(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
2008 年5 月15 日 (15.05.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/056796 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/JP2007/071850

(22) 国際出願日: 2007 年11 月9 日 (09.11.2007)

(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 2006-305843
2006 年11 月10 日 (10.11.2006) 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]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目６番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): **永井 智樹 (NAGAI, Tomoki)** [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目６番１０号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). **江畑 琢磨 (EBATA, Takuma)** [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目６番１０号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). **志水 誠 (SHIMIZU, Makoto)** [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目６番１０号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡邉 一平 **(WATANABE, Kazuhira)**; 〒1110053 東京都台東区浅草橋３丁目２０番１８号 第８菊星タワービル３階 Tokyo (JP).

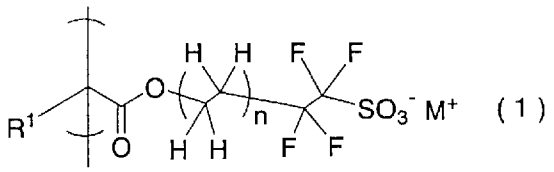
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物



(1)

(57) **Abstract:** This invention provides a radiation-sensitive resin composition which has an excellent function as a radiation-sensitive acid generator, contains a resin which has no significant adverse effect on environments and human bodies, and can form a resist film capable of realizing a high level of resolution performance and a good resist pattern. The radiation-sensitive resin composition comprises a resin comprising repeating units represented by general formula (1) and a solvent: (1) wherein R^1 represents a hydrogen atom or the like; M^+ represents a predetermined cation; and n is an integer of 1 to 5.

(57) 要約: 感放射線性酸発生剤として優れた機能を有し、環境や人体に対する悪影響が低い樹脂を含有し、かつ、高い解像性能及び良好なレジストパターンを得ることができるレジスト被膜を形成可能であり、下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有する樹脂及び溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物。（前記一般式（１）中、R^1は水素原子等を表し、M^+は所定のカチオンを表し、ｎは１～５の整数を表す）

WO 2008/056796 A1

明 細 書

感放射線性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造を有する重合性スルホン酸オニウム塩に由来する繰り返し単位を有する樹脂及び溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、集積回路素子の製造に代表される分野においては、一般に放射線としてi線等の近紫外線を用いたリソグラフィプロセスが行われているが、この近紫外線では、サブクオーターミクロンレベルでの微細加工は極めて困難であると言われている。従って、近紫外線を用いて、より高い集積度を得ることは困難であった。そのため、より高い集積度を得ることを目的として、微細加工、具体的には、0．20μm以下の微細加工が可能なリソグラフィプロセスが要求されている。

[0003] 上記微細加工を可能とする手段の一つとして、上記近紫外線よりも短波長の放射線を利用したリソグラフィプロセスが検討されている。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及び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、これらのうち特に、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F_2エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）、電子線等が注目されている。

[0004] そして、放射線の短波長化と伴に、短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物が数多く提案されている。この感放射線性樹脂組成物としては、例えば、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という場合がある）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という場合がある）などが報告されている。

[0005] 上記化学増幅型感放射線性組成物は、具体的には、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（特許文献1参照）。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－ブチルエステル基ま

たはt－ブチルカーボナート基が解離し、カルボキシル基またはフェノール性水酸基からなる酸性基を形成するものである。従って、この組成物により形成されたレジスト被膜は、露光された部分（露光領域）がアルカリ現像液に易溶性となる。そのため、アルカリ現像液で処理することにより、レジスト被膜上に所望のレジストパターンを形成することができる。

[0006] ところで、化学増幅型感放射性組成物に含有される上記感放射線性酸発生剤は、放射線に対する透明性が優れ、かつ、酸の発生に際して高い量子収率を有しているという特性が求められる。更に、上記感放射線性酸発生剤が発生する酸は、十分に強く、沸点が十分に高く、レジスト被膜中の拡散距離（以下、「拡散長」という場合がある）が適切であることなどの特性が求められる。

[0007] 上記特性のうち、酸の強さ、沸点及び拡散長を発揮するためには、イオン性の感放射線性酸発生剤ではアニオン部分の構造が重要である。また、スルホニル構造やスルホン酸エステル構造を有するノニオン性の感放射線性酸発生剤ではスルホニル部分の構造が重要となる。

[0008] 例えば、トリフルオロメタンスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤は、発生する酸が十分強い酸となり、フォトレジストとしての解像性能は十分高くなる。しかし、酸の沸点が低く、酸の拡散長が適切でない、即ち、酸の拡散長が長いため、フォトレジストとしてマスク依存性が大きくなるという欠点がある。また、例えば、10－カンファースルホニル構造のような大きな有機基に結合したスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤は、発生する酸の沸点が十分高く、酸の拡散長が適切である、即ち、酸の拡散長が十分短いため、マスク依存性は小さくなる。しかし、酸の強度が十分ではないため、フォトレジストとしての解像性能が十分ではないという欠点がある。

[0009] ここで、パーフルオロ－n－オクタンスルホン酸（PFOS）等のパーフルオロアルキルスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤は、発生する酸が十分強い酸であり、酸の沸点が十分高く、拡散長も概ね適当であるため、近年特に注目されている。

[0010] しかしながら、PFOS等のパーフルオロアルキルスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤は、一般に燃焼性が低いことを理由とした環境問題の観点から、また、人体蓄積性が疑われているため、米国の環境保護庁（ENVIRONMENTAL PROT

ECTION AGENCY)による報告(非特許文献1参照)では使用を規制する提案がなされているという欠点がある。

[0011] 一方、より精密な線幅制御を行う場合、例えば、デバイスの設計寸法がサブハーフミクロン以下であるような場合には、化学増幅型レジストは、解像性能が優れているだけでなく、レジストパターン形成後の膜表面の平滑性が優れていることも重要となってきている。膜表面の平滑性が劣る化学増幅型レジストは、エッチング等の処理により基板にレジストパターンを転写する際に、膜表面の凹凸形状(以下、「ナノエッジラフネス」という場合がある)が基板に転写されてしまう結果として、パターンの寸法精度が低下してしまう。そのため、最終的にデバイスの電気特性が損なわれるおそれがあることが報告されている(例えば、非特許文献2～5参照)。

[0012] 特許文献1:特公平2－27660号公報

非特許文献1:Perfluorooctyl Sulfonates;Proposed Significant New Use Rule

非特許文献2:J. Photopolym. Sci. Tech. , p. 571(1998)

非特許文献3:Proc. SPIE, Vol. 3333, p. 313

非特許文献4:Proc. SPIE, Vol. 3333, p. 634

非特許文献5:J. Vac. Sci. Technol. B16(1), p. 69(1998)

発明の開示

[0013] 以上のことから、上記PFOS等のパーフルオロアルキルスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤のような欠点がなく、解像性能に優れ、かつ、ナノエッジラフネスの小さい化学増幅型レジストを形成可能な感放射線性樹脂組成物の開発が急務になっている。

[0014] また、本発明の課題とするところは、露光により発生する酸が気化せず、拡散長が適度に短く、マスクパターンの疎密度への依存性が小さく、かつ、表面及び側壁の平滑性に優れたレジストパターンを得ることができるレジスト被膜を形成可能な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

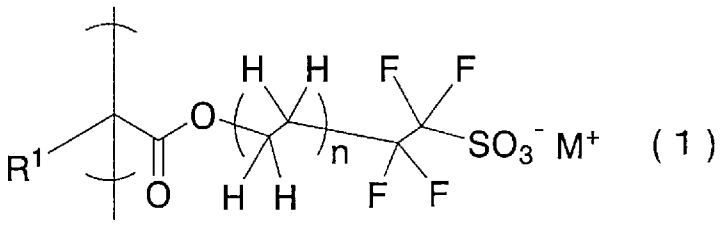
[0015] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する重合性スルホン酸オニウム塩に由来する繰り返し単位を有する樹脂及び溶剤を含有する

感放射線性樹脂組成物によって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] 即ち、本発明によれば、以下に示す、感放射線性樹脂組成物が提供される。

[0017] [1]下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂及び溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物。

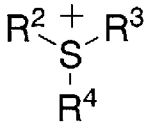
[0018] [化1]



(1)

(前記一般式(1)において、R^1は水素原子、フッ素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す。なお、前記アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていても良い。M^+は、下記一般式(2)で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式(3)で表されるヨードニウムカチオンを表し、nは1～5の整数を表す)

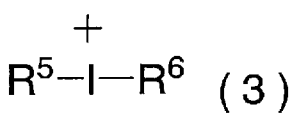
[0019] [化2]



(2)

(前記一般式(2)において、R^2、R^3及びR^4は相互に独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、または非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基、或いはR^2、R^3及びR^4のうちの2つ以上が前記一般式(2)中のイオウ原子を介して相互に結合して環を形成した基を表す)

[0020] [化3]



(3)

(前記一般式(3)において、R^5及びR^6は相互に独立に、置換基を有していてもよい

炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、または非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基、或いはR^5及びR^6が前記一般式(3)中のヨウ素原子を介して相互に結合して環を形成した基を表す)

[0021] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、露光により発生する酸が気化せず、拡散長が適度に短く、マスクパターンの疎密度への依存性が小さく、かつ、表面及び側壁の平滑性に優れたレジストパターンを得ることができるレジスト被膜を形成することができるという効果を奏するものである。

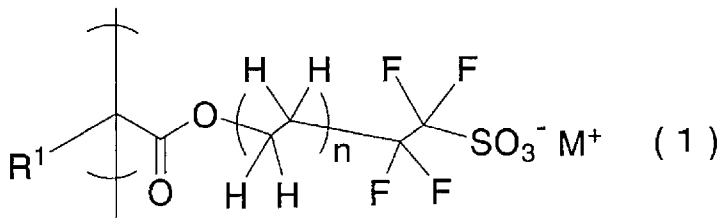
発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

[0023] [1]感放射線性樹脂組成物:

本発明の感放射線性樹脂組成物の一の実施形態は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂、及び溶剤を含有するものである。このような感放射線性樹脂組成物は、感放射線性酸発生剤として優れた機能を有し、環境や人体に対する悪影響が低い樹脂を含有するものであり、かつ、良好なレジストパターンを得ることができるレジスト被膜を形成することができるという利点がある。

[0024] [化4]

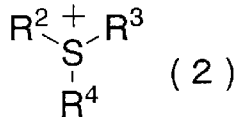


(1)

(前記一般式(1)において、R^1は水素原子、フッ素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す。なお、前記アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていても良い。M^+は、下記一般式(2)で表されるスルホニウムカチオン、また

は下記一般式(3)で表されるヨードニウムカチオンを表し、nは1～5の整数を表す)

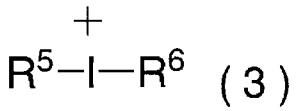
[0025] [化5]



(2)

(前記一般式(2)において、R^2、R^3及びR^4は相互に独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、または非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基、或いはR^2、R^3及びR^4のうちの2つ以上が前記一般式(2)中のイオウ原子を介して相互に結合して環を形成した基を表す)

[0026] [化6]



(3)

(前記一般式(3)において、R^5及びR^6は相互に独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、または非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基、或いはR^5及びR^6が前記一般式(3)中のヨウ素原子を介して相互に結合して環を形成した基を表す)

[0027] [1－1]樹脂:

本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂は、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するものである。この樹脂は、含有する一般式(1)で表される繰り返し単位のオニウム塩部分が、酸発生剤として機能するため、露光または加熱を契機として酸、具体的には、スルホン酸を発生する。このような樹脂は、感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

[0028] [1－1－1]一般式(1)で表される繰り返し単位:

上記一般式(1)において、R^1は水素原子、フッ素原子または炭素数1～3のアルキ

ル基である。なお、前記アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていても良い。R^1の炭素数1～3のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、1－プロピル基、2－プロピル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。R^1は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0029] 上記一般式(1)におけるM^+は、上記一般式(2)で表されるスルホニウムカチオン、または上記一般式(3)で表されるヨードニウムカチオンである。nは1～5の整数であり、1～3の整数であることが好ましく、1～2の整数であることが更に好ましい。

