

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6583126号
(P6583126)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 59/115 (2006.01)	C O 7 C	59/115	C S P
C O 7 C 381/12 (2006.01)	C O 7 C	381/12	
C O 7 C 69/753 (2006.01)	C O 7 C	69/753	Z
C O 7 D 307/00 (2006.01)	C O 7 D	307/00	
C O 7 D 493/18 (2006.01)	C O 7 D	493/18	

請求項の数 12 (全 89 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-90752 (P2016-90752)
 (22) 出願日 平成28年4月28日 (2016.4.28)
 (65) 公開番号 特開2017-197489 (P2017-197489A)
 (43) 公開日 平成29年11月2日 (2017.11.2)
 審査請求日 平成30年4月25日 (2018.4.25)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 110002240
 特許業務法人英明国際特許事務所
 (72) 発明者 福島 将大
 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 片山 和弘
 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 伊佐地 公美

最終頁に続く

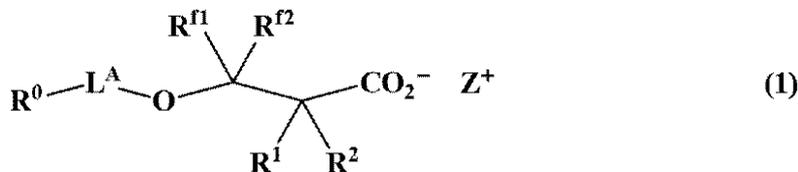
(54) 【発明の名称】 新規カルボン酸オニウム塩、化学増幅レジスト組成物、及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

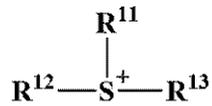
下記式(1)で表されるカルボン酸オニウム塩。

【化1】



(式中、R⁰は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数3~20の環状の1価炭化水素基を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~4の直鎖状、分岐状若しくは環状の低級アルキル基を表す。R¹及びR²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い。R^{f1}及びR^{f2}は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基を表す。L^Aは、R⁰が水素原子である場合は単結合を表し、R⁰が上記環状の1価炭化水素基である場合は隣接位の酸素原子と共に形成されるエステル結合を表す。Z⁺は、下記式(2)で表されるスルホニウムカチオンを表す。)

【化 2】



(2)

(式中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} 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、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のうちいずれか 2 つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。)

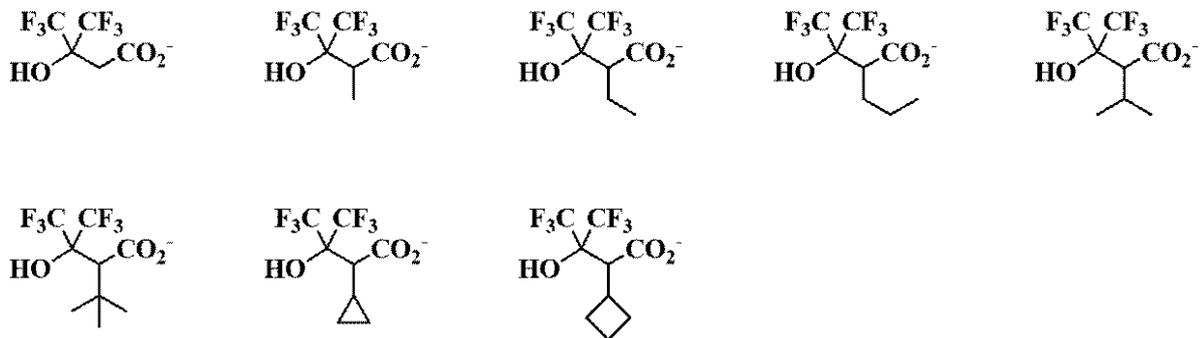
【請求項 2】

R^{f1} 及び R^{f2} が、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である請求項 1 記載のカルボン酸オニウム塩。

【請求項 3】

式(1)で表されるカルボン酸オニウム塩のアニオン部が、下記式から選ばれる構造である請求項 1 又は 2 記載のカルボン酸オニウム塩。

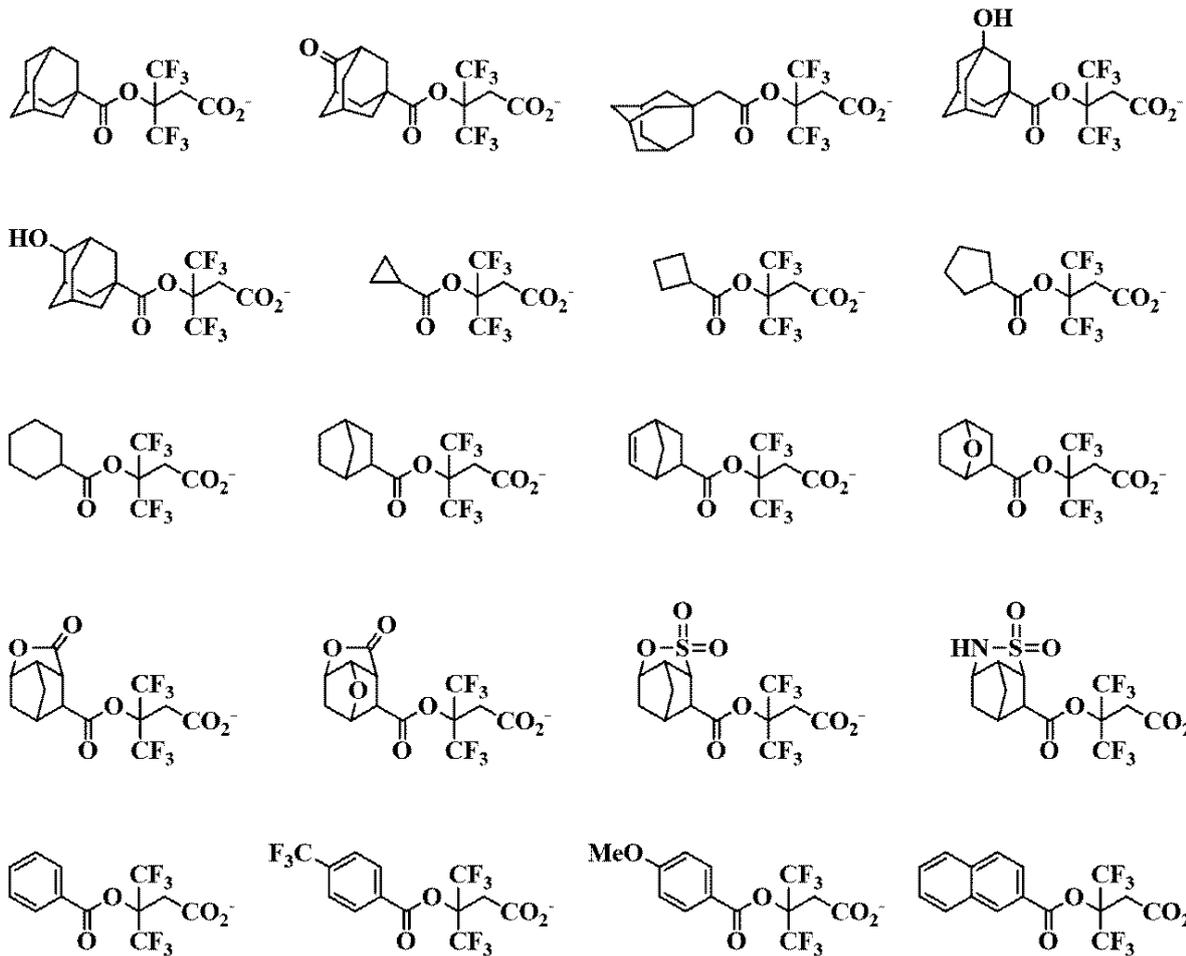
【化 3】



10

20

【化 4】



10

20

(式中、Me はメチル基を示す。)

【請求項 4】

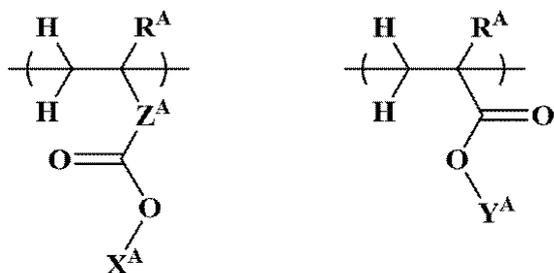
請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のカルボン酸オニウム塩からなる酸拡散制御剤。

【請求項 5】

- (A) 請求項 4 記載の酸拡散制御剤、
 (B) 下記式 (a) で表される繰り返し単位及び下記式 (b) で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むベース樹脂、
 (C) 光酸発生剤、及び
 (D) 有機溶剤
 を含む化学増幅レジスト組成物。

30

【化 5】



40

(a)

(b)

(式中、 R^A は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。 Z^A は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は(主鎖) - C(=O) - O - Z' - を表し、 Z' は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環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アルキレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン

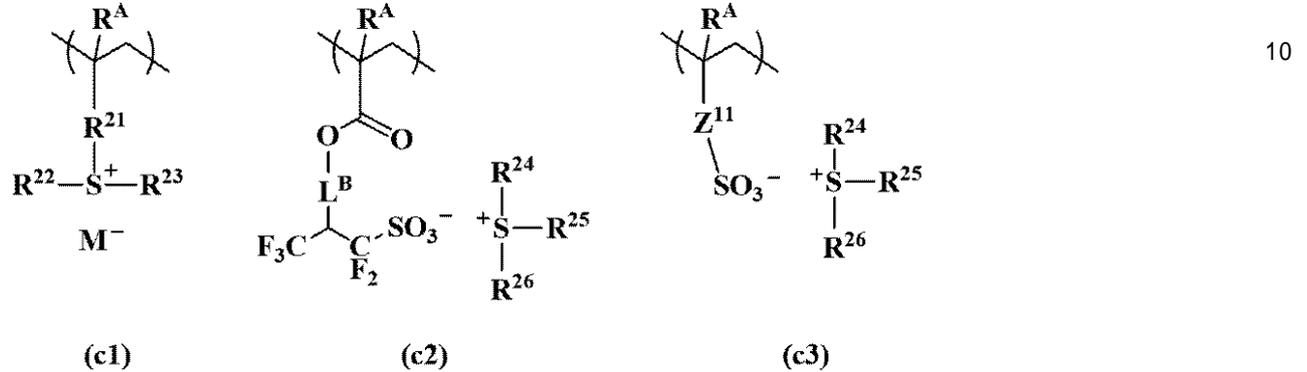
50

基を表す。X^Aは、酸不安定基を表す。Y^Aは、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、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、スルトン環及びカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも1つ以上の構造を含む極性基を表す。)

【請求項6】

前記ポリマーが、更に、下記式(c1)~(c3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含む請求項5記載の化学増幅レジスト組成物。

【化6】

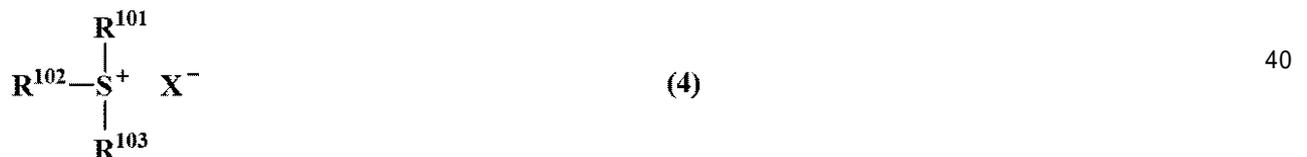


(式中、R^Aは、前記と同じ。R²¹は、単結合、フェニレン基、-O-R³¹-又は-C(=O)-Z²²-R³¹-を表し、Z²²は、-O-又は-NH-を表し、R³¹は、炭素数1~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、炭素数2~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニレン基、又はフェニレン基を表し、カルボニル基(-CO-)、エステル基(-COO-)、エーテル基(-O-)又はヒドロキシ基を含んでもよい。L^Bは、単結合、又は-Z³³-C(=O)-O-を表し、Z³³は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の2価炭化水素基を表す。Z¹¹は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-R³²-、又は-C(=O)-Z⁴⁴-R³²-を表し、Z⁴⁴は、-O-又は-NH-を表し、R³²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、炭素数2~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニレン基、又はフェニレン基を表し、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もよい。R²²~R²⁶は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数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、R²¹、R²²及びR²³のうちのいずれか2つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよく、R²⁴、R²⁵及びR²⁶のうちのいずれか2つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。M⁻は、非求核性対向イオンを表す。)

【請求項7】

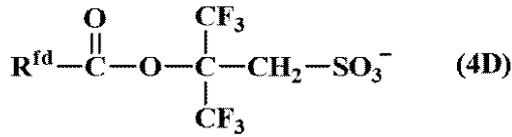
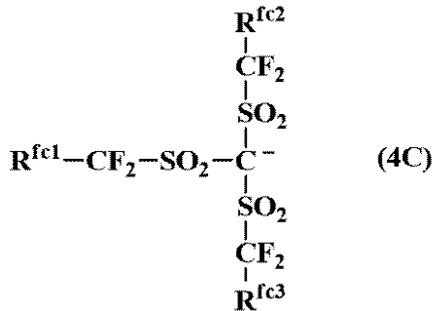
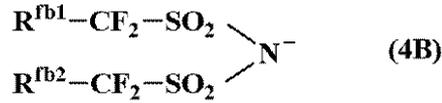
(C)光酸発生剤が、下記式(4)又は(5)で表されるものである請求項5又は6記載の化学増幅レジスト組成物。

【化7】



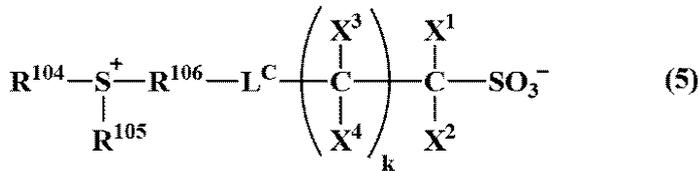
(式中、R¹⁰¹、R¹⁰²及びR¹⁰³は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。また、R¹⁰¹、R¹⁰²及びR¹⁰³のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。X⁻は、下記式(4A)~(4D)から選ばれるアニオンを表す。)

【化 8】



(式中、 R^{fa} 、 R^{fb1} 、 R^{fb2} 、 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。また、 R^{fb1} と R^{fb2} と、及び R^{fc1} と R^{fc2} とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子とそれらの間の原子と共に環を形成してもよい。 R^{fd} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。)

【化 9】



(式中、 R^{104} 及び R^{105} 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^{106} 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^{104} 、 R^{105} 及び R^{106} のうちいずれか2つが、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^C は、単結合、エーテル結合、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2価炭化水素基を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 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^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のうち少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 k は、1～3の整数を表す。)

【請求項 8】

更に、(E)含窒素化合物を含む請求項5～7のいずれか1項記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 9】

更に、(F)水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤を含む請求項5～8のいずれか1項記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 10】

請求項5～9のいずれか1項記載の化学増幅レジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理をしてレジスト塗布膜を形成する工程と、フォトマスクを介してKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線又は極端紫外線で前記レジスト膜を露光する工程と、加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

【請求項 11】

前記露光が、屈折率1.0以上の液体を前記レジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸露光である請求項10記載のパターン形成方法。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記レジスト膜の上に更に保護膜を形成し、該保護膜と投影レンズとの間に前記液体を介在させて液浸露光を行う請求項1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、特定の構造からなるカルボン酸オニウム塩、これを含む化学増幅レジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールを微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィー及び極端紫外線(EUV)リソグラフィーが有望視されている。中でも、ArFエキシマレーザーを用いるリソグラフィーは0.13 μ m以下の超微細加工に不可欠な技術である。

【0003】

ArFリソグラフィーは、130nmノードのデバイス製作から部分的に使われ始め、90nmノードデバイスからはメインのリソグラフィー技術となった。次の45nmノードのリソグラフィー技術として、当初F₂レーザーを用いた157nmリソグラフィーが有望視されたが、諸問題による開発遅延が指摘されたため、投影レンズとウエハーの間に水、エチレングリコール、グリセリン等の空気より屈折率の高い液体を挿入することによって、投影レンズの開口数(NA)を1.0以上に設計でき、高解像度を達成することができるArF液浸リソグラフィーが急浮上し、実用段階にある。この液浸リソグラフィーには、水に溶出しにくいレジスト組成物が求められる。

【0004】

ArFリソグラフィーでは、精密かつ高価な光学系材料の劣化を防ぐために、少ない露光量で十分な解像性を発揮できる感度の高いレジスト組成物が求められている。これを実現する方策としては、その各成分として波長193nmにおいて高透明なものを選択するのが最も一般的である。例えば、ベース樹脂については、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン-無水マレイン酸交互重合体、ポリノルボルネン、開環メタセシス重合体、開環メタセシス重合体水素添加物等が提案されており、樹脂単体の透明性を上げるという点ではある程度の成果を得ている。

【0005】

光酸発生剤としては、レジスト組成物中での安定性に優れるトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート等のスルホニウム塩が一般的に使われている。

【0006】

また、酸拡散制御剤も種々の検討がなされてきた。酸拡散制御剤としては種々のアミン類が主に用いられているが、パターンの荒れの指標となるラインウィズスラフネス(LWR)や、パターン形状等において、改善すべき課題は多い。また、酸拡散制御剤として弱酸オニウム塩を用いた検討も報告されている。例えば、特許文献1には、沸点150以上のカルボン酸を発生する化合物を用いることでラフネスの小さいパターンを形成できると記載されている。特許文献2には、スルホン酸アンモニウム塩又はカルボン酸アンモニウム塩の添加により、感度、解像性、露光マージンが改善したことが記載されている。また、特許文献3には、フッ素含有カルボン酸を発生する光酸発生剤を含む組み合わせのKrF、電子線用レジスト組成物が、解像性に優れ、露光マージン、焦点深度等のプロセス許容性が改善されたと記載されている。更に、特許文献4には、カルボン酸オニウム塩を含むArFエキシマレーザー露光用ポジ型感光性組成物が記載されている。これらは、露光によって他の光酸発生剤から生じた強酸(スルホン酸)が弱酸オニウム塩と交換し、弱酸及び強酸オニウム塩を形成することで酸性度の高い強酸(、-ジフルオロスルホン酸)から弱酸(アルカンスルホン酸、カルボン酸等)に置き換わることによって酸不安定基の酸脱離反応を抑制し、酸拡散距離を小さくする(制御する)ものであり、見かけ上クエンチャーとして機能することで、酸拡散制御剤となっている。しかしながら、より微細

10

20

30

40

50

化が進んだ近年、特にA r F液浸リソグラフィーにおいては、これらの弱酸オニウム塩を使用したレジスト組成物でも解像性、ラフネス、焦点深度等を満足できるものは得られていない。アルカンスルホン酸塩を用いた場合では、酸性度が十分低くないためにクエンチャー能が低く、カルボン酸塩においては、前記性能が不十分なだけでなく、親水性が高いことに由来してリーチングの問題が挙げられる。すなわち、A r F液浸リソグラフィーの液浸水への溶出である。この溶出は、露光機を汚染する懸念があるほか、欠陥（ディフェクト）の原因にもなり得るため、可能な限り抑制することが望まれている。

【0007】

特許文献5には、弱酸オニウム塩となるフルオロアルカンスルホンアミドのオニウム塩が記載されているが、これを用いた場合でも、A r FリソグラフィーやA r F液浸リソグラフィーを用いる超微細加工が求められる世代においては、そのパターンの荒れ性を示すLWRや解像性は不足しており、クエンチャーとしての機能に優れる弱酸オニウム塩の更なる開発が望まれていた。また、特許文献6には、カルボン酸オニウム塩として、
、
-ジフルオロカルボン酸のオニウム塩が記載されている。これを用いた場合でも強酸とのプロトン交換後のカルボン酸の酸性度が十分低くないため、場合によっては酸発生剤としても働きうる。そのためクエンチャー能が低く、LWRや解像性が満足いくものではない。更なる微細化の要求に応えるためにも、酸性度が十分に低く、クエンチャー性能に優れ、かつ親水性が低い新規酸拡散制御剤の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平11-125907号公報

【特許文献2】特開平11-327143号公報

【特許文献3】特開2001-281849号公報

【特許文献4】特許第4226803号公報

【特許文献5】特開2012-108447号公報

【特許文献6】特開2015-54833号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は前記事情に鑑みなされたもので、遠紫外線リソグラフィー及びEUVリソグラフィーにおいて、LWRや解像性に優れ、また、現像後の欠陥が少ないレジストパターンを形成することができる化学増幅レジスト組成物、これに用いるカルボン酸オニウム塩、及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

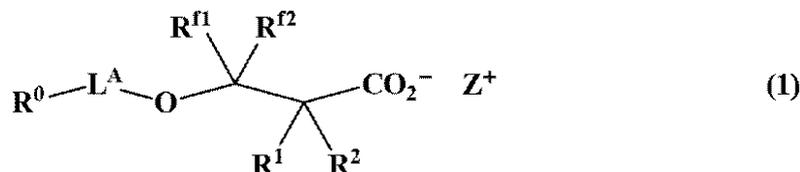
本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するカルボン酸オニウム塩を含むレジスト組成物が、レジスト膜の解像性に優れかつLWRが小さく、更に現像後の欠陥が少ない精密な微細加工に極めて有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、下記カルボン酸オニウム塩、これを含む化学増幅レジスト組成物、及びパターン形成方法を提供する。

1. 下記式(1)で表されるカルボン酸オニウム塩。

【化1】



10

20

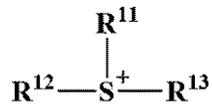
30

40

50

(式中、 R^0 は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数3～20の環状の1価炭化水素基を表す。 R^1 及び R^2 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1～4の直鎖状、分岐状若しくは環状の低級アルキル基を表す。 R^1 及び R^2 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い。 R^{f1} 及び R^{f2} は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基を表す。 L^A は、 R^0 が水素原子である場合は単結合を表し、 R^0 が上記環状の1価炭化水素基である場合は隣接位の酸素原子と共に形成されるエステル結合を表す。 Z^+ は、下記式(2)で表されるスルホニウムカチオンを表す。)

【化2】



10

(2)

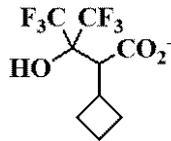
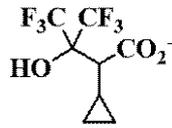
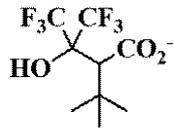
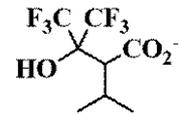
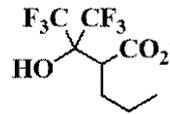
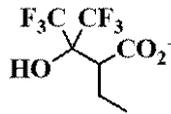
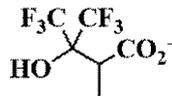
(式中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。また、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のうちのいずれか2つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。)

2. R^{f1} 及び R^{f2} が、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である1のカルボン酸オニウム塩。

3. 式(1)で表されるカルボン酸オニウム塩のアニオン部が、下記式から選ばれる構造である1又は2のカルボン酸オニウム塩。

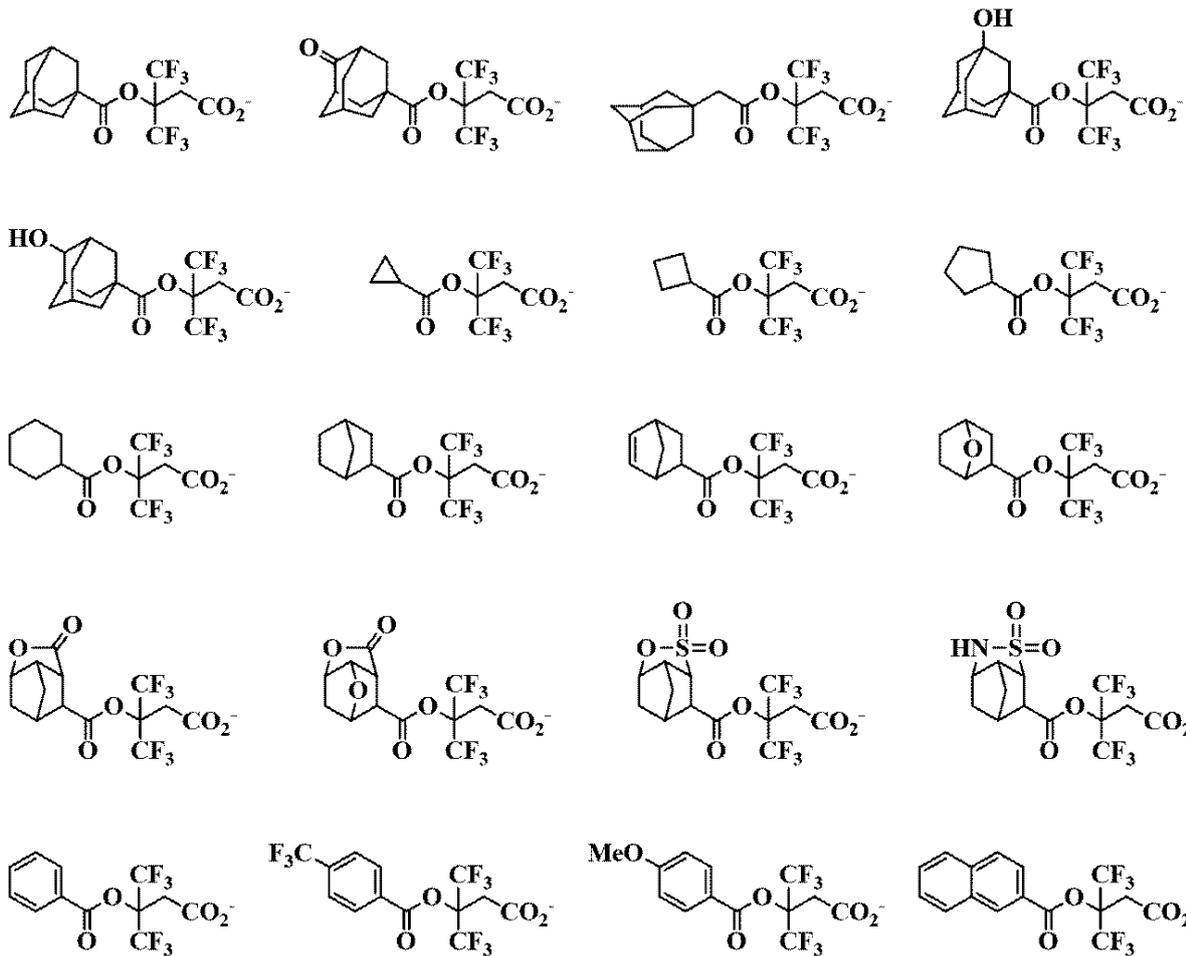
20

【化88】



30

【化 8 9】



10

20

(式中、Me はメチル基を示す。)

4. 1 ~ 3 のいずれかのカルボン酸オニウム塩からなる酸拡散制御剤。

5. (A) 4 の酸拡散制御剤、

(B) 下記式 (a) で表される繰り返し単位及び下記式 (b) で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むベース樹脂、

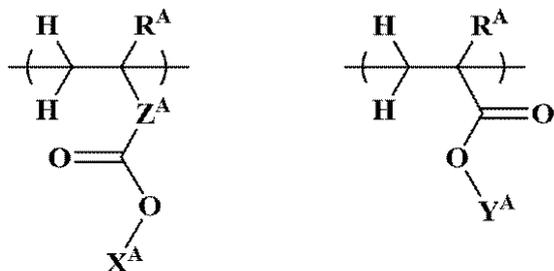
30

(C) 光酸発生剤、及び

(D) 有機溶剤

を含む化学増幅レジスト組成物。

【化 3】



(a)

(b)

(式中、 R^A は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。 Z^A は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は(主鎖) - C(=O) - O - Z' - を表し、 Z' は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環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アルキレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基を表す。 X^A は、酸不安定基を表す。 Y^A は、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合

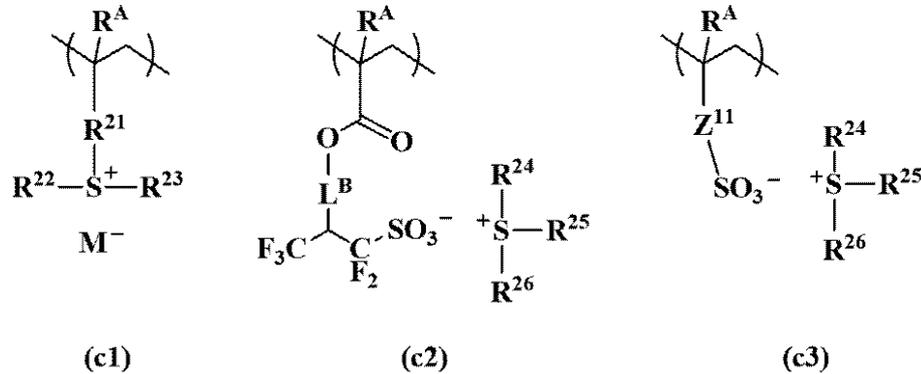
40

50

、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環及びカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも1つ以上の構造を含む極性基を表す。)

6. 前記ポリマーが、更に、下記式(c1)~(c3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含む5の化学増幅レジスト組成物。

【化4】



10

(式中、 R^A は、前記と同じ。 R^{21} は、単結合、フェニレン基、 $-O-R^{31}-$ 又は $-C(=O)-Z^{22}-R^{31}-$ を表し、 Z^{22} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ を表し、 R^{31} 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、炭素数2~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニレン基、又はフェニレン基を表し、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もよい。 L^B は、単結合、又は $-Z^{33}-C(=O)-O-$ を表し、 Z^{33} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の2価炭化水素基を表す。 Z^{11} 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、 $-O-R^{32}-$ 、又は $-C(=O)-Z^{44}-R^{32}-$ を表し、 Z^{44} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ を表し、 R^{32} 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、炭素数2~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニレン基、又はフェニレン基を表し、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もよい。 $R^{22} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数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、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} のうちのいずれか2つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよく、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} のうちのいずれか2つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。 M^- は、非求核性対向イオンを表す。)

20

30

7. (C) 光酸発生剤が、下記式(4)又は(5)で表されるものである5又は6の化学増幅レジスト組成物。

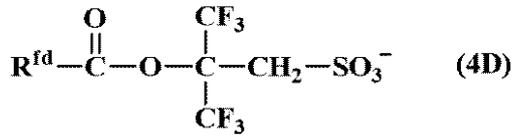
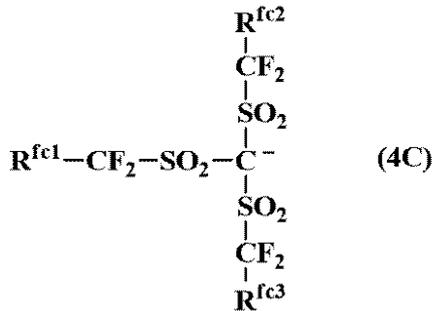
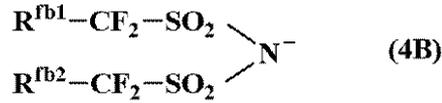
【化5】



(式中、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数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、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} のうちのいずれか2つが、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。 X^- は、下記式(4A)~(4D)から選ばれるアニオンを表す。)

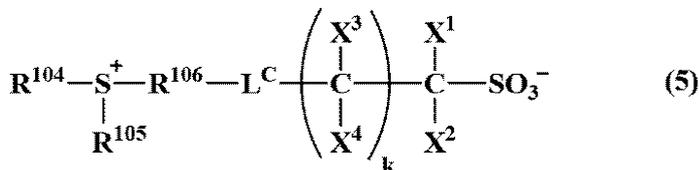
40

【化6】



(式中、 R^{fa} 、 R^{fb1} 、 R^{fb2} 、 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。また、 R^{fb1} と R^{fb2} と、及び R^{fc1} と R^{fc2} とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子とそれらの間の原子と共に環を形成してもよい。 R^{fd} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。)

【化7】



(式中、 R^{104} 及び R^{105} 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^{106} 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^{104} 、 R^{105} 及び R^{106} のうちいずれかが2つが、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^C は、単結合、エーテル結合、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2価炭化水素基を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 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^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のうち少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 k は、1~3の整数を表す。)

8. 更に、(E)含窒素化合物を含む5~7のいずれかの化学増幅レジスト組成物。

9. 更に、(F)水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤を含む5~8のいずれかの化学増幅レジスト組成物。

10. 5~9のいずれかの化学増幅レジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理をしてレジスト塗布膜を形成する工程と、フォトマスクを介してKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線又は極端紫外線で前記レジスト膜を露光する工程と、加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

11. 前記露光が、屈折率1.0以上の液体を前記レジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸露光である10のパターン形成方法。

12. 前記レジスト膜の上に更に保護膜を形成し、該保護膜と投影レンズとの間に前記液体を介在させて液浸露光を行う11のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明のカルボン酸オニウム塩は、レジスト組成物中において酸拡散制御剤(クエンチャー)として良好に機能し、結果としてLWRの小さい、かつ矩形性に優れた高解像性の

10

20

30

40

50

パターンプロファイルを構築できる。また、レジスト溶剤溶解性にも優れ、更に ArF 液浸リソグラフィにおいては液浸水への溶出も少なく、現像欠陥が少ない特徴も有する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】合成例1-2で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

【図2】合成例1-2で得られた化合物の¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図3】合成例1-3で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

【図4】合成例1-3で得られた化合物の¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図5】合成例1-4で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

【図6】合成例1-4で得られた化合物の¹⁹F-NMRスペクトルである。

10

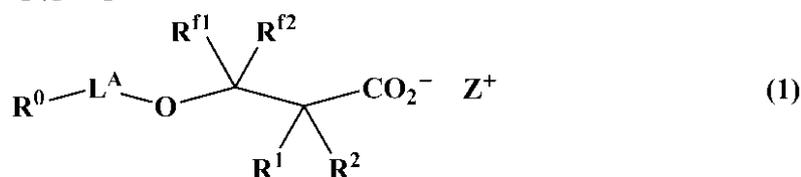
【発明を実施するための形態】

【0014】

[カルボン酸オニウム塩]

本発明のカルボン酸オニウム塩は、下記式(1)で表されるものである。

【化8】



20

【0015】

式(1)中、R⁰は、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、分岐状若しくは環状の1価炭化水素基を表す。前記1価炭化水素基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、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、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基等が挙げられる。また、前記1価炭化水素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、これらの基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

【0016】

式(1)中、R¹及びR²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、分岐状若しくは環状の1価炭化水素基を表す。R¹及びR²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い。前記1価炭化水素基としては、R⁰について述べたものと同様のものが挙げられる。また、R¹及びR²が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する場合、形成される環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環、アダマンタン環等が挙げられる。また、前記1価炭化水素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、これらの基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。

40

【0017】

50

式(1)中、 R^{f1} 及び R^{f2} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基を表す。前記パーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロsec-ブチル基、パーフルオロtert-ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。 R^{f1} 及び R^{f2} は、好ましくは、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、より好ましくはトリフルオロメチル基である。

