

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5775754号  
(P5775754)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F 7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/038	601		
<b>G03F 7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/039	601		
<b>G03F 7/32</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/32			
<b>C08F 220/26</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/32	501		
		C08F 220/26			

請求項の数 7 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2011-143181 (P2011-143181)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成23年6月28日(2011.6.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2013-11678 (P2013-11678A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成25年1月17日(2013.1.17)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成25年11月13日(2013.11.13)		弁理士 蔵田 昌俊
前置審査		(74) 代理人	100103034
			弁理士 野河 信久
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100140176
			弁理士 砂川 克
		(74) 代理人	100124394
			弁理士 佐藤 立志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

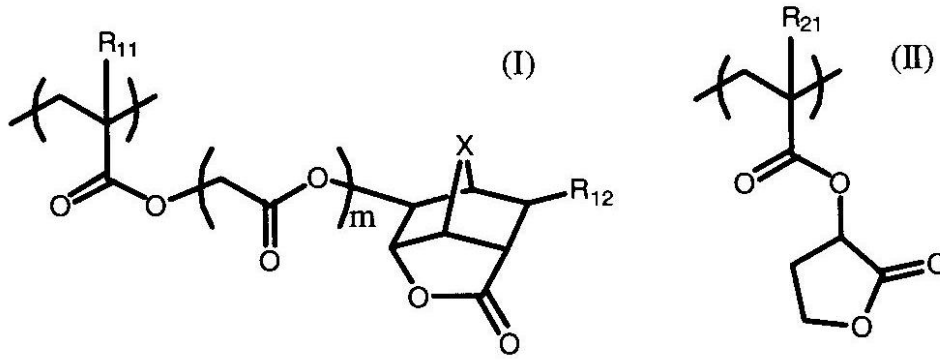
(ア) 下記一般式(I)及び(II)の少なくとも1つで表される少なくとも1種の繰り返し単位(a)、ならびに下記一般式(III)、(IV)及び(V)の少なくとも1つで表される少なくとも1種の繰り返し単位(b)を有する樹脂(P)と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、段差を有する基板上に膜を形成する工程と、

(イ) 前記膜をKrFエキシマレーザーにて露光する工程と、

(ウ) 有機溶剤を含む現像液を用いて前記膜を現像し、ネガ型のパターンを形成する工程と

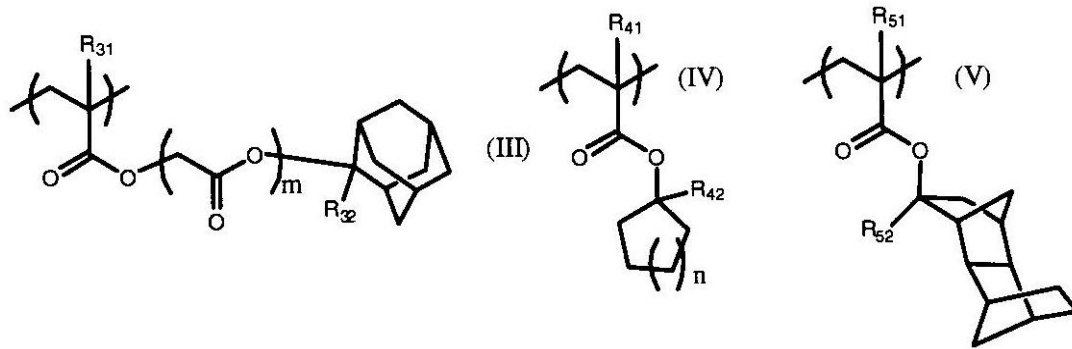
を含むことを特徴とするパターン形成方法：

## 【化1】



10

## 【化2】



20

式中、

$R_{11}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{41}$ 、 $R_{51}$  は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表し；

$R_{12}$  は、水素原子又は  $-COOCH_3$  基を表し；

X は、メチレン基又は酸素原子を表し；

$R_{32}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{52}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し；

m は、0 又は 1 を表し；

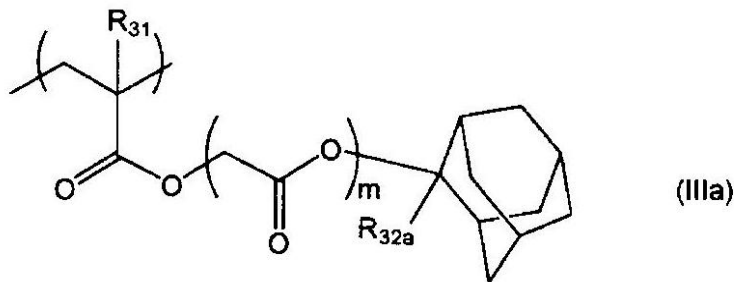
n は、1 又は 2 を表す。

30

## 【請求項2】

樹脂 (P) が、繰り返し単位 (b) として少なくとも下記一般式 (IIIa) で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

## 【化3】



40

式中、 $R_{31}$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $R_{32a}$  は、イソプロピル基を表し、m は、0 又は 1 を表す。

## 【請求項3】

(ア) 下記一般式 (I) 及び (II) の少なくとも 1 つで表される少なくとも 1 種の繰り返し単位 (a)、ならびに下記一般式 (III)、(IV) 及び (V) の少なくとも 1 つで表される少なくとも 1 種の繰り返し単位 (b) を有する樹脂 (P) と、活性光線又は放射線の

50

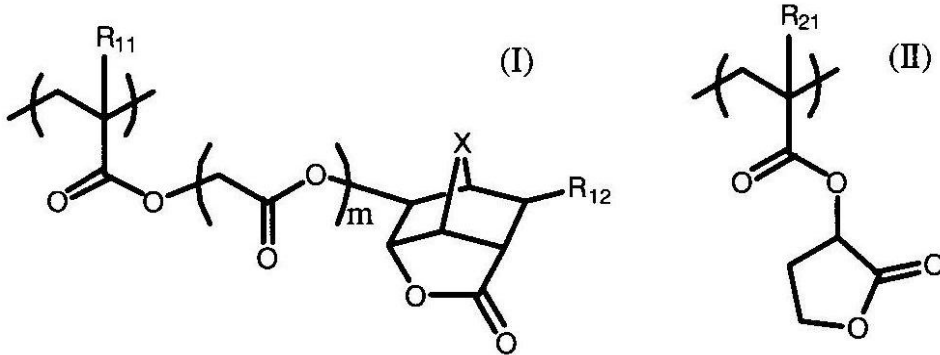
照射により酸を発生する化合物 ( B ) とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程と、

(イ) 前記膜を KrF エキシマレーザーにて露光する工程と、

(ウ) 有機溶剤を含む現像液を用いて前記膜を現像し、ネガ型のパターンを形成する工程と

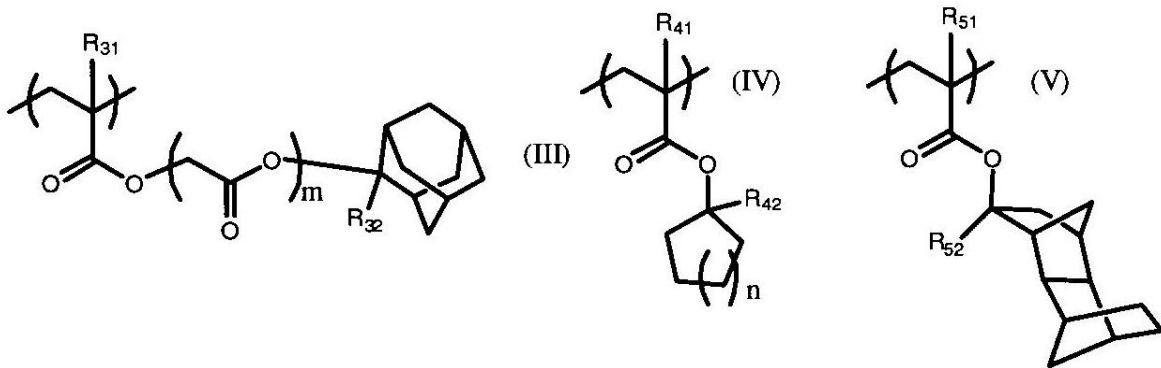
を含み、樹脂 ( P ) が、繰り返し単位 ( b ) として少なくとも下記一般式 ( I I I a ) で表される繰り返し単位を含むことを特徴とするパターン形成方法：

【化 4】



10

【化 5】



20

30

一般式 ( I ) ~ ( V ) 中、

$R_{11}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{41}$ 、 $R_{51}$  は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表し；

$R_{12}$  は、水素原子又は  $-COOCH_3$  基を表し；

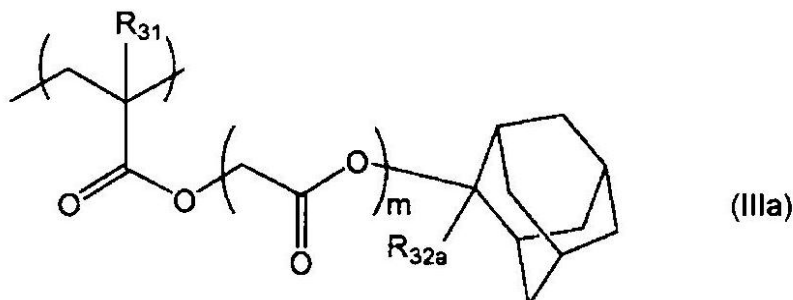
X は、メチレン基又は酸素原子を表し；

$R_{32}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{52}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し；

m は、0 又は 1 を表し；

n は、1 又は 2 を表す。

【化 6】



40

一般式 ( I I I a ) 中、 $R_{31}$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $R_{32a}$  は、イソブ

50

ロピル基を表し、mは、0又は1を表す。

【請求項4】

前記現像液に含まれる有機溶剤は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の溶剤であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項5】

前記現像液は、有機溶剤として少なくとも酢酸ブチルを含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項6】

前記現像液を用いて膜を現像する工程の後に、(エ)有機溶剤を含有するリンス液を用いて前記膜を洗浄する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶及びサーマルヘッド等の回路基板の製造、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程に好適に用いられるパターン形成方法、該方法に使用するための感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いた感活性光線性又は感放射線性膜に関する。また、本発明は、前記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法及び該方法により製造された電子デバイスにも関する。本発明のパターン形成方法は、特に、KrF露光装置による露光に適している。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

上記方法において、アルカリ現像液としては、種々のものが提案されているが、2.38質量% TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)の水系アルカリ現像液が汎用的に用いられている。

【0004】

一方、現在主流のポジ型だけではなく、ネガ型現像液、即ち、有機溶剤を含んだ現像液を用いたパターン形成方法も開発されている(例えば、特許文献1～3参照)。これは、半導体素子等の製造にあたってはライン、トレンチ、ホールなど種々の形状を有するパターン形成の要請がある一方、現状のポジ型レジストでは形成することが難しいパターンが存在するためである。

【0005】

近年、開発が進められている最先端のパターン形成方法は、ポジ型だけではなく、ネガ型においても、ArFエキシマレーザーを用いて、更に液浸露光をすることで解像性が高いパターンを形成できるようにするものである。しかし、半導体製造においては、極限的な微細化の要求だけでなく、既存設備の有効活用及び低コスト化が求められている。そのため、従来ArF露光で行っていたプロセスの一部を、KrF露光で代替することも検討

10

20

30

40

50

されているが、これはKrF露光の限界を超える為にArF露光技術が発展したという歴史的経緯に逆行するものである。このようなArF露光プロセスの一部のKrF露光による代替には、単に上記微細化の課題だけでなく、使用される材料（樹脂など）の改良の必要性、露光メカニズムの相違などに伴う技術的に解決が困難な問題等、種々の課題が存在するのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2010-40849号公報

【特許文献2】特開2008-292975号公報

【特許文献3】特開2010-217884号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、安価に実施可能であり、段差基板上でのパターン形成性に優れたパターン形成方法、及び該方法に使用するための感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、例えば以下の通りである。

20

【0009】

[1] (ア) 下記一般式(I)及び(II)の少なくとも1つで表される少なくとも1種の繰り返し単位(a)、ならびに下記一般式(III)、(IV)及び(V)の少なくとも1つで表される少なくとも1種の繰り返し単位(b)を有する樹脂(P)と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程と、