[0030] 上記一般式(2)中のR^2、R^3、及びR^4の非置換の、即ち、置換基を有していない炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n－プロピル基、i－プロピル基、n－ブチル基、1－メチルプロピル基、2－メチルプロピル基、t－ブチル基、n－ペンチル基、i－ペンチル基、1，1－ジメチルプロピル基、1－メチルブチル基、1，1－ジメチルブチル基、n－ヘキシル基、n－ヘプチル基、i－ヘキシル基、n－オクチル基、i－オクチル基、2－エチルヘキシル基、n－ノニル基、n－デシル基、n－ウンデシル基、n－ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4－t－ブチルシクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0031] また、置換基を有している炭素数1～30の直鎖状のアルキル基の置換基としては、例えば、炭素数6～30のアリール基、炭素数2～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニル基や、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む原子数1～30の基等を挙げることができる。なお、これらの置換基は更に任意の置換基、例えば、上記直鎖状のアルキル基の置換基を1種以上有することもできる。

[0032] 非置換の、即ち、置換基を有していない炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基としては、例えば、シクロヘキセニル基、ノルボルネン骨格を有する基、ノルボルナン骨格を有する基、イソボルニル骨格を有する基、トリシクロデカン骨格を有する基、テトラシクロドデカン骨格を有する基、アダマンタン骨格を有する基等を挙げることができる。

[0033] 炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基の置換基としては、上記炭素数1～30の直鎖状のアルキル基の置換基と同様のものを例示することができる。

[0034] 置換基を有している炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基としては、具体的には、ベンジル基、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、フェノキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2－フルオロプロピル基、(トリフルオロアセチル)メチル基、(トリクロロアセチル)メチル基、(ペンタフルオロベンゾイル)メチル基、アミノメチル基、(シクロヘキシルアミノ)メチル基、(ジフェニルホスフィノ)メチル基、(トリメチルシリル)メチル基、2－フェニルエチル基、3－フェニルプロピル基、2－アミノエチル基等を挙げることができる。

[0035] 非置換の、即ち、置換基を有していない炭素数6～30のアリール基としては、例えば、フェニル基、1－ナフチル基、2－ナフチル基、1－アントリル基、1－フェナントリル基等を挙げることができる。

[0036] 置換基を有している炭素数6～30のアリール基の置換基としては、炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基や、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む原子数1～30の基等を挙げることができる。なお、これらの置換基は更に任意の置換基、例えば、上記炭素数6～30のアリール基の置換基を1種以上有することもできる。

[0037] 置換基を有している炭素数6～30のアリール基としては、具体的には、o－トリル基、m－トリル基、p－トリル基、p－ヒドロキシフェニル基、p－メトキシフェニル基、メシチル基、o－クメニル基、2，3－キシリル基、2，4－キシリル基、2，5－キシリル基、2，6－キシリル基、3，4－キシリル基、3，5－キシリル基、p－フルオロフェニル基、p－トリフルオロメチルフェニル基、p－クロロフェニル基、p－ブロモフェニル基、p－ヨードフェニル基等を挙げることができる。

[0038] 非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピラニル基、ピロリル基、チアントレニル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、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、3－テトラヒドロチオフェン－1，1－ジオキシド基等を挙げることができる。

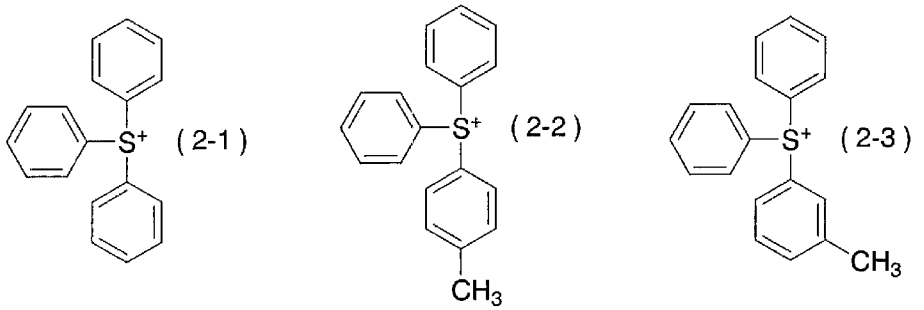
[0039] R^2、R^3及びR^4のうちの2つ以上が上記一般式(2)中のイオウ原子を介して相互に結合して環を形成した基としては、例えば、後述する式(2－47)～(2－63)で表されるスルホニウムカチオンを挙げることができる。

[0040] 上記一般式(3)において、R^5及びR^6の置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、及び非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基は、それぞれ、一般式(2)中のR^2、R^3及びR^4の置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、及び非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基と同様のものを挙げることができる。

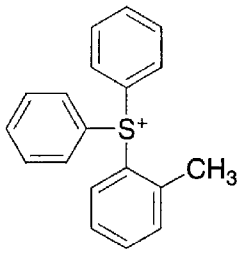
[0041] R^5及びR^6が前記一般式(3)中のヨウ素原子を介して相互に結合して環を形成した基としては、例えば、後述する式(3－38)、式(3－39)で表されるヨードニウムカチオン等を挙げることができる。

[0042] 一般式(2)で表されるスルホニウムカチオンとしては、具体的には、下記式(2－1)～(2－64)で表されるスルホニウムカチオン等を好適に用いることができる。

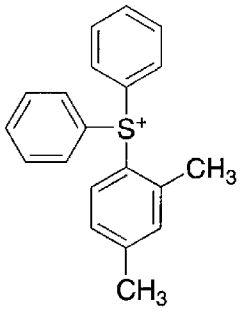
[0043] [化7]



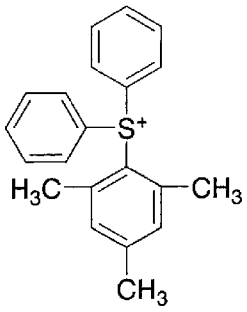
[0044] [化8]



(2-4)

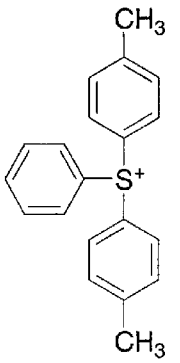


(2-5)

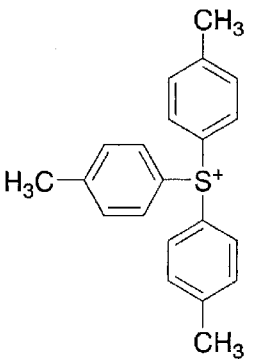


(2-6)

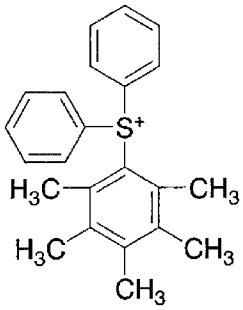
[0045] [化9]



(2-7)

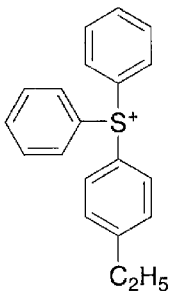


(2-8)

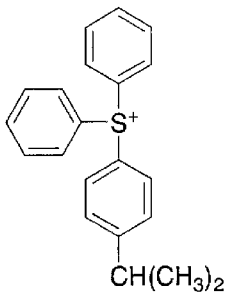


(2-9)

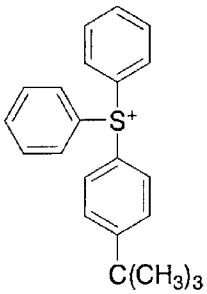
[0046] [化10]



(2-10)

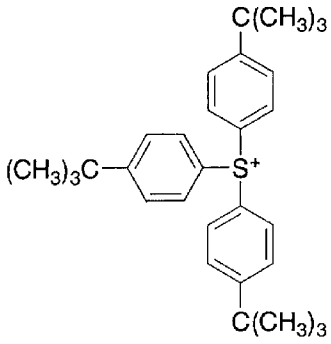


(2-11)

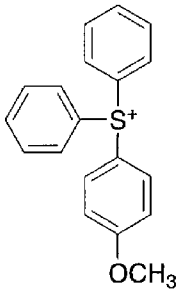


(2-12)

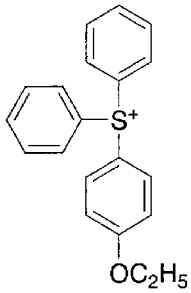
[0047] [化11]



(2-13)

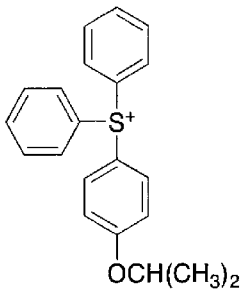


(2-14)

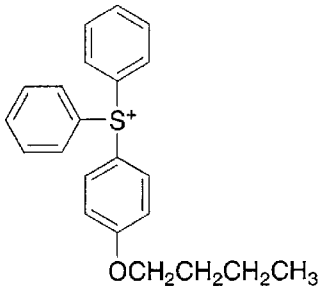


(2-15)

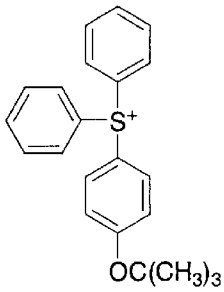
[0048] [化12]



(2-16)

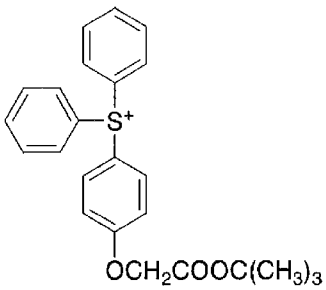


(2-17)

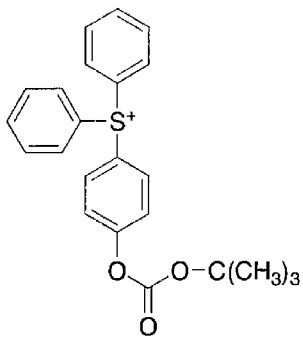


(2-18)

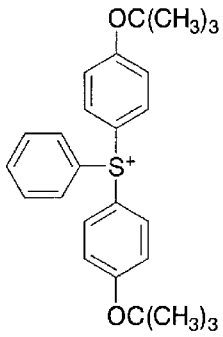
[0049] [化13]



(2-19)

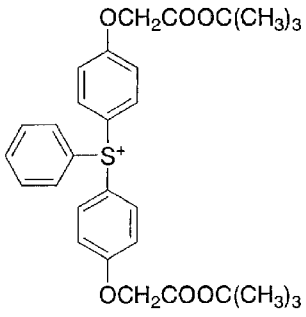


(2-20)

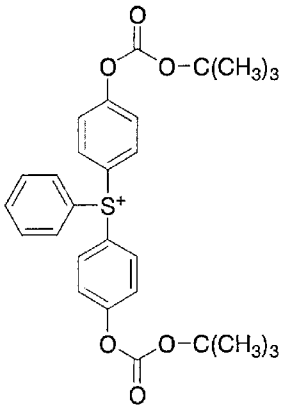


(2-21)

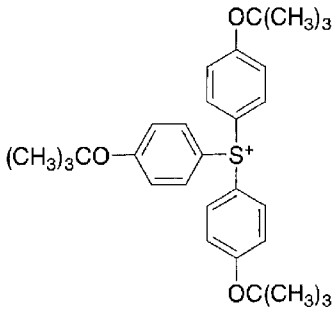
[0050] [化14]



(2-22)

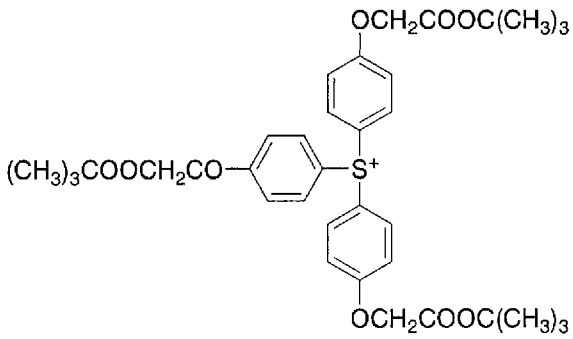


(2-23)



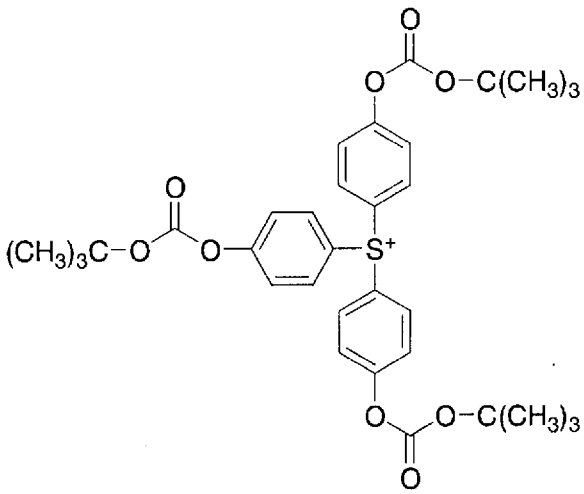
(2-24)

