

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7342941号  
(P7342941)

(45)発行日 令和5年9月12日(2023.9.12)

(24)登録日 令和5年9月4日(2023.9.4)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F	7/039(2006.01)	G 0 3 F	7/039	6 0 1
C 0 8 F	212/14 (2006.01)	C 0 8 F	212/14	
C 0 8 F	220/10 (2006.01)	C 0 8 F	220/10	
C 0 8 F	220/30 (2006.01)	C 0 8 F	220/30	
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 0 1

請求項の数 10 (全38頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-504975(P2021-504975)	(73)特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(86)(22)出願日	令和2年3月4日(2020.3.4)	(74)代理人	100159499 弁理士 池田 義典
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/009224	(74)代理人	100120329 弁理士 天野 一規
(87)国際公開番号	WO2020/184343	(72)発明者	金子 哲朗 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内
(87)国際公開日	令和2年9月17日(2020.9.17)	(72)発明者	中島 浩光 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内
審査請求日	令和4年6月14日(2022.6.14)	(72)発明者	松村 裕史 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2019-43129(P2019-43129)		
(32)優先日	平成31年3月8日(2019.3.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フェノール性水酸基を含む第1構造単位と、酸解離性基及びこの酸解離性基により保護されたカルボキシ基を含む構造単位であって下記式(S-3-1)で表される第2構造単位とを有する第1重合体、

下記式(S-1)で表される第3構造単位と、上記第3構造単位以外の構造単位であって下記式(S-2)で表される第4構造単位と、酸解離性基を含む第5構造単位とを有する第2重合体、及び

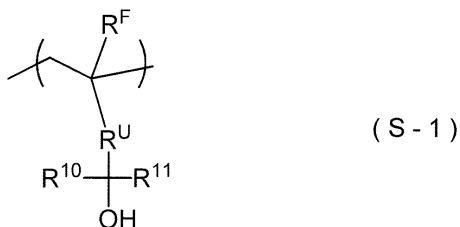
感放射線性酸発生体を含有し、

上記第1重合体における上記第2構造単位の含有割合が、上記第1重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%以上80モル%以下であり、

上記第2重合体における上記第5構造単位の含有割合が、上記第2重合体を構成する全構造単位に対して、30モル%以上90モル%以下であり、

上記第2重合体における上記第5構造単位のリモル比率が、上記第1重合体における上記第2構造単位のリモル比率と上記酸解離性基を含む構造単位であって上記第2構造単位以外の構造単位のリモル比率との合計よりも大きい感放射線性樹脂組成物。

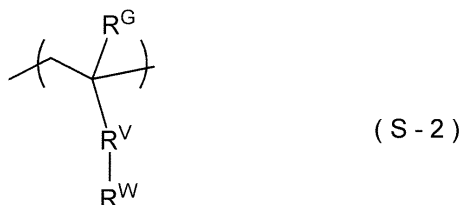
## 【化 1】



(式(S-1)中、 $R^F$ は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^U$ は、単結合又は炭素数1~20の2価の有機基である。 $R^{10}$ は、炭素数1~20のパーフルオロアルキル基である。 $R^{11}$ は、炭素数1~20のパーフルオロアルキル基である。)

10

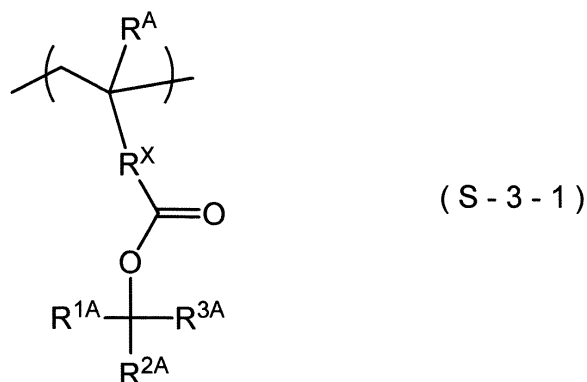
## 【化 2】



(式(S-2)中、 $R^G$ は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^V$ は、単結合又は-COO-である。 $R^W$ は、炭素数1~20の1価のフッ素化炭化水素基である(但し、酸解離性基である場合を除く。)

20

## 【化 3】



(式(S-3-1)中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^X$ は、単結合又は炭素数1~20の2価の有機基である。 $R^{1A}$ は、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。 $R^{2A}$ 及び $R^{3A}$ は互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に環員数3~20の単環又は多環の脂環構造を構成する。)

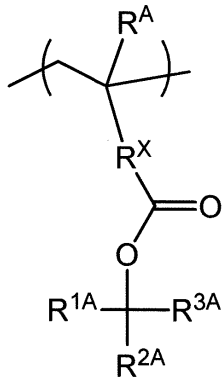
30

## 【請求項 2】

上記第5構造単位が、下記式(S-3-2)で表される請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

40

## 【化 4】



(S-3-2)

10

(式(S-3-2)中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。 $R^X$ は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 $R^{1A}$ は、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。 $R^{2A}$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、 $R^{3A}$ は炭素数1～20の1価の有機基であるか、又は $R^{2A}$ 及び $R^{3A}$ 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の単環若しくは多環の環構造の一部である。但し、 $R^{2A}$ が炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、 $R^{3A}$ が炭素数1～20の1価の有機基である場合、 $R^{1A}$ 、 $R^{2A}$ 及び $R^{3A}$ の少なくとも1つが環員数3～20の単環又は多環の環構造を有する。)

20

## 【請求項 3】

上記第2構造単位における上記式(S-3-1)の $R^{1A}$ が炭素数3以上のアルキル基であり、上記第5構造単位における上記式(S-3-2)の $R^{1A}$ が炭素数2以下のアルキル基である請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

上記第3構造単位における上記式(S-1)の $R^{1-0}$ 及び $R^{1-1}$ がトリフルオロメチル基である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

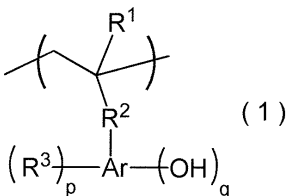
上記第4構造単位における上記式(S-2)の $R^W$ が2,2,2-トリフルオロエタン-1-イル基又は1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル基である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

30

## 【請求項 6】

上記第1構造単位が下記式(1)で表される請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

## 【化 5】



(1)

40

(式(1)中、 $R^1$ 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。 $R^2$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。 $Ar$ は、環員数6～20のアレンから $(p+q+1)$ 個の芳香環上の水素原子を除いた基である。 $p$ は、0～10の整数である。 $p$ が1の場合、 $R^3$ は、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲン原子である。 $p$ が2以上の場合、複数の $R^3$ は、同一又は異なり、炭素数1～20の1価の有機基若しくはハロゲン原子であるか、又は複数の $R^3$ のうち2つ以上が互いに合わせられこれらが結合する炭素鎖と共に構成される環員数4～20の環構造の一部である。 $q$ は、1～11の整数である。但し、 $p+q$ は11以下である。)

## 【請求項 7】

50

上記第 1 重合体における上記第 2 構造単位の含有割合が、上記第 1 重合体を構成する全構造単位に対して、30モル%以上60モル%以下であり、  
上記第 2 重合体における上記第 5 構造単位の含有割合が、上記第 2 重合体を構成する全構造単位に対して、45モル%以上85モル%以下である請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 8】

極端紫外線露光又は電子線露光用である請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 9】

基板に直接又は間接に請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物を塗工する工程と、

上記塗工工程により形成されたレジスト膜を露光する工程と、

上記露光されたレジスト膜を現像する工程と

を備えるレジストパターン形成方法。

【請求項 10】

上記露光工程において、上記レジスト膜を極端紫外線又は電子線により露光する請求項 9 に記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法に化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィによる微細加工に用いられる感放射線性組成物は、ArFエキシマレーザー光、KrFエキシマレーザー光等の遠紫外線、極端紫外線（EUV）等の電磁波、電子線等の荷電粒子線などの放射線の照射により露光部に酸を発生させ、この酸を触媒とする化学反応により露光部と未露光部と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する。

【0003】

かかる感放射線性組成物には、解像性及びレジストパターンの断面形状の矩形性に優れるだけでなく、LWR（Line Width Roughness）性能にも優れ、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ている。この要求に対して、感放射線性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とが知られている（特開平11-212265号公報、特開2003-5375号公報及び特開2008-83370号公報参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平11-212265号公報

特開2003-5375号公報

特開2008-83370号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、レジストパターンの微細化が線幅40nm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、上記従来の感放射線性樹脂組成物では、これらの要求を満足させることはできていない。また、最近では、レジストパターンの微細化に伴い、露光余裕度、焦点深度幅（DOF：Depth Of Focus）にも

10

20

30

40

50

優れることが求められている。

【 0 0 0 6 】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅に優れる感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するためになされた発明は、

フェノール性水酸基を含む第1構造単位(以下、「構造単位(I)」ともいう)と酸解離性基(以下、「酸解離性基(a)」ともいう)及びこの酸解離性基(a)により保護されたカルボキシ基を含む第2構造単位(以下、「構造単位(II)」ともいう)とを有する第1重合体(以下、「[A1]重合体」ともいう)、

下記式(S-1)で表される第3構造単位(以下、「構造単位(III)」ともいう)及び上記第3構造単位以外の構造単位であって下記式(S-2)で表される第4構造単位(以下、「構造単位(IV)」ともいう)を有する第2重合体(以下、「[A2]重合体」ともいう)、及び

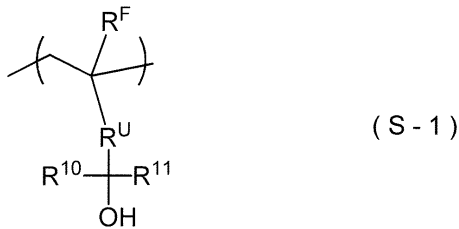
感放射線性酸発生体(以下、「[B]酸発生体」ともいう)

を含有し、

上記酸解離性基(a)が環員数3以上20以下の単環又は多環の環構造を有する感放射線性樹脂組成物である。

【 0 0 0 8 】

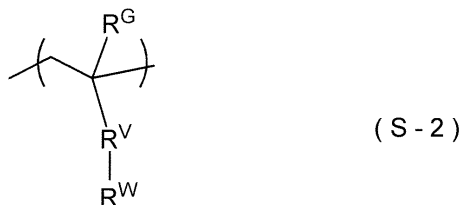
【化1】



式(S-1)中、 $R^F$ は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^U$ は、単結合又は炭素数1~20の2価の有機基である。 $R^{10}$ は、フッ素原子又は炭素数1~20の1価のフッ素化炭化水素基である。 $R^{11}$ は、水素原子、フッ素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基又は炭素数1~20の1価のフッ素化炭化水素基である。

【 0 0 0 9 】

【化2】



(式(S-2)中、 $R^G$ は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^V$ は、単結合又は炭素数1~20の2価の有機基である。 $R^W$ は、フッ素原子を含みアルカリ解離性基を含まない炭素数1~20の1価の有機基である。)

【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するためになされた別の発明は、基板に直接又は間接に当該感放射線性樹脂組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を露光する工程と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程とを備えるレジストパターン形成方法である。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明の感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅に優れたレジストパターンを形成することができる。従って、これらは今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用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】

## 【0012】

<感放射線性樹脂組成物>

当該感放射線性樹脂組成物は、[A1]重合体と、[A2]重合体と、[B]酸発生体とを含有する。当該感放射線性樹脂組成物は、好適成分として、酸拡散制御体（以下、「[C]酸拡散制御体」ともいう）及び溶媒（以下、「[D]溶媒」ともいう）の少なくとも一方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いてもよい。

10

## 【0013】

当該感放射線性樹脂組成物は、[A1]重合体と、[A2]重合体と、[B]酸発生体とを含有することで、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅（以下、これらの性能をまとめて「リソグラフィ性能」ともいう）に優れる。当該感放射線性樹脂組成物が上記構成を備えることで、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、フェノール性水酸基を含む第1構造単位に加えて酸解離性基及びこの酸解離性基により保護されたカルボキシ基を含む第2構造単位を有する[A1]重合体が、レジスト膜の主体を形成すると考えられる。一方、上記化学式(S-1)で表される第3構造単位及び上記化学式(S-2)で表される第4構造単位を有する[A2]重合体が、レジスト膜の表層に偏在すると考えられる。このレジスト膜を露光すると、レジスト膜の表層に偏在する[A2]重合体の露光部と未露光部との間の溶解性の差（溶解コントラスト）が大きくなり、その結果、焦点深度幅が向上すると考えられる。加えて、上記[A1]重合体及び[A2]重合体が上記各構造単位を有することにより、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び露光余裕度も向上すると考えられる。

