

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5742563号
(P5742563)

(45) 発行日 平成27年7月1日(2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int. Cl. F I
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/004 503A
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/039 601

請求項の数 9 (全 52 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|-----------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-169681 (P2011-169681) | (73) 特許権者 | 000004178 |
| (22) 出願日 | 平成23年8月2日(2011.8.2) | | J S R株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2013-33161 (P2013-33161A) | | 東京都港区東新橋一丁目9番2号 |
| (43) 公開日 | 平成25年2月14日(2013.2.14) | (74) 代理人 | 100120329 |
| 審査請求日 | 平成26年2月5日(2014.2.5) | | 弁理士 天野 一規 |
| | | (74) 代理人 | 100159581 |
| | | | 弁理士 藤本 勝誠 |
| | | (74) 代理人 | 100155527 |
| | | | 弁理士 奥谷 優 |
| | | (74) 代理人 | 100159499 |
| | | | 弁理士 池田 義典 |
| | | (74) 代理人 | 100158540 |
| | | | 弁理士 小川 博生 |
| | | (74) 代理人 | 100150027 |
| | | | 弁理士 加藤 早苗 |

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】

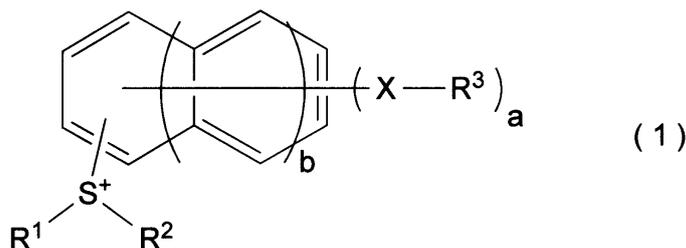
[A] 酸解離性基を含む構造単位 (I) を有する重合体、及び

[B] 下記式 (1) で表されるカチオンと、下記式 (2) で表されるアニオンとを含む酸発生剤

を含有し、

[A] 重合体 100 質量部に対する [B] 酸発生剤の含有量が 10 質量部以上 30 質量部以下であるフォトレジスト組成物。

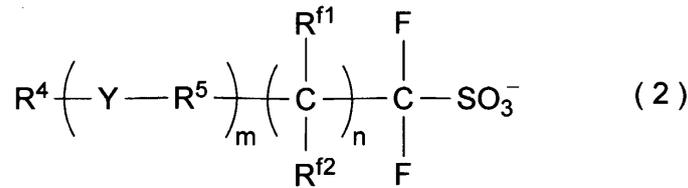
【化1】



(式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、これらが結合している硫黄原子と共に環構造を形成していてもよい。Xは、単結合

又は酸素原子である。aは、0～7の整数である。但し、R³及びXがそれぞれ複数の場合、複数のR³及びXはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。bは、0又は1である。
)

【化2】



10

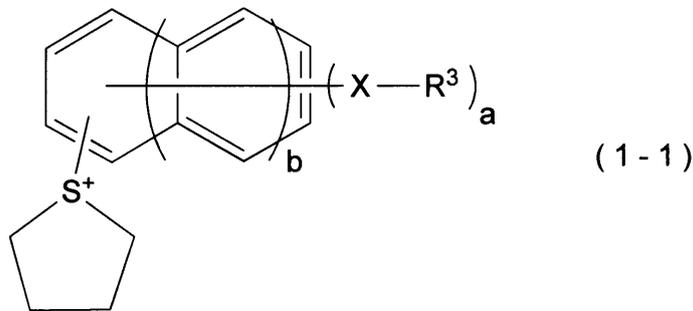
(式(2)中、R⁴は、炭素数6～15の脂環構造を有する1価の基である。Yは、ヘテロ原子を含む2価の連結基である。R⁵は、炭素数1～20の2価の炭化水素基である。R^{f1}及びR^{f2}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1～30のアルキル基又は炭素数1～30のフッ素化アルキル基である。mは、1～3の整数である。nは、0～5の整数である。但し、R⁴、Y、R⁵、R^{f1}及びR^{f2}がそれぞれ複数の場合、複数のR⁴、Y、R⁵、R^{f1}及びR^{f2}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。
)

【請求項2】

上記式(1)で表されるカチオンが、下記式(1-1)で表される請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

20

【化3】



30

(式(1-1)中、R³、X、a及びbは、上記式(1)と同義である。)

【請求項3】

上記アニオンが、アダマンタン構造及びノルボルナン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有する請求項1又は請求項2に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項4】

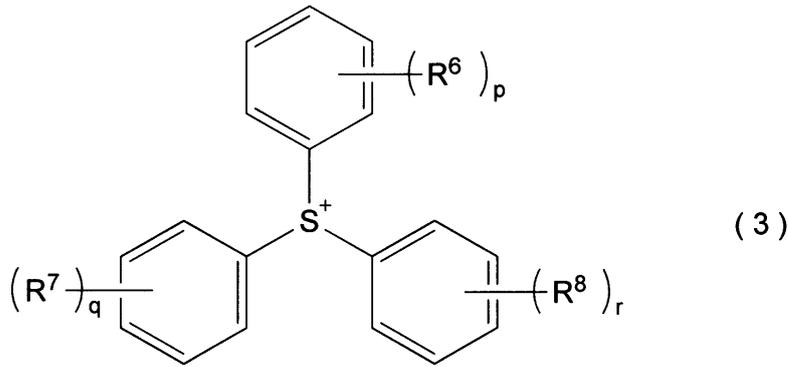
[A]重合体が、極性基を含む構造単位(II)をさらに有する請求項1、請求項2又は請求項3に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項5】

[C]下記式(3)で表されるカチオンと、炭素数6～15の脂環構造を有するアニオンとを含む酸発生剤をさらに含有する請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物。

40

【化4】



10

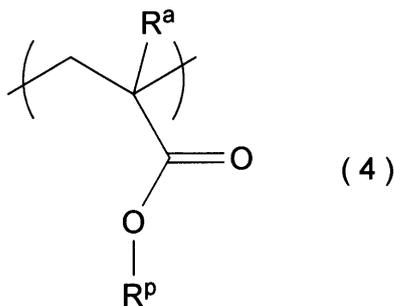
(式(3)中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、 $-S-R^A$ 、 $-OSO_2-R^B$ 又は $-SO_2-R^C$ である。 R^A 、 R^B 及び R^C は、それぞれ独立して、アルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アリール基又はアラルキル基である。但し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^A 、 R^B 及び R^C におけるアルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アリール基及びアラルキル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 p 、 q 及び r は、それぞれ独立して、0~5の整数である。 R^6 、 R^7 及び R^8 がそれぞれ複数の場合、複数の R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

20

【請求項6】

[A]重合体が下記式(4)で表される構造単位(I-1)を有し、[A]重合体を構成する全構造単位に対する構造単位(I-1)の含有割合が40モル%以上70モル%以下である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物。

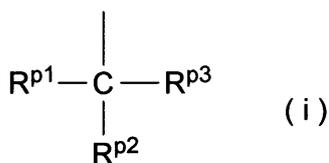
【化5】



30

(式(4)中、 R^a は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^p は、下記式(i)で表される酸解離性基である。)

【化6】



40

(式(i)中、 R^{p1} 、 R^{p2} 及び R^{p3} は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^{p2} 及び R^{p3} は互いに結合して、これらが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。)

【請求項7】

トレンチパターン形成用である請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のフォトレ

50

ジスト組成物。

【請求項 8】

(1) 請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のフォトレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程、

(2) フォトマスクを介して、上記レジスト膜を露光する工程、及び

(3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程

を有するレジストパターン形成方法。

【請求項 9】

トレンチパターンを形成する請求項 8 に記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、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関する。

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト組成物は、ArFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の露光により、露光部に酸を発生させ、この酸を触媒とする反応により、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度を変化させ、基板上にレジストパターンを形成させる（特開昭59-45439号公報参照）。

【0003】

20

かかるフォトレジスト組成物には、レジストパターン形成プロセスの安定性を確保するため、焦点深度、露光余裕等のプロセス余裕度が大きいことが求められる。それと共に、1種のフォトレジスト組成物で、例えば、密集パターン、孤立パターン等のピッチや、ラインパターン、ホールパターン、トレンチパターン等の形状が異なる種々のパターンでも、それらが混在するパターンでも正確に形成できること等適用範囲が広いことも求められる。

【0004】

しかしながら、焦点深度は、光学的要因等により、形成するレジストパターンのピッチ、サイズ、形状等によって変化する。そのため、従来のフォトレジスト組成物では、密集パターン及び孤立パターンを同時に形成する場合等において、焦点深度を共に高いレベルとすることは難しく、ひいては、プロセスの安定性を確保しつつ、種々のパターン形成に適用することが困難であるという不都合がある。また、特に孤立のトレンチパターンを形成する場合、主に光学的要因により、焦点深度や露光余裕が狭くなること等に起因して、形成されるレジストパターンが裾引き状になり、また、パターン底部に残渣が発生すること等により良好な断面形状が得られないという不都合もある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開昭59-45439号公報参照

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明はこのような状況に基づいてなされたものであり、その目的は、密集及び孤立の両トレンチパターン形成における焦点深度を共に高いレベルにすることができ、かつ断面形状が良好なレジストパターンを形成することができるフォトレジスト組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するためになされた発明は、

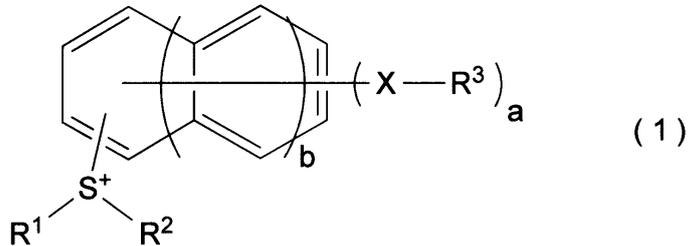
[A] 酸解離性基を含む構造単位(I)を有する重合体(以下、「[A]重合体」とも

50

いう)、及び

【B】下記式(1)で表されるカチオン(以下、「カチオン(B)」ともいう)と、炭素数6~15の脂環構造を有するアニオン(以下、「アニオン(B)」ともいう)とを含む酸発生剤(以下、「【B】酸発生剤」ともいう)を含有するフォトレジスト組成物である。

【化1】



10

(式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、これらが結合している硫黄原子と共に環構造を形成していてもよい。Xは、単結合又は酸素原子である。aは、0~7の整数である。但し、 R^3 及びXがそれぞれ複数の場合、複数の R^3 及びXはそれぞれ同一でも異なってもよい。bは、0又は1である。)

20

【0008】

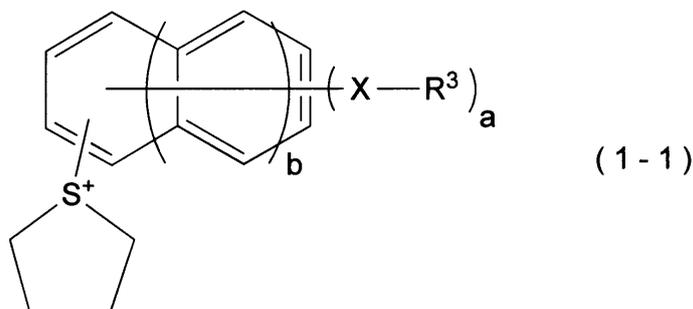
当該フォトレジスト組成物は、【A】重合体及び【B】酸発生剤を含有することで、密集及び孤立の両トレッチパターン形成における焦点深度を共に高いレベルにすることができ、かつ断面形状が良好なレジストパターンを形成することができる。当該フォトレジスト組成物が上記構成を有することで、上記効果を発揮できる理由については必ずしも明確ではないが、例えば、【B】酸発生剤のアニオンを高い脂環構造を有するアニオン(B)とすることで発生する酸の拡散長が適度になることに加えて、カチオンをカチオン(B)とすることで、【B】酸発生剤の露光光に対する透過性が高まること等が考えられる。また、【B】酸発生剤から発生する酸の拡散長が適度になること及び露光光に対する透過性が高まることに起因して、トレッチパターンの段差等における残渣の発生等が抑制され、その結果として、形成されるレジストパターンの断面形状が良好となると考えられる。

30

【0009】

上記式(1)で表されるカチオンは、下記式(1-1)で表されることが好ましい。

【化2】



40

(式(1-1)中、 R^3 、X、a及びbは、上記式(1)と同義である。)

【0010】

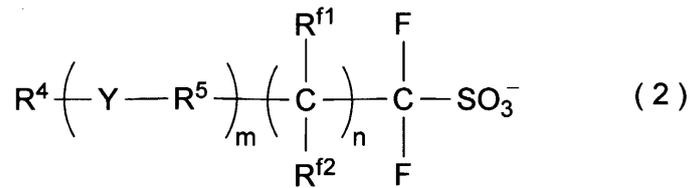
【B】酸発生剤のカチオンが上記特定構造を有することで、【B】酸発生剤の露光光の透過性を適度に高めることができるので、結果として、密集及び孤立の両トレッチパターン形成における焦点深度を共により高いレベルにすることができ、かつ断面形状がより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0011】

50

上記アニオンは、下記式(2)で表されることが好ましい。

【化3】



(式(2)中、 R^4 は、炭素数6~15の脂環構造を有する1価の基である。Yは、ヘテロ原子を含む2価の連結基である。 R^5 は、炭素数1~20の2価の炭化水素基である。 R^{f1} 及び R^{f2} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1~30のアルキル基又は炭素数1~30のフッ素化アルキル基である。mは、1~3の整数である。nは、0~5の整数である。但し、 R^4 、Y、 R^5 、 R^{f1} 及び R^{f2} がそれぞれ複数の場合、複数の R^4 、Y、 R^5 、 R^{f1} 及び R^{f2} はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。)

【0012】

[B]酸発生剤のアニオンが上記特定構造を有することで、露光により発生する酸がより高くなって、酸拡散長がより適度になると考えられ、結果として、密集及び孤立の両トレッチパターン形成における焦点深度を共にさらに高いレベルにすることができ、かつ断面形状がさらに良好なレジストパターンを形成することができる。

【0013】

上記アニオンは、アダマンタン構造及びノルボルナン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有することが好ましい。[B]酸発生剤のアニオンが上記特定の構造を有することで、発生する酸がさらに高くなると考えられ、結果として、密集及び孤立の両トレッチパターン形成における焦点深度を共にさらに高いレベルにすることができ、かつ断面形状がさらに良好なレジストパターンを形成することができる。

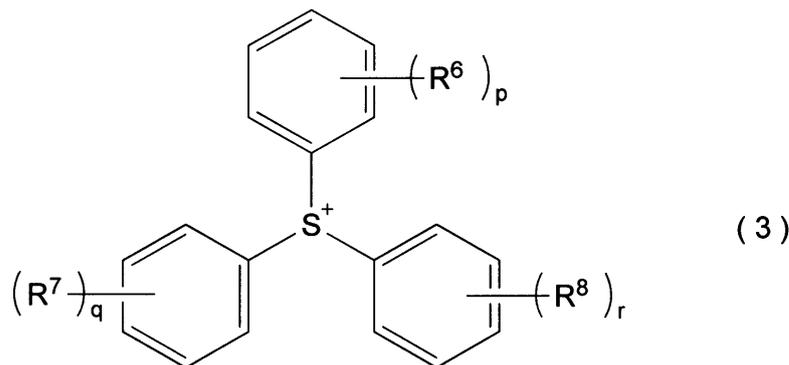
【0014】

[A]重合体は、極性基を含む構造単位(II)をさらに有することが好ましい。[A]重合体が構造単位(II)をさらに有することで、下地との密着性が向上すると考えられ、[B]酸発生剤の上記特性による効果も相まり、結果として、密集及び孤立の両トレッチパターン形成における焦点深度を共にさらに高いレベルにすることができ、かつ断面形状がさらに良好なレジストパターンを形成することができる。

【0015】

[C]下記式(3)で表されるカチオン(以下、「カチオン(C)」ともいう)と、炭素数6~15の脂環構造を有するアニオン(以下、「アニオン(C)」ともいう)とを含む酸発生剤(以下、「[C]酸発生剤」ともいう)をさらに含有することが好ましい。

