(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
2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/046543 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070770

(22) 国際出願日: 2011 年 9 月 12 日(12.09.2011)

(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 2010-225277 2010 年 10 月 4 日(04.10.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＪＳＲ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): 伊藤　亘史 **(ITO Koji)** [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号　ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 榊原　宏和 **(SAKAKIBARA Hirokazu)** [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号　ＪＳＲ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　ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 古川　泰一 **(FURUKAWA Taiichi)** [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号　ＪＳＲ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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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)）

WO 2012/046543 A1

(54) **Title**: RESIST PATTERN FORMATION METHOD AND RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : レジストパターン形成方法及び感放射線性樹脂組成物

(57) **Abstract**: The present invention provides a resist pattern formation method comprising: (1) a resist film formation step of applying a radiation-sensitive resin composition to a substrate; (2) an exposure step; and (3) a step of developing using a developing solution containing 80 mass% or more of an organic solvent; wherein the radiation-sensitive resin composition includes: [A] a base polymer having an acid-dissociable group; [B] a radiation-sensitive acid generator containing a cation and an anion, the anion having an alicyclic group and the ratio (F/C) of fluorine atoms and carbon atoms of the anion being 0.1 to 0.5; and [C] a fluorine-containing polymer in which the content ratio of fluorine atoms is higher than that of the polymer of [A].

(57) 要約: 本発明は、（１）感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布するレジスト膜形成工程、（２）露光工程、及び（３）有機溶媒を８０質量%以上含有する現像液を用いて現像する工程、を含むレジストパターン形成方法であって、上記感放射線性樹脂組成物が、［Ａ］酸解離性基を有するベース重合体、［Ｂ］カチオンと脂環式基を有するアニオンとを含み、このアニオンのフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下である感放射線性酸発生体、及び［Ｃ］フッ素原子を含有し、［Ａ］重合体よりもフッ素原子含有率が高い重合体を含有する。

明　細　書

発明の名称 ：

レジストパターン形成方法及び感放射線性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、レジストパターン形成方法及び感放射線性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの微細化が要求されている。現在、例えばＡｒＦエキシマレーザーを用いて線幅９０ｎｍ程度の微細なレジストパターンを形成することができるが、今後はさらに微細なレジストパターン形成の要求が予想される。

[0003] 一方、液浸露光によれば同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合と同様の高解像性を達成できるとされている。そのため液浸露光は、多額な設備投資を必要とする半導体素子の製造において、コストの増大を低減しつつ高解像度を達成する技術として注目されている。

[0004] しかし、液浸露光においては、レジストに含まれる物質の液浸媒体中への溶出等によりレジスト膜が変質してその性能が低下すること、溶出した物質によって液浸媒体の屈折率が局所的に変化すること、溶出した物質がレンズ表面を汚染すること等により、リソグラフィー特性に悪影響を与える不都合が考えられる（国際公開第０４／０６８２４２号パンフレット参照）。かかる不都合に対する解決策としては、化学増幅型レジスト材料の特徴を利用して解像力を高めることが考えられ、そのような技術としては、例えば二重露光技術や二重パターニング技術が知られている。中でも、既存の装置を用いて工程を増やすことなく解像力を高める技術として、現像液にアルカリ水溶液よりも極性の低い有機溶媒を用いる技術が開示されている（特開２０００－１９９９５３号公報参照）。これは、有機溶媒を用いることで、光学コン

トラストを高くすることができ、その結果、微細レジストパターンの形成が可能となることによるものである。しかし、このような有機溶媒を用いたレジストパターン形成において、従来の樹脂組成物をレジスト膜に用いると、未解像なホールパターン、いわゆるミッシングコンタクトホールの発生が起こるという不都合がある。

[0005] 上述のような現像液に有機溶媒を用いるレジストパターン形成において、ミッシングコンタクトホールの発生が抑制されるレジストパターンの形成方法及び感放射線性樹脂組成物の組み合わせは今日まで見出されていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第０４／０６８２４２号パンフレット

特許文献2：特開２０００－１９９９５３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、その目的は有機溶媒を含む現像液を用いた場合においてミッシングコンタクトホールの発生が少なく、リソグラフィー特性に優れるレジストパターンの形成方法及び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、

（１）感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布するレジスト膜形成工程、

（２）露光工程、及び

（３）有機溶媒を８０質量％以上含有する現像液を用いて現像する工程

を含むレジストパターン形成方法であって、

上記感放射線性樹脂組成物が、

［Ａ］酸解離性基を有するベース重合体（以下、「［Ａ］重合体」と称することがある）

［Ｂ］カチオンと脂環式基を有するアニオンとを含み、このアニオンのフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下である感放射線性酸発生体（以下「［Ｂ］酸発生体」と称することがある）、及び

［Ｃ］フッ素原子を含有し、［Ａ］重合体よりもフッ素原子含有率が高い重合体（以下「［Ｃ］重合体」と称することがある）、

を含有することを特徴とする。

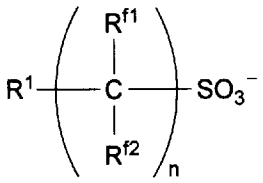
［0009］ 上記感放射線性樹脂組成物に含まれる［Ｂ］酸発生体は、脂環式基を有し、フッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が、０．１以上０．５以下であるアニオンを含んでいる。［Ｂ］酸発生体が上記特定構造を有することで、露光時に［Ｂ］酸発生体から発生する酸により［Ａ］重合体が有する酸解離性基が解離し、有機溶媒を含む現像液に対して難溶性となりレジストパターンを形成することができる。［Ｂ］酸発生体が上記特定構造を有することでミッシングコンタクトホールの発生が抑制される理由は必ずしも明らかではないが、Ｆ／Ｃを上記特定範囲として［Ｂ］酸発生体の疎水性を適度な範囲とすることで、［Ｂ］酸発生体がレジスト膜表面に偏在することを防止し、且つ［Ｂ］酸発生体が脂環式基を有することで、［Ａ］重合体との相溶性が向上し、［Ｂ］酸発生体がレジスト膜中に均一に分散することが考えられる。その結果、レジスト塗膜最表面で特異的に重合体の脱保護反応することを抑制することになり、ミッシングコンタクトホールの発生を効果的に防止することができると考えられる。また、［Ａ］重合体よりもフッ素原子含有率が高い［Ｃ］重合体を用いることで、レジスト塗布時に［Ｃ］重合体がレジスト膜表面に偏在し、レジストに撥水性が付与され液浸露光により適したレジスト膜を形成することができる。従って、有機溶媒を８０質量％以上含有する現像液を用いて現像を行う当該レジストパターン形成方法において、上記特定構造を有する組成物を組み合わせることにより、ミッシングコンタクトホールの発生が抑制されリソグラフィー特性に優れるレジストパターン形成を可能としている。

［0010］ ［Ａ］重合体の酸解離性基が、単環又は多環の脂環式炭化水素基を有する

ことが好ましい。これにより酸解離性に優れ、充分な感度を得ることができる。

[0011] ［Ｂ］酸発生体のアニオンは、下記式（１）で表されることが好ましい。

[化1]



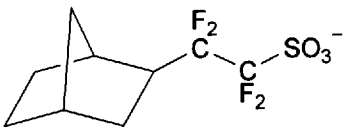
（１）

（式（１）中、Ｒ^{1}は、単環又は多環の脂環式基を含む１価の有機基である。ｎは、１又は２である。Ｒ^{f1}及びＲ^{f2}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数１～４のフッ素化アルキル基である。但し、Ｒ^{f1}及びＲ^{f2}がいずれも水素原子である場合は除く。また、Ｒ^{f1}及びＲ^{f2}がそれぞれ複数の場合、複数のＲ^{f1}及びＲ^{f2}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。）

[0012] ［Ｂ］酸発生体のアニオンが上記の特定構造を有することで、［Ｂ］酸発生体がレジスト膜中により均一に分散し、露光部における酸の偏在的な発生を効果的に抑制することができる。

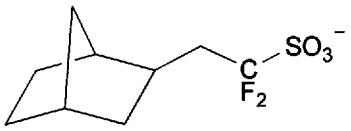
[0013] ［Ｂ］酸発生体の脂環式基を有するアニオンが、下記式（２）～（５）でそれぞれ表されるアニオンからなる群より選ばれる少なくとも１種のアニオンであることが好ましい。

[0014] [化2]



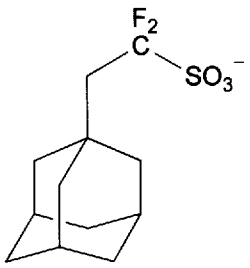
（２）

[0015] [化3]



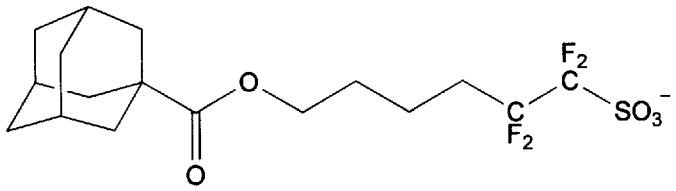
（３）

[0016] [化4]



(4)

[0017] [化5]



(5)

[0018] ［Ｂ］酸発生体が、上記特定のアニオンを含むことにより、レジスト膜中における［Ｂ］酸発生体の分散性がより向上し、ミッシングコンタクトホール発生の抑制性を更に高めることができる。

[0019] 上記現像液に含有される有機溶媒は、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒及び炭化水素系溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒であることが好ましい。このように特定の有機溶媒を使用することで、所定のレジスト組成物との適切な組み合わせを実現でき、よりリソグラフィー特性に優れたレジストパターンを得ることができる。

[0020] また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、

［Ａ］酸解離性基を有するベース重合体、

［Ｂ］カチオンと脂環式基を有するアニオンとを含み、このアニオンのフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下である感放射線性酸発生体、及び

［Ｃ］フッ素原子を含有し、［Ａ］重合体よりもフッ素原子含有率が高い重合体を含有することを特徴とする。当該感放射線性樹脂組成物によれば、有機溶媒を含有する現像液を用いるレジストパターン形成方法において、ミ

ッシングコンタクトホールの発生を効果的に抑制することができる。

発明の効果

[0021] 本発明は、液浸露光用として好適であり、有機溶媒を含む現像液を用いた場合におけるミッシングコンタクトホールの発生が少なく、リソグラフィー特性に優れるレジストパターンの形成方法及び感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0022] ＜レジストパターン形成方法＞

本発明は、（１）感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布するレジスト膜形成工程、（２）露光工程、及び（３）有機溶媒を８０質量％以上含有する現像液を用いて現像する工程を含むレジストパターン形成方法であって、上記感放射線性樹脂組成物が、［Ａ］酸解離性基を有するベース重合体、［Ｂ］カチオンと脂環式基を有するアニオンとを含み、このアニオンのフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下である感放射線性酸発生体、及び［Ｃ］フッ素原子を含有し、［Ａ］重合体よりもフッ素原子含有率が高い重合体を含有することを特徴とする。以下、各工程を詳述する。

[0023] ［工程（１）］

本工程では、本発明に用いられる組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する。基板としては、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従来公知の基板を使用できる。また、例えば特公平６－１２４５２号公報や特開昭５９－９３４４８号公報等に開示されている有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に形成してもよい。

[0024] 塗布方法としては、例えば回転塗布（スピンコーティング）、流延塗布、ロール塗布等が挙げられる。なお、形成されるレジスト膜の膜厚としては、通常０．０１μｍ～１μｍであり、０．０１μｍ～０．５μｍが好ましい。

[0025] 当該組成物を塗布した後、必要に応じてプレベーク（ＰＢ）によって塗膜中の溶媒を揮発させてもよい。ＰＢの加熱条件としては、当該組成物の配合

組成によって適宜選択されるが、通常３０℃～２００℃程度であり、５０℃～１５０℃が好ましい。

[0026] 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に、例えば特開平５－１８８５９８号公報等に開示されている保護膜をレジスト層上に設けることもできる。さらに、レジスト層からの酸発生剤等の流出を防止するために、例えば特開２００５－３５２３８４号公報等に開示されている液浸用保護膜をレジスト層上に設けることもできる。なお、これらの技術は併用できる。

[0027] ［工程（２）］

本工程では、工程（１）で形成したレジスト膜の所望の領域に特定パターンのマスク、及び必要に応じて液浸液を介して縮小投影することにより露光を行う。例えば、ホールパターンはレジストを塗布した基板に、所望のドットパターンマスクを介して縮小投影露光を行い、現像することにより得ることができる。また、トレンチパターンは例えば、所望の領域にアイソラインパターンマスクを介して縮小投影露光を行うことにより、アイソトレンチパターンを形成することができる。露光は所望のパターンとマスクパターンによって２回以上行ってもよい。２回以上露光を行う場合は、露光は連続して行うことが好ましい。複数回露光する場合、例えば所望の領域にラインアンドスペースパターンマスクを介して第１の縮小投影露光を行い、続けて第１の露光を行った露光部に対してラインが交差するように第２の縮小投影露光を行い、特に、第１の露光部と第２の露光部とを直交させることにより、露光部で囲まれた未露光部において円状のコンタクトホールパターンを形成することができる。なお、露光の際に用いられる液浸液としては水やフッ素系不活性液体等が挙げられる。液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がＡｒＦエキシマレーザー光（波長１９３ｎｍ）である場合、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。使用する水として

は蒸留水が好ましい。

[0028] 露光に使用される放射線としては、［Ｂ］酸発生体の種類に応じて適宜選択されるが、例えば紫外線、遠紫外線、Ｘ線、荷電粒子線等が挙げられる。これらのうち、ＡｒＦエキシマレーザーや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。露光量等の露光条件は、当該組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選択される。本発明のレジストパターン形成方法においては露光工程を複数回有してもよく、複数回の露光は同じ光源を用いても異なる光源を用いても良いが、１回目の露光には、ＡｒＦエキシマレーザー光を用いることが好ましい。

[0029] また、露光後にポストエクスポージャーベーク（ＰＥＢ）を行なうことが好ましい。ＰＥＢを行なうことにより、当該組成物中の酸解離性基の解離反応を円滑に進行できる。ＰＥＢの加熱条件としては、通常３０℃～２００℃であり、５０℃～１７０℃が好ましい。

