(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/147267 A1

(51) 国際特許分類:
*G03F 7/11* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059753

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-082309 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP

(71) 出願人: ＪＳＲ株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤　光央(SATO Mitsuo); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号　ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 峯岸　信也(MINEGISHI Shinya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号　ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 天野　一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町１丁目１番１８号 富士興業西元町ビル６階　天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

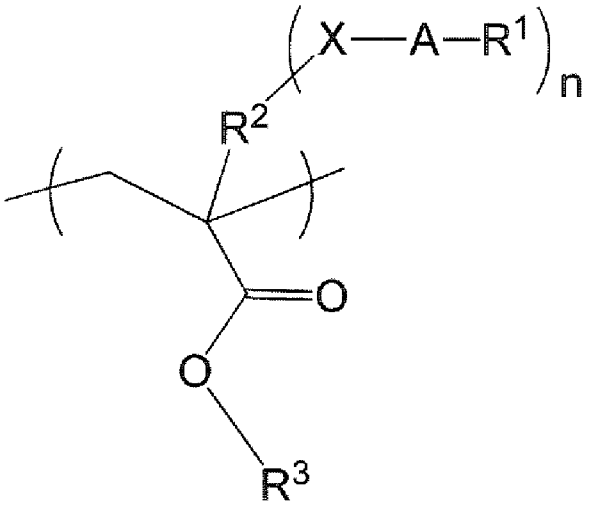
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/147267 A1

(54) **Title**: COMPOSITION FOR FORMATION OF OVERLAY FILM FOR IMMERSION LITHOGRAPHY

(54) 発明の名称 : 液浸上層膜形成用組成物




(1)

(57) **Abstract**: This composition for formation of overlay film for immersion lithography contains a solvent and a polymer component containing a polymer (a1) having a structural unit represented in formula (1). In formula (1), $R^1$ is an alkali dissociable group. A is -CO-O-*, -O-, -$NR^A$- or -$SO_2$-O-*. X is a divalent hydrocarbon group with a carbon number of 1-20, or a divalent fluorinated hydrocarbon group with a carbon number of 1-20. $R^1$ in the formula (1) is preferably a fluorinated alkyl group with a carbon number of 1-20 or a fluorinated alkyl carbonyl group with a carbon number of 1-20.

(57) 要約:　本発明は、下記式（１）で表される構造単位を有する重合体（ａ１）を含む重合体成分、及び溶媒を含有する液浸上層膜形成用組成物である。下記式（１）中、Ｒ１は、アルカリ解離性基である。Ａは、－ＣＯ－Ｏ－＊、－Ｏ－、－ＮＲＡ－又は－ＳＯ２－Ｏ－＊である。Ｘは、炭素数１～２０の２価の炭化水素基又は炭素数１～２０の２価のフッ素化炭化水素基である。上記式（１）におけるＲ１としては、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基又は炭素数１～２０のフッ素化アルキルカルボニル基が好ましい。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 液浸上層膜形成用組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、液浸上層膜形成用組成物に関する。

## 背景技術

[0002] 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、従来、酸解離性基を有する重合体を含むフォトレジスト組成物によって基板上にレジスト膜を形成し、マスクパターンを介するエキシマレーザー光等の短波長の放射線の照射によりレジスト膜を露光し、露光部をアルカリ現像液で除去することにより微細なレジストパターンを形成することが行われている。この際、フォトレジスト組成物中に放射線照射により酸を発生する酸発生剤を含有させ、その酸の作用により感度を向上させた「化学増幅型レジスト」が利用されている。

[0003] このような化学増幅型レジストにおいて、さらに微細なレジストパターンを形成する方法として液浸露光法の利用が拡大しつつある。この方法では、露光レンズとレジスト膜との間を、空気や不活性ガスに比して屈折率が大きい液浸露光液で満たして露光を行う。この液浸露光法によれば、レンズの開口数を増大させた場合でも、焦点深度が低下し難く、しかも高い解像性が得られるという利点がある。

[0004] 上記液浸露光法に用いられるフォトレジスト組成物としては、レジスト膜から液浸露光液への酸発生剤等の溶出を防止し、かつレジスト膜表面の水切れを良くし、高速スキャンを可能にすることを目的として、レジスト膜表面の撥水性を高める方法が検討されており、例えば、この表面に撥水性の高い液浸上層膜を設けることやフォトレジスト組成物に撥水性が高いフッ素原子含有重合体を含有することが提案されている（国際公開２００７／１１６６６４号参照）。

[0005] しかし、レジスト膜表面の撥水性を高めると、現像液やリンス液に対する

濡れ性が低下するため、現像時にレジスト膜表面の未露光部に沈着した現像残渣の除去が不十分となり、Ｂｌｏｂ欠陥等の現像欠陥が発生することがある。このような現像欠陥の発生を抑制することを目的として、液浸露光時には撥水性であるが、アルカリ現像時には撥水性が低下するフッ素原子含有重合体を用いる技術が提案されている（特開２０１０－０３２９９４号公報参照）。この技術によれば、液浸露光時におけるレジスト膜表面の水等の液浸露光液に対する後退接触角を大きくすると共に、現像欠陥の発生を抑制できるとされている。

[0006] しかしながら、上記従来の技術を用いたとしても、未だ現像欠陥の発生を十分に抑制することができていない。また、その一方で、液浸露光時の後退接触角をさらに高めてスキャンをさらに高速化し、液浸露光プロセスの生産性を向上させることも要求されている。加えて、液浸上層膜には、レジストパターン形状の改善も求められている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開２００７／１１６６６４号

特許文献2：特開２０１０－０３２９９４号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 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、液浸露光プロセスにおいて、液浸上層膜表面の液浸露光時の後退接触角をより大きくすることができ、かつ現像欠陥の発生を抑制することができると共に、さらに良好な形状のレジストパターンを形成可能な液浸上層膜形成用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

[0009] 上記課題を解決するためになされた発明は、

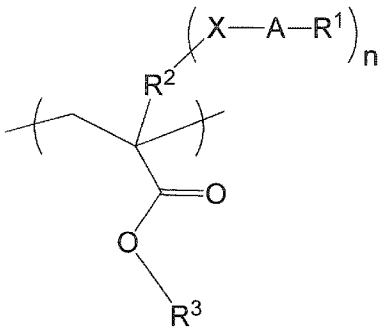
下記式（１）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｉ）」ともいう）

を有する重合体（ａ１）を含む重合体成分（以下、「［Ａ］重合体成分」ともいう）、及び

溶媒（以下、「［Ｂ］溶媒」ともいう）

を含有する液浸上層膜形成用組成物である。

［化1］



（１）

（式（１）中、$R^1$は、アルカリ解離性基である。Ａは、－ＣＯ－Ｏ－＊、－Ｏ－、－ＮＲ$^A$－又は－ＳＯ$_2$－Ｏ－＊である。$R^A$は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。＊は、$R^1$との結合部位を示す。Ｘは、炭素数１～２０の２価の炭化水素基又は炭素数１～２０の２価のフッ素化炭化水素基である。$R^2$は、炭素数１～２０の（ｎ＋１）価の炭化水素基、炭素数１～２０の（ｎ＋１）価のフッ素化炭化水素基、又はこれらの基と－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＲ$^B$－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－ＳＯ$_2$－からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせた基である。但し、ｎが１の場合、$R^2$は、単結合であってもよい。$R^B$は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。$R^3$は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基、又はこれらの基と－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＲ$^C$－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－ＳＯ$_2$－からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせた基である。$R^C$は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。ｎは、１～３の整数である。ｎが２以上の場合、複数の$R^1$、Ａ及びＸは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。）

［0010］ 当該液浸上層膜形成用組成物（以下、「液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）

」ともいう）は、［Ａ］重合体成分として、重合体（ａ１）を含有する。当該液浸上層膜形成用組成物を用いてレジスト膜上に液浸上層膜を形成することで、これに含まれる重合体（ａ１）によって、その高い撥水性により、液浸上層膜表面の液浸露光時の後退接触角をより大きくすることができる。また、重合体（ａ１）は、アルカリ現像時にはアルカリ解離性基が解離して親水性が高くなる。従って、液浸上層膜表面の現像液やリンス液への親和性又は溶解性が高まり、その結果、現像欠陥の発生を抑制することができる。これは、当該液浸上層膜形成用組成物においては、重合体（ａ１）の構造単位（Ｉ）が、上記特定の部位にアルカリ解離性基を有していることに起因すると考えられる。

[0011] 上記式（１）における$R^1$は、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基又は炭素数１～２０のフッ素化アルキルカルボニル基であることが好ましい。上記$R^1$がフッ素原子を含むことで、当該液浸上層膜形成用組成物は、液浸上層膜表面の液浸露光時の後退接触角をより大きくすることができ、かつ現像欠陥の発生を抑制することができる。

[0012] 上記式（１）におけるＸは、炭素数１～２０の２価のフッ素化炭化水素基であることが好ましい。上記Ｘがフッ素原子を含むことで、当該液浸上層膜形成用組成物は、液浸上層膜表面の液浸露光時の後退接触角をさらに大きくすることができると共に、アルカリ解離性基の解離性を高めることができ、その結果、現像欠陥の発生をより抑制できる。

[0013] 上記式（１）における$R^3$は、酸解離性を有することが好ましい。上記$R^3$が酸解離性を有することで、当該液浸上層膜形成用組成物は、露光部における重合体（ａ１）のアルカリ現像液への溶解性を高めることができ、その結果、現像欠陥の発生をさらに抑制できる。

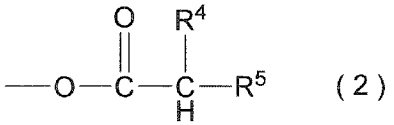
[0014] ［Ａ］重合体成分は、重合体（ａ１）と同一又は異なる重合体中に、フッ素化スルホンアミド基を含む構造単位及びα－トリフルオロメチルアルコール基を含む構造単位からなる群より選択される少なくとも１種の構造単位（以下、「構造単位（ＩＩＩ）」ともいう）をさらに有することが好ましい。

当該液浸上層膜形成用組成物は、［Ａ］重合体成分が上記特定の構造単位をさらに有することで、液浸上層膜の撥水性及び除去性を向上させることができると共に、現像欠陥の発生を抑制することができる。

[0015] ［Ａ］重合体成分は、重合体（ａ１）と同一又は異なる重合体中に、スルホ基を含む構造単位（以下、「構造単位（ＩＶ）」ともいう）をさらに有することが好ましい。当該液浸上層膜形成用組成物は、［Ａ］重合体成分が上記特定の構造単位をさらに有することで、液浸上層膜の除去性及び剥がれ耐性をより向上させることができると共に、現像欠陥の発生をより抑制することができる。

[0016] ［Ａ］重合体成分は、重合体（ａ１）と同一又は異なる重合体中に、カルボキシ基を含む構造単位及び下記式（２）で表される基を含む構造単位からなる群より選択される少なくとも１種の構造単位（以下、「構造単位（Ｖ）」ともいう）をさらに有することが好ましい。

[化2]



（２）

（式（２）中、$R^4$は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアシル基、炭素数７～２０のアラルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である。上記アルキル基、脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アシル基、アラルキル基及びアリール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。$R^5$は、－Ｃ（＝Ｏ）－$R^6$、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－$R^7$、－$R^8$－ＣＮ、又は－$R^9$－$NO_2$である。上記$R^6$及び$R^7$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、シアノ基、シアノメチル基、炭素数７～２０のアラルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である。但し、$R^6$又

はＲ$^{7}$と、Ｒ$^{4}$とが互いに結合して環構造を形成していてもよい。上記Ｒ$^{8}$及びＲ$^{9}$は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又は炭素数２～５のアルキレン基である。）

[0017] 当該液浸上層露膜形成用組成物は、［Ａ］重合体成分が上記特定の構造単位をさらに有することで、液浸上層膜の除去性及び剥がれ耐性をさらに向上させることができると共に、現像欠陥の発生をさらに抑制することができる。

## 発明の効果

[0018] 本発明の液浸上層膜膜形成用組成物によれば、液浸露光プロセスにおいて、液浸露光時には液浸上層膜表面に大きな後退接触角を与え、かつ現像欠陥の発生を抑制できると共に、さらに良好な形状のレジストパターンを形成することができる。従って、当該液浸上層膜形成用組成物は、更なる微細化が進む半導体デバイスにおける製造プロセスに好適に使用することができ、液浸露光プロセスにおける製品の品質及び生産性を向上することができる。

## 発明を実施するための形態

[0019] ＜液浸露光用膜形成組成物＞

当該液浸露光用膜形成組成物は、［Ａ］重合体成分及び［Ｂ］溶媒を含有する。また、当該液浸露光用膜形成組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意成分を含有していてもよい。以下、各成分について詳述する。

[0020] ＜［Ａ］重合体成分＞

［Ａ］重合体成分は、重合体（ａ１）を含んでいる。また、［Ａ］重合体成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、後述する重合体（ａ２）や（ａ３）等の他の重合体を含んでいてもよい。なお、［Ａ］重合体成分は、上記各重合体を２種以上含んでいてもよい。以下、重合体（ａ１）について詳述する。

[0021] ＜重合体（ａ１）＞

重合体（ａ１）は、構造単位（Ｉ）を有する重合体である。また、重合体（ａ１）は、構造単位（Ｉ）以外の他の構造単位を有していてもよい。なお

、重合体（ａ１）は、各構造単位を２種以上有していてもよい。以下、各構造単位について詳述する。

[0022] ［構造単位（Ｉ）］

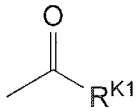
構造単位（Ｉ）は、上記式（１）で表される構造単位である。当該液浸露光用膜形成組成物をフォトレジスト組成物等として用いた場合、重合体（ａ１）は、その高い撥水性により、レジスト膜等表面の液浸露光時の後退接触角をより大きくすることができる。また、重合体（ａ１）は、アルカリ現像時にはアルカリ解離性基が解離して親水性が高くなる。従って、レジスト膜等表面の現像液やリンス液への親和性又は溶解性が高まり、その結果、現像欠陥の発生を抑制することができる。これは、当該液浸露光用膜形成組成物においては、重合体（ａ１）の構造単位（Ｉ）が、上記特定の部位にアルカリ解離性基を有していることに起因すると考えられる。

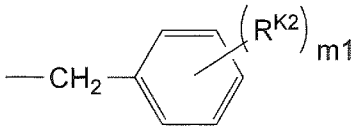
[0023] 上記式（１）中、$R^1$は、アルカリ解離性基である。Ａは、－ＣＯ－Ｏ－＊、－Ｏ－、－ＮＲ$^A$－又は－ＳＯ$_2$－Ｏ－＊である。$R^A$は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。＊は、$R^1$との結合部位を示す。Ｘは、炭素数１～２０の２価の炭化水素基又は炭素数１～２０の２価のフッ素化炭化水素基である。$R^2$は、炭素数１～２０の（ｎ＋１）価の炭化水素基、炭素数１～２０の（ｎ＋１）価のフッ素化炭化水素基、又はこれらの基と－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＲ$^B$－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－ＳＯ$_2$－からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせた基である。但し、ｎが１の場合、$R^2$は、単結合であってもよい。$R^B$は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。$R^3$は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基、又はこれらの基と－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＲ$^C$－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－ＳＯ$_2$－からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせた基である。$R^C$は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。ｎは、１～３の整数である。ｎが２以上の場合、複数の$R^1$、Ａ及びＸは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

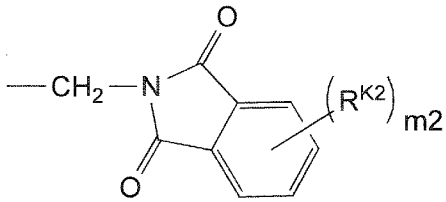
[0024] ここで、アルカリ解離性基とは、例えば、ヒドロキシ基、スルホ基等の極性官能基中の水素原子を置換する基であって、アルカリの存在下（例えば、２３℃の２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中）で解離する基をいう。

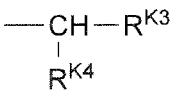
[0025] 上記アルカリ解離性基としては、例えば、下記式で表される基等が挙げられる。これらの中で、上記式（１）中、Ａが－Ｏ－又は－ＮＲ$^{A}$－の場合は、下記式（Ｒ１－１）で表されるものが好ましく、Ａが－ＣＯ－Ｏ－＊又は－ＳＯ$_2$－Ｏ－＊の場合は、下記式（Ｒ１－２）～（Ｒ１－４）のいずれかで表されるものが好ましい。

[0026] [化3]


(R1-1)


(R1-2)


(R1-3)


(R1-4)

[0027] 上記式（Ｒ１－１）中、Ｒ$^{K1}$は、炭素数１～２０の１価のフッ素化アルキル基、又は炭素数３～２０のフッ素化脂環式炭化水素基である。

上記式（Ｒ１－２）及び（Ｒ１－３）中、Ｒ$^{K2}$は置換基である。Ｒ$^{K2}$が複数の場合、複数のＲ$^{K2}$は同一でも異なっていてもよい。ｍ１は、０～５の整

数である。ｍ２は、０～４の整数である。

上記式（Ｒ１－４）中、$R^{K3}$及び$R^{K4}$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、又は炭素数１～２０のフッ素化アルキル基である。但し、上記$R^{K3}$及び$R^{K4}$が互いに結合して、それら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を形成してもよい。

[0028] 上記$R^{K1}$で表される炭素数１～２０の１価のフッ素化アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、１－プロピル基、２－プロピル基、１－ブチル基、２－ブチル基、２－（２－メチルプロピル）基、１－ペンチル基、２－ペンチル基、３－ペンチル基、１－（２－メチルブチル）基、１－（３－メチルブチル）基、２－（２－メチルブチル）基、２－（３－メチルブチル）基、ネオペンチル基、１－ヘキシル基、２－ヘキシル基、３－ヘキシル基、１－（２－メチルペンチル）基、１－（３－メチルペンチル）基、１－（４－メチルペンチル）基、２－（２－メチルペンチル）基、２－（３－メチルペンチル）基、２－（４－メチルペンチル）基、３－（２－メチルペンチル）基、３－（３－メチルペンチル）基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イコサニル基等の炭素数１～２０のアルキル基が有する水素原子の一部又は全部を、フッ素原子で置換した基等が挙げられる。

[0029] 上記$R^{K1}$で表される炭素数３～２０のフッ素化脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、１－（１－シクロペンチルエチル）基、１－（２－シクロペンチルエチル）基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、１－（１－シクロヘキシルエチル）基、１－（２－シクロヘキシルエチル基）、シクロヘプチル基、シクロヘプチルメチル基、１－（１－シクロヘプチルエチル）基、１－（２－シクロヘプチルエチル）基、２－ノルボルニル基、１－アダマンチル基、２－アダマンチル基等が有する水素原子の一部又は全部を、フッ素原子で置換した基等が挙げられる。

[0030] 上記$R^{K2}$で表される置換基は、$-R^{P1}$、$-R^{P2}-O-R^{P1}$、$-R^{P2}-CO$

－$R^{P1}$、－$R^{P2}$－ＣＯ－$OR^{P1}$、－$R^{P2}$－Ｏ－ＣＯ－$R^{P1}$、－$R^{P2}$－ＯＨ、－$R^{P2}$－ＣＮ、又は－$R^{P2}$－ＣＯＯＨである。$R^{P1}$は炭素数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基、炭素数３～２０の１価の脂肪族環状飽和炭化水素基、又は炭素数６～３０の１価の芳香族炭化水素基である。この$R^{P1}$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。$R^{P2}$は、単結合、炭素数１～１０の２価の鎖状飽和炭化水素基、炭素数３～２０の２価の脂環式炭化水素基、又は炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基である。この$R^{P2}$が有する水素原子の一部若しくは全部は、フッ素原子で置換されていてもよい。

[0031] 上記$R^{K3}$及び$R^{K4}$が互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に形成してもよい２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，１－シクロペンタンジイル基、１，１－シクロヘキサンジイル基等が挙げられる。

