

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-114341

(P2015-114341A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/039 601	2H125
<b>G03F 7/11 (2006.01)</b>	G03F 7/11 501	4J100
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502R	
<b>C08F 20/26 (2006.01)</b>	C08F 20/26	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願2013-253696 (P2013-253696)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成25年12月6日 (2013.12.6)		J S R株式会社
			東京都港区東新橋一丁目9番2号
		(74) 代理人	100120329
			弁理士 天野 一規
		(74) 代理人	100159499
			弁理士 池田 義典
		(74) 代理人	100158540
			弁理士 小川 博生
		(74) 代理人	100106264
			弁理士 石田 耕治
		(74) 代理人	100176876
			弁理士 各務 幸樹
		(74) 代理人	100177976
			弁理士 根木 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、レジストパターン形成方法、重合体及び化合物

(57) 【要約】

【課題】優れた焦点深度及び露光余裕度を発揮して、LWR性能、CDU性能、解像性、断面形状の矩形性に優れる樹脂組成物の提供を目的とする。

【解決手段】本発明は、下記式(a)で表される基及び下記式(b)で表される基含む第1構造単位を有する第1重合体、及び溶媒を含有する樹脂組成物である。式(a)中、R<sup>1</sup>は、置換若しくは非置換の(n+1)価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の(n+1)価の脂環式炭化水素基である。nは、1又は2である。nが1の場合、R<sup>1</sup>は単結合であってもよい。nが1の場合、Rは、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。式(b)中、R'は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。



【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

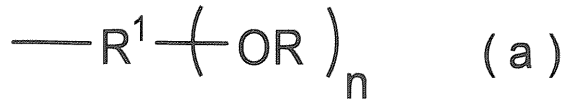
## 【請求項 1】

下記式 ( a ) で表される基及び下記式 ( b ) で表される基を含む第 1 構造単位を有する第 1 重合体、及び

溶媒

を含有する樹脂組成物。

## 【化 1】



10

## 【化 2】



(式 ( a ) 中、 $\text{R}^1$  は、置換若しくは非置換の  $(n+1)$  価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の  $(n+1)$  価の脂環式炭化水素基である。  $n$  は、1 又は 2 である。  $n$  が 1 の場合、 $\text{R}^1$  は単結合であってもよい。  $n$  が 1 の場合、 $\text{R}$  は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。  $n$  が 2 の場合、2 つの  $\text{R}$  は共に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であるか、それぞれ独立して水素原子、酸解離性基若しくはアルカリ解離性基であるか、又は 2 つの  $\text{R}$  が互いに合わせられこれらが結合する酸素原子及びこれらの酸素原子が結合する炭素原子と共に環員数 3 ~ 20 の環構造を表す。

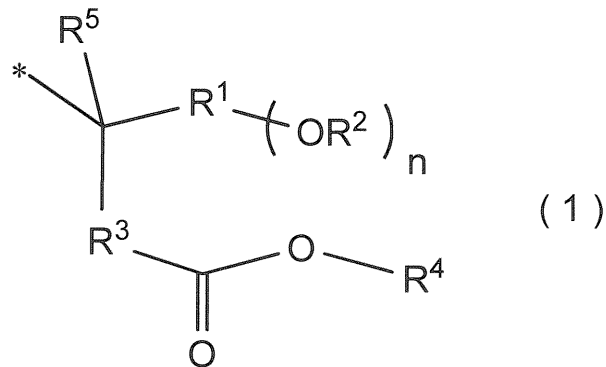
20

式 ( b ) 中、 $\text{R}'$  は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。 )

## 【請求項 2】

上記第 1 構造単位が下記式 ( 1 ) で表される基を含む請求項 1 に記載の樹脂組成物。

## 【化 3】



30

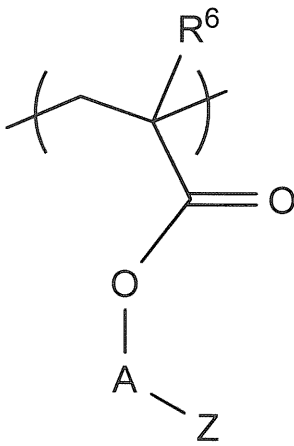
(式 ( 1 ) 中、 $n$  及び  $\text{R}^1$  は、上記式 ( a ) と同義である。  $\text{R}^2$  は、上記式 ( a ) における  $\text{R}$  と同義である。  $\text{R}^4$  は、上記式 ( b ) における  $\text{R}'$  と同義である。  $\text{R}^3$  は、単結合、置換若しくは非置換の 2 価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の 2 価の脂環式炭化水素基である。  $\text{R}^5$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 \* は、上記構造単位の他の部分に結合する部位を示す。 )

## 【請求項 3】

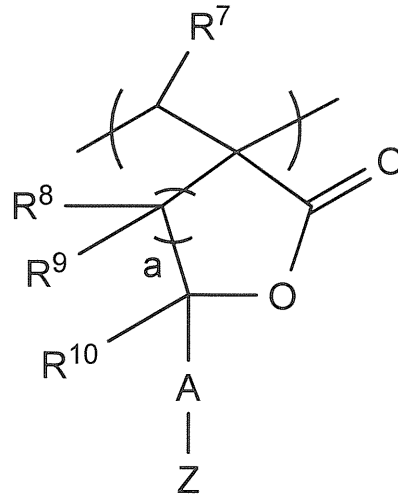
40

上記第 1 構造単位が、下記式 ( 2 - 1 ) ~ ( 2 - 3 ) のいずれかで表される請求項 1 又は請求項 2 に記載の樹脂組成物。

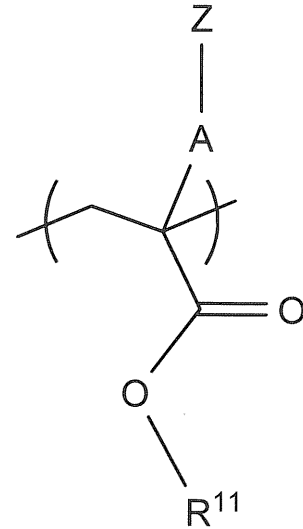
## 【化 4】



(2-1)



(2-2)



(2-3)

10

(式(2-1)~(2-3)中、Zは、上記式(1)で表される基である。但し、Aと、ZにおけるR<sup>1</sup>と、ZにおけるR<sup>3</sup>とがいずれも単結合となる場合はない。

20

式(2-1)中、R<sup>6</sup>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。Aは、単結合若しくは2価の有機基であるか、又はZにおけるR<sup>5</sup>と互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を表す。

式(2-2)中、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基である。R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基若しくは炭素数1~20の1価の有機基であるか、又は1若しくは複数のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>並びにR<sup>10</sup>のうち2つ以上は、互いに合わせられ構成される環員数3~20の環構造を表す。Aは、単結合若しくは2価の有機基であるか、又はR<sup>10</sup>と互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を表す。aは、1~4の整数である。aが2以上の場合、複数のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。R<sup>10</sup>とZにおけるR<sup>5</sup>とは、互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を表してもよい。

30

式(2-3)中、R<sup>11</sup>は、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。Aは、単結合若しくは2価の有機基であるか、又はZにおけるR<sup>5</sup>と互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を表す。)

## 【請求項4】

上記式(1)におけるR<sup>3</sup>のうちCOOに隣接する炭素原子に結合する基が、フッ素原子を有する請求項2又は請求項3に記載の樹脂組成物。

## 【請求項5】

上記式(b)におけるR<sup>4</sup>のうち、COOに隣接する炭素原子に結合する基が、フッ素原子を有する請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

40

## 【請求項6】

上記式(a)におけるR<sup>2</sup>が、アルカリ解離性基である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項7】

上記式(a)におけるR<sup>2</sup>が、酸解離性基である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項8】

上記式(a)におけるnが2である場合において、上記式(a)における-R<sup>1</sup>-(OR)<sub>2</sub>の2つの酸素原子が、R<sup>1</sup>の同一の炭素原子に結合する請求項1から請求項7のい

50

ずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

感放射線性樹脂組成物として用いられ、

感放射線性酸発生体をさらに含有する請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

上記第 1 重合体が、上記第 1 構造単位以外の構造単位であって酸解離性基を含む第 2 構造単位をさらに有する請求項 9 に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

上記第 1 重合体よりもフッ素原子含有率が小さく、かつ酸解離性基を含む構造単位を有する第 2 重合体をさらに含有する請求項 9 又は請求項 10 に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 12】

液浸露光用保護膜形成樹脂組成物として用いられる請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 13】

レジスト膜を形成する工程、

上記レジスト膜を露光する工程、及び

上記露光されたレジスト膜を現像する工程

を備え、

上記レジスト膜を請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物により形成するレジストパターン形成方法。

20

【請求項 14】

レジスト膜を形成する工程、

上記レジスト膜上に保護膜を積層する工程、

上記保護膜が積層されたレジスト膜を液浸露光する工程、及び

上記液浸露光されたレジスト膜を現像する工程

を備え、

上記保護膜を請求項 12 に記載の樹脂組成物により形成するレジストパターン形成方法

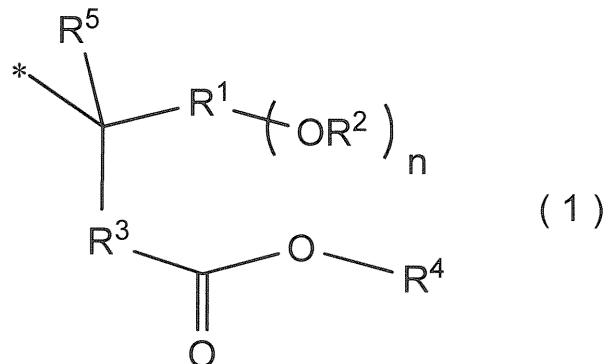
。

【請求項 15】

下記式 (1) で表される基を含む構造単位を有する重合体。

30

【化 5】



40

(式 (1) 中、 $\text{R}^1$  は、置換若しくは非置換の  $(n+1)$  価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の  $(n+1)$  価の脂環式炭化水素基である。 $n$  は、1 又は 2 である。 $n$  が 1 の場合、 $\text{R}^1$  は単結合であってもよい。 $n$  が 1 の場合、 $\text{R}^2$  は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。 $n$  が 2 の場合、2 つの  $\text{R}^2$  は共に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であるか、それぞれ独立して水素原子、酸解離性基若しくはアルカリ解離性基であるか、又は 2 つの  $\text{R}^2$  が互いに合わせられこれらが結合する酸素原子及びこれらの酸素原子が結合する炭素原子と共に環員数 3 ~ 20 の環構造を表す。 $\text{R}^3$  は、単結合、置換若しくは非置換の 2 価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の 2 価の脂環式炭化水素基で

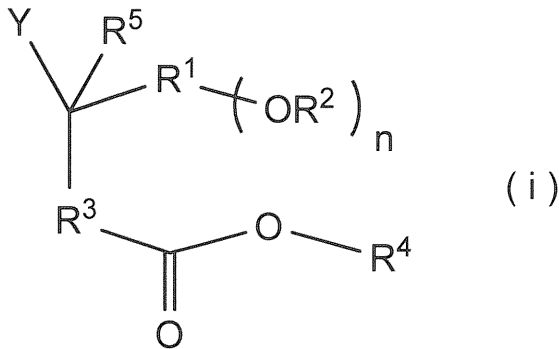
50

ある。R<sup>4</sup>は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。R<sup>5</sup>は、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。\*は、上記構造単位の他の部分に結合する部位を示す。)

【請求項16】

下記式(i)で表される化合物。

【化6】



10

(式(i)中、Yは、重合性二重結合を含む1価の基である。R<sup>1</sup>は、置換若しくは非置換の(n+1)価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の(n+1)価の脂環式炭化水素基である。nは、1又は2である。nが1の場合、R<sup>1</sup>は単結合であってもよい。nが2の場合、R<sup>2</sup>は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。nが2の場合、2つのR<sup>2</sup>は共に炭素数1～10の炭化水素基であるか、それぞれ独立して水素原子、酸解離性基若しくはアルカリ解離性基であるか、又は2つのR<sup>2</sup>が互いに合わせられこれらが結合する酸素原子及びこれらの酸素原子が結合する炭素原子と共に環員数3～20の環構造を表す。R<sup>3</sup>は、単結合、置換若しくは非置換の2価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の2価の脂環式炭化水素基である。R<sup>4</sup>は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。R<sup>5</sup>は、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、レジストパターン形成方法、重合体及び化合物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイス構造の形成には、フォトリソグラフィによるレジストパターン形成方法が用いられている。このレジストパターン形成方法には、例えば基板上にレジストパターンを形成させる感放射線性樹脂組成物、この感放射線性樹脂組成物により形成されるレジスト膜上に保護膜を形成するための液浸露光用保護膜形成樹脂組成物等の種々の樹脂組成物が用いられる。上記感放射線性樹脂組成物は、ArFエキシマレーザー光等の遠紫外線、電子線などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸の触媒作用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を生じさせ、基板上にレジストパターンを形成させるものである。また、上記液浸露光用保護膜形成樹脂組成物は、形成される保護膜の表面が撥水性を示すため、液浸露光における高速スキャンを容易にしてレジストパターンを形成することができるものである。

40

【0003】

かかる樹脂組成物には、形成されるレジストパターンの解像度が高く、断面形状の矩形性に優れるだけでなく、LWR(Line Width Roughness)及びCDU(Critical Dimension Uniformity)が小さいだけでなく、焦点深度及び露光余裕度にも優れ、高精度なパターンを高い歩留まりで得られることが求められる。この要求に対しては、樹脂組成物に含有される重合体の構造が種々検討されており、ブチロラクトン構造、ノルボルナンラクトン構造等のラクトン構造を有することで、レジストパターンの基板への密着性を高めると共に、これらの性能を向上できるこ

50

とが知られている（特開平 1 1 - 2 1 2 2 6 5 号公報、特開 2 0 0 3 - 5 3 7 5 号公報及び特開 2 0 0 8 - 8 3 3 7 0 号公報参照）。

【 0 0 0 4 】

しかし、レジストパターンの微細化が線幅 4 5 n m 以下のレベルまで進展している現在にあっては、上記性能の要求レベルはさらに高まり、上記従来樹脂組成物では、これらの要求を満足させることはできていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 1 - 2 1 2 2 6 5 号公報

10

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 3 - 5 3 7 5 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 8 3 3 7 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は上述のような事情に基づいてなされたものであり、優れた焦点深度及び露光余裕度を発揮して、LWR性能、CDU性能、解像性及び断面形状の矩形性に優れたレジストパターンを形成できる樹脂組成物の提供を目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

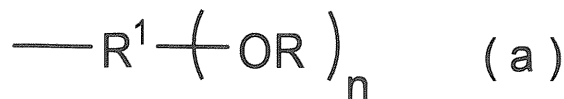
【 0 0 0 7 】

20

上記課題を解決するためになされた発明は、

下記式 ( a ) で表される基 ( 以下、「基 ( a ) 」ともいう ) 及び下記式 ( b ) で表される基 ( 以下、「基 ( b ) 」ともいう ) を含む第 1 構造単位 ( 以下、「構造単位 ( I ) 」ともいう ) を有する第 1 重合体 ( 以下、「 [ A ] 重合体 」ともいう ) 、及び溶媒 ( 以下、「 [ B ] 溶媒 」ともいう ) を含有する樹脂組成物である。

【 化 1 】



【 化 2 】



30

( 上記式 ( a ) 中、R<sup>1</sup> は、置換若しくは非置換の ( n + 1 ) 価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の ( n + 1 ) 価の脂環式炭化水素基である。n は、1 又は 2 である。n が 1 の場合、R<sup>1</sup> は単結合であってもよい。n が 1 の場合、R は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。n が 2 の場合、2 つの R は共に炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基であるか、それぞれ独立して水素原子、酸解離性基若しくはアルカリ解離性基であるか、又は 2 つの R が互いに合わせられこれらが結合する酸素原子及びこれらの酸素原子が結合する炭素原子と共に環員数 3 ~ 2 0 の環構造を表す。

式 ( b ) 中、R' は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。 )

40

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するためになされた別の発明は、

レジスト膜を形成する工程、上記レジスト膜を露光する工程、及び上記露光されたレジスト膜を現像する工程を備え、上記レジスト膜を当該樹脂組成物により形成するレジストパターン形成方法である。

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、

レジスト膜を形成する工程、上記レジスト膜上に保護膜を積層する工程、上記保護膜が積層されたレジスト膜を液浸露光する工程、及び上記液浸露光されたレジスト膜を現像する工程を備え、上記保護膜を当該樹脂組成物により形成するレジストパターン形成方法で

50

ある。

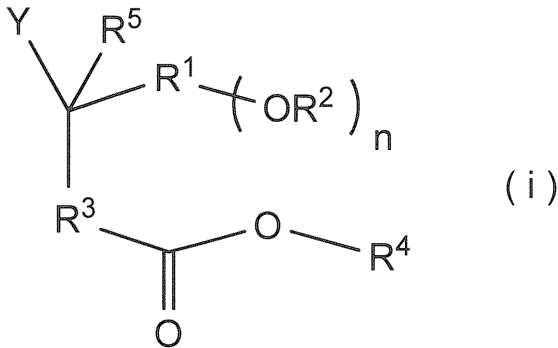
【0010】

上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、  
上記式(1)で表される基を含む構造単位を有する重合体である。

【0011】

上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、  
下記式(i)で表される化合物である。

【化3】



10

(式(i)中、Yは、重合性二重結合を含む1価の基である。R<sup>1</sup>は、置換若しくは非置換の(n+1)価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の(n+1)価の脂環式炭化水素基である。nは、1又は2である。nが1の場合、R<sup>1</sup>は単結合であってもよい。nが1の場合、R<sup>2</sup>は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。nが2の場合、2つのR<sup>2</sup>は、共に炭素数1~10の炭化水素基であるか、それぞれ独立して水素原子、酸解離性基若しくはアルカリ解離性基であるか、又は2つのR<sup>2</sup>が互いに合わせられこれらが結合する酸素原子及びこれらの酸素原子が結合する炭素原子と共に環員数3~20の環構造を表す。R<sup>3</sup>は、単結合、置換若しくは非置換の2価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の2価の脂環式炭化水素基である。R<sup>4</sup>は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。R<sup>5</sup>は、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。)

20

【0012】

ここで、「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

30

また、「炭化水素基」とは、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。この「炭化水素基」は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基をいい、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基をいい、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。但し、脂環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基をいう。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環構造を含んでいてもよい。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明の樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、優れた焦点深度及び露光余裕度を発揮して、LWR性能、CDU性能、解像性及び断面形状の矩形性に優れたレジストパターンを形成することができる。本発明の重合体は、当該樹脂組成物の重合体成分として好適に用いられる。本発明の化合物は、上記式(i)で表される構造を有するので、当該重合体中に構造単位(I)を組み込む単量体化合物として好適に用いられる。従って、これらは、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造等におけるパターン形成に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

50

< 樹脂組成物 >

当該樹脂組成物は、[ A ] 重合体及び [ B ] 溶媒を含有する。

【 0 0 1 5 】

当該樹脂組成物の好適な実施態様としては、感放射線性樹脂組成物（以下、「樹脂組成物（ A ）」ともいう）、液浸露光用保護膜形成樹脂組成物（以下、「樹脂組成物（ B ）」ともいう）等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

< 樹脂組成物（ A ） >

当該樹脂組成物が樹脂組成物（ A ）（感放射線性樹脂組成物）の場合、[ A ] 重合体及び [ B ] 溶媒を含有し、感放射線性酸発生体（以下、「[ C ] 酸発生体」ともいう）をさらに含有し、好適成分として、[ D ] 酸拡散制御体、[ E ] [ A ] 重合体以外のフッ素原子含有重合体（以下、「[ E ] 重合体」ともいう）、[ A ] 重合体よりもフッ素原子含有率が小さく、上記構造単位（ I ）以外の構造単位であって酸解離性基を含む第 2 構造単位（以下、「構造単位（ I I ）」ともいう）を有する第 2 重合体（以下、「[ F ] 重合体」ともいう）を含有してもよく、本発明の効果を損なわない範囲においてその他の任意成分を含有していてもよい。

【 0 0 1 7 】

樹脂組成物（ A ）は、重合体成分として、ベース重合体のみを含有していてもよく、ベース重合体以外に撥水性重合体添加剤を含有することもできる。「ベース重合体」とは、樹脂組成物（ A ）から形成されるレジスト膜の主成分となる重合体をいい、好ましくは、レジスト膜を構成する全重合体に対して 5 0 質量 % 以上を占める重合体をいう。また、「撥水性重合体添加剤」とは、樹脂組成物（ A ）に含有させることで、形成されるレジスト膜の表層に偏在化する傾向を有する重合体である。ベース重合体となる重合体より疎水性が高い重合体は、レジスト膜表層に偏在化する傾向があり、撥水性重合体添加剤として機能させることができる。樹脂組成物（ A ）は、撥水性重合体添加剤を含有することで、レジスト膜からの酸発生体等の溶出を抑制できると共に、形成されたレジスト膜表面が高い動的接触角を示すので、レジスト膜表面は優れた水切れ特性を発揮することができる。これにより液浸露光プロセスにおいて、レジスト膜表面と液浸媒体を遮断するための上層膜を別途形成することを要することなく、高速スキャン露光を可能にすることができる。樹脂組成物（ A ）が撥水性重合体添加剤を含有する場合、撥水性重合体添加剤の含有量としては、ベース重合体 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部 ~ 2 0 質量部が好ましく、0 . 3 質量部 ~ 1 5 質量部がより好ましく、0 . 5 質量部 ~ 1 0 質量部がさらに好ましい。樹脂組成物（ A ）におけるベース重合体の含有量としては、樹脂組成物（ A ）中の全固形分に対して、7 0 質量 % 以上が好ましく、8 0 質量 % 以上がより好ましく、8 5 質量 % 以上がさらに好ましい。

【 0 0 1 8 】

樹脂組成物（ A ）において、重合体が撥水性重合体添加剤として良好に機能するには、撥水性重合体添加剤を構成する重合体は、フッ素原子を有する重合体であることが好ましく、また、そのフッ素原子含有率が、ベース重合体のフッ素原子含有率より大きいことがより好ましい。撥水性重合体添加剤のフッ素原子含有率がベース重合体のフッ素原子含有率よりも大きいと、形成されたレジスト膜において、撥水性重合体添加剤がその表層に偏在化する傾向がより高まるため、レジスト膜表面の高い水切れ性等の撥水性重合体添加剤の疎水性に起因する特性が、より効果的に発揮される。撥水性重合体添加剤を構成する重合体のフッ素原子含有率としては、1 質量 % 以上が好ましく、3 質量 % 以上がより好ましく、5 質量 % 以上がさらに好ましく、7 質量 % 以上が特に好ましい。なお、このフッ素原子含有率（質量 %）は、 $^{13}\text{C}$ -NMR の測定により求めた重合体の構造から算出することができる。

【 0 0 1 9 】

樹脂組成物（ A ）における重合体成分の態様としては、（ 1 ）ベース重合体としての [ A ] 重合体、（ 2 ）ベース重合体としての [ A ] 重合体及び撥水性重合体添加剤としての

10

20

30

40

50

[ A ] 重合体、( 3 ) ベース重合体としての [ A ] 重合体及び撥水性重合体添加剤としての [ E 1 ] 重合体、( 4 ) 撥水性重合体添加剤としての [ A ] 重合体及びベース重合体としての [ F ] 重合体をそれぞれ含有する場合等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

< 樹脂組成物 ( B ) >

当該樹脂組成物が樹脂組成物 ( B ) ( 液浸露光用保護膜形成樹脂組成物 ) の場合、[ A ] 重合体及び [ B ] 溶媒を含有し、好適成分として、後述する [ E 2 ] 重合体及び [ F ] を含有していてもよく、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有してもよい。

【 0 0 2 1 】

樹脂組成物 ( B ) における重合体成分の含有量としては、樹脂組成物 ( B ) 中の全固形分に対して、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。以下、各成分について説明する。

【 0 0 2 2 】

< [ A ] 重合体 >

[ A ] 重合体は、構造単位 ( I ) を有する重合体である。当該樹脂組成物は、[ A ] 重合体が構造単位 ( I ) を有することで、優れた焦点深度及び露光余裕度を発揮して、LWR性能、CDU性能、解像性及び断面形状の矩形性に優れたレジストパターンを形成することができる ( これらの性能を、以下、「リソグラフィー性能」ともいう ) 。当該樹脂組成物が上記構成を有することで上記効果を奏する理由については必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、構造単位 ( I ) は、基 ( a ) 及び基 ( b ) を含む特定構造を含み、高い極性を有している。そのため、[ A ] 重合体は、現像液に対する溶解性をより適度に調整することができる。また、樹脂組成物 ( A ) の場合には、[ C ] 酸発生体から生じる酸の拡散長をより適度に短くすることができる。これらの結果、当該樹脂組成物によれば、形成されるレジストパターンのリソグラフィー性能を向上させることができる。加えて、基 ( a ) 及び基 ( b ) は、加水分解するとそれぞれヒドロキシ基とカルボキシ基とを与えるので、[ A ] 重合体は、アルカリ現像の際に高い親水性を有するようになり、その結果、アルカリ現像液への親和性がさらに高くなる。その結果、当該樹脂組成物によれば、形成されるレジストパターンのリソグラフィー性能をさらに向上させることができると考えられる。

【 0 0 2 3 】

樹脂組成物 ( A ) におけるベース重合体としての [ A ] 重合体 ( 以下、「[ A 1 ] 重合体」ともいう ) は、構造単位 ( I ) 以外にも、上記構造単位 ( I I ) 及びラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む構造単位 ( I I I ) を有することが好ましく、極性基を含む構造単位 ( I V ) を有してもよく、上記構造単位 ( I ) ~ ( I V ) 以外の構造単位を有してもよい。

