

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5112563号
(P5112563)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int. Cl.		F I		
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11 501
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30 575
C08F	20/10	(2006.01)	C08F	20/10

請求項の数 4 (全 72 頁)

(21) 出願番号	特願2012-3193 (P2012-3193)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成24年1月11日(2012.1.11)		東京応化工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2006-342958 (P2006-342958) の分割		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
原出願日	平成18年12月20日(2006.12.20)	(74) 代理人	100106909
(65) 公開番号	特開2012-118543 (P2012-118543A)		弁理士 棚井 澄雄
(43) 公開日	平成24年6月21日(2012.6.21)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成24年1月11日(2012.1.11)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100126882
			弁理士 五十嵐 光永
		(72) 発明者	竹下 優
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト被覆膜形成用材料およびレジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

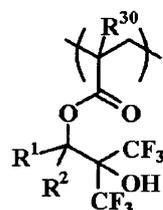
【請求項1】

少なくとも、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂成分(A)が有機溶剤(S)に溶解してなるレジスト被覆膜形成用材料であって、

前記樹脂成分(A)が、アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a)を75~100モル%の割合で有する樹脂成分(ただし下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものを除く。)であり、

前記有機溶剤(S)が、水酸基を有さないエーテル系有機溶剤およびアルコール系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶剤(S1)を含有することを特徴とするレジスト被覆膜形成用材料。

【化1】



(1)

(式中、R¹、R²は同一又は異種の水素原子、又は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又

は環状のアルキル基で、 R^1 と R^2 が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、 R^3 は水素原子又はメチル基である。)

【請求項2】

前記有機溶剤(S1)が、水酸基を有さない環状または鎖状のエーテル系有機溶剤およびアルコール系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のレジスト被覆膜形成用材料。

【請求項3】

前記有機溶剤(S1)が、ジイソペンチルエーテル、1,8-シネオールおよびイソブタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載のレジスト被覆膜形成用材料。

10

【請求項4】

支持体上に、化学増幅型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜上に請求項1～3のいずれか一項に記載のレジスト被覆膜形成用材料を用いてレジスト被覆膜を形成し、レジスト積層体を得る工程、前記レジスト積層体に対して露光を行う工程、および前記レジスト積層体に現像処理を施してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト被覆膜形成用材料およびレジストパターン形成方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、EUV(極紫外線)やX線などについても検討が行われている。

30

【0003】

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィ特性が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジストが用いられている。

化学増幅型レジストの反応機構は、露光すると、酸発生剤から酸が発生し、その酸の作用によってベース樹脂のアルカリ溶解性が変化するというものである。たとえばポジ型の場合、ベース樹脂としては、一般的に、酸発生剤から発生した酸の作用により解離する酸解離性溶解抑制基を有する樹脂が用いられており、該樹脂に酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、当該樹脂のアルカリ溶解性が増大する。

40

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用される化学増幅型レジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(アクリル系樹脂)が主流である(たとえば特許文献1参照)。なお、「(メタ)アクリル酸」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸と、2位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリル酸エステルとは、1位に水素原子が結合したアクリル酸

50

エステルと、 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とは、 位に水素原子が結合したアクリレートと、 位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。

【0004】

解像性の更なる向上のための手法の1つとして、露光機の対物レンズと試料との間に、空気よりも高屈折率の液体(液浸媒体)を介在させて露光(浸漬露光)を行うリソグラフィ法、所謂、液浸リソグラフィ(Liquid Immersion Lithography。以下、液浸露光ということがある。)が知られている(たとえば、非特許文献1参照)。

液浸露光によれば、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様の高解像性を達成でき、しかも焦点深度幅の低下もないといわれている。また、液浸露光は、既存の露光装置を用いて行うことができる。そのため、液浸露光は、低コストで、高解像性で、かつ焦点深度幅にも優れるレジストパターンの形成を実現できると予想され、多額な設備投資を必要とする半導体素子の製造において、コスト的にも、解像度等のリソグラフィ特性的にも、半導体産業に多大な効果を与えるものとして大変注目されている。

液浸露光は、あらゆるパターン形状の形成において有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることも可能であるとされている。現在、液浸露光技術としては、主に、ArFエキシマレーザーを光源とする技術が活発に研究されている。また、現在、液浸媒体としては、主に水が検討されている。

【0005】

また、従来、レジスト膜上に被覆膜(レジスト被覆膜)を設けてレジストパターンを形成する方法も行われている。レジスト被覆膜は、一般的に、レジスト膜の保護、エッチング耐性の向上、上層反射防止膜等の目的で用いられる。また、液浸露光においては、レジスト膜からの昇華物質(脱ガス)による露光装置のレンズ汚染を防止する保護膜(トップコート)としてレジスト被覆膜を設けることが行われている。現在用いられているレジスト被覆膜は、現像液(アルカリ水溶液)に可溶のもの、不溶のものに大別される。

レジスト被覆膜には、一般的に、レジスト膜とのミキシングを防止するために、レジスト膜に用いられている樹脂成分とは構造が全く異なる樹脂が用いられている。たとえばArFエキシマレーザーを光源とする場合は、レジスト膜には主にアクリル系の樹脂が用いられており(たとえば、特許文献1参照)、一方、レジスト被覆膜には主に主鎖環状型の樹脂が用いられている。たとえば特許文献2~3には、ArFエキシマレーザーを光源とする液浸露光において用いられるレジスト被覆膜として、 $-Q-NH-SO_2-R^5$ (ただし、Qは炭素数1~5の直鎖または分岐鎖状のアルキレン基であり、 R^5 はフッ素化アルキル基である。)、 $-CO-O-R^7$ (ただし、 R^7 はフッ素化アルキル基である。)で表される基を含む主鎖環状型の樹脂を有機溶剤に溶解してなる組成物から形成された保護膜等が開示されている。ここで、「主鎖環状型の樹脂」とは、当該樹脂を構成する構成単位が、単環または多環式の環構造を有し、該環構造の環上の少なくとも1つ、好ましくは2つ以上の炭素原子が主鎖を構成する構成単位(以下、「主鎖環状型構成単位」という。)を有することを意味する。主鎖環状型構成単位としては、ポリシクロオレフィン(多環式のオレフィン)から誘導される構成単位、ジカルボン酸の無水物含有構成単位等が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】国際公開第06/091523号パンフレット

【特許文献3】国際公開第06/091802号パンフレット

【非特許文献】

【0007】

10

20

30

40

50

【非特許文献1】プロシーディングスオブエスピーアイ(Proceedings of SPIE)、第5754巻、第119-128頁(2005年)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従来のレジスト被覆膜には種々の問題がある。たとえばレジスト被覆膜がアルカリ不溶性である場合、レジストパターンを形成する際、露光を行った後、現像液(アルカリ水溶液)を用いて現像を行う前に、当該レジスト被覆膜をレジスト膜上からきれいに剥離する必要があり、環境等に与える影響も考慮する必要がある。

また、レジスト被覆膜がアルカリ可溶性である場合、形成されるレジストパターンの形状等のリソグラフィ特性が悪化したり、該レジストパターンの表面に欠陥(ディフェクト)が発生しやすいという問題がある。ディフェクトとは、例えばKLAテンコール社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、ブリッジ(レジストパターン間の橋掛け構造)、色むら、析出物等である。さらに、このようなアルカリ可溶性の被覆膜は、水等の液浸媒体を用いて行われる液浸露光における有用性が低い。

これらの問題の原因の一つとして、かかるレジスト被覆膜に用いられている樹脂が、レジスト膜に用いられている樹脂と異なる種類のものであるため、レジスト被覆膜とレジスト膜とのマッチングが悪いことが考えられる。そのため、上記問題を回避するために、レジスト膜に用いられている樹脂成分と同じ種類の樹脂(アクリル系樹脂)を用いることも考えられるが、単にアクリル系樹脂を用いただけでは、レジスト膜上に当該樹脂の有機溶剤溶液を塗布した際にレジスト膜が溶解してしまい、レジスト膜の膜減りが生じたり、レジスト膜が完全に溶解してしまうなどの問題が生じてしまい、レジスト膜上に被覆膜を形成することは困難である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト膜上に、リソグラフィ特性を損なうことなく被覆膜を形成できるレジスト被覆膜形成用材料、および該レジスト被覆膜形成用材料を用いたレジスト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】

【0009】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の樹脂成分を特定の有機溶剤に溶解してなる材料により上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第一の態様は、少なくとも、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂成分(A)が有機溶剤(S)に溶解してなるレジスト被覆膜形成用材料であって、

前記樹脂成分(A)が、アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a)を75~100モル%の割合で有する樹脂成分(ただし下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものを除く。)であり、

前記有機溶剤(S)が、水酸基を有さないエーテル系有機溶剤およびアルコール系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶剤(S1)を含有することを特徴とするレジスト被覆膜形成用材料である。

【0010】

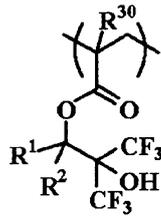
10

20

30

40

【化 1】



(1)

(式中、R¹、R²は同一又は異種の水素原子、又は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基で、R¹とR²が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、R³⁰は水素原子又はメチル基である。)

10

【0011】

また、本発明の第二の態様は、支持体上に、化学増幅型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜上に前記第一の態様のレジスト被覆膜形成用材料を用いてレジスト被覆膜を形成し、レジスト積層体を得る工程、前記レジスト積層体に対して露光を行う工程、および前記レジスト積層体に現像処理を施してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

【0012】

本明細書および特許請求の範囲において、「構成単位」とは、樹脂(重合体、共重合体)を構成するモノマー単位(単量体単位)を意味する。

20

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖、分岐鎖および環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖、分岐鎖および環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「低級アルキル基」は、炭素原子数1～5のアルキル基である。

「露光」は放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明により、レジスト膜上に、リソグラフィ特性を損なうことなく被覆膜を形成できるレジスト被覆膜形成用材料、および該レジスト被覆膜形成用材料を用いたレジストパターン形成方法を提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】前進角(θ₁)、後退角(θ₂)および転落角(θ₃)を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

レジスト被覆膜形成用材料

本発明のレジスト被覆膜形成用材料は、少なくとも、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂成分(A)(以下、(A)成分という。)が有機溶剤(S)(以下、(S)成分という。)に溶解してなるものである。

40

【0016】

<(A)成分>

本発明において、(A)成分は、アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a)を有する。これにより、レジスト膜とのマッチングのよいレジスト被覆膜を形成できる。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、特に断りがない限り、1位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、2位の炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または

50

基)が結合しているものも含む概念とする。アクリル酸エステルから誘導される構成単位の位(位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

位の炭素原子に結合していてもよい置換基(位の置換基)としては、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基等が挙げられる。

位の置換基としての低級アルキル基として、具体的には、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、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。

位の置換基としてのハロゲン化低級アルキル基としては、前記低級アルキル基における水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

本発明において、アクリル酸エステルの位に結合しているのは、水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であることが好ましく、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

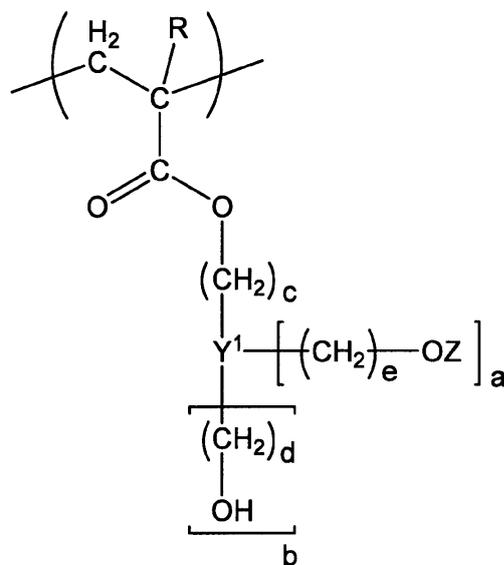
(A)成分中、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の割合は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対し、50~100モル%が好ましく、75~100モル%がより好ましく、100モル%が特に好ましい。

【0017】

本発明において、(A)成分は、下記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)と、酸解離性溶解抑制基を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)とを有することが好ましい。かかる(A)成分は、(S1)成分への溶解性に優れており、また、形成されるレジスト被覆膜が、疎水性、物質遮断性等に優れている等の利点を有する。かかるレジスト被覆膜は、液浸露光用途において好ましく用いられる。

【0018】

【化2】



[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；Y¹は脂肪族環式基であり；Zは有機基であり；aは1~3の整数であり、bは0~2の整数であり、かつa+b=1~3であり；c、d、eはそれぞれ独立して0~3の整数である。

]

【0019】

10

20

30

40

50

[構成単位 (a 0)]

前記一般式 (a 0 - 1) 中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基である。

R の低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基については、上記アクリル酸エステルの 位に結合している低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。中でも、R としては、水素原子またはメチル基が好ましい。

【 0 0 2 0 】

前記一般式 (a 0 - 1) 中、Y¹ は脂肪族環式基である。

ここで、本特許請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位 (a 0) における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していてもよい。置換基としては、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 (= O)、等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環 (脂肪族環) の構造は、炭素および水素からなる環 (炭化水素環) であることに限定はされないが、炭化水素環であることが好ましい。また、「炭化水素環」は飽和、不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族環式基は、多環式基、単環式基のいずれでもよい。脂肪族環式基の具体例としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

構成単位 (a 0) における脂肪族環式基は、多環式基であることが好ましく、中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

【 0 0 2 1 】

前記一般式 (a 0 - 1) 中、Z は有機基である。

ここで、「有機基」とは、炭素原子とそれ以外の少なくとも 1 種の原子とを含有する基である。

有機基は、基本的に、炭素および水素を主たる構成元素として含有する基が好ましく、たとえば炭化水素基；炭化水素基の水素原子の一部または全部が置換基で置換された基；炭化水素基の炭素原子の一部が、炭素原子および水素原子以外の他の原子または基で置換された基等が挙げられる。

炭化水素基は、鎖状の炭化水素基であってもよく、環状の炭化水素基であってもよく、また、鎖状の炭化水素基と環状の炭化水素基とからなる基であってもよい。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基がより好ましい。

置換基としては、炭素原子および水素原子以外の他の原子または基であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子 (= O)、カルボキシ基、水酸基、シアノ基等が挙げられる。

炭化水素基の炭素原子の一部が置換されていてもよい他の原子または基としては、たとえば酸素原子 (- O -)、硫黄原子 (- S -)、カルボニル基、カルボニルオキシ基等が挙げられる。

Z の有機基としては、特に、その構造中にアルキル基を含む基 (アルキル基含有基) が好ましい。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「アルキル基」は、上述のように、1 価の飽和炭化水素基を示し、鎖状 (直鎖状、分岐鎖状) のアルキル基および環状構造を

10

20

30

40

50

有するアルキル基を包含する。

アルキル基含有基におけるアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

アルキル基含有基としては、特に、第 3 級アルキル基含有基またはアルコシアルキル基が好ましい。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「第 3 級アルキル基」は、第 3 級炭素原子を有するアルキル基を示す。

「第 3 級アルキル基含有基」は、その構造中に第 3 級アルキル基を含む基を示す。第 3 級アルキル基含有基は、第 3 級アルキル基のみから構成されていてもよく、第 3 級アルキル基と、第 3 級アルキル基以外の他の原子または基とから構成されていてもよい。

第 3 級アルキル基とともに第 3 級アルキル基含有基を構成する前記「第 3 級アルキル基以外の他の原子または基」としては、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アルキレン基、酸素原子等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

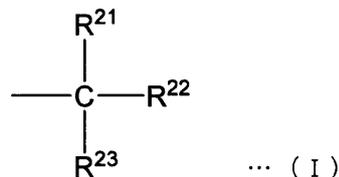
Z の第 3 級アルキル基含有基としては、環状構造を有さない第 3 級アルキル基含有基、環状構造を有する第 3 級アルキル基含有基等が挙げられる。

環状構造を有さない第 3 級アルキル基含有基は、第 3 級アルキル基として分岐鎖状の第 3 級アルキル基を含有し、かつその構造内に環状構造を有さない基である。

分岐鎖状の第 3 級アルキル基としては、たとえば下記一般式 (I) で表される基が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

【 化 3 】



【 0 0 2 5 】

式 (I) 中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。該アルキル基の炭素数は 1 ~ 5 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。

また、一般式 (I) で表される基の全炭素数は、4 ~ 7 であることが好ましく、4 ~ 6 であることがより好ましく、4 ~ 5 であることが最も好ましい。

一般式 (I) で表される基の具体例としては、tert - ブチル基、tert - ペンチル基等が好ましく挙げられ、tert - ブチル基がより好ましい。

【 0 0 2 6 】

環状構造を有さない第 3 級アルキル基含有基としては、上述した分岐鎖状の第 3 級アルキル基；上述した分岐鎖状の第 3 級アルキル基が直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基に結合してなる第 3 級アルキル基含有鎖状アルキル基；第 3 級アルキル基として上述した分岐鎖状の第 3 級アルキル基を有する第 3 級アルキルオキシカルボニル基；第 3 級アルキル基として上述した分岐鎖状の第 3 級アルキル基を有する第 3 級アルキルオキシカルボニルアルキル基等が挙げられる。

第 3 級アルキル基含有鎖状アルキル基におけるアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキレン基がさらに好ましい。

鎖状の第 3 級アルキルオキシカルボニル基としては、たとえば下記一般式 (II) で表される基が挙げられる。式 (II) 中の $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ は、前記式 (I) 中の $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ と同様である。鎖状の第 3 級アルキルオキシカルボニル基としては、tert - ブチ

10

20

30

40

50

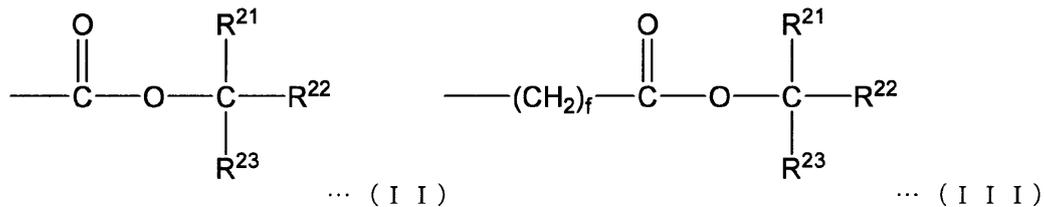
ルオキシカルボニル基 (t - b o c)、 t e r t - ペンチルオキシカルボニル基が好ましい。

鎖状の第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基としては、たとえば下記一般式 (I I) で表される基が挙げられる。式 (I I) 中の $R^{21} \sim R^{23}$ は、前記式 (I) 中の $R^{21} \sim R^{23}$ と同様である。f は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が好ましい。鎖状の第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基としては、t e r t - ブチルオキシカルボニルメチル基、t e r t - ブチルオキシカルボニルエチル基が好ましい。

これらの中で、環状構造を有さない第3級アルキル基含有基としては、第3級アルキルオキシカルボニル基または第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基が好ましく、第3級アルキルオキシカルボニル基がより好ましく、t e r t - ブチルオキシカルボニル基が最も好ましい。

【 0 0 2 7 】

【 化 4 】



10

20

【 0 0 2 8 】

環状構造を有する第3級アルキル基含有基は、その構造内に、第3級炭素原子と環状構造とを有する基である。

環状構造を有する第3級アルキル基含有基において、環状構造は、環を構成する炭素数が 4 ~ 12 であることが好ましく、5 ~ 10 であることがより好ましく、6 ~ 10 であることが最も好ましい。環状構造としては、例えばモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。好ましくは、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

環状構造を有する第3級アルキル基含有基としては、例えば、第3級アルキル基として下記 (1) または (2) の基を有する基等が挙げられる。

(1) 環状のアルキル基 (シクロアルキル基) の環を構成する炭素原子に、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が結合し、該炭素原子が第3級炭素原子となっている基。

(2) シクロアルキル基の環を構成する炭素原子に、第3級炭素原子を有するアルキレン基 (分岐鎖状のアルキレン基) が結合している基。

【 0 0 3 0 】

前記 (1) の基における直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の炭素数は、1 ~ 5 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがより好ましく、1 ~ 3 であることが最も好ましい。

(1) の基の具体例としては、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、2 - エチル - 2 - アダマンチル基、1 - メチル - 1 - シクロアルキル基、1 - エチル - 1 - シクロアルキル基等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

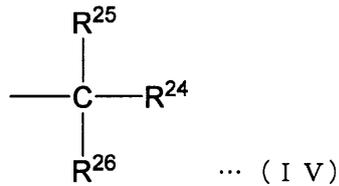
前記 (2) において、分岐鎖状のアルキレン基が結合しているシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 (= O) 等が挙げられる。

(2) の基の具体例としては、たとえば下記化学式 (I V) で表される基が挙げられる

50

。【0032】

【化5】



10

【0033】

式(IV)中、 R^{24} は、置換基を有していてもよく有していなくてもよいシクロアルキル基である。該シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1~5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

R^{25} 、 R^{26} はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基としては、前記式(I)中の R^{21} ~ R^{23} のアルキル基と同様のものが挙げられる。

【0034】

Zのアルコキシアルキル基としては、たとえば下記一般式(V)で表される基が挙げられる。

20

式中、 R^{41} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。

R^{41} が直鎖状、分岐鎖状の場合は、炭素数1~5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

R^{41} が環状の場合は炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

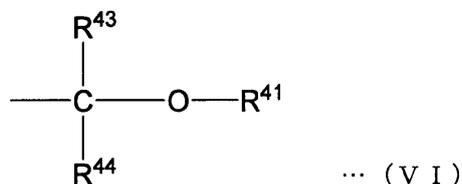
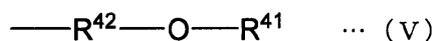
30

R^{42} は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。該アルキレン基は、炭素数1~5であることが好ましく、炭素数1~3であることがより好ましく、炭素数1~2であることがさらに好ましい。

Zのアルコキシアルキル基としては、特に、下記一般式(VI)で表される基が好ましい。

【0035】

【化6】



40

【0036】

50

式(VI)中、 R^{41} は前記と同じであり、 R^{43} 、 R^{44} はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、または水素原子である。

R^{43} 、 R^{44} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1~15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に R^{43} 、 R^{44} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

【0037】

上記のなかでも、Zとしては、第3級アルキル基含有基が好ましく、第3級アルキルオキシカルボニル基がより好ましく、前記一般式(II)で表される基がさらに好ましく、tert-ブチルオキシカルボニル基(t-boc)が最も好ましい。

