

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5915486号
(P5915486)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl.		F I		
G O 3 F 7/039	(2006.01)	G O 3 F	7/039	6 O 1
G O 3 F 7/004	(2006.01)	G O 3 F	7/004	5 O 3 A
C O 8 F 220/28	(2006.01)	C O 8 F	220/28	
C O 8 F 220/18	(2006.01)	C O 8 F	220/18	

請求項の数 5 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2012-218845 (P2012-218845)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成24年9月28日(2012.9.28)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2014-71387 (P2014-71387A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成26年4月21日(2014.4.21)	(74) 代理人	100120329
審査請求日	平成27年1月9日(2015.1.9)		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】 フォトレジスト組成物、レジストパターン形成方法及び重合体

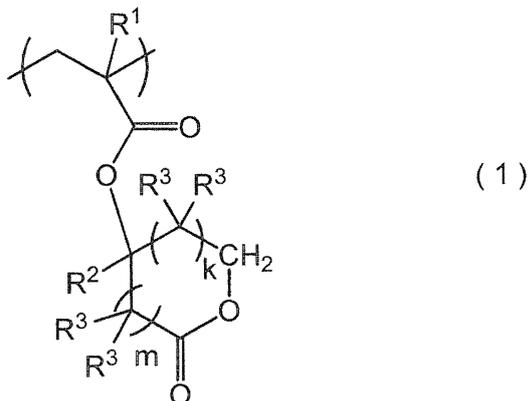
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

〔A〕下記式(1)で表される構造単位(I)と、構造単位(I)以外の構造単位であって、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た少なくとも1種を含む構造単位(III)とを有する重合体、及び

〔B〕酸発生体を含有するフォトレジスト組成物。

【化1】



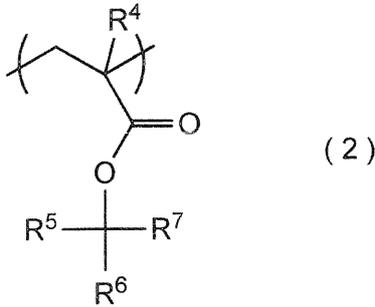
(式(1)中、R¹は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であ

る。R²は、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。R³は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～20の1価の炭化水素基である。複数のR³は、同一でも異なってもよい。但し、少なくとも一つのR³が、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。kは、0～4の整数である。mは、0～4の整数である。但し、1 ≤ k + m ≤ 4を満たす。）

【請求項2】

[A]重合体が、下記式(2)で表される構造単位(II)をさらに有する請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【化2】



10

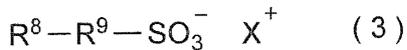
(式(2)中、R⁴は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R⁵は、炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基又は炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～20の環構造を表す。)

20

【請求項3】

[B]酸発生体が、下記式(3)で表される請求項1又は請求項2に記載のフォトレジスト組成物。

【化3】



30

(式(3)中、R⁸は、環員数7以上の脂環構造を含む1価の基又は環員数7以上の脂肪族複素環構造を含む1価の基である。R⁹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価の光分解性オニウムカチオンである。)

【請求項4】

(1)請求項1、請求項2又は請求項3に記載のフォトレジスト組成物を用い、レジスト膜を形成する工程、

(2)上記レジスト膜を露光する工程、及び

(3)上記露光されたレジスト膜を現像する工程

を有するレジストパターン形成方法。

40

【請求項5】

下記式(1)で表される構造単位(I)と、構造単位(I)以外の構造単位であって、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た少なくとも1種を含む構造単位(III)とを有する重合体。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 1 2 2 6 5 号公報

【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、E L 性能、L W R 性能、C D U 性能及びトップロス抑制性に優れるフォトレジスト組成物を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

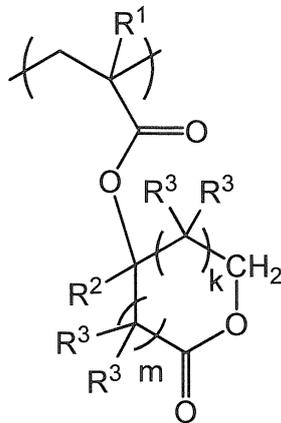
【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するためになされた発明は、

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

[B] 酸発生体を含有するフォトレジスト組成物である。

【化 1】



(1)

20

(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、炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価の炭化水素基である。 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基である。複数の R^3 は、同一でも異なってもよい。但し、少なくとも一つの R^3 が、炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基である。 k は、0 ~ 4 の整数である。 m は、0 ~ 4 の整数である。但し、 $1 \leq k + m \leq 4$ を満たす。)

30

【 0 0 0 8 】

本発明のレジストパターン形成方法は、

(1) 当該フォトレジスト組成物を用い、レジスト膜を形成する工程、

(2) 上記レジスト膜を露光する工程、及び

(3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程

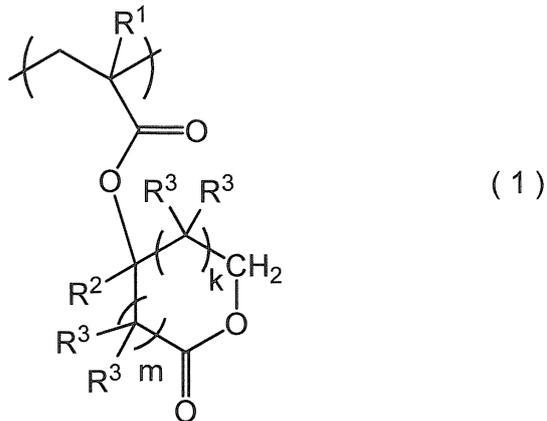
を有する。

40

【 0 0 0 9 】

本発明の重合体は、下記式 (1) で表される構造単位 (I) を有する。

【化2】



10

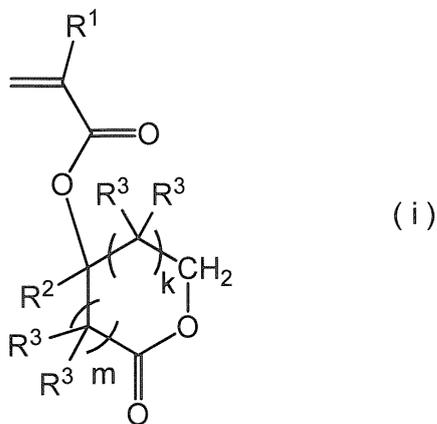
(式(1)中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^2 は、炭素数1~10の1価の炭化水素基である。 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~20の1価の炭化水素基である。複数の R^3 は、同一でも異なってもよい。但し、少なくとも一つの R^3 が、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。 k は、0~4の整数である。 m は、0~4の整数である。但し、 $1 \leq k + m \leq 4$ を満たす。)

【0010】

20

本発明の化合物(以下、「化合物(i)」ともいう)は、下記式(i)で表される。

【化3】



30

(式(i)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、炭素数1~10の1価の炭化水素基である。 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~20の1価の炭化水素基である。複数の R^3 は、同一でも異なってもよい。但し、少なくとも一つの R^3 が、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。 k は、0~4の整数である。 m は、0~4の整数である。但し、 $1 \leq k + m \leq 4$ を満たす。)

40

【0011】

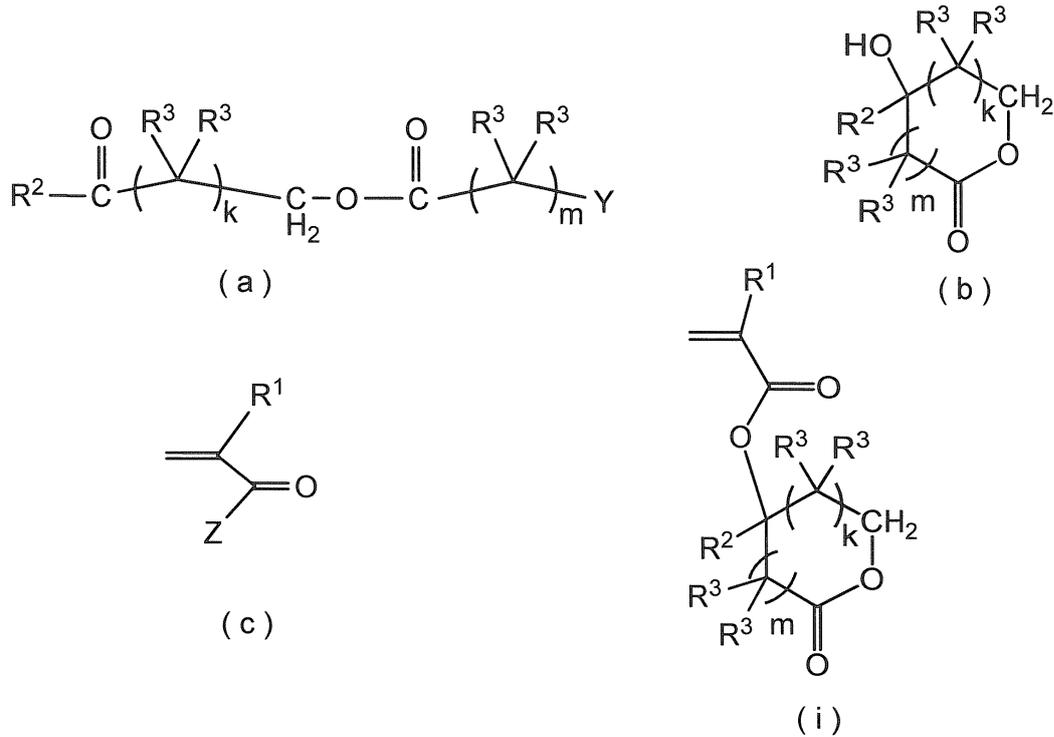
本発明の化合物の製造方法は、

(A) 下記式(a)で表される化合物の環化反応により、下記式(b)で表される化合物を得る工程、及び

(B) (A)工程で得られる下記式(b)で表される化合物と、下記式(c)で表される化合物とを反応させる工程

を有する下記式(i)で表される化合物の製造方法である。

【化4】



10

20

(式(a)、(b)、(c)及び(i)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、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～20の1価の炭化水素基である。複数の R^3 は、同一でも異なっていてもよい。但し、少なくとも一つの R^3 が、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 k は、0～4の整数である。 m は、0～4の整数である。但し、 $1 \leq k + m \leq 4$ を満たす。 Y は、ハロゲン原子である。 Z は、ハロゲン原子、 $-OH$ 又は $-OCOR'$ である。 R' は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。)

【0012】

ここで、「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。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明のフォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法によれば、広いELを発揮しつつ、LWR及びCDUが小さく、かつトップロスが小さい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、当該フォトレジスト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、当該重合体の単量体として好適に用いることができる。本発明の化合物の製造方法によれば、当該化合物を簡便かつ収率よく製造することができる。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。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

<フォトレジスト組成物>

50

当該フォトレジスト組成物は、[A] 重合体及び [B] 酸発生体を含有する。当該フォトレジスト組成物は、好適成分として、[C] 酸拡散制御体、[D] フッ素原子含有重合体（以下、「[D] 重合体」ともいう）、[E] 溶媒を含有してもよく、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もよい。

以下、各成分について説明する。

【 0 0 1 5 】

< [A] 重合体 >

[A] 重合体は、構造単位 (I) を有する重合体である。当該フォトレジスト組成物は、[A] 重合体が構造単位 (I) を有することで、E L 性能、L W R 性能、C D U 性能及びトップロス抑制性に優れる。

10

当該フォトレジスト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) におけるラクトン環は、エステル基の酸素原子に結合する炭素原子に R^2 基が結合し、ラクトン環を構成する炭素原子に少なくとも 1 個の基 (R^3) が結合し、かつ、ラクトン環の酸素原子に隣接する炭素原子に 2 個の水素原子が結合してメチレン基を形成しているという特定構造を有している。上記ラクトン環は、この 2 種の基とメチレン基とを有する構造を具備することで、アルカリ現像液に対しての開環反応性が適度に高くなると考えられる。その結果、フォトレジスト組成物の解像性等が高まり、結果として、E L 性能、L W R 性能及び C D U 性能が向上する。また、無置換ラクトン - イル基の場合に比べると、上記開環反応性は低くなるため、未露光部のパターントップまで現像液に溶解してしまうことが抑制され、トップロスが抑制され、その結果、C D U 等の性能が向上する。

20

【 0 0 1 6 】

[A] 重合体は、構造単位 (I) 以外に、後述する下記式 (2) で表される構造単位 (I I)、構造単位 (I) 以外の構造単位であってラクトン構造、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、また、構造単位 (I) ~ (I I I) 以外のその他の構造単位を有していてもよい。[A] 重合体は、上記構造単位をそれぞれ 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。

30

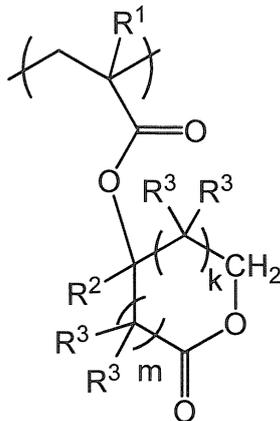
【 0 0 1 7 】

[構造単位 (I)]

構造単位 (I) は、下記式 (1) で表される。

【 0 0 1 8 】

【化 5】



(1)

40

【 0 0 1 9 】

上記式 (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、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基である。 R^3 は、それぞれ独立して

50

、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。複数の R^3 は、同一でも異なっていてよい。但し、少なくとも一つの R^3 が、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。k は、0 ~ 4 の整数である。m は、0 ~ 4 の整数である。但し、 $1 \leq k + m \leq 4$ を満たす。

【0020】

上記 R^1 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。

【0021】

上記 R^2 で表される炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

10

【0022】

上記 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、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチ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、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などが挙げられる。

【0023】

上記 1 価の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；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などが挙げられる。

20

【0024】

上記 1 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基などが挙げられる。

30

【0025】

R^2 としては、これらの中で、上述の開環反応性をより適度に高める観点から、1 価の鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 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。

【0026】

上記 R^3 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 1 価の鎖状炭化水素基、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】

上記鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基としては、例えば、上記 R^2 として例示したそれぞれの基と同様の基等が挙げられる。

40

【0028】

R^3 としては、これらの中で、上述の開環反応性をより適度に高める観点から、1 価の鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0029】

R^3 が結合する位置としては、上述の開環反応性をより適度に高める観点、及び構造単位 (I) を与える単量体の合成容易性の観点から、式 (1) におけるラクトン環のカルボニル基の α 位が好ましい。

50

R^3 が 1 価の炭化水素基である数としては、上述の開環容易性をより適度に高める観点から、1 個 ~ 3 個が好ましく、1 個又は 2 個がより好ましい。

【 0 0 3 0 】

上記 k 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 m 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。

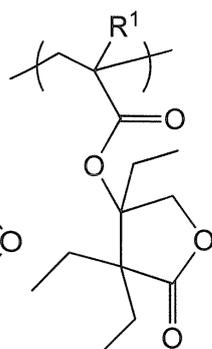
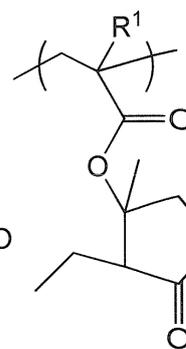
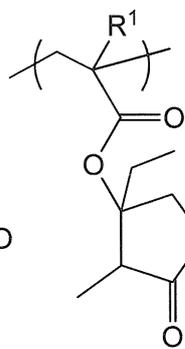
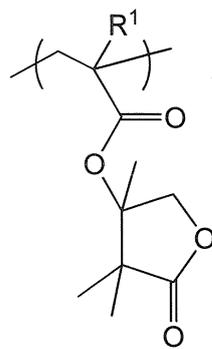
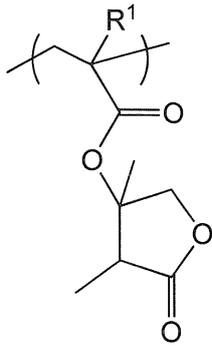
上記 $k + m$ としては、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 がさらに好ましい。

