

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-231202

(P2007-231202A)

(43) 公開日 平成19年9月13日(2007.9.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 220/26</b> (2006.01)	C08F 220/26	2H025
<b>G03F 7/039</b> (2006.01)	G03F 7/039 601	4J100
<b>H01L 21/027</b> (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2006-56829 (P2006-56829)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成18年3月2日(2006.3.2)	(74) 代理人	100100251 弁理士 和氣 操
		(72) 発明者	宇高 友広 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	杉浦 誠 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	楠本 士朗 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

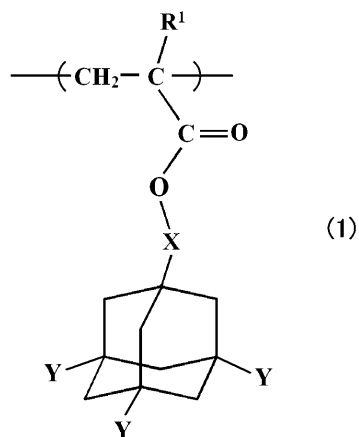
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体および感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アルカリ性現像液への溶解性に優れ、エッチング耐性に優れる。

【解決手段】 式(1)で表される繰り返し単位と酸解離性基を有する繰り返し単位とを含有し、酸の作用によりアルカリ易溶性になる共重合体。



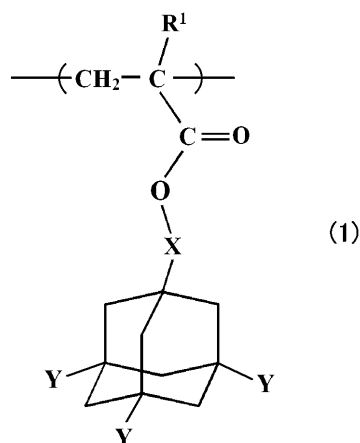
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式(1)で表される繰り返し単位(i)と酸解離性基を有する繰り返し単位(ii)とを含有し、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって、酸の作用によりアルカリ易溶性になる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~200,000である共重合体。

## 【化 1】



10

(R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数が1~4のアルキル基またはトリフルオロメチル基、Xは単結合または2価の有機基を表し、Yは水素原子または下記式(2)で表される基を表し、少なくとも1つのYは式(2)で表され、

## 【化 2】

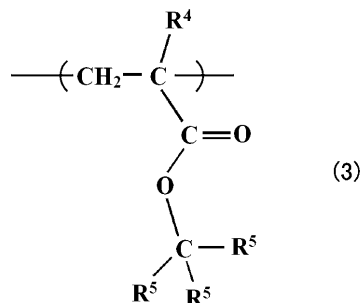


R<sup>2</sup>は2価の有機基を表し、R<sup>3</sup>は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3~6の脂環式炭化水素基、またはフェニル基を表す。)

## 【請求項 2】

前記酸解離性基を有する繰り返し単位(ii)が下記式(3)で表されることを特徴とする請求項1記載の共重合体。

## 【化 3】



20

30

40

(R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数が1~4のアルキル基またはトリフルオロメチル基を表し、R<sup>5</sup>は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつR<sup>5</sup>の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つのR<sup>5</sup>が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR<sup>5</sup>が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。)

## 【請求項 3】

50

アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって、酸の作用によりアルカリ易溶性になる樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

前記樹脂が請求項1および請求項2記載の共重合体から選ばれた少なくとも1つの共重合体であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル系重合体および感放射線性樹脂組成物に関し、特にKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用できる感放射線性樹脂組成物およびその組成物に利用できる共重合体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）等を用いた200nm程度以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤とによる化学増幅効果を利用した化学増幅性感放射線性組成物が数多く提案されている。例えば、樹脂成分として、ノルボルナン環誘導体を有する単量体ユニットを含む特定の構造を樹脂成分とするフォトレジスト用高分子化合物が知られている（特許文献1、特許文献2）。

20

また、狭分散性の（メタ）アクリル酸と特定のモノシクロヘキサンまたはビスシクロヘプタンカルボラクトン等とのエステルを繰り返し単位とする（メタ）アクリル酸共重合体を用いたレジスト組成物が知られている（特許文献3）。

また、ラクトン環を側鎖に有する繰り返し単位と、極性基を含まない炭素および水素のみからなる多環型脂環式炭化水素基を側鎖に有する繰り返し単位と、酸解離性基を側鎖に有する繰り返し単位とを含有するアクリル系重合体を用いた感放射線性樹脂組成物がArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、現像後のパターンラインエッジラフネスを低減し、照射後の加熱処理依存性を低減できることが知られている（特許文献4）。

30

【特許文献1】特開2002-201232号公報

【特許文献2】特開2002-145955号公報

【特許文献3】特開2003-84436号公報

【特許文献4】特開2005-68418号公報

【0003】

しかしながら、半導体分野において、より高い集積度が求められるようになると、レジストである感放射線性樹脂組成物はより優れた解像度が必要とされるようになってきた。また、同時により微細化が進むにつれて、現像時に発生する微少な欠陥がデバイス設計において致命的な欠陥になる事例が数多く見られてきた。このような事態に対処するために、レジストとしてのエッチング耐性に優れることと、露光後の現像液への溶解性に優れるという性質とを両立できることが急務となってきた。また微細化に伴い、優れたエッチング耐性が必要とされている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は上記課題に対処するためになされたもので、特定の構造を有する共重合体およびこの共重合体を用いることにより、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、ア

50

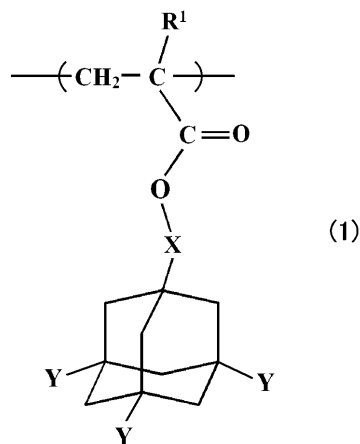
ルカリ性現像液への溶解性に優れ、エッチング耐性に優れた感放射線性樹脂組成物およびこの感放射線性樹脂組成物に用いることができる共重合体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の共重合体は、式(1)で表される繰り返し単位(i)と酸解離性基を有する繰り返し単位(ii)とを含有し、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって、酸の作用によりアルカリ易溶性になる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~200,000であることを特徴とする。

