

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5783168号
(P5783168)

(45) 発行日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(24) 登録日 平成27年7月31日(2015.7.31)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7 / 0 3 9 (2 0 0 6 . 0 1)

G O 3 F 7 / 0 3 9 6 0 1

請求項の数 7 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2012-508328 (P2012-508328)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成23年3月28日 (2011.3.28)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/057720		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02011/122590	(74) 代理人	100120329
(87) 国際公開日	平成23年10月6日 (2011.10.6)		弁理士 天野 一規
審査請求日	平成25年8月8日 (2013.8.8)	(72) 発明者	川上 峰規
(31) 優先権主張番号	特願2010-79747 (P2010-79747)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
(32) 優先日	平成22年3月30日 (2010.3.30)		株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	松田 恭彦
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
			株式会社内
		(72) 発明者	柿澤 友洋
			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】 フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

[A] 下記式 (1) で表される繰り返し単位を含み、酸解離性基を有する重合体、

[B] 感放射線性酸発生剤、及び

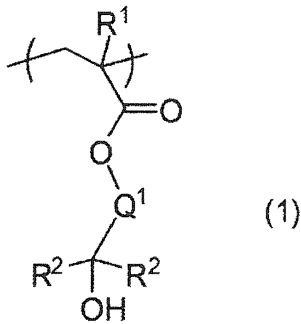
[C] フッ素原子を含む重合体

を含有し、

上記重合体 [A] を構成する繰り返し単位の全量を基準として、上記式 (1) で表される繰り返し単位の含有量が 5 モル% 以上 5 0 モル% 以下であり、

上記重合体 [C] が下記式 (c 1 - 3) で表される繰り返し単位を含み、この式 (c 1 - 3) で表される繰り返し単位の含有量が、上記重合体 [C] を構成する全ての繰り返し単位の合計 1 0 0 モル% に対して、3 0 モル% 以上 9 0 モル% 以下であり、上記重合体 [A] に含まれるフッ素原子の含有割合 (質量%) が、上記重合体 [C] に含まれるフッ素原子の含有割合 (質量%) よりも小さい液浸露光用フォトレジスト組成物。

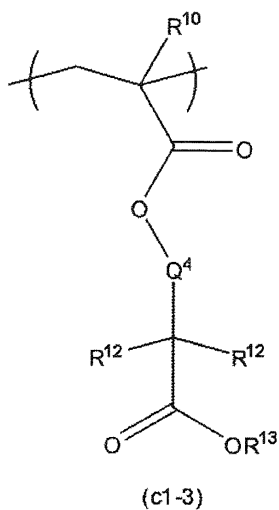
【化 1】



10

(式(1)中、 R^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^2 は、相互に独立して、炭素数1~20のフッ素化アルキル基である。 Q^1 は、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状の2価の炭化水素基である。)

【化 2】



20

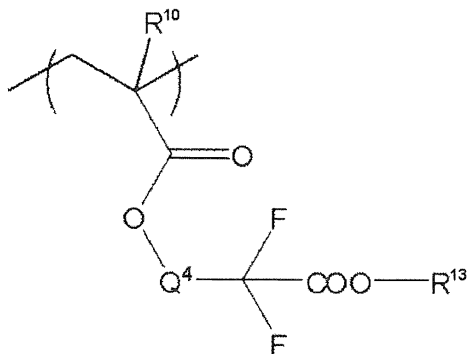
(式(c1-3)中、 R^{10} は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~4のアルキル基である。 R^{12} は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~30のフッ素化炭化水素基である。 R^{13} は、水素原子又は1価の有機基である。 Q^4 は、2価の連結基である。但し、式(c1-3)の全ての R^{12} が水素原子である場合はない。)

30

【請求項 2】

上記式(c1-3)で表される繰り返し単位が、下記式で表される繰り返し単位である請求項1に記載の液浸露光用フォトレジスト組成物。

【化 3】



40

(式中、 R^{10} 、 R^{13} 及び Q^4 は、上記式(c1-3)と同義である。)

【請求項 3】

上記重合体[A]100質量部に対する上記重合体[C]の含有量が0.1質量部以上

50

10 質量部以下である請求項 1 に記載の液浸露光用フォトレジスト組成物。

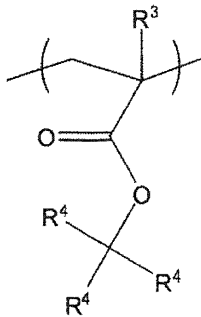
【請求項 4】

上記式 (1) において、2 つの R^2 が共にトリフルオロメチル基である請求項 1 に記載の液浸露光用フォトレジスト組成物。

【請求項 5】

上記重合体 [A] が、下記式 (2) で表され、酸解離性基を有する繰り返し単位を含む請求項 1 に記載の液浸露光用フォトレジスト組成物。

【化 4】



10

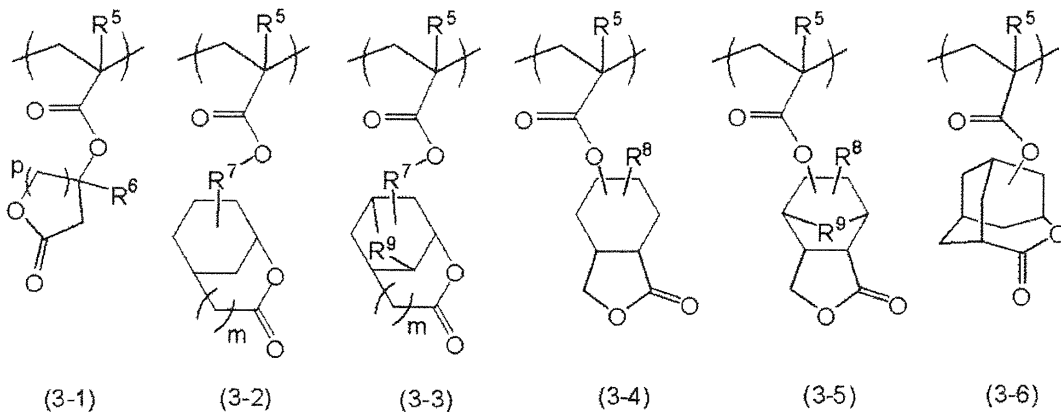
(式 (2) 中、 R^3 は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 R^4 は、相互に独立して、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。また、いずれか 2 つの R^4 は、相互に結合して炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基又はその誘導体を形成してもよい。)

20

【請求項 6】

上記重合体 [A] が、下記式 (3-1) ~ (3-6) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも 1 つの繰り返し単位を更に含む請求項 1 に記載の液浸露光用フォトレジスト組成物。

【化 5】



30

(式 (3-1) ~ (3-6) 中、 R^5 は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 R^6 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の置換若しくは非置換のアルキル基である。 R^7 は、単結合又はメチレン基である。 R^8 は、水素原子又はメトキシ基である。 R^9 は、酸素原子又はメチレン基である。 p は、1 ~ 3 の整数である。 m は、0 又は 1 である。)

40

【請求項 7】

請求項 1 に記載の液浸露光用フォトレジスト組成物を用いて、基板上にフォトレジスト膜を形成する工程と、上記フォトレジスト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レジスト膜を液浸露光する工程と、液浸露光された上記フォトレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えるレジストパターン形成方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ライン幅のばらつきの発生を抑制し、所望形状のパターンを精度良く形成することのできるフォトリソグログラフィ組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路素子を製造する微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、 $0.10\ \mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工が可能ナリソグログラフィ技術が切望されている。しかし、従来のリソグログラフィ技術では、露光光として*i*線等の近紫外線を用いており、この近紫外線では、 $0.10\ \mu\text{m}$ 以下のレベル(サブクォーターマイクロンレベル)の微細加工は極めて困難である。そこで、 $0.10\ \mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工を可能にするために、より波長の短い放射線を使用したリソグログラフィ技術の開発が行われている。より波長の短い放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザー等の遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができる。これらの中でも、KrFエキシマレーザー(波長 $248\ \text{nm}$)やArFエキシマレーザー(波長 $193\ \text{nm}$)等のエキシマレーザーが注目されている。

【0003】

かかるエキシマレーザーが注目されたことに伴い、エキシマレーザー用のフォトリソグログラフィ膜の材料が数多く提案されている。例えば、酸解離性官能基を有する成分と、放射線の照射(以下、「露光」という)により酸を発生する成分(以下、「酸発生剤」という)とを含有し、これらの化学増幅効果を利用した組成物(以下、「化学増幅型レジスト」という)等を挙げることができる。化学増幅型レジストとしては、カルボン酸の*tert*-ブチルエステル基又はフェノールの*tert*-ブチルカーボナート基を有する樹脂と酸発生剤とを含有する組成物が報告されている。この組成物は、露光により発生する酸の作用により、樹脂中に存在する*tert*-ブチルエステル基又は*tert*-ブチルカーボナート基が解離して、樹脂がカルボキシル基又はフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになる。その結果、フォトリソグログラフィ膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となるため、所望のレジストパターンを形成することができる。

【0004】

一方、今日の微細加工の分野においては、更に微細なレジストパターン(例えば、線幅が $45\ \text{nm}$ 程度の微細なレジストパターン)を形成することが切望されている。このような更に微細なレジストパターンを形成可能にするための方策として、例えば、露光装置の光源波長の短波長化や、レンズの開口数(NA)の増大等を挙げることができる。しかし、光源波長の短波長化には、新たな露光装置が必要になるがこのような装置は高額である。また、レンズの開口数を増大させる場合、解像度と焦点深度がトレードオフの関係にあるため、解像度を向上させることができても、焦点深度が低下するという不都合がある。

【0005】

そこで、近年、このような問題を解決する方法として、液浸露光(リキッドイマージョンリソグログラフィ)法というリソグログラフィ技術が報告されている。この方法は、露光時に、レンズとフォトリソグログラフィ膜との間、即ちフォトリソグログラフィ膜上に液浸露光用液体を介在させるという方法である。この方法によれば、従来、空気や窒素等の不活性ガスで満たされていた露光光路空間を、空気等よりも屈折率(*n*)の大きい液浸露光用液体で満たすことになるため、従来と同様の露光光源を用いた場合であっても、露光装置の光源波長を短波長化等した場合と同様の効果、即ち高い解像性が得られる。また、焦点深度の低下も起こらない。

【0006】

従って、このような液浸露光法によれば、既存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、解像性に優れ、更には焦点深度にも優れるレジストパターンを形成するこ

10

20

30

40

50

とができる。このような、液浸露光法に用いられるフォトレジスト組成物としてフッ素系ポリマーを添加したものが開示されている（特許文献1～3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開04/116664号

【特許文献2】特開2007-304537号公報

【特許文献3】特開2007-249152号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、半導体分野において、より高い集積度が求められる近年においては、より優れた感度や広い露光マージンを有するだけでなく、ライン幅の粗さ（LWR：Line Width Roughness）を小さく形成することができる液浸露光用フォトレジスト組成物の開発が強く求められている。

【0009】

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、ライン幅のばらつきを抑制して、所望形状のパターンを精度良く形成することのできる液浸露光に好適なフォトレジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

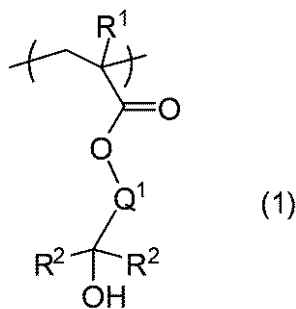
【0010】

本発明は、以下のとおりである。

[1] [A] 下記式(1)で表される繰り返し単位を含み、酸解離性基を有する重合体、[B] 感放射線性酸発生剤、及び[C] フッ素原子を含む重合体を含有し、上記重合体[A]に含まれるフッ素原子の含有割合が、上記重合体[C]に含まれるフッ素原子の含有割合よりも小さいフォトレジスト組成物。

【0011】

【化1】



（式(1)中、R¹は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R²は、相互に独立して、炭素数1～20のフッ素化アルキル基である。Q¹は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状の2価の炭化水素基である。）

【0012】

[2] 上記重合体[A] 100質量部に対する上記重合体[C]の含有量が0.1質量部以上10質量部以下である上記[1]に記載の感放射線性樹脂組成物。

【0013】

[3] 上記式(1)において、2つのR²が共にトリフルオロメチル基である上記[1]又は上記[2]に記載の感放射線性樹脂組成物。

【0014】

[4] 上記重合体[A]を構成する繰り返し単位の全量を基準として、上記式(1)で表される繰り返し単位の含有率が5モル%以上50モル%以下である上記[1]～[3]の

10

20

30

40

50

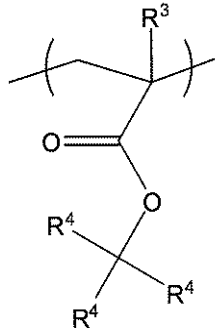
いずれかに記載のフォトレジスト組成物。

【0015】

[5] 上記重合体 [A] が、下記式 (2) で表され、酸解離性基を有する繰り返し単位を含む上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

【0016】

【化2】



10

(式(2)中、 R^3 は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~4のアルキル基である。 R^4 は、相互に独立して、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状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。また、いずれか2つの R^4 が相互に結合しての炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基又はその誘導体を形成してもよい。

20

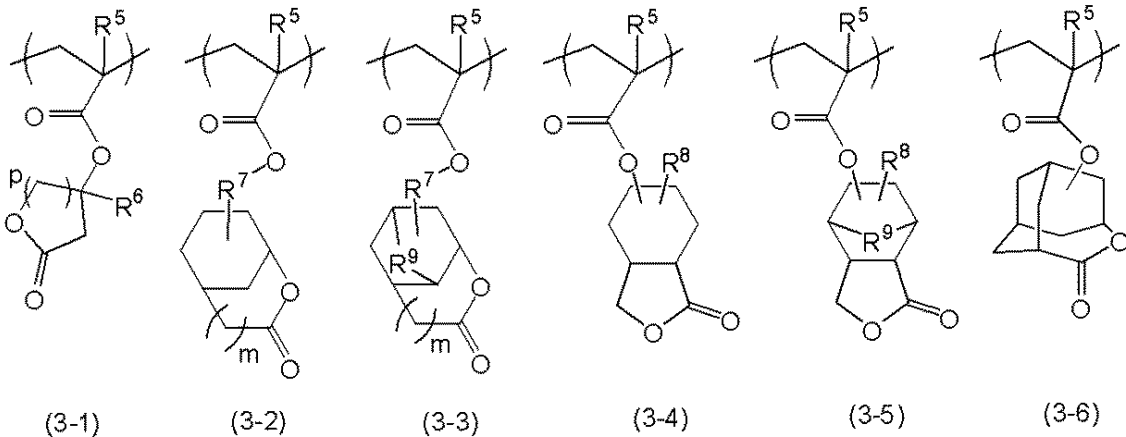
)

【0017】

[6] 上記重合体 [A] が、下記式 (3-1) ~ (3-6) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1つの繰り返し単位を更に含む上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

【0018】

【化3】



30

(式(3-1)~(3-6)中、 R^5 は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~4のアルキル基である。 R^6 は、水素原子又は炭素数1~4の置換若しくは非置換のアルキル基である。 R^7 は、単結合又はメチレン基である。 R^8 は、水素原子又はメトキシ基である。 R^9 は、酸素原子又はメチレン基である。 p は1~3の整数である。 m は0又は1である。)

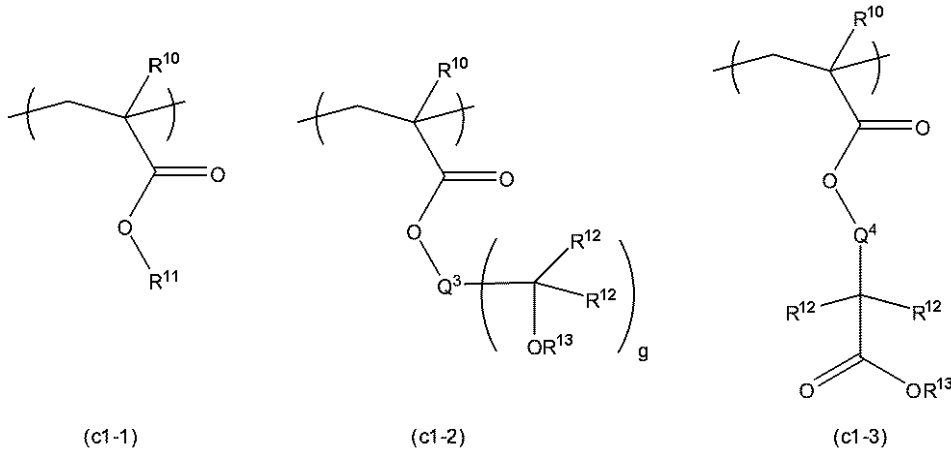
40

【0019】

[7] 上記重合体 [C] が、下記式 (c1-1) ~ (c1-3) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1つの繰り返し単位を含む上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

【0020】

【化4】



10

(式(c1-1)~(c1-3)中、 R^{10} は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~4のアルキル基である。 R^{11} は、炭素数1~30のフッ素化アルキル基である。 R^{12} は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~30のフッ素化アルキル基である。 R^{13} は、水素原子又は1価の有機基である。 Q^3 は、 $(g+1)$ 価の連結基である。 Q^4 は、2価の連結基である。 g は、1~3の整数である。但し、式(c1-2)及び(c1-3)のそれぞれの式中、全ての R^{12} が水素原子である場合はない。また、式(c1-2)の g が2以上である場合、複数の R^{13} は、相互に独立する。)

20

[8]上記[1]~[7]のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を用いて、基板上にフォトレジスト膜を形成する工程と、上記フォトレジスト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レジスト膜を液浸露光する工程と、液浸露光された上記フォトレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えるレジストパターン形成方法。

【発明の効果】

【0021】

本発明のフォトレジスト組成物は、LWRに優れ、かつ液浸露光に適した化学増幅型レジストを形成することができる。また、本発明のパターン形成方法によれば、ライン幅のばらつきの発生を抑制して、所望形状のパターンを精度良く形成することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明について、詳細に説明する。