[0032] 上記式（Ｒ１－４）で表される基としては、例えば、メチル基、エチル基、１－プロピル基、２－プロピル基、１－ブチル基、２－ブチル基、１－ペンチル基、２－ペンチル基、３－ペンチル基、１－（２－メチルブチル）基、１－（３－メチルブチル）基、２－（３－メチルブチル）基、ネオペンチル基、１－ヘキシル基、２－ヘキシル基、３－ヘキシル基、１－（２－メチルペンチル）基、１－（３－メチルペンチル）基、１－（４－メチルペンチル）基、２－（３－メチルペンチル）基、２－（４－メチルペンチル）基、３－（２－メチルペンチル）基、及びこれらの基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基等が挙げられる。

[0033] 上記$R^{1}$で表されるアルカリ解離性基としては、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基又は炭素数１～２０のフッ素化アルキルカルボニル基であることが好ましい。すなわち、上記式（Ｒ１－１）における$R^{K1}$が炭素数１～２０のフッ素化アルキル基であるか、又は上記式（Ｒ１－４）における$R^{K3}$及び$R^{K4}$が水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、若しくは炭素数１～２０のフッ素化アルキル基（但し、$R^{K3}$及び$R^{K4}$のうち、少なくともいずれかはフッ素原子を含む）であることが好ましい。上記$R^{1}$がフッ素原子を含むことで

、当該液浸露光用膜形成組成物は、レジスト膜等表面の液浸露光時の後退接触角をより大きくすることができ、かつ現像欠陥の発生を抑制することができる。

[0034] 上記$R^1$で表される炭素数１～２０のフッ素化アルキル基としては、例えば、上記式（Ｒ１－４）で表される基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0035] 上記$R^1$で表される炭素数１～２０のフッ素化アルキルカルボニル基としては、例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数１～２０のアルキルカルボニル基が有する水素原子の一部又は全部が、フッ素原子で置換された基等が挙げられる。これらの中で、炭素数１～５のフッ素化アルキルカルボニル基が好ましく、フッ素化メチルカルボニル基がより好ましく、トリフルオロメチルカルボニル基がさらに好ましい。

[0036] 上記$R^A$、$R^B$及び$R^C$で表される炭素数１～１０の１価の炭化水素基としては、例えば、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０の１価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

[0037] 上記炭素数１～１０のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基等の直鎖状のアルキル基；ｉ－プロピル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等の分岐状のアルキル基等が挙げられる。

[0038] 上記炭素数３～１０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、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、シクロブチルメチル基、シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。

[0039] 上記Ｘ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のアルカンジイル基、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又はこれらの基を２種以上組み合わせた２価の基等が挙げられる。

[0040] 上記炭素数１～２０のアルカンジイル基としては、例えば、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基等が挙げられる。

[0041] 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、シクロブテンジイル基、シクロペンテンジイル基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。

[0042] 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、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ベンジレン基、フェニレンエチレン基、フェニレンシクロヘキシレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

[0043] 上記Ｘで表される炭素数１～２０の２価のフッ素化炭化水素基は、炭素数１～２０の２価の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部が、フッ素原子で置換されている基である。上記炭素数１～２０の２価の炭化水素基としては、例えば、上記Ｘで表される炭素数１～２０の２価の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。

[0044] 上記Ｘとしては、炭素数１～２０の２価のフッ素化炭化水素基であることが好ましい。上記Ｘがフッ素原子を含むことで、当該液浸露光用膜形成組成物は、レジスト膜等表面の液浸露光時の後退接触角をさらに大きくすることができると共に、アルカリ解離性基の解離性を高めることができ、その結果、現像欠陥の発生をより抑制できる。

[0045] 上記$R^2$で表される炭素数１～２０の（ｎ＋１）価の炭化水素基としては、例えば、炭素数１～２０の炭化水素から（ｎ＋１）個の水素原子を除いた基等が挙げられる。上記炭素数１～２０の炭化水素としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、プロペン、１－ブテン、２－メチルプロペン等が挙げられる。

[0046] 上記$R^2$で表される炭素数１～２０の（ｎ＋１）価のフッ素化炭化水素基は、炭素数１～２０の（ｎ＋１）価の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部が、フッ素原子で置換されている基である。上記炭素数１～２０の（ｎ

＋１）価の炭化水素基としては、例えば、上記Ｒ[2]で表される炭素数１～２０の（ｎ＋１）価の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。

[0047] 上記Ｒ[3]で表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基としては、例えば、上記Ｒ[K1]～Ｒ[K4]で表される炭素数１～２０の１価の有機基として例示した炭素数１～２０の１価の炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

[0048] 上記Ｒ[3]で表される炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部が、フッ素原子で置換されている基である。上記炭素数１～２０の１価の炭化水素基としては、例えば、上記Ｒ[3]で表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

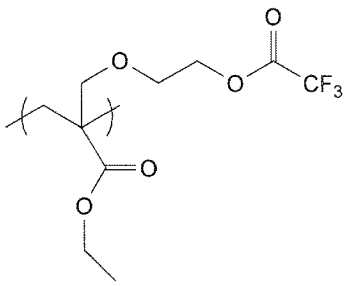
[0049] 上記Ｒ[3]は、酸解離性を有することが好ましい。上記Ｒ[3]が酸解離性を有することで、当該液浸露光用膜形成組成物は、露光部における重合体（ａ１）のアルカリ現像液への溶解性を高めることができ、その結果、現像欠陥の発生をさらに抑制できる。なお、酸解離性とは、酸の存在下で解離する性質をいう。

[0050] 上記Ｒ[3]で表される酸解離性を有する基としては、例えば、後述の式（４）におけるＹとして例示した酸解離性基と同様の基等が挙げられる。

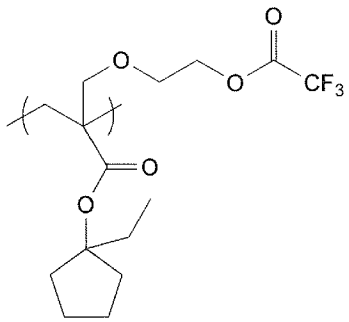
[0051] 上記構造単位（Ｉ）としては、例えば、下記式（１－１）～（１－７）で表される構造単位等が挙げられる。

[0052]

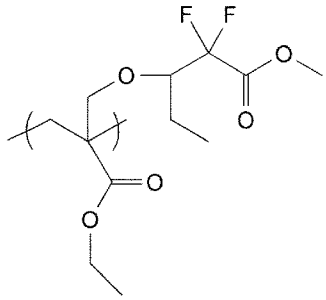
[化4]



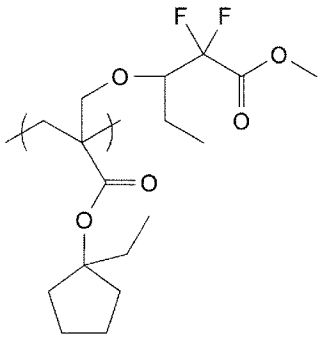
(1-1)



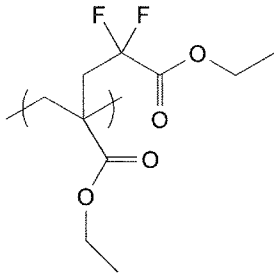
(1-2)



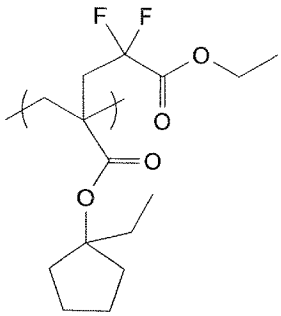
(1-3)



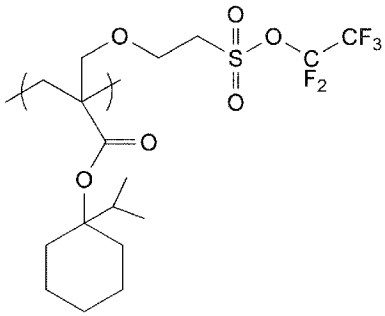
(1-4)



(1-5)



(1-6)

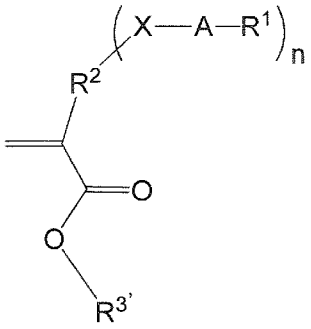


(1-7)

[0053] これらの中で、レジスト膜等表面の液浸露光時の後退接触角をより高める観点からは、式（１－２）～（１－６）で表される構造単位が好ましく、式（１－３）及び（１－４）で表される構造単位がより好ましい。また、アルカリ現像液への溶解性の観点からは、酸解離性基を有する式（１－２）、（１－４）、（１－６）及び（１－７）で表される構造単位が好ましく、式（１－２）、（１－４）及び（１－６）で表される構造単位がより好ましい。

[0054] 上記酸解離性基を有する構造単位（Ｉ）を与える化合物としては、下記式（３）で表される化合物が好ましい。

[0055] [化5]



(3)

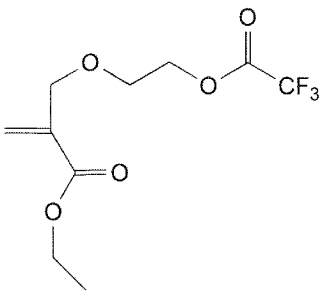
[0056] 上記式（３）中、Ｒ[1]、Ａ、Ｘ、Ｒ[2]及びｎは、上記式（１）と同義である。Ｒ[3']は、酸解離性基である。

[0057] 上記Ｒ[3']で表される酸解離性基としては、例えば、後述の式（４）におけるＹとして例示した酸解離性基と同様の基等が挙げられる。

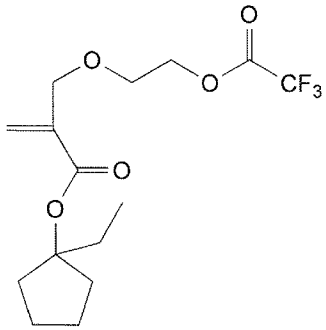
[0058] 構造単位（Ｉ）を与える化合物（単量体）としては、例えば、下記式（ｉ－１）～（ｉ－７）で表される化合物等が挙げられる。

[0059]

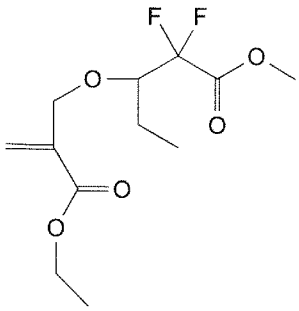
[化6]



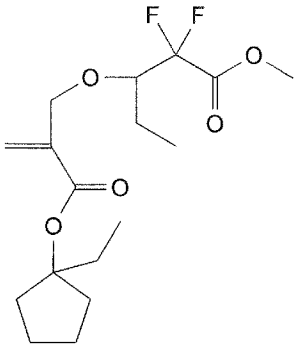
(i-1)



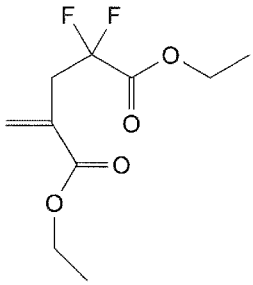
(i-2)



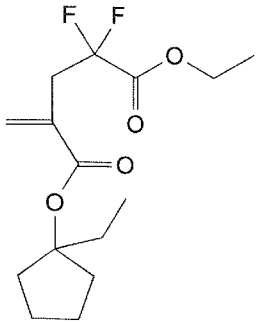
(i-3)



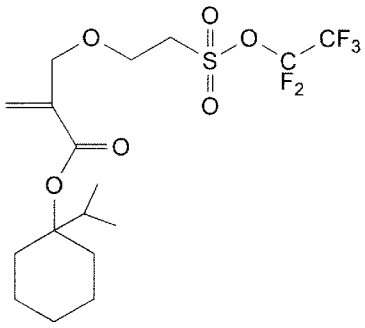
(i-4)



(i-5)



(i-6)



(i-7)

[0060] ＜化合物の合成方法＞

構造単位（Ｉ）を与える化合物の合成方法としては、上記式（１）における$R^2$がーＯーを有する場合、例えば、テトラヒドロフラン等の溶媒中で、アルカリ解離性基を有するアルコールと、２－（ブロモメチル）アクリル酸エチル等のハロアルキルアクリル酸エステル等とを反応させる方法等が挙げられる。また、上記式（１）における$R^2$が炭化水素基の場合、例えば、テトラヒドロフラン等の溶媒中で、亜鉛の存在下、エチル２－ブロモ－２，２－ジフルオロアセテート等のハロカルボン酸エステルと、２－（ブロモメチル）

アクリル酸エチル等のハロアルキルアクリル酸エステル等とを反応させる方法等が挙げられる。

[0061] 重合体（ａ１）における構造単位（Ｉ）の含有割合としては、重合体（ａ１）を構成する全構造単位に対して、１０モル％～１００モル％が好ましく、３０モル％～１００モル％がより好ましく、５０モル％～１００モル％がさらに好ましい。重合体（ａ１）における構造単位（Ｉ）の含有割合を上記範囲とすることで、レジスト膜等表面の液浸露光時の大きな後退接触角と、現像欠陥の抑制とを効果的に発現させることができる。

[0062] ［他の構造単位］

重合体（ａ１）は、本発明の効果を損なわない範囲で、後述する構造単位（ＩＩ）～（ＶＩ）等の他の構造単位を有していてもよい。上記他の構造単位の含有割合としては、目的に応じて適宜決定することができる。

[0063] 重合体（ａ１）の含有率としては、［Ａ］重合体成分を構成する全重合体に対して、０．１質量％～３０質量％が好ましく、０．５質量％～２０質量％がより好ましく、１質量％～１０質量％がさらに好ましい。重合体（ａ１）の含有率を上記範囲とすることで、レジスト膜等表面の液浸露光時の大きな後退接触角と、現像欠陥の抑制とをより効果的に発現させることができる。

[0064] ＜［Ａ］重合体成分中の各重合体の合成方法＞

［Ａ］重合体成分を構成する各重合体は、例えば、適宜選択された重合開始剤の存在下、重合溶媒中で、所定の単量体をラジカル重合等の重合をさせることにより合成することができる。

[0065] 上記重合開始剤としては、例えば、

アゾ系ラジカル開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－シクロプロピルプロピオニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、ジメチル２，２’－アゾビスイソブチ

レート等；

過酸化物系ラジカル開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0066] これらの中で、アゾ系ラジカル開始剤が好ましく、ＡＩＢＮがより好ましい。なお、重合開始剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0067] 上記重合溶媒としては、例えば、

アルコール類として、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等；

環状エーテル類として、テトラヒドロフラン、ジオキサン等；

多価アルコールのアルキルエーテル類として、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ジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、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等；

多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類として、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエ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等；

芳香族炭化水素類として、トルエン、キシレン等；

ケトン類として、アセトン、２－ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、ジアセトンアルコール等；

エステル類として、酢酸エチル、酢酸ブチル、２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル等が挙げられる。

[0068] これらの中で、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類又はエステル類が好ましく、ケトン類がより好ましく、２－ブタノンさらに好ましい。なお、上記重合溶媒は１種又は２種以上を用いることができる。

[0069] 各重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）としては、１，０００～５０，０００が好ましく、１，０００～３０，０００がより好ましく、１，０００～２０，０００がさらに好ましく、２，０００～１０，０００が特に好ましい。各重合体のＭｗを１，０００以上とすることで、形成されるレジスト膜等の耐水性及び機械的特性を良好にでき、Ｍｗを５０，０００以下とすることで、重合体の溶媒に対する溶解性を高めることができる。

[0070] 各重合体のＭｗとＧＰＣによるポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）としては、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１～２がさらに好ましい。

[0071] 当該液浸露光用膜形成組成物は、ハロゲンイオン、金属等の不純物が少ないほど好ましい。不純物を少なくすることにより、塗布性とアルカリ現像液への均一な溶解性とを改善することができる。不純物を少なくするために各重合体を精製する方法としては、例えば、水洗、液々抽出、脱メタルフィルター通液等の化学的精製法、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等が挙げられる。

[0072] ［Ａ］重合体成分の含有量としては、当該液浸露光用膜形成組成物中の全固形分に対して、７０質量％～１００質量％が好ましく、８０質量％～１０

０質量％がより好ましく、９０質量％～１００質量％がさらに好ましい。

[0073] ＜［Ｂ］溶媒＞

［Ｂ］溶媒は、［Ａ］重合体成分等の各成分を溶解又は均一に分散する溶媒である。

[0074] ［Ｂ］溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、水等が挙げられる。

[0075] 上記アルコール系溶媒としては、例えば、ブタノール、ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール等の１価アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類等が挙げられる。

[0076] 上記エーテル系溶媒としては、例えば、

多価アルコールのアルキルエーテル類として、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ジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等；

多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類として、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等；

脂肪族エーテル類として、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、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ヘキシルメチルエーテル、オクチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジシクロペンチルエーテル等；

脂肪族－芳香族エーテル類として、アニソール、フェニルエチルエーテル等；

環状エーテル類として、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等が挙げられる。

[0077] 上記炭化水素系溶媒としては、例えば、デカン、ドデセン、ウンテカン等の高級炭化水素類が挙げられる。

[0078] 上記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ープロピルケトン、メチルｎーブチルケトン、ジエチルケトン、メチルｉｓｏーブチルケトン、メチルｎーペンチルケトン、エチルｎーブチルケトン、メチルｎーヘキシルケトン、ジｉｓｏーブチルケトン、トリメチルノナノン、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ーペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン等が挙げられる。

[0079] 上記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ープロピル、酢酸ｉｓｏープロピル、酢酸ｎーブチル、酢酸ｉｓｏーブチル、酢酸ｓｅｃーブチル、酢酸ｎーペンチル、酢酸ｓｅｃーペンチル、酢酸３ーメトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸２ーエチルブチル、酢酸２ーエチルヘキシル、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ーノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、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チルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノーｎーブチルエーテル、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、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ーブチル、プロピオン酸ｉｓｏーアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジーｎーブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎーブチル、乳酸ｎーアミル、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。

[0080] これらの中で、ケトン系溶媒及びエステル系溶媒が好ましく、ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンがより好ましく、エステル系溶媒としては、

酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

[0081] ＜任意成分＞

当該液浸露光用膜形成組成物は、任意成分を含有していてもよい。各任意成分は、それぞれ単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、各任意成分の含有量は、その目的に応じて適宜決定することができる。

[0082] ＜液浸露光用膜形成組成物の調製方法＞

当該液浸露光用膜形成組成物は、［Ａ］重合体成分、［Ｂ］溶媒、及び必要に応じて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。

[0083] 当該液浸露光用膜形成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％～１０質量％がさらに好ましい。

[0084] ＜フォトレジスト組成物として用いられる液浸露光用膜形成組成物＞

当該液浸露光用膜形成組成物は、例えば、フォトレジスト組成物として好適に用いることができる（以下、フォトレジスト組成物として用いられる液浸露光用膜形成組成物を、「液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）」ともいう）。当該液浸露光用膜形成組成物をフォトレジスト組成物として用いることで、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）は、重合体（ａ１）がレジスト膜表層に偏在化することにより、レジスト膜表面の液浸露光時の後退接触角をより大きくすることができると共に、アルカリ現像時にはアルカリ解離性基の解離により後退接触角をより小さくすることができ、その結果、現像欠陥の発生をより抑制することができる。

[0085] 液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）は、上記［Ａ］重合体成分及び［Ｂ］溶媒以外に、好適成分として［Ｃ］酸発生体及び［Ｄ］酸拡散制御体、並びにその他の任意成分を含有していてもよい。以下、各成分について詳述する。なお、［Ｂ］溶媒については、＜液浸露光用膜形成組成物＞の項で上述しているため、詳細な説明は省略する。

[0086] 液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）における［Ａ］重合体成分（以下、「［Ａ１］重合体成分」ともいう）としては、下記重合体成分であることが好ま