樹脂組成物 ( A ) における撥水性重合体添加剤としての [ A ] 重合体 ( 以下、「[ A 2 ] 重合体」ともいう ) は、構造単位 ( I ) 以外にも、上記構造単位 ( I I ) 及び構造単位 ( I ) 以外の構造単位であってフッ素原子を含む構造単位 ( V ) を有することが好ましく、上記構造単位 ( I I I ) 及び / 又は構造単位 ( I V ) を有してもよく、上記構造単位 ( I ) ~ ( V ) 以外の構造単位を有してもよい。

樹脂組成物 ( B ) における [ A ] 重合体 ( 以下、「[ A 3 ] 重合体」ともいう ) は、構造単位 ( I ) 以外にも、末端にヒドロキシ基を有しこのヒドロキシ基に隣接する炭素原子が少なくとも1個のフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有する基 ( z ) を含む構造単位 ( V I ) を有することが好ましく、上記構造単位 ( V ) 及び / 又はスルホ基を含む構造単位 ( V I I ) を有してもよく、上記 ( I ) 及び ( V ) ~ ( V I I ) 以外の構造単位を有してもよい。

[ A ] 重合体は、上記各構造単位を1種又は2種以上有していてもよい。

以下、各構造単位について説明する。

【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

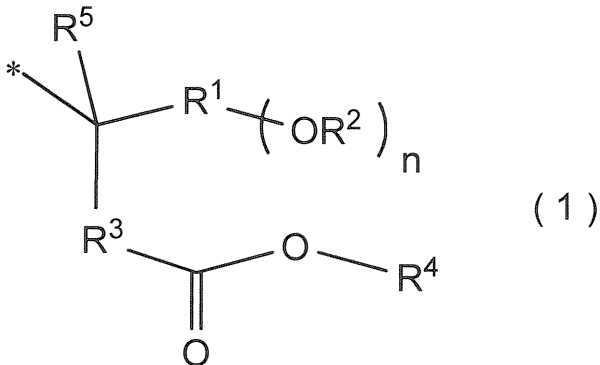
50

## [ 構造単位 ( I ) ]

構造単位 ( I ) は、基 ( a ) 及び基 ( b ) を含む。構造単位 ( I ) としては、下記式 ( 1 ) で表される基を含むものが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

【 化 4 】



10

【 0 0 2 6 】

上記式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^1$  は、置換若しくは非置換の  $(n+1)$  価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の  $(n+1)$  価の脂環式炭化水素基である。 $n$  は、1 又は 2 である。 $n$  が 1 の場合、 $\text{R}^1$  は単結合であってもよい。 $n$  が 1 の場合、 $\text{R}^2$  は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。 $n$  が 2 の場合、2 つの  $\text{R}^2$  は共に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であるか、それぞれ独立して水素原子、酸解離性基若しくはアルカリ解離性基であるか、又は 2 つの  $\text{R}^2$  が互いに合わせられこれらが結合する酸素原子及びこれらの酸素原子が結合する炭素原子と共に環員数 3 ~ 20 の環構造を表す。 $\text{R}^3$  は、単結合、置換若しくは非置換の 2 価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の 2 価の脂環式炭化水素基である。 $\text{R}^4$  は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。 $\text{R}^5$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $*$  は、上記構造単位の他の部分に結合する部位を示す。

20

【 0 0 2 7 】

$n$  が 1 の場合における上記  $\text{R}^1$  で表される 2 価の鎖状炭化水素基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基等のアルカンジイル基；

30

エテンジイル基、プロペンジイル基、ブテンジイル基等のアルケンジイル基；

エチンジイル基、プロピンジイル基、ブチンジイル基等のアルキンジイル基等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

$n$  が 1 の場合における上記  $\text{R}^1$  で表される 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロパンジイル基、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサジイル基等の単環のシクロアルカンジイル基；

シクロプロペンジイル基、シクロブテンジイル基等の単環のシクロアルケンジイル基；

ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基、トリシクロデカンジイル基、テトラシクロドデカンジイル基等の多環のシクロアルカンジイル基；

40

ノルボルネンジイル基、トリシクロデセンジイル基等の多環のシクロアルケンジイル基等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

$n$  が 2 の場合における上記  $\text{R}^1$  で表される 3 価の鎖状炭化水素基としては、例えばメタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイル基等のアルカントリイル基；

エテントリイル基、プロペントリイル基、ブテントリイル基等のアルケントリイル基；

プロピントリイル基、ブチントリイル基等のアルキントリイル基等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

50

n が 2 の場合における上記 R<sup>1</sup> で表される 3 価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基等の単環のシクロアルカントリイル基；

シクロプロペントリイル基、シクロブテントリイル基等の単環のシクロアルケントリイル基；

ノルボルナントリイル基、アダマンタントリイル基、トリシクロデカントリイル基、テトラシクロドデカントリイル基等の多環のシクロアルカントリイル基；

ノルボルネントリイル基、トリシクロデセントリイル基等の多環のシクロアルケントリイル基等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

10

上記 ( n + 1 ) 価の鎖状炭化水素基又は上記 ( n + 1 ) 価の脂環式炭化水素基の水素原子を置換する置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。これらの中で、フッ素原子が好ましい。

【 0 0 3 2 】

これらのうち、n が 1 の場合における上記 R<sup>1</sup> としては、単結合、アルカンジイル基が好ましく、単結合、メタンジイル基、エタンジイル基がより好ましい。n が 2 の場合における上記 R<sup>1</sup> としては、メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基が好ましい。

【 0 0 3 3 】

上記 R<sup>2</sup> で表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基としては、例えば炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基、上記炭化水素基の炭素 - 炭素間又は結合手側の末端に 2 価のヘテロ原子含有基を含む基、上記炭化水素基及び上記ヘテロ原子含有基を含む基が有する水素原子の一部又は全部を置換した基等が挙げられる。

20

【 0 0 3 4 】

上記炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基としては、例えば炭素数 1 ~ 20 の鎖状炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

上記鎖状炭化水素基としては、例えば

メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；

30

エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；

エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。

これらの中で、アルキル基が好ましく、t - ブチル基がより好ましい。

【 0 0 3 6 】

上記脂環式炭化水素基としては、例えば

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；

ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環のシクロアルキル基；

40

シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；

ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

上記芳香族炭化水素基としては、例えば

フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；

ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

50

これらの中で、フェニル基が好ましい。

【0038】

上記1価及び2価のヘテロ原子含有基が有するヘテロ原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子、リン原子等が挙げられる。これらの中で、酸素原子、硫黄原子、窒素原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

【0039】

上記2価のヘテロ原子含有基としては、例えば - O - 、 - CO - 、 - CS - 、 - NR' - 、これらを組み合わせた基等が挙げられる。R' は、水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基である。

【0040】

上記炭化水素基及び上記ヘテロ原子含有基を含む基が有する水素原子の一部又は全部を置換する基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。これらの中で、フッ素原子が好ましい。

10

【0041】

nが2の場合、2つのR<sup>2</sup>が互いに合わせられこれらが結合する酸素原子及びこれらの酸素原子が結合する炭素原子と共に環員数3~20の環構造としては、例えばジオキサシクロペンタン構造、ジオキサシクロヘキサン構造、ジオキサシクロオクタン構造等の脂肪族複素環構造等が挙げられる。これらのうち、上記式(1)における - R<sup>1</sup> - (OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>の2つの酸素原子が、R<sup>1</sup>の同一の炭素原子に結合する脂肪族複素環構造、すなわち、1,3-ジオキサシクロアルカン構造がより好ましい。

20

【0042】

R<sup>2</sup>としては、酸解離性基であってもよく、またアルカリ解離性基であってもよい。

【0043】

上記酸解離性基としては、例えば - COOR<sup>x</sup> (R<sup>x</sup>は、1価の炭化水素基である)等が挙げられる。nが2の場合の上記酸解離性基としては、上述の - R<sup>1</sup> - (OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>の2つの酸素原子が、R<sup>1</sup>の同一の炭素原子に結合する脂肪族複素環構造等が挙げられる。

上記アルカリ解離性基としては、- COR<sup>f</sup> (R<sup>f</sup>は、フッ素化炭化水素カルボニル基である)等が挙げられる。

【0044】

上記R<sup>3</sup>で表される2価の鎖状炭化水素基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基等のアルカンジイル基；エテンジイル基、プロペンジイル基、ブテンジイル基等のアルケンジイル基；エチンジイル基、プロピンジイル基、ブチンジイル基等のアルキンジイル基等が挙げられる。

30

【0045】

上記R<sup>3</sup>で表される2価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロパンジイル基、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基等の単環のシクロアルカンジイル基；

シクロプロペンジイル基、シクロブテンジイル基等の単環のシクロアルケンジイル基；ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基、トリシクロデカンジイル基、テトラシクロドデカンジイル基等の多環のシクロアルカンジイル基；

ノルボルネンジイル基、トリシクロデセンジイル基等の多環のシクロアルケンジイル基等が挙げられる。

40

【0046】

上記R<sup>3</sup>で表される2価の鎖状炭化水素基又は2価の脂環式炭化水素基の水素原子を置換する置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。これらの中で、フッ素原子が好ましい。

【0047】

上記R<sup>3</sup>としては、アルカンジイル基が好ましく、上記式(1)におけるR<sup>3</sup>のうち、

50

COOに隣接する炭素原子に結合する基がフッ素原子を有するアルカンジイル基がより好ましい。

【0048】

上記R<sup>4</sup>で表される炭素数1~20の1価の有機基としては、例えば上記R<sup>2</sup>として例示した基と同様の基等が挙げられる。

【0049】

上記式(1)におけるR<sup>4</sup>としては、アルキル基、式(1)におけるCOOに隣接する炭素原子に結合する基がフッ素原子を有するものが好ましい。

【0050】

上記R<sup>5</sup>で表される炭素数1~20の1価の有機基としては、例えば上記R<sup>2</sup>として例示した基と同様の基等が挙げられる。

10

【0051】

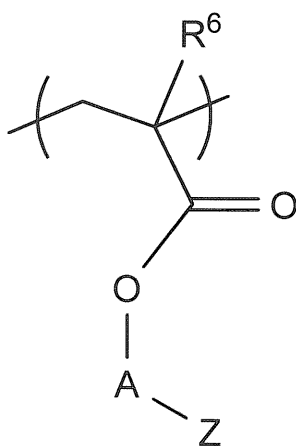
R<sup>5</sup>としては、水素原子、メチル基が好ましい。

【0052】

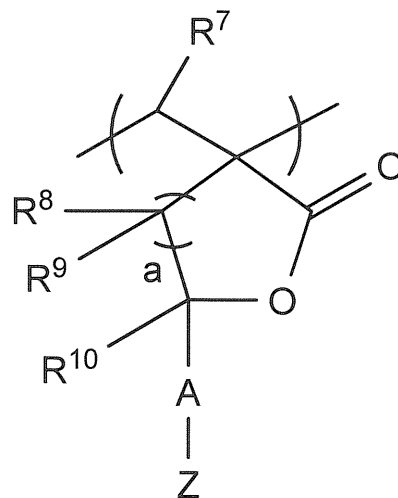
上記構造単位(I)としては、例えば下記式(2-1)~(2-3)で表される構造単位(以下、「構造単位(I-1)~(I-3)」ともいう)等が挙げられる。

【0053】

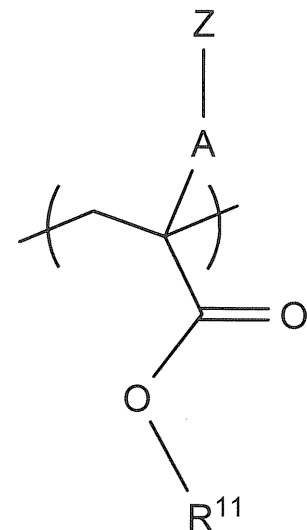
【化5】



(2-1)



(2-2)



(2-3)

20

30

【0054】

上記式(2-1)~(2-3)中、Zは、上記式(1)で表される基である。但し、Aと、ZにおけるR<sup>1</sup>と、ZにおけるR<sup>3</sup>とがいずれも単結合となる場合はない。

上記式(2-1)中、R<sup>6</sup>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。Aは、単結合若しくは2価の有機基であるか、又はZにおけるR<sup>5</sup>と互いに

40

合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を表す。上記式(2-2)中、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基である。R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基若しくは炭素数1~20の1価の有機基であるか、又は1若しくは複数のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>並びにR<sup>10</sup>のうち2つ以上は、互いに合わせられ構成される環員数3~20の環構造を表す。Aは、単結合若しくは2価の有機基であるか、又はR<sup>10</sup>と互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を表す。aは、1~4の整数である。aが2以上の場合、複数のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。R<sup>10</sup>とZにおけるR<sup>5</sup>とは、互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を表してもよい。

50

上記式(2-3)中、 $R^{11}$ は、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。Aは、単結合若しくは2価の有機基であるか、又はZにおける $R^5$ と互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を表す。

【0055】

上記式(2-1)における $R^6$ としては、構造単位(I)を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

上記式(2-2)における $R^7$ としては、構造単位(I)を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子が好ましい。

【0056】

$R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ で表される炭素数1~20の1価の有機基としては、例えば上記 $R^5$ として例示した1価の有機基と同様の基等が挙げられる。

上記 $R^8$ 及び $R^9$ としては、水素原子、アルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0057】

上記 $R^{10}$ としては、1価の炭化水素基が好ましく、1価の鎖状炭化水素基、1価の脂環式炭化水素基がより好ましく、アルキル基、シクロアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基が特に好ましい。

【0058】

上記 $R^{11}$ としては、1価の炭化水素基が好ましく、1価の酸解離性基、非解離性の1価の鎖状炭化水素基がより好ましく、非解離性のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

【0059】

上記Aで表される2価の有機基としては、例えば-O-、-S-、-CO-、-CS-、-NR'-、2価の炭化水素基、これらを組み合わせた2価の基等が挙げられる。 $R'$ は、炭素数1~10の1価の炭化水素基である。

【0060】

上記1又は複数の $R^8$ 及び $R^9$ 並びに $R^{10}$ のうちの2つ以上が互いに合わせられ構成される環員数3~20の環構造としては、例えばシクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルナン構造、アダマンタン構造等の脂環構造；オキサシクロペンタン構造、チアシクロペンタン構造、アザシクロペンタン構造等の脂肪族複素環構造等が挙げられる。

【0061】

AがZにおける $R^5$ と互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造、及び $R^{10}$ とAと又は $R^{10}$ とZにおける $R^5$ とが、互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造としては、例えばシクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルナン構造、アダマンタン構造等の脂環構造；オキサシクロペンタン構造、チアシクロペンタン構造、アザシクロペンタン構造等の脂肪族複素環構造等が挙げられる。

【0062】

aとしては、1又2が好ましく、1がより好ましい。

【0063】

上記構造単位(I-1)としては、例えば下記式(2-1-1)又は(2-1-2)で表される構造単位(以下、「構造単位(I-1-1)又は(I-1-2)」ともいう)が、構造単位(I-2)としては、下記式(2-2-1)~(2-2-3)で表される構造単位(以下、「構造単位(I-2-1)~(I-2-3)」ともいう)が、構造単位(I-3)としては、下記式(2-3-1)又は(2-3-2)で表される構造単位(以下、「構造単位(I-3-1)又は(I-3-2)」ともいう)等が挙げられる。

【0064】

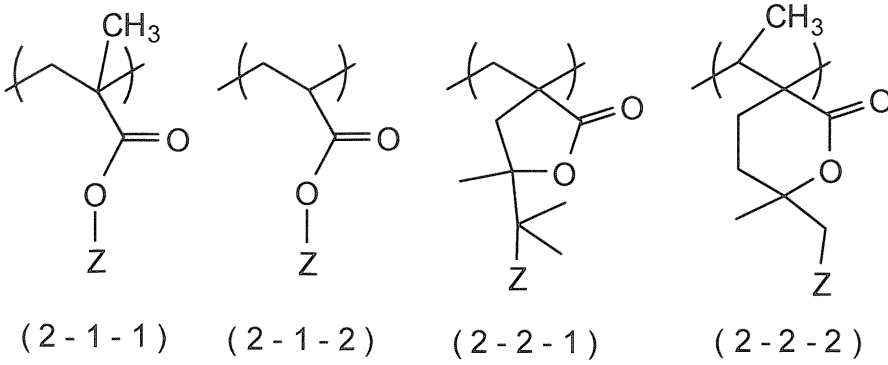
10

20

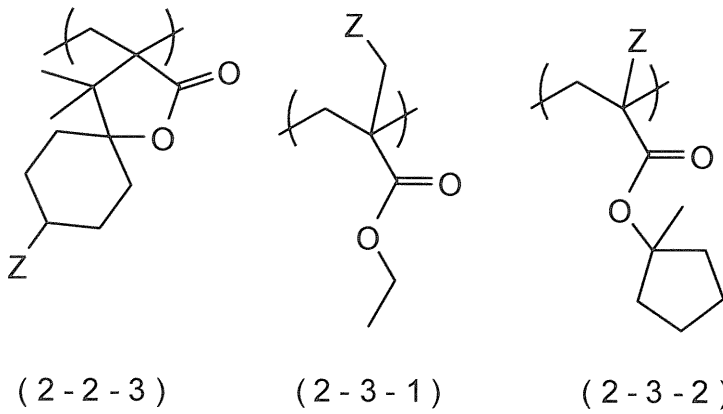
30

40

## 【化6】



10



20

## 【0065】

上記式(2-1-1)~(2-3-2)中、Zは、上記式(2-1)~(2-3)と同義である。

## 【0066】

これらの中で、構造単位(I-1-1)、(I-2-3)が好ましい。

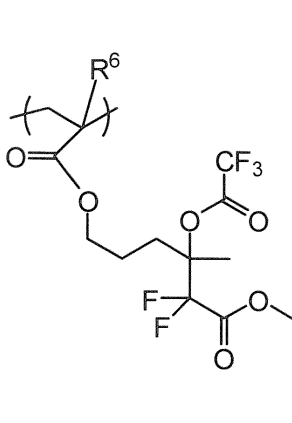
## 【0067】

上記構造単位(I)としては、下記式(2-1-1)~(2-1-11)及び(2-2-1)で表される構造単位(以下、「構造単位(I-1-1)~(I-2-1)」ともいう)が好ましい。

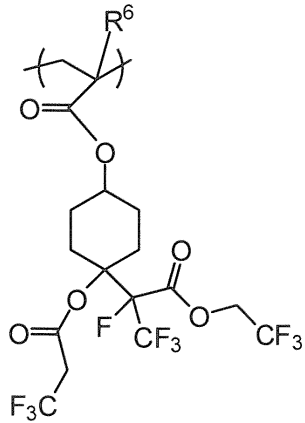
30

## 【0068】

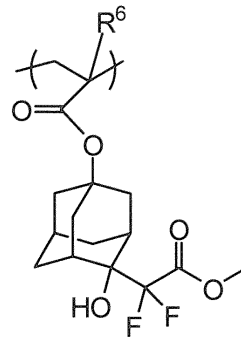
【化 7】



(2-1-1)

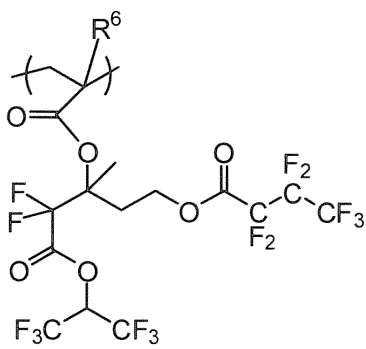


(2-1-2)

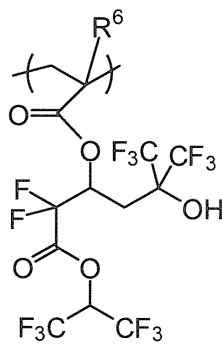


(2-1-3)

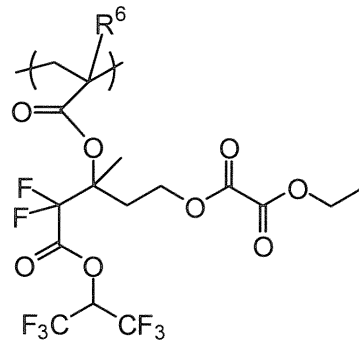
10



(2-1-4)

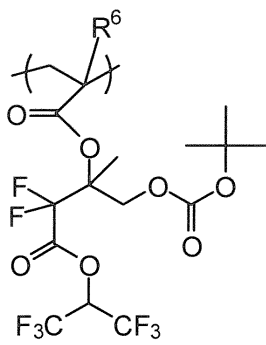


(2-1-5)

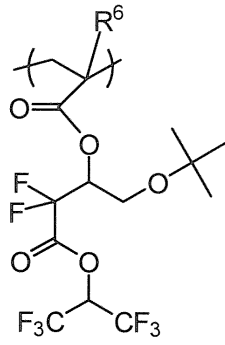


(2-1-6)

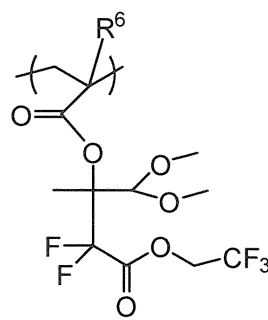
20



(2-1-7)

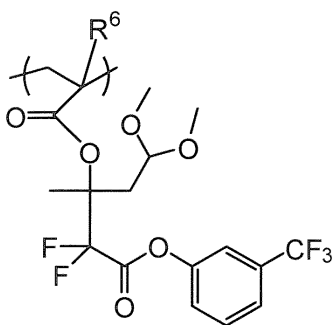


(2-1-8)

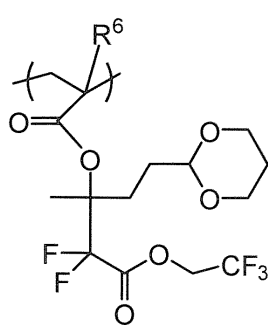


(2-1-9)

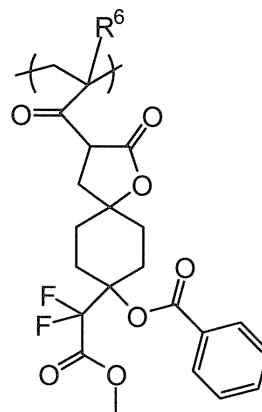
30



(2-1-10)



(2-1-11)



(2-2-1)

40

[ A 1 ] 重合体の構造単位 ( I ) の含有割合の下限としては、[ A 1 ] 重合体を構成する全構造単位に対して、1 モル % が好ましく、3 モル % がより好ましく、5 モル % がさらに好ましく、10 モル % が特に好ましい。構造単位 ( I ) の含有割合の上限としては、90 モル % が好ましく、70 モル % がより好ましく、50 モル % がさらに好ましく、30 モル % が特に好ましい。

【 0 0 7 0 】

[ A 2 ] 重合体の構造単位 ( I ) の含有割合の下限としては、[ A 2 ] 重合体を構成する全構造単位に対して、10 モル % が好ましく、30 モル % がより好ましく、50 モル % がさらに好ましく、60 モル % が特に好ましい。構造単位 ( I ) の含有割合の上限としては、95 モル % が好ましく、90 モル % がより好ましく、85 モル % がさらに好ましく、80 モル % が特に好ましい。

10

【 0 0 7 1 】

[ A 3 ] 重合体の構造単位 ( I ) の含有割合の下限としては、[ A 3 ] 重合体を構成する全構造単位に対して、10 モル % が好ましく、20 モル % がより好ましく、30 モル % がさらに好ましく、35 モル % が特に好ましい。構造単位 ( I ) の含有割合の上限としては、90 モル % が好ましく、80 モル % がより好ましく、70 モル % がさらに好ましく、60 モル % が特に好ましい。

【 0 0 7 2 】

[ A ] 重合体の構造単位 ( I ) の含有割合を上記範囲とすることで、当該樹脂組成物のリソグラフィ性能を向上させることができる。

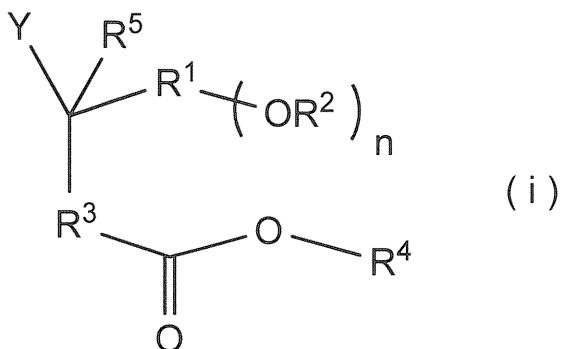
20

【 0 0 7 3 】

構造単位 ( I ) を与える単量体としては、例えば下記式 ( i ) で表される化合物 ( 以下、「化合物 ( i ) 」ともいう ) 等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

【 化 8 】



30

【 0 0 7 5 】

上記式 ( i ) 中、Y は、重合性二重結合を含む 1 価の基である。R<sup>1</sup> は、置換若しくは非置換の ( n + 1 ) 価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の ( n + 1 ) 価の脂環式炭化水素基である。n は、1 又は 2 である。n が 1 の場合、R<sup>1</sup> は単結合であってもよい。n が 1 の場合、R<sup>2</sup> は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。n が 2 の場合、2 つの R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して水素原子、酸解離性基若しくはアルカリ解離性基であるか、又は 2 つの R<sup>2</sup> が互いに合わせられこれらが結合する酸素原子及びこれらの酸素原子が結合する炭素原子と共に環員数 3 ~ 20 の環構造を表す。R<sup>3</sup> は、単結合、置換若しくは非置換の 2 価の鎖状炭化水素基、又は置換若しくは非置換の 2 価の脂環式炭化水素基である。R<sup>4</sup> は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。R<sup>5</sup> は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。

40

【 0 0 7 6 】

上記 Y で表される重合性二重結合を含む 1 価の基としては、例えばビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルボニルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシジフルオロメチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

