(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年10 月25 日 (25.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/119804 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058119

(22) 国際出願日: 2007 年4 月12 日 (12.04.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-110973 2006 年4 月13 日 (13.04.2006) JP
特願2006-256839 2006 年9 月22 日 (22.09.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 代田 直子 (SHIROTA, Naoko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 武部 洋子 (TAKEBE, Yoko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 横小路 修 (YOKOKOJI, Osamu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** RESIST COMPOSITION FOR LIQUID IMMERSION EXPOSURE

(54) 発明の名称: 液浸露光用レジスト組成物

(57) **Abstract:** Disclosed is a resist composition for liquid immersion exposure. The resist composition comprises: a polymer (A) having a repeat unit formed by the cyclopolymerization of a compound represented by the formula: CF_2=CF-Q-CR=CH_2, wherein the repeat unit is contained in an amount of 10 mol% or more relative to the total amount of all repeat units; and a polymer (B) whose alkali solubility can be increased by the action of an acid. In the formula above, R represents a hydrogen atom; and Q represents -$CF_2C(CF_3)(OH)CH_2$-, -$CH_2CH(C(CF_3)_2(OH))CH_2$-, -$CH_2CH(C(O)OH)CH_2$-, -$CF_2CH(C(O)OH)CH_2$-, -$CF_2C(C(O)OH)_2CH_2$- or the like.

(57) 要約: 液浸露光用レジスト組成物を提供する。 式ＣＦ$_2$＝ＣＦ－Ｑ－ＣＲ＝ＣＨ$_2$で表される化合物の環化重合により形成された繰り返し単位を含む重合体であって該繰り返し単位を全繰り返し単位に対して１０モル%以上含む重合体（Ａ）と、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体（Ｂ）とを含む液浸露光用レジスト組成物。式中の記号は、たとえば、Ｒは水素原子を、Ｑは－ＣＦ$_2$Ｃ（ＣＦ$_3$）（ＯＨ）ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$（ＯＨ））ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＯＨ）ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＯＨ）ＣＨ$_2$－または－ＣＦ$_2$Ｃ（Ｃ（Ｏ）ＯＨ）$_2$ＣＨ$_2$－を、示す。

WO 2007/119804 A1

明 細 書

液浸露光用レジスト組成物

技術分野

[0001] 本発明は、液浸露光用レジスト組成物に関する。

背景技術

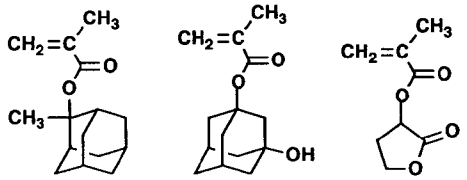
[0002] 半導体等の集積回路の製造においては、露光光源の光をマスクに照射して得られたマスクのパターン像を基板上の感光性レジストに投影して、該パターン像を感光性レジストに転写するリソグラフィー法が用いられる。通常、前記パターン像は、感光性レジスト上を相対的に移動する投影レンズを介して、感光性レジストの所望の位置に投影される。

一方、感光性レジストに転写されるパターン像の解像度は露光光源の光が短波長光になるほど向上するため、露光光源として220nm以下の短波長光(ArFエキシマレーザー光、F_2レーザー光等。)が検討されている。そして、F_2レーザー光を露光光源とする露光工程に用いられる感光性レジスト材料として、$CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OH)CH_2CH=CH_2$または$CF_2=CFCH_2CH(C(CF_3)_2(OH))CH_2CH=CH_2$の環化重合により形成された繰り返し単位を含む重合体が提案されている(特許文献1、2など参照。)。

[0003] さらに近年では、液状媒体中における光の波長が液状媒体の屈折率の逆数倍になる現象を利用した露光工程、すなわち投影レンズ下部と感光性レジスト上部との間を液状媒体(水等。)で満たしつつ、投影レンズを介してマスクのパターン像を基板上の感光性レジストに投影する液浸露光工程を含む液浸リソグラフィー法が検討されている(特許文献3参照。)。

液浸露光工程においては、投影レンズと感光性レジストの間を常に水で満たすのが望ましいため、感光性レジスト上を移動する投影レンズに水がよく追従するように感光性レジストを選定するのが望ましい。特許文献4には、下式で表される3種の化合物の重合により形成された繰り返し単位を含む重合体と、フッ素系界面活性剤とを含む感光性レジスト組成物が記載されている。

[0004] [化1]



[0005] 特許文献1:国際公開02／064648号パンフレット

特許文献2:国際公開05／042453号パンフレット

特許文献3:国際公開99／049504号パンフレット

特許文献4:特開2005－234178号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献3の感光性レジスト組成物において開示されるフッ素系界面活性剤は、非重合体状の線状含フッ素化合物と、線状フルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートの重合により形成された重合体にとどまる。したがって、前記感光性レジスト組成物の動的撥水性は充分に高くないと考えられる。そのため、前記感光性レジスト組成物を用いた液浸露光工程においては、レジスト層上を移動する投影レンズに水が充分に追従せず、液浸露光工程を安定的に実施できないと考えられる。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、レジスト特性(短波長光に対する透明性、エッチング耐性等。)に優れ、高撥水性で液体(水等。)に浸入されにくく、かつ動的撥水性に特に優れた、水がよく滑る感光性レジストを得るべく、鋭意検討をおこなった。その結果、かかる物性に優れた感光性レジストを見出した。

[0008] すなわち、本発明は下記の発明を提供する。

[1] 下記重合体(A)と酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体(B)とを含む液浸露光用レジスト組成物。

重合体(A):下式(a)で表される化合物の環化重合により形成された繰り返し単位を含む重合体であって、該繰り返し単位を全繰り返し単位に対して10モル%以上含む重合体。

$CF_2=CF-Q-CR=CH_2$ (a)。

ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

R:水素原子または炭素数1～12の1価飽和炭化水素基。

Q:式$-CF_2C(CF_3)(OX)(CH_2)_m-$で表される基、式$-CH_2CH((CH_2)_pC(CF_3)_2(OX))(CH_2)_n-$で表される基、式$-CH_2CH((CH_2)_p(C(O)OY))(CH_2)_n-$で表される基、式$-CF_2CH((CH_2)_p(C(O)OY))(CH_2)_n-$で表される基または式$-CF_2C(C(O)OY)_2(CH_2)_n-$で表される基。

m、nおよびp:それぞれ独立に、0、1または2。

X:水素原子、または、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基(ただし、該1価炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよく、また、該1価炭化水素基中の炭素原子にはヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～20の基が結合していてもよい。)。

Y:水素原子、または、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基(ただし、該1価炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよく、また、該1価炭化水素基中の炭素原子にはヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～20の基が結合していてもよい。)。

[0009] [2] 重合体(B)に対して重合体(A)を0．1～30質量%含む[1]に記載の液浸露光用レジスト組成物。

[3] Xが、水素原子、または、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の基(ただし、該炭素数1～20の基中の炭素原子－炭素原子間には式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよい。)である[1]または[2]に記載の液浸露光用レジスト組成物。

［4］ Yが、水素原子またはフッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20のアルキル基（ただし、該アルキル基中の炭素原子－炭素原子間には式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよく、また、該アルキル基中の炭素原子にはヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～20の基が結合していてもよい。）である［1］～［3］のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

［0010］ ［5］ 式(a)で表される化合物が、下式(a1)、下式(a2)、下式(a3)、下式(a4)または下式(a5)で表される化合物である［1］～［4］のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

$CF_2=CF-CF_2C(CF_3)(OX^1)CH_2-CH=CH_2$ (a1)、

$CF_2=CF-CH_2CH(C(CF_3)_2(OX^1))CH_2-CH=CH_2$ (a2)、

$CF_2=CF-CH_2CH(C(O)OY^1)CH_2-CH=CH_2$ (a3)、

$CF_2=CF-CF_2CH(C(O)OY^1)CH_2-CH=CH_2$ (a4)、

$CF_2=CF-CF_2C(C(O)OY^1)_2CH_2-CH=CH_2$ (a5)。

ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

X^1：水素原子、式$-CH_2OZ^1$で表される基（ただし、Z^1は炭素数1～20の1価飽和炭化水素基を示す。）または式$-OC(O)OZ^2$で表される基（ただし、Z^2は炭素数1～20の1価飽和炭化水素基を示す。）。

Y^1：水素原子または炭素数1～20の1価飽和炭化水素基。

［0011］ ［6］ 重合体(A)の重量平均分子量が、1000～30000である［1］～［5］のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

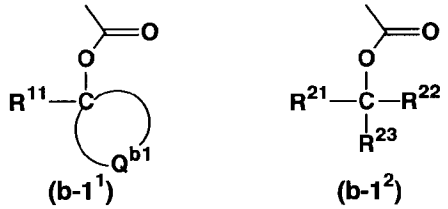
［7］ 重合体(B)の重量平均分子量が、1000～100000である［1］～［6］のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

［8］ 重合体(B)が、フッ素原子を含まない重合体であるか、フッ素含量が重合体(A)より低い重合体である［1］～［7］のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

［9］ 重合体(B)が、下式($b-1^1$)または下式($b-1^2$)で表される基を有する重合

性化合物の重合により形成された繰り返し単位を含む重合体である[1]～[8]のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[0012] [化2]



[0013] ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

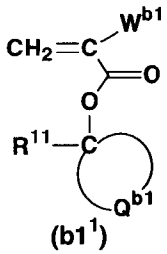
R^{11}:炭素原子－炭素原子間に式－O－で表される基が挿入されていてもよい炭素数1～6のアルキル基。

Q^{b1}:式中の炭素原子と共同して環系炭化水素基を形成する炭素数4～20の2価の基。また、Q^{b1}中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されていてもよく、また、Q^{b1}中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

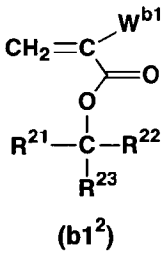
R^{21}、R^{22}およびR^{23}:それぞれ独立に、炭素数1～20の炭化水素基。前記炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されていてもよい。また、前記炭化水素基中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