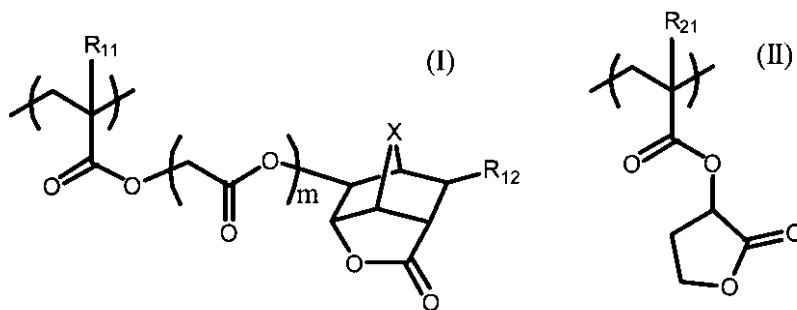
(イ) 前記膜をKrFエキシマレーザーにて露光する工程と、

(ウ) 有機溶剤を含む現像液を用いて前記膜を現像し、ネガ型のパターンを形成する工程と

を含むことを特徴とするパターン形成方法：

30

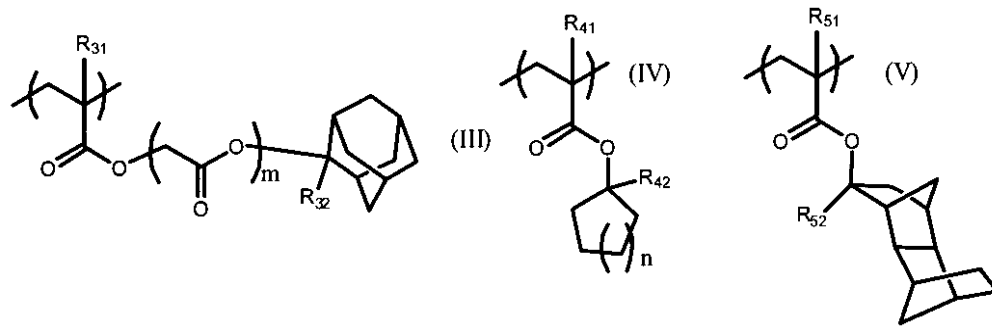
【化1】



40

【0010】

## 【化 2】



10

## 【0011】

式中、

R<sub>11</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>31</sub>、R<sub>41</sub>、R<sub>51</sub>は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表し；

R<sub>12</sub>は、水素原子又は -COOCH<sub>3</sub> 基を表し；

Xは、メチレン基又は酸素原子を表し；

R<sub>32</sub>、R<sub>42</sub>、R<sub>52</sub>は、各々独立に、炭素数1～4のアルキル基を表し；

mは、0又は1を表し；

nは、1又は2を表す。

## 【0012】

[2]前記現像液に含まれる有機溶剤は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の溶剤であることを特徴とする、[1]に記載のパターン形成方法。

20

## 【0013】

[3]前記現像液を用いて膜を現像する工程の後に、(エ)有機溶剤を含有するリンス液を用いて前記膜を洗浄する工程をさらに含むことを特徴とする、[1]又は[2]に記載のパターン形成方法。

## 【0014】

[4][1]～[3]のいずれか1項に記載のパターン形成方法において使用するための、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

30

## 【0015】

[5][4]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

## 【0016】

[6][1]～[3]のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

## 【0017】

[7][6]に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明によると、安価に実施可能であり、段差基板上でのパターン形成性に優れたパターン形成方法、及び該方法に使用するための感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0019】

【図1】段差を有する基板の作製方法を示す図。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0020】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

## 【0021】

50

なお、ここでは、置換又は無置換を明示していない基及び原子団には、置換基を有していないものと置換基を有しているものとの双方が含まれることとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」は、置換基を有していないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有しているアルキル基（置換アルキル基）をも包含することとする。

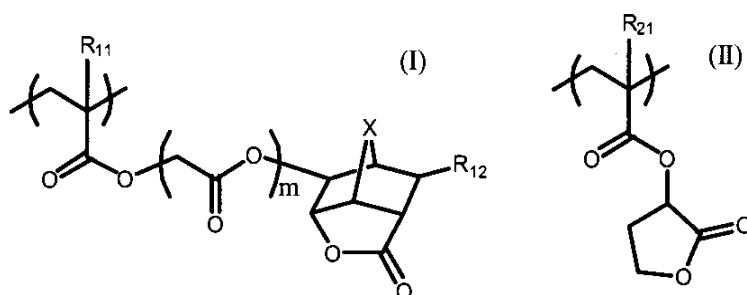
## 【0022】

<パターン形成方法>

本発明のパターン形成方法は、(ア)下記一般式(I)及び(II)の少なくとも1つで表される少なくとも1種の繰り返し単位(a)、ならびに下記一般式(III)、(IV)及び(V)の少なくとも1つで表される少なくとも1種の繰り返し単位(b)を有する樹脂(P)と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程と、(イ)前記膜をKrFエキシマレーザーにて露光する工程と、(ウ)有機溶剤を含む現像液を用いて前記膜を現像し、ネガ型のパターンを形成する工程とを含む：

10

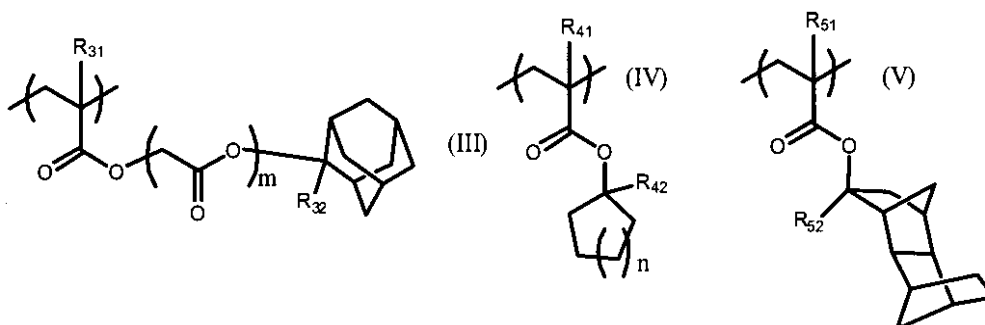
## 【化3】



20

## 【0023】

## 【化4】



30

## 【0024】

(式中、 $R_{11}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{41}$ 、 $R_{51}$ は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表し； $R_{12}$ は、水素原子又は $-COOCH_3$ 基を表し；Xは、メチレン基又は酸素原子を表し； $R_{32}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{52}$ は、各々独立に、炭素数1~4のアルキル基を表し；mは、0又は1を表し；nは、1又は2を表す。)

## 【0025】

ここで、ネガ型のパターンとは、ネガ型の現像（露光されると現像液に対して溶解性が減少し、露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像）により得られるパターンを意味する。

40

## 【0026】

本発明のパターン形成方法において使用する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ArF露光を使用するパターン形成において一般的に使用されているものである。従って、本発明のパターン形成方法においては、一般的に使用されている安価な樹脂組成物を使用することができ、且つ既存のKrF露光用の設備を使用することができるため、コストの低下を図ることができる。また、本発明のパターン形成方法によると、段差基板上にパターンを形成する場合に、良好なパターンを得ることができる。

50

## 【0027】

本発明のパターン形成方法において、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

## 【0028】

本発明のパターン形成方法において使用する現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液とも言う）であることが好ましい。

## 【0029】

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

## 【0030】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

## 【0031】

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

## 【0032】

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

## 【0033】

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

## 【0034】

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

## 【0035】

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 3 6 】

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

## 【 0 0 3 7 】

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

## 【 0 0 3 8 】

5 k P a以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン (メチルアミルケトン)、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、s e c - ブチルアルコール、t e r t - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n - ヘキシルアルコール、n - ヘプチルアルコール、n - オクチルアルコール、n - デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

## 【 0 0 3 9 】

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

10

20

30

40

50

## 【0040】

有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

## 【0041】

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

10

## 【0042】

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

## 【0043】

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

20

## 【0044】

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

## 【0045】

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

30

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

## 【0046】

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

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

40

## 【0047】

また、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

本発明のパターン形成方法は、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、(エ)有機溶剤を含有するリンス液を用いて、現像された膜を洗浄する工程を更に含んでもよい。

## 【0048】

現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス

50

液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

【0049】

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0050】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

10

【0051】

ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

20

【0052】

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

【0053】

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

30

【0054】

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

【0055】

リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

40

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160、好ましくは70～95で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90

50

秒間行う。

【0056】

本発明のパターン形成方法は、製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（PB；Prebake）を含むことも好ましい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（PEB；Post Exposure Bake）を含むことも好ましい。

【0057】

加熱温度はPB、PEB共に70～130で行うことが好ましく、80～120で行うことがより好ましい。

加熱時間は30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましく、30～90秒が更に好ましい。

10

【0058】

加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行っても良い。

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

【0059】

本発明のパターン形成方法は、加熱工程を、複数回有することができる。

本発明のパターン形成方法は、アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有していてもよい。

【0060】

本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有する場合、アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

20

【0061】

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

30

【0062】

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%質量の水溶液が望ましい。

【0063】

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

40

【0064】

本発明のパターン形成方法は、露光工程を複数回有することができる。

本発明における露光装置に用いられる光源波長は、KrFエキシマレーザー（248nm）であることが好ましい。

【0065】

本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO<sub>2</sub>やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要

50

に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

【0066】

例えば、レジストの下層に反射防止膜を設けてもよい。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

10

【0067】

また、有機反射防止膜として、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0068】

また、必要に応じて、レジストの上層に反射防止膜を用いることができる。

20

反射防止膜としては、たとえば、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製 AQUATAR-II、AQUATAR-IIII、AQUATAR-VIIなどが挙げられる。

【0069】

また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器(家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等)に、好適に、搭載されるものである。

【0070】

<感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物>

以下、本発明のパターン形成方法において使用し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物について説明する。

30

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ネガ型の現像(露光されると現像液に対して溶解性が減少し、露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像)において用いられる。即ち、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を用いた現像に用いられる、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とすることができる。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

【0071】

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ネガ型のレジスト組成物(即ち、有機溶剤現像用のレジスト組成物)であることが、特に高い効果を得ることができることから好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物であり、特にKrF露光用のレジスト組成物である。

40

【0072】

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂(P)と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)とを含有する。また、このレジスト組成物は、溶剤、塩基性化合物、界面活性剤、及びその他の添加剤の少なくとも1つを更に含有していてもよい。以下、これら各成分について、順に説明する。

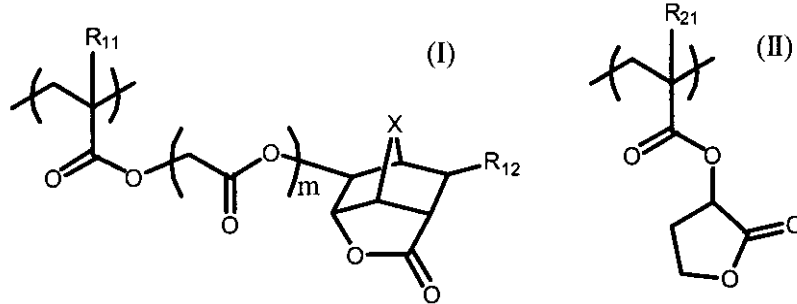
【0073】

[1]樹脂(P)

50

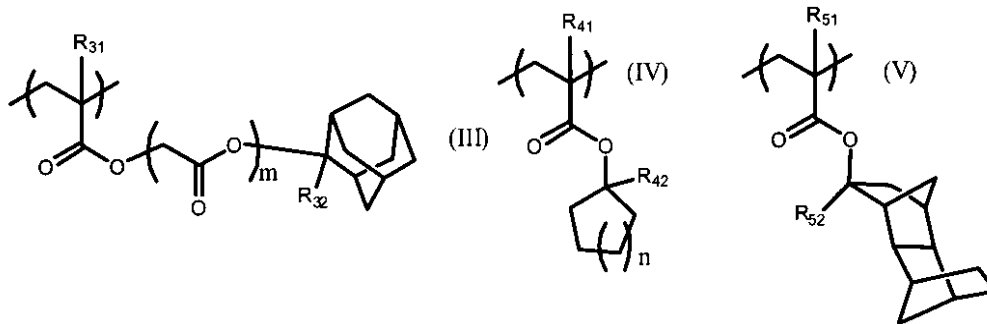
樹脂(P)は、酸の作用により有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂であり、下記一般式(I)及び(II)の少なくとも1つで表される少なくとも1種の繰り返し単位(a)、ならびに下記一般式(III)、(IV)及び(V)の少なくとも1つで表される少なくとも1種の繰り返し単位(b)を有する。繰り返し単位(b)は、酸の作用により分解して極性基を生じる基(以下、酸分解性基ともいう)を備えた繰り返し単位であり、酸分解性基は、樹脂(P)の主鎖又は側鎖、あるいは主鎖及び側鎖の両方に位置してよい。繰り返し単位(a)は、ラクトン構造を有する繰り返し単位である。樹脂(P)にラクトン基を備えた繰り返し単位を含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、特定のラクトン構造を用いることで、

【化5】



【0074】

【化6】



【0075】

上記一般式中、 $R_{11}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{41}$ 、 $R_{51}$ は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【0076】

$R_{12}$ は、水素原子又は $-COOCH_3$ 基を表す。

【0077】

Xは、メチレン基又は酸素原子を表す。

【0078】

$R_{32}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{52}$ は、各々独立に、炭素数1~4のアルキル基を表す。

【0079】

$R_{32}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{52}$ についての炭素数1~4のアルキル基としては、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。

【0080】

$R_{32}$ としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基であることがより好ましい。

【0081】

$R_{42}$ としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基であることが

10

20

30

40

50

好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基であることが特に好ましい。

$R_{52}$ としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基であることが特に好ましい。

【0082】

*m*は、0または1を表す。*n*は、1または2を表す。

【0083】

本発明における樹脂(P)において、繰り返し単位(a)の含有量(複数種類含有する場合はその合計)は特に制限はないが、本発明の効果をより確実に達成する観点から、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して20モル%以上であることが好ましく、25モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることが特に好ましい。また、上限としては特に制限はないが、良好なパターンを形成する観点から、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましい。

10

【0084】

また、繰り返し単位(b)の含有量(複数種類含有する場合はその合計)は特に制限はないが、本発明の効果をより確実に達成する観点から、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して30モル%以上であることが好ましく、35モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることが特に好ましい。また、上限としては特に制限はないが、良好なパターンを形成する観点から、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましい。