【化4】



10

20

(R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数が1~4のアルキル基またはトリフルオロメチル基、Xは単結合または2価の有機基を表し、Yは水素原子または下記式(2)で表される基を表し、少なくとも1つのYは式(2)で表され、

【化5】

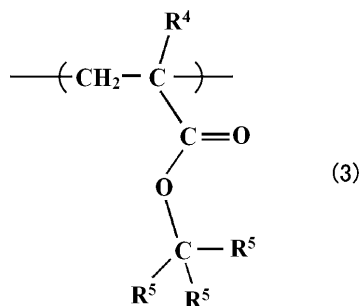


R<sup>2</sup>は2価の有機基を表し、R<sup>3</sup>は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3~6の脂環式炭化水素基、またはフェニル基を表す。) 30

【0006】

また、共重合体を構成する酸解離性基を有する繰り返し単位(ii)が下記式(3)で表されることを特徴とする。

【化6】



40

(R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数が1~4のアルキル基またはトリフルオロメチル基を表し、R<sup>5</sup>は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつR<sup>5</sup>の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つのR<sup>5</sup>が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR<sup>5</sup>が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアル 50

キル基または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。)

本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって、酸の作用によりアルカリ易溶性になる上記共重合体を樹脂成分とし、感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明の共重合体は、式(1)で表される繰り返し単位(i)を含むので、側鎖にアダマンタン骨格を有すると共に、主鎖から離れた部位にエステル構造を有している。そのため、本発明の共重合体を樹脂成分とする感放射線性樹脂組成物は、アダマンタン骨格に基づくエッチング耐性を有すると共に、エステル構造に基づく露光後の現像液に対する溶解性に優れる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

式(1)のR<sup>1</sup>で表される炭素数が1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基等が挙げられる。好ましいR<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である。

Xで表される2価の有機基としては、炭素数が1~6のアルキレン基、オキシアルキレン基、部分的または完全にフッ素化されたアルキレン基等が挙げられる。好ましいXは単結合またはオキシアルキレン基である。さらに好ましいXは、単結合またはオキシエチレン基である。

20

Yは水素原子または式(2)で表される基を表し、少なくとも1つのYは式(2)で表される。

式(2)のR<sup>2</sup>で表される2価の有機基としては、直鎖状でも分岐していてもよく、例としては、炭素数が1~6のアルキレン基、部分的にまたは完全にフッ素化されたアルキレン基が挙げられる。好ましいR<sup>2</sup>は単結合またはメチレン基、エチレン基、メチルエチレン基である。

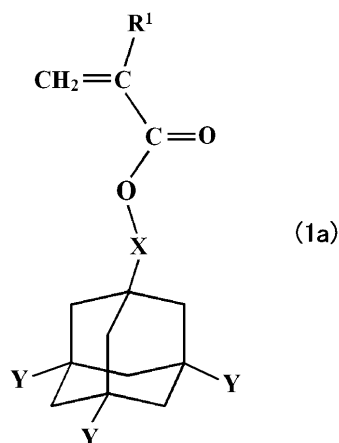
式(2)のR<sup>3</sup>で表される炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。また、炭素数3~6の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。好ましいR<sup>3</sup>はメチル基、エチル基である。

30

【0009】

式(1)で表される繰り返し単位(i)は、下記式(1a)で表される単量体を重合させることにより得られる。

【化7】



40

式(1a)において、R<sup>1</sup>、XおよびYは式(1)のそれと同一である。

50

本発明において好ましい繰り返し単位 ( i ) を生成する式 ( 1 a ) で表される単量体を以下に挙げる。

3 - [ 2 - メトキシ - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - エトキシ - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - プロポキシ - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - メトキシ - 1 - メチル - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - エトキシ - 1 - メチル - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - プロポキシ - 1 - メチル - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - メトキシ - 1 - エチル - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - エトキシ - 1 - エチル - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - プロポキシ - 1 - エチル - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 3 - メトキシ - 3 - オキソプロポキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 3 - エトキシ - 3 - オキソプロポキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 4 - メトキシ - 4 - オキソブトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 4 - エトキシ - 4 - オキソブトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - シクロヘキシルオキシ - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3 - [ 2 - シクロヘキシルオキシ - 1 - メチル - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3, 5 - ビス [ 2 - メトキシ - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレート、3, 5 - ビス [ 2 - エトキシ - 2 - オキシエトキシ ] アダマンチル ( メタ ) アクリレートを例示できる。

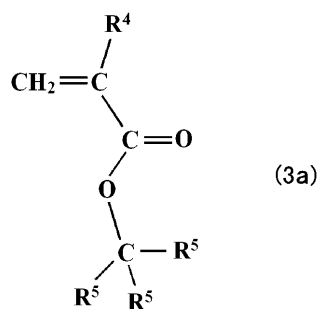
10

20

【 0 0 1 0 】

共重合体における酸解離性基を有する繰り返し単位 ( i i ) は、下記式 ( 3 a ) で表される単量体を重合させることにより得られる繰り返し単位である。

【 化 8 】



30

$\text{R}^4$  は水素原子、炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基またはトリフルオロメチル基を表し、 $\text{R}^5$  は相互に独立に炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ  $\text{R}^5$  の少なくとも 1 つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか 2 つの  $\text{R}^5$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの  $\text{R}^5$  が炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。

40

$\text{R}^4$  における炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基としては、 $\text{R}^1$  で例示した炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基を挙げるができる。

【 0 0 1 1 】

$\text{R}^5$  の炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、および何れか 2 つの  $\text{R}^5$  が相互に結合して形成した炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基

50

の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタンまたはシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を上記アルキル基で置換した基等が好ましい。