[10] 重合体(B)が、下式($b1^1$)または下式($b1^2$)で表される化合物の重合により形成された繰り返し単位を含む重合体である[1]～[9]のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[0014] [化3]



$(b1^1)$



$(b1^2)$

[0015] ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

W^{b1}:水素原子、フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3の含フッ素アルキル基。

R^{11}:炭素原子－炭素原子間に式－O－で表される基が挿入されていてもよい炭素数1～6のアルキル基。

Q^{b1}:式中の炭素原子と共同して環系炭化水素基を形成する炭素数4～20の2価の基。また、Q^{b1}中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されていてもよく、また、Q^{b1}中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

R^{21}、R^{22}およびR^{23}:それぞれ独立に、炭素数1～20の炭化水素基。前記炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されていてもよい。また、前記炭化水素基中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

[0016] [11] 光酸発生剤を含む[1]～[10]のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[12] 有機溶媒を含む[1]～[11]のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、レジスト特性(短波長光に対する透明性、エッチング耐性等。)に

優れ、動的撥水性に特に優れた感光性レジストが提供される。前記感光性レジストを液浸露光用レジスト組成物として用いることにより、マスクのパターン像を高解像度に転写可能な液浸リソグラフィー法を安定的に実施できる。

発明を実施するための最良の形態

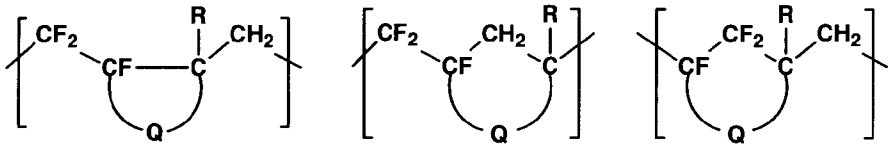
[0018] 本明細書において、式(a)で表される化合物を化合物(a)と、式－$CF_2C(CF_3)(OX)(CH_2)_m$－で表される基を－$CF_2C(CF_3)(OX)(CH_2)_m$－と、記す。他の式で表される化合物も同様に記す。また、基中の記号は特に記載しない限り前記と同義である

本発明の液浸露光用レジスト組成物(以下、液浸レジストともいう。)は、下記化合物(a)の環化重合により形成された繰り返し単位(以下、単位(a)ともいう。)を含む重合体であって、単位(a)を全繰り返し単位に対して10モル%以上含む重合体(A)を含む。

$CF_2=CF-Q-CR=CH_2$ (a)。

本発明における重合体(A)は、撥水性に優れ、動的撥水性に特に優れている。その理由は必ずしも明確ではないが、重合体(A)は、化合物(a)の環化重合により形成される下式で表されるいずれかの繰り返し単位を含む重合体であり、主鎖にかさ高い含フッ素環構造を有する重合体であるためと考えられる。

[0019] [化4]



[0020] したがって、重合体(A)を含む本発明の液浸レジストは、高撥水性で水に浸入されにくく、かつ動的撥水性に特に優れた水によく滑る感光性レジストとなると考えられる。

化合物(a)におけるRは、水素原子が好ましい。

化合物(a)におけるmおよびnは、それぞれ独立に、0または1が好ましく、1が特に好ましい。

化合物(a)におけるpは、0または1が好ましく、0が特に好ましい。

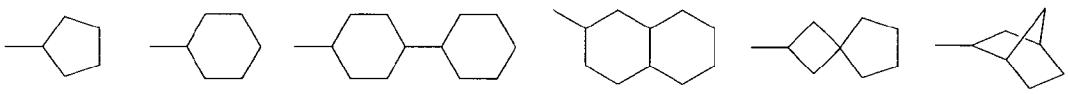
化合物(a)のQにおけるXおよびYがそれぞれ1価炭化水素基である場合、XおよびYは、脂肪族の基であってもよく、芳香族の基であってもよく、脂肪族の基が好ましい。脂肪族の基は、飽和脂肪族の基が好ましい。

[0021] また、XおよびYは、それぞれ、非環系の基であってもよく、環系の基であってもよい。環系の基は、単環系の基であってもよく、多環系の基であってもよい。多環系の基は、縮合多環系の基であってもよく、橋かけ環系の基であってもよい。XおよびYの炭素数は、それぞれ、1～10が好ましい。

非環系の基の具体例としては、$-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-CH_2OCH_3$、$-CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2OCH_2CH_3$、$-C(CH_3)_3$等が挙げられる。

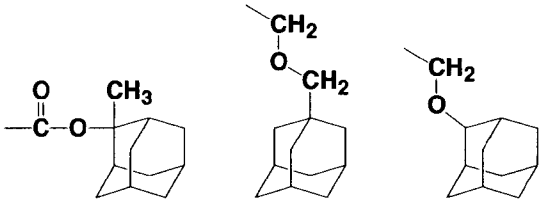
環系の基の具体例としては、下式で表される環系アルキル基、該環系アルキル基中の炭素原子－炭素原子間に式－O－で表される基が挿入された基が挙げられる。

[0022] [化5]



[0023] 化合物(a)のQにおけるXは、水素原子、または、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基(ただし、該1価飽和炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には－O－、－C(O)－または－C(O)O－が挿入されていてもよい。また、該1価炭化水素基中の炭素原子にはヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～20の基が結合していてもよい。)が好ましい。化合物(a)のQにおけるXは、水素原子、または、アルキル基、アルコキシアルコキシ基およびアルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基がより好ましく、水素原子、$-C(CH_3)_3$、$-CH_2OZ^1$または$-C(O)OZ^2$が特に好ましく、水素原子、$-C(CH_3)_3$、$-CH_2OCH_3$、$-CH_2OCH_2CH_3$、$-CH_2OC(CH_3)_3$、$-C(O)OC(CH_3)_3$、または下式で表される基が最も好ましい。

[0024] [化6]



[0025] 化合物(a)のQにおけるYは、水素原子、または、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基(ただし、該1価炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には－O－、－C(O)－または－C(O)O－が挿入されていてもよい。また、該1価炭化水素基中の炭素原子にはヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～20の基が結合していてもよい。)が好ましく、水素原子または炭素数1～20のアルキル基がより好ましく、$-CH_3$、$-CH_2CH_3$または$-C(CH_3)_3$が特に好ましい。

[0026] 本発明における化合物(a)は、下記化合物(a1)、(a2)、(a3)、(a4)または(a5)が好ましく、下記化合物($a1^H$)、($a1^X$)、($a2^H$)、($a2^X$)、($a3^H$)、($a3^X$)、($a4^H$)、($a4^X$)、($a5^H$)または($a5^X$)が特に好ましい。

$CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OX^1)CH_2CH=CH_2$(a1)、

$CF_2=CFCH_2CH(C(CF_3)_2(OX^1))CH_2CH=CH_2$(a2)、

$CF_2=CFCH_2CH(C(O)OY^1)CH_2CH=CH_2$(a3)、

$CF_2=CFCF_2CH(C(O)OY^1)CH_2CH=CH_2$ (a4)、

$CF_2=CFCF_2C(C(O)OY^1)_2CH_2CH=CH_2$ (a5)、

$CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OH)CH_2CH=CH_2$($a1^H$)、

$CF_2=CFCH_2CH(C(CF_3)_2(OH))CH_2CH=CH_2$($a2^H$)、

$CF_2=CFCH_2CH(C(O)OH)CH_2CH=CH_2$($a3^H$)、

$CF_2=CFCF_2CH(C(O)OH)CH_2CH=CH_2$ ($a4^H$)、

$CF_2=CFCF_2C(C(O)OH)_2CH_2CH=CH_2$ ($a5^H$)、

$CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OX^{11})CH_2CH=CH_2$($a1^X$)、

$CF_2=CFCH_2CH(C(CF_3)_2(OX^{11}))CH_2CH=CH_2$($a2^X$)、

$CF_2=CFCH_2CH(C(O)OY^{11})CH_2CH=CH_2$($a3^X$)、

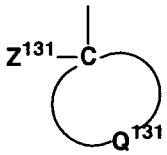
$CF_2=CFCF_2CH(C(O)OY^{11})CH_2CH=CH_2$ ($a4^X$)、

$CF_2=CFCF_2C(C(O)OY^{11})_2CH_2CH=CH_2$ ($a5^X$)。

ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

X^{11}およびY^{11}は、$-C(Z^{111})_3$、$-CH_2OZ^{121}$、または下式で表される基。

[0027] [化7]



[0028] Z^{111}、Z^{121}およびZ^{131}:それぞれ独立に、水素原子、または炭素数1～20の1価飽和炭化水素基。

Q^{131}:式中の炭素原子と共同して、2価の環式炭化水素基を形成する炭素数3～20の基。

ただし、1価飽和炭化水素基である場合のZ^{111}、Z^{121}およびZ^{131}、並びにQ^{131}中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基、または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよい。また、Z^{111}、Z^{121}、Z^{131}、およびQ^{131}中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、またはカルボキシ基が結合していてもよい。

[0029] 化合物(a)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

$CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OH)CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OCH_2CH_3)\ CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OCH_2OCH_3)\ CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OC(O)OC(CH_3)_3)CH_2-CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(C(CF_3)_2(OH))CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(C(CF_3)_2(OCH_2CH_3))CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(C(CF_3)_2(OCH_2OCH_3))CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(C(CF_3)_2(OC(O)OC(CH_3)_3)CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(CH_2C(CF_3)_2(OH))CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(CH_2C(CF_3)_2(OCH_2CH_3))CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(CH_2C(CF_3)_2(OCH_2OCH_3))CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(CH_2C(CF_3)_2(OC(O)OH)CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(CH_2C(CF_3)_2(OC(O)OC(CH_3)_3)CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(C(O)OH)CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCH_2CH(C(O)OC(CH_3)_3)CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCF_2CH(C(O)OH)CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCF_2C(C(O)OH)_2CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCF_2CH(C(O)OC(CH_3)_3)CH_2CH=CH_2$、

