

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2009-175363
(P2009-175363A)

(43) 公開日 平成21年8月6日(2009. 8. 6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G O 3 F 7/039 (2006.01)	G O 3 F 7/039 6 O 1	2 H O 2 5
G O 3 F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 O 1	4 J 1 0 0
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 R	
C O 8 F 8/24 (2006.01)	C O 8 F 8/24	
C O 8 F 8/12 (2006.01)	C O 8 F 8/12	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 86 頁) 最終頁に続く		

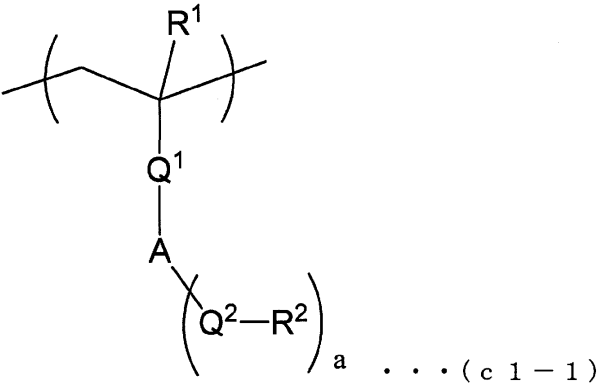
(21) 出願番号 特願2008-13024 (P2008-13024)	(71) 出願人 000220239
(22) 出願日 平成20年1月23日 (2008. 1. 23)	東京応化工業株式会社
	神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 〇番地
	(74) 代理人 100106909
	弁理士 棚井 澄雄
	(74) 代理人 100064908
	弁理士 志賀 正武
	(74) 代理人 100094400
	弁理士 鈴木 三義
	(74) 代理人 100106057
	弁理士 柳井 則子
	(72) 発明者 古谷 早苗
	神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 〇番地
	東京応化工業株式会社内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液浸露光用レジスト組成物、レジストパターン形成方法、および含フッ素共重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 液浸露光用レジスト組成物用の添加剤として有用な新規な含フッ素共重合体、それを含有する液浸露光用レジスト組成物、およびレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、下記一般式 (c 1 - 1) で表される構成単位を有する含フッ素共重合体 (C) とを含有することを特徴とする液浸露光用レジスト組成物。



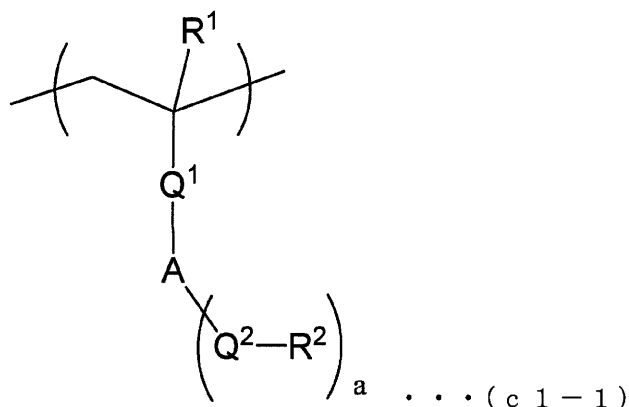
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、下記一般式（c 1－1）で表される構成単位（c 1）を有する含フッ素共重合体（C）とを含有することを特徴とする液浸露光用レジスト組成物。

【化 1】



10

〔式（c 1－1）中、R¹は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；Q¹は単結合または2価の連結基であり；Aは置換基を有していてもよい芳香族環式基であり；Q²は1価の親水基から水素原子1つを除いた基であり；R²は塩基解離性基であり；aは1または2であり；Aおよびa個のR²のうち少なくとも1つはフッ素原子を有する。〕

20

【請求項 2】

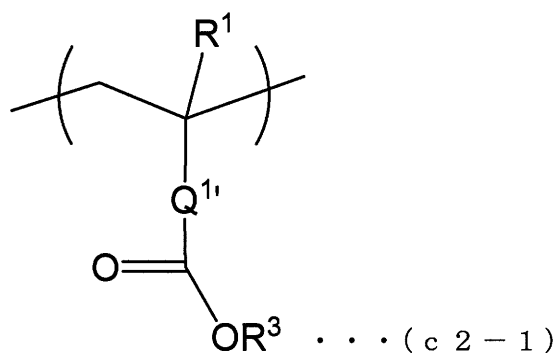
前記含フッ素共重合体（C）が、さらに、酸解離性基を含む構成単位（c 2）を有する請求項 1 記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 3】

前記構成単位（c 2）が、下記一般式（c 2－1）で表される請求項 2 記載の液浸露光用レジスト組成物。

30

【化 2】



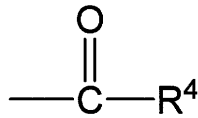
40

〔式（c 2－1）中、R¹は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；Q^{1'}は単結合または2価の連結基であり；R³は酸解離性基である。〕

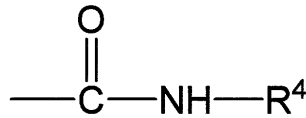
【請求項 4】

前記 R² が下記一般式（I I－1）～（I I－3）で表される基から選択される少なくとも1種である請求項 1～3 のいずれか一項に記載の液浸露光用レジスト組成物。

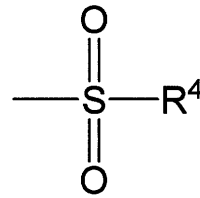
【化 3】



(I I - 1)



(I I - 2)



(I I - 3)

[式中、 R^4 はそれぞれ独立してフッ素原子を有していてもよい炭化水素基である。]

10

【請求項 5】

前記基材成分 (A) が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 6】

前記基材成分 (A) が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分 (A 1) を含有し、該樹脂成分 (A 1) が、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1) を有する請求項 5 記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 7】

前記樹脂成分 (A 1) が、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を有する請求項 6 記載の液浸露光用レジスト組成物。

20

【請求項 8】

前記樹脂成分 (A 1) が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有する請求項 6 または 7 記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 9】

含窒素有機化合物 (D) を含有する請求項 1～8 のいずれか一項に記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 10】

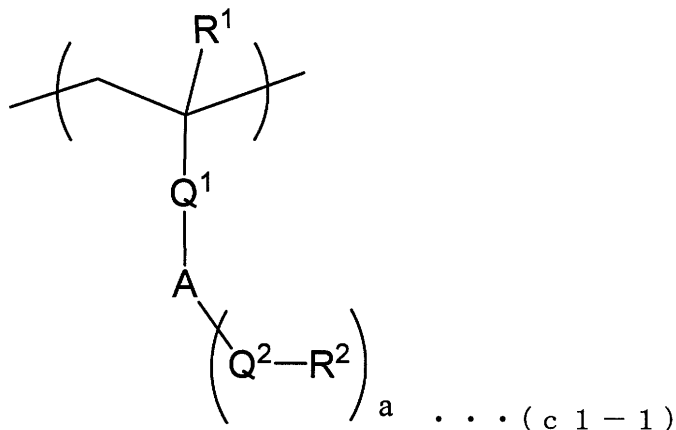
支持体上に、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の液浸露光用レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

30

【請求項 11】

下記一般式 (c 1 - 1) で表される構成単位 (c 1) を有する含フッ素共重合体。

【化 4】



40

[式 (c 1 - 1) 中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり； Q^1 は単結合または 2 価の連結基であり；A は置換基を有していてもよい芳香族

50

環式基であり； Q^2 は 1 価の親水基から水素原子 1 つを除いた基であり； R^2 は塩基解離性基であり； a は 1 または 2 であり； A および a 個の R^2 のうち少なくとも 1 つはフッ素原子を有する。]

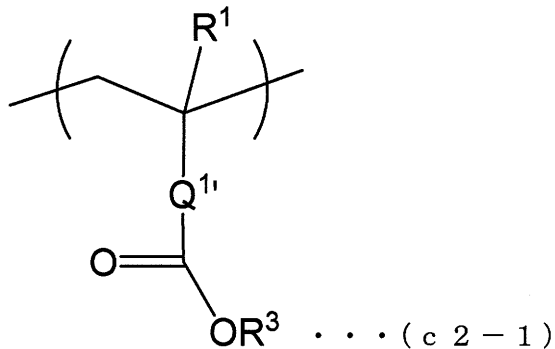
【請求項 1 2】

さらに、酸解離性基を含む構成単位（ $c 2$ ）を有する請求項 1 1 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 1 3】

前記構成単位（ $c 2$ ）が、下記一般式（ $c 2 - 1$ ）で表される請求項 1 2 記載の含フッ素共重合体。

【化 5】

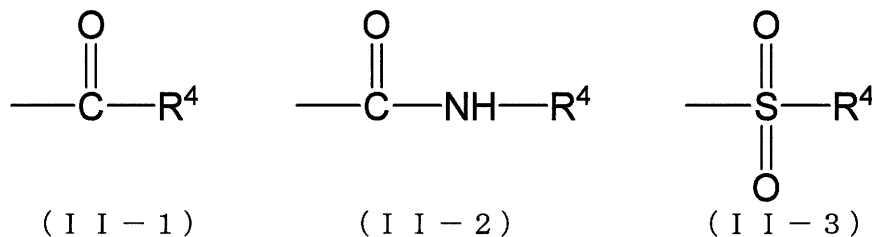


[式（ $c 2 - 1$ ）中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり； Q^1 は単結合または 2 価の連結基であり； R^3 は酸解離性基である。]

【請求項 1 4】

前記 R^2 が下記一般式（ $II - 1$ ）～（ $II - 3$ ）で表される基から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の含フッ素共重合体。

【化 6】



[式中、 R^4 はそれぞれ独立してフッ素原子を有していてもよい炭化水素基である。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液浸露光（Liquid Immersion Lithography）用レジスト組成物、該液浸露光用レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法、および含フッ素共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

半導体素子の微細化に伴い、露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数（高 NA）化が進み、現在では 193 nm の波長を有する ArF エキシマレーザーを光源とする NA = 0.84 の露光機が開発されている。露光光源の短波長化に伴い、レジスト材料には、露

光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性の向上が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジストが用いられている。

現在、A r Fエキシマレーザーリソグラフィー等において使用される化学増幅型レジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(アクリル系樹脂)などが一般的に用いられている。

ここで、「(メタ)アクリル酸」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリレートと、 α 位にメチル基が結合したメタクリレートの一方あるいは両方を意味する。

【0003】

解像性の更なる向上のための手法の1つとして、露光機の対物レンズと試料との間に、空気よりも高屈折率の液体(液浸媒体)を介在させて露光(浸漬露光)を行うリソグラフィー法、所謂、液浸リソグラフィー(Liquid Immersion Lithography。以下、液浸露光ということがある。)が知られている(たとえば、非特許文献1参照)。

液浸露光によれば、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様の高解像性を達成でき、しかも焦点深度幅の低下もないといわれている。また、液浸露光は既存の露光装置を用いて行うことができる。そのため、液浸露光は、低コストで、高解像性で、かつ焦点深度幅にも優れるレジストパターンの形成を実現できると予想され、多額な設備投資を必要とする半導体素子の製造において、コスト的にも、解像度等のリソグラフィー特性的にも、半導体産業に多大な効果を与えるものとして大変注目されている。

液浸露光はあらゆるパターン形状の形成において有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることも可能であるとされている。現在、液浸露光技術としては、主に、A r Fエキシマレーザーを光源とする技術が活発に研究されている。また、現在、液浸媒体としては、主に水が検討されている。

【0004】

近年、含フッ素化合物について、その撥水性、透明性等の特性が着目され、様々な分野での研究開発が活発に行われている。たとえばレジスト材料分野では、現在、ポジ型の化学増幅型レジストのベース樹脂として用いるために、含フッ素高分子化合物に、メトキシメチル基、tert-ブチル基、tert-ブチルオキシカルボニル基等の酸不安定性基を導入することが行われている。しかし、かかるフッ素系高分子化合物をポジ型レジスト組成物のベース樹脂として用いた場合、露光後にアウトガスが多く生成したり、ドライエッチングガスへの耐性(エッチング耐性)が充分でなかったり等の欠点がある。

最近、エッチング耐性に優れた含フッ素高分子化合物として、環状炭化水素基を含有する酸不安定性基を有する含フッ素高分子化合物が報告されている(たとえば、非特許文献2参照)。

【非特許文献1】プロシーディングスオブエスピーアイイ(Proceedings of SPIE)、第5754巻、第119-128頁(2005年)。

【非特許文献2】プロシーディングスオブエスピーアイイ(Proceedings of SPIE)、第4690巻、第76-83頁(2002年)。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

液浸露光においては、通常のリソグラフィー特性(感度、解像性、エッチング耐性等)

に加えて、液浸露光技術に対応した特性を有するレジスト材料が求められる。例えば、液浸露光においては、レジスト膜と液浸溶媒とが接触すると、レジスト膜中の物質の液浸溶媒中への溶出（物質溶出）が生じる。物質溶出は、レジスト層の変質、液浸溶媒の屈折率の変化等の現象を生じさせ、リソグラフィ特性を悪化させる。この物質溶出の量は、レジスト膜表面の特性（例えば親水性・疎水性等）の影響を受けるため、例えばレジスト膜表面の疎水性が高まることによって、物質溶出が低減され得る。また、液浸媒体が水である場合において、非特許文献1に記載されているようなスキャン式の液浸露光機を用いて浸漬露光を行う場合には、液浸媒体がレンズの移動に追従して移動する水追従性が求められる。水追従性が低いと、露光スピードが低下するため、生産性に影響を与えることが懸念される。この水追従性は、レジスト膜の疎水性を高める（疎水化する）ことによって向上すると考えられる。

10

【0006】

このように、レジスト膜表面の疎水性を高めることにより、物質溶出の低減や水追従性の向上等の、液浸露光技術に特有の問題を解決することができると考えられる。しかしながら、単にレジスト膜を疎水化しても、リソグラフィ特性等に対する悪影響がみられる。たとえば、レジスト膜の疎水性が高まると、アルカリ現像後のレジスト膜に欠陥（ディフェクト）が発生しやすくなるという問題がある。特にポジ型レジスト組成物の場合、未露光部でディフェクトが発生しやすい。ディフェクトとは、例えばK L A テンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「K L A」）により、現像後のレジスト膜を真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、ブリッジ（レジストパターン間の橋掛け構造）、色むら、析出物、残渣物等である。

20

浸漬露光時には疎水性であって、現像時には親水性となる特性を有する材料であれば、これらの問題を解決することができるのではないかと推測される。しかし、このような特性を備える材料は、ほとんど知られていないのが現状である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、液浸露光用レジスト組成物用の添加剤として有用な新規な含フッ素共重合体、該含フッ素共重合体を含む液浸露光用レジスト組成物、および該液浸露光用レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

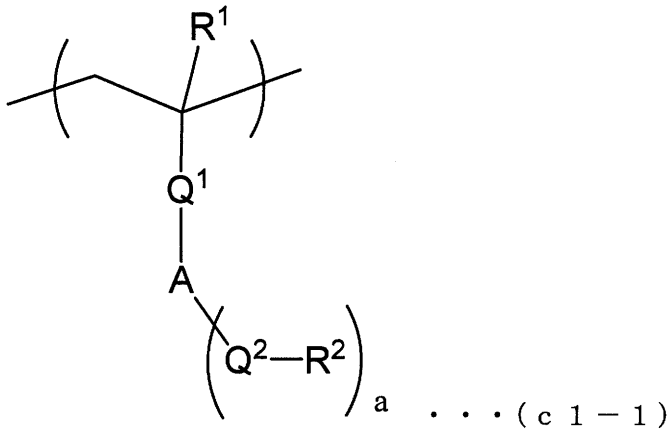
【0007】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、下記一般式（c1-1）で表される構成単位（c1）を有する含フッ素共重合体（C）とを含むことを特徴とする液浸露光用レジスト組成物である。

【0008】

【化 1】



10

〔式 (c1-1) 中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり； Q^1 は単結合または 2 価の連結基であり；A は置換基を有していてもよい芳香族環式基であり； Q^2 は 1 価の親水基から水素原子 1 つを除いた基であり； R^2 は塩基解離性基であり；a は 1 または 2 であり；A および a 個の R^2 のうち少なくとも 1 つはフッ素原子を有する。〕

20

【0009】

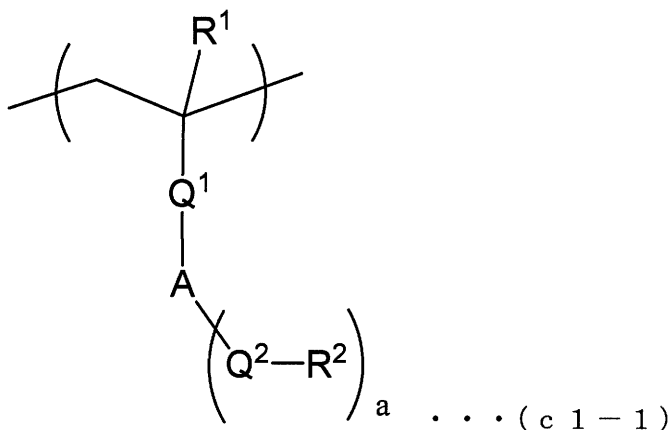
本発明の第二の態様は、前記第一の態様の液浸露光用ポジ型レジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

【0010】

本発明の第三の態様は、下記一般式 (c1-1) で表される構成単位 (c1) を有する含フッ素共重合体である。

【0011】

【化 2】



30

40

〔式 (c1-1) 中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり； Q^1 は単結合または 2 価の連結基であり；A は置換基を有していてもよい芳香族環式基であり； Q^2 は 1 価の親水基から水素原子 1 つを除いた基であり； R^2 は塩基解離性基であり；a は 1 または 2 であり；A および a 個の R^2 のうち少なくとも 1 つはフッ素原子を有する。〕

【0012】

本明細書および特許請求の範囲において、「構成単位」とは、樹脂成分（重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。

50

「露光」とは、放射線の照射全般を含む概念とする。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「低級アルキル基」は炭素原子数1～5のアルキル基を意味する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、液浸露光用レジスト組成物用の添加剤として有用な新規な含フッ素共重合体、該含フッ素共重合体を含有する液浸露光用レジスト組成物、および該液浸露光用レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

《含フッ素共重合体》

まず、本発明の第三の態様である含フッ素共重合体（以下、含フッ素共重合体（C）という。）について説明する。含フッ素共重合体（C）は、本発明の第一の態様である液浸露光用レジスト組成物の構成成分となる共重合体であり、液浸露光用レジスト組成物の添加剤として好適に用いられるものである。

【0015】

・構成単位（c1）

含フッ素共重合体（C）は、前記一般式（c1-1）で表される構成単位（c1）を有する含フッ素共重合体である。

式（c1-1）中、aは1または2であり、好ましくは1である。

式（c1-1）中、R¹は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基である。

R¹の低級アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

R¹のハロゲン化低級アルキル基として、具体的には、上記低級アルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

R¹は、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基であることがより好ましく、水素原子またはメチル基であることがさらに好ましい。

【0016】

式（c1-1）中、Q¹は単結合または2価の連結基である。

Q¹の2価の連結基としては、たとえば、炭化水素基、ヘテロ原子を含む基等が挙げられる。

炭化水素基としては、たとえばアルキレン基が挙げられる。該アルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 $[-CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（n-プロピレン基） $[-CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ 等が挙げられる。

10

20

30

40

50

ヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。ヘテロ原子を含む基としては、たとえば、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{04}$ (R^{04} はアルキル基)、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、これらの基と2個の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。

Q^1 としては、単結合または $-C(=O)-O-$ が好ましく、単結合がより好ましい。

【0017】

式 (c1-1) 中、A は置換基を有していてもよい芳香族環式基である。すなわち、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環から2個の水素原子を除いた基である。A の芳香族環式基の環骨格は、炭素数が6~15であることが好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環およびナフタレン環が特に好ましい。

A において、芳香族環式基が有していてもよい置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、酸素原子 ($=O$) 等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。A の芳香族環式基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子であることが好ましい。

A の芳香族環式基としては、置換基を有さないものであってもよく、置換基を有していてもよいが、置換基を有さないものであることが好ましい。A の芳香族環式基が置換基を有する場合には、置換基の数は、1つであってもよく、2つ以上であってもよく、好ましくは1つまたは2つであり、より好ましくは1つである。

【0018】

式 (c1-1) 中、 Q^2 において、1個の親水基としては、少なくとも1つの水素原子を有するものであればよく、たとえば水酸基 ($-OH$)、カルボキシ基 ($-C(=O)OH$)、アミノ基 ($-NH_2$) 等が挙げられる。

Q^2 は、上述のような1個の親水基から水素原子1つを除いた基であり、たとえば1個の親水基が $-OH$ である場合、 Q^2 は $-O-$ である。また、1個の親水基が $-C(=O)OH$ である場合、 Q^2 は $-C(=O)O-$ である。また、1個の親水基が $-NH_2$ である場合、 Q^2 は $-NH-$ である。

Q^2 としては、 $-O-$ または $-C(=O)O-$ が好ましく、 $-O-$ がより好ましい。

【0019】

式 (c1-1) 中、 R^2 は塩基解離性基である。

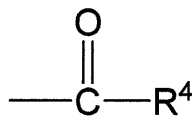
本明細書および特許請求の範囲において、「塩基解離性基」とは、塩基の作用により解離しうる有機基である。すなわち、「塩基解離性基」は、アルカリ現像液 (たとえば、23℃において、2.38質量%のTMAH水溶液) の作用により解離する。含フッ素共重合体 (C) は、塩基解離性基を有しているので、アルカリ現像液の作用により塩基解離性基が解離して1個の親水基 (ここでは $-A-Q^2H$) が生成し、アルカリ現像液に対する親和性が増大する。

塩基解離性基としては、上記定義に該当するものであれば特に限定されない。ただし、含フッ素共重合体 (C) は、その構造中、A および a 個の R^2 のうちの少なくとも1つがフッ素原子を有する。そのため、含フッ素共重合体 (C) 中の A がフッ素原子を有さない場合は、少なくとも1つの R^2 がフッ素原子を有する塩基解離性基である。含フッ素共重合体 (C) 中の A がフッ素原子を有する場合は、 R^2 はフッ素原子を有していてもよく、有していなくてもよい。

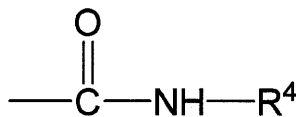
塩基解離性基の具体例としては、たとえば、下記一般式 (II-1) ~ (II-3) で表される基から選択される少なくとも1種であることが好ましく、本願発明の効果に優れる、かつ合成が容易である点から、下記一般式 (II-1) で表される基が特に好ましい。

【0020】

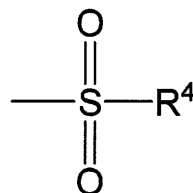
【化 3】



(I I - 1)



(I I - 2)



(I I - 3)

[式中、 R^4 はそれぞれ独立してフッ素原子を有していてもよい炭化水素基である。]

【0021】

10

式 (I I - 1) ~ (I I - 3) 中、 R^4 はフッ素原子を有していてもよい炭化水素基である。

R^4 の炭化水素基は、炭素原子および水素原子のみからなる無置換の炭化水素基であってもよく、該無置換の炭化水素基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたフッ素置換炭化水素基であってもよい。

炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

ここで、本特許請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義される。

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を有さない炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。すなわち、脂肪族炭化水素基としては、無置換のアルキル基またはフッ素置換アルキル基が好ましい。

20

【0022】

無置換のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、また、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と環状アルキル基との組み合わせであってもよい。

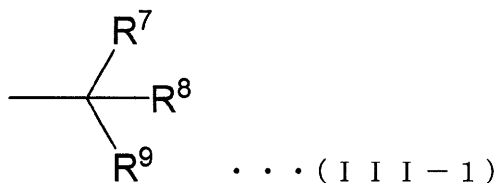
無置換の直鎖状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 が好ましく、炭素数 1 ~ 8 がより好ましい。具体的には、たとえば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基等が挙げられる。

無置換の分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数 3 ~ 10 が好ましく、炭素数 3 ~ 8 がより好ましい。分岐鎖状のアルキル基としては、第 3 級アルキル基が好ましく、特に、下記一般式 (I I I - 1) で表される基が好ましい。

30

【0023】

【化 4】



40

[式中、 $R^7 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基である。]

【0024】

$R^7 \sim R^9$ のアルキル基としては、エチル基またはメチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0025】

無置換の環状のアルキル基としては、例えば、モノシクロアルカン、またはビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のモノシクロアルキル基；アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等のポリシクロアルキル基などが挙げられる

50

。

無置換の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と環状アルキル基との組み合わせとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基に置換基として環状のアルキル基が結合した基、環状のアルキル基に置換基として直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が結合した基等が挙げられる。

【0026】

フッ素置換アルキル基としては、上述した無置換のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

フッ素置換アルキル基は、無置換のアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換された基であってもよく、無置換のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換された基（パーフルオロアルキル基）であってもよい。

R^4 において、フッ素置換アルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のフッ素置換アルキル基が好ましく、特に、 $-R^{4\ 1}-R^{4\ 2}$ [式中、 $R^{4\ 1}$ は無置換の炭素数 1～9 のアルキレン基であり、 $R^{4\ 2}$ は炭素数 1～9 のフッ素置換アルキル基である。但し、 $R^{4\ 1}$ と $R^{4\ 2}$ との炭素数の合計は 10 以下である。] で表される基が好ましい。

式中、 $R^{4\ 1}$ としては、炭素数 1～5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましい。

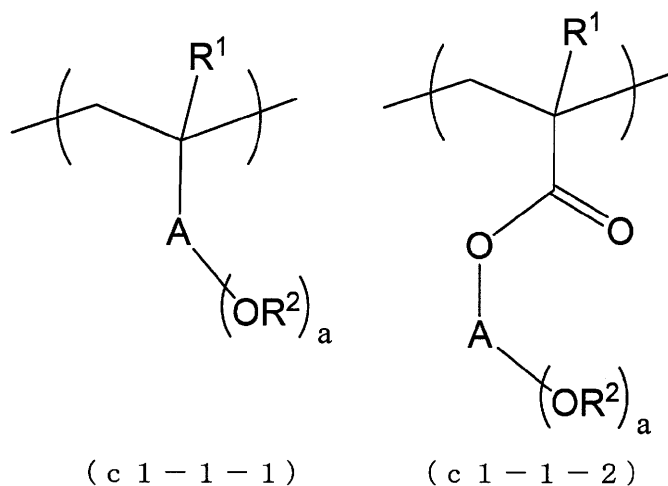
$R^{4\ 2}$ としては、炭素数 1～5 の直鎖状または分岐鎖状のフッ素置換アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。なかでも、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基が好ましい。

【0027】

構成単位 (c 1) としては、下記一般式 (c 1-1-1) で表される構成単位、(c 1-1-2) で表される構成単位等であることが好ましい。

【0028】

【化 5】



[式中、 R^1 、 R^2 、A および a はそれぞれ式 (c 1-1) と同じである。]

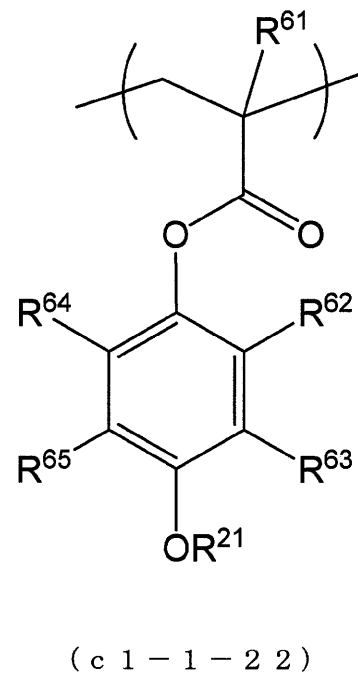
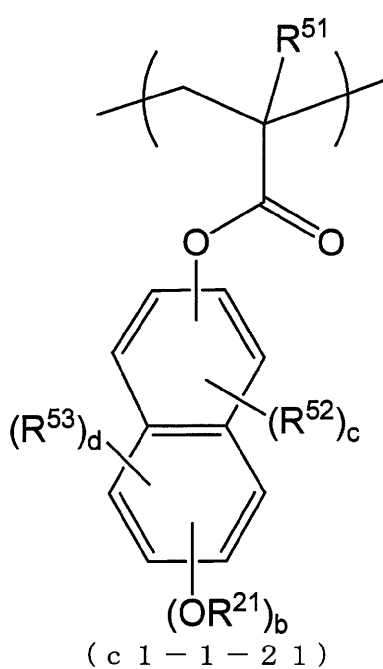
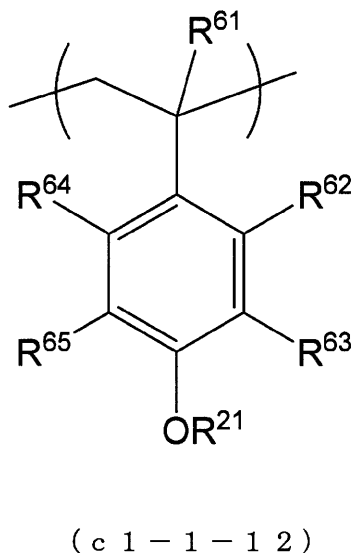
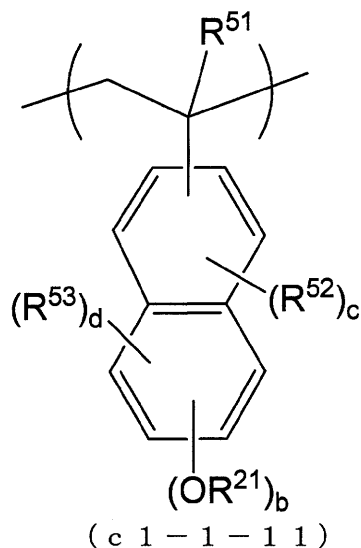
【0029】

