

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/122588 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057713
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-084493 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笠原 一樹 (KASAHARA Kazuki) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 木村 徹 (KIMURA Toru) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 中島 浩光 (NAKASHIMA Hiromitsu) [JP/JP]; 〒1058640 東京

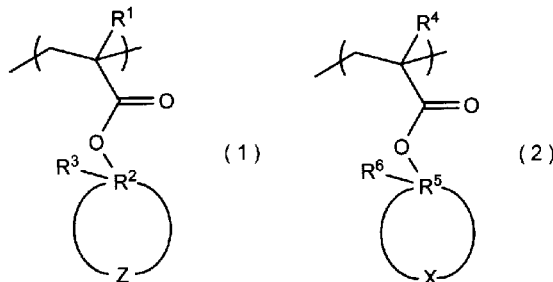
都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 堀 雅史 (HORI Masafumi) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 昌史 (YOSHIDA Masafumi) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番 18 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND POLYMER

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物及び重合体



(57) Abstract: Disclosed are: [A] a polymer containing a structural unit (I) represented by formula (1) below and a structural unit (II) represented by formula (2) below; and [B] a radiation-sensitive resin composition containing a radiation-sensitive acid-generating agent. In formula (1), R¹ is a hydrogen atom or a methyl group. R² is a carbon atom. R³ is a straight-chain or branched alkyl group with 1-4 carbon atoms. Z and R² form a divalent radical derived from a cycloalkane with less than 10 carbon atoms. However, the total number of carbon atoms in the group comprising Z, R² and R³, must be no less than 8. In addition, if the number of carbon atoms in the radical comprising Z and R² is 5 or 6, R³ is a linear or branched alkyl group with 2-4 carbon atoms. In formula (2), R⁴ is a hydrogen atom or a methyl group. R⁵ is a carbon atom. R⁶ is a linear or branched alkyl group with 2-4 carbon atoms. X and R⁴ form a divalent bridged alicyclic hydrocarbon group with at least 10 carbon atoms.

(57) 要約: 本発明は、[A] 下記式 (1) で表される構造単位 (I) 及び下記式 (2) で表される構造単位 (II) を含む重合体、並びに [B] 感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物である。式 (1) 中、R¹ は、水素原子又はメチル基である。R² は、炭素原子である。R³ は、炭素数 1~4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。Z は、R² と共に炭素数 10 未満のシクロアルカンから誘導される 2 価の基を形成する基である。但し、Z、R² 及び R³ からなる基における炭素数の合計は 8 以上の条件を満たす。また、Z 及び R² からなる基における炭素数が 5 又は 6 の場合、R³ は炭素数 2~4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。式 (2) 中、R⁴ は、水素原子又はメチル基である。R⁵ は、炭素原子である。R⁶ は、炭素数 2~4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。X は、R⁴ と共に炭素数 10 以上の 2 価の有橋脂環式炭化水素基を形成する基である。

WO 2011/122588 A1



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：感放射線性樹脂組成物及び重合体

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物及び重合体に関する。

背景技術

[0002] 化学増幅型の感放射線性樹脂組成物は、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー等に代表される遠紫外線、電子線等の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする化学反応により、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度に差を生じさせ、基板上にレジストパターンを形成させる組成物である。

[0003] 微細加工が可能なA r Fエキシマレーザー（193 nm）を光源とするレジスト材料としては、193 nm領域に大きな吸収を有さず、かつエッチング耐性が高い脂環式炭化水素を骨格中に有する重合体を構成成分とする感放射線性樹脂組成物が知られている。一般的にポジ型感放射線性樹脂組成物には酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂が含まれ、この樹脂には酸の作用により脱離するユニット（保護基）として脂環式炭化水素基を有するものが知られている（特開平9-073173号公報参照）。また、特定の構造を有する保護基を用いることでラインアンドスペースパターンのラフネス（LWR）を改善する技術も知られている（特開2008-308545号公報及び特開2008-308546号公報参照）。さらに解像度、粗密依存性を改善すべく特定の保護基を組み合わせる技術も知られている（特開2002-372784号公報及び特開2003-84438号公報参照）。

[0004] しかしながら、レジストパターンの微細化が線幅90 nm以下のレベルまで進展している現在においては、単に解像性の向上、LWRの低減といった基本特性の向上のみならず、他の性能も要求される。

[0005] 例えば、微細化技術の一つとして液浸露光の実用化が進められており、液浸露光に対応すべくレジスト材料には、マスクエラー許容度を表す指標であ

るMEEF (Mask Error Enhanced Factor) を低減しつつ、焦点深度を示すDOF (Depth of Focus) に優れることが求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平9-073173号公報
特許文献2：特開2008-308545号公報
特許文献3：特開2008-308546号公報
特許文献4：特開2002-372784号公報
特許文献5：特開2003-84438号公報

発明の概要

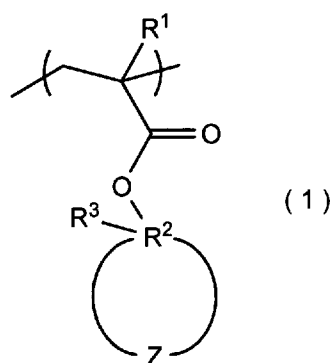
発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的はLWR及びMEEFを低減しつつ、かつDOFに優れたレジストパターンを形成可能な感放射線性樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

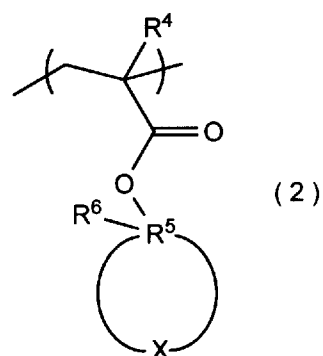
- [0008] 上記課題を解決するためになされた発明は、
[A] 下記式(1)で表される構造単位(I)及び下記式(2)で表される構造単位(II)を含む重合体(以下、「[A]重合体」とも称する)、並びに
[B] 感放射線性酸発生剤(以下、「[B]酸発生剤」とも称する)を含有する感放射線性樹脂組成物である。

[化1]



(式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、炭素原子である。 R^3 は、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 Z は、 R^2 と共に炭素数10未満のシクロアルカンから誘導される2価の基を形成する基である。但し、 Z 、 R^2 及び R^3 からなる基における炭素数の合計は8以上の条件を満たす。また、 Z 及び R^2 からなる基における炭素数が5又は6の場合、 R^3 は炭素数2～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。)

[化2]

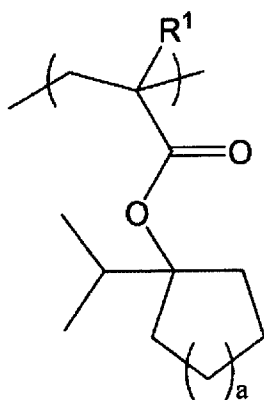


(式(2)中、 R^4 は、水素原子又はメチル基である。 R^5 は、炭素原子である。 R^6 は、炭素数2～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 X は、 R^5 と共に炭素数10以上の2価の有橋脂環式炭化水素基を形成する基である。)

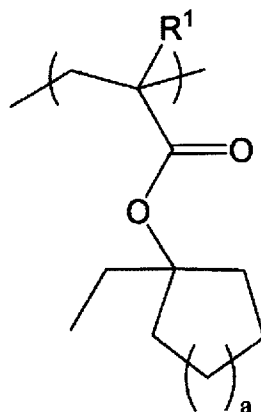
[0009] 上記構造単位(I)は、下記式(1-1)で表される構造単位及び下記式(1-2)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の

構造単位であることが好ましい。

[化3]



(1-1)

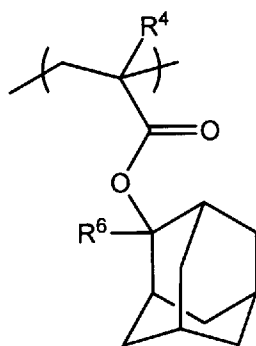


(1-2)

(式(1-1)及び(1-2)中、 R^1 は上記式(1)と同義である。 a は、1又は2である。)

[0010] 上記構造単位(1-1)は、下記式(2-1)で表される構造単位であることが好ましい。

[化4]



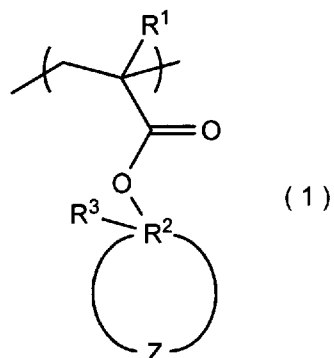
(2-1)

(式(2-1)中、 R^4 及び R^6 は、上記式(2)と同義である。)

[0011] 本発明には、下記式(1)で表される構造単位(1)及び下記式(2)で

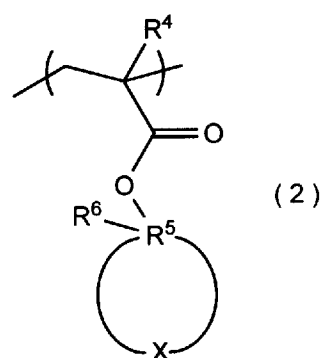
表される構造単位 (I I) を含む重合体も好適に含まれる。

[化5]



(式 (1) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、炭素原子である。 R^3 は、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 Z は、 R^2 と共に炭素数 10 未満のシクロアルカンから誘導される 2 価の基を形成する基である。但し、 Z 、 R^2 及び R^3 からなる基における炭素数の合計は 8 以上の条件を満たす。また、 Z 及び R^2 からなる基における炭素数が 5 又は 6 の場合、 R^3 は炭素数 2 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。)

[化6]



(式 (2) 中、 R^4 は、水素原子又はメチル基である。 R^5 は、炭素原子である。 R^6 は、炭素数 2 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 X は、 R^5 と共に炭素数 10 以上の 2 価の有橋脂環式炭化水素基を形成する基である。)

発明の効果

[0012] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、LWR及びMEEFを低減しつつ、かつDOFに優れたレジストパターンを形成可能である。従って、当該感放射線性樹脂組成物は、例えば、ArFエキシマレーザーや電子線等を光源とするリソグラフィ工程に用いられるレジスト材料として好適である。