【0023】

<フォトレジスト組成物>

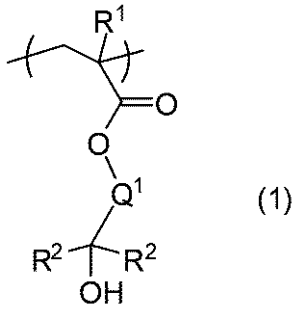
本発明のフォトレジスト組成物は、[A]下記式(1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(I-1)」ともいう。)を含み、酸解離性基を有する重合体(以下、「重合体[A]」ともいう。)、[B]感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤[B]」ともいう。)、及び[C]フッ素原子を含む重合体(以下、「重合体[C]」ともいう。)を含有し、上記重合体[A]に含まれるフッ素原子の含有割合が、上記重合体[C]に含まれるフッ素原子の含有割合よりも小さい。また、本発明の効果を損なわない限り、当該フォトレジスト組成物は、重合体[A]、酸発生剤[B]及び重合体[C]以外に、他の任意成分をさらに含有していてもよい。尚、上記重合体[A]及び[C]におけるフッ素原子の含有割合は、 ^{13}C -NMRにより測定することができる。

40

ここで、「酸解離性基」とは、アルカリ可溶性部位が保護基で保護された状態になっている基であり、酸で保護基が脱離されるまではアルカリ可溶性でない基を意味する。

【0024】

【化5】



10

【0025】

上記式(1)中、 R^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^2 は、それぞれ独立して、炭素数1~20のフッ素化アルキル基である。 Q^1 は、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状の2価の炭化水素基である。)

【0026】

(重合体[A])

重合体[A]は、上記式(1)で表される繰り返し単位(I-1)を含み、酸解離性基を有する重合体であり、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の重合体である。ここで、「アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性」とは、本発明の組成物を用いて形成されたフォトレジスト膜から、レジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、このフォトレジスト膜の代わりに重合体[A]のみを用いて形成した厚さ100nmの被膜を現像した場合に、この被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

20

上記重合体[A]に含まれる酸解離性基は、上記繰り返し単位(I-1)に含まれてよいし、必要により、この重合体に含まれる他の繰り返し単位に含まれてもよい。本発明においては、この重合体[A]は、後述するように、他の繰り返し単位を更に含む共重合体であることが好ましい。

【0027】

[繰り返し単位(I-1)]

上記式(1)において、 R^1 は、水素原子、トリフルオロメチル基又はメチル基である。 R^1 としては、水素原子及びメチル基が好ましい。

30

【0028】

上記式(1)において、 R^2 は、炭素数1~20のフッ素化アルキル基であり、その具体例としては、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、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-テトラフルオロプロピル基、パーフルオロエチルメチル基、パーフルオロプロピル基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、パーフルオロブチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2-(パーフルオロプロピル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、パーフルオロペンチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘキシル基、パーフルオロペンチルメチル基、パーフルオロヘキシル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロペンチル基、2-(パーフルオロペンチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブチル基、パーフルオロヘキシルメチル基、パーフルオロヘブチル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-テトラデカフルオロオクチル基、パーフルオロヘブチルメチル基、パーフルオロオクチル基、2-(パーフルオロヘブチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,

40

50

9, 9 - ヘキサデカフルオロノニル基、パーフルオロオクチルメチル基、パーフルオロノニル基、2 - (パーフルオロオクチル)エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10 - オクタデカフルオロデシル基、パーフルオロノニルメチル基、パーフルオロデシル基、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキシル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル基等が挙げられる。これらのうち、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基及びパーフルオロオクチル基が好ましく、パーフルオロメチル基が特に好ましい。

【0029】

10

上記式(1)において、 Q^1 は、2価の直鎖状又は分岐状の炭化水素基であり、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、1, 3 - プロピレン基及び1, 2 - プロピレン基に例示されるプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、1 - メチル - 1, 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1, 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1, 2 - プロピレン基、1 - メチル - 1, 4 - ブチレン基、2 - メチル - 1, 4 - ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、2 - プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基等が挙げられる。

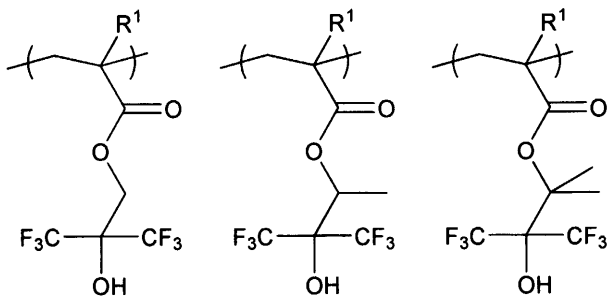
【0030】

20

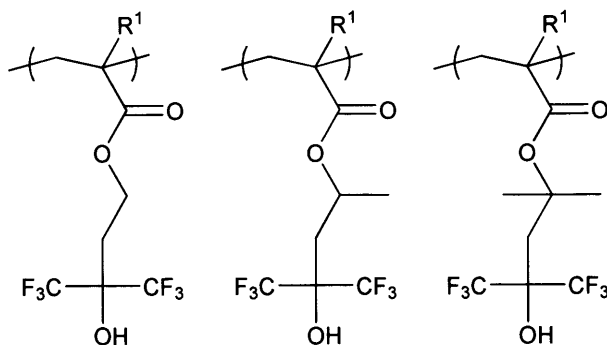
繰り返し単位(I-1)の具体例としては、下記式で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0031】

【化6】



30



40

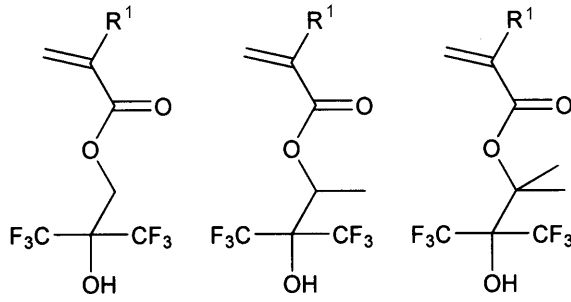
【0032】

上記式中、 R^1 は、上記式(1)と同義である。

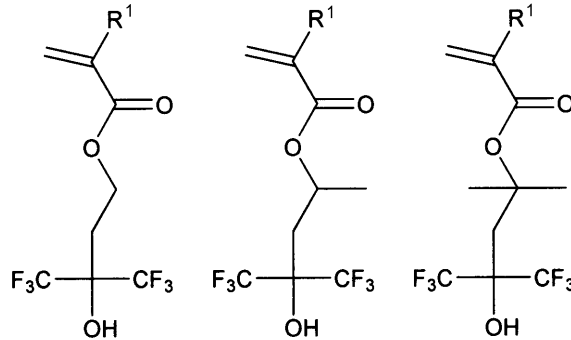
【0033】

上記式で表される繰り返し単位(I-1)を与える単量体は、下記一般式に例示される。

【化7】



10



20

【0034】

上記式中、R¹は、上記式(1)と同義である。

【0035】

上記重合体[A]を構成する繰り返し単位(I-1)の含有量は、上記重合体[A]を構成する全ての繰り返し単位の合計100モル%に対して、好ましくは5モル%以上50モル%以下、より好ましくは5モル%以上30モル%以下である。繰り返し単位(I-1)の含有量が5モル%未満であると、LWRの改善効果が見られない場合がある。一方、繰り返し単位(I-1)の含有量が50モル%を超えると、現像後のコントラストが損なわれ、良好なパターン形状が得られない場合がある。

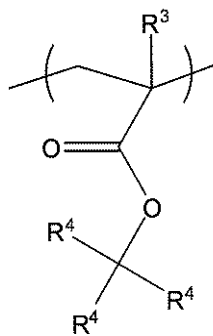
【0036】

上記重合体[A]は、上記繰り返し単位(I-1)以外に、下記式(2)で表される、酸解離性基を有する繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(I-2)」という。)、及び下記式(3-1)~(3-6)で表されるラクトン骨格を有する繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(I-3)」ともいう。)を含んでもよい。

30

【0037】

【化8】



(2)

40

【0038】

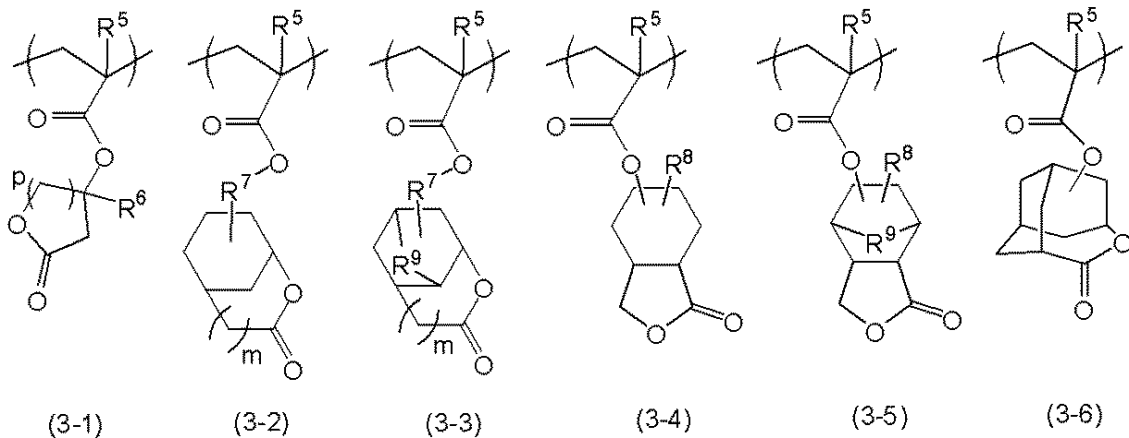
上記式(2)中、R³は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~4のアルキル基である。R⁴は、相互に独立に炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、いずれか2つのR⁴が相互に

50

結合して、炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基又はその誘導体を形成してもよい。

【0039】

【化9】



10

【0040】

上記式(3-1)~(3-6)中、 R^5 は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~4のアルキル基である。 R^6 は、水素原子又は炭素数1~4の置換若しくは非置換のアルキル基である。 R^7 は、単結合又はメチレン基である。 R^8 は、水素原子又はメトキシ基である。 R^9 は、酸素原子又はメチレン基である。 p は1~3の整数であり、 m は0又は1である。

20

【0041】

[繰り返し単位(I-2)]

繰り返し単位(I-2)は、酸解離性基を有する単位である。上記式(2)において、 R^3 は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1~4のアルキル基である。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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。 R^3 としては、水素原子及びメチル基が好ましい。

【0042】

上記式(2)において、 R^4 は、相互に独立に、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基である。

30

【0043】

R^4 で表される炭素数1~4の直鎖状及び分岐状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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

R^4 で表される炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、1-(1-シクロペンチルエチル)基、1-(2-シクロペンチルエチル)基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-(1-シクロヘキシルエチル)基、1-(2-シクロヘキシルエチル)基、シクロヘプチル基、シクロヘプチルメチル基、1-(1-シクロヘプチルエチル)基、1-(2-シクロヘプチルエチル)基、2-ノルボルニル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ[2.2.1]オクチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカニル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカニル基、アダマンチル基等の脂環式アルキル基等が挙げられる。これらのうち、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基及びアダマンチル基が好ましい。

40

【0044】

上記式(2)で表される繰り返し単位において、3つの R^4 のうちいずれか2つが互いに結合して形成される2価の炭素数4~20の脂環式炭化水素基及びその誘導体としては、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格、テトラシクロドデカン

50

骨格等の有橋式骨格や、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン骨格を有する基；これらの基に含まれる水素原子を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上で置換した基等の脂環式骨格を有する基が挙げられる。

【0045】

上記式(2)におけるエステル結合部 - C (R ⁴) ₃ の好ましい例としては、*tert*-ブチル基、1-*n*-(1-エチル-1-メチル)プロピル基、1-*n*-(1,1-ジメチル)プロピル基、1-*n*-(1,1-ジメチル)ブチル基、1-*n*-(1,1-ジメチル)ペンチル基、1-(1,1-ジエチル)プロピル基、1-*n*-(1,1-ジエチル)ブチル基、1-*n*-(1,1-ジエチル)ペンチル基、1-(1-メチル)シクロペンチル基、1-(1-エチル)シクロペンチル基、1-(1-*n*-プロピル)シクロペンチル基、1-(1-イソプロピル)シクロペンチル基、1-(1-メチル)シクロヘキシル基、1-(1-エチル)シクロヘキシル基、1-(1-*n*-プロピル)シクロヘキシル基、1-(1-イソプロピル)シクロヘキシル基、1-{1-メチル-1-(2-ノルボニル)}エチル基、1-{1-メチル-1-(2-テトラシクロデカニル)}エチル基、1-{1-メチル-1-(1-アダマンチル)}エチル基、2-(2-メチル)ノルボニル基、2-(2-エチル)ノルボニル基、2-(2-*n*-プロピル)ノルボニル基、2-(2-イソプロピル)ノルボニル基、2-(2-メチル)テトラシクロデカニル基、2-(2-エチル)テトラシクロデカニル基、2-(2-*n*-プロピル)テトラシクロデカニル基、2-(2-イソプロピル)テトラシクロデカニル基、1-(1-メチル)アダマンチル基、1-(1-エチル)アダマンチル基、1-(1-*n*-プロピル)アダマンチル基、1-(1-イソプロピル)アダマンチル基や、これらの基に含まれる水素原子を、例えば、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上で置換した基等が挙げられる。

【0046】

上記重合体 [A] は、繰り返し単位 (I - 2) を1種のみ含んでよいし、2種以上を含んでもよい。

【0047】

上記繰り返し単位 (I - 2) を与える単量体としては、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチル-3-ヒドロキシアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチル-3-ヒドロキシアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-*n*-プロピルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-8-メチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン-8-イルエステル、(メタ)アクリル酸-8-エチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン-8-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-メチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 ³ , 6 . 0 ² , 7] ドデカン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-エチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 ³ , 6 . 0 ² , 7] ドデカン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸1-(ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-2-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン-8-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(テトラシクロ [6 . 2 . 1 ³ , 6 . 0 ² , 7] ドデカン-4-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1,1-ジシクロヘキシルエチルエ

テイル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジ(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジ(テトラシクロ[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}])ドデカン-4-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジ(アダマンタン-1-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - エチル-1-シクロヘキシルエステル等が挙げられる。

【0048】

上記単量体のうち、(メタ)アクリル酸 2 - メチルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルアダマンチル-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - (アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル-1-シクロヘキシルエステル及び(メタ)アクリル酸 1 - エチル-1-シクロヘキシルエステルが特に好ましい。

【0049】

上記重合体 [A] が繰り返し単位 (I-2) を含む場合、この繰り返し単位 (I-2) の含有量は、上記重合体 [A] を構成する全ての繰り返し単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 15 モル% 以上 85 モル% 以下、より好ましくは 25 モル% 以上 75 モル% 以下、更に好ましくは 30 モル% 以上 60 モル% 以下である。繰り返し単位 (I-2) の含有量が少なすぎると、現像後のコントラストが損なわれ、良好なパターン形状が得られない場合がある。一方、繰り返し単位 (I-2) の含有量が多すぎると、下地基板との密着性が不十分となり、パターン皮膜が剥がれてしまう場合がある。

【0050】

[繰り返し単位 (I-3)]

繰り返し単位 (I-3) は、ラクトン骨格を有する単位である。上記重合体 [A] が、この繰り返し単位 (I-3) を含む場合、レジストパターンの基板への密着性を向上させることができる。

【0051】

上記式 (3-1) ~ (3-6) において、R⁵ は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、tert-ブチル基等が挙げられる。R⁵ としては、水素原子及びメチル基が好ましい。

【0052】

上記式 (3-1) において、R⁶ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の置換若しくは非置換のアルキル基である。

上記炭素数 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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

また、炭素数 1 ~ 4 の置換のアルキル基が有する置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、シアノ基、カルボキシル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0053】

上記重合体 [A] は、繰り返し単位 (I-3) を 1 種のみ含んでもよいし、2 種以上を含んでもよい。

【0054】

上記繰り返し単位 (I-3) を与える単量体としては、下記式 (3-1m) ~ (3-6

10

20

30

40

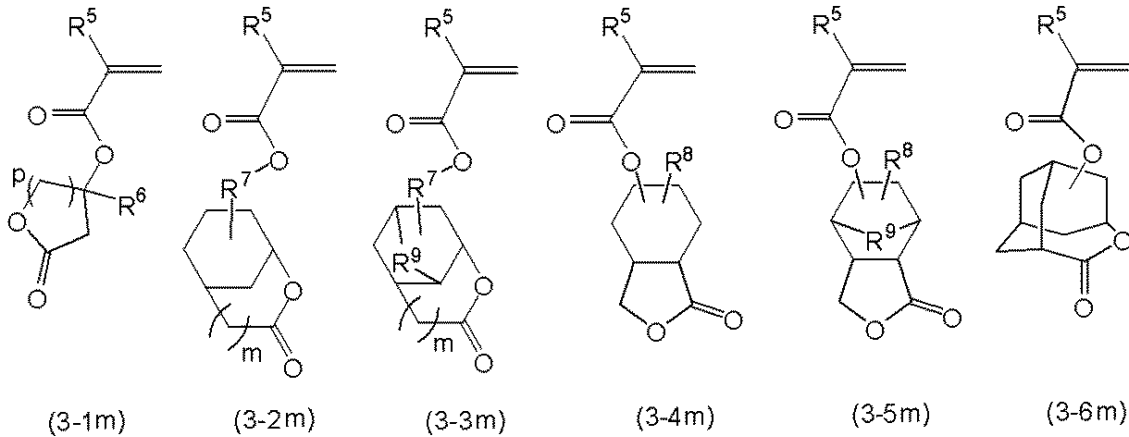
50

m) で表される化合物等が挙げられる。

尚、下記式 (3-1m) は、上記式 (3-1) で表した繰り返し単位を与える単量体であり、下記式 (3-2m) ~ (3-6m) で表される化合物についても、同様に、上記式 (3-1) ~ (3-6) で表した繰り返し単位をそれぞれ与える単量体である。

【0055】

【化10】



10

【0056】

上記式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 p 及び m は、上記式 (3-1) ~ (3-6)