一般式 (c 1-1-1) で表される構成単位としては、下記一般式 (c 1-1-1 1) で表される構成単位、(c 1-1-1 2) で表される構成単位等であることが好ましい。

一般式 (c 1-1-2) で表される構成単位としては、下記一般式 (c 1-1-2 1) で表される構成単位、(c 1-1-2 2) で表される構成単位等であることが好ましい。

【0030】

【化 6】



〔式中、 R^{51} および R^{61} は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり； R^{21} は少なくとも 1 のフッ素原子を有する塩基解離性基であり； R^{52} および R^{53} はそれぞれ独立に置換基であり； $R^{62} \sim R^{65}$ はそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子であり； b は 1 または 2 であり； c は 0 ～ 3 の整数であり； d は 0 ～ 3 の整数であり； $b + d$ は 1 ～ 4 の整数である。〕

【0031】

R^{51} および R^{61} としては、前記 R^1 と同様のものが挙げられる。 R^{51} および R^{61} としては、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

R^{21} は少なくとも 1 のフッ素原子を有する塩基解離性基である。 R^{21} としては、前記 R^2 で挙げた塩基解離性基のうち、フッ素原子を有するものと同様のものが挙げられる。

R^{52} および R^{53} の置換基としては、前記 A において、芳香族環式基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられ、フッ素原子であることが好ましい。

式 (c 1-1-1 1) および (c 1-1-2 1) 中、製造しやすさ等を考慮すると、 c

10

20

30

40

50

および d が共に 0 であること、または、 $R^{5\ 2}$ および $R^{5\ 3}$ が共にフッ素原子であり、 c が 3 であり、 d が $4 - b$ であることが好ましい。

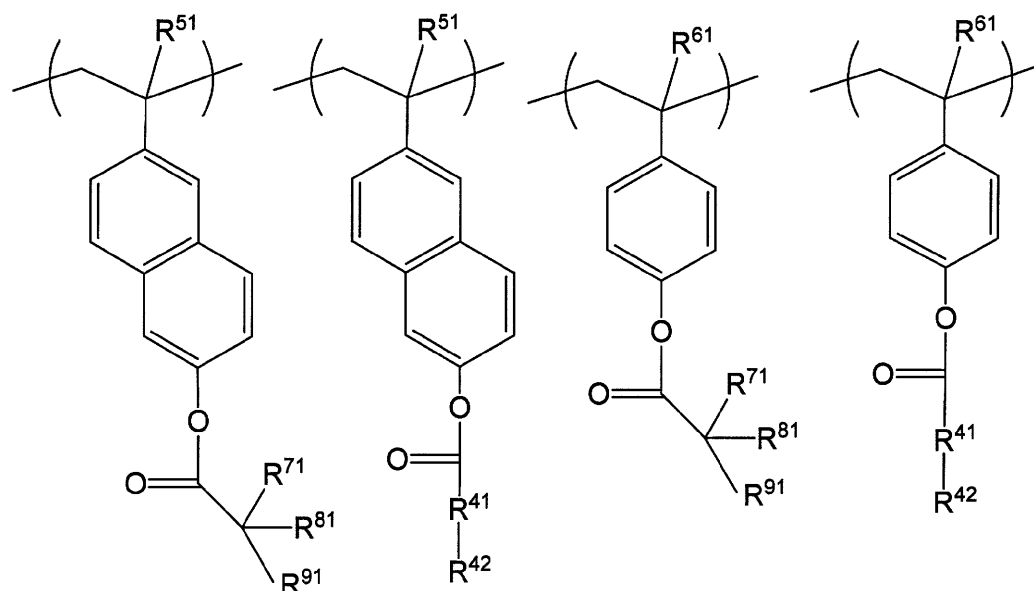
$R^{6\ 2} \sim R^{6\ 5}$ はそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子である。式 $(c\ 1 - 1 - 1\ 2)$ および $(c\ 1 - 1 - 2\ 2)$ 中、製造しやすさ等を考慮すると、 $R^{6\ 2} \sim R^{6\ 5}$ のすべてが水素原子であること、または、 $R^{6\ 2} \sim R^{6\ 5}$ のすべてがフッ素原子であることが好ましい。

【0032】

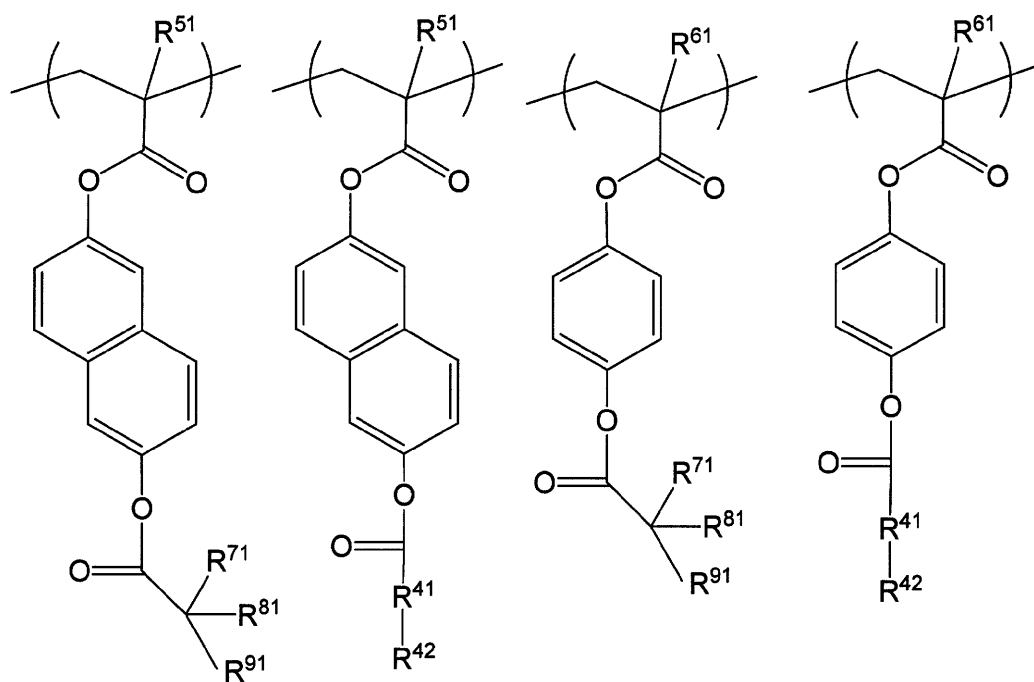
含フッ素共重合体 (C) としては、構成単位 (c 1) が、下記一般式 $(c\ 1 - 1 - 1\ 1\ 1)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 1\ 1\ 2)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 1\ 2\ 1)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 1\ 2\ 2)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 2\ 1\ 1)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 2\ 1\ 2)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 2\ 2\ 1)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 2\ 2\ 2)$ であることが好ましく、下記一般式 $(c\ 1 - 1 - 1\ 1\ 1)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 1\ 1\ 2)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 1\ 2\ 1)$ 、 $(c\ 1 - 1 - 1\ 2\ 2)$ であることがより好ましい。

【0033】

【化 7】



(c 1 - 1 - 1 1 1) (c 1 - 1 - 1 1 2) (c 1 - 1 - 1 2 1) (c 1 - 1 - 1 2 2)



(c 1 - 1 - 2 1 1) (c 1 - 1 - 2 1 2) (c 1 - 1 - 2 2 1) (c 1 - 1 - 2 2 2)

【0034】

〔式中、R⁵¹、R⁶¹、R⁴¹およびR⁴²はそれぞれ前記と同じである。R⁷¹、R⁸¹およびR⁹¹はそれぞれ独立に、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基であり、R⁷¹、R⁸¹およびR⁹¹の少なくとも1つはフッ素原子を有するアルキル基である。〕

【0035】

R⁷¹、R⁸¹およびR⁹¹のアルキル基としては、エチル基またはメチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。R⁷¹、R⁸¹およびR⁹¹のアルキル基のうち、いずれか1つがフッ素置換アルキル基であればよく、全てがフッ素置換アルキル基で合っても良い。

【0036】

含フッ素共重合体(C)中、構成単位(c1)としては、1種を単独で用いてもよく、

2 種以上を併用してもよい。

含フッ素共重合体 (C) 中、構成単位 (c 1) の割合は、含フッ素共重合体 (C) を構成する全構成単位の合計に対し、10 モル % 以上 100 モル % 未満が好ましく、50 モル % 以上 100 モル % 未満がより好ましく、60 モル % 以上 100 モル % 未満がさらに好ましく、60 ~ 90 モル % が特に好ましい。

【0037】

・構成単位 (c 2)

含フッ素共重合体 (C) は、構成単位 (c 1) 以外の構成単位を有する共重合体である。含フッ素共重合体 (C) が有する構成単位 (c 1) 以外の構成単位としては、酸解離性基を含む構成単位 (c 2) であることが好ましい。

本明細書および特許請求の範囲において、「酸解離性基」とは、酸の作用により解離しうる有機基である。構成単位 (c 2) が有する酸解離性基は、酸の作用により解離しうる有機基であれば、特に限定されるものではなく、例えば、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものが挙げられる。具体的には、後述する構成単位 (a 1) において挙げた酸解離性溶解抑制基と同様ものが挙げられる。構成単位 (c 2) の主鎖の構造は特に限定されないが、スチレンから誘導される構成単位、(メタ) アクリル酸から誘導される構成単位等が挙げられる。

【0038】

含フッ素共重合体 (C) としては、構成単位 (c 2) が、前記一般式 (c 2-1) で表される構成単位であることが好ましい。

式 (c 2-1) 中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基である。 R^1 の低級アルキル基およびハロゲン化低級アルキル基としては、式 (c 1-1) の R^1 と同様のものを挙げることができる。

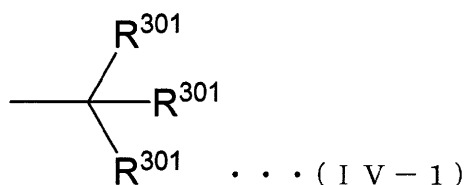
式 (c 2-1) 中、 Q^1 は単結合または 2 価の連結基である。 Q^1 の 2 価の連結基としては、式 (c 1-1) の Q^1 と同様のものまたは 2 価の芳香族炭化水素基を挙げることができる。2 価の芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基が挙げられ、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンから水素原子を 2 個除いた基が挙げられる。構成単位 (c 2) としては、 Q^1 は単結合または $-C(=O)-O-R^c-[R^c$ は酸素原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐状のアルキレン基である] であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

【0039】

式 (c 2-1) 中、 R^3 は酸解離性基である。 R^3 の酸解離性基としては、酸の作用により解離しうる有機基であれば特に限定されないが、環状または鎖状の第 3 級アルキルエステル型酸解離性基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性基等が挙げられる。含フッ素共重合体 (C) としては、これらの中でも、 R^3 は第 3 級アルキルエステル型酸解離性基であることが好ましく、下記一般式 (IV-1) で表される構成単位であることがより好ましい。

【0040】

【化 8】



[式中、複数の R^{301} はそれぞれ同じであっても異なっても良く、少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり；残りの 2 つの R^{301} は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂肪族環式基であるか、あるいは、前記残りの 2 つの R^{301} は相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂肪族環式基

を形成している。]

【0041】

脂肪族環式基としては、例えば、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

10

炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

【0042】

一般式(I V-1)で表される酸解離性基として、複数の R^{301} がそれぞれ独立して炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であるものとしては、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘキシル基等が挙げられる。

【0043】

一般式(I V-1)で表される酸解離性基として、複数の R^{301} の少なくとも1つが炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、残りの2つの R^{301} が、それぞれ独立して炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素数4～20の1価の脂肪族環式基であるものとしては、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルペンチル基、などが挙げられる。

20

【0044】

一般式(I V-1)で表される酸解離性基として、複数の R^{301} のうち、1つの R^{301} が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、2つの R^{301} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂肪族環式基を形成しているものとしては、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基などの2-アルキル-2-アダマンチル基や、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基などの1-アルキル-1-シクロアルキル基が挙げられる。

30

一般式(I V-1)で表される酸解離性基としては、これらの中でも、複数の R^{301} のうち、1つの R^{301} が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、2つの R^{301} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂肪族環式基を形成しているものが好ましく、特に2-メチル-2-アダマンチル基が好ましい。

40

【0045】

また、一般式(I V-1)で表される基が酸解離性基として機能し得るかぎり、各 R^{301} は置換基を有していても良い。該置換基として、たとえば、フッ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

【0046】

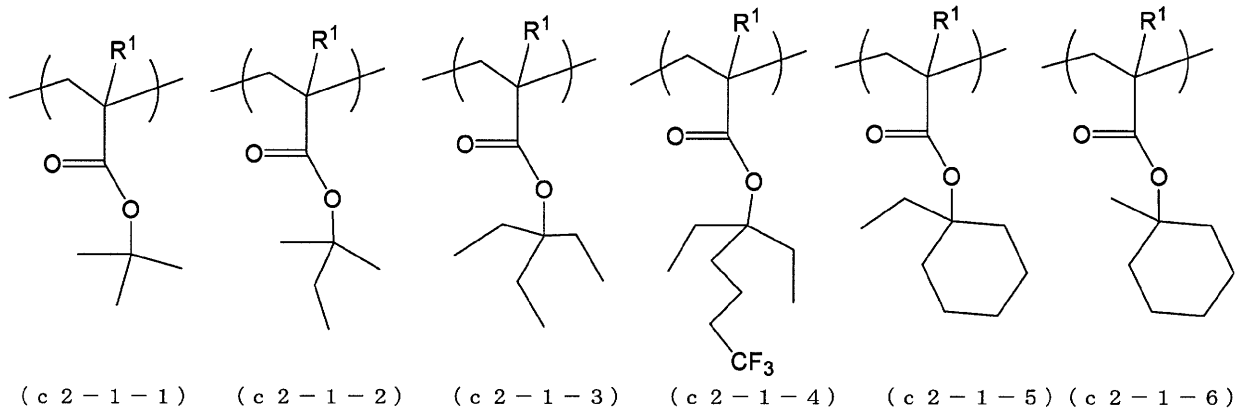
式(c 2-1)中、 $Q^{1'}$ が単結合である好ましい構成単位としては、たとえば、下記一般式(c 2-1-1)～(c 2-1-12)で表される構成単位等が挙げられる。

50

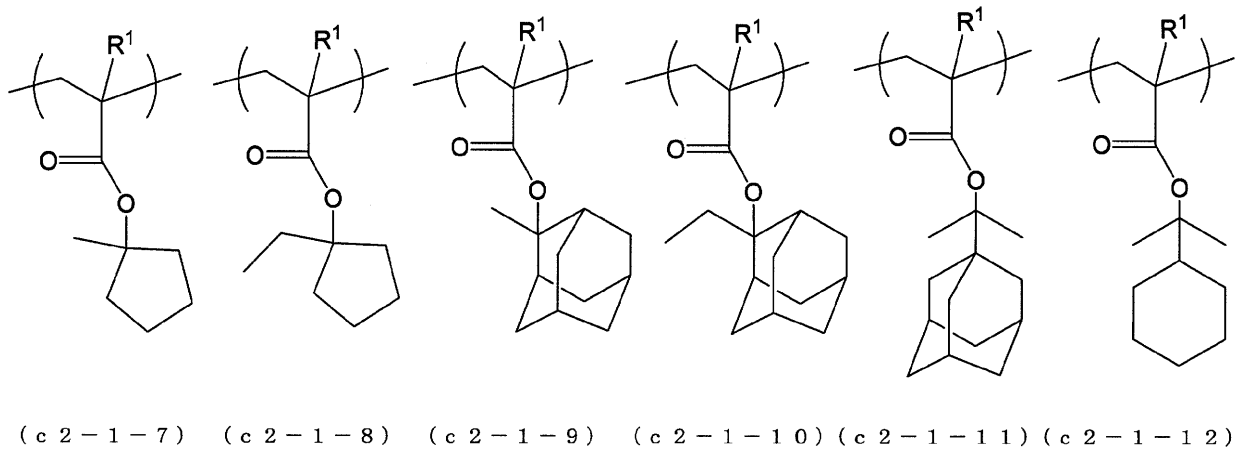
式(c 2-1)中、 $Q^{1'}$ がアルキレン基である好ましい構成単位としては、たとえば、下記一般式(c 2-1-13)～(c 1-1-24)で表される構成単位等が挙げられる。

【0047】

【化9】



10



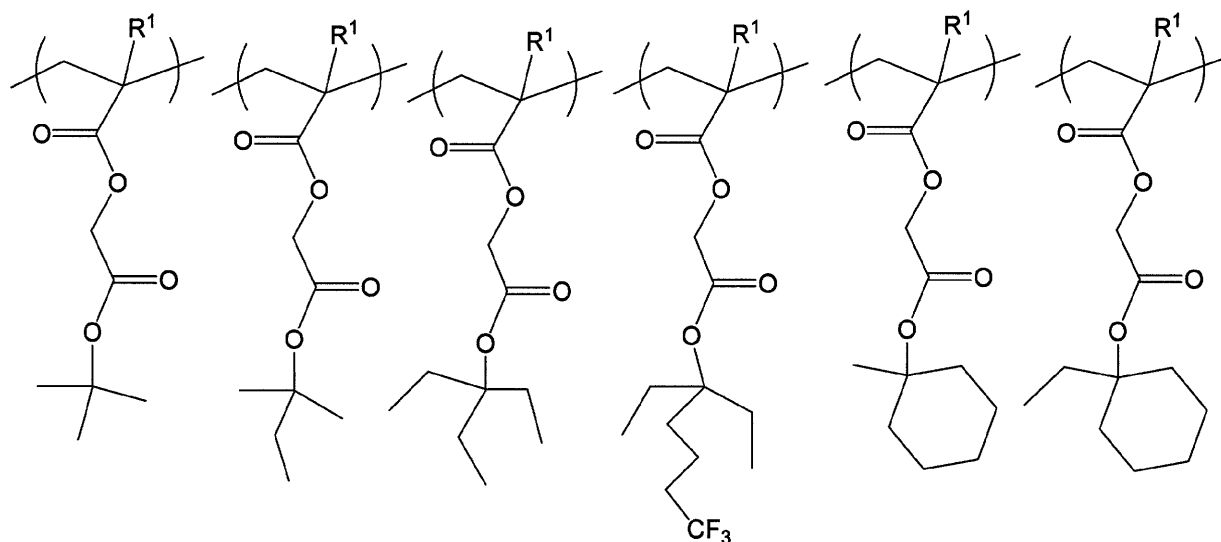
20

[式中、 R^1 は式(c 2-1)と同じである。]

【0048】

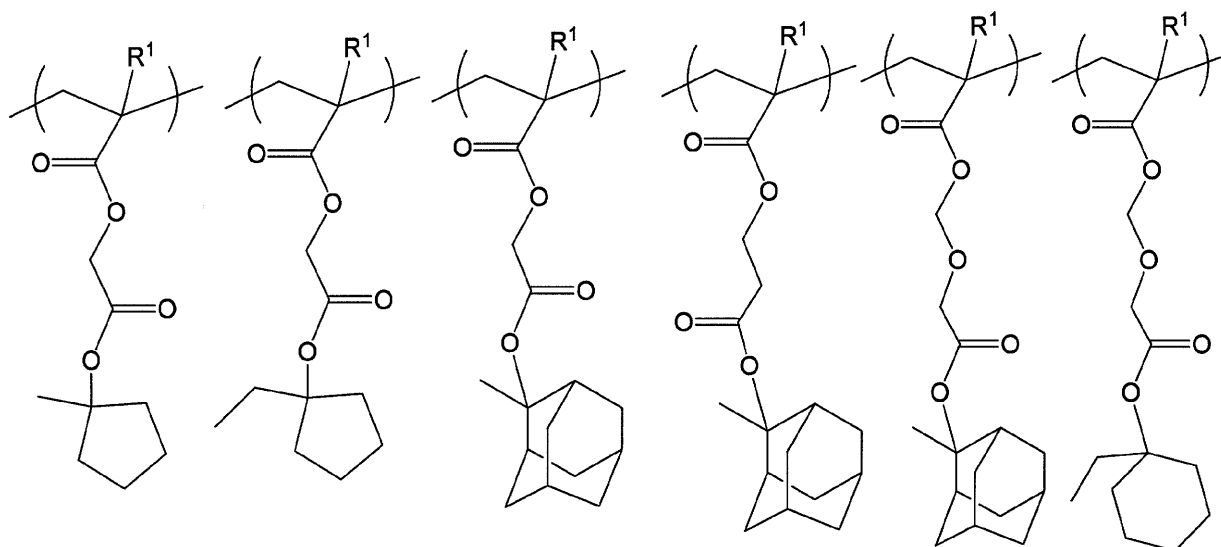
30

【化 10】



10

(c 2-1-13) (c 2-1-14) (c 2-1-15) (c 2-1-16) (c 2-1-17) (c 2-1-18)



20

30

(c 2-1-19) (c 2-1-20) (c 2-1-21) (c 2-1-22) (c 2-1-23) (c 2-1-24)

[式中、R¹は式(c 2-1)と同じである。]

【0049】

含フッ素共重合体(C)としては、構成単位(c 2)が、前記一般式(c 2-1-1)~(c 2-1-12)であることが好ましく、一般式(c 2-1-1)~(c 2-1-5)であることがより好ましい。

40

【0050】

含フッ素共重合体(C)中、構成単位(c 2)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

含フッ素共重合体(C)中、構成単位(c 2)の割合は、構成単位(c 1)の割合よりも小さいことが好ましい。たとえば、含フッ素共重合体(C)を構成する全構成単位の合計に対し、1モル%以上50モル%未満が好ましく、5~45モル%がより好ましく、10~40モル%がさらに好ましい。

【0051】

・構成単位(c 3)

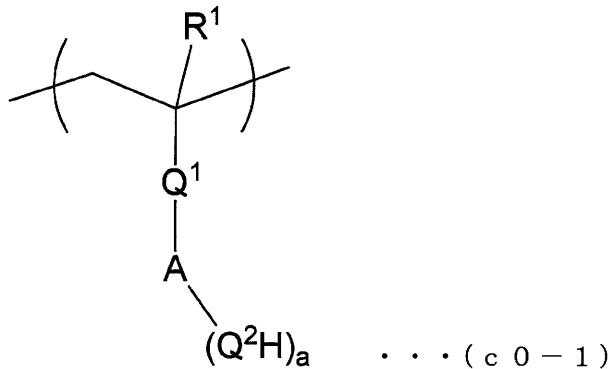
含フッ素共重合体(C)は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(c 1)およ

50

び(c 2)以外の構成単位(c 3)を有していてもよい。かかる構成単位としては、特に限定されないが、下記一般式(c 0-1)で表される構成単位であることが好ましい。その他、たとえば、後述する液浸露光用レジスト組成物において、樹脂成分(A 1)が有していてもよいものとして挙げた構成単位(a 1)~(a 4)、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位、スチレンから誘導される構成単位等が挙げられる。

【0052】

【化11】



10

[式(c 0-1)中、R¹、Q¹、A、Q²およびaはそれぞれ式(c 1-1)と同じである。]

20

【0053】

含フッ素共重合体(C)の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、2000~50000が好ましく、3000~30000がより好ましく、5000~20000が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また分散度(Mw/Mn)は1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

【0054】

30

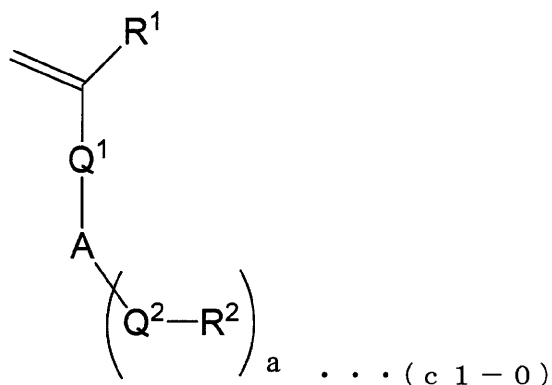
<含フッ素共重合体(C)の製造方法>

含フッ素共重合体(C)は、各構成単位を誘導するモノマーを、たとえば、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート(V-601))のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

ここで、構成単位(c 1)を誘導するモノマーとして、たとえば、下記一般式(c 1-0)で表されるモノマー(以下、含フッ素化合物(C 0)という。)が挙げられる。

【0055】

【化12】



40

50

〔式(c 1-0)中、 R^1 、 Q^1 、 A 、 Q^2 、 R^2 および a はそれぞれ式(c 1-1)と同じである。〕

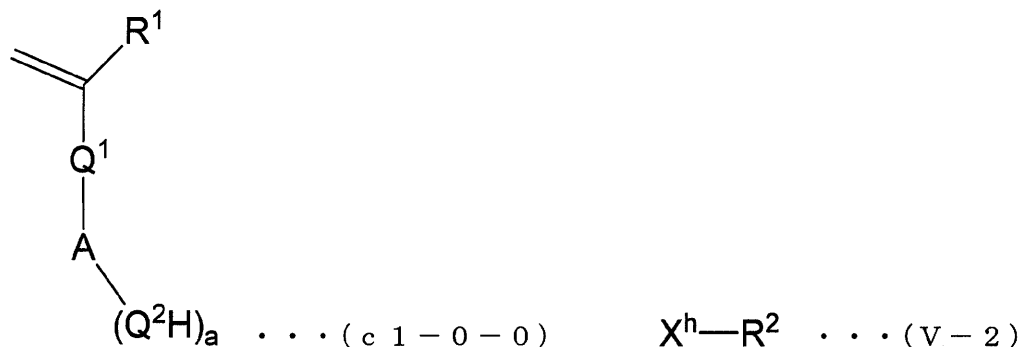
【0056】

含フッ素化合物(C 0)は、たとえば、下記一般式(c 1-0-0)で表されるモノマー(以下、モノマー(V-1)という。)の親水基- Q^2H に、塩基解離性基である- R^2 〔 R^2 は前記と同じである。〕を導入することにより製造できる。- R^2 で表される基の導入は、従来公知の方法を利用して行うことができる。たとえば、モノマー(V-1)と、下記一般式(V-2)で表される化合物(V-2)とを反応させることにより、含フッ素化合物(C 0)を製造することができる。

【0057】

10

【化13】



20

〔式中、 R^1 、 Q^1 、 A 、 Q^2 、 R^2 および a はそれぞれ式(c 1-1)と同じである。また、 X^h はハロゲン原子または水酸基である。〕

【0058】

X^h のハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等が挙げられる。 X^h としては、反応性に優れることから、臭素原子または塩素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

モノマー(V-1)と化合物(V-2)とを反応させる方法としては、特に限定されないが、たとえば、反応溶媒中、塩基の存在下で、モノマー(V-1)および化合物(V-2)を接触させる方法が挙げられる。該方法は、 X^h がハロゲン原子である場合は、たとえば、塩基の存在下、モノマー(V-1)が反応溶媒に溶解した溶液に、化合物(V-2)を添加することにより実施できる。また、 X^h が水酸基である場合は、たとえば、塩基および縮合剤の存在下、化合物(V-2)が反応溶媒に溶解した溶液に、モノマー(V-1)を添加することにより、モノマー(V-1)と化合物(V-2)とを反応(縮合反応)させることができる。また、 X^h が水酸基である場合は、たとえば、酸の存在下、化合物(V-2)が反応溶媒に溶解した溶液に、モノマー(V-1)を添加することにより、モノマー(V-1)と化合物(V-2)とを反応(縮合反応)させることができる。

30

モノマー(V-1)、化合物(V-2)としては、市販のものを用いてもよく、合成してもよい。

40

反応溶媒としては、原料であるモノマー(V-1)および化合物(V-2)を溶解できるものであればよく、具体的には、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトニトリル等が挙げられる。

塩基としては、たとえばトリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、ピリジン等の有機塩基；水素化ナトリウム、 K_2CO_3 、 CS_2CO_3 等の無機塩基等が挙げられる。

酸としては、脱水縮合で通常用いられるものを使用することができ、具体的には塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類や、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸類が挙げられる。これらは単独で使