[0030] ［工程（３）］

本工程では、工程（２）の露光後に有機溶媒を８０質量％以上含有するネガ型現像液を用いて現像を行いレジストパターンを形成する。ネガ型現像液とは低露光部及び未露光部を選択的に溶解・除去させる現像液のことである。ネガ型現像液として用いられる有機溶媒は、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系有機溶媒、アミド系溶媒、エステル系有機溶媒及び炭化水素系溶媒からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0031] アルコール系溶媒としては、例えば

メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉｓｏ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉｓｏ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｉｓｏ－ペンタノール、２－メチルブタノール、ｓｅｃ－ペンタノール、ｔｅｒｔ－ペンタノール、３－メトキシブタノール、ｎ－ヘキサノール、２－メチルペンタノール、ｓｅｃ－ヘキサノール、２－エチルブタノール、ｓｅｃ－ヘプタノール、３－ヘプタノール、ｎ－オ

クタノール、２－エチルヘキサノール、ｓｅｃ－オクタノール、ｎ－ノニルアルコール、２，６－ジメチル－４－ヘプタノール、ｎ－デカノール、ｓｅｃ－ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、ｓｅｃ－テトラデシルアルコール、ｓｅｃ－ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール系溶媒；

エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、２，４－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，５－ヘキサンジオール、２，４－ヘプタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒；

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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ－２－エチルブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール部分エーテル系溶媒等が挙げられる。

[0032] エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル等が挙げられる。

[0033] ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、２－ブタノン、メチル－ｎ－プロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル－ｉｓｏ－ブチルケトン、メチルアミルケトン、エチル－ｎ－ブチルケトン、メチル－ｎ－ヘキシルケトン、ジ－ｉｓｏ－ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン、２，４－ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等のケトン系溶媒が挙げられる。

[0034] アミド系溶媒としては、例えばN，N’－ジメチルイミダゾリジノン、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、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、Ｎ－メチルプロピオンアミド、Ｎ－メチルピロリドン等が挙げられる。

[0035] エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉｓｏ－プロピル、酢酸－ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸ｉｓｏ－ブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ｎ－ペンチル、酢酸ｓｅｃ－ペンチル、酢酸３－メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸２－エチルブチル、酢酸２－エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ｎ－ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ｎ－ブチル

、プロピオン酸ｉｓｏ－アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ－ｎ－ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸ｎ－アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等が挙げられる。

[0036] 炭化水素系溶媒としては、例えば

ｎ－ペンタン、ｉｓｏ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｉｓｏ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｉｓｏ－ヘプタン、２，２，４－トリメチルペンタン、ｎ－オクタン、ｉｓｏ－オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ｎ－プロピルベンゼン、ｉｓｏ－プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、ｉｓｏ－ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ－ｉｓｏ－プロピルベンセン、ｎ－アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0037] これらのうち、メチルアミルケトン、酢酸－ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミルが好ましい。これらの有機溶媒は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0038] 現像液中の有機溶媒の含有量は８０質量％以上が好ましく、８５質量％以上がより好ましく、９０質量％以上が更に好ましい。現像液に含まれる有機溶媒を上記範囲とすることにより、未露光部分を効果的に溶解・除去させることができ、現像特性及びリソグラフィー特性に優れたレジストパターンを形成することができる。尚、有機溶媒以外の成分としては、例えば水、シリコンオイル等が挙げられる。

[0039] 現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。界面活性剤としては例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

[0040] 現像方法としては、例えば現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴

霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0041] 当該レジストパターン形成方法では、工程（３）の現像後にレジスト膜をリンス液により洗浄を行っても良い。また、リンス工程におけるリンス液としても有機溶媒を使用することができ、発生したスカムを効率よく洗浄することができる。リンス液としては、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒等が好ましい。これらのうちアルコール系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、炭素数６～８の１価のアルコール系溶媒がより好ましい。炭素数６～８の１価のアルコールとしては直鎖状、分岐状又は環状の１価のアルコールが挙げられ、例えば、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、４－メチル－２－ペンタノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール、４－オクタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。これらのうち、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、４－メチル－２－ペンタノールが好ましい。

[0042] 上記リンス液の各成分は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。リンス液中の含水率は、１０質量％以下が好ましく、さらにより好ましくは５質量％以下、特に好ましくは３質量％以下である。含水率を１０質量％以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。なお、リンス液には後述する界面活性剤を添加できる。

[0043] 洗浄処理の方法としては、例えば一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

[0044] ＜感放射線性樹脂組成物＞

本発明に用いられる感放射線性樹脂組成物は、［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生体、及び［Ｃ］重合体を含有する。［Ａ］重合体は酸解離性基を有し、［

Ｂ］酸発生体から発生した酸の作用により酸解離性基が解離することで［Ａ］重合体の極性が増大する。［Ｂ］酸発生体は、カチオンと脂環式基を有するアニオンとを含み、このアニオンのフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下であるため、レジスト膜表面に偏在化することなく均一に分散し、脂環式基を有するために［Ａ］重合体との相溶性が良好となる。［Ｃ］重合体は、フッ素原子を含有し、［Ａ］重合体よりもフッ素原子含有率が高く、レジスト膜表面に偏在するため撥水性を付与することができ、液浸露光により適したレジスト膜の形成に寄与する。また、当該組成物は本発明の効果を損なわない範囲で任意成分を含有してもよい。以下、各成分について詳述する。

[0045] ＜［Ａ］重合体＞

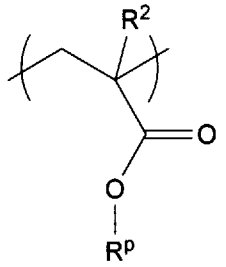
［Ａ］重合体は酸解離性基を有する構造単位を含有し、酸の作用によりこの酸解離性基が解離することで極性が増大するベース重合体である。なお、ベース重合体とは、感放射線性樹脂組成物から形成されるレジストパターンを構成する重合体のうち主成分となる重合体をいい、好ましくは、レジストパターンを構成する全重合体に対して５０質量％以上を占める重合体をいう。また、「酸解離性基」とは、カルボキシル基等の極性官能基中の水素原子を置換する基であって、露光により［Ｂ］酸発生体から発生した酸の作用により解離する基を意味する。［Ａ］重合体が有する具体的な酸解離性基としては次の一般式（７）で表される基等が挙げられる。

[0046] ［構造単位（Ｉ）］

［Ａ］重合体の酸解離性基を有する構造単位としては、例えば下記式（６）で表される構造単位（Ｉ）を挙げることができる。

[0047]

[化6]

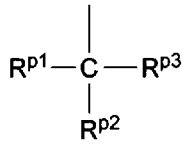


（6）

（式（６）中、Ｒ^{2}は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｒ^{p}は酸解離性基である。）

[0048] 上記Ｒ^{p}で表される酸解離性基としては下記式（７）で表される基が好ましい。

[0049] [化7]



（7）

（式（７）中、Ｒ^{p1}、Ｒ^{p2}及びＲ^{p3}は炭素数１～４のアルキル基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基又は炭素数４～２０の１価の複素環式基である。Ｒ^{p2}及びＲ^{p3}は互いに結合してそれらが結合している炭素原子と共に炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。）

[0050] 上記Ｒ^{p1}、Ｒ^{p2}及びＲ^{p3}で表される炭素数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、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。

[0051] 上記Ｒ^{p1}、Ｒ^{p2}及びＲ^{p3}で表される炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基としては、例えば

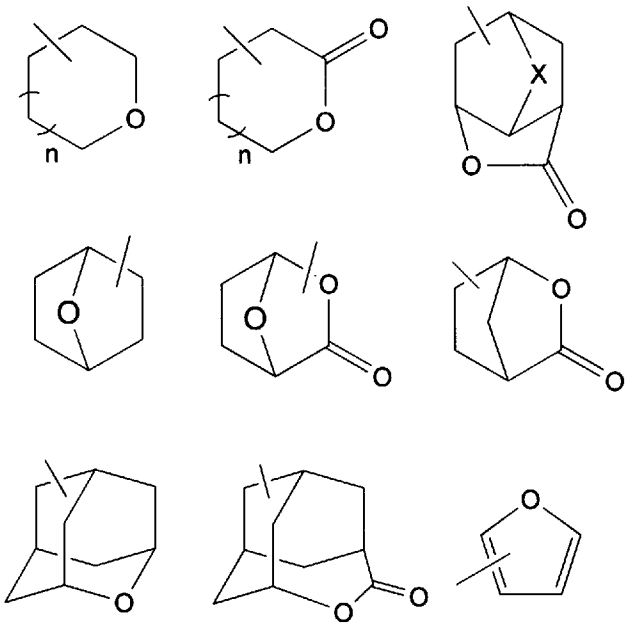
アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格等の有橋式骨格を有する多環の脂環式基；

シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン骨格を有する単環の

脂環式基が挙げられる。また、これらの基は、例えば炭素数１～１０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の１種以上で置換されていてもよい。

[0052] 上記R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}で表される炭素数４～２０の１価の複素環式基としては、例えば、下記式で表される基を挙げることができる。なお下記式中、ｎは、０～３の整数を表し、Ｘは、酸素原子またはメチレン基を表す。

[0053] [化8]

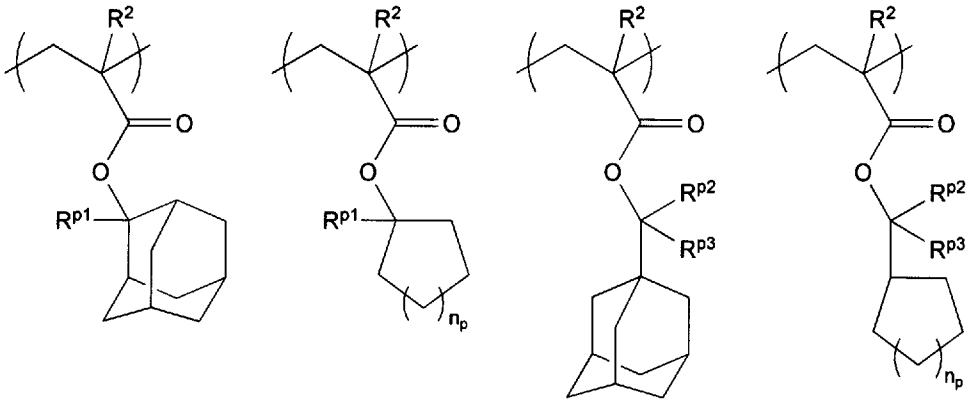


[0054] 上記式（７）としては、R^{p1}が炭素数１～４のアルキル基であり、R^{p2}及びR^{p3}が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともにアダマンタン骨格又はシクロアルカン骨格を有する２価の基を形成することが好ましい。

[0055] 構造単位（Ｉ）としては、例えば下記式（６－１）～（６－４）で表される構造単位が挙げられる。

[0056]

[化9]



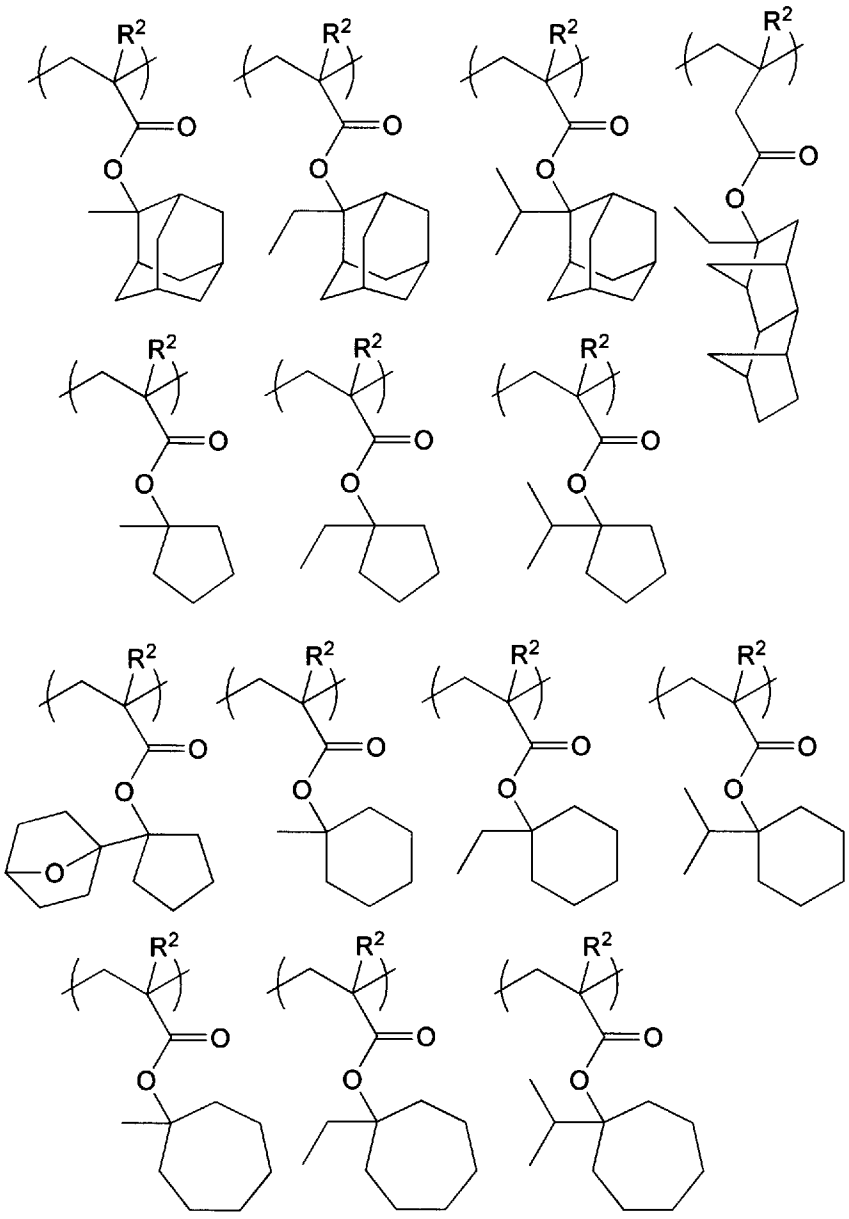
(6-1) (6-2) (6-3) (6-4)