20

と同義である。

【0057】

上記繰り返し単位 (I-3) を与える単量体としては、(メタ)アクリル酸-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-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-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0^{3,8}]デカ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-10-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0^{3,8}]ノナ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-6-オキソ-7-オキサ-ビシクロ[3.2.1]オクタ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-メトキシカルボニル-6-オキソ-7-オキサ-ビシクロ[3.2.1]オクタ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-7-オキソ-8-オキサ-ビシクロ[3.3.1]オクタ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-メトキシカルボニル-7-オキソ-8-オキサ-ビシクロ[3.3.1]オクタ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5,5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-3,3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル等が挙げられる。

30

40

【0058】

上記重合体 [A] が繰り返し単位 (I-3) を含む場合、この繰り返し単位 (I-3)

50

の含有量は、上記重合体 [A] を構成する全ての繰り返し単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 5 モル% 以上 80 モル% 以下、より好ましくは 10 モル% 以上 70 モル% 以下、更に好ましくは 10 モル% 以上 60 モル% 以下である。繰り返し単位 (I - 3) の含有量が 5 モル% 未満であると、基板との密着性が不十分となりパターンが剥がれてしまう場合がある。一方、80 モル% を超えると、アルカリ現像液への溶解性が不十分となり現像欠陥が増加してしまう場合がある。

【 0059 】

上記重合体 [A] は、他の繰り返し単位として、上記繰り返し単位 (I - 2) 及び (I - 3) 以外に、更に、上記以外の脂環構造を有する繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (I - 4) 」ともいう。)、芳香族系の不飽和化合物に由来する繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (I - 5) 」ともいう。) 等を含んでもよい。

10

【 0060 】

[繰り返し単位 (I - 4)]

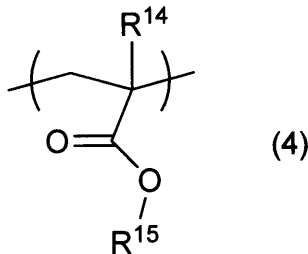
繰り返し単位 (I - 4) は、上記繰り返し単位 (I - 2) 及び (I - 3) を除く、脂環構造を有する他の繰り返し単位である。上記重合体 [A] が、この繰り返し単位 (I - 4) を含む場合、エッチング耐性を向上させることができる。

上記繰り返し単位 (I - 4) としては、下記式 (4) で表される繰り返し単位が挙げられる。

【 0061 】

【 化 11 】

20



【 0062 】

上記式 (4) 中、 R^{14} は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 R^{15} は、炭素数 4 ~ 20 脂環式炭化水素基又はその誘導体を含む 1 価の基である。

30

【 0063 】

上記式 (4) において、 R^{14} で表される、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。 R^{15} としては、水素原子及びメチル基が好ましい。

【 0064 】

R^{15} で表される、炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、1-(1-シクロペンチルエチル)基、1-(2-シクロペンチルエチル)基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-(1-シクロヘキシルエチル)基、1-(2-シクロヘキシルエチル)基、シクロヘプチル基、シクロヘプチルメチル基、1-(1-シクロヘプチルエチル)基、1-(2-シクロヘプチルエチル)基、2-ノルボルニル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ[2.2.1]オクチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカニル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカニル基、アダマンチル基等の脂環式アルキル基等が挙げられる。

40

【 0065 】

R^{15} が、上記脂環式炭化水素基の誘導体である場合、 R^{12} は、この脂環式炭化水素基に含まれる水素原子を、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-

50

ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、tert-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、酸素原子の1種以上で置換した基等とすることができる。

【0066】

上記重合体[A]は、繰り返し単位(I-4)を1種のみ含んでもよいし、2種以上を含んでもよい。

【0067】

上記繰り返し単位(I-4)を与える単量体としては、(メタ)アクリル酸-ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-ビスシクロ[2.2.2]オクタ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-7-イルエステル、(メタ)アクリル酸-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-イルエステル、(メタ)アクリル酸-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカ-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカ-2-イルエステル等が挙げられる。

10

【0068】

上記重合体[A]が繰り返し単位(I-4)を含む場合、繰り返し単位(I-4)の含有量の上限は、上記重合体[A]を構成する全ての繰り返し単位の合計100モル%に対して、好ましくは70モル%以下、より好ましくは60モル%以下である。繰り返し単位(I-4)の含有量が70モル%を超えると解像性が低下し、良好なパターン形状が得られない場合がある。

20

【0069】

[繰り返し単位(I-5)]

繰り返し単位(I-5)は、芳香族系の不飽和化合物に由来する繰り返し単位である。

【0070】

上記繰り返し単位(I-5)において、芳香族構造部は、重合体の側鎖に含まれることが好ましい。なお、上記重合体[A]は、繰り返し単位(I-5)を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

【0071】

上記芳香族系の不飽和化合物としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-(2-tert-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、2-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシ-*o*-メチルスチレン、3-ヒドロキシ-*o*-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-*o*-メチルスチレン、2-メチル-3-ヒドロキシスチレン、4-メチル-3-ヒドロキシスチレン、5-メチル-3-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3,4-ジヒドロキシスチレン、2,4,6-トリヒドロキシスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、4-tert-ブトキシ-*o*-メチルスチレン、4-(2-エチル-2-プロポキシ)スチレン、4-(2-エチル-2-プロポキシ)-*o*-メチルスチレン、4-(1-エトキシエトキシ)スチレン、4-(1-エトキシエトキシ)-*o*-メチルスチレン、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、アセナフチレン、5-ヒドロキシアセナフチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、2-ヒドロキシ-6-ビニルナフタレン、1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、1-ナフチルメチル(メタ)アクリレート、1-アントリル(メタ)アクリレート、2-アントリル(メタ)アクリレート、9-アントリル(メタ)アクリレート、9-アントリルメチル(メタ)アクリレート、1-ビニルピレン等が挙げられる。

30

40

【0072】

上記重合体[A]が繰り返し単位(I-5)を含む場合、この繰り返し単位(I-5)の含有量の上限は、上記重合体[A]を構成する全ての繰り返し単位の合計100モル%

50

に対して、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。この繰り返し単位(I-5)の含有量が40モル%を超えると、露光時に露光光の透過率が低下し、良好なパターンプロファイルが得られない場合がある。

【0073】

上記重合体[A]を構成する繰り返し単位の組み合わせ及びその含有量としては、
(i)繰り返し単位(I-1)、繰り返し単位(I-2)及び繰り返し単位(I-3)と
からなり、これらの含有量が、上記重合体[A]を構成する全ての繰り返し単位の合計100モル%に対して、それぞれ、5モル%以上50モル%以下、15モル%以上85モル%以下及び5モル%以上80モル%以下が好ましく、5モル%以上30モル%以下、30モル%以上70モル%以下及び10モル%以上70モル%以下がより好ましい。

10

(ii)繰り返し単位(I-1)、繰り返し単位(I-2)、繰り返し単位(I-3)及び繰り返し単位(I-4)とからなり、これらの含有量が、上記重合体[A]を構成する全ての繰り返し単位の合計100モル%に対して、それぞれ、5モル%以上50モル%以下、15モル%以上85モル%以下、5モル%以上80モル%以下及び5モル%以上80モル%以下が好ましく、5モル%以上30モル%以下、30モル%以上70モル%以下、10モル%以上50モル%以下及び5モル%以上50モル%以下がより好ましい。

【0074】

本発明のフォトレジスト組成物において、上記重合体[A]に含まれるフッ素原子の含有割合は、重合体[C]に含まれるフッ素原子の含有割合よりも小さい。これにより、(C)重合体がフォトレジスト膜表層に偏在し易くなる。従って、形成するフォトレジスト膜の表層部分の撥水性を高めることができ、液浸露光時に液浸上層膜を別途形成しなくても良好な撥水性を有するフォトレジスト膜を形成することができる。

20

【0075】

フッ素原子の含有割合は、重合体[A]全体を100質量%とした場合に、通常、10質量%未満であり、好ましくは0.1~9質量%、より好ましくは1~6質量%である。上記重合体[A]におけるフッ素原子の含有割合が重合体[C]よりも小さいことにより、重合体[C]がフォトレジスト膜表層に偏在し易くなる。従って、液浸露光時に液浸上層膜を別途形成する必要がなく、液浸露光を円滑に進めることができ、ライン幅のばらつきを抑制して、所望形状のパターンを精度良く形成することのできる化学増幅型レジストを得ることができる。

30

【0076】

上記重合体[A]の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法によるポリスチレン換算で、好ましくは1,000~100,000、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。Mwが1,000未満であると、耐熱性に優れたフォトレジスト膜が得られない場合がある。一方、Mwが100,000を超えると、フォトレジスト膜の現像性が低下する場合がある。また、GPCによるポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)と、Mwとを用いて得られた比(Mw/Mn)は、好ましくは1~5、より好ましくは1~3である。

【0077】

[重合体[A]の合成方法]

上記重合体[A]は、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下、繰り返し単位(I-1)を与える単量体を含む原料を、適当な溶媒中において重合することにより、製造することができる。

40

【0078】

重合温度は、通常、40~150、好ましくは50~120である。また、重合時間は、通常、1時間~48時間、好ましくは1時間~24時間である。

【0079】

上記溶媒としては、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

50

等のシクロアルカン類；デカリン、ノルボルナン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン、プロモヘキサン、ジクロロエタン、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、酢酸イソブチル、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、2-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、ジエトキシエタン等のエーテル類；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。尚、これらの溶媒は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0080】

尚、本発明のフォトレジスト組成物の製造に用いられる重合体[A]は、ハロゲン、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場合、フォトレジスト膜の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に向上させることができる。従って、上記方法により合成された重合体[A]を精製に供することが好ましい。精製法としては、水洗、液々抽出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を組み合わせた方法等が挙げられる。

【0081】

また、上記方法により合成された重合体[A]においては、単量体原料に由来する低分子量成分の含有量が少ないほど好ましい。具体的には、この含有量は、この重合体[A]に対して、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.07質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以下である。この含有量が0.1質量%以下である場合には、液浸露光時に接触した、水等の液浸露光用液体への溶出物の量を抑制することができる。更に、本発明のフォトレジスト組成物の保管時に、異物を生成することがなく、本発明のフォトレジスト組成物の塗布時においても、塗布ムラを抑制することができ、レジストパターン形成時における欠陥の発生をも、十分に抑制することができる。

尚、上記単量体原料に由来する低分子量成分は、モノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー等を意味し、通常、分子量500以下の成分とすることができる。このような分子量500以下の成分は、例えば、水洗、液々抽出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り除去することができる。また、上記単量体原料に由来する低分子量成分は、重合体[A]を高速液体クロマトグラフィ(HPLC)に供することより分析することができる。

【0082】

(酸発生剤[B])

この酸発生剤[B]は、本発明のフォトレジスト組成物によって形成されたフォトレジスト膜が液浸露光用液体を介して露光された際に、露光部からこの酸発生剤[B]に由来する酸を発生させる成分である。この酸の作用によって、露光部において、重合体[A]に含まれる酸解離性基が、この重合体から解離する。そして、酸解離性基が解離した重合体は、アルカリ現像液に易溶性となる。その後、アルカリ現像液を用いてフォトレジスト膜の不要部分を除去することにより、所望の形状を有するポジ型のレジストパターンを得ることができる。

【0083】

本発明のフォトレジスト組成物に含有される酸発生剤[B]としては、従来、公知の感放射線性酸発生剤を適用することができる。例えば、特開2009-134088号公報の段落[0080]～[0113]等に記載されている化合物等を用いることができる。

【0084】

上記酸発生剤[B]としては、トリフェニルスルホニウム塩化合物、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物、トリ(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム塩化合物、ジフェニルヨードニウム塩化合物、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム塩化合物、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム

10

20

30

40

50

塩化合物、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塩化合物、スクシンイミド類化合物、ピシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド類化合物等が挙げられる。これらの酸発生剤は、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。

【0085】

上記トリフェニルスルホニウム塩化合物としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 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 = トリシクロ [3.3.1.1^{3,7}] デカニルジ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 2 - (3 - テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカニル) - 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 N, N' - ビス (ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

10

【0086】

上記 4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物としては、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 2 - (3 - テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカニル) - 1, 1 - ジ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 N, N' - ビス (ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル) イミデート、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等が挙げられる。

20

【0087】

上記 4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物としては、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - tert - ブチ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 - tert - ブチ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等が挙げられる。

30

上記トリ (4 - tert - ブチルフェニル) スルホニウム塩化合物としては、トリ (4 - tert - ブチルフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ (4 - tert - ブチルフェニル) スルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート等が挙げられる。

【0088】

上記 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩化合物としては、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 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 - ブトキシナフタレン - 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 - ブトキシナフタレン - 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 - ブトキシナフタレン - 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、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (3 - テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカニル) - 1, 1 - ジフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

40

【0089】

上記 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

50

塩化合物としては、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等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

本発明のフォトレジスト組成物における酸発生剤 [B] の含有量は、上記重合体 [A] 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 質量部、より好ましくは 2 ~ 2 7 質量部、更に好ましくは 5 ~ 2 5 質量部である。上記酸発生剤 [B] の含有量が、上記好ましい範囲にあると、形成したフォトレジスト膜における感度及び現像性を高く維持することができる。尚、酸発生剤 [B] の含有量が 0 . 1 質量部未満であると感度及び解像度が十分でない場合がある。一方、酸発生剤 [B] の含有量が 3 0 質量部を超えると、フォトレジスト組成物の塗布性が十分でなく、良好なパターン形状が得られない場合がある。

【 0 0 9 1 】

(重合体 [C])

この重合体 [C] は、フッ素原子を含む重合体であり、上記重合体 [A] よりもフッ素原子の含有割合が高いものである。フッ素原子の含有割合は、重合体 [C] 全体を 1 0 0 質量%とした場合に、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 5 ~ 4 0 質量%、更に好ましくは 5 ~ 3 0 質量%である。本発明のフォトレジスト組成物を用いて、フォトレジスト膜を形成した場合、この重合体 [C] の撥油性に起因して、フォトレジスト膜の表面において重合体 [C] の分布が高くなる傾向がある。即ち、重合体 [C] が、フォトレジスト膜の最表面に偏在する傾向がある。従って、フォトレジスト膜と液浸媒体とを遮断することを目的として、フォトレジスト膜に、上層膜を形成する必要がなく、そのまま、液浸露光法に好適に用いることができる。尚、本発明の効果を十分に発揮するためには、上記重合体 [A] におけるフッ素原子の含有割合と、上記重合体 [C] におけるフッ素原子の含有割合との差が 1 質量%以上であることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

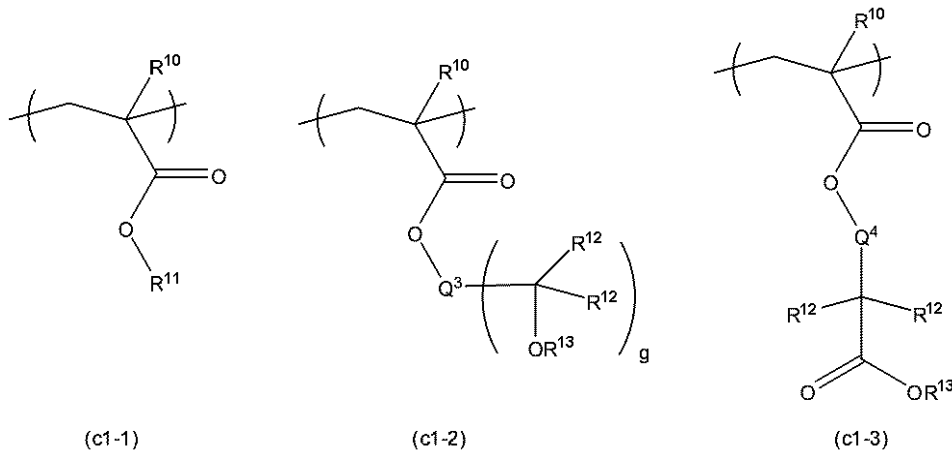
上記重合体 [C] は、フッ素原子を含む繰り返し単位を少なくとも含む重合体であり、フッ素原子を含まない繰り返し単位を有してもよい。

【 0 0 9 3 】

フッ素原子を含む繰り返し単位は、好ましくは下記式 (c 1 - 1) ~ (c 1 - 3) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも 1 つの繰り返し単位である。

【 0 0 9 4 】

【 化 1 2 】



【 0 0 9 5 】

式 (c 1 - 1) ~ (c 1 - 3) 中、 R^{10} は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 R^{11} は、炭素数 1 ~ 3 0 のフッ素化炭化水素基である。 R^{12} は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 3 0 のフッ素化炭化

水素基である。R^{1 3}は、水素原子又は1価の有機基である。Q³は、(g + 1)価の連結基である。Q⁴は、2価の連結基である。gは、1 ~ 3の整数である。但し、式(c 1 - 2)及び(c 1 - 3)の、それぞれの式中、全てのR^{1 2}が水素原子である場合はない。また、式(c 1 - 2)のgが2以上の場合、複数のR^{1 3}は、相互に独立する。

【0096】

上記重合体[C]が、上記式(c 1 - 1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(III - 1)」という。)、上記式(c 1 - 2)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(III - 2)」という。)、及び上記式(c 1 - 3)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(III - 3)」という。)からなる群より選択される少なくとも1つの繰り返し単位を含む場合、フォトレジスト膜中の酸発生剤[B]や、必要に応じて含まれる酸拡散抑制剤等の添加剤が、液浸露光用液体に溶出するのを抑制することができる。また、フォトレジスト膜の表面における、液浸露光用液体の後退接触角を大きくすることができ、液浸露光用液体に由来する液滴が、フォトレジスト膜上に残り難くなり、液浸露光用液体に起因する欠陥の発生を抑制することができる。

10

【0097】

[繰り返し単位(III - 1)]

この繰り返し単位(III - 1)は、上記式(c 1 - 1)で表される繰り返し単位である。

【0098】

上記式(c 1 - 1)において、R^{1 0}は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数1 ~ 4のアルキル基である。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、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、tert - ブチル基等が挙げられる。R¹としては、水素原子及びメチル基が好ましい。

20

【0099】

また、上記式(c 1 - 1)において、R^{1 1}は、炭素数1 ~ 30のフッ素化炭化水素基であり、炭素数1 ~ 30の炭化水素基における水素原子の少なくとも1つが、フッ素原子に置換されてなる基である。

【0100】

R^{1 1}は、好ましくは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1 ~ 6の直鎖状又は分岐状のアルキル基；少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数4 ~ 20の1価の脂環式炭化水素基又はその誘導体等である。