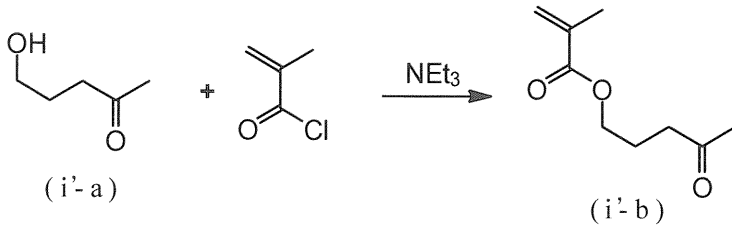
50

## 【0077】

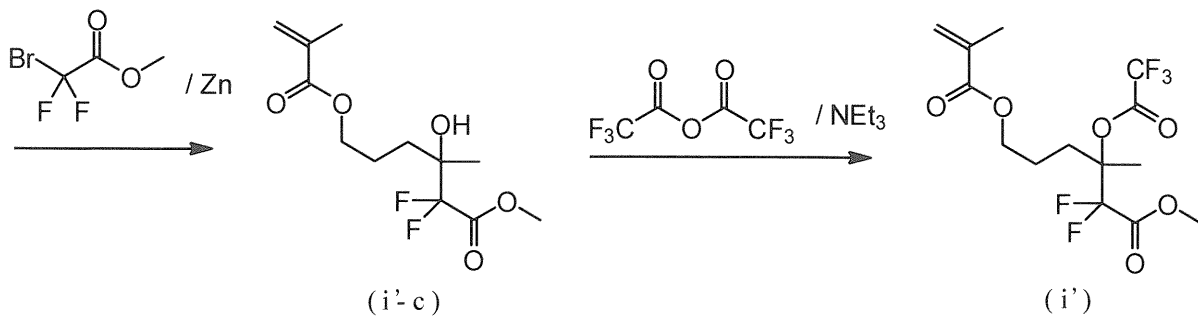
上記化合物 (i) は、例えば Y がメタクリロイルオキシ基、R<sup>1</sup> が単結合、R<sup>2</sup> が -CO-CF<sub>3</sub>、R<sup>3</sup> が -CF<sub>2</sub>-、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> がメチル基、n が 1 の場合、下記スキームに従い、簡便かつ収率よく合成することができる。

## 【0078】

## 【化9】



10



20

## 【0079】

上記式 (i' - a) で表される化合物と、(メタ)アクリロイルクロリド等をトリエチルアミン、1, 4 - ジアザピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン ( D A B C O ) 等の塩基存在下、アセトニトリル等の溶媒中で反応させることにより、上記式 (i' - b) で表される化合物を得ることができる。次に、この化合物 (i' - b) と、プロモジフルオロ酢酸メチルとを亜鉛及びトリメチルシリルクロリド等の活性化剤の存在下、テトラヒドロフラン等の溶媒中で反応させることにより、上記式 (i' - c) で表される化合物を得ることができる。さらに、この化合物 (i' - c) と、トリフルオロ酢酸無水物等とを、トリエチルアミン、D A B C O 等の塩基存在下、アセトニトリル等の溶媒中で反応させることにより、上記化合物 (i') が生成する。得られる生成物は、溶媒洗浄、カラムクロマトグラフィ、再結晶、蒸留等により精製することにより単離することができる。

30

## 【0080】

## [ 構造単位 ( I I ) ]

構造単位 ( I I ) は、構造単位 ( I ) 以外の構造単位であって酸解離性基を含む構造単位である。「酸解離性基」とは、カルボキシ基、フェノール性水酸基の水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基をいう。[ A ] 重合体が構造単位 ( I I ) を有することで、樹脂組成物 ( A ) の感度が向上し、結果として、リソグラフィ性能を向上させることができる。

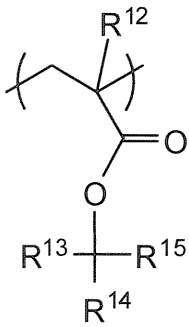
## 【0081】

構造単位 ( I I ) としては、例えば下記式 ( 3 - 1 ) で表される構造単位 ( 以下、「構造単位 ( I I - 1 ) 」ともいう )、下記式 ( 3 - 2 ) で表される構造単位 ( 以下、「構造単位 ( I I - 2 ) 」ともいう ) 等が挙げられる。

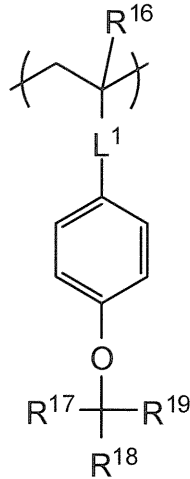
40

## 【0082】

## 【化 1 0】



(3-1)



(3-2)

10

## 【0083】

上記式(3-1)中、 $R^{12}$ 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。 $R^{13}$ は、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基又は炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基である。 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ はそれぞれ独立して、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3~20の脂環構造を表す。

20

上記式(3-2)中、 $R^{16}$ は、水素原子又はメチル基である。 $L^1$ は、単結合、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基又は炭素数1~20の1価のオキシ炭化水素基である。

## 【0084】

上記 $R^{12}$ としては、構造単位(II)を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

30

## 【0085】

上記 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ で表される炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基としては、例えば

- メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基等のアルキル基；
- エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；
- エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。

## 【0086】

上記 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ で表される炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば

40

- シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；
- シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；
- ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基等の多環のシクロアルキル基；
- ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

## 【0087】

上記これらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3~20の脂環構造としては、例えば

- シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等の単環のシクロアルカン構造；
- ノルボルナン構造、アダマンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン

50

構造等の多環のシクロアルカン構造等が挙げられる。

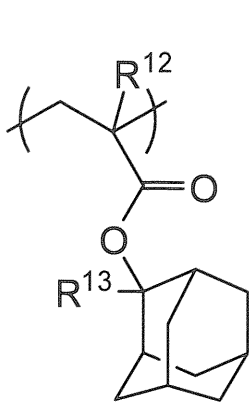
【0088】

構造単位 (II-1) としては下記式 (3-1-1) ~ (3-1-5) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (II-1-1) ~ (II-1-5)」ともいう) が好ましい。

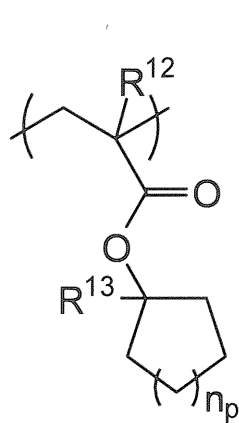
構造単位 (II-2) としては下記式 (3-2-1) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (II-2-1)」ともいう) が好ましい。

【0089】

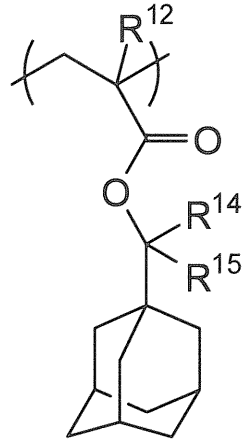
【化11】



(3-1-1)



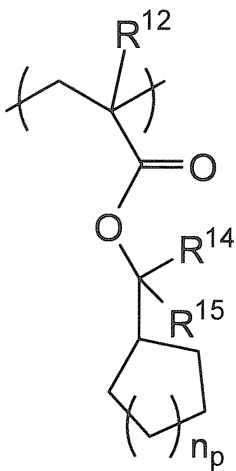
(3-1-2)



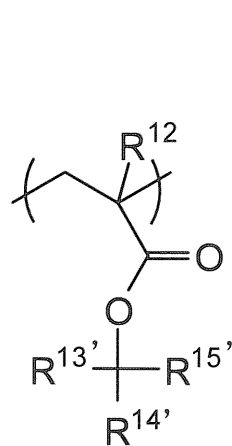
(3-1-3)

10

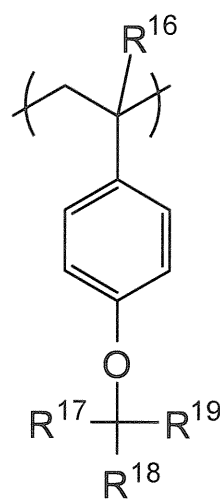
20



(3-1-4)



(3-1-5)



(3-2-1)

30

【0090】

上記式 (3-1-1) ~ (3-1-5) 中、 $R^{12} \sim R^{15}$  は、上記式 (3-1) と同義である。 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$  及び  $R^{15'}$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の鎖状炭化水素基である。 $n_p$  は、それぞれ独立して、1 ~ 4 の整数である。

40

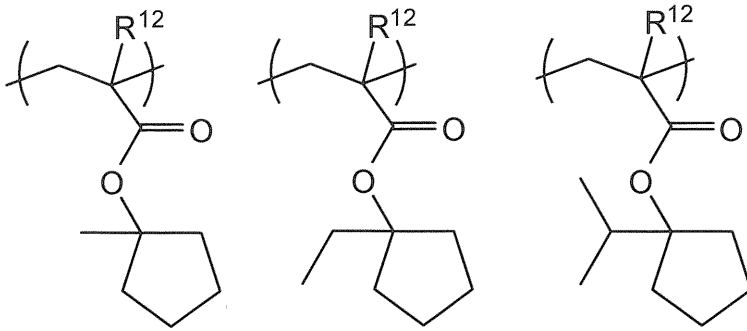
上記式 (3-2-1) 中、 $R^{16} \sim R^{19}$  は、上記式 (3-2) と同義である。

【0091】

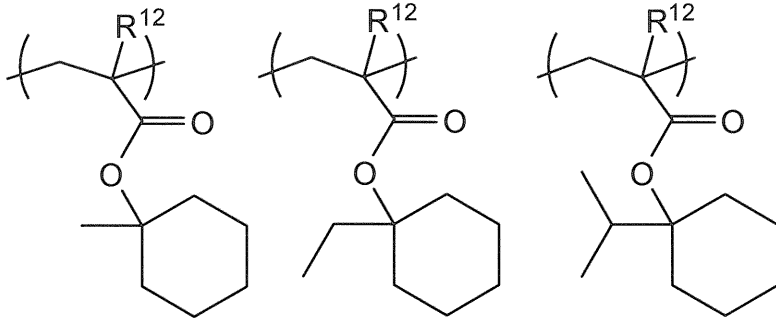
構造単位 (II-1-1) ~ (II-1-5) としては、例えば下記式で表される構造単位等が挙げられる。

【0092】

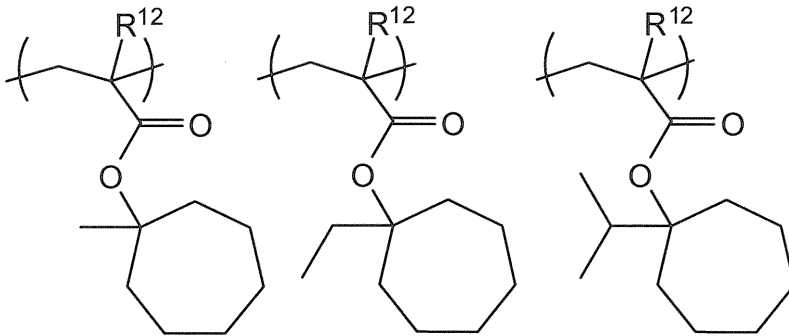
【化 1 2】



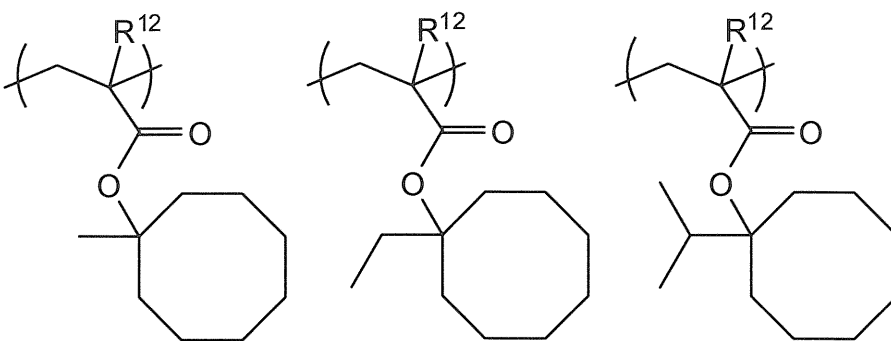
10



20

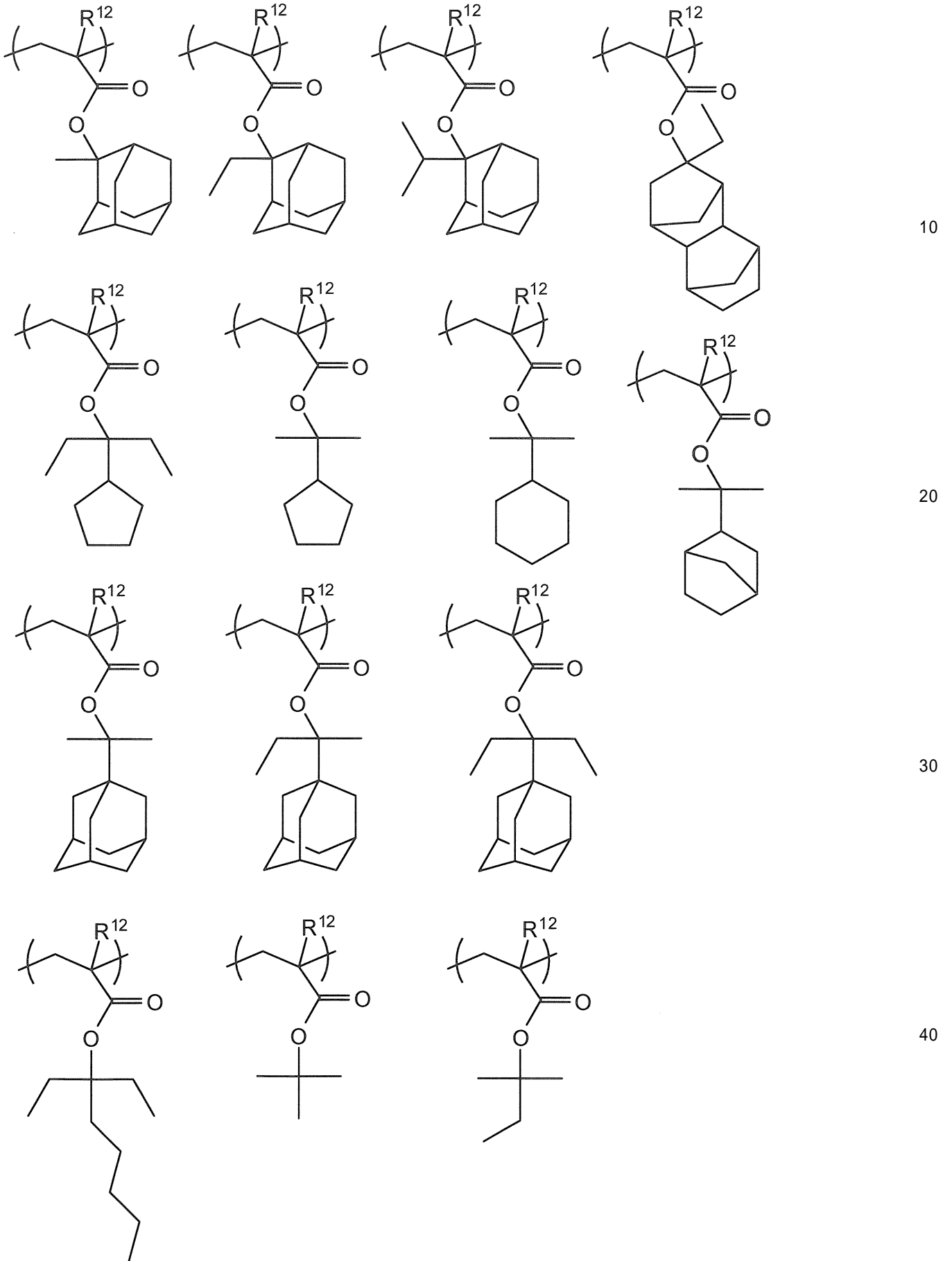


30



【 0 0 9 3 】

【化 1 3】



【0094】

上記式中、 $R^{12}$  は、上記式(3-1)と同義である。

## 【 0 0 9 5 】

これらの中で、2 - アルキル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、1 - アルキル - 1 - シクロペンチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、2 - (1 - アダマンチル) - 2 - プロピル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、2 - アルキル - 2 - テトラシクロドデカン - イル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、2 - (1 - シクロヘキシル) - 2 - プロピル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、t - デカン - イル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、1 - アルキル - 1 - シクロオクチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位が好ましい。

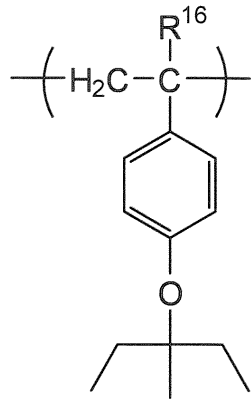
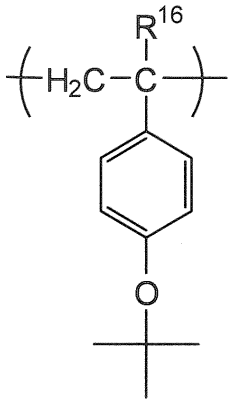
## 【 0 0 9 6 】

上記構造単位 ( I I - 2 ) 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。

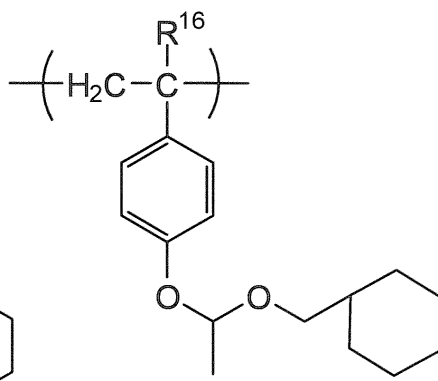
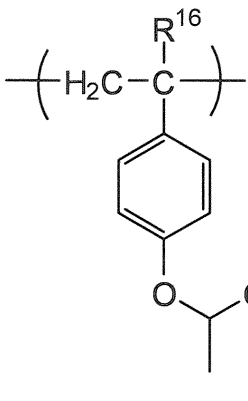
10

## 【 0 0 9 7 】

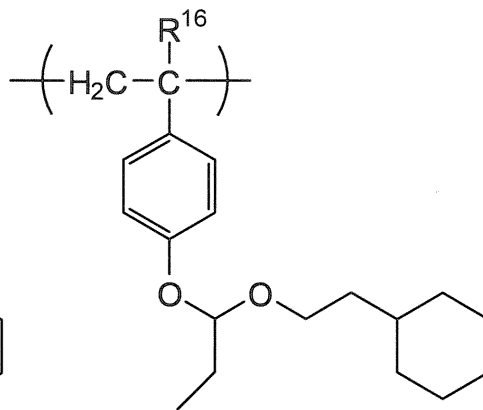
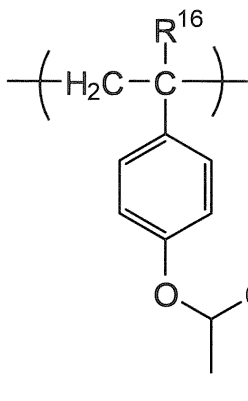
【化 1 4】



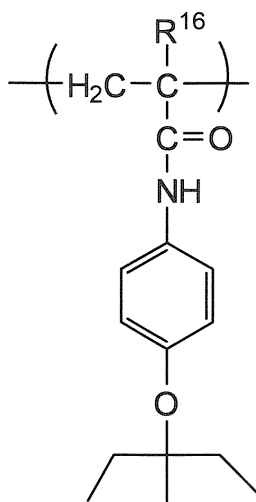
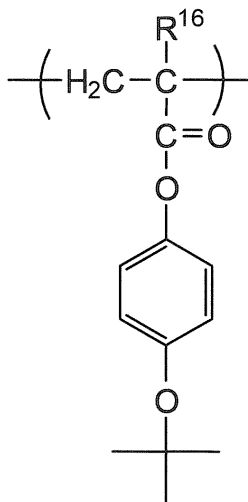
10



20



30



40

【 0 0 9 8 】

50

上記式中、 $R^{16}$  は、上記式(3-2)と同義である。

【0099】

構造単位(II-2)としては、p-t-ブトキシチレンに由来する構造単位が好ましい。

【0100】

[A1]重合体の構造単位(II)の含有割合としては、[A1]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%~80モル%が好ましく、20モル%~70モル%がより好ましく、25モル%~60モル%がさらに好ましく、30モル%~55モル%が特に好ましい。

[A2]重合体の構造単位(II)の含有割合としては、[A2]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%~80モル%が好ましく、15モル%~60モル%がより好ましく、20モル%~50モル%がさらに好ましく、25モル%~45モル%が特に好ましい。

[A]重合体の構造単位(II)の含有割合を上記範囲とすることで、樹脂組成物(A)の感度をより高めることができ、結果として、リソグラフィ性能をより向上させることができる。

【0101】

[構造単位(III)]

構造単位(III)は、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む構造単位である(但し、構造単位(I)を除く)。[A]重合体は、構造単位(III)をさらに有することで、現像液への溶解性を適度に調整することができ、その結果、当該樹脂組成物のリソグラフィ性能をより向上させることができる。また、当該樹脂組成物から形成されるレジストパターンと基板との密着性を向上させることができる。

【0102】

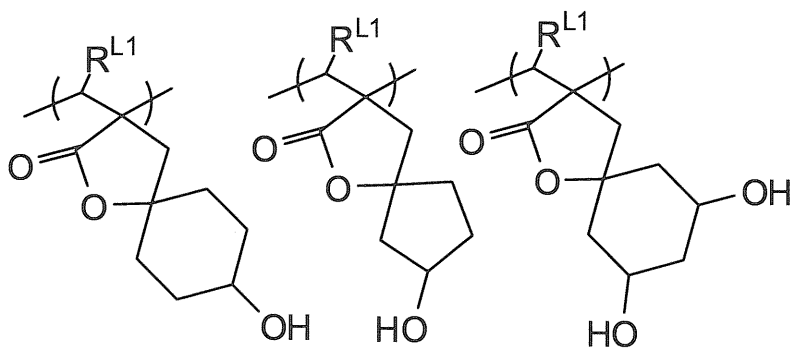
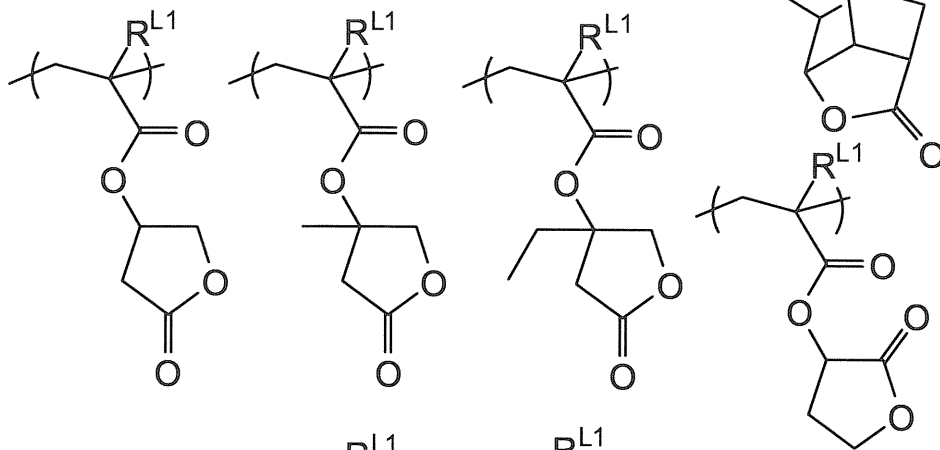
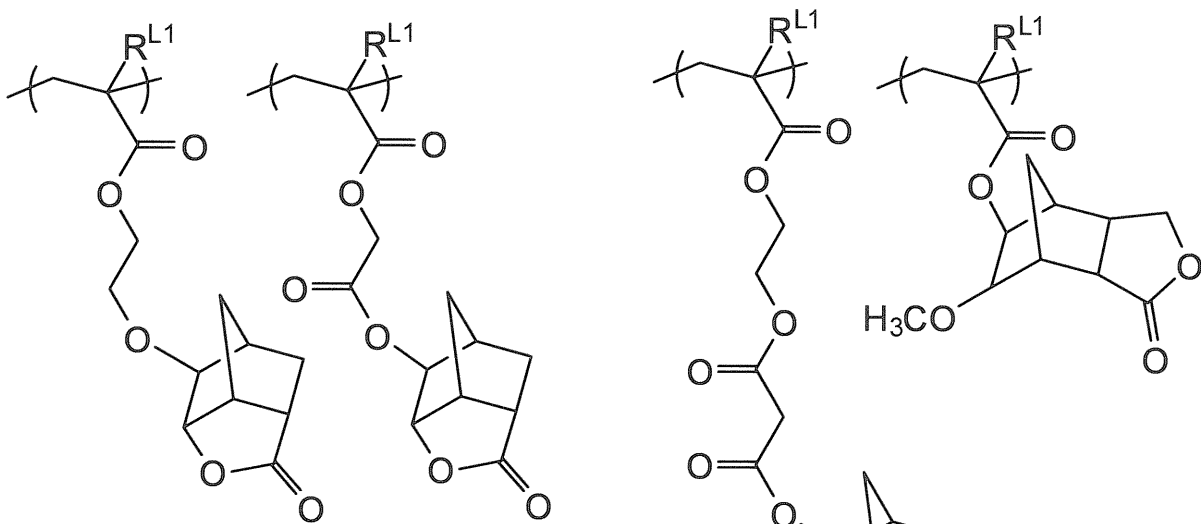
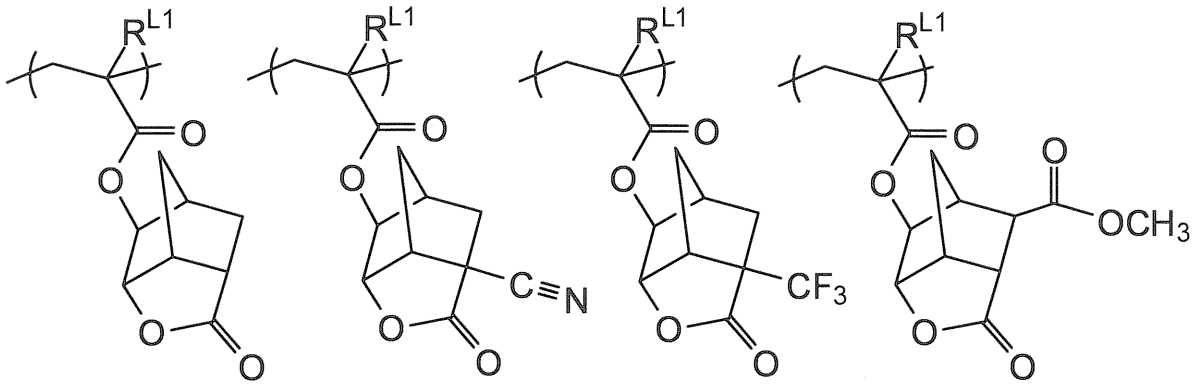
構造単位(III)としては、例えば下記式で表される構造単位等が挙げられる。

