

(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2月9日(09.02.2012)

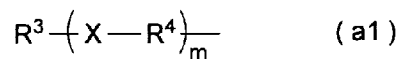
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/018097 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067905
- (22) 国際出願日: 2011年8月4日(04.08.2011)
- (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 2010-177026 2010年8月6日(06.08.2010) JP
特願 2010-189396 2010年8月26日(26.08.2010) 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 (米国についてののみ): 丸山 研 (MARUYAMA Ken) [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, 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))

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物



(57) Abstract: The present invention provides a radiation-sensitive resin composition comprising [A] a compound represented by formula (1) and [B] a polymer that can act as a base resin. In formula (1), R¹ represents a single bond or -CO-; R² represents a monovalent organic group containing a hetero atom; and M⁺ represents a monovalent cation. R² preferably represents a monovalent group represented by formula (a1), a monovalent group represented by formula (a2), or a monovalent hydrocarbon group having 1-30 carbon atoms and having a substituent containing a hetero atom.

(57) 要約: 本発明は、[A] 下記式(1)で表される化合物、及び[B] ベース樹脂となる重合体を含む有する感放射線性樹脂組成物である。式(1)中、R¹は、単結合又は-CO-である。R²は、ヘテロ原子を有する1価の有機基である。M⁺は、1価のカチオンである。上記R²は、下記式(a1)で表される1価の基、下記式(a2)で表される1価の基又はヘテロ原子含有置換基を有する炭素数1~30の1価の炭化水素基であることが好ましい。



WO 2012/018097 A1

明 細 書

発明の名称：感放射線性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 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K r Fエキシマレーザー光、A r Fエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、E U V（極紫外線）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などの放射線を用いた100nm程度以下の微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。

[0003] かかる放射線に適した感放射線性樹脂組成物としては、酸解離性官能基を有する成分及び酸発生剤による化学増幅効果を利用した感放射線性樹脂組成物が提案されている。例えば、ノルボルナン環誘導基を含む単量体ユニットを有する重合体を含有する感放射線性樹脂組成物が知られている（特開2002-201232号公報及び特開2002-145955号公報参照）。また、感度及び解像度を向上させるために、さらに光活性化合物を加えた感放射線性樹脂組成物が知られている（特開2002-363123号公報参照）。

[0004] しかしながら、今日では半導体分野において、より高い集積度が求められていることなどから、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR（Line Width Roughness）及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）のバランスに優れる感放射線性樹脂組成物が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-201232号公報

特許文献2：特開2002-145955号公報

特許文献3：特開2002-363123号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR及びMEEFのバランスに優れた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

[0007] 上記課題を解決するためになされた発明は、

[A] 下記式(1)で表される化合物(以下、「[A]化合物」ともいう)、及び

[B] ベース樹脂となる重合体(以下、「[B]重合体」ともいう)を含有する感放射線性樹脂組成物である。

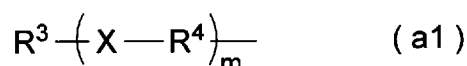
[化1]



(式(1)中、 R^1 は、単結合又は $-CO-$ である。 R^2 は、ヘテロ原子を有する1価の有機基である。 M^+ は、1価のカチオンである。)

[0008] 上記 R^2 は、下記式(a1)で表される1価の基、下記式(a2)で表される1価の基又はヘテロ原子含有置換基を有する炭素数1～30の1価の炭化水素基であることが好ましい。

[化2]



(式(a1)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1～30の炭化水素基、又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及び $-SO_2-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種

の基を骨格に含む脂肪族複素環基である。上記炭化水素基及び脂肪族複素環基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。Xは、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ である。mは、1又は2である。但し、mが2の場合、複数のX及び R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[化3]

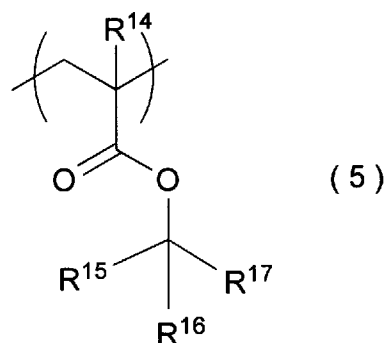


(式(a2)中、 R^5 は、1価の有機基である。但し、この場合、上記 R^1 は $-CO-$ である。)

[0009] 上記 M^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンであることが好ましい。

[0010] [B] 重合体は、下記式(5)で表される構造単位を有することが好ましい。

[化4]



(式(5)中、 R^{14} は、水素原子又はメチル基である。 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立して、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} のうちいずれか2つが互いに結合して、こ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いてもよい。)

発明の効果

[0011] 本発明によれば、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR及びMEEFのバランスに優れた感放射線性樹脂組成物を提供することができる。従って、当該感放射線性樹脂組成物は、KrFエキシマレーザー光又はArFエキシマレーザー光等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線などの放射線を使用す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できる。

発明を実施するための形態

[0012] <感放射線性樹脂組成物>

本発明の感放射線性樹脂組成物は、[A]化合物及び[B]重合体を含有する。また、好適成分として[C][B]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」ともいう）を含有してもよい。さらに、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の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。

[0013] <[A]化合物>

[A]化合物は、上記式(1)で表され、放射線の照射によって、 $R^2-R^1-O-CH_2CH_2CHF CF_2-SO_3H$ で表される化合物を発生する。

[0014] 上記式(1)中、 R^1 は、単結合又は $-CO-$ である。 R^2 は、ヘテロ原子を有する1価の有機基である。 M^+ は、1価のカチオンである。

[0015] R^1 としては、 $-CO-$ が好ましい。

[0016] 上記 R^2 で表されるヘテロ原子を有する1価の有機基としては、上記式(a1)で表される1価の基（以下、「(a1)基」ともいう）、上記式(a2)で表される1価の基（以下、「(a2)基」ともいう）、ヘテロ原子含有置換基を有する炭素数1～30の1価の炭化水素基（以下、「(a3)基」ともいう）が好ましい。

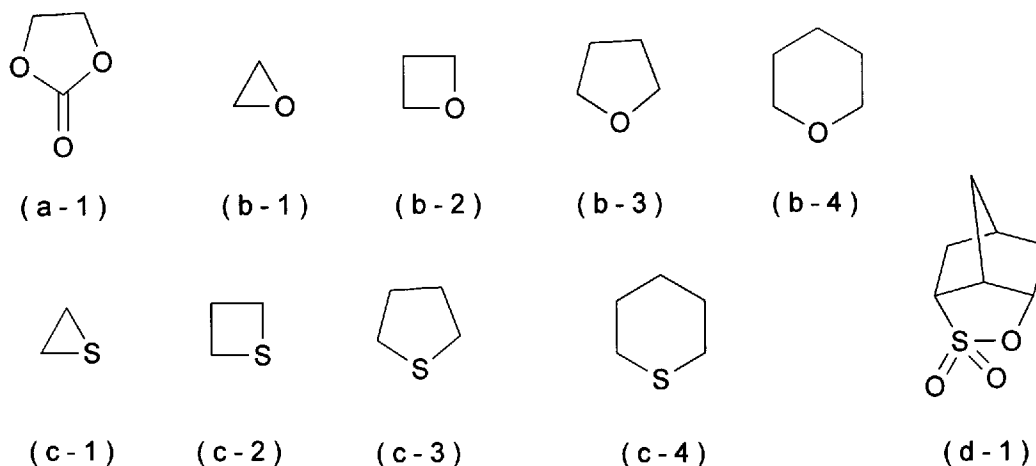
[0017] 上記式(a1)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1～30の炭化水素基、又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-$

NH—、—S—、—SO—及び—SO₂—からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を骨格に含む脂肪族複素環基である。上記炭化水素基及び脂肪族複素環基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。Xは、—O—、—COO—、—OCO—、—O—CO—O—、—NHCO—、—CONH—、—NH—CO—O—、—O—CO—NH—、—NH—、—S—、—SO—又は—SO₂—である。mは、1又は2である。但し、mが2の場合、複数のX及びR⁴は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0018] 上記式(a1)におけるR³で表される1価の炭化水素基及び(a3)基における1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、2-(2-メチルプロピル)基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-(2-メチルブチル)基、1-(3-メチルブチル)基、2-(2-メチルブチル)基、2-(3-メチルブチル)基、ネオペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-(2-メチルペンチル)基、1-(3-メチルペンチル)基、1-(4-メチルペンチル)基、2-(2-メチルペンチル)基、2-(3-メチルペンチル)基、2-(4-メチルペンチル)基、3-(2-メチルペンチル)基、3-(3-メチルペンチル)基等の鎖状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基等の脂環式炭化水素基等が挙げられる。これらの中でも、2-プロピル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基が好ましい。

[0019] 上記R³で表される1価の脂肪族複素環基が有する複素環構造としては、例えば、ブチロラクトン構造、バレロラクトン構造、シクロヘキサンラクトン構造、ノルボルナンラクトン構造等のラクトン構造；下記式(a-1)等で表される環状カーボネート構造；下記式(b-1)～(b-4)等で表される環状エーテル構造；下記式(c-1)～(c-4)等で表される環状スルフィド構造；下記式(d-1)で表されるノルボルナンスルTON構造等のスルTON構造等が挙げられる。

[0020] [化5]



[0021] これらの中でも、ラクトン構造、スルトン構造が好ましく、ノルボルナンラクトン構造、ノルボルナンスルトン構造がより好ましい。

[0022] 上記 R^4 で表される2価の炭化水素基及び2価の脂肪族複素環基としては、例えば、上記 R^3 で例示したそれぞれの基から1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。これらの中でも、2価の脂環式炭化水素基が好ましく、シクロヘキサンジイル基がより好ましい。

[0023] 上記 R^3 及び R^4 で表される炭化水素基及び脂肪族複素環基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、チエニル基等が挙げられる。また、置換基としては、同一の炭素原子に結合する2個の水素原子を置換し、カルボニル基を形成する酸素原子($O=$)であってもよい。 R^3 及び R^4 が鎖状炭化水素基の場合には脂環式炭化水素基で置換されていてもよい。 R^3 及び R^4 が脂環式炭化水素基の場合には1価の炭化水素基で置換されていてもよい。

[0024] 上記 X としては、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ が好ましい。

[0025] 上記 m としては、1が好ましい。

[0026] 上記 R^5 で表される1価の有機基としては、例えば、上記 R^3 において1価の炭化水素基として例示した基、上記(a1)基、後述の(a3)基等が挙げられる。これらの中でも、1価の脂環式炭化水素基が好ましく、シクロヘ

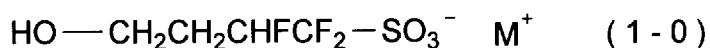
キシル基がより好ましい。

[0027] 上記 (a 3) 基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、チエニル基等のヘテロ原子含有置換基で置換された鎖状炭化水素基又は脂環式炭化水素基等が挙げられる。また、このヘテロ原子含有置換基としては、上記鎖状炭化水素基又は脂環式炭化水素基の同一の炭素原子が有する 2 個の水素原子を置換し、カルボニル基を形成する酸素原子 (O=) であってもよく、上記鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基が有する 1 個又は複数の炭素原子について酸素原子 (O=) が結合していてもよい。(a 3) 基としては、同一の炭素原子が有する 2 個の水素原子を酸素原子で置換した脂環式炭化水素基が好ましく、オキソシクロヘキシル基がより好ましい。

[0028] < [A] 化合物の合成方法 >

[A] 化合物は、例えば、下記式 (1-0) で表される化合物を原料として用いて合成することができる。

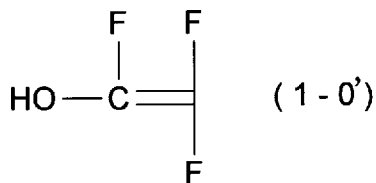
[0029] [化6]



[0030] 上記式 (1-0) 中、M⁺は、上記式 (1) と同義である。

[0031] 上記式 (1-0) で表される化合物は、例えば、下記式 (1-0') で表される化合物を出発物質として Journal of Fluorine Chemistry, 129 (2008), 607 に記載の方法により合成することができる。

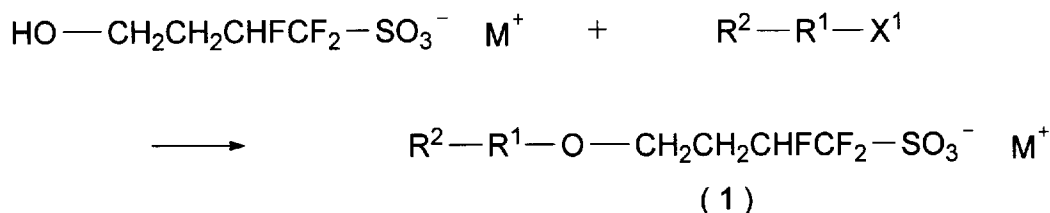
[0032] [化7]



[0033] 上記化合物を用いて、定法により、例えば下記式で表される反応によって

上記式（１）で表される化合物を得ることができる。

[0034] [化8]



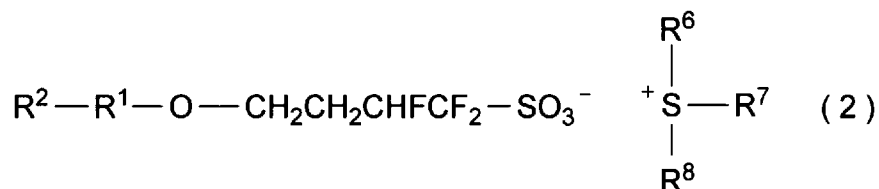
[0035] 上記式中、 R^1 、 R^2 及び M^+ は、上記式（１）と同義である。 X^1 は、ヒドロキシル基又はハロゲン原子である。

[0036] 上記 M^+ で表される１価のカチオンとしては、特に限定されないが、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンが好ましい。

[0037] [スルホニウム塩]

M^+ で表される１価のカチオンがスルホニウムカチオンである場合の〔Ａ〕化合物としては、下記式（２）で表されるスルホニウム塩等が挙げられる。

[0038] [化9]

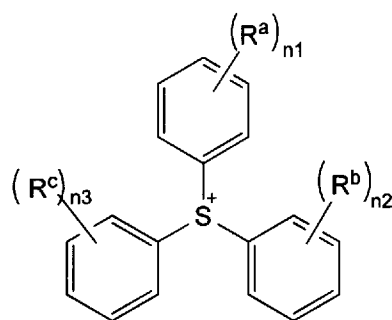


[0039] 上記式（２）中、 R^1 及び R^2 は、上記式（１）と同義である。 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基、炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基である。これらの基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。但し、 R^6 、 R^7 及び R^8 のうちのいずれか２つ以上が互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよい。

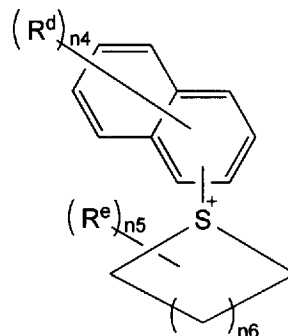
[0040] スルホニウムカチオンとしては、下記式（２－１）で表されるスルホニウムカチオン、式（２－２）で表されるスルホニウムカチオンが好ましい。

[0041]

[化10]



(2-1)



(2-2)

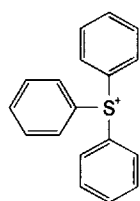
[0042] 上記式(2-1)中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、 $-S-R^9$ 基又は $-SO_2-R^{10}$ 基である。但し、 R^9 は、置換基を有していてもよいアルキル基又はアリール基である。 R^{10} は、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 n_1 、 n_2 及び n_3 は、それぞれ独立して、0～5の整数である。

上記式(2-2)中、 R^d は、水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数6～8のアリール基である。但し、このアルキル基及びアリール基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^d が複数の場合、複数の R^d は同一でも異なってもよく、複数の R^d のうちいずれか2つ以上が互いに結合して環構造を形成していてもよい。 R^e は、水素原子、炭素数1～7の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数6又は7のアリール基である。但し、このアルキル基及びアリール基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^e が複数の場合、複数の R^e は同一でも異なってもよく、複数の R^e のうちいずれか2つ以上が互いに結合して環構造を形成していてもよい。 n_4 は、0～7の整数である。 n_5 は、0～6の整数である。 n_6 は、0～3の整数である。

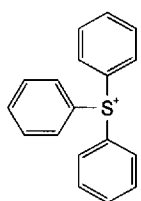
[0043] スルホニウムカチオンとしては、例えば、下記式(i-1)～式(i-6

8) で表されるスルホニウムカチオン等が挙げられる。

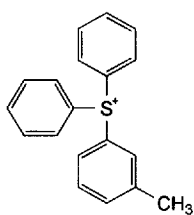
[0044] [化11]



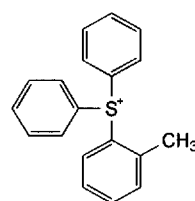
(i-1)



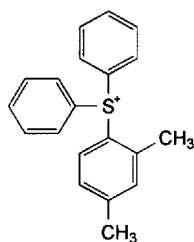
(i-2)



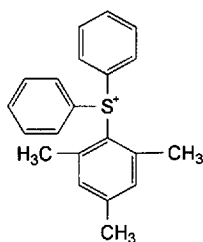
(i-3)



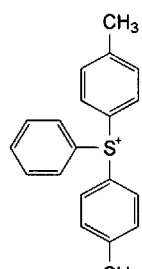
(i-4)



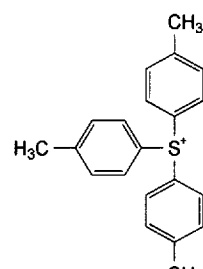
(i-5)



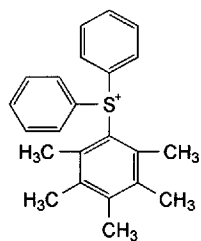
(i-6)



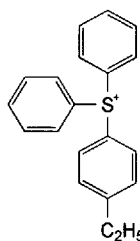
(i-7)



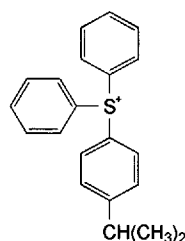
(i-8)



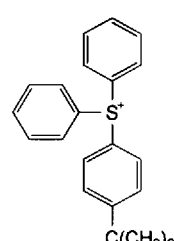
(i-9)



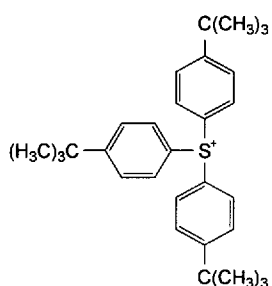
(i-10)



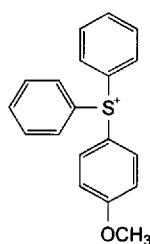
(i-11)



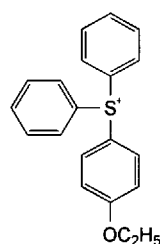
(i-12)



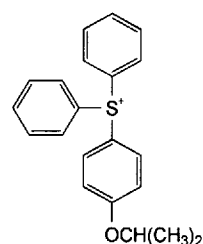
(i-13)



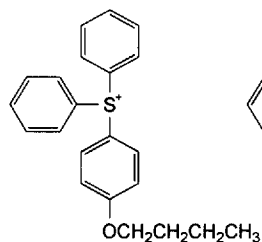
(i-14)



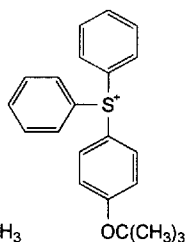
(i-15)



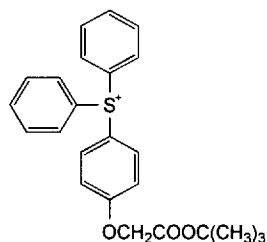
(i-16)



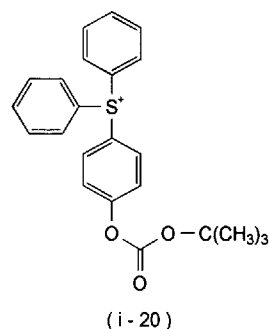
(i-17)



(i-18)



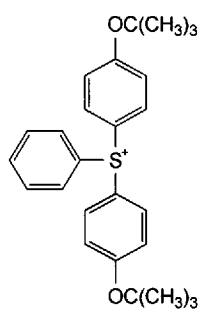
(i-19)



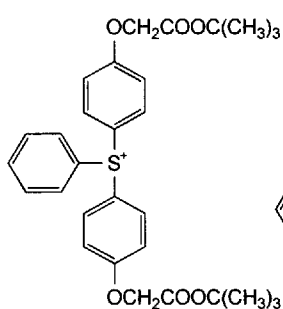
(i-20)

[0045]

