

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5879719号
(P5879719)

(45) 発行日 平成28年3月8日(2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

| | | | | | |
|-----------------------------|--|------------|------|--|--|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | |
| G03F 7/039 (2006.01) | | G03F 7/039 | 601 | | |
| G03F 7/004 (2006.01) | | G03F 7/004 | 503A | | |
| | | G03F 7/004 | 501 | | |

請求項の数 7 (全 51 頁)

| | |
|--|--|
| <p>(21) 出願番号 特願2011-73725 (P2011-73725)</p> <p>(22) 出願日 平成23年3月29日 (2011. 3. 29)</p> <p>(65) 公開番号 特開2012-93706 (P2012-93706A)</p> <p>(43) 公開日 平成24年5月17日 (2012. 5. 17)</p> <p>審査請求日 平成25年8月8日 (2013. 8. 8)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2010-222549 (P2010-222549)</p> <p>(32) 優先日 平成22年9月30日 (2010. 9. 30)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p> <p>前置審査</p> | <p>(73) 特許権者 000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号</p> <p>(74) 代理人 100120329 弁理士 天野 一規</p> <p>(72) 発明者 芹澤 龍一 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内</p> <p>(72) 発明者 笠原 一樹 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内</p> <p>(72) 発明者 星子 賢二 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内</p> |
|--|--|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

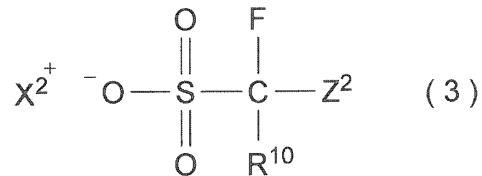
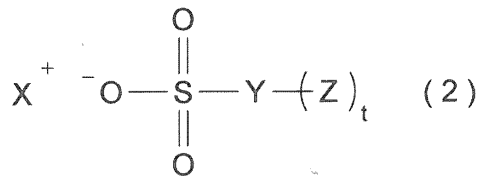
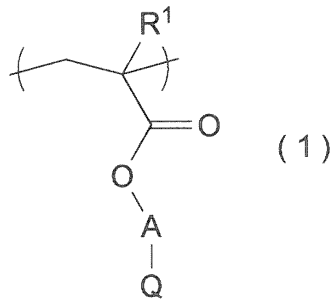
【請求項1】

[A] 下記式(1) で表される構造単位(I) と下記式(7 - 1) ~ (7 - 1 1) のいずれかで表される構造単位(I I I - 2) とを有する重合体、並びに

[B] 下記式(2) で表される化合物及び下記式(3) で表される化合物を含む酸発生体

を含有する感放射線性樹脂組成物。

【化1】

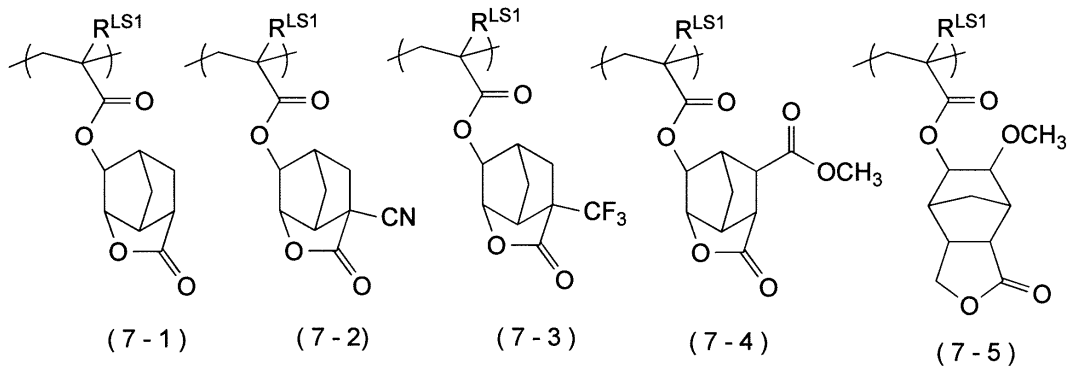


(式(1)中、R¹は水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。Qは1価のラクトン基である。上記ラクトン基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。Aは -CH₂CH₂O-*、又は -CH₂COO-*である。但し、*はラクトン基と結合する部位を示す。

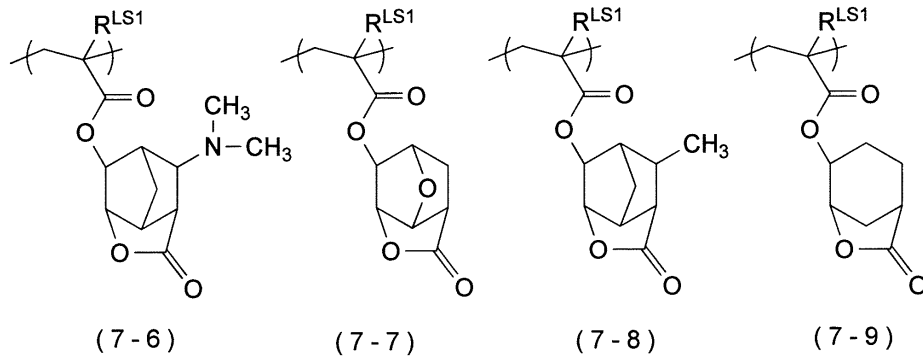
式(2)中、X⁺はオニウムカチオンである。Yはフッ素原子を含有しない直鎖状、分岐状又は環状のt+1価の脂肪族炭化水素基である。Zは水素原子又は1価の有機基である。tは1~3の整数である。但し、tが2以上の場合、複数のZは同一でも異なってもよい。

式(3)中、X²⁺は1価のオニウムカチオンである。R¹⁰はフッ素原子又は炭素数1~4の炭化水素基であり、この炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。Z²は水素原子又は1価の有機基である。)

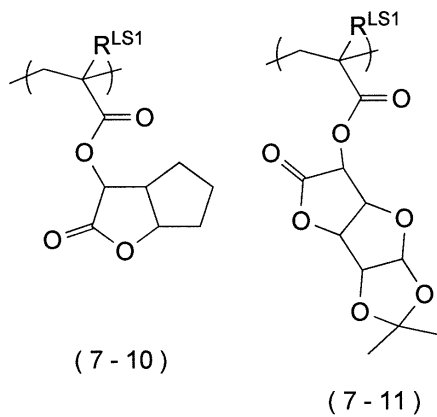
【化 2】



10



20



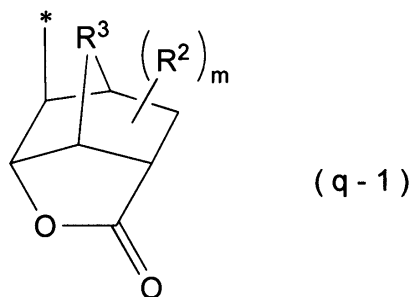
30

(式(7-1)~(7-11)中、 R^{LS1} は水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。)

【請求項 2】

上記構造単位(I)におけるQが下記式(q-1)で表される請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 3】



40

(式(q-1)中、 m は0~2の整数である。 R^2 はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、 $-COOR^4$ 、又は $-OC(=O)R^5$ であり、このアルキル基の

50

水素原子の一部又は全部はハロゲン原子又はヒドロキシル基で置換されていてもよい。mが2の場合、2つのR²は同一でも異なってもよい。R⁴及びR⁵はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基である。R³はメチレン基、炭素数2～5のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子であり、このアルキレン基は炭素鎖中に酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。*は上記式(1)中のAに結合する部位を示す。)

【請求項3】

[A]重合体が、酸解離性基を含む構造単位(II)をさらに有する請求項1又は請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】

[C]フッ素原子を含有する重合体をさらに含有する請求項1、請求項2又は請求項3に記載の感放射線性樹脂組成物。 10

【請求項5】

[D]酸拡散制御体をさらに含有する請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】

上記構造単位(I)の含有割合が、[A]重合体を構成する全構造単位に対して10モル%以上60モル%以下である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】

(1)請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布するレジスト膜形成工程、 20

(2)上記レジスト膜を露光する露光工程、及び

(3)露光された上記レジスト膜を現像する現像工程を有するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路素子等を製造する微細加工の分野において、より高い集積度を得るためにKrFエキシマレーザー(波長248nm)やArFエキシマレーザー(波長193nm)等に代表される波長のより短い放射線を使用したリソグラフィ技術の開発が行われている。このエキシマレーザー用のフォトリソグラフィ材料としては、通常、酸解離性基を有する成分と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤とを含有した化学増幅型レジストが用いられている。この化学増幅型レジストによると、上記放射線の照射により露光部に酸が発生し、この酸を触媒とする化学反応により、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度に差が生じパターンを形成させることができる。

【0003】

かかるArFエキシマレーザー等に対応するリソグラフィ材料としては、例えば、優れた解像性及び焦点深度が得られるものとして、ラクトン含有(メタ)アクリル系重合体を含む感放射線性樹脂組成物が知られている(特許文献1～3参照)。また、かかるリソグラフィ材料として、ポリマー主鎖とラクトン骨格の間にスペーサーを導入した特定のラクトン構造単位を含有する樹脂を用いたレジスト組成物が開発されており、解像力やラインエッジラフネスに加え、粗密依存性、露光マージン等の改良が検討されている(特許文献4～9参照)。

【0004】

しかしながら、更なるデバイスの微細化が進んでいる近年にあつては、上記従来の組成物では、それらの要求を十分に満たすことはできていない。そこで、ラインアンドスペースパターンでのLWR(Line Width Roughness)及び断面形状、並 50

びにコンタクトホールパターンでの狭ピッチにおけるCDU(Critical Dimension Uniformity)等を改良した感放射線性樹脂組成物、特に線幅45nm以下の液浸プロセスに適合可能な感放射線性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法の開発が急務になっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平9-90637号公報

【特許文献2】特開平10-274852号公報

【特許文献3】特開2000-26446号公報

【特許文献4】特開2005-352466号公報

【特許文献5】特開2004-210917号公報

【特許文献6】特開2008-31298号公報

【特許文献7】特開2003-5375号公報

【特許文献8】特開2003-255537号公報

【特許文献9】特開2003-252933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、その目的はラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状、並びにコンタクトホールパターンでの狭ピッチにおけるCDUに優れ、特に線幅45nm以下の液浸プロセスに適合できる感放射線性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

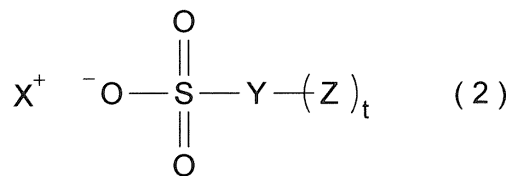
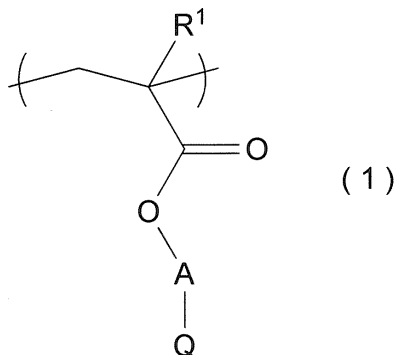
上記課題を解決するためになされた発明は、

[A]下記式(1)で表される構造単位(I)を有する重合体(以下、「[A]重合体」ともいう)、及び

[B]下記式(2)で表される化合物を含む酸発生体(以下、「[B]酸発生体」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、R¹は水素原子、メチル基、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。Aは炭素数1~4の2価の連結基である。Qは1価のラクトン基又はスルトン基である。上記ラクトン基及びスルトン基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

式(2)中、X⁺はオニウムカチオンである。Yはフッ素原子を含有しないt+1価の炭化水素基である。Zは水素原子又は1価の有機基である。tは1~3の整数である。但し、tが2以上の場合、複数のZは同一でも異なっていてもよい。)

【0008】

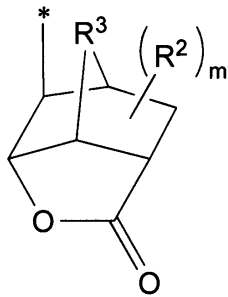
当該感放射線性樹脂組成物は、上記特定構造を有する〔A〕重合体及び〔B〕酸発生体を含有することで、形成されるレジスト膜のラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状に優れ、またコンタクトホールパターンでのCDUを満足する。その理由は必ずしも明らかではないが、〔A〕重合体はラクトン基又はスルトン基と、重合体分子鎖に結合したエステル基との間に、上記式(1)中のAで表される連結基を有しているため適度なスペースが確保され、それにより重合体の剛直性が適度に低下し、現像液等に対する親和性が高まり溶解性が向上すると同時に〔B〕酸発生体もレジスト膜中に分散し易くなり、結果として、得られるレジスト膜の上記特性が向上すること等が考えられる。

【0009】

上記構造単位(I)におけるQが下記式(q-1)で表されることが好ましい。

10

【化2】



(q-1)

20

(式(q-1)中、mは0~2の整数である。R²はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、-COOR⁴、又は-OC(=O)R⁵であり、このアルキル基の水素原子の一部又は全部はハロゲン原子又はヒドロキシル基で置換されていてもよい。mが2の場合、2つのR²は同一でも異なってもよい。R⁴及びR⁵はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基である。R³はメチレン基、炭素数2~5のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子であり、このアルキレン基は炭素鎖中に酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。*は上記式(1)中のAに結合する部位を示す。)

【0010】

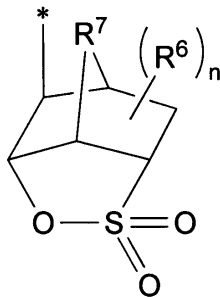
上記Qが上記式(q-1)で表されるラクトン基であると、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜は、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状により優れ、またコンタクトホールパターンでのCDUがさらに向上する。

30

【0011】

上記構造単位(I)におけるQは下記式(q-2)で表されることが好ましい。

【化3】



(q-2)

40

(式(q-2)中、nは0~2の整数である。R⁶はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、-COOR⁸、又は-OC(=O)R⁹であり、このアルキル基の水素原子の一部又は全部はハロゲン原子又はヒドロキシル基で置換されていてもよい。nが2の場合、2つのR²は同一でも異なってもよい。R⁸及びR⁹はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基である。R⁷はメチレン基、炭素数2~5のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子であり、上記アルキレン基は炭素鎖中に酸素原子又は硫黄原子を含ん

50

でいてもよい。*は上記式(1)中のAに結合する部位を示す。)

【0012】

上記Qが上記式(q-2)で表されるスルトン基であると、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜は、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状により優れ、またコンタクトホールパターンでのCDUがさらに向上する。

【0013】

上記構造単位(I)におけるAが、 $-CH_2CH_2O-*$ 、又は $-CH_2COO-*$ であることが好ましい。

(但し、*は上記ラクトン基又はスルトン基と結合する部位を示す。)

【0014】

上記Aが上記特定構造であると、[A]重合体において、ラクトン基又はスルホン基と重合体分子鎖に結合したエステル基との間に適度なスペースができる。それにより重合体の剛直性が好適に低下し、また現像液等に対する親和性がさらに高まって溶解性が向上するため、CDU等の特性がさらに向上すると考えられる。

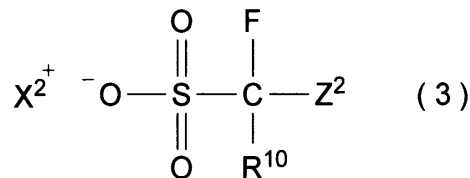
【0015】

[A]重合体は、酸解離性基を含む構造単位(II)をさらに有することが好ましい。このような構造単位(II)を有する[A]重合体を含有する当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜は、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状により優れ、またコンタクトホールパターンでのCDUがさらに向上する。

【0016】

[B]酸発生体が、下記式(3)で表される化合物をさらに含むことが好ましい。

【化4】



(X^{2+} はオニウムカチオンである。 R^{10} はフッ素原子又は炭素数1~4の炭化水素基であり、この炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 Z^2 は水素原子又は1価の有機基である。)

【0017】

[B]酸発生体が上記式(3)で表される化合物をさらに含むと、上記特定構造の2種類の酸発生剤を併用することになり、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜は、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状により優れ、またコンタクトホールパターンでのCDUをさらに向上することができる。

【0018】

当該感放射線性樹脂組成物は[C]フッ素原子を含有する重合体をさらに含有することが好ましい。当該感放射線性組成物が[C]重合体を含有することで、レジスト膜の疎水性が向上し、特に液浸露光を行った場合において物質溶出抑制に優れ、また、レジスト膜と液浸液との後退接触角を十分に高くでき、高速でスキャン露光した場合に水滴が残らない等の効果を奏する。その結果として当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜は、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状により優れ、またコンタクトホールパターンでのCDUがさらに向上する。

【0019】

本発明は、

- (1) 当該感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布するレジスト膜形成工程、
- (2) 上記レジスト膜を露光する露光工程、及び
- (3) 露光された上記レジスト膜を現像する現像工程、