[0051] [化15]



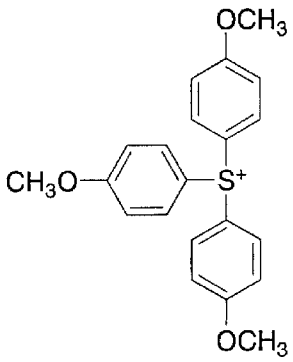
(2-25)

[0052] [化16]

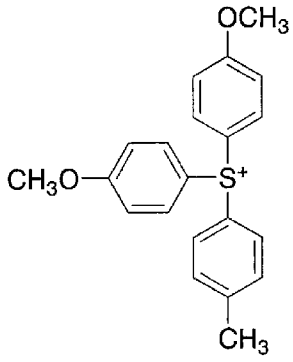


(2-26)

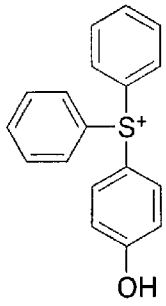
[0053] [化17]



(2-27)

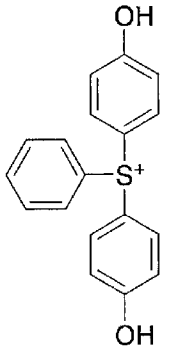


(2-28)

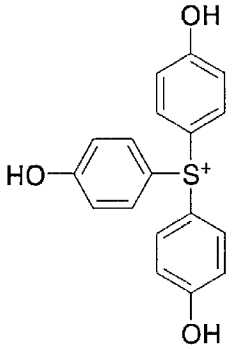


(2-29)

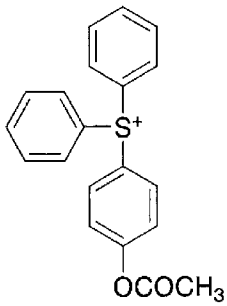
[0054] [化18]



(2-30)

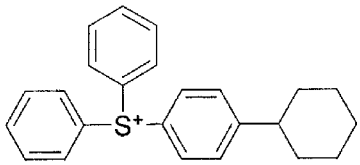


(2-31)

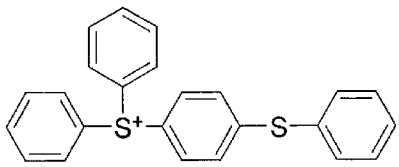


(2-32)

[0055] [化19]

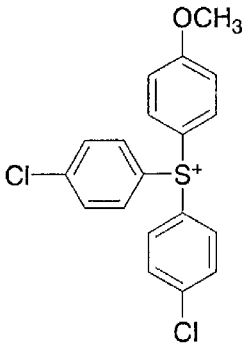


(2-33)

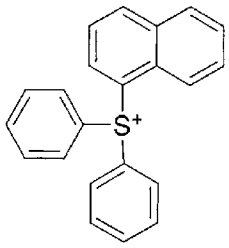


(2-34)

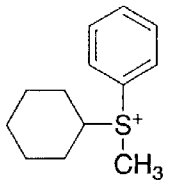
[0056] [化20]



(2-35)

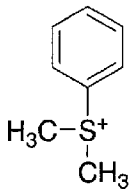


(2-36)

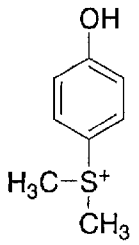


(2-37)

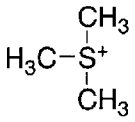
[0057] [化21]



(2-38)

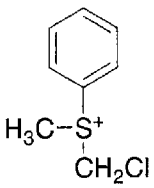


(2-39)

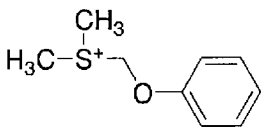


(2-40)

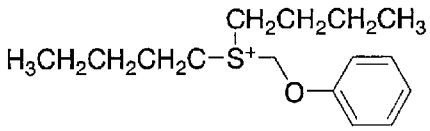
[0058] [化22]



(2-41)

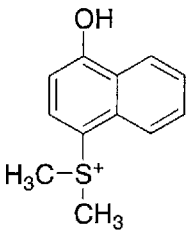


(2-42)

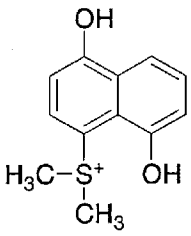


(2-43)

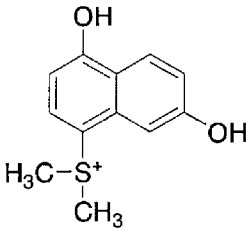
[0059] [化23]



(2-44)

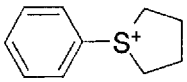


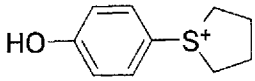
(2-45)

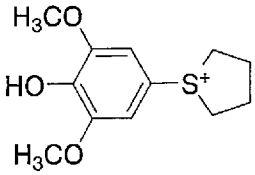


(2-46)

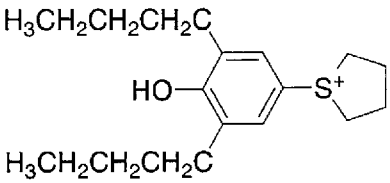
[0060] [化24]

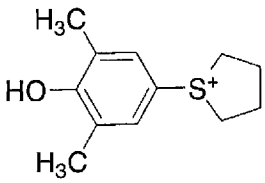

(2-47)

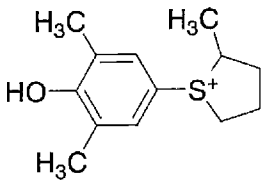

(2-48)


(2-49)

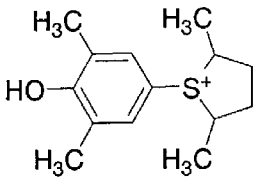
[0061] [化25]


(2-50)

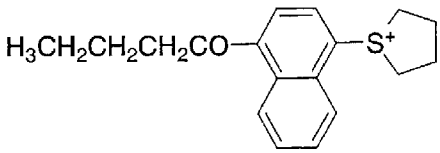

(2-51)


(2-52)

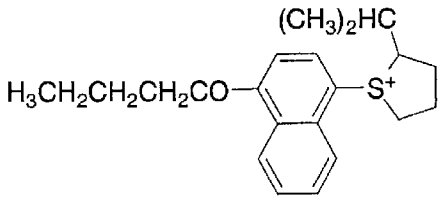
[0062] [化26]



(2-53)

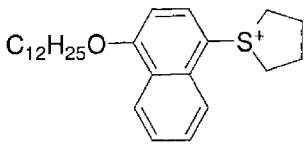


(2-54)

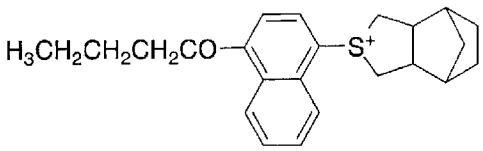


(2-55)

[0063] [化27]

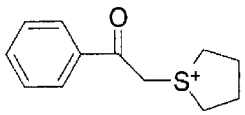


(2-56)

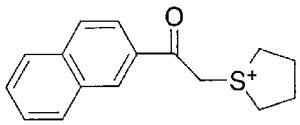


(2-57)

[0064] [化28]

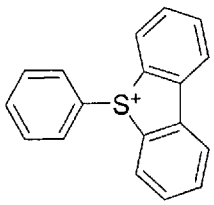


(2-58)

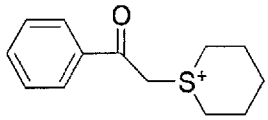


(2-59)

[0065] [化29]

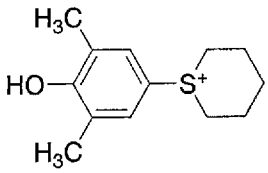


(2-60)

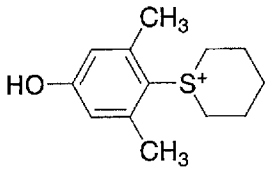


(2-61)

[0066] [化30]

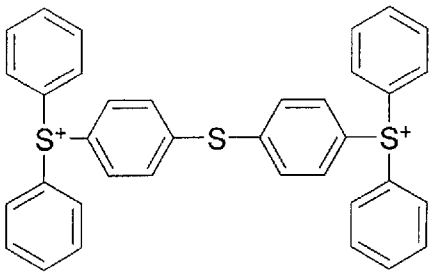


(2-62)



(2-63)

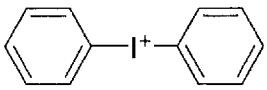
[0067] [化31]



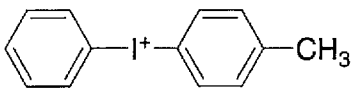
(2-64)

[0068] 一般式(3)で表されるヨードニウムカチオンとしては、具体的には、下記式(3－1)～(3－39)で表されるヨードニウムカチオン等を好適に用いることができる。

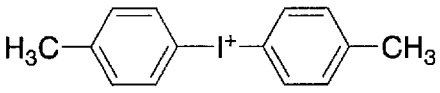
[0069] [化32]



(3-1)

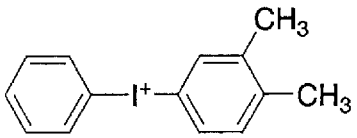


(3-2)

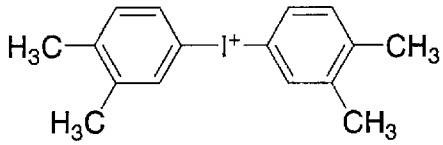


(3-3)

[0070] [化33]

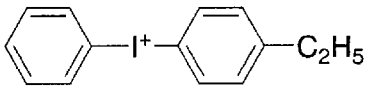


(3-4)

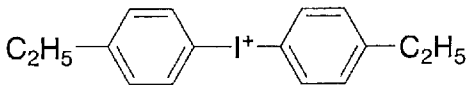


(3-5)

[0071] [化34]

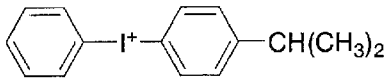


(3-6)

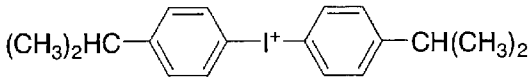


(3-7)

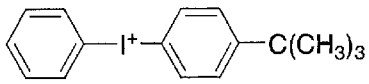
[0072] [化35]



(3-8)

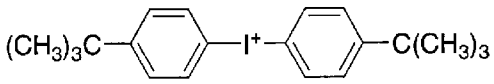


(3-9)

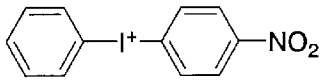


(3-10)

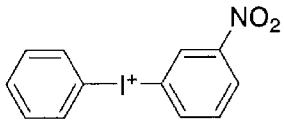
[0073] [化36]



(3-11)

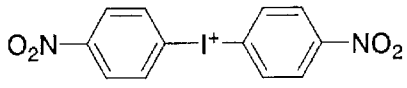


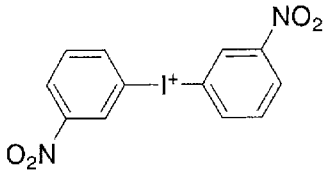
(3-12)



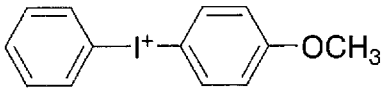
(3-13)

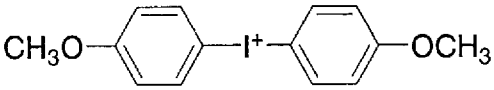
[0074] [化37]

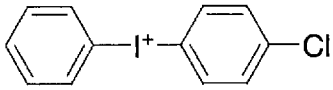

(3-14)


(3-15)

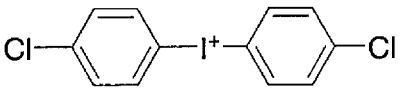
[0075] [化38]

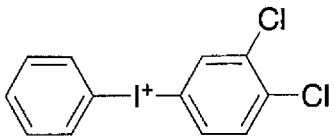

(3-16)

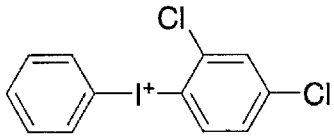

(3-17)


(3-18)

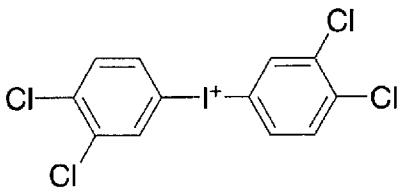
[0076] [化39]


