

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4710685号  
(P4710685)

(45) 発行日 平成23年6月29日(2011.6.29)

(24) 登録日 平成23年4月1日(2011.4.1)

(51) Int. Cl. F I  
**G O 3 F 7/039 (2006.01)** G O 3 F 7/039 6 O 1  
**G O 3 F 7/004 (2006.01)** G O 3 F 7/004 5 O 3 A  
**H O 1 L 21/027 (2006.01)** H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 4 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2006-85513 (P2006-85513)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成18年3月27日(2006.3.27)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2007-264051 (P2007-264051A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成19年10月11日(2007.10.11)	(74) 代理人	100088616
審査請求日	平成20年12月5日(2008.12.5)		弁理士 渡邊 一平
		(74) 代理人	100089347
			弁理士 木川 幸治
		(72) 発明者	清水 大輔
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	松村 信司
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		審査官	倉本 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 感放射線性酸発生剤として、下記一般式(1)及び/又は(2)で表されるオニウム塩と、

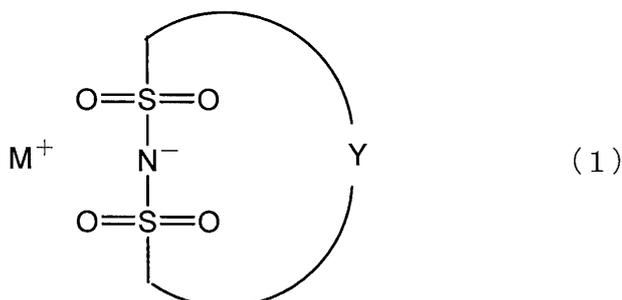
(B) 酸解離性基を有し、前記酸解離性基が解離することでアルカリ可溶性となる、アルカリ不溶性又は難溶性の樹脂成分と、を含有し、

前記(B)樹脂成分が、下記繰り返し単位(i)と、下記繰り返し単位(i i)と、を含むものであるポジ型感放射線性樹脂組成物。

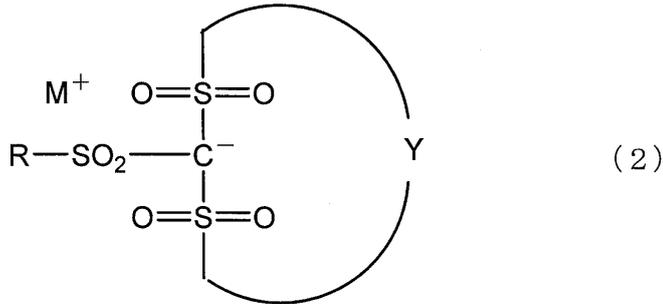
(i) : 下記一般式(3)で表される繰り返し単位

(i i) : 下記一般式(4)で表される繰り返し単位

【化1】



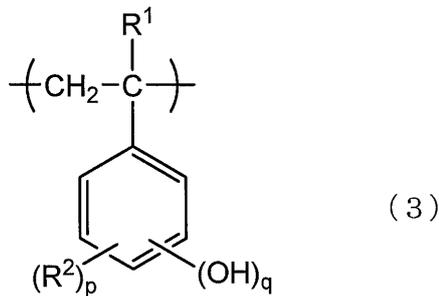
## 【化2】



10

(前記一般式(1)及び(2)中、 $M^+$ は1価のオニウムカチオンであり、 $Y$ は一以上のフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基である。前記一般式(2)中、 $R$ はフッ素置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、又はフッ素置換されていてもよい炭素数3～6のシクロアルキル基であり、前記アルキル基及び前記シクロアルキル基中のアルキレン鎖には酸素原子が含まれていてもよい)

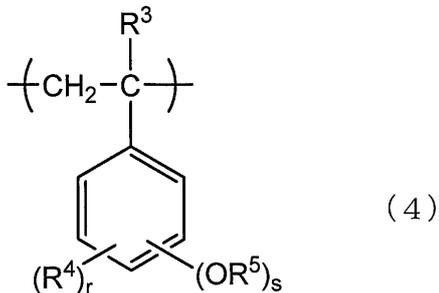
## 【化3】



20

(前記一般式(3)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $R^2$ は1価の有機基であり、 $p$ は0～3の整数であり、 $q$ は1～3の整数である。 $R^2$ が複数存在する場合には、複数の $R^2$ は、相互に同一であっても異なってもよい)

## 【化4】



30

(前記一般式(4)中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基であり、 $R^4$ は1価の有機基(但し、 $-OR^5$ に相当する基を除く)であり、 $R^5$ は1-分岐アルキル基であり、 $r$ は0～3の整数であり、 $s$ は1～3の整数である。 $R^4$ 及び $R^5$ がそれぞれ複数存在する場合には、複数の $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ、相互に同一であっても異なってもよい)

40

## 【請求項2】

前記一般式(2)中の $R$ が、フッ素置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、又はフッ素置換されていてもよい炭素数3～6のシクロアルキル基である請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

## 【請求項3】

前記(A)オニウム塩が、スルホニウム塩又はヨードニウム塩である請求項1又は2に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

## 【請求項4】

50

電子線、又は極紫外線によってパターンニングされる請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子線、X線、極紫外線等を使用した微細パターン形成に好適なポジ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィプロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来のKrF、ArFエキシマレーザーを用いる方法では100nm以下の微細パターンを高精度に形成することが困難であるため、電子線（以下、「EB」ともいう）、極紫外線（以下、「EUV」ともいう）を使用する超微細加工が提案されている。

【0003】

このような超微細加工に使用されるEB又はEUV用ポジ型レジスト材（ポジ型感放射線性樹脂組成物）としては、以下に示す（1）PMMA（ポリメチルメタクリレート）等のメタクリル系主鎖切断型感放射線性樹脂組成物、（2）酸解離性官能基で部分的に保護されたポリヒドロキシスチレン系樹脂（KrFエキシマ用樹脂）、ノボラック（i線用樹脂）、及び酸発生剤を含有する化学増幅型感放射線性樹脂組成物等が提案されている。

【0004】

上記の（1）メタクリル系主鎖切断型感放射線性樹脂組成物は、一般的に優れた解像度を示すが、エッチング耐性、感度等が不十分な場合がある等の問題がある。このような問題を解消するための関連技術としては、解像度と感度のバランスに優れたポリt-ブチル-クロロメチルスチレン（例えば、特許文献1参照）、電子線により切断され易い原子（N、O、S）を樹脂末端に導入したもの（例えば、特許文献2参照）等を挙げることができる。但し、感度は確かに改善されている一方で、そのレベルは、エッチング耐性ととも未だ実用化の域には至っていないのが現状である。

【0005】

また、上記の（2）化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、一般的に感度、解像度、及びエッチング耐性のバランスに優れたものである。関連する従来技術としては、部分アセタール保護ポリヒドロキシスチレン樹脂+酸発生剤（例えば、特許文献3参照）、各種酸解離性部分保護ポリヒドロキシスチレン樹脂+フッ素含有芳香族スルホン酸発生オニウム塩+フッ素系又はシリコン系界面活性剤（例えば、特許文献4参照）、少なくとも一つの電子吸引基（F、シアノ基、ニトロ基）をカチオン部の置換基として有するオニウム塩（例えば、特許文献5参照）、ジスルホニル基を有する樹脂（例えば、特許文献6参照）、N-オキシミドスルホニル基を有する樹脂（例えば、特許文献7参照）等を挙げることができる。しかしながら、これらの特許文献で開示された樹脂等であっても、微細なパターン形成時の膜面荒れ（以下、「ラインラフネス」ともいう）、感度、及び解像度の面では、未だ実用化レベルには至っていないのが現状である。

【特許文献1】特開2000-147777号公報

【特許文献2】特開平11-29612号公報

【特許文献3】特開平6-194842号公報

【特許文献4】特開2000-187330号公報

【特許文献5】特開2001-075283号公報

【特許文献6】特開2002-072483号公報

【特許文献7】特開2002-107920号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、ラインラフネス、エッチング耐性、感度、及び解像度に優れ、高精度な微細パターンを安定して形成可能なポジ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、所定のオニウム塩を感放射線性酸発生剤として使用し、この所定のオニウム塩と、アルカリ不溶性又は難溶性の所定の樹脂成分とを含有させることによって、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。

10

## 【0008】

即ち、本発明によれば、以下に示すポジ型感放射線性樹脂組成物が提供される。

## 【0009】

[1] (A) 感放射線性酸発生剤として、下記一般式(1)及び/又は(2)で表されるオニウム塩と、(B) 酸解離性基を有し、前記酸解離性基が解離することでアルカリ可溶性となる、アルカリ不溶性又は難溶性の樹脂成分と、を含有し、前記(B)樹脂成分が、下記繰り返し単位(i)と、下記繰り返し単位(ii)と、を含むものであるポジ型感放射線性樹脂組成物。

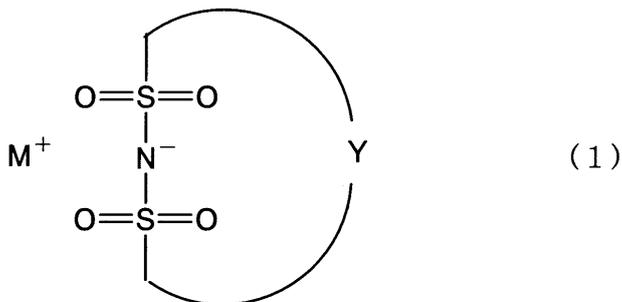
(i) : 下記一般式(3)で表される繰り返し単位

20

(ii) : 下記一般式(4)で表される繰り返し単位

## 【0010】

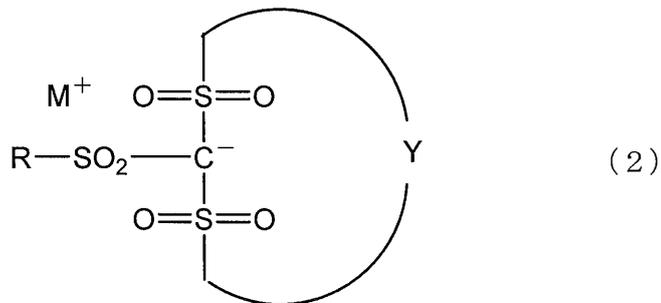
## 【化1】



30

## 【0011】

## 【化2】



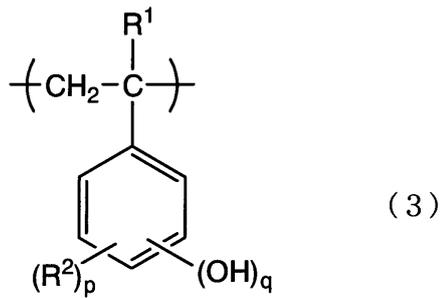
40

(前記一般式(1)及び(2)中、 $\text{M}^+$ は1価のオニウムカチオンであり、 $\text{Y}$ は一以上のフッ素原子で置換された炭素数2~6のアルキレン基である。前記一般式(2)中、 $\text{R}$ はフッ素置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基、又はフッ素置換されていてもよい炭素数3~6のシクロアルキル基であり、前記アルキル基及び前記シクロアルキル基中のアルキレン鎖には酸素原子が含まれていてもよい)

## 【0012】

50

## 【化3】

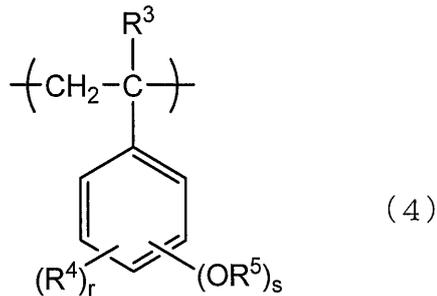


10

(前記一般式(3)中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ は1価の有機基であり、 $p$ は0~3の整数であり、 $q$ は1~3の整数である。 $\text{R}^2$ が複数存在する場合には、複数の $\text{R}^2$ は、相互に同一であっても異なってもよい)

【0013】

## 【化4】



20

(前記一般式(4)中、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^4$ は1価の有機基(但し、 $-\text{OR}^5$ に相当する基を除く)であり、 $\text{R}^5$ は1-分岐アルキル基であり、 $r$ は0~3の整数であり、 $s$ は1~3の整数である。 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ がそれぞれ複数存在する場合には、複数の $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、それぞれ、相互に同一であっても異なってもよい)

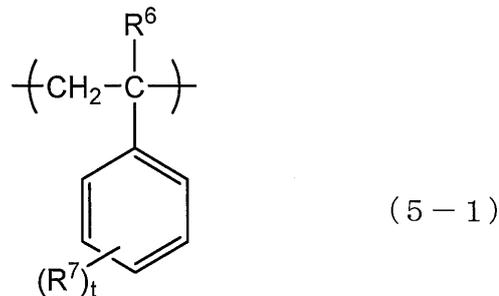
【0014】

30

樹脂成分(B)は、前記繰返し単位(i)及び前記繰返し単位(ii)以外に、下記繰返し単位(iii)を含むものであってもよい。

(iii): 下記一般式(5-1)~(5-4)からなる群より選択される少なくとも一の繰返し単位

## 【化5】

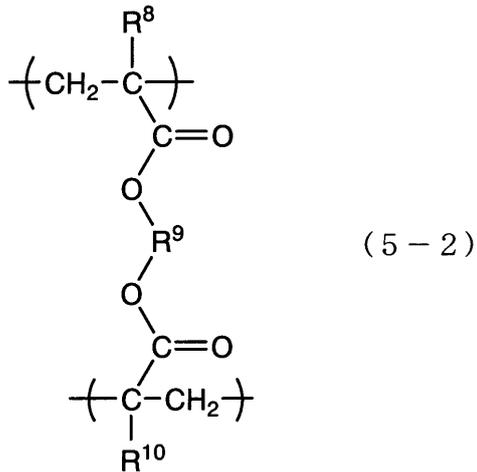


40

(前記一般式(5-1)中、 $\text{R}^6$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^7$ は1価の有機基(但し、前記一般式(4)における $-\text{OR}^5$ に相当する基を除く)であり、 $t$ は0~3の整数であり、 $\text{R}^7$ が複数存在する場合には、複数の $\text{R}^7$ は、相互に同一であっても異なってもよい)

【0015】

【化6】



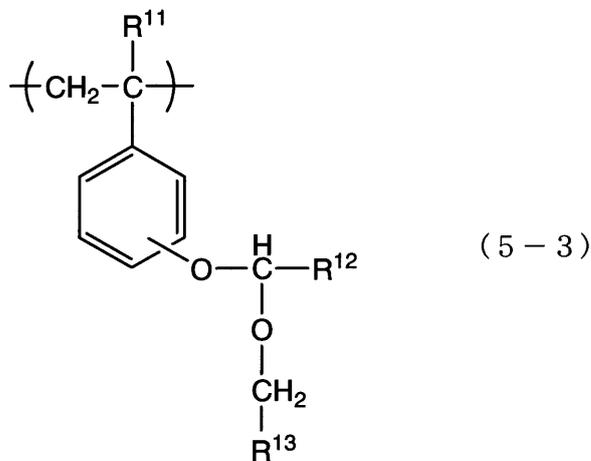
10

(前記一般式(5-2)中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^{10}$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^9$ は2価の酸解離性の有機基である。 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^{10}$ は、相互に同一であっても異なってもよい)

