

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6060967号  
(P6060967)

(45) 発行日 平成29年1月18日(2017.1.18)

(24) 登録日 平成28年12月22日(2016.12.22)

(51) Int.Cl. F I  
**G03F 7/039 (2006.01)** G O 3 F 7/039 6 O 1  
**C08F 120/16 (2006.01)** C O 8 F 120/16  
**C07C 69/54 (2006.01)** C O 7 C 69/54 C S P B

請求項の数 10 (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願2014-503845 (P2014-503845)  
 (86) (22) 出願日 平成25年3月4日(2013.3.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/055891  
 (87) 国際公開番号 W02013/133230  
 (87) 国際公開日 平成25年9月12日(2013.9.12)  
 審査請求日 平成27年7月16日(2015.7.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-49843 (P2012-49843)  
 (32) 優先日 平成24年3月6日(2012.3.6)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号  
 (74) 代理人 100120329  
 弁理士 天野 一規  
 (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 池田 憲彦  
 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 宮田 拡  
 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

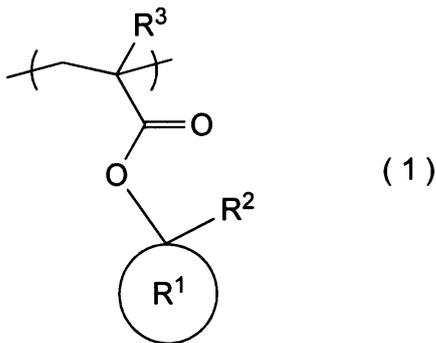
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される構造単位を有する重合体、及び酸発生体を含有するフォトレジスト組成物。

【化1】



(式(1)中、R<sup>1</sup>は、炭素数4~20の2価の多環の脂環式炭化水素基である。R<sup>2</sup>は、炭素数3~20の1価の単環又は多環の脂環式炭化水素基である。R<sup>3</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

【請求項2】

上記式(1)における $R^2$ が、単環の脂環式炭化水素基である請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項3】

上記単環の脂環式炭化水素基が、炭素数5～8の飽和炭化水素基である請求項2に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項4】

上記式(1)における $R^1$ が、炭素数7～12の有橋式飽和炭化水素基である請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項5】

上記有橋式飽和炭化水素基が、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカン-2,2-ジイル基である請求項4に記載のフォトレジスト組成物。

10

【請求項6】

[A]重合体が、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルホン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含む構造単位をさらに有する請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項7】

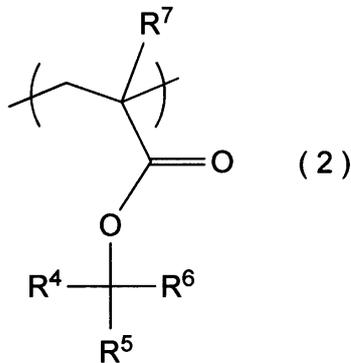
[A]重合体が、フッ素原子をさらに有する請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項8】

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

20

【化2】



30

(式(2)中、 $R^4$ は、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基である。 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立して、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又は $R^5$ 及び $R^6$ が互いに結合して、これらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20の2価の環状基を形成している。 $R^7$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

【請求項9】

上記式(1)で表される構造単位の含有割合が、[A]重合体を構成する全構造単位に対して5モル%以上50モル%以下である請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項10】

40

請求項1に記載のフォトレジスト組成物でレジスト膜を形成する工程、  
上記レジスト膜を露光する工程、及び  
上記露光されたレジスト膜を現像する工程  
を有する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、フォトレジスト組成物、レジストパターン形成方法、重合体及び化合物に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

リソグラフィーによる微細加工に用いられる化学増幅型のフォトレジスト組成物は、ArFエキシマレーザー光等の遠紫外線、X線などの電磁波、電子線等の荷電粒子線などの照射により露光部に酸を発生させ、この酸を触媒とする化学反応により、露光部と未露光部とで、現像液に対する溶解速度に差を生じさせることで、レジストパターンを形成させる。

## 【 0 0 0 3 】

かかるフォトレジスト組成物には、加工技術の微細化に伴って、感度、解像性等のリソグラフィー性能を向上させることが要求される。この要求に対し、上記フォトレジスト組成物に含有される重合体が有する酸解離性基の構造が種々検討され、例えば、特定の複数の環構造を有するものが検討され、解像性等を向上できるとされている（特開2011-43794号公報参照）。

10

## 【 0 0 0 4 】

しかし、レジストパターンの微細化がハーフピッチ40nm以下のレベルまで進展している現在にあっては、上記フォトレジスト組成物には単に解像性等に優れるだけでなく、高精度なパターンを高い歩留まりで形成できることが要求され、LWR（Line Width Roughness）、EL（Exposure Latitude、露光余裕度）等の性能に優れることが求められている。しかし、上記従来フォトレジスト組成物では、これらの性能を満足させることはできていない。

## 【 先行技術文献 】

20

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開2011-43794号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、LWR性能及びEL性能に優れるフォトレジスト組成物を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 7 】

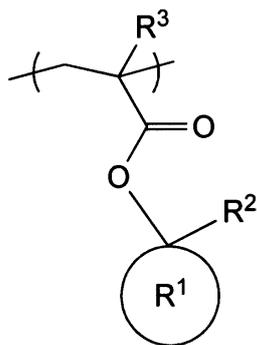
30

上記課題を解決するためになされた発明は、

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

酸発生体(以下、「[B]酸発生体」ともいう)を含有するフォトレジスト組成物である。

## 【 化 1 】



40

(式(1)中、R<sup>1</sup>は、炭素数4～20の2価の多環の脂環式炭化水素基である。R<sup>2</sup>は、炭素数3～20の1価の単環又は多環の脂環式炭化水素基である。R<sup>3</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

## 【 0 0 0 8 】

50

本発明のフォトレジスト組成物は、上記特定の構造単位を有する [ A ] 重合体及び [ B ] 酸発生体を含有することで、LWR性能及びEL性能に優れる。当該フォトレジスト組成物が上記構成を有することで上記効果を発揮する理由については必ずしも明確ではないが、例えば、以下のように考えることができる。すなわち、[ A ] 重合体の酸解離性基が多環の脂環式炭化水素基に単環又は多環の脂環式炭化水素基が結合した構造であり、炭素数が比較的多く、かつこの酸解離性基が [ A ] 重合体の主鎖に直結するエステル基に結合している。その結果、[ A ] 重合体の剛直性が適度に高くなると考えられ、未露光部の現像液への溶解性が低下する。また、酸解離性基が上記特定構造を有することにより解離性が高くなると考えられ、露光部の溶解性が高くなる。これらにより、露光部と未露光部との溶解コントラストが高まり、その結果、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能が向上するものと推察される。

10

## 【 0 0 0 9 】

上記式 ( 1 ) における  $R^2$  としては、単環の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数 5 ~ 8 の飽和炭化水素基がより好ましい。

$R^2$  が適度な嵩高さを有することで [ A ] 重合体の剛直性を適度に調整することができ、また、上記酸解離性基の解離性がより高まると考えられ、溶解コントラストをより向上できるので、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をより高いレベルで両立させることができる。

## 【 0 0 1 0 】

上記式 ( 1 ) における  $R^1$  としては、炭素数 7 ~ 12 の有橋式飽和炭化水素基が好ましく、トリシクロ [ 3 . 3 . 1 . 1<sup>3</sup> . 7 ] デカン - 2 , 2 - ジイル基がより好ましい。

20

$R^1$  をより嵩高くすることで [ A ] 重合体の剛直性を高め、溶解コントラストを向上させて、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をより高いレベルで両立させることができる。

## 【 0 0 1 1 】

[ A ] 重合体は、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルホン構造からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を含む構造単位 ( 以下、「構造単位 ( I I I ) 」ともいう ) をさらに有することが好ましい。[ A ] 重合体は、上記特定の構造単位を有することで、その溶解性を適度に調整することができると考えられる。また、当該フォトレジスト組成物から形成されるレジストパターンの基板等への密着性を高めることができる。これらの結果、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能を向上させることができると考えられる。

30

## 【 0 0 1 2 】

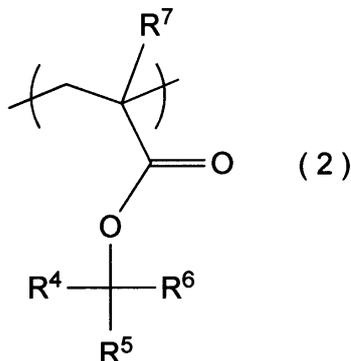
[ A ] 重合体は、フッ素原子をさらに有することも好ましい。[ A ] 重合体は、フッ素原子をさらに有することで、撥水性添加剤として好適に用いることができ、その結果、当該フォトレジスト組成物は現像欠陥抑制性に優れるものとすることができる。

## 【 0 0 1 3 】

[ A ] 重合体は、下記式 ( 2 ) で表される構造単位 ( 以下、「構造単位 ( I I ) 」ともいう ) をさらに有することが好ましい。

## 【 化 2 】

40



50

(式(2)中、 $R^4$ は、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基である。 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立して、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又は $R^5$ 及び $R^6$ が互いに結合して、これらが結合する炭素原子と共に炭素数3~20の2価の環状基を形成している。 $R^7$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

【0014】

[A]重合体は、上記特定の構造単位をさらに有することで剛直性を調整することができ、その溶解性をより適度に調整することができると考えられる。その結果、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をより向上させることが可能となる。

【0015】

上記式(1)で表される構造単位の含有割合としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して5モル%以上50モル%以下が好ましい。上記構造単位の含有割合を上記特定範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をさらに向上させることができる。

【0016】

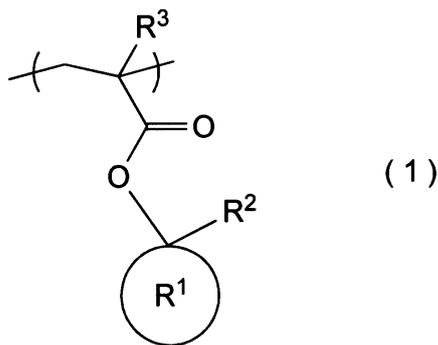
本発明のレジストパターンの形成方法は、  
当該フォトレジスト組成物でレジスト膜を形成する工程、  
上記レジスト膜を露光する工程、及び  
上記露光されたレジスト膜を現像する工程  
を有する。

当該レジストパターンの形成方法によれば、上述の本発明のフォトレジスト組成物を用いているので、広いELを確保しつつ、LWRに優れたレジストパターンを形成することができる。

【0017】

本発明の重合体は、下記式(1)で表される構造単位を有する。

【化3】



(式(1)中、 $R^1$ は、炭素数4~20の2価の多環の脂環式炭化水素基である。 $R^2$ は、炭素数3~20の1価の単環又は多環の脂環式炭化水素基である。 $R^3$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

【0018】

上記式(1)における $R^2$ としては、単環の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数5~8の飽和炭化水素基がより好ましい。

上記式(1)における $R^1$ としては、炭素数7~12の有橋式飽和炭化水素基が好ましく、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカン-2,2-ジイル基がより好ましい。

【0019】

当該重合体は、上記特定の構造単位を有するので、上述の本発明のフォトレジスト組成物の重合体成分として好適に用いることができる。

【0020】

本発明の化合物は、下記式(i)で表される。

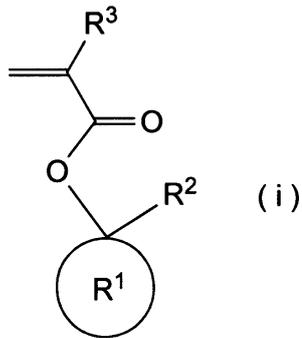
10

20

30

40

## 【化4】



10

(式(i)中、 $R^1$ は、炭素数4～20の2価の多環の脂環式炭化水素基である。 $R^2$ は、炭素数3～20の1価の単環又は多環の脂環式炭化水素基である。 $R^3$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

## 【0021】

上記式(i)における $R^2$ としては、単環の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数5～8の飽和炭化水素基がより好ましい。

上記式(i)における $R^1$ としては、炭素数7～12の有橋式飽和炭化水素基が好ましく、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカン-2,2-ジイル基がより好ましい。

## 【0022】

20

当該化合物は、上記特定構造を有するので、上述の重合体の構造単位(I)を与える単量体として好適に用いることができる。

## 【発明の効果】

## 【0023】

以上説明したように、本発明のフォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法によれば、広いELを確保しつつ、LWRに優れるレジストパターンを形成することができる。また、[A]重合体を撥水性添加剤として含有する当該フォトレジスト組成物によれば、レジストパターンにおける現像欠陥の発生を抑制することができる。本発明の重合体は、当該フォトレジスト組成物の重合体成分として好適に用いることができる。本発明の化合物は、当該重合体の原料単量体として好適に用いることができる。従って、本発明のフォトレジスト組成物、レジストパターン形成方法、重合体及び化合物は、高精度のパターンを高い歩留まりで形成することが求められる半導体製造プロセスにおいて好適に用いることができる。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0024】

## &lt;フォトレジスト組成物&gt;

当該フォトレジスト組成物は、[A]重合体及び[B]酸発生体を含有する。当該フォトレジスト組成物は、好適成分として、構造単位(I)を有さない[C]他の重合体、[D]酸拡散制御体及び[E]溶媒を含有してもよく、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有してもよい。以下、各成分について説明する。

40

## 【0025】

当該フォトレジスト組成物は、重合体成分として、ベース重合体のみを含有していてもよく、ベース重合体以外に撥水性添加剤を含有することもできる。「ベース重合体」とは、フォトレジスト組成物から形成されるレジスト膜の主成分となる重合体をいい、好ましくは、レジスト膜を構成する全重合体に対して50質量%以上を占める重合体をいう。また、「撥水性添加剤」とは、フォトレジスト組成物に含有させることで、形成されるレジスト膜の表層に偏在化する傾向を有する重合体である。ベース重合体となる重合体より疎水性が高い重合体は、レジスト膜表層に偏在化する傾向があり、撥水性添加剤として機能させることができる。当該フォトレジスト組成物は、撥水性添加剤を含有することで、レジスト膜からの酸発生体等の溶出を抑制できると共に、形成されたレジスト膜表面が高い

50

動的接触角を示すので、レジスト膜表面は優れた水切れ特性を発揮することができる。これにより液浸露光プロセスにおいて、レジスト膜表面と液浸媒体を遮断するための上層膜を別途形成することを要することなく、高速スキャン露光を可能にすると共に、ウォーターマーク欠陥等の発生を抑制することができる。

#### 【0026】

当該フォトレジスト組成物において、重合体が撥水性添加剤として良好に機能するには、撥水性添加剤がフッ素原子を有することが好ましく、撥水性添加剤のフッ素原子含有率が、ベース重合体のフッ素原子含有率より高いことがより好ましい。撥水性添加剤のフッ素原子含有率がベース重合体よりも大きいと、形成されたレジスト膜において、撥水性添加剤がその表層に偏在化する傾向がより高まるため、レジスト膜表面の高い水切れ性等の撥水性添加剤を構成する重合体の疎水性に起因する特性が、より効果的に発揮される。なお、このフッ素原子含有率(質量%)は、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定により求めた重合体の構造から求めることができる。

10

#### 【0027】

当該フォトレジスト組成物の態様としては、重合体成分として、(1)ベース重合体としての[A]重合体、(2)ベース重合体としての[A]重合体及び撥水性添加剤としての[A]重合体、(3)ベース重合体としての[A]重合体及び撥水性添加剤としての[C]他の重合体、(4)ベース重合体としての[C]他の重合体及び撥水性添加剤としての[A]重合体をそれぞれ含有する場合等が挙げられる。上記(2)~(4)の当該フォトレジスト組成物がベース重合体及び撥水性添加剤の両方を含有する場合において、[A]重合体が、ベース重合体又は撥水性添加剤の一方のみに用いられる上記(3)及び(4)の場合でも、本発明の効果が十分に発揮されるが、[A]重合体をベース重合体及び撥水性添加剤の両方に用いる上記(2)の場合には、本発明の効果をさらに高めることができる。以下、当該フォトレジスト組成物の各構成成分について順に説明する。

20

#### 【0028】

< [A]重合体 >

[A]重合体は、構造単位(I)を有する重合体である。当該フォトレジスト組成物は、[A]重合体が構造単位(I)を有することで、EL性能及びLWR性能に優れる。また、当該フォトレジスト組成物は、撥水性添加剤としての[A]重合体が構造単位(I)を有することで、現像欠陥抑制性に優れる。当該フォトレジスト組成物が上記構成を有することで上記効果を発揮する理由については必ずしも明確ではないが、例えば、以下のように考えることができる。すなわち、[A]重合体の酸解離性基が多環の脂環式炭化水素基に単環又は多環の脂環式炭化水素基が結合した構造であり、炭素数が比較的多く、かつこの酸解離性基が[A]重合体の主鎖に直結するエステル基に結合している。その結果、[A]重合体の剛直性が適度に高くなると考えられ、未露光部の現像液への溶解性が低下する。また、酸解離性基が上記特定構造を有することにより解離性が高くなると考えられ、露光部の溶解性が高くなる。これらにより、露光部と未露光部との溶解コントラストが高まり、その結果、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能が向上し、また、撥水性添加剤として[A]重合体を用いた場合には現像欠陥抑制性が向上するものと推察される。

30

40

#### 【0029】

[A]重合体は、構造単位(I)以外にも、上記式(2)で表される構造単位(II)、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含む構造単位(III)を有することが好ましく、極性基を含む構造単位(IV)を有していてもよい。また、特に、[A]重合体を撥水性添加剤として用いる場合には、フッ素原子をさらに有することが好ましく、後述するフッ素原子を有する構造単位(F-I)を有することがより好ましい。[A]重合体は、さらにこれらの構造単位以外のその他の構造単位を有していてもよい。[A]重合体は、これらの構造単位を1種又は2種以上有していてもよい。以下、各構造単位について説明する。

#### 【0030】

50

## [ 構造単位 ( I ) ]

構造単位 ( I ) は、上記式 ( 1 ) で表される構造単位である。

## 【 0 0 3 1 】

上記式 ( 1 ) 中、 $R^1$  は、炭素数 4 ~ 20 の 2 価の多環の脂環式炭化水素基である。 $R^2$  は、炭素数 3 ~ 20 の 1 価の単環又は多環の脂環式炭化水素基である。 $R^3$  は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

## 【 0 0 3 2 】

上記  $R^1$  で表される炭素数 4 ~ 20 の 2 価の多環の脂環式炭化水素基としては、上記炭素数の多環の脂環式炭化水素の炭素環を構成する同一炭素原子から 2 個の水素原子を除いた基であれば特に限定されないが、例えば、

