(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4043078号
(P4043078)

(45)発行日　平成20年2月6日(2008.2.6)　(24)登録日　平成19年11月22日(2007.11.22)

(51)Int.Cl.			F I		
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
G03F	7/033	(2006.01)	G03F	7/004	503A
H01L	21/027	(2006.01)	G03F	7/033	
			H01L	21/30	502R

請求項の数 1　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平9-244856
(22)出願日　平成9年8月27日(1997.8.27)
(65)公開番号　特開平11-72920
(43)公開日　平成11年3月16日(1999.3.16)
審査請求日　平成14年9月27日(2002.9.27)
審判番号　不服2005-9361(P2005-9361/J1)
審判請求日　平成17年5月19日(2005.5.19)

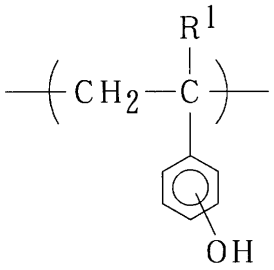
(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100100985
弁理士　福沢　俊明
(72)発明者　小林　英一
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　横山　健一
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感放射線性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）下記式（１）で表される繰返し単位、下記式（２）で表される繰返し単位および下記式（３）で表される繰返し単位を含み、式（１）で表される繰返し単位の含有率が式（１）で表される繰返し単位、式（２）で表される繰返し単位および式（３）で表される繰返し単位の合計を基準として２０～７０モル％、式（２）で表される繰返し単位の含有率が式（１）で表される繰返し単位、式（２）で表される繰返し単位および式（３）で表される繰返し単位の合計を基準として１０～４０モル％および式（３）で表される繰返し単位の含有率が式（１）で表される繰返し単位、式（２）で表される繰返し単位および式（３）で表される繰返し単位の合計を基準として５～４０モル％であり、式（１）で表される繰返し単位、式（２）で表される繰返し単位および式（３）で表される繰返し単位以外の繰返し単位の含有率が式（１）で表される繰返し単位と式（３）で表される繰返し単位との合計を基準として３０重量％以下であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が９，２００～１７，２００である共重合体、（Ｂ）感放射線性酸発生剤、並びに（Ｃ）酸拡散制御剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

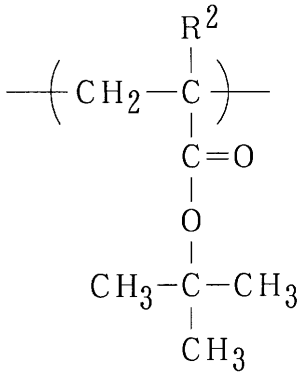
【化１】



...（１）

（式中、R^1 は水素原子またはメチル基を示す。）

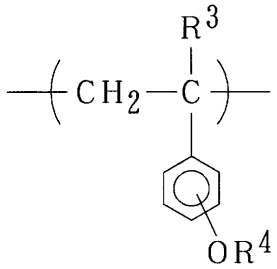
【化２】



...（２）

（式中、R^2 は水素原子またはメチル基を示す。）

【化３】



...（３）

（式中、R^3 は水素原子またはメチル基を示し、R^4 は炭素数４～１０の３級アルキル基を示す。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、Ｘ線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線を使用する微細加工に好適な化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅０.５μｍ以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。

しかしながら、従来の可視光線（波長７００～４００ｎｍ）や近紫外線（波長４００～３００ｎｍ）を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長（波長３００ｎｍ以下）の放射線を用いるリソグラフィープロセスが提案されている。

このような短波長の放射線を用いるリソグラフィープロセスとしては、例えば、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）やＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のＸ線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度レジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（ＩＢＭ）社により「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。
このような化学増幅型レジストは、それに含有させる感放射線性酸発生剤への放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト膜中で化学反応（例えば極性の変化、化学結合の開裂、架橋反応等）を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。
そして、従来の化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタール基で保護した樹脂（特開平７－１４０６６６号公報参照）、アセタール基で保護した樹脂（特開平２－１６１４３６号公報および特開平５－２４９６８２号公報参照）や、ｔ－ブトキシ（α－メチル）スチレン単位、ヒドロキシ（α－メチル）スチレン単位およびｔ－ブチル（メタ）アクリレート単位を含む共重合体（特開平４－２１１２５８号公報参照）等を使用したレジストが知られている。
しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、設計寸法０．２５μｍ以下の微細工程への実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。その大きな問題として、露光からポストベークまでの引き置き時間（Post Exposure Time Delay；以下、「ＰＥＤ」という。）により、レジストパターンの線幅が変化したり、あるいはＴ－型形状となることが挙げられる。また近年、デバイス構造は複雑化の一途を辿っており、それに伴いライン幅に比べてスペース幅が狭い、いわゆる狭スペース（Dark Field）の加工性能に優れたものが求められるようになってきた。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、各種の放射線に有効に感応し、解像度およびパターン形状が優れるとともに、特に狭スペースの加工性能に優れ、かつＰＥＤの影響が小さく、多様な微細パターンを高精度にかつ安定して形成することができる化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