【0038】

前記一般式(a0-1)中、aは1~3の整数であり、bは0~2の整数であり、かつ $a + b = 1 \sim 3$ である。

aは1であることが好ましい。

bは0であることが好ましい。

$a + b$ は1であることが好ましい。

cは0~3の整数であり、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

dは0~3の整数であり、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

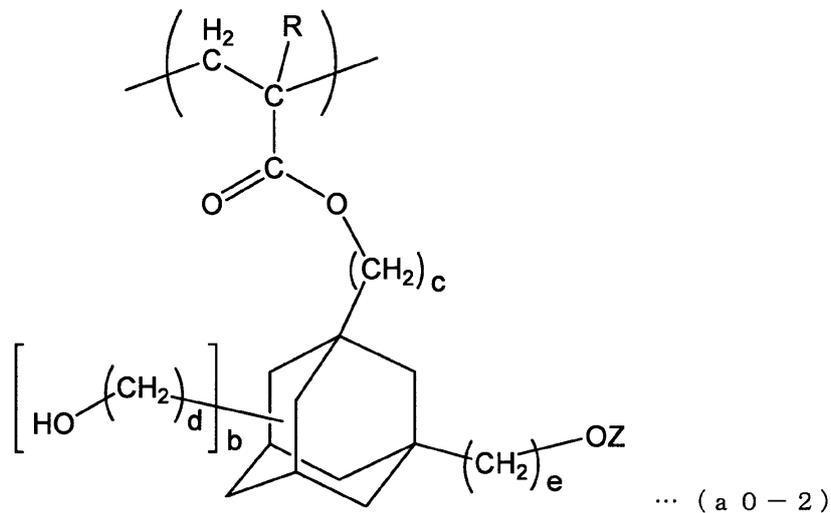
eは0~3の整数であり、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

【0039】

構成単位(a0)としては、特に、下記一般式(a0-2)で表される構成単位が好ましい。

【0040】

【化7】



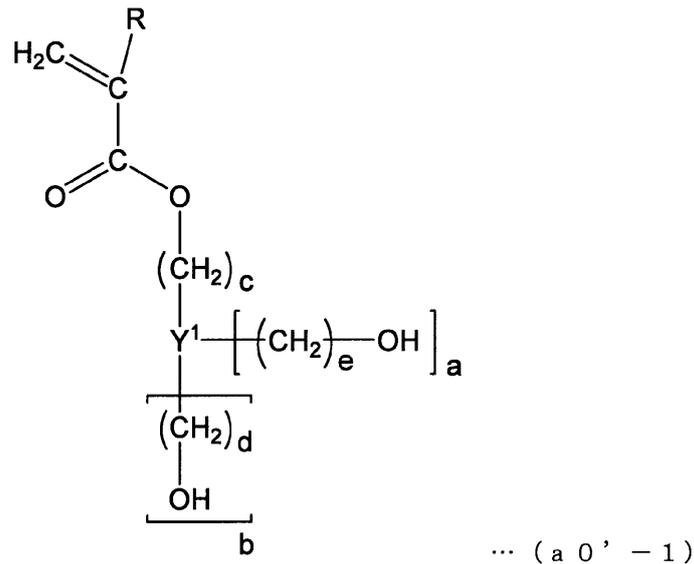
[式中、R, Z, b, c, d, eは前記と同じである。]

【0041】

構成単位(a0)を誘導するモノマーは、例えば下記一般式(a0'-1)で表される化合物(1~3個のアルコール性水酸基を有する脂肪族環式基を含有するアクリル酸エステル)の水酸基の一部または全部を、公知の手法を用いて、Zで保護することにより合成することができる。

【0042】

【化 8】



10

[式中、R、Y¹、a、b、c、d、eは前記と同じである。]

【 0 0 4 3 】

20

(A)成分において、構成単位(a 0)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(A)成分中の構成単位(a 0)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対し、5～90モル%であることが好ましく、10～80モル%であることがより好ましく、20～75モル%であることがさらに好ましく、30～65モル%であることが最も好ましい。下限値以上であると、(S)成分への(A)成分の溶解性が向上し、上限値以下であると、他の構成単位とのバランスが良好である。

【 0 0 4 4 】

[構成単位(a 1)]

構成単位(a 1)は、酸解離性溶解抑制基を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

30

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、酸解離性溶解抑制基における「酸解離性」とは、露光時に、化学増幅型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜中に含まれる酸発生剤成分から発生する酸の作用により(A)成分から解離可能であることを意味する。「溶解抑制基」は、解離前は(A)成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後は(A)成分全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。

構成単位(a 1)における酸解離性溶解抑制基としては、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。なお、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、2位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

40

【 0 0 4 5 】

ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

50

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

【0046】

「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数4～8の第3級アルキル基が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。

【0047】

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基における「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

該脂肪族環式基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)、等が挙げられる。脂肪族環式基の、置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、炭化水素基は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。脂肪族環式基は、多環式基であることが好ましい。

脂肪族環式基の具体例としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1")で示す構成単位において、カルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

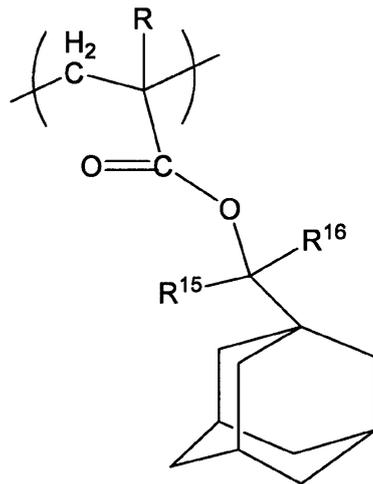
【0048】

10

20

30

【化9】



…(a 1'')

10

[式中、Rは上記と同じであり、R¹⁵、R¹⁶はアルキル基（直鎖、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1～5である）を示す。]

【0049】

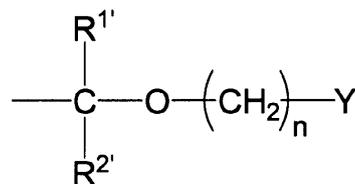
「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

20

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

【0050】

【化10】



…(p 1)

30

[式中、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し、nは0～3の整数を表し、Yは低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0051】

上記式中、nは、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

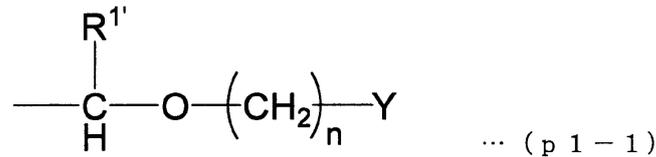
R^{1'}、R^{2'}の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

40

本発明においては、R^{1'}、R^{2'}のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基(p1)が、下記一般式(p1-1)で表される基であることが好ましい。

【0052】

【化 1 1】



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同様である。]

【 0 0 5 3】

Y の低級アルキル基としては、上記 R の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

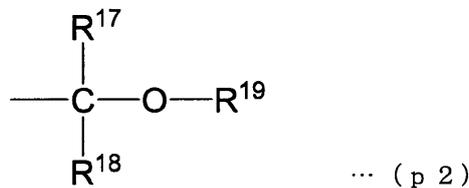
Y の脂肪族環式基としては、従来 ArF レジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

【 0 0 5 4】

また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式 (p 2) で示される基も挙げられる。

【 0 0 5 5】

【化 1 2】



[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、 R^{17} および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} の末端と R^{19} の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

【 0 0 5 6】

R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1~15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1~15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1~5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

R^{19} が環状の場合は炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基 (好ましくは炭素数1~5のアルキレン基) であって R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17}

10

20

30

40

50

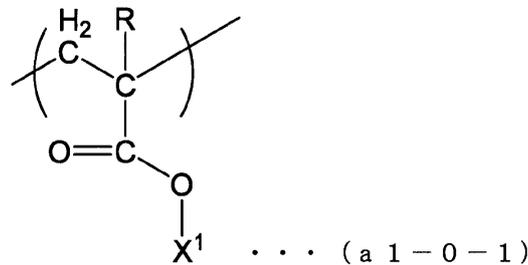
が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0057】

構成単位(a1)としては、下記一般式(a1-0-1)で表される構成単位および下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

【0058】

【化13】



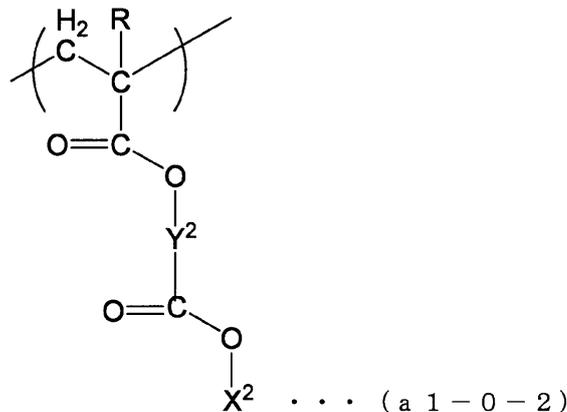
10

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；X¹は酸解離性溶解抑制基を示す。]

20

【0059】

【化14】



30

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；X²は酸解離性溶解抑制基を示し；Y²はアルキレン基または脂肪族環式基を示す。]

【0060】

一般式(a1-0-1)において、Rの低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルの位に結合してよい低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

40

X¹は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定することはなく、例えば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができる。

【0061】

一般式(a1-0-2)において、Rは上記と同様である。

X²は、式(a1-0-1)中のX¹と同様である。

Y²は好ましくは炭素数1～4のアルキレン基又は2価の脂肪族環式基であり、該脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基が用いられる以外は前記「脂肪族環式

50

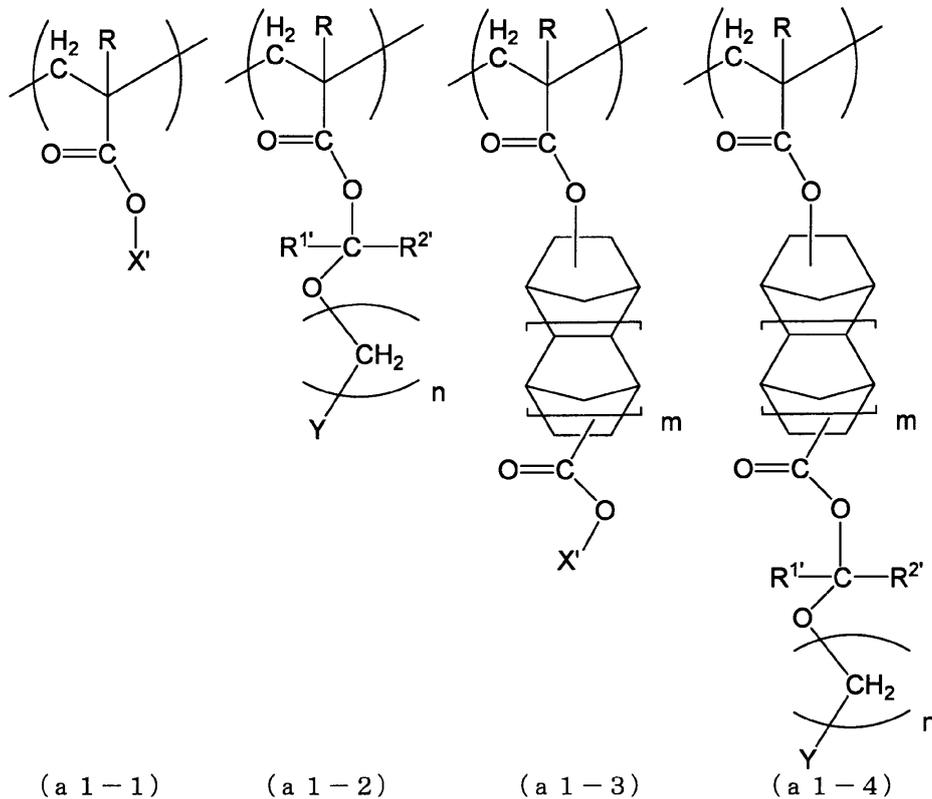
基」の説明と同様のものを用いることができる。

【0062】

構成単位(a1)として、より具体的には、下記一般式(a1-1)~(a1-4)で表される構成単位が挙げられる。

【0063】

【化15】



10

20

30

[上記式中、X'は第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Yは炭素数1~5の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し；nは0~3の整数を表し；mは0または1を表し；Rは前記と同じであり、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1~5の低級アルキル基を表す。]

【0064】

前記R^{1'}、R^{2'}は好ましくは少なくとも1つが水素原子であり、より好ましくは共に水素原子である。nは好ましくは0または1である。

【0065】

X'は前記X¹において例示した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものである。

Yの脂肪族環式基については、上述の「脂肪族環式基」の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

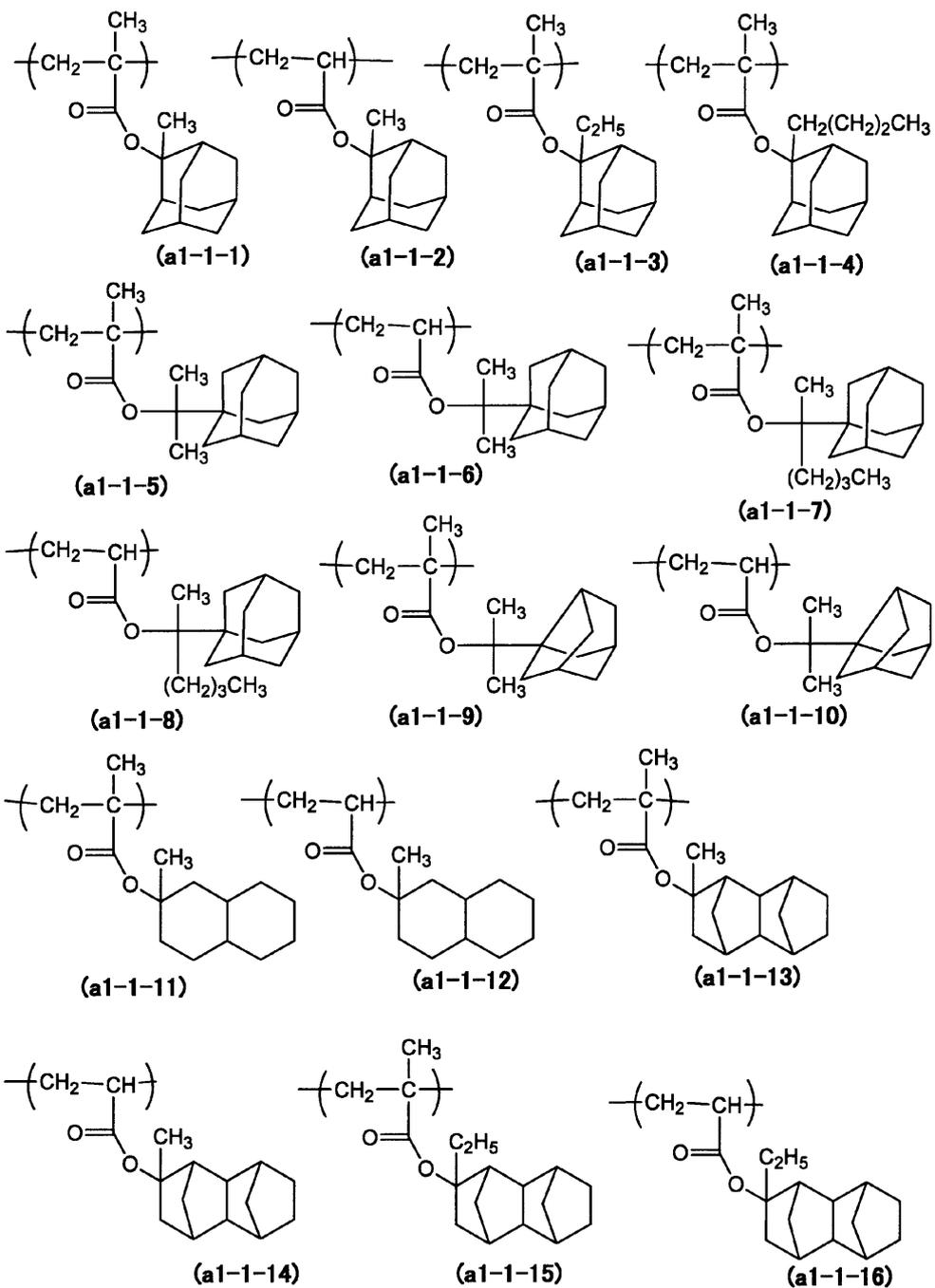
【0066】

以下に、上記一般式(a1-1)~(a1-4)で表される構成単位的具体例を示す。

【0067】

40

【化 1 6】



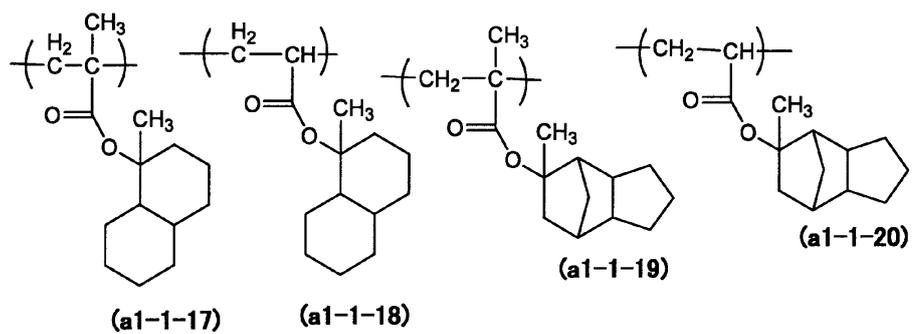
10

20

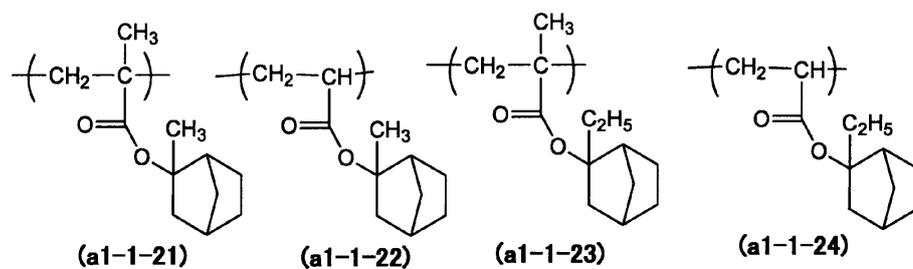
30

【 0 0 6 8 】

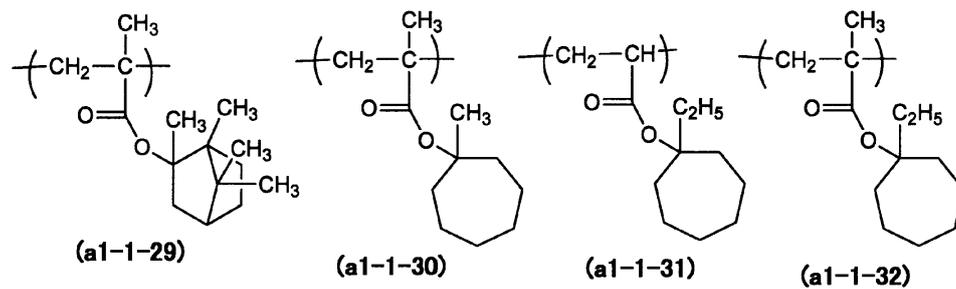
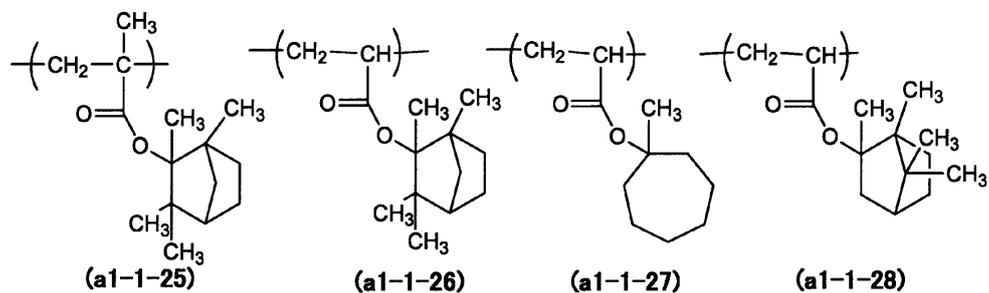
【化 1 7】



10



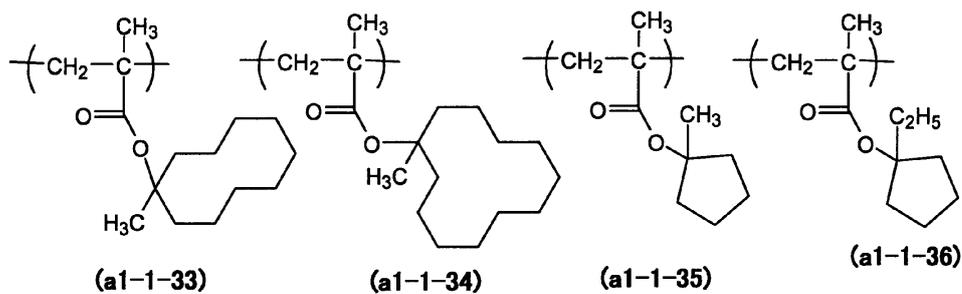
20



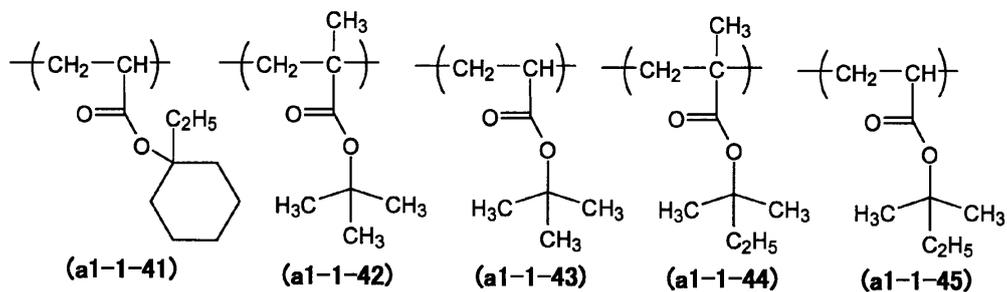
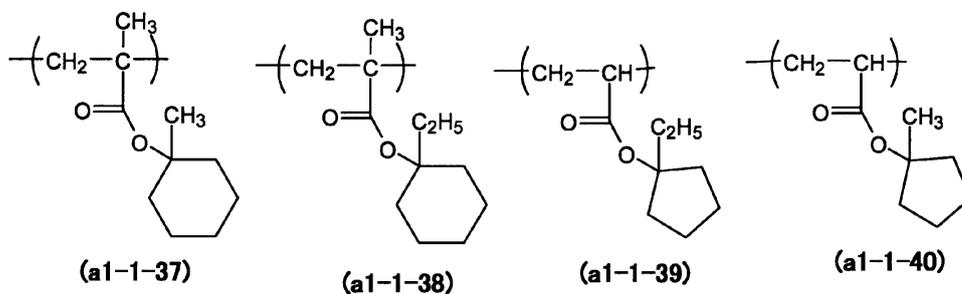
30