$CF_2=CFCF_2C(C(O)OC(CH_3)_3)_2CH_2CH=CH_2$。

[0030] 化合物(a4)と化合物(a5)は新規化合物である。

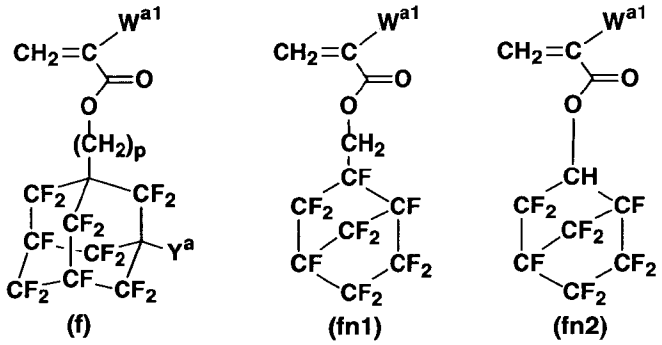
化合物(a5)は、$CH_2(C(O)OY)_2$と$CH_2=CHCH_2Br$を反応させて$CH(C(O)OY)_2(CH_2CH=CH_2)$を得て、つぎに該化合物と$CF_2=CFCF_2OSO_2F$を反応させることにより製造するのが好ましい。また、化合物(a4)は、化合物(a5)を加熱して脱炭酸反応させて製造するのが好ましい。

本発明における重合体(A)は、単位(a)を10モル%以上含む。重合体(A)は、単位(a)のみからなる重合体であってもよく、単位(a)と単位(a)以外の繰り返し単位(以下、他の単位ともいう。)とを含む重合体であってもよい。また、重合体(A)における単位(a)は、1種のみからなっていてもよく、2種以上からなっていてもよい。

[0031] いずれにしても重合体(A)は、全繰り返し単位に対して、単位(a)を、10モル%以上含み、50モル%以上含むのが好ましい。重合体(A)が他の単位を含む場合、重合体(A)は、他の単位を全繰り返し単位に対して、90モル%以下含むのが好ましく、50モル%以下含むのが特に好ましい。

[0032] 重合体(A)が他の単位を含む場合、他の単位は、特に限定されず、後述の、化合物($b1^1$)、($b1^2$)、($b1^3$)、($b1^4$)、($b1^5$)、($b1^6$)、($b1^7$)、($b1^8$)、(b2)または(b3)の重合により形成された繰り返し単位、および、下記化合物(f)、(fn1)または(fn2)の重合により形成された繰り返し単位からなる群から選ばれる繰り返し単位が好ましい。

[0033] [化8]



[0034] ただし、式中の記号は下記の意味を示す(以下同様。)。

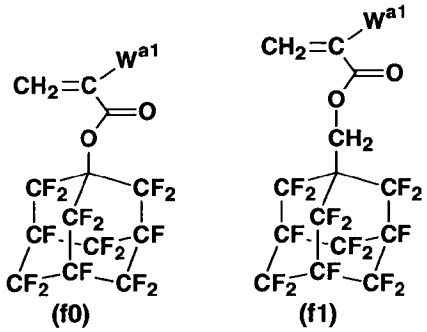
W^{a1}:水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基。

p:0または1。

Y^{a}:pが0である場合はフッ素原子またはヒドロキシ基であり、pが1である場合はフッ素原子またはヒドロキシメチル基である。

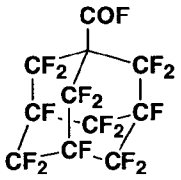
化合物(f)は、下記化合物(f0)または(f1)が好ましい。

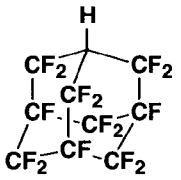
[0035] [化9]

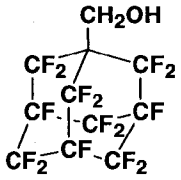


[0036] 化合物(f1)は新規化合物である。化合物(f1)は、下記化合物(f14)と水を反応させて下記化合物(f13)を得て、つぎに化合物(f13)とH－CHOを反応させて下記化合物(f12)を得て、つぎに化合物(f12)と式$CH_2=CW^{a1}COCl$で表される化合物を反応させることにより製造できる。

[0037] [化10]

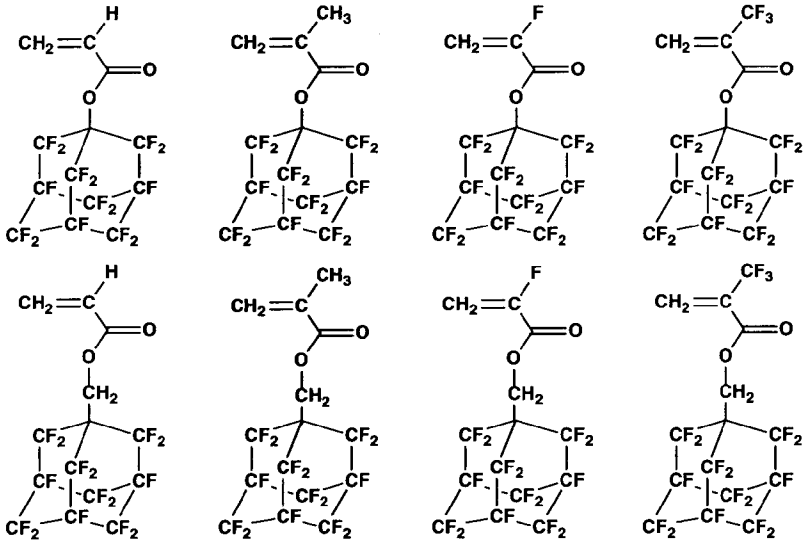

(f14)


(f13)


(f12)

化合物(f)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[0038] [化11]



[0039] 本発明における重合体(A)の重量平均分子量は、1000～30000が好ましく、1000～10000が特に好ましい。

本発明における重合体(A)の好ましい態様としては、化合物(a^{1H})、(a^{2H})、(a^{3H})、(a^{4H})または(a^{5H})の環化重合により形成された繰り返し単位(以下、単位(a^{H})という。)と、化合物(a^{1X})、(a^{2X})、(a^{3X})、(a^{4X})または(a^{5X})の環化重合により形成された繰り返し単位(以下、単位(a^{X})という。)とからなる重合体(以下、重合体(A^{HX})ともいう。)、単位(a^{X})のみからなる重合体(以下、重合体(A^{X})ともいう。)、および、単位(a^{H})または単位(a^{X})と化合物(f)の重合により形成された繰り返し単位とからなる重合体(以下、重合体(A^{T})ともいう。)からなる群から選ばれる重合体であって、重量平均分子量が1000～30000の重合体が挙げられる。

[0040] 重合体(A^{HX})は、全繰り返し単位に対して、単位(a^{X})を5～70モル%含むのが好ましく、20～50モル%含むのが特に好ましい。また重合体(A^{HX})は、全繰り返し単位

に対して、単位(a^H)を30～95モル%含むのが好ましく、50～80モル%含むのが特に好ましい。

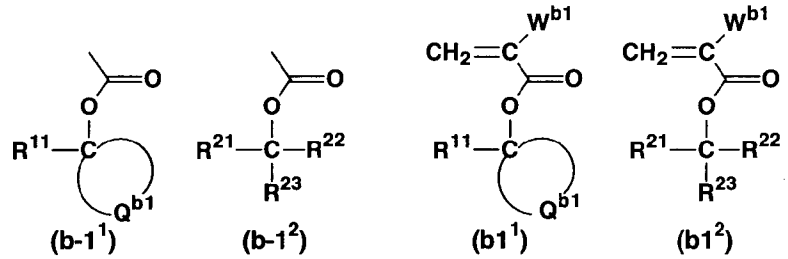
重合体(A^T)は、全繰り返し単位に対して、単位(a^H)または単位(a^X)を50～99モル%含むのが好ましく、80～95モル%含むのが特に好ましい。また重合体(A^T)は、全繰り返し単位に対して、単位(f)を1～50モル%含むのが好ましく、5～95モル%含むのが特に好ましい。

[0041] 本発明の液浸レジストは、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体(B)を含む。

重合体(B)は、フッ素原子を含まない重合体であるか、重合体(A)よりフッ素含量が少ない重合体であるのが好ましい。この場合、重合体(A)による本発明の液浸レジストの撥水性能の向上が顕著である。

重合体(B)は、特に限定されず、下式($b-1^1$)または下式($b-1^2$)で表される基を有する重合性化合物の重合により形成された繰り返し単位を含む重合体が好ましい。重合体(B)は、下記化合物($b1^1$)の重合により形成された繰り返し単位(以下、単位($b1^1$)ともいう。)または下記化合物($b1^2$)の重合により形成された繰り返し単位(以下、単位($b1^2$)ともいう。)を含む重合体が好ましい。

[0042] [化12]



[0043] この場合の重合体(B)は、重合体(B)の単位中のカルボキシレート部分が酸の作用により開裂してカルボキシ基を形成するため、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大すると考えられる。さらに、環基を有する単位を含む重合体(B)はドライエッチング耐性に優れている。

W^{b1}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基が好ましく、水素原子またはメチル基が特に好ましい。

R^{11}は、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基がより好ましく、メチル基またはエチル基が特に好ましい。