(3-19)

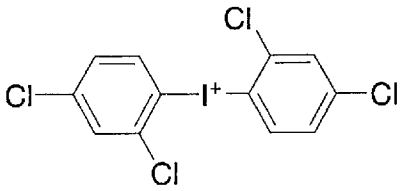

(3-20)


(3-21)

[0077] [化40]

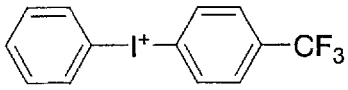


(3-22)

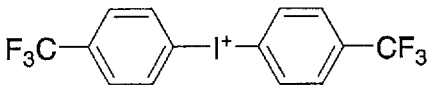


(3-23)

[0078] [化41]

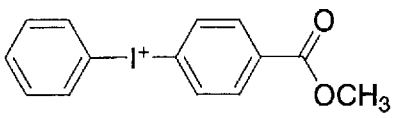


(3-24)

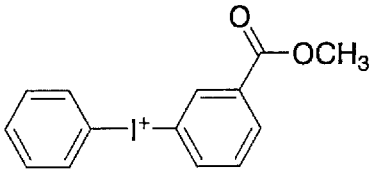


(3-25)

[0079] [化42]

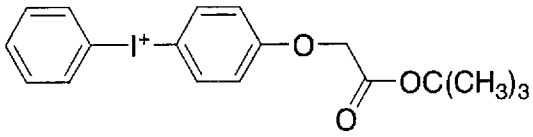


(3-26)

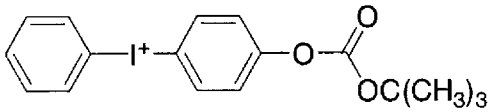


(3-27)

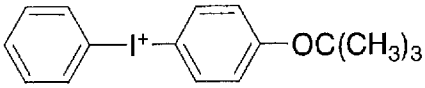
[0080] [化43]



(3-28)

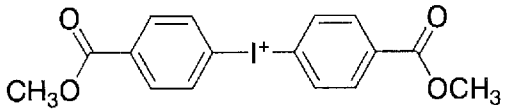


(3-29)

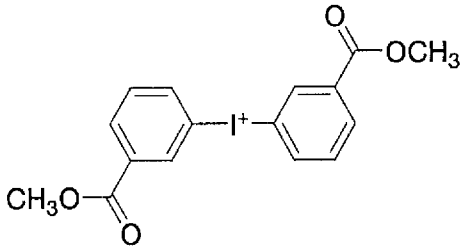


(3-30)

[0081] [化44]

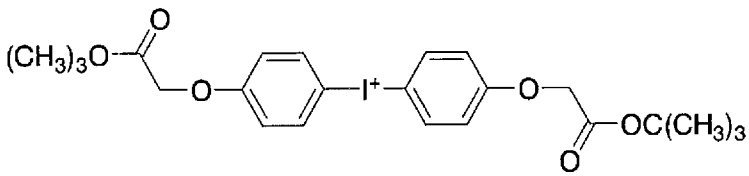


(3-31)

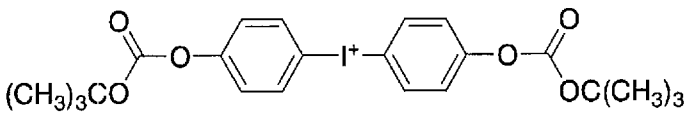


(3-32)

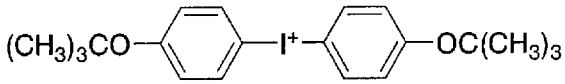
[0082] [化45]



(3-33)

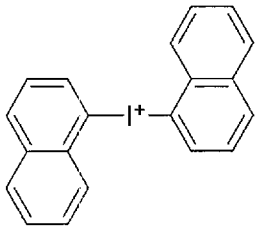


(3-34)

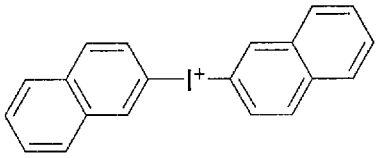


(3-35)

[0083] [化46]

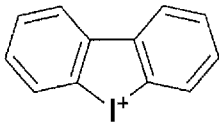


(3-36)

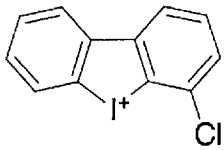


(3-37)

[0084] [化47]



(3-38)



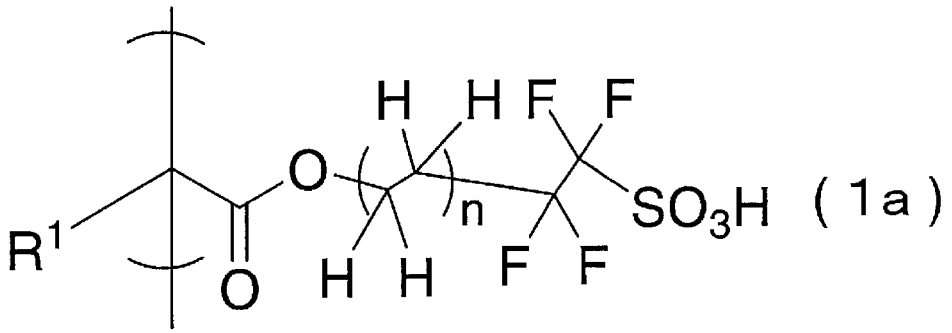
(3-39)

[0085] これらの1価のオニウムカチオン(一般式(2)で表されるスルホニウムカチオン、及び一般式(3)で表されるヨードニウムカチオン)の中でも、前記式(2－1)、式(2－2)、式(2－6)、式(2－8)、式(2－13)、式(2－19)、式(2－25)、式(2－27)、式(2－29)、式(2－51)、及び式(2－54)で表されるスルホニウムカチオン;前記式(3－1)及び式(3－11)で表されるヨードニウムカチオンが好ましく、前記式(2－1)で表されるスルホニウムカチオン、即ち、トリフェニルスルホニウムカチオンが特に好ましい。

[0086] 上記一般式(1)中のM^+で表される上記1価のオニウムカチオンは、例えば、Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1－48(1984)に記載されている一般的な方法に準じて製造することができる。

[0087] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂は、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するため、感放射線性の成分として機能する樹脂である。即ち、露光または加熱を契機として上記1価のオニウムカチオンが解離し、酸を発生する。具体的には、下記一般式(1a)で表されるスルホン酸を発生するものである。

[0088] [化48]

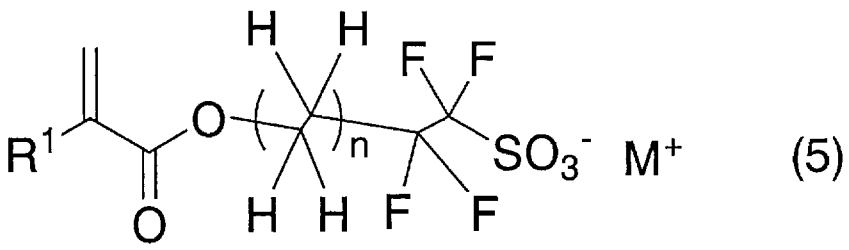


(前記一般式(1a)において、R^1は水素原子、フッ素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す。なお、前記アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていても良い)

[0089] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂は、その構造中のスルホニル基のα－位に強い含フッ素系電子吸引基を有するため、露光などを契機として発生する上記一般式(1a)で表されるスルホン酸の酸性度は高い。また、本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂は、感放射線性の酸発生剤として機能することに加え、沸点が高く、フォトリソグラフィ工程中に揮発し難く、レジスト被膜中での酸の拡散長が短い、即ち酸の拡散長が適度であるという特性を有する。更に、上記一般式(1a)で表されるスルホン酸中のフッ素原子の含有量は、高級パーフルオロアルカンスルホン酸に比べて少ないため、良好な燃焼性を示すことに加え、人体蓄積性が低いという利点がある。

[0090] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂の一般式(1)で表される繰り返し単位は、下記一般式(5)で表される重合性スルホン酸オニウム塩に由来するものである。

[0091] [化49]

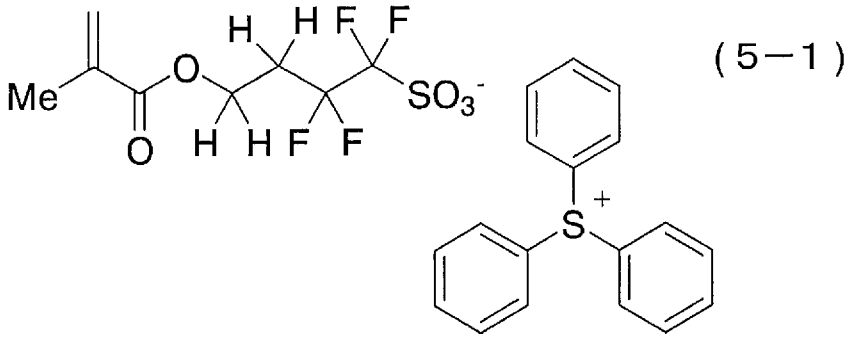


(前記一般式(5)において、R^1は水素原子、フッ素原子または炭素数1～3のアルキ

ル基を表す。なお、前記アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていても良い。M^+は、一般式(2)で表されるスルホニウムカチオン、または一般式(3)で表されるヨードニウムカチオンを表し、nは1～5の整数を表す)

[0092] 上記一般式(5)で表される重合性スルホン酸オニウム塩としては、下記式(5－1)で表されるものであることが好ましい。即ち、トリフェニルスルホニウム－1，1，2，2－テトラフルオロ－4－(2－メチル－アクリロイルオキシ)－ブタン－1－スルホナートであることが好ましい。

[0093] [化50]



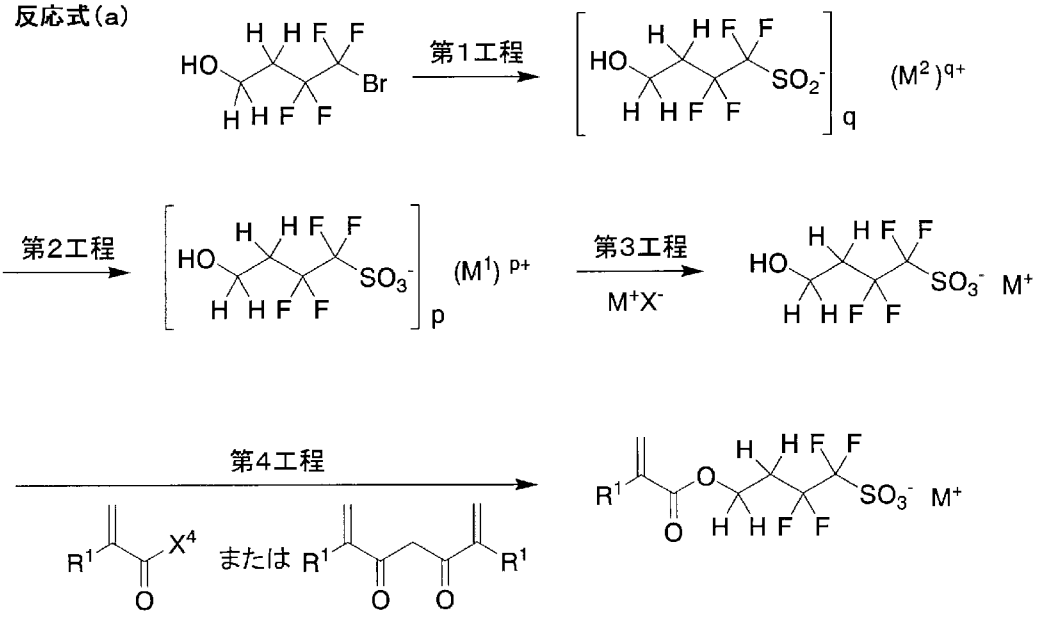
(5－1)

[0094] 上記一般式(5)で表される重合性スルホン酸オニウム塩は、スルホン酸オニウム塩化合物に重合性部位を導入することにより得ることができる。上記スルホン酸オニウム塩化合物は、例えば、前記Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1－48(1984)やInorganic Chemistry, Vol. 32, p. 5007－5011(1993)に記載されている一般的な方法に準じて合成することができる。

[0095] 具体的には、一般式(5)で表される重合性スルホン酸オニウム塩の製造方法としては、下記反応式(a)に示す第1工程～第4工程の4工程によって製造する方法を挙げることができる。

[0096] [化51]

反応式(a)