ビシクロ [ 1 . 1 . 0 ] ブタン - 2 , 2 - ジイル基、ビシクロ [ 2 . 1 . 0 ] ペンタン - 2 , 2 - ジイル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 0 ] ヘキサン - 2 , 2 - ジイル基等の非有橋式飽和炭化水素基；ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 2 - ジイル基 ( ノルボルナン - 2 , 2 - ジイル基 )、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン - 2 , 2 - ジイル基、トリシクロ [ 3 . 3 . 1 . 1<sup>3</sup> . 7 ] デカン - 2 , 2 - ジイル基 ( アダマンタン - 2 , 2 - ジイル基 ) 等の有橋式飽和炭化水素基等の飽和炭化水素基；

ビシクロ [ 2 . 1 . 0 ] ペンテン - 2 , 2 - ジイル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 0 ] ヘキセン - 2 , 2 - ジイル基等の非有橋式不飽和炭化水素基；ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプテン - 2 , 2 - ジイル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタジエン - 2 , 2 - ジイル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクテン - 2 , 2 - ジイル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタジエン - 2 , 2 - ジイル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタトリエン - 2 , 2 - ジイル基等の有橋式不飽和炭化水素基等の不飽和炭化水素基などが挙げられる。有橋式炭化水素基とは、1 個以上の炭素原子で脂環を構成する炭素原子間を架橋した構造を有する脂環式炭化水素基をいい、非有橋式炭化水素基とは、脂環を構成する炭素原子間を単結合で結んだ構造を有する脂環式炭化水素基をいう。

これらの中で、飽和炭化水素基が好ましく、有橋式飽和炭化水素基がより好ましく、炭素数 7 ~ 12 の有橋式飽和炭化水素基がさらに好ましく、3 環以上の有橋式飽和炭化水素基が特に好ましく、トリシクロ [ 3 . 3 . 1 . 1<sup>3</sup> . 7 ] デカン - 2 , 2 - ジイル基がさらに特に好ましい。 $R^1$  をより嵩高くすることで [ A ] 重合体の剛直性を高め、溶解コントラストを向上させて、当該フォトレジスト組成物の LWR 性能及び EL 性能をより高い

## 【 0 0 3 3 】

上記  $R^2$  で表される炭素数 3 ~ 20 の 1 価の単環又は多環の脂環式炭化水素基としては、例えば、

単環の脂環式炭化水素基として、

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の飽和炭化水素基；

シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロデカニル基等の不飽和炭化水素基；

多環の脂環式炭化水素基として、

ビシクロ [ 1 . 1 . 0 ] ブタニル基、ビシクロ [ 2 . 1 . 0 ] ペンタニル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 0 ] ヘキサニル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタニル基 ( ノルボルニル基 )、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタニル基、トリシクロ [ 3 . 3 . 1 . 1<sup>3</sup> . 7 ] デカニル基 ( アダマンチル基 ) 等の飽和炭化水素基；

ビシクロ [ 2 . 1 . 0 ] ペンテニル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 0 ] ヘキセニル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプテニル基 ( ノルボルネニル基 )、ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタジエニル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクテニル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタジエニル基、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタトリエニル基等の不飽和炭化水素基等が挙げられる。

これらの中で、飽和炭化水素基が好ましい。また、単環の脂環式炭化水素基が好ましく

、単環の飽和炭化水素基がより好ましく、炭素数 5 ~ 8 の単環の飽和炭化水素基がさらに好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が特に好ましい。R<sup>2</sup> が適度な嵩高さを有することで [ A ] 重合体の剛直性を適度に調整することができ、また、上記酸解離性基の解離性がより高まると考えられ、溶解コントラストをより向上できるので、当該フォトレジスト組成物の LWR 性能及び EL 性能をより高いレベルで両立させることができる。

【 0 0 3 4 】

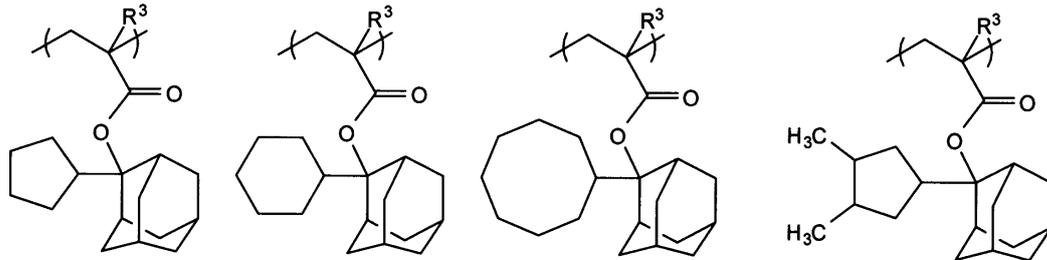
上記 R<sup>3</sup> としては、構造単位 ( I ) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【 0 0 3 5 】

構造単位 ( I ) としては、例えば、下記式 ( 1 - 1 ) ~ ( 1 - 1 2 ) で表される構造単位等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

【 化 5 】

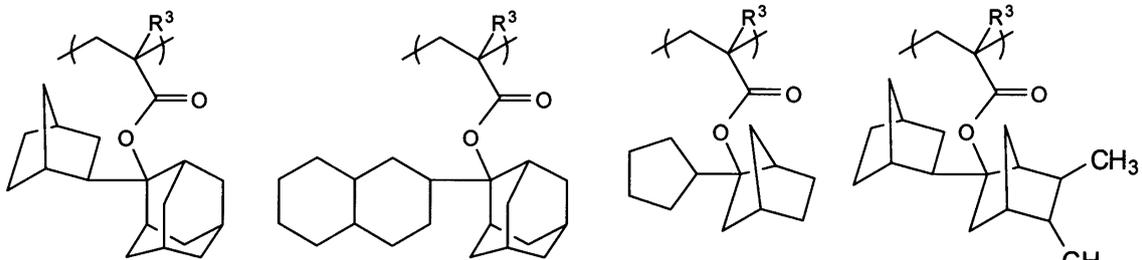


( 1 - 1 )

( 1 - 2 )

( 1 - 3 )

( 1 - 4 )

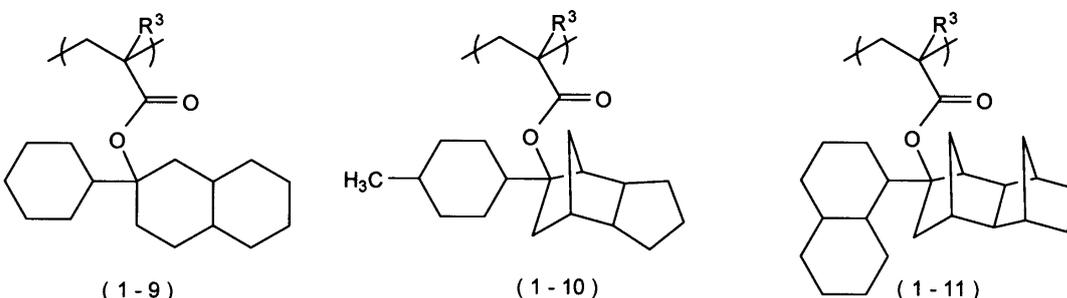


( 1 - 5 )

( 1 - 6 )

( 1 - 7 )

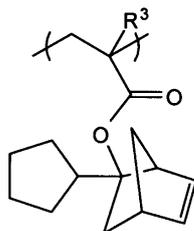
( 1 - 8 )



( 1 - 9 )

( 1 - 10 )

( 1 - 11 )



( 1 - 12 )

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

上記式(1-1)~(1-12)中、 $R^3$ は、上記式(1)と同義である。

【0038】

これらの中で、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をより高いレベルで両立できることから、有橋の2価の脂環式炭化水素基を有する構造単位が好ましく、アダマンタンジイル基を有する構造単位がより好ましく、アダマンタンジイル基及び単環の1価の脂環式炭化水素基を有する構造単位がさらに好ましく、上記式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)及び式(1-4)でそれぞれ表される構造単位が特に好ましく、上記式(1-1)及び式(1-2)でそれぞれ表される構造単位がさらに特に好ましい。

【0039】

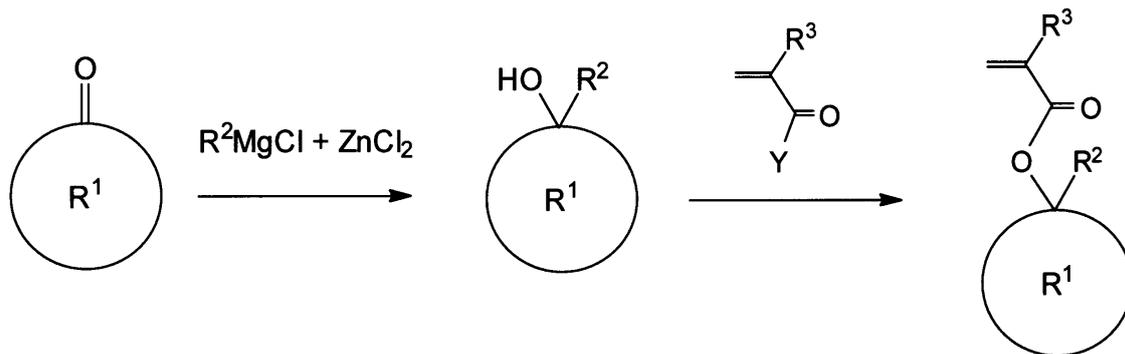
構造単位(I)の含有割合の下限としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、1モル%が好ましく、3モル%がより好ましく、5モル%がさらに好ましく、8モル%が特に好ましい。構造単位(I)の含有割合の上限としては、70モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましい。構造単位(I)の含有割合を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能を向上させることができる。構造単位(I)の含有割合が上記下限未満だと、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能の向上効果が低下する場合がある。逆に、構造単位(I)の含有割合が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。

【0040】

[A]重合体は、後述するように、上記構造単位(I)を与える単量体の他、必要に応じて他の構造単位を与える単量体と共にラジカル重合等させることで得られる。上記構造単位(I)を与える上記式(i)で表される化合物(以下、「化合物(i)」ともいう)の合成方法は以下の通りであり、下記スキームに従い合成することができる。

【0041】

【化6】



【0042】

上記式中、 $R^1$ は、炭素数4~20の2価の多環の脂環式炭化水素基である。 $R^2$ は、炭素数3~20の1価の単環又は多環の脂環式炭化水素基である。 $R^3$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Yは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は $-OCOR'$ である。 $R'$ は、1価の有機基である。

【0043】

多環状ケトンと、塩化シクロアルキルマグネシウム等のグリニャール試薬とを、塩化亜鉛(II)等の亜鉛化合物の存在下、ジエチルエーテル等の溶媒中で炭素-炭素結合生成反応させることによりアルコール化合物が得られる。このアルコール化合物と、(メタ)アクリロイルハライド、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物とを、例えば、アミン等の塩基存在下で縮合反応させることにより、化合物(i)が得られる。

【0044】

[構造単位(II)]

構造単位(II)は、上記式(2)で表される構造単位である。[A]重合体は、酸解離性基として、構造単位(I)に加えて構造単位(II)をさらに有することで、その剛

10

20

30

40

50

直性を調整してその溶解性を適度なものとすることができる。その結果、当該フォトレジスト組成物による溶解コントラストを向上させることができ、LWR性能及びEL性能をより高いレベルで両立させることが可能になる。

【0045】

上記式(2)中、 $R^4$ は、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基である。 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立して、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又は $R^5$ 及び $R^6$ が互いに結合して、これらが結合する炭素原子と共に炭素数3~20の2価の環状基を形成している。 $R^7$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0046】

上記 $R^4$ で表される炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の飽和炭化水素基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、エチニル基、プロピニル基等の不飽和炭化水素基などが挙げられる。

【0047】

上記 $R^5$ 及び $R^6$ で表される炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基としては、上記 $R^4$ で表される炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

【0048】

上記 $R^5$ 及び $R^6$ で表される炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の飽和単環炭化水素基；

シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、シクロデセニル基等の不飽和単環炭化水素基；

ビスシクロ[2.2.1]ヘプタニル基(ノルボルニル基)、ビスシクロ[2.2.2]オクタニル基、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3</sup>.7]デカニル基等の飽和多環炭化水素基；

ビスシクロ[2.2.1]ヘプテニル基(ノルボルネニル基)、ビスシクロ[2.2.2]オクテニル基等の不飽和多環炭化水素基などが挙げられる。

【0049】

上記 $R^5$ 及び $R^6$ が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に形成する炭素数3~20の2価の環状基としては、脂環式炭化水素基、ヘテロ脂環式基が好ましく、これらはアルキル基、フッ素原子、極性基等で置換されていてもよい。これらの中でも脂環式炭化水素基が好ましく、例えば、上記 $R^5$ 及び $R^6$ で表される1価の脂環式炭化水素基として例示したのものから1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

【0050】

上記 $R^7$ としては、構造単位(II)を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0051】

構造単位(II)としては、例えば、下記式(2-1)~(2-4)で表される構造単位(以下、「構造単位(II-1)~(II-4)」ともいう)等が挙げられる。

【0052】

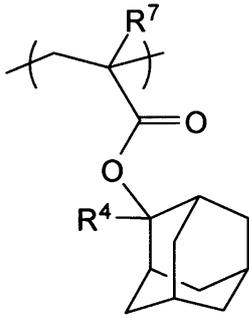
10

20

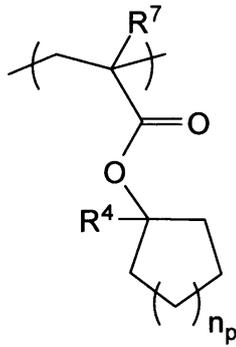
30

40

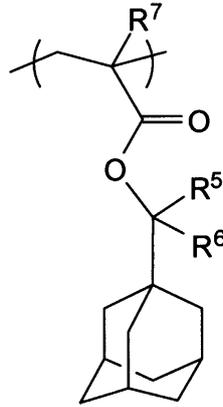
【化7】



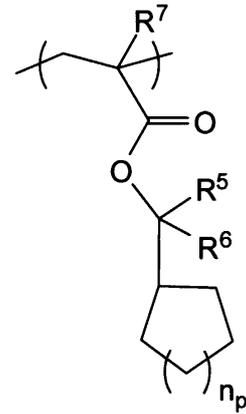
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

10

【0053】

上記式(2-1)~(2-4)中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、上記式(2)と同義である。 $n_p$ は、1~4の整数である。

【0054】

$n_p$ としては、1、2又は4が好ましく、1がより好ましい。

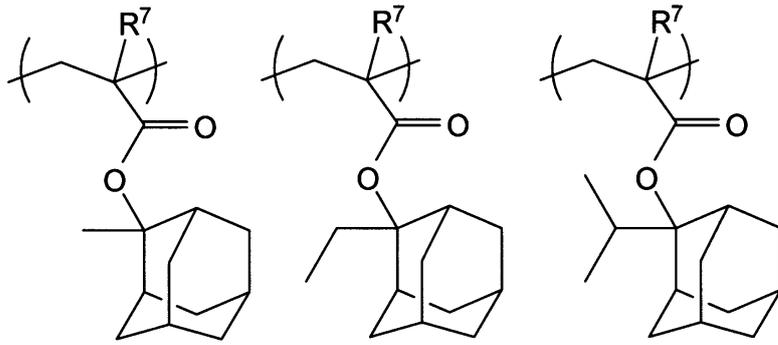
20

【0055】

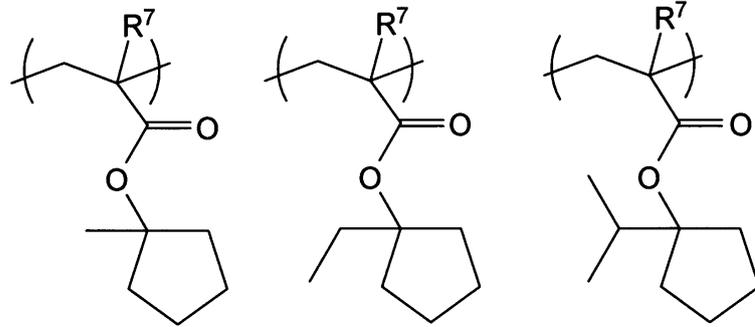
構造単位(II-1)~(II-4)としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

