

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5568963号  
(P5568963)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int.Cl.		F I
<b>G03F 7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/039 601
<b>C08F 220/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 220/28
<b>C08F 220/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 220/14

請求項の数 2 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2009-269020 (P2009-269020)	(73) 特許権者	00004178
(22) 出願日	平成21年11月26日(2009.11.26)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2010-152349 (P2010-152349A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成22年7月8日(2010.7.8)	(74) 代理人	100100251
審査請求日	平成24年8月16日(2012.8.16)		弁理士 和気 操
(31) 優先権主張番号	特願2008-305555 (P2008-305555)	(72) 発明者	西村 幸生
(32) 優先日	平成20年11月28日(2008.11.28)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		株式会社内
		(72) 発明者	松田 恭彦
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
			株式会社内
		(72) 発明者	酒井 香織
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
			株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体および感放射線性樹脂組成物

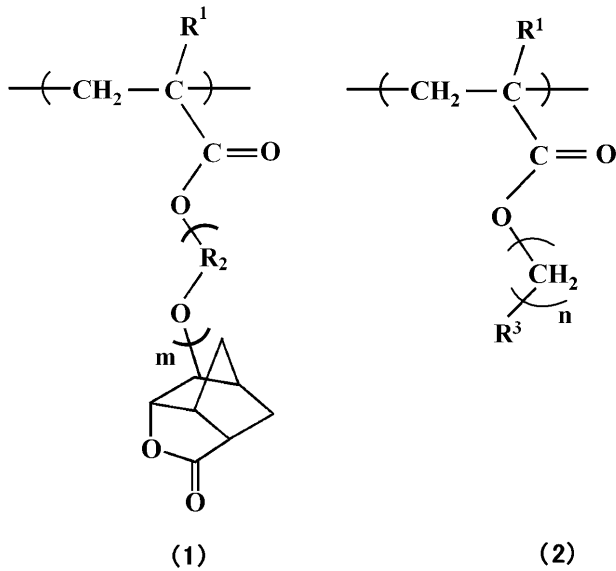
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂(A)と、感放射線性酸発生剤(B)とを含有する感放射線性樹脂組成物であって

前記樹脂(A)は、下記式(1)で表される繰り返し単位(a-1)と、下記式(2)で表される繰り返し単位(a-2)と、酸解離性基を有する繰り返し単位(a-3)とを含み、重量平均分子量が1000~100000の重合体を含むことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化 17】



10

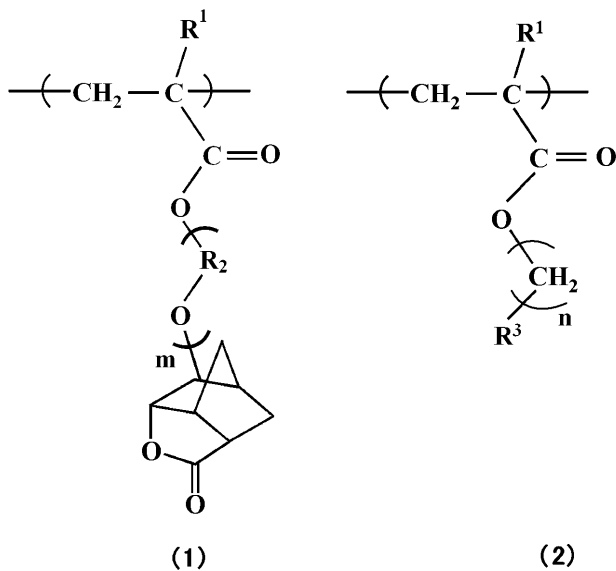
(式(1)および式(2)において、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素数1~12のアルキレン基または脂環式アルキレン基を表し、 $m$ は1~3の整数を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子またはヒドロキシル基を表し、 $n$ は1~18の整数を表す。)

20

## 【請求項2】

下記式(1)で表される繰り返し単位(a-1)と、下記式(2)で表される繰り返し単位(a-2)と、酸解離性基を有する繰り返し単位(a-3)とを含み、重量平均分子量が1000~100000であることを特徴とする重合体。

## 【化 18】



30

40

(式(1)および式(2)において、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素数1~12のアルキレン基または脂環式アルキレン基を表し、 $m$ は1~3の整数を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子またはヒドロキシル基を表し、 $n$ は1~18の整数を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その

50

他のフォトリソグラフィ工程に使用される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樹脂成分として使用できる重合体に関する。より具体的には、ArFエキシマレーザー等の波長220nm以下の遠紫外線や電子線を露光光源とするフォトリソグラフィ工程に好適に用いることができる、化学増幅型の感放射線性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

化学増幅型の感放射線性樹脂組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線や電子線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樹脂組成物である。

10

例えば、KrFエキシマレーザー（波長248nm）を光源として用いる場合には、248nm領域での吸収が小さい、ポリ（ヒドロキシスチレン）（以下、「PHS」と記す。）を基本骨格とする重合体を構成成分とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物が用いられている。この樹脂組成物によれば、高感度、高解像度、且つ良好なパターン形成を実現することが可能である。

しかし、更なる微細加工を目的として、より短波長の光源、例えば、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を光源として用いる場合には、193nm領域に大きな吸収を示すPHS等の芳香族化合物を使用することが困難であるという問題があった。

そこで、ArFエキシマレーザーを光源とするリソグラフィ材料としては、193nm領域に大きな吸収を有しない脂環式炭化水素を骨格中に有する重合体、特に、その繰返し単位中にラクトン骨格を有する重合体を樹脂成分とする樹脂組成物が用いられている。

20

【0003】

このようなラクトン骨格として、例えば、メバロニックラクトン骨格やγ-ブチロラクトン骨格を用いた感放射線性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献1、2参照）。また、脂環式ラクトン骨格を用いた感放射線性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献3～14参照）。

【0004】

上記の樹脂組成物は、その繰返し単位中にラクトン骨格を有することで、レジストとしての解像性能が飛躍的に向上することが見出されている。しかしながら、レジストパターンの微細化が線幅90nm以下のレベルまで進展している現在にあっては、単に解像性能が高いのみならず、他の性能も要求されるようになってきている。例えば、現在、レジストパターンの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、この液浸露光にも対応可能なレジスト材料が求められている。具体的には、低ラインウィデュスラフネス（Line Width Roughness、以下、「LWR」ということがある）、低欠陥性、低ポスト・エクスポージャー・ベーク（Post Exposure Bake、以下、「PEB」ということがある）温度依存性、パターン倒れ耐性等の多様な要求特性を満足させる材料の開発が求められている。

30

【0005】

なお、欠陥性とは、フォトリソグラフィ工程における欠陥の生じ易さを示すものである。フォトリソグラフィ工程における欠陥とは、例えば、ウォーターマーク欠陥、プロップ欠陥、バブル欠陥等を挙げることができる。デバイス製造において、これらの欠陥が大量に発生した場合には、デバイスの歩留まりに大きな影響を与えることとなる。

40

上記ウォーターマーク欠陥とは、レジストパターン上に液浸液の液滴痕が残る欠陥のことであり、また、上記プロップ欠陥とは、現像液に一度溶けた樹脂がリンスのショックで析出し、基板に再付着した欠陥のことである。更に、上記バブル欠陥とは、液浸露光時、液浸液が泡をかむことで光路が変化し、所望のパターンが得られない欠陥のことである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

50



<sup>3</sup>は水素原子またはヒドロキシル基を表し、nは1～18の整数を表す。

【0010】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記重合体を含む樹脂(A)として、感放射線性酸発生剤(B)とを含有する感放射線性樹脂組成物であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、繰り返し単位(a-1)と繰り返し単位(a-2)と繰り返し単位(a-3)を含む重合体を樹脂(A)として用いるので、解像性能に優れただけでなく、LWRが小さく、パターン倒れ耐性に優れ、且つ、低欠陥性、即ち、欠陥性にも優れた化学増幅型レジストとして好適に用いることができる。特に、本発明の感放射線性樹脂組成物は、ArFエキシマレーザーを光源とするリソグラフィ工程に用いられ、線幅90nm以下の微細パターンの形成において、また、液浸露光工程においても、化学増幅型レジストとしての優れた諸性能を示すことができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に属することが理解されるべきである。なお、以下の説明においては、同種の置換基には、同一の符号を付した上で、説明を省略する場合がある。

【0013】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂(A)と、感放射線性酸発生剤(B)とを含有し、目的に応じて、窒素含有化合物(以下、「窒素含有化合物(C)」ともいう)、各種添加剤(以下、「添加剤(D)」ともいう)、溶剤(以下、「溶剤(E)」ともいう)等を更に含有する。以下、各成分について説明する。

【0014】

樹脂(A)：

樹脂(A)は、上記式(1)で表される繰り返し単位(a-1)、上記式(2)で表される繰り返し単位(a-2)、および酸解離性基を有する繰り返し単位(a-3)を含む重合体を含む樹脂である。

[繰り返し単位(a-1)]

繰り返し単位(a-1)は、上記式(1)で表される、ノルボルナンカルボン酸に由来するラクトン骨格を有する繰り返し単位であり、本発明の重合体の必須単位である。

式(1)におけるR<sup>1</sup>はメチル基が好ましい。

式(1)におけるR<sup>2</sup>で表される炭素数1～12のアルキレン基は、直鎖状アルキレン基または分岐状アルキレン基であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基等を挙げることができる。

これらの中で、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基が好ましい。

また、脂環式アルキレン基としては、単環式または架橋環式のいずれでもよく、例えば、1,4-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、2,3-ビシクロ[2.2.1]ヘプチレン基、2,5-ビシクロ[2.2.1]ヘプチレン基、2,6-ビシクロ[2.2.1]ヘプチレン基、1,3-アダマンチレン基等を挙げることができる。

【0015】

繰り返し単位(a-1)を与える単量体の好ましいものとしては、下記式(1-1)～(1-5)で表される単量体を挙げることができる。なお、下記式(1-1)～(1-5)中、R<sup>1</sup>は、上記式(1)と同様に、互いに独立して、水素原子またはメチル基を表す。

10

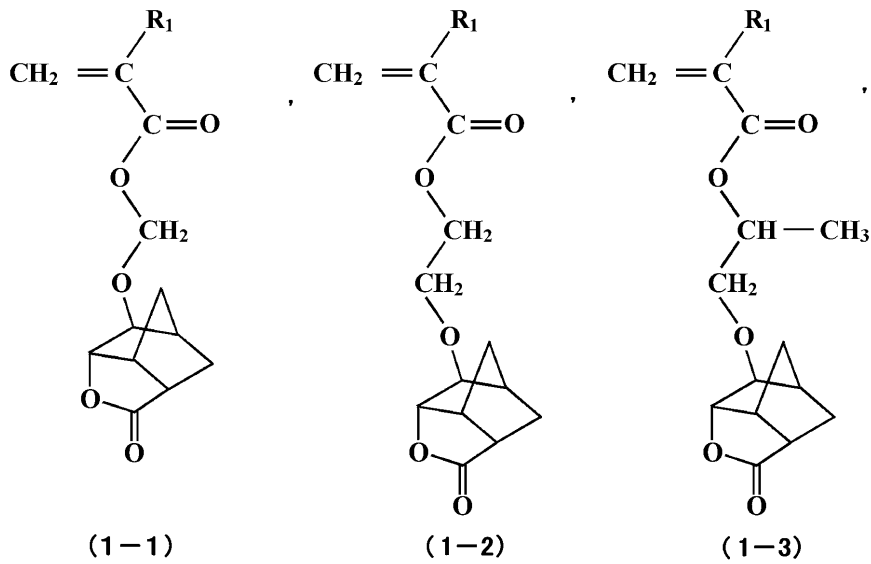
20

30

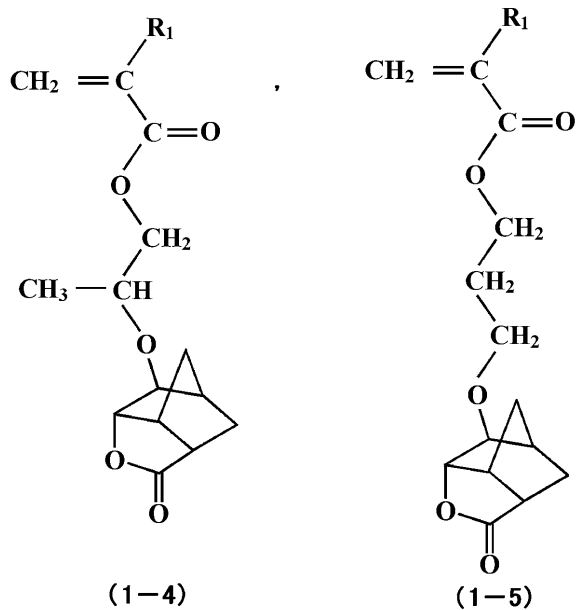
40

50

## 【化2】



10



20

30

上記(1-1)～(1-5)で表される単量体は、単独でも混合物でも使用できる。

## 【0016】

[繰り返し単位(a-2)]