(上記反応式(a)中、$(M^2)^{q+}$は金属イオンの対カチオンを表し、qは任意の整数を表し、$(M^1)^{p+}$は金属イオンの対カチオンを表し、pは任意の整数を表し、M^+は、スルホニウムカチオン、またはヨードニウムカチオンを表し、X^-は1価のアニオンを表し、R^1は水素原子、フッ素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す。なお、上記炭素数1～3のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていても良い。X^4はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表す)

[0097] $(M^1)^{p+}$の金属イオンの対カチオンとしては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどを挙げることができる。また、pは、1～2の整数であることが好ましい。

[0098] $(M^2)^{q+}$の金属イオンの対カチオンとしては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどを挙げることができる。また、qは、1～2の整数であることが好ましい。

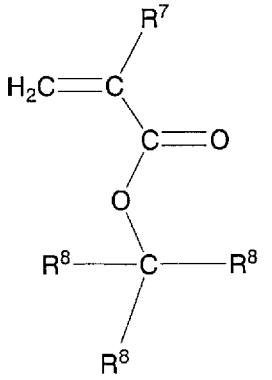
[0099] ここで、第1工程は、4－ブロモ－3, 3, 4, 4－テトラフルオロブタン－1－オールを、スルフィン化剤を用いてスルフィン化して、対応するスルフィン酸金属塩を得る工程であり、第2工程は、酸化剤を用いて酸化する工程であり、第3工程は、1価のオニウム塩と反応させ、スルホン酸オニウム塩を得る工程であり、第4工程は、スルホン酸オニウム塩を、アルキルアクリル酸ハライド、またはアルキルアクリル酸無水物と反応させ、重合性スルホン酸オニウム塩を得る工程である。

[0100] [1－1－2]その他の繰り返し単位:

一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂は、上記一般式(1)で表される繰

り返し単位以外に、その他の繰り返し単位を含有することができる。その他の繰り返し単位としては、例えば、下記一般式(6)で表される単量体に由来する繰り返し単位(以下、「その他の繰り返し単位(6)」と記す場合がある)が好ましい。

[0101] [化52]



(6)

(前記一般式(6)において、R^7は、水素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基を表し、R^8は相互に独立に炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体、または炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す。ただし、3つのR^8の少なくとも1つは上記脂環式炭化水素基またはその誘導体を表す。或いは、何れか2つのR^8が相互に結合して、それぞれ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若しくはその誘導体を形成して、残りの1つのR^8が炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を表す)

[0102] R^8の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基を挙げることができる。また、R^8は上記脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、n－プロピル基、i－プロピル基、n－ブチル基、2－メチルプロピル基、1－メチルプロピル基、t－ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上または1個以上置換した基を挙げることができる。これらの脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタンまたはシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を上記アルキル基で置換した基等が好ましい。

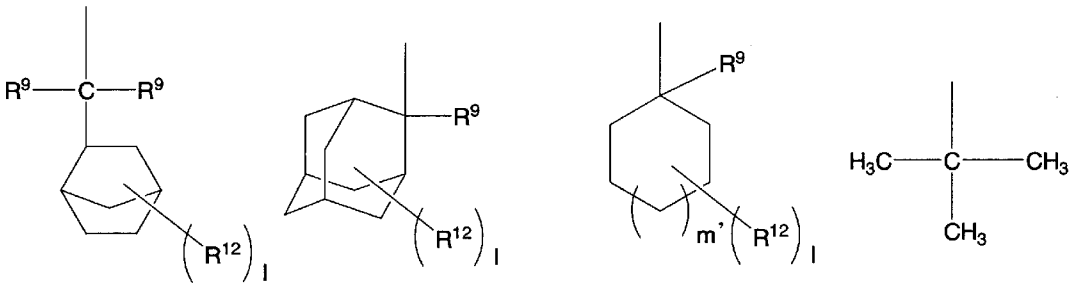
[0103] また、上記脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基;カルボキシル基;オキソ基(即ち、=O基);ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基;メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシル基;シアノ基;シアノメチル基、2-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の置換基を1種以上または1個以上有する上記脂環族環からなる基を挙げることができる。なお、上記置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

[0104] R^8の炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、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-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基が好ましい。

[0105] 何れか2つのR^8が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に形成している炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基などをであることが好ましい。

[0106] 上記一般式(6)における$-COOC(R^8)_3$で表される基は、その一部が酸の作用により解離してカルボキシル基を形成するものであり、$-COOC(R^8)_3$中の$-C(R^8)_3$で表される基としては、例えば、下記式(6a)、式(6b)、式(6c)、式(6d)で表される基などを挙げることができる。

[0107] [化53]



(6a) (6b) (6c) (6d)

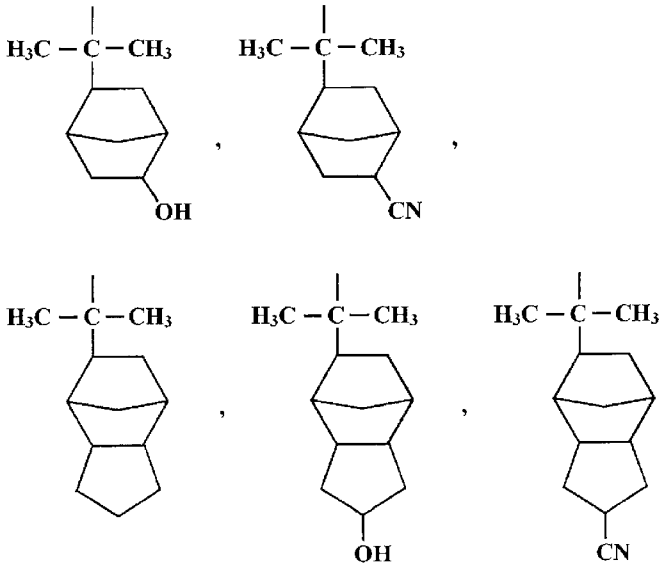
(前記式(6a)、式(6b)及び式(6c)において、R^9は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基を表し、R^{11}は置換されてもよい1～4のアルキル基、アルコキシ基、シアノ基を表し、複数存在するR^{12}はそれぞれ同一でも異なってもよく、2つのR^{12}が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数3～8の環状構造を形成してもよい。lは0～4の整数であり、m'は0または1である)

[0108] R^9の炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、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－ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基が好ましい。

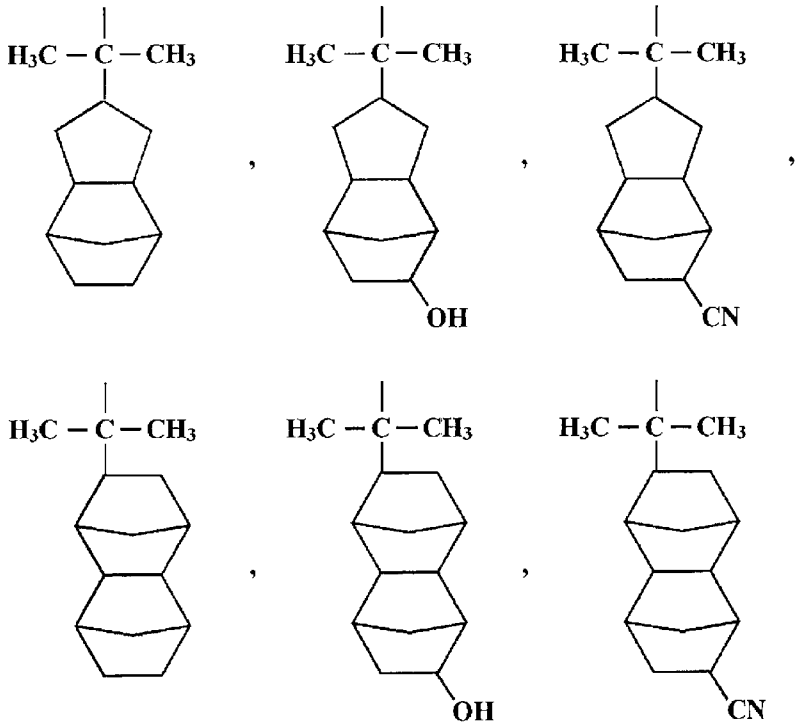
[0109] 式(6a)で表される基としては、特に、2つのR^9がともにメチル基である基が好ましい。また、式(6b)で表される基としては、R^9がメチル基、またはエチル基である基が特に好ましい。また、式(6c)で表される基としては、m'が0でR^9がメチル基である基、m'が0でR^9がエチル基である基、m'が1でR^9がメチル基である基、または、m'が1でR^9がエチル基である基が特に好ましい。

[0110] 式(6a)で表される基、式(6b)で表される基、及び式(6c)で表される基としては、具体例には以下に示す基を挙げることができる。

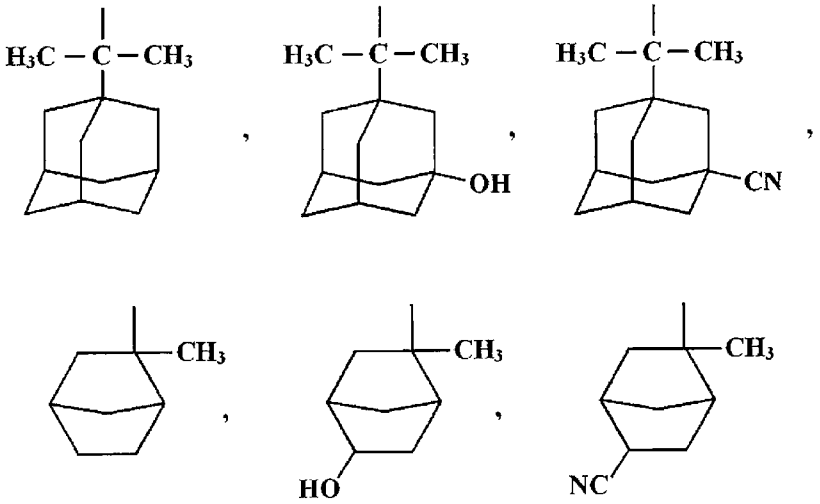
[0111] [化54]



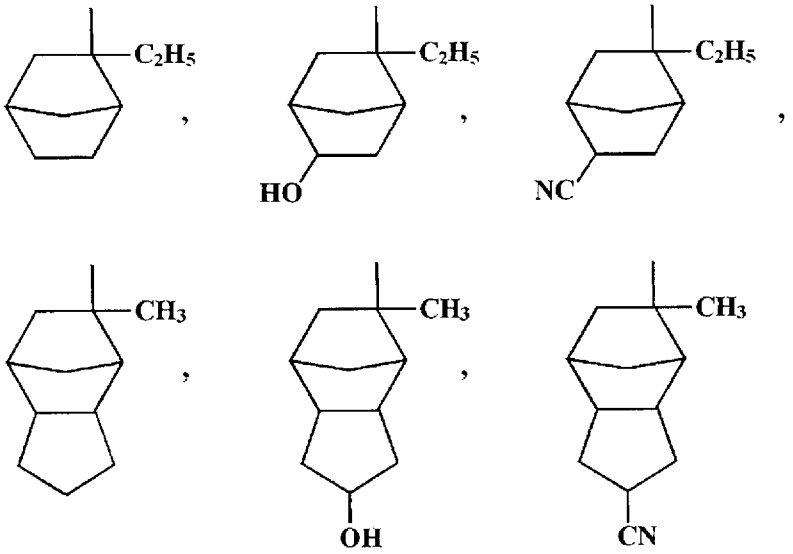
[0112] [化55]



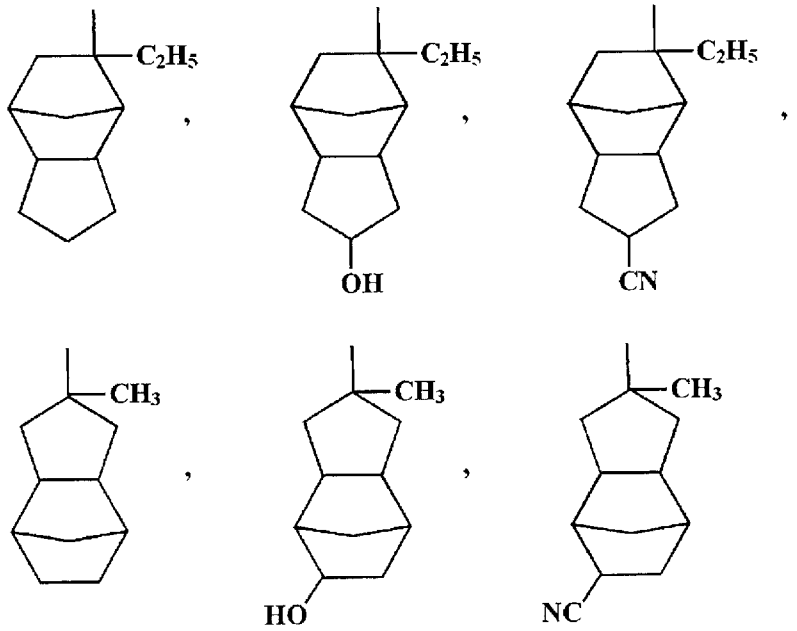
[0113] [化56]