【0016】

【化7】

20

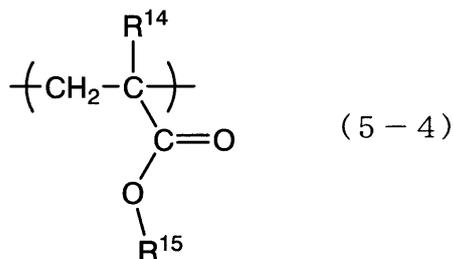


30

(前記一般式(5-3)中、 $\text{R}^{11}$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{12}$ は炭素数1~4のアルキル基であり、 $\text{R}^{13}$ は水素原子、メチル基、又はエチル基である)

【0017】

【化8】



40

(前記一般式(5-4)中、 $\text{R}^{14}$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{15}$ は3級アルキル基である)

【0018】

[2]前記一般式(2)中のRが、フッ素置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基、又はフッ素置換されていてもよい炭素数3~6のシクロアルキル基である請求項1

50

に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

[ 3 ] 前記 ( A ) オニウム塩が、スルホニウム塩又はヨードニウム塩である前記 [ 1 ]  
又は [ 2 ] に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【 0 0 1 9 】

[ 4 ] 電子線、又は極紫外線によってパターンニングされる前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれ  
かに記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、ラインラフネス、エッチング耐性、感度、及  
び解像度に優れ、高精度な微細パターンを安定して形成可能であるといった効果を奏する  
ものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 1 】

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。

【 0 0 2 2 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物の一実施形態は、( A ) 感放射線性酸発生剤とし  
て、前記一般式 ( 1 ) 及び / 又は ( 2 ) で表されるオニウム塩 ( 以下、「( A ) 成分」と  
もいう) と、( B ) 酸解離性基を有し、この酸解離性基が解離することでアルカリ可溶性  
となる、アルカリ不溶性又は難溶性の樹脂成分 ( 以下、「( B ) 成分」ともいう) と、を  
含有し、( B ) 成分が、下記繰り返し単位 ( i ) と、下記繰り返し単位 ( i i ) と、を含  
むものである。以下、その詳細について説明する。

20

【 0 0 2 3 】

( i ) 前記一般式 ( 3 ) で表される繰り返し単位

( i i ) 前記一般式 ( 4 ) で表される繰り返し単位

【 0 0 2 4 】

( A ) オニウム塩：

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物に含有される ( A ) 成分は、前記一般式 ( 1 )  
及び / 又は ( 2 ) で表されるオニウム塩である。この ( A ) 成分は、活性光線又は放射  
線の照射により酸を発生し得る化合物であり、感放射線性酸発生剤として含有される成分  
である。

30

【 0 0 2 5 】

前記一般式 ( 1 ) 及び ( 2 ) 中、M<sup>+</sup> は 1 価のオニウムカチオンである。1 価のオニウ  
ムカチオンの好適例としては、O、S、Se、N、P、As、Sb、Cl、Br、I 等の  
オニウムカチオンを挙げることができる。なかでも、S、I のオニウムカチオンが更に好  
ましい。

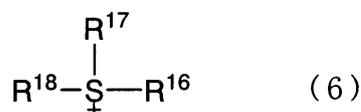
【 0 0 2 6 】

前記一般式 ( 1 ) 及び ( 2 ) 中、M<sup>+</sup> で表される 1 価のオニウムカチオンの具体例とし  
ては、下記一般式 ( 6 ) 又は ( 7 ) で表されるものを挙げることができる。

40

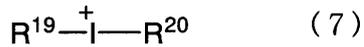
【 0 0 2 7 】

【化 9】



【 0 0 2 8 】

## 【化10】



## 【0029】

前記一般式(6)中、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、及び $R^{18}$ は、相互に独立した置換若しくは非置換の、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6~18のアリール基である。なお、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、及び $R^{18}$ のうちの上記二以上が相互に結合して式中のイオウ原子とともに環を形成していてもよい。

## 【0030】

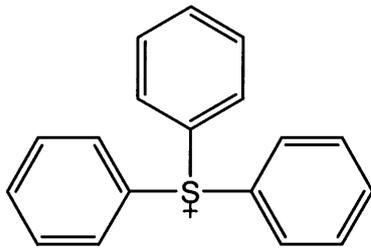
前記一般式(7)中、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は、相互に独立した置換若しくは非置換の、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6~18のアリール基である。なお、 $R^{19}$ と $R^{20}$ が相互に結合して式中のヨウ素原子とともに環を形成していてもよい。

## 【0031】

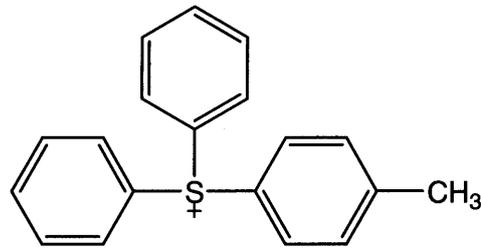
前記一般式(1)及び(2)中、 $M^+$ で表される1価のオニウムカチオンの部分は、例えば、Advances in Polymer Sciences, Vol. 62, p. 1-48 (1984)に記載されている公知の方法に準じて製造することができる。1価のオニウムカチオンのより好適な具体例としては、下記式(6-1)~(6-64)で表されるスルホニウムカチオン、及び下記式(7-1)~(7-39)で表されるヨードニウムカチオン等を挙げることができる。

## 【0032】

## 【化11】



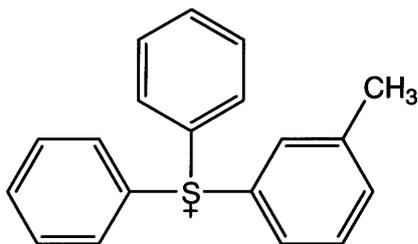
(6-1)



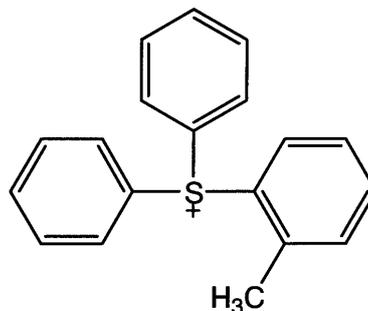
(6-2)

## 【0033】

## 【化12】



(6-3)



(6-4)

## 【0034】

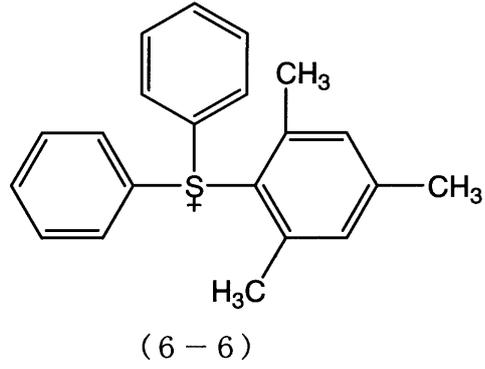
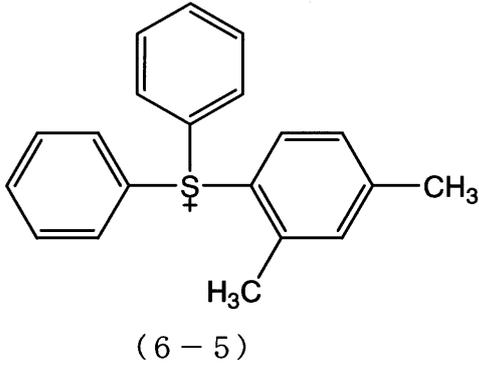
10

20

30

40

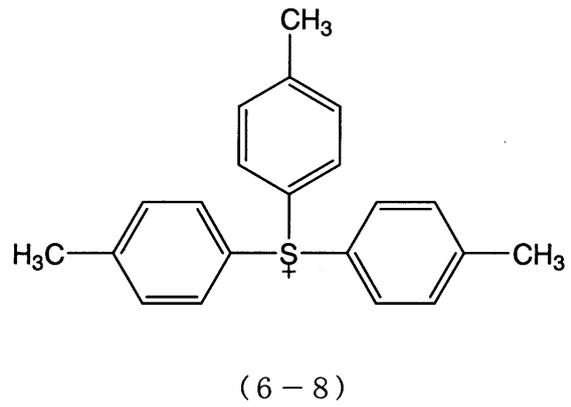
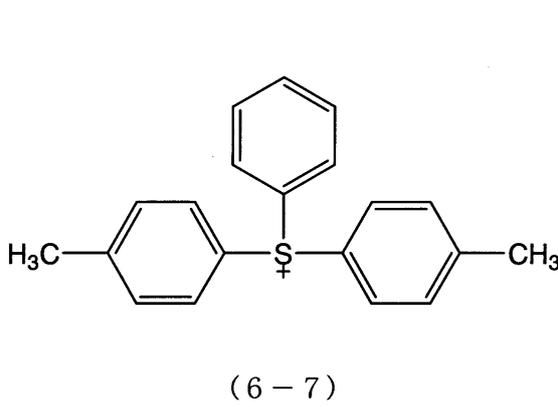
【化 1 3】



10

【 0 0 3 5】

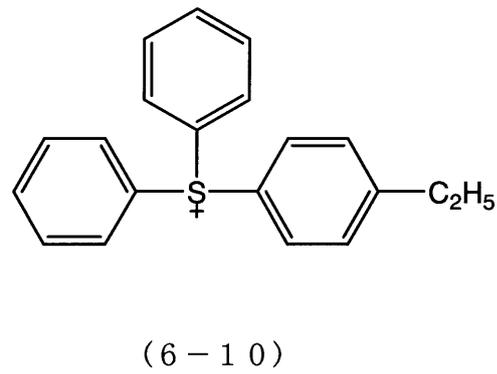
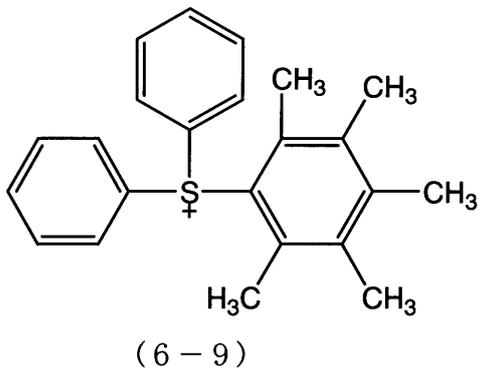
【化 1 4】



20

【 0 0 3 6】

【化 1 5】

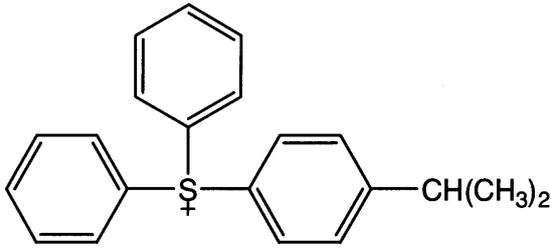


30

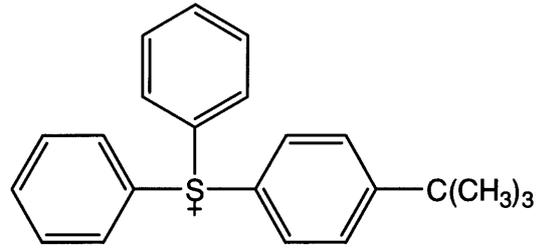
【 0 0 3 7】

40

【化16】



(6-11)

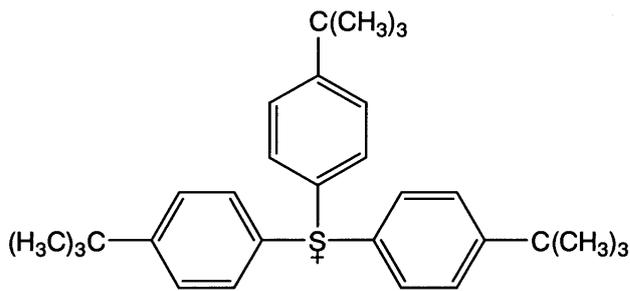


(6-12)

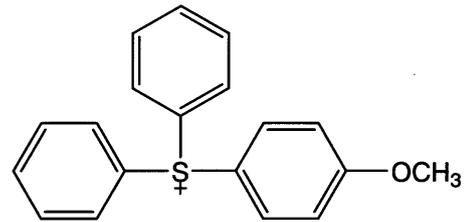
10

【0038】

【化17】



(6-13)

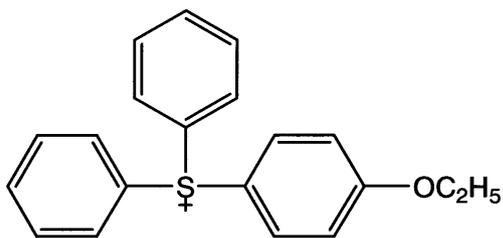


(6-14)

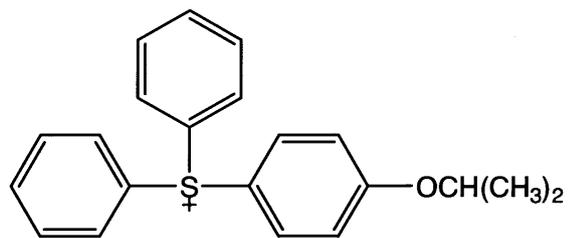
20

【0039】

【化18】



(6-15)

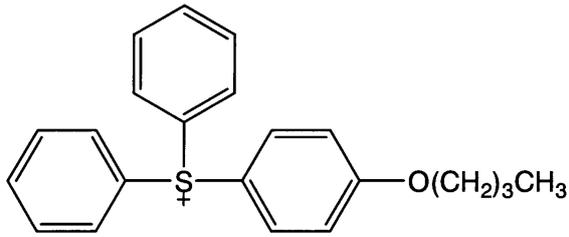


(6-16)

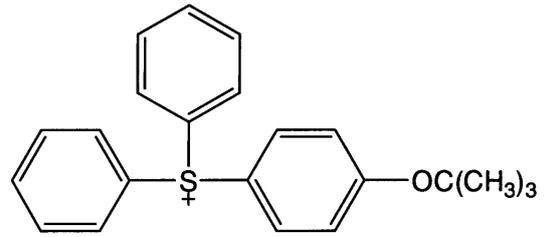
30

【0040】

【化19】



(6-17)