10

20

30

40

50

を有するパターン形成方法を含む。

【0020】

本発明のパターン形成方法によれば、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状により優れ、またコンタクトホールパターンでのCDUがさらに向上し、リソグラフィ特性に優れる微細なレジストパターンを形成することができる。

【0021】

なお、本明細書にいう「感放射線性樹脂組成物」の「放射線」とは、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を含む概念である。

【発明の効果】

【0022】

本発明の感放射線性樹脂組成物によれば、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状、コンタクトホールパターンにおける狭ピッチでのCDU等のリソグラフィ特性に優れた微細なレジストパターンを形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

<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]重合体及び[B]酸発生体を含有する。また、[C]フッ素原子を含有する重合体を好適に含有できる。さらに、本発明の効果を損なわない限り[D]酸拡散制御体、[E]溶媒、その他の任意成分を含有できる。以下、各成分について詳述する。

【0024】

<[A]重合体>

当該感放射線性樹脂組成物が含有する[A]重合体は上記式(1)で表される構造単位(I)を有する。構造単位(I)はラクトン基又はスルトン基と、重合体分子鎖に結合したエステル基との間に上記Aで表される連結基を有しているため、[A]重合体の剛直性が適度に低下し、溶媒や現像液に対する親和性が高まり、溶解性が向上すると考えられる。また、同時に[B]酸発生体もレジスト膜中に分散し易くなり、結果として、得られるレジスト膜は、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状により優れ、またコンタクトホールパターンでの真CDUがさらに向上すると考えられる。[A]重合体は構造単位(II)をさらに有することが好ましい。また、必要に応じて構造単位(III)、構造単位(IV)を有してもよい。以下それぞれについて詳述する。

【0025】

[構造単位(I)]

構造単位(I)は上記式(1)で表される。上記式(1)中、R¹は水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。Aは炭素数1~4の2価の連結基である。Qは1価のラクトン基又はスルトン基である。上記ラクトン基及びスルトン基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

【0026】

上記式(1)中、Aで表す炭素数1~4の2価の連結基は、特に限定されるものではないが、下記式(4)で表される基が好ましい。



【0027】

上記式(4)中、R¹¹はメチレン基又は炭素数2~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基である。R¹²は単結合又はカルボニル基である。但し、*は式(1)中のQと結合する部位を示す。

【0028】

上記R¹¹としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。これらのうち、メチレン基、エチレン基が好ましい。また、上記Aとしては、-CH₂CH₂O-*、又は-CH₂COO-*が好ましい。

【0029】

10

20

30

40

50

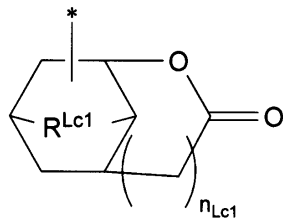
上記式(1)中、Qで表すラクトン基とはラクトン環の水素原子の1つを除いた基をいい、さらにラクトン環とは-O-C(O)-で表される構造を含む単環又は多環をいう。また、スルトン基とは、スルトン環の水素原子の1つを除いた基をいい、さらにスルトン環とは環状スルホネート構造を含む環をいう。

【0030】

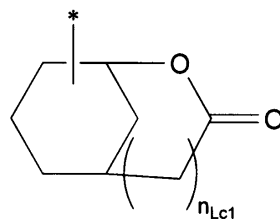
上記Qが表すラクトン基としては、例えば下記式(L-1)~(L-6)で示される基等が挙げられる。

【0031】

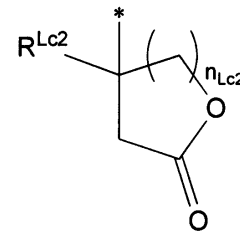
【化5】



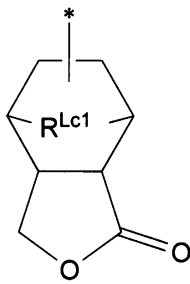
(L-1)



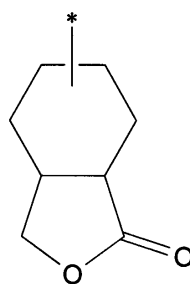
(L-2)



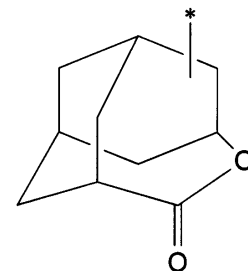
(L-3)



(L-4)



(L-5)



(L-6)

【0032】

上記式(L-1)~(L-6)中、 R^{Lc1} はメチレン基、炭素数2~5のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子である。 R^{Lc2} は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。 n_{Lc1} は0又は1である。 n_{Lc2} は0~3の整数である。*は上記式(1)中、Aに結合する部位を示す。なお、式(L-1)~(L-6)で表す基は置換基を有していてもよい。

【0033】

上記ラクトン基が有してもよい置換基としては、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基等が挙げられる。これらのうち、メチル基又はエチル基が好ましい。また、好ましい態様として、上記ラクトン環を含む1価の有機基がシアノ基以外の置換基で置換されているものを挙げることができる。さらに、別の好ましい態様として、上記ラクトン環を含む1価の有機基が全く置換基を有しないものが挙げられる。

【0034】

上記式(L-1)~(L-6)のうち、(L-1)で表すラクトン基が好ましく、(L-1)で表すラクトン基の中でも上記式(q-1)で表すラクトン基がより好ましい。

【0035】

上記式(q-1)中、mは0~2の整数である。 R^2 はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、 $-COOR^4$ 、又は $-OC(=O)R^5$ であり、このアルキル基の水素原子の一部又は全部はハロゲン原子又はヒドロキシル基で置換されていてもよい。mが2の場合、2つの R^2 は同でも異なってもよい。 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基である。 R^3 はメチレン基、炭素数2~5のアルキレン基、

10

20

30

40

50

酸素原子又は硫黄原子であり、このアルキレン基は炭素鎖中に酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。*は上記式(1)中のAに結合する部位を示す。

【0036】

上記R²が表す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、ブチル基等が挙げられる。

【0037】

上記R²が表す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。

【0038】

上記R²が表す-COOR⁴におけるR⁴、及び-OOC(=O)R⁵におけるR⁵のアルキル基としては、例えば上記R²が表すアルキル基として例示したものと同一基等を挙げることができる。

10

【0039】

上記R³が表すアルキレン基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

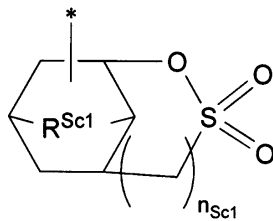
【0040】

上記式(1)中、Qが表すスルトン基としては、例えば下記式(S-1)~(S-6)で表す基等が挙げられる。

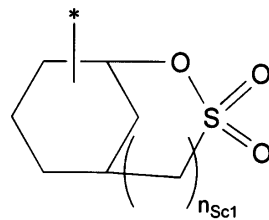
【0041】

【化6】

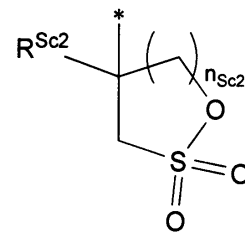
20



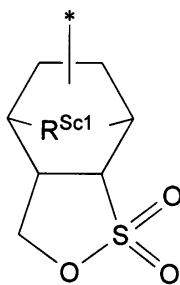
(S-1)



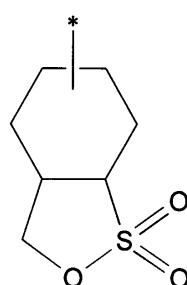
(S-2)



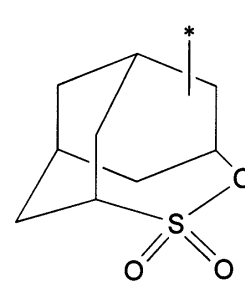
(S-3)



(S-4)



(S-5)



(S-6)

30

【0042】

式(S-1)~(S-6)中、R^{Sc1}はメチレン基、炭素数2~5のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子である。R^{Sc2}は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。n_{Sc1}は0又は1である。n_{Sc2}は0~3の整数である。*は上記式(1)中、Aに結合する部位を示す。なお、式(S-1)~(S-6)で示される基は置換基を有していてもよい。

40

【0043】

上記スルトン基が有してもよい置換基としては、上記ラクトン基が有してもよい置換基として例示したものと同様の基を挙げることができる。

【0044】

上記式(S-1)~(S-6)のうち、(S-1)で表すスルトン基が好ましく、(S

50

- 1) で表すスルトン基の中でも上記式 (q - 2) で表すスルトン基がより好ましい。

【 0 0 4 5 】

式 (q - 2) 中、n は 0 ~ 2 の整数である。R⁶ はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、- C O O R⁸、又は - O C (= O) R⁹ であり、このアルキル基の水素原子の一部又は全部はハロゲン原子又はヒドロキシル基で置換されていてもよい。n が 2 の場合、2 つの R² は同一でも異なってもよい。R⁸ 及び R⁹ はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基である。R⁷ はメチレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子であり、上記アルキレン基は炭素鎖中に酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。* は上記式 (1) 中の A に結合する部位を示す。

【 0 0 4 6 】

上記 R⁶ が表す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、ブチル基等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

上記 R⁶ が表す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。

【 0 0 4 8 】

上記 R⁶ が表す - C O O R⁸ における R⁸、及び - O C (= O) R⁹ における R⁹ のアルキル基としては、上記 R² が表すアルキル基として例示したものと同様の基を挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

上記 R⁷ が表すアルキレン基としては、上記 R⁷ が表すアルキレン基として例示したものと同一ものを挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

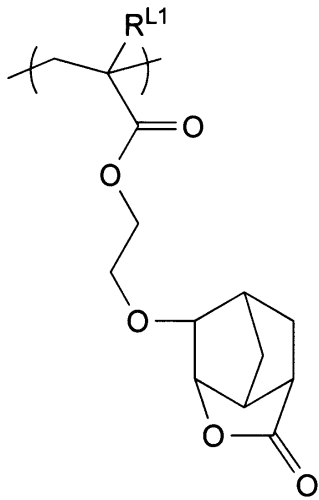
構造単位 (I) としては、例えば下記式で表す構造単位等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

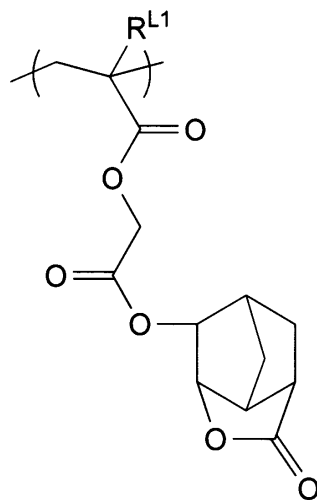
10

20

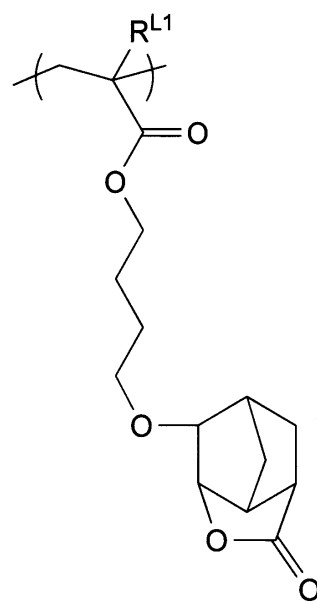
【化7】



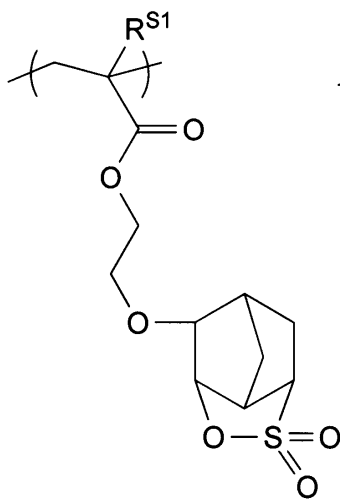
(1-1)



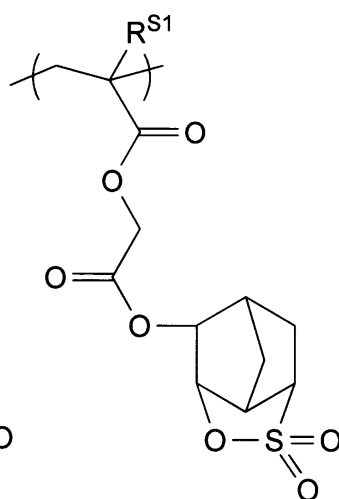
(1-2)



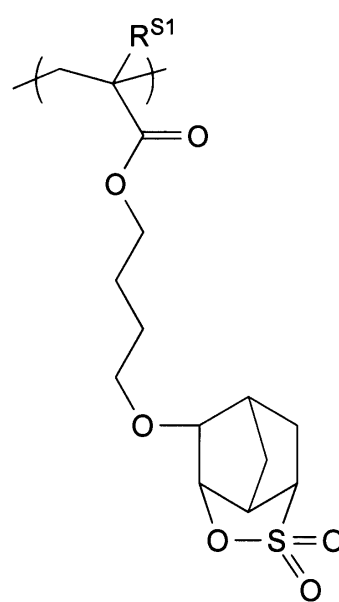
(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)

【0052】

上記式中、 R^{L1} 及び R^{S1} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0053】

これらのうち、(1-1)、(1-2)、(1-5) で表す構造単位が好ましい。

【0054】

構造単位 (I) の含有率として、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して5モル% ~ 70モル%が好ましく、10モル% ~ 60モル%がより好ましい。なお、[A] 重合体は、構造単位 (I) を1種、又は2種以上有してもよい。

【0055】

[構造単位 (II)]

[A] 重合体は酸解離性基を含む構造単位 (II) をさらに有することが好ましい。構造単位 (II) は、下記式 (5) で表される。

【0056】

10

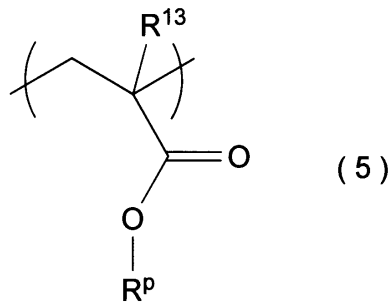
20

30

40

50

【化 8】



10

【0057】

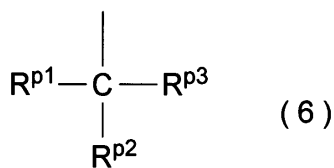
上記式(5)中、R¹³は水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。R^pは酸解離性基である。

【0058】

R^pで示される酸解離性基としては下記式(6)で表される基が好ましい。

【0059】

【化 9】



20

【0060】

上記式(6)中、R^{p1}は炭素数1~4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。R^{p2}及びR^{p3}はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数4~20の脂環式炭化水素基である。なお、R^{p2}及びR^{p3}は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を形成してもよい。

30

【0061】

上記R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}が表す炭素数1~4のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等が挙げられる。

【0062】

上記R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}が表す炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば

アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格等の有橋式骨格を有する多環の脂環式基；

シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン骨格を有する単環の脂環式基が挙げられる。また、これらの基は、例えば炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上で置換されていてもよい。

40

【0063】

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

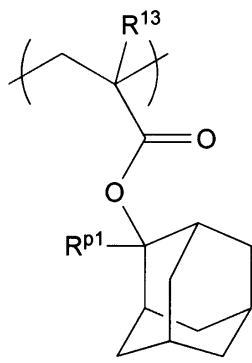
【0064】

構造単位(II)としては、例えば下記式(2-1)~(2-4)で表す構造単位等が挙げられる。

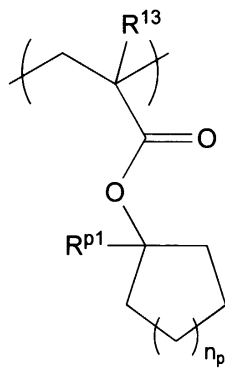
【0065】

50

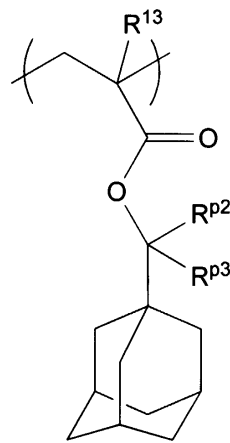
【化 10】



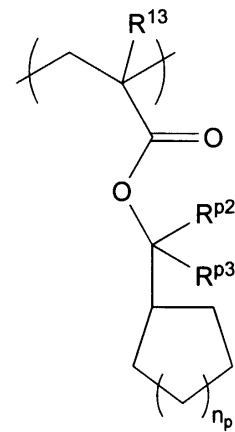
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

10

【0066】

上記式(2-1)~(2-4)中、 R^{13} は上記式(5)と同義である。 R^{p1} 、 R^{p2} 及び R^{p3} は上記式(6)と同義である。 n_p は1~3の整数である。