【0103】

10

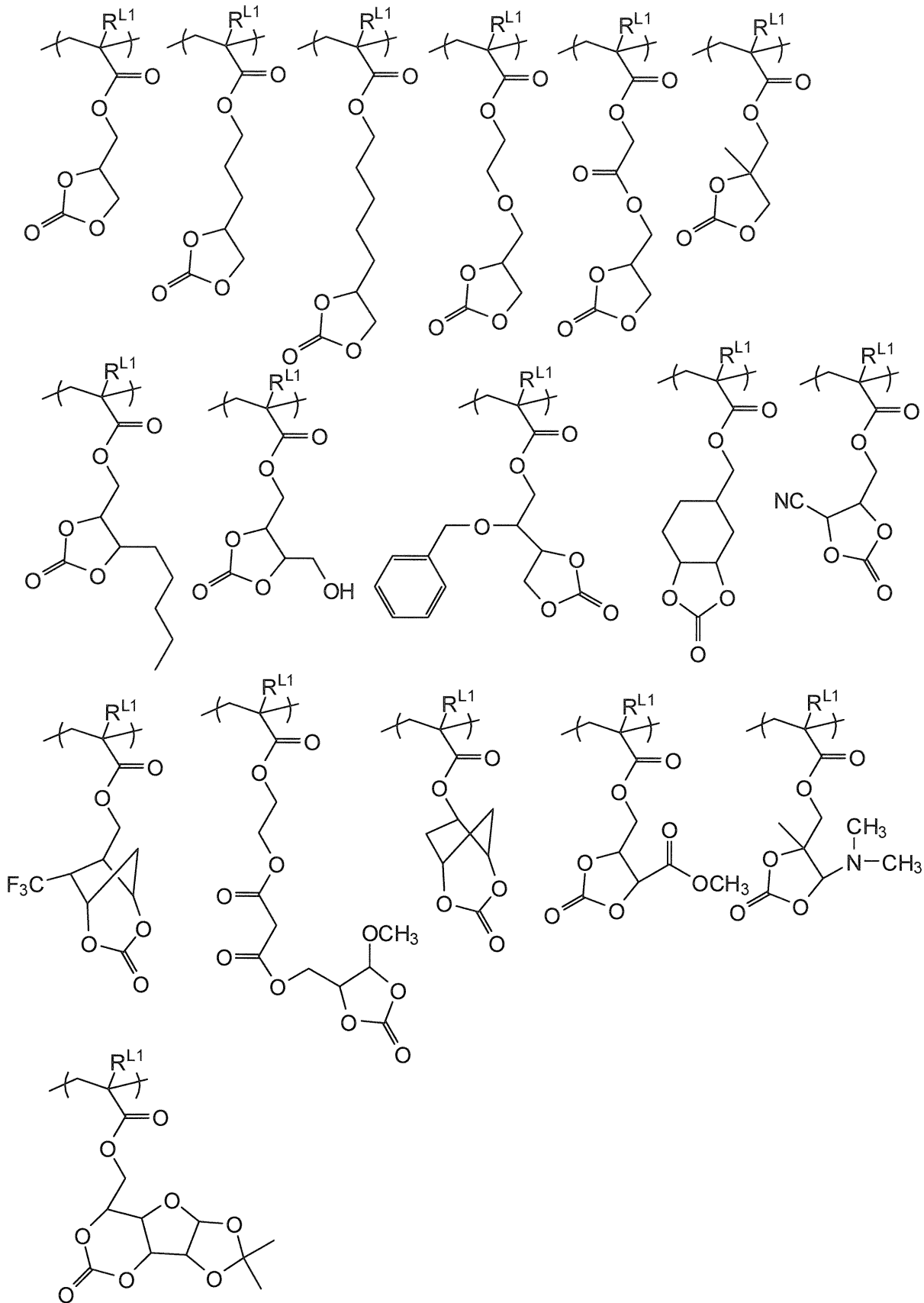
20

## 【化 1 5】



## 【 0 1 0 4】

【化 16】



10

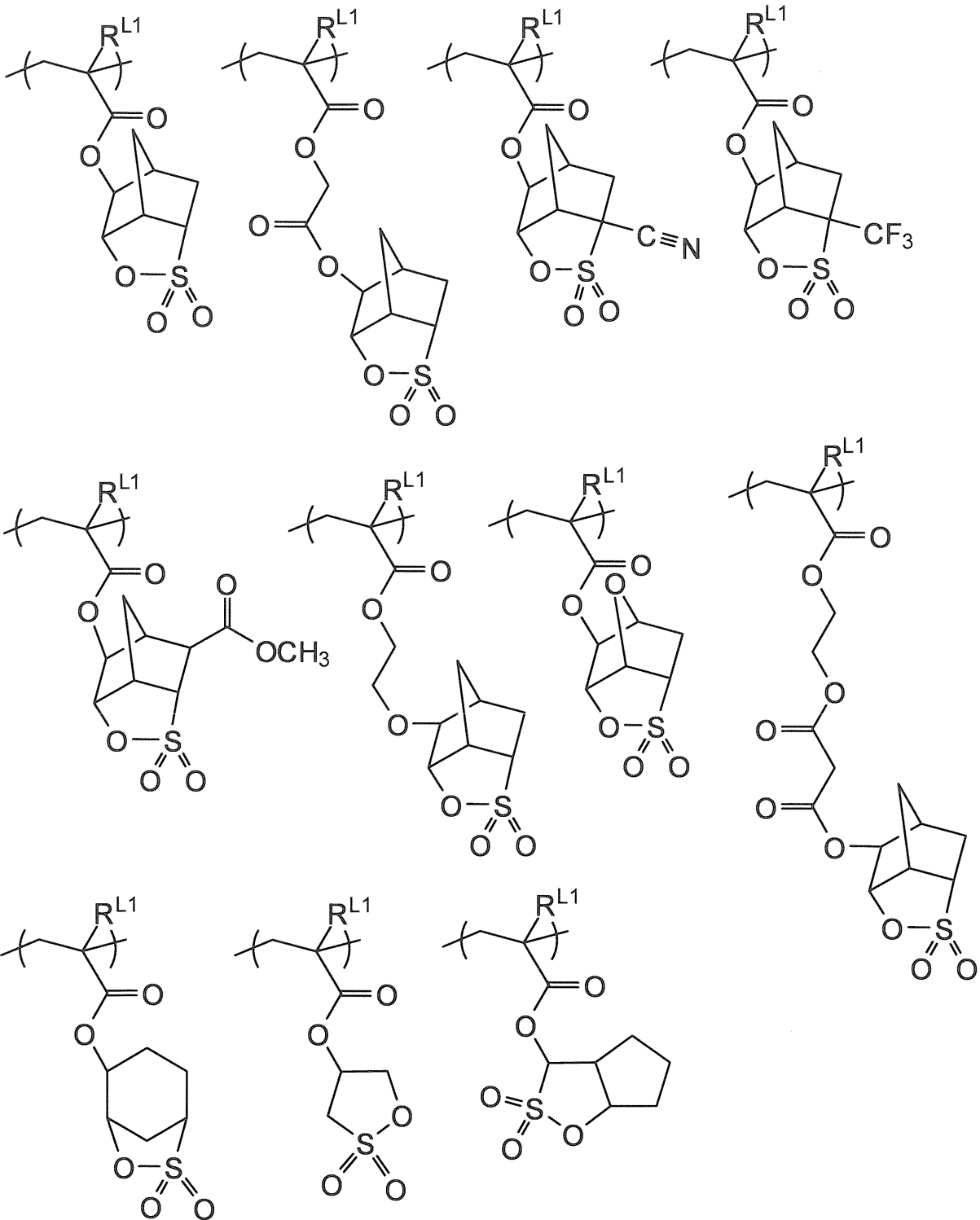
20

30

40

【 0 1 0 5 】

## 【化 17】



10

20

30

40

## 【0106】

上記式中、R<sup>L1</sup>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。

## 【0107】

構造単位(III)としては、これらの中で、ラクトン構造を含む構造単位が好ましく、ノルボルナンラクトン構造を含む構造単位、オキシノルボルナンラクトン構造を含む構造単位、 $\gamma$ -ブチロラクトン構造を含む構造単位がより好ましく、ノルボルナンラクトン-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位、シアノ置換ノルボルナンラクトン-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位、オキシノルボルナンラクトン-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位、 $\gamma$ -ブチロラクトン-3-イル(メタ)アクリレー

50

トに由来する構造単位がさらに好ましい。

【0108】

[A1]重合体における構造単位(III)の含有割合としては、[A1]重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%~80モル%が好ましく、5モル%~70モル%がより好ましく、20モル%~60モル%がさらに好ましく、25モル%~50モル%が特に好ましい。

[A]重合体は構造単位(III)の含有割合を上記範囲とすることで、現像液への溶解性をより適度に調整することができ、その結果、当該樹脂組成物のリソグラフィ性能をより向上させることができる。また、当該樹脂組成物から形成されるレジストパターンと基板との密着性をより向上させることができる。

10

【0109】

[構造単位(IV)]

構造単位(IV)は、極性基を含む構造単位である。[A]重合体は、構造単位(IV)をさらに有することで、現像液への溶解性をより適度に調整することができ、その結果、当該樹脂組成物のリソグラフィ性能を向上させることができる。また、当該樹脂組成物から形成されるレジストパターンと基板との密着性を向上させることができる。

【0110】

上記極性基としては、例えばヒドロキシ基、オキシ基(=O)、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基等が挙げられる。これらの中で、ヒドロキシ基、ケト基が好ましい。

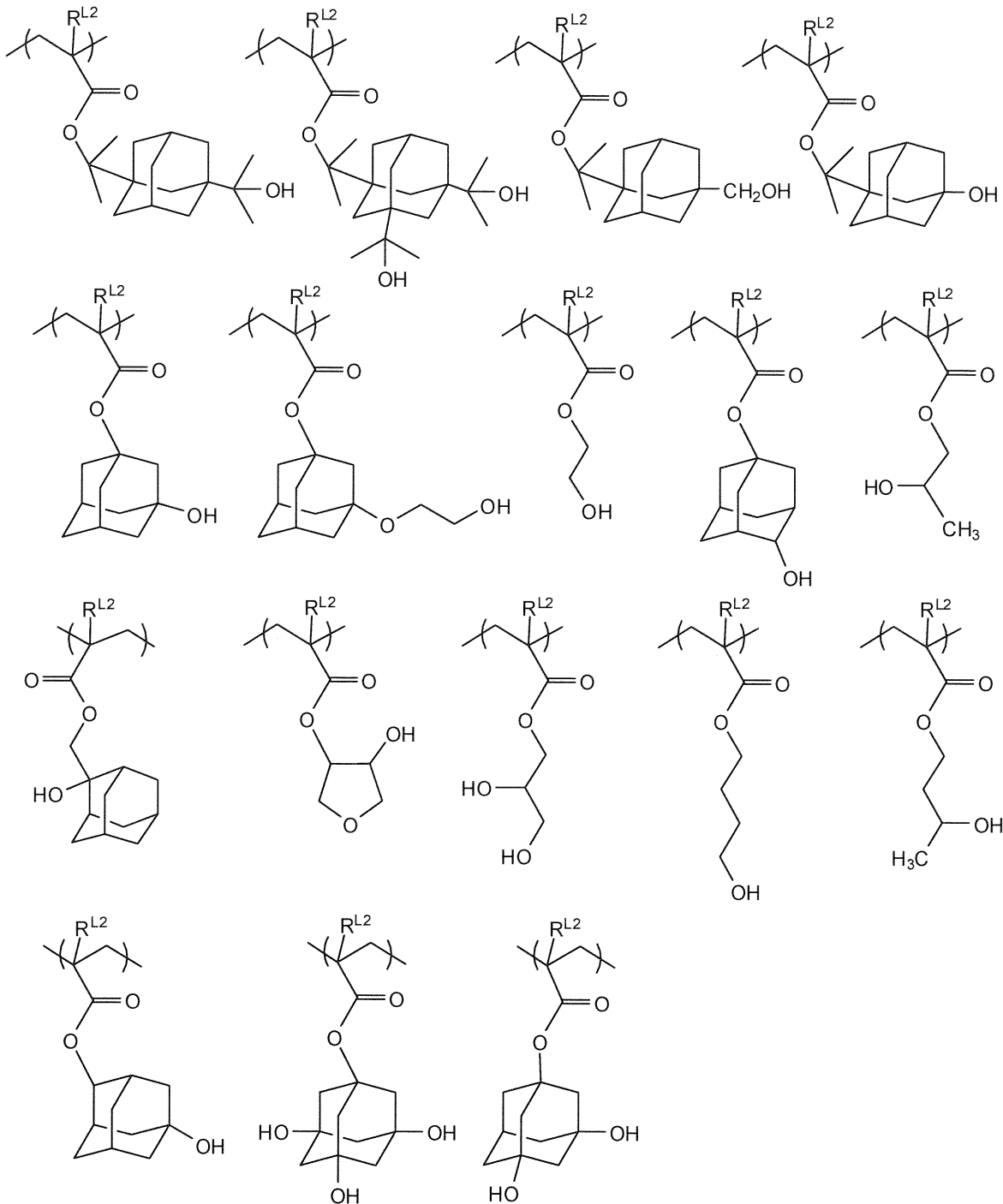
20

【0111】

上記極性基を含む構造単位としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

【0112】

## 【化 18】



10

20

30

## 【0113】

上記式中、 $R^{L2}$  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。

40

## 【0114】

[A1] 重合体における構造単位(IV)の含有割合としては、[A1] 重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%~50モル%が好ましく、0モル%~30モル%がより好ましく、5モル%~25モル%がさらに好ましく、10モル%~20モル%が特に好ましい。

[A] 重合体は構造単位(IV)の含有割合を上記範囲とすることで、現像液への溶解性をより適度に調整することができ、その結果、当該樹脂組成物のリソグラフィ性能をより向上させることができる。また、当該樹脂組成物から形成されるレジストパターンと基板との密着性をより向上させることができる。

50

## 【 0 1 1 5 】

## [ 構造単位 ( V ) ]

構造単位 ( V ) は、上記構造単位 ( I ) 以外の構造単位であってフッ素原子を含む構造単位である。[ A ] 重合体は、構造単位 ( I ) に加え、構造単位 ( V ) をさらに有することで、フッ素原子含有率を調整することができ、その結果、当該樹脂組成物から形成されるレジスト膜表面の動的接触角を向上させることができる。

## 【 0 1 1 6 】

構造単位 ( V ) としては、例えば下記構造単位 ( V - 1 )、構造単位 ( V - 2 ) 等が挙げられる。

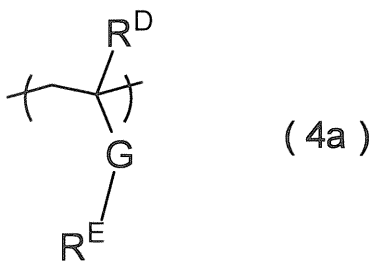
## 【 0 1 1 7 】

## [ 構造単位 ( V - 1 ) ]

構造単位 ( V - 1 ) は、下記式 ( 4 a ) で表される構造単位である。

## 【 0 1 1 8 】

## 【 化 1 9 】



## 【 0 1 1 9 】

上記式 ( 4 a ) 中、 $R^D$  は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。G は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-CO-O-$ 、 $-SO_2-O-NH-$ 、 $-CO-NH-$  又は  $-O-CO-NH-$  である。 $R^E$  は、少なくとも 1 個のフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の鎖状炭化水素基又は少なくとも 1 個のフッ素原子を有する炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂肪族環状炭化水素基である。

## 【 0 1 2 0 】

上記  $R^E$  で表される少なくとも 1 個のフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 の鎖状炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル基、パーフルオロ n - プロピル基、パーフルオロ i - プロピル基、パーフルオロ n - ブチル基、パーフルオロ i - ブチル基、パーフルオロ t - ブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

## 【 0 1 2 1 】

上記  $R^E$  で表される少なくとも 1 個のフッ素原子を有する炭素数 4 ~ 20 の脂肪族環状炭化水素基としては、例えばモノフルオロシクロペンチル基、ジフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロペンチル基、モノフルオロシクロヘキシル基、ジフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシルメチル基、フルオロノルボルニル基、フルオロアダマンチル基、フルオロボルニル基、フルオロイソボルニル基、フルオロトリシクロデシル基、フルオロテトラシクロデシル基等が挙げられる。

## 【 0 1 2 2 】

上記構造単位 ( V - 1 ) 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 ) アクリル酸エステル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル ( メタ ) アクリル酸エステル、2, 2, 2 - トリフルオロエチルオキシカルボニルメチル ( メタ ) アクリル酸エステル、パーフルオロエチル ( メタ ) アクリル酸エステル、パーフルオロ n - プロピル ( メタ ) アクリル酸エステル、パーフルオロ i - プロピル ( メタ ) アクリル酸エステル、パーフルオロ n - ブチル ( メタ ) アクリル酸エステル、パーフルオロ i - ブチル ( メタ ) アクリル酸エステル、パーフルオロ t - ブチル ( メタ ) アクリル酸エステル、2 - ( 1, 1, 1, 3,

10

20

30

40

50

3,3-ヘキサフルオロプロピル) (メタ) アクリル酸エステル、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル) (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロシクロヘキシルメチル (メタ) アクリル酸エステル、1-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル) (メタ) アクリル酸エステル、モノフルオロシクロペンチル (メタ) アクリル酸エステル、ジフルオロシクロペンチル (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロシクロペンチル (メタ) アクリル酸エステル、モノフルオロシクロヘキシル (メタ) アクリル酸エステル、ジフルオロシクロペンチル (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロシクロヘキシルメチル (メタ) アクリル酸エステル、フルオロノルボルニル (メタ) アクリル酸エステル、フルオロアダマンチル (メタ) アクリル酸エステル、フルオロボルニル (メタ) アクリル酸エステル、フルオロイソボルニル (メタ) アクリル酸エステル、フルオロトリシクロデシル (メタ) アクリル酸エステル、フルオロテトラシクロデシル (メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。

10

これらの中で、2,2,2-トリフルオロエチルオキシカルボニルメチル (メタ) アクリル酸エステルが好ましい。

【0123】

[A2] 重合体における構造単位 (V-1) の含有割合としては、[A2] 重合体を構成する全構造単位に対して、0モル% ~ 80モル% が好ましく、0モル% ~ 50モル% がより好ましく、5モル% ~ 30モル% がさらに好ましく、8モル% ~ 20モル% が特に好ましい。

[A] 重合体は、構造単位 (V-1) の含有割合を上記範囲とすることで、液浸露光時においてレジスト膜表面のより高い動的接触角を発現させることができる。

20

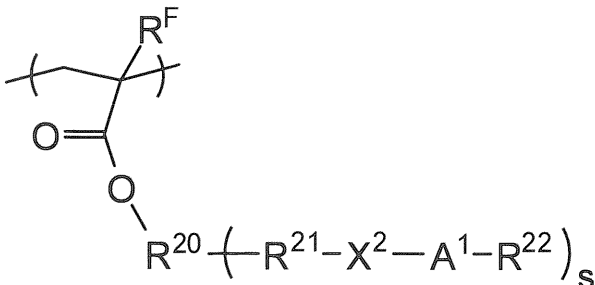
【0124】

[構造単位 (V-2)]

構造単位 (V-2) は、下記式 (4b) で表される構造単位である。

【0125】

【化20】



30

【0126】

上記式 (4b) 中、 $R^F$  は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{20}$  は、炭素数 1 ~ 20 の  $(s+1)$  価の炭化水素基であり、 $R^{20}$  の  $R^{21}$  側の末端に酸素原子、硫黄原子、 $-NR'$ 、カルボニル基、 $-CO-O-$  又は  $-CO-NH-$  が結合された構造のものも含む。 $R'$  は、水素原子又は 1 価の有機基である。 $R^{21}$  は、単結合、炭素数 1 ~ 10 の 2 価の鎖状炭化水素基又は炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂肪族環状炭化水素基である。 $X^2$  は、少なくとも 1 個のフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 20 の 2 価の鎖状炭化水素基である。 $A^1$  は、酸素原子、 $-NR''$ 、 $-CO-O-*$  又は  $-SO_2-O-*$  である。 $R''$  は、水素原子又は 1 価の有機基である。 $*$  は、 $R^{22}$  に結合する結合部位を示す。 $R^{22}$  は、水素原子又は 1 価の有機基である。 $s$  は、1 ~ 3 の整数である。但し、 $s$  が 2 又は 3 の場合、複数の  $R^{21}$ 、 $X^2$ 、 $A^1$  及び  $R^{22}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。

40

【0127】

上記  $R^{22}$  が水素原子である場合には、[A] 重合体のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させることができる点で好ましい。

【0128】

50

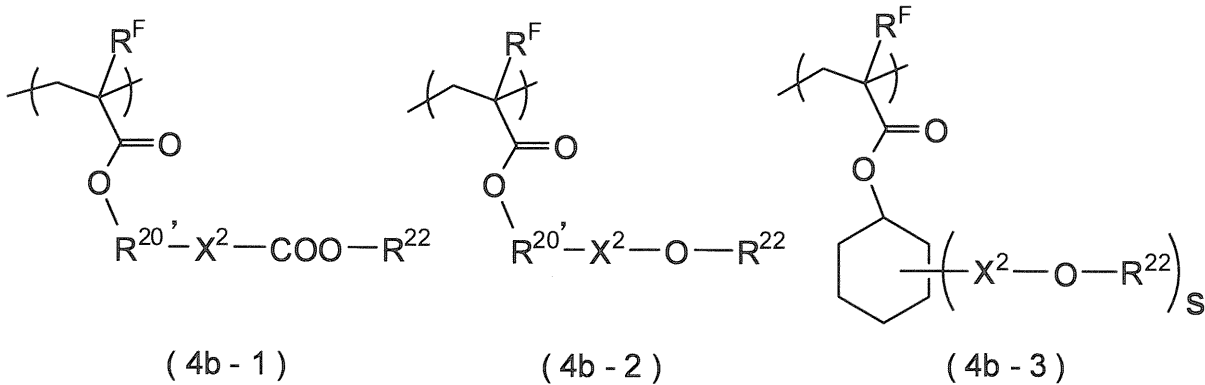
上記  $R^{22}$  で表される 1 価の有機基としては、例えば酸解離性基、アルカリ解離性基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基等が挙げられる。

【0129】

上記構造単位 (V-2) としては、例えば下記式 (4b-1) ~ (4b-3) で表される構造単位等が挙げられる。

【0130】

【化21】



10

【0131】

上記式 (4b-1) ~ (4b-3) 中、 $R^{20'}$  は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の直鎖状、分岐状若しくは環状の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である。 $R^F$ 、 $X^2$ 、 $R^{22}$  及び  $s$  は、上記式 (4b) と同義である。 $s$  が 2 又は 3 である場合、複数の  $X^2$  及び  $R^{22}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。

20

【0132】

[A2] 重合体における構造単位 (V-2) の含有割合としては、[A2] 重合体を構成する全構造単位に対して、0 モル% ~ 80 モル% が好ましく、0 モル% ~ 60 モル% がより好ましく、5 モル% ~ 40 モル% がさらに好ましい。

[A] 重合体は構造単位 (V-2) の含有割合を上記範囲とすることで、当該樹脂組成物から形成されたレジスト膜表面は、アルカリ現像において動的接触角の低下度をより向上させることができる。

30

【0133】

[構造単位 (VI)]

構造単位 (VI) は、末端にヒドロキシ基を有しこのヒドロキシ基に隣接する炭素原子が少なくとも 1 個のフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有する基 (z) を含む構造単位である (但し、構造単位 (I) 及び構造単位 (V) を除く)。[A] 重合体は、構造単位 (VI) を有することで、現像液への溶解性をより適度に調整することができ、その結果、当該樹脂組成物のリソグラフィー性能をより向上させることができる。また、EUV 露光の場合の当該樹脂組成物の感度を高めることができる。

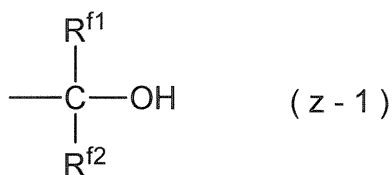
【0134】

上記基 (z) としては、例えば下記式 (z-1) で表される基等が挙げられる。

40

【0135】

【化22】



【0136】

上記式 (z-1) 中、 $R^{f1}$  及び  $R^{f2}$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基である。但し、 $R^{f1}$  及び  $R^{f2}$  はのう

50

ちの少なくともいずれかはフッ素化アルキル基である。

【0137】

上記  $R^{f1}$  及び  $R^{f2}$  で表される炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘキサフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

これらの中で、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

【0138】

上記基 (z) としては、ヒドロキシ - ジ (トリフルオロメチル) メチル基、ヒドロキシ - ジ (ペンタフルオロエチル) メチル基、ヒドロキシ - メチル - トリフルオロメチルメチル基が好ましく、ヒドロキシ - ジ (トリフルオロメチル) メチル基がより好ましい。