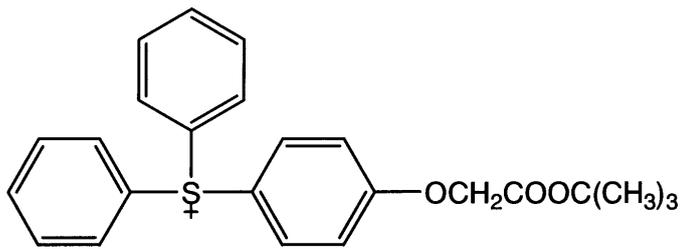


(6-18)

10

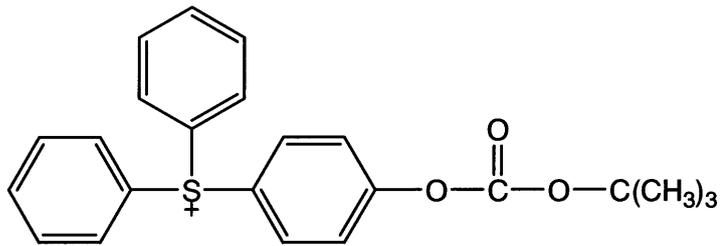
【0041】

【化20】



(6-19)

20

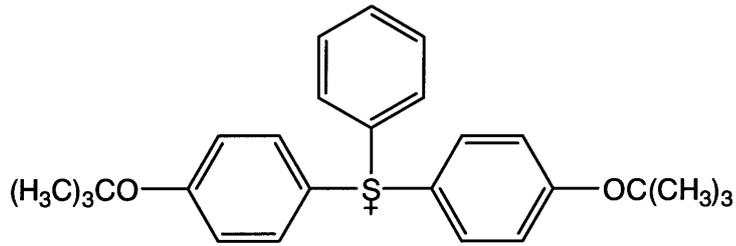


(6-20)

30

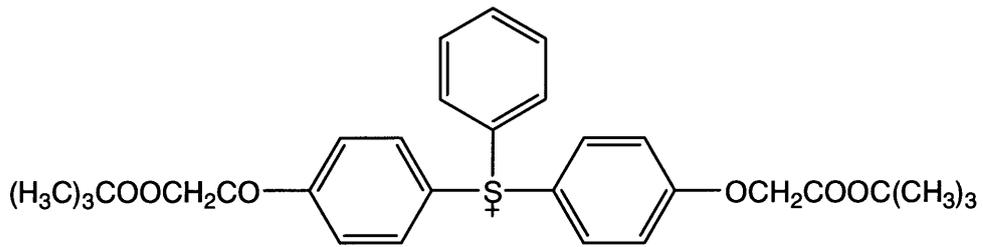
【0042】

【化 2 1】



(6-21)

10

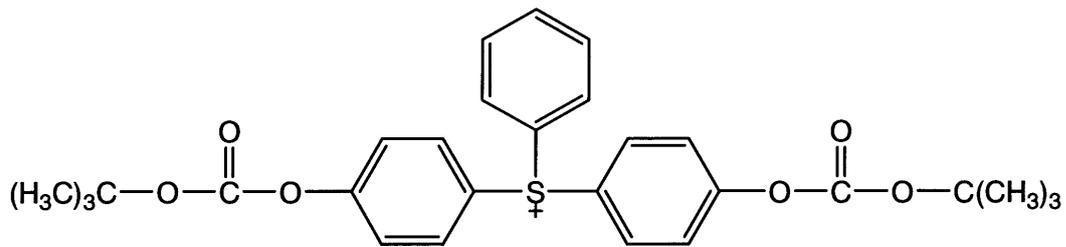


(6-22)

20

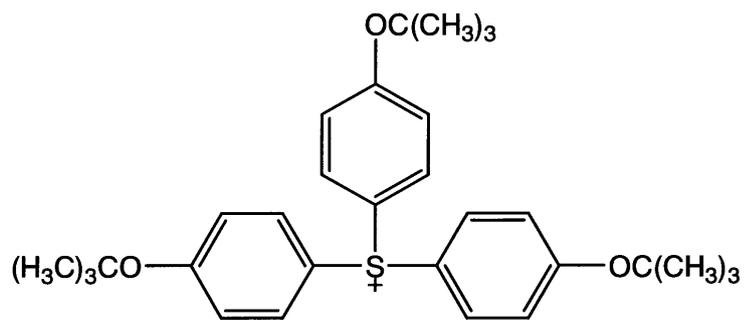
【0043】

【化 2 2】



(6-23)

30



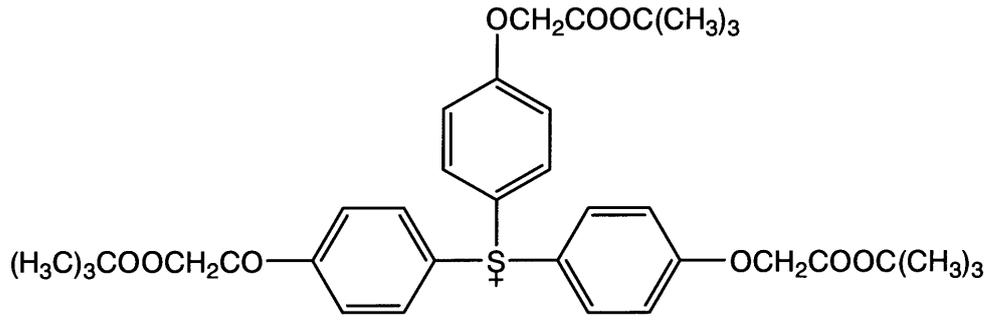
(6-24)

40

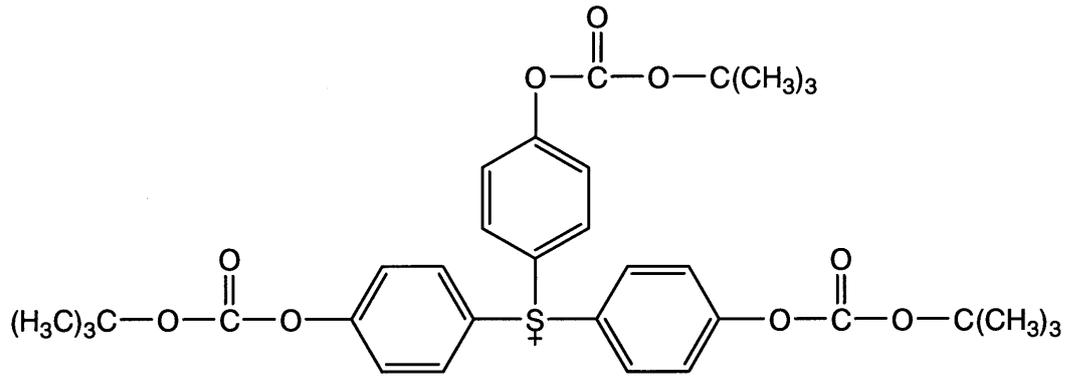
【0044】

50

【化 2 3】



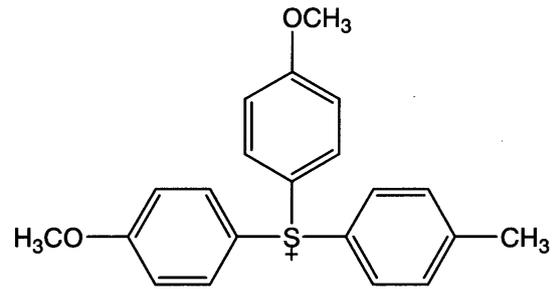
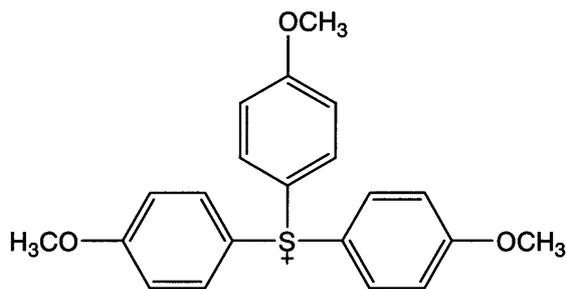
10



20

【0045】

【化 2 4】

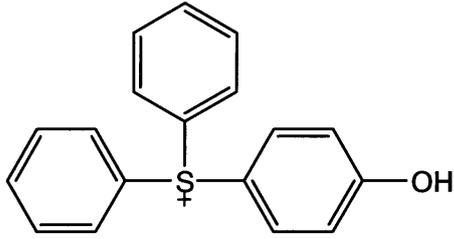


30

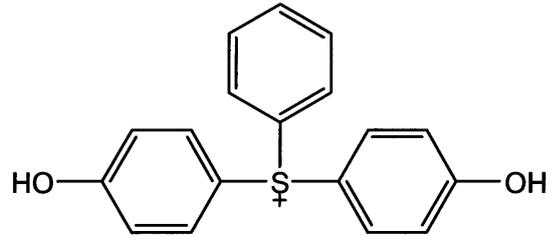
【0046】

40

【化 2 5】



(6-29)

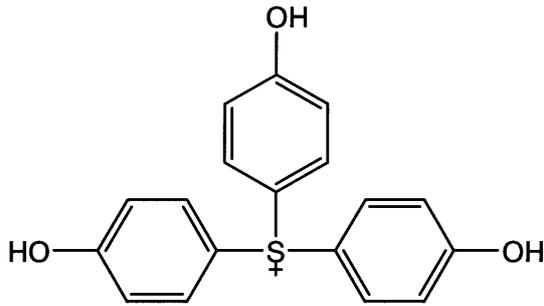


(6-30)

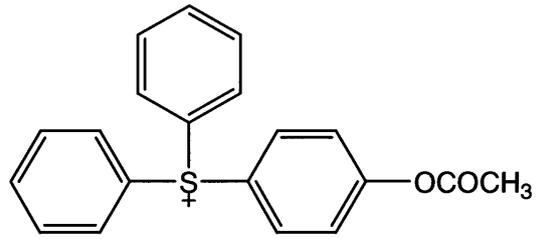
10

【0047】

【化 2 6】



(6-31)

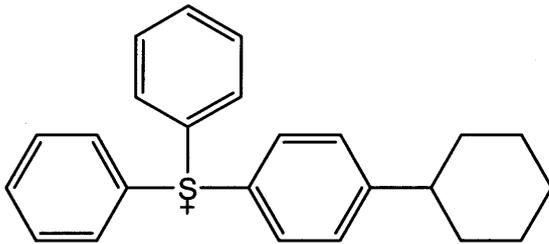


(6-32)

20

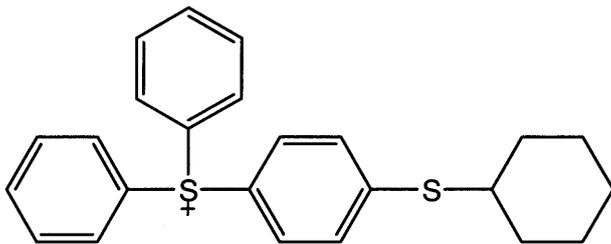
【0048】

【化 2 7】



(6-33)

30

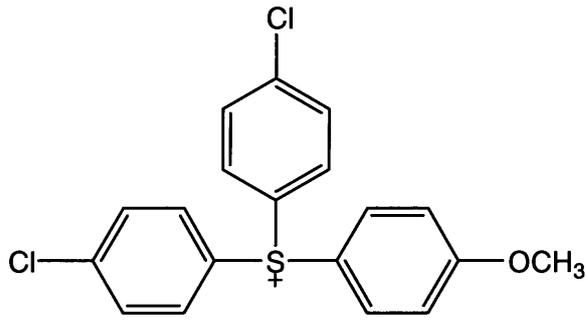


(6-34)

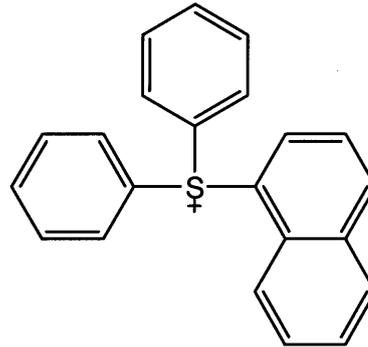
40

【0049】

【化28】



(6-35)

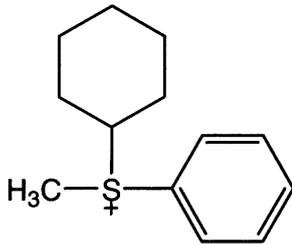


(6-36)

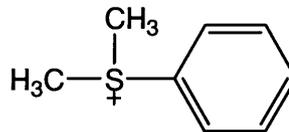
10

【0050】

【化29】



(6-37)

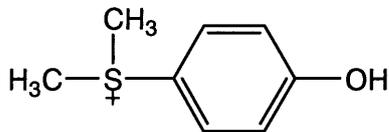


(6-38)

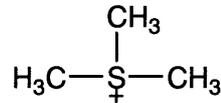
20

【0051】

【化30】



(6-39)

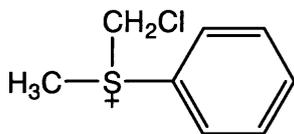


(6-40)

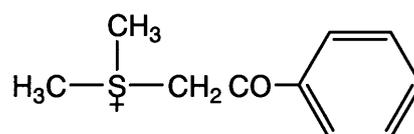
30

【0052】

【化31】



(6-41)

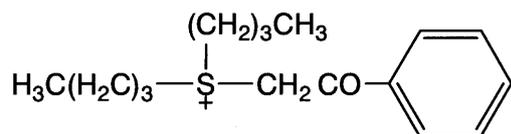


(6-42)

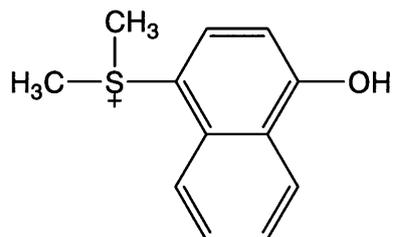
40

【0053】

【化32】



(6-43)

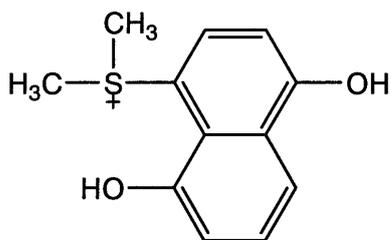


(6-44)

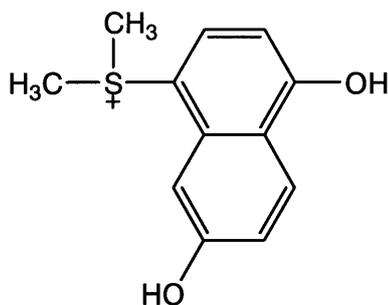
10

【0054】

【化33】



(6-45)