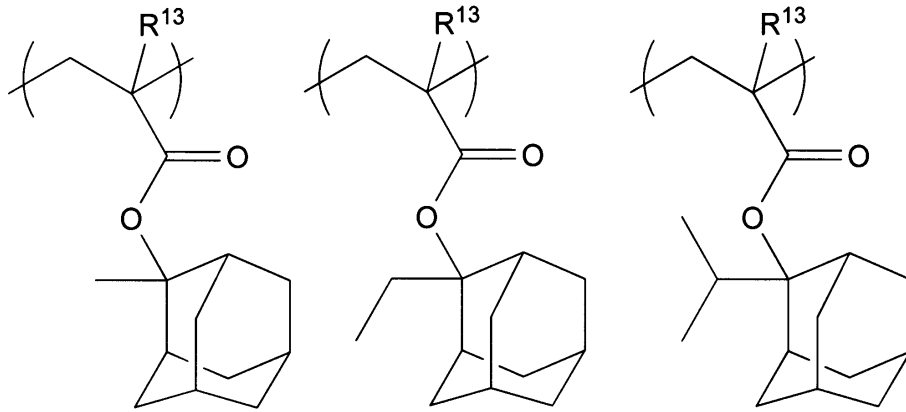
【0067】

上記式(5)又は(2-1)~(2-4)が表す構造単位としては、例えば下記式が表す構造単位等が挙げられる。

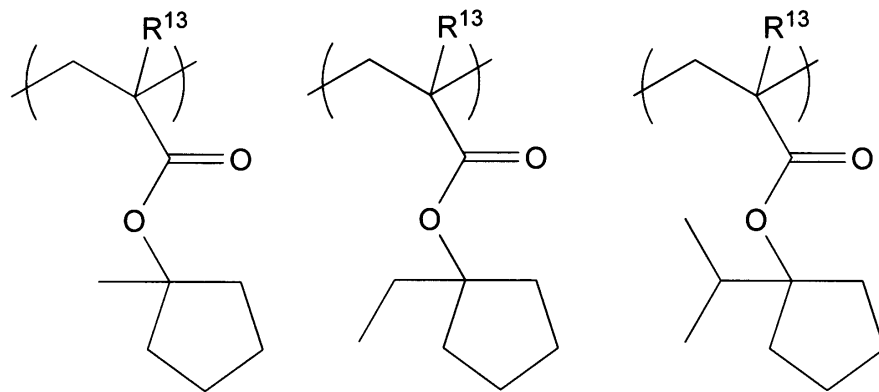
20

【0068】

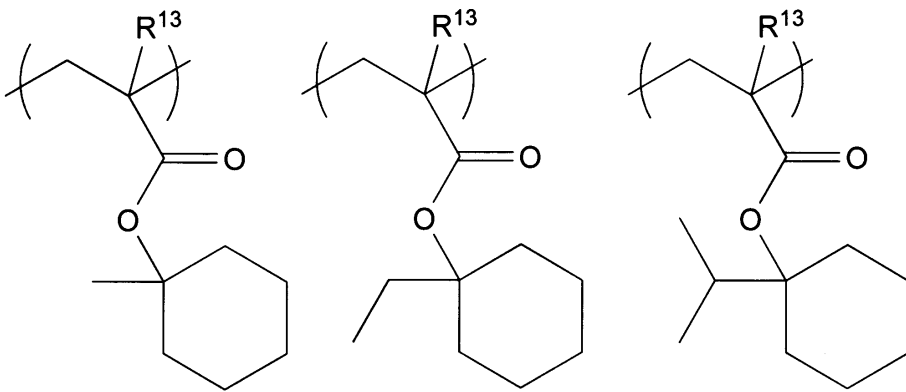
【化 1 1】



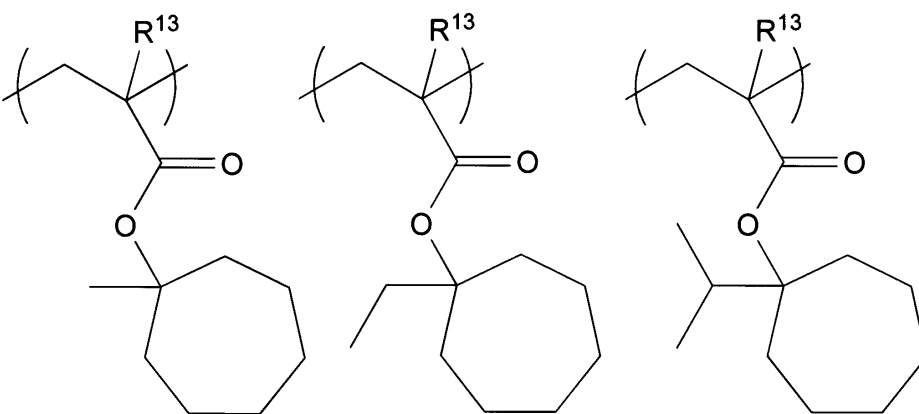
10



20

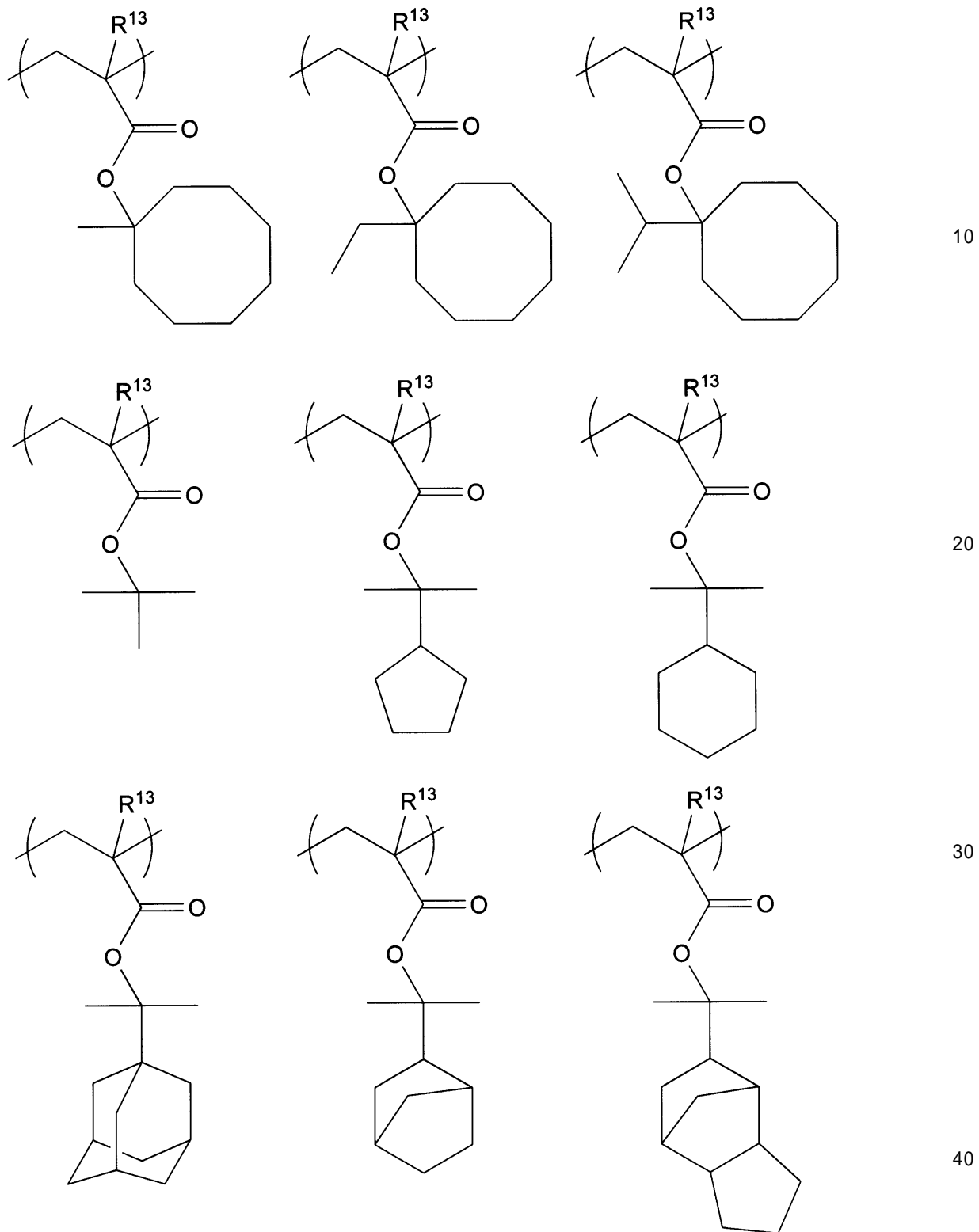


30



40

【化 1 2】



【0069】

上記式中、 R^{13} は上記式(5)と同義である。

【0070】

構造単位(II)の含有率としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して20モル%~60モル%が好ましい。なお、[A]重合体は構造単位(II)を1種、又は2種以上有してもよい。

【0071】

[構造単位 (I I I)]

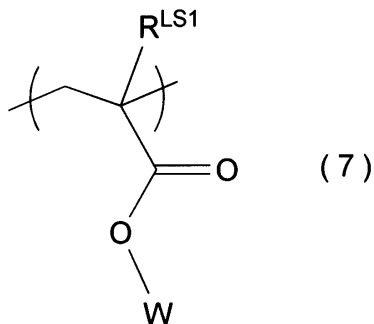
[A] 重合体は、ラクトン基又はスルトン基を有する構造単位 (I I I) をさらに含むことができる。[A] 重合体がラクトン基又はスルトン基を有する構造単位 (I I I) をさらに含むことで、レジスト膜と基板との密着性等、レジスト基本特性をより向上できる。また、レジスト被膜の現像液への可溶性を高めることができる。なお、構造単位 (I I I) には、上記式 (1) で表される構造単位は含まれないものとする。

【 0 0 7 2 】

[A] 重合体は、上記式 (1) で表される構造単位 (I) と共に、下記式 (7) で表される構造単位 (I I I - 2) を有することがより好ましい。上記式 (1) で表される構造単位 (I) はラクトン環を含む有機基とエステル基との間に上記 A で表される基を有する。一方、構造単位 (I I I - 2) はエステル基にラクトン基が直接結合している。[A] 重合体がこれらの構造単位を両方含むと、両者のラクトン骨格部分が重合体鎖の周辺に分散して配置されるため、空間確保されると共に、重合体の剛直性が適度に低下する。その結果 [A] 重合体と現像液との親和性が向上し、現像液に対する溶解度が高まる。また上記と同様の理由により、例えば酸発生剤等から発生する酸と酸解離性基との反応等も促進される。これらの結果として、得られるパターンの解像性が上がると考えられる。なお、[A] 重合体は上記式 (1) で表される構造単位 (I) 及び構造単位 (I I I - 2) を有する際は、それぞれが含有するラクトン骨格を有する基が同一構造の基であることが好ましい。そうすることで、得られるレジスト膜のラインアンドスペースパターンでの L W R 及び断面形状により優れ、またコンタクトホールパターンでの真円性 C D U がさらに向上する。また、合成が容易であるという利点もある。

【 0 0 7 3 】

【 化 1 3 】



【 0 0 7 4 】

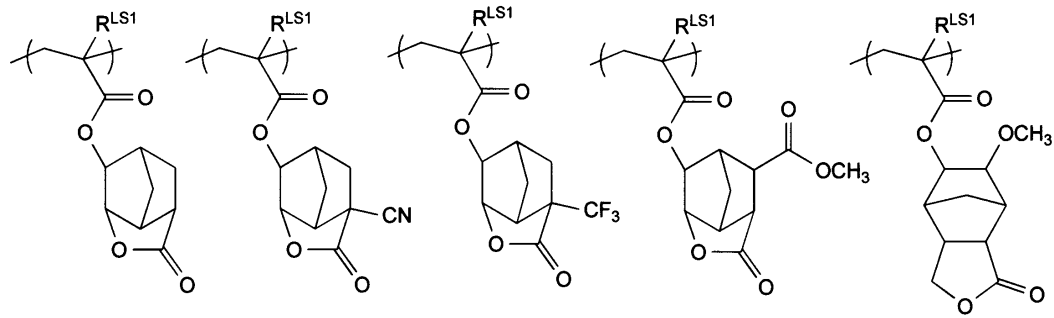
上記式 (7) 中、 $R^{L S 1}$ は水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。W はラクトン基又はスルトン基である。上記ラクトン基の水素原子の一部又は全部が置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 7 5 】

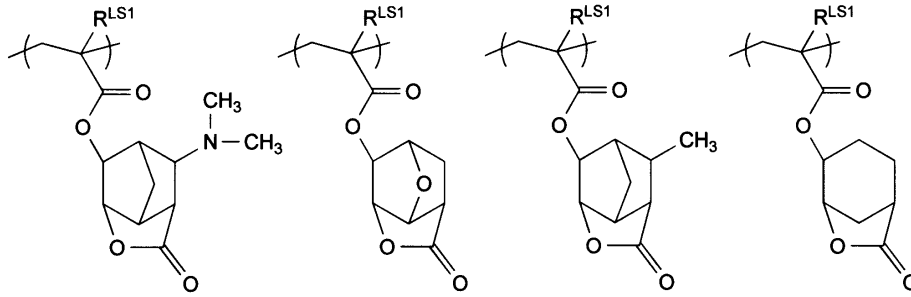
構造単位 (I I I) としては、例えば下記式で表される構造単位等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

