(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3700276号
(P3700276)
(45)発行日　平成17年9月28日(2005.9.28)　(24)登録日　平成17年7月22日(2005.7.22)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03F 7/039　G03F 7/039 601
H01L 21/027　H01L 21/30 502R

請求項の数 1　(全 22 頁)

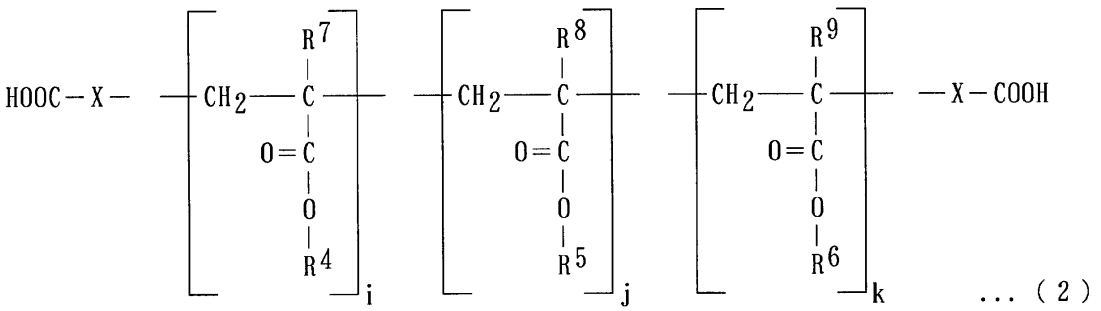
(21)出願番号　特願平8-226175
(22)出願日　平成8年8月9日(1996.8.9)
(65)公開番号　特開平10-55069
(43)公開日　平成10年2月24日(1998.2.24)
審査請求日　平成14年7月9日(2002.7.9)

(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　梶田　徹
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　諏訪　充史
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

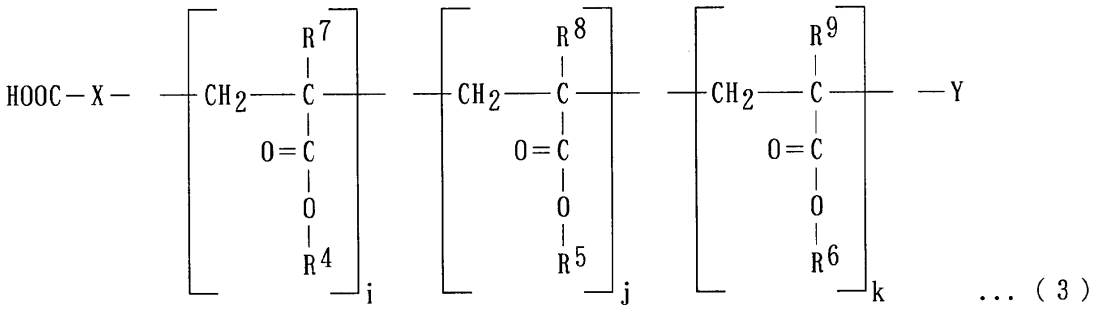
(54)【発明の名称】感放射線性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）下記式（２）で表される樹脂あるいは下記式（３）で表される樹脂からなり、酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、および（Ｂ）感放射線性酸発生剤
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】



...（２）

【化２】



...（３）

〔式（２）および式（３）において、R^4は炭素数１～２０の脂環式基またはこれらの基の置換誘導体を示し、R^5は酸の作用により解離する炭素数１～１０の酸解離性基を示し、R^6はR^4およびR^5以外の炭素数１～２０のアルキル基またはこれらの基の置換誘導体を示し、R^7、R^8およびR^9は相互に独立に水素原子または炭素数１～５のアルキル基を示し、Ｘは-R^1-、-S-R^1-、-NH-R^1- または-O-R^1-で表される２価の基を示し、R^1は置換基を有することができる炭素数１～２０の２価の炭化水素基を示し、Ｙは重合開始反応あるいは重合停止反応に起因する残基を示し、ｉ、ｊおよびｋは繰返し単位数を示し、ｉおよびｊは正の整数であり、ｋは０または正の整数である。〕

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

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、特にＫｒＦエキシマレーザーあるいはＡｒＦエキシマレーザー等の遠紫外線を用いる微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

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、より高い集積度を得るために、最近ではサブハーフミクロンオーダー（０．４μｍ以下）の微細加工を可能にするリソグラフィー技術の開発が進められており、近い将来には、サブクオーターミクロン（０．２０μｍ以下）レベルの微細加工技術が必要になるとされている。

サブクオーターミクロンレベルの微細加工を可能とするためには、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にＫｒＦエキシマレーザーあるいはＡｒＦエキシマレーザーが注目されている。

このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との相互作用を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。

このような化学増幅型感放射線性組成物として、例えば、特公平２－２７６６０号公報には、カルボン酸のｔ－ブチルエステル基またはフェノールのｔ－ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するｔ－ブチルエステル基あるいはｔ－ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、芳香環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された放射線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジス

トパターンが上部で細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られない等の問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、その次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込み等を行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。

一方、レジストパターンの形状は、感放射線性樹脂組成物の放射線の透過率を高くすることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線の透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平４－２２６４６１号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線の透過率に加えて、ドライエッチング耐性にも優れた化学増幅型感放射線性樹脂組成物の開発が望まれている。

一方、遠紫外線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善させるためには、芳香環の代わりに脂環式基を導入する方法が知られており、例えば、特開平７－２３４５１１号公報には、脂環式基を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。ところで、感放射線性樹脂組成物におけるアルカリ溶解性は、解像度や現像性と関連する非常に重要なファクターであるが、該公報に開示されているような側鎖にカルボキシル基を有する樹脂の場合、アルカリ溶解性の制御を側鎖カルボキシル基の含有率によって行われているが、該樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物の現像性および基板への接着性が不充分であるという欠点があり、それらの改善が求められている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、特にＫｒＦエキシマレーザーあるいはＡｒＦエキシマレーザーに代表される遠紫外線の露光により発生した酸の作用によって、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する現象を利用した化学増幅型レジストとして、遠紫外線に対する透明性が高く、かつ基板への接着性が優れた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、