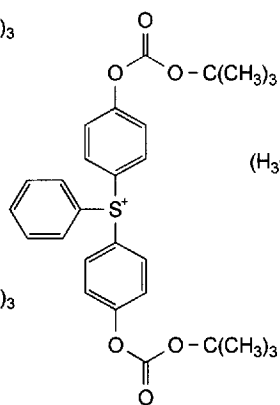
[化12]



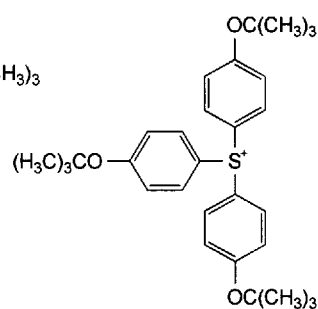
(i-21)



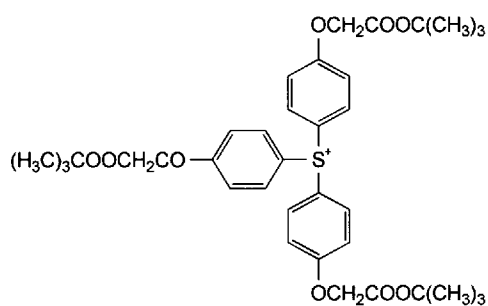
(i-22)



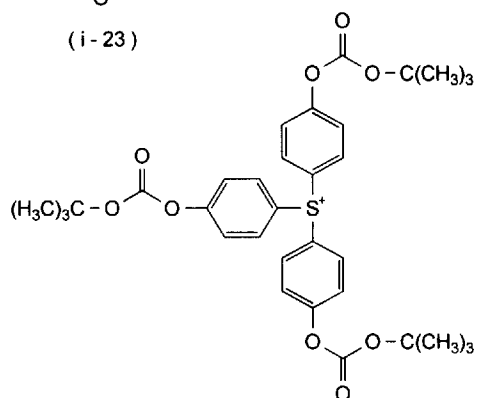
(i-23)



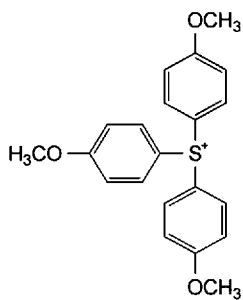
(i-24)



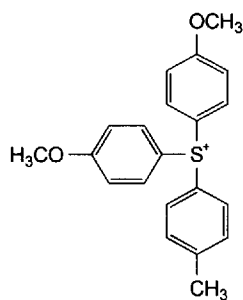
(i-25)



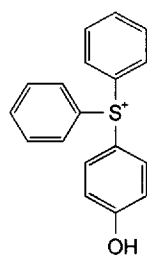
(i-26)



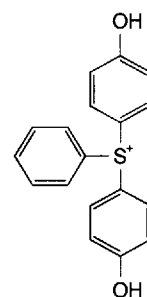
(i-27)



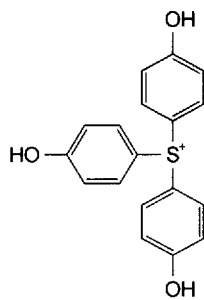
(i-28)



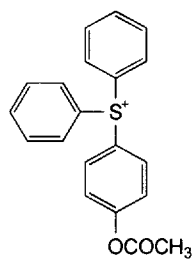
(i-29)



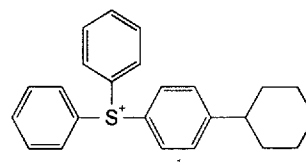
(i-30)



(i-31)



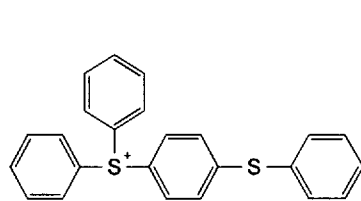
(i-32)



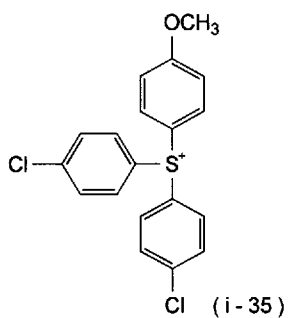
(i-33)

[0046]

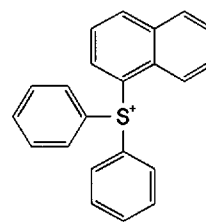
[化13]



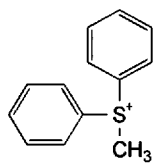
(i-34)



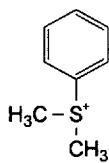
(i-35)



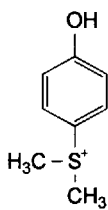
(i-36)



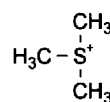
(i-37)



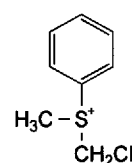
(i-38)



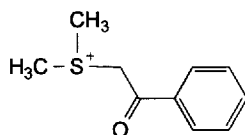
(i-39)



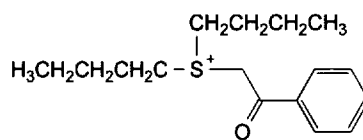
(i-40)



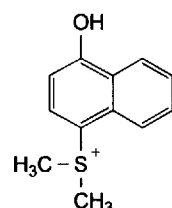
(i-41)



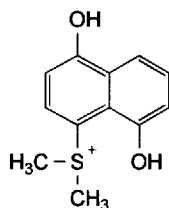
(i-42)



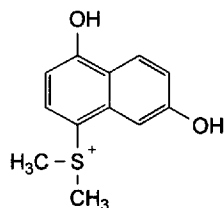
(i-43)



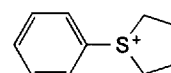
(i-44)



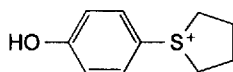
(i-45)



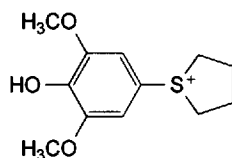
(i-46)



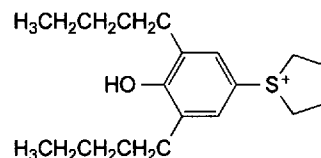
(i-47)



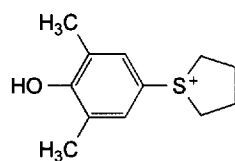
(i-48)



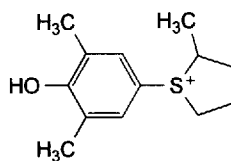
(i-49)



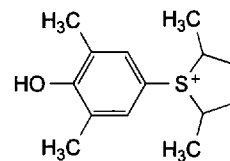
(i-50)



(i-51)



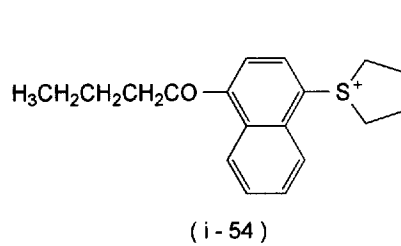
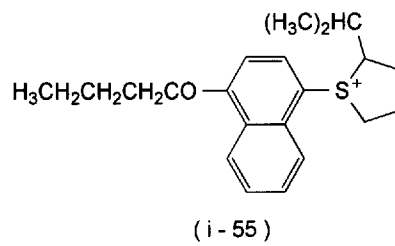
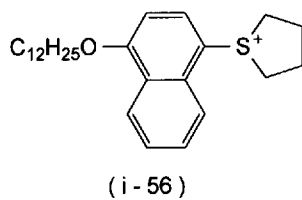
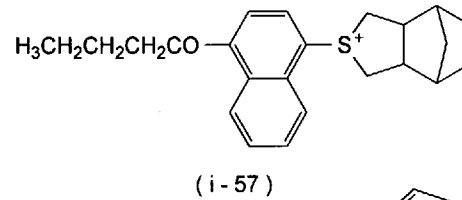
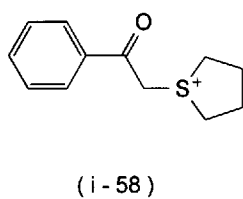
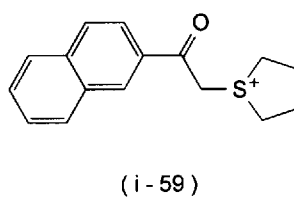
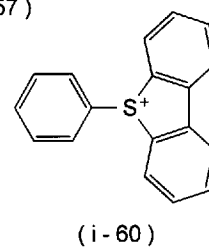
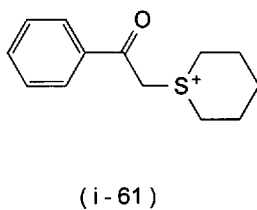
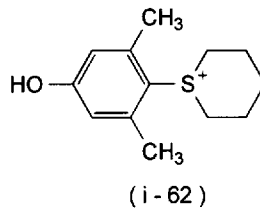
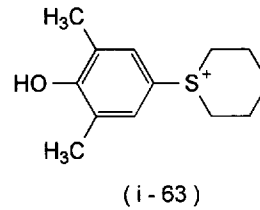
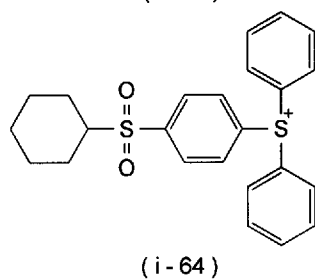
(i-52)



(i-53)

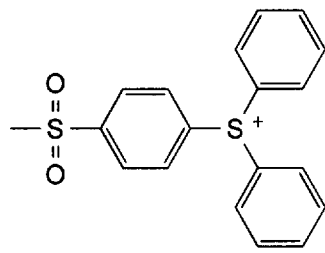
[0047]

[化14]

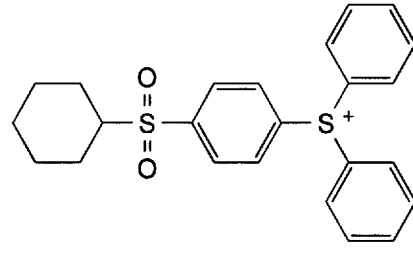


[0048]

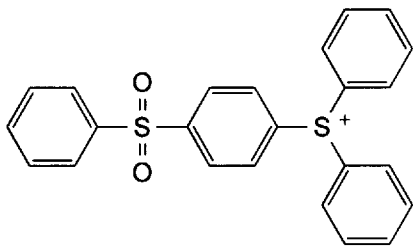
[化15]



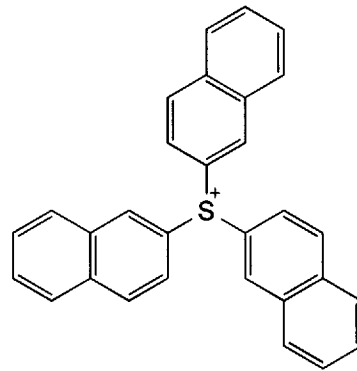
(i-65)



(i-66)



(i-67)



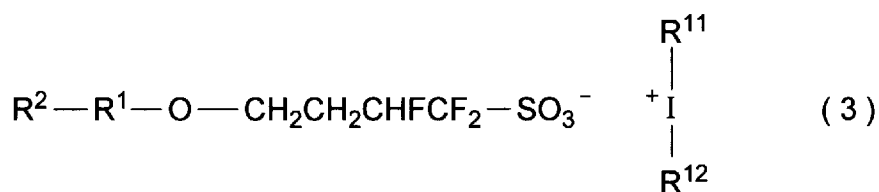
(i-68)

[0049] これらの中で、上記式 (i-1)、式 (i-2)、式 (i-6)、式 (i-8)、式 (i-13)、式 (i-19)、式 (i-25)、式 (i-27)、式 (i-29)、式 (i-33)、式 (i-51)、式 (i-54)、式 (i-55)、式 (i-56) 及び式 (i-57) で表されるスルホニウムカチオンが好ましい。

[0050] [ヨードニウム塩]

M⁺で表される1価のカチオンがヨードニウムカチオンである場合の [A] 化合物としては、例えば、下記式 (3) で表されるヨードニウム塩等が挙げられる。

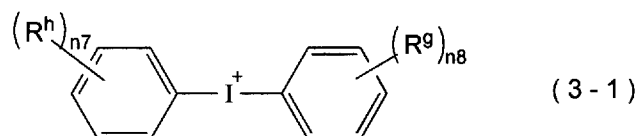
[0051] [化16]



[0052] 上記式(3)中、 R^1 及び R^2 は、上記式(1)と同義である。 R^{11} 及び R^{12} は、上記式(2)中の R^6 及び R^7 とそれぞれ同義である。

[0053] ヨードニウムカチオンとしては、下記式(3-1)で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

[0054] [化17]

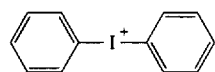


[0055] 上記式(3-1)中、 R^h 及び R^g は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基である。但し、このアルキル基及びアリール基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 R^h 及び R^g がそれぞれ複数の場合、複数の R^h 及び R^g はそれぞれ同一でも異なってもよく、複数の R^h 、 R^g のうち2つ以上が互いに結合して環構造を形成していてもよい。 n_7 及び n_8 は、それぞれ独立して、0～5の整数である。

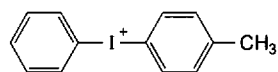
[0056] 上記式(3-1)で表されるヨードニウムカチオンとしては、例えば、下記式(i i-1)～(i i-39)で表されるヨードニウムカチオン等が挙げられる。

[0057]

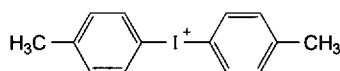
[化18]



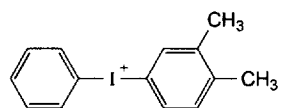
(ii - 1)



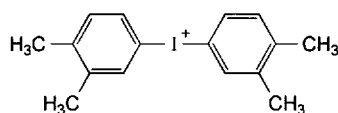
(ii - 2)



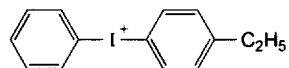
(ii - 3)



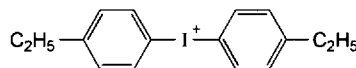
(ii - 4)



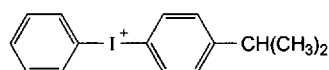
(ii - 5)



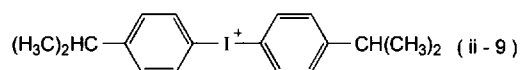
(ii - 6)



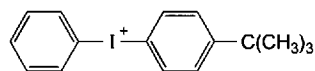
(ii - 7)



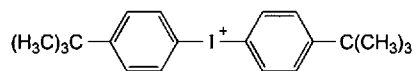
(ii - 8)



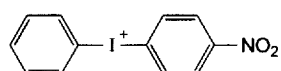
(ii - 9)



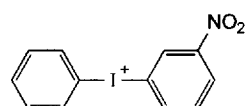
(ii - 10)



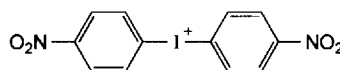
(ii - 11)



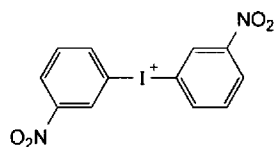
(ii - 12)



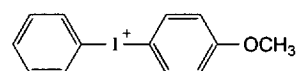
(ii - 13)



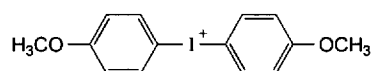
(ii - 14)



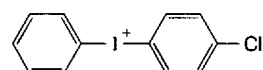
(ii - 15)



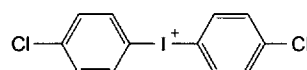
(ii - 16)



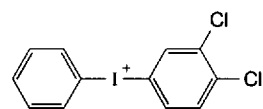
(ii - 17)



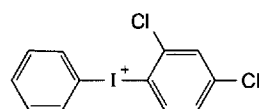
(ii - 18)



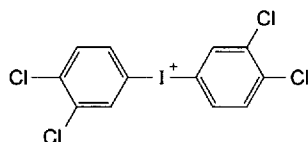
(ii - 19)



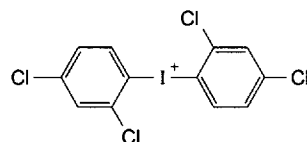
(ii - 20)



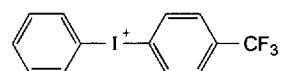
(ii - 21)



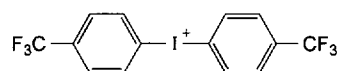
(ii - 22)



(ii - 23)



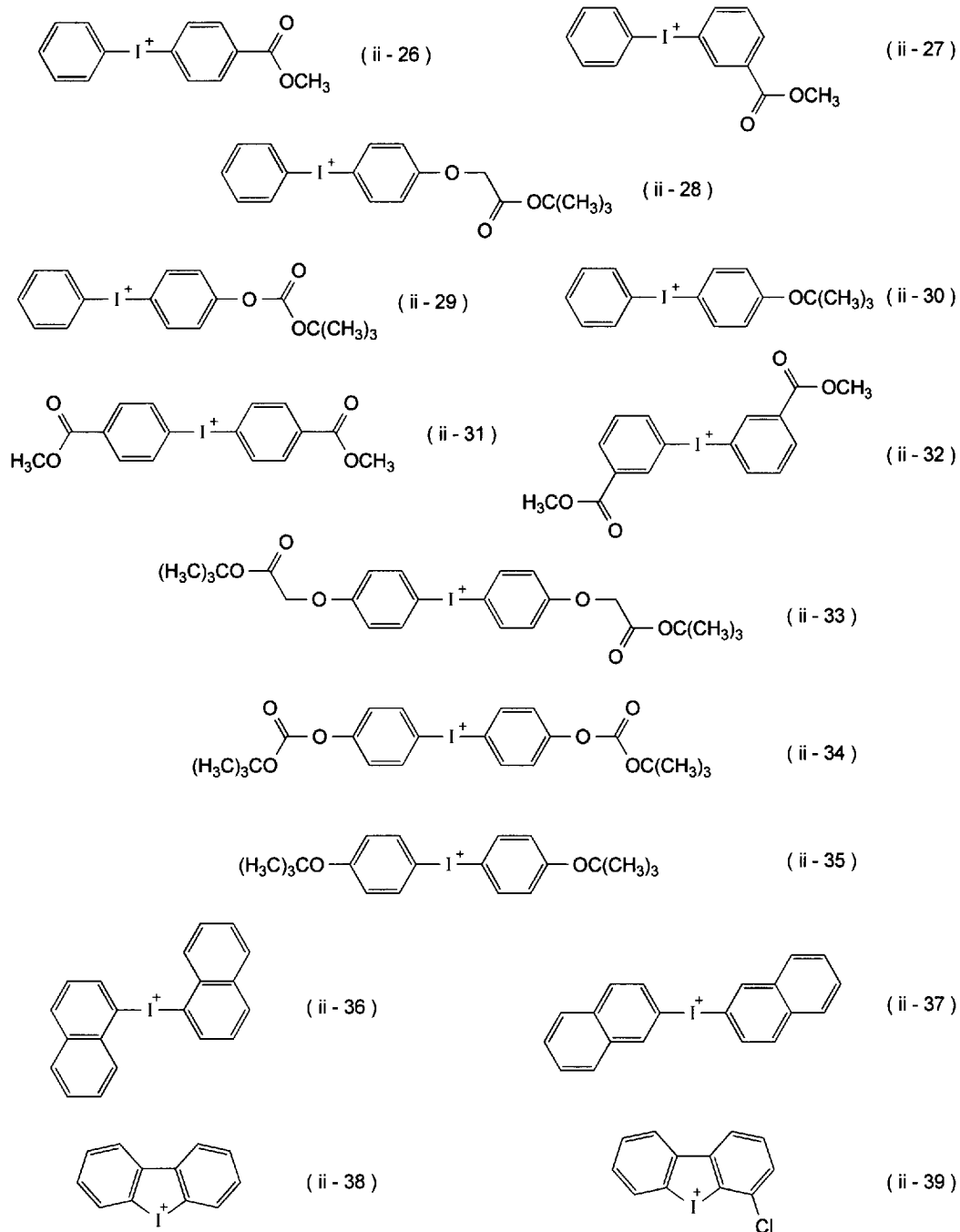
(ii - 24)



(ii - 25)

[0058]

[化19]