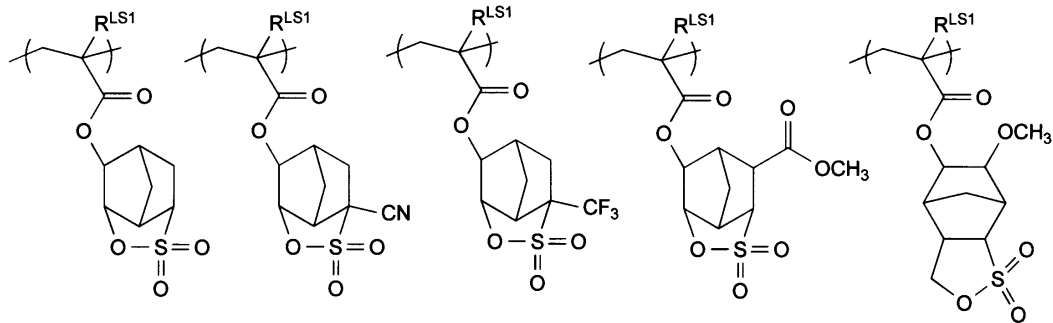
【化 1 4】



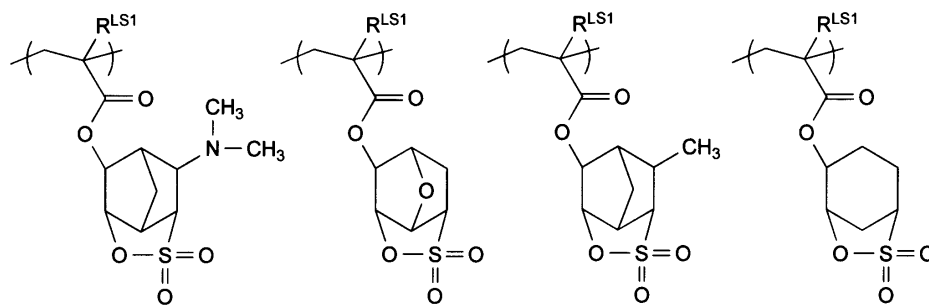
10



20

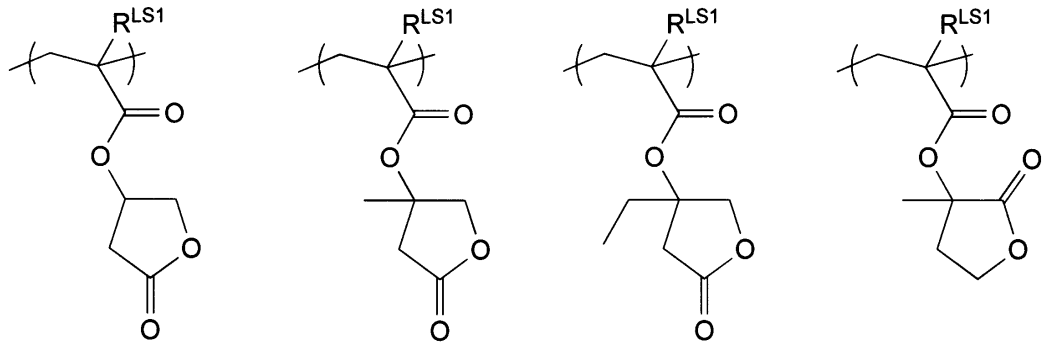


30

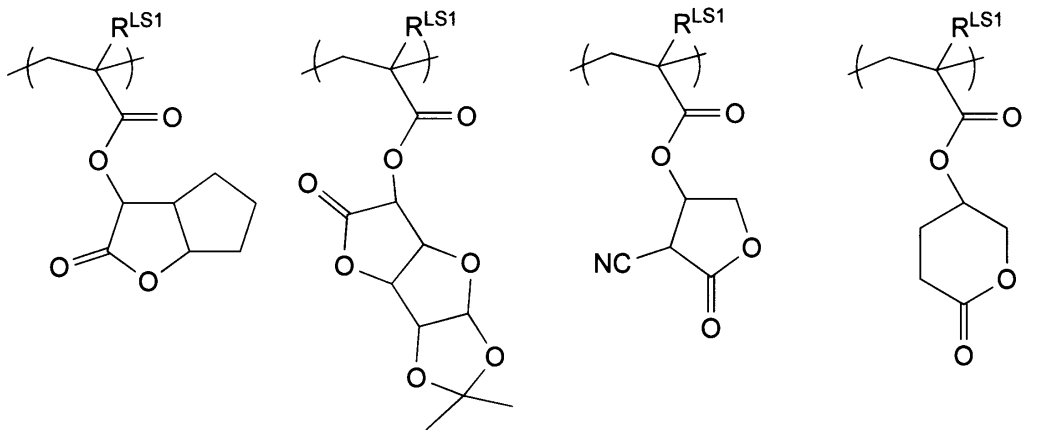


【 0 0 7 7 】

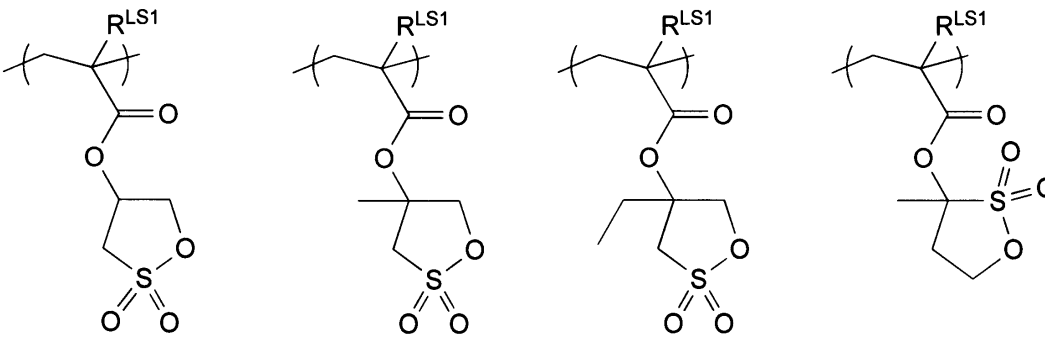
【化 1 5】



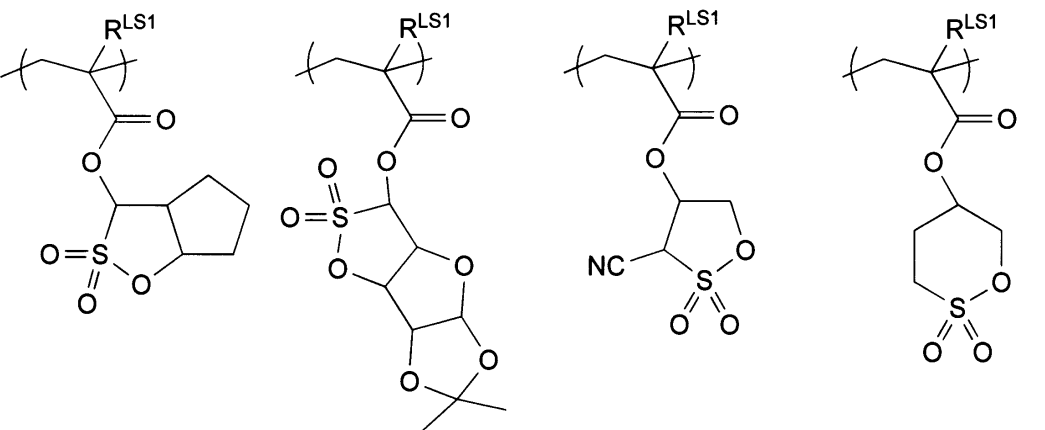
10



20



30



40

【0078】

上記式中、 R^{LS1} は上記式(7)と同義である。

【0079】

構造単位(III)の含有率としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して1モル%~60モル%が好ましく、5モル%~40モル%がより好ましい。構造単位(II

50

I) の含有割合が 1 モル% 未満であると、レジスト膜と基板との密着性等を向上できないおそれがある。一方、構造単位 (I I I) の含有割合が 6 0 モル% を超えるとパターン形成性が低下するおそれがある。なお、[A] 重合体は構造単位 (I I I) を 1 種、又は 2 種以上有していてもよい。

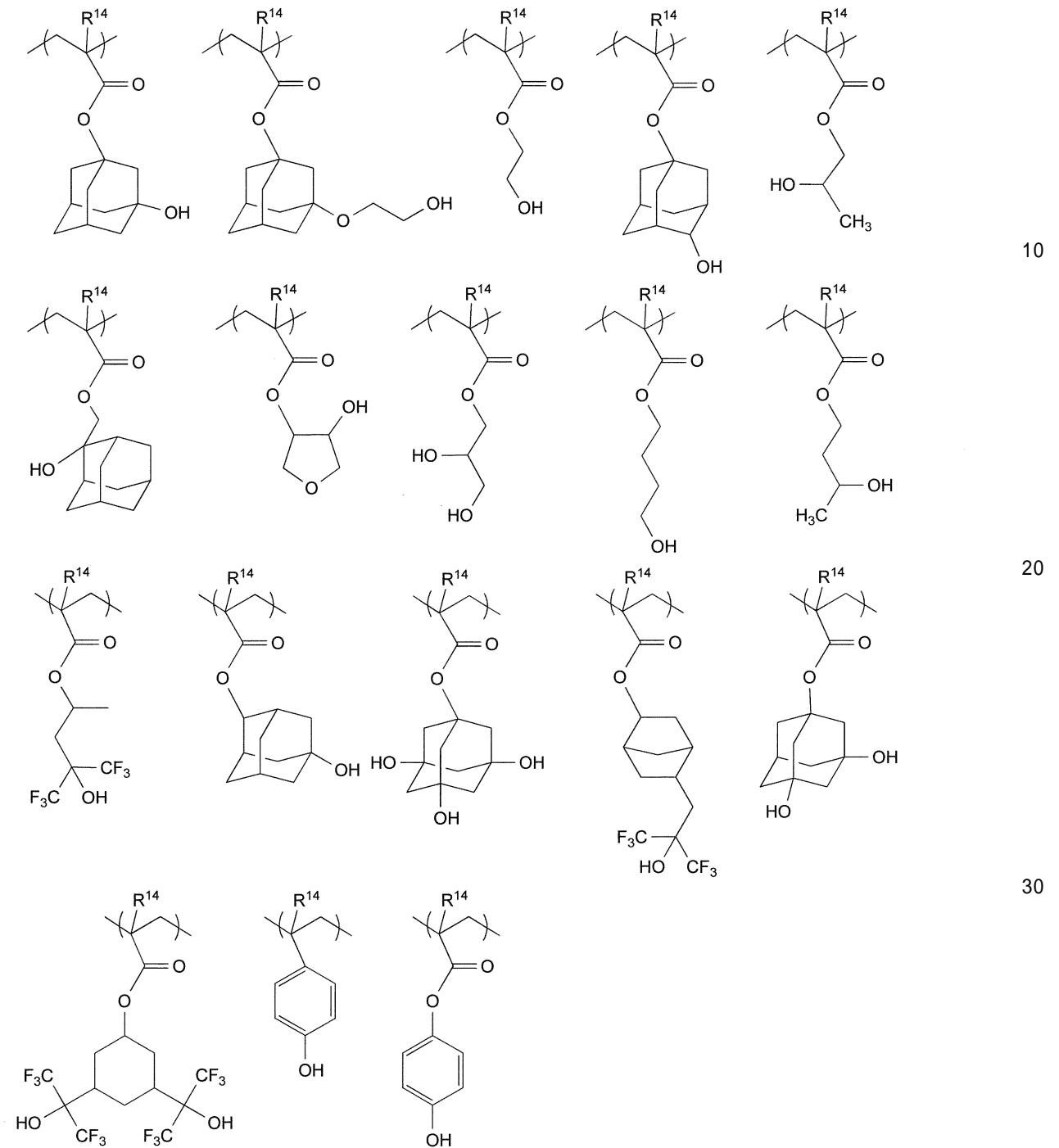
【 0 0 8 0 】

[構造単位 (I V)]

[A] 重合体は、下記式で示される水酸基を含む構造単位 (以下、「構造単位 (I V) 」と称することがある) 等をさらに有していてもよい。構造単位 (I V) としては、構造単位中に水酸基を有する限り、特に限定されない。構造単位中の水酸基の数は 1 個でもよく、2 個以上であってもよい。また、構造単位中の水酸基の位置も特に限定されない。構造単位 (I V) 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。

【 0 0 8 1 】

【化16】



【0082】

上記式中、R¹⁴は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

【0083】

構造単位(IV)の含有率としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して1モル%~50モル%が好ましく、5モル%~30モル%がより好ましい。なお、[A]重合体は構造単位(IV)を1種、又は2種以上有していてもよい。

【0084】

[A]重合体は、上記構造単位(I)~(IV)以外に、その他の構造単位を有することができる。例えば、カーボネート構造を有する構造単位等が挙げられる。

【0085】

10

20

30

40

50

< [A] 重合体の合成方法 >

[A] 重合体は、ラジカル重合等の常法に従って合成できる。合成方法としては、例えば、

単量体及びラジカル開始剤を含有する溶液を、反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法；

単量体を含有する溶液と、ラジカル開始剤を含有する溶液とを各別に、反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法；

各々の単量体を含有する複数種の溶液と、ラジカル開始剤を含有する溶液とを各別に、反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法等の方法が好ましい。なお、単量体溶液に対して、単量体溶液を滴下して反応させる場合、滴下される単量体溶液中の単量体量は、重合に用いられる単量体総量に対して30モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上が特に好ましい。

【 0 0 8 6 】

これらの方法における反応温度は開始剤種によって適宜決定すればよい。通常30 ~ 180 であり、40 ~ 160 が好ましく、50 ~ 140 がさらに好ましい。滴下時間は、反応温度、開始剤の種類、反応させる単量体等の条件によって異なるが、通常、30分~8時間であり、45分~6時間が好ましく、1時間~5時間がより好ましい。また、滴下時間を含む全反応時間も、滴下時間と同様に条件により異なるが、通常、30分~8時間であり、45分~7時間が好ましく、1時間~6時間がより好ましい。

【 0 0 8 7 】

上記重合に使用されるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)、2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2 - シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 等が挙げられる。これらの開始剤は単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【 0 0 8 8 】

重合溶媒としては、重合を阻害する溶媒 (重合禁止効果を有するニトロベンゼン、連鎖移動効果を有するメルカプト化合物等) 以外の溶媒であって、その単量体を溶解可能な溶媒であれば限定されない。重合溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル・ラクトン系溶媒、ニトリル系溶媒及びその混合溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独又は2種以上を併用できる。

【 0 0 8 9 】

重合反応により得られた樹脂は、再沈殿法により回収することが好ましい。すなわち、重合反応終了後、重合液を再沈溶媒に投入することにより、目的の樹脂を粉体として回収する。再沈溶媒としては、アルコール類やアルカン類等を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。再沈殿法の他に、分液操作やカラム操作、限外ろ過操作等により、単量体、オリゴマー等の低分子成分を除去して、樹脂を回収することもできる。

【 0 0 9 0 】

[A] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (M w) は、特に限定されないが、1, 000以上100, 000以下が好ましく、2, 000以上50, 000以下がより好ましく、3, 000以上10, 000以下が特に好ましい。なお、[A] 重合体の M w が1, 000未満であると、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向がある。一方、[B] 重合体の M w が500, 000を超えると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。

【 0 0 9 1 】

また、[A] 重合体の G P C によるポリスチレン換算数平均分子量 (M n) に対する M w の比 (M w / M n) は、通常、1以上5以下であり、1以上3以下が好ましく、1以上2以下がより好ましい。M w / M n をこのような範囲とすることで、フォトレジスト膜が解像性能に優れたものとなる。

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

本明細書のMw及びMnは、GPCカラム(東ソー社、G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするGPCにより測定した値をいう。

【0093】

< [B] 酸発生体 >

[B] 酸発生体は、露光により酸を発生する。その酸により[A]重合体中に存在する酸解離性基が解離し、その結果[A]重合体が現像液に溶解性となる。当該感光放射線性樹脂組成物における[B]酸発生体の含有形態としては、後述するような化合物の形態(以下、適宜「[B]酸発生剤」と称することがある)でも、カチオン、アニオン又はその両方が重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

10

【0094】

[B] 酸発生体は、上記式(2)で表される化合物を含む。

【0095】

上記式(2)中、 X^+ はオニウムカチオンである。Yはフッ素原子を含有しない $t+1$ 価の炭素水素基である。Zは水素原子又は1価の有機基である。tは1~3の整数である。但し、tが2以上の場合、複数のZは同一でも異なっていてもよい。

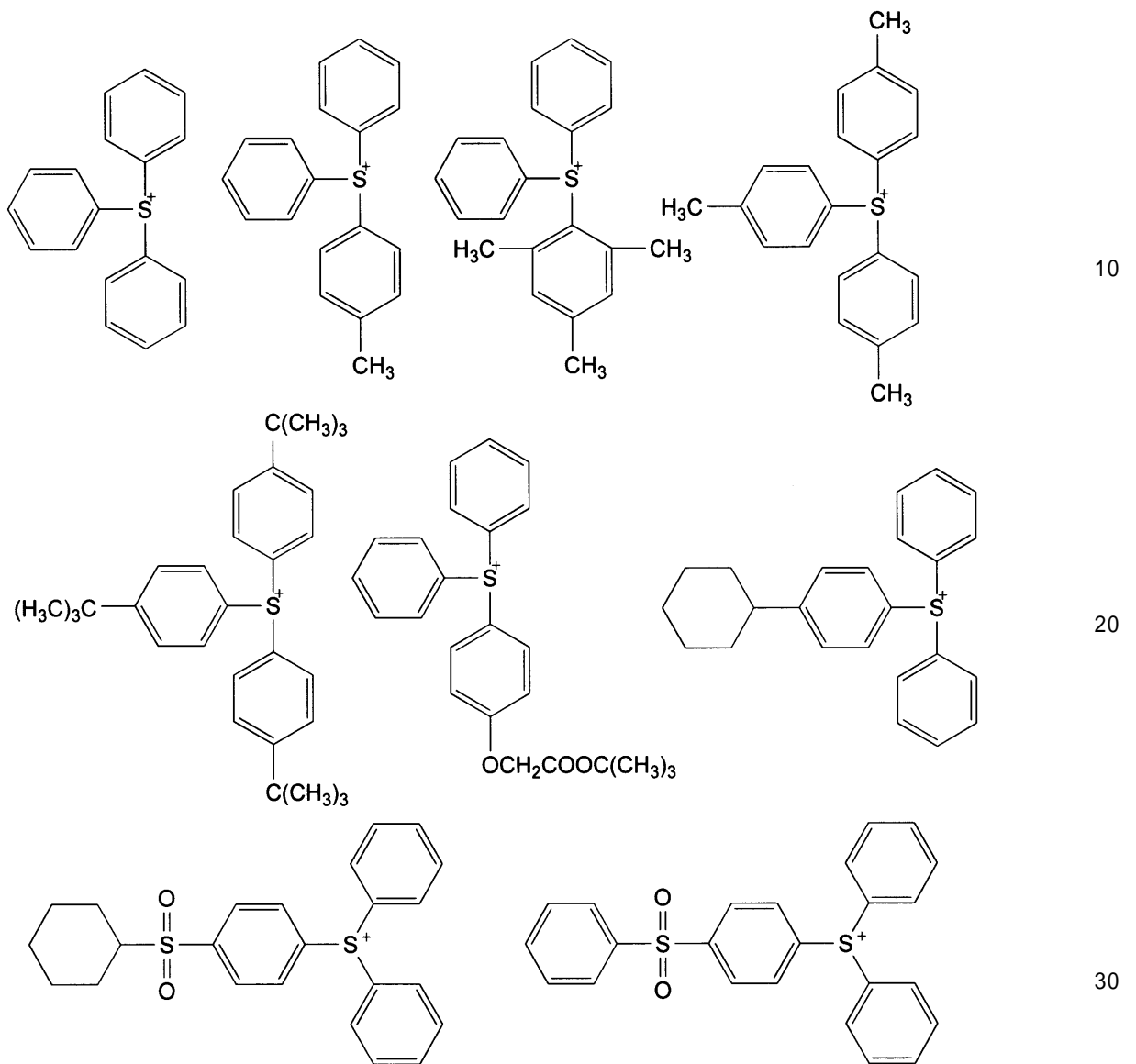
【0096】

上記式(2)中、 X^+ が表すオニウムカチオンとしては、例えばスルホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ピリジニウムカチオン等が挙げられる。これらのカチオンのうち、スルホニウムカチオンが好ましく、好ましい具体例としては下記式で表されるものが挙げられる。