30

【0101】

上記少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1 ~ 6の直鎖状又は分岐状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、1 - ブチル基、2 - ブチル基、2 - (2 - メチルプロピル)基、1 - ペンチル基、2 - ペンチル基、3 - ペンチル基、1 - (2 - メチルブチル)基、1 - (3 - メチルブチル)基、2 - (2 - メチルブチル)基、2 - (3 - メチルブチル)基、ネオペンチル基、1 - ヘキシル基、2 - ヘキシル基、3 - ヘキシル基、1 - (2 - メチルペンチル)基、1 - (3 - メチルペンチル)基、1 - (4 - メチルペンチル)基、2 - (2 - メチルペンチル)基、2 - (3 - メチルペンチル)基、2 - (4 - メチルペンチル)基、3 - (2 - メチルペンチル)基、3 - (3 - メチルペンチル)基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基における水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された部分フッ素化アルキル基、パーフルオロアルキル基等が挙げられる。

40

【0102】

上記少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数4 ~ 20の1価の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、1 - (1 - シクロペンチルエチル)基、1 - (2 - シクロペンチルエチル)基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1 - (1 - シクロヘキシルエチル)基、1 - (2 - シクロヘキシルエチル)基、シクロヘプチル基、シクロヘプチルメチル基、1 - (1 - シクロヘプチルエチ

50

ル)基、1-(2-シクロヘプチルエチル)基、2-ノルボルニル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスクロ[2.2.1]オクチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカニル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカニル基、アダマンチル基等における水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された部分フッ素化アルキル基、パーフルオロアルキル基等が挙げられる。

【0103】

上記少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、これらの基に含まれる水素原子を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、tert-ブチル基等の炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上で置換した基等とすることができる。

10

【0104】

上記式(c1-1)で表される繰り返し単位(III-1)を与える単量体としては、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、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、パーフルオロイソプロピル(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tert-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-(2,2,3,3,4,4,5,5-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、1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル)(メタ)アクリル酸エステル、1-(5-トリフルオロメチル-3,3,4,4,5,6,6,6-オクタフルオロヘキシル)(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

20

【0105】

上記重合体[C]は、繰り返し単位(III-1)を1種のみ含んでよいし、2種以上を含んでもよい。

30

【0106】

[繰り返し単位(III-1-2)及び(III-1-3)]

この繰り返し単位(III-2)及び(III-3)は、それぞれ、上記式(c1-2)及び(c1-3)で表される繰り返し単位である。

【0107】

上記式(c1-2)及び(c1-3)において、R¹⁰については、上記式(c1-1)におけるR¹⁰の説明をそのまま適用することができる。

【0108】

上記式(c1-2)及び(c1-3)において、R¹²は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~30のフッ素化炭化水素基であり、全てのR¹²が水素原子である場合はない。尚、複数のR¹²は、互いに同一であってよいし、異なってもよい。

40

【0109】

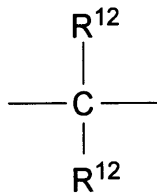
R¹²で表される炭素数1~30のフッ素化炭化水素基については、R¹¹の説明をそのまま適用することができる。

【0110】

また、上記式(c1-2)及び(c1-3)において、下記式で表される、R¹²を含む部分構造としては、下記式(i)~(v)で表される構造とすることができる。

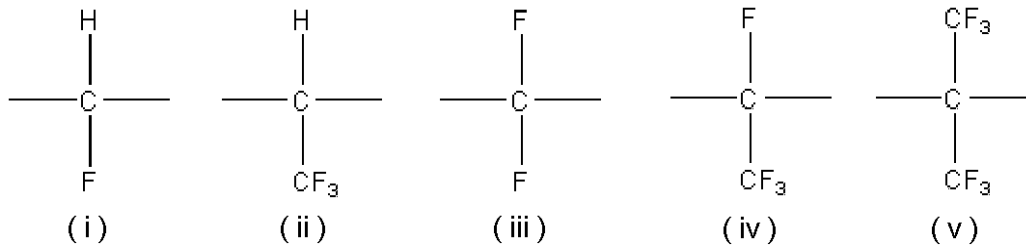
【0111】

【化 1 3】



【 0 1 1 2】

【化 1 4】



10

【 0 1 1 3】

上記式で表される構造のうち、上記式(c 1 - 2)においては、上記式(v)で表される構造が好ましく、上記式(c 1 - 3)においては、上記式(iii)で表される構造が好ましい。

20

【 0 1 1 4】

上記式(c 1 - 2)及び(c 1 - 3)において、 $\text{R}^{1 3}$ は、水素原子又は1価の有機基である。1価の有機基としては、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1価の有機基を挙げることができる。ここで、「アルカリ解離性基」とは、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の極性官能基中の水素原子を置換する基であって、アルカリの存在下で解離する基をいう。

【 0 1 1 5】

上記重合体[C]が、繰り返し単位(c 1 - 2)及び/又は繰り返し単位(c 1 - 3)を含む重合体であって、且つ、これらの繰り返し単位が、酸解離性基を含む場合には、フォトレジスト膜における露光部に含まれる重合体[C]の溶解性を向上させることができ、好ましい。これは、後述のレジストパターン形成方法における露光工程において、フォトレジスト膜における露光部で発生した酸と、重合体[C]に含まれる酸解離性基とが反応して極性基を生じるためであると考えられる。

30

【 0 1 1 6】

また、上記重合体[C]が、繰り返し単位(c 1 - 2)及び/又は繰り返し単位(c 1 - 3)を含む重合体であって、且つ、これらの繰り返し単位が、アルカリ解離性基を含む場合には、この重合体[C]の現像液に対する親和性を向上させることができ好ましい。これは、後述のパターン形成方法における現像工程において、重合体[C]が、現像液と反応し、極性基を生じるためであると考えられる。

40

【 0 1 1 7】

上記酸解離性基としては、tert-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)メチル基や、アルコキシ置換メチル基、アルキルスルファニル置換メチル基、式(-C(R^{1 6})₃)で表される基等が挙げられる。R^{1 6}は、相互に独立に、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体である。但し、いずれか2つのR^{1 6}が相互に結合して2価の炭素数4～20の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成してもよい。

【 0 1 1 8】

50

上記アルコキシ置換メチル基における置換基であるアルコキシル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基、即ち、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、n - ブトキシ基等が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

上記アルキルスルファニル置換メチル基における置換基であるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、即ち、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。

【 0 1 2 0 】

また、上記酸解離性基である上記式 (- C (R ^{1 6}) ₃) において、R ^{1 6} は、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 4 ~ 2 0 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体である。

10

【 0 1 2 1 】

R ^{1 6} で表される、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状及び分岐状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、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、tert - ブチル基等が挙げられる。

また、R ^{1 6} で表される、炭素数 4 ~ 2 0 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、1 - (1 - シクロペンチルエチル) 基、1 - (2 - シクロペンチルエチル) 基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1 - (1 - シクロヘキシルエチル) 基、1 - (2 - シクロヘキシルエチル) 基、シクロヘプチル基、シクロヘプチルメチル基、1 - (1 - シクロヘプチルエチル) 基、1 - (2 - シクロヘ
20

20

【 0 1 2 2 】

また、R ^{1 6} で表される上記脂環式炭化水素基の誘導体としては、この脂環式炭化水素基に含まれる水素原子をメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、tert - ブチル基等の炭素数
30

30

【 0 1 2 3 】

さらに、上記式 (- C (R ^{1 6}) ₃) は、3 つの R ^{1 6} のうちいずれか 2 つが互いに結合して形成された、2 価であって、炭素数 4 ~ 2 0 の脂環式炭化水素基及びその誘導体としては、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格、テトラシクロドデカン骨格等の有橋式骨格や、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等の、2 価の単環式炭化水素基；これらの基に含まれる水素原子を、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、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、tert - ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の 1 種又は 1 個以上で置換した基等の
40

40

【 0 1 2 4 】

上記式 (- C (R ^{1 6}) ₃) の好ましい例としては、tert - ブチル基、1 - n - (1 - エチル - 1 - メチル) プロピル基、1 - n - (1 , 1 - ジメチル) プロピル基、1 - n - (1 , 1 - ジメチル) ブチル基、1 - n - (1 , 1 - ジメチル) ペンチル基、1 - (1 , 1 - ジエチル) プロピル基、1 - n - (1 , 1 - ジエチル) ブチル基、1 - n - (1 , 1 - ジエチル) ペンチル基、1 - (1 - メチル) シクロペンチル基、1 - (1 - エチル
50

50

シクロペンチル基、1 - (1 - n - プロピル)シクロペンチル基、1 - (1 - イソプロピル)シクロペンチル基、1 - (1 - メチル)シクロヘキシル基、1 - (1 - エチル)シクロヘキシル基、1 - (1 - n - プロピル)シクロヘキシル基、1 - (1 - イソプロピル)シクロヘキシル基、1 - {1 - メチル - 1 - (2 - ノルボニル)}エチル基、1 - {1 - メチル - 1 - (2 - テトラシクロデカニル)}エチル基、1 - {1 - メチル - 1 - (1 - アダマンチル)}エチル基、2 - (2 - メチル)ノルボニル基、2 - (2 - エチル)ノルボニル基、2 - (2 - n - プロピル)ノルボニル基、2 - (2 - イソプロピル)ノルボニル基、2 - (2 - メチル)テトラシクロデカニル基、2 - (2 - エチル)テトラシクロデカニル基、2 - (2 - n - プロピル)テトラシクロデカニル基、2 - (2 - イソプロピル)テトラシクロデカニル基、1 - (1 - メチル)アダマンチル基、1 - (1 - エチル)アダマンチル基、1 - (1 - n - プロピル)アダマンチル基、1 - (1 - イソプロピル)アダマンチル基や、これらの基に含まれる水素原子を、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、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、tert - ブチル基等の炭素数1 ~ 4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上で置換した基等が挙げられる。

10

【0125】

上記酸解離性基としては、上記式(- C (R ^{1 6}) ₃)で表される基、tert - ブトキシカルボニル基、アルコキシ置換メチル基等が好ましい。

上記繰り返し単位(c 1 - 2)においては、tert - ブトキシカルボニル基、及び、アルコキシ置換メチル基が好ましい。

20

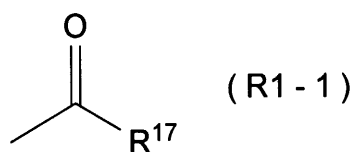
また、上記繰り返し単位(c 1 - 3)においては、アルコキシ置換メチル基、及び、上記式(- C (R ^{1 6}) ₃)で表される基が好ましい。

【0126】

また、上記アルカリ解離性基としては、上記の性質を示すものであれば、特に限定されない。上記式(c 1 - 2)におけるアルカリ解離性基としては、下記式(R 1 - 1)で表される基が挙げられる。

【0127】

【化15】



30

【0128】

上記式(R 1 - 1)中、R ^{1 7} は、炭素数1 ~ 10のフッ素化炭化水素基である。

【0129】

上記式(R 1 - 1)において、R ^{1 7} は、炭素数1 ~ 10の炭化水素基における水素原子の少なくとも1つが、フッ素原子に置換されてなる基である。このR ^{1 7} は、好ましくは、直鎖状又は分岐状の炭素数1 ~ 10のパーフルオロアルキル基であり、特に好ましくはトリフルオロメチル基である。

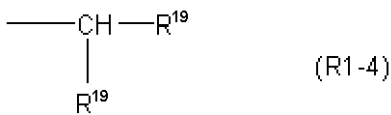
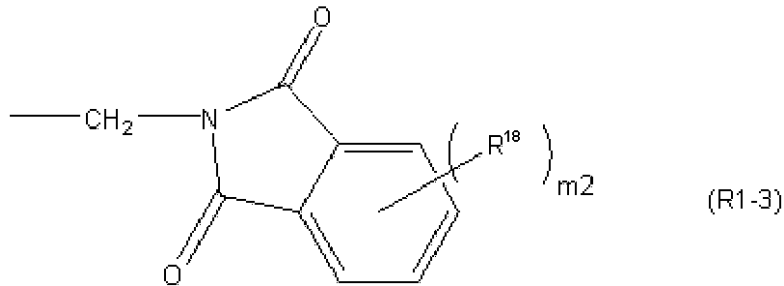
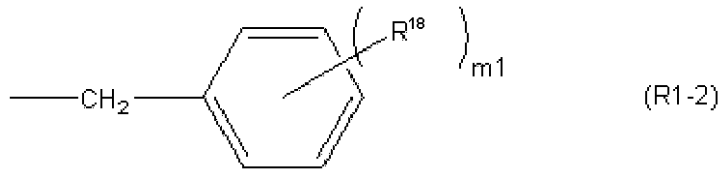
40

【0130】

また、上記式(c 1 - 3)におけるアルカリ解離性基としては、下記式(R 1 - 2) ~ (R 1 - 4)で表される基が挙げられる。

【0131】

【化16】



【0132】

上記式中、 R^{18} は、相互に独立に、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数1～10のアシル基又は炭素数1～10のアシロキシ基であり、 R^{19} は、相互に独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。但し、いずれか2つの R^{19} が相互に結合して2価の炭素数4～20の脂環式炭化水素又はその誘導体を形成してもよい。 $m1$ は、0～5の整数である。 $m2$ は、0～4の整数である。

【0133】

上記式(R1-2)及び(R1-3)において、 R^{18} がハロゲン原子である場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子とすることができる。これらのうち、フッ素原子が好ましい。

【0134】

上記式(R1-2)及び(R1-3)において、 R^{18} で表される炭素数1～10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、1-ブチル基、2-ブチル基、2-(2-メチルプロピル)基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-(2-メチルブチル)基、1-(3-メチルブチル)基、2-(2-メチルブチル)基、2-(3-メチルブチル)基、ネオペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-(2-メチルペンチル)基、1-(3-メチルペンチル)基、1-(4-メチルペンチル)基、2-(2-メチルペンチル)基、2-(3-メチルペンチル)基、2-(4-メチルペンチル)基、3-(2-メチルペンチル)基、3-(3-メチルペンチル)基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、1-ノニル基、1-デシル基等の直鎖状及び分岐状のアルキル基が挙げられる。

【0135】

R^{18} で表される炭素数1～10のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチロキシ基、*n*-ヘキシロキシ基等の直鎖状及び分岐状のアルキル基が挙げられる。

【0136】

R^{18} で表される炭素数1～10のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基

10

30

40

50

、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0137】

また、 R^{1-8} で表される炭素数1~10のアシロキシ基としては、アセトキシ基、エチリルオキシ基、ブチリルオキシ基、*tert*-ブチリルオキシ基、*tert*-アミリルオキシ基、*n*-ヘキサノカルボニロキシ基、*n*-オクタンカルボニロキシ基等が挙げられる。

【0138】

上記式(R1-2)及び(R1-3)において、 R^{1-8} が2つ以上ある場合、複数の R^{1-8} は、互いに同一であってよいし、異なってもよい。

10

【0139】

上記式(R1-4)において、 R^{1-9} は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基である。

【0140】

上記炭素数1~10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、1-ブチル基、2-ブチル基、2-(2-メチルプロピル)基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-(2-メチルブチル)基、1-(3-メチルブチル)基、2-(2-メチルブチル)基、2-(3-メチルブチル)基、ネオペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-(2-メチルペンチル)基、1-(3-メチルペンチル)基、1-(4-メチルペンチル)基、2-(2-メチルペンチル)基、2-(3-メチルペンチル)基、2-(4-メチルペンチル)基、3-(2-メチルペンチル)基、3-(3-メチルペンチル)基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、1-ノニル基、1-デシル基等の直鎖状及び分岐状のアルキル基が挙げられる。

20

【0141】

上記式(R1-4)において、いずれか2つの R^{1-9} が相互に結合して形成される2価の炭素数4~20の脂環式炭化水素としては、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格、テトラシクロドデカン骨格等の有橋式骨格や、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン骨格を有する基等が挙げられる。更に、上記脂環式炭化水素基の誘導体である場合、この脂環式炭化水素基に含まれる水素原子を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上で置換した基等とすることができる。

30

【0142】

上記式(R1-4)で表される基としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-(2-メチルブチル)基、1-(3-メチルブチル)基、2-(3-メチルブチル)基、ネオペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-(2-メチルペンチル)基、1-(3-メチルペンチル)基、1-(4-メチルペンチル)基、2-(3-メチルペンチル)基、2-(4-メチルペンチル)基、3-(2-メチルペンチル)基等が挙げられる。これらのうち、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基及び2-ブチル基が好ましい。

40

【0143】

上記式(c1-2)及び(c1-3)において、 R^{1-3} が水素原子である、繰り返し単位(III-2)、及び、繰り返し単位(III-3)は、極性基であるヒドロキシル基又はカルボキシル基を有することになる。重合体[C]が、このような繰り返し単位を含む場合、後述するパターン形成方法の現像工程において、重合体[C]の現像液に対する親和性を向上させることができる。

【0144】

上記式(c1-2)において、 Q^3 は、(*g*+1)価の連結基である。このような基と

50

しては、単結合、(g + 1) 価であり、且つ、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基及びその誘導体等が挙げられる。

【0145】

上記(g + 1) 価の炭化水素基は、鎖状構造又は環状構造を含む基とすることができる。

【0146】

上記鎖状構造の炭化水素基としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、2 - メチルプロパン、ペンタン、2 - メチルブタン、2, 2 - ジメチルプロパン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の、炭素数 1 ~ 10 の鎖状炭化水素から、水素原子を(g + 1) 個取り除いた構造の炭化水素基等とすることができる。

10

【0147】

上記環状構造の炭化水素基としては、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、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン等の、炭素数 4 ~ 20 の脂環式炭化水素から、水素原子を(g + 1) 個取り除いた構造の脂環族炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン等の、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素から、水素原子を(g + 1) 個取り除いた構造の芳香族炭化水素基等とすることができる。

【0148】

上記式(c1 - 2)におけるQ³は、上記炭化水素基の誘導体であってよく、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、-CO-O-又は-CO-NH-を備える基とすることができる。