【0018】

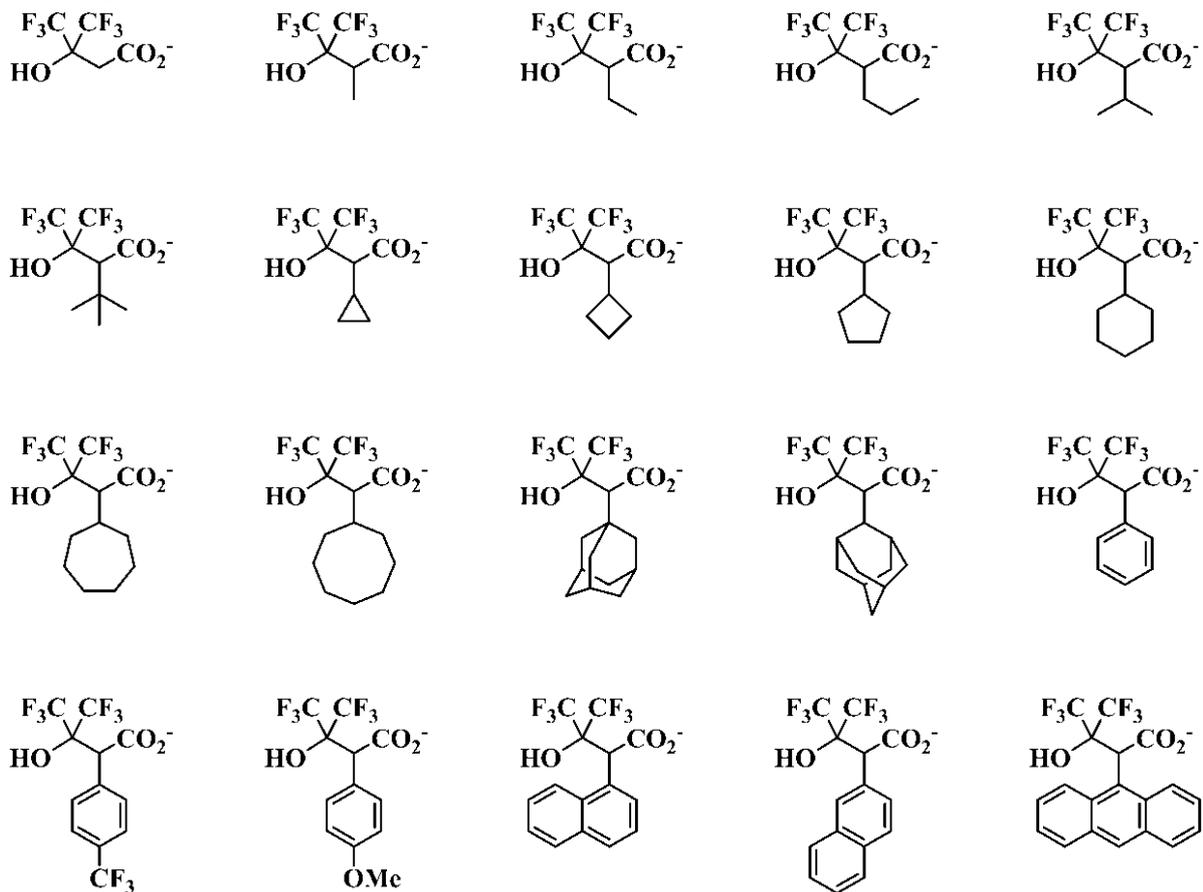
式(1)中、 L^A は、単結合、又は隣接位の酸素原子と共に形成されるエステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合若しくはカーバメート結合を表す。

10

【0019】

式(1)で表されるカルボン酸オニウム塩のアニオン部の好ましい構造としては、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、Meは、メチル基を表す。

【化9】

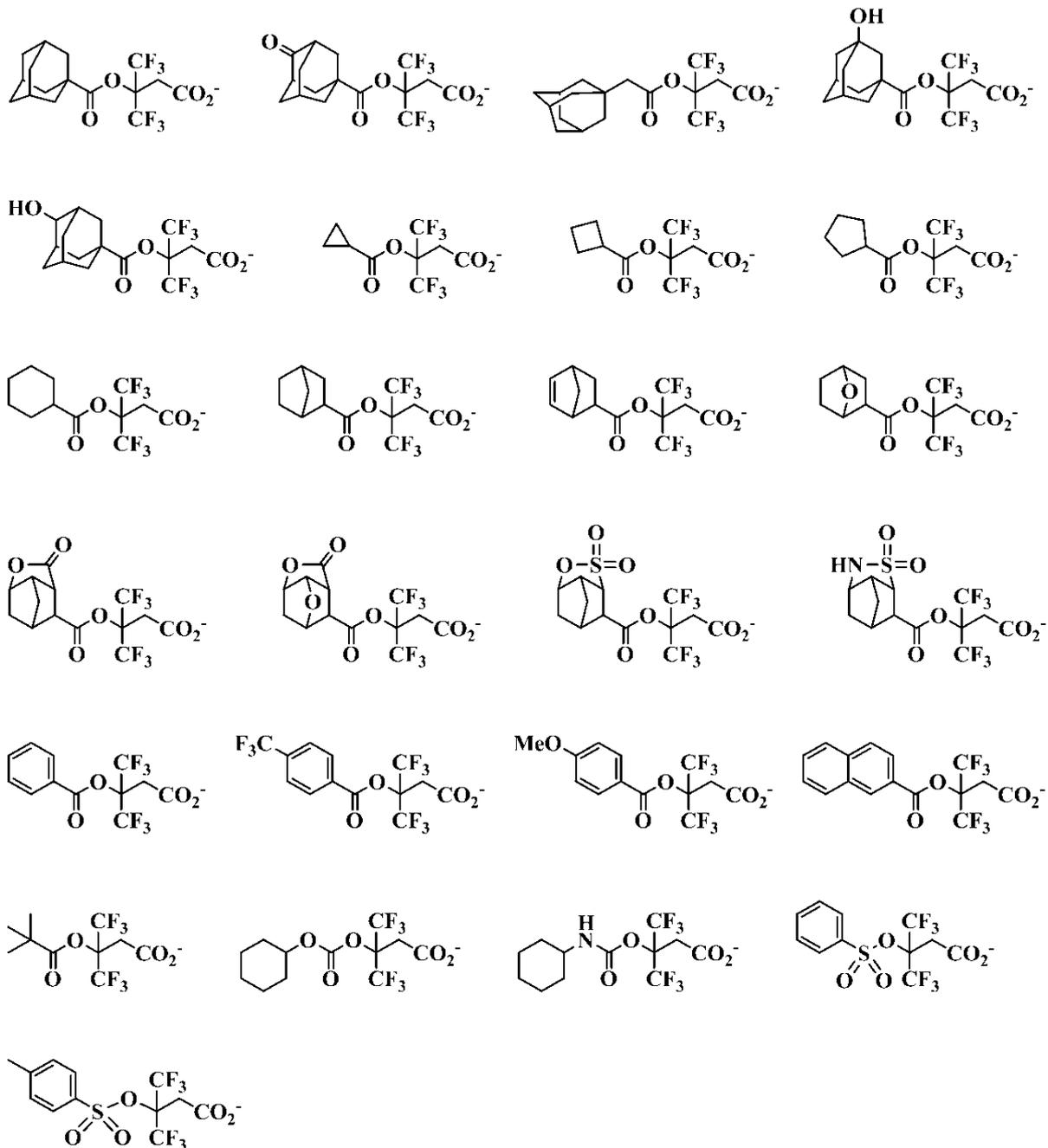


20

30

【0020】

【化10】



10

20

30

【0021】

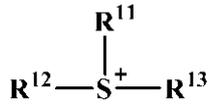
アニオンとしてこれらの構造を有するオニウム塩は、カルボン酸塩でありながらフッ素原子の溶剤溶解性により特に脂溶性が高く、また撥水性により、液浸露光における水への溶出が特に少ない。また、カルボキシレートアニオン部から 位の炭素原子にフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を有することから酸性度が十分に低い。そのためベース樹脂の酸不安定基を切断することなく、酸発生剤より発生した強酸を効果的にトラップすることができる。

40

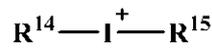
【0022】

式(1)中、 Z^+ は、下記式(2)で表されるスルホニウムカチオン又は下記式(3)で表されるヨードニウムカチオンを表す。

【化 1 1】



(2)



(3)

【0023】

式(2)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数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、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、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等のアリール基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラキル基等が挙げられる。これらのうち、好ましくはアリール基である。また、前記1価炭化水素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、これらの基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もよい。

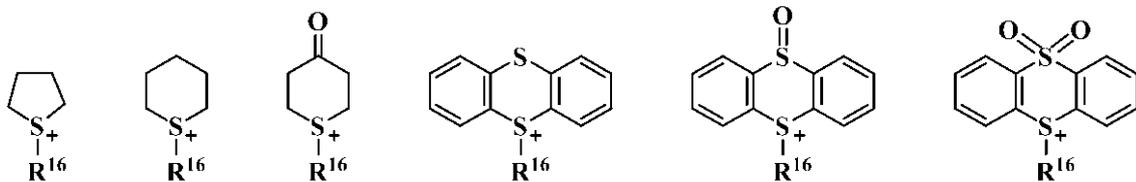
10

20

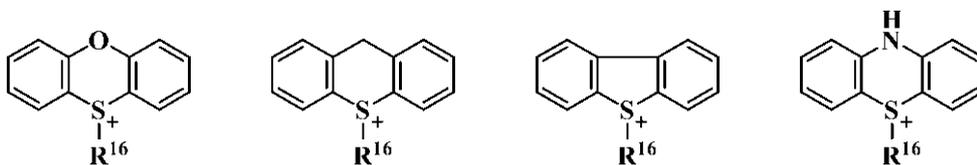
【0024】

R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のうちのいずれか2つは、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき、式(2)で表されるスルホニウムカチオンとしては、下記式で表されるもの等が挙げられる。

【化 1 2】



30



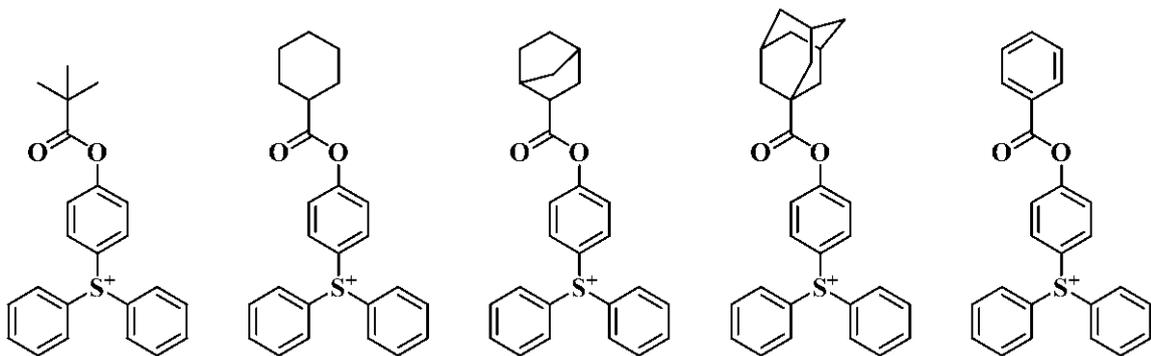
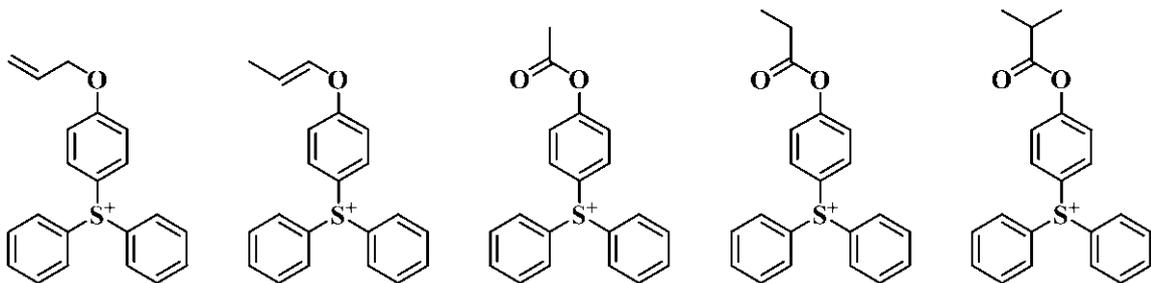
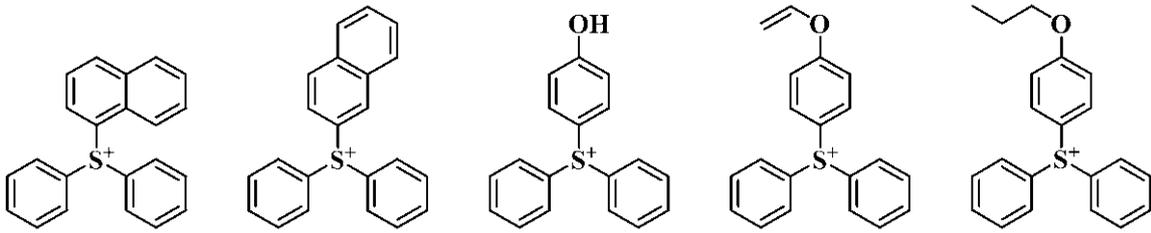
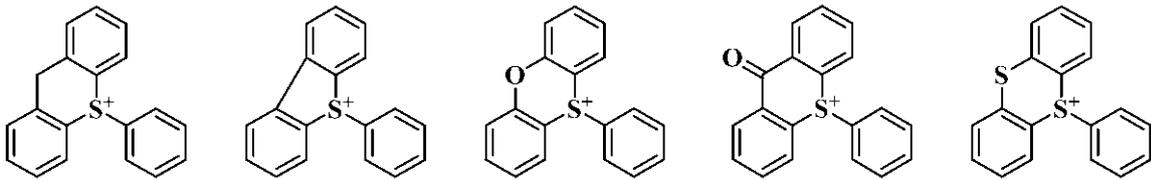
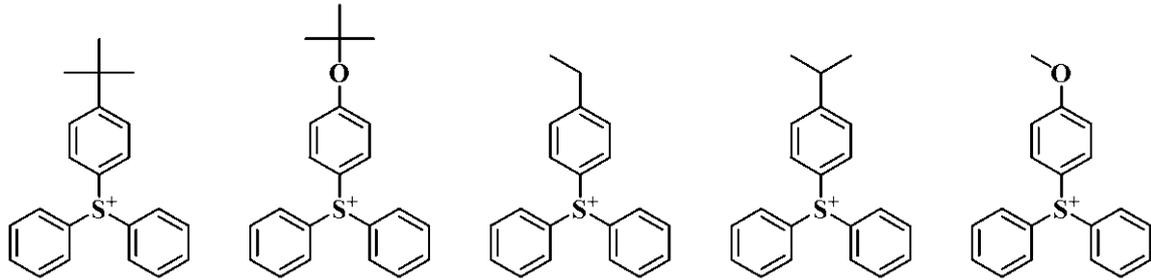
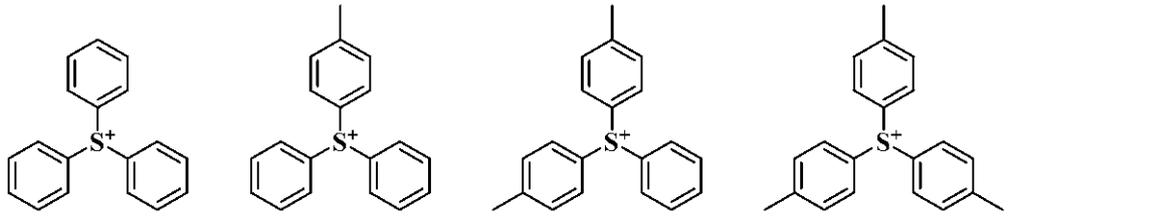
(式中、 R^{16} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。)

40

【0025】

式(2)で表されるスルホニウムカチオンとしては、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 1 3】



【 0 0 2 6】

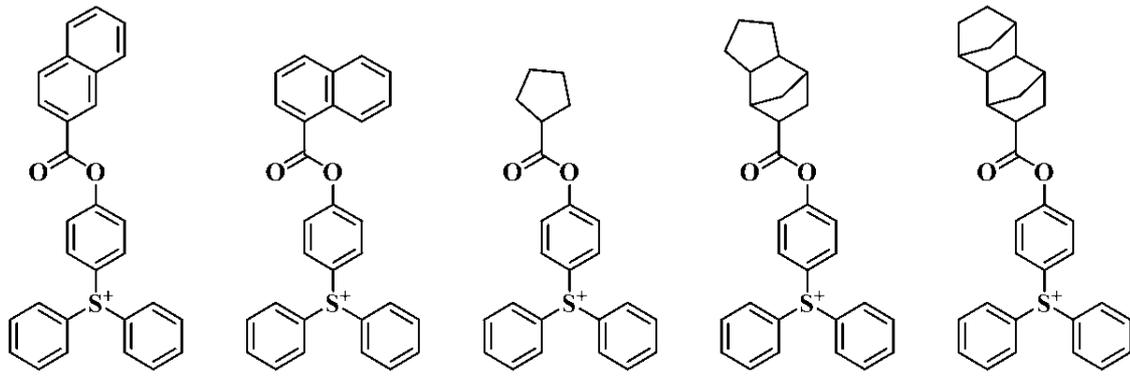
10

20

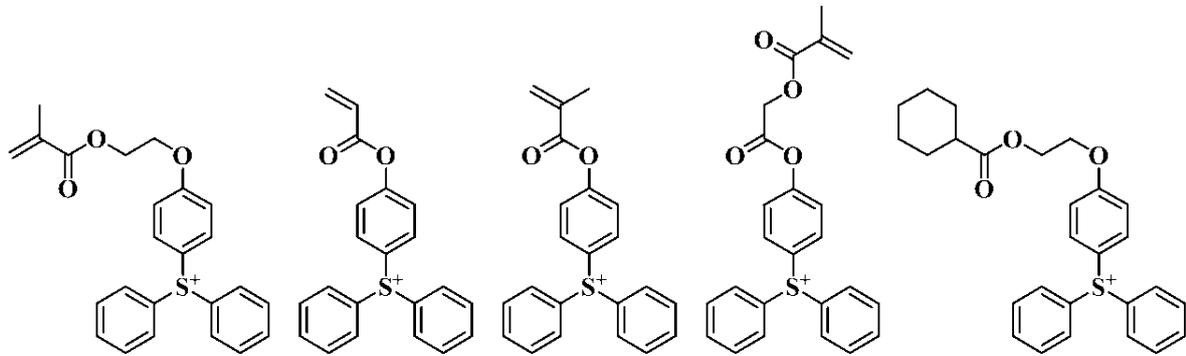
30

40

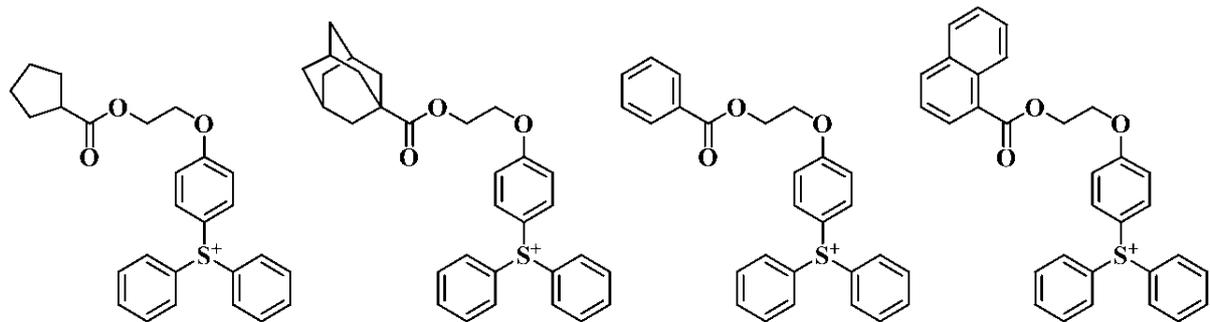
【化 1 4】



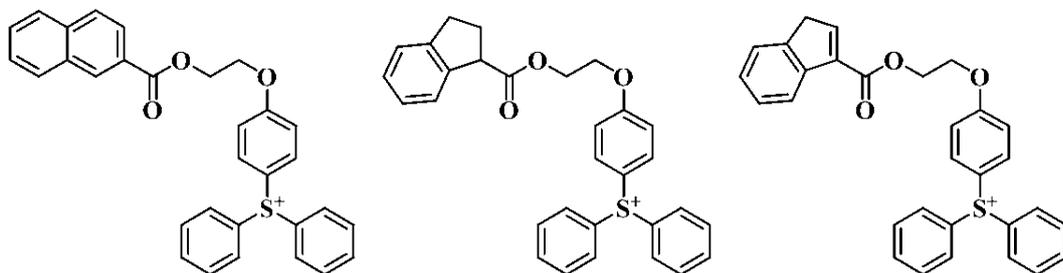
10



20



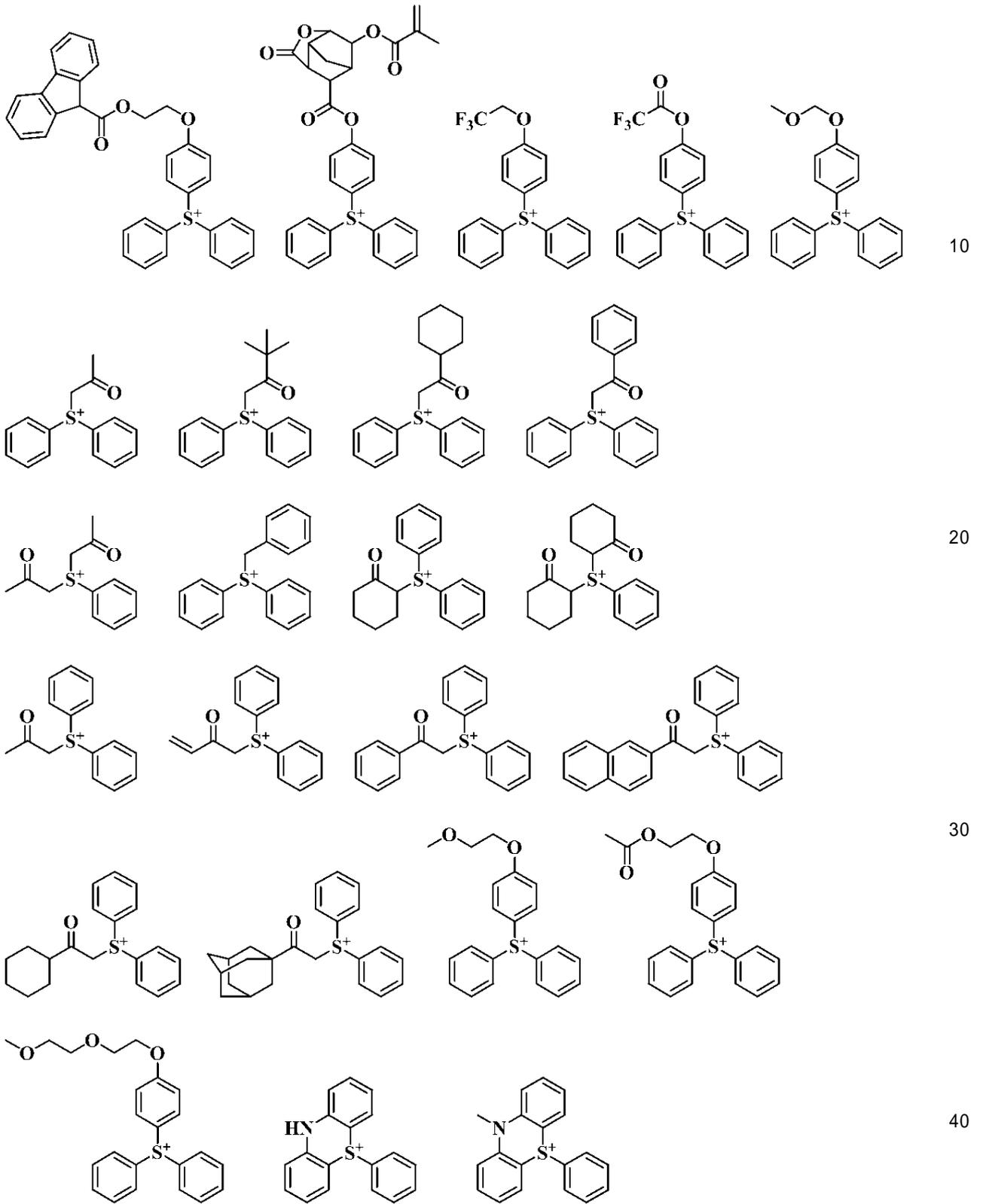
30



【 0 0 2 7 】

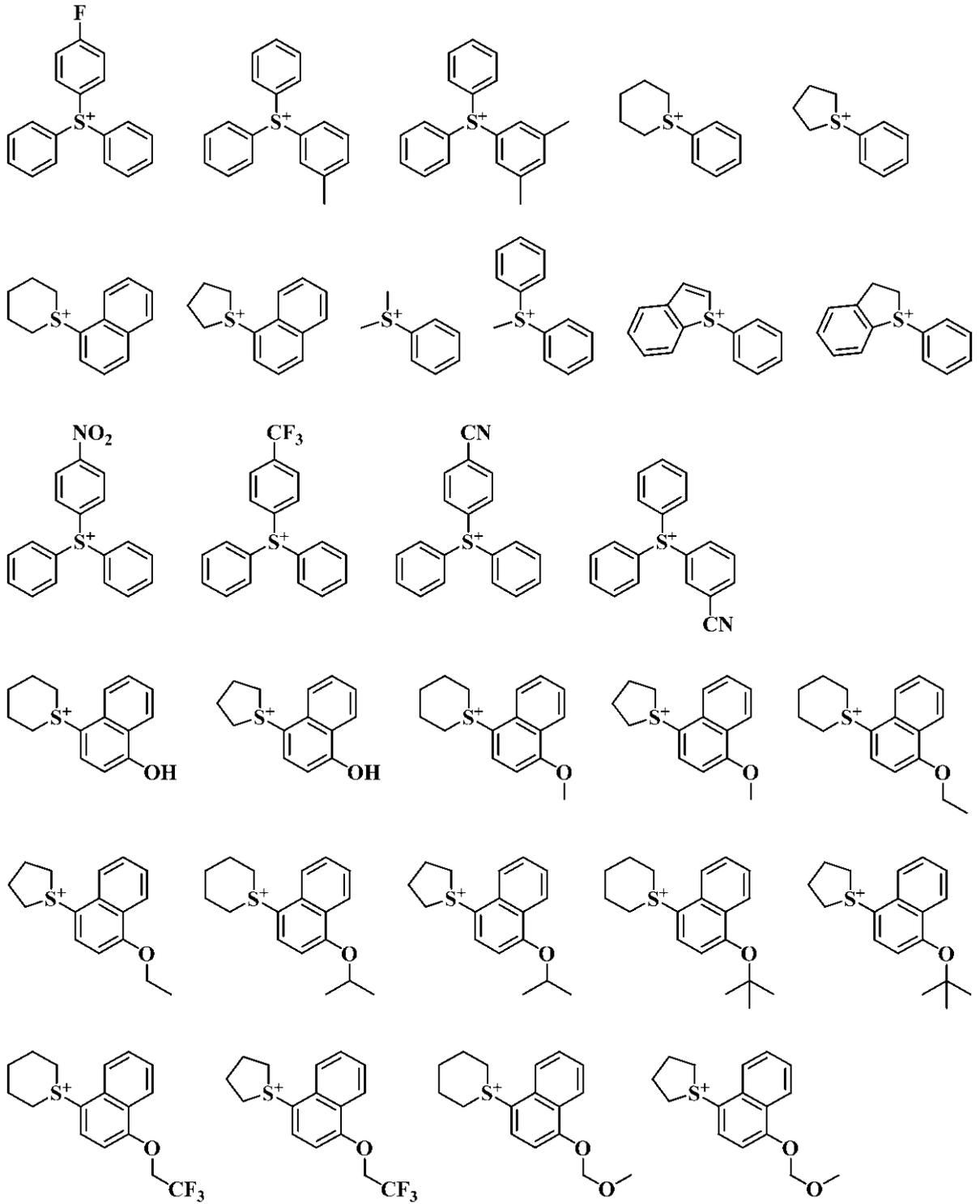
40

【化 1 5】



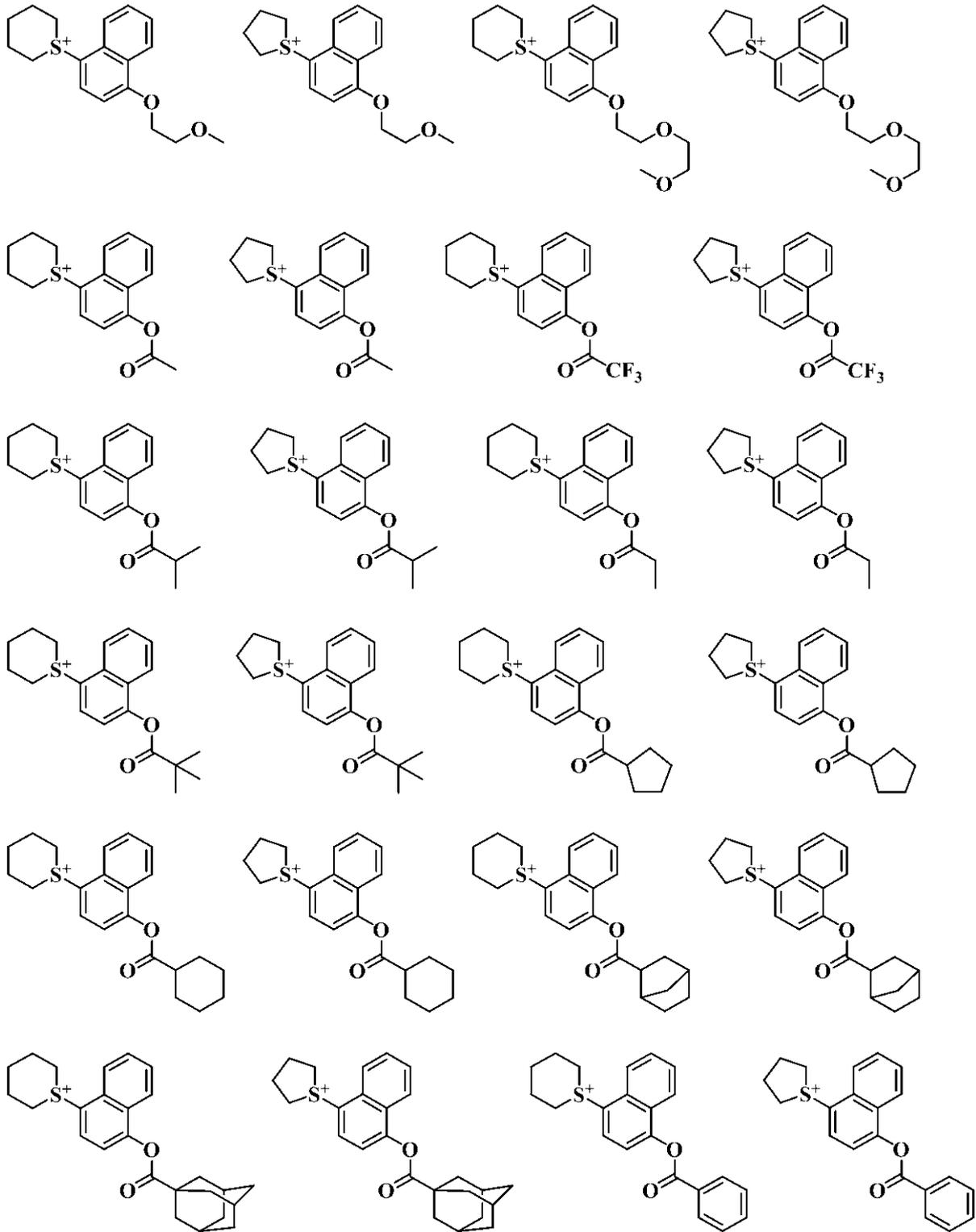
【 0 0 2 8 】

【化 1 6】



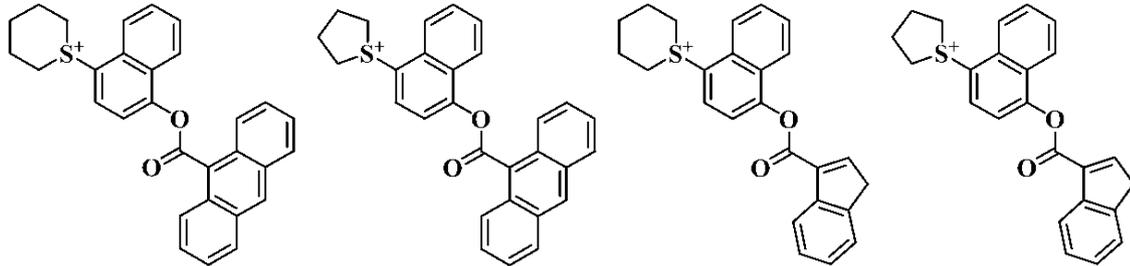
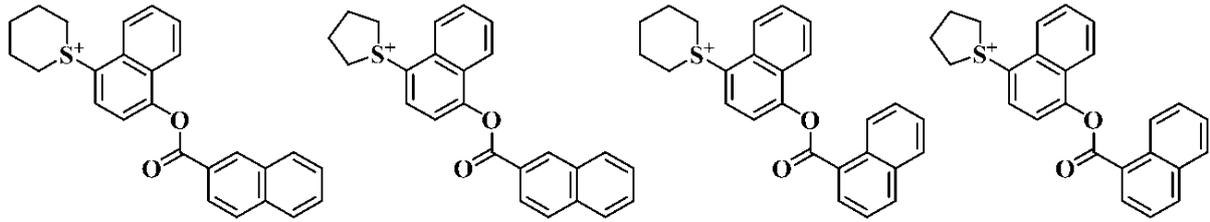
【 0 0 2 9】

【化 17】

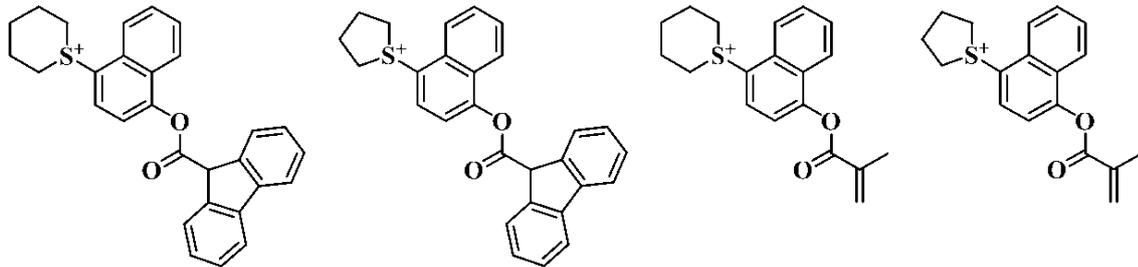


【 0 0 3 0 】

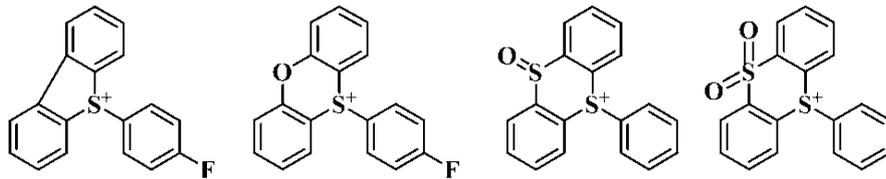
【化 1 8】



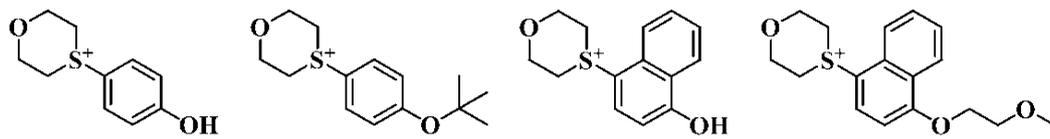
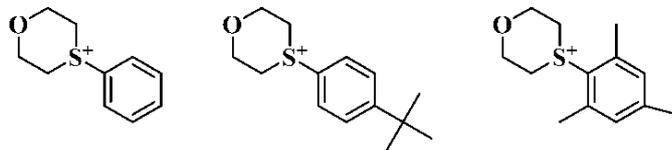
10