しい。

[0087] ＜［Ａ１］重合体成分＞

［Ａ１］重合体成分は、上記重合体（ａ１）を含んでいる限り特に限定されないが、［Ａ１］重合体成分における重合体（ａ１）（以下、「重合体（ａ１－１）」ともいう）としては、下記重合体であることが好ましい。また、［Ａ１］重合体成分は、この重合体（ａ１）よりもフッ素原子含有率が小さく、かつ酸解離性基を有する重合体（ａ２）を含んでいることが好ましい。

[0088] ＜重合体（ａ１－１）＞

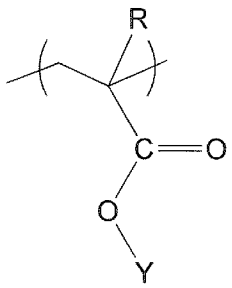
重合体（ａ１－１）は、上述の構造単位（Ｉ）に加え、構造単位（ＩＩ）を有していることが好ましい。

[0089] ［構造単位（ＩＩ）］

構造単位（ＩＩ）は、酸解離性基を含む構造単位である。重合体（ａ１－１）が上記構造単位（ＩＩ）を有することで、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）は、露光部における重合体（ａ１－１）のアルカリ現像液への溶解性を高めることができ、その結果、現像欠陥の発生をさらに抑制できる。

[0090] 構造単位（ＩＩ）としては、例えば下記式（４）で表される構造単位等が挙げられる。

[0091] [化7]

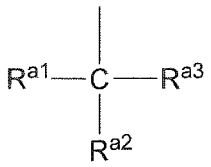



（４）

[0092] 上記式（４）中、Ｒ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、酸解離性基である。

[0093] 上記Ｙで表される酸解離性基としては、下記式（Ｙ－１）で表される基が好ましい。

[0094] [化8]



（Ｙ-１）

[0095] 上記式（Ｙ－１）中、Ｒａ１、Ｒａ２及びＲａ３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３～２０の１価の脂環式炭化水素基である。Ｒａ２及びＲａ３は互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に炭素数３～２０の２価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。

[0096] 上記Ｒａ１、Ｒａ２及びＲａ３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、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。

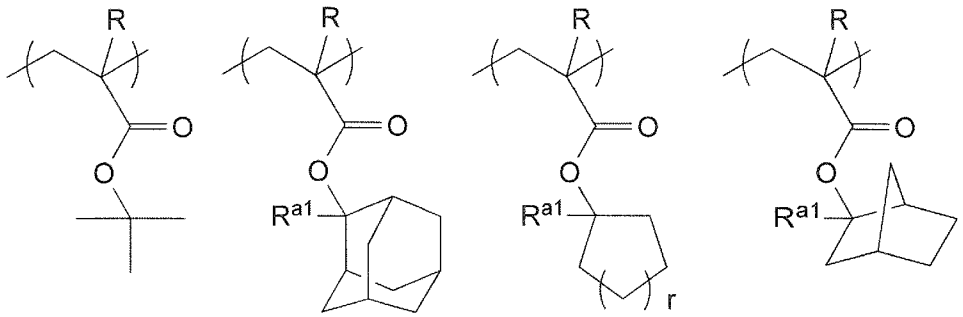
[0097] 上記Ｒａ１、Ｒａ２及びＲａ３で表される炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、並びに上記Ｒａ２及びＲａ３が互いに結合してそれらが結合している炭素原子と共に形成される炭素数３～２０の２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格等の有橋式骨格や、シクロペンタン、シクロヘキサン等の単環のシクロアルカン骨格を有する基；これらの基を、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基等の炭素数１～１０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の１種又は１個以上で置換した基等の脂環式炭化水素骨格を有する基が挙げられる。

[0098] これらの中で、現像後のレジストパターンの形状を向上させることができる点で単環のシクロアルカン骨格を有する基が好ましい。

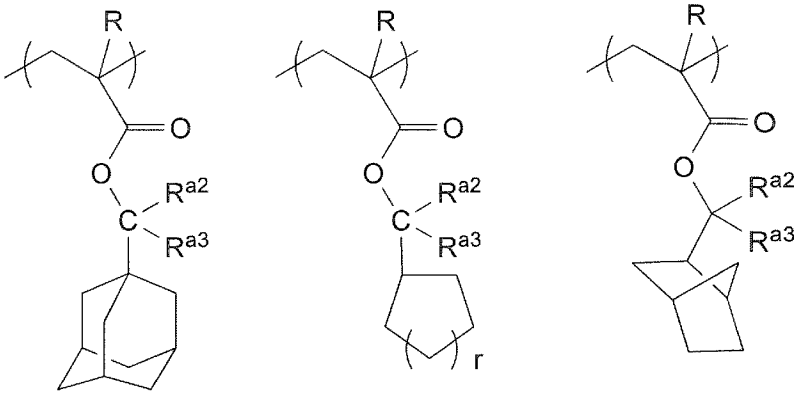
[0099] 上記式（４）で表される構造単位としては、例えば、式（４－１）～（４－７）で表される構造単位等が挙げられる。

[0100]

[化9]



(4-1) (4-2) (4-3) (4-4)



(4-5) (4-6) (4-7)

[0101] 上記式（４－１）～（４－７）中、Ｒは、式（４）と同義である。Ｒ$^{a1}$、Ｒ$^{a2}$及びＲ$^{a3}$は、式（Ｙ－１）と同義である。ｒは、それぞれ独立して、１～３の整数である。これらの中で、式（４－３）で表される構造単位が好ましく、上記式（４－３）中のｒは、１であることがより好ましく、上記式（４－３）中のＲ$^{a1}$は、エチル基であることがさらに好ましい。

[0102] 構造単位（ＩＩ）の含有割合としては、重合体（ａ１－１）を構成する全構造単位に対して、０モル％～９０モル％が好ましく、０モル％～７０モル％がより好ましく、１０モル％～５０モル％がさらに好ましい。上記構造単位の含有割合を上記範囲とすることで、露光部の溶け残りを効果的に抑制することができる。

[0103] ＜重合体（ａ２）＞

重合体（ａ２）は、重合体（ａ１－１）よりもフッ素原子含有率が小さい

重合体であり、かつ酸解離性基を有する重合体である。［Ａ］重合体成分がベース重合体として上記重合体（ａ２）を含有することで、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）は、重合体（ａ１－１）をレジスト膜表層に効果的に偏在化させることができ、その結果、レジスト膜表面の液浸露光時の後退接触角をより大きくすることができる。なお、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を構成する重合体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。

[0104] 重合体（ａ２）としては、上記構成を有している限り特に限定されないが、上述の重合体（ａ１－１）についての構造単位（ＩＩ）を有していることが好ましい。また、重合体（ａ２）は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位の含有割合としては、目的に応じて適宜決定することができる。なお、重合体（ａ２）は、各構造単位を２種以上含んでいてもよい。

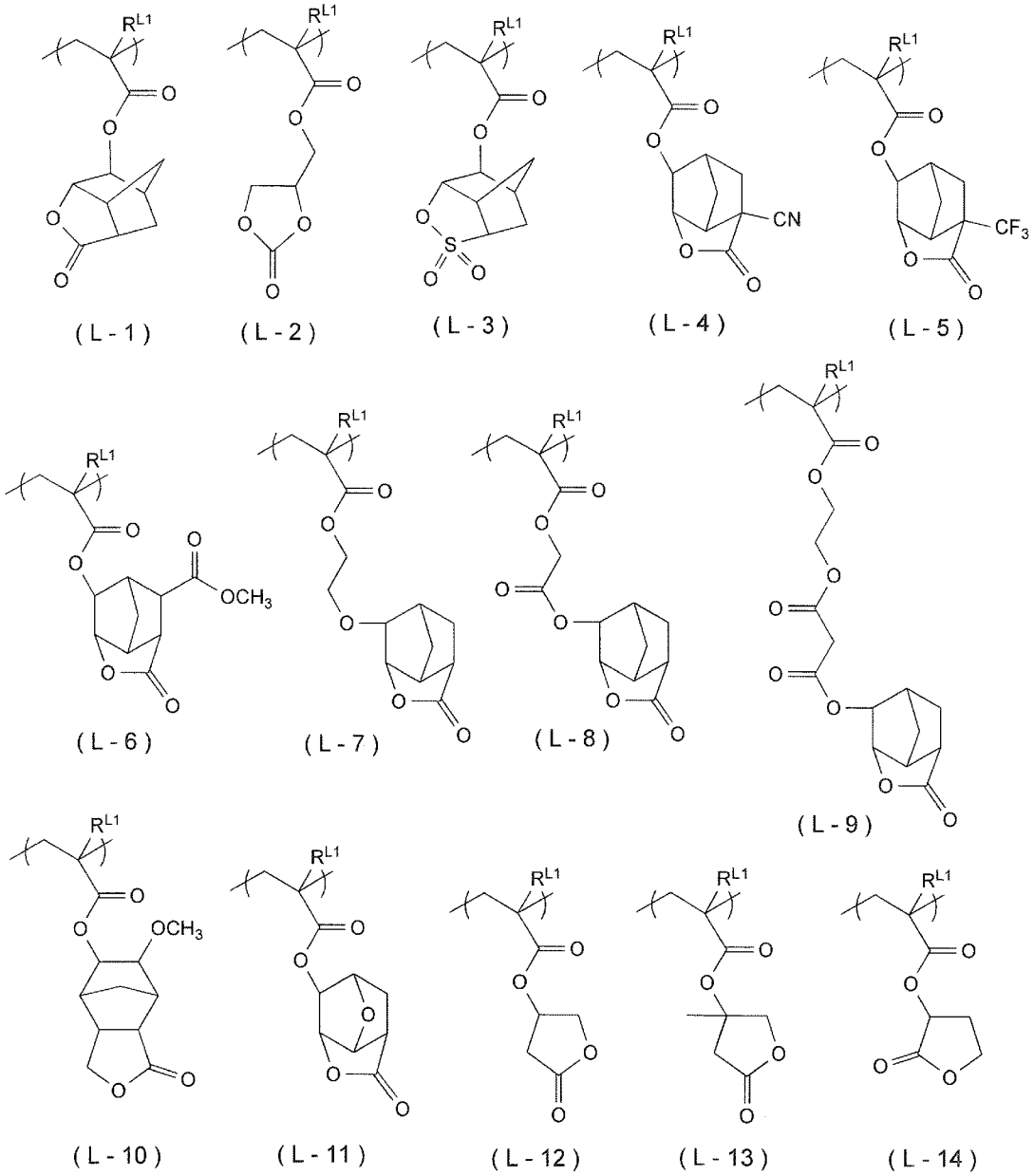
[0105] 重合体（ａ２）における構造単位（ＩＩ）の含有割合としては、重合体（ａ２）を構成する全構造単位に対して、１０モル％～１００モル％が好ましく、２０モル％～９０モル％がより好ましく、３０モル％～８０モル％がさらに好ましい。上記構造単位の含有割合を上記範囲とすることで、現像後のレジストパターンの形状を効果的に向上させることができる。

[0106] ［その他の構造単位］

重合体（ａ２）が有していてもよい上記構造単位（ＩＩ）以外の構造単位としては、例えば、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択される少なくとも１種の構造を含む構造単位等が挙げられる。上記構造単位としては、例えば、ラクトン構造を含む構造単位として下記式（Ｌ－１）及び（Ｌ－４）～（Ｌ－１４）で表される構造単位等が、環状カーボネート構造を含む構造単位として下記式（Ｌ－２）で表される構造単位等が、スルトン構造を含む構造単位として下記式（Ｌ－３）で表される構造単位等が挙げられる。重合体（ａ２）がラクトン構造、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択される少なくとも１種の構造を含む構造単位を有することで、レジスト膜の密着性を向上させることができる。

[0107] [化10]




[0108] 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。

[0109] その他の構造単位の含有割合としては、重合体（ａ２）を構成する全構造単位に対して、１０モル％～９０モル％が好ましく、２０モル％～８０モル

％がより好ましい。

[0110] 重合体（ａ２）の含有量としては、重合体（ａ１－１）１００質量部に対して、３００質量部～５，０００質量部が好ましく、１，０００質量部～３，０００質量部がより好ましい。重合体（ａ２）の含有量を上記範囲とすることで、上記重合体（ａ１－１）をレジスト膜表層に効率良く偏在化させることができる。

[0111] ＜［Ｃ］酸発生体＞

［Ｃ］酸発生体は、放射線の露光により酸を発生する感放射線性の成分である。液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）が［Ｃ］酸発生体を含有することで、露光により発生した酸の作用により重合体中の酸解離性基を解離させ、生成したカルボキシ基等の極性により露光部における上記重合体が現像液に対して易溶となる。その結果、コントラストの高いレジストパターンを形成することができる。液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）を構成する［Ｃ］酸発生体の含有形態としては、後述のような化合物の形態（以下、「［Ｃ］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。なお、［Ｃ］酸発生体は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0112] ［Ｃ］酸発生剤としては、例えば、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩化合物、スルホン酸化合物等が挙げられる。

[0113] 上記スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロｎ－ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム６－アダマンチルカルボニルオキシ－１，１，２，２－テトラフルオロヘキサンスルホネート、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、シクロヘキシル・２－オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・２－オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、２－オキソシクロヘキシルジメチルスル

ホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ヒドロキシ－１－ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム２－（ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－イル）－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0114] 上記テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば、４－ヒドロキシ－１－ナフチ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、４－ヒドロキシ－１－ナフチ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、４－ヒドロキシ－１－ナフチ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－（１－ナフチルアセトメチル）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－（１－ナフチルアセトメチル）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－（１－ナフチルアセトメチル）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。

[0115] 上記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、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、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等が挙げられる。

[0116] 上記スルホン酸化合物としては、例えば、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボジイミド、ノ

ナフルオロｎーブタンスルホニルビシクロ［２．２．１］ヘプトー５ーエンー２，３ージカルボジイミド、パーフルオローｎーオクタンスルホニルビシクロ［２．２．１］ヘプトー５ーエンー２，３ージカルボジイミド、Ｎーヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、Ｎーヒドロキシスクシイミドノナフルオローｎーブタンスルホネート、Ｎーヒドロキシスクシイミドパーフルオローｎーオクタンスルホネート、１，８ーナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

[0117] ［Ｃ］酸発生剤としては、オニウム塩化合物が好ましく、スルホニウム塩がより好ましく、トリフェニルスルホニウムパーフルオローｎーブタンスルホネートがさらに好ましい。

[0118] ［Ｃ］酸発生剤の含有量としては、レジストとしての感度及び現像性を確保する観点から、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）に含まれる［Ａ］重合体成分１００質量部に対して０．１質量部～３０質量部が好ましく、０．１質量部～２０質量部がより好ましい。［Ｃ］酸発生剤の含有量が０．１質量部未満では、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）の感度及び現像性が低下する傾向にある。一方、３０質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して矩形のレジストパターンが得られ難くなる傾向がある。

[0119] ＜［Ｄ］酸拡散制御体＞

［Ｄ］酸拡散制御体は、露光の際にレジスト膜中で発生した酸の拡散を制御し、未露光部における好ましくない化学反応を抑制する成分である。液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）が［Ｄ］酸拡散制御体を含有することで、露光部と未露光部とのコントラストを高め、良好なレジストパターンを形成することができる。［Ｄ］酸拡散制御体の液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）における含有形態としては、遊離の化合物の形態（以下、「［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。なお、［Ｄ］酸拡散制御剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0120] ［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。

[0121] 上記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’’－ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

[0122] 上記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ド化合物；Ｎ－ｔ－アミロキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン等のＮ－ｔ－アミロキシカルボニル基含有アミド化合物；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。

[0123] 上記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。

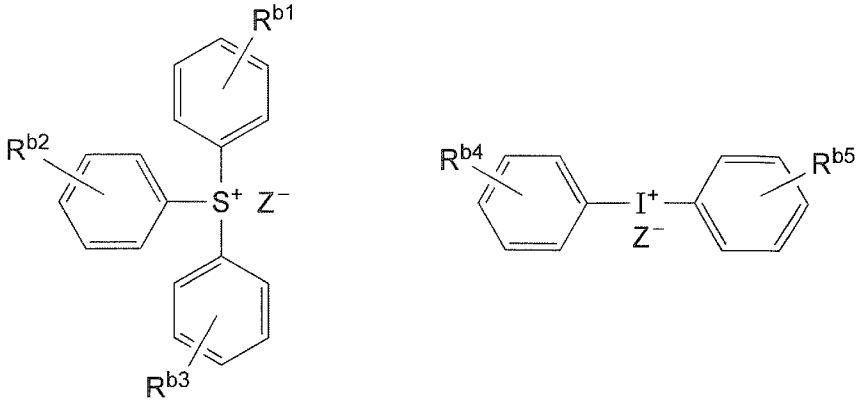
[0124] 上記含窒素複素環化合物としては、例えば、２－フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン類；ピペラジン類；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペリジンエタノール、３－ピペリジノ－１，２－プロパンジオール、モルホリン、４－メチルモルホリン、１－（４－モルホリニル）エタノール、４－アセチルモルホリン、３－（Ｎ－モルホリノ）－１，２－プロパンジオール、１，４－ジメチルピペラジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等が挙げられる。

[0125] これらの中で、アミド基含有化合物が好ましく、Ｎ－ｔ－アミロキシカルボニル基含有アミド化合物がより好ましく、Ｎ－ｔ－アミロキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジンがさらに好ましい。

[0126] また、［Ｄ］酸拡散制御剤として光崩壊性塩基を用いることもできる。この光崩壊性塩基は、未露光部においてアニオンによる高い酸捕捉機能により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結果、脱保護反応のコントラストが向上し、解像度をより向上させることができる。光崩壊性塩基の一例として、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が挙げられる。このオニウム塩化合物としては、例えば、下記式（５－１）で表されるスルホニウム塩化合物、下記式（５－２）で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

[0127]

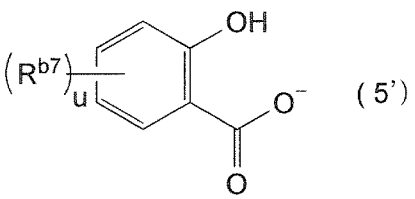
[化11]



(5-1) (5-2)

[0128] 上記式（５－１）及び式（５－２）中、$R^{b1}$～$R^{b5}$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－$SO_2$－$R^X$である。$R^X$は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。$Z^-$は、$OH^-$、$R^{b6}$－$COO^-$、$R^Y$－$SO_2$－$N^-$－$R^{b6}$、$R^{b6}$－$SO_3^-$、又は下記式（５’）で表されるアニオンである。$R^{b6}$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のアリール基、炭素数７～３０のアラルキル基である。但し、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル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。$R^Y$は、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数３～２０のシクロアルキル基である。但し、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。$Z^-$が$R^{b6}$－$SO_3^-$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。

[0129] [化12]



(5')

[0130] 上記式（５’）中、$R^{b7}$は、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。但し、上記アルキル基及びアルコキシ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。ｕは、０～２の整数である。

[0131] 上記$R^{b1}$～$R^{b5}$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－ブチル基等が挙げられる。

[0132] 上記$R^{b1}$～$R^{b5}$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、ブトキシ基等が挙げられる。

[0133] 上記$R^{b1}$～$R^{b5}$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。

[0134] 上記$R^{X}$で表されるアルキル基及びアルコキシ基としては、例えば、上記$R^{b1}$～$R^{b5}$で例示したそれぞれの基と同様の基等を適用することができる。

[0135] 上記$R^{X}$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、アダマンチル基等が挙げられる。

[0136] 上記$R^{X}$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、アントリル基等が挙げられる。

[0137] 上記$R^{b1}$～$R^{b5}$としては、水素原子及び$-SO_2-R^{X}$が好ましい。また、上記$R^{X}$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。

[0138] 上記$R^{b6}$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－ブチル基等が挙げられる。

[0139] 上記$R^{b6}$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、アダマンチル基等が挙げられる。

[0140] 上記$R^{b6}$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、アントリル基等が挙げられる。

[0141] 上記$R^{b6}$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等が挙げられる。

[0142] 上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基が有してもよい置換基としては、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。

[0143] 上記$R^{Y}$で表されるアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、上記$R^{b6}$で例示したそれぞれの基と同様の基等を適用することができる。