20

【0085】

更に、繰り返し単位(a)の含有量(複数種類含有する場合はその合計)と繰り返し単位(b)の含有量(複数種類含有する場合はその合計)を合わせた含有量は、本発明の効果をより確実に達成する観点から、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して50モル%以上であることが好ましく、65モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。

【0086】

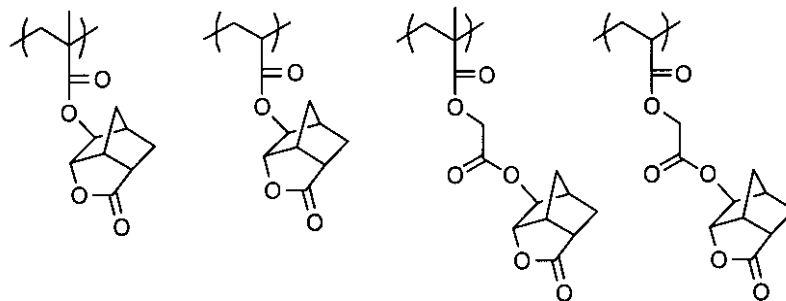
以下、前記一般式(I)及び(II)で表される繰り返し単位(a)の具体例、ならびに前記一般式(III)~(V)で表される繰り返し単位(b)の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

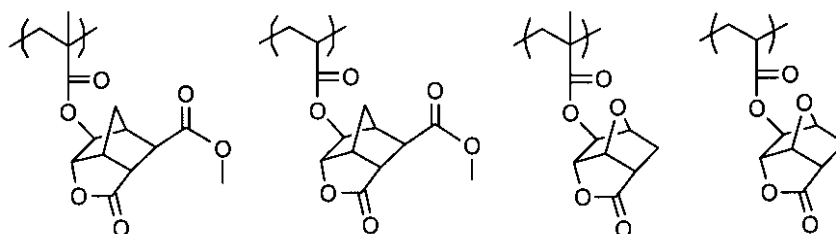
【0087】

〔一般式(I)の具体例〕

【化7】



40

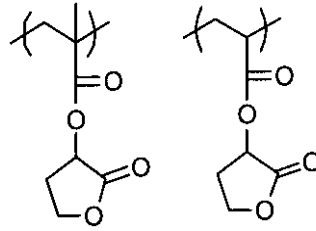


50

【 0 0 8 8 】

〔一般式(II)の具体例〕

【化8】

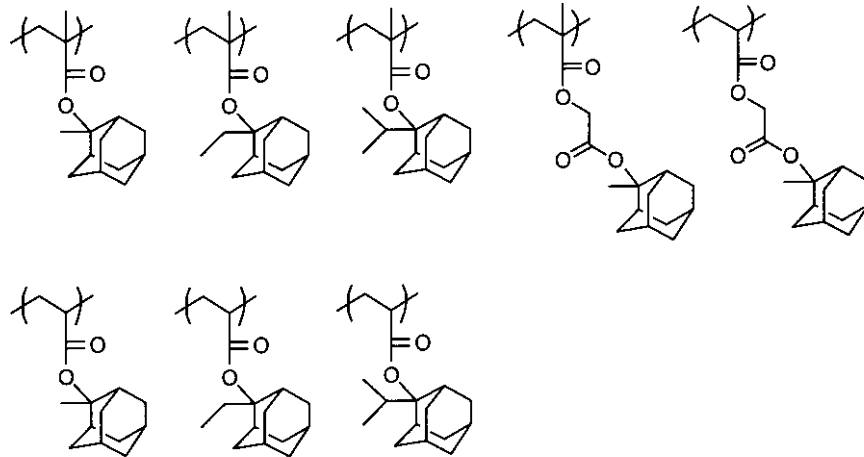


10

【 0 0 8 9 】

〔一般式(III)の具体例〕

【化9】

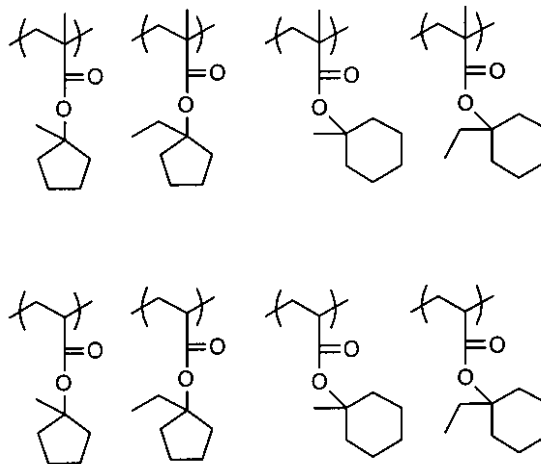


20

【 0 0 9 0 】

〔一般式(IV)の具体例〕

【化10】



30

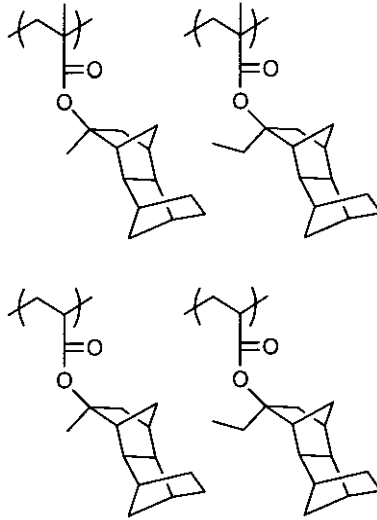
40

【 0 0 9 1 】

〔一般式(V)の具体例〕



## 【化 1 1】



10

## 【0092】

樹脂(P)は、上記繰り返し単位(a)および(b)以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。また、樹脂(A)は、2種以上の樹脂を混合してなる樹脂であってもよい。

20

## 【0093】

以下に、樹脂(P)が、繰り返し単位(a)および(b)以外に含んでもよい繰り返し単位について説明する。

## 【0094】

〔酸分解性基を有する繰り返し単位〕

樹脂(P)は、繰り返し単位(b)の他に、酸の作用により分解して極性基を生じる基(すなわち、酸分解性基)を有する繰り返し単位をさらに含んでもよい。

## 【0095】

本発明の樹脂(P)が、繰り返し単位(b)の他に酸分解性基を有する繰り返し単位を含む場合、繰り返し単位(b)との合計としての含有率が、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して30モル%以上であることが好ましく、35モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることが特に好ましい。また、上限としては特に制限はないが、良好なパターンを形成する観点から、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましい。

30

## 【0096】

〔ラクトン構造を有する繰り返し単位〕

樹脂(P)は、繰り返し単位(a)の他に、ラクトン構造を有する繰り返し単位をさらに含んでもよい。

## 【0097】

本発明の樹脂(P)が、繰り返し単位(a)の他にラクトン構造を有する繰り返し単位を含む場合、繰り返し単位(a)との合計としての含有率が、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して20モル%以上であることが好ましく、25モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることが特に好ましい。また、上限としては特に制限はないが、良好なパターンを形成する観点から、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましい。

40

## 【0098】

〔その他の繰り返し単位〕

樹脂(P)は、さらに、極性基(例えば、ヒドロキシ基シアノ基、カルボキシル基など)を有する繰り返し単位、極性基を持たない脂環炭化水素構造(例えば、シクロヘキシル

50

基、ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロテカニル基など)を有し且つ酸分解性を示さない繰り返し単位、付加重合性不飽和結合を1個有する化合物(例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等)を重合して得られる繰り返し単位を含んでもよい。これにより基板密着性、及び現像液親和性が向上する。

【0099】

樹脂(P)が、更に上記基を有する繰り返し単位を含有する場合、その含有率は、樹脂(P)の全繰り返し単位に対し、1~30mol%が好ましく、3~20mol%がより好ましく、5~15mol%が更に好ましい。

【0100】

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

【0101】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシ基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは60~100である。

【0102】

樹脂(P)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000であり、より好ましくは2,000~70,000、更に好ましくは3,000~50,000、特に好ましくは5,000~30,000である。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

【0103】

分散度(分子量分布)は、通常1~3であり、好ましくは1~2.6、更に好ましくは1~2、特に好ましくは1.4~2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、段差基板上でのパターン形成性に優れる。

【0104】

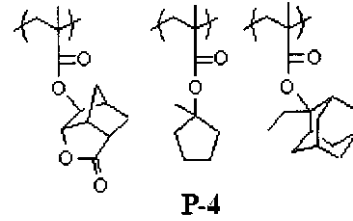
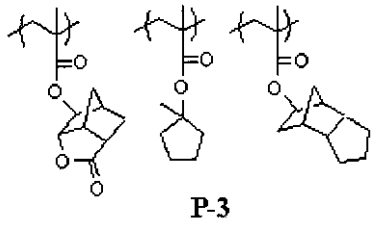
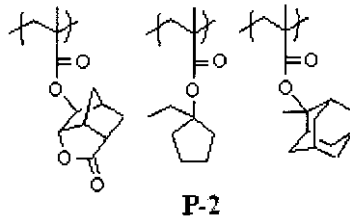
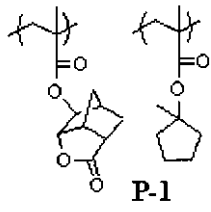
本発明において樹脂(P)の組成物全体中の配合率は、全固形分中30~99質量%が好ましく、より好ましくは60~95質量%である。

また、本発明の樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。なお、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した樹脂(P)以外の他の樹脂を併用してもよい。

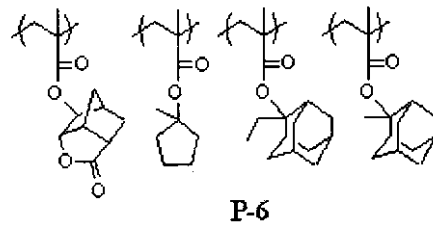
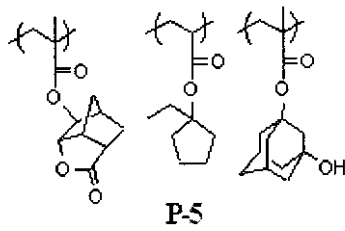
【0105】

以下に、樹脂(P)の具体例を示す。

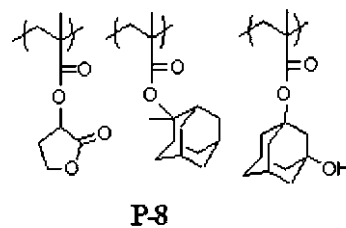
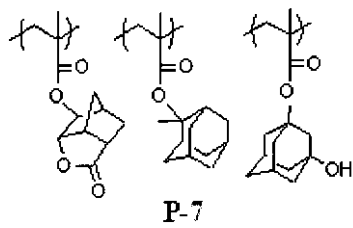
【化 1 2 - 1】



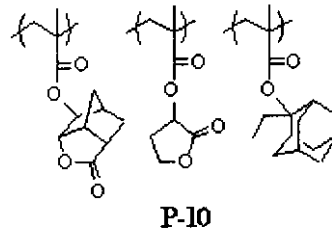
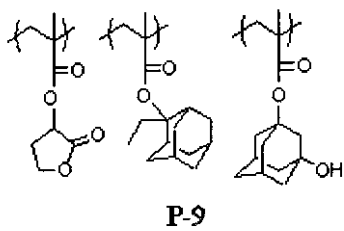
10



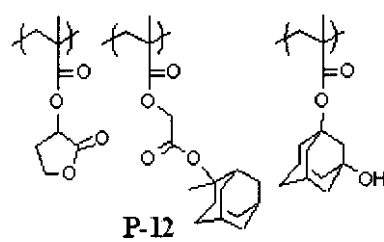
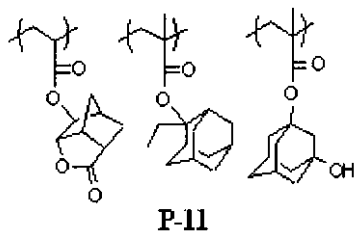
20



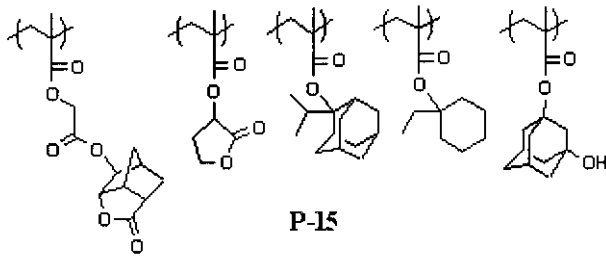
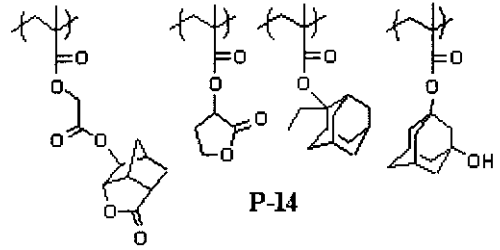
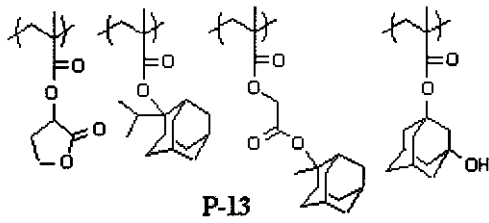
30