50

用しても良いし、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

縮合剤としては、例えばエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド塩酸塩（EDCI）、ジシクロヘキシルカルボキシイミド（DCC）、ジイソプロピルカルボジイミド、カルボジイミダゾール等のカルボジイミド試薬やテトラエチルピロホスフェイト、ベンゾトリアゾール-N-ヒドロキシトリスジメチルアミノホスホニウムヘキサフルオロリン化物塩（Bop試薬）等が挙げられる。

化合物（V-2）の添加量は、モノマー（V-1）に対し、およそ1～3当量が好ましく、1～2当量がより好ましい。

反応温度は、-20～40℃が好ましく、0～30℃がより好ましい。

反応時間は、モノマー（V-1）および化合物（V-2）の反応性や反応温度等によっても異なるが、通常、30～240分間が好ましく、60～180分間がより好ましい。

10

【0059】

また、構成単位（c2）を誘導するモノマーは、たとえば、重合性基を有する化合物に、酸解離性基を導入することにより得ることができる。酸解離性基を導入する方法としては、特に限定されず、公知の方法を利用できる。たとえば、重合性基を有する化合物の水素原子を、酸解離性基で置換する方法が挙げられる。重合性基としては、一般的に、単体に用いられている重合性基を用いることができ、たとえば、エチレン性不飽和二重結合を有する基等が挙げられる。

【0060】

その他、含フッ素共重合体（C）は、 $-Q^2H$ [Q^2 は前記と同じである。] で表される親水基を有する共重合体（ポリヒドロキシスチレン等のヒドロキシスチレン系樹脂、アクリル系樹脂等）の親水基に、上述のように、前記一般式（II-1）～（II-3）で表される基のような $-R^2$ [R^2 は前記と同じである。]を導入することによっても製造できる。

20

【0061】

上述した本発明の含フッ素共重合体（C）は、従来知られていない新規なものである。

含フッ素共重合体（C）は、レジスト組成物の添加剤として好適に用いることができ、含フッ素共重合体（C）が添加されたレジスト組成物は、液浸露光用として有用である。

含フッ素共重合体（C）が添加されるレジスト組成物としては、液浸露光用として用いられるものであればよく、特に限定されないが、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分、および放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分を含有する化学増幅型のレジスト組成物が好適である。

30

含フッ素共重合体（C）は、特に、下記本発明の液浸露光用レジスト組成物用として好適である。

【0062】

《液浸露光用レジスト組成物》

次に、本発明の第一の態様である、液浸露光用レジスト組成物について説明する。

本発明の液浸露光用レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）（以下、（A）成分という。）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下、（B）成分という。）と、下記一般式（c1-1）で表される構成単位（c1）を有する含フッ素共重合体（C）（以下、（C）成分という。）とを含有することを特徴とする。

40

【0063】

<（A）成分>

（A）成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている有機化合物を1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

ここで、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

前記基材成分として用いられる分子量が500以上の有機化合物は、分子量が500以

50

上2000未満の低分子量の有機化合物（低分子材料）と、分子量が2000以上の高分子量の有機化合物（高分子材料）とに大別される。前記低分子材料としては、通常、非重合体が用いられる。高分子材料としては樹脂（重合体、共重合体）が用いられ、その「分子量」はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。以下、単に「樹脂」という場合は、分子量が2000以上の樹脂を示すものとする。

（A）成分としては、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する樹脂を用いることができ、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する低分子材料を用いることもできる。

【0064】

本発明の液浸露光用レジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合、（A）成分としてはアルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに当該ネガ型レジスト組成物に架橋剤が配合される。

かかるネガ型レジスト組成物は、露光により（B）成分から酸が発生すると、当該酸が作用して基材成分と架橋剤との間で架橋が起こり、アルカリ現像液に対して難溶性へ変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ネガ型レジスト組成物を基板上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

ネガ型レジスト組成物の（A）成分としては、通常、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂という。）が用いられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、 α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸、または α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。なお、 α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸は、カルボキシ基が結合する α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この α 位の炭素原子にヒドロキシアルキル基（好ましくは炭素数1～5のヒドロキシアルキル基）が結合している α -ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方または両方を示す。

架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤を用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、1～50質量部であることが好ましい。

【0065】

本発明の液浸露光用レジスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合、（A）成分としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分が用いられる。該（A）成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により前記（B）成分から酸が発生すると、該酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は、アルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

【0066】

本発明のレジスト組成物において、（A）成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であることが好ましい。

該（A）成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（A1）（以下、（A1）成分ということがある。）であってもよく、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子材料（A2）（以下、（A2）成分ということがある。）であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0067】

〔（A1）成分〕

(A 1) 成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている樹脂成分（ベース樹脂）を 1 種単独で、又は 2 種以上を混合して使用することができる。

本発明において、(A 1) 成分としては、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有するものが好ましい。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、 α 位の炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合しているものも含む概念とする。置換基としては、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基等が挙げられる。

なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

アクリル酸エステルにおいて、 α 位の置換基としての低級アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、ハロゲン化低級アルキル基として、具体的には、上記「 α 位の置換基としての低級アルキル基」の水素原子の一部または全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

本発明において、アクリル酸エステルの α 位に結合しているのは、水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であることが好ましく、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

【0068】

(A 1) 成分は、特に、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1) を有することが好ましい。

また、(A 1) 成分は、構成単位 (a 1) に加えて、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を有することが好ましい。

(A 1) 成分は、構成単位 (a 1) に加えて、または構成単位 (a 1) および (a 2) に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有することが好ましい。

【0069】

・構成単位 (a 1)

構成単位 (a 1) における酸解離性溶解抑制基は、解離前は (A 1) 成分全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの (A 1) 成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものであり、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第 3 級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセター型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。

【0070】

ここで、「第 3 級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基 ($-C(O)-O-$) の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第 3 級炭素原子が結合している構造を示す。この第 3 級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第 3 級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第 3 級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっ

10

20

30

40

50

ている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

【0071】

「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数4～8の第3級アルキル基が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。

10

【0072】

「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位(a1)における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基、炭素数1～5の低級アルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)、等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。「脂肪族環式基」は、多環式基であることが好ましい。

20

脂肪族環式基としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

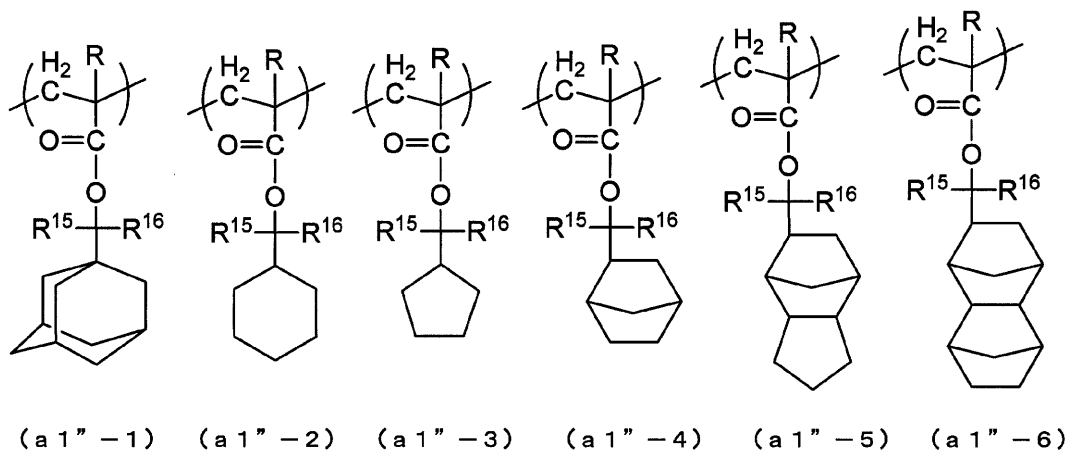
【0073】

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1"-1)～(a1"-6)で示す構成単位において、カルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、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等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

30

【0074】

【化 1 4】



10

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；R¹⁵、R¹⁶はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1～5である）を示す。]

【0075】

一般式（a 1'' - 1）～（a 1'' - 6）において、Rの低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルのα位に結合してよい低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

20

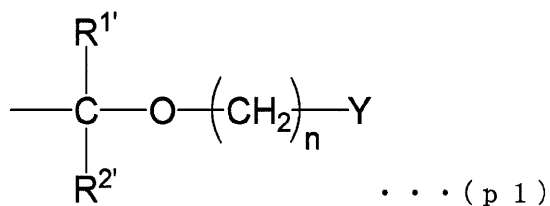
【0076】

「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式（p 1）で表される基が挙げられる。

【0077】

【化 1 5】



30

[式中、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し、nは0～3の整数を表し、Yは低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0078】

40

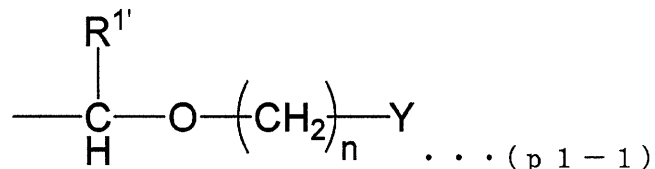
上記式中、nは、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

R^{1'}、R^{2'}の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、R^{1'}、R^{2'}のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基（p 1）が、下記一般式（p 1 - 1）で表される基であることが好ましい。

【0079】

【化 1 6】

[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同様である。]

【0080】

Y の低級アルキル基としては、上記 R の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

10

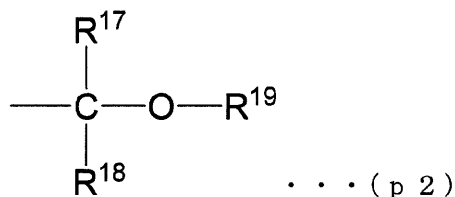
Y の脂肪族環式基としては、従来 ArF レジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

【0081】

また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式（ $p\ 2$ ）で示される基も挙げられる。

【0082】

【化 1 7】



20

[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、 R^{17} および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} の末端と R^{19} の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

【0083】

30

R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

R^{19} が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

40

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～5のアルキレン基）であって R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17}

50

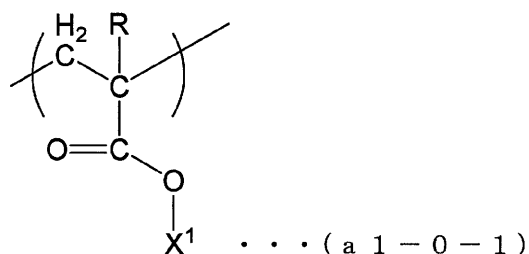
が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0084】

構成単位 (a 1) としては、下記一般式 (a 1-0-1) で表される構成単位および下記一般式 (a 1-0-2) で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

【0085】

【化18】

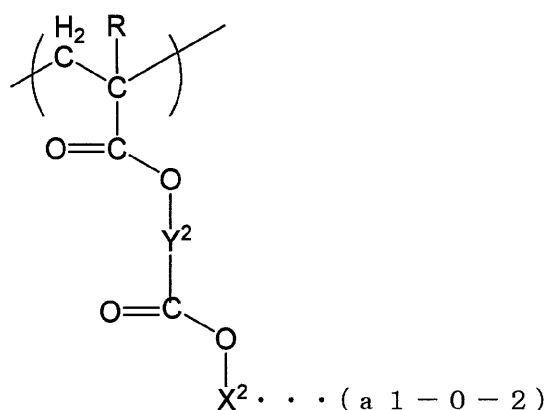


10

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；X¹は酸解離性溶解抑制基を示す。]

【0086】

【化19】



20

30

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；X²は酸解離性溶解抑制基を示し；Y²はアルキレン基または脂肪族環式基を示す。]

【0087】

一般式 (a 1-0-1) において、Rの低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルのα位に結合してよい低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

X¹は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定されることはなく、例えば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

40

【0088】

一般式 (a 1-0-2) において、Rは上記と同様である。

X²は、式 (a 1-0-1) 中のX¹と同様である。

Y²は、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、又は2価の脂肪族環式基であり、該脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基が用いられること以外は前記「脂肪族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。

Y²が炭素数1～10のアルキレン基である場合、炭素数1～6であることが更に好ましく、炭素数1～4であることが特に好ましく、炭素数1～3であることが最も好ましい

50

。

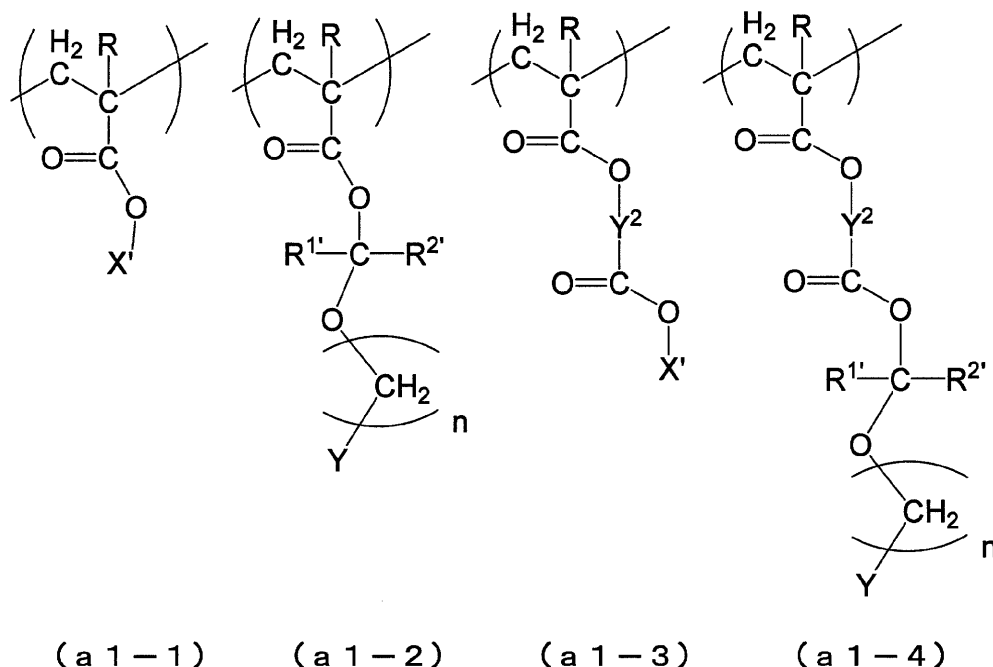
Y^2 が 2 価の脂肪族環式基である場合、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基であることが特に好ましい。

【0089】

構成単位 (a1) として、より具体的には、下記一般式 (a1-1) ~ (a1-4) で表される構成単位が挙げられる。

【0090】

【化20】



10

20

[上記式中、 X' は第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、 Y は炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し； n は 0 ~ 3 の整数を表し； Y^2 はアルキレン基または脂肪族環式基を表し； R は前記と同じであり、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基を表す。]

30

【0091】

式中、 X' は前記 X^1 において例示した第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性溶解抑制基」の説明において挙げた一般式 (p1) における $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y と同様のものが挙げられる。

Y^2 としては、上述の一般式 (a1-0-2) における Y^2 と同様のものが挙げられる。

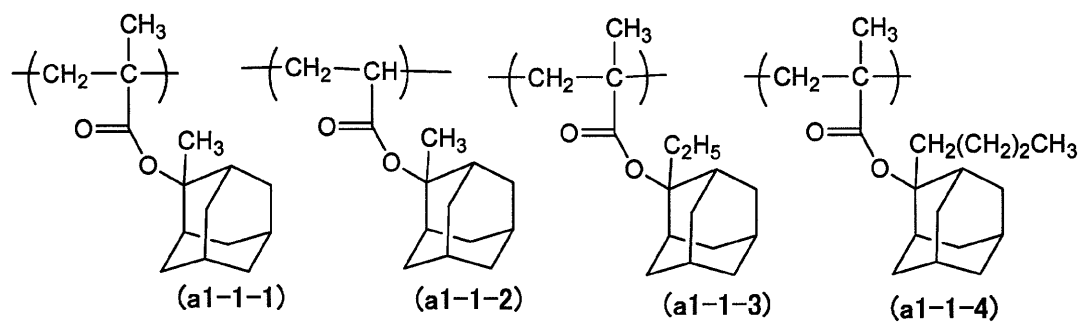
40

【0092】

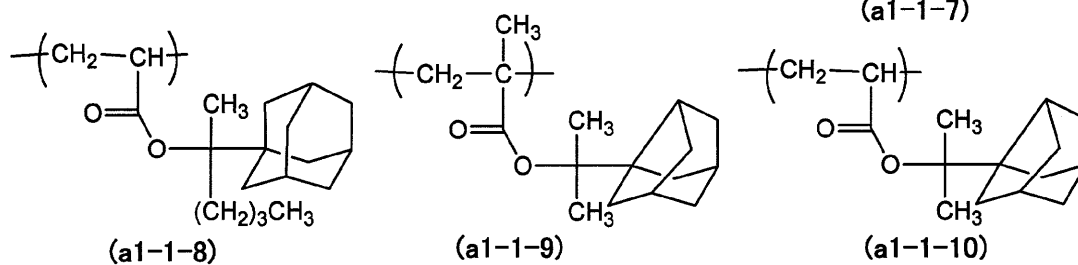
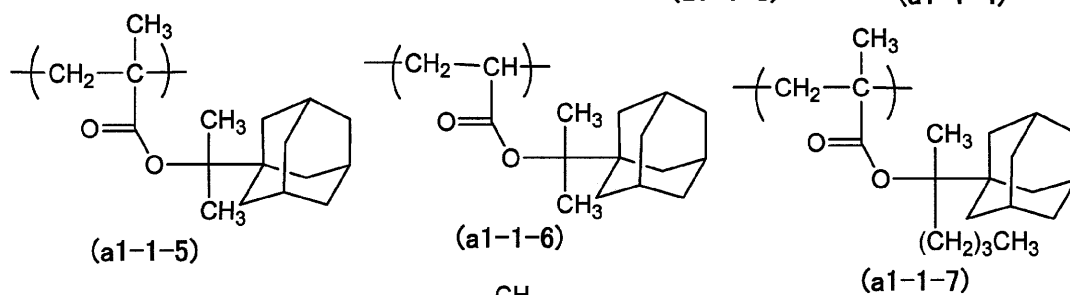
以下に、上記一般式 (a1-1) ~ (a1-4) で表される構成単位的具体例を示す。