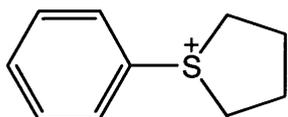


(6-46)

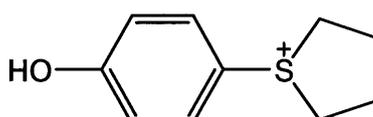
20

【0055】

【化34】



(6-47)

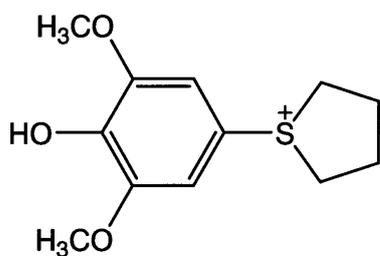


(6-48)

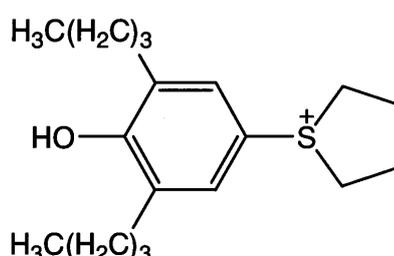
30

【0056】

【化35】



(6-49)

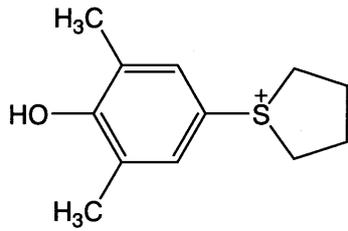


(6-50)

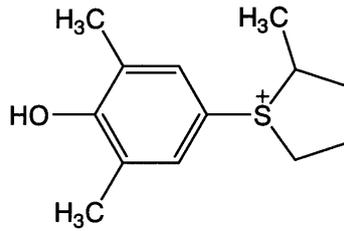
40

【0057】

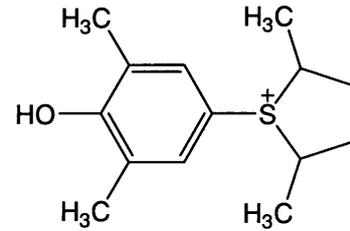
【化 3 6】



(6-51)



(6-52)

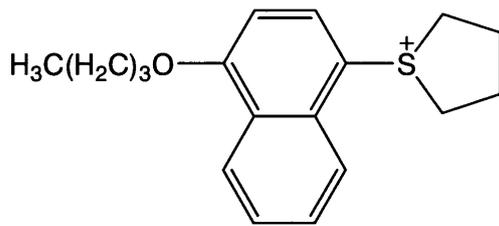


(6-53)

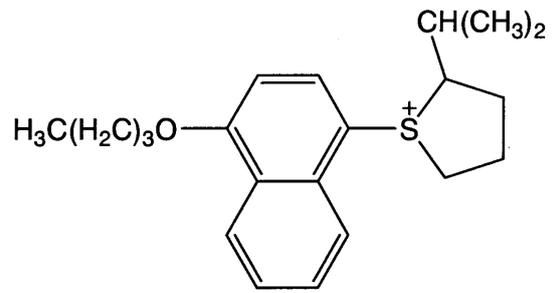
10

【0058】

【化 3 7】



(6-54)

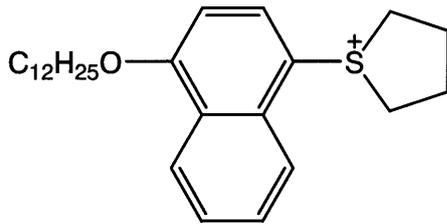


(6-55)

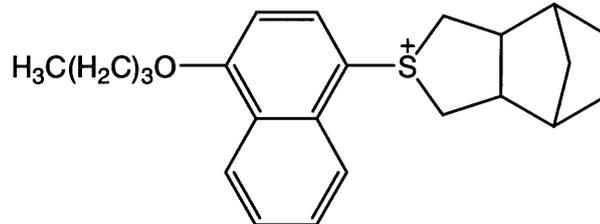
20

【0059】

【化 3 8】



(6-56)

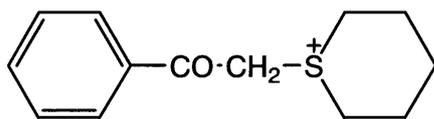


(6-57)

30

【0060】

【化 3 9】

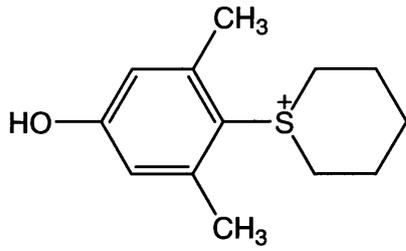


(6-58)

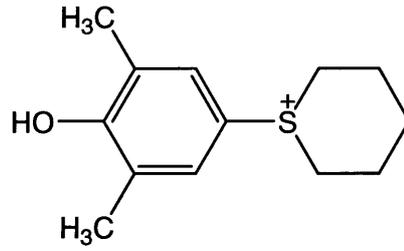
40

【0061】

【化40】



(6-59)

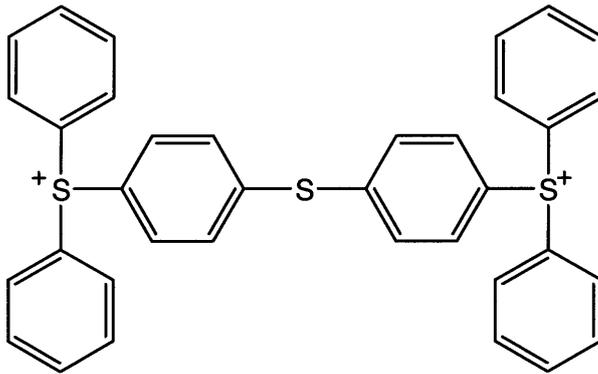


(6-60)

10

【0062】

【化41】

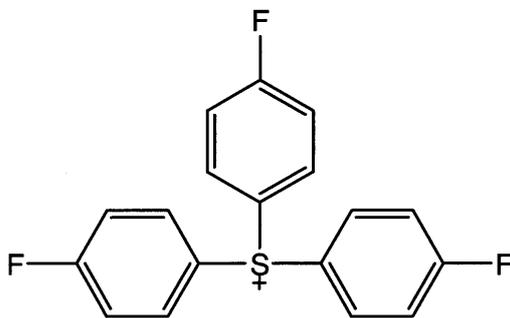


(6-61)

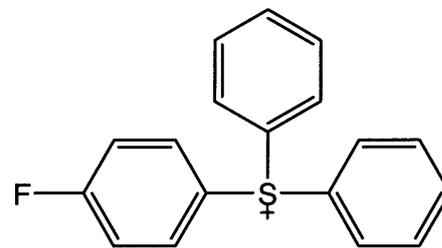
20

【0063】

【化42】



(6-62)



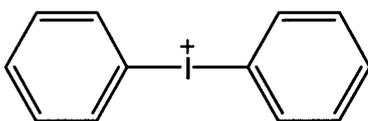
(6-63)

30

40

【0064】

【化43】

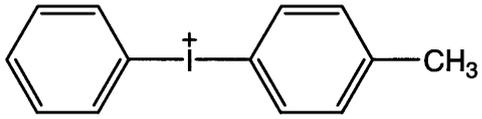


(7-1)

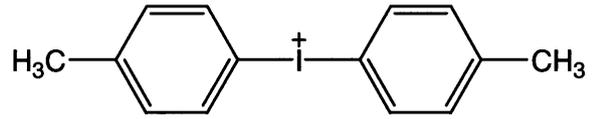
【0065】

50

【化 4 4】



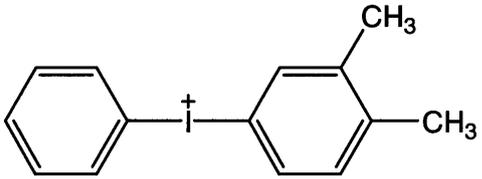
(7-2)



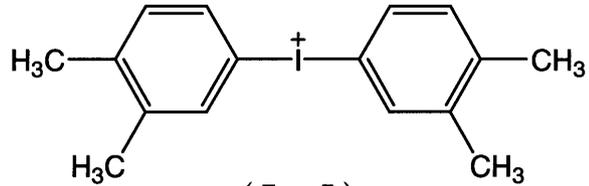
(7-3)

【0066】

【化 4 5】



(7-4)

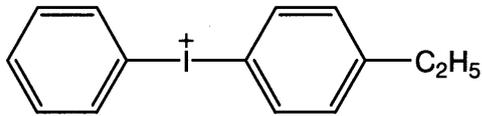


(7-5)

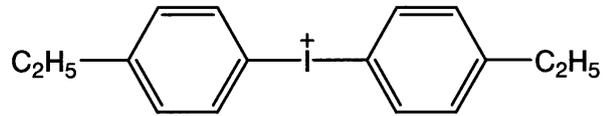
10

【0067】

【化 4 6】



(7-6)

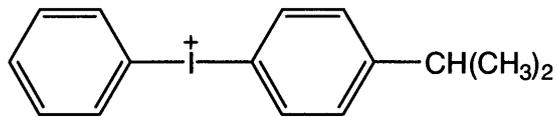


(7-7)

20

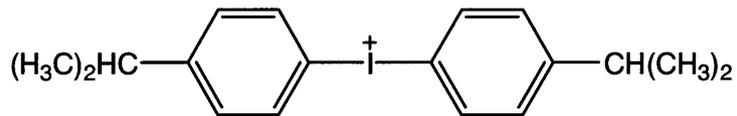
【0068】

【化 4 7】



(7-8)

30

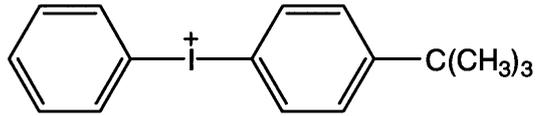


(7-9)

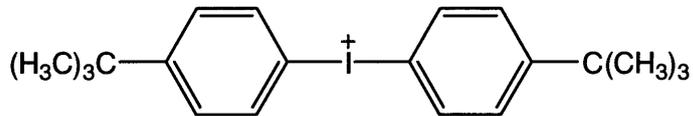
40

【0069】

【化48】



(7-10)

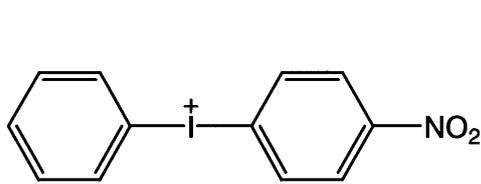


(7-11)

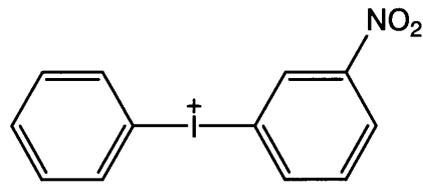
10

【0070】

【化49】



(7-12)

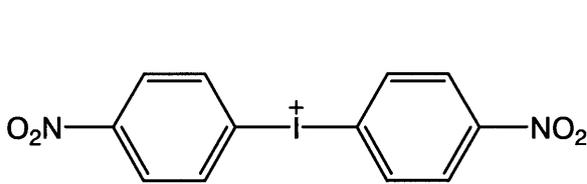


(7-13)

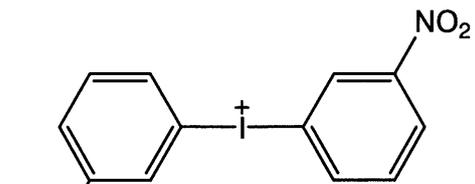
20

【0071】

【化50】



(7-14)

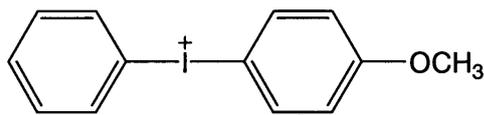


(7-15)

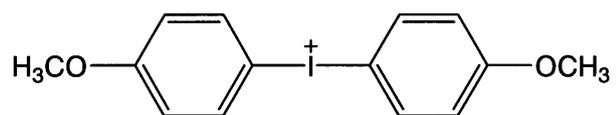
30

【0072】

【化51】



(7-16)

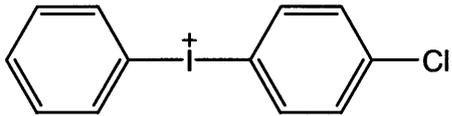


(7-17)

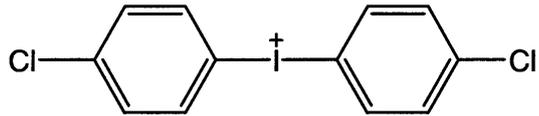
40

【0073】

【化52】



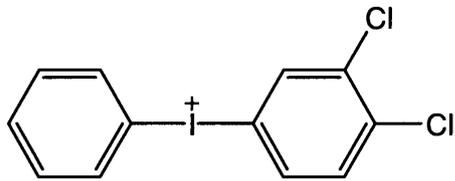
(7-18)



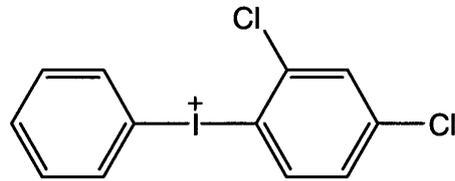
(7-19)

【0074】

【化53】



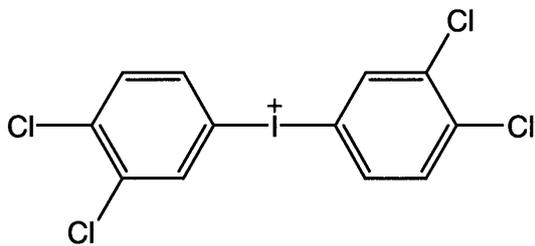
(7-20)



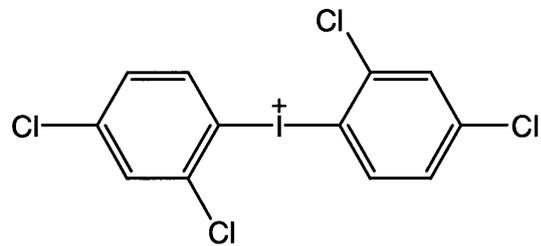
(7-21)

【0075】

【化54】



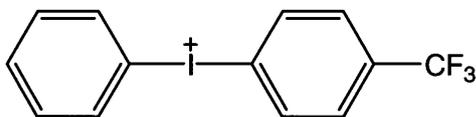
(7-22)



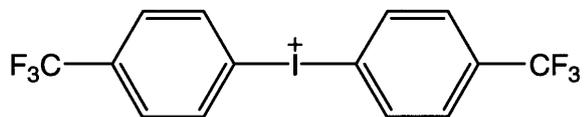
(7-23)