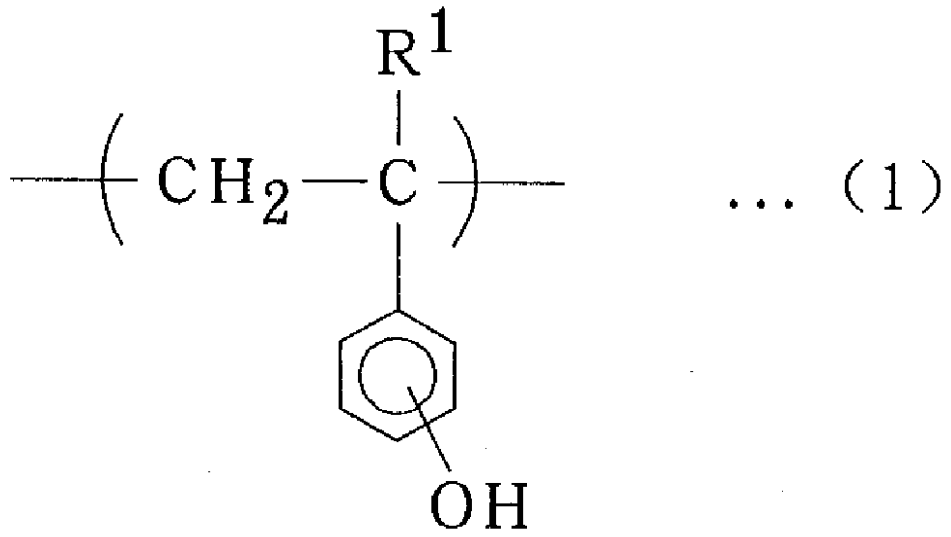
【０００４】

【課題を解決するための手段】

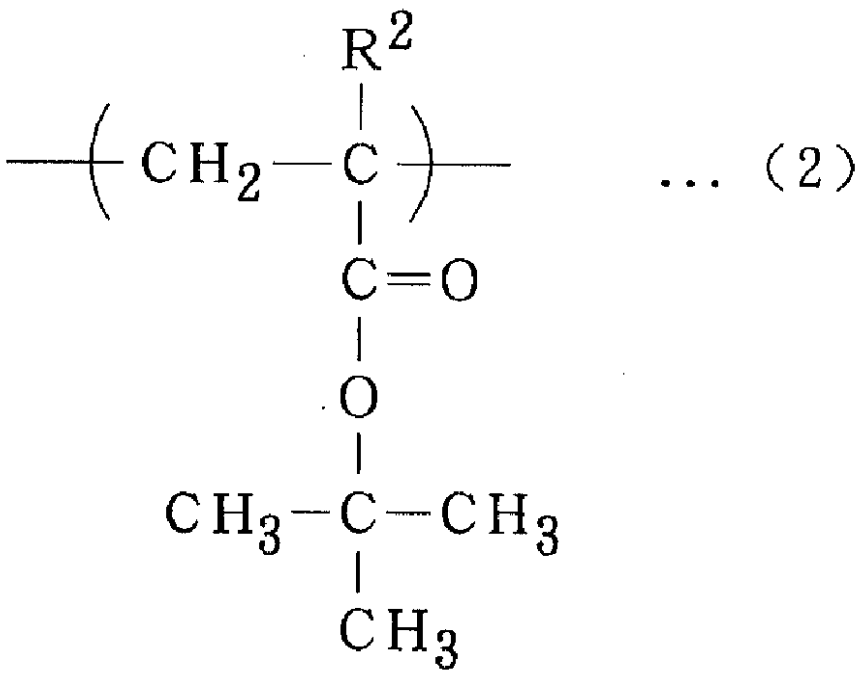
本発明によると、前記課題は、
（Ａ）下記式（１）で表される繰返し単位、下記式（２）で表される繰返し単位および下記式（３）で表される繰返し単位を含み、式（１）で表される繰返し単位の含有率が式（１）で表される繰返し単位、式（２）で表される繰返し単位および式（３）で表される繰返し単位の合計を基準として２０～７０モル％、式（２）で表される繰返し単位の含有率が式（１）で表される繰返し単位、式（２）で表される繰返し単位および式（３）で表される繰返し単位の合計を基準として１０～４０モル％および式（３）で表される繰返し単位の含有率が式（１）で表される繰返し単位、式（２）で表される繰返し単位および式（３）で表される繰返し単位の合計を基準として５～４０モル％であり、式（１）で表される繰返し単位、下記式（２）で表される繰返し単位および下記式（３）で表される繰返し単位以外の繰返し単位の含有率が式（１）で表される繰返し単位と式（３）で表される繰返し単位との合計を基準として３０重量％以下であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が９，２００～１７，２００である共重合体、（Ｂ）感放射線性酸発生剤、並びに（Ｃ）酸拡散制御剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、