【化4】



(式(3)中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、ヒドロキシル基、ハロゲン原

10

20

30

40

50

子、アルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、 $-S-R^A$ 、 $-OSO_2-R^B$ 又は $-SO_2-R^C$ である。R^A、R^B及びR^Cは、それぞれ独立して、アルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アリール基又はアラルキル基である。但し、R⁶、R⁷、R⁸、R^A、R^B及びR^Cにおけるアルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アリー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。p、q及びrは、それぞれ独立して、0～5の整数である。R⁶、R⁷及びR⁸がそれぞれ複数の場合、複数のR⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0016】

当該フォトレジスト組成物は、[B]酸発生剤に加えて、[C]酸発生剤をさらに有することで、密集及び孤立の両トレンチパターンにおける焦点深度をよりバランスよく向上させることができる。

10

【0017】

本発明のレジストパターン形成方法は、

- (1) 当該フォトレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程、
- (2) フォトマスクを介して、上記レジスト膜を露光する工程、及び
- (3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程

を有する。

【0018】

当該レジストパターン形成方法によれば、上記性能を有する当該フォトレジスト組成物を用いているので、密集及び孤立のいずれのトレンチパターン形成においても広い焦点深度でパターンを形成することができ、かつ断面形状が良好なレジストパターンを形成することができる。

20

【0019】

従って、当該レジストパターン形成方法は、トレンチパターンを形成するのに好適であり、密集及び孤立のいずれのトレンチパターン形成においても、広い焦点深度でレジストパターンを形成することができる。

【発明の効果】

【0020】

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、密集及び孤立の両トレンチパターン形成における焦点深度を共に高いレベルとすることができ、かつ良好な断面形状のレジストパターンを形成することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0021】

<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]重合体及び[B]酸発生剤を含有する。また、当該フォトレジスト組成物は、好適成分として、[C]酸発生剤及び[D]酸拡散制御剤を含有してもよい。さらに、当該フォトレジスト組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、[E]含フッ素原子含有重合体等の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

【0022】

<[A]重合体>

[A]重合体は、酸解離性基を含む構造単位(I)を有する重合体である。当該フォトレジスト組成物は、構造単位(I)中の酸解離性基が、後述する[B]酸発生剤から発生した酸の作用により解離することにより、[A]重合体がアルカリ現像液に可溶となることにより、レジストパターンを形成することができる。「酸解離性基」とは、例えばカルボキシル基、ヒドロキシル基等の極性基の水素原子を置換する基であって、酸の存在下で解離する基をいう。

【0023】

[A]重合体は、構造単位(I)以外にも、極性基を含む構造単位(II)、ラクトン

50

基及び環状カーボネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する構造単位(III)等を有することが好ましい。[A]重合体は、これらの構造単位をそれぞれ1種単独で又は2種以上を有していてもよい。

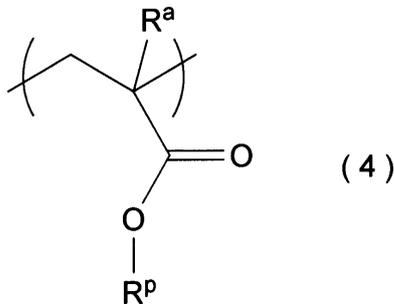
【0024】

[構造単位(I)]

構造単位(I)は、酸解離性基を含む構造単位である。構造単位(I)としては、酸解離性基を含む限り、特に限定されないが、例えば、下記式(4)で表される構造単位(I-1)等が挙げられる。

【0025】

【化5】



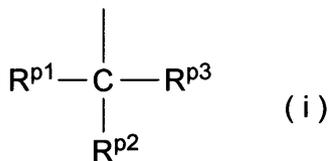
10

【0026】

上記式(4)中、R^aは、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R^pは、下記式(i)で表される酸解離性基である。

【0027】

【化6】



20

30

【0028】

上記式(i)中、R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、R^{p2}及びR^{p3}は互いに結合して、これらが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。

【0029】

R^a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、メチル基が好ましい。

【0030】

上記R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}で表される炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。これらの中で、メチル基、エチル基、i-プロピル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

40

【0031】

上記R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}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、シクロオクチル基等の単環の脂環式炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等の多環の脂環式炭化水素基等が挙げられる。これらの中で、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基が好ましく、シクロヘキシル基、アダマンチル基がより好ましい。

50

【 0 0 3 2 】

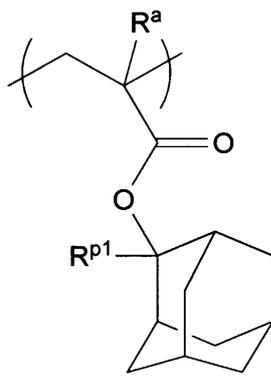
上記 R^{p2} 及び R^{p3} が互いに結合してこれらが結合している炭素原子と共に形成する炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロオクタンジイル基等の単環の脂環式炭化水素基；ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の多環の脂環式炭化水素基等が挙げられる。これらの中でも、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基が好ましく、シクロペンタンジイル基がより好ましい。

【 0 0 3 3 】

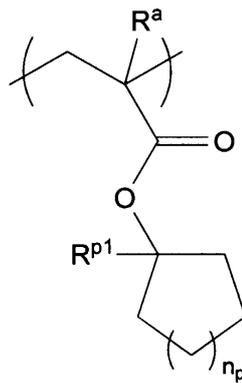
構造単位 (I - 1) としては、例えば、下記式 (4 - 1) ~ (4 - 4) で表される構造単位等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

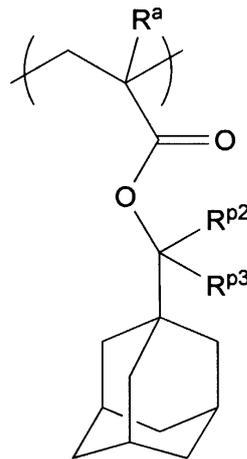
【 化 7 】



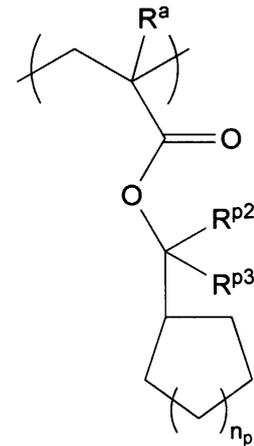
(4 - 1)



(4 - 2)



(4 - 3)



(4 - 4)

【 0 0 3 5 】

上記式 (4 - 1) ~ (4 - 4) 中、 R^a は、上記式 (4) と同義である。 R^{p1} 、 R^{p2} 及び R^{p3} は、上記式 (i) と同義である。

【 0 0 3 6 】

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

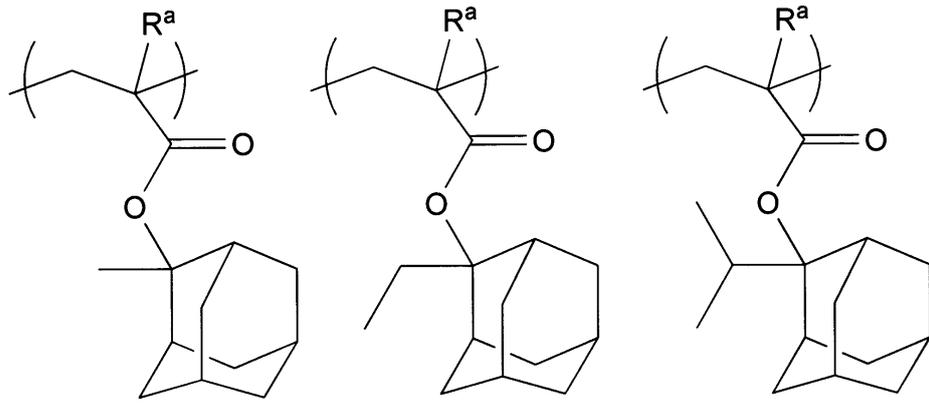
【 0 0 3 7 】

10

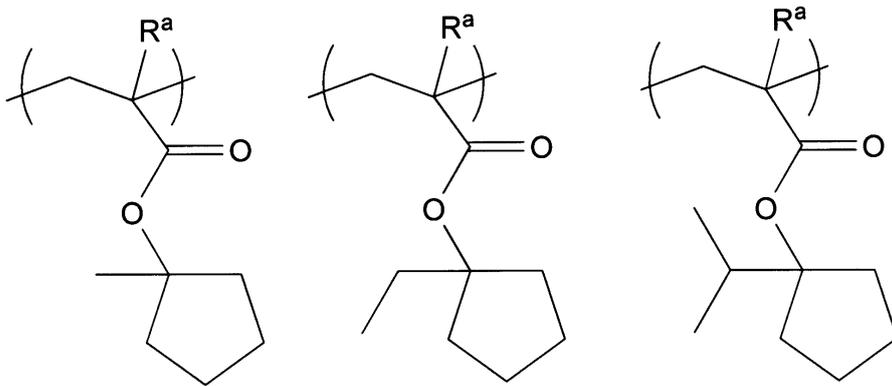
20

30

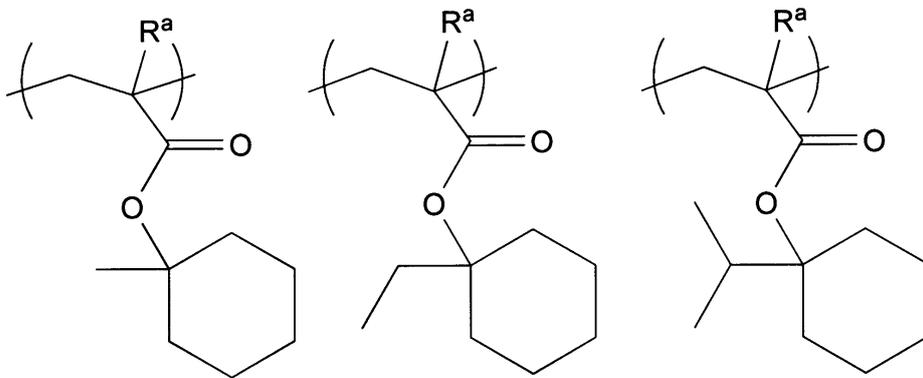
【化 8】



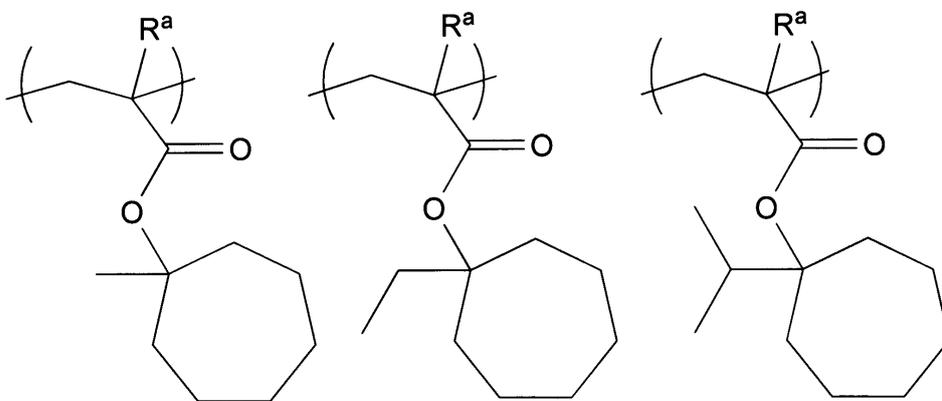
10



20



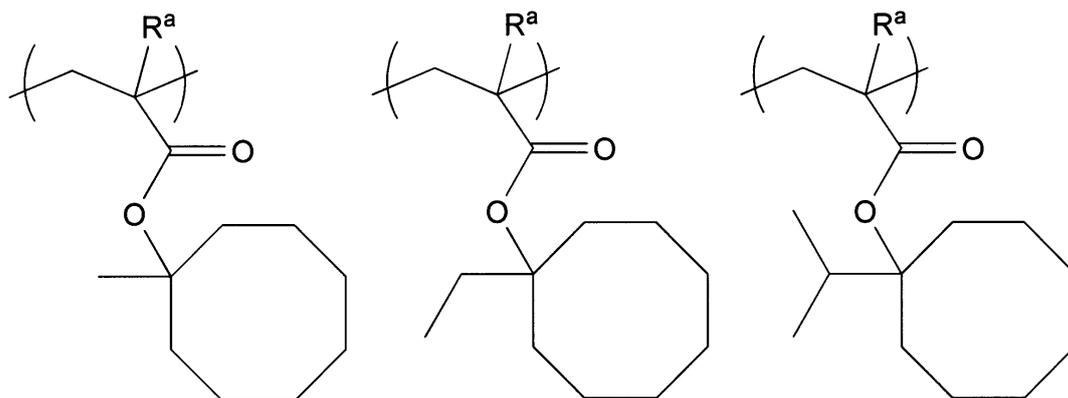
30



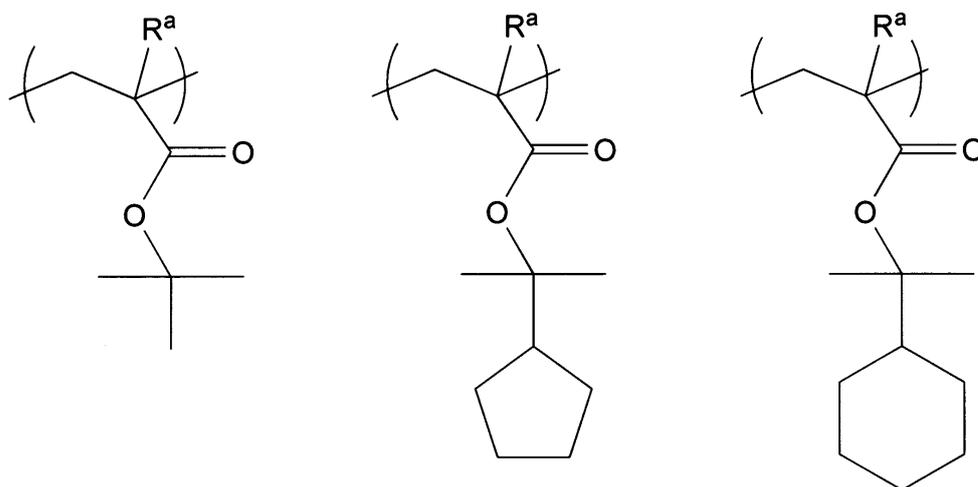
40

【 0 0 3 8 】

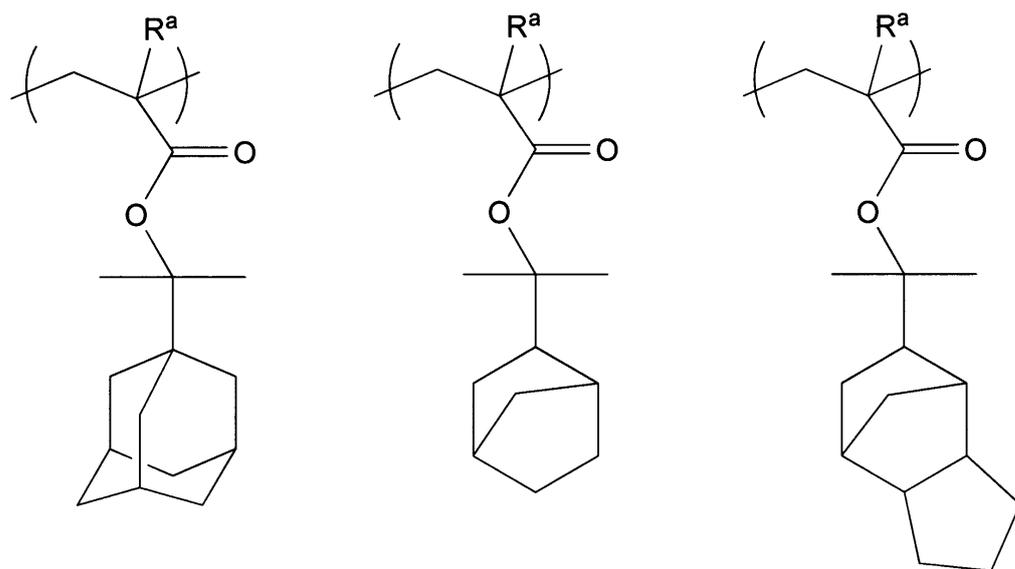
【化9】



10



20



30

40

【0039】

上記式中、 R^a は、上記式(4)と同義である。

【0040】

これらの中で、上記式(4-1)で表される構造単位、上記式(4-2)で表される構造単位が好ましく、上記式(4-2)で表される構造単位がより好ましく、1-メチルシクロペンチル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がさらに好ましい。