【0076】

【化55】



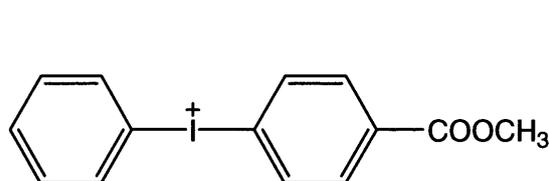
(7-24)



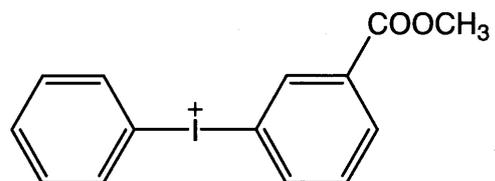
(7-25)

【0077】

【化56】



(7-26)



(7-27)

【0078】

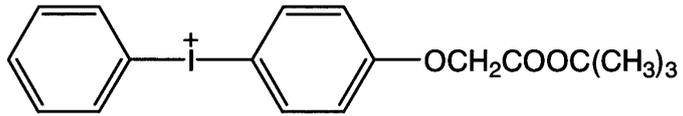
10

20

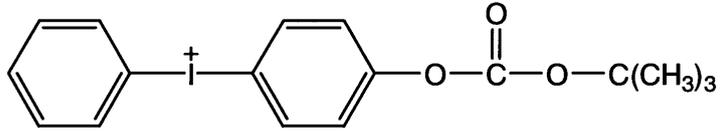
30

40

【化 5 7】



(7-28)

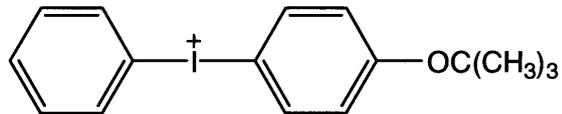


(7-29)

10

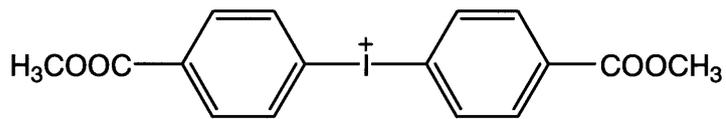
【0079】

【化 5 8】



(7-30)

20

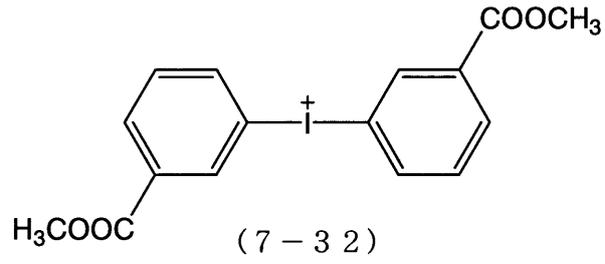


(7-31)

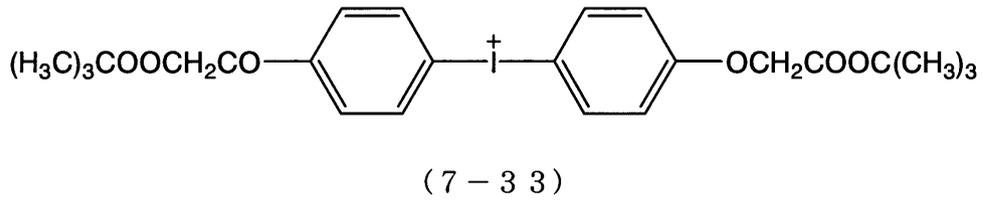
30

【0080】

【化59】

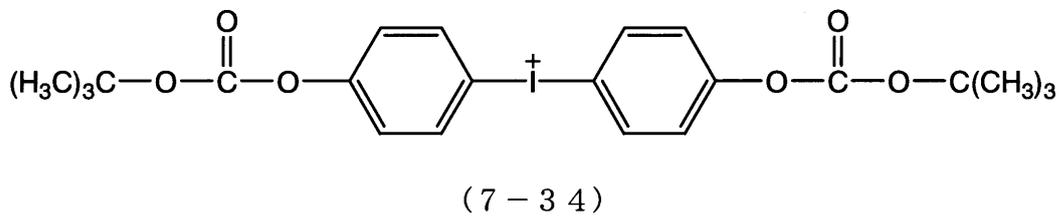


10

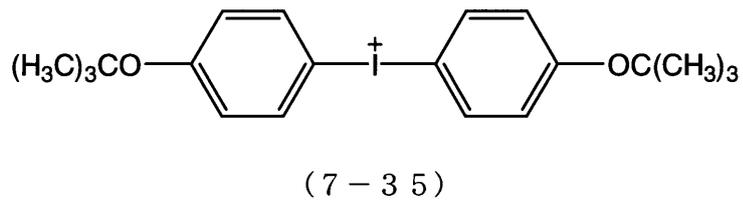


【0081】

【化60】



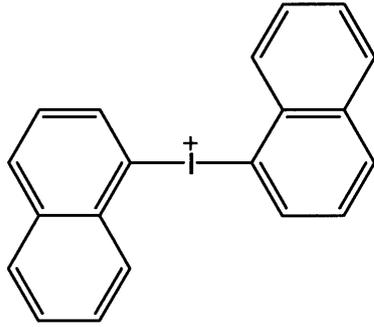
20



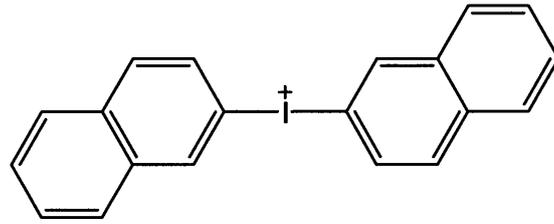
30

【0082】

## 【化61】



(7-36)

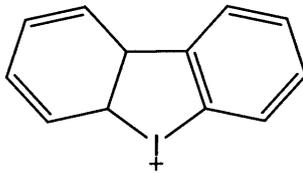


(7-37)

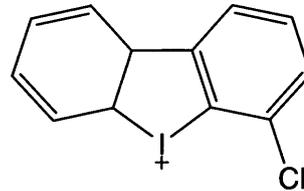
10

## 【0083】

## 【化62】



(7-38)

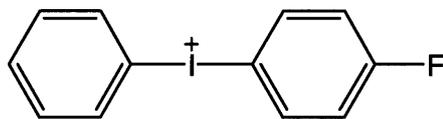


(7-39)

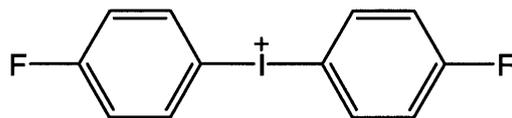
20

## 【0084】

## 【化63】



(7-40)



(7-41)

30

40

## 【0085】

上記の1個のオニウムカチオンのなかでも、式(6-1)、式(6-2)、式(6-6)、式(6-8)、式(6-13)、式(6-19)、式(6-25)、式(6-27)、式(6-29)、式(6-30)、式(6-31)、式(6-51)、式(6-54)、式(6-62)、式(6-63)で表されるスルホニウムカチオン；式(7-1)、式(7-11)、式(7-40)、式(7-41)で表されるヨードニウムカチオンが更に好ましい。

50

## 【 0 0 8 6 】

前記一般式(1)及び(2)中、Yは一以上のフッ素原子で置換された、炭素数2~6、好ましくは炭素数2~4のアルキレン基、フッ素原子で置換されてもよい炭素数1~4のアルキル基、又はフッ素原子で置換されてもよい炭素数3~6のシクロアルキル基である。なお、アルキレン鎖には、酸素原子が含まれていてもよい。また、前記一般式(1)及び(2)中のYは、炭素数2~4のパーフルオロアルキレン基であることが更に好ましく、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロプロピレン基、オクタフルオロブチレン基であることが特に好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

前記一般式(2)中、Rは炭素数1~4のアルキル基、又は炭素数3~6のシクロアルキル基である。なお、アルキル基及びシクロアルキル基中のアルキレン鎖には、酸素原子が含まれていてもよい。炭素数1~4のアルキル基としては、フッ素置換したアルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基が更に好ましい。より具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、パーフルオロエトキシエチル基を挙げることができる。また、炭素数3~6のシクロアルキル基としては、フッ素置換したシクロアルキル基が好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が更に好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物に含有される(A)成分の割合は、酸解離性基含有樹脂(B)100質量部に対して、0.1~30質量部であることが好ましく、0.1~20質量部であることが更に好ましく、0.1~15質量部であることが特に好ましい。(A)成分の含有割合が、酸解離性基含有樹脂(B)の100質量部に対して0.1質量部未満であると、感度及び現像性が低下する傾向にある。一方、30質量部超であると、パターン形状、耐熱性等が低下する傾向にある。

## 【 0 0 8 9 】

(その他の感放射線性酸発生剤)

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、上述の(A)オニウム塩以外の感放射線性酸発生剤(以下、「その他の酸発生剤」ともいう)を含有させることができる。その他の酸発生剤としては、例えば、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物、(A)成分以外のオニウム塩等を挙げることができる。

## 【 0 0 9 0 】

スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)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-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)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-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-[(5-メチル-5-カルボキシメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルホニルオキシ]スクシンイミド、

10

20

30

40

50



## 【 0 0 9 4 】

N - (ノナフルオロ - n - ブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブチルスルホニルオキシ)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 - (ノナフルオロ - n - ブチルスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ [ 2 . 2 . 1 ]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブチルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ]ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N - (パーフルオロ - n - オクチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (パーフルオロ - n - オクチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (パーフルオロ - n - オクチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (パーフルオロ - n - オクチルスルホニルオキシ)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 - (パーフルオロ - n - オクチルスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ [ 2 . 2 . 1 ]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ - n - オクチルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ]ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ - n - オクチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

10

## 【 0 0 9 5 】

N - (フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (フェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (フェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (フェニルスルホニルオキシ)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 - (フェニルスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ [ 2 . 2 . 1 ]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (フェニルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ]ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (フェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

20

## 【 0 0 9 6 】

これらのスルホンイミド化合物のうち、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)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 - (10 - カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブチルスルホニルオキシ)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 - (フェニルスルホニルオキシ)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 - [ (5 - メチル - 5 - カルボキシメチルピシクロ [ 2 . 2 . 1 ]ヘプタン - 2 - イル)スルホニルオキシ]スクシンイミドが好ましい。なお、スルホンイミド化合物は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

30

## 【 0 0 9 7 】

前記「オニウム塩」としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

## 【 0 0 9 8 】

(A)成分以外のオニウム塩の具体例としては、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ピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n - ドデシルベンゼンスルホネート、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 n - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、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 - t - ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフ

40

50



スルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0102】

ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムピレンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムn-オクタンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)p-トルイルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

10

【0103】

(4-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-フルオロフェニル)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-フルオロフェニル)ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリス(4-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(4-フルオロフェニル)スルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、トリス(4-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、2,4,6-トリメチ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、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、

20

【0104】

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-ドデシル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n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(p-トルイル)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(p-トルイル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

30

40

【0105】

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

50





1 - ナフチル) ヨードニウム p - トルエンシルホネート、ジ ( 1 - ナフチル) ヨードニウムベンゼンシルホネート、ジ ( 1 - ナフチル) ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ジ ( 1 - ナフチル) ヨードニウム n - オクタンスルホネート、ジ ( 1 - ナフチル) ヨードニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンシルホネート、ジ ( 1 - ナフチル) ヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンシルホネート、ジ ( 1 - ナフチル) ヨードニウムパーフルオロベンゼンシルホネート等を挙げることができる。

【 0 1 1 4 】

これらのオニウム塩のうち、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シルホネート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ - n - ブタンシルホネート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム p - トルエンシルホネート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンシルホネート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンシルホネート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 2 , 4 - ジフルオロベンゼンシルホネート、トリフェニルシルホニウムトリフルオロメタンシルホネート、トリフェニルシルホニウムパーフルオロ - n - ブタンシルホネート、トリフェニルシルホニウム p - トルエンシルホネート、トリフェニルシルホニウム 10 - カンファースルホネート、トリフェニルシルホニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンシルホネート、トリフェニルシルホニウム 4 - トリフルオロベンゼンシルホネート、トリフェニルシルホニウム 2 , 4 - ジフルオロメチルベンゼンシルホネート、4 , 6 - トリメチルフェニルジフェニルシルホニウム 2 , 4 - ジフルオロベンゼンシルホネート、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルジフェニルシルホニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンシルホネート、

【 0 1 1 5 】

ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンシルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンシルホネート、ジ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、ジフェニルヨードニウム 10 - カンファースルホネート、トリフェニルシルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリス ( 4 - メトキシフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンシルホネート、トリス ( 4 - 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 ( 4 - フルオロフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンシルホネート、トリス ( 4 - フルオロフェニル) スルホニウム p - トルエンシルホネート、( 4 - フルオロフェニル) ジフェニルシルホニウムトリフルオロメタンシルホネート、( 4 - 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シルホネート、( 4 - フルオロフェニル) フェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンシルホネート、( 4 - フルオロフェニル) フェニルヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ビス ( 4 - フルオロフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンシルホネート、ビス ( 4 - フルオロフェニル) ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンシルホネート、ビス ( 4 - 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が好ましい。なお、( A ) 成分以外のオニウム塩は、一種単独で又は二種以上を組み合わせることができる。

【 0 1 1 6 】

前記スルホン化合物としては、例えば、 - ケトスルホン、 - スルホニルスルホンや、これらの - ジアゾ化合物等を挙げることができる。また、前記スルホン化合物の更なる具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス ( フェニルシルホニル) メタン、4 - トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【 0 1 1 7 】

前記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、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。また、前記スルホン酸エステル化合物の更なる具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス ( トリフルオロメタンシルホネート)、ピロガロールトリス ( ノナフルオロ - n - ブチルスルホネート)、ピロガロールトリス ( メチルスルホネート)、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

10

20

30

40

50

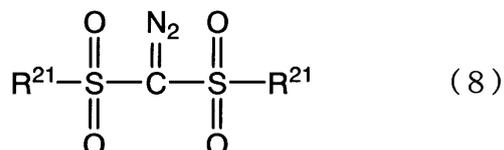
、 -メチロールベンゾイントシレート、 -メチロールベンゾイントリフルオロメタン  
スルホネート、 -メチロールベンゾイン n - オクタンスルホネート、 -メチロールベ  
ンゾイン n - ドデカンスルホネート等を挙げることができる。

【 0 1 1 8 】

前記ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式 ( 8 ) で表される  
化合物を挙げることができる。

【 0 1 1 9 】

【 化 6 4 】



10

( 前記一般式 ( 8 ) 中、それぞれの  $\text{R}^{21}$  は、相互に独立してアルキル基、アリール基  
、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の 1 価の基である )