20

## 【0014】

当該感放射線性樹脂組成物は、後述する露光光による露光用である。このうち、例えば露光光としては、極端紫外線又は電子線が好ましい。極端紫外線又は電子線は比較的高いエネルギーを有するが、このような極端紫外線又は電子線で露光しても、当該感放射線性樹脂組成物は優れたリソグラフィ性能を有する。すなわち、当該感放射線性樹脂組成物は、極端紫外線露光又は電子線露光用であると好ましい。以下、当該感放射線性樹脂組成物の各成分について説明する。

30

## 【0015】

<[A1]重合体>

[A1]重合体は、構造単位(I)及び構造単位(II)を有する重合体である。[A1]重合体は、構造単位(I)及び構造単位(II)を有する1種の重合体であってもよく、構造単位(I)及び構造単位(II)をそれぞれ有する複数種の重合体の混合物であってもよい。以下、各構造単位について説明する。

40

## 【0016】

[構造単位(I)]

構造単位(I)は、フェノール性水酸基を含む構造単位である。「フェノール性水酸基」とは、ベンゼン環に直結するヒドロキシ基に限らず、芳香環に直結するヒドロキシ基全般を指す。[A1]重合体がフェノール性水酸基を含む構造単位を有することで、レジスト膜の親水性を高めることができ、現像液に対する溶解性を適度に調整することができ、加えて、レジストパターンの基板への密着性を向上させることができる。また、KrF露光、EUV露光又は電子線露光の場合、当該感放射線性樹脂組成物の感度をより高めるこ

50

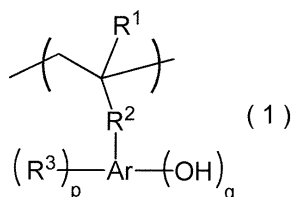
とができる。

【0017】

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

【0018】

【化3】



10

【0019】

上記式 (1) 中、 $\text{R}^1$  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。 $\text{R}^2$  は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$  又は  $-\text{CONH}-$  である。 $\text{Ar}$  は、環員数 6 ~ 20 のアレーンから  $(p + q + 1)$  個の芳香環上の水素原子を除いた基である。 $p$  は、0 ~ 10 の整数である。 $p$  が 1 の場合、 $\text{R}^3$  は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基又はハロゲン原子である。 $p$  が 2 以上の場合、複数の  $\text{R}^3$  は、同一又は異なり、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基若しくはハロゲン原子であるか、又は複数の  $\text{R}^3$  のうちの 2 つ以上が互いに合わせられこれらが結合する炭素鎖と共に構成される環員数 4 ~ 20 の環構造の一部である。 $q$  は、1 ~ 11 の整数である。但し、 $p + q$  は 1 以下である。

20

【0020】

$\text{R}^1$  としては、構造単位 (I) を与える単体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0021】

$\text{R}^2$  としては、単結合又は  $-\text{COO}-$  が好ましく、単結合がより好ましい。

【0022】

「環員数」とは、脂環構造、芳香環構造、脂肪族複素環構造及び芳香族複素環構造の環を構成する原子数をいい、多環の場合は、この多環を構成する原子数をいう。

【0023】

$\text{Ar}$  を与える環員数 6 ~ 20 のアレーンとしては、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ピレン等が挙げられる。これらの中で、ベンゼン又はナフタレンが好ましく、ベンゼンがより好ましい。

30

【0024】

「有機基」とは、少なくとも 1 個の炭素原子を含む基をいう。 $\text{R}^3$  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、この炭化水素基の炭素 - 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 2 価の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 1 価のヘテロ原子含有基で置換した基等が挙げられる。

【0025】

「炭化水素基」には、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

【0026】

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 1 価の鎖状炭化

50

水素基、炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

## 【0027】

炭素数 1 ~ 20 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；  
エチニル基、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などが挙げられる。

## 【0028】

炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば  
シクロペンチル基、シクロヘキシル基、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脂環式飽和炭化水素基；  
シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基  
、テトラシクロドデセニル基等の脂環式不飽和炭化水素基などが挙げられる。

10

## 【0029】

炭素数 6 ~ 20 の 1 価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、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  
などが挙げられる。

## 【0030】

1 価及び 2 価のヘテロ原子含有基を構成するヘテロ原子としては、例えば酸素原子、窒  
素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。ハロゲン原子  
としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

20

## 【0031】

2 価のヘテロ原子含有基としては、例えば - O - 、 - CO - 、 - S - 、 - CS - 、 - N  
R' - 、これらのうちの 2 つ以上を組み合わせさせた基等が挙げられる。R' は、水素原子又は  
1 価の炭化水素基である。

## 【0032】

1 価のヘテロ原子含有基としては、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、アミノ基、スルファニル  
基等が挙げられる。

30

## 【0033】

R<sup>3</sup>としては、1 価の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

## 【0034】

複数の R<sup>3</sup> 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 4 ~ 20 の環構造と  
しては、例えばシクロペンテン構造、シクロヘキセン構造等の脂環構造等が挙げられる。

## 【0035】

pとしては、0 ~ 2 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。

## 【0036】

qとしては、1 ~ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましい。

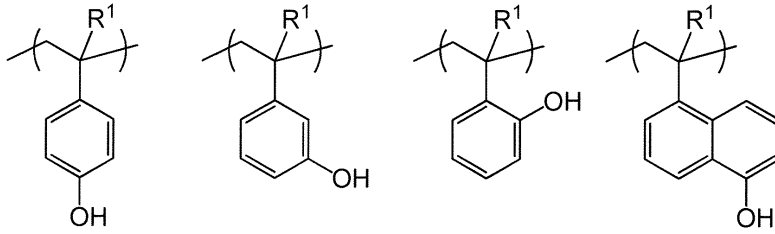
## 【0037】

構造単位 (I) としては、例えば下記式 (1 - 1) ~ (1 - 12) で表される構造単位  
(以下、「構造単位 (I - 1) ~ (I - 12)」ともいう) 等が挙げられる。

40

## 【0038】

## 【化 4】



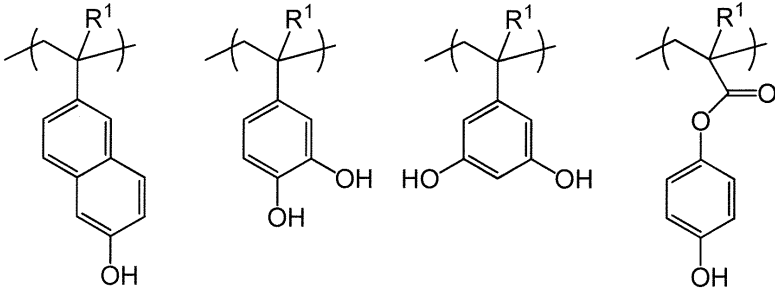
(1-1)

(1-2)

(1-3)

(1-4)

10



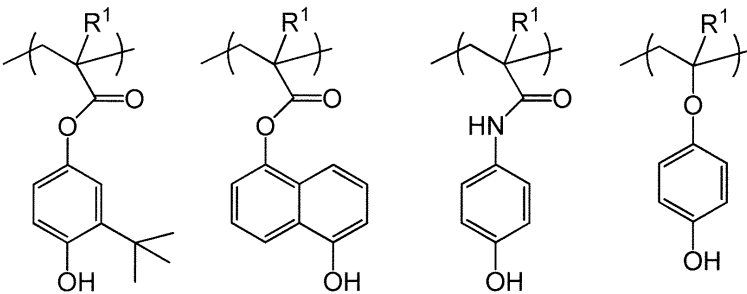
(1-5)

(1-6)

(1-7)

(1-8)

20



(1-9)

(1-10)

(1-11)

(1-12)

30

## 【0039】

上記式(1-1)~(1-12)中、R<sup>1</sup>は、上記式(1)と同義である。

## 【0040】

これらの中で、構造単位(I-1)又は(I-8)が好ましい。

## 【0041】

構造単位(I)の含有割合の下限としては、[A1]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、20モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましい。構造単位(I)の含有割合を上記範囲とすることで、当該感光放射線性樹脂組成物のLWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上させることができる。

40

## 【0042】

## [構造単位(II)]

構造単位(II)は、酸解離性基(a)及びこの酸解離性基(a)により保護されたカルボキシ基を含む構造単位である。また、酸解離性基(a)は、環員数3~20の単環又は多環の環構造を有する。[A1]重合体が構造単位(II)中に酸解離性基(a)を有することで、[B]酸発生体から露光により発生する酸の作用により、酸解離性基(a)

50

が解離し、[ A 1 ] 重合体の現像液に対する溶解性が変化するので、レジストパターンを形成することができる。

【 0 0 4 3 】

「酸解離性基」とは、カルボキシ基、フェノール性水酸基等の水素原子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。また、「多環」とは、複数の単環が互いに縮合して構成される環をいう。

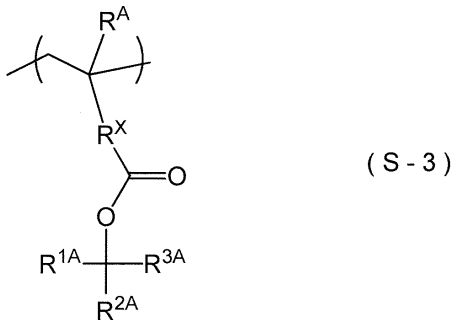
【 0 0 4 4 】

構造単位 ( I I ) としては、例えば下記式 ( S - 3 ) で表される構造単位等が挙げられる。構造単位 ( I I ) において、カルボキシ基に由来するオキシ酸素原子に結合する - C R <sup>1 A</sup> R <sup>2 A</sup> R <sup>3 A</sup> が酸解離性基 ( a ) である。

10

【 0 0 4 5 】

【 化 5 】



20

【 0 0 4 6 】

上記式 ( S - 3 ) 中、R <sup>A</sup> は、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基である。R <sup>X</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の 2 価の有機基である。R <sup>1 A</sup> は、水素原子又は炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基である。R <sup>2 A</sup> は炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基であり、R <sup>3 A</sup> は炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基であるか、又は R <sup>2 A</sup> 及び R <sup>3 A</sup> 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 ~ 2 0 の単環若しくは多環の環構造の一部である。但し、R <sup>2 A</sup> が炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基であり、R <sup>3 A</sup> が炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基である場合、R <sup>1 A</sup>、R <sup>2 A</sup> 及び R <sup>3 A</sup> の少なくとも 1 つが環員数 3 ~ 2 0 の単環又は多環の環構造を有する。

30

【 0 0 4 7 】

R <sup>A</sup> としては、構造単位 ( I I ) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子及びメチル基が好ましい。

【 0 0 4 8 】

R <sup>X</sup> としては、単結合が好ましい。

【 0 0 4 9 】

R <sup>1 A</sup> で表される炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基としては、例えば上記式 ( 1 ) の R <sup>3</sup> として例示した炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基と同様の基が挙げられる。この有機基としては、炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基が挙げられる。この炭化水素基としては、例えば上記式 ( 1 ) の R <sup>3</sup> として例示した炭化水素基と同様の基等が挙げられる。R <sup>1 A</sup> としては、水素原子、アルキル基又はアリール基が好ましく、炭素数 3 以上のアルキル基がより好ましく、炭素数 3 ~ 8 のアルキル基がさらに好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

R <sup>2 A</sup> で表される炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基としては、上記式 ( 1 ) の R <sup>3</sup> として例示した炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

R <sup>3 A</sup> で表される炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基としては、例えば上記式 ( 1 ) の R <sup>3</sup> として例示した炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基と同様の基等が挙げられる。この有機基としては、環員数 3 ~ 2 0 の単環若しくは多環の環構造を有する 1 価の有機基、炭素数 1 ~ 2

50

0 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の 1 価のオキシ炭化水素基等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

$R^3A$  で表される環員数 3 ~ 20 の単環若しくは多環の環構造を有する 1 価の有機基としては、例えば環員数 3 ~ 20 の脂環構造を含む 1 価の基、環員数 3 ~ 20 の脂肪族複素環構造を含む 1 価の基、環員数 3 ~ 20 の芳香環構造を含む 1 価の基、環員数 3 ~ 20 の芳香族複素環構造を含む 1 価の基等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