20

【0097】

【化 17】



【0098】

上記式(2)中、Yが表す $t + 1$ 価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状又は環状の $t + 1$ 価の脂肪族炭化水素基、 $t + 1$ 価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【0099】

上記 $t + 1$ 価の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。これらのうち、エチレン基が好ましい。

【0100】

上記 $t + 1$ 価の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等から $t + 1$ 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

【0101】

上記式(2)中、Zが表す1価の有機基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等、及びアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等と、カルボキシル基、エーテル基、アミド基等と組み合わせてなる基等が挙げられる。

【0102】

上記式(2)で表される化合物におけるアニオンとしては、例えば下記式で表されるア

10

20

30

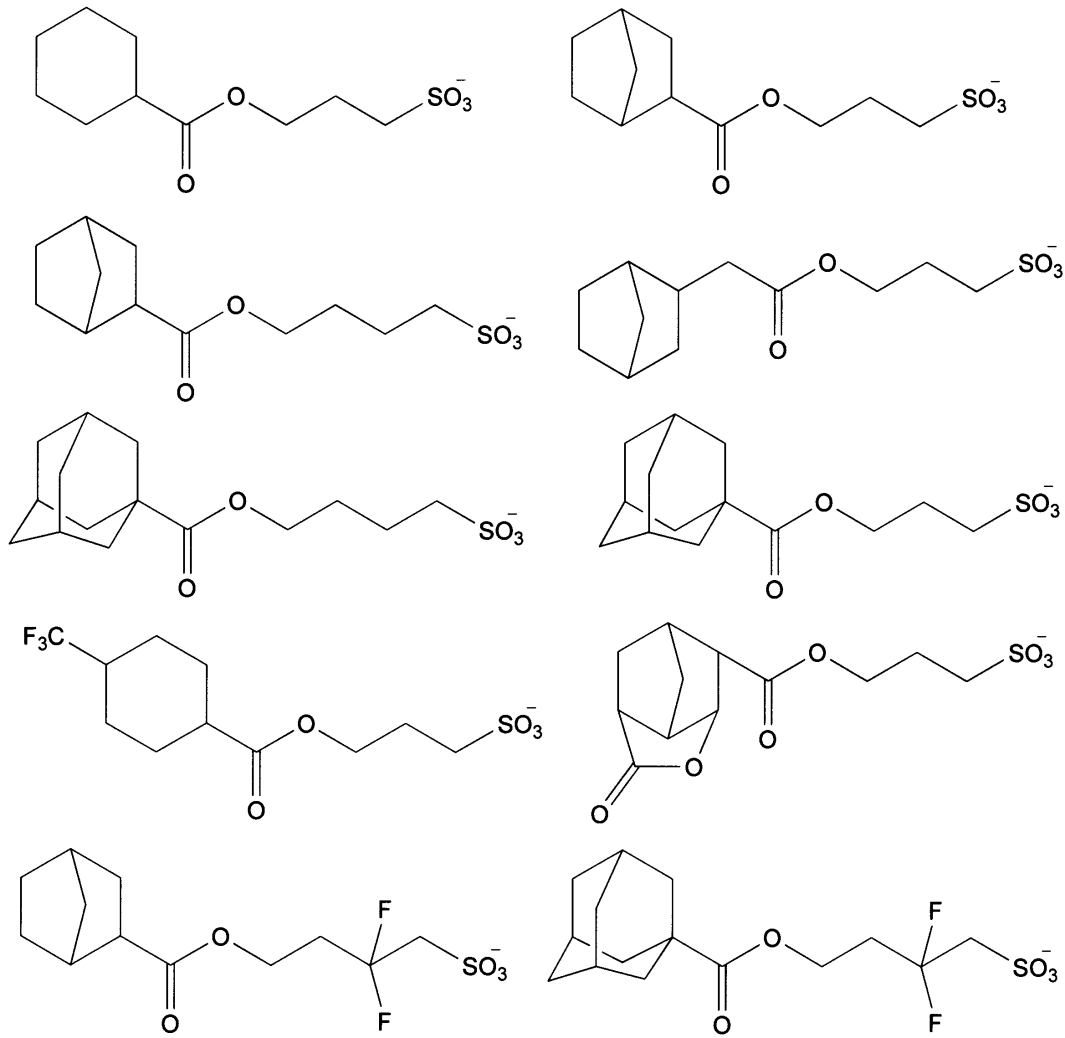
40

50

ニオン等が挙げられる。

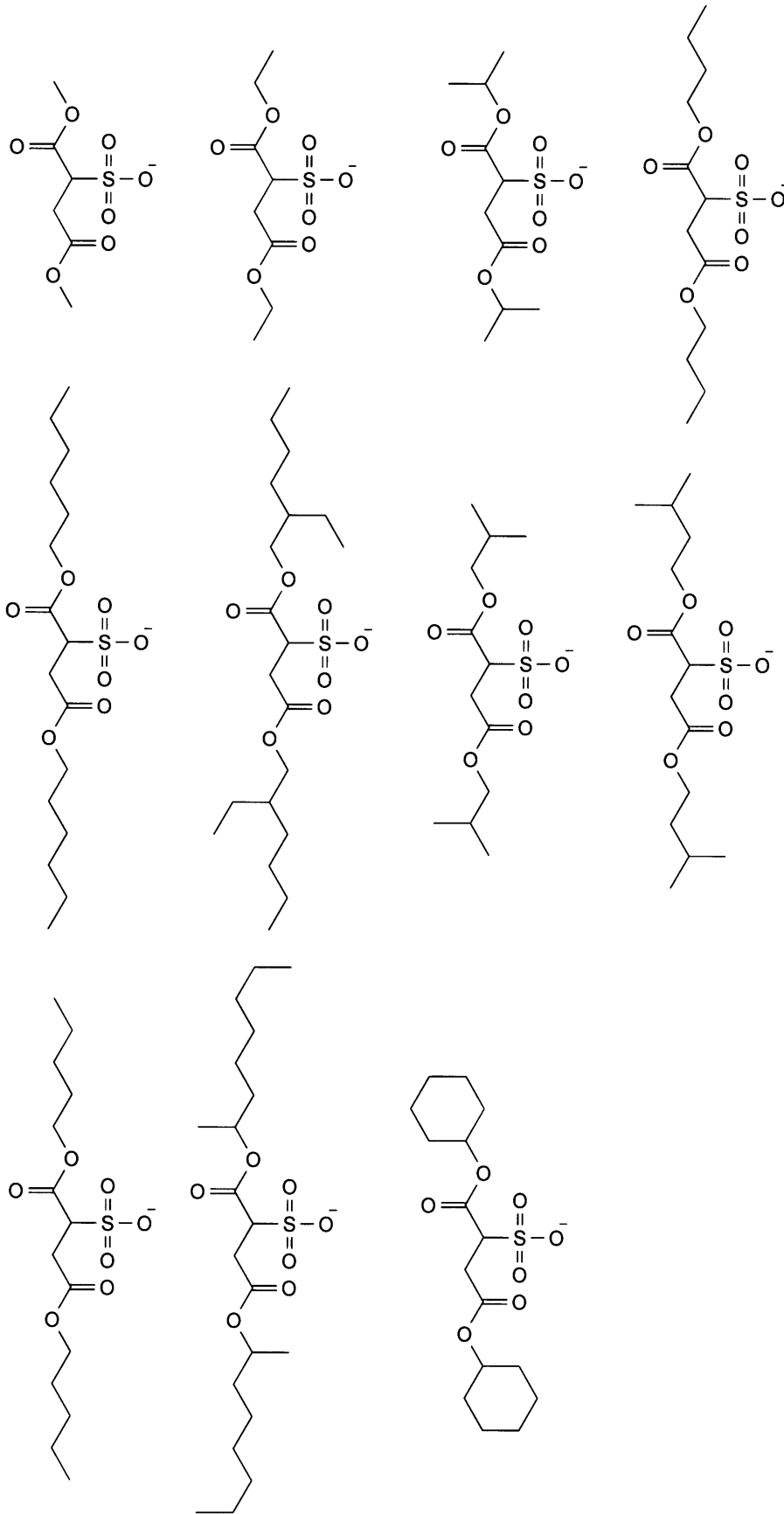
【0103】

【化18】



【0104】

【化 1 9】



10

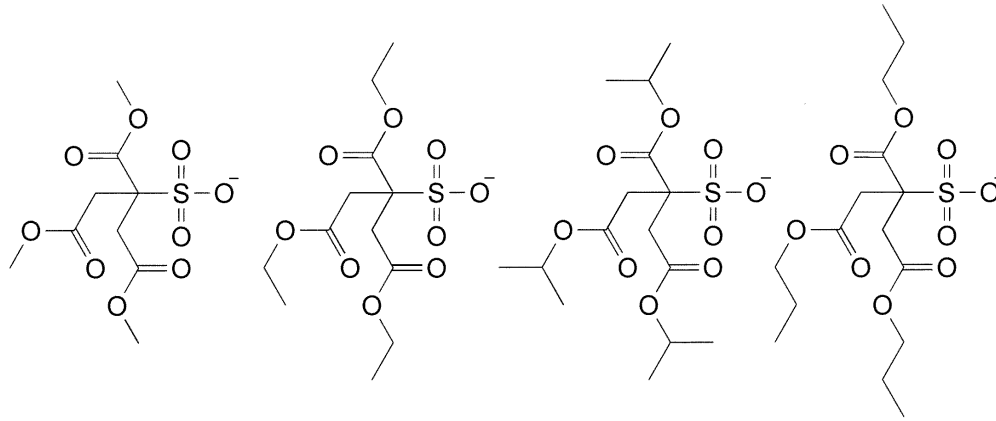
20

30

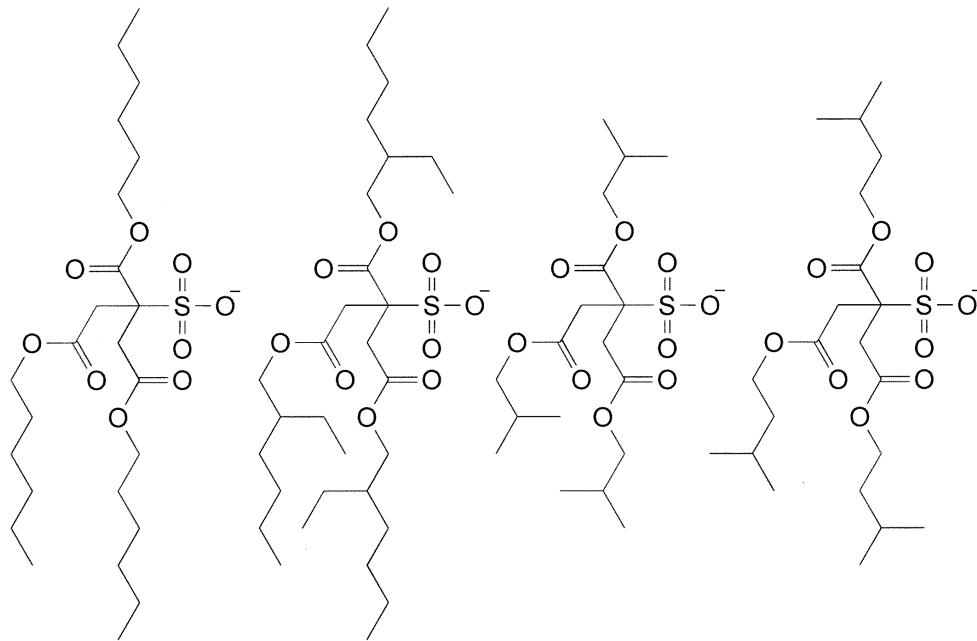
40

【 0 1 0 5 】

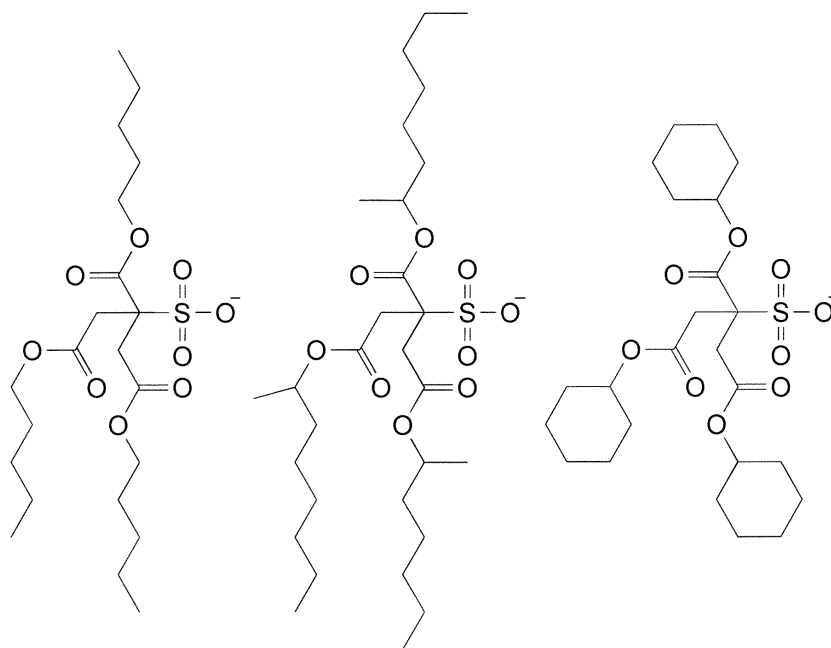
【化20】



10



20



30

40

【0108】

[B] 酸発生体は、上記式(3)で表される化合物をさらに含むことが好ましい。

【0109】

50

上記式(3)中、 X^2 はオニウムカチオンである。 R^{10} はフッ素原子又は炭素数1~4の炭化水素基である。上記炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 Z^2 は水素原子又は1価の有機基である。

【0110】

上記式(3)中、 X^2 が表すオニウムカチオンとしては、上記 X が表すオニウムカチオンとして例示したものと同等のオニウムカチオンを挙げることができる。これらのうち、スルホニウムカチオンが好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオンがより好ましい。

【0111】

上記式(3)中、 R^{10} が表す炭素数1~4の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

【0112】

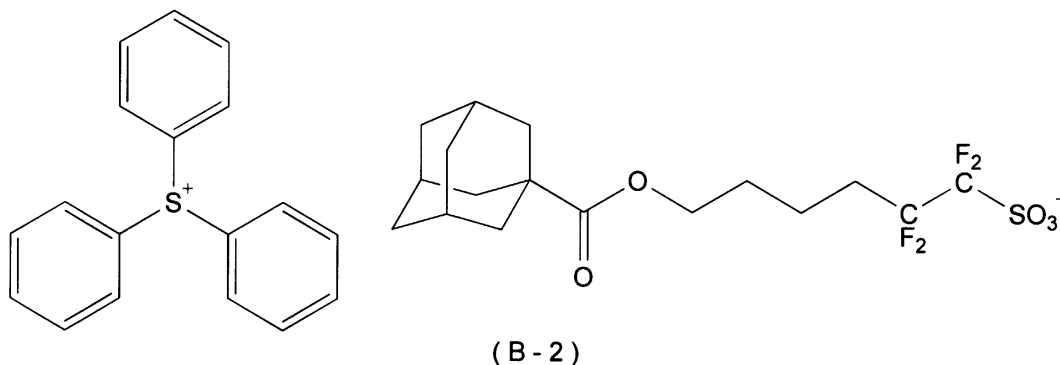
上記式(3)中、 Z^2 が表す1価の有機基としては、上記 Z が表す1価の有機基として例示したものと同様の基を挙げることができる。

【0113】

上記式(3)で表されるスルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-6-(1-アダマンタンカルボニロキシ)-ヘキサン-1-スルホネート等が挙げられる。これらのうち、トリフェニルスルホニウム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1,1,2,2-テトラフルオロ-6-(1-アダマンタンカルボニロキシ)-ヘキサン-1-スルホネートが好ましい。中でも、下記式で表されるトリフェニルスルホニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-6-(1-アダマンタンカルボニロキシ)-ヘキサン-1-スルホネートがより好ましい。

【0114】

【化22】



【0115】

また、[B]酸発生体としては、上記以外の化合物を含むことができる。例えばスルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。

【0116】

スルホンイミド化合物としては、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフ

10

20

30

40

50

ルオロ - n - ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) 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 - (3 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (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等を挙げることができる。これらのスルホニイミド化合物のうち、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が好ましい。

10

【 0 1 1 7 】

これらの [B] 酸発生剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。[B] 酸発生剤が酸発生剤である場合の使用量としては、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、[A] 重合体100質量部に対して、通常、0.1質量部以上20質量部以下、好ましくは5質量部以上18質量部以下である。また、上記式(2)で表される化合物としては、[A] 重合体100質量部に対して、通常、0.1質量部以上20質量部以下、好ましくは1質量部以上18質量部以下である。上記式(3)で表される化合物としては、[A] 重合体100質量部に対して、通常、1質量部以上20質量部以下、好ましくは5質量部以上15質量部以下である。この場合、[B] 酸発生剤の使用量が0.1質量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、所望のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