【 0 0 3 1 】

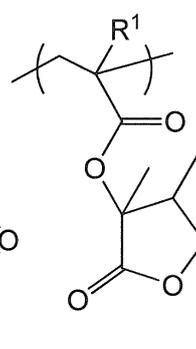
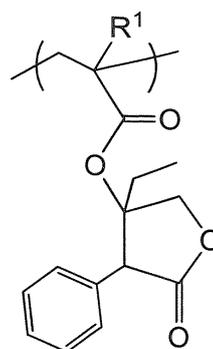
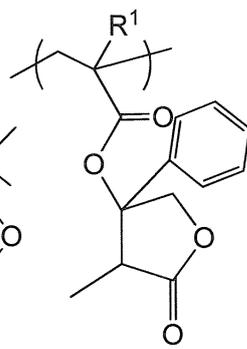
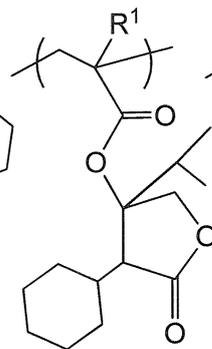
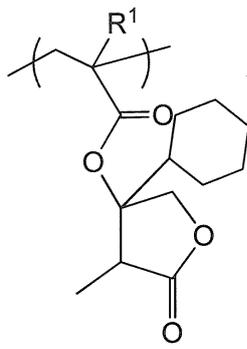
構造単位 (I) としては、例えば、下記式 (1 - 1) ~ (1 - 1 7) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (I - 1) ~ (I - 1 7) 」ともいう) 等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

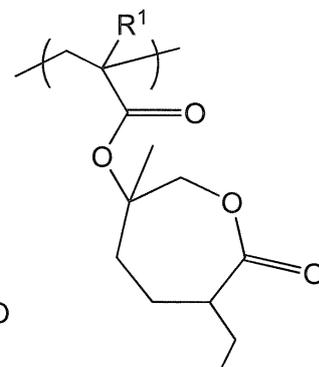
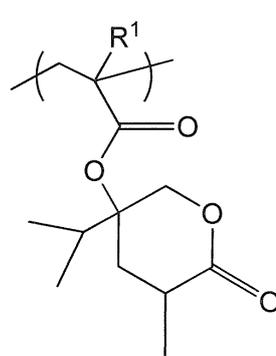
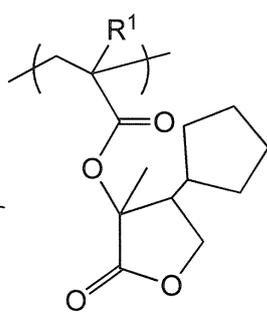
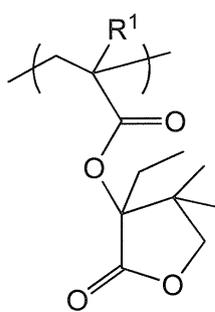
【化6】



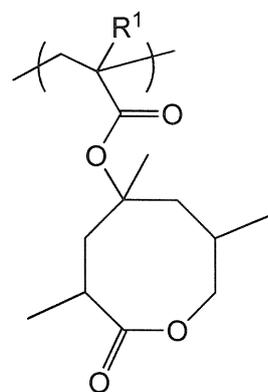
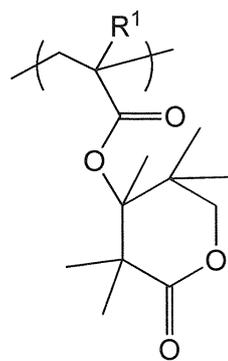
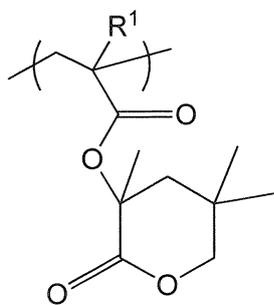
10



20



30



40

【0033】

上記式(1-1)~(1-17)中、R¹は、上記式(1)と同義である。

【0034】

50

これらの中で、構造単位 (I - 1) ~ 構造単位 (I - 1 2) が好ましく、構造単位 (I - 1) ~ 構造単位 (I - 5) がより好ましく、構造単位 (I - 1) ~ (I - 3) がさらに好ましい。

【 0 0 3 5 】

構造単位 (I) の含有割合の下限としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、1 モル % が好ましく、1 0 モル % がより好ましく、1 8 モル % がさらに好ましく、2 5 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、8 0 モル % が好ましく、7 5 モル % がより好ましく、6 5 モル % がさらに好ましく、5 5 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、当該フォトレジスト組成物の E L 性能、L W R 性能、C D U 性能及びトップロス抑制性を向上させることができる。上記含有割合が上記下限未満だと、上記効果が十分に発揮されない場合がある。上記含有割合が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。

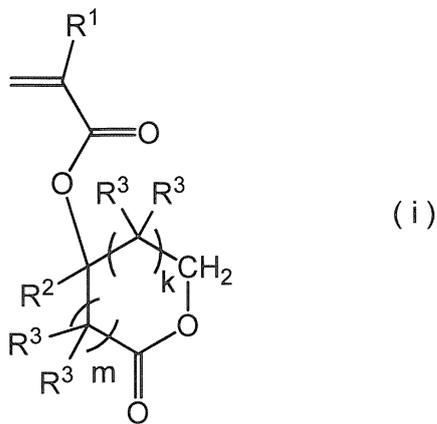
10

【 0 0 3 6 】

構造単位 (I) を与える化合物としては、例えば、化合物 (i) 等が挙げられる。化合物 (i) は、下記式 (i) で表される。

【 0 0 3 7 】

【 化 7 】



20

【 0 0 3 8 】

上記式 (i) 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、炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価の炭化水素基である。 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基である。複数の R^3 は、同一でも異なってもよい。但し、少なくとも一つの R^3 が、炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基である。 k は、0 ~ 4 の整数である。 m は、0 ~ 4 の整数である。但し、 $1 \leq k + m \leq 4$ を満たす。

30

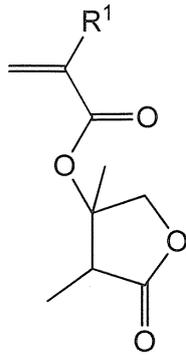
【 0 0 3 9 】

化合物 (i) としては、例えば、下記式 (i 1) ~ (i 1 7) で表される化合物 (以下、「化合物 (i 1) ~ (i 1 7) 」ともいう) 等が挙げられる。

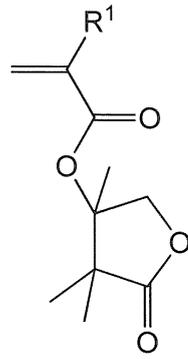
【 0 0 4 0 】

40

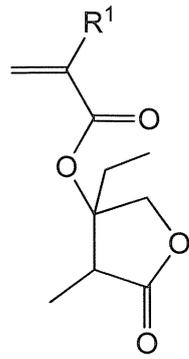
【化 8】



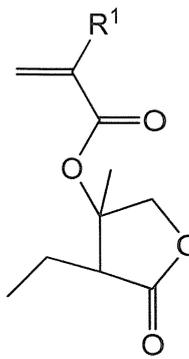
(i1)



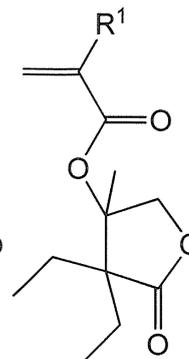
(i2)



(i3)

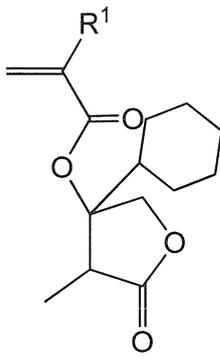


(i4)

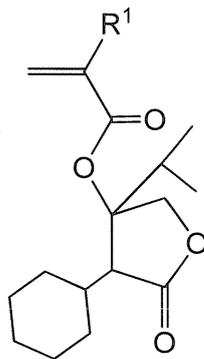


(i5)

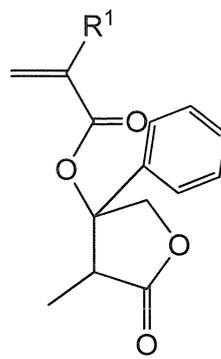
10



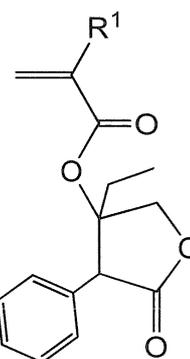
(i6)



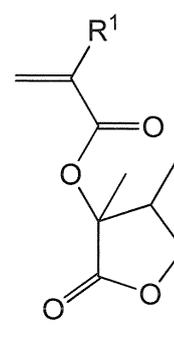
(i7)



(i8)

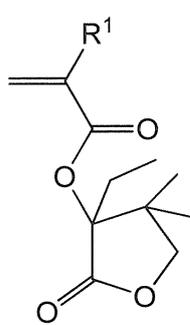


(i9)

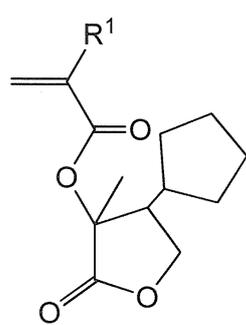


(i10)

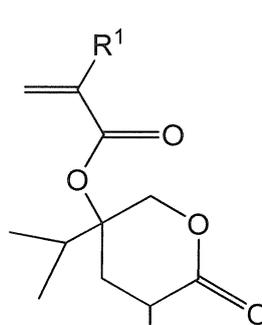
20



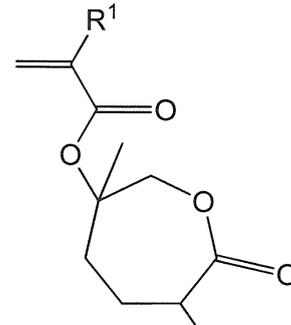
(i11)



(i12)

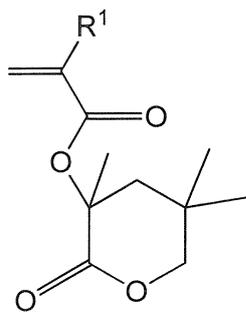


(i13)

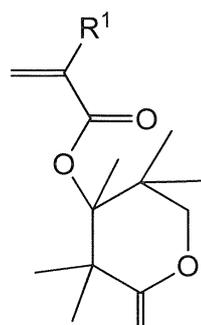


(i14)

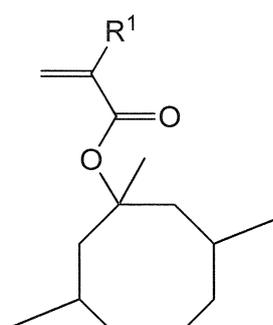
30



(i15)



(i16)



(i17)

40

【 0 0 4 1】

上記式 (i1) ~ (i17) 中、R¹ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフ

50

ルオロメチル基である。

【0042】

これらの中で、化合物(i1)~(i12)が好ましく、化合物(i1)~(i5)がより好ましく、化合物(i1)~(i3)がさらに好ましい。

【0043】

[A]重合体は、後述するように、上記構造単位(I)を与える単量体の他、必要に応じて他の構造単位を与える単量体と共にラジカル重合等させることで得られる。上記構造単位(I)を与える化合物(i)の製造方法は例えば以下の通りであり、

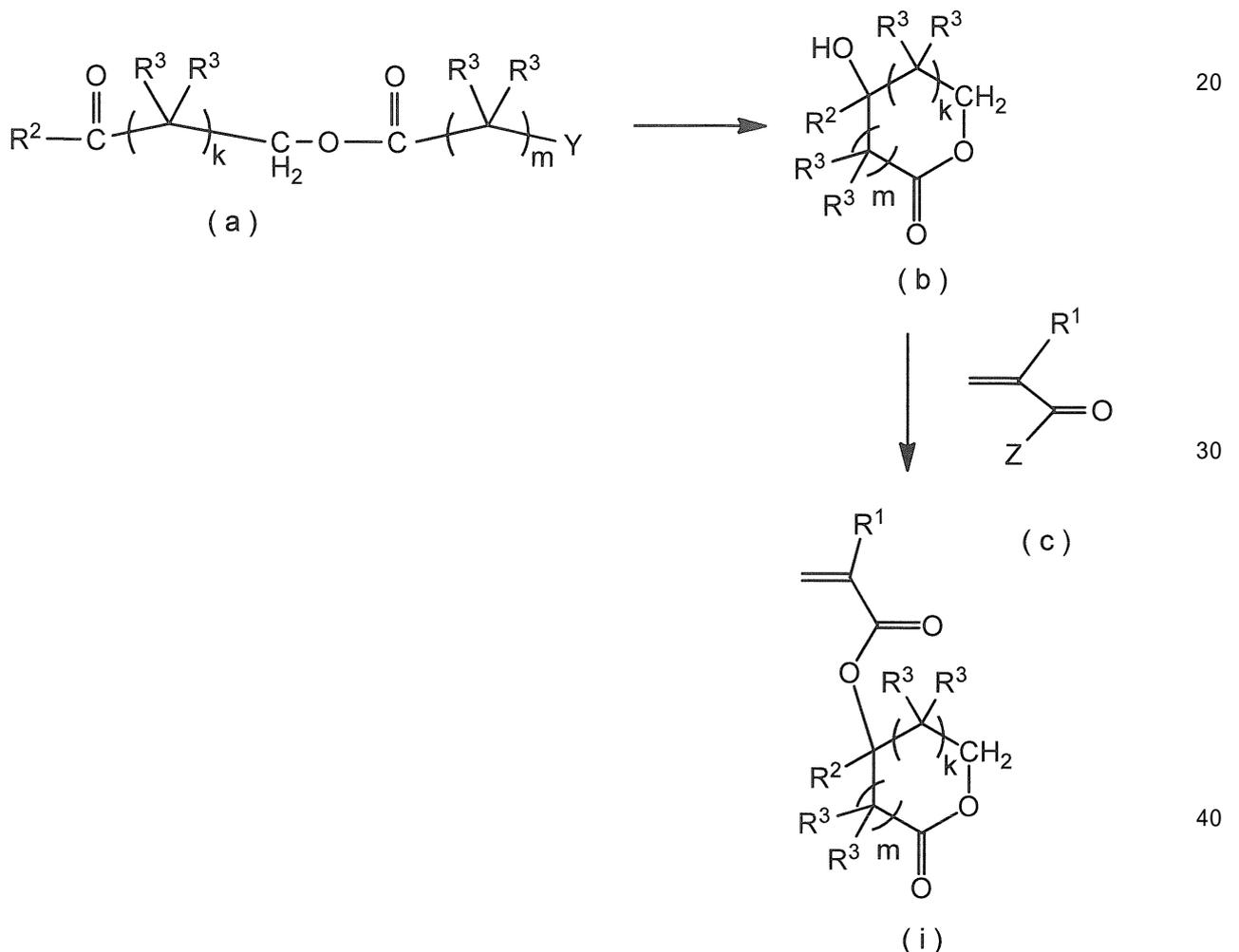
(A)下記式(a)で表される化合物の環化反応により、下記式(b)で表される化合物を得る工程、及び

(B)(A)工程で得られる下記式(b)で表される化合物と、下記式(c)で表される化合物とを反応させる工程を有する。

この製造方法によれば、下記式(a)で表される化合物から、下記スキームに従い、化合物(i)を簡便かつ収率よく製造することができる。

【0044】

【化9】



【0045】

上記スキーム中、R¹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。R²は、炭素数1~10の1価の炭化水素基である。R³は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~20の1価の炭化水素基である。複数のR³は、同一でも異なってもよい。但し、少なくとも一つのR³が、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。kは、0~4の整数である。mは、0~4の整数である。但し、1 ≤ k + m ≤ 4を