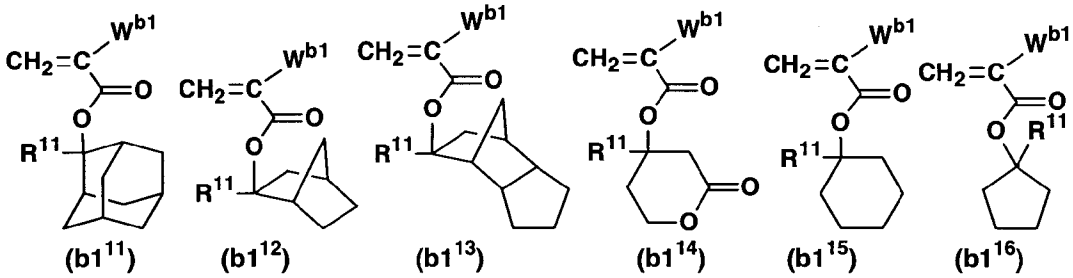
Q^{b1}と式中の炭素原子により形成される環は、単環系炭化水素基であってもよく、多環系炭化水素基であってもよく、多環系炭化水素基が好ましく、橋かけ環炭化水素基が特に好ましい。これらの環基は、脂肪族の基が好ましく、飽和脂肪族の基が特に好ましい。

[0044] Q^{b1}中の炭素原子－炭素原子間に、－O－、－C(O)O－または－C(O)－が挿入されている場合には、－C(O)O－または－C(O)－が挿入されているのが好ましい。

Q^{b1}中の炭素原子に、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアシルオキシ基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合している場合には、ヒドロキシ基または式$-OCH_2OR^{b1}$で表される基(ただし、R^{b1}は炭素数1～9のアルキル基を示す。)が結合しているのが好ましく、ヒドロキシ基、$-OCH_2OCH_2CH_3$、$-OCH_2OCH_3$または$-OCH_2OC(CH_3)_3$が結合しているのが特に好ましい。

化合物($b1^1$)は、下記化合物($b1^{11}$)、($b1^{12}$)、($b1^{13}$)、($b1^{14}$)、($b1^{15}$)または($b1^{16}$)が好ましく、ドライエッチング耐性の観点から、化合物($b1^{11}$)が特に好ましい。

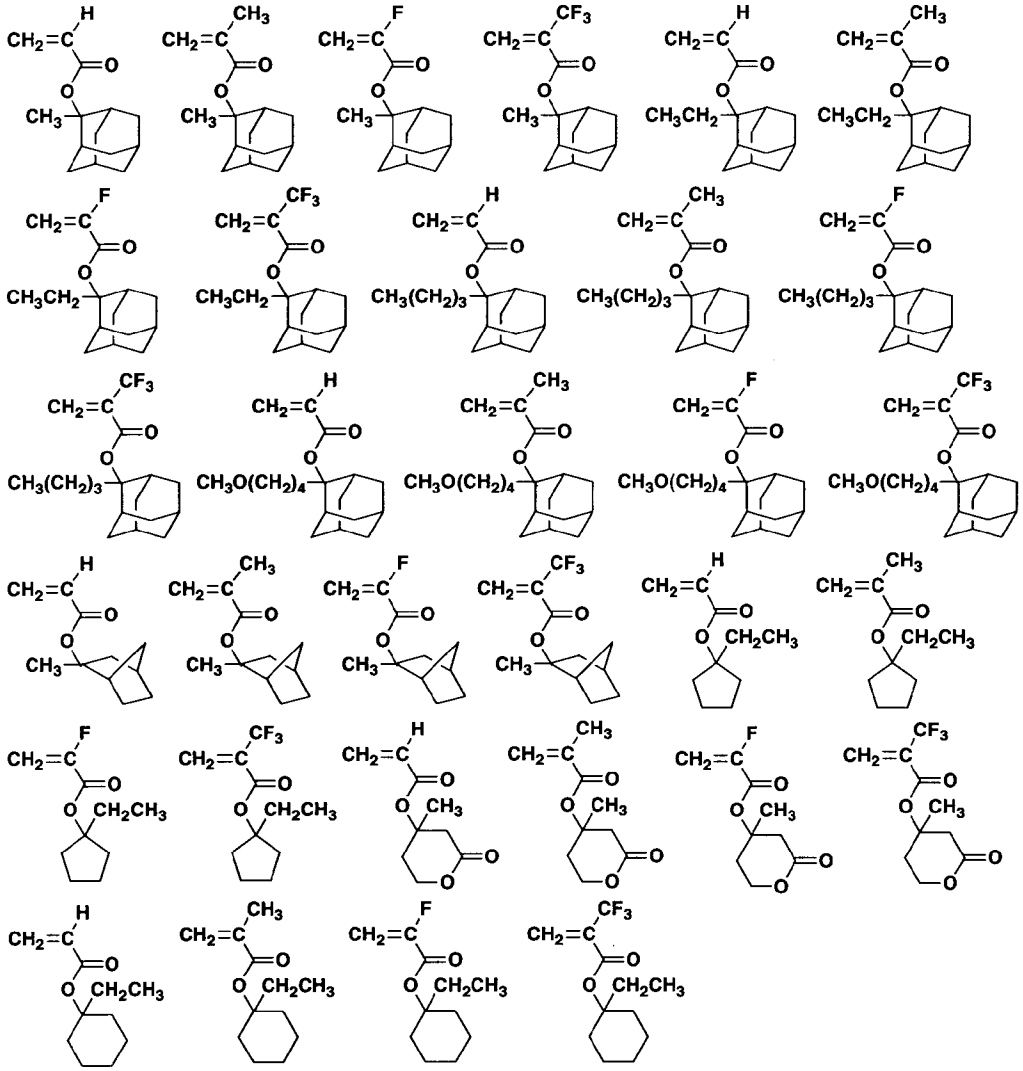
[0045] [化13]



($b1^{11}$) ($b1^{12}$) ($b1^{13}$) ($b1^{14}$) ($b1^{15}$) ($b1^{16}$)

化合物($b1^1$)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

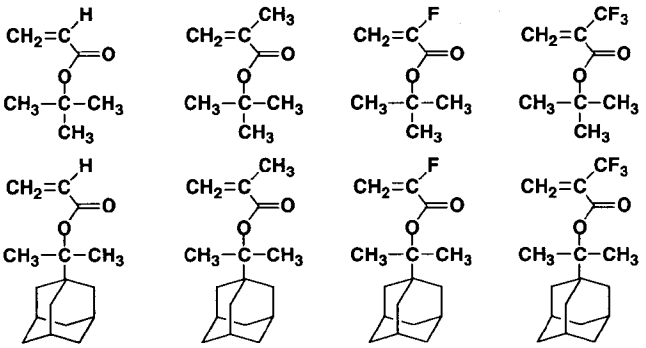
[0046] [化14]



[0047] 化合物(b1^2)におけるR^{21}、R^{22}およびR^{23}は、それぞれ独立に、炭素数1～20の飽和炭化水素基が特に好ましい。R^{21}、R^{22}およびR^{23}の好ましい態様としては、R^{21}、R^{22}およびR^{23}が、いずれも、炭素数1～3のアルキル基(メチル基が好ましい。)である態様、R^{21}およびR^{22}が炭素数1～3のアルキル基(メチル基が好ましい。)であり、かつR^{23}がアダマンチル基である態様が挙げられる。

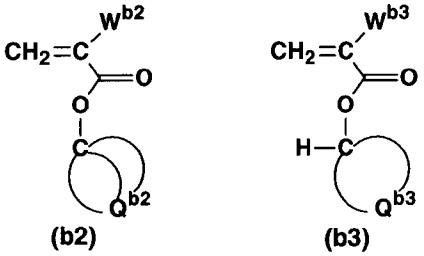
化合物(b1^2)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[0048] [化15]



[0049] 重合体(B)は、単位($b1^1$)または単位($b1^2$)以外の単位をさらに含んでいてもよい。前記単位は、下記化合物(b2)の重合により形成された繰り返し単位(以下、単に単位(b2)ともいう。)、または、下記化合物(b3)の重合により形成された繰り返し単位(以下、単に単位(b3)ともいう。)が好ましい。

[0050] [化16]



[0051] ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

W^{b2}およびW^{b3}:それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3の含フッ素アルキル基。

Q^{b2}:式中の炭素原子と共同して橋かけ環炭化水素基を形成する炭素数5～20の3価の基。Q^{b2}中の炭素原子－炭素原子間には、－O－、－C(O)O－または－C(O)－が挿入されていてもよく、また、Q^{b2}中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

Q^{b3}:式中の炭素原子と共同して環系炭化水素基を形成する炭素数4～20の2価の基。Q^{b3}中の炭素原子－炭素原子間には、－O－、－C(O)O－または－C(O)－が挿入されていてもよく、また、Q^{b3}中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カ

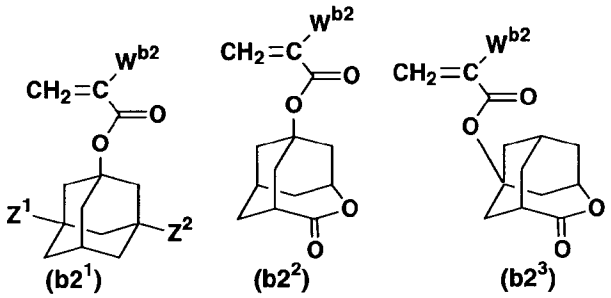
ルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

それぞれの化合物におけるW^{b2}およびW^{b3}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基が好ましく、水素原子またはメチル基が特に好ましい。

[0052] 化合物(b2)におけるQ^{b2}中の炭素原子には、他の重合性化合物との共重合性、本発明の液浸レジストが塗布される基板との密着性等の観点から、ヒドロキシ基または式$-OCH_2OR^{b2}$で表される基(ただし、R^{b2}は炭素数1～9のアルキル基を示す。)が結合しているのが好ましく、ヒドロキシ基、$-CH_2OCH_2CH_3$、$-CH_2OCH_3$または$-CH_2OC(CH_3)_3$が結合しているのが特に好ましい。また、本発明の液浸レジストの露光処理後の現像性の観点からは、化合物(b2)におけるQ^{b2}中の炭素原子－炭素原子間には、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されているのが好ましい。