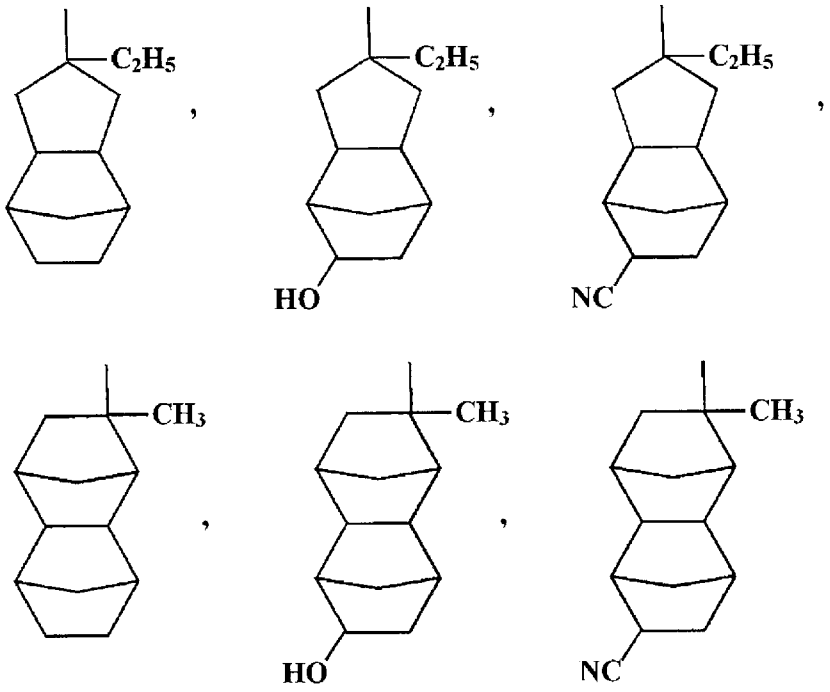
[0114] [化57]



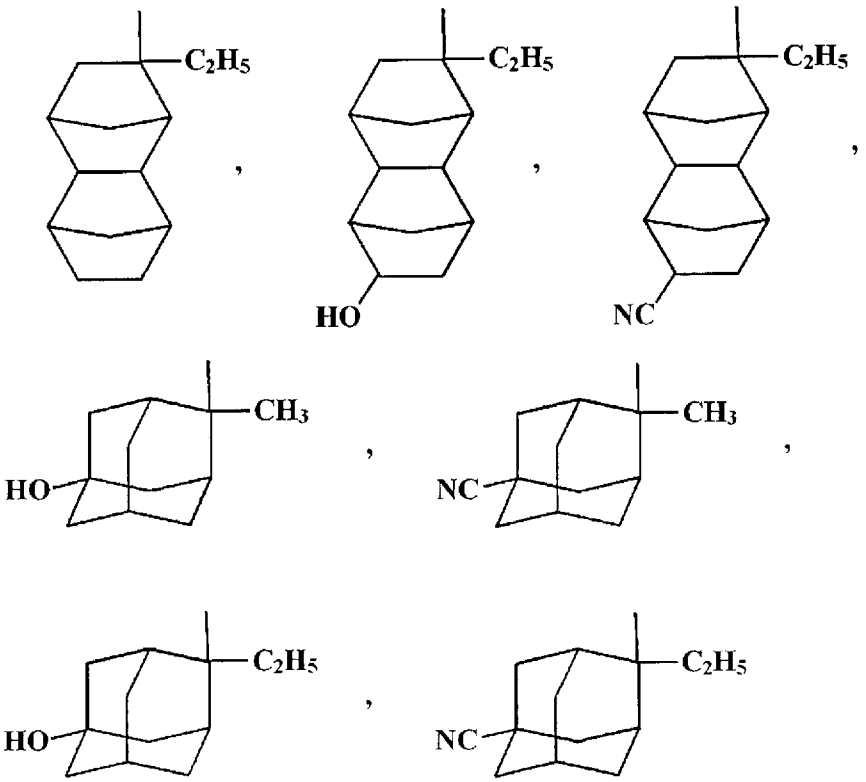
[0115] [化58]



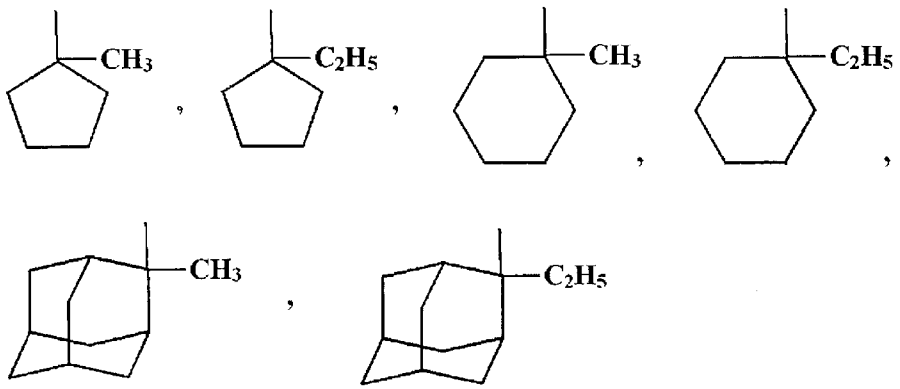
[0116] [化59]



[0117] [化60]

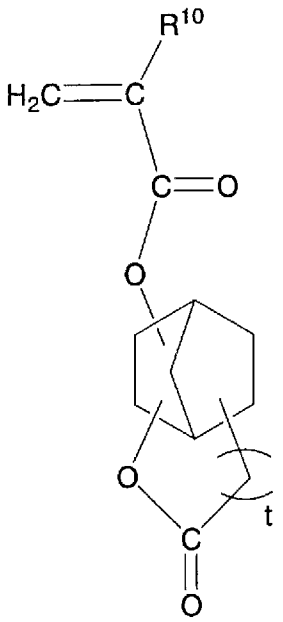


[0118] [化61]



[0119] その他の繰り返し単位としては、下記一般式(7)で表される単量体に由来する繰り返し単位(以下、「その他の繰り返し単位(7)」と記す場合がある)も好ましい。

[0120] [化62]



(7)

(前記一般式(7)において、R^{10}は水素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基を表し、tは0または1を表す)

[0121] また、その他の繰り返し単位としては、その他の繰り返し単位(6)及びその他の繰り返し単位(7)以外に、例えば、以下の単量体に由来する繰り返し単位を挙げることができる。例えば、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソノルボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル等の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類;(メタ)アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシル基含有エステル類;

[0122] (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n－プロピル、(メタ)アクリル酸n－ブチル、(メタ)アクリル酸2－メチルプロピル、(メタ)アクリル酸1－メチルプロピル、(メタ)アクリル酸t－ブチル、(メタ)アクリル酸2－ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2－ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3－ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4－メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2－シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2－シクロヘキシルオキシカルボニル

エチル、(メタ)アクリル酸2－(4－メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類;

[0123] α－ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類;不飽和ニトリル化合物;不飽和アミド化合物;含窒素ビニル化合物;(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類;(メタ)アクリル酸2－カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2－カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3－カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4－カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸4－カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類;酸解離性基を有する(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物;酸解離性基をもたない(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物等の単官能性化合物や、

[0124] 1,2－アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3－アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4－アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有する多官能性化合物;有橋式炭化水素骨格をもたない多官能性化合物を挙げることができる。なお、上記単量体のうち、有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類が好ましい。

[0125] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂が、上記一般式(1)で表される繰り返し単位、上記その他の繰り返し単位(6)、及び上記その他の繰り返し単位(7)を含有する場合、上記一般式(1)で表される繰り返し単位の含有割合は、樹脂中の全ての繰り返し単位に対して、30モル%以下であることが好ましく、1～30モル%であることが更に好ましく、1～15モル%であることが特に好ましい。一般式(1)で表される繰り返し単位の含有割合が、30モル%超であると、放射線に対する透明性が低下して矩形のレジストパターンが得られ難くなるおそれがある。なお、1モル%未満であると、感度及び現像性が低下するおそれがある。

[0126] また、上記その他の繰り返し単位(6)の含有割合は、樹脂の全ての繰り返し単位に対して、10～80モル%であることが好ましく、15～75モル%であることが更に好ましく、20～70モル%であることが特に好ましい。その他の繰り返し単位(6)の含有割合

が、10モル％未満であると、本実施形態の感放射線性樹脂組成物によって形成したレジスト被膜の、アルカリ現像液に対する溶解性が低下するため、現像欠陥が生じたり、解像度が低下したりするおそれがある。一方、80モル％超であると、解像度が低下するおそれがある。

[0127] また、上記その他の繰り返し単位(7)の含有割合は、樹脂の全ての繰り返し単位に対して、10～90モル％であることが好ましく、20～80モル％であることが更に好ましく、30～70モル％であることが特に好ましい。上記その他の繰り返し単位(7)の含有割合が、10モル％未満であると、基板との密着性が不足するおそれがある。一方、90モル％超であると、解像度が低下するおそれがある。ただし、一般式(1)で表される繰り返し単位、その他の繰り返し単位(6)、及びその他の繰り返し単位(7)の含有割合の合計は100モル％である。

[0128] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂は、例えば、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を構成するための単量体、必要に応じて、その他の繰り返し単位を構成するための単量体(例えば、一般式(6)で表される単量体、一般式(7)で表される単量体)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製造することができる。

[0129] 上記重合に使用される適当な溶媒としては、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン等のアルカン類;シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類;ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類;クロロブタン類、ブロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類;酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類;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エル類等を挙げることができる。なお、これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、重合における反応温度は、40～120℃であることが好ましく、50～90℃であることが更に好ましい。反応時間は、1～48時

間であることが好ましく、1～24時間であることが更に好ましい。

[0130] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した重量平均分子量(以下、「Mw」という)が、1，000～100，000であることが好ましく、1，500～80，000であることが更に好ましく、2，000～50，000であることが特に好ましい。上記樹脂のMwが1，000未満であると、レジストを形成したときの耐熱性が低下するおそれがある。一方、100，000超であると、レジストを形成したときの現像性が低下するおそれがある。また、上記樹脂のMwと数平均分子量(以下、「Mn」という)との比(Mw／Mn)は、1～5であることが好ましく、1～3であることが更に好ましい。

[0131] また、上記重合によって得られる重合反応液は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、不純物が少ないと、レジストを形成したときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に改善することができる。樹脂の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。本発明において、上記樹脂は、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。

[0132] [1－2]溶剤:

本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－n－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－n－ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;

[0133] プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ－n－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ－n－ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類;プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ－n－プロピルエーテル、プロピレングリコールジ－n－ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類;プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコー

ルモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

[0134] 乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－プロピル、乳酸ｉ－プロピル等の乳酸エステル類；ぎ酸ｎ－アミル、ぎ酸ｉ－アミル等のぎ酸エステル類；酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、酢酸ｎ－アミル、酢酸ｉ－アミル、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等の酢酸エステル類；プロピオン酸ｉ－プロピル、プロピオン酸ｎ－ブチル、プロピオン酸ｉ－ブチル、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート等のプロピオン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

[0135] メチルエチルケトン、２－ペンタノン、２－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；γ－ブチロラクン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0136] [１－３]感放射線性酸発生剤：

本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂及び溶剤以外に、酸発生機能を有する感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」と記す場合がある)を含有することができる。この他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

[0137] オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、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。

[0138] 具体的には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ

－ｎ－オクタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、シクロヘキシル・２－オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・２－オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、２－オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

[0139] ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウム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、４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、

[0140] ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムパー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ｐ－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム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パーフルオロベンゼンスルホネート、

[0141] ビス(ｐ－フルオロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(ｐ－フルオロフェニル)ヨードニウムノナフルオロメタンスルホネート、ビス(ｐ－フルオロフェニル)ヨードニウム１０－カンファースルホネート、(ｐ－フルオロフェニル)(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、