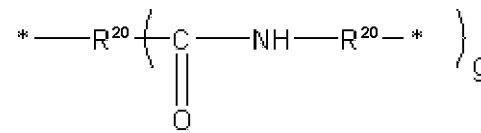
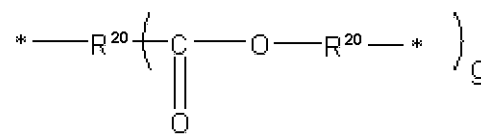
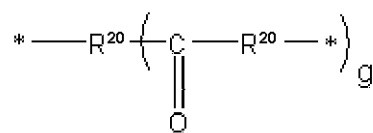
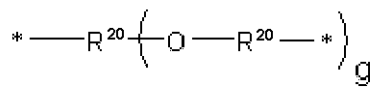
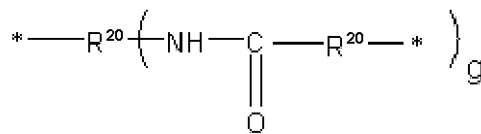
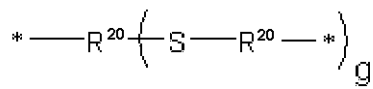
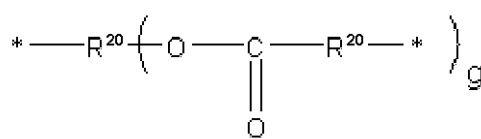
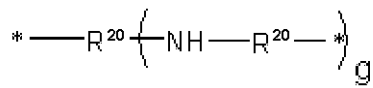
20

【0149】

酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、-CO-O-又は-CO-NH-を有するQ³としては、下記式で表される基が挙げられる。

【0150】

【化17】



30

40

【0151】

上記式中、R²⁰は、相互に独立に、単結合、2 価の炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基若しくはその誘導体、2 価の炭素数 4 ~ 20 の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体、又は 2 価の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基若しくはその誘導体である。(g は、1 ~ 3 の整数である。)

【0152】

上記式において、R²⁰で表される、2 価の炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、1, 3 - プロピレン基及び 1, 2 - プロピレン基に例示さ

50

れるプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基、2-メチル-1,4-ブチレン基等が挙げられる。

【0153】

上記式において、 R^{20} で表される2価の炭素数4~20の脂環式炭化水素基としては、1,3-シクロブチレン基等のシクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基等のシクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基等のシクロヘキシレン基、1,5-シクロオクチレン基等のシクロオクチレン基等の、炭素数3~10であるシクロアルキレン基等の単環式炭化水素環基；1,4-ノルボルニレン基、2,5-ノルボルニレン基等のノルボルニレン基、1,5-アダマンチレン基、2,6-アダマンチレン基等のアダマンチレン基等の、炭素数4~20である2~4環式炭化水素環基等の架橋環式炭化水素基等が挙げられる。

10

【0154】

上記式において、 R^{20} で表される2価の炭素数6~30の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素から、水素原子を、2個取り除いた構造の芳香族炭化水素基とすることができる。

【0155】

上記鎖状炭化水素基、環状炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、いずれも誘導体とすることができ、炭化水素基に含まれる少なくとも1つの水素原子を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種又は1個以上で置換した基等の脂環式骨格を有する基が挙げられる。

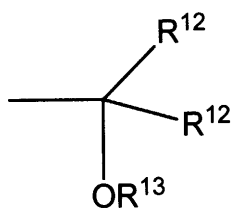
20

【0156】

上記式(c1-2)において、*g*は、1~3の整数であり、*g*が2又は3の場合、上記式(c1-2)において複数の下記式で表される構造部は、互いに同一であってよいし、異なってもよい。

【0157】

【化18】



30

【0158】

上記式中、 R^{12} は、相互に独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~30のフッ素化炭化水素基である。 R^{13} は、水素原子又は1価の有機基である。

【0159】

上記式(c1-3)における Q^4 は、上記式(c1-3)における*g*が1であるときの Q^3 と同様とすることができる。

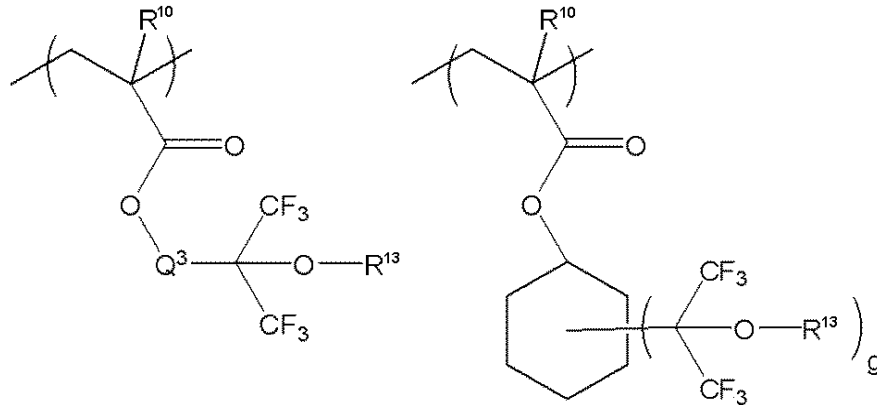
40

【0160】

上記式(c1-2)で表される繰り返し単位(I I I-2)としては、下記式に例示される。

【0161】

【化19】



10

【0162】

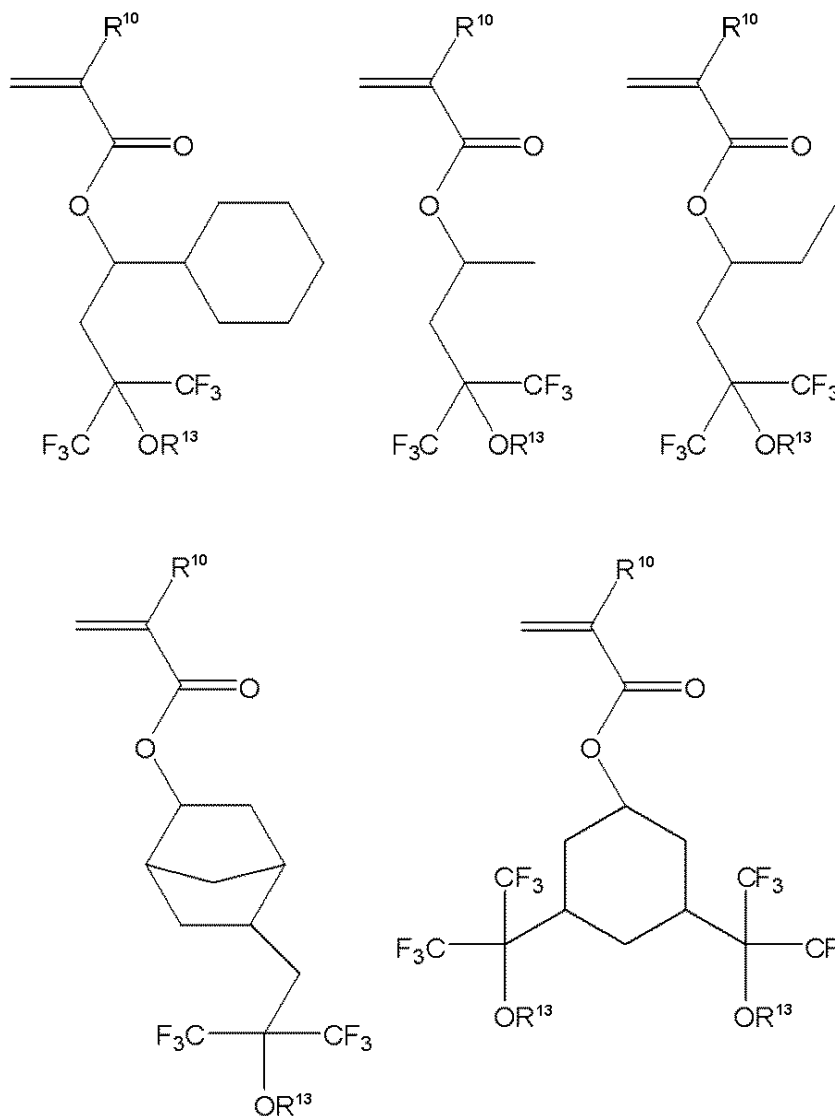
上記式中、 R^{10} 、 R^{13} 、 Q^3 、及び g は、上記式(c1-2)と同義である。

【0163】

上記式(c1-2)で表される繰り返し単位(III-2)を与える単量体としては、下記式で表される単量体が挙げられる。

【0164】

【化20】



20

30

40

【0165】

50

上記式中、 R^{10} は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 R^{13} は、水素原子又は 1 価の有機基である。

【0166】

上記式で表された 5 種の単量体において、 R^{13} が酸解離性基又はアルカリ解離性基である化合物は、例えば、上記式における R^{13} が水素原子である化合物を原料として用いることにより合成することができる。

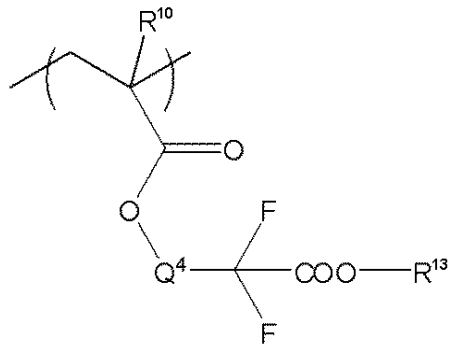
R^{13} がアルカリ解離性基であって、例えば、上記式 (R1-1) で表される構造を含む単量体の合成方法としては、上記式における R^{13} が水素原子である化合物を、フルオロアシル化する方法等が挙げられる。具体的な方法としては、(1) 酸の存在下、アルコールとフルオロカルボン酸を縮合させてエステル化する方法、
(2) 塩基の存在下、アルコールとフルオロカルボン酸ハロゲン化物を縮合させてエステル化する方法等が挙げられる。

【0167】

上記式 (c1-3) で表される繰り返し単位 (III-3) としては、下記式に例示される。

【0168】

【化21】



【0169】

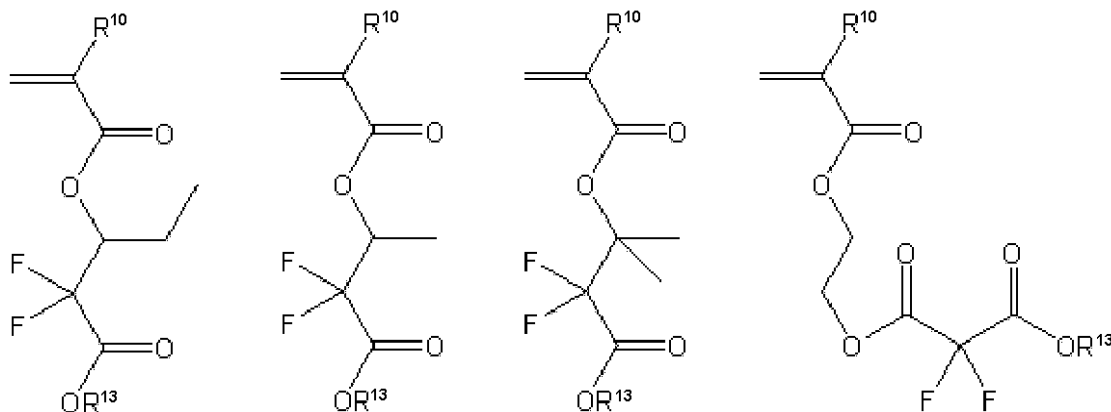
上記式中、 R^{10} 、 R^{13} 及び Q^4 は、上記式 (c1-3) と同義である。

【0170】

上記式 (c1-3) で表される繰り返し単位 (III-3) を与える単量体としては、下記式で表される単量体が挙げられる。

【0171】

【化22】



【0172】

上記式中、 R^{10} 及び R^{13} は、上記式 (c1-3) と同義である。

【0173】

上記式で表された 4 種の単量体において、 R^{13} が酸解離性基又はアルカリ解離性基である化合物は、例えば、上記式における R^{13} が水素原子である化合物、又は、その誘導

10

20

30

40

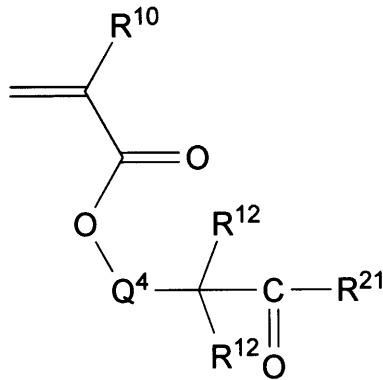
50

体化合物を原料として用いることにより合成することができる。

R^{1-3} がアルカリ解離性基であって、例えば、上記式 (R 1 - 2) ~ (R 1 - 4) で表される構造を含む単量体は、下記式 (m - 2 - 3) で表される化合物と、下記式 (m - 2 - 4 - 1) ~ (m - 2 - 4 - 3) で表される化合物とを反応させることにより合成することができる。

【 0 1 7 4 】

【 化 2 3 】



(m-2-3)

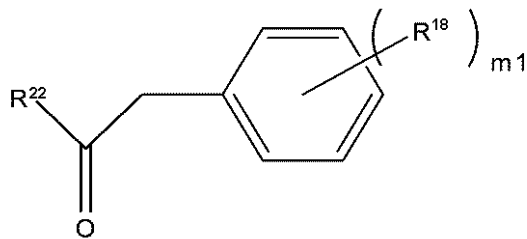
10

【 0 1 7 5 】

上記式中、 R^{10} は R^{12} 及び Q^4 は、上記式 (c 1 - 3) と同義である。 R^{21} は、ハロゲン原子又はヒドロキシル基である。

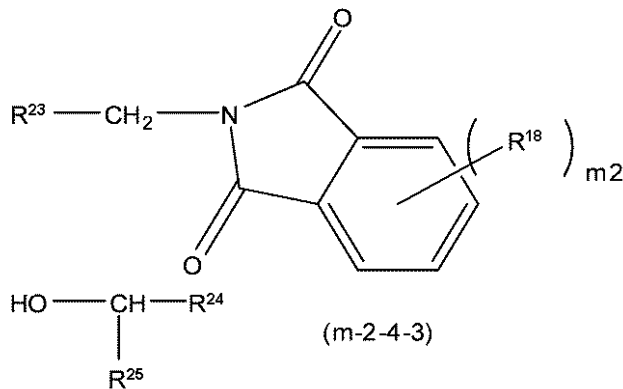
【 0 1 7 6 】

【 化 2 4 】

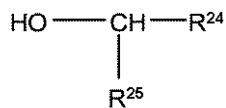


(m-2-4-1)

30



(m-2-4-2)



(m-2-4-3)

40

【 0 1 7 7 】

上記式中、 R^{18} は、相互に独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアシル基又は炭素数 1 ~ 10 のアシロキシ基である。 R^{22} は、ハロゲン原子である。 R^{23} は、ハロゲン原子である。 m_1 は、0 ~ 5 の整数であり、 m_2 は、0 ~ 4 の整数である。

【 0 1 7 8 】

上記式 (m - 2 - 4 - 1) において、 R^{22} は、好ましくは塩素原子である。また、上記式 (m - 2 - 4 - 1) において、 R^{23} は、好ましくは臭素原子である。

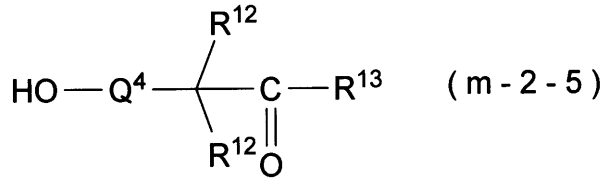
50

【 0 1 7 9 】

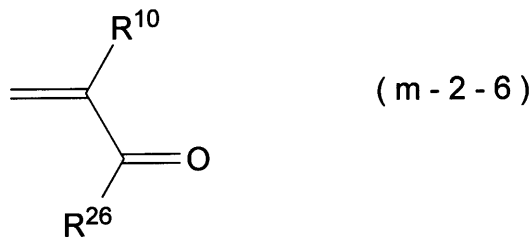
また、 R^{13} がアルカリ解離性基であって、例えば、上記式 (R 1 - 2) ~ (R 1 - 4) で表される構造を含む単量体は、下記式 (m - 2 - 5) で表される化合物と、下記式 (m - 2 - 6) で表される化合物とを反応させることにより合成することができる。

【 0 1 8 0 】

【 化 2 5 】



10



20

【 0 1 8 1 】

上記式中、 R^{10} は、水素原子、トリフルオロメチル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 R^{12} は、相互に独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 30 のフッ素化炭化水素基である。 R^{13} は、水素原子又は 1 価の有機基である。 R^{26} は、ハロゲン原子又はヒドロキシル基である。 Q^4 は、2 価の連結基である。但し、式 (m - 2 - 5) において、2 つの R^{12} が水素原子である場合はない。

【 0 1 8 2 】

上記重合体 [C] は、上記のように、繰り返し単位 (I I I - 1)、(I I I - 2) 及び (I I I - 3) から選ばれた少なくとも 1 種の繰り返し単位を含む重合体であることが好ましい。そして、含まれる繰り返し単位は、それぞれ、1 種のみであってよいし、2 種以上であってもよい。本発明においては、上記重合体 [C] は、繰り返し単位 (I I I - 1)、(I I I - 2) 及び (I I I - 3) から選ばれる少なくとも 2 種の繰り返し単位を含む重合体であることがより好ましく、繰り返し単位 (I I I - 2) 及び (I I I - 3) を含む重合体であることが特に好ましい。

30

【 0 1 8 3 】

上記重合体 [C] を構成する繰り返し単位 (I I I - 1)、(I I I - 2) 及び (I I I - 3) の含有量の合計は、上記重合体 [C] を構成する全ての繰り返し単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 20 ~ 90 モル%、より好ましくは 30 ~ 85 モル% である。上記含有割合がこの範囲内である場合には、塗布後の撥水性確保と、PEB 後の現像液に対する接触角の親和性の両立という観点から特に有効である。

40

【 0 1 8 4 】

上記重合体 [C] は、上記繰り返し単位以外に、酸解離性基を有する繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (I I I - 4) 」という。)、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (I I I - 5) 」という。)、ラクトン骨格又は環状カーボネート骨格を有する繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (I I I - 6) 」という。) 等を、更に含んでもよい。

【 0 1 8 5 】

[繰り返し単位 (I I I - 4)]