発明を実施するための形態

[0013] <感放射線性樹脂組成物>

本発明の感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体及び[B]酸発生剤を含有する。また、当該感放射線性樹脂組成物は好適成分として[C]酸拡散制御剤及び[D]溶媒を含有してもよい。さらに、当該感放射線性樹脂組成物は本発明の効果を損なわない限り、その他の任意成分を含有してもよい。以下、各成分を詳述する。

[0014] <[A]重合体>

[A]重合体は、アルカリ難溶性又は不溶性で、露光により発生する酸によりアルカリ可溶性となる性質を有する。[A]重合体が有する構造単位(I)及び(I I)は、酸により解離してアルカリ可溶性となる性質を有する。また、構造単位(I)及び(I I)は、比較的低温における保護基の酸解離性に優れており、低温では酸の拡散が抑えられるためLWR及びMEEFが向上する。また、構造単位(I)及び(I I)を組み合わせることで、ベーク後の露光部エリアと未露後部エリアの現像液に対する溶解性及び剛直性を適切に制御し、LWR、MEEF及びDOFの性能を飛躍的に向上できる。さらに、[A]重合体は、構造単位(I)及び(I I)以外に、ラクトン構造又は環状カーボネート構造を有する構造単位(I I I)を好適に含有することができる。このような構造単位を含むことにより、優れたLWR、MEEF及び基板との密着性を示すという効果を奏する。以下、各構造単位を詳述する。なお、[A]重合体は各構造単位を2種以上含んでいてもよい。

[0015] [構造単位(I)]

構造単位(I)は、上記式(1)で表される構造単位である。上記式(1)中、R¹は、水素原子又はメチル基である。R²は、炭素原子である。R³は

、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。Z は、 R^2 と共に炭素数 10 未満のシクロアルカンから誘導される 2 価の基を形成する基である。但し、Z、 R^2 及び R^3 からなる基における炭素数の合計は 8 以上の条件を満たす。また、Z 及び R^2 からなる基における炭素数が 5 又は 6 の場合、 R^3 は炭素数 2 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。

[0016] 上記 R^3 が示す炭素数 1 ～ 4 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、*i*-ブチル基等が挙げられる。これらのうち、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基が好ましい。Z が R^2 と共に形成する炭素数 10 未満の 2 価の基としては、例えばシクロペンタン、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から水素原子を 2 つ除いた基が挙げられる。これらのうち、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンから水素原子を 2 つ除いた基が好ましい。

[0017] 構造単位 (I) としては、上記式 (1-1) で表される構造単位及び式 (1-2) で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造単位であることが好ましい。上記式 (1-1) 及び (1-2) 中、 R^1 は上記式 (1) と同義である。a は、1 又は 2 である。

[0018] 構造単位 (I) の含有割合としては、[A] 重合体中の全構造単位に対して、10 モル% ～ 60 モル% が好ましく、20 モル% ～ 50 モル% がより好ましい。構造単位 (I) の含有割合を上記特定範囲とすることで、LWR 及び MEEF を低減しつつ、かつ DOF に優れたレジストパターンを形成することができる。

[0019] [構造単位 (II)]

構造単位 (II) は上記式 (2) で表される構造単位である。上記式 (2) 中、 R^4 は、水素原子又はメチル基である。 R^5 は、炭素原子である。 R^6 は、炭素数 2 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。X は、 R^5 と共に炭素数 10 以上の 2 価の有橋脂環式炭化水素基を形成する基である。

[0020] 上記 X が R^5 と共に形成する炭素数 10 以上の 2 価の脂環式炭化水素基とし

ては、例えばアダマンタン、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン等の有橋脂環類の脂環骨格から水素原子を2つ除いた基等が挙げられる。これらのうちアダマンタン骨格から水素原子を2つ除いた基が好ましく、即ち構造単位 (I I) としては、上記式 (2-1) で表される構造単位が好ましい。上記式 (2-1) 中、R⁴及びR⁶は、上記式 (2) と同義である。

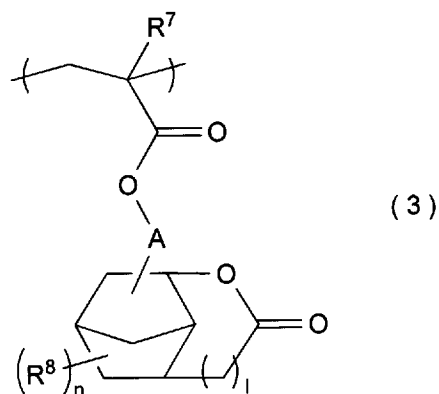
[0021] 構造単位 (I I) の含有割合としては、[A] 重合体中の全構造単位に対して、5モル%～55モル%が好ましく、5モル%～35モル%がより好ましい。構造単位 (I I) の含有割合を上記特定範囲とすることで、LWR及びMEEFを低減しつつ、かつDOFに優れたレジストパターンを形成することができる。

[0022] [構造単位 (I I I)]

構造単位（ⅠⅠⅠ）は、ラクトン構造又は環状カーボネート構造を有する構造単位である。〔A〕重合体が、構造単位（ⅠⅠⅠ）を含むことで、優れたLWR、MEEF及び基板との密着性を実現できる。

[0023] ラクトン構造を有する構造単位としては、ラクトン構造を有していれば特に限定されないが、下記式（３）で表される構造単位が好ましい。

[0024] [化7]



[0025] 上記式(3)中、R⁷は、水素原子又はメチル基である。R⁸は、フッ原子で置換されていてもよい炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基

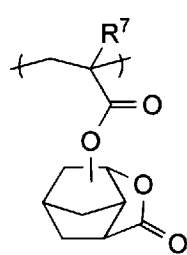
、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基又はシアノ基である。A は、単結合、炭素数 1～4 の 2 価の炭化水素基、 $-A'-O-$ 、 $-A'-COO-$ 又は $-A'-OCO-$ である。A' は、炭素数 1～4 の 2 価の炭化水素基である。l は、0 又は 1 の整数である。n は、0～3 の整数である。但し、R⁸ が複数の場合、複数の R⁸ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0026] 上記 R⁸ が示す炭素数 1～4 の直鎖状若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、i-ブチル基等が挙げられる。上記 R⁸ が示す炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。R⁸ としては、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基が好ましい。上記 A 及び A' が示す炭素数 1～4 の 2 価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基等の直鎖状炭化水素基が好ましい。l としては、0 が好ましい。n としては、0 又は 1 が好ましい。

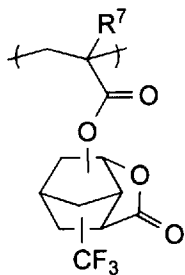
[0027] 構造単位 (I I I) としては、例えば下記式 (3-1)～(3-8) で表される構造単位等が挙げられる。

[0028]

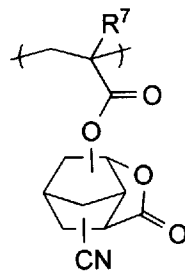
[化8]



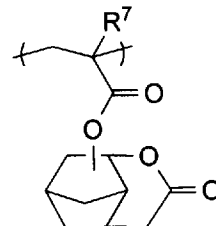
(3-1)



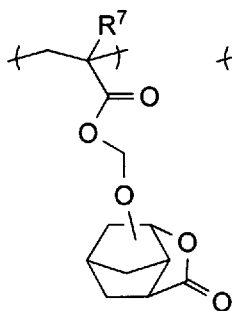
(3-2)



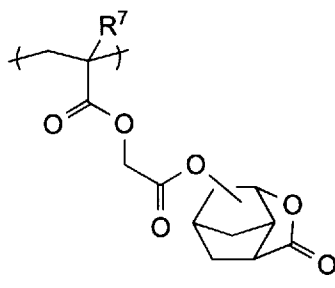
(3-3)



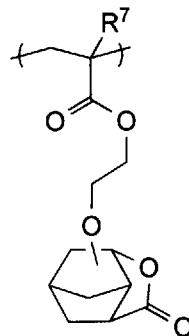
(3-4)



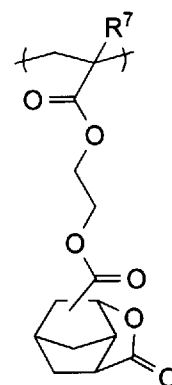
(3-5)



(3-6)



(3-7)



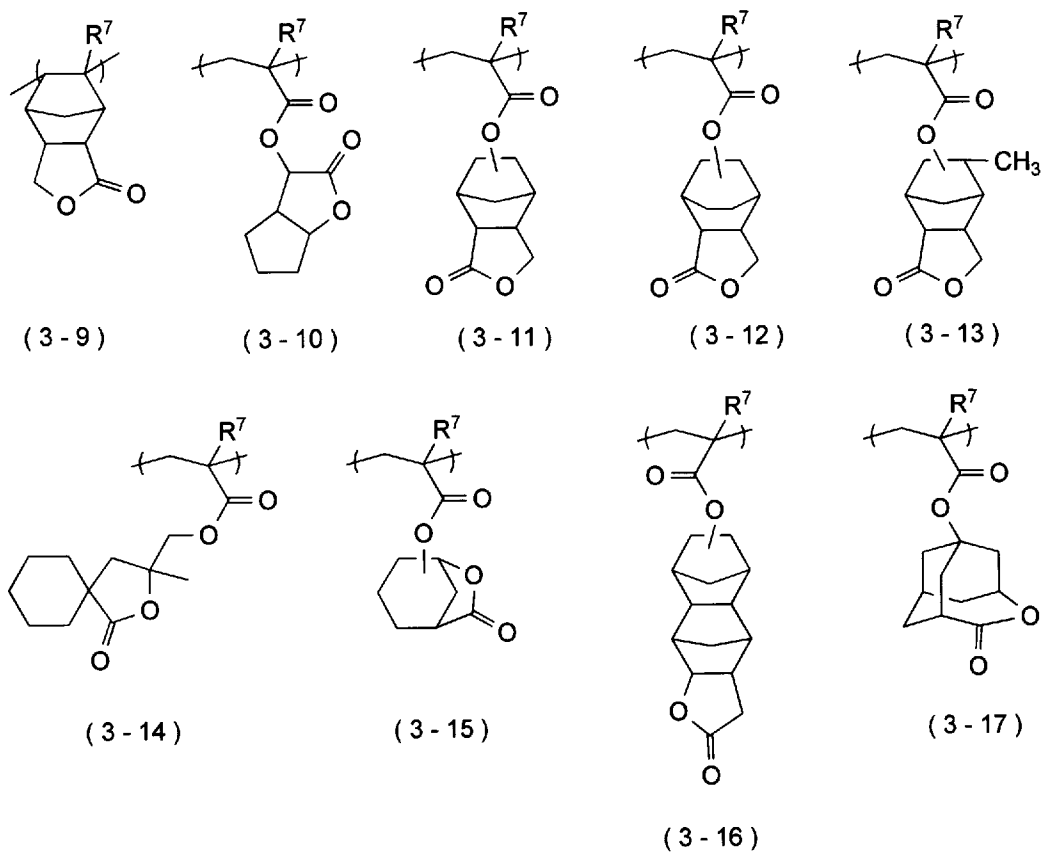
(3-8)