[0144] 上記式（５－１）で表される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ハイドロオキサイド、トリフェニルスルホニウムサリチラート、トリフェニルスルホニウム４－トリフルオロメチルサリチラート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチラート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、４－ｔ－ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート等が挙げられる。これらの中で、トリフェニルスルホニウムサリチラート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネートがより好ましい。なお、これらのスルホニウム塩化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0145] 上記式（５－２）で表されるヨードニウム塩化合物としては、例えば、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムハイドロオキサイド、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムサリチラート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム４－トリフルオロメチルサリチラート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート等が挙げられる。なお、これらのヨードニウム塩化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0146] 上記光崩壊性塩基としては、スルホニウム塩化合物が好ましく、トリフェニルスルホニウムサリチラート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネートがより好ましい。

[0147] ［Ｄ］酸拡散制御剤の含有量としては、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）に含まれる［Ａ］重合体成分１００質量部に対して、３０質量部以下が好ましく、２０質量部以下がより好ましく、１０質量部以下がさらに好ましい。［Ｄ］酸拡散制御剤が過剰に含有されると、形成したレジスト膜の感度が著しく低下するおそれがある。

[0148] ＜その他の任意成分＞

液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）は、本発明の効果を損なわない範囲で、［Ｅ］偏在化促進剤等のその他の任意成分を含有していてもよい。各任意成分は、それぞれ単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その他の任意成分の含有量は、その目的に応じて適宜決定することができる。

[0149] ＜［Ｅ］偏在化促進剤＞

［Ｅ］偏在化促進剤は、重合体（ａ１－１）を、より効率的にレジスト膜表面に偏析させる成分である。液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）が［Ｅ］偏在化促進剤を含有することで、重合体（ａ１－１）の配合量を少なくすることができる。［Ｅ］偏在化促進剤としては、例えば、ラクトン化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、多価アルコール等が挙げられる。なお［Ｅ］偏在化促進剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0150] 上記ラクトン化合物としては、例えば、γ－ブチロラクトン、バレロラクトン、メバロニックラクトン、ノルボルナンラクトン等が挙げられる。

上記カーボネート化合物としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

上記ニトリル化合物としては、例えば、スクシノニトリル等が挙げられる。

上記多価アルコールとしては、例えば、グリセリン等が挙げられる。

[0151] これらの中で、ラクトン化合物が好ましく、γ－ブチロラクトンがより好ましい。

[0152] ［Ｅ］偏在化促進剤の含有量としては、重合体の総量１００質量部に対し

て、５質量部～３００質量部が好ましい。

[0153] ＜液浸上層膜形成用組成物として用いられる液浸露光用膜形成組成物＞

当該液浸露光用膜形成組成物は、例えば、液浸上層膜形成用組成物として好適に用いることができる（以下、液浸上層膜形成用組成物として用いられる液浸露光用膜形成組成物（本発明の液浸上層膜形成用組成物）を、「液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）」ともいう）。液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を用いてレジスト膜上に液浸上層膜を形成することにより、液浸上層膜表面の液浸露光時の後退接触角をより大きくすることができると共に、アルカリ現像時にはアルカリ解離性基の解離により後退接触角をより小さくすることができ、その結果、現像欠陥の発生をより抑制することができる。

[0154] 液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）は、上記［Ａ］重合体成分及び［Ｂ］溶媒以外に、その他の成分を含有していてもよい。以下、各成分について詳述する。なお、［Ｂ］溶媒については、＜液浸露光用膜形成組成物＞の項で上述しているため、詳細な説明は省略する。

[0155] 液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）における［Ａ］重合体成分（以下、「［Ａ２］重合体成分」ともいう）としては、下記の重合体成分であることが好ましい。

[0156] ＜［Ａ２］重合体成分＞

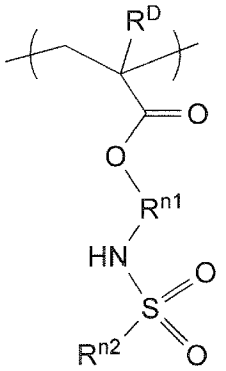
［Ａ２］重合体成分は、上記重合体（ａ１）（［Ａ２］重合体成分における重合体（ａ１を、以下、「重合体（ａ１－２）」ともいう））を含んでいる限り特に限定されないが、本発明の効果を損なわない限り、重合体（ａ１）と異なる重合体（以下、「重合体（ａ３）」ともいう）を含んでいてもよい。［Ａ２］重合体成分は、重合体（ａ１－２）と同一又は異なる重合体（ａ３）中に、構造単位（ＩＩＩ）～（Ｖ）を有することが好ましい。また、［Ａ２］重合体成分は、重合体（ａ１－２）と同一又は異なる重合体（ａ３）中に、構造単位（ＶＩ）等のその他の構造単位を有していてもよい。なお、各重合体は、それぞれ各構造単位を２種以上有していてもよい。以下、各構造単位について詳述する。

[0157] ［構造単位（ＩＩＩ）］

構造単位（ＩＩＩ）は、フッ素化スルホンアミド基を含む構造単位（以下、「構造単位（ＩＩＩ－１）」ともいう）及びα－トリフルオロメチルアルコール基を含む構造単位（以下、「構造単位（ＩＩＩ－２）」ともいう）からなる群より選択される少なくとも１種の構造単位である。液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）は、［Ａ２］重合体成分が上記構造単位（ＩＩＩ）をさらに有することで、液浸上層膜の撥水性及び除去性を向上させることができると共に、現像欠陥の発生を抑制することができる。

[0158] 構造単位（ＩＩＩ－１）としては、下記式（５）で表される構造単位であることが好ましい。

[0159] [化13]



（５）

[0160] 上記式（５）中、$R^D$は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。$R^{n1}$は、２価の連結基である。$R^{n2}$は、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基である。

[0161] 上記$R^D$としては、上記式（５）で表される構造単位を与える単量体の共重合性等の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0162] 上記$R^{n1}$で表される２価の連結基としては、例えば、炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基、炭素数４～１２の２価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

[0163] 上記炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基としては、例えば、

飽和鎖状炭化水素基として、メタンジイル基、１，２－エタンジイル基、

１，１－エタンジイル基、１，３－プロパンジイル基、１，２－プロパンジイル基、１，１－プロパンジイル基、２，２－プロパンジイル基、１，４－プロパンジイル基、１，５－ペンタンジイル基、１，６－ヘキサンジイル基、１－メチル－１，３－プロパンジイル基、２－メチル－１，３－プロパンジイル基、２－メチル－１，２－プロパンジイル基、１－メチル－１，４－ブタンジイル基、２－メチル－１，４－ブタンジイル基等；

不飽和鎖状炭化水素基として、１，２－エテンジイル基、１，３－プロペンジイル基、１，２－プロペンジイル基等が挙げられる。

[0164] 上記炭素数４～１２の２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、

単環式炭化水素基として、１，３－シクロブタンジイル基等のシクロブタンジイル基；１，３－シクロペンタンジイル基等のシクロペンタンジイル基；１，４－シクロヘキサンジイル基、１，２－シクロヘキサンジイル基等のシクロヘキサンジイル基；１，５－シクロオクタンジイル基等のシクロオクタンジイル基など；

多環式炭化水素基として、１，４－ノルボルナンジイル基、２，５－ノルボルナンジイル基等のノルボルナンジイル基、１，３－アダマンタンジイル基、２，４－アダマンタンジイル基等のアダマンタンジイル基等が挙げられる。

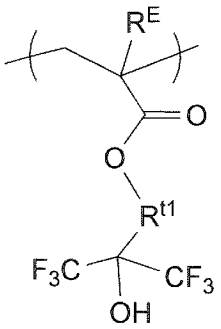
これらの中で、単環式炭化水素基が好ましく、シクロヘキサンジイル基がより好ましく、１，２－シクロヘキサンジイル基がさらに好ましい。

[0165] 上記$R^{n1}$としては、炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基が好ましく、炭素数１～３の２価の鎖状炭化水素基がより好ましく、１，２－エタンジイル基がさらに好ましい。

[0166] 上記$R^{n2}$で表される炭素数１～２０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、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロメチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。これらの中で、トリフルオロメチル基が好ましい。

[0167] 構造単位（ＩＩＩ－２）としては、α－トリフルオロメチルアルコール基（－Ｃ（Ｒ）（ＯＨ）（$ＣＦ_3$）基、Ｒは１価の有機基である。）を含む構造単位であれば特に限定されないが、例えば、下記式（６）で表される構造単位等が挙げられる。

[0168] [化14]



（６）

[0169] 上記式（６）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。$Ｒ^{ｔ１}$は、２価の連結基である。

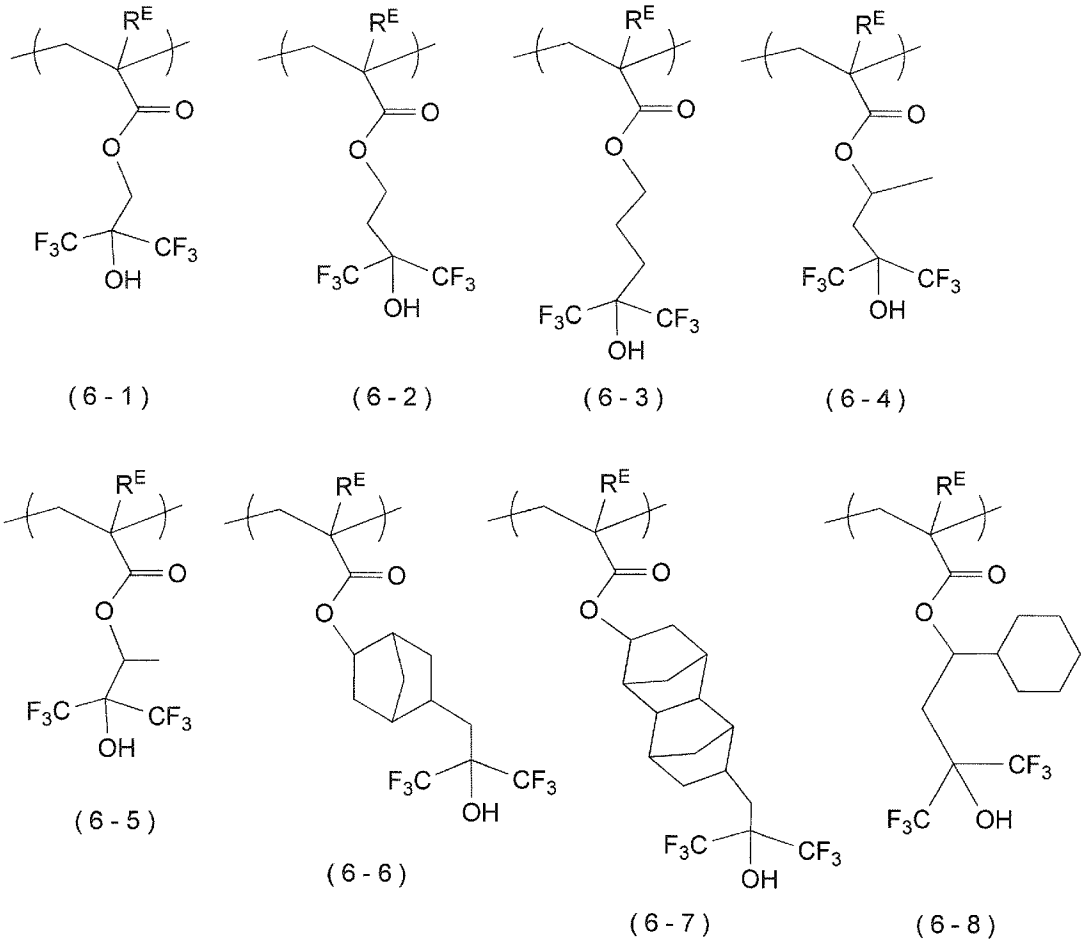
[0170] 上記$Ｒ^{Ｅ}$としては、上記式（６）で表される構造単位を与える単量体の共重合性等の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0171] 上記$Ｒ^{ｔ１}$で表される２価の連結基としては、例えば、上記式（５）における$Ｒ^{ｎ１}$として例示した基と同様の基等が挙げられる。また、これらの鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基中のメチレン基（－$ＣＨ_2$－）は、酸素原子、カルボニル基又はエステル基で置換されていてもよい。$Ｒ^{ｔ１}$としては、炭素数１～３の２価の鎖状炭化水素基、炭素数４～１２の２価の脂環式炭化水素基が好ましく、プロパンジイル基、シクロヘキサン骨格を含む２価の基、ノルボルネン骨格を含む２価の基、アダマンタン骨格を含む２価の基がより好ましく、１，２－プロパンジイル基、１－シクロヘキシル－１，２－エタンジイル基がさらに好ましい。

[0172] 上記式（６）で表される構造単位としては、例えば、下記式（６－１）～（６－８）で表される構造単位等が挙げられる。

[0173]

[化15]




[0174] 上記式（６－１）～（６－８）中、$R^E$は、上記式（６）と同義である。

[0175] これらの中で、上記式（６－４）及び（６－８）で表される構造単位が好ましい。

[0176] ［Ａ２］重合体成分における構造単位（ＩＩＩ）の含有割合としては、［Ａ２］重合体成分を構成する全構造単位に対して、０モル％～９０モル％が好ましく、１モル％～８０モル％がより好ましく、４モル％～７５モル％がさらに好ましく、２０モル％～７０モル％が特に好ましい。［Ａ２］重合体成分における構造単位（ＩＩＩ）の含有割合を上記範囲とすることで、液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）から形成される液浸上層膜の撥水性及び除去性を効果的に向上させることができると共に、現像欠陥の発生を効果的に抑制することができる。

[0177] 重合体（ａ１－２）における構造単位（ＩＩＩ）の含有割合としては、重

合体（ａ１－２）を構成する全構造単位に対して、０モル％～９０モル％が好ましく、５モル％～８５モル％がより好ましく、１５モル％～６５モル％がさらに好ましい。重合体（ａ１－２）における構造単位（ＩＩＩ）の含有割合を上記範囲とすることで、上記撥水性等の特性を効果的に高めることができる。

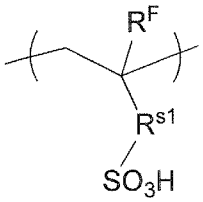
[0178] 重合体（ａ３）における構造単位（ＩＩＩ）の含有割合としては、重合体（ａ３）を構成する全構造単位に対して、０モル％～９０モル％が好ましく、５モル％～８５モル％がより好ましく、１５モル％～６５モル％がさらに好ましい。重合体（ａ３）における構造単位（ＩＩＩ）の含有割合を上記範囲とすることで、上記撥水性等の特性を効果的に高めることができる。

[0179] ［構造単位（ＩＶ）］

構造単位（ＩＶ）は、スルホ基を含む構造単位である。液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）は、［Ａ２］重合体成分が上記構造単位（ＩＶ）をさらに有することで、液浸上層膜の除去性及び剥がれ耐性をより向上させることができると共に、現像欠陥の発生をより抑制することができる。

[0180] 構造単位（ＩＶ）としては、例えば下記式（７）で表される構造単位等が挙げられる。

[0181] [化16]




（７）

[0182] 上記式（７）中、$R^F$は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。$R^{s1}$は、単結合、酸素原子、硫黄原子、炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基、炭素数４～１２の２価の脂環式炭化水素基、炭素数６～１２の２価の芳香族炭化水素基又は－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ’－Ｒ’－基である。Ｘ’は、酸素原子、硫黄原子又はＮＨ基である。Ｒ’は、単結合、炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基、炭素数４～１２の２価の脂環式炭化水素

基又は炭素数６～１２の２価の芳香族炭化水素基である。

[0183] 上記$R^F$としては、構造単位（ＩＶ）を与える単量体の共重合性等の観点から、水素原子、メチル基が好ましい。

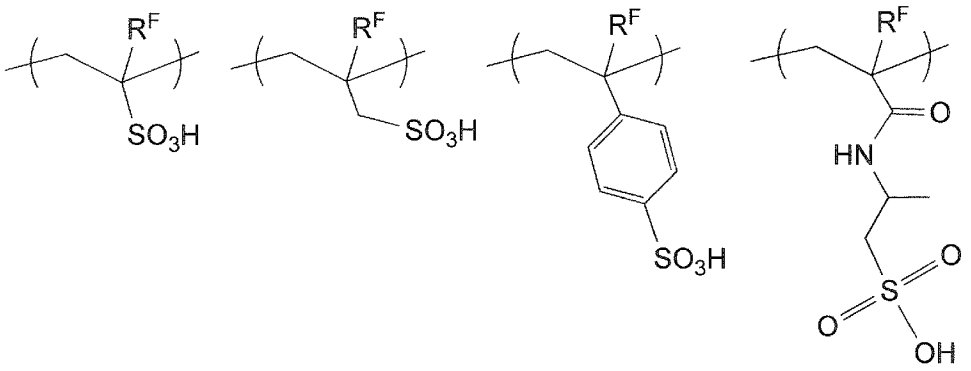
[0184] 上記$R^{s1}$及びR’で表される炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基、並びに炭素数４～１２の２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、上記式（５）において$R^{n1}$として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0185] 上記$R^{s1}$で表される炭素数６～１２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、トリレン基等のアリーレン基等が挙げられる。

[0186] 上記$R^{s1}$としては、単結合、炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基、炭素数６～１２の２価の芳香族炭化水素、又はR’が炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基である－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－R’－が好ましく、単結合、メタンジイル基、フェニレン基、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－ＣＨ（$CH_3$）－$CH_2$－がより好ましく、単結合、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－ＣＨ（$CH_3$）－$CH_2$－がさらに好ましい。

[0187] 構造単位（ＩＶ）としては、例えば、下記式（７－１）～（７－４）で表される構造単位等が挙げられる。

[0188] [化17]




（７-１） （７-２） （７-３） （７-４）

[0189] 上記式（７－１）～（７－４）中、$R^F$は、上記式（７）と同義である。これらの中で、上記式（７－１）で表される構造単位、上記式（７－４）で表される構造単位が好ましい。

[0190] ［Ａ２］重合体成分における構造単位（ＩＶ）の含有割合としては、［Ａ２］重合体成分を構成する全構造単位に対して、０モル％～１０モル％が好ましく、０．１モル％～５モル％がより好ましく、０．２モル％～２モル％がさらに好ましい。［Ａ２］重合体成分における構造単位（ＩＶ）の含有割合を上記範囲とすることで、液浸上層膜の除去性及び剥がれ耐性を効果的に向上させることができると共に、現像欠陥の発生を効果的に抑制することができる。

[0191] 重合体（ａ３）における構造単位（ＩＶ）の含有割合としては、重合体（ａ３）を構成する全構造単位に対して、通常、０モル％～２０モル％であり、０．２モル％～１０モル％がより好ましく、０．５モル％～７モル％がさらに好ましい。重合体（ａ３）における構造単位（ＩＶ）の含有割合を上記範囲とすることで、上記液浸上層膜の除去性等の特性を効果的に高めることができる。

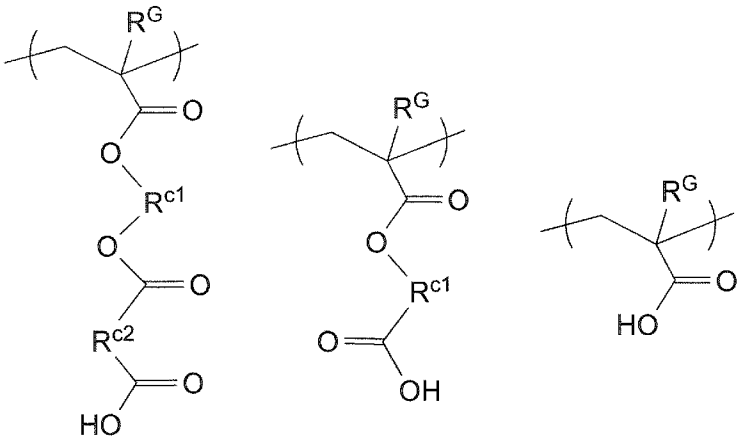
[0192] ［構造単位（Ｖ）］

構造単位（Ｖ）は、カルボキシ基を含む構造単位（以下、「構造単位（Ｖ－１）」ともいう）及び上記式（２）で表される基を含む構造単位（以下、「構造単位（Ｖ－２）」ともいう）からなる群より選択される少なくとも１種の構造単位である。液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）は、［Ａ２］重合体成分が上記構造単位（Ｖ）をさらに有することで、液浸上層膜の除去性及び剥がれ耐性をさらに向上させることができると共に、現像欠陥の発生をさらに抑制することができる。