環員数 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等の単環の飽和脂環構造；

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構造等の多環の飽和脂環構造；

シクロプロペン構造、シクロブテン構造、シクロペンテン構造、シクロヘキセン構造等の単環の不飽和脂環構造；

ノルボルネン構造、トリシクロデセン構造、テトラシクロドデセン構造等の多環の不飽和脂環構造などが挙げられる。

これらの中で、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘキセン構造又はアダマンタン構造が好ましい。

【 0 0 5 4 】

環員数 3 ~ 20 の脂肪族複素環構造としては、例えば

ブチロラクトン構造、バレロラクトン構造、ヘキサノラクトン構造、ノルボルナンラクトン構造等のラクトン構造；

ヘキサノスルトン構造、ノルボルナンスルトン構造等のスルトン構造；

オキサシクロヘプタン構造、オキサノルボルナン構造等の酸素原子含有複素環構造；

アザシクロヘキサン構造、ジアザピシクロオクタン構造等の窒素原子含有複素環構造；

チアシクロヘキサン構造、チアノルボルナン構造等の硫黄原子含有複素環構造などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

環員数 3 ~ 20 の芳香環構造としては、例えばベンゼン構造、ナフタレン構造、フェナントレン構造、アントラセン構造等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

環員数 3 ~ 20 の芳香族複素環構造としては、例えば

フラン構造、ピラン構造、ベンゾフラン構造、ベンゾピラン構造等の酸素原子含有複素環構造；

ピリジン構造、ピリミジン構造、インドール構造等の窒素原子含有複素環構造などが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

$R^3A$  で表される環員数 3 ~ 20 の単環若しくは多環の環構造としては、環員数 5 ~ 10 の脂環構造が好ましい。

【 0 0 5 8 】

$R^3A$  で表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基としては、上記式 ( 1 ) の  $R^3$  として例示した炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

$R^3A$  で表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価のオキシ炭化水素基としては、上記式 ( 1 ) の  $R^3$  として例示した炭化水素基を構成する炭素に結合する水素がオキシ基で置換された基が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

$R^2A$  及び  $R^3A$  が構成する環員数 3 ~ 20 の単環又は多環の環構造としては、上記  $R^3A$  として例示した 1 価の有機基が有する環員数 3 ~ 20 の環構造と同様の環構造等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 1 】

R<sup>2A</sup>が上記1価の炭化水素基であり、R<sup>3A</sup>が上記1価の有機基である場合（すなわち、R<sup>2A</sup>及びR<sup>3A</sup>が環構造を構成していない場合）には、R<sup>1A</sup>、R<sup>2A</sup>及びR<sup>3A</sup>の少なくとも一方が環員数3～20の単環又は多環の環構造を有する。この環構造としては、上記R<sup>3A</sup>として例示した1価の有機基が有する環員数3～20の環構造と同様の環構造等が挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

構造単位（II）としては、1 - アルキルシクロアルカン - 1 - イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位、2 - アダマンチルプロパン - 2 - イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位、シクロヘキセン - 1 - イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位又はt - アルキルオキシシチレンに由来する構造単位が好ましい。

10

## 【 0 0 6 3 】

構造単位（II）の含有割合の下限としては、[A1]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、20モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物の感度をより高めることができ、その結果、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上させることができる。

## 【 0 0 6 4 】

[他の構造単位]

20

[A1]重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の構造単位を有していてもよい。上記他の構造単位の含有割合としては、目的に応じて適宜決定することができる。

## 【 0 0 6 5 】

上記他の構造単位としては、例えば、酸解離性基（b）を含む構造単位であって、構造単位（II）以外の構造単位（以下、「酸解離性基（b）を含む他の構造単位」という場合がある）が挙げられる。このような構造単位としては、例えば、環構造を有しない酸解離性基（b）を含む構造単位が挙げられる。この環構造を有しない酸解離性基（b）を含む構造単位としては、例えば、この酸解離性基（b）及びこの酸解離性基（b）により保護されたフェノール性水酸基を含む構造単位、この酸解離性基（b）及びこの酸解離性基（b）により保護されたカルボキシ基を含む構造単位等が挙げられる。

30

## 【 0 0 6 6 】

[A1]重合体が、上記酸解離性基（b）を含む他の構造単位を有する場合、その含有割合の下限としては、[A1]重合体を構成する全構造単位に対して、3モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、40モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、20モル%がさらに好ましい。また、[A1]重合体が、酸解離性基（b）を含む他の構造単位を有する場合、構造単位（II）の含有割合及び酸解離性基（b）を含む構造単位の含有割合の合計の下限としては、[A1]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、20モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましい。上記合計の上限としては、80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物の感度をより高めることができ、その結果、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上させることができる。

40

## 【 0 0 6 7 】

上記他の構造単位としては、例えば、3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位等のアルコール性水酸基を含む構造単位も挙げられる。[A1]重合体がアルコール性水酸基を含む構造単位を有する場合、その含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、45モル%がさらに好ましい。上記含有割合の下限としては、例えば1モル%である。

## 【 0 0 6 8 】

50

上記他の構造単位としては、例えば、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（但し、構造単位（I）又は構造単位（II）に該当するものを除く）も挙げられる。ラクトン構造としては、例えば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などのノルボルナンラクトン構造が挙げられる。[A1]重合体が上記群より選ばれる少なくとも1種を含む構造単位を有する場合、その含有割合の上限としては、70モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、50モル%がさらに好ましい。上記含有割合の下限としては、例えば1モル%である。

#### 【0069】

[A1]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）の下限としては、2,000が好ましく、3,000がより好ましく、4,000がさらに好ましく、5,000が特に好ましい。上記Mwの上限としては、50,000が好ましく、30,000がより好ましく、15,000がさらに好ましく、8,000が特に好ましい。[A1]重合体のMwを上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の塗工性をより向上させることができる。

10

#### 【0070】

[A1]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）の上限としては、5が好ましく、3がより好ましく、2がさらに好ましく、1.8が特に好ましい。上記比の下限としては、通常1であり、1.1が好ましく、1.2がより好ましい。[A1]重合体のMw/Mnを上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の塗工性をより向上させることができる。

20

#### 【0071】

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（株）の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「G4000HXL」1本

流量：1.0mL/分

溶出溶媒：テトラヒドロフラン

試料濃度：1.0質量%

試料注入量：100μL

カラム温度：40

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

30

#### 【0072】

[A1]重合体の含有量の下限としては、当該感放射線性樹脂組成物中の[D]溶媒以外の全成分に対して、40質量%が好ましく、60質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましく、80質量%が特に好ましい。[A1]重合体の含有量の上限としては、上記固形分に対して、95質量%が好ましい。

#### 【0073】

##### [[A1]重合体の合成方法]

[A]重合体は、構造単位（I）、構造単位（II）及び必要に応じて他の構造単位を与える単量体を、それぞれ適切なモル比率で混合し、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等の重合開始剤の存在下、公知の方法で重合することにより合成することができる。構造単位（I）がヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレン等に由来する構造単位である場合、これらの構造単位は、例えば単量体としてアセトキシスチレン、アセトキシビニルナフタレン等を用いて重合体成分を得、この重合体成分をトリエチルアミン等の塩基存在下で加水分解させることにより形成することもできる。[A1]重合体は、上記方法により合成した構造単位（I）、構造単位（II）及び必要に応じて他の構造単位を有する重合体を複数種混合することによって得ることができ、また、構造単位（I）及び必要に応じて他の構造単位を有する重合体と、構造単位（II）及び必要に応じて他の

40

50

構造単位を有する重合体とを混合することによっても得ることができる。さらに、[ A 1 ] 重合体は、上述の公知の方法で重合することにより合成した構造単位 ( I )、構造単位 ( I I ) 及び必要に応じて他の構造単位を有する重合体について、分取 G P C 等を用い、適切な部分を分取することによっても得ることができる。

【 0 0 7 4 】

< [ A 2 ] 重合体 >

[ A 2 ] 重合体は、構造単位 ( I I I ) 及び構造単位 ( I V ) を有する重合体である。  
[ A 2 ] 重合体は、構造単位 ( I I I ) 及び構造単位 ( I V ) を有する 1 種の重合体であってもよく、構造単位 ( I I I ) 及び構造単位 ( I V ) をそれぞれ有する複数種の重合体の混合物であってもよい。また、[ A 2 ] 重合体は、第 5 構造単位 ( 以下、「構造単位 ( V ) 」ともいう ) を有していてもよい。以下、各構造単位について説明する。

10

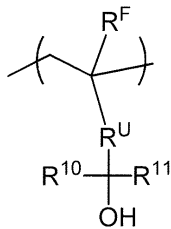
【 0 0 7 5 】

( 構造単位 ( I I I ) )

構造単位 ( I I I ) は、下記式 ( S - 1 ) で表される。

【 0 0 7 6 】

【 化 6 】



( S - 1 )

20

【 0 0 7 7 】

上記式 ( S - 1 ) 中、 $R^F$  は、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $R^U$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基である。 $R^{10}$  は、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価のフッ素化炭化水素基である。 $R^{11}$  は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価のフッ素化炭化水素基である。

【 0 0 7 8 】

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

30

【 0 0 7 9 】

$R^U$  としては、単結合又は - C O O - が好ましい。

【 0 0 8 0 】

$R^{10}$  及び  $R^{11}$  で表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価のフッ素化炭化水素基におけるフッ素で置換される炭化水素基としては、例えば上記式 ( 1 ) の  $R^3$  として例示した炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

$R^{11}$  で表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基としては、例えば上記式 ( 1 ) の  $R^3$  として例示した炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

40

【 0 0 8 2 】

構造単位 ( I I 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、5 モル% が好ましく、10 モル% がより好ましく、15 モル% がさらに好ましく、20 モル% が特に好ましい。上記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、65 モル% が特に好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、レジスト表層に構造単位 ( I I I ) を十分に偏在させることができ、その結果、L W R 性能、解像性、断面形状の矩形性、及び焦点深度幅をより向上させることができる。

【 0 0 8 3 】

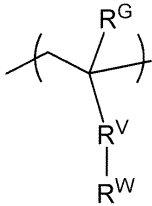
50

(構造単位 (IV))

構造単位 (IV) は、下記式 (S-2) で表される。

【0084】

【化7】



(S-2)

10

【0085】

上記式 (S-2) 中、R<sup>G</sup> は、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。R<sup>V</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基である。R<sup>W</sup> は、フッ素原子を含みアルカリ解離性基を含まない炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。

【0086】

「アルカリ解離性基」とは、例えば、ヒドロキシ基、スルホ基等の極性官能基中の水素原子を置換する基であって、アルカリの存在下 (例えば、23 の 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中) で解離する基をいう。

【0087】

R<sup>G</sup> としては、構造単位 (IV) を与える単体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

20

【0088】

R<sup>V</sup> としては、単結合又は -COO- が好ましい。

【0089】

R<sup>W</sup> としては、フッ素原子を含み、-O-COO- を含まない炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基が挙げられる。このような R<sup>W</sup> としては、炭素数 1 ~ 20 の 1 価のフッ素化炭化水素基が挙げられる。このフッ素化炭化水素基におけるフッ素で置換される炭化水素基としては、例えば上記式 (1) の R<sup>3</sup> として例示した炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

【0090】

構造単位 (IV) の含有割合の下限としては、[A2] 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% がより好ましい。上記含有割合の上限としては、30 モル% が好ましく、25 モル% がより好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、レジスト表層に構造単位 (IV) を十分に偏在させることができ、その結果、LWR 性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上させることができる。

30

【0091】

(構造単位 (V))

構造単位 (V) は、上記 [A1] 重合体が有する構造単位 (II) と同様の構造単位、すなわち、例えば上記式 (S-3) で表される構造単位である。このうち、上記式 (S-3) で表される構造単位 (V) の R<sup>1A</sup> としては、炭素数 2 以下のアルキル基、すなわち炭素数 1 又は 2 のアルキル基が好ましい。[A2] 重合体が有する構造単位 (V) は、[A1] 重合体が有する構造単位 (II) と同じであっても異なってもよい。例えば、[A1] 重合体が有する構造単位 (II) の R<sup>1A</sup> が炭素数 3 以上のアルキル基であり、[A2] 重合体が有する構造単位 (V) の R<sup>1A</sup> が炭素数 2 以下のアルキル基であってもよい。

40

【0092】

[A2] 重合体が構造単位 (V) を有することで、レジスト膜表層の露光部及び未露光部の [D] 溶媒に対する溶解コントラストがより大きくなり、その結果、その結果、LWR 性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上させることができる。