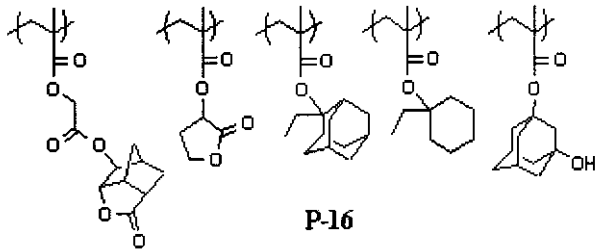
40



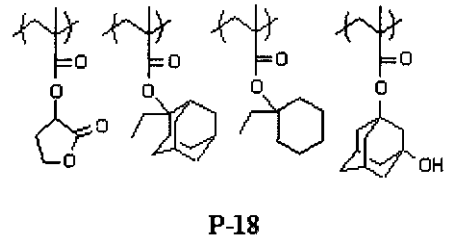
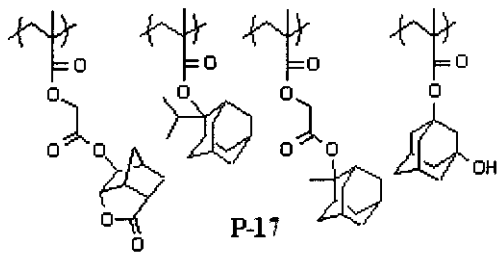
【化 1 2 - 2】



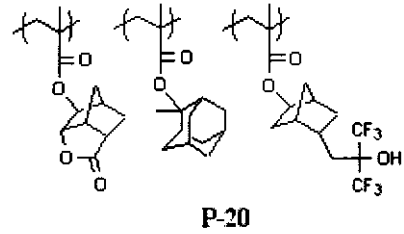
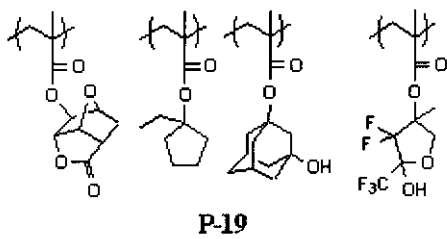
10



20



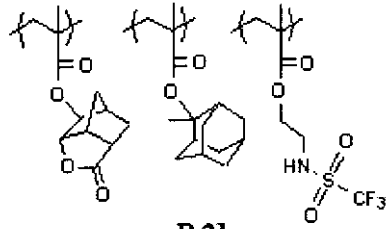
30



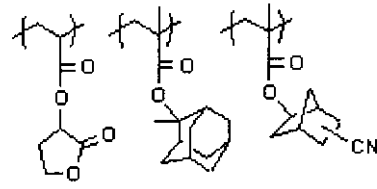
40

【 0 1 0 7 】

【化 1 2 - 3】

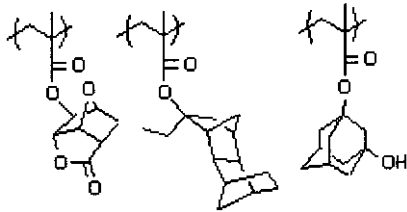


P-21

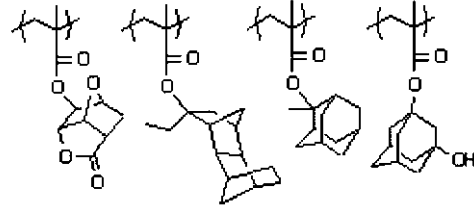


P-22

10

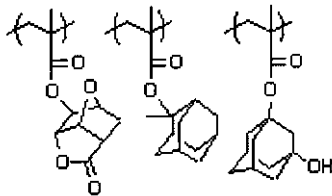


P-23

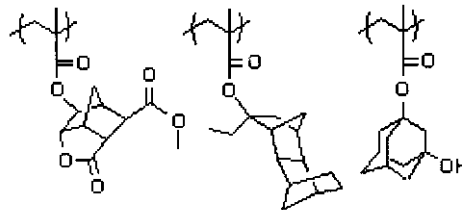


P-24

20

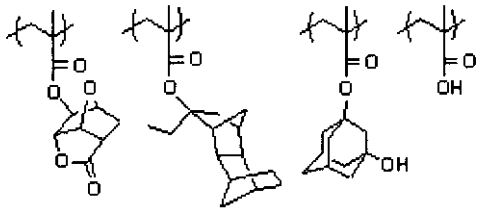


P-25

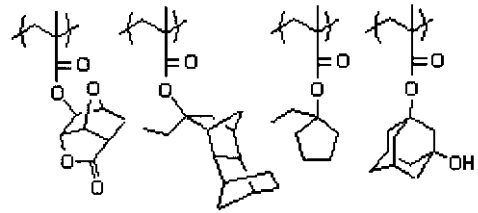


P-26

30



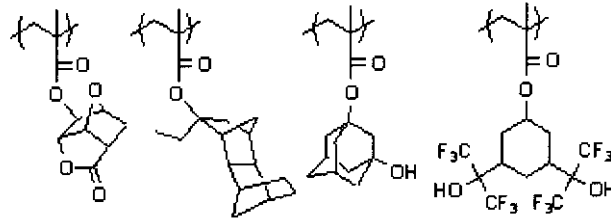
P-27



P-28

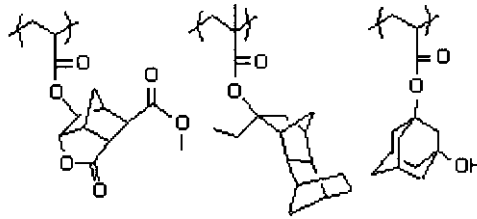
【 0 1 0 8 】

## 【化 1 2 - 4】



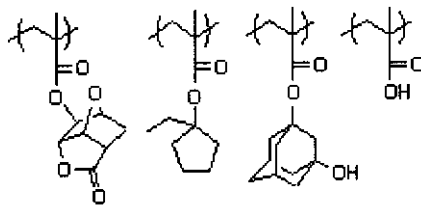
P-29

10



P-30

20



P-31

## 【 0 1 0 9 】

[ 2 ] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( B )

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( B ) (以下、「酸発生剤 ( B )」ともいう) を含有する。酸発生剤 ( B ) としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、或いはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

30

## 【 0 1 1 0 】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができ、酸発生剤 ( B ) がスルホニウム塩又はヨードニウム塩を含むことが好ましい。

40

## 【 0 1 1 1 】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、或いは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第 3, 849, 137 号明細書、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号明細書、特開昭 63 - 2 6 6 5 3 号公報、特開昭 55 - 1 6 4 8 2 4 号公報、特開昭 62 - 6 9 2 6 3 号公報、特開昭 63 - 1 4 6 0 3 8 号公報、特開昭 63 - 1 6 3 4 5 2 号公報、特開昭 62 - 1 5 3 8 5 3 号公報、特開昭 63 - 1 4 6 0 2 9 号公報等に記載の化合物を用いることができる。

## 【 0 1 1 2 】

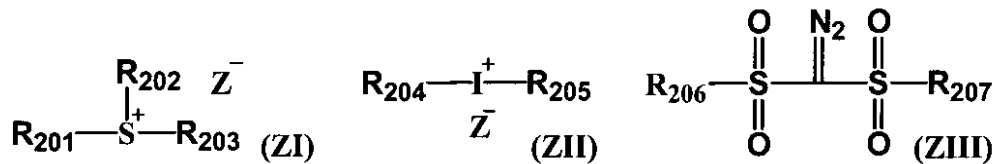
更に米国特許第 3, 779, 778 号明細書、欧州特許第 1 2 6, 7 1 2 号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

50

## 【0113】

酸発生剤（B）としての、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の内でも好ましい化合物として、下記一般式（Z I）、（Z I I）、（Z I I I）で表される化合物を挙げる事ができる。

## 【化13】



10

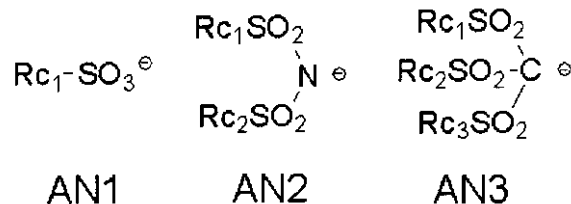
## 【0114】

上記一般式（Z I）において、 $\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  は、各々独立に有機基を表す。

## 【0115】

$\text{Z}^-$  は、非求核性アニオンを表し、好ましくはスルホン酸アニオン、ビス（アルキルスルホニル）アミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  などが挙げられ、好ましくは炭素原子を含有する有機アニオンである。好ましい有機アニオンとしては下式 AN 1 ~ AN 3 に示す有機アニオンが挙げられる。

## 【化14】



20

## 【0116】

式 AN 1 ~ AN 3 中、 $\text{Rc}_1$  ~  $\text{Rc}_3$  はそれぞれ独立に有機基を表す。 $\text{Rc}_1$  ~  $\text{Rc}_3$  における有機基として、炭素数 1 ~ 30 のものがあげられ、好ましくは置換されているもよいアルキル基、単環または多環のシクロアルキル基、ヘテロ原子含有環状基、アリール基、又はこれらの複数が、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $\text{N}(\text{Rd}_1)-$  などの連結基で連結された基を挙げる事ができる。更にはほかの結合しているアルキル基、アリール基と環構造を形成してもよい。

30

$\text{Rd}_1$  は水素原子、アルキル基を表し、結合しているアルキル基、アリール基と環構造を形成してもよい。

## 【0117】

$\text{Rc}_1$  ~  $\text{Rc}_3$  の有機基として、1位がフッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたフェニル基であってもよい。フッ素原子又はフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。 $\text{Rc}_1$  ~  $\text{Rc}_3$  において炭素原子を5個以上有する時、少なくとも1つの炭素原子は水素原子で置換されていることが好ましく、水素原子の数がフッ素原子より多いことがより好ましい。炭素数5以上のパーフロロアルキル基を有さないことにより生態への毒性が軽減する。

40

## 【0118】

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  としての有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 である。

また、 $\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。

$\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げる事ができる。

50

## 【0119】

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

## 【0120】

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

## 【0121】

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

## 【0122】

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

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

## 【0123】

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

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

## 【0124】

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

## 【0125】

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

## 【0126】

次に、化合物 (Z I - 2) について説明する。

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

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

## 【0127】

$R_{201} \sim R_{203}$  は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリ

10

20

30

40

50



ル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2 - オキソアルキル基、2 - オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基であり、最も好ましくは直鎖又は分岐の2 - オキソアルキル基である。

【0128】

$R_{201} \sim R_{203}$  としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数1 ~ 10の直鎖又は分岐状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3 ~ 10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

【0129】

$R_{201} \sim R_{203}$  としての2 - オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

10

【0130】

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

【0131】

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

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

20

【0132】

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

【0133】

次に、一般式 (Z I I)、(Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$  は、各々独立に、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいシクロアルキル基を表す。

30

$R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基の具体例、好適なものとしては、前記化合物 (Z I - 1) における  $R_{201} \sim R_{203}$  としてのアリール基として説明したものと同様である。

【0134】

$R_{204} \sim R_{207}$  のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例、好適なものとしては、前記化合物 (Z I - 2) における  $R_{201} \sim R_{203}$  としての直鎖、分岐又は環状アルキル基として説明したものと同様である。

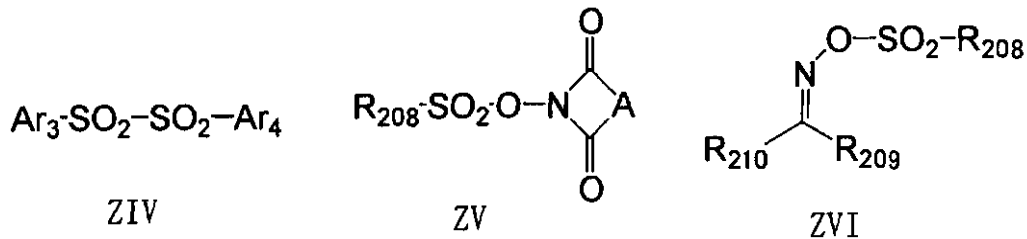
$Z^{\cdot}$  は、一般式 (Z I) に於ける  $Z^{\cdot}$  と同義である。

【0135】

酸発生剤 (B) としての、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の内でも好ましい化合物として、更に、下記一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物を挙げることができる。

40

## 【化15】



## 【0136】

10

一般式(ZIV)~(ZVI)中、

Ar<sub>3</sub>及びAr<sub>4</sub>は、各々独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。

R<sub>208</sub>は、一般式(ZV)と(ZVI)で各々独立して、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。発生酸の強度を高める点では、R<sub>208</sub>はフッ素原子により置換されていることが好ましい。

## 【0137】

R<sub>209</sub>及びR<sub>210</sub>は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、アルキルチオ基又は電子求引性基を表す。

20

また、R<sub>209</sub>とR<sub>210</sub>とが結合して環構造を形成しても良い。これらの環構造は、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基などを含んでいてもよい。

## 【0138】

R<sub>209</sub>として好ましくは、置換若しくは無置換のアリール基である。R<sub>210</sub>として好ましくは、電子求引性基であり、より好ましくはシアノ基、フルオロアルキル基である。

## 【0139】

Aは、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のシクロアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基又は置換若しくは無置換のアリーレン基を表す。

30

## 【0140】

Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub>及びR<sub>210</sub>のアリール基の具体例としては、上記一般式(ZI-1)におけるR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

## 【0141】

R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub>及びR<sub>210</sub>のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式(ZI-2)におけるR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