【 0 0 6 9 】

【化 1 8】



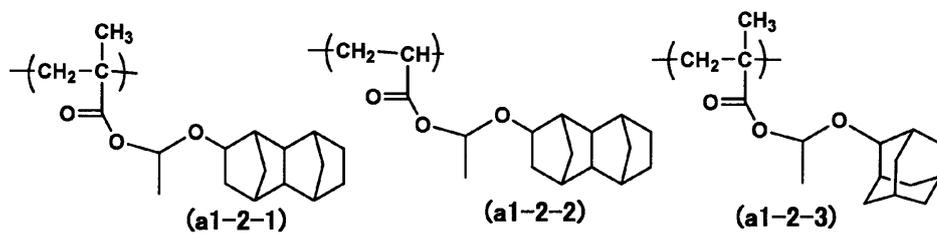
10



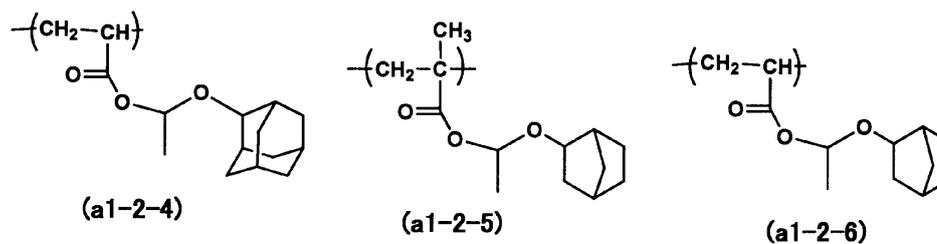
20

【 0 0 7 0】

【化 1 9】



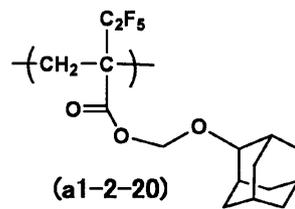
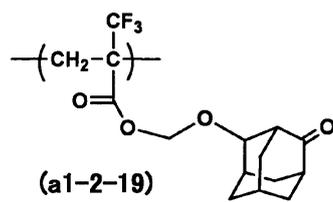
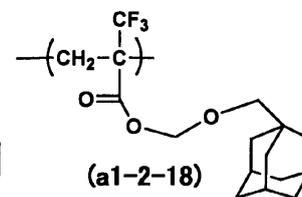
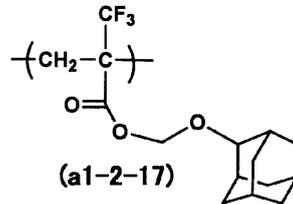
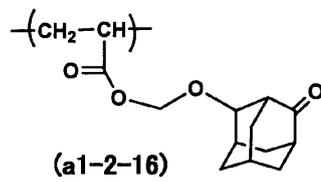
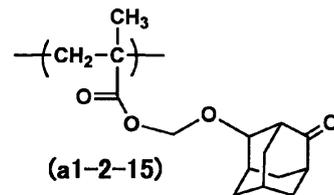
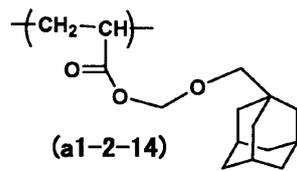
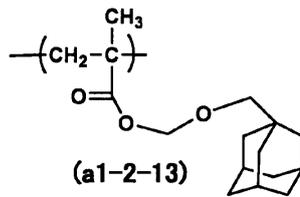
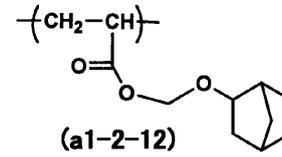
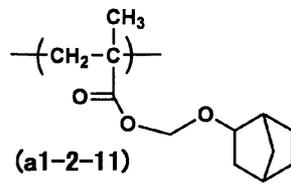
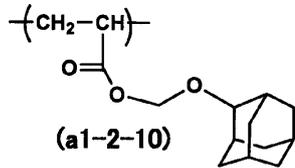
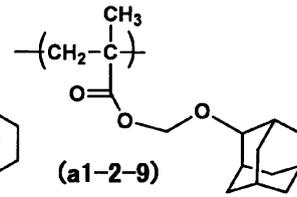
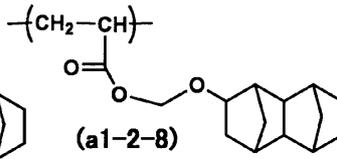
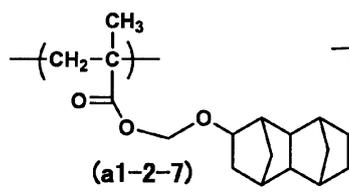
30



40

【 0 0 7 1】

【化 2 0】



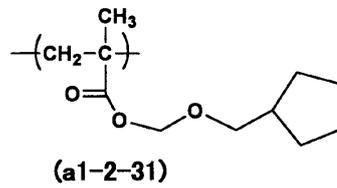
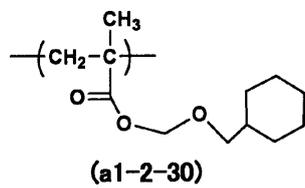
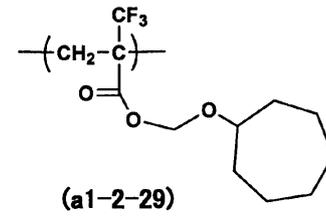
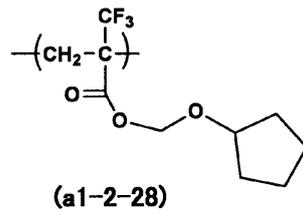
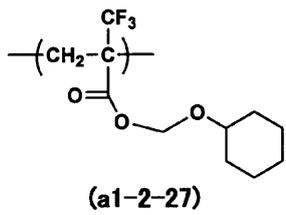
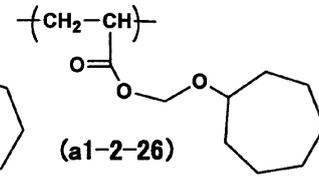
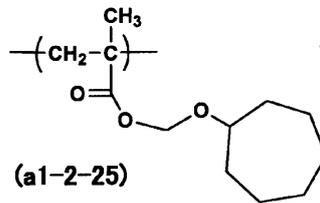
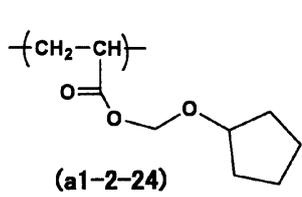
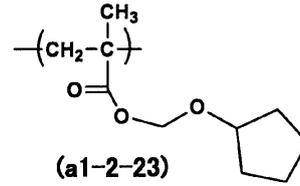
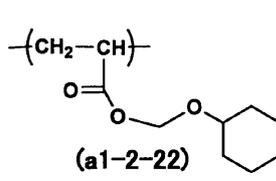
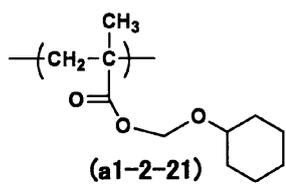
10

20

30

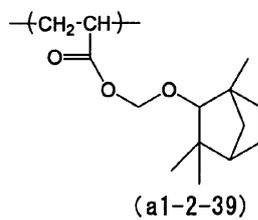
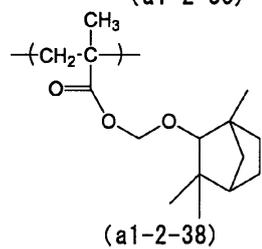
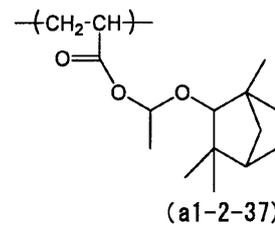
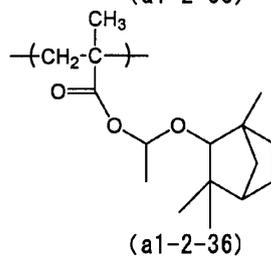
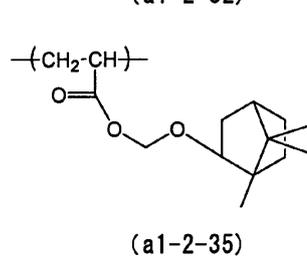
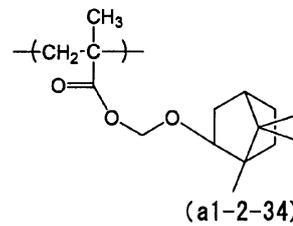
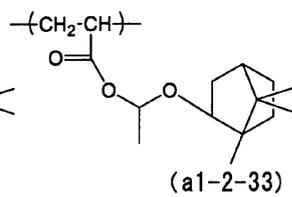
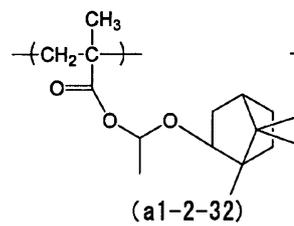
【 0 0 7 2 】

【化 2 1】



【 0 0 7 3】

【化 2 2】



【 0 0 7 4】

10

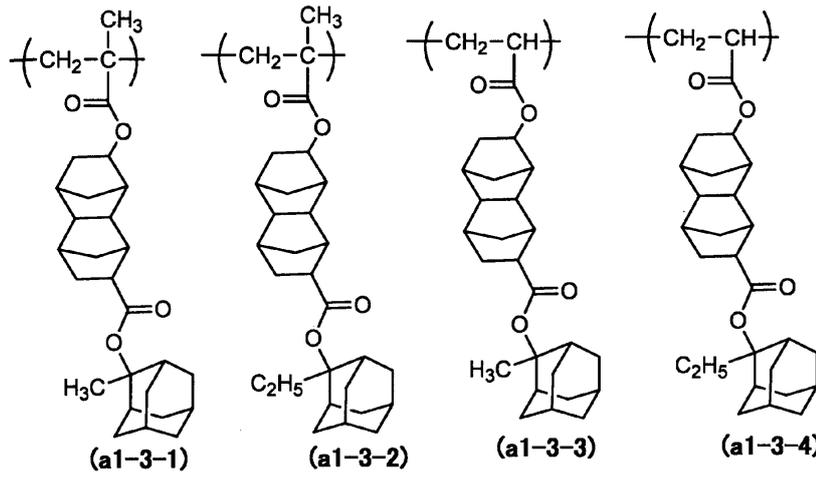
20

30

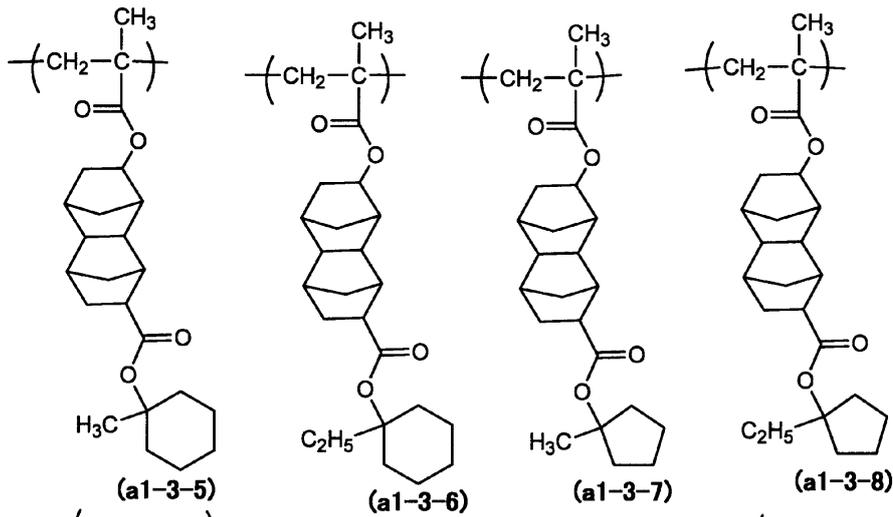
40

50

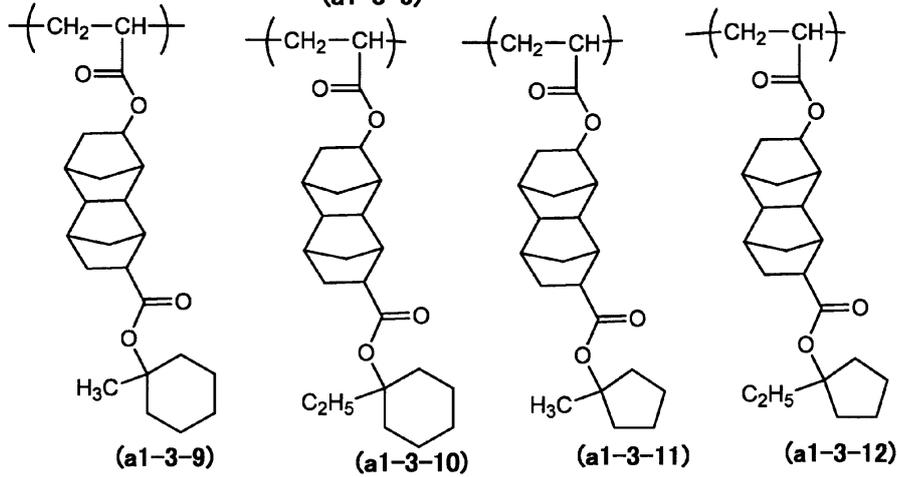
【化 2 3】



10



20

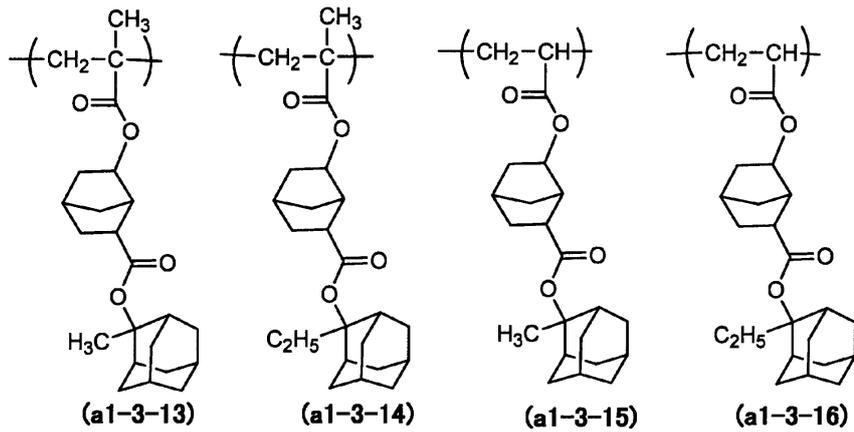


30

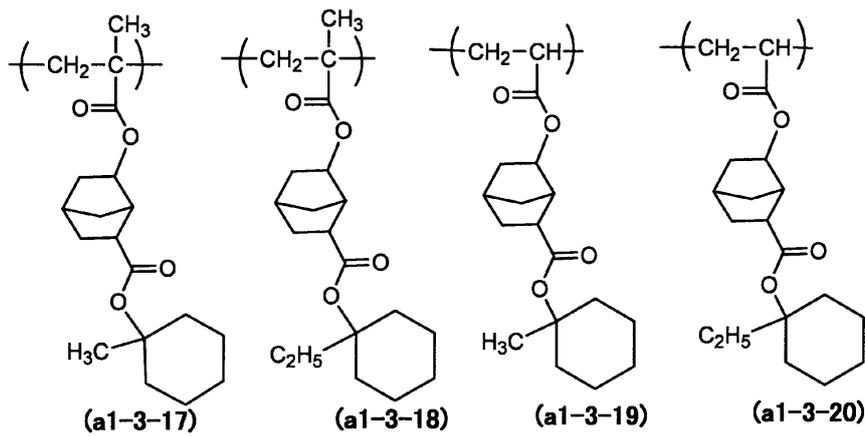
40

【 0 0 7 5 】

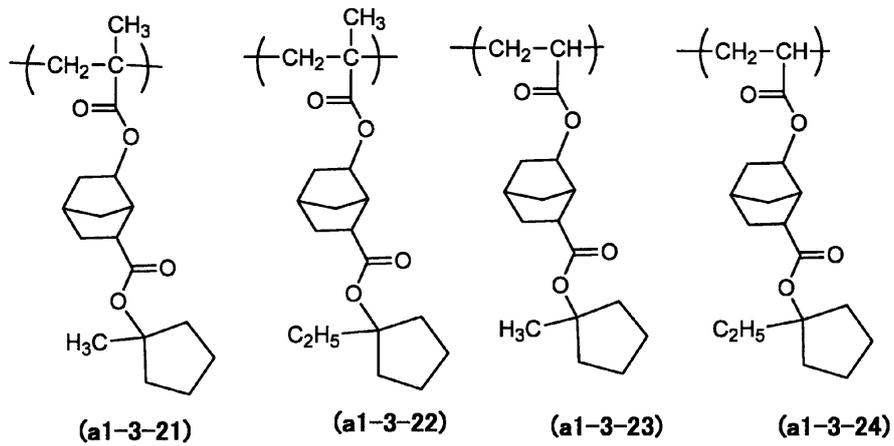
【化 2 4】



10



20

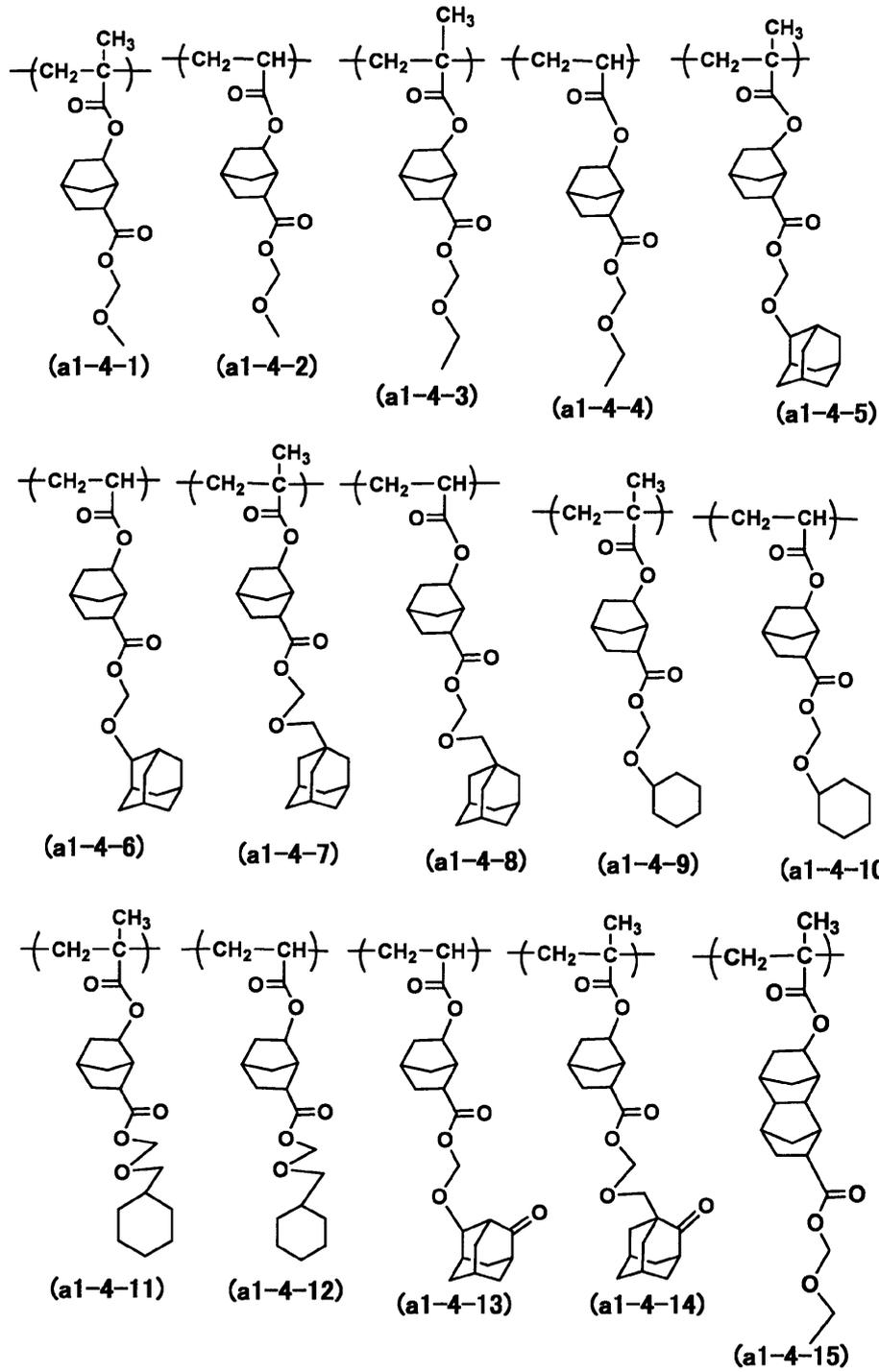


30

【 0 0 7 6 】

40

【化 2 5】



10

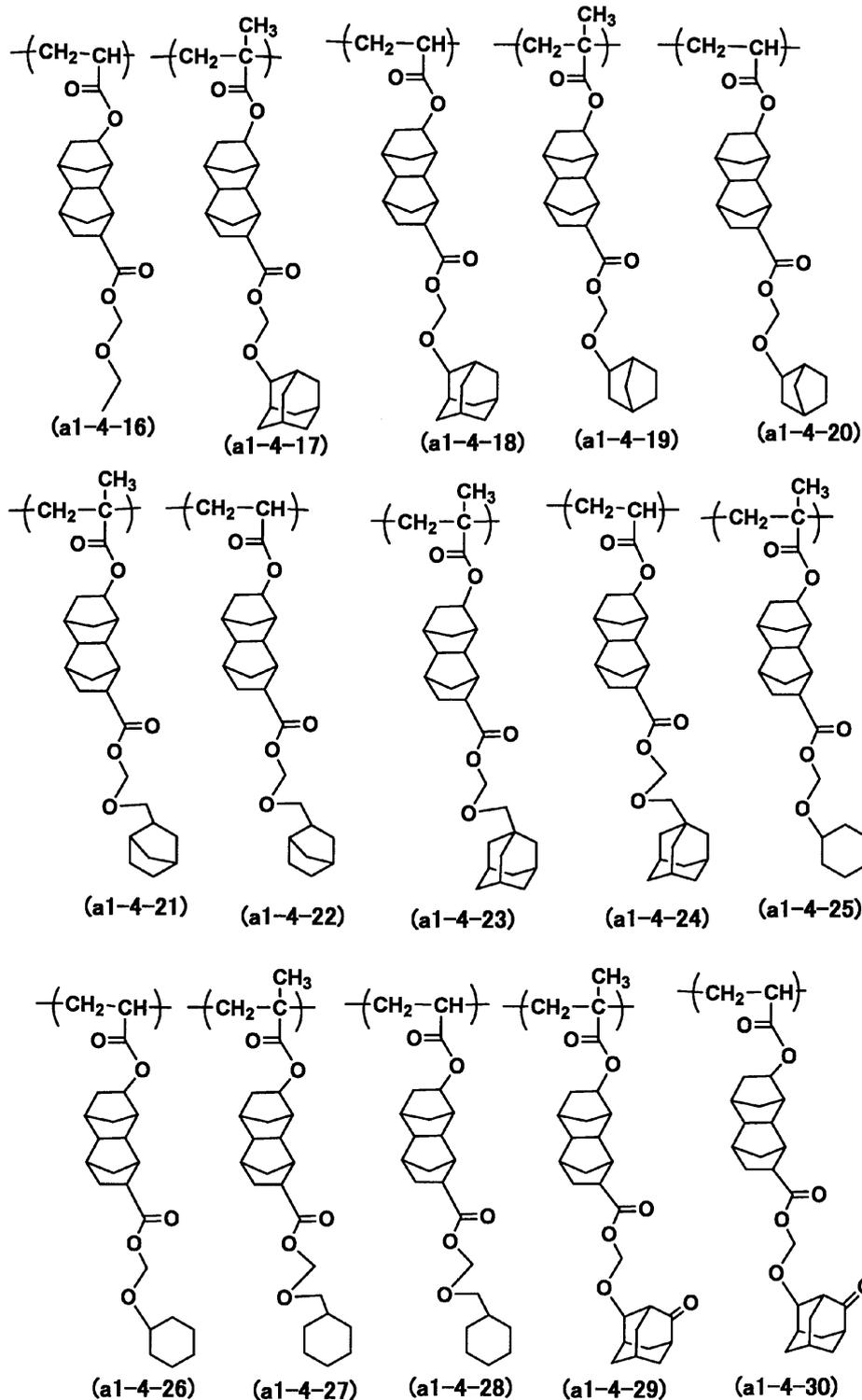
20

30

40

【 0 0 7 7 】

【化 2 6】



10

20

30

40

【 0 0 7 8】

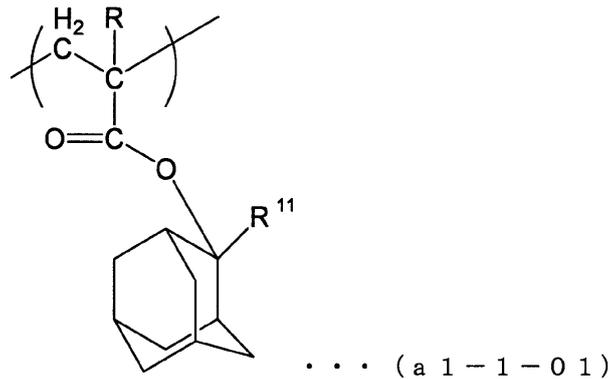
上記の中でも、一般式(a1-1)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)~(a1-1-6)または(a1-1-35)~(a1-1-41)で表される構成単位から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位(a1)としては、特に式(a1-1-1)~式(a1-1-4)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-01)で表されるものや、式(a1-1-35)~(a1-1-41)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-02)も好ましい。