この繰り返し単位 (I I I - 4) は、上記重合体 [C] に含まれることにより、フォトレジスト膜における前進接触角と後退接触角との差を小さくすることができ、露光時のス

50

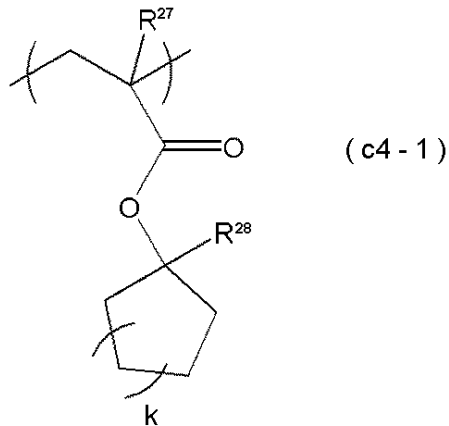
キャン速度向上に、より対応することができる。

【0186】

上記繰り返し単位 (I I I - 4) は、下記式 (c 4 - 1) で表される繰り返し単位が好ましい。

【0187】

【化26】



10

【0188】

式中、R²⁷ は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。R²⁸ は、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。k は、1 ~ 4 の整数である。)

20

【0189】

上記式 (c 4 - 1) において、R²⁸ で表される炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状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、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、tert - ブチル基等が挙げられる。

【0190】

上記重合体 [C] は、上記繰り返し単位 (I I I - 4) を単独で含んでもよいし、2 種以上の組み合わせで含んでもよい。

30

【0191】

上記重合体 [C] が、繰り返し単位 (I I I - 4) を含む場合、その含有量は、上記重合体 [C] を構成する全ての繰り返し単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 80 モル% 以下、より好ましくは 20 モル% 以上 80 モル%、更に好ましくは 30 モル% 以上 70 モル% 以下である。繰り返し単位 (I I I - 2) の含有量が上記範囲にあると、フォトレジスト膜における前進接触角と後退接触角との差を小さくすることができる。

【0192】

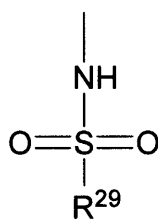
[繰り返し単位 (I I I - 5)]

繰り返し単位 (I I I - 5) におけるアルカリ可溶性基は、アルカリ現像液に対する溶解性向上の観点から、p K a が 4 ~ 11 の水素原子を有する官能基であることが好ましい。このような官能基の具体例としては、式 (S 1 - 1)、式 (S 1 - 2) で表される官能基等を挙げることができる。

40

【0193】

【化 27】



(S 1 - 1)



(S 1 - 2)

10

【0194】

上記式 (S 1 - 1) 中、 R^{29} は、少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。

【0195】

式 (S 1 - 1) 中、 R^{29} として表されるフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基は、例えば、トリフルオロメチル基等が好ましい。

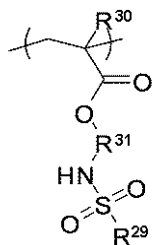
【0196】

なお、繰り返し単位 (III - 5) の主鎖骨格は、特に限定されるものではないが、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、又は -トリフルオロアクリル酸エステル等の骨格であることが好ましい。このような繰り返し単位 (III - 5) としては、例えば、下記式 (S 1 - 11) ~ (S 1 - 31) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

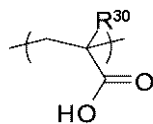
20

【0197】

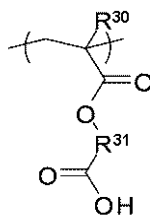
【化 28】



(S 1 - 11)



(S 1 - 21 a)



(S 1 - 21 b)

30

【0198】

上記式 (S 1 - 11) ~ (S 1 - 21 b) 中、 R^{30} 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^{31} はそれぞれ独立に 2 価の連結基である。 R^{29} は式 (S 1 - 1) と同義である。

【0199】

式 (S 1 - 11) および (S 1 - 21 b) 中、 R^{31} は、2 価の連結基を示す。

式 (S 1 - 11) において、 R^{31} としては炭素数 1 ~ 10 の 2 価の鎖状炭化水素基又は炭素数 3 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基が好ましい。

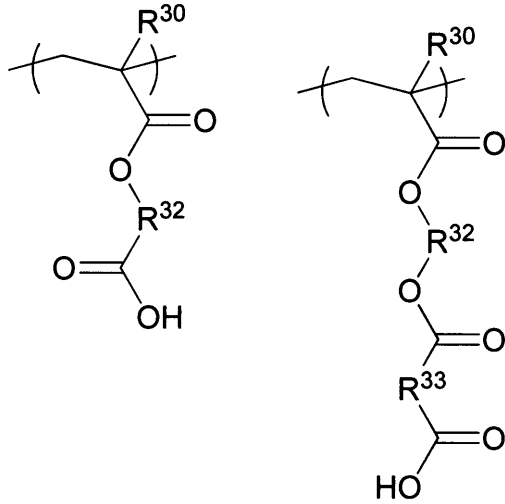
40

【0200】

上記式 (S 1 - 21 b) で表される繰り返し単位の好ましい具体例としては下記式で表されるものを挙げることができる。

【0201】

【化29】



(S1-211)

(S1-212)

10

【0202】

上記式(S1-211)および(S1-212)において、R³⁰は式(S1-21b)と同義である。R³²はそれぞれ独立に炭素数1~10の2価の鎖状炭化水素基又は炭素数3~20の2価の脂環式炭化水素基を示す。R³³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3~20の2価の脂環式炭化水素基を示す。

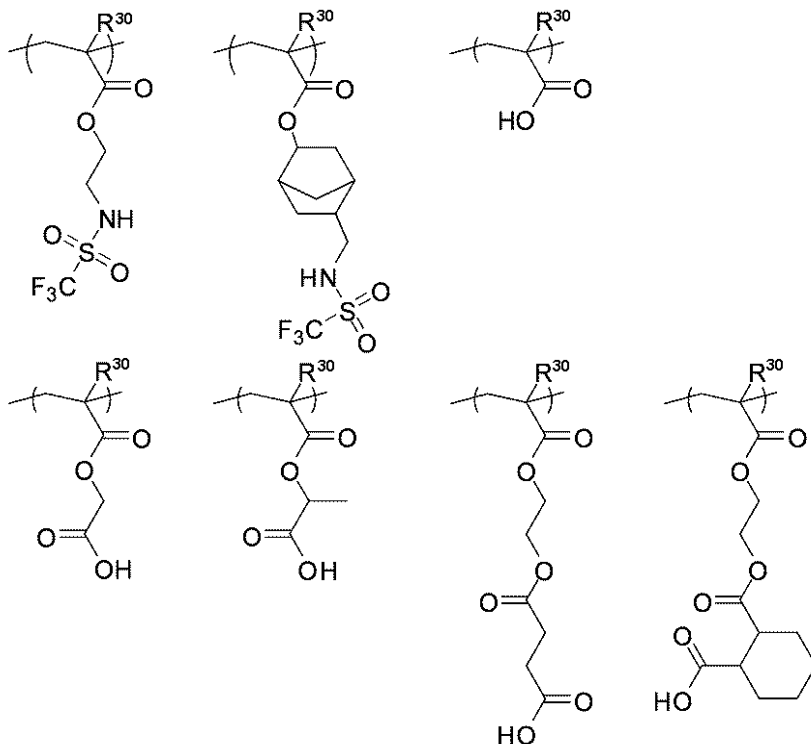
20

【0203】

繰り返し単位(III-5)の具体例としては、下記式で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0204】

【化30】



30

40

【0205】

上記各式中、R³⁰はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を

50

示す。

【0206】

上記重合体 [C] は、上記繰り返し単位 (I I I - 5) を単独で含んでよいし、2種以上の組み合わせで含んでもよい。

【0207】

上記重合体 [C] が、繰り返し単位 (I I I - 5) を含む場合、その含有量は、上記重合体 [C] を構成する全ての繰り返し単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 50 モル% 以下、より好ましくは 5 モル% 以上 30 モル% 以下、更に好ましくは 5 モル% 以上 20 モル% 以下である。繰り返し単位 (I I I - 5) の含有量が上記範囲にあると、後述するパターン形成方法の現像工程において、フォトレジスト膜の溶解性を向上させることができる。

10

【0208】

[繰り返し単位 (I I I - 6)]

この繰り返し単位 (I I I - 6) は、上記重合体 [C] に含まれることにより、液浸露光時において、フォトレジスト膜の疎水性を確保しつつ、アルカリ現像時における親水性を向上させることができる繰り返し単位である。

【0209】

上記重合体 [C] が、繰り返し単位 (I I I - 4) を含む場合、その含有量は、上記重合体 [C] を構成する全ての繰り返し単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 50 モル% 以下、より好ましくは 5 モル% 以上 30 モル% 以下、更に好ましくは 5 モル% 以上 20 モル% 以下である。繰り返し単位 (I I I - 4) の含有量が上記範囲にあると、液浸露光時において、フォトレジスト膜の疎水性を確保しつつ、アルカリ現像時における親水性を向上させることができる。

20

【0210】

上記重合体 [C] を構成する繰り返し単位の組み合わせ及びその含有量としては、繰り返し単位 (I I I - 1)、(I I I - 2) 及び (I I I - 3) からなる群より選択される少なくとも 1 種の繰り返し単位、並びに繰り返し単位 (I I I - 4) とからなり、これらの含有量が、上記重合体 [C] を構成する全ての繰り返し単位の合計 100 モル% に対して、それぞれ、20 モル% 以上 90 モル% 以下及び 10 モル% 以上 80 モル% 以下が好ましく、30 モル% 以上 90 モル% 以下及び 10 モル% 以上 70 モル% 以下であるよりが好ましい。

30

【0211】

上記重合体 [C] の重量平均分子量 (M w) は、GPC によるポリスチレン換算で、好ましくは 1,000 ~ 50,000、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。M w が 1,000 未満であると、十分な後退接触角を有するフォトレジスト膜が得られない場合がある。一方、M w が 50,000 を超えると、フォトレジスト膜の現像性が低下する場合がある。

また、GPC によるポリスチレン換算の数平均分子量 (M n) と、M w とを用いて得られた比 (M w / M n) は、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 4 である。

【0212】

[重合体 [C] の合成方法]

上記重合体 [C] は、ハドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下、繰り返し単位 (I I I - 1) 等を形成することとなる単量体を含む単量体原料を、適当な溶媒中において重合することにより、製造することができる。重合系においては、必要に応じて、連鎖移動剤を併存させてもよい。

40

【0213】

重合温度は、通常、40 ~ 150、好ましくは 50 ~ 120 である。また、重合時間は、通常、1 ~ 48 時間、好ましくは 1 ~ 24 時間である。

【0214】

50

上記溶媒としては、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、シクロオクタン等のシクロアルカン類；デカリン、ノルボルナン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン、プロモヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n - ブチル、酢酸イソブチル、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、2 - 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、ジエトキシエタン等のエーテル類；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。尚、これらの溶媒は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0215】

尚、本発明のフォトレジスト組成物の製造に用いられる重合体[C]は、ハロゲン、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場合、フォトレジスト膜の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に向上させることができる。従って、上記方法により合成された重合体[C]を精製に供することが好ましい。精製法としては、水洗、液々抽出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を組み合わせた方法等が挙げられる。

【0216】

本発明のフォトレジスト組成物における重合体[C]の含有量は、上記重合体[A] 100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上20質量部以下、より好ましくは1質量部以上10質量部以下、更に好ましくは1質量部以上7.5質量部以下である。上記重合体[C]の含有量が少なすぎると、重合体[C]を含有させる効果が十分ではない場合がある。一方、上記重合体[C]の含有量が多すぎると、フォトレジスト膜の表面における撥水性が高くなりすぎて、現像不良が起こる場合がある。

20

【0217】

(添加剤)

本発明のフォトレジスト組成物は、上記必須成分に加えて、酸拡散抑制剤、ラクトン化合物、溶剤、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤、脂環族添加剤等を含んでもよい。

30

【0218】

[酸拡散抑制剤]

この酸拡散抑制剤は、液浸露光により、上記酸発生剤[B]から生じる酸のフォトレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光部における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。この酸拡散抑制剤を配合することにより、得られるパターン化されたレジスト膜部の形状及びその寸法忠実性を向上させることができる。

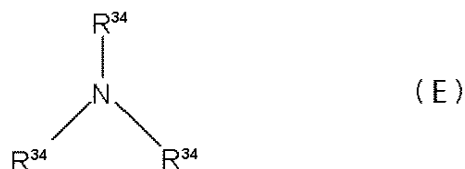
【0219】

上記酸拡散抑制剤としては、下記式(E)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、窒素原子を2個有する化合物(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が挙げられる。これらの酸拡散抑制剤は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0220】

【化31】



【0221】

50

上式中、 $R^{3,4}$ は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基である。

【0222】

含窒素化合物 (I) としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族アミン類等が挙げられる。

10

【0223】

上記含窒素化合物 (II) としては、エチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等が挙げられる。

20

【0224】

上記含窒素化合物 (III) としては、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等が挙げられる。

【0225】

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

30

【0226】

上記ウレア化合物としては、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。

【0227】

上記含窒素複素環化合物としては、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、*N*-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペリジン、*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート等のピペリジン類；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2]オクタン等が挙げられる。

40

【0228】

また、酸拡散制御剤としては、下記式 (D1-0) で表される化合物を用いることもできる。



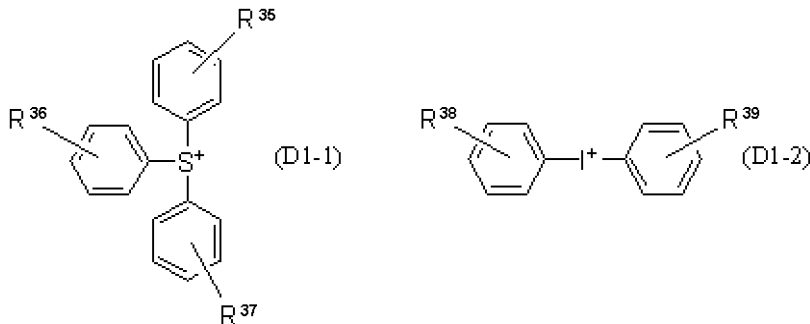
50

【0229】

上記式(D1-0)中、 X^+ は、下記式(D1-1)又は(D1-2)で表されるカチオンである。 Z^- は、 OH^- 、式(D1-3) $R^{D1}-COO^-$ で表されるアニオン、式(D1-4) $R^{D1}-SO_3^-$ で表されるアニオン、又は式(D1-5) $R^{D1}-N^-SO_2-R^{D1'}$ で表されるアニオンである(但し、上記式(D1-3)~(D1-5)中、 R^{D1} は、置換されていてもよいアルキル基、脂環式炭化水素基又はアリール基である。 $R^{D1'}$ は、置換されていてもよいフッ素化アルキル基、脂環式フッ素化炭化水素基又はフッ素化アリール基である。

【0230】

【化32】



【0231】

上記式(D1-1)中、 $R^{35} \sim R^{37}$ は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子であり、上記式(D1-2)中、 R^{38} および R^{39} は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子である。

【0232】

上記式(D1-0)で表される化合物は、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。そして、式(D1-0)で表される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、特に本発明の感放射線性樹脂組成物のLWR、MEEF(Mask Error Enhancement Factor(マスク幅のずれによるライン幅のずれの増幅因子))の改善に有効である。

【0233】

式(D1-0)中の X^+ は、上述したように上記式(D1-1)又は(D1-2)で表されるカチオンである。そして、式(D1-1)中の $R^{35} \sim R^{37}$ は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子であり、これらの中でも、上記式(D1-0)で表される化合物の、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、式(D1-2)中の R^{38} および R^{39} は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、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。

【0234】

式(D1-0)中の Z^- は、 OH^- 、式(D1-3) $R^{D1}-COO^-$ で表されるアニオン、式(D1-4) $R^{D1}-SO_3^-$ で表されるアニオン、又は式(D1-5) $R^{D1}-N^-SO_2-R^{D1'}$ で表されるアニオンである(但し、上記式(D1-3)~(D1-5)中、 R^{D1} は、置換されていてもよいアルキル基、脂環式炭化水素基又はアリール基である。 $R^{D1'}$ は、置換されていてもよいフッ素化アルキル基、脂環式フッ素化炭化水素基又はフッ素化アリール基である)。

【0235】

なお、式(D1-0)中の Z^- は、下記式(1a)で表されるアニオン(即ち、 R^{D1}

10

20

30

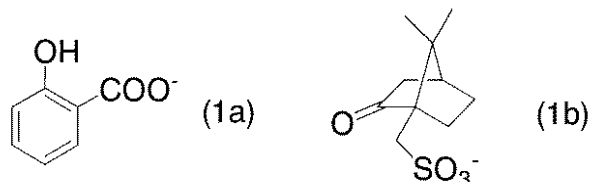
40

50

がフェニル基である、式(D 1 - 3)で表されるアニオン)、下記式(1b)で表されるアニオン(即ち、R^{D 1}が1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン由来の基である、式(D 1 - 4)で表されるアニオン)、又は下記式(1c)で表されるアニオン(即ち、R^{D 1}がブチル基、R^{D 1 1}がトリフルオロメチル基である、式(D 1 - 5)で表されるアニオン)であることが好ましい。

【0236】

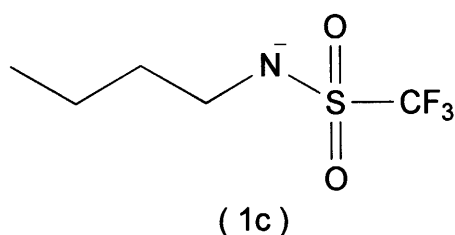
【化33】



10

【0237】

【化34】



20

【0238】

上記光分解性酸拡散制御剤は、上記式(D 1 - 0)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。

【0239】

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アセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヒドロオキシド、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、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、4-t-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネ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、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0240】

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)ヨードニウムアセテート、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)ヨードニウムアセテート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-t-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムヒドロオキシド、4-t-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、4-t-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネ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使用することができる。上記光分解性酸拡散制御剤は、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。