【0093】

50

[ A 2 ] 重合体が構造単位 ( V ) を有する場合、構造単位 ( V ) 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、30モル%が好ましく、45モル%がより好ましく、55モル%がさらに好ましく、65モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、90モル%が好ましく、85モル%がより好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、レジスト膜表層の露光部及び未露光部の [ D ] 溶媒に対する溶解コントラストがより大きくなり、その結果、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上させることができる。

【 0 0 9 4 】

また、[ A 2 ] 重合体が構造単位 ( V ) を有する場合、[ A 2 ] 重合体における構造単位 ( V ) のモル比率が、[ A 1 ] 重合体における構造単位 ( I I ) のモル比率と酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位とのモル比率の合計よりも大きいことが好ましい。すなわち、[ A 1 ] 重合体が、酸解離性基を含む構造単位として構造単位 ( I I ) のみを有する場合、[ A 2 ] 重合体における構造単位 ( V ) のモル比率が、[ A 1 ] 重合体における構造単位 ( I I ) のモル比率よりも大きいことが好ましい。この場合、[ A 2 ] 重合体における構造単位 ( V ) のモル比率と [ A 1 ] 重合体における構造単位 ( I I ) のモル比率との差が1モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましい。一方、[ A 1 ] 重合体が、酸解離性基を含む構造単位として構造単位 ( I I ) 及び酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位を有する場合、[ A 2 ] 重合体における構造単位 ( V ) のモル比率が、[ A 1 ] 重合体における構造単位 ( I I ) のモル比率及び酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位のモル比率の合計よりも大きいことが好ましい。この場合、[ A 2 ] 重合体における構造単位 ( V ) のモル比率と、[ A 1 ] 重合体における構造単位 ( I I ) のモル比率及び酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位のモル比率の合計との差が1モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましい。

【 0 0 9 5 】

このように、[ A 2 ] 重合体における構造単位 ( V ) のモル比率が、[ A 1 ] 重合体における構造単位 ( I I ) のモル比率及び酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位のモル比率の合計よりも大きいことで、レジスト膜表層の露光部及び未露光部の [ D ] 溶媒に対する溶解コントラストがより大きくなり、その結果、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上させることができる。この場合において、[ A 1 ] 重合体の構造単位 ( I I ) における上記式 ( S - 3 ) の上記  $R^1A$  が炭素数3以上のアルキル基であり、[ A 2 ] 重合体の構造単位 ( V ) における上記式 ( S - 3 ) の  $R^1A$  が炭素数2以下のアルキル基であることが好ましい。

【 0 0 9 6 】

[ 他の構造単位 ]

[ A 2 ] 重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の構造単位を有していてもよい。上記他の構造単位の含有割合としては、目的に応じて適宜決定することができる。上記他の構造単位としては、上述した [ A 1 ] 重合体が含有する他の構造単位が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

例えば、[ A 2 ] 重合体が、上述した酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位を有する場合、上記酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位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、3モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、40モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、20モル%がさらに好ましい。このように、[ A 2 ] 重合体が、酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位を有する場合、構造単位 ( V ) の含有割合及び酸解離性基 ( b ) を含む構造単位の含有割合の合計の下限としては、[ A 2 ] 重合体を構成する全構造単位に対して、30モル%が好ましく、45モル%がより好ましく、55モル%がさらに好ましく、65モル%が特に好ましい。上記合計の上限としては、90モル%が好ましく、85モル%がより好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、レジスト膜表層の露光部及び未露光部の [ D ] 溶媒に対する溶解コントラストがより大きくなり、その結果、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上

10

20

30

40

50

させることができる。

【 0 0 9 8 】

なお、上述の通り、[ A 2 ] 重合体における構造単位 ( V ) のモル比率が [ A 1 ] 重合体における上記構造単位 ( I I ) のモル比率及び上記酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位のモル比率の合計よりも大きい場合には、[ A 2 ] 重合体における構造単位 ( V ) のモル比率及び酸解離性基 ( b ) を含む構造単位のモル比率の合計は、明らかに、[ A 2 ] 構造体における上記構造単位 ( V ) のモル比率及び上記酸解離性基 ( b ) を含む他の構造単位のモル比率の合計よりも大きい。

【 0 0 9 9 】

[ A 2 ] 重合体の M w の下限としては、2 , 0 0 0 が好ましく、3 , 0 0 0 がより好ましく、4 , 0 0 0 がさらに好ましく、5 , 0 0 0 が特に好ましい。上記 M w の上限としては、5 0 , 0 0 0 が好ましく、3 0 , 0 0 0 がより好ましく、1 5 , 0 0 0 がさらに好ましい。[ A 2 ] 重合体の M w を上記範囲とすることで、当該感放射線照射線性樹脂組成物の塗工性をより向上させることができる。

10

【 0 1 0 0 】

[ A 2 ] 重合体の G P C によるポリスチレン換算数平均分子量 ( M n ) に対する M w の比 ( M w / M n ) の上限としては、5 が好ましく、3 がより好ましく、2 がさらに好ましく、1 . 8 が特に好ましい。上記比の下限としては、通常 1 であり、1 . 1 が好ましく、1 . 2 がより好ましい。[ A 2 ] 重合体の M w / M n を上記範囲とすることで、当該感放射線照射線性樹脂組成物の塗工性をより向上させることができる。

20

【 0 1 0 1 】

[ A 2 ] 重合体の含有量の下限としては、[ A 1 ] 重量体 1 0 0 質量部に対して、1 質量部が好ましく、5 質量部がより好ましい。上記含有量の上限としては、3 0 質量部が好ましく、2 5 質量部がより好ましい。

【 0 1 0 2 】

[ [ A 2 ] 重合体の合成方法 ]

[ A 2 ] 重合体は、上記 [ A 1 ] 重合体と同様、例えば各構造単位を与える単体を、公知の方法で重合することにより合成することができる。

【 0 1 0 3 】

< [ B ] 酸発生体 >

[ B ] 酸発生体は、放射線の照射により酸 ( 以下、「酸 ( b ) 」ともいう ) を発生する物質である。放射線としては、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、E U V、X 線、線等の電磁波 ; 電子線、線等の荷電粒子線などが挙げられる。[ B ] 酸発生体から発生した酸 ( b ) により [ A 1 ] 重合体が有する酸解離性基 ( a )、及び任意に [ A 2 ] 重合体が有する酸解離性基 ( a ) が解離してカルボキシ基が生じ、[ A 1 ] 重合体及び任意に [ A 2 ] 重合体の現像液への溶解性が変化するため、当該感放射線照射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成することができる。当該感放射線照射線性樹脂組成物における [ B ] 酸発生体の含有形態としては、低分子化合物の形態 ( 以下、「[ B ] 酸発生剤」ともいう ) でも、[ A 1 ] 重合体、[ A 2 ] 重合体等の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。

30

40

【 0 1 0 4 】

酸 ( b ) が酸解離性基 ( a ) を解離させる温度の下限としては、8 0 が好ましく、9 0 がより好ましく、1 0 0 がさらに好ましい。上記温度の上限としては、1 3 0 が好ましく、1 2 0 がより好ましく、1 1 0 がさらに好ましい。酸 ( b ) が酸解離性基 ( a ) を解離させる時間の下限としては 1 0 秒が好ましく、1 分がより好ましい。上記時間の上限としては、1 0 分が好ましく、2 分がより好ましい。

【 0 1 0 5 】

[ B ] 酸発生体から発生する酸としては例えばスルホン酸、イミド酸等が挙げられる。

【 0 1 0 6 】

[ B ] 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

50

物、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。

【0107】

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。

【0108】

[B] 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。

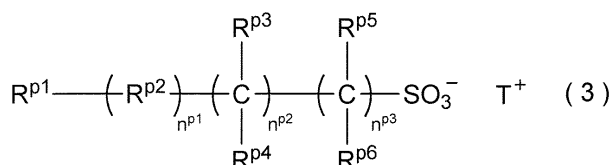
【0109】

放射線の照射によりスルホン酸を発生する[B] 酸発生剤としては、例えば下記式(3)で表される化合物(以下、「化合物(3)」ともいう)等が挙げられる。[B] 酸発生剤が下記構造を有することで、[A1] 重合体、及び任意に[A2] 重合体との相互作用等により、発生する酸(b)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、当該感放射線性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。

10

【0110】

【化8】



20

【0111】

上記式(3)中、R<sup>P1</sup>は、環員数5以上の環構造を含む1価の基である。R<sup>P2</sup>は、2価の連結基である。R<sup>P3</sup>及びR<sup>P4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基又は炭素数1～20の1価のフッ素化炭化水素基である。R<sup>P5</sup>及びR<sup>P6</sup>は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数1～20の1価のフッ素化炭化水素基である。n<sup>P1</sup>は、0～10の整数である。n<sup>P2</sup>は、0～10の整数である。n<sup>P3</sup>は、0～10の整数である。但し、n<sup>P1</sup>+n<sup>P2</sup>+n<sup>P3</sup>は、1以上30以下である。n<sup>P1</sup>が2以上の場合、複数のR<sup>P2</sup>は互いに同一又は異なる。n<sup>P2</sup>が2以上の場合、複数のR<sup>P3</sup>は互いに同一又は異なり、複数のR<sup>P4</sup>は互いに同一又は異なる。n<sup>P3</sup>が2以上の場合、複数のR<sup>P5</sup>は互いに同一又は異なり、複数のR<sup>P6</sup>は互いに同一又は異なる。T<sup>+</sup>は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。

30

【0112】

R<sup>P1</sup>で表される環員数5以上の環構造を含む1価の基としては、例えば環員数5以上の脂環構造を含む1価の基、環員数5以上の脂肪族複素環構造を含む1価の基、環員数5以上の芳香環構造を含む1価の基、環員数5以上の芳香族複素環構造を含む1価の基等が挙げられる。

【0113】

環員数5以上の脂環構造としては、例えば

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、シクロノナン構造、シクロデカン構造、シクロドデカン構造等の単環の飽和脂環構造；シクロペンテン構造、シクロヘキセン構造、シクロヘプテン構造、シクロオクテン構造、シクロデセン構造等の単環の不飽和脂環構造；

40

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構造等の多環の飽和脂環構造；

ノルボルネン構造、トリシクロデセン構造等の多環の不飽和脂環構造等が挙げられる。

【0114】

環員数5以上の脂肪族複素環構造としては、例えば

ヘキサノラクトン構造、ノルボルナンラクトン構造等のラクトン構造；

ヘキサノスルトン構造、ノルボルナンスルトン構造等のスルトン構造；

50

オキサシクロヘプタン構造、オキサノルボルナン構造等の酸素原子含有複素環構造；  
アザシクロヘキサン構造、ジアザピシクロオクタン構造等の窒素原子含有複素環構造；  
チアシクロヘキサン構造、チアノルボルナン構造等の硫黄原子含有複素環構造などが挙げられる。

【0115】

環員数5以上の芳香環構造としては、例えばベンゼン構造、ナフタレン構造、フェナントレン構造、アントラセン構造等が挙げられる。

【0116】

環員数5以上の芳香族複素環構造としては、例えばフラン構造、ピラン構造、ベンゾフラン構造、ベンゾピラン構造等の酸素原子含有複素環構造；

ピリジン構造、ピリミジン構造、インドール構造等の窒素原子含有複素環構造などが挙げられる。

【0117】

R<sup>P1</sup>の環構造の環員数の下限としては、6が好ましく、8がより好ましく、9がさらに好ましく、10が特に好ましい。上記環員数の上限としては、15が好ましく、14がより好ましく、13がさらに好ましく、12が特に好ましい。上記環員数を上記範囲とすることで上述の酸の拡散長をさらに適度に短くすることができ、その結果、当該感放射線性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。

【0118】

R<sup>P1</sup>の環構造が有する水素原子の一部又は全部は、置換基で置換されていてもよい。上記置換基としては、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。これらの中でヒドロキシ基が好ましい。

【0119】

R<sup>P1</sup>としては、環員数5以上の脂環構造を含む1価の基又は環員数5以上の脂肪族複素環構造を含む1価の基が好ましく、環員数9以上の脂環構造を含む1価の基又は環員数9以上の脂肪族複素環構造を含む1価の基がより好ましく、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、ノルボルナンスルトン-イル基又は5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>3,8</sup>]ウンデカン-イル基がさらに好ましく、アダマンチル基が特に好ましい。