（式（６－１）～（６－４）中、R^2は上記式（６）と同義である。R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}は上記式（７）と同義である。n_pは１～４の整数である。）

[0057] 上記式（６）又は（６－１）～（６－４）で表される構造単位としては、例えば下記式で表される構造単位が挙げられる。

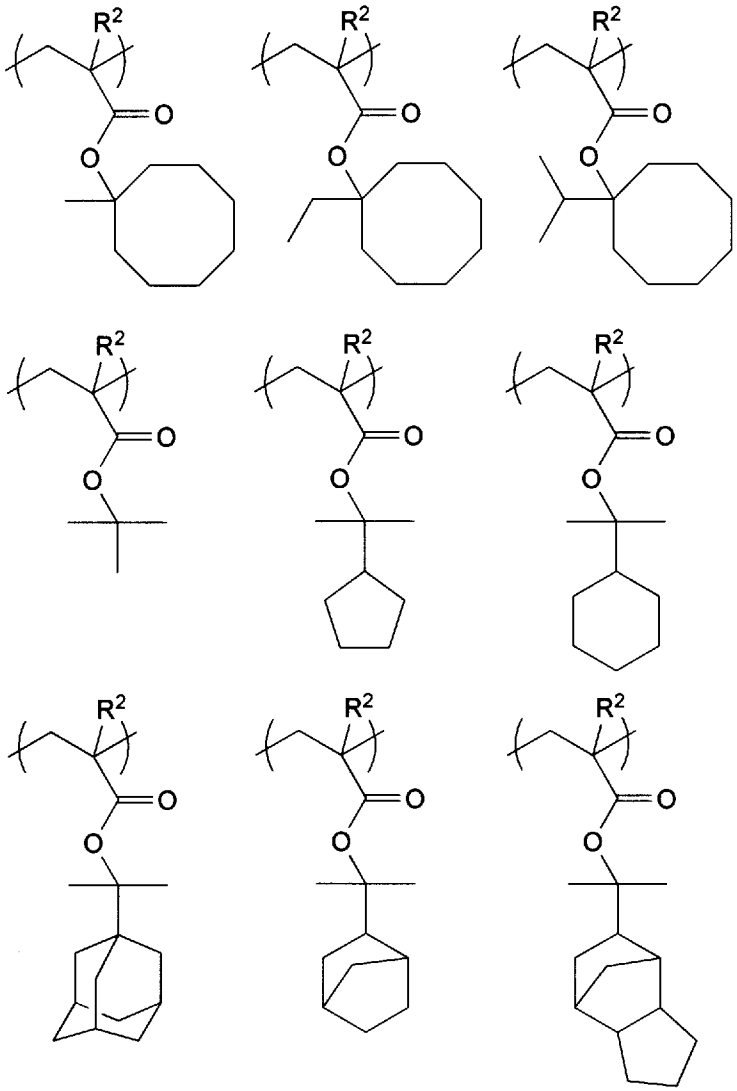
[0058]

[化10]



[0059]

[化11]



（式中、Ｒ２は上記式（６）と同義である）

[0060] ［Ａ］重合体において、構造単位（Ｉ）の含有率は、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対する構造単位（Ｉ）の総量が１０モル％を超えることが好ましく、２０モル％～６０モル％であることがより好ましい。なお、［Ａ］重合体は構造単位（Ｉ）を１種、又は２種以上有してもよい。

[0061] ［構造単位（ＩＩ）］

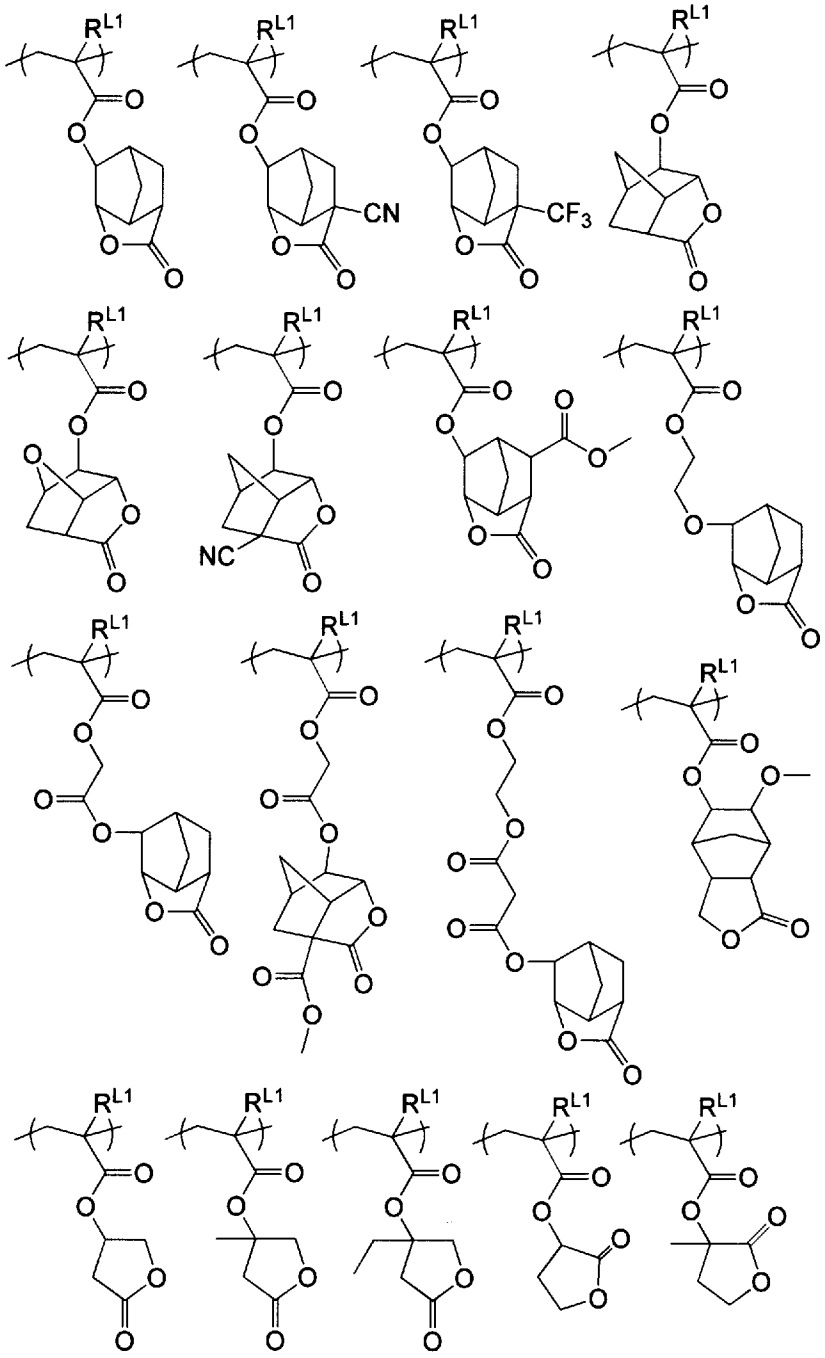
［Ａ］重合体は、ラクトン構造及び／又は環状カーボネート構造を有する構造単位（ＩＩ）を有することが好ましい。このような構造単位（ＩＩ）を有することによりレジスト膜の基板への密着性を向上できる。ここで、ラク

トン構造とは、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－構造を含むひとつの環（ラクトン環）を含有する環式基を表す。ラクトン環を１つめの環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

[0062] ラクトン構造を有する構造単位（ＩＩ）としては、例えば、下記式で表される構造単位が挙げられる。

[0063]

[化12]

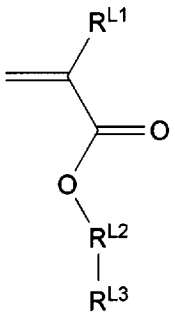


（式中、R^{L1}は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

[0064] ラクトン構造を含む構造単位（ＩＩ）を生じさせる単量体としては、下記式（Ｌ－１）で表される化合物が挙げられる。

[0065]

[化13]



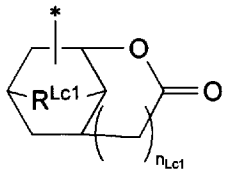
(L-1)

（式（Ｌ－１）中、R^{L1}は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R^{L2}は単結合または２価の連結基である。R^{L3}はラクトン構造を有する１価の有機基である。）

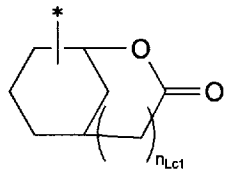
[0066] R^{L2}が表す２価の連結基としては、例えば炭素数１～２０の２価の直鎖状又は分岐状の炭化水素基等が挙げられる。

[0067] R^{L3}が表すラクトン構造を有する１価の有機基としては、例えば下記式（Ｌ３－１）～（Ｌ３－６）で表される基が挙げられる。

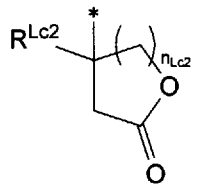
[0068] [化14]



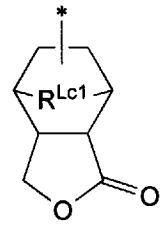
(L3-1)



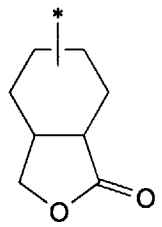
(L3-2)



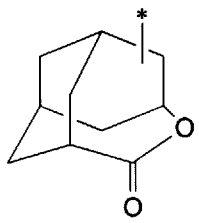
(L3-3)



(L3-4)



(L3-5)



(L3-6)

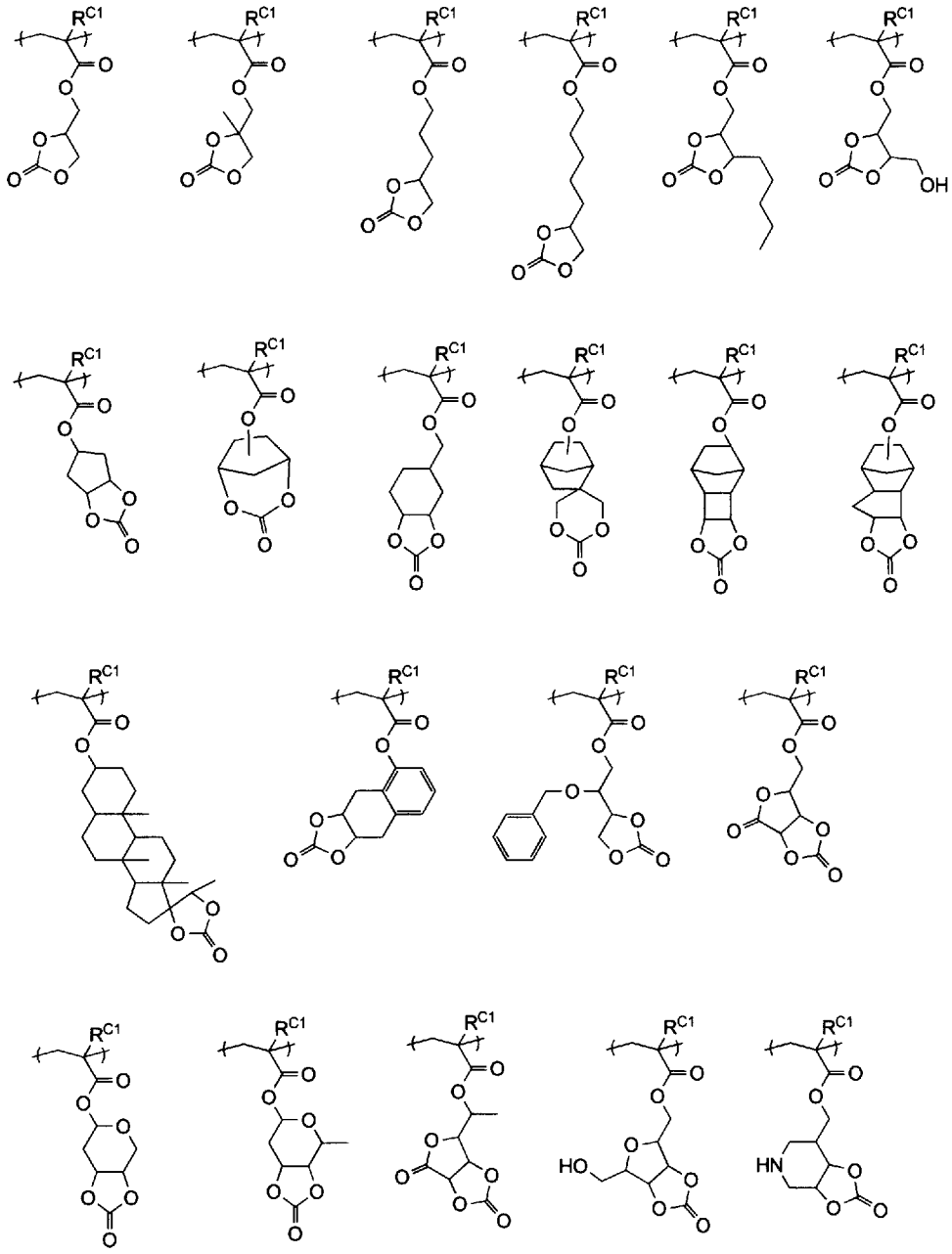
（式（Ｌ３－１）～（Ｌ３－６）中、R^{Lc1}は酸素原子又はメチレン基である。R^{Lc2}は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基である。n_{Lc1}は０又は１である。n_{Lc2}は０～３の整数である。＊は上記式（Ｌ－１）中、R^{L2}に結合する結合手を表す。なお、式（Ｌ３－１）～（Ｌ３－６）で表される基は置

換基を有していてもよい。）

[0069] 上記ラクトン構造を有する構造単位（ＩＩ）を与える好ましい単量体としては、例えば国際公開２００７／１１６６６４号パンフレット段落［００４３］に記載の単量体が挙げられる。

[0070] また、環状カーボネート構造を有する構造単位（ＩＩ）としては、例えば、下記式で表される構造単位が挙げられる。なお上記式中、R^{C1}は、水素原子又はメチル基である。

[0071] [化15]