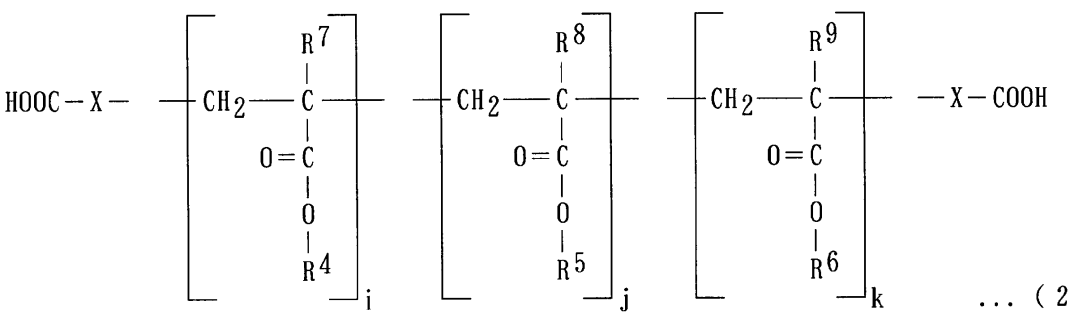
（Ａ）下記式（２）で表される樹脂あるいは下記式（３）で表される樹脂からなり、酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、および

（Ｂ）感放射線性酸発生剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、

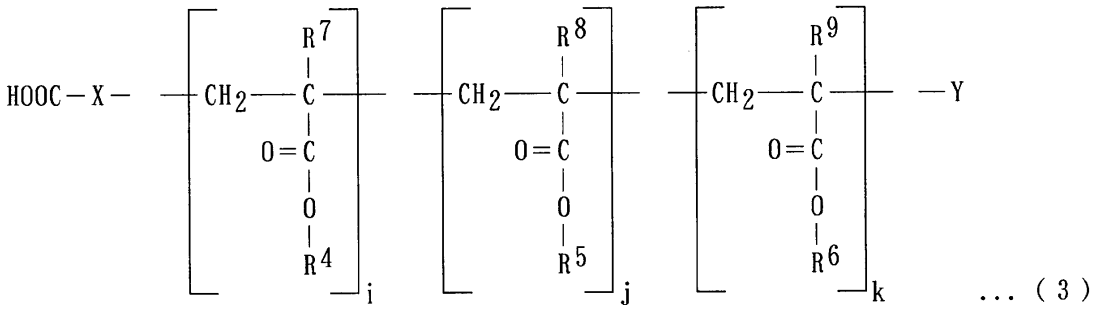
により達成される。

【化１】



...（２）

【化２】



...（３）

〔式（２）および式（３）において、R^4は炭素数１～２０の脂環式基またはこれらの基の置換誘導体を示し、R^5は酸の作用により解離する炭素数１～１０の酸解離性基を示し、R^6はR^4およびR^5以外の炭素数１～２０のアルキル基またはこれらの基の置換誘導体を示し、R^7、R^8およびR^9は相互に独立に水素原子または炭素数１～５のアルキル基を示し、Ｘは-R^1-、-S-R^1-、-NH-R^1- または-O-R^1-で表される２価の基を示し、R^1は置換基を有することができる炭素数１～２０の２価の炭化水素基を示し、Ｙは重合開始反応あるいは重合停止反応に起因する残基を示し、ｉ、ｊおよびｋは繰返し単位数を示し、ｉおよびｊは正の整数であり、ｋは０または正の整数である。〕

【０００５】

以下、本発明を詳細に説明する。

樹脂（Ａ）

本発明の（Ａ）成分である樹脂（以下、「樹脂（Ａ）」という。）は、前記式（２）で表される樹脂（以下、「樹脂（Ａ１）」という。）あるいは前記式（３）で表される樹脂（以下、「樹脂（Ａ２）」という。）からなり、その分子鎖の一方あるいは両方の末端に下記構造式（１）

－Ｘ－ＣＯＯＨ　　...（１）

で表される基を有する樹脂である。

樹脂（Ａ）中のカルボキシル基は、分子鎖の側鎖に存在するカルボキシル基に比較して、アルカリ溶解速度に対する影響が大きく、カルボキシル基含有率のわずかの変化により、樹脂組成物のアルカリ溶解速度を制御することができる。しかも、樹脂中のカルボキシル基含有率と基板への接着性との間には密接な相関関係があり、樹脂中のカルボキシル基含有率を低減させることが、基板への接着性を向上させるために効果的である。その結果、その側鎖上のカルボキシル基を極力減少させた樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物が、化学増幅型レジストとして極めて優れた特性を有するものとなる。

【０００６】

構造式（１）において、R^1の炭素数１～２０の２価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、１，２－ブチレン基、１，３－ブチレン基、２，３－ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基、ｉ－プロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基等のアルキリデン基；１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、１，２－シクロヘプチレン基、１，３－シクロヘプチレン基、１，４－シクロヘプチレン基等のシクロアルキレン基；１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、２，３－トリレン基、２，４－トリレン基、２，５－トリレン基、１，４－ナフチレン基等のアリーレン基；ｏ－キシリレン基、ｍ－キシリレン基、ｐ－キシリレン基等のアラルキレン基等を挙げることができる。

また、これらの炭化水素基に対する置換基としては、例えば、-CN 、-OH 、-C(=O)R^2（式中、R^2は炭素数１～４のアルキル基を示す。）、-OR^3（式中、R^3は炭素数１～４のアルキル基を示す。）等を挙げることができる。ここで、R^2またはR^3の炭素数１～４のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等を挙げることがで

きる。これらの置換基は、前記炭化水素基の適宜の位置に存在することができる。

【００１０】

式（２）および式（３）におけるＹの重合開始反応あるいは重合停止反応に起因する残基としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換あるいは非置換の炭素数１～１０のアルキル基等を挙げることができる。

式（２）および式（３）におけるR^4およびR^5は、それらの主鎖および／または側鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、けい素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を有することができ、またR^6の置換アルキル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、けい素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を有することができる。

樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）は、繰返し単位数ｉを有する脂環式基含有アクリレート系誘導体からなる繰返し単位（以下、「繰返し単位（Ｉ）」という。）および繰返し単位数ｊを有する酸解離性基含有アクリレート系誘導体からなる繰返し単位（以下、「繰返し単位（Ｊ）」という。）を必須の単位とし、場合により繰返し単位数ｋを有する他のアクリレート系誘導体からなる繰返し単位（以下、「繰返し単位（Ｋ）」という。）から構成される。