【0056】

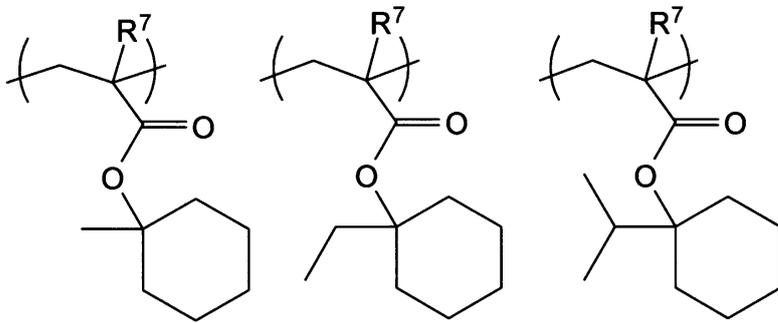
【化 8】



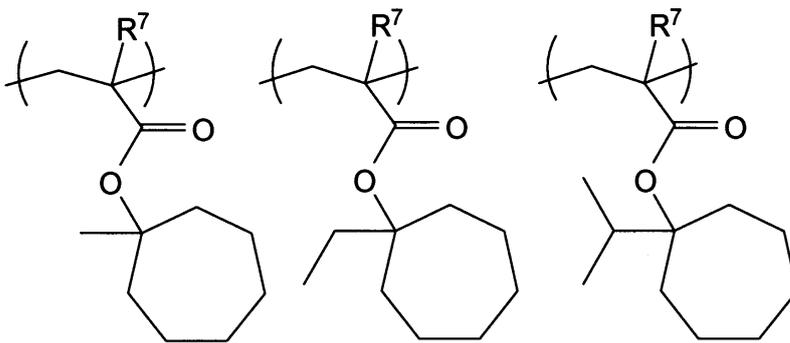
10



20

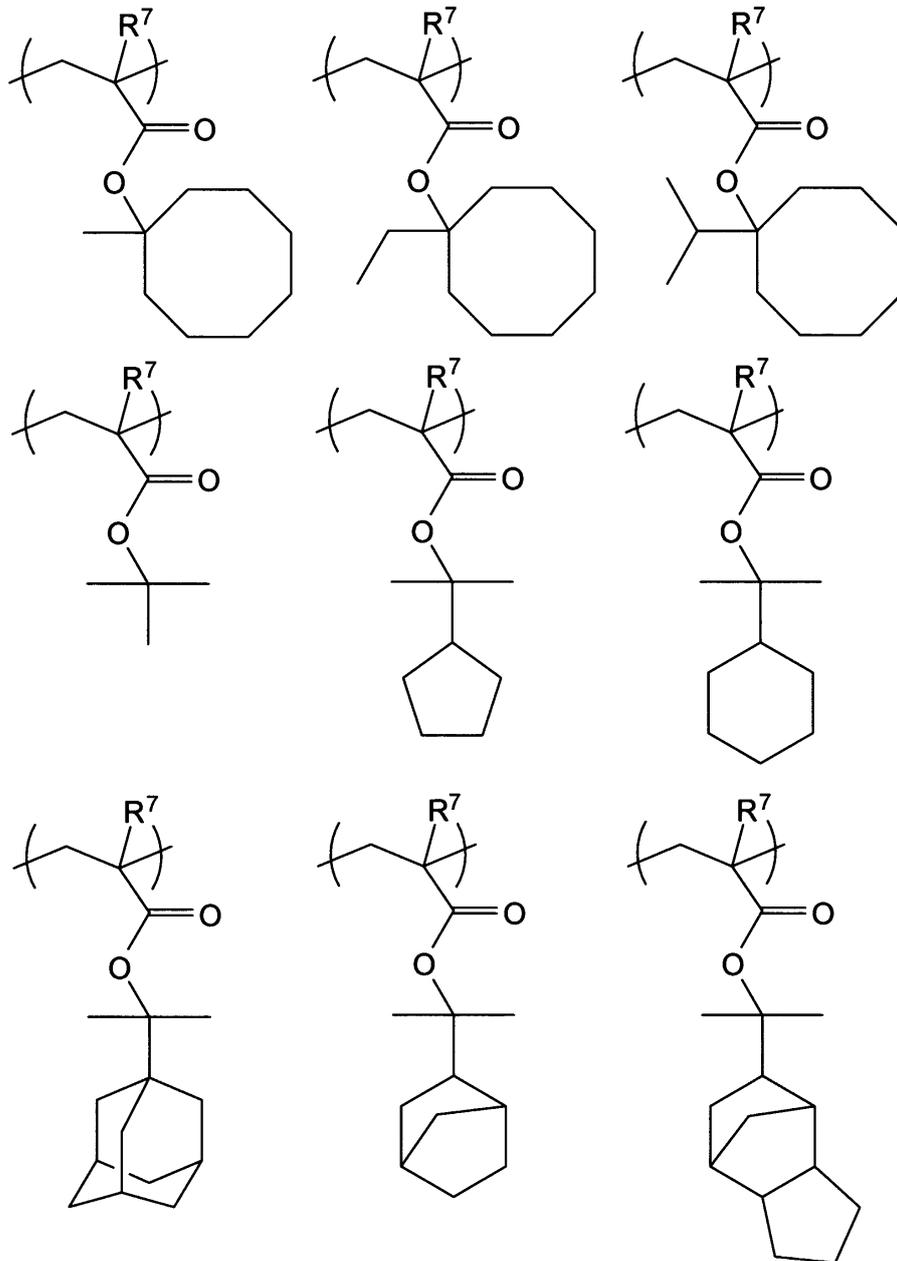


30



【 0 0 5 7 】

## 【化9】



10

20

30

## 【0058】

上記式中、 $R^7$  は、上記式(1)と同義である。

## 【0059】

構造単位(II)としては、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をより向上させる観点から、構造単位(II-1)、構造単位(II-2)が好ましく、構造単位(II-2)がより好ましく、1-メチル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレートに由来する構造単位、1-エチル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がより好ましい。

40

## 【0060】

構造単位(II)の含有割合としては、0モル%~80モル%が好ましく、10モル%~80モル%がより好ましく、20モル%~65モル%がさらに好ましく、30モル%~50モル%が特に好ましい。構造単位(II)の含有割合を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をさらに高いレベルで両立させることができる。構造単位(II)の含有割合が上記下限未満だと、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能の向上効果が低下する場合がある。構造単位(II)の含有割合

50

が上記上限を超えると、形成されるレジストパターンの基板等への密着性が低下する場合がある。

【0061】

酸解離性基を含む構造単位である構造単位(I)と構造単位(II)との含有割合の合計としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%~80モル%が好ましく、10モル%~70モル%がより好ましく、15モル%~65モル%がさらに好ましい。構造単位(I)と構造単位(II)との含有割合の合計を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をさらに高いレベルで両立させることができる。

【0062】

[構造単位(III)]

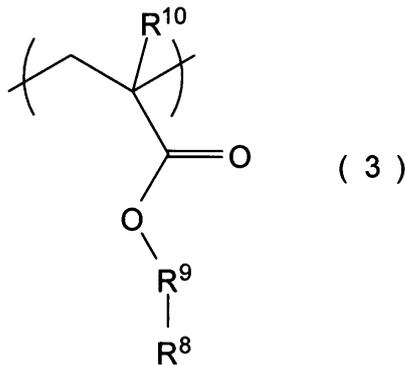
構造単位(III)は、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含む構造単位である。[A]重合体は、構造単位(III)を有することで、その溶解性を適度に調整することができると考えられる。また、当該フォトレジスト組成物から形成されるレジストパターンの基板等への密着性を高めることができる。これらの結果、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能を向上させることができる。ここで、ラクトン構造とは、 $-O-C(O)-$ で表される基を含む1つの環(ラクトン環)を有する構造をいう。また、環状カーボネート構造とは、 $-O-C(O)-O-$ で表される基を含む1つの環(環状カーボネート環)を有する構造をいう。スルトン構造とは、 $-O-S(O)_2-$ で表される基を含む1つの環(スルトン環)を有する構造をいう。

【0063】

構造単位(III)としては、例えば、下記式(3)で表される構造単位等が挙げられる。

【0064】

【化10】



【0065】

上記式(3)中、 $R^8$ は、ラクトン構造を含む1価の基、環状カーボネート構造を含む1価の基又はスルトン構造を含む1価の基である。 $R^9$ は、単結合又は2価の連結基である。 $R^{10}$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0066】

上記 $R^8$ で表されるラクトン構造を含む1価の基、環状カーボネート構造を含む1価の基及びスルトン構造を含む1価の基としては、例えば、下記式( $R8-1$ )~( $R8-11$ )で表される基等が挙げられる。

【0067】

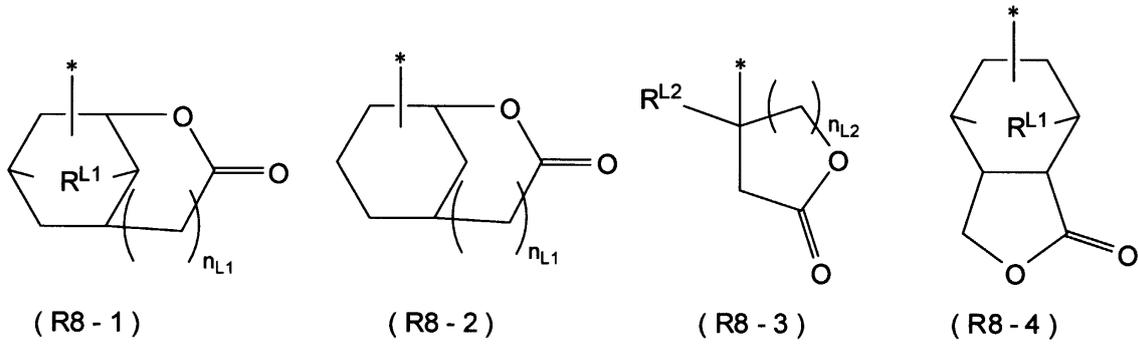
10

20

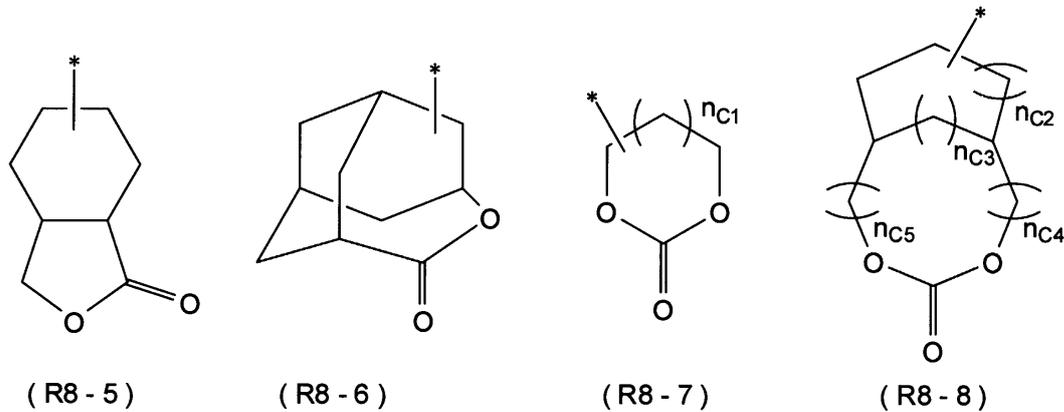
30

40

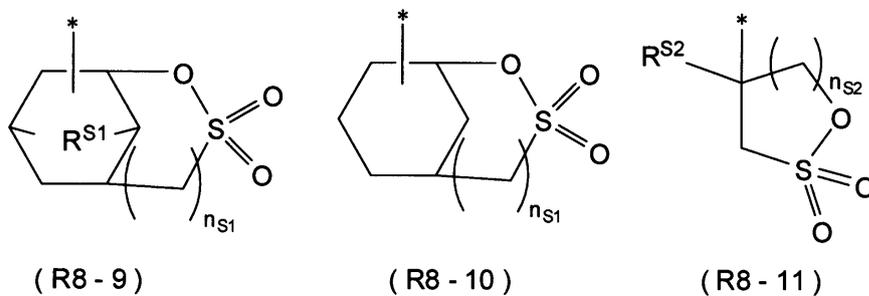
## 【化 1 1】



10



20



30

## 【0068】

上記式 (R8-1) ~ (R8-4) 中、 $R^{L1}$  は、酸素原子又はメチレン基である。 $R^{L2}$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 $n_{L1}$  は、0 又は 1 である。 $n_{L2}$  は、0 ~ 3 の整数である。

上記式 (R8-7) 及び (R8-8) 中、 $n_{C1}$  は、0 ~ 2 の整数である。 $n_{C2} \sim n_{C5}$  は、それぞれ独立して、0 ~ 2 の整数である。

上記式 (R8-8) ~ (R8-11) 中、 $R^{S1}$  は、酸素原子又はメチレン基である。 $R^{S2}$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 $n_{S1}$  は、0 又は 1 である。 $n_{S2}$  は、0 ~ 3 の整数である。

40

上記式 (R8-1) ~ (R8-11) 中、\* は、上記式 (3) の  $R^4$  に結合する部位を示す。

上記式 (R8-1) ~ (R8-11) で表される基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

## 【0069】

$R^8$  としては、これらの中で、当該フォトレジスト組成物の LWR 性能及び EL 性能をより高いレベルで両立させる観点から、(R8-1)、(R8-3)、(R8-7) 及び (R8-9) で表される基が好ましく、(R8-1) 及び (R8-7) で表される基がより好ましく、(R8-1) で表される基がさらに好ましい。

50

上記  $R^{L1}$  及び  $R^{S1}$  としては、メチレン基が好ましい。上記  $R^{L2}$  及び  $R^{S2}$  としては、水素原子が好ましい。上記  $n_{L1}$  及び  $n_{S1}$  としては、0 が好ましい。上記  $n_{L2}$  及び  $n_{S2}$  としては、1 又は 2 が好ましく、1 がより好ましい。

上記 (R8-1) 及び (R8-7) で表される基が有するノルボルナン環の水素原子を置換する基としては、シアノ基、トリフルオロメチル基、メトキシカルボニル基が好ましく、シアノ基がより好ましい。

【0070】

上記  $R^9$  で表される 2 価の連結基としては、例えば、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の直鎖状又は分岐状の炭化水素基、この炭化水素基の 1 個以上と -CO-、-O-、-NH-、-S- からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基とから構成される基等が挙げられる。

10

【0071】

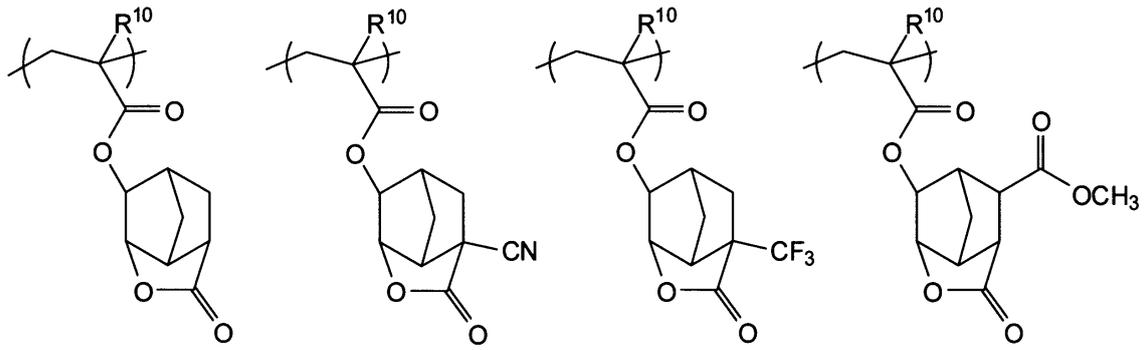
上記  $R^{10}$  としては、構造単位 (III) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0072】

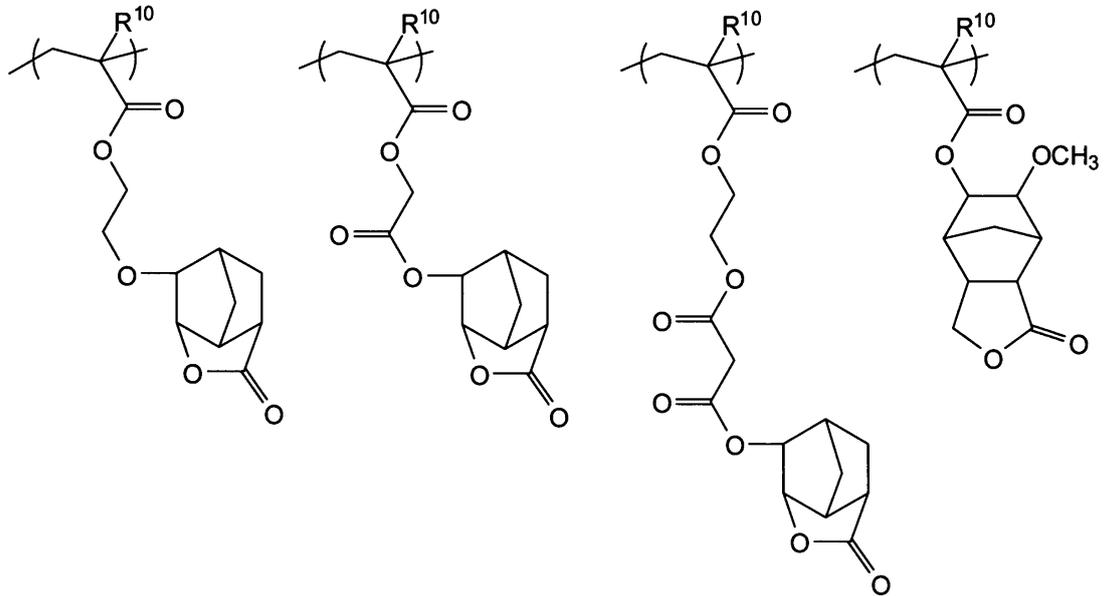
構造単位 (III) としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