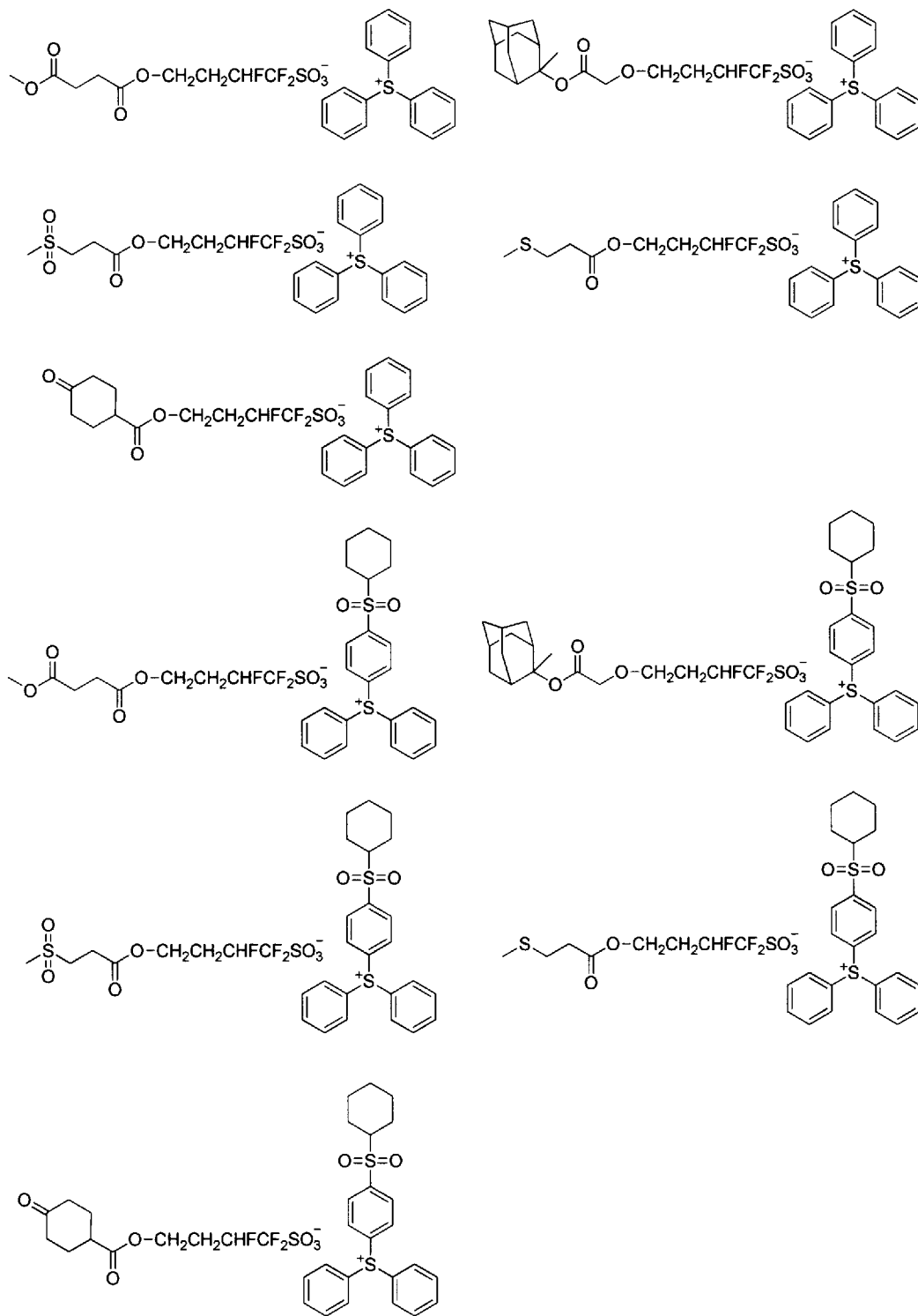


[0059] これらの中で、上記式 (ii-1) 及び式 (ii-11) で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

[0060] [A] 化合物としては、下記式で表される化合物が好ましい。

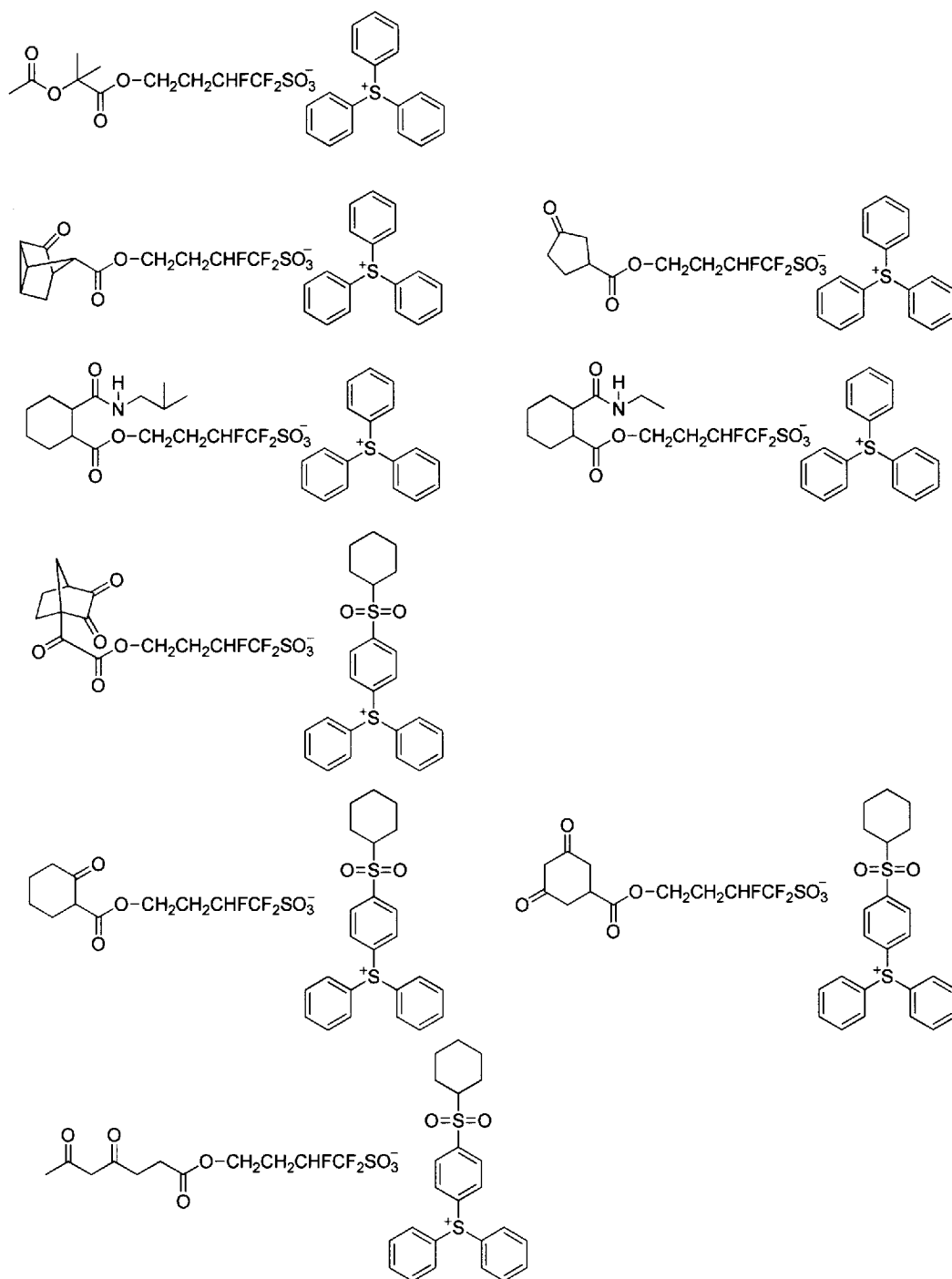
[0061]

[化20]



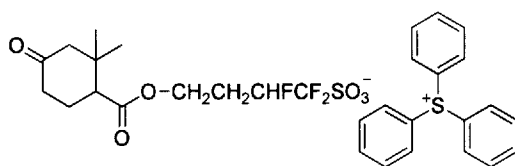
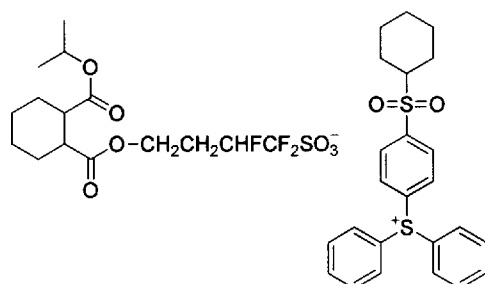
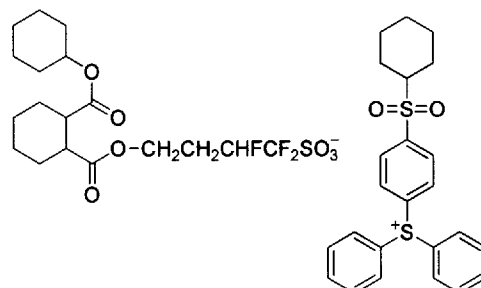
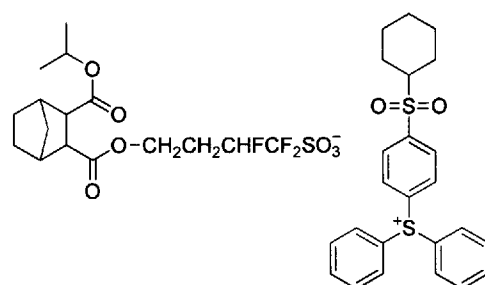
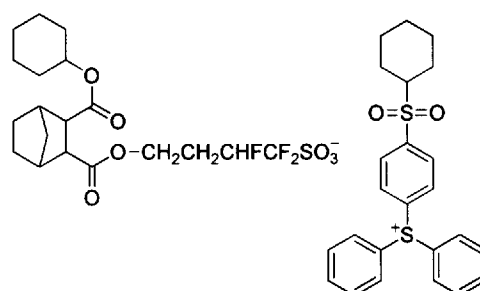
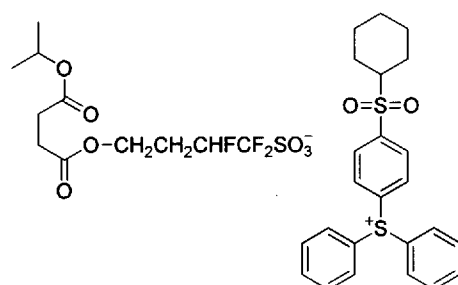
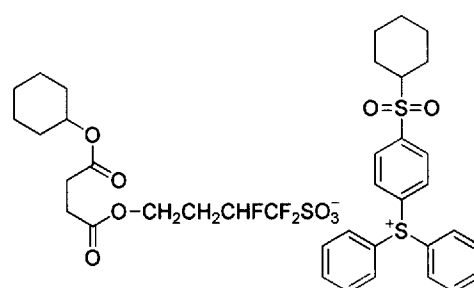
[0062]

[化21]



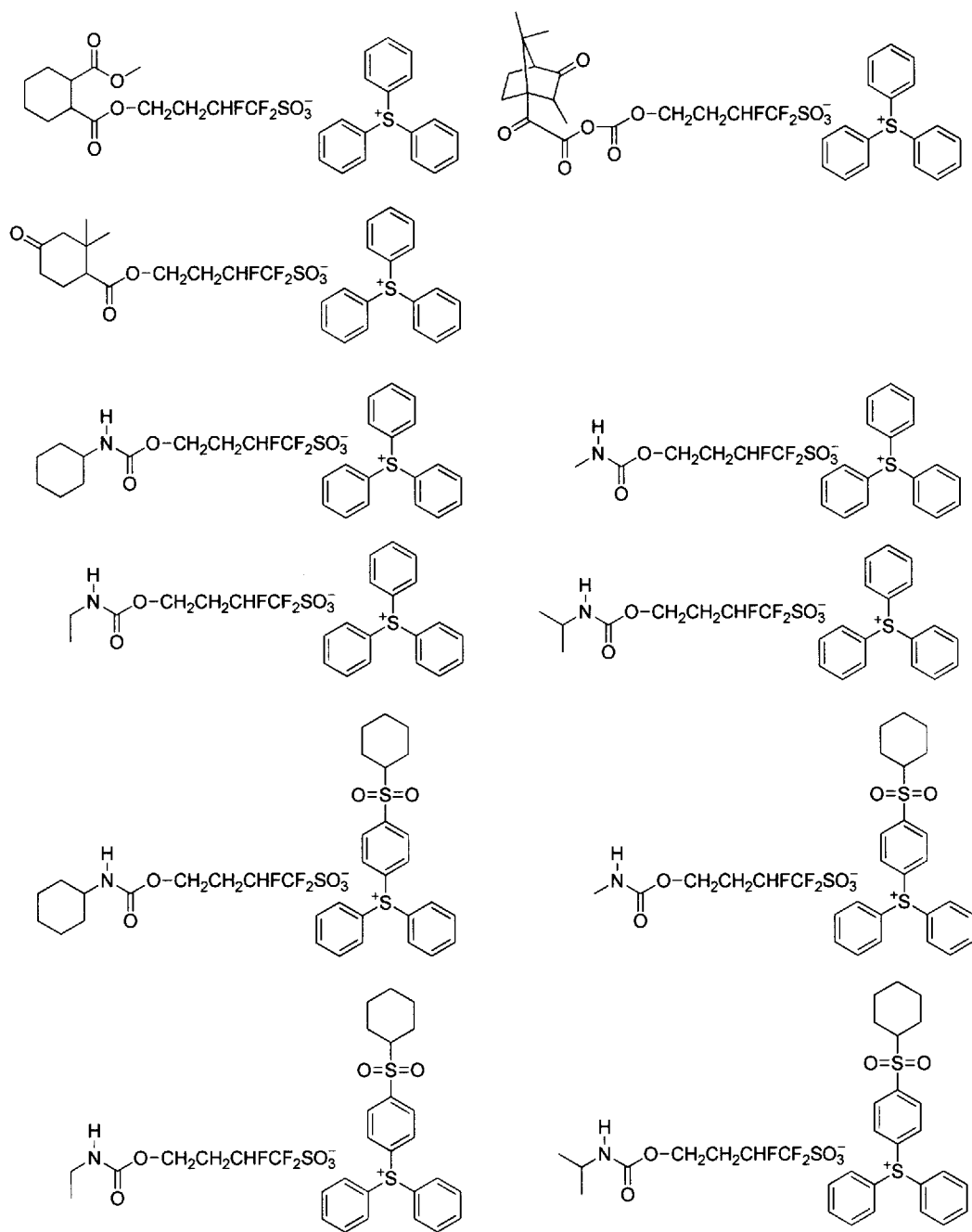
[0063]

[化22]



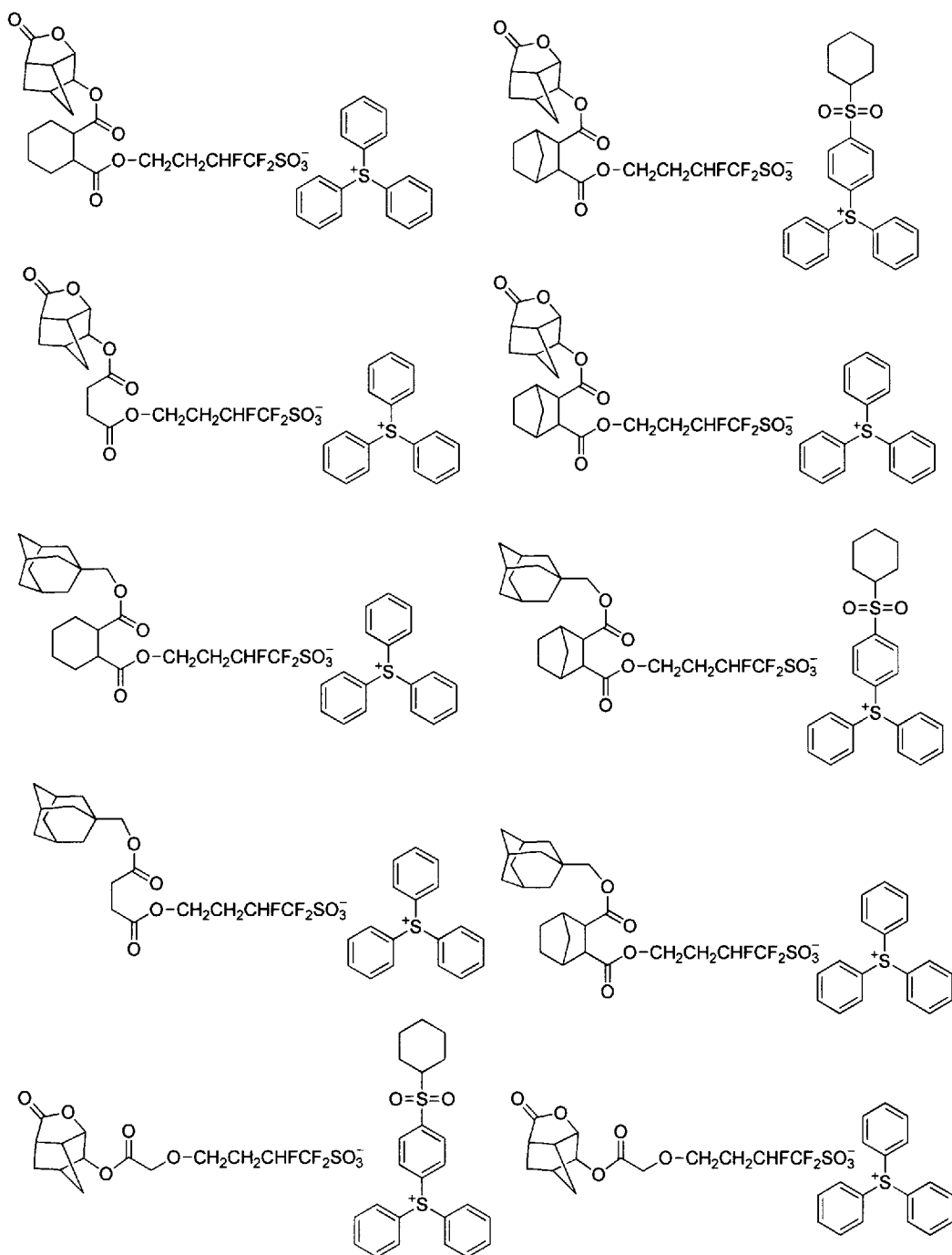
[0064]

[化23]



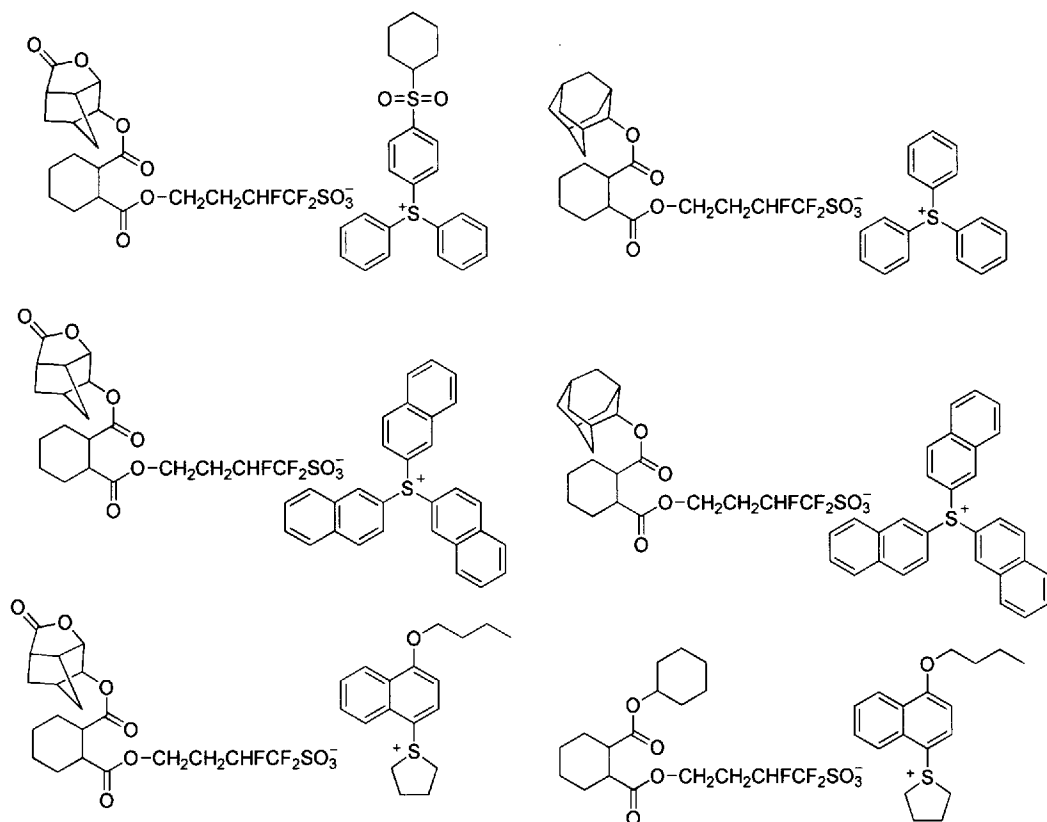
[0065]