[0072] ［Ａ］重合体において、構造単位（ＩＩ）の含有率は、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対する構造単位（ＩＩ）の総量が１０モル％を超えることが好ましく、３０モル％～６０モル％であることがより好ましい。なお［Ａ］重合体は構造単位（ＩＩ）を１種、又は２種以上を有してもよい。

[0073] また、［Ａ］重合体は、上記構造単位（Ｉ）及び／又は（ＩＩ）以外のその他の構造単位を含んでいてもよい。

[0074] ［その他の構造単位］

上記構造単位（Ｉ）及び／又は（ＩＩ）以外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ー１ーイル、（メタ）アクリル酸３ーメチルアダマンタンー１ーイル、（メタ）アクリル酸３ーエチルアダマンタンー１ーイル、（メタ）アクリル酸３ーヒドロキシアダマンタンー１ーイル、（メタ）アクリル酸３，５ージヒドロキシアダマンタンー１ーイル、（メタ）アクリル酸３ーシアノアダマンタンー１ーイル、（メタ）アクリル酸３ーカルボキシアダマンタンー１ーイル、（メタ）アクリル酸３，５ージカルボキシアダマンタンー１ーイル、（メタ）アクリル酸３ーカルボキシー５ーヒドロキシアダマンタンー１ーイル、（メタ）アクリル酸３ーメトキシカルボニルー５ーヒドロキシアダマンタンー１ーイル等の単量体に由来する構造単位等が挙げられる。

[0075] 本発明に用いられる感放射線性樹脂組成物の固形分（溶媒を除いた成分）に含まれる［Ａ］重合体の含有量としては、５０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がより好ましく、８５質量％以上が更に好ましい。［Ａ］重合体の含有量を上記範囲とすることによりレジストパターン形成性をより向上することができる。

[0076] ＜［Ａ］重合体の合成方法＞

［Ａ］重合体は、例えば所定の各構造単位に対応する単量体を、ラジカル重合開始剤を使用し、適当な溶媒中で重合することにより製造できる。このような合成方法としては、例えば、単量体及びラジカル開始剤を含有する溶液を、反応溶媒又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及

び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、反応溶媒又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が挙げられる。

[0077] 上記重合に使用されるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、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）等が挙げられる。これらの開始剤は単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0078] 上記重合に使用される溶媒としては、例えば

ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン等のアルカン類；

シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；

クロロブタン類、ブロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；

酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；

アセトン、２－ブタノン、４－メチル－２－ペンタノン、２－ヘプタノンなどのケトン類；

テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；

メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、４－メチル－２－ペンタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0079] 上記重合における反応温度としては、通常４０℃～１５０℃程度であれば

よく、５０℃～１２０℃が好ましい。反応時間としては、通常１時間～４８時間程度であればよく、１時間～２４時間が好ましい。

[0080] ［Ａ］重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）法によるポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）としては、１，０００～１００，０００が好ましく、１，０００～５０，０００がより好ましく、１，０００～３０，０００が特に好ましい。［Ａ］重合体のＭｗを上記範囲とすることで、レジストとして用いるのに充分なレジスト溶剤への溶解性があり、かつ、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好となる。

[0081] ［Ａ］重合体のＭｗとＧＰＣ法によるポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）としては、通常１～３であり、好ましくは１～２である。

[0082] ＜［Ｂ］酸発生体＞

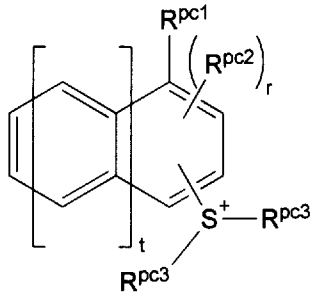
［Ｂ］酸発生体は、露光により酸を発生し、その酸により［Ａ］重合体中に存在する酸解離性基を解離させる。その結果［Ａ］重合体が有機溶剤を含む現像液に難溶性となる。当該組成物における［Ｂ］酸発生体の含有形態としては、後述するような化合物の形態（以下、適宜「［Ｂ］酸発生剤」と称することがある）でも、アニオン又はカチオンが重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態の混合物でもよい。

[0083] 本発明に用いられる［Ｂ］酸発生体はカチオンと脂環式基を有するアニオンとを含み、このアニオンのフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下である。［Ｂ］酸発生体のアニオンが脂環式基を有することにより、［Ｂ］酸発生体は樹脂との相溶性や組成物としての適性に優れる。また、このアニオンに含まれるフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下であることにより、［Ｂ］酸発生体がレジスト膜表面近傍に偏在することなく均一に分散する。このように［Ｂ］酸発生体がレジスト膜中に均一に分散することにより、レジスト膜表面における酸の過度な発生が抑制され、レジスト塗膜最表面で特異的に重合体の脱保護反応するのを抑制することができるため、結果としてミッシングコンタク

トホールの発生を防止することができる。

[0084] ［Ｂ］酸発生体に含まれるカチオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン、チオフェニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン又はピリジニウムカチオン等が挙げられる。これらのカチオンのうち、スルホニウムカチオン及びチオフェニウムカチオンが好ましく、下記式（Ｂ－ｐｃ）で表されるカチオンがより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオンが特に好ましい。

[0085] [化16]



（Ｂ-ｐｃ）

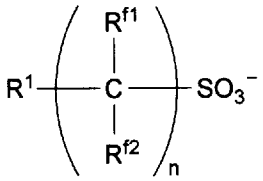
（式（Ｂ－ｐｃ）中、R^{pc1}は水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシル基又は炭素数２～１１のアルコキシカルボニル基である。R^{pc2}は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシル基又は炭素数１～１０のアルカンスルホニル基である。R^{pc3}はそれぞれ独立して炭素数１～１０のアルキル基、フェニル基又はナフチル基である。なお、２個のR^{pc3}は相互に結合して炭素数２～１０の２価の基を形成していてもよい。ｔは０～２の整数を表し、ｒは０～１０の整数を表す。）

[0086] ［Ｂ］酸発生体に含まれるアニオンは脂環式基を有し、アニオンに含まれるフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下であり、中でも、（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．４以下であることが好ましく、０．１以上０．３以下であることがより好ましい。

[0087] ［Ｂ］酸発生体のアニオンは、下記式（１）で表されることが好ましい。

[0088]

[化17]



（1）

（式（１）中、Ｒ１は単環又は多環の脂環式基を含む１価の有機基である。ｎは１又は２である。Ｒｆ１及びＲｆ２はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子又は炭素数１～４のフッ素化アルキル基である。但し、Ｒｆ１及びＲｆ２がいずれも水素原子である場合は除く。また、Ｒｆ１及びＲｆ２が複数ある場合、複数のＲｆ１及びＲｆ２は同一であっても異なっていてもよい。）

[0089] 上記式（１）中、Ｒ１で表される脂環式基を含む１価の有機基としては、例えば

シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン骨格を有する単環の脂環式基を含む１価の炭化水素基；

アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格等の有橋式骨格を有する多環の脂環式基を含む１価の炭化水素基が挙げられる。

[0090] 上記１価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ｉ－プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等の炭素数１～１０の鎖状炭化水素基の少なくとも１つの水素原子が上記脂環式基で置換された基を挙げることができる。

[0091] また、これらの基と酸素原子、硫黄原子、エーテル基、エステル基、カルボニル基、イミノ基及びアミド基からなる群より選ばれる１種以上の基とを組み合わせた基等が挙げられる。

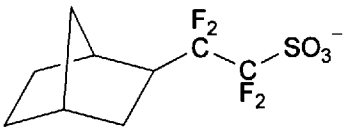
[0092] 上記式（１）中、炭素数１～４のフッ素化アルキル基としては、例えばフッ素化メチル基、フッ素化エチル基、フッ素化ｎ－プロピル基、フッ素化ｉ－プロピル基、フッ素化ｎ－ブチル基、フッ素化ｔ－ブチル基等が挙げられる。

[0093] このようなアニオンとしては、例えばノルボルナン誘導体類、アダマンタ

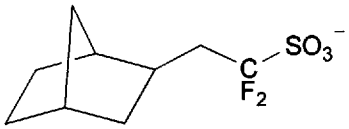
ン誘導体類、デオキシコール酸エステル類、リトコール酸エステル類等のうち、上記（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下であるものが挙げられる。

[0094] 中でも、上記［Ｂ］酸発生体のアニオンとしては、下記式（２）～（５）、及び（８）～（２５）で表されるものをあげることができ、これらの中でも下記式（２）～（５）で表されるアニオンがより好ましい。尚、式中「Ｍｅ」はメチル基を表す。

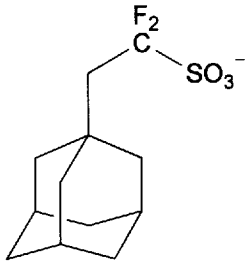
[0095] [化18]


（２）

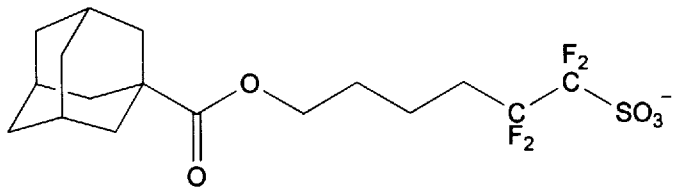
[0096] [化19]


（３）

[0097] [化20]

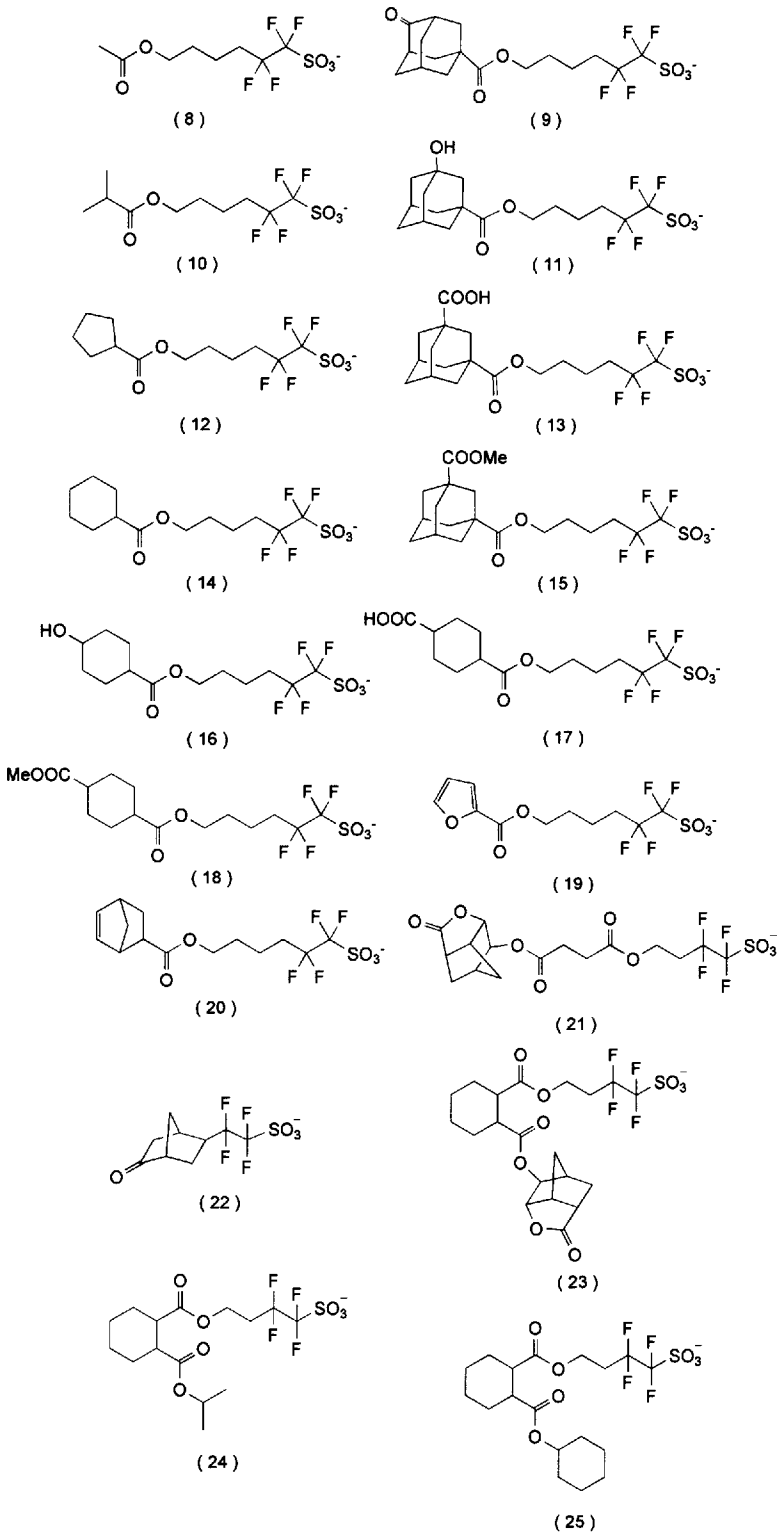

（４）

[0098] [化21]


（５）

[0099]

[化22]



[0100] [B]酸発生体のアニオンに含まれるフッ素原子と炭素原子との原子数比（F／C）は^{13}C－NMR、^{1}H－NMR、IRスペクトルを測定することに

より求めることができる。

[0101] また、上記アニオン中に芳香族基を含まないことが好ましい。アニオン中に芳香族基を含まないことにより、レジスト塗膜中のＡｒＦレーザー透過率が向上し、レジスト膜表面からレジスト基板付近まで均一にＡｒＦレーザーが照射されることでレジストパターンの矩形性が向上する。

[0102] ［Ｂ］酸発生体の具体例としては、

スルホニウム塩として、例えばトリフェニルスルホニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２－イルー１，１－ジフルオロエタンスルホネート、４－シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、４－メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１，１，２，２－テトラフルオロー６－（１－アダマンタンカルボニロキシ）－ヘキサン－１－スルホネート及びトリフェニルスルホニウム２－アダマンチルー１，１－ジフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。これらのうち、トリフェニルスルホニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２－イルー１，１－ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１，１，２，２－テトラフルオロー６－（１－アダマンタンカルボニロキシ）－ヘキサン－１－スルホネート及びトリフェニルスルホニウム２－アダマンチルー１，１－ジフルオロエタンスルホネートが好ましい。