【0073】

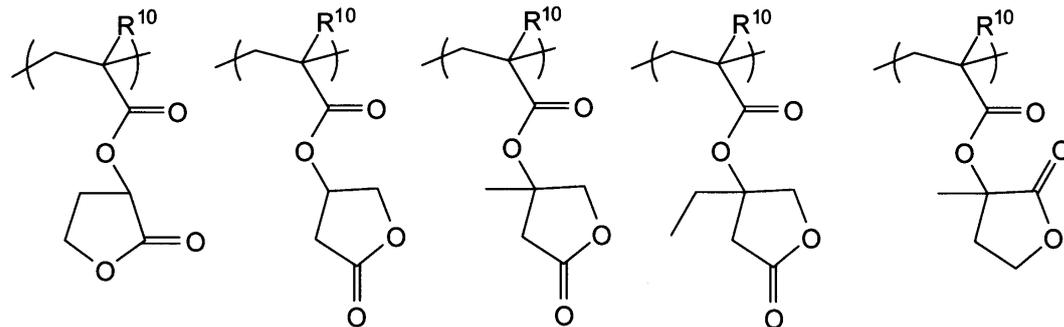
【化 1 2】



10



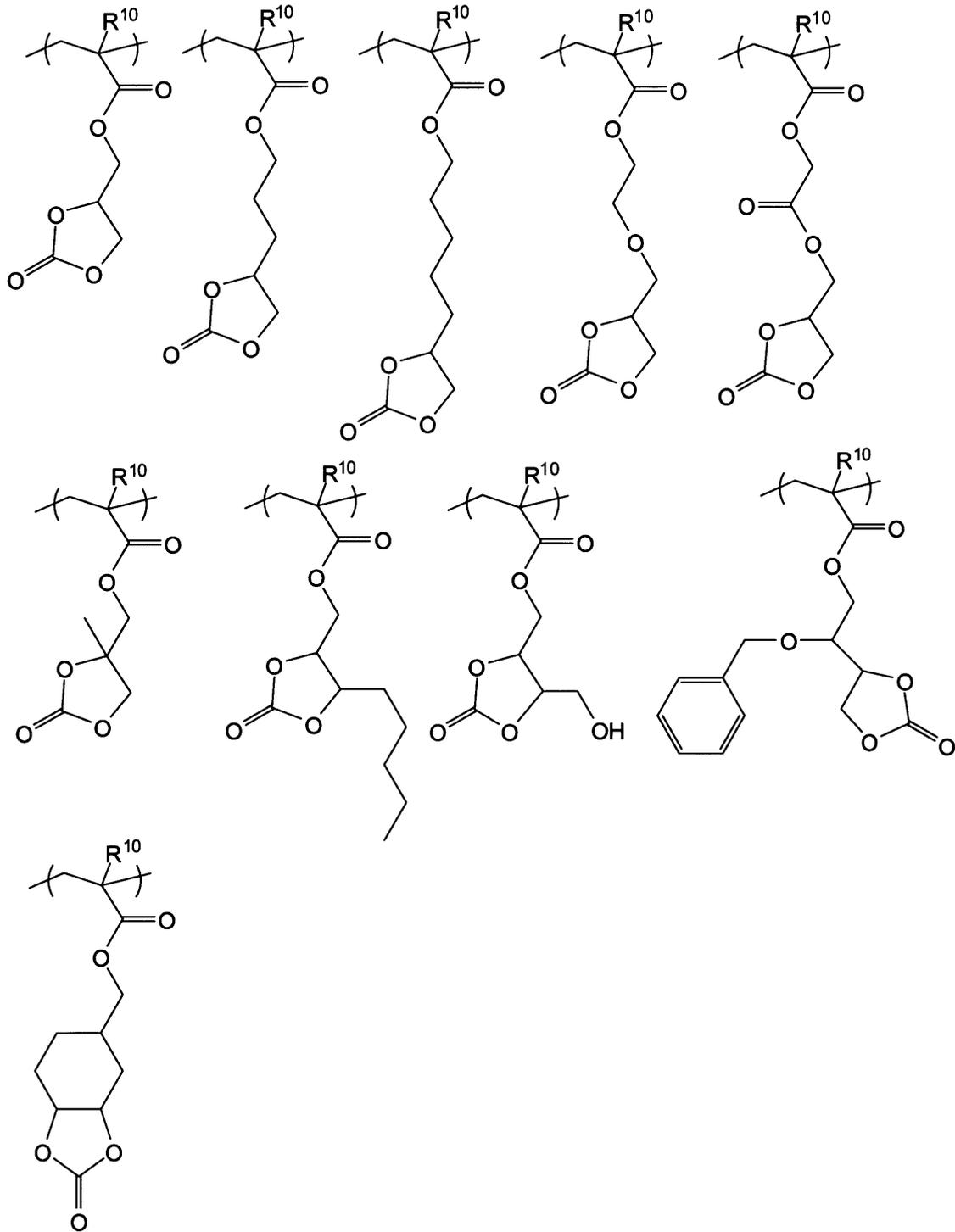
20



30

【 0 0 7 4 】

【化 1 3】



10

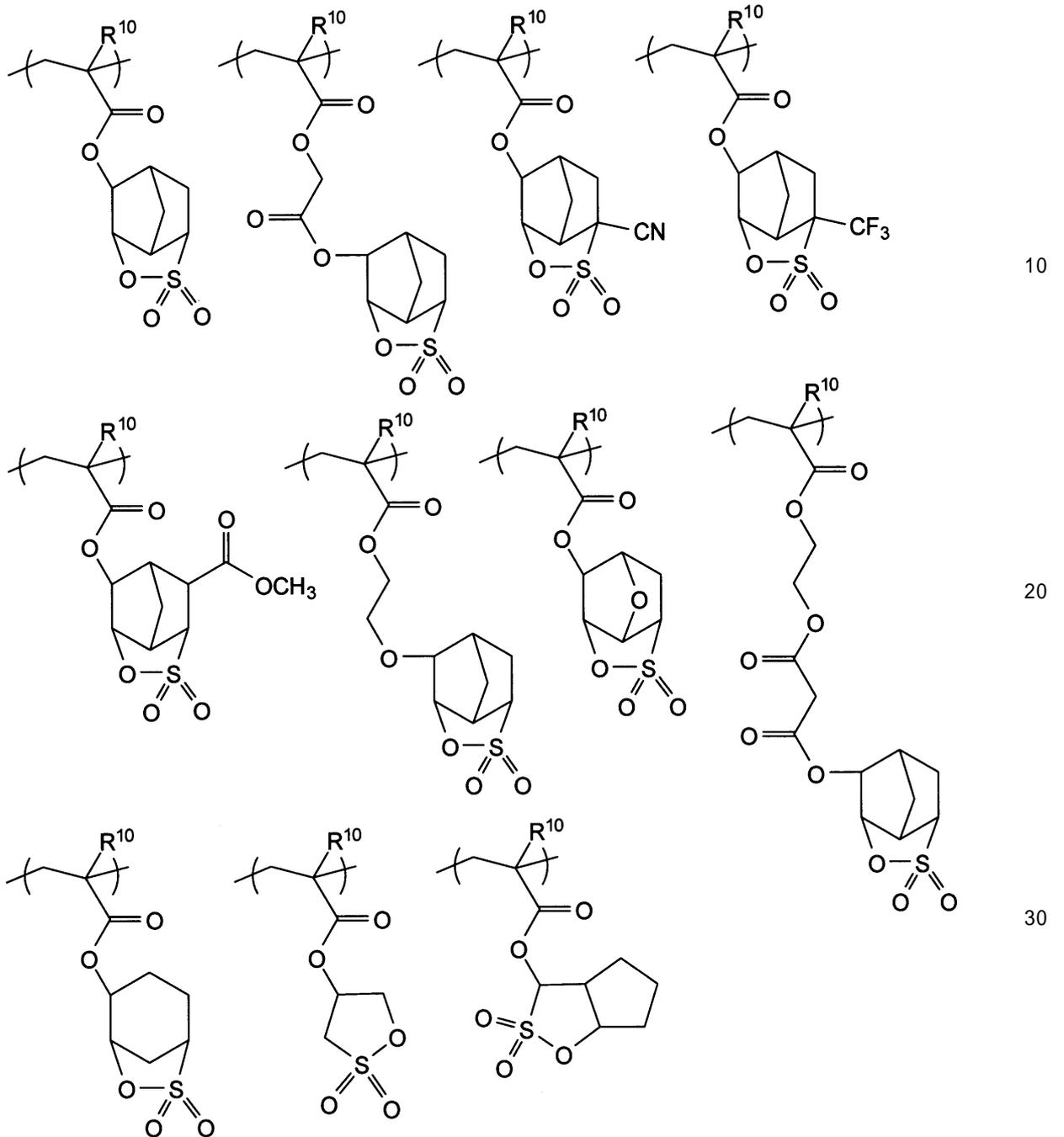
20

30

40

【 0 0 7 5 】

## 【化 1 4】



## 【 0 0 7 6 】

上記式中、R<sup>10</sup>は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

## 【 0 0 7 7 】

構造単位(III)を与える単量体としては、例えば、下記式(3-m)で表される単量体等が挙げられる。

## 【 0 0 7 8 】

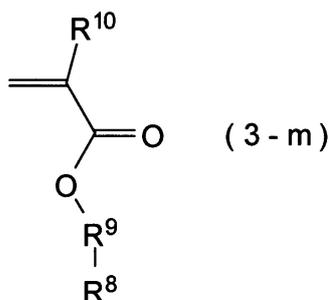
10

20

30

40

【化 15】



10

【0079】

上記式(3-m)中、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、上記式(3)と同義である。

【0080】

上記式(3-m)における $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ としては、例えば、上記式(3)におけるそれぞれの基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

【0081】

構造単位(III)の含有割合としては、20モル%~80モル%が好ましく、30モル%~70モル%がより好ましく、35モル%~65モル%がさらに好ましい。構造単位(III)の含有割合を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をより高いレベルで両立させることができる。また、形成されるレジストパターンの基板等への密着性を向上させることができる。構造単位(III)の含有割合が上記下限未満だと、形成されるレジストパターンの基板等への密着性が低下する場合がある。構造単位(III)の含有割合が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。

20

【0082】

[構造単位(IV)]

構造単位(IV)は、極性基を含む構造単位である。[A]重合体が構造単位(IV)をさらに有することで、[A]重合体の溶解性を適度に調整できる結果、溶解コントラストを向上させることができ、その結果、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をより高いレベルで両立させることができる。

30

【0083】

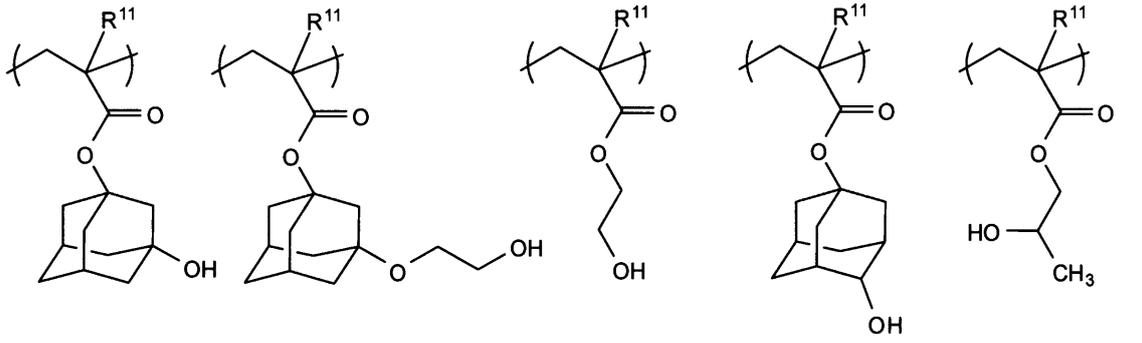
上記極性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホンアミド基等が挙げられる。これらの中で、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基が好ましく、ヒドロキシ基がより好ましい。

【0084】

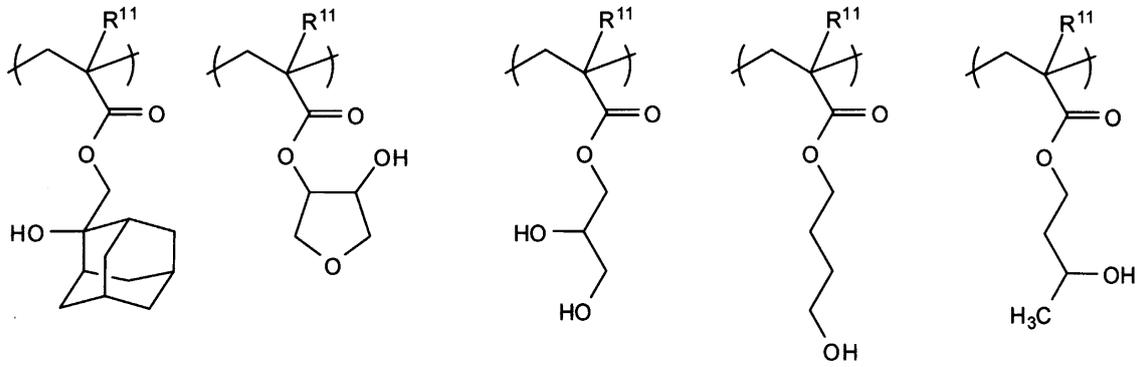
構造単位(IV)としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

【0085】

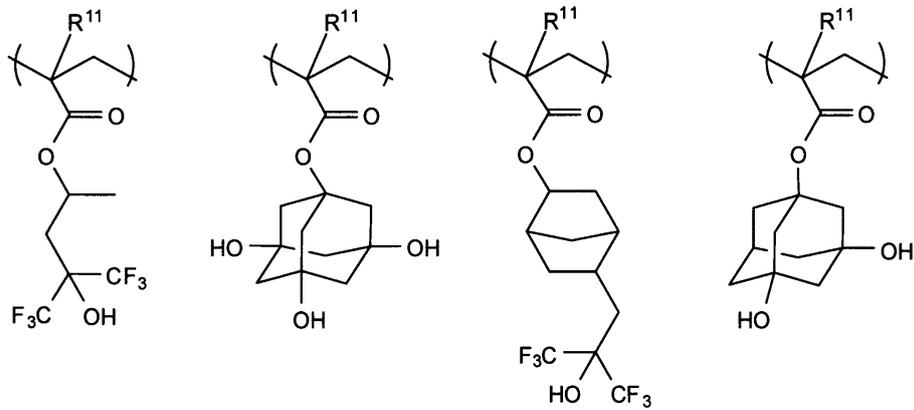
【化 1 6】



10



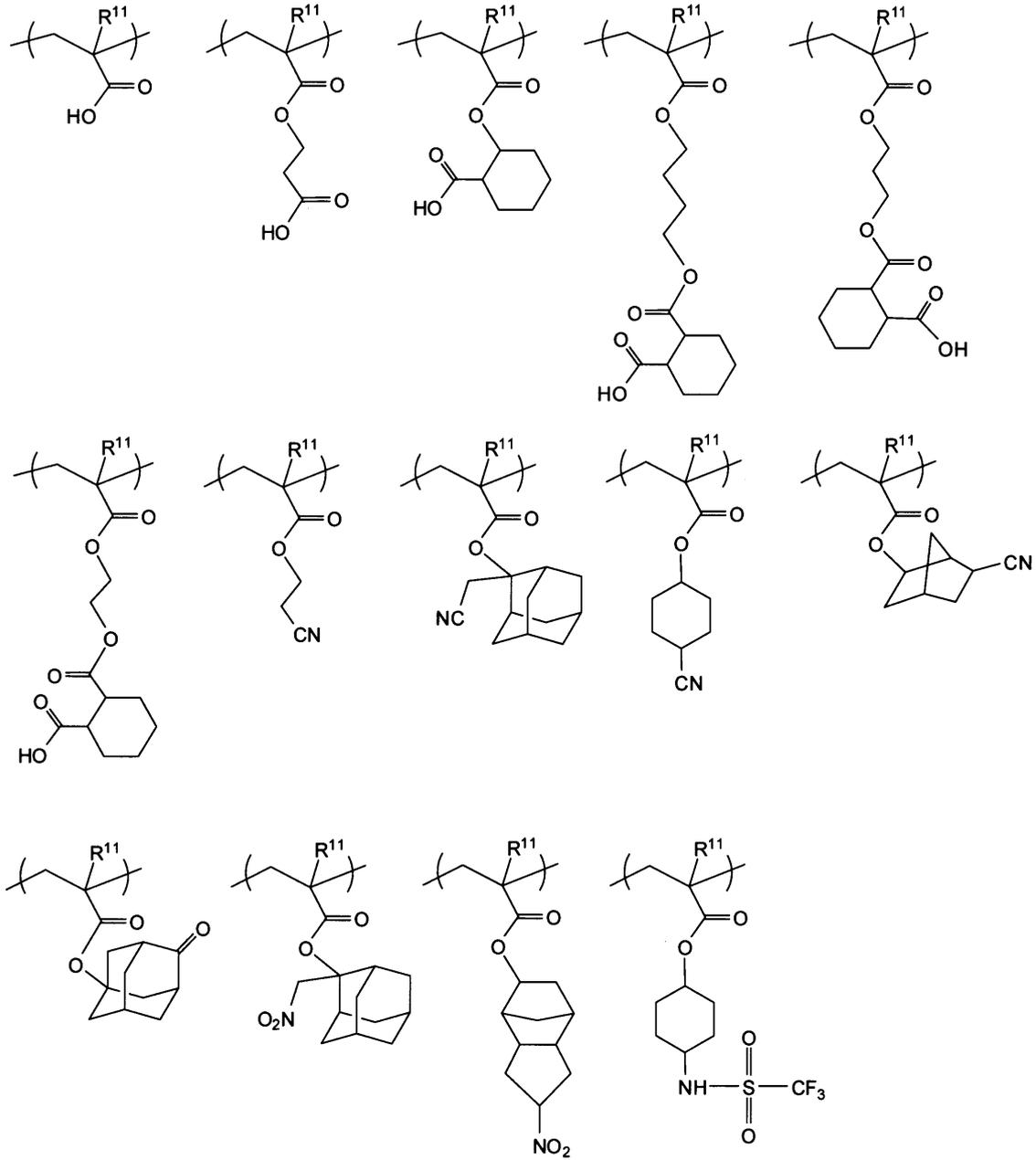
20



30

【 0 0 8 6 】

## 【化17】



## 【0087】

上記式中、 $R^{11}$  は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

## 【0088】

これらの中で、ヒドロキシ基を含む構造単位が好ましく、ヒドロキシ基及びアダマンタン骨格を有する構造単位がより好ましく、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がさらに好ましい。

40

## 【0089】

構造単位(IV)の含有割合としては、0モル%~30モル%が好ましく、0モル%~25モル%がより好ましく、5モル%~25モル%がさらに好ましい。構造単位(IV)の含有割合を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能をより高いレベルで両立させることができる。

## 【0090】

[構造単位(F-I)]

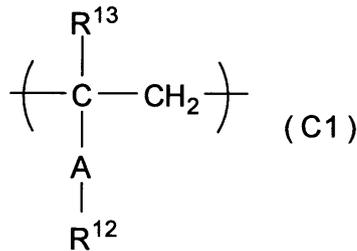
構造単位(F-I)は、下記式(C1)で表される構造単位である。構造単位(F-I

50

)は、フッ素原子を含んでおり、特に、[A]重合体は、撥水性添加剤として用いられる場合には、構造単位(F-I)を有していることが好ましい。

【0091】

【化18】



10

【0092】

上記式(C1)中、R<sup>12</sup>は、少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数1~6のアルキル基若しくは炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基、又はこれらの誘導基である。Aは、単結合又は2価の連結基である。R<sup>13</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0093】

上記R<sup>12</sup>で表される少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、トリフルオロ-n-プロピル基、ペンタフルオロ-n-プロピル基、ヘキサフルオロ-i-プロピル基、ジフルオロ-sec-ブチル基、トリフルオロ-sec-ブチル基等が挙げられる。

20

【0094】

上記R<sup>12</sup>で表される少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、フルオロシクロプロピル基、フルオロシクロブチル基、フルオロシクロペンチル基、ジフルオロシクロペンチル基、テトラフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロペンチル基、ジフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0095】

上記R<sup>12</sup>で表されるアルキル基又は1価の脂環式炭化水素基の誘導基としては、例えば、上記アルキル基又は1価の脂環式炭化水素基が有する水素原子又はフッ素原子をアルカリ解離性基を含む基で置換した基等が挙げられる。「アルカリ解離性基」とは、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の極性基の水素原子を置換する基であって、アルカリの存在下(例えば、23の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中)で解離する基をいう。アルカリ解離性基を含む基としては、例えば、-COOR'(R'は、炭素数1~6のアルキル基である)等が挙げられる。

30

【0096】

上記Aで表される2価の連結基としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホニルイミド基、ウレタン基、メタンジイル基等のアルカンジイル基、シクロペンタンジイル基等の2価の脂環式炭化水素基、ベンゼンジイル基、ナフタレンジイル基等の2価の芳香族炭化水素基、ノルボルナンラクトンジイル基等のラクトン構造を含む2価の基、これらの基の1種以上を組み合わせた基等が挙げられる。

40

【0097】

上記構造単位(F-I)を与える好ましい単量体としては、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i-プロピル(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロn-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロi-ブチル(メタ)アクリル酸