## 【0142】

R<sub>209</sub>及びR<sub>210</sub>についてのアルキルチオ基のアルキル部分としては、上記一般式(ZI-2)におけるR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>としてのアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

40

## 【0143】

Aのアルキレン基としては、炭素数1~12のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など)を、Aのシクロアルキレン基としては、炭素数3~12の単環又は多環のシクロアルキレン基(例えば、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基など)を、Aのアルケニレン基としては、炭素数2~12のアルケニレン基(例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など)を、Aのアリーレン基としては、炭素数6~10のアリーレン基(例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など)を、それぞれ挙げるこ

50

とができる。

【0144】

なお、一般式(ZVI)で表される構造を複数有する化合物も本発明では好ましい。例えば、一般式(ZVI)で表される化合物の $R_{209}$ 又は $R_{210}$ のいずれかが、一般式(ZVI)で表されるもう一つの化合物の $R_{209}$ 又は $R_{210}$ のいずれかと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0145】

酸発生剤(B)としての、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の内でもより好ましくは、未露光部の有機溶剤を含有する現像液に対する溶解性が良く、現像欠陥が生じ難い観点から、前記一般式(ZIII)~(ZVI)で表される化合物であること、すなわち、いわゆる非イオン性の化合物であることが好ましい。なかでも、前記一般式(ZV)又は(ZVI)で表される化合物であることがより好ましい。

10

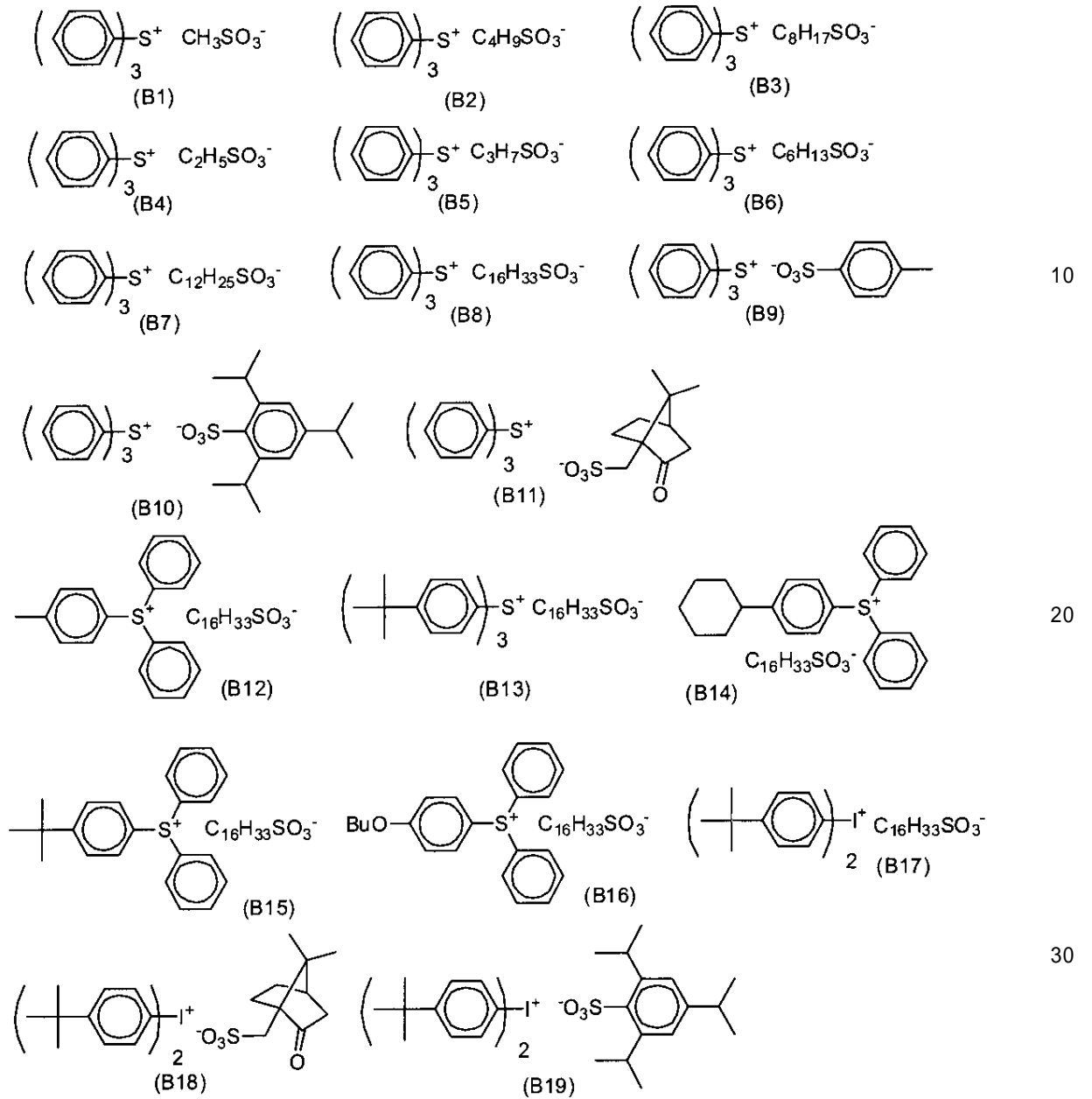
【0146】

また、酸発生効率及び酸強度を向上させる観点から、酸発生剤(B)としては、フッ素原子を含有する酸を発生する構造を有することが好ましい。

【0147】

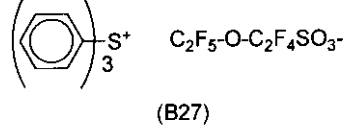
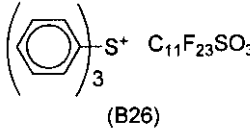
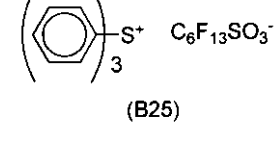
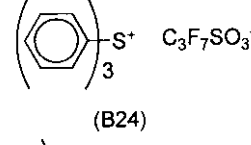
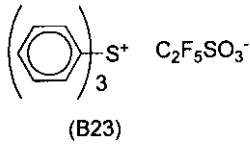
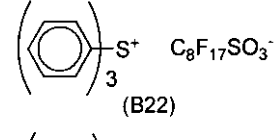
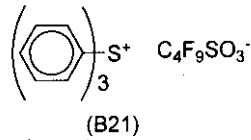
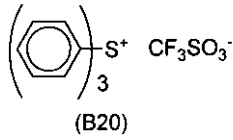
酸発生剤(B)の具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

## 【化16-1】

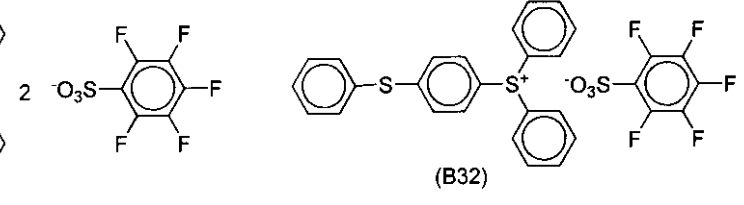
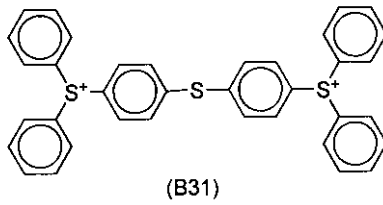
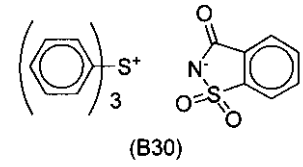
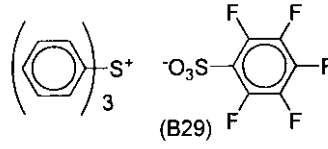
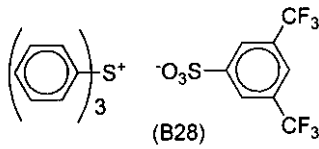


## 【0148】

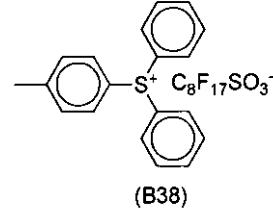
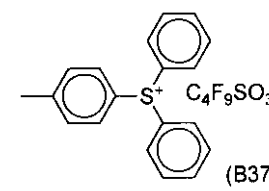
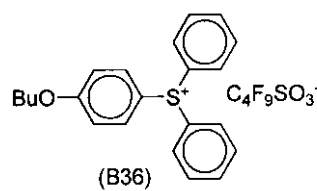
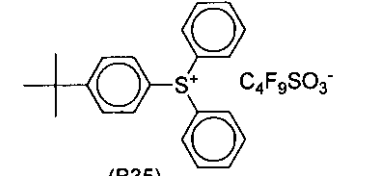
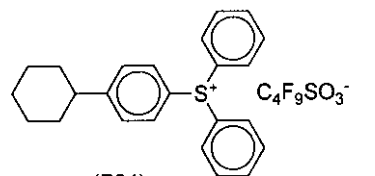
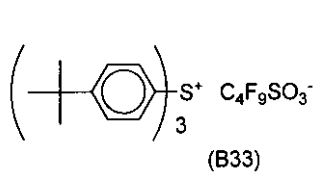
【化16-2】



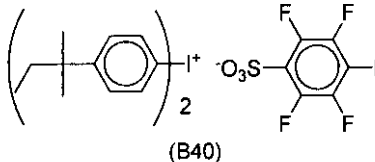
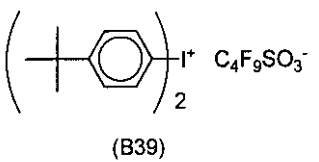
10



20



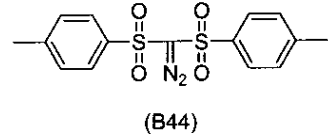
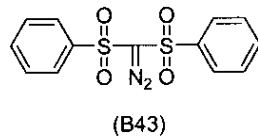
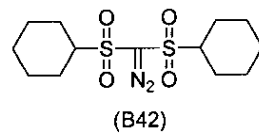
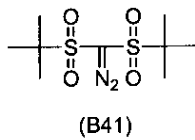
30



40

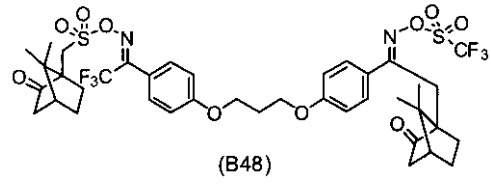
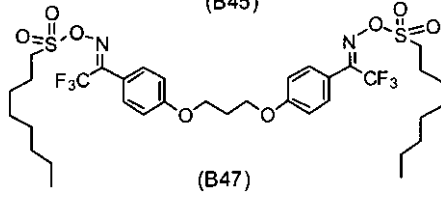
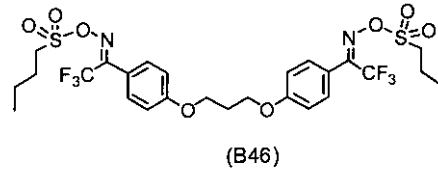
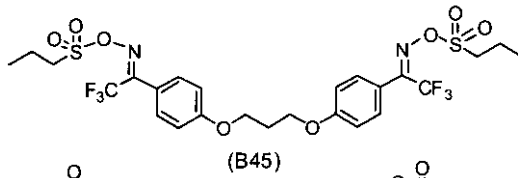
【0149】

【化16-3】

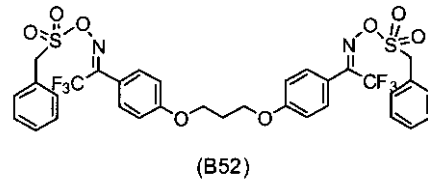
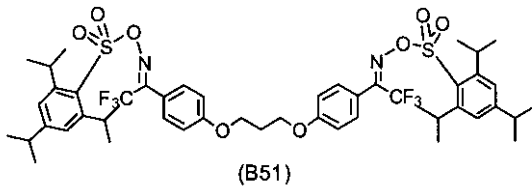
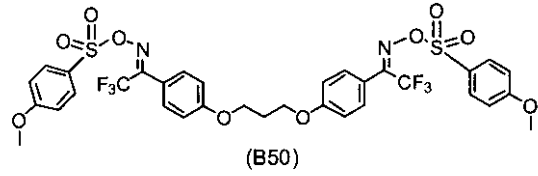
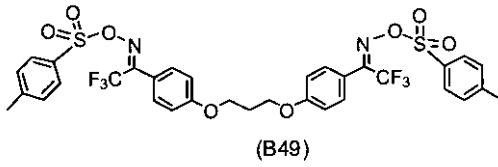


【0150】

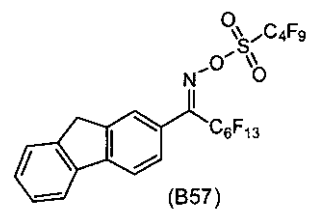
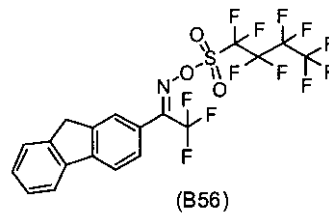
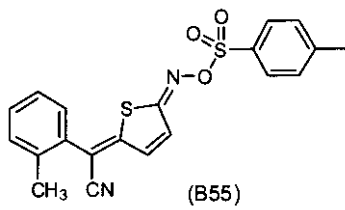
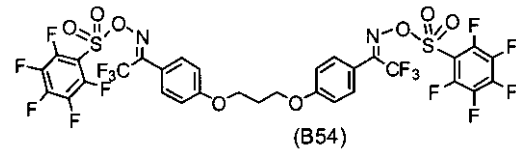
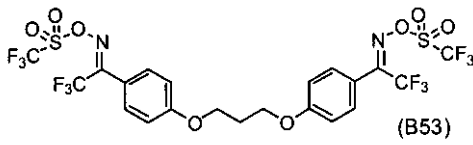
【化16-4】