【 0 1 2 0 】

前記ジスルホニルジアゾメタン化合物の更なる具体例としては、ビス ( トリフルオロメ  
タンスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( シクロヘキシルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス  
( フェニルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( 4 - メチルフェニルスルホニル ) ジアゾメ  
タン、ビス ( 2 , 4 - ジメチルベンゼンスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( 4 - t - ブチ  
ルフェニルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( 4 - クロロフェニルスルホニル ) ジアゾメ  
タン、( メチルスルホニル ) 4 - メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、( シクロヘキ  
シルスルホニル ) 4 - メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、( シクロヘキシルスルホ  
ニル ) 1 , 1 - ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス ( 1 , 1 - ジメチルエチル  
スルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( 1 - メチルエチルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( 3 , 3 - ジメチル - 1 , 5 - ジオキサスピロ [ 5 . 5 ] ドデカン - 8 - スルホニル ) ジア  
ゾメタン、ビス ( 1 , 4 - ジオキサスピロ [ 4 . 5 ] デカン - 7 - スルホニル ) ジアゾメ  
タン、ビス ( 4 - t - ブチルスルホニル ) ジアゾメタン等を挙げることができる。

20

【 0 1 2 1 】

これらのジスルホニルジアゾメタン化合物のうち、ビス ( シクロヘキシルスルホニル )  
ジアゾメタン、ビス ( 1 , 1 - ジメチルエチルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( 3 , 3  
- ジメチル - 1 , 5 - ジオキサスピロ [ 5 . 5 ] ドデカン - 8 - スルホニル ) ジアゾメ  
タン、ビス ( 1 , 4 - ジオキサスピロ [ 4 . 5 ] ウンデカン - 7 - スルホニル ) ジアゾメ  
タン、ビス ( 4 - t - ブチルスルホニル ) ジアゾメタンが好ましい。なお、ジスルホニルジ  
アゾメタン化合物は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

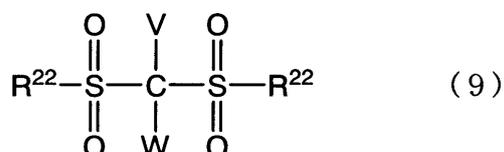
30

【 0 1 2 2 】

前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式 ( 9 ) で表される化合物  
を挙げることができる。

【 0 1 2 3 】

【 化 6 5 】



40

【 0 1 2 4 】

前記一般式 ( 9 ) 中、それぞれの  $\text{R}^{22}$  は、相互に独立にして、直鎖状若しくは分岐状  
の 1 価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ

50

原子を有する他の 1 価の有機基である。また、V 及び W は、相互に独立して、アリール基、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を有する他の 1 価の有機基である。なお、前記一般式 ( 9 ) 中の V と W は、以下に示す ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれかの条件を満たす。

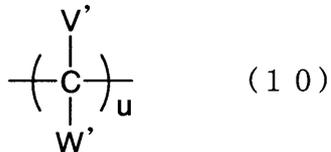
( 1 ) : V と W の少なくとも一方がアリール基である。

( 2 ) : V と W が相互に連結して少なくとも 1 個の不飽和結合を有する炭素単環構造又は炭素多環構造を形成している。

( 3 ) : V と W が相互に連結して下記一般式 ( 1 0 ) で表される基を形成している。

【 0 1 2 5 】

【化 6 6】



10

【 0 1 2 6 】

前記一般式 ( 1 0 ) 中、V' 及び W' は、相互に独立して ( 但し、V' 及び W' がそれぞれ複数存在する場合には、複数の V' 及び W' は、それぞれ同一であっても異なってもよい)、水素原子、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基であり、r は 2 ~ 1 0 の整数である。なお、同一の又は異なる炭素原子に結合した V' と W' は、相互に連結して炭素単環構造を形成していてもよい。なお、ジスルホニルメタン化合物は、一種単独で又は二種以上を組み合わせることができる。

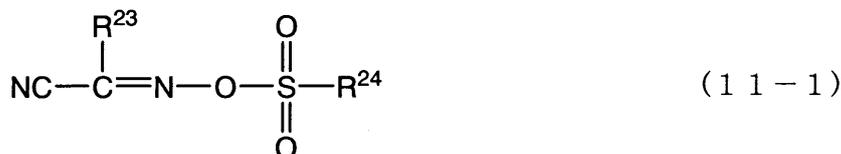
20

【 0 1 2 7 】

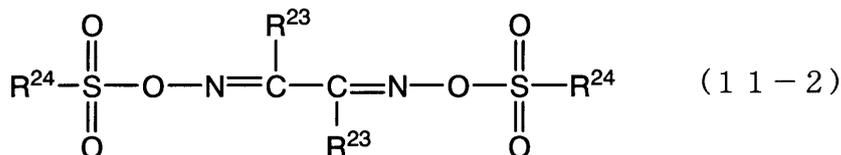
前記オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式 ( 1 1 - 1 ) 又は ( 1 1 - 2 ) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 2 8 】

【化 6 7】



30



40

【 0 1 2 9 】

前記一般式 ( 1 1 - 1 ) 及び ( 1 1 - 2 ) 中、それぞれの R<sup>23</sup> 及び R<sup>24</sup> は、相互に独立して、1 価の有機基である。なお、前記一般式 ( 1 1 - 1 ) 及び ( 1 1 - 2 ) 中、R<sup>23</sup> の好適例としては、メチル基、エチル基、n プロピル基、フェニル基、トシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等を挙げることができる。また、R<sup>24</sup> の好適例としては、フェニル基、トシル基、1 - ナフチル基等を挙げることができる。

【 0 1 3 0 】

前記ヒドラジンスルホネート化合物の具体例としては、ビス ( フェニルスルホニル ) ヒドラジン、ビス ( 4 - メチルフェニルスルホニル ) ヒドラジン、ビス ( トリフルオロメチルスルホニル ) ヒドラジン、ビス ( ペンタフルオロエチルスルホニル ) ヒドラジン、ビス

50

(*n*-プロピルスルホニル)ヒドラジン、フェニルスルホニルヒドラジン、4-メチルフェニルスルホニルヒドラジン、トリフルオロメチルスルホニルヒドラジン、ペンタフルオロエチルスルホニルヒドラジン、*n*-プロピルスルホニルヒドラジン、(トリフルオロメチルスルホニル)、4-メチルフェニルスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。なお、ヒドラジンスルホネート化合物は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0131】

その他の酸発生剤の使用割合は、(A)成分100質量部に対して、通常、50質量部以下であり、好ましくは30質量部以下である。その他の酸発生剤の使用割合が、(A)成分100質量部に対して、30質量部超であると、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物の効果が損なわれる傾向にある。

10

【0132】

((B)樹脂成分)

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物に含有される(B)成分は、アルカリ不溶性又は難溶性の樹脂成分である。この(B)成分は、酸解離性基を有し、この酸解離性基が解離することではじめてアルカリ可溶性となる、それ自体はアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂成分である。

【0133】

ここで、本明細書にいう「アルカリ不溶性又は難溶性」とは、この(B)成分を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜から、レジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、このレジスト被膜の代わりに(B)成分のみを用いた被膜を現像した場合に、この被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。この(B)成分は、繰返し単位(i)と、繰返し単位(i<sub>i</sub>)と、を含むものである。

20

【0134】

(繰返し単位(i)、繰返し単位(i<sub>i</sub>))

繰返し単位(i)は、前記一般式(3)で表される繰返し単位である。前記一般式(3)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>2</sup>は1価の有機基であり、pは0~3の整数であり、qは1~3の整数である。なお、R<sup>2</sup>が複数存在する場合には、複数のR<sup>2</sup>は、相互に同一であっても異なってもよい。また、繰返し単位(i<sub>i</sub>)は、前記一般式(4)で表される繰返し単位である。前記一般式(4)中、R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>4</sup>は1価の有機基(但し、-OR<sup>5</sup>に相当する基を除く)であり、R<sup>5</sup>は1-分岐アルキル基、トリオルガノシリル基、及びトリオルガノゲルミル基からなる群より選択される1価の酸解離性基であり、rは0~3の整数であり、sは1~3の整数である。R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>がそれぞれ複数存在する場合には、複数のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、それぞれ、相互に同一であっても異なってもよい。

30

【0135】

前記一般式(3)中のR<sup>2</sup>、及び前記一般式(4)中のR<sup>4</sup>で表される1価の有機基としては、例えば、炭素数1~12の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基、1価の酸素原子含有有機基、1価の窒素原子含有有機基等を挙げることができる。

40

【0136】

上記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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0137】

上記1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,4-キシリル基、2,6-キシリル基、3,5-キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等を挙げることができる。

50

## 【 0 1 3 8 】

上記 1 価の酸素原子含有有機基としては、例えば、カルボキシ基；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、3 - ヒドロキシシクロペンチル基、4 - ヒドロキシシクロヘキシル基等の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状、又は環状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、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n - プロポキシカルボニルオキシ基、n - ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素数 2 ~ 9 の直鎖状のアルコキシカルボニルオキシ基；( 1 - メトキシエトキシ ) メチル基、( 1 - エトキシエトキシ ) メチル基、( 1 - n - プロポキシエトキシ ) メチル基、( 1 - n - ブトキシエトキシ ) メチル基、( 1 - シクロペンチルオキシエトキシ ) メチル基、( 1 - シクロヘキシルオキシエトキシ ) メチル基、( 1 - メトキシプロポキシ ) メチル基、( 1 - エトキシプロポキシ ) メチル基、エトキシエチル基等の炭素数 3 ~ 1 1 の直鎖状、分岐状、又は環状の ( 1 - アルコキシアルコキシ ) アルキル基；メトキシカルボニルオキシメチル基、エトキシカルボニルオキシメチル基、n - プロポキシカルボニルオキシメチル基、i - プロポキシカルボニルオキシメチル基、n - ブトキシカルボニルオキシメチル基、t - ブトキシカルボニルオキシメチル基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシメチル基等の炭素数 3 ~ 1 0 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシカルボニルオキシアルキル基等を挙げることができる。

10

20

## 【 0 1 3 9 】

上記 1 価の窒素原子含有有機基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル基、1 - シアノプロピル基、2 - シアノプロピル基、3 - シアノプロピル基、1 - シアノブチル基、2 - シアノブチル基、3 - シアノブチル基、4 - シアノブチル基、3 - シアノシクロペンチル基、4 - シアノシクロヘキシル基等の炭素数 2 ~ 9 の直鎖状、分岐状、又は環状のシアノアルキル基等を挙げることができる。

## 【 0 1 4 0 】

前記一般式 ( 4 ) 中の R<sup>5</sup> で表される 1 - 分岐アルキル基としては、例えば、i - プロピル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、1, 1 - ジメチルプロピル基、1 - メチルブチル基、1, 1 - ジメチルブチル基等を挙げることができる。

30

## 【 0 1 4 1 】

前記一般式 ( 4 ) 中の R<sup>5</sup> で表されるトリオルガノシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i - プロピルジメチルシリル基、メチルジ - i - プロピルシリル基、トリ - i - プロピルシリル基、t - ブチルジメチルシリル基、メチルジ - t - ブチルシリル基、トリ - t - ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

40

## 【 0 1 4 2 】

前記一般式 ( 4 ) 中の R<sup>5</sup> で表されるトリオルガノゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジ - i - プロピルゲルミル基、トリ - i - プロピルゲルミル基、t - ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ - t - ブチルゲルミル基、トリ - t - ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

## 【 0 1 4 3 】

好適な繰り返し単位 ( i ) の具体例としては、2 - ヒドロキシスチレン、3 - ヒドロキシスチレン、4 - ヒドロキシスチレン、2 - ヒドロキシ - - メチルスチレン、3 - ヒド

50

ロキシ - -メチルスチレン、4 - ヒドロキシ - -メチルスチレン、2 - メチル - 3 - ヒドロキシスチレン、4 - メチル - 3 - ヒドロキシスチレン、5 - メチル - 3 - ヒドロキシスチレン、2 - メチル - 4 - ヒドロキシスチレン、3 - メチル - 4 - ヒドロキシスチレン、3, 4 - ジヒドロキシスチレン、2, 4, 6 - トリヒドロキシスチレン等の重合性不飽和結合が開裂した繰り返し単位を挙げることができる。なお、(B)成分には、二種以上の繰り返し単位(i)が含まれていてもよい。

## 【0144】

また、好適な繰り返し単位(ii)の具体例としては、4 - t - ブトキシスチレン、4 - t - ブトキシ - -メチルスチレン等の重合性不飽和結合が開裂した繰り返し単位を挙げることができる。なお、(B)成分には、二種以上の繰り返し単位(ii)が含まれていてもよい。

10

## 【0145】

(繰り返し単位(iii))

繰り返し単位(iii)は、前記一般式(5-1)~(5-4)からなる群より選択される少なくとも一の繰り返し単位である。前記一般式(5-1)中、R<sup>6</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>7</sup>は1価の有機基(但し、前記一般式(4)における-OR<sup>5</sup>に相当する基を除く)であり、tは0~3の整数であり、R<sup>7</sup>が複数存在する場合には、複数のR<sup>7</sup>は、相互に同一であっても異なってもよい。

## 【0146】

前記一般式(5-1)中のR<sup>7</sup>で表される有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、イソプロピル基、メトキシ基等を挙げることができる。

20

## 【0147】

前記一般式(5-2)中、R<sup>8</sup>及びR<sup>10</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>9</sup>は2価の酸解離性の有機基である。R<sup>8</sup>及びR<sup>10</sup>は、相互に同一であっても異なってもよい。前記一般式(5-2)中のR<sup>9</sup>で表される有機基としては、例えば、2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ブタンジイル基、2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ブタンジイル基、2, 3 - ジ - n - プロピル - 2, 3 - ブタンジイル基、2, 3 - ジフェニル - 2, 3 - ブタンジイル基、2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ペンタンジイル基、2, 4 - ジエチル - 2, 4 - ペンタンジイル基、2, 4 - ジ - n - プロピル - 2, 4 - ペンタンジイル基、2, 4 - ジフェニル - 2, 4 - ペンタンジイル基、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジイル基、2, 5 - ジエチル - 2, 5 - ヘキサンジイル基、2, 5 - ジ - n - プロピル - 2, 5 - ヘキサンジイル基、2, 5 - ジフェニル - 2, 5 - ヘキサンジイル基、2, 6 - ジメチル - 2, 6 - ヘプタンジイル基、2, 6 - ジエチル - 2, 6 - ヘプタンジイル基、2, 6 - ジ - n - プロピル - 2, 6 - ヘプタンジイル基、2, 6 - ジフェニル - 2, 6 - ヘプタンジイル基、2, 4 - ジメチル - 3 - (2 - ヒドロキシプロピル - 2, 4 - ペンタンジイル基、2, 4 - ジエチル - 3 - (2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 4 - ペンタンジイル基、2, 5 - ジメチル - 3 - (2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 5 - ヘキサンジイル基、2, 5 - ジエチル - 3 - (2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 5 - ヘキサンジイル基、2, 4 - ジメチル - 3, 3 - ジ(2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 4 - ペンタンジイル基、2, 4 - ジエチル - 3, 3 - ジ(2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 4 - ペンタンジイル基、2, 5 - ジメチル - 3, 4 - ジ(2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 5 - ヘキサンジイル基、2, 5 - ジエチル 3, 4 - ジ(2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 4 - ヘキサンジイル基、及び2, 7 - ジメチル - 2, 7 - オクタンジイル基、並びに