50

エステル、パーフルオロ $t$ -ブチル(メタ)アクリル酸エステル、2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル)(メタ)アクリル酸エステル、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-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、2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニルメチル(メタ)アクリル酸エステル、1-エトキシカルボニル-1,1-ジフルオロ-2-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニルノルボルナンラクトニル(メタ)アクリル酸エステル、2-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニルメチルオキシ)-6-ビニルナフタレン等が挙げられる。

10

## 【0098】

構造単位(F-I)の含有割合としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、5モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上がさらに好ましく、50モル%以上が特に好ましい。構造単位(F-I)の含有割合が5モル%未満であると、当該フォトレジスト組成物から形成されるレジスト膜表面の後退接触角が70度未満となる場合があり、またレジスト膜からの酸発生剤等の溶出を抑制できない等の不都合を生じる場合がある。

20

## 【0099】

[その他の構造単位]

[A]重合体は、上記構造単位(I)~(IV)及び構造単位(F-I)以外のその他の構造単位として、例えば、非酸解離性の脂環式炭化水素基を含む構造単位等を有していてもよい。その他の構造単位の含有割合としては、20モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましい。

## 【0100】

当該フォトレジスト組成物は、[A]重合体を1種又は2種以上含んでいてもよい。ベース重合体としての[A]重合体の含有量としては、当該フォトレジスト組成物の全固形分に対して、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましい。撥水性添加剤としての[A]重合体の含有量としては、ベース重合体(ベース重合体としての[A]重合体及び/又は後述する[C]他の重合体としての[C2]酸解離性基含有重合体等)100質量部に対して、0.1質量部~30質量部が好ましく、0.5質量部~20質量部がより好ましく、1質量部~10質量部がさらに好ましい。

30

## 【0101】

&lt;[A]重合体の合成方法&gt;

[A]重合体は、例えば所定の各構造単位に対応する単量体を、ラジカル重合開始剤等の重合開始剤を使用し、適当な重合反応溶媒中で重合することにより製造できる。例えば、単量体及びラジカル重合開始剤を含有する溶液を、重合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、単量体を含有する溶液と、ラジカル重合開始剤を含有する溶液とを各別に、重合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、各々の単量体を含有する複数種の溶液と、ラジカル重合開始剤を含有する溶液とを各別に、重合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。

40

## 【0102】

上記重合反応溶媒としては、例えば

$n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン、 $n$ -ノナン、 $n$ -デカン等のアルカン類；

シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；

50

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；  
 クロロブタン類、プロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、  
 クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；  
 酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン  
 酸エステル類；  
 アセトン、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、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；  
 メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、4 - メチル - 2 - ペ  
 ンタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの重合反応溶媒は、1 種単独で又は  
 2 種以上を混合して用いてもよい。

10

## 【0103】

上記重合における反応温度は、ラジカル開始剤の種類に応じて適宜決定すればよいが、  
 通常 40 ~ 150 であり、50 ~ 120 が好ましい。反応時間としては、通常 1  
 時間 ~ 48 時間であり、1 時間 ~ 24 時間が好ましい。

## 【0104】

上記ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'  
 - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス  
 (2 - シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレ  
 ロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオニトリル) 等が挙げられる。こ  
 れらのラジカル重合開始剤は 1 種単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

20

## 【0105】

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 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。再沈殿法他に、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。

## 【0106】

[A] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による重量平均分  
 子量 (Mw) としては、1, 000 ~ 100, 000 が好ましく、1, 000 ~ 30, 0  
 00 がより好ましく、2, 000 ~ 20, 000 がさらに好ましく、3, 000 ~ 10,  
 000 が特に好ましい。[A] 重合体の Mw を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト  
 組成物の LWR 性能及び EL 性能をより向上させることができる。

30

## 【0107】

[A] 重合体の Mw と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw / Mn) としては、通常 1 ~  
 5 であり、1 ~ 3 が好ましく、1 ~ 2 がより好ましく、1 ~ 1.5 がさらに好ましい。M  
 w / Mn を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物の LWR 性能及び EL 性能  
 をより向上させることができる。

## 【0108】

なお、本明細書において Mw 及び Mn は、GPC カラム (G2000HXL 2 本、G  
 3000HXL 1 本、G4000HXL 1 本、以上東ソー製) を用い、流量 1.0 m  
 L / 分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、試料濃度：1.0 質量%、試料注入量：100  
 μL、カラム温度：40 の分析条件で、検出器として示差屈折計を使用し、単分散ポリ  
 スチレンを標準とする GPC により測定した値をいう。

40

## 【0109】

[A] 重合体中の低分子量含有率 (分子量 1, 000 以下の部分の割合 (質量%) をい  
 う) としては、5 質量% 以下が好ましく、1 質量% 以下がより好ましく、0.5 質量% 以  
 下がさらに好ましく、0.2 質量% 以下が特に好ましい。[A] 重合体中の低分子量含有  
 率を上記範囲とすることで、当該フォトレジスト組成物の LWR 性能等のリソグラフィー

50

特性を向上させることができる。

【0110】

なお、[A]重合体中の低分子量含有率(質量%)は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により、カラムとして、Intersil ODS-25 $\mu$ m(4.6mm $\times$ 250mm)(ジーエルサイエンス製)を用い、流量:1.0mL/分、溶出溶媒:アクリロニトリル/0.1質量%リン酸、試料濃度:1.0質量%、試料注入量:100 $\mu$ Lの分析条件で、検出器として示差屈折計を使用して測定した値をいう。

【0111】

<[B]酸発生体>

[B]酸発生体は、露光光の照射により酸を発生する化合物である。その酸の作用により[A]重合体中の酸解離性基が解離してカルボキシ基等の極性基が生じ、その結果、[A]重合体の現像液に対する溶解性が変化する。[B]酸発生体の含有形態としては、後述するような化合物の形態(以下、適宜「[B]酸発生剤」ともいう)でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

10

【0112】

[B]酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N-スルホニルオキシイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。

【0113】

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

20

【0114】

スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム2-ピシクロ[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ナート、トリフェニルスルホニウム2-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1-ジフルオロエタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムアダマンタン-1-イルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム6-(アダマンチル-1-イルカルボニルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロヘキサン-1-スルホナート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、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-ブタンスルホナート、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-オクタンスルホナート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ピシクロ[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ナート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホナート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム2-ピシクロ[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ナート等が挙げられる。

30

40

【0115】

テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホナート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-ピシクロ[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ナート、1-(6-n-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート、1-(

50

6 - n - ブトキシナフタレン - 2 - イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、1 - (6 - n - ブトキシナフタレン - 2 - イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 - (6 - n - ブトキシナフタレン - 2 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - ビシクロ [ 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ナート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート、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 - ブタンスルホナート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) テトラヒドロチオフェニウム 2 - ビシクロ [ 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ナート等が挙げられる。

10

## 【 0 1 1 6 】

ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホナート、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ナート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホナート、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウム 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ナート等が挙げられる。

20

## 【 0 1 1 7 】

これらの中で、オニウム塩が好ましく、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩がより好ましく、スルホニウム塩がさらに好ましく、トリフェニルスルホニウム塩が特に好ましく、トリフェニルスルホニウムアダマンタン - 1 - イルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム 2 - ( アダマンタン - 1 - イル ) - 1 , 1 - ジフルオロエタン - 1 - スルホネート、トリフェニルスルホニウム 6 - ( アダマンチル - 1 - イルカルボニルオキシ ) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロヘキサン - 1 - スルホナートがさらに特に好ましい。

30

## 【 0 1 1 8 】

[ B ] 酸発生体は、1 種単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよい。[ B ] 酸発生体が [ B ] 酸発生剤である場合の含有量としては、上記フォトレジスト組成物のレジストとしての感度及び現像性を確保する観点から、[ A ] 重合体 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部以上 3 0 質量部以下が好ましく、0 . 5 質量部以上 2 0 質量部以下がより好ましく、1 質量部以上 1 5 質量部以下がさらに好ましく、5 質量部以上 1 5 質量部以下が特に好ましい。[ B ] 酸発生剤の含有量が 0 . 1 質量部未満だと、感度が不足する傾向があり、一方 3 0 質量部を超えると、露光光に対する透明性が低下して、所望のレジストパターンを得られ難くなる場合がある。

## 【 0 1 1 9 】

< [ C ] 他の重合体 >

40

当該フォトレジスト組成物は、[ A ] 重合体以外に、構造単位 ( I ) を有さない [ C ] 他の重合体を含含有していてもよい。例えば、[ A ] 重合体がベース重合体である場合には、[ C ] 他の重合体として、撥水性添加剤 ( 以下、「[ C 1 ] フッ素原子含有重合体」ともいう) を含含有していてもよい。また、[ A ] 重合体が撥水性添加剤である場合には、[ C ] 他の重合体として、ベース重合体 ( 以下、「[ C 2 ] 酸解離性基含有重合体」ともいう) を含含有していてもよい。なお、当該フォトレジスト組成物は、ベース重合体として、[ A ] 重合体と [ C 2 ] 酸解離性基含有重合体とを併用してもよく、撥水性添加剤として、[ A ] 重合体と [ C 1 ] フッ素原子含有重合体とを併用してもよい。当該フォトレジスト組成物は、[ C 1 ] フッ素原子含有重合体及び [ C 2 ] 酸解離性基含有重合体以外にも [ C ] 他の重合体を含含有していてもよい。

50

以下、[ C 1 ] フッ素原子含有重合体と [ C 2 ] 酸解離性基含有重合体のそれぞれについて説明する。

【 0 1 2 0 】

[ [ C 1 ] フッ素原子含有重合体 ]

当該フォトレジスト組成物は、例えば、液浸露光に用いる場合等に、[ A ] 重合体がベース重合体である場合等において、[ C 1 ] フッ素原子含有重合体をさらに含有することが好ましい。当該フォトレジスト組成物は、[ C 1 ] フッ素原子含有重合体を含有することで、レジスト膜を形成した際に、[ C 1 ] フッ素原子含有重合体の撥油性的特徴により、その分布がレジスト膜表層に偏在化する傾向があるため、液浸露光時において、レジスト膜中の [ B ] 酸発生体や後述する [ D ] 酸拡散制御体等の液浸媒体への溶出を抑制することができる。また、当該フォトレジスト組成物が [ C 1 ] フッ素原子含有重合体を含有することで、形成されるレジスト膜表面の後退接触角が高まり、液浸露光を好適に行うことができ、高速スキャンが可能になる。

10

【 0 1 2 1 】

[ C 1 ] フッ素原子含有重合体のフッ素原子含有率は、[ A ] 重合体のフッ素原子含有率よりも高いことが好ましい。[ C 1 ] フッ素原子含有重合体が [ A ] 重合体よりフッ素原子含有率が高いことで、[ C 1 ] フッ素原子含有重合体が形成されるレジスト膜の表層に効果的に偏在化することができ、その結果、上述の液浸露光時における効果をより発揮させることができる。[ C 1 ] フッ素原子含有重合体のフッ素原子含有率としては、1 質量%以上が好ましく、3 質量%以上がより好ましく、5 質量%以上がさらに好ましい。なお、重合体のフッ素原子含有率(質量%)は、 $^{13}\text{C}$ -NMRにより重合体の構造を求め、その結果から算出することができる。

20

【 0 1 2 2 】

[ C 1 ] フッ素原子含有重合体は、通常、構造単位 ( I ) を与える単量体以外のフッ素原子を構造中に含む単量体を1種類以上重合することにより形成することができる。

【 0 1 2 3 】

[ C 1 ] フッ素原子含有重合体は、フッ素原子を構造中に含む構造単位として [ A ] 重合体の項で上述した構造単位 ( F - I ) を有することが好ましい。構造単位 ( F - I ) の含有割合としては、[ C 1 ] フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、5 モル%以上が好ましく、10 モル%以上がより好ましく、20 モル%以上がさらに好ましく、30 モル%以上が特に好ましい。構造単位 ( F - I ) の含有割合が5 モル%未満であると、当該フォトレジスト組成物から形成されるレジスト膜表面の後退接触角が70度未満となる場合があり、またレジスト膜からの酸発生剤等の溶出を抑制できない等の不都合を生じる場合がある。

30

【 0 1 2 4 】

また、[ C 1 ] フッ素原子含有重合体は、フッ素原子を構造中に含む構造単位以外の他の構造単位を有していてもよい。[ C 1 ] フッ素原子含有化合物は、これらの構造単位を1種又は2種以上有していてもよい。

【 0 1 2 5 】

[ 他の構造単位 ]

[ C 1 ] フッ素原子含有重合体は、上述のフッ素原子を構造中に含む構造単位以外にも、他の構造単位として、例えば、現像液に対する溶解速度をコントロールするために酸解離性基を有する構造単位、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含む構造単位、水酸基、カルボキシ基等の極性基を含む構造単位、脂環式基を含む構造単位、基板からの反射による光の散乱を抑えるために芳香族化合物に由来する構造単位等を1種類以上含有させることができる。

40

【 0 1 2 6 】

上記酸解離性基を有する構造単位としては、例えば、[ A ] 重合体の構造単位 ( I I ) と同様の構造単位等が挙げられる。

上記ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少

50

なくとも1種の構造を含む構造単位としては、例えば、[A]重合体の構造単位(III)と同様の構造単位等が挙げられる。

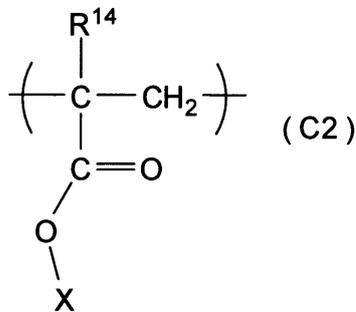
上記極性基を含む構造単位としては、例えば、[A]重合体の構造単位(IV)と同様の構造単位等が挙げられる。

【0127】

上記脂環式基を含む構造単位としては、例えば、下記式(C2)で表される構造単位等が挙げられる。

【0128】

【化19】



10

【0129】

上記式(C2)中、R<sup>14</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Xは、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基である。

20

【0130】

上記X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、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<sup>2,6</sup>]デカン、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカン、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカン等の脂環式炭化水素から1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。この1価の脂環式炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基；ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、カルボキシ基で置換されていてよい。また、同一炭素原子に結合する2個の水素原子を1個の酸素原子で置換してケト基を形成してもよい。

30

【0131】

上記脂環式基を含む構造単位を与える好ましい単量体としては、(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<sup>2,6</sup>]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<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]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<sup>3,7</sup>]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<sup>3,7</sup>]デカ-2-イルエステルが挙げられる。

40

【0132】

上記芳香族化合物に由来する構造単位を与える好ましい単量体としては、スチレン、-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-t-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- -メチルスチレン、3-ヒドロキシ- -メチルスチレン、4-ヒドロキシ- -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

50

、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-t-ブトキシスチレン、4-t-ブトキシ-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)-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)-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-ビニルピレンが挙げられる。

10

## 【0133】

上記他の構造単位の含有割合としては、通常80モル%以下であり、75モル%以下が好ましい。

## 【0134】

[C1]フッ素原子含有重合体の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して、0.1質量部~30質量部が好ましく、0.5質量部~20質量部がより好ましく、1質量部~10質量部がさらに好ましい。

## 【0135】

<[C1]フッ素原子含有重合体の合成方法>

[C1]フッ素原子含有重合体は、例えば所定の各構造単位に対応する単量体を、ラジカル重合開始剤を使用し、適当な溶媒中で重合することにより合成できる。なお、[C1]フッ素原子含有重合体の合成に使用されるラジカル重合開始剤、重合反応溶媒等としては、上記[A]重合体の合成方法において例示したものと同様のもの等が挙げられる。

20

## 【0136】

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

## 【0137】

[C1]フッ素原子含有重合体のGPC法によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)としては、1,000~50,000が好ましく、3,000~30,000がより好ましく、5,000~20,000がさらに好ましい。[C1]フッ素原子含有重合体のMwが上記下限未満の場合、形成されたレジスト膜表面が十分な前進接触角を得ることができない場合がある。一方、Mwが上記上限を超えると、得られるフォトレジスト組成物の現像性が低下する傾向にある。

30

## 【0138】

[C1]フッ素原子含有重合体のMw/Mn比としては、通常1~3であり、1~2.5が好ましく、1~2がより好ましい。

## 【0139】

[[C2]酸解離性基含有重合体]

当該フォトレジスト組成物は、例えば、撥水性添加剤としての[A]重合体を含有する場合等に、ベース重合体として、[C]他の重合体である[C2]酸解離性基含有重合体を含有することが好ましい。

40

## 【0140】

[C2]酸解離性基含有重合体としては、構造単位(I)以外の酸解離性基を含む構造単位を有する限り特に限定されないが、この酸解離性基を含む構造単位としては、例えば、[A]重合体における構造単位(II)等が挙げられる。[C2]酸解離性基含有重合体における酸解離性基を含む構造単位の含有割合としては、[C2]酸解離性基含有重合体を構成する全構造単位にたいして、20モル%~80モル%が好ましく、30モル%~70モル%がより好ましい。また、[C2]酸解離性基含有重合体は、[A]重合体における構造単位(III)をさらに有することが好ましく、構造単位(IV)をさらに有し

50

ていてもよい。

【0141】

< [C2] 酸解離性基含有重合体の合成方法 >

[C2] 酸解離性基含有重合体は、上記 [A] 重合体の合成方法と同様の方法で合成することができる。[C2] 酸解離性基含有重合体の Mw、Mw/Mn 比、低分子量含有率の好ましい範囲についても上記 [A] 重合体と同様である。

【0142】

< [D] 酸拡散制御体 >

[D] 酸拡散制御体は、露光により [B] 酸発生体から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、未露光部における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏する成分である。フォトレジスト組成物が [D] 酸拡散制御体を含有することで、得られるフォトレジスト組成物の解像性が向上し、また貯蔵安定性が向上し、さらに、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたフォトレジスト組成物が得られる。なお、[D] 酸拡散制御体の含有形態としては、遊離の化合物の形態（以下、適宜「[D] 酸拡散制御剤」ともいう）でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

【0143】

[D] 酸拡散制御剤としては、例えば、アミン化合物、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。

【0144】

アミン化合物としては、例えばモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ（シクロ）アルキルアミン類；トリ（シクロ）アルキルアミン類；2，6 - ジイソプロピルアニリン等の置換アルキルアニリン又はその誘導體；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、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、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、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、ビス（2 - ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2 - ジエチルアミノエチル）エーテル、1 - （2 - ヒドロキシエチル） - 2 - イミダゾリジノン、2 - キノキサリノール、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、N，N，N'，N' - ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0145】