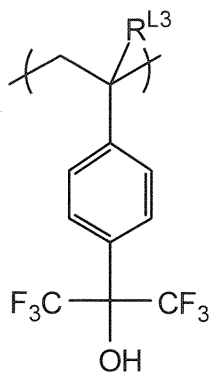
10

【0139】

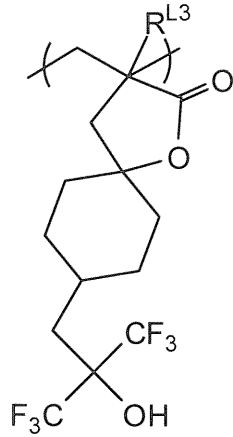
構造単位 (VI) としては、例えば下記式 (5 - 1) ~ (5 - 9) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (VI - 1) ~ (VI - 9)」ともいう) 等が挙げられる。

【0140】

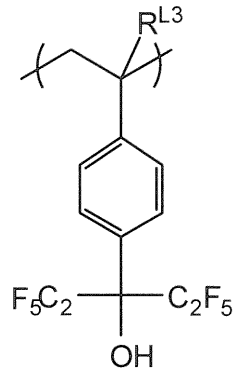
## 【化 2 3】



(5-1)

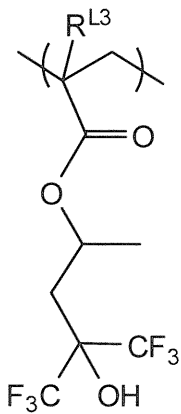


(5-2)

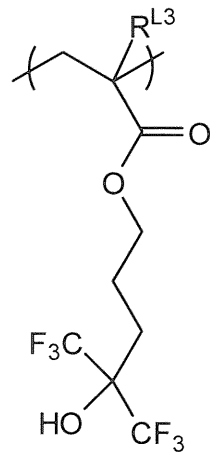


(5-3)

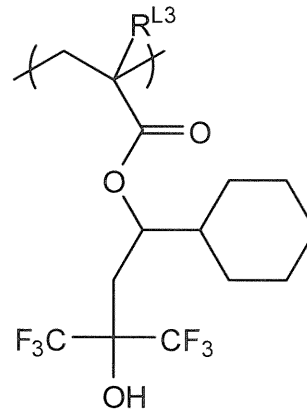
10



(5-4)

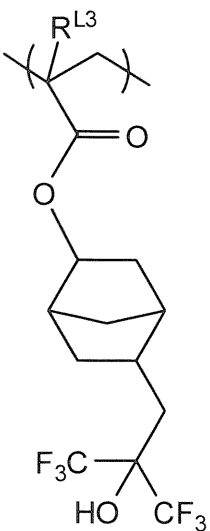


(5-5)

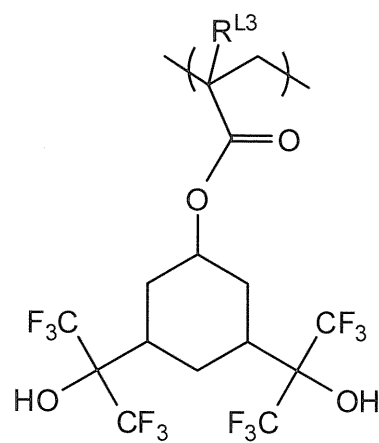


(5-6)

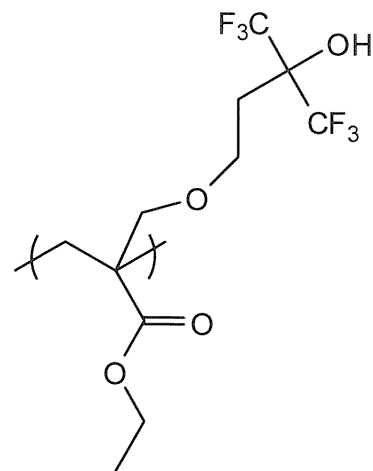
20



(5-7)



(5-8)



(5-9)

30

40

## 【0141】

上記式(5-1)~(5-9)中、 $R^{L3}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。

## 【0142】

これらの中で、構造単位(VI-6)、構造単位(VI-9)が好ましい。

50

## 【 0 1 4 3 】

[ A 3 ] 重合体における構造単位 ( V I ) の含有割合としては、[ A 3 ] 重合体を構成する全構造単位に対して、0 モル % ~ 8 0 モル % が好ましく、2 0 モル % ~ 7 0 モル % がより好ましく、3 0 モル % ~ 6 0 モル % がさらに好ましい。

[ A ] 重合体は構造単位 ( V I ) の含有割合を上記範囲とすることで、現像液への溶解性をさらに適度に調整することができ、その結果、当該樹脂組成物のリソグラフィ性能をさらに向上させることができる。また、E U V 露光の場合の当該樹脂組成物の感度をより高めることができる。

## 【 0 1 4 4 】

[ 構造単位 ( V I I ) ]

10

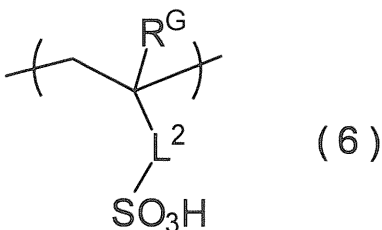
構造単位 ( V I I ) は、スルホ基を含む構造単位である。[ A ] 重合体は、構造単位 ( V I I ) を有することで、基板への密着性を高めることができ、例えば液浸露光用保護膜形成樹脂組成物として好適に用いることができる。

## 【 0 1 4 5 】

構造単位 ( V I I ) としては、例えば、下記式 ( 6 ) で表される構造単位等が挙げられる。

## 【 0 1 4 6 】

【 化 2 4 】



20

## 【 0 1 4 7 】

上記式 ( 6 ) 中、 $R^G$  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。 $L^2$  は、単結合、酸素原子、硫黄原子、炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、炭素数 4 ~ 1 2 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 1 2 の 2 価の芳香族炭化水素基又は  $-C(=O)-X^4-R^g$  - 基である。 $X^4$  は、酸素原子、硫黄原子又は NH 基である。 $R^g$  は、単結合、炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、炭素数 4 ~ 1 2 の 2 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 1 2 の 2 価の芳香族炭化水素基である。

30

## 【 0 1 4 8 】

上記  $L^2$  及び  $R^g$  で表される炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基としては、飽和炭化水素基が好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、1, 3 - プロピレン基、1, 2 - プロピレン基、1, 1 - プロピレン基、2, 2 - プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、1 - メチル - 1, 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1, 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1, 2 - プロピレン基、1 - メチル - 1, 4 - ブチレン基、2 - メチル - 1, 4 - ブチレン基等が挙げられる。

40

## 【 0 1 4 9 】

上記  $L^2$  及び  $R^g$  で表される炭素数 4 ~ 1 2 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、単環式でも多環式でもよく、多環式においては架橋構造を有していてもよい。単環式炭化水素基としては、例えば 1, 3 - シクロブチレン基等のシクロブチレン基、1, 3 - シクロペンチレン基等のシクロペンチレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基等のシクロヘキシレン基、1, 5 - シクロオクチレン基等のシクロオクチレン基等が挙げられる。多環式炭化水素基としては、例えば 2 ~ 4 員環を有する炭化水素基が挙げられ、1, 4 - ノルボルニレン基、2, 5 - ノルボルニレン基等のノルボルニレン基、1, 5 - アダマンチレン基、2, 6 - アダマンチレン基等のアダマンチレン基等が挙げられる。

## 【 0 1 5 0 】

50

上記  $L^2$  及び  $R^8$  で表される炭素数 6 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニレン基、トリレン基等のアリーレン基等が挙げられる。

【0151】

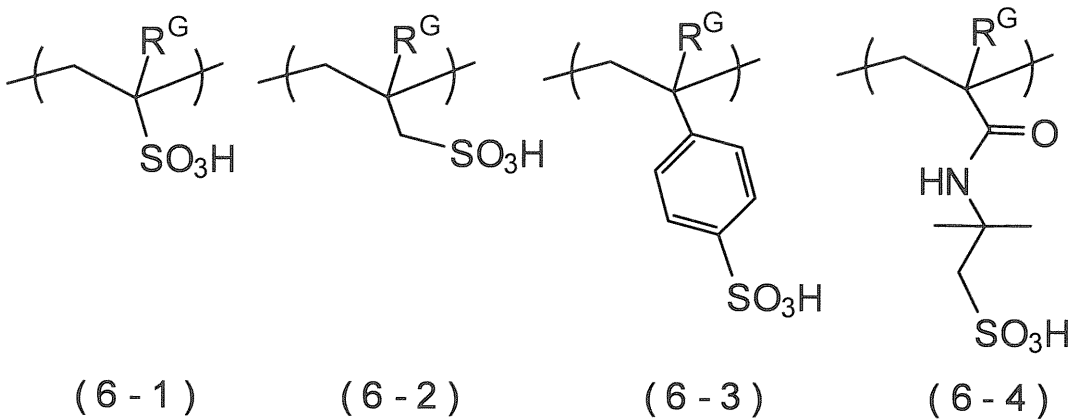
上記  $L^2$  としては、単結合、炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素、又は  $R^8$  が炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基である  $-C(=O)-NH-R^7$  が好ましく、単結合、メチレン基、フェニレン基、 $-C(=O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$  がより好ましい。

【0152】

構造単位 (VII) としては、例えば下記式 (6-1) ~ (6-4) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (VII-1) ~ (VII-4)」ともいう) 等が挙げられる。

【0153】

【化25】



【0154】

上記式 (6-1) ~ (6-4) 中、 $R^G$  は、上記式 (6) と同義である。

【0155】

これらの中で、構造単位 (VII-1) が好ましい。

【0156】

[A3] 重合体における構造単位 (VII) の含有割合としては、[A3] 重合体を構成する全構造単位に対して、0 モル% ~ 20 モル% が好ましく、0 モル% ~ 10 モル% がより好ましく、0.1 モル% ~ 5 モル% がさらに好ましく、0.5 モル% ~ 3 モル% が特に好ましい。

[A] 重合体の構造単位 (VII) の含有割合を上記範囲とすることで、当該樹脂組成物から形成される膜と基板との密着性をさらに向上させることができる。

【0157】

[その他の構造単位]

[A] 重合体は、上記構造単位 (I) ~ (VII) 以外のその他の構造単位を有していてもよい。上記その他の構造単位としては、例えば非解離性の脂環式炭化水素基を含む構造単位等が挙げられる。上記その他の構造単位の含有割合としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して 20 モル% 以下が好ましく、10 モル% 以下がより好ましい。

【0158】

当該樹脂組成物は、[A] 重合体を 1 種又は 2 種以上含有していてもよい。

【0159】

< [A] 重合体の合成方法 >

[A] 重合体は、例えば各構造単位を与える単量体を、ラジカル重合開始剤等を用い、適当な溶媒中で重合することにより合成できる。

【0160】

上記ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、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

10

20

30

40

50

ロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系ラジカル開始剤;ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の過酸化物系ラジカル開始剤等が挙げられる。これらの中で、AIBN、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートが好ましく、AIBNがより好ましい。これらのラジカル開始剤は、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0161】

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、プロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類;

酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類;

アセトン、メチルエチルケトン、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、1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

#### 【0162】

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

#### 【0163】

[A]重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は特に限定されないが、1,000以上50,000以下が好ましく、2,000以上30,000以下がより好ましく、3,000以上20,000以下がさらに好ましく、5,000以上15,000が特に好ましい。[A]重合体のMwを上記範囲とすることで、当該樹脂組成物の塗布性及び現像欠陥抑制性が向上する。[A]重合体のMwが上記下限未満だと、十分な耐熱性を有するレジスト膜が得られない場合がある。[A]重合体のMwが上記上限を超えると、レジスト膜の現像性が低下する場合がある。

#### 【0164】

[A]重合体のGPCによるポリスチレン換算数平均分子量(Mn)に対するMwの比(Mw/Mn)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以下がさらに好ましい。

#### 【0165】

本明細書における重合体のMw及びMnは、以下の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定される値である。

GPCカラム:東ソー社の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「G4000HXL」1本

カラム温度:40

溶出溶媒:テトラヒドロフラン(和光純薬工業社)

流速:1.0mL/分

試料濃度:1.0質量%

試料注入量:100μL

検出器:示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

【0166】

< [ B ] 溶媒 >

当該樹脂組成物は、[ B ] 溶媒を含有する。[ B ] 溶媒は、少なくとも [ A ] 重合体、及び所望により含有される [ C ] 酸発生体及び [ D ] 酸拡散制御体等を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。当該樹脂組成物は、[ B ] 溶媒を1種又は2種以上含有していてもよい。

【0167】

[ B ] 溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系有機溶媒、アミド系溶媒、エステル系有機溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

10

【0168】

アルコール系溶媒としては、例えば

4 - メチル - 2 - ペンタノール、n - ヘキサノール等の炭素数1 ~ 18の脂肪族モノアルコール系溶媒；

シクロヘキサノール等の炭素数3 ~ 18の脂環式モノアルコール系溶媒；

1, 2 - プロピレングリコール等の炭素数2 ~ 18の多価アルコール系溶媒；

プロピレングリコールモノメチルエーテル等の炭素数3 ~ 19の多価アルコール部分エーテル系溶媒等が挙げられる。

【0169】

エーテル系溶媒としては、例えば

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル等のジアルキルエーテル系溶媒；

テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶媒；

ジフェニルエーテル、アニソール等の芳香環含有エーテル系溶媒等が挙げられる。

20

【0170】

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、2 - ヘプタノン、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、トリメチルノナン等の鎖状ケトン系溶媒；

30

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等の環状ケトン系溶媒；

2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等が挙げられる。

【0171】

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 - メチルピロリドン等の環状アミド系溶媒；

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等の鎖状アミド系溶媒等が挙げられる。

40

【0172】

エステル系溶媒としては、例えば

酢酸n - ブチル、乳酸エチル等のモノカルボン酸エステル系溶媒；

プロピレングリコールアセテート等の多価アルコールカルボキシレート系溶媒；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒；

シュウ酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル系溶媒；

ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。

【0173】

炭化水素系溶媒としては、例えば

50

n - ペンタン、n - ヘキサン等の炭素数 5 ~ 12 の脂肪族炭化水素系溶媒；  
トルエン、キシレン等の炭素数 6 ~ 16 の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

## 【0174】

これらの中で、樹脂組成物 (A) に含有される [B] 溶媒としては、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒、環状ケトン系溶媒がより好ましく、多価アルコール部分アルキルエーテルアセテート、シクロアルカノンがさらに好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノンが特に好ましい。

## 【0175】

樹脂組成物 (B) に含有される [B] 溶媒としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、脂肪族モノアルコール系溶媒、ジアルキルエーテル系溶媒がより好ましく、4 - メチル - 2 - ペンタノール、ジイソアミルエーテルがさらに好ましい。

## 【0176】

< [C] 酸発生体 >

[C] 酸発生体は、露光により酸を発生する物質である。この発生した酸により [A] 重合体等が有する酸解離性基が解離してカルボキシ基等が生じ、[A] 重合体の現像液への溶解性が変化するため、樹脂組成物 (A) からレジストパターンを形成することができる、当該樹脂組成物における [C] 酸発生体の含有形態としては、後述するような低分子化合物の形態 (以下、適宜「[C] 酸発生剤」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。

## 【0177】

[C] 酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N - スルホニルオキシイミド化合物、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。

## 【0178】

オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。

## 【0179】

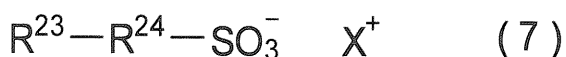
[C] 酸発生剤の具体例としては、例えば特開 2009 - 134088 号公報の段落 [0080] ~ [0113] に記載されている化合物等が挙げられる。

## 【0180】

[C] 酸発生剤としては、下記式 (7) で表される化合物が好ましい。[C] 酸発生剤が下記構造を有することで、[A] 重合体の構造単位 (I) との相互作用等により、露光により発生する酸のレジスト膜中の拡散長がより適度に短くなると考えられ、その結果、当該樹脂組成物のリソグラフィ性能を向上させることができる。

## 【0181】

## 【化26】



## 【0182】

上記式 (7) 中、 $R^{23}$  は、環員数 6 以上の脂環構造を含む 1 価の基又は環員数 6 以上の脂肪族複素環構造を含む 1 価の基である。 $R^{24}$  は、炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルカンジール基である。 $X^+$  は、1 価の感放射線性オニウムカチオンである。

## 【0183】

$R^{23}$  における「環員数」とは、脂環構造及び脂肪族複素環構造の環を構成する原子数をいい、多環の脂環構造及び多環の脂肪族複素環構造の場合は、この多環を構成する原子数をいう。

## 【0184】

上記  $R^{23}$  で表される環員数 6 以上の脂環構造を含む 1 価の基としては、例えばシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環のシクロアルキル基；

10

20

30

40

50

シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロデセニル基等の単環のシクロアルケニル基；

ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環のシクロアルキル基；

ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

【0185】

上記  $R^{20}$  で表される環員数 6 以上の脂肪族複素環構造を含む 1 価の基としては、例えば

ノルボルナンラクトン - イル基等のラクトン構造を含む基；

ノルボルナンスルトン - イル基等のスルトン構造を含む基；

オキサシクロヘプチル基、オキサノルボルニル基等の酸素原子含有複素環基；

アザシクロヘプチル基、ジアザピシクロオクタン - イル基等の窒素原子含有複素環基；

チアシクロヘプチル基、チアノルボルニル基等のイオウ原子含有複素環基等が挙げられる。

10

【0186】

$R^{23}$  で表される基の環員数としては、上述の酸の拡散長がさらに適度になる観点から、8 以上が好ましく、9 ~ 15 がより好ましく、10 ~ 13 がさらに好ましい。

【0187】

$R^{23}$  としては、これらの中で、環員数 9 以上の脂環構造を含む 1 価の基、環員数 9 以上の脂肪族複素環構造を含む 1 価の基が好ましく、アダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基、ノルボルナンラクトン - イル基、5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [ 4 . 3 . 1 . 1<sup>3</sup> . 8 ] ウンデカン - イル基がより好ましく、アダマンチル基がさらに好ましい。

20

【0188】

上記  $R^{24}$  で表される炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルカンジイル基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基等の炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基が有する水素原子の 1 個以上をフッ素原子で置換した基等が挙げられる。

これらの中で、 $SO_3^-$  基に隣接する炭素原子にフッ素原子が結合しているフッ素化アルカンジイル基が好ましく、 $SO_3^-$  基に隣接する炭素原子に 2 個のフッ素原子が結合しているフッ素化アルカンジイル基がより好ましく、1, 1 - ジフルオロメタンジイル基、1, 1 - ジフルオロエタンジイル基、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 1, 2 - プロパンジイル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンジイル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタンジイル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロヘキサジイル基がさらに好ましい。

30

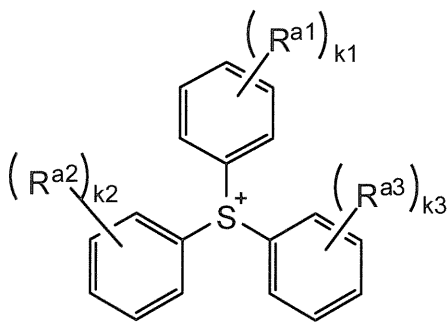
【0189】

上記  $X^+$  で表される 1 価の放射線分解性オニウムカチオンは、露光光の照射により分解するカチオンである。露光部では、この感放射線性オニウムカチオンの分解により生成するプロトンと、スルホネートアニオンとからスルホン酸を生じる。上記  $X^+$  で表される 1 価の感放射線性オニウムカチオンとしては、例えば S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi 等の元素を含む感放射線性オニウムカチオンが挙げられる。元素として S (イオウ) を含むカチオンとしては、例えばスルホニウムカチオン、テトラヒドロチオフエニウムカチオン等が挙げられ、元素として I (ヨウ素) を含むカチオンとしては、例えばヨードニウムカチオン等が挙げられる。これらの中で、下記式 (X - 1) で表されるスルホニウムカチオン、下記式 (X - 2) で表されるテトラヒドロチオフエニウムカチオン、下記式 (X - 3) で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

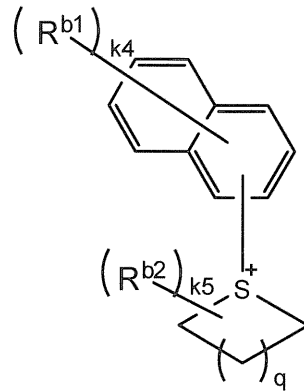
40

【0190】

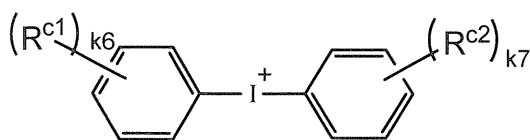
【化 2 7】



(X-1)



(X-2)



(X-3)

【0191】

上記式 (X-1) 中、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  及び  $R^{a3}$  は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、 $-OSO_2-R^P$  若しくは  $-SO_2-R^Q$  であるか、又はこれらの基のうち 2 つ以上が互いに合わせられ構成される環構造を表す。 $R^P$  及び  $R^Q$  は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 5 ~ 25 の脂環式炭化水素基又は置換若しくは非置換の炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基である。 $k_1$ 、 $k_2$  及び  $k_3$  は、それぞれ独立して 0 ~ 5 の整数である。 $R^{a1} \sim R^{a3}$  並びに  $R^P$  及び  $R^Q$  がそれぞれ複数の場合、複数の  $R^{a1} \sim R^{a3}$  並びに  $R^P$  及び  $R^Q$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。

上記式 (X-2) 中、 $R^{b1}$  は、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 8 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 ~ 8 の芳香族炭化水素基である。 $k_4$  は 0 ~ 7 の整数である。 $R^{b1}$  が複数の場合、複数の  $R^{b1}$  は同一でも異なってもよく、また、複数の  $R^{b1}$  は、互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。 $R^{b2}$  は、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 7 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 若しくは 7 の芳香族炭化水素基である。 $k_5$  は、0 ~ 6 の整数である。 $R^{b2}$  が複数の場合、複数の  $R^{b2}$  は同一でも異なってもよく、また、複数の  $R^{b2}$  は互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。 $q$  は、0 ~ 3 の整数である。

上記式 (X-3) 中、 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$  は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、 $-OSO_2-R^R$  若しくは  $-SO_2-R^S$  であるか、又はこれらの基のうち 2 つ以上が互いに合わせられ構成される環構造を表す。 $R^R$  及び  $R^S$  は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 5 ~ 25 の脂環式炭化水素基又は置換若しくは非置換の炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基である。 $k_6$  及び  $k_7$  は、それぞれ独立して 0 ~ 5 の整数である。 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^R$  及び  $R^S$  がそれぞれ複数の場合、複数の  $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^R$  及び  $R^S$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0192】

上記  $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$  で表される非置換の直鎖状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基等が挙

10

20

30

40

50

げられる。

上記  $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$  で表される非置換の分岐状のアルキル基としては、例えば *i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

上記  $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$  で表される非置換の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

上記  $R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  で表される非置換の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0193】

上記アルキル基及び芳香族炭化水素基が有する水素原子を置換していてもよい置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

これらの中で、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

【0194】

上記  $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$  としては、非置換の直鎖状又は分岐状のアルキル基、フッ素化アルキル基、非置換の1価の芳香族炭化水素基、 $-OSO_2-R''$ 、 $-SO_2-R''$  が好ましく、フッ素化アルキル基、非置換の1価の芳香族炭化水素基がより好ましく、フッ素化アルキル基がさらに好ましい。 $R''$  は、非置換の1価の脂環式炭化水素基又は非置換の1価の芳香族炭化水素基である。

【0195】

上記式 (X-1) における  $k_1$ 、 $k_2$  及び  $k_3$  としては、0~2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

上記式 (X-2) における  $k_4$  としては、0~2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、1がさらに好ましい。 $k_5$  としては、0~2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

上記式 (X-3) における  $k_6$  及び  $k_7$  としては、0~2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

【0196】

上記  $X^+$  としては、上記式 (X-1) で表される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。

【0197】

上記式 (7) で表される酸発生剤としては、例えば、下記式 (7-1) ~ (7-13) で表される化合物 (以下、「化合物 (7-1) ~ (7-13)」ともいう) 等が挙げられる。

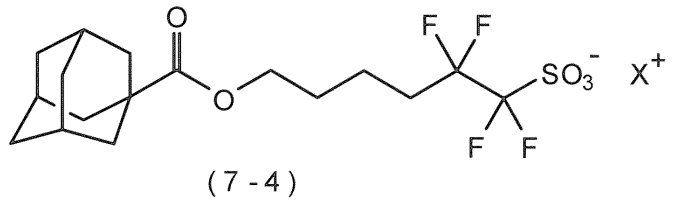
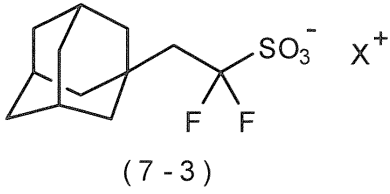
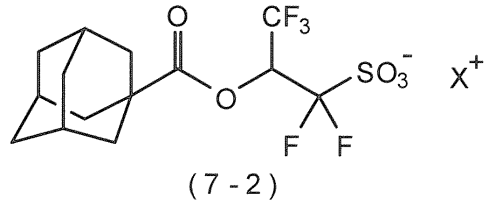
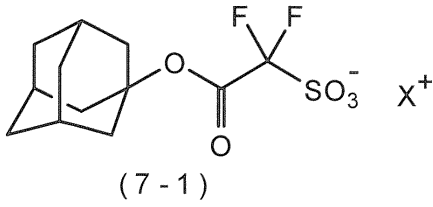
【0198】