【0041】

構造単位(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、20~80モル%が好ましく、40~70モル%がより好ましく、40~60モル%がさら

50

に好ましい。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パターン形成性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、形成されるレジストパターンの密着性が低下する場合がある。

【 0 0 4 2 】

[構造単位 (I I)]

構造単位 (I I) は、極性基を含む構造単位である。極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシル基等が挙げられ、これらの中でも水酸基が好ましい。[A] 重合体が構造単位 (I) に加えて構造単位 (I I) をさらに有することで、下地との密着性向上等が考えられ、その結果、当該フォトレジスト組成物は、密集及び孤立のトレんチパターン形成における焦点深度を共にさらに高いレベルとすることができる。

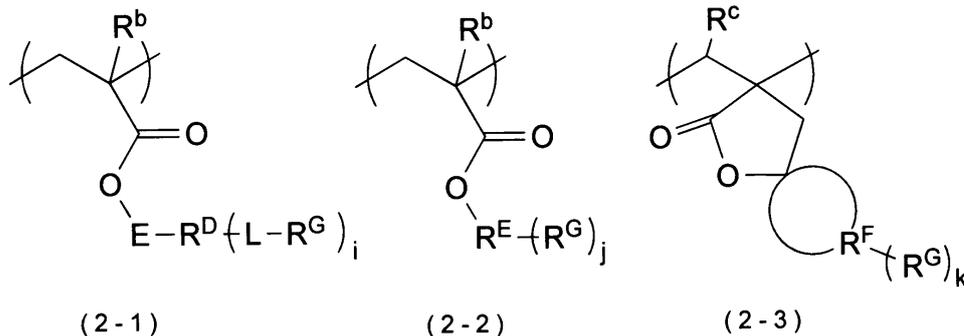
10

【 0 0 4 3 】

構造単位 (I I) としては、極性基を含む限り、特に限定されないが、例えば下記式 (2 - 1) ~ (2 - 3) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (I I - 1) ~ (I I - 3) 」ともいう) 等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

【 化 1 0 】



20

【 0 0 4 5 】

上記式 (2 - 1) ~ (2 - 3) 中、 R^G は、それぞれ独立して、水酸基、シアノ基又はカルボキシル基である。 R^G が複数の場合、複数の R^G は同一でも異なっていてもよい。

上記式 (2 - 1) 及び (2 - 2) 中、 R^b は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

30

上記式 (2 - 1) 中、E は、2 価の酸解離性基である。 R^D は、($i + 1$) 価の脂環式炭化水素基である。L は、2 価の炭化水素基である。i は、1 ~ 3 の整数である。L が複数の場合、複数の L は同一でも異なっていてもよい。

上記式 (2 - 2) 中、 R^E は、($j + 1$) 価の脂環式炭化水素基である。j は、1 ~ 3 の整数である。

上記式 (2 - 3) 中、 R^c は、水素原子又はメチル基である。 R^F は、ラクトン環を構成する炭素原子と共に環状構造を形成する ($k + 2$) 価の基である。k は 1 ~ 3 の整数である。

【 0 0 4 6 】

上記 R^G としては、水酸基が特に好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

上記 R^b としては、構造単位 (I I - 1) 又は (I I - 2) を与える単量体の共重合性の観点から、メチル基が好ましい。

【 0 0 4 8 】

上記 E で表される 2 価の酸解離性基は、結合するエステル基との間の酸素 - 炭素結合が酸により開裂する基である。このような基としては、例えば、2, 2 - プロパンジイル基、2, 2 - ブタンジイル基、2, 3 - ブタンジイル基等が挙げられる。これらの中でも、2, 2 - プロパンジイル基が好ましい。

【 0 0 4 9 】

50

上記 R^D で表される (i + 1) 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、
2 価 (i が 1) の脂環式炭化水素基として、1, 3 - アダマンタンジイル基、1, 2 - アダマンタンジイル基、2, 5 - ノルボルナンジイル基、1, 4 - シクロヘキサジイル基等が挙げられ、

3 価 (i が 2) の脂環式炭化水素基として、1, 3, 5 - アダマンタントリイル基、1, 2, 3 - アダマンタントリイル基、2, 3, 5 - ノルボルナントリイル基、1, 3, 4 - シクロヘキサントリイル基等が挙げられる。

これらの中で、1, 3 - アダマンタンジイル基、1, 3, 5 - アダマンタントリイル基が好ましく、1, 3 - アダマンタンジイル基がより好ましい。

【 0 0 5 0 】

10

上記 L で表される 2 価の炭化水素基としては、例えば、
2, 2 - プロパンジイル基、2, 2 - ブタンジイル基、2, 3 - ブタンジイル基等のアルカンジイル基；

1, 2 - シクロペンタンジイル基、1, 2 - シクロヘキサジイル基等のシクロアルカンジイル基等が挙げられる。

これらの中で、アルカンジイル基が好ましく、2, 2 - プロパンジイル基がより好ましい。

【 0 0 5 1 】

i としては、1 又は 2 が好ましく、1 がより好ましい。

【 0 0 5 2 】

20

上記 R^E で表される (j + 1) 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、上記 R^D で表される (i + 1) 価の脂環式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。

【 0 0 5 3 】

j としては、1 又 2 が好ましく、1 がさらに好ましい。

【 0 0 5 4 】

上記 R^C としては、構造単位 (I I) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子が好ましい。

【 0 0 5 5 】

上記 R^F で表される (k + 2) 価の基がラクトン環を構成する炭素原子と共に形成する環状構造としては、例えば、シクロペンタン構造、シクロヘキサジイル構造等の単環構造；ノルボルナン構造、アダマンタン構造等の多環構造等が挙げられる。これらの中で、シクロヘキサジイル構造、アダマンタン構造が好ましく、シクロヘキサジイル構造がより好ましい。

30

【 0 0 5 6 】

上記 k としては、1 又は 2 が好ましく、1 がより好ましい。

【 0 0 5 7 】

構造単位 (I I) としては、下記式で表される構造単位が好ましい。

【 0 0 5 8 】

- 3) が好ましく、2 - (3 - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) アダマンチル) - 2 - プロピル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、8 - ヒドロキシ - 3 - メチレン - 1 - オキサスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オンに由来する構造単位がより好ましい。

【 0 0 6 1 】

構造単位 (I I) の含有割合としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、30 モル % 以下が好ましく、1 ~ 20 モル % がより好ましく、2 ~ 15 モル % がさらに好ましい。構造単位 (I I) の含有割合が上記上限を超えると、現像前後のコントラストが減少するため、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。

【 0 0 6 2 】

[構造単位 (I I I)]

構造単位 (I I I) は、ラクトン基及び環状カーボネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を含む構造単位である。[A] 重合体が構造単位 (I I I) を有することで、当該フォトレジスト組成物から形成されるレジスト膜との密着性等、レジスト基本特性をより向上させることができる。また、レジスト膜の現像液への可溶性を高めることができる。ここで、ラクトン基とは、 $-O-C(O)-$ で表される結合を含むひとつの環 (ラクトン環) を含有する環式基を示す。また、環状カーボネート基とは、 $-O-C(O)-O-$ で表される結合を含むひとつの環 (環状カーボネート環) を含有する環式基を示す。ラクトン環又は環状カーボネート環を1つめの環として数え、ラクトン環又は環状カーボネート環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

【 0 0 6 3 】

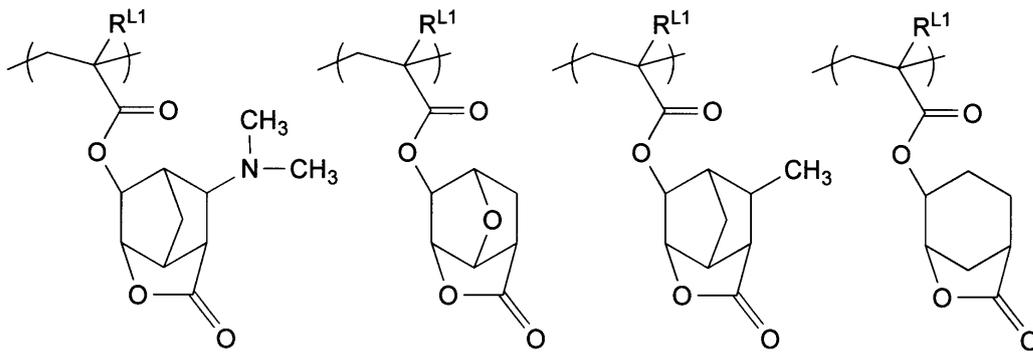
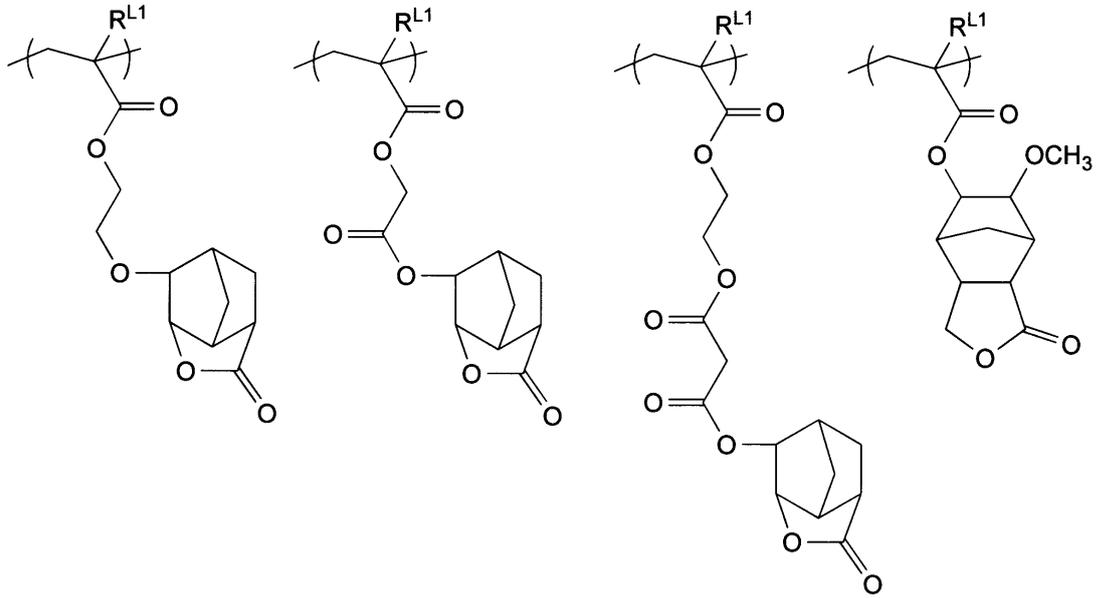
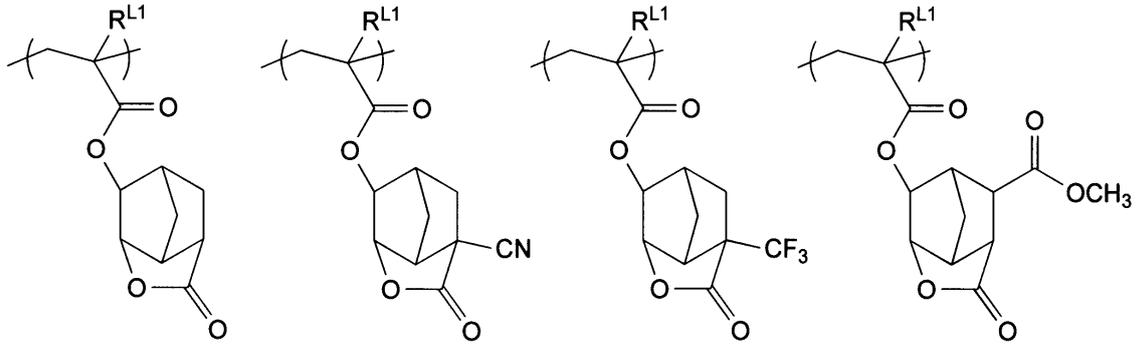
上記ラクトン基を有する構造単位としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

10

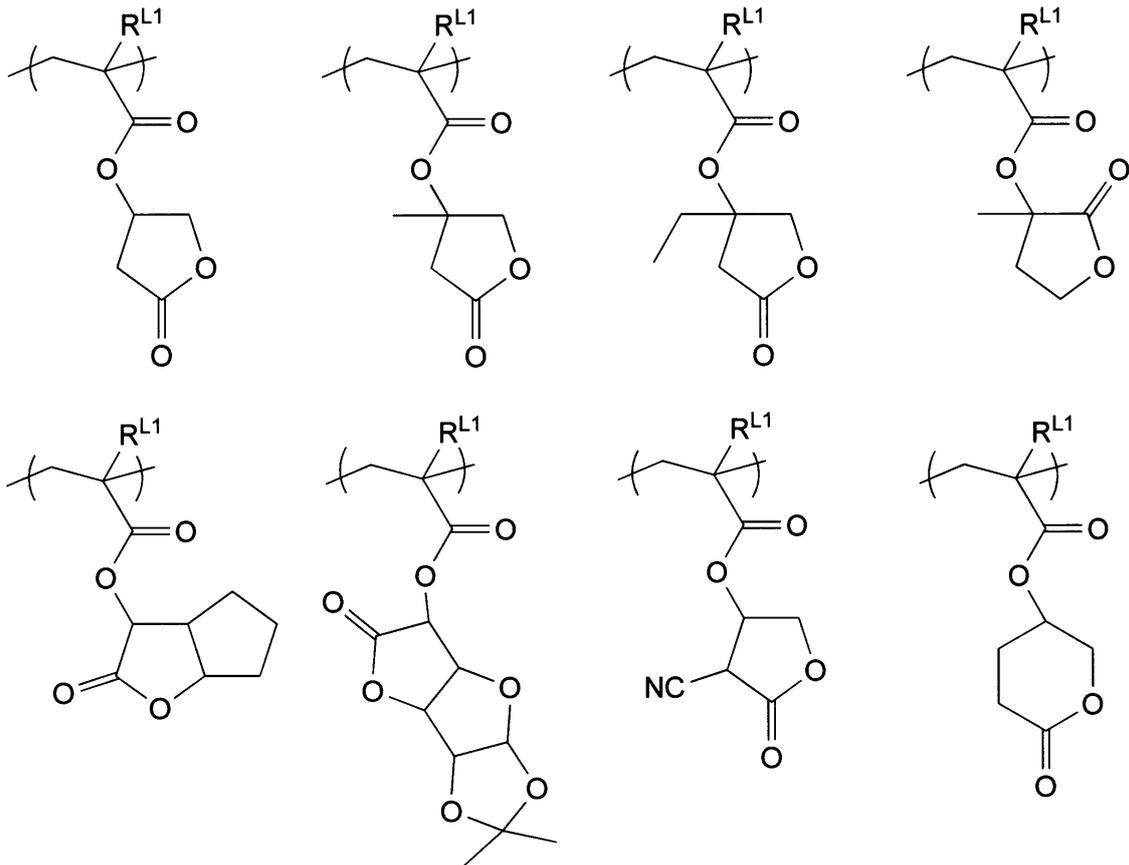
20

【化 1 2】



【 0 0 6 5 】

【化 1 3】



10

20

【0066】

上記式中、 R^{L1} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0067】

上記 R^{L1} 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、メチル基が好ましい。

30

【0068】

ラクトン基を含む構造単位 (III) としては、これらの中でも、ノルボルナンラクトン基を含む構造単位、ブチロラクトン基を含む構造単位が好ましく、ノルボルナンラクトニル(メタ)アクリレート、ブチロラクトニル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がより好ましく、ノルボルナンラクトニル(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。

