

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-128009

(P2012-128009A)

(43) 公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H125
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	4J100
C08F 220/28 (2006.01)	C08F 220/28	
C08F 220/24 (2006.01)	C08F 220/24	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2010-276968 (P2010-276968)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成22年12月13日 (2010.12.13)	(74) 代理人	100121821 弁理士 山田 強
		(74) 代理人	100122390 弁理士 廣田 美穂
		(74) 代理人	100143063 弁理士 安藤 悟
		(74) 代理人	100139480 弁理士 日野 京子
		(72) 発明者	浅野 裕介 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

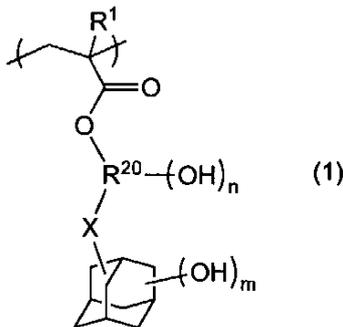
最終頁に続く

(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) 【要約】

【課題】液浸露光時において被膜表面の疎水性を高くしつつ、現像不良による欠陥の発生を抑制でき、しかもリソグラフィ性能に優れたレジスト被膜を形成する。

【解決手段】重合体成分を含有し、当該重合体成分中に、下記式(1)で表される繰り返し単位(a1)と、式(F1-1)、式(F1-2)及び式(F1-3)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位(f1)と、を有する感放射線性樹脂組成物を提供する。



【選択図】なし

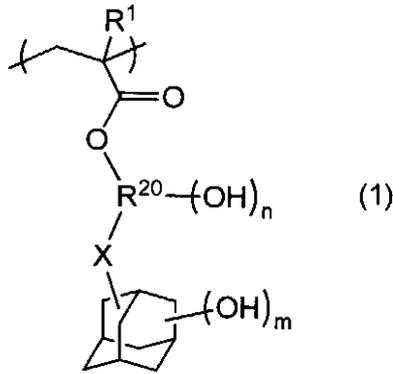
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合体成分を含有し、

前記重合体成分中に、下記式(1)で表される繰り返し単位(a1)と、下記式(F1-1)、下記式(F1-2)及び下記式(F1-3)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位(f1)と、を有する感放射線性樹脂組成物。

【化1】

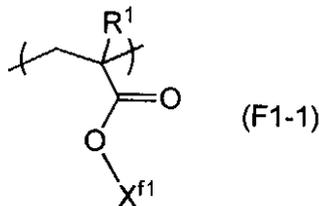


10

(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~3のアルキル基であり、 R^{20} は、炭素数1~5の $(n+2)$ 価の炭化水素基であり、Xは、単結合、 $-OCO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 又は $-CO-$ である。 n は、0~3の整数であり、 m は、0~10の整数である。但し、 $n+m=1$ である。)

20

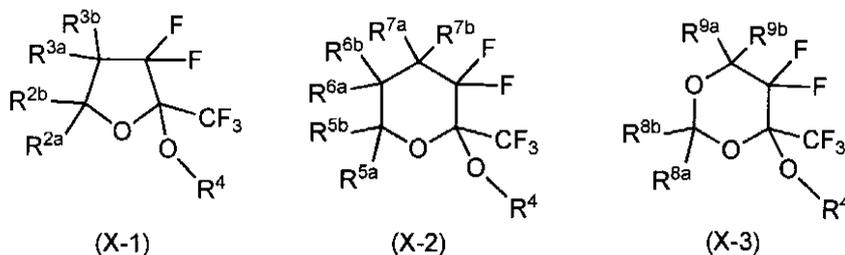
【化2】



30

(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~3のアルキル基であり、 X^{f1} は、下記式(X-1)、(X-2)又は(X-3)で表される構造である。)

【化3】



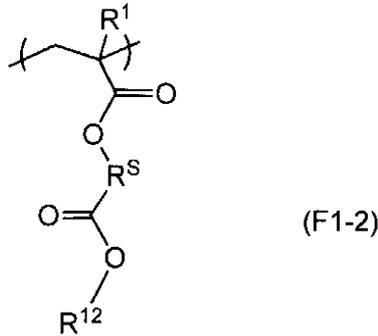
40

(式中、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の1価の有機基である。但し、式(X-1)中の R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 及び R^{3b} の4つのRからなる群；式(X-2)中の R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 及び R^{7b} の6つのRからなる群；式(X-3)中の R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} の4つのRからなる群；のそれぞれの群におけるいずれかのRは、上記定義において当該Rが有する1つの水素原子が脱離して酸素原子と結合している。上記の各群において、2つのRが互いに結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に

50

環構造を形成してもよい。 R^4 は、炭素数1～20のアルキル基又は1価の脂環式炭化水素基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されてもよく、メチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されてもよい。)

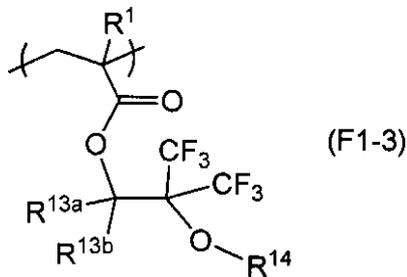
【化4】



10

(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^S は、2価の連結基であり、 R^{12} は、炭素数2～20の鎖状又は環状のフッ素化アルキル基である。)

【化5】



20

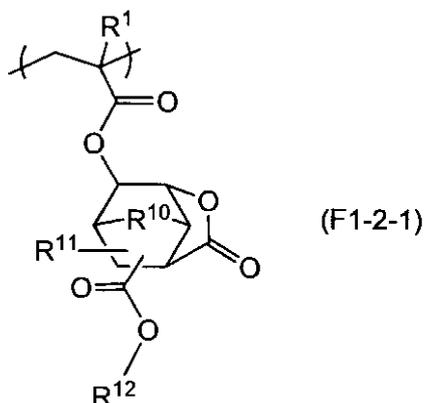
(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1～3のアルキル基である。 R^{13a} 及び R^{13b} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～15のアルキル基若しくは1価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^{13a} と R^{13b} とが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環構造を形成してもよい。 R^{14} は、フッ素原子を有してもよい炭素数1～15のアルキル基若しくは1価の脂環式炭化水素基、又は酸解離性基である。)

30

【請求項2】

前記重合体成分中に、前記繰り返し単位(f1)として、下記式(F1-2-1)で表される繰り返し単位を少なくとも有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化6】



40

(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^{10} は、メチレン基又は酸素原子であり、 R^{11} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 R^{12} は、炭素数2～20の鎖状又は環状のフッ素

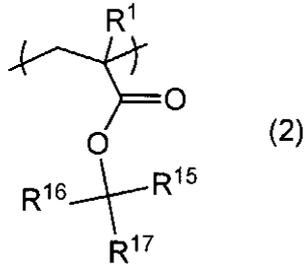
50

化アルキル基である。)

【請求項 3】

前記重合体成分中に、下記式(2)で表される繰り返し単位(p1)を有する請求項1又は2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化7】



10

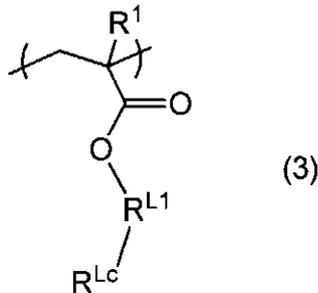
(式中、R¹は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~3のアルキル基である。R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、R¹⁶及びR¹⁷は、互いに結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の環構造を形成してもよい。)

【請求項 4】

前記重合体成分中に、下記式(3)で表される繰り返し単位(L1)を有する請求項1乃至3のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物。

20

【化8】



30

(式中、R¹は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~3のアルキル基であり、R^{L1}は、単結合又は2価の連結基であり、R^{Lc}は、ラクトン構造を有する1価の有機基である。)

【請求項 5】

前記重合体成分として、

前記繰り返し単位(a1)を有する重合体(A)と、

前記繰り返し単位(f1)を有する重合体(B)と、を含む請求項1乃至4のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 6】

40

請求項1乃至5のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト被膜を形成する工程と、

前記レジスト被膜上に液浸露光用液体を配置し、前記液浸露光用液体を介して前記レジスト被膜を露光する工程と、

露光後において、前記レジスト被膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、を含む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関し、詳しくは、I

50

C等の半導体製造工程や、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトリソグラフィ工程に使用される感放射線性組成物、及び当該組成物により得られるレジスト被膜にレジストパターンを形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、酸の作用により脱離する官能基（酸解離性基）を有する重合体を樹脂組成物に含有させ、その樹脂組成物によって基板上にレジスト被膜を形成することが行われている。この場合、形成されたレジスト被膜に対し、エキシマレーザ等といった短波長の放射線をマスクパターンを介して照射（露光）し、その後、ポジ型であれば露光部をアルカリ現像液で除去することにより微細なレジストパターンが形成される。また、その際、放射線照射により酸を発生する酸発生剤を樹脂組成物中に含有させ、その酸の作用により感度を向上させたいわゆる化学増幅型レジストが利用されている。

10

【0003】

このような化学増幅型レジストとして、従来、アダマンタン環のような脂環式構造を有する重合体を含むものが種々提案されている（例えば、特許文献1や特許文献2参照）。特許文献1には、2-アルキル-2-アダマンチル基を酸解離性基として有するアクリル系樹脂をベース樹脂として用いることが開示されている。また、特許文献2には、ベース樹脂において、酸解離性基を有する繰り返し単位とは別に、非脱離性の水酸基を有するアダマンチル基を含む繰り返し単位を導入することが開示されている。この特許文献2では、上記繰り返し単位を含む構成とすることにより、解像性、特にラインアンドスペースパターン（L/Sパターン）の形成能の向上を図っている。

20

【0004】

また、化学増幅型レジストにおいて、近年、例えば線幅45nm以下の微細なレジストパターンを形成する方法として、レンズとレジスト被膜との間を液浸露光用液体（例えば、純水やフッ素系不活性液体等）で満たして露光を行う液浸露光法（リキッドイマージョンリソグラフィ）の利用が拡大しつつある。この液浸露光法によれば、レンズの開口数（NA）の拡大が可能となり、またNAを拡大した場合であっても焦点深度が低下しにくく、しかも高い解像性が得られるといった利点がある。

【0005】

液浸露光の際には、レジスト被膜に含有される酸発生剤などの成分が液浸露光用液体へ溶出するのを抑制するとともに、レジスト表面の水切れ性を良好にして欠陥を抑制したり、高速スキャン露光を可能にしたりすることが要求される。これに鑑み、従来、樹脂組成物における重合体成分中に、フッ素原子を有する繰り返し単位を含有させることで、形成されたレジスト被膜の表面疎水性を高めることが行われている。例えば、上記特許文献2の実施例では、1つの炭素原子に2つのトリフルオロメチル基及び水酸基が結合された基を有する繰り返し単位をベース樹脂に導入している。また、液浸露光用のレジストにおいて、ベース樹脂とは別にフッ素含有重合体を樹脂組成物中に含有させ、形成されたレジスト被膜においてフッ素含有重合体を被膜表面に偏在化させることにより、被膜表面の疎水性を高めることも行われている（例えば、特許文献3参照）。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平9-73173号公報

【特許文献2】特開2010-60948号公報

【特許文献3】特開2010-2870号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、非脱離性の水酸基を有するアダマンチル基をベース樹脂に含む樹脂組成

50

物において、レジスト被膜の表面疎水性を高めるべく、樹脂組成物の重合体成分中にフッ素含有の繰り返し単位を導入した場合、上記特許文献2に記載のものでは、解像性の指標の一つであるコンタクトホールパターン（以下、単にホールパターンともいう。）の形成能がさほど良好でないことが分かった。

【0008】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、ホールパターン形成能に優れたレジスト被膜を得ることができる感放射線性樹脂組成物、及び当該組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを主たる目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

10

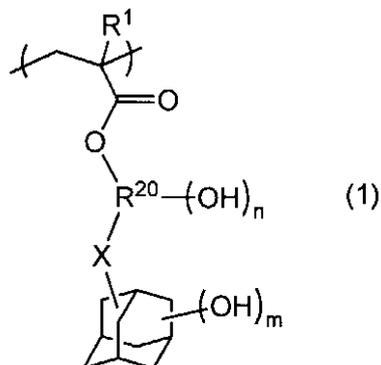
本発明者らは、上記のような従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、重合体成分中に導入する繰り返し単位として、上記のアダマンチル基を含む繰り返し単位と、フッ素含有の繰り返し単位として特定の構造を有する繰り返し単位とを組み合わせることにより上記課題を解決可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明により、以下の感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いたレジストパターン形成方法が提供される。

【0010】

本発明によれば、上記重合体成分中に、下記式(1)で表される繰り返し単位(a1)と、下記式(F1-1)、下記式(F1-2)及び下記式(F1-3)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位(f1)と、を有する感放射線性樹脂組成物が提供される。

20

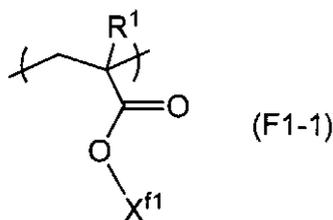
【化1】



30

(式中、R¹は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1～3のアルキル基であり、R²⁰は、炭素数1～5の(n+2)価の炭化水素基であり、Xは、単結合、-OCO-、-CO-NH-、-NH-又は-CO-である。nは、0～3の整数であり、mは、0～10の整数である。但し、n+m=1である。)

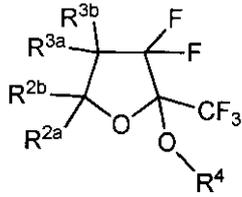
【化2】



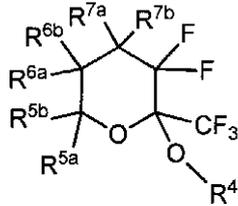
40

(式中、R¹は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1～3のアルキル基であり、X^{f1}は、下記式(X-1)、(X-2)及び(X-3)のいずれかで表される構造である。)

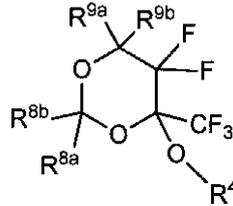
【化3】



(X-1)



(X-2)



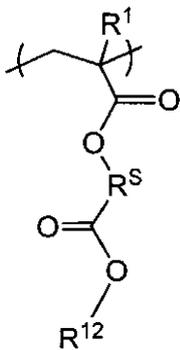
(X-3)

(式中、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1～15の1価の有機基である。但し、式(X-1)中の R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 及び R^{3b} の4つのRからなる群；式(X-2)中の R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 及び R^{7b} の6つのRからなる群；式(X-3)中の R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} の4つのRからなる群；のそれぞれの群におけるいずれかのRは、上記定義において当該Rが有する1つの水素原子が脱離して酸素原子と結合している。上記の各群において、2つのRが互いに結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に環構造を形成してもよい。 R^4 は、炭素数1～20のアルキル基又は1価の脂環式炭化水素基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されてもよく、メチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されてもよい。)

10

20

【化4】

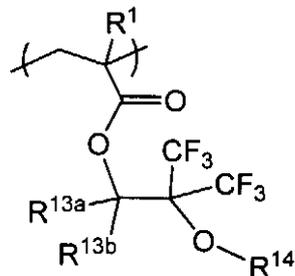


(F1-2)

30

(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 は、2価の連結基であり、 R^{12} は、炭素数2～20の鎖状又は環状のフッ素化アルキル基である。)

【化5】



(F1-3)

40

(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^{13a} 及び R^{13b} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～15のアルキル基若しくは1価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^{13a} と R^{13b} とが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環構造を形成してもよい。 R^{14} は、フッ素原子を有してもよい炭素数1～15のアルキル基若しくは1価の脂環式炭化水素基、又は酸解離性基である。)

【0011】

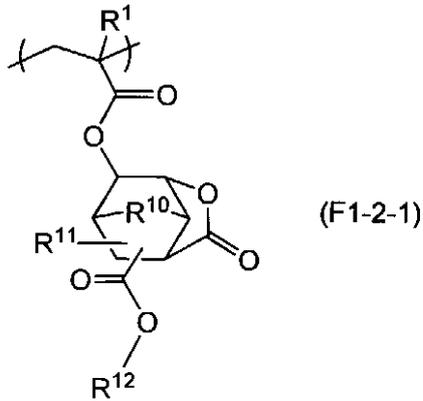
50

感放射線性樹脂組成物の重合体成分中に、上記繰り返し単位 (a 1) を含む構成において、レジスト被膜に表面疎水性を付与するフッ素含有の繰り返し単位として上記繰り返し単位 (f 1) を用いることにより、形成されたレジスト被膜においてパターン形成能を向上させることができる。特に、ホールパターンの形成に際して、パターントップ部が丸みを帯びたり、パターン間にえぐれが生じたりするのを抑制することができ、ホールパターン形状を良好にできる点で優れている。