但し、樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）における繰返し単位（Ｉ）、繰返し単位（Ｊ）および繰返し単位（Ｋ）はそれぞれ、各樹脂の分子鎖中にランダムに配置されていても、あるいは何れか１つ以上の繰返し単位が少なくとも部分的にブロック状に配置されていてもよく、各分子鎖末端に位置する -X-COOH基および Y基は、任意の繰返し単位に結合することができる。

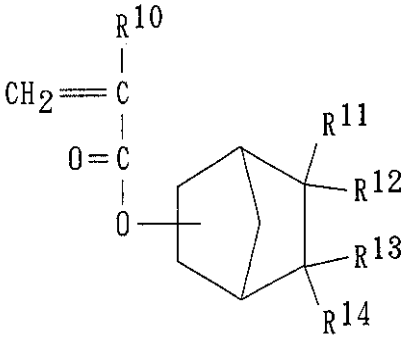
【００１１】

以下、樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）について詳細に説明する。

繰返し単位（Ｉ）を与える好ましい単量体としては、例えば、アダマンチル（メタ）アクリレート、アダマンチルメチル（メタ）アクリレート、メチルアダマンチル（メタ）アクリレート、ジメチルアダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、下記式（４）

【００１２】

【化３】



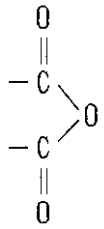
...（４）

【００１３】

〔式中、R^{10} は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を示し、R^{11} 、R^{12} 、R^{13} およびR^{14} は相互に独立に水素原子、炭素数１～４のアルキル基、-CN または-$COOR^{15}$(但し、R^{15} は水素原子もしくは炭素数１～４のアルキル基を示す。）を示すか、あるいはR^{11} とR^{13} もしくはR^{14} とが結合した

【００１４】

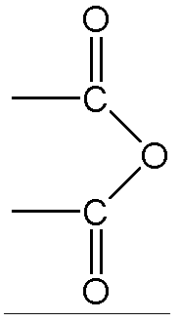
【化４】



を示すか、あるいはR^{12} とR^{13} もしくはR^{14} とが結合した

【００１５】

【化４】

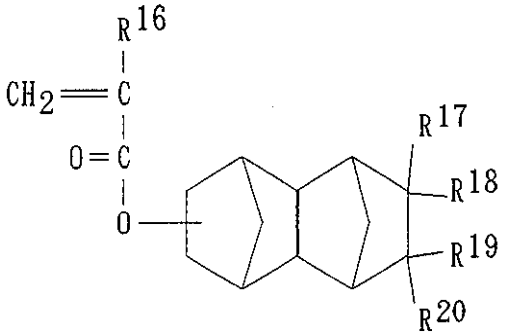


を示す。〕で表されるビシクロ［２．２．１］ヘプチル（アルキル）アクリレート、

下記式（５）

【００１６】

【化５】



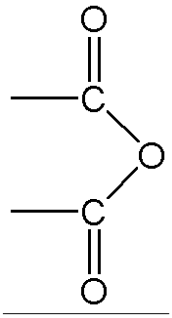
...（５）

【００１７】

〔式中、R^{16} は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を示し、R^{17} 、R^{18} 、R^{19} およびR^{20} は相互に独立に水素原子、炭素数１～４のアルキル基、-CN または-$COOR^{21}$(但し、R^{21} は水素原子もしくは炭素数１～４のアルキル基を示す。）を示すか、あるいはR^{17} とR^{19} もしくはR^{20} とが結合した

【００１８】

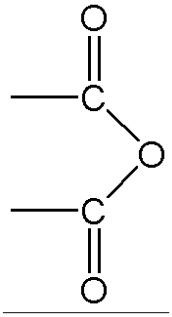
【化４】



を示すか、あるいはR^{18}とR^{19}もしくはR^{20}とが結合した

【００１９】

【化４】



を示す。〕で表されるテトラシクロドデシル（アルキル）アクリレート等を挙げることができる。

【００２０】

前記式（４）で表される単量体の具体例としては、

ビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－シアノビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メチルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－カルボキシビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－エトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－ｎ－プロポキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－イソプロポキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－ｎ－ブトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－ｓｅｃ－ブトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－ｔ－ブトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－シクロヘキシルオキシカルボキシビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メチル－５－シアノビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メチル－５－エトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メチル－５－ｎ－プロポキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メチル－５－イソプロポキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メチル－５－ｎ－ブトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプチル（メタ）アクリレート、

５－メチル－５－ｓｅｃ－ブトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５－メチル－５－ｔ－ブトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５－メチル－５－シクロヘキシルオキシカルボキシビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジメチルビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジシアノビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジカルボキシビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジ（メトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジ（エトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジ（ｎ－プロポキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジ（イソプロポキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジ（ｎ－ブトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジ（ｓｅｃ－ブトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジ（ｔ－ブトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジ（シクロヘキシルオキシ）ビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレート、
５，６－ジカルボキシビシクロ[２．２．１]ヘプチル（メタ）アクリレートアンハイドライド
等を挙げることができる。

【００２１】

また、前記式（５）で表される単量体の具体例としては、
テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－シアノテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－カルボキシテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－シアノテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－エトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－ｎ－プロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－ｎ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－ｓｅｃ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,}$

^{10}]ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－ｔ－ブトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10} ］ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－ｎ－ペンチルオキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10} ］ドデシル（メタ）アクリレート、
８－メチル－８－イソペンチルオキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10} ］ドデシル（メタ）アクリレート、
８，９－ジカルボキシテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10} ］ドデシル（メタ）アクリレートアンハイドライド
等を挙げることができる。
これらの繰返し単位（Ｉ）を与える単量体は、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。

【００２２】
次に、繰返し単位（Ｊ）を与える好ましい単量体としては、例えば、テトラヒドロピラニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフラニル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、３－オキソシクロヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシメチル（メタ）アクリレート、エトキシメチル（メタ）アクリレート、メチルチオメチル（メタ）アクリレート、エチルチオメチル（メタ）アクリレート、メトキシエトキシ（メタ）アクリレート、エトキシエトキシ（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、Ｓ－ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、Ｓ－シクロペンチル（メタ）アクリレート、Ｓ－シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。
これらの繰返し単位（Ｊ）を与える単量体は、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。