## 【0012】

また、上記脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

10

## 【0013】

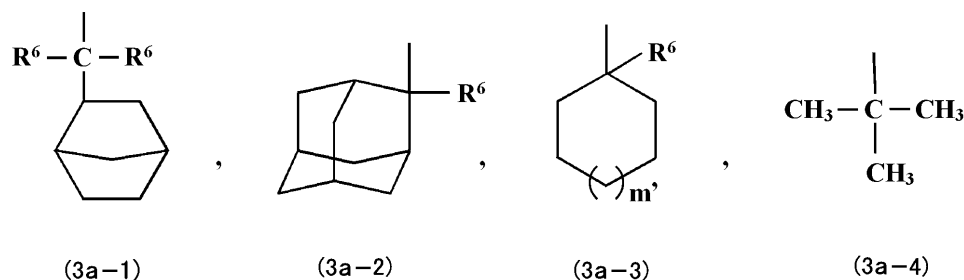
また、 $R^5$ の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基が好ましい。

20

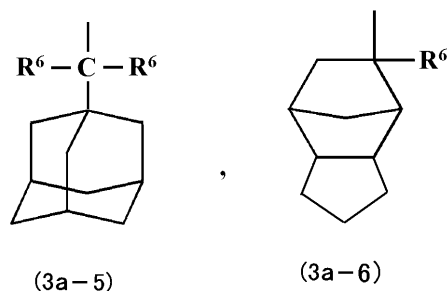
## 【0014】

式(3)または式(3a)の $-COOC(R^5)_3$ 部分における $-C(R^5)_3$ 部分の骨格としては、例えば、下記式(3a-1)、式(3a-2)、式(3a-3)、式(3a-4)、式(3a-5)、または式(3a-6)で表される基が挙げられる。

## 【化9】



30



40

上記各式において、各 $R^6$ は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、 $m'$ は0~6である。炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基が好ましい。

本発明において好ましい $-C(R^5)_3$ 部分の骨格としては、1-アルキルシクロアルカ

50

ン類であり、 $R^6$ はメチル基またはエチル基である。

【0015】

式(3)または式(3a)における $-COOC(R^5)_3$ 部分は、この部分が酸の作用により解離してカルボキシル基を形成してアルカリ易溶性部位となる。「アルカリ易溶性部位」とは、アルカリの作用によりアニオンとなる(アルカリ易溶性の)基である。また、「酸解離性基」とは、アルカリ易溶性部位が保護基で保護された状態になっている基を示し、酸で保護基が脱離されるまでは「アルカリ易溶性」ではない基をいう。本発明の共重合体は、式(3)で表される繰り返し単位を含有することにより、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂から、酸の作用によりアルカリ易溶性樹脂となる。「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、本発明の共重合体を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに本発明の共重合体のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。「アルカリ易溶性」とは、同様の処理で被膜が溶解して初期膜厚の50%以上が失われる性質を意味する。

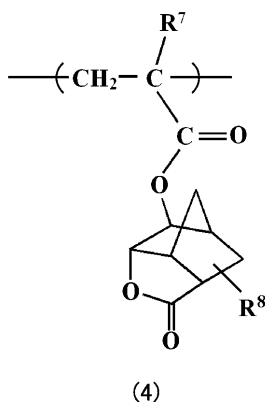
10

【0016】

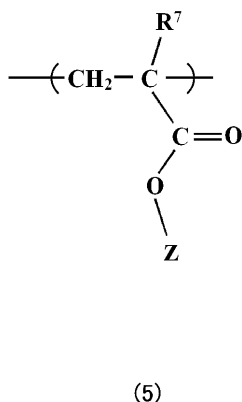
本発明の共重合体は、式(1)で表される繰り返し単位(i)および式(3)で表される繰り返し単位(ii)と共に、下記式(4)で表される繰り返し単位(iii)および/または下記式(5)で表される繰り返し単位(iv)を含むことができる。

【化10】

20



(4)



(5)

30

式(4)または式(5)において、 $R^7$ は水素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基を表し、 $R^8$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、または、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を表し、 $Z$ は炭素数7~20の炭素原子および水素原子のみからなる多環型脂環式炭化水素基を表す。

【0017】

式(4)で表される繰り返し単位(iii)は、ラクトン骨格として5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナンに由来する脂環式炭化水素基を側鎖の一部に有する。またこのラクトン骨格は炭素数1~4の直鎖状または分岐状のアルキル基、アルコキシ基、またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよい。

40

炭素数1~4の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられ、炭素数1~4の直鎖状または分岐状のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。炭素数1~4の直鎖状あるいは分岐状のフッ素化アルキル基としては、上記アルキル基の水素の一部または全部をフッ素原子で置き換えた基が挙げられる。

式(4)で表される繰り返し単位の中で好ましい繰り返し単位は、5-オキソ-4-オ

50

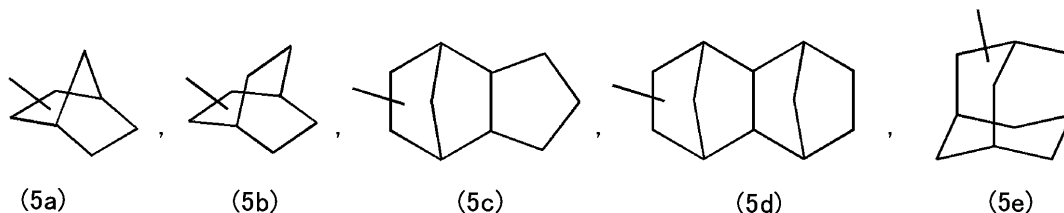
キサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナンに由来する脂環式炭化水素基を側鎖に有する。

【0018】

式(5)で表される繰り返し単位(i v)は、Zとして、炭素数7~20の炭素原子および水素原子のみからなる多環型脂環式炭化水素基を側鎖の一部に有する。好ましくは、炭素数7~20の極性基を含まない炭素原子および水素原子のみからなる多環型脂環式炭化水素基を側鎖の一部に有する。このような多環型脂環式炭化水素基としては、例えば、下記式に示すように、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン(5a)、ビシクロ[2.2.2]オクタン(5b)、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン(5c)、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカン(5d)、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカン(5e)等のシクロアルカン類に由来する脂環族環からなる炭化水素基が挙げられる。

10

【化11】



20

これらのシクロアルカン由来の脂環族環は、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した骨格等が挙げられる。