20



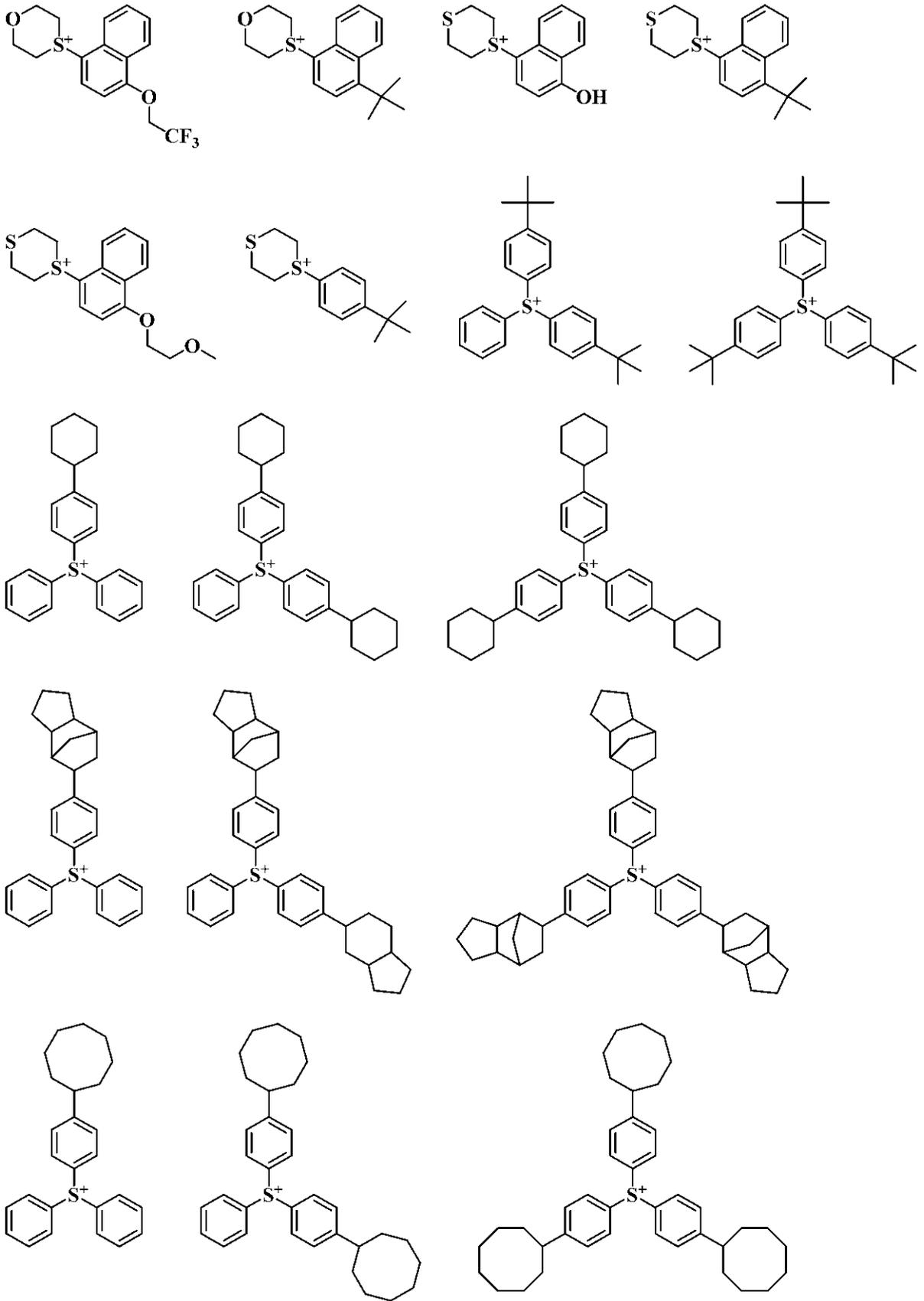
30



【 0 0 3 1】

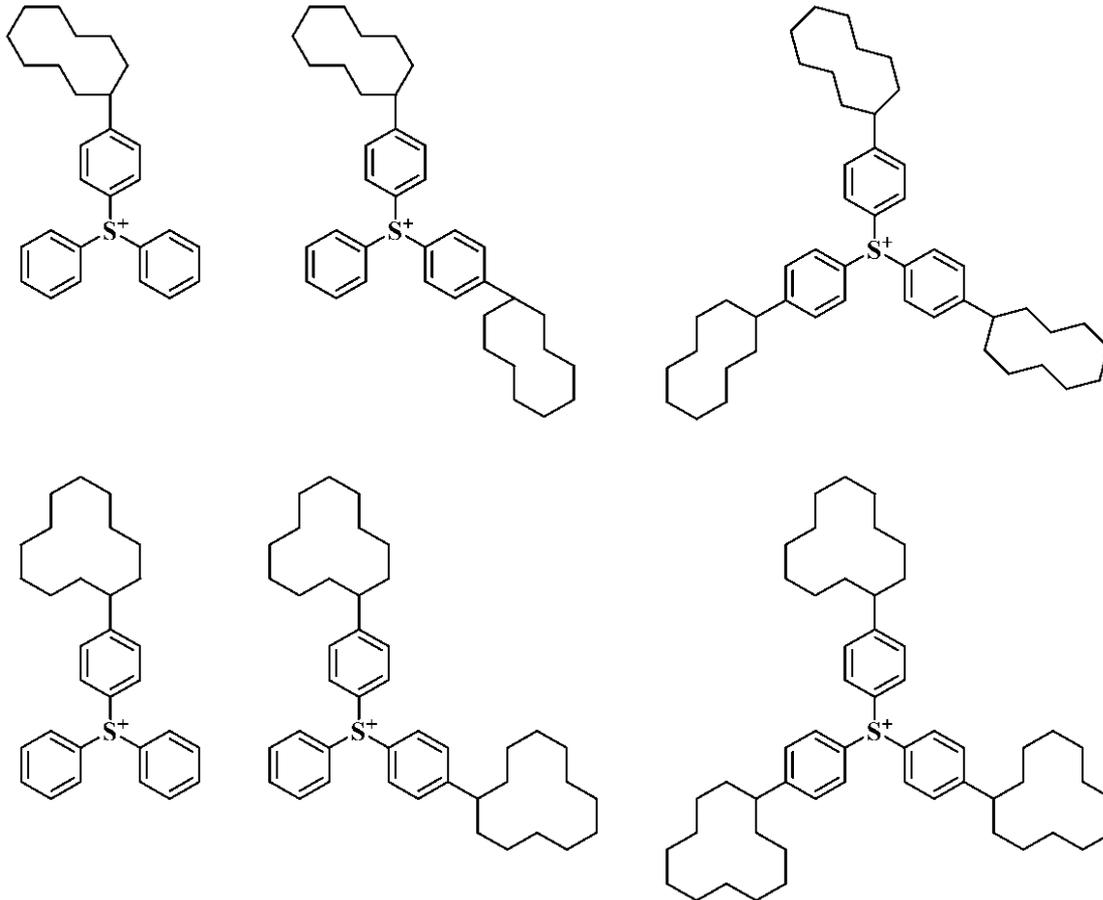
40

【化19】



【0032】

【化 2 0】



10

20

【0033】

式(3)中、 R^{14} 及び R^{15} 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。前記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等のアリール基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらのうち、好ましくはアリール基である。また、前記1価炭化水素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、これらの基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

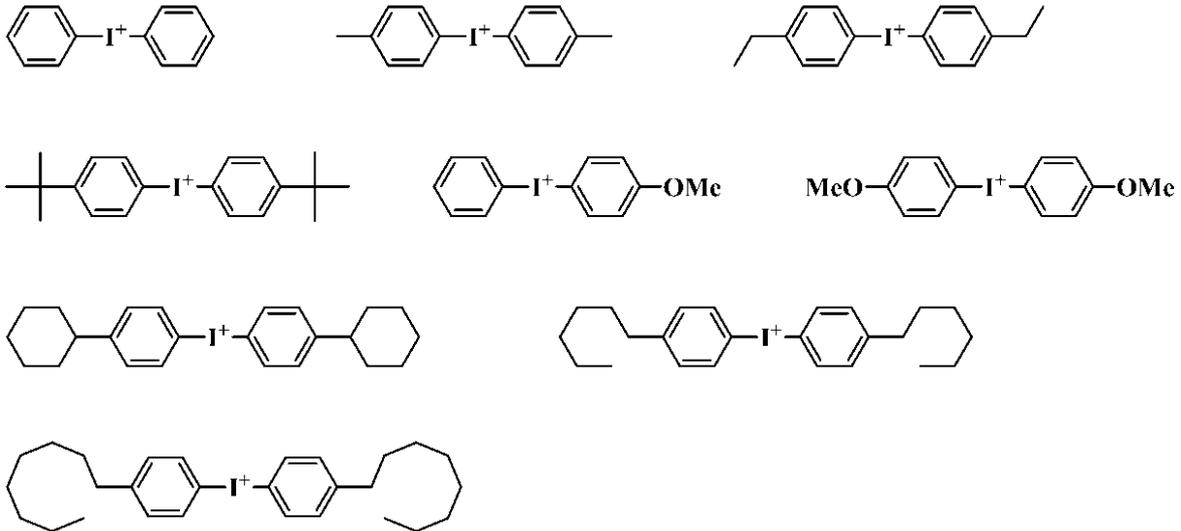
40

【0034】

式(3)で表されるヨードニウムカチオンとしては、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、Meは、メチル基を表す。

【0035】

【化 2 1】



10

【0036】

本発明のカルボン酸オニウム塩の具体的構造としては、前述したアニオンとカチオンとの任意の組み合わせが挙げられる。

【0037】

本発明のカルボン酸オニウム塩と、位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸又はメチド酸（以下、これらをまとめて強酸と定義する。）のような強酸発生型オニウム塩とを共存させると、光照射によって対応するカルボン酸と、強酸が発生する。一方、露光量の少ない部分には分解していない多くのオニウム塩が存在している。強酸はベース樹脂の脱保護反応を引き起こすための触媒として機能するが、本発明のカルボン酸オニウム塩では脱保護反応をほとんど起こさない。強酸は、残存しているカルボン酸スルホニウム塩とイオン交換し、強酸のオニウム塩となり、かわりにカルボン酸が放出される。言い換えれば、イオン交換によって、強酸はカルボン酸オニウム塩によって中和される。すなわち、本発明のカルボン酸オニウム塩は、クエンチャーとして機能する。このオニウム塩型クエンチャーは、一般的にアミン化合物を用いたクエンチャーよりもレジストパターンのLWRが小さくなる傾向にある。

20

30

【0038】

強酸と、カルボン酸オニウム塩との塩交換が数限りなく繰り返される。露光の最後に強酸が発生する場所は、最初の強酸発生型オニウム塩が存在している場所とは異なっている。光による酸の発生と塩交換のサイクルが何度も繰り返されることによって酸の発生ポイントが平均化され、これによって現像後のレジストパターンのLWRが小さくなるものと推察される。

【0039】

同様の機構によるクエンチャー効果を有する材料として、例えば特許文献1～6にはカルボン酸オニウム塩、アルカンスルホン酸オニウム塩、アレーンスルホン酸オニウム塩、
、
-ジフルオロカルボン酸オニウム塩等が記載されている。オニウム塩の種類としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩又はアンモニウム塩が挙げられる。アルカンスルホン酸オニウム塩やアレーンスルホン酸オニウム塩を用いた場合においては、発生酸の酸強度がある程度大きいので、一部はクエンチャーではなく酸発生剤として脱保護反応を引き起こしてしまい、解像性能の低下、また酸拡散が大きくなって露光余裕度（EL）やマスクエラーファクター（MEF）といったレジスト性能が劣化する。また、特許文献6の
、
-ジフルオロカルボン酸オニウム塩では、カルボン酸オニウム塩でありながらカルボキシレートアニオンの位にフッ素原子を有することで、前記スルホン酸オニウム塩と同様に発生酸の酸性度がある程度大きく、ベース樹脂の酸不安定基の選択によっては脱保護反応を引き起こす可能性がある。単純に直鎖を長くしたフルオロカルボン酸オニウム塩も同様に酸拡散が大きく、未露光部での強酸との塩交換が起きてしまい、結果として解像性

40

50

やEL、MEFが低下すると考えられる。更に、アルカンカルボン酸の場合では、クエンチャーとして機能はするものの親水性が非常に高いため、特にARF液浸リソグラフィーにおいては該カルボン酸オニウム塩の水への溶出が懸念される。水への溶出は装置汚染や現像後の欠陥発現に関わるため好ましくない。特許文献3に記載されているようなフルオロアルカンカルボン酸オニウム塩は、非フッ素型と比べて親水性をある程度制御することはできるが、炭素数が少ないとまだ親水性の制御は不十分である。炭素数の多いパーフルオロアルカンカルボン酸オニウム塩の例示もあるが、この場合は該カルボン酸が界面活性剤様の物性となってしまう、レジスト組成物との相溶性が悪いと考えられる。レジスト組成物との相溶性が悪いと、欠陥発現の原因となり得る。更に、生体・環境の観点でパーフルオロアルカンカルボン酸は好ましくない。

10

【0040】

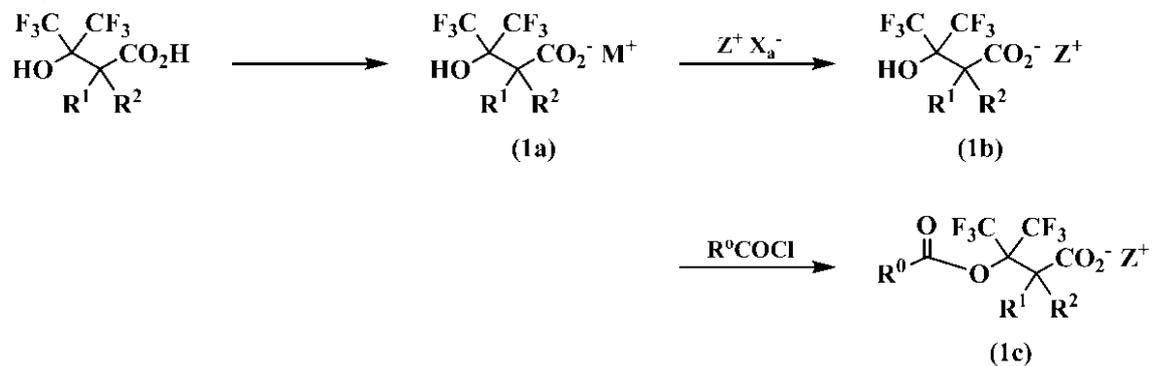
本発明のカルボン酸オニウム塩は、前記の問題を解決でき得るものである。本発明のカルボン酸オニウム塩の構造的特徴としては、 $\text{C}(\text{F}_3)_2\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(\text{F}_3)(\text{R}^2)\text{CO}_2\text{M}^+$ - ジフルオロ(又はビスパーフルオロアルキル)カルボン酸塩であることが挙げられる。この構造におけるフッ素原子の撥水効果によってオニウム塩の親水性を高度に抑制することができ、特にARF液浸リソグラフィーにおいては水への溶出も少なく、現像後の欠陥も低減でき得る。また、強酸とのプロトン交換後の $\text{C}(\text{F}_3)_2\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(\text{F}_3)(\text{R}^2)\text{CO}_2\text{H}$ - ジフルオロ(又はビスパーフルオロアルキル)カルボン酸は、ベース樹脂の酸不安定基の脱保護反応を引き起こすには至らない酸性度を有することから露光部と未露光部のコントラストを向上させ、結果としてLWRだけではなく解像性、EL、MEFにも優れたレジスト組成物を提供できる。更に、本発明のカルボン酸オニウム塩は、その構造に由来してレジスト溶剤及び組成物との相溶性にも優れており、溶解性の悪いオニウム塩由来の欠陥を少なくすることができる。

20

【0041】

本発明のカルボン酸オニウム塩は、例えば、下記スキームに従って製造することができる。以下に例として、 R^{f1} 及び R^{f2} がトリフルオロメチル基であるカルボン酸オニウム塩の合成に関して述べるが、合成法はこの限りではない。

【化22】



30

(式中、 R^0 、 R^1 、 R^2 及び Z^+ は、前記と同じ。 M^+ は、カチオンを表す。 X_a^- は、アニオンを表す。)

【0042】

まず、 $\text{C}(\text{F}_3)_2\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(\text{F}_3)(\text{R}^2)\text{CO}_2\text{H}$ - ビストリフルオロメチルヒドロキシカルボン酸をアルカリ加水分解し、中間体化合物(1a)を合成する。反応は、水を溶媒として行うことができ、加水分解に用いる塩基として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を用いることができる。市販での入手の容易さから、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを用いることが好ましい。

40

【0043】

次いで、得られた中間体化合物(1a)を、 Z^+X_a^- で表されるオニウム塩と塩交換させることで、カルボン酸オニウム塩(1b)が合成される。なお、 X_a^- としては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン又はメチル硫酸アニオンが、交換反応が定量的に進行しやすく好ましい。得られたカルボン酸オニウム塩(1b)をそのまま酸拡散制御剤として

50

使用することもできる。

【0044】

更に、カルボン酸オニウム塩(1b)のアニオンのヒドロキシ基を修飾する、例えばアシル化を行うことで、カルボン酸オニウム塩(1c)が合成できる。アシル化反応には、種々の酸クロリドとの反応のほか、例えば酸無水物との反応など、公知の有機化学反応を用いることが可能である。

【0045】

前記スキームにおいて、2工程目のイオン交換は、公知の方法で容易に行うことができ、例えば特開2007-145797号公報を参考にすることができる。

【0046】

なお、前記スキームによる製造方法はあくまでも一例であり、本発明のカルボン酸オニウム塩の製造方法は、これに限定されない。また、前記スキームは、エステル化合物についての合成例であったが、当業者であれば常識の範囲内にある有機化学的手法を用いることにより、エーテル結合理型やスルホン酸エステル結合、カーボネート結合あるいはカーバメート結合を有するオニウム塩を合成することもできる。

【0047】

[酸拡散制御剤]

前記カルボン酸オニウム塩は、酸拡散制御剤(クエンチャー)として有用である。

【0048】

[レジスト組成物]

本発明のレジスト組成物は、

(A)式(1)で表されるカルボン酸オニウム塩からなる酸拡散制御剤を必須成分とし、その他の成分として

(B)ベース樹脂、

(C)光酸発生剤、

(D)有機溶剤

を含む。更に必要により、

(E)含窒素化合物

を配合でき、なお更に必要により、

(F)水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤(疎水性樹脂)、

更に必要により、

(G)その他の成分

を含むことができる。

【0049】

前記カルボン酸オニウム塩は、(A)酸拡散制御剤として機能する。その配合量は、(B)ベース樹脂100質量部に対し、0.1~40質量部が好ましく、1~20質量部がより好ましい。カルボン酸オニウム塩の配合量が前記範囲であれば、酸拡散制御剤として十分に機能し、感度が低下したり溶解性不足で異物が発生したりする等の性能劣化のおそれもない。

【0050】

[(B)ベース樹脂]

(B)成分のベース樹脂は、下記式(a)で表される繰り返し単位及び下記式(b)で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むものである。

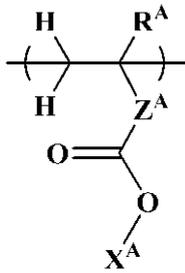
10

20

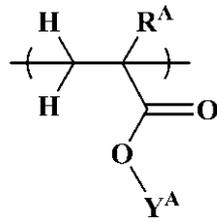
30

40

【化 2 3】



(a)



(b)

10

【0051】

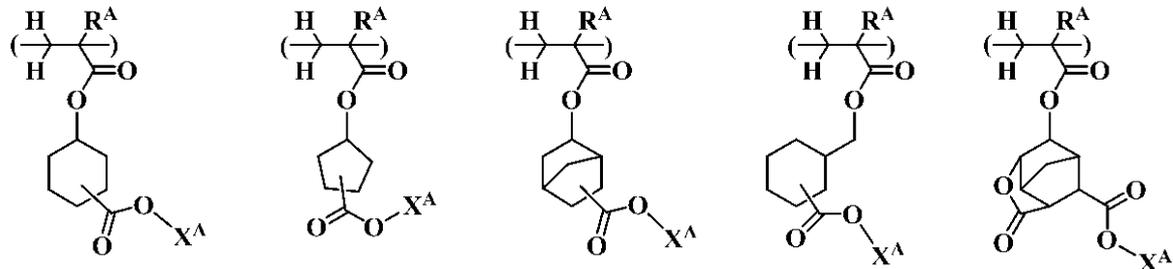
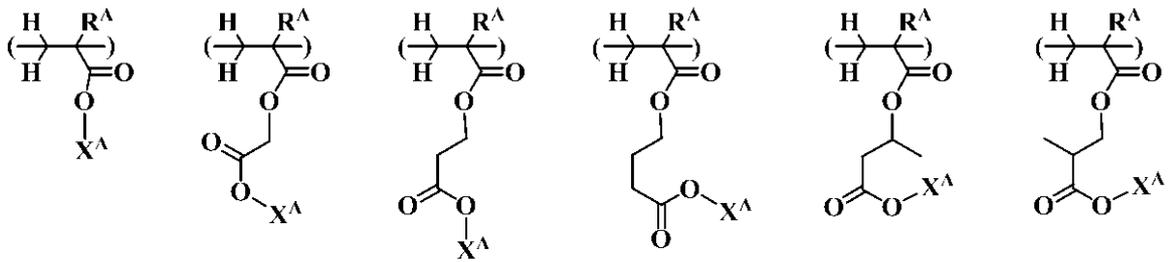
式中、R^Aは、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。Z^Aは、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は(主鎖) - C(=O) - O - Z' - を表し、Z'は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基を表す。X^Aは、酸不安定基を表す。Y^Aは、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環及びカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも1つ以上の構造を含む極性基を表す。

【0052】

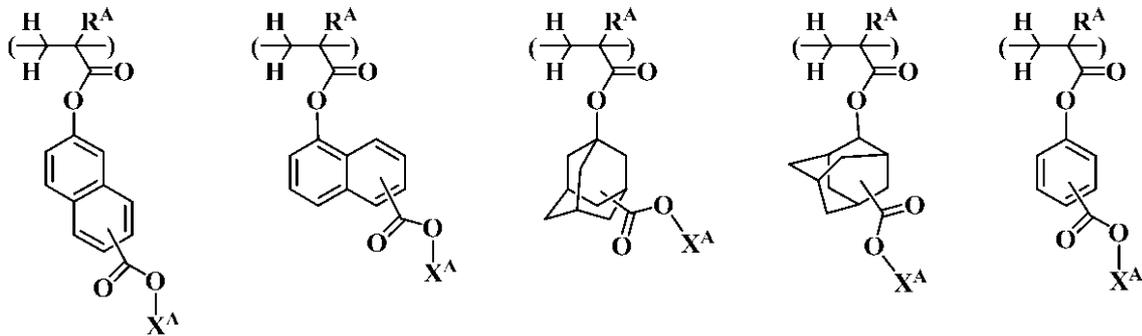
20

式(a)中のZ^Aを変えた構造としては、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^A及びX^Aは、前記と同じである。

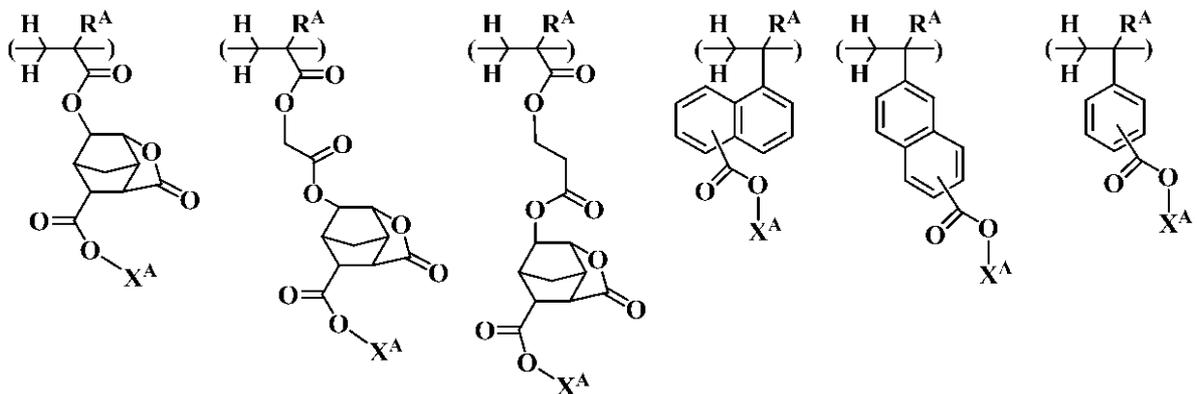
【化 2 4】



10



20



30

【 0 0 5 3】

式 (a) で表される繰り返し単位を含むポリマーは、酸の作用で分解してカルボン酸を発生し、アルカリ可溶性となる。

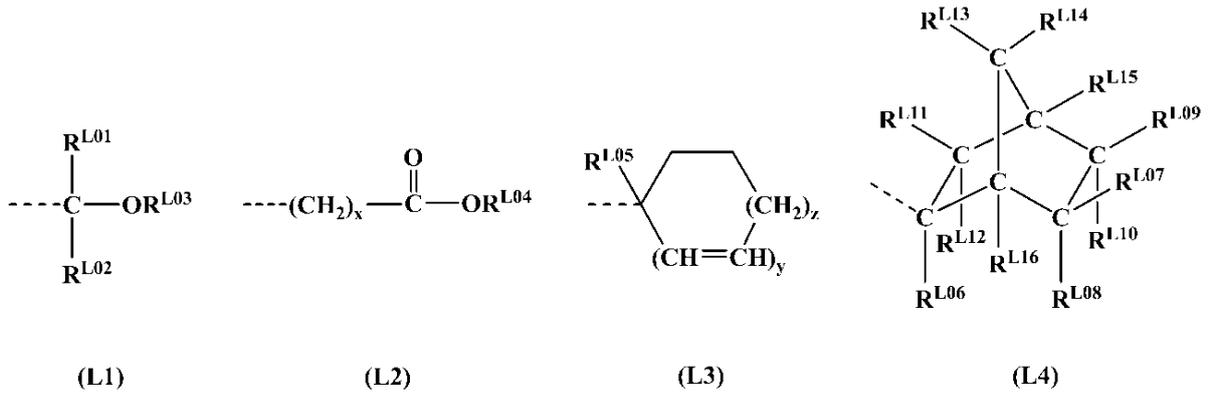
40

【 0 0 5 4】

酸不安定基 X^A としては特に限定されないが、例えば、下記式 (L 1) ~ (L 4) から選ばれる基、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等が好ましい。

【 0 0 5 5】

【化25】



10

(式中、破線は、結合手を表す(以下、同様)。)

【0056】

式(L1)中、 R^{L01} 及び R^{L02} は、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、*sec*-ブチル基、*tert*-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、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

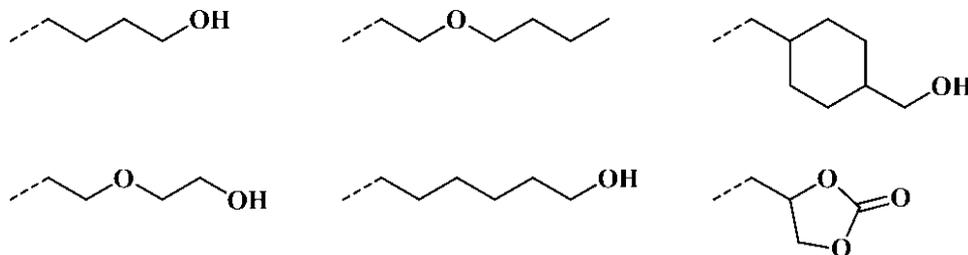
20

【0057】

R^{L03} は、炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい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で置換されたもの、これらの炭素原子間に酸素原子等のヘテロ原子が介在したもの等が挙げられる。前記アルキル基としては、 R^{L01} 及び R^{L02} で表されるアルキル基として前述したものと同様のものが挙げられる。また、置換アルキル基としては、以下に示す基等が挙げられる。

【0058】

【化26】



30

【0059】

R^{L01} と R^{L02} と、 R^{L01} と R^{L03} と、又は R^{L02} と R^{L03} とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子や酸素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には環の形成に
 関与する R^{L01} 、 R^{L02} 及び R^{L03} は、それぞれ炭素数1~18、好ましくは炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。

40

【0060】

式(L2)中、 R^{L04} は、炭素数4~20、好ましくは炭素数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(L1)で表される基を表す。前記3級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシ

50

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、2-エチル-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-tert-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。xは、0~6の整数を表す。

【0061】

式(L3)中、 R^{L05} は、置換されていてもよい炭素数1~8の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基を表す。前記置換されていてもよい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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの基の水素原子の一部がヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等で置換されたもの等が挙げられる。前記置換されていてもよいアリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、これらの基の水素原子の一部がヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等で置換されたもの等が挙げられる。yは0又は1、zは0~3の整数を表し、 $2y+z=2$ 又は3である。

【0062】

式(L4)において、 R^{L06} は、置換されていてもよい炭素数1~8の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基を表す。前記アルキル基及びアリール基の具体例としては、それぞれ R^{L05} で表されるものとして説明したものと同様のものが挙げられる。

【0063】

$R^{L07} \sim R^{L16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換されていてもよい炭素数1~15の1価炭化水素基を表す。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、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、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、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等で置換されたもの等が挙げられる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は、これらから選ばれる2個が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いてもよく(例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L07} と R^{L10} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等)、その場合には、環の形成に参与する基は炭素数1~15の2価炭化水素基である。前記2価炭化水素基としては、前記1価炭化水素基として挙げたものから水素原子を1個除いたもの等が挙げられる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は、隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 、 R^{L14} と R^{L15} 等)。

【0064】

式(L1)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、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

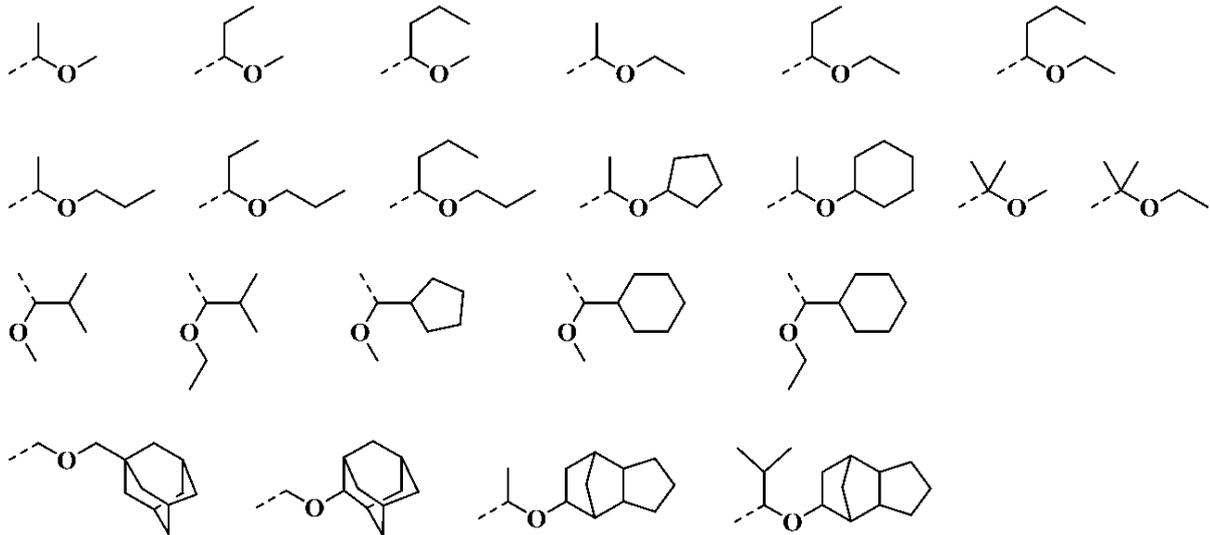
10

20

30

40

【化27】



10

【0065】

式(L1)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。

20

【0066】

式(L2)で表される酸不安定基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオ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。

30

【0067】

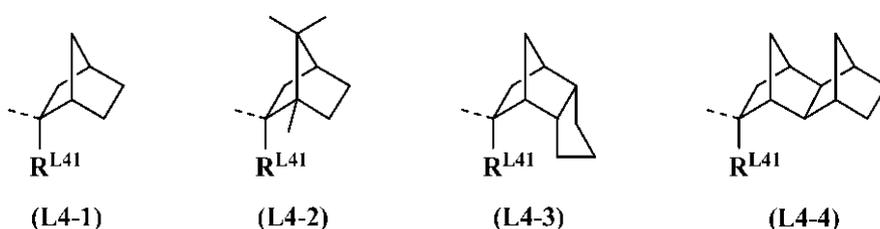
式(L3)で表される酸不安定基としては、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-n-プロピルシクロペンチル基、1-イソプロピルシクロペンチル基、1-n-ブチルシクロペンチル基、1-sec-ブチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-(4-メトキシ-n-ブチル)シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル基、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル基、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル基、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル基等が挙げられる。

【0068】

式(L4)で表される酸不安定基としては、下記式(L4-1)~(L4-4)で表される基が特に好ましい。

40

【化28】



【0069】

50

式(L4-1)~(L4-4)中、破線は、結合位置及び結合方向を表す。R^{L41}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ル基等の1価炭化水素基を表す。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、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0070】

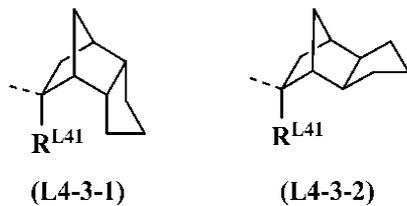
式(L4-1)~(L4-4)で表される基には、立体異性体(エナンチオマー又はジアステレオマー)が存在し得るが、式(L4-1)~(L4-4)をもってこれらの立体異性体の全てを代表して表す。酸不安定基X^Aが式(L4)で表される基である場合は、複数の立体異性体が含まれていてもよい。

10

【0071】

例えば、式(L4-3)は、下記式(L4-3-1)及び(L4-3-2)で表される基から選ばれる1種又は2種の混合物を代表して表すものとする。

【化29】



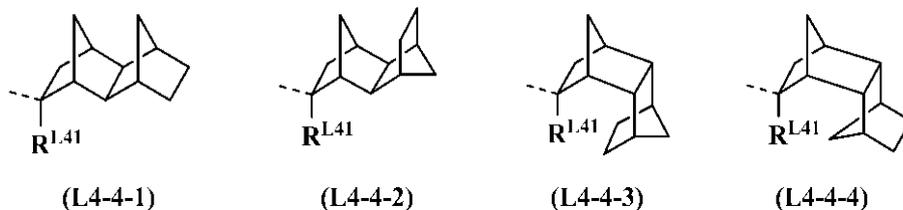
20

(式中、R^{L41}は、前記と同じ。)

【0072】

また、式(L4-4)は、下記式(L4-4-1)~(L4-4-4)で表される基から選ばれる1種又は2種以上の混合物を代表して表すものとする。

【化30】



30

(式中、R^{L41}は、前記と同じ。)

【0073】

式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)は、それらのエナンチオマー及びエナンチオマーの混合物をも代表して表すものとする。

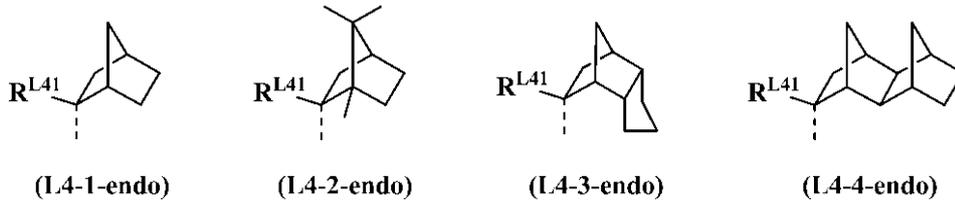
【0074】

なお、式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)の結合方向が、それぞれビシクロ[2.2.1]ヘプタン環に対してexo側であることによって、酸触媒脱離反応における高反応性が実現される(特開2000-336121号公報参照)。ビシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有する3級exo-アルキル基を置換基とする単量体の製造において、下記式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)で表されるendo-アルキル基で置換された単量体を含む場合があるが、良好な反応性の実現のためにはexo比率が50モル%以上であることが好ましく、exo比率が80モル%以上であることが更に好ましい。