【００２３】
さらに、繰返し単位（Ｋ）を与える好ましい単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－デシル（メタ）アクリレート、イソデシル、ラウリル（メタ）アクリレート、ｎ－トリデシル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。
これらの繰返し単位（Ｋ）を与える単量体は、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。

【００２４】
樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）におけるｉ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）、ｊ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）およびｋ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）の範囲は、図１の三角座標の太実線で囲われた領域（但し、境界線上を含む。）が好ましく、さらに好ましい範囲は、一点鎖線で囲われた領域（但し、境界線上を含む。）である。
即ち、繰返し単位（Ｉ）の好ましい含有率（ｉ／（ｉ＋ｊ＋ｋ））は、３０～７０モル％、より好ましくは４０～６０モル％である。繰返し単位（Ｉ）の含有率が３０モル％未満では、レジストとしてのドライエッチング耐性が低下する傾向があり、一方７０モル％を超えると、樹脂組成物のアルカリ溶解速度が遅くなり、露光部のアルカリ現像性が低下する傾向がある。
また、繰返し単位（Ｊ）の好ましい含有率（ｊ／（ｉ＋ｊ＋ｋ））は、１０～６０モル

％、より好ましくは２０～５０モル％である。繰返し単位（Ｊ）の含有率が１０モル％未満では、露光部と未露光部とのアルカリ溶解速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向があり、一方６０モル％を超えると、酸解離性基が多すぎて、感度が低下する傾向がある。

樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で求めたポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」という。）は、好ましくは３，０００～１００，０００、さらに好ましくは５，０００～５０，０００である。樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）のＭｗが３，０００未満では、露光部と未露光部とのアルカリ溶解速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向があり、一方１００，０００を超えると、露光部のアルカリ溶解速度が低くなって、感度が低下する傾向がある。

また、樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で求めたＭｗと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、好ましくは１～６、さらに好ましくは１～４である。樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）のＭｗ／Ｍｎが１～６の範囲外の場合には、現像性および解像度が低下する傾向がある。

【００２５】

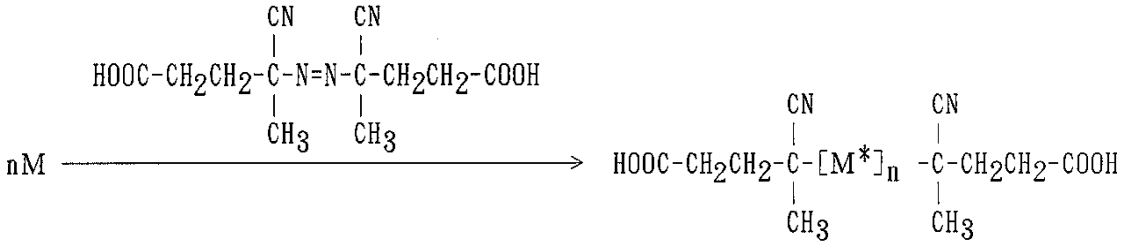
樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）は、繰返し単位（Ｉ）を与える単量体と繰返し単位（Ｊ）を与える単量体とを、場合により繰返し単位（Ｋ）を与える単量体とともに、ラジカル重合、アニオン重合、グループトランスファー重合（ＧＴＰ）等により共重合することによって製造することができる。

樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）の製造例としては、例えば、下記（イ）～（チ）の方法を挙げることができる。但し、（イ）～（チ）の方法における下記反応例において、Ｍは繰返し単位（Ｉ）～（Ｋ）を与える任意の単量体を意味し、M^* は単量体Ｍからなる繰返し単位を意味し、ｎはＭおよびM^* の数を表わす整数である。

（イ）1) -X-COOH基を有するラジカル開始剤を用いて共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００２６】

【化６】

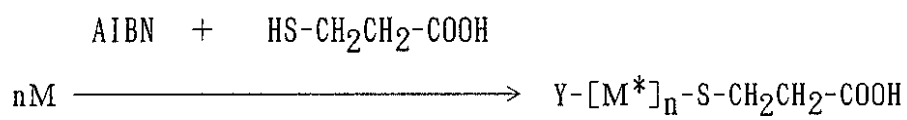


【００２７】

（ロ）1) -X-COOH基を有する連鎖移動剤の存在下でラジカル共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００２８】

【化７】



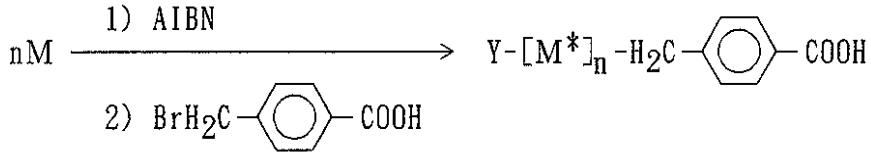
（注）AIBN：2,2'- アゾビスイソブチロニトリル
Ｙ　：AIBN残基

【００２９】

（ハ）ラジカル共重合において、1) -X-COOH基を有するラジカル停止剤を適宜の重合段階で添加する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００３０】

【化８】



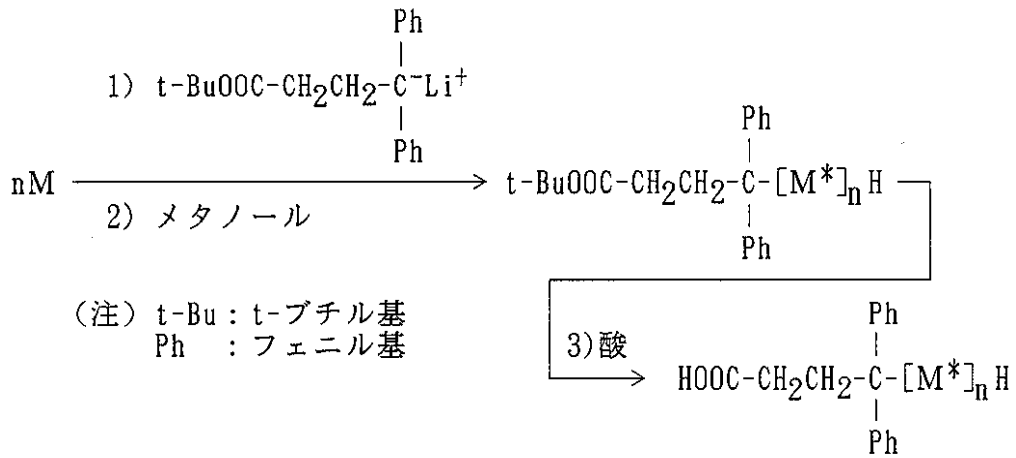
（注）AIBN：2,2'- アゾビスイソブチロニトリル
Y　：AIBN残基

【００３１】

（ニ）1) -X-COOR' 基（但し、R'はｔ－ブチル基等の加水分解可能な基を示す。）を有するアニオン重合開始剤を用いて共重合したのち、2)アルコールで重合停止させ、次いで3)酸により加水分解する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００３２】