【０００５】

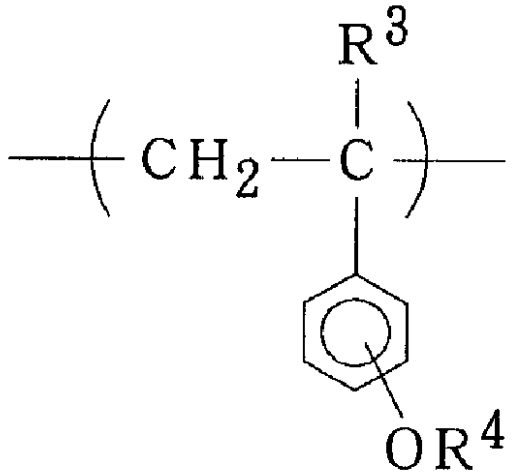
【化１】



【０００６】
（式中、R^1 は水素原子またはメチル基を示す。）
【０００７】
【化２】



【０００８】
（式中、R^2 は水素原子またはメチル基を示す。）
【０００９】
【化３】



... (3)

【００１０】
（式中、R^3 は水素原子またはメチル基を示し、R^4 は炭素数４～１０の３級アルキル基を示す。）
によって達成される。
【００１１】
以下、本発明を詳細に説明する。
（Ａ）成分
本発明における（Ａ）成分は、前記式（１）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（１）」という）、前記式（２）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（２）」という）、および前記式（３）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（３）」という）を含む共重合体（以下、「（Ａ）共重合体」という。）からなる。
（Ａ）共重合体において、繰返し単位（１）、繰返し単位（２）および繰返し単位（３）は、それぞれ単独でまたは２種以上が存在することができる。
（Ａ）共重合体における繰返し単位（１）の含有率は、繰返し単位（１）～（３）の合計を基準にして、２０～７０モル％、好ましくは３０～７０モル％、さらに好ましくは４０～７０モル％である。この場合、繰返し単位（１）の含有率が２０モル％未満では、レジストとしての感度が低下する傾向があり、一方７０モル％を超えると、パターン形状が損なわれる傾向がある。
また、繰返し単位（２）の含有率は、繰返し単位（１）～（３）の合計を基準にして、１０～４０モル％、好ましくは１０～３５モル％である。この場合、繰返し単位（２）の含有率が１０モル％未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方３５モル％を超えると、ドライエッチング耐性が低下する傾向がある。
さらに、繰返し単位（３）の含有率は、繰返し単位（１）～（３）の合計を基準にして、５～４０モル％、好ましくは５～３０モル％である。この場合、繰返し単位（３）の含有率が５モル％未満では、レジストとしてのパターンの疎密依存性が損なわれる傾向があり、一方４０モル％を超えると、環境耐性が低下する傾向がある。
【００１２】
（Ａ）共重合体において、繰返し単位（３）のR^4 の炭素数４～１０の３級アルキル基としては、例えば、ｔ－ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基、１，１－ジメチルブチル基、１，１－ジメチルペンチル基、１，１－ジメチルヘキシル基、１，１－ジメチルヘプチル基、１，１－ジメチルオクチル基、１－メチル－１－エチルプロピル基、１－メチル－１－エチルブチル基、１－メチル－１－エチルペンチル基、１－メチル－１－エチルヘキシル基、１－メチル－１－エチルヘプチル基等を挙げることができる。
【００１３】
（Ａ）共重合体において、繰返し単位（１）を与える単量体としては、ｏ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｏ－ヒドロキシ－α－メチ

ルスチレン、ｍ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンを挙げることができる。
また、繰返し単位（２）を与える単量体としては、ｔ－ブチルアクリレート、ｔ－ブチルメタクリレートを挙げることができる。
また、繰返し単位（３）を与える単量体としては、ｐ－ｔ－ブトキシスチレン、ｐ－１，１－ジメチルプロポキシスチレン、ｐ－１，１－ジメチルブトキシスチレン、ｐ－１，１－ジメチルペンチルオキシスチレン、１，１－ジメチルヘキシルオキシスチレン、ｐ－１，１－ジメチルヘプチルオキシスチレン、ｐ－１，１－ジメチルオクチルオキシスチレン、
ｐ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、ｐ－１，１－ジメチルプロポキシ－α－メチルスチレン、ｐ－１，１－ジメチルブトキシ－α－メチルスチレン、ｐ－１，１－ジメチルペンチルオキシ－α－メチルスチレン、ｐ－１，１－ジメチルヘキシルオキシ－α－メチルスチレン、ｐ－１，１－ジメチルヘプチルオキシ－α－メチルスチレン、ｐ－１，１－ジメチルオクチルオキシ－α－メチルスチレン等を挙げることができる。