30

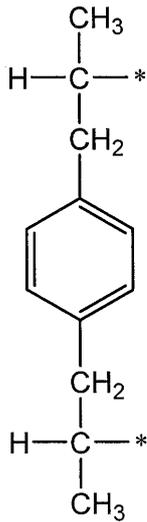
40

## 【0148】

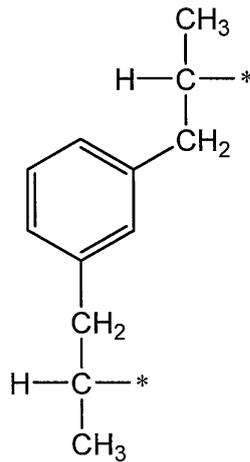
下記式(12-1)~(12-3)に示す官能基を挙げることができる。

## 【0149】

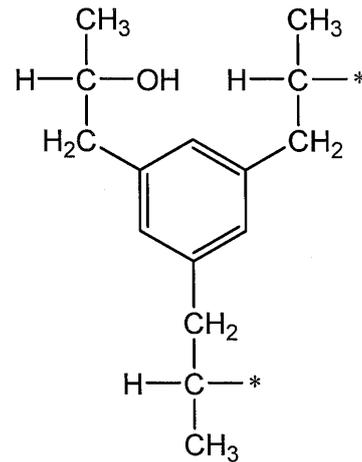
## 【化 6 8】



(12-1)



(12-2)



(12-3)

10

## 【0150】

前記一般式(5-3)中、 $R^{11}$ は水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$ は炭素数1~4のアルキル基であり、 $R^{13}$ は水素原子、メチル基、又はエチル基である。

20

## 【0151】

また、前記一般式(5-4)中、 $R^{14}$ は水素原子又はメチル基であり、 $R^{15}$ は3級アルキル基である。前記一般式(5-14)中の $R^{15}$ で表される3級アルキル基としては、例えば、*t*-ブチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロデシル基、8-エチル-8-トリシクロデシル基、3-メチル-3-テトラシクロドデセニル基、3-エチル-3-テトラシクロドデセニル基等を挙げることができる。

## 【0152】

好適な繰り返し単位(*iii*)の具体例としては、スチレン、*n*-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、*p*-メトキシメトキシスチレン、*p*-エトキシメトキシスチレン、*p*-1-メトキシエトキシスチレン、*p*-1-エトキシエトキシスチレン、*p*-1-メトキシプロポキシスチレン、*p*-1-エトキシプロポキシスチレン等のビニル芳香族化合物；(メタ)アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸 1-メチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸 1-エチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリル酸 8-メチル-8-トリシクロデシル、(メタ)アクリル酸 8-エチル-8-トリシクロデシル、(メタ)アクリル酸 3-メチル-3-テトラシクロドデセニル、(メタ)アクリル酸 3-エチル-3-テトラシクロドデセニル、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ(メタ)アクリレート 2,6-ジメチルヘプタン-2,6-ジアクリレート、2,7-ジメチルオクタン-2,7-ジアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；の重合性不飽和結合が開裂した繰り返し単位を挙げることができる。なお、(B)成分には、二種以上の繰り返し単位(*iii*)が含まれていてもよい。

30

40

## 【0153】

(B)成分には、上述の繰り返し単位(*i*)~(*iii*)以外の成分が含まれていてもよい。例えば、4-(2-*t*-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン等のビニル芳香族化合物；(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 *i*-プロピル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(

50

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 n - ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸 n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(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 - n - プロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - n - プロピル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(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、けい皮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 - n - プロピル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシ - n - プロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアシルエステル類；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物；マレイミド、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物；N - ビニル -  $\epsilon$ -カプロラクタム、N - ビニルピロリドン、2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、2 - ビニルイミダゾール、4 - ビニルイミダゾール等の含窒素ビニル化合物等を挙げることができる。

10

## 【0154】

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物に含有される(B)成分の好ましい具体例としては、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / アクリル酸 1 - メチルシクロペンチル共重合体、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / アクリル酸 1 - エチルシクロペンチル共重合体、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / スチレン共重合体、4 - ヒドロキシスチレン / アクリル酸 t - ブチル / 4 - t - ブトキシスチレン共重合体、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / 2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジアクリレート共重合体、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / 2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジアクリレート / スチレン共重合体、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / アクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル共重合体、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / アクリル酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル共重合体、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / 1 - エトキシエトキシスチレン、4 - ヒドロキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン / 1 - エトキシエトキシスチレン / スチレン共重合体等を挙げることができる。

20

30

## 【0155】

(B)成分に対する酸解離性基の導入率((B)成分中の、保護されていない酸性官能基と酸解離性基の合計数に対する、酸解離性基の数の割合)の好適な範囲は、酸解離性基やこの酸解離性基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類等に左右されるために一概にはいえないが、10 ~ 100%であることが好ましく、15 ~ 100%であることが更に好ましい。

## 【0156】

(B)成分に含まれる繰り返し単位(i)の割合は、全ての繰り返し単位の合計を100モル%とした場合に、60 ~ 80モル%であることが好ましく、65 ~ 75モル%であることが更に好ましい。60モル%未満であると、レジストパターンの基板への密着性が低下する傾向にある。一方、80モル%超であると、現像後のコントラストが低下する傾向にある。

40

## 【0157】

(B)成分に含まれる繰り返し単位(ii)の割合は、全ての繰り返し単位の合計を100モル%とした場合に、10 ~ 50モル%であることが好ましく、15 ~ 35モル%であることが更に好ましい。10モル%未満であると、解像度が低下する傾向にある。一方、50モル%超であると、レジストパターンの基板への密着性が低下する傾向にある。

## 【0158】

(B)成分に含まれる繰り返し単位(iii)の割合は、全ての繰り返し単位の合計を

50

100モル%とした場合に、前記一般式(5-1)で表される繰り返し単位については、1~30モル%であることが好ましく、5~25モル%であることが更に好ましい。30モル%未満であると、解像度が低下する傾向にある。一方、1モル%超であると、ドライエッチング耐性が不十分となる傾向にある。また、前記一般式(5-2)~(5-4)で表される繰り返し単位については、それぞれ、3~40モル%であることが好ましく、3~35モル%であることが更に好ましい。3モル%未満であると、解像度が低下する傾向にある。一方、40モル%超であると、ドライエッチング耐性が不十分となる傾向にある。

#### 【0159】

(B)成分の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「Mw」ともいう)は、1,000~150,000であることが好ましく、3,000~100,000であることが更に好ましく、5,000~3,0000であることが特に好ましい。また、(B)成分の、Mwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定したポリスチレン換算数分子量(以下、「Mn」ともいう)との比(Mw/Mn)は、通常、1~10であり、好ましくは1~5である。なお、(B)成分は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

10

#### 【0160】

(その他の成分)

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、アルカリ溶解性制御剤、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤、溶剤等の成分を含有させることができる。以下、これらの成分の詳細について説明する。

20

#### 【0161】

(アルカリ溶解制御剤)

アルカリ溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基の水素原子を、酸解離性基やt-ブトキシカルボニルメチル基で置換した化合物等を挙げることができる。

#### 【0162】

前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。アルカリ溶解制御剤の好適例としては、コール酸、デオキシコール酸、リトコール酸等のステロイド類(胆汁酸類)中、或いは、アダマンタンカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸等の脂環族環又は芳香族環を有するカルボン酸化合物中のカルボキシル基の水素原子を、前記酸解離性基やt-ブトキシカルボニルメチル基、で置換した化合物等を挙げることができる。

30

#### 【0163】

アルカリ溶解制御剤の使用割合は、(B)成分100質量部に対して、0.5~50質量部とすることが好ましく、1~30質量部とすることが更に好ましく、2~20質量部とすることが特に好ましい。なお、アルカリ溶解制御剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0164】

(酸拡散制御剤)

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤を配合することが好ましい。この酸拡散制御剤を配合することにより、EB、X線、又はEUV照射により酸発生剤から生じた酸の、レジスト被膜中における拡散現象を制御し、非照射領域での好ましくない化学反応を抑制することができる。更には、酸拡散制御剤を配合することにより、得られるポジ型感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上するとともにレジストとして解像度が向上し、照射から照射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可能となる。このため、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

40

#### 【0165】

50

酸拡散制御剤の好適例としては、レジストパターンの形成工程中の放射線照射や加熱処理によっても塩基性が変化する難い含窒素有機化合物を挙げることができる。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(13)で表される化合物(以下、「含窒素化合物( )」という)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物( )」という)、同一分子内に窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物( )」という)、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を挙げることができる。

【0166】

【化69】



10

(前記一般式(13)中、それぞれの $\text{R}^{25}$ は、相互に独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基である。なお、これらの基は、例えばヒドロキシ基等の官能基で置換されていてもよい)

【0167】

含窒素化合物( )としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状又は環状のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、メチル・シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状又は環状のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、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直鎖状、分岐状又は環状のトリアルキルアミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の直鎖状、分岐状又は環状のアルカノールアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

20

30

【0168】

含窒素化合物( )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、*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、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]ベンゼン等を挙げることができる。

40

【0169】

含窒素化合物( )としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、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。

【0170】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、*N*-メチルピロリド

50

ン等を挙げることができる。

【0171】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0172】

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類の他、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、ペペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、フェナントロリン等を挙げることができる。

【0173】

また、含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する含窒素化合物を用いることもできる。この酸解離性基を有する含窒素化合物としては、例えば、N-(t-ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(t-ブトキシカルボニル)イミダゾール、N-(t-ブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-(t-ブトキシカルボニル)2-フェニルベンズイミダゾール、N-(t-ブトキシカルボニル)ジオクチルアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン等を挙げることができる。

【0174】

これらの含窒素有機化合物のなかでも、含窒素化合物( )、含窒素化合物( )、含窒素複素環化合物、酸解離性基を有する含窒素化合物等が特に好ましい。酸拡散制御剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0175】

酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)100質量部当り、通常、15質量部以下、好ましくは0.001~10質量部、更に好ましくは0.005~5質量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が所定値より多いと、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001質量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0176】

(界面活性剤)

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、界面活性剤を配合することが好ましい。この界面活性剤を配合することにより、塗布性、ストリエーション、レジストとしての現像性等を改良することができる。

【0177】

界面活性剤の好適例としては、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-オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェノールエーテル、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を挙げることができる。また、市販品としては、例えば、エフトップEF301、同EF303、同EF352(以上、トーケムプロダクツ社製)、メガファックスF171、同F173(以上、大日本インキ化学工業社製)、フロラードFC430、同FC431(以上、住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106(以上、旭硝子社製)、KP341(信越化学工業社製)、ポリフロ-No.75、同No.95(以

10

20

30

40

50

上、共栄社化学社製)等を挙げることができる。

【0178】

界面活性剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。界面活性剤の配合量は、(B)成分100質量部に対して、2質量部以下とすることが好ましい。

【0179】

(増感剤)

増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。増感剤の配合量は、(B)成分100質量部に対して、50質量部以下とすることが好ましい。

10

【0180】

(溶剤)

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度を、通常、0.1~50質量%、好ましくは1~30質量%になるように溶剤に均一に溶解した後、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。この組成物溶液の調製に用いられる溶剤としては、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；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；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、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、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-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；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-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、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；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；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；-ブチロラクソ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、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

20

30

40

【0181】

(レジストパターンの形成)

本実施形態のポジ型感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成するには、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の

50

基板上に塗布する。次いで、必要に応じて、予め70 ~ 160 程度の温度で加熱処理（以下、「PB」ともいう）を行なってレジスト被膜を形成した後、放射線、EBを照射することにより描画する。この描画条件は、ポジ型感光放射線性樹脂組成物の配合組成、各種添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

#### 【0182】

高精度の微細パターンを安定して形成するために、照射後に、通常、50 ~ 200、好ましくは70 ~ 160 の温度で30秒以上加熱処理（以下、「PEB」ともいう）を行なうことが好ましい。なお、PEBの温度が50 未満であると、基板の種類による感度のばらつきが広がる傾向にある。その後、アルカリ現像液により、通常、10 ~ 50 で10 ~ 200秒、好ましくは15 ~ 30 で15 ~ 100秒の条件で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ことができる。

10

#### 【0183】

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノ-、ジ-、又はトリ-アルキルアミン類、モノ-、ジ-、又はトリ-アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキッド類、コリン、1,8-ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1 ~ 10質量%、好ましくは1 ~ 5質量%、更に好ましくは1 ~ 3質量%の濃度となるよう溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響や被膜中の帯電を防止するため、レジスト被膜上に保護膜や帯電防止膜を設けることができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0184】

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。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。溶剤は、ナトリウム金属存在下、6時間還流した後、窒素雰囲気下で蒸留したものを使用した。また、単量体は、乾燥窒素で1時間バブリングを行なった後、蒸留したものを使用した。

30

#### 【0185】

[重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)]：東ソー社製のGPCカラム(商品名「G2000HXL」2本、商品名「G3000HXL」1本、商品名「G4000HXL」1本)を使用し、流量：1.0ml/分、溶出溶剤：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。

#### 【0186】

(合成例1：樹脂(B-1))

p-アセトキシスチレン101g、スチレン5g、p-t-ブトキシスチレン42g、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)6g、及びt-ドデシルメルカプタン1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル160gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70 に保持して、16時間重合させた。重合後、反応溶液を2000gのn-ヘキサン中に滴下して、生成した樹脂を凝固精製した。次いで、凝固精製した樹脂に、150gのプロピレングリコールモノメチルエーテル150gを再度加えた後、更にメタノール300g、トリエチルアミン80g、及び水15gを加え、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行なった。加水分解反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去して樹脂を得た。得られた樹脂を、固形分濃度が20%となるようにアセトンに再溶解した後、2000gの水に滴下して凝固させた。生成した白色粉末をろ過して、減圧下50 で一晚乾燥することにより最終生成物である樹脂を得た。得られた樹脂の、Mwは16000、Mw/Mnは1.7であった。また、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシス