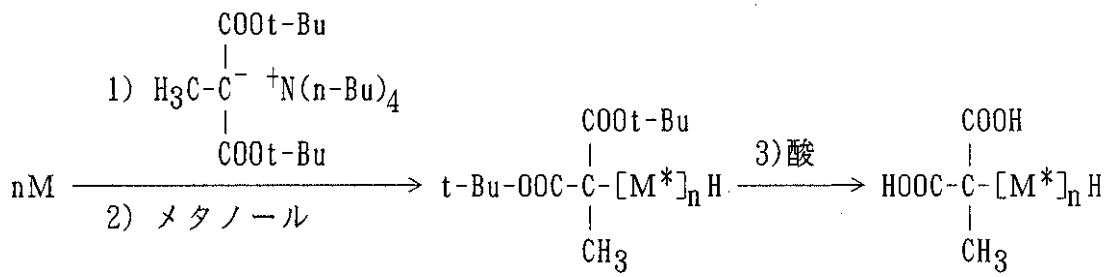
【化９】



（注）t-Bu：t-ブチル基
Ph　：フェニル基

【００３３】

【化１０】



（注）t-Bu：t-ブチル基
n-Bu：n-ブチル基

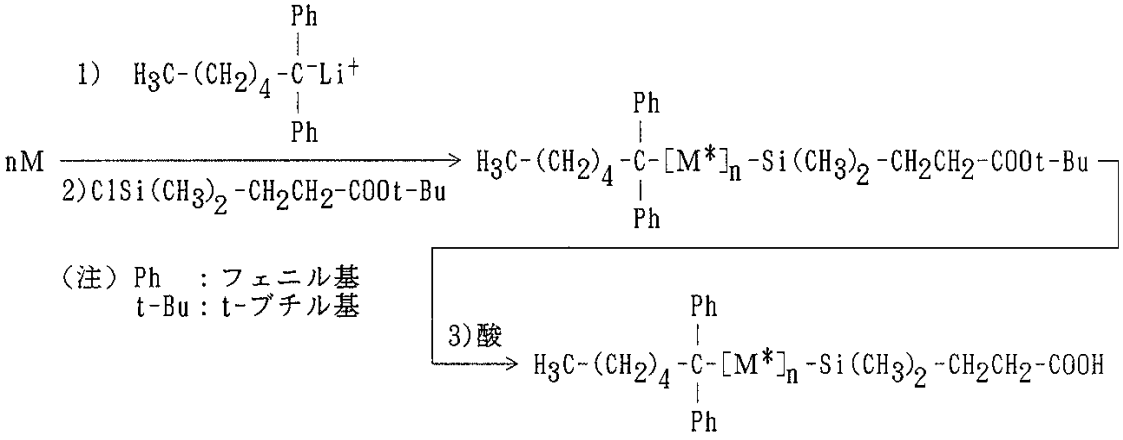
【００３４】

（ホ）1)アニオン共重合したのち、2) -X-COOR' 基（但し、R'はｔ－ブチル基等の加水分

解可能な基を示す。）を有する重合停止剤により重合停止させ、次いで3)酸により加水分解する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００３５】

【化１１】



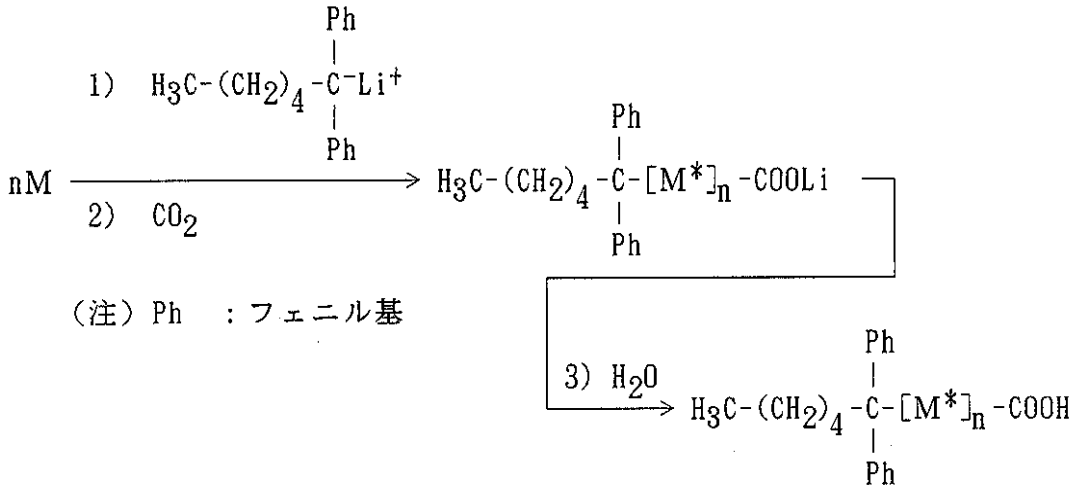
（注）Ph　：フェニル基
t-Bu：t-ブチル基

【００３６】

（ヘ）1)アニオン共重合したのち、2)二酸化炭素により重合停止させ、次いで3)加水分解する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００３７】