[化24]



[0066]

[化25]



[0067] [A] 化合物は単独又は2種以上を混合して使用することができる。[A] 化合物の含有量としては、後述する[B] 重合体100質量部に対して、通常、0.1質量部～40質量部、好ましくは5質量部～40質量部、さらに好ましくは5質量部～35質量部である。[A] 化合物の含有量が0.1質量部未満だと、本発明の所期の効果が十分発現されない場合がある。一方、40質量部を超えると、放射線に対する透明性、パターン形状、耐熱性等が低下する場合がある。

[0068] 当該感放射線性樹脂組成物は、[A] 化合物以外の感放射線性化合物（以下、「他の感放射線性化合物」ともいう）を1種以上併用することができる。他の感放射線性化合物としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、N-スルホニルオキシイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等が挙げられる。

[0069] 他の感放射線性化合物としては、例えば、WO 2009/051088の
[0086] 段落から [0113] 段落に記載されている化合物等が挙げら
れる。

[0070] 他の感放射線性化合物としては、

オニウム塩化合物として、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ー n -ブタンスルホネート、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10-カンファース
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、ジフェニルヨードニウム4-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2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート
、ジフェニルヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロー2-（ノルボ
ルナン-2-イル）エタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-（5
- t -ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル）
-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨ
ードニウム2-（6- t -ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1]
] ヘプタン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネ
ート、ジフェニルヨードニウム1, 1-ジフルオロー2-（ビシクロ [2.
2. 1] ヘプタン-2-イル）エタンスルホネート、ビス（4- t -ブチル
フェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4- t -
ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー 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 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2-トリフルオロメチルベ
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4-トリ
フルオロメチ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2, 4-ジフルオロ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1, 1, 2, 2-テトラフルオロー2-（ノル

ボルナナン-2-イル) エタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 1, 1-ジフルオロ-2- (ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) エタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物;

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 p-トルエンスルホネート、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 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 4-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 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (ノルボルナナン-2-イル) エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2- (5-tert-ブトキシカルボニルオキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) -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- (6-tert-ブトキシカルボニルオキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) -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- (5-ピバロイルオキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) -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- (6-ピバロイルオキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) -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- (5-ヒドロキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) -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- (6-ヒドロキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) -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- (5-メタンスルホニルオキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) -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- (6-メタンスルホニルオキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタナン-2-イル) -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- (5-*i*-プロパンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -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- (6-*i*-プロパンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -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- (5-*n*-ヘキサンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -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- (6-*n*-ヘキサンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -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- (5-オキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -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- (6-オキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -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-ジフルオロ-2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エタンスルホネート等のトリフェニルスルホニウム塩化合物；

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 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (ノルボルナン-2-イル) エタンスルホネート、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 2- (5-*t*-ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、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 2- (6-*t*-ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、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 1, 1-ジフルオロ-2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エタンスルホネート等のテトラヒドロチオフェニウム塩化合物等が挙げられる。

[0071] N-スルホニルオキシ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) スクシンイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N- [(5-メチルー5-カルボキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) スルホニルオキシ] スクシンイミド、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- [1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (ノルボルナン-2-イル) エ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- (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- [2- (5-オキソビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] 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- (6-オキソビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] 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- [1, 1-ジフルオロ-2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エ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等が挙げられる。

[0072] ジアゾメタン化合物としては、例えば、

ビス (シクロヘキサンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 4-ジオキサスピロ [4. 5] デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

[0073] 他の感放射線性化合物としては、オニウム塩化合物、N-スルホニルオキ

シイミド化合物、ジアゾメタン化合物が好ましい。

[0074] 他の感放射線性化合物の含有量としては、[A]化合物と他の感放射線性化合物との合計100質量部に対して、通常、95質量部以下、好ましくは90質量部以下、さらに好ましくは80質量部以下である。他の感放射線性化合物の含有量が95質量部を超えると、本発明の所期の効果が損なわれる場合がある。

[0075] <[B] 重合体>

[B] 重合体は、感放射線性樹脂組成物のベース樹脂となるものである。このような重合体としては、例えば、酸解離性基を有するアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の重合体であって、この酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる重合体（以下、「(B1) 重合体」ともいう）、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシ基等の酸素含有官能基を1種以上有するアルカリ現像液に可溶性重合体（以下、「(B2) 重合体」ともいう）等が挙げられる。上記(B1) 重合体を含む感放射線性樹脂組成物はポジ型感放射線性樹脂組成物として好適に用いることができ、上記(B2) 重合体を含む感放射線性樹脂組成物はネガ型感放射線性樹脂組成物として好適に用いることができる。

[0076] なお、「アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性」とは、レジストパターン形成工程において使用されるアルカリ現像条件下において、レジスト膜の代わりに酸解離性基含有重合体のみを用いた塗膜を現像した場合に、塗膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質をいう。

[0077] [B] 重合体を後述する[C] 重合体と共に用いる場合、[B] 重合体におけるフッ素原子含有率としては、通常5質量%未満であり、好ましくは0質量%～4.9質量%、より好ましくは0質量%～4質量%である。なお、重合体のフッ素原子含有率は ^{13}C -NMRにより重合体の構造を測定して求めることができる。[B] 重合体におけるフッ素原子含有率が上記範囲内であると、[B] 重合体及び後述の[C] 重合体を含む当該感放射線性樹脂組

成物から形成されるレジスト膜表面の撥水性を高めることができ、液浸露光時に上層膜を別途形成する必要がない。

[0078] [(B1) 重合体]

酸解離性基とは、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換した基であり、酸の存在下で解離する基を意味する。このような酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等が挙げられる。

[0079] 上記置換メチル基としては、例えば、WO2009/051088 [0117] 段落に記載の基等が挙げられる。上記1-置換エチル基としては、例えば、WO2009/051088 [0118] 段落に記載の基等が挙げられる。上記1-置換-n-プロピル基としては、例えば、WO2009/051088 [0119] 段落に記載の基等が挙げられる。上記アシル基としては、例えば、WO2009/051088 [0120] 段落に記載の基等が挙げられる。上記環式酸解離性基としては、例えば、WO2009/051088 [0121] 段落に記載の基等が挙げられる。

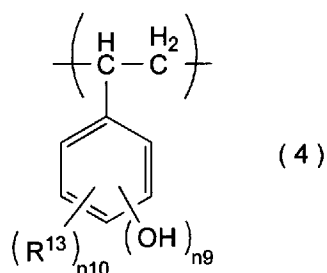
[0080] これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基が好ましい。(B1) 重合体において、酸解離性基は1種以上存在してもよい。

[0081] (B1) 重合体中の酸解離性基の導入率((B1) 重合体中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や酸解離性基が導入される重合体の種類により適宜選定されるが、好ましくは5モル%~100モル%、さらに好ましくは10モル%~100モル%である。

[0082] (B1) 重合体の構造は、上述した性状を有する限り特に限定されないが、ポリ(4-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一部又は全部を酸解離性基で置換した重合体、4-ヒドロキシスチレン及び／又は4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子及び／又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部を酸解離性基で置換した重合体が好ましい。

[0083] また、(B1) 重合体の構造は、使用する放射線の種類に応じて種々選定することができる。例えば、KrFエキシマレーザー光を用いるポジ型感光線性樹脂組成物においては、(B1) 重合体としては、下記式(4)で表される構造単位(以下、「構造単位(4)」ともいう)と構造単位(4)中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した構造単位とを有するアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の重合体が好ましい。なお、この重合体は、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線等の他の放射線を使用する場合にも好適である。

[0084] [化26]



[0085] 上記式(4)中、R¹³は、水素原子又は1価の有機基である。n₉及びn₁₀は、それぞれ独立して、1～3の整数である。R¹³が複数の場合、複数のR¹³は同一でも異なってもよい。

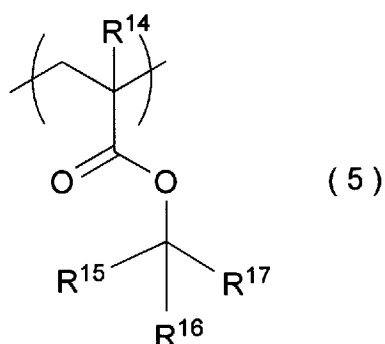
[0086] 構造単位(4)としては、4-ヒドロキシスチレンに由来する構造単位が好ましい。(B1) 重合体は、さらに他の構造単位を含んでもよい。

[0087] 上記他の構造単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物に由来する構造単位；(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマン

チル等の（メタ）アクリル酸エステル類に由来する構造単位等が挙げられる。

[0088] また、A r F エキシマレーザー光を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物においては、（B 1）重合体としては、下記式（5）で表される構造単位（以下、「構造単位（5）」ともいう）を有するアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の重合体が好ましい。なお、この重合体は、K r F エキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線等の他の放射線を用いる場合にも好適である。

[0089] [化27]

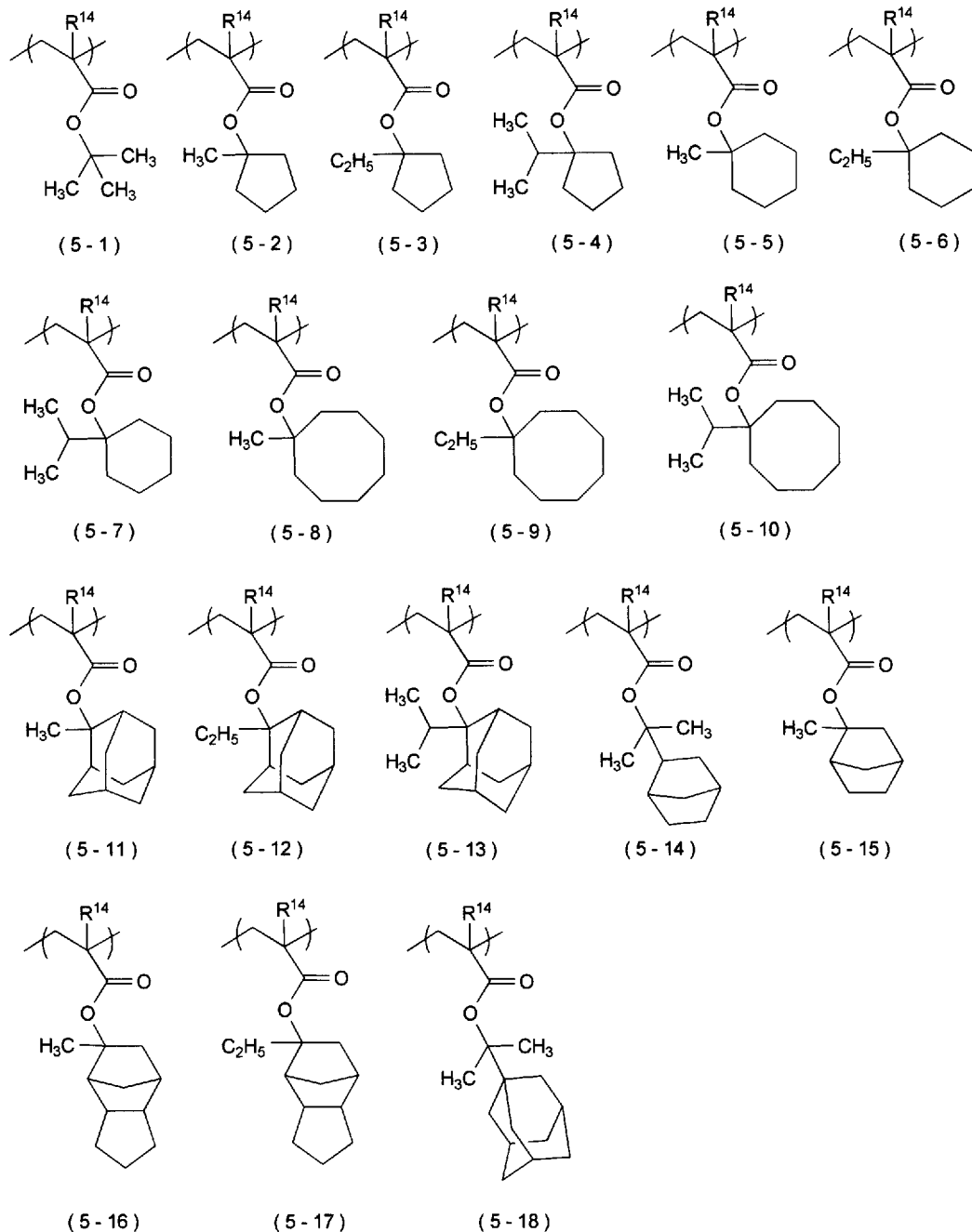


[0090] 上記式（5）中、R¹⁴は、水素原子又はメチル基である。R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷は、それぞれ独立して、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷のうちいずれか2つが互いに結合して、これらが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成していてもよい。

[0091] 上記R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷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-ブチル基等が挙げられる。上記R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷で表される炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、及びR¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷のうちいずれか2つが互いに結合して、これらが結合している炭素原子と共に形成される炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、上記R³及びR⁴として例示した脂環式炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

[0092] 構造単位 (5) としては、下記式 (5-1) ~ (5-18) で表される構造単位等が挙げられる。

[0093] [化28]



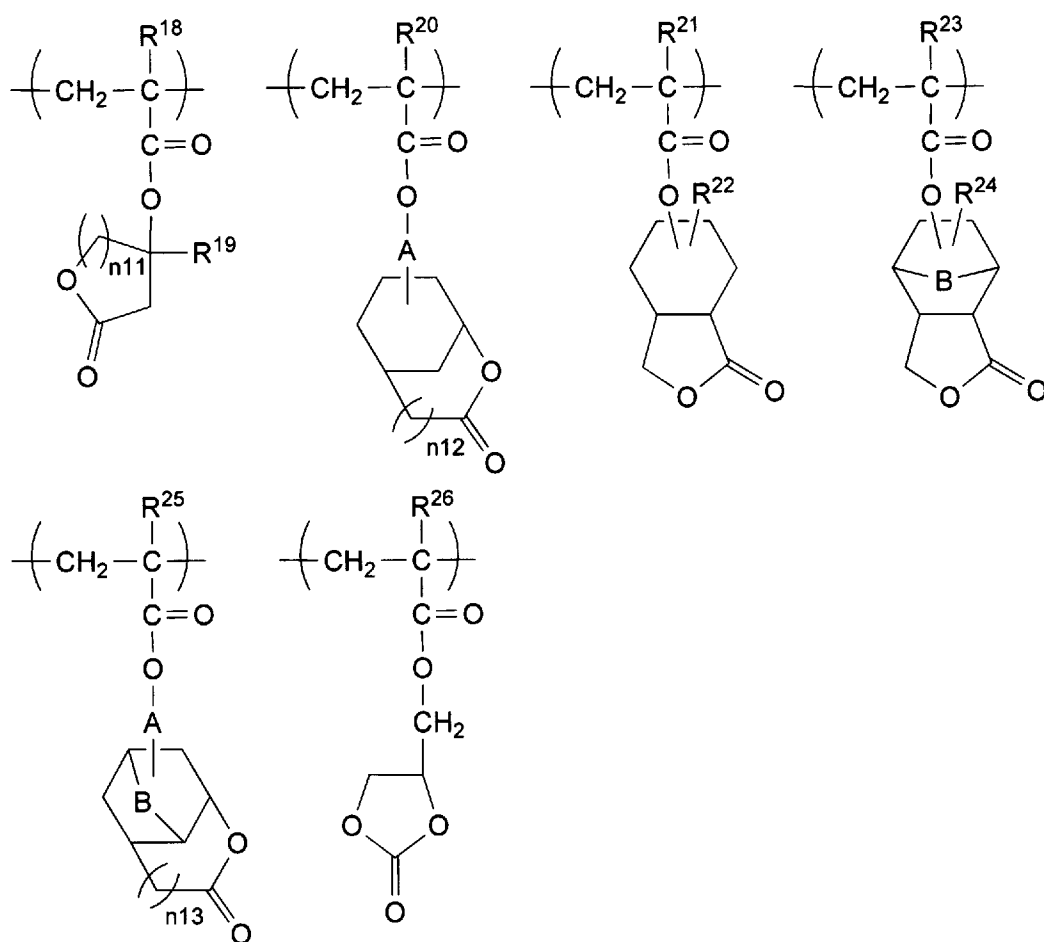
[0094] 上記式 (5-1) ~ (5-18) 中、 R^{14} は、上記式 (5) と同義である。

[0095] これらの中でも、下記式 (5-3)、式 (5-4)、式 (5-9)、式 (

5-12) 及び式(5-13)で表される構造単位が好ましい。[B]重合体は、構造単位(5)を1種単独で又は2種以上を有していてもよい。

[0096] (B1)重合体は、さらに、ラクトン骨格又は環状カーボネート骨格を有する構造単位(以下、「構造単位(6)」ともいう)を1種以上含有することが好ましい。構造単位(6)としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

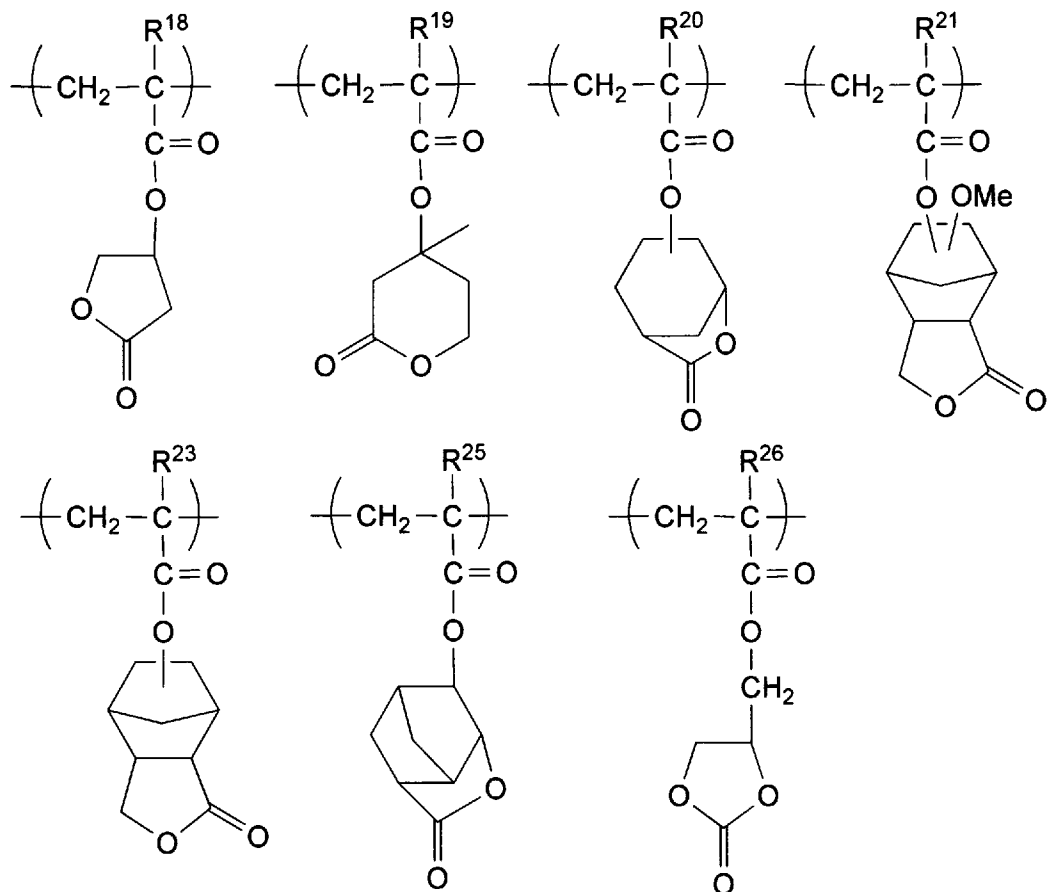
[0097] [化29]



[0098] 上記式中、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²³、R²⁵及びR²⁶は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。R²²及びR²⁴は、それぞれ独立して、水素又はメトキシ基である。Aは、単結合又はメチレン基である。Bは、メチレン基又は酸素原子である。n₁₁は、0～2の整数である。n₁₂及びn₁₃は、それぞれ独立して、0又は1である。

[0099] 構造単位（６）としては、下記式で表される構造単位が好ましい。

[0100] [化30]