10

20

30

40

50

満たす。Yは、ハロゲン原子である。Zは、ハロゲン原子、-OH又は-OCOR'である。R'は、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。

【0046】

上記式(a)で表されるハロケトン化合物を、金属亜鉛存在下、テトラヒドロフラン等の溶媒中で環化反応させることにより、上記式(b)で表されるヒドロキシラクトン化合物が得られる。次いで、この得られたヒドロキシラクトン化合物と、上記式(c)で表される(メタ)アクリル酸ハロゲン化物等とを、トリエチルアミン等の塩基存在下、アセトニトリル等の溶媒中で反応させることにより、化合物(i)が生成する。この反応液を濃縮後、分液操作、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィーなど適切に処理することにより、化合物(i)を単離することができる。

10

【0047】

上記Yで表さ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、ヨウ素原子等が挙げられる。これらの中で、反応収率を高める観点から、塩素原子、臭素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。

【0048】

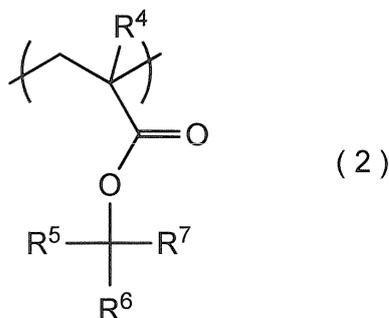
[構造単位(II)]

構造単位(II)は、下記式(2)で表される構造単位である。構造単位(II)の-CR⁵R⁶R⁷で表される基は、酸解離性基である。「酸解離性基」とは、カルボキシ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。当該フォトレジスト組成物は、[A]重合体が構造単位(II)を有することで、感度及び解像性を向上し、結果として、EL性能、LWR性能、CDU性能及びトップロス抑制性を向上させることができる。

20

【0049】

【化10】



30

【0050】

上記式(2)中、R⁴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。R⁵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。R⁶及びR⁷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。

40

【0051】

上記R⁴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。

【0052】

上記R⁵、R⁶及びR⁷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。

【0053】

50

上記 R^4 、 R^5 及び R^6 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、

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。

【0054】

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表す炭素数 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；

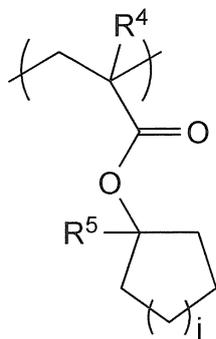
ノルボルナン構造、アダマンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等の多環のシクロアルカン構造等が挙げられる。

【0055】

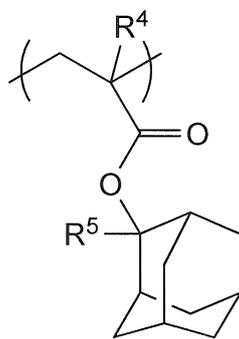
構造単位 (II) としては、下記式 (2-1) ~ (2-4) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (II-1) ~ (II-4)」ともいう) が好ましい。

【0056】

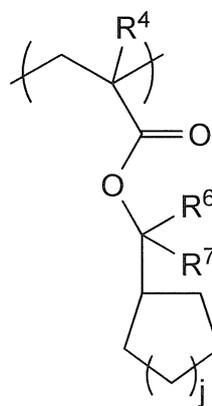
【化11】



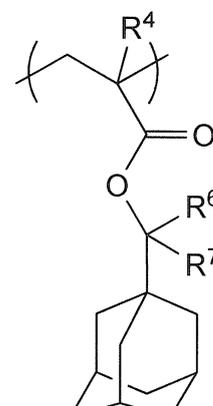
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

【0057】

上記式 (2-1) ~ (2-4) 中、 R^4 ~ R^9 は、上記式 (2) と同義である。i 及び j は、それぞれ独立して、1 ~ 4 の整数である。

【0058】

構造単位 (II-1) ~ (II-4) 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。

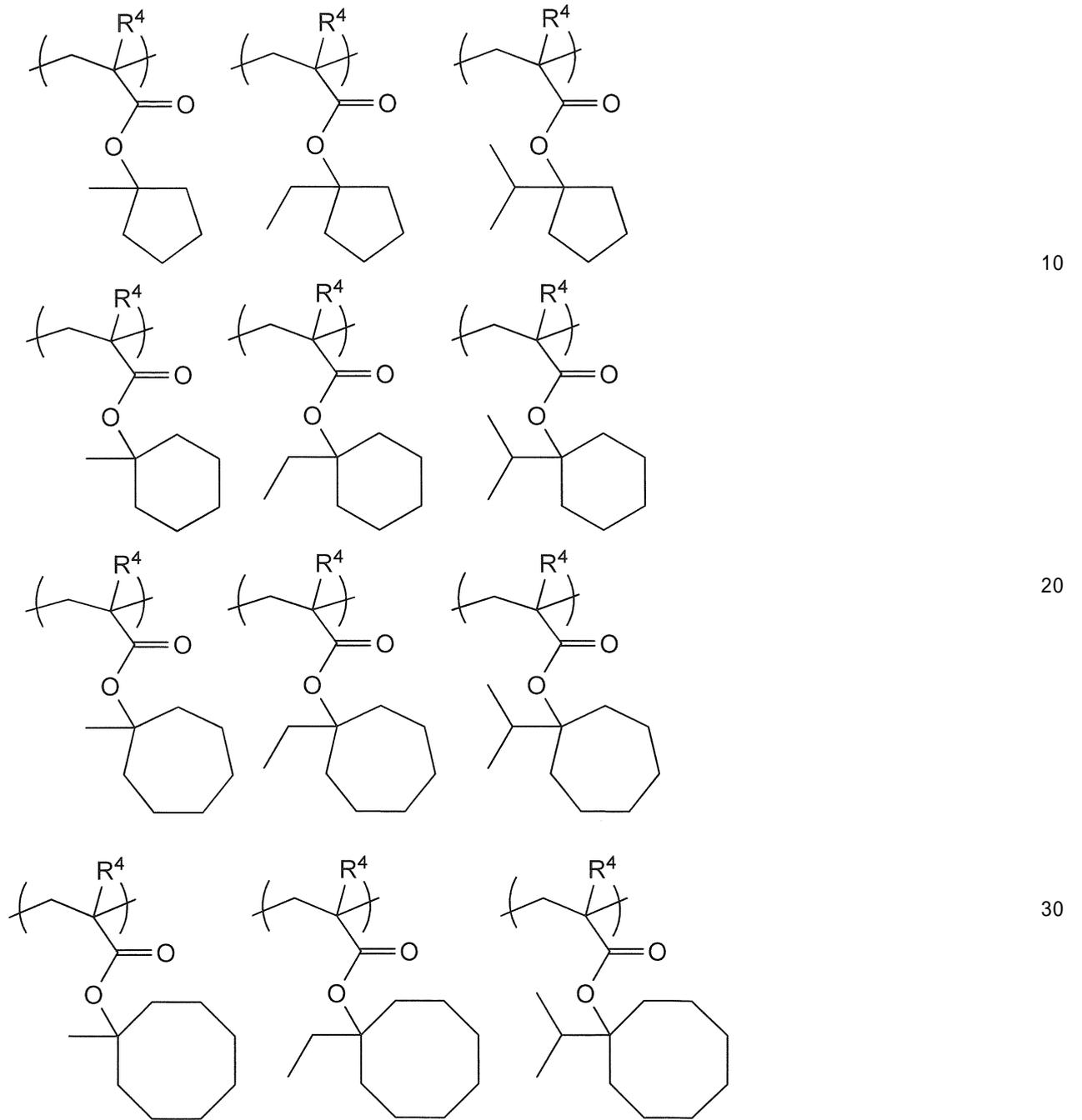
【0059】

10

20

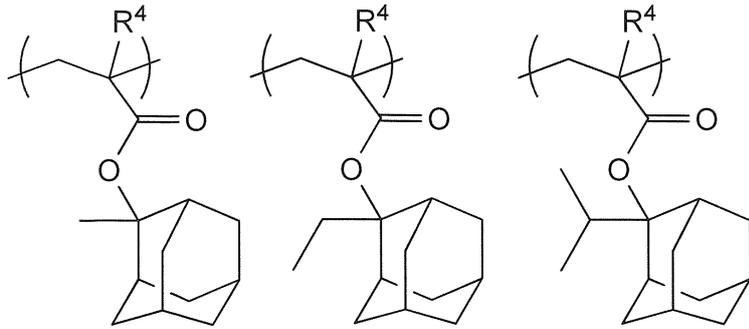
30

【化 1 2】

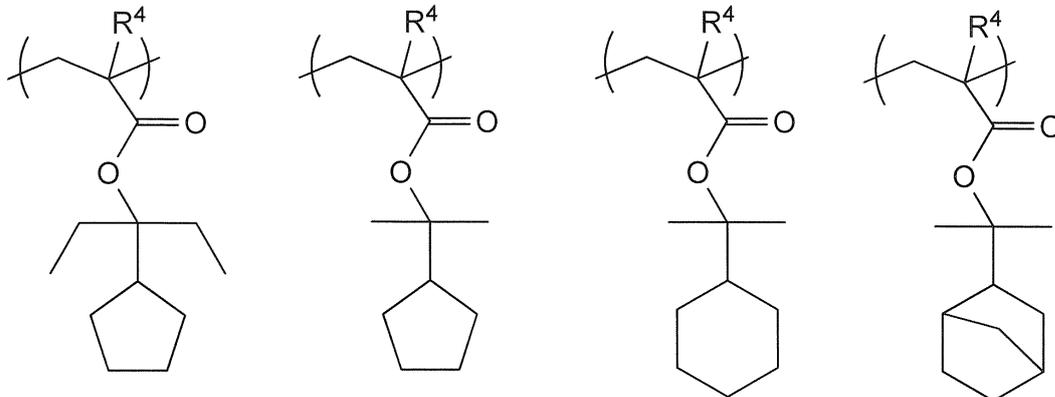


【 0 0 6 0 】

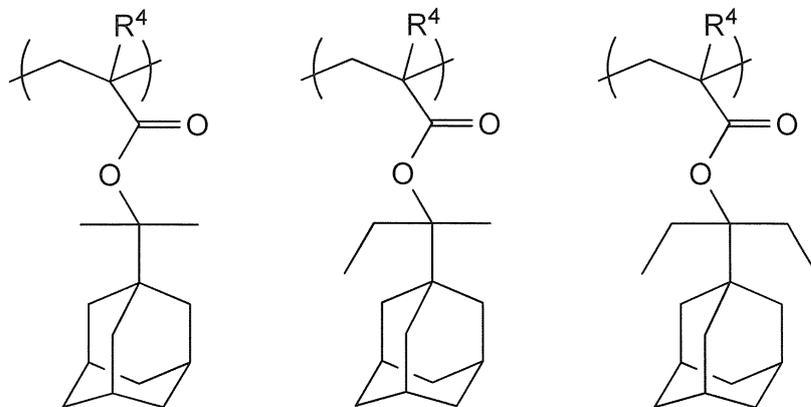
【化13】



10



20



30

【0061】

上記式中、 R^4 は、上記式(2)と同義である。

【0062】

構造単位(II)としては、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-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、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位が好ましい。

40

【0063】

構造単位(II)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、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%がさらに好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物の感度及び解像性がより向上し、結果として、EL性能、LWR性能、CDU性能及びトップロス抑制性が向上する。上記含有割合が上記下限未満だと、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。上記含有割合が上記上限を超えると、レジストパターンの基板への密着性が低下する場合がある。

【0064】

50

[構造単位 (I I I)]

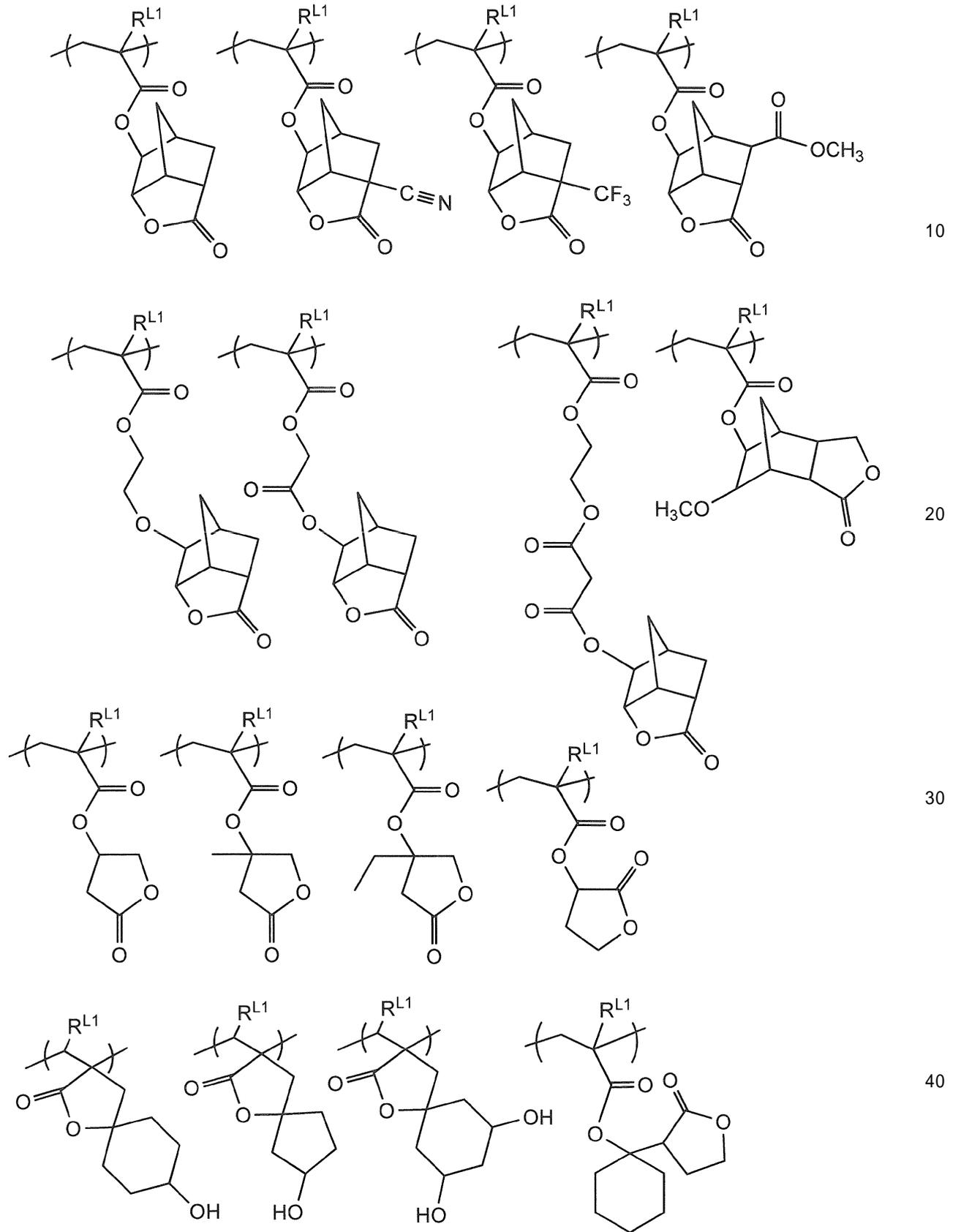
構造単位 (I I I) は、構造単位 (I) 以外の構造単位であってラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む構造単位である。[A] 重合体は、構造単位 (I) に加えて、構造単位 (I I I) をさらに有することで、現像液への溶解性をさらに調整することができ、その結果、当該フォトレジスト組成物の E L 性能、L W R 性能、C D U 性能及びトップロス抑制性を向上させることができる。また、当該フォトレジスト組成物から形成されるレジストパターンと基板との密着性を向上させることができる。