【化１２】



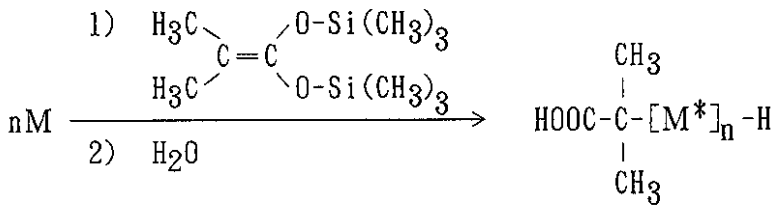
（注）Ph　：フェニル基

【００３８】

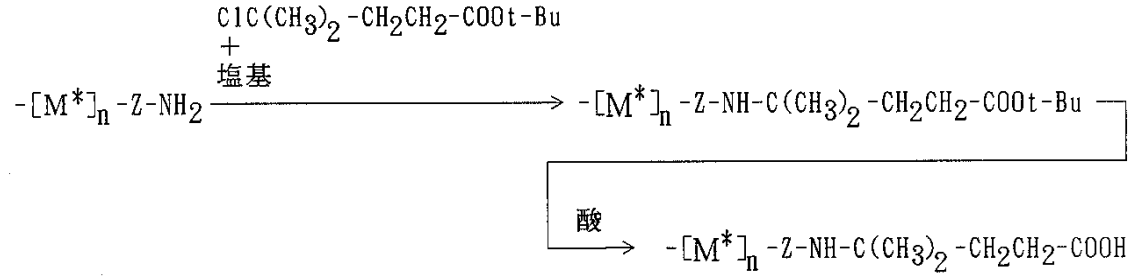
（ト）グループトランスファー重合（ＧＴＰ）において、1)２つの水酸基をトリアルキルシリル基で保護したエノレート開始剤を用いて共重合したのち、2)加水分解する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００３９】

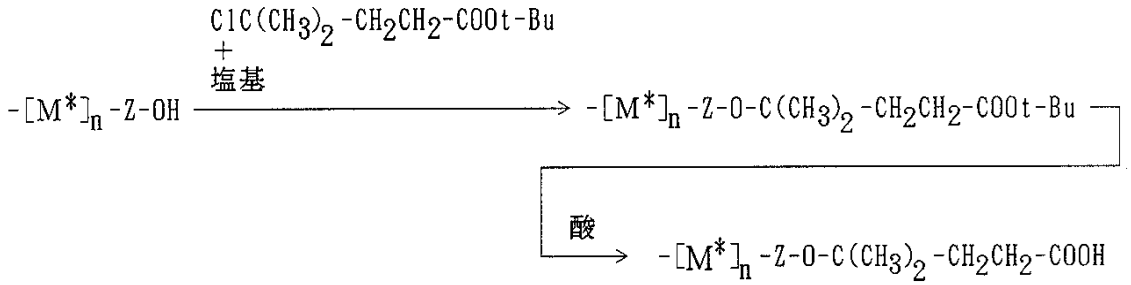
【化１３】



【００４０】
（チ）樹脂分子鎖の末端に有する修飾可能な官能基（例えば、$-NH_2$、-OH 等）を利用して、高分子反応により -X-COOH基を導入する方法。この方法の反応例を、下記式（但し、 Z は適宜の２価の基を示す。）に示す。
【００４１】
【化１４】



【００４２】
【化１５】



【００４３】
前記（イ）～（チ）の方法のいずれであっても、本発明の感放射線性樹脂組成物の性能に優劣はない。また本発明においては、樹脂（Ａ）に -X-COOH基を導入する方法は、該基が分子鎖末端に存在する限りでは特に限定されるものではなく、前記（イ）～（チ）以外の方法を採用することもできる。
【００４４】
感放射線性酸発生剤
本発明において使用される感放射線性酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この酸の作用によって、樹脂（Ａ）に存在する特定の基が解離し、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、ポジ型のレジストパターンを形成することができる。
このような感放射線性酸発生剤としては、特開昭６０－１１５９３２号公報、特開昭６０－３７５４９号公報、特開昭６０－５２８４５号公報、特開昭６３－２９２１２８号公報、特開平１－２９３３３９号公報等に開示されている化合物、例えば、オニウム塩、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。
これらの感放射線性酸発生剤の具体例としては、下記に示すものを挙げることができる。
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、ピリジニウム塩等を挙げることができる。
好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、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、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフレート、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）ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、１－（ナフチルアセトメチル）チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート、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レート、ジメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート、４－ヒドロキシナフチルジメチルスルホニウムトリフレート等を挙げることができる。

ハロゲン含有化合物

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。

好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、１，１－ビス（４－クロロフェニル）－２，２，２－トリクロロエタン、フェニル－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、メトキシフェニル－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、ナフチル－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等を挙げることができる。

ジアゾケトン化合物

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。

好ましい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、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、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等を挙げることができる。

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等を挙げることができる。

好ましい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。

スルホン酸化合物

スルホン酸化合物としては、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。

好ましい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レート、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－ジカルボキシミド、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドトリフレート、１，８－ナフタレンジカルボキシミドトリフレート等を挙げることができる。

これらの感放射線性酸発生剤のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート、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レート、ジメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート、１－（ナフチルアセトメチル）チオラニウムトリフレート、４－ヒドロキシナフチルジメチルスルホニウムトリフレート、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－ジカルボキシミド、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドトリフレート、１，８－ナフタレンジカルボキシミドトリフレート等が好ましい。

前記感放射線性酸発生剤は、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。

感放射線性酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点か

ら、樹脂（Ａ）１００重量部に対して、通常、０．１～１０重量部、好ましくは０．５～７重量部である。感放射線性酸発生剤の使用量が０．１重量部未満では、感度および現像性が低下し、また１０重量部を超えると、放射線の透過率が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【００４５】

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物は、感放射線性酸発生剤から発生する酸に対してルイス塩基として作用する化合物（以下、「ルイス塩基化合物」という。）を添加することにより、レジストパターンの側壁の垂直性をより効果的に改善することができる。

このようなルイス塩基化合物としては、例えば、含窒素塩基性化合物、含窒素塩基性化合物の塩類、カルボン酸類、アルコール類等を挙げることができるが、含窒素塩基性化合物が好ましい。

前記含窒素塩基性化合物の具体例としては、トリエチルアミン、トリｎ－プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリｎ－ブチルアミン、トリｎ－ヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリフェニルアミン、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、１－ナフチルアミン、２－ナフチルアミン、ジフェニルアミン、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、ピロリジン、ピペリジン等のアミン化合物；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、チアベンダゾール等のイミダゾール化合物；ピリジン、２－メチルピリジン、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、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、アクリジン等のピリジン化合物；プリン、１，３，５－トリアジン、トリフェニル－１，３，５－トリアジン、１，２，３－トリアゾール、１，２，４－トリアゾール、ウラゾール等の他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