40

【0241】

50

上記酸拡散抑制剤としては、含窒素化合物（Ⅰ）、含窒素化合物（Ⅱ）、含窒素複素環化合物及び光分解性酸拡散制御剤が好ましい。

【0242】

本発明のフォトレジスト組成物が、酸拡散抑制剤を含有する場合、その含有量は、上記重合体〔A〕100質量部に対して、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。上記酸拡散抑制剤の含有量が10質量部を超えると、フォトレジスト膜の感度が低下する場合がある。

【0243】

〔溶剤〕

この溶剤は、少なくとも、重合体〔A〕及び〔C〕並びに酸発生剤〔B〕を溶解して、本発明の組成物を溶液状態にすることができるものが好ましい。

10

上記溶剤としては、直鎖状又は分岐状のケトン類、環状のケトン類、アルキレングリコールモノアルキルエーテル類、アルキレングリコールジアルキルエーテル類、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、カルボン酸エステル類、ヒドロキシル基を有するカルボン酸エステル類、アルコキシ基を有するカルボン酸エステル類、アルコール類、芳香族炭化水素類等が挙げられる。尚、これらの溶剤は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0244】

上記溶剤の使用量は、本発明のフォトレジスト組成物の全固形分濃度が、好ましくは1質量%以上50質量%以下、より好ましくは1質量%以上25質量%以下となるような量である。

20

本発明の組成物は、例えば、孔径0.2μm程度のフィルターを用いたろ過によって、組成物溶液として用いることができる。

【0245】

〔ラクトン化合物〕

このラクトン化合物は、液浸露光において、フォトレジスト膜の表面における撥水性を効率よく発現させるために、含まれる重合体〔C〕を、フォトレジスト膜の表層に偏析させる効果を付与する成分である。そして、このラクトン化合物を含有する組成物を用いることにより、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、フォトレジスト膜から液浸露光用液体への成分の溶出を抑制することができる。また、高速スキャンにより液浸露光を行った場合にも、液滴を残すことなく、フォトレジスト膜の表面における撥水性を維持することができ、ウォーターマーク欠陥等の不良現象を抑制することができる。

30

【0246】

上記作用を付与するラクトン化合物としては、 ϵ -ブチロラクトン、バレロラクトン、メバロニックラクトン、ノルボルナンラクトン等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてよいし、2つ以上を組み合わせて用いてもよい。

【0247】

本発明のフォトレジスト組成物が、上記ラクトン化合物を含有する場合、その含有量は、上記重合体〔A〕100質量部に対して、通常、30質量部以上200質量部以下、好ましくは50質量部以上150質量部以下である。このラクトン化合物の含有量が200質量部を超えると、レジストの基本性能が低下し、良好な形状を有するパターンが得られない場合がある。

40

【0248】

本発明のフォトレジスト組成物は、特に、化学増幅型レジストとして有用である。上記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤〔B〕から発生した酸の作用によって、重合体成分中の酸解離性基が解離して、カルボキシ基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

【0249】

50

<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形成方法は、上記本発明のフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程（以下、「第1工程」という。）と、このフォトレジスト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フォトレジスト膜を液浸露光する工程（以下、「第2工程」という。）と、液浸露光されたフォトレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程（以下、「第3工程」という。）と、を備えることを特徴とする。

【0250】

第1工程は、上記本発明のフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程である。組成物の塗布方法としては、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法が挙げられる。基板としては、シリコンウエハ、アルミニウムで被覆されたウエハ等が挙げられる。

10

上記第1工程の具体例としては、得られるフォトレジスト膜が所定の膜厚となるように組成物を塗布し、その後、プレベーク（PB）することによって塗膜中の溶剤を揮発させる方法である。これにより、均一なフォトレジスト膜が形成される。

フォトレジスト膜の厚さは、特に限定されないが、通常、 $0.05 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である。

また、プレベークの条件は、組成物の構成によって、適宜、選択されるが、好ましくは $30 \sim 200$ であり、より好ましくは $50 \sim 170$ である。

【0251】

20

尚、本発明においては、フォトレジスト組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、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、フォトレジスト膜上に保護膜を設けることもできる。更に、フォトレジスト膜からの酸発生剤等の流出を防止するため、例えば、特開2005-352384号公報等が開示されているように、フォトレジスト膜上に液浸用保護膜を設けることもできる。尚、これらの技術は併用することができる。

【0252】

第2工程は、フォトレジスト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フォトレジスト膜を液浸露光する工程である。この工程においては、通常、所望のパターンを形成するためのマスクパターンを有するフォトマスクを介して、下記に例示する放射線を、露光光として用い、この放射線を、上記フォトレジスト膜の表面に照射する。これにより、放射線は、フォトマスクの開口部を通過し、更に露光用のレンズを通過して、フォトレジスト膜に達する。フォトレジスト膜における露光部は、第3工程により除去される。

30

【0253】

上記液浸露光用液体としては、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。また、液浸露光用の露光光は、放射線が使用される。この放射線は、組成物中の酸発生剤の種類に応じて、適宜、選択することができるが、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を用いることができる。これらのうち、ArFエキシマレーザー（波長 193 nm ）又はKrFエキシマレーザー（波長 248 nm ）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 193 nm ）が好ましい。なお、露光量等の露光条件は、組成物の構成、添加剤が含有された場合のその種類等に応じて、適宜、選択することができる。

40

【0254】

上記第2工程の後、必要に応じて、露光された膜をベーク（以下、「PEB」という。）する工程を備えてもよい。この工程により、露光部に含まれる重合体の架橋反応が円滑に進めることができる。

このPEBの加熱条件は、組成物の組成によって、適宜、選択されるが、架橋反応の円

50

滑化の観点から、好ましくは30 ~ 200 であり、より好ましくは50 ~ 170 である。

【0255】

第3工程は、液浸露光されたフォトレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程である。この工程において、現像液を用いることにより、上記第2工程における未露光部が除去され、露光部、即ち、上記フォトマスクの開口部のパターンを反映したパターンが、残存、形成される。

【0256】

上記現像液としては、通常、アルカリ性化合物を水に溶解させてなるアルカリ性水溶液が用いられる。このアルカリ性化合物としては、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、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-ノネン等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記化合物のうち、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。上記アルカリ性化合物の濃度は、通常、10質量%以下である。この濃度が高すぎると、露光部も現像液に溶解する場合がある。

【0257】

上記現像液は、上記アルカリ性化合物のみを含む溶液であってよいし、有機溶剤、界面活性剤等を含む組成物であってもよい。

【0258】

上記有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、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；メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-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-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサン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、酢酸イソ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が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0259】

上記現像液が有機溶剤を含む場合、その含有量は、アルカリ性水溶液100体積部に対して、好ましくは100体積部以下である。この有機溶剤の含有量が100体積部を超える場合、現像性が低下して未露光部の現像残りが多くなる場合がある。

【0260】

上記第3工程の後、基板上に残存したパターンは、通常、水で洗浄して乾燥される。

【0261】

以上の工程を備えることにより、広い露光マージンを維持しつつ、LWRの小さいライン・アンド・スペースパターンを形成することができる。

【実施例】

【0262】

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。尚、合成例、実施例及び比較例における「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

【0263】

下記の合成例により得られた重合体のGPC測定方法は、以下の通りである。

重合体の重量平均分子量(Mw)は、東ソー社製GPCカラムである、G2000HXL2本、G3000HXL1本及びG4000HXL1本を連結して、テトラヒドロフラ

10

20

30

40

50

ンを溶出溶媒とし、流量 1.0 mL / 分及びカラム温度 40 の条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定した。

【0264】

(重合体 [A] の合成)

[合成例 1] 重合体 (A-1) の合成

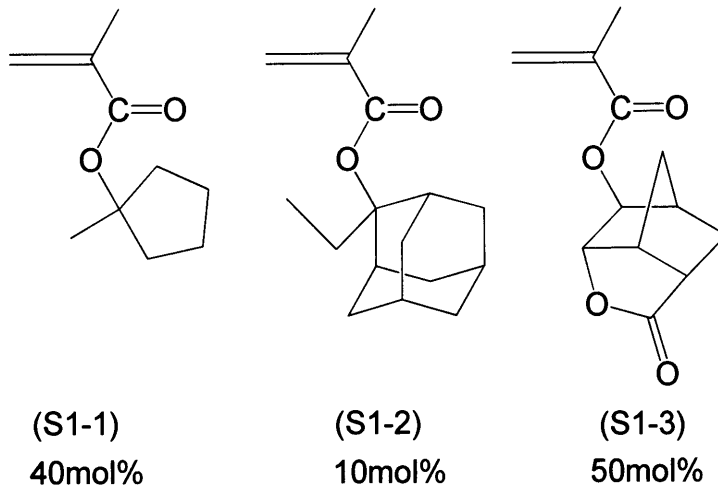
下記に示す、化合物 (S1-1) 33.11 g (40 mol%)、化合物 (S1-2) 12.22 g (10 mol%) 及び化合物 (S1-3) 54.67 g (50 mol%) を、2-ブタノン 200 g に溶解し、更に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 8.08 g を投入して単量体溶液を準備した。一方、100 g の 2-ブタノンを 1,000 mL の三口フラスコに投入し、30 分間窒素ガスによりパージした。

窒素パージの後、三口フラスコ内の 2-ブタノンを攪拌しながら、80 に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80 で 3 時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30 以下に冷却した。そして、この重合溶液を 2,000 g のメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾別された白色粉末を、2 度、400 g のメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末 (共重合体) を 50 で 17 時間乾燥した (収量 80.1 g、収率 80%)。¹³C-NMR 分析の結果、化合物 (S1-1)、化合物 (S1-2) 及び化合物 (S1-3) に由来する繰り返し単位の含有率 (mol%) がそれぞれ 41 : 10 : 49 であった。これを、重合体 (A-1) とする。この共重合体の Mw は 7,300 であり、フッ素原子の含有量は 0% であった。

【0265】

【化 35】



【0266】

[合成例 2] 重合体 (A-2) の合成

下記に示す、化合物 (S1-1) 37.08 g (45 mol%)、化合物 (S1-2) 12.17 g (10 mol%)、化合物 (S1-4) 7.21 g (5 mol%) 及び化合物 (S1-3) 43.55 g (40 mol%) を、2-ブタノン 100 g に溶解し、更に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 4.02 g を投入して単量体溶液を準備した。一方、100 g の 2-ブタノンを 1,000 mL の三口フラスコに投入し、30 分間窒素ガスによりパージした。

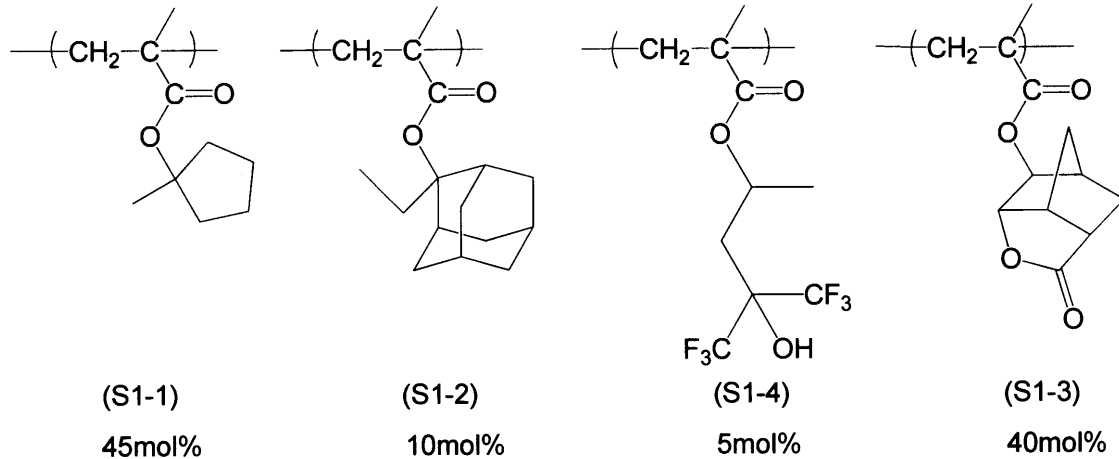
窒素パージの後、三口フラスコ内の 2-ブタノンを攪拌しながら、80 に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80 で 3 時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30 以下に冷却した。そして、この重合溶液を 2,000 g のメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾

別された白色粉末を、2度、400gのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末（共重合体）を50℃で17時間乾燥した（収量75g、収率75%）。¹³C-NMR分析の結果、化合物（S1-1）、化合物（S1-2）、化合物（S1-4）及び化合物（S1-3）に由来する繰り返し単位の含有率（mol%）がそれぞれ44：11：6：39であった。これを、重合体（A-2）とする。この共重合体のMwは7,500であり、フッ素原子の含有量は2.8%であった。

【0267】

【化36】



10

20

【0268】

【合成例3】重合体（A-3）の合成

下記に示す、化合物（S1-1）31.98g（40mol%）、化合物（S1-2）11.80g（10mol%）、化合物（S1-4）13.98g（10mol%）及び化合物（S1-3）42.24g（40mol%）を、2-ブタノン100gに溶解し、更に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.90gを投入して単量体溶液を準備した。一方、100gの2-ブタノンを1,000mlの三口フラスコに投入し、30分間窒素ガスによりパージした。

30

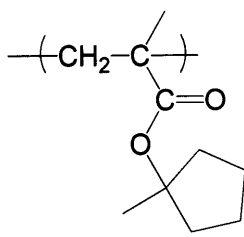
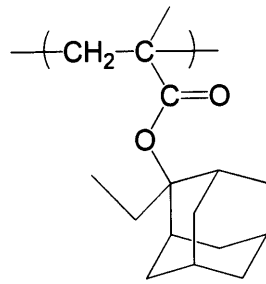
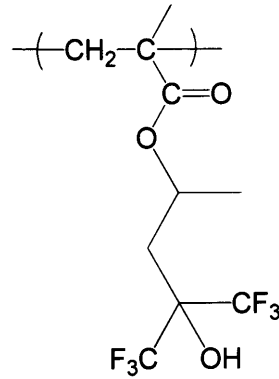
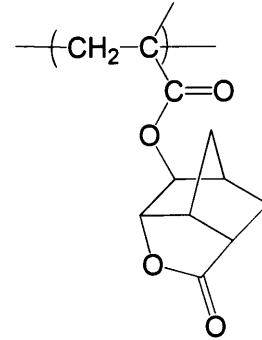
窒素パージの後、三口フラスコ内の2-ブタノンを攪拌しながら、80℃に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80℃で3時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30℃以下に冷却した。そして、この重合溶液を2,000gのメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾別された白色粉末を、2度、400gのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末（共重合体）を50℃で17時間乾燥した（収量72g、収率72%）。¹³C-NMR分析の結果、化合物（S1-1）、化合物（S1-2）、化合物（S1-4）及び化合物（S1-3）に由来する繰り返し単位の含有率（mol%）がそれぞれ40：10：10：40であった。これを、重合体（A-3）とする。この共重合体のMwは7,000であり、フッ素原子の含有量は5.4%であった。

40

【0269】

【化37】

(S1-1)
40mol%(S1-2)
10mol%(S1-4)
10mol%(S1-3)
40mol%

10

【0270】

[合成例4] 重合体(A-4)の合成

下記に示す、化合物(S1-1) 21.92g (30mol%)、化合物(S1-2) 10.79g (10mol%)、化合物(S1-4) 38.33g (30mol%)及び化合物(S1-3) 28.96g (30mol%)を、2-ブタノン100gに溶解し、更に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.57gを投入して単量体溶液を準備した。一方、100gの2-ブタノンを1,000mlの三口フラスコに投入し、30分間窒素ガスによりパージした。

20

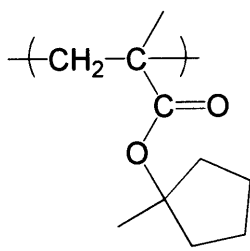
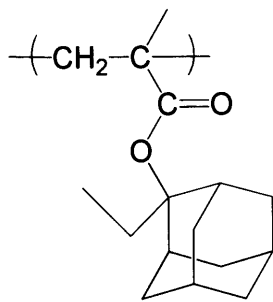
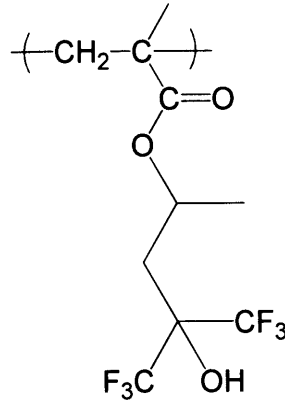
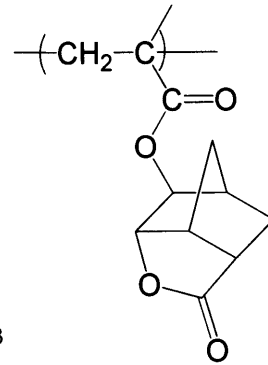
窒素パージの後、三口フラスコ内の2-ブタノンを攪拌しながら、80℃に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80℃で3時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30℃以下に冷却した。そして、この重合溶液を2,000gのメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾別された白色粉末を、2度、400gのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末(共重合体)を50℃で17時間乾燥した(収量71g、収率71%)。¹³C-NMR分析の結果、化合物(S1-1)、化合物(S1-2)、化合物(S1-4)及び化合物(S1-3)に由来する繰り返し単位の含有率(mol%)がそれぞれ30:11:29:30であった。これを、重合体(A-4)とする。この共重合体のMwは6,700であり、フッ素原子の含有量は14.9%であった。

30

【0271】

【化38】

(S1-1)
30mol%(S1-2)
10mol%(S1-4)
30mol%(S1-3)
30mol%

10

【0272】

[合成例5] 重合体(A-5)の合成

下記に示す、化合物(S1-1) 23.38g (30mol%)、化合物(S1-2) 11.51g (10mol%)、化合物(S1-5) 13.63g (10mol%) 及び化合物(S1-3) 51.48g (50mol%)を、2-ブタノン100gに溶解し、更に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.80gを投入して単量体溶液を準備した。一方、100gの2-ブタノンを1,000mlの三口フラスコに投入し、30分間窒素ガスによりパージした。