40

【0075】

【化31】

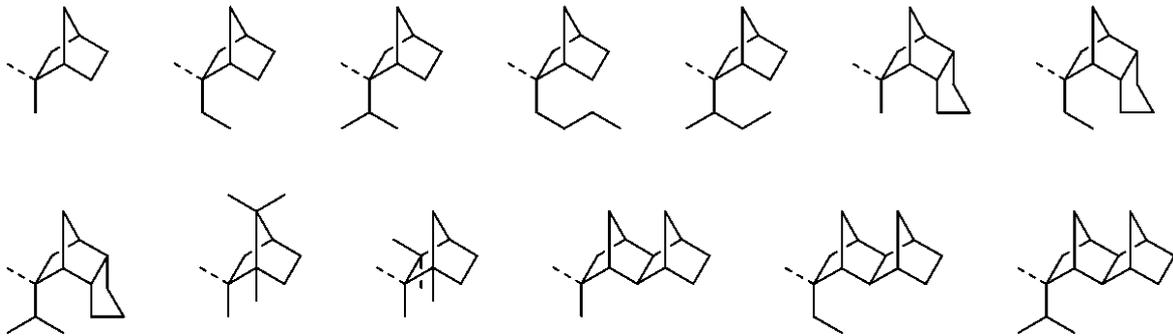


(式中、 R^{L41} は、前記と同じ。)

【0076】

式(L4)で表される酸不安定基としては、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

【化32】



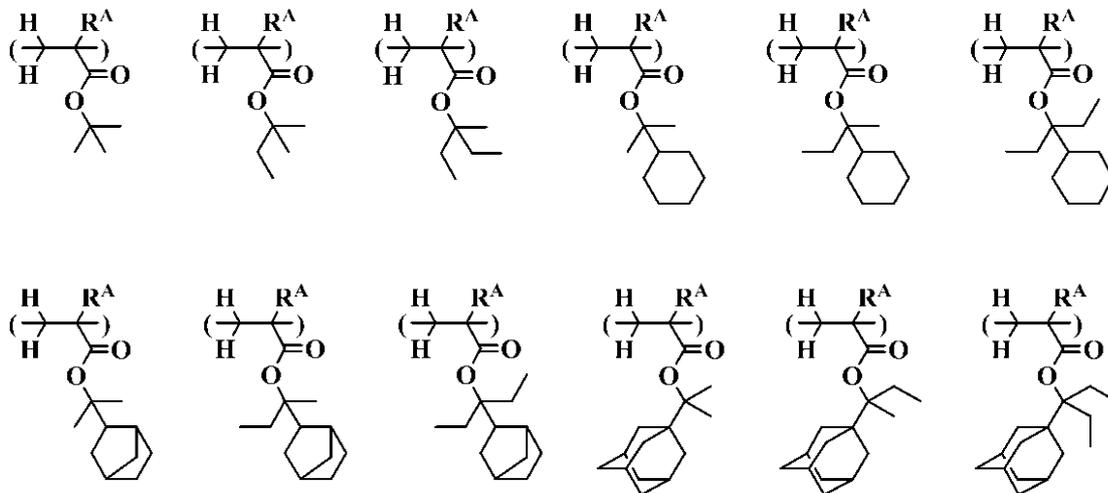
【0077】

また、 X^A で表される炭素数4~20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、及び炭素数4~20のオキソアルキル基としては、それぞれ R^{L04} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0078】

式(a)で表される繰り返し単位としては、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^A は、前記と同じである。

【化33】



【0079】

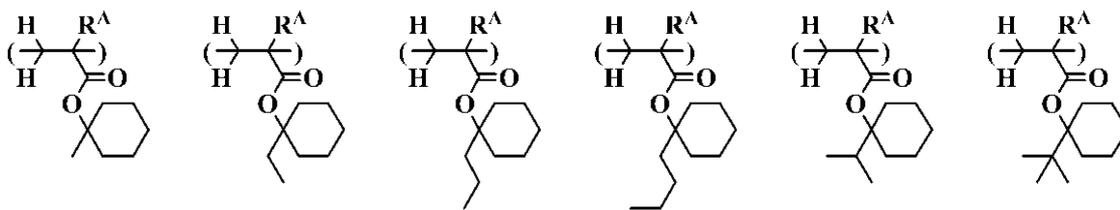
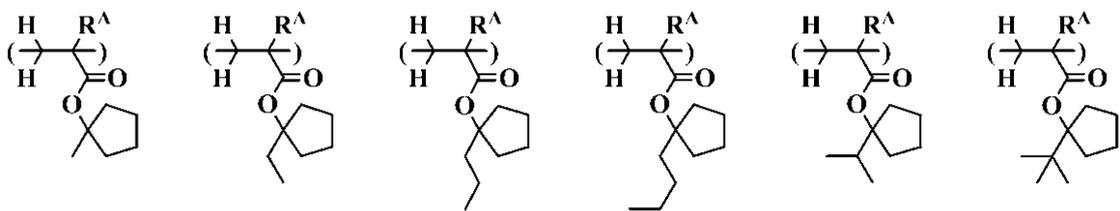
10

20

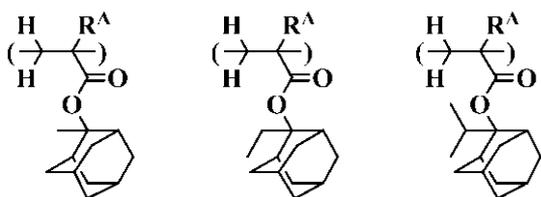
30

40

【化34】



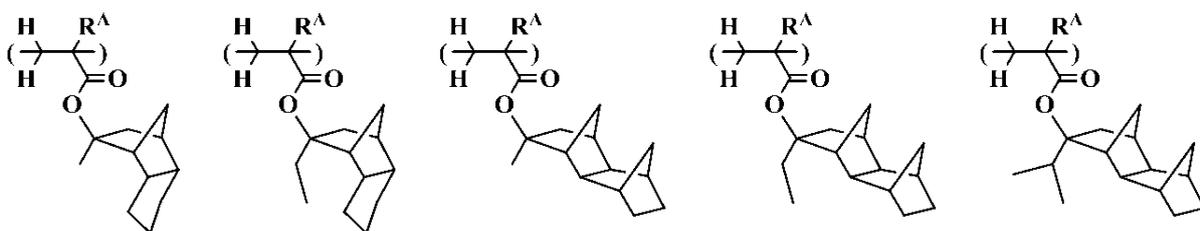
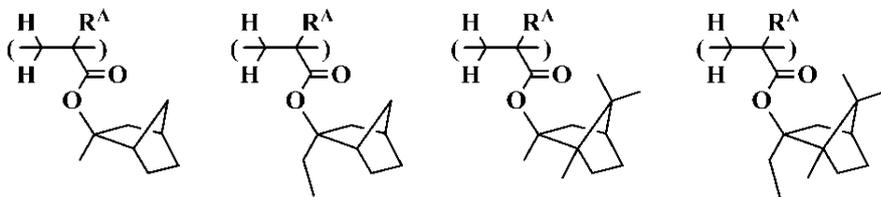
10



20

【0080】

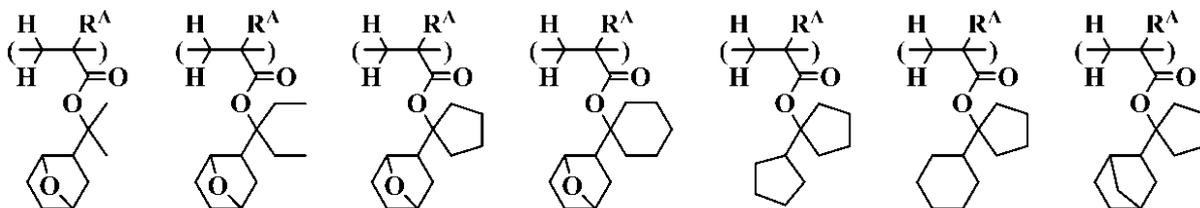
【化35】



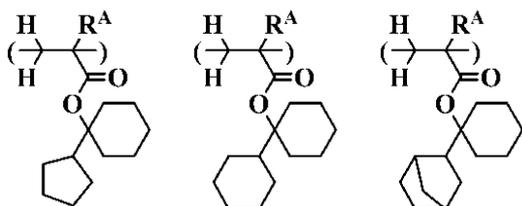
30

【0081】

【化36】



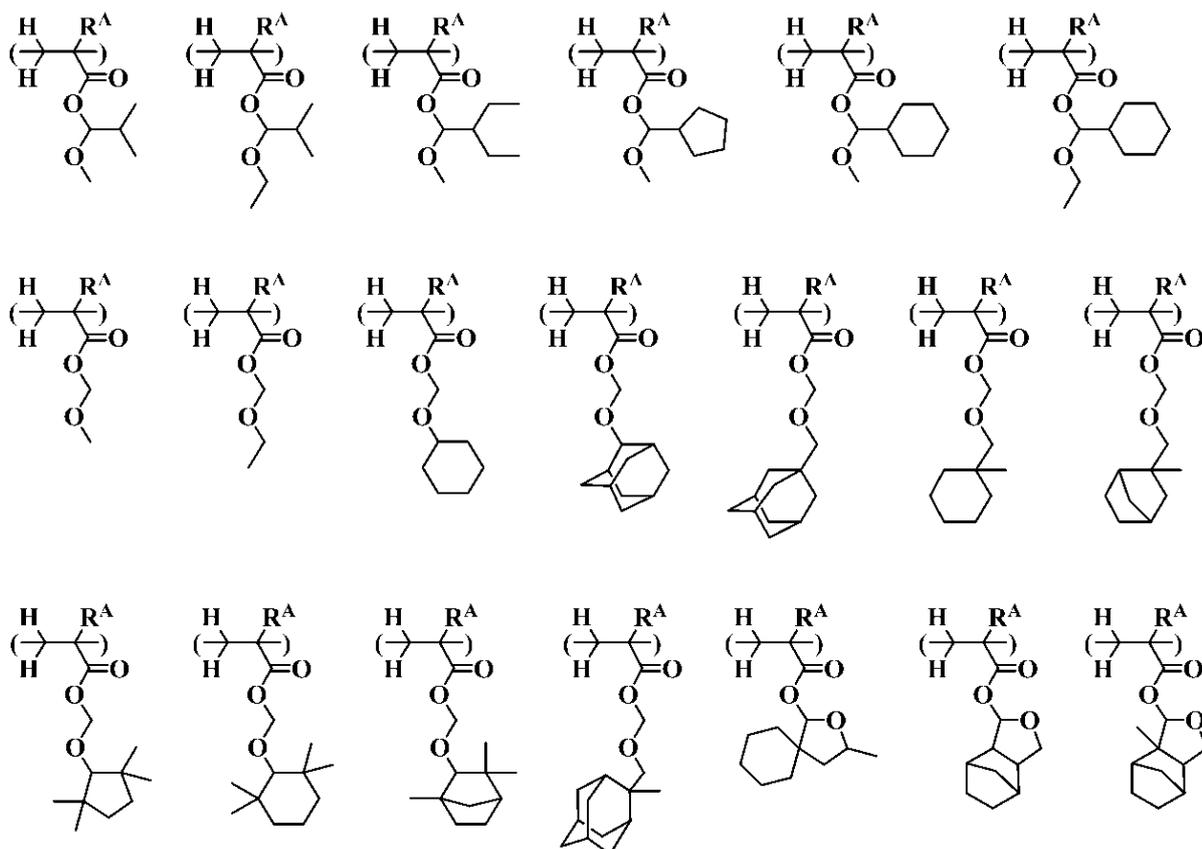
40



50

【 0 0 8 2 】

【 化 3 7 】



【 0 0 8 3 】

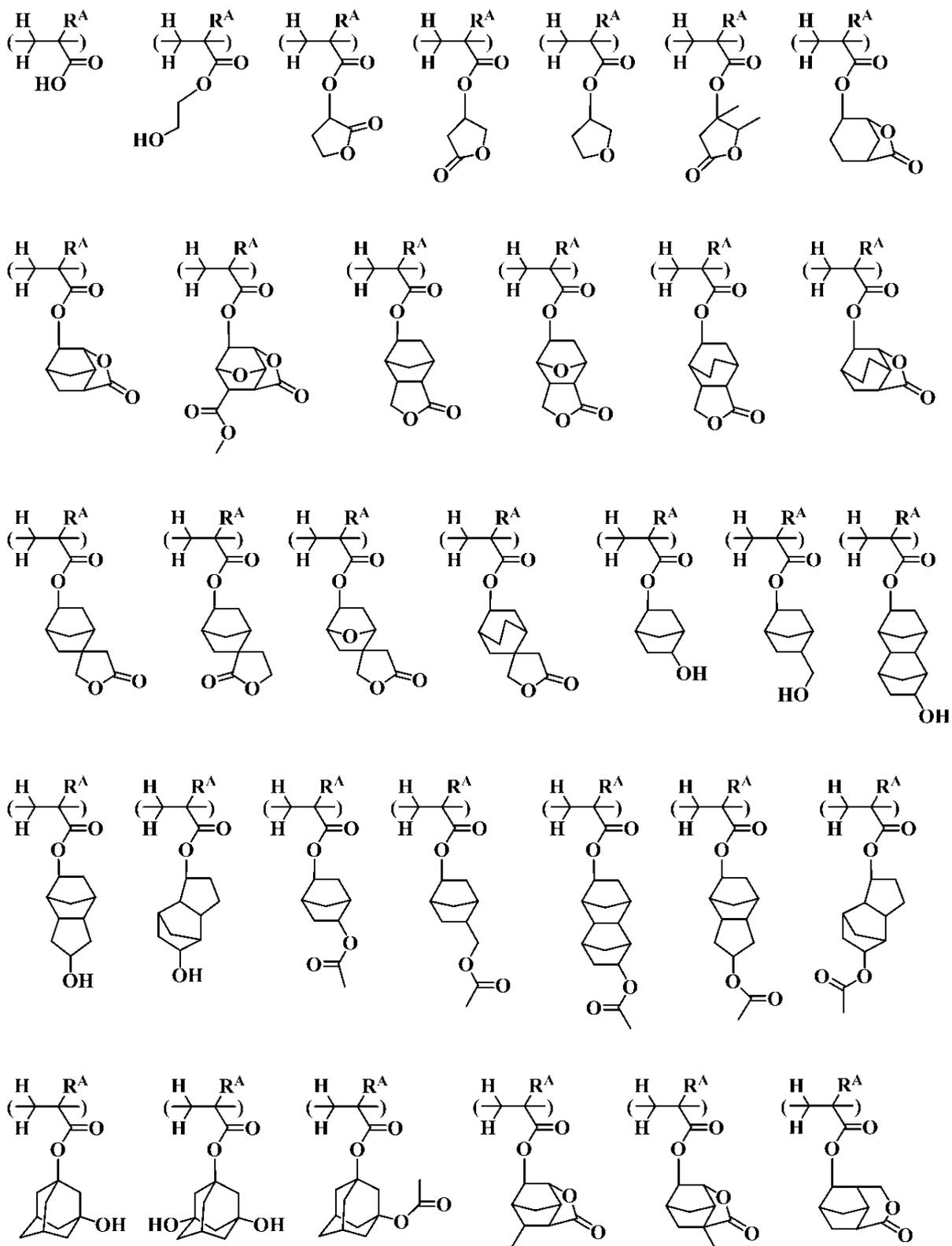
なお、前記具体例は Z^A が単結合の場合であるが、 Z^A が単結合以外の場合においても同様の酸不安定基と組み合わせることができる。 Z^A が単結合以外のものである場合の具体例は、前述したとおりである。

【 0 0 8 4 】

式 (b) で表される繰り返し単位としては、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^A は、前記と同じである。

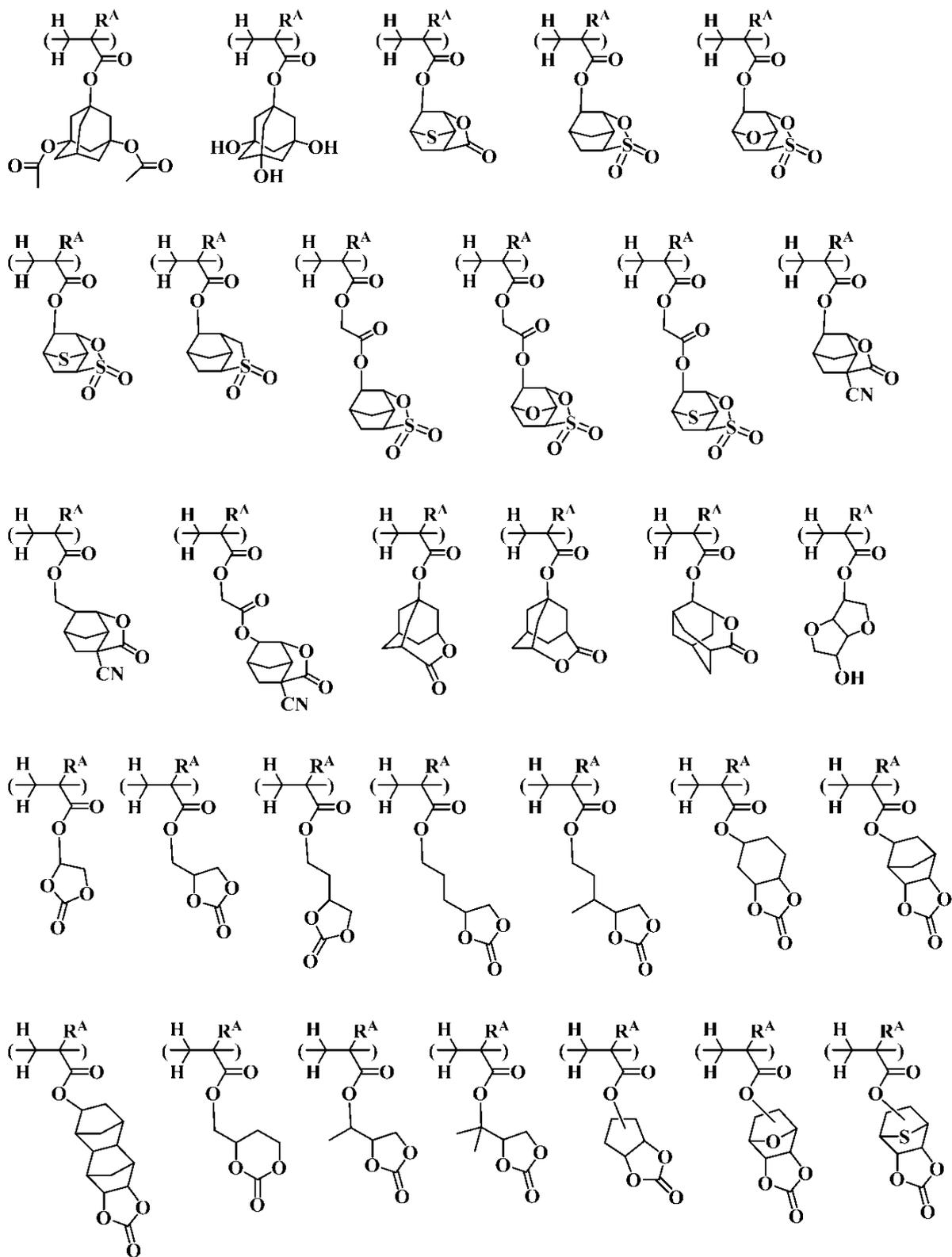
30

【化 3 8】



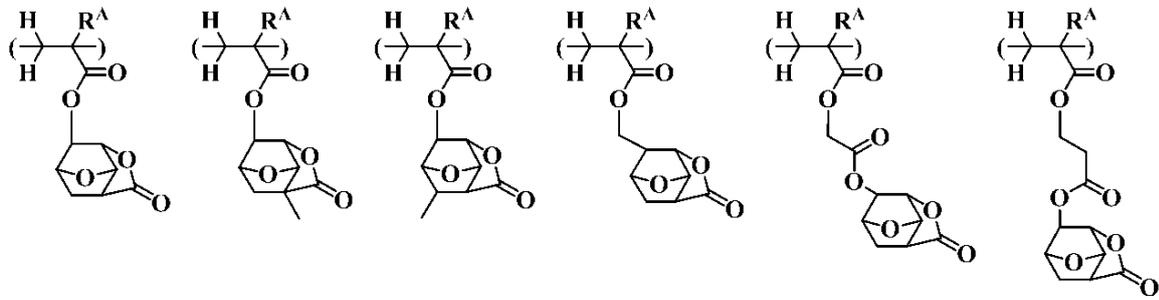
【 0 0 8 5 】

【化 3 9】

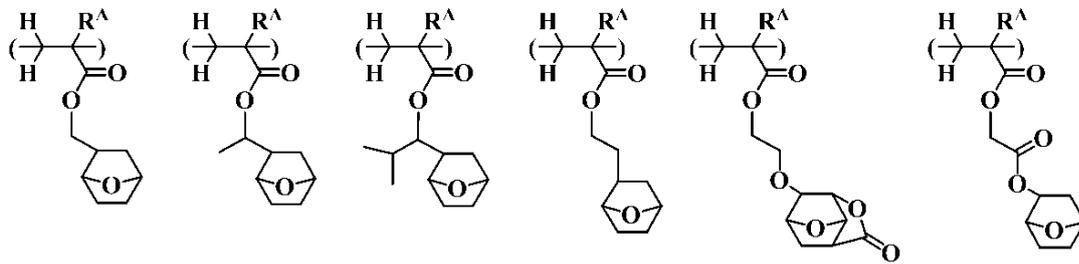
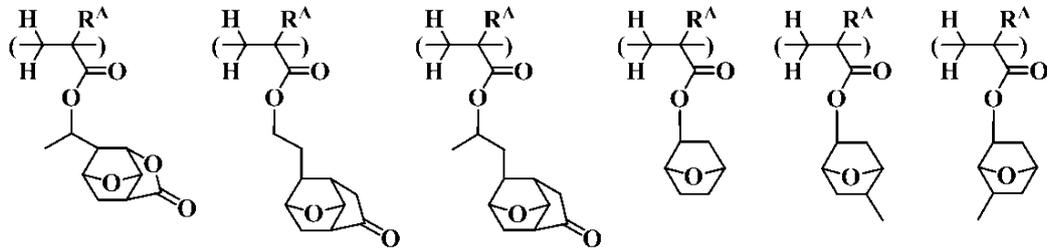


【 0 0 8 6 】

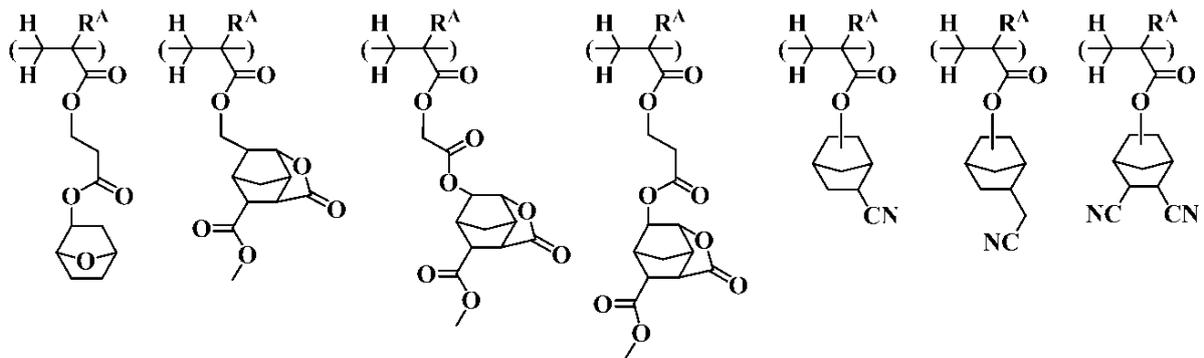
【化 40】



10



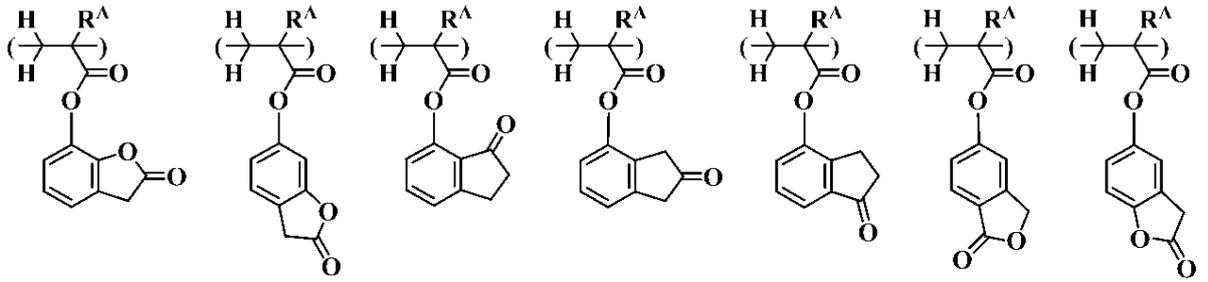
20



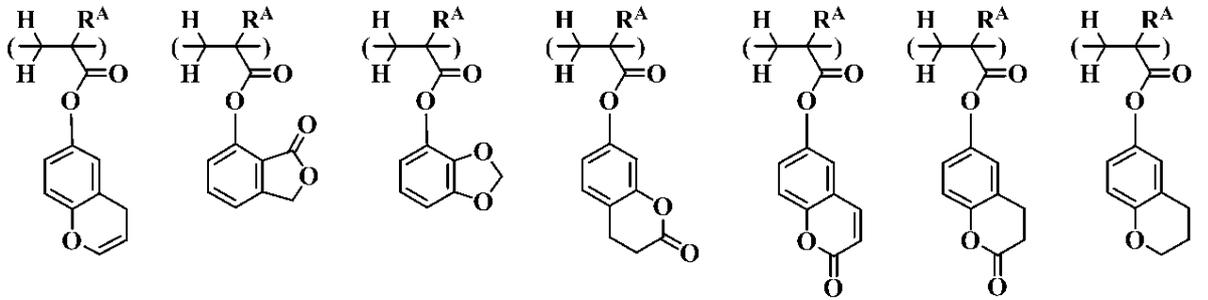
30

【 0 0 8 7 】

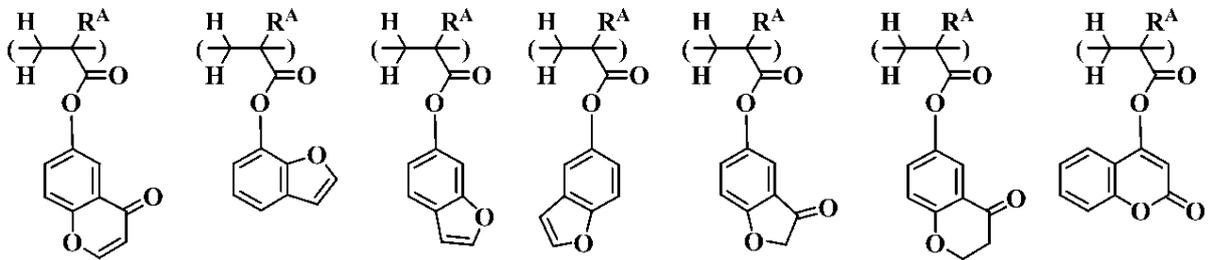
【化 4 1】



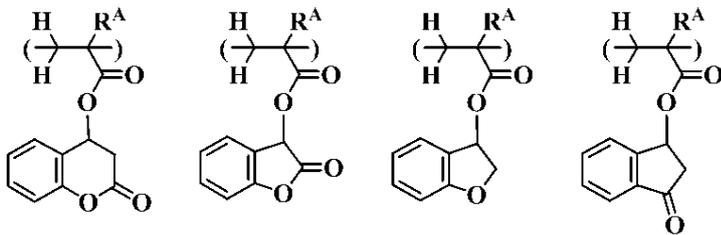
10



20

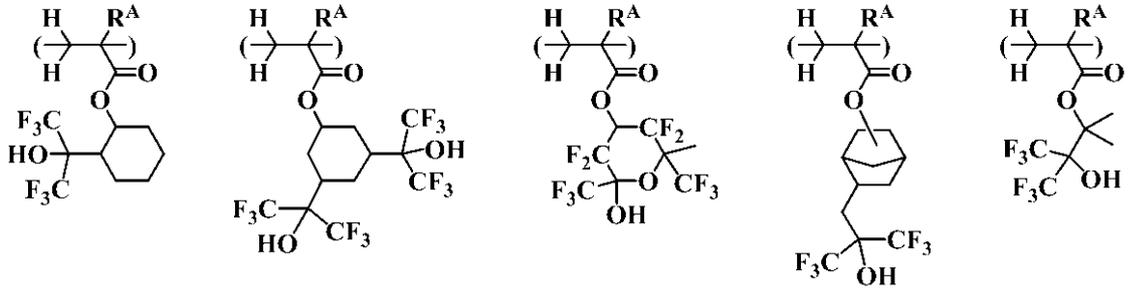
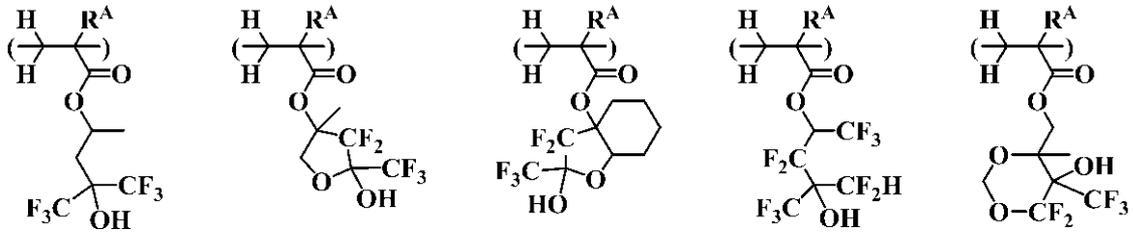


30

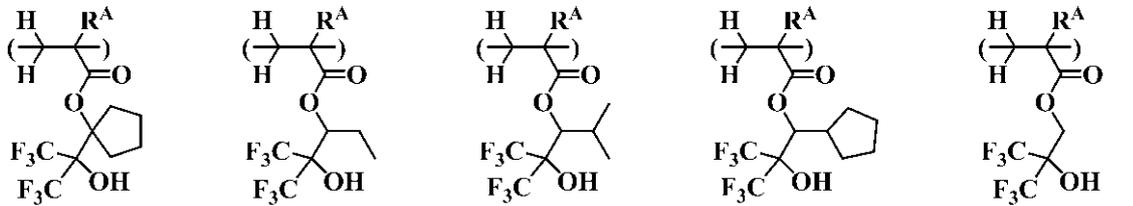


【 0 0 8 8 】

【化 4 2】



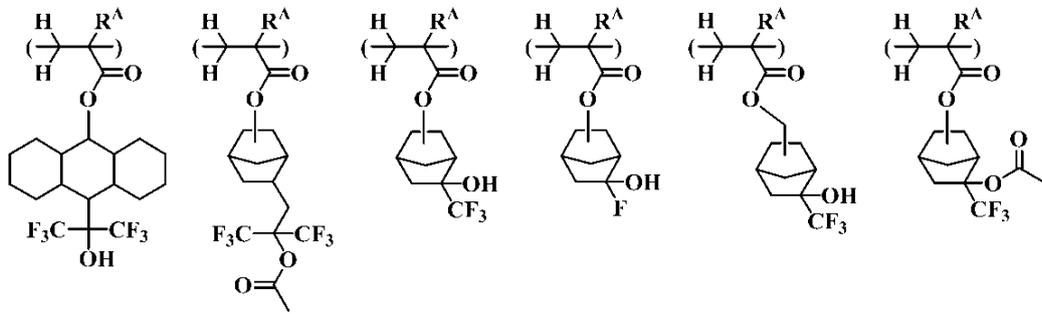
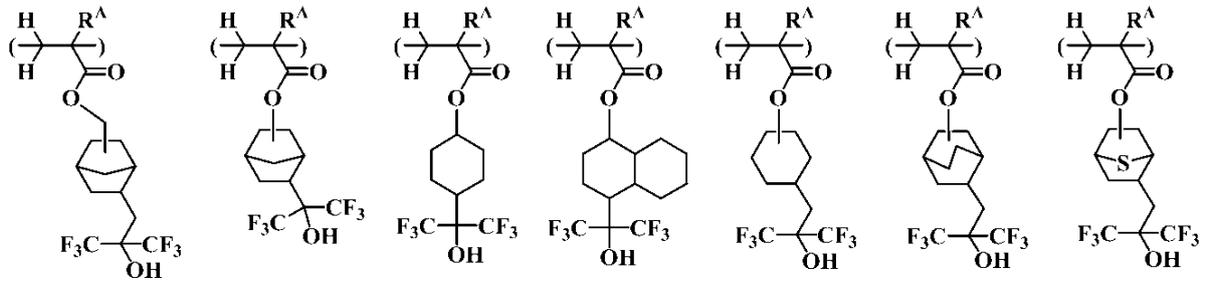
10



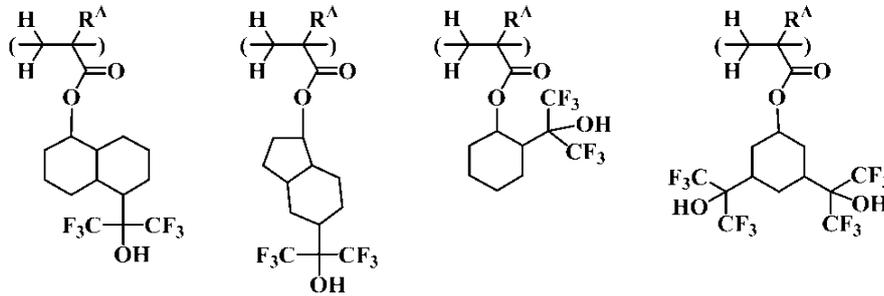
20

【 0 0 8 9 】

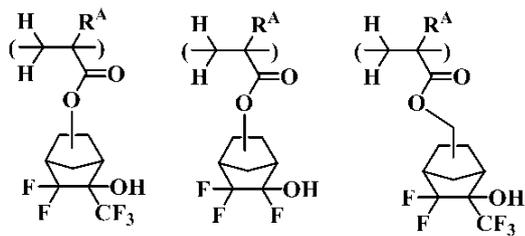
【化 4 3】



10



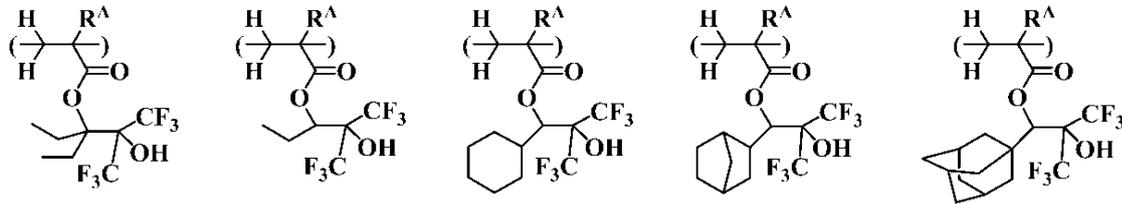
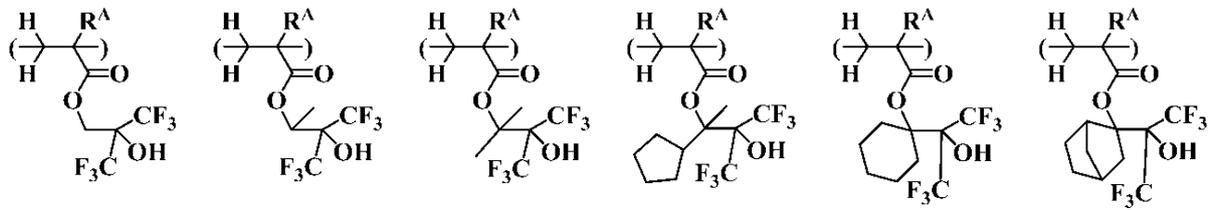
20