[0029] 上記式(3-1)～(3-8)中、 R^7 は、上記式(3)と同義である。これらのうち、(3-1)で表される構造単位が好ましい。

[0030] 他のラクトン構造を有する構造単位としては、例えば下記式(3-9)～(3-17)で表される構造単位等が挙げられる。

[0031]

[化9]

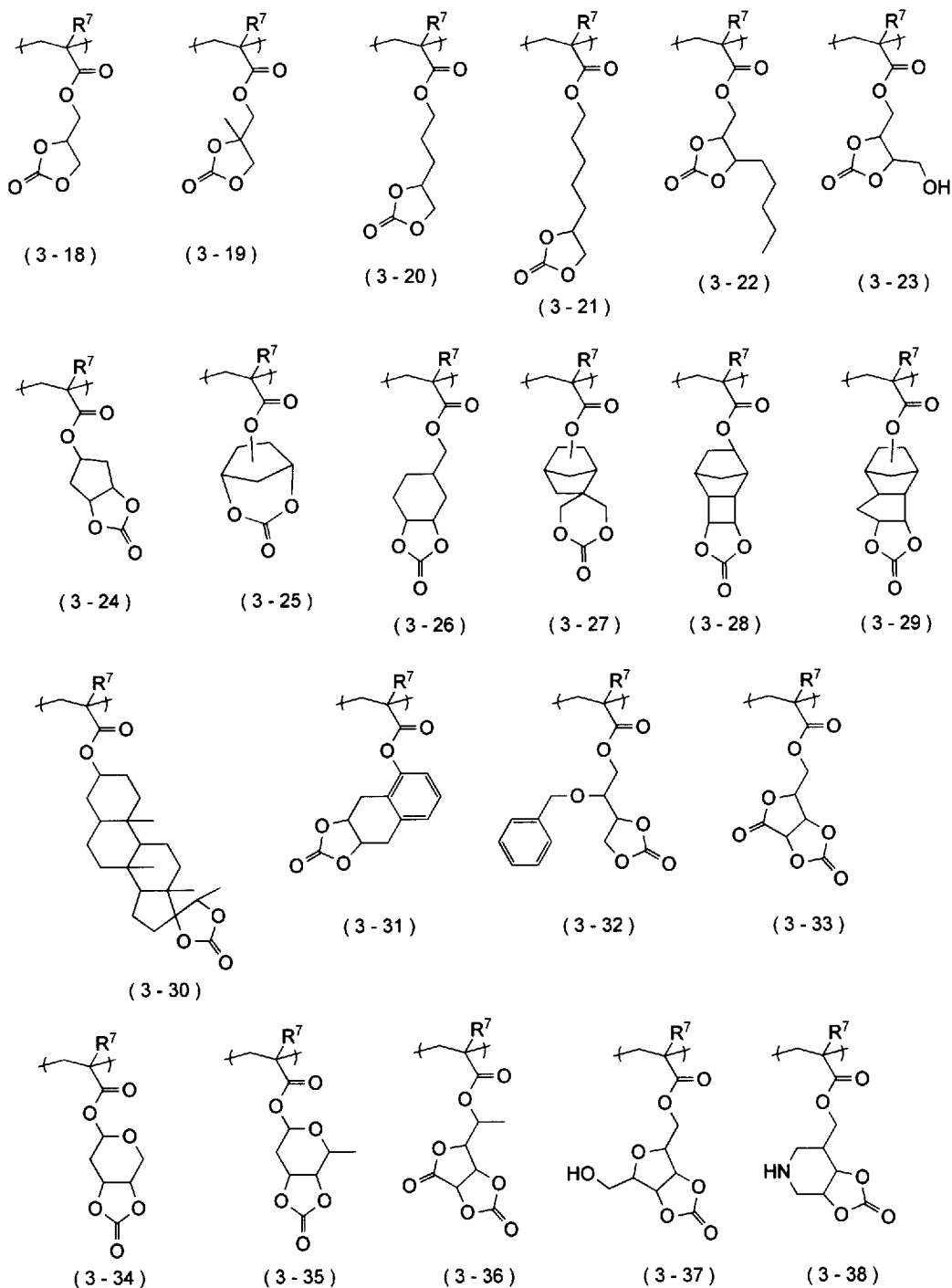


[0032] 上記式(3-9)～(3-17)中、R⁷は、上記式(3)と同義である。

[0033] 環状カーボネート構造を有する構造単位としては、例えば下記式(3-18)～(3-38)で表される構造単位等が挙げられる。

[0034]

[化10]



[0035] 上記式(3-18)～(3-38)中、 R^7 は、上記式(3)と同義である。
これらのうち、上記式(3-18)で表される構造単位が好ましい。

[0036] 構造単位(III)の含有割合としては、[A]重合体中の全構造単位に対して、通常70モル%以下であり、20モル%～65モル%が好ましく、

30モル%～60モル%がより好ましい。構造単位（I I I）の含有割合を上記特定範囲とすることで優れたLWR、MEEF及び基板との密着性を実現できる。

[0037] [その他の構造単位]

[A] 重合体は、構造単位（I）～（3）とは異なるその他の構造単位を含有していてもよい。その他の構造単位としては、例えば（メタ）アクリル酸アダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3-メチルアダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3-エチルアダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3-カルボキシアダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3,5-ジカルボキシアダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3-カルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、（メタ）アクリル酸3-メトキシカルボニル-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イル等の単量体から得られる構造単位が挙げられる。

[0038] その他の構造単位の含有割合としては、[A] 重合体中の全構造単位に対して、0モル%～20モル%が好ましい。

[0039] < [A] 重合体の合成方法 >

[A] 重合体は、ラジカル重合等の従来公知の方法に従って合成することができるが、例えば各単量体とラジカル開始剤を含有する反応溶液を、反応溶媒又は単量体を含有する反応溶液に滴下して重合反応させる方法、各単量体を含有する反応溶液とラジカル開始剤を含有する反応溶液とを、各々別々に反応溶媒又は単量体を含有する反応溶液に滴下して重合反応させる方法、各単量体も各々別々に調製された反応溶液とラジカル開始剤を含有する反応溶液とを、各々別々に反応溶媒又は単量体を含有する反応溶液に滴下して重合反応させる方法等が挙げられる。

[0040] 上記各反応における反応温度としては開始剤の種類によって適宜設定することができるが、30℃～180℃が好ましく、40℃～160℃がより好

ましく、50℃～140℃が特に好ましい。滴下に要する時間としては、反応温度、開始剤の種類、反応させる単量体によって適宜設定することができるが、30分～8時間が好ましく、45分～6時間がより好ましく、1時間～5時間が特に好ましい。また、滴下時間を含む全反応時間としては、適宜設定することができるが、30分～8時間が好ましく、45分～7時間がより好ましく、1時間～6時間が特に好ましい。単量体を含有する溶液に滴下する場合、滴下する溶液中の単量体の含有割合としては、重合に用いられる単量体の総量に対して、30モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上が特に好ましい。

[0041] 重合に使用されるラジカル開始剤としては、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-2-プロペニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、2, 2'-アゾビス(2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル)等が挙げられる。これら開始剤は単独又は2種以上を使用することができる。

[0042] 重合に使用する溶媒としては、使用する単量体を溶解し、重合を阻害するような溶媒(例えばニトロベンゼン類、メルカプト化合物)でなければ使用可能である。例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステル類、ラクトン類、ニトリル類、その混合液等が挙げられる。

[0043] アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。エーテル類としては、例えばプロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン等が挙げられる。ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。アミド類としては、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。エステル類としては、例えば酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル等が挙げられる。ラクトン類としては、例えばγ-ブチロラクトン等が挙げられる。ニトリル類としては、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。なお、これらの溶媒は、単独又は2種以上を使用することができる。

[0044] 重合終了後、反応液を再沈溶媒に投入し、目的の重合体を粉体として回収することが好ましい。再沈溶媒としては、例えば水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステル類、ラクトン類、ニトリル類、これらの混合液等が挙げられる。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。エーテル類としては、例えばプロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン等が挙げられる。ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。アミド類としては、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。エステル類としては、例えば酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イ

ソブチル等が挙げられる。ラクトン類としては、例えば γ -ブチロラクトン等が挙げられる。ニトリル類としては、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。

[0045] [A] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定した重量平均分子量 (M_w) としては、1,000~100,000が好ましく、1,500~80,000がより好ましく、2,000~50,000が特に好ましい。[A] 重合体の M_w が1,000未満であると、レジスト膜の耐熱性が低下するおそれがある。一方、100,000を超えると、レジスト膜の現像性が低下するおそれがある。また、[A] 重合体の M_w と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) としては、1~5が好ましく、1~3がより好ましい。

[0046] なお、上記重合によって得られる重合反応液は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましい。不純物の含有量が少ない方が、レジスト膜を形成したときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をより改善することができる。重合反応液の精製法としては、例えば水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等が挙げられる。なお、本発明において、[A] 重合体は、単独又は2種以上を使用することができる。