【0019】

本発明の共重合体は、上記繰り返し単位(i)、繰り返し単位(ii)および繰り返し単位(iii)を含むことが好ましい。この共重合体であると、エッチング耐性と露光後の現像液に対する溶解性とに優れる。また、エッチング耐性をより向上させる場合、これら3つの繰り返し単位に加えて繰り返し単位(iv)を含む共重合体であることが好ましい。

30

上記各繰り返し単位を生じさせる単量体としては、それぞれ対応する(メタ)アクリル酸誘導体エステルが挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸との表記は、アクリル酸またはメタクリル酸を表す。

【0020】

本発明の共重合体における各繰り返し単位の割合は、共重合体を構成する全繰り返し単位に対して、繰り返し単位(i)が5~60モル%、好ましくは10~40モル%；繰り返し単位(ii)が10~70モル%、好ましくは30~60モル%；繰り返し単位(iii)が20~60モル%、好ましくは30~50モル%；繰り返し単位(i)の含有率が、5モル%未満では、ドライエッチング耐性が低下する傾向にあり、60モル%をこえるとレジストとしての解像性が低下する傾向にある。繰り返し単位(ii)の含有率が、10モル%未満では、解像性が低下する傾向にあり、70モル%をこえると現像性が低下する傾向にあり、60モル%をこえると解像度の低下ならびに現像液への溶解性が低下する傾向にある。

40

【0021】

本発明の共重合体は、例えば、各繰り返し単位に対応する単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶剤中で重合することにより製造できる。

上記重合に使用される溶剤としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シク

50

ロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類； $\epsilon$ -ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；2 - ブタノン、2 - ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2 - プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等が挙げられる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

また、上記重合における反応温度は、通常、40 ~ 120、好ましくは50 ~ 100であり、反応時間は、通常、1 ~ 48時間、好ましくは1 ~ 24時間である。

#### 【0022】

本発明の共重合体は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCで0.1重量%等であることが好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善できるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化がないレジストとして使用できる感放射線性組成物が得られる。

共重合体の精製法としては、例えば以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や蔭酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶剤を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、共重合体溶液を貧溶媒へ滴下することで重合体を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した重合体スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法がある。また、これらの方法を組み合わせることもできる。上記再沈澱法に用いられる貧溶媒としては、精製する共重合体の物性等に左右され一概には例示することはできない。適宜、貧溶媒は選定されるものである。

#### 【0023】

共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」と略称する)は、通常、1,000 ~ 200,000、好ましくは2,000 ~ 50,000、さらに好ましくは3,000 ~ 30,000である。この場合、共重合体のMwが1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方200,000をこえると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、共重合体のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」と略称する)との比(Mw/Mn)は、通常、1 ~ 7である。

なお、MwおよびMnは、東ソー(株)製高速GPC装置(型式「HLC-8120」)に東ソー(株)製のGPCカラム(商品名「G2000H<sub>x</sub>L」；2本、「G3000H<sub>x</sub>L」；1本、「G4000H<sub>x</sub>L」；1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。

#### 【0024】

本発明において、共重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

また、この共重合体はアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であるが、酸の作用によりアルカリ易溶性となる。そのため、感放射線性樹脂組成物に用いられる酸解離性基含有樹脂として好適である。

#### 【0025】

上記共重合体を酸解離性基含有樹脂として用い、放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤と組み合わせることにより感放射線性樹脂組成物が得られる。

酸発生剤としては、スルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化

10

20

30

40

50

合物、ジスルホン類やジアゾメタンスルホン類等のスルホン化合物を挙げることができる。

酸発生剤として好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタン  
スルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリ  
フェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニ  
ウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエ  
タンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1  
2,5 , 1<sup>7,10</sup> ] ドデカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスル  
ホニウム N , N ' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル ) イミデート、トリフェ  
ニルスルホニウムカンファースルホネート等のトリフェニルスルホニウム塩化合物；

10

【 0 0 2 6 】

4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート  
、 4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホ  
ネート、 4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタ  
ンスルホネート、 4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [ 2  
. 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、 4  
- シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0  
. 1<sup>2,5</sup> , 1<sup>7,10</sup> ] ドデカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、 4 - シクロヘ  
キシルフェニルジフェニルスルホニウム N , N ' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスル  
ホニル ) イミデート、 4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファース  
ルホネート等の 4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物；

20

【 0 0 2 7 】

4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、 4  
- t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、  
4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート  
、 4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト  
- 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、 4 - t - ブチルフェ  
ニルジフェニルスルホニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> , 1<sup>7,10</sup> ] ド  
デカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、 4 - t - ブチルフェニルジフェニ  
ルスルホニウム N , N ' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル ) イミデート、 4  
- t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート等の 4 - t - ブチ  
ルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物；

30

【 0 0 2 8 】

トリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、 トリ  
( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 トリ  
( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、 トリ  
( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イ  
ル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、 トリ ( 4 - t - ブチルフェニ  
ル ) スルホニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> , 1<sup>7,10</sup> ] ドデカニル) -  
1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、 トリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウム  
N , N ' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル ) イミデート、 トリ ( 4 - t - ブ  
チルフェニル ) スルホニウムカンファースルホネート等のトリ ( 4 - t - ブチルフェニル  
) スルホニウム塩化合物；

40

【 0 0 2 9 】

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノ  
ナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オク  
タンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イ  
ル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2 -  
( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> , 1<sup>7,10</sup> ] ドデカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエ  
タンスルホネート、ジフェニルヨードニウム N , N ' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタン

50

スルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート等のジフェニルヨードニウム塩化合物；

【0030】

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムN,N'-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート等のビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム塩化合物；

10

【0031】

1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムN,N'-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等の1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物；

20

【0032】

1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN,N'-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等の1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物；

30

40

【0033】

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド等のスクシンイミド類化合物；

【0034】

50

N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N - (2-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N - (2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>])ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N - (カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド等のピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド類化合物等が挙げられる。

10

#### 【0035】

本発明において、酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、共重合体100重量部に対して、通常、0.1~30重量部、好ましくは0.1~20重量部である。この場合、酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方30重量部をこえると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

#### 【0036】

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、酸解離性基を有しない脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合できる。

20

上記酸拡散制御剤は、照射により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非照射領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、照射から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

30

上記酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の照射や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