【 0 0 1 2 】

また、本発明によれば、上記繰り返し単位 (f 1) として、下記式 (F 1 - 2 - 1) で表される繰り返し単位を少なくとも有する感放射線性樹脂組成物が提供される。

【化 6】

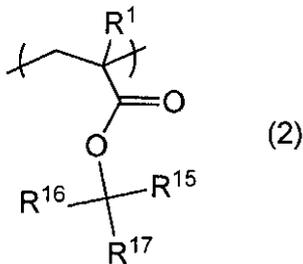


(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R^{10} は、メチレン基又は酸素原子であり、 R^{11} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 R^{12} は、炭素数 2 ~ 20 の鎖状又は環状のフッ素化アルキル基である。)

【 0 0 1 3 】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記重合体成分中に、下記式 (2) で表される繰り返し単位 (p 1) や、下記式 (3) で表される繰り返し単位 (L 1) を更に有していてもよい。

【化 7】



(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^{16} 及び R^{17} は、互いに結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の環構造を形成してもよい。)

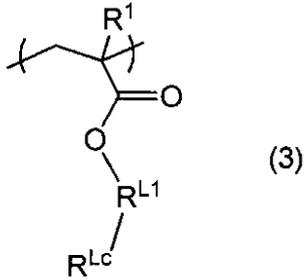
10

20

30

40

【化 8】



(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R^{L1} は、単結合又は 2 価の連結基であり、 R^{Lc} は、ラクトン構造を有する 1 価の有機基である。)

【0014】

本発明によれば、重合体成分として、上記繰り返し単位 (a1) を有する重合体 (A) と、上記繰り返し単位 (f1) を有する重合体 (B) とを含む感放射線性樹脂組成物が提供される。この構成によれば、フッ素含有の繰り返し単位 (f1) を有する重合体 (B) がレジスト被膜表面に偏在化しやすくなり、レジスト被膜の表面疎水性をより優れたものにすることができる。また、フッ素含有の繰り返し単位を上記繰り返し単位 (f1) とすることで、ホールパターンのトップ部の形状を良好にできるとともに、パターン間にえぐれが生じにくく、良好な形状のホールパターンを得ることができる。

【0015】

本発明によれば、上記の感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト被膜を形成する工程と、そのレジスト被膜上に液浸露光用液体を配置し、液浸露光用液体を介してレジスト被膜を露光する工程と、露光後において、レジスト被膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、を含むレジストパターン形成方法が提供される。

【0016】

本発明のレジストパターン形成方法によれば、既に説明した感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジスト被膜に対しレジストパターン形成を行うため、ホールパターンの形状を良好にすることができる。

【0017】

本明細書において、単に「炭化水素基」という場合には、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、飽和炭化水素基であってもよいし不飽和炭化水素基であってもよい。

【0018】

また、「鎖状炭化水素基」とは、主鎖に環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基を意味し、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の双方を含むものとする。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環式炭化水素の構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基を意味する。但し、脂環式炭化水素の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意味する。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式炭化水素の構造を含んでいてもよい。

「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」と「メタクリル」の双方を含むことを意味する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図 1】ホールパターンの具体例を示す図。(a) はパターン形状が良好な場合であり、(b) ~ (d) は形状不良の場合である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、重合体成分を含有し、その重合体成分が有する全線

り返し単位の少なくとも一部として、非脱離性の水酸基及びアダマンチル基を含有する繰り返し単位 (a 1) と、フッ素原子を有する繰り返し単位 (f 1) とを有する。また、本組成物は、好適な任意成分として酸発生剤 (C) を含んでいてもよく、更に、その他の任意成分として、酸拡散抑制剤 (D)、溶媒 (E) 及び添加剤 (F) 等を含んでいてもよい。以下、各構成成分について順に説明する。

【 0 0 2 1 】

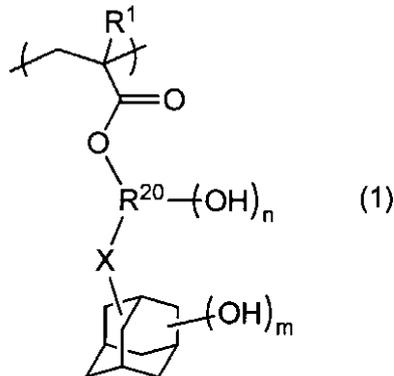
< 重合体成分 >

[繰り返し単位 (a 1)]

本発明における重合体成分中に含まれる繰り返し単位 (a 1) は、下記式 (1) で表すことができる。

10

【 化 9 】



20

(式中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R^{20} は、炭素数 1 ~ 5 の ($n + 2$) 価の炭化水素基であり、 X は、単結合、 $-OCO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 又は $-CO-$ である。 n は、0 ~ 3 の整数であり、 m は、0 ~ 10 の整数である。但し、 $n + m = 1$ である。)

【 0 0 2 2 】

上記式 (1) において、 R^1 の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基としては、直鎖状であっても分岐状であってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。 R^1 として好ましくはメチル基である。

30

【 0 0 2 3 】

R^{20} における炭素数 1 ~ 5 の ($n + 2$) 価の炭化水素基としては、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基のいずれであってもよい。当該鎖状炭化水素基としては、直鎖状であっても分岐状であってもよく、具体的には、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、1-ブテン、ペンタン、1-ペンテン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルプロパン等の鎖状炭化水素から ($n + 2$) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタンといった脂環式炭化水素から ($n + 2$) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{20} としては、これらの中でも鎖状炭化水素基であるのが好ましい。また、 R^{20} を構成する炭素原子の数は、好ましくは 1 ~ 4 であり、より好ましくは 1 又は 2 である。

40

【 0 0 2 4 】

R^{20} に結合される水酸基の数 n は、0 ~ 3 の整数であり、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。なお、 n が 1 ~ 3 の整数である場合、水酸基が結合する炭素原子は特に限定されない。

【 0 0 2 5 】

上記式 (1) における X は、単結合、 $-OCO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 又は $-CO-$ である。 X における 2 価の基は、2 つの結合手のうちのいずれが上記式 (1) における R^{20} に結合していてもよい。 X として好ましくは単結合である。

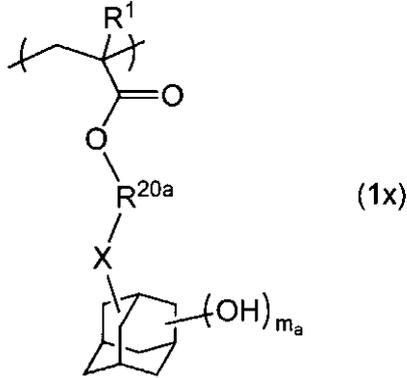
m は、0 ~ 10 の整数であり、好ましくは 0 ~ 4 の整数であり、より好ましくは 0 ~ 2 の整数である。ただし、 $n + m = 1$ の関係を満たしている。 m が 1 ~ 10 の整数の場合、

50

水酸基が結合する炭素原子は特に限定されないが、アダマンタン環の三級炭素原子であるのが好ましい。より好ましくは、水酸基が結合する炭素原子が、アダマンタン環の橋頭位の炭素原子であるか、又は式(1)におけるXに結合する炭素原子である。

繰り返し単位(a1)としては、中でも、上記式(1)においてnが0である繰り返し単位、つまり下記式(1x)で表されるものが好ましい。

【化10】



10

(式中、 R^{20a} は、炭素数1~5のアルカンジイル基であり、 m_a は、1~10の整数である。 R^1 及びXは、それぞれ上記式(1)と同義である。)

【0026】

20

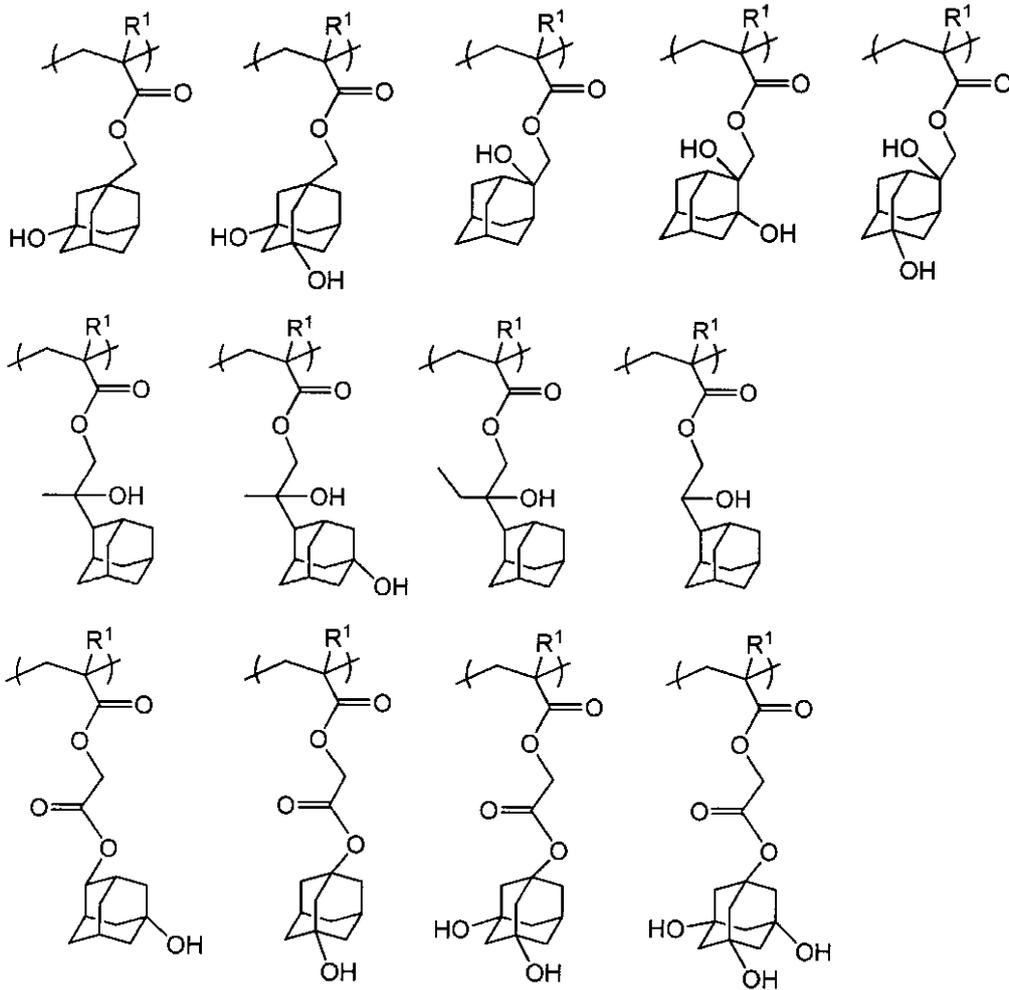
上記式(1x)における R^{20a} の具体例としては、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基や1,2-プロピレン基などのプロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などを挙げることができる。 R^{20a} として好ましくはメチレン基である。

m_a は、1~10の整数であり、好ましくは1~3の整数であり、より好ましくは1又は2である。水酸基が結合する炭素原子の好ましい具体例としては、上記式(1)における説明をそのまま適用できる。

【0027】

上記繰り返し単位(a1)の具体例としては、例えば下記式のものが挙げられる。

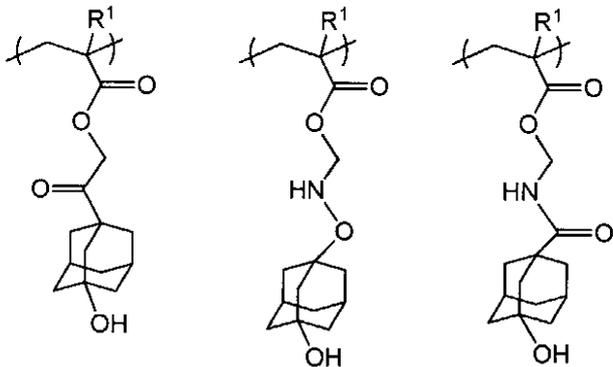
【化 1 1】



10

20

【化 1 2】



30

(式中、 R^1 は、上記式(1x)と同義である。)

【0028】

40

なお、上記繰り返し単位(a1)を与える単量体については、例えば、国際公開第2010/071103号、国際公開第2009/063829号、国際公開第2008/050796号、国際公開第2005/108343号に記載の方法により合成することができる。

【0029】

[重合体(A)]

上記繰り返し単位(a1)は、上記重合体成分のうち少なくとも1つの重合体に含有される。上記繰り返し単位(a1)を有する重合体(以下、重合体(A)という)において、繰り返し単位(a1)の含有割合は、重合体(A)が有する繰り返し単位の全量を100モル%とした場合に、5~50モル%が好ましく、10~30モル%がより好ましい

50

。上記範囲とすることにより、形成されたレジストパターンにおいて、マスクに対する忠実性の指標である M E E F (Mask Error Enhancement Factor) をより小さくすることができ、より良好な形状のレジストパターンを得ることができる。なお、重合体 (A) は、繰り返し単位 (a 1) として、上記に例示した中の 1 種のみを有していてもよいし、2 種以上有していてもよい。

【0030】

重合体 (A) は、上記繰り返し単位 (a 1) 以外の繰り返し単位を有していてもよい。当該繰り返し単位として具体的には、酸解離性基を有する繰り返し単位 (p 1) や、ラクトン構造を有する繰り返し単位 (L 1)、フッ素原子を有する繰り返し単位 (f 1) 等を挙げることができる。

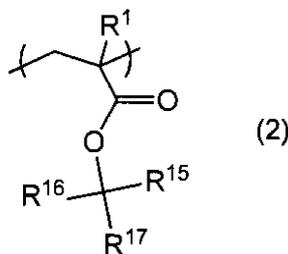
10

【0031】

[繰り返し単位 (p 1)]

重合体 (A) が有してもよい繰り返し単位 (p 1) は、例えば、下記式 (2) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【化 13】



20

(式中、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^{16} 及び R^{17} は、互いに結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の環構造を形成してもよい。 R^1 は、上記式 (1) と同義である。)

【0032】

上記式 (2) において、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} における炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などの単環の飽和又は不飽和の脂環式炭化水素基；シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基などの鎖状構造が結合された単環の脂環式炭化水素基；ビスシクロ [2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ [2.2.2]オクチル基、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}]デシル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基などの多環の脂環式炭化水素基；が挙げられる。

30

【0033】

R^{16} と R^{17} との結合により形成される炭素数 4 ~ 20 の環としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロ [2.2.1]ヘプタン、ビスシクロ [2.2.2]オクタン、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}]デカン、アダマンタン、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン等の脂環式炭化水素を例示でき、これらを含む縮合環でもよい。また、これらの脂環式炭化水素において水素原子の少なくとも 1 つが、上記 R^{2a} ~ R^{9b} の説明で置換基として例示した基などで置換されていてもよい。

40

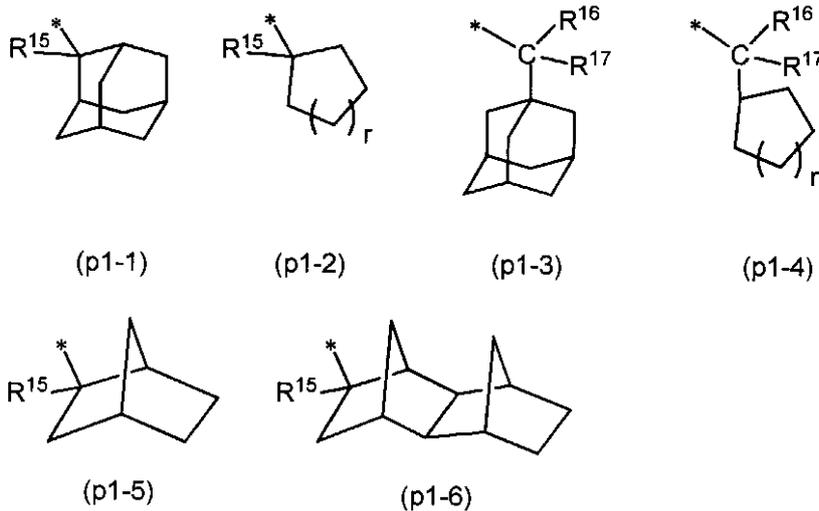
【0034】

上記式 (2) における $-CR^{15}R^{16}R^{17}$ としては、合成が容易な点で *tert*-ブチル基が好ましく、現像後のレジストパターンの形状をより改善させることができる点でシクロアルカン骨格又は有橋式骨格を有する基が好ましい。シクロアルカン骨格又は有