40

50

チレン(1)とスチレン(2)とp-t-ブトキシスチレン(3)との共重合モル比は、(1):(2):(3)=72:5:23であった。この樹脂を、「樹脂(B-1)」とした。

【0187】

(合成例2:樹脂(B-2))

p-アセトキシスチレン100g、アクリル酸t-ブチル25g、スチレン18g、AIBN6g、及びt-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70に保持して16時間重合させた。重合後、反応溶液を2000gのn-ヘキサン中に滴下して、生成した樹脂を凝固精製した。次いで、凝固精製した樹脂に、150gのプロピレングリコールモノメチルエーテルを再度加えた後、更にメタノール300g、トリエチルアミン80g、及び水15gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行なった。加水分解反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去して樹脂を得た。得られた樹脂を、固形分濃度が20%となるようにアセトンに再溶解した後、2000gの水に滴下して凝固させた。生成した白色粉末をろ過して、減圧下50で一晩乾燥することにより最終生成物である樹脂を得た。得られた樹脂の、Mwは11500、Mw/Mnは1.6であった。また、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレン(1)とアクリル酸t-ブチル(2)とスチレン(3)との共重合モル比は、(1):(2):(3)=61:19:20であった。この樹脂を、「樹脂(B-2)」とした。

10

【0188】

(合成例3:樹脂(B-3))

p-エトキシエトキシスチレン37.6g、p-t-ブトキシスチレン11.0g、及びスチレン1.4gをシクロヘキサン200gに溶解した後、乾燥した耐圧ガラス瓶に入れて、ネオプレン(商品名(デュボン社))製パッキン付きの穴あき王冠で密栓した。この耐圧ガラス瓶を-20に冷却した後、n-ブチルリチウム(1.83mol/lのシクロヘキサン溶液)2.96ml、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン0.98gの順番で添加し、-20に温度を保ちながら1時間反応させた。その後、1.0gのメタノールを注入し、反応を停止させた。溶液の色が赤色から無色に変化したのを確認した。200gの3%しゅう酸水で洗浄した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル200g、及びp-トルエンスルホン酸1.5gを加え、室温(23~25)で3時間攪拌して加水分解することにより共重合体溶液を得た。得られた共重合体溶液を2000gの水に滴下して凝固させた。生成した白色粉末をろ過して、減圧下50で一晩乾燥することにより最終生成物である共重合体を得た。得られた共重合体の、Mwは16000、Mw/Mnは1.3であった。また、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレン(1)とスチレン(2)とp-t-ブトキシスチレン(3)との共重合モル比は、(1):(2):(3)=72:5:23であった。この共重合体を、「樹脂(B-3)」とした。

20

30

【0189】

(合成例4:樹脂(B-4))

p-アセトキシスチレン173g、p-t-ブトキシスチレン56g、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジアクリレート11g、AIBN14g、及びt-ドデシルメルカプタン11gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル240gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70に保持して、16時間重合させた。重合後、反応溶液を2000gのヘキサン中に滴下して、生成した共重合体を凝固精製した。凝固精製した共重合体を、減圧下、50で3時間乾燥した。乾燥した共重合体190gに、150gのプロピレングリコールモノメチルエーテルを再度加えた後、更にメタノール300g、トリエチルアミン100g、及び水15gを加え、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行なった。加水分解反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去して共重合体を得た。得られた共重合体を、固形分濃度が20%となるようにアセトンに溶解した後、2000gの水に滴下して凝固させた。生成した白色粉末をろ過して、減圧下50で一晩乾

40

50

燥することにより最終生成物である共重合体を得た。得られた共重合体の、 $M_w$ は27000、 $M_w/M_n$ は2.6であった。また、 $^{13}C$ -NMR分析の結果、*p*-ヒドロキシスチレン(1)と*p*-*t*-ブトキシスチレン(2)と2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジアクリレート(3)との共重合モル比は、(1):(2):(3)=75:22:3であった。この共重合体を、「樹脂(B-4)」とした。

## 【0190】

(合成例5:樹脂(B-5))

*p*-*t*-ブトキシスチレン106g、AIBN4g、及び*t*-ドデシルメルカプタン0.6gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル110gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量の*n*-ヘキサン中に滴下して、生成した重合体を凝固精製した。凝固精製した重合体をアセトンに溶解した後、大量の水に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥することにより重合体(ポリ(*p*-*t*-ブトキシスチレン))を得た。得られたポリ(*p*-*t*-ブトキシスチレン)の、 $M_w$ は13000、 $M_w/M_n$ は1.8であった。得られたポリ(*p*-*t*-ブトキシスチレン)を600gのジオキサンに溶解し、希塩酸を加えて70℃で2時間加水分解反応を行なった後、反応生成物を大量の水中に凝固させて白色の重合体を得た。得られた重合体をアセトンに溶解し、大量の水中に凝固させる操作を繰返したのち、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥させることにより、ポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)を得た。

## 【0191】

得られたポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)25gを、100gの酢酸*n*-ブチルに溶解し、窒素ガスで30分間バブリングを行なった後、エチルビニルエーテル3.4gを加えた。更に、*p*-トルエンサルホン酸ピリジニウム塩1gを触媒として加え、室温で12時間反応させた。反応後、得られた反応溶液を1%アンモニア水溶液中に滴下して重合体を凝固させ、ろ過した後、減圧下50℃で一晩乾燥することにより最終生成物である重合体を得た。得られた重合体について $^1H$ -NMR分析を行ったところ、この重合体は、ポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の20モル%が、エトキシエチル基で置換された構造を有するものであった。この重合体を、「樹脂(B-5)」とした。

## 【0192】

(合成例6:樹脂(B-6))

*p*-ヒドロキシスチレンと*p*-*t*-ブトキシスチレン共重合体(商品名「VPT1503S」、日本曹達社製、*p*-ヒドロキシスチレンと*p*-*t*-ブトキシスチレンのモル比=90:10)25gを、100gの酢酸*n*-ブチルに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行なった。その後、エチルビニルエーテル3.3gを加え、*p*-トルエンサルホン酸ピリジニウム塩1gを触媒として添加し、室温で12時間反応させた。次いで、反応溶液を1%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を沈殿させ、ろ過した後、50℃の真空乾燥器内で一晩乾燥することにより最終生成物である樹脂を得た。得られた樹脂の、 $M_w$ は13000、 $M_w/M_n$ は1.01であった。また、得られた樹脂について $^{13}C$ -NMR分析を行ったところ、この樹脂は、ポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)が67モル%、ポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子がエトキシエチル基で置換された構成単位が23モル%、*p*-*t*-ブトキシスチレンに由来する構成単位が10モル%の共重合体であった。この共重合体を、「樹脂(B-6)」とした。

## 【0193】

(実施例1~11、比較例1~4)

表1に示す各成分を、表1に示した量で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、組成物溶液を調製した。次いで、東京エレクトロン社製の商品名「クリーントラックACT-8」内で、シリコンウエハー上に各組成物溶液をスピコートした後、表2に示す条件でPBを行うことにより、膜厚130nmのレジスト被膜を形成した。次いで、簡易型の電子線描画装置(型式「HL800D」、日立製作

10

20

30

40

50

所社製、出力：50 KeV、電流密度：5.0アンペア/cm<sup>2</sup>)を使用して、形成したレジスト被膜に電子線を照射し、表2に示す条件でPEBを行なった。その後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を使用し、23で1分間、パドル法により現像した後、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。形成したそれぞれのレジストパターンの評価結果を表2に示す。また、それぞれの実施例及び比較例で用いた、樹脂(B-1)~樹脂(B-6)以外の材料を以下に示す。

## 【0194】

(酸発生剤(A))

(A-1): トリフェニルスルホニウム シクロ(1,3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミダート

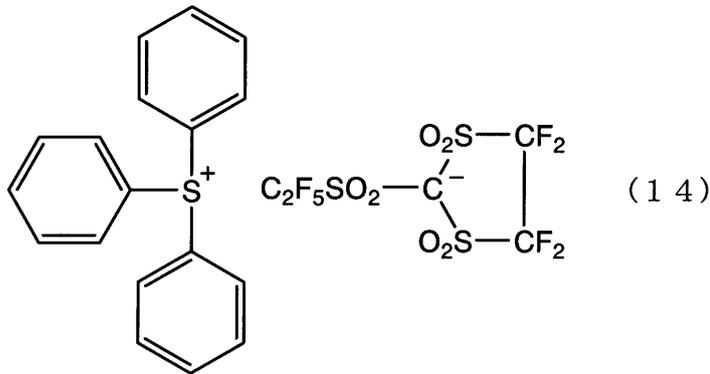
(A-2): フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム シクロ(1,3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミダート

(A-3): ビス(t-ブチル)ヨードニウム シクロ(1,3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミダート

(A-4): 下記式(14)で表される化合物

## 【0195】

【化70】



## 【0196】

(その他の酸発生剤(C))

(C-1): N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

(C-2): 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

(C-3): 2,4,6-トリメチルフェニルジ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

(C-4): ビス(t-ブチルスルホニル)ジアゾメタン

(C-5): 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

## 【0197】

(その他の溶剤(D))

(D-1): 乳酸エチル

(D-2): 3-エトキシプロピオン酸エチル

(D-3): プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

## 【0198】

(酸拡散制御剤(E))

(E-1): トリ-n-オクチルアミン

(E-2): 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

(E-3): 4-フェニルピリジン

## 【0199】

なお、各種評価の方法は、以下の(1)~(5)に示す通りである。

## 【0200】

## (1) 感度 (L/S) :

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光して、直ちにPEBを行ない、その後アルカリ現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。このとき、線幅150nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

## 【0201】

## (2) 解像度 (L/S) :

ライン・アンド・スペースパターン(1L1S)について、最適露光量により解像されるラインパターンの最小線幅(nm)を解像度とした。

10

## 【0202】

## (3) 感度 (1L/5S、孤立ラインパターン) :

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光して、直ちにPEBを行ない、その後アルカリ現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。このとき、線幅150nmのライン・アンド・スペースパターン(1L5S)を1対5の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

## 【0203】

## (4) 解像度 (1L/5S) :

ライン・アンド・スペースパターン(1L5S)について、最適露光量により解像されるラインパターンの最小線幅(nm)を解像度とした。

20

## 【0204】

## (5) LWR :

設計線幅150nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)のラインパターンを、半導体用走査電子顕微鏡(高分解能FEB測長装置、商品名「S-9220」、日立製作所社製)にて観察した。図1は、ラインパターンを示す模式図である(但し、凹凸は実際より誇張されている)。なお、図1中、(a)は平面図を、(b)はシリコンウエハー1上に形成されたラインパターン2の断面図をそれぞれ示す。各実施例において観察された形状について、ラインパターンの横側面2aに沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と設計線幅150nmとの差「CD」を測定して評価した。

## 【0205】

30

【 表 1 】

	樹脂(B)		酸発生剤(A)		その他の酸発生剤(C)		溶剤(D)		酸拡散抑制剤(E)	
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部
実施例1	B-1	100	A-1	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
実施例2	B-1	100	A-2	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
実施例3	B-1	100	A-3	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
実施例4	B-3	100	A-1	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
実施例5	B-4	100	A-4	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
実施例6	B-1	100	A-1	9	C-1	1	D-1	1500	E-2	0.2
							D-2	700		
実施例7	B-1	100	A-1	9	C-2	1	D-1	1500	E-1	0.9
							D-2	700	E-3	0.1
実施例8	B-1	100	A-1	9	C-5	1	D-1	1500	E-1	0.9
							D-2	700	E-3	0.1
実施例9	B-1	100	A-1	9	C-3	2	D-1	1500	E-3	0.2
							D-2	700		
実施例10	B-1	100	A-1	9	C-4	3	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
実施例11	B-6	100	A-1	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
比較例1	B-1	100	—	—	C-5	10	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
比較例2	B-2	100	A-1	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
比較例3	B-2	100	A-4	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		
比較例4	B-5	100	A-1	9	—	—	D-1	1500	E-1	1.0
							D-2	700		

【 0 2 0 6 】

10

20

30

40

## 【 表 2 】

	PB条件		PEB条件		解像度 L/S(nm)	L/S感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像度 1L/5S(nm)	1L/5S感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	ナノエッジラフネス (nm)
	( $^{\circ}\text{C}$ )	(秒)	( $^{\circ}\text{C}$ )	(秒)					
実施例1	130	90	130	90	80	11.0	70	10.0	9
実施例2	130	90	130	90	90	10.0	80	9.0	10
実施例3	130	90	130	90	90	11.0	80	9.0	11
実施例4	130	90	130	90	90	12.0	80	10.0	12
実施例5	130	90	130	90	90	12.0	80	11.0	10
実施例6	130	90	130	90	90	12.0	80	11.0	10
実施例7	120	90	130	90	90	11.0	80	9.0	11
実施例8	120	90	130	90	90	10.0	90	9.0	11
実施例9	130	90	130	90	100	11.0	80	10.0	9
実施例10	130	90	130	90	100	12.0	80	11.0	11
実施例11	110	90	110	90	100	12.0	90	11.0	11
比較例1	130	90	130	90	120	14.0	100	13.0	17
比較例2	130	90	130	90	110	13.0	100	12.0	15
比較例3	130	90	130	90	110	14.0	100	13.0	16
比較例4	110	90	110	90	120	13.0	100	13.0	15

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0207 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、パターン形成時におけるライン・アンド・スペースパターンの解像度に優れるだけでなく、1L5Sパターンの解像度にも優れ、かつ、ナノエッジラフネスに優れるので、EB、EUV、X線による微細パターン形成に有用である。従って、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、今後更に微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて有用である。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0208 】

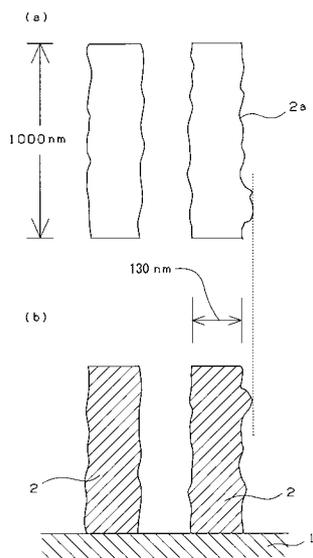
【 図 1 】 ラインパターンを示す模式図である。

## 【 符号の説明 】

【 0 2 0 9 】

1 : シリコンウエハー、 2 : ラインパターン、 2 a : ラインパターンの横側面

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005 - 221721 (JP, A)  
特開2004 - 117959 (JP, A)  
特開2005 - 234377 (JP, A)  
特開2001 - 215689 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/004 - 7/06 ; 7/075 - 7/115 ;  
7/16 - 7/18