【0093】

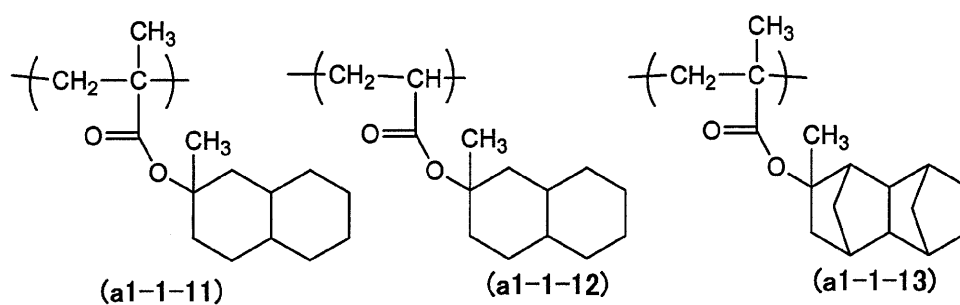
【化 2 1】



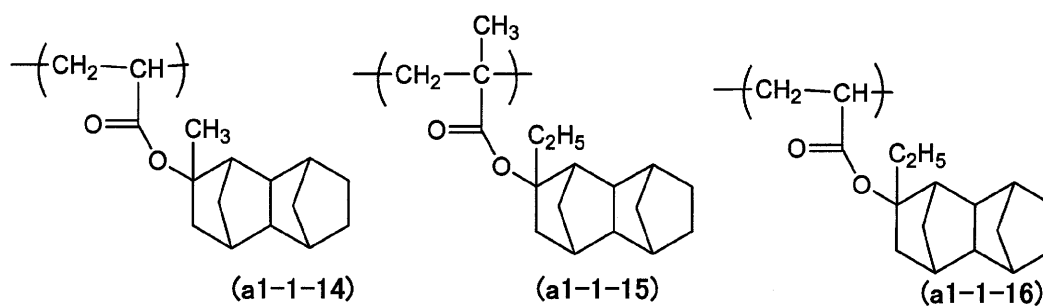
10



20



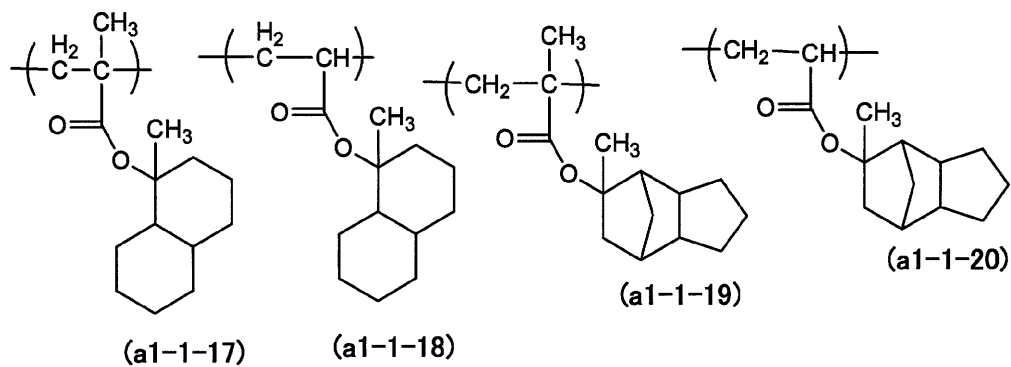
30



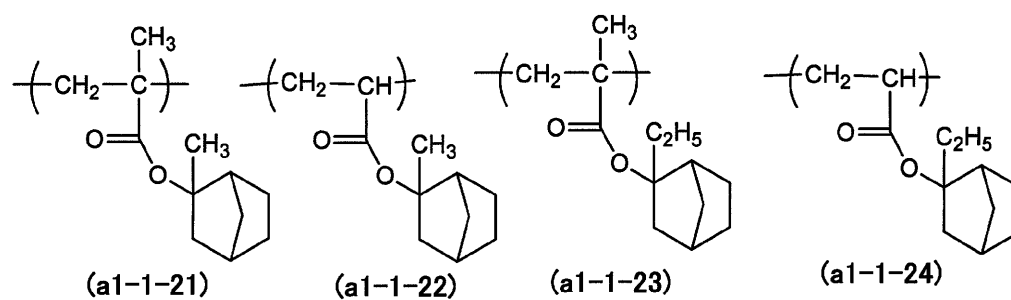
40

【 0 0 9 4 】

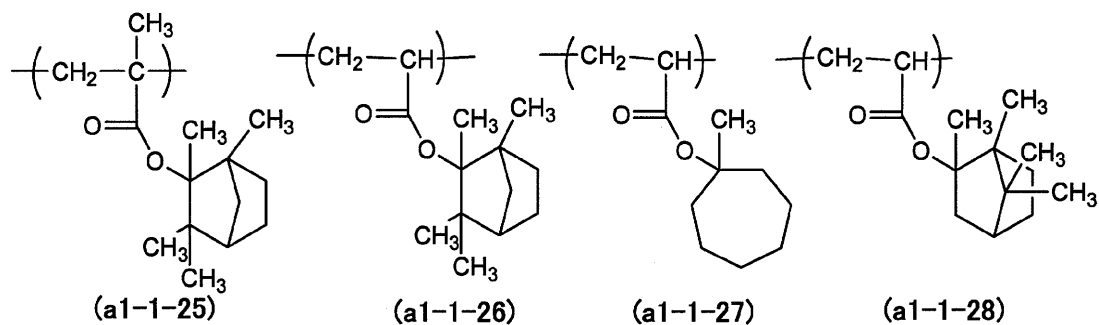
【化 2 2】



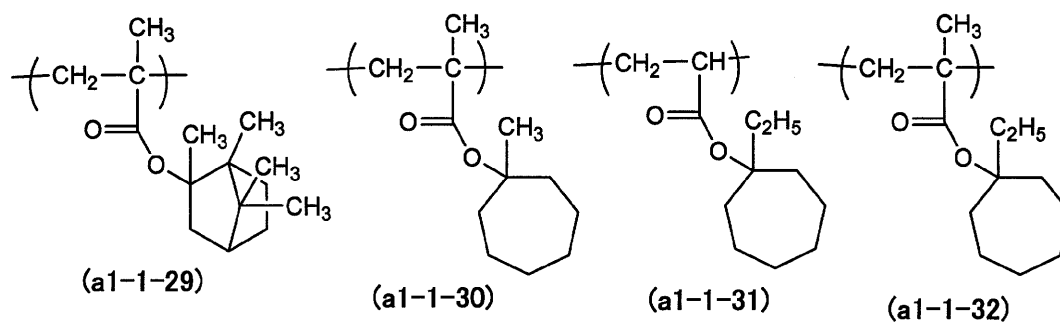
10



20



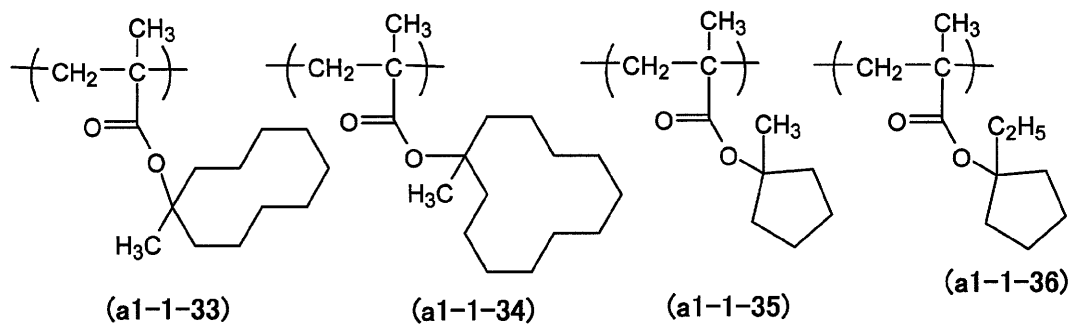
30



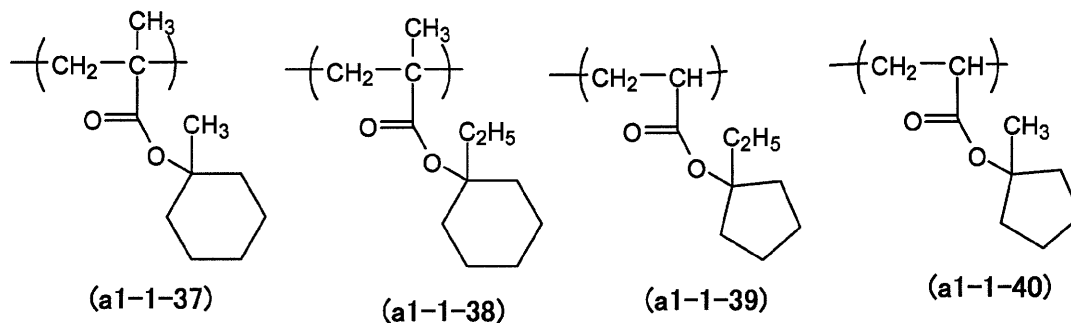
【 0 0 9 5】

40

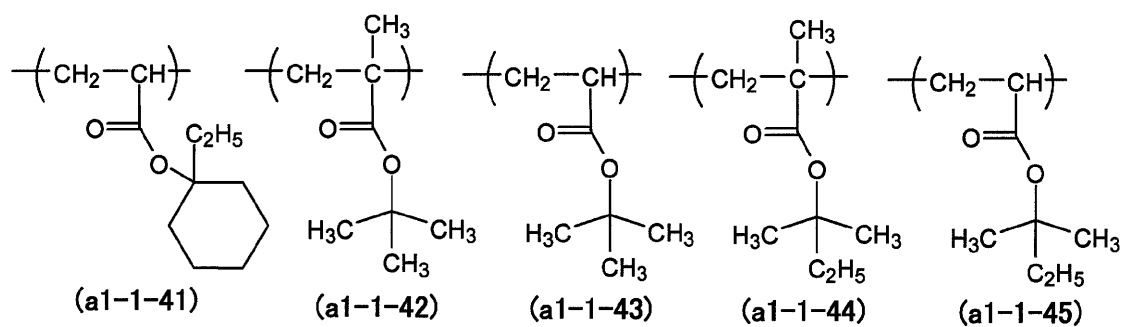
【化 2 3】



10



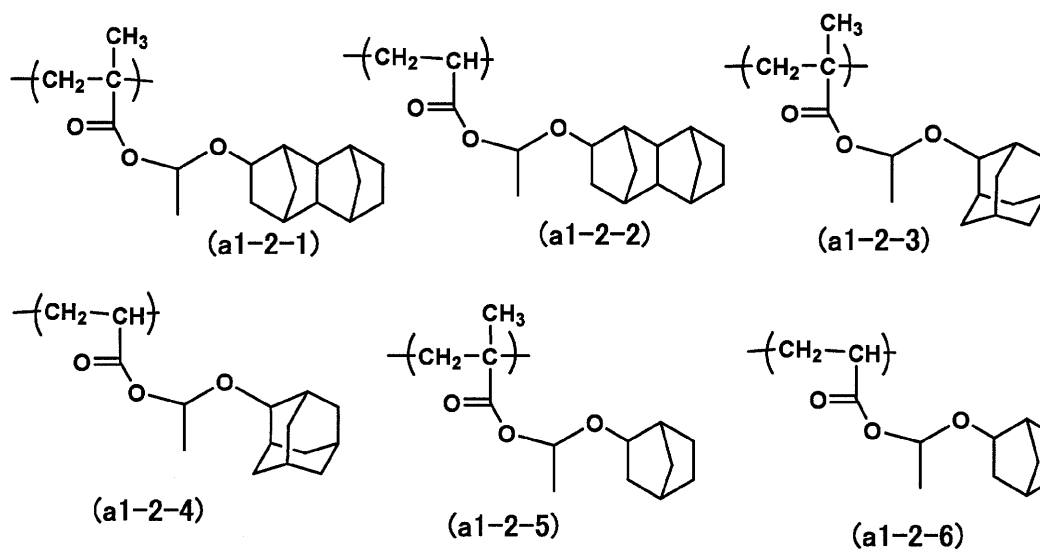
20



【0096】

【化 2 4】

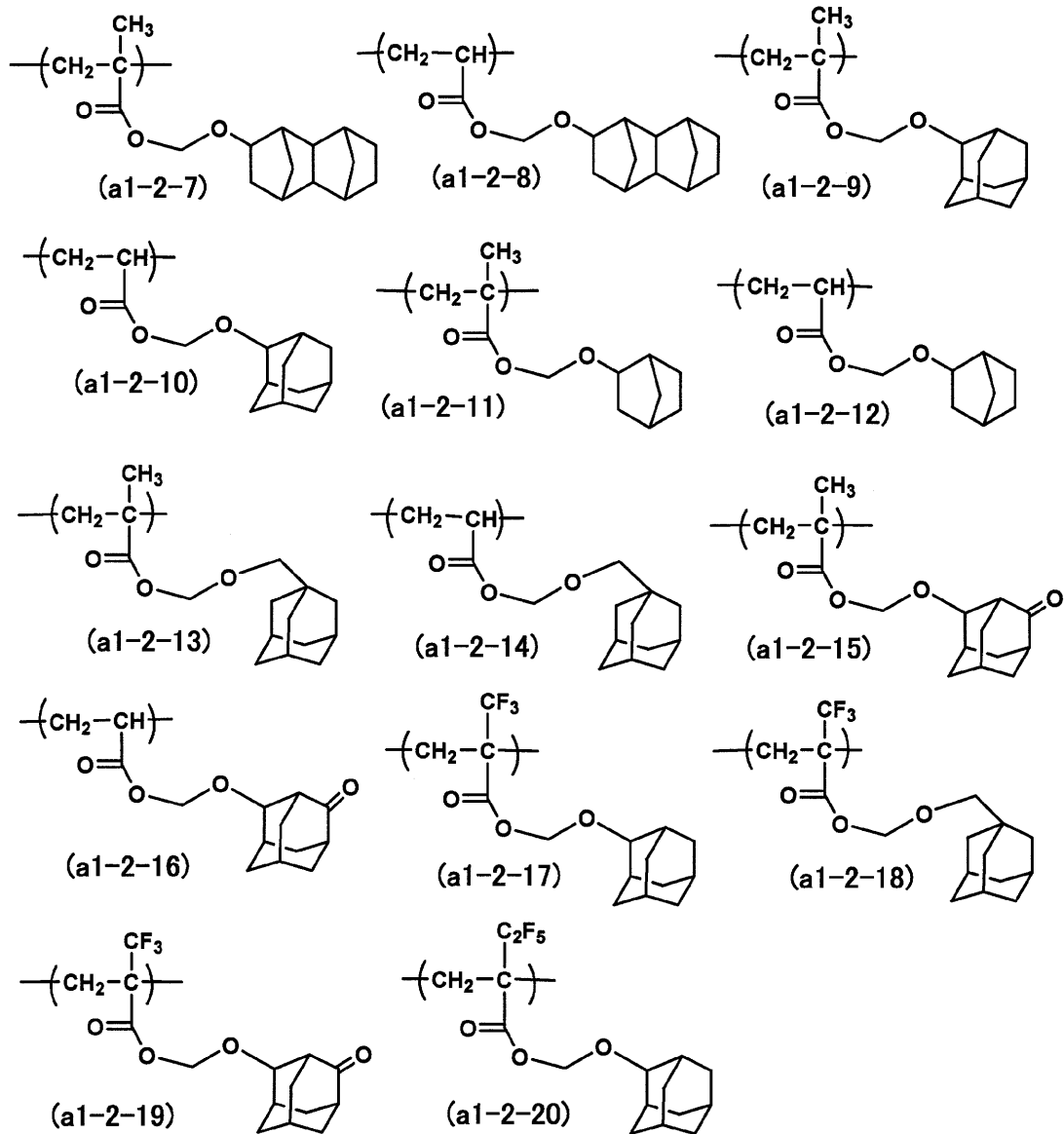
30



40

【0097】

【化 2 5】



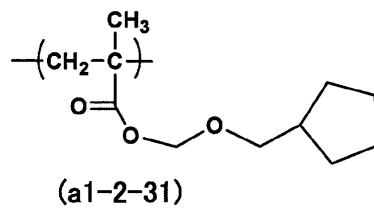
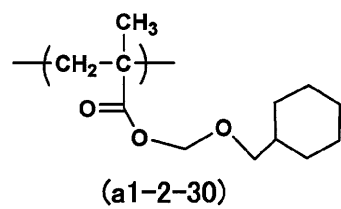
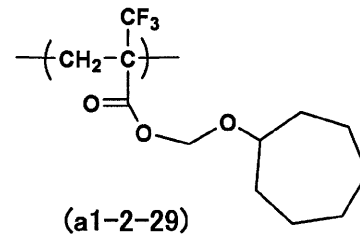
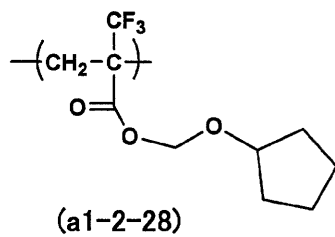
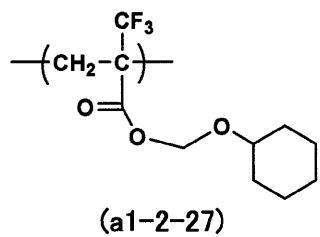
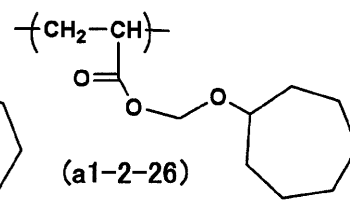
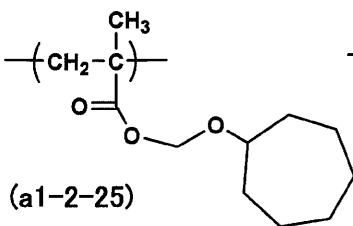
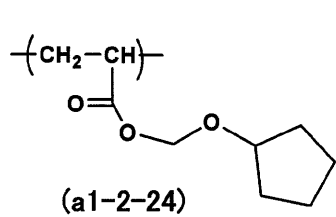
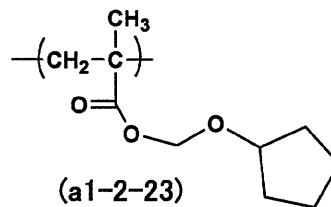
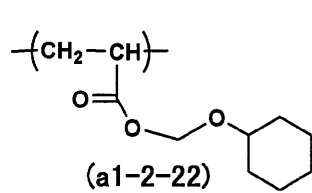
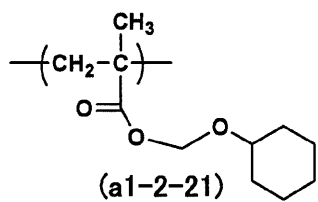
10

20

30

【 0 0 9 8 】

【化 2 6】

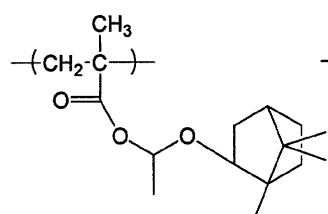


10

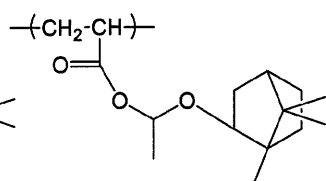
20

【 0 0 9 9 】

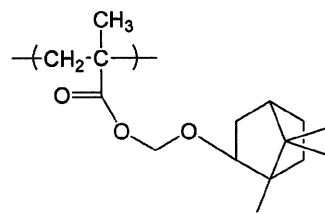
【化 2 7】



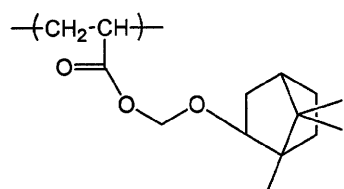
(a1-2-32)



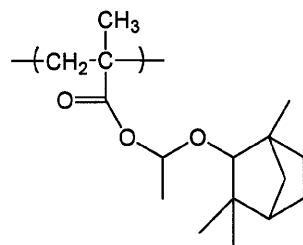
(a1-2-33)



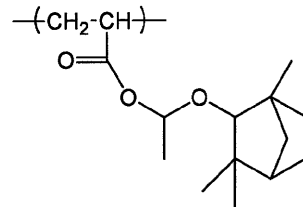
(a1-2-34)



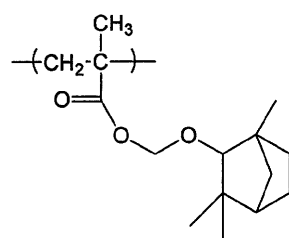
(a1-2-35)



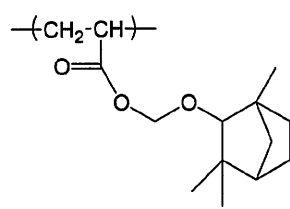
(a1-2-36)



(a1-2-37)



(a1-2-38)



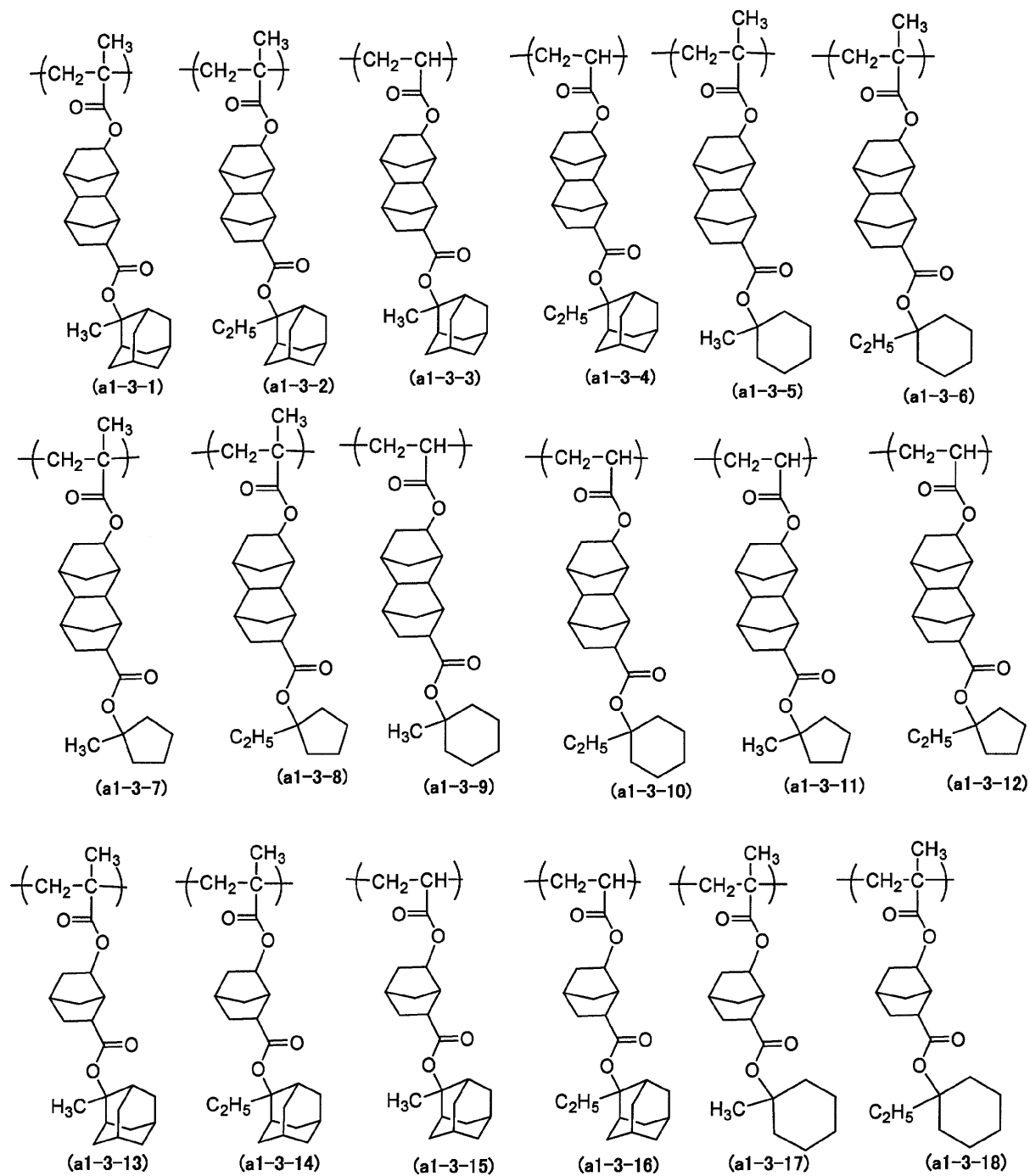
(a1-2-39)

10

20

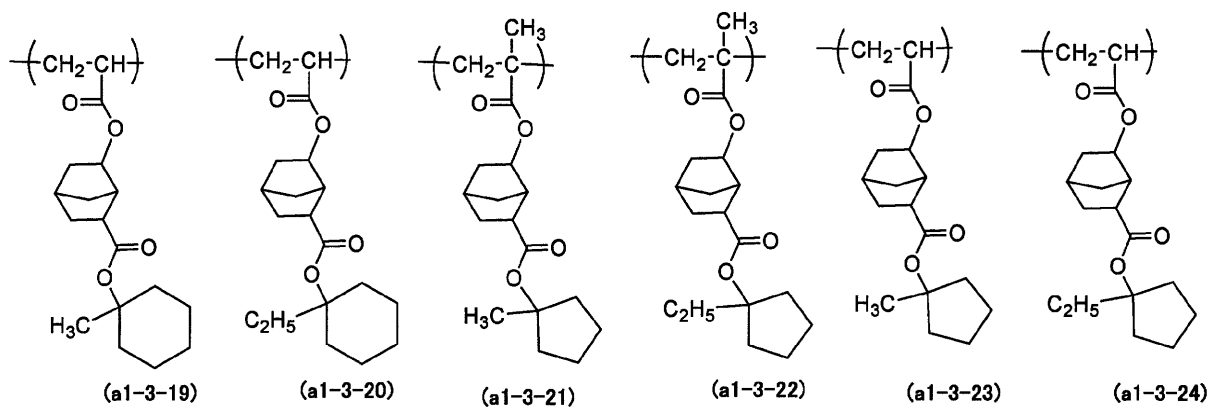
【 0 1 0 0 】

【化 2 8】

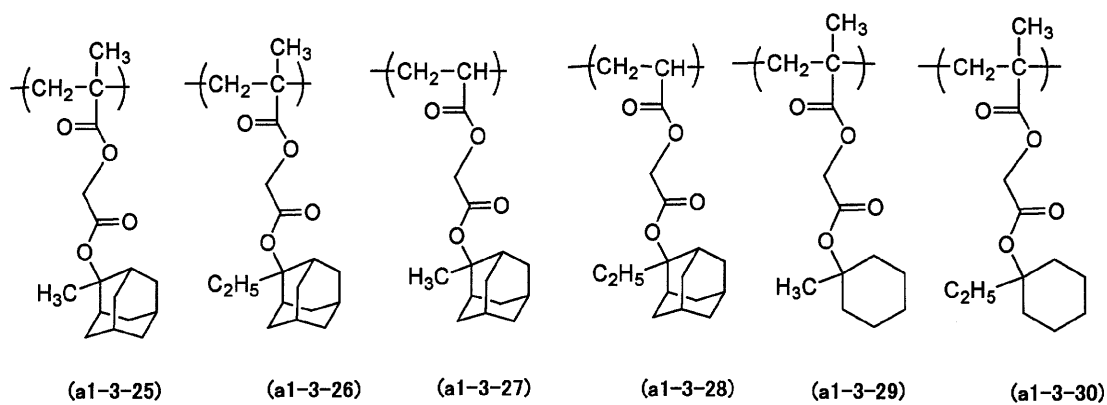


【0101】

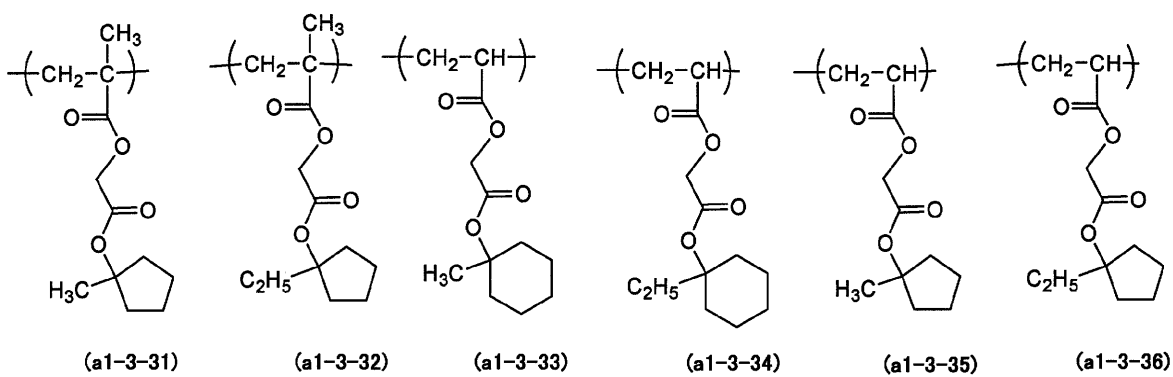
【化 2 9】



10



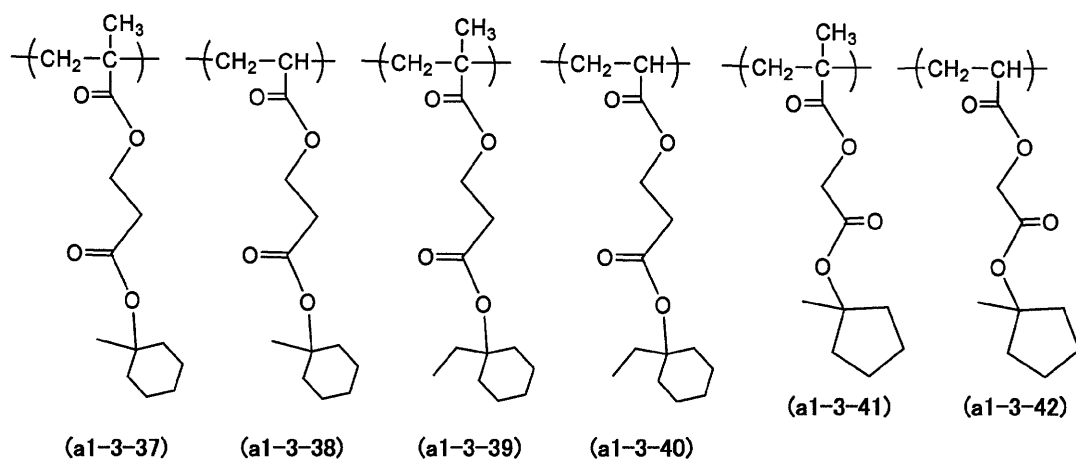
20



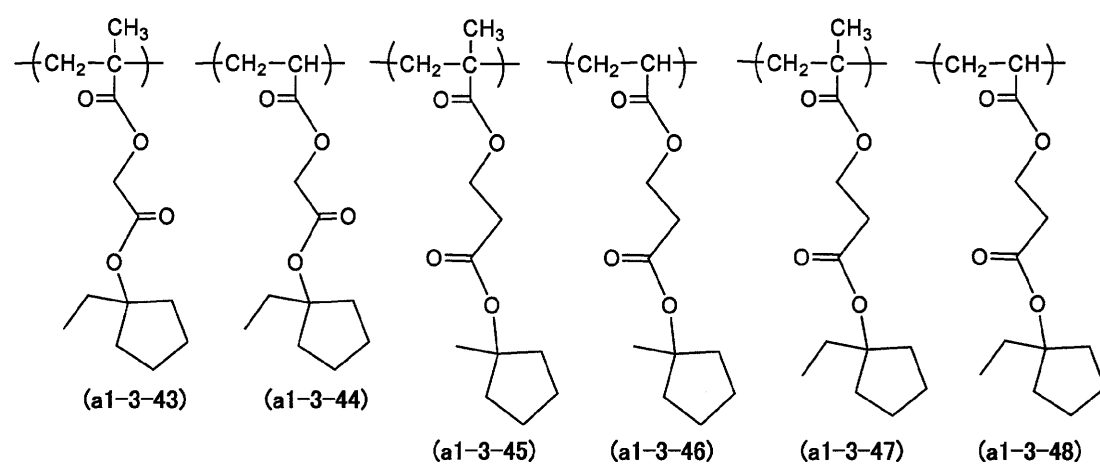
30

【 0 1 0 2 】

【化 3 0】



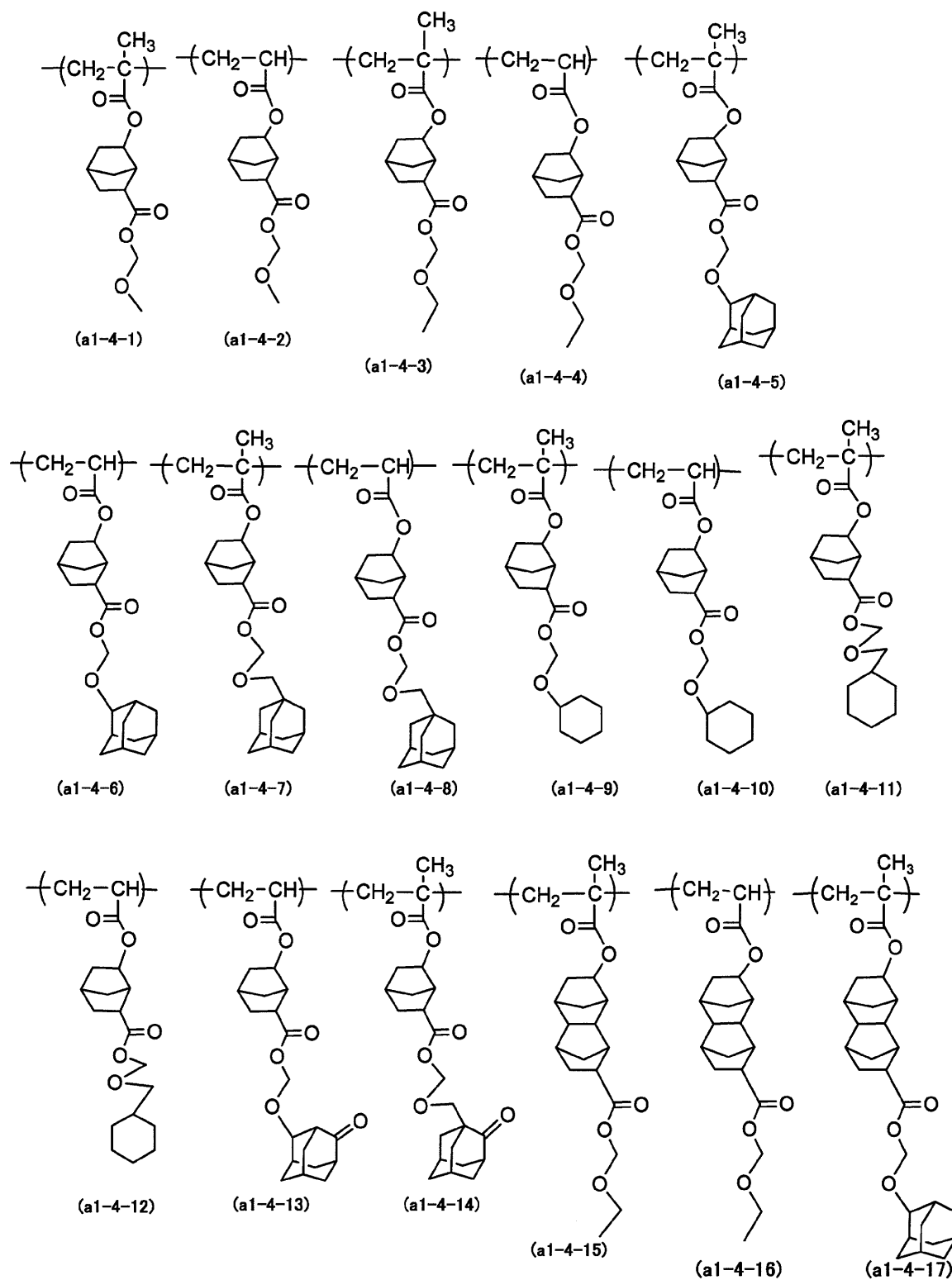
10



20

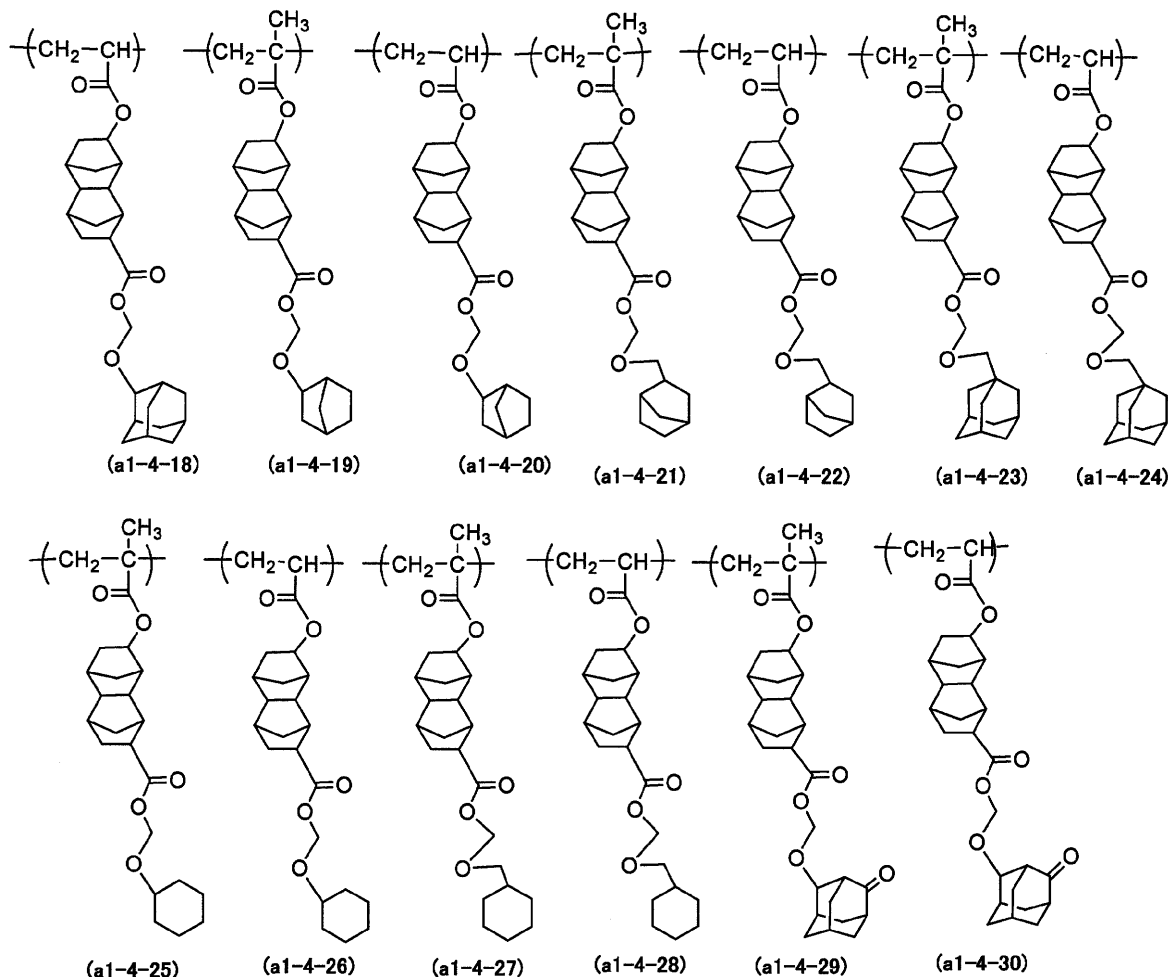
【 0 1 0 3】

【化 3 1】



【 0 1 0 4 】

【化 3 2】



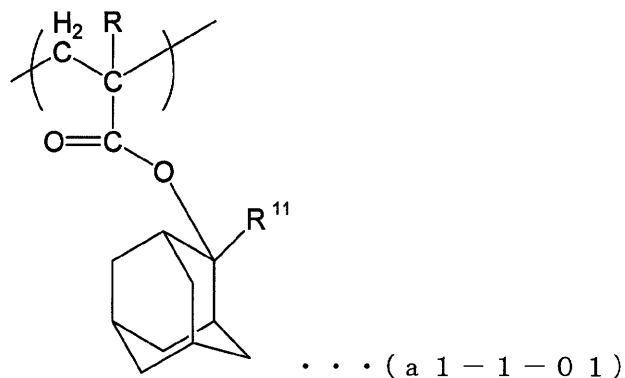
【0105】

上記の中でも、一般式(a1-1)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)～(a1-1-6)および(a1-1-35)～(a1-1-41)なる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位(a1)としては、特に式(a1-1-1)～式(a1-1-4)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-01)で表されるものや、式(a1-1-35)～(a1-1-41)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-02)も好ましい。