50

橋式骨格を有する基の好ましい具体例としては、下記式 (p 1 - 1) ~ (p 1 - 6) で表される基を挙げることができる。

【化 1 4】



10

(式中、 r は 0 ~ 8 の整数である。「*」は、上記式 (2) 中の酸素原子に結合する結合手を示す。 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、上記式 (2) と同義である。)

【0035】

20

重合体 (A) における繰り返し単位 (p 1) の含有割合は、重合体 (A) における繰り返し単位の全量を 100 モル%とした場合に、15 ~ 85 モル%が好ましく、25 ~ 75 モル%がより好ましく、35 ~ 60 モル%が更に好ましい。上記範囲とすることにより、露光部と未露光部とのコントラストが一層良好となり、MEEFの改善に有効である。また、基板との密着性もより優れたものとなる。なお、重合体 (A) は、繰り返し単位 (p 1) を、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせてもよい。

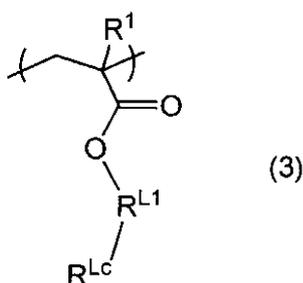
【0036】

[繰り返し単位 (L 1)]

重合体 (A) が有してもよい繰り返し単位 (L 1) としては、例えば、下記式 (3) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

30

【化 1 5】



(式中、 R^{L1} は、単結合又は 2 価の連結基であり、 R^{LC} は、ラクトン構造を有する 1 価の有機基である。 R^1 は、上記式 (1) と同義である。)

40

【0037】

上記式 (3) における R^{L1} の 2 価の連結基としては、例えば、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を挙げることができる。また、当該炭化水素基は、その少なくとも 1 つのメチレン基が、酸素原子、硫黄原子、 $-NR'$ (但し、 R' は水素原子又は 1 価の有機基である。)、カルボニル基、 $-CO-O-$ 又は $-CO-NH-$ で置換されたものであってもよく、炭素原子に結合する少なくとも 1 つの水素原子が、フッ素原子などのハロゲン原子等によって置換されていてもよい。 R^{L1} における 2 価の炭化水素基として具体的には、例えば、上記式 (2) の $R^{15} \sim R^{17}$ で例示したアルキル基及び 1 価の脂環式炭化水素基が有する水素原子を 1 つ取り除いた基や、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環が

50

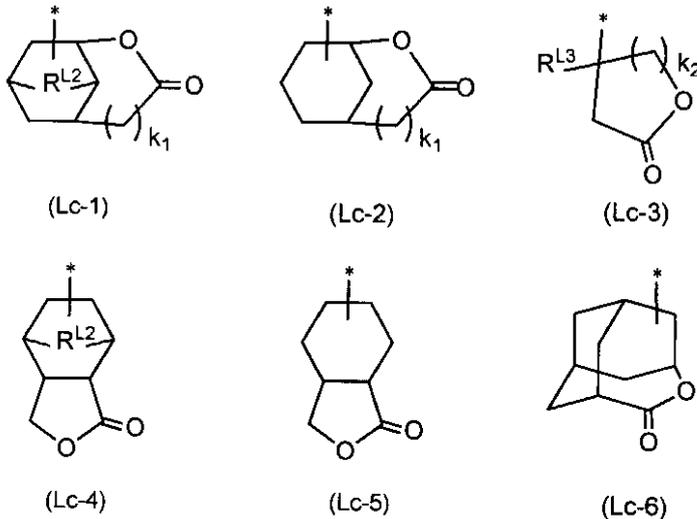
有する水素原子を2つ取り除いた基を挙げることができる。

R^{L1} としては、これらの中でも、単結合、炭素数1～4のアルカンジイル基、又は当該アルカンジイル基が有する少なくとも1つのメチレン基がカルボニル基で置換されたものが好ましく、単結合、メチレン基、 $-CH_2CO-$ 又は $-C(CH_3)_2CO-$ がより好ましい。

【0038】

上記式(3)における R^{Lc} としては、例えば、下記式(Lc-1)～(Lc-6)で表されるものを挙げることができる。

【化16】



10

20

(式中、 R^{L2} は、それぞれ独立に、酸素原子又はメチレン基であり、 R^{L3} は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。 k_1 は、それぞれ独立に、0又は1であり、 k_2 は、0～3の整数である。「*」は、上記式(3)中の R^{L1} に結合する結合手を示す。但し、式(Lc-1)～(Lc-6)で表される基は置換基を有してもよい。)

【0039】

上記式(Lc-1)～(Lc-6)において、 R^{L3} における炭素数1～4のアルキル基としては、上記式(1)の R^{15} ～ R^{17} の説明で挙げた具体例を適用できる。 R^{L3} として好ましくはメチル基である。

30

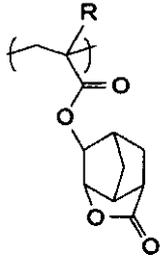
上記式(Lc-1)～(Lc-6)で表される基が有してもよい置換基としては、例えば、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～30の1価の芳香族炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基などを挙げることができる。これらの置換基は、例えば、上記のアルキル基等が有する少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子、水酸基、シアノ基、カルボキシル基などで置換されていてもよく、少なくとも1つのメチレン基が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 等で置換されていてもよい。

【0040】

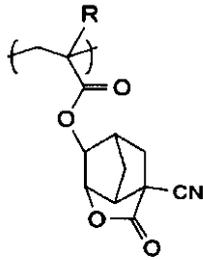
繰り返し単位(L1)の具体例としては、特開2007-304537号公報[0054]～[0057]段落に記載のもの、特開2008-088343号公報[0086]～[0088]段落に記載のもの、下記式(9-1a)～(9-1j)で表されるものを挙げることができる。

40

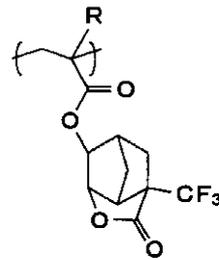
【化 17】



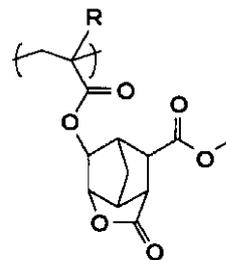
(9-1a)



(9-1b)

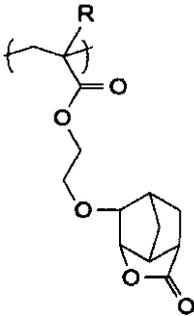


(9-1c)

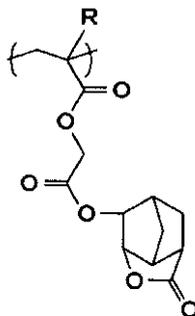


(9-1d)

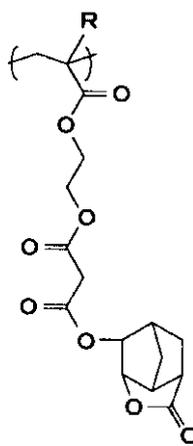
10



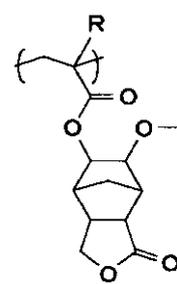
(9-1e)



(9-1f)

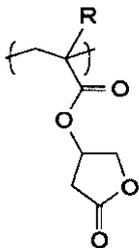


(9-1g)

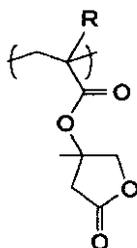


(9-1h)

20



(9-1i)



(9-1j)

30

(式中、Rは、上記式(3)のR¹と同義である。)

【0041】

上記重合体(A)において、繰り返し単位(L1)の含有割合は、重合体(A)を構成する繰り返し単位の全量を100モル%とした場合に、10~50モル%が好ましく、20~40モル%がより好ましい。上記範囲とすることにより、現像液に対する親和性を良好にすることができる。また、基板との密着性に優れたパターンを形成することができる。なお、重合体(A)は、繰り返し単位(L1)を、1種単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。

40

【0042】

[繰り返し単位(f1)]

本発明における重合体成分中に含有される上記繰り返し単位(f1)は、重合体(A)中に含有されていてもよい。当該繰り返し単位(f1)として具体的には、以下に示す繰り返し単位(f1-1)~(f1-3)を挙げることができる。

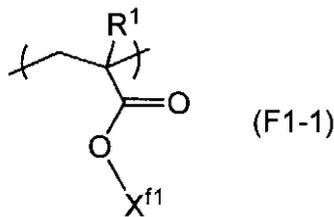
【0043】

1. 繰り返し単位(f1-1)

50

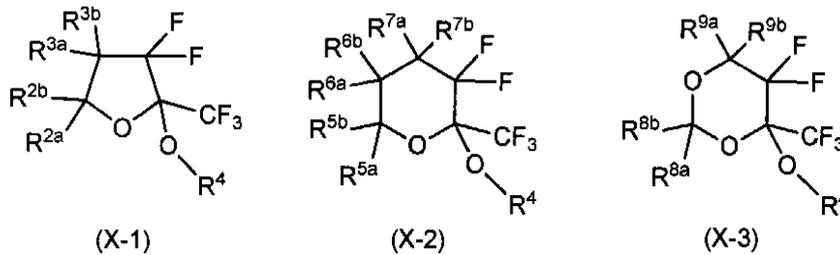
繰り返し単位 (f 1 - 1) は、下記式 (F 1 - 1) で表される。

【化 1 8】



(式中、 X^{f1} は、下記式 (X - 1)、(X - 2) 又は (X - 3) で表される構造である。 R^1 は、上記式 (1) と同義である。) 10

【化 1 9】



(式中、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の 1 価の有機基である。但し、式 (X - 1) 中の R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 及び R^{3b} の 4 つの R からなる群；式 (X - 2) 中の R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 及び R^{7b} の 6 つの R からなる群；式 (X - 3) 中の R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} の 4 つの R からなる群；のそれぞれの群におけるいずれかの R は、上記定義において当該 R が有する 1 つの水素原子が脱離して酸素原子と結合している。上記の各群において、2 つの R が互いに結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に環構造を形成してもよい。 R^4 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は 1 価の脂環式炭化水素基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されてもよく、 R^4 が有するメチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されてもよい。) 20 30

【0044】

上記式 (X - 1) ~ (X - 3) において、 R^{2a} ~ R^{9b} の炭素数 1 ~ 15 の 1 価の有機基としては、例えば、上記式 (2) の R^{15} 等として例示したものと同様のアルキル基及び 1 価の脂環式炭化水素基；メトキシ基やエトキシ基等のアルコキシ基；ホルミルオキシ基やアセトキシ基などのアシロキシ基；フェニル基やトリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等のアリール基；ベンジル基、ジフェニルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基；などが挙げられる。

【0045】

また、これらは、炭素原子に結合する水素原子の少なくとも 1 つが置換されていてもよい。この場合の置換基としては、例えば、フッ素原子や塩素原子等のハロゲン原子、水酸基、シアノ基、オキソ基、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシアルキル基、アシロキシ基、アシロキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基等を挙げることができる。当該置換基としては、これらの中でも、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基、パーフルオロアルキル基が好ましい。また、上記例示した炭化水素基は、当該炭素水素基が有するメチレン基の少なくとも 1 つが、例えば、酸素原子、硫黄原子、-NR' - (但し、R' は水素原子又は 1 価の有機基である。)、カルボニル基、-CO-O- 又は -CO-NH- で置換されていてもよい。 40

【0046】

但し、上記式 (X - 1) ~ (X - 3) において、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 及び R^{3b} のうちの1つのR、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 及び R^{7b} のうちの1つのR、並びに R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} のうちの1つのRは、当該基が有する1つの水素原子が脱離して、上記式 (X - 1) ~ (X - 3) 中の酸素原子と結合している。この酸素原子と結合するRとしては、例えば、単結合、オキシ基、上記 R^{2a} ~ R^{9b} における炭素数 1 ~ 15 の1価の有機基として例示した基が有する1つの水素原子を取り除いた2価の基が挙げられる。

【0047】

式 (X - 1) 中の R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 及び R^{3b} は、任意の組み合わせで、それらのうちの2つが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。この場合、形成される環としては、炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素を例示でき、具体的には、例えば、上記式 (2) の R^{16} と R^{17} との結合により形成される環として例示したもの、シクロプロパン等を挙げることができる。また、これらを含む縮合環でもよい。また、これらの脂環式炭化水素において水素原子の少なくとも1つが、上記 R^{2a} ~ R^{9b} の説明で置換基として例示した基などで置換されていてもよい。

10

【0048】

式 (X - 2) 中の R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 及び R^{7b} についても、それらの中の2つが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。また、式 (X - 3) 中の R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} についても同様に、それらの中の2つが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。なお、形成される環としては、例えば、上記式 (2) の R^{16} と R^{17} との結合により形成される環として例示したもの、シクロプロパン等を挙げることができる。

20

【0049】

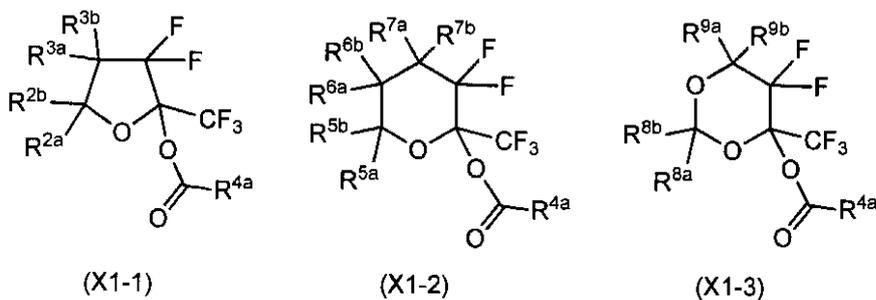
R^4 の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基及び1価の脂環式炭化水素基の具体例としては、それぞれ、上記 R^{2a} ~ R^{9b} で例示したアルキル基及び1価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。 R^4 としては、当該アルキル基又は1価の脂環式炭化水素基が有するメチレン基の一部が、酸素原子又はカルボニル基で置換されたものであってもよく、また、当該アルキル基等が有する少なくとも1つの水素原子が、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子で置換されたものであってもよい。

【0050】

R^4 として好ましくは、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は1価の脂環式炭化水素基が有するメチレン基の一部が、酸素原子又はカルボニル基で置換されたものである。このような R^4 を有する式 (X - 1) ~ (X - 3) として具体的には、下記式 (X1 - 1) ~ (X1 - 3) や (X2 - 1) ~ (X2 - 3) で表されるものが挙げられる。

30

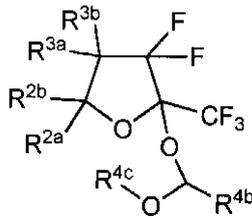
【化20】



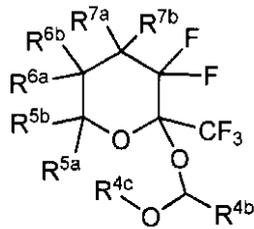
40

(式中、 R^{4a} は、水素原子、炭素数 1 ~ 19 のアルキル基又は1価の脂環式炭化水素基であり、当該アルキル基及び脂環式炭化水素基における水素原子の一部がハロゲン原子で置換されてもよく、メチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されてもよい。 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} は、上記式 (X - 1) ~ (X - 3) と同義である。)

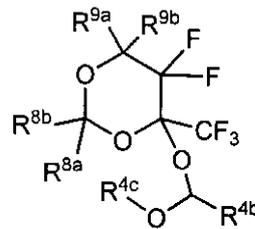
【化 2 1】



(X2-1)



(X2-2)



(X2-3)