繰り返し単位(a-2)は上記式(2)で表される。

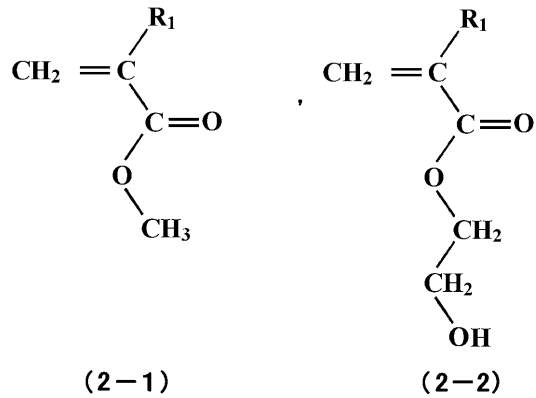
式(2)におけるnは1～18の整数であるが、1～10の整数であることが好ましく、1～5の整数であることが更に好ましい。

40

## 【0017】

繰り返し単位(a-2)を与える単量体としては、例えば、下記式(2-1)、および式(2-2)で表される単量体を挙げるができる。なお、下記式(2-1)および(2-2)中、R<sup>1</sup>は、上記式(1)と同様に、互いに独立して、水素原子、メチル基を表す。

## 【化3】



10

## 【0018】

この繰り返し単位 (a-2) を与える単量体の好ましいものとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル等を挙げることができる。

本発明の重合体は、これら例示された単量体より得られる2種類以上の繰り返し単位 (a-2) を含んでいてもよい。

20

## 【0019】

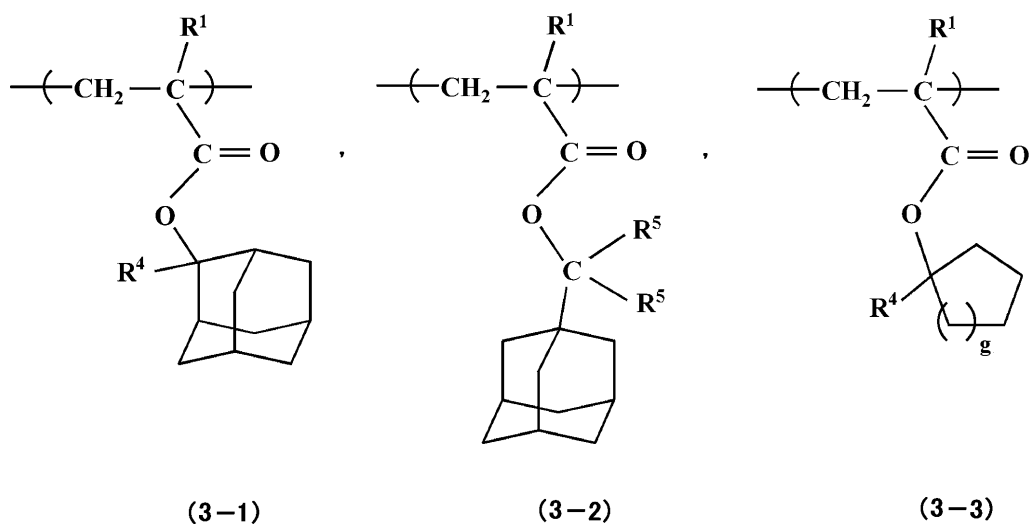
また、本発明の重合体は、酸解離性基を有する繰り返し単位 (a-3) を含んでいる。酸解離性基とは、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換した基であり、酸の存在下で解離する基を意味する。

この繰り返し単位 (a-3) については、上記したように、酸の存在下で解離する基 (酸解離性基) を有するものであれば、例えば、公知の感放射線性樹脂組成物に用いられる酸解離性基を有する繰り返し単位と同様のものを用いることができるが、本発明の重合体においては、この酸解離性基を有する繰り返し単位 (a-3) が、下記式 (3-1) ~ (3-3) のいずれかで表される繰り返し単位であることが好ましい。

## 【0020】

30

## 【化4】



40

式 (3-1) ~ (3-3) において、 $\text{R}^1$  は互いに独立して、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を表す。また、式 (3-1) および式 (3-3) において、 $\text{R}^4$  は互いに独立して、炭素数1~4の直鎖状または分岐状のアルキル基を表し、式 (3-2) において、 $\text{R}^5$  は相互に独立して、炭素数1~4の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。ま

50

た、式(3-3)において、 $g$ は1~3の整数を表す。

【0021】

上記式(3-1)~(3-3)における、 $R^4$ および $R^5$ の炭素数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、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基等を挙げることができる。

この繰り返し単位(a-3)を与える単量体の中で好ましいものとしては、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチル-3-ヒドロキシアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-n-プロピルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-エチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルプロピルエステル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-エチルプロピルエステル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-イソプロピル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸1-イソプロピル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸1-イソプロピル-1-シクロヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロオクチルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロオクチルエステル、(メタ)アクリル酸1-イソプロピル-1-シクロオクチルエステル等を挙げることができる。

なお、重合体は、これら例示された単量体より得られる2種類以上の繰り返し単位(a-3)を含んでいてもよい。

【0022】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、これまでに説明したような繰り返し単位(a-1)、繰り返し単位(a-2)、および繰り返し単位(a-3)を全て含む重合体を樹脂(A)としてを含有するものであるため、例えば、化学増幅型レジストとして用いた場合に、解像性能に優れるだけでなく、LWRが小さく、パターン倒れ耐性に優れ、且つ、欠陥性にも優れたものとすることができる。

また、この重合体は、これまでに説明した繰り返し単位(a-1)、繰り返し単位(a-2)、および繰り返し単位(a-3)以外の繰り返し単位(以下、「他の繰り返し単位」ということがある)を更に1種以上含んでいてもよい。

この他の繰り返し単位は、下記式(4-1)~(4-6)で表される繰り返し単位(以下、これらを「他の繰り返し単位(a-4)」ということがある)、式(5)で表される繰り返し単位(以下、「他の繰り返し単位(a-5)」ということがある)、式(6)で表される繰り返し単位(以下、「他の繰り返し単位(a-6)」ということがある)、式(7)で表される繰り返し単位(以下、「他の繰り返し単位(a-7)」ということがある)を好適例として挙げることができる。

上記繰り返し単位(a-4)~(a-7)からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することによって、繰り返し単位(a-1)~(a-3)の特性を十分に活かすことができる。

【0023】

他の繰り返し単位(a-4)は以下の式(4-1)~式(4-6)で表される。

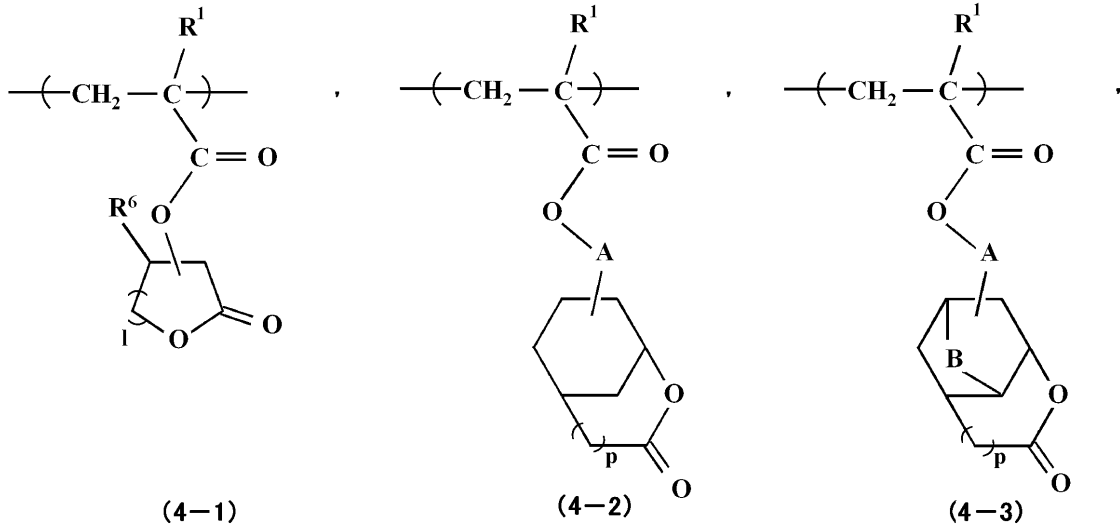
10

20

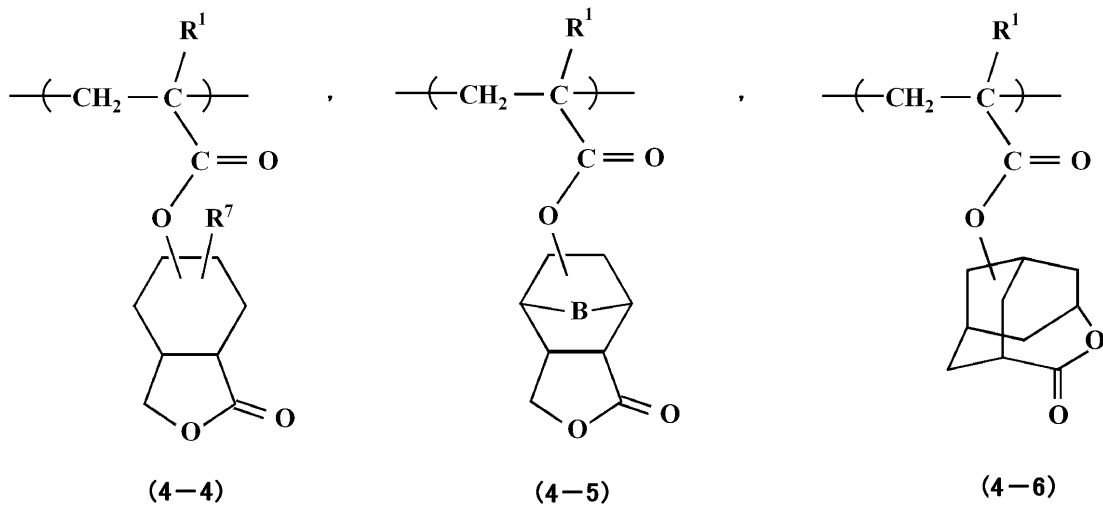
30

40

## 【化5】



10



20

30

式(4-1)~(4-6)の各式において、 $R^1$ は互いに独立して、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を表し、上記式(4-1)において、 $R^6$ は水素原子、または置換基を有してもよい炭素数1~4のアルキル基を表し、 $l$ は1~3の整数を表す。式(4-4)において、 $R^7$ は水素原子、またはメトキシ基を表す。また、式(4-2)および(4-3)において、 $A$ は単結合またはメチレン基を示し、 $p$ は0または1を表す。式(4-3)および式(4-5)において、 $B$ は酸素原子またはメチレン基を表す。