【0120】

R<sup>P2</sup>で表される2価の連結基としては、例えばカルボニル基、エーテル基、カルボニルオキシ基、スルフィド基、チオカルボニル基、スルホニル基、2価の炭化水素基等が挙げられる。これらの中で、カルボニルオキシ基、スルホニル基、アルカンジイル基又は2価の脂環式飽和炭化水素基が好ましく、カルボニルオキシ基又は2価の脂環式飽和炭化水素基がより好ましく、カルボニルオキシ基又はノルボルナンジイル基がさらに好ましく、カルボニルオキシ基が特に好ましい。

【0121】

R<sup>P3</sup>及びR<sup>P4</sup>で表される炭素数1~20の1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~20のアルキル基等が挙げられる。R<sup>P3</sup>及びR<sup>P4</sup>で表される炭素数1~20の1価のフッ素化炭化水素基としては、例えば炭素数1~20のフッ素化アルキル基等が挙げられる。R<sup>P3</sup>及びR<sup>P4</sup>としては、水素原子、フッ素原子又はフッ素化アルキル基が好ましく、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基がより好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基がさらに好ましい。

【0122】

R<sup>P5</sup>及びR<sup>P6</sup>で表される炭素数1~20の1価のフッ素化炭化水素基としては、例えば炭素数1~20のフッ素化アルキル基等が挙げられる。R<sup>P5</sup>及びR<sup>P6</sup>としては、フッ素原子又はフッ素化アルキル基が好ましく、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基がよ

10

20

30

40

50

り好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基がさらに好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

【0123】

$n^{P1}$ としては、0～5が好ましく、0～3がより好ましく、0～2がさらに好ましく、0又は1が特に好ましい。

【0124】

$n^{P2}$ としては、0～5が好ましく、0～2がより好ましく、0又は1がさらに好ましく、0が特に好ましい。

【0125】

$n^{P3}$ の下限としては、1が好ましく、2がより好ましい。 $n^{P3}$ を1以上とすることで、化合物(3)から生じる酸の強さを高めることができ、その結果、当該感放射線性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。 $n^{P3}$ の上限としては、4が好ましく、3がより好ましく、2がさらに好ましい。

10

【0126】

$n^{P1} + n^{P2} + n^{P3}$ の下限としては、2が好ましく、4がより好ましい。 $n^{P1} + n^{P2} + n^{P3}$ の上限としては、20が好ましく、10がより好ましい。

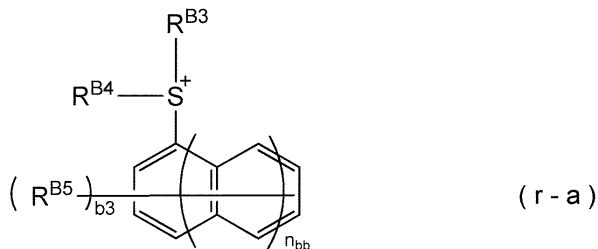
【0127】

$T^+$ 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、例えば下記式(r-a)で表されるカチオン(以下、「カチオン(r-a)」ともいう)、下記式(r-b)で表されるカチオン(以下、「カチオン(r-b)」ともいう)、下記式(r-c)で表されるカチオン(以下、「カチオン(r-c)」ともいう)等が挙げられる。

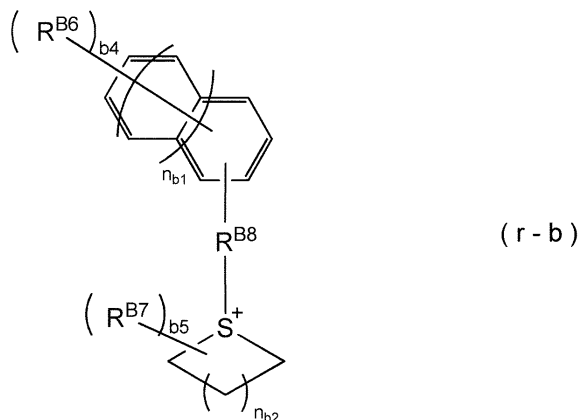
20

【0128】

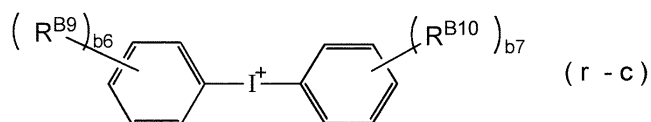
【化9】



30



40



【0129】

50

上記式 ( r - a ) 中、 $R^{B^3}$  及び  $R^{B^4}$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。b 3 は、0 ~ 11 の整数である。b 3 が 1 の場合、 $R^{B^5}$  は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。b 3 が 2 以上の場合、複数の  $R^{B^5}$  は、互いに同一又は異なり、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基若しくはハロゲン原子であるか、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鎖と共に構成される環員数 4 ~ 20 の環構造の一部を表す。n<sub>b b</sub> は、0 ~ 3 の整数である。

【 0 1 3 0 】

上記  $R^{B^3}$ 、 $R^{B^4}$  及び  $R^{B^5}$  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、この炭化水素基の炭素 - 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 1 価の基 ( g )、上記炭化水素基及び基 ( g ) が有する水素原子の一部又は全部をヘテロ原子含有基で置換した 1 価の基等が挙げられる。

10

【 0 1 3 1 】

$R^{B^3}$  及び  $R^{B^4}$  としては、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の非置換の炭化水素基又は水素原子が置換基により置換された炭化水素基が好ましく、炭素数 6 ~ 18 の 1 価の非置換の芳香族炭化水素基又は水素原子が置換基により置換された芳香族炭化水素基がより好ましく、置換又は非置換のフェニル基がさらに好ましく、非置換のフェニル基が特に好ましい。

【 0 1 3 2 】

上記  $R^{B^3}$  及び  $R^{B^4}$  として表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価の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、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基、 $-OSO_2-R^k$ 、 $-SO_2-R^k$ 、 $-OR^k$ 、 $-COOR^k$ 、 $-O-CO-R^k$ 、 $-O-R^k k-COOR^k$ 、 $-R^k k-CO-R^k$  又は  $-S-R^k$  が好ましい。  $R^k$  は、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基である。  $R^k k$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基である。

20

【 0 1 3 3 】

$R^{B^5}$  としては、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基、 $-OSO_2-R^k$ 、 $-SO_2-R^k$ 、 $-OR^k$ 、 $-COOR^k$ 、 $-O-CO-R^k$ 、 $-O-R^k k-COOR^k$ 、 $-R^k k-CO-R^k$  又は  $-S-R^k$  が好ましい。  $R^k$  は、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基である。  $R^k k$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基である。

【 0 1 3 4 】

上記式 ( r - b ) 中、b 4 は、0 ~ 9 の整数である。b 4 が 1 の場合、 $R^{B^6}$  は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。b 4 が 2 以上の場合、複数の  $R^{B^6}$  は、互いに同一又は異なり、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基若しくはハロゲン原子であるか、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鎖と共に構成される環員数 4 ~ 20 の環構造の一部を表す。b 5 は、0 ~ 10 の整数である。b 5 が 1 の場合、 $R^{B^7}$  は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。b 5 が 2 以上の場合、複数の  $R^{B^7}$  は、互いに同一又は異なり、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基若しくはハロゲン原子であるか、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若しくは炭素鎖と共に構成される環員数 3 ~ 20 の環構造の一部を表す。n<sub>b 2</sub> は、0 ~ 3 の整数である。  $R^{B^8}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基である。n<sub>b 1</sub> は、0 ~ 2 の整数である。

30

40

【 0 1 3 5 】

上記  $R^{B^6}$  及び  $R^{B^7}$  としては、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基、 $-OR^k$ 、 $-COOR^k$ 、 $-O-CO-R^k$ 、 $-O-R^k k-COOR^k$  又は  $-R^k k-CO-R^k$  が好ましい。  $R^k$  は、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基である。  $R^k k$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基である。

【 0 1 3 6 】

上記式 ( r - c ) 中、b 6 は、0 ~ 5 の整数である。b 6 が 1 の場合、 $R^{B^9}$  は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。b 6 が 2

50

以上の場合、複数の $R^{B9}$ は、互いに同一又は異なり、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基若しくはハロゲン原子であるか、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鎖と共に構成される環員数4~20の環構造の一部を表す。 $b7$ は、0~5の整数である。 $b7$ が1の場合、 $R^{B10}$ は、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。 $b7$ が2以上の場合、複数の $R^{B10}$ は、互いに同一又は異なり、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基若しくはハロゲン原子であるか、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鎖と共に構成される環員数4~20の環構造の一部を表す。

## 【0137】

上記 $R^{B9}$ 及び $R^{B10}$ としては、置換若しくは非置換の炭素数1~20の1価の炭化水素基、 $-OSO_2-R^k$ 、 $-SO_2-R^k$ 、 $-OR^k$ 、 $-COOR^k$ 、 $-O-CO-R^k$ 、 $-O-R^k-COOR^k$ 、 $-R^k-CO-R^k$ 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が好ましい。 $R^k$ は、炭素数1~10の1価の炭化水素基である。 $R^{kk}$ は、単結合又は炭素数1~10の2価の炭化水素基である。

10

## 【0138】

$R^{B5}$ 、 $R^{B6}$ 、 $R^{B7}$ 、 $R^{B9}$ 及び $R^{B10}$ で表される炭素数1~20の1価の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、 $n$ -ブチル基等の直鎖状のアルキル基；  
 $i$ -プロピル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等の分岐状のアルキル基；

20

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。

## 【0139】

$R^{B8}$ で表される2価の有機基としては、例えば上記式( $r-a$ )の $R^{B3}$ 、 $R^{B4}$ 及び $R^{B5}$ として例示した炭素数1~20の1価の有機基から1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

## 【0140】

上記 $R^{B5}$ 、 $R^{B6}$ 、 $R^{B7}$ 、 $R^{B9}$ 及び $R^{B10}$ で表される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。

30

## 【0141】

$R^{B5}$ 、 $R^{B6}$ 、 $R^{B7}$ 、 $R^{B9}$ 及び $R^{B10}$ としては、非置換の直鎖状若しくは分岐状の1価のアルキル基、1価のフッ素化アルキル基、非置換の1価の芳香族炭化水素基、 $-OSO_2-R^k$ 又は $-SO_2-R^k$ が好ましく、フッ素化アルキル基又は非置換の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。

## 【0142】

式( $r-a$ )における $b3$ としては、0~2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。 $n_{bb}$ としては、0又は1が好ましく、0がより好ましい。式( $r-b$ )における $b4$ としては、0~2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。 $b5$ としては、0~2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。 $n_{b2}$ としては、2又は3が好ましく、2がより好ましい。 $n_{b1}$ としては、0又は1が好ましく、0がより好ましい。式( $r-c$ )における $b6$ 及び $b7$ としては、0~2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。

40

## 【0143】

$T^+$ としては、これらの中で、カチオン( $r-a$ )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。

## 【0144】

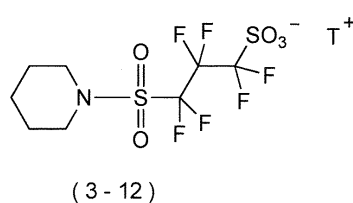
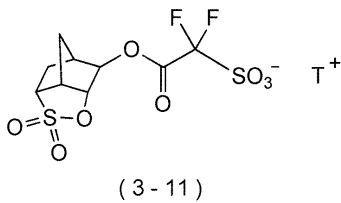
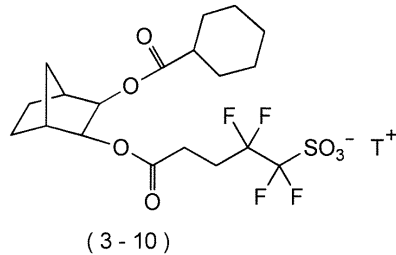
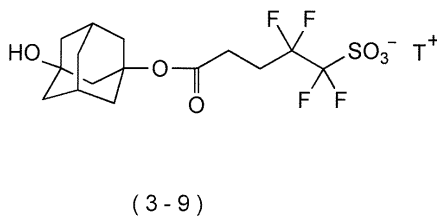
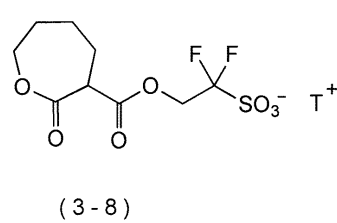
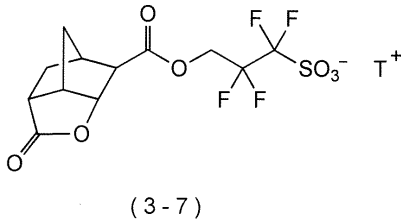
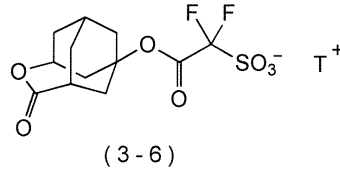
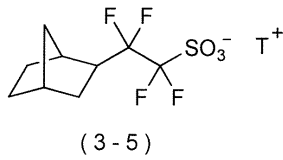
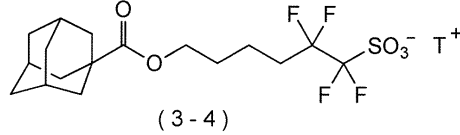
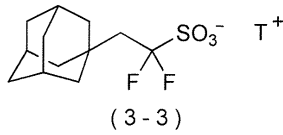
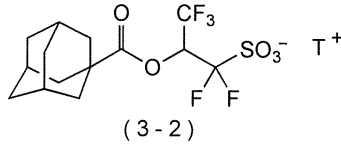
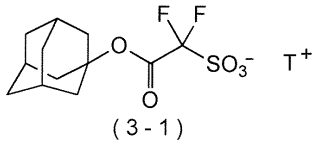
[B]酸発生剤としては、スルホン酸を発生する酸発生剤として、例えば下記式( $3-$