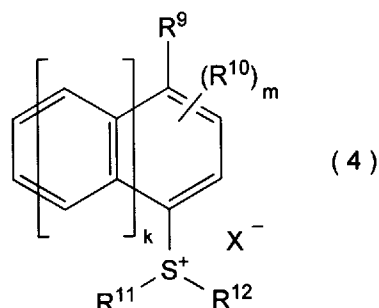
[0047] < [B] 酸発生剤 >

[B] 酸発生剤としては、例えばスルホニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩；有機ハロゲン化合物；ジスルホン類、ジアゾメタンスルホン類等のスルホン化合物等が挙げられる。

[0048] [B] 酸発生剤としては、オニウム塩が好ましく、放射線の吸収効率の観点から下記式 (4) で表される化合物が好ましい。

[0049]

[化11]



[0050] 上記式(4)中、 R^9 は、水素原子、水酸基、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基又は炭素数2～11の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基である。 R^{10} は、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基である。但し、 R^{11} 及び R^{12} が互いに結合して置換されていてもよい炭素数2～10の2価の基を形成してもよい。 Y^- は、 $R^{13}C_pF_{2-p}SO_3^-$ で表されるアニオンである。 R^{13} は、フッ素原子又は置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基である。 p は、1～10の整数である。 k は、0～2の整数である。 m は、0～10の整数である。但し、 R^{10} が複数の場合、複数の R^{10} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

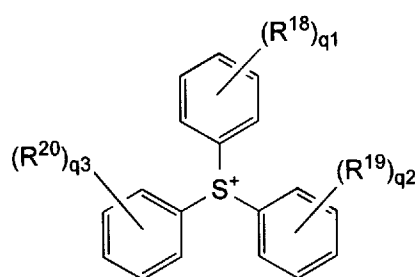
[0051] R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} における炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等が挙げられる。 R^9 が示す炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 n -ペントキシ基、 n -ヘキシロキシ基等が挙げられる。 R^9 が示す炭素数2～11の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エト

キシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*i*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基、*n*-ヘキシロキシカルボニル基等が挙げられる。

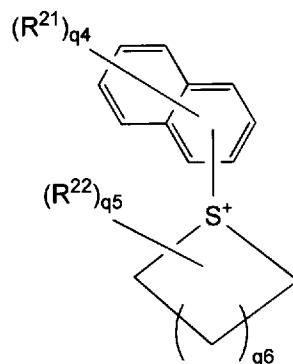
[0052] k としては0又は1が好ましい。 X^- が示す $R^{13}C_pF_{2p}SO_3^-$ における R^{13} は、フッ素原子、又は置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基等が好ましく、 p は1～4が好ましい。

[0053] 上記式(4)中のスルホニウムカチオンとしては、放射線の吸収効率が向上する観点から、下記式(4-1)又は(4-2)で表されるオニウムカチオンが好ましい。

[0054] [化12]



(4-1)



(4-2)

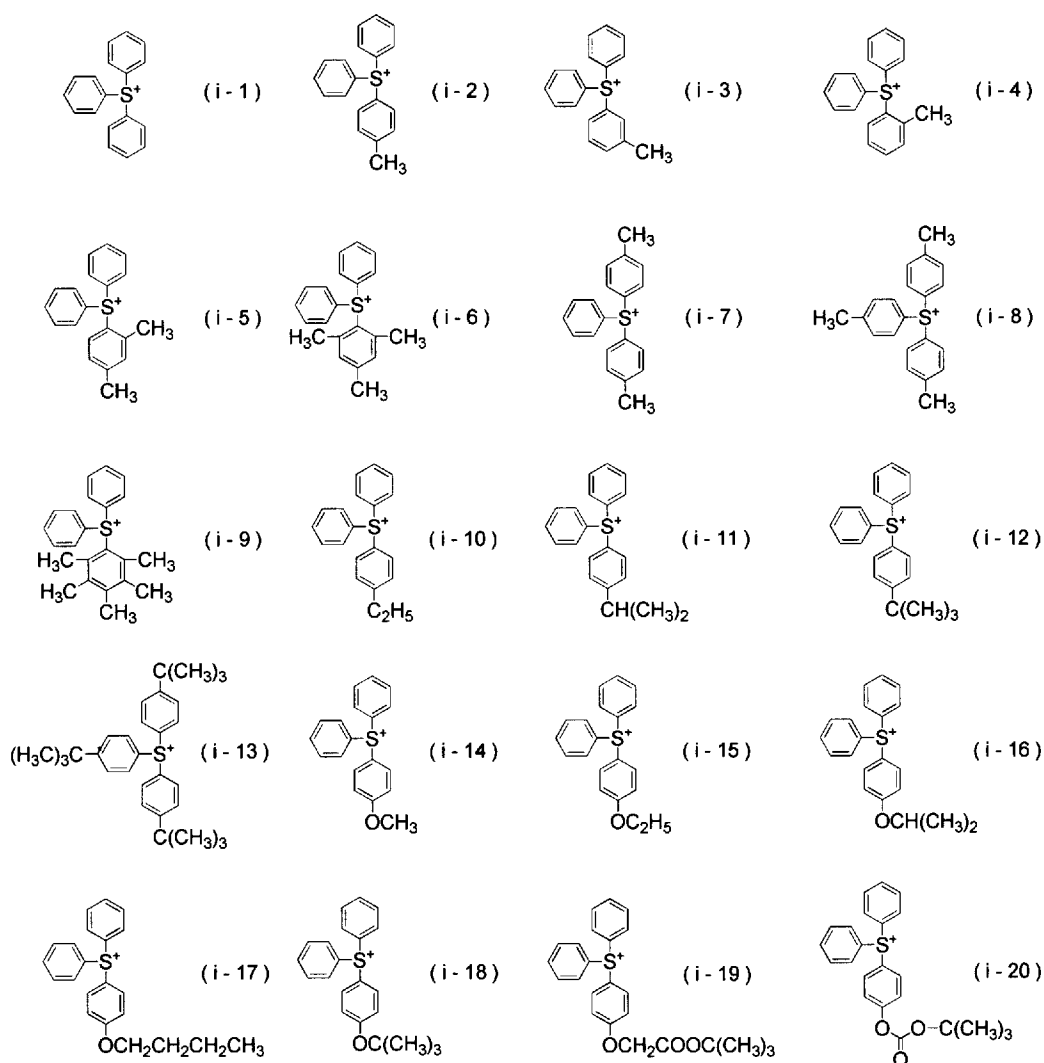
[0055] 上記式(4-1)中、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ独立して水酸基、置換されていてもよい炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基である。 q_1 、 q_2 及び q_3 は、それぞれ独立して0～5の整数である。但し、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} が複数の場合、複数の R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0056] 上記式(4-2)中、 R^{21} は、水酸基、置換されていてもよい炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は置換されていてもよい炭素数6～8のアリール基である。 R^{22} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～7の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は置換されていてもよい炭素

数6～7のアリール基である。q 4は、0～7の整数である。q 5は、0～6の整数である。q 6は、0～3の整数である。但し、 R^{21} 及び R^{22} が複数の場合、複数の R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、複数の R^{22} が相互に結合して環状構造を形成してもよい。

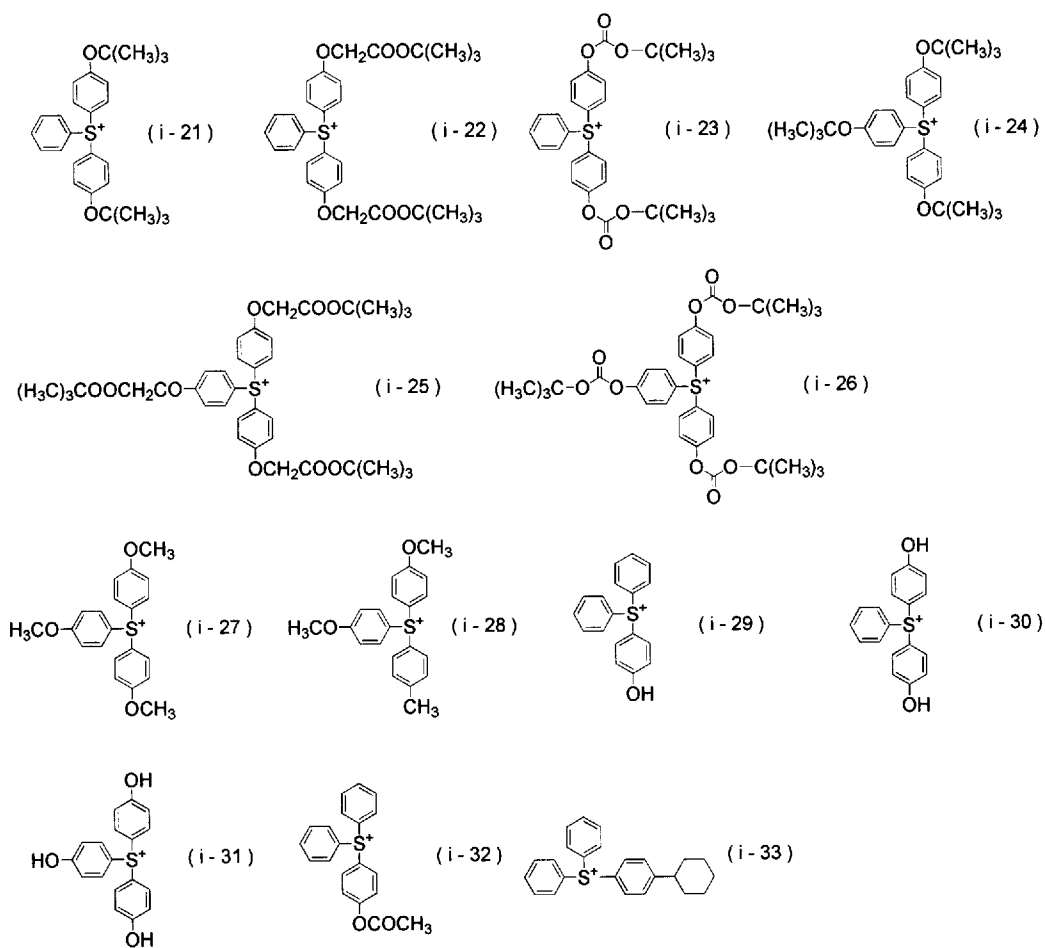
[0057] 上記式(4)中のスルホニウムカチオンとしては、例えば下記式(i-1)～(i-63)で表されるスルホニウムカチオン等が挙げられる。