50

【 0 0 7 9 】

【 化 2 7 】

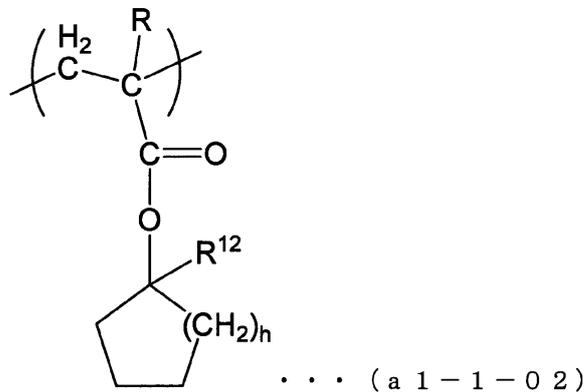


10

(式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、R¹¹ は低級アルキル基を示す。)

【 0 0 8 0 】

【 化 2 8 】



20

(式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、R¹² は低級アルキル基を示す。h は 1 ~ 3 の整数を表す)

【 0 0 8 1 】

一般式 (a 1 - 1 - 0 1) において、R は上記と同様である。

R¹¹ の低級アルキル基は R における低級アルキル基と同様である。(S) 成分への溶解性を考慮すると、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【 0 0 8 2 】

一般式 (a 1 - 1 - 0 2) において、R は上記と同様である。

R¹² の低級アルキル基は R における低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。

40

h は 1 又は 2 が好ましく、2 が最も好ましい。

【 0 0 8 3 】

構成単位 (a 1) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A) 成分中、構成単位 (a 1) の割合は、(A) 成分を構成する全構成単位に対し、5 ~ 90 モル% が好ましく、10 ~ 80 モル% がより好ましく、15 ~ 75 モル% がさらに好ましく、20 ~ 65 モル% であることが最も好ましい。下限値以上であると、レジストパターン形成時、露光を行った際に、当該レジスト被覆膜の露光部において、該被覆膜で被覆されたレジスト膜で発生し、当該レジスト被覆膜に拡散してきた酸の作用により、該露光部のアルカリ溶解性が充分に増大する。そのため、現像により、下層のレジスト膜

50

にレジストパターンが形成されると同時に、該レジストパターンに対する追従性に優れたパターンが当該レジスト被覆膜に形成される。また、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスが良好となる。

【 0 0 8 4 】

なお、前記構成単位 (a 0) が、酸解離性溶解抑制基を含む場合には、構成単位 (a 0) は構成単位 (a 1) にも相当することとなるが、本発明においては、当該構成単位は、構成単位 (a 0) に包含され、構成単位 (a 1) には包含されないものとする。つまり、構成単位 (a 1) には、前記一般式 (a 0 - 1) で表される構成単位は含まれない。

【 0 0 8 5 】

[構成単位 (a 2)]

10

(A) 成分は、構成単位 (a 0) および構成単位 (a 1) に加えて、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を有してもよい。(A) 成分中の構成単位 (a 2) の割合を調節することにより、レジスト被覆膜表面の動的接触角、静的接触角を調節することができる。

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環 (ラクトン環) を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみの場合には単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

【 0 0 8 6 】

構成単位 (a 2) としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

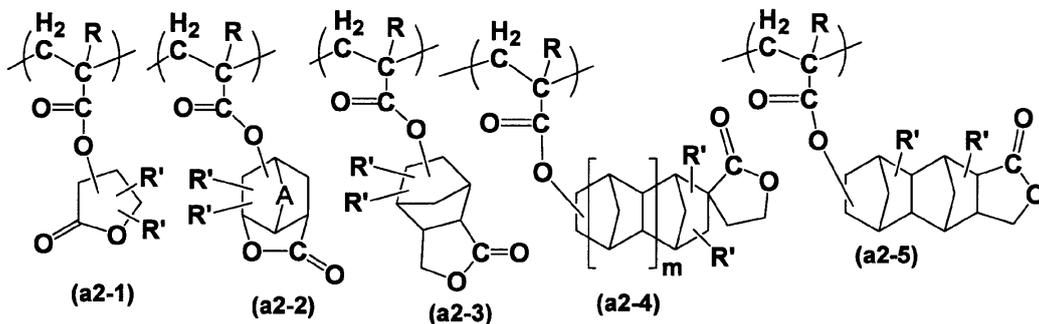
20

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

構成単位 (a 2) の例として、より具体的には、下記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

【 化 2 9 】



30

[式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、R' は水素原子、低級アルキル基、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、m は 0 または 1 の整数であり、A は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または酸素原子である。]

40

【 0 0 8 8 】

一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) における R は前記構成単位 (a 1) における R と同様である。

R' の低級アルキル基としては、前記構成単位 (a 1) における R の低級アルキル基と同じである。

A の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) 中、R' は、工業上入手が容易であること等を考慮

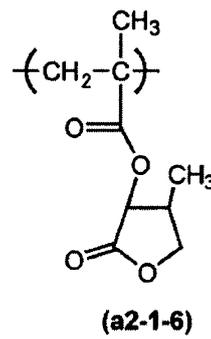
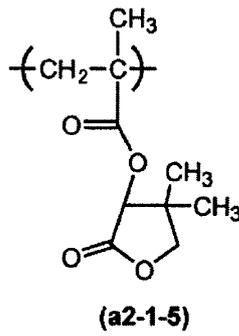
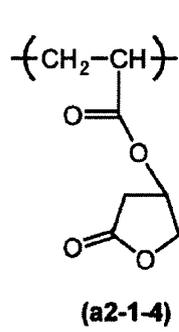
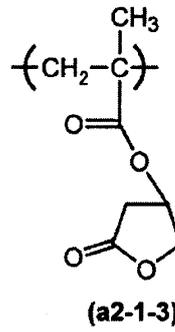
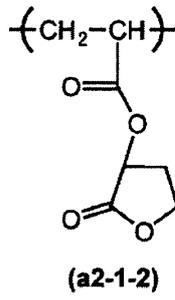
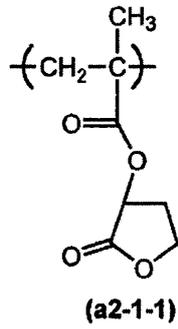
50

すると、水素原子が好ましい。

以下に、前記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) の具体的な構成単位を例示する。

【 0 0 8 9 】

【 化 3 0 】

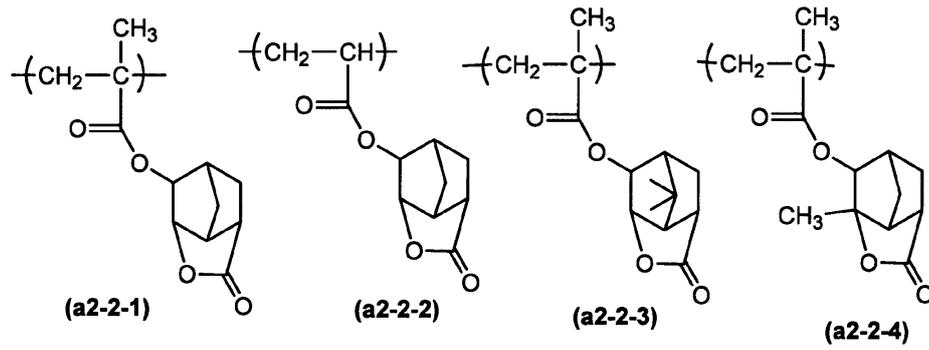


10

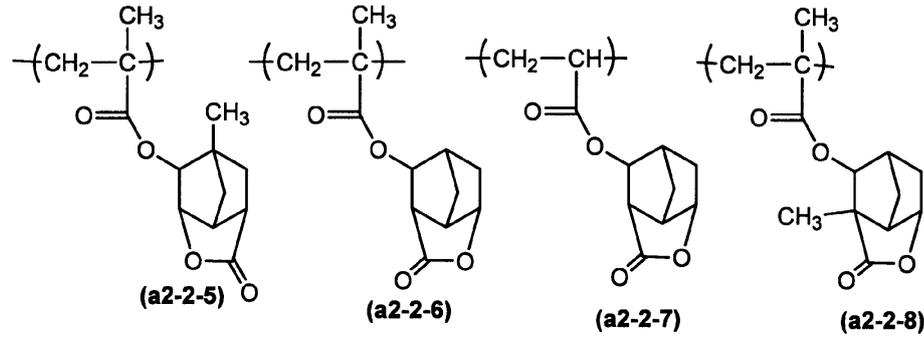
20

【 0 0 9 0 】

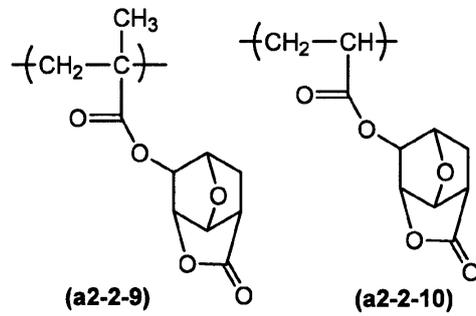
【化 3 1】



10



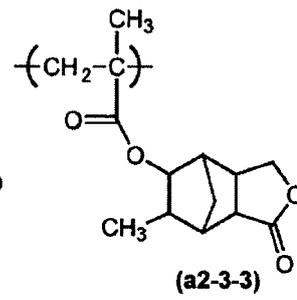
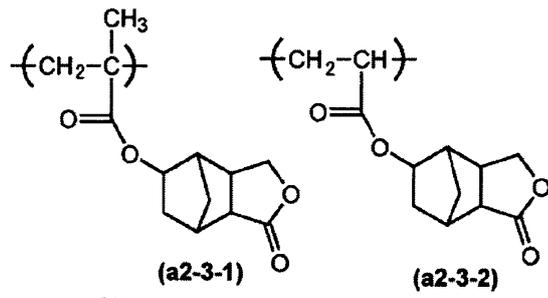
20



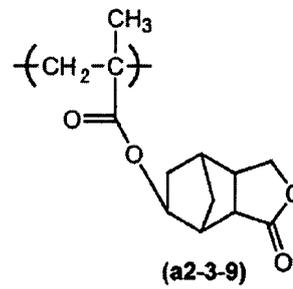
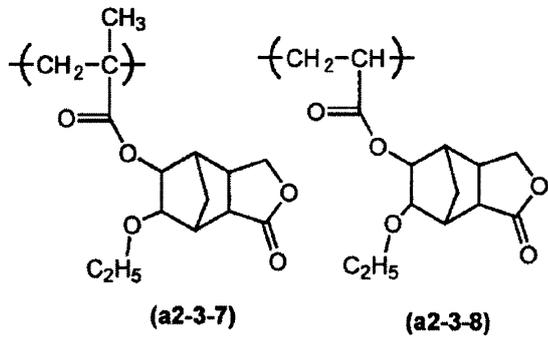
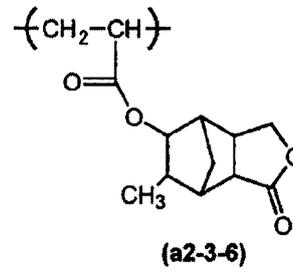
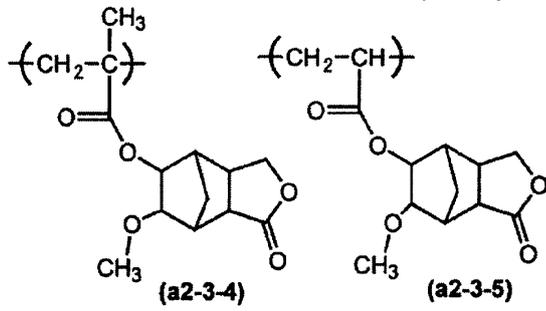
30

【 0 0 9 1 】

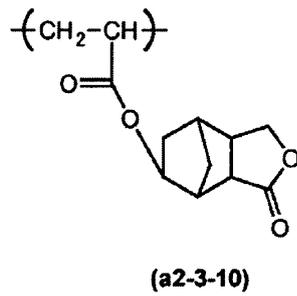
【化 3 2】



10



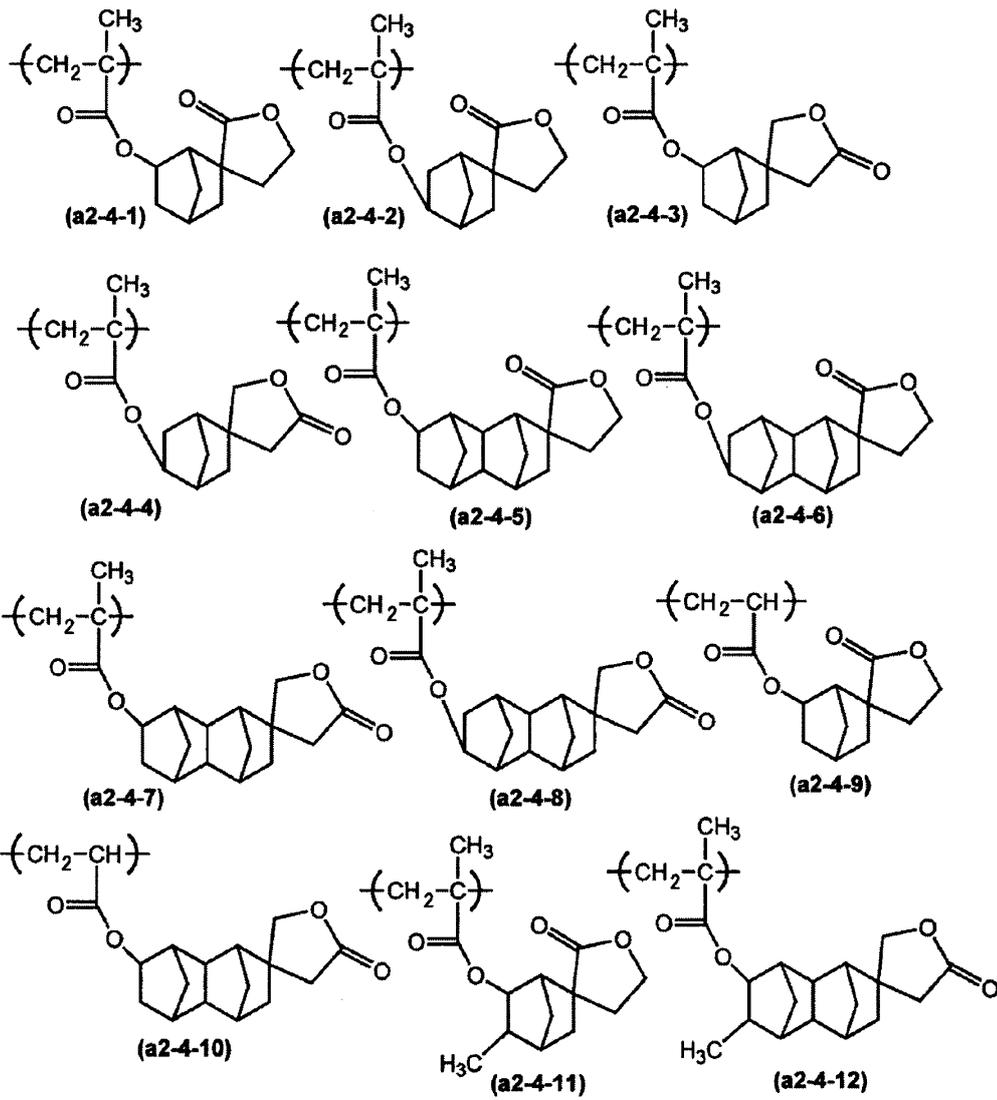
20



30

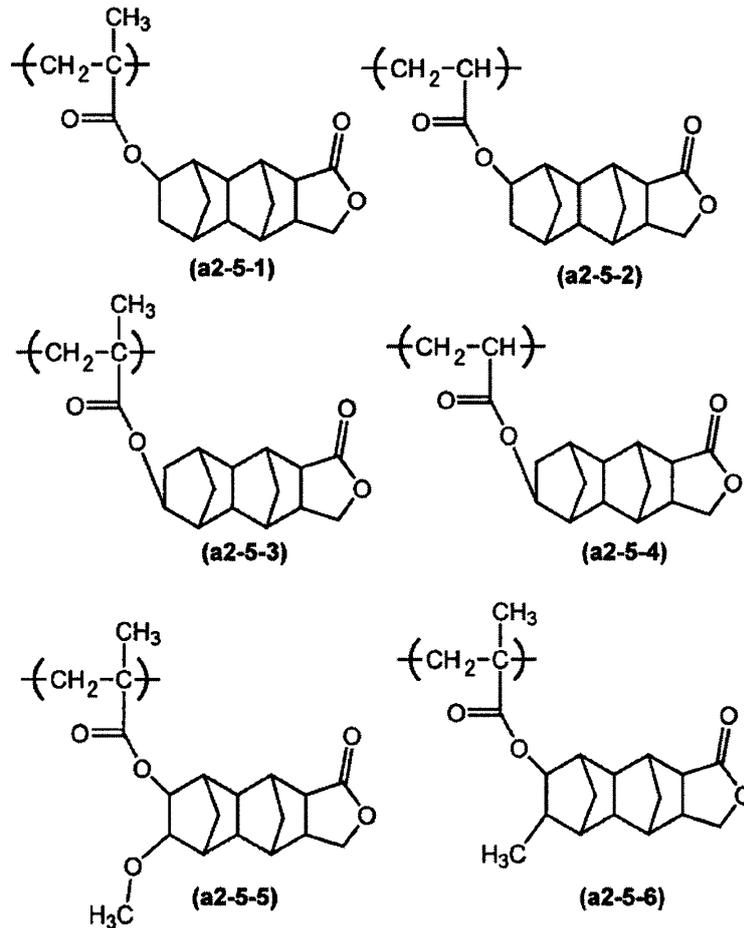
【 0 0 9 2 】

【化 3 3】



【 0 0 9 3 】

【化 3 4】



10

20

【0094】

これらの中でも、一般式(a2-1)~(a2-5)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましく、一般式(a2-1)~(a2-3)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。具体的には、化学式(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-2)、(a2-3-1)、(a2-3-2)、(a2-3-9)及び(a2-3-10)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。

30

【0095】

(A)成分において、構成単位(a2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

構成単位(a2)を(A)成分に含有させる際には、(A)成分中の構成単位(a2)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、1~60モル%が好ましく、10~50モル%がより好ましく、15~40モル%がさらに好ましく、15~30モル%であることが最も好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

40

【0096】

[構成単位(a3)]

(A)成分は、構成単位(a0)および(a1)に加えて、または構成単位(a0)、(a1)および(a2)に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有してもよい。構成単位(a3)は、(A)成分全体の親水性を高め、現像液との親和性を高め、露光部でのアルカリ溶解性を向上させる等により解像性の向上に寄与する。特に、(S1)成分としてアルコール系溶剤を

50

用いる場合は、(A)成分の(S)成分への溶解性が向上することから、構成単位(a3)を含むことが好ましい。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~10の直鎖状または分岐状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該多環式基の炭素数は、7~30であることが好ましい。

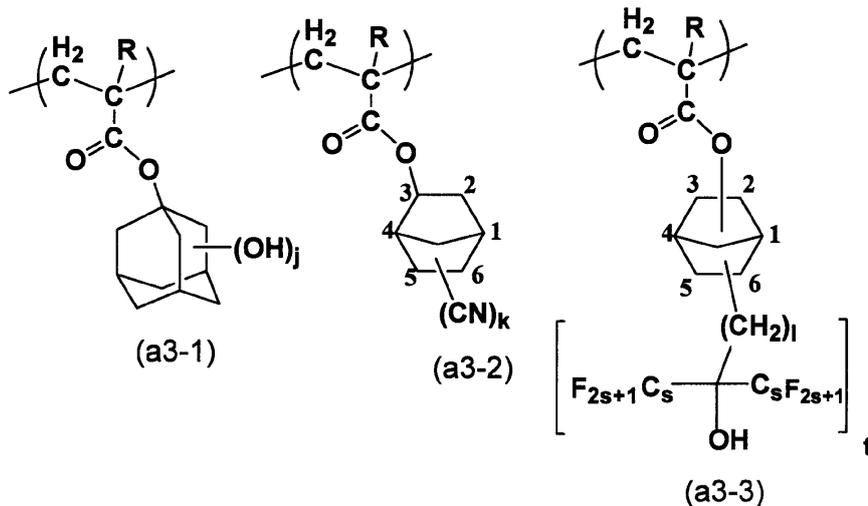
その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