これらの含窒素塩基性化合物は、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。

ルイス塩基化合物の使用量は、感放射線性酸発生剤１モルに対して、通常、１モル以下、好ましくは０．０５～１モルである。ルイス塩基化合物の使用量が１モルを超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

【００４６】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、各種添加剤をさらに添加することができる。

このような添加剤としては、例えば、塗布性、現像性を改良する作用を示す界面活性剤を挙げることができる。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン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、市販品として、例えば、ＫＰ３４１（以上、信越化学工業製）、ポリフローＮｏ．７５、同Ｎｏ．９５（以上、共栄社油脂化学工業製）、エフトップＥＦ３０１、同ＥＦ３０３，同ＥＦ３５２（以上、新秋田化成製）、メガファックスＦ１７１、同Ｆ１７３（以上、大日本インキ化学工業製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１（以上、住友スリーエム製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０２、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ－１０６（以上、旭硝子製）等を挙げることができる。

界面活性剤の使用量は、樹脂（Ａ）および感放射線性酸発生剤の合計１００重量部に対して、通常、２重量部以下である。

また、その他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【００４７】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂（Ａ）および感放射線性酸発生剤を必須の構成成

分とし、必要に応じてルイス塩基化合物および各種添加剤を含有するが、その使用に際しては、全固形分の濃度が、例えば５～５０重量％となるように、溶剤に溶解したのち、通常、例えば孔径０．２μｍ程度のフィルターでろ過することによって、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、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、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、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルｎ－プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルｎ－ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、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、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－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、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、３－メ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、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される。

さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、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、アセトニルアセトン、イソホロン、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、γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を１種以上併用することができる。

【００４８】

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を用いてレジストパターンを形成する際には、前記の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、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予めプレベークを行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、好ましくはＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）あるいはＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）等の遠紫外線が使用される。

本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行うことが好ましい。この露光後ベークにより、樹脂（Ａ）中に含有される酸解離性基の解離、即ちカルボキシル基の生成反応が、レジスト被膜内で円滑に進行する。その加熱温度は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、３０～２００℃、好ましくは５０～１７０℃である。

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

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。
本発明の感放射線性樹脂組成物に対する現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも１種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。このアルカリ性水溶液の濃度は、通常、１０重量％以下である。アルカリ性水溶液の濃度が１０重量％を超えると、未露光部も現像液に溶解するおそれがあり、好ましくない。
また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶剤を添加することもできる。
前記有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、３－メチル－２－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、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、１，４－ヘキサンジオール、１，４－ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソ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や、フェノール、アセトニルアセトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。
これらの有機溶剤は、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。
有機溶剤の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、１００容量％以下が好ましい。有機溶剤の使用量が１００容量％を超えると、現像性が低下し、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。
また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。
なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【００４９】
【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。
実施例および比較例における露光は、（株）ニコン製ＡｒＦエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数０．５５、露光波長：１９３μｍ）または（株）ニコン製ＫｒＦエキシマレーザーステッパーＮＳＲ－ＥＸ８Ａ（レンズ開口数０．５０、露光波長：２４８μｍ）により行った。
また、実施例および比較例における各測定は、下記の要領で行った。
ＭｗおよびＭｗ／Ｍｎ
東ソ（株）製ＧＰＣカラム（Ｇ２０００H_{XL}２本、Ｇ３０００H_{XL}１本、Ｇ４０００H_{XL}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ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した。
基板接着性
現像後、水洗して乾燥して形成した線幅０．３０μｍのポジ型ライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）について、電子顕微鏡によりパターンの剥がれ具合等を観察し、基板への接着性に問題が認められないとき“良好”とし、基板への接着性に問題が認められたとき“不良”とした。

放射線透過率
感放射線性樹脂組成物を石英ガラス上にスピンコートにより塗布した膜厚１．０μｍのレジスト被膜について、露光にＡｒＦエキシマレーザーを用いる場合は波長１９３ｎｍにおける吸光度から、あるいは露光にＫｒＦエキシマレーザーを用いる場合は波長２４８ｎｍおける吸光度から、透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。
感度
各組成物溶液を、シリコーンウエハー上にスピンコートにより塗布したのち、１１０℃に保持したホットプレート上で、１分間プレベークを行って、膜厚０．６μｍのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、マスクパターンを介して露光した。次いで、９０℃に保持したホットプレート上で、１分間露光後ベークを行ったのち、２．３８重量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、２５℃で１分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。このとき、線幅０．３５μｍのライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）を１対１の幅に生成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。
解像度
最適露光量で露光したときに解像されている最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。
現像性
スカムや現像残りの程度を、走査型電子顕微鏡で観察した。
【００５０】
合成例１
トリシクロデカニルアクリレート１１．４６ｇ（０．０５５５モル）、テトラヒドロピラニルアクリレート６．９４ｇ（０．０４４４モル）および２－ヒドロキシプロピルメタクリレート６．９４ｇ（０．０１１１モル）を、テトラヒドロフラン７０ｇに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として純度７５重量％の４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．４ｇ（１．９×10^{-3}モル）を溶解し、溶液温度を７０℃に上げてラジカル重合を行った。重合後、反応溶液を室温に冷却したのち、ヘキサン２リットル中に注いで、ポリマーを再凝集沈殿させ、沈殿物をろ過した。さらに、沈殿物をテトラヒドロフラン５０ｇに再溶解させ、ヘキサン２リットルにより再凝集沈殿させる操作を、２回繰り返したのち、減圧下４５℃で１２時間乾燥して、Ｍｗ＝１６，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．３の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂（Ａ－１）とする。
【００５１】
合成例２
トリシクロデカニルアクリレート１１．４６ｇ（０．０５５５モル）、テトラヒドロピラニルアクリレート６．９４ｇ（０．０４４４モル）および２－ヒドロキシプロピルメタクリレート６．９４ｇ（０．０１１１モル）を、テトラヒドロフラン５０ｇに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として純度７５重量％の４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．４ｇ（１．９×10^{-3}モル）を溶解したのち、合成例１と同様にして、Ｍｗ＝３０，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝３．３の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂（Ａ－２）とする。
【００５２】
合成例３
トリシクロデカニルアクリレート１２．１５ｇ（０．０５８９モル）、テトラヒドロピラニルアクリレート５．５１ｇ（０．０３５２モル）およびメチルメタクリレート２．３６ｇ（０．０２３６モル）を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート５０ｇと水５０ｇとの混合溶剤に溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として純度７５重量％の４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．４ｇ（１．９×10^{-3}モル）を溶解したのち、合成例１と同様にして、Ｍｗ＝２３，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．８の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂（Ａ－３）とする。
【００５３】