(式中、 R^{4b} は、水素原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は 1 価の脂環式炭化水素基であり、当該アルキル基及び脂環式炭化水素基における水素原子の一部がハロゲン原子で置換されてもよく、メチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されてもよい。 R^{4c} は、炭素数 1 ~ 19 のアルキル基又は 1 価の脂環式炭化水素基であり、当該アルキル基及び脂環式炭化水素基における水素原子の一部がハロゲン原子で置換されてもよく、メチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されてもよい。これら R^{4b} 及び R^{4c} は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子及び酸素原子と共に環構造を形成してもよい。 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 及び R^{9b} は、上記式 (X-1) ~ (X-3) と同義である。)

10

20

【0051】

上記式 (X1-1) ~ (X1-3) の R^{4a} 、及び上記式 (X2-1) ~ (X2-3) の R^{4b} 、 R^{4c} のアルキル基及び 1 価の脂環式炭化水素基の具体例としては、例えば、上記 R^{2a} ~ R^{9b} のアルキル基及び脂環式炭化水素基の具体例と同様のものを挙げる事ができる。当該基は、少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子、好ましくはフッ素原子で置換されていてもよく、また、少なくとも 1 つのメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

【0052】

この場合の R^{4a} として好ましくは、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基若しくはフッ素化アルキル基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、トリフルオロメチル基である。

30

R^{4b} として好ましくは、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基又はイソプロピル基である。

R^{4c} として好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基である。

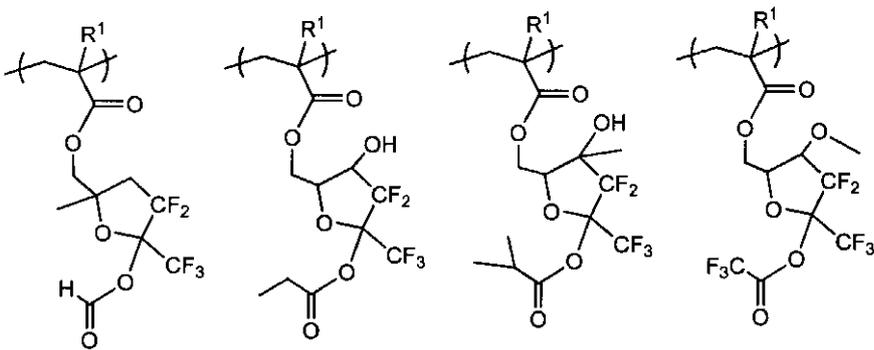
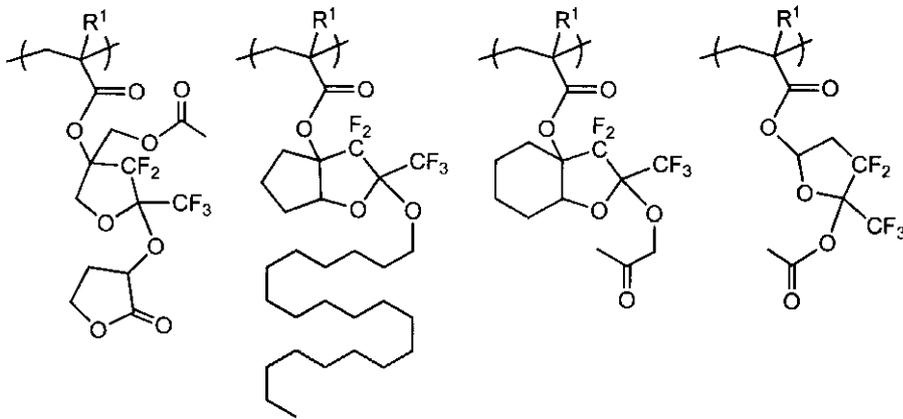
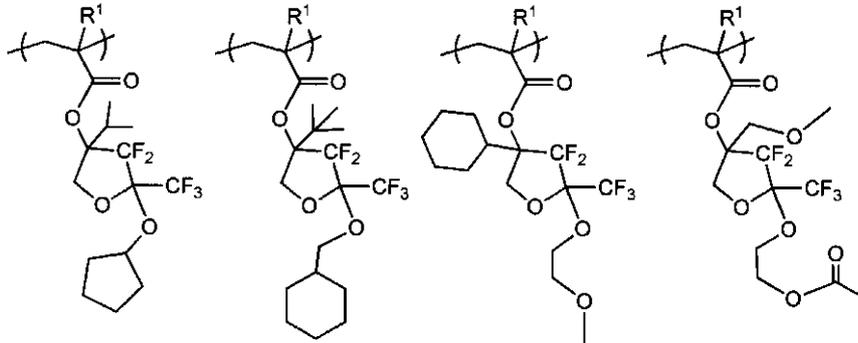
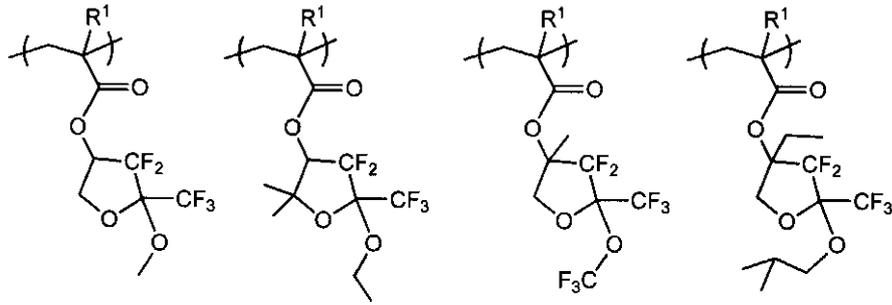
また、 R^{4b} 及び R^{4c} は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子及び酸素原子と共に環構造を形成してもよい。この場合の環構造としては、例えば、テトラヒドロフラン環、メチルテトラヒドロフラン環、メトキシテトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、メチルテトラヒドロピラン環、メトキシテトラヒドロピラン環、1,4-ジオキサソラン環が挙げられる。

40

【0053】

上記繰り返し単位 (f1-1) の具体例としては、下記のを挙げる事ができる。

【化 2 2】

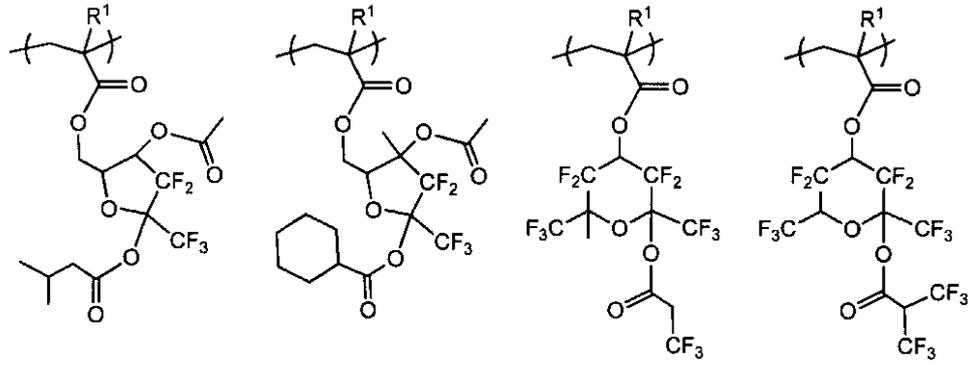


10

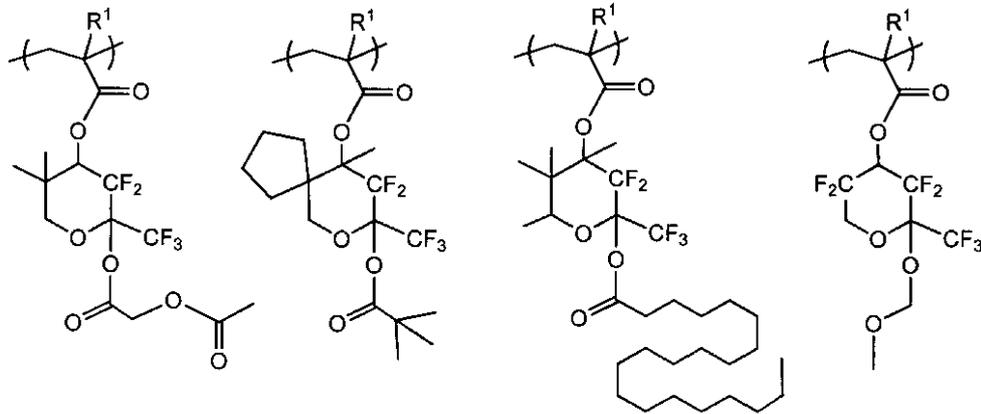
20

30

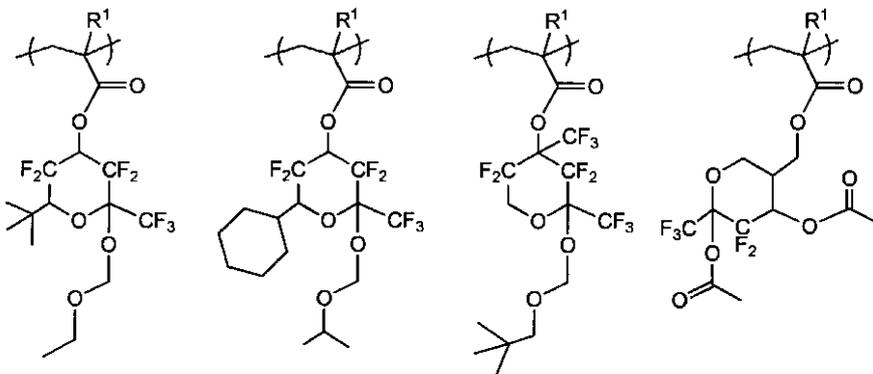
【化 2 3】



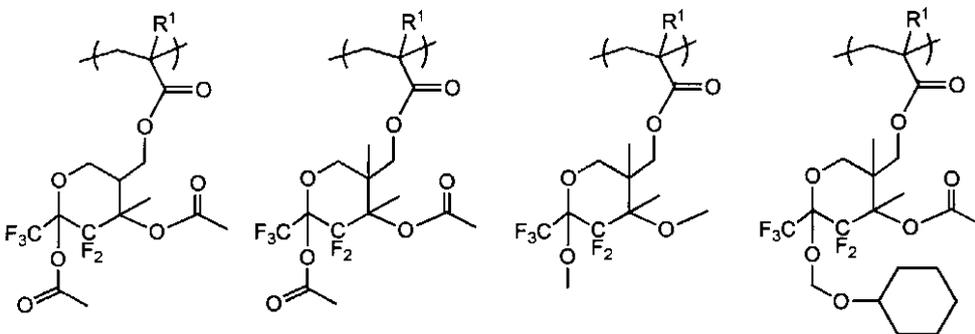
10



20

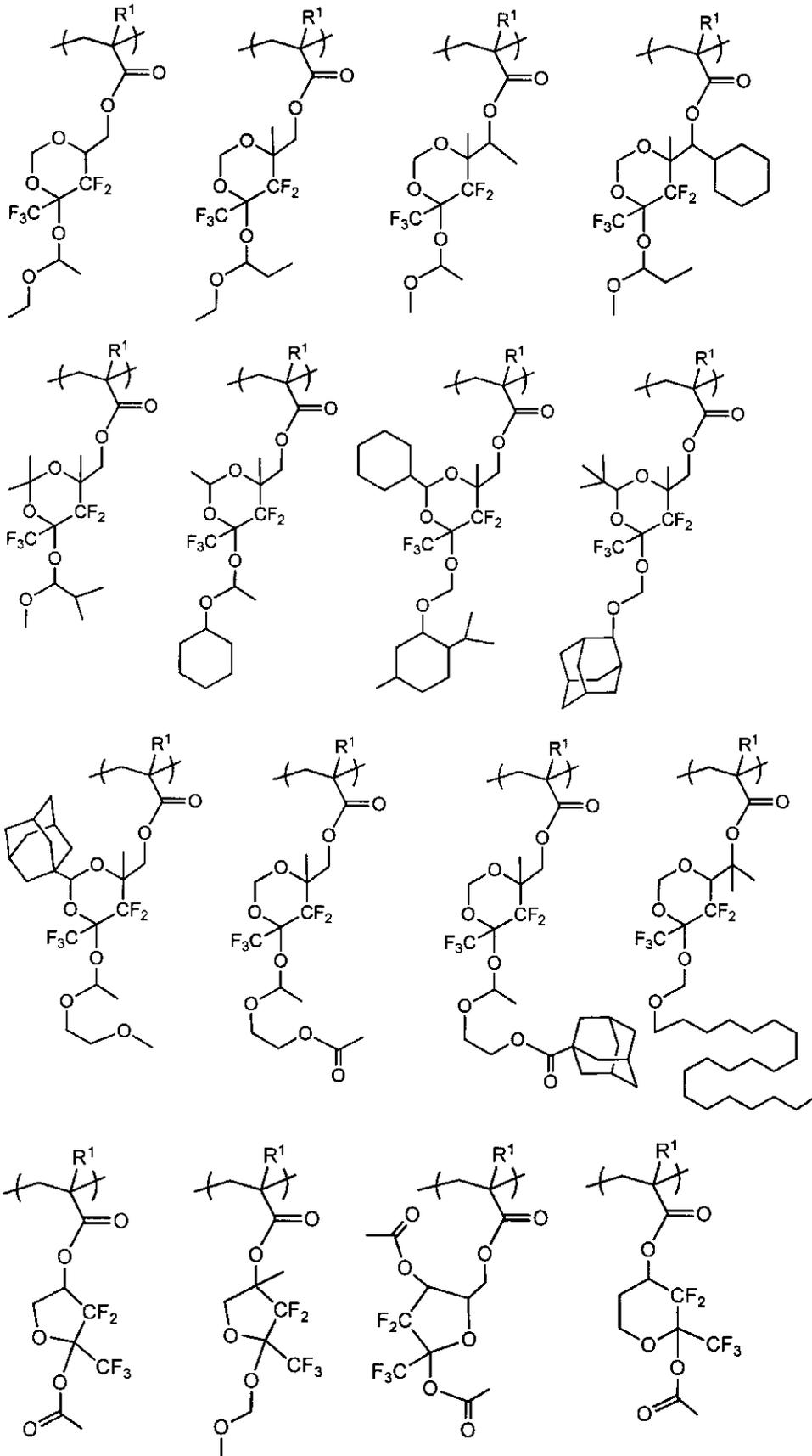


30



40

【化 2 4】



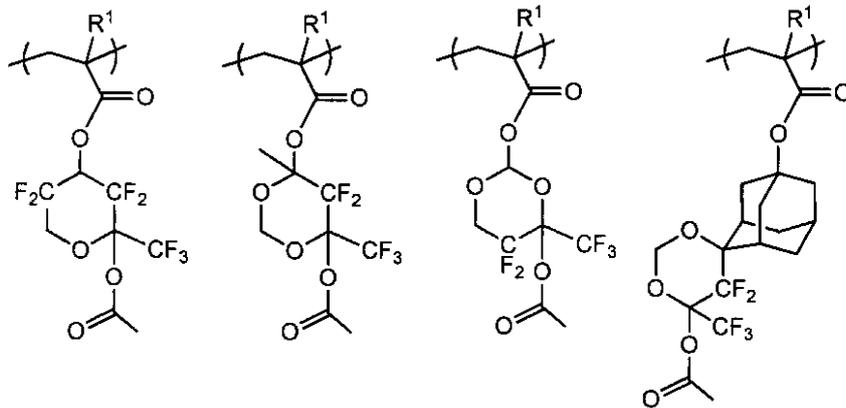
10

20

30

40

【化 2 5】



10

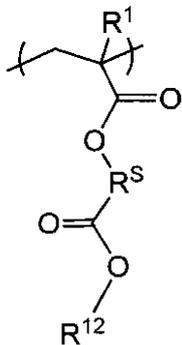
(式中、 R^1 は、上記式(1)と同義である。)

【0054】

2. 繰り返し単位 (f1-2)

上記繰り返し単位 (f1-2) は、下記式 (F1-2) で表すことができる。

【化 2 6】



(F1-2)