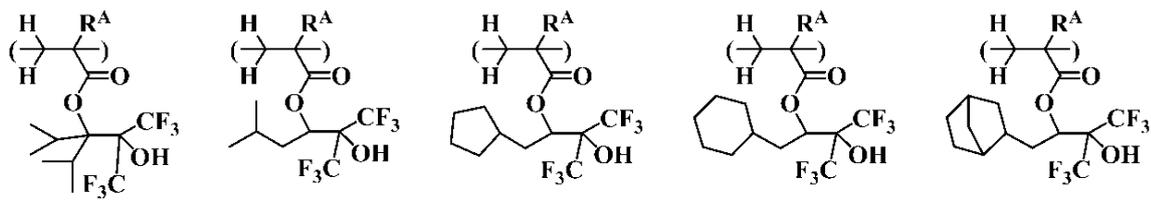
30

【 0 0 9 0 】

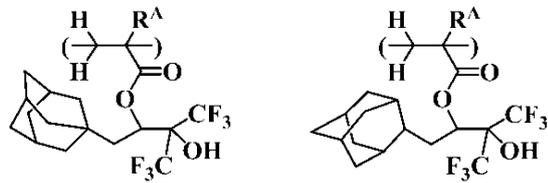
【化 4 4】



10

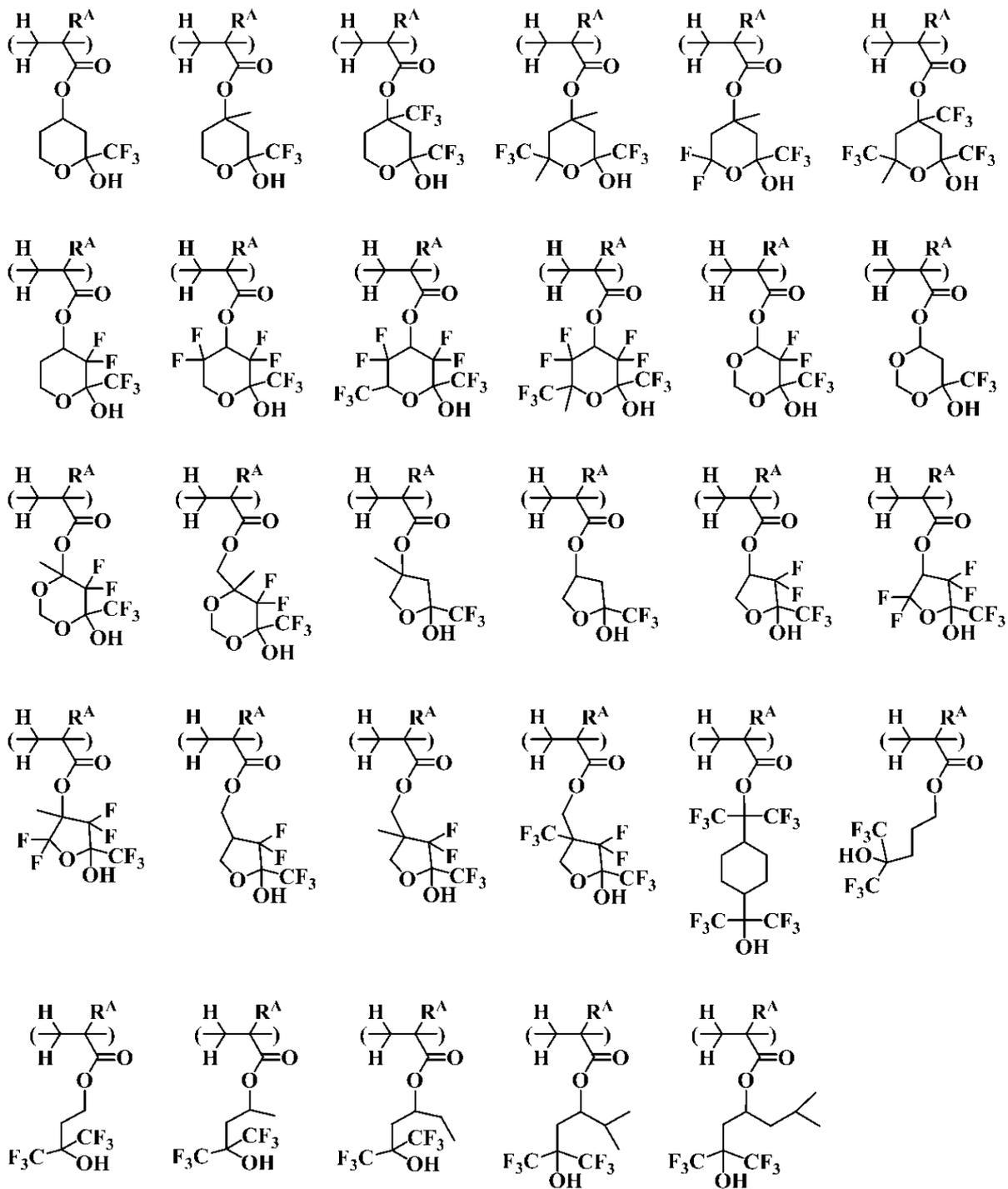


20



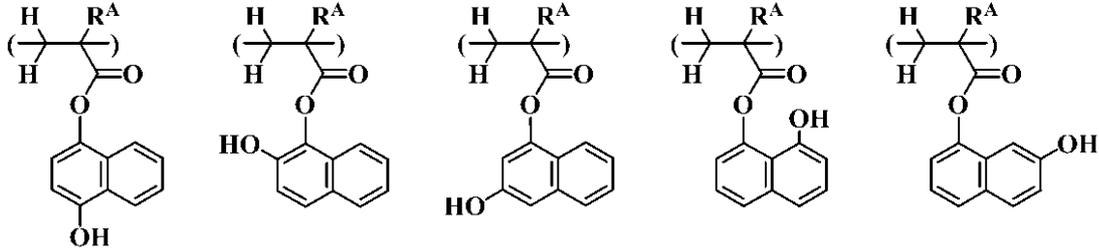
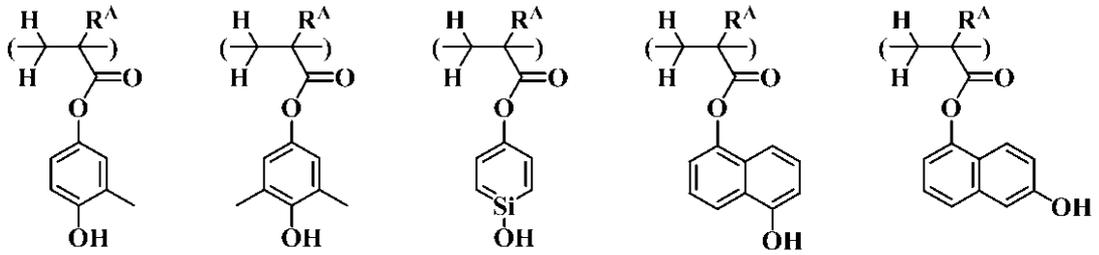
【 0 0 9 1 】

【化 4 5】

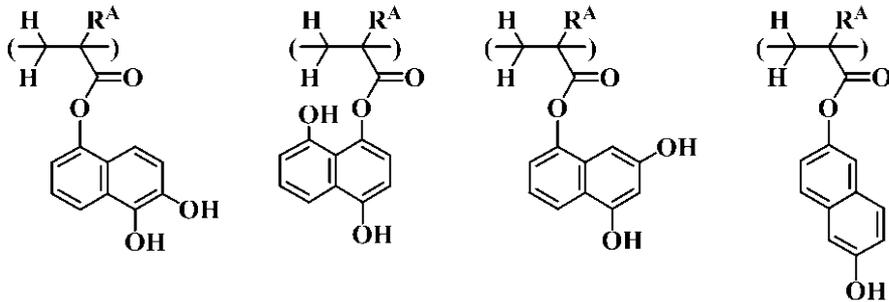


【 0 0 9 2 】

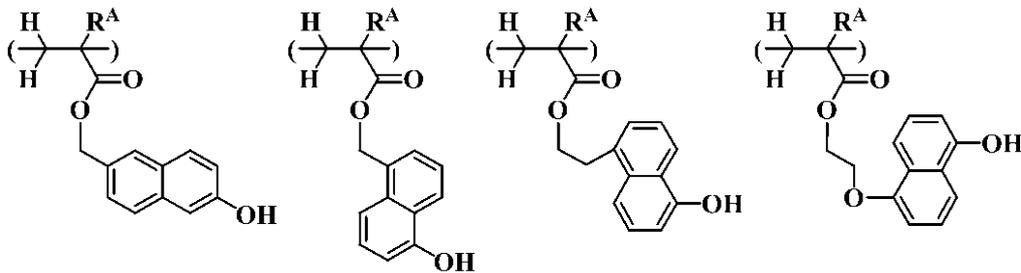
【化 4 6】



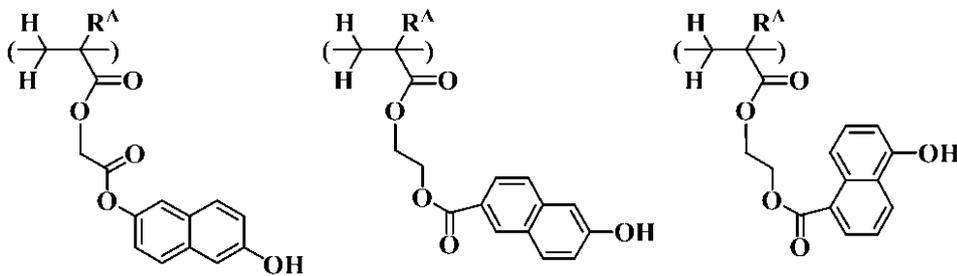
10



20



30



40

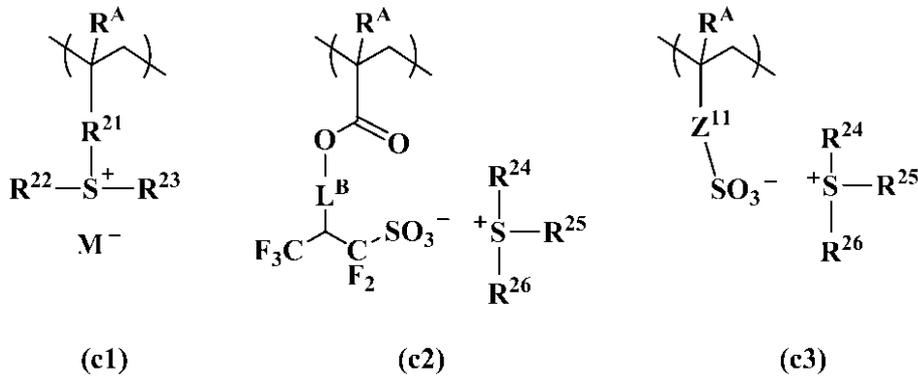
【 0 0 9 3 】

式 (b) で表される繰り返し単位としては、ラクトン環を極性基として有するものが最も好ましい。

【 0 0 9 4 】

前記ポリマーは、更に、下記式 (c 1) ~ (c 3) のいずれかで表される繰り返し単位を含んでもよい。

【化47】



10

【0095】

式中、R^Aは、前記と同じ。R²¹は、単結合、フェニレン基、-O-R³¹-又は-C(=O)-Z²²-R³¹-を表し、Z²²は、-O-又は-NH-を表し、R³¹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、炭素数2~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニレン基、又はフェニレン基を表し、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。L^Bは、単結合、又は-Z³³-C(=O)-O-を表し、Z³³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2価炭化水素基を表す。Z¹¹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-R³²-、又は-C(=O)-Z⁴⁴-R³²-を表し、Z⁴⁴は、-O-又は-NH-を表し、R³²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、炭素数2~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニレン基、又はフェニレン基を表し、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。R²²~R²⁶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、R²¹、R²²及びR²³のうちのいずれか2つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよく、R²⁴、R²⁵及びR²⁶のうちのいずれか2つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。M⁻は、非求核性対向イオンを表す。

20

【0096】

R²²~R²⁶で表される1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、チエニル基等のアリール基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられるが、アリール基が好ましい。前記1価炭化水素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、これらの基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。また、R²¹、R²²及びR²³のうちのいずれか2つが相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよく、R²⁴、R²⁵及びR²⁶のうちのいずれか2つが、互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。

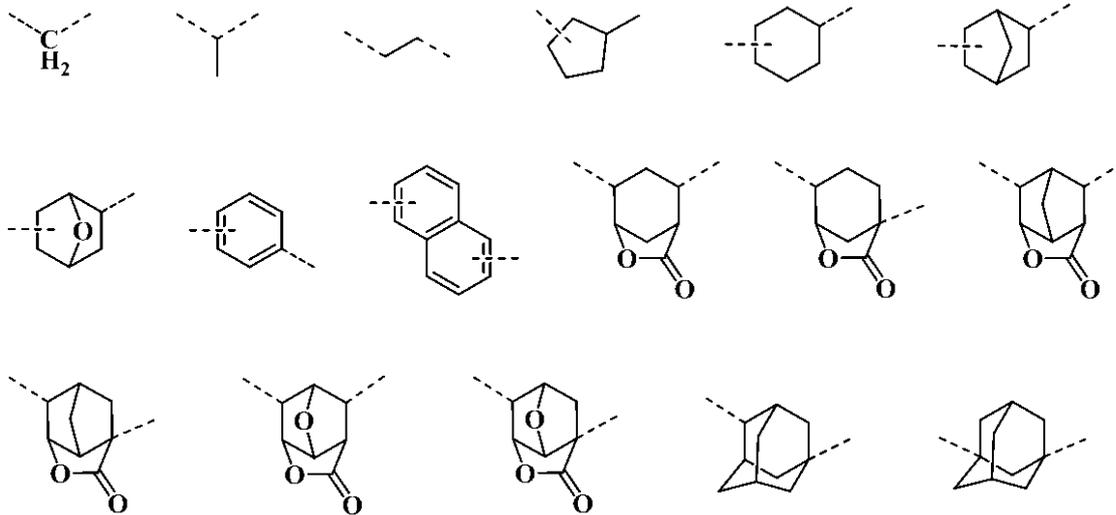
30

40

【0097】

L^Bが-Z³³-C(=O)-O-である場合、Z³³で表される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2価炭化水素基としては、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

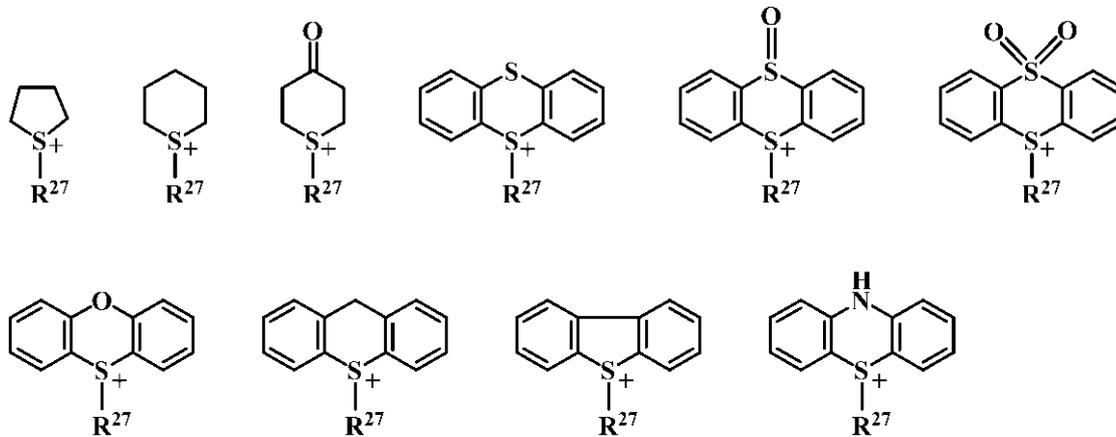
(式中、破線は、結合手を示す。)

【0098】

R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} のうちいずれか2つが、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する場合の具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【化49】



30

【0099】

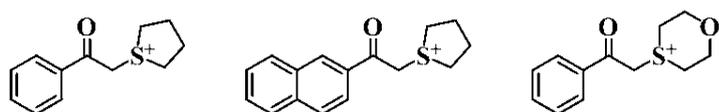
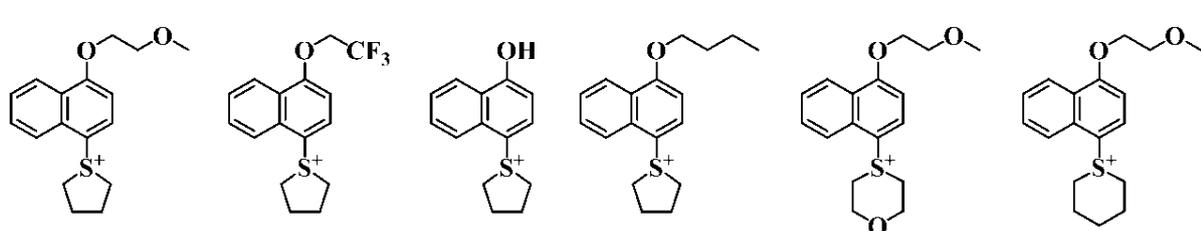
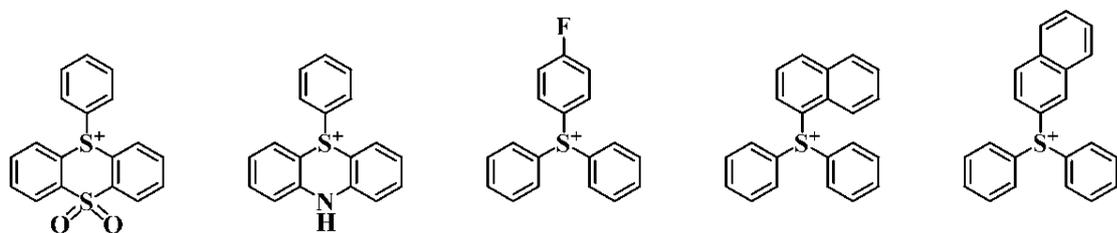
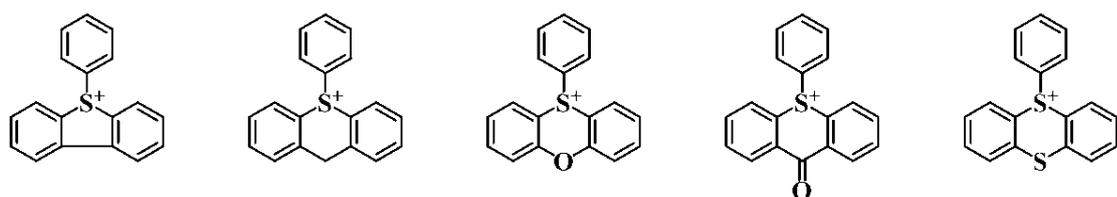
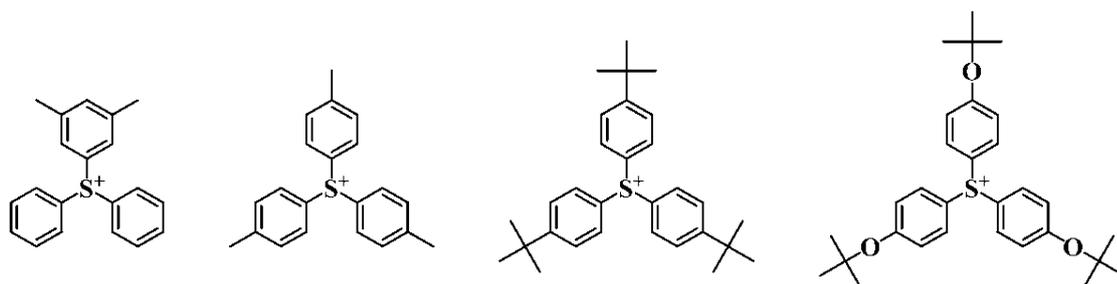
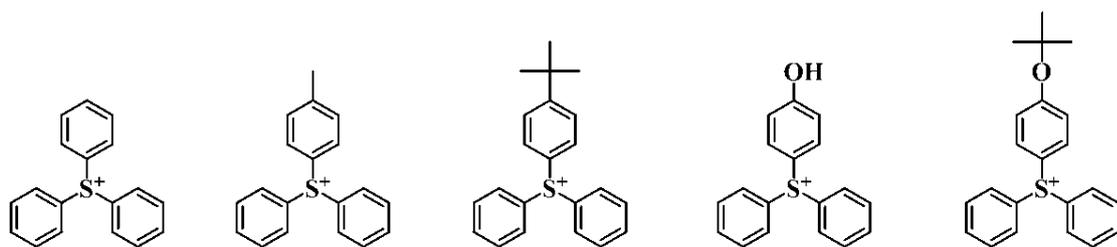
式中、 R^{27} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。前記1価炭化水素基としては、 R^{22} ~ R^{26} の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。

【0100】

式(c2)及び(c3)中のスルホニウムカチオンの具体的な構造としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【化50】



【0101】

式(c1)中、 M^+ で表される非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン；トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート；トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート；メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート；ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロプロチルスルホニル)イミド等のイミド酸；トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチド等のメチド酸等が挙げられる。

10

20

30

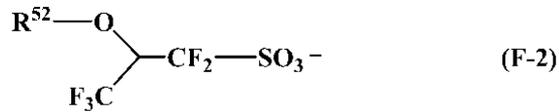
40

50

【 0 1 0 2 】

更に、前記非求核性対向イオンとして、下記式 (F - 1) で表される 位がフルオロ置換されたスルホン酸アニオン及び下記式 (F - 2) で表される 位及び 位がフルオロ置換されたスルホン酸アニオンが挙げられる。

【 化 5 1 】



10

【 0 1 0 3 】

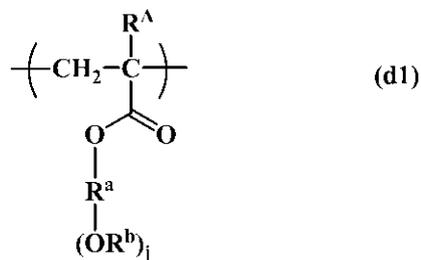
式 (F - 1) 中、 R^{51} は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表し、エーテル基、エステル基、カルボニル基、ラクトン環又はフッ素原子を含んでいてもよい。式 (F - 2) 中、 R^{52} は、水素原子、炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 30 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアシル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基を表し、エーテル基、エステル基、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。

20

【 0 1 0 4 】

前記ポリマーは、更に、酸不安定基によりヒドロキシ基が保護された構造を有する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、ヒドロキシ基が保護された構造を 1 つ又は 2 つ以上有し、酸的作用により保護基が分解してヒドロキシ基が生成するものであれば特に限定されないが、下記式 (d 1) で表されるものが好ましい。

【 化 5 2 】



30

【 0 1 0 5 】

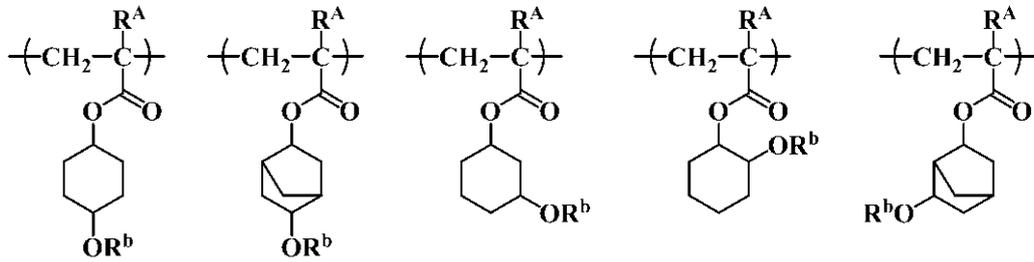
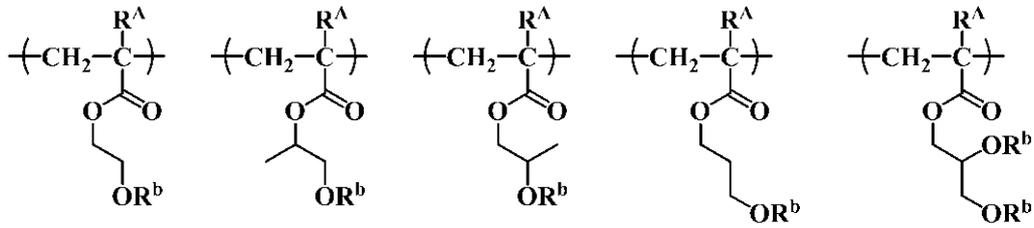
式 (d 1) 中、 R^A は、前記と同じ。 R^a は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状又は環状の 2 ~ 5 価の炭化水素基を表す。 R^b は、酸不安定基を表す。 j は、1 ~ 4 の整数を表す。

【 0 1 0 6 】

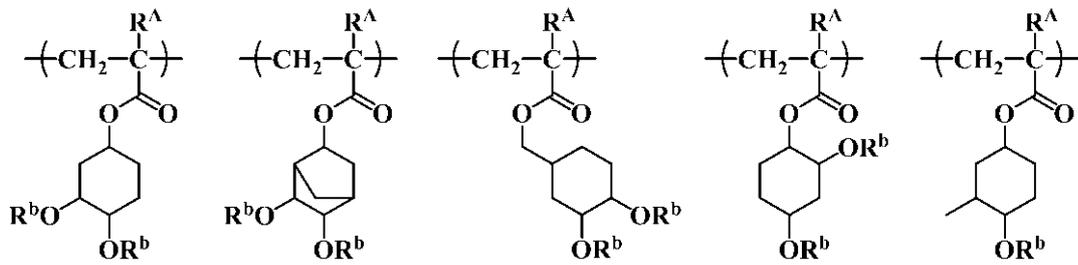
式 (d 1) で表される繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び R^b は、前記と同じである。

40

【化 5 3】



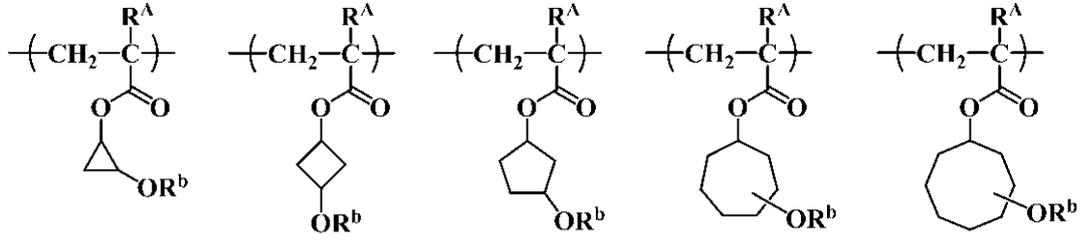
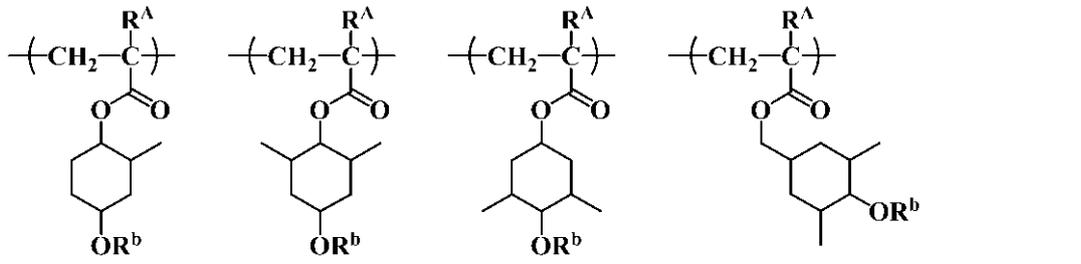
10



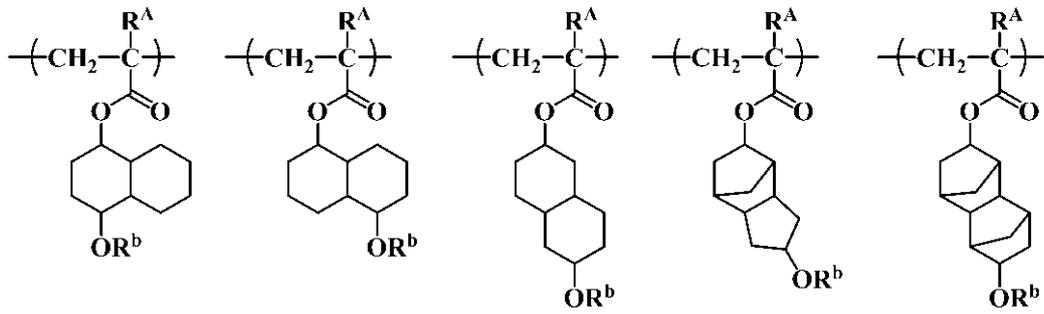
20

【 0 1 0 7 】

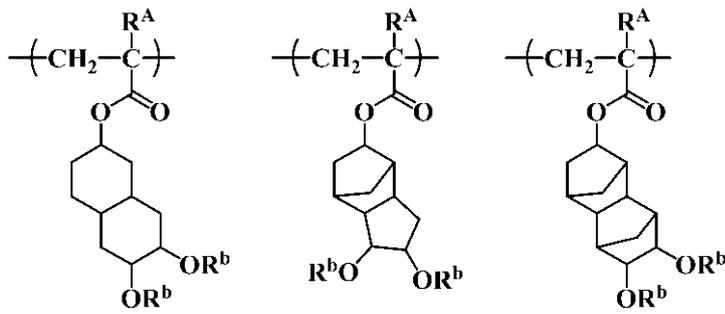
【化 5 4】



10



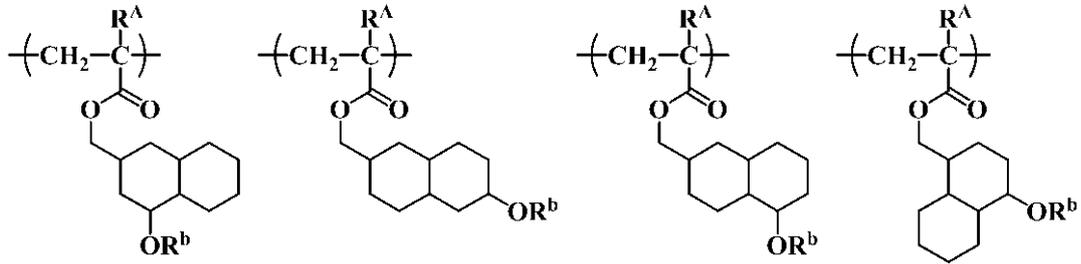
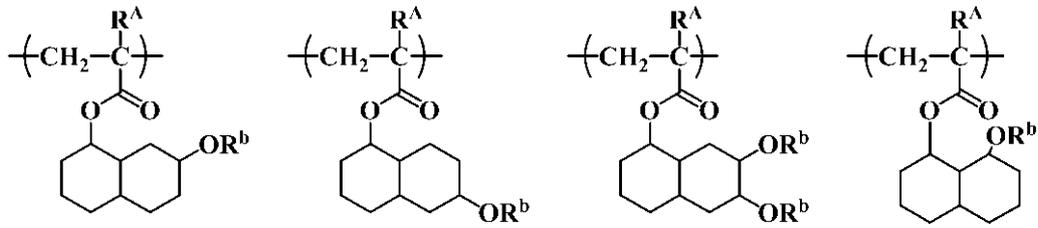
20



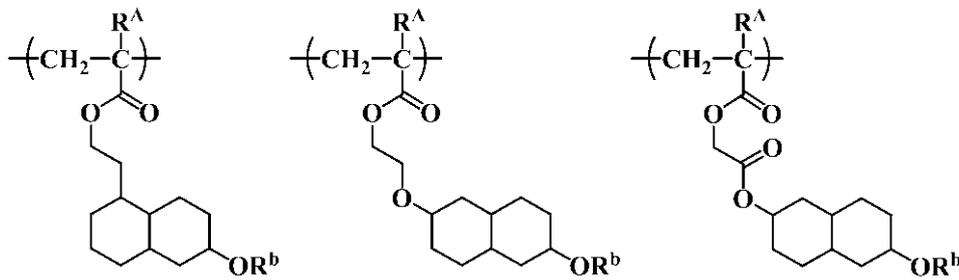
30

【 0 1 0 8 】

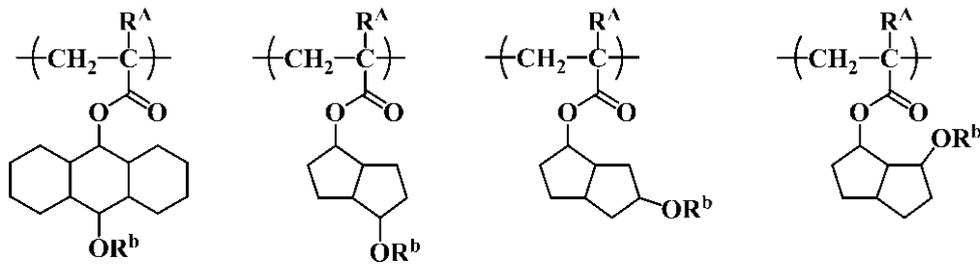
【化 5 5】



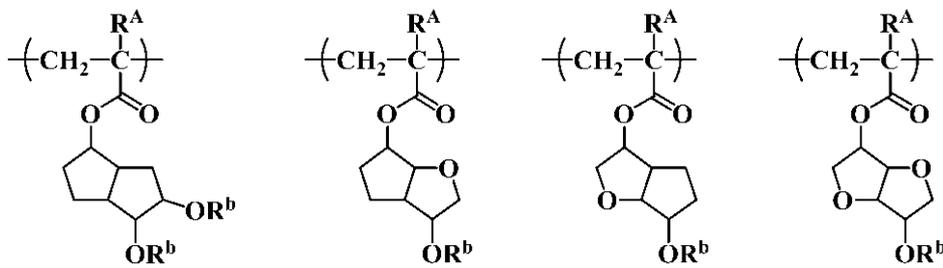
10



20



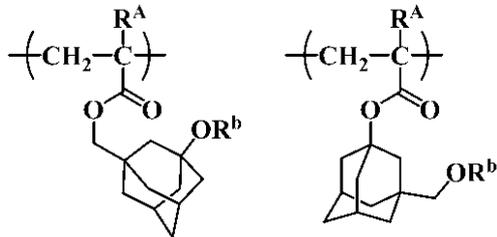
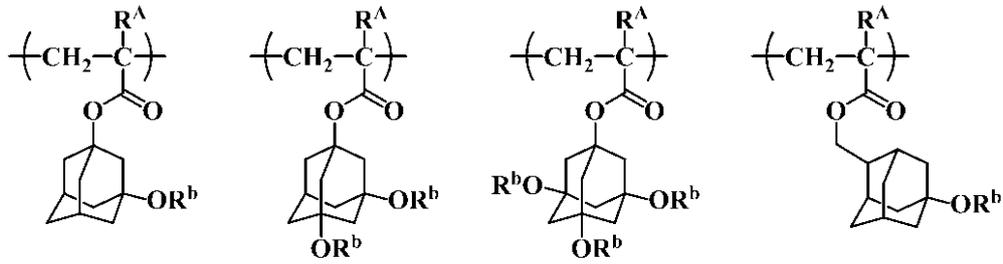
30