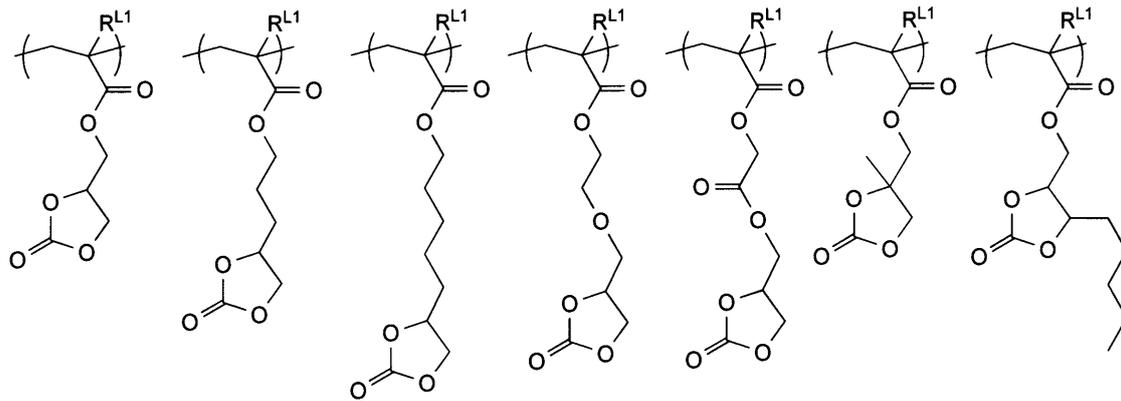
【0069】

上記環状カーボネート基を有する構造単位としては、例えば下記式で表される構造単位等が挙げられる。

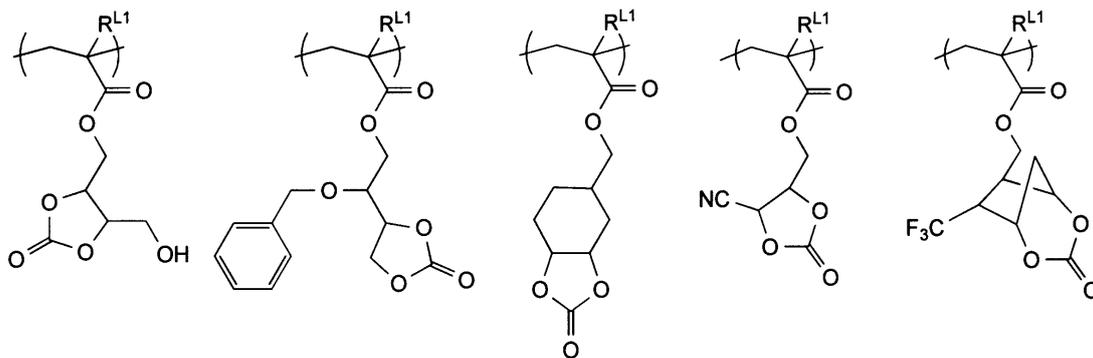
40

【0070】

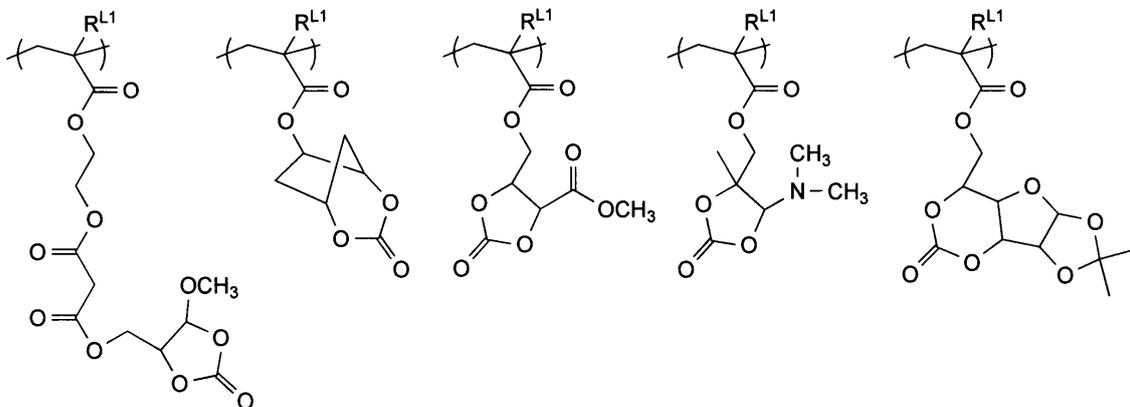
【化14】



10



20



30

【0071】

上記式中、R^{L1}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0072】

上記R^{L1}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、メチル基が好ましい。

40

【0073】

環状カーボネート基を含む構造単位(III)としては、これらの中でも、エチレンカーボネート環を有する構造単位が好ましく、1,2-プロピレンカーボネート(メタ)アクリレートに由来する構造単位がより好ましい。

【0074】

構造単位(III)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、70モル%以下が好ましく、10~65モル%がより好ましく、20~60モル%がさらに好ましい。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。

【0075】

50

[その他の構造単位]

[A] 重合体は、上記構造単位 (I) ~ (I I I) 以外にも、その他の構造単位を含有してもよい。上記その他の構造単位としては、例えば、非酸解離性の脂環式炭化水素基を含む構造単位、ヒドロキシル基以外の極性基を有する構造単位等が挙げられる。その他の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、通常 30 モル% 以下であり、20 モル% 以下が好ましい。

【 0076 】

当該フォトレジスト組成物における [A] 重合体の含有量としては、全固形分に対して通常 70 質量% 以上であり、75 質量% 以上がより好ましい。[A] 重合体の含有量が上記下限より小さいと、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。なお、当該フォトレジスト組成物は [A] 重合体を 1 種又は 2 種以上含有していてもよい。

10

【 0077 】

< [A] 重合体の合成方法 >

[A] 重合体は、例えば、各構造単位を与える単体を、ラジカル重合開始剤を用い、適当な溶媒中で重合することにより合成できる。

【 0078 】

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 (A I B N)、2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2 - シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2, 2' - アゾビスイソブチレート等のアゾ系ラジカル開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の過酸化系ラジカル開始剤等が挙げられる。これらの中で、A I B N、ジメチル 2, 2' - アゾビスイソブチレートが好ましく、A I B N がより好ましい。これらのラジカル開始剤は 1 種単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

20

【 0079 】

上記重合に使用される溶媒としては、例えば

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

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

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；

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、メチルエチルケトン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ヘプタノン等のケトン類；

テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；

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

40

【 0080 】

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

【 0081 】

[A] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (M w) は特に限定されないが、1,000 以上 500,000 以下が好ましく、2,000 以上 400,000 以下がより好ましく、3,000 以上 300,000 以下がさらに好ましい。[A] 重合体の M w が上記下限未満だと、得られるレ

50

ジスト膜の耐熱性が低下するおそれがある。逆に、[A] 重合体の M_w が 500,000 を超えると、レジスト膜の現像性が低下するおそれがある。

【 0082 】

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

【 0083 】

本明細書における重合体の M_w 及び M_n は、以下の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定される値である。

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

カラム温度: 40

溶出溶媒: テトラヒドロフラン (和光純薬工業製)

流速: 1.0 mL / 分

試料濃度: 1.0 質量%

試料注入量: 100 μ L

検出器: 示差屈折計

標準物質: 単分散ポリスチレン

【 0084 】

< [B] 酸発生剤 >

[B] 酸発生剤は、カチオン (B) と、アニオン (B) とを含む酸発生剤である。当該フォトレジスト組成物は、[A] 重合体に加えて [B] 酸発生剤を含有することで、密集及び孤立の両トレンチパターン形成における焦点深度を共に高いレベルにすることができ、かつ断面形状が良好なレジストパターンを形成することができる。当該フォトレジスト組成物が [B] 酸発生剤を含有することで、上記効果を奏する理由は必ずしも明確ではないが、例えば、[B] 酸発生剤のアニオンを嵩高い脂環構造を有するアニオン (B) とすることで発生する酸の拡散長が適度になることに加えて、カチオンをカチオン (B) とすることで、[B] 酸発生剤の露光光に対する透過性が高まること等が考えられる。また、焦点深度が向上することに起因して、トレンチパターンの段差等における残渣の発生が抑制され、その結果として、形成されるレジストパターンの断面形状が良好となると考えられる。

【 0085 】

[カチオン (B)]

カチオン (B) は、上記式 (1) で表されるカチオンである。

【 0086 】

上記式 (1) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、これらが結合している硫黄原子と共に環構造を形成していてもよい。X は、単結合又は酸素原子である。a は、0 ~ 7 の整数である。但し、 R^3 及び X がそれぞれ複数の場合、複数の R^3 及び X はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。b は、0 又は 1 である。

【 0087 】

上記 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

【 0088 】

上記 R^1 、 R^2 及び R^3 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、シクロオクチル基等の単環の脂環式炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

【0089】

上記 R^1 と R^2 とが互いに結合して、これらが結合している硫黄原子と共に形成する環構造としては、例えばチアシクロプロパン構造、チアシクロブタン構造、チアシクロペンタン構造、チアシクロヘキサン構造、チアトリシクロデカン構造等が挙げられる。これらの中で、チアシクロペンタン構造、チアシクロヘキサン構造が好ましく、チアシクロペンタン構造がより好ましい。

【0090】

Xとしては、焦点深度をより高いレベルにする観点から、bが0の場合は単結合が好ましく、bが1の場合は酸素原子が好ましい。

【0091】

aとしては0～3の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、1がさらに好ましい。

【0092】

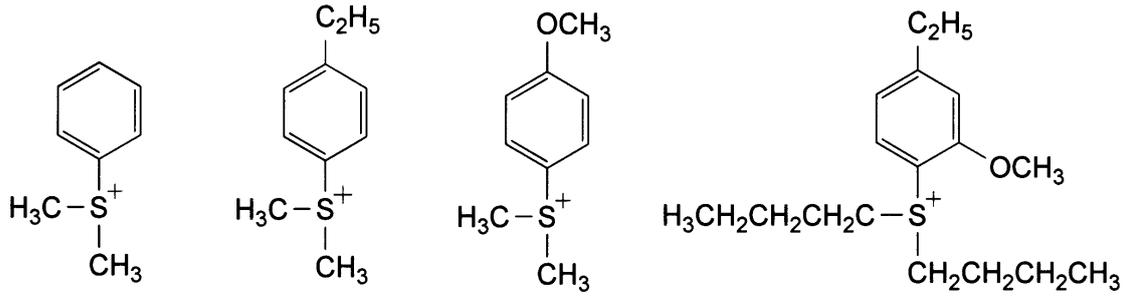
bとしては、密集及び孤立トレンチパターンにおける焦点深度を共により高いレベルにする観点からは、0が好ましい。bが1の場合、カチオン(B)のナフタレン環の1位に硫黄原子が結合していることが好ましい。

【0093】

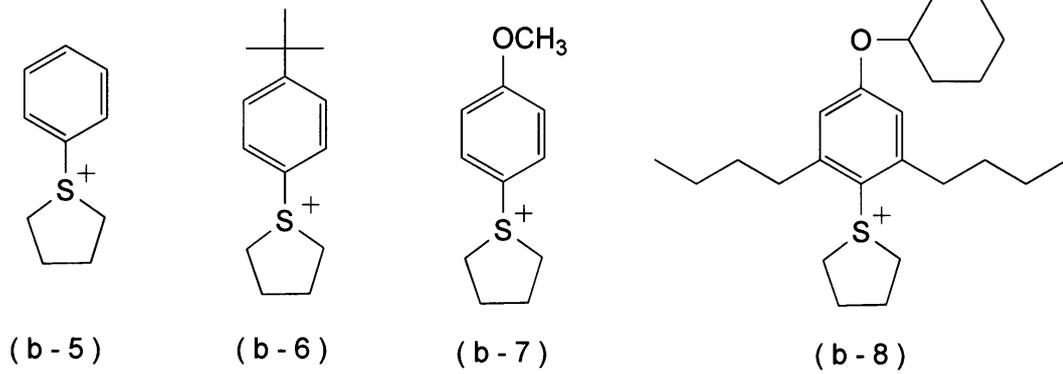
カチオン(B)としては、下記式(b-1)～(b-22)で表されるカチオン等が挙げられる。

【0094】

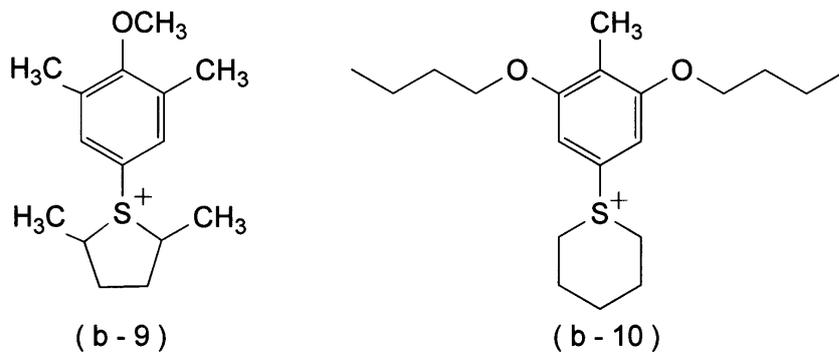
【化 1 5】



10



20



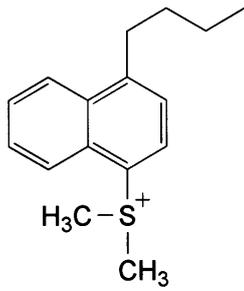
30

【 0 0 9 5 】

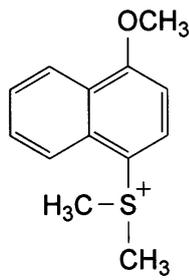
【化 1 6】



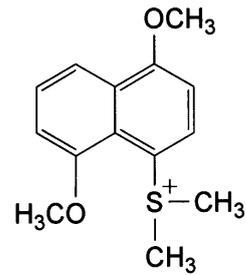
(b-11)



(b-12)

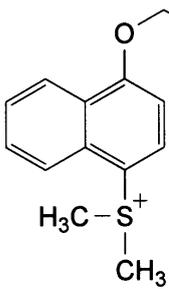


(b-13)

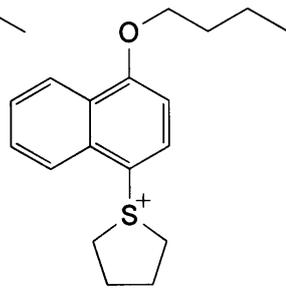


(b-14)

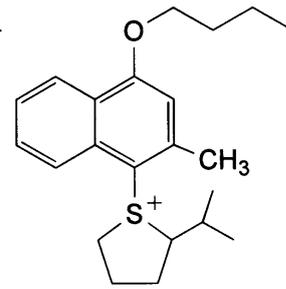
10



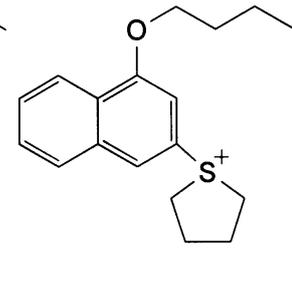
(b-15)



(b-16)

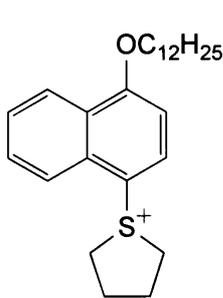


(b-17)

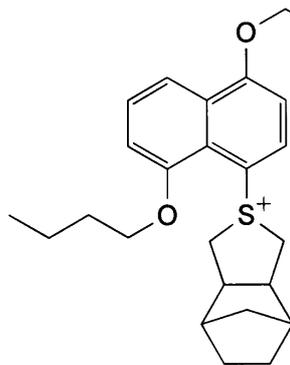


(b-18)