10

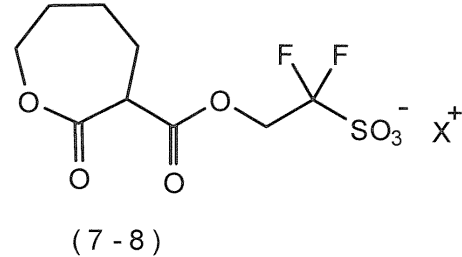
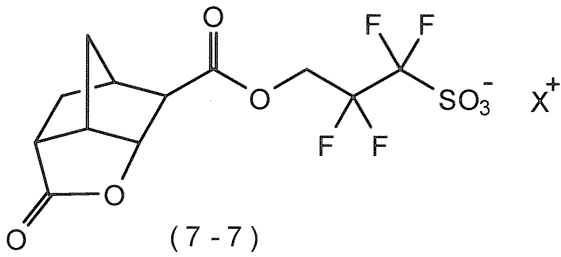
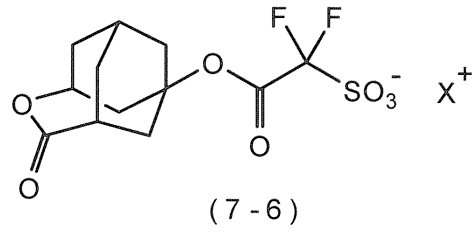
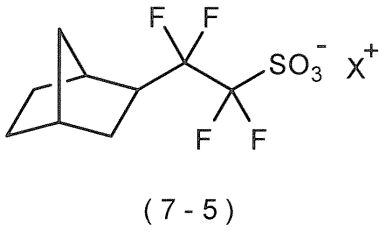
20

30

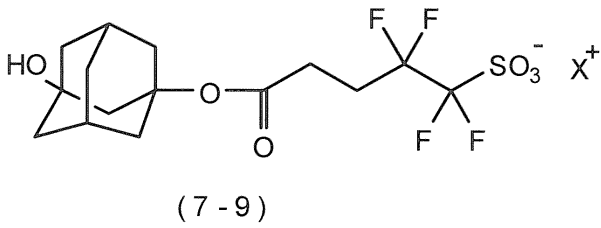
【化 2 8】



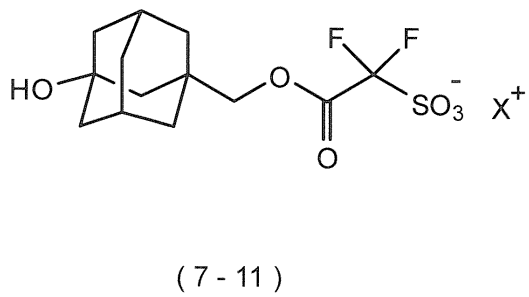
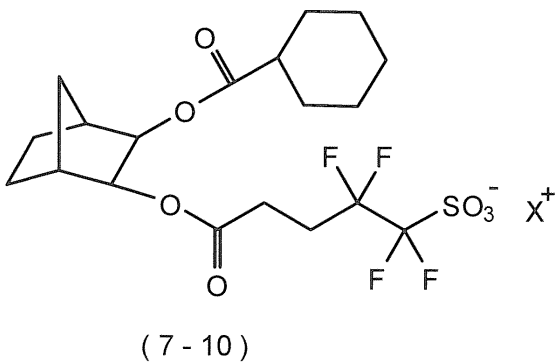
10



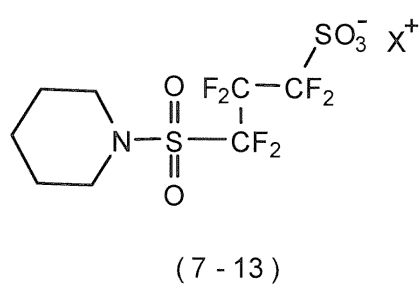
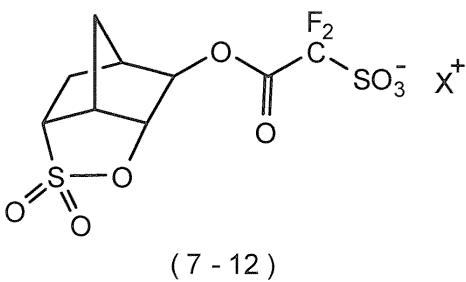
20



30



40



【 0 1 9 9 】

50

上記式(7-1)~(7-13)中、 $X^+$ は、上記式(7)と同義である。

【0200】

[C]酸発生剤としては、これらの中でも、オニウム塩化合物が好ましく、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩がより好ましく、化合物(7-1)、化合物(7-2)、化合物(7-12)、化合物(7-13)がさらに好ましい。

【0201】

[C]酸発生体の含有量としては、[C]酸発生体が[C]酸発生剤の場合、当該樹脂組成物の感度を確保する観点から、[A]重合体100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下が好ましく、0.5質量部以上20質量部以下がより好ましく、1質量部以上15質量部以下がさらに好ましい。[C]酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、当該樹脂組成物の感度が向上する。当該樹脂組成物は、[C]酸発生体を1種又は2種以上を含有していてもよい。

【0202】

<[D]酸拡散制御体>

当該樹脂組成物は、必要に応じて、[D]酸拡散制御体を含有してもよい。

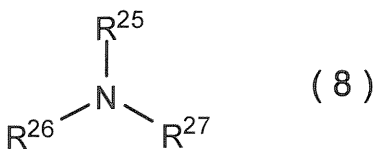
[D]酸拡散制御体は、露光により[C]酸発生体から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏し、得られる樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上すると共に、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れた樹脂組成物が得られる。[D]酸拡散制御体の当該樹脂組成物における含有形態としては、遊離の化合物(以下、適宜「[D]酸拡散制御剤」という)の形態でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

【0203】

[D]酸拡散制御剤としては、例えば下記式(8)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」ともいう)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(II)」ともいう)、窒素原子を3個有する化合物(以下、「含窒素化合物(III)」ともいう)、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が挙げられる。

【0204】

【化29】



【0205】

上記式(8)中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 及び $R^{27}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

【0206】

含窒素化合物(I)としては、例えばn-ヘキシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン等の芳香族アミン類等が挙げられる。

【0207】

含窒素化合物(II)としては、例えばエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

【0208】

含窒素化合物(III)としては、例えばポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン等のポリアミン化合物；ジメチルアミノエチルアクリルアミド等の重合体等が挙げられる。

【0209】

アミド基含有化合物としては、例えばホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等が挙げられる。

【0210】

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が挙げられる。

【0211】

含窒素複素環化合物としては、例えばピリジン、2 - メチルピリジン等のピリジン類；N - プロピルモルホリン、N - (ウンデシルカルボニルオキシエチル)モルホリン等のモルホリン類；ピラジン、ピラゾール等が挙げられる。

10

【0212】

また上記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。このような酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えばN - t - ブトキシカルボニルピペリジン、N - t - ブトキシカルボニルイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - (t - ブトキシカルボニル)ジ - n - オクチルアミン、N - (t - ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N - (t - ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N - (t - ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン、N - t - アミルオキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン等が挙げられる。

20

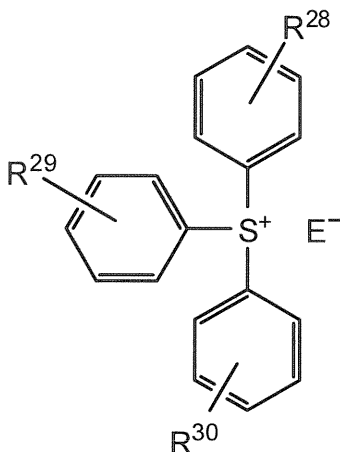
【0213】

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。光崩壊性塩基としては、例えば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等が挙げられる。オニウム塩化合物としては、例えば下記式(9 - 1)で表されるスルホニウム塩化合物、下記式(9 - 2)で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

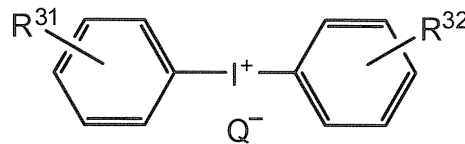
【0214】

【化30】

30



(9-1)



(9-2)

40

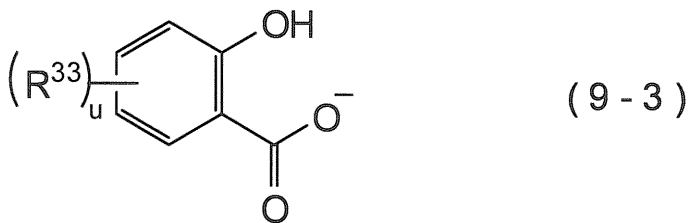
【0215】

上記式(9 - 1)及び式(9 - 2)中、 $R^{28} \sim R^{32}$ 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。 $E^-$ 及び $Q^-$ は、それぞれ独立して、 $OH^-$ 、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ 又は下記式(9 - 3)で表されるアニオンである。但し、 $R$ は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

50

【0216】

【化31】



【0217】

上記式(9-3)中、 $R^{33}$ 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、0~2の整数である。

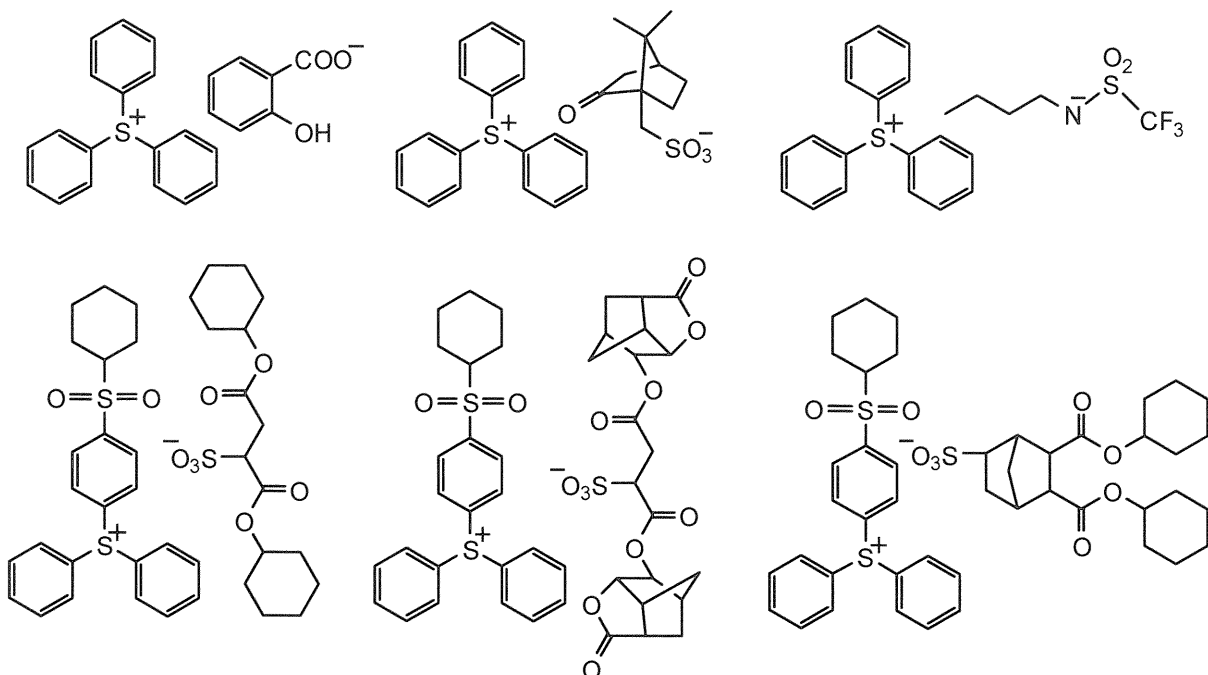
10

【0218】

上記光崩壊性塩基としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

【0219】

【化32】



20

30

【0220】

上記光崩壊性塩基としては、これらの中で、スルホニウム塩が好ましく、トリアリールスルホニウム塩がより好ましく、トリフェニルスルホニウムサリチレート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネートがさらに好ましい。

【0221】

[D]酸拡散制御体の含有量としては、[D]酸拡散制御体が[D]酸拡散制御剤である場合、[A]重合体100質量部に対して、0~20質量部が好ましく、0.1質量部~15質量部がより好ましく、0.3質量部~10質量部がさらに好ましい。[D]酸拡散制御剤の含有量を上記範囲とすることで、当該樹脂組成物のリソグラフィ性能を向上させることができる。[D]酸拡散制御剤の含有量が上記上限を超えると、当該樹脂組成物の感度が低下する場合がある。当該樹脂組成物は、[D]酸拡散制御体を1種又は2種以上含有していてもよい。

40

【0222】

&lt; [E]重合体 &gt;

[E]重合体は、[A]重合体以外のフッ素原子含有重合体である。[E]重合体は、フッ素原子を含む構造単位を有している。

50

樹脂組成物 (A) は、ベース重合体としての [A] 重合体を含有し、液浸露光に用いる場合には、[E] 重合体 (以下、「[E1] 重合体」ともいう) を含有することが好ましい。

樹脂組成物 (B) は、形成する液浸露光用保護膜の撥水性を調整する観点から、[A] 重合体以外に、[E] 重合体 (以下、「[E2] 重合体」ともいう) を含有することが好ましい。樹脂組成物 (B) は、[E2] 重合体を1種又は2種以上含有していてもよい。

#### 【0223】

##### [ [E1] 重合体 ]

樹脂組成物 (A) が [E1] 重合体を含有することで、レジスト膜を形成した際に、レジスト膜中の [E1] 重合体の撥油性的特徴により、その分布がレジスト膜表面近傍で偏在化する傾向があり、液浸露光時における酸発生剤や酸拡散制御剤等が液浸媒体に溶出することを抑制することができる。また、この [E1] 重合体の撥水性的特徴により、レジスト膜と液浸媒体との前進接触角が所望の範囲に制御でき、パブル欠陥の発生を抑制できる。さらに、レジスト膜と液浸媒体との後退接触角が高くなり、水滴が残らずに高速でのスキャン露光が可能となる。このように当該樹脂組成物が [E1] 重合体を含有することにより、液浸露光法に好適なレジスト膜を形成することができる。

10

#### 【0224】

[E1] 重合体としては、フッ素原子を有する重合体である限り、特に限定されないが、当該樹脂組成物中のベース重合体としての [A] 重合体よりも、フッ素原子含有率 (質量%) が高いことが好ましい。ベース重合体としての [A] 重合体よりもフッ素原子含有率が高いことで、上述の偏在化の度合いがより高くなり、得られるレジスト膜の撥水性及び溶出抑制性等の特性が向上する。

20

#### 【0225】

[E1] 重合体のフッ素原子含有率としては、1質量%以上が好ましく、2質量%~60質量%がより好ましく、4質量%~40質量%がさらに好ましく、7質量%~30質量%が特に好ましい。[E1] 重合体のフッ素原子含有率が上記下限未満だと、レジスト膜表面の疎水性が低下する場合がある。なお重合体のフッ素原子含有率 (質量%) は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定により重合体の構造を求め、その構造から算出することができる。

30

#### 【0226】

[E1] 重合体としては、フッ素原子を含む構造単位として、[A] 重合体における構造単位 (V-1) 及び構造単位 (V-2) からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましい。[E1] 重合体は、構造単位 (V-1) 及び構造単位 (V-2) をそれぞれ1種又は2種以上有していてもよい。

上記構造単位 (V-1) 及び構造単位 (V-2) の含有割合としては、[E1] 重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%~90モル%が好ましく、20モル%~85モル%がより好ましく、30モル%~80モル%がさらに好ましい。

#### 【0227】

また、[E1] 重合体としては、酸解離性基を含む構造単位を有することが好ましい。酸解離性基を含む構造単位としては、[A] 重合体における構造単位 (II) 等が挙げられる。

40

上記酸解離性基を含む構造単位の含有割合としては、[E1] 重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%~90モル%が好ましく、15モル%~85モル%がより好ましく、20モル%~50モル%がさらに好ましい。

#### 【0228】

##### [ その他の構造単位 ]

また、[E1] 重合体は、上記構造単位以外にも、例えばアルカリ可溶性基を含む構造単位、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含む構造単位、脂環式基を含む構造単位等のその他の構造単位を有していてもよい。上記アルカリ可溶性基としては、例えばカルボキシ基、スルホンアミド

50

基、スルホ基等が挙げられる。ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有する構造単位としては、[A]重合体における構造単位(III)等が挙げられる。

【0229】

上記他の構造単位の含有割合としては、[E1]重合体を構成する全構造単位に対して、通常、30モル%以下であり、20モル%以下が好ましい。上記他の構造単位の含有割合が上記上限を超えると、当該樹脂組成物のパターン形成性が低下する場合がある。

【0230】

樹脂組成物(A)における[E1]重合体の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して、0質量部~20質量部が好ましく、0.5質量部~15質量部がより好ましく、1質量部~10質量部がさらに好ましい。[E1]重合体の含有量が上記上限を超えると、当該樹脂組成物のパターン形成性が低下する場合がある。樹脂組成物(A)は、[E1]重合体を1種又は2種以上含有していてもよい。

10

【0231】

[E2]重合体]

樹脂組成物(B)の[E2]重合体におけるフッ素原子を含む構造単位として、例えば[A]重合体における構造単位(V)、構造単位(VI)等が挙げられる。

上記構造単位(V)及び構造単位(VI)の含有割合としては、[E2]重合体を構成する全構造単位に対して、20モル%~100モル%が好ましく、40モル%~90モル%がより好ましく、60モル%~90モル%がさらに好ましい。

20

【0232】

また、[E2]重合体は、上記構造単位以外に、[A]重合体における構造単位(VII)を有することが好ましい。[E2]重合体が上記構造単位(VII)を有することで、樹脂組成物(B)から形成される液浸露光用保護膜は、基板との密着性に優れる。

上記構造単位(VII)の含有割合としては、[E2]重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%~50モル%が好ましく、5モル%~30モル%がより好ましく、10モル%~20モル%がさらに好ましい。

【0233】

[E2]重合体は、上記構造単位以外のその他の構造単位を有していてもよい。上記その他の構造単位の含有割合としては、[E2]重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%~30モル%が好ましく、0モル%~10モル%がより好ましい。

30

【0234】

樹脂組成物(B)における[E2]重合体の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して、0質量部~300質量部が好ましく、20質量部~200質量部がより好ましく、50質量部~150質量部がさらに好ましい。[E2]重合体の含有量が上記上限を超えると、当該樹脂組成物から形成される液浸露光用保護膜の現像液への親和性が低下する場合がある。樹脂組成物(B)は、[E2]重合体を1種又は2種以上含有していてもよい。

【0235】

<[F]重合体>

[F]重合体は、[A]重合体よりもフッ素原子含有率が小さく、酸解離性基を含む構造単位を有する重合体である。当該樹脂組成物は、例えば[A]重合体が撥水性重合体添加剤として用いられている場合([A2]重合体)に、ベース重合体として[F]重合体を含有することが好ましい。[F]重合体としては、[A]重合体における構造単位(II)及び構造単位(III)を有するものが好ましく、構造単位(IV)~(VI)を有していてもよい。

40

【0236】

上記構造単位(II)の含有割合としては、[F]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%~60モル%がより好ましい。

上記構造単位(III)の含有割合としては、[F]重合体を構成する全構造単位に対

50

して、20モル%～70モル%が好ましく、30モル%～60モル%がより好ましい。

上記構造単位(IV)～(VI)の含有割合としてはそれぞれ、[F]重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%～40モル%が好ましく、10モル%～30モル%がより好ましい。

【0237】

[F]重合体のMwとしては、1,000以上50,000以下が好ましく、2,000以上30,000以下がより好ましく、3,000以上20,000以下がさらに好ましく、5,000以上15,000が特に好ましい。

【0238】

[F]重合体のMw/Mnとしては、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以下がさらに好ましい。

10

【0239】

樹脂組成物(A2)における[F]重合体の含有量としては、[A2]重合体のレジスト膜表面への偏在化を促進し、樹脂組成物(A2)のリソグラフィ性能を向上させる観点から、[A2]重合体100質量部に対して、500質量部～100,000質量部が好ましく、700質量部～20,000質量部がより好ましく、1,000質量部～10,000質量部がさらに好ましい。当該樹脂組成物は、[F]重合体を1種又は2種以上含有していてもよい。

【0240】

<その他の任意成分>

20

当該樹脂組成物は、上記[A]～[F]成分以外にも、その他の任意成分を含有していてもよい。上記その他の任意成分としては、例えば偏在化促進剤、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等が挙げられる。これらのその他の任意成分は、それぞれ1種又は2種以上を併用してもよい。

【0241】

[偏在化促進剤]

偏在化促進剤は、樹脂組成物(A)が[A]重合体及び/又は[E]重合体として撥水性重合体添加剤を含有する場合等に、この撥水性重合体添加剤を、より効率的にレジスト膜表面に偏析させる効果を有するものである。当該樹脂組成物にこの偏在化促進剤を含有させることで、上記撥水性重合体添加剤の添加量を従来よりも少なくすることができる。従って、解像性、LWR性能及び欠陥抑制性を損なうことなく、レジスト膜から液浸液への成分の溶出をさらに抑制したり、高速スキャンにより液浸露光をより高速に行うことが可能になり、結果としてウォーターマーク欠陥等の液浸由来欠陥を抑制するレジスト膜表面の疎水性を向上させることができる。このような偏在化促進剤として用いることができるものとしては、比誘電率が30以上200以下で、1気圧における沸点が100以上の低分子化合物を挙げることができる。このような化合物としては、具体的には、ラクトン化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、多価アルコール等が挙げられる。

30

【0242】

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

40

上記カーボネート化合物としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

上記ニトリル化合物としては、例えばスクシノニトリル等が挙げられる。

上記多価アルコールとしては、例えばグリセリン等が挙げられる。

【0243】

偏在化促進剤の含有量としては、当該樹脂組成物における重合体の総量100質量部に対して、10質量部～500質量部が好ましく、15質量部～300質量部がより好ましく、20質量部～200質量部がさらに好ましく、25質量部～100質量部が特に好ましい。

【0244】

50

## (界面活性剤)

界面活性剤は、塗布性、ストリーション、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；市販品としては、K P 3 4 1 (信越化学工業製)、ポリフロ- No. 7 5、同 No. 9 5 (以上、共栄社化学製)、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製)、メガファック F 1 7 1、同 F 1 7 3 (以上、D I C 製)、フロラード F C 4 3 0、同 F C 4 3 1 (以上、住友スリーエム製)、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、旭硝子工業製)等が挙げられる。当該樹脂組成物における界面活性剤の含有量としては、[ A ] 重合体 1 0 0 質量部に対して通常 2 質量部以下である。

10

## 【 0 2 4 5 】

## (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。

## 【 0 2 4 6 】

脂環式骨格含有化合物としては、例えば

20

1 - アダマンタンカルボン酸、2 - アダマンタン、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；

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 <sup>2</sup> . 5 . 1 <sup>7</sup> . 1 <sup>0</sup> ] 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 <sup>3</sup> . 7 ] ノナン等が挙げられる。当該樹脂組成物における脂環式骨格含有化合物の含有量としては、[ A ] 重合体 1 0 0 質量部に対して通常 5 質量部以下である。

30

## 【 0 2 4 7 】

## (増感剤)

増感剤は、[ C ] 酸発生剤等からの酸の生成量を増加する作用を示すものであり、当該樹脂組成物の「みかけの感度」を向上させる効果を奏する。

## 【 0 2 4 8 】

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、ナフタレン類、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。当該樹脂組成物における増感剤の含有量としては、[ A ] 重合体 1 0 0 質量部に対して通常 2 質量部以下である。

40

## 【 0 2 4 9 】

## &lt; 樹脂組成物の調製方法 &gt;

当該樹脂組成物は、例えば [ A ] 重合体、必要に応じて含有される任意成分及び [ B ] 溶媒を所定の割合で混合することにより調製できる。当該樹脂組成物は、混合後に、例えば孔径 0 . 2 μ m 程度のフィルター等でろ過することが好ましい。当該樹脂組成物の固形分濃度としては、通常 0 . 1 質量% ~ 5 0 質量% であり、0 . 5 質量% ~ 3 0 質量% が好ましく、1 質量% ~ 2 0 質量% がより好ましい。

## 【 0 2 5 0 】

## &lt; レジストパターン形成方法 &gt;

50

上記樹脂組成物（A）を用いる当該レジストパターン形成方法（以下、「レジストパターン形成方法（A）」ともいう）は、

レジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）、

上記レジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）、及び

上記露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）

を備え、

上記レジスト膜を当該樹脂組成物により形成する。

#### 【0251】

また、上記樹脂組成物（B）を用いる当該レジストパターン形成方法（以下、「レジストパターン形成方法（B）」ともいう）は、

レジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）、

上記レジスト膜上に保護膜を積層する工程（以下、「保護膜積層工程」ともいう）、

上記保護膜が積層されたレジスト膜を液浸露光する工程（以下、「液浸露光工程」ともいう）、及び

上記液浸露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）

を備え、

上記保護膜を当該樹脂組成物により形成する。

#### 【0252】

当該レジストパターン形成方法によれば、上述の当該樹脂組成物を用いているので、優れた焦点深度及び露光余裕度を発揮しつつ、LWR及びCDUが小さく、解像度が高く、断面形状の矩形性に優れたレジストパターンを形成することができる。以下、各レジストパターン形成方法の各工程について説明する。

#### 【0253】

<レジストパターン形成方法（A）>

[レジスト膜形成工程]

本工程では、当該樹脂組成物によりレジスト膜を形成する。この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、二酸化シリコン、アルミニウムで被覆されたウェハ等の従来公知のもの等が挙げられる。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。塗布方法としては、例えば回転塗布（スピンコーティング）、流延塗布、ロール塗布等が挙げられる。塗布した後に、必要に応じて、塗膜中の溶媒を揮発させるため、プレベーク（PB）を行ってもよい。PB温度としては、通常60～140であり、80～120が好ましい。PB時間としては、通常5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。形成されるレジスト膜の膜厚としては、10nm～1,000nmが好ましく、10nm～500nmがより好ましい。

#### 【0254】

[露光工程]