#### 【0037】

このような含窒素有機化合物としては、「3級アミン化合物」、「アミド基含有化合物」、「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」、「含窒素複素環化合物」等が挙げられる。

「3級アミン化合物」としては、例えば、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-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、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-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンテトラメチレンジアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノ

40

50

フェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4 - ビス[1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル]ベンゼン、1, 3 - ビス[1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル]ベンゼン、ビス(2 - ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2 - ジエチルアミノエチル)エーテル等が挙げられる。

【0038】

「アミド基含有化合物」としては、例えば、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - オクチルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - ノニルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - デシルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - メチルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - ピロリジン、N - t - ブトキシカルボニル - ピペリジン、N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシ - ピペリジン、N - t - ブトキシカルボニル - モルフォリン等のN - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等が挙げられる。

【0039】

「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ - n - プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ - n - ブチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

「含窒素複素環化合物」としては、例えば、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4 - ヒドロキシキノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3 - ピペリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、モルフォリン、4 - メチルモルフォリン、1, 4 - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

【0040】

上記含窒素複素環化合物のうち、3級アミン化合物、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物が好ましく、また、3級アミン化合物の中ではアルカノールアミン類が好ましく、アミド基含有化合物の中ではN - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物の中ではイミダゾール類が好ましい。

【0041】

上記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。酸拡散制御剤の配合量は、共重合体100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部

10

20

30

40

50

以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部をこえると、レジストとしての感度および放射線照射部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によってはレジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

#### 【0042】

また、酸解離性基を有する脂環族添加剤、または酸解離性基を有しない脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。

このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸ブチロラクトンエステル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ-t-ブチル、2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン等のアダマンタン誘導體類；デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジn-ブチル、アジピン酸ジt-ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類等が挙げられる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。脂環族添加剤の配合量は、共重合体100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部をこえると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

#### 【0043】

また、添加剤としての界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、K P 3 4 1 (信越化学工業(株)製)、ポリフロ-No.75, 同No.95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171, 同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, 同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106(旭硝子(株)製)等が挙げられる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。界面活性剤の配合量は、共重合体100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

#### 【0044】

また、添加剤としての増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

このような増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等が挙げられる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。増感剤の配合量は、

10

20

30

40

50

共重合体100重量部に対して、好ましくは50重量部以下である。

さらに、上記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等が挙げられる。

【0045】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3～50重量%、好ましくは5～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過し組成物溶液として調製される。

上記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0046】

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。

【0047】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できるが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0048】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。特にエッチング耐性を有すると共に、露光後の現像液に対する溶解性に優れるポジ型レジストとして有用である。

化学増幅型レジストにおいては、放射線照射により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの照射部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該照射部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に照射する。その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用できるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。また、照射量等の照射条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、PEBを行なうことが好ましい。このPEBにより、共重合体中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進

10

20

30

40

50

行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

【0049】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、照射されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用いて現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。 10

上記アルカリ現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

上記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%をこえると、非照射部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

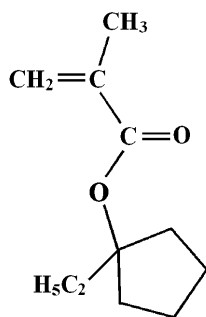
また、上記アルカリ性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【実施例】

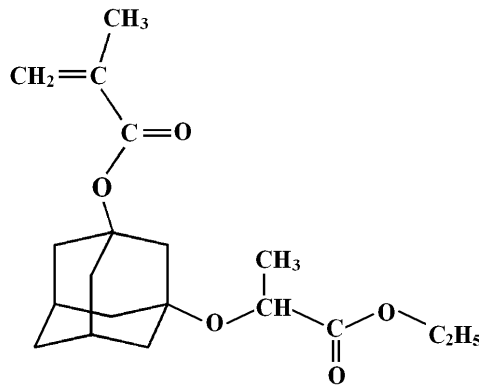
【0050】

実施例1

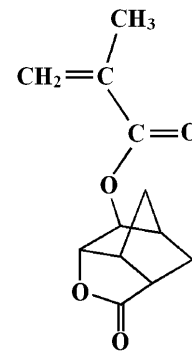
【化12】



(M-1)



(M-6)



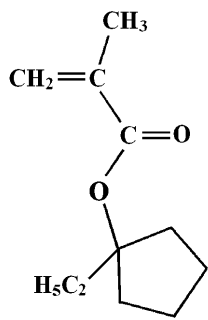
(M-7)

単量体(M-1) 33.49g(40モル%)、単量体(M-6) 15.46g(10モル%)、単量体(M-7) 51.05g(50モル%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)7.41gを投入した単量体溶液を準備し、100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た(73g、収率73%)。この共重合体はMwが5,500、Mw/Mnが1.61であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、単量体(M-1)由来の繰り返し単位：単量体(M-6)由来の繰り返し単位：単量体(M-7)由来の繰り返し単位の含有率が40：9：51(モル%)の共重合体であった。この共重合体を樹脂(A-1)とする。 40

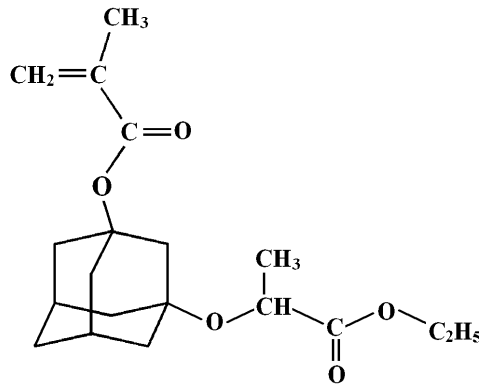
【0051】

## 実施例 2

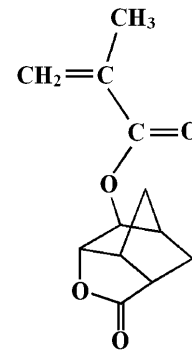
## 【化 1 3】



(M-1)



(M-6)



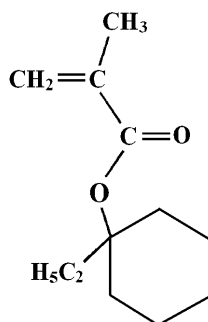
(M-7)