## 【0024】

他の繰り返し単位(a-4)を与える単量体の中で好ましいものとしては、(メタ)アクリル酸-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>3,8</sup>]デカ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-10-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>3,8</sup>]ノナ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-6-オキソ-7-オキサ-ビシクロ[3.2.1]オクタ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-メトキシカルボニル-6-オキソ-7-オキサ-ビシクロ[3.2.1]オクタ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-7-オキソ-8-オキサ-ビシクロ[3.3.1]オクタ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-メトキシカルボニル-7-オキソ-8-オキサ-ビシクロ[3.3.1]オクタ-2-イルエステル、

40

50

(メタ)アクリル酸 - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 4 - メチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 4 - エチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 4 - プロピル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 2, 2 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 4, 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 4, 4 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 5, 5 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 - 3, 3 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 - 4, 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イルメチルエステルを挙げることができる。

10

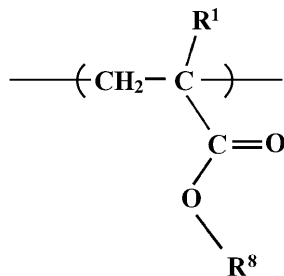
また、これらの他の繰り返し単位 ( a - 4 ) は 1 種または 2 種以上を含有することができる。

## 【 0 0 2 5 】

他の繰り返し単位 ( a - 5 ) は以下の式 ( 5 ) で表される。

## 【 化 6 】

20



(5)

30

式 ( 5 ) において、 $\text{R}^1$  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、 $\text{R}^8$  は炭素数 7 ~ 20 の多環型シクロアルキル基を表す。この炭素数 7 ~ 20 の多環型シクロアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、および炭素数 1 ~ 10 のヒドロキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも 1 種で置換されていても、置換されていない場合もよい。

## 【 0 0 2 6 】

式 ( 5 ) で表される他の繰り返し単位 ( a - 5 ) の  $\text{R}^8$  としては、例えば、ビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン、ビスシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン、テトラシクロ [ 6 . 2 . 1 . 1<sup>3,6</sup> . 0<sup>2,7</sup> ] ドデカン、トリシクロ [ 3 . 3 . 1 . 1<sup>3,7</sup> ] デカン等の複数の環構造を有するシクロアルキル基を挙げることができる。

40

## 【 0 0 2 7 】

このようなシクロアルキル基は、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 種以上或いは 1 個以上で置換してもよい。これらは例えば、以下のような具体例で表されるが、これらのアルキル基によって置換されたものに限られるものではなく、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 10 のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、酸素原子で置換されたものであってもよい。また、これらの他の繰り返し単位 ( a - 5 ) は

50

1種または2種以上を含有することができる。

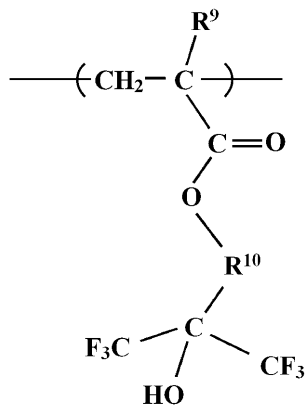
【0028】

他の繰り返し単位 (a - 5) を与える単量体の中で、好ましいものとしては、(メタ)アクリル酸 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸 - シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸 - ビシクロ [ 4 . 4 . 0 ] デカニルエステル、(メタ)アクリル酸 - ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクチルエステル、(メタ)アクリル酸 - トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカニルエステル、(メタ)アクリル酸 - テトラシクロ [ 6 . 2 . 1 . 1<sup>3,6</sup> . 0<sup>2,7</sup> ] ドデカニルエステル、(メタ)アクリル酸 - トリシクロ [ 3 . 3 . 1 . 1<sup>3,7</sup> ] デカニルエステル等を挙げることができる。

【0029】

他の繰り返し単位 (a - 6) は以下の式 (6) で表される。

【化7】



(6)

式 (6) において、R<sup>9</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、トリフルオロメチル基、またはヒドロキシメチル基を表し、R<sup>10</sup> は、2 価の鎖状または環状の炭化水素基を表す。

【0030】

式 (a - 6) で表される他の繰り返し単位 (a - 6) の R<sup>10</sup> は、上記したように 2 価の鎖状または環状の炭化水素基であり、例えば、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基であってもよい。好ましい R<sup>10</sup> としては、メチレン基、エチレン基、1, 3 - プロピレン基もしくは 1, 2 - プロピレン基などのプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、インサレン基、1 - メチル - 1, 3 - プロピレン基、2 - メチル 1, 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1, 2 - プロピレン基、1 - メチル - 1, 4 - ブチレン基、2 - メチル - 1, 4 - ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、または、2 - プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基；

1, 3 - シクロブチレン基などのシクロブチレン基、1, 3 - シクロペンチレン基などのシクロペンチレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基などのシクロヘキシレン基、1, 5 - シクロオクチレン基などのシクロオクチレン基等の炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキレン基などの単環式炭化水素環基；1, 4 - ノルボルニレン基もしくは 2, 5 - ノルボルニレン基などのノルボルニレン基、1, 5 - アダマンチレン基、2, 6 - アダマンチレン基などのアダマンチレン基等の 2 ~ 4 環式炭素数 4 ~ 30 の炭化水素環基などの架橋環式炭化水素環基等を挙げることができる。また、これらの他の繰り返し単位 (a - 6) は 1 種または 2 種以上を含有することができる。

【0031】

10

20

30

40

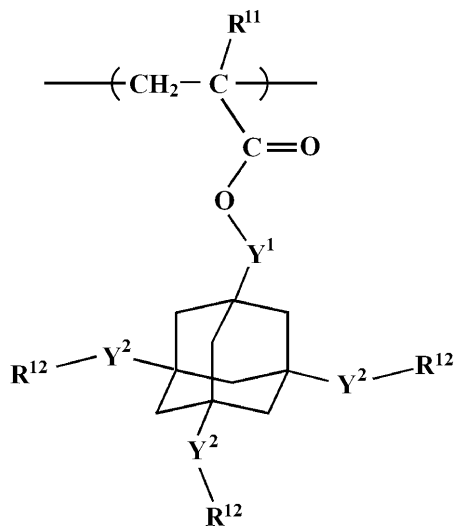
50

他の繰り返し単位 ( a - 6 ) を与える単量体の中で好ましいものとしては、(メタ)アクリル酸 ( 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシ - 3 - プロピル ) エステル、(メタ)アクリル酸 ( 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシ - 4 - ブチル ) エステル、(メタ)アクリル酸 ( 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - ペンチル ) エステル、(メタ)アクリル酸 ( 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシ - 4 - ペンチル ) エステル、(メタ)アクリル酸 2 - { [ 5 - ( 1' , 1' , 1' - トリフルオロ - 2' - トリフルオロメチル - 2' - ヒドロキシ ) プロピル ] ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプチル } エステル、(メタ)アクリル酸 4 - { [ 9 - ( 1' , 1' , 1' - トリフルオロ - 2' - トリフルオロメチル - 2' - ヒドロキシ ) プロピル ] テトラシクロ [ 6 . 2 . 1 . 1<sup>3,6</sup> . 0<sup>2,7</sup> ] ドデシル } エステル等を挙げることができる。

【 0 0 3 2 】

他の繰り返し単位 ( a - 7 ) は以下の式 ( 7 ) で表される。

【 化 8 】



(7)

式 ( 7 ) において、 $R^{11}$  は水素原子またはメチル基を表し、 $Y^1$  は単結合または炭素数 1 ~ 3 の 2 価の有機基を表し、 $Y^2$  は互いに独立して、単結合または炭素数 1 ~ 3 の 2 価の有機基を表し、 $R^{12}$  は互いに独立して、水素原子、水酸基、シアノ基、または  $COOR^{13}$  基を表す。但し、 $R^{13}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、または炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基を表す。

式 ( 7 ) においては、3つの  $R^{12}$  のうち少なくとも一つは水素原子でなく、且つ  $Y^1$  が単結合のときは、3つの  $Y^2$  のうち少なくとも一つは炭素数 1 ~ 3 の 2 価の有機基であることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

式 ( 7 ) で表される他の繰り返し単位 ( a - 7 ) の  $Y^1$  および  $Y^2$  は、単結合または炭素数 1 ~ 3 の 2 価の有機基を表すが、この炭素数 1 ~ 3 の 2 価の有機基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基を挙げることができる。

式 ( 7 ) で表される他の繰り返し単位 ( a - 7 ) における  $R^{12}$  で表される  $-COOR^{13}$  基の  $R^{13}$  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、または炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基を表しており、この  $R^{13}$  における、上記炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、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*-ブチル基を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

また、上記 R<sup>13</sup>の炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基としては、- C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub> (n は 3 ~ 20 の整数) で表されるシクロアルキル基、多環型脂環式アルキル基等を挙げることができる。上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。また、多環型脂環式アルキル基としては、例えば、ビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプチル基、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デシル基、テトラシクロ [ 6 . 2 . 1<sup>3,6</sup> . 0<sup>2,7</sup> ] ドデカニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。また、上記シクロアルキル基、および上記多環型脂環式アルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が置換基として 1 種以上置換してもよく、この置換基は複数であってもよい。また、これらの他の繰り返し単位 ( a - 7 ) は 1 種または 2 種以上を含有することができる。

10

## 【 0 0 3 5 】

他の繰り返し単位 ( a - 7 ) を与える単量体の中で好ましいものとしては、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 , 5 - ジヒドロキシアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 5 - メチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 , 5 - ジヒドロキシ - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 5 , 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 5 , 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル等を挙げることができる。

## 【 0 0 3 6 】

20

本発明の重合体は、これまでに説明した繰り返し単位 ( a - 1 ) ~ ( a - 7 ) 以外の繰り返し単位 ( 以下、「更に他の繰り返し単位」ということがある ) を更に有していてもよい。

このような更に他の繰り返し単位としては、例えば、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル等の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロウンデカニル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシル基含有エステル類；

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n - プロピル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸 2 - メチルプロピル、(メタ)アクリル酸 1 - メチルプロピル、(メタ)アクリル酸 t - ブチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 4 - メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ( 4 - メトキシシクロヘキシル ) オキシカルボニルエチル等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類；

30

## 【 0 0 3 7 】

40

- ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 - ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、  
- ヒドロキシメチルアクリル酸 n - プロピル、 - ヒドロキシメチルアクリル酸 n - ブチル等の  
- ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル、 - クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N , N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；N - (メタ)アクリロイルモルホリン、N - ビニル - - カプロラクタム、N - ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イ

50

タコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸（無水物）類；（メタ）アクリル酸 2 - カルボキシエチル、（メタ）アクリル酸 2 - カルボキシプロピル、（メタ）アクリル酸 3 - カルボキシプロピル、（メタ）アクリル酸 4 - カルボキシブチル、（メタ）アクリル酸 4 - カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類；

1, 2 - アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3 - アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4 - アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ（メタ）アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有する多官能性単量体；