[0103] テトラヒドロチオフェニウム塩として、例えば１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェ

ニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート及び１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0104] ヨードニウム塩として、例えばジフェニルヨードニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート及びビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0105] これらの［Ｂ］酸発生体は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。また、他の酸発生体として公知のスルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物などを併用することもできる。

[0106] 本発明に用いられる感放射線性樹脂組成物の固形分（溶媒を除いた成分）に含まれる［Ｂ］酸発生体の含有量としては５質量％以上１０質量％以下が好ましく、８質量％以上９質量％以下がより好ましい。［Ｂ］酸発生体の含有量を上記範囲とすることにより、露光時に充分な酸を発生することができる。特に、［Ｂ］酸発生体が酸発生剤である場合の使用量としては、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、［Ａ］重合体１００質量部に対して、通常、０．１質量部以上１５質量部以下が好ましく、３質量部以上１５質量部以下がより好ましく、５質量部以上１２質量部以下がさらに好ましい。この場合、［Ｂ］酸発生剤の使用量が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り、一方１５質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、所望のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

[0107] ＜［Ｃ］重合体＞

［Ｃ］重合体は、［Ａ］重合体よりフッ素原子含有率が高い重合体である。当該レジストパターン形成方法で用いられる感放射線性樹脂組成物は［Ｃ

］重合体を含有することによって、レジスト膜を形成した際に、膜中の［C］重合体の撥水性的特徴により、その分布がレジスト膜表面近傍で偏在化する傾向がある。そのため、液浸露光時に酸発生剤や酸拡散制御剤等が液浸媒体に溶出することを抑制でき好ましい。また、この［C］重合体の撥水性的特徴により、レジスト膜と液浸媒体との前進接触角が所望の範囲に制御でき、バブル欠陥の発生を抑制できる。さらに、レジスト膜と液浸媒体との後退接触角が高くなり水滴が残らずに高速でのスキャン露光が可能となる。ここで、［C］重合体としては、上記性質を有する限り特に限定されないが、フッ素化アルキル基を有することが好ましい。［C］重合体が構造中にフッ素化アルキル基を有すると、上記特性がさらに向上する。

[0108] 本発明における［C］重合体は、フッ素を構造中に含む単量体を１種類以上重合することにより形成される。フッ素を構造中に含む単量体としては、主鎖にフッ素原子を含むもの、側鎖にフッ素原子を含むもの、主鎖と側鎖にフッ素原子を含むものが挙げられる。

[0109] 主鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、α－フルオロアクリレート化合物、α－トリフルオロメチルアクリレート化合物、β－フルオロアクリレート化合物、β－トリフルオロメチルアクリレート化合物、α，β－フルオロアクリレート化合物、α，β－トリフルオロメチルアクリレート化合物、１種類以上のビニル部位の水素がフッ素或いはトリフルオロメチル基等で置換された化合物等が挙げられる。

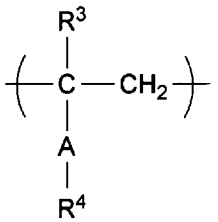
[0110] また、側鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、ノルボルネンのような脂環式オレフィン化合物の側鎖がフッ素或いはフルオロアルキル基やその誘導体であるもの、アクリル酸或いはメタクリル酸のフルオロアルキル基やその誘導体のエステル化合物、１種類以上のオレフィンの側鎖（二重結合を含まない部位）がフッ素或いはフルオロアルキル基やその誘導体であるもの等が挙げられる。

[0111] 更に、主鎖と側鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、α－フルオロアクリル酸、β－フルオロアクリル酸、α，β－フルオロアクリル酸、

α－トリフルオロメチルアクリル酸、β－トリフルオロメチルアクリル酸、α，β－トリフルオロメチルアクリル酸等のフルオロアルキル基やその誘導体のエステル化合物、１種類以上のビニル部位の水素がフッ素或いはトリフルオロメチル基等で置換された化合物の側鎖をフッ素或いはフルオロアルキル基やその誘導体で置換したもの、１種類以上の脂環式オレフィン化合物の二重結合に結合している水素をフッ素原子或いはトリフルオロメチル基等で置換し、且つ側鎖がフルオロアルキル基やその誘導体であるもの等が挙げられる。尚、ここの脂環式オレフィン化合物とは、環の一部が二重結合である化合物を表す。

[0112] 本発明において、［Ｃ］重合体にフッ素を付与する構造単位は、上述したように特に限定されるものではないが、下記式（２１）で表される構造単位（以下「構造単位（１）」という。）を用いることが好ましい。

[0113] [化23]



(21)

[0114] 上記式（２１）において、R^3は水素、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。Ａは連結基を表し、R^4は少なくとも一つ以上のフッ素原子を含有する、炭素数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基、又はそれらの誘導基である。

[0115] 式（２１）におけるＡは連結基を表し、例えば、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホニルアミド基、ウレタン基等を挙げることができる。

[0116] 上記構造単位（１）を与える好ましい単量体としては、トリフルオロメチル（メタ）アクリル酸エステル、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロエチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｎ－プロピル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｉ－プ

ロピル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｎ－ブチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｉ－ブチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｔ－ブチル（メタ）アクリル酸エステル、２－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロピル）（メタ）アクリル酸エステル、１－（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチル）（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロシクロヘキシルメチル（メタ）アクリル酸エステル、１－（２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル）（メタ）アクリル酸エステル、１－（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシル）（メタ）アクリル酸エステル、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）アクリル酸エステル、２－トリフルオロメチル－２－ヒドロキシ－１，１，１－トリフルオロ－４－ペンチル（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0117] 上記［Ｃ］重合体は、この構造単位（１）を１種のみ含有していてもよいし、２種以上含有していてもよい。この構造単位（１）の含有率は、［Ｃ］重合体における全構造単位を１００モル％とした場合に、通常５モル％以上、好ましくは１０モル％以上、更に好ましくは１５モル％以上である。この構造単位（１）の含有率が５モル％未満であると、７０度以上の後退接触角を達成できなかったり、レジスト被膜からの酸発生剤等の溶出を抑制できないおそれがある。

[0118] ［Ｃ］重合体には、上述のフッ素を構造中に含有する構造単位以外にも、例えば現像液に対する溶解速度をコントールするために酸解離性基を有する構造単位や、ラクトン骨格や水酸基、カルボキシル基等を有する構造単位、脂環式化合物を有する構造単位又は基板からの反射による光の散乱を抑えるための芳香族化合物に由来する構造単位等の「他の構造単位」を１種類以上含有させることができる。

[0119] 上記他の構造単位のうち酸解離性基を有するものとしては、［Ａ］重合体の構造単位（Ｉ）と同様のものを使用することができる（以下、「構造単位

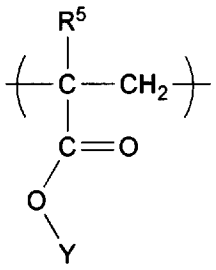
（２）」という。）。

[0120] このような構造単位（２）としては、例えば、（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－メチルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－２－エチルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸１－（ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－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－メチルエチルエステル、（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－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等が好ましい。

[0121] ラクトン骨格を含有するものとしては、例えば［Ａ］重合体の構造単位（ＩＩ）と同様のものを使用することができる（以下、「構造単位（３）」という。）。

[0122] 脂環式化合物を含有するものとしては、例えば下記式（２２）で表される構造単位等を挙げることができる（以下、「構造単位（４）」という。）。

[0123] [化24]



（22）

[0124] 上記式（２２）において、R^5は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を表し、Ｙは炭素数４～２０の脂環式炭化水素基である。

[0125] 上記式（２２）のＹで表される炭素数４～２０の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、ビシクロ［２．２．２］オクタン、トリシクロ［５

．２．１．０２，６］デカン、テトラシクロ［６．２．１．１３，６．０２，７］ドデカン、トリシクロ［３．３．１．１３，７］デカン等のシクロアルカン類に由来する脂環族環からなる炭化水素基が挙げられる。これらのシクロアルカン由来の脂環族環は、置換基を有していてもよく、置換基としては例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４の直鎖状、分岐状又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、これらのアルキル基によって置換されたものに限定さ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、カルボキシル基又は酸素で置換されたものであってもよい。

[0126] 構造単位（４）を与える好ましい単量体としては、（メタ）アクリル酸－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－ビシクロ［２．２．２］オクター２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－トリシクロ［５．２．１．０２，６］デカ－７－イルエステル、（メタ）アクリル酸－テトラシクロ［６．２．１．１３，６．０２，７］ドデカ－９－イルエステル、（メタ）アクリル酸－トリシクロ［３．３．１．１３，７］デカ－１－イルエステル、（メタ）アクリル酸－トリシクロ［３．３．１．１３，７］デカ－２－イルエステル等が挙げられる。

[0127] また、芳香族化合物に由来するもの（以下、「構造単位（５）」という。）を生じさせる好ましい単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２－メトキシスチレン、３－メトキシスチレン、４－メトキシスチレン、４－（２－ｔ－ブトキシカルボニルエチルオキシ）スチレン２－ヒドロキシスチレン、３－ヒドロキシスチレン、４－ヒドロキシスチレン、２－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、３－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、４－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、２－メチル－３－ヒドロキシスチレン、４－メチル－３－ヒドロキシスチレン、５－メチル－３－ヒドロキシスチレン、

２－メチル－４－ヒドロキシスチレン、３－メチル－４－ヒドロキシスチレン、３，４－ジヒドロキシスチレン、２，４，６－トリヒドロキシスチレン、４－ｔ－ブトキシスチレン、４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、４－（２－エチル－２－プロポキシ）スチレン、４－（２－エチル－２－プロポキシ）－α－メチルスチレン、４－（１－エトキシエトキシ）スチレン、４－（１－エトキシエトキシ）－α－メチルスチレン、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、アセナフチレン、５－ヒドロキシアセナフチレン、１－ビニルナフタレン、２－ビニルナフタレン、２－ヒドロキシ－６－ビニルナフタレン、１－ナフチル（メタ）アクリレート、２－ナフチル（メタ）アクリレート、１－ナフチルメチル（メタ）アクリレート、１－アントリル（メタ）アクリレート、２－アントリル（メタ）アクリレート、９－アントリル（メタ）アクリレート、９－アントリルメチル（メタ）アクリレート、１－ビニルピレン等が挙げられる。

[0128] 本発明における［Ｃ］重合体において、構造単位（２）、構造単位（３）、構造単位（４）、構造単位（５）に代表される「他の構造単位」は、１種のみ含有されていてもよいし、２種以上が含有されていてもよい。この他の構造単位の含有率は、［Ｃ］重合体における全構造単位を１００モル％とした場合に、通常８０モル％以下、好ましくは７５モル％以下、更に好ましくは７０モル％以下である。

[0129] また、［Ｃ］重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、構造単位（１）～（５）以外の構造単位を含んでいてもよい。

[0130] また、［Ａ］重合体及び［Ｃ］重合体のフッ素含有率（質量％）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルを測定することにより求めることができる。

[0131] 本発明に用いられる感放射線性樹脂組成物の固形分（溶媒を除いた成分）に含まれる［Ｃ］重合体の含有量としては１質量％以上１０質量％以下が好ましく、１．５質量％以上８質量％以下がより好ましく、２質量％以上３質量％以下が更に好ましい。［Ｃ］重合体の含有量を上記範囲とすることによ

り、液浸露光におけるレジストパターン形成性をより向上することができる。

[0132] ＜［Ｃ］重合体の合成方法＞

［Ｃ］重合体は、例えば所定の各構造単位に対応する単量体を、ラジカル重合開始剤を使用し、適当な溶媒中で重合することにより製造できる。

[0133] 上記重合に使用されるラジカル開始剤及び溶媒としては、例えば［Ａ］重合体の合成方法で挙げたものと同様のラジカル開始剤及び溶媒が挙げられる。

[0134] 上記重合における反応温度としては、通常４０℃～１５０℃が好ましく、５０℃～１２０℃がより好ましい。反応時間としては、通常１時間～４８時間が好ましく、１時間～２４時間がより好ましい。

[0135] ［Ｃ］重合体のＭｗとしては、１，０００～５０，０００が好ましく、１，０００～３０，０００がより好ましく、１，０００～１０，０００が特に好ましい。［Ｃ］重合体のＭｗが１，０００未満の場合、十分な前進接触角を得ることができない。一方、Ｍｗが５０，０００を超えると、レジストとした際の現像性が低下する傾向にある。

[0136] ［Ｃ］重合体のＭｗとＭｎとの比（Ｍｗ／Ｍｎ）としては、通常１～３であり、好ましくは１～２である。

[0137] ＜任意成分＞

当該組成物は、［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生体、及び［Ｃ］重合体に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の任意成分を含有することができる。その他の任意成分としては、例えば酸拡散制御体、溶媒、［Ｂ］酸発生体以外の酸発生剤、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等を含有できる。

[0138] ［酸拡散制御体］

酸拡散制御体は、露光により［Ｂ］酸発生体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効果を奏し、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに

向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像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組成物が得られる。酸拡散制御体の当該組成物における含有形態としては、遊離の化合物の形態でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0139] 酸拡散制御剤としては、例えばアミン化合物、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が挙げられる。

[0140] アミン化合物としては、例えば、モノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ（シクロ）アルキルアミン類；トリ（シクロ）アルキルアミン類；置換アルキルアニリン又はその誘導体；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、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、１－（２－ヒドロキシエチル）－２－イミダゾリジノン、２－キノキサリノール、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、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

[0141] アミド基含有化合物としては、例えば、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン等のＮ－ｔ－ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物、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

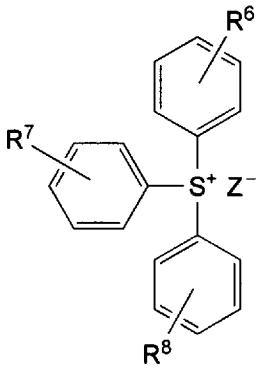
ド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－アセチル－１－アダマンチルアミン、イソシアヌル酸トリス（２－ヒドロキシエチル）等が挙げられる。