【 0 0 6 5 】

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

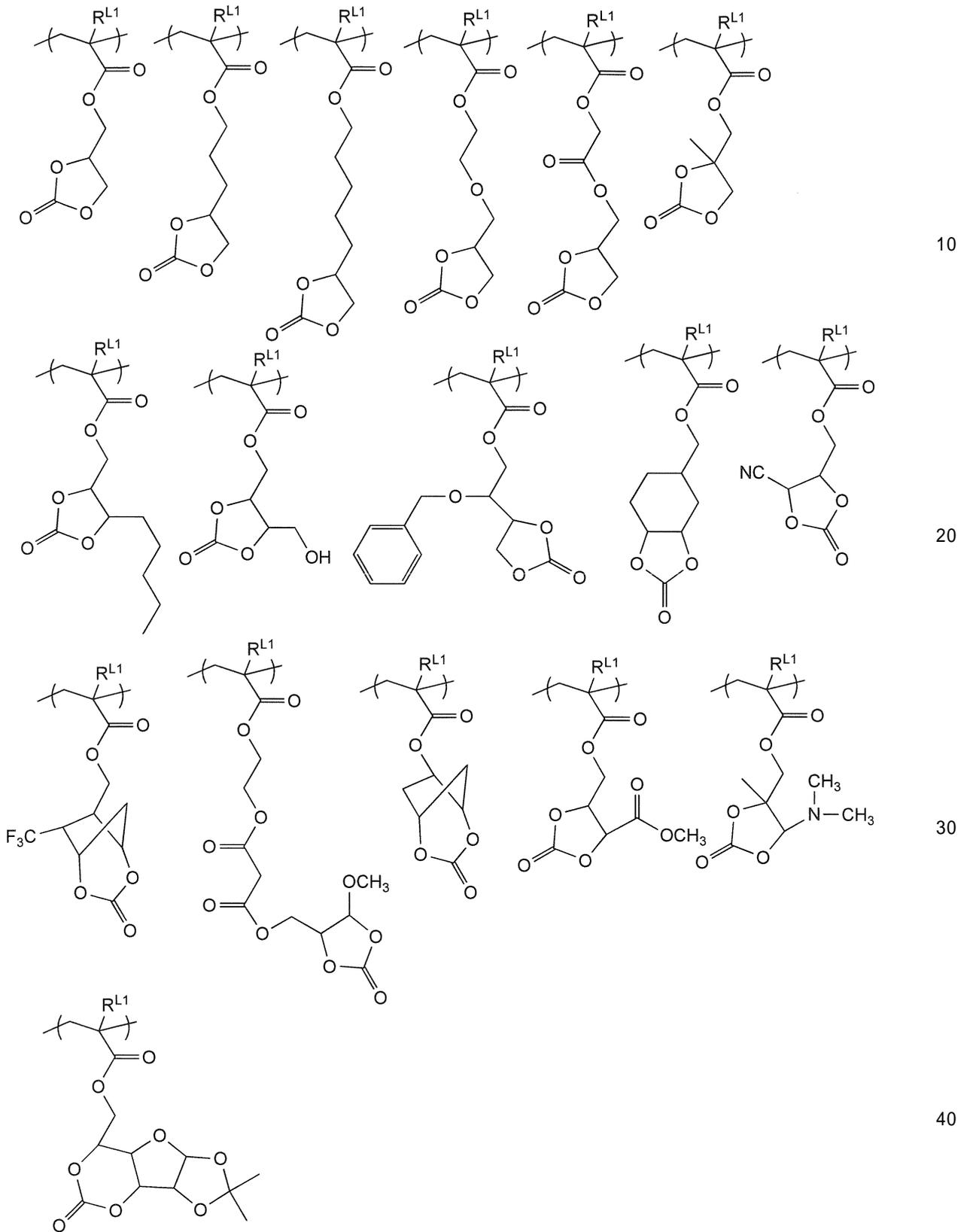
【 0 0 6 6 】

【化14】



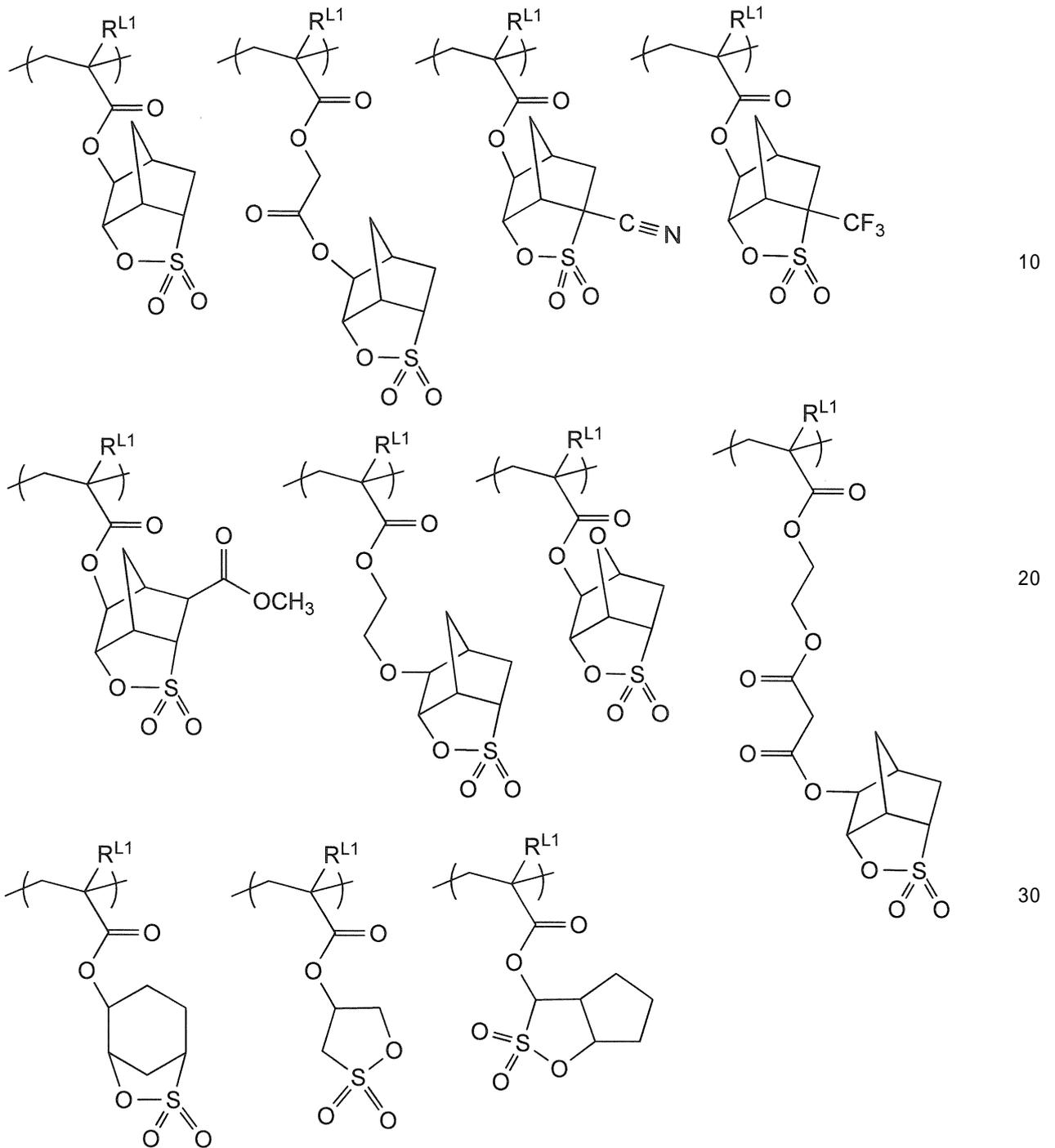
【0067】

【化 1 5】



【 0 0 6 8 】

【化16】



【0069】

上記式中、 R^{L1} 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

【0070】

構造単位(III)としては、これらの中で、ノルボルナンラクトン構造を含む構造単位、 β -ブチロラクトン構造を含む構造単位、エチレンカーボネート構造を含む構造単位、ノルボルナンスル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-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、 β -ブチロラクトン-イル-1,1-シクロヘキサンジイル(メタ)アクリレートに由来する構造単位、1,4-ジメチル- β -ブチロラクトン-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位、1,2-ジメチル- β -ブチロラクトン-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位、 β -ブチロラクトン-イル(メ

50

タ) アクリレートに由来する構造単位、エチレンカーボネート - イルメチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、ノルボルナンスルトン - イル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、ノルボルナンスルトン - イルオキシカルボニルメチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位がより好ましい。

【 0 0 7 1 】

構造単位 (I I I) 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、 0 モル % ~ 7 0 モル % が好ましく、 1 5 モル % ~ 6 5 モル % がより好ましく、 2 5 モル % ~ 5 5 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、当該フォトレジスト組成物から形成されるレジストパターンの基板への密着性をより向上させることができる。上記含有割合が上記下限未満だと、当該フォトレジスト組成物から形成されるレ

10

【 0 0 7 2 】

[その他の構造単位]

[A] 重合体は、上記構造単位 (I) ~ (I I I) 以外のその他の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位としては、例えば、ヒドロキシ基を含む構造単位等が挙げられる。

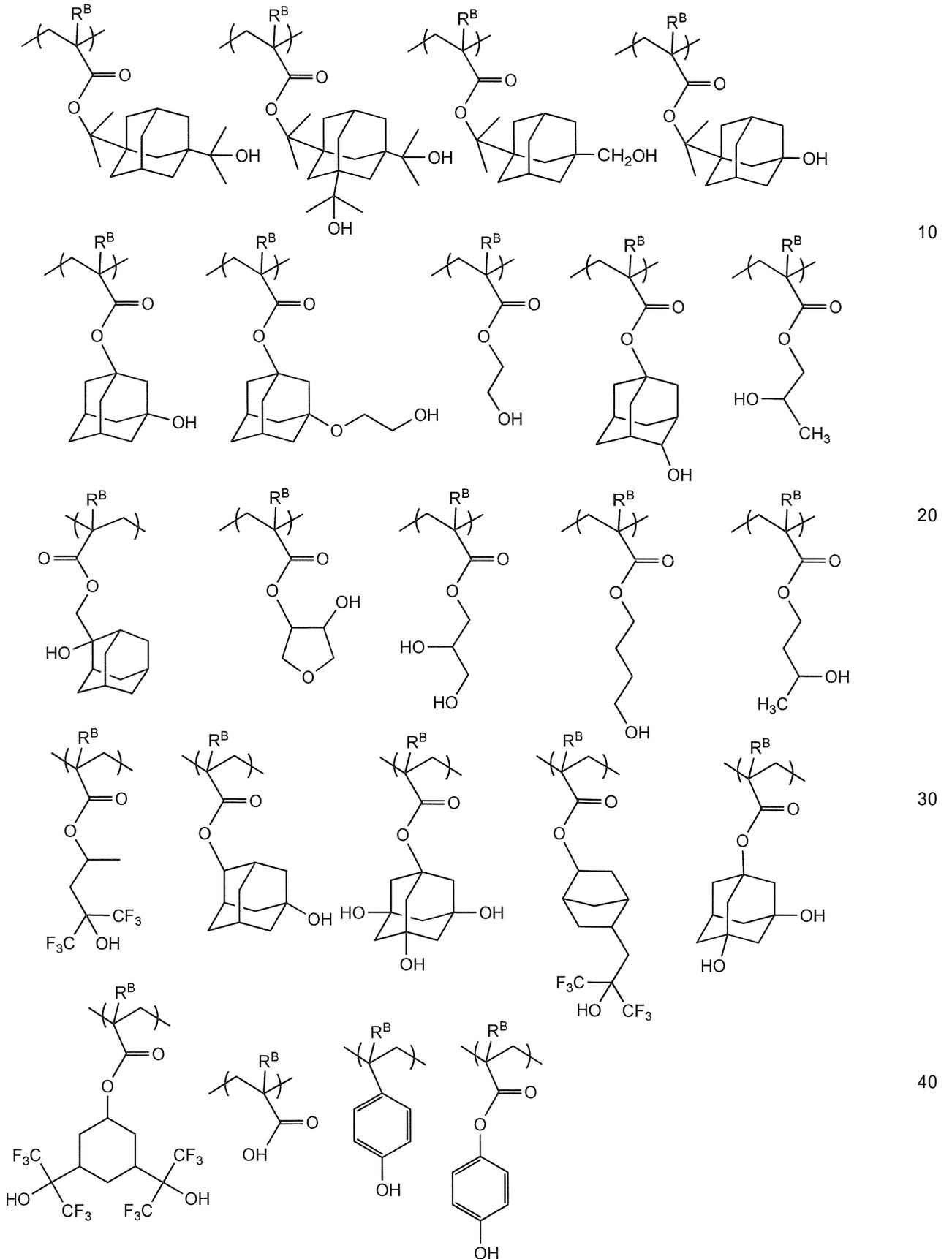
【 0 0 7 3 】

上記ヒドロキシ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。

20

【 0 0 7 4 】

【化17】



【0075】

上記式中、 R^B 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。

【0076】

上記ヒドロキシ基を含む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、30モル%以下が好ましく、20モル%以下が好ましく、3モル%～15モル%がさらに好ましい。上記含有割合が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。

【0077】

[A]重合体は、上記構造単位以外にもその他の構造単位を有してもよい。上記その他の構造単位の含有割合としては、20モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましい。

【0078】

[A]重合体の含有量としては、当該フォトレジスト組成物の全固形分中、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、85質量%以上がさらに好ましい。

10

【0079】

< [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。

【0080】

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シド、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシ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。

20

【0081】

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；

30

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

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

アセトン、ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；

テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの重合に使用される溶媒は、1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

【0082】

40

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

【0083】

[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、当該フォトレジスト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

50

性が低下する場合がある。

【 0 0 8 4 】

[A] 重合体の G P C によるポリスチレン換算数平均分子量 (M n) に対する M w の比 (M w / M n) は、通常、1 以上 5 以下であり、1 以上 3 以下が好ましく、1 以上 2 以下がさらに好ましい。

【 0 0 8 5 】

本明細書における重合体の M w 及び M n 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 (G P C) を用いて測定される値である。

G P C カラム : G 2 0 0 0 H X L 2 本、G 3 0 0 0 H X L 1 本、G 4 0 0 0 H X L 1 本 (以上、東ソー製)

カラム温度 : 4 0

溶出溶媒 : テトラヒドロフラン (和光純薬工業製)

流速 : 1 . 0 m L / 分

試料濃度 : 1 . 0 質量 %

試料注入量 : 1 0 0 μ L

検出器 : 示差屈折計

標準物質 : 単分散ポリスチレン

【 0 0 8 6 】

< [B] 酸発生体 >

[B] 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] 重合体の有機溶媒を含有する現像液への溶解性が低下するため、当該フォトレジスト組成物から、ネガ型のレジストパターンを形成することができる、当該フォトレジスト組成物における [B] 酸発生体の含有形態としては、後述するような低分子化合物の形態 (以下、適宜「 [B] 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酸発生基の形態でも、これらの両方の形態でもよい。

【 0 0 8 7 】

[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。

【 0 0 8 8 】

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。

【 0 0 8 9 】

スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4 - メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、4 - メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、4

10

20

30

40

50

-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルホスホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-6-(1-アダマンタンカルボニルキシ)-ヘキサ-1-スルホネート等が挙げられる。

【0090】

テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、1-(6-n-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(6-n-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(6-n-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(6-n-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

【0091】

ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-t-プチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-プチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-プチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-プチルフェニル)ヨードニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-プチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