アミド基含有化合物としては、例えば、t - 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 N - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物、t - アミル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート等の N - t - アミルオキシカルボニル基含有アミノ化合物、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、N - アセチル - 1 - アダマンチルアミン、イソシアヌル酸トリス（2 - ヒドロキシエチル）等が挙げられる。

【0146】

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 - n - ブチルチオウレア等が挙げられる。

【0147】

含窒素複素環化合物としては、例えばイミダゾール類；ピリジン類；ピペラジン類；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、ピペリジン、4 -

10

20

30

40

50

ヒドロキシ - N - アミノキシカルボニルピペリジン、ピペリジンエタノール、3 - ピペリジノ - 1, 2 - プロパンジオール；モルホリン、4 - メチルモルホリン、1 - (4 - モルホリニル) エタノール、4 - アセチルモルホリン、N - (2 - シクロヘキシルカルボニルオキシエチル) モルホリン、3 - (N - モルホリノ) - 1, 2 - プロパンジオール等のモルホリン類；1, 4 - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

## 【0148】

これらの中で、アミン化合物、アミド基含有化合物が好ましく、置換アルキルアニリン、N - t - アミルオキシカルボニル基含有化合物がより好ましく、t - アミル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート、2, 6 - ジイソプロピルアニリンがさらに好ましい。

10

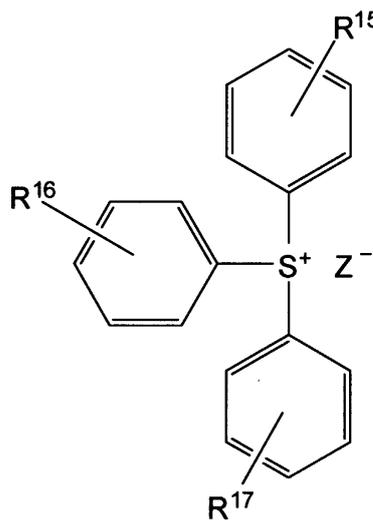
## 【0149】

また、[D] 酸拡散制御剤として、露光により弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基は、未露光部ではアニオンによる酸捕捉機能が発揮されクエンチャーとして機能し、露光部から拡散する酸を捕捉する。一方、露光部においては酸を発生してアニオンが消滅するため、酸捕捉機能がなくなる。すなわち、未露光部のみにおいてクエンチャーとして機能するため、酸解離性基の解離反応のコントラストが向上し、結果として、当該フォトレジスト組成物の解像度等のリソグラフィ性能をより向上させることができる。光崩壊性塩基としては、例えば、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物等が挙げられる。オニウム塩化合物としては、例えば下記式(D1)で示されるスルホニウム塩化合物、下記式(D2)で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

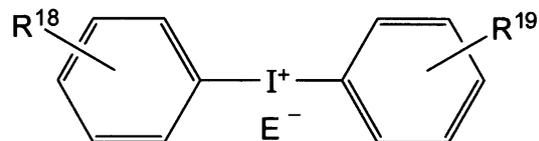
20

## 【0150】

## 【化20】



(D1)



(D2)

30

40

## 【0151】

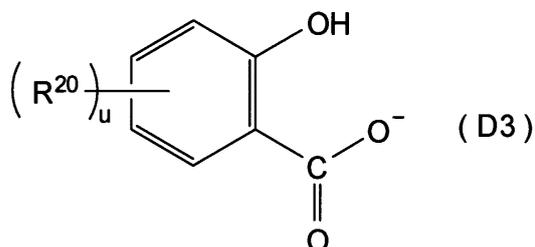
上記式(D1)及び式(D2)中、R<sup>15</sup> ~ R<sup>19</sup>はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は - SO<sub>2</sub> - R<sup>A</sup>である。R<sup>A</sup>は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリアル基である。Z<sup>-</sup>及びE<sup>-</sup>は、OH<sup>-</sup>、R<sup>B</sup> - COO<sup>-</sup>、R<sup>C</sup> - SO<sub>2</sub> - N<sup>-</sup>、R<sup>B</sup>、R<sup>B</sup> - SO<sub>3</sub><sup>-</sup>又は下記式(D3)で示されるアニオンである。R<sup>B</sup>は、炭素数1 ~ 10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3 ~ 20のシクロアルキル基、炭素数6 ~ 30のアリアル基、炭素数7 ~ 30のアラルキル基である。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基及びアラルキル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。R<sup>C</sup>は、炭素数1 ~ 10の

50

直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基である。上記アルキル基及びシクロアルキル基が有する水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。但し、 $Z^-$  が  $R^B - SO_3^-$  の場合、 $SO_3^-$  が結合する炭素原子にフッ素原子が結合する場合はない。

【0152】

【化21】



10

【0153】

上記式 (D3) 中、 $R^{20}$  は、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基である。 $u$  は、0 ~ 2 の整数である。

【0154】

上記式 (D1) 及び (D2) における  $R^{15} \sim R^{19}$  としては、水素原子、 $-SO_2-$ 、 $R^A$  が好ましい。また、上記  $R^A$  としては、シクロアルキル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。

20

【0155】

上記  $R^B$  で表されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。

【0156】

上記  $R^B$  で表されるシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。

30

【0157】

上記  $R^B$  で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。

【0158】

上記  $R^B$  で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。

【0159】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアルカリール基が有する置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ラクトン基、アルキルカルボニル基等が挙げられる。

40

【0160】

上記  $R^C$  で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

【0161】

上記  $R^C$  で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

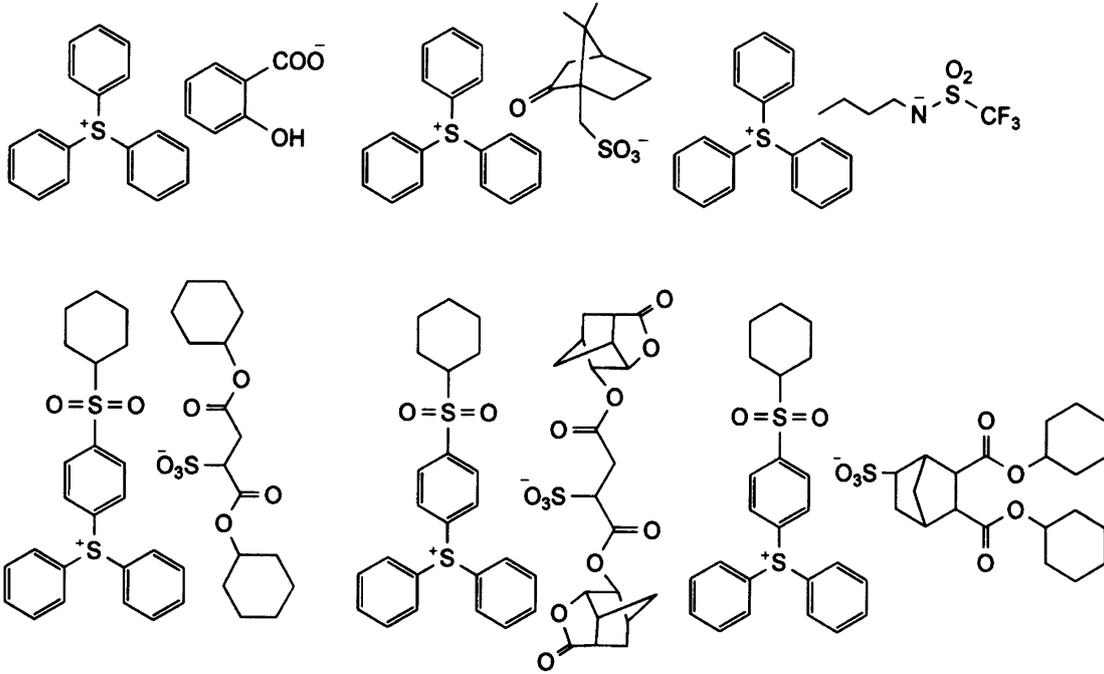
【0162】

上記光崩壊性塩基としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

【0163】

50

## 【化 2 2】



10

## 【0164】

これらの中でも、トリフェニルスルホニウムサリチレート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネートが好ましく、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネートがより好ましい。

## 【0165】

[D] 酸拡散制御体の含有量としては、[D] 酸拡散制御体が [D] 酸拡散制御剤の場合、[A] 重合体 100 質量部に対して、10 質量部以下が好ましく、0.1 質量部～7 質量部がより好ましく、0.3 質量部～5 質量部がさらに好ましい。[D] 酸拡散制御剤の含有量が上記上限を超えると、得られるフォトレジスト組成物の感度が低下する場合がある。[D] 酸拡散抑制剤は、1 種単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

## 【0166】

< [E] 溶媒 >

当該フォトレジスト組成物は、通常、[E] 溶媒を含有する。[E] 溶媒は少なくとも [A] 重合体、[B] 酸発生体、必要に応じて含有される [C] 他の重合体、[D] 酸拡散制御体、及び後述するその他の任意成分を溶解又は分散することができるものであれば特に限定されない。[E] 溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒及び炭化水素系溶媒等が挙げられる。

## 【0167】

アルコール系溶媒としては、例えば、

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

エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、

20

30

40

50

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

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

10

## 【0168】

エーテル系溶媒としては、例えば、

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のジ脂肪族エーテル系溶媒；

アニソール、ジフェニルエーテル等の含芳香環エーテル系溶媒；

20

テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル系溶媒等が挙げられる。

## 【0169】

ケトン系溶媒としては、例えば、

アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル - i s o - ブチルケトン、メチル - n - アミルケトン、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジ - i s o - ブチルケトン、トリメチルノナン、アセトフェノン等の鎖状ケトン系溶媒；

シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒；

2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン等のジケトン系溶媒等が挙げられる。

30

## 【0170】

アミド系溶媒としては、例えば、

N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド系溶媒；

N - メチルピロリドン、N, N' - ジメチルイミダゾリジノン等の環状アミド系溶媒等が挙げられる。

## 【0171】

エステル系溶媒としては、例えば、

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 i s o - プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i s o - ブチル、酢酸 s e c - ブチル、酢酸 n - ペンチル、酢酸 s e c - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n - ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n - ブチル、プロピオン酸 i s o - アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ - n - ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n - ブチル、乳酸 n - アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のカルボン酸エステル系溶媒；

40

酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエ

50

チルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール部分エーテルのカルボン酸エステル系溶媒；

- ブチロラクトン、 - バレロラクトン等のラクトン系溶媒；

ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。

#### 【 0 1 7 2 】

炭化水素系溶媒としては、例えば、

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

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

#### 【 0 1 7 3 】

これらの中でも、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテルのカルボン酸エステル系溶媒、ラクトン系溶媒、環状ケトン系溶媒がより好ましく、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、 - ブチロラクトン、シクロヘキサノンがさらに好ましい。[ E ] 溶媒は、1 種単独で又は2 種以上を混合して用いることができる。

#### 【 0 1 7 4 】

< その他の任意成分 >

当該フォトレジスト組成物は、上記 [ A ] ~ [ E ] 成分以外にも、その他の成分として界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等を含有できる。なお、当該フォトレジスト組成物は、その他の任意成分をそれぞれ1 種単独で又は2 種以上を混合して含有してもよい。

#### 【 0 1 7 5 】

[ 界面活性剤 ]

界面活性剤は、当該フォトレジスト組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する効果を奏する。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n - オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n - ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤、市販品として K P 3 4 1 ( 信越化学工業製 )、ポリフロノ . 7 5、同 No . 9 5 ( 以上、共栄社化学製 )、エフトップ E F 3 0 1、同 E F 3 0 3、同 E F 3 5 2 ( 以上、トーケムプロダクツ製 )、メガファック F 1 7 1、同 F 1 7 3 ( 以上、大日本インキ化学工業製 )、フロラード F C 4 3 0、同 F C 4 3 1 ( 以上、住友スリーエム製 )、アサヒガード A G 7 1 0、サーフロン S - 3 8 2、同 S C - 1 0 1、同 S C - 1 0 2、同 S C - 1 0 3、同 S C - 1 0 4、同 S C - 1 0 5、同 S C - 1 0 6 ( 以上、旭硝子工業製 ) 等が挙げられる。

#### 【 0 1 7 6 】

[ 脂環式骨格含有化合物 ]

脂環式骨格含有化合物は、当該フォトレジスト組成物のドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を改善する効果を奏する。

#### 【 0 1 7 7 】

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 -

10

20

30

40

50

ブチル等のアダマンタン誘導体類；

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

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

3 - [ 2 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ビス ( トリフルオロメチル ) エチル ] テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2</sup> . 5 . 1<sup>7</sup> . 1<sup>0</sup> ] ドデカン、2 - ヒドロキシ - 9 - メトキシカルボニル - 5 - オキソ - 4 - オキサ - トリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>3</sup> . 7 ] ノナン等が挙げられる。

【 0 1 7 8 】

[ 増感剤 ]

増感剤は、[ B ] 酸発生体からの酸の生成量を増加する作用を示すものであり、当該フォトレジスト組成物の「みかけの感度」を向上させる効果を奏する。

【 0 1 7 9 】

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、ナフトレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等が挙げられる。

【 0 1 8 0 】

< フォトレジスト組成物の調製方法 >

当該フォトレジスト組成物は、例えば、[ E ] 溶媒中で [ A ] 重合体、[ B ] 酸発生体、必要に応じて [ C ] 他の重合体、[ D ] 酸拡散制御体及びその他の任意成分を所定の割合で混合することにより調製できる。調製されたフォトレジスト組成物は、例えば、孔径 20 nm のフィルター等で濾過して用いることが好ましい。当該フォトレジスト組成物の固形分濃度としては、0.1 質量% ~ 50 質量% が好ましく、0.5 質量% ~ 30 質量% がより好ましく、1 質量% ~ 15 質量% がさらに好ましい。

【 0 1 8 1 】

< レジストパターン形成方法 >

本発明のレジストパターン形成方法は、

当該フォトレジスト組成物でレジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）、

上記レジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）、及び

上記露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）を有する。以下、各工程について説明する。

【 0 1 8 2 】

[ レジスト膜形成工程 ]

本工程では、当該フォトレジスト組成物でレジスト膜を形成する。レジスト膜を形成する基板としては、例えばシリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の従来公知の基板を使用できる。また、例えば特公平 6 - 12452 号公報や特開昭 59 - 93448 号公報等に掲載されている有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に形成してもよい。

【 0 1 8 3 】

塗布方法としては、例えば回転塗布（スピナーコーティング）、流延塗布、ロール塗布等が挙げられる。なお、形成されるレジスト膜の膜厚としては、通常 0.01 μm ~ 1 μm であり、0.01 μm ~ 0.5 μm が好ましい。

【 0 1 8 4 】

当該フォトレジスト組成物を塗布した後、必要に応じてプレバーク（PB）によって塗膜中の溶媒を揮発させてもよい。PB 温度としては、当該フォトレジスト組成物の配合組成によって適宜選択されるが、通常 30 ~ 200 であり、50 ~ 150 が好ましい。PB 時間としては、通常 5 秒 ~ 600 秒であり、10 秒 ~ 300 秒が好ましい。

【 0 1 8 5 】

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に、例えば特開平 5 - 1

10

20

30

40

50

88598号公報等に開示されている保護膜をレジスト層上に設けることもできる。さらに、レジスト層からの酸発生体等の流出を防止するために、例えば特開2005-352384号公報等に開示されている液浸用保護膜をレジスト層上に設けることもできる。なお、これらの技術は併用できる。

#### 【0186】

##### [露光工程]

本工程では、上記レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜を露光する。例えば、所望の領域にアイソラインパターンマスクを介して縮小投影露光を行うことにより、アイソトレンチパターンを形成できる。また、露光は所望のパターンとマスクパターンによって2回以上行ってもよい。2回以上露光を行う場合、露光は連続して行うことが好ましい。複数回露光する場合、例えば所望の領域にラインアンドスペースパターンマスクを介して第1の縮小投影露光を行い、続けて第1の露光を行った露光部に対してラインが交差するように第2の縮小投影露光を行う。第1の露光部と第2の露光部とは直交することが好ましい。直交することにより、露光部で囲まれた未露光部において真円状のコンタクトホールパターンが形成しやすくなる。なお、露光の際に用いられる液浸液としては水やフッ素系不活性液体等が挙げられる。液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー光(波長193nm)である場合、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤は、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、かつレンズの下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。使用する水としては蒸留水が好ましい。

#### 【0187】

露光に使用される電磁波又は荷電粒子線としては、[B]酸発生体の種類に応じて適宜選択されるが、例えば電磁波としては、紫外線、遠紫外線、可視光線、X線、線等が挙げられ、荷電粒子線としては、電子線、線等が挙げられる。これらのうち、遠紫外線が好ましく、ArFエキシマレーザー光、KrFエキシマレーザー光(波長248nm)がより好ましく、ArFエキシマレーザーがさらに好ましい。露光量等の露光条件は、当該フォトレジスト組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選択される。本発明のパターン形成方法においては露光工程を複数回有してもよく、複数回の露光は同じ光源を用いても異なる光源を用いても良いが、1回目の露光にはArFエキシマレーザー光を用いることが好ましい。

#### 【0188】

また、露光後にポストエクスポージャーバーク(PEB)を行なうことが好ましい。PEBを行なうことにより、当該フォトレジスト組成物中の酸解離性基の解離反応を円滑に進行できる。PEB温度としては、通常、30~200であり、50~170が好ましい。PEB時間としては、通常、5秒~600秒であり、10秒~300秒が好ましい。

#### 【0189】

##### [現像工程]

本工程では、上記露光工程で露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像し、レジストパターンを得る。

#### 【0190】

本工程においては、アルカリ現像及び有機溶媒現像のどちらであってもよい。一般に、アルカリ現像によっては露光部が除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、有機溶媒現像によっては未露光部が除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

#### 【0191】

現像液としては、

アルカリ現像の場合、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、

10

20

30

40

50

けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、及び1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物からなる群より選択される少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液等が挙げられる。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%を超えると、非露光部も現像液に溶解してしまうおそれがある。上記アルカリ性水溶液には、有機溶媒を添加することもできる。

また、有機溶媒現像の場合、現像液としては、例えば、上述のフォトレジスト組成物の[E]溶媒として例示した溶媒の1種又は2種以上等が挙げられる。現像液中の有機溶媒の含有量としては、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

#### 【0192】

現像液には、必要に応じて界面活性剤を適量添加することができる。界面活性剤としては例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

#### 【0193】

現像方法としては、例えば現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法(パドル法)、基板表面に現像液を噴霧する方法(スプレー法)、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法(ダイナミックディスペンス法)等が挙げられる。