[0058] [化13]



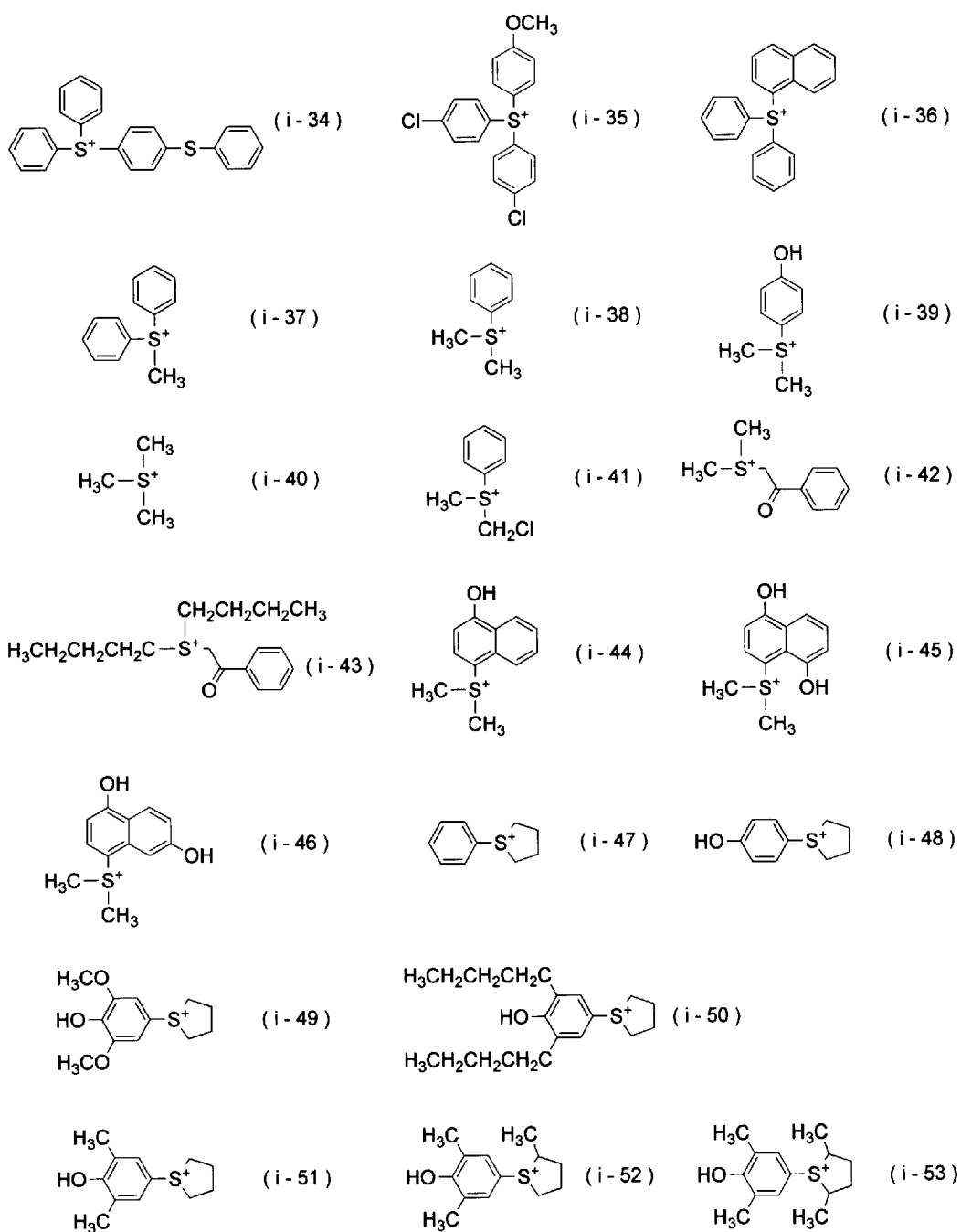
[0059]

[化14]



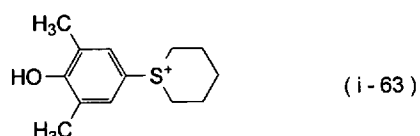
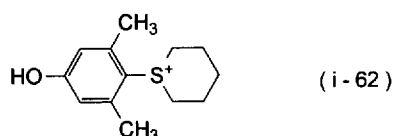
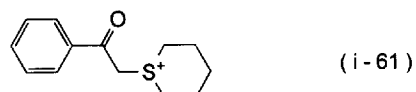
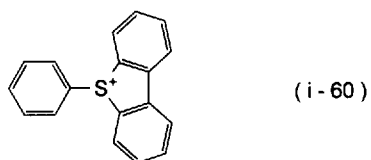
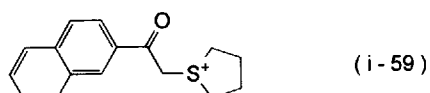
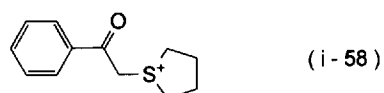
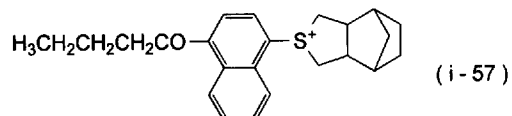
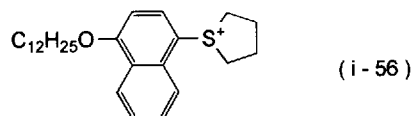
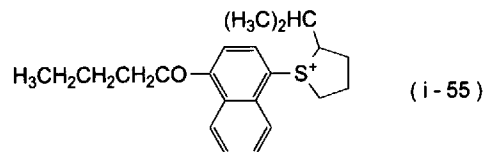
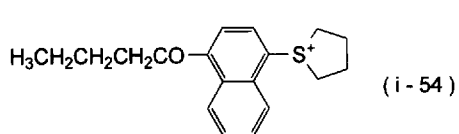
[0060]

[化15]



[0061]

[化16]



[0062] これらのうち、式(i-1)、式(i-2)、式(i-6)、式(i-8)、式(i-13)、式(i-19)、式(i-25)、式(i-27)、式(i-29)、式(i-33)、式(i-51)、式(i-54)で表されるカチオンが好ましい。

[0063] [B] 酸発生剤は、単独又は2種以上を使用することができる。[B] 酸発生剤の使用量としては、[A] 重合体100質量部に対して、1質量部～50質量部が好ましく、2質量部～30質量部がより好ましい。また、上記式(4)で表される[B] 酸発生剤の使用量としては、[A] 重合体100質量部に対して、1質量部～50質量部が好ましく、2質量部～30質量部がより好ましい。

[0064] <[C] 酸拡散制御剤>

当該感放射線性樹脂組成物は、好適成分として〔C〕酸拡散制御剤を含有してもよい。酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する成分である。このような〔C〕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、レジスト膜としての解像度がより向上するとともに、露光から加熱処理までの引き置き時間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感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

[0065] 〔C〕酸拡散制御剤としては、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-2-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、(S)-(-)-1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(R)-(+)-1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、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ピロリジン、N,N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニルピペラジン、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-tert-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物等が挙げられる。

[0066] 上記 [C] 酸拡散制御剤以外の酸拡散制御剤としては、例えば3級アミン化合物、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。

[0067] 3級アミン化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリーn-ペンチルアミン、トリーn-ヘキシルアミン、トリーn-ヘプチルアミン、トリーn-オクチルアミン、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等の芳香族アミン類；トリエタノールアミン、N, N-ジ（ヒドロキシエチル）アニリン等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、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。

[0068] 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- 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。

[0069] 含窒素複素環化合物としては、例えばピリジン、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-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、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、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が挙げられる。

[0070] [C] 酸拡散制御剤は、単独又は2種以上を使用することができる。[C] 酸拡散制御剤の使用量としては、レジスト膜としての高い感度を確保する観点から、[A] 重合体100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、0.001質量部～5質量部がより好ましい。上記使用量が10質量部を超えると、レジスト膜の感度が著しく低下するおそれがある。なお、[C] 酸拡散制御剤の使用量は0.001質量部以上でないと、改良効果が得られない場合がある。

[0071] <[D] 溶媒>

当該感放射線性樹脂組成物は、通常溶媒を含有している。[D] 溶媒としては、例えば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、エチレングリコールモノ- n -プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ- n -ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；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、プロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル等のプロピレングリコール

ジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノー n −プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノー n −ブ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；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n −プロピル、乳酸 i −プロピル等の乳酸エステル類；ぎ酸 n −アミル、ぎ酸 i −アミル等のぎ酸エステル類；酢酸エチル、酢酸 n −プロピル、酢酸 i −プロピル、酢酸 n −ブチル、酢酸 i −ブチル、酢酸 n −アミル、酢酸 i −アミル、3−メトキシブチルアセテート、3−メチル−3−メトキシブチルアセテート等の酢酸エステル類；プロピオン酸 i −プロピル、プロピオン酸 n −ブチル、プロピオン酸 i −ブチル、3−メチル−3−メトキシブチルプロピオネート等のプロピオン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2−ヒドロキシ−2−メチルプロピオン酸エチル、2−ヒドロキシ−3−メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、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、3−メチル−3−メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、2−ペンタノン、2−ヘキサノン、2−ヘプタノン、3−ヘプタノン、4−ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類； N −メチルホルムアミド、 N ， N −ジメチルホルムアミド、 N −メチルアセトアミド、 N ， N −ジメチルアセトアミド、 N −メチルピロリドン等のアミド類； γ −ブチロラクン等のラクトン類等が挙げられる。これらの〔D〕溶媒は、単独又は2種以上を使用することができる。

[0072] <その他の任意成分>

当該感放射線性樹脂組成物は、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等のその他の任意成分を含有することができる。なお、これらのその他の任意成分は、単独

又は２種以上を使用することができる。

[0073] [脂環族添加剤]

酸解離性基を有する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改善する作用を有する成分である。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、１，３－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－ブチル等のアダマンタン誘導体類；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－オキシシクロヘキシル、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－オキシシクロヘキシル、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等が挙げられる。

[0074] [界面活性剤]

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション及び現像性等を改良する作用を有する成分である。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等が挙げられる。