【0106】

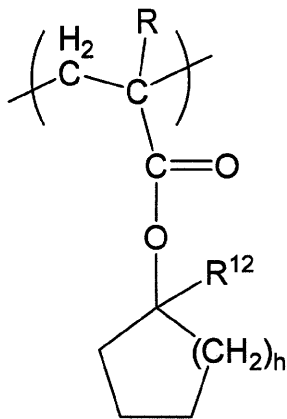
【化 3 3】



[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、R¹¹は低級アルキル基を示す。]

【0107】

【化34】



・・・(a1-1-02)

10

〔式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、 R^{12} は低級アルキル基を示す。hは1～3の整数を表す。〕

【0108】

一般式(a1-1-01)において、Rについては上記と同様である。

R^{11} の低級アルキル基は、Rにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましい。

20

一般式(a1-1-02)において、Rについては上記と同様である。

R^{12} の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。hは1または2が好ましく、2が最も好ましい。

【0109】

構成単位(a1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A1)成分中、構成単位(a1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

30

【0110】

・構成単位(a2)

構成単位(a2)は、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみ場合は単環式基、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。

40

構成単位(a2)のラクトン環式基は、共重合体(A1)をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水含有する現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

【0111】

構成単位(a2)としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

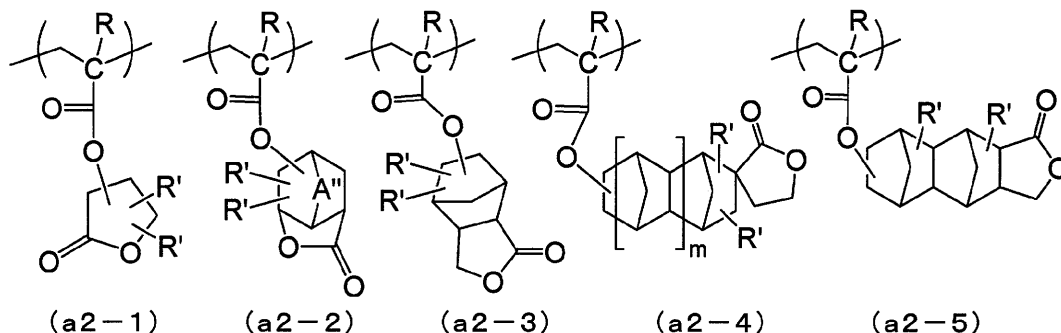
【0112】

50

構成単位 (a 2) の例として、より具体的には、下記一般式 (a 2-1) ~ (a 2-5) で表される構成単位が挙げられる。

【0113】

【化35】



10

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、R'は水素原子、低級アルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基または-COOR''であり、前記R''は水素原子、または炭素数1~15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基であり、mは0または1の整数であり、A''は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。]

【0114】

20

一般式 (a 2-1) ~ (a 2-5) におけるRは前記構成単位 (a 1) におけるRと同様である。

R'の低級アルキル基としては、前記構成単位 (a 1) におけるRの低級アルキル基と同じである。

R''が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の場合は炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~5であることがさらに好ましい。

R''が環状のアルキル基の場合は炭素数3~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

30

一般式 (a 2-1) ~ (a 2-5) 中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

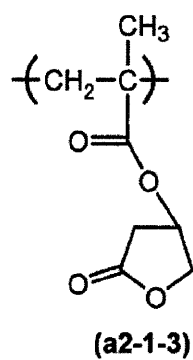
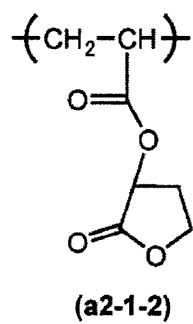
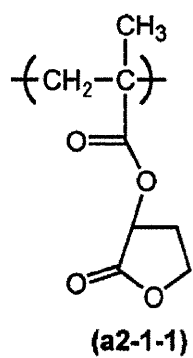
A''の酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1~5のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、-O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-等が挙げられる。

40

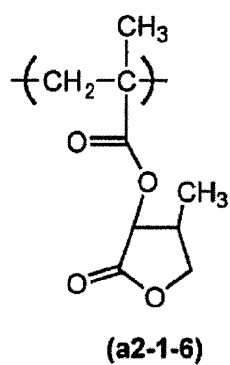
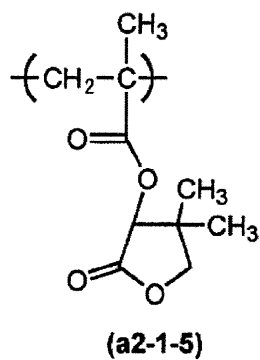
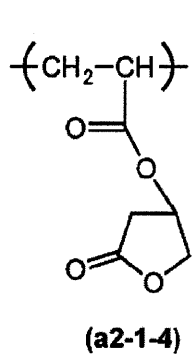
以下に、前記一般式 (a 2-1) ~ (a 2-5) の具体的な構成単位を例示する。

【0115】

【化 3 6】



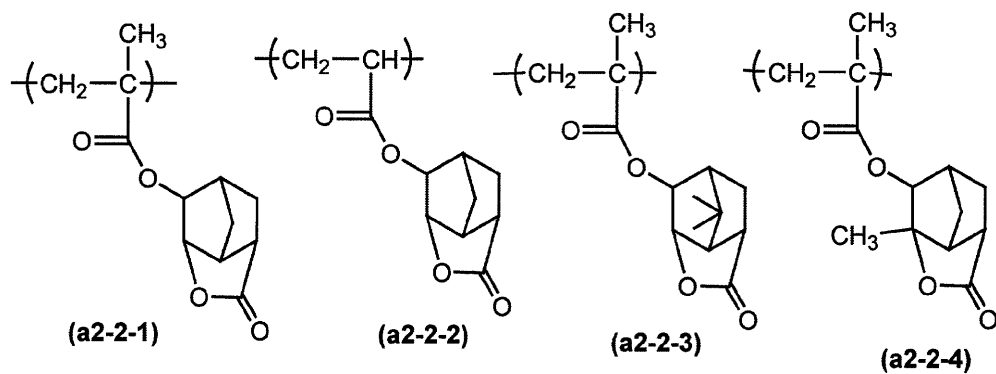
10



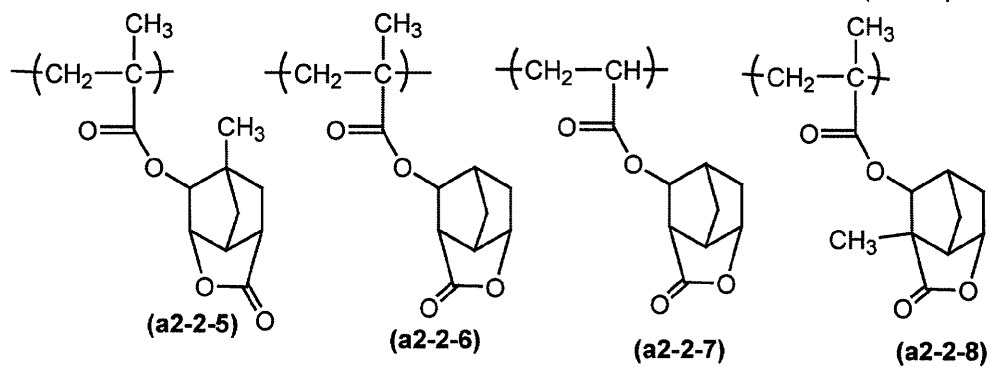
20

【 0 1 1 6 】

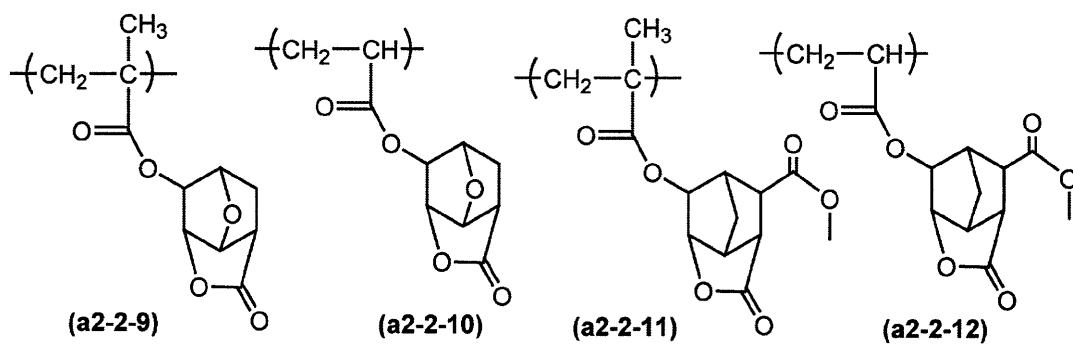
【化 3 7】



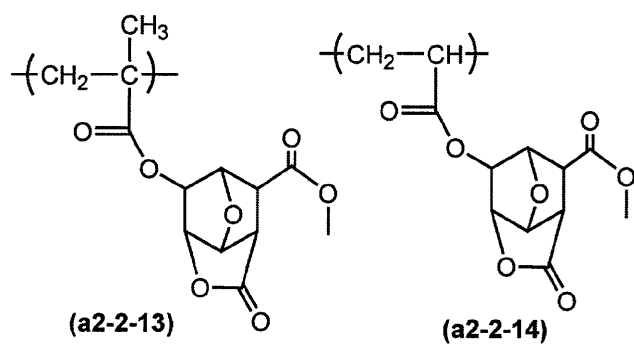
10



20



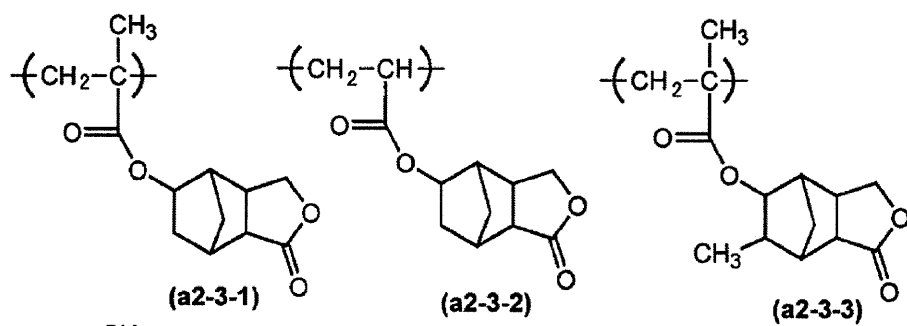
30



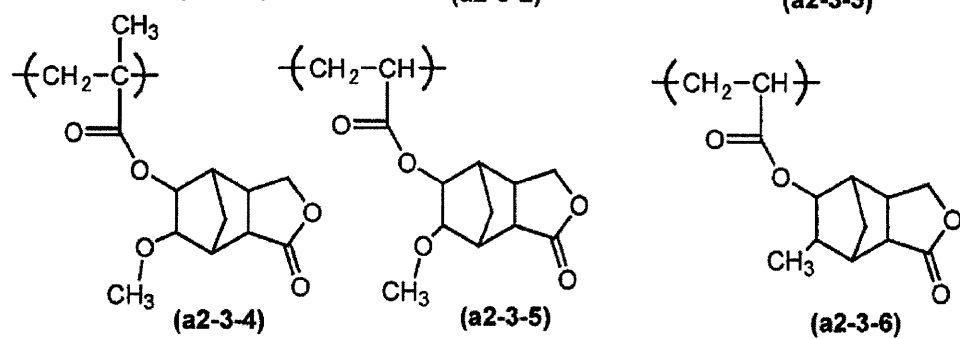
40

【 0 1 1 7 】

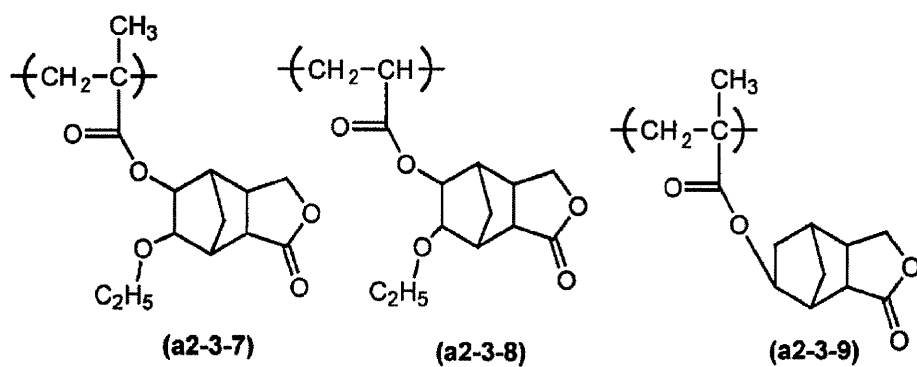
【化 3 8】



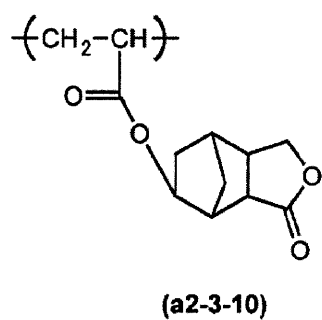
10



20

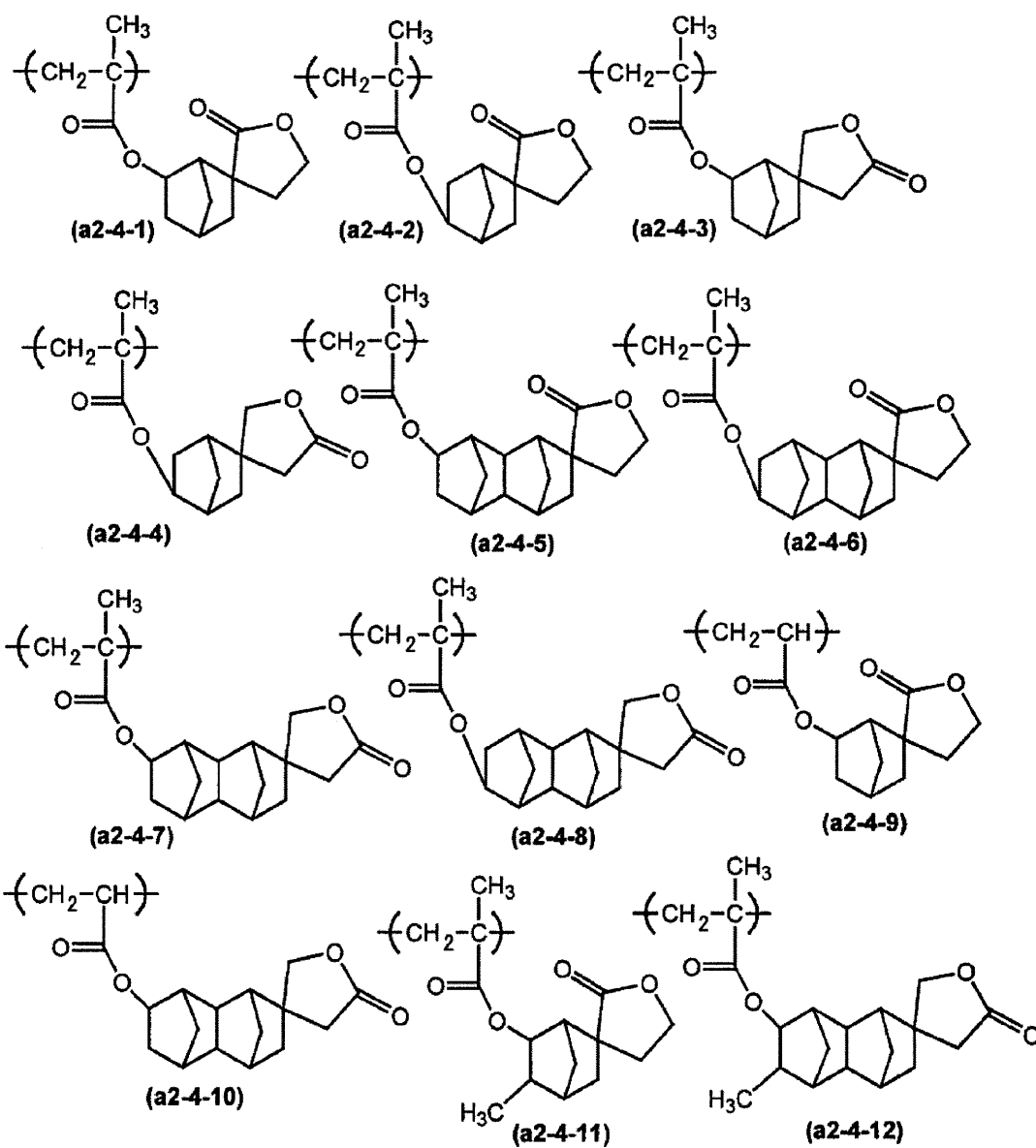


30



【 0 1 1 8】

【化 3 9】



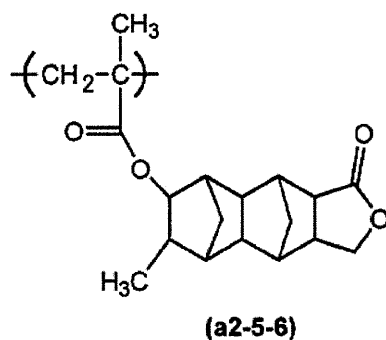
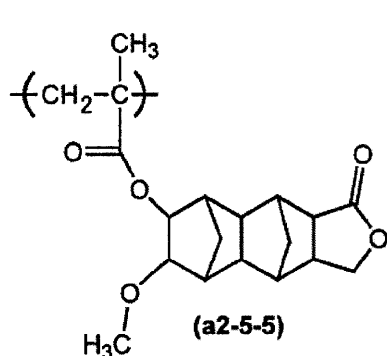
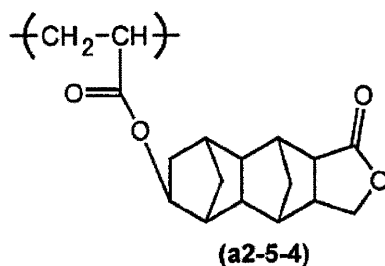
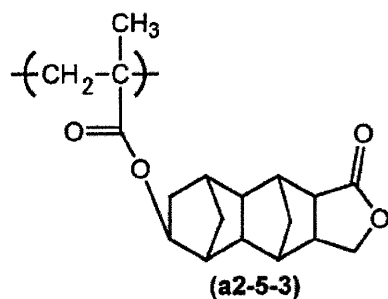
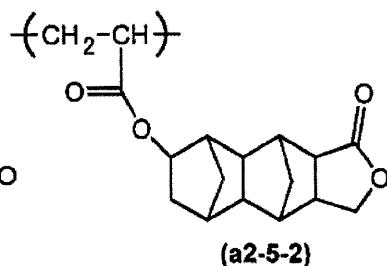
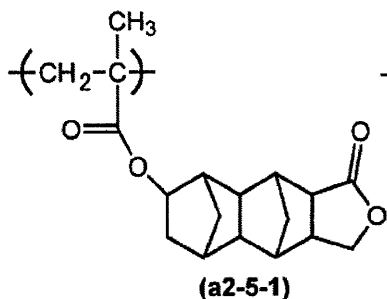
10

20

30

【 0 1 1 9 】

【化 4 0】



【0120】

構成単位 (a 2) として、前記一般式 (a 2-1) ~ (a 2-5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、一般式 (a 2-1) ~ (a 2-3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種がより好ましい。なかでも、化学式 (a 2-1-1)、(a 2-1-2)、(a 2-2-1)、(a 2-2-2)、(a 2-2-9)、(a 2-2-10)、(a 2-3-1)、(a 2-3-2)、(a 2-3-9) 及び (a 2-3-10) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【0121】

構成単位 (a 2) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 2) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、5 ~ 60 モル % が好ましく、10 ~ 50 モル % がより好ましく、20 ~ 50 モル % がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0122】

・構成単位 (a 3)

構成単位 (a 3) は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A 1) 成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄

与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、多環式の脂肪族炭化水素基（多環式基）が挙げられる。該多環式基としては、例えば A r F エキシマレーザ用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該多環式基の炭素数は 7 ～ 30 であることが好ましい。

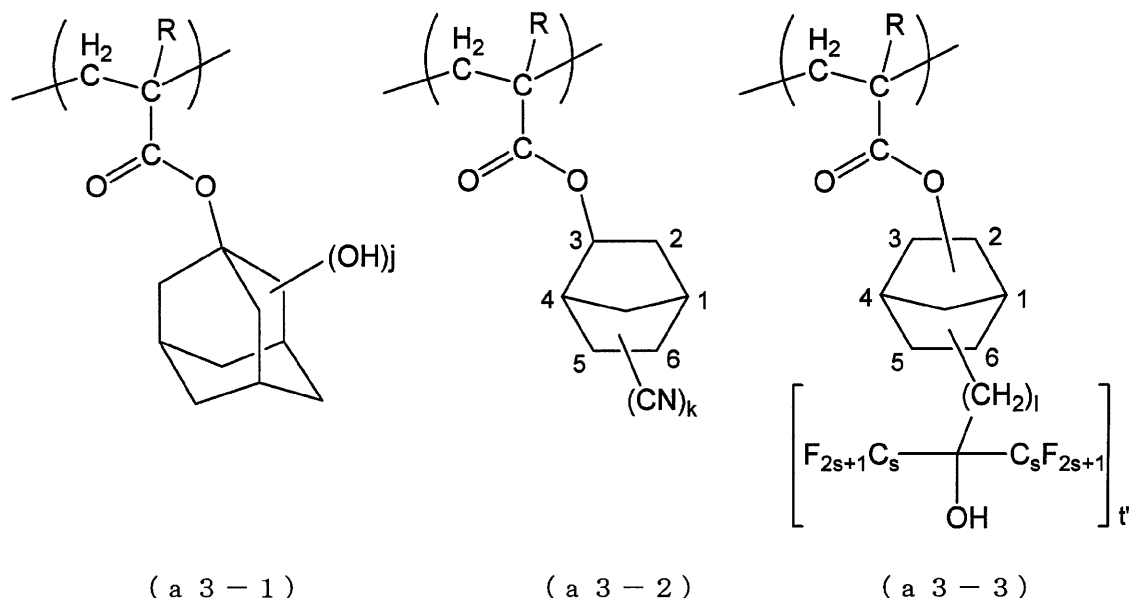
その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含む脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから 2 個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから 2 個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

【0123】

構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数 1 ～ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式 (a 3-1) で表される構成単位、(a 3-2) で表される構成単位、(a 3-3) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0124】

【化41】



[式中、Rは前記に同じであり、jは1～3の整数であり、kは1～3の整数であり、t'は1～3の整数であり、lは1～5の整数であり、sは1～3の整数である。]

【0125】

式 (a 3-1) 中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

jは1であることが好ましく、特に水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

式 (a 3-2) 中、k は 1 であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の 5 位または 6 位に結合していることが好ましい。

式 (a 3-3) 中、t' は 1 であることが好ましい。l は 1 であることが好ましい。s は 1 であることが好ましい。これらはアクリル酸のカルボキシ基の末端に 2-ノルボルニル基または 3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の 5 又は 6 位に結合していることが好ましい。

【0126】

構成単位 (a 3) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 3) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、5~50 モル% が好ましく、5~40 モル% がより好ましく、5~25 モル% がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 3) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0127】

・構成単位 (a 4)

(A 1) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 1) ~ (a 3) 以外の他の構成単位 (a 4) を含んでもよい。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、Ar F エキシマレーザ用、Kr F エキシマレーザ用（好ましくは Ar F エキシマレーザ用）等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

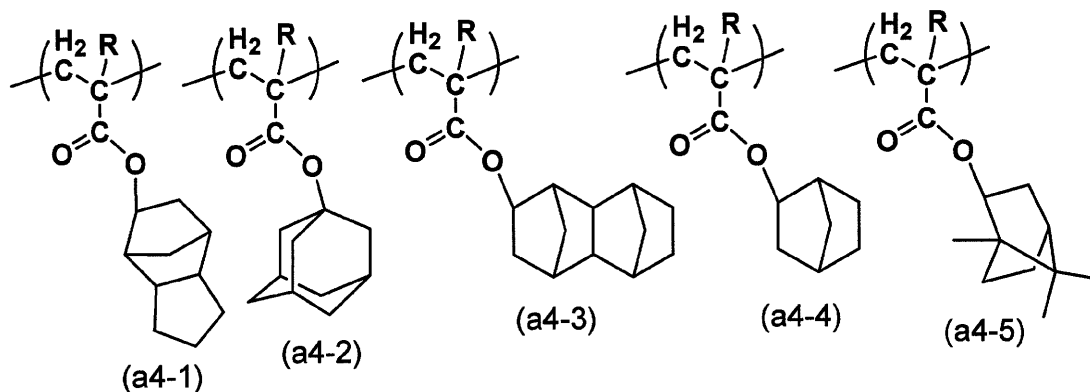
構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、Ar F エキシマレーザ用、Kr F エキシマレーザ用（好ましくは Ar F エキシマレーザ用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも 1 種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数 1~5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4-1) ~ (a 4-5) の構造のものを例示することができる。

【0128】

【化 4 2】



[式中、R は前記と同じである。]

【0129】

かかる構成単位 (a 4) を (A 1) 成分に含有させる場合、(A 1) 成分中の構成単位

10

20

30

40

50

(a 4) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、1 ~ 30 モル % が好ましく、10 ~ 20 モル % がより好ましい。

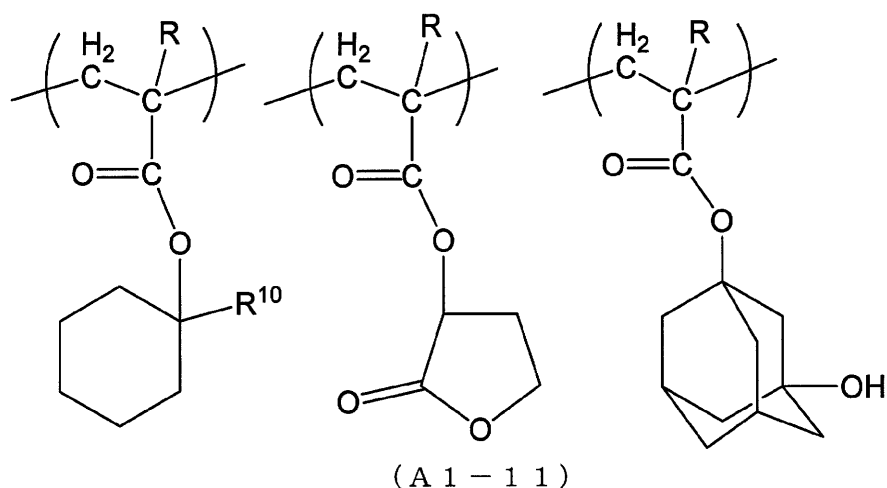
【0130】

(A) 成分中、共重合体 (A 1) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用しても良い。

本発明においては、共重合体 (A 1) としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。

【0131】

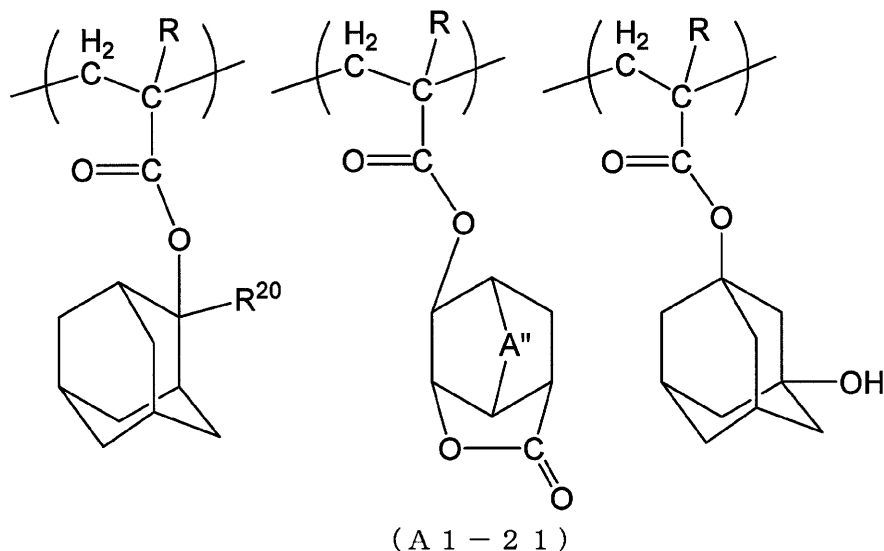
【化 4 3】



[式中、R は前記と同じであり、複数の R はそれぞれ同じであっても異なってもよい。R¹⁰ は低級アルキル基である。]