合成例４
トリシクロデカニルアクリレート１２．１５ｇ（０．０５８９モル）、ｔ－ブチルメタクリレート５．５１ｇ（０．０３８７モル）およびメチルメタクリレート２．３６ｇ（０．０２３６モル）を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート５０ｇに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として純度７５重量％の４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．４ｇ（１．９×１０$^{-3}$モル）および連鎖移動剤として３－メルカプトプロピオン酸０．１ｇ（９．４２×１０$^{-4}$モル）を溶解したのち、合成例１と同様にして、Ｍｗ＝１５，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．７の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂（Ａ－４）とする。

【００５４】

比較合成例１
トリシクロデカニルアクリレート１２．１５ｇ（０．０５８９モル）、ｔ－ブチルメタクリレート５．５１ｇ（０．０３８７モル）およびメチルメタクリレート２．３６ｇ（０．０２３６モル）を、テトラヒドロフラン５０ｇに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として４，４’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．４ｇ（２．４４×１０$^{-3}$モル）を溶解したのち、合成例１と同様にして、Ｍｗ＝２７，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．８の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂（ａ－１）とする。

【００５５】

比較合成例２
トリシクロデカニルアクリレート１２．１５ｇ（０．０５８９モル）、ｔ－ブチルメタクリレート５．５１ｇ（０．０３８７モル）およびメタクリル酸２．０３ｇ（０．０２３６モル）を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート５０ｇに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として４，４’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．４ｇ（２．４４×１０$^{-3}$モル）を溶解したのち、合成例１と同様にして、Ｍｗ＝２６，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．４の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂（ａ－２）とする。

【００５６】

【実施例】
実施例１～４および比較例１～２
合成例１～４および比較合成例１～２で得た各樹脂に、下記する感放射線性酸発生剤、ルイス塩基化合物および溶剤を混合して、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、表１（部は、重量に基づく。）に示す組成物溶液を調製した。得られた各組成物溶液について、ＡｒＦエキシマレーザーまたはＫｒＦエキシマレーザーにより露光して、各種評価を行った。評価結果を、表２に示す。

感放射線性酸発生剤
（Ｂ－１）　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レート
（Ｂ－２）　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－ジカルボキシミド
（Ｂ－３）　１，８－ナフタレンジカルボキシミドトリフレート

ルイス塩基化合物
（Ｃ－１）　トリ－ｎ－ブチルアミン
（Ｃ－２）　２－ヒドロキシピリジン

溶剤
（Ｄ－１）　２－ヒドロキシプロピオン酸エチル
（Ｄ－２）　酢酸ｎ－ブチル
（Ｄ－３）　３－エトキシプロピオン酸エチル

【００５７】

【表１】

表 1

例	樹脂（部）	分子鎖の末端基	感放射線性酸発生剤（部）	ルイス塩基化合物（部）	溶剤（部）
実施例1	A－1(100)	-C(CN)(CH3)-CH2CH2-COOH	B－1(3)	C－1(0.03)	D－1／D－3 (235)／(235)
実施例2	A－2(100)	同上	B－2(3)	C－1(0.03)	D－1／D－2 (408)／(175)
実施例3	A－3(100)	同上	B－2(3)	C－2(0.03)	D－1／D－3 (235)／(235)
実施例4	A－4(100)	同上	B－3(3)	C－1(0.03)	D－1／D－2 (329)／(141)
比較例1	a－1(100)	-C(CN)(CH3)-CH3	B－1(3)	C－1(0.03)	D－1／D－3 (270)／(270)
比較例2	a－2(100)	同上	B－3(3)	C－1(0.03)	D－1／D－2 (378)／(162)

【００５８】
【表２】

表 2

例	露光放射線	基板接着性	放射線透過率（%）	感度（mJ/cm²）	解像度	現像性
実施例1	ArF エキシマレーザー	良 好	７０	１５	０．２４	良 好
実施例2	同上	良 好	６３	１８	０．２２	良 好
実施例3	同上	良 好	６０	２０	０．２４	良 好
実施例4	KrF エキシマレーザー	良 好	５７	２２	０．２４	良 好
比較例1	ArF エキシマレーザー	不 良	７０	１３	０．３５	不 良
比較例2	KrF エキシマレーザー	不 良	５８	１８	０．３５	不 良

【００５９】
【発明の効果】
本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に遠紫外線に対する透明性が高く、かつ基板との接着性に優れ、しかも感度、解像度、現像性等にも優れている。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に遠紫外線を用いる化学増幅型レジストとして、今後ますます微細化が進行するとみられる集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】樹脂（Ａ１）および樹脂（Ａ２）におけるｉ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）、ｊ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）およびｋ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）の好ましい範囲を示す図である。

【図１】

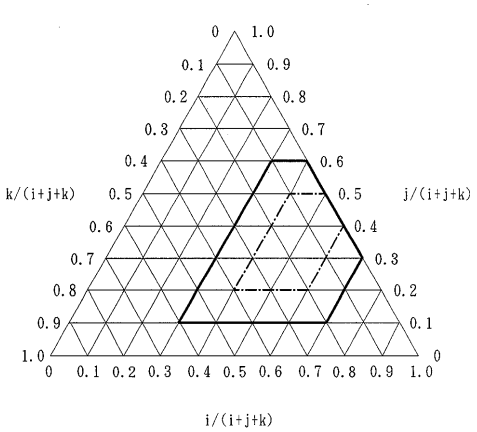


図 1

フロントページの続き

(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

審査官　倉持　俊輔

(56)参考文献　特開平０８－１２３０３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２６１３８４（ＪＰ，Ａ）

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