[0193] 構造単位（Ｖ－１）としては、例えば、下記式（８－１）～（８－３）で表される構造単位等が挙げられる。

[0194]

[化18]



(8-1) (8-2) (8-3)

[0195] 上記式（８－１）～（８－３）中、$R^G$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。$R^{c1}$及び$R^{c2}$は、それぞれ独立して、炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基、炭素数４～１２の２価の脂環式炭化水素基又は炭素数６～１２の２価の芳香族炭化水素基である。

[0196] 上記$R^G$としては、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0197] 上記$R^{c1}$及び$R^{c2}$で表される炭素数１～６の２価の鎖状炭化水素基としては、例えば、上記式（５）における$R^{n1}$として例示した基と同様の基等が挙げられる。これらの中で、飽和鎖状炭化水素基が好ましく、１，２－エタンジイル基がより好ましい。

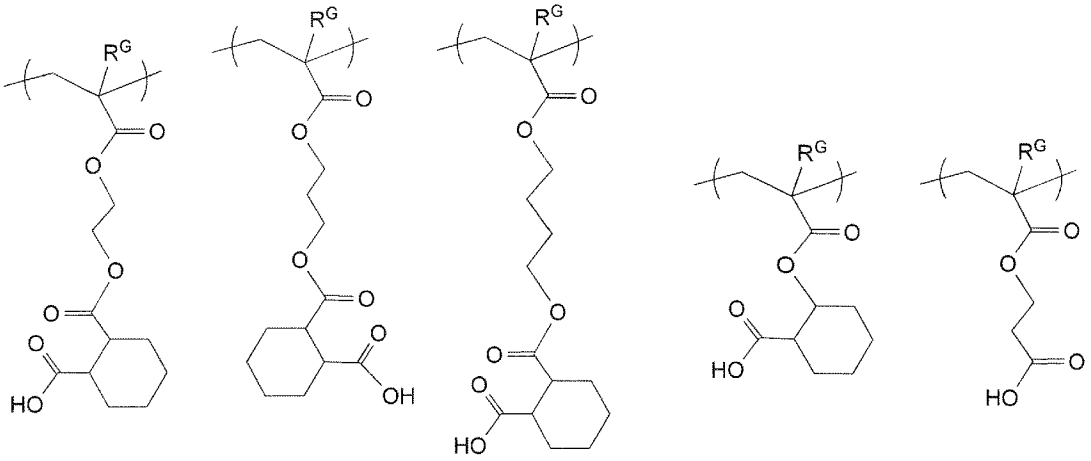
[0198] 上記$R^{c1}$及び$R^{c2}$で表される炭素数４～１２の２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、上記式（５）における$R^{n1}$として例示した基と同様の基等が挙げられる。これらの中で、単環式炭化水素基が好ましく、シクロヘキサンジイル基がより好ましく、１，２－シクロヘキサンジイル基がより好ましい。

[0199] 上記$R^{c1}$及び$R^{c2}$で表される炭素数６～１２の２価の芳香族炭化水素基としては、例えば、上記式（７）における$R^{s1}$として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0200] 構造単位（Ｖ－１）としては、例えば、下記式（８－１－１）～（８－１

－３）で表される構造単位、並びに下記式（８－２－１）及び（８－２－２）で表される構造単位等が挙げられる。

[0201] [化19]




[0202] 上記式（８－１－１）～（８－２－２）中、$R^G$は、上記式（８－１）～（８－３）と同義である。

[0203] これらの中で、上記式（８－１）及び（８－３）で表される構造単位が好ましい。また、上記式（８－１）で表される構造単位の中では、式（８－１－１）で表される構造単位がより好ましい。

[0204] 構造単位（Ｖ－２）は、上記式（２）で表される基を含む構造単位である。

[0205] 上記式（２）中、$R^4$は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアシル基、炭素数７～２０のアラルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である。上記アルキル基、脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アシル基、アラルキル基及びアリール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。$R^5$は、－Ｃ（＝Ｏ）－$R^6$、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－$R^7$、－$R^8$－ＣＮ、又は－$R^9$－$NO_2$である。上記$R^6$及び$R^7$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、シアノ基、シアノメチル基、炭素

数７～２０のアラルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である。但し、$R^6$又は$R^7$と、$R^4$とが互いに結合して環構造を形成していてもよい。上記$R^8$及び$R^9$は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又は炭素数２～５のアルキレン基である。

[0206] 上記$R^4$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。この中で、フッ素原子及び塩素原子が好ましい。

[0207] 上記$R^4$で表される炭素数１～２０のアルキル基及び炭素数１～２０の１価の脂環式炭化水素基としては、例えば、上記$R^3$で表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基として示したそれぞれの基の例示と同様の基等が挙げられる。

[0208] 上記$R^4$で表される炭素数１～２０のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

[0209] 上記$R^4$で表される炭素数１～２０のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

[0210] 上記$R^4$で表される炭素数７～２０のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0211] 上記$R^4$で表される炭素数６～２０のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0212] 上記$R^4$で表されるアルキル基、１価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アシル基、アラルキル基及びアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

[0213] 上記$R^4$としては、液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）から形成される液浸上層膜の現像液溶解性と剥がれ耐性とをバランスさせる観点から、これらの中で、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数１～５のアルコキシ基及び炭素数２～５のアシル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、ア

セチル基がより好ましい。

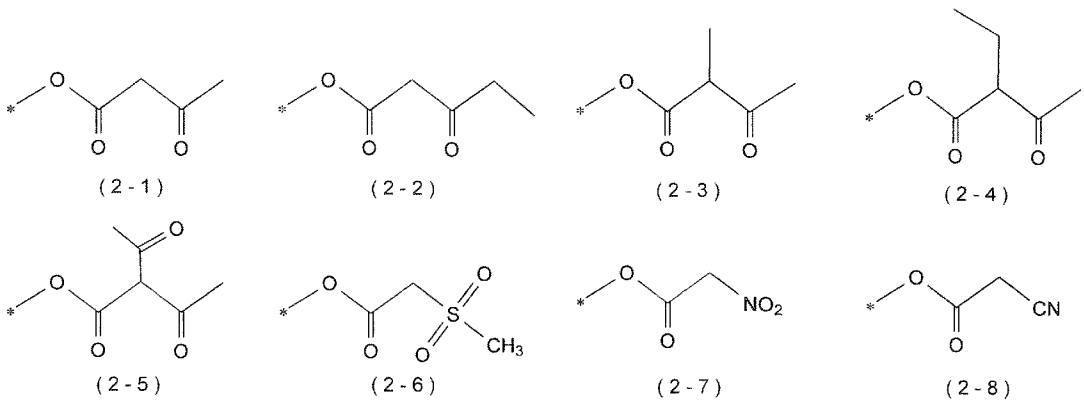
[0214] 上記$R^5$が－Ｃ（＝Ｏ）－$R^6$又は－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－$R^7$の場合、$R^6$及び$R^7$で表されるアルキル基、１価の脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アラルキル基及びアリール基としては、例えば、上記$R^4$のそれぞれの基として例示した基と同様の基等が挙げられる。また、$R^6$及び$R^7$で表されるフッ素化アルキル基としては、例えば、上記$R^4$のアルキル基として例示した基の水素原子の少なくとも１つがフッ素原子で置換された基等が挙げられる。これらの中で、$R^6$及び$R^7$としては、水素原子、アルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0215] 上記$R^6$又は$R^7$と$R^4$とが互いに結合して形成する環構造を含む基としては、$R^6$又は$R^7$と$R^4$とがそれぞれ結合する原子を含み、かつオキソ基を有する炭素数５～１２の２価の脂環式炭化水素基が好ましい。

[0216] $R^5$が、－$R^8$－ＣＮ及び－$R^9$－$NO_2$の場合、$R^8$及び$R^9$としては、単結合、メタンジイル基又はエタンジイル基が好ましい。

[0217] 上記式（２）で表される基としては、下記式（２－１）～（２－８）で表される基が好ましい。

[0218] [化20]

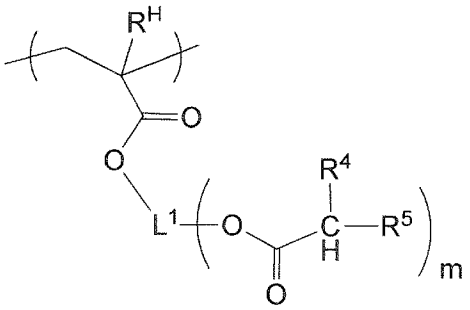



[0219] 上記式（２－１）～（２－８）中、＊は結合部位を示す。

[0220] 構造単位（Ｖ－２）としては、例えば、上記式（２）で表される基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体、（メタ）アクリルアミド誘導体、ビニルエーテル誘導体、オレフィン誘導体、スチレン誘導体等に由来する構造

単位等が挙げられる。これらの中で、（メタ）アクリル酸エステル誘導体由来の構造単位が好ましい。すなわち、構造単位（Ｖ－２）としては、下記式（９）で表される構造単位が好ましい。

[0221] [化21]



（９）

[0222] 上記式（９）中、Ｒ[4]及びＲ[5]は、上記式（２）と同義である。ｍは、１～３の整数である。Ｒ[4]及びＲ[5]がそれぞれ複数の場合、複数のＲ[4]及びＲ[5]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｌ[1]は、（ｍ＋１）価の連結基である。Ｒ[H]は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

[0223] 上記Ｒ[H]としては、上記式（９）で表される構造単位を与える単量体の共重合性等の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0224] 上記Ｌ[1]で表される（ｍ＋１）価の連結基としては、例えば、２価の連結基（ｎが１の場合）として、アルカンジイル基、２価の脂環式炭化水素基、アルケンジイル基、アレーンジイル基等が挙げられる。なお、これらの基が有する水素原子の一部又は全部は、フッ素原子や塩素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよい。

[0225] 上記アルカンジイル基としては、例えば、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ヘキサンジイル基、オクタンジイル基等が挙げられる。上記アルカンジイル基としては、炭素数１～８のアルカンジイル基が好ましい。

[0226] 上記２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサ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等が挙げられる。上

記２価の脂環式炭化水素基としては、炭素数５～１２の２価の脂環式炭化水素基が好ましい。

[0227] 上記アルケンジイル基としては、例えば、エテンジイル基、プロペンジイル基、ブテンジイル基等が挙げられる。上記アルケンジイル基としては、炭素数２～６のアルケンジイル基が好ましい。

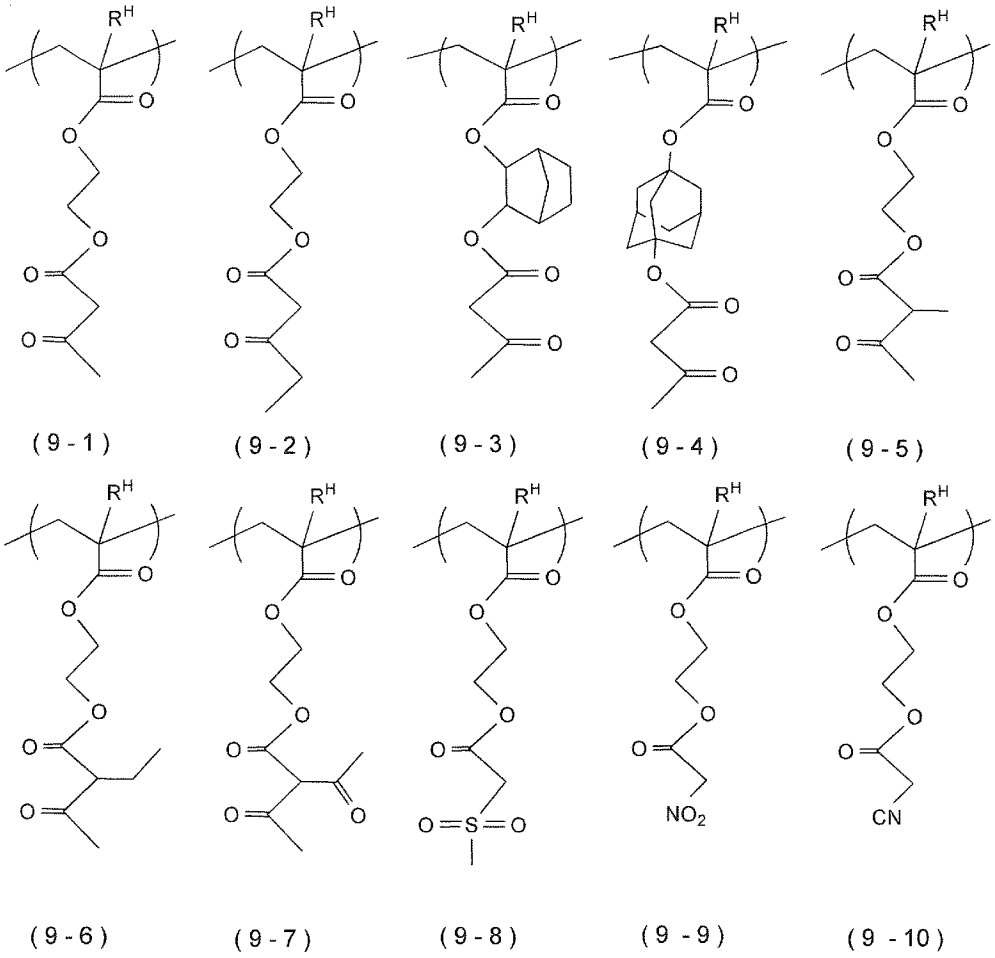
[0228] 上記アレーンジイル基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。上記アレーンジイル基としては、炭素数６～１５のアレーンジイル基が好ましい。

[0229] これらの中で、$L^1$としては、アルカンジイル基、２価の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数１～４のアルカンジイル基、炭素数６～１１の２価の脂環式炭化水素基がより好ましい。

[0230] 下記式（９）で表される構造単位としては、下記式（９－１）～（９－１０）で表される構造単位が好ましい。

[0231]

[化22]




[0232] 上記式（９－１）～（９－１０）中、Ｒ$^{H}$は上記式（９）と同義である。

[0233] ［Ａ２］重合体成分における構造単位（Ｖ）の含有割合としては、［Ａ２］重合体成分を構成する全構造単位に対して、０モル％～３０モル％が好ましく、１モル％～２０モル％がより好ましく、４モル％～１５モル％がさらに好ましい。［Ａ２］重合体成分における構造単位（Ｖ）の含有割合を上記範囲とすることで、液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）から形成される液浸上層膜の除去性及び剥がれ耐性を効果的に向上させることができると共に、現像欠陥の発生を効果的に抑制することができる。

[0234] 重合体（ａ３）における構造単位（Ｖ）の含有割合としては、重合体（ａ３）を構成する全構造単位に対して、０モル％～６０モル％が好ましく、１０モル％～５５モル％がより好ましく、２５モル％～５０モル％がさらに好ましい。重合体（ａ３）における構造単位（Ｖ）の含有割合を上記範囲とす

ることで、上記液浸上層膜の除去性等の特性を効果的に高めることができる。

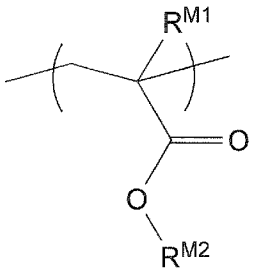
[0235] ［その他の構造単位］

［Ａ２］重合体成分としては、上記構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩＩ）～（Ｖ）以外にも、重合体（ａ１）と同一又は異なる重合体（ａ３）中に、後述する構造単位（ＶＩ）等のその他の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位の含有割合としては、目的に応じて適宜決定することができる。

[0236] ［構造単位（ＶＩ）］

［Ａ２］重合体成分は、下記式（Ｚ）で表される構造単位（ＶＩ）をさらに有することが好ましい。［Ａ２］重合体成分がこの構造単位（ＶＩ）をさらに有することで、形成される液浸上層膜の撥水性を高めることができる。

[化23]




（Ｚ）

[0237] 上記式（Ｚ）中、$R^{M1}$は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。$R^{M2}$は、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である。但し、上記アルキル基及び脂環式炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は、置換基により置換されていてもよい。

[0238] 上記$R^{M2}$で表される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、ブチル基等の炭素数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されている基等が挙げられる。

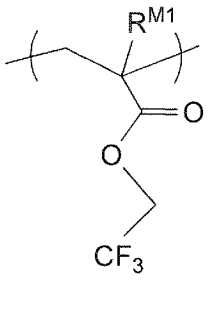
[0239] 上記$R^{M2}$で表されるフッ素原子を有する炭素数４～２０の１価の脂環式炭

化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロペンチルプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクチルメチル基等の炭素数４～２０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がフッ素原子で置換されている基等が挙げられる。

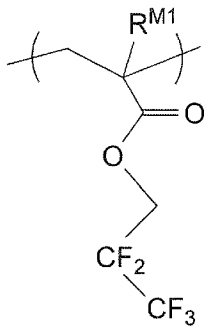
[0240] 上記置換基としては、例えば、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基等が挙げられる。

[0241] 構造単位（ＶＩ）としては、例えば、下記式（Ｚ－１）～（Ｚ－６）で表される構造単位等が挙げられる。

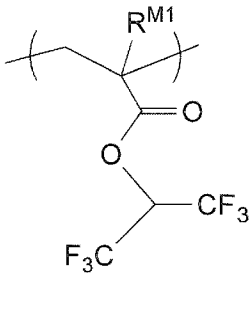
[化24]



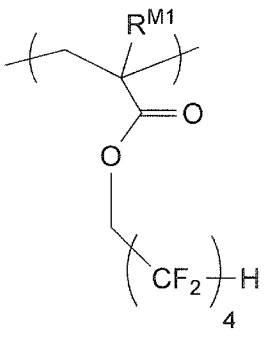
（Ｚ-１）



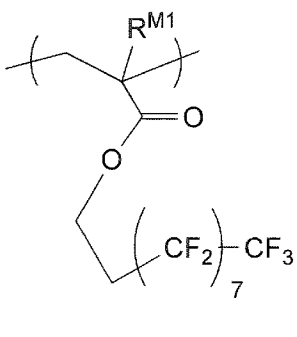
（Ｚ-２）



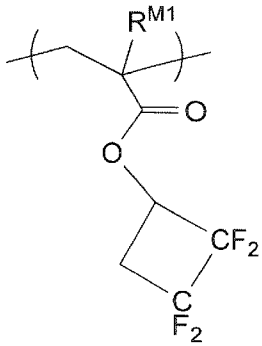
（Ｚ-３）



（Ｚ-４）



（Ｚ-５）



（Ｚ-６）

[0242] 上記式（Ｚ－１）～（Ｚ－６）中、$R^{M1}$は、上記式（Ｚ）と同義である。

[0243] これらの中で、上記式（Ｚ－１）及び（Ｚ－３）で表される構造単位が好ましい。

[0244] ［Ａ２］重合体成分における構造単位（ＶＩ）の含有割合としては、［Ａ２］重合体成分を構成する全構造単位に対して、０モル％～５０モル％が好ましく、１モル％～４０モル％がより好ましく、２モル％～３０モル％がさらに好ましい。［Ａ２］重合体成分における構造単位（ＶＩ）の含有割合を上記範囲とすることで、液浸上層膜形成用組成物（ＴＣ）から形成される液浸上層膜の撥水性及び除去性がより向上すると共に、現像欠陥の発生をより抑制することができる。

[0245] 重合体（ａ１－２）における構造単位（ＶＩ）の含有割合としては、重合体（ａ１－２）を構成する全構造単位に対して、０モル％～７０モル％が好ましく、５モル％～６５モル％がより好ましく、１０モル％～６０モル％がさらに好ましい。重合体（ａ１－２）における構造単位（ＶＩ）の含有割合を上記範囲とすることで、上記液浸上層膜の撥水性等の特性を効果的に高めることができる。