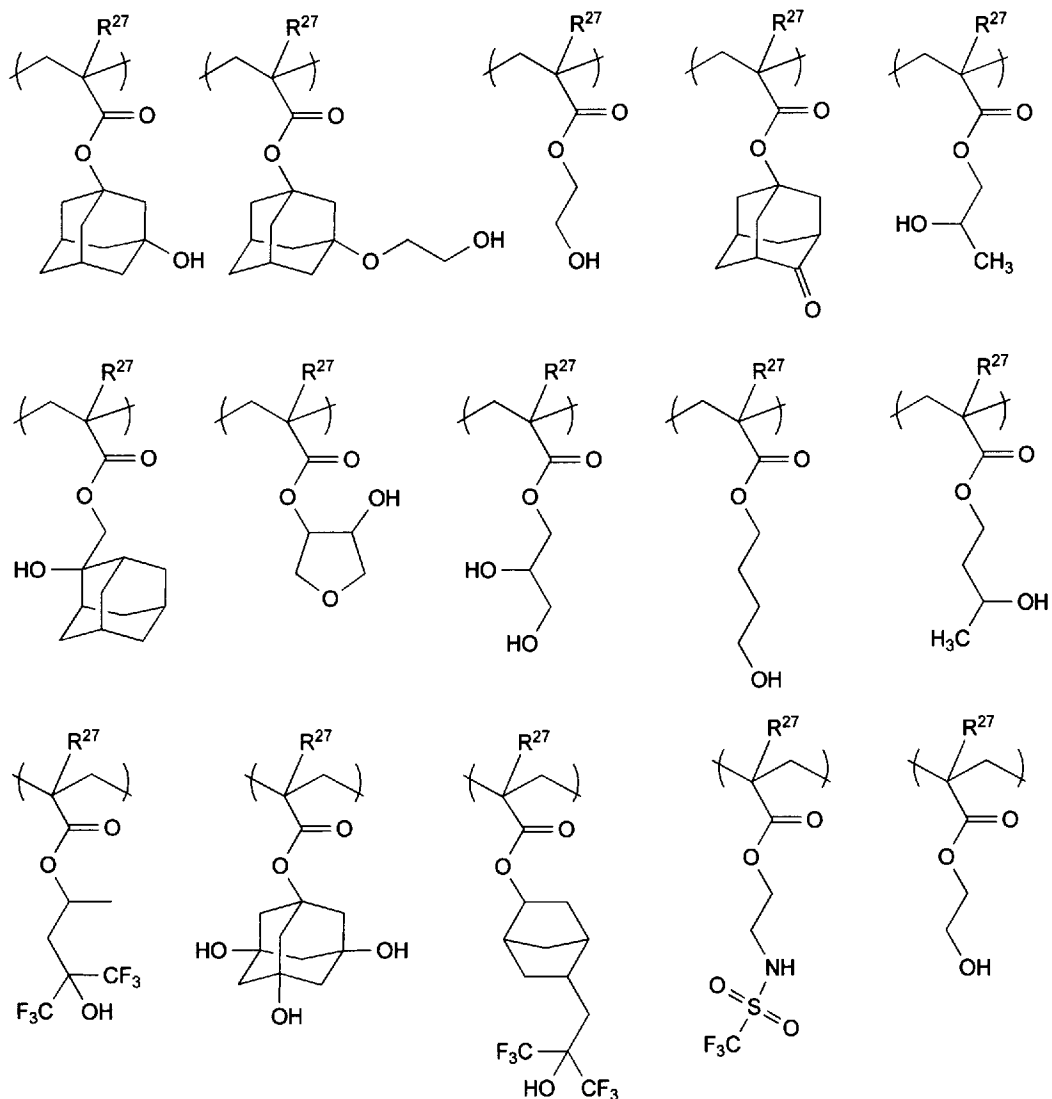


[0101] 上記式中、R¹⁸、R²⁰、R²¹、R²³は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。

[0102] (B1) 重合体は、極性基を含む構造単位（以下、「構造単位（７）」ともいう）を有してもよい。極性基としては、例えば、ヒドロキシル基、ケトン性カルボニル基、スルホンアミド基等が挙げられる。構造単位（７）としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[0103]

[化31]



[0104] 上記式中、 R^{27} は、水素原子又はメチル基である。

[0105] さらに、(B1) 重合体は、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸-ビシクロ[2. 2. 1] ヘプチルエステル、(メタ) アクリル酸-ビシクロ[4. 4. 0] デカニルエステル、(メタ) アクリル酸-ビシクロ[2. 2. 2] オクチルエステル、(メタ) アクリル酸-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカニルエステル、(メタ) アクリル酸-アダマンチルエステル、(メタ) アクリル酸-トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカニルエステル等の(メタ) アクリル

酸アルキルエステルに由来する構造単位を含有してもよい。

- [0106] F_2 エキシマレーザー光を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物においては、(B1)重合体として、WO2009/051088の[0136]段落～[0147]段落に記載の重合体が好ましい。
- [0107] (B1)重合体が重合性不飽和単量体の重合により、又は重合を経て合成される場合、(B1)重合体には、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体に由来する構造単位及び／又はアセタール性架橋基によって分岐構造を導入することができる。このような分岐構造を導入することにより、(B1)重合体の耐熱性を向上させることができる。
- [0108] この場合、(B1)重合体中の分岐構造の導入率としては、この分岐構造やそれが導入される重合体の種類により適宜選定することができるが、分岐構造を有する構造単位が、(B1)重合体を構成する全構造単位に対して10モル%以下であることが好ましい。
- [0109] (B1)重合体の分子量としては特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量分子量(Mw)は、通常、1,000～500,000、好ましくは2,000～400,000、より好ましくは3,000～300,000である。
- [0110] 分岐構造を有さない(B1)重合体のMwは、好ましくは1,000～150,000、より好ましくは3,000～100,000であり、分岐構造を有する(B1)重合体のMwは、好ましくは5,000～500,000、より好ましくは8,000～300,000である。このような範囲のMwを有する(B1)重合体を用いることにより、当該感放射線性樹脂組成物がアルカリ現像性に優れるものとなる。
- [0111] (B1)重合体のMwとGPCで測定したポリスチレン換算数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)としては特に限定されないが、通常、1～10、好ましくは1～8、さらに好ましくは1～5である。このような範囲のMw/Mnを有する(B1)重合体を用いることにより、当該感放射線性樹脂組成物が解像性能に優れるものとなる。当該感放射線性樹脂組成物におい

て、(B 1) 重合体は、単独又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

[0112] (B 1) 重合体の合成方法は、特に限定されないが、例えば、予め合成したアルカリ可溶性重合体中の酸性官能基に 1 種以上の酸解離性基を導入する方法；酸解離性基を有する 1 種以上の重合性不飽和単量体を、場合により 1 種以上の他の重合性不飽和単量体と共に重合する方法；酸解離性基を有する 1 種以上の重縮合性成分を、場合により他の重縮合性成分と共に重縮合する方法等によって合成することができる。

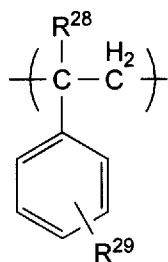
[0113] 上記アルカリ可溶性重合体を合成する際の重合性不飽和単量体の重合及び上記酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の重合は、使用される重合性不飽和単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤又は重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

[0114] 上記酸解離性基を有する重縮合性成分の重縮合は、好ましくは酸性触媒の存在下、水媒質中又は水と親水性溶媒との混合媒質中で実施することができる。

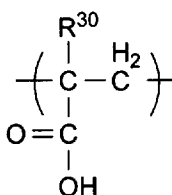
[0115] [(B 2) 重合体]

(B 2) 重合体としては、例えば、下記式 (8) で表される構造単位（以下、「構造単位 (8)」ともいう）、下記式 (9) で表される構造単位（以下、「構造単位 (9)」ともいう）及び下記式 (10) で表される構造単位（以下、「構造単位 (10)」ともいう）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を有する重合体等が挙げられる。

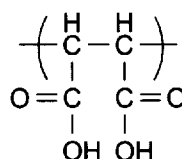
[0116] [化32]



(8)



(9)



(10)

- [0117] 上記式（８）及び式（９）中、 R^{28} 及び R^{30} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。 R^{29} は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-R^{31}COOH$ 、 $-OR^{31}COOH$ 、 $-OCOR^{31}COOH$ 、又は $-COOR^{31}COOH$ である。但し、 R^{31} は、それぞれ独立して、 $-(CH_2)_{n14}-$ である。 $n14$ は、１～４の整数である。
- [0118] （Ｂ２）重合体は、構造単位（８）、構造単位（９）あるいは構造単位（１０）のみから構成されていてもよいが、重合体がアルカリ現像液に可溶である限り、他の構造単位を１種以上さらに有することもできる。この他の構造単位としては、例えば、上述の（Ｂ１）重合体における他の構造単位と同様の構造単位等が挙げられる。
- [0119] （Ｂ２）重合体中の構造単位（８）、構造単位（９）及び構造単位（１０）の合計含有割合としては、任意に含まれる他の構造単位の種類により適宜選定されるが、好ましくは１０モル％～１００モル％、さらに好ましくは２０モル％～１００モル％である。
- [0120] （Ｂ２）重合体は、構造単位（８）のような炭素－炭素不飽和結合を有する構造単位を有する場合、その炭素－炭素不飽和結合を水素添加して用いることもできる。この場合の水素添加率は、該当する構造単位中に含まれる炭素－炭素不飽和結合のモル数に対して、通常、７０モル％以下、好ましくは５０モル％以下、さらに好ましくは４０モル％以下である。この場合、水素添加率が７０モル％を超えると、（Ｂ２）重合体を含有する当該感放射線性樹脂組成物のアルカリ現像性が低下するおそれがある。
- [0121] （Ｂ２）重合体としては、ポリ（４－ヒドロキシスチレン）、４－ヒドロキシスチレン／４－ヒドロキシ－ α －メチルスチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体を主成分とする重合体が好ましい。
- [0122] （Ｂ２）重合体の M_w は、当該感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて適宜選択されるが、通常、１，０００～１５０，０００、好ましくは３，０００～１００，０００である。
- [0123] 当該感放射線性樹脂組成物において、（Ｂ２）重合体は、単独で又は２種

以上を混合して使用してもよい。

[0124] [架橋剤]

当該感放射線性樹脂組成物が、(B 2) 重合体を主体とし、すなわちネガ型感放射線性重合体組成物である場合、酸の存在下でアルカリ可溶性重合体を架橋しうる化合物(架橋剤)を配合しても良い。架橋剤としては、例えば、アルカリ可溶性重合体との架橋反応性を有する官能基(架橋性官能基)を1種以上有する化合物等が挙げられる。

[0125] 上記架橋性官能基としては、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジリエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、(ジメチルアミノ)メチル基、(ジエチルアミノ)メチル基、(ジメチロールアミノ)メチル基、(ジエチロールアミノ)メチル基、モルホリノメチル基等が挙げられる。

[0126] 架橋剤としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック重合体系エポキシ化合物、レゾール重合体系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン重合体、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン重合体、カルボキシメチル基含有尿素重合体、カルボキシメチル基含有フェノール重合体、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等が挙げられる。

[0127] これらの架橋剤のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメ

チル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物、アセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、ヘキサメトキシメチルメラミン等のメトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物がより好ましい。これらの市販品としては、メトキシメチル基含有メラミン化合物として、CYMEL 300、同301、同303、同305（以上、三井サイアナミッド製）、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物として、CYMEL 1174（三井サイアナミッド製）、メトキシメチル基含有ウレア化合物として、MX290（三和ケミカル製）等が挙げられる。

[0128] また、架橋剤として、上記アルカリ可溶性重合体中の酸素含有官能基の水素原子を上記架橋性官能基で置換して、架橋剤としての性質を付与した重合体も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基やこの基が導入されるアルカリ可溶性重合体の種類により適宜選択されるが、アルカリ可溶性重合体中の全酸素含有官能基に対して、通常、5モル%～60モル%、好ましくは10モル%～50モル%、より好ましくは15モル%～40モル%である。架橋性官能基の導入率が5モル%未満だと、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方60モル%を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

[0129] 上記架橋剤としては、メトキシメチル基含有化合物が好ましく、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリルが好ましい。当該ネガ型感放射線性樹脂組成物において、架橋剤は、単独又は2種以上を混合して使用してもよい。

[0130] 架橋剤の含有量としては、(B2)重合体100質量部に対して、好ましくは5質量部～95質量部、さらに好ましくは15質量部～85質量部、特に好ましくは20質量部～75質量部である。架橋剤の含有量が5質量部未満だと、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向がある。一方、95質量部を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

[0131] < [C] 重合体 >

当該感放射線性樹脂組成物は、[C] 重合体を好適に含有することができる。当該感放射線性樹脂組成物が[C] 重合体をさらに含有することで、レジスト膜を形成した場合に、[C] 重合体の撥油性に起因して、レジスト膜の表層に[C] 重合体を偏在化させることができる。従って、レジスト膜と液浸媒体を遮断することを目的とした上層膜を別途形成する必要がなく、液浸露光法に好適に用いることができる。

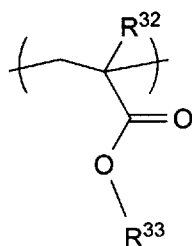
[0132] [C] 重合体は、[B] 重合体よりもフッ素原子含有率が高い重合体であれば特に限定されないが、フッ素原子を含む構造単位（以下、「構造単位（C 1）」ともいう）を有することが好ましい。また、[C] 重合体は、構造単位（C 1）以外にも、酸解離性基を有する構造単位（以下、「構造単位（C 2）」ともいう）、アルカリ可溶性基を有する構造単位（以下、「構造単位（C 3）」ともいう）、及びラクトン骨格を有する構造単位（以下、「構造単位（C 4）」ともいう）をさらに有していてもよい。[C] 重合体は、構造単位（C 3）及び／又は構造単位（C 4）を有することで、現像液に対する溶解性を向上させることができる。[C] 重合体は、各構造単位をそれぞれ単独又は2種以上有していてもよい。

[0133] [構造単位（C 1）]

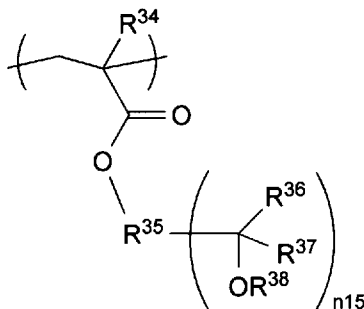
構造単位（C 1）は、フッ素原子を含む構造単位である。構造単位（C 1）としては、例えば、下記式（1 1）～（1 3）で表される構造単位（以下、「構造単位（1 1）」、「構造単位（1 2）」及び「構造単位（1 3）」ともいう）等が挙げられる。[C] 重合体が、構造単位（1 1）～（1 3）を含む場合、レジスト膜中の酸発生剤や酸拡散制御剤等の液浸露光液への溶出を抑制し、またレジスト膜上の液浸露光液の後退接触角の向上により、液浸露光液に由来する水滴がレジスト膜上に残り難く、液浸露光液に起因する欠陥の発生を抑制することができる。

[0134]

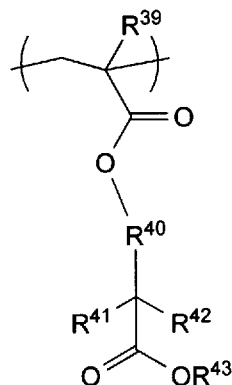
[化33]



(11)



(12)



(13)

[0135] 上記式(11)～(13)中、 R^{32} 、 R^{34} 及び R^{39} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

上記式(11)中、 R^{33} は、炭素数1～30のフッ素化アルキル基である。

上記式(12)中、 R^{35} は、 $(n15 + 1)$ 価の連結基である。 $n15$ は、1～3の整数である。

上記式(13)中、 R^{40} は、2価の連結基である。

上記式(12)及び式(13)中、 R^{38} 及び R^{43} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～30の1価の炭化水素基、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～30のフッ素化アルキル基である。但し、 R^{36} 及び R^{37} の両方又は R^{41} 及び R^{42} の両方が水素原子である場合はない。また、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} がそれぞれ複数の場合、複数の R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0136] 上記 R^{33} で表される炭素数1～30のフッ素化アルキル基としては、例えば、少なくとも1個のフッ素原子で置換された炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換された炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又はそれらの基から誘導される基等が挙

げられる。

[0137] 上記少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された炭素数 1～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ-*i*-プロピル基等が挙げられる。上記少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0138] 上記構造単位 (11) を与える単量体としては、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ー 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が好ましい。

[0139] 上記 R^{38} 及び R^{43} で表される炭素数 1～30 の 1 価の炭化水素基としては、例えば、炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3～30 の 1 価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。これらの炭化水素基の説明としては、上述の R^3 の説明を適用することができるが、後述の酸解離性基やアルカリ解離性基に該当するものは除く。また、上記炭化水素基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、上述の R^3 が有していて

もよい置換基の説明を適用することができる。

[0140] 「酸解離性基」とは、例えば、ヒドロキシル基、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、酸の存在下で解離する基をいう。上記 R^{38} 及び R^{43} で表される酸解離性基としては、例えば、 t -ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、（チオテトラヒドロピラニルスルファニル）メチル基、（チオテトラヒドロフラニルスルファニル）メチル基や、アルコキシ置換メチル基、アルキルスルファニル置換メチル基等が挙げられる。アルコキシ置換メチル基におけるアルコキシ基（置換基）としては、例えば、炭素数 1～4 のアルコキシ基等が挙げられる。アルキルスルファニル置換メチル基におけるアルキル基（置換基）としては、例えば、炭素数 1～4 のアルキル基等が挙げられる。

[0141] 上記酸解離性基としては、 $[-C(R)_3]$ で表される基が挙げられる。この R は、[B] 重合体における上記式 (5) の $R^{15} \sim R^{17}$ と同義である。

[0142] これらの酸解離性基の中でも、上記 $[-C(R)_3]$ で表される基、 t -ブトキシカルボニル基、アルコキシ置換メチル基が好ましい。構造単位 (12) においては、 t -ブトキシカルボニル基、アルコキシ置換メチル基が好ましい。構造単位 (13) においてはアルコキシ置換メチル基、 $[-C(R)_3]$ で表される基が好ましい。

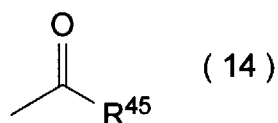
[0143] 酸解離性基を有する構造単位 (12) 及び／又は酸解離性基を有する構造単位 (13) を含む [C] 重合体と、上述の (B1) 重合体とを併用と、露光部における [C] 重合体の溶解性を向上させることができる点で、ポジ型感放射線性樹脂組成物として好ましい。これは、レジストパターン形成における露光工程の際に、レジスト膜の露光部において、[C] 重合体が発生した酸と反応して極性基を生じるためであると考えられる。

[0144] 「アルカリ解離性基」とは、例えば、ヒドロキシル基、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、アルカリの存在下で解離する基をいう。

[0145] このようなアルカリ解離性基としては、上記の性質を示すものであれば特

に限定されないが、上記式（１２）においては、下記式（１４）で表される基が好ましい。

[0146] [化34]



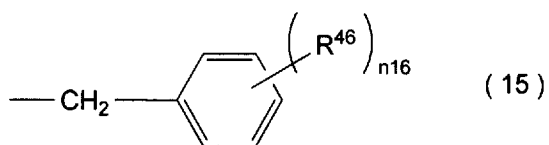
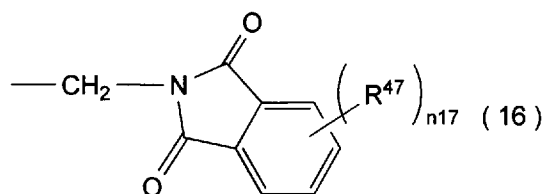
[0147] 上記式（１４）中、 R^{45} は、少なくとも１個の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数が１～１０の炭化水素基である。

[0148] R^{45} の説明としては、上述の R^{33} の説明を適用することができる。

[0149] R^{45} としては、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

[0150] 上記式（１３）におけるアルカリ解離性基としては、下記式（１５）で表される基、下記式（１６）で表される基、下記式（１７）で表される基等が挙げられる。

[0151] [化35]



[0152] 上記式（１５）及び（１６）中、 R^{46} 及び R^{47} は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基である。 $n16$ は、０～５の整数である。 $n17$ は、０～４の整数である。但し、 R^{46} 及び R^{47} がそれぞれ複数の場合、複数の R^{46} 及び R^{47}

はそれぞれ同一でも異なってもよい。

上記式(17)中、 R^{48} 及び R^{49} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。但し、 R^{48} 及び R^{49} は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数4～20の脂環式構造を形成してもよい。

[0153] 上記 R^{46} 及び R^{47} で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。これらの中で、フッ素原子が好ましい。

[0154] 上記 R^{46} 及び R^{47} で表される炭素数1～10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*-ブチル基等が挙げられる。