【００１４】

（Ａ）共重合体は、場合により、前記繰返し単位（１）～（３）以外の繰返し単位（以下、「他の繰返し単位」という。）を含むこともできる。

他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｏ－メトキシスチレン、ｍ－メトキシスチレン、ｐ－メトキシスチレン等のスチレン類；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸類またはそれらの酸無水物類；前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉ－プロピルエステル、ｎ－ブチルエステル、ｉ－ブチルエステル、ｓｅｃ－ブチルエステル、ｎ－アミルエステル、２－ヒドロキシエチルエステル、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシプロピルエステル、ベンジルエステル等のエステル類；（メタ）アクリロニトリル、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類；（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類；マレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド等の不飽和イミド類；（メタ）アリルアルコール等の不飽和アルコール類や、ビニルアニリン類、ビニルピリジン類、Ｎ－ビニル－ε－カプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルカルバゾール等の他のビニル化合物を挙げることができる。これらの単量体は、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。

他の繰返し単位の含有率は、繰返し単位（１）と繰返し単位（３）との合計を基準として、３０重量％以下である。

【００１５】

（Ａ）共重合体は、例えば、次の方法により製造することができる。
（イ）ヒドロキシ（α－メチル）スチレン類を、ｔ－ブチル（メタ）アクリレートおよび繰返し単位（３）に対応する単量体と共に共重合する方法。
（ロ）アセトキシ（α－メチル）スチレン類を、ｔ－ブチル（メタ）アクリレートおよび繰返し単位（３）に対応する単量体と共に共重合したのち、塩基性触媒を用いて、共重合体中のアセトキシ基を加水分解および／または加溶媒分解する方法。

前記（イ）および（ロ）の方法における共重合は、例えば、ラジカル重合開始剤等を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合等の適宜の方法により実施することができる。

（Ａ）共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「ＧＰＣ」という）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」という）は、９，２００～１７，２００である。

また、（Ａ）共重合体のＭｗとＧＰＣによるポリスチレン換算数平均分子量（以下、「Ｍｎ」という）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常、１．０～５．０、好ましくは１．０～３

．０である。
本発明において、（Ａ）共重合体は、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。
また、（Ａ）共重合体は、必要に応じて、基板に塗布した際の塗膜の均一性を損なわない、（Ａ）共重合体との相溶性の良い樹脂や低分子化合物とブレンドして用いることもできる。この場合、ブレンドする樹脂や低分子化合物の合計使用量は、（Ａ）共重合体１００重量部に対して、３０重量部以下であることが好ましい。
【００１６】
（Ｂ）成分
本発明における（Ｂ）成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤」という。）からなる。
本発明において用いられる酸発生剤としては、オニウム塩、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルフォニルメタン化合物等を挙げることができる。
これらの酸発生剤の例を以下に示す。
オニウム塩：
オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、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、
ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ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）ヨードニウムピレンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、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、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム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－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、
ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、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ピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、
トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、
４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、４－ｔ－ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、
４－ｔ－ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、
４－ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート

等を挙げることができる。

【００１７】

スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、β－ケトスルホン、β－スルホニルスルホンや、これらのα－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、フェナシルフェニルスルホン、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、４－トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

スルホン酸エステル化合物：

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、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。

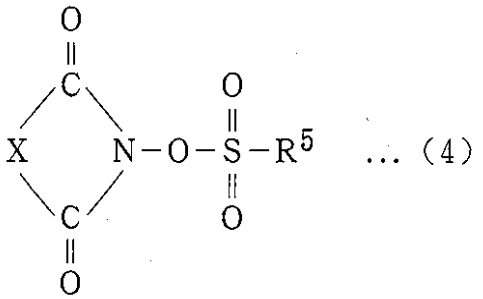
スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールトリスノナフルオロブタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル－９，１０－ジエトキシアントラセン－２－スルホネート、α－メチロールベンゾイントシレート、α－メチロールベンゾインオクタンスルホネート、α－メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、α－メチロールベンゾインドデシルスルホネート等を挙げることができる。

スルホンイミド化合物：

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式（４）

【００１８】

【化４】



... (4)

【００１９】

（式中、Ｘはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の２価の基を示し、R^5はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の１価の基を示す。）

で表される化合物を挙げることができる。

スルホンイミド化合物の具体例としては、

Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニ

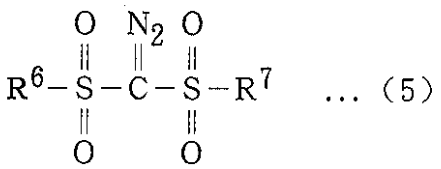
ルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、
Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、
Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、
Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ナフチルイミド
等を挙げることができる。