[0246] ＜その他の成分＞

液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記［Ａ２］重合体成分及び［Ｂ］溶媒以外のその他の成分を含有してもよい。その他の成分は、それぞれ単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0247] ＜重合体＞

本発明の重合体は、上記式（１）で表される構造単位（Ｉ）を有する重合体である。当該重合体は、上記構造単位（Ｉ）を有するので、例えば、液浸露光時には大きな後退接触角を示し、かつ現像欠陥の発生を抑制できる液浸露光用膜形成組成物の成分として好適に用いることができる。

[0248] ＜化合物＞

本発明の化合物は、上記式（３）で表される化合物である。当該化合物が上記構造を有するので、例えば、上述の構造単位（Ｉ）を与える単量体として好適である。

[0249] なお、当該重合体及び化合物は、＜液浸露光用膜形成組成物＞における重

合体（ａ１）の項で上述しているため、ここでの説明は省略する。

[0250] 液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）を用いたレジストパターンの形成方法（Ｉ）及び液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を用いたレジストパターンの形成方法（ＩＩ）を、それぞれ分けて以下に示す。

[0251] ＜レジストパターンの形成方法（Ｉ）＞

液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）を用いたレジストパターンの形成方法は、

（Ａ１）液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）を用い、基板上にレジスト膜を形成する工程（以下、「工程（Ａ１）」ともいう）、

（Ａ２）液浸露光液を介する放射線の照射により、上記レジスト膜を液浸露光する工程（以下、「工程（Ａ２）」ともいう）、及び

（Ａ３）上記液浸露光されたレジスト膜を現像液により現像してレジストパターンを形成する工程（以下、「工程（Ａ３）」ともいう）を含む。以下、各工程について詳述する。

[0252] ［工程（Ａ１）］

本工程では、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）を用い、基板上にレジスト膜を形成する。上記基板としては、例えば、シリコンウエハ、アルミニウムで被覆したウエハ等が挙げられる。この基板上に液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）を塗布することによりレジスト膜が形成される。液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）の塗布方法としては、特に限定されないが、例えば、スピンコート法等の公知の方法により塗布することができる。液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）を塗布する際には、形成されるレジスト膜が所望の膜厚となるように、塗布する液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）の量を調整する。なお、この組成物を基板上に塗布した後、溶媒を揮発させるためにソフトベーク（以下、「ＳＢ」ともいう）を行ってもよい。ＳＢの加熱温度としては、通常３０℃～２００℃であり、５０℃～１５０℃が好ましい。

[0253] ［工程（Ａ２）］

本工程では、液浸露光液を介する放射線の照射により、上記工程（Ａ１）

で形成したレジスト膜を液浸露光する。上記液浸露光液としては、通常、空気より屈折率の高い液体を使用する。具体的には、例えば、純水、長鎖又は環状の脂肪族化合物等が挙げられる。この液浸露光液を介した状態、すなわち、レンズとレジスト膜との間に液浸露光液を満たした状態で、露光装置から放射線を照射し、所定のパターンを有するマスクを介してレジスト膜を露光する。

[0254] 上記放射線としては、使用される［Ｃ］酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、Ｘ線、荷電粒子線等から適宜選定されて使用されるが、これらの中で、ＡｒＦエキシマレーザー光（波長１９３ｎｍ）及びＫｒＦエキシマレーザー光（波長２４８ｎｍ）に代表される遠紫外線が好ましく、ＡｒＦエキシマレーザー光（波長１９３ｎｍ）がより好ましい。なお、露光量等の露光条件は、液浸露光用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定することができる。

[0255] 露光後に加熱処理（ＰＥＢ）を行うことが好ましい。このＰＥＢにより、樹脂成分中の酸解離性基の解離反応を円滑に進行させることができる。ＰＥＢの加熱条件は、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）の配合組成によって適宜調整されるが、通常３０℃～２００℃であり、５０℃～１７０℃が好ましい。

[0256] また、液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば、特公平６－１２４５２号公報（特開昭５９－９３４４８号公報）等に開示されているように、使用される基板上に有機系又は無機系の反射防止膜を形成しておくこともできる。

[0257] ［工程（Ａ３）］

本工程では、上記工程（Ａ２）で液浸露光されたレジスト膜を現像液により現像してレジストパターンを形成する。上記現像液としては、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、ジー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性水溶液が好ましい。なお、この現像液には、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類等の水溶性有機溶媒や、界面活性剤を適量添加することもできる。

[0258] ＜レジストパターンの形成方法（ＩＩ）＞

液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を用いたレジストパターンの形成方法は、

（Ｂ１）フォトレジスト組成物を用い、基板上にレジスト膜を形成する工程（以下、「工程（Ｂ１）」ともいう）、

（Ｂ２）液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を用い、上記レジスト膜上に液浸上層膜を形成する工程（以下、「工程（Ｂ２）」ともいう）、

（Ｂ３）液浸露光液を介する放射線の照射により、上記レジスト膜及び液浸上層膜を液浸露光する工程（以下、「工程（Ｂ３）」ともいう）、並びに

（Ｂ４）上記液浸露光されたレジスト膜及び液浸上層膜を現像液により現像してレジストパターンを形成する工程（以下、「工程（Ｂ４）」ともいう）を含む。以下、各工程について詳述する。

[0259] ［工程（Ｂ１）］

本工程では、フォトレジスト組成物を用い、基板上にレジスト膜を形成する。上記フォトレジスト組成物としては、例えば、酸発生剤を含有するポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物等が挙げられる。このフォトレジスト組成物として、市販のフォトレジスト組成物を使用することもできる。上記フォトレジスト組成物の塗布方法としては、特に限定されないが、上記工程（Ａ１）で用いた方法と同様の方法を採用することができる。なお、フォト

レジスト組成物を基板上に塗布した後、上記工程（Ａ１）で用いた方法と同様の方法で、ＳＢを行ってもよい。

[0260] ［工程（Ｂ２）］

本工程では、液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を用い、上記レジスト膜上に液浸上層膜を形成する。本工程では、液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を塗布した後、焼成することが好ましい。この焼成により液浸露光液とレジスト膜とが直接接触しなくなるため、液浸露光液がレジスト膜に浸透することに起因するレジスト膜のリソグラフィー性能が低下したり、レジスト膜から液浸露光液に溶出した成分によって投影露光装置のレンズが汚染されたりすることを効果的に防止できる。液浸上層膜を形成する方法は、上記フォトレジスト組成物に代えて液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を用いること以外は、上記レジスト膜を形成する方法と同様の方法を採用することができる。

[0261] ［工程（Ｂ３）及び工程（Ｂ４）］

工程（Ｂ３）では、液浸露光液を介する放射線の照射により、上記レジスト膜及び液浸上層膜を液浸露光する。また、工程（Ｂ４）では、上記液浸露光されたレジスト膜及び液浸上層膜を現像液により現像してレジストパターンを形成する。この工程（Ｂ３）及び工程（Ｂ４）は、それぞれ上記工程（Ａ２）及び工程（Ａ３）で用いた方法と同様の方法を採用することができる。

## 実施例

[0262] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に制限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。

[0263] ［$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ分析及び$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析］

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ分析及び$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析は、核磁気共鳴装置（ＪＮＭ－ＥＣＸ４００、日本電子製）を用い、測定溶媒として$CDCl_3$を用いて、テトラメチルシラン（ＴＭＳ）を内部標準として測定した。

[0264] ［重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）測定］

重合体のＭｗ及びＭｎは、下記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）により測定した。また、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、Ｍｗ及びＭｎの測定結果より算出した。

ＧＰＣカラム：Ｇ２０００ＨＸＬ　２本、Ｇ３０００ＨＸＬ　１本、Ｇ４０００ＨＸＬ１本（東ソー製）

溶出溶媒　　：テトラヒドロフラン

流量　　：１．０ｍＬ／分

カラム温度　：４０℃

標準物質　　：単分散ポリスチレン

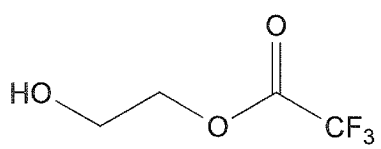
検出器　　：示差屈折計

[0265] ＜化合物の合成＞

［合成例１］（化合物（Ｑ’）の合成）

３Ｌの反応器に、エチレングリコール６２．１ｇ（１モル）を入れ、これにテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１，０００ｍＬを加え、メカニカルスターラーで攪拌した。次いで、上記反応器にトリフルオロ酢酸無水物２３１．０ｇ（１．１モル）を加え、室温で２時間攪拌した。次いで、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液１，０００ｇ及び酢酸エチル２，０００ｍＬを加え、有機層を分離し抽出液を得た。この抽出液を水で５回洗浄した後、無水硫酸ナトリウム（乾燥剤）で乾燥させた。その後、ブフナー漏斗にて上記乾燥剤をろ別し、有機溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、下記式で表される化合物（Ｑ’）（２－ヒドロキシエチル２，２，２－トリフルオロアセテート）（４９．１ｇ）を得た（収率３１％）。

[0266] [化25]




（Ｑ’）

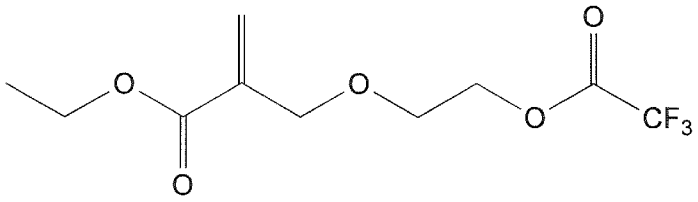
[0267] （化合物（Ｑ’）の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ分析）

$^1$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）δ：３．７９（ｔ、２Ｈ）、４．４５（ｔ、２Ｈ）

[0268] ［合成例２］（化合物（Ｑ－１）の合成）

滴下漏斗及びコンデンサーを備えた１Ｌの三口反応器を乾燥させた後、上記合成した化合物（Ｑ’）１５．８１ｇ（０．１モル）、トリエチルアミン１０．１２ｇ（０．１モル）及びジクロロメタン１００ｍＬを仕込み、氷浴で０℃まで冷却した。その後、２－（ブロモメチル）アクリル酸エチル１９．３０ｇ（０．１モル）を３０分間かけて滴下した。滴下後、室温で３時間撹拌した。その後、沈殿物をろ過により除去し、得られたろ液に１Ｎ塩酸２００ｍＬを加えて反応を停止させた。得られた有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄した。その後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥してから減圧濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、下記式で表される化合物（Ｑ－１）１６．７４ｇを得た（収率６２％）。

[0269] [化26]



（Ｑ-１）

[0270] （化合物（Ｑ－１）の$^1$Ｈ－ＮＭＲ分析）

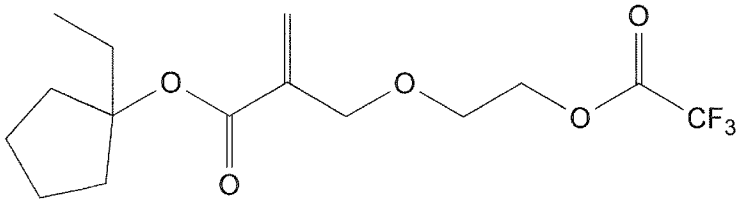
$^1$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）δ：１．３０（ｔ、３Ｈ）、２．２５－２．３１（ｍ、２Ｈ）、３．８０－４．２２（ｍ、４Ｈ）、４．４４（ｔ、２Ｈ）、５．８０（ｓ、１Ｈ）、６．３６（ｓ、１Ｈ）

[0271] ［実施例１］（化合物（Ｑ－２）の合成）

２－（ブロモメチル）アクリル酸エチル１９．３０ｇの代わりに、２－（ブロモメチル）アクリル酸－１－エチルシクロペンチル２６．１２ｇを用いた以外は、合成例２と同様に操作して、下記式で表される化合物（Ｑ－２）１５．２２ｇを得た（収率４５％）。

[0272]

[化27]



(Q-2)

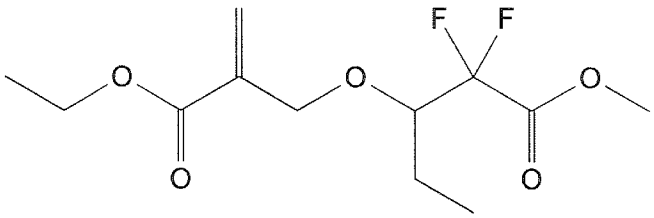
[0273] (化合物(Q－2)の$^1$H－NMR分析)

$^1$H－NMR(CDCl$_3$)δ：0．82－0．86(m、3H)、1．57－1．86(m、6H)、1．87－2．08(m、2H)、2．12－2．31(m、2H)、3．79－4．13(m、4H)、4．39(t、2H)、5．79(s、1H)、6．35(s、1H)

[0274] [合成例3] (化合物(Q－3)の合成)

化合物(Q')15．81gの代わりに、メチル2，2－ジフルオロ－3－ヒドロキシペンタノエート16．81gを用いた以外は、合成例2と同様に操作して、下記式で表される化合物(Q－3)9．56gを得た(収率34%)。

[0275] [化28]



(Q-3)

[0276] (化合物(Q－3)の$^1$H－NMR分析)

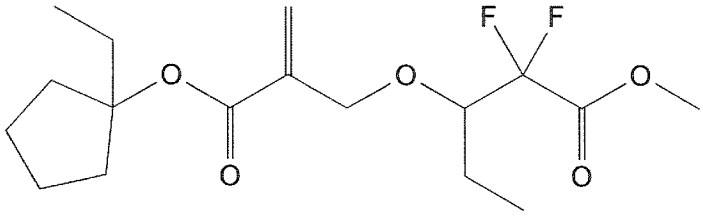
$^1$H－NMR(CDCl$_3$)δ：0．95(t，3H)、1．30(t、3H)、1．75－1．89(m，2H)、3．81－3．92(m、5H)、4．15－4．25(m、2H)、5．34－5．39(m，1H)、5．78(s、1H)、6．35(s、1H)

[0277] [実施例2] (化合物(Q－4)の合成)

2－(ブロモメチル)アクリル酸エチル19．30gの代わりに、2－(

ブロモメチル）アクリル酸－１－エチルシクロペンチル２６．１２ｇを、化合物（Ｑ’）１５．８１ｇの代わりに、メチル２，２－ジフルオロ－３－ヒドロキシペンタノエート１６．８１ｇを用いた以外は、合成例２と同様に操作して、下記式で表される化合物（Ｑ－４）１０．８０ｇを得た（収率３１％）。

[0278] [化29]



（Ｑ-４）

[0279] （化合物（Ｑ－４）の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ分析）

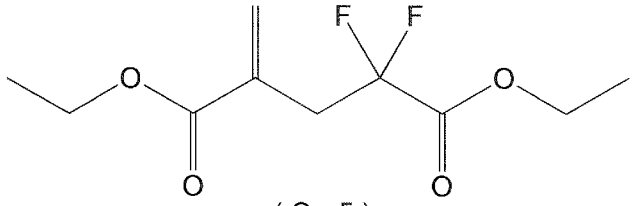
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）δ：０．８０－０．８７（ｍ、３Ｈ）、０．９４（ｔ，３Ｈ）、１．５９－２．１１（ｍ，１０Ｈ）、２．１０－２．２９（ｍ、２Ｈ）、３．８０－３．９４（ｍ、５Ｈ）、５．３２－５．４１（ｍ，１Ｈ）、５．７７（ｓ、１Ｈ）、６．３６（ｓ、１Ｈ）

[0280] ［合成例４］（化合物（Ｑ－５）の合成）

滴下漏斗及びコンデンサーを備えた１Ｌの三口反応器を乾燥させた後、これに亜鉛粉末６．５４ｇ（０．１モル）、トリメチルシリルクロライド０．５ｍＬ（４０ミリモル）及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１００ｍＬを入れ、室温で１０分攪拌した。その後、エチル２－ブロモ－２，２－ジフルオロアセテート２４．３６ｇ（０．１２モル）を２０ｍＬのＴＨＦで溶解したものを３０分かけて滴下した。室温で２時間攪拌後、２－（ブロモメチル）アクリル酸エチル１９．３０ｇ（０．１モル）を加え、室温にて３時間攪拌した。反応液に水１００ｍＬを加えて反応を停止させ、酢酸エチルを５００ｍＬ加えた。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した。その後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥してから減圧濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、下記式で表される化合物（Ｑ－５）５．３３

ｇを得た（収率２４％）。

[0281] [化30]



（Ｑ-５）

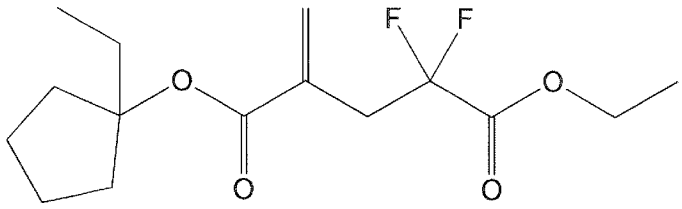
[0282] （化合物（Ｑ－５）の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ分析）

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）δ：１．２８－１．４１（ｍ、６Ｈ）、３．１６（ｔ、２Ｈ）、４．１９－４．３６（ｍ、４Ｈ）、５．８５（ｓ、１Ｈ）、６．４４（ｓ、１Ｈ）

[0283] ［実施例３］（化合物（Ｑ－６）の合成）

２－（ブロモメチル）アクリル酸エチル１９．３０ｇの代わりに、２－（ブロモメチル）アクリル酸－１－エチルシクロペンチル２６．１２ｇを用いた以外は、合成例４と同様に操作して、下記式で表される化合物（Ｑ－６）５．５２ｇを得た（収率１９％）。

[0284] [化31]



（Ｑ-６）

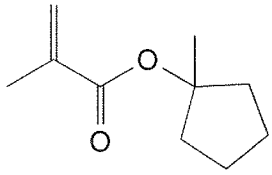
[0285] （化合物（Ｑ－６）の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ分析）

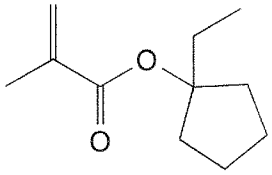
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）δ：０．８１－０．８８（ｍ、３Ｈ）、１．３３－１．４１（ｍ、３Ｈ）、１．５５－１．８４（ｍ、６Ｈ）、１．８５－２．０４（ｍ、２Ｈ）、２．１０－２．３０（ｍ、２Ｈ）、３．１５（ｔ、２Ｈ）、４．２０－４．２４（ｍ、２Ｈ）、５．８２（ｓ、１Ｈ）、６．４２（ｓ、１Ｈ）

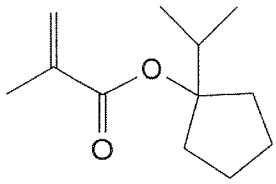
[0286] ＜各重合体の合成＞

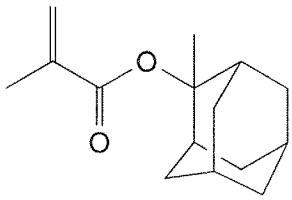
各実施例及び比較例の重合体の合成で用いた化合物（Ｑ－１）～（Ｑ－６）以外の化合物（単量体）を以下に示す。

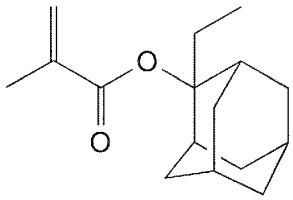
[0287] [化32]

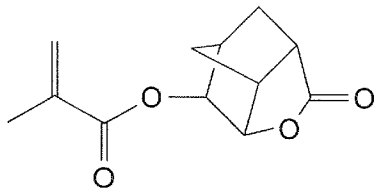

(M-1)

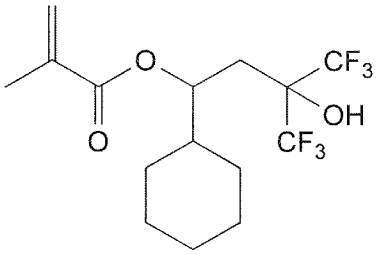

(M-2)