[0075] 市販品としては、例えば商品名で、ＫＰ３４１（信越化学工業製）、ポリフローＮｏ．７５、同Ｎｏ．９５（以上、共栄社化学製）、エフトップＥＦ

301、同EF303、同EF352（以上、トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、同F173（以上、大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム製）、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（以上、旭硝子製）等が挙げられる。

[0076] <感放射線性樹脂組成物の調製方法>

当該感放射線性樹脂組成物は、例えば[A]重合体、[B]酸発生剤、[C]酸拡散制御剤、及びその他の任意成分を、全固形分濃度が3質量%~50質量%（好ましくは5質量%~25質量%）となるように[D]溶媒に溶解した後、例えば孔径5nmのフィルターでろ過することにより調製できる。フィルターの材質としては特に制限されないが、例えば、ナイロン6, 6、ナイロン6、ポリエチレン又はこれらの組み合わせ等が挙げられる。

[0077] <レジストパターンの形成方法>

当該感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形成方法としては、当該感放射線性樹脂組成物からなるレジスト膜を基板上に形成する。その後、形成したレジスト膜を露光する。ここで、露光により[B]酸発生剤から発生したスルホン酸の作用で[A]重合体中の酸解離性基を解離させ、カルボキシ基を生じさせる。カルボキシ基が生じると、レジスト膜の露光部における、アルカリ現像液に対する溶解性が高くなる。その後、レジスト膜を現像（露光部をアルカリ現像液によって溶解、除去すること）によって、ポジ型のレジストパターンを形成することができる。

[0078] レジスト膜の形成方法としては、調製した感放射線性樹脂組成物溶液を、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、例えばシリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の基板上に塗布する。場合により予め加熱処理（SB）を行ってもよい。

[0079] 次に、所定のレジストパターンを形成するように上記レジスト膜に露光する。なお、露光に使用される放射線としては、例えば可視光線、紫外線、遠

紫外線、X線、荷電粒子線等が挙げられる。ArFエキシマレーザー（波長193nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）に代表される遠紫外線が好ましく、ArFエキシマレーザーがより好ましい。

[0080] また、露光後に加熱処理（PEB）を行うことが好ましい。PEBにより、レジスト膜中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件としては、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、30℃～200℃が好ましく、50℃～170℃がより好ましい。本願の要求特性を満足するための手段として、露光部に生じた酸の拡散を抑えるべくPEBを105℃以下の温度にて行う方法がある。この条件でも十分なリソグラフィ性能を発揮するには、低温でも保護基が酸解離性に優れることが必要であるところ、構造単位（I）及び（II）はこの条件においても好適に用いることが可能である。また、構造単位（I）及び（II）を組み合わせることで、ベーク後の露光部エリアと未露後部エリアの現像液に対する溶解性及び剛直性を適切に制御し、LWR、MEF、DOFの性能を飛躍的に向上させることができる。

[0081] なお、当該感放射線性樹脂組成物は、その潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系又は無機系の反射防止膜を形成しておくこともできる。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号公報等の開示されているように、レジスト膜上に保護膜を設けることもできる。なお、これらの技術を併用することもできる。

[0082] 次に、露光されたレジスト膜を現像することにより、所定のレジストパターンを得ることができる。現像に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアン

モニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種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としては、10質量%以下が好ましい。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがある。

[0083] 上記現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。有機溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。なお、これらの有機溶媒は、単独又は2種以上を使用することができる。

[0084] 有機溶媒の使用量としては、上記アルカリ性水溶液に対して100容量%以下が好ましい。有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、上記現像液には、上述した界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、上記現像液で現像した後、水で洗浄して乾燥することが好ましい。

実施例

[0085] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0086] [M_w及びM_n]

M_w及びM_nは、東ソー製GPCカラム（G2000HXL2本、G30

00HXL1本、G3000HXL1本、G4000HXL1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°C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ー(GPC)により測定した。また、分散度(M_w/M_n)は、上記測定結果から算出した。

[0087] [^{13}C -NMR分析]

各重合体の構造単位含有量を特定するための ^{13}C -NMR分析は、核磁気共鳴装置(JNM-ECX400、日本電子製)を用いて行った。

[0088] [A] 重合体の合成及び[A]重合体以外の重合体の合成に用いた単量体を下記に示す。なお、構造単位(I)を与える化合物としては下記(M-1)、(M-7)、(M-8)、(M-10)及び(M-11)で表される化合物、構造単位(II)を与える化合物としては、下記(M-2)、(M-3)で表される化合物、その他の構造単位を与える化合物としては、下記(M-6)で表される化合物である。

[0089] M-1: 1-イソプロピルシクロペンチルメタクリレート

M-2: 1-エチルアダマンチルメタクリレート

M-3: 1-イソプロピルアダマンチルメタクリレート

M-4: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

M-5: 4-オキサー5-オキソトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルメタクリレート

M-6: 1-メチルアダマンチルメタクリレート

M-7: 1-メチルシクロペンチルメタクリレート

M-8: 1-エチルシクロオクチルメタクリレート

M-9: 1-エチルカルボニル-1,1-ジフルオロ-2-ブチルメタクリレート

M-10: 1-エチルシクロヘキシルメタクリレート

M-11: 1-エチルシクロオクチルメタクリレート

[0090] <[A] 重合体の合成>

[合成例 1]

単量体 (M-1) 11.51 g (40 モル%)、単量体 (M-4) 1.91 g (10 モル%) 及び単量体 (M-5) 14.66 g (45 モル%) を 2-ブタノン 60 g に溶解し、開始剤として AIBN 2.41 g (10 モル%) を投入し、単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた 500 mL の三つ口フラスコに 30 g の 2-ブタノン、単量体 (M-3) 1.92 g (5 モル%) を投入し、溶解させ、30 分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら 80 °C になるように加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により 30 °C 以下に冷却した。冷却後、480 g のメタノール及び 120 g の水の混合用液へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を 120 g のメタノールにてスラリー状で 2 回洗浄した。その後、ろ別し、60 °C にて 17 時間乾燥し、白色粉末の共重合体 (A-1) を得た (22 g、収率 72%)。共重合体 (A-1) は、 M_w が 4,000 であり、 M_w/M_n が 1.28 であった。 ^{13}C -NMR 分析の結果、化合物 (M-1) 由来の構造単位：化合物 (M-3) 由来の構造単位：化合物 (M-4) 由来の構造単位：化合物 (M-5) 由来の構造単位の含有率は、38.0 : 4.1 : 8.9 : 45.4 (モル%) であった。

[0091] [合成例 2]

単量体 (M-1) 11.55 g (40 モル%)、単量体 (M-4) 1.91 g (10 モル%) 及び単量体 (M-5) 14.71 g (45 モル%) を 2-ブタノン 60 g に溶解し、開始剤として AIBN 2.42 g (10 モル%) を投入し、単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた 500 mL の三つ口フラスコに 30 g の 2-ブタノン、単量体 (M-2) 1.91 g (5 モル%) を投入、溶解し、30 分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら 80 °C になるよ

うに加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により30℃以下に冷却した。冷却後、480gのメタノール及び120gの水の混合用液へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を120gのメタノールにてスラリー状で2回洗浄した。その後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体(A-2)を得た(20g、収率68%)。共重合体(A-2)は、 M_w が4,100であり、 M_w/M_n が1.30であった。 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物(M-1)由来の構造単位：化合物(M-2)由来の構造単位：化合物(M-4)由来の構造単位：化合物(M-5)由来の構造単位の含有率は、39.8：4.5：10.5：45.2(モル%)であった。

[0092] [合成例3]

単量体(M-1) 12.47g(45モル%)及び単量体(M-5) 15.68g(50モル%)を2-ブタノン60gに溶解し、開始剤としてAIBN 2.32g(10モル%)を投入、溶解した単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた500mLの三つ口フラスコに30gの2-ブタノン、単量体(M-3) 1.85g(5モル%)を投入、溶解し、30分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら80℃になるように加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により30℃以下に冷却した。冷却後、480gのメタノール及び120gの水の混合用液へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を120gのメタノールにてスラリー状で2回洗浄した。その後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体(A-3)を得た(23g、収率75%)。共重合体(A-3)は、 M_w が4,050であり、 M_w/M_n が1.29であった。 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物(M-1)由来の構造単位：化合物(M-3)由来の構造単位：化合物(M-5)由来の構造単位

の含有率は、44.8 : 4.9 : 50.3 (モル%)であった。

[0093] [合成例4]

単量体 (M-1) 12.51 g (45モル%) 及び単量体 (M-5) 15.73 g (50モル%) を2-ブタノン60 gに溶解し、開始剤としてAIBN 2.33 g (10モル%) を投入、溶解した単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた500 mLの三口フラスコに30 gの2-ブタノン、単量体 (M-2) 1.85 g (5モル%) を投入、溶解し、30分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら80℃になるように加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により30℃以下に冷却した。冷却後、480 gのメタノール及び120 gの水の混合用液へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を120 gのメタノールにてスラリー状で2回洗浄した。その後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体 (A-4) を得た (23 g、収率75%)。共重合体 (A-4) は、 M_w が4,100であり、 M_w/M_n が1.30であった。 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物 (M-1) 由来の構造単位：化合物 (M-2) 由来の構造単位：化合物 (M-5) 由来の構造単位の含有率は、44.7 : 4.9 : 50.4 (モル%) であった。

[0094] < [A] 重合体以外の重合体の合成 >

[合成例5]

単量体 (M-1) 2.62 g (10モル%)、単量体 (M-6) 14.05 g (45モル%) 及び単量体 (M-5) 13.33 g (45モル%) を2-ブタノン60 gに溶解し、開始剤としてAIBN 2.19 g (10モル%) を投入、溶解した単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた500 mLの三口フラスコに30 gの2-ブタノンを投入し、30分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら80℃になるように加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備し

ておいた単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により30℃以下に冷却した。冷却後、480gのメタノール及び120gの水の混合用液へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を120gのメタノールにてスラリー状で2回洗浄した。その後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体(CA-1)を得た(24g、収率80%)。共重合体(CA-1)は、 M_w が4,300であり、 M_w/M_n が1.32であった。 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物(M-1)由来の構造単位：化合物(M-6)由来の構造単位：化合物(M-5)由来の構造単位の含有率は、9.9 : 45.0 : 45.1 (モル%)であった。