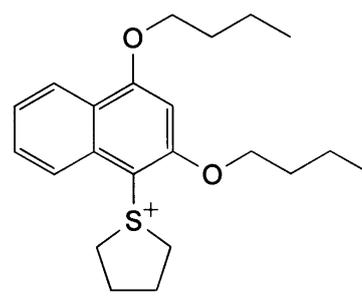
20



(b-19)

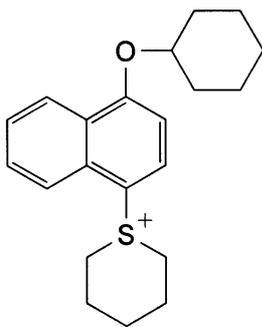


(b-20)



(b-21)

30



(b-22)

40

【0096】

カチオン(B)としては、上記式(1-1)で表されるカチオンが好ましい。カチオン(B)を上記式(1-1)で表されるカチオンとすることで、[B]酸発生剤の露光光の透過性が向上すると考えられ、結果として、密集及び孤立のトレッチパターン形成におけ

50

る焦点深度を共に高いレベルにすることができ、かつ断面形状がより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0097】

上記式(1-1)中、 R^3 、 X 、 a 及び b は、上記式(1)と同義である。

【0098】

カチオン(B)としては、上記式(b-1)~(b-22)の中でも、(b-5)~(b-8)、(b-16)、(b-18)、(b-19)、(b-21)でそれぞれ表されるカチオンが好ましく、(b-6)で表されるカチオン、(b-16)で表されるカチオンがより好ましく、(b-8)で表されるカチオンがさらに好ましい。

【0099】

[アニオン(B)]

アニオン(B)は、炭素数6~15の脂環構造を有するアニオンである。炭素数6~15の脂環構造とは、炭素数6~15の脂環式炭化水素が有する炭素骨格を含む構造を意味する。

【0100】

上記アニオンが有する炭素数6~15の脂環構造としては、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造、シクロノナン構造、シクロデカン構造、シクロドデカン構造等の単環の脂環構造；ノルボルナン構造、アダマンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等の多環の脂環構造等が挙げられる。これらの中でも、シクロヘキサン構造、ノルボルナン構造、アダマンタン構造が好ましく、ノルボルナン構造、アダマンタン構造がより好ましい。アニオン(B)がノルボルナン構造及び/又はアダマンタン構造を有することで、発生する酸がさらに嵩高くなると考えられ、結果として、密集及び孤立のトレンチパターン形成における焦点深度を共にさらに高いレベルにすることができ、かつ断面形状がさらに良好なレジストパターンを形成することができる。

【0101】

アニオン(B)としては、上記式(2)で表されるアニオンが好ましい。アニオン(B)を上記式(2)で表されるアニオンとすることで、露光により発生する酸がより嵩高くなって、酸拡散長がより適度になると考えられ、結果として、密集及び孤立のトレンチパターン形成における焦点深度を共にさらに高いレベルにすることができ、かつ断面形状がさらに良好なレジストパターンを形成することができる。

【0102】

上記式(2)中、 R^4 は、炭素数6~15の脂環構造を有する1価の基である。Yは、ヘテロ原子を含む2価の連結基である。 R^5 は、炭素数1~20の2価の炭化水素基である。 R^{f1} 及び R^{f2} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1~30のアルキル基又は炭素数1~30のフッ素化アルキル基である。mは、1~3の整数である。nは、0~5の整数である。但し、 R^4 、Y、 R^5 、 R^{f1} 及び R^{f2} がそれぞれ複数の場合、複数の R^4 、Y、 R^5 、 R^{f1} 及び R^{f2} はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

【0103】

上記 R^4 で表される炭素数6~15の脂環構造を有する1価の基としては、例えば、単環の脂環構造を有する基として、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基等の単環の脂環式炭化水素基；7-オキサノルボルニル基、7-アザノルボルニル基、シクロヘキサンラクトニル基等のヘテロ原子を有し単環の脂環構造を有する基等が挙げられる。

また、多環の脂環構造を有する基として、

ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環の脂環式炭化水素基；ノルボルナンラクトニル基、アダマンタンラクトニル基等のヘテロ原子を有し多環の脂環構造を有する基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

これらの中で、多環の脂環構造を有する基が好ましく、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルボルナンラクトニル基がより好ましく、アダマンチル基、ノルボルナンラクトニル基がさらに好ましい。

【 0 1 0 4 】

上記 Y で表されるヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、例えば、カルボニル基、エステル基、エーテル基、カーボネート基、イミノ基、アミド基、カーバメート基、スルフィド基、チオカルボニル基、チオエステル基、チオカーボネート基、チオアミド基、チオカーバメート基等が挙げられる。これらの中で、カルボニル基、エステル基、エーテル基、カーボネート基が好ましく、カルボニル基、エステル基がより好ましく、エステル基がさらに好ましい。

10

【 0 1 0 5 】

上記 R⁵ で表される炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の鎖状炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【 0 1 0 6 】

上記炭素数 1 ~ 20 の 2 価の鎖状炭化水素基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基等が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

上記炭素数 3 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロパンジイル基、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等が挙げられる。

20

【 0 1 0 8 】

上記炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニレン基、ベンジレン基、フェネチレン基、フェニレンプロピレン基、ナフチレン基、ナフチレンメチレン基等が挙げられる。

【 0 1 0 9 】

上記 R⁵ としては、これらの中でも、2 価の鎖状炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基が好ましく、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基がより好ましく、エタンジイル基、プロパンジイル基、シクロヘキサンジイル基がさらに好ましい。

30

【 0 1 1 0 】

上記 R^{f 1} 及び R^{f 2} で表される炭素数 1 ~ 30 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、sec - プロピル基、t - プロピル基、n - ヘキシル基、n - デシル基等が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

上記 R^{f 1} 及び R^{f 2} で表される炭素数 1 ~ 30 のフッ素化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、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、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、パーフルオロ - n - プロピル基、ヘキサフルオロ - i - プロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基等が挙げられる。

40

【 0 1 1 2 】

上記 R^{f 1} 及び R^{f 2} としては、これらの中でも、フッ素原子、炭素数 1 ~ 30 のフッ素化アルキル基が好ましく、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のパーフルオロアルキル基がより好ましく、フッ素原子、トリフルオロメチル基がさらに好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

【 0 1 1 3 】

n としては、当該フォトレジスト組成物の焦点深度が向上する観点から、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 又は 1 がさらに好ましく、1 が特に好まし

50

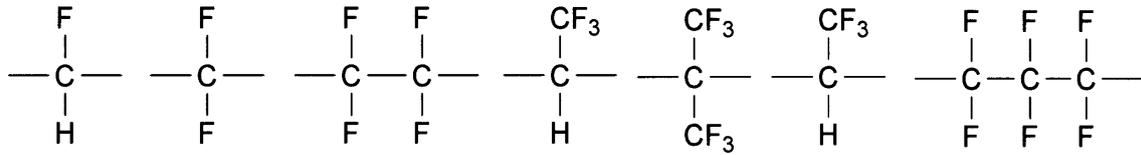
い。

【0114】

上記式(1)における $(-C(R^{f1})(R^{f2})-)_n$ で表される基としては、例えば、下記式で表される基等が挙げられる。

【0115】

【化17】



10

【0116】

これらの中で、[B]発生剤から生じる酸の強度が高まると共に、この酸の拡散長がより適度になって、当該フォトレジスト組成物の焦点深度がより広がる観点から、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、トリフルオロメチルメチレン基、ヘキサフルオロプロピレン基が好ましく、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基がより好ましい。

【0117】

mとしては、1又は2が好ましい。

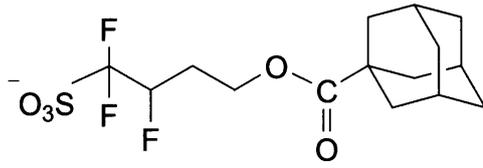
【0118】

アニオン(B)としては、例えば、下記式(a-1)~(a-10)で表されるアニオン等が挙げられる。

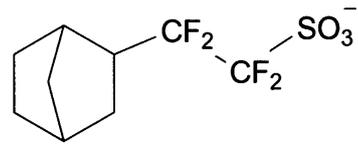
【0119】

20

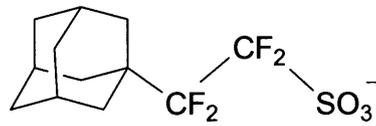
【化18】



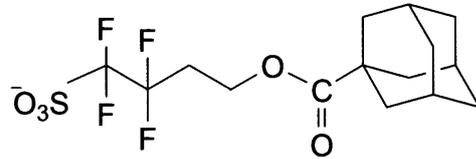
(a-1)



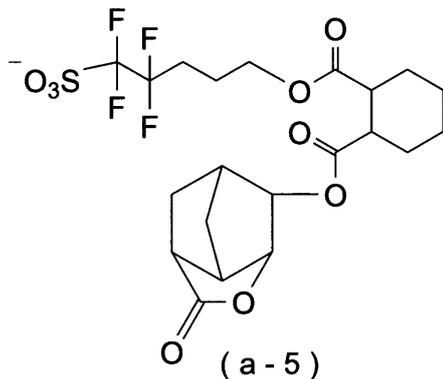
(a-2)



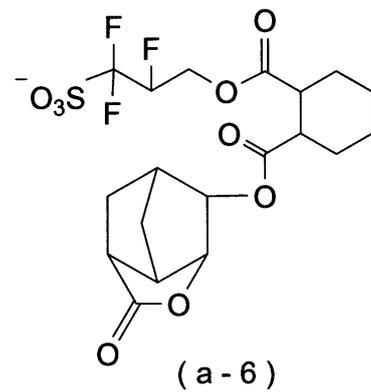
(a-3)



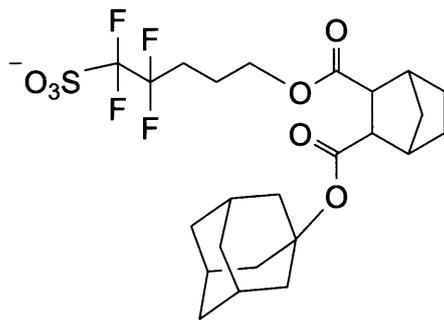
(a-4)



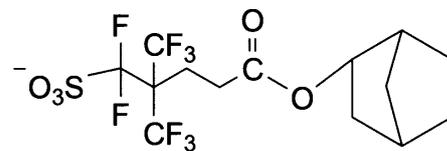
(a-5)



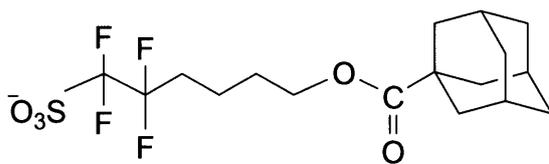
(a-6)



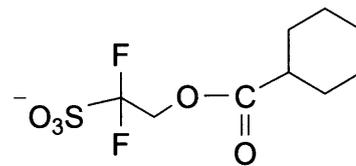
(a-7)



(a-8)



(a-9)



(a-10)

【0120】

これらの中でも、当該フォトレジスト組成物の焦点深度がより広がる観点から、(a-1) ~ (a-7) で表されるアニオンが好ましく、(a-1)、(a-2)、(a-5) 及び (a-6) で表されるアニオンがより好ましく、(a-1)、(a-5) 及び (a-

10

20

30

40

50

- 6) で表されるアニオンがさらに好ましい。

【0121】

[B] 酸発生剤の含有量の下限としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、0.1 質量部が好ましく、1 質量部がより好ましく、10 質量部がさらに好ましく、13 質量部が特に好ましく、15 質量部がさらに特に好ましい。[B] 酸発生剤の含有量が上記下限未満だと、当該フォトレジスト組成物の感度が低下する場合がある。一方、[B] 酸発生剤の含有量の上限としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、30 質量部が好ましく、25 質量部がより好ましく、22 質量部がさらに好ましい。[B] 酸発生剤の含有量が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。なお、当該フォトレジスト組成物は、[B] 酸発生剤を 1 種又は 2 種以上含有していてもよい。

10

【0122】

< [C] 酸発生剤 >

[C] 酸発生剤は、カチオン (C) と、アニオン (C) とを含む酸発生剤である。当該フォトレジスト組成物は、[B] 酸発生剤に加えて [C] 酸発生剤をさらに含有することで、密集及び孤立の両トレンチパターン形成における焦点深度をよりバランスよく向上させることができる。

【0123】

[カチオン (C)]

カチオン (C) は、上記式 (3) で表されるカチオンである。

20

【0124】

上記式 (3) 中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、1 価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、 $-S-R^A$ 、 $-OSO_2-R^B$ 又は $-SO_2-R^C$ である。 R^A 、 R^B 及び R^C は、それぞれ独立して、アルキル基、1 価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アリール基又はアラルキル基である。但し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^A 、 R^B 及び R^C におけるアルキル基、1 価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アリー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。 p 、 q 及び r は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数である。 R^6 、 R^7 及び R^8 がそれぞれ複数の場合、複数の R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

30

【0125】

上記 R^6 、 R^7 及び R^8 で表されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0126】

上記 R^6 、 R^7 及び R^8 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、 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 -ブチル基等が挙げられる。

【0127】

上記 R^6 、 R^7 及び R^8 で表される 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、シクロデシル基等の単環の脂環式炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラデシルドデシル基等の多環の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

40

【0128】

上記 R^6 、 R^7 及び R^8 で表されるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ、 i -プロポキシ基等が挙げられる。

【0129】

上記 R^A 、 R^B 及び R^C で表されるアルキル基としては、例えば、上記 R^6 、 R^7 及び R^8 で表されるアルキル基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

【0130】

上記 R^A 、 R^B 及び R^C で表される 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、上記 R

50

⁶、⁷R⁷及び⁸R⁸で表される1価の脂環式炭化水素基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

【0131】

上記^AR^A、^BR^B及び^CR^Cで表されるアルコキシ基としては、例えば、上記⁶R⁶、⁷R⁷及び⁸R⁸で表されるアルコキシ基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

【0132】

上記^AR^A、^BR^B及び^CR^Cで表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基等が挙げられる。

【0133】

上記^AR^A、^BR^B及び^CR^Cで表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

10

【0134】

上記⁶R⁶、⁷R⁷、⁸R⁸、^AR^A、^BR^B及び^CR^Cにおけるアルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アリール基及びアラルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

【0135】

p、q及びrとしては、0～3の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

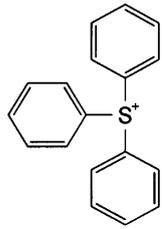
【0136】

カチオン(C)としては、例えば、下記式(c-1)～(c-36)で表されるカチオン等が挙げられる。

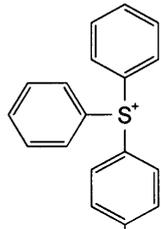
20

【0137】

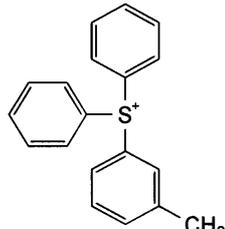
【化 1 9】



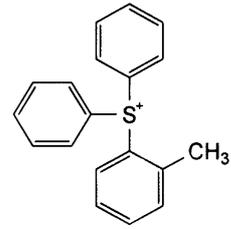
(c-1)



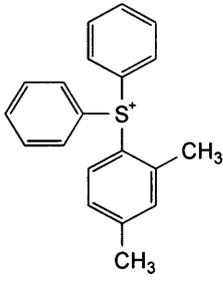
(c-2)



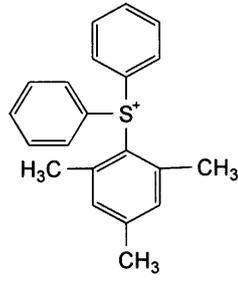
(c-3)



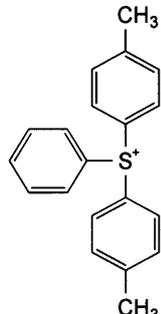
(c-4)



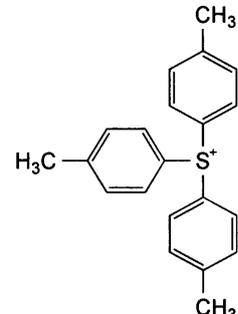
(c-5)