#### 【0194】

上記現像後に、形成されたレジストパターンをリンス液により洗浄することが好ましい。リンス液としては、アルカリ現像の場合は水が好ましく、純水がより好ましい。有機溶媒現像の場合は、アルコール系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、炭素数6~8の1価のアルコール系溶媒がより好ましく、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、4-メチル-2-ペンタノールがさらに好ましい。

#### 【0195】

洗浄処理の方法としては、例えば一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法(回転塗布法)、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面にリンス液を噴霧する方法(スプレー法)等が挙げられる。

#### 【0196】

<重合体>

本発明の重合体は、上記式(1)で表される構造単位を有する重合体である。当該重合体は上記特定の構造単位を有するので、上述の本発明のフォトレジスト組成物の重合体成分として好適に用いることができる。

#### 【0197】

上記式(1)中、 $R^1$ は、炭素数4~20の2価の多環の脂環式炭化水素基である。 $R^2$ は、炭素数3~20の1価の単環又は多環の脂環式炭化水素基である。 $R^3$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

#### 【0198】

上記式(1)における $R^2$ としては、単環の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数5~8の単環の飽和炭化水素基がより好ましい。

上記式(1)における $R^1$ としては、炭素数7~12の2価の有橋式飽和炭化水素基が好ましく、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカン-2,2-ジイル基がより好ましい。

#### 【0199】

<化合物>

10

20

30

40

50

本発明の化合物は、上記式 (i) で表される。当該化合物は上記特定構造を有するので、上述の重合体の構造単位 (I) を与える単量体として好適に用いることができる。

【0200】

上記式 (i) 中、 $R^1$  は、炭素数 4 ~ 20 の 2 価の多環の脂環式炭化水素基である。 $R^2$  は、炭素数 3 ~ 20 の 1 価の単環又は多環の脂環式炭化水素基である。 $R^3$  は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0201】

上記式 (i) における  $R^2$  としては、単環の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数 5 ~ 8 の単環の飽和炭化水素基がより好ましい。

上記式 (i) における  $R^1$  としては、炭素数 7 ~ 12 の 2 価の有橋式飽和炭化水素基が好ましく、トリシクロ [3.3.1.1<sup>3,7</sup>] デカン - 2, 2 - ジイル基がより好ましい。

10

【0202】

上記  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  でそれぞれ表される基としては、例えば、上記 [A] 重合体の構造単位 (I) の  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  としてそれぞれ例示したものと同様の基等が挙げられる。当該重合体及び当該化合物については、上述のフォトレジスト組成物の [A] 重合体の項で説明しているため、ここでは説明を省略する。

【実施例】

【0203】

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

20

【0204】

[<sup>1</sup>H - NMR 分析及び <sup>13</sup>C - NMR 分析]

化合物の <sup>1</sup>H - NMR 分析及び重合体の <sup>13</sup>C - NMR 分析は、核磁気共鳴装置 (JNM - ECX 400、日本電子製) を用い、測定溶媒として、クロロホルム - d を用いて行った。

【0205】

<化合物 (i) の合成>

下記に示すそれぞれの反応スキームに従い、化合物 (i) を合成した。

【0206】

30

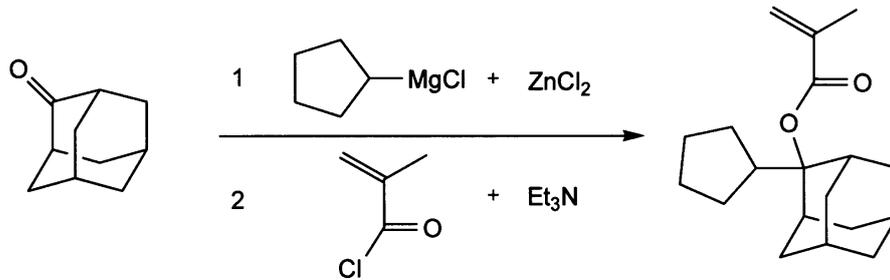
[実施例 1] (2 - シクロペンチル - 2 - アダマンチルメタクリレートの合成)

攪拌機及び滴下ロートを設置した 1 L 反応器内に、2 - アダマンタノン 33.0 g (0.22 モル) とジエチルエーテル 200 mL を仕込んだ。塩化シクロペンチルマグネシウム 45.1 g (0.26 モル) 及び塩化亜鉛 (II) の 2.6 M 溶液 3.5 g を 100 mL のジエチルエーテルに溶かし、窒素下で滴下ロートから反応器内に滴下し、20 で 16 時間攪拌しながら反応させた。この反応後、反応器内を 0 に冷却しながら、トリエチルアミン 24.3 g (0.24 モル) 及びメタクリル酸クロリド 25.0 g (0.24 モル) の混合物を滴下ロートから滴下した後、20 で 2 時間攪拌しながら反応させた。得られた懸濁液を減圧濾過し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、2 - シクロペンチル - 2 - アダマンチルメタクリレートの白色固体 19.7 g (収率 31%) を得た。

40

【0207】

## 【化23】



## 【0208】

10

得られた2-シクロペンチル-2-アダマンチルメタクリレートの<sup>1</sup>H-NMRデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 1.55 - 1.79 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.11 - 2.26 (m, 5H, CH), 5.46 (s, 1H, CH), 6.00 (s, 1H, CH)

## 【0209】

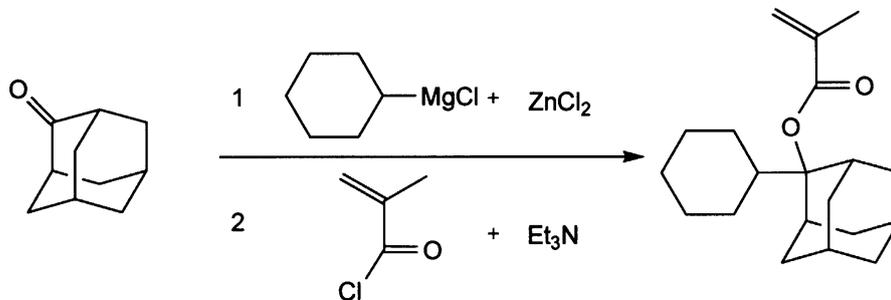
[実施例2] (2-シクロヘキシル-2-アダマンチルメタクリレートの合成)

実施例1において、塩化シクロペンチルマグネシウム45.1gの代わりに、塩化シクロヘキシルマグネシウム48.7gを用いた以外は実施例1と同様にして、2-シクロヘキシル-2-アダマンチルメタクリレートの白色固体18.6gを得た(収率28%)。

20

## 【0210】

## 【化24】



30

## 【0211】

得られた2-シクロヘキシル-2-アダマンチルメタクリレートの<sup>1</sup>H-NMRデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 1.55 - 1.79 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.11 - 2.26 (m, 5H, CH), 5.46 (s, 1H, CH), 6.00 (s, 1H, CH)

## 【0212】

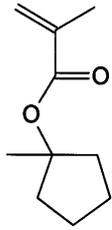
<重合体の合成(1)>

ベース重合体として用いる[A]重合体及び撥水性添加剤として用いる[C]他の重合体である[C1]フッ素原子含有重合体の合成に用いた単量体を以下に示す。

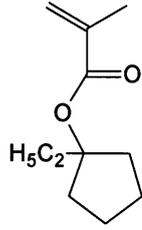
40

## 【0213】

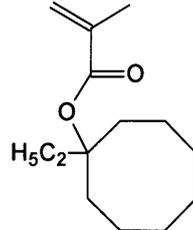
## 【化 2 5】



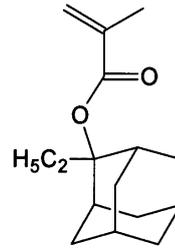
(M-1)



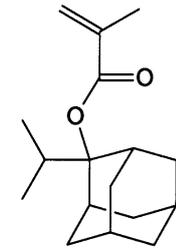
(M-2)



(M-3)

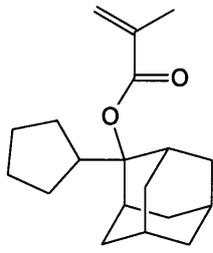


(M-4)

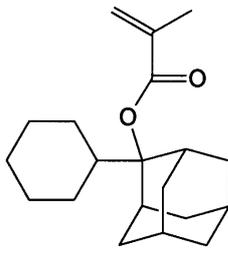


(M-5)

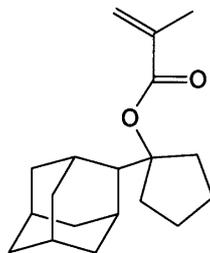
10



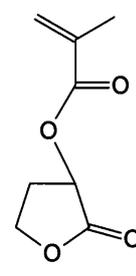
(M-6)



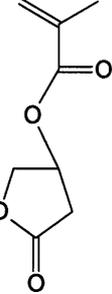
(M-7)



(M-8)

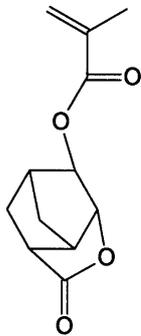


(M-9)

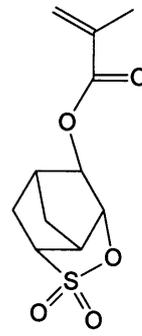


(M-10)

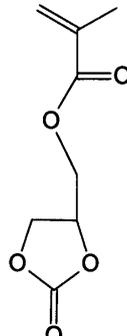
20



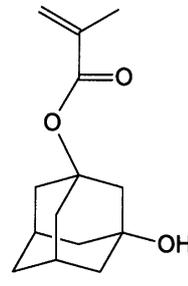
(M-11)



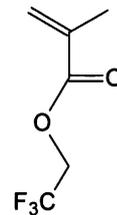
(M-12)



(M-13)

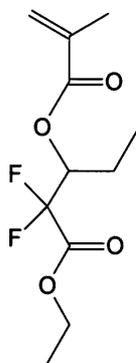


(M-14)

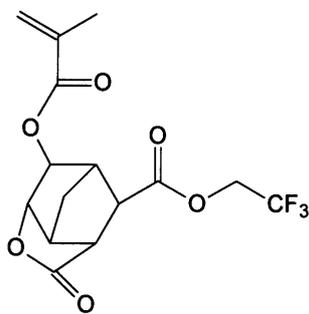


(M-15)

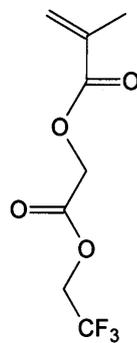
30



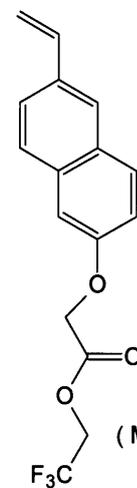
(M-16)



(M-17)



(M-18)



(M-19)

40

## 【 0 2 1 4】

[[ A ] 重合体の合成 ( 1 ) ]

[ 実施例 3 ]

上記化合物 ( M - 1 ) 3 2 . 5 g ( 4 0 モル % )、( M - 6 ) 1 3 . 9 g ( 1 0 モル % )、( M - 1 1 ) 5 3 . 6 g ( 5 0 モル % ) を 2 0 0 g の 2 - ブタノンに溶解し、さらに

50

AIBN 4.0 g を加えて単量体溶液を調製した。100 g の 2 - ブタノンを入れた 1,000 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージした後、攪拌しながら 80 に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合反応終了後、重合反応溶液を水冷して 30 以下に冷却した。2,000 g のメタノール中に冷却した重合溶液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を 400 g のメタノールで 2 回洗浄した後、ろ別し、50 で 17 時間乾燥させて白色粉末状の重合体 (A - 1) を得た (80 g、収率 80%)。得られた重合体 (A - 1) の Mw は 6,700 であり、Mw / Mn は 1.34 であり、低分子量含有率は 0.1 質量%であった。また、<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、化合物 (M - 1) に由来する構造単位：化合物 (M - 6) に由来する構造単位：化合物 (M - 11) に由来する構造単位の含有割合は、それぞれ 39.7 : 8.8 : 51.5 (モル%) であった。

10

## 【0215】

[実施例 4 ~ 15 及び合成例 1 ~ 5]

下記表 1 に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して重合体 (A - 2) ~ (A - 13) 及び (CA - 1) ~ (CA - 5) を得た。得られた各重合体の Mw、Mw / Mn、収率 (%)、各重合体における各単量体に由来する構造単位の含有割合及び低分子量含有率を表 1 に合わせて示す。

## 【0216】

【 表 1 】

	[A]成分	単量体		各構造単位の含有割合(モル%)	収率(%)	Mw	Mw/Mn	低分子量含有率(質量%)
		種類	使用量(モル%)					
実施例3	A-1	M-1/M-6/M-11	40/10/50	39.7/8.8/51.5	80	6,700	1.34	0.1
実施例4	A-2	M-2/M-7/M-11	40/10/50	40.1/8.6/51.3	77	6,500	1.37	0.1
実施例5	A-3	M-6/M-9	40/60	38.3/61.7	73	5,900	1.33	0.2
実施例6	A-4	M-7/M-10	40/60	36.2/63.8	74	5,800	1.37	0.2
実施例7	A-5	M-4/M-6/M-9	25/25/50	24.3/23.7/52.0	76	5,900	1.34	0.1
実施例8	A-6	M-1/M-6/M-9	35/10/45	35.3/8.7/56.0	75	6,500	1.34	0.1
実施例9	A-7	M-1/M-7/M-9	40/10/50	39.5/8.4/52.1	75	6,500	1.37	0.2
実施例10	A-8	M-1/M-6/M-10	50/10/40	50.1/8.2/41.7	76	6,600	1.33	0.1
実施例11	A-9	M-1/M-6/M-14/M-9	15/25/20/40	15.2/22.7/20.3/41.8	74	6,500	1.34	0.1
実施例12	A-10	M-1/M-7/M-9/M-11	40/10/20/30	40.1/8.9/20.9/30.1	79	6,400	1.37	0.2
実施例13	A-11	M-1/M-6/M-10/M-11	40/10/10/40	40.5/8.7/9.6/41.2	80	6,400	1.33	0.1
実施例14	A-12	M-1/M-7/M-13/M-11	40/10/10/40	40.5/8.2/9.8/41.5	79	6,500	1.37	0.1
実施例15	A-13	M-1/M-6/M-12	40/20/40	42.5/18.3/39.2	80	6,600	1.36	0.1
合成例1	CA-1	M-1/M-4/M-11	40/10/50	40.0/8.7/51.3	79	6,700	1.34	0.1
合成例2	CA-2	M-1/M-5/M-11	40/10/50	40.2/8.5/51.3	80	6,500	1.37	0.2
合成例3	CA-3	M-1/M-8/M-11	40/10/50	39.7/8.6/51.7	80	6,400	1.37	0.1
合成例4	CA-4	M-5/M-9	40/60	32.9/67.1	72	5,900	1.33	0.2
合成例5	CA-5	M-1/M-4/M-10/M-11	40/10/10/40	40.3/8.9/9.9/40.9	75	6,500	1.37	0.1

【 0 2 1 7 】

[ [ C 1 ] フッ素原子含有重合体の合成 ]

[ 合成例 6 ]

上記化合物 ( M - 2 ) 7 . 2 g ( 7 0 モル % )、化合物 ( M - 1 5 ) 2 . 8 g ( 3 0 モル % ) 及び A I B N 0 . 4 6 g を 3 0 0 m L の 反応フラスコに入れ、さらに 2 0 g の 2 - ブタノンを入れた。窒素パージ下で、攪拌しながら 8 0 に加熱した。加熱開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を 5 時間実施した。重合反応終了後、溶媒量 / モノマー仕込み量の比が 0 . 5 になるように溶媒を留去した後、残存物をメタノール / 蒸留水 = 2 / 1 ( 質量比 ) の混合溶媒 1 5 0 g 中に投入した。生成した粘性固体を得るため、白濁した上

10

20

30

40

50

澄み液のみをデカンテーションで取り除いた。その後、残存物にメタノール/蒸留水 = 4 / 1 (質量比)の混合溶媒 20 g を加えて、粘性固体を洗浄し、再び上澄み液のみをデカンテーションで取り除いた。さらに、同様の方法による粘性固体の洗浄を 2 回繰り返し行った。得られた粘性固体を 50 ℃ で 17 時間乾燥させることにより、無色透明の固体として重合体 (C - 1) を得た (6.7 g、収率 67%)。この重合体 (C - 1) の Mw は 9,400 であり、Mw / Mn は 1.42 であった。また、<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、化合物 (M - 2) に由来する構造単位：化合物 (M - 15) に由来する構造単位の各含有割合はそれぞれ、69.2 : 30.8 (モル%) であった。

【0218】

[合成例 7]

下記化合物 (M - 3) 37.41 g (40 モル%)、下記化合物 (M - 16) 62.59 g (60 モル%) を 2 - ブタノン 100 g に溶解し、さらに AIBN 4.79 g を溶解させた単量体溶液を準備した。2 - ブタノン 100 g を投入した 1,000 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージし、窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80 ℃ に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、重合反応溶液から 2 - ブタノンを 150 g 減圧除去した。30 ℃ 以下に冷却後、重合反応溶液を、メタノール 900 g と超純水 100 g の混合溶媒へ投入して析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を 100 g のメタノールに分散させスラリー状にして洗浄した後に再びろ別する操作を 2 回繰り返した。得られた白色粉末を 50 ℃ にて 17 時間真空乾燥し、重合体 (C - 2) を得た (7.8 g、収率 78%)。この重合体 (C - 2) は Mw が 6,900、Mw / Mn = 1.41 であった。また、<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、化合物 (M - 3) に由来する構造単位：化合物 (M - 16) に由来する構造単位の含有割合はそれぞれ 40.8 : 59.2 (モル%) であった。

【0219】

[合成例 8 ~ 10]

下記表 2 に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は、合成例 7 と同様に操作して重合体 (C - 3) ~ (C - 5) を得た。得られた各重合体の Mw、Mw / Mn、収率 (%) 及び各重合体における各単量体に由来する構造単位の含有割合について表 2 に合わせて示す。

【0220】

【表 2】

	[C1]フッ素原子含有重合体	単量体		各構造単位の含有割合 (モル%)	収率 (%)	Mw	Mw/Mn
		種類	使用量 (モル%)				
合成例6	C-1	M-2/M-15	70/30	69.2/30.8	67	9,400	1.42
合成例7	C-2	M-3/M-16	40/60	40.8/59.2	78	6,900	1.41
合成例8	C-3	M-3/M-17	20/80	19.2/80.8	59	8,800	1.45
合成例9	C-4	M-3/M-18	75/25	77.1/22.9	55	13,000	1.48
合成例10	C-5	M-3/M-18/M-19	25/45/30	25.2/45.3/29.5	59	13,000	1.55