20

【 0 1 1 8 】

< [C] フッ素原子を含有する重合体 >

当該感放射線性樹脂組成物は、好適成分として [C] フッ素原子を含有する重合体 (以下、「[C] 重合体」ともいう) をさらに含有できる。当該感放射線性組成物が [C] 重合体を含有することで、レジスト膜の疎水性が向上し液浸露光を行った場合においても物質溶出抑制に優れ、また、レジスト膜と液浸液との後退接触角を十分に高くでき、高速でスキャン露光した場合に水滴が残らない等の効果を奏する為、当該感放射線性組成物の液浸露光用としての有用性が高まる。なお、[C] 重合体には、重合体 [A] は含まれないものとする。

30

【 0 1 1 9 】

[C] 重合体の態様としては、例えば

主鎖にフッ素化アルキル基が結合した構造 ;

側鎖にフッ素化アルキル基が結合した構造 ;

主鎖と側鎖とにフッ素化アルキル基が結合した構造が挙げられる。

【 0 1 2 0 】

主鎖にフッ素化アルキル基が結合した構造を与える単量体としては、例えば - トリフルオロメチルアクリレート化合物、 - トリフルオロメチルアクリレート化合物、
、
- トリフルオロメチルアクリレート化合物、1種類以上のビニル部位の水素がトリフルオロメチル基等のフッ素化アルキル基で置換された化合物等が挙げられる。

40

【 0 1 2 1 】

側鎖にフッ素化アルキル基が結合した構造を与える単量体としては、例えばノルボルネン等の脂環式オレフィン化合物の側鎖がフッ素化アルキル基やその誘導体であるもの、アクリル酸又はメタクリル酸の側鎖がフッ素化アルキル基やその誘導体のエステル化合物、1種類以上のオレフィンの側鎖 (二重結合を含まない部位) がフッ素化アルキル基やその誘導体であるもの等が挙げられる。

【 0 1 2 2 】

主鎖と側鎖とにフッ素化アルキル基が結合した構造を与える単量体としては、例えば

50

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

【0123】

[C]重合体は、下記式(8)で示される(c1)構造単位及び/又は式(9)で示される(c2)構造単位を有することが好ましく、また(c1)構造単位及び(c2)構造単位以外の「他の構造単位」を有してもよい。以下、各構造単位を詳述する。

10

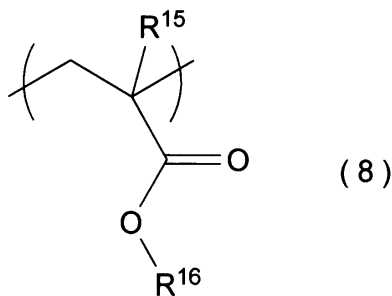
【0124】

[(c1)構造単位]

(c1)構造単位は下記式(8)で示される構造単位である。

【0125】

【化23】



20

【0126】

上記式(8)中、R¹⁵は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R¹⁶はフッ素原子を有する炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はフッ素原子を有する炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、上記アルキル基及び脂環式炭化水素基は、水素原子の一部又は全部が置換されていてもよい。

30

【0127】

上記炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

【0128】

炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロペンチル基、シクロペンチルプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクチルメチル基等が挙げられる。

【0129】

(c1)構造単位を与える単量体としては、例えばトリフルオロメチル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロn-プロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロi-プロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロn-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロi-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロt-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ)プロピル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ)ペンチル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ)ヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ)プロピル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ)ペンタ(メ

40

50

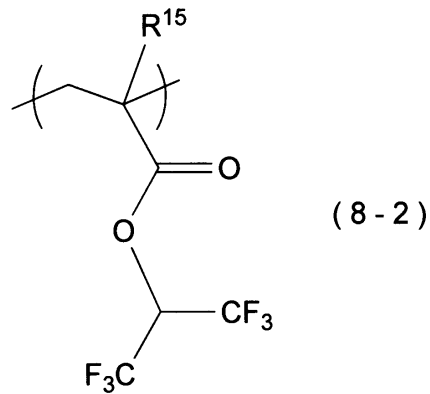
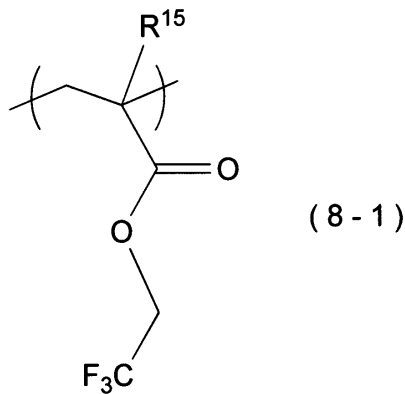
タ) アクリレート、1 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ヘプタデカフルオロ) デシル (メタ) アクリレート、1 - (5 - トリフルオロメチル - 3, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 6 - オクタフルオロ) ヘキシル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0130】

(c1) 構造単位としては、例えば下記式(8-1)及び(8-2)で示される構造単位が挙げられる。

【0131】

【化24】



10

20

【0132】

式(8-1)及び(8-2)中、R¹⁵は上記式(8)と同義である。

【0133】

(c1) 構造単位の含有率としては[C]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%~70モル%が好ましく、20モル%~50モル%がより好ましい。なお[B]重合体は、(c1)構造単位を1種又は2種以上有してもよい。

【0134】

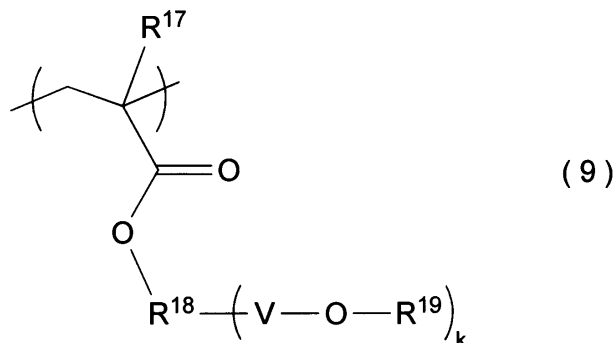
[(c2) 構造単位]

(c2) 構造単位は、下記式(9)で示される構造単位である。

30

【0135】

【化25】



40

【0136】

上記式(9)中、R¹⁷は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R¹⁸は(k+1)価の連結基である。Vはフッ素原子を有する2価の連結基である。R¹⁹は水素原子又は1価の有機基である。kは1~3の整数である。但し、kが2又は3の場合、複数のV及びR¹⁹はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

【0137】

上記式(9)中、R¹⁸が示す(k+1)価の連結基としては、例えば炭素数1~30

50

の直鎖状又は分岐状の炭化水素基、炭素数 3 ~ 30 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又はこれらの基と酸素原子、硫黄原子、エーテル基、エステル基、カルボニル基、イミノ基及びアミド基からなる群より選ばれる 1 種以上の基とを組み合わせた基が挙げられる。また、上記 (k + 1) 価の連結基は置換基を有していてもよい。

【0138】

炭素数 1 ~ 30 の直鎖状又は分岐状の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、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン、イコサン、トリアコンタン等の炭化水素基から (k + 1) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

【0139】

炭素数 3 ~ 30 の脂環式炭化水素基としては、例えば

シクロプロパン、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、シクロデカン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の単環式飽和炭化水素；

シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロデカジエン等の単環式不飽和炭化水素；

ビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン、ビスシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン、トリシクロ [3 . 3 . 1 . 1³ . 7] デカン、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカン、アダマンタン等の多環式飽和炭化水素；

ビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプテン、ビスシクロ [2 . 2 . 2] オクテン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デセン、トリシクロ [3 . 3 . 1 . 1³ . 7] デセン、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデセン等の多環式炭化水素基から (m + 1) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

【0140】

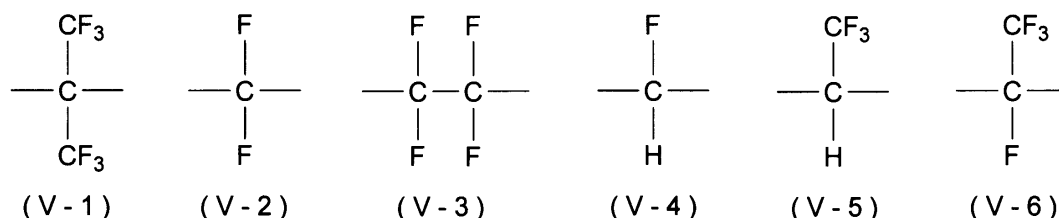
炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ピレン、ピセン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメン等の芳香族炭化水素基から (m + 1) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

【0141】

上記式 (9) 中、V が示すフッ素原子を有する 2 価の連結基としては、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 2 の 2 価の直鎖状炭化水素基が挙げられる。V としては、例えば下記式 (V - 1) ~ (V - 6) で示される構造等が挙げられる。

【0142】

【化 26】



【0143】

V としては、上記式 (V - 1) 及び (V - 2) で示される構造が好ましい。

【0144】

上記式 (9) 中、R¹⁹ が示す有機基としては、例えば炭素数 1 ~ 30 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基、炭素数 3 ~ 30 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又はこれらの基と酸素原子、硫黄原子、エーテル基、エステル基、カルボニル基、イミノ基及びアミド基からなる群より選ばれる 1 種以上の基とを組み合わせた基が挙げら

10

20

30

40

50

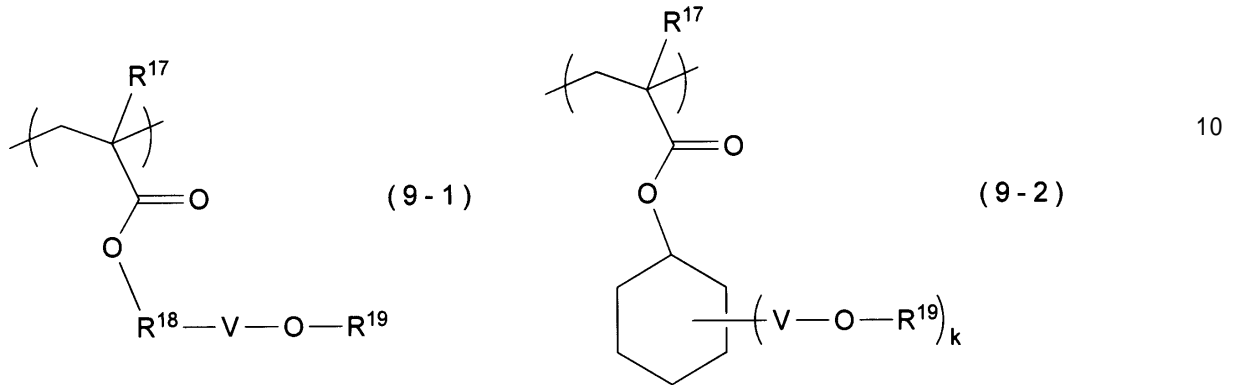
れる。

【0145】

上記(c2)構造単位としては、例えば下記式(9-1)及び(9-2)で示される構造単位等が挙げられる。

【0146】

【化27】



【0147】

上記式(9-1)中、 R^{18} は炭素数1~20の2価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である。 R^{17} 、 V 及び R^{19} は上記式(9)と同義である

。

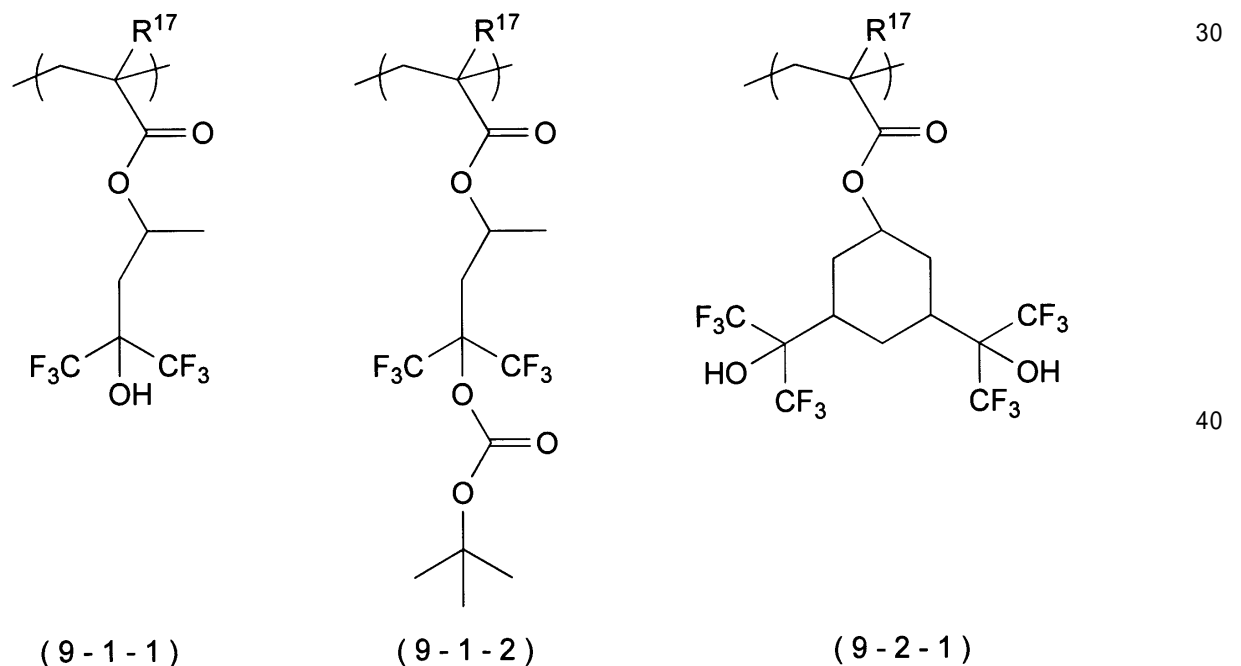
式(9-2)中、 R^{17} 、 V 、 R^{19} 及び k は上記式(9)と同義である。但し、 k が2又は3の場合、複数の V 及び R^{19} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0148】

上記式(9-1)及び式(9-2)で示される構造単位としては、例えば下記式(9-1-1)、式(9-1-2)及び式(9-2-1)で示される構造単位等が挙げられる。

【0149】

【化28】



【0150】

上記式(9-1-1)、(9-1-2)及び(9-2-1)中、 R^{17} は上記式(9)と同義である。

【0151】

10

20

30

40

50

(c2) 構造単位を与える単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸(1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-3-プロピル)エステル、(メタ)アクリル酸(1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-ブチル)エステル、(メタ)アクリル酸(1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-5-ペンチル)エステル、(メタ)アクリル酸(1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-ペンチル)エステル、(メタ)アクリル酸2-{[5-(1', 1', 1'-トリフルオロ-2'-トリフルオロメチル-2'-ヒドロキシ)プロピル]ビシクロ[2.2.1]ヘプチル}エステル等が挙げられる。

【0152】

10

(c2) 構造単位の含有率としては[C]重合体を構成する全構造単位に対して、20モル%~80モル%が好ましく、30モル%~70モル%がより好ましい。なお、[C]重合体は、(c2)構造単位を1種、又は2種以上を有してもよい。

【0153】

[C]重合体において、他の構造単位の含有率としては[C]重合体を構成する全構造単位に対して、通常90モル%以下であり、20モル%~80モル%が好ましく、30モル%~70モル%がより好ましい。なお、[C]重合体は、他の構造単位を1種、又は2種以上を有してもよい。

【0154】

[C]重合体の配合量としては、[A]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質量部が特に好ましい。0.1質量部未満であると、[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。

20

【0155】

[C]重合体におけるフッ素原子の含有割合としては、[A]重合体よりも大きいことが好ましい。[C]重合体におけるフッ素原子の含有割合としては、[C]重合体全量を100質量%として、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%~45質量%である。なお、このフッ素原子含有割合は¹³C-NMRにより測定することができる。[C]重合体におけるフッ素原子含有割合が[A]重合体よりも大きいものであると、[C]重合体及び[A]重合体を含有する感放射線性樹脂組成物によって形成されたフォト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くなる。上記の効果を十分に発揮するためには、上記[C]重合体におけるフッ素原子の含有割合と、上記[C]重合体におけるフッ素原子の含有割合との差が1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。

30

【0156】

< [C]重合体の合成方法 >

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

40

【0157】

上記重合に使用される溶媒としては、例えば

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

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

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；

クロロブタン類、ブ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

50

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、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0158】

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

10

【0159】

[C]重合体のMwとしては、1,000～50,000が好ましく、2,000～20,000がより好ましく、3,000～10,000が特に好ましい。[C]重合体のMwが1,000未満の場合、十分な後退接触角を得ることができない。一方、Mwが50,000を超えると、レジストとした際の現像性が低下する傾向にある。

【0160】

[C]重合体のMwとGPC法によるポリスチレン換算数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)としては、1～5が好ましく、1～4がより好ましい。