[0142] 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－ｎ－ブチルチオウレア等が挙げられる。

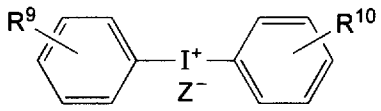
[0143] 含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール類；ピリジン類；ピペラジン類；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルピロリジン、ピペリジン、ピペリジンエタノール、３－ピペリジノ－１，２－プロパンジオール、モルホリン、４－メチルモルホリン、１－（４－モルホリニル）エタノール、４－アセチルモルホリン、３－（Ｎ－モルホリノ）－１，２－プロパンジオール、Ｎ－シクロヘキシルカルボニルオキシエチルモルホリン、１，４－ジメチルピペラジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等が挙げられる。

[0144] また、酸拡散制御剤として、露光により弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基の一例として、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物がある。オニウム塩化合物としては、例えば下記式（２３）で表されるスルホニウム塩化合物、下記式（２４）で表されるヨードニウム塩化合物が挙げられる。中でも、トリフェニルスルホニウムサリチレートが好ましい。

[0145] [化25]



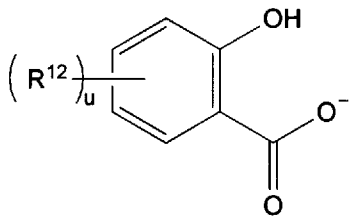
（23）



（24）

（式（２３）及び式（２４）中、Ｒ^{6}～Ｒ^{10}はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子である。また、式（２３）及び式（２４）中、Ｚ$^{-}$はＯＨ$^{-}$、Ｒ^{11}－ＣＯＯ$^{-}$、Ｒ^{11}－ＳＯ$_{3}^{-}$又は下記式（２５）で表されるアニオンである。但し、Ｒ^{11}はアルキル基、アリール基、アルカリール基である。）

[0146] [化26]



（25）

（式（２５）中、Ｒ^{12}は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で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、又は炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基である。ｕは０～２の整数である。）

[0147] これらの酸拡散制御剤は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。酸拡散制御剤の含有量としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、５質量部未満が好ましい。合計使用量が５質量部を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向にある。

[0148] ［溶媒］

当該組成物は通常溶媒を含有する。溶媒は少なくとも上記の［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生体、［Ｃ］重合体及び必要に応じて加えられる任意成分を溶解できれば特に限定されない。溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒及びその混合溶媒等が挙げられる。

[0149] 溶媒の具体例としては、上述で列挙した有機溶媒と同様のものが挙げられる。これらのうち酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル及びシクロヘキサノンが好ましい。これらの溶媒は単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0150] ［［Ｂ］酸発生体以外の酸発生剤］

当該組成物は本発明の効果を損なわない範囲で［Ｂ］酸発生体以外の酸発生剤を含有してもよい。このような酸発生体としては、例えば、［Ｂ］酸発生体以外のオニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。

[0151] オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩（テトラヒドロチオフェニウム塩を含む）、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。

[0152] スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロｎ－ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロｎ－オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、４－シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロｎ－ブタンスルホネート、４－シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロｎ－オクタンスルホネート、４－シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、４－メタンスルホニ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－メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロｎ－ブタンスルホネート、４－メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロｎ－オクタンスルホネート、４－メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

[0153] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロｎ－ブタンスルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロｎ－オクタンスルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イ

ル）テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

[0154] ヨードニウム塩としては、例えば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）ヨードニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

[0155] スルホンイミド化合物としては、例えばＮ－（トリフルオロメタ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－（ノナフルオロ－ｎ－ブタ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－（パーフルオロ－ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプ

トー５ーエンー２，３ージカルボキシイミド、Ｎー（２ービシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーイルー１，１，２，２ーテトラフルオロエタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプトー５ーエンー２，３ージカルボキシイミド、Ｎー（２ー（３ーテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル）ー１，１ージフルオロエタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプトー５ーエンー２，３ージカルボキシイミド、Ｎー（カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプトー５ーエンー２，３ージカルボキシイミド等を挙げることができる。なお、これらの他の酸発生剤は１種以上組み合わせて使用することができる。

[0156] ［界面活性剤］

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する効果を奏する。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ーオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンｎー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他、以下商品名でＫＰ３４１（信越化学工業社）、ポリフローＮｏ．７５、同Ｎｏ．９５（以上、共栄社化学社）、エフトップＥＦ３０１、同ＥＦ３０３、同ＥＦ３５２（以上、トーケムプロダクツ社）、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７３（以上、大日本インキ化学工業社）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１（以上、住友スリーエム社）、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、旭硝子工業社）等が挙げられる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0157] ［脂環式骨格含有化合物］

脂環式骨格含有化合物は、ドライエッチング耐性、レジストパターン形状、基板との接着性等を改善する効果を奏する。

[0158] 脂環式骨格含有化合物としては、例えば

１－アダマンタンカルボン酸、２－アダマンタノン、１－アダマンタンカルボン酸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－エトキシエチル等のリトコール酸エステル類；

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^{2,5}．１^{7,10}］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－オキサートリシクロ［４．２．１．０^{3,7}］ノナン等が挙げられる。これらの脂環式骨格含有化合物は単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0159] ［増感剤］

増感剤は、［Ｂ］酸発生体の生成量を増加する作用を示すものであり、当該組成物の「みかけの感度」を向上させる効果を奏する。

[0160] 増感剤としては、例えばカルバゾール類、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、ビアセチル、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が挙げられる。これらの増感剤は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0161] ＜感放射線性樹脂組成物の調製＞

当該組成物は、例えば有機溶媒中で［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生体、［Ｃ］重合体及びその他の任意成分を所定の割合で混合することにより調製できる。また、当該組成物は、適当な有機溶媒に溶解又は分散させた状態に調製され使用され得る。

実施例

[0162] 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」及び「

％」は、特に断らない限り質量基準である。

[0163] 重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、ＧＰＣカラム（東ソー社、Ｇ２０００ＨＸＬ　２本、Ｇ３０００ＨＸＬ　１本、Ｇ４０００ＨＸＬ　１本）を用い、以下の条件で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）により、単分散ポリスチレンを標準物質として測定した。

カラム温度　：４０℃

溶出溶媒　：テトラヒドロフラン（和光純薬工業社）

流速　：１．０ｍＬ／分

試料濃度　：１．０質量％

試料注入量　：１００μＬ

検出器　：示差屈折計

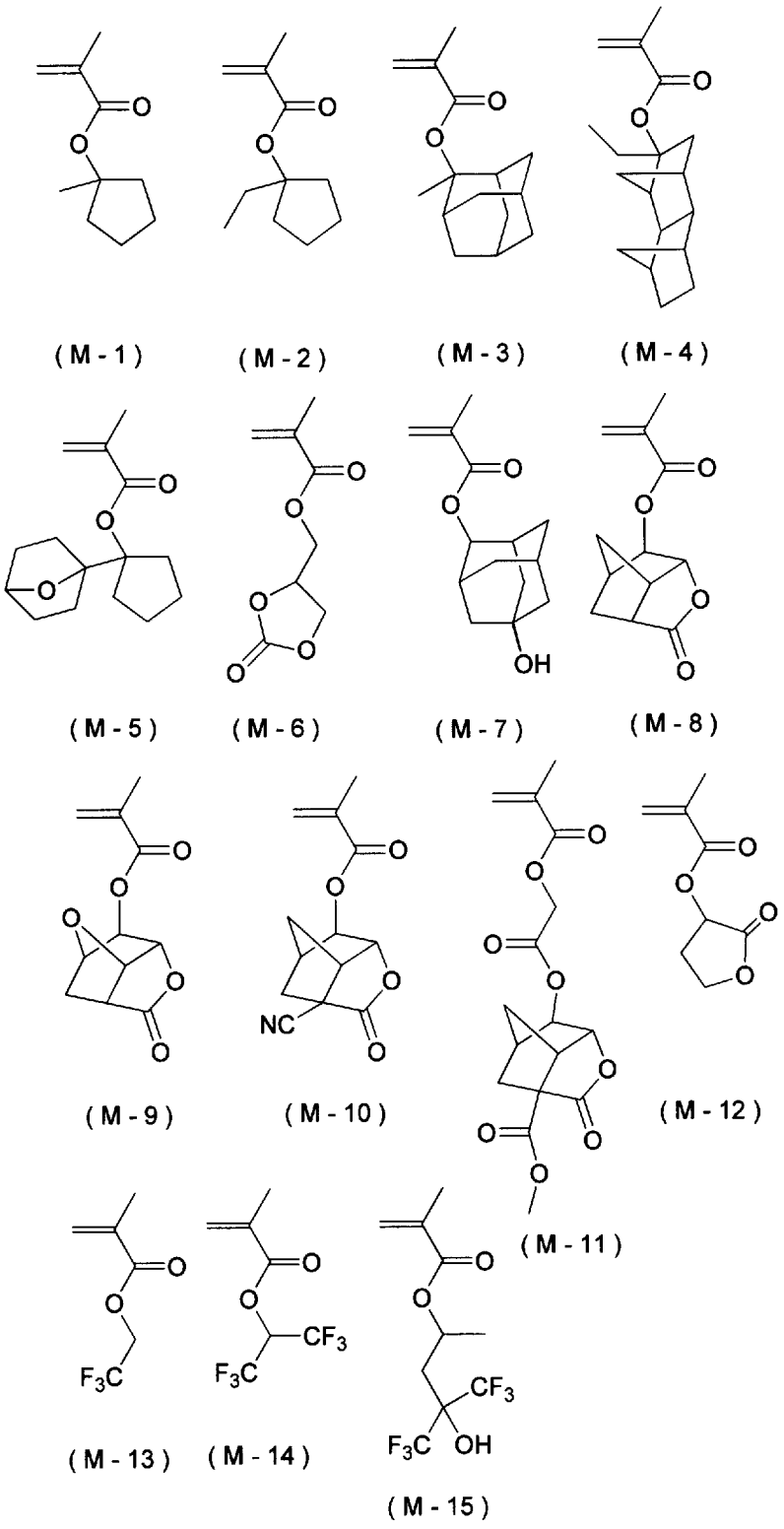
[0164] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析及び^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析は、核磁気共鳴装置（日本電子社、ＪＮＭ－ＥＸ２７０）を使用して測定した。

[0165] 当該組成物の調製で使用した［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生剤、［Ｃ］重合体、酸拡散制御剤及び溶媒は下記のとおりである。

[0166] 以下の［Ａ］重合体及び後述する［Ｃ］重合体の合成に用いた単量体を以下に示す。

[0167]

[化27]



[0168] ＜［Ａ］重合体の合成＞

［Ａ］重合体としては、下記の重合体（Ａ－１）～重合体（Ａ－８）を用

いた。

[0169] ［合成例１］

＜重合体（Ａ－１）＞

上記式で表される単量体（Ｍ－１）１２．９３ｇ（５０ｍｏｌ％）及び単量体（Ｍ－８）１７．０７ｇ（５０ｍｏｌ％）を、２－ブタノン６０ｇに溶解し、さらにアゾビスイソブチロニトリル０．５０ｇを投入した溶液を調製した。次に、３０ｇの２－ブタノンを投入した２００ｍＬの三口フラスコを３０分窒素パージした後、反応釜を攪拌しながら８０℃に加熱し、事前に準備した単量体溶液を、滴下漏斗を用いて３時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし重合反応を６時間実施した。重合終了後、重合溶液を水冷し３０℃以下に冷却し、６００ｇのメタノールへ投入して、析出した白色粉末を濾別した。濾別した白色粉末を１５０ｇのメタノールにて２度スラリー状で洗浄した後、再度濾別し、５０℃にて１７時間乾燥して白色粉末の重合体（Ａ－１）を得た（Ｍｗ＝１３，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５、収率＝８５％）。重合体（Ａ－１）中の（Ｍ－１）／（Ｍ－８）に由来する構造単位の割合は５０／５０（ｍｏｌ％）であった。

[0170] ［合成例２］

＜重合体（Ａ－２）＞

単量体として、下記表１に示すように、単量体（Ｍ－２）、単量体（Ｍ－３）及び単量体（Ｍ－８）を用いたこと以外は、上記合成例１と同様の操作を行い重合体（Ａ－２）を得た（Ｍｗ＝７，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．４、収率＝８３％）。重合体（Ａ－２）中の（Ｍ－２）／（Ｍ－３）／（Ｍ－８）に由来する構造単位の割合は１５／３５／５０（ｍｏｌ％）であった。

[0171] ［合成例３］

＜重合体（Ａ－３）＞

単量体として、下記表１に示すように、上記単量体（Ｍ－３）、単量体（Ｍ－６）及び単量体（Ｍ－８）を用いたこと以外は、上記合成例１と同様の操作を行い重合体（Ａ－３）を得た（Ｍｗ＝６，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．

４、収率＝８７％）。重合体（Ａ－３）中の（Ｍ－３）／（Ｍ－６）／（Ｍ－８）に由来する構造単位の割合は６０／２０／２０（ｍｏｌ％）であった。

[0172] ［合成例４］

＜重合体（Ａ－４）＞

単量体として、下記表１に示すように、上記単量体（Ｍ－３）、単量体（Ｍ－７）及び単量体（Ｍ－１２）を用いたこと以外は、上記合成例１と同様の操作を行い重合体（Ａ－４）を得た（Ｍｗ＝７，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．４、収率＝８５％）。重合体（Ａ－４）中の（Ｍ－３）／（Ｍ－７）／（Ｍ－１２）に由来する構造単位の割合は４０／３０／３０（ｍｏｌ％）であった。

[0173] ［合成例５］

＜重合体（Ａ－５）＞

単量体として、下記表１に示すように、上記単量体（Ｍ－２）、単量体（Ｍ－７）及び単量体（Ｍ－１０）を用いたこと以外は、上記合成例１と同様の操作を行い重合体（Ａ－５）を得た（Ｍｗ＝７，８００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．６、収率＝８０％）。重合体（Ａ－５）中の（Ｍ－２）／（Ｍ－７）／（Ｍ－１０）に由来する構造単位の割合は４０／１０／５０（ｍｏｌ％）であった。