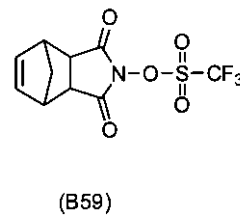
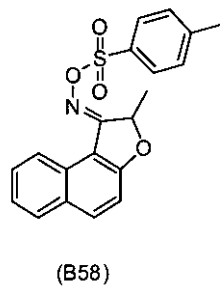
10



20



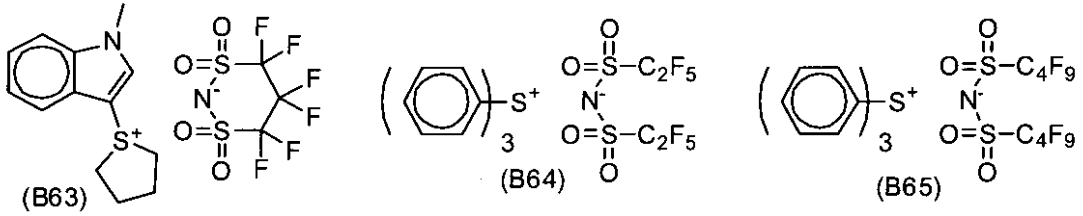
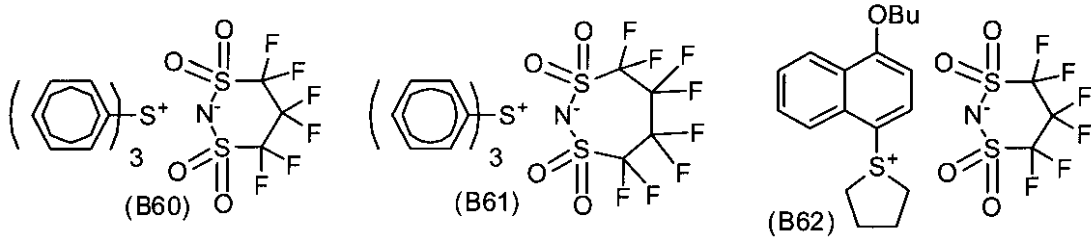
30



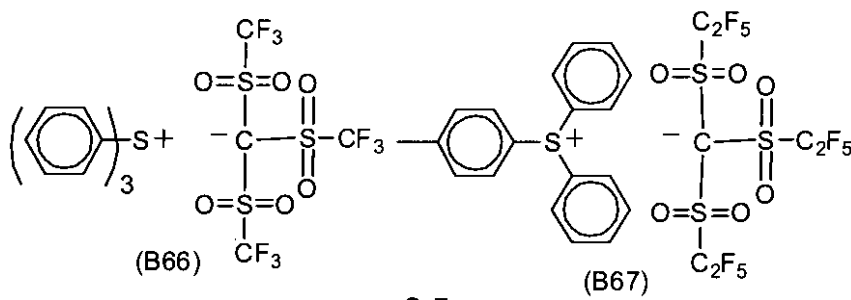
40

【0151】

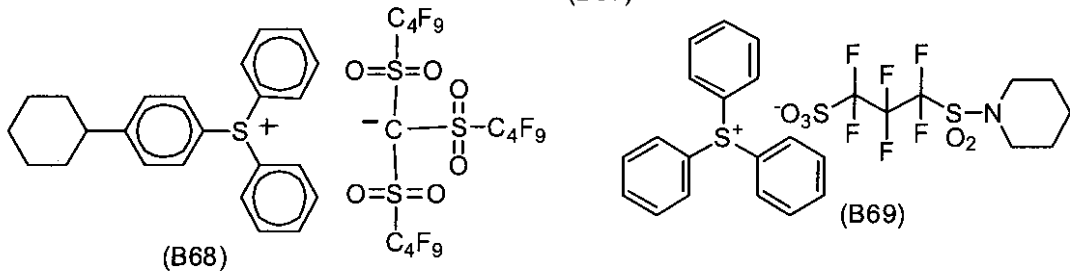
【化 1 6 - 5】



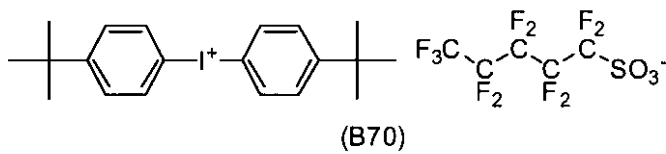
10



20

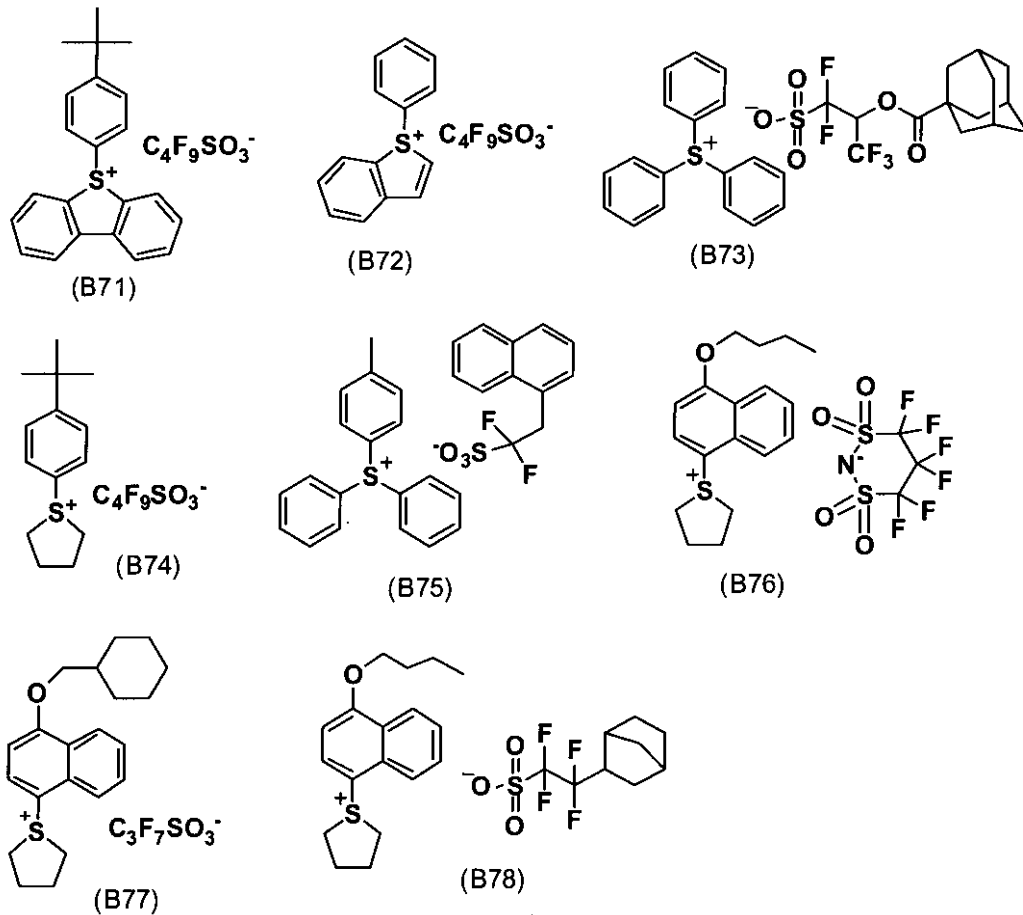


30



【 0 1 5 2】

## 【化16-6】



10

20

## 【0153】

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

## 【0154】

例えば、酸発生効率及び酸強度を向上させる観点から、フッ素原子を含有する酸を発生する構造を有する化合物と、そのような構造を有しない化合物とを併用する態様が挙げられる。

30

## 【0155】

酸発生剤(B)の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~15質量%、更に好ましくは1~10質量%である。

## 【0156】

## [3] 溶剤

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン(好ましくは炭素数4~10)、環を有しても良いモノケトン化合物(好ましくは炭素数4~10)、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルピン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

40

## 【0157】

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

## 【0158】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有し

50



ない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

【0159】

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名1-メトキシ-2-プロパノール）、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

10

【0160】

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

【0161】

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含むことが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

20

【0162】

[4] 塩基性化合物

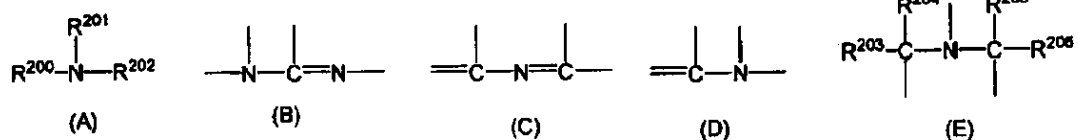
本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を含有していてもよい。

【0163】

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

【化17】

30



【0164】

一般式(A)と(E)において、

$R^{200}$ 、 $R^{201}$ 及び $R^{202}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（炭素数6～20）を表し、ここで、 $R^{201}$ と $R^{202}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 及び $R^{206}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

40

【0165】

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

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

【0166】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げるこ

50

ができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザピシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

【0167】

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

【0168】

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

【0169】

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3~9個、更に好ましくは4~6個である。オキシアルキレン基の中でも-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-若しくは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-の構造が好ましい。

【0170】

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

【0171】

また、上記塩基性化合物は、酸の作用により塩基性が増大する化合物であってもよい。その具体例としては、特開2007-298569号公報および特開2009-199021号公報に記載されている化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0172】

10

20

30

40

50

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

【0173】

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

10

【0174】

[5]界面活性剤

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくても良く、含有する場合、フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0175】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

20

【0176】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106、KH-20(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等である。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

30

【0177】

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

40

【0178】

上記に該当する界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 $C_3F_7$ 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体等を挙げる事が出来る。

50

## 【0179】

また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載の、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

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

## 【0180】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は界面活性剤を含有しても含有していなくてもよいが、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.0005~1質量%である。

10

## 【0181】

## [6] その他添加剤

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもしなくても良い。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書[0605]~[0606]に記載のものを挙げることができる。

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

20

## 【0182】

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1~20質量%、好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

## 【0183】

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

30

## 【0184】

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

## 【0185】

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

## 【0186】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚30~250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚30~200nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

40

## 【0187】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常1.0~15質量%であり、好ましくは、2.5~13質量%、更に好ましくは3.0~12質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更には高解像性及び矩形なプロファイルを有し、かつエッチング耐性に優れ

50

たレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

【0188】

固形分濃度とは、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の総重量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の重量の重量百分率である。

【0189】

本発明のレジスト膜は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成される膜であり、例えば、基材に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布することにより形成される膜である。

10

【0190】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1 μm以下、より好ましくは0.05 μm以下、更に好ましくは0.03 μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行っ

20

【実施例】

【0191】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

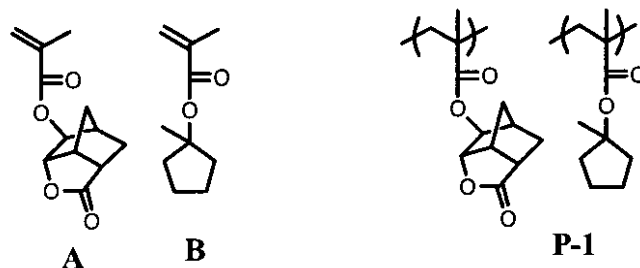
【0192】

<合成例（樹脂P-1の合成）>

シクロヘキサノン51.3質量部を窒素気流下、80 に加熱した。この液を攪拌しながら、下記構造式Aで表されるモノマー27.8質量部、下記構造式Bで表されるモノマー21.0質量部、シクロヘキサノン95.2質量部、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業（株）製〕1.73質量部の混合溶液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、80 で更に2時間攪拌した。反応液を放冷後、多量のヘキサノール酢酸エチル（質量比：8/2）で再沈殿、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、本発明の樹脂（P-1）を45.2質量部得た。

30

【化18】



40

【0193】

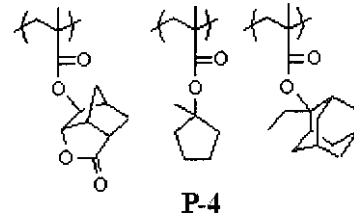
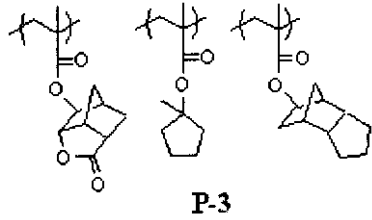
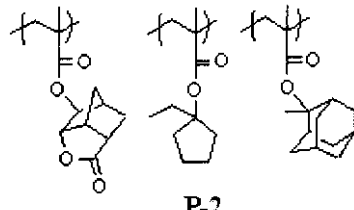
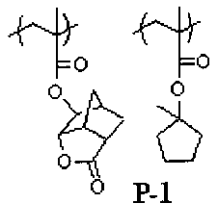
得られた樹脂のGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））から求めた重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）は、Mw = 15000、分散度はMw / Mn = 1.72であった。<sup>13</sup>C-NMRにより測定した組成比は50 / 50であった。