20

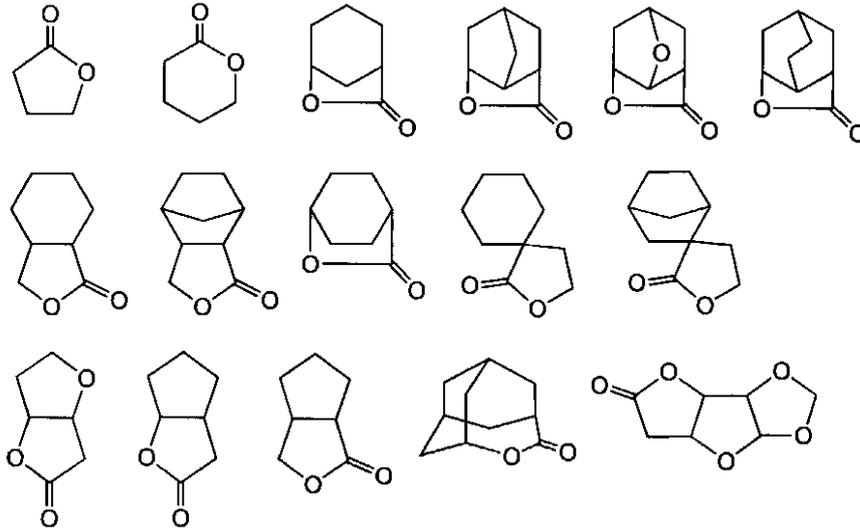
(式中、 R^S は、2価の連結基であり、 R^{12} は、炭素数 2 ~ 20 の鎖状又は環状のフッ素化アルキル基である。 R^1 は、上記式(1)と同義である。)

30

【0055】

上記式 (F1-2) において、 R^S の 2 価の連結基としては、例えば、上記式 (L-1) の R^{L1} として例示した 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。また、 R^S において、ラクトン構造を有していてもよい。当該ラクトン構造としては、例えば、下記式に示すラクトン化合物における同じ又は異なる炭素原子から 2 つの水素原子を取り除いた 2 価の基を挙げることができる。なお、下記式で表されるラクトン化合物のそれぞれは置換基を有していてもよい。

【化 2 7】



10

【 0 0 5 6】

上記式 (F 1 - 2) において、 $R^{1,2}$ の炭素数 2 ~ 20 の鎖状又は環状のフッ素化アルキル基としては、例えば、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、1 H, 1 H, 3 H - テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル基、1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチル基、1 H, 1 H, 7 H - ドデカフルオロヘプチル基、2 - (パーフルオロブチル) エチル基、2 - (パーフルオロヘキシル) エチル基、2 - (パーフルオロオクチル) エチル基、2 - (パーフルオロデシル) エチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基などを挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。

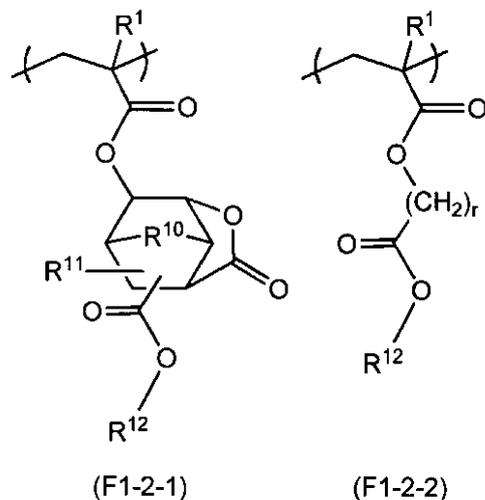
20

【 0 0 5 7】

上記式 (F 1 - 2) として好ましくは、 R^5 が、アルカンジイル基又はラクトン構造を有する 2 価の基であり、具体的には、下記式 (F 1 - 2 - 1) 又は下記式 (F 1 - 2 - 2) で表される繰り返し単位が好ましい。

30

【化 2 8】



40

(式中、 $R^{1,0}$ は、メチレン基又は酸素原子であり、 $R^{1,1}$ 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 は、1 ~ 6 の整数である。 R^1 、 $R^{1,2}$ は、それぞれ上記式 (F 1 - 2) と同義である。)

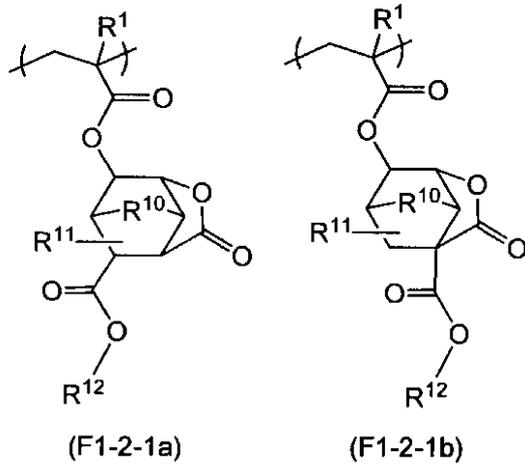
【 0 0 5 8】

上記式 (F 1 - 2 - 1) において、 $R^{1,1}$ 及び $-CO-O-R^{1,2}$ の結合位置は特に限定しない。また、上記式 (F 1 - 2 - 2) における r は、1 ~ 3 が好ましい。

50

上記繰り返し単位 (f 1 - 2) としては、中でも、上記 (F 1 - 2 - 1) で表されるものが好ましく、特に、下記式 (F 1 - 2 - 1 a) 又は下記式 (F 1 - 2 - 1 b) で表されるものが好ましい。

【化 2 9】



10

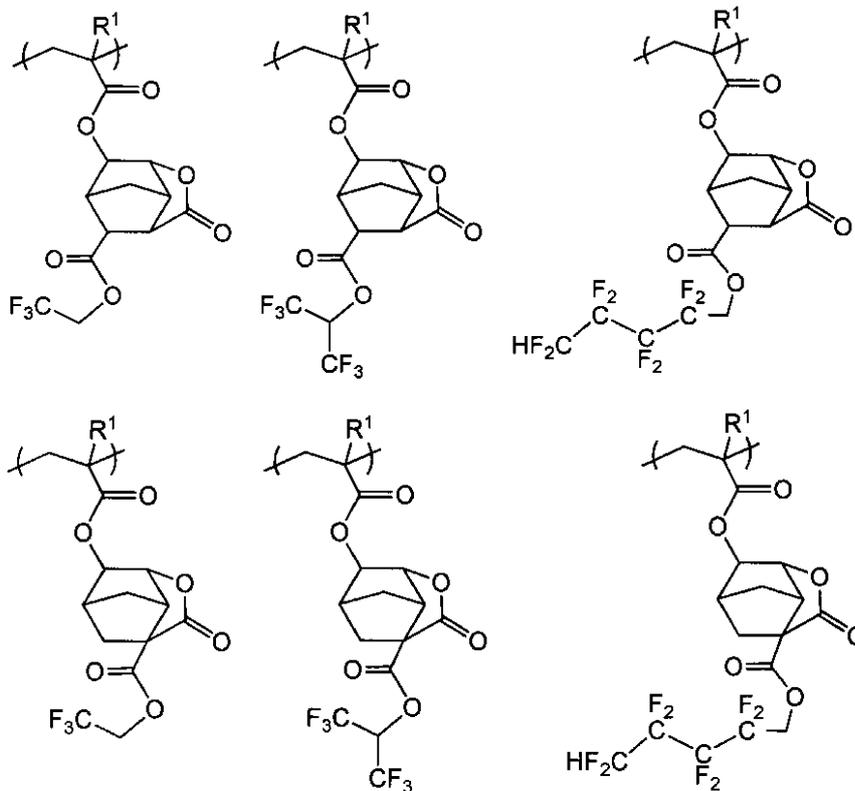
(式中、 R^1 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ上記式 (F 1 - 2 - 1) と同義である。)

【0059】

20

上記繰り返し単位 (f 1 - 2) の具体例としては、下記のもの挙げることができる。

【化 3 0】



30

40

(式中、 R^1 は、上記式 (1) と同義である。)

【0060】

なお、上記式 (F 1 - 2 - 1) で表される繰り返し単位を与える単量体については、例えば、特開 2008 - 111103 号公報に記載の方法により合成することができる。

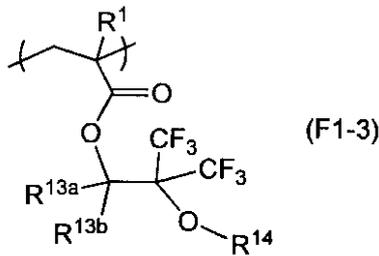
【0061】

3. 繰り返し単位 (f 1 - 3)

50

上記繰り返し単位 (f 1 - 3) は、下記式 (F 1 - 3) で表すことができる。

【化 3 1】



10

(式中、 R^{13a} 及び R^{13b} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基若しくは 1 価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^{13a} と R^{13b} とが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環構造を形成してもよい。 R^{14} は、フッ素原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基若しくは 1 価の脂環式炭化水素基又は酸解離性基である。 R^1 は、上記式 (1) と同義である。)

【0062】

上記式 (F 1 - 3) において、 R^{13a} 、 R^{13b} 及び R^{14} の炭素数 1 ~ 15 のアルキル基又は 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、上記式 (X - 1) ~ (X - 3) の R^{2a} ~ R^{9b} におけるアルキル基及び脂環式炭化水素基の具体例と同様のものが挙げられる。 R^{13a} 及び R^{13b} は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環構造を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上記式 (2) の R^{16} と R^{17} との結合により形成される環として例示したもの、シクロプロパン等を挙げることができる。

20

【0063】

R^{14} がフッ素原子を有する場合、そのフッ素化アルキル基としては、上記のアルキル基又は 1 価の脂環式炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した基を例示することができる。具体的には、上記式 (F 1 - 2) の R^{12} の例示と同様のものに加え、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0064】

R^{14} は酸解離性基であってもよい。ここで、酸解離性基とは、例えば水酸基やカルボキシル基等といった極性基の水素原子を置換する基であって、酸の作用により脱離する基をいう。 R^{14} における酸解離性基としては特に限定しないが、例えば、上記式 (2) の $-CR^{15}R^{16}R^{17}$ の具体例のほか、*t*-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、(チオテトラヒドロピラニルスルファニル)メチル基、(チオテトラヒドロフラニルスルファニル)メチル基、アルコキシ置換メチル基やアルコキシ置換イソブチル基などのアルコキシ置換アルキル基、アルキルスルファニル置換メチル基、アルコキシカルボニル置換アルキル基等を挙げることができる。なお、アルコキシ置換メチル基におけるアルコキシ基(置換基)としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が挙げられる。また、アルキルスルファニル置換メチル基におけるアルキル基(置換基)としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が挙げられる。アルコキシカルボニル置換アルキル基におけるアルコキシカルボニル基(置換基)としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

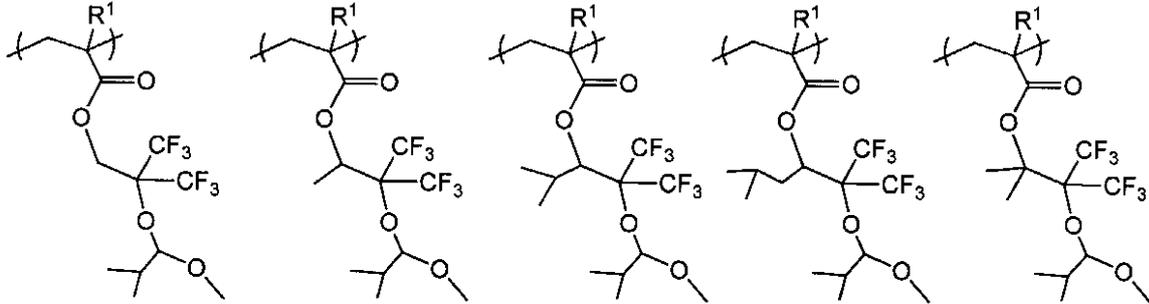
30

40

【0065】

繰り返し単位 (f 1 - 3) の具体例としては、下記のもの挙げられる。

【化 3 2】



(式中、 R^1 は、上記式(1)と同義である。)

【0066】

なお、上記繰り返し単位(f1-3)は、重合体(A)中に、繰り返し単位(f1)としてそれ単独で含有されてもよいが、上記繰り返し単位(f1-1)及び上記繰り返し単位(f1-2)の少なくともいずれかと共に含有されるのが好ましい。

【0067】

上記重合体(A)において、繰り返し単位(f1)の含有割合は、重合体(A)を構成する繰り返し単位の全量を100モル%とした場合に、1~50モル%が好ましく、5~30モル%がより好ましい。上記範囲とすることにより、形成されたレジスト被膜の表面疎水性を好適に高めることができるとともに、ホールパターンを形成する際にも、レジストパターンの断面形状をより矩形に近い形状とすることができる。なお、重合体(A)は、繰り返し単位(f1)を、1種単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。繰り返し単位(f1)を2種以上有する場合、繰り返し単位(f1-1)~(f1-3)のうち同じ繰り返し単位の中から選ばれる2種以上を有してもよいし、異なる繰り返し単位の中から選ばれる2種以上を有してもよい。繰り返し単位(f1)を重合体(A)が含有する場合、重合体(A)は、当該繰り返し単位(f1)として、上記(F1-2-1)で表される繰り返し単位を少なくとも有するのが好ましい。

【0068】

重合体(A)が、上記繰り返し単位(a1)、繰り返し単位(p1)及び繰り返し単位(f1)を有するとともに、必要に応じて繰り返し単位(L1)を有する場合、その重合体(A)をベース樹脂として含む感放射線性樹脂組成物を得ることができる。一方で、上記繰り返し単位(f1)は、繰り返し単位(a1)を有する重合体(A)が有していてもよいが、本組成物における重合体成分として重合体(A)とは別の重合体(B)を含む構成において、当該重合体(B)が有しているのが好ましい。このような重合体(A)及び重合体(B)を含む感放射線性樹脂組成物は、液浸用として特に好適に用いることができる。

【0069】

[重合体(B)]

重合体(B)に含まれる繰り返し単位(f1)の含有割合は、重合体(B)を構成する繰り返し単位の全量を100モル%とした場合に、10~100モル%が好ましく、20~100モル%がより好ましい。上記範囲とすることにより、形成されたレジスト被膜の表面疎水性をより高めることができるとともに、ホールパターンの形成時において、アルカリ現像後のホール間のえぐれをより好適に抑制することができる。なお、重合体(B)は、繰り返し単位(f1)を、1種単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。但し、重合体(B)は、当該繰り返し単位(f1)として、上記(F1-2-1)で表される繰り返し単位を少なくとも有するのが好ましい。

【0070】

重合体(B)は、重合体(A)よりもフッ素原子の含有率が高いのが好ましい。こうすることにより、形成されたレジスト被膜において重合体(B)が被膜表層に偏在化しやすく、レジスト被膜の表面疎水性が発現されやすい。一方、重合体(A)については基板側

10

20

30

40

50

に局在しやすくなり、ホールパターンを形成する際において、ホール間のえぐれを好適に抑制することができる。

【0071】

重合体(B)におけるフッ素原子含有率は、重合体(B)全体を100質量%とした場合に、好ましくは5質量%であり、より好ましくは5~50質量%であり、更に好ましくは5~40質量%である。なお、フッ素原子含有率は、 ^{13}C -NMRにより測定することができる。

【0072】

本発明における重合体成分において、重合体(B)の含有量は、重合体(A)100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部であり、より好ましくは1~10質量部であり、特に好ましくは1~7.5質量部である。重合体(B)の含有量を上記範囲とすることにより、重合体(B)を含有させる効果、つまり、形成されたレジスト被膜の表面疎水性を適度に高めつつ、現像不良を好適に抑制できる。

10

【0073】

[重合体成分中に含有されてもよい他の繰り返し単位]

重合体(A)、及び必要に応じて含有される重合体(B)は、上記に例示した繰り返し単位とは異なる他の繰り返し単位を有していてもよい。このような他の繰り返し単位としては、例えば、特願2010-223972号公報の段落[0038]~[0075]に記載のフッ素原子含有の繰り返し単位や、同公報の段落[0081]~[0084]に記載のアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位、同公報の段落[0091]~[0095]に記載の環状カーボネート構造を有する繰り返し単位、特願2010-162195号公報の段落[0043]~[0046]に記載の脂環式構造を有する繰り返し単位、同公報の段落[0051]に記載の芳香族化合物に由来する繰り返し単位等が挙げられる。なお、これら他の繰り返し単位は、重合体(A)及び重合体(B)以外の他の重合体中に含有されていてもよい。

20

【0074】

特に、本感放射線性樹脂組成物における重合体成分として重合体(B)を含む場合、当該重合体(B)が有していてもよい繰り返し単位としては、上記繰り返し単位(L1)や繰り返し単位(p1)の他、上記他の繰り返し単位として例示したフッ素原子含有の繰り返し単位、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位、環状カーボネート構造を有する繰り返し単位等を挙げることができる。重合体(B)中に、上記繰り返し単位(L1)や繰り返し単位(p1)等を含有させることで、現像工程における露光部の溶解性を向上させることができ、パターン形成能を向上させる上で好適である。