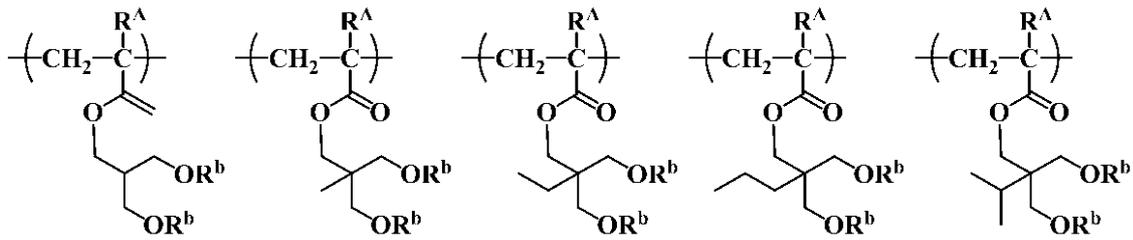
40

【 0 1 0 9 】

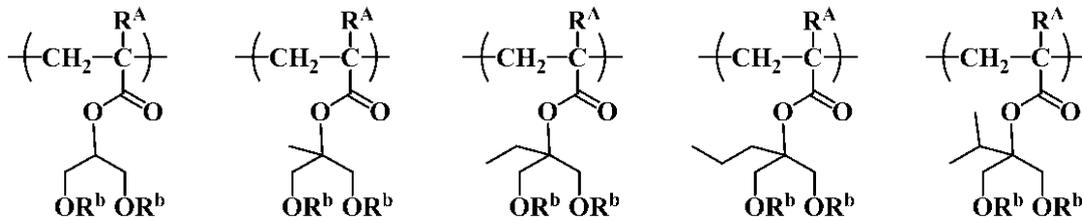
【化56】



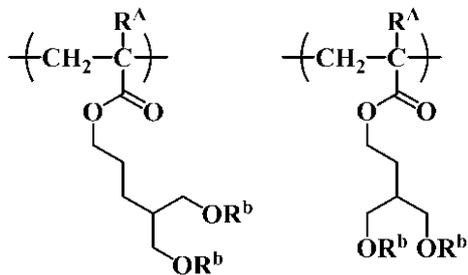
10



20



30

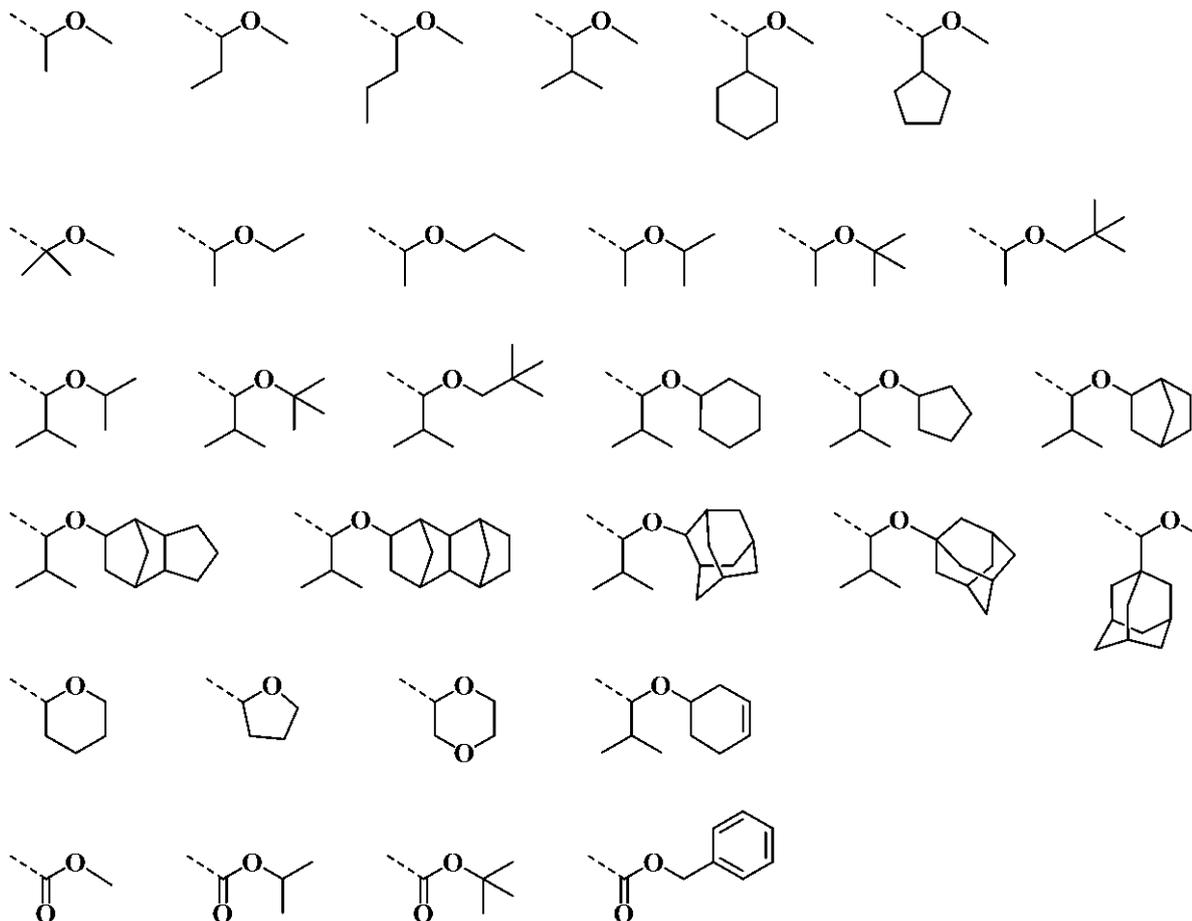


【0110】

式(d1)中、酸不安定基 R^b は、酸の作用により脱保護し、ヒドロキシ基を発生させるものであればよい。 R^b の構造は特に限定されないが、アセタール構造、ケタール構造、又はアルコキシカルボニル基等が好ましく、具体的には以下に示すもの等が挙げられる。

40

【化57】



10

20

(式中、破線は、結合手を表す。)

【0111】

R^bとして特に好ましい酸不安定基は、下記式(d2)で表されるアルコキシメチル基である。

【化58】



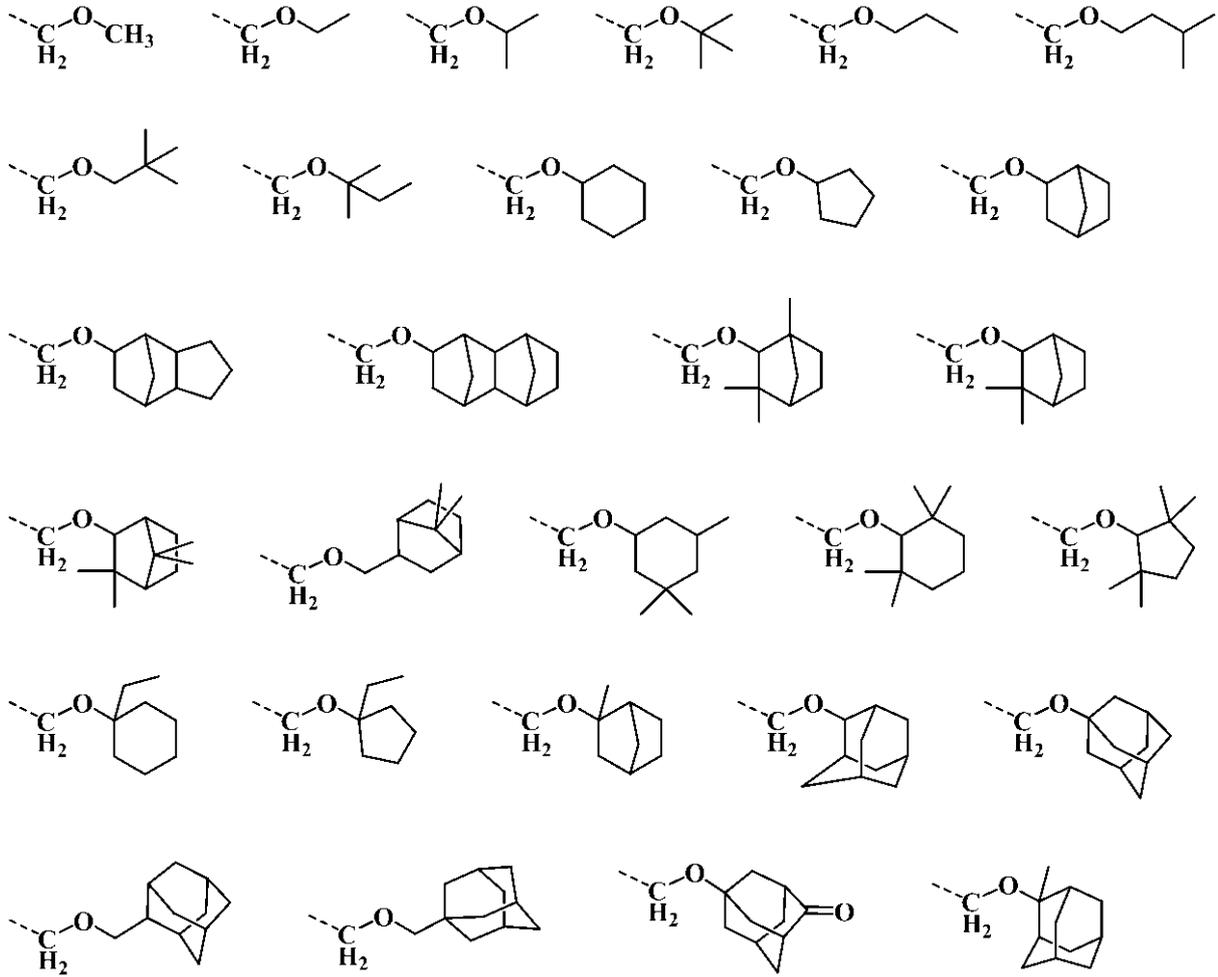
30

(式中、破線は、結合手を表す。R^cは、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。)

【0112】

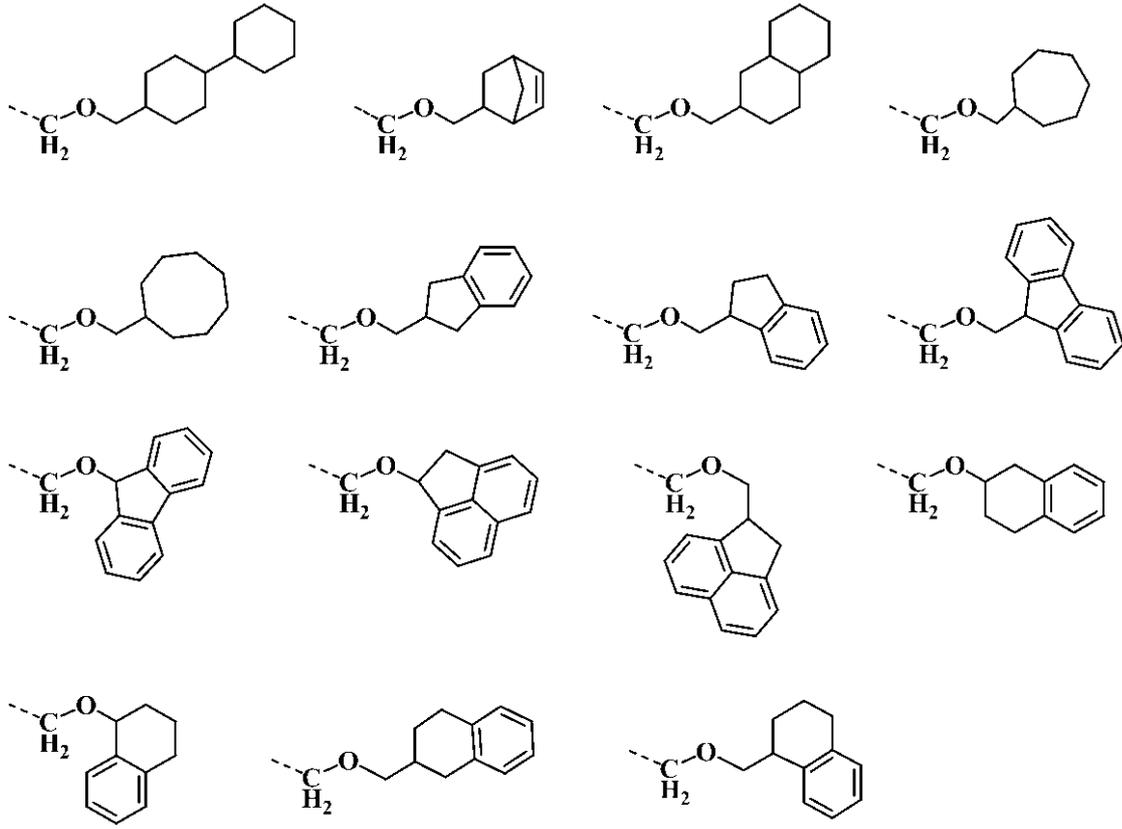
式(d2)で表される酸不安定基としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 5 9】



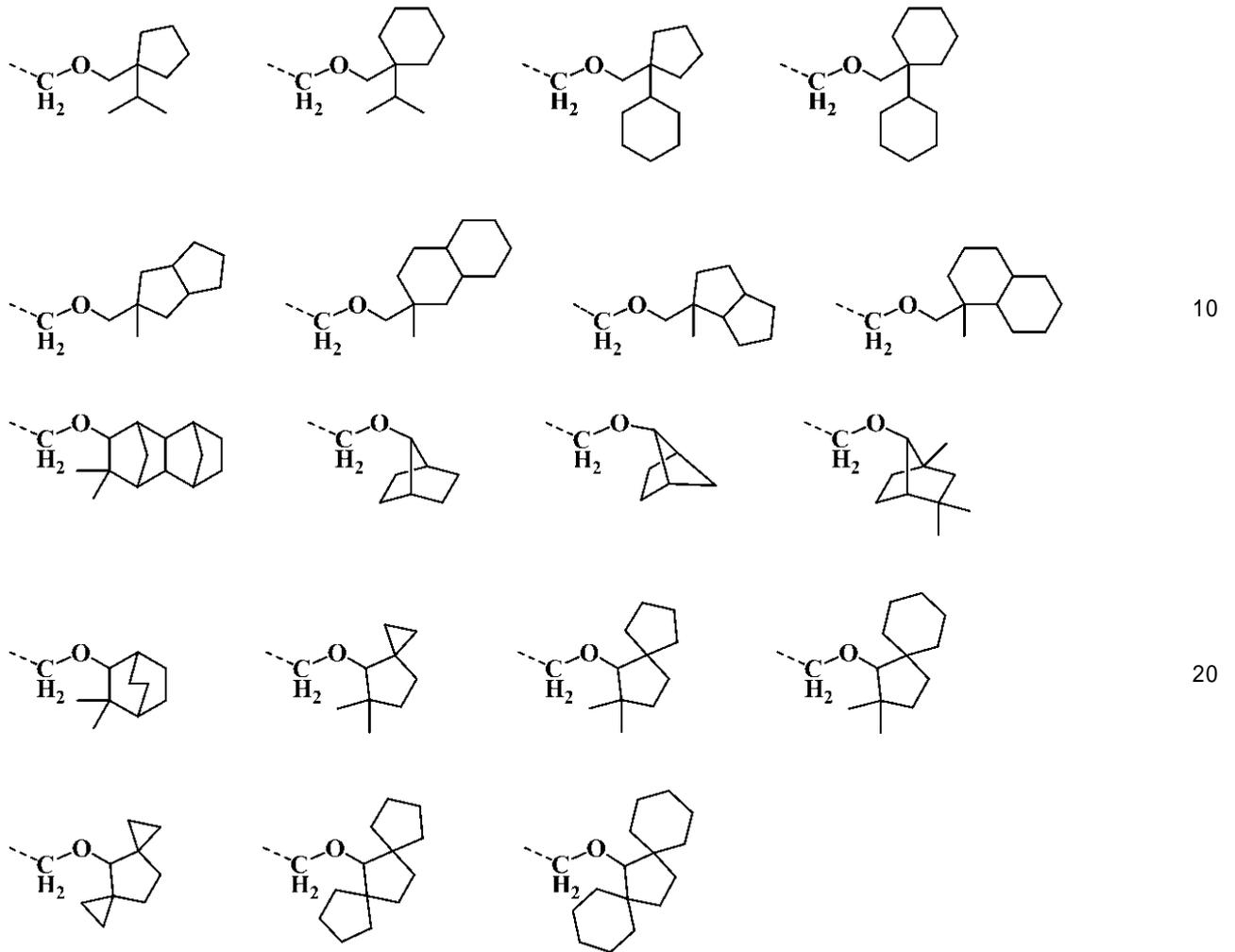
【 0 1 1 3 】

【化 6 0】



【 0 1 1 4】

【化 6 1】



【0115】

前記ポリマーは、更に、前述したものの以外の他の繰り返し単位を含んでもよい。例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；ノルボルネン、ノルボルネン誘導体、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデセン誘導体等の環状オレフィン類；無水イタコン酸等の不飽和酸無水物；その他の単量体に由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0116】

前記ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、1,000~500,000が好ましく、3,000~100,000がより好ましい。Mwがこの範囲であれば、十分なエッチング耐性が得られ、露光前後の溶解速度差が確保できなくなることによる解像性の低下のおそれがない。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。

【0117】

更に、前記ポリマーにおいては、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おそれがある。それゆえ、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、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、前記ポリマーの分子量分布は1.0~2.0と狭分散であることが好ましい。

【0118】

30

40

50

前記ポリマーの合成方法の一例としては、不飽和結合を有するモノマーを1種又は数種を、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加えて加熱して重合を行う方法が挙げられる。重合反応に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-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)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。反応温度は、好ましくは50~80である。反応時間は、好ましくは2~100時間、より好ましくは5~20時間である。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、重合後に保護化あるいは部分保護化してもよい。

10

【0119】

前記ポリマーにおける、各繰り返し単位の好ましい含有割合は、例えば以下に示す範囲(モル%)とすることができるが、これに限定されない。

(I)式(a)で表される繰り返し単位の1種又は2種以上を、好ましくは1~60モル%、より好ましくは5~50モル%、更に好ましくは10~50モル%、

(II)式(b)で表される繰り返し単位の1種又は2種以上を、好ましくは40~99モル%、より好ましくは50~95モル%、更に好ましくは50~90モル%、

(III)式(c1)~(c3)から選ばれる繰り返し単位の1種又は2種以上を、好ましくは0~30モル%、より好ましくは0~20モル%、更に好ましくは0~10モル%、及び

20

(IV)その他の単量体由来する繰り返し単位の1種又は2種以上を、好ましくは0~80モル%、より好ましくは0~70モル%、更に好ましくは0~50モル%。

【0120】

(B)ベース樹脂は、前記ポリマーのほかに、開環メタセシス重合体の水素添加物を含んでもよく、これについては特開2003-66612号公報に記載のものを使用することができる。

【0121】

[(C)光酸発生剤]

(C)成分の光酸発生剤は、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であれば特に限定されない。好適な光酸発生剤としては、下記式(4)で表されるものが挙げられる。

30

【化62】



【0122】

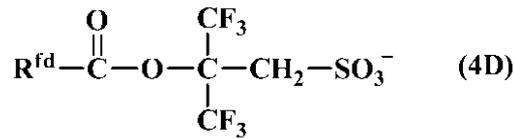
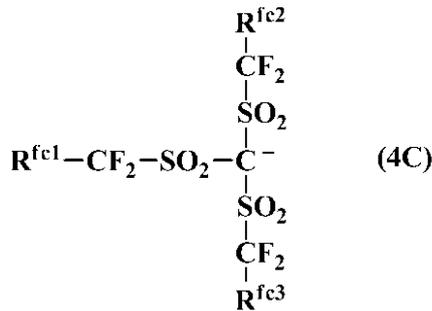
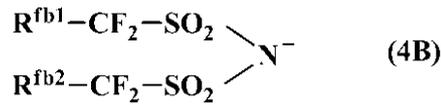
式(4)中、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。また、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} のうちのいずれか2つが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

40

【0123】

式(4)中、 X^- は、下記式(4A)~(4D)から選ばれるアニオンを表す。

【化63】



10

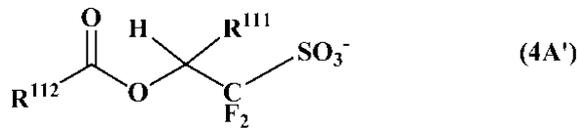
【0124】

式(4A)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。

【0125】

式(4A)で表されるアニオンとしては、下記式(4A')で表されるものが好ましい。

【化64】



20

【0126】

式(4A')中、 R^{111} 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^{112} 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、sec-ブチル基、tert-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

【0127】

式(4A')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20

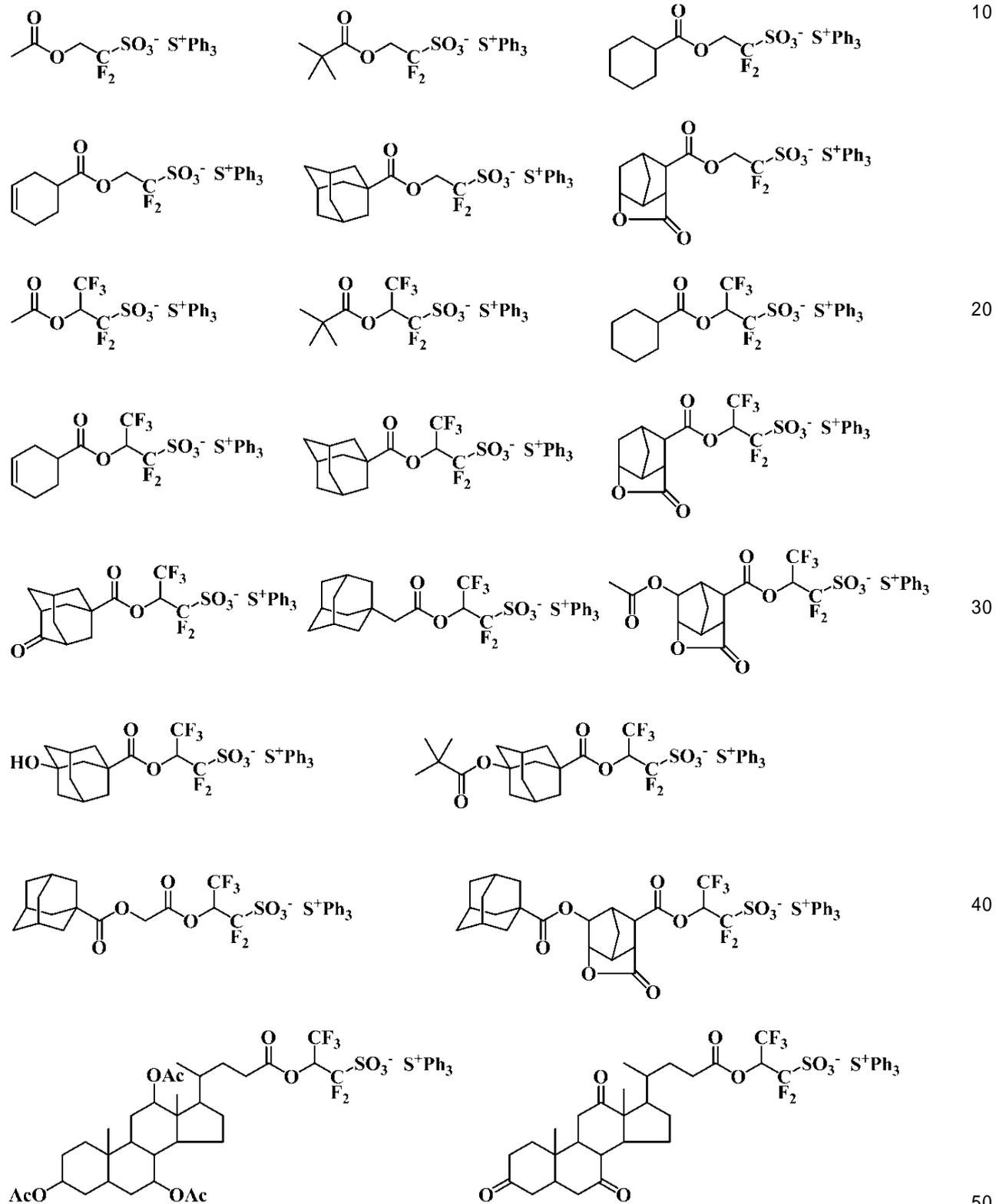
50

07-145797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2010-215608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。

【0128】

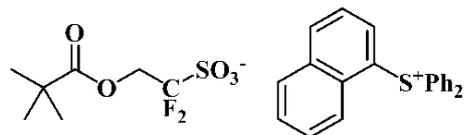
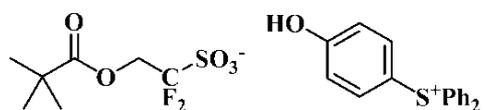
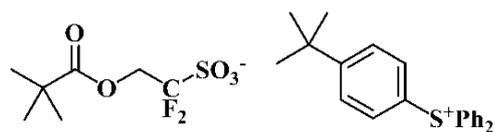
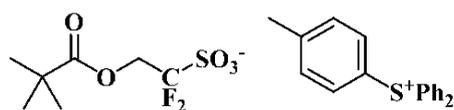
式(4A)で表されるアニオンを有するスルホニウム塩としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Acはアセチル基、Phはフェニル基を表す。

【化65】

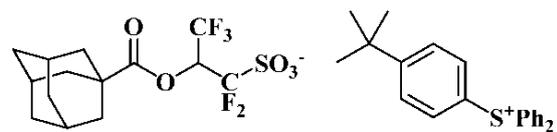
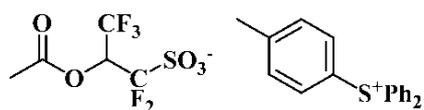
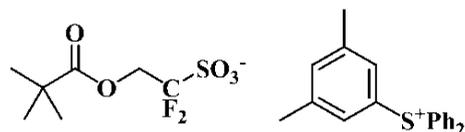
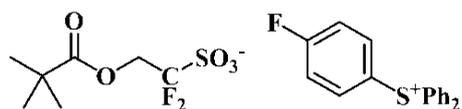


【 0 1 2 9 】

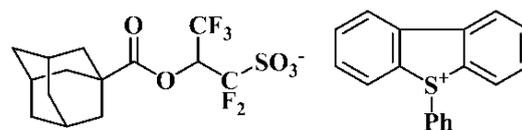
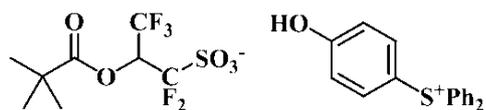
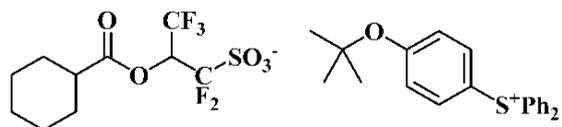
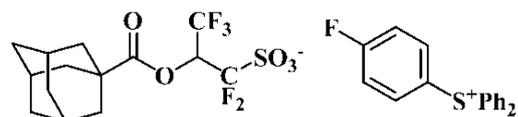
【 化 6 6 】



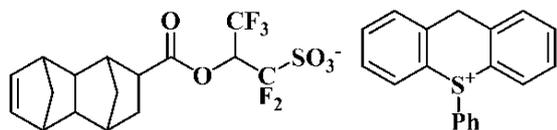
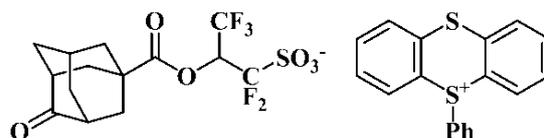
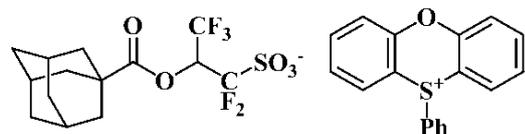
10



20



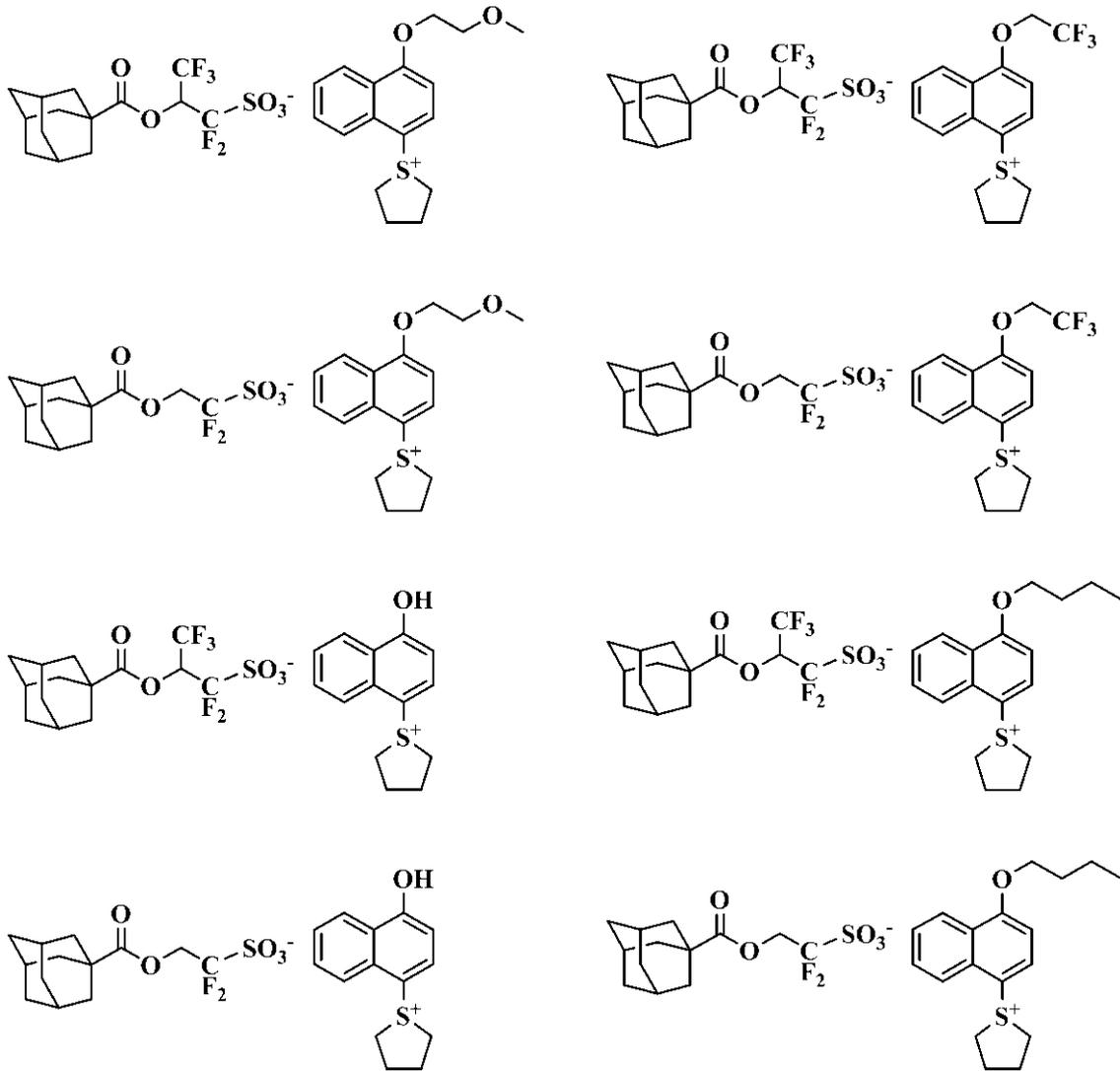
30



【 0 1 3 0 】

40

【化67】



10

20

30

【0131】

式(4B)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^{112} 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。

【0132】

式(4C)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^{112} 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

【0133】

式(4D)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^{112} 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

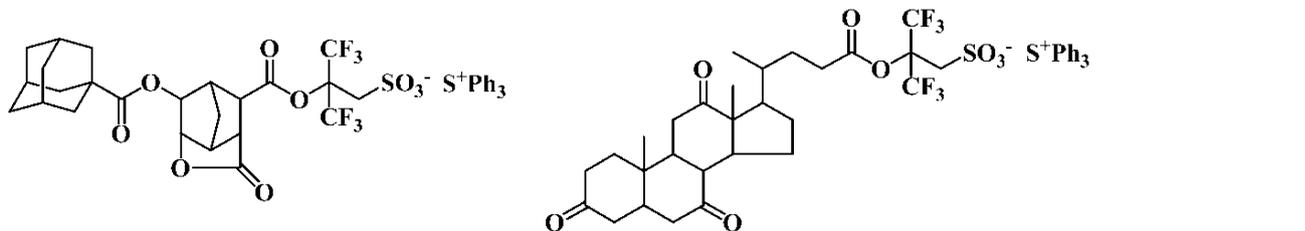
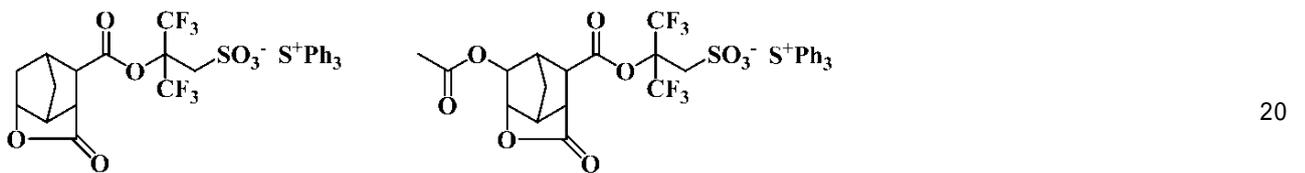
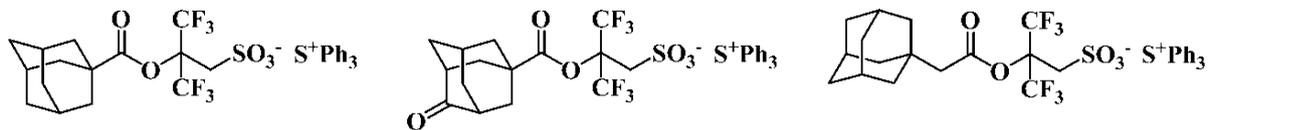
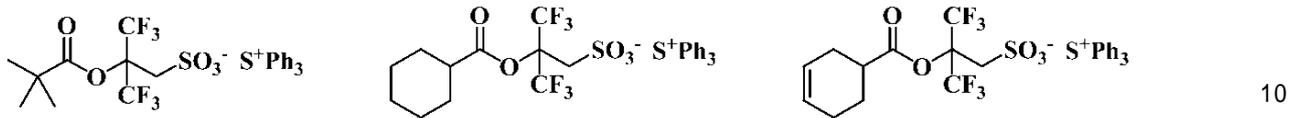
【 0 1 3 4 】

式(4D)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 3 5 】

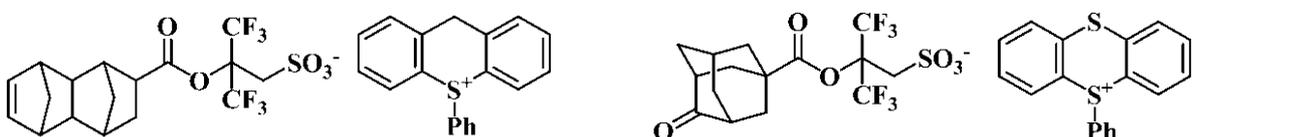
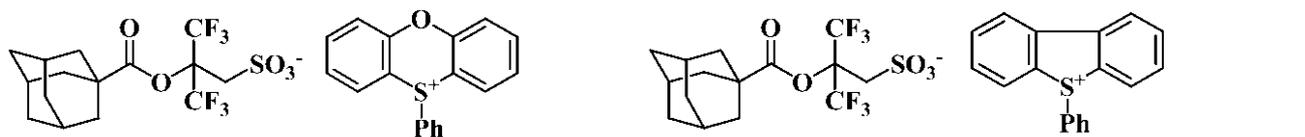
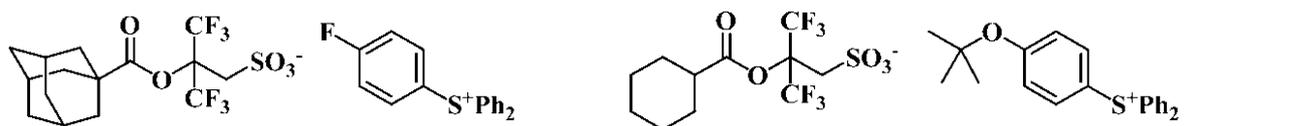
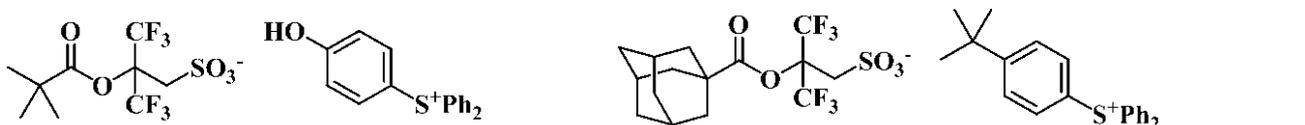
式(4D)で表されるアニオンを有するスルホニウム塩としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Phはフェニル基を表す。