【0132】

【化 4 4】



[式中、R、A'' は前記と同じであり、複数の R はそれぞれ同じであっても異なってもよい。R²⁰ は低級アルキル基である。]

【0133】

式 (A 1 - 1 1) 中、R¹⁰ の低級アルキル基は、R の低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

式 (A 1 - 2 1) 中、R²⁰ の低級アルキル基は、R の低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

式 (A 1 - 2 1) 中、A'' は、前記一般式 (a 2 - 2) における A'' と同じであり、酸

素原子、メチレン基、またはエチレン基であることが好ましい。

【0134】

本発明において、(A1)成分は、構成単位(a1)、(a2)および(a3)を有する共重合体を含むことが好ましい。該共重合体としては、構成単位(a1)、(a2)および(a3)からなる共重合体、構成単位(a1)、(a2)、(a3)および(a4)からなる共重合体等が挙げられる。

【0135】

(A1)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、(A1)成分には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

【0136】

(A1)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、2000~50000が好ましく、3000~30000がより好ましく、5000~20000が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また分散度(Mw/Mn)は1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

【0137】

[(A2)成分]

(A2)成分としては、分子量が500以上2000未満であって、上述の(A1)成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましい。具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性溶解抑制基で置換されたものが挙げられる。

(A2)成分は、たとえば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

かかる低分子量フェノール化合物としては、たとえば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2',3',4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の2、3、4核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

酸解離性溶解抑制基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

【0138】

(A)成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明のレジスト組成物中、(A)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

【0139】

<(B)成分>

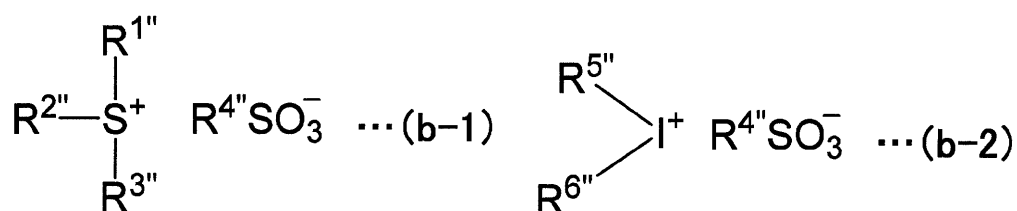
(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【0140】

オニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物を用いることができる。

【0141】

【化45】



【0142】

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式(b-1)における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく； $\text{R}^{4''}$ は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

【0143】

式(b-1)中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式(b-1)における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

また、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、isopropoxy基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルコキシ基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

R^1 ～ R^3 のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数 1 ～ 5 であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

これらの中で、 R^1 ～ R^3 は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

【0144】

式 (b-1) における R^1 ～ R^3 のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて 3 ～ 10 員環を形成していることが好ましく、5 ～ 7 員環を形成していることが特に好ましい。

式 (b-1) における R^1 ～ R^3 のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの 1 つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記 R^1 ～ R^3 のアリール基と同様のものが挙げられる。

【0145】

R^4 は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ～ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ～ 4 であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、前記 R^1 で示したような環式基であって、炭素数 4 ～ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ～ 10 であることがさらに好ましく、炭素数 6 ～ 10 であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ～ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ～ 4 であることが最も好ましい。また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）は、好ましくは 10 ～ 100 %、さらに好ましくは 50 ～ 100 % であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したフッ素化アルキル基（パーフルオロアルキル基）が、酸の強度が強くなるので好ましい。

R^4 としては、直鎖状もしくは環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

【0146】

式 (b-2) 中、 R^5 ～ R^6 はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 R^5 ～ R^6 のうち、少なくとも 1 つはアリール基を表す。 R^5 ～ R^6 のすべてがアリール基であることが好ましい。

R^5 ～ R^6 のアリール基としては、 R^1 ～ R^3 のアリール基と同様のものが挙げられる。

R^5 ～ R^6 のアルキル基としては、 R^1 ～ R^3 のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 R^5 ～ R^6 はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式 (b-2) 中の R^4 としては上記式 (b-1) の R^4 と同様のものが挙げられる。

【0147】

式 (b-1)、(b-2) で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネ

10

20

30

40

50

ート、ビス（４-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（４-メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（４-ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（４-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（４-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（４-tert-ブチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル（１-（４-メトキシ）ナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ（１-ナフチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１-フェニルテトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１-（４-メチルフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロ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のトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１-（４-メトキシナフタレン-１-イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１-（４-エトキシナフタレン-１-イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１-（４-n-ブトキシナフタレン-１-イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１-フェニルテトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１-（４-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロ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）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１-（４-メチルフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0148】

また、前記一般式（b-1）又は（b-2）において、アニオン部を下記一般式（b-3）又は（b-4）で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる（カチオン部は（b-1）又は（b-2）と同様）。

10

20

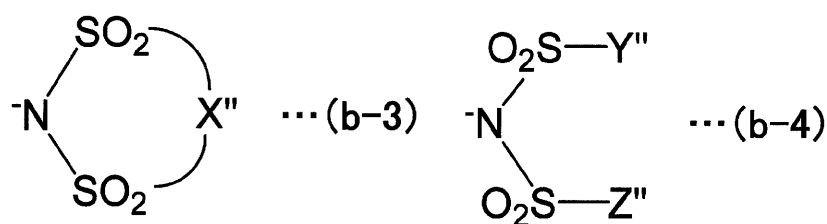
30

40

50

【 0 1 4 9 】

【 化 4 6 】



〔式中、X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表す。〕

10

【 0 1 5 0 】

X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

X''のアルキレン基の炭素数またはY''、Z''のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

20

また、X''のアルキレン基またはY''、Z''のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

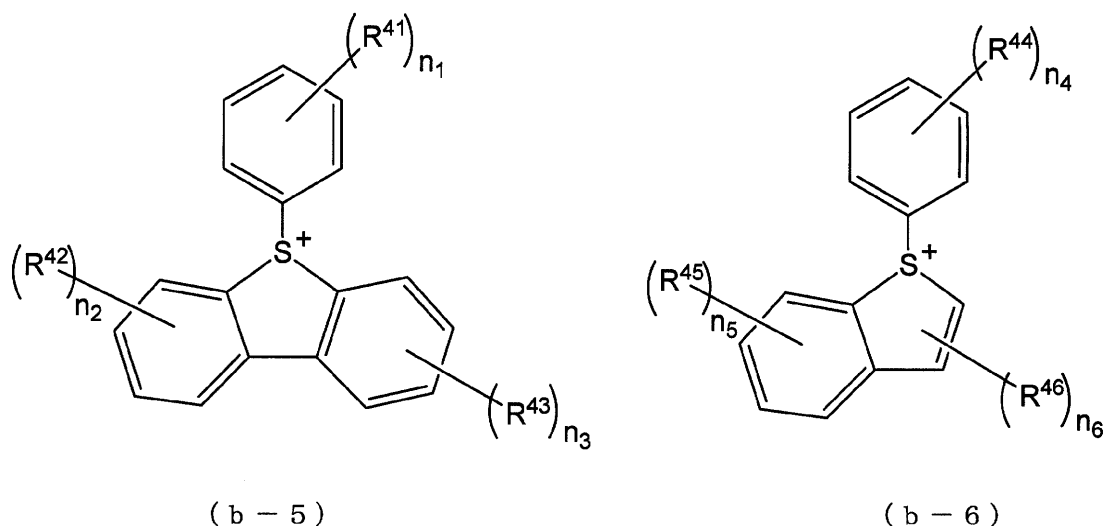
【 0 1 5 1 】

また、下記一般式(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。

30

【 0 1 5 2 】

【 化 4 7 】



40

〔式中、R⁴¹～R⁴⁶はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり；n₁～n₅はそれぞれ独立して

50

0～3の整数であり、 n_6 は0～2の整数である。]

【0153】

$R^{41} \sim R^{46}$ において、アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、又はtert-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

$R^{41} \sim R^{46}$ に付された符号 $n_1 \sim n_6$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{41} \sim R^{46}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n_1 は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1であり、さらに好ましくは0である。

n_2 および n_3 は、好ましくはそれぞれ独立して0又は1であり、より好ましくは0である。

n_4 は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。

n_5 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

n_6 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

【0154】

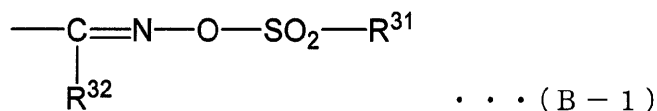
式(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式(b-1)または(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部($R^{4''}SO_3^-$)等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部等が挙げられる。これらの中でも、フッ素化アルキルスルホン酸イオンが好ましく、炭素数1～4のフッ素化アルキルスルホン酸イオンがより好ましく、炭素数1～4の直鎖状のパーフルオロアルキルスルホン酸イオンが特に好ましい。具体例としては、トリフルオロメチルスルホン酸イオン、ヘプタフルオロ- n -プロピルスルホン酸イオン、ノナフルオロ- n -ブチルスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0155】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

【0156】

【化48】



[式(B-1)中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に有機基を表す。]

【0157】

R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子（たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等）を有していてもよい。

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐鎖状または

10

20

30

40

50

環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数 1～20 が好ましく、炭素数 1～10 がより好ましく、炭素数 1～8 がさらに好ましく、炭素数 1～6 が特に好ましく、炭素数 1～4 が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基（以下、ハロゲン化アルキル基ということがある）が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリール基は、炭素数 4～20 が好ましく、炭素数 4～10 がより好ましく、炭素数 6～10 が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

R³¹ としては、特に、置換基を有さない炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0158】

R³² の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。R³² のアルキル基、アリール基としては、前記 R³¹ で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

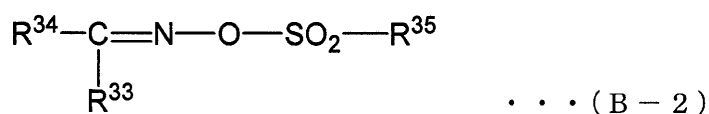
R³² としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1～8 のアルキル基、または炭素数 1～8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0159】

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式（B-2）または（B-3）で表される化合物が挙げられる。

【0160】

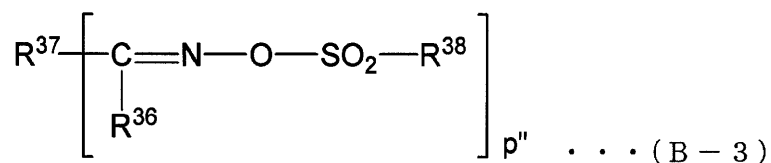
【化49】



〔式（B-2）中、R³³ は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁴ はアリール基である。R³⁵ は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。〕

【0161】

【化50】



〔式（B-3）中、R³⁶ はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁷ は 2 または 3 個の芳香族炭化水素基である。R³⁸ は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。p'' は 2 または 3 である。〕

【0162】

前記一般式（B-2）において、R³³ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン

化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{3 3}としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{3 3}におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

【0163】

R^{3 4}のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{3 4}のアリール基は、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～8であることが好ましく、炭素数1～4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

【0164】

R^{3 5}の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{3 5}としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{3 5}におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

【0165】

前記一般式(B-3)において、R^{3 6}の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記R^{3 3}の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{3 7}の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記R^{3 4}のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{3 8}の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記R^{3 5}の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p”は好ましくは2である。

【0166】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、α-(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、α-(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、α-(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、α-(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、α-(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、α-(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、α-(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-[(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、α-[(ドデシルベンゼンスル

ホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - (トシルオキシイミノ) - 4 - チエニルシアニド、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘプテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロオクテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - エチルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

10

20

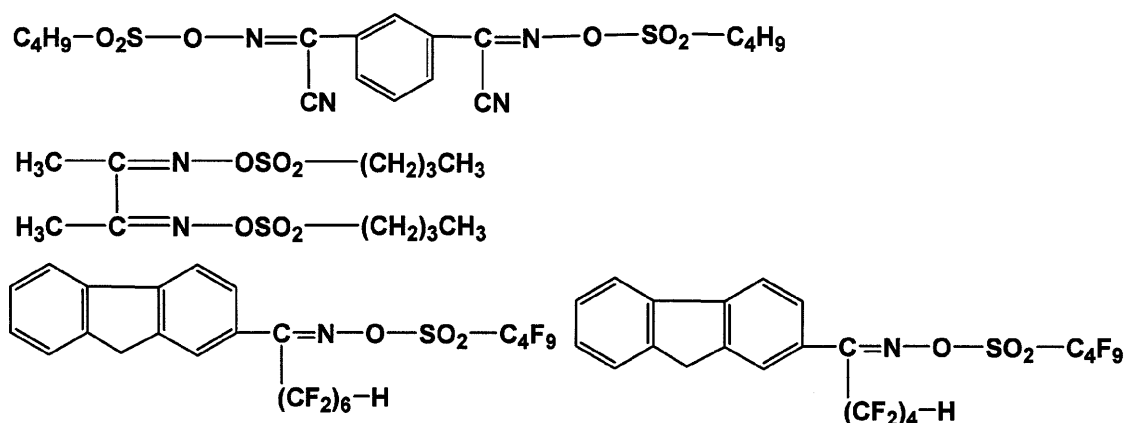
また、特開平 9 - 208554 号公報 (段落 [0012] ~ [0014] の [化18] ~ [化19]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO 2004/074242 A2 (65 ~ 85 頁目の Example 1 ~ 40) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

30

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0167】

【化51】



40

【0168】

ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 1 - ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4 - ジメチルフェニ

50

ルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平 11-035551 号公報、特開平 11-035552 号公報、特開平 11-035573 号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、ポリ(ビスルスルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、特開平 11-322707 号公報に開示されている、1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン、1,6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカンなどを挙げることができる。

【0169】

(B)成分としては、これらの酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、(B)成分として、置換基を有していてもよいフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤を用いることが好ましい。

本発明の液浸露光用レジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~50質量部が好ましく、1~30質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0170】

<(C)成分>

(C)成分は、上述した本発明の含フッ素共重合体(C)である。

(C)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の液浸露光用レジスト組成物における(C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.1~20質量部が好ましく、0.5~15質量部がより好ましく、1~15質量部がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、当該液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の疎水性が向上し、液浸露光用として好適な疎水性を有するものとなり、上限値以下であると、リソグラフィー特性が向上する。

【0171】

<任意成分>

本発明の液浸露光用レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という。)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニウム NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デカニルアミン、トリ-

n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5～10のトリアルキルアミンが好ましく、トリ-n-ペンチルアミンが最も好ましい。

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。

【0172】

本発明の液浸露光用レジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E)（以下、(E)成分という。）を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。

【0173】

本発明の液浸露光用レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

【0174】

<有機溶剤(S)>

本発明の液浸露光用レジスト組成物は、材料を有機溶剤（以下、(S)成分ということがある）に溶解させて製造することができる。

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；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、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

10

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、ELが好ましい。

20

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

また、（S）成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

30

（S）成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じた適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2～20質量%、好ましくは5～15質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0175】

材料の（S）成分への溶解としては、たとえば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでも行うことができ、また、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0176】

40

上記本発明の液浸露光用レジスト組成物は、液浸露光に用いられるレジスト組成物に求められる特性である、良好なリソグラフィ特性と、液浸露光用として好適な特性（親疎水性）とを有することから、液浸露光用として好適に用いられる。

すなわち、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、構成単位（c1）を有する本発明の含フッ素共重合体（C）である上記（C）成分を含有する。

上述するように、構成単位（c1）は、フッ素原子と、親水基に結合した塩基解離性基- Q^2-R^2 とを有する。このため、（C）成分は、フッ素原子を有することから高い疎水性を有するとともに、- Q^2-R^2 を有することにより、塩基性条件下にて親水性が増大する性質を有する。これは、塩基（アルカリ現像液）の作用により- R^2 が解離し、親

50

水基 ($-Q^2H$) が生成するためである。

したがって、(C) 成分が (A) 成分および (B) 成分とともに配合されている本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、アルカリ現像液と接触する前（たとえば浸漬露光時）は高い疎水性を有する一方、アルカリ現像液との接触により親水性が高まる。

このように、浸漬露光時における疎水性が高いことから、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、非特許文献 1 に記載されているようなスキャン式の液浸露光機を用いて浸漬露光を行う場合等に求められる水追従性に非常に優れている。

また、アルカリ現像時に親水性が高まることから、本発明の液浸露光用レジスト組成物によれば、液浸露光におけるディフェクトを効果的に低減できる。すなわち、液浸露光においては、レジスト膜に対して浸漬露光を行うと、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する。たとえばポジ型の場合は露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高まり、ネガ型の場合は露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する。そして、アルカリ現像を行うことにより、ポジ型の場合は露光部が除去され、ネガ型の場合は未露光部が除去されてレジストパターンが形成される。

このとき、レジスト膜の、浸漬露光により放射線が照射されなかった部分（たとえばポジ型の場合は未露光部）の表面には、現像後に、水等の浸漬媒体の影響によるディフェクト（ウォーターマークディフェクト等）が生じやすいが、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、現像時に親水性が高まることから、ディフェクトの発生を低減できる。

【0177】

(C) 成分として、構成単位 (c 1) に加えて、さらに酸解離性基を有する構成単位 (c 2) を有する含フッ素共重合体を配合した本発明の液浸露光用レジスト組成物は、該 (C) 成分を含まない液浸露光用レジスト組成物に比べて、より良好なレジストパターンを形成することができる。この効果が得られる理由は明らかではないが、酸解離性基は、非露光部においては、その構造は変わらないが、露光部においては、(B) 成分から発生された酸により解離するため、構成単位 (c 2) を有する含フッ素共重合体を配合することにより、液浸露光用レジスト組成物の酸の作用によるアルカリ現像液に対する溶解性の变化をより大きくすることができるためと推察される。たとえば、本発明のレジスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合には、浸漬露光により、露光部において構成単位 (c 2) の酸解離性基が解離するため、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性がより大きくなる。すなわち、(C) 成分が露光部において溶解促進効果を発揮し、この結果、形状等がより良好なレジストパターンを形成できると考えられる。

【0178】

また、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いることにより、浸漬露光時のレジスト膜中からの物質溶出を抑制することができる。

すなわち、液浸露光は、上述したように、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光（浸漬露光）を行う工程を有する方法である。液浸露光においては、レジスト膜と液浸溶媒とが接触すると、レジスト膜中の物質（(B) 成分、(D) 成分等）の液浸溶媒中への溶出（物質溶出）が生じる。物質溶出はレジスト層の変質、液浸溶媒の屈折率の変化等の現象を生じさせ、リソグラフィ特性を悪化させる。

この物質溶出の量はレジスト膜表面の特性（たとえば親水性・疎水性等）の影響を受ける。そのため、たとえばレジスト膜表面の疎水性が高まることによって、物質溶出が低減されると推測される。

本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、フッ素原子を有する (C) 成分を含むことから、該 (C) 成分を含まない場合に比べて、露光および現像を行う前の疎水性が高い。したがって、本発明の液浸露光用レジスト組成物によれば、浸

漬露光時の物質溶出を抑制できる。

物質溶出を抑制できることから、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いることにより、液浸露光において、レジスト膜の変質や、液浸溶媒の屈折率の変化を抑制することができる。液浸溶媒の屈折率の変動が抑制されること等により、形状等が良好なレジストパターンを形成することができる。また、露光装置のレンズの汚染を低減でき、そのため、これらに対する保護対策を行わなくてもよく、プロセスや露光装置の簡便化に貢献することができる。

また、本発明の液浸露光用レジスト組成物により形成されたレジスト膜は、水により膨潤しにくいいため、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

さらに、本発明の液浸露光用レジスト組成物は、感度、解像性、エッチング耐性等のリソグラフィ特性も良好であり、液浸露光においてレジストとして使用した際に、実用上問題なくレジストパターンを形成できる。例えば、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いることにより、寸法120nm以下の微細なレジストパターンを形成できる。

【0179】

レジスト膜の疎水性は、水に対する接触角、たとえば静的接触角（水平状態のレジスト膜上の水滴表面とレジスト膜表面とのなす角度）、動的接触角（レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落し始めたときの接触角（転落角）、水滴の転落方向前方の端点における接触角（前進角）、転落方向後方の端点における接触角（後退角）、とがある。）等を測定することにより評価できる。たとえばレジスト膜の疎水性が高いほど、静的接触角、前進角、および後退角は大きくなり、一方、転落角は小さくなる。

ここで、前進角は、図1に示すように、その上に液滴1が置かれた平面2を次第に傾けていった際に、当該液滴1が平面2上を移動（落下）し始めるときの当該液滴1の下端1aにおける液滴表面と、平面2とがなす角度 θ_1 である。また、このとき（当該液滴1が平面2上を移動（落下）し始めるとき）、当該液滴1の上端1bにおける液滴表面と、平面2とがなす角度 θ_2 が後退角であり、当該平面2の傾斜角度 θ_3 が転落角である。

本明細書において、前進角、後退角および転落角は以下の様にして測定される。

まず、シリコン基板上に、レジスト組成物溶液をスピコートした後、110℃の温度条件で60秒間加熱してレジスト膜を形成する。

次に、上記レジスト膜に対して、DROP MASTER-700（製品名、協和界面科学社製）、AUTO SLIDING ANGLE: SA-30DM（製品名、協和界面科学社製）、AUTO DISPENSER: AD-31（製品名、協和界面科学社製）等の市販の測定装置を用いて測定することができる。

【0180】

本発明の液浸露光用レジスト組成物は、当該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の後退角の測定値が50度以上であることが好ましく、50～150度であることがより好ましく、50～130度であることが特に好ましく、53～100度であることが最も好ましい。該後退角が下限値度以上であると、浸漬露光時の物質溶出抑制効果が向上する。その理由は明らかではないが、主な要因の1つとして、レジスト膜の疎水性との関連が考えられる。つまり、液浸媒体は水等の水性のものが用いられているため、疎水性が高いことにより、浸漬露光を行った後、液浸媒体を除去した際に速やかにレジスト膜表面から液浸媒体を除去できることが影響していると推測される。また、後退角が上限値以下であると、リソグラフィ特性等が良好である。

同様の理由により、本発明の液浸露光用レジスト組成物は、当該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の静的接触角の測定値が60度以上であることが好ましく、63～95度であることがより好ましく、65～95度であることが特に好ましい。

また、本発明の液浸露光用レジスト組成物は、当該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の転落角の測定値が36度以下であることが好ましく、10～36度であることがより好ましく、7～30度であることが特に好ましく、14～27度であることが最も好ましい。転落角が上限値以下であると、浸漬露光時の

物質溶出抑制効果が向上する。また、転落角が下限値以上であると、リソグラフィー特性等が良好である。

上述の各種角度（動的接触角（前進角、後退角、転落角等）、静的接触角）の大きさは、液浸露光用レジスト組成物の組成、たとえば（C）成分の種類や配合量、（A）成分の種類等を調整することにより調整できる。たとえば（C）成分の含有量が多いほど、得られるレジスト組成物の疎水性が高まり、前進角、後退角、静的接触角が大きくなり、転落角が小さくなる。

【0181】

このように、本発明の液浸露光用レジスト組成物は、液浸露光においてレジスト材料に求められる種々の特性を十分に備えたものであるから、液浸露光用として好適に用いられる。

10

【0182】

《レジストパターン形成方法》

本発明のレジストパターン形成方法は、支持体上に、上記本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

【0183】

本発明のレジストパターンの形成方法の好ましい一例を下記に示す。

まず、支持体上に、本発明の液浸露光用レジスト組成物をスピンナーなどで塗布した後、プレバーク（ポストアプライバーク（PAB）処理）を行うことにより、レジスト膜を形成する。

20

【0184】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）や多層レジスト法における下層有機膜等の有機膜が挙げられる。

30

ここで、多層レジスト法とは、基板上に、少なくとも一層の有機膜（下層有機膜）と、少なくとも一層のレジスト膜（上層レジスト膜）とを設け、上層レジスト膜に形成したレジストパターンをマスクとして下層有機膜のパターニングを行う方法であり、高アスペクト比のパターンを形成できるとされている。すなわち、多層レジスト法によれば、下層有機膜により所要の厚みを確保できるため、レジスト膜を薄膜化でき、高アスペクト比の微細パターン形成が可能となる。

多層レジスト法には、基本的に、上層レジスト膜と、下層有機膜との二層構造とする方法（2層レジスト法）と、上層レジスト膜と下層有機膜との間に一層以上の中間層（金属薄膜等）を設けた三層以上の多層構造とする方法（3層レジスト法）とに分けられる。

40

【0185】

レジスト膜の形成後、レジスト膜上にさらに有機系の反射防止膜を設けて、支持体と、レジスト膜と、反射防止膜とからなる3層積層体とすることもできる。レジスト膜上に設ける反射防止膜はアルカリ現像液に可溶であるものが好ましい。

【0186】

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用する液浸露光用レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

【0187】

次いで、上記で得られたレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に液浸露光（Liquid Immersion Lithography）を行う。この

50

とき、予めレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で露光（浸漬露光）を行う。

露光に用いる波長は、特に限定されず、A r Fエキシマレーザー、K r Fエキシマレーザー、F₂レーザーなどの放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるレジスト組成物は、K r FまたはA r Fエキシマレーザー、特にA r Fエキシマレーザーに対して有効である。

【0188】

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ上記本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつ前記レジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

フッ素系不活性液体の具体例としては、C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180℃のものが好ましく、80～160℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（2-ブチル-テトラヒドロフラン）（沸点102℃）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点174℃）を挙げることができる。

本発明の液浸露光用レジスト組成物は、特に水による悪影響を受けにくく、感度、レジストパターン形状等のリソグラフィ特性にも優れることから、本発明においては、液浸媒体として、水が好ましく用いられる。また、水は、コスト、安全性、環境問題および汎用性の観点からも好ましい。

【0189】

次いで、浸漬露光工程を終えた後、露光後加熱（ポストエクスポージャーバーク（PEB））を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。そして、好ましくは純水を用いて水リンスを行う。水リンスは、例えば、支持体を回転させながら、該支持体表面に水を滴下または噴霧して、支持体上の現像液および該現像液によって溶解した液浸露光用レジスト組成物を洗い流すことにより実施できる。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜（液浸露光用レジスト組成物の塗膜）がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされたレジストパターンが得られる。

【実施例】

【0190】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

下記〔含フッ素共重合体1～12〕は、以下に示す〔化合物1～6〕、〔高分子化合物19～21〕を用いて、実施例記載の方法により合成した。

なお、下記実施例において、質量平均分子量（以下、分子量と略記する。）はGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量であり、ポリマー組成は構造式中の各構成単位の割合（モル比）である。

【0191】

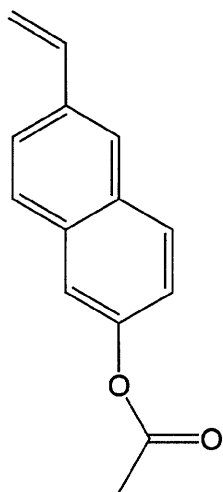
10

20

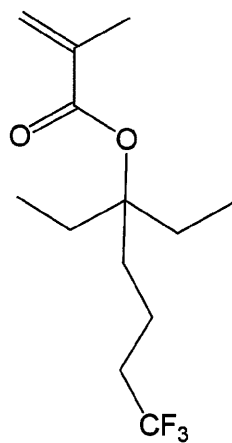
30

40

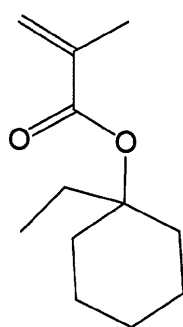
【化 5 2】



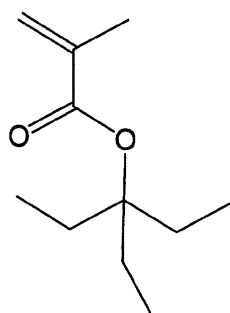
(化合物 1)



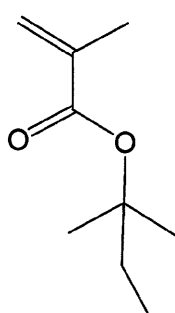
(化合物 2)