30

【0075】

[重合体の分子量]

上記重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、好ましくは1,000~100,000であり、より好ましくは1,000~30,000、更に好ましくは1,000~20,000である。重合体(A)のMwを上記範囲とすることにより、形成されたレジスト被膜において、耐熱性及び現像性が更に優れたものとなる。また、重合体(A)のMwと、GPC法による数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5であり、好ましくは1~3である。上記重合体(A)において、Mwが1,000~100,000であり、Mw/Mnが1~5であると、より微細なレジストパターンの形成に好適な感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

40

【0076】

上記重合体(B)のMwは、好ましくは1,000~50,000であり、より好ましくは1,000~40,000、更に好ましくは1,000~30,000である。重合体(B)のMwを上記範囲とすることにより、十分な後退接触角を有するレジスト被膜を形成することでき、しかも現像性に優れている。また、重合体(B)のMwとMnとの比(Mw/Mn)は、好ましくは1~5であり、より好ましくは1~4である。

50

【 0 0 7 7 】

[重合体の製造方法]

重合体 (A)、及び必要に応じて含有される重合体 (B) は、ラジカル重合等の常法に従って合成することができる。例えば、(1) 単量体及びラジカル開始剤を含有する溶液を、反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法；(2) 単量体を含有する溶液とラジカル開始剤を含有する溶液とを各別に、反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法；(3) 各々の単量体を含有する、複数種の溶液と、ラジカル開始剤を含有する溶液とを各別に、反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法；等の方法で合成することが好ましい。

【 0 0 7 8 】

これらの方法における反応温度は開始剤種によって適宜決定すればよい。通常、30 ~ 150 であり、40 ~ 150 が好ましく、50 ~ 140 が更に好ましい。滴下時間は、反応温度、開始剤の種類、反応させる単量体等の条件によって異なるが、30分 ~ 8時間が好ましく、1 ~ 6時間がより好ましい。また、滴下時間を含む全反応時間も、滴下時間と同様に条件により異なるが、通常、30分 ~ 12時間であり、45分 ~ 12時間が好ましく、1 ~ 10時間が更に好ましい。

【 0 0 7 9 】

上記重合に使用されるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)、2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2 - シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 等のアゾ系ラジカル開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の過酸化物系ラジカル開始剤等を挙げることができる。また、これらのラジカル開始剤は単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 8 0 】

重合溶媒としては、重合を阻害する溶媒 (重合禁止効果を有するニトロベンゼン、連鎖移動効果を有するメルカプト化合物等) 以外の溶媒であって、その単量体を溶解可能な溶媒であれば使用することができる。例えば、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステル・ラクトン類、ニトリル類及びその混合溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 8 1 】

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

【 0 0 8 2 】

< 酸発生剤 (C) >

本発明の感放射線性樹脂組成物を構成する酸発生剤 (C) としては、スルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、ジスルホン類やジアゾメタンスルホン類等のスルホン化合物を挙げることができる。酸発生剤 (C) の当該感放射線性樹脂組成物における含有形態としては、後述するような化合物である酸発生剤の形態でも、重合体 (A) や重合体 (B) 等の他の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 3 】

このような酸発生剤 (C) の好適な具体例としては、例えば、特開 2009 - 134088号公報の段落 [0 0 8 0] ~ [0 1 1 3] に記載されている化合物などを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

酸発生剤 (C) としては、具体的には、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 - ブタンズルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンズルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンズルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンズルホネート、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 - ブタンズルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンズルホネート、シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2 - オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

10

【 0 0 8 5 】

4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ - n - ブタンズルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ - n - オクタンズルホネート、1 - (1 - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (1 - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ - n - ブタンズルホネート、1 - (1 - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ - n - オクタンズルホネート、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エ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エニウムノナフルオロ - n - ブタンズルホネート、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エニウムパーフルオロ - n - オクタンズルホネート、

20

【 0 0 8 6 】

トリフルオロメタンスルホニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、パーフルオロ - n - オクタンズルホニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、N - ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N - ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ - n - ブタンズルホネート、N - ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ - n - オクタンズルホネート、1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸イミド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・1 , 1 - ジフルオロ - 2 - アダマンチルエタンスルホネートが好ましい。

30

【 0 0 8 7 】

酸発生剤 (C) は、単独で又は2種以上を混合して使用できる。酸発生剤 (C) の配合量は、レジストとしての感度及び現像性を確保する観点から、当該感放射線性樹脂組成物に含まれる重合体の総量100質量部に対して、0.1 ~ 30質量部であることが好ましく、0.1 ~ 20質量部であることがさらに好ましい。この場合、酸発生剤の配合量が0.1質量部未満では、感度及び現像性が低下する傾向があり、一方、30質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンが得られ難くなる傾向がある。

40

【 0 0 8 8 】

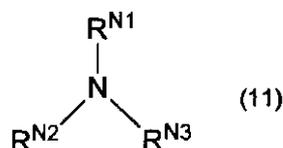
< 酸拡散制御剤 (D) >

本発明の感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて、(D) 成分として、酸拡散制御剤を含有することができる。酸拡散制御剤 (D) としては、例えば、下記式 (1 1) で表される化合物 (以下、「含窒素化合物 (I) 」という。) 、同一分子内に窒素原子を2個有す

50

る化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、窒素原子を3個以上有する化合物（以下、「含窒素化合物（III）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。酸拡散制御剤を含有すると、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度を向上させることができる。酸拡散制御剤（D）の当該感放射線性樹脂組成物における含有形態としては、後述するような化合物である酸拡散制御剤の形態でも、重合体（A）や重合体（C）等他の重合体の一部として組み込まれた酸拡散制御基の形態でも、これらの両方の形態でもよい。

【化33】



10

（式（11）中、 $\text{R}^{\text{N}1}$ 、 $\text{R}^{\text{N}2}$ 及び $\text{R}^{\text{N}3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。）

【0089】

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を挙げることができる。

20

【0090】

含窒素化合物（II）としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等を挙げることができる。

【0091】

含窒素化合物（III）としては、例えば、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0092】

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を挙げることができる。

30

【0093】

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

【0094】

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の他、ピラジン、ピラゾール等を挙げることができる。

【0095】

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-アミロキシカルボニル)-4-ヒドロキシピペリジン等を挙げることができる。

40

【0096】

また、酸拡散制御剤としては、下記式（12）で表される化合物を用いることもできる

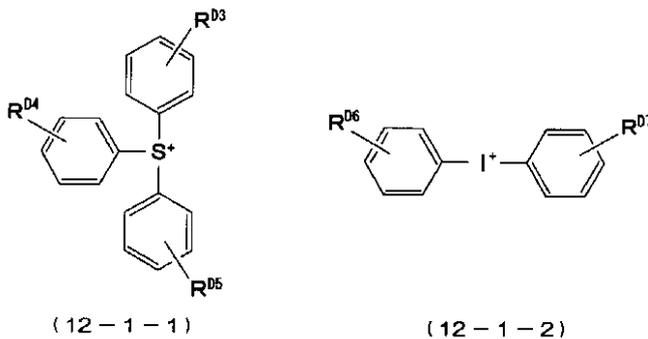
50

。

 $X^+ Z^- \cdots (12)$

(上記式(12)中、 X^+ は、下記式(12-1-1)又は(12-1-2)で表されるカチオンである。 Z^- は、 OH^- 、 $R^{D1}-COO^-$ で表されるアニオン、 $R^{D1}-SO_3^-$ で表されるアニオン、又は $R^{D1}-N^- - SO_2 - R^{D2}$ で表されるアニオンである(但しこれらの式中、 R^{D1} は、置換されていてもよいアルキル基、1価の脂肪族環状炭化水素基又はアリール基である。 R^{D2} は一部又は全部の水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基もしくは1価の脂肪族環状炭化水素基である。))

【化34】



10

(式(12-1-1)中、 $R^{D3} \sim R^{D5}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基、水酸基、又はハロゲン原子である。上記式(12-1-2)中、 R^{D6} 及び R^{D7} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、水酸基、又はハロゲン原子である。)

20

【0097】

上記化合物は、露光により分解して酸拡散制御性を失う酸拡散制御剤(以下、「光分解性酸拡散制御剤」ともいう。)として用いられるものである。この化合物を含有することによって、露光部では酸が拡散し、未露光部では酸の拡散が制御されることにより露光部と未露光部のコントラストが優れる(即ち、露光部と未露光部の境界部分が明確になる)ため、本発明の感放射線性樹脂組成物のLWRやMEFの改善に有効である。

【0098】

30

上記式(12)中の X^+ は、上述したように一般式(12-1-1)又は(12-1-2)で表されるカチオンである。そして、上記式(12-1-1)中の $R^{D3} \sim R^{D5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、水酸基、又はハロゲン原子であり、これらの中でも、上記化合物の、現像液に対する溶解性を低下させる効果があるため、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であることが好ましい。また、上記式(12-1-2)中の R^{D6} 及び R^{D7} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、水酸基、又はハロゲン原子であり、これらの中でも水素原子、アルキル基、ハロゲン原子であることが好ましい。

【0099】

40

上記式(12)中の Z^- は、 OH^- 、 $R^{D1}-COO^-$ で表されるアニオン、 $R^{D1}-SO_3^-$ で表されるアニオン、又は式 $R^{D1}-N^- - SO_2 - R^{D2}$ で表されるアニオンである。但し、これらの式中の R^{D1} は、置換されていてもよいアルキル基、脂肪族環状炭化水素基又はアリール基であり、これらの中でも、上記化合物の、現像液に対する溶解性を低下させる効果があるため、脂肪族環状炭化水素基又はアリール基であることが好ましい。

【0100】

上記式(12)における置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基;メトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシル基;シアノ基;シアノメチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上有する基等を挙げることができる。これらの中でも、ヒドロキシメチル基、

50

シアノ基、シアノメチル基が好ましい。

【0101】

上記式(12)における置換されていてもよい脂肪族環状炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシシクロペンタン、ヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサノン等のシクロアルカン骨格；1,7,7-トリメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン(カンファー)等の有橋脂肪族環状炭化水素骨格等の脂肪族環状炭化水素由来の1価の基等を挙げることができる。これらの中でも、1,7,7-トリメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン由来の基が好ましい。

【0102】

上記式(12)における置換されていてもよいアリール基としては、例えばフェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルシクロヘキシル基等を挙げることができ、これらの化合物を、水酸基、シアノ基等で置換したもの等を挙げることができる。これらの中でも、フェニル基、ベンジル基、フェニルシクロヘキシル基が好ましい。

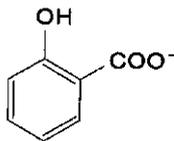
10

【0103】

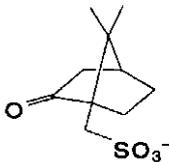
上記式(12)中のZ⁻は、下記式(12-2-1)で表されるアニオン(すなわち、R^{D1}がフェニル基であるR^{D1}-COO⁻で表されるアニオン)、下記式(12-2-2)で表されるアニオン(すなわち、R^{D1}が1,7,7-トリメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン由来の基であるR^{D1}-SO₃⁻で表されるアニオン)又は下記式(12-2-3)で表されるアニオン(すなわち、R^{D1}がブチル基であり、R^{D2}がトリフルオロメチル基であるR^{D1}-N⁻-SO₂-R^{D2}で表されるアニオン)であることが好ましい。

20

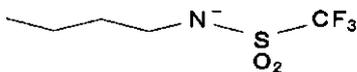
【化35】



(12-2-1)



(12-2-2)



(12-2-3)

30

【0104】

上記光分解性酸拡散制御剤は、一般式(12)で表されるものであり、具体的には、上記条件を満たすスルホニウム塩化合物又はヨードニウム塩化合物である。

【0105】

上記スルホニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヒドロオキシド、トリフェニルスルホニウムサリチラート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルサリチラート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチラート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホナート、4-t-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホナート等を挙げることができる。なお、これらのスルホニウム塩化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0106】

また、上記ヨードニウム塩化合物としては、例えば、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロオキシド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチ

50

ラート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルサリチラート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホナート等を挙げることができる。なお、これらのヨードニウム塩化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0107】

なお、酸拡散制御剤(D)は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。酸拡散制御剤(D)の含有量は当該感放射線性樹脂組成物に含まれる重合体の総量100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。酸拡散制御剤(D)が過剰に含有されると、形成したレジスト被膜の感度が著しく低下するおそれがある。

【0108】

<溶媒(E)>

本発明の感放射線性樹脂組成物は通常、溶媒を含有する。用いられる溶媒は、少なくとも重合体(A)、酸発生剤[B]、及び所望により含有される重合体(C)等を溶解可能な溶媒であれば、特に限定されるものではない。このような溶媒(E)として、例えば、直鎖状又は分岐状のケトン類；環状のケトン類；プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセタート類；2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等を使用することができる。

【0109】

これらの中でも、直鎖状又は分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセタート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましく、その中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、シクロヘキサノンがさらに好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0110】

<添加剤(F)>

本発明の感放射線性樹脂組成物には、上記の他、必要に応じ添加剤(F)として、偏在化促進剤、界面活性剤、脂環族化合物、増感剤、架橋剤等を配合することができる。

【0111】

(偏在化促進剤)

偏在化促進剤は、重合体(A)を、より効率的にレジスト膜表面に偏析させる効果を有するものである。当該感放射線性樹脂組成物にこの偏在化促進剤を含有させることで、重合体(A)の添加量を従来よりも少なくすることができる。従って、LWR、現像欠陥、パターン倒れ耐性等のレジスト基本特性を損なうことなく、レジスト膜から液浸液への成分の溶出をさらに抑制したり、高速スキャンにより液浸露光をより高速に行ったりすることが可能になる。また、ウォーターマーク欠陥等の液浸由来欠陥を抑制することができる。このような偏在化促進剤として用いることができるものとしては、比誘電率が30以上200以下で、1気圧における沸点が100以上の低分子化合物を挙げることができる。このような化合物としては、具体的には、ラクトン化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、多価アルコール等が挙げられる。

【0112】

上記ラクトン化合物の具体例としては、例えばγ-ブチロラクトン、バレロラクトン、メバロニックラクトン、ノルボルナンラクトン等を挙げることができる。

【0113】

上記カーボネート化合物の具体例としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等を挙げることができる。

【0114】

上記ニトリル化合物の具体例としては、例えばスクシノニトリル等を挙げることができる。上記多価アルコールの具体例としては、例えばグリセリン等を挙げることができる。

【0115】

10

20

30

40

50

本発明の感放射線性樹脂組成物において、上記偏在化促進剤の含有量は、重合体の総量を100質量部とした場合に、10～500質量部であることが好ましい。上記偏在化促進剤としては、1種類のみ含有されていてもよいし、2種以上含有されていてもよい。

【0116】

(界面活性剤)

界面活性剤は、塗布性、現像性等を改良する作用を示す成分である。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下商品名で、K P 3 4 1 (信越化学工業社製)、ポリフロ- No. 7 5、同 No. 9 5 (共栄社化学社製)、エフトップ E F 3 0 1、同 E F 3 0 3、同 E F 3 5 2 (トーケムプロダクツ社製)、メガファック F 1 7 1、同 F 1 7 3 (大日本インキ化学工業社製)、フロラード F C 4 3 0、同 F C 4 3 1 (住友スリーエム社製)、アサヒガード A G 7 1 0、サーフロン S - 3 8 2、同 S C - 1 0 1、同 S C - 1 0 2、同 S C - 1 0 3、同 S C - 1 0 4、同 S C - 1 0 5、同 S C - 1 0 6 (旭硝子社製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の含有量は、当該感放射線性樹脂組成物に含まれる重合体の総量100質量部に対して、通常、2質量部以下である。

10

20

【0117】

(脂環式骨格化合物)

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さらに改善する作用を示す成分である。脂環式骨格含有化合物としては、例えば、

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

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

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

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

30

を挙げることができる。これらの脂環式骨格含有化合物は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。脂環式骨格化合物の配合量は、当該感放射線性樹脂組成物に含まれる重合体の総量100質量部に対して、通常、50質量部以下であり、好ましくは30質量部以下である。

【0118】

(増感剤)

増感剤は、酸発生剤 (C) に吸収される放射線のエネルギー以外のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを例えばラジカルのような形で酸発生剤 (C) に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すものであり、当該感放射線性樹脂組成物の「みかけの感度」を向上させる効果を有する。