【0097】

構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1~10の直鎖状または分岐状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式(a3-1)で表される構成単位、(a3-2)で表される構成単位、(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0098】

【化35】



(式中、Rは前記に同じであり、jは1~3の整数であり、kは1~3の整数であり、t'は1~3の整数であり、lは1~5の整数であり、sは1~3の整数である。)

【0099】

式(a3-1)中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。jは1であることが好ましく、特に水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

10

20

30

40

50

式 (a 3 - 2) 中、 k は 1 であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の 5 位または 6 位に結合していることが好ましい。

式 (a 3 - 3) 中、 t ' は 1 であることが好ましい。 l は 1 であることが好ましい。 s は 1 であることが好ましい。これらはアクリル酸のカルボキシ基の末端に 2 - ノルボルニル基または 3 - ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の 5 又は 6 位に結合していることが好ましい。

【 0 1 0 0 】

構成単位 (a 3) としては、 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位 (a 3) を (A) 成分に含有させる際には、 (A) 成分中の構成単位 (a 3) の割合が、当該 (A) 成分を構成する全構成単位に対し、 1 ~ 5 0 モル % であることが好ましく、 5 ~ 4 0 モル % がより好ましく、 1 0 ~ 2 5 モル % がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 3) を含有させることによる効果が十分に得られる。上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、また、得られるレジスト被覆膜の疎水性が高く、液浸露光用として好適なものとなる。

10

【 0 1 0 1 】

なお、前記構成単位 (a 0) において、一般式 (a 0 - 1) における Y ¹ の脂肪族環式基が炭化水素基であり、 b が 1 または 2 である場合には、構成単位 (a 0) は極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である点で構成単位 (a 3) にも相当することとなるが、本発明においては、当該構成単位は、構成単位 (a 0) に包含され、構成単位 (a 3) には包含されないものとする。つまり、構成単位 (a 3) には、前記一般式 (a 0 - 1) で表される構成単位は含まれない。

20

【 0 1 0 2 】

[他の構成単位]

(A) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 0)、 (a 1)、 (a 2)、 (a 3) 以外の他の構成単位 (a 4) を含んでいてもよい。

構成単位 (a 4) としては、上述の構成単位 (a 0)、 (a 1)、 (a 2)、 (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、 A r F エキシマレーザ用、 K r F エキシマレーザ用 (好ましくは A r F エキシマレーザ用) 等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

30

構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、 A r F エキシマレーザ用、 K r F エキシマレーザ用 (好ましくは A r F エキシマレーザ用) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

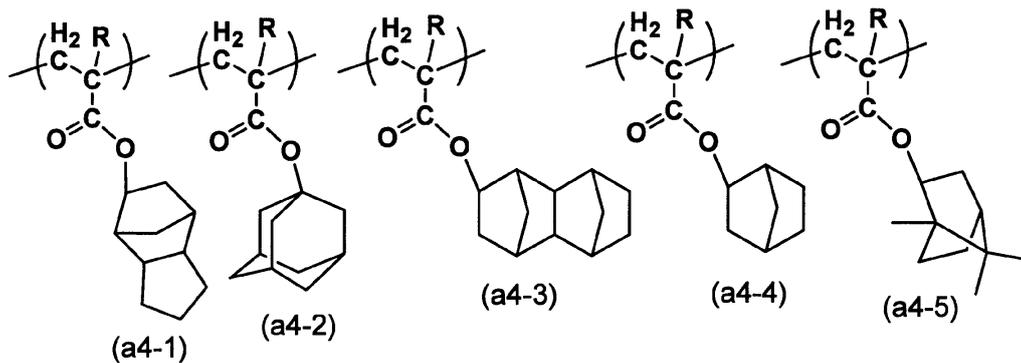
特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖又は分岐状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

40

構成単位 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4 - 1) ~ (a 4 - 5) の構造のものを例示することができる。

【 0 1 0 3 】

【化 3 6】



10

(式中、Rは前記と同じである。)

【0104】

構成単位(a4)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

構成単位(a4)を(A)成分に含有させる際には、(A)成分中の構成単位(a4)の割合が、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、1~30モル%であることが好ましく、10~20モル%であることがより好ましい。

20

【0105】

本発明において、(A)成分は、少なくとも、構成単位(a0)および(a1)を有する共重合体であることが好ましい。係る共重合体としては、たとえば、上記構成単位(a0)および(a1)からなる2元共重合体、上記構成単位(a0)、(a1)および(a2)からなる3元共重合体、上記構成単位(a0)、(a1)および(a3)からなる3元共重合体、上記構成単位(a0)、(a1)、(a2)および(a3)からなる4元共重合体等が例示できる。特に、(S1)成分として、ジイソペンチルエーテル等の鎖状のエーテル系溶剤を用いる場合は、前記2元共重合体が好ましい。また、(S1)成分として、アルコール系溶剤を用いる場合は、構成単位(a3)を含む共重合体が好ましい。

30

【0106】

前記2元共重合体の具体例としては、たとえば、下記一般式(A-21)で表される共重合体、下記一般式(A-22)で表される共重合体、下記一般式(A-23)で表される共重合体等が挙げられる。

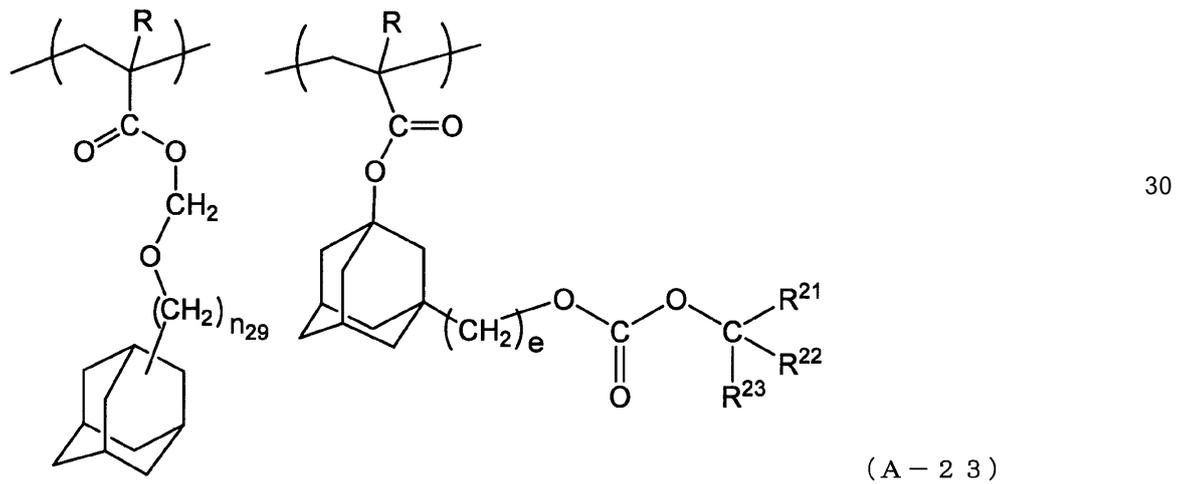
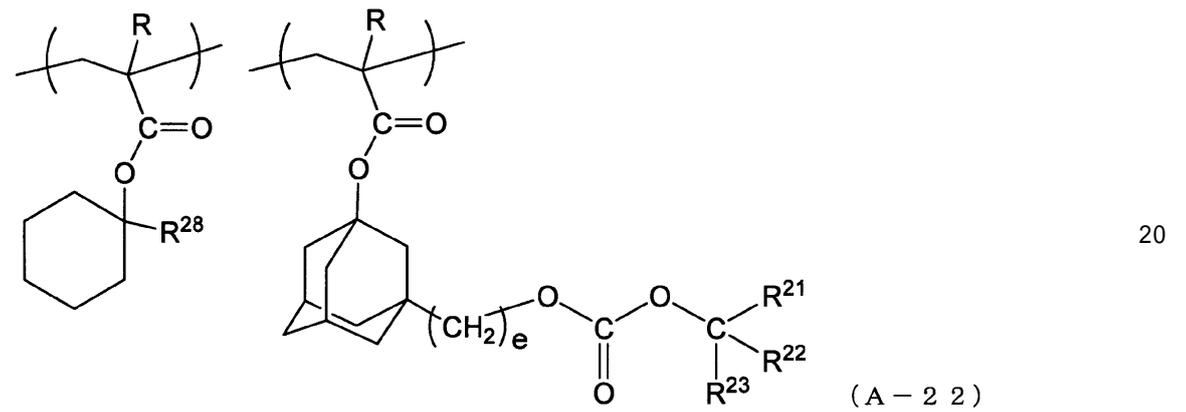
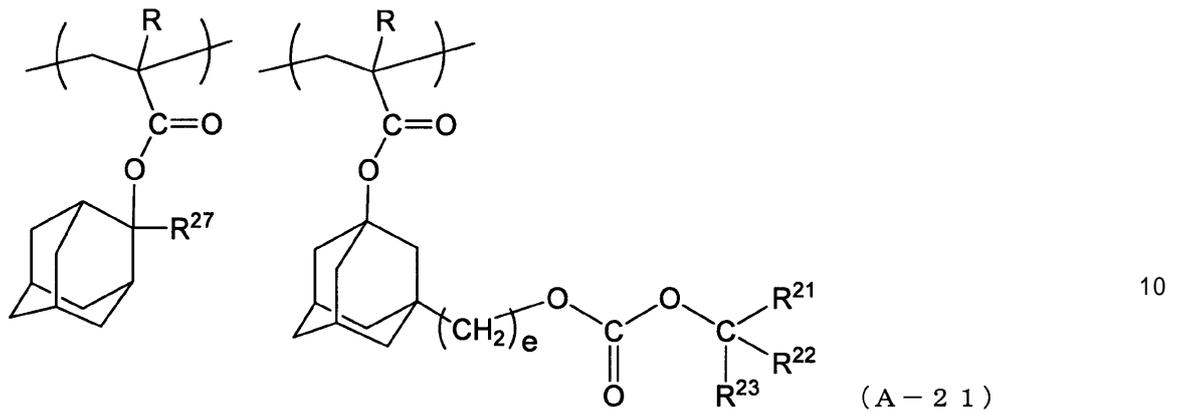
前記3元共重合体の具体例としては、たとえば、下記一般式(A-31)で表される共重合体、下記一般式(A-32)で表される共重合体、下記一般式(A-33)で表される共重合体等が挙げられる。

前記4元共重合体の具体例としては、たとえば、下記一般式(A-41)で表される共重合体等が挙げられる。

【0107】

40

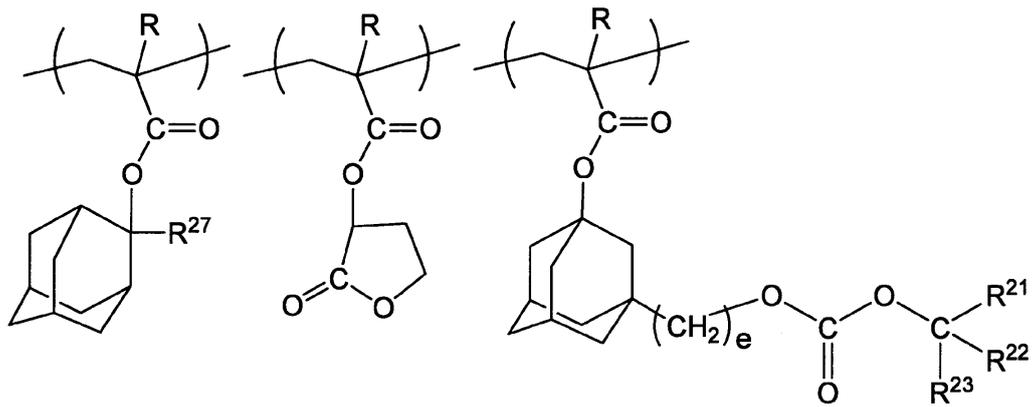
【化 3 7】



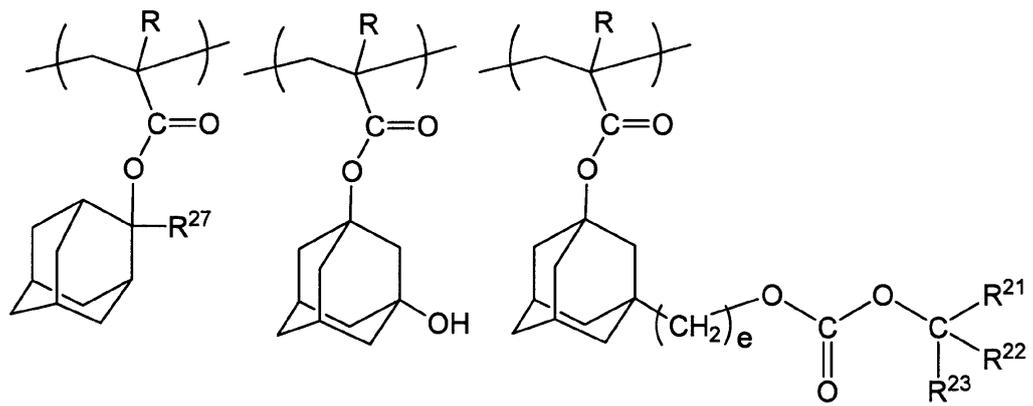
[式中、R、R²¹ ~ R²³ および e は前記と同様であり、R²⁷ および R²⁸ はそれぞれ独立して低級アルキル基であり、n₂₉ は 0 ~ 3 の整数である。] 40

【 0 1 0 8 】

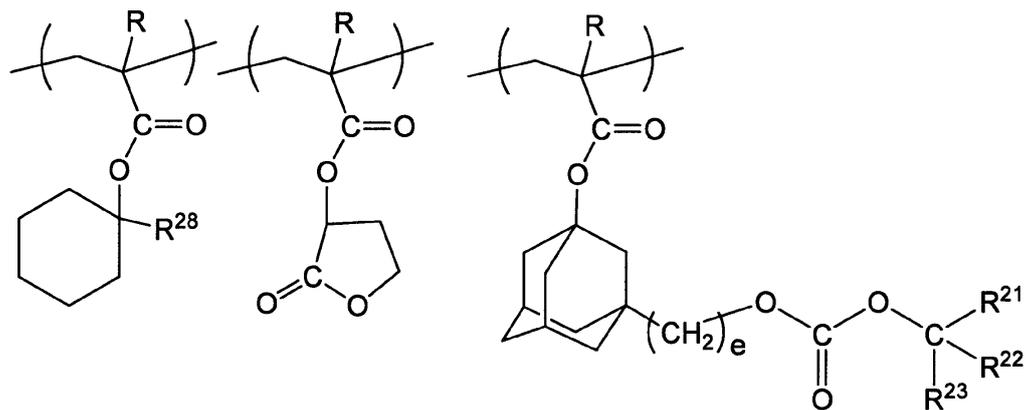
【化 3 8】



10



20



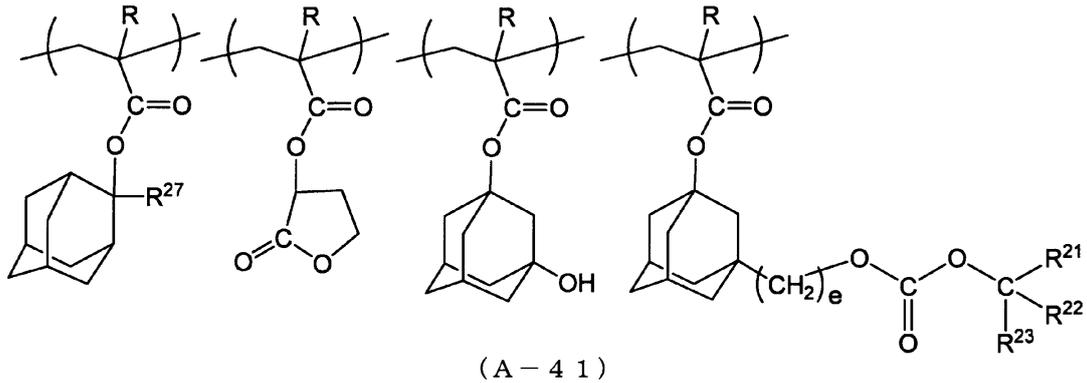
30

[式中、R、R²¹ ~ R²³、R²⁷、R²⁸ および e は前記と同様である。]

【 0 1 0 9 】

40

【化39】



10

[式中、R、 $R^{21} \sim R^{23}$ 、 R^{27} 、e は前記と同様である。]

【0110】

上記式(A-21)、(A-31)および(A-32)中、 R^{27} の低級アルキル基としては、Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。 R^{27} としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

上記式(A-22)および(A-33)中、 R^{28} の低級アルキル基としては、Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。 R^{28} としては、メチル基またはエチル基が好ましく、エチル基が特に好ましい。

20

上記式(A-23)中、 n_{29} は、0または1であることが好ましく、0が特に好ましい。

これらの共重合体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

【0111】

(A)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。また、(A)成分には、上記重合の際に、たとえば $HS-CH_2-CH_2-CH_2-C(CF_3)_2-OH$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-C(CF_3)_2-OH$ 基を導入してもよい。

【0112】

30

(A)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定するものではないが、2000~50000が好ましく、3000~30000がより好ましく、4000~10000が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、(S)成分への溶解性が高く、この範囲の下限よりも大きいと、レジスト被覆膜のエッチング耐性が高く、また、形成されるレジストパターンの形状が良好である。

また分散度(Mw/数平均分子量(Mn))は、特に限定するものではないが、1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

【0113】

40

本発明において用いられる(A)成分は、(S)成分に溶解可能なものである。使用する樹脂が(S)成分に溶解可能であるかどうかは、たとえば23の条件下において、樹脂濃度が1質量%となるように樹脂と(S)成分とを混合した後、該混合物に超音波をかけた際に、透明な溶液が得られるかどうかにより判断できる。

本発明において好ましく用いられる(A)成分としては、上記条件において、0~30分以内に透明な溶液が得られる溶解性を有するものが好ましい。

(A)成分の(S)成分への溶解性は、使用する(S1)成分の種類によっても異なるが、(A)成分を構成する構成単位の種類や割合、質量平均分子量等を調節することにより調節できる。たとえば、(A)成分中、後述する構成単位(a1)の割合が高いほど、(S)成分への溶解性が向上する。

50

【 0 1 1 4 】

< (S) 成分 >

本発明において、(S) 成分は、水酸基を有さないエーテル系有機溶剤およびアルコール系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶剤(S 1) (以下、(S 1) 成分という。)を含有する。該(S 1) 成分を含有することにより、レジスト膜上に本発明のレジスト被覆膜形成用材料を塗布した際に、レジスト膜を損なうことなくレジスト被覆膜を成膜することができる。

【 0 1 1 5 】

ここで、「エーテル系有機溶剤」とは、その構造中にエーテル結合(C - O - C)を有し、常温常圧下で液体である化合物である。

エーテル系有機溶剤の沸点(常圧下)は、30 ~ 300 であることが好ましく、100 ~ 200 であることがより好ましく、140 ~ 180 であることがさらに好ましい。該温度範囲の下限値以上であることにより、上記沸点の範囲とすることで、(S) 成分が、バークによって塗膜中から十分に除かれ、レジスト被覆膜の形成性が向上する。

【 0 1 1 6 】

水酸基を有さないエーテル系有機溶剤としては、レジスト被覆膜形成用材料をレジスト膜上に塗布した際に該レジスト膜を溶解しにくく、本発明の効果に優れることから、下記一般式(s 1 - 1) で表される化合物(s 1 - 1) が好ましい。



[式中、 R^{60} 、 R^{61} はそれぞれ独立して1価の炭化水素基である。または、 R^{60} および R^{61} それぞれ2価の炭化水素基であって、 R^{60} と R^{61} とが結合して環を形成しているもよい。]

【 0 1 1 7 】

前記式中、 R^{60} 、 R^{61} の1価の炭化水素基としては、たとえばアルキル基、アリール基等が挙げられ、アルキル基が好ましい。なかでも、 R^{60} 、 R^{61} のいずれもアルキル基であることが好ましく、 R^{60} と R^{61} とが同じアルキル基であることがより好ましい。

R^{60} 、 R^{61} の各アルキル基としては、特に制限はなく、たとえば炭素数1 ~ 20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。該アルキル基は、その水素原子の一部または全部がハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

該アルキル基としては、レジスト被覆膜形成用材料の塗布性が良好なこと等から、炭素数1 ~ 15 であることが好ましく、炭素数1 ~ 10 であることがより好ましい。具体的には、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、n - ブチル基、イソペンチル基が特に好ましい。

前記アルキル基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

【 0 1 1 8 】

R^{60} 、 R^{61} の各アリール基としては、特に制限はなく、たとえば炭素数6 ~ 12 のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

該アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6 ~ 10 のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基であることがより好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0119】

また、上記式においては、 R^{60} および R^{61} それぞれ 2 価の炭化水素基であって、 R^{60} と R^{61} とが結合して環を形成していてもよい。

前記 2 価の炭化水素基としては、前記アルキル基またはアリアル基から水素原子 1 つを除いた基、すなわちアルキレン基またはアリーレン基が挙げられ、特にアルキレン基が好ましい。また、該アルキレン基またはアリーレン基においては、炭素原子の一部が酸素原子で置換されていてもよい。

R^{60} および R^{61} は、それぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基）であって、 R^{60} の末端と、 R^{61} の末端とが結合して環を形成していることが好ましい。

10

【0120】

エーテル化合物 (s1-1) の具体例としては、たとえば 1,8-シネオール（沸点 176）、ジブチルエーテル（沸点 142）、ジイソペンチルエーテル（ジイソアミルエーテル）（沸点 171）、ジオキサン（沸点 101）、アニソール（沸点 155）、エチルベンジルエーテル（沸点 189）、ジフェニルエーテル（沸点 259）、ジベンジルエーテル（沸点 297）、フェネトール（沸点 170）、ブチルフェニルエーテル、テトラヒドロフラン（沸点 66）、エチルプロピルエーテル（沸点 63）、ジイソプロピルエーテル（沸点 69）、ジヘキシルエーテル（沸点 226）、ジプロピルエーテル（沸点 91）等が挙げられる。

【0121】

20

本発明において、水酸基を有さないエーテル系有機溶剤としては、本発明の効果に優れることから、環状または鎖状のエーテル系有機溶剤が好ましく、なかでもジイソペンチルエーテルおよび/または 1,8-シネオールを含むことが好ましい。

【0122】

「アルコール系有機溶剤」とは、脂肪族炭化水素の水素原子の少なくとも 1 つが水酸基で置換された化合物であって、常温、常圧下で液体である化合物である。

アルコール系有機溶剤の沸点は、80 ~ 160 であることが好ましく、90 ~ 150 であることがさらに好ましく、100 ~ 135 であることが塗布性の観点から最も好ましい。ここで 1 価アルコールとは、アルコール分子に含まれる水酸基の数が 1 個の場合を意味するものであり、多価アルコール及びその誘導体（たとえば一部の水酸基の水素原子がアルキル基等の置換基で置換されたもの）は含まれない。