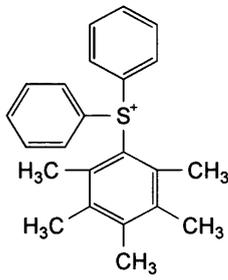
(c-6)



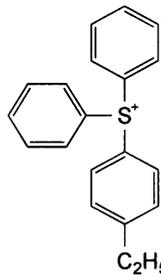
(c-7)



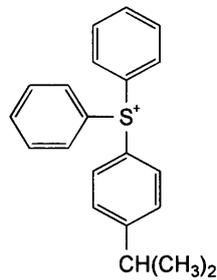
(c-8)



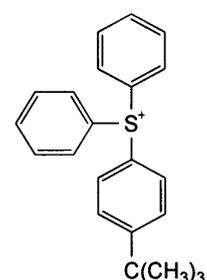
(c-9)



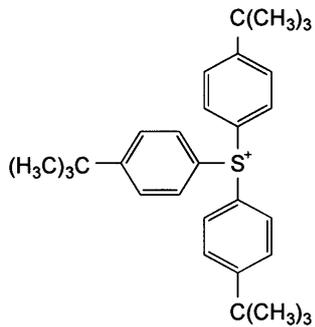
(c-10)



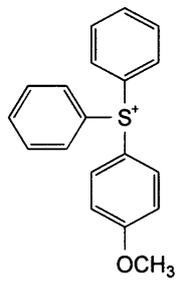
(c-11)



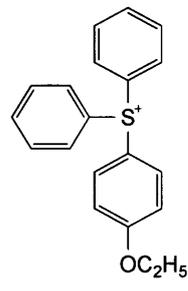
(c-12)



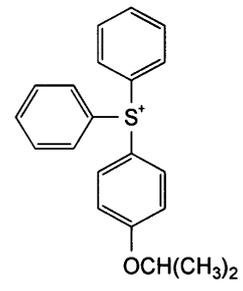
(c-13)



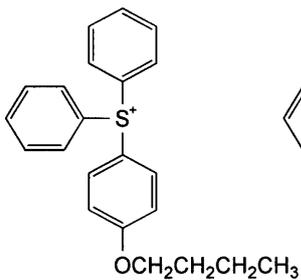
(c-14)



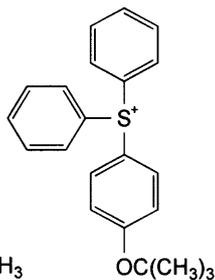
(c-15)



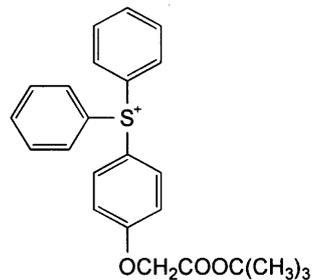
(c-16)



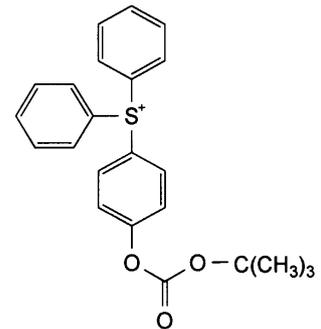
(c-17)



(c-18)



(c-19)



(c-20)

【 0 1 3 8 】

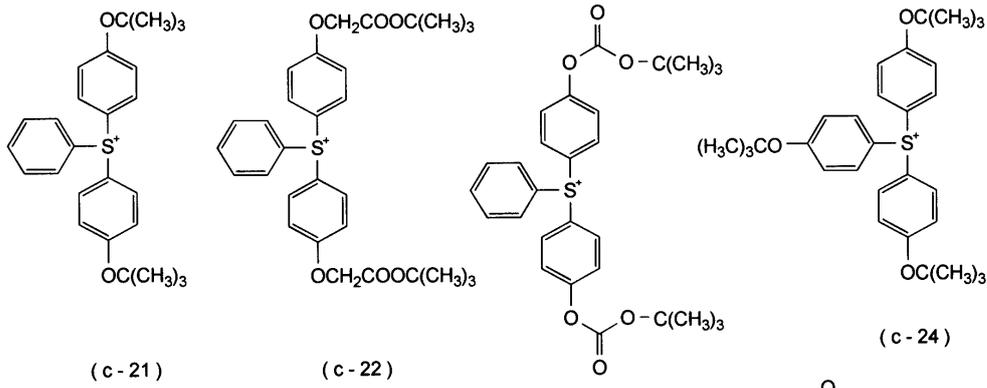
10

20

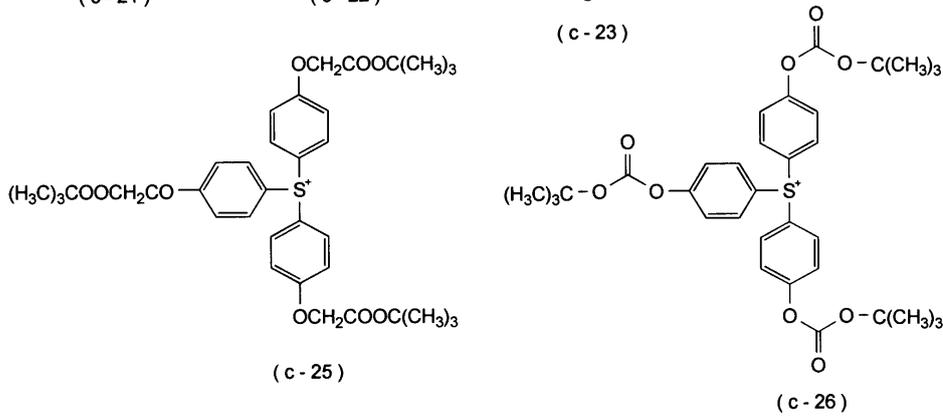
30

40

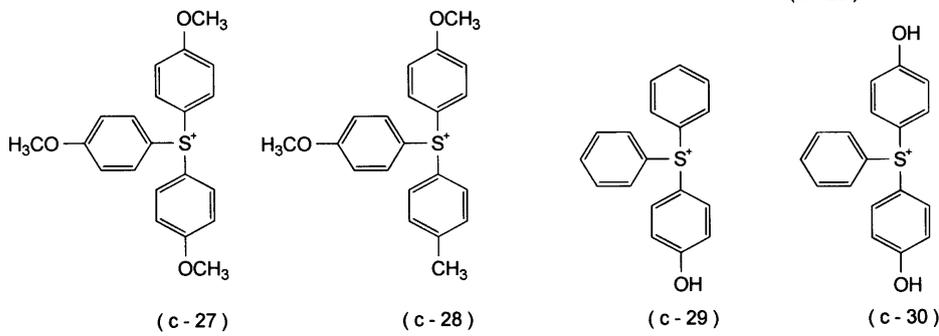
【化 2 0】



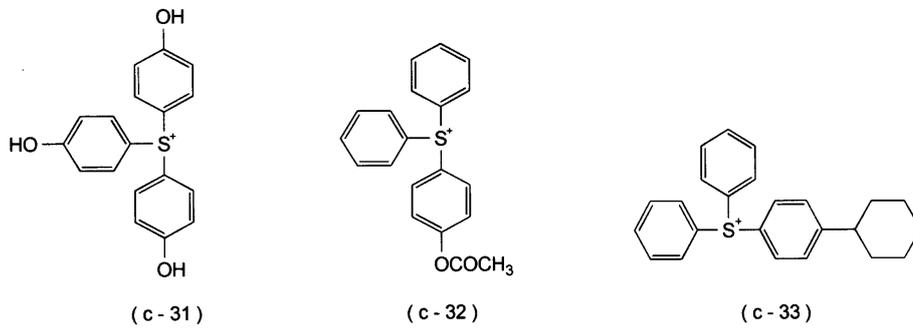
10



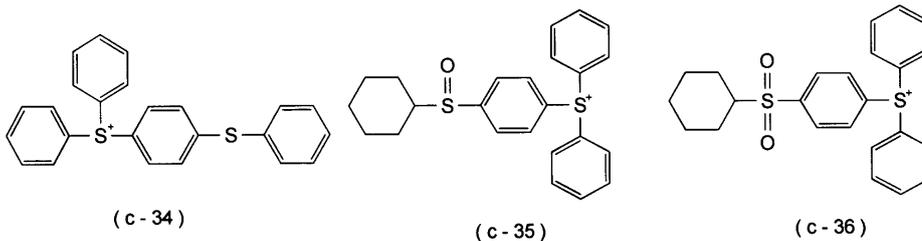
20



30



40



【 0 1 3 9】

これらの中でも、(c-1)で表されるアニオンが好ましい。

【 0 1 4 0】

[アニオン(C)]

50

アニオン（C）は、炭素数6～15の脂環構造を有するアニオンである。アニオン（C）についての説明は、上述した〔B〕酸発生剤におけるアニオン（B）と同じである。

【0141】

当該フォトレジスト組成物における〔C〕酸発生剤の含有量としては、〔A〕重合体100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、0.1～18質量部がより好ましく、5～16質量部がさらに好ましく、10～14質量部が特に好ましい。〔C〕酸発生剤の含有量が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物の焦点深度が低下する傾向にある。なお、当該フォトレジスト組成物は、〔C〕酸発生剤を1種又は2種以上を含有していてもよい。

【0142】

<〔D〕酸拡散制御剤>

〔D〕酸拡散制御剤は、露光により〔B〕酸発生剤等から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏し、得られるフォトレジスト組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上すると共に、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

【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；置換アルキルアニリン又はその誘導体；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', N', N' - ペンタメチルジエレントリ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N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン等のN - t - ブト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。これらの中で、N - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジンがより好ましい。

【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 - プ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

10

20

30

40

50

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、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、3-(N-モルホリノ)-1,2-プロパンジオール、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。

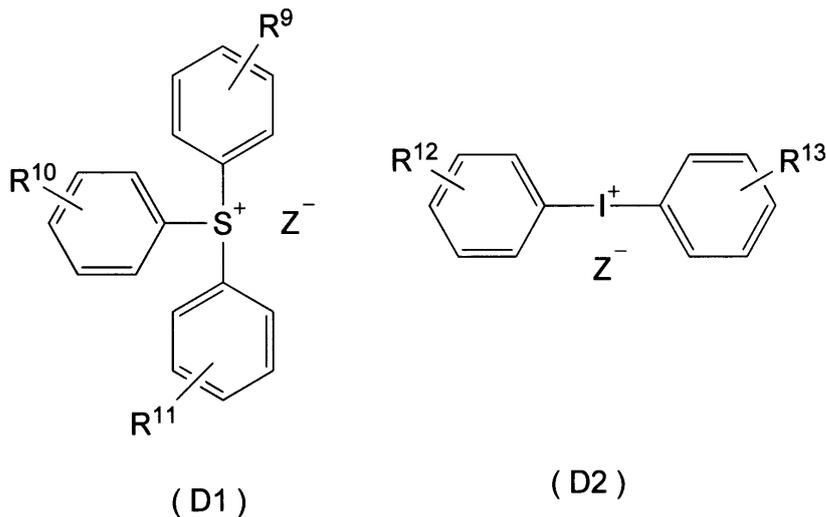
【0148】

また、[D]酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基としては、例えば、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物等が挙げられる。オニウム塩化合物としては、例えば下記式(D1)で表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

10

【0149】

【化21】



20

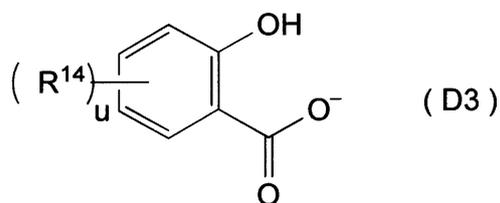
【0150】

上記式(D1)及び式(D2)中、 $R^9 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。 Z^- は、 OH^- 、 R^H-COO^- 、 $R^H-SO_3^-$ 又は下記式(D3)で表されるアニオンである。但し、 R^H は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

30

【0151】

【化22】



40

【0152】

上記式(D3)中、 R^{14} 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。

【0153】

当該フォトレジスト組成物における[D]酸拡散制御剤の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して、10質量部未満が好ましく、5質量部未満がより好ましい。[D]酸拡散制御剤の含有量が10質量部を超えると、当該フォトレジスト組成物の感度が低下する傾向にある。当該フォトレジスト組成物は、[D]酸拡散制御剤を1種又は2種

50

以上含有していてもよい。

【0154】

< [E] フッ素原子含有重合体 >

[E] フッ素原子含有重合体は、[A] 重合体よりもフッ素原子含有割合が高い重合体である。当該フォトレジスト組成物は、[E] 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、[E] 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、膜中の酸発生剤や酸拡散制御剤等の液浸媒体への溶出を抑制することができる。また、この [E] フッ素原子含有重合体の撥水性的特徴により、レジスト膜と液浸媒体との前進接触角が所望の範囲に制御でき、バブル欠陥の発生を抑制できる。さらに、レジスト膜と液浸媒体との後退接触角を高くすることができ、その結果、水滴を残さず、高速でのスキャン露光が可能となる。このように当該フォトレジスト組成物が [E] フッ素原子含有重合体を含有することにより、液浸露光法に好適なレジスト膜を形成することができる。なお、重合体のフッ素原子含有率（質量％）は、 ^{13}C -NMR測定により重合体の構造を同定することによって求めることができる。

10

【0155】

[E] 上記フッ素原子含有重合体としては、フッ素原子を含有する重合体である限り、特に限定されないが、通常、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。フッ素原子を構造中に含む単量体としては、主鎖にフッ素原子を含むもの、側鎖にフッ素原子を含むもの、主鎖と側鎖とにフッ素原子を含むものが挙げられる。

20

【0156】

主鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、 C_2F_2 -フルオロアクリレート化合物、 C_3F_3 -トリフルオロメチルアクリレート化合物、 C_2F_2 -フルオロアクリレート化合物、 C_3F_3 -トリフルオロメチルアクリレート化合物、 C_2F_2 -フルオロアクリレート化合物、 C_3F_3 -トリフルオロメチルアクリレート化合物、1種類以上のビニル部位の水素がフッ素原子又はトリフルオロメチル基等で置換された化合物等が挙げられる。

【0157】

側鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、ノルボルネンのような脂環式オレフィン化合物の側鎖がフッ素原子又はフルオロアルキル基やその誘導体であるもの、アクリル酸又はメタクリル酸とフルオロアルキルアルコールやその誘導体とから形成されるエステル化合物、1種類以上のオレフィンの側鎖（二重結合を含まない部位）がフッ素原子又はフルオロアルキル基やその誘導体であるもの等が挙げられる。

30

【0158】

主鎖と側鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、 C_2F_2 -フルオロアクリル酸、 C_3F_3 -トリフルオロメチルアクリル酸、 C_2F_2 -フルオロアクリル酸、 C_3F_3 -トリフルオロメチルアクリル酸、 C_2F_2 -フルオロアクリル酸、 C_3F_3 -トリフルオロメチルアクリル酸等とフルオロアルキルアルコールやその誘導体とから形成されるエステル化合物、1種類以上のビニル部位の水素がフッ素原子又はトリフルオロメチル基等で置換された化合物の側鎖をフッ素原子又はフルオロアルキル基やその誘導基で置換したもの、1種類以上の脂環式オレフィン化合物の二重結合に結合している水素をフッ素原子又はトリフルオロメチル基等で置換し、かつ側鎖がフルオロアルキル基やその誘導基であるもの等が挙げられる。なお、この脂環式オレフィン化合物とは、環の一部が二重結合である化合物を示す。

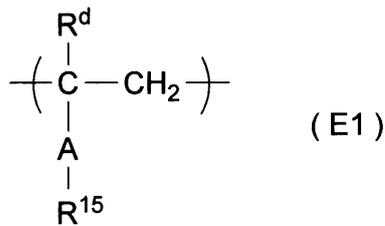
40

【0159】

上記フッ素原子含有重合体において、フッ素原子を付与する構造単位は、特に限定されるものではないが、下記式（E1）で表される構造単位（以下、「構造単位（E-I）」ともいう）をフッ素原子付与構造単位として用いることが好ましい。