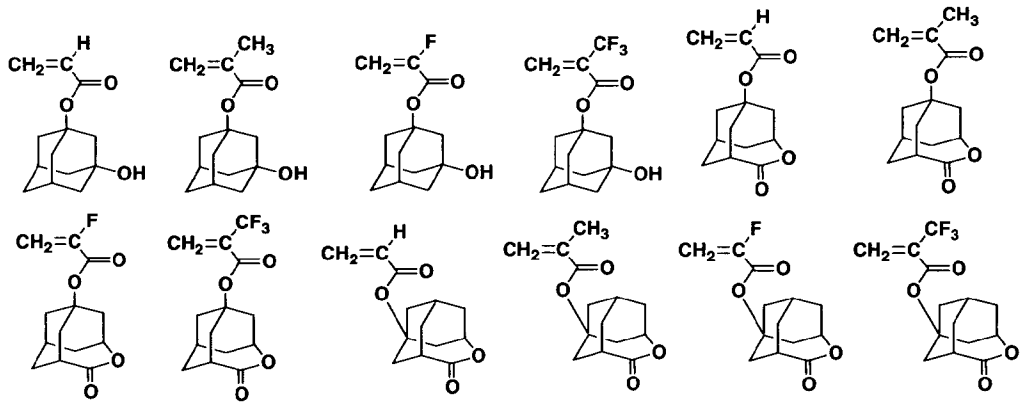
[0053] 化合物(b2)は、下記化合物($b2^1$)(ただし、2個のZ^2はそれぞれ独立に水素原子またはヒドロキシ基を示す。)、($b2^2$)、または($b2^3$)または($b2^4$)が好ましく、他の重合性化合物との共重合性、本発明の液浸レジストが塗布される基板との密着性等の観点からは化合物($b2^1$)が特に好ましく、本発明の液浸レジストの露光処理後の現像性の観点からは化合物($b2^2$)または($b2^3$)が特に好ましい。

[0054] [化17]



化合物(b2)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

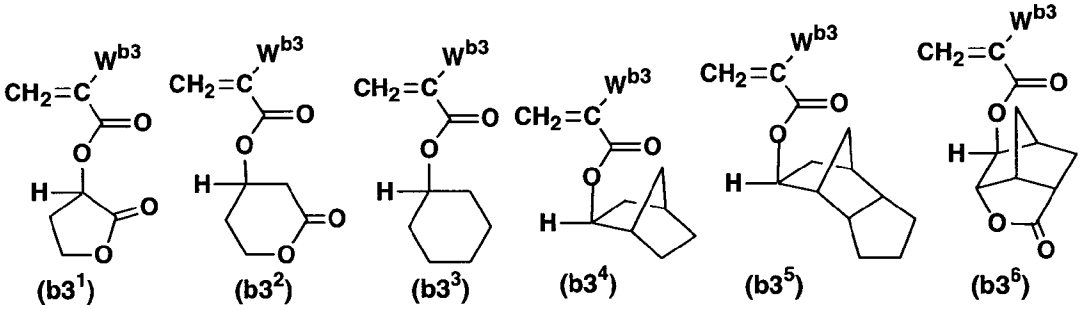
[0055] [化18]



[0056] 化合物(b3)におけるQ^{b3}中の炭素原子－炭素原子間には、本発明の液浸レジストの露光処理後の現像性の観点から、－C(O)O－または－C(O)－が挿入されているのが好ましい。またQ^{b3}は、脂肪族の基が好ましく、飽和脂肪族の基が特に好ましい。

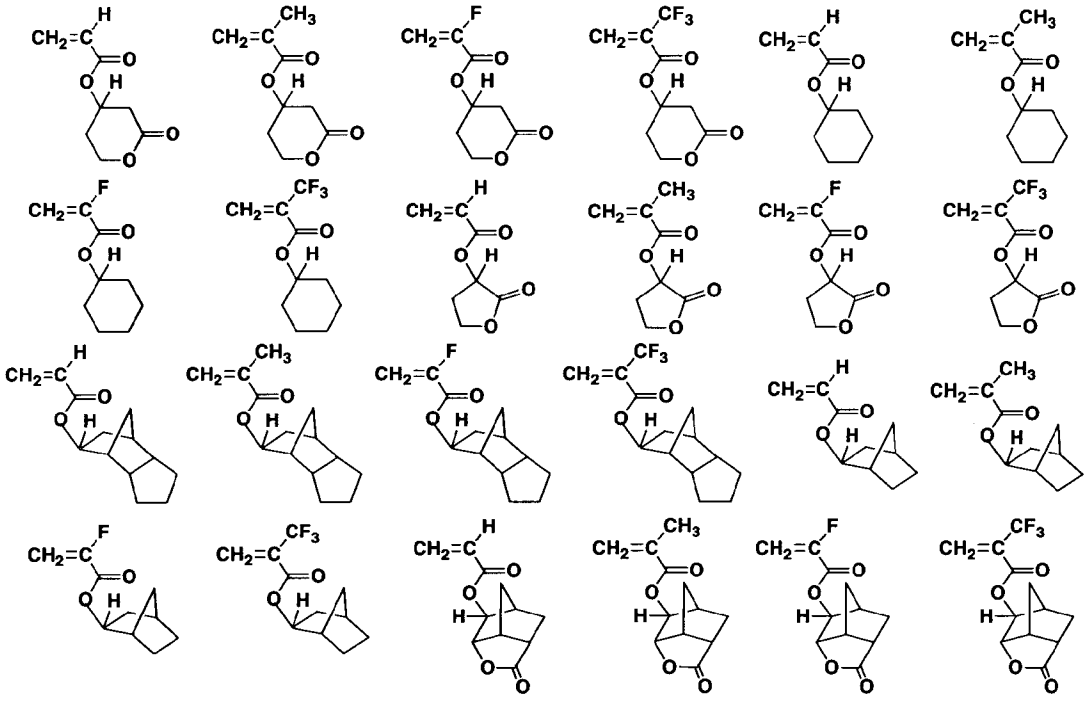
化合物(b3)は、下記化合物($b3^1$)、($b3^2$)、($b3^3$)、($b3^4$)、($b3^5$)または($b3^6$)が好ましく、本発明の液浸レジストの露光処理後の現像性の観点から、化合物($b3^1$)、($b3^2$)または($b3^6$)が特に好ましい。

[0057] [化19]



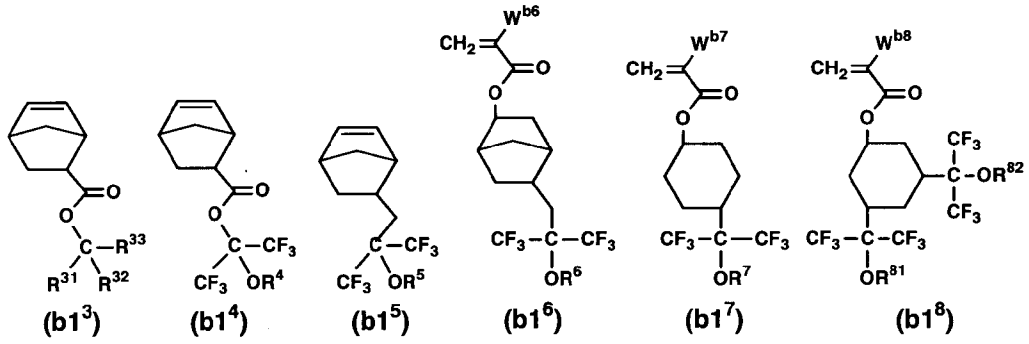
化合物(b3)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[0058] [化20]



その他の重合体(B)としては、下記化合物($b1^3$)、($b1^4$)、($b1^5$)、($b1^6$)、($b1^7$)および($b1^8$)からなる群から選ばれる化合物(b')の重合により形成された繰り返し単位を含む重合体(以下、重合体(B')ともいう。)が挙げられる。

[0059] [化21]



[0060] ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

R^{31}:炭素原子－炭素原子間に－O－が挿入されていてもよい炭素数1～6のアルキル基(メチル基が好ましい。)。

R^{32}およびR^{33}:それぞれ独立に、炭素原子－炭素原子間に－O－が挿入されていてもよい炭素数1～20のアルキル基(メチル基が好ましい。)、または、式中の炭素原

子と共同して環系炭化水素基を形成する炭素数4～20の2価の基。

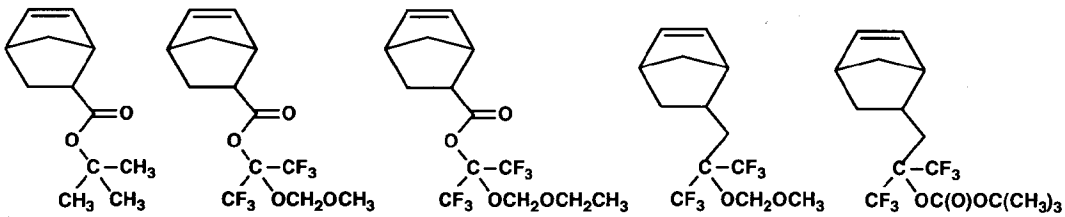
[0061] また、R^{31}、R^{32}およびR^{33}中の炭素原子－炭素原子間には、それぞれ、－O－、－C(O)O－または－C(O)－が挿入されていてもよい。また、R^{31}、R^{32}およびR^{33}中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

[0062] R^4、R^5、R^6、R^7、R^{81}およびR^{82}:それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基。また、前記炭素数1～10の基中の炭素原子－炭素原子間には、－O－、－C(O)O－または－C(O)－が挿入されていてもよい。

前記炭素数1～10の基は、$-CH_2OR^{bx}$(ただし、R^{bx}は炭素数1～9のアルキル基を示す。)が好ましく、$-CH_2OCH_2CH_3$、$-CH_2OCH_3$または$-CH_2OC(CH_3)_3$が特に好ましい。

化合物(b')の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

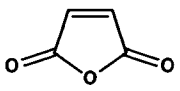
[0063] [化22]



[0064] 重合体(B')は、重合体(B')のカルボキシレート部分または式$-C(CF_3)_2OR$で表される部分が酸の作用により開裂して$-C(CF_3)_2OH$基を形成するため、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大すると考えられる。さらに、単位($b1^1$)または環基を有する単位($b1^2$)を含む重合体(B)はドライエッチング耐性に優れている。