[0174] ［合成例６］

＜重合体（Ａ－６）＞

単量体として、下記表１に示すように、上記単量体（Ｍ－３）、単量体（Ｍ－７）及び単量体（Ｍ－１１）を用いたこと以外は、上記合成例１と同様の操作を行い重合体（Ａ－６）を得た（Ｍｗ＝８，２００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．６、収率＝８１％）。重合体（Ａ－６）中の（Ｍ－３）／（Ｍ－７）／（Ｍ－１１）に由来する構造単位の割合は４０／３０／３０（ｍｏｌ％）であった。

[0175] ［合成例７］

＜重合体（Ａ－７）＞

単量体として、下記表１に示すように、上記単量体（Ｍ－４）、単量体（Ｍ－７）及び単量体（Ｍ－９）を用いたこと以外は、上記合成例１と同様の操作を行い重合体（Ａ－７）を得た（Ｍｗ＝７，９００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５、収率＝８０％）。重合体（Ａ－７）中の（Ｍ－４）／（Ｍ－７）／（Ｍ－９）に由来する構造単位の割合は３０／２５／４５（ｍｏｌ％）であった。

[0176] ［合成例８］

＜重合体（Ａ－８）＞

単量体として、下記表１に示すように、上記単量体（Ｍ－５）、単量体（Ｍ－７）及び単量体（Ｍ－１２）を用いたこと以外は、上記合成例１と同様の操作を行い重合体（Ａ－８）を得た（Ｍｗ＝７，３００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５、収率＝７８％）。重合体（Ａ－８）中の（Ｍ－５）／（Ｍ－７）／（Ｍ－１２）に由来する構造単位の割合は３０／２５／４５（ｍｏｌ％）であった。

[0177]

[表1]

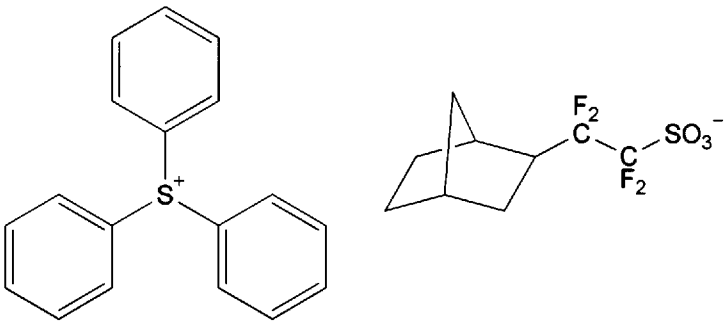
	[A]重合体	単量体						重合開始剤	物性				
		構造単位(I)		構造単位(II)		その他の構造単位							
	種類	種類	配合量(モル%)	種類	配合量(モル%)	種類	配合量(モル%)	配合量(モル%)	Mw	Mw/Mn	収率(%)		構造体の含有率(モル%)
合成例1	A-1	M-1	50	M-8	50	—	—	2	13,000	1.5	85		50/50
合成例2	A-2	M-2/M-3	15/35	M-8	50	—	—	5	7,000	1.4	83		15/35/50
合成例3	A-3	M-3	60	M-6/M-8	20/20	—	—	5	6,000	1.4	87		60/20/20
合成例4	A-4	M-3	40	M-12	30	M-7	30	5	7,000	1.4	85		40/30/30
合成例5	A-5	M-2	40	M-10	50	M-7	10	5	7,800	1.6	80		40/10/50
合成例6	A-6	M-3	40	M-11	30	M-7	30	5	8,200	1.6	81		40/30/30
合成例7	A-7	M-4	30	M-9	45	M-7	25	5	7,900	1.5	80		30/25/45
合成例8	A-8	M-5	30	M-12	45	M-7	25	5	7,300	1.5	78		30/25/45

[0178] ＜［Ｂ］酸発生剤＞

［Ｂ］酸発生剤としては、下記の（Ｂ－１）～（Ｂ－７）を用いた。

[0179] （Ｂ－１）：下記式で表されるトリフェニルスルホニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート

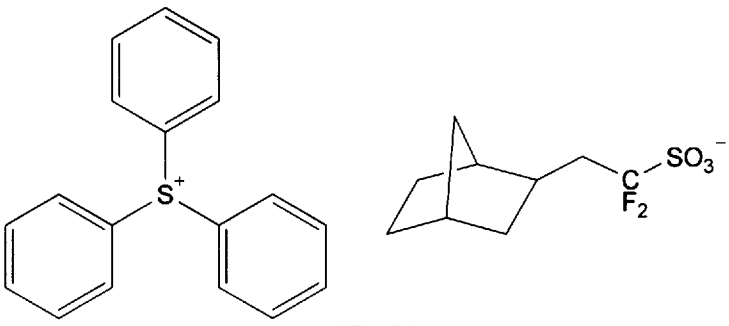
[0180] [化28]



(B-1)

[0181] （Ｂ－２）：下記式で表されるトリフェニルスルホニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１－ジフルオロエタンスルホネート

[0182] [化29]

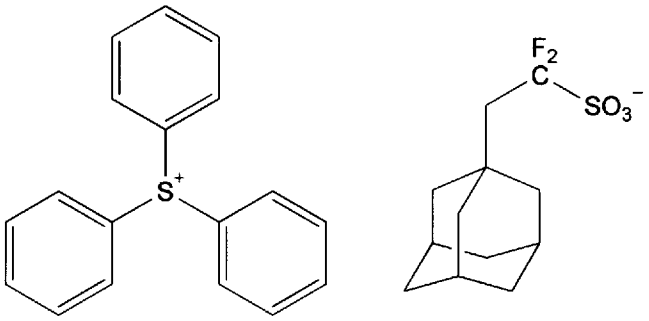


(B-2)

[0183] （Ｂ－３）：下記式で表されるトリフェニルスルホニウム２－アダマンチル－１，１－ジフルオロエタンスルホネート

[0184]

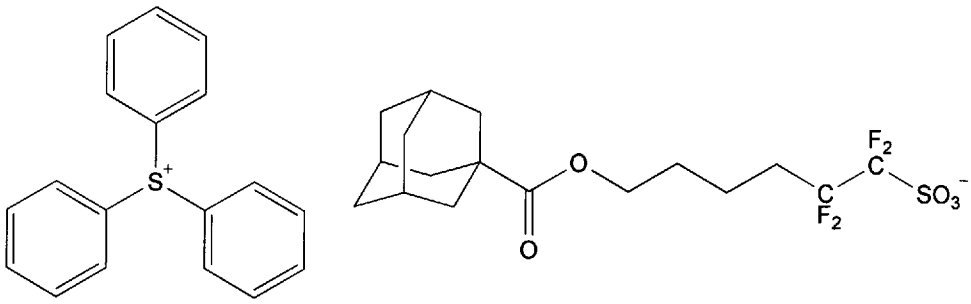
[化30]



(B-3)

[0185] （Ｂ－４）：下記式で表されるトリフェニルスルホニウム１，１，２，２－テトラフルオロ－６－（１－アダマンタンカルボニロキシ）－ヘキサン－１－スルホネート

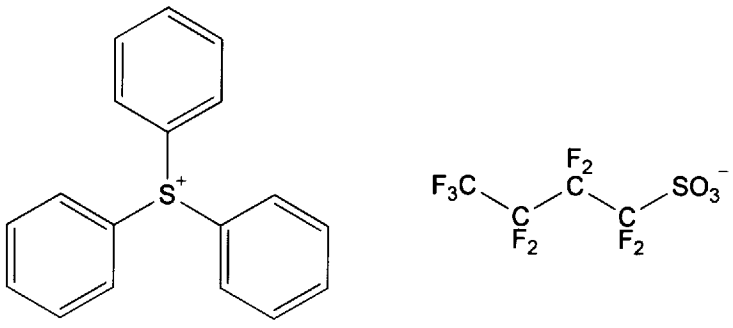
[0186] [化31]



(B-4)

[0187] （Ｂ－５）：下記式で表されるトリフェニルスルホニウム１，１，２，２，３，３，４，４，４－ノナフルオロブタンスルホネート

[0188] [化32]

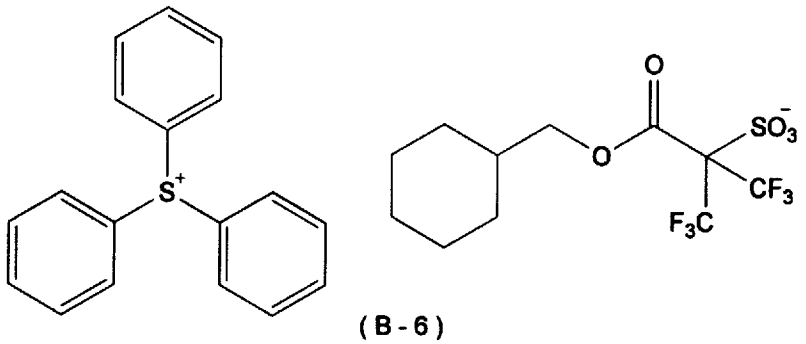


(B-5)

[0189] （Ｂ－６）：下記式で表されるトリフェニルスルホニウム２－シクロヘキシ

ルメチルオキシカルボニル－１，１，１，３，３，３，－ヘキサフルオロプロパン－２－スルホネート

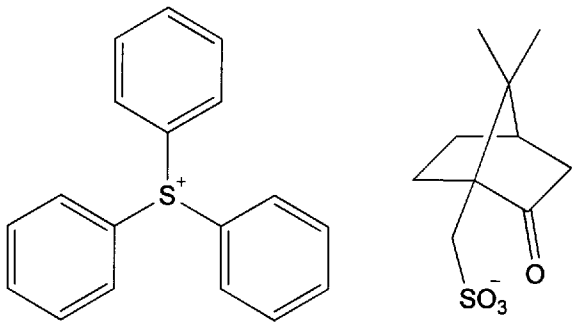
[0190] [化33]



(B-6)

[0191] （Ｂ－７）：下記式で表されるトリフェニルスルホニウムカンファースルホネート

[0192] [化34]



(B-7)

[0193] ＜［Ｃ］重合体の合成＞

［Ｃ］重合体としては、下記の重合体（Ｃ－１）及び重合体（Ｃ－２）を用いた。

[0194] ［合成例９］

＜重合体（Ｃ－１）＞

上記式で表される単量体（Ｍ－２）２１．５０ｇ（７０ｍｏｌ％）及び単量体（Ｍ－１３）８．５０ｇ（３０ｍｏｌ％）を、２－ブタノン６０ｇに溶解し、さらに２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）１．３８ｇを投入

した溶液を調製した。次に、３０ｇの２－ブタノンを投入した２００ｍＬの三口フラスコを３０分窒素パージした後、反応釜を攪拌しながら８０℃に加熱し、事前に準備した単量体溶液を滴下漏斗を用いて３時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を６時間実施した。重合終了後、溶液を水冷し３０℃以下に冷却し、６００ｇのメタノールへ投入し、析出した白色粉末を濾別した。濾別した白色粉末を１５０ｇのメタノールにて２度スラリー状で洗浄した後、再度濾別し、５０℃にて１２時間乾燥して白色粉末の重合体（Ｃ－１）を得た（Ｍｗ＝７，５００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．４、収率＝８９％）。重合体（Ｃ－１）中の（Ｍ－２）／（Ｍ－１３）に由来する構造単位の割合は、７０／３０（ｍｏｌ％）であった。

[0195] ［合成例１０］

＜重合体（Ｃ－２）＞

単量体として、下記表２に示すように、上記単量体（Ｍ－２）、単量体（Ｍ－１４）及び単量体（Ｍ－１５）を用いたこと以外は、上記合成例９と同様の操作を行い重合体（Ｃ－２）を得た（Ｍｗ＝６，５００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５、収率＝８２％）。重合体（Ｃ－２）中の（Ｍ－２）／（Ｍ－１４）／（Ｍ－１５）に由来する構造単位の割合は、５０／４０／１０（ｍｏｌ％）であった。

[0196]

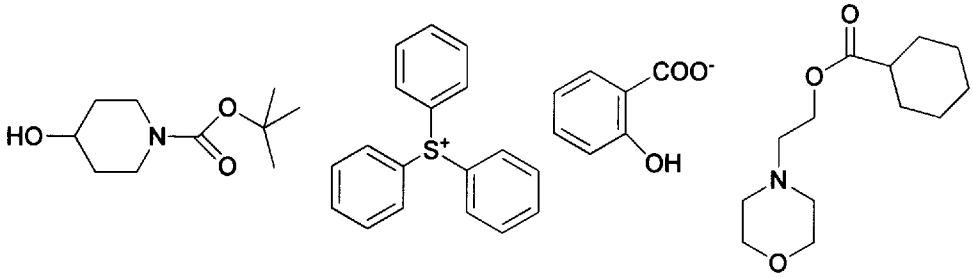
[表2]

	[C]重合体	単量体						重合開始剤	物性			
	種類	種類	配合量（モル%）	種類	配合量（モル%）	種類	配合量（モル%）	配合量（モル%）	Mw	Mw/Mn	収率（%）	構造体の含有率（モル%）
合成例9	C-1	M-2	70	M-13	30	—	—	7	7,500	1.4	89	70/30
合成例10	C-2	M-2	50	M-14	40	M-15	10	7	6,500	1.5	82	50/40/10

[0197] ＜酸拡散制御剤＞

酸拡散制御剤としては、下記の（Ｄ－１）Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン、（Ｄ－２）トリフェニルスルホニウムサリチレート及び（Ｄ－３）Ｎ－シクロヘキシルカルボニルオキシエチルモルホリンを用いた。

[0198] [化35]



（D-1） （D-2） （D-3）

[0199] ＜溶媒＞

溶媒としては、下記の（Ｅ－１）及び（Ｅ－２）を用いた。

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

[0200] ［実施例１］

＜感放射線性樹脂組成物の調製＞

重合体（Ａ－１）１００質量部、（Ｂ－１）９．５質量部、重合体（Ｃ－１）３質量部、（Ｄ－１）０．９４質量部、（Ｅ－１）２，０１０質量部及び（Ｅ－２）８６０質量部を混合して均一な溶液とした。その後、孔径２００ｎｍのメンブランフィルターを用いてろ過することにより感放射線性樹脂組成物（以下、組成物１）を調製した。総固形分の濃度は５質量％だった。