【0160】

【化 2 3】



【0161】

上記式 (E1) 中、 R^d 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。A は、単結合又は 2 価の連結基である。 R^{15} は、少なくとも 1 個のフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 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若しくはその誘導基である。

10

【0162】

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、スルホニルアミド基、ウレタン基等が挙げられる。

【0163】

上記構造単位 (E-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等が挙げられる。

20

30

【0164】

上記フッ素原子含有重合体において、構造単位 (E-I) の含有割合としては、フッ素原子含有重合体における全構造単位に対して、通常 5 モル% 以上、好ましくは 10 モル% 以上、さらに好ましくは 15 モル% 以上である。構造単位 (E-I) の含有割合が 5 モル% 未満であると、70° 以上の後退接触角を達成できなかつたり、レジスト膜からの酸発生剤等の溶出を抑制できないおそれがある。上記フッ素原子含有重合体は、構造単位 (E-I) を 1 種のみ含有していてもよいし、2 種以上含有していてもよい。

【0165】

フッ素原子含有重合体には、上述のフッ素原子を構造中に有する構造単位以外にも、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や、ラクトン骨格や水酸基、カルボキシル基等を有する構造単位、又は脂環式化合物を有する構造単位や、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の「他の構造単位」を 1 種類以上含有させることができる。

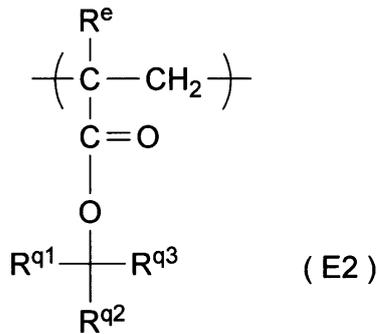
40

【0166】

上記解離性基を有する構造単位としては、下記式 (E2) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (E-II)」ともいう) が挙げられる。

【0167】

【化 2 4】



10

【0168】

上記式 (E2) 中、 R^e は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{q1} 、 R^{q2} 及び R^{q3} は、それぞれ独立して、炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導基、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。

【0169】

上記 R^{q1} 、 R^{q2} 及び R^{q3} 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、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、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類等の脂環族環に由来する基；これらの脂環族環に由来する基の水素原子の一部又は全部を、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、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、又はシクロブチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基の 1 種以上又は 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。また、 R^{12} ~ R^{14} のうち、いずれか 2 つが互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に 2 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導基を形成してもよい。これらの脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン又はシクロヘキサンの脂環族環に由来する基や、これらの脂環族環に由来する基の水素原子を上記アルキル基で置換した基が好ましい。

20

30

【0170】

上記 R^{q1} 、 R^{q2} 及び R^{q3} で表される炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*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*-ブチル基等を挙げることができる。

【0171】

上記式 (E2) において、好ましい酸解離性基、すなわち、エステル基の酸素原子に結合する基の例としては、*t*-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-*i*-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-*i*-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-*i*-プロピル)ノルボニル基、2-(2-メチル)テトラシ

40

50

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-i-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-i-プロピル)アダマンチル基や、これらの脂環族環からなる基を、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、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又は炭素数3~10の環状のアルキル基の1種以上又は1個以上で置換した基等を挙げることができる。

【0172】

上記構造単位(E-II)を与える好ましい単量体としては、(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-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-エチルビスクロ[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-(ビスクロ[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-(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ステル、(メタ)アクリル酸1,1-ジ(ビスクロ[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。

【0173】

これらの単量体の中でも、(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-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸1-(ビスクロ[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、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシルエステルが好ましい。

【0174】

上記ラクトン骨格を有する構造単位としては、[A]重合体の構造単位(III)と同様のものを使用することができる。(以下、「構造単位(E-III)」ともいう)

【0175】

10

20

30

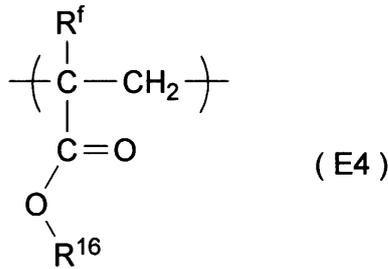
40

50

上記脂環式基を有する構造単位（以下、「構造単位（E - IV）」ともいう。）としては、例えば、下記式（E 4）で表される構造単位等が挙げられる。

【0176】

【化25】



10

【0177】

上記式（E 4）中、 R^f は、水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。 R^{16} は、炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。

【0178】

上記 R^{16} 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、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン、ビスクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン等のシクロアルカン類の脂環族環に由来する炭化水素基が挙げられる。これらのシクロアルカン由来の脂環族環に由来する炭素水素基は、置換基を有していてもよく、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、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又は炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基の 1 種以上又は 1 個以上で置換してもよい。置換基は、これらアルキル基及びシクロアルキル基に限定されるものではなく、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、酸素原子で置換されたものであってもよい。

20

【0179】

上記構造単位（E - IV）を与える好ましい単量体としては、（メタ）アクリル酸 - ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - イルエステル、（メタ）アクリル酸 - ビシクロ[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。

30

【0180】

また、上記芳香族化合物に由来する構造単位（以下、「構造単位（E - V）」ともいう）を与える好ましい単量体としては、例えば、スチレン、*m*-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-*m*-メチルスチレン、3-ヒドロキシ-*m*-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-*m*-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-*t*-ブトキシスチレン、4-*t*-ブトキシ-*m*-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)-*m*-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)-*m*-メチルスチレン、（メタ）アクリル酸フェニル、（

40

50

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。

【0181】

上記[E] フッ素原子含有重合体が有する「他の構造単位」として、構造単位(E - I I)、構造単位(E - I I I)、構造単位(E - I V)、構造単位(E - V)を1種のみ有していてもよいし、2種以上を有していてもよい。上記[E] フッ素原子含有重合体において、これらの他の構造単位の含有割合としては、[E] フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対し通常80モル%以下、好ましくは75モル%以下、さらに好ましくは70モル%以下である。

10

【0182】

< [E] フッ素原子含有重合体の合成方法 >

上記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。

【0183】

< [F] 溶媒 >

当該フォトレジスト組成物は、通常、[F] 溶媒を含有する。[F] 溶媒としては、[A] 重合体及び[B] 酸発生剤並びに必要なに応じて含有する任意成分を溶解又は分散できるものであれば、特に限定されない。

20

【0184】

[F] 溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系有機溶媒、アミド系溶媒、エステル系有機溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0185】

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、i s o - プロパノール、n - ブタノール、i s o - ブタノール、s e c - ブタノール、t e r t - ブタノール、n - ペタノール、i s o - ペタノール、2 - メチルブタノール、s e c - ペタノール、t e r t - ペタノール、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、s e c - ヘキサノール、2 - エチルブタノール、s e c - 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、s e c - 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、s e c - ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、s e c - テトラデシルアルコール、s e c - 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；

30

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

40

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

50

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。

【0186】

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、ジフェニルエーテル、メトキシベンゼン、アニソール（メチルフェニルエーテル）等が挙げられる。

【0187】

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 - ペンチルケトン（2 - ヘプタノン）、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジ - i s o - ブチルケトン、トリメチルノナン、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、2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等のケトン系溶媒が挙げられる。

【0188】

アミド系溶媒としては、例えばN, N' - ジメチルイミダゾリジノン、N - メチルホルムアミド、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、N - メチルピロリドン等が挙げられる。

【0189】

エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ - ブチロラクトン、 δ - バレロラクトン、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i - 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、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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が挙げられる。

【0190】

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。

【0191】

これらの中で、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく、プロピレングリコールモノ

10

20

30

40

50

メチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。当該フォトレジスト組成物は、[F]有機溶媒を1種又は2種以上含有していてもよい。

【 0 1 9 2 】

<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、その他の任意成分を含有していてもよい。上記その他の任意成分としては、例えば、[B]酸発生剤及び[C]酸発生剤以外の他の酸発生剤、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物が挙げられる。これらのその他の任意成分は、それぞれ1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

【 0 1 9 3 】

[他 の 酸 発 生 剤]

当該フォトレジスト組成物は、[B]酸発生剤及び必要に応じて[C]酸発生剤を含有しているので特に必要ではないが、[B]酸発生剤及び[C]酸発生剤以外の他の酸発生剤を少量含有していてもよい。他の酸発生剤としては、例えば、[B]酸発生剤及び[C]酸発生剤以外のスルホニウム塩化合物若しくはテトラヒドロチオフェニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、ジアゾニウム塩化合物、ピリジニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。

【 0 1 9 4 】

[B]酸発生剤及び[C]酸発生剤以外の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、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-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート等が挙げられる。

【 0 1 9 5 】

[B]酸発生剤及び[C]酸発生剤以外のテトラヒドロチオフェニウム塩化合物としては、例えば、1-(4-*n*-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-*n*-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-*n*-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(6-*n*-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(6-*n*-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(6-*n*-プトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート等が挙げられる。

【 0 1 9 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ネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[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、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタン

10

20

30

40

50

スルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタン
スルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタ
ンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム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ネート、ビス(4
-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート等が挙げられる。これらの
ヨードニウム塩のうち、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n
-ブタンスルホネートが好ましい。

【0197】

スルホンイミド化合物としては、例えば、

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(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ニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰])ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド等挙げることができる。これらのスルホンイミド化合物のうち、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドが好ましい。

【0198】

当該フォトレジスト組成物における他の酸発生剤の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して、通常、10質量部以下であり、5質量部以下が好ましく、1質量部以下がより好ましい。上記他の酸発生剤の含有量が上記上限を超えると、当該フォトレジスト組成物の焦点深度が低下する傾向にある。

【0199】

[界面活性剤]

界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する効果を奏する。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤；市販品としては、KP341(信越化学工業製)、ポリフロ-No.75、同No.95(以上、共栄社化学製)、エフトップEF301、同EF303、同EF352(以上、トーケムプロダクツ製)、メガファックF171、同F173(以上、DIC製)、フロラードFC430、同FC431(以上、住友スリーエム製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(以上、旭硝子工業製)等が挙げられる。当該フォトレジスト組成物における界面活性剤の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して通常2質量部以下である。

【0200】

[脂環式骨格含有化合物]

脂環式骨格含有化合物は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を改善する効果を奏する。

【0201】

脂環式骨格含有化合物としては、例えば

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

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

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

3 - [2 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) エチル] テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] 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 . 0³ , 7] ノナン等が挙げられる。当該フォトレジスト組成物における脂環式骨格含有化合物の含有量としては、[A] 重合体 100 質量部に対して通常 5 質量部以下である。

【 0 2 0 2 】

10

[増感剤]

増感剤は、[B] 酸発生剤及び [C] 酸発生剤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 2 0 3 】

増感剤としては、例えばカルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等が挙げられる。これらの増感剤は、単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。当該フォトレジスト組成物における増感剤の含有量としては、[A] 重合体 100 質量部に対して通常 2 質量部以下である。

【 0 2 0 4 】

20

< フォトレジスト組成物の調製方法 >

当該フォトレジスト組成物は、例えば、[A] 重合体、[B] 酸発生体、必要に応じて含有される任意成分及び [F] 溶媒を所定の割合で混合することにより調製できる。当該フォトレジスト組成物は、通常、全固形分濃度が 1 ~ 50 質量%、好ましくは 3 ~ 25 質量%となるように各成分を混合後、例えば、孔径 0 . 2 μm 程度のフィルター等でろ過することによって調製される。

【 0 2 0 5 】

< レジストパターンの形成方法 >

本発明のレジストパターンの形成方法は、

(1) 当該フォトレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程 (以下、「(1) 工程」ともいう)、

30

(2) フォトマスクを介して、上記レジスト膜を露光する工程 (以下、「(2) 工程」ともいう)、及び

(3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程 (以下、「(3) 工程」ともいう) を有する。以下、各工程について説明する。

【 0 2 0 6 】

[(1) 工程]

(1) 工程では、当該フォトレジスト組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、基板上に塗布することにより、レジスト膜を形成する。基板としては、例えばシリコンウェハ、二酸化シリコン、反射防止膜で被覆されたウェハ等が挙げられる。具体的には、得られるレジスト膜が所定の膜厚となるように当該フォトレジストを塗布した後、プレバーク (P B) することにより塗膜中の溶媒を気化させ、レジスト膜を形成する。P B の温度としては、通常 60 ~ 140 であり、80 ~ 120 が好ましい。P B の時間としては、通常 5 秒 ~ 600 秒であり、10 秒 ~ 300 秒が好ましい。

40

【 0 2 0 7 】

[(2) 工程]

(2) 工程では、(1) 工程で形成されたフォトレジスト膜に、(場合によっては、水等の液浸媒体を介して)、露光光を照射し、露光させる。なお、この際には、所定のパターンを有するマスクを通して露光光を照射する。露光光としては、目的とするパターンの

50

線幅に応じて、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等から適宜選択して照射する。これらの中でも、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）等の遠紫外線が好ましく、特にArFエキシマレーザー光が好ましい。

【0208】

上記露光の後、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行い、レジスト膜の露光された部分において、露光により発生した酸による[A]重合体の酸解離性基の解離を促進させることが好ましい。このPEBによって、露光された部分（露光部）と露光されていない部分（未露光部）のアルカリ現像液に対する溶解性に差が生じる。PEBの温度としては、通常50～180であり、80～130が好ましい。PEBの時間としては、通常5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。

10

【0209】

[(3)工程]

(3)工程では、露光されたフォトリソ膜を、現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像後は、水等で洗浄し、乾燥することが一般的である。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液が好ましい。また、現像液として、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒等の有機溶媒、又は有機溶媒を含有する溶媒を用いることもできる。

20

【0210】

また、液浸露光を行う場合は、(2)工程の前に、液浸液とレジスト膜との直接の接触を保護するために、液浸液に不溶性の液浸用保護膜をレジスト膜上に設けてもよい。液浸用保護膜としては、(3)工程の前に溶媒により剥離する溶媒剥離型保護膜（例えば特開2006-227632号公報参照）、(3)工程の現像と同時に剥離する現像液剥離型保護膜（例えばWO2005-069076号公報、WO2006-035790号公報参照）のいずれを用いてもよい。但し、スループットの観点からは、現像液剥離型液浸用保護膜を用いることが好ましい。

30

【0211】

当該レジストパターン形成方法は、上述した当該フォトリソ組成物を用いるので、特に、トレンチパターンの形成に好適であり、密集トレンチパターン及び孤立トレンチパターンのどちらのパターン形成においても、焦点深度のバランスに優れ、かつ良好な断面形状のパターンを形成することができる。

【実施例】

【0212】

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

40

【0213】

[¹³C-NMR分析]

重合体の¹³C-NMR分析は、核磁気共鳴装置（JNM-EX270、日本電子製）を用い、測定した。

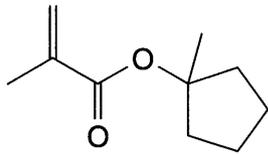
【0214】

<[A]重合体の合成>

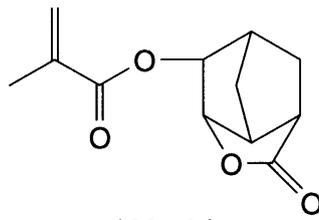
[A]重合体の合成に用いた単量体を以下に示す。

【0215】

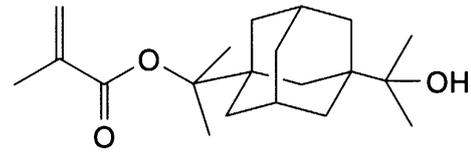
【化 2 6】



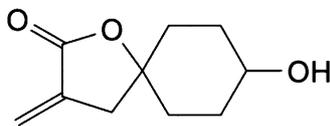
(M-1)



(M-2)



(M-3)



(M-4)

10

【0216】

[合成例1] (重合体(A-1)の合成)