単量体 (M - 1) 24.67 g (30 モル%)、単量体 (M - 6) 15.18 g (10 モル%)、単量体 (M - 7) 60.16 g (60 モル%) を 2 - ブタノン 200 g に溶解し、さらにジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 7.27 g を投入した単量体溶液を準備し、100 g の 2 - ブタノンを投入した 1000 ml の三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80 に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50 にて 17 時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た (71 g、収率 71%)。この共重合体は Mw が 5,300、Mw / Mn が 1.56 であり、<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、単量体 (M - 1) 由来の繰り返し単位：単量体 (M - 6) 由来の繰り返し単位：単量体 (M - 7) 由来の繰り返し単位の含有率が 30 : 9 : 61 (モル%) の共重合体であった。この共重合体を樹脂 (A - 2) とする。

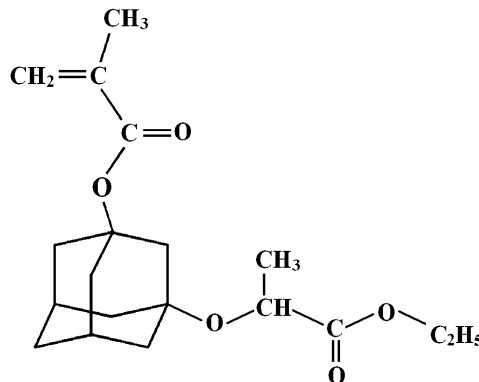
## 【0052】

## 実施例 3

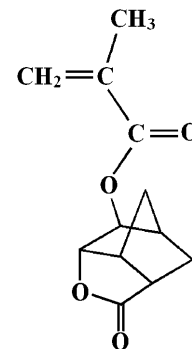
## 【化 1 4】



(M-2)



(M-6)



(M-7)

単量体 (M - 2) 35.17 g (40 モル%)、単量体 (M - 6) 15.07 g (10 モル%)、単量体 (M - 7) 49.11 g (50 モル%) を 2 - ブタノン 200 g に溶解し、さらにジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 5.58 g を投入した単量体溶液を準備し、100 g の 2 - ブタノンを投入した 1000 ml の三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80 に加熱し、事

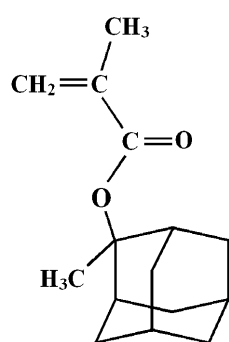
前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た(73g、収率73%)。この共重合体はMwが5,400、Mw/Mnが1.63であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、単量体(M-2)由来の繰り返し単位：単量体(M-6)由来の繰り返し単位：単量体(M-7)由来の繰り返し単位の含有率が41：9：50(モル%)の共重合体であった。この共重合体を樹脂(A-3)とする。

【0053】

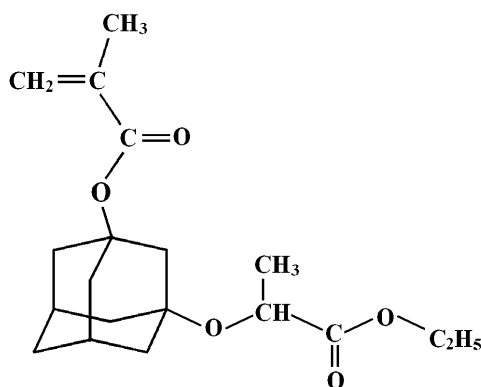
10

実施例4

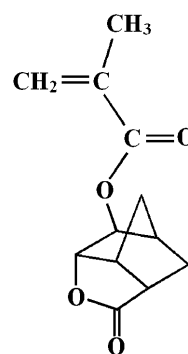
【化15】



(M-3)



(M-6)



(M-7)

20

単量体(M-3)33.67g(35モル%)、単量体(M-6)20.72g(15モル%)、単量体(M-7)45.62g(50モル%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)6.62gを投入した単量体溶液を準備し、100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た(78g、収率78%)。この共重合体はMwが5,700、Mw/Mnが1.60であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、単量体(M-3)由来の繰り返し単位：単量体(M-6)由来の繰り返し単位：単量体(M-7)由来の繰り返し単位の含有率が32：14：54(モル%)の共重合体であった。この共重合体を樹脂(A-4)とする。

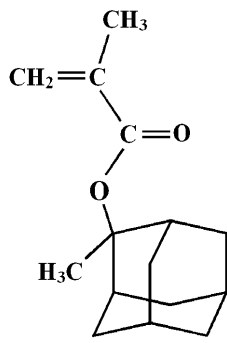
30

【0054】

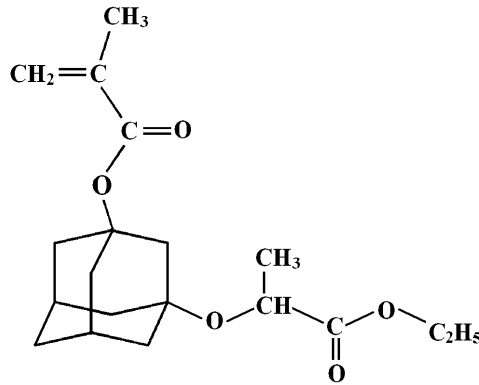
40

実施例5

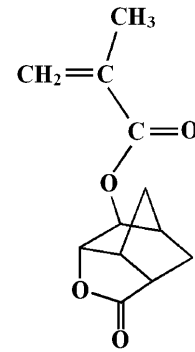
## 【化 1 6】



(M-3)



(M-6)



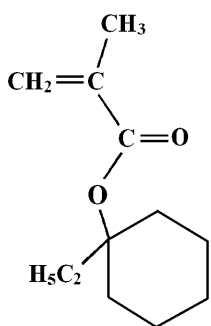
(M-7)

単量体 (M-3) 39.30 g (40 モル%)、単量体 (M-6) 14.11 g (10 モル%)、単量体 (M-7) 46.59 g (50 モル%) を 2-ブタノン 200 g に溶解し、さらにアゾビスイソブチロニトリル 5.64 g を投入した単量体溶液を準備し、100 g の 2-ブタノン を投入した 1000 ml の三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80 に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50 にて 17 時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た (76 g、収率 76%)。この共重合体は Mw が 5,500、Mw / Mn が 1.58 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、単量体 (M-3) 由来の繰り返し単位：単量体 (M-6) 由来の繰り返し単位：単量体 (M-7) 由来の繰り返し単位の含有率が 37 : 9 : 54 (モル%) の共重合体であった。この共重合体を共重合体 (A-5) とする。