重合体(B')の具体例としては、化合物(b')の重合により形成された繰り返し単位と下記化合物の重合により形成された繰り返し単位を含む重合体等が挙げられる。

[0065] [化23]



[0066] 本発明における重合体(B)の重量平均分子量は、1000～100000が好ましく、5000～50000が特に好ましい。

本発明における重合体(B)の重量平均分子量は、1000～100000が好ましく、5000～50000が特に好ましい。

本発明における重合体(B)の好ましい態様としては、単位(b1)と、単位(b2)と、単位(b3)とを含む重合体であって、全繰り返し単位に対して、単位(b1)を20～50モル%、単位(b2)を30～50モル%、および単位(b3)を20～30モル%含む、重量平均分子量が1000～50000の重合体が挙げられる。

[0067] 本発明の液浸レジストは、重合体(A)と重合体(B)を含み、かつ重合体(B)に対して重合体(A)を0．1～30質量%含むのが好ましい。より好ましくは、重合体(B)に対して重合体(A)を1～10質量%含む。この場合、重合体(A)と重合体(B)が相溶しやすく、液浸レジストの造膜性が優れるという効果がある。

本発明の液浸レジストは、重合体(A)と重合体(B)以外の成分(以下、他の成分ともいう。)を含んでいてもよい。

本発明の液浸レジストは、通常は、感光性の化学増幅型レジストとして用いられるため光酸発生剤を含むのが好ましい。本発明の液浸レジストは、重合体(B)に対して光酸発生剤を1～10質量%含むのが好ましい。また、光酸発生剤は、1種を用いてもよく、2種以上を用いていてもよい。

[0068] 光酸発生剤は、活性光線の照射により酸を発生する基を有する化合物であれば特に限定されない(ただし、活性光線とは放射線を包含する広い概念を意味する。)。前記化合物は、非重合体状の化合物であっても、重合体状の化合物であってもよい。

光酸発生剤としては、オニウム塩類、ハロゲン含有化合物類、ジアゾケトン類、スルホン化合物類、スルホン酸化合物類、ジアゾジスルホン類、ジアゾケトスルホン類、イミノスルホネート類、ジスルホン類等が挙げられる。

[0069] オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4－tert－ブチルフェニル

)ヨードニウムトリフレート、ビス(4－tert－ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムノナネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、1－(ナフチルアセトメチル)チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル(2－オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル(2－オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(4－ヒドロキシナフチル)スルホニウムトシレート、ジメチル(4－ヒドロキシナフチル)スルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジメチル(4－ヒドロキシナフチル)スルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4－ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、(4－メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(t－ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

[0070] その他の光酸発生剤の具体例としては、フェニル－ビス(トリクロロメチル)－s－トリアジン、メトキシフェニル－ビス(トリクロロメチル)－s－トリアジン、ナフチル－ビス(トリクロロメチル)－s－トリアジン、1，1－ビス(4－クロロフェニル)－2，2，2－トリクロロエタン、4－トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ベンゾイントシレート、1，8－ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等が挙げられる。

[0071] 本発明の液浸レジストは、通常は、基板(シリコンウェハ等。)上に塗布されて製膜されて用いられるため製膜性の観点から液状であるのが好ましい。本発明の液浸レジストは有機溶媒を含むのが好ましい(なお、本明細書においては、光酸発生剤と有機溶媒を含む本発明の液浸レジストを、レジスト形成組成物と記載することもある。)。

[0072] 有機溶媒は、重合体(A)および重合体(B)に対する相溶性の高い溶媒であれば、特に限定されない。有機溶媒は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

有機溶媒の具体例としては、含フッ素化合物からなる含フッ素有機溶媒、フッ素原子を含まない化合物からなる有機溶媒が挙げられる。

前記含フッ素化合物の具体例としては、CCl_2FCH_3、$CF_3CF_2CHCl_2$、$CClF_2CF_2CHClF$等のハイドロクロロフルオロカーボン類;$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$、$CF_3(CF_2)_5H$、$CF_3(CF_2)_3C_2H_5$、$CF_3(CF_2)_5C_2H_5$、$CF_3(CF_2)_7C_2H_5$等のハイドロフルオロカーボン類;1,3－ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン等のハイドロフルオロベンゼン類;ハイドロフルオロケトン類;$CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$、$(CF_3)_2CF－CF(CF_3)CF_2OCH_3$、$CF_3CH_2OCF_2CHF_2$等のハイドロフルオロエーテル類;$CHF_2CF_2CH_2OH$等のハイドロフルオロアルコール類が挙げられる。

[0073] 前記フッ素原子を含まない化合物の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2－ヘプタノン、N－メチルピロリドン、γ－ブチロラクトン等のケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、3－メトキシプロピオン酸メチル、3－エトキシプロピオン酸エチル、β－メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸2－エトキシエチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノまたはジアルキルエーテル類、N,N－ジメチルホルムアミド、N,N－ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

[0074] 本発明の液浸レジストは、重合体(A)と重合体(B)の総量に対して、有機溶媒を100重量%～10000質量%含むのが好ましい。

本発明の液浸レジストの製造方法は、特に限定されず、重合体(A)と、重合体(B)を有機溶媒に溶解させて得られた溶液(以下、樹脂溶液(B)ともいう。)とを混合する方法が挙げられる。樹脂溶液(B)は、重合体(B)を0.1～20質量%含むのが好ましい。

本発明の液浸レジストは液浸リソグラフィー法に用いられる。液浸リソグラフィー法は、特に限定されず、本発明の液浸レジストを基板(シリコンウェハ等。)上に塗布して基板上にレジスト膜を形成する工程、液浸露光工程、現像工程、エッチング工程およびレジスト膜剥離工程を順に行う液浸リソグラフィー法が挙げられる。

[0075] 露光光源としては、g線(波長436nm)、i線(波長365nm)、KrFエキシマレーザー光(波長248nm)、ArFエキシマレーザー光(波長193nm)、F_2エキシマレーザー光(波長157nm)が挙げられる。本発明の液浸レジストは、露光光源がArFエキシマレーザー光またはF_2エキシマレーザー光である液浸露光工程に用いられるのが好ましく、露光光源がArFエキシマレーザー光である液浸露光工程に用いられるのが特に好ましい。

[0076] 液浸露光工程としては、露光光源の光をマスクに照射して得られたマスクのパターン像を、レジスト膜上を相対的に移動する投影レンズを介し、投影レンズとレジスト膜間を液状媒体で満たしながら、基板上のレジスト膜の所望の位置に投影する工程が挙げられる。液状媒体は、水性液状媒体であってもよく油性液状媒体(デカリン等。)であってもよく、水を主成分とする液状媒体が好ましく、超純水が特に好ましい。

[0077] 現像工程としては、レジスト膜の露光部分をアルカリ溶液により除去する工程が挙げられる。アルカリ溶液としては、特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドおよびトリエチルアミンからなる群から選ばれるアルカリ化合物を含むアルカリ水溶液が挙げられる。

[0078] さらに、本発明における液浸リソグラフィー法においては、レジスト膜中の添加物の水への溶出を抑制する観点から、レジスト膜の最表面にレジスト保護膜を形成してもよい。

実施例

[0079] 本発明を、実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるものでないことはもちろんである。

実施例においては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法をGPC法と、重量平均分子量をMwと、数平均分子量をMnと、ジクロロペンタフルオロプロパンをR225と、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートをIPPと、テトラヒドロフランをTHFと、プロピ

レングリコールメチルエーテルアセテートをPGMEAと、記す。

[0080] 化合物(a)として、下記化合物($a1^H$)、($a2^H$)、($a1^{X1}$)、($a2^{X1}$)または($a3^{X1}$)を用いた。

$CF_2=CF_2CF_2C(CF_3)(OH)CH_2CH=CH_2$ ($a1^H$)、

$CF_2=CF_2CH_2CH(C(CF_3)_2(OH))CH_2CH=CH_2$ ($a2^H$)、

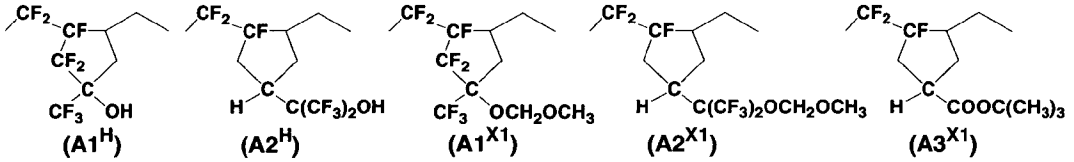
$CF_2=CF_2CF_2C(CF_3)(OCH_2OCH_3)CH_2CH=CH_2$ ($a1^{X1}$)、

$CF_2=CF_2CH_2CH(C(CF_3)_2(OCH_2OCH_3))CH_2CH=CH_2$ ($a2^{X1}$)、

$CF_2=CF_2CH_2CH(C(O)OC(CH_3)_3)CH_2CH=CH_2$ ($a3^{X1}$)。

[0081] また、化合物($a1^H$)の環化重合により形成された下式($A1^H$)で表される繰り返し単位を単位($A1^H$)と、化合物($a2^H$)の環化重合により形成された下式($A2^H$)で表される繰り返し単位を単位($A2^H$)と、化合物($a1^{X1}$)の環化重合により形成された下式($A1^{X1}$)で表される繰り返し単位を単位($A1^{X1}$)と、化合物($a2^{X1}$)の環化重合により形成された下式($A2^{X1}$)で表される繰り返し単位を単位($A2^{X1}$)と、化合物($a3^{X1}$)の環化重合により形成された下式($A3^{X1}$)で表される繰り返し単位を単位($A3^{X1}$)と、記す。

[0082] [化24]