30

【0123】

本発明においては、アルコール系有機溶剤が、炭素数 4 ~ 6 のアルコールからなる群から選択される少なくとも 1 種を含有することが好ましい。かかるアルコールは、レジスト膜との相溶性が低く、そのため、本発明の効果に優れる。また、(A)成分の溶解性に優れること、環境等に対する安全性が高いこと等の点でも好ましい。

炭素数 4 ~ 6 のアルコールとしては、1 価アルコールがさらに好ましく、その中でも 1 級の 1 価アルコールが最も好ましい。

炭素数 4 ~ 6 のアルコールの具体例としては、n-ペンタノール（沸点 138.0）、s-ペンタノール（沸点 119.3）、t-ペンタノール（101.8）、イソペンタノール（沸点 130.8）、イソブタノール（沸点 107.9）、2-エチルブタノール（沸点 147）、ネオペンタノール（沸点 114）、n-ブタノール（沸点 117.7）、s-ブタノール（沸点 99.5）、t-ブタノール（沸点 82.5）、n-ヘキサノール（沸点 157.1）、2-メチル-1-ブタノール（沸点 128.0）、2-メチル-2-ブタノール（沸点 112.0）、4-メチル-2-ペンタノール（沸点 131.8）等が挙げられる。

40

本発明においては、特に、アルコール系有機溶剤が、イソブタノール（2-メチル-1-プロパノール）、4-メチル-2-ペンタノールおよび n-ブタノールからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、特にイソブタノールが好ましい。

【0124】

50

(S1)成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

本発明において、(S1)成分は、水酸基を有さない環状または鎖状のエーテル系有機溶剤およびアルコール系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、特に、ジイソペンチルエーテル、1,8-シネオールおよびイソブタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

(S)成分中、(S1)成分の割合は、本発明の効果のためには、(S)成分の総質量の50~100質量%が好ましく、75~100質量%が好ましく、90~100質量%がさらに好ましく、100質量%が最も好ましい。

【0125】

(S)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、(S1)成分以外の有機溶剤(以下、(S2)成分という。)を含有してもよい。(S2)成分を併用することにより、(A)成分等の溶解性やその他の特性を調整することができる。

(S2)成分は、例えば従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から、上記(S1)成分に該当しない任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。係る(S2)成分としては、後述するレジストパターン形成方法において説明する化学増幅型レジスト組成物において挙げる有機溶剤(S')と同様のもの(ただし、上記(S1)成分を除く。)が挙げられる。

【0126】

(S)成分の使用量は、特に限定されず、(A)成分の濃度が、当該レジスト被覆膜形成用材料をレジスト膜上に塗布可能な濃度となる量であればよく、所望のレジスト被覆膜厚に応じて適宜設定される。

レジスト被覆膜形成用材料中の(A)成分の濃度は、0.1~2質量%の範囲内であることが好ましく、0.2~1質量%であることがより好ましい。

【0127】

<任意成分>

本発明のレジスト被覆膜形成用材料は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記(A)成分および(S)成分以外の他の成分を含有してもよい。該他の成分としては、たとえば、一般的にレジスト組成物に配合されている成分を挙げることができ、具体例としては、後述する「化学増幅型レジスト組成物」において挙げる成分((A')成分、(B')成分、(D')成分、(E')成分等)が挙げられる。

本発明のレジスト被覆膜形成用材料を液浸露光用として用いる場合は、液浸媒体中への物質溶出の防止等のために、(B')成分、(D')成分、(E')成分等の低分子量の化合物を含まないことが好ましい。

【0128】

上記本発明のレジスト被覆膜形成用材料は、化学増幅型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜上に被覆膜を形成するために用いられるものであり、本発明のレジスト被覆膜形成用材料によれば、リソグラフィ特性を損なうことなく、レジスト膜上にレジスト被覆膜を成膜できる。そのため、本発明のレジスト被覆膜形成用材料によれば、形状に優れたレジストパターンを形成でき、たとえば、パターン側壁の垂直性が高く、また、その表面のラフネス(表面荒れ)も少ない等、断面形状の矩形性が高いレジストパターンを形成できる。

また、従来のレジスト被覆膜には、上述したように、レジスト膜に用いられている樹脂とは全く異なる樹脂が用いられているため、ディフェクトが生じやすいという問題があるが、本発明においては、レジスト膜とレジスト被覆膜とを同じアクリル系樹脂を用いて形成できる。そのため、ディフェクトを低減できる。

【0129】

また、本発明のレジスト被覆膜形成用材料を用いて形成されるレジスト被覆膜は、レジストパターンを形成する際、露光部を、その下側のレジスト膜とともに現像によって除去することができる。つまり、当該レジスト被覆膜を、レジスト膜と同時にパターンングすることが可能である。そのため、別途、該レジスト被覆膜を除去する工程を設ける必要が

10

20

30

40

50

なく、レジストパターン形成を容易に行うことができる。

すなわち、本発明のレジスト被覆膜形成用材料を用いてレジスト膜上に形成されるレジスト被覆膜は、露光前はアルカリ不溶性である。そして、当該レジスト被覆膜を介してレジスト膜が選択的に露光されると、露光部のレジスト膜中において、「露光により酸を発生する酸発生剤成分」から酸が発生する。該酸は、レジスト膜（ポジ型）のアルカリ溶解性を増大させると同時に、その一部が当該レジスト膜上のレジスト被覆膜へと移動し、（A）成分に作用してそのアルカリ可溶性を増大させる。そのため、レジストパターンの形成において選択的露光を行うと、露光部のレジスト膜およびレジスト被覆膜がアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部のレジスト膜およびレジスト被覆膜はアルカリ不溶性のまま変化しないため、アルカリ現像を行うことにより、露光部のレジスト被覆膜およびレジスト膜が除去され、レジストパターンが形成される。

10

また、未露光部のレジスト被覆膜が除去されずに残るため、レジストパターンのエッチング耐性も、該レジスト被覆膜を設けない場合に比べて向上する。

【0130】

さらに、本発明のレジスト被覆膜形成用材料を用いて形成されるレジスト被覆膜は、（A）成分の構成単位の種類を選択することによって表面の疎水性を向上させることが容易である。また、通常の化学増幅型レジスト組成物に含まれている低分子量の成分（後述する（B'）成分、（D）成分、（E）成分等）を含有しなくてもよいため、液浸露光時におけるレジスト膜からの物質溶出を効果的に抑制できる。そのため、本発明のレジスト被覆膜形成用材料は、液浸露光用途において好適に用いられる。

20

すなわち、液浸露光は、上述したように、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光（浸漬露光）を行う工程を有する方法である。

液浸露光においては、レジスト膜と液浸溶媒とが接触すると、レジスト膜中の物質（後述する（B'）成分、（D'）成分等）の液浸溶媒中への溶出（物質溶出）が生じる。物質溶出は、レジスト層の変質、液浸溶媒の屈折率の変化等の現象を生じさせ、リソグラフィ特性を悪化させる。この物質溶出の量は、レジスト膜表面の特性（たとえば親水性・疎水性等）の影響を受ける。そのため、たとえばレジスト膜表面の疎水性が高まることによって、物質溶出が低減されると推測される。

30

従来の化学増幅型レジスト組成物は、リソグラフィ特性に影響を与えるため疎水性を高めることが難しいが、本発明のレジスト被覆膜形成用材料は、疎水性を高めることが容易である。そのため、形成されるレジスト被覆膜表面の疎水性を高め、水に対する接触角、たとえば静的接触角（水平状態のレジスト膜上の水滴表面とレジスト膜表面とのなす角度）、動的接触角（レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落しはじめたときの接触角。水滴の転落方向前方の端点における接触角（前進角）と、転落方向後方の端点における接触角（後退角）とがある。）、転落角（レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落しはじめたときのレジスト膜の傾斜角度）を容易に変化させることができる。たとえば表面の疎水性が高まるほど、静的接触角および動的接触角は大きくなり、一方、転落角は小さくなる。

40

【0131】

ここで、前進角は、図1に示すように、その上に液滴1が置かれた平面2を次第に傾けていった際に、当該液滴1が平面2上を移動（落下）し始めるときの当該液滴1の下端1aにおける液滴表面と、平面2とがなす角度 θ_1 である。また、このとき（当該液滴1が平面2上を移動（落下）し始めるとき）、当該液滴1の上端1bにおける液滴表面と、平面2とがなす角度 θ_2 が後退角であり、当該平面2の傾斜角度 θ_3 が転落角である。

【0132】

静的接触角、動的接触角および転落角は、例えば、以下の様にして測定することができる。

まず、シリコン基板上に、レジスト組成物溶液をスピコートした後、所定の条件、例

50

えば、110～115 の温度条件で90秒間加熱してレジスト膜を形成する。

次に、上記レジスト膜に対して、DROPMAS-700（協和界面科学社製）、AUTOSLIDINGANGLE:SA-30DM（協和界面科学社製）、AUTODISPENSER:AD-31（協和界面科学社製）等の市販の測定装置を用いて測定することができる。

【0133】

本発明のレジスト被覆膜形成用材料は、当該レジスト被覆膜形成用材料を用いて形成されるレジスト被覆膜表面における後退角の測定値が60度（°）以上であることが好ましく、60～150°であることがより好ましく、70～130°であることが特に好ましく、70～100°であることが最も好ましい。後退角が60°以上であると、レジスト膜表面の疎水性に優れ、物質溶出抑制効果が向上し、後退角が150°以下であると、リソグラフィ特性等が良好である。

10

また、同様の理由により、前記レジスト被覆膜表面における静的接触角の測定値が75°以上であることが好ましく、75～100°であることがより好ましく、80～95°であることが特に好ましい。

【0134】

上述の静的接触角、後退角等の大きさは、レジスト被覆膜形成用材料の組成、たとえば（A）成分の種類、（A）成分中の構成単位（構成単位（a0）、（a1）、（a2）、（a3）等）の種類や割合を調整する等により調整できる。たとえば、（A）成分中の構成単位（a1）における酸解離性溶解抑制基として多環式基を有するものを用いると得られるレジスト被覆膜の疎水性が高まり、静的接触角や後退角が大きくなる。また、構成単位（a1）における酸解離性溶解抑制基として単環式基を有するものを用いると、多環式基を有するものを用いる場合に比べて、疎水性が低下する。

20

【0135】

上述のように、本発明のレジスト被覆膜形成用材料によれば、液浸溶媒中への物質溶出が抑制される。そのため、液浸露光において、当該本発明のレジスト被覆膜形成用材料を用いることにより、レジスト膜の変質や、液浸溶媒の屈折率の変化を抑制できる。したがって、液浸溶媒の屈折率の変動が抑制される等により、形成されるレジストパターンの形状等が良好となる。

また、露光装置のレンズの汚染を低減でき、そのため、これらに対する保護対策を行わなくてもよく、プロセスや露光装置の簡便化に貢献できる。

30

さらに、上述したように、非特許文献1に記載されているようなスキャン式の液浸露光機を用いて浸漬露光を行う場合には、液浸媒体がレンズの移動に追従して移動する水追従性が求められるが、当該レジスト被覆膜形成用材料により形成されるレジスト被覆膜は疎水性が高く、水追従性が高い。

このように、本発明のレジスト被覆膜形成用材料によれば、リソグラフィ特性（感度、解像性、エッチング耐性等）を損なうことなく、液浸露光において求められる特性（疎水性、物質溶出抑制能、水追従性等）を向上させることができる。したがって、当該レジスト被覆膜形成用材料は、液浸露光用として好適である。

【0136】

レジストパターン形成方法

本発明のレジストパターン形成方法は、支持体上に、化学増幅型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜上に前記本発明のレジスト被覆膜形成用材料を用いてレジスト被覆膜を形成し、レジスト積層体を得る工程、前記レジスト積層体に対して露光を行う工程、および前記レジスト積層体に現像処理を施してレジストパターンを形成する工程を含む。

40

【0137】

本発明におけるレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

まず支持体上に、化学増幅型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する。

50

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

また、支持体としては、上述のような基板の上に、無機系および/または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）が挙げられる。

【0138】

レジスト膜の形成は、従来公知の方法によって行うことができる。具体的には、たとえば化学増幅型レジスト組成物を支持体上にスピナー等で塗布し、80～150の温度で40～120秒間、好ましくは60～90秒間のベーク処理（プレベーク（ポストアブライベーク（PAB）））を施すことによりレジスト膜を形成できる。

レジスト膜の厚さは、特に制限はない。解像性、エッチング耐性等を考慮すると、30～400nmの範囲内であることが好ましく、50～300nmがより好ましい。

【0139】

本発明において、化学増幅型レジスト組成物としては、ポジ型のものが用いられる。ポジ型の化学増幅型レジスト組成物は、詳しくは後述するが、一般的に、酸の作用によりアルカリ溶解性が增大する樹脂成分と、放射線の照射（露光）により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する。かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、露光前はアルカリ不溶性であり、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸が樹脂成分のアルカリ溶解性を増大させる。その結果、当該レジスト膜の露光部がアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像により露光部が溶解除去され、レジストパターンが形成される。

【0140】

次に、レジスト膜上に、前記本発明のレジスト被覆膜形成用材料を用いてレジスト被覆膜を形成し、レジスト積層体を得る。

レジスト被覆膜の形成は、上記レジスト膜の形成と同様の方法によって行うことができる。具体的には、たとえばレジスト被覆膜形成用材料をレジスト膜上にスピナー等で塗布し、60～120の温度で40～120秒間、好ましくは60～90秒間のベーク処理を施すことによりレジスト被覆膜を形成できる。

レジスト被覆膜の厚さは、レジスト被覆膜を設けることによる効果、たとえば表面の疎水性の向上、液浸露光時の物質溶出の抑制、エッチング耐性の向上等を考慮すると、1nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましい。

該厚さの上限としては、特に限定されないが、40nm以下が好ましく、30nm以下がより好ましく、25nm以下がさらに好ましい。40nm以下であると、上記効果が十分に得られるとともに、レジスト被覆膜を形成しやすいという利点を有する。また、たとえばレジスト被覆膜形成用材料が酸発生剤成分を含まない場合でも、レジストパターン形成時、露光により下層のレジスト膜で発生した酸が、レジスト被覆膜へと十分に拡散するため、露光部のレジスト被覆膜のアルカリ溶解性が該酸の作用によって十分に増大する。そのため、現像により、下層のレジスト膜にレジストパターンが形成されると同時に、該レジストパターンに対する追従性に優れたパターンが当該レジスト被覆膜に形成される。そのため、形状、解像性等のリソグラフィ特性に優れたレジストパターンが得られる。

レジスト被覆膜の厚さは、レジスト被覆膜形成用材料中の（A）成分の濃度、塗布条件等を調節することにより調節でき、たとえば（A）成分の濃度が低いほど、薄い膜厚の被覆膜が形成される。

【0141】

次に、前記レジスト積層体に対し、所定の露光光源を用いて、所望のマスクパターンを介してまたは介さずに選択的に露光する。すなわちマスクパターンを介して露光する、またはマスクパターンを介さずに電子線を直接照射して描画する。

露光に用いる波長は、特に限定されず、A r Fエキシマレーザー、K r Fエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、E U V（極紫外線）、V U V（真空紫外線）、E B（電子線）、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明は、特に、A r Fエキシマレーザーに対して有効である。

【0142】

このとき、レジスト積層体の選択的露光は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光により行ってもよい。

本発明のレジスト被覆膜形成用材料により形成されるレジスト被覆膜は、一般的な化学増幅型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜よりも疎水性が高く、また、レジスト膜からの物質溶出を抑制する効果に優れることから、特に、液浸露光用として好適である。

10

液浸露光は、上述したように、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとレジスト積層体との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光することによって実施できる。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られたレジスト積層体と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で、所望のマスクパターンを介して露光（浸漬露光）を行うことによって実施できる。

【0143】

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつレジスト被覆膜およびレジスト膜の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

20

空気の屈折率よりも大きく、かつレジスト被覆膜およびレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

フッ素系不活性液体の具体例としては、C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のもの好ましく、80～160のものより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

30

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（2-ブチル-テトラヒドロフラン）（沸点102）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点174）を挙げることができる。

上記レジスト被覆膜形成用材料を用いて形成されるレジスト被覆膜は、特に水による悪影響を受けにくいことから、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒として、水が好ましく用いられる。また、水はコスト、安全性、環境問題および汎用性の観点からも好ましい。

40

【0144】

選択的露光後、80～150で40～120秒間、好ましくは60～90秒間のベーク処理（ポストエクスポージャーベーク（PEB））を施すことが好ましい。PEBを行うことにより、レジスト膜内での酸の拡散、レジスト膜内での酸解離性溶解抑制基の解離等が促進され、高い感度でレジストパターンを形成できる。また、レジスト膜内での酸の拡散が促進されることにより、該酸のレジスト被覆膜への拡散も促進される。そのため、たとえばレジスト被覆膜形成用材料が酸発生剤成分を含まない場合でも、露光により下層のレジスト膜で発生した酸が、レジスト被覆膜へと十分に拡散し、露光部のレジスト被覆

50

[式中、 $R^{5\ 1}$ は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表し； $R^{5\ 2}$ は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基であり； $R^{5\ 3}$ は置換基を有していてもよいアリアル基であり； u は 1 ~ 3 の整数である。]

【 0 1 5 1 】

一般式 (b - 0) において、 $R^{5\ 1}$ は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。

10

前記環状のアルキル基としては、炭素数 4 ~ 12 であることが好ましく、炭素数 5 ~ 10 であることがさらに好ましく、炭素数 6 ~ 10 であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率 (アルキル基中全水素原子の個数に対する置換したフッ素原子の個数の割合) は、好ましくは 10 ~ 100 %、さらに好ましくは 50 ~ 100 % であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

$R^{5\ 1}$ としては、直鎖状のアルキル基またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

20

【 0 1 5 2 】

$R^{5\ 2}$ は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基である。

$R^{5\ 2}$ において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

$R^{5\ 2}$ において、アルキル基は、直鎖または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは 1 ~ 5、特に 1 ~ 4、さらには 1 ~ 3 であることが望ましい。

$R^{5\ 2}$ において、ハロゲン化アルキル基は、アルキル基中の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。ここでのアルキル基は、前記 $R^{5\ 2}$ における「アルキル基」と同様のものが挙げられる。置換するハロゲン原子としては上記「ハロゲン原子」について説明したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン化アルキル基において、水素原子の全個数の 50 ~ 100 % がハロゲン原子で置換されていることが望ましく、全て置換されていることがより好ましい。

30

$R^{5\ 2}$ において、アルコキシ基としては、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは 1 ~ 5、特に 1 ~ 4、さらには 1 ~ 3 であることが望ましい。

$R^{5\ 2}$ としては、これらの中でも水素原子が好ましい。

【 0 1 5 3 】

$R^{5\ 3}$ は置換基を有していてもよいアリアル基であり、置換基を除いた基本環 (母体環) の構造としては、ナフチル基、フェニル基、アントリル基などが挙げられ、本発明の効果や A r F エキシマレーザなどの露光光の吸収の観点から、フェニル基が望ましい。

40

置換基としては、水酸基、低級アルキル基 (直鎖または分岐鎖状であり、その好ましい炭素数は 5 以下であり、特にメチル基が好ましい) などを挙げるができる。

$R^{5\ 3}$ のアリアル基としては、置換基を有しないものがより好ましい。

u は 1 ~ 3 の整数であり、2 または 3 であることが好ましく、特に 3 であることが望ましい。

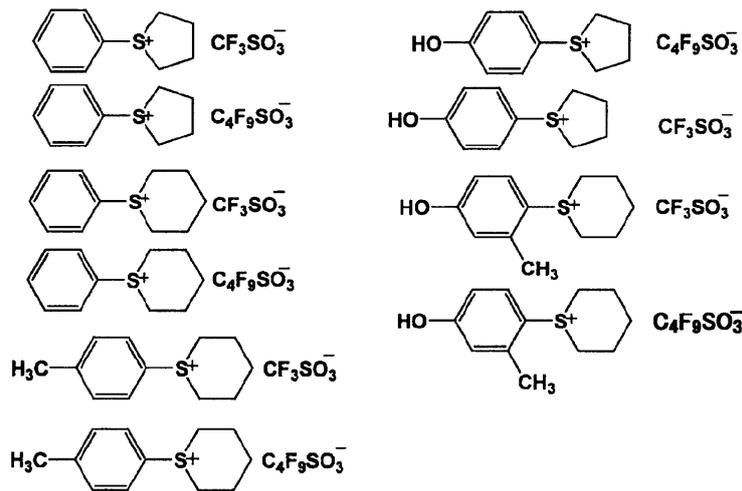
【 0 1 5 4 】

一般式 (b - 0) で表される酸発生剤の好ましいものは以下の様なものを挙げるができる。

50

【 0 1 5 5 】

【 化 4 1 】



10

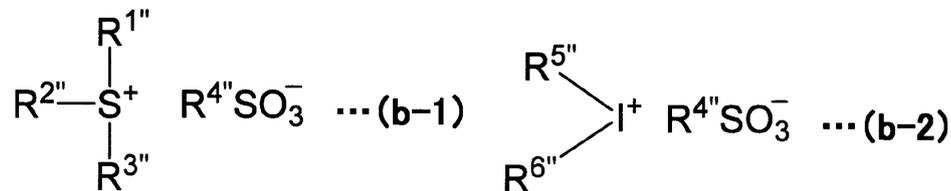
【 0 1 5 6 】

また一般式 (b - 0) で表される酸発生剤の他のオニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式 (b - 1) または (b - 2) で表される化合物が挙げられる。

20

【 0 1 5 7 】

【 化 4 2 】



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し； $R^{4''}$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し； $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

30

【 0 1 5 8 】

式 (b - 1) 中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

40

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

50

R¹ ~ R³ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数 1 ~ 5 であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、n - 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、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

これらの中で、R¹ ~ R³ は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

【0159】

R⁴ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。 10

前記直鎖または分岐のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、前記 R¹ で示したような環式基であって、炭素数 4 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 10 であることがさらに好ましく、炭素数 6 ~ 10 であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）は、好ましくは 10 ~ 100 %、さらに好ましくは 50 ~ 100 % であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。 20

R⁴ としては、直鎖または環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

【0160】

式 (b - 2) 中、R⁵ ~ R⁶ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R⁵ ~ R⁶ のうち、少なくとも 1 つはアリール基を表す。R⁵ ~ R⁶ のすべてがアリール基であることが好ましい。

R⁵ ~ R⁶ のアリール基としては、R¹ ~ R³ のアリール基と同様のものが挙げられる。

R⁵ ~ R⁶ のアルキル基としては、R¹ ~ R³ のアルキル基と同様のものが挙げられる。 30

これらの中で、R⁵ ~ R⁶ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式 (b - 2) 中の R⁴ としては上記式 (b - 1) の R⁴ と同様のものが挙げられる。