20

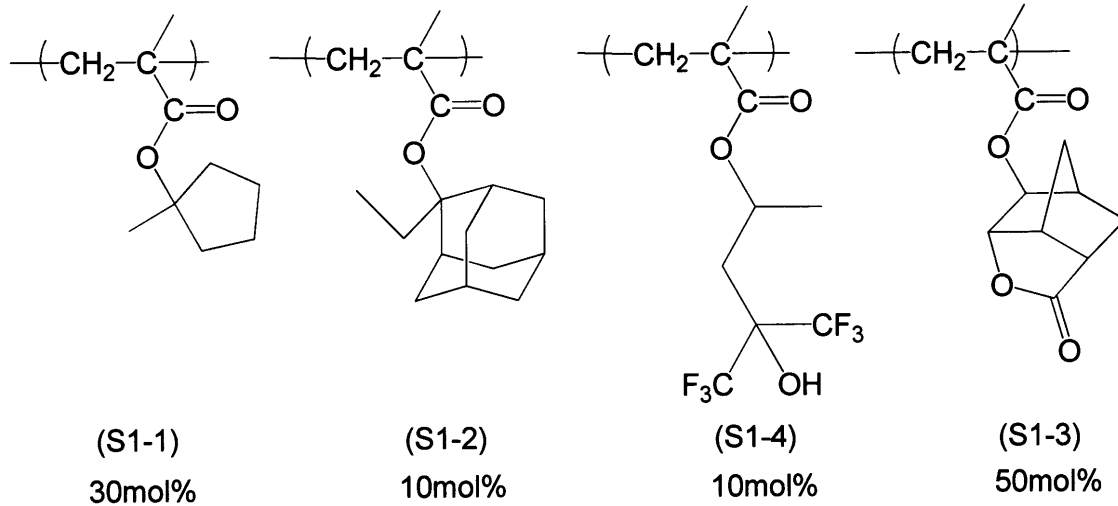
窒素パージの後、三口フラスコ内の2-ブタノンを攪拌しながら、80℃に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80℃で3時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30℃以下に冷却した。そして、この重合溶液を2,000gのメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾別された白色粉末を、2度、400gのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末(共重合体)を50℃で17時間乾燥した(収量81g、収率81%)。¹³C-NMR分析の結果、化合物(S1-1)、化合物(S1-2)、化合物(S1-5)及び化合物(S1-3)に由来する繰り返し単位の含有率(mol%)がそれぞれ39:10:10:41であった。これを、重合体(A-5)とする。この共重合体のMwは7,600であり、フッ素原子の含有量は5.3%であった。

30

【0273】

【化39】



10

【0274】

[合成例6] 重合体(A-6)の合成

下記に示す、化合物(S1-1) 32.19g (40mol%)、化合物(S1-2) 11.88g (10mol%)、化合物(S1-5) 13.40g (10mol%) 及び化合物(S1-3) 42.53g (40mol%) を、2-ブタノン100gに溶解し、更に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.93gを投入して単量体溶液を準備した。一方、100gの2-ブタノンを1,000mlの三口フラスコに投入し、30分間窒素ガスによりパージした。

20

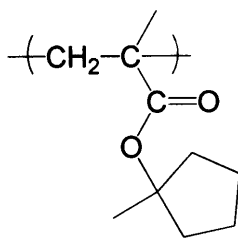
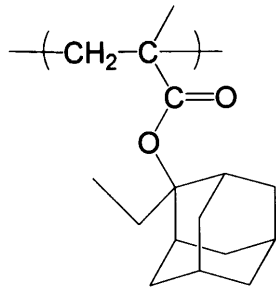
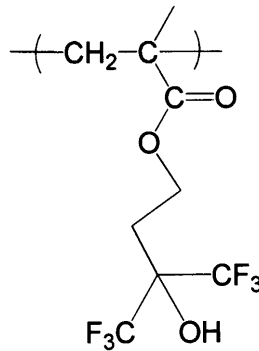
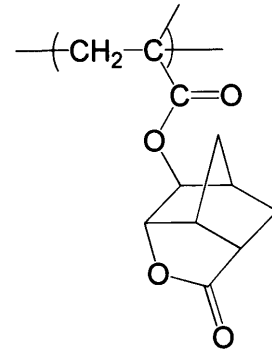
窒素パージの後、三口フラスコ内の2-ブタノンを攪拌しながら、80℃に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80℃で3時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30℃以下に冷却した。そして、この重合溶液を2,000gのメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾別された白色粉末を、2度、400gのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末(共重合体)を50℃で17時間乾燥した(収量72g、収率72%)。¹³C-NMR分析の結果、化合物(S1-1)、化合物(S1-2)、化合物(S1-5)及び化合物(S1-3)に由来する繰り返し単位の含有率(mol%)がそれぞれ41:9:11:39であった。これを、重合体(A-6)とする。この共重合体のMwは7,100であり、フッ素原子の含有量は5.5%であった。

30

【0275】

【化40】

(S1-1)
40mol%(S1-2)
10mol%(S1-5)
10mol%(S1-3)
40mol%

10

【0276】

合成例7(重合体(A-7)の合成)

下記に示す、化合物(S1-1)32.41g(40mol%)、化合物(S1-2)11.96g(10mol%)、化合物(S1-6)12.82g(10mol%)及び化合物(S1-3)42.81g(40mol%)を、2-ブタノン100gに溶解し、更に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.95gを投入して単量体溶液を準備した。一方、100gの2-ブタノンを1,000mlの三口フラスコに投入し、30分間窒素ガスによりパージした。

20

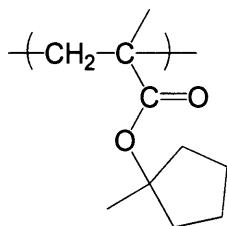
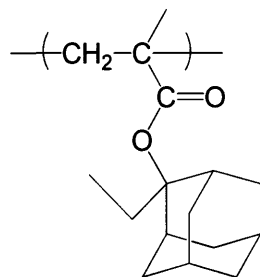
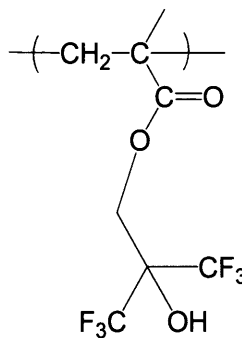
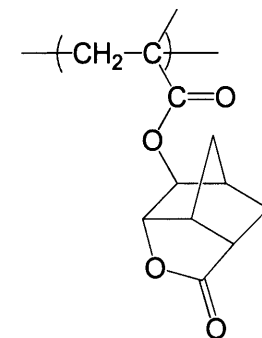
窒素パージの後、三口フラスコ内の2-ブタノンを攪拌しながら、80℃に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80℃で3時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30℃以下に冷却した。そして、この重合溶液を2,000gのメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾別された白色粉末を、2度、400gのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末(共重合体)を50℃で17時間乾燥した(収量72g、収率72%)。¹³C-NMR分析の結果、化合物(S1-1)、化合物(S1-2)、化合物(S1-6)及び化合物(S1-3)に由来する繰り返し単位の含有率(mol%)がそれぞれ40:10:9:41であった。これを、重合体(A-7)とする。この共重合体のMwは6,800であり、フッ素原子の含有量は5.5%であった。

30

【0277】

【化41】

(S1-1)
40mol%(S1-2)
10mol%(S1-6)
10mol%(S1-3)
40mol%

40

【0278】

50

【合成例 8】重合体 (A - 8) の合成

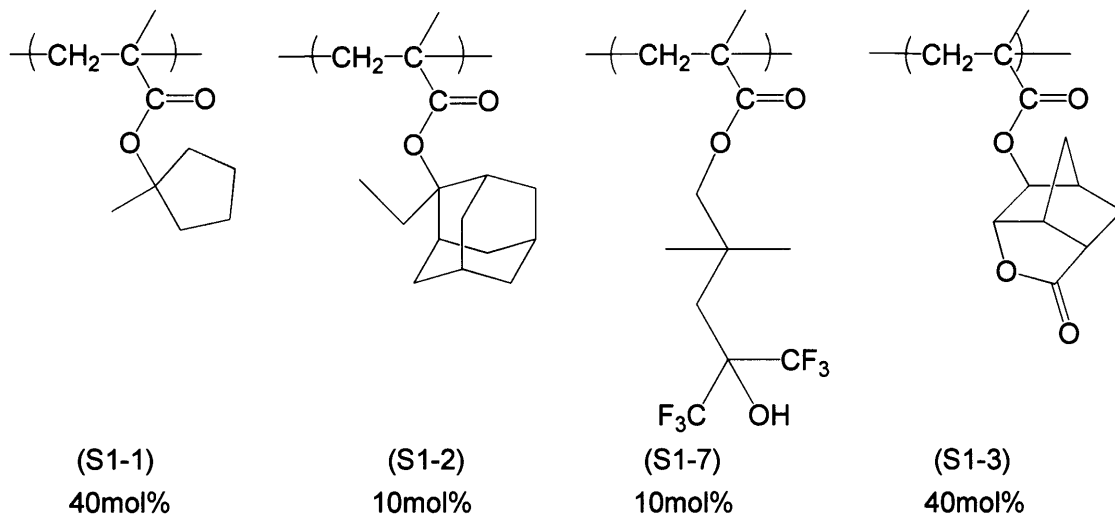
下記に示す、化合物 (S 1 - 1) 31.56 g (40 mol %)、化合物 (S 1 - 2) 11.65 g (10 mol %)、化合物 (S 1 - 7) 15.11 g (10 mol %) 及び化合物 (S 1 - 3) 41.69 g (40 mol %) を、2 - ブタノン 100 g に溶解し、更に、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 3.85 g を投入して単量体溶液を準備した。一方、100 g の 2 - ブタノンを 1,000 ml の三口フラスコに投入し、30 分間窒素ガスによりパージした。

窒素パージの後、三口フラスコ内の 2 - ブタノンを攪拌しながら、80 ° に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80 ° で 3 時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30 ° 以下に冷却した。そして、この重合溶液を 2,000 g のメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾別された白色粉末を、2 度、400 g のメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末 (共重合体) を 50 ° で 17 時間乾燥した (収量 72 g、収率 72 %)。¹³C - NMR 分析の結果、化合物 (S 1 - 1)、化合物 (S 1 - 2)、化合物 (S 1 - 7) 及び化合物 (S 1 - 3) に由来する繰り返し単位の含有率 (mol %) がそれぞれ 41 : 10 : 10 : 39 であった。これを、重合体 (A - 8) とする。この共重合体の Mw は 7,000 であり、フッ素原子の含有量は 3.5 % であった。

【0279】

【化 42】



【0280】

(重合体 [C] の合成)

【合成例 9】重合体 (C - 1) の合成

下記に示す、化合物 (S 2 - 1) 14.5 g (20 mol %) 及び化合物 (S 2 - 2) 84.6 g (80 mol %) を、2 - ブタノン 150 g に溶解し、更に、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 3.47 g を投入して単量体溶液を準備した。一方、500 ml の三口フラスコ内を、30 分間窒素ガスによりパージした。

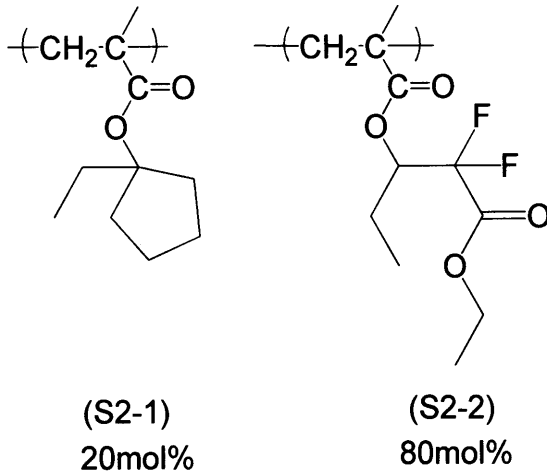
窒素パージの後、三口フラスコ内を攪拌しながら、80 ° に加熱した。次いで、事前に準備した上記単量体溶液を、滴下漏斗を用いて、3 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、80 ° で 3 時間攪拌した。

重合終了後、重合溶液を水冷により、30 ° 以下に冷却した。そして、この重合溶液を 600 g のメタノールへ投入し、白色粉末を析出させ、その後、これを濾別した。濾別された白色粉末を、2 度、300 g のメタノールにてスラリー状で洗浄した後、濾別した。次いで、白色粉末を 50 ° で 17 時間乾燥し、無色固体の共重合体を得た (収量 72 g、収率 72 %)。¹³C - NMR 分析の結果、化合物 (S 3 - 1) 及び化合物 (S 3 - 2)

に由来する繰り返し単位の含有率 (mol%) がそれぞれ 21 : 79 であった。これを、重合体 (C - 1) とする。この共重合体の Mw は 6,400 であり、フッ素原子の含有量は 12.8% であった。

【0281】

【化43】



10

【0282】

<フォトレジスト組成物の調整及び評価>

フォトレジスト組成物を調製するための他の原料成分を以下に示す。

(酸発生剤 [B])

(1) B - 1

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

(2) B - 2

トリフェニルスルホニウム = トリシクロ [3.3.1.1^{3,7}] デカニルジフルオロメタンスルホネート

【0283】

(酸拡散抑制剤 [D])

(1) D - 1

tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート

(2) D - 2

2,6 - ジイソプロピルアニリン

【0284】

(溶剤 [F])

(1) F - 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

(2) F - 2

シクロヘキサノン

【0285】

[実施例 1]

重合体 (A - 2) 100 部と、酸発生剤 (B - 1) 6 部と、酸発生剤 (B - 2) 6 部と、重合体 (C - 1) 5 部と、酸拡散抑制剤 0.8 部と、溶剤 (F - 1) 1,980 部及び溶剤 (F - 2) 848 部とを混合して均一溶液とした。その後、孔径 200 nm のメンブランフィルターを用いてろ過することにより、フォトレジスト組成物 (組成物溶液) を製造した (表 1 参照)。

【0286】

[実施例 2 ~ 4、6 ~ 11、比較例 1 及び参考例 1]

20

30

40

50

原料成分を、表 1 に記載の配合処方に従って用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、フォトレジスト組成物を調製した。

【 0 2 8 7 】

各フォトレジスト組成物を用いて、以下の要領で、シリコンウエハに配された反射防止膜上に、ライン・アンド・スペースパターンを形成し、LWRを評価した。その結果を表 1 に併記した。

【 0 2 8 8 】

[レジストパターンの形成]

12 インチシリコンウエハ表面に、下層反射防止膜形成用組成物 (ARC 66、日産化学社製) を、半導体製造装置 (Lithius Pro-i、東京エレクトロン社製) を使用して、スピコートした。次いで、加熱処理 (PB) を 205 、60 秒間を行うことにより、膜厚 105 nm の反射防止層を形成した。

【 0 2 8 9 】

その後、半導体製造装置 (CLEAN TRACK ACT 12、東京エレクトロン社製) を使用して、フォトレジスト組成物をスピコートした。そして、PB (110 、60 秒間) し、冷却 (23 、30 秒間) することにより、膜厚 100 nm のフォトレジスト層を形成した。

【 0 2 9 0 】

次いで、ArF 液浸露光装置 (S610C、NIKON 社製) を使用して、NA : 1 . 30、Crosspole の光学条件にて、ターゲットサイズが 48 nm ライン / 96 nm ピッチのマスクを介して露光した。その後、半導体製造装置 (Lithius Pro-i、東京エレクトロン社製) のホットプレート上で、ポスト・エクスポージャー・ベーク (PEB) を 95 、60 秒間行い、冷却 (23 、30 秒間) した。次に、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、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 (ライン・アンド・スペースパターン) が形成された評価用シリコンウエハを得た。このとき、ターゲットサイズが 48 nm ライン / 96 nm ピッチのマスク寸法において、48 nm ライン / 96 nm ピッチのパターンを形成する露光量を最適露光量とした。

【 0 2 9 1 】

[LWR の測定]

走査型電子顕微鏡を用いて、最適露光量にて解像した 48 nm ライン / 96 nm ピッチのパターンを、その上方から観察し、線幅を、任意のポイントで 10 点測定し、その測定値の 3 (ばらつき) を、LWR (単位 : nm) とした。

【 0 2 9 2 】

10

20

30

【表 1】

	重合体[A]		酸発生剤[B]		重合体[C]		酸拡散制御剤		溶剤		LWR
	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	
実施例1	A-2	100	B-1	6	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.6
			B-2	6					F-2	848	
実施例2	A-3	100	B-1	12	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.6
			B-2	6					F-2	848	
実施例3	A-3	100	B-1	6	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.5
			B-2	6					F-2	848	
実施例4	A-3	100	B-1	6	C-1	5	D-1	0.4	F-1	1,980	3.7
			B-2	6			D-2	0.4	F-2	848	
参考例1	A-4	100	B-1	12	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.9
									F-2	848	
実施例6	A-5	100	B-1	12	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.8
									F-2	848	
実施例7	A-6	100	B-1	6	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.6
			B-2	6					F-2	848	
実施例8	A-7	100	B-1	12	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.7
									F-2	848	
実施例9	A-7	100	B-1	6	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.5
			B-2	6					F-2	848	
実施例10	A-7	100	B-1	6	C-1	5	D-1	0.4	F-1	1,980	3.6
			B-2	6			D-2	0.4	F-2	848	
実施例11	A-8	100	B-1	12	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	3.6
									F-2	848	
比較例1	A-1	100	B-1	12	C-1	5	D-1	0.8	F-1	1,980	4.7
									F-2	848	

10

20

【0293】

表1から明らかなように、比較例1は、本発明に係る式(1)で表される繰り返し単位を含まない重合体を含有するフォトレジスト組成物を用いた例であり、LWRが4.7であるのに対し、実施例1~4及び6~11のフォトレジスト組成物は、LWRが4未満の値を示しており、本発明のフォトレジスト組成物により液浸露光プロセスにおけるLWRが改善できていることがわかる。

30

【産業上の利用可能性】

【0294】

本発明のフォトレジスト組成物を用いると、広い露光マージンを維持しつつ、ライン幅粗さ(LWR)を良好に維持することが可能であり、液浸露光に好適な化学増幅型レジストを得ることができる。特に、KrFエキシマレーザー及びArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線、等の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストの形成に好適である。そして、今後、更に微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて有用である。

フロントページの続き

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 国際公開第2010/029982(WO, A1)
特開2010-250074(JP, A)
特開2010-266842(JP, A)
特開2011-008237(JP, A)
特開2009-025707(JP, A)
特開2007-204385(JP, A)
国際公開第2009/044668(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004 - 7/18