MwおよびMnをGPC法により測定するに際しては、THFを展開溶媒に用い、ポリスチレンを内部標準に用いた。

[0083] [例1]重合体(A)の製造例

[例1－1]重合体(A^1)の製造例

反応器(内容積50mL、ガラス製)に、化合物($a1^H$)(5g)、化合物($a1^{X1}$)(5．7g)および酢酸メチル(23g)を仕込み、さらにペルフルオロベンゾイルパーオキシド(0．24g)を仕込み、70℃にて6時間重合反応を行った。反応器内溶液をヘキサン中に滴下して得られた固形物を回収し、150℃にて12時間真空乾燥して重合体(A^1)を得た。

重合体(A^1)をNMR分析した結果、重合体(A^1)は、単位($A1^H$)と単位($A1^{X1}$)を含む重合体であり、全繰り返し単位に対して、単位($A1^H$)を52モル%、単位($A1^{X1}$)を48モル%含む重合体であった。重合体(A^1)のMwは34800であり、Mnは12000であった。また、ガラス転移温度は129℃であり、10%質量減少温度は363℃であった。

重合体(A^1)は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、酢酸エチル、メタノールおよび2－ペルフルオロヘキシルエタノールにそれぞれ可溶であり、R225、ペルフルオロ(2－ブチルテトラヒドロフラン)およびペルフルオロ－n－オクタンにはそれぞれ不溶であった。

[0084] [例1－2]重合体(A^2)の製造例

反応器(内容積50mL、ガラス製)に、化合物($a2^H$)(11.0g)、酢酸エチル(0.92g)およびR225(14.4g)を仕込み、さらにペルフルオロブチリルパーオキシド(0.52g)を仕込み、20℃にて18時間重合反応を行った。反応器内溶液をR225で希釈した後にヘキサン中に滴下して得られた固形物を回収し、100℃にて18時間真空乾燥して重合体(A^2)(10.6g)を得た。

重合体(A^2)をNMR分析した結果、重合体(A^2)は、単位($A2^H$)からなる重合体であった。重合体(A^2)のMwは25600であり、Mnは14800であった。ガラス転移温度は118℃であり、重合体(A^2)の10%質量減少温度は363℃であった。

重合体(A^2)は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、およびR225にそれぞれ可溶であり、ヘキサンには不溶であった。

[0085] [例1－3]重合体(A^3)の製造例

反応器(内容積30mL、ガラス製)に、化合物($a2^H$)(2.0g)、化合物($a2^{X1}$)(0.59g)、酢酸エチル(3.8g)および1,4－ジオキサン(2.1g)を仕込み、50質量%のR225溶液としてIPP(0.26g)を仕込んだ後、40℃にて18時間重合反応を行った。反応器内溶液をR225で希釈した後にヘキサン中に滴下して得られた固形物を回収し、180℃にて24時間真空乾燥して重合体(A^3)を得た。

重合体(A^3)をNMR分析した結果、重合体(A^3)は、単位($A2^H$)と単位($A2^{X1}$)を含む重合体であり、全繰り返し単位に対して、単位($A2^H$)を80モル%、単位($A2^{X1}$)

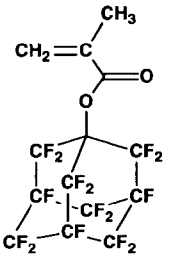
を20モル%含む重合体であった。重合体(A^3)のMwは10700であり、Mnは5700であった。また、ガラス転移温度は96℃であった。

重合体(A^3)は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、酢酸エチル、メタノールおよびR225にそれぞれ可溶であった。

[0086] [例1－4]重合体(A^4)の製造例

反応器(内容積30mL、ガラス製)に、化合物($a2^H$)(2.0g)、下記化合物(f^0)(0.27g)、R225(8.1g)および2－プロパノール(0.82g)を仕込み、50質量%のR225溶液としてIPP(0.34g)を仕込んだ後、40℃にて18時間重合反応を行った。

[0087] [化25]



(f^0)

反応器内溶液をR225で希釈した後にヘキサン中に滴下して得られた固形物を回収し、90℃にて24時間真空乾燥して重合体(A^4)を得た。

[0088] 重合体(A^4)をNMR分析した結果、重合体(A^4)は、単位($A2^H$)と化合物(f^0)の重合により形成された繰り返し単位(以下、単位(F^0)ともいう。)とを含む重合体であり、全繰り返し単位に対して、単位($A2^H$)を92モル%、単位(F^0)を8モル%含む重合体であった。重合体(A^4)のMwは8300であり、Mnは5100であった。また、ガラス転移温度は99℃であった。

重合体(A^4)は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、酢酸エチル、メタノールおよびR225にそれぞれ可溶であった。

[0089] [例1－5]重合体(A^5)の製造例

反応器(内容積100mL、ガラス製)に、化合物($a2^H$)(2.0g)、酢酸エチル(24.2g)、1,4－ジオキサン(8.2g)、R225(8.1g)および2－プロパノール(0.82g)を仕込み、50質量%のR225溶液としてIPP(1.38g)を仕込んだ。反応器内温を40℃に保持し、化合物(f^0)(1.02g)、酢酸エチル(2.68g)および1,4－ジオキサン(

0．91g）からなる混合溶液を反応器に6時間かけて滴下しながら、総18時間重合反応を行った。反応器内溶液をヘキサン中に滴下して得られた固形物を回収し、90℃にて24時間真空乾燥して重合体（A^5）を得た。

重合体（A^5）をNMR分析した結果、重合体（A^5）は、単位（$A2^H$）と単位（f^0）を含む重合体であり、全繰り返し単位に対して、単位（$A2^H$）を93モル%、単位（F^0）を7モル%含む重合体であった。重合体（A^5）のMwは5300であり、Mnは2700であった。また、ガラス転移温度は99℃であった。

重合体（A^5）は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、酢酸エチル、メタノールおよびR225にそれぞれ可溶であった。

[0090] ［例1－6］重合体（A^6）の製造例

反応器（内容積100mL、ガラス製）に、化合物（$a3^{X1}$）（2．0g）および酢酸エチル（5．8g）を仕込み、50質量%のR225溶液としてIPP（0．32g）を仕込み、40℃にて18時間重合反応を行った。反応器内溶液をメタノール中に滴下して得られた固形物を回収し、80℃にて24時間真空乾燥して重合体（A^6）（1．16g）を得た。

重合体（A^6）をNMR分析した結果、重合体（A^6）は、単位（$A3^{X1}$）からなる重合体であった。重合体（A^6）のMwは29900であり、Mnは14700であった。また、ガラス転移温度は86℃であった。

重合体（A^6）は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、酢酸エチルおよびR225にそれぞれ可溶であった。

[0091] ［例1－8］重合体（A^7）の製造例

反応器（内容積30mL、ガラス製）に、化合物（$a2^{X1}$）（3g）、酢酸エチル（13．3g）を仕込み、50質量%のR225溶液としてIPP（0．67g）を仕込んだ後、40℃にて18時間重合反応を行った。反応器内溶液をR225で希釈した後にメタノール中に滴下して得られた固形物を回収し、90℃にて24時間真空乾燥して重合体（A^7）を得た。

重合体（A^7）をNMR分析した結果、重合体（A^7）は、単位（$A2^{X1}$）を含む重合体であった。重合体（A^7）のMwは11700であり、Mnは7800であった。

重合体（A^7）は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、PGMEAおよびR225にそれぞれ可溶であった。

[0092] [例1－9]重合体(A^8)の製造例

反応器(内容積30mL、ガラス製)に、化合物($a2^H$)(0．8g)、化合物($a2^{X1}$)(3．9g)、酢酸エチル(18．1g)、50質量%のR225溶液としてIPP(0．7g)、および連鎖移動剤のイソプロパノール(0．4g)を仕込んだ後、40℃にて18時間重合反応を行った。反応器内溶液をR225で希釈した後にヘキサン中に滴下して得られた固形物を回収し、90℃にて24時間真空乾燥して重合体(A^8)を得た。

重合体(A^8)をNMR分析した結果、重合体(A^8)は、単位($A2^H$)と単位($A2^{X1}$)を含む重合体であり、全繰り返し単位に対して、単位($A2^H$)を22モル%、単位($A2^{X1}$)を78モル%含む重合体であった。重合体(A^8)のMwは7900であり、Mnは5300であった。

重合体(A^8)は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、PGMEAおよびR225にそれぞれ可溶であった。

[0093] [例1－10]重合体(A^9)の製造例

反応器(内容積50mL、ガラス製)に、化合物($a2^H$)(10．0g)、R225(34．6g)を仕込み、50質量%のR225溶液としてIPP(1．2g)および連鎖移動剤のイソプロパノール(4．8g)を仕込み、40℃にて18時間重合反応を行った。反応器内溶液をヘキサン中に滴下して得られた固形物を回収し、90℃にて18時間真空乾燥して重合体(A^9)(6．4g)を得た。

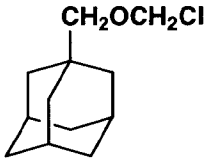
重合体(A^9)のMwは8400であり、Mnは5900であった。重合体(A^9)は、25℃にて白色粉末状であり、アセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、およびR225にそれぞれ可溶であった。

[0094] [例1－11]重合体(A^{10})の製造例

反応器(内容積100mL、ガラス製)に、重合体(A^9)(2g)とメタノール(38g)とを仕込み重合体(A^9)を溶解した後に、10質量%のメタノール溶液としてNaOH(3．3g)を仕込み、25℃にて20時間反応を行った。

反応器内溶液を、エバポレーターで濃縮した後に、脱水THF(50g)に溶解させて溶液を得た。該溶液に、下記化合物(Ad－Cl)(1．3g)を添加し、25℃にて90時間撹拌した。

[0095] [化26]

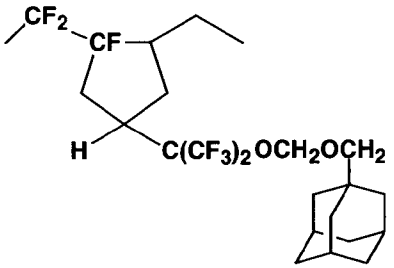


(Ad-Cl)