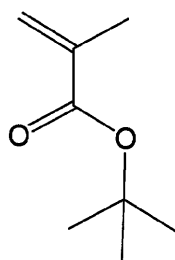
(化合物 3)



(化合物 4)



(化合物 5)



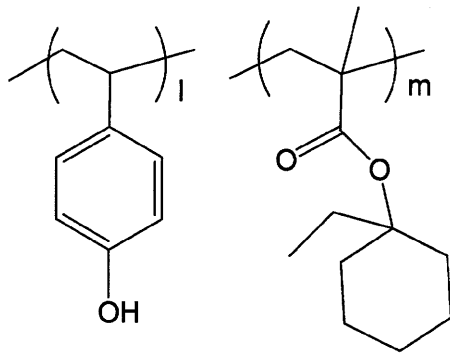
(化合物 6)

10

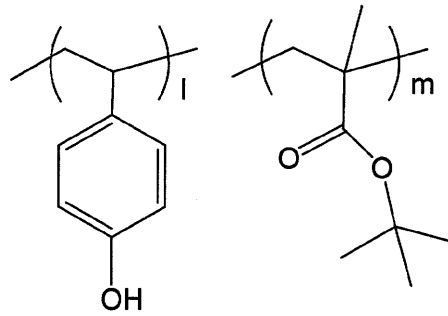
20

【 0 1 9 2 】

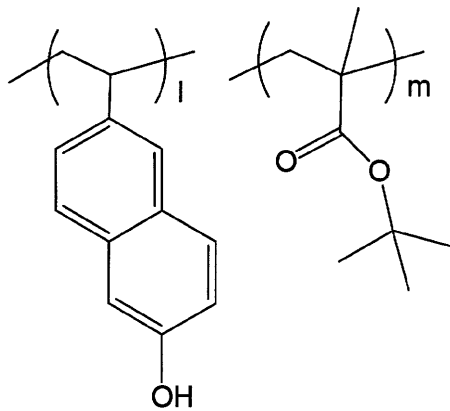
【化 5 3】



(高分子化合物 19)



(高分子化合物 20)



(高分子化合物 21)

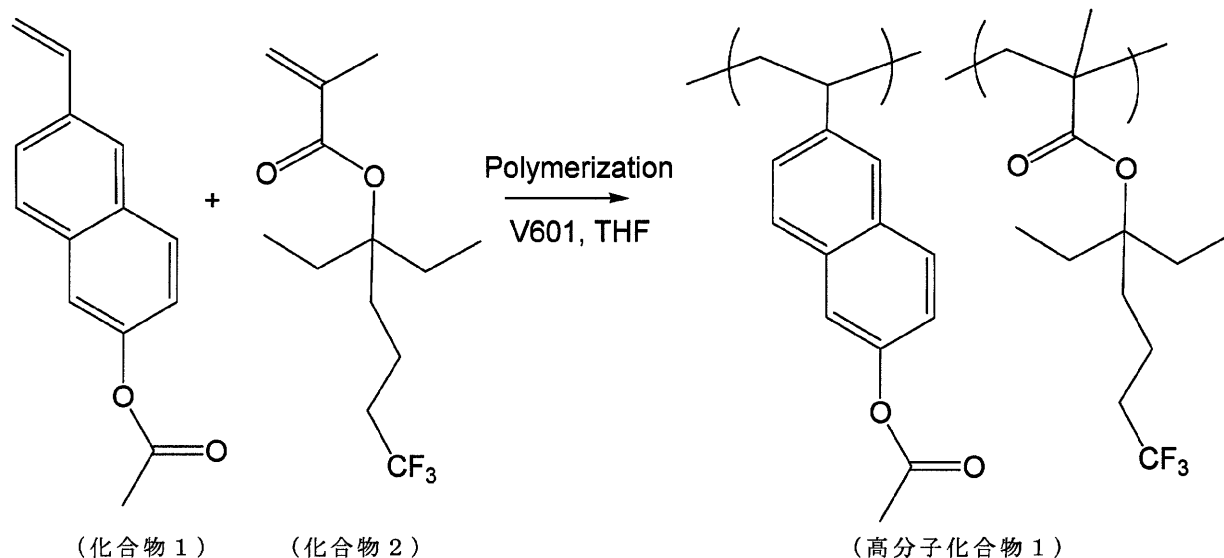
【0193】

〔実施例 1〕 (工程 1)

10.00 g (47.17 mmol) の [化合物 1] と、3.14 g (11.79 mmol) の [化合物 2] とを、74.46 g のテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた。この溶液に、重合開始剤 V-601 (和光純薬製社製) を 3.54 mmol 加え、溶解させた。この溶液を、窒素雰囲気下にて 80℃、6 時間重合反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却した。その後、反応液を大量のメタノール溶液に滴下し、重合体を析出させる操作を 3 回繰り返した。このようにして得られた重合体を室温下で減圧乾燥し、白色粉体を 5.2 g 得た。これを [高分子化合物 1] とする。この [高分子化合物 1] の分子量は 11,300 であり、分散度は 1.32 であった。

【0194】

【化 5 4】



10

【0195】

(工程 2)

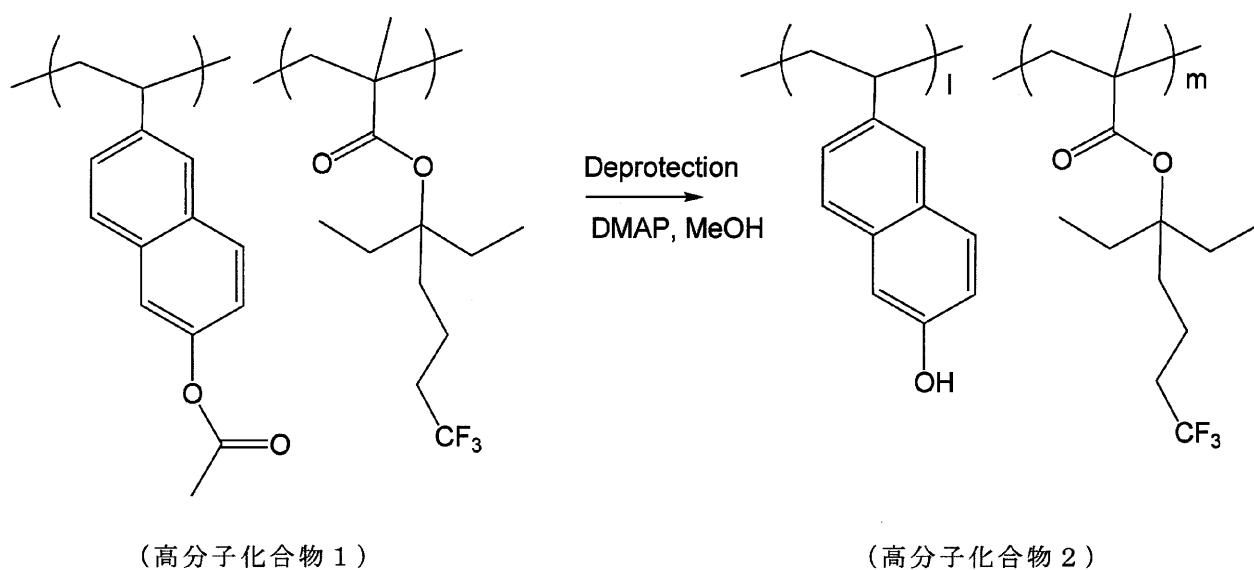
続いて、窒素雰囲気下 0℃で、[高分子化合物 1] 5.2 g の THF 溶液 17 g を調製し、ここにジメチルアミノピリジン (DMAP) 1.46 g (11.95 mmol) とメタノール 15.60 g を添加した。室温まで戻し、70℃加熱条件下、12 時間攪拌した。室温まで冷却したのち、反応液を減圧濃縮によって溶媒留去し、酢酸エチルで抽出し得られた有機層を 1 N 塩酸水溶液、水でそれぞれ 2 回ずつ洗浄し、有機層を減圧下溶媒留去して粉体として [高分子化合物 2] 3 g を得た。この [高分子化合物 2] について、 ^{13}C -NMR (600 MHz) によりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は 100% であった。また、[高分子化合物 2] のポリマー組成は、 $1/m = 86.9/13.1$ であった。

20

【0196】

【化 5 5】

30



40

【0197】

(工程 3)

次に、窒素雰囲気下 0℃で、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸 2.7 g (21.5 mmol)、エチルジジイソプロピルアミノカルボジイミド (EDCI) 塩酸塩 4.1

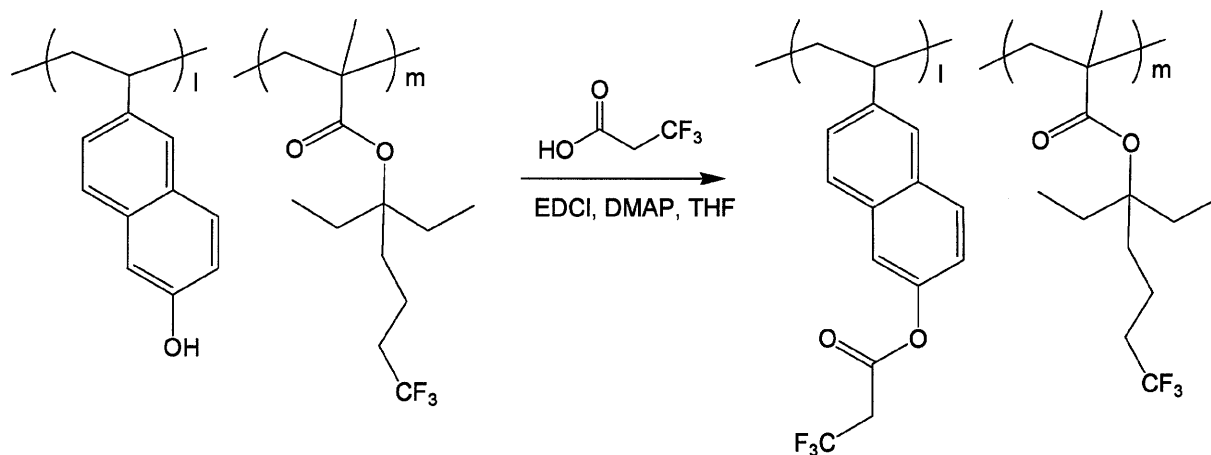
50

g (21.5 mmol)、DMAP 0.08 g (0.7 mmol) の THF 溶液 60 ml に [高分子化合物 2] 3 g (14.3 mmol 相当) を加え、室温まで戻し、3 時間攪拌した。反応液を 0℃ に冷やし、水を加えて反応を停止した。得られた有機層を水で 3 回洗浄し、減圧下溶媒留去した。得られた粗成物の THF 溶液をヘプタンに滴下する再沈操作で、目的とする [含フッ素共重合体 1] を無色固体として 4.3 g 得た (収率 94%)。この [含フッ素共重合体 1] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は 74.1% であった。また、[含フッ素共重合体 1] の分子量は 13,300 であり、分散度は 1.27 であった。

【0198】

【化 56】

10



(高分子化合物 2)

(含フッ素共重合体 1)

20

【0199】

【実施例 2】

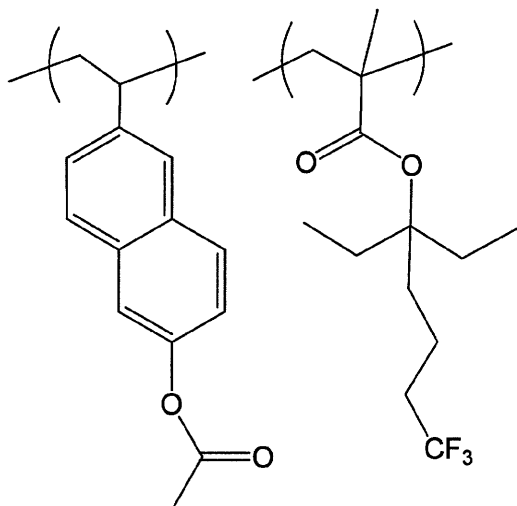
7.00 g (33.02 mmol) の [化合物 1] と、5.86 g (22.01 mmol) の [化合物 2] とを、72.87 g の THF に溶解させた。この溶液に、重合開始剤 V-601 を 3.03 mmol 加え、溶解させた後、実施例 1 の工程 1 と同様にして、白色粉体を 3.8 g 得た。これを [高分子化合物 3] とする。この [高分子化合物 3] の分子量は 11,000 であり、分散度は 1.23 であった。

30

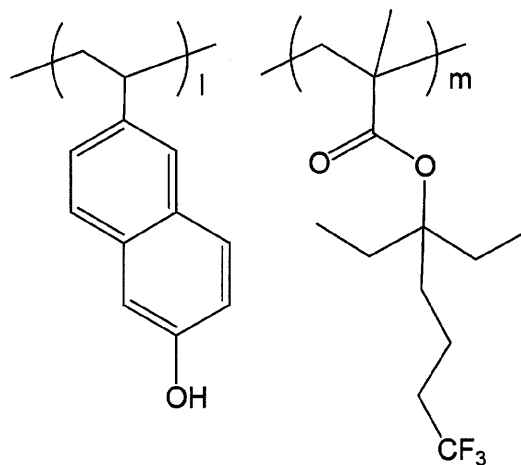
続いて、窒素雰囲気下 0℃ で、[高分子化合物 3] 3.8 g の THF 溶液 13 g を調整し、ここに DMAP 1.04 g (8.54 mmol)、メタノール 11.46 g を添加した後、実施例 1 の工程 2 と同様にして、[高分子化合物 3] から [高分子化合物 4] 3.2 g を得た。この [高分子化合物 4] について、 ^{13}C -NMR によりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は 100% であった。また、[高分子化合物 4] のポリマー組成は、 $1/m = 74.8/25.2$ であり、質量平均分子量は 11,000 であり、分散度は 1.02 であった。

【0200】

【化 5 7】



(高分子化合物 3)



(高分子化合物 4)

10

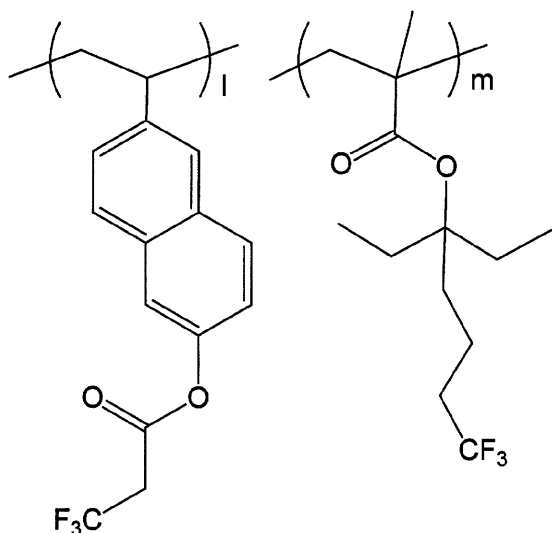
【0201】

さらに、窒素雰囲気下 0℃で、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸 2.4 g (18.6 mmol)、EDCI 塩酸塩 3.7 g (18.6 mmol)、DMAPO 0.07 g (0.6 mmol) の THF 溶液 50 ml に [高分子化合物 4] 3.2 g (12.4 mmol 相当) を加えた後、実施例 1 の工程 3 と同様にして、[高分子化合物 4] から [含フッ素共重合体 2] を無色固体として 4.1 g 得た (収率 84%)。この [含フッ素共重合体 2] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は >99% であった。また、[含フッ素共重合体 2] の分子量は 12,800 であり、分散度は 1.21 であった。

20

【0202】

【化 5 8】



・・・(含フッ素共重合体 2)

30

40

【0203】

[実施例 3]

10.00 g (47.17 mmol) の [化合物 1] と、6.16 g (31.45 mmol) の [化合物 3] とを、91.57 g の THF に溶解させた。この溶液に、重合開始剤 V-601 を 4.72 mmol 加え、溶解させた後、実施例 1 の工程 1 と同様にして、白色粉体を 7.6 g 得た。これを [高分子化合物 5] とする。この [高分子化合物 5] の分子量は 8,800 であり、分散度は 1.28 であった。

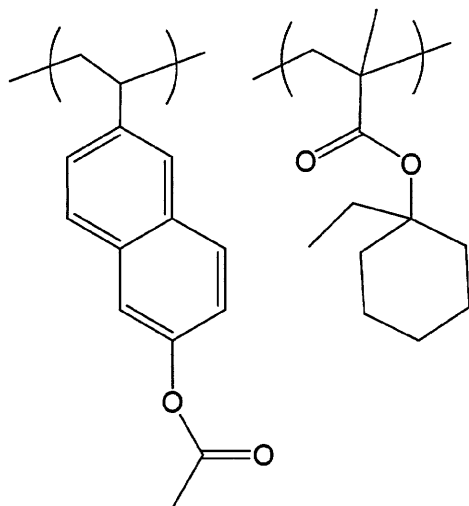
続いて、窒素雰囲気下 0℃で、[高分子化合物 5] 7.6 g の THF 溶液 25 g を調整

50

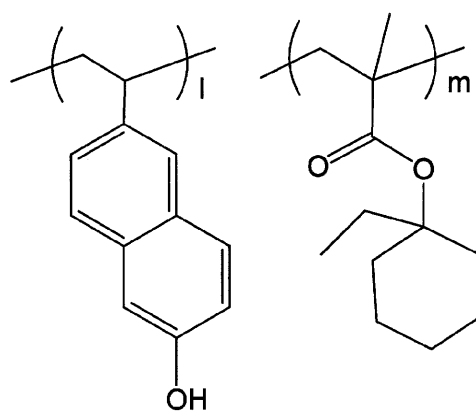
し、ここにDMAP 2.27 g (18.58 mmol)、メタノール 22.89 g を添加した後、実施例 1 の工程 2 と同様にして、[高分子化合物 5] から [高分子化合物 6] 3.9 g を得た。この [高分子化合物 6] について、 ^{13}C -NMR によりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は 100% であった。また、[高分子化合物 6] のポリマー組成は、 $1/m = 76.3/23.7$ であり、質量平均分子量は 6,800 であり、分散度は 1.30 であった。

【0204】

【化 59】



(高分子化合物 5)



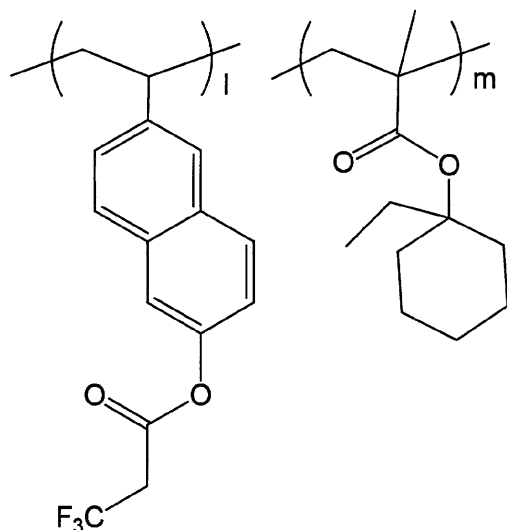
(高分子化合物 6)

【0205】

さらに、窒素雰囲気下 0°C で、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸 4.4 g (34.4 mmol)、EDCI 塩酸塩 6.6 g (34.4 mmol)、DMAP 0.14 g (1.15 mmol) の THF 溶液 50 ml に [高分子化合物 6] 3.9 g (22.9 mmol 相当) を加えた後、実施例 1 の工程 3 と同様にして、[高分子化合物 6] から [含フッ素共重合体 3] を無色固体として 6.3 g 得た (収率 78%)。この [含フッ素共重合体 3] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は $>99\%$ であった。また、[含フッ素共重合体 3] の分子量は 11,000 であり、分散度は 1.24 であった。

【0206】

【化 60】



・・・(含フッ素共重合体 3)

10

20

30

40

50

【0207】

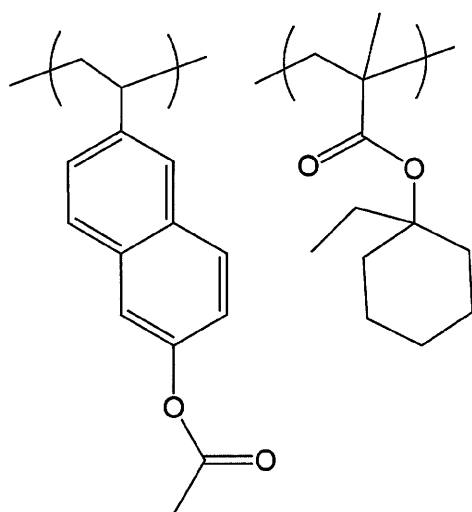
[実施例4]

10.00 g (47.17 mmol) の [化合物1] と、13.87 g (70.76 mmol) の [化合物3] とを、135.26 g の THF に溶解させた。この溶液に、重合開始剤 V-601 を 4.72 mmol 加え、溶解させた後、実施例1の工程1と同様にして、白色粉体を 6.3 g 得た。これを [高分子化合物7] とする。この [高分子化合物7] の分子量は 9,300 であり、分散度は 1.25 であった。

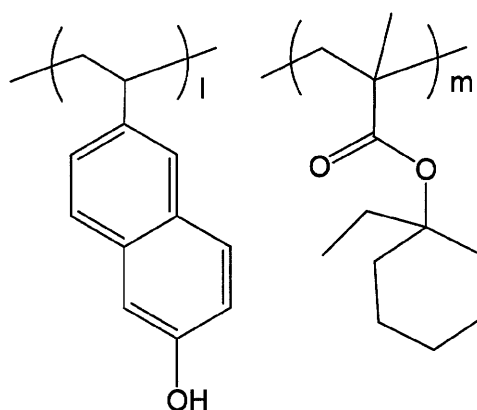
続いて、窒素雰囲気下 0℃ で、[高分子化合物7] 6.3 g の THF 溶液 21 g を調整し、ここに DMAP 1.90 g (15.55 mmol)、メタノール 18.90 g を添加した後、実施例1の工程2と同様にして、[高分子化合物7] から [高分子化合物8] を 6.3 g 得た。この [高分子化合物8] について、 ^{13}C -NMR によりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は 100% であった。また、[高分子化合物8] のポリマー組成は、 $1/m = 59.5/40.5$ であり、質量平均分子量は 7,600 であり、分散度は 1.27 であった。

【0208】

[化61]



(高分子化合物7)



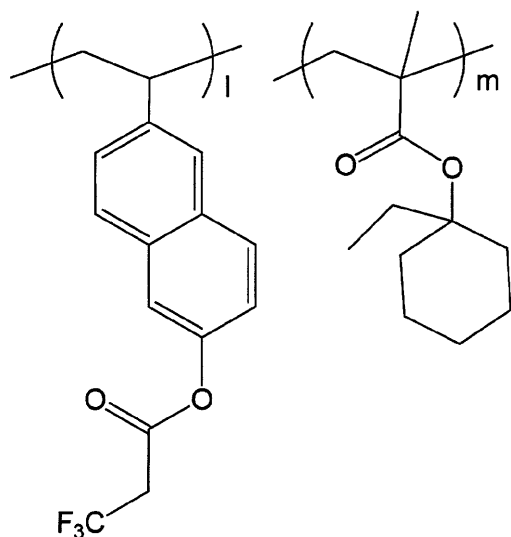
(高分子化合物8)

【0209】

さらに、窒素雰囲気下 0℃ で、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸 4.0 g (31.4 mmol)、EDCI 塩酸塩 6.0 g (31.4 mmol)、DMAP 0.12 g (1.0 mmol) の THF 溶液 50 ml に [高分子化合物8] 6.3 g (20.9 mmol 相当) を加えた後、実施例1の工程3と同様にして、[高分子化合物8] から [含フッ素共重合体4] を無色固体として 7.5 g 得た (収率 87%)。この [含フッ素共重合体4] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は $>99\%$ であった。また、[含フッ素共重合体4] の分子量は 11,500 であり、分散度は 1.21 であった。

【0210】

【化 6 2】



・・・(含フッ素共重合体 4)

10

【0 2 1 1】

[実施例 5]

10.00 g (47.17 mmol) の [化合物 1] と、9.25 g (47.17 mmol) の [化合物 3] とを、109.08 g の THF に溶解させた。この溶液に、重合開始剤 V-601 を 3.77 mmol 加え、溶解させた後、実施例 1 の工程 1 と同様にして、白色粉体を 6.3 g 得た。これを [高分子化合物 9] とする。この [高分子化合物 9] の分子量は 9,900 であり、分散度は 1.27 であった。

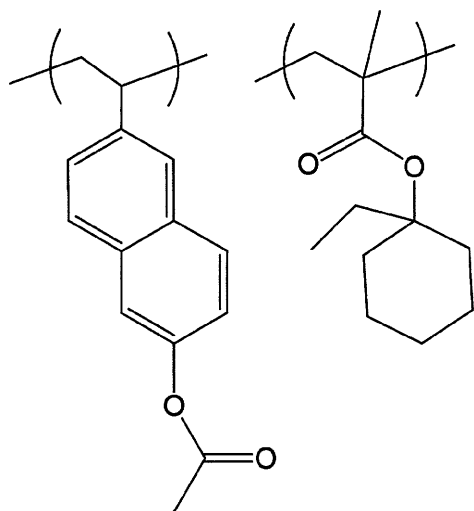
20

続いて、窒素雰囲気下 0℃ で、[高分子化合物 9] 6.3 g の THF 溶液 21 g を調整し、ここに DMAP 1.90 g (15.55 mmol)、メタノール 18.90 g を添加した後、実施例 1 の工程 2 と同様にして、[高分子化合物 9] から [高分子化合物 10] 5.8 g を得た。この [高分子化合物 10] について、 ^{13}C -NMR によりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は 100% であった。また、[高分子化合物 10] のポリマー組成は、 $l/m = 69.1/30.9$ であり、質量平均分子量は 7,800 であり、分散度は 1.29 であった。

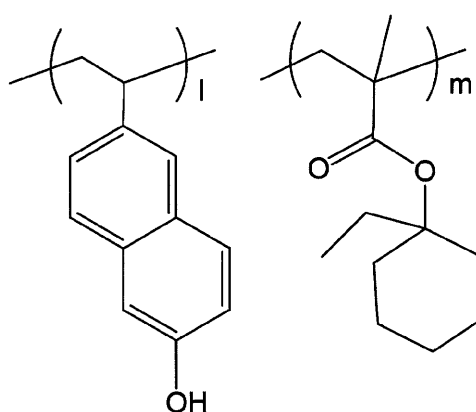
30

【0 2 1 2】

【化 6 3】



(高分子化合物 9)



(高分子化合物 10)

40

50

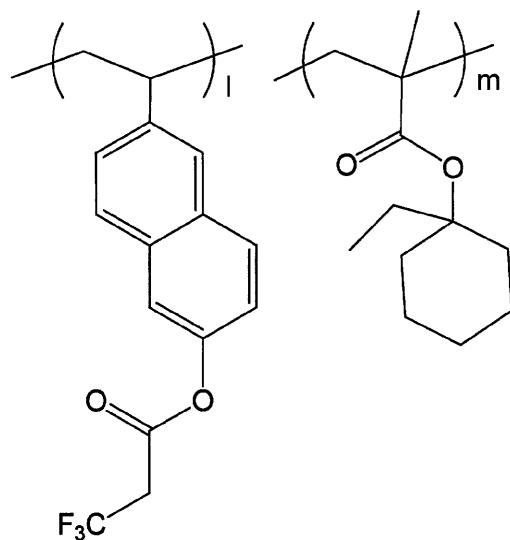
【0213】

さらに、窒素雰囲気下0℃で、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸4.4g (34.2mmol)、EDCI塩酸塩6.6g (34.2mmol)、DMAPO.13g (1.1mmol)のTHF溶液50mlに[高分子化合物10]5.8g (22.8mmol相当)を加えた後、実施例1の工程3と同様にして、[高分子化合物10]から[含フッ素共重合体5]を無色固体として6.4g得た(収率77%)。この[含フッ素共重合体5]について、 ^{13}C -NMRにより、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は>99%であった。また、[含フッ素共重合体5]の分子量は12,400であり、分散度は1.22であった。

【0214】

10

【化64】



20

・・・(含フッ素共重合体5)

【0215】

[実施例6]

10.00g (47.17mmol)の[化合物1]と、8.68g (47.17mmol)の[化合物4]とを、105.85gのTHFに溶解させた。この溶液に、重合開始剤V-601を3.77mmol加え、溶解させた後、実施例1の工程1と同様にして、白色粉体を4.3g得た。これを[高分子化合物11]とする。この[高分子化合物11]の分子量は10,400であり、分散度は1.23であった。