ジアゾメタン化合物：

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式（５）

【００２０】

【化５】



... (5)

【００２１】

（式中、R^6 およびR^7 は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の１価の基を示す。）
で表される化合物を挙げることができる。

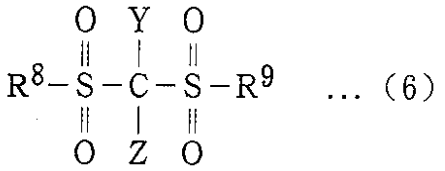
ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル－ｐ－トルエンスルホニルジアゾメタン、１－シクロヘキシルスルホニル－１－（１，１－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，１－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン等を挙げることができる。

ジスルフォニルメタン化合物：

ジスルフォニルメタン化合物としては、例えば、下記式（６）

【００２２】

【化６】



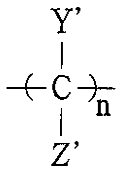
…（6）

【００２３】

〔式中、R^8 およびR^9 は、相互に同一でも異なってもよく、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する１価の他の有機基を示し、ＹおよびＺは、相互に同一でも異なってもよく、アリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基またはヘテロ原子を有する１価の他の有機基を示し、かつＹおよびＺの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはＹとＺが相互に連結して少なくとも１個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、あるいはＹとＺが相互に連結して式

【００２４】

【化７】



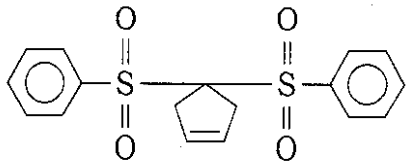
【００２５】

（但し、Ｙ’およびＺ’は相互に同一でも異なってもよく、かつ複数存在するＹ’およびＺ’はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいはＹ’とＺ’が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、ｎは２～１０の整数である。）で表される基を形成している。〕

ジスルフォニルメタン化合物の好ましい具体例としては、下記式（７）～式（１４）で表される化合物等を挙げることができる。

【００２６】

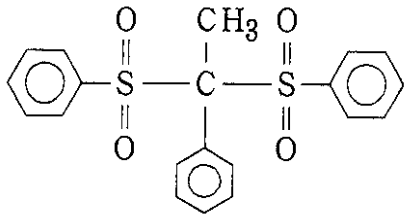
【化８】



…（7）

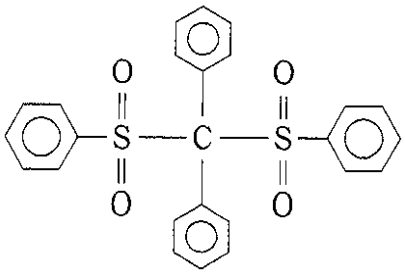
【００２７】

【化９】



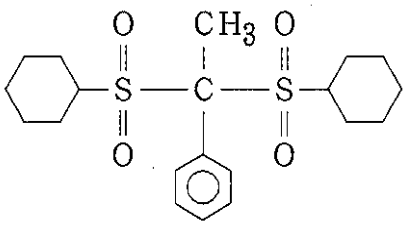
... (8)

【００２８】
【化１０】



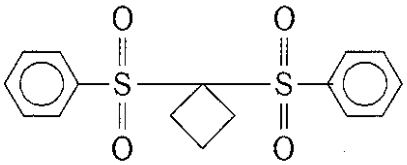
... (9)

【００２９】
【化１１】



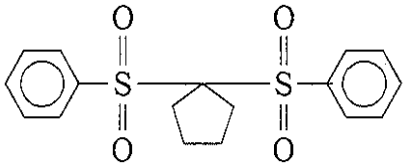
... (10)

【００３０】
【化１２】



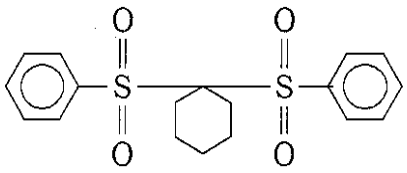
... (11)

【００３１】
【化１３】



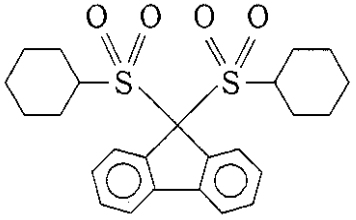
... (12)

【００３２】
【化１４】



...（１３）

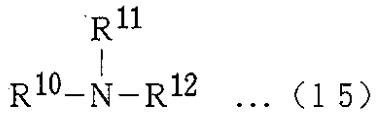
【００３３】
【化１５】



...（１４）

【００３４】
これらの酸発生剤のうち、常圧下での沸点が１６５℃以上である酸を発生する化合物が好ましく、特に、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、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、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムオクタンスルホネート、
ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、
トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、
４－ｔ－ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、
４－ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、
Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、
Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド
等が好ましい。
本発明において、酸発生剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
酸発生剤の使用量は、（Ａ）共重合体１００重量部当り、通常、０．５～２０重量部、好ましくは１～１０重量部である。