上記 R^{46} 及び R^{47} で表される炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

上記 R^{46} 及び R^{47} で表される炭素数1～10のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

上記 R^{46} 及び R^{47} で表される炭素数1～10のアシロキシ基としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。

[0155] 上記 R^{48} 又は R^{49} で表される炭素数1～10のアルキル基としては、上記 R^{46} 及び R^{47} のアルキル基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0156] また、 R^{48} 及び R^{49} が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に形成する炭素数4～20の脂環式構造基としては、例えば、シクロペンタン構造、メチルシクロペンタン構造、エチルシクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、メチルシクロヘキサン構造、エチルシクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、メチルシクロヘプタン構造、エチルシクロヘプタン構造、ノルボルナン構造等が挙げられる。

[0157] 上記式(17)で表される基としては、例えば、メチル基、エチル基、1

ープロピル基、2ープロピル基、1ーブチル基、2ーブチル基、1ーペンチル基、2ーペンチル基、3ーペンチル基、1ー(2ーメチルブチル)基、1ー(3ーメチルブチル)基、2ー(3ーメチルブチル)基、ネオペンチル基、1ーヘキシル基、2ーヘキシル基、3ーヘキシル基、1ー(2ーメチルペンチル)基、1ー(3ーメチルペンチル)基、1ー(4ーメチルペンチル)基、2ー(3ーメチルペンチル)基、2ー(4ーメチルペンチル)基、3ー(2ーメチルペンチル)基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、1ープロピル基、2ープロピル基、1ーブチル基、2ーブチル基が好ましい。

[0158] [C] 重合体が、アルカリ解離性基を含む構造単位(12)又はアルカリ解離性基を含む構造単位(13)を含むと、[C] 重合体の現像液に対する親和性を向上させることができる点で好ましい。これは、レジストパターン形成方法の現像工程において、[C] 重合体が現像液と反応し、極性基を生じるためであると考えられる。

[0159] 上記式(12)における R^{38} 又は式(13)における R^{43} が水素原子である場合、構造単位(12)及び(13)は極性基であるヒドロキシル基やカルボキシル基を有する。[C] 重合体が、このような構造単位を含むことにより、レジストパターン形成方法の現像工程において、[C] 重合体の現像液に対する親和性を向上させることができる。

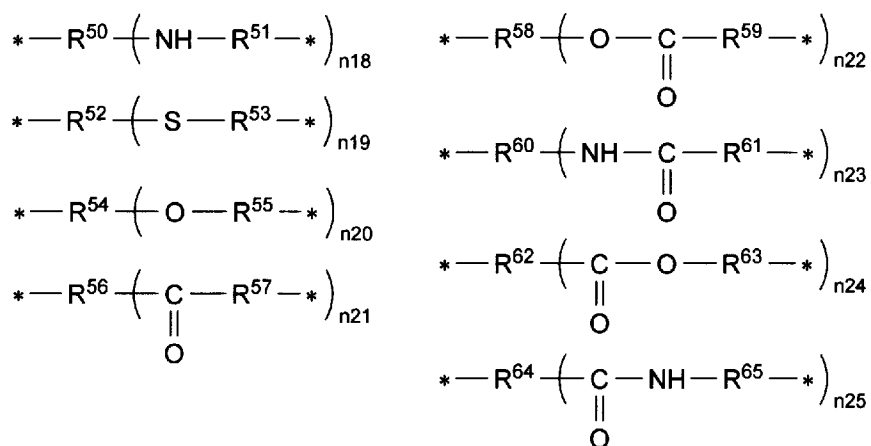
[0160] 上記 R^{35} で表される $(n15+1)$ 価の連結基としては、例えば、炭素数が1~30の $(n15+1)$ 価の鎖状構造又は環状構造を有する炭化水素基、これらの炭化水素基と硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、 $-CO-O-$ 又は $-CO-NH-$ とを組み合わせた基等が挙げられる。

[0161] 上記鎖状構造を有する炭化水素基としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、2ーメチルプロパン、ペンタン、2ーメチルブタン、2, 2ージメチルプロパン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭素数1~10の鎖状炭化水素から $(n15+1)$ 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0162] 上記環状構造を有する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、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、ビスクロ [2. 2. 2] オクタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン等の炭素数 4～20 の脂環式炭化水素から (n 15 + 1) 個の水素原子を除いた基；ベンゼン、ナフタレン等の炭素数 6～30 の芳香族炭化水素から (n 15 + 1) 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0163] 上記 R³⁵ で表される (n 15 + 1) 価の連結基のうち、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、—CO—O—又は—CO—NH—を含む基としては、例えば、下記式で表される基等が挙げられる。

[0164] [化36]



[0165] 上記式中、R⁵⁰、R⁵²、R⁵⁴、R⁵⁶、R⁵⁸、R⁶⁰、R⁶²及びR⁶⁴は、上記式(12)におけるR³⁵と同義である。R⁵¹、R⁵³、R⁵⁵、R⁵⁷、R⁵⁹、R⁶¹、R⁶³及びR⁶⁵は、それぞれ独立して、単結合、炭素数 1～10 の2価の鎖状炭化水素基、炭素数 4～20 の2価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6～30 の2価の芳香族炭化水素基である。n 18～n 25は、それぞれ独立して、1～3の整数である。

[0166] 上記R⁵¹、R⁵³、R⁵⁵、R⁵⁷、R⁵⁹、R⁶¹、R⁶³及びR⁶⁵で表される炭素数 1～10 の2価の鎖状炭化水素基、炭素数 4～20 の2価の脂環式炭化水素基及び炭素数 6～30 の2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、上

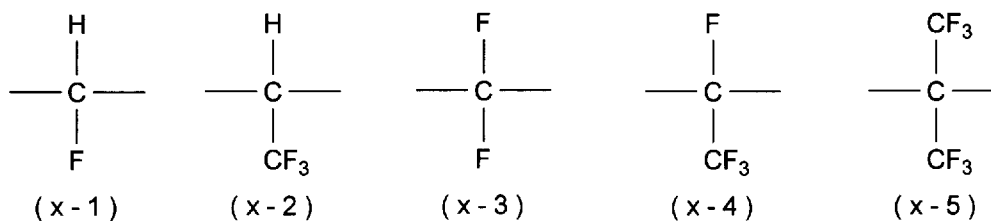
記 R^{35} として例示した 2 価のそれぞれの基 ($n15$ が 1 の場合) と同様の基等が挙げられる。

[0167] また、上記 R^{35} は置換基を有していてもよい。この置換基としては、上述の R^3 が有していてもよい置換基の説明を適用することができる。

[0168] 上記 R^{40} で表される 2 価の連結基としては、上記 R^{35} において、 $n15$ を 1 とした場合の説明を適用することができる。

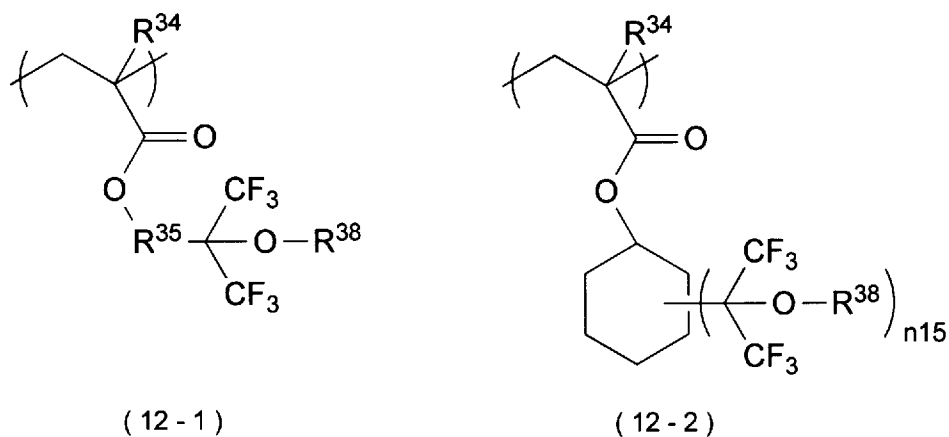
[0169] 上記式 (12) における $-C(R^{36})(R^{37})-$ 及び上記式 (13) における $-C(R^{41})(R^{42})-$ で表される基としては、例えば、下記式 (x-1) ~ (x-5) で表される基等が挙げられる。これらの中でも、上記式 (12) においては下記式 (x-5) で表される基が好ましく、上記式 (13) においては下記式 (x-3) で表される基が好ましい。

[0170] [化37]



[0171] 構造単位 (12) としては、例えば、下記式 (12-1) で表される構造単位、下記式 (12-2) で表される構造単位等が挙げられる。

[0172] [化38]

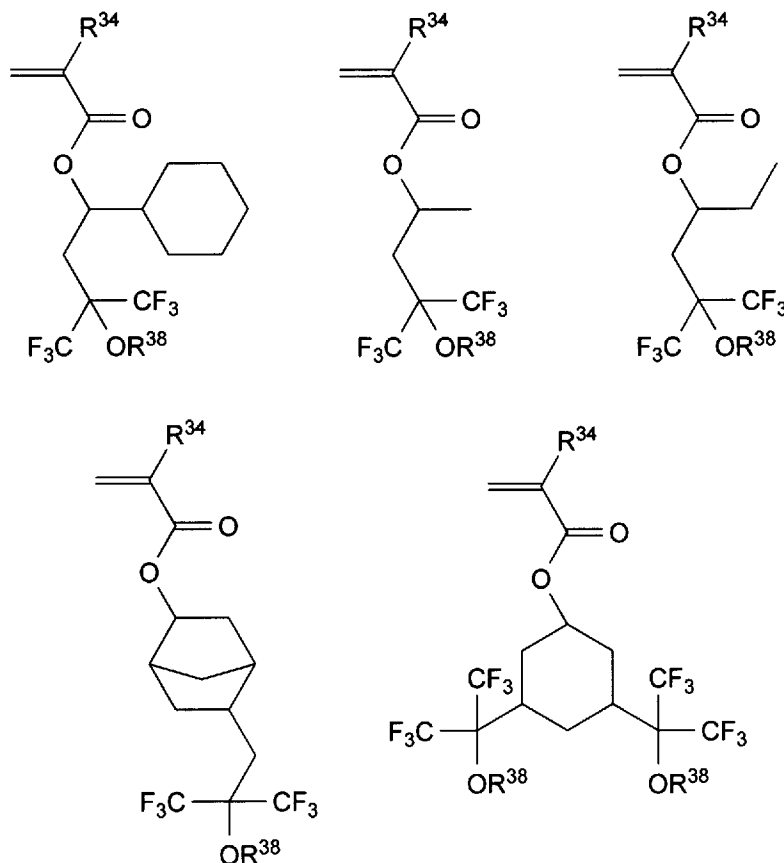


[0173] 上記式 (12-1) 及び式 (12-2) 中、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{38} 及び $n15$

は、上記式（１２）と同義である。

[0174] 構造単位（１２）を与える単量体としては、例えば、下記式で表される化合物等が挙げられる。

[0175] [化39]

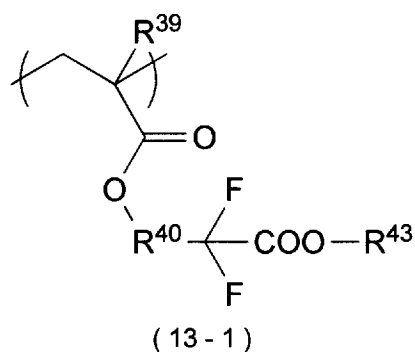


[0176] 上記式中、R³⁴及びR³⁸は、上記式（１２）と同義である。

[0177] 上記式（１２）を与える単量体において、R³⁸が酸解離性基やアルカリ解離性基である化合物は、例えば上記各式においてR³⁸が水素原子である化合物を原料として合成することができる。例としてR³⁸が上記式（１４）で表される基である場合について示すと、上記化合物は、上記各式においてR³⁸が水素原子である化合物を従来公知の方法によりフルオロアシル化することで合成することができる。このフルオロアシル化の方法としては、例えば、
 １）酸の存在下、アルコールとフルオロカルボン酸を縮合させてエステル化する方法、
 ２）塩基の存在下、アルコールとフルオロカルボン酸ハロゲン化物を縮合させてエステル化する方法等が挙げられる。

[0178] 構造単位 (13) としては、例えば、下記式 (13-1) で表される構造単位等が挙げられる。

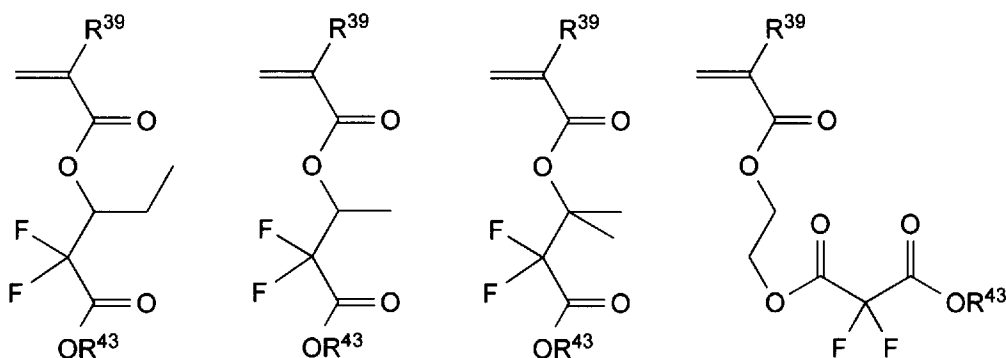
[0179] [化40]



[0180] 上記式 (13-1) 中、 R^{39} 、 R^{40} 及び R^{43} は、上記式 (13) と同義である。

[0181] 構造単位 (13-1) を与える単量体としては、例えば、下記式で表される単量体等が挙げられる。

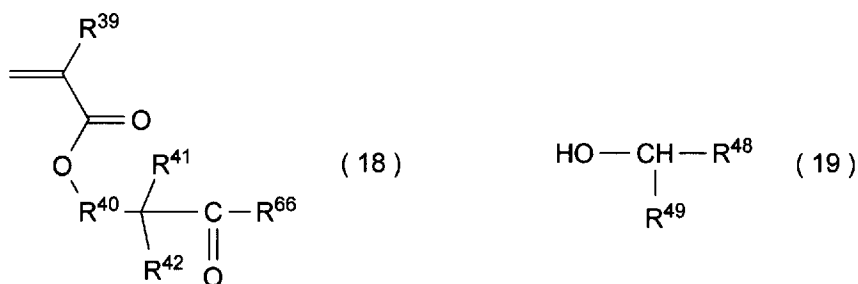
[0182] [化41]



[0183] 上記式中、 R^{39} 及び R^{43} は、上記式 (13) と同義である。

[0184] 上記式において、 R^{43} が酸解離性基やアルカリ解離性基である化合物は、例えば上記各式において R^{43} が水素原子である化合物又はその誘導体を原料として合成することができる。例として R^{43} が上記式 (17) で表される基である場合について示すと、上記化合物は、例えば、下記式 (18) で表される化合物と、下記式 (19) で表される化合物とを反応させることによって得ることができる。

[0185] [化42]



[0186] 上記式(18)中、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} は、上記式(13)と同義である。 R^{66} は、ヒドロキシル基又はハロゲン原子である。

上記式(19)中、 R^{48} 及び R^{49} は、上記式(17)と同義である。

[0187] [C] 重合体は、上記構造単位(11)～(13)を1種のみ含有していてもよいし、2種以上有していてもよいが、構造単位(11)～(13)のうち少なくとも2種有することが好ましく、構造単位(12)及び構造単位(13)を有することがより好ましい。

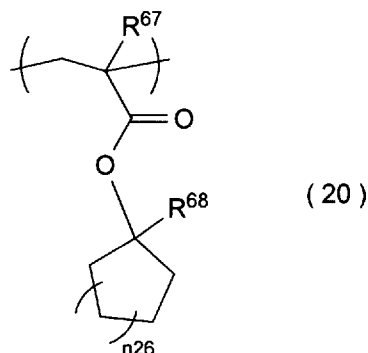
[0188] [構造単位(C2)]

構造単位(C2)は、酸解離性基を有する構造単位である(但し、上記構造単位(C1)に該当する構造単位を除く)。当該感放射線性樹脂組成物は、[C] 重合体として、構造単位(C2)を有する重合体を用いた場合、上記(B1) 重合体と併用すると、特にポジ型の感放射線性樹脂組成物として好ましい。この場合、レジスト膜の前進接触角と後退接触角との差を小さくすることができ、露光時のスキャン速度向上に対応することができる。構造単位(C2)としては、例えば、[B] 重合体における上記式(5)で表される構造単位等が挙げられる。

[0189] 構造単位(C2)としては、下記式(20)で表される構造単位が好ましい。

[0190]

[化43]



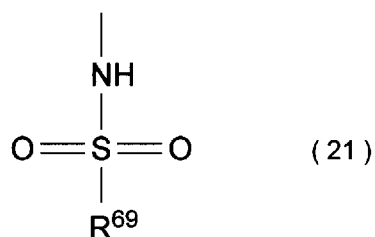
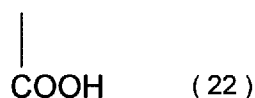
[0191] 上記式(20)中、 R^{67} は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。 R^{68} は、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 n_{26} は、1～4の整数である。

[0192] 上記 R^{68} で表される炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

[0193] [構造単位(C3)]

構造単位(C3)は、アルカリ可溶性基を有する構造単位である(但し、上記構造単位(C1)に該当する構造単位を除く)。構造単位(C3)におけるアルカリ可溶性基としては、現像液に対する溶解性向上の観点から、 pK_a が4～11の水素原子を有する官能基であることが好ましい。このような官能基として、例えば、下記式(21)で表される官能基、式(22)で表される官能基等が挙げられる。

[0194] [化44]



[0195] 上記式(21)中、 R^{69} は、フッ素原子で置換された炭素数1～10の炭

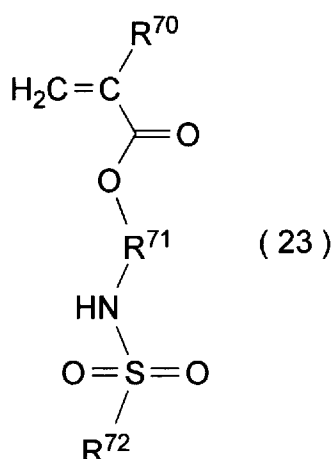
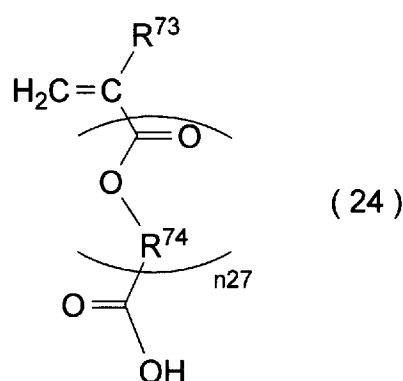
化水素基である。

[0196] 上記 R^{69} としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

[0197] 上記構造単位 (C 3) の主鎖骨格は、特に限定されないが、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル又は α -トリフルオロアクリル酸エステルに由来する骨格が好ましい。

[0198] 構造単位 (C 3) を与える単量体としては、例えば、下記式 (23) で表される化合物、下記式 (24) で表される化合物等が挙げられる。

[0199] [化45]



[0200] 上記式 (23) 及び (24) 中、 R^{70} 及び R^{73} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{71} 及び R^{74} は、それぞれ独立して、2価の連結基である。上記式 (23) 中、 R^{72} は、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。上記式 (24) 中、 n_{27} は、0 又は 1 である。

[0201] 上記式 R^{71} 及び R^{74} で表される基としては、例えば、上記式 (13) における R^{40} として例示した基と同様の基等が挙げられる。上記 R^{72} としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

[0202] [構造単位 (C 4)]

構造単位 (C 4) は、ラクトン骨格を有する構造単位である。構造単位 (C 4) としては、例えば、[B] 重合体における構造単位 (6) のうちのラクトン骨格を有する構造単位等が挙げられる。

[0203] [C] 重合体を構成する全構造単位に対する各構造単位の好ましい含有割合を以下に示す。構造単位 (C 1) の含有割合としては、20モル%~90モル%が好ましく、20モル%~80モル%がより好ましい。また、構造単位 (C 2) の含有割合としては、通常80モル%以下であり、好ましくは20モル%~80モル%であり、より好ましくは30モル%~70モル%である。構造単位 (C 2) の含有割合が上記特定範囲であると、当該感光性樹脂組成物から形成されるレジスト膜の前進接触角と後退接触角との差を小さくできるという観点から有効である。構造単位 (C 3) の含有割合としては、通常50モル%以下であり、好ましくは5モル%~30モル%であり、より好ましくは5モル%~20モル%である。構造単位 (C 4) の含有割合としては、通常50モル%以下であり、好ましくは5モル%~30モル%であり、より好ましくは5モル%~20モル%である。