40

【0119】

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を挙げることができる。これらの増感剤は、1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0120】

(架橋剤)

本発明の感放射線性樹脂組成物をネガ型感放射線性樹脂組成物として用いる場合において

50

は、アルカリ現像液に可溶性重合体を、酸の存在下で架橋しうる化合物（以下、「架橋剤」という。）を配合しても良い。架橋剤としては、例えば、アルカリ現像液に可溶性重合体との架橋反応性を有する官能基（以下、「架橋性官能基」という。）を1種以上有する化合物を挙げることができる。

【0121】

上記架橋性官能基としては、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、（ジメチルアミノ）メチル基、（ジエチルアミノ）メチル基、（ジメチロールアミノ）メチル基、（ジエチロールアミノ）メチル基、モルホリノメチル基等を挙げることができる。

10

【0122】

架橋剤としては、例えば、国際公開第2009/51088号の段落[0169]～[0172]に記載のものを挙げることができる。

【0123】

上記架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、より具体的には、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。上記ネガ型感放射線性樹脂組成物において、架橋剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

20

【0124】

架橋剤の使用量は、アルカリ現像液に可溶性重合体100質量部に対して、好ましくは5～95質量部、さらに好ましくは15～85質量部、特に好ましくは20～75質量部である。この場合、架橋剤の使用量が5質量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95質量部を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

【0125】

添加剤（F）としては、上記のもの以外に、染料、顔料、接着助剤等を用いることもできる。例えば、染料或いは顔料を用いることによって、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できる。また、接着助剤を配合することによって、基板との接着性を改善することができる。他の添加剤としてはアルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

30

【0126】

なお、添加剤（F）は、以上説明した各種添加剤1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0127】

<感放射線性樹脂組成物溶液の調製>

本発明の感放射線性樹脂組成物は、通常、その使用に際して、全固形分濃度が1～50質量%、好ましくは1～25質量%となるように溶媒に溶解した後、例えば孔径0.02μm程度のフィルターでろ過することによって組成物溶液として調製される。

40

【0128】

なお、当該感放射線性樹脂組成物は、ハロゲンイオン、金属等の不純物の含有量が少ないほど好ましい。このような不純物の含有量が少ないと、レジスト被膜の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに向上させることができる。そのため、当該感放射線性樹脂組成物に含有させる上記重合体（A）や重合体（B）は、例えば、水洗、液々抽出、脱メタルフィルター通液等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等によって精製することが好ましい。

【0129】

<フォトレジストパターンの形成方法>

本発明のレジストパターンの形成方法は、（1）感放射線性樹脂組成物を用いて基板上

50

にフォトリソ被膜を形成する工程（以下、「工程（１）」ともいう。）と、（２）上記フォトリソ被膜上に液浸露光用液体を配置し、上記液浸露光用液体を介して上記フォトリソ被膜を液浸露光する工程（以下、「工程（２）」ともいう。）と、（３）液浸露光された上記フォトリソ被膜を現像してレジストパターンを形成する工程（以下、「工程（３）」ともいう。）と、を備える方法である。このような形成方法によれば、良好なパターン形状のレジストパターンを形成することができる。

【 0 1 3 0 】

上記工程（１）では、本発明の感放射線性樹脂組成物の溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の基板上に塗布することにより、フォトリソ被膜が形成される。具体的には、得られるレジスト被膜が所定の膜厚となるように感放射線性樹脂組成物溶液を塗布したのち、プレバーク（ＰＢ）することにより塗膜中の溶剤を揮発させ、レジスト被膜が形成される。

10

【 0 1 3 1 】

上記レジスト被膜の厚みは特に限定されないが、１０～５０００ｎｍであることが好ましく、１０～２０００ｎｍであることがさらに好ましい。

【 0 1 3 2 】

また、プレバークの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、３０～２００程度であることが好ましく、より好ましくは５０～１５０である。

【 0 1 3 3 】

上記工程（２）では、工程（１）で形成されたフォトリソ被膜上に液浸露光用液体を配置し、液浸露光用液体を介して、放射線を照射し、フォトリソ被膜を液浸露光する。

20

【 0 1 3 4 】

上記液浸露光用液体としては、例えば、純水、長鎖又は環状の脂肪族化合物等を用いることができる。

【 0 1 3 5 】

上記放射線としては、使用される酸発生剤（Ｃ）の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、Ｘ線、荷電粒子線等から適宜選定されて使用されるが、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）或いはＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）で代表される遠紫外線が好ましく、特にＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）が好ましい。

30

【 0 1 3 6 】

また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選定することができる。

【 0 1 3 7 】

本発明においては、通常、露光後に加熱処理（ＰＥＢ）を行う。このＰＥＢにより、樹脂成分中の酸解離性基の脱保護反応を円滑に進行させることができる。ＰＥＢの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって適宜調整されるが、通常、３０～２００、好ましくは５０～１５０である。

【 0 1 3 8 】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すために、例えば特公平６－１２４５２号公報（特開昭５９－９３４４８号公報）等が開示されているように、使用される基板上に有機系又は無機系の反射防止膜を形成しておくこともできる。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば、特開平５－１８８５９８号公報等が開示されているように、フォトリソ被膜上に保護膜を設けることもできる。これらの技術は併用することができる。

40

【 0 1 3 9 】

上記工程（３）では、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所望のレジストパターンが形成される。

【 0 1 4 0 】

50

この現像工程に使用される現像液としては、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、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビスクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビスクロ-[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性水溶液が好ましい。

【0141】

上記アルカリ性水溶液の濃度は、10質量%以下であることが好ましい。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%を超える場合、非露光部も現像液に溶解するおそれがある。

10

【0142】

また、上記アルカリ性水溶液からなる現像液には、有機溶媒を添加することもできる。上記有機溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0143】

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液100体積部に対して、100体積部以下であることが好ましい。有機溶媒の使用量が100体積部を超える場合、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、上記アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0144】

<レジスト被膜>

30

本発明におけるレジスト被膜は、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、例えば上記の方法により形成される。当該感放射線性樹脂組成物は、既に説明したような繰り返し単位(a1)を有する重合体(A)を含むとともに、当該重合体(A)中か、又は重合体(A)とは別の重合体(B)中に上記繰り返し単位(f1)を含んでいる。フッ素含有の繰り返し単位を重合体に導入した場合、MEEFの値が大きくなることが考えられるが、上記繰り返し単位(a1)と上記繰り返し単位(f1)との組み合わせにより重合体成分の少なくとも一部を構成することにより、表面疎水性が高く、しかもMEEFが小さいレジスト被膜を得ることができる。特に、本発明のレジスト被膜は、ホールパターンについてパターン形状を良好にできる点において優れている。

【実施例】

40

【0145】

以下、本発明につき、具体例を挙げて説明するが、本発明は以下に例示する具体例に限定されるものではない。なお、実施例、合成例及び比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限りモル基準である。

【0146】

1. 各種物性値の測定方法及び評価方法

[ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)]

東ソー社製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーショ

50

ンクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

【0147】

[ポリスチレン換算数平均分子量 (Mn)]

東ソー社製 GPC カラム (G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本) を用い、流量 1.0 ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 40 の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とする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。

【0148】

[^1H -NMR 分析、 ^{13}C -NMR 分析]

NMR 分析は、核磁気共鳴装置 (商品名: JNM-ECX400、日本電子社製) を使用し、測定した。

10

【0149】

[ホール形成能の評価]

まず、12 インチのシリコンウェハ上に、下層 (商品名「ARC66」、日産化学社製) を、商品名「Lithius Pro-i」を使用してスピンコートした後、205 で 60 秒の条件でベークを行うことにより膜厚 105 nm の塗膜を形成した。次に、商品名「CLEAN TRACK ACT12」を使用して感放射線性樹脂組成物をスピンコートし、100 で 60 秒間 PB を行った後、23 で 30 秒間冷却することにより膜厚 120 nm の塗布膜を形成した。

【0150】

次に、形成した塗布膜に、ArF 液浸露光装置 (商品名「NSR-S610C」、Nikon 社製) を使用し、NA: 1.20 (Outer / inner = 0.92 / 0.72)、DiPOLE (オープンアングル 35 度) の光学条件にて、X 方向に 70 nm ホール / 140 nm ピッチ、Y 方向に 210 nm ホール / 225 nm ピッチのパターン形成用のマスクを介して露光した。その後、商品名「CLEAN TRACK LITHIUS PROI (東京エレクトロン社製)」のホットプレート上で、下記表 4 に示す温度 (PEB 温度) で 60 秒露光後ベーク (PEB) を行った後、23 で 30 秒間冷却し、現像カップの GP ノズルにて、2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液としてパドル現像 (10 秒間) し、超純水でリンスした。その後、2000 rpm で 15 秒間、振り切りでスピンドライすることにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。

20

30

【0151】

上記評価用基板を得た際に、ホールの X 軸長が 70 nm であるレジストパターンを形成した露光量 (mJ/cm^2) を最適露光量とした。最適露光量におけるホールパターンのトップ部を走査型電子顕微鏡 (「CG-4000」、日立ハイテクノロジーズ社製) で観察した。この最適露光量でのレジストパターンにホワイトエッジが発生していないものを形状良好とし、ホワイトエッジが発生しているものを形状不良とした。形状良好な場合と形状不良の場合との具体例を図 1 に示す。図 1 中、(a) は形状良好な場合であり、(b) ~ (d) は形状不良の場合である。図 (b) ~ (d) では、パターントップ部がある程度の幅を持って白く見える。この幅が大きいほど形状不良である (ホワイトエッジが発生している) ことを示す。

40

【0152】

[MEEF の評価]

(1) 評価用基板の作製及び最適露光量の決定:

まず、上記のホール形成能の評価にて形成した塗布膜と同様の方法を用いて、12 インチのシリコンウェハ上に塗布膜を形成した。次いで、ArF 液浸露光装置 (商品名「S610C」、NIKON 社製) を使用し、NA: 1.30 (Outer / inner = 0.977 / 0.782)、Crosspole の光学条件にて、ターゲットサイズが 40 nm ライン / 84 nm ピッチ、42 nm ライン / 84 nm ピッチ、44 nm ライン / 84 nm ピッチのパターンが形成されたマスクを介して露光した。商品名「Lithius

50

Pro-i」のホットプレート上で、下記表4に示す温度（PEB温度）で60秒露光後ベーク（PEB）を行った後、現像カップのGPノズルにて、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液としてパドル現像（10秒間）し、超純水でリンスした。2000rpmで15秒間、振り切りでスピンドライすることにより、レジストパターンが形成された基板を得た。このとき、ターゲットサイズが42nmライン/84nmピッチのマスクを介して露光した部分に42nmライン/84nmピッチのレジストパターンが形成される露光量を最適露光量とした。

【0153】

(2) MEEF測定：

上記最適露光量にて、ターゲットサイズが40nmライン/84nmピッチ、44nmライン/84nmピッチのマスクを介して露光した部分について得られたレジストパターンのライン幅の差をマスクターゲットサイズのパターン寸法差（44nm - 40nm = 4nm）で割った値をMEEFとして算出した。MEEFの値は、次のように表すことができる。

MEEF = 形成されたレジストパターンのライン幅の差（A - B）/ マスクのパターン寸法の差

A：ターゲットサイズが44nmライン/84nmピッチのマスクで形成されたレジストパターンのライン幅（nm）

B：ターゲットサイズが40nmライン/84nmピッチのマスクで形成されたレジストパターンのライン幅（nm）

【0154】

3. 重合体（A）の合成

下記表1に示す単量体を用いて重合体（A-1）～（A-24）を合成した。

10

20

【表 1】

重合体 (A)	繰り返し単位I		繰り返し単位II		繰り返し単位III		繰り返し単位IV		Mw
	単量体	含有率	単量体	含有率	単量体	含有率	単量体	含有率	
A-1	MP-1	0.3	MA-1	0.25	ML-4	0.45	—	—	7,000
A-2	MP-2	0.3	MA-1	0.25	ML-4	0.45	—	—	6,200
A-3	MP-3	0.3	MA-1	0.25	ML-4	0.45	—	—	7,200
A-4	MP-4	0.3	MA-1	0.25	ML-4	0.45	—	—	6,500
A-5	MP-5	0.3	MA-1	0.25	ML-4	0.45	—	—	6,900
A-6	MP-6	0.3	MA-1	0.25	ML-4	0.45	—	—	7,200
A-7	MP-1	0.3	MA-1	0.25	ML-4a	0.45	—	—	6,700
A-8	MP-1	0.3	MA-2	0.25	ML-4	0.45	—	—	7,100
A-9	MP-1	0.3	MA-3	0.25	ML-4	0.45	—	—	7,300
A-10	MP-1	0.3	MA-4	0.25	ML-4	0.45	—	—	6,900
A-11	MP-1	0.3	MA-1	0.25	ML-1	0.45	—	—	6,700
A-12	MP-1	0.3	MA-1	0.25	ML-2	0.45	—	—	6,800
A-13	MP-1	0.3	MA-1	0.25	ML-3	0.45	—	—	7,100
A-14	MP-1	0.3	MA-1	0.25	ML-2	0.35	—	—	7,000
					ML-5	0.1			
A-15	MP-1	0.3	MA-1	0.25	ML-2	0.35	—	—	7,000
					ML-6	0.1			
A-16	MP-1	0.3	MA-1	0.25	ML-2	0.35	—	—	6,900
					ML-7	0.1			
A-17	MP-1	0.25	MA-1	0.25	ML-4	0.4	MO-1	0.1	6,500
A-18	MP-1	0.25	MA-1	0.25	ML-4	0.4	MO-2	0.1	6,600
A-19	MP-1	0.25	MA-1	0.25	ML-4	0.4	MO-3	0.1	6,500
A-20	MP-1	0.25	MA-1	0.25	ML-4	0.4	MO-4	0.1	6,200
A-21	MP-1	0.2	MA-1	0.25	ML-2	0.35	—	—	6,800
	MP-4	0.1			ML-6	0.1			
A-22	MP-1	0.2	MA-1	0.25	ML-2	0.35	—	—	6,600
	MP-4	0.1			ML-7	0.1			
A-23	MP-1	0.3	MA-5	0.25	ML-4	0.45	—	—	6,900
A-24	MP-1	0.25	MA-5	0.25	ML-4	0.4	MO-2	0.1	6,500

10

20

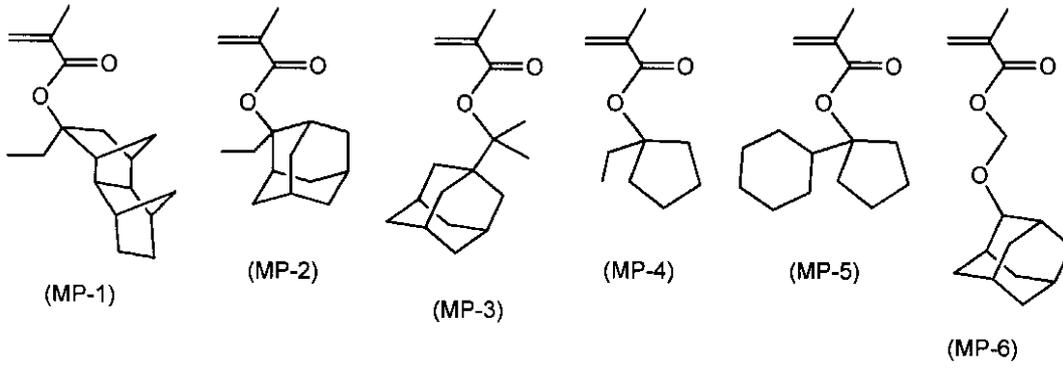
30

40

【0155】

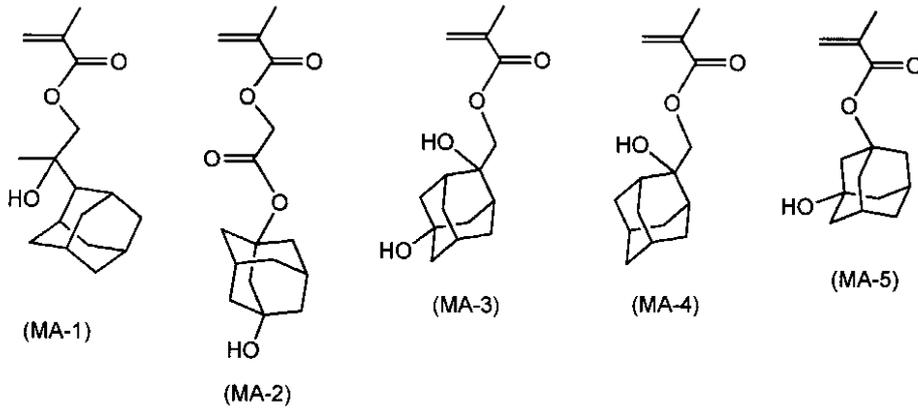
なお、表 1 中、「含有率」は、重合体中の全繰り返し単位を 1 とした場合の各単量体由来の繰り返し単位のモル比を示す（下記表 2 についても同じ）。単量体の略称は、それぞれ以下の化合物を示す。