【００３５】
（Ｃ）成分
本発明における（Ｃ）成分は、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤からなる。
このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度がさらに向上するとともに、ＰＥＤの変動によるレジストパターンの線幅変化を著しく抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。
酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。
このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（１５）
【００３６】
【化１６】



...（１５）

【００３７】
（式中、R^{10}、R^{11}およびR^{12}は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数１～１５のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基または炭素数７～１５のアラルキル基を示す。）
で表される化合物（以下、「含窒素化合物（Ｉ）」という。）、同一分子内に窒素原子を２個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、窒素原子を３個以上有するジアミノ重合体（以下、「含窒素化合物（III)」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。
【００３８】
含窒素化合物（Ｉ）としては、例えば、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、ジ－ｎ－ヘキシルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジ－ｎ－ノニルアミン、ジ－ｎ－デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デシルアミン、トリ－ｎ－ドデシルアミン等のトリアルキルアミン類；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、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、１－ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。
含窒素化合物（II）としては、例えば、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、２，２’－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（３－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，４－ビス［１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル］ベンゼン、１，３－ビス［１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル］ベンゼン等を挙げることができる。
含窒素化合物（III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【００３９】
前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン等を挙げることができる。
前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、１，１－ジメチルウレア、１，３－ジメチルウレア、１，１，３，３－テトラメチルウレア、１，３－ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。
前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、Ｎ－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、８－オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、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、モルホリン、４－メチルモルホリン、ピペラジン、１，４－ジメチルピペラジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等を挙げることができる。
【００４０】
これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（Ｉ）、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物（Ｉ）の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。
本発明において、酸拡散制御剤は、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。
酸拡散制御剤の使用量は、（Ａ）共重合体１００重量部当り、通常、０．００１～１５重量部、好ましくは０．００１～１０重量部、さらに好ましくは０．００５～５重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が０．００１重量部未満では、特にレジストとしての解像度およびＰＥＤ安定性が低下する傾向があり、一方１５重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。
【００４１】
他の添加剤
本発明の感放射線性樹脂組成物には、組成物の塗布性やストリエーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。
このような界面活性剤としては、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オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、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を挙げることができ、また市販品としては、例えば、エフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３，ＥＦ３５２（トーケムプロダクツ社製）、メガファックス　Ｆ１７１、Ｆ１７３（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（旭硝子（株）製）、ＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。
界面活性剤の配合量は、（Ａ）共重合体１００重量部当り、通常、２重量部以下である。
また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示し、レジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する増感剤を配合することができる。
好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。
増感剤の配合量は、（Ａ）共重合体１００重量部当り、通常、５０重量部以下である。

また、染料および／または顔料を配合することにより、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、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。
さらに、他の添加剤として、４－ヒドロキシ－４'－メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。
【００４２】
溶剤
本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば５～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径０．２μｍ程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。
前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、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－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－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、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、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－ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；
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、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、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、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
等を挙げることができる。
これらの溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
【００４３】
レジストパターンの形成
本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、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、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め７０℃～１６０℃程度の温度で加熱処理（以下、「プレベーク」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に使用される放射線としては、酸発生剤の種類に応じて、例えば、ｉ線（波長３６５ｎｍ）等の紫外線、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）やＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のＸ線、電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用する。また、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、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、解像度、現像性およびパターン形状が優れ、特にパターンの裾引きの問題が無く、ＰＥＤ安定性に優れた、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、１３０～１６０℃の温度で３０秒以上加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行なうことが好ましい。この場合、露光後ベークの温度が１３０℃未満では、ＰＥＤ安定性の改善効果が低下する傾向があり、またレジスト膜厚など条件次第では、例えばＳｉＮ基板、SiO_2 膜にほう素、燐等をイオン注入したＢＰＳＧ基板等の上にレジストパターンを形成する際に、パターンの裾引きを生じやすく、実デバイスの製造に適さなくなるおそれがある。

次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用い、通常、１０～５０℃、３０～２００秒の条件でアルカリ現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノ－、ジ－あるいはトリ－アルキルアミン類、モノ－、ジ－あるいはトリ－アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、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を、通常、１～１０重量％、好ましくは１～５重量％の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。

このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に現像後、水洗する。

なお、レジストパターンの形成に際しては、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、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