【0038】

メチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 8 - オクタジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9 - ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4 - ビス（2 - ヒドロキシプロピル）ベンゼンジ（メタ）アクリレート、1, 3 - ビス（2 - ヒドロキシプロピル）ベンゼンジ（メタ）アクリレート等の有橋式炭化水素骨格をもたない多官能性単量体等の多官能性単量体の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0039】

本発明の重合体において、繰り返し単位（a - 1）の含有率は、全繰り返し単位に対して、10 ~ 85 モル%であることが好ましく、20 ~ 80 モル%であることが更に好ましく、30 ~ 70 モル%であることが特に好ましい。このように構成することによって、レジストとしての現像性、欠陥性、LWR、PEB 温度依存性等を向上させることができる。例えば、この場合、繰り返し単位（a - 1）の含有率が10 モル%未満では、レジストとしての現像性、欠陥性能が劣化するおそれがあり、85 モル%をこえると、レジストとしての解像性、LWR、PEB 温度依存性が劣化するおそれがある。

【0040】

繰り返し単位（a - 2）の含有率は、全繰り返し単位に対して、5 ~ 60 モル%であることが好ましく、5 ~ 50 モル%であることが更に好ましく、10 ~ 40 モル%であることが特に好ましい。このように構成することによって、レジストとしての現像性、欠陥性、LWR、PEB 温度依存性等を向上させることができる。例えば、繰り返し単位（a - 2）の含有率が5 モル%未満では、レジストとしてのLWR、パターン倒れ、欠陥性能が劣化するおそれがあり、一方、60 モル%をこえると、レジストとしての解像性が劣化するおそれがある。

【0041】

繰り返し単位（a - 3）の含有率は、全繰り返し単位に対して、10 ~ 80 モル%であることが好ましく、10 ~ 70 モル%であることが更に好ましく、20 ~ 70 モル%であることが特に好ましい。繰り返し単位（a - 3）の含有率が10 モル%未満では、レジストとしての解像性が劣化するおそれがあり、一方、80 モル%をこえると、レジストとしての現像性が劣化するおそれがある。

【0042】

また、上記他の繰り返し単位（a - 4）~（a - 7）、および更に他の繰り返し単位は、任意の構成成分であるが、他の繰り返し単位（a - 4）の含有率は、全繰り返し単位に対して、10 ~ 70 モル%であることが好ましく、15 ~ 65 モル%であることが更に好ましく、20 ~ 60 モル%であることが特に好ましい。例えば、他の繰り返し単位（a - 4）の含有率が70 モル%をこえると、レジスト溶剤への溶解性が低下したり、解像度が低下したりするおそれがある。

【0043】

他の繰り返し単位（a - 5）の含有率は、全繰り返し単位に対して、30 モル%以下であることが好ましく、25 モル%以下であることが更に好ましい。例えば、他の繰り返し

10

20

30

40

50

単位 ( a - 5 ) の含有率が 30 モル% をこえると、レジスト被膜がアルカリ現像液により膨潤しやすくなったり、レジストとしての現像性が低下したりするおそれがある。

【 0 0 4 4 】

他の繰り返し単位 ( a - 6 ) の含有率は、全繰り返し単位に対して、30 モル% 以下であることが好ましく、25 モル% 以下であることが更に好ましい。例えば、他の繰り返し単位 ( a - 6 ) の含有率が 30 モル% をこえると、レジストパターンのトップロスが生じパターン形状が悪化するおそれがある。

【 0 0 4 5 】

他の繰り返し単位 ( a - 7 ) の含有率は、全繰り返し単位に対して、30 モル% 以下であることが好ましく、25 モル% 以下であることが更に好ましい。例えば、他の繰り返し単位 ( a - 7 ) の含有率が 30 モル% をこえると、レジスト被膜がアルカリ現像液により膨潤しやすくなったり、レジストとしての現像性が低下したりするおそれがある。

上記「更に他の繰り返し単位」の含有率は、全繰り返し単位に対して、50 モル% 以下であることが好ましく、40 モル% 以下であることが更に好ましい。

【 0 0 4 6 】

次に、重合体の製造方法について説明する。

重合体は、ラジカル重合等の常法に従って合成することができる。例えば、( 1 ) 単量体およびラジカル開始剤を含有する溶液を、反応溶媒または単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法；( 2 ) 単量体を含有する溶液と、ラジカル開始剤を含有する溶液とを各別に、反応溶媒または単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法；( 3 ) 各々の単量体を含有する、複数種の溶液と、ラジカル開始剤を含有する溶液とを各別に、反応溶媒または単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法；等の方法で合成することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

なお、単量体溶液に対して、単量体溶液を滴下して反応させる場合、滴下される単量体溶液中の単量体量は、重合に用いられる単量体総量に対して 30 モル% 以上であることが好ましく、50 モル% 以上であることが更に好ましく、70 モル% 以上であることが特に好ましい。

これらの方法における反応温度は開始剤種によって適宜決定すればよい。通常、30 ~ 180 であり、40 ~ 160 が好ましく、50 ~ 140 が更に好ましい。滴下時間は、反応温度、開始剤の種類、反応させる単量体等の条件によって異なるが、通常、30 分 ~ 8 時間であり、45 分 ~ 6 時間が好ましく、1 ~ 5 時間が更に好ましい。また、滴下時間を含む全反応時間も、滴下時間と同様に条件により異なるが、通常、30 分 ~ 8 時間であり、45 分 ~ 7 時間が好ましく、1 ~ 6 時間が更に好ましい。

【 0 0 4 8 】

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 - プロベ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 ) 等を挙げるができる。これらの開始剤は単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 9 】

重合溶媒としては、重合を阻害する溶媒 ( 重合禁止効果を有するニトロベンゼン、連鎖

10

20

30

40

50

移動効果を有するメルカプト化合物等)以外の溶媒であって、その単量体を溶解可能な溶媒であれば使用することができる。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・ラクトン類、ニトリル類並びにこれらの混合溶媒等を挙げるができる。

アルコール類としては、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-プロパノール等を挙げるができる。

エーテル類としては、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-ジオキサン等を挙げるができる。

10

ケトン類としては、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を挙げるができる。

アミド類としては、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を挙げるができる。

エステル・ラクトン類としては、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を挙げるができる。

ニトリル類としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等を挙げるができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

20

#### 【0050】

重合反応により得られた重合体は、再沈殿法により回収することが好ましい。即ち、重合反応終了後、重合液を再沈溶媒に投入することにより、目的の重合体を粉体として回収する。再沈溶媒としては、上記重合溶媒として例示した溶媒を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

なお、重合体には、単量体由来の低分子量成分が含まれるが、その含有率は、重合体の総量(100質量%)に対して、0.1質量%以下であることが好ましく、0.07質量%以下であることが更に好ましく、0.05質量%以下であることが特に好ましい。

この低分子量成分の含有率が0.1質量%以下である場合には、この重合体を樹脂(A)として使用してレジスト膜を作製し、液浸露光を行なう際に、レジスト膜に接触した水への溶出物の量を少なくすることができる。更に、レジスト保管時に、レジスト中に異物が析出することがなく、レジスト塗布時においても塗布ムラが発生することない。従って、レジストパターン形成時における欠陥の発生を十分に抑制することができる。

30

#### 【0051】

なお、本明細書において、単量体由来の「低分子量成分」というときは、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」と記す場合がある。)が、Mw500以下の成分を意味するものとする。具体的には、モノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー等の成分である。この低分子量成分は、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法、化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法とを組み合わせた方法等により除去することができる。

40

また、この低分子量成分は、重合体を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分析で定量することができる。なお、重合体は、低分子量成分の他、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に改善することができる。

#### 【0052】

一方、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」と記す。)は、特に限定されないが、1,000~100,000であることが好ましく、1,000~30,000であることが更に好ましく、1,000~20,000であることが特に好ましい。重合体のMwが1,000未満であると、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向がある。一方、重合体のMw

50

が100,000をこえると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。

また、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数平均分子量(以下、「Mn」と記す。)に対するMwの比(Mw/Mn)は、通常、1.0~5.0であり、1.0~3.0であることが好ましく、1.0~2.0であることが更に好ましい。

本発明の樹脂組成物においては、上記本発明の重合体を単独でまたは2種以上を混合して樹脂(A)成分として使用することができる。また、本発明の重合体と他の重合体とを混合して使用することができる。

【0053】

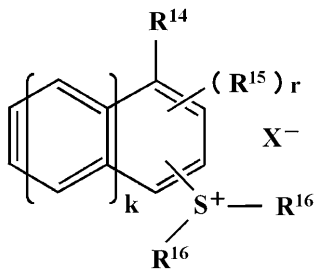
感放射線性酸発生剤(B)：

本発明の感放射線性樹脂組成物に含有される感放射線性酸発生剤(B)(以下、単に「酸発生剤(B)」ということがある)は、露光により酸を発生する、感放射線性の酸発生剤である。この酸発生剤は、露光により発生した酸によって、感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させて(保護基を脱離させて)、樹脂(A)をアルカリ可溶性とする。そして、その結果、レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、これによりポジ型のレジストパターンが形成される。

【0054】

酸発生剤(B)としては、下記式(8)で表される化合物を含むものが好ましい。

【化9】



(8)

式(8)中、R<sup>14</sup>は水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数2~11の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を表し、R<sup>15</sup>は相互に独立して炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルカンスルホニル基を表し、R<sup>16</sup>は相互に独立して炭素数1~10の直鎖状も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、または、置換されていてもよいナフチル基を表す。但し、2個のR<sup>16</sup>が相互に結合して炭素数2~10の2価の基を形成していてもよい。kは0~2の整数であり、rは0~10の整数である。rとしては0~2が好ましい。

【0055】

X<sup>-</sup>は下記式(9-1)~(9-4)で表されるアニオンを表す。

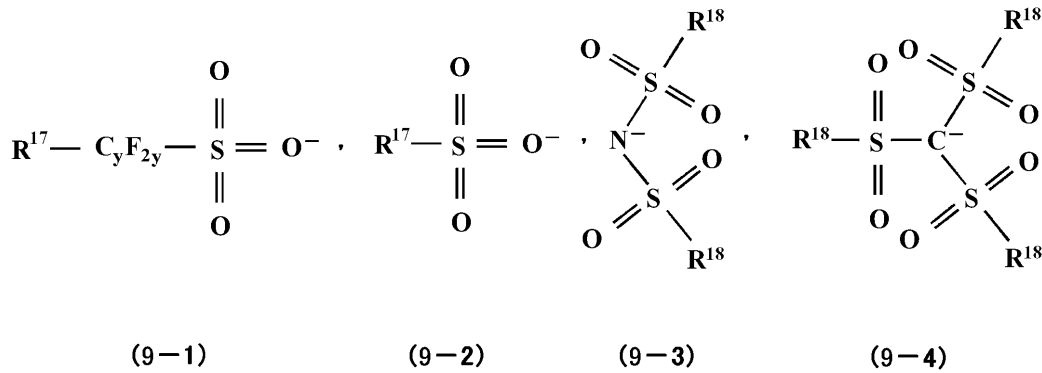
10

20

30

40

## 【化10】



10

式(9-1)および(9-2)中、 $R^{17}$ は、水素原子、フッ素原子、または、置換されていてもよい炭素数1~12の炭化水素基を表し、 $y$ は1~10の整数を表す。

式(9-3)および(9-4)中、 $R^{18}$ は相互に独立して炭素数1~10のフッ素置換アルキル基を表す。但し、2個の $R^{18}$ が相互に結合して炭素数2~10の2価のフッ素置換アルキレン基を形成していてもよい。