単量体としての上記化合物(M-1)60モル%及び化合物(M-2)40モル%、並びに重合開始剤としてのAIBN5モル%(単量体と重合開始剤の合計モル数に対する割合)を、60gのメチルエチルケトンに溶解させた単量体溶液を調製した。単量体の合計質量は30gとした。

20

一方、温度計及び滴下漏斗を備えた500mLの三口フラスコにエチルメチルケトン30gを仕込み、30分間窒素パージを行った。その後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら、80℃になるように加熱した。

次いで、上記調製した単量体溶液をフラスコ内に滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下して重合反応を行った。滴下後3時間熟成させ、その後、30℃以下になるまで冷却して重合反応溶液を得た。

この重合反応溶液を600gのメタノール中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を2回、120gずつのメタノールでスラリー状にして洗浄した後、ろ別し、50℃で17時間乾燥して、白色粉末状の重合体(A-1)を得た(収量:24.4g、収率:81.3%)。重合体(A-1)のMwは7,500、Mw/Mnは1.4であった。また、¹³C-NMR分析の結果、化合物(M-1)由来の構造単位:化合物(M-2)由来の構造単位の含有割合(モル%)は、57.6:42.4であった。

30

【0217】

[合成例2及び3] (重合体(A-2)及び(A-3)の合成)

下記表1に示す種類及び使用量の化合物を用いた以外は、合成例1と同様にして、重合体(A-2)及び(A-3)をそれぞれ合成した。重合体(A-2)及び(A-3)のMw、Mw/Mn、各構造単位の含有割合、収率(%)の測定値を表1に併せて示す。

【0218】

40

【表 1】

| | [A] 重合体 | 構造単位(I)を与える 単量体 | | | 構造単位(II)を与える 単量体 | | | 構造単位(III)を与える 単量体 | | | Mw | Mw /Mn | 収率 (%) |
|------|------------|--------------------|--------------|-----------------------|---------------------|--------------|-----------------------|----------------------|--------------|-----------------------|-------|-----------|-----------|
| | | 種類 | 使用量 (モル%) | 構造単位 含有割合 (モル%) | 種類 | 使用量 (モル%) | 構造単位 含有割合 (モル%) | 種類 | 使用量 (モル%) | 構造単位 含有割合 (モル%) | | | |
| 合成例1 | A-1 | M-1 | 60 | 57.6 | — | — | — | M-2 | 40 | 42.4 | 7,500 | 1.4 | 81.3 |
| 合成例2 | A-2 | M-1 | 55 | 54.2 | M-3 | 5 | 4.8 | M-2 | 40 | 41.0 | 6,300 | 1.4 | 71.9 |
| 合成例3 | A-3 | M-1 | 60 | 58.5 | M-4 | 10 | 10.4 | M-2 | 30 | 31.1 | 6,200 | 1.4 | 73.7 |

10

【 0 2 1 9 】

< フォトレジスト組成物の調製 >

[A] 重合体以外のフォトレジスト組成物を構成する成分について以下に示す。

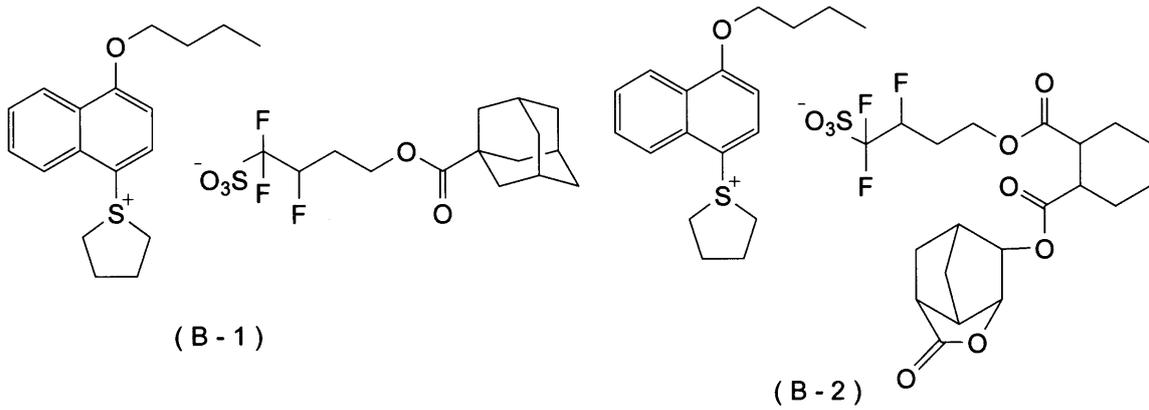
【 0 2 2 0 】

[[B] 酸発生剤]

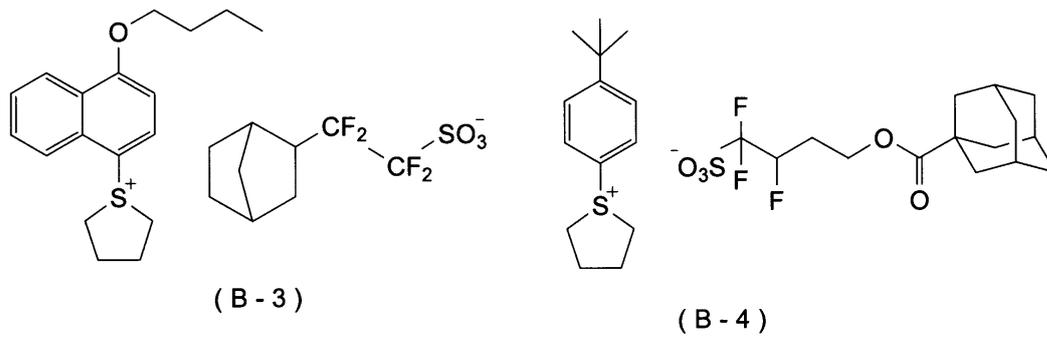
B - 1 ~ B - 6 : 下記式 (B - 1) ~ (B - 6) でそれぞれ表される化合物

【 0 2 2 1 】

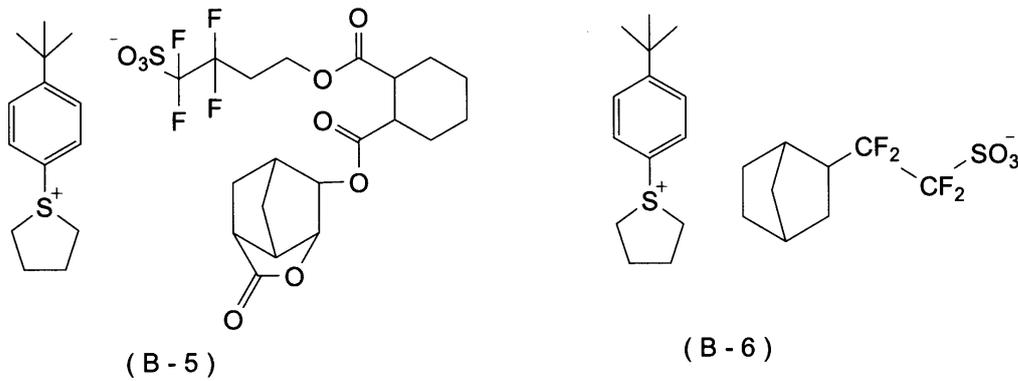
【化27】



10



20



30

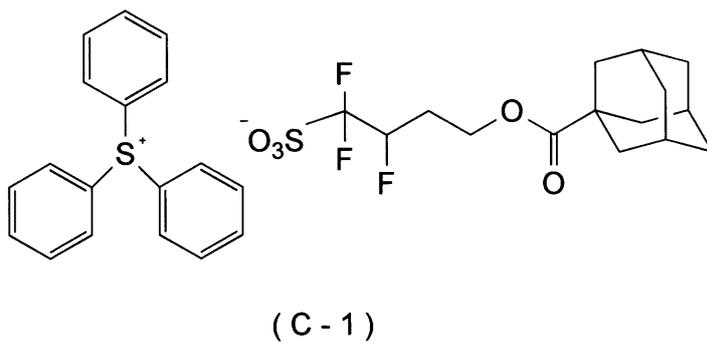
【0222】

[[C] 酸発生剤]

C-1: 下記式(C-1)で表される化合物

【0223】

【化28】



40

【0224】

[[D] 酸拡散制御剤]

50

D - 1 : N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン

【 0 2 2 5 】

[[F] 溶媒]

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

F - 2 : シクロヘキサノン

F - 3 : - ブチロラクトン

【 0 2 2 6 】

[実施例 1]

[A] 重合体としての (A - 1) 1 0 0 質量部、 [B] 酸発生剤としての (B - 1) 1 7 . 5 質量部、 [D] 酸拡散制御剤としての (D - 1) 1 . 7 質量部、並びに [F] 溶媒としての (F - 1) 1 , 9 8 5 質量部、 (F - 2) 8 5 0 質量部及び (F - 3) 3 0 質量部を混合し、実施例 1 のフォトレジスト組成物を調製した。

10

【 0 2 2 7 】

[実施例 2 ~ 1 0 及び比較例 1]

下記表 2 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 1 0 及び比較例 1 のフォトレジスト組成物を調製した。表 2 中の「 - 」は、該当する成分を使用しなかったことを示す。

【 0 2 2 8 】

< 評価 >

上記調製した各フォトレジスト組成物について、下記方法に従い、密集トレンチパターン形成における焦点深度 (D e n s e D O F)、孤立トレンチパターン形成における焦点深度 (I s o D O F) 及び形成されるレジストパターンの断面形状を評価した。得られた評価結果を下記表 2 に示す。

20

【 0 2 2 9 】

[密集トレンチパターン形成における焦点深度 (D e n s e D O F)]

1 2 インチシリコンウェハ上に、下層反射防止膜形成用組成物 (A R C 6 6、日産化学製) を、塗布 / 現像装置 (C L E A N T R A C K L i t h i u s P r o i、東京エレクトロン製) を用いてスピンコートした後、2 0 5 で 6 0 秒間ベークして、膜厚 1 0 5 n m の下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に、上記フォトレジスト組成物を、塗布 / 現像装置 (C L E A N T R A C K A C T 1 2、東京エレクトロン製) を用いてスピンコートし、1 0 0 で 6 0 秒間 S B を行い、膜厚 1 0 0 n m のレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜上に、W O 2 0 0 8 / 4 7 6 7 8 の実施例 1 に記載の上層膜形成用組成物を上記塗布 / 現像装置 (C L E A N T R A C K L i t h i u s P r o i) を用いてスピンコートし、9 0 で 6 0 秒間 P B して、膜厚 3 0 n m の上層膜を形成した。続いて、形成されたレジスト膜を、A r F エキシマレーザー液浸露光装置 (N S R S 6 1 0 C、N I K O N 製) を用い、NA = 1 . 3、ratio = 0 . 6 7 5、Annular の条件により、7 0 n m L i n e 1 4 0 n m P i t c h のマスクパターンを介して露光した。露光後、下記表 2 に記載の P E B 温度 () で 6 0 秒間 P E B を行った。その後、2 . 3 8 質量 % の T M A H 水溶液により現像し、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、7 0 n m L i n e 1 4 0 n m P i t c h のマスクパターンを介して露光した部分が線幅 7 0 n m の L i n e を形成する露光量を最適露光量 (E o p) とした。なお、測長には走査型電子顕微鏡 (C G - 4 1 0 0、日立ハイテクノロジー製) を用いた。

30

40

【 0 2 3 0 】

上記 E o p にて、形成されるトレンチ (スペース部分) の幅が 6 3 n m ~ 7 7 n m に収まる焦点をずらせる範囲を D e n s e D O F とした。D e n s e D O F が 0 . 0 4 μ m 以上であれば「良好」、0 . 0 2 μ m 以上 0 . 0 4 μ m 未満であれば「やや良好」といえる。

【 0 2 3 1 】

[孤立パターンにおける焦点深度 (I s o D O F)]

50

50nmTrench1000nmPitchのマスクパターンを介して上記Eopにて露光した以外は、上記70nmLine140nmPitchパターンの形成の場合と同様にして、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、形成される50nmTrench1000nmPitchとなるパターンの焦点をずらした際に、形成されるトレんチの幅が、45nm~55nmに収まる焦点をずらせる範囲をIso DOFとした。Iso DOFが0.06μm以上であれば良好であるといえる。

【0232】

[パターン断面形状]

上記Eopにて、上記形成された50nmTrench1000nmPitchのトレんチパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡(S-4800、日立ハイテクノロジーズ製)を用いて観察した。パターン断面形状が矩形である場合を「良好」と、若干の裾引きが見られる場合を「やや良好」と、裾を引いた形状である場合を「不良」と評価した。

【0233】

【 表 2 】

| | [A]重合体 | | [B]酸発生剤 | | [C]酸発生剤 | | [D]酸拡散制御剤 | | [F]溶媒 | | 評価結果 | |
|-------|--------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------|------|
| | 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) | PEB温度 (°C) | |
| | | | | | | | | | | | 焦点深度(μm) | 断面形状 |
| 実施例1 | A-1 | 100 | B-1 | 17.5 | - | D-1 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.04 | 0.10 | 良好 |
| 実施例2 | A-1 | 100 | B-2 | 20.9 | - | D-1 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.05 | 0.10 | 良好 |
| 実施例3 | A-1 | 100 | B-3 | 15.0 | - | D-1 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.02 | 0.08 | 良好 |
| 実施例4 | A-1 | 100 | B-1 | 12.0 | C-1 | 2.9 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.06 | 0.07 | やや良好 |
| 実施例5 | A-1 | 100 | B-1 | 3.0 | C-1 | 12.5 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.05 | 0.08 | 良好 |
| 実施例6 | A-2 | 100 | B-1 | 17.5 | - | D-1 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.06 | 0.08 | 良好 |
| 実施例7 | A-3 | 100 | B-1 | 17.5 | - | D-1 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.06 | 0.08 | 良好 |
| 実施例8 | A-1 | 100 | B-4 | 15.7 | - | D-1 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.06 | 0.10 | 良好 |
| 実施例9 | A-1 | 100 | B-5 | 19.9 | - | D-1 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.06 | 0.10 | 良好 |
| 実施例10 | A-1 | 100 | B-6 | 13.2 | - | D-1 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.06 | 0.08 | 良好 |
| 比較例1 | A-1 | 100 | - | - | C-1 | 12.2 | 1.7 | E-1/E-2/E-3 | 1,985/850/30 | 0.06 | 0.06 | 不良 |

【 0 2 3 4 】

表2の結果から明らかなように、実施例1～10のフォトリソ組成物を用いた場合

10

20

30

40

50

には、比較例 1 のフォトリソレジスト組成物に比べて、密集及び孤立の両トレッチパターン形成において、焦点深度を共に高いレベルとすることができ、かつ断面形状に優れたレジストパターンを形成することができる。また、表 2 の結果から、[B] 酸発生剤の含有量を大きくするほど、特に孤立トレッチパターン形成における焦点深度がさらに向上する傾向があることがわかる。これは、例えば、本発明に用いられる [B] 酸発生剤が露光光に対する透過性が高いために、レジスト膜中の存在濃度を高めても、有効に機能できるためと推察される。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 3 5 】

本発明のフォトリソレジスト組成物及びパターン形成方法によれば、密集及び孤立の両トレッチパターン形成における焦点深度を共に高いレベルにすることができ、かつ断面形状に優れたレジストパターンを形成することができる。従って、今後、さらに種々の形状及びサイズのパターンの形成、並びにさらなる微細化が要求されるリソグラフィ技術に好適に用いることができる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100106264
弁理士 石田 耕治
- (74)代理人 100133651
弁理士 森田 慶子
- (72)発明者 切通 優子
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 榊原 宏和
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 塩谷 健夫
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 成岡 岳彦
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 丸山 研
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開2010-020204(JP,A)
特開2010-282189(JP,A)
特開2010-126581(JP,A)
特開2010-186177(JP,A)
特開2008-107793(JP,A)
特開2007-240977(JP,A)
国際公開第2010/140709(WO,A1)
国際公開第2009/051088(WO,A1)
特開2010-061018(JP,A)
特開2010-134445(JP,A)
特開2002-049154(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18