本工程では、レジスト膜形成工程で形成されたレジスト膜に、フォトマスクを介するなどして（場合によっては、水等の液浸媒体を介して）露光光を照射し、露光する。露光光としては、目的とするパターンの線幅に応じて、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、極端紫外線（EUV）、X線、線等の電磁波；電子線、線等の荷電粒子線等が挙げられる。これらの中でも、遠紫外線、EUV、電子線が好ましく、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）、EUV、電子線がより好ましく、ArFエキシマレーザー光、EUV、電子線がさらに好ましい。

#### 【0255】

露光を液浸露光により行う場合、用いる液浸液としては、例えば水、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

10

20

30

40

50

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わず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膜を溶解させず、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。

#### 【0256】

上記露光の後、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行い、レジスト膜の露光された部分において、露光により〔C〕酸発生体から発生した酸による〔A〕重合体等が有する酸解離性基の解離を促進させることが好ましい。このPEBによって、露光部と未露光部とで現像液に対する溶解性に差が生じる。PEB温度としては、通常50～180であり、80～130が好ましい。PEB時間としては、通常5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。

10

#### 【0257】

##### [現像工程]

本工程では、上記露光工程で露光されたレジスト膜を現像する。これにより、所定のレジストパターンを形成することができる。現像後は、水又はアルコール等のリンス液で洗浄し、乾燥することが一般的である。

#### 【0258】

上記現像に用いる現像液としては、

アルカリ現像の場合、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ペペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液等が挙げられる。これらの中でも、TMAH水溶液が好ましく、2.38質量% TMAH水溶液がより好ましい。

20

また、有機溶媒現像の場合、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒等の有機溶媒、又は有機溶媒を含有する溶媒が挙げられる。上記有機溶媒としては、例えば上述の樹脂組成物の〔B〕溶媒として列挙した溶媒の1種又は2種以上等が挙げられる。これらの中でも、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましい。エステル系溶媒としては、酢酸エステル系溶媒が好ましく、酢酸*n*-ブチルがより好ましい。ケトン系溶媒としては、鎖状ケトンが好ましく、2-ヘプタノンがより好ましい。現像液中の有機溶媒の含有量としては、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上が特に好ましい。現像液中の有機溶媒以外の成分としては、例えば水、シリコンオイル等が挙げられる。

30

#### 【0259】

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。

40

#### 【0260】

<レジストパターン形成方法（B）>

##### [レジスト膜形成工程]

本工程では、レジスト膜を形成する。このレジスト膜は、例えば酸解離性基を含む構造単位を有する重合体及び感放射線性酸発生体を含有する感放射線性樹脂組成物等により形成される。このレジスト膜を形成する方法としては、上記「レジストパターン形成方法（A）」におけるレジスト膜形成工程の場合と同様の方法が挙げられる。

#### 【0261】

##### [保護膜積層工程]

50

本工程では、上記レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜上に保護膜を積層する。樹脂組成物（B）の塗布方法としては、上記レジストパターン形成方法（A）のレジスト膜形成工程における樹脂組成物（A）の塗布方法と同様の方法が挙げられる。本工程においては、樹脂組成物（B）を塗布した後、プレベーク（PB）を行うことが好ましい。レジスト膜上に保護膜を形成することによって、液浸液とレジスト膜とが直接接触しなくなるため、液浸液がレジスト膜に浸透することに起因してレジスト膜のリソグラフィ性能が低下したり、レジスト膜から液浸液に溶出した成分によって投影露光装置のレンズが汚染されたりすることが効果的に抑制される。

【0262】

形成する保護膜の厚さは、 $\lambda / 4m$ （ $\lambda$ ：放射線の波長、 $m$ ：保護膜の屈折率）の奇数倍にできる限り近づけることが好ましい。このようにすることで、レジスト膜の上側界面における反射抑制効果を大きくすることができる。

10

【0263】

[液浸露光工程]

本工程では、上記保護膜積層工程で形成した保護膜が積層されたレジスト膜を液浸露光する。この液浸露光は、上記積層された保護膜上に液浸液を配置し、この液浸液を介して露光することにより行う。

【0264】

上記液浸液、用いる露光光及び液浸露光する方法としては、上記レジストパターン形成方法（A）における露光工程の液浸露光の場合と同様のもの等が挙げられる。

20

【0265】

上記液浸露光後、得られるレジストパターンの解像度、パターン形状、現像性等を向上させるために、ポストエクスポージャーベーク（PEB）を行うことが好ましい。PEB温度としては、使用される感放射線性樹脂組成物や樹脂組成物（B）の種類等によって適宜設定することができるが、通常、30～200であり、50～150が好ましい。PEB時間としては、通常、5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。

【0266】

[現像工程]

本工程では、上記液浸露光工程で液浸露光されたレジスト膜を現像する。これにより、所定のレジストパターンを形成することができる。本工程を行う方法としては、上述のレジストパターン形成方法（A）の現像工程と同様の方法等が挙げられる。

30

【0267】

<重合体>

本発明の重合体は、上記式（1）で表される基を含む構造単位を有する。

当該重合体は、上述の当該樹脂組成物の重合体成分として好適に用いることができる。

当該重合体については、当該樹脂組成物における[A]重合体として上述している。

【0268】

<化合物>

本発明の化合物は、上記式（i）で表される。

当該化合物は、上記式（i）で表される構造を有するので、当該重合体中に構造単位（I）を組み込む単量体化合物として好適に用いられる。

40

当該化合物については、当該樹脂組成物の[A]重合体における構造単位（I）を与える単量体として上述している。

【実施例】

【0269】

以下、実施例に基づき本発明をさらに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。実施例における各物性測定は、下記方法により行った。

【0270】

[重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）]

GPCカラム（東ソー社の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「

50

G4000HXL」1本)を用い、流量：1.0 mL/分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン(和光純薬工業社)、試料濃度：1.0質量%、試料注入量：100 μL、カラム温度：40、検出器：示差屈折計の分析条件で、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。

【0271】

[<sup>13</sup>C-NMR分析]

核磁気共鳴装置(日本電子社の「JNM-ECX400」)を用い、測定溶媒として重クロロホルムを使用して、各重合体における各構造単位の含有割合(モル%)を求める分析を行った。

10

【0272】

<化合物の合成>

[実施例1](化合物(M-1)の合成)

1,000 mLの丸底フラスコに5-ヒドロキシ-2-ペンタノン30.6 g(300 mmol)、トリエチルアミン39.5 g(390 mmol)、及び溶媒としてのアセトニトリル300 gを加え、窒素雰囲気下で氷浴にて冷却撹拌した。そこへ、塩化メタクリロイル34.5 g(330 mmol)をゆっくりと滴下した。氷浴中で1時間撹拌した後、室温にて18時間撹拌した。水を加えて反応を停止した後、酢酸エチルで抽出した。カラムクロマトグラフィで精製することで、下記式(A)で表される化合物49.2 gを得た(収率86%(5-ヒドロキシ-2-ペンタノン基準))。LC-MS測定により、化合物(A)のM<sup>+</sup> = 191が観測された。

20

【0273】

次に、1,000 mLの丸底フラスコに亜鉛粉末17.0 g(260 mmol)と乾燥テトラヒドロフランを250 g加えた後、トリメチルシリルクロリドを2.17 g(20.0 mmol)加え、室温で20分撹拌した。そこへ、上記得られた化合物(A)38.1 g(200 mmol)とプロモジフルオロ酢酸メチル41.6 g(220 mmol)とを乾燥テトラヒドロフラン100 gに溶解させた溶液をゆっくりと滴下しながら撹拌した。滴下と同時に内温が上昇し、内温が35~40になるよう滴下速度を保った。滴下終了後、室温で6時間撹拌した後、酢酸を加えて反応を停止させた。セライトろ過により不溶物を除去した後、水洗し無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィで精製することにより下記式(B)で表される化合物43.7 gを得た(収率78%(化合物(A)基準))。LC-MS測定により、化合物(B)のM<sup>+</sup> = 280が観測された。

30

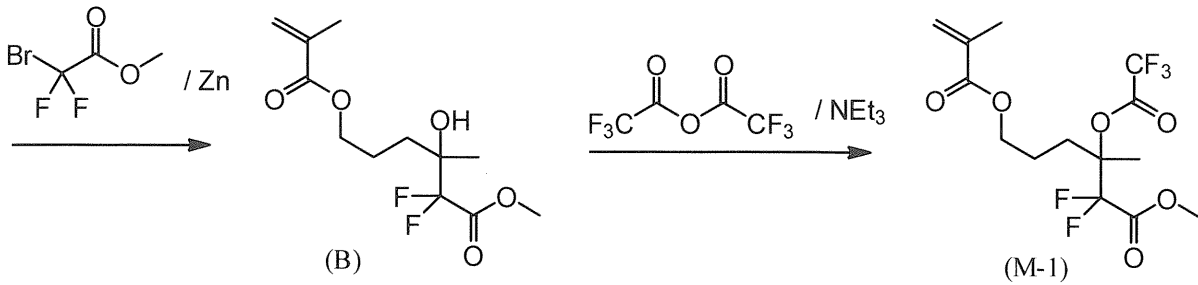
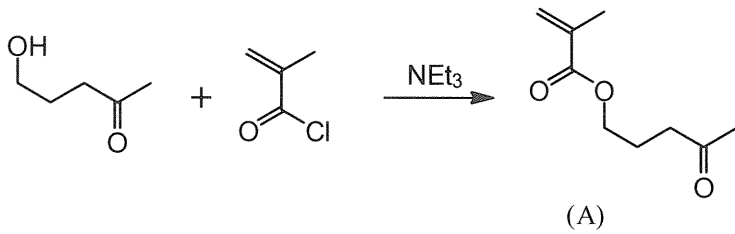
【0274】

次いで、500 mLの丸底フラスコに、上記得られた化合物(B)28.0 g(100 mmol)、トリエチルアミン13.2 g(130 mmol)、及び溶媒としてのアセトニトリル100 gを加え、窒素雰囲気下で氷浴にて冷却撹拌した。そこへ、トリフルオロ酢酸無水物25.2 g(120 mmol)をゆっくりと滴下した。氷浴で1時間撹拌した後、室温にて18時間撹拌した。水を加えて反応を停止した後、酢酸エチルで抽出した。カラムクロマトグラフィで精製することで下記式(M-1)で表される化合物26.3 gを得た(収率70%(化合物(B)基準))。LC-MS測定により、化合物(M-1)のM<sup>+</sup> = 376が観測された。

40

【0275】

## 【化 3 3】



10

## 【 0 2 7 6 】

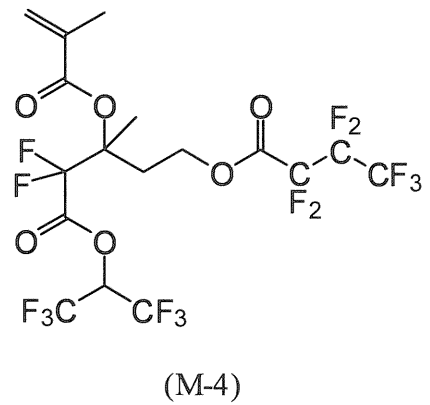
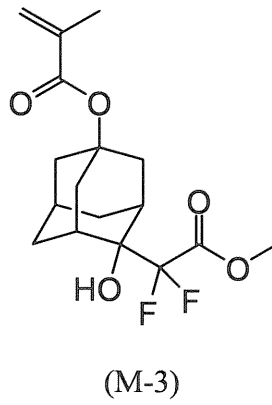
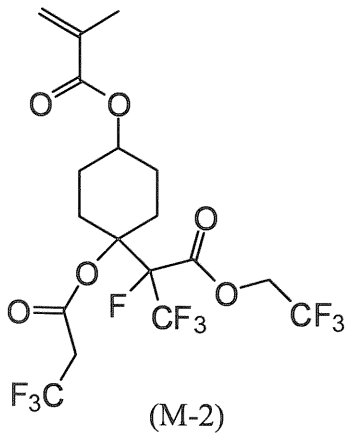
[ 実施例 2 ~ 1 2 ] ( 化合物 ( M - 2 ) ~ ( M - 1 2 ) の合成 )

前駆体を適宜選択し、実施例 1 と同様の操作を行うことによって、下記式 ( M - 2 ) ~ ( M - 1 2 ) で表される化合物を合成した。

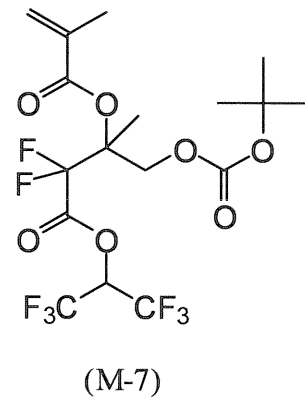
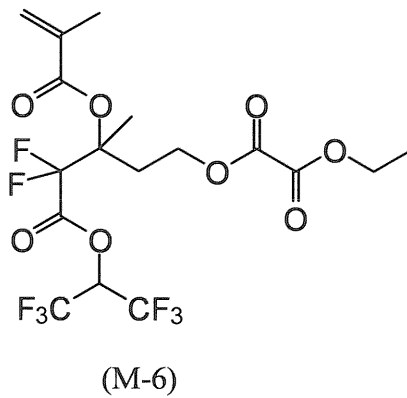
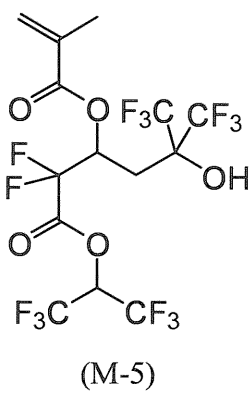
## 【 0 2 7 7 】

20

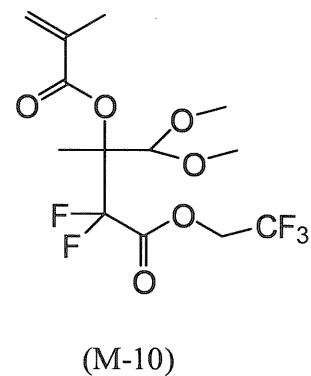
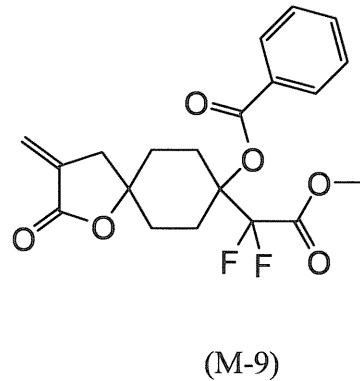
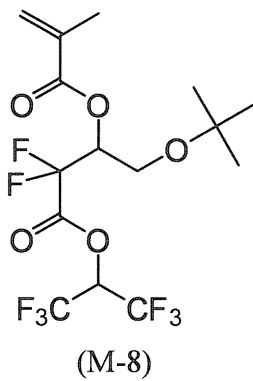
## 【化 3 4】



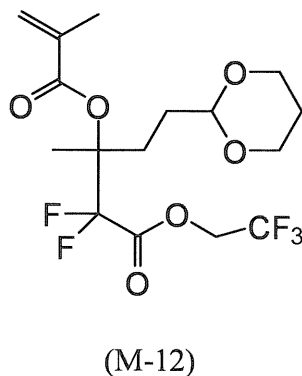
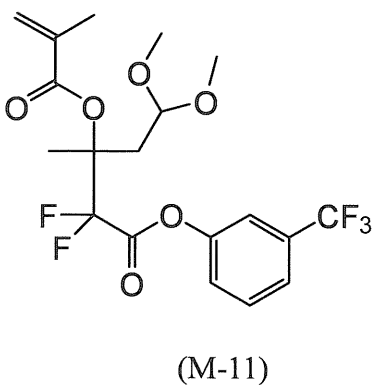
10



20



30



40

## 【 0 2 7 8 】

&lt; 重合体の合成 &gt;

[ [ A ] 重合体、[ E ] 重合体及び[ F ] 重合体の合成 ]

50

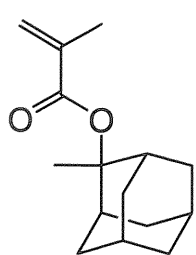
[ A ] 重合体として、ベース重合体として用いられる [ A 1 ] 重合体、撥水性重合体添加剤として用いられる [ A 2 ] 重合体、及び液浸露光用保護膜形成樹脂組成物に用いられる [ A 3 ] 重合体、[ E ] 重合体として、撥水性重合体添加剤として用いられる [ E 1 ] 重合体、液浸露光用保護膜形成樹脂組成物に用いられる [ E 2 ] 重合体、並びにベース重合体として用いられる [ F ] 重合体をそれぞれ合成した。

【 0 2 7 9 】

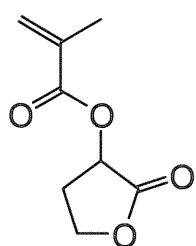
上記合成した化合物 ( M - 1 ) ~ ( M - 1 2 ) 以外の重合体の合成に用いた単量体を以下に示す。

【 0 2 8 0 】

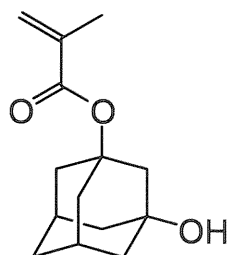
## 【化 3 5】



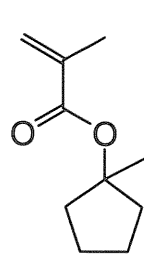
(M'-1)



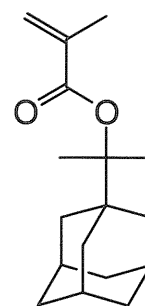
(M'-2)



(M'-3)

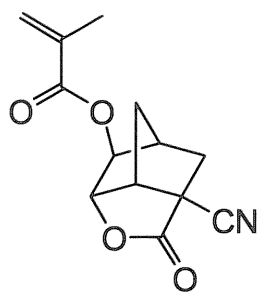


(M'-4)

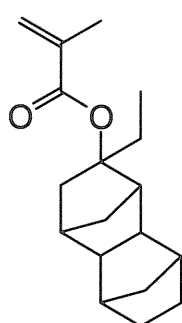


(M'-5)

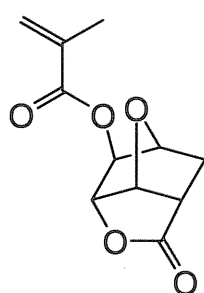
10



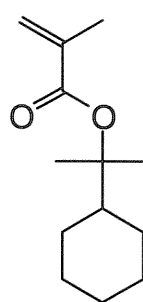
(M'-6)



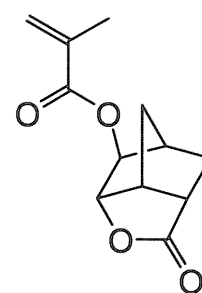
(M'-7)



(M'-8)

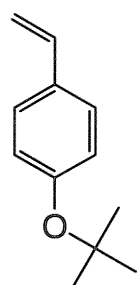


(M'-9)

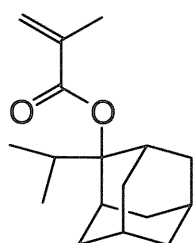


(M'-10)

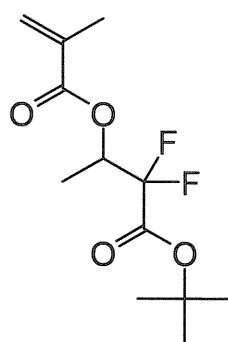
20



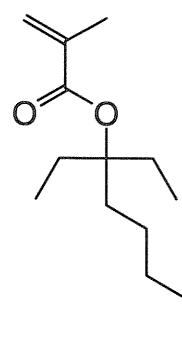
(M'-11)



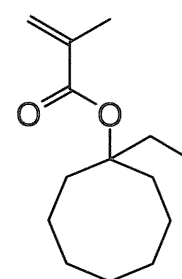
(M'-12)



(M'-13)

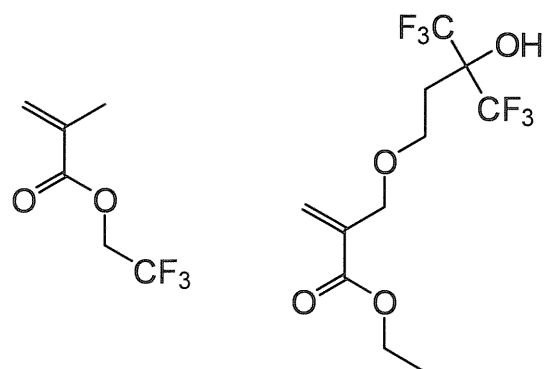


(M'-14)

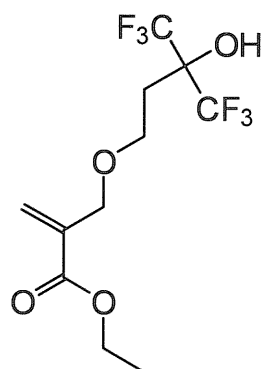


(M'-15)

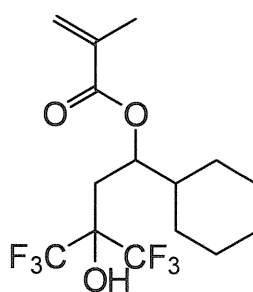
30



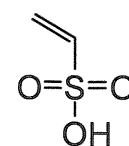
(M'-16)



(M'-17)



(M'-18)



(M'-19)

40

## 【 0 2 8 1】

[[ F ] 重合体の合成]

[ 合成例 1 ]

上記化合物 (M'-1) 7.97 g (35モル%)、化合物 (M'-2) 7.44 g (45モル%)、化合物 (M'-3) 4.49 g (20モル%) を 2-ブタノン 40 g に溶

50

解し、ラジカル重合開始剤としてのAIBN 0.80 g (全単量体に対して5モル%)を添加して単量体溶液を調製した。次いで20 gの2-ブタノンを入れた100 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、上記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、重合反応液を水冷して30 ℃以下に冷却した。400 gのメタノール中に冷却した重合反応液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を80 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(F-1)を合成した(15.2 g、収率76%)。重合体(F-1)のM<sub>w</sub>は7,300、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.53であった。また、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、(M'-1)、(M'-2)及び(M'-3)に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ35.1モル%、44.8モル%、及び20.1モル%であった。

10

【0282】

[合成例2~5]

下記表1に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は、合成例1と同様の操作を行うことによって、各重合体を合成した。表1中の「-」は該当する単量体を用いなかったことを示す。

【0283】

【表 1】

	[F]重合体	構造単位(II)を与える単量体			構造単位(III)を与える単量体			収率 (%)	Mw	Mw / Mn
		種類	使用量 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)			
合成例1	F-1	M'-1	35	35.1	M'-2 M'-3	45 20	44.8 20.1	76	7,300	1.53
合成例2	F-2	M'-4 M'-5	40 10	40.3 10.1	M'-6	50	49.6	77	7,500	1.54
合成例3	F-3	M'-4 M'-7	20 15	20.2 15.1	M'-8 M'-3	40 25	39.8 24.9	75	7,400	1.52
合成例4	F-4	M'-9	50	50.3	M'-10	50	49.7	76	7,400	1.53
合成例5	F-5	M'-1 M'-11	40 10	40.2 10.3	M'-10	50	49.5	74	7,300	1.55

10

20

30

## 【0284】

[[A2]重合体及び[E1]重合体の合成]

[実施例13]

40

化合物(M'-12) 23.01g (30モル%)及び化合物(M-1) 76.99g (70モル%)を2-ブタノン100gに溶解し、ラジカル開始剤としてのAIBN 2.40gを溶解させて単量体溶液を調製した。次いで100gの2-ブタノンを入れた1,000mL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、上記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、重合反応液を水冷して30℃以下に冷却した。重合反応液を2L分液漏斗に移液した後、150gのn-ヘキサンで上記重合溶液を均一に希釈し、600gのメタノールを投入して混合した。次いで、30gの蒸留水を投入し、さらに攪拌して30分静置した。その後、下層を回収し、固形分である重合体(A2-1)を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得

50

た（収率60%）。重合体（A2-1）のMwは4,200であり、Mw/Mnは1.62であった。<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、（M'-12）及び（M-1）に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ30.4モル%及び69.6モル%であった。

【0285】

[実施例14~29及び合成例6]

下記表2に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は、実施例13と同様の操作を行うことによって、各重合体を合成した。表2中の「-」は該当する単量体を用いなかったことを示す。

【0286】

【表 2】

	[A2] 重合体 /[E1] 重合体	構造単位(I)を与える単量体			構造単位(II)を与える単量体			構造単位(V)を与える単量体			Mw /Mn	
		種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)		
実施例13	A2-1	M-1	70	69.6	M'-12	30	30.4	—	—	—	4,200	1.62
実施例14	A2-2	M-2	70	69.3	M'-12	30	30.7	—	—	—	4,200	1.61
実施例15	A2-3	M-3	70	69.1	M'-12	30	30.9	—	—	—	4,300	1.59
実施例16	A2-4	M-4	70	69.4	M'-12	30	30.6	—	—	—	4,000	1.61
実施例17	A2-5	M-5	70	69.2	M'-12	30	30.8	—	—	—	4,200	1.62
実施例18	A2-6	M-6	70	69.5	M'-5	30	30.5	—	—	—	4,300	1.63
実施例19	A2-7	M-7	70	69.4	M'-5	30	30.6	—	—	—	4,400	1.62
実施例20	A2-8	M-8	70	69.4	M'-5	30	30.6	—	—	—	4,400	1.62
実施例21	A2-9	M-9	70	69.6	M'-14	30	30.4	—	—	—	4,500	1.63
実施例22	A2-10	M-10	70	69.5	M'-14	30	30.5	—	—	—	4,300	1.63
実施例23	A2-11	M-11	70	69.5	M'-15	30	30.5	—	—	—	4,400	1.62
実施例24	A2-12	M-12	70	69.4	M'-15	30	30.6	—	—	—	4,500	1.61
実施例25	A2-13	M-1	50	49.5	M'-4 M'-11	40 10	40.6 9.9	—	—	—	4,500	1.63
実施例26	A2-14	M-2	50	49.4	M'-4 M'-12	40 10	40.8 9.8	—	—	—	4,400	1.62
実施例27	A2-15	M-1 M-10	45 20	44.7 19.8	M'-4	35	35.5	—	—	—	4,300	1.63
実施例28	A2-16	M-2 M-10	45 20	44.5 19.6	M'-4	35	35.9	—	—	—	4,500	1.64
実施例29	A2-17	M-1 M-3	45 20	44.3 19.5	M'-4	35	36.2	—	—	—	4,400	1.63
合成例6	E1-1	—	—	—	M'-12	30	29.9	M'-13	70	70.1	4,300	1.59