## 【0056】

式(8)において、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ で表される炭素数1~10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、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシ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、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等が好ましい。

20

また、 $R^{14}$ および $R^{15}$ で表される炭素数1~10の直鎖状も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、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、 $n$ -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -ヘプチルオキシ基、 $n$ -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 $n$ -ノニルオキシ基、 $n$ -デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基等が好ましい。

30

また、 $R^{14}$ で表される炭素数2~11の直鎖状も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、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基、 $n$ -ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、 $n$ -ヘキシルオキシカルボニル基、 $n$ -ヘプチルオキシカルボニル基、 $n$ -オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、 $n$ -ノニルオキシカルボニル基、 $n$ -デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基等が好ましい。

40

## 【0057】

また、 $R^{15}$ で表される炭素数1~10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルカンスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、 $n$ -プロパンスルホニル基、 $n$ -ブタンスルホニル基、 $tert$ -ブタンスルホニル基、 $n$ -ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、 $n$ -ヘキサンスルホニル基、 $n$ -ヘプタンスルホニル基、 $n$ -オクタンスルホニル基、2-エチルヘキサンスルホニル基、 $n$ -ノナンスルホニル基、 $n$ -デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルカンスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、 $n$ -プロパンスルホニル基、 $n$ -ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

50

## 【 0 0 5 8 】

式(8)において、 $R^{16}$ で表される置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-フルオロフェニル基等のフェニル基、または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたフェニル基；これらのフェニル基またはアルキル置換フェニル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基の中の少なくとも1種の基で置換した基等を挙げるができる。

10

フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基のうち、上記アルコキシル基としては、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、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、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシル基等を挙げるができる。

また、上記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基等を挙げるができる。

20

また、上記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、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基等を挙げるができる。

また、上記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げるができる。

30

## 【 0 0 5 9 】

式(8)における $R^{16}$ の置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-*t*-ブトキシフェニル基等が好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

また、 $R^{16}$ の置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル-1-ナフチル基、3,8-ジメチル-1-ナフチル基、4,5-ジメチル-1-ナフチル基、5,8-ジメチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等のナフチル基、または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたナフチル基；これらのナフチル基またはアルキル置換ナフチル基を、ヒドロキシル基、カル

40

50

ボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、およびアルコキシカルボニルオキシ基の中の少なくとも1種の基で置換した基等を挙げることができる。

上記置換基であるアルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、上記フェニル基およびアルキル置換フェニル基について例示した基を挙げることができる。

上記式(8)における $R^{16}$ の置換されていてもよいナフチル基としては、1-ナフチル基、1-(4-メトキシナフチル)基、1-(4-エトキシナフチル)基、1-(4-n-プロポキシナフチル)基、1-(4-n-ブトキシナフチル)基、2-(7-メトキシナフチル)基、2-(7-エトキシナフチル)基、2-(7-n-プロポキシナフチル)基、2-(7-n-ブトキシナフチル)基等が好ましい。

10

【0061】

また、2個の $R^{16}$ が互いに結合して形成した炭素数2~10の2価の基としては、上記式(8)中の硫黄原子とともに5員または6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)を形成する基が好ましい。

また、この2個の $R^{16}$ が互いに結合して形成した2価の基に対する置換基としては、例えば、上記フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

式(8)における $R^{16}$ としては、メチル基、エチル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、2個の $R^{16}$ が互いに結合して硫黄原子とともにテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

20

【0062】

上記式(8)の好ましいカチオン部位としては、トリフェニルスルホニウムカチオン、トリ-1-ナフチルスルホニウムカチオン、トリ-tert-ブチルフェニルスルホニウムカチオン、4-フルオロフェニル-ジフェニルスルホニウムカチオン、ジ-4-フルオロフェニル-フェニルスルホニウムカチオン、トリ-4-フルオロフェニルスルホニウムカチオン、4-シクロヘキシルフェニル-ジフェニルスルホニウムカチオン、4-メタンスルホニルフェニル-ジフェニルスルホニウムカチオン、4-シクロヘキサンスルホニル-ジフェニルスルホニウムカチオン、1-ナフチルジメチルスルホニウムカチオン、1-ナフチルジエチルスルホニウムカチオン、

30

1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムカチオン、1-(4-メチルナフチル)ジメチルスルホニウムカチオン、1-(4-メチルナフチル)ジエチルスルホニウムカチオン、1-(4-シアノナフチル)ジメチルスルホニウムカチオン、1-(4-シアノナフチル)ジエチルスルホニウムカチオン、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チオン、1-(4-メトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1-(4-エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1-(4-n-プロポキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1-(4-n-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、

2-(7-メトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、2-(7-エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、2-(7-n-プロポキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、2-(7-n-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン等を挙げることができる。

40

【0063】

式(9-1)中、 $-C_yF_{2y}-$ は、炭素数 $y$ のパーフルオロアルキレン基であり、直鎖状であっても分岐状であってもよい。そして、 $y$ は1、2、4または8であることが好ましい。

【0064】

アニオン部位を表す式(9-1)、(9-2)中、 $R^{17}$ で表される炭素数1~12の炭化水素基としては、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、有橋脂環式炭化水

50

素基が好ましい。具体的には、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、ノルボルニル基、ノルボニルメチル基、ヒドロキシノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

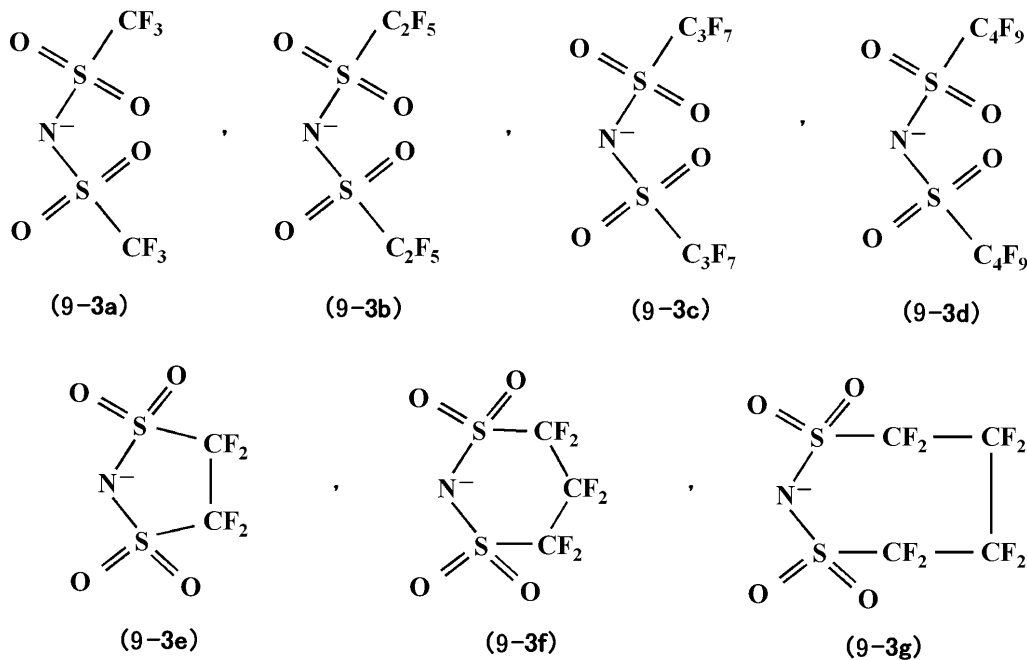
式(9-3)、(9-4)中、 $R^{18}$ で表される炭素数1~10のフッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ドデカフルオロペンチル基、パーフルオロオクチル基等を挙げることができる。

2個の $R^{18}$ が相互に結合して形成される炭素数2~10の2価のフッ素置換アルキレン基としては、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロプロピレン基、オクタフルオロブチレン基、デカフルオロペンチレン基、ウンデカフルオロヘキシレン基等を挙げることができる。

【0065】

式(8)のアニオン部位としては、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、パーフルオロ-*n*-ブタンスルホネートアニオン、パーフルオロ-*n*-オクタンスルホネートアニオン、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートアニオン、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネートアニオン、1-アダマンチルスルホネートアニオンの他、下記式(9-3a)~(9-3g)で表されるアニオン等が好ましい。

【化11】



【0066】

酸発生剤(B)は、既に例示したカチオンおよびアニオンの組合せで構成される。但し、その組合せは特に限定されるものでない。本発明においては、酸発生剤(B)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0067】

本発明において、酸発生剤(B)以外の酸発生剤を併用してもよい。そのような酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。具体的には、以下のものを挙げることができる。

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム

10

20

30

40

50

塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、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 ] ヘプタ - 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 ] ヘプタ - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2 - オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

10

#### 【 0 0 6 8 】

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、4 - メトキシフェニルビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、1 - ナフチルビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン等の ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン誘導体 ; 1 , 1 - ビス ( 4 - クロロフェニル ) - 2 , 2 , 2 - トリクロロエタン等を挙げることができる。

20

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1 , 3 - ジケト - 2 - ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。ジアゾケトンの具体例としては、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロリド、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロリド、2 , 3 , 4 , 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンの 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル ; 1 , 1 , 1 - トリス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) エタンの 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル等を挙げることができる。

30

スルホン化合物としては、例えば、 - ケトスルホン、 - スルホニルスルホンや、これらの化合物の - ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、4 - トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス ( フェニルスルホニル ) メタン等を挙げることができる。

#### 【 0 0 6 9 】

スルホン酸化合物として、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

スルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス ( トリフルオロメタンスルホネート )、ニトロベンジル - 9 , 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、パーフルオロ - n - オクタンスルホニルビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、

40

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 ] ヘプタ - 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、1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1 , 8 - ナフタレンジカ

50

ルボン酸イミドノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ - n - オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0070】

このような他の酸発生剤のうちの特に好ましいものとしては、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]ヘプタ - 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 - プチルフェニル)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 - プチルフェニル)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 - プチルフェニル)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 - プチルフェニル)ヨードニウム2 - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - イル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2 - オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、パーフルオロ - n - オクタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、2 - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - イル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、

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]ヘプタ - 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、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。このような酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0071】

本発明の樹脂組成物において、酸発生剤(B)と他の酸発生剤との総使用量は、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、樹脂(A)100質量部に対して、通常、0.1~20質量部であり、0.5~10質量部であることが好ましい。この場合、総使用量が0.1質量部未満では、感度および現像性が低下する傾向がある。一方、20質量部をこえると、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が得られ難くなる傾向がある。また、他の酸発生剤の使用割合は、酸発生剤(B)と他の酸発生剤との総量に対して、80質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることが更に好ましい。

【0072】

窒素含有化合物(C)：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、これまでに説明した樹脂(A)および感放射線性酸発生剤(B)に加えて、窒素含有化合物(C)を更に含有してもよい。この窒素含有化合物(C)は、露光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、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制するものである。即ち、この窒素含有化合物(C)は、酸拡散制御剤として機能する。このように窒素含有化合物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するとともに、レジストとしての解像度が更に向上し、露光から露光後の加熱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るため、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ようになる。

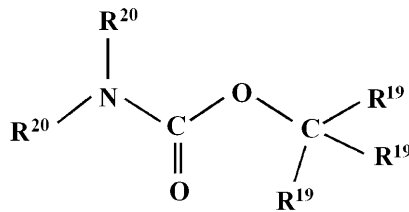
【0073】

この窒素含有化合物(C)として、例えば、下記式(10)で表される化合物や、その

他の窒素含有化合物がある。これらのなかでも、下記式(10)で表される化合物であることが好ましい。

【0074】

【化12】



(10)