【化68】



【 0 1 3 6 】

【化69】

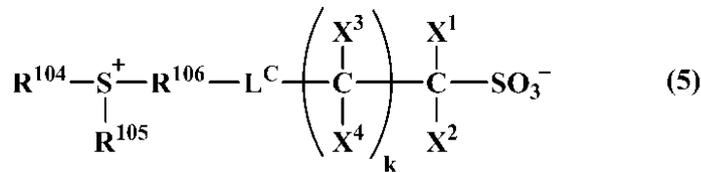


【 0 1 3 7 】

なお、式(4D)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。

【0138】

また、(C)成分の光酸発生剤として、下記式(5)で表されるものも好ましい。
【化70】



10

【0139】

式(5)中、 R^{104} 及び R^{105} 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^{106} 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^{104} 、 R^{105} 及び R^{106} のうちいずれか2つが、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^{C} は、単結合、エーテル結合、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2価炭化水素基を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 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^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のうち少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 k は、1~3の整数を表す。

20

【0140】

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、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、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、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、オキサノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニ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、これらの基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

【0141】

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、*tert*-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、これらの基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

40

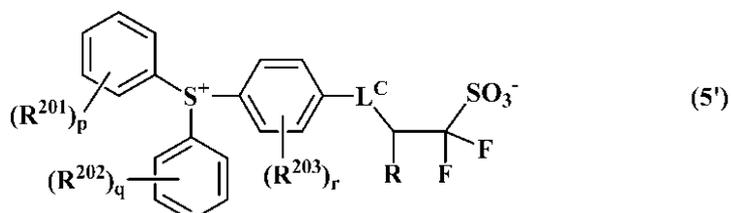
50

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、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、カーボネート基、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。前記ヘテロ原子としては、酸素原子が好ましい

【0142】

式(5)で表される光酸発生剤としては、下記式(5')で表されるものが好ましい。

【化71】



10

【0143】

式(5')中、 L^C は前記と同じ。R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^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} 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、分岐状若しくは環状の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^{112} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。p及びqは、それぞれ独立に、0~5の整数を表し、rは、0~4の整数を表す。

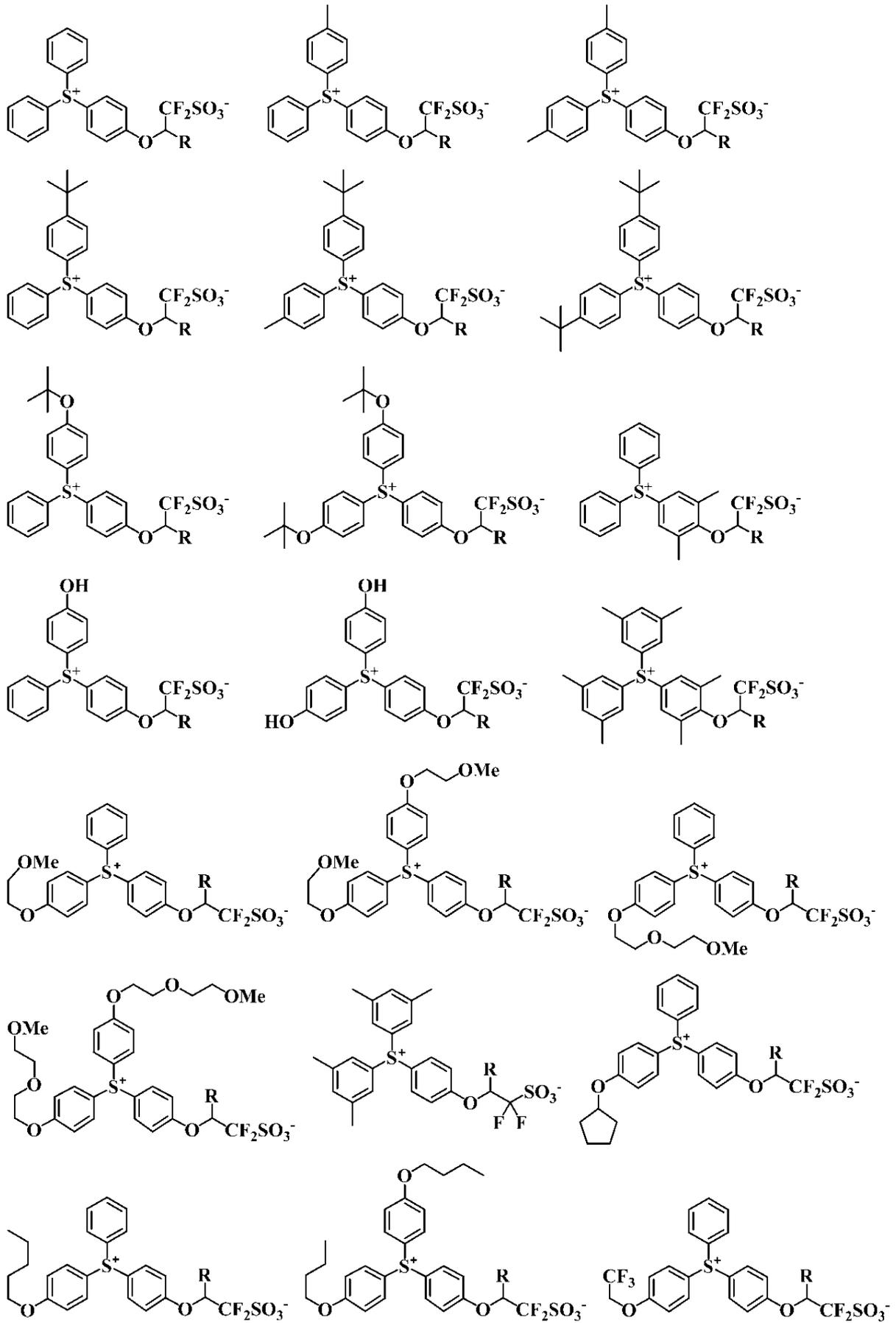
20

【0144】

式(5)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、Rは前記と同じであり、Meはメチル基を表す。

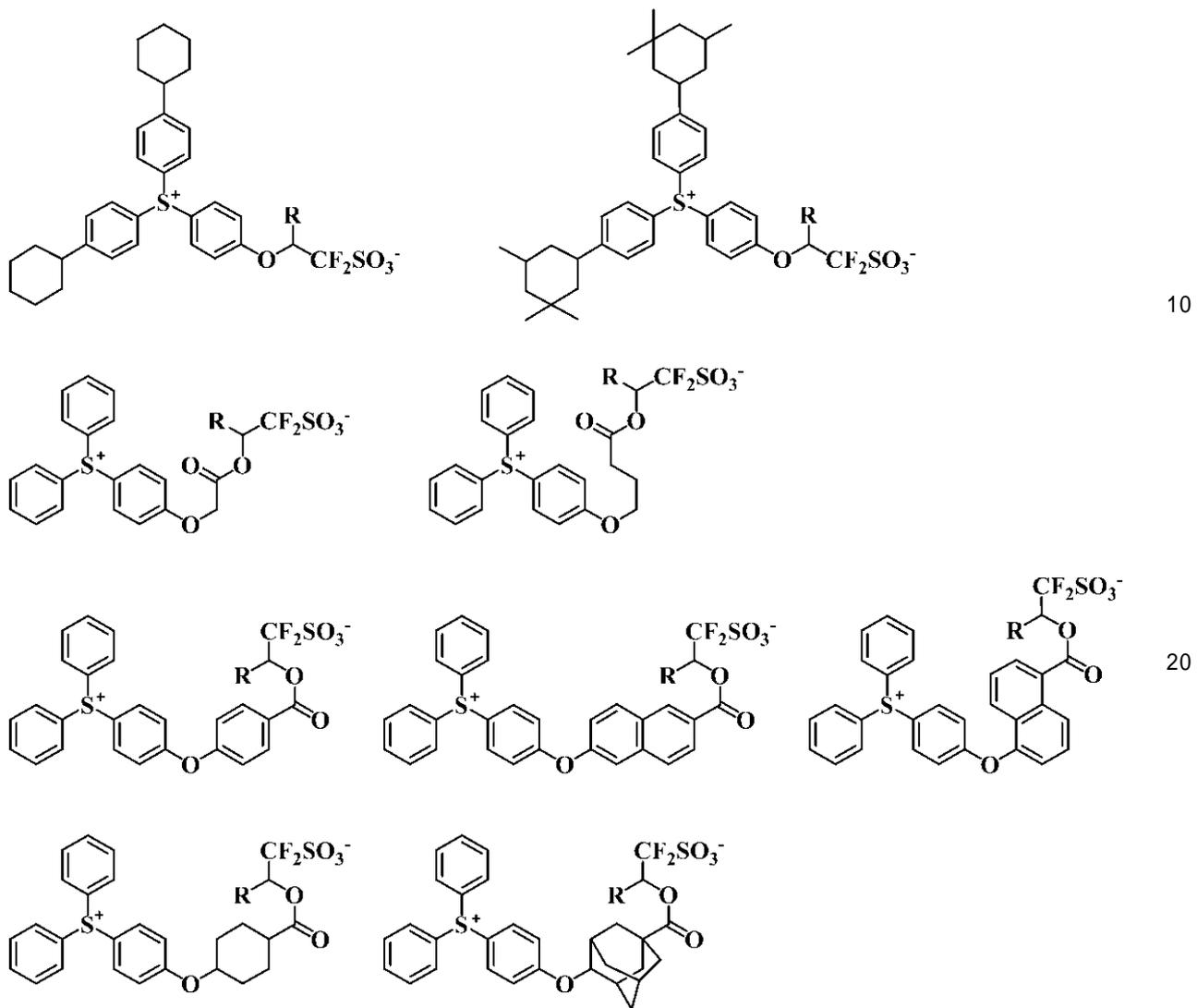
【0145】

【化72】



【0146】

【化 7 3】



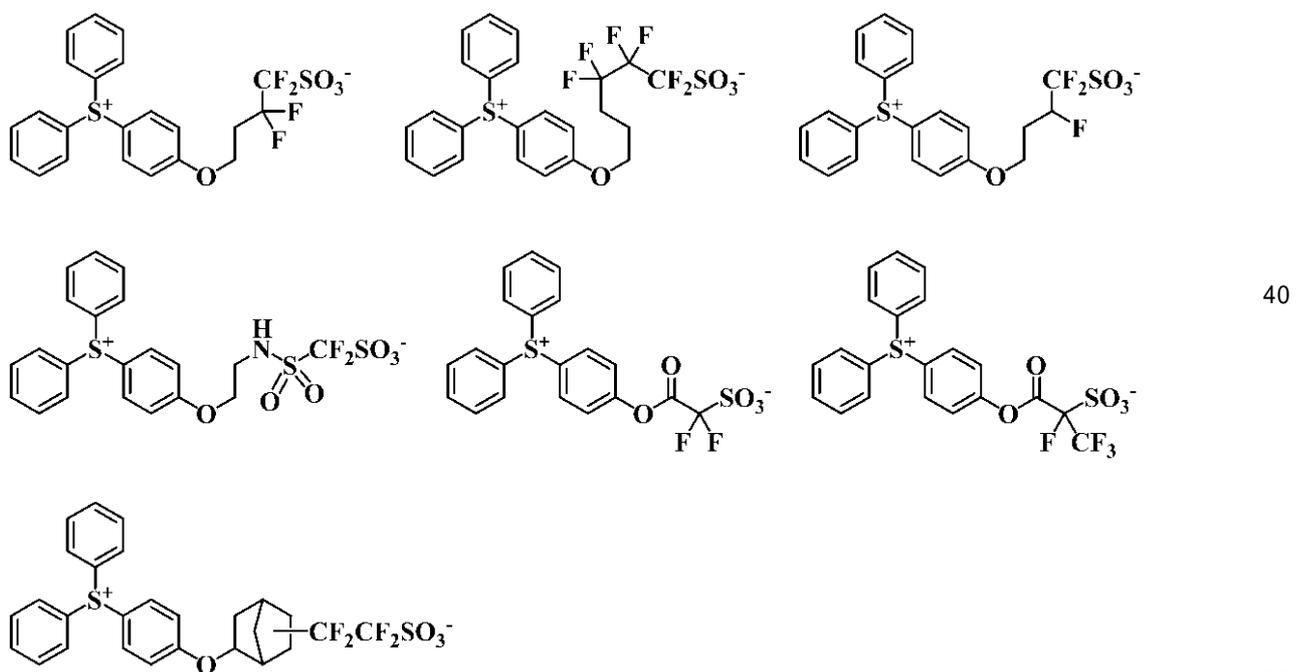
10

20

30

【 0 1 4 7 】

【化 7 4】



40

50

【0148】

前記光酸発生剤のうち、式(4A')又は(4D)で表されるアニオンを含むものは、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(5')で表されるアニオンを含むものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

【0149】

(C)光酸発生剤の添加量は、(B)ベース樹脂100質量部に対し、0.1~40質量部であることが好ましく、更には0.5~20質量部であることが好ましい。(C)光酸発生剤の添加量が前記範囲であれば、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。

【0150】

[(D)有機溶剤]

(D)成分の有機溶剤としては、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、ピルピン酸エチル、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tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-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。

【0151】

これらの有機溶剤の中でも、(C)光酸発生剤の溶解性が特に優れている、1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、及びこれらの混合溶剤が好ましい。

【0152】

有機溶剤の使用量は、(B)ベース樹脂100質量部に対し、200~5,000質量部が好ましく、400~3,000質量部がより好ましい。

【0153】

[(E)含窒素化合物]

本発明のレジスト組成物は、(A)成分である酸拡散制御剤が必須成分であるが、これに加えて含窒素化合物を同じく酸拡散制御剤として添加することもできる。このような含窒素化合物としては、特開2008-111103号公報の段落[0146]~[0164]に記載の、1級、2級又は3級アミン化合物、特にヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル結合を有するアミン化合物が挙げられる。また、特許第3790649号公報に記載の化合物のように、1級又は2級アミンをカーバメート基で保護した化合物も挙げることができる。

【0154】

また、含窒素置換基を有するスルホン酸スルホニウム塩を(E)成分として使用してもよい。このような化合物は、未露光部ではクエンチャーとして機能し、露光部は自身の発生酸との中和によってクエンチャー能を失う、いわゆる光崩壊性塩基として機能する。光崩壊性塩基を用いることによって、露光部と未露光部のコントラストをより強めることができる。光崩壊性塩基としては、例えば特開2009-109595号公報、特開2012-46501号公報等を参考にすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 5 】

(E) 含窒素化合物は、 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は、 (B) ベース樹脂 1 0 0 質量部に対し、 0 . 0 0 1 ~ 1 2 質量部が好ましく、 0 . 0 1 ~ 8 質量部がより好ましい。

【 0 1 5 6 】

[(F) 水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び / 又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤 (疎水性樹脂)]

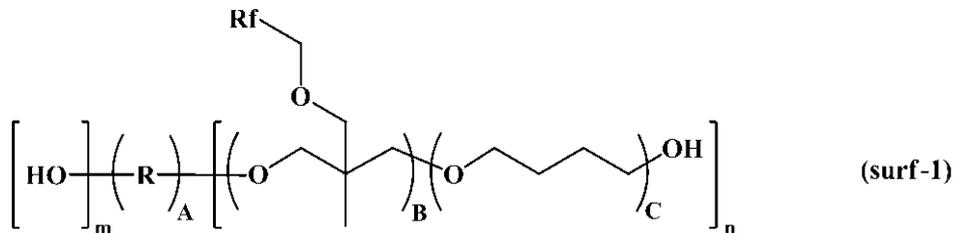
本発明のレジスト組成物は、更に (F) 水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び / 又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤 (疎水性樹脂) を含んでもよい。このような界面活性剤としては、特開 2 0 1 0 - 2 1 5 6 0 8 号公報や特開 2 0 1 1 - 1 6 7 4 6 号公報に記載のものを参照することができる。

10

【 0 1 5 7 】

水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤としては、前記公報に記載の界面活性剤の中でも、 F C - 4 4 3 0、サーフロン (登録商標) S - 3 8 1、サーフィノール (登録商標) E 1 0 0 4、K H - 2 0、K H - 3 0、下記式 (s u r f - 1) で表されるオキセタン開環重合体等が好ましい。これらは、 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

【 化 7 5 】



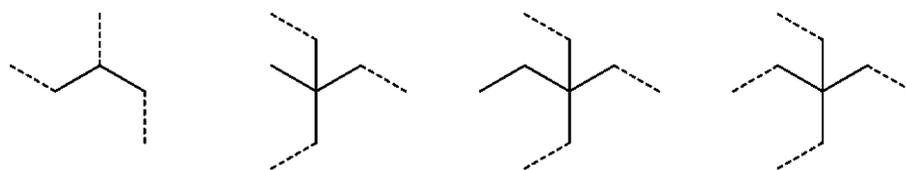
20

【 0 1 5 8 】

ここで、 R、 R f、 A、 B、 C、 m、 n は、前述の記載にかかわらず、式 (s u r f - 1) のみに適用される。 R は、 2 ~ 4 価の炭素数 2 ~ 5 の脂肪族基を表す。前記脂肪族基としては、 2 価のものとしてはエチレン基、 1, 4 - ブチレン基、 1, 2 - プロピレン基、 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレン基、 1, 5 - ペンチレン基等が挙げられ、 3 価又は 4 価のものとしては下記のもの挙げられる。

30

【 化 7 6 】



(式中、破線は、結合手を表し、それぞれグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールから派生した部分構造である。)

【 0 1 5 9 】

これらの中でも、 1, 4 - ブチレン基、 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレン基等が好ましい。

40

【 0 1 6 0 】

R f は、トリフルオロメチル基又はペンタフルオロエチル基を表し、好ましくはトリフルオロメチル基である。 m は、 0 ~ 3 の整数を表し、 n は、 1 ~ 4 の整数を表し、 n と m の和は R の価数を表し、 2 ~ 4 の整数である。 A は、 1 を表す。 B は、 2 ~ 2 5 の整数を表し、好ましくは 4 ~ 2 0 の整数である。 C は、 0 ~ 1 0 の整数を表し、好ましくは 0 又は 1 である。また、式 (s u r f - 1) 中の各構成単位は、その並びを規定したものではなく、ブロック的にもランダム的にも結合してもよい。部分フッ素化オキセタン開環重合体の界面活性剤の製造に関しては、米国特許第 5 6 5 0 4 8 3 号明細書等に詳しい。

50

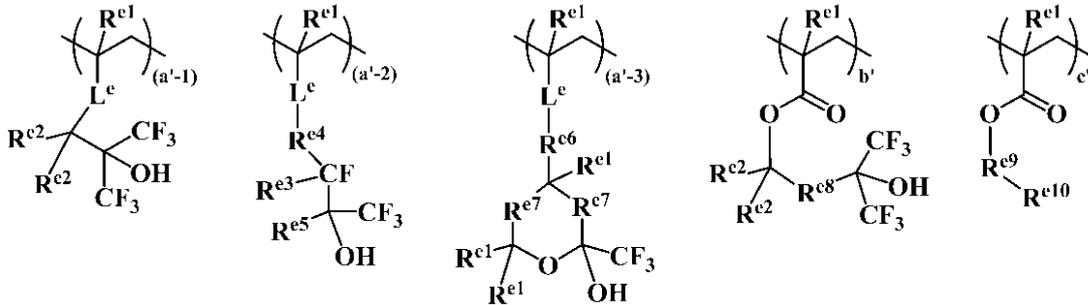
【 0 1 6 1 】

水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤は、A r F液浸露光においてレジスト保護膜を用いない場合、スピコート後のレジスト表面に配向することによって水のしみ込みやリーチングを低減させる機能を有する。そのため、レジスト膜からの水溶性成分の溶出を抑えて露光装置へのダメージを下げるために有用であり、また、露光後、ポストエクスポージャーバーク(P E B)後のアルカリ現像時には可溶化し、欠陥の原因となる異物にもなり難いため有用である。このような界面活性剤は、水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性性質であり、疎水性樹脂とも呼ばれ、特に撥水性が高く滑水性を向上させるものが好ましい。

【 0 1 6 2 】

このような高分子型界面活性剤としては、以下に示す繰り返し単位を含むもの等が挙げられる。

【 化 7 7 】



10

20

【 0 1 6 3 】

式中、 R^{e1} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。 R^{e2} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキル基若しくはフッ素化アルキル基を表し、同一繰り返し単位内の R^{e2} 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、合計して炭素数2~20の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基を表す。

【 0 1 6 4 】

R^{e3} は、フッ素原子、水素原子、又は R^{e4} と結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3~10の非芳香環を形成してもよい。 R^{e4} は、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を表し、1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。 R^{e5} は、1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、 R^{e4} と R^{e5} とが結合してこれらが結合する炭素原子と共に非芳香環を形成していてもよく、この場合、 R^{e4} 、 R^{e5} 及びこれらが結合する炭素原子で炭素数3~12の3価の有機基を形成する。 R^{e6} は、単結合、又は炭素数1~4のアルキレン基を表す。

30

【 0 1 6 5 】

R^{e7} は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 又は $-CR^{e1}R^{e1}-$ を表す。 R^{e8} は、炭素数1~4の直鎖状又は炭素数3~4の分岐状のアルキレン基を表し、同一繰り返し単位内の R^{e2} と結合して、これらが結合する炭素原子と共に炭素数3~6の非芳香環を形成してもよい。

40

【 0 1 6 6 】

R^{e9} は、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基又は1,4-ブチレン基を表す。 R^{e10} は、炭素数3~6の直鎖状のパーフルオロアルキル基、3H-パーフルオロプロピル基、4H-パーフルオロブチル基、5H-パーフルオロペンチル基又は6H-パーフルオロヘキシル基を表す。 L^e は、それぞれ独立に、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-$ 又は $-C(=O)-R^{e11}-C(=O)-O-$ を表し、 R^{e11} は、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。

【 0 1 6 7 】

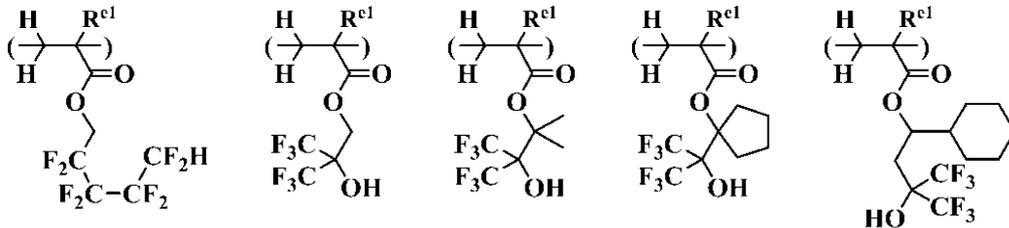
50

また、 $0 < (a' - 1) < 1$ 、 $0 < (a' - 2) < 1$ 、 $0 < (a' - 3) < 1$ 、 $0 < (a' - 1) + (a' - 2) + (a' - 3) < 1$ 、 $0 < b' < 1$ 、 $0 < c' < 1$ であり、 $0 < (a' - 1) + (a' - 2) + (a' - 3) + b' + c' < 1$ である。

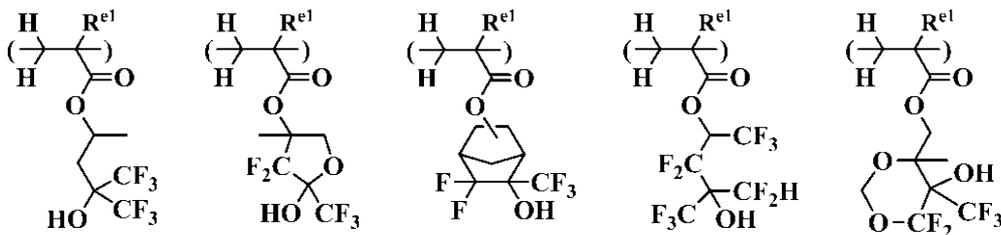
【0168】

前記繰り返し単位の実例を以下に示すが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^{e1} は、前記と同じである。

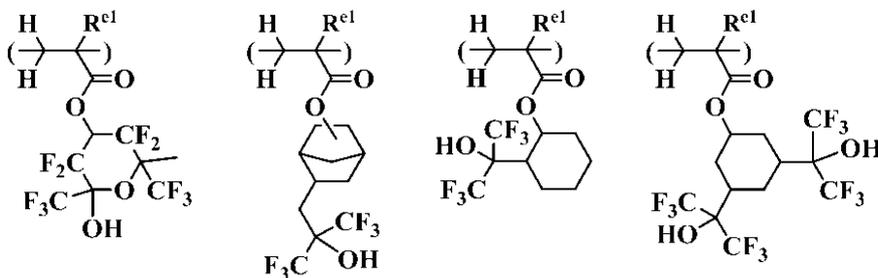
【化78】



10



20



30

【0169】

前記水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤は、特開2008-122932号公報、特開2010-134012号公報、特開2010-107695号公報、特開2009-276363号公報、特開2009-192784号公報、特開2009-191151号公報、特開2009-98638号公報、特開2010-250105号公報、特開2011-42789号公報等も参照できる。

【0170】

前記高分子型界面活性剤のMwは、1,000~50,000が好ましく、2,000~20,000がより好ましい。この範囲内であれば、表面改質効果が十分であり、現像欠陥を生じたりすることが少ない。

【0171】

(F)成分の配合量は、(B)ベース樹脂100質量部に対し、0~20質量部が好ましい。(F)成分を配合する場合、その下限は、0.001質量部が好ましく、0.01質量部がより好ましい。一方、その上限は、15質量部が好ましく、10質量部がより好ましい。

40

【0172】

[(G)その他の成分]

本発明のレジスト組成物は、酸により分解し酸を発生する化合物(酸増殖化合物)、有機酸誘導体、フッ素置換アルコール、酸の作用により現像液への溶解性が変化する重量平均分子量3,000以下の化合物(溶解阻止剤)等を含んでもよい。前記酸増殖化合物としては、特開2009-269953号公報又は特開2010-215608号公報に記

50

載の化合物を参照できる。前記酸増殖化合物の配合量は、(A)ベース樹脂100質量部に対し、0~5質量部が好ましく、0~3質量部がより好ましい。配合量が多すぎると、拡散の制御が難しく、解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こることがある。前記有機酸誘導体、フッ素置換アルコール及び溶解阻止剤としては、特開2009-269953号公報又は特開2010-215608号公報に記載の化合物を参照できる。

【0173】

[パターン形成方法]

本発明は、更に、前述したレジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供する。本発明のレジスト組成物を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。具体的には、例えば、集積回路製造用の基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等)、あるいはマスク回路製造用の基板(Cr、CrO、CrON、MoSi等)に、スピニング等の手法で膜厚が0.05~2μmとなるように本発明のレジスト組成物を塗布し、これをホットプレート上で好ましくは60~150、1~10分間、より好ましくは80~140、1~5分間プリベークし、レジスト膜を形成する。

【0174】

次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを前記のレジスト膜上にかざし、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV等の高エネルギー線を、露光量が好ましくは1~200mJ/cm²、より好ましくは10~100mJ/cm²となるように照射する。露光は、通常の露光法のほか、屈折率1.0以上の液体をレジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸法を用いることも可能である。その場合には、水に不溶な保護膜を用いることも可能である。

【0175】

次いで、ホットプレート上で、好ましくは60~150、1~5分間、より好ましくは80~140、1~3分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。更に、好ましくは0.1~5質量%、より好ましくは2~3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、好ましくは0.1~3分間、より好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することで、基板上に目的のパターンが形成される。

【0176】

前述した水に不溶な保護膜は、レジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために用いられ、大きく分けて2種類ある。1つはレジスト膜を溶解しない有機溶剤によってアルカリ現像前に剥離が必要な有機溶剤剥離型と、もう1つはアルカリ現像液に可溶でレジスト膜可溶部の除去と共に保護膜を除去するアルカリ可溶型である。後者は特に水に不溶でアルカリ現像液に溶解する1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有するポリマーをベースとし、炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8~12のエーテル系溶剤、及びこれらの混合溶剤に溶解させた材料が好ましい。前述した水に不溶でアルカリ現像液に可溶な界面活性剤を炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8~12のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させた材料とすることもできる。

【0177】

また、パターン形成方法の手段として、フォトリソレジスト膜形成後に、純水リンス(ポストソーク)を行うことによって膜表面からの酸発生剤等の抽出、あるいはパーティクルの洗い流しを行ってもよいし、露光後に膜上に残った水を取り除くためのリンス(ポストソーク)を行ってもよい。

【0178】

更に、ダブルパターニング法によってパターン形成をしてもよい。ダブルパターニング法としては、1回目の露光とエッチングで1:3トレンチパターンの下地を加工し、位置をずらして2回目の露光によって1:3トレンチパターンを形成して1:1のパターンを

10

20

30

40

50

形成するトレッチ法、1回目の露光とエッチングで1:3孤立残しパターンの第1の下地を加工し、位置をずらして2回目の露光によって1:3孤立残しパターンを第1の下地の下に形成した第2の下地を加工してピッチが半分の1:1のパターンを形成するライン法が挙げられる。

【0179】

本発明のパターン形成方法において、現像液として前記アルカリ水溶液の現像液のかわりに、有機溶剤を用いて未露光部を現像/溶解させるネガティブトーン現像の手法を用いてもよい。

【0180】

この有機溶剤現像には、現像液として、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、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、酢酸フェニル、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、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-フェニルエチル等から選ばれる1種以上を用いることができる。

【実施例】

【0181】

以下、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に限定されない。なお、使用した装置は、以下のとおりである。

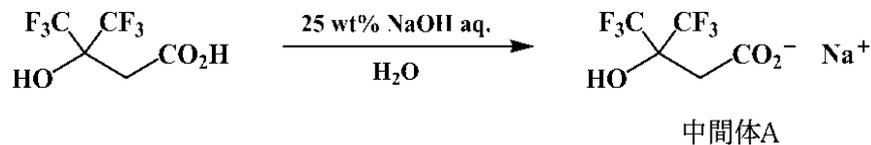
- ・IR：サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、NICOLET 6700
- ・¹H-NMR：日本電子(株)製、ECA-500
- ・¹⁹F-NMR：日本電子(株)製、ECA-500
- ・MALDI-TOF-MS：日本電子(株)製、S3000

【0182】

[1] カルボン酸オニウム塩の合成

[合成例1] 中間体Aの合成

【化79】



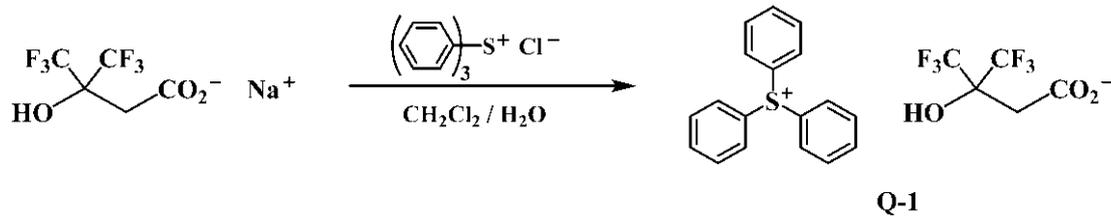
【0183】

100 mLの三口フラスコに、3,3-ビス(トリフルオロメチル)-3-ヒドロキシプロピオン酸(シンクレスト社製) 2.3 g、25質量%水酸化ナトリウム水溶液 1.6 g、水 5 gを入れ、室温で30分間攪拌した。その後メチルイソブチルケトン 50 gを加え反応液を濃縮することで中間体Aを白色固体として2.4 g得た(粗収率96%)。中間体Aは特に精製は加えずに次の反応に使用した。

【0184】

[実施例1-1] カルボン酸オニウム塩Q-1の合成

【化80】



【0185】

100 mLの三口フラスコに、中間体A 2.4 g、トリフェニルスルホニウムクロリドの水溶液20 g及び塩化メチレン20 gを加え、30分攪拌後、有機層を分取し水洗を行い、その後減圧濃縮した。濃縮液にメチルイソブチルケトンを加え、濃縮・共沸脱水を行った後、濃縮液にジイソプロピルエーテルを加えて洗浄を行うことで目的物であるカルボン酸オニウム塩Q-1を油状物として得た(収量4.2 g、収率87%)。

10

【0186】

得られた目的物のスペクトルデータを以下に示す。核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$)の結果を図1及び図2に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ において微量の残溶剤(塩化メチレン、ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、水)が観測されている。

IR (D-ATR): = 3400, 3060, 1650, 1582, 1476, 1448, 1329, 1294, 1274, 1226, 1195, 1139, 1066, 1032, 999, 905, 882, 749, 703, 684, 613 cm^{-1} .

20

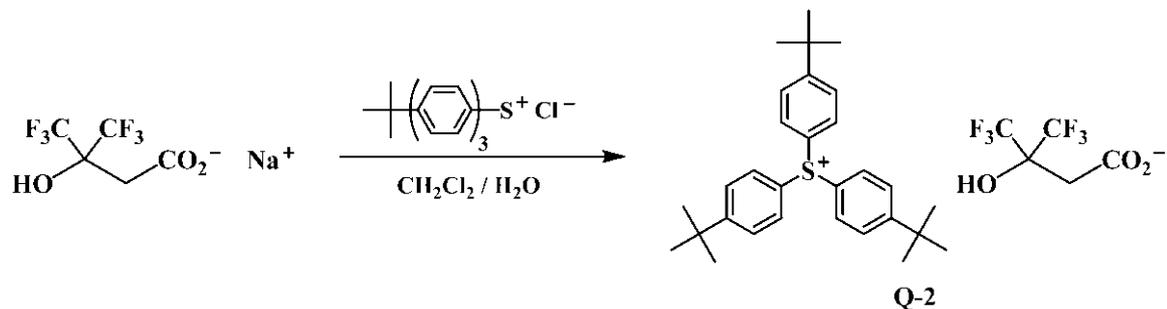
MALDI-TOF-MS: POSITIVE M^+ 263 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$ 相当)

NEGATIVE M^- 225 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_6\text{O}_3^-$ 相当)

【0187】

[実施例1-2]カルボン酸オニウム塩Q-2の合成

【化81】



30

【0188】

トリフェニルスルホニウムクロリドのかわりにトリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムクロリドを使用した以外は、実施例1-1と同様の処方でカルボン酸オニウム塩Q-2を合成した(収率75%)。

【0189】

得られた目的物のスペクトルデータを以下に示す。核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$)の結果を図3及び図4に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ において微量の残溶剤(ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、水)が観測されている。

40

IR (D-ATR): = 3469, 3060, 3022, 2965, 2908, 2871, 1653, 1588, 1468, 1402, 1366, 1328, 1293, 1272, 1222, 1191, 1138, 1112, 1072, 1032, 1000, 902, 833, 725, 702, 682, 636, 597 cm^{-1} .

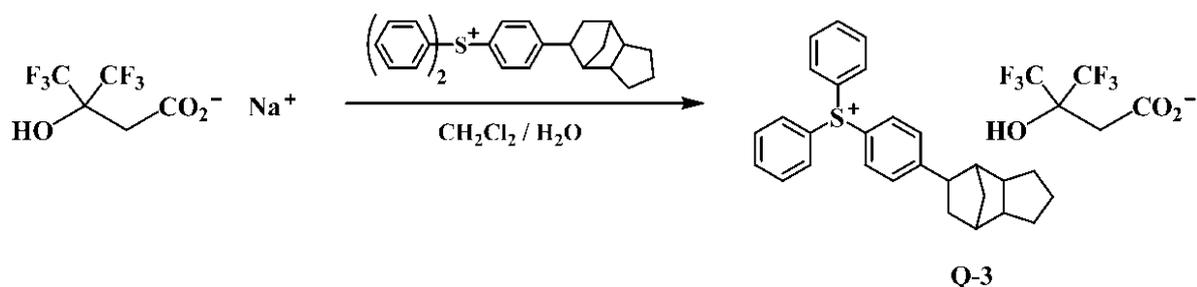
MALDI-TOF-MS: POSITIVE M^+ 431 ($\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{S}^+$ 相当)

NEGATIVE M^- 225 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_6\text{O}_3^-$ 相当)

【0190】

[実施例1-3]カルボン酸オニウム塩Q-3の合成

【化 8 2】



【 0 1 9 1 】

10

トリフェニルスルホニウムクロリドのかわりに[4-(オクタヒドロ-4,7-メタノインデン-5-イル)-フェニル]-ジフェニルスルホニウムクロリドを使用した以外は、実施例1-1と同様の処方でカルボン酸オニウム塩Q-3を合成した(収率89%)。

【 0 1 9 2 】

得られた目的物のスペクトルデータを以下に示す。核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$)の結果を図5及び図6に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ において微量の残溶剤(塩化メチレン、ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、水)が観測されている。

IR (D-ATR): = 3394, 3059, 2947, 2864, 1645, 1589, 1476, 1447, 1329, 1294, 1274, 1227, 1195, 1140, 1069, 1033, 1000, 906, 883, 854, 831, 787, 749, 703, 684, 628, 613, 571, 556 cm^{-1} .