[0204] < [C] 重合体の合成方法 >

[C] 重合体は、例えば、上記所定の構造単位を与える単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより合成することができる。

[0205] 上記重合に用いられる溶媒としては、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romo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-ヘプタノン等のケトン類；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、単独又は２種以上を混合して使用することができる。

[0206] 上記重合における反応温度は、通常40℃～150℃であり、好ましくは50℃～120℃である。上記重合における反応時間は、通常1時間～48時間であり、好ましくは1時間～24時間である。

[0207] [C] 重合体のM_wとしては、1,000～50,000が好ましく、より好ましくは1,000～40,000であり、さらに好ましくは1,000～30,000である。[C] 重合体のM_wが1,000未満だと、十分な後退接触角を有するレジスト膜を得ることができない場合がある。一方、M_wが50,000を超えると、レジスト膜の現像性が低下するおそれがある。[C] 重合体のM_w/M_nとしては、1～5が好ましく、1～4がより好ましい。

[0208] [C] 重合体は、ハロゲン、金属等の不純物の含有量が少ないほど好ましい。このような不純物の含有量が少ないと、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに向上させることができる。

[0209] [C] 重合体の含有量としては、[B] 重合体100質量部に対して、0.1質量部～20質量部が好ましく、1質量部～10質量部がより好ましく、1質量部～7.5質量部がさらに好ましい。[C] 重合体の含有量が0.1質量部未満だと、[C] 重合体を含有させる効果が十分ではない場合がある。一方、20質量部を超えると、レジスト表面の撥水性が高くなりすぎて現像不良が起こる場合がある。

[0210] [C] 重合体におけるフッ素原子含有率は、[C] 重合体に対して、通常5質量%以上であり、好ましくは5質量%～50質量%であり、より好ましくは5質量%～40質量%である。[C] 重合体におけるフッ素原子含有率が上記特定範囲内であると、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜表面の撥水性をさらに高めることができる。

[0211] <その他の任意成分>

当該感放射線性樹脂組成物は、上記〔A〕～〔C〕成分に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、酸拡散制御剤、ラクトン化合物、溶解制御剤、界面活性剤、増感剤、染料、顔料、接着助剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等のその他の任意成分を含有することができる。その他の任意成分は、それぞれ単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。以下、これらの任意成分について詳述する。

[0212] 〔酸拡散制御剤〕

酸拡散制御剤は、露光により〔A〕化合物等から生じる酸のレジスト膜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。このような酸拡散制御剤を含有することにより、当該感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性を向上させることができ、また解像度を向上させ、さら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る。その結果、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物とすることができる。

[0213] 酸拡散制御剤としては、例えば、WO 2009/51088 [0176] ～ [0187] 段落に記載の化合物等が挙げられる。

[0214] 酸拡散制御剤としては、例えば、1個の窒素原子を有する含窒素化合物（ α ）、2個の窒素原子を有する含窒素化合物（ β ）、3個以上の窒素原子を有する含窒素化合物（ γ ）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物、含窒素有機化合物等が挙げられる。

[0215] 含窒素化合物（ α ）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-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；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が挙げられる。

[0216] 含窒素化合物 (β) 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、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、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]ベンゼン等が挙げられる。含窒素化合物 (γ) としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミドの重合体等が挙げられる。

[0217] 上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が挙げられる。

[0218] 上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- n -ブチルチオウレア等が挙げられ

る。

[0219] 上記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズ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、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；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、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、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]オクタン等が挙げられる。

[0220] 上記含窒素有機化合物としては、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)イミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-フェニルベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジ-*n*-オクチルアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン、*t*-ブチル-4-ヒドロキシー-1-ピペリジンカルボキシレート等が挙げられる。

[0221] 酸拡散制御剤としては、含窒素化合物(α)、含窒素化合物(β)、含窒素複素環式化合物、酸解離性基を有する含窒素有機化合物が好ましく、酸解離性基を有する含窒素有機化合物がより好ましく、*t*-ブチル-4-ヒドロキシー-1-ピペリジンカルボキシレートがさらに好ましい。

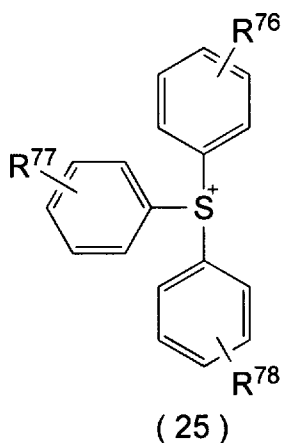
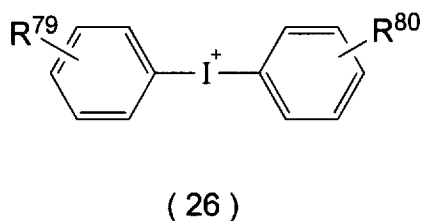
[0222] 酸拡散制御剤としては、下記式(D1)で表される化合物を用いることも

できる。



[0223] 上記式 (D1) 中、 X^+ は、下記式 (25) で表されるカチオン又は下記式 (26) で表されるカチオンである。 Z^- は、 OH^- 、 R^D-COO^- で表されるアニオン又は $R^D-SO_3^-$ で表されるアニオンである。但し、 R^D は、置換されていてもよいアルキル基、脂環式炭化水素基又はアリール基である。

[0224] [化46]



[0225] 上記式 (25) 中、 $R^{76} \sim R^{78}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子である。上記式 (26) 中、 R^{79} 及び R^{80} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子である。

[0226] 上記化合物は、露光により分解して酸拡散制御性を失う酸拡散制御剤（以下、「光分解性酸拡散制御剤」ともいう）として用いられるものである。当該感光放射線性樹脂組成物は、光分解性酸拡散制御剤を含有することで、形成されるレジスト膜の露光部では酸が拡散し、未露光部では酸の拡散が制御されることにより露光部と未露光部のコントラストに優れる。すなわち、露光部と未露光部の境界部分が明確になるため、当該感光放射線性樹脂組成物のLWR及びMEEFの改善に有効である。

[0227] 上記 $R^{76} \sim R^{78}$ としては、上記化合物の現像液に対する溶解性が低下する観点から、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子が好ましい

。また、上記 R^{79} 及び R^{80} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子が好ましい。

[0228] 上記 R^D としては、上記化合物の現像液に対する溶解性が低下する観点から、脂環式炭化水素基、アリール基が好ましい。

[0229] 上記 R^D で表される置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基が好ましい。

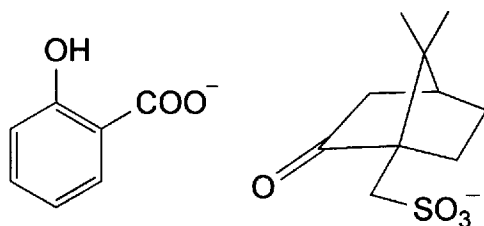
[0230] 上記 R^D で表される置換されていてもよい脂環式炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシシクロペンタン、ヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサノン等のシクロアルカン骨格；1, 7, 7-トリメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン（カンファー）等の有橋脂環骨格等の脂環式炭化水素由来の1価の基等が挙げられる。これらの中でも、1, 7, 7-トリメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン由来の基が好ましい。

[0231] 上記 R^D で表される置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルシクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基が有する水素原子の一部又は全部を、ヒドロキシル基、シアノ基等で置換した基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基、ベンジル基、フェニルシクロヘキシル基が好ましい。

[0232] 上記 Z^- としては、下記式で表されるアニオンが好ましい。

[0233]

[化47]



[0234] X^+ が、上記式(25)で表されるカチオンである場合、すなわち光分解性酸拡散制御剤が、スルホニウム塩化合物である場合の具体例としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヒドロオキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヒドロオキシド、ジフェニルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-*t*-ブ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等が挙げられる。なお、これらのスルホニウム塩化合物は、単独又は2種以上を用いることができる。

[0235] X^+ が、上記式(26)で表されるカチオンである場合、すなわち光分解性酸拡散制御剤が、ヨードニウム塩化合物である場合の具体例としては、例えば、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロオキシド、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロオキシド、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-*t*-ブチルフェニルー4-ヒドロキシフェニルヨードニウムヒドロオキシド、4-*t*-ブチルフェニルー4-ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、4-*t*-ブチルフェニルー4-ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート等が挙げられる。なお、これらのヨードニウム塩化合物は、単独又は2種以上を用いることができる。

[0236] 酸拡散制御剤の含有量としては、[B] 重合体 100 質量部に対して、好ましくは 15 質量部以下であり、より好ましくは 0.001 質量部～10 質量部であり、さらに好ましくは 0.005 質量部～5 質量部である。酸拡散制御剤の含有量を 0.001 質量部以上とすることで、プロセス条件によるパターン形状や寸法忠実度の低下を抑制でき、また 15 質量部以下とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の感度やアルカリ現像性を向上させることができる。

[0237] [ラクトン化合物]

ラクトン化合物は、[C] 重合体を、より効率的にレジスト膜表面に偏析させる効果を有する。従って、当該感放射線性樹脂組成物によれば、[C] 重合体を用いる際にラクトン化合物をさらに含有させることで、[C] 重合体の使用量を少なくすることができる。また、結果として、レジスト基本特性を損なうことなく、レジスト膜から液浸液への成分の溶出を抑制したり、高速スキャンにより液浸露光を行ったとしても液滴を残すことなく、ウォーターマーク欠陥等の液浸由来欠陥を抑制するレジスト膜表面の撥水性を維持することができる。

[0238] ラクトン化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、バレロラクトン、メバロニックラクトン、ノルボルナンラクトン等が挙げられる。

[0239] ラクトン化合物の含有量としては、[B] 重合体 100 質量部に対して、通常 30 質量部～200 質量部であり、好ましくは 50 質量部～150 質量部である。このラクトン化合物の含有量が 30 質量部未満だと、レジスト膜表面の撥水性が十分に発揮されない場合がある。一方、含有量が 200 質量部を超えると、レジストの基本性能及び現像後のパターン形状が悪化する場合がある。

[0240] [溶解制御剤]

当該感放射線性樹脂組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が高くなる性質を有する溶解制御剤を含有させることもできる。

[0241] このような溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキ

シル基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する化合物、この化合物中の酸性官能基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等が挙げられる。

[0242] 溶解制御剤としては、低分子化合物でも高分子化合物でもよい。ネガ型感放射線性樹脂組成物における高分子溶解制御剤としては、例えば、ポジ型感放射線性樹脂組成物における酸解離性基含有重合体を使用することができる。溶解制御剤は、単独又は２種以上を使用することができる。

[0243] 上記溶解制御剤の含有量は、[B] 重合体１００質量部に対して、通常、５０質量部以下であり、好ましくは２０質量部以下である。

[0244] [界面活性剤]

当該感放射線性樹脂組成物は、その塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を含有することができる。

[0245] このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性の界面活性剤のいずれでも使用することができるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

[0246] 上記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類が挙げられ、市販品としては、「ＫＰ」（信越化学工業製）、「ポリフロー」（共栄社化学製）、「エフトップ」（ジェムコ製）、「メガファック」（大日本インキ化学工業製）、「フロラード」（住友スリーエム製）、「アサヒガード」、「サーフロン」（以上、旭硝子製）等が挙げられる。界面活性剤は、単独又は２種以上を使用することができる。

[0247] 界面活性剤の含有量としては、[B] 重合体１００質量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、２質量部以下であり、好ましくは１．５質量部以下である。

[0248] [増感剤]

増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを[A] 化合物等の感放射線性酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用

を有し、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

[0249] 増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、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。

[0250] 増感剤の含有量としては、[B] 重合体 100 質量部に対して、通常、50 質量部以下であり、好ましくは 30 質量部以下である。

[0251] [ハレーション防止剤]

ハレーション防止剤としては、例えば、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を用いることができる。この場合、染料や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る。

[0252] <感放射線性樹脂組成物の調製方法>

当該感放射線性樹脂組成物は、例えば、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後必要に応じて、例えば孔径 0.2 μm 程度のフィルター等でろ過することにより調製される。

[0253] 上記溶媒としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチ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アルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、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アルキルエーテルアセテート類、非環式もしくは環式のケトン類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、アセト酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類、乳酸エステル類、他の置換プロピオン酸エステル類、(置換)酪酸エステル類、ピルビン酸エステル類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等が挙げられ

る。上記溶媒の具体例としては、例えば、WO 2009/051088 [0202] 段落に記載の溶媒等が挙げられる。

[0254] これらの溶媒の中で、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、非環式若しくは環式のケトン類、乳酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類が、塗布時に良好な膜面内均一性を確保することができる点で好ましい。上記溶媒は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0255] また必要に応じて、上記溶媒と共に、例えば、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点の他の溶媒等を使用することができる。上記他の溶媒は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。他の溶媒の使用割合は、全溶媒に対して、通常50質量%以下であり、好ましくは30質量%以下である。

[0256] 溶媒の合計使用量としては、当該感放射線性樹脂組成物の全固形分濃度が、通常、5質量%~50質量%、好ましくは10質量%~50質量%、より好ましくは10質量%~40質量%、さらに好ましくは10質量%~30質量%、特に好ましくは10質量%~25質量%となる量である。当該感放射線性樹脂組成物の全固形分濃度を上記範囲とすることで、塗布時に良好な膜面内均一性を確保することができる。

[0257] <レジストパターン形成方法>

レジストパターンは、当該感放射線性樹脂組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の基板上に塗布し、その後、場合により加熱処理（プレバーク（PB））を行うことでレジスト膜を形成し、所定のマス

クパターンを介して、露光、現像することで形成することができる。

[0258] 露光の際に使用する放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長254 nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248 nm）、ArFエキシマレーザー光（波長193 nm）、F₂エキシマレーザー光（波長157 nm）、EUV（波長13 nm等）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等が挙げられる。これらの中で遠紫外線、荷電粒子線が好ましく、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線がより好ましい。なお、レジスト膜上に液浸露光液を配置し、液浸露光液を介してレジスト膜を露光することもできる。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて適宜選定される。

[0259] 露光後に加熱処理（ポストエクスポージャーバーク（PEB））を行うことが好ましい。PEBを行うことにより、当該感放射線性樹脂組成物の見掛けの感度を向上させることができる。PEB温度としては、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30℃～200℃、好ましくは50℃～150℃である。

[0260] 露光されたレジスト膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のポジ型又はネガ型のレジストパターンを形成する。上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、アルキルアミン類、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の1種以上を溶解したアルカリ性水溶液等が挙げられる。アルカリ現像液としては、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液が好ましい。

[0261] 上記アルカリ性水溶液の濃度としては、好ましくは10質量%以下、より好ましくは1質量%～10質量%、特に好ましくは2質量%～5質量%である。アルカリ性水溶液の濃度を10質量%以下とすることで、ポジ型の場合

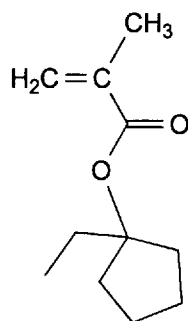
の未露光部又はネガ型の場合の露光部のアルカリ現像液への溶解を抑制することができる。なお、上記アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤を適量添加することが好ましい。界面活性剤を添加することで、当該感光線性樹脂組成物から形成されるレジスト被膜に対するアルカリ現像液の濡れ性を高めることができる。なお、上記アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

実施例

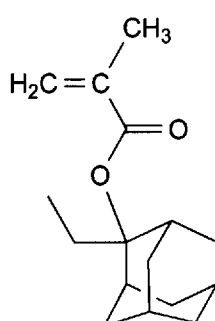
[0262] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0263] [B] 重合体及び[C] 重合体の合成に用いた単量体を下記に示す。

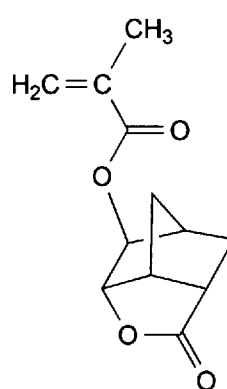
[0264] [化48]



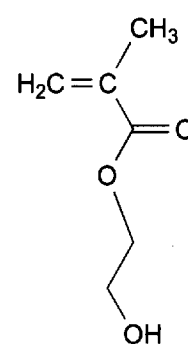
(M-1)



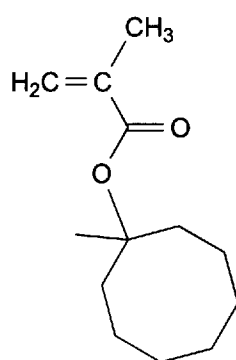
(M-2)



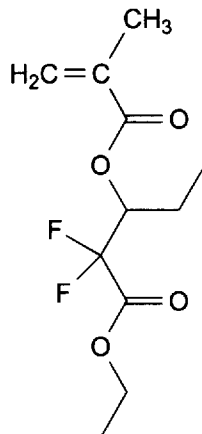
(M-3)



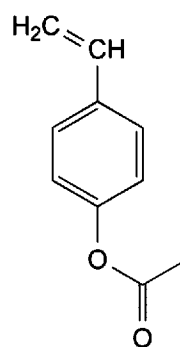
(M-4)



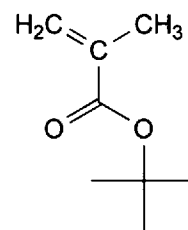
(M-5)



(M-6)



(M-7)



(M-8)

[0265] < [B] 重合体の合成 >

[合成例 1]

上記化合物 (M-1) 31.63 g (35 モル%)、上記化合物 (M-3) 49.60 g (45 モル%) 及び上記化合物 (M-4) 6.45 g (10 モル%) を、2-ブタノン 200 g に溶解し、さらに 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 8.14 g を溶解した単量体溶液を調製した。上記化合物 (M-2) 12.32 g (10 モル%) 及び 100 g の 2-ブタノンを投入した 1,000 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージし、窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80℃ に加熱し、上記調製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、重合反応溶液を水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、4,000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を 400 g のメタノールに分散させてスラリー状にして洗浄した後にろ別する操作を 2 回行い、その後、50℃ にて 17 時間真空乾燥し、白色粉末の重合体 (B-1) を得た。この重合体 (B-1) は、 M_w が 4,300、 $M_w/M_n = 1.30$ であった。また、 ^{13}C -NMR 分析の結果、化合物 (M-1) : 化合物 (M-2) : 化合物 (M-3) : 化合物 (M-4) に由来する各構造単位の含有割合 (モル%) は、35.6 : 8.9 : 46.2 : 9.3 であった。

[0266] [合成例 2]

上記化合物 (M-7) 55 g、上記化合物 (M-2) 45 g、アゾビスイソブチロニトリル 4 g 及び t-ブチルメルカプタン 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 g に溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を 70℃ に保持して、16 時間重合させた。重合反応終了後、重合反応溶液を 1,000 g の n-ヘキサン中に滴下して、重合体を凝固精製した。次いで、この重合体に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加えた後、さらに、メタノール 150 g、トリエチルアミン 34 g 及び水 6 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセト

ン 150 g に溶解した後、2,000 g の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50℃で一晩乾燥し、重合体 (B-2) を得た。重合体 (B-2) は、Mw が 10,000、Mw/Mn が 2.1 であった。また、¹³C-NMR 分析の結果、化合物 (M-7) に由来する構造単位 (ヒドロキシスチレンに由来する構造単位) : 化合物 (M-2) に由来する各構造単位の含有割合 (モル%) は、65.1 : 34.9 であった。

[0267] [合成例 3]

上記化合物 (M-7) 53 g、上記化合物 (M-8) 47 g、アゾビスイソブチロニトリル 4 g 及び t-ブチルメルカプタン 0.2 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 200 g に溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を 70℃に保持して、6 時間重合させた。重合反応終了後、重合反応溶液を 2,000 g の n-ヘキサン中に滴下して、重合体を凝固精製した。次いで、この重合体に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加えた後、さらに、メタノール 150 g、トリエチルアミン 37 g 及び水 7 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン 150 g に溶解した後、2,000 g の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50℃で一晩乾燥し、重合体 (B-3) を得た。重合体 (B-3) は、Mw が 13,000、Mw/Mn が 2.4 であった。また、¹³C-NMR 分析の結果、化合物 (M-7) に由来する構造単位 (ヒドロキシスチレンに由来する構造単位) : 化合物 (M-8) に由来する各構造単位の含有割合 (モル%) は、50.3 : 49.7 であった。

[0268] < [C] 重合体の合成 >

[合成例 4]