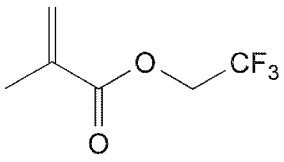

(M-3)

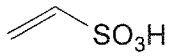

(M-4)

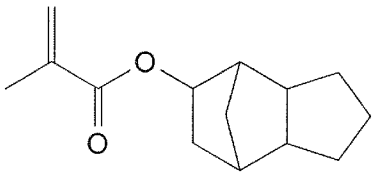

(M-5)

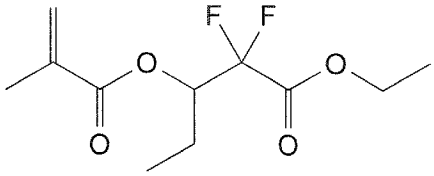

(M-6)


(M-7)


(M-8)


(M-9)


(M-10)


(q-1)

[0288] ＜重合体（ａ１－１）の合成＞

［実施例４］（重合体（ａ１－１－１）の合成）

上記（Ｑ－１）８．６５ｇ（８０モル％）及び化合物（Ｍ－２）１．３５ｇ（２０モル％）を２－ブタノン１０ｇに溶解し、ＡＩＢＮ０．４１ｇを添加して単量体溶液を調製した。次いで、２－ブタノン２０ｇを入れた１００ｍＬの三口フラスコを３０分窒素パージした後、撹拌しながら８０℃に加熱

し、上記単量体溶液を滴下漏斗にて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、重合溶液を水冷して３０℃以下に冷却した。この重合溶液をメタノール２００ｇ中に投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末をメタノール４０ｇ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（ａ１－１－１）を得た（６．３ｇ、収率６３％）。重合体（ａ１－１－１）のＭｗは４，０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．３９であった。$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、（Ｑ－１）及び（Ｍ－２）に由来する構造単位の含有割合は、それぞれ８１．３モル％及び１８．７モル％であった。また、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、重合体（ａ１－１－１）のフッ素原子含有率は１８．３質量％であった。

[0289] ［実施例５～９及び合成例５］（重合体（ａ１－１－２）～（ａ１－１－６）及び（ｃａ－１）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、実施例４と同様に操作し、（ａ１－１）成分となる重合体（ａ１－１－２）～（ａ１－１－６）及び（ｃａ－１）を合成した。得られた各重合体のＭｗ、（Ｍｗ／Ｍｎ）及びフッ素原子含有率を表１に合わせて示す。なお、表１中の「－」は、該当する成分を配合しなかったことを示す。

[0290]

[表1]

| | (a1−1)成分 | 構造単位(I)を与える化合物 | | | 構造単位(II)を与える化合物 | | | Mw | Mw／Mn | フッ素原子含有率（質量%） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 使用量（モル%） | 含有割合（モル%） | 種類 | 使用量（モル%） | 含有割合（モル%） | | | |
| 実施例4 | a1−1−1 | Q−1 | 80 | 81.3 | M−2 | 20 | 18.7 | 4,000 | 1.39 | 18.3 |
| 実施例5 | a1−1−2 | Q−2 | 100 | 100.0 | − | − | − | 4,000 | 1.40 | 16.8 |
| 実施例6 | a1−1−3 | Q−3 | 80 | 81.2 | M−2 | 20 | 18.8 | 4,000 | 1.39 | 11.8 |
| 実施例7 | a1−1−4 | Q−4 | 100 | 100.0 | − | − | − | 4,000 | 1.40 | 10.9 |
| 実施例8 | a1−1−5 | Q−5 | 80 | 71.8 | M−2 | 20 | 28.2 | 3,500 | 1.43 | 12.3 |
| 実施例9 | a1−1−6 | Q−6 | 100 | 100.0 | − | − | − | 3,500 | 1.38 | 12.5 |
| 合成例5 | ca−1 | q−1 | 80 | 79.4 | M−2 | 20 | 20.6 | 3,500 | 1.52 | 12.8 |

[0291] ＜重合体（ａ２）の合成＞

［合成例６］（重合体（ａ２－１）の合成）

（Ｍ－１）４３．１ｇ（５０モル%）、（Ｍ－６）５６．９ｇ（５０モル%）を２－ブタノン１００ｇに溶解し、ＡＩＢＮ４．２１ｇを添加して単量体溶液を調製した。次いで、２－ブタノン２００ｇを入れた１，０００ｍＬの三口フラスコを３０分窒素パージした後、撹拌しながら８０℃に加熱し、

上記単量体溶液を滴下漏斗にて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、重合溶液を水冷して３０℃以下に冷却した。この重合溶液をメタノール２，０００ｇ中に投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を４００ｇ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（ａ２－１）を得た（６２．３ｇ、収率６２％）。重合体（ａ２－１）のＭｗは５，５００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．４１であった。$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、（Ｍ－１）及び（Ｍ－６）に由来する構造単位の含有割合は、それぞれ４８．２モル％及び５１．８モル％であった。また、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、重合体（ａ２－１）のフッ素原子含有率は０質量％であった。

[0292] ［合成例７、８］（重合体（ａ２－２）及び（ａ２－３）の合成）

下記表２に示す種類及び使用量の化合物を用いた以外は、合成例６と同様に操作し、各重合体を合成した。得られた各重合体のＭｗ、（Ｍｗ／Ｍｎ）及びフッ素原子含有率を表２に合わせて示す。

[0293] [表2]

| | 重合体(a2) | 種類 | 使用量（モル%） | 含有割合（モル%） | Mw | Mw／Mn | フッ素原子含有率（質量%） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 合成例6 | a2−1 | M−1 | 50 | 48.2 | 5,500 | 1.41 | 0 |
| | | M−6 | 50 | 51.8 | | | |
| 合成例7 | a2−2 | M−2 | 20 | 21.1 | 5,500 | 1.43 | 0 |
| | | M−4 | 30 | 28.5 | | | |
| | | M−5 | 10 | 8.8 | | | |
| | | M−6 | 40 | 41.6 | | | |
| 合成例8 | a2−3 | M−3 | 30 | 30.8 | 5,500 | 1.41 | 0 |
| | | M−4 | 30 | 29.1 | | | |
| | | M−6 | 40 | 40.1 | | | |

[0294] ＜重合体（ａ１－２）の合成＞

［実施例１０］（重合体（ａ１－２－１）の合成）

構造単位（Ｉ）を与える化合物（Ｑ－１）０．７３ｇ（５モル％）、構造単位（ＩＩＩ）を与える化合物（Ｍ－７）６．８３ｇ（３５モル％）、及び

構造単位（ＶＩ）を与える化合物（Ｍ－８）５．４４ｇ（６０モル％）、並びに重合開始剤２，２’－アゾビス－（２－メチルプロピオン酸メチル）１．００ｇをメチルエチルケトン４０．００ｇに溶解させた単量体溶液を準備し、３０分間窒素パージした。窒素パージの後、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、滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を３時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに３時間反応を続けた。３０℃以下になるまで冷却することにより重合液を得た。

次いで、得られた共重合液を４４ｇに濃縮した後、分液漏斗に移した。この分液漏斗にメタノール４４ｇ及びｎ－ヘキサン２２０ｇを投入し、分離精製を実施した。分離後、下層液を回収した。回収した下層液に及びｎ－ヘキサン２２０ｇを投入し、分離精製を実施した。分離後、下層液を回収した。回収した下層液を４－メチル－２－ペンタノールに置換し、重合体成分（ａ１－２－１）を含む溶液を得た。その重合体溶液０．５ｇをアルミ皿にのせ、１５５℃に加熱したホットプレート上で３０分間加熱した後の残渣の質量から上記重合体成分（ａ１－２－１）を含む溶液の固形分濃度を算出し、その固形分濃度の値をその後の保護膜形成用組成物溶液の調製と収率計算に用いた。得られた重合体（ａ１－２－１）のＭｗは１０，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．５１、収率は７５％であった。また、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、化合物（Ｑ－１）、化合物（Ｍ－７）及び化合物（Ｍ－８）に由来する各構造単位の含有率は、それぞれ４．９モル％、３４．９モル％、６０．２モル％であった。

[0295] ［実施例１１及び合成例９］（重合体（ａ１－２－２）及び（ｃａ－２）の合成）

表３に記載の化合物を所定量配合した以外は、実施例１０と同様に操作して重合体（ａ１－２－２）及び（ｃａ－２）を得た。また、得られた各重合体の各構造単位の含有率、Ｍｗ、Ｍｗ／Ｍｎ比を表３に合わせて示す。

[0296]

[表3]

| | (a1－2)成分 | 種類 | 使用量（モル%） | 含有割合（モル%） | Mw | Mw／Mn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例10 | a1－2－1 | Q－1 | 5 | 4.9 | 10,000 | 1.51 |
| | | M－7 | 35 | 34.9 | | |
| | | M－8 | 60 | 60.2 | | |
| 実施例11 | a1－2－2 | Q－3 | 5 | 5 | 10,000 | 1.52 |
| | | M－7 | 35 | 34.7 | | |
| | | M－8 | 60 | 60.3 | | |
| 合成例9 | ca－2 | M－7 | 40 | 38.9 | 10,000 | 1.52 |
| | | M－8 | 60 | 61.1 | | |

[0297] ＜重合体（ａ３）の合成＞

［合成例１０］（重合体（ａ３－１）の合成）

構造単位（ＩＩＩ）を与える化合物（Ｍ－７）６０．５７ｇ（８５モル%）、及び重合開始剤　２，２’－アゾビス－（２－メチルプロピオン酸メチル）４．５３ｇをイソプロパノール４０．００ｇに溶解させた単量体溶液を準備した。

一方、温度計及び滴下漏斗を備えた２００ｍＬの三つ口フラスコにイソプロパノール５０ｇを投入し、３０分間窒素パージした。窒素パージの後、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、滴下漏斗を用い、予め準備しておいた単量体溶液を２時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに１時間反応を行い、構造単位（ＩＶ）を与える化合物（Ｍ－９）３．１９ｇ（１５モル%）のイソプロパノール溶液１０ｇを３０分かけて滴下した。その後、さらに１時間反応を行った後、３０℃以下になるまで冷却することにより重合液を得た。

得られた上記重合液を１５０ｇに濃縮した後、分液漏斗に移した。この分液漏斗にメタノール５０ｇとｎ－ヘキサン６００ｇを投入し、分離精製を実施した。分離後、下層液を回収した。この下層液をイソプロパノールで希釈して１００ｇとし、再度、分液漏斗に移した。その後、メタノール５０ｇとｎ－ヘキサン６００ｇを上記分液漏斗に投入して、分離精製を実施し、分離後、下層液を回収した。回収した下層液を４－メチル－２－ペンタノールに

置換し、全量を２５０ｇに調整した。調整後、水２５０ｇを加えて分離精製を実施し、分離後、上層液を回収した。回収した上層液は、４－メチル－２－ペンタノールに置換し、重合体（ａ３－１）を含む溶液を得た。得られた重合体（ａ３－１）のＭｗは８，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．５１であり、収率は８０％であった。また、（Ｍ－７）及び（Ｍ－９）に由来する各構造単位の含有率は、それぞれ９８モル％及び２モル％であった。

[0298] ＜液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）の調製＞

液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）の調製に用いた［Ｂ］溶媒、［Ｃ］酸発生剤及び［Ｄ］酸拡散制御剤を以下に示す。

[0299] ［［Ｂ］溶媒］

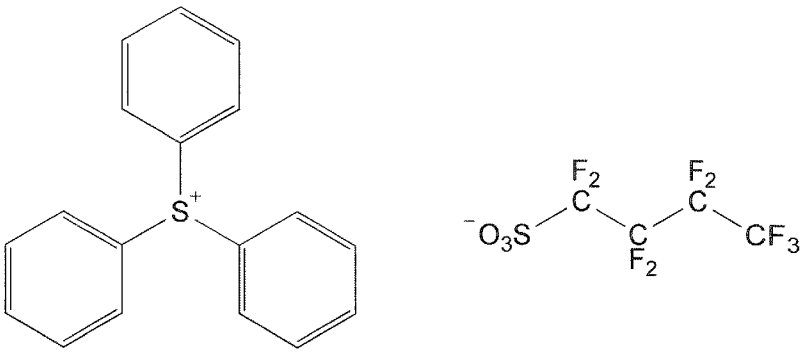
Ｂ－１：酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

Ｂ－２：シクロヘキサノン

[0300] ［Ｃ］酸発生剤

下記式（Ｃ－１）で表されるトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

[0301] [化33]



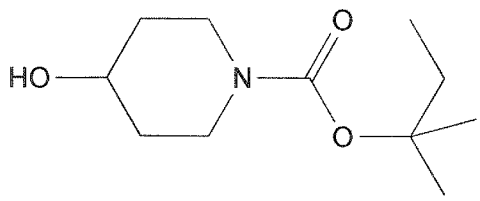
（Ｃ-１）

[0302] ［Ｄ］酸拡散制御剤

下記式（Ｄ－１）で表されるＮ－ｔ－アミロキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン

[0303]

[化34]




（D-1）

[0304] [実施例１２]

［A］重合体成分としての（ａ１－１－１）５質量部及び（ａ２－１）１００質量部、［B］溶媒としての（Ｂ－１）２，５９０質量部及び（Ｂ－２）１，１１０質量部、［C］酸発生剤としての（Ｃ－１）９．９質量部、並びに［D］酸拡散制御剤としての（Ｄ－１）７．９質量部を混合し、得られた混合液を孔径０．２０μｍのフィルタでろ過して液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）を調製した。

[0305] [実施例１３～１９及び比較例１、２]

下記表４に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例１２と同様に操作し、各液浸露光用膜形成組成物を調製した。

[0306] ＜液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）の調製＞

液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）の調製に用いた［B］溶媒について以下に示す。

［［B］溶媒］

（Ｂ－３）：４－メチル－２－ペンタノール

（Ｂ－４）：ジイソアミルエーテル

[0307] [実施例２０]

重合体（ａ１－２）としての重合体（ａ１－２－１）２０質量部、重合体（ａ３）としての重合体（ａ３－１）８０質量部、並びに［B］溶媒としての（Ｂ－３）１，０００質量部及び（Ｂ－４）４，０００質量部を混合し、２時間撹拌した後、孔径０．２μｍのフィルタでろ過することにより、実施例２０の液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を得た。

[0308] ［実施例２１及び比較例３］

表５に示す種類及び配合量の各成分を混合した以外は、実施例２０と同様にして、各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を得た。

[0309] ＜各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）の評価に用いられるフォトレジスト組成物（α）の調製＞

各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）の評価に用いられるフォトレジスト組成物（α）を以下の方法により調製した。

[0310] ＜フォトレジスト組成物用重合体の合成＞

［合成例１１］

化合物（Ｍ－６）５３．９３ｇ（５０モル％）、化合物（Ｍ－３）３５．３８ｇ（４０モル％）、化合物（Ｍ－１０）１０．６９ｇ（１０モル％）を２－ブタノン２００ｇに溶解し、さらにジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）５．５８ｇを投入した単量体溶液を準備し、１００ｇの２－ブタノンを投入した５００ｍＬの三口フラスコを３０分窒素パージした。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら８０℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて３時間かけて滴下した。滴下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、重合溶液は水冷することにより３０℃以下に冷却し、２，０００ｇのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を２回４００ｇずつのメタノールを用いてスラリー状にして洗浄した後、ろ別し、５０℃にて１７時間乾燥し、白色粉末の重合体（Ｐ－１）を得た（７４ｇ、収率７４％）。この重合体（Ｐ－１）は、Ｍｗが６，９００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．７０であった。また、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、この重合体（Ｐ－１）は、化合物（Ｍ－６）、化合物（Ｍ－３）及び化合物（Ｍ－１０）に由来する各構造単位の含有割合が５３．０：３７．２：９．８（モル比）の共重合体であった。なお、この重合体中の各単量体由来の低分子量成分の含有量は、この重合体１００質量％に対して、０．０３質量％であった。

[0311] ＜フォトレジスト組成物（α）の調製＞

重合体（Ｐ－１）１００質量部、酸発生剤としての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１．５質量部及び１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロｎ－ブタンスルホネート６質量部、並びに酸拡散制御剤としてのＲ－（＋）－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル）－２－ピペリジンメタノール０．６５質量部を混合し、この混合物に、溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２，９００質量部、シクロヘキサノン１，２５０質量部及びγ－ブチロラクトン１００質量部を加えて、全固形分濃度を５質量％に調整し、孔径３０ｎｍのフィルターでろ過することにより、フォトレジスト組成物（α）を調製した。

[0312] ＜液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）の評価＞

上記調製した各液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）について、以下のようにレジスト膜及びレジストパターンを形成し、下記評価を行った。その結果を表４に合わせて示す。

[0313] ［後退接触角］

温度２３℃、相対湿度４５％、１気圧の条件下で、後退接触角測定装置（ＤＳＡ－１０、ＫＲＵＳＳ製）を用いて後退接触角（°）を測定した。この測定では、まず、針をアセトン及びイソプロピルアルコールで洗浄し、次いで、針に水を注入し、後退接触角測定装置のウエハステージ上に測定対象としてのシリコンウエハをセットした。その後、レジスト膜表面と針の先端との距離が１ｍｍ以下になるようにステージの高さを調整し、針から水を排出してウエハ上に２０μＬの水滴を形成した後、この水滴を針によって１０μＬ／分の速度で１８０秒間吸引すると共に、接触角を１秒毎に測定した。接触角が安定した時点から合計２０点の接触角を測定し、その平均値を後退接触角（°）とした。

８インチのシリコンウエハ上に各液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）をスピンコートし、１１０℃で６０秒間ＳＢを行うことにより形成した膜厚１１０ｎｍのレジスト膜の後退接触角を表４中の「ＳＢ後」とした。このＳＢ後の

後退接触角が７５°以上の場合、撥水性は良好と、７５°未満の場合、不良と評価できる。

８インチのシリコンウエハ上に各液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）をスピンコートし、１１０℃で６０秒間ＳＢを行うことで膜厚１１０ｎｍのレジスト膜を形成した。その後、現像装置（クリーントラックＡＣＴ８、東京エレクトロン製）を用い、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液で３０秒間現像し、純水で１５秒間リンスし、２，０００ｒｐｍで振り切り乾燥した後のレジストパターンの後退接触角を表４中の「現像後」とした。この現像後の後退接触角は、１０°未満の場合、良好と、１０°以上の場合、不良と評価できる。

[0314] ［現像欠陥抑制性］

１２インチのシリコンウエハ上に反射防止膜形成用組成物（ＡＲＣ６６、日産化学製）を用いて下層反射防止膜を形成し、この下層反射防止膜上に各液浸露光用膜形成組成物（ＰＲ）をスピンコートし、１１０℃で６０秒間ＳＢを行い膜厚１１０ｎｍのレジスト膜を形成した。次いで、ＡｒＦエキシマレーザー液浸露光装置（ＮＳＲ　Ｓ６１０Ｃ、ＮＩＫＯＮ製）を用い、マスクパターンを介してＮＡ＝１．３、ｒａｔｉｏ＝０．８１２、Ｃｒｏｓｓｐｏｌｅの条件により上記レジスト膜を露光した。露光後、１２０℃で６０秒間ＰＥＢを行った。その後、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液で３０秒間現像し、純水で１５秒間リンスし、２，０００ｒｐｍで振り切り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、線幅５５ｎｍのラインアンドスペースパターン（１Ｌ／１Ｓ）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エハ全面に線幅５５ｎｍのラインアンドスペースパターン（１Ｌ／１Ｓ）を形成し、現像欠陥検査用ウエハとした。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ズ製）を用いた。その後、現像欠陥検査装置（ＫＬＡ２８１０、ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ製）を用い、上記現像欠陥検査用ウエハ上の現像欠陥を測定した。測定した現像欠陥をレジスト由来のものと外部由来の異物とに分類した後、レジスト由来と判断されるものの数を合計し、この値が５０個／ウエハ以下の場合、現像欠陥