MALDI-TOF-MS: POSITIVE M^+397 ($\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{S}^+$ 相当)

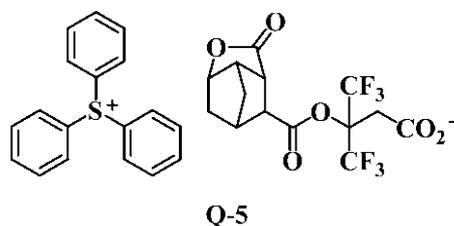
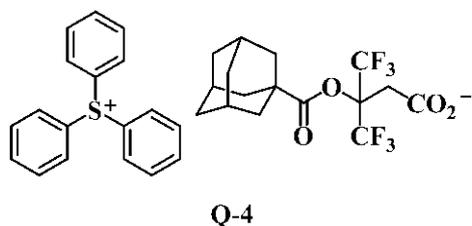
NEGATIVE M^-225 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_6\text{O}_3^-$ 相当)

【 0 1 9 3 】

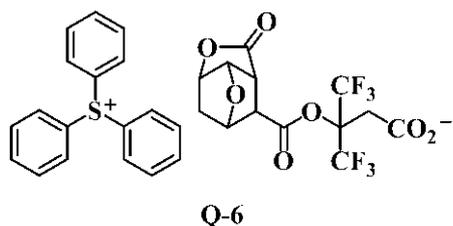
[実施例1-4~1-6]カルボン酸オニウム塩Q-4~Q-6の合成

対応する原料及び公知の有機化学反応を利用し、下記式で表されるカルボン酸オニウム塩Q-4~Q-6を合成した。

【化 8 3】



30



40

【 0 1 9 4 】

[2]ポリマーの合成

本発明のレジスト組成物に用いるポリマーを以下に示す処方で合成した。なお、得られたポリマーの重量平均分子量(Mw)は、溶剤としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミアクションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算値として測定した。

【 0 1 9 5 】

50

【合成例 2 - 1】ポリマー P 1 の合成

窒素雰囲気下、フラスコに、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 4.7 g、
 - メタクリルオキシ - - ブチロラクトン 16.9 g、メタクリル酸 3 - エチル - 3
 - exo - テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル 10.4 g、メタクリル酸 1 -
 tert - ブチルシクロペンチル 10.4 g、V - 601 (和光純薬工業(株)製) 0.46
 g、2 - メルカプトエタノール 0.39 g、及び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) を 79 g とり、単量体 - 重合開始剤溶液を調製した。窒素雰
 囲気とした別のフラスコに PGMEA を 26 g とり、攪拌しながら 80 °C まで加熱した後
 、前記単量体 - 重合開始剤溶液を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、重合液の温度を 8
 0 °C に保ったまま 2 時間攪拌を続け、次いで室温まで冷却した。得られた重合液を、激し
 く攪拌したメタノール 640 g に滴下し、析出したポリマーをろ別した。得られたポリマ
 ーをメタノール 240 g で 2 回洗浄した後、50 °C で 20 時間真空乾燥して白色粉末状の
 ポリマー P 1 を得た (収量 35.3 g、収率 88%)。GPC にて分析したところ、ポリ
 マー P 1 の Mw は 6,480、分散度は 1.74 であった。

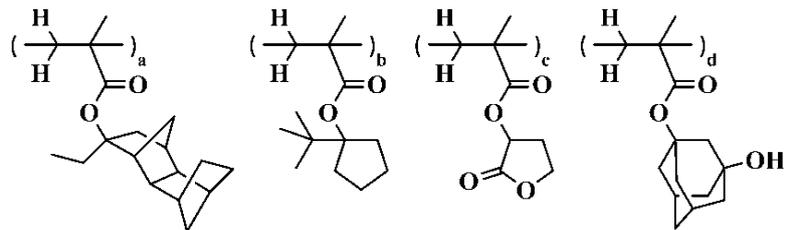
10

【0196】

【化 84】

ポリマー P1

(a=0.15, b=0.25, c=0.50, d=0.10)



20

【0197】

【合成例 2 - 2 ~ 2 - 14】ポリマー P 2 ~ P 14 の合成

モノマーの種類、配合比を変えた以外は、合成例 2 - 1 と同様の手順により、表 1 に示
 すポリマーを製造した。なお、表 1 において、導入比はモル比である。また表 1 中、各単
 位の構造を下記表 2 ~ 4 に示す。

【0198】

【表 1】

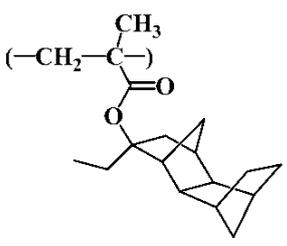
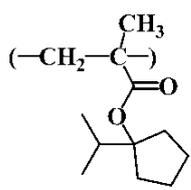
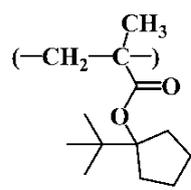
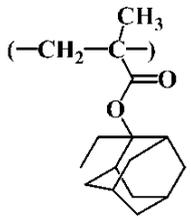
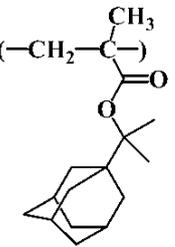
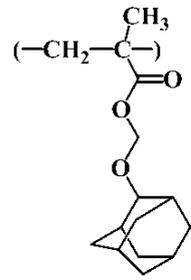
ポリマー	単位 1(導入比)		単位 2(導入比)		単位 3(導入比)		単位 4(導入比)		Mw	Mw/Mn
P1	A-1	0.15	A-3	0.25	B-4	0.50	B-6	0.10	6,480	1.74
P2	A-1	0.15	A-2	0.25	B-4	0.50	B-6	0.10	6,520	1.72
P3	A-1	0.15	A-4	0.25	B-4	0.50	B-6	0.10	6,350	1.69
P4	A-1	0.15	A-5	0.25	B-4	0.50	B-6	0.10	6,450	1.70
P5	A-1	0.15	A-6	0.25	B-4	0.50	B-6	0.10	6,530	1.68
P6	A-1	0.15	A-3	0.25	B-1	0.50	B-6	0.10	6,270	1.74
P7	A-1	0.15	A-3	0.25	B-2	0.50	B-6	0.10	6,810	1.67
P8	A-1	0.15	A-3	0.25	B-3	0.50	B-6	0.10	6,530	1.72
P9	A-1	0.15	A-3	0.25	B-5	0.50	B-6	0.10	6,410	1.65
P10	A-1	0.40	B-4	0.50	B-6	0.10	-		6,380	1.71
P11	A-2	0.20	A-3	0.20	B-2	0.50	B-6	0.10	6,600	1.69
P12	A-4	0.20	A-6	0.20	B-3	0.50	B-6	0.10	6,590	1.64
P13	A-1	0.15	A-3	0.32	B-4	0.50	C-1	0.03	6,910	1.75
P14	A-1	0.15	A-3	0.32	B-4	0.50	C-2	0.03	6,870	1.71

10

20

【 0 1 9 9 】

【表 2】

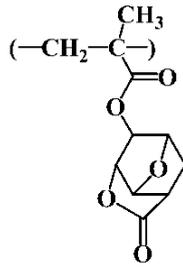
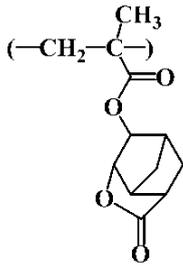
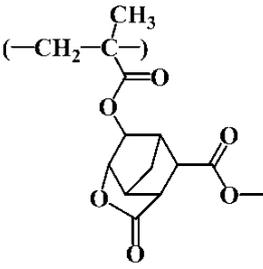
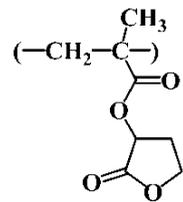
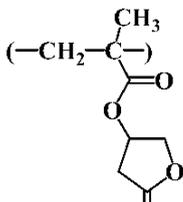
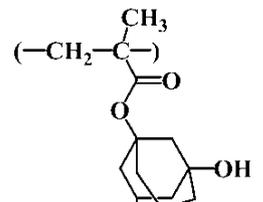
A-1	A-2	A-3
		
A-4	A-5	A-6
		

30

40

【 0 2 0 0 】

【表 3】

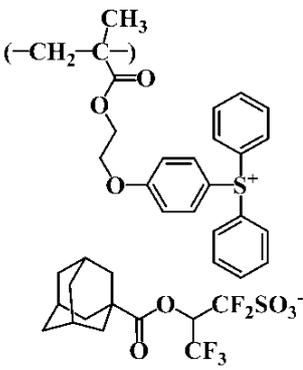
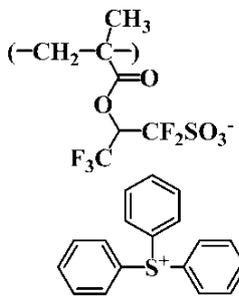
B-1	B-2	B-3
		
B-4	B-5	B-6
		

10

【0201】

20

【表 4】

C-1	C-2
	

30

【0202】

[3] レジスト組成物の調製

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 19、比較例 1 - 1 ~ 1 - 8]

酸拡散制御剤 (Q - 1 ~ Q - 6)、比較用酸拡散制御剤 (Q - A ~ Q - H)、ポリマー (P 1 ~ P 14)、光酸発生剤 (PAG - X ~ PAG - Z)、及びアルカリ可溶型界面活性剤 SF - 1 を、下記表 5 及び 6 に示す組成で、界面活性剤 A (オムノバ社製) 0.01 質量% を含む溶剤中に溶解して溶液を調製し、該溶液を 0.2 μm のテフロン (登録商標) 製フィルターでろ過することにより、レジスト組成物を調製した。

40

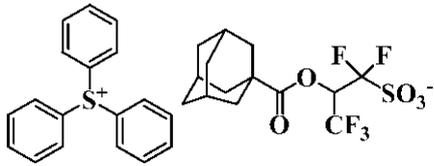
【0203】

なお、表 5 及び 6 において、溶剤、光酸発生剤、アルカリ可溶型界面活性剤 SF - 1、比較用酸拡散制御剤 (Q - A ~ Q - H) の詳細は、以下のとおりである。

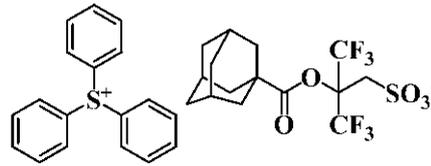
- ・溶剤：PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)
GBL (γ-ブチロラクトン)

【0204】

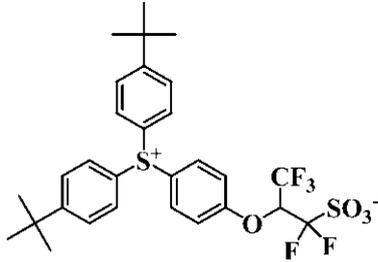
- ・光酸発生剤：下記式で表される化合物



PAG-X



PAG-Y



PAG-Z

10

【 0 2 0 5 】

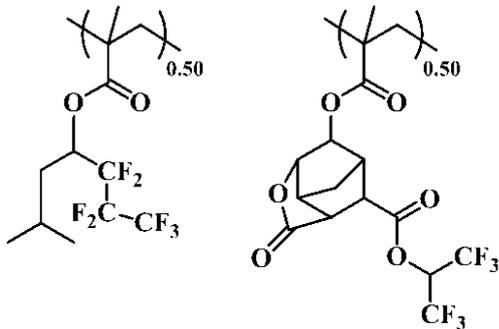
・アルカリ可溶性界面活性剤 S F - 1 :

ポリ(メタクリル酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - イソブチル - 1 - ブチル・メタクリル酸 9 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロエチルオキシカルボニル) - 4 - オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン - 5 - オン - 2 - イル)

Mw = 7,700、分散度 = 1.82

20

【 化 8 5 】



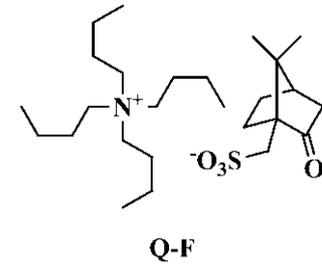
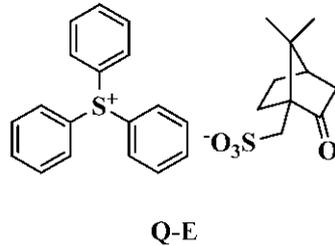
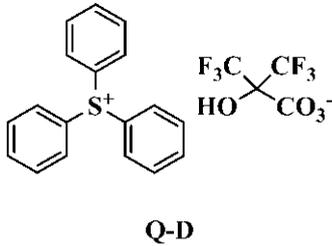
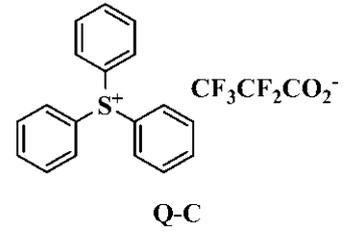
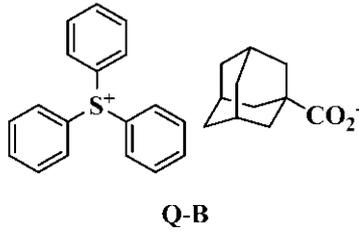
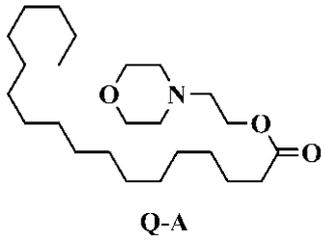
SF-1

30

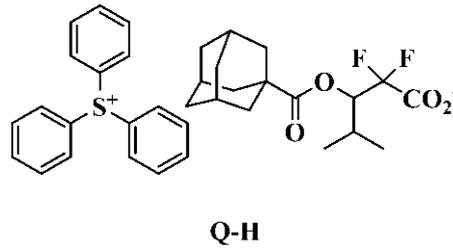
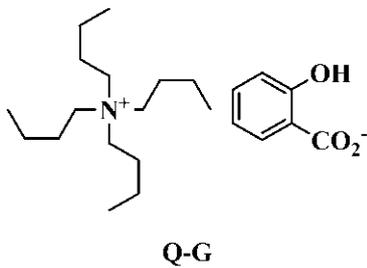
【 0 2 0 6 】

・比較用酸拡散制御剤：下記式で表されるオニウム塩

【化 8 6】



10



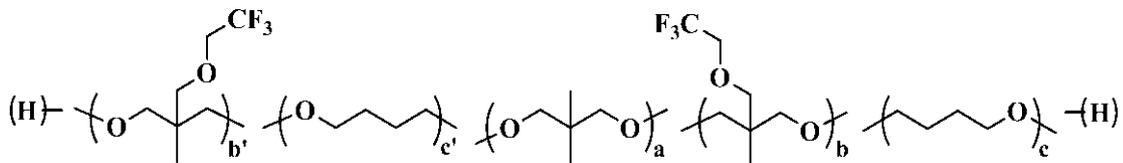
20

【 0 2 0 7 】

・界面活性剤 A :

3 - メチル - 3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシメチル) オキセタン ・ テトラヒドロフラン ・ 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール 共重合物 (オムノバ社製)

【化 8 7】



30

$$a : (b + b') : (c + c') = 1 : 4 \sim 7 : 0.01 \sim 1 \text{ (モル比)}$$

$$Mw = 1,500$$

【 0 2 0 8 】

【表5】

	レジスト組成物	樹脂 (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	酸拡散制御剤 (質量部)	界面活性剤 (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)
実施例 2-1	R-1	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-2	R-2	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-3	R-3	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-3 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-4	R-4	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-4 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-5	R-5	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-5 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-6	R-6	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-6 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-7	R-7	P-2 (80)	PAG-X (7.6)	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-8	R-8	P-3 (80)	PAG-X (5.0)	Q-4 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-9	R-9	P-4 (80)	PAG-X (5.0)	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-10	R-10	P-5 (80)	PAG-X (5.0)	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-11	R-11	P-6 (80)	PAG-X (5.0)	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-12	R-12	P-7 (80)	PAG-X (5.0)	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-13	R-13	P-8 (80)	PAG-X (5.0)	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-14	R-14	P-9 (80)	PAG-X (5.0)	Q-4 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-15	R-15	P-10 (80)	PAG-X (5.0)	Q-6 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-16	R-16	P-11 (80)	PAG-X (5.0)	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-17	R-17	P-12 (80)	PAG-Y (11.2)	Q-5 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-18	R-18	P-13 (80)	-	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
実施例 2-19	R-19	P-14 (80)	-	Q-2 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)

10

20

30

【0209】

【表6】

	レジスト組成物	樹脂 (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	酸拡散制御剤 (質量部)	界面活性剤 (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)
比較例 1-1	R-20	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-A (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-2	R-21	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-B (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-3	R-22	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-C (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-4	R-23	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-D (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-5	R-24	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-E (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-6	R-25	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-F (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-7	R-26	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-G (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-8	R-27	P-1 (80)	PAG-Z (7.6)	Q-H (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)

40

50

【 0 2 1 0 】

[4]レジスト組成物の評価：A r F 露光 (1)

[実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 9、比較例 2 - 1 ~ 2 - 8]

シリコン基板上に反射防止膜溶液（日産化学工業(株)製ARC29A）を塗布し、200 で60秒間ベークして作製した反射防止膜（100nm膜厚）基板の上に、各レジスト組成物（R - 1 ~ R - 2 7）をスピニングし、ホットプレートを用いて100 で60秒間ベークし、膜厚90nmのレジスト膜を作製した。これをA r F エキシマレーザーキャナー（(株)ニコン製、NSR-S610C、NA1.30、二重極、C r マスク）を用いて液浸露光した後、80 で60秒間P E Bを施し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行った。

10

【 0 2 1 1 】

[評価方法]

レジストの評価は、40nmの1 : 1ラインアンドスペースパターンを対象とし、電子顕微鏡にて観察、ライン寸法幅が40nmとなる露光量を最適露光量（ E_{op} 、 mJ/cm^2 ）とした。最適露光量におけるパターン形状を比較し、良否を判別した。

【 0 2 1 2 】

更に、40nmの1 : 1ラインアンドスペースのライン部の線幅変動をSEMにより測定し、ライン幅ラフネス（LWR）とした（30点測定、3値を算出）。LWR値が小さいほど、ラインパターンの揺らぎがなく、良好である。なお、本評価方法においては、良：3.3nm未満、不良：3.3nm以上とした。

20

【 0 2 1 3 】

次いで、現像後に形成されたパターン中の欠陥数を欠陥検査装置KLA2800（KLA-Tencor(株)製）により検査し、次式に従って欠陥密度を求めた。

欠陥密度（個/cm²）= 検出された総欠陥数 / 検査面積

形成したパターン：40nmの1 : 1ラインアンドスペースの繰り返しパターン

欠陥検査条件：光源UV、検査ピクセルサイズ0.28μm、セルツーセルモード

本評価方法においては、良好：0.05個/cm²未満、不良：0.05個/cm²以上とした。

【 0 2 1 4 】

また、露光量を大きくすることでライン寸法を細らせた場合に、ラインが倒れずに解像する最小寸法を求め、倒れ限界（nm）とした。数値が小さいほど倒れ耐性が高く好ましい。

30

【 0 2 1 5 】

結果を表7及び8に示す。

【 0 2 1 6 】

【表 7】

	レジスト組成物	E_{op} (mJ/cm ²)	パターン形状	LWR (nm)	欠陥密度 (個/cm ²)	倒れ限界 (nm)
実施例 3-1	R-1	40	矩形	3.2	0.02	29
実施例 3-2	R-2	41	矩形	3.1	0.01	30
実施例 3-3	R-3	39	矩形	3.1	0.03	28
実施例 3-4	R-4	40	矩形	3.0	0.02	29
実施例 3-5	R-5	41	矩形	3.0	0.01	30
実施例 3-6	R-6	40	矩形	2.9	0.03	31
実施例 3-7	R-7	40	矩形	3.1	0.02	32
実施例 3-8	R-8	40	矩形	3.0	0.02	31
実施例 3-9	R-9	42	矩形	2.9	0.03	30
実施例 3-10	R-10	38	矩形	2.9	0.02	30
実施例 3-11	R-11	39	矩形	3.0	0.01	29
実施例 3-12	R-12	41	矩形	3.2	0.02	28
実施例 3-13	R-13	40	矩形	3.1	0.01	31
実施例 3-14	R-14	41	矩形	3.0	0.02	30
実施例 3-15	R-15	38	矩形	3.1	0.01	29
実施例 3-16	R-16	41	矩形	2.9	0.03	30
実施例 3-17	R-17	39	矩形	3.1	0.02	31
実施例 3-18	R-18	40	矩形	2.9	0.02	28
実施例 3-19	R-19	40	矩形	2.8	0.03	29

10

20

30

【 0 2 1 7 】

【表 8】

	レジスト組成物	E_{op} (mJ/cm ²)	パターン形状	LWR (nm)	欠陥密度 (個/cm ²)	倒れ限界 (nm)
比較例 2-1	R-20	47	不良、頭張り	4.3	0.09	45
比較例 2-2	R-21	44	不良、やや裾引き	3.9	0.09	43
比較例 2-3	R-22	43	不良、やや裾引き	4.0	0.08	41
比較例 2-4	R-23	42	不良、やや裾引き	4.1	0.07	40
比較例 2-5	R-24	42	不良、やや裾引き	4.0	0.08	42
比較例 2-6	R-25	48	不良、やや裾引き	3.9	0.09	43
比較例 2-7	R-26	47	不良、やや裾引き	3.8	0.08	39
比較例 2-8	R-27	42	不良、やや裾引き	3.7	0.06	38

10

【0218】

表7及び8に示した結果より、本発明のレジスト組成物は、高解像性でパターン形状及びLWRにも優れ、かつ欠陥数も少なく、ArF液浸リソグラフィーの材料として好適であることが示された。

20

【0219】

[5] レジスト組成物の評価：ArF露光(2)

[実施例4-1~4-19、比較例3-1~3-8]

各レジスト組成物(R-1~R-27)を、信越化学工業(株)製スピンオンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上にケイ素含有スピンオンハードマスクSHB-A940(ケイ素の含有量が43質量%)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上へスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、膜厚100nmのレジスト膜を作製した。これをArF液浸エキシマレーザースキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、4/5輪帯照明)を用いて、以下に説明するマスクA又はBを介してパターン露光を行った。

30

【0220】

ウエハー上寸法がピッチ100nm、ライン幅50nmのラインが配列された6%ハーフトーン位相シフトマスクAを用いて照射を行った。露光後60秒間PEBを施した後、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行った。その結果、マスクで遮光された未露光部分が現像液に溶解してイメージ反転されたスペース幅50nm、ピッチ100nmのラインアンドスペースパターン(LSパターン)を得た。

【0221】

ウエハー上寸法がピッチ200nm、ライン幅45nmのラインが配列された6%ハーフトーン位相シフトマスクBを用いて照射を行った。露光後60秒間の熱処理(PEB)を施した後、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行った。その結果、マスクで遮光された未露光部分が現像液に溶解してイメージ反転されたスペース幅45nm、ピッチ200nmの孤立スペースパターン(トレンチパターン)を得た。

40

【0222】

[感度評価]

感度として、前記マスクAを用いた評価において、スペース幅50nm、ピッチ100nmのLSパターンが得られる最適な露光量 E_{op} (mJ/cm²)を求めた。

【0223】

50

[露光裕度 (E L) 評価]

露光裕度評価として、前記マスク A を用いた L S パターンにおける 50 nm のスペース幅の $\pm 10\%$ (45 ~ 55 nm) の範囲内で形成される露光量から、次式により露光裕度 (単位 : %) を求めた。

$$EL (\%) = (| E_1 - E_2 | / E_{op}) \times 100$$

E_1 : スペース幅 45 nm、ピッチ 100 nm の L S パターンを与える最適な露光量

E_2 : スペース幅 55 nm、ピッチ 100 nm の L S パターンを与える最適な露光量

E_{op} : スペース幅 50 nm、ピッチ 100 nm の L S パターンを与える最適な露光量

【 0 2 2 4 】

[ラインウィズスラフネス (L W R) 評価]

10

前記マスク A を用いた評価において、前記感度評価における最適露光量で照射して L S パターンを得た。(株)日立ハイテクノロジーズ製 TDSEM (S-9380) でスペース幅の長手方向に 10 箇所の寸法を測定し、その結果から標準偏差 () の 3 倍値 (3) を L W R として求めた。この値が小さいほど、スラフネスが小さく均一なスペース幅のパターンが得られる。

【 0 2 2 5 】

[マスクエラーファクター (M E F) 評価]

前記マスク A を用いた評価において、マスクのピッチは固定したまま、マスクのライン幅を変えて、前記感度評価における最適露光量で照射してパターン形成した。マスクのライン幅とパターンのスペース幅の変化から、次式により M E F の値を求めた。この値が 1

20

$$MEF = (\text{パターンのスペース幅} / \text{マスクのライン幅}) - b$$

b : 定数

【 0 2 2 6 】

[焦点深度 (D O F) マージン評価]

前記マスク B を用いたトレンチパターンにおける 35 nm のスペース幅を形成する露光量及び焦点深度をそれぞれ最適露光量及び最適焦点深度としたまま、焦点深度を変化させたときに、35 nm スペース幅の $\pm 10\%$ (31.5 ~ 38.5 nm) の範囲内で形成される焦点深度 (D O F) マージン (単位 : nm) を求めた。この値が大きいほど焦点深度の変化に対するパターン寸法変化が小さく、焦点深度 (D O F) マージンが良好である。

30

【 0 2 2 7 】

結果を表 9 及び 10 に示す。

【 0 2 2 8 】

【表 9】

	レジスト組成物	E_{op} (mJ/cm ²)	EL (%)	LWR (nm)	MEF	DOF (nm)
実施例 4-1	R-1	40	18	3.2	3.2	150
実施例 4-2	R-2	41	19	3.0	3.4	140
実施例 4-3	R-3	39	18	3.1	3.3	150
実施例 4-4	R-4	40	17	2.9	3.3	130
実施例 4-5	R-5	41	19	3.0	3.2	140
実施例 4-6	R-6	40	18	3.1	3.3	150
実施例 4-7	R-7	40	19	3.2	3.5	150
実施例 4-8	R-8	40	19	3.2	3.2	140
実施例 4-9	R-9	42	18	3.3	3.4	130
実施例 4-10	R-10	38	17	3.0	3.3	150
実施例 4-11	R-11	39	19	3.1	3.2	140
実施例 4-12	R-12	41	18	3.0	3.4	130
実施例 4-13	R-13	40	19	2.9	3.2	150
実施例 4-14	R-14	41	18	3.0	3.1	150
実施例 4-15	R-15	38	18	3.1	3.3	140
実施例 4-16	R-16	41	17	3.0	3.2	150
実施例 4-17	R-17	39	18	2.9	3.2	150
実施例 4-18	R-18	40	17	3.1	3.1	140
実施例 4-19	R-19	40	18	3.2	3.1	150

10

20

30

【 0 2 2 9 】

【表 10】

	レジスト組成物	E_{op} (mJ/cm ²)	EL (%)	LWR (nm)	MEF	DOF (nm)
比較例 3-1	R-20	47	10	4.6	4.3	70
比較例 3-2	R-21	44	12	4.2	4.4	80
比較例 3-3	R-22	43	11	4.0	4.5	80
比較例 3-4	R-23	42	10	4.1	4.2	100
比較例 3-5	R-24	42	12	4.5	4.3	90
比較例 3-6	R-25	48	13	4.4	4.3	100
比較例 3-7	R-26	47	10	4.3	4.4	80
比較例 3-8	R-27	42	14	3.9	3.9	100

10

【0230】

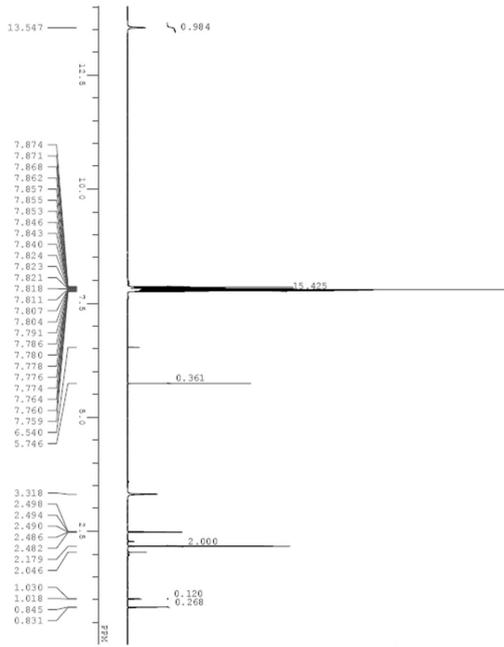
表 9 及び 10 に示した結果より、本発明のレジスト組成物は、有機溶剤現像によるネガティブパターン形成においてホール寸法均一性やLSパターンの露光裕度、LWR、MEFに優れることがわかった。また、トレンチパターンの焦点深度(DOF)マージンに優れることも確認された。以上のことから、本発明のレジスト組成物は、有機溶剤現像プロセスにも有用であることが示唆された。

20

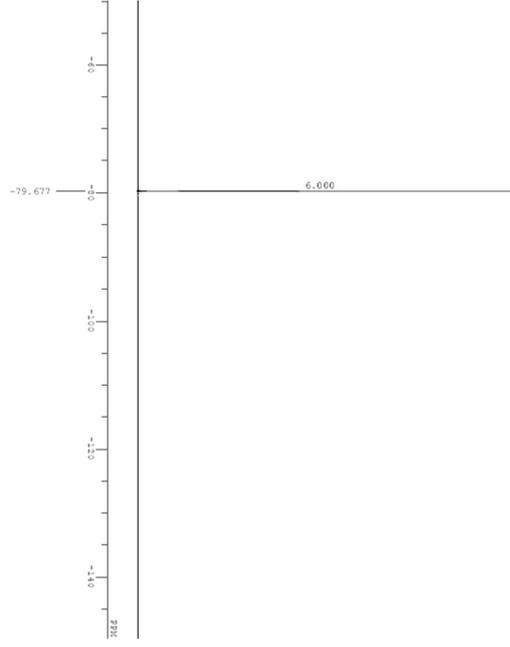
【0231】

なお、本発明は、前記実施形態に限定されるものではない。前記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

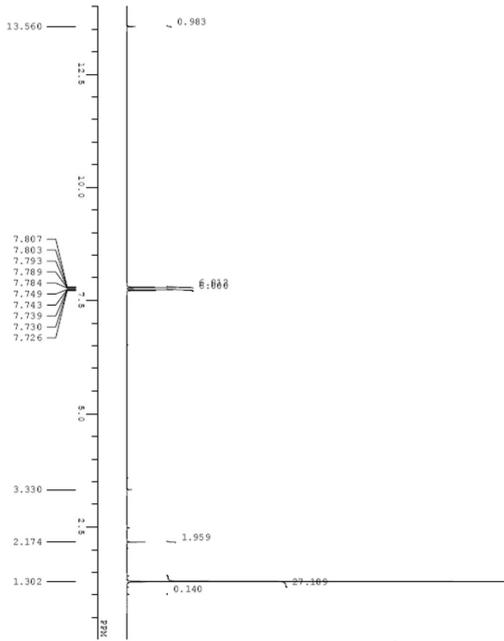
【 図 1 】



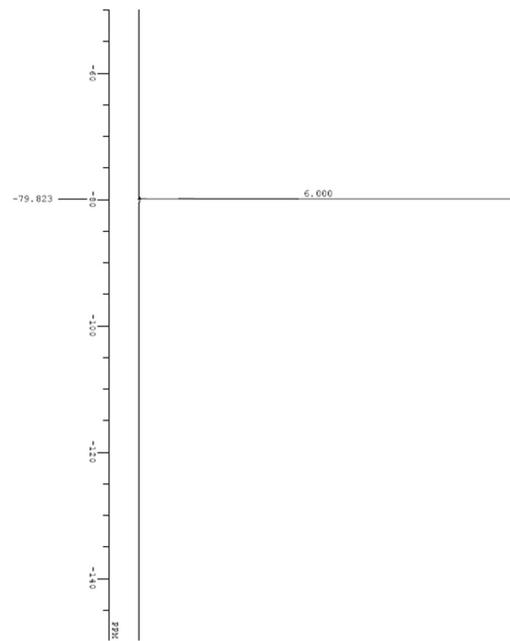
【 図 2 】



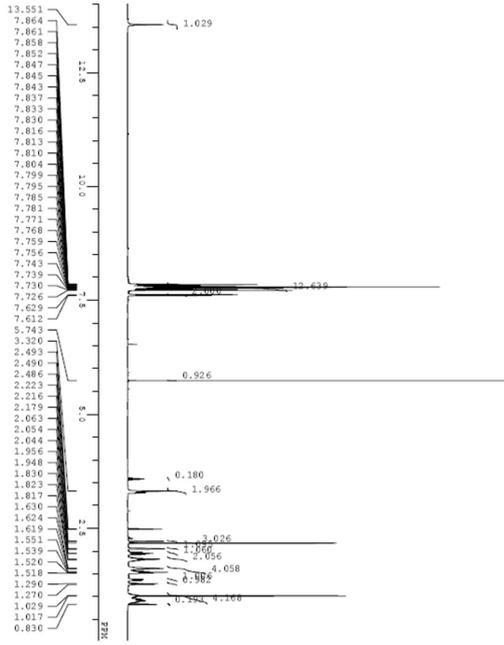
【 図 3 】



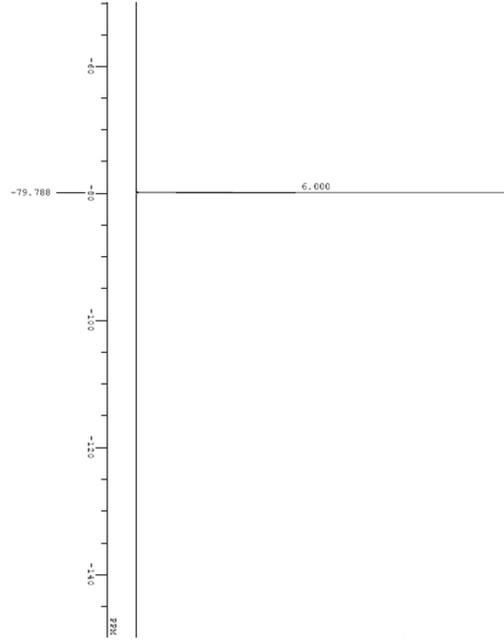
【 図 4 】



【 5 】



【 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i>	<i>5 0 3 A</i>
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/039</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i>	<i>5 0 1</i>
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/038</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/039</i>	<i>6 0 1</i>
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/038</i>	<i>6 0 1</i>
<i>C 0 9 K</i>	<i>3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i>	<i>5 0 4</i>
			<i>G 0 3 F</i>	<i>7/20</i>	<i>5 2 1</i>
			<i>C 0 9 K</i>	<i>3/00</i>	<i>K</i>

- (56)参考文献 特開2002-072482(JP,A)
 特開平11-125907(JP,A)
 特開2015-054833(JP,A)
 特開2015-225251(JP,A)
 国際公開第2009/106991(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C
 C 0 7 D
 C 0 9 K
 G 0 3 F
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)