[0201] ［実施例２～１９］

［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生剤、酸拡散制御剤の種類及び配合量を以下の表３とした以外は、実施例１と同様に操作して感放射線性樹脂組成物（以下、組成物２～１９）を調製した。

[0202] ［比較例１～６］

［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生剤、酸拡散制御剤の種類及び配合量を以下の表３とした以外は、実施例１と同様に操作して感放射線性樹脂組成物（以下、組成物２０～２５）を調製した。

[0203] [表3]

	[A]重合体		[B]酸発生剤		[C]重合体		酸拡散制御剤		塗工液種類
	種類	使用量（質量部）	種類	使用量（質量部）	種類	使用量（質量部）	種類	使用量（質量部）	
実施例1	A-1	100	B-1	9.5	C-1	3	D-1	0.94	組成物1
実施例2			B-2	9.5	C-1	3	D-1	0.94	組成物2
実施例3			B-3	9.5	C-1	3	D-1	0.94	組成物3
実施例4			B-3	9.5	C-2	3	D-2	2	組成物4
実施例5			B-3	9.5	C-2	3	D-3	0.94	組成物5
実施例6	A-2	100	B-3	9.5	C-1	3	D-2	2	組成物6
実施例7			B-3	9.5	C-2	3	D-3	0.94	組成物7
実施例8	A-3	100	B-3	9.5	C-1	3	D-2	2	組成物8
実施例9			B-4	9.5	C-1	3	D-2	2	組成物9
実施例10	A-4	100	B-2	9.5	C-1	3	D-1	0.94	組成物10
実施例11			B-3	9.5	C-2	3	D-3	0.94	組成物11
実施例12	A-5	100	B-3	9.5	C-1	3	D-2	2	組成物12
実施例13			B-4	9.5	C-1	3	D-3	0.94	組成物13
実施例14	A-6	100	B-2	9.5	C-2	3	D-1	0.94	組成物14
実施例15			B-4	9.5	C-2	3	D-3	0.94	組成物15
実施例16	A-7	100	B-3	9.5	C-2	3	D-2	2	組成物16
実施例17			B-3	9.5	C-2	3	D-3	0.94	組成物17
実施例18	A-8	100	B-2	9.5	C-1	3	D-1	0.94	組成物18
実施例19			B-4	9.5	C-1	3	D-3	0.94	組成物19
比較例1	A-1	100	B-5	9.5	C-1	3	D-1	0.94	組成物20
比較例2			B-6	9.5	C-1	3	D-1	0.94	組成物21
比較例3			B-7	12	C-1	3	D-1	0.94	組成物22
比較例4	A-7	100	B-5	9.5	C-2	3	D-3	0.94	組成物23
比較例5			B-6	9.5	C-2	3	D-3	0.94	組成物24
比較例6			B-7	12	C-2	3	D-3	0.94	組成物25

[0204] ［実施例２０］

＜レジストパターン形成＞

１２インチシリコンウェハ上に、反射防止膜形成剤（ブルワーサイエンス社製、商品名「ＡＲＣ６６」）を、「ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　Ｌｉｔｈｉｕｓ　Ｐｒｏ　ｉ」（東京エレクトロン社製）を用いてスピンコートした後、２０５℃で６０秒間プレベーク（ＰＢ）を行い、膜厚１０５ｎｍの下層反射防止膜を形成した。この基板上に「ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　Ｌｉｔｈｉｕｓ　Ｐｒｏ　ｉ」（東京エレクトロン社製）を使用して上記で得られた組成物１をスピンコートし、９０℃で６０秒間プレベーク（ＰＢ）した後、２３℃で３０秒間冷却することにより膜厚１００ｎｍのレジスト層を形成した。次いで、ＡｒＦ液浸露光装置（商品名「ＮＳＲ－Ｓ６１０Ｃ」、ニコン精機カンパニー製）を使用し、ＮＡ＝１．３、クアドロポールの光学条件にて、ベストフォーカスの条件で露光した。商品名「ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　Ｌｉｔｈｉｕｓ　Ｐｒｏ　ｉ」のホットプレート上で、１０５℃にて６０秒間ポストエクスポージャーベーク（ＰＥＢ）を行い、２３℃で３０秒間冷却した後、メチルアミルケトンを現像液として３０秒間パドル現像し、４－メチル－２－ペンタノールで７秒間リンスした。２０００ｒｐｍ、１５秒間振り切りでスピンドライすることにより、４８ｎｍホール／９６ｎｍピッチのレジストパターンを形成した。

[0205] ［実施例２１～３８、比較例７～１２］

塗工液の種類、ＰＢ温度、及びＰＥＢ温度を以下の表４とした以外は、実施例２０と同様に操作してレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を表４に併せて記載する。

[0206]

[表4]

	塗工液種類	PB 温度(℃)	PEB 温度(℃)	感度 (mJ/cm^2)	ミッシングコンタクトホール数(個)	[B]酸発生剤のアニオンのF/C
実施例20	組成物1	90	105	20	0	0.44
実施例21	組成物2	90	105	22	0	0.22
実施例22	組成物3	90	105	31	0	0.16
実施例23	組成物4	90	105	31	0	0.16
実施例24	組成物5	90	105	33	0	0.16
実施例25	組成物6	100	115	27	0	0.16
実施例26	組成物7	100	115	29	0	0.16
実施例27	組成物8	100	95	29	0	0.16
実施例28	組成物9	100	95	22	0	0.22
実施例29	組成物10	90	115	30	0	0.22
実施例30	組成物11	90	115	33	0	0.16
実施例31	組成物12	90	95	27	0	0.16
実施例32	組成物13	90	95	23	0	0.22
実施例33	組成物14	90	115	29	0	0.22
実施例34	組成物15	90	115	27	0	0.22
実施例35	組成物16	90	95	25	0	0.16
実施例36	組成物17	90	95	26	0	0.16
実施例37	組成物18	90	95	22	0	0.22
実施例38	組成物19	90	95	21	0	0.22
比較例7	組成物20	90	105	17	15	2.25
比較例8	組成物21	90	105	19	3	0.55
比較例9	組成物22	90	105	-	パターン解像せず結果なし	0.00
比較例10	組成物23	90	95	14	20	2.25
比較例11	組成物24	90	95	15	13	0.55
比較例12	組成物25	90	95	-	パターン解像せず結果なし	0.00

[0207] ＜評価＞

［感度（ｍＪ／ｃｍ^2）］

上記レジストパターン形成において、露光量（ｍＪ／ｃｍ^2）を１０～４０まで１（ｍＪ／ｃｍ^2）ずつ変化させ、コンタクトホールのサイズを測長した。ターゲットサイズである４８ｎｍになる露光量を感度とした。

[0208] ［ミッシングコンタクトホール数］

上記で得られた各レジストパターンを用いて評価を行った。評価はＨｉｔａｃｈｉ　Ｈｉｇｈ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ製の測長ＳＥＭ「ＣＧ－４０００」を用いた。観測倍率を５０Ｋ倍とし、一視野に観測されたミッシングコンタクトホールの数を数えることでミッシングコンタクトホールの評価とした。ミッシングコンタクトホール数が少ない程良好な結果である。

[0209] 表４の評価結果から分かるように、本発明のレジストパターン形成方法に用いられる組成物は感度に優れ、また、本発明の組成物を用いたレジストパターン形成方法によれば、ミッシングコンタクトホールの発生しない良好な形状のホールパターンが形成できることがわかった。

産業上の利用可能性

[0210] 本発明は、感度に優れ、有機溶媒を含む現像液を用いた場合においてミッシングコンタクトホールが発生し難い、すなわち、リソグラフィー特性に優れるレジストパターン形成方法並びに感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] （１）感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布するレジスト膜形成工程、

（２）露光工程、及び

（３）有機溶媒を８０質量％以上含有する現像液を用いて現像する工程

を含むレジストパターン形成方法であって、

上記感放射線性樹脂組成物が、

［Ａ］酸解離性基を有するベース重合体、

［Ｂ］カチオンと脂環式基を有するアニオンとを含み、このアニオンのフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下である感放射線性酸発生体、及び

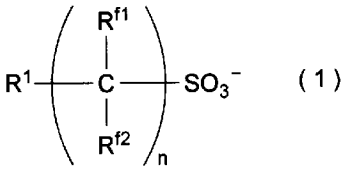
［Ｃ］フッ素原子を含有し、［Ａ］重合体よりもフッ素原子含有率が高い重合体

を含有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

[請求項2] ［Ａ］重合体の酸解離性基が、単環又は多環の脂環式炭化水素基を有する請求項１に記載のレジストパターン形成方法。

[請求項3] ［Ｂ］感放射線性酸発生体のアニオンが、下記式（１）で表される請求項１に記載のレジストパターン形成方法。

[化1]



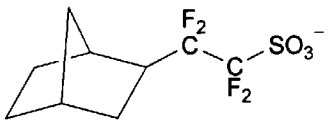
（１）

（式（１）中、Ｒ[1]は、単環又は多環の脂環式基を含む１価の有機基である。ｎは、１又は２である。Ｒ[f1]及びＲ[f2]は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数１～４のフッ素化アルキル基である。但し、Ｒ[f1]及びＲ[f2]がいずれも水素原子である場合は除く。

また、R^{f1}及びR^{f2}がそれぞれ複数の場合、複数のR^{f1}及びR^{f2}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。）

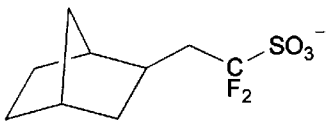
[請求項4] ［Ｂ］感放射線性酸発生体の脂環式基を有するアニオンが、下記式（２）～（５）でそれぞれ表されるアニオンからなる群より選ばれる少なくとも１種のアニオンである請求項１に記載のレジストパターン形成方法。

[化2]



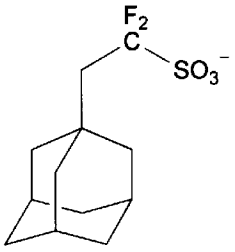
（２）

[化3]



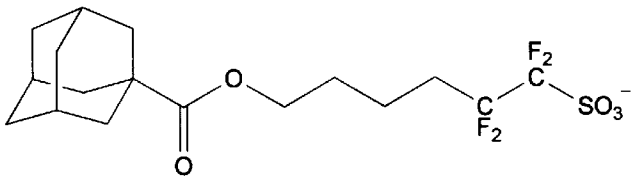
（３）

[化4]



（４）

[化5]



（５）

[請求項5] 上記有機溶媒が、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒及び炭化水素系溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒である請求項１に記載のレジストパターン形成方法。

［請求項6］ 有機溶媒現像用の感放射線性樹脂組成物であって、

［Ａ］酸解離性基を有するベース重合体、

［Ｂ］カチオンと脂環式基を有するアニオンとを含み、このアニオンのフッ素原子と炭素原子との原子数比（Ｆ／Ｃ）が０．１以上０．５以下である感放射線性酸発生体、及び

［Ｃ］フッ素原子を含有し、［Ａ］重合体よりもフッ素原子含有率が高い重合体

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/070770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/32*(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)
G03F7/00-7/42

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/153110 A1 (Fujifilm Corp.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; paragraphs [0238] to [0242], [0253]; examples 11, 13, 14, 23, 25, 27 to 31 & US 2010/0190106 A1 & EP 2157477 A1 & KR 10-2010-0017783 A	1-6
X	JP 2010-139996 A (Fujifilm Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims; examples which use (PAG-1) (Family: none)	1-3,5-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
27 September, 2011 (27.09.11)	11 October, 2011 (11.10.11)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/070770

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 2010-152353 A (Fujifilm Corp.), 08 July 2010 (08.07.2010), claims; examples each of which uses (PAG01), (PAG-10) or (PAG-11) & WO 2010/061977 A2 & US 2011/229832 A1 & EP 2353048 A2	1-3,5-6
X	JP 2009-025723 A (Fujifilm Corp.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims; examples 1, 20 (Family: none)	1-3,5-6
X	JP 2010-217884 A (Fujifilm Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; examples 2, 20 & WO 2010/095763 A1	1-3,5-6
X	JP 2010-197619 A (Fujifilm Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), claims; examples 5, 11, 17, 23, 31 & WO 2010/098493 A1	1-3,5-6
X	JP 2010-164958 A (Fujifilm Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; examples (Family: none)	1-3,5-6
P,X	JP 2011-145424 A (Fujifilm Corp.), 28 July 2011 (28.07.2011), claims; examples 2, 8, 14, 17, 18, 20 (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７０７７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/00-7/42

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

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	WO 2008/153110 A1（富士フイルム株式会社）2008.12.18, 請求の範囲, [0238]－[0242], [0253], 実施例１１・１３・１４・２３・２５・２７－３１ & US 2010/0190106 A1 & EP 2157477 A1 & KR 10-2010-0017783 A	1-6
X	JP 2010-139996 A（富士フイルム株式会社）2010.06.24, 特許請求の範囲, （ＰＡＧ－１）を用いた実施例（ファミリーなし）	1-3, 5-6

☑　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 ２７．０９．２０１１	国際調査報告の発送日 １１．１０．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　2H　４００６ 石附　直弥 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

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 2010-152353 A（富士フイルム株式会社）2010.07.08，特許請求の範囲，（ＰＡＧ－０１）（ＰＡＧ－１０）（ＰＡＧ－１１）のいずれかを用いた実施例 & WO 2010/061977 A2 & US 2011/229832 A1 & EP 2353048 A2	1-3，5-6
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・２０（ファミリーなし）	1-3，5-6
X	JP 2010-217884 A（富士フイルム株式会社）2010.09.30，特許請求の範囲，実施例２・２０ & WO 2010/095763 A1	1-3，5-6
X	JP 2010-197619 A（富士フイルム株式会社）2010.09.09，特許請求の範囲，実施例５・１１・１７・２３・３１ & WO 2010/098493 A1	1-3，5-6
X	JP 2010-164958 A（富士フイルム株式会社）2010.07.29，特許請求の範囲，実施例（ファミリーなし）	1-3，5-6
Ｐ，Ｘ	JP 2011-145424 A（富士フイルム株式会社）2011.07.28，特許請求の範囲，実施例２・８・１４・１７・１８・２０（ファミリーなし）	1-6