式(10)中においてR<sup>19</sup>およびR<sup>20</sup>は、相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状であり、また置換基されていてもよい炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、或いはR<sup>19</sup>同士或いはR<sup>20</sup>同士が相互に結合して、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価の飽和或いは不飽和炭化水素基もしくはその誘導体を形成してもよい。

上記式(10)で表される窒素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-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-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等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物等を挙げることができる。

【0075】

また、窒素含有化合物(C)としては、上記した式(10)で表される窒素含有化合物以外にも、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、光崩壊性塩基化合物、その他含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

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、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

10

20

30

40

50

、N,N-ジ(ヒドロキエチル)アニリ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、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)エーテル等を挙げることができる。

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を挙げることができる。

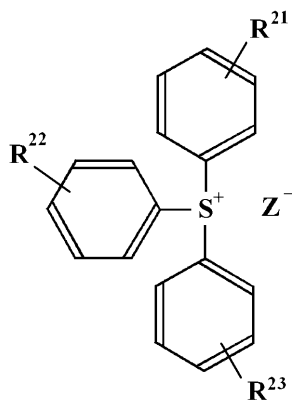
【0076】

光崩壊性塩基化合物としては、露光により分解して酸拡散制御性としての塩基性を失うオニウム塩化合物である。

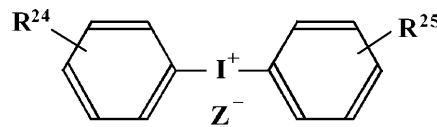
10

このようなオニウム塩化合物の具体例としては、下記式(11)で表されるスルホニウム塩化合物、および下記式(12)で表されるヨードニウム塩化合物を挙げることができる。

【化13】



(11)



(12)

20

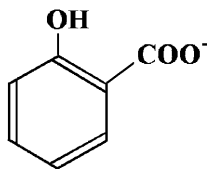
上記式(11)および(12)におけるR<sup>21</sup>~R<sup>25</sup>は、相互に独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。

30

また、Z<sup>-</sup>は、OH<sup>-</sup>、R-COO<sup>-</sup>、R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(但し、Rはアルキル基、アリアル基、またはアルカノール基を表す)、または下記式(13)で表されるアニオンを表す。

【0077】

【化14】



(13)

40

【0078】

上記スルホニウム塩化合物およびヨードニウム塩化合物の具体例としては、トリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヒドロキシド、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨード

50

ニウムサリチレート、4 - t - ブチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルヨードニウムハイドロオキサイド、4 - t - ブチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、4 - t - ブチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム10 - カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム10 - カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム10 - カンファースルホネート、4 - t - ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10 - カンファースルホネート等を挙げることができる。

【0079】

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 - 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を挙げることができる。

このような窒素含有化合物(C)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0080】

本発明の樹脂組成物において、窒素含有化合物(C)の総使用量は、レジストとしての高い感度を確保する観点から、樹脂(A)100質量部に対して、10質量部未満が好ましく、5質量部未満が更に好ましい。合計使用量が10質量部をこえると、レジストとしての感度が著しく低下する傾向にある。なお、窒素含有化合物(C)の使用量が0.001質量部未満では、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場合がある。

【0081】

添加剤(D)：

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、フッ素含有重合体添加剤(d - 1)、脂環式骨格含有添加剤(d - 2)、界面活性剤(d - 3)、増感剤(d - 4)等の各種の添加剤(D)を配合することができる。各添加剤の含有割合は、その目的に応じて適宜決定することができる。

【0082】

フッ素含有重合体添加剤(d - 1)は、特に液浸露光においてレジスト膜表面に撥水性を発現させる作用を示し、レジスト膜から液浸液への成分の溶出を抑制したり、高速スキャンにより液浸露光を行なったとしても液滴を残すことなく、結果としてウォーターマーク欠陥等の液浸由来欠陥を抑制する効果がある成分である。フッ素含有重合体の構造は特に限定されるものでなく、(1)それ自身は現像液に不溶で、酸の作用によりアルカリ可溶性となるフッ素含有重合体、(2)それ自身が現像液に可溶であり、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するフッ素含有重合体、(3)それ自身は現像液に不溶で、アルカリの作用によりアルカリ可溶性となるフッ素含有重合体、(4)それ自身が現像液に可溶であり、アルカリの作用によりアルカリ可溶性が増大するフッ素含有重合体等を挙げることができる。

【0083】

上記(1)～(4)のいずれかの性質を有するフッ素含有重合体添加剤(d - 1)は、繰り返し単位(a - 6)およびフッ素含有繰り返し単位の少なくともいずれかを有し、場合によっては、繰り返し単位(a - 1)、(a - 2)、(a - 3)、(a - 4)、(a - 5)および(a - 7)の群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を更に有する重

10

20

30

40

50

合体が好ましい。

【0084】

フッ素含有繰り返し単位としては、例えば、トリフルオロメチル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*n*-プロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*i*-プロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*n*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*i*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*t*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ)プロピル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ)ペンチル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ)ヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ)プロピル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ)ペンタ(メタ)アクリレート、1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-ヘプタデカフルオロ)デシル(メタ)アクリレート、1-(5-トリフルオロメチル-3,3,4,4,5,6,6,6-オクタフルオロ)ヘキシル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

10

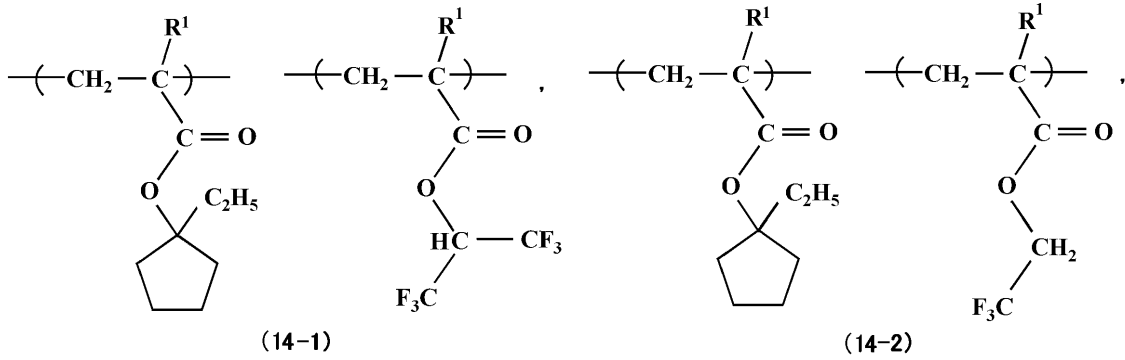
【0085】

上記したフッ素含有重合体添加剤(d-1)としては、例えば、下記式(14-1)~(14-5)で表される繰り返し単位が好ましい。下記式(14-1)~(14-5)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基を表す。

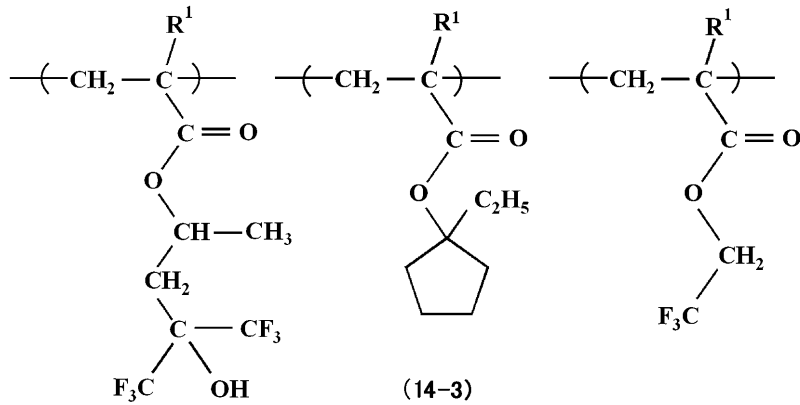
20

【0086】

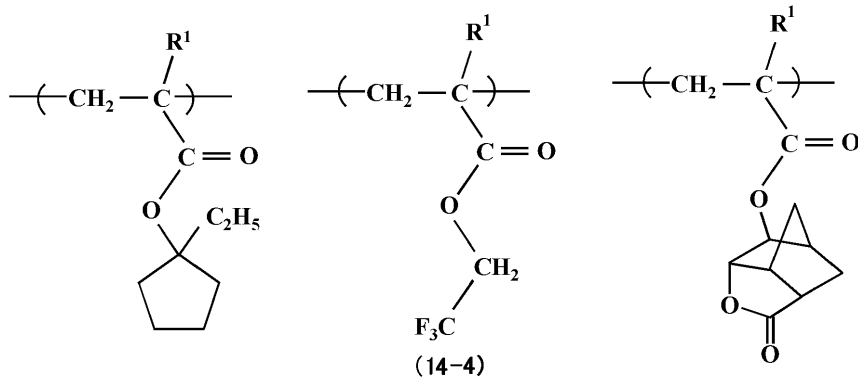
## 【化 15】



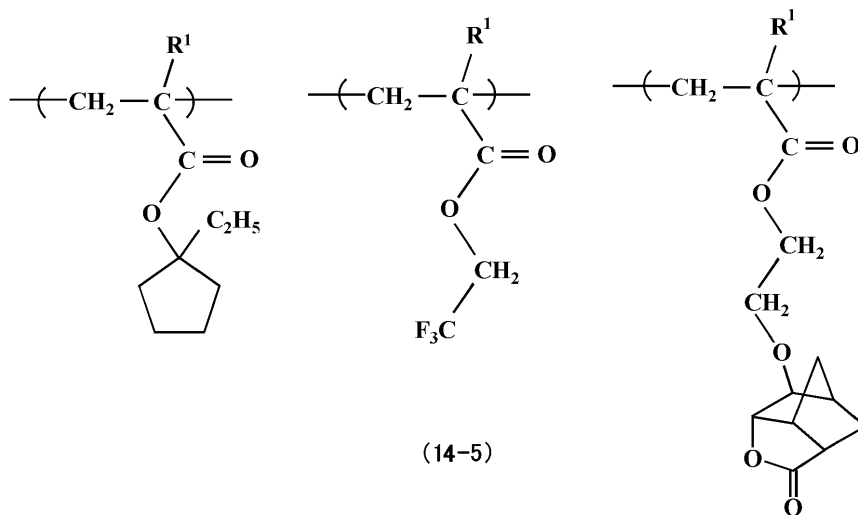
10



20



30



40

## 【0087】

添加剤(D)としての脂環式骨格含有添加剤(d-2)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更に改善する作用を示す成分である。

このような脂環式骨格含有添加剤(d-2)としては、例えば、1-アダマンタンカル

50

ボン酸、2 - アダマンタン、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；

3 - [ 2 - ヒドロキシ - 2, 2 - ビス (トリフルオロメチル) エチル ] テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカン、2 - ヒドロキシ - 9 - メトキシカルボニル - 5 - オキソ - 4 - オキサ - トリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>3,7</sup> ] ノナン等を挙げることができる。これらの脂環式骨格含有添加剤 ( d - 2 ) は単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

添加剤 ( D ) としての界面活性剤 ( d - 3 ) 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 ( d - 3 ) 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 ( 信越化学工業社製 )、ポリフロー No . 7 5、同 No . 9 5 ( 共栄社化学社製 )、エフトップ E F 3 0 1、同 E F 3 0 3、同 E F 3 5 2 ( トーケムプロダクツ社製 )、メガファックス F 1 7 1、同 F 1 7 3 ( 大日本インキ化学工業社製 )、フロラード F C 4 3 0、同 F C 4 3 1 ( 住友スリーエム社製 )、アサヒガード A G 7 1 0、サーフロン S - 3 8 2、同 S C - 1 0 1、同 S C - 1 0 2、同 S C - 1 0 3、同 S C - 1 0 4、同 S C - 1 0 5、同 S C - 1 0 6 ( 旭硝子社製 ) 等を挙げることができる。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することができる。