50

1) ~ (3-20) で表される化合物 (以下、「化合物 (3-1) ~ (3-20)」ともいう)、イミド酸を発生する酸発生剤として、例えば下記式 (4-1) ~ (4-3) で表される化合物 (以下、「化合物 (4-1) ~ (4-3)」ともいう) 等が挙げられる。

【0145】

【化10】



【0146】

10

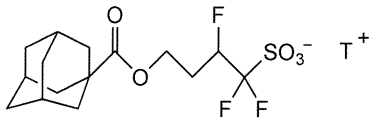
20

30

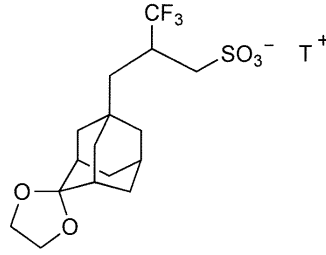
40

50

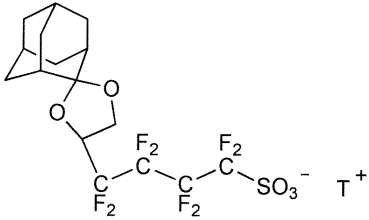
## 【化 1 1】



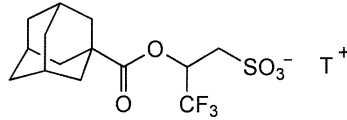
(3-13)



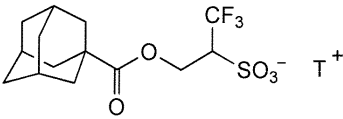
(3-14)



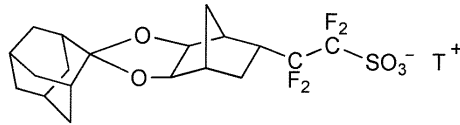
(3-15)



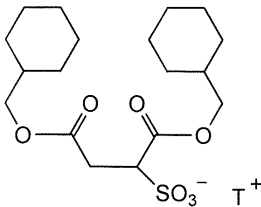
(3-16)



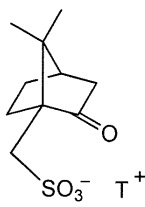
(3-17)



(3-18)



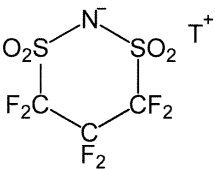
(3-19)



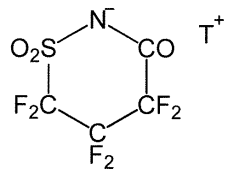
(3-20)

## 【 0 1 4 7 】

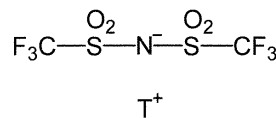
## 【化 1 2】



(4-1)



(4-2)



(4-3)

## 【 0 1 4 8 】

上記式(3-1)～(3-20)及び(4-1)～(4-3)中、 $T^+$ は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。

## 【 0 1 4 9 】

また、[B]酸発生体としては、下記式(3')で表される構造単位を有する重合体等の酸発生体の構造が[A1]重合体及び[A2]重合体の少なくとも一方の一部として組み込まれた重合体が挙げられる。

## 【 0 1 5 0 】

10

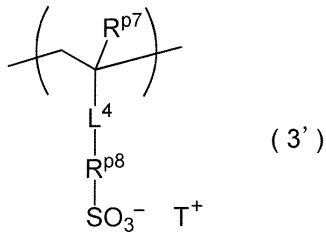
20

30

40

50

## 【化 1 3】



## 【0 1 5 1】

上記式(3')中、 $R^{p7}$ は、水素原子又はメチル基である。 $L^4$ は、単結合又は、 $-COO-$ 又は2価のカルボニルオキシ炭化水素基である。 $R^{p8}$ は、炭素数1~10のフッ素化アルカンジイル基である。 $T^+$ は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。

10

## 【0 1 5 2】

$R^{p7}$ としては、上記式(3')で表される構造単位を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

## 【0 1 5 3】

$L^4$ としては、2価のカルボニルオキシ炭化水素基が好ましく、カルボニルオキシアルカンジイル基又はカルボニルアルカンジイルアレーンジイル基がより好ましい。

## 【0 1 5 4】

$R^{p8}$ としては、炭素数1~4のフッ素化アルカンジイル基が好ましく、炭素数1~4のパーフルオロアルカンジイル基がより好ましく、ヘキサフルオロプロパンジイル基がさらに好ましい。

20

## 【0 1 5 5】

[B]酸発生剤としては、化合物(3)が好ましい。

## 【0 1 5 6】

[B]酸発生体が[B]酸発生剤の場合、[B]酸発生剤の含有量の下限としては、[A1]重合体100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、1質量部がより好ましく、5質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、70質量部が好ましく、50質量部がより好ましく、40質量部がさらに好ましく、30質量部が特に好ましく、25質量部がとりわけ好ましい。また、[A2]重合体が酸解離性基(a)を有する場合においても、[B]酸発生剤の含有量の下限としては、[A1]重合体及び[A2重合体]100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、1質量部がより好ましく、5質量部がさらに好ましい。上記の場合、上記含有量の上限としては、50質量部が好ましく、40質量部がより好ましく、30質量部がさらに好ましく、25質量部が特に好ましい。[B]酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物は、感度及び現像性が向上し、その結果、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度幅をより向上させることができる。[B]酸発生体は、1種又は2種以上を含有することができる。

30

## 【0 1 5 7】

< [C]酸拡散制御体 >

当該感放射線性樹脂組成物は、任意成分として[C]酸拡散制御体を含有する。[C]酸拡散制御体は、露光により[B]酸発生体等から生じる酸(b)のレジスト膜中における拡散現象を制御し、未露光部における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏する。また、感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上すると共に、レジストとしての解像度がより向上する。さらに、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れた感放射線性樹脂組成物が得られる。当該感放射線性樹脂組成物における[C]酸拡散制御体の含有形態としては、低分子化合物(以下、「[C]酸拡散制御剤」ともいう)の形態でも、[A1]重合体、[A2]重合体等の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。

40

## 【0 1 5 8】

50

[ C ] 酸拡散制御剤としては、例えば窒素原子含有化合物、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基等が挙げられる。

【 0 1 5 9 】

窒素原子含有化合物としては、例えばトリペンチルアミン、トリオクチルアミン等のアミン化合物、ホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド基含有化合物、尿素、1, 1 - ジメチルウレア等のウレア化合物、ピリジン、N - (ウンデシルカルボニルオキシエチル) モルホリン、N - t - ペンチルオキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン等の含窒素複素環化合物などが挙げられる。

【 0 1 6 0 】

光崩壊性塩基としては、例えば感放射線性オニウムカチオンと弱酸のアニオンとを含む化合物等が挙げられる。光崩壊性塩基は、露光部において、感放射線性オニウムカチオンが分解して生じるプロトンと、弱酸のアニオンとから弱酸が発生するので、酸拡散制御性が低下する。

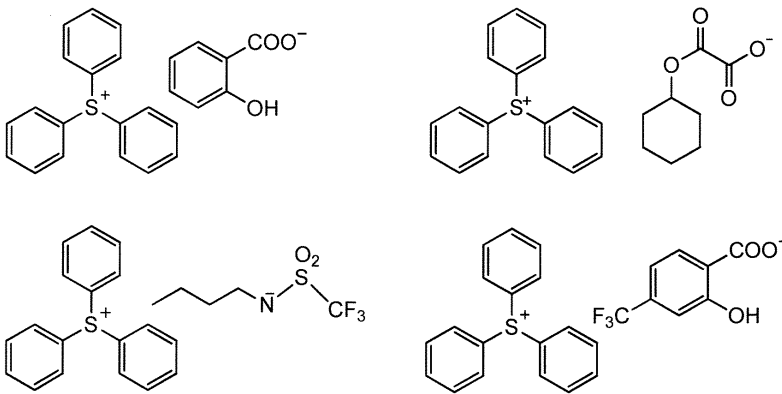
10

【 0 1 6 1 】

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。また、上記式( 3 )において  $n \neq 3$  が 0 である化合物も光崩壊性塩基として用いることができる。

【 0 1 6 2 】

【 化 1 4 】



20

【 0 1 6 3 】

当該感放射線性樹脂組成物が [ C ] 酸拡散制御剤を含有する場合、[ C ] 酸拡散制御剤の含有量の下限としては、[ A 1 ] 重合体 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部が好ましく、0 . 5 質量部がより好ましく、1 質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、2 0 質量部が好ましく、1 0 質量部がより好ましく、5 質量部がさらに好ましい。

30

【 0 1 6 4 】

当該感放射線性樹脂組成物が [ C ] 酸拡散制御剤を含有する場合、[ C ] 酸拡散制御剤の含有量の下限としては、[ B ] 酸発生剤 1 0 0 モル% に対して、1 モル% が好ましく、5 モル% がより好ましく、1 0 モル% がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、2 0 0 モル% が好ましく、1 0 0 モル% がより好ましく、5 0 モル% がさらに好ましい。

【 0 1 6 5 】

40

[ C ] 酸拡散制御剤の含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の LWR 性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅をより向上させることができる。[ C ] 酸拡散制御剤は、1 種又は 2 種以上を含有することができる。

【 0 1 6 6 】

< [ D ] 溶媒 >

当該感放射線性樹脂組成物は、通常 [ D ] 溶媒を含有する。[ D ] 溶媒は、少なくとも [ A 1 ] 重合体、[ A 2 ] 重合体、[ B ] 酸発生体及び所望により含有される任意成分を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。

【 0 1 6 7 】

[ D ] 溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミ

50

ド系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【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 - 1 - 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などが挙げられる。

【0169】

エーテル系溶媒としては、例えば

ジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、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などが挙げられる。

【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、トリメチルノナノン等の鎖状ケトン系溶媒；

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などが挙げられる。

【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；

酢酸プロピレングリコール等の多価アルコールカルボキシレート系溶媒；

酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル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などが挙げられる。

【0173】

炭化水素系溶媒としては、例えば

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、アルコール系溶媒、エステル系溶媒及びケトン系溶媒の少なくとも一方が好ましく、多価アルコール部分エーテル系溶媒、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒及び環状ケトン系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも 1 種がより好ましく、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル及びシクロヘキサノンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種がさらに好

10

20

30

40

50

ましい。[ D ] 溶媒は、1 種又は 2 種以上を含有することができる。

【 0 1 7 5 】

< その他の任意成分 >

その他の任意成分としては、例えば界面活性剤等が挙げられる。当該感放射線性樹脂組成物は、その他の任意成分をそれぞれ 1 種又は 2 種以上含有していてもよい。

【 0 1 7 6 】

界面活性剤は、塗工性、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（株））、ポリフロン No . 7 5、同 No . 9 5（以上、共栄社化学（株））、エフトップ E F 3 0 1、同 E F 3 0 3、同 E F 3 5 2（以上、（株）トーケムプロダクツ）、メガファック F 1 7 1、同 F 1 7 3（以上、D I C（株））、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（株））、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（株））等が挙げられる。