【0092】

N-スルホニルオキシイミド化合物としては、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰])ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2

10

20

30

40

50

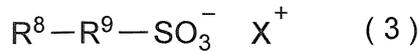
． 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド等を挙げることができる。

【 0 0 9 3 】

[B] 酸発生剤としては、下記式 (3) で表される酸発生剤が好ましい。 [B] 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、当該フォトリソ組成物の E L 性能、 L W R 性能、 C D U 性能及びトップロス抑制性を向上させることができる。

【 0 0 9 4 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 9 5 】

上記式 (3) 中、 R^8 は、環員数 7 以上の脂環構造を含む 1 価の基又は環員数 7 以上の脂肪族複素環構造を含む 1 価の基である。 R^9 は、炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルカンジイル基である。 X^+ は、1 価の光分解性オニウムカチオンである。

【 0 0 9 6 】

R^8 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。

【 0 0 9 7 】

上記 R^8 で表される環員数 7 以上の脂環構造を含む 1 価の基としては、例えば、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；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。

20

【 0 0 9 8 】

上記 R^8 で表される環員数 7 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、オキサン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、ジアザビシクロオクタン - 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。

30

【 0 0 9 9 】

R^8 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。

40

【 0 1 0 0 】

R^8 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 . 1³ . 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。

【 0 1 0 1 】

上記 R^9 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

50

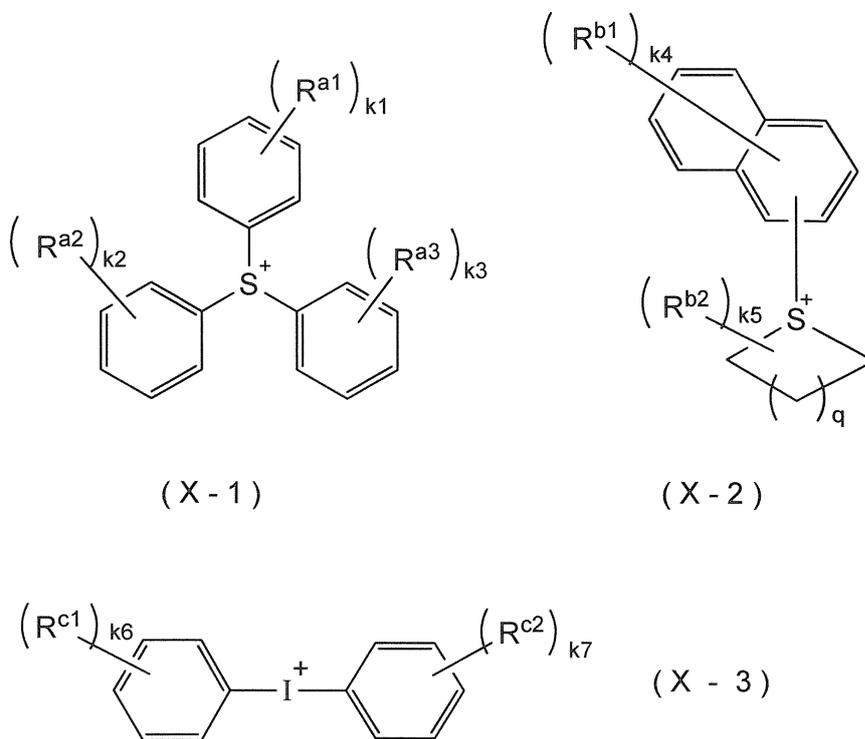
ルカンジイル基が好ましく、 SO_3^- 基に隣接する炭素原子に2個のフッ素原子が結合しているフッ素化アルカンジイル基がより好ましく、1,1-ジフルオロメタンジイル基、1,1-ジフルオロエタンジイル基、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-1,2-プロパンジイル基、1,1,2,2-テトラフルオロエタンジイル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロパンジイル基、1,1,2,2-テトラフルオロヘキサンジイル基がさらに好ましい。

【0102】

上記 X^+ で表される1価の光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、この光分解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価の光分解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等の元素を含む放射線分解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ェ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、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ェニウムカチオン、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。

【0103】

【化19】



【0104】

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、 $-\text{OSO}_2-\text{R}^P$ 若しくは $-\text{SO}_2-\text{R}^Q$ であるか、又はこれらの基のうちの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。 $k1$ 、 $k2$ 及び $k3$ は、それぞれ独立して0~5の整数である。 R^{a1} ~ 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} ~ R^{a3} 並びに R^P 及び R^Q はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

上記式(X-2)中、 R^{b1} は、置換若しくは非置換の炭素数1~8の直鎖状若しくはは

10

20

30

40

50

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^{b 1} が複数の場合、複数の R^{b 1} は同一でも異なってもよく、また、複数の R^{b 1} 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^{b 2} 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^{b 2} が複数の場合、複数の R^{b 2} は同一でも異なってもよく、また、複数の R^{b 2} 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^{c 1} 及び R^{c 2} 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、-OSO₂-R^R 若しくは -SO₂-R^S であるか、又はこれらの基のうちの 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^{c 1}、R^{c 2}、R^R 及び R^S がそれぞれ複数の場合、複数の R^{c 1}、R^{c 2}、R^R 及び R^S はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0105】

上記 R^{a 1} ~ R^{a 3}、R^{b 1}、R^{b 2}、R^{c 1} 及び R^{c 2} 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-ブチル基等が挙げられる。

上記 R^{a 1} ~ R^{a 3}、R^{b 1}、R^{b 2}、R^{c 1} 及び R^{c 2} 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^{a 1} ~ R^{a 3}、R^{c 1} 及び R^{c 2} 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^{b 1} 及び R^{b 2} 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。

【0106】

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。

【0107】

上記 R^{a 1} ~ R^{a 3}、R^{b 1}、R^{b 2}、R^{c 1} 及び R^{c 2} 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、-OSO₂-R["]、-SO₂-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。

【0108】

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。

【0109】

10

20

30

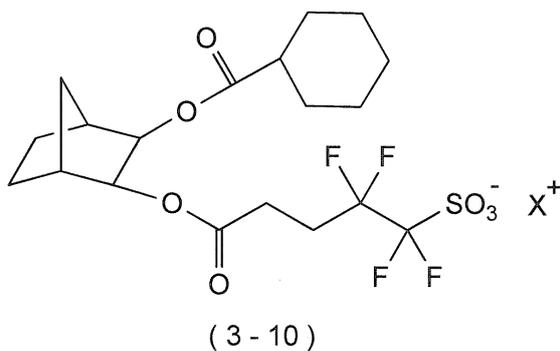
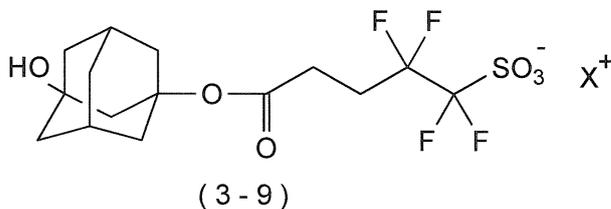
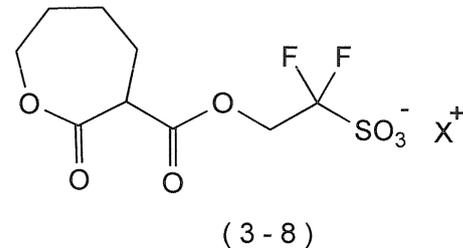
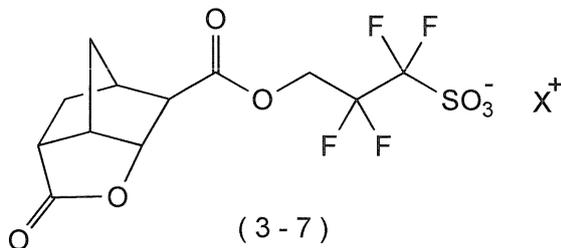
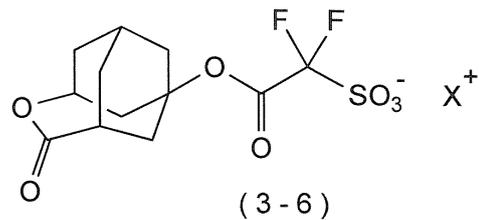
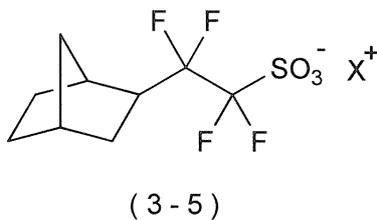
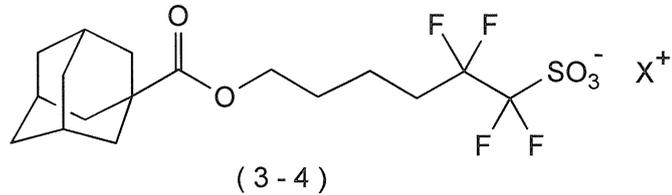
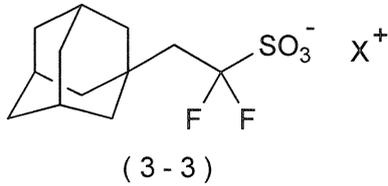
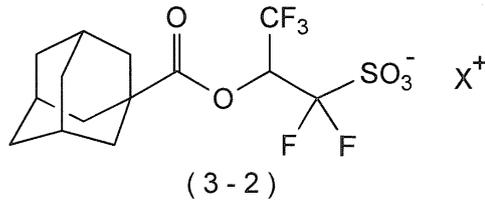
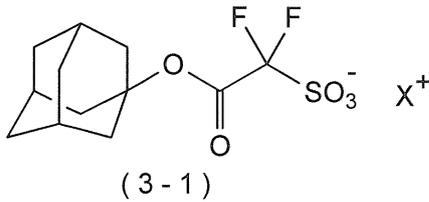
40

50

上記式(3)で表される酸発生剤としては、例えば、下記式(3-1)~(3-10)で表される化合物(以下、「化合物(3-1)~(3-10)」ともいう)等が挙げられる。

【0110】

【化20】



【0111】

[B] 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(3-1)~(3-4)、(3-6)、(3-9)、(3-10)がさらに好ましく、化合物(3-1)~(3-3)

10

20

30

40

50

) が特に好ましい。

【 0 1 1 2 】

[B] 酸発生体の含有量としては、[B] 酸発生体が [B] 酸発生剤の場合、当該フォトレジスト組成物の感度及び現像性を確保する観点から、[A] 重合体 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部以上 3 0 質量部以下が好ましく、0 . 5 質量部以上 2 0 質量部以下がより好ましく、1 質量部以上 1 5 質量部以下がさらに好ましい。[B] 酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物の感度及び現像性が向上する。[B] 酸発生体は、1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【 0 1 1 3 】

< [C] 酸拡散制御体 >

当該フォトレジスト組成物は、必要に応じて、[C] 酸拡散制御体を含ってもよい。

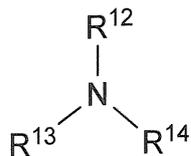
[C] 酸拡散制御体は、露光により [B] 酸発生体から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏し、得られるフォトレジスト組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上すると共に、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れたフォトレジスト組成物が得られる。[C] 酸拡散制御体の当該フォトレジスト組成物における含有形態としては、遊離の化合物（以下、適宜「[C] 酸拡散制御剤」という）の形態でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これ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

【 0 1 1 4 】

[C] 酸拡散制御剤としては、例えば、下記式 (4) 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 (I I) 」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 (I I I) 」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。

【 0 1 1 5 】

【 化 2 1 】



【 0 1 1 6 】

上記式 (4) 中、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} 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、アリアル基又はアラルキル基である。

【 0 1 1 7 】

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。

【 0 1 1 8 】

含窒素化合物 (I I) 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。

【 0 1 1 9 】

含窒素化合物 (I I I) としては、例えば、ポリエチレンジアミン、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。

【 0 1 2 0 】

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

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0121】

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。

【0122】

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。

【0123】

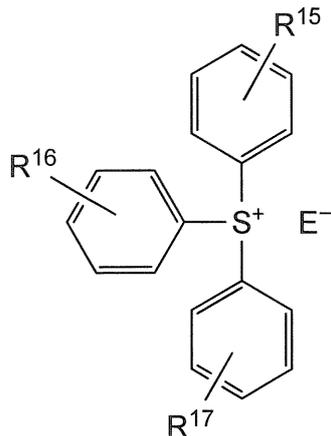
また上記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。このような酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルピペリジン、N-t-ブトキシカルボニルイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-(t-ブトキシカルボニル)-2-フェニルベンズイミダゾール、N-(t-ブトキシカルボニル)ジ-n-オクチルアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-t-アミ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。

【0124】

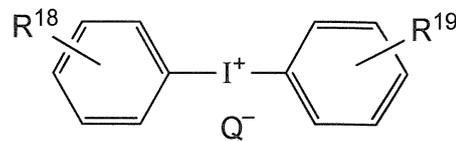
また、[C]酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基としては、例えば、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物等が挙げられる。オニウム塩化合物としては、例えば、下記式(5-1)で表されるスルホニウム塩化合物、下記式(5-2)で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

【0125】

【化22】



(5-1)



(5-2)

【0126】

上記式(5-1)及び式(5-2)中、 $R^{15} \sim R^{19}$ 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(5-3)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。

【0127】

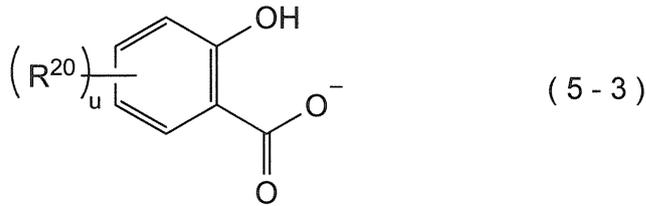
10

20

30

40

【化23】



【0128】

上記式(5-3)中、 R^{20} 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。

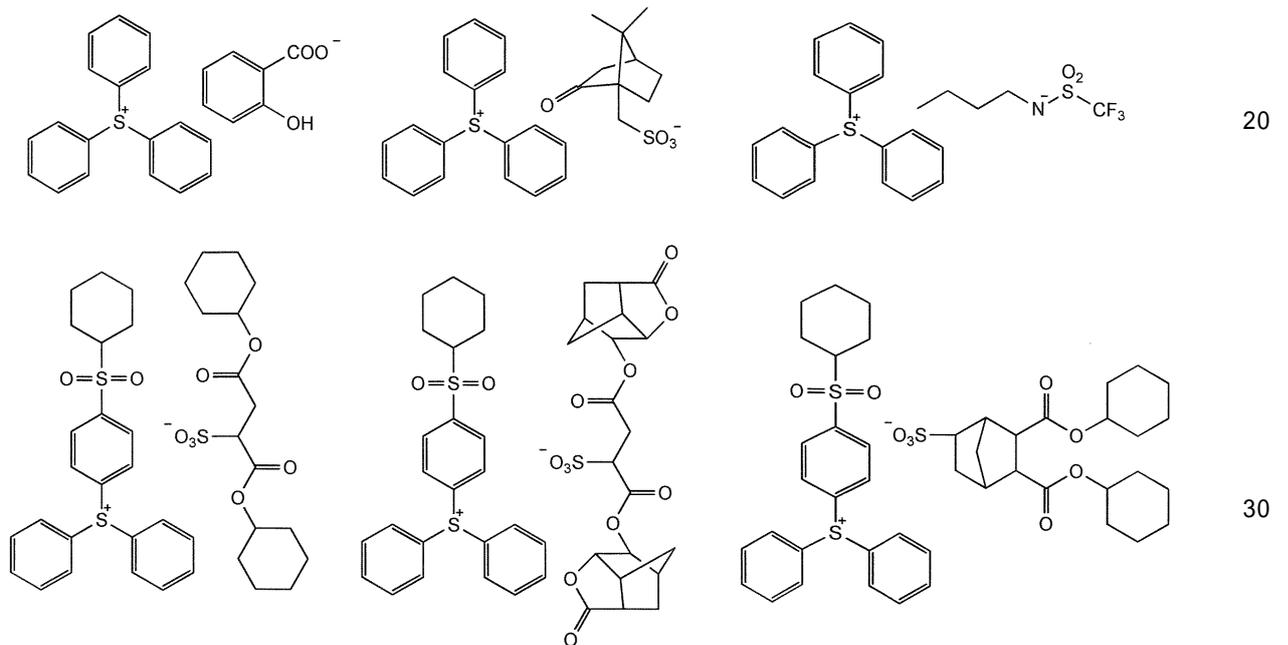
10

【0129】

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。

【0130】

【化24】



【0131】

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く、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特に好ましい。