抑制性は良好と、５０個／ウエハ超の場合、不良と評価できる。

[0315] [表4]

| | [A]成分 | | | | [B]溶媒 | | [C]酸発生剤 | | [D]酸拡散制御剤 | | 後退接触角(°) | | 現像欠陥抑制性(個／ウエハ) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (a1−1)成分 | | 重合体(a2) | | | | | | | | SB後 | 現像後 | |
| | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | | | |
| 実施例12 | a1−1−1 | 5 | a2−1 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 76 | <10 | ≦50 |
| 実施例13 | a1−1−2 | 5 | a2−1 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 80 | <10 | ≦50 |
| 実施例14 | a1−1−3 | 5 | a2−1 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 83 | <10 | ≦50 |
| 実施例15 | a1−1−4 | 5 | a2−1 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 83 | <10 | ≦50 |
| 実施例16 | a1−1−5 | 5 | a2−1 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 81 | <10 | ≦50 |
| 実施例17 | a1−1−6 | 5 | a2−1 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 80 | <10 | ≦50 |
| 実施例18 | a1−1−4 | 5 | a2−2 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 83 | <10 | ≦50 |
| 実施例19 | a1−1−4 | 5 | a2−3 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 84 | <10 | ≦50 |
| 比較例1 | ca−1 | 5 | a2−1 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 76 | 45 | 1,856 |
| 比較例2 | ca−1 | 5 | a2−2 | 100 | B−1／B−2 | 2,590／1,110 | C−1 | 9.9 | D−1 | 7.9 | 74 | 35 | 2,015 |

[0316] 表４の結果から明らかなように、実施例ではＳＢ後及び現像後共に後退接触角が良好であったのに対し、比較例ではＳＢ後及び現像後の少なくともいずれかが不良であった。また、実施例では現像欠陥抑制性が良好であったのに対し、比較例ではいずれも不良であった。

[0317] ＜液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）の評価＞

上記実施例及び比較例で得られた各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を用い、この組成物を３０分間撹拌した後、目視にて白濁が認められないものについて、以下に示す各種評価を行った。評価結果を表５に合わせて示す。なお、現像欠陥の抑制確認として、Ｂｌｏｂ欠陥及びブリッジ欠陥について評価した。

[0318] ［溶解性］

ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ８（東京エレクトロン製）にて８インチシリコンウエハ上に、各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）をスピンコートし、９０℃で６０秒ＳＢを行い、膜厚９０ｎｍの液浸上層膜を形成した。膜厚はラムダエースＶＭ９０（大日本スクリーン製）を用いて測定した。上記液浸上層膜に対して、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液を用いて６０秒間パドル現像し、振り切りによりスピンドライした後、ウエハ表面を観察した。このとき、残渣がなく現像されていれば、現像液に対する溶解性が「Ａ（良好）」であり、残渣が観察されれば「Ｂ［不良）」と評価した。

[0319] ［後退接触角］

８インチシリコンウエハ上に、各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）をスピンコートし、ホットプレート上にて９０℃で６０秒ＳＢを行い、膜厚３０ｎｍの液浸上層膜を形成した。その後、ＤＳＡ－１０（ＫＲＵＳ製）を使用して、速やかに、２３℃、湿度４５％、常圧の環境下で、後退接触角（°）を測定した。すなわち、ＤＳＡ－１０のウエハステージ位置を調整し、この調整したステージ上に上記ウエハをセットした。次に、針に水を注入し、上記セットしたウエハ上に水滴を形成可能な初期位置に針の位置を微調整した。その後、この針から水を排出させてウエハ上に２５μＬの水滴を形成し、一

旦、この水滴から針を引き抜き、再び初期位置に針を引き下げて水滴内に配置した。続いて、１０μＬ／ｍｉｎの速度で９０秒間、針によって水滴を吸引すると同時に接触角を毎秒１回、合計９０回測定した。このうち、接触角の測定値が安定した時点から２０秒間の接触角についての平均値を算出して後退接触角（°）とした。後退接触角が９０°に近い程、液浸上層膜の撥水性が高いことを示す。この後退接触角が７５°以上の場合、撥水性は良好と、７５°未満の場合、不良と評価できる。

[0320] ［溶出量］

ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ８を用いて、１００℃で６０秒のＨＭＤＳ（ヘキサメチルジシラザン）処理を行った８インチシリコンウエハ上の中心部に、中央部が直径１１．３ｃｍの円形状にくり抜かれたシリコンゴムシート（クレハエラストマー製、厚み；１．０ｍｍ、形状；１辺３０ｃｍの正方形）を載せた。次いで、シリコンゴム中央部のくり抜き部に１０ｍＬホールピペットを用いて超純水１０ｍＬを満たした。

一方、予め、下層反射防止膜用組成物（ＡＲＣ２９Ａ、ブルワー・サイエンス製）を、ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ８を用いて膜厚７７ｎｍの下層反射防止膜を形成するように塗布した。次いで、上記調製したフォトレジスト組成物（α）を下層反射防止膜上にスピンコートし、１１５℃で６０秒ＳＢすることにより膜厚２０５ｎｍのレジスト膜を形成した。その後、レジスト膜上に、各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を塗布して液浸上層膜を形成した。液浸上層膜側が、上記準備したウエハのシリコンゴムシート内の超純水に接触するように重ね、その状態のまま１０秒間保った。その後、超純水をガラス注射器にて回収し、これを分析用サンプルとした。なお、評価終了後の超純水の回収率は９５％以上であった。

超純水中の酸発生剤のアニオン部のピーク強度を、ＬＣ－ＭＳ（液体クロマトグラフ質量分析計、ＬＣ部：ＡＧＩＬＥＮＴ製　ＳＥＲＩＥＳ１１００、ＭＳ部：Ｐｅｒｓｅｐｔｉｖｅ　Ｂｉｏｓｙｓｔｅｍｓ，Ｉｎｃ．製　Ｍａｒｉｎｅｒ）を用いて下記の測定条件で測定した。その際、上記酸発生剤

の１ｐｐｂ、１０ｐｐｂ、１００ｐｐｂ水溶液のピーク強度を、下記の測定条件で測定して検量線を作成し、この検量線を用いて上記ピーク強度から溶出量を算出した。また、同様にして、酸拡散制御剤の１ｐｐｂ、１０ｐｐｂ、１００ｐｐｂ水溶液の各ピーク強度を下記測定条件で測定して検量線を作成し、この検量線を用いて上記ピーク強度から酸拡散制御剤の溶出量を算出した。その溶出量が共に５．０×１０$^{-12}$ｍｏｌ／ｃｍ$^{2}$以下であった場合に、フォトレジスト組成物の溶出の抑制性能が「Ａ（良好）」、少なくともいずれかが５．０×１０$^{-12}$ｍｏｌ／ｃｍ$^{2}$よりも大きかった場合に不良「Ｂ（不良）」と評価した。

[0321] （測定条件）

使用カラム；「ＣＡＰＣＥＬＬ　ＰＡＫ　ＭＧ」、資生堂製、１本

流量；０．２ｍＬ／分

流出溶媒：水／メタノール（３／７）に０．１質量％のギ酸を添加したもの

測定温度；３５℃

[0322] ［ＢＩｏｂ欠陥］

ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ１２を用いて、１００℃、６０秒の処理条件でＨＭＤＳ（ヘキサメチルジシラザン）処理を行った８インチシリコンウエハを用意した。この８インチシリコンウエハ上に、上記調製したフォトレジスト組成物（α）を塗布し、ホットプレート上で９０℃、６０秒の条件でＳＢを行い、膜厚１２０ｎｍのレジスト膜を形成した。このレジスト膜上に、各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）をスピンコートし、９０℃、６０秒の条件でＳＢを行って膜厚３０ｎｍの液浸上層膜を形成した。その後、パターンが形成されていない擦りガラスを介して露光を行った。液浸上層膜上にＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ８のリンスノズルから超純水を６０秒間吐出させ、４，０００ｒｐｍで１５秒間振り切りによりスピンドライを行った。次に、ＬＤノズルによってパドル現像を３０秒間行い、液浸上層膜を除去した。なお、このパドル現像では、現像液として２．３８質量％ＴＭＡＨ水

溶液を使用した。現像後、液浸上層膜の溶け残りが観察された箇所の数をＫＬＡ２３５１（ＫＬＡテンコール製）で測定し、Ｂｌｏｂ欠陥の測定とした。検出されたＢｌｏｂ欠陥が２００個以下の場合を「Ａ（良好）」とし、２００個を超えた場合を「Ｂ（不良）」と評価した。

[0323] ［ブリッジ欠陥］

１２インチシリコンウエハ表面に、下層反射防止膜（ＡＲＣ６６、日産化学製）を、塗布装置（Ｌｉｔｈｉｕｓ　Ｐｒｏ－ｉ、東京エレクトロン製）を使用してスピンコートした後、ＳＢ（２０５℃、６０秒）を行うことにより膜厚１０５ｎｍの下層反射防止膜を形成した。次いで、ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ１２を使用して上記調製したフォトレジスト組成物（α）をスピンコートし、１００℃で６０秒ＳＢを行い、２３℃で３０秒間冷却することにより膜厚１００ｎｍのレジスト膜を形成した。その後、レジスト膜上に、各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を塗布して液浸上層膜を形成した。

次に、ＡｒＦ液浸露光装置（Ｓ６１０Ｃ、ＮＩＫＯＮ製）を使用し、ＮＡ：１．３０、Ｃｒｏｓｓｐｏｌｅの光学条件にて、４５ｎｍライン／９０ｎｍピッチのパターンを投影するためのマスクを介して露光した（以下、マスクによって投影されるパターンの寸法をそのマスクの「パターン寸法」と呼ぶ。例えば、パターン寸法が４０ｎｍライン／８４ｎｍピッチのマスクとは４０ｎｍライン／８４ｎｍピッチのパターンを投影するためのマスクのことを指す）。上記塗布装置のホットプレート上で１００℃、６０秒の条件でＰＥＢを行い、２３℃で３０秒間冷却した後、現像カップのＧＰノズルにて、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液を現像液としてパドル現像を１０秒間行い、超純水でリンスした。２，０００ｒｐｍ、１５秒間振り切りでスピンドライすることにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。このとき、パターン寸法が４５ｎｍライン／９０ｎｍピッチのマスクにおいて、４５ｎｍライン／９０ｎｍピッチのレジストパターンが形成される露光量を最適露光量とした。４５ｎｍ／９０ｎｍピッチのレジストパターンが形成される際、ブリッジ欠陥が見られなかった場合を「Ａ（良好）」、見られた場合

を「Ｂ（不良）」と評価した。

[0324] ［剥がれ耐性］

基板として、ＨＭＤＳ処理をしていない８インチシリコンウエハを用いた。上記基板上に、各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）を上記ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ８にてスピンコートした後、９０℃、６０秒の条件でＳＢを行い、膜厚３０ｎｍの液浸上層膜を形成した。その後、ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ８にて純水によるリンスを６０秒間行い、振り切りによる乾燥を行った。目視によりリンス後に中心部でハガレが観測された場合を「Ｃ（不良）」と、エッジ部でのみハガレが観測された場合を「Ｂ（やや良好）」と、ハガレが観測されない場合を「Ａ（良好）」と評価した。

[0325] ［パターン形状］

高解像度のレジストパターンが形成されるか否かを評価するため本評価を行った。まず、１２インチシリコンウエハ上に、上記塗布装置を使用して、下層反射防止膜用組成物（ＡＲＣ６６、日産化学製）をスピンコートし、ＳＢ（２０５℃、６０秒）を行うことにより膜厚１０５ｎｍの下層反射防止膜を形成した。形成した下層反射防止膜上に、上記調製したフォトレジスト組成物（α）をスピンコートし、ＳＢ（１００℃、６０秒）を行うことにより膜厚１００ｎｍのレジスト膜を形成した。

形成したレジスト膜上に、各液浸露光用膜形成組成物（ＴＣ）をスピンコートし、ＳＢ（９０℃、６０秒）を行うことにより膜厚３０ｎｍの液浸上層膜を形成した。ＡｒＦ液浸露光装置（Ｓ６１０Ｃ、ＮＩＫＯＮ製）を使用し、４５ｎｍライン／９０ｎｍピッチのパターンを投影するためのマスクを介して露光した。上記塗布装置のホットプレート上で１００℃、６０秒の条件でＰＥＢを行い、２３℃で３０秒間冷却した後、現像カップのＧＰノズルにて、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液を現像液としてパドル現像を１０秒間行い、超純水でリンスした。２，０００ｒｐｍ、１５秒間振り切りでスピンドライすることにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。

形成されたレジストパターンについて、線幅９０ｎｍのライン・アンド・

スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）を１対１の線幅に形成する露光量を最適露光量とした。なお、測定には走査型電子顕微鏡（ＣＧ－４０００、日立計測器製）を使用した。また、線幅９０ｎｍライン・アンド・スペースパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡（Ｓ－４８００、日立計測器製）にて観察した。基板上に形成されたレジストパターンの膜の中間での線幅Ｌｂと、膜の上部での線幅Ｌａを測定し、０．９≦Ｌａ／Ｌｂ≦１．１であった場合を「Ａ（良好）」と、Ｌａ／Ｌｂ＜０．９、又はＬａ／Ｌｂ＞１．１であった場合を「Ｂ（不良）」と評価した。

[0326]

[表5]

| | [A]成分 | | | | [B]溶媒 | | 溶解性 | 後退接触角(°) | 溶出量 | 剥がれ耐性 | パターン形状 | Blob欠陥 | ブリッジ欠陥 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (a1−2)成分 | | 重合体(a3) | | | | | | | | | | |
| | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | | | | | | | |
| 実施例20 | a1−2−1 | 20 | a3−1 | 80 | B−3/B−4 | 1,000/4,000 | A | 79 | A | B | A | A | A |
| 実施例21 | a1−2−2 | 20 | a3−1 | 80 | B−3/B−4 | 1,000/4,000 | A | 81 | A | B | A | A | A |
| 比較例3 | ca−2 | 20 | a3−1 | 80 | B−3/B−4 | 1,000/4,000 | A | 80 | A | B | B | B | B |

[0327] 表５の結果から明らかなように、実施例ではいずれの評価項目についても良好であったのに対し、比較例では上記評価項目中に不良であるものが見られた。

## 産業上の利用可能性

[0328] 本発明は、フォトレジスト組成物等として用いることで、液浸露光プロセスにおいて、液浸露光時にはレジスト膜や液浸上層膜表面に大きな後退接触角を与え、かつ現像欠陥の発生を抑制できると共に、液浸上層膜形成用組成物として用いた場合には、さらに良好な形状のレジストパターンを形成することができる。従って、当該液浸露光用膜形成組成物、重合体及び化合物は、更なる微細化が進む半導体デバイスにおける製造プロセスに好適に使用することができ、液浸露光プロセスにおける製品の品質及び生産性を向上することができる。

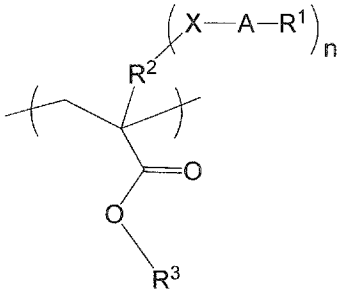
# 請求の範囲

［請求項1］ 下記式（１）で表される構造単位を有する重合体（ａ１）を含む重合体成分、及び

溶媒

を含有する液浸上層膜形成用組成物。

［化1］



（１）

（式（１）中、Ｒ[1]は、アルカリ解離性基である。Ａは、－ＣＯ－Ｏ－＊、－Ｏ－、－ＮＲ[A]－又は－ＳＯ$_2$－Ｏ－＊である。Ｒ[A]は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。＊は、Ｒ[1]との結合部位を示す。Ｘは、炭素数１～２０の２価の炭化水素基又は炭素数１～２０の２価のフッ素化炭化水素基である。Ｒ[2]は、炭素数１～２０の（ｎ＋１）価の炭化水素基、炭素数１～２０の（ｎ＋１）価のフッ素化炭化水素基、又はこれらの基と－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＲ[B]－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－ＳＯ$_2$－からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせた基である。但し、ｎが１の場合、Ｒ[2]は、単結合であってもよい。Ｒ[B]は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。Ｒ[3]は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基、又はこれらの基と－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＲ[C]－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－ＳＯ$_2$－からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせた基である。Ｒ[C]は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。ｎは、１～３の整数である。ｎが２以上の場合、複数のＲ

[1]、Ａ及びＸ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）における$R^1$が、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基又は炭素数１～２０のフッ素化アルキルカルボニル基である請求項１に記載の液浸上層膜形成用組成物。

[請求項3] 上記式（１）におけるＸが、炭素数１～２０の２価のフッ素化炭化水素基である請求項１に記載の液浸上層膜形成用組成物。

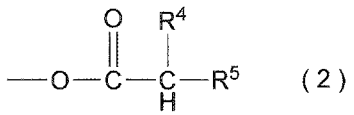
[請求項4] 上記式（１）における$R^3$が、酸解離性を有する請求項１に記載の液浸上層膜形成用組成物。

[請求項5] 上記重合体成分が、重合体（ａ１）と同一又は異なる重合体中に、フッ素化スルホンアミド基を含む構造単位及びα－トリフルオロメチルアルコール基を含む構造単位からなる群より選択される少なくとも１種の構造単位をさらに有する請求項１に記載の液浸上層膜形成用組成物。

[請求項6] 上記重合体成分が、重合体（ａ１）と同一又は異なる重合体中に、スルホ基を含む構造単位をさらに有する請求項１に記載の液浸上層膜形成用組成物。

[請求項7] 上記重合体成分が、重合体（ａ１）と同一又は異なる重合体中に、カルボキシ基を含む構造単位及び下記式（２）で表される基を含む構造単位からなる群より選択される少なくとも１種の構造単位をさらに有する請求項１に記載の液浸上層膜形成用組成物。

[化2]



（２）

（式（２）中、$R^4$は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアシル基、炭素数７～２０のアラルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である。上記アルキル基、脂環式炭化水素基、アルコキシ基、アシル基、アラル

キル基及びアリール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。$R^5$は、－Ｃ（＝Ｏ）－$R^6$、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－$R^7$、－$R^8$－ＣＮ、又は－$R^9$－$NO_2$である。上記$R^6$及び$R^7$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、シアノ基、シアノメチル基、炭素数７～２０のアラルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である。但し、$R^6$又は$R^7$と、$R^4$とが互いに結合して環構造を形成していてもよい。上記$R^8$及び$R^9$は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又は炭素数２～５のアルキレン基である。）

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/059753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*G03F7/11*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/11, C08F20/10, C08F20/68

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2007-140228 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>07 June 2007 (07.06.2007),<br>claims; paragraph [0026]; paragraph [0045], monomers 10, 12; paragraphs [0054], [0062], polymer 9; paragraphs [0056], [0063], polymer 11<br>(Family: none) | 1,5-7<br>2-4 |
| A | JP 2006-184575 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>13 July 2006 (13.07.2006),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-7 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 11 April, 2013 (11.04.13) | 23 April, 2013 (23.04.13) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2013/059753

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2006-194962 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), entire text (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 10-017623 A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 20 January 1998 (20.01.1998), entire text (Family: none) | 1-7 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５９７５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11, C08F20/10, C08F20/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１３年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2007-140228 A（信越化学工業株式会社）2007.06.07,<br>【特許請求の範囲】,【００２６】,<br>【００４５】モノマー１０及び１２,<br>【００５４】及び【００６２】ポリマー９,<br>【００５６】及び【００６３】ポリマー１１（ファミリーなし） | 1,5-7<br>2-4 |
| A | JP 2006-184575 A（東京応化工業株式会社）2006.07.13,<br>全文（ファミリーなし） | 1-7 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>１１．０４．２０１３ | 国際調査報告の発送日<br>２３．０４．２０１３ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　2H　３２０９<br>倉持　俊輔<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Ａ | JP 2006-194962 A（東京応化工業株式会社）2006.07.27,<br>全文（ファミリーなし） | 1-7 |
| Ａ | JP 10-017623 A（和光純薬工業株式会社）1998.01.20,<br>全文（ファミリーなし） | 1-7 |