10

【 0 1 7 7 】

当該感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量の上限としては、[ A 1 ] 重合体の 1 0 0 質量部及び [ A 2 ] 重合体の合計 1 0 0 質量部に対して、2 質量部が好ましい。上記含有量の下限としては、例えば 0 . 1 質量部である。

20

【 0 1 7 8 】

< 感放射線性樹脂組成物の調製方法 >

当該感放射線性樹脂組成物は、例えば [ A 1 ] 重合体、[ A 2 ] 重合体、[ B ] 酸発生体及び必要に応じて [ C ] 酸拡散制御体、[ D ] 溶媒等の任意成分を所定の割合で混合し、好ましくは、得られた混合物を孔径 2 0 μ m 程度のメンブランフィルターでろ過することにより調製することができる。当該感放射線性樹脂組成物中の [ D ] 溶媒以外の全成分の濃度の下限としては、0 . 1 質量% が好ましく、0 . 5 質量% がより好ましく、1 質量% がさらに好ましく、1 . 5 質量% が特に好ましい。上記 [ D ] 溶媒以外の全成分の濃度の上限としては、5 0 質量% が好ましく、3 0 質量% がより好ましく、1 0 質量% がさらに好ましく、5 質量% が特に好ましい。

30

【 0 1 7 9 】

当該感放射線性樹脂組成物は、アルカリ現像液を用いるポジ型パターン形成用にも、有機溶媒含有現像液を用いるネガ型パターン形成用にも用いることができる。

【 0 1 8 0 】

< レジストパターン形成方法 >

当該レジストパターン形成方法は、基板に直接又は間接に当該感放射線性樹脂組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程」ともいう）と、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）と、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）とを備える。

40

【 0 1 8 1 】

当該レジストパターン形成方法によれば、上述の当該感放射線性樹脂組成物を用いているので、L W R 性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅に優れるレジストパターンを形成することができる。

以下、各工程について説明する。

【 0 1 8 2 】

[ 塗工工程 ]

本工程では、基板に直接又は間接に当該感放射線性樹脂組成物を塗工する。これによりレジスト膜が形成される。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

50

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。塗工方法としては、例えば回転塗工（スピンコーティング）、流延塗工、ロール塗工等が挙げられる。塗工した後に、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の温度の下限としては、60が好ましく、80がより好ましい。上記温度の上限としては、150が好ましく、140がより好ましい。PBの時間の下限としては、5秒が好ましく、10秒がより好ましい。上記時間の下限としては、600秒が好ましく、300秒がより好ましい。形成されるレジスト膜の平均厚みの下限としては、10nmが好ましく、20nmがより好ましい。上記平均厚みの上限としては、1,000nmが好ましく、500nmがより好ましい。

10

## 【0183】

## 〔露光工程〕

本工程では、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を露光する。この露光は、フォトマスクを介して（場合によっては、水等の液浸媒体を介して）露光光を照射することにより行う。露光光としては、目的とするパターン線の線幅等に応じて、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、EUV、X線、線等の電磁波；電子線、線等の荷電粒子線などが挙げられる。これらの中でも、遠紫外線、EUV又は電子線が好ましく、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又は電子線がより好ましく、ArFエキシマレーザー光、EUV又は電子線がさらに好ましく、EUV又は電子線が特に好ましい。

20

## 【0184】

上記露光の後、ポストエクスポージャーベーク（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〔B〕酸発生体等から発生した酸による〔A〕重合体が有する酸解離性基（a）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の差を増大させることができる。PEBの温度の下限としては、50が好ましく、80がより好ましく、100がさらに好ましい。上記温度の上限としては、180が好ましく、130がより好ましい。PEBの時間の下限としては、5秒が好ましく、10秒がより好ましく、30秒がさらに好ましい。上記時間の上限としては、600秒が好ましく、300秒がより好ましく、100秒がさらに好ましい。

30

## 【0185】

## 〔現像工程〕

本工程では、上記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。現像工程における現像方法は、アルカリ現像であっても、有機溶媒現像であってもよい。

## 【0186】

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

40

## 【0187】

有機溶媒現像の場合、現像液としては、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、上記有機溶媒を含有する溶媒等が

50

挙げられる。上記有機溶媒としては、例えば上述の感放射線性樹脂組成物の [ D ] 溶媒として例示した溶媒の 1 種又は 2 種以上等が挙げられる。これらの中でも、エステル系溶媒又は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の下限としては、80 質量%が好ましく、90 質量%がより好ましく、95 質量%がさらに好ましく、99 質量%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。

【 0 1 8 8 】

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。

10

【 0 1 8 9 】

当該レジストパターン形成方法により形成されるパターンとしては、例えばラインアンドスペースパターン、ホールパターン等が挙げられる。

【実施例】

【 0 1 9 0 】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各種物性値の測定方法を以下に示す。

20

【 0 1 9 1 】

[ M<sub>w</sub>、M<sub>n</sub>及びM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> ]

GPCカラム（東ソー（株）の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「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、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ー（GPC）により測定した。分散度（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は、M<sub>w</sub>及びM<sub>n</sub>の測定結果より算出した。

【 0 1 9 2 】

30

[ <sup>13</sup>C - NMR 分析 ]

核磁気共鳴装置（日本電子（株）の「JNM - ECX400」）を用い、測定溶媒として重ジメチルスルホキシドを使用して、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。

【 0 1 9 3 】

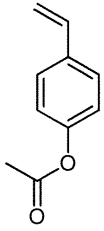
< 重合体の合成 >

重合体の合成に用いた単量体を以下に示す。なお、以下の合成例においては特に断りのない限り、質量部は使用した単量体の合計質量を100質量部として場合の値を意味し、モル%は使用した単量体の合計モル数を100モル%とした場合の値を意味する。

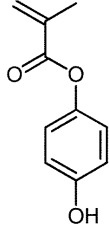
【 0 1 9 4 】

40

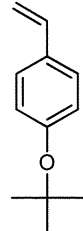
## 【化 1 5】



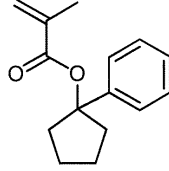
(M-1)



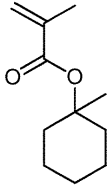
(M-2)



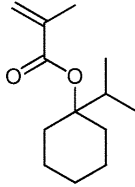
(M-3)



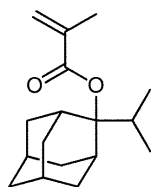
(M-4)



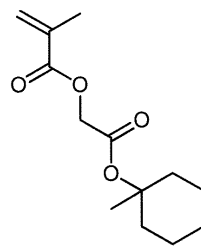
(M-5)



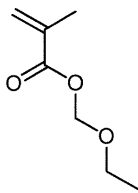
(M-6)



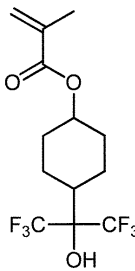
(M-7)



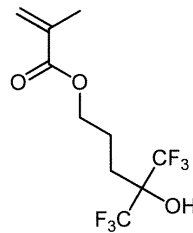
(M-8)



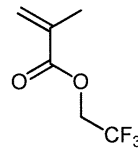
(M-9)



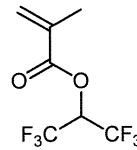
(M-10)



(M-11)



(M-12)



(M-13)

## 【0195】

## [[A1] 重合体の合成]

## [合成例1] (重合体(Aa-1)の合成)

単量体としての化合物(M-1)及び化合物(M-5)を、モル比率が55/45となるよう、プロピレングリコールモノメチルエーテル100質量部に溶解した。ここに開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を全単量体に対して9モル%となるように加えて単量体溶液を調製した。この単量体溶液を窒素雰囲気下、反応温度を70に保持して、16時間重合させた。重合反応終了後、重合溶液をn-ヘキサン1,000質量部中に滴下して、重合体を凝固精製した。濾別して得られた上記重合体に、プロピレングリコールモノメチルエーテル150質量部を加えた。さらに、メタノール150質量部、トリエチルアミン(化合物(M-1)の使用量に対し1.5モル当量)及び水(化合物(M-1)の使用量に対し1.5モル当量)を加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応終了後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン150質量部中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末を濾別した。50で17時間乾燥させて白色粉末状の重合体(Aa-1)を69%の収率で得た。重合体(Aa-1)のMwは6,000であり、Mw/Mnは1.65であった。<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、(M-1)及び(M-5)に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ56.1モル%及び43.9モル%であった。

## 【0196】

## [合成例2~3、5~8及び参考例1](重合体(Aa-2)~(Aa-3)及び(Aa-5)~(Aa-9)の合成)

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

10

20

30

40

50

ことによって、重合体 (A a - 2) ~ (A a - 3) 及び (A a - 5) ~ (A a - 9) を合成した。

【0197】

[合成例4] (重合体 (A a - 4) の合成)

単量体としての化合物 (M - 2) 及び化合物 (M - 4) を、モル比率が 45 / 55 となるよう、プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 質量部に溶解した。ここに開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を全単量体に対して 9 モル% となるように加えて単量体溶液を調製した。この単量体溶液を窒素雰囲気下、反応温度を 70 に保持して、16 時間重合させた。重合反応終了後、重合溶液を n - ヘキサン 1,000 質量部中に滴下して、重合体を凝固精製し、白色粉末を濾別した。50 で 17 時間乾燥させて白色粉末状の重合体 (A a - 4) を 61% の収率で得た。重合体 (A a - 4) の Mw は 6,000 であり、Mw / Mn は 1.68 であった。<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、(M - 2) 及び (M - 4) に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ 45.1 モル% 及び 54.9 モル% であった。

10

【0198】

得られた重合体の各構造単位の含有割合、収率、Mw 及び Mw / Mn の値を表 1 に示す。なお、表 1 中の「-」は、該当する成分を用いなかったことを示す。M - 1 は加水分解処理による脱アセチル化によって、ヒドロキシスチレンに由来する構造単位を与える。

【0199】

【表 1】

20

	[A1] 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(III)以外の、酸解離性基を含む構造単位を与える単量体			その他の構造単位を与える単量体			収率 (%)	Mw	Mw / Mn
		種類	使用量 (モル%)	含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	含有割合 (モル%)			
合成例1	Aa-1	M-1	55	56.1	M-5	45	43.9	-	-	-	-	-	-	69	6,000	1.65
合成例2	Aa-2	M-1	40	43.4	M-6	60	56.6	-	-	-	-	-	-	65	5,500	1.61
合成例3	Aa-3	M-1	50	53.1	M-7	50	46.9	-	-	-	-	-	-	70	5,500	1.70
合成例4	Aa-4	M-2	45	45.1	M-4	55	54.9	-	-	-	-	-	-	61	6,000	1.68
合成例5	Aa-5	M-1	40	40.9	M-5	50	49.9	M-3	10	10.1	-	-	-	68	6,400	1.80
合成例6	Aa-6	M-1	40	41.1	M-6 M-8	50 10	48.7 11.3	-	-	-	-	-	-	60	7,000	1.60
合成例7	Aa-7	M-1	40	41.2	M-7	50	46.1	M-9	10	13.9	-	-	-	55	7,100	1.53
合成例8	Aa-8	M-1	40	40.5	M-5	50	49.5	-	-	-	M-10	10	10.0	55	6,800	1.62
参考例1	Aa-9	M-1	45	44.8	M-3	55	55.2	-	-	-	-	-	-	67	6,900	1.66

30

【0200】

[ [A2] 重合体の合成 ]

[合成例9] (重合体 (A b - 1) の合成)

単量体としての化合物 (M - 10) 及び化合物 (M - 12) を、モル比率が 80 / 20 となるよう、シクロヘキサノン 100 質量部に溶解した。ここに開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を全単量体に対して 4 モル% となるように加えて単量体溶液を調製した。この単量体溶液を窒素雰囲気下、反応温度を 85 に保持して、6 時間重合させた。重合反応終了後、重合溶液をヘプタン / 酢酸エチル (質量比 8 / 2) 1,000 質量部中に滴下して、重合体を凝固精製し、粉末を濾別した。次いで、ヘプタン / 酢酸エチル (質量比 8 / 2) 300 質量部を用いて、濾別した固体のかけ洗いをを行った。その後、50 で 17 時間乾燥させて白色粉末状の重合体 (A b - 1) を良好な収率で得た。重合体 (A b - 1) の Mw は 9,800 であり、Mw / Mn は 1.65 であった。<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、(M - 10) 及び (M - 12) に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ 79.9 モル% 及び 20.1 モル% であった。