【0161】

<[D]酸拡散制御体>

20

[D]酸拡散制御体は、露光により[B]酸発生体から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏する。また、当該感放射線性樹脂組成物が[D]酸拡散制御体を含有することで、当該感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がより向上すると共に、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。さらに、プロセス安定性にも優れる。酸拡散制御体の当該感放射線性樹脂組成物における含有形態としては、遊離の化合物の形態(以下、適宜「[D]酸拡散制御剤」ともいう)でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

【0162】

30

[D]酸拡散制御剤としては、例えばアミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

【0163】

アミン化合物としては、例えばモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ(シクロ)アルキルアミン類；トリ(シクロ)アルキルアミン類；置換アルキルアニリン又はその誘導体；エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3-ビス(1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル)ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリジノン、2-キノキサリノール、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N,N',N''',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

40

【0164】

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基含有アミノ化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミ

50

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

【0165】

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。

【0166】

含窒素複素環化合物としては、例えばイミダゾール類；ピリジン類；ピペラジン類；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペリジンエタノール、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1-(4-モルホリニル)エタノール、4-アセチルモルホリン、3-(N-モルホリノ)-1,2-プロパンジオール、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。

10

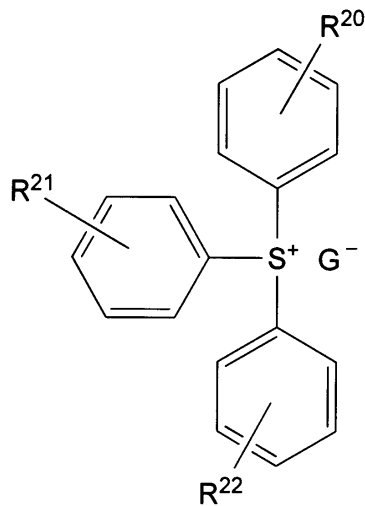
【0167】

また、[D]酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基の一例として、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物がある。オニウム塩化合物としては、例えば下記式(10)で示されるスルホニウム塩化合物、下記式(11)で表されるヨードニウム塩化合物が挙げられる。

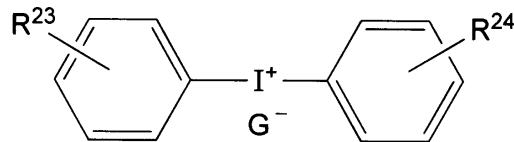
【0168】

【化29】

20



(10)



(11)

30

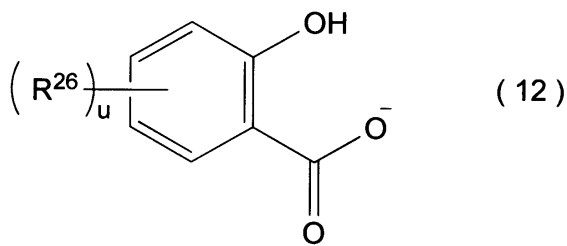
【0169】

上記式(10)及び式(11)中、 $R^{20} \sim R^{24}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。また、式(10)及び式(11)中、 G^- は OH^- 、 $R^{25}-COO^-$ 又は $R^{25}-SO_3^-$ である。但し、 R^{25} はアルキル基、アリール基、アルカリール基又は下記式(12)で示されるアニオンである。

40

【0170】

【化 3 0】



【 0 1 7 1 】

上記式(12)中、 R^{26} は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基である。uは1又は2である。

10

【 0 1 7 2 】

これらの[D]酸拡散抑制剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。[D]酸拡散制御剤の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して、10質量部未満が好ましい。合計使用量が10質量部を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向にある。

【 0 1 7 3 】

[[E] 溶媒]

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

20

【 0 1 7 4 】

アルコール系溶媒としては、例えば

メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、iso-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、tert-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、3-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ニルアルコール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール系溶媒；

30

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

40

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチル

50

エーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール部分エーテル系溶媒等が挙げられる。

【0175】

ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル - i s o - ブチルケトン、メチル - n - ペンチルケトン、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジ - i s o - ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン等のケトン系溶媒が挙げられる。

10

【0176】

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

【0177】

エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ - ブチロラクトン、 ϵ - バレロラクトン、酢酸n - プロピル、酢酸i s o - プロピル、酢酸n - ブチル、酢酸i s o - ブチル、酢酸s e c - ブチル、酢酸n - ペンチル、酢酸s e c - ペンチル、酢酸3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2 - エチルブチル、酢酸2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n - ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n - ブチル、プロピオン酸i s o - アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ - n - ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n - ブチル、乳酸n - アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等が挙げられる。

20

30

【0178】

その他の溶媒としては、例えば

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

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n - プロピルベンゼン、i s o - プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i s o - ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ - i s o - プロピルベンゼン、n - アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒；

40

ジクロロメタン、クロロホルム、フロン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の含ハロゲン溶媒等が挙げられる。

【0179】

これらの溶媒のうち、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、 γ - ブチロラクトンが好ましい。

【0180】

<その他の任意成分>

50

当該感放射線性樹脂組成物は、必須成分である〔A〕重合体及び〔B〕酸発生体、好適成分である〔C〕重合体、必要に応じて加えられる〔D〕酸核酸制御剤及び〔E〕溶媒に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の任意成分として界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等を含有できる。

【0181】

〔界面活性剤〕

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する効果を奏する。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-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の他、以下商品名でK P 3 4 1（信越化学工業社）、ポリフロ-No. 7 5、同No. 9 5（以上、共栄社化学社）、エフトップE F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 2（以上、トーケムプロダクツ社）、メガファックF 1 7 1、同F 1 7 3（以上、大日本インキ化学工業社）、フロラードF C 4 3 0、同F C 4 3 1（以上、住友スリーエム社）、アサヒガードA G 7 1 0、サーフロンS - 3 8 2、同S C - 1 0 1、同S C - 1 0 2、同S C - 1 0 3、同S C - 1 0 4、同S C - 1 0 5、同S C - 1 0 6（以上、旭硝子工業社）等が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

10

【0182】

〔脂環式骨格含有化合物〕

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

20

【0183】

脂環式骨格含有化合物としては、例えば

1 - アダマンタンカルボン酸、2 - アダマンタノン、1 - アダマンタンカルボン酸t-ブチル等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル等のリトコール酸エステル類；

30

3 - [2-ヒドロキシ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)エチル]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、2-ヒドロキシ-9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン等が挙げられる。これらの脂環式骨格含有化合物は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0184】

〔増感剤〕

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

【0185】

増感剤としては、例えばカルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフトレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等が挙げられる。これらの増感剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

40

【0186】

<感放射線性樹脂組成物の調製>

当該組成物は、〔A〕重合体、〔B〕酸発生体、〔C〕重合体、〔D〕酸拡散制御体、〔E〕溶媒、及びその他の任意成分を所定の割合で混合することにより調製できる。また、当該感放射線性樹脂組成物は、適当な有機溶媒に溶解又は分散させた状態に調製され使用され得る。

【0187】

50

< パターン形成方法 >

本発明は、(1)感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布するレジスト膜形成工程(以下、「(1)工程」ともいう)、(2)上記レジスト膜を露光する露光工程(以下、「(2)工程」ともいう)、及び(3)露光された上記レジスト膜を現像する工程(以下、「(3)工程」ともいう)を含むパターンの形成方法である。以下、各工程を詳述する。

【0188】

[(1)工程]

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

10

【0189】

塗布方法としては、例えば回転塗布(スピコーティング)、流延塗布、ロール塗布等が挙げられる。なお、形成されるレジスト膜の膜厚としては、通常 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であり、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましい。

【0190】

当該組成物を塗布した後、必要に応じてプレバーク(PB)によって塗膜中の溶媒を揮発させてもよい。PBの加熱条件としては、当該組成物の配合組成によって適宜選択されるが、通常30~200程度であり、50~150が好ましい。

【0191】

環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するために、例えば特開平5-188598号公報等に開示されている保護膜をレジスト層上に設けることもできる。さらに、レジスト層からの酸発生剤等の流出を防止するために、例えば特開2005-352384号公報等に開示されている液浸用保護膜をレジスト層上に設けることもできる。なお、これらの技術は併用できる。

20

【0192】

[(2)工程]

本工程では、(1)工程で形成したレジスト膜の所望の領域に特定パターンのマスク、及び必要に応じて液浸液を介して縮小投影することにより露光を行う。例えば、所望の領域にアイソラインパターンマスクを介して縮小投影露光を行うことにより、アイソトレンチパターンを形成できる。また、露光は所望のパターンとマスクパターンによって2回以上行ってもよい。2回以上露光を行う場合、露光は連続して行うことが好ましい。複数回露光する場合、例えば所望の領域にラインアンドスペースパターンマスクを介して第1の縮小投影露光を行い、続けて第1の露光を行った露光部に対してラインが交差するように第2の縮小投影露光を行う。第1の露光部と第2の露光部とは直交することが好ましい。直交することにより、露光部で囲まれた未露光部において真円状のコンタクトホールパターンが形成しやすくなる。なお、露光の際に用いられる液浸液としては水やフッ素系不活性液体等が挙げられる。液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー光(波長193nm)である場合、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤は、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、かつレンズの下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。使用する水としては蒸留水が好ましい。

30

40

【0193】

露光に使用される放射線としては、[B]酸発生体の種類に応じて適宜選択されるが、例えば紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等が挙げられる。これらのうち、ArFエキシマレーザーやKrFエキシマレーザー(波長248nm)に代表される遠紫外線が好ましく、ArFエキシマレーザーがより好ましい。露光量等の露光条件は、当該組成物の配

50

合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選択される。本発明のパターン形成方法においては、露光工程を複数回有してもよく複数回の露光は同じ光源を用いても、異なる光源を用いても良いが、1回目の露光にはArFエキシマレーザー光を用いることが好ましい。

【0194】

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

【0195】

[(3)工程]

次に露光後の塗膜を現像することにより、不要な部分(放射線の非照射部分)を除去して所定のパターンを形成する。現像工程に使用される現像液としては、アルカリ性の水溶液が好ましい。アルカリとしては、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、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。

また、このようなアルカリ水溶液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。アルカリ水溶液におけるアルカリの濃度は、適当な現像性を得る観点から、0.1質量%以上5質量%以下が好ましい。現像方法としては、例えば、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、シャワー法等の適宜の方法を利用できる。現像時間は、当該組成物の組成によって異なるが、好ましくは10秒～180秒間程度である。このような現像処理に続いて、例えば流水洗浄を30秒～90秒間行った後、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、所望のパターンを形成できる。

【0196】

現像方法としては、例えば現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法(パドル法)、基板表面に現像液を噴霧する方法(スプレー法)、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法(ダイナミックディスペンス法)等が挙げられる。

【0197】

このようにして得られるレジストパターンは、解像性に優れ、リソグラフィ技術を応用した微細加工に好適である。

【実施例】

【0198】

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。また、各種物性値の測定方法及び諸特性の評価方法を以下に示す。

【0199】

[重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)]

東ソー社製のGPCカラム(G2000HXL2本、G3000HXL1本、G4000HXL1本)を使用し、流量：1.0mL/分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。また、分散度(Mw/Mn)は、Mw及びMnの測定結果より算出した。

【0200】

[低分子量成分の残存割合(%)]

ジーエルサイエンス社製のInertsil ODS-25 μ mカラム(4.6mm \times 250mm)を使用し、流量：1.0mL/分、溶出溶媒：アクリロニトリル/0.1%リン酸水溶液の分析条件で、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により測定した。なお、低分子量成分とは、モノマーを主成分とする成分をいい、より具体的には分子量1,000未満の成分、好ましくはトリマーの分子量以下の成分をいう。

10

20

30

40

50

【0201】

[¹³C - NMR分析]

日本電子社製の商品名「JNM-EX400」を使用し、測定溶媒としてDMSOを使用して分析を行った。

【0202】

<[A]重合体の合成>

【0203】

[合成例1]

化合物(M-2) 12.4 g (50モル%)、及び化合物(M-13) 17.6 g (50モル%)を60 gの2-ブタノンに溶解し、AIBN 1.03 g (5モル%)を添加して単量体溶液を調製した。30 gの2-ブタノンを入れた1000 mLの三口フラスコを30分窒素パージした後、攪拌しながら80 に加熱し、調製した単量体溶液を滴下漏斗にて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合反応終了後、重合溶液を水冷して30 以下に冷却した。600 gのメタノール中に冷却した重合溶液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を120 gのメタノールで2回洗浄した後、ろ別し、50 で17時間乾燥させて白色粉末状の重合体(A-1)を得た(18.9 g、収率63%)。得られた樹脂(A-1)のMwは6,900であり、Mw/Mnは1.50であり、低分子量成分の残存割合は0.05%であった。また、¹³C - NMR分析の結果、化合物(M-2)由来の繰り返し単位：化合物(M-13)由来の繰り返し単位の含有比率が48.2 : 51.8 (モル%)の共重合体であった。本合成例1で用いた配合処方を表2に示す。また、得られた共重合体のMw、Mw/Mn、収率、および共重合体中の各単量体に由来する繰り返し単位の割合の測定結果を表3に示す。

【0204】

[合成例2~14]

表1に示す種類の単量体を所定量配合したこと以外は、合成例1と同様の方法によって重合体(A-2)~(A-13)及び(a-1)を調製した。また、得られた重合体のMw、Mw/Mn、収率、および共重合体の各単量体に由来する繰り返し単位の割合の測定結果を表1に合わせて示す。なお、使用した単量体の構造は下記式で示される。

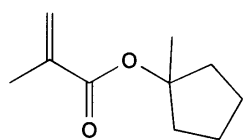
【0205】

10

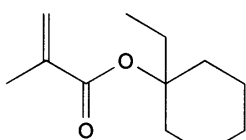
20

30

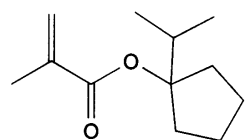
【化 3 1】



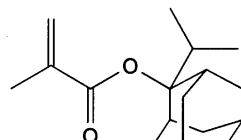
(M-1)



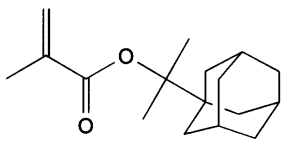
(M-2)



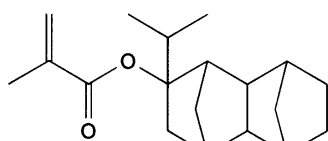
(M-3)



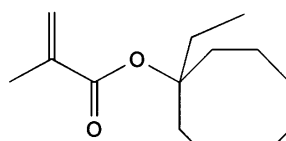
(M-4)



(M-5)

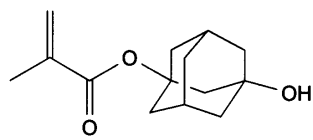


(M-6)

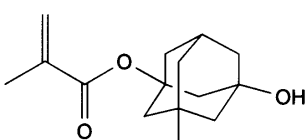


(M-7)

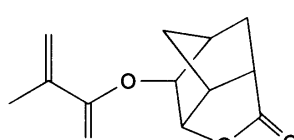
10



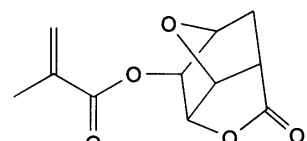
(M-8)



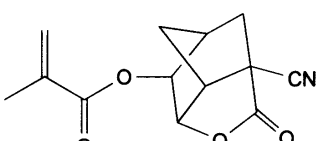
(M-9)



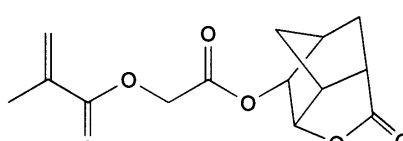
(M-10)



(M-11)

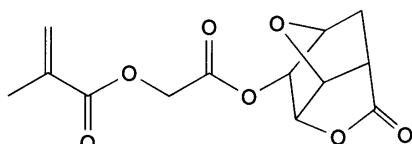


(M-12)

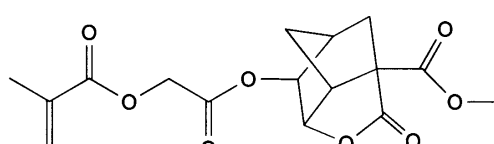


(M-13)

20

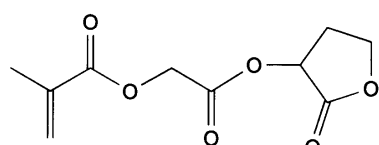


(M-14)

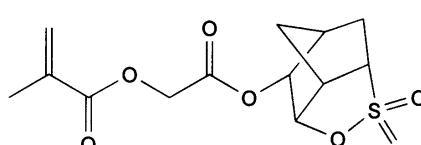


(M-15)

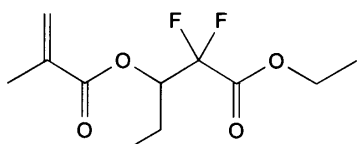
30



(M-16)



(M-17)



(M-18)