【0132】

40

[C]酸拡散制御体の含有量としては、[C]酸拡散制御体が[C]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。[C]酸拡散制御剤の含有量が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物の感度が低下する場合がある。

【0133】

<[D]重合体>

[D]重合体は、フッ素原子含有重合体である([A]重合体に該当するものを除く)。当該フォトレジスト組成物が、[D]重合体を含有することで、レジスト膜を形成した際に、膜中の含フッ素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

50

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〔D〕重合体の撥水性的特徴により、レジスト被膜と液浸媒体との前進接触角が所望の範囲に制御でき、バ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。このように当該フォトレジスト組成物が〔D〕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被膜を形成することができる。

【0134】

〔D〕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、当該フォトレジスト組成物中の〔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。〔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。

10

【0135】

〔D〕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。〔D〕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}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。

【0136】

〔D〕重合体としては、下記構造単位（Da）及び構造単位（Db）からなる群より選ばれた少なくとも1種を有することが好ましい。〔D〕重合体は、構造単位（Da）及び構造単位（Db）をそれぞれ1種又は2種以上有していてもよい。

20

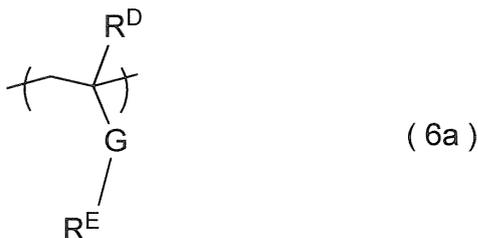
【0137】

〔構造単位（Da）〕

構造単位（Da）は、下記式（6a）で表される構造単位である。〔D〕重合体は、構造単位（Da）を有することでフッ素原子含有率を調整することができる。

【0138】

【化25】



30

【0139】

上記式（6a）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、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 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。

40

【0140】

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。

【0141】

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

50

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。

【0142】

上記構造単位 (Da) 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, 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, 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。

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。

【0143】

構造単位 (Da) の含有割合としては、[D] 重合体を構成する全構造単位に対して、5モル% ~ 95モル%が好ましく、10モル% ~ 90モル%がより好ましく、30モル% ~ 85モル%がさらに好ましい。このような含有割合にすることによって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。

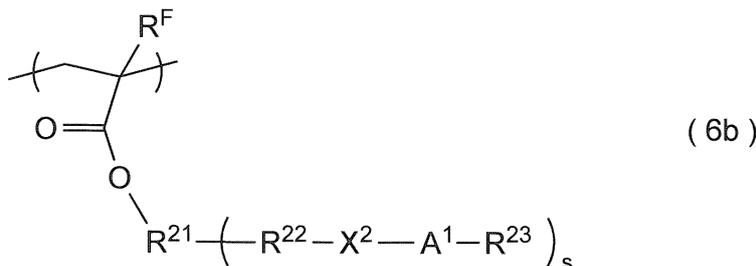
【0144】

[構造単位 (Db)]

構造単位 (Db) は、下記式 (6b) で表される構造単位である。[D] 重合体は、構造単位 (Db) を有することで疎水性が上がるため、当該フォトレジスト組成物から形成されたレジスト膜表面の動的接触角をさらに向上させることができる。

【0145】

【化26】



【0146】

上記式 (6b) 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^{21} は、炭素数 1 ~ 20 の (s + 1) 価の炭化水素基であり、 R^{21} の R^{22} 側の末端に

10

20

30

40

50

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^{22} 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^{21} に結合する結合部位を示す。 R^{23} 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^{22} 、 X^2 、 A^1 及び R^{23} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0147】

上記 R^{23} が水素原子である場合には、[D]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。

【0148】

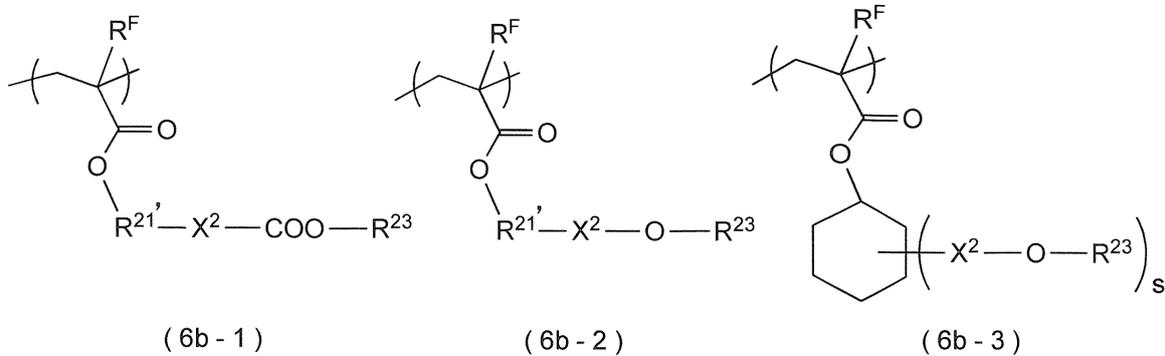
上記 R^{23} で表される1価の有機基としては、例えば、酸解離性基、アルカリ解離性基又は置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基等が挙げられる。

【0149】

上記構造単位(Db)としては、例えば、下記式(6b-1)~(6b-3)で表される構造単位等が挙げられる。

【0150】

【化27】



【0151】

上記式(6b-1)~(6b-3)中、 $R^{21'}$ 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^{23} 及び s は、上記式(6b)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^{23} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0152】

上記構造単位(6b)の含有割合としては、[D]重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%~90モル%が好ましく、5モル%~85モル%がより好ましく、10モル%~80モル%がさらに好ましい。このような含有割合にすることによって、当該フォトレジスト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向上させることができる。

【0153】

[構造単位(Dc)]

[D]重合体は、上記構造単位(Da)及び(Db)以外にも、酸解離性基を含む構造単位(以下、「構造単位(Dc)」ともいう。)を有してもよい(但し、構造単位(Db)に該当するものを除く)。[D]重合体が構造単位(Dc)を有することで、得られるレジストパターンの形状がより良好になる。構造単位(Dc)としては、上述した[A]重合体における構造単位(II)等が挙げられる。

【0154】

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

10

20

30

40

50

、5モル%～90モル%が好ましく、10モル%～70モル%がより好ましく、15モル%～60モル%がさらに好ましく、15モル%～50モル%が特に好ましい。構造単位(Dc)の含有割合が上記下限未満だと、レジストパターンにおける現像欠陥の発生を十分に抑制できない場合がある。構造単位(Dc)の含有割合が上記上限を超えると、得られるレジスト膜表面の疎水性が低下する場合がある。

【0155】

[他の構造単位]

また、[D]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、上述した[A]重合体における構造単位(III)等が挙げられる。

10

【0156】

上記他の構造単位の含有割合としては、[D]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、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。

【0157】

当該フォトレジスト組成物における[D]重合体の含有量としては、[A]重合体の100質量部に対して、0～20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。[D]重合体の含有量が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。

20

【0158】

<[E]溶媒>

当該フォトレジスト組成物は、通常、[E]溶媒を含有する。[E]溶媒は、少なくとも[A]重合体、[B]酸発生体及び所望により含有される[C]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。

【0159】

[E]溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系有機溶媒、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。

30

【0160】

アルコール系溶媒としては、例えば、

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

40

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

50

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール部分エーテル系溶媒等が挙げられる。

10

【0161】

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（メチルフェニルエーテル）等の芳香環含有エーテル系溶媒等が挙げられる。

【0162】

ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、ブタノン、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-iso-ブチルケトン、2-ヘプタノン（メチル-n-ペンチルケトン）、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-iso-ブチルケトン、トリメチルノナン等の鎖状ケトン系溶媒；

20

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。

【0163】

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。

30

【0164】

エステル系溶媒としては、例えば、

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸iso-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸i-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル等の酢酸エステル系溶媒；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエ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アセテート系溶媒；

40

-ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系溶媒；

ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；

50

ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *iso*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。

【0165】

炭化水素系溶媒としては、例えば

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

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*iso*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*iso*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*iso*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0166】

これらの中で、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アセテート系溶媒、環状ケトン系溶媒、ラクトン系溶媒がより好ましく、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、 ϵ -ブチロラクトンがさらに好ましい。当該フォトレジスト組成物は、[E]溶媒を1種又は2種以上含有してもよい。

【0167】

<その他の任意成分>

当該フォトレジスト組成物は、上記[A]~[E]以外にも、その他の任意成分を含有してもよい。上記その他の任意成分としては、例えば、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。

【0168】

(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ンエーテル、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、KP341(信越化学工業製)、ポリフロ-No.75、同No.95(以上、共栄社化学製)、エフトップEF301、同EF303、同EF352(以上、トーケムプロダクツ製)、メガファックF171、同F173(以上、DIC製)、フロラードFC430、同FC431(以上、住友スリーエム製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(以上、旭硝子工業製)等が挙げられる。当該フォトレジスト組成物における界面活性剤の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して通常2質量部以下である。

【0169】

(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。

【0170】

脂環式骨格含有化合物としては、例えば

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

デオキシコール酸 *t*-ブチル、デオキシコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、デオ

10

20

30

40

50

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 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカン、2 - ヒドロキシ - 9 - メトキシカルボニル - 5 - オキソ - 4 - オキサ - トリシクロ [4 . 2 . 1 . 0 ³ . 7] ノナン等が挙げられる。当該フォトレジスト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。

【 0 1 7 1 】

(増感剤)

増感剤は、[B] 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、当該フォトレジスト組成物の「みかけの感度」を向上させる効果を奏する。

【 0 1 7 2 】

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。当該フォトレジスト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。

【 0 1 7 3 】

< フォトレジスト組成物の調製方法 >

当該フォトレジスト組成物は、例えば、[A] 重合体、[B] 酸発生体、[C] 酸拡散制御剤、必要に応じて含有される任意成分及び [E] 溶媒を所定の割合で混合することにより調製できる。当該フォトレジスト組成物は、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。当該フォトレジスト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 1 7 4 】

< 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、

- (1) 当該フォトレジスト組成物を用い、レジスト膜を形成する工程、
- (2) 上記レジスト膜を露光する工程、及び
- (3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程

を有する。

【 0 1 7 5 】

当該レジストパターン形成方法によれば、上述の当該フォトレジスト組成物を用いているので、広い E L を発揮しつつ、L W R 及び C D U が小さく、トップロスが小さい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 7 6 】

[(1) 工程]

(1) 工程では、当該フォトレジスト組成物を用い、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 - 1 2 4 5 2 号公報や特開昭 5 9 - 9 3 4 4 8 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 (P B) を行ってもよい。P B 温度としては、通常 6 0 ~ 1 4 0 であり、8 0 ~ 1 2 0 が好ましい。P B 時間としては、通常 5 秒 ~ 6 0 0 秒であり、1 0 秒 ~ 3 0 0 秒が好ましい。形成されるレジスト膜の膜厚としては、1 0 n m ~ 1 , 0 0 0 n m が好ましく、1 0 n m ~ 5 0 0 n m がより好ましい。

【 0 1 7 7 】

10

20

30

40

50

液浸露光を行う場合で、当該フォトレジスト組成物が撥水性重合体添加剤を含有していない場合等には、上記形成したレジスト膜上に、液浸液とレジスト膜との直接の接触を避ける目的で、液浸液に不溶性の液浸用保護膜を設けてもよい。液浸用保護膜としては、(3)工程の前に溶媒により剥離する溶媒剥離型保護膜(例えば特開2006-227632号公報参照)、(3)工程の現像と同時に剥離する現像液剥離型保護膜(例えばWO2005-069076号公報、WO2006-035790号公報参照)のいずれを用いてもよい。但し、スループットの観点からは、現像液剥離型液浸用保護膜を用いることが好ましい。

【0178】

[(2)工程]

(2)工程では、(1)工程で形成されたレジスト膜に、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)露光光を照射し、露光する。露光光としては、目的とするパターン線の線幅に応じて、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、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、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)、電子線がより好ましく、ArFエキシマレーザー光、電子線がさらに好ましい。

【0179】

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。

【0180】

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[B]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。

【0181】

[(3)工程]

(3)工程では、(2)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。

【0182】

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、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。

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

10

20

30

40

50

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、上述のフォトレジスト組成物の[E]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。

【0183】

10

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の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サ法)等が挙げられる。

【0184】

<重合体>

当該重合体は、上記式(1)で表される構造単位(I)を有する重合体である。当該重合体は、上述の性質を有するので、当該フォトレジスト組成物の重合体成分として好適に用いることができ、これを含有するフォトレジスト組成物は、EL性能、LWR性能、CDU性能及びトップロス抑制性に優れる。

20

【0185】

<化合物>

当該化合物は、上記式(i)で表される化合物である。当該化合物は、上述の性質を有するので、当該重合体の原料単量体として好適に用いることができる。

【0186】

<化合物の製造方法>

当該化合物の製造方法は、

(A)上記式(a)で表される化合物の環化反応により、上記式(b)で表される化合物を得る工程、及び

30

(B)(A)工程で得られる上記式(b)で表される化合物と、上記式(c)で表される化合物とを反応させる工程

を有する上記式(i)で表される化合物の製造方法である。

当該化合物の製造方法によれば当該化合物を簡便かつ収率よく製造することができる。

【0187】

当該重合体、当該化合物及び当該化合物の製造方法については、上記[A]重合体の項で説明している。

【実施例】

【0188】

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。

40

【0189】

[Mw及びMn]

重合体のMw及びMnは、GPCにより、下記条件で測定した。

GPCカラム：G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本(以上、東ソー製)

カラム温度：40

溶出溶媒：テトラヒドロフラン(和光純薬工業製)

流速：1.0mL/分

試料濃度：1.0質量%

50

試料注入量：100 μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

【0190】

[¹H-NMR分析及び¹³C-NMR分析]

化合物の¹H-NMR分析及び¹³C-NMR分析、重合体の各構成単位含有割合及びフッ素原子含有率を求めるための¹³C-NMR分析は、核磁気共鳴装置(JNM-ECX400、日本電子製)を使用して測定した。

【0191】

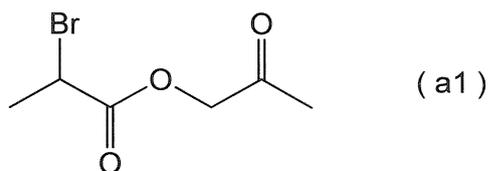
<化合物の製造>

[実施例1]