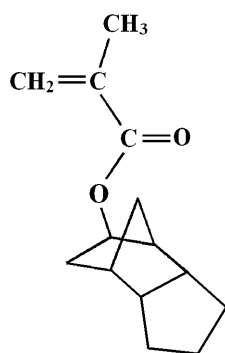
## 【0055】

## 実施例 6

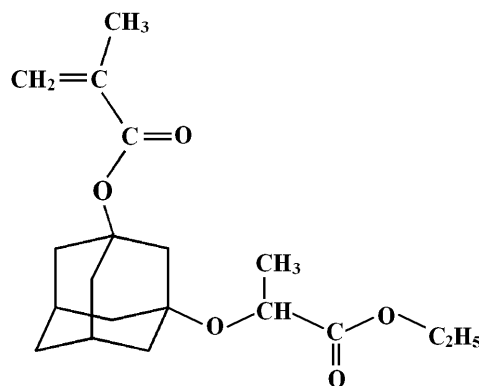
## 【化 1 7】



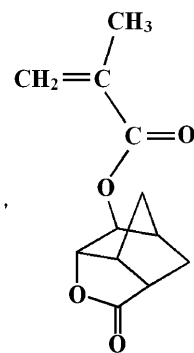
(M-2)



(M-4)



(M-6)



(M-7)

単量体 (M-2) 35.20 g (40 モル%)、単量体 (M-4) 9.88 g (10 モル%)、単量体 (M-6) 15.18 g (10 モル%)、単量体 (M-7) 39.85 g (40 モル%) を 2-ブタノン 200 g に溶解し、さらにジメチル 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 7.23 g を投入した単量体溶液を準備し、100 g の 2-ブタノン を投入した 1000 ml の三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80 に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を

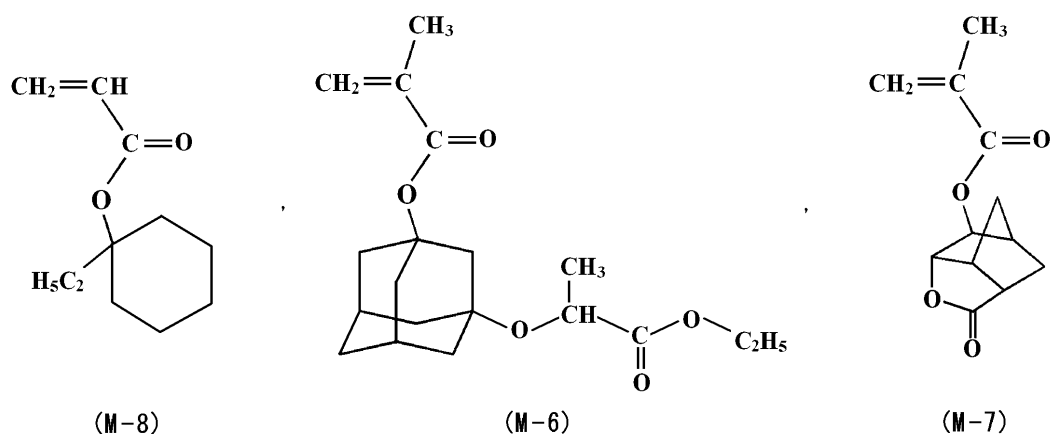
用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た(69g、収率69%)。この共重合体はMwが5,300、Mw/Mnが1.62であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、単量体(M-2)由来の繰り返し単位：単量体(M-4)由来の繰り返し単位：単量体(M-6)由来の繰り返し単位：単量体(M-7)由来の繰り返し単位の含有率が42：9：9：50(モル%)の共重合体であった。この共重合体を樹脂(A-6)とする。

【0056】

10

実施例7

【化18】



20

単量体(M-8)33.49g(40モル%)、単量体(M-6)15.46g(10モル%)、単量体(M-7)51.05g(50モル%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)7.41gを投入した単量体溶液を準備し、100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た(67g、収率67%)。この共重合体はMwが5,000、Mw/Mnが1.59であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、単量体(M-8)由来の繰り返し単位：単量体(M-6)由来の繰り返し単位：単量体(M-7)由来の繰り返し単位の含有率が39：9：52(モル%)の共重合体であった。この共重合体を樹脂(A-7)とする。

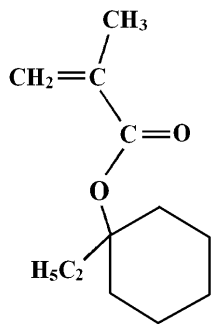
30

【0057】

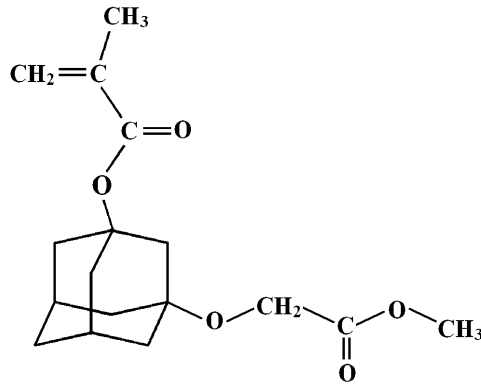
40

実施例8

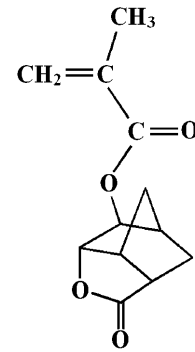
## 【化 19】



(M-2)



(M-9)



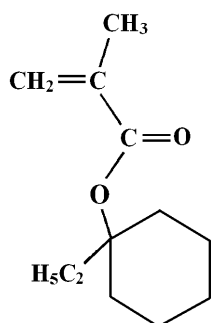
(M-7)