#### 【 0 0 8 8 】

添加剤 ( D ) としての増感剤 ( d - 4 ) 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 ( B ) 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 ( d - 4 ) としては、カルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤 ( d 3 ) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

更に、添加剤 ( D ) として、染料、顔料、および接着助剤からなる群より選択される少なくとも 1 種を用いることもできる。例えば、染料或いは顔料を添加剤 ( D ) として用いることによって、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できる。また、接着助剤を添加剤 ( D ) として用いることによって、基板との接着性を改善することができる。更に、上記以外の添加剤としては、アルカリ可溶性重合体、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

## 【 0 0 8 9 】

添加剤 ( D ) の含有割合は、樹脂 ( A ) 1 0 0 質量部に対して、5 0 質量部未満が好ましく、2 5 質量部未満であることが更に好ましく、1 5 質量部未満であることが特に好ましい。

なお、添加剤 ( D ) は、必要に応じてこれまでに説明したそれぞれの添加剤を単独で用いてもよいし、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 0 9 0 】

溶剤 ( E ) :

溶剤 ( E ) としては、樹脂 ( A ) 、および感放射線性酸発生剤 ( B ) が溶解する溶剤であれば、特に限定されるものではない。なお、感放射線性樹脂組成物が窒素含有化合物 ( C ) 、および添加剤 ( D ) を更に含有する場合には、これらの成分も溶解する溶剤であることが好ましい。

溶剤 ( E ) としては、例えば、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 - 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 - i - 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 - n - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - s e c - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - t - 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；シクロペンタノン、3 - メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2 - メチルシクロヘキサノン、2 , 6 - ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；2 - ブタノン、2 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ブタノン、2 - ヘキサノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、3 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、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；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、2 - ヒドロキシプロピオン酸 n - プロピル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 i - プロピル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 n - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 i - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 s e c - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 t - ブチル等の 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、

## 【 0 0 9 1 】

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、シクロヘキサノール、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、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、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、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、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、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、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、トルエン、キシレン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、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、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、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、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 - ブチロラ

10

20

30

40

50

クトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

これらの中でも、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、特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することが好ましい。更に、環状のケトン類、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が好ましい。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0092】

フォトレジストパターンの形成方法：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型レジストとして有用なものである。感放射線性樹脂組成物に放射線等を照射して露光することにより、含有する感放射線性酸発生剤（B）から酸を発生し、発生した酸を触媒とする反応により、樹脂（A）成分中の酸解離性基を解離してカルボキシル基を生じさせ、その結果、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなる。そのため、露光部だけがアルカリ現像液によって容易に溶解、除去され、ポジ型のフォトレジストパターンを形成することができる。

フォトレジストパターンは、例えば、次のようにして形成することができる。感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にフォトレジスト膜を形成する工程（以下、「工程（1）」という。）と、形成されたフォトレジスト膜に、場合によっては液浸媒体を介して、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、露光する工程（以下、「工程（2）」という。）と、露光されたフォトレジスト膜を現像し、フォトレジストパターンを形成する工程（以下、「工程（3）」という。）を行なうことで形成することができる。

#### 【0093】

工程（1）は、本発明の感放射線性樹脂組成物を溶剤に溶解させて得られた溶液を、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、基板上に塗布することにより、フォトレジスト膜を形成する工程である。より具体的には、形成されるフォトレジスト膜が所定の膜厚となるように溶液を塗布した後、プリベーク（PB）することにより塗膜中の溶剤を揮発させ、フォトレジスト膜を形成することができる。なお、基板としては、例えば、シリコンウェハ、二酸化シリコンで被覆されたウェハ等がある。

フォトレジスト膜の膜厚は特に限定されないが、通常、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。また、プレベークの加熱条件は、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、 $30 \sim 200$  であり、 $50 \sim 150$  であることが好ましく、 $70 \sim 130$  であることが更に好ましい。

なお、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（特開昭59-93448号公報）等に開示されているように、使用する基板上に有機系また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号公報等に開示されているように、フォトレジスト膜上に保護膜を設けることもできる。更に、液浸用保護膜をフォトレジスト膜上に設けることもできる。なお、これらの技術は併用することができる。

#### 【0094】

工程（2）は、工程（1）で形成したフォトレジスト膜に、場合によっては水等の液浸媒体を介して、放射線を照射し、露光する工程である。なお、放射線を照射する際には、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射する。

ここで、液浸露光を行なう場合は、必要に応じて液浸液とレジスト膜との直接の接触を保護する為に、液浸液不溶性の液浸用保護膜を工程（2）の前にレジスト膜上に設けることが好ましい。液浸用保護膜には、例えば、特開2006-227632号公報等に開示されている、工程（3）前に溶剤により剥離する溶剤剥離型液浸用保護膜、またはW02005-069076号公報やW02006-035790号公報等に開示されている、工程（3）の現像と同時に剥離する現像液剥離型液浸用保護膜がある。液浸用保護膜は、特に限定されるものではないが、スループット等を考慮した場合、現像液剥離型液浸用保

10

20

30

40

50

護膜を用いることが更に好ましい。

放射線としては、使用する感放射線性酸発生剤の種類に応じて、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等がある。これらのなかでも、遠紫外線を使用することが好ましい。遠紫外線の発生源としては、ArFエキシマレーザー（波長193nm）またはKrFエキシマレーザー（波長248nm）があり、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を遠紫外線の発生源として使用することが好ましい。

露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選定される。また、露光後に加熱処理（PEB）を行なうことが好ましい。PEBにより、感放射線性樹脂組成物中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。この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であり、50～170であることが好ましい。

#### 【0095】

工程（3）は、露光されたフォトレジスト膜を現像することにより、所定のフォトレジストパターンを形成する工程である。この現像に使用する現像液として、具体的には、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、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-ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を水に溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10質量%以下である。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%超であると、非露光部も現像液に溶解する場合がある。なお、露光されたフォトレジスト膜を現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄後、乾燥する。

また、現像液には、有機溶媒や界面活性剤等を適量添加することもできる。有機溶媒として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-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-ヘキサジオール、1,4-ヘキサ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；その他、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ある。これらの有機溶媒は、1種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。

この有機溶媒の使用量は、アルカリ水溶液100体積部に対して、100体積部以下とすることが好ましい。有機溶媒の量が100体積部をこえると、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。なお、現像液には、界面活性剤等を適量添加してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0096】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法、および諸特性の評価方法を以下に示す。

[Mw、Mn、およびMw/Mn]：

東ソー社製のGPCカラム（商品名「G2000HXL」2本、商品名「G3000HXL」1本、商品名「G4000HXL」1本）を使用し、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。また、分散度「Mw/Mn」は、MwおよびMnの測定結果より算出した。

[<sup>13</sup>C-NMR分析]：

それぞれの重合体の<sup>13</sup>C-NMR分析は、日本電子社製の商品名「JNM-EX270」を使用し、測定した。

[低分子量成分の残存割合(質量%)]:

ジーエルサイエンス社製商品名「Intersil ODS-25 $\mu$ mカラム」(4.6mm $\times$ 250mm)を用い、流量1.0mL/分、溶出溶媒アクリロニトリル/0.1%リン酸水溶液の分析条件で、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により測定した。なお、低分子量成分はモノマーを主成分とする成分であり、より具体的には分子量500以下の成分である。

【0097】

[感度(単位:mJ/cm<sup>2</sup>)]:

コータ/デベロッパ(商品名:CLEAN TRACK ACT8、東京エレクトロン社製)を用い、8インチシリコンウエハの表面に、下層反射防止膜形成剤(商品名:ARC29A、ブルワー・サイエンス社製)をスピコートした。これを、205、60秒の条件でPBを行なうことにより、膜厚77nmの下層反射防止膜を形成し、基板とした。

次いで、上記コータ/デベロッパを用い、上記基板の下層反射防止膜の表面に、実施例・比較例の感放射線性樹脂組成物からなる塗工液をスピコートし、表3に示す条件で、プリベーク(PB)を行なうことにより、膜厚120nmのフォトレジスト膜を形成した。更に、ArFエキシマレーザー露光装置(商品名:NSR S306C、ニコン社製)を用い、NA:0.78、シグマ:0.93/0.69の条件にて、上記フォトレジスト膜を、マスクパターンを介して露光させた。上記コータ/デベロッパのホットプレートにて、表3に示す条件でポストエクスポージャーベーク(PEB)を行ない、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23で30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。

得られたレジスト膜において、線幅が75nmであるライン、ラインとラインとの距離が75nm(ライン・アンド・スペースが1対1)であるレジストパターンを形成する際の露光量(mJ/cm<sup>2</sup>)を最適露光量とした。そして、この最適露光量を感度として評価した。線幅およびラインとラインとの距離の測定は、走査型電子顕微鏡(1)(商品名:S-9380、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いた。

[解像度(単位:nm)]:

上記感度の評価で形成したライン・アンド・スペースのレジストパターンの線幅のうち、ラインの最小線幅(nm)を解像度の評価値とした(表4中、「解像度(nm)」と示す)。解像度は、数値が小さいほど良好であることを示す。

[パターンの断面形状]:

線幅75nmのライン・アンド・スペースパターンの断面形状を、商品名「S-4800」(株式会社日立ハイテクノロジーズ社製)にて観察し、レジストパターンの中間での線幅Lbと、膜の上部での線幅Laを測り、0.9(La/Lb)1.1の範囲内である場合を「良好」と評価し、範囲外である場合を「不良」と評価した。

[LWR(ラインラフネス特性、単位:nm)]:

上記感度の評価の最適露光量にて解像した75nmのライン・アンド・スペースパターンの観測において、感度の評価で用いたものと同じ走査型電子顕微鏡にてパターン上部から観察した際に、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3(nm)で評価した。

[最小倒壊前寸法(単位:nm)]:

上記感度の評価の最適露光量にて解像した75nmのライン・アンド・スペースパターンの観測において、この最適露光量よりも大きな露光量にて露光を行なった場合、得られるパターンの線幅が細くなるため、最終的にレジストパターンの倒壊が見られる。このレジストパターンの倒壊が確認されない最大の露光量における線幅を最小倒壊前寸法(nm)と定義し、パターン倒れ耐性の指標とした。この線幅(最小倒壊前寸法)が小さい程良好である。なお、最小倒壊前寸法(nm)の測定は、感度の評価で用いたものと同じ走査

10

20

30

40

50

型電子顕微鏡を用いた。

【0098】

[ブロップ欠陥]：

まず、上記コータ/デベロッパ(1)を用いて、処理条件100、60秒でHMDS(ヘキサメチルジシラザン)処理を行なった8インチシリコンウエハを用意した。この8インチシリコンウエハ上に、各実施例および比較例にて調製した感放射線性樹脂組成物をスピコートし、表3の条件でベーク(PB)を行ない、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。

その後、このレジスト膜に、ArFエキシマレーザー露光装置(商品名「NSR S306C」、ニコン社製、照明条件;NA0.78、シグマ0.85)により、マスクパターンが形成されていない擦りガラスを介して上記感度における最適露光量にて露光を行なった。次に、表3に示す条件でPEBを行なった後、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、23で30秒間現像し、水洗し、乾燥して、ブロップ欠陥(Blob欠陥)評価用基板を作成した。