40

【 0 2 0 6 】

【 表 1 】

| | 重合体 | 単量体 | 配合量(モル%) | Mw | Mw/Mn | 含有比率(%) | 収率(%) |
|-------|--------|---------------------------------|----------------|-------|-------|--------------------------|-------|
| 合成例1 | (A-1) | (M-2)/(M-13) | 50/50 | 6,900 | 1.50 | 48.2/51.8 | 63 |
| 合成例2 | (A-2) | (M-2)/(M-10)/(M-13) | 50/30/20 | 7,100 | 1.51 | 48.5/31.1/20.4 | 64 |
| 合成例3 | (A-3) | (M-2)/(M-5)/(M-10)/(M-13) | 35/15/30/20 | 7,000 | 1.52 | 33.9/15.1/30.9/20.1 | 67 |
| 合成例4 | (A-4) | (M-1)/(M-4)/(M-10)/(M-13) | 40/10/30/20 | 6,500 | 1.47 | 40.1/9/30.5/20.4 | 61 |
| 合成例5 | (A-5) | (M-3)/(M-6)/(M-10)/(M-13) | 40/10/30/20 | 6,700 | 1.47 | 40.5/9.1/31.0/29.4 | 63 |
| 合成例6 | (A-6) | (M-2)/(M-8)/(M-13) | 50/10/40 | 7,200 | 1.51 | 48.5/11.1/40.4 | 68 |
| 合成例7 | (A-7) | (M-2)/(M-5)/(M-9)/(M-10)/(M-13) | 35/15/10/20/20 | 7,500 | 1.52 | 34.0/15.2/10.5/20.6/19.7 | 60 |
| 合成例8 | (A-8) | (M-2)/(M-5)/(M-11)/(M-14) | 40/10/25/25 | 7,300 | 1.55 | 38.7/10.3/25.5/25.5 | 65 |
| 合成例9 | (A-9) | (M-2)/(M-5)/(M-12)/(M-14) | 40/10/25/25 | 7,000 | 1.53 | 39.0/10.8/24.9/25.3 | 66 |
| 合成例10 | (A-10) | (M-2)/(M-5)/(M-12)/(M-15) | 40/10/25/25 | 6,900 | 1.51 | 39.1/11.0/25.1/24.8 | 63 |
| 合成例11 | (A-11) | (M-2)/(M-5)/(M-10)/(M-16) | 40/10/35/15 | 6,900 | 1.49 | 39.5/10.2/35.1/15.2 | 68 |
| 合成例12 | (A-12) | (M-2)/(M-5)/(M-8)/(M-17) | 40/10/15/35 | 8,100 | 1.57 | 38.9/10.5/16.1/34.5 | 66 |
| 合成例13 | (A-13) | (M-1)/(M-5)/(M-8)/(M-10)/(M-13) | 25/25/15/20/15 | 7,500 | 1.53 | 25.1/25.2/15.1/20.3/14.3 | 69 |
| 合成例14 | (a-1) | (M-2)/(M-10) | 50/50 | 6,500 | 1.48 | 48.9/51.1 | 64 |

10

20

30

40

【 0 2 0 7 】

< [C] 重合体の合成 >

[合成例 1 5]

化合物 (M - 7) 1 1 . 2 g (4 0 モル %) 、 及び化合物 (M - 1 8) 1 8 . 8 g (6 5 0

0モル%)を30gの2-ブタノンに溶解し、AIBN 1.44g(7モル%)を添加して単量体溶液を調製した。30gの2-ブタノンを入れた1000mLの三口フラスコを30分窒素パージした後、攪拌しながら80に加熱し、調製した単量体溶液を滴下漏斗にて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合反応終了後、重合溶液を水冷して30以下に冷却した。その重合溶液をエバポレーターにて重合溶液の重量が150gになるまで減圧濃縮した。その後、760gのメタノール及び40gの水の混合液中に濃縮液を投入し、スライム状の白色固体を析出させた。デカンテーションにて液体部を取り除き、回収した固体を60度15時間で真空乾燥することにより、白色の粉末状の重合体(C-1)を18g得た。Mwは3,700であり、Mw/Mnは1.40であった。また、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物(M-7)由来の繰り返し単位：化合物(M-18)由来の繰り返し単位の含有比率が、39.5：60.5(モル%)の共重合体であった。なお、使用した単量体の化学式は下記に示す。

10

【0208】

<感放射線性樹脂組成物の調製>

感放射線性樹脂組成物の調製で使用した[B]酸発生剤、[D]酸拡散制御体及び[E]溶媒は下記の通りである。

【0209】

<[B]酸発生剤>

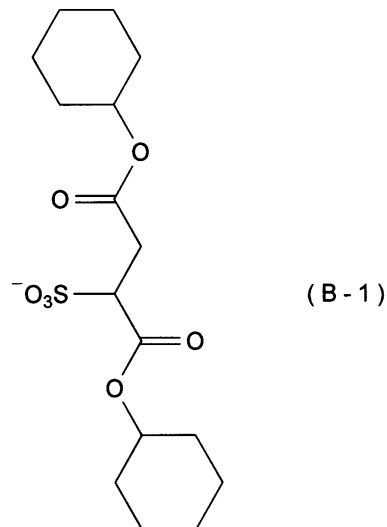
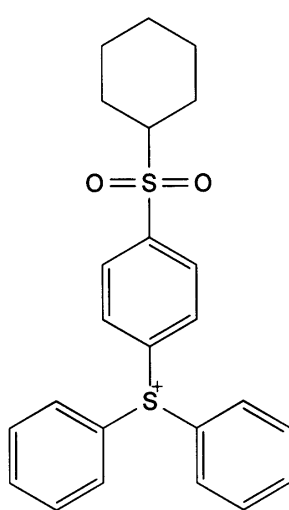
B-1：4-シクロヘキシルスルホニルフェニルスルホニウム 1,2-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)エタン-1-スルホネート

20

B-2：トリフェニルスルホニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-(1-アダマンタンカルボニロキシ)-ヘキサン-1-スルホネート

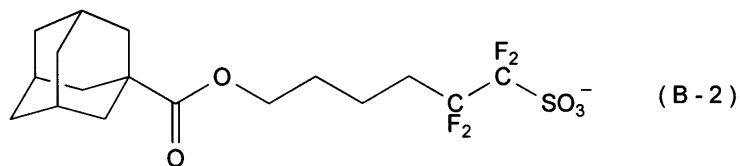
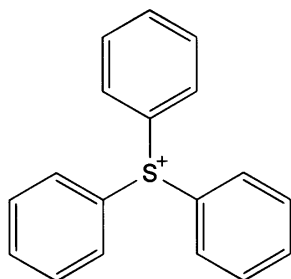
【0210】

【化32】



30

40

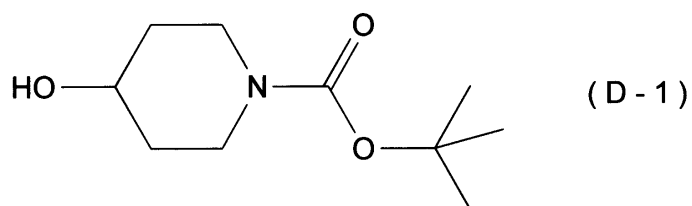


【0211】

<[D]酸拡散制御体>

50

D - 1 : N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン
 【 0 2 1 2 】
 【 化 3 3 】



10

【 0 2 1 3 】

< [E] 溶媒 >

E - 1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

E - 2 : シクロヘキサノン

E - 3 : ε - ブチロラクトン

【 0 2 1 4 】

[実施例 1]

合成例 1 で得られた重合体 (A - 1) 1 0 0 質量部、合成例 1 5 で得られた重合体 (C - 1) 3 質量部、酸発生剤 (B - 1) 3 . 6 質量部、酸発生剤 (B - 2) 8 . 4 質量部、酸拡散制御剤 (D - 1) 1 質量部、及び溶剤 (E - 1) 1 6 3 3 質量部、(E - 2) 7 0 0 質量部、(E - 3) 3 0 質量部を混合し、得られた混合溶液を孔径 0 . 2 0 μ m のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。この感放射線性樹脂組成物を組成物 (J - 1) とした。

20

【 0 2 1 5 】

[実施例 2 ~ 1 4 、 比較例 1 ~ 3]

表 2 に示す配合処方にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして各感放射線性樹脂組成物の組成物 (J - 2) ~ (J - 1 4) 及び (j - 1) ~ (j - 3) を調製した。

【 0 2 1 6 】

【表 2】

| | 感放射線性樹脂組成物 | [A]重合体 | | [C]重合体 | | [B]酸発生剤 | | | | [D]酸拡散制御剤 | | [E]溶媒 | |
|-------|------------|--------|-----|--------|-----|---------|-----|-----|------|-----------|-----|-------|-------|
| | | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 |
| 実施例1 | J-1 | A-1 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例2 | J-2 | A-2 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例3 | J-3 | A-3 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例4 | J-4 | A-4 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例5 | J-5 | A-5 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例6 | J-6 | A-6 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例7 | J-7 | A-7 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例8 | J-8 | A-8 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例9 | J-9 | A-9 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例10 | J-10 | A-10 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例11 | J-11 | A-11 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例12 | J-12 | A-12 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例13 | J-13 | A-13 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 3.6 | B-2 | 8.4 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 実施例14 | J-14 | A-11 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 15 | - | - | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 比較例1 | j-1 | a-1 | 100 | C-1 | 3 | B-1 | 15 | - | - | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 比較例2 | j-2 | a-1 | 100 | C-1 | 3 | - | - | B-2 | 11.6 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |
| 比較例3 | j-3 | a-1 | 100 | C-1 | 3 | - | - | B-2 | 11.6 | D-1 | 1 | E-1 | 1,633 |
| | | | | | | | | | | | | E-2 | 700 |
| | | | | | | | | | | | | E-3 | 30 |

10

20

30

【0217】

<コンタクトホールパターンの評価>

上記実施例1～14及び比較例1～3の感放射線性樹脂組成物について、ArFエキシマレーザーを光源として、以下のようにして評価を行った。結果は下記表3に示す。

【0218】

[最適露光量(Eop)の測定]

まず、下層反射防止膜(「ARC66」、日産化学社製)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によって、膜厚110nmの被膜を形成し、100度で60秒間ソフトベーク(SB)を行った。次に、この被膜を、ArFエキシマレーザー液浸露光装置(「NSR S610C」、NIKON社製)を用い、NA=1.3、iNA=1.27、ratio=0.800、Crosspole(Blade angle 35度)の条件により、65nmHole110nmPitchのパターン形成用のマスクパターン(6%ハーフトーン)を介して露光した。露光後、各感放射線性樹脂組成物について表7に記載の温度で60秒間ポストベーク(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し、水洗し、乾燥し

40

50

て、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、65nmHole110nmPitchのパターン形成用のマスクパターンを介して露光した部分が直径57nmのホールを形成する露光量を最適露光量(Eop)とした。なお、測長には走査型電子顕微鏡(「CG-4000」、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いた。

【0219】

[Critical Dimension Uniformity(CDU)の評価]

上記Eopにて形成された直径57nmのホールパターンを計30個測長し、計30個の測長値の平均偏差を算出し、3倍した値をCDUとした。このCDUの値が小さいものほど真円性が良好であると評価することが出来る。

【0220】

<ライン&スペースパターンの評価>

上記実施例1~14及び比較例1~3の感放射線性樹脂組成物について、ArFエキシマレーザーを光源として、以下のようにして各種評価を行った。結果は下記表3に示す。

【0221】

[最適露光量(Eop)の測定]

まず、下層反射防止膜(「ARC66」、日産化学社製)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によって、膜厚110nmの被膜を形成し、100度で60秒間ソフトベーク(SB)を行った。次に、この被膜を、ArFエキシマレーザー液浸露光装置(「NSR S610C」、NIKON社製)を用い、NA=1.3、iNA=1.27、ratio=0.800、DipoleX(Blade Angle35度)、偏光の条件により、45nmLine90nmPitchのパターン形成用のマスクパターン(6%ハーフトーン)を介して露光した。露光後、各感放射線性樹脂組成物について表7に記載の温度で60秒間ポストベーク(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し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、45nmLine90nmPitchのパターン形成用のマスクパターンを介して露光したLineが45nmを形成する露光量を最適露光量(Eop)とした。なお、測長には走査型電子顕微鏡(「CG-4000」、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いた。

【0222】

[Line Width Roughness(LWR)の評価]

上記Eopにて形成された線幅45nmのLineをパターン上部から観察し、任意の10点ポイントで線幅を測定した。線幅の測定値の3シグマ値(ばらつき)をLWRとした。この値は小さいものほど好ましい。

【0223】

[断面形状の評価]

上記Eopにて形成された45nmLine90nmPitchのLineパターンの断面形状を、日立ハイテクノロジーズ社製の「S-4800」にて観察し、T-top形状(すなわち、矩形以外の形状)を示していた場合を「不良」と評価し、矩形の形状を示していた場合を「良好」と評価した。

【0224】

10

20

30

40

【 表 3 】

| | 感放射線性樹脂組成物 | SB | | PEB | | C/H | | L/S | | |
|-------|------------|--------|----|--------|----|--------------------------|---------|--------------------------|---------|------|
| | | 温度(°C) | 秒数 | 温度(°C) | 秒数 | Eop(mJ/cm ²) | CDU(nm) | Eop(mJ/cm ²) | LWR(nm) | 断面形状 |
| 実施例1 | J-1 | 100 | 60 | 85 | 60 | 34 | 5.2 | 29 | 4.3 | 良好 |
| 実施例2 | J-2 | 100 | 60 | 90 | 60 | 35 | 5.2 | 30 | 4.3 | 良好 |
| 実施例3 | J-3 | 100 | 60 | 90 | 60 | 38 | 5.1 | 33 | 4.4 | 良好 |
| 実施例4 | J-4 | 100 | 60 | 85 | 60 | 36 | 5.1 | 30 | 4.4 | 良好 |
| 実施例5 | J-5 | 100 | 60 | 80 | 60 | 37 | 5.1 | 31 | 4.4 | 良好 |
| 実施例6 | J-6 | 100 | 60 | 90 | 60 | 38 | 5.2 | 33 | 4.3 | 良好 |
| 実施例7 | J-7 | 100 | 60 | 90 | 60 | 39 | 5.2 | 34 | 4.3 | 良好 |
| 実施例8 | J-8 | 100 | 60 | 90 | 60 | 36 | 5.1 | 30 | 4.4 | 良好 |
| 実施例9 | J-9 | 100 | 60 | 90 | 60 | 39 | 5.2 | 34 | 4.3 | 良好 |
| 実施例10 | J-10 | 100 | 60 | 90 | 60 | 37 | 5.2 | 31 | 4.3 | 良好 |
| 実施例11 | J-11 | 100 | 60 | 90 | 60 | 34 | 5.2 | 29 | 4.3 | 良好 |
| 実施例12 | J-12 | 100 | 60 | 90 | 60 | 38 | 5.1 | 33 | 4.4 | 良好 |
| 実施例13 | J-13 | 100 | 60 | 90 | 60 | 39 | 5.8 | 34 | 5.0 | 良好 |
| 実施例14 | J-14 | 100 | 60 | 90 | 60 | 44 | 5.1 | 38 | 4.4 | 良好 |
| 比較例1 | j-1 | 100 | 60 | 90 | 60 | 48 | 7.2 | 42 | 6.0 | 不良 |
| 比較例2 | j-2 | 100 | 60 | 90 | 60 | 38 | 7.4 | 33 | 6.2 | 不良 |
| 比較例3 | j-3 | 100 | 60 | 90 | 60 | 37 | 7.0 | 31 | 5.8 | 不良 |

【 0 2 2 5 】

表3に示すように、当該感放射線性樹脂組成物を用いることにより、コンタクトホールパターンにおいては優れたCDUが得られた。また、ラインアンドスペースパターンにおいても、LWR及び断面形状が比較例と比べて良好な結果となった。

【 産業上の利用可能性 】

10

20

30

40

50

【 0 2 2 6 】

本発明の感放射線性樹脂組成物によれば、ラインアンドスペースパターンでのLWR及び断面形状、コンタクトホールパターンにおける狭ピッチでのCDU等のリソグラフィ特性に優れた微細なレジストパターンを形成することができる。近年における更なるデバイスの微細化に対応した要求に十分応えることが可能である。

フロントページの続き

- (72)発明者 中島 浩光
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 石川 裕也
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 征矢野 晃雅
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 石附 直弥

- (56)参考文献 特開2011-248332(JP,A)
特開2011-118335(JP,A)
特開2010-211073(JP,A)
特開2012-018304(JP,A)
特開2012-031145(JP,A)
特開2011-154160(JP,A)
特開2011-048289(JP,A)
特開2010-033032(JP,A)
特開2010-026486(JP,A)
特開2009-169228(JP,A)
特開2010-102333(JP,A)
特開2011-085670(JP,A)
特開2011-158647(JP,A)
特開2012-032602(JP,A)
岩波理化学辞典, 株式会社岩波書店, 1992年 7月20日, 第4版第7刷, 756

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

CAplus/REGISTRY(STN)