[0095] [合成例6]

単量体(M-7) 11.40g (45モル%)、単量体(M-2) 1.87g (5モル%)及び単量体(M-5) 16.73g (50モル%)を2-ブタノン60gに溶解し、開始剤としてAIBN 2.47g (10モル%)を投入、溶解した単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた500mLの三つ口フラスコに30gの2-ブタノンを投入し、30分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら80℃になるように加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により30℃以下に冷却した。冷却後、480gのメタノール及び120gの水の混合用液へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を120gのメタノールにてスラリー状で2回洗浄した。その後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体(CA-2)を得た(20g、収率67%)。共重合体(CA-2)は、 M_w が3,900であり、 M_w/M_n が1.28であった。 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物(M-7)由来の構造単位：化合物(M-2)由来の構造単位：化合物(M-5)由来の構造単位の含有率は、45.3 : 4.4 : 50.3 (モル%)であった。

[0096] [合成例 7]

単量体 (M-8) 37.41 g (40 モル%) 及び単量体 (M-9) 62.59 g (60 モル%) を 2-ブタノン 133 g に溶解し、開始剤として AIBN 4.79 g (7 モル%) を投入、溶解した単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた 500 mL の三つ口フラスコに 67 g の 2-ブタノン投入し、30 分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら 80 °C になるように加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により 30 °C 以下に冷却した。冷却後、フラスコ内容物が 150 g になるまで濃縮し、760 g のメタノール及び 40 g の水の混合用液へ投入し、析出した沈殿を回収した。この操作を 2 度繰り返した。その後プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにて溶剤置換を行い 200% のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た (200 g、収率 40%)。この溶液に含まれる共重合体 (CA-3) は、 M_w が 3,700 であり、 M_w/M_n が 1.30 であった。 ^{13}C -NMR 分析の結果、化合物 (M-8) 由来の構造単位：化合物 (M-9) 由来の構造単位の含有率は、36.8 : 43.2 (モル%) であった。

[0097] [合成例 8]

単量体 (M-10) 14.07 g (50 モル%) 及び単量体 (M-5) 15.93 g (50 モル%) を 2-ブタノン 60 g に溶解し、開始剤として AIBN 2.35 g (10 モル%) を投入、溶解した単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた 500 mL の三つ口フラスコに 30 g の 2-ブタノン投入し、30 分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら 80 °C になるように加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により 30 °C 以下に冷却した。冷却後、480 g のメタノ

ール及び120 gの水の混合用液へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を120 gのメタノールにてスラリー状で2回洗浄した。その後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体（CA-4）を得た（20 g、収率80%）。共重合体（CA-4）は、 M_w が4,300であり、 M_w/M_n が1.30であった。 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（M-10）由来の構造単位：化合物（M-5）由来の構造単位の含有率は、48.3：51.7（モル%）であった。

[0098] [合成例9]

単量体（M-11）14.15 g（45モル%）、単量体（M-4）1.82 g（10モル%）及び単量体（M-5）14.02 g（45モル%）を2-ブタノン60 gに溶解し、開始剤としてAIBN2.30 g（10モル%）を投入、溶解した単量体溶液を調製した。次に、温度計及び滴下漏斗を備えた500 mLの三つ口フラスコに30 gの2-ブタノンを投入し、30分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら80℃になるように加熱した。滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始時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、重合溶液は水冷により30℃以下に冷却した。冷却後、480 gのメタノール及び120 gの水の混合用液へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を120 gのメタノールにてスラリー状で2回洗浄した。その後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体（CA-5）を得た（20 g、収率80%）。共重合体（CA-5）は、 M_w が4,200であり、 M_w/M_n が1.29であった。 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（M-11）由来の構造単位：化合物（M-4）由来の構造単位：化合物（M-5）由来の構造単位の含有率は、43.5：9.8：46.7（モル%）であった。

[0099] <感放射線性樹脂組成物の調製>

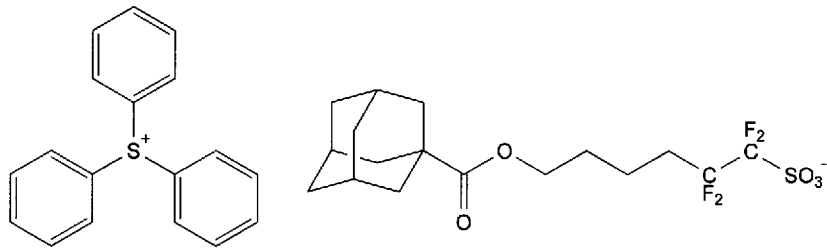
感放射線性樹脂組成物の調製に使用した[B]酸発生剤及び[C]酸拡散制御剤及び[D]溶媒を下記に示す。

[0100] [B] 酸発生剤

B-1 : 下記式で表される化合物

B-2 : トリフェニルスルホニウムサリチル酸塩

[0101] [化17]



[0102] [C] 酸拡散制御剤

C-1 : t-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート

C-2 : 2-フェニルベンズイミダゾール

[0103] [D] 溶媒

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

D-2 : シクロヘキサノン

D-3 : γ -ブチロラクトン

[0104] [実施例 1]

[A] 成分としての共重合体 (A-1) 100 質量部及び (CA-3) 3 質量部並びに [B] 酸発生剤としての (B-1) 11 質量部及び (B-2) 7.5 質量部を混合し、この混合物に、[D] 溶媒としての (D-1) 2,600 質量部、(D-2) 1,100 質量部及び (D-3) 200 質量部を添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を調製し、得られた混合溶液を孔径 0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0105] [実施例 2]

[A] 成分としての共重合体 (A-2) 100 質量部及び (CA-3) 3 質量部並びに [B] 酸発生剤としての (B-1) 11 質量部及び (B-2) 7.5 質量部を混合し、この混合物に、[D] 溶媒としての (D-1) 2,600 質量部、(D-2) 1,100 質量部及び (D-3) 200 質量部を

添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を調製し、得られた混合溶液を孔径0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0106] [実施例3]

[A] 成分としての共重合体(A-3)100質量部及び(CA-3)3質量部並びに[B]酸発生剤としての(B-1)11質量部及び(B-2)7.5質量部を混合し、この混合物に、[D]溶媒としての(D-1)2,600質量部、(D-2)1,100質量部及び(D-3)200質量部を添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を調製し、得られた混合溶液を孔径0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0107] [実施例4]

[A] 成分としての共重合体(A-4)100質量部及び(CA-3)3質量部、[B]酸発生剤としての(B-1)18質量部並びに[C]酸拡散制御剤としての(C-1)1質量部及び(C-2)1質量部を混合し、この混合物に、[D]溶媒としての(D-1)2,600質量部、(D-2)1,100質量部及び(D-3)200質量部を添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を調製し、得られた混合溶液を孔径0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0108] [比較例1]

[A] 成分としての共重合体(CA-1)100質量部及び(CA-3)3質量部並びに[B]酸発生剤としての(B-1)11質量部及び(B-2)7.5質量部を混合し、この混合物に、[D]溶媒としての(D-1)2,600質量部、(D-2)1,100質量部及び(D-3)200質量部を添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を調製し、得られた混合溶液を孔径0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0109] [比較例2]

[A] 成分としての共重合体(CA-2)100質量部及び(CA-3)3質量部、[B]酸発生剤としての(B-1)18質量部並びに[C]酸拡

散制御剤としての (C-1) 1 質量部及び (C-2) 1 質量部を混合し、この混合物に、[D] 溶媒としての (D-1) 2, 600 質量部、(D-2) 1, 100 質量部及び (D-3) 200 質量部を添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を調製し、得られた混合溶液を孔径 0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0110] [比較例 3]

[A] 成分としての共重合体 (CA-4) 100 質量部及び (CA-3) 3 質量部並びに [B] 酸発生剤としての (B-1) 11 質量部及び (B-2) 7.5 質量部を混合し、この混合物に、[D] 溶媒としての (D-1) 2, 600 質量部、(D-2) 1, 100 質量部及び (D-3) 200 質量部を添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を調製し、得られた混合溶液を孔径 0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0111] [比較例 4]

[A] 成分としての共重合体 (CA-5) 100 質量部及び (CA-3) 3 質量部並びに [B] 酸発生剤としての (B-1) 11 質量部及び (B-2) 7.5 質量部を混合し、この混合物に、[D] 溶媒としての (D-1) 2, 600 質量部、(D-2) 1, 100 質量部及び (D-3) 200 質量部を添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を調製し、得られた混合溶液を孔径 0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0112] <評価>

上記のように調製した各感放射線性樹脂組成物を用いて、以下のように各種物性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0113] [感度 (mJ/cm^2)]

下層反射防止膜 (ARC66、日産化学製) を形成した 12 インチシリコンウェハ上に、各感放射線性樹脂組成物を塗布し、膜厚 75 nm の塗膜を形成し、120°C で 60 秒間ソフトベークを行った。次に、この塗膜を、Ar

Fエキシマレーザー液浸露光装置（NSR S610C、NIKON製）を用い、 $NA=1.3$ 、 $ratio=0.800$ 、*Annular*の条件により、マスクパターンを介して露光した。露光後、表1に記載の温度でそれぞれ60秒間ポストベーク（PEB）を行った。その後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像し、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、50nmライン100nmピッチのパターン形成用のマスクを介して線幅50nmの1:1のラインアンドスペースを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（ mJ/cm^2 ）とした。なお、測長には走査型電子顕微鏡（CG-4000、日立ハイテクノロジーズ製）を用いた。

[0114] [MEEF]

上記感度の評価に従い、最適露光量にて48nmライン100nm、49nmライン100nmピッチ、50nmライン100nmピッチ、51nmライン100nmピッチ、52nmライン100nmピッチのパターン形成用のマスクパターンをそれぞれ介してLSパターンを形成した。このとき、パターン設計寸法のラインサイズ（nm）を横軸に、形成された対応するライン幅（nm）を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEEFとして算出した。MEEF（直線の傾き）は、その値が1に近いほどマスク再現性が良好と判断した。

[0115] [LWR (nm)]