【0161】

式 (b - 1)、(b - 2) で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4 - メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4 - ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4 - メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4 - メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオ 40 50

ロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロプロパンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロプロパンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロプロパンスルホネート、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロプロパンスルホネートなどが挙げられる。また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

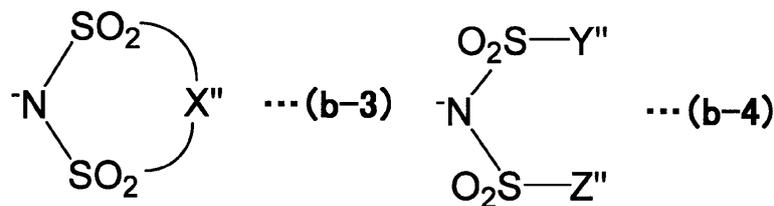
10

【0162】

また、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を下記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

【0163】

【化43】



20

[式中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2~6のアルキレン基を表し；Y、Zは、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1~10のアルキル基を表す。]

【0164】

Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2~6であり、好ましくは炭素数3~5、最も好ましくは炭素数3である。

30

Y、Zは、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は1~10であり、好ましくは炭素数1~7、より好ましくは炭素数1~3である。

Xのアルキレン基の炭素数またはY、Zのアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、Xのアルキレン基またはY、Zのアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70~100%、さらに好ましくは90~100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

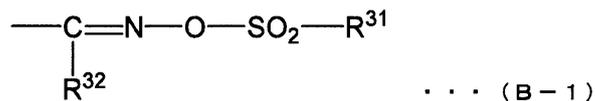
40

【0165】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

【0166】

【化 4 4】



(式(B-1)中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に有機基を表す。)

【0167】

R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子(たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等)を有していてもよい。

10

R^{31} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1~6の直鎖、分岐または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がより好ましく、炭素数1~8がさらに好ましく、炭素数1~6が特に好ましく、炭素数1~4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基(以下、ハロゲン化アルキル基ということがある)が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

20

アリール基は、炭素数4~20が好ましく、炭素数4~10がより好ましく、炭素数6~10が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

30

R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1~4のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0168】

R^{32} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1~8のアルキル基、または炭素数1~8のフッ素化アルキル基が好ましい。

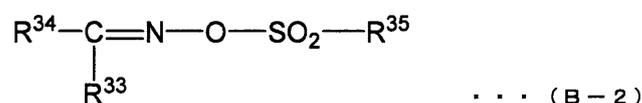
【0169】

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

40

【0170】

【化 4 5】



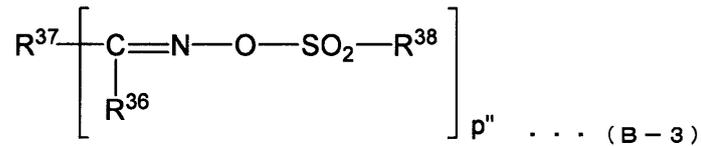
[式(B-2)中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基ま

50

たはハロゲン化アルキル基である。]

【0171】

【化46】



[式(B-3)中、R³⁶はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁷は2または3個の芳香族炭化水素基である。R³⁸は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。p''は2または3である。]

【0172】

前記一般式(B-2)において、R³³の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R³³としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R³³におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上フッ素化されていることが好ましい。

【0173】

R³⁴のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(flourenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R³⁴のアリール基は、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

【0174】

R³⁵の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R³⁵としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、部分的にフッ素化されたアルキル基が最も好ましい。

R³⁵におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

【0175】

前記一般式(B-3)において、R³⁶の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記R³³の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R³⁷の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記R³⁴のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R³⁸の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記R³⁵の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

10

20

30

40

50

p' は好ましくは2である。

【0176】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 - (p-トルエンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、 - (p-クロロベンゼンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、 - (4-ニトロベンゼンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、 - (4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4-クロロベンジルシアニド、 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 2,4-ジクロロベンジルシアニド、 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 2,6-ジクロロベンジルシアニド、 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、 - (2-クロロベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - チエン-2-イルアセトニトリル、 - (4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、 - [(p-トルエンスルホニルオキシミノ) - 4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 - (トシルオキシミノ) - 4-チエニルシアニド、 - (メチルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロオクテニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシミノ) - エチルアセトニトリル、 - (プロピルスルホニルオキシミノ) - プロピルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスルホニルオキシミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスルホニルオキシミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 - (n-ブチルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (n-ブチルスルホニルオキシミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 - (プロピルスルホニルオキシミノ) - p-メチルフェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシミノ) - p-プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平9-208554号公報(段落[0012]~[0014]の[化18]~[化19])に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2(65~85頁目のExample1~40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0177】

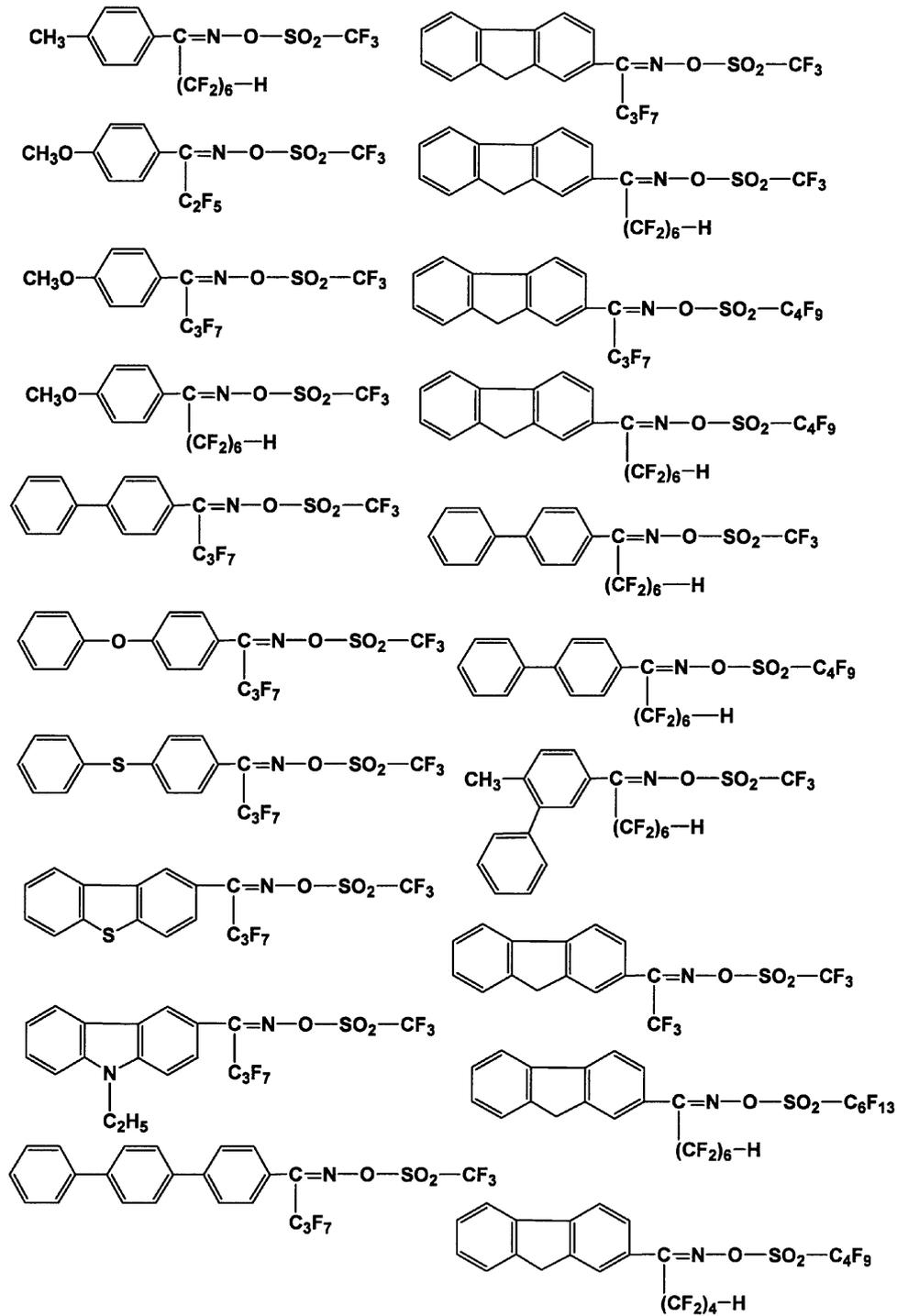
10

20

30

40

【化47】

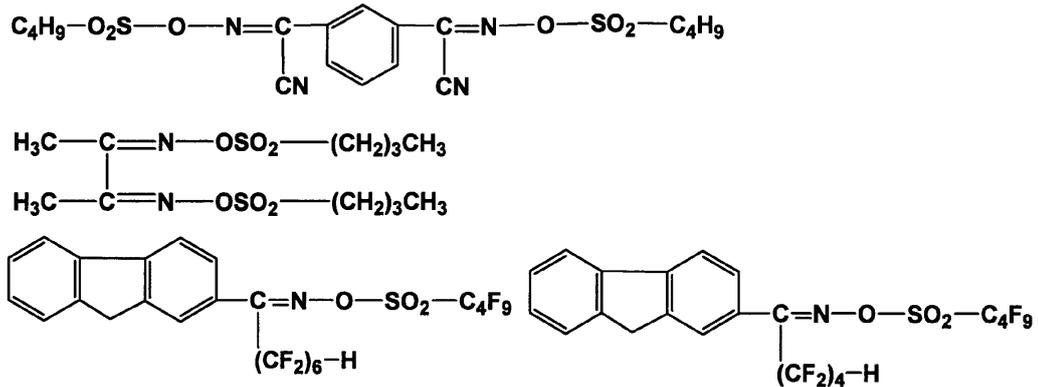


【0178】

上記例示化合物の中でも、下記の4つの化合物が好ましい。

【0179】

【化48】



【0180】

ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平11-035551号公報、特開平11-035552号公報、特開平11-035573号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

20

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、特開平11-322707号公報に開示されている、1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン、1,6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカンなどを挙げることができる。

30

【0181】

(B')成分としては、これらの酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

レジスト組成物における(B')成分の含有量は、(A')成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部とされる。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0182】

レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D')(以下、(D')成分という)を配合させることができる。

40

この(D')成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、本特許請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニアNH₃の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12

50

以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デカニルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5～10のトリアルキルアミンがさらに好ましい。

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D')成分は、(A')成分100質量部に対して、通常0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。

【0183】

レジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E')(以下、(E')成分という)を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが挙げられ、これらの中でもサリチル酸が好ましい。

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

(E')成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E')成分は、(A')成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

【0184】

レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができ

10

20

30

40

50

る。

【0185】

レジスト組成物は、材料を有機溶剤（以下、（S'）成分ということがある）に溶解させて製造することができる。

（S'）成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、
- ブチロラクトン等のラクトン類；
アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；

エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；

ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；

アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、ELが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

また、（S'）成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

（S'）成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2～20質量%、好ましくは5～15質量%の範囲内となる様に用いられる。

【実施例】

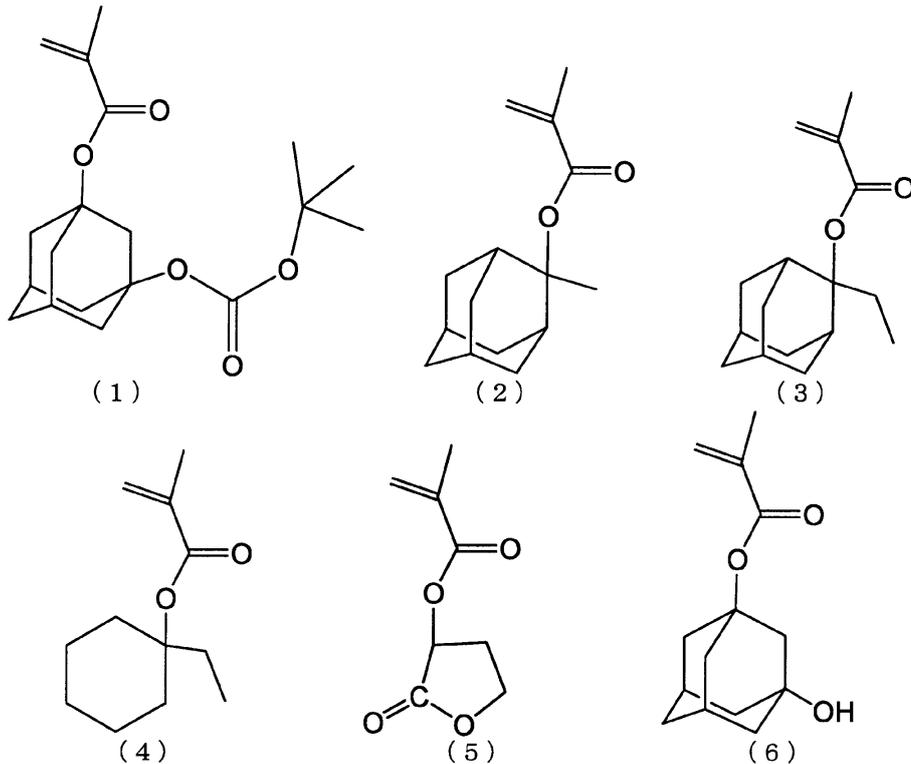
【0186】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

下記試験例1および実施例1～9で用いた（A-01）～（A-07）および（A'）-1～（A'）-2は、以下に示すモノマー（1）～（6）を、公知の滴下重合法を用いて共重合することにより合成した。モノマー（1）の製法は下記合成例1に示した。

【 0 1 8 7 】

【 化 4 9 】



10

20

【 0 1 8 8 】

< 合成例 1 : モノマー (1) の合成 >

ナスフラスコに THF (テトラヒドロフラン) 150 mL を入れ、上記モノマー (6) [メタクリル酸 1 - (3 - ヒドロキシルアダマンタン)] 20 g とトリエチルアミン 10 g を加えた。その後、氷冷しながら、*t*-ブトキシカルボン酸無水物 22 g を加え、室温で 3 時間攪拌した。次に、その反応溶液を酢酸エチルで抽出した後、濃縮して上記モノマー (1) を得た。

30

【 0 1 8 9 】

< 試験例 1 : (S) 成分への溶解性評価 >

下記の樹脂 (A - 0 1) ~ (A - 0 7) について、以下の手順で (S) 成分への溶解性を評価した。各樹脂の分子量および分散度は GPC 結果から算出し、組成 (各構成単位の割合 (モル %)) は ¹H - NMR から算出した。

また、樹脂 (A - 0 1) ~ (A - 0 7) の熱分解温度 (T_d) およびガラス転移温度 (T_g) は以下の方法でそれぞれ測定した。T_d () は、熱分析装置 DSC 6200 (製品名、Seiko Instrument 社製) にて 10 / min の昇温条件で測定を行った。T_g () は、熱分析装置 TG / DTA 6200 (製品名、Seiko Instrument 社製) にて 10 / min の昇温条件で測定を行った。

40

(A - 0 1) : 下記化学式 (A - 0 1) で表される M_w = 8000、M_w / M_n = 1.81、ガラス転移温度 (T_g) = 138.2、熱分解温度 (T_d) = 222.3 の共重合体。式 (A - 0 1) 中、x₁ : y₁ = 37.0 : 63.0 (モル比) である。

(A - 0 2) : 下記化学式 (A - 0 2) で表される M_w = 6900、M_w / M_n = 1.61、T_g = 140.8、T_d = 219.8 の共重合体。式 (A - 0 2) 中、x₂ : y₂ : z₂ = 27.6 : 28.2 : 43.2 (モル比) である。

(A - 0 3) : 下記化学式 (A - 0 3) で表される M_w = 7100、M_w / M_n = 1.79、T_g = 146.5、T_d = 214.1 の共重合体。式 (A - 0 3) 中、x₃ :

50

$y_3 : z_3 = 33.6 : 44.2 : 22.2$ である。

(A-04) : 下記化学式 (A-04) で表される $M_w = 7500$ 、 $M_w / M_n = 1.65$ 、 $T_g = 120.9$ 、 $T_d = 213.9$ の共重合体。式 (A-04) 中、 $x_4 : y_4 : z_4 = 18.1 : 19.4 : 62.5$ である。

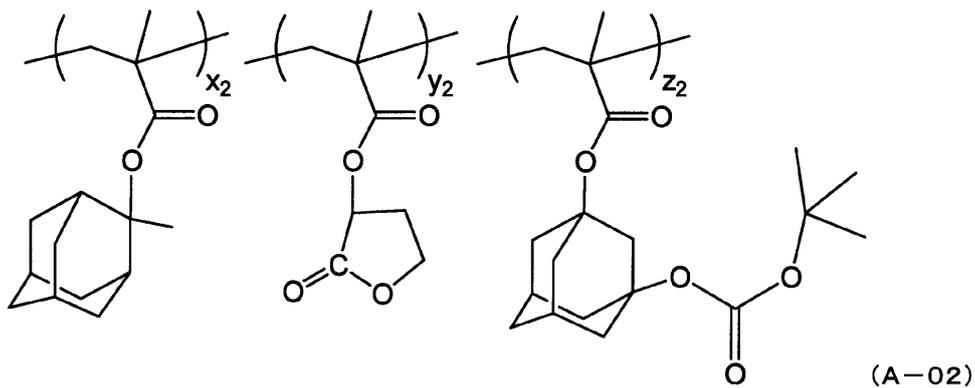
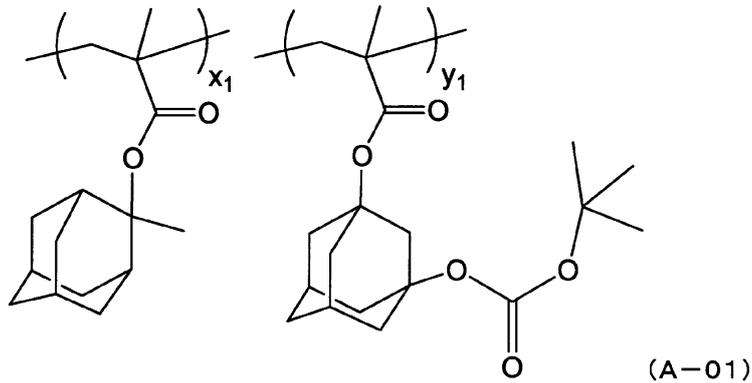
(A-05) : 下記化学式 (A-05) で表される $M_w = 7400$ 、 $M_w / M_n = 2.02$ 、 $T_g = 134.1$ 、 $T_d = 218.9$ の共重合体。式 (A-05) 中、 $x_5 : y_5 = 54.9 : 45.1$ である。

(A-06) : 下記化学式 (A-06) で表される $M_w = 7700$ 、 $M_w / M_n = 1.85$ 、 $T_g = 135.9$ 、 $T_d = 213.5$ の共重合体。式 (A-06) 中、 $x_6 : y_6 = 50.4 : 49.6$ である。

(A-07) : 下記化学式 (A-07) で表される $M_w = 7500$ 、 $M_w / M_n = 1.76$ 、 $T_g = 100.8$ 、 $T_d = 218.5$ の共重合体。式 (A-07) 中、 $x_7 : y_7 = 59.2 : 40.8$ である。

【0190】

【化50】



【0191】

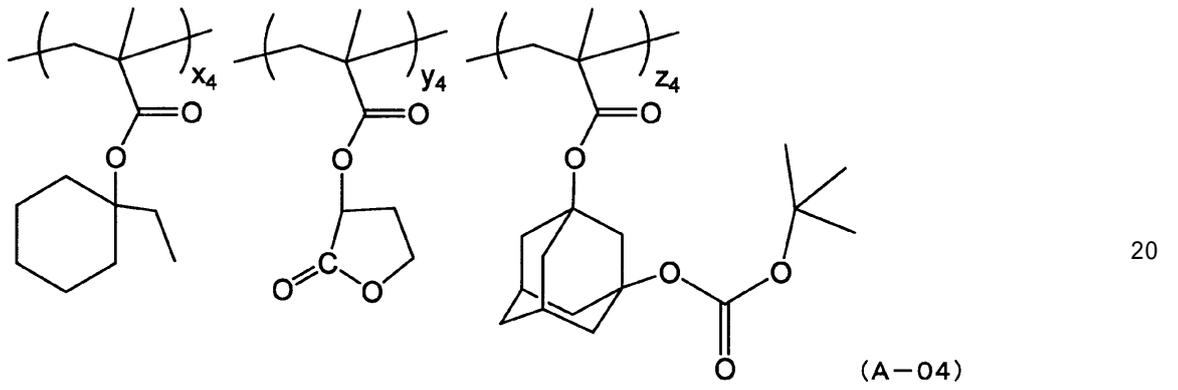
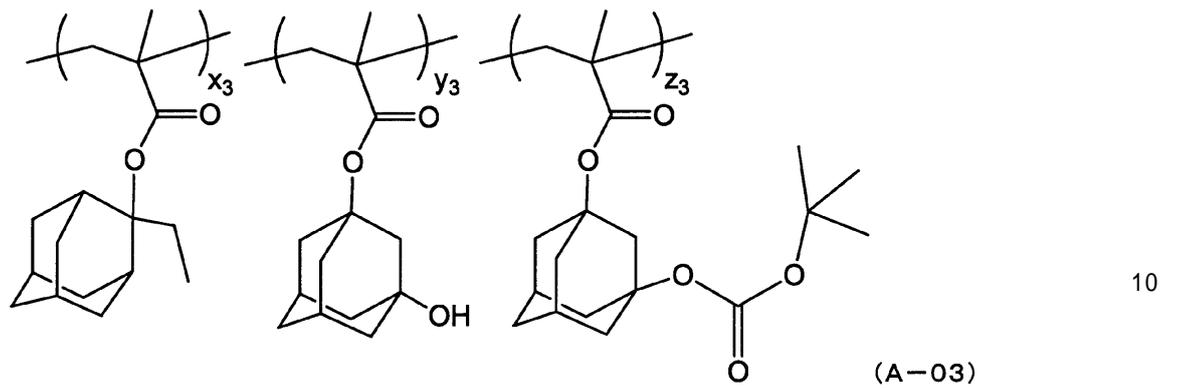
10