【化 3 6】



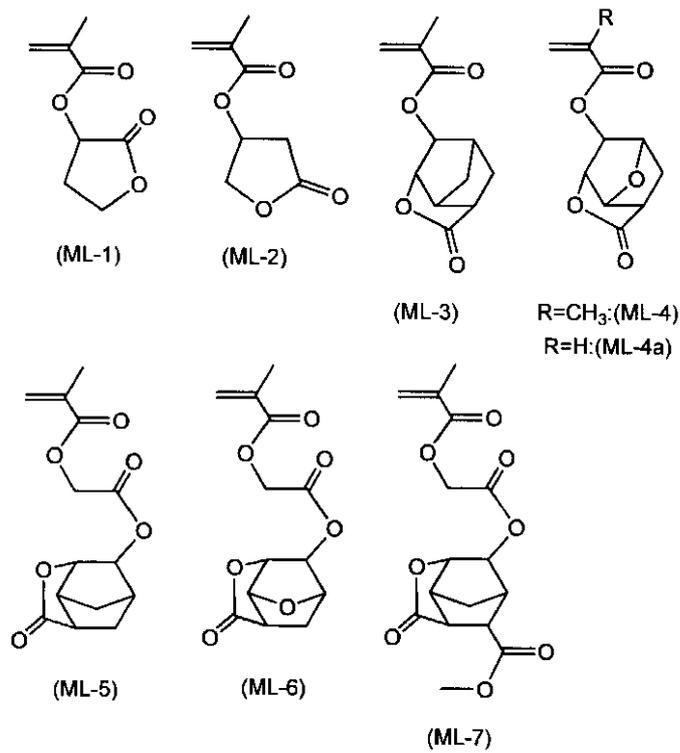
10

【化 3 7】



20

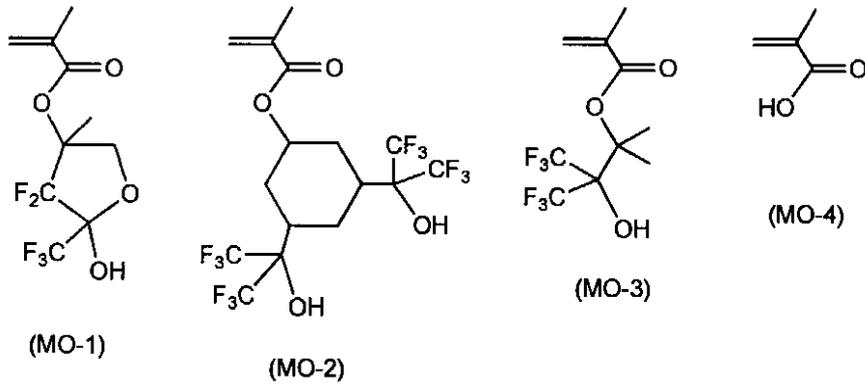
【化 3 8】



30

40

【化 3 9】



10

【 0 1 5 6】

4. 重合体 (B) の合成

下記表 2 に示す単量体を用いて重合体 (B - 1) ~ (B - 7) を合成した。

【表 2】

重合体 (B)	繰返し単位I		繰返し単位II		収率 (%)	Mw	Mw/Mn
	単量体	含有率	単量体	含有率			
B-1	MF-1	0.51	MD-1	0.49	98.5	9,800	1.4
B-2	MF-2	0.51	MD-2	0.49	98.5	9,800	1.4
B-3	MF-2	0.51	-	-	98.7	9,500	1.4
	MF-3	0.49					
B-4	MF-2	0.41	-	-	98.7	9,500	1.4
	MF-3	0.29					
	MF-4	0.30					
B-5	MF-5	1	-	-	84.5	9,300	1.4
B-6	MF-6	1	-	-	89.4	9,600	1.4
B-7	MF-5	0.50	-	-	84.9	9,600	1.4
	MF-6	0.50					

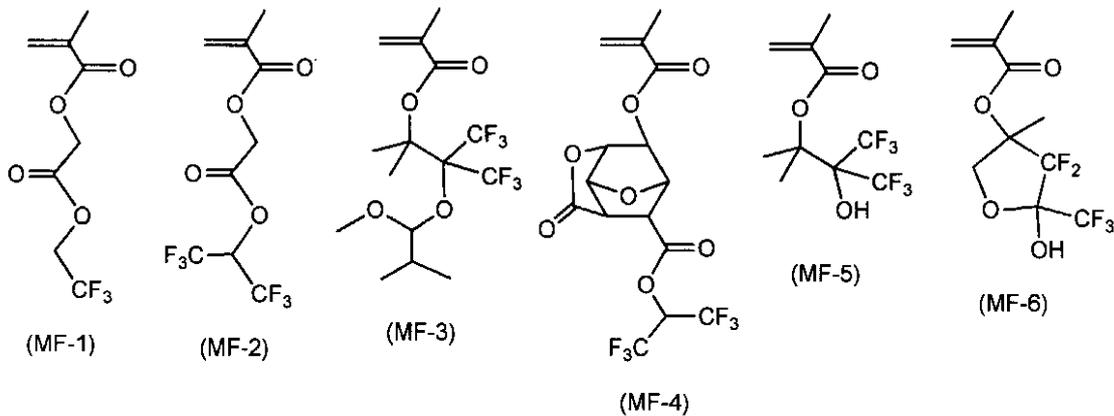
20

30

【 0 1 5 7】

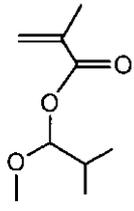
なお、表中、単量体の略称は、それぞれ以下の化合物を示す。

【化 4 0】

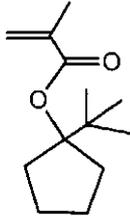


40

【化 4 1】



(MD-1)



(MD-2)

【 0 1 5 8 】

10

5 . 感放射線性樹脂組成物の調製

下記表 3 に示す組成により実施例 1 ~ 3 1 の感放射線性樹脂組成物（以下、組成物とも言う。）を調製するとともに、下記表 4 に示す組成により比較例 1 ~ 9 の組成物を調製した。

【表 3】

感放射線 性樹脂組 成物	重合体(A)		重合体(B)		酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		溶媒(E)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例1	A-1	80	B-1	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例2	A-1	80	B-2	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例3	A-1	80	B-3	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例4	A-1	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例5	A-2	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例6	A-3	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例7	A-4	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例8	A-5	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例9	A-6	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例10	A-7	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例11	A-8	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例12	A-9	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例13	A-10	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例14	A-11	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例15	A-12	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例16	A-13	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例17	A-14	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例18	A-15	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例19	A-16	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例20	A-17	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例21	A-18	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例22	A-19	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例23	A-20	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例24	A-21	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例25	A-22	80	B-4	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例26	A-1	80	B-4	4	C-2	11.0	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例27	A-1	80	B-4	4	C-3	10.0	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例28	A-1	80	B-4	4	C-4	10.2	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例29	A-1	80	B-4	4	C-5	12.6	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例30	A-1	80	B-4	4	C-6	10.4	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例31	A-22	80	B-4	4	C-2	11.0	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例32	A-22	80	B-4	4	C-3	10.0	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例33	A-22	80	B-4	4	C-4	10.2	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例34	A-22	80	B-4	4	C-5	12.6	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
実施例35	A-22	80	B-4	4	C-6	10.4	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480

10

20

30

40

【表 4】

感放射線 性樹脂組 成物	重合体(A)		重合体(B)		酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		溶媒(E)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
比較例1	A-1	80	B-5	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
比較例2	A-1	80	B-6	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
比較例3	A-1	80	B-7	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
比較例4	A-23	80	B-5	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
比較例5	A-23	80	B-6	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
比較例6	A-23	80	B-7	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
比較例7	A-24	80	B-5	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
比較例8	A-24	80	B-6	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480
比較例9	A-24	80	B-7	4	C-1	10.1	D-1	1.41	E-1	1,120
									E-2	480

10

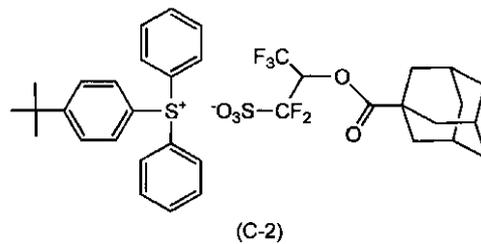
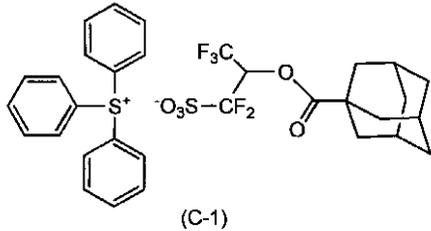
【0159】

なお、表中、重合体(A)及び重合体(B)以外の構成成分(酸発生剤(C)、酸拡散制御剤(D)、溶媒(E))の略称は、それぞれ以下の化合物を示す。

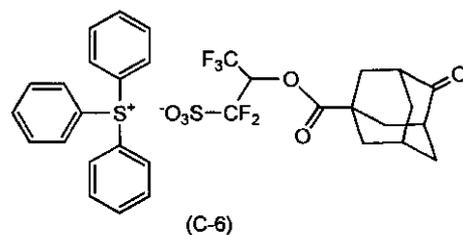
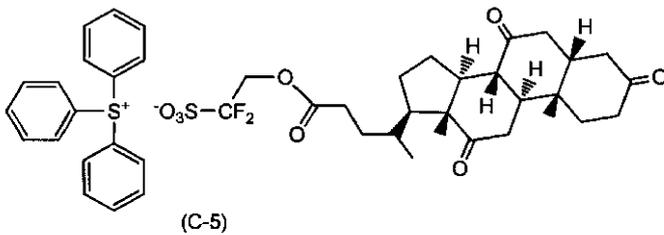
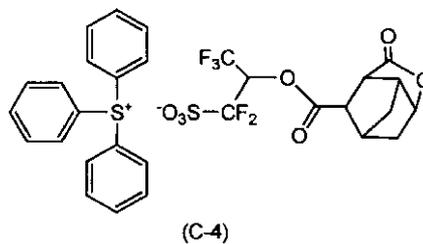
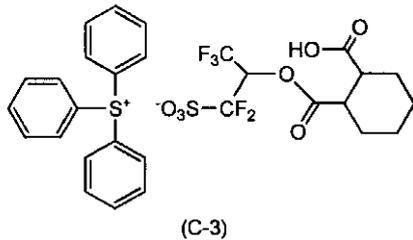
20

< 酸発生剤(C) >

【化42】



30



40

【0160】

< 酸拡散制御剤(D) >

(D-1): トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン

【0161】

< 溶媒(E) >

(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

50

(E - 2) : シクロヘキサノン

【 0 1 6 2 】

5 . リソグラフィ性能の評価

得られた実施例 1 ~ 3 5 及び比較例 1 ~ 9 の組成物について、ホール形成能及びラインパターンの M E E F を評価した。その評価結果を、実施例のものについては下記表 5 に、比較例のものについては下記表 6 に示す。

【表 5】

	PEB温度 (°C)	MEEF	ホール 形成性
実施例1	105	3.7	良好
実施例2	105	3.9	良好
実施例3	105	3.6	良好
実施例4	105	3.8	良好
実施例5	110	3.6	良好
実施例6	115	3.9	良好
実施例7	110	3.6	良好
実施例8	100	4	良好
実施例9	115	3.9	良好
実施例10	95	3.8	良好
実施例11	95	3.6	良好
実施例12	105	3.7	良好
実施例13	95	3.9	良好
実施例14	95	4.1	良好
実施例15	95	3.4	良好
実施例16	105	3.6	良好
実施例17	95	3.6	良好
実施例18	95	3.8	良好
実施例19	95	3.6	良好
実施例20	105	3.6	良好
実施例21	105	3.8	良好
実施例22	105	3.8	良好
実施例23	105	3.6	良好
実施例24	95	3.9	良好
実施例25	95	3.6	良好
実施例26	105	3.5	良好
実施例27	105	3.8	良好
実施例28	105	3.9	良好
実施例29	115	3.9	良好
実施例30	105	4	良好
実施例31	95	3.9	良好
実施例32	95	3.8	良好
実施例33	95	3.5	良好
実施例34	105	3.5	良好
実施例35	105	3.9	良好

10

20

30

40

【表 6】

	PEB温度 (°C)	MEEF	ホール 形成性
比較例1	105	3.8	不良
比較例2	105	4	不良
比較例3	105	3.7	不良
比較例4	105	4.4	不良
比較例5	105	4.6	不良
比較例6	105	4.6	不良
比較例7	105	4.4	不良
比較例8	105	4.6	不良
比較例9	105	4.6	不良

10

【0163】

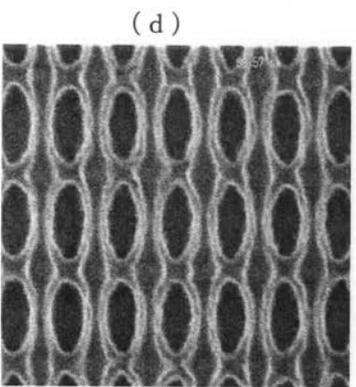
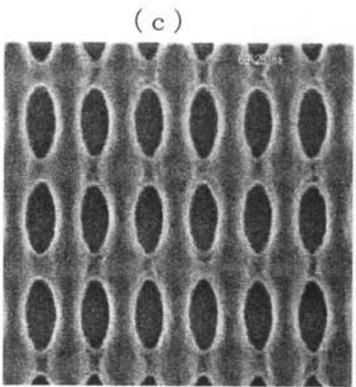
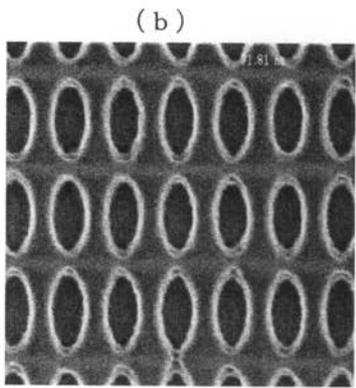
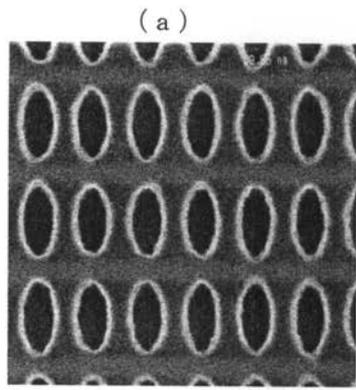
まず、実施例1～35の組成物については、ホールパターンのホール間のえぐれがほとんどなく、また、表5に示すように、ホワイトエッジもほとんど見られなかった。これらのことから、実施例1～35の組成物では、良好な形状のラインパターンを得ることができていることが分かった。また、ラインパターンについても、MEEFが4.1以下と低い値を示した。以上より、実施例1～35の組成物では、ホールパターンだけでなく、ラインパターンのパターン形状についても良好であることが分かった。

20

【0164】

一方、比較例について見ると、重合体(A)として実施例1～4と同じものを用いた比較例1～3では、ラインパターンのMEEFは実施例1～35と同等の値を示したが、ホールパターンにおいてホワイトエッジが見られた。また、比較例4～9については、いずれも、ラインパターンのMEEFとホール形成能との両方が良好でなかった。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 石井 岳史

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF38P AH05 AH11 AH15 AH16 AH17 AH19 AH24
AH25 AH29 AJ14X AJ52X AJ55X AJ63X AJ64X AJ65X AJ68X AJ69X
AN39P AN42P AN62P BA01P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15 FA03
4J100 AL08P AL08Q BA02P BA02Q BA03P BA10Q BA12P BA12Q BA15P BA15Q
BA28P BA34P BB07Q BB17Q BB18Q BC03Q BC04Q BC09P BC09Q BC53Q
CA04 CA05 DA01 JA38