上記走査型電子顕微鏡を用い、最適露光量にて解像した50nm $L/1S$ のパターンをパターン上部から観察し、任意の10点ポイントで線幅を測定した。線幅の測定値の3シグマ値（ばらつき）をLWR（nm）とした。LWRの値が小さいほど、形成されたパターン形状が良好であると判断した。

[0116] [DOF (nm)]

上記走査型電子顕微鏡を用い、最適露光量にて解像した50nm $L/140nmP$ のパターンを上部から観察し、*Focus*をずらした際にCDが4

5 nmライン～55 nmラインの範囲に収まるF o c u sの範囲をラインD O F (nm)とした。また、最適露光量にて解像した50 nmスペース／140 nmピッチのパターンを上部から観察し、F o c u sをずらした際にC Dが45 nmスペース～55 nmスペースの範囲に収まるF o c u sの範囲をトレンチD O Fとした。ラインD O FとトレンチD O Fの狭い方の数値をD O Fとした。このD O Fの値が大きいほど、露光時の焦点のずれの影響を受けにくく良好であると判断した。

[0117] [表1]

	PEB (°C)	評価結果		
		MEEF	LWR (nm)	DOF (nm)
実施例1	80	3.2	3.2	120
実施例2	80	3.0	3.3	110
実施例3	80	3.1	3.2	110
実施例4	80	3.2	3.4	100
比較例1	100	3.7	4.0	70
比較例2	100	3.6	4.2	60
比較例3	80	3.3	3.9	60
比較例4	80	3.5	3.8	60

[0118] 表1の評価結果から明らかなように当該感放射線性樹脂組成物は、LWR及びMEEFを低減しつつ、かつDOFに優れたレジストパターンを形成可能であることがわかった。

産業上の利用可能性

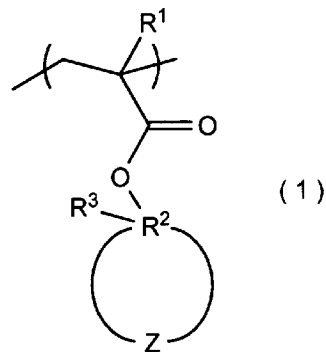
[0119] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、LWR及びMEEFを低減しつつ、かつDOFに優れたレジストパターンを形成可能である。従って、当該感放射線性樹脂組成物は、例えば、ArFエキシマレーザーや電子線等を光源とするリソグラフィ工程に用いられるレジスト材料として好適である。

請求の範囲

[請求項1] [A] 下記式（１）で表される構造単位（Ⅰ）及び下記式（２）で表される構造単位（ⅠⅠ）を含む重合体、並びに

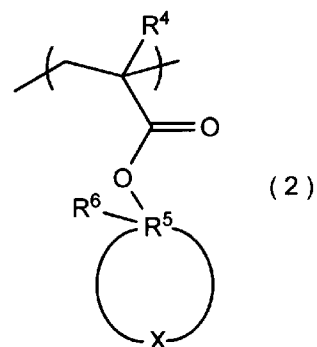
[B] 感放射線性酸発生剤
を含有する感放射線性樹脂組成物。

[化1]



（式（１）中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、炭素原子である。 R^3 は、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 Z は、 R^2 と共に炭素数１０未満のシクロアルカンから誘導される２価の基を形成する基である。但し、 Z 、 R^2 及び R^3 からなる基における炭素数の合計は８以上の条件を満たす。また、 Z 及び R^2 からなる基における炭素数が５又は６の場合、 R^3 は炭素数２～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。）

[化2]

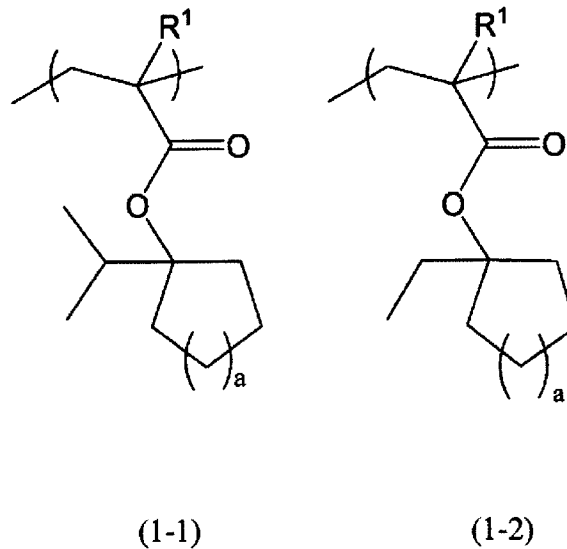


（式（２）中、 R^4 は、水素原子又はメチル基である。 R^5 は、炭素

原子である。 R^6 は、炭素数2～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 X は、 R^5 と共に炭素数10以上の2価の有橋脂環式炭化水素基を形成する基である。）

[請求項2] 上記構造単位（I）が、下記式（1-1）で表される構造単位及び下記式（1-2）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

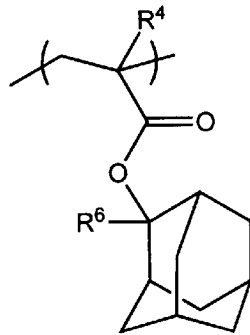
[化3]



（式（1-1）及び（1-2）中、 R^1 は上記式（1）と同義である。 a は、1又は2である。）

[請求項3] 上記構造単位（I I）が、下記式（2-1）で表される構造単位である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化4]



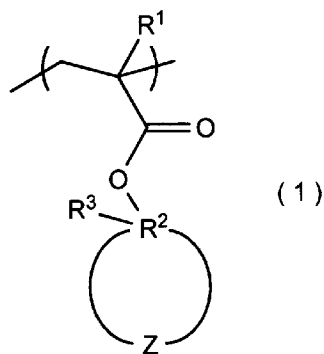
(2-1)

(式(2-1)中、 R^4 及び R^6 は、上記式(2)と同義である。)

[請求項4]

下記式(1)で表される構造単位(I)及び下記式(2)で表される構造単位(II)を含む重合体。

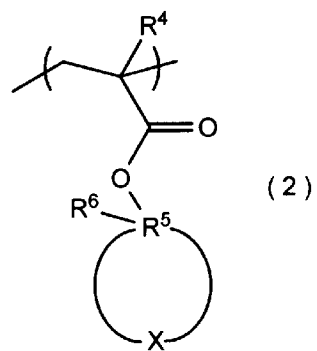
[化5]



(1)

(式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、炭素原子である。 R^3 は、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 Z は、 R^2 と共に炭素数10未満のシクロアルカンから誘導される2価の基を形成する基である。但し、 Z 、 R^2 及び R^3 からなる基における炭素数の合計は8以上の条件を満たす。また、 Z 及び R^2 からなる基における炭素数が5又は6の場合、 R^3 は炭素数2～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。)

[化6]



(式(2)中、 R^4 は、水素原子又はメチル基である。 R^5 は、炭素原子である。 R^6 は、炭素数2～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 X は、 R^5 と共に炭素数10以上の2価の有橋脂環式炭化水素基を形成する基である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-039476 A (Fujifilm Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims; example 11 & US 2010/009288 A1 & EP 2143711 A1 & KR 10-2010-0006543 A	1, 2, 4
X	JP 2010-033031 A (Fujifilm Corp.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims; examples 11, 20, 30 & US 2009/325102 A1 & EP 2141544 A1 & KR 10-2010-0003245 A	1, 2, 4
X	JP 2009-080161 A (Fujifilm Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims; examples 4, 19, 28 (Family: none)	1, 2, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2011 (05.04.11)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-025723 A (Fujifilm Corp.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims; example 17 (Family: none)	1-4
X	WO 2010/007993 A1 (JSR Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraph [0258] (Family: none)	1-4
X	JP 2005-054070 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims; example 10 & US 2005/0031988 A1 & KR 10-2005-0016139 A	1-4
X	WO 2010/029965 A1 (JSR Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; example 14; comparative example 11 & JP 2010-66503 A & JP 2010-160346 A & JP 2010-160348 A	1-4
P,X	JP 2011-006400 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims; examples 15 to 17 (Family: none)	1-4
P,X	JP 2010-191014 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; polymer compounds 16, 17; example 9 & US 2010/0209848 A1 & KR 10-2010-0093483 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004-18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus (STN) REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-039476 A（富士フイルム株式会社）2010.02.18, 【特許請求の範囲】, 実施例 1 1 & US 2010/009288 A1 & EP 2143711 A1 & KR 10-2010-0006543 A	1, 2, 4
X	JP 2010-033031 A（富士フイルム株式会社）2010.02.12, 【特許請求の範囲】, 実施例 1 1 & 2 0 & 3 0 & US 2009/325102 A1 & EP 2141544 A1 & KR 10-2010-0003245 A	1, 2, 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

石附 直弥

2 H

4 0 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-080161 A (富士フイルム株式会社) 2009.04.16, 【特許請求の範囲】, 実施例 4 & 1 9 & 2 8 (ファミリーなし)	1, 2, 4
X	JP 2009-025723 A (富士フイルム株式会社) 2009.02.05, 【特許請求の範囲】, 実施例 1 7 (ファミリーなし)	1 - 4
X	WO 2010/007993 A1 (J S R株式会社) 2010.01.21, 請求の範囲, [0258] (ファミリーなし)	1 - 4
X	JP 2005-054070 A (信越化学工業株式会社) 2005.03.03, 【特許請求の範囲】, 実施例 1 0 & US 2005/0031988 A1 & KR 10-2005-0016139 A	1 - 4
X	WO 2010/029965 A1 (J S R株式会社) 2010.03.18, 請求の範囲, 実施例 1 4, 比較例 1 1 & JP 2010-66503 A & JP 2010-160346 A & JP 2010-160348 A	1 - 4
P, X	JP 2011-006400 A (住友化学株式会社) 2011.01.13, 【特許請求の範囲】, 実施例 1 5 ~ 1 7 (ファミリーなし)	1 - 4
P, X	JP 2010-191014 A (東京応化工業株式会社) 2010.09.02, 【特許請求の範囲】, 高分子化合物 1 6 & 1 7, 実施例 9 & US 2010/0209848 A1 & KR 10-2010-0093483 A	1 - 4