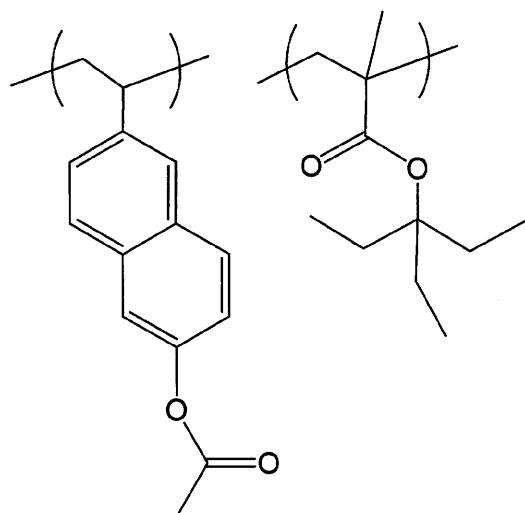
30

続いて、窒素雰囲気下0℃で、[高分子化合物11]4.3gのTHF溶液14gを調整し、ここにDMAPO.133g (10.89mmol)、メタノール12.90gを添加した後、実施例1の工程2と同様にして、[高分子化合物11]から[高分子化合物12]4.3gを得た。この[高分子化合物12]について、 ^{13}C -NMRによりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は100%であった。また、[高分子化合物12]のポリマー組成は、 $1/m = 69.3/30.7$ であり、質量平均分子量は8,300であり、分散度は1.25であった。

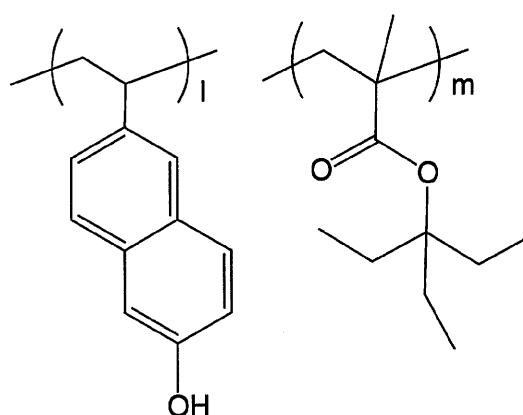
40

【0216】

【化 6 5】



(高分子化合物 1 1)



(高分子化合物 1 2)

10

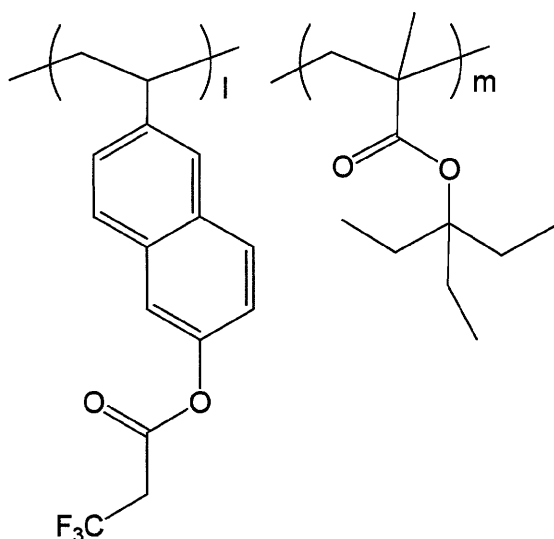
【0 2 1 7】

さらに、窒素雰囲気下 0℃で、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸 3. 3 g (25. 5 mmol)、EDCI 塩酸塩 4. 9 g (25. 5 mmol)、DMAP 0. 12 g (1. 0 mmol) の THF 溶液 50 ml に [高分子化合物 1 2] 4. 3 g (17. 0 mmol 相当) を加えた後、実施例 1 の工程 3 と同様にして、[高分子化合物 1 2] から [含フッ素共重合体 6] を無色固体として 5. 3 g 得た (収率 85%)。この [含フッ素共重合体 6] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は > 99% であった。また、[含フッ素共重合体 6] の分子量は 13, 000 であり、分散度は 1. 19 であった。

20

【0 2 1 8】

【化 6 6】



・・・(含フッ素共重合体 6)

30

40

【0 2 1 9】

[実施例 7]

20. 00 g (94. 34 mmol) の [化合物 1] と、26. 04 g (141. 51 mmol) の [化合物 4] とを、260. 89 g の THF に溶解させた。この溶液に、重合開始剤 V-601 を 9. 43 mmol 加え、溶解させた後、実施例 1 の工程 1 と同様にして、白色粉体を 10. 20 g 得た。これを [高分子化合物 1 3] とする。この [高分子化合物 1 3] の分子量は 10, 100 であり、分散度は 1. 20 であった。

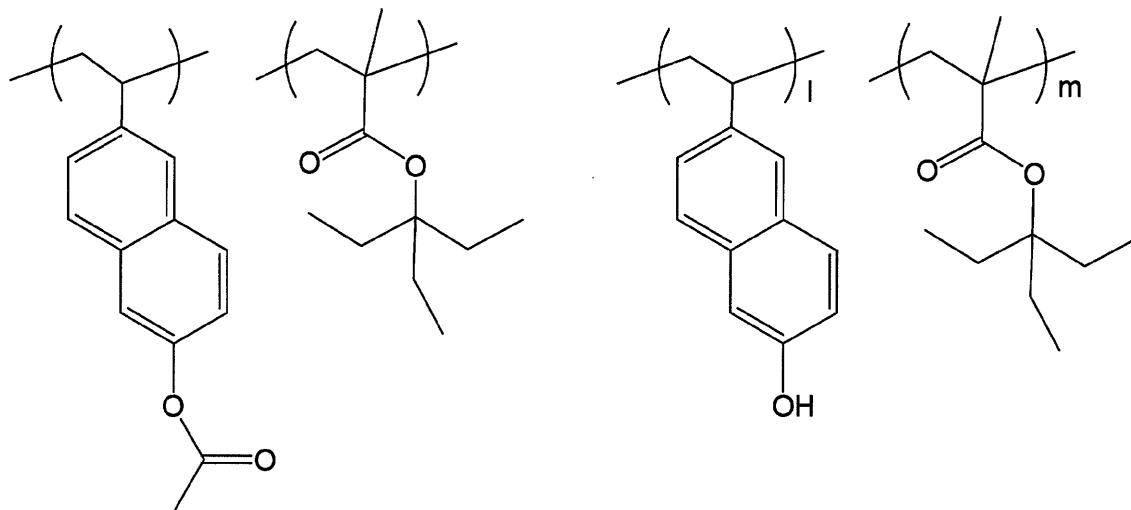
続いて、窒素雰囲気下 0℃で、[高分子化合物 1 3] 10. 20 g の THF 溶液 34 g

50

を調整し、ここにDMAP 3.19 g (26.11 mmol)、メタノール 30.60 g を添加した後、実施例 1 の工程 2 と同様にして、[高分子化合物 13] から [高分子化合物 14] 4.3 g を得た。この [高分子化合物 14] について、 ^{13}C -NMR によりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は 100% であった。また、[高分子化合物 14] のポリマー組成は、 $1/m = 62.0/38.0$ であり、質量平均分子量は 8,300 であり、分散度は 1.21 であった。

【0220】

【化 67】



(高分子化合物 13)

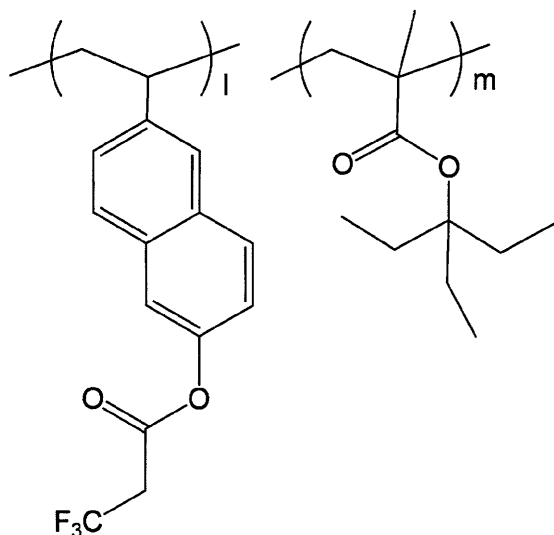
(高分子化合物 14)

【0221】

さらに、窒素雰囲気下 0°C で、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸 2.9 g (22.8 mmol)、EDCI 塩酸塩 4.4 g (22.8 mmol)、DMAP 0.1 g (0.8 mmol) の THF 溶液 50 ml に [高分子化合物 14] 4.3 g (15.2 mmol 相当) を加えた後、実施例 1 の工程 3 と同様にして、[高分子化合物 14] から [含フッ素共重合体 7] を無色固体として 5.3 g 得た (収率 89%)。この [含フッ素共重合体 7] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は $>99\%$ であった。また、[含フッ素共重合体 7] の分子量は 12,300 であり、分散度は 1.17 であった。

【0222】

【化 68】



・・・(含フッ素共重合体 7)

10

20

30

40

50

【0223】

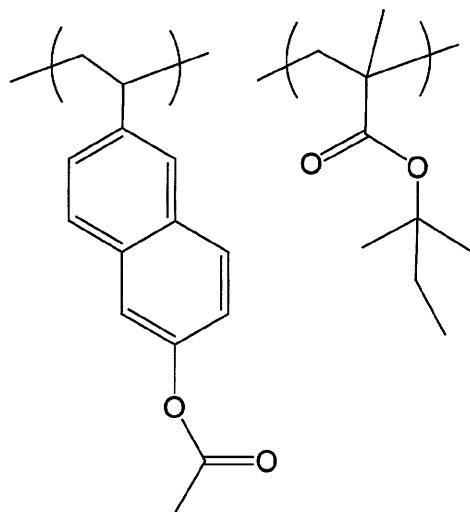
[実施例8]

20.00 g (94.34 mmol) の [化合物1] と、22.08 g (141.51 mmol) の [化合物5] とを、238.45 g の THF に溶解させた。この溶液に、重合開始剤 V-601 を 9.43 mmol 加え、溶解させた後、実施例1の工程1と同様にして、白色粉体を 9.61 g 得た。これを [高分子化合物15] とする。この [高分子化合物15] の分子量は 10,800 であり、分散度は 1.22 であった。

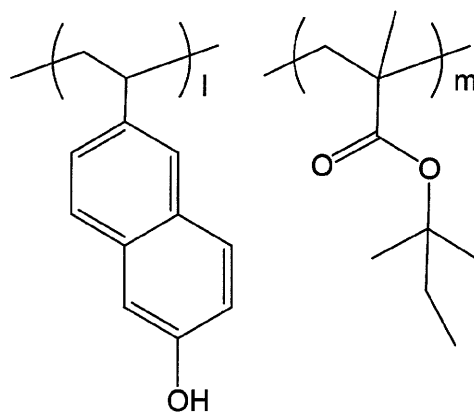
続いて、窒素雰囲気下 0℃ で、[高分子化合物15] 9.61 g の THF 溶液 32 g を調整し、ここに DMAP 3.29 g (26.93 mmol)、メタノール 28.83 g を添加した後、実施例1の工程2と同様にして、[高分子化合物15] から [高分子化合物16] 8.7 g を得た。この [高分子化合物16] について、 ^{13}C -NMR によりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は 100% であった。また、[高分子化合物16] のポリマー組成は、 $1/m = 62.1/37.9$ であり、質量平均分子量は 8,900 であり、分散度は 1.22 であった。

【0224】

[化69]



(高分子化合物15)



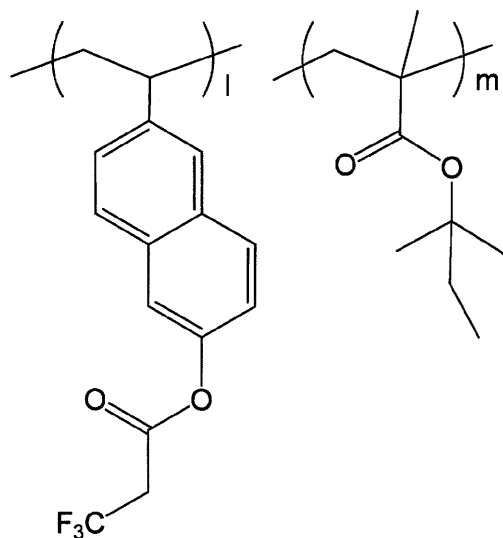
(高分子化合物16)

【0225】

さらに、窒素雰囲気下 0℃ で、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸 6.1 g (47.6 mmol)、EDCI 塩酸塩 9.1 g (47.6 mmol)、DMAP 0.2 g (1.5 mmol) の THF 溶液 50 ml に [高分子化合物16] 8.7 g (31.7 mmol 相当) を加えた後、実施例1の工程3と同様にして、[高分子化合物16] から [含フッ素共重合体8] を無色固体として 9.8 g 得た (収率 80%)。この [含フッ素共重合体8] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は >99% であった。また、[含フッ素共重合体8] の分子量は 13,100 であり、分散度は 1.17 であった。

【0226】

【化 7 0】



10

【0 2 2 7】

〔実施例 9〕

20.00 g (94.34 mmol) の〔化合物 1〕と、20.09 g (141.51 mmol) の〔化合物 6〕とを、227.18 g の THF に溶解させた。この溶液に、重合開始剤 V-601 を 9.43 mmol 加え、溶解させた後、実施例 1 の工程 1 と同様にして、白色粉末を 10.50 g 得た。これを〔高分子化合物 17〕とする。この〔高分子化合物 17〕の分子量は 10,700 であり、分散度は 1.24 であった。

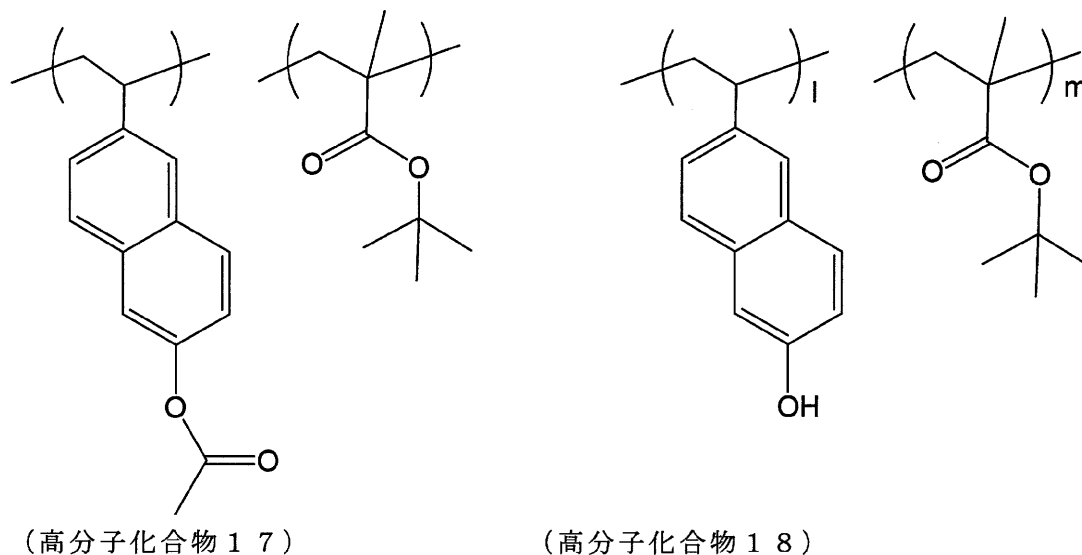
20

続いて、窒素雰囲気下 0℃で、〔高分子化合物 17〕10.50 g の THF 溶液 35 g を調整し、ここに DMAP 3.77 g (30.88 mmol)、メタノール 31.50 g を添加した後、実施例 1 の工程 2 と同様にして、〔高分子化合物 17〕から〔高分子化合物 18〕9.0 g を得た。この〔高分子化合物 18〕について、 ^{13}C -NMR によりアセチル基の脱保護を確認したところ、脱保護率は 100% であった。また、〔高分子化合物 18〕のポリマー組成は、 $l/m = 61.8/38.2$ であり、質量平均分子量は 8,800 であり、分散度は 1.24 であった。

30

【0 2 2 8】

【化 7 1】



40

【0 2 2 9】

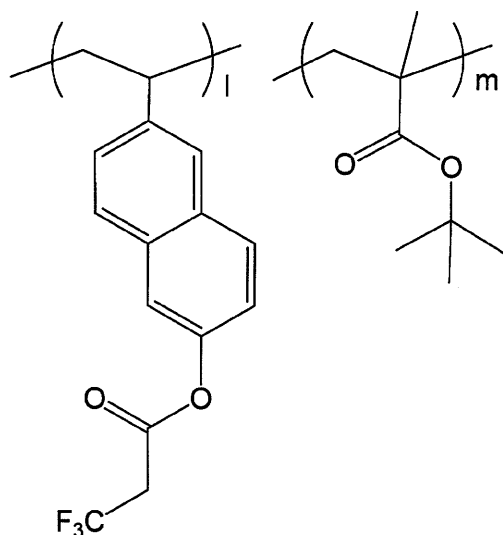
50

さらに、窒素雰囲気下 0℃で、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸 6.7 g (52.5 mmol)、EDCI 塩酸塩 10.0 g (52.5 mmol)、DMAPO 0.2 g (1.8 mmol) の THF 溶液 50 ml に [高分子化合物 18] 9.0 g (35.0 mmol 相当) を加えた後、実施例 1 の工程 3 と同様にして、[高分子化合物 18] から [含フッ素共重合体 9] を無色固体として 9.5 g 得た (収率 74%)。この [含フッ素共重合体 9] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は > 99% であった。また、[含フッ素共重合体 9] の分子量は 11,400 であり、分散度は 1.28 であった。

【0230】

【化 72】

10



20

・・・(含フッ素共重合体 9)

【0231】

【実施例 10】

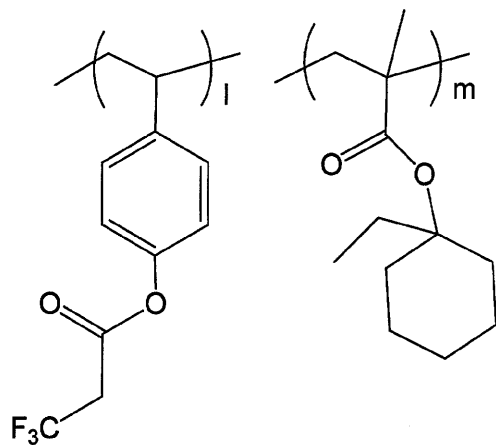
窒素雰囲気下 0℃で、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸 10.4 g (80.9 mmol)、EDCI 塩酸塩 15.5 g (80.9 mmol)、DMAPO 0.3 g (2.7 mmol) の THF 溶液 200 ml に [高分子化合物 19] 9.0 g (53.9 mmol 相当) を加えた後、実施例 1 の工程 3 と同様にして、[高分子化合物 19] ($l/m = 75/25$) から [含フッ素共重合体 10] を無色固体として 12.5 g 得た (収率 87%)。この [含フッ素共重合体 10] について、 ^{13}C -NMR により、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は > 99% であった。また、[含フッ素共重合体 10] の分子量は 17,600 であり、分散度は 1.54 であった。

30

【0232】

【化 73】

40



・・・(含フッ素共重合体 10)

50

【0233】

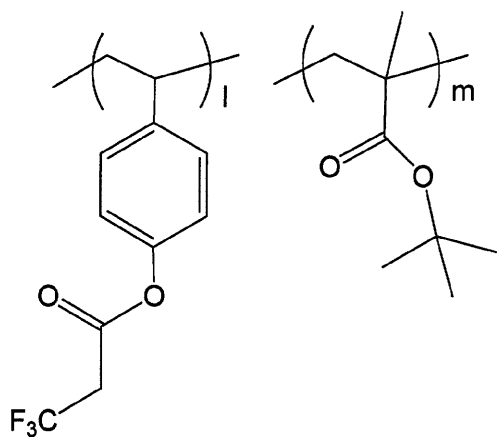
[実施例11]

窒素雰囲気下0℃で、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸9.1g(46.2mmol)、EDCI塩酸塩9.7g(50.4mmol)、DMAPO.3g(2.1mmol)のTHF溶液200mlに[高分子化合物20]9.0g(42.0mmol相当)を加えた後、実施例1の工程3と同様にして、[高分子化合物20]($l/m=60/40$)から[含フッ素共重合体11]を無色固体として11.2g得た(収率85%)。この[含フッ素共重合体11]について、 ^{13}C -NMRにより、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は>99%であった。また、[含フッ素共重合体11]の分子量は14,600であり、分散度は1.46であった。

10

【0234】

【化74】



20

【0235】

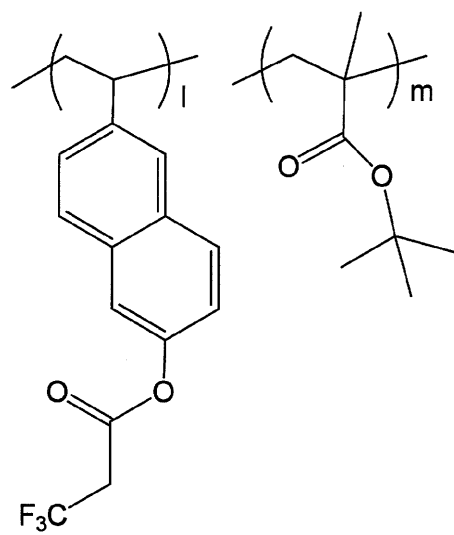
[実施例12]

窒素雰囲気下0℃で、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸2.2g(17.4mmol)、EDCI塩酸塩3.3g(17.4mmol)、DMAPO.07g(0.6mmol)のTHF溶液30mlに[高分子化合物21]3.0g(11.6mmol相当)を加えた後、実施例1の工程3と同様にして、[高分子化合物21]($l/m=73.6/26.4$)から[含フッ素共重合体12]を無色固体として3.5g得た(収率78%)。この[含フッ素共重合体12]について、 ^{13}C -NMRにより、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ の導入を確認したところ、導入率は>99%であった。また、[含フッ素共重合体12]の分子量は12,900であり、分散度は1.32であった。

30

【0236】

【化 7 5】



・・・(含フッ素共重合体 1 2)

10

【 0 2 3 7】

〔実施例 1 3 ～ 3 2〕

下記表 1 に示す各成分を混合、溶解してレジスト組成物を調製した。

【 0 2 3 8】

20

【表 1】

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(S)成分
実施例13	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－1 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例14	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－2 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例15	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－3 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例16	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－4 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例17	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－4 [5.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例18	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－5 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例19	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－6 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例20	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－6 [3.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例21	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－6 [5.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例22	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－7 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例23	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－8 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例24	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－8 [3.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例25	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－8 [15.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例26	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－9 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例27	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－9 [3.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例28	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－10 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例29	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－11 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例30	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－11 [3.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例31	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－11 [5.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]
実施例32	(A)－1 [100]	(B)－1 [8.0]	(C)－12 [1.0]	(D)－1 [1.0]	(S)－1 [1500]

10

20

30

40

【0239】

表1中の各略号はそれぞれ以下のものを示す。

(A)－1：下記化学式(A)－1で表される共重合体(分子量：7,000、分散度1.8)。式中、()の右下の数値は各構成単位の割合(モル%)を示す。

(B)－1：(4－メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロ－n－ブタンスルホネート。

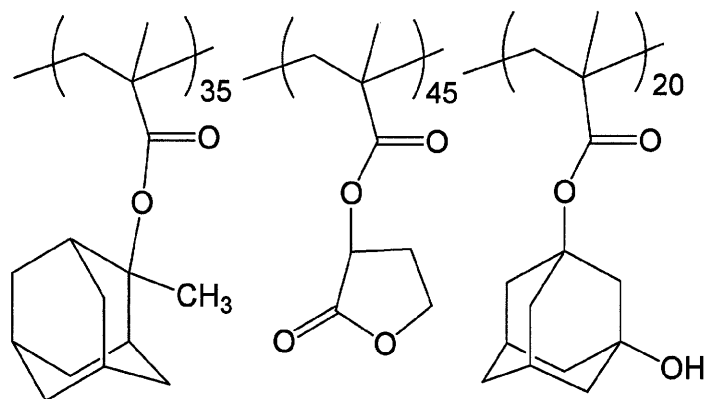
50

- (C) - 1 : 実施例 1 で合成した [含フッ素共重合体 1] 。
 (C) - 2 : 実施例 2 で合成した [含フッ素共重合体 2] 。
 (C) - 3 : 実施例 3 で合成した [含フッ素共重合体 3] 。
 (C) - 4 : 実施例 4 で合成した [含フッ素共重合体 4] 。
 (C) - 5 : 実施例 5 で合成した [含フッ素共重合体 5] 。
 (C) - 6 : 実施例 6 で合成した [含フッ素共重合体 6] 。
 (C) - 7 : 実施例 7 で合成した [含フッ素共重合体 7] 。
 (C) - 8 : 実施例 8 で合成した [含フッ素共重合体 8] 。
 (C) - 9 : 実施例 9 で合成した [含フッ素共重合体 9] 。
 (C) - 10 : 実施例 10 で合成した [含フッ素共重合体 10] 。
 (C) - 11 : 実施例 11 で合成した [含フッ素共重合体 11] 。
 (C) - 12 : 実施例 12 で合成した [含フッ素共重合体 12] 。
 (D) - 1 : トリ-*n*-ペンチルアミン。
 (S) - 1 : P G M E A / P G M E = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

10

【0240】

【化76】



20

... (A) - 1

【0241】

次に、実施例 13～32 のレジスト組成物を、8 インチシリコンウェーハ上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 110℃、60 秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚 120 nm のレジスト膜を形成した。

30

該レジスト膜（露光前のレジスト膜）の表面に水を滴下し、DROP MASTER-700（製品名、協和界面科学株式会社製）を用いて、接触角（静的接触角）の測定を行った（接触角の測定：水 2 μL）。この測定値を「Coat 後接触角（°）」とした。

接触角測定後のウェーハを、23℃にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で 30 秒間または 60 秒間の現像処理を行い、その後 15 秒間、純水を用いて水リンスした後、上記と同様にして接触角を測定した。これらの測定値をそれぞれ「30 s 現像後接触角（°）」、「60 s 現像後接触角（°）」とした。これらの結果を表 2 に示す。

40

【0242】

【表 2】

	Coat 後の 接触角(°)	30s現像後の 接触角(°)	60s現像後の 接触角(°)
実施例13	80.4	59.8	58.3
実施例14	82.4	64.7	62.3
実施例15	80.3	63.1	63.0
実施例16	68.2	59.8	59.9
実施例17	85.2	61.7	61.5
実施例18	79.5	62.5	62.2
実施例19	79.9	62.1	62.4
実施例20	83.9	62.8	62.6
実施例21	84.5	61.1	63.9
実施例22	69.0	59.9	59.5
実施例23	78.1	62.8	62.2
実施例24	84.2	63.4	62.0
実施例25	88.7	61.6	63.7
実施例26	80.2	59.2	58.0
実施例27	83.8	61.2	59.4
実施例28	83.2	60.6	59.5
実施例29	80.8	62.9	63.0
実施例30	85.2	62.7	63.5
実施例31	86.5	65.9	66.4
実施例32	80.0	60.4	57.5

10

20

【0243】

上記の結果に示すように、〔含フッ素共重合体1～12〕を配合した実施例13～32のレジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、現像前の接触角よりも、現像後の接触角が低かった。すなわち、これらのレジスト膜は、現像後に、現像前よりも親水性が高くなっていた。

30

つまり、実施例13～32のレジスト組成物は、浸漬露光時には疎水性であって、現像時には親水性となる特性を有していた。これは、アルカリ現像液の作用により〔含フッ素共重合体1～12〕中の $-CO-CH_2-CF_3$ が解離して $-OH$ が生成し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大したためと推察される。

【0244】

〔レジストパターン形成〕

次に、8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、該反射防止膜上に、上記レジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で110℃、60秒間の条件でプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

40

次に、ArF液浸露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）＝1.07， $\sigma 0.97$ ）により、マスクパターンを介して、前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。そして、110℃で60秒間のPEB処理を行い、さらに23℃にて2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で30秒間の現像処理を行い、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、ライン幅55nm、ピッチ11

50

0 nmのラインアンドスペースパターンが形成された。

【0245】

上記の結果より、本発明の液浸露光用レジスト組成物が、レジスト組成物として有用であることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0246】

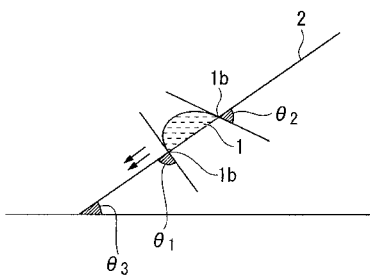
【図1】前進角 (θ_1)、後退角 (θ_2) および転落角 (θ_3) を説明する図である。

【符号の説明】

【0247】

1…液滴、1a…下端、1b…上端、2…平面、 θ_1 …前進角、 θ_2 …後退角、 θ_3 …10
転落角

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 212/14	(2006.01)	C 0 8 F 212/14	
C 0 8 F 220/24	(2006.01)	C 0 8 F 220/24	

(72)発明者 太宰 尚宏
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 森 貴敬
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 塩野 大寿
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 平野 智之
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB16 AC04 AC08 AD03 BE07 BF02 BG00 CC20 DA34
FA17
4J100 AB07P AL08Q BA03H BA03P BA20H BA20P BB18H BB18P BB18Q CA04
CA31 HA08 HA11 HA27 HC63 JA38