## [[ A 3 ] 重合体及び [ E 2 ] 重合体の合成]

## [ 合成例 7 ]

ラジカル重合開始剤としてのジメチル 2, 2 - アゾビス ( 2 - メチルプロピオネート ) 0.7 g をメチルエチルケトン 0.7 g に溶解させた重合開始剤溶液を調製した。一方、温度計及び滴下漏斗を備えた 200 mL の三口フラスコに、上記化合物 ( M' - 17 ) 9.4 g ( 50 モル % )、化合物 ( M' - 18 ) 10.6 g ( 50 モル % )、及びメチルエチルケトン 19.3 g を投入し、30 分間窒素パージした。窒素パージ後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら 75 °C になるように加熱した。続いて、滴下漏斗を用い、上記調製した重合開始剤溶液を 5 分かけて滴下し、360 分間熟成させた。その後、30 °C 以下に冷却して重合反応液を得た。次いで、得られた重合反応液を 44 g に濃縮した後、分液漏斗に移した。この分液漏斗にメタノール 44 g、及び n - ヘキサン 220 g を投入し、分液精製を実施した。分離後、下層液を回収した。回収した下層液に n - ヘキサン 220 g を投入し、分液精製を実施した。分離後、下層液を回収した。回収した下層液を 4 - メチル - 2 - ペンタノールに置換し、固形分として重合体 ( E 2 - 1 ) を含む溶液 ( 収率 73 % ) を得た。重合体 ( E 2 - 1 ) の Mw は 10,100、Mw / Mn が 2.1 であった。また、<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、( M' - 17 ) 及び ( M' - 18 ) に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ 50.5 モル %、49.5 モル % であった。

10

## 【 0 2 8 8 】

## [ 実施例 30 ~ 44 及び合成例 8 ]

下記表 3 に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は、合成例 7 と同様の操作を行うことによって、重合体 ( A 3 - 1 ) ~ ( A 3 - 15 ) 及び ( E 2 - 2 ) を合成した。表 3 中の「 - 」は、該当する単量体を用いなかったことを示す。

20

## 【 0 2 8 9 】

【表 3】

	[A3] 重合体 /[E2] 重合体	構造単位(I)を与える単量体			構造単位(V)~(VII)を与える単量体			収率 (%)	Mw	Mw /Mn
		種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)			
合成例7	E2-1	—	—	—	M'-17	50	50.5	73	10,100	2.10
実施例30	A3-1	M-1	50	49.8	M'-18	50	49.5	72	10,000	2.00
実施例31	A3-2	M-2	50	49.9	M'-17	50	50.1	69	9,900	2.10
実施例32	A3-3	M-3	50	49.7	M'-17	50	50.3	68	9,900	2.20
実施例33	A3-4	M-4	50	49.7	M'-17	50	50.3	70	11,000	2.10
実施例34	A3-5	M-5	50	49.9	M'-17	50	50.1	71	10,000	1.90
実施例35	A3-6	M-6	50	49.9	M'-17	50	50.1	72	9,800	2.10
実施例36	A3-7	M-7	50	50.1	M'-17	50	49.9	72	9,900	2.00
実施例37	A3-8	M-8	50	49.7	M'-17	50	50.3	67	10,000	2.00
実施例38	A3-9	M-9	50	50.3	M'-17	50	49.7	69	11,000	2.10
実施例39	A3-10	M-10	50	49.1	M'-17	50	50.9	73	9,800	2.10
実施例40	A3-11	M-11	50	49.4	M'-17	50	50.6	74	9,900	2.10
実施例41	A3-12	M-12	50	49.3	M'-17	50	50.7	69	9,800	1.90
実施例42	A3-13	M-10 M-1	35 15	35.1 15.1	M'-17	50	49.8	72	10,000	2.10
実施例43	A3-14	M-2 M-11	40 10	40.1 9.9	M'-17	50	50.0	66	9,900	2.00
実施例44	A3-15	M-3	40	40.3	M'-17 M'-13	50 10	49.6 10.1	68	9,900	2.10
合成例8	E2-2	—	—	—	M'-19 M'-18	15 85	2.1 97.9	78	10,000	1.70

10

20

30

40

## 【0290】

## ＜樹脂組成物の調製＞

樹脂組成物の調製に用いた [ B ] 溶媒、 [ C ] 酸発生剤、 [ D ] 酸拡散制御剤及び [ G ] 偏在化促進剤について以下に示す。

## 【0291】

## [ [ B ] 溶媒 ]

- B - 1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル    B - 2 : シクロヘキサノン  
 B - 3 : 4 - メチル - 2 - ペンタノール  
 B - 4 : ジイソアミルエーテル

50

## 【 0 2 9 2 】

## [ [ C ] 酸発生剤 ]

各構造式を以下に示す。

C - 1 : トリフェニルスルホニウム 2 - ( アダマンタン - 1 - イルカルボニルオキシ )  
- 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン - 1 - スルホネート

C - 2 : トリフェニルスルホニウム ノルボルナンスルトン - 2 - イルオキシカルボニル  
ジフルオロメタンスルホネート

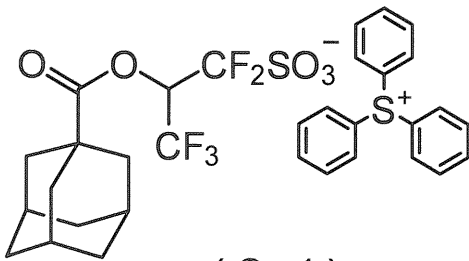
C - 3 : トリフェニルスルホニウム 3 - ( ピペリジン - 1 - イルスルホニル ) - 1 , 1  
, 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 - スルホネート

C - 4 : トリフェニルスルホニウム アダマンタン - 1 - イルオキシカルボニルジフルオ  
ロメタンスルホネート

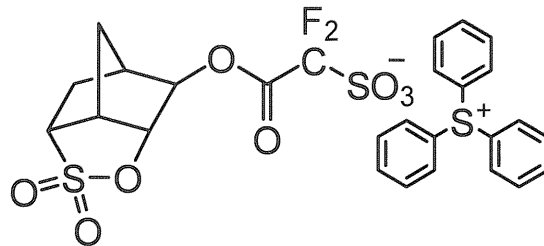
10

## 【 0 2 9 3 】

## 【 化 3 6 】

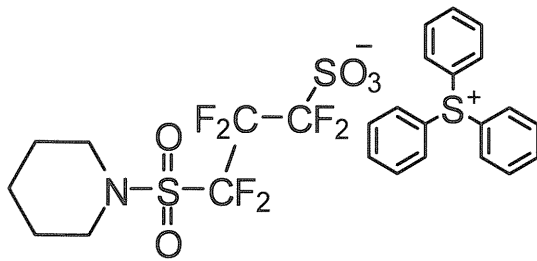


( C - 1 )

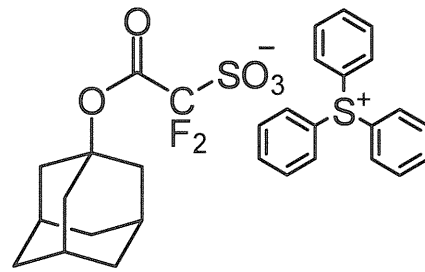


( C - 2 )

20



( C - 3 )



( C - 4 )

30

## 【 0 2 9 4 】

## [ [ D ] 酸拡散制御剤 ]

各構造式を以下に示す。

D - 1 : トリフェニルスルホニウム サリチレート

D - 2 : トリフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート

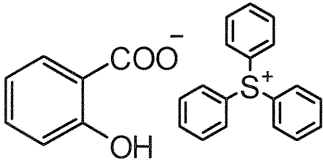
D - 3 : N - ( n - ウンデカン - 1 - イルカルボニルオキシエチル ) モルホリン

D - 4 : 2 , 6 - ジ i - プロピルアニリン

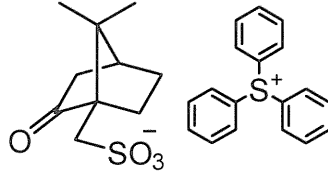
D - 5 : トリ n - ペンチルアミン

## 【 0 2 9 5 】

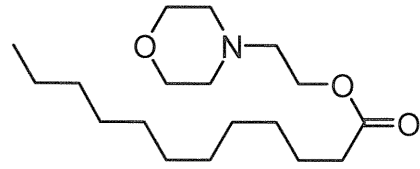
## 【化 3 7】



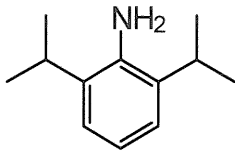
(D-1)



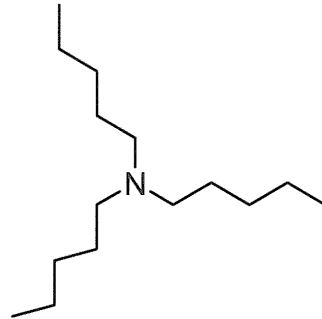
(D-2)



(D-3)



(D-4)



(D-5)

10

## 【0296】

[[G] 偏在化促進剤]

G-1: -ブチロラクトン

20

## 【0297】

[樹脂組成物(A)(感放射線性樹脂組成物)の調製]

(樹脂組成物(J2)): [A2]重合体を撥水性重合体添加剤として含有する樹脂組成物(A)の調製]

[実施例45]

[A2]重合体としての(A2-1)3質量部、[B]溶媒としての(B-1)2, 240質量部及び(B-2)960質量部、[C]酸発生剤としての(C-1)8.5質量部、[D]酸拡散制御剤としての(D-1)2.3質量部、[F]重合体としての(F-1)100質量部並びに[G]偏在化促進剤としての(G-1)30質量部を混合し、孔径0.2µmのメンブランフィルターでろ過することにより樹脂組成物(J2-1)を調製した。

30

## 【0298】

[実施例46~61及び比較例1]

下記表4に示す種類及び含有量の各成分を用いた以外は、実施例45と同様に操作して、樹脂組成物(J2-2)~(J2-17)及び(CJ2-1)を調製した。

## 【0299】

【表 4】

	樹脂組成物 (J2)	[A2]成分		[B]溶媒		[C]酸發生劑		[D]酸拡散制御剤		[F]重合体		[G]偏在化促進剤	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例45	J2-1	A2-1	3	B-1/B-2	2,240/960	C-1	8.5	D-1	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例46	J2-2	A2-2	3	B-1/B-2	2,240/960	C-2	8.5	D-2	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例47	J2-3	A2-3	3	B-1/B-2	2,240/960	C-3	8.5	D-3	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例48	J2-4	A2-4	3	B-1/B-2	2,240/960	C-4	8.5	D-4	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例49	J2-5	A2-5	3	B-1/B-2	2,240/960	C-1	8.5	D-5	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例50	J2-6	A2-6	3	B-1/B-2	2,240/960	C-2	8.5	D-1	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例51	J2-7	A2-7	3	B-1/B-2	2,240/960	C-3	8.5	D-2	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例52	J2-8	A2-8	3	B-1/B-2	2,240/960	C-4	8.5	D-3	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例53	J2-9	A2-9	3	B-1/B-2	2,240/960	C-1	8.5	D-4	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例54	J2-10	A2-10	3	B-1/B-2	2,240/960	C-2	8.5	D-5	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例55	J2-11	A2-11	3	B-1/B-2	2,240/960	C-3	8.5	D-1	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例56	J2-12	A2-12	3	B-1/B-2	2,240/960	C-4	8.5	D-2	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例57	J2-13	A2-13	3	B-1/B-2	2,240/960	C-1	8.5	D-3	2.3	F-1	100	G-1	30
実施例58	J2-14	A2-14	3	B-1/B-2	2,240/960	C-2	8.5	D-4	2.3	F-2	100	G-1	30
実施例59	J2-15	A2-15	3	B-1/B-2	2,240/960	C-3	8.5	D-5	2.3	F-3	100	G-1	30
実施例60	J2-16	A2-16	3	B-1/B-2	2,240/960	C-4	8.5	D-1	2.3	F-4	100	G-1	30
実施例61	J2-17	A2-17	3	B-1/B-2	2,240/960	C-1	8.5	D-2	2.3	F-5	100	G-1	30
比較例1	CJ2-1	E1-1	3	B-1/B-2	2,240/960	C-1	8.5	D-1	2.3	F-1	100	G-1	30

10

20

30

40

[樹脂組成物(B)(液浸露光用保護膜形成樹脂組成物)の調製]  
 (樹脂組成物(J3)): [A3]重合体を含有する樹脂組成物(B)の調製

[実施例62]

[A3]重合体としての(A3-1)50質量部、[B]溶媒としての(B-3)1,000質量部及び(B-4)4,000質量部並びに[E2]重合体としての(E2-2)50質量部を混合し、孔径0.2µmのメンブランフィルターでろ過することにより樹脂組成物(J3-1)を調製した。

【0301】

[実施例63~76及び比較例2]

下記表5に示す種類及び含有量の各成分を用いた以外は、実施例62と同様に操作して、樹脂組成物(J3-2)~(J3-15)及び(CJ3-1)を調製した。

【0302】

【表5】

	樹脂組成物 (J3)	[A3]成分		[B]溶媒		[E2]重合体	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例62	J3-1	A3-1	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例63	J3-2	A3-2	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例64	J3-3	A3-3	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例65	J3-4	A3-4	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例66	J3-5	A3-5	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例67	J3-6	A3-6	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例68	J3-7	A3-7	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例69	J3-8	A3-8	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例70	J3-9	A3-9	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例71	J3-10	A3-10	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例72	J3-11	A3-11	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例73	J3-12	A3-12	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例74	J3-13	A3-13	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例75	J3-14	A3-14	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
実施例76	J3-15	A3-15	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50
比較例2	CJ3-1	E2-1	50	B-3/B-4	1,000/4,000	E2-2	50

【0303】

<レジストパターンの形成>

(樹脂組成物(A)を用いるArF露光による場合)

[レジストパターンの形成(1)]

12インチのシリコンウエハー表面に、スピンコーター(東京エレクトロン社の「CL

10

20

30

40

50

E A N T R A C K A C T 1 2」) を使用して、下層反射防止膜形成用組成物(ブルワーサイエンス社の「A R C 6 6」)を塗布した後、205 で60秒間加熱することにより膜厚105nmの下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に、上記スピナーを使用して上記調製した樹脂組成物(A)を塗布し、90 で60秒間PBを行った。その後、23 で30秒間冷却し、膜厚90nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜を、A r Fエキシマレーザー液浸露光装置(N I K O N社の「N S R - S 6 1 0 C」)を用い、N A = 1 . 3、ダイポール(シグマ0 . 9 7 7 / 0 . 7 8 2)の光学条件にて、40nmラインアンドスペース(1 L 1 S)マスクパターンを介して露光した。露光後、90 で60秒間PEBを行った。その後、アルカリ現像液としての2 . 3 8質量% T M A H水溶液を用いてアルカリ現像し、水で洗浄し、乾燥してポジ型のレジストパターンを形成した。このレジストパターン形成の際、ターゲット寸法が40nmの1対1ラインアンドスペースのマスクを介して形成した線幅が、線幅40nmの1対1ラインアンドスペースに形成される露光量を最適露光量(E o p)とした。

#### 【0304】

##### [レジストパターンの形成(2)]

上記[レジストパターンの形成(1)]においてT M A H水溶液の代わりに酢酸n-ブチルを用いて有機溶媒現像し、かつ水での洗浄を行わなかった以外は、上記[レジストパターンの形成(1)]と同様に操作して、ネガ型のレジストパターンを形成した。

#### 【0305】

(樹脂組成物(B)を用いるA r F露光の場合)

##### [レジストパターンの形成(3)]

12インチのシリコンウエハー表面に、スピナー(東京エレクトロン社の「C L E A N T R A C K A C T 1 2」)を使用して、下層反射防止膜形成用組成物(ブルワーサイエンス社の「A R C 6 6」)を塗布した後、205 で60秒間加熱することにより膜厚105nmの下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に、上記スピナーを使用して上記調製した感放射線性樹脂組成物(J2-1)を塗布し、90 で60秒間PBを行った。その後、23 で30秒間冷却し、膜厚90nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜上に上記調製した樹脂組成物(B)を塗布し、90 で60秒間PBを行うことにより膜厚30nmのレジスト上層膜を形成した。次に、このレジスト膜を、A r Fエキシマレーザー液浸露光装置(N I K O N社の「N S R - S 6 1 0 C」)を用い、N A = 1 . 3、ダイポール(シグマ0 . 9 7 7 / 0 . 7 8 2)の光学条件にて、40nmラインアンドスペース(1 L 1 S)マスクパターンを介して露光した。露光後、90 で60秒間PEBを行った。次いで、アルカリ現像液としての2 . 3 8質量% T M A H水溶液を用いてアルカリ現像し、水で洗浄し、乾燥してポジ型のレジストパターンを形成した。このレジストパターン形成の際、ターゲット寸法が40nmの1対1ラインアンドスペースのマスクを介して形成した線幅が、線幅40nmの1対1ラインアンドスペースに形成される露光量を最適露光量(E o p)とした。

#### 【0306】

##### [レジストパターンの形成(4)]

上記[レジストパターンの形成(3)]においてT M A H水溶液の代わりに酢酸n-ブチルを用いて有機溶媒現像し、かつ水での洗浄を行わなかった以外は、上記[レジストパターンの形成(3)]と同様に操作して、ネガ型のレジストパターンを形成した。

#### 【0307】

<評価>

上記樹脂組成物を用いて形成したレジストパターンについて、下記方法により測定を行うことにより、樹脂組成物についてのLWR性能、CDU性能、解像性、断面形状の矩形性、焦点深度及び露光余裕度を評価した。評価結果を表6及び表7に示す。上記レジストパターンの測長には走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社の「S-9380」)を用いた。なお、LWR性能、CDU性能、解像性、焦点深度及び露光余裕度における判定基準となる比較例は、実施例45~61については比較例1、実施例62~76につい

10

20

30

40

50

ては比較例 2 である。

【 0 3 0 8 】

[ L W R 性能 ]

上記 E o p の露光量を照射して形成したレジストパターンを、上記走査型電子顕微鏡を用い、パターン上部から観察した。線幅を任意のポイントで計 5 0 点測定し、その測定値の分布から 3 シグマ値を求め、これを L W R 性能とした。L W R 性能は、その値が小さいほどラインのガタつきが小さく良いことを示す。L W R 性能は、その値を比較例のものと比べたとき、1 0 % 以上の向上 ( L W R 性能の値が 9 0 % 以下 ) があった場合は「良好」と、1 0 % 未満の向上 ( L W R 性能の値が 9 0 % 超 ) の場合は「不良」と評価した。

【 0 3 0 9 】

[ C D U 性能 ]

上記 E o p の露光量を照射して形成したレジストパターンを、上記走査型電子顕微鏡を用いてパターン上部から観察した。4 0 0 n m の範囲で線幅を 2 0 点測定してその平均値を求め、その平均値を任意のポイントで計 5 0 0 点測定し、その測定値の分布から 3 シグマ値を求め、これを C D U 性能とした。C D U 性能は、その値が小さいほど長周期での線幅のバラつきが小さく良いことを示す。C D U 性能は、その値を比較例のものと比べたとき、1 0 % 以上の向上 ( C D U 性能の値が 9 0 % 以下 ) があった場合は「良好」と、1 0 % 未満の向上 ( C D U 性能の値が 9 0 % 超 ) の場合は「不良」と評価した。

【 0 3 1 0 】

[ 解像性 ]

上記 E o p の露光量を照射して解像される最小のレジストパターンの寸法を測定し、この測定値を解像性とした。解像性は、その値が小さいほどより微細なパターンを形成でき良いことを示す。解像性は、その値を比較例のものと比べたとき、1 0 % 以上の向上 ( 解像性の値が 9 0 % 以下 ) があった場合は「良好」と、1 0 % 未満の向上 ( 解像性の値が 9 0 % 超 ) の場合は「不良」と評価した。

【 0 3 1 1 】

[ 断面形状の矩形性 ]

上記 E o p の露光量を照射して解像されるレジストパターンの断面形状を観察し、レジストパターンの高さ方向での中間での線幅 L b 及びレジストパターンの上部での線幅 L a を測定した。断面形状の矩形性は、その値が 1 に近いほど、レジストパターンがより矩形であり良いことを示す。断面形状の矩形性は、 $0.9 < (L a / L b) < 1.1$  である場合は「良好」と、 $(L a / L b) < 0.9$  又は  $1.1 < (L a / L b)$  である場合は「不良」と評価した。

【 0 3 1 2 】

[ 焦点深度 ]

上記 E o p の露光量を照射して解像されるレジストパターンにおいて、深さ方向にフォーカスを変化させた際の寸法を観測し、ブリッジや残渣が無いままパターン寸法が基準の 9 0 % ~ 1 1 0 % に入る深さ方向の余裕度を測定し、この測定値を焦点深度とした。焦点深度は、その値が大きいほど、焦点の位置が変動した際に得られるパターンの寸法の変動が小さく、デバイス作製時の歩留まりを高くすることができる。焦点深度は、その値を比較例のものと比べたとき 1 0 % 以上の向上 ( 焦点深度が 1 1 0 % 以上 ) があった場合は「良好」と、1 0 % 未満の向上 ( 焦点深度が 1 1 0 % 未満 ) の場合は「不良」と評価した。

【 0 3 1 3 】

[ 露光余裕度 ]

上記 E o p を含む露光量の範囲において、露光量を  $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  ごとに变えて、それぞれレジストパターンを形成し、上記走査型電子顕微鏡を用いて、それぞれの線幅を測定した。得られた線幅と露光量の関係から、線幅が 4 4 n m となる露光量 E ( 4 4 )、及び線幅が 3 6 n m となる露光量 E ( 3 6 ) を求め、露光余裕度 =  $(E ( 3 6 ) - E ( 4 4 )) \times 100 / (\text{最適露光量})$  の式から露光余裕度 ( % ) を算出した。露光余裕度は、その値が大きいほど、露光量が変動した際に得られるパターンの寸法の変動が小さく、デバイ

10

20

30

40

50

入作製時の歩留まりを高くすることができる。露光余裕度は、その値を比較例のものとは比べたとき、10%以上の向上(露光余裕度の値が110%以上)があった場合は「良好」と、10%未満の向上(露光余裕度の値が110%未満)の場合は「不良」と評価した。

【0314】

【表6】

樹脂組成物 (J2)	アルカリ現像				有機溶剤現像					
	LWR 性能	CDU 性能	断面形状 の矩形性	焦点深度	露光 余裕度	LWR 性能	CDU 性能	断面形状 の矩形性	焦点深度	露光 余裕度
実施例45	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例46	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例47	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例48	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例49	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例50	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例51	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例52	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例53	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例54	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例55	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例56	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例57	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例58	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例59	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例60	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例61	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
比較例1	—	—	不良	—	—	—	不良	—	—	—

10

20

30

40

【0315】

【表 7】

	樹脂組成物 (J3)	アルカリ現象				有機溶媒現象					
		LWR 性能	CDU 性能	断面形状 の矩形性	焦点深度	露光 余裕度	LWR 性能	CDU 性能	断面形状 の矩形性	焦点深度	露光 余裕度
実施例62	J3-1	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例63	J3-2	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例64	J3-3	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例65	J3-4	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例66	J3-5	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例67	J3-6	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例68	J3-7	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例69	J3-8	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例70	J3-9	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例71	J3-10	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例72	J3-11	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例73	J3-12	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例74	J3-13	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例75	J3-14	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例76	J3-15	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
比較例2	CJ3-1	—	—	不良	—	—	—	不良	—	—	—

10

20

30

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0316】

本発明の樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、優れた焦点深度及び露光余裕度を発揮して、LWR及びCDUが小さく、解像度が高くかつ断面形状の矩形性に優れたレジストパターンを形成することができる。本発明の重合体は、当該樹脂組成物の重合体成分として好適に用いることができる。本発明の化合物は、上記式(i)で表される構造を有するので、当該重合体中に構造単位(I)を組み込む単量体化合物として好適に用いられる。従って、これらは、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバ

50

イス製造等におけるパターン形成に好適に用いることができる。

## フロントページの続き

(74)代理人 100184697

弁理士 川端 和也

(74)代理人 100117167

弁理士 塩谷 隆嗣

(74)代理人 100187768

弁理士 藤中 賢一

(72)発明者 生井 準人

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF38P AF41P AH01 AH03 AH04 AH11 AH12 AH13 AH14  
AH15 AH16 AH17 AH19 AH22 AH24 AH25 AH29 AJ04Y AJ12X  
AJ14X AJ14Y AJ16X AJ64X AJ64Y AJ65X AJ65Y AJ69X AJ70X AM22N  
AM29N AM57N AM91N AM94N AM99N AN11N AN31N AN39P AN42P AN51P  
AN54P AN63P AN65P AN88P BA01N BA02P BA26P CA12 CB09 CC01  
CC03 CC15 DA03 FA03 FA05  
4J100 AB07Q AE09Q AL04Q AL08P AL08Q AL08R AP01Q BA02Q BA03R BA04P  
BA04Q BA05P BA11Q BA15P BA20P BA20Q BA40Q BA56Q BB07P BB12P  
BB12Q BB18P BB18Q BC02Q BC03Q BC04P BC04Q BC07Q BC08Q BC09P  
BC09Q BC09R BC12Q BC43P BC53Q BC58Q BC59P BC84Q CA04 CA05  
CA06 DA01 DA04 FA03 FA19 GC07 GC25 JA37 JA38 JA46