上記化合物 (M-5) 37.41 g (40 モル%) 及び上記化合物 (M-6) 62.59 g (60 モル%) を 2-ブタノン 100 g に溶解し、さらに 2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 4.79 g を溶解した単量体溶液を調製した。2-ブタノン 100 g を投入した 1,000 mL の

三口フラスコを30分窒素パージし、窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、上記調製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、重合反応溶液から2-ブタノンを150g減圧除去した。30℃以下に冷却後、メタノール900gと超純水100gの混合溶媒へ投入して析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を100gのメタノールに分散させスラリー状にして洗浄し、その後再びろ別する操作を2回行った。得られた白色粉末を50℃にて17時間真空乾燥し重合体(C-1)を得た(78g、収率78%)。この重合体(C-1)は、 M_w が6,920、 $M_w/M_n = 1.592$ であった。また、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物(M-5)：化合物(M-6)に由来する各構造単位の含有割合(モル%)は、40.8：59.2であり、フッ素原子含有率は9.6質量%であった。

[0269] <感放射線性樹脂組成物の調製>

上記合成した[B]重合体及び[C]重合体以外の成分を以下に示す。

[0270] [[A]化合物]

A-1：下記式(A-1)で表される化合物

A-2：下記式(A-2)で表される化合物

A-3：下記式(A-3)で表される化合物

A-4：下記式(A-4)で表される化合物

A-5：下記式(A-5)で表される化合物

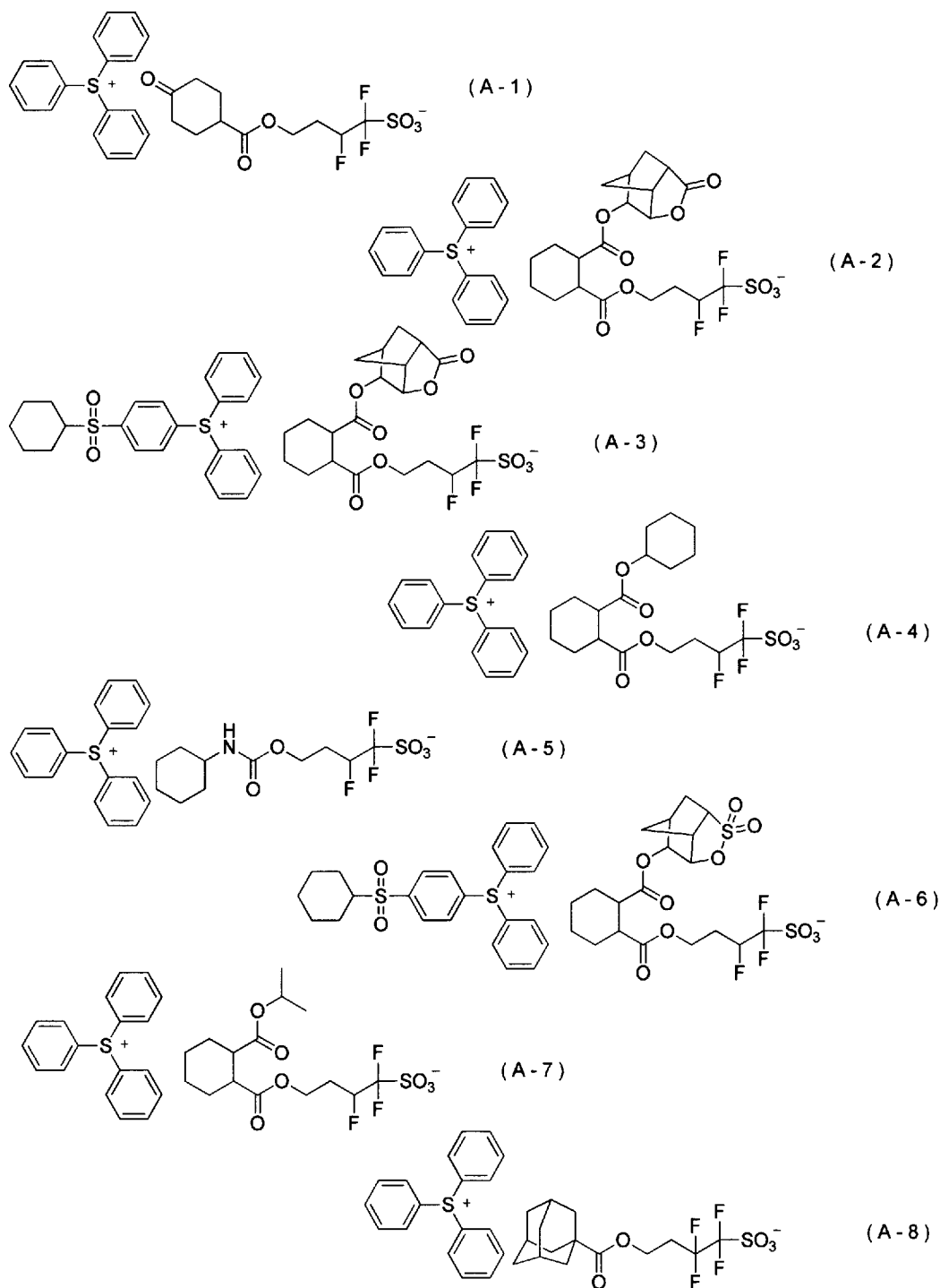
A-6：下記式(A-6)で表される化合物

A-7：下記式(A-7)で表される化合物

A-8：下記式(A-8)で表される化合物

[0271]

[化49]



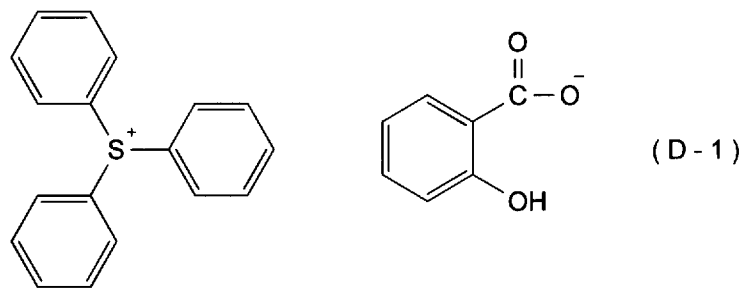
[0272] [[D] 酸拡散制御剤]

D-1 : トリフェニルスルホニウムサリチレート (下記式 (D-1) で表される化合物)

D-2 : t-ブチル-4-ヒドロキシー-1-ピペリジンカルボキシレート

(下記式 (D-2) で表される化合物

[0273] [化50]



[0274] [[E] 溶媒]

E-1 : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

E-2 : シクロヘキサノン

E-3 : 乳酸エチル

[0275] [F] ラクトン化合物

F-1 : γ -ブチロラクトン

[0276] [実施例 1]

[A] 化合物としての (A-1) 13 質量部、[B] 重合体の (B-1) 100 質量部、[C] 重合体としての (C-1) 3 質量部、[D] 酸拡散制御剤としての (D-1) 13 質量部、[E] 溶媒としての (E-1) 1,980 質量部及び (E-2) 848 質量部、並びに [F] ラクトン化合物としての (F-1) 200 質量部を混合して均一溶液とした。その後、孔径 200 nm のメンブランフィルターを用いてろ過することにより、ポジ型感放射線性組成物を調製した。当該感放射線性樹脂組成物の総固形分濃度は約 4 % であった。

[0277] [実施例 2 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4]

下記表 1 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様

にして、実施例 2～6 及び比較例 1～4 の感放射線性樹脂組成物を調製した。表 1 中の「－」は、該当する成分を使用しなかったことを示す。

[0278] [実施例 7～12 及び比較例 5]

下記表 2 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 7～12 及び比較例 5 の感放射線性樹脂組成物を調製した。

[0279] <レジストパターンの形成>

下記に示すパターン形成方法（P-1）、（P-2）又は（P-3）により、上記調製した各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した。各感放射線性樹脂組成物の使用した形成方法を表 1 又は表 2 に示す。

[0280] [パターン形成方法（P-1）]

下層反射防止膜（ARC 66、日産化学製）を形成した 12 インチシリコンウェハ上に、感放射線性樹脂組成物を塗布し、表 1 に示す PB 温度で 60 秒間 PB を行い、膜厚 75 nm の被膜を形成した。次に、この被膜を ArF エキシマレーザー液浸露光装置（NSR-S 610C、NIKON 製）を用い、NA=1.3、ratio=0.800、Annular の条件により、マスクパターンを介して露光した。露光後、表 1 に示す PEB 温度で 60 秒間 PEB を行った。その後、2.38 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像、水洗、乾燥してポジ型のレジストパターンを形成した。

[0281] [パターン形成方法（P-2）]

下層反射防止膜（ARC 66、日産化学製）を形成した 12 インチシリコンウェハ上に、感放射線性樹脂組成物を塗布し、表 1 に示す PB 温度で 60 秒間 PB を行い、膜厚 75 nm の被膜を形成した。次に、形成した被膜上に、WO 2008/047678 の実施例 1 に記載の上層膜形成用組成物をスピコートし、90℃で 60 秒間 PB を行うことにより膜厚 90 nm の上層膜を形成した。上記被膜を上記 ArF エキシマレーザー液浸露光装置を用い、NA=1.3、ratio=0.800、Annular の条件により、マスクパターンを介して露光した。露光後、表 1 に示す PEB 温度で 60 秒

間PEBを行った。その後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像、水洗、乾燥してポジ型のレジストパターンを形成した。

[0282] [パターン形成方法 (P-3)]

塗布／現像装置 (クリーントラックACT-8、東京エレクトロン製) を用いて、シリコンウェハ上に、感放射線性樹脂組成物をスピコートした後、下記表2に示すPB温度で60秒間PBを行い、膜厚50nmの被膜を形成した。その後、簡易型の電子線描画装置 (HL800D、日立製作所製 (出力; 50keV、電流密度; 5.0アンペア/cm²)) を用いて被膜に電子線を照射した。電子線の照射後、表2に示すPEB温度で60秒間PEBを行った。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23℃で1分間、パドル法により現像した後、純水で水洗、乾燥して、レジストパターンを形成した。

[0283] <評価>

上記形成したレジストパターンについて、表1及び表2に示す評価を、下記方法に従い行った。得られた評価結果を表1及び表2に示す。

[0284] [MEEF]

ターゲットサイズが50nm1L/1Sのマスクパターンを介して露光することによって線幅が50nmのラインアンドスペース (LS) パターンが形成される露光量を最適露光量とした。この最適露光量にてライン幅のターゲットサイズを46nm、48nm、50nm、52nm、54nmのとするマスクパターンをそれぞれ用い、ピッチ100nmのLSパターンを形成し、レジスト膜に形成されたライン幅を測長SEM (CG4000、日立製作所製) にて測定した。このとき、ターゲットサイズ (nm) を横軸に、各マスクパターンを用いてレジスト膜に形成されたライン幅 (nm) を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEEFとして算出した。MEEFは、その値が1に近いほどマスク再現性が良好であることを示す。

[0285] [LWR]

(実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 の場合)

ターゲットサイズが $50\text{ nm } 1\text{ L} / 1.8\text{ S}$ のマスクパターンを介して露光することによって線幅が 50 nm のレジストパターンが形成される露光量を最適露光量とした。この最適露光量にて得られた $50\text{ nm } 1\text{ L} / 1.8\text{ S}$ パターンを上記測長 SEM にて測定した。測長 SEM にてパターン上部から、線幅を任意のポイントで 10 点観測し、その線幅の測定値の分布を 3 シグマで表現した値を LWR (nm) とした。

(実施例 7 ～ 12 及び比較例 5 の場合)

ターゲットサイズが $150\text{ nm } 1\text{ L} / 1\text{ S}$ のマスクパターンを介して露光することによって線幅が 150 nm のレジストパターンが形成される露光量を最適露光量とした。この最適露光量にて得られた $150\text{ nm } 1\text{ L} / 1\text{ S}$ パターンについて、上記 $50\text{ nm } 1\text{ L} / 1.8\text{ S}$ パターンの場合と同様にして、LWR を求めた。

なお、LWR の値が低い程、パターンの直線性が優れていることを示す。

[0286] [最小倒壊寸法]

ターゲットサイズが $50\text{ nm } 1\text{ L} / 1.8\text{ S}$ のマスクパターンを介して 1 mJ ずつ露光量を変化させながら露光した。ラインの倒れが発生した露光量よりも 1 mJ 小さい露光量にて形成されたパターンのライン幅を上記測長 SEM により測定し、最小倒壊寸法 (nm) とした。最小倒壊寸法の値が小さいほどパターンの倒れに対する耐性が高いことを示す。

[0287] [感度]

ターゲットサイズが $150\text{ nm } 1\text{ L} / 1\text{ S}$ のマスクパターンを介して露光することによって線幅が 150 nm のレジストパターンが形成される露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度 ($\mu\text{C} / \text{cm}^2$) とした。

[0288] [解像度]

ライン・アンド・スペースパターン ($1\text{ L } 1\text{ S}$) について、最適露光量により解像されるラインパターンの最小線幅を解像度 (nm) とした。

[0289]

[表1]

	[A]化合物		[B]重合体		[C]重合体		[D]酸拡散 制御剤		[E]溶媒		[F]ラクトン 化合物		パターン 形成方法	PB 温度 (°C)	PEB 温度 (°C)	評価結果		
	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)				MEEF	LWR (nm)	最小倒壊 寸法(nm)
実施例1	A-1	13	B-1	100	C-1	3	D-1	13	E-1/E-2	1,980/848	F-1	200	P-2	120	85	3.1	4.2	32
実施例2	A-1	12	B-1	100	C-1	3	D-2	6	E-1/E-2	1,980/848	F-1	200	P-2	110	90	3.2	4.3	31
実施例3	A-2	13	B-1	100	C-1	3	D-1	13	E-1/E-2	1,980/848	F-1	200	P-2	120	85	3.0	4.1	29
実施例4	A-4	13	B-1	100	C-1	3	D-1	13	E-1/E-2	1,980/848	F-1	200	P-2	120	85	3.0	4.1	29
比較例1	A-8	13	B-1	100	C-1	3	D-1	13	E-1/E-2	1,980/848	F-1	200	P-2	120	85	3.5	5.4	39
比較例2	A-8	12	B-1	100	C-1	3	D-2	6	E-1/E-2	1,980/848	F-1	200	P-2	110	90	3.7	6.0	39
実施例5	A-1	13	B-1	100	—	—	D-1	13	E-1/E-2	1,980/848	—	—	P-1	120	85	3.0	4.2	29
実施例6	A-1	12	B-1	100	—	—	D-2	6	E-1/E-2	1,980/848	—	—	P-1	110	90	3.1	4.4	29
比較例3	A-8	13	B-1	100	—	—	D-1	13	E-1/E-2	1,980/848	—	—	P-1	120	85	3.4	5.5	39
比較例4	A-8	12	B-1	100	—	—	D-2	6	E-1/E-2	1,980/848	—	—	P-1	110	90	3.6	6.0	38

[0290]

[表2]

	[A]化合物		[B]重合体		[D]酸拡散制御剤		[E]溶媒		パターン 形成方法	PB 温度 (°C)	PEB 温度 (°C)	評価結果		
	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)				感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	解像度 (nm)
実施例7	A-2	20	B-2	100	D-2	2	E-1/E-3	3,300/1,400	P-3	110	80	35.0	12	60
実施例8	A-3	20	B-3	100	D-2	3	E-1/E-3	3,300/1,400	P-3	110	90	34.0	11	60
実施例9	A-4	20	B-2	100	D-2	3	E-1/E-3	3,300/1,400	P-3	110	80	34.0	13	60
実施例10	A-5	20	B-2	100	D-2	3	E-1/E-3	3,300/1,400	P-3	110	80	36.0	11	60
実施例11	A-6	20	B-3	100	D-1	3	E-1/E-3	3,300/1,400	P-3	110	90	33.0	11	50
実施例12	A-7	20	B-3	100	D-2	3	E-1/E-3	3,300/1,400	P-3	110	80	32.0	11	60
比較例5	A-8	20	B-2	100	D-2	2	E-1/E-3	3,300/1,400	P-3	110	80	34.0	15	80

[0291] 上記実施例及び比較例から、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いることにより、LWR及び最小倒壊寸法が改善され、MEEFとのバランスも良好

であり、感度及び解像度も良好であることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0292] 本発明によれば、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR及びMEEFのバランスに優れた感放射線性樹脂組成物を提供することができる。従って、当該感放射線性樹脂組成物は、KrFエキシマレーザー光又はArFエキシマレーザー光等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線などの放射線を使用す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できる。

請求の範囲

[請求項1] [A] 下記式(1)で表される化合物、及び

[B] ベース樹脂となる重合体

を含有する感放射線性樹脂組成物。

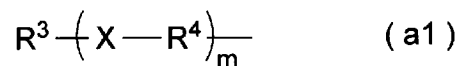
[化1]



(式(1)中、 R^1 は、単結合又は $-CO-$ である。 R^2 は、ヘテロ原子を有する1価の有機基である。 M^+ は、1価のカチオンである。)

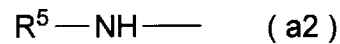
[請求項2] 上記 R^2 が、下記式(a1)で表される1価の基、下記式(a2)で表される1価の基又はヘテロ原子含有置換基を有する炭素数1～30の1価の炭化水素基である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(式(a1)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1～30の炭化水素基、又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及び $-SO_2-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を骨格に含む脂肪族複素環基である。上記炭化水素基及び脂肪族複素環基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 X は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ である。 m は、1又は2である。但し、 m が2の場合、複数の X 及び R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[化3]

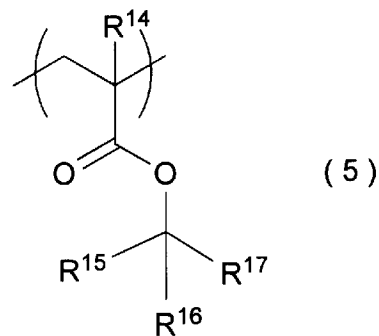


(式 (a 2) 中、 R^5 は、1 価の有機基である。但し、この場合、上記 R^1 は $-CO-$ である。)

[請求項3] 上記 M^+ が、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] [B] 重合体が、下記式 (5) で表される構造単位を有する請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化4]



(式 (5) 中、 R^{14} は、水素原子又はメチル基である。 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} のうちいずれか 2 つが互いに結合して、こ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いてもよい。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01) i, G03F7/039(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G03F7/039

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-164963 A (Fujifilm Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraphs [0184], [0273], [0274] to [0275], [0276] to [0280] & US 2010/0183975 A1 & KR 10-2010-0071021 A	1, 3
P, X	JP 2010-256856 A (Fujifilm Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), paragraphs [0103], [0105], [0160]; examples 17 to 19, 22 & US 2010/0248143 A1 & KR 10-2010-0109417 A	1, 3
A	JP 2-169560 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 29 June 1990 (29.06.1990), entire text (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 August, 2011 (17.08.11)Date of mailing of the international search report
30 August, 2011 (30.08.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067905

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-007410 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text & US 2008/0124656 A1 & KR 10-2008-0000528 A	1-4
A	WO 2010/007971 A1 (JSR Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text & JP 2010-72273 A & JP 2010-44374 A & JP 2010-250279 A	1-4
P,A	JP 2011-095700 A (Fujifilm Corp.), 12 May 2011 (12.05.2011), claims; paragraphs [0129], [0131], [0132] (Family: none)	1-4
P,A	WO 2011/037246 A1 (JSR Corp.), 31 March 2011 (31.03.2011), paragraph [0239] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-164963 A (富士フイルム株式会社) 2010.07.29, 【0184】、【0273】、【0274】－【0275】、 【0276】－【0280】 & US 2010/0183975 A1 & KR 10-2010-0071021 A	1, 3
P, X	JP 2010-256856 A (富士フイルム株式会社) 2010.11.11, 【0103】、【0105】、【0160】実施例17-19, 22 & US 2010/0248143 A1 & KR 10-2010-0109417 A	1, 3

☒ 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

1 7 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2-169560 A (大塚化学株式会社) 1990.06.29, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-007410 A (信越化学工業株式会社) 2008.01.17, 全文 & US 2008/0124656 A1 & KR 10-2008-0000528 A	1-4
A	WO 2010/007971 A1 (J S R株式会社) 2010.01.21, 全文 & JP 2010-72273 A & JP 2010-44374 A & JP 2010-250279 A	1-4
P, A	JP 2011-095700 A (富士フイルム株式会社) 2011.05.12, 【特許請求の範囲】、【0129】、【0131】、【0132】 (ファミリーなし)	1-4
P, A	WO 2011/037246 A1 (J S R株式会社) 2011.03.31, [0239] (ファミリーなし)	1-4