【0221】

< フォトレジスト組成物の調製 >

各実施例及び比較例のフォトレジスト組成物の調製に用いた [B] 酸発生剤、[D] 酸拡散制御剤及び [E] 溶媒を下記に示す。

【0222】

[ [B] 酸発生剤 ]

B - 1 : トリフェニルスルホニウムアダマンタン - 1 - イルオキシカルボニルジフルオ

10

20

30

40

50

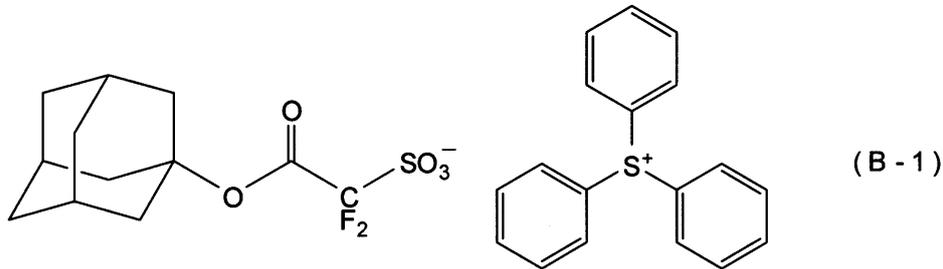
ロメタンスルホナート（下記式（B - 1）で表される化合物）

B - 2：トリフェニルスルホニウム 2 - （アダマンタン - 1 - イル） - 1 , 1 - ジフルオロエタン - 1 - スルホナート（下記式（B - 2）で表される化合物）

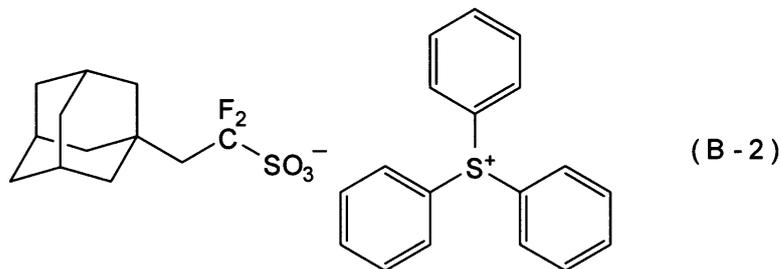
B - 3：トリフェニルスルホニウム 6 - （アダマンタン - 1 - イルカルボニルオキシ） - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロヘキサン - 1 - スルホナート（下記式（B - 3）で表される化合物）

【 0 2 2 3 】

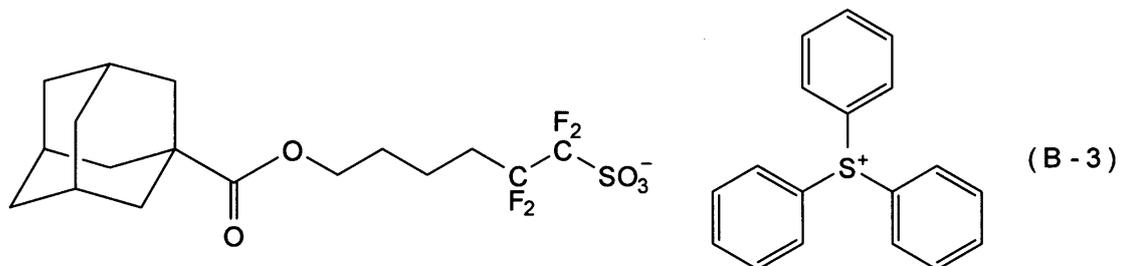
【 化 2 6 】



10



20



30

【 0 2 2 4 】

[ [ D ] 酸拡散制御剤 ]

D - 1：2 , 6 - ジイソプロピルアニリン（下記式（D - 1）で表される化合物）

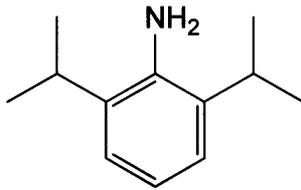
D - 2：t - アミル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート（下記式（D - 2）で表される化合物）

D - 3：トリフェニルスルホニウムカンファースルホナート（下記式（D - 3）で表される化合物）

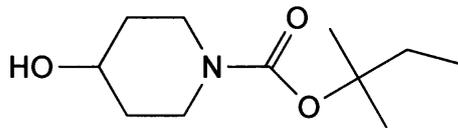
【 0 2 2 5 】

40

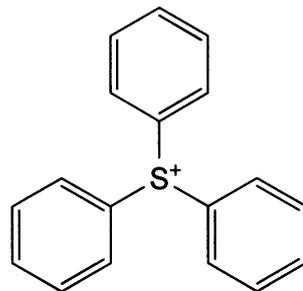
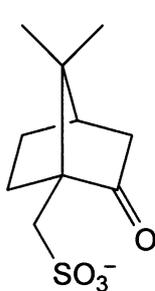
## 【化27】



(D-1)



(D-2)



(D-3)

10

20

## 【0226】

## [[E] 溶媒]

E-1: 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

E-2: シクロヘキサノン

E-3: -ブチロラクトン

## 【0227】

## [実施例16]

[A] 重合体としての(A-1) 100質量部、[B] 酸発生剤としての(B-1) 12質量部、[C1] フッ素原子含有重合体としての(C-1) 3質量部、[D] 酸拡散制御剤としての(D-1) 1質量部、[E] 溶媒としての酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル(E-1) 1,980質量部、シクロヘキサノン(E-2) 848質量部及び-ブチロラクトン(E-3) 200質量部を混合して均一溶液とした。この均一溶液を、孔径200nmのメンブランフィルターを用いてろ過することにより、実施例12のフォトレジスト組成物を調製した。

30

## 【0228】

## [実施例17~28及び比較例1~5]

下記表3に示す種類及び量の各成分を使用した以外は実施例16と同様に操作して、各フォトレジスト組成物を調製した。

## 【0229】

## &lt;評価&gt;

下記方法に従ってレジストパターンを形成し、フォトレジスト組成物のLWR性能及びEL性能を評価した。評価結果を表3に合わせて示す。

40

## 【0230】

## [レジストパターンの形成]

基板としての12インチシリコンウェハの表面に、膜厚105nmの下層反射防止膜(ARC66、日産化学製)を形成した。この下層反射防止膜上に、各フォトレジスト組成物をスピコートにより塗布し、ホットプレート上で100、60秒間PBを行って、膜厚90nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜をArFエキシマレーザー液浸露光装置(NSR-S610C、NIKON製)を用い、NA=1.3、ratio=0.800、Dipoleの条件により、40nmライン80nmピッチのパターン形

50

成用のマスクパターンを介して露光した。露光後、90 で60秒間ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行った。その後、2.38質量%のTMAH水溶液を現像液として現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、上記パターン形成用のマスクパターンを介して露光した部分が線幅40nmのラインアンドスペースパターン（1L/1S）を1:1の線幅に形成する露光量を最適露光量（Eop）とした。

【0231】

[LWR性能]

上記Eopにて形成された線幅40nmラインアンドスペースパターンを、走査型電子顕微鏡（CG4000、日立ハイテクノロジーズ製）を用い、パターン上部から観察し、任意の10点においてパターンの線幅を測定した。線幅の測定値から分布度合いとしての3シグマ値を求め、LWR性能（nm）とした。このLWR性能の値が小さいほど、パターンの線幅の精度が高く、デバイス作成時の歩留まりを向上させることができる。

10

【0232】

[EL性能]

上記Eopを含む露光量の範囲において、露光量を1mJごとに変えて、それぞれレジストパターンを形成し、上記走査型電子顕微鏡を用いて、それぞれの線幅を測定した。得られた線幅と露光量の関係から、線幅が44nmとなる露光量E(44)、及び線幅が36nmとなる露光量E(36)を求め、 $EL = (E(36) - E(44)) \times 100 / (\text{最適露光量})$ の式からEL性能（%）を算出した。この値が大きいくほど露光量はずれた際の得られるパターンの寸法の変動が小さく、デバイス作成時の歩留まりを向上させることができる。

20

【0233】

## 【 表 3 】

	[A]成分		[B]酸発生剤		[C]フッ素原子含有重合体)		[D]酸拡散制御剤		[E]溶媒		LWR (nm)	EL (%)
	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16	A-1	100	B-1	12	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.7	20.6
比較例1	CA-1	100	B-1	12	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	4.2	17.1
比較例2	CA-2	100	B-1	12	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	4.1	16.3
比較例3	CA-3	100	B-1	12	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	4.1	17.4
実施例17	A-2	100	B-1	12	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.8	19.8
実施例18	A-3	100	B-2	12	C-2	5	D-2	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.2	16.5
実施例19	A-4	100	B-2	12	C-2	5	D-2	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.3	15.1
実施例20	A-5	100	B-2	12	C-2	5	D-2	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.4	15.2
比較例4	CA-4	100	B-2	12	C-2	5	D-2	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.7	14.3
実施例21	A-6	100	B-2	12	C-3	5	D-3	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.3	16.4
実施例22	A-7	100	B-2	12	C-3	5	D-3	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.2	15.3
実施例23	A-8	100	B-2	12	C-3	5	D-3	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.4	15.7
実施例24	A-9	100	B-2	12	C-3	5	D-2	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.7	19.6
実施例25	A-10	100	B-2	12	C-3	5	D-2	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.7	20.2
実施例26	A-11	100	B-3	12	C-4	5	D-3	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.6	19.3
比較例5	CA-5	100	B-3	12	C-4	5	D-3	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	4.2	17.3
実施例27	A-12	100	B-3	12	C-5	3	D-3	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.6	20.5
実施例28	A-13	100	B-3	12	C-5	3	D-3	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	3.7	19.5

## 【 0 2 3 4 】

[ 実施例 2 9 及び 比較例 6 ~ 8 ]

下記表 4 に示す種類及び量の各成分を使用した以外は実施例 1 6 と同様に操作して、各フォトレジスト組成物を調製した。

## 【 0 2 3 5 】

< 評価 >

下記方法に従ってレジストパターンを形成し、上記評価方法に従って、フォトレジスト組成物の L W R 性能及び E L 性能を評価した。評価結果を表 4 に合わせて示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 2 3 6 】

## [レジストパターンの形成]

基板としての12インチシリコンウェハの表面に、膜厚105nmの下層反射防止膜（ARC66、日産化学製）を形成した。この下層反射防止膜上に、各フォトリソ組成物をスピコートにより塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間PBを行って、膜厚90nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜をArFエキシマレーザー液浸露光装置（NSR-S610C、NIKON製）を用い、NA=1.3、ratio=0.800、Dipoleの条件により、40nmライン80nmピッチのパターン形成用のマスクパターンを介して露光した。露光後、90℃で60秒間ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行った。その後、酢酸ブチルを現像液として現像し、4-メチル-2-ペンタノールを用いてリンスし、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。このとき、上記パターン形成用のマスクパターンを介して露光した部分が線幅40nmのラインアンドスペースパターン（1L/1S）を1:1の線幅に形成する露光量を最適露光量（Eop）とした。

## 【 0 2 3 7 】

【表 4】

	[A]成分		[B]酸発生剤		[C1]フッ素原子含有重合体		[D]酸拡散制御剤		[E]溶媒		LWR (nm)	EL (%)
	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29	A-1	100	B-1	9	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	4.4	16.5
比較例6	CA-1	100	B-1	9	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	4.8	15.7
比較例7	CA-2	100	B-1	9	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	4.9	15.5
比較例8	CA-3	100	B-1	9	C-1	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	4.8	15.9

10

20

30

40

## 【0238】

表3及び表4に示される結果から明らかなように、実施例のフォトレジスト組成物は、LWR性能及びEL性能に優れるといえる。

## 【0239】

<重合体の合成(2)>

撥水性添加剤として用いる[A]重合体及び[C1]フッ素原子含有重合体を以下のようにして合成した。

## 【0240】

50

## [[ A ] 重合体の合成 ( 2 ) ]

## [ 実施例 30 ]

上記化合物 ( M - 6 ) 7 . 0 2 g ( 20 モル % )、上記化合物 ( M - 16 ) 22 . 9 8 g ( 80 モル % ) を 2 - ブタノン 30 g に溶解し、さらに AIBN 1 . 00 g を溶解させた単量体溶液を準備した。2 - ブタノン 15 g を投入した 1 , 000 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージし、窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80 に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、重合反応溶液から 2 - ブタノンを 30 g 減圧除去した。30 以下に冷却後、重合反応溶液を、メタノール 900 g と超純水 100 g の混合溶媒へ投入して析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を 100 g のメタノールに分散させスラリー状にして洗浄した後に再びろ別する操作を 2 回繰り返した。得られた白色粉末を 50 にて 17 時間真空乾燥し、重合体 ( A - 14 ) を得た ( 18 . 6 g、収率 62 % )。この重合体 ( A - 14 ) は Mw が 5 , 600、Mw / Mn = 1 . 55 であった。また、<sup>13</sup>C - NMR 分析の結果、化合物 ( M - 6 ) に由来する構造単位：化合物 ( M - 16 ) に由来する構造単位の含有割合はそれぞれ 15 . 2 : 84 . 8 ( モル % ) であった。

10

## 【 0 2 4 1 】

## [ 実施例 31 ~ 33 ]

下記表 5 に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は、実施例 30 と同様に操作して重合体 ( A - 15 ) ~ ( A - 17 ) を得た。

20

## 【 0 2 4 2 】

## [[ C 1 ] フッ素原子含有重合体の合成 ( 2 ) ]

## [ 合成例 10 ]

下記表 5 に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は、実施例 30 と同様に操作して重合体 ( C - 6 ) を得た。

## 【 0 2 4 3 】

上記得られた各重合体の Mw、Mw / Mn、収率 ( % ) 及び各重合体における各単量体に由来する構造単位の含有割合について表 5 に合わせて示す。

## 【 0 2 4 4 】

## 【 表 5 】

30

	重合体	単量体		各構造単位の含有割合 (モル%)	収率 (%)	Mw	Mw/Mn
		種類	使用量 (モル%)				
実施例30	A-14	M-6/M-16	20/80	15.2/84.8	62	5,600	1.55
実施例31	A-15	M-7/M-17	20/80	14.9/85.1	63	5,400	1.52
実施例32	A-16	M-2/M-6/M-16	30/10/60	30.5/7.5/62.0	66	6,000	1.57
実施例33	A-17	M-3/M-6/M-16	30/10/60	31.2/7.2/61.6	64	6,100	1.58
合成例10	C-6	M-3/M-16	20/80	19.6/80.4	66	6,100	1.57

40

## 【 0 2 4 5 】

## &lt; フォトレジスト組成物の調製 ( 2 ) &gt;

## [ 実施例 34 ]

[ A ] 重合体としての ( A - 1 ) 100 質量部及び ( A - 14 ) 5 質量部、[ B ] 酸発生剤としての ( B - 1 ) 12 質量部、[ D ] 酸拡散制御剤としての ( D - 1 ) 1 質量部、並びに [ E ] 溶媒としての ( E - 1 ) 1 , 980 質量部、( E - 2 ) 848 質量部及び ( E - 3 ) 200 質量部を混合して均一溶液とした。この均一溶液を、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、実施例 34 のフォトレジスト組成物を

50

調製した。

【0246】

[実施例35～38]

下記表6に示す種類及び量の各成分を使用した以外は実施例34と同様に操作して、各フォトリソ組成物を調製した。

【0247】

<評価>

下記方法に従ってレジストパターンを形成し、下記評価方法に従って、フォトリソ組成物の現像欠陥抑制性を評価した。評価結果を表6に合わせて示す。

【0248】

下層反射防止膜(ARC66、日産化学製)を形成した12インチシリコンウェハ上に、フォトリソ組成物を塗布し、膜厚75nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜をArFエキシマレーザー液浸露光装置(NSR S610C、NIKON製)を用い、NA=1.3、ratio=0.812、Crosspoleの条件により、マスクパターンを介して露光した。露光後、105℃で60秒間ポストベークを行った。その後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像し、水洗、乾燥してポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、幅55nmのラインアンドスペースを形成する露光量を最適露光量とした。この最適露光量にてウェハ全面に線幅55nmのラインアンドスペースを形成し、欠陥検査用ウェハとした。なお、測長には走査型電子顕微鏡(S-9380、日立ハイテクノロジー製)を用いた。その後、欠陥検査用ウェハ上の欠陥数を、KLA-Tencor製KLA2810を用いて測定した。測定された欠陥を、レジスト由来と判断されるものと外部由来の異物とに分類した。分類後、レジスト由来と判断されるものの数(欠陥数)の合計が100個/wafer以下であった場合は「A」(良好)と、100個/waferを超えた場合は「B」(不良)とした。

【0249】

10

20

## 【 表 6 】

	[A]重合体		[B]酸発生剤		[C1]フッ素原子含有重合体		[D]酸拡散制御剤		[E]溶媒		現像欠陥
	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34	A-1/A-14	100/5	B-1	12	-	-	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	A
実施例35	A-1/A-15	100/5	B-1	12	-	-	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	A
実施例36	A-1/A-16	100/5	B-1	12	-	-	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	A
実施例37	A-1/A-17	100/5	B-1	12	-	-	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	A
実施例38	A-1	100	B-1	12	C-6	5	D-1	1	E-1/E-2/E-3	1,980/848/200	B

10

20

30

40

## 【 0 2 5 0 】

表6に示される結果から明らかなように、撥水性添加剤としての[A]重合体を含有するフォトリソ組成物は、現像欠陥抑制性に優れるといえる。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 2 5 1 】

本発明のフォトリソ組成物及びレジストパターン形成方法によれば、広いELを確保しつつ、LWRに優れるレジストパターンを形成することができる。また、[A]重合

50

体を撥水性添加剤として含有する当該フォトレジスト組成物によれば、レジストパターンにおける現像欠陥の発生を抑制することができる。本発明の重合体は、当該フォトレジスト組成物の重合体成分として好適に用いることができる。本発明の化合物は、当該重合体の原料単量体として好適に用いることができる。従って、本発明のフォトレジスト組成物、レジストパターン形成方法、重合体及び化合物は、今後さらに微細化が進行すると予想され、形成するパターンの高精度化及び歩留まりのさらなる向上が求められる半導体デバイス製造用に好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開2012-042934(JP,A)  
特開2011-043794(JP,A)  
特開2008-268743(JP,A)  
特開2008-303394(JP,A)  
特開2005-321765(JP,A)  
特開2002-003537(JP,A)  
特開2007-140188(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

CAplus/REGISTRY(STN)