窒素置換した2,000 mLの3つ口フラスコに、2-ブロモプロピオン酸76.49 g、ジクロロメタン500 mLを加えて、氷浴にて0℃に冷却した。そこへ、オキサリルクロリド63.5 gを内温が上昇しないようにゆっくり滴下し、ジメチルホルムアミドを0.5 g滴下した。0℃で2時間攪拌し、GCにて2-ブロモプロピオン酸の消失を確認した。その後、ヒドロキシアセトン40.7 gをジクロロメタン200 mLに溶解した溶液を内温が上昇しないようにゆっくり滴下した後、トリエチルアミン55.7 gのジクロロメタン200 mL溶液を内温が上昇しないようにゆっくり滴下した。内温を0℃に維持したまま2時間攪拌し、TLCチェックにて反応の進行を確認後、超純水を500 gと飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を500 g加えて反応を停止した。分液操作により有機層を回収した。その有機層に0.1 N塩酸水溶液を500 mL加えてから分液操作により有機層を回収し、超純水にて2回洗浄し、エバポレーターにて減圧濃縮後し、粗生成物を回収した。粗生成物を減圧蒸留(95℃、1 mmHg)することにより、下記式(a1)で表される2-オキソプロピル2-ブロモプロパノエートを93.6 g得た(収率90%)。

【0192】

【化28】

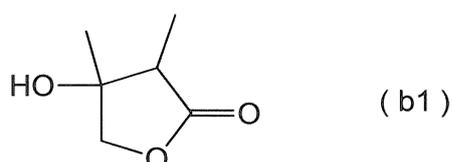


【0193】

窒素置換した2,000 mLの3つ口フラスコに、亜鉛粉末39.2 gとTHF400 mLを加え、攪拌することにより懸濁液とした。そこへ、トリメチルシリルクロリドを1.5 g加え、30分攪拌した。その後、オイルバスにて内温を65℃まで昇温し、そこへ上記合成した2-オキソプロピル2-ブロモプロパノエート83.6 gのTHF200 mL溶液を2時間かけて滴下した。TLCにて反応の進行を確認し、内温を23℃まで冷却し、1 N塩酸水溶液を500 mL加えて反応停止した。分液操作により有機層を回収し、エバポレーターにて減圧濃縮した。残渣をジクロロメタン300 gに溶解し、飽和食塩水200 mLを加えて分液操作により有機層を回収し、エバポレーターにて減圧濃縮して、下記式(b1)で表される4-ヒドロキシ-3,4-ジメチル-1-オキサ-2-オキソシクロペンタンの粗生成物を38.2 g得た(収率73%)。

【0194】

【化29】



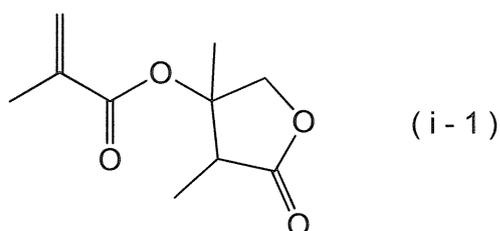
【0195】

窒素置換した500 mLの三口フラスコに、上記合成した4-ヒドロキシ-3,4-ジメチル-1-オキサ-2-オキソ-シクロペンタン26.0 gとアセトニトリル200 mLとを仕込み、氷浴にて内温を0 にした。そこへ、トリエチルアミン20.2 gを内温が上昇しないようにゆっくり滴下し、続いてメタクリロイルクロリド20.9 gを内温が上昇しないようにゆっくり滴下した。そこへ4-ジメチルアミノピリジンを0.1 g加え、内温を23 まで昇温し、2時間攪拌した。GCで反応の進行を確認し、1 N塩酸水溶液を100 mL加え、分液操作により有機層を回収した。回収した有機層をエバポレーターにて減圧濃縮し、残渣をジクロロメタン200 mLに溶解後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100 gを加えて分液操作により有機層を回収し、超純水で2回洗浄した。有機層をエバポレーターにて減圧濃縮し、回収した粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラ

10

【0196】

【化30】



20

【0197】

¹H-NMR分析データを以下に示す。

¹H-NMR (測定溶媒: CDCl₃、基準物質: テトラメチルシラン) : 6.09 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 4.56 (d, 1H), 4.41 (d, 1H), 2.96 (q, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.29 (d, 3H)

【0198】

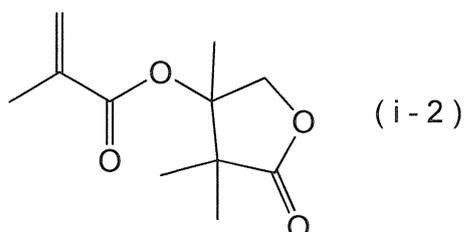
[実施例2]

実施例1において、出発原料として、2-ブロモプロピオン酸の代わりに、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸を用いた以外は、実施例1と同様にして、下記式(i-2)で表される化合物を製造した(収率49%)。

30

【0199】

【化31】



40

【0200】

¹H-NMR (測定溶媒: CDCl₃、基準物質: テトラメチルシラン) : 6.09 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 4.49 (d, 1H), 4.40 (d, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 1.24 (ds, 6H)。

【0201】

[実施例3]

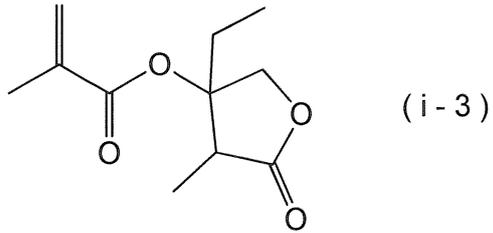
実施例1において、出発原料として、ヒドロキシアセトンの代わりに、1-ヒドロキシ-2-ブタノンを用いた以外は、実施例1と同様にして、下記式(i-3)で表される化

50

化合物を製造した (収率 56%)

【0202】

【化32】



10

【0203】

$^1\text{H-NMR}$ (測定溶媒: CDCl_3 、基準物質: テトラメチルシラン) : 6.09 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 4.57 (d, 1H), 4.42 (d, 1H), 2.90 (t, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.20 (m, 2H), 1.12 (t, 3H)。

【0204】

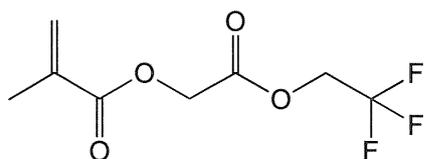
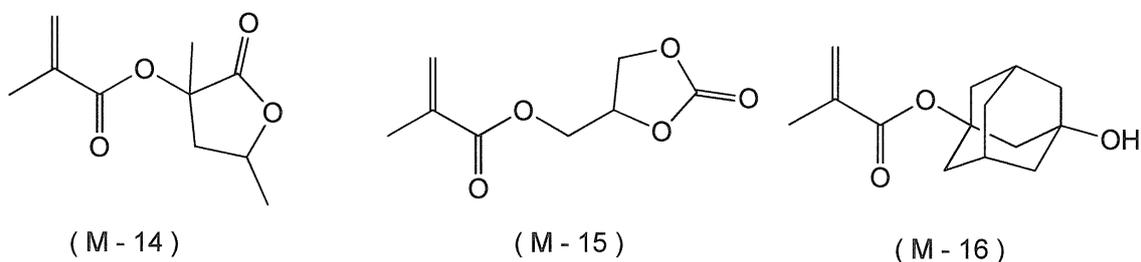
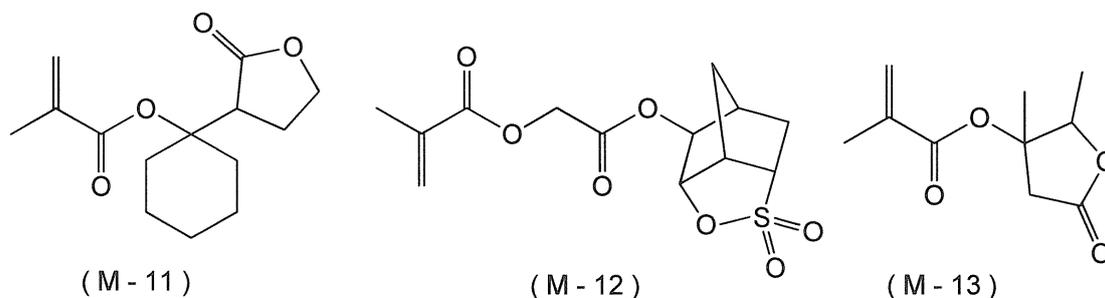
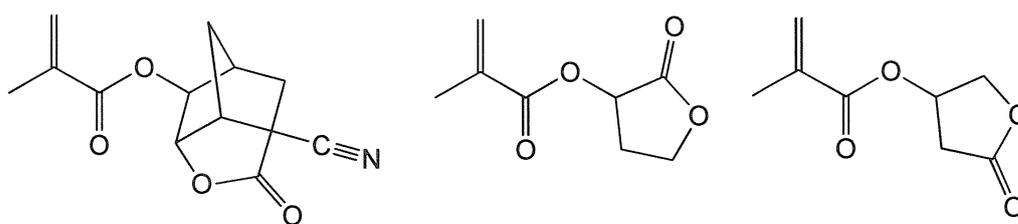
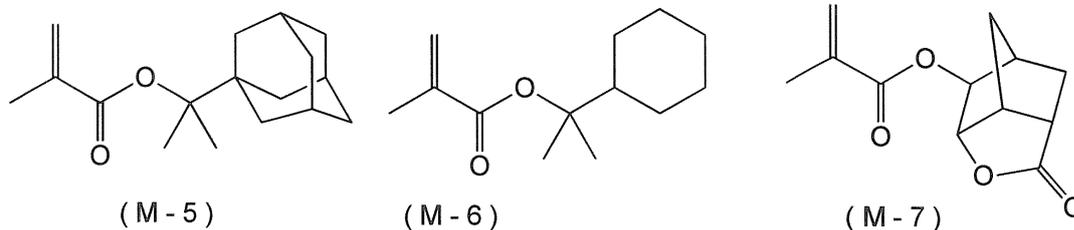
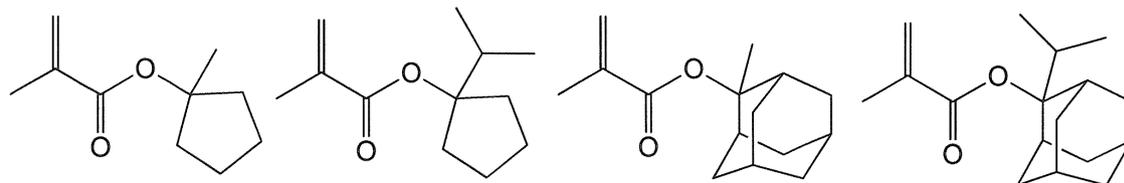
<重合体の合成>

[A] 重合体及び [D] 重合体の合成に用いた上記製造した化合物 (i) 以外の単量体を以下に示す。

【0205】

20

【化 3 3】



【 0 2 0 6 】

[[A] 重合体の合成]

[実施例 4]

上記製造した化合物 (i - 1) 8 . 1 1 g、化合物 (M - 1) 6 . 8 9 g、及びラジカ

10

20

30

40

50

ル重合開始剤としてのジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - イソブチロニトリル) 0 . 6 7 g を 2 - ブタノン 3 0 g に溶解し単量体溶液を調製にした。5 0 0 m L の三口フラスコに 2 - ブタノン 1 5 g を投入し、3 0 分窒素パージした後、反応釜を攪拌しながら 8 0 に加熱した。そこへ、上記調製した単量体溶液を 4 時間かけて滴下し、さらに滴下終了後、8 0 で 2 時間熟成した。重合終了後、重合反応液を水冷することにより 2 3 に冷却した。この重合反応液をエバポレーターで重合反応液の質量が 4 5 g になるまで減圧濃縮した。次に、濃縮した重合反応液を 3 0 0 g のメタノールへ投入し、再沈操作を行った。析出した重合体を含むスラリーを吸引濾過して、重合体を濾取し、得られた固形分をメタノールで 3 回洗浄した。得られた粉体を 6 0 で 1 5 時間真空乾燥し、白色粉体である重合体 (A - 1) を 1 2 . 3 g (収率 8 2 %) 得た。重合体 (A - 1) の M w は 6 , 6 0 0 、 M w / M n は 1 . 6 3 であった。また、¹³C - NMR 分析の結果、(i - 1) 及び (M - 1) に由来する構造単位の含有割合は、5 0 . 8 モル% 及び 4 9 . 2 モル% であった。

10

【 0 2 0 7 】

[実施例 5 ~ 1 2 及び合成例 1 ~ 5]

下記表 1 に示す種類及び使用量の各単量体を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、重合体 (A - 2) ~ (A - 9) 及び重合体 (C A - 1) ~ (C A - 5) を合成した。なお、使用する単量体の合計質量は 1 5 g とした。表 1 中の「 - 」は、該当する単量体を用いなかったことを示す。これらの重合体の各構造単位の含有割合、収率 (%) 、M w 及び M w / M n 比を、表 1 に合わせて示す。

【 0 2 0 8 】

20

【 表 1 】

	[A]成分	構造単位(I)			構造単位(II)			構造単位(III)			その他の構造単位			収率 (%)	Mw	Mw /Mn
		単量体種類	使用量 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	単量体種類	使用量 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	単量体種類	使用量 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	単量体種類	使用量 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)			
実施例4	A-1	i-1	50	50.8	M-1	50	49.2	-	-	-	-	-	-	79	6,600	1.63
実施例5	A-2	i-1	50	51.9	M-3	50	48.1	-	-	-	-	-	-	88	6,500	1.60
実施例6	A-3	i-1	30	30.9	M-6	40	38.2	M-7	30	30.9	-	-	-	80	7,100	1.62
実施例7	A-4	i-2	15	15.5	M-1	40	39.1	M-9	45	45.4	-	-	-	81	7,800	1.69
実施例8	A-5	i-1	20	21.7	M-1	35	34.8	M-10	40	39.4	-	-	-	89	6,900	1.58
実施例9	A-6	i-3	50	51.0	M-5	5	4.1	M-2	50	49.0	-	-	-	77	6,700	1.60
実施例10	A-7	i-1	30	30.2	M-1	40	39.8	M-8	20	20.9	-	-	-	79	6,300	1.66
実施例11	A-8	i-1	30	30.6	M-4	10	9.1	M-11	30	28.9	M-16	10	20.4	79	7,300	1.63
実施例12	A-9	i-1	30	30.9	M-1	30	29.4	M-12	30	30.1	-	-	-	89	7,000	1.59
合成例1	CA-1	-	-	-	M-1	50	49.5	M-15	10	9.6	-	-	-	83	6,900	1.62
合成例2	CA-2	-	-	-	M-1	40	39.1	M-7	50	50.5	-	-	-	83	8,000	1.62
合成例3	CA-3	-	-	-	M-1	40	39.1	M-9	60	60.9	-	-	-	85	6,300	1.67
合成例4	CA-4	-	-	-	M-1	50	47.9	M-10	60	60.9	-	-	-	79	7,400	1.61
合成例5	CA-5	-	-	-	M-1	40	48.8	M-13	50	52.1	M-14	40	51.2	81	7,400	1.63

【 0 2 0 9 】

[[D] 重合体の合成]

[合成例 6]

上記化合物 (M - 1 7) 1 6 . 2 3 g (8 0 モル %) 及び化合物 (M - 6) 3 . 7 7 g (2 0 モル %) を 3 0 g の 2 - ブタノンに溶解し、さらに、重合開始剤としてのジメチル

10

20

30

40

50

2, 2'-アゾビスイソブチレート 0.74 g を溶解させて単量体溶液を調製した。10 g の 2-ブタノンを入れた 300 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 °C に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗にて 4 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 °C 以下に冷却した。この重合反応液を 500 mL 分液漏斗に移液した後、150 g の n-ヘキサンを用いてこの重合反応液を均一に希釈し、600 g のメタノールを投入して混合し、次いで、30 g の蒸留水を投入してさらに攪拌した後、30 分静置した。その後、下層を回収し、溶媒置換を行うことにより、重合体 (D-1) の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とした (収率 60%)。重合体 (D-1) の Mw は、6,600 であり、Mw/Mn は 1.50 であった。¹³C-NMR 分析の結果、化合物 (M-17) に由来する構造単位及び化合物 (M-6) に由来する構造単位の含有割合は、それぞれ 80.5 モル% 及び 19.5 モル% であった。