[0142] トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム－２－ビシクロ[２．２．１]ヘプター２－イル－１，１－ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム－２－ビシクロ[２．２．１]ヘプター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ｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム４－トリフルオ

ロメチルベンゼンスルホネート、

[0143] トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、4－ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(p－メトキシフェニル)スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリス(p－メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(p－メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリス(p－メトキシフェニル)スルホニウムp－トルエンスルホネート、トリス(p－メトキシフェニル)スルホニウムベンゼンスルホネート、トリス(p－メトキシフェニル)スルホニウム10－カンファースルホネート、トリス(p－フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(p－フルオロフェニル)スルホニウムp－トルエンスルホネート、(p－フルオロフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4－ブトキシ－1―ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロブタンスルホネート、4－ブトキシ－1―ナフチルテトラヒドロチオフェニウム－2－ビシクロ[2．2．1]ヘプター2－イル－1，1，2，2－テトラフルオロエタンスルホネート等を挙げることができる。

[0144] 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。

[0145] 具体的には、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル－9，10－ジエトキシアントラセン－2－スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2．2．1]ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボジイミド、ノナフルオロ－n－ブタンスルホニルビシクロ[2．2．1]ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボジイミド、パーフルオロ－n－オクタンスルホニルビシクロ[2．2．1]ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボジイミド、N－ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N－ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ－n－ブタンスルホネート、N－ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ－n－オクタンスルホネート、1，8－ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1，8－ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ－n－ブタンスルホネート、1，8－ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ－n－オクタンスルホネート等を挙げることができる。

[0146] これらの他の酸発生剤のうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス(４－ｔ－ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、シクロヘキシル・２－オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・２－オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、２－オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

[0147] トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボジイミド、ノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボジイミド、パーフルオロ－ｎ－オクタンスルホニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボジイミド、Ｎ－ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、Ｎ－ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、Ｎ－ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、１，８－ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム－２－ビシクロ[２．２．１]ヘプター２－イル－１，１－ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム－２－ビシクロ[２．２．１]ヘプター２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、４－ブトキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロブタンスルホネート、４－ブトキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウム－２－ビシクロ[２．２．１]ヘプター２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート等が好ましい。なお、上記他の酸発生剤は、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。

[0148] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物が上記他の酸発生剤を含有する場合、本実施形態の感放射線性樹脂組成物によって形成したレジスト被膜の感度及び現像性を確保する観点から、他の酸発生剤の配合量は、一般式(１)で表される繰り返し単位を有する樹脂100質量部に対して、０．５～30質量部であることが好ましく、１～25

質量部であることが更に好ましい。上記含有量が0．5質量部未満であると、レジスト被膜の解像度が低下するおそれがある。一方、30質量部超であると、放射線の透明性が低下して、矩形のレジストパターンが得られ難くなるおそれがある。なお、他の酸発生剤の配合量は、一般式(1)で表される繰り返し単位100質量部に対して、70質量部以下であることが好ましく、0～50質量部であることが更に好ましく、0～30質量部であることが特に好ましい。

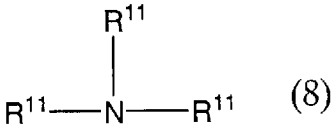
[0149] [1－4]その他の添加物:

本実施形態の感放射線性樹脂組成物には、更に必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤、アルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等の各種の添加剤を配合することができる。

[0150] 酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上する。また、レジストとしての解像度が更に向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物を得ることができる。

[0151] このような酸拡散制御剤としては、例えば、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(8)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(i)」と記す場合がある)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ii)」と記す場合がある)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物または重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(iii)」と記す場合がある)、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

[0152] [化63]



(8)

(前記一般式(8)において、R^{11}は相互に独立に水素原子、置換若しくは非置換の、直鎖状、分岐状または環状アルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、或いは置換若しくは非置換のアラルキル基を表す)

[0153] 上記一般式(8)のR^{11}の置換若しくは非置換の、直鎖状、分岐状または環状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、デシル基、ペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等が挙げられる。これらの中でも、ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

[0154] 上記一般式(8)のR^{11}の置換若しくは非置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基等が好ましい。

[0155] 上記一般式(8)のR^{11}の置換若しくは非置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、2－フェニルエチル基等が挙げられる。これらの中でも、ベンジル基等が好ましい。

[0156] 含窒素化合物(i)としては、具体的には、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、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)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、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)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、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類;アニリン、2，6－ジイソプロピルアニリン、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、ナフチルアミン等の芳香族アミン類、N－t－ブトキシカルボニル－4－ヒドロキシピペリジン、3－ピペリジノ－1，2－プロパンジオール等の脂環式アミン類を挙げることができる。

[0157] 含窒素化合物(ii)としては、例えば、エチレンジアミン、N，N，N'，N'－テトラメチ

ルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4，4’－ジアミノジフェニルメタン、4，4’－ジアミノジフェニルエーテル、4，4’－ジアミノベンゾフェノン、4，4’－ジアミノジフェニルアミン、2，2－ビス(4－アミノフェニル)プロパン、2－(3－アミノフェニル)－2－(4－アミノフェニル)プロパン、2－(4－アミノフェニル)－2－(3－ヒドロキシフェニル)プロパン、2－(4－アミノフェニル)－2－(4－ヒドロキシフェニル)プロパン、1，4－ビス〔1－(4－アミノフェニル)－1－メチルエチル〕ベンゼン、1，3－ビス〔1－(4－アミノフェニル)－1－メチルエチル〕ベンゼン、ビス(2－ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2－ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(iii)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2－ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

[0158] アミド基含有化合物としては、例えば、N－t－ブトキシカルボニルジ－n－オクチルアミン、N－t－ブトキシカルボニルジ－n－ノニルアミン、N－t－ブトキシカルボニルジ－n－デシルアミン、N－t－ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N－t－ブトキシカルボニル－1－アダマンチルアミン、N－t－ブトキシカルボニル－N－メチル－1－アダマンチルアミン、N，N－ジ－t－ブトキシカルボニル－1－アダマンチルアミン、N，N－ジ－t－ブトキシカルボニル－N－メチル－1－アダマンチルアミン、N－t－ブトキシカルボニル－4，4’－ジアミノジフェニルメタン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N，N，N’N’－テトラ－t－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，7－ジアミノヘプタン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，8－ジアミノオクタン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，9－ジアミノノナン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，10－ジアミノデカン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，12－ジアミノドデカン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－4，4’－ジアミノジフェニルメタン、N－t－ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N－t－ブトキシカルボニル－2－メチルベンズイミダゾール、N－t－ブトキシカルボニル－2－フェニルベンズイミダゾール等のN－t－ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N－メチルホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N－メチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N－メチ

ルピロリドン等を挙げることができる。

[0159] 含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2－フェニルベンズイミダゾール、ピロール、ピペリジン、ピリミジン等が挙げられる。

[0160] これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(i)、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等が好ましい。上記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0161] また、酸解離性基を有する脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を更に改善する作用を有する成分である。このような脂環族添加剤としては、例えば、1－アダマンタンカルボン酸t－ブチル、1－アダマンタンカルボン酸t－ブトキシカルボニルメチル、1，3－アダマンタンジカルボン酸ジ－t－ブチル、1－アダマンタン酢酸t－ブチル、1－アダマンタン酢酸t－ブトキシカルボニルメチル、1，3－アダマンタンジ酢酸ジ－t－ブチル等のアダマンタン誘導体類;デオキシコール酸t－ブチル、デオキシコール酸t－ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2－エトキシエチル、デオキシコール酸2－シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3－オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類;リトコール酸t－ブチル、リトコール酸t－ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2－エトキシエチル、リトコール酸2－シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3－オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類等を挙げることができる。なお、これらの脂環族添加剤は、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。

[0162] また、界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を有する成分である。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n－オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn－ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。また、市販品としては、以下全て商品名で、KP341(信越化学工業社製)、ポリフローNo. 75，同No. 95(共栄社化

学社製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352(トーケムプロダクツ社製)、メガファックスF171, 同F173(大日本インキ化学工業社製)、フロラードFC430, 同FC431(住友スリーエム社製)、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(旭硝子社製)等を挙げることができる。なお、これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0163] [2]感放射線性樹脂組成物の使用方法:

本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。即ち、本実施形態の感放射線性樹脂組成物によりレジスト被膜を形成すると、露光により、上述した一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂の酸発生成分(他の酸発生剤を配合した場合には、上記樹脂の酸発生成分及び他の酸発生剤)から発生した酸の作用によって、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、この露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

[0164] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、まず、上述した樹脂、及び必要に応じて上記他の酸発生剤を、上記溶剤に均一に溶解して予備組成物とした後、例えば、孔径200nm程度のフィルターでろ過することによって組成物溶液を得ることができる。なお、この際の溶剤の量は、全固形分の濃度が0．1～50質量%となるような量であることが好ましく、1～40質量%となるような量であることが更に好ましい。このような濃度とすることにより、ろ過を円滑に行うことができる。

[0165] 次に、得られた上記組成物溶液を、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する。その後、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という)を行った後、所定のレジストパターンを形成するように上記レジスト被膜に露光する。なお、その際に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシ

マレーザー（波長193nm）またはKrFエキシマレーザー（波長248nm）で代表される遠紫外線が好ましく、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）が好ましい。また、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という）を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、30～200℃であることが好ましく、50～170℃であることが更に好ましい。

[0166] なお、本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、そ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または無機系の反射防止膜を形成しておくこともできる。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば、特開平5－188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。なお、これらの技術を併用することもできる。

[0167] 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する。現像に使用される現像液としては、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、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1，8－ジアザビシクロ－[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。上記アルカリ性水溶液の濃度は、10質量%以下であることが好ましい。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%超であると、非露光部も現像液に溶解するおそれがある。

[0168] また、上記現像液には、例えば、有機溶媒を添加することもできる。上記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルi－ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3－メチルシクロペンタノン、2，6－ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類;メチルアルコール、エチルアルコール、n－プロピルアルコール、i－プロピルアルコール、n－ブチルアルコール、t－ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1，4－ヘキサンジオール、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n－ブチル、酢酸i－アミル等のエステル類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

[0169] なお、これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、上記アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下であることが好ましい。有機溶媒の使用量が100容量%超であると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、上記現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、上記現像液で現像した後、水で洗浄して乾燥することが好ましい。

実施例

[0170] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0171] 合成例で得られた樹脂の分子量(Mw、Mn)及びMw／Mnは、下記のようにして測定する。

[0172] [分子量(Mw、Mn)測定方法]:

樹脂の分子量(Mw、Mn)測定は、東ソー社製のGPCカラム(TSKgel α－2500、TSKgel α－M)を使用し、溶出溶媒としてLiBrを30mmol／lとH_3PO_4を10mmol／l溶解させたジメチルホルムアミドを流量1．0ミリリットル／分とし、カラム温度40℃の分析条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定する。検出器としては、MALLS(Wyatt社製、DAWN DSP、セルタイプK5、レーザー波長632．8nm)を用いる。

[0173] 実施例及び比較例で得られた感放射線性樹脂組成物の感度、解像度、DOF、及びLEFの各評価は下記のようにして行う。

[0174] [感度]:

実施例及び比較例に関して、ウエハー表面に77nmのARC29A(日産化学社製)膜を形成した基板を用い、組成物を基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、100℃、90秒でPBを行って形成した膜厚200nmのレジスト被膜に、Niko

n社製のフルフィールド縮小投影露光装置「S306C」(開口数0．75)を用い、マスクパターンを介して露光する。その後、110℃、90秒でPEBを行った後、2．38質量%のTMAH水溶液により、25℃で60秒現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成する。このとき、寸法100nmの1対1ラインアンドスペースのマスクを介して形成した線幅が、線幅100nmの1対1ラインアンドスペースに形成される露光量(J／m^2)を最適露光量とし、この最適露光量(J／m^2)を「感度」とする。

[0175] [解像度]:

上記最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法(μm)を解像度とする。

[0176] [LER]:

最適露光量にて解像した100nm1L／1Sパターンの観測において、日立社製の「測長SEM:S9220」にてパターン上部から観察し、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3シグマで評価する。LERの値が低い程、ラフネスが優れていることを示す。

[0177] [DOF]:

100nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を最適放射線照射量で焦点深度を－1．0μmから＋1．0μmまで0．05μm刻みでオフセットした条件でそれぞれ露光し、線幅が90nm(－10%)から110nm(＋10%)になる範囲(μm)をDOFとする。DOFの値が大きい程、焦点深度余裕に優れていることを示す。