20

30

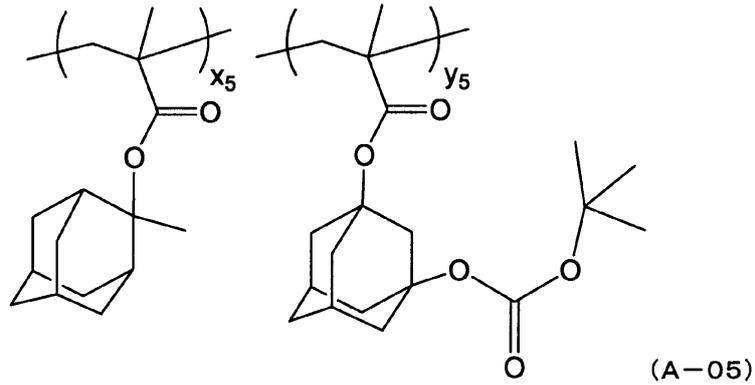
40

【化 5 1】

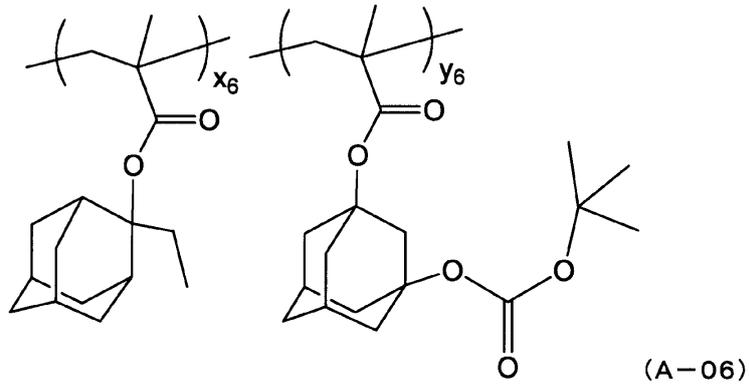


【 0 1 9 2 】

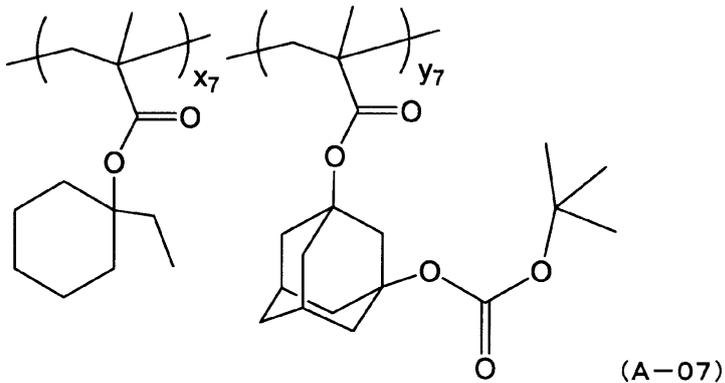
【化52】



10



20



30

【0193】

まず、(A-01)に対し、表1に示す(S)成分(23)を、それぞれ、表1に示す樹脂濃度(質量%)となるように添加した。これを、表1に示す時間の超音波処理(超音波溶解)または放置処理した。処理前(溶剤投入時)および各処理後の状態を表1に示す。

40

なお、以下の略号はそれぞれ下記の意味を有する。

DI AE : ジイソペンチルエーテル。

CNL : 1,8-シネオール。

IBA : イソブタノール。

【0194】

【表 1】

(S)成分	樹脂濃度	溶剤 投入時	超音波溶解			放置 3時間
			5分間	15分間	30分間	
DIAE	1%	粉末状態	少し白濁 (かなり透明)	透明	透明	透明
	5%	粉末状態	白濁	少し白濁	透明	透明
CNL	1%	白濁	少し白濁	少し白濁 (かなり透明)	透明	透明
	5%	白濁	白濁	少し白濁	透明	透明

10

【0195】

次に、(A-02)～(A-07)について、以下の手順で(S)成分への溶解性を評価した。

まず、各樹脂に対し、表2に示す(S)成分(23)を、それぞれ、表2に示す樹脂濃度(質量%)となるように添加し、30分間の超音波処理を行った。処理後、樹脂が完全に溶解して液が透明になったものを、透明にならなかったものを×として評価した。その結果を表2に示す。また、上記(A-01)の評価結果も表2に併記する。

【0196】

【表 2】

20

(S)成分	樹脂濃度	(A-01)	(A-02)	(A-03)	(A-04)
IBA	1%	×	×	○	×
DIAE	1%	○	×	×	×
CNL	1%	○	○	○	○

(S)成分	樹脂濃度	(A-05)	(A-06)	(A-07)
IBA	1%	×	×	×
DIAE	1%	○	○	○
CNL	1%	○	○	○

30

【0197】

<実施例1>

(A-1)とDIAEとを混合し、溶解して樹脂濃度0.5質量%のレジスト被覆膜形成用材料を調製した。

【0198】

上記レジスト被覆膜形成用材料を用いて以下の評価を行った。

「レジスト被覆膜の形成および接触角等の測定」

40

まず、表3に示す各成分を混合し、溶解してポジ型レジスト組成物1を調製した。

【0199】

【表 3】

	(A')成分	(B')成分	(D')成分	(E')成分	(S')成分
ポジ型レジスト 組成物1	(A')-1 [85]	(B')-1 [5.0]	(D')-1 [0.45]	(E')-1 [5.0]	(S')-1 [5.0]
	(A')-2 [15]	(B')-2 [8.0]			(S')-2 [2200]

50

【 0 2 0 0 】

表 3 中の各略号は以下の意味を有し、[] 内の数値は配合量（質量部）である。

(A') - 1 : 下記化学式 (A') - 1 で表される $M_w = 7000$ 、 $M_w / M_n = 1.8$ の共重合体。

(A') - 2 : 下記化学式 (A') - 2 で表される $M_w = 10000$ 、 $M_w / M_n = 1.8$ の共重合体。

化学式 (A') - 1 および (A') - 2 中、() の右下の数値は各構成単位の割合（モル%）を示す。

(B') - 1 : 下記式 (B') - 1 で表される化合物。

(B') - 2 : 下記式 (B') - 2 で表される化合物。

(D') - 1 : トリ - n - ペンチルアミン。

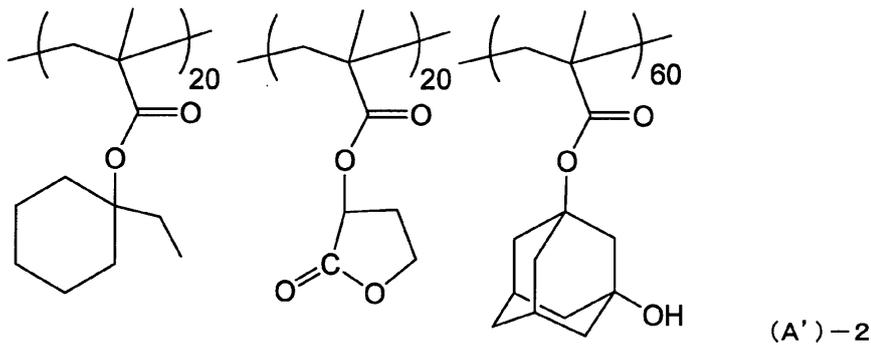
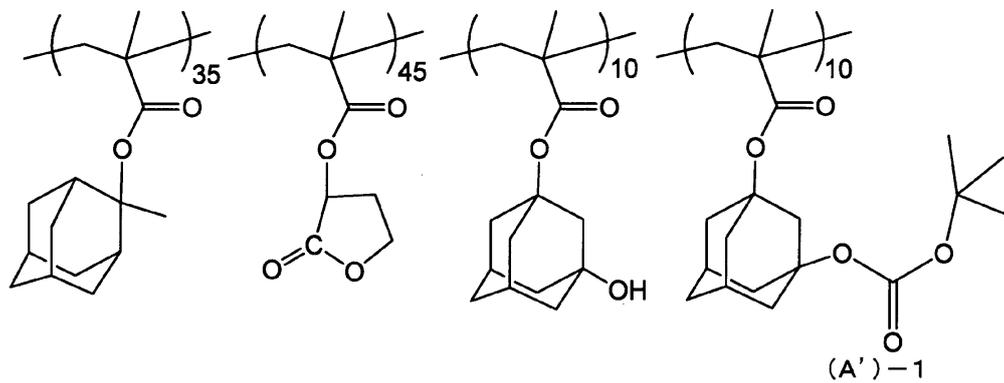
(E') - 1 : サリチル酸。

(S') - 1 : - ブチロラクトン。

(S') - 2 : P G M E A / P G M E = 6 / 4（質量比）の混合溶剤。

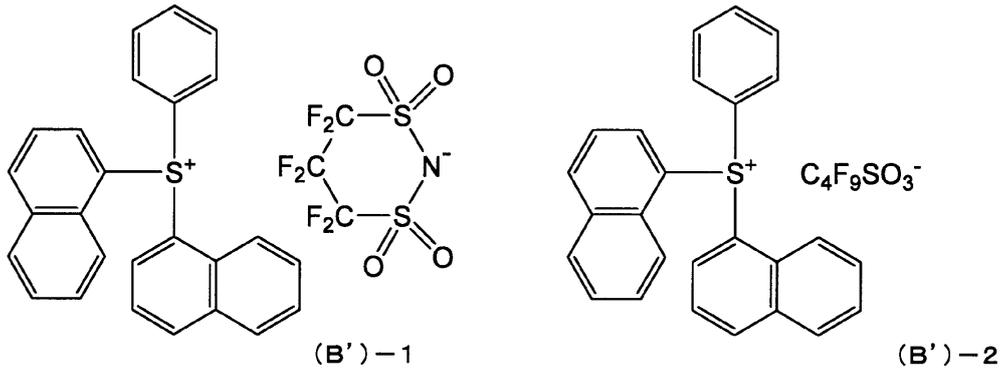
【 0 2 0 1 】

【化 5 3】



【 0 2 0 2 】

【化54】



10

【0203】

次に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、プリューサイエンス社製）を、スピナーを用いて8インチシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。該反射防止膜上に、上記ポジ型レジスト組成物1を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、115で60秒間のプレベーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

20

次に、前記レジスト膜上に、上記で調製したレジスト被覆膜形成用材料を、スピナーを用いて塗布し、90で60秒間加熱した。その結果、レジスト膜上に、表4に示す膜厚のレジスト被覆膜が形成された。

前記レジスト被覆膜側表面上に水50 μ Lを滴下し、協和界面科学株式会社製DROPMAS-700を用いて、静的接触角、転落角、前進角および後退角（本実施例においては、これらをまとめて接触角等ということがある。）を測定した。

また、参考例として、上記レジスト被覆膜を設けない状態のレジスト積層体表面、つまりレジスト膜表面の接触角等を、上記と同様にして測定した。

その結果を表4に示す。

【0204】

30

また、上記と同様にしてレジスト積層体を形成し、ArF露光装置NSR-S-302A（ニコン社製；NA（開口数）=0.60，2/3輪帯照明）を用いて、ArFエキシマレーザー（193nm）でオープンフレーム露光（マスクを介さない露光）を行い（露光量20mJ/cm²）、レジスト積層体のレジスト被覆膜側表面の接触角（露光後の接触角等）を上記と同様にして測定した。

また、参考例として、上記レジスト被覆膜を設けない状態のレジスト積層体表面、つまりレジスト膜表面の接触角等を、上記と同様にして測定した。

その結果を表4に示す。

【0205】

【表4】

	膜厚 (nm)	露光前の接触角等(°)			
		静的接触角	転落角	前進角	後退角
実施例1	10	81.7	10.0	86.8	77.1
参考例	—	74.8	22.0	81.0	58.4

	膜厚 (nm)	露光後の接触角等(°)			
		静的接触角	転落角	前進角	後退角
実施例1	10	81.3	9.4	86.5	77.2
参考例	—	71.9	23.0	80.6	57.4

10

【0206】

上記結果に示すように、レジスト膜上にレジスト被覆膜を設けることにより、レジスト被覆膜を設けなかった参考例と比べて、レジスト積層体表面の静的接触角および動的接触角（前進角および後退角）が大きくなり、転落角が小さくなった。この結果から、形成されたレジスト被覆膜が、その下層のレジスト膜よりも疎水性の高い膜であることが確認できた。

【0207】

「液浸露光における溶出評価」

20

実施例1のレジスト被覆膜形成用材料を用い、上記と同様にしてレジスト積層体を形成した。

次に、VRC310S（商品名、エス・イー・エス株式会社製）を用いて、純水1滴（50 μ l）を室温下で、ウェーハの中心から円を描くように等線速で液滴を移動させた（液滴が接触したレジスト積層体表面の総接触面積221.56cm²）。

その後、その液滴を採取して、分析装置Agilent-HP1100 LC-MSD（商品名、Agilent Technologies社製）により分析し、(B')成分のカチオン部(PAG+)、(B')成分のアニオン部(PAG-)および(D')成分の溶出量（露光なし）を求めた。その結果を表5に示す。

表6中、「Dinaphtyl」は(B')-1および(B')-2のカチオン部（ジナフチルフェニルスルホニウム）を示す。また、「Imine」および「PFBS」はそれぞれ(B')-1および(B')-2のアニオン部を示す。

30

【0208】

また、上記と同様にしてレジスト積層体を形成し、ArF露光装置NSR-S302A（ニコン社製；NA（開口数）=0.60，2/3輪帯照明）を用いて、ArFエキシマレーザー（193nm）で、オープンプレーン露光（マスクを介さないで露光）を行った（露光量20mJ/cm²）。

次に、露光後のレジスト積層体について上記と同様の分析を行った。その結果を表5に示す。

【0209】

40

【表5】

		溶出量($\times 10^{-12}$ mol/cm ²)					(D')成分
		PAB+		PAG-			
		Dinaphtyl	合計	Imine	PFBS	合計	
実施例1	露光前	0.00	0.00	0.01	0.16	0.18	0.01
	露光後	0.00	0.00	0.01	0.11	0.12	0.00
参考例	露光前	7.95	7.95	0.31	12.66	12.97	6.03
	露光後	0.03	0.03	7.59	32.65	40.24	1.75

50

【0210】

表5に示すように、実施例1のレジスト被覆膜形成用材料を用いてレジスト被覆膜を形成することにより、液浸露光の前、液浸露光の後ともに液浸媒体（水）中への物質溶出が大幅に低減された。

【0211】

「レジストパターンの形成」

上記と同様にして形成したレジスト膜上に、前記レジスト被覆膜形成用材料を、スピナーを用いて塗布し、90℃で60秒間加熱して表6に示す膜厚のレジスト被覆膜を形成することによりレジスト積層体を得た。

次に、上記レジスト積層体に、ArF露光装置NSR-S-302（ニコン社製；NA（開口数）=0.60，2/3輪帯照明）を用いて、ArFエキシマレーザー（193nm）を、マスクパターン（6%ハーフトーンレクチル）を介して選択的に照射した。

そして、110℃で60秒間のPEB処理を行い、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で30秒間現像し、その後30秒間水洗し、振り切り乾燥を行った。

また、参考例として、レジスト被覆膜を形成しない以外は上記と同様の操作を行った。

【0212】

現像後のレジスト積層体表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、いずれの例においても、ライン幅200nm、ピッチ400nmのラインアンドスペースのレジストパターン（L/Sパターン）が形成された。特に、レジスト被覆膜の膜厚を10nmとした場合のレジストパターンは、断面形状の矩形性が高く、良好な形状であった。また、ラフネスも、参考例と同等以上であった。

また、該L/Sパターンが形成される最適露光量（Eop）を求めた。その結果を表6に示す。

【0213】

【表6】

	膜厚 (nm)	Eop (mJ/cm ²)
実施例1	10	35.0
	15	54.0
参考例	—	29.0

【0214】

<実施例2～5>

表7に示す（A）成分と（S）成分とを混合し、溶解して樹脂濃度0.5質量%のレジスト被覆膜形成用材料を調製した。

【0215】

【表7】

	(A)成分	(S)成分
実施例2	(A-02)	CNL
実施例3	(A-03)	IBA
実施例4	(A-03)	CNL
実施例5	(A-04)	CNL

【0216】

上記レジスト被覆膜形成用材料を用いて以下の評価を行った。

「レジスト被覆膜の形成および接触角等の測定」

実施例 1 と同様にしてレジスト被覆膜の形成および露光前の接触角等の測定を行った。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 7 】

【表 8】

	膜厚 (nm)	露光前の接触角等(°)			
		静的接触角	転落角	前進角	後退角
実施例 2	10	78.3	12.7	84.2	72.1
実施例 3	10	76.8	15.0	83.8	69.6
実施例 4	10	77.9	13.0	84.2	71.6
実施例 5	10	80.1	11.0	85.8	76.0
参考例	—	71.9	23.0	80.6	57.4

10

【 0 2 1 8 】

上記結果に示すように、レジスト膜上にレジスト被覆膜を設けることにより、レジスト被覆膜を設けなかった参考例と比べて、レジスト積層体表面の静的接触角および動的接触角（前進角および後退角）が大きくなり、転落角が小さくなった。この結果から、形成されたレジスト被覆膜が、その下層のレジスト膜よりも疎水性の高い膜であることが確認できた。

【 0 2 1 9 】

20

「レジストパターンの形成」

次に、実施例 3 ~ 4 のレジスト被覆膜形成用材料を用い、マスクパターンとしてライン幅 130 nm の L / S パターンをターゲットとするものを用いた以外は実施例 1 と同様にしてレジストパターンの形成を行った。

現像後のレジスト積層体表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、いずれの例においても、ライン幅 130 nm、ピッチ 260 nm の L / S パターンが形成されていた。

また、該 L / S パターンが形成される最適露光量 (Eop) を求めた。その結果を表 9 に示す。

【 0 2 2 0 】

【表 9】

30

	膜厚 (nm)	Eop (mJ/cm ²)
実施例 3	10	42.0
実施例 4	10	41.0
参考例	—	29.0

【 0 2 2 1 】

< 実施例 6 ~ 8 >

表 10 に示す (A) 成分と (S) 成分とを混合し、溶解して樹脂濃度 0.5 質量% のレジスト被覆膜形成用材料を調製した。

40

【 0 2 2 2 】

【表 10】

	(A)成分	(S)成分
実施例 6	(A-05)	DIAE
実施例 7	(A-06)	DIAE
実施例 8	(A-07)	DIAE

【 0 2 2 3 】

50

上記レジスト被覆膜形成用材料を用いて以下の評価を行った。

「レジスト被覆膜の形成および接触角等の測定」

実施例 1 と同様にしてレジスト被覆膜の形成および接触角等の測定を行った。その結果を表 1 1 に示す。

【 0 2 2 4 】

【表 1 1】

	膜厚 (nm)	露光前の接触角等(°)			
		静的接触角	転落角	前進角	後退角
実施例 6	10	82.7	13.0	88.8	76.9
実施例 7	10	83.9	13.0	89.8	77.3
実施例 8	10	82.8	12.7	90.6	79.4
参考例	—	71.9	23.0	80.6	57.4

10

	膜厚 (nm)	露光後の接触角等(°)			
		静的接触角	転落角	前進角	後退角
実施例 6	10	82.7	13.0	88.6	76.6
実施例 7	10	83.9	13.3	90.1	77.3
実施例 8	10	82.7	12.3	90.5	79.1
参考例	—	68.2	39.7	83.3	44.7

20

【 0 2 2 5 】

また、上記と同様にしてレジスト膜を形成し、該レジスト膜上に、実施例 8 のレジスト被覆膜形成用材料を用いて表 1 2 に示す膜厚のレジスト被覆膜を形成して(90 で 60 秒間バークすることで)レジスト積層体を得た。該レジスト積層体に対し、ArF 露光装置 NSR-S-302A (ニコン社製; NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明)を用いて、ArF エキシマレーザー(193 nm)を、マスクパターン(6% ハーフトーンレクチル)を介して選択的に照射した(露光量 31 mJ/cm²、露光量 28 mJ/cm²)。さらに 110 で 60 秒間の PEB 処理を行った。PEB 処理後、さらに 23 にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で 30 秒間の現像処理を行い、ライン幅 120 nm、ピッチ 240 nm の L/S パターンを形成した。現像処理後、レジスト積層体のレジスト被覆膜の未露光部について、その表面の接触角等(現像処理後の接触角等)を上記と同様にして測定した。

30

その結果を表 1 2 に示す。

【 0 2 2 6 】

【表 1 2】

膜厚 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	現像処理後の接触角等(°)			
		静的接触角	転落角	前進角	後退角
10	31.0	83.4	12	89.5	78.7
5	29.0	84.7	13	91.6	78.3

40

【 0 2 2 7 】

上記結果に示すように、レジスト膜上にレジスト被覆膜を設けることにより、膜厚 5 ~ 10 nm 程度であっても、十分な疎水性向上効果が得られることが確認できた。

【 0 2 2 8 】

「レジストパターンの形成」

実施例 8 のレジスト被覆膜形成用材料を用い、マスクパターンとしてライン幅 120 nm の L/S パターンをターゲットとするものを用いた以外は実施例 1 と同様にして「レジ

50

ストパターンの形成」を行った。

その結果、レジスト被覆膜を形成した場合でも、参考例と同様、ライン幅120nm、ピッチ240nmのL/Sパターンが形成できた。また、形成されたL/Sパターンの断面形状はいずれも矩形性が高く、良好な形状であった。

また、該L/Sパターンが形成される最適露光量(Eop)を求めた。その結果を表13に示す。

このように、レジスト被覆膜を設けた場合でも、設けない場合と同等のリソグラフィ特性でレジストパターンが形成できることが確認できた。

【0229】

【表13】

	膜厚 (nm)	Eop (mJ/cm ²)
実施例8	5	29.0
参考例	—	27.5

10

【0230】

「液浸露光における溶出評価」

実施例8のレジスト被覆膜形成用材料を用い、実施例1と同様にして液浸露光における溶出を評価した。その結果を表14に示す。

20

【0231】

【表14】

		溶出量(×10 ⁻¹² mol/cm ²)					(D')成分
		PAB+		PAG-			
		Dinaphtyl	合計	Imine	PFBS	合計	
実施例8	露光前	0.02	0.02	0.01	0.40	0.41	0.03
	露光後	0.00	0.00	0.03	0.49	0.52	0.02
参考例	露光前	7.95	7.95	0.31	12.66	12.97	6.03
	露光後	0.03	0.03	7.59	32.65	40.24	1.75

30

【0232】

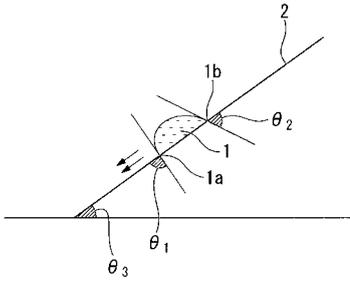
上記結果から明らかなように、本発明のレジスト被覆膜形成用材料によれば、レジスト被覆膜を、レジスト膜上に、該レジスト膜を損なうことなく成膜できる。

また、形成されるレジスト被覆膜は、表面の疎水性が高く、また、液浸露光時におけるレジスト膜からの物質溶出を抑制できる。そのため、本発明のレジスト被覆膜形成用材料は、液浸露光用途において有用である。

また、本発明のレジスト被覆膜形成用材料を用いて形成されるレジスト被覆膜は、レジストパターンを形成する際、露光部を、その下側のレジスト膜とともに現像によって除去することができる。そのため、別途、該レジスト被覆膜を除去する工程を設ける必要がなく、レジストパターン形成を容易に行うことができる。

40

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 吉井 靖博
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 石塚 啓太
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2006-337811(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F	7/11
C08F	20/10
H01L	21/027