単量体 (M - 2) 35.62 g (40 モル%)、単量体 (M - 9) 13.98 g (10 モル%)、単量体 (M - 7) 50.41 g (50 モル%) を 2 - ブタノン 200 g に溶解し、さらにジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 7.31 g を投入した単量体溶液を準備し、100 g の 2 - ブタノンを投入した 1000 ml の三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80 に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50 にて 17 時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た (72 g、収率 72%)。この共重合体は Mw が 5,500、Mw / Mn が 1.64 であり、<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、単量体 (M - 2) 由来の繰り返し単位：単量体 (M - 9) 由来の繰り返し単位：単量体 (M - 7) 由来の繰り返し単位の含有率が 39 : 10 : 51 (モル%) の共重合体であった。この共重合体を樹脂 (A - 8) とする。

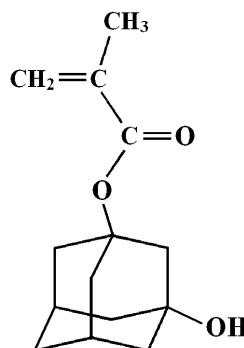
## 【0058】

比較例 1

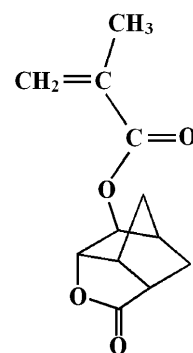
## 【化 20】



(M-2)



(M-5)



(M-7)

単量体 (M - 2) 27.10 g (30 モル%)、単量体 (M - 5) 21.75 g (20 モル%) と単量体 (M - 7) 51.14 g (50 モル%) を 2 - ブタノン 200 g に溶解し、更にジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 5.30 g を投入したモノマー溶液を準備し、100 g の 2 - ブタノンを投入した 1000 ml の三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80 に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合

10

20

30

40

50

開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体を得た(77g、収率77%)。この共重合体はMwが8,900、Mw/Mnが1.80であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、単量体(M-2)由来の繰り返し単位：単量体(M-5)由来の繰り返し単位：単量体(M-7)由来の繰り返し単位の含有率が29：19：52(モル%)の共重合体であった。この共重合体を樹脂(R-1)とする。

#### 【0059】

実施例9～実施例18、および比較例2

10

実施例1～実施例8、および比較例1で得られた各樹脂と、以下に示す酸発生剤と、他の成分とを表1に示す割合で配合して各感放射線性樹脂組成物を得た。得られた感放射線性樹脂組成物を用いて各種評価を行なった。評価結果を表2に示す。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

酸発生剤(B)

(B-1)：トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

(B-2)：4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウム・ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

(B-3)：4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム・ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

20

酸拡散制御剤(C)

(C-1)：フェニルベンズイミダゾール

(C-2)：トリエタノールアミン

溶剤(D)

(D-1)：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

#### 【0060】

評価方法

(1)感度

ArF光源にて露光を行なう場合、ウエハー表面に膜厚77nmのARC29((Brewe Science)社製)膜を形成したシリコンウエハー(ARC29)を用い、各組成物溶液を、基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、1201分の条件でPBを行なって形成した膜厚200nmのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置(開口数0.75)を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、1201分の条件でPEBを行なったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅100nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

30

(2)解像度

最適露光量で解像される最小のライン・アンド・スペースパターンの寸法を解像度とした。

40

(3)放射線透過率

組成物溶液を石英ガラス上にスピコートにより塗布し、表3に示した温度条件に保持したホットプレート上で1201分の間PBを行なって形成した膜厚300nmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

(4)ラインエッジラフネス(LER)

最適露光量にて解像した100nm1L/1Sパターンの観測において、日立製測長SEM:S9260にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3シグマで表現した場合に、その値が10nm以上の場合を不良、10

50

n m未満の場合を良好と表現した。

(5) エッチング耐性

上記のようにして形成したレジスト膜を、バレル型酸素プラズマ灰化装置「PR-501」(ヤマト科学社製)を用いて、300Wで30秒間酸素アッシング処理を行ない、処理前のレジスト膜の膜厚と処理後のレジスト膜の膜厚との差から算出した30秒あたりのエッチング量が150nmより小さい場合を、大きい場合を×と表現した。

【0061】

【表1】

	樹脂	酸発生剤	酸拡散制御剤	溶剤
実施例 9	A-1(100)	B-1(3)	C-1(0.30)	D-1(600)
実施例 10	A-1(100)	B-2(5)	C-1(0.30)	D-1(600)
実施例 11	A-1(100)	B-1(2) B-2(2)	C-1(0.30)	D-1(600)
実施例 12	A-2(100)	B-1(3)	C-1(0.15) C-2(0.15)	D-1(600)
実施例 13	A-3(100)	B-2(5)	C-1(0.30)	D-1(600)
実施例 14	A-4(100)	B-2(5)	C-1(0.30)	D-1(600)
実施例 15	A-5(100)	B-2(5)	C-1(0.30)	D-1(600)
実施例 16	A-6(100)	B-2(5)	C-1(0.30)	D-1(600)
実施例 17	A-7(100)	B-2(5)	C-1(0.30)	D-1(600)
実施例 18	A-8(100)	B-2(5)	C-1(0.30)	D-1(600)
比較例 2	R-1(100)	B-1(3)	C-1(0.30)	D-1(600)

10

20

【表2】

	透過率 (%)	感度 (J/m <sup>2</sup> )	解像度 (nm)	ラインエッジ ラフネス	エッチング 耐性
実施例 9	71	474	90	良好	○
実施例 10	70	480	90	良好	○
実施例 11	68	482	90	良好	○
実施例 12	70	467	90	良好	○
実施例 13	71	480	90	良好	○
実施例 14	70	497	90	良好	○
実施例 15	68	534	90	良好	○
実施例 16	67	482	90	良好	○
実施例 17	68	477	90	良好	○
実施例 18	71	486	90	良好	○
比較例 2	72	511	100	不良	×

30

40

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、エッチング耐性およびアルカリ性現像液への溶解性に優れているので、これからさらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて有用である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00  
CB14 CB41 CB55  
4J100 AC03Q AL08P AL08Q AL16P AL16Q AL26P AL26Q BA02P BA20P BC02Q  
BC04Q BC08Q BC09P BC09Q BC12Q CA04 CA05 DA01 JA38