【００４４】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

ここで、ＭｗとＭｎの測定および各レジストの評価は、下記の要領で行った。

ＭｗおよびＭｎ

東ソー（株）製ＧＰＣカラム（Ｇ２０００ＨＸＬ　２本、Ｇ３０００ＨＸＬ　１本、Ｇ４０００ＨＸＬ　１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℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするＧＰＣにより測定した。

解像度（１Ｌ１Ｓ）

設計線幅０．２６μｍのライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）を１対１の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）の最小寸法（μｍ）を、解像度（１Ｌ１Ｓ）とした。

解像度（５Ｌ１Ｓ）

スペースの設計線幅０．２６μｍの狭スペースパターン（５Ｌ１Ｓ）を形成する際、最適露光量で露光したときに解像されるスペースの最小寸法（μｍ）を、狭スペースパターンの解像度（５Ｌ１Ｓ）とした。

ＰＥＤ安定性

露光直後に露光後ベークを行って現像した場合の最適露光量と同じ露光量の放射線で露光

したレジストを、雰囲気中のアンモニア濃度を５ｐｐｂに制御したチャンバー内で２時間引き置いたのちに、露光後ベークを行って、設計線幅０．２６μｍのライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）を形成したとき、パターン上部の線幅をＬtop として
０．８５×０．２６＜Ｌtop ＜１．１×０．２６の場合を“良好”、
Ｌtop ≦０．８５×０．２６のの場合を“細り不良”、
Ｌtop ≧１．１×０．２６の場合を“太り不良”
とし、また設計線幅０．２６μｍのライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）を形成できないとき、“パターン分離せず”として評価した。

【００４５】

（Ａ）共重合体の合成

合成例１

ｐ－アセトキシスチレン１００ｇ、ｐ－ｔ－ブトキシスチレン１８ｇ、ｔ－ブチルアクリレート３５ｇおよびアゾビスイソブチロニトリル７ｇを、ジオキサン１５０ｇに溶解したのち、窒素雰囲気下、反応温度を６０℃に保持して、１６時間重合した。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して樹脂を凝固精製し、凝固した樹脂をジオキサン１５０ｇに再溶解したのち、トリエチルアミン８０ｇ、メタノール１００ｇおよび水１５ｇを添加して、沸点還流下で２４時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒および触媒を６０℃で減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させた。その後、生成した白色粉末をろ過して、減圧下５０℃で一晩乾燥した。

この樹脂は、Ｍｗが１７，２００、Ｍｗ／Ｍｎが１．７であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、ｐ－ヒドロキシスチレンとｐ－ｔ－ブトキシスチレンとｔ－ブチルアクリレートとの共重合モル比が、６１：２９：１０であった。この樹脂を、共重合体（Ａ－１）とする。

【００４６】

合成例２

ｍ－ヒドロキシスチレン８４ｇ、ｔ－ブチルメタクリレート１４ｇおよびｐ－ｔ－ブトキシスチレン３５ｇを、ジオキサン１５０ｇに溶解したのち、窒素ガスで３０分間バブリングを行った。次いで、この溶液に、アゾビスイソブチロニトリル８．２ｇを加え、窒素雰囲気下、反応温度を７０℃に保持して、２４時間重合した。重合後、反応溶液を大量のヘキサンに滴下して樹脂を凝固させ、ろ過したのち、減圧下５０℃で一晩乾燥した。

この樹脂は、Ｍｗが９，２００、Ｍｗ／Ｍｎが１．８であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、ｍ－ヒドロキシスチレンとｔ－ブチルメタクリレートとｐ－ｔ－ブトキシスチレンとの共重合モル比が、７０：１０：２０であった。この樹脂を、共重合体（Ａ－２）とする。

【００４７】

比較合成例１

ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）１２ｇおよびトリエチルアミン５ｇを、ジオキサン５０ｇに溶解した溶液に、攪拌下で、ジ－ｔ－ブチルカーボネート７．０ｇを添加し、室温でさらに6時間攪拌したのち、しゅう酸を添加してトリエチルアミンを中和した。次いで、反応溶液を大量の水中に滴下して樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を純水で数回洗浄して、ろ過したのち、減圧下５０℃で一晩乾燥した。

この樹脂は、Ｍｗが９，２００、Ｍｗ／Ｍｎが２．８であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の３０％がｔ－ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、共重合体（ａ－１）とする。

【００４８】

実施例１～７および比較例１～３

表１（但し、部は重量に基づく）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径０．２μｍのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。

その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピンコートしたのち、表２に示す条件でプレベークを行って、膜厚０．７μｍのレジスト被膜を形成した。

次いで、表２に示す条件で露光、露光後ベークを行ったのち、２．３８重量％テトラメチ

ルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、２３℃で１分間、パドル法により現像し、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。
なお、ＰＥＤ安定性を評価するために、各レジストを同一条件で塗布、プレベーク、露光したウエハーを２枚ずつ用意し、１枚は露光後直ちに露光後ベークを行い、もう１枚は雰囲気中のアンモニア濃度を５ｐｐｂに制御したチャンバー内で２時間引き置いたのちに、露光後ベークを行った。
各レジストの評価結果を、表３に示す。
【００４９】
【表１】