10

【0210】

< フォトレジスト組成物の調製 >

フォトレジスト組成物の調製に用いた各成分を以下に示す。

【0211】

[[B] 酸発生剤]

各構造式を下記に示す。

B-1: 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

20

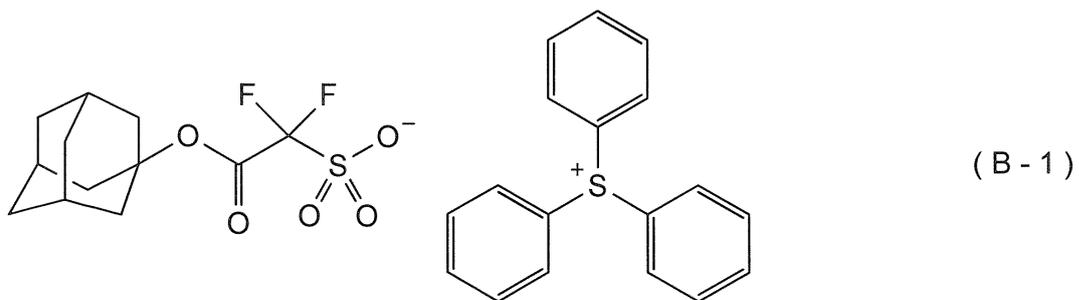
B-2: トリフェニルスルホニウム 2-(アダマンタン-1-イルカルボニルオキシ)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン-1-スルホネート

B-3: 4-プトキシナフタレン-1-イルテトラヒドロチオフェ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

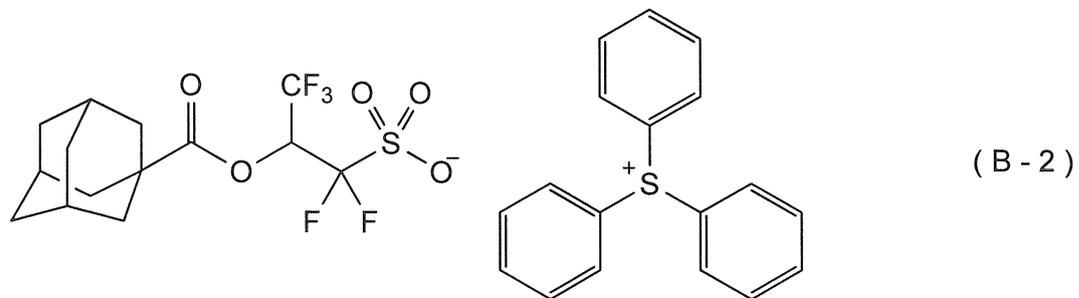
B-4: トリフェニルスルホニウム 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート

【0212】

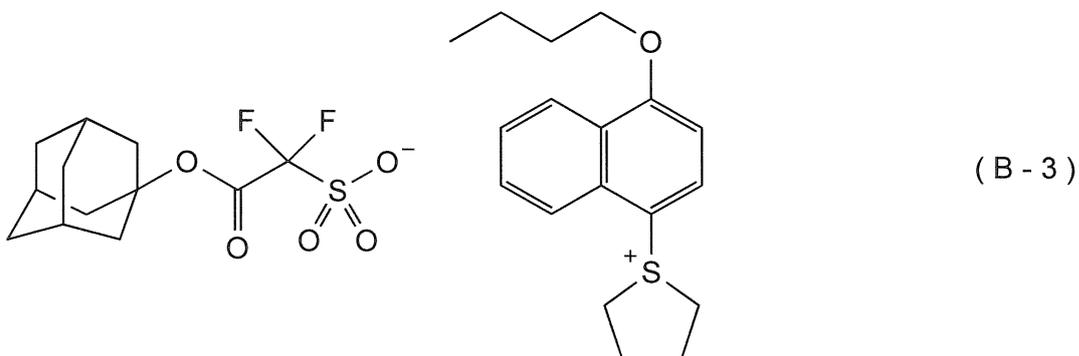
【化 3 4】



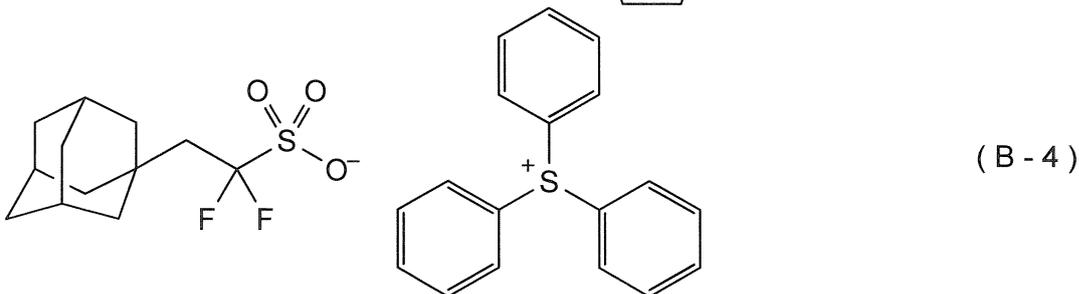
10



20



30



【 0 2 1 3 】

[[C] 酸拡散制御剤]

各構造式を下記に示す。

C - 1 : トリフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート

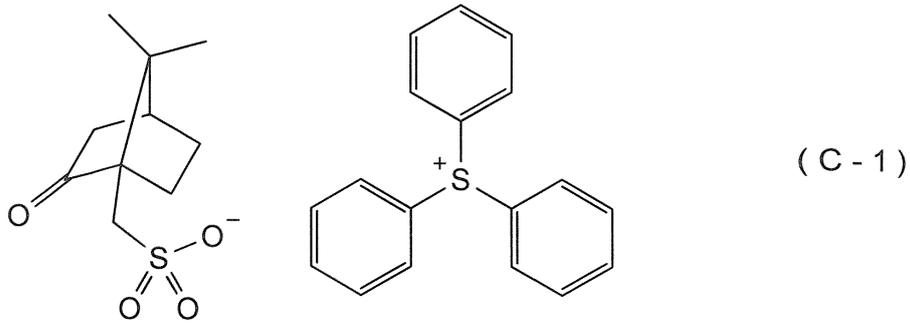
C - 2 : N - (ウンデカン - 1 - イルカルボニルオキシエチル) モルホリン

C - 3 : N - (t - アミルオキシカルボニル) - 4 - ヒドロキシピペリジン

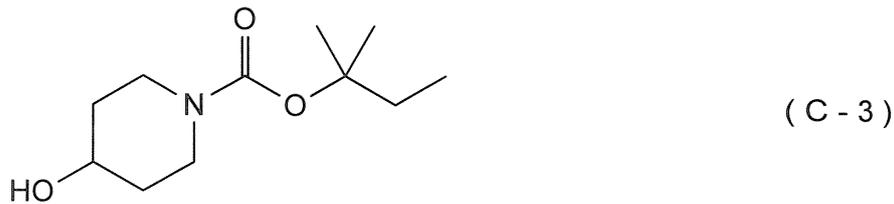
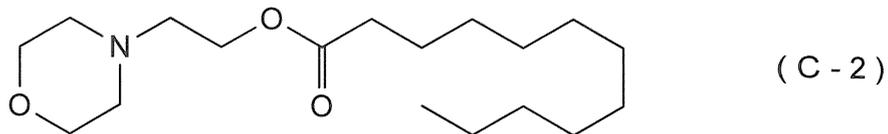
40

【 0 2 1 4 】

【化 3 5】



10



20

【0215】

[[E] 溶媒]

E-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

E-2: シクロヘキサノン

E-3: -ブチロラクトン

【0216】

[実施例13]

[A] 重合体としての(A-1) 100質量部、[B] 酸発生剤としての(B-1) 4.5質量部、[C] 酸拡散制御剤としての(C-1) 8.7質量部、[D] 重合体としての(D-1) 5質量部、並びに[E] 溶媒としての(E-1) 1,981質量部、(E-2) 849質量部及び(E-3) 100質量部を混合し、フォトレジスト組成物(J-1)を調製した。

30

【0217】

[実施例14~24及び比較例1~5]

下記表2に示す種類及び含有量の各成分を用いた以外は実施例13と同様にしてフォトレジスト組成物(J-2)~(J-12)及び(CJ-1)~(CJ-5)を調製した。

【0218】

【 表 2 】

	フォト レジスト 組成物	[A]成分		[B]酸発生剤		[C]酸拡散制御剤		[D]重合体		[E]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13	J-1	A-1	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例14	J-2	A-1	100	B-4	5.3	C-1	7.2	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,969/844/100
実施例15	J-3	A-1	100	B-1/B-3	4.1/1.2	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例16	J-4	A-1	100	B-3	10.5	C-2/C-3	0.54/0.37	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,943/833/100
実施例17	J-5	A-2	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例18	J-6	A-3	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例19	J-7	A-4	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例20	J-8	A-5	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例21	J-9	A-6	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例22	J-10	A-7	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例23	J-11	A-8	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
実施例24	J-12	A-9	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
比較例1	CJ-1	CA-1	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
比較例2	CJ-2	CA-2	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
比較例3	CJ-3	CA-3	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
比較例4	CJ-4	CA-4	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100
比較例5	CJ-5	CA-5	100	B-1	4.5	C-1	8.7	D-1	5	E-1/E-2/E-3	1,981/849/100

10

20

30

40

【 0 2 1 9 】

< レジストパターンの形成 >

12インチのシリコンウェハ表面に、スピンコーター（CLEAN TRACK ACT12、東京エレクトロン製）を使用して、下層反射防止膜形成用組成物（ARC66、ブルワーサイエンス製）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、上記スピンコーターを使用して各フォトレジスト組成物を塗布し、100 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、ArFエキシマレーザー液浸露光装置（NSR-S610C、NIKON製）を用い、N

50

A = 1.3、ダイポール（シグマ0.977/0.782）の光学条件にて、41nmラインアンドスペース（1L/1S）のレジストパターン形成用のマスクパターンを介して露光した。露光後、下記表3に示すPEB温度で60秒間PEBを行った。その後、2.38質量%TMAH水溶液を用い、23で30秒間パドル現像を行い、次いで、超純水を用いて7秒間リンスし、その後、2,000rpm、15秒間振り切りでスピンドライすることにより、41nmラインアンドスペース（1L/1S）のレジストパターンを形成した。

【0220】

<評価>

上記形成したレジストパターンについて、下記方法に従って測定することにより、各フォトレジスト組成物を評価した。なお、レジストパターンの測長には走査型電子顕微鏡（CG-4000、日立ハイテクノロジーズ製）を用いた。

【0221】

[感度]

上記レジストパターンの形成において、41nmラインアンドスペース（1L/1S）のレジストパターンを形成する露光量を最適露光量（Eop）として求め、これを感度（ mJ/cm^2 ）とした。感度は、 $40mJ/cm^2$ 以下の場合は「良好」と、 $40mJ/cm^2$ を超える場合は「不良」と評価できる。

【0222】

[EL性能]

41nmラインアンドスペース（1L/1S）のレジストパターン形成用のマスクパターンを用いた場合に解像されるパターン寸法が、マスクの設計寸法の $\pm 10\%$ 以内となる場合の露光量の範囲の上記Eopに対する割合をEL（露光余裕度）性能（%）とした。EL性能は、その値が大きいほど、露光量変化に対するパターンニング性能の変化量が小さく良好である。EL性能は、 17% 以上の場合は「良好」と、 17% 未満の場合は「不良」と評価できる。

【0223】

[LWR性能]

上記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。線幅のばらつきを計500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、ラインのがたつきが小さく良好である。LWR性能は、 $3.0nm$ 以下の場合は「良好」と、 3.0 を超える場合は「不良」と評価できる。

【0224】

[CDU性能]

上記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。400nmの範囲で線幅を20点測定し、その平均値を任意のポイントで計500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CDU性能（nm）とした。CDU性能は、その値が小さいほど、長周期での線幅のばらつきが小さく良好である。CDU性能は、 $1.5nm$ 以下の場合は「良好」と、 $1.5nm$ を超え $2.0nm$ 以下の場合は「やや良好」と、 $2.0nm$ を超える場合は「不良」と評価できる。

【0225】

[トップロス抑制性]

上記形成した41nmラインアンドスペース（1L/1S）のパターンの高さを断面SEM（S4800、日立ハイテクノロジーズ製）を用いて測定した。このパターンの高さをトップロス抑制性の指標とした。トップロス抑制性は、パターンの高さがレジスト膜の膜厚に近いほど、トップロスが小さく、パターンの矩形性が良好である。トップロス抑制性は、パターンの高さが $84nm$ 以上の場合は「良好」と、 $84nm$ 未満の場合は「不良」と評価できる。

【0226】

10

20

30

40

50

表 3 に、評価結果として各測定値を示す。

【 0 2 2 7 】

【表 3】

	フォト レジスト 組成物	PEB温度 (°C)	Eop (mJ/cm ²)	EL性能 (%)	LWR性能 (nm)	CDU性能 (nm)	トップロス 抑制性 (nm)
実施例13	J-1	100	32.9	21.9	2.5	1.1	85
実施例14	J-2	105	28.1	20.5	2.6	1.2	84
実施例15	J-3	100	31.2	21.0	2.5	1.2	84
実施例16	J-4	100	32.9	21.3	2.7	1.3	83
実施例17	J-5	105	31.4	17.6	2.9	1.4	87
実施例18	J-6	100	32.0	20.4	2.8	1.2	84
実施例19	J-7	100	29.8	21.1	2.4	1.3	84
実施例20	J-8	100	34.1	22.5	2.7	1.1	86
実施例21	J-9	95	30.5	22.0	2.6	1.2	84
実施例22	J-10	100	28.1	18.0	2.9	1.2	84
実施例23	J-11	105	31.9	20.9	2.4	1.2	85
実施例24	J-12	105	31.8	20.0	2.6	1.2	86
比較例1	CJ-1	110	28.1	15.5	4.1	2.2	84
比較例2	CJ-2	100	29.2	18.0	2.9	2.2	79
比較例3	CJ-3	95	28.0	17.9	2.9	1.7	77
比較例4	CJ-4	105	30.1	16.0	3.6	2.1	84
比較例5	CJ-5	105	30.7	15.7	3.8	2.1	83

10

20

【 0 2 2 8 】

表 3 の結果から明らかなように、実施例のフォトレジスト組成物によれば、広い EL を発揮しつつ、LWR 及び CDU が小さく、トップロスが小さい微細なレジストパターンを形成することができる。これに対し、比較例のフォトレジスト組成物では EL、LWR 及び CDU の各性能は不十分であり、トップロス抑制性についても不十分なものがあつた。

【産業上の利用可能性】

30

【 0 2 2 9 】

本発明のフォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法によれば、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成において、広い EL を発揮しつつ、LWR 及び CDU が小さく、トップロスが小さいレジストパターンを形成することができる。従って、当該フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法は、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。

フロントページの続き

- (74)代理人 100154472
弁理士 新庄 孝
- (74)代理人 100184697
弁理士 川端 和也
- (72)発明者 浅野 裕介
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 望田 憲嗣
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 松田 恭彦
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 石附 直弥

- (56)参考文献 特開2000-119588(JP,A)
特開2001-033969(JP,A)
特開2000-098612(JP,A)
特開2002-091002(JP,A)
特開2011-059516(JP,A)
国際公開第2013/183380(WO,A1)
特開2014-063045(JP,A)
特開2014-056206(JP,A)
特開2014-067014(JP,A)
特開2014-067013(JP,A)
特開2014-067012(JP,A)
特開2002-338627(JP,A)
特表2003-521546(JP,A)
米国特許第03119842(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/004-7/18
CAPLus/REGISTRY(STN)