【0194】

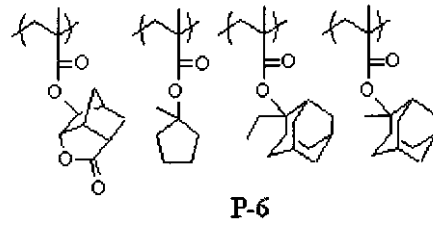
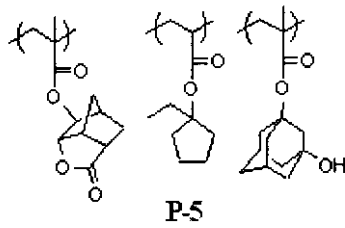
樹脂P-2～P-31についても、樹脂P-1と同様に合成した。合成した樹脂P-1～P-31の構造を以下に示す。

50

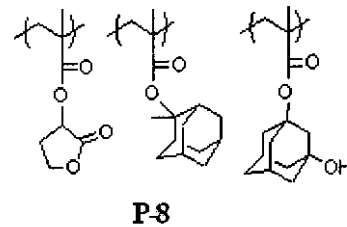
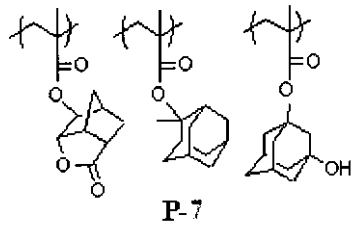
【化19-1】



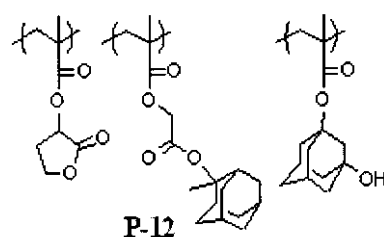
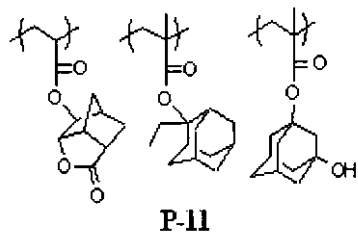
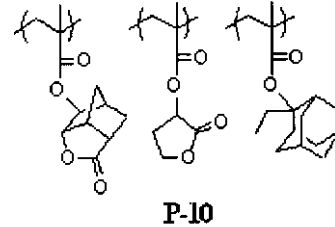
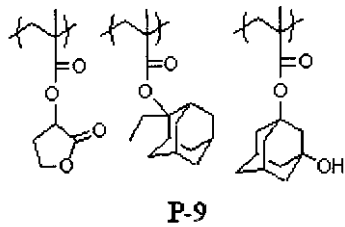
10



20



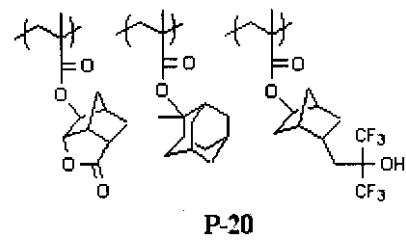
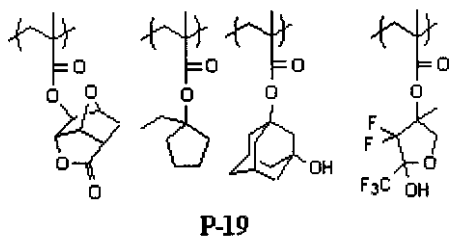
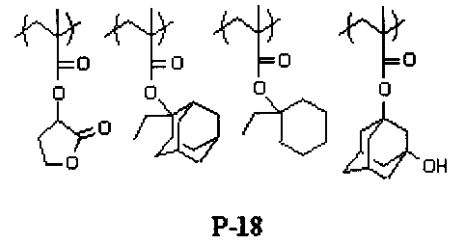
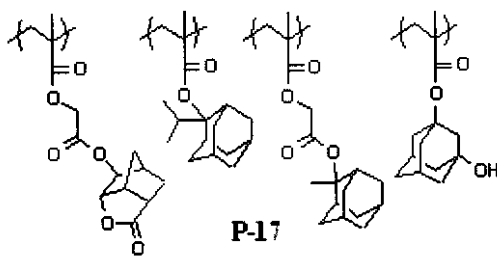
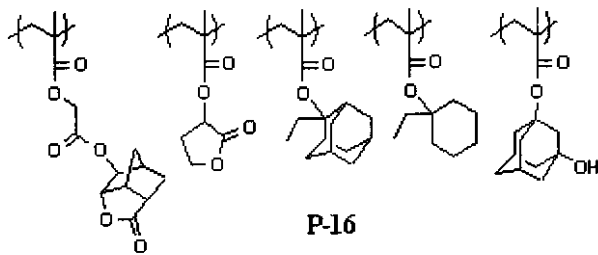
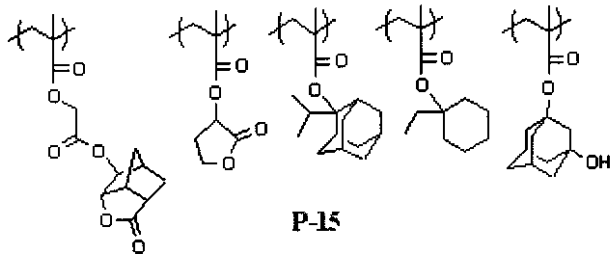
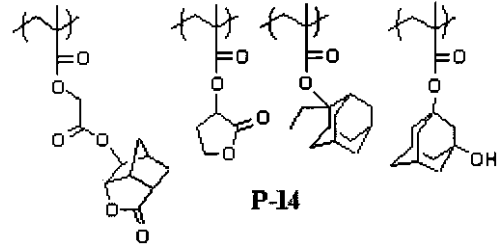
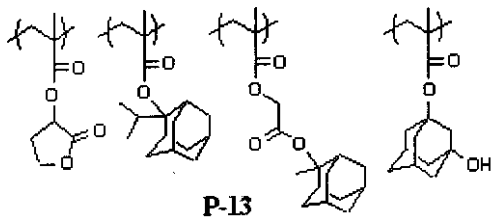
30



40

【0195】

【化 19 - 2】



10

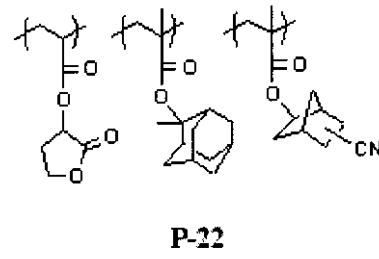
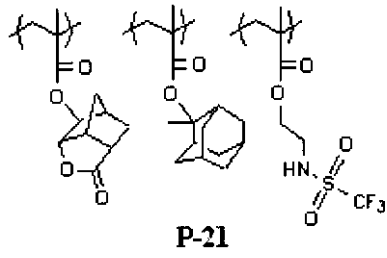
20

30

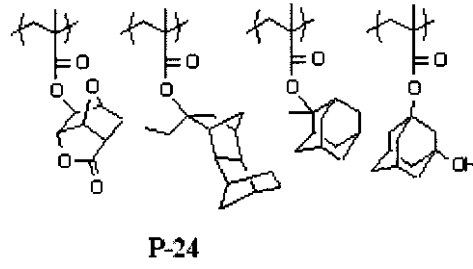
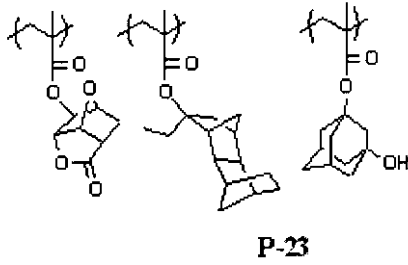
40

【 0 1 9 6 】

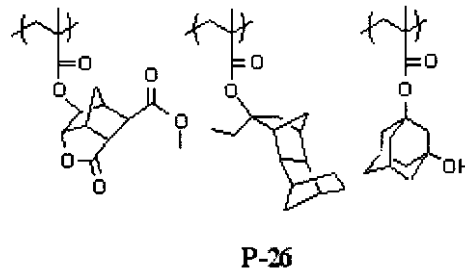
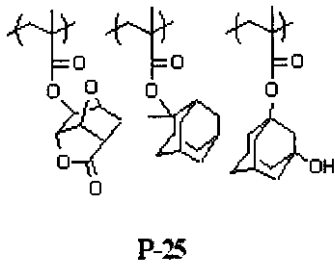
【化 19 - 3】



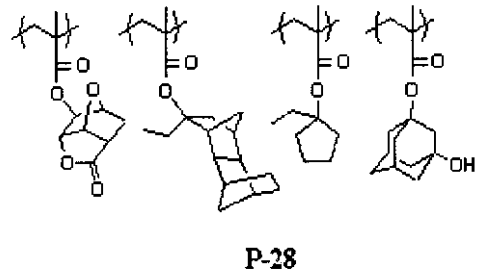
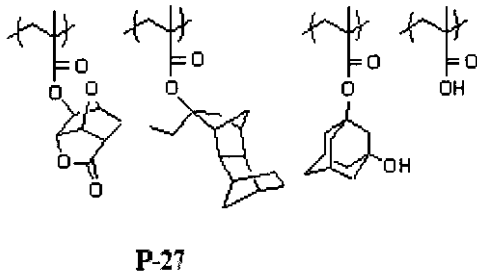
10



20



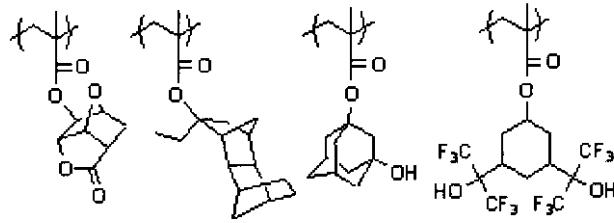
30



【 0 1 9 7 】

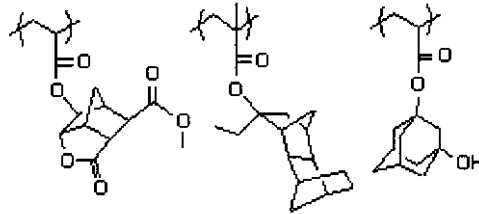


## 【化 19 - 4】



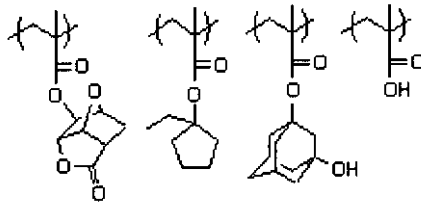
P-29

10



P-30

20



P-31

## 【 0 1 9 8 】

下記表 1 に、上記で合成した樹脂の各繰返し単位の組成比、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)、及び分散度 (M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>) を示す。表 1 において、各繰返し単位の組成比を表す数値の記載順は、左から右に、上記に示した樹脂 P - 1 ~ P - 3 1 の構造式における各繰返し単位の並び順に対応する。

30

【表 1】

表 1

No.	組成比 (mol%)					Mw	Mw/Mn
P-1	50	50	-	-	-	15000	1.72
P-2	50	15	35	-	-	16200	1.74
P-3	50	40	10	-	-	14800	1.71
P-4	55	40	5	-	-	9100	1.63
P-5	50	40	10	-	-	17500	1.76
P-6	45	25	15	15	-	15300	1.75
P-7	45	50	5	-	-	16700	1.78
P-8	50	45	5	-	-	23900	1.93
P-9	40	50	10	-	-	28400	2.07
P-10	40	10	50	-	-	18600	1.80
P-11	55	40	5	-	-	19200	1.86
P-12	45	50	5	-	-	25000	1.99
P-13	45	30	20	5	-	28700	2.04
P-14	30	10	50	10	-	27300	2.06
P-15	30	5	30	30	5	30100	2.09
P-16	30	5	25	30	10	29400	2.07
P-17	40	30	20	10	-	24400	1.97
P-18	30	30	35	5	-	26200	1.95
P-19	40	45	10	5	-	21400	1.84
P-20	50	45	5	-	-	13900	1.68
P-21	35	55	10	-	-	11100	1.70
P-22	40	40	20	-	-	30800	2.11
P-23	50	40	10	-	-	24700	1.93
P-24	45	25	25	5	-	25100	1.97
P-25	50	40	10	-	-	21000	1.82
P-26	40	55	5	-	-	18600	1.81
P-27	40	45	10	5	-	12300	1.75
P-28	45	10	40	5	-	20900	1.83
P-29	40	40	10	10	-	28500	1.96
P-30	45	50	5	-	-	26600	2.06
P-31	35	45	10	10	-	13000	1.69