40

【0201】

[合成例10 ~ 13 及び参考例2 ~ 3] (重合体 (A b - 2) ~ (A b - 7) の合成)

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、合成例 9 と同様の操作を行うことによって、重合体 (A b - 2) ~ (A b - 7) を合成した。

【0202】

50

得られた重合体の各構造単位の含有割合、収率、 $M_w$ 及び $M_w / M_n$ の値を表2に合わせ示す。なお、表2中の「-」は、該当する成分を用いなかったことを示す。

【0203】

【表2】

	[A2] 重合体	構造単位(III)を与える単量体			構造単位(IV)を与える単量体			構造単位(V)を与える単量体			収率 (%)	$M_w$	$M_w / M_n$
		種類	使用量 (モル%)	含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	含有割合 (モル%)			
合成例9	Ab-1	M-10	80	79.9	M-12	20	20.1	-	-	-	72	9,800	1.65
合成例10	Ab-2	M-11	90	88.8	M-13	10	11.2	-	-	-	69	11,000	1.60
合成例11	Ab-3	M-10	25	24.4	M-12	5	4.8	M-6	70	70.8	76	7,500	1.68
合成例12	Ab-4	M-10	45	45.1	M-12	5	4.9	M-5	50	50.0	74	8,600	1.72
合成例13	Ab-5	M-11	25	25.2	M-13	5	5.0	M-5	70	69.8	69	7,000	1.57
参考例2	Ab-6	M-10	100	100.0	-	-	-	-	-	-	80	8,800	1.75
参考例3	Ab-7	-	-	-	M-12	20	20.2	M-5	80	79.8	65	7,000	1.71

10

【0204】

<感放射線性樹脂組成物の調製>

感放射線性樹脂組成物の調製に用いた[A1]重合体及び[A2]重合体以外の成分について、以下に示す。

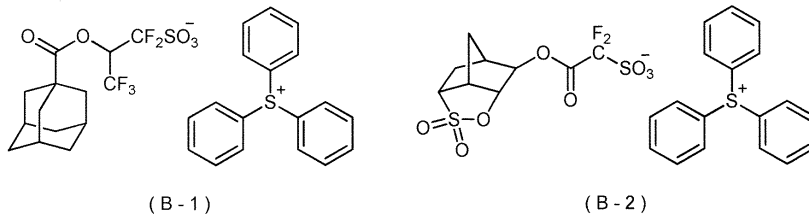
【0205】

[[B]酸発生剤]

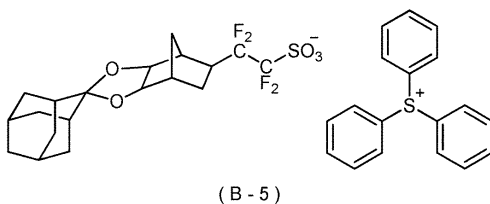
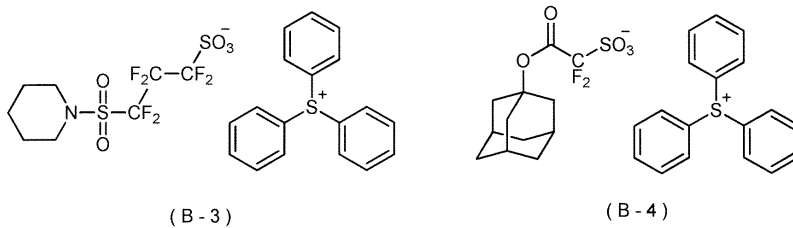
各構造式を以下に示す。

【0206】

【化16】



30



40

【0207】

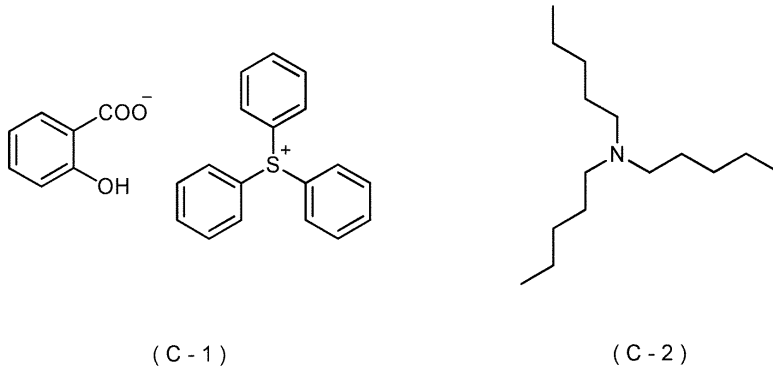
[[C]酸拡散制御剤]

各構造式を以下に示す。

【0208】

50

## 【化17】



10

## 【0209】

## [[D] 溶媒]

D-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D-2: シクロヘキサノン

## 【0210】

## [実施例1]

[A1] 重合体としての(Aa-1)100質量部、[A2] 重合体としての(Ab-1)5質量部、[B] 酸発生剤としての(B-1)10質量部、[C] 酸拡散制御剤としての(C-1)3質量部、並びに[D] 溶媒としての(D-1)3,510質量部及び(D-2)1,510質量部を混合し、得られた混合物を孔径20 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、感放射線性樹脂組成物(J-1)を調製した。

20

## 【0211】

## [実施例2~8及び比較例1~3]

下記表3に示す種類及び含有量の各成分を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、感放射線性樹脂組成物(J-2)~(J-8)及び(CJ-1)~(CJ-3)を調製した。

## 【0212】

## 【表3】

	感放射線性樹脂組成物	[A1]重合体		[A2]重合体		[B]酸発生剤		[C]酸拡散制御剤		[D]溶媒	
		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1	J-1	Aa-1	100	Ao-1	5	B-1	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
実施例2	J-2	Aa-2	100	Ao-2	5	B-1	10	C-2	3	D-1/D-2	3,510/1,510
実施例3	J-3	Aa-3	100	Ao-3	5	B-2	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
実施例4	J-4	Aa-4	100	Ao-4	5	B-3	15	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
実施例5	J-5	Aa-5	100	Ao-5	5	B-4	15	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
実施例6	J-6	Aa-6	100	Ao-5	5	B-5	20	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
実施例7	J-7	Aa-7	100	Ao-5	1	B-5	20	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
実施例8	J-8	Aa-8	100	Ao-4	1	B-5	20	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
比較例1	CJ-1	Aa-6	100	Ao-6	5	B-1	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
比較例2	CJ-2	Aa-6	100	Ao-7	5	B-1	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
比較例3	CJ-3	Aa-9	100	Ao-7	5	B-1	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510

40

## 【0213】

<レジストパターンの形成(1)(電子線露光、アルカリ現像)>

8インチのシリコンウェハ表面にスピンコーター(東京エレクトロン(株)の「CLEAN TRACK ACT8」)を使用して、上記調製した感放射線性樹脂組成物を塗工し、110 $^{\circ}$ Cで60秒間PBを行い、23 $^{\circ}$ Cで30秒間冷却して、平均厚み50nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に、簡易型の電子線描画装置((株)日立製作所の「HL800D」、出力:50KeV、電流密度:5.0A/cm<sup>2</sup>)を用いて電子線を照射した。照射後、ホットプレート上にて100 $^{\circ}$ Cで60秒間PEBを行った。それ

50

から、アルカリ現像液として2.38質量%のTMAH水溶液を用いて23で60秒間現像し、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。

【0214】

<評価>

上記形成したレジストパターンについて、下記測定を行うことにより、当該感放射線性樹脂組成物のLWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度を評価した。評価結果を表4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（株）日立ハイテクノロジーズの「S-9380」を用いた。なお、上記レジストパターンの形成において、形成される線幅が100nm（L/S=1/1）となる露光量を最適露光量とした。

【0215】

[LWR性能]

上記形成した線幅が100nm（L/S=1/1）の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50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LWR性能（nm）とした。LWR性能は、その値が小さいほど、線幅のばらつきが小さく良いことを示す。LWR性能は、20nm以下の場合良好と、20nmを超える場合は不良と評価できる。

【0216】

[解像性]

上記最適露光量におい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（nm）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、60nm以下の場合良好と、60nmを超える場合は不良と評価できる。

【0217】

[断面形状の矩形性]

上記最適露光量におい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の中間における線幅Lb及びレジストパターン上部における線幅Laを測定し、La/Lbの値を算出し、この値を断面形状の矩形性の指標とした。断面形状の矩形性は、その値が1.00に近づくほど、レジストパターンの断面形状が矩形であることを示す。断面形状の矩形性は、0.80（La/Lb）1.20の場合は良好と、（La/Lb）<0.8又は1.2<（La/Lb）の場合は不良と評価できる。

【0218】

[露光余裕度]

上記最適露光量を含む露光量の範囲において、露光量を $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ごとに変えて、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110nmとなる露光量E(110)、及び線幅が90nmとなる露光量E(90)を求め、露光余裕度 = (E(110) - E(90)) × 100 / (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、露光量の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。露光余裕度は、20%以上の場合良好と、20%未満の場合は不良と評価できる。

【0219】

10

20

30

40

50

【表 4】

	感放射線性 樹脂組成物	LWR性能 [nm]	解像性 [nm]	断面形状の 矩形性	露光余裕度 [%]
実施例1	J-1	19.2	57	1.17	22
実施例2	J-2	19.1	56	1.15	23
実施例3	J-3	14.8	49	0.95	26
実施例4	J-4	18.8	55	0.89	21
実施例5	J-5	14.6	48	1.04	27
実施例6	J-6	12.8	44	0.98	31
実施例7	J-7	12.7	44	1.01	32
実施例8	J-8	16.8	54	0.88	22
比較例1	CJ-1	22.3	62	1.31	19
比較例2	CJ-2	24.4	61	1.29	18
比較例3	CJ-3	25.0	62	1.28	17

10

## 【0220】

表4の結果から、実施例の感放射線性樹脂組成物は、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度に優れていることが示された。一方、比較例の感放射線性樹脂組成物は、上記性能が実施例のものに対していずれも劣っていることも示された。

## 【0221】

<レジストパターンの形成(2)(EUV露光、アルカリ現像)>

上記表3に示す各感放射線性樹脂組成物を、ケイ素含有スピンオンハードマスクSHB-A940(ケイ素の含有量が43質量%)を平均厚み20nmで形成したSi基板の上にスピンコートし、ホットプレートを用いて105℃で60秒間プレベークして平均厚み40nmのレジスト膜を作製した。これに、ASML社製EUVスキャナー「NXE3300」(NA0.33、0.9/0.4、ダイポール照明、ウェハ上寸法がピッチ36nmのラインパターンのマスク)を用いて露光し、ホットプレート上にて110℃で60秒間PEBを行い、2.38質量%TMAH水溶液で30秒間現像を行って、寸法18nmのラインパターンを得た。

20

## 【0222】

<評価>

得られたレジストパターンについて次の評価を行った。

30

## 【0223】

[焦点深度幅(DOF)評価]

(株)日立ハイテクノロジーズ製測長SEM(CG5000)を用いてライン寸法が18nmで形成されるとき露光量を求めてこれを感度とし、上記感度におい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变化させた際の寸法を観測し、ブリッジや残渣が無いままライン寸法が基準の±10%に収まる深さ方向の余裕度(焦点深度(DOF))を求めた。DOF性能は、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ライン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。DOF性能は、100nm以上の場合は「良好」と、100nm以下の場合は「不良」と評価できる。

40

## 【0224】

50

【表 5】

	感放射線性 樹脂組成物	DOF性能 (nm)
実施例1	J-1	120
実施例2	J-2	120
実施例3	J-3	160
実施例4	J-4	130
実施例5	J-5	160
実施例6	J-6	200
実施例7	J-7	200
実施例8	J-8	140
比較例1	CJ-1	80
比較例2	CJ-2	60
比較例3	CJ-3	70

10

## 【0225】

表5の結果から明らかなように、実施例の感放射線性樹脂組成物では、EUV露光において、いずれもDOF性能に優れていた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0226】

本発明の感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性、露光余裕度及び焦点深度幅に優れたレジストパターンを形成することができる。従って、これらは今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用に好適に用いることができる。

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I  
G 0 3 F 7/20 5 2 1

R 株式会社内

(72)発明者 鈴木 準也

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 森 秀斗

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 石井 寛之

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 国際公開第2018/061944(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 3 9

C 0 8 F 2 1 2 / 1 4

C 0 8 F 2 2 0 / 1 0

C 0 8 F 2 2 0 / 3 0

G 0 3 F 7 / 2 0