表　1

	共重合体（部）	酸発生剤（部）	酸拡散制御剤（部）	他の添加剤（部）	溶剤（部）
実施例１	A－1 (100)	B－1 (2) B－3 (3)	C－1 (0.5)	——	EL (400) EEP (150)
実施例２	A－1 (100)	B－1 (2) B－2 (2)	C－1 (0.3)	——	PGMEA (550)
実施例３	A－1 (100)	B－3 (5)	C－1 (0.3)	——	EL (600)
実施例４	A－1 (100)	B－6 (2)	C－1 (0.3)	——	EL (400) EEP (150)
実施例５	A－1 (90)	B－4 (3)	C－1 (0.1)	D－1 (10)	EL (400) EEP (150)
実施例６	A－2 (100)	B－5 (5)	C－1 (0.05)	——	EL (600)
実施例７	A－2 (100)	B－4 (8)	C－1 (0.05)	——	EL (300) PGMEA (250)
比較例１	a－1 (100)	B－1 (2) B－3 (3)	C－1 (0.5)	——	EL (400) EEP (150)
比較例２	a－1 (90)	B－4 (3)	C－1 (0.1)	D－1 (10)	EL (400) EEP (150)
比較例３	A－1 (100)	B－3 (5)	——	——	EL (600)

【００５０】
【表２】

表　2

	プレベーク		露光用放射線	露光後ベーク	
	温度(℃)	時間(秒)		温度(℃)	時間(秒)
実施例１	130	90	ＫｒＦエキシマレーザー（波長248nm)(*1)	130	90
実施例２	130	90	同上	140	90
実施例３	130	60	同上	140	60
実施例４	130	90	同上	140	90
実施例５	140	90	同上	145	90
実施例６	130	60	同上	140	60
実施例７	130	90	電子線（加速電圧50keV）(*2)	130	90
比較例１	90	90	ＫｒＦエキシマレーザー（波長248nm)(*1)	100	90
比較例２	140	90	同上	145	90
比較例３	130	60	同上	140	60

(*1)（株）ニコン製ステッパー NSR2005EX08A を使用。
(*2)　直描用電子線描画装置を使用。

【００５１】
【表３】
【００５２】
ここで、各実施例および比較例における酸発生剤、酸拡散制御剤、添加剤および溶剤は、下記のとおりである。
酸発生剤
Ｂ－１：ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、
Ｂ－２：ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、
Ｂ－３：ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、
Ｂ－４：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、
Ｂ－５：４－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、
Ｂ－６：Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、
酸拡散制御剤

Ｃ－１：トリｎ－ヘキシルアミン
添加剤
Ｄ－１：２，２－ビス（４－ｔ－ブトキシフェニル）プロパン
溶剤
ＥＬ　　：乳酸エチル
ＥＥＰ　　：３－エトキシプロピオン酸エチル
ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
【００５３】
【発明の効果】
本発明の感放射線性樹脂組成物は、解像度およびパターン形状が優れるとともに、特に狭スペースの加工性能に優れ、かつＰＥＤの影響が小さく、多様な微細パターンを高精度にかつ安定して形成することができる。しかも、本発明の感放射線性樹脂組成物は、紫外線、遠紫外線、Ｘ線あるいは電子線の如き各種放射線に有効に感応するものである。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型ポジ型レジストとして、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。
【表３　】

表　3

	解像度（μm）		ＰＥＤ安定性	総合評価
	１Ｌ１Ｓ	５Ｌ１Ｓ		
実施例１	0.20	0.24	良好	良好
実施例２	0.20	0.24	良好	良好
実施例３	0.20	0.24	良好	良好
実施例４	0.21	0.24	良好	良好
実施例５	0.20	0.24	良好	良好
実施例６	0.21	0.24	良好	良好
実施例７	0.21	0.24	良好	良好
比較例１	0.24	0.30	太り不良	解像度、ＰＥＤ安定性がともに低い
比較例２	—	—	—	共重合体(a-1) 中のt-ブトキシカルボニル基がプレベーク中に全て脱離し、現像時にレジストが全て溶解
比較例３	0.50	0.50	パターン分離せず	解像度、ＰＥＤ安定性が極めて劣る

フロントページの続き

(72)発明者　田辺　隆喜
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　岩永　伸一郎
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

合議体
審判長　山口　由木
審判官　秋月　美紀子
審判官　岡田　和加子

(56)参考文献　特開平４－２１１２５８（ＪＰ，Ａ）
特開平８－３３７６１６（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３１９１５５（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１２４５３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F7/004-7/18