[0178] (合成例1)

2Lの反応器に、窒素気流下で4－ブロモ－3，3，4，4－テトラフルオロブタン－1－オール151g(0．67モル)、アセトニトリル600mL、水600mL、炭酸水素ナトリウム112g(1．33モル／2．0当量)、亜ジチオン酸ナトリウム235g(1．35モル／2．0当量)を加え、室温で12時間攪拌した。反応液をアセトニトリル500mLで4回抽出し、得られた有機層を溶媒留去することによって、化合物(i)を得た。

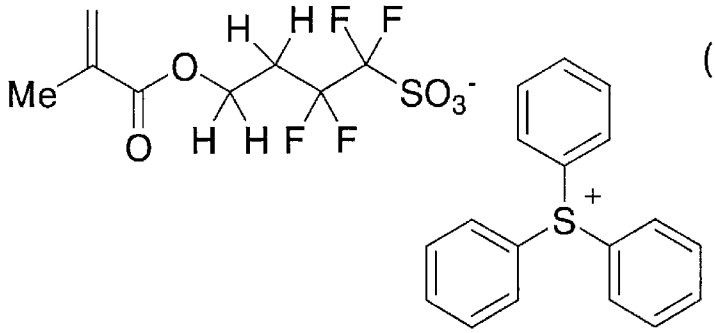
[0179] 得られた化合物(i)を120g(0．52モル)、水650mL、30%過酸化水素水74g(0．65モル／1．26当量)、タングステン酸二ナトリウム0．171g(0．00058モル／0．0011当量)を加え、室温で1時間攪拌した。反応液を減圧下加温して揮発成分を留去

し、乾固させ、化合物(ii)を得た。

[0180] 得られた化合物(ii)121g(純度78%、0.38モル)をジクロロメタン560gを用いて懸濁させ、トリフェニルスルホニウムクロリドの水溶液(トリフェニルスルホニウムクロリド115g(0.385モル/1.01当量)及び水450g)を室温で滴下した。この二層に分離した反応液を室温で激しく90分攪拌した後、有機層を分離し、得られた有機層を水250mLで4回洗浄した。有機層から揮発成分を留去し、乾固させ、化合物(iii)を得た。

[0181] 得られた化合物(iii)451g(0.92モル)、クロロホルム1.92kg、メタクリル酸無水物177g(1.15モル/1.24当量)、メタンスルホン酸53.7g(0.00056モル/0.00061当量)、ノンフレックスMBP(精工化学社製)(2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)0.65gを加え、45℃で6時間加熱攪拌した。反応液を冷却後、水1.5kgで7回洗浄し、有機層から揮発成分を減圧下加熱して留去し、得られた液体をジイソプロピルエーテル250gで3回洗浄した後乾燥して、下記式(M-3)で表される化合物(M-3)を得た。

[0182] [化64]



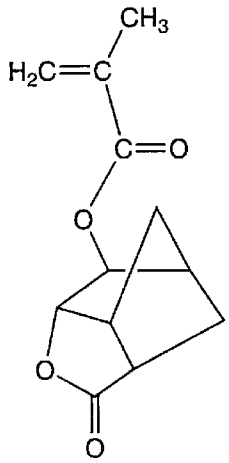
(M-3)

[0183] (合成例2)

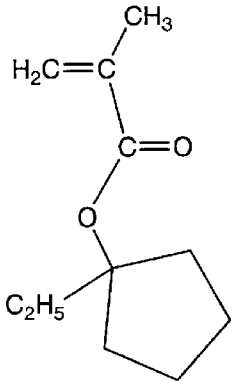
下記式(M-1)で表される化合物(M-1)10.98g(52モル%)、下記式(M-2)で表される化合物(M-2)7.96g(46モル%)、上記化合物(M-3)1.06g(2モル%)を2-ブタノン60gに溶解した。一方、AIBN0.78gを投入した単量体溶液を準備し、20gの2-ブタノンを投入した100mlの3つ口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を反応釜に滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始

時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷により30℃以下に冷却し、冷却後、100gの2－プロパノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。

[0184] [化65]



（M－1）



（M－2）

[0185] ろ別した白色粉末を500gの2－プロパノールにてスラリー状で2回洗浄した。その後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た（10g、収率68％）。この重合体は、上記[分子量（Mw、Mn）測定方法]によって測定した結果、Mwが11900、Mw／Mn＝1．27であり、^{13}C－NMR分析の結果、化合物（M－1）由来の繰り返し単位：化合物（M－2）由来の繰り返し単位：化合物（M－3）由来の繰り返し単位の含有比率が64．3：33．5：2．2（モル％）の共重合体であった。この共重合体を樹脂（A－1）とする。

[0186] （合成例3）

表1に示すようにモノマー及び開始剤仕込みを変えた以外は、合成例2と同様にして、樹脂（A－2）を得た。樹脂（A－2）中の各繰り返し単位の含有割合、樹脂（A－2）のMw及びMw／Mnは、それぞれ、化合物（M－1）由来の繰り返し単位／化合物（M－2）由来の繰り返し単位／化合物（M－3）由来の繰り返し単位＝60．9／35．0／4．1、Mw＝12800、Mw／Mn＝1．19であった。

[0187] （合成例4）

表1に示すようにモノマー及び開始剤仕込み(配合量)を変えた以外は、合成例2と同様にして、樹脂(R－1)を得た。樹脂(R－1)中の各繰り返し単位の含有割合、樹脂(R－1)のMw及びMw／Mnは、それぞれ、化合物(M－1)由来の繰り返し単位／化合物(M－2)由来の繰り返し単位／化合物(M－3)由来の繰り返し単位＝60．5／39．5／0、Mw＝11600、Mw／Mn＝1．21であった。

[0188] [表1]

	モノマー(単量体)					
	種類	配合量(モル%)	種類	配合量(モル%)	種類	配合量(モル%)
合成例2	M-1	52	M-2	46	化合物(1)	2
合成例3	M-1	50	M-2	46	化合物(1)	4
合成例4	M-1	50	M-2	50	-	-

[0189] [感放射線性樹脂組成物溶液の調製]:

(実施例1)

上記樹脂(A－1)50部、上記樹脂(A－2)50部、酸拡散制御剤としてN－t－ブトキシカルボニル－4－ヒドロキシピペリジン(表2中(D－1)と示す)1．10部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(表2中(C－1)と示す)1400部、及び溶剤としてシクロヘキサノン(表2中(C－2)と示す)600部を混合して均一溶液とした後、孔径200nmのメンブランフィルターでろ過して、感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。この感放射線性樹脂組成物溶液を用いて上記各評価を行った。

[0190] 本実施例の上記各評価の結果は、感度が440J／m^2であり、解像度が0．09μmであり、DOFが0．8であり、LEFが3．8であった。

[0191] (実施例2、比較例1)

表2に示す配合とした以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した後、上記各評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0192] [表2]

	樹脂				他の酸発生剤		酸拡散制御剤		溶剤			
	種類	配合量（部）	種類	配合量（部）	種類	配合量（部）	種類	配合量（部）	種類	配合量（部）	種類	配合量（部）
実施例1	A-1	50	A-2	50	—	—	D-1	1.10	C-1	1400	C-2	600
実施例2	A-1	50	A-2	50	B-1	1.0	D-1	1.40	C-1	1400	C-2	600
比較例1	R-1	100	—	—	B-1	4.0	D-1	0.80	C-1	1400	C-2	600

[0193] [表3]

	感度 (J/m^2)	解像度 (μm)	DOF (μm)	LER (nm)
実施例1	440	0.09	0.8	3.8
実施例2	450	0.09	0.7	3.7
比較例1	460	0.10	0.6	6.5

[0194] なお、表2中、「B－1」は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を示し、「B－2」はトリフェニルスルホニウムトリフルエロメタンスルホネートを示し、「D－2」は3－ピペリジノ(ピペリジノ)－1，2－プロパンジオールを示す。

[0195] 表3から明らかなように、実施例1、2の感放射線性樹脂組成物は、比較例1の感放射線性樹脂組成物に比べて、良好な評価結果を有することが確認できた。

[0196] 本発明の感放射線性樹脂組成物を用いることにより、活性光線、例えばKrFエキシマレーザー(波長248nm)或いはArFエキシマレーザー(波長193nm)に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストを良好に形成することができる。そして、形成された上記化学増幅型レジストは、高解像度で、特にDOFが広く、LERに優れるため、今後ますます微細化が進行すると予想さ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。

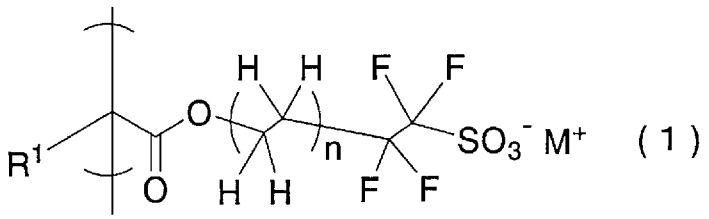
産業上の利用可能性

[0197] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に、化学増幅型レジストとして有用なポジ型感放射線性樹脂組成物及びネガ型感放射線性樹脂組成物として極めて好適に使用することができる。

請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂及び溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物。

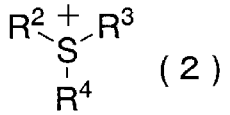
[化1]



(1)

(前記一般式(1)において、R^1は水素原子、フッ素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す。なお、前記アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていても良い。M^+は、下記一般式(2)で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式(3)で表されるヨードニウムカチオンを表し、nは1～5の整数を表す)

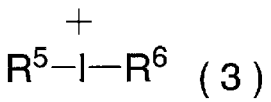
[化2]



(2)

(前記一般式(2)において、R^2、R^3及びR^4は相互に独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、または非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基、或いはR^2、R^3及びR^4のうちの2つ以上が前記一般式(2)中のイオウ原子を介して相互に結合して環を形成した基を表す)

[化3]



(3)

(前記一般式(3)において、R^5及びR^6は相互に独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～30の環状の1価の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30の

アリール基、または非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基、或いはR^5及びR^6が前記一般式(3)中のヨウ素原子を介して相互に結合して環を形成した基を表す)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/071850

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)
G03F7/004-7/18, C08F20/38

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-178317 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 July, 2006 (06.07.06), Full text (Family: none)	1
A	JP 2006-45311 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), Full text & CN 1993394 A & EP 1783148 A1 & US 2007/231708 A1 & WO 2006/13687 A1	1
A	JP 2005-84365 A (JSR Corp.), 31 March, 2005 (31.03.05), Full text (Family: none)	1

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 November, 2007 (29.11.07)	11 December, 2007 (11.12.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/071850

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 9-325497 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Full text & US 5945250 A	1
A	JP 2002-107929 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text & EP 1203659 A2 & EP 1602481 A1 & JP 2002-144750 A & JP 2002-174893 A & JP 2002-174895 A & US 6824946 B2 & US 6939658 B2	1
A	J.M.G. Cowie et al., "Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes", Solid State Ionics, 1999, Vol.123, p.233-242	1
A	JP 2007-197718 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 August, 2007 (09.08.07), Full text & KR 2007-69068 A & US 2007/149702 A1	1

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７１８５０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Int.Cl.　G03F7/004-7/18, C08F20/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2006-178317 A (信越化学工業株式会社) 2006.07.06, 全文 (ファミリーなし)	1
A	JP 2006-45311 A (東京応化工業株式会社) 2006.02.16, 全文 & CN 1993394 A & EP 1783148 A1 & US 2007/231708 A1 & WO 2006/13687 A1	1

☑ 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	国際調査報告の発送日
２９．１１．２００７	１１．１２．２００７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　2H　３２０９
倉持　俊輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2005-84365 A（ＪＳＲ株式会社） 2005.03.31, 全文（ファミリーなし）	1
A	JP 9-325497 A（富士写真フイルム株式会社） 1997.12.16, 全文 & US 5945250 A	1
A	JP 2002-107929 A（富士写真フイルム株式会社） 2002.04.10, 全文 & EP 1203659 A2 & EP 1602481 A1 & JP 2002-144750 A & JP 2002-174893 A & JP 2002-174895 A & US 6824946 B2 & US 6939658 B2	1
A	J.M.G. Cowie et al., “Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes”, Solid State Ionics, 1999, Vol.123, p.233-242	1
A	JP 2007-197718 A（住友化学株式会社） 2007.08.09, 全文 & KR 2007-69068 A & US 2007/149702 A1	1