上記ブロップ欠陥評価用基板を、商品名「KLA2351」(KLAテンコール社製)で測定して、ブロップ欠陥の測定とした。ブロップ欠陥の評価は、検出されたブロップ欠陥が200個以下の場合は「良好」、200個をこえた場合は「不良」とした。

【0099】

重合体の合成：

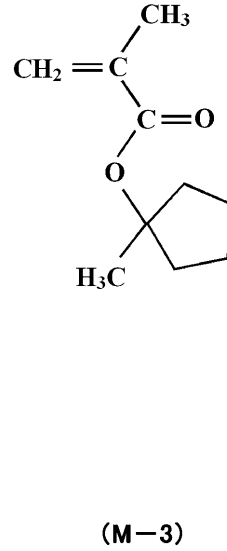
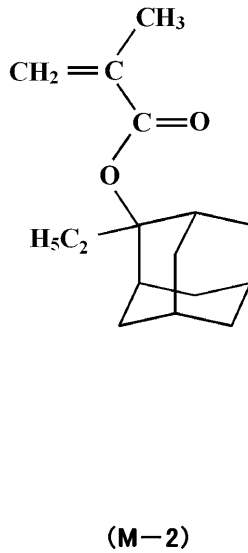
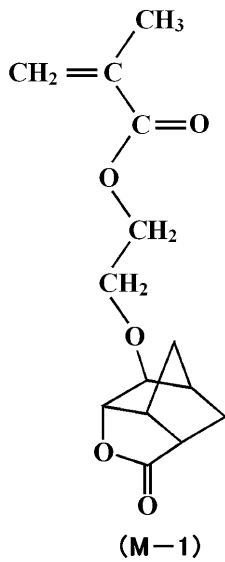
重合体は、各合成例において、表1に示す単量体(M-1)~(M-6)を用いて合成した。単量体(M-1)~(M-6)を、以下の式(M-1)~(M-6)に示す。

【0100】

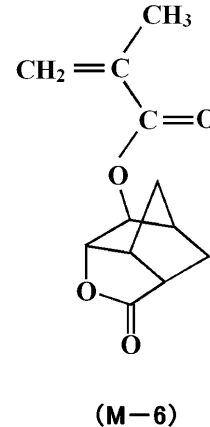
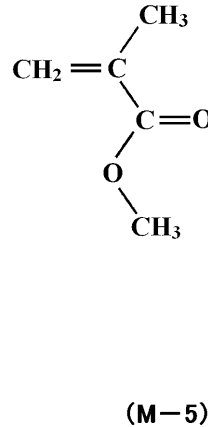
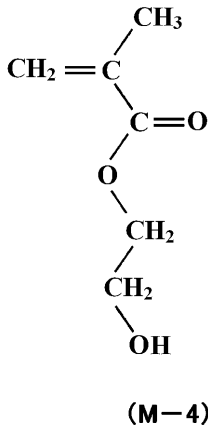
10

20

## 【化 16】



10



20

30

## 【0101】

重合体実施例 1：樹脂 (A - 1)

上記単量体 (M - 1) 49.95 g (40 モル%) と、上記単量体 (M - 3) 32.03 g (40 モル%) と、上記単量体 (M - 4) 6.20 g (10 モル%) とを 2 - ブタノン 200 g に溶解し、更に開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (表 1 中、「AIBN」と記す) 3.91 g を投入した単量体溶液を準備した。

次に、滴下漏斗を備えた 500 ml の三口フラスコに、上記単量体 (M - 2) 11.82 g (10 モル%) と 100 g の 2 - ブタノンを投入し、この三口フラスコ内を 30 分窒素パージした。窒素パージの後、三口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、事前に準備した上記単量体溶液を、3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間として 6 時間重合反応を実施した。

40

重合終了後、重合溶液は水冷により 30 以下に冷却した。次いで、メタノール 200 g の中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を、メタノール 800 g によりスラリー状で洗浄を 2 回繰り返し、ろ別し、60 で 17 時間乾燥させて白色粉末の共重合体を得た (68 g、収率 68%)。この共重合体を樹脂 (A - 1) とする。

この共重合体は、Mw が 6,620 であり、Mw / Mn が 1.51 であり、<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、単量体 (M - 1) に由来する繰り返し単位、単量体 (M - 4) に由来する繰り返し単位、単量体 (M - 2) に由来する繰り返し単位、および単量体 (M - 3) に由来する繰り返し単位の含有率は、40.2 : 10.1 : 9.7 : 40.0 (モル%) であ

50

った。また、この共重合体における低分子量成分の残存割合は、0.04質量%であった。測定結果を表2に示す。

【0102】

重合体実施例2および重合体比較例1、2：樹脂(A-2)および樹脂(A-3)、(A-4)

表1に示す配合処方とした以外は、重合体実施例1と同様にして樹脂(A-2)～(A-4)を合成した。

また、得られた樹脂(A-1)～(A-4)についての、<sup>13</sup>C-NMR分析による各繰り返し単位の割合(モル%)、収率(%）、Mw、分散度(Mw/Mn)、および低分子量成分の含有量(質量%)の測定結果を表2に示す。

【0103】

【表1】

重合体例		単量体1		単量体2		単量体3-1		単量体3-2		開始剤		溶媒
		名称	量(モル%)	名称	量(モル%)	名称	量(モル%)	名称	量(モル%)	名称	量(モル%)	
実施例1	A-1	M-1	40	M-4	10	M-2	10	M-3	40	AIBN	5	メタノール
実施例2	A-2	M-1	40	M-5	10	M-2	10	M-3	40	AIBN	5	メタノール
比較例1	A-3	M-6	40	M-4	10	M-2	10	M-3	40	AIBN	5	メタノール
比較例2	A-4	M-6	40	M-5	10	M-2	10	M-3	40	AIBN	5	メタノール

【0104】

【表2】

重合体例		<sup>13</sup> C NMR結果								収率(%)	分子量		低分子量成分の 残存割合 (質量%)
		繰り返し単位1		繰り返し単位2		繰り返し単位3-1		繰り返し単位3-2			Mw	Mw/Mn	
		単量体	量(モル%)	単量体	量(モル%)	単量体	量(モル%)	単量体	量(モル%)				
実施例1	A-1	M-1	40.2	M-4	10.1	M-2	9.7	M-3	40.0	68	6620	1.51	0.04
実施例2	A-2	M-1	40.3	M-5	9.9	M-2	9.8	M-3	40.0	70	7180	1.59	0.03
比較例1	A-3	M-6	41.3	M-4	10.0	M-2	9.2	M-3	39.5	66	6800	1.35	0.03
比較例2	A-4	M-6	41.9	M-5	8.0	M-2	9.9	M-3	40.2	72	6800	1.40	0.04

【0105】

感放射線性樹脂組成物の調製：

表3に、各組成物実施例および比較例にて調製された感放射線性樹脂組成物の組成と、および露光前および露光後加熱条件(PBおよびPEB)を示す。また、上記重合体実施例にて合成した樹脂(A-1)～(A-4)以外の感放射線性樹脂組成物を構成する各成分(酸発生剤(B)、窒素含有化合物(C)および溶剤(E))について以下に示す。

【0106】

感放射線性酸発生剤(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)：1-(4-n-ブトキシナフチル)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

窒素含有化合物(C)

(C-1)：N-t-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン

溶剤(E)

(E-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

(E-2)：シクロヘキサノン

(E-3)：ε-ブチロラクトン

【0107】

組成物実施例1

重合体実施例1で得られた樹脂(A-1)100質量部、感放射線性酸発生剤(B)と

10

20

30

40

50

して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 - 1 ) 7 . 0 質量部、 1 - ( 4 - n - ブトキシナフチル ) 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 - 2 ) 2 . 0 質量部、窒素含有化合物 ( C ) として N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン ( C - 1 ) 1 . 5 3 質量部を混合し、この混合物に、溶剤 ( E ) としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( E - 1 ) 1 5 4 0 質量部、シクロヘキサノン ( E - 2 ) 6 6 0 質量部、および  $\gamma$  - ブチロラクトン ( E - 3 ) 3 0 質量部を添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を得、得られた混合溶液を孔径 0 . 2 0  $\mu$  m 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。表 3 に感放射線性樹脂組成物の配合処方を示す。

得られた組成物実施例 1 の感放射線性樹脂組成物について、上述した、感度、解像度、パターンの断面形状、LWR (ラインラフネス特性)、最小倒壊前寸法、およびブロップ欠陥について評価を行なった。評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 8 】

組成物実施例 2、組成物比較例 1 および 2

感放射線性樹脂組成物を調製する各成分を表 3 に示すように変更したことを除いては、組成物実施例 1 と同様にして、感放射線性樹脂組成物 ( 組成物実施例 2、組成物比較例 1 および 2 ) を得た。得られた組成物実施例 2、組成物比較例 1 および 2 の感放射線性樹脂組成物について、感度、解像度、パターンの断面形状、LWR (ラインラフネス特性)、最小倒壊前寸法、およびブロップ欠陥について評価を行なった。評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 9 】

【表 3】

組成物例	樹脂 (A)		感放射線性 酸発生剤 (B)		窒素含有 化合物 (C)		溶剤 (E)		PB		PEB	
	名称	質量部	名称	質量部	名称	質量部	名称	質量部	温度	時間	温度	時間
実施例 1	A-1	100	B-1 B-2	7.0 2.0	C-1	1.53	E-1 E-2 E-3	1540 660 30	110	60	100	60
実施例 2	A-2	100	B-1 B-2	7.0 2.0	C-1	1.53	E-1 E-2 E-3	1540 660 30	110	60	100	60
比較例 1	A-3	100	B-1 B-2	7.0 2.0	C-1	1.53	E-1 E-2 E-3	1540 660 30	110	60	100	60
比較例 2	A-4	100	B-1 B-2	7.0 2.0	C-1	1.53	E-1 E-2 E-3	1540 660 30	110	60	100	60

【 0 1 1 0 】

【表 4】

例	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 (nm)	パターンの 断面形状	LWR (nm)	最小倒壊前寸法 (nm)	ブロップ欠陥
実施例 1	53.5	65	良好	7.0	41	良好
実施例 2	55.0	70	良好	7.2	40	良好
比較例 1	57.0	75	良好	7.8	44	良好
比較例 2	56.0	75	良好	7.9	46	良好

【 0 1 1 1 】

表 4 から明らかのように、組成物実施例 1 および 2 の感放射線性樹脂組成物は、感度、および解像度が、組成物比較例 1 および 2 と比較して優れていた。また、ドライエッチング耐性 ( 最小倒壊前寸法 ) および LWR 特性も向上することが分かった。また、パターン

の断面形状、ブロップ欠陥についても良好な結果を得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、リソグラフィ工程、特にArFエキシマレーザーを光源とするリソグラフィ工程に用いられ、90nm以下の微細パターンの形成において、また、液浸露光工程においても、解像性能に優れるだけでなく、LWRが小さく、パターン倒れ耐性に優れ、且つ、欠陥性にも優れた化学増幅型レジストとして利用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 杉浦 誠  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2004-210917(JP,A)  
特開2005-239828(JP,A)  
特開2006-171667(JP,A)  
特開平09-073173(JP,A)  
特開2010-091858(JP,A)  
特開2006-018520(JP,A)  
特開2005-352466(JP,A)  
特開2005-248153(JP,A)  
特開2004-220009(JP,A)  
特開2003-246825(JP,A)  
特開2003-209045(JP,A)  
国際公開第2008/081768(WO,A1)  
国際公開第2005/058854(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18,  
CAplus/REGISTRY(STN)