10

20

30

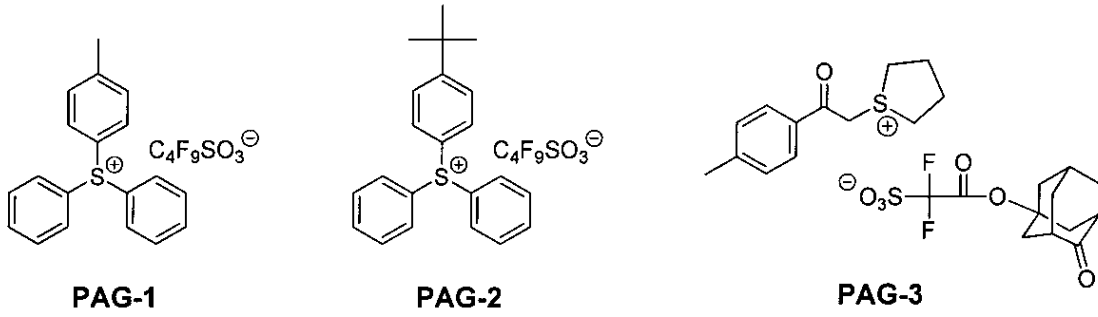
40

【 0 1 9 9 】

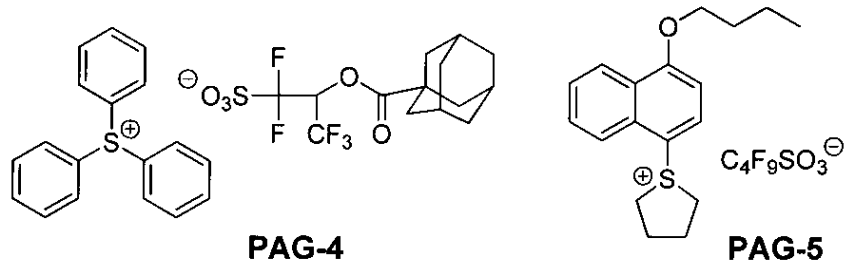
&lt; 酸発生剤 &gt;

酸発生剤としては、以下の化合物 ( P A G - 1 ) ~ ( P A G - 8 ) を用いた。

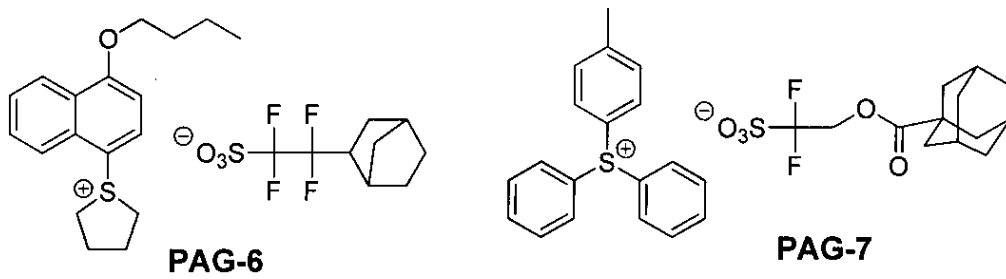
【化20】



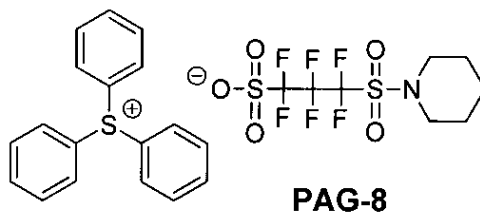
10



20



30



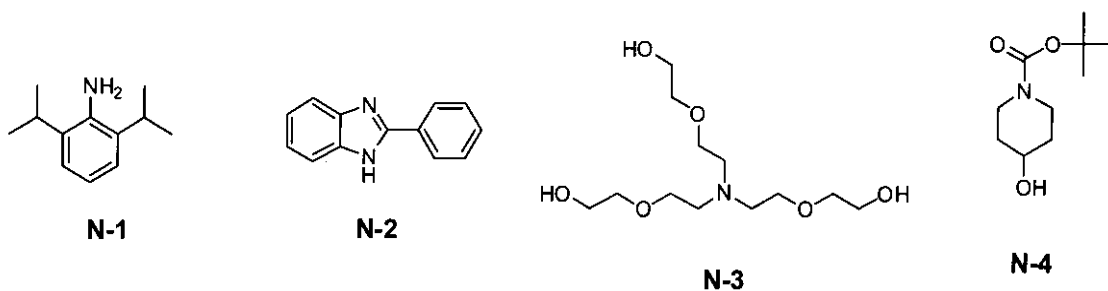
【0200】

< 塩基性化合物 >

塩基性化合物としては、以下の化合物 (N-1) ~ (N-4) を用いた。

【化21】

40



【0201】

50

## &lt;界面活性剤&gt;

界面活性剤は、下記(W-1)～(W-6)から適宜選択して用いた。

W-1: メガファックF176(大日本インキ化学工業(株)製;フッ素系)

W-2: メガファックR08(大日本インキ化学工業(株)製;フッ素及びシリコン系) W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製;シリコン系)

W-4: トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

W-5: KH-20(旭硝子(株)製)

W-6: PolyFox PF-6320(OMNOVA Solutions Inc.製;フッ素系)

10

## &lt;溶剤&gt;

溶剤は、下記SL-1～SL-8から適宜選択して用いた。

## (a群)

SL-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)

SL-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

SL-3: 2-ヘプタノン

## (b群)

SL-4: 乳酸エチル

SL-5: プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)

SL-6: シクロヘキサノン

20

## (c群)

SL-7: -ブチロラクトン

SL-8: プロピレンカーボネート

## &lt;レジスト調製&gt;

下記表2に示す成分を、同表に示す溶剤に固形分で5.10質量%溶解させ、それぞれを0.1 $\mu$ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、実施例1～32の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物(レジスト組成物)を調製した。

【表 2 - 1】

表2

例	樹脂	(g)	化合物 (B)	(g)	塩基性 化合物	(g)	溶剤	質量比	界面 活性剤	(g)
実施例1	P-1	10	PAG-5	0.95	N-1/N-4	0.03/0.03	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003
実施例2	P-2	10	PAG-1	0.87	N-4	0.05	SL-1	100	W-3	0.003
実施例3	P-3	10	PAG-5	1.08	N-4	0.05	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003
実施例4	P-4	10	PAG-6	0.69	N-2	0.05	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003
実施例5	P-5	10	PAG-2	0.89	N-3	0.07	SL-1/SL-2	90/10	W-2	0.003
実施例6	P-6	10	PAG-6	1.04	N-4	0.05	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003
実施例7	P-7	10	PAG-3	0.86	N-1	0.05	SL-5/SL-6	30/70	なし	なし
実施例8	P-8	10	PAG-1	0.76	N-1	0.04	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003
実施例9	P-9	10	PAG-3	0.69	N-2	0.05	SL-1/SL-5	70/30	W-5	0.003
実施例10	P-10	10	PAG-3	1.03	N-1	0.05	SL-1/SL-5	60/40	W-4	0.003
実施例11	P-11	10	PAG-2	0.71	N-1	0.05	SL-1/SL-3	80/20	W-1	0.003
実施例12	P-12	10	PAG-1/PAG-3	0.57/0.52	N-3	0.07	SL-1/SL-5	60/40	W-2	0.003
実施例13	P-13	10	PAG-3	0.86	N-1	0.04	SL-1/SL-5	70/30	W-3	0.001
実施例14	P-14	10	PAG-8	1.08	N-1	0.05	SL-1/SL-8	90/10	なし	なし
実施例15	P-15	10	PAG-3	1.03	N-4	0.05	SL-1	100	W-1	0.003
実施例16	P-16	10	PAG-3	0.86	N-1	0.05	SL-1/SL-5	60/40	W-6	0.003
実施例17	P-17	10	PAG-5	0.90	N-1/N-2	0.03/0.02	SL-1/SL-5	80/20	W-1	0.003
実施例18	P-18	10	PAG-3	0.89	N-1	0.04	SL-1/SL-5	60/40	なし	0.003
実施例19	P-19	10	PAG-4	0.72	N-3	0.07	SL-1/SL-5	80/20	W-1	0.003
実施例20	P-20	10	PAG-7	1.11	N-1	0.05	SL-1/SL-5	60/40	W-4	0.003

【 0 2 0 2 】

10

20

30

40

【表 2 - 2】

表2(続き)

実施例21	P-21	10	PAG-1	0.95	N-2	0.04	SL-1/SL-4	90/10	W-5	0.003
実施例22	P-22	10	PAG-2	0.71	N-1	0.05	SL-1/SL-5	60/40	W-2	0.003
実施例23	P-23	10	PAG-4	0.90	N-3	0.07	SL-1/SL-7	70/30	W-1	0.003
実施例24	P-24	10	PAG-3	0.86	N-3	0.07	SL-1/SL-5	60/40	W-6	0.003
実施例25	P-25	10	PAG-1	1.14	N-1	0.05	SL-1/SL-5	70/30	W-3	0.003
実施例26	P-26	10	PAG-4	0.90	N-3	0.07	SL-1/SL-5	60/40	W-1/W-6	0.002/0.001
実施例27	P-27	10	PAG-4	1.08	N	0.03/0.03	SL-1/SL-5	70/30	W-1	0.003
実施例28	P-28	10	PAG-2	1.06	N-3	0.08	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003
実施例29	P-29	10	PAG-5	0.90	N-2	0.04	SL-5/SL-6	30/70	W-2	0.003
実施例30	P-30	10	PAG-4	0.90	N-3	0.07	SL-1/SL-5	60/40	なし	なし
実施例31	P-31	10	PAG-8	1.08	N-3	0.07	SL-1/SL-5	80/20	W-1	0.003
実施例32	P-1/P-12	6/4	PAG-2	0.89	N-2	0.05	SL-1/SL-4/SL-7	70/20/10	W-1	0.002

【 0 2 0 3 】

10

20

30

40

50

上記のように作製したレジスト組成物の評価のために、段差を有する基板を作製し、その段差基板上でのレジスト組成物のパターン形成性を評価した。その方法について、図1を参照しながら説明する。

【0204】

< 段差を有する基板の作成 >

図1(a)に示す500nmのSiO<sub>2</sub>膜2を表面に有するSi基板1上に、図1(b)に示すようにポジ型レジスト組成物3(FAIRS-G104;富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)を200nmの膜厚になるように塗布し、100℃で60秒間ベークを行った。その後、幅220nmのラインパターンを180nmの間隔を空けて有するマスクを介し、ArFエキシマレーザー(ASML社製: PAS5500/1100)を用いて露光を行い、95℃で60秒間ベークを行った。該露光されたウェハを2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で30秒間現像し、その後、純水を用いてリンスし、スピン乾燥して、ライン部220nm、スペース部180nmのレジストパターンを得た(図1(c))。

10

【0205】

このようなパターンが形成されたウェハについて、エッチング装置(ULVAC社製: NLD-800)を用いてCF<sub>4</sub>ガスにより30秒間エッチング処理を行うことによりSiO<sub>2</sub>膜2を100nmエッチングした(図1(d))。該エッチングされたウェハをアルカリ現像液(TMAH: 2.38%)に60秒間浸漬することでレジスト組成物を除去し、図1(e)に示すような段差を有する基板を作成した。

20

【0206】

< 段差を有する基板上でのパターン形成性の評価 >

上記のように作成した段差を有する基板上に、上記で作製した実施例1~32のレジスト組成物4を膜厚が150nmになるように塗布し(図1(f))、100℃で60秒間前加熱工程(PB)を行った。その後、幅400nmのラインパターンを400nmの間隔を空けて有するマスクを介し、KrFエキシマレーザー(ASML社製: PAS-5500/850)を用いて露光を行い、110℃で60秒間露光後のベーク(PEB)を行った。該露光されたウェハについて、有機溶剤(酢酸ブチル)を用いて30秒間現像を行った後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させることにより、図1(g)に示すようなパターン形成を試みた。

30

【0207】

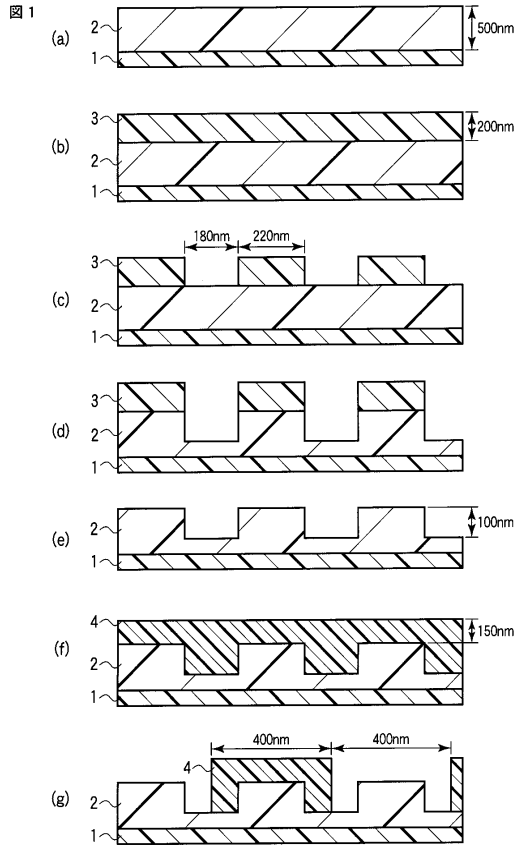
その結果、本発明の組成物を用いた場合、実施例1~32のいずれの場合においても、KrF露光により、段差を有する基板上で目的とするパターンを形成することが可能であった。

【符号の説明】

【0208】

1... Si基板、2... SiO<sub>2</sub>膜、3... ポジ型レジスト組成物、4... 実施例のレジスト組成物。

【 図 1 】





## フロントページの続き

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 高橋 秀知

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 加藤 啓太

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2008-292975(JP,A)

特開2011-095700(JP,A)

特開2010-155824(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/038

G03F 7/039

G03F 7/32

C08F 220/26

H01L 21/027