[0096] つぎに溶液をセライトろ過し、ろ液をエバポレーターで濃縮した。濃縮物をR225に溶解させ、水洗分液してR225層を回収した。R225層をメタノール中に滴下して得られた固形物を回収し、90℃にて16時間真空乾燥して、非結晶性の重合体(A^{10})(1.5g)を得た。

重合体(A^{10})をNMR分析した結果、重合体(A^{10})は、単位($A2^{H}$)と下記繰り返し単位($A2^{Ad}$)を含む重合体であり、全繰り返し単位に対して、単位($A2^{H}$)を20モル%含み該繰り返し単位($A2^{Ad}$)を80モル%含む重合体であった。

[0097] [化27]



($A2^{Ad}$)

重合体(A^{10})のMwは8600であり、Mnは5700であった。重合体(A^{10})は、アセトン、THF、PGMEA、R225には可溶であった。

[0098] [例1－12(比較例)]重合体(C)の製造例

例1－2と同様にして、$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$の重合により形成された繰り返し単位からなるMw100000の重合体(C)を得た。

[0099] [例2]重合体(B^1)の製造例

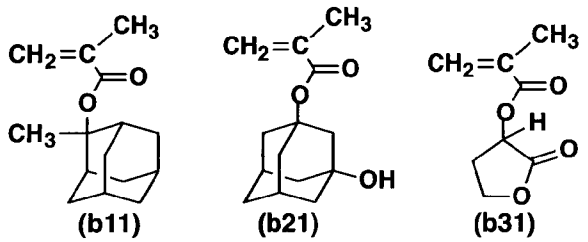
反応器(内容積200mL、ガラス製)に、下記化合物(b11)(10.4g)、下記化合物(b21)(8.0g)、下記化合物(b31)(3.7g)およびメチルエチルケトン(76.5g)を仕込んだ。次に、連鎖移動剤のイソプロパノール(6.3g)を連鎖移動剤と、R225で50質量%に希釈したIPPの11.0gとを仕込んだ。反応器内を凍結脱気した後、40℃に

て、18時間、重合反応を行った。

重合反応後、反応器内溶液をヘキサン中に滴下して凝集した固形物を回収し、該固形物を90℃にて、24時間、真空乾燥して重合体(B^1)(15.9g)を得た。重合体(B^1)は、25℃にて白色粉末状の非結晶性重合体であった。重合体(B^1)のMnは2870であり、Mwは6600であった。

^{13}C－NMR法により測定した結果、重合体(B^1)は、全繰り返し単位に対して、化合物(b11)の繰り返し単位を40モル%、化合物(b21)の繰り返し単位を40モル%、および化合物(b31)の繰り返し単位を20モル%含む重合体であった。また、重合体(B^1)は、THF、PGMEAおよびシクロペンタノンにそれぞれ可溶であった。

[0100] [化28]



[0101] [例3]組成物の製造例

[例3－1]組成物(1)の製造例

6質量%の重合体(B^1)を含むシクロペンタノン溶液(5.0g)と重合体(A^1)(15mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルター(孔径0.2μm。PTFE製。)(以下同様。)に通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5.0質量%の重合体(A^1)を含む組成物(1)を得た。

[例3－2]組成物(2)の製造例

重合体(A^1)のかわりに重合体(A^2)を用いる以外は同様にして、重合体(B^1)の総量に対して5.0質量%の重合体(A^2)を含む組成物(2)を得た。

[例3－3]組成物(3)の製造例

6.5%質量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2.31g)に重合体(A^3)(7.5mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5.0質量%の重合体(A^3)を含む組成物(3)を得た。

[例3－4]組成物(4)の製造例

6．62重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(3．22g)と重合体(A^4)(10．7mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^4)を含む組成物(4)を得た。

[0102] [例3－5]組成物(5)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(3．22g)と重合体(A^5)(9．8mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^5)を含む組成物(5)を得た。

[例3－6]組成物(6)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と重合体(A^6)(7．4mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^6)を含む組成物(6)を得た。

[例3－7]組成物(7)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と重合体(A^7)(7．4mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^7)を含む組成物(7)を得た。

[例3－8]組成物(8)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と重合体(A^8)(7．4mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^8)を含む組成物(8)を得た。

[例3－9]組成物(9)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と重合体(A^{10})(7．4mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^{10})を含む組成物(9)を得た。

[例3－10(比較例)]組成物(C)の製造例

重合体(A^1)のかわりに重合体(C)を用いる以外は同様にして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(C)を含む組成物(C)を得た。

[0103] [例4]レジスト形成組成物の製造例

[例4－1]レジスト形成組成物(1)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と、重合体(A^6)(7．4mg)および光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート(6．0mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^6)を含むレジスト形成組成物(1)を得た。

[例4－2]レジスト形成組成物(2)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と、重合体(A^7)(7．4mg)および光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート(6．0mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^7)を含むレジスト形成組成物(2)を得た。

[0104] [例4－3]レジスト形成組成物(3)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と、重合体(A^8)(7．4mg)および光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート(6．0mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^8)を含むレジスト形成組成物(3)を得た。

[例4－4]レジスト形成組成物(4)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と、重合体(A^{10})(7．4mg)および光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート(6．0mg)とを混合して透明均一な溶液を得た。該溶液をフィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)の総量に対して5．0質量%の重合体(A^{10})を含むレジスト形成組成物(4)を得た。

[例4－5(比較例)]レジスト形成組成物(C)の製造例

6．1重量%の重合体(B^1)を含むPGMEA溶液(2．44g)と光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート(6．0mg)を混合して得られた透明均一な溶液を、フィルターに通して濾過をして、重合体(B^1)を含むレジスト形成組成物

(C)を得た。

[0105] [例5]撥水性評価例

表面に反射防止膜(ROHM AHD HAAS Electronic Materials社製 商品名AR26)(以下同様。)が形成されたシリコン基板上に、組成物(1)を回転塗布した。つぎに、シリコン基板を100℃にて90秒間加熱処理し、さらに130℃にて120秒間加熱処理して、重合体(A^1)と重合体(B^1)を含む樹脂薄膜(膜厚50nm)をシリコン基板上に形成した。つづいて、該樹脂薄膜の水に対する、静的接触角、転落角および後退角をそれぞれ測定した。

組成物(1)のかわりに組成物(2)～組成物(9)および組成物(C)をそれぞれ用いる以外は同様にして、シリコン基板上に樹脂薄膜を形成し、その水に対する静的接触角、転落角、前進角および後退角を測定した(滑落法により測定した、転落角を転落角と、前進接触角を前進角と、後退接触角を後退角と、記す。)。静的接触角、転落角、前進角および後退角の単位は、それぞれ角度(°)である。

また、重合体(B^1)のみからなる樹脂薄膜の静的接触角、転落角、前進角および後退角を測定した。結果をまとめて表1に示す。

[0106] [表1]

樹脂薄膜を形成する材料	静的接触角	転落角	後退角	前進角	前進角と後退角の差
組成物(1)	81	11	73	−	−
組成物(2)	72	18	60	−	−
組成物(3)	78	21	68	−	−
組成物(4)	86	21	73	−	−
組成物(5)	82	25	65	−	−
組成物(6)	86	9	78	87	9
組成物(7)	94	7	90	96	6
組成物(8)	91	9	85	95	10
組成物(9)	93	9	88	95	7
組成物(C)	72	28	53	−	−
重合体(B^1)	69	25	50	74	24

[0107] 以上の結果からも明らかであるように、重合体(A)と重合体(B)を含む組成物から形成される樹脂薄膜は、重合体(B)のみから形成される樹脂薄膜、および側鎖に非環系フルオロアルキル基を有する重合体(C)を含む樹脂薄膜に比較して、高撥水性で、特に後退角が高く動的撥水性に優れていることがわかる。したがって、本発明の液浸レジストを用いることにより、感光性レジスト上を移動する投影レンズに水がよく追

従するため、液浸リソグラフィー法を安定的に実施できる。

[0108] [例6]水性アルカリ現像液に対する親和性評価例

表面に反射防止膜が形成されたシリコン基板上に、レジスト形成組成物(1)を回転塗布した。つぎに、シリコン基板を100℃にて90秒間加熱処理して、重合体(A^6)と重合体(B^1)からなる薄膜(膜厚150nm)をシリコン基板上に形成した。つぎに、シリコンウエハにArFエキシマレーザー(強度50mJ／cm^2)を照射して、シリコンウエハを露光した。さらにホットプレートにてシリコンウエハを130℃にて60秒間加熱処理した。

薄膜形成後、露光後、加熱処理後のそれぞれにおけるシリコンウエハーの薄膜の、水性アルカリ現像液(多摩化学製。商品名AD－10)に対する静的接触角を測定した。また、比較例として、レジスト形成組成物(C)を用いた場合の静的接触角も同様にして測定した。結果をまとめて表2に示す。

[0109] [表2]

樹脂薄膜を形成する材料	薄膜形成後	露光後	加熱処理後
レジスト形成組成物(1)	８０	７７	４６
レジスト形成組成物(2)	８５	８５	５５
レジスト形成組成物(3)	８０	８０	５４
レジスト形成組成物(4)	７９	７９	５６
レジスト形成組成物(C)	６９	６９	３５

[0110] 以上の結果からも明らかであるように、重合体(A)と重合体(B)を含む樹脂薄膜は、リソグラフィー工程後にはアルカリ水溶液に対する親和性が増す材料であることがわかる。

[0111] [例7]レジスト形成組成物のPAG溶出量評価例

表面に反射防止膜が形成されたシリコン基板上に、レジスト形成組成物(1)を回転塗布し、さらにシリコン基板を100℃にて90秒間加熱処理して、重合体(A^6)と重合体(B^1)からなる樹脂薄膜(膜厚150nm)をシリコン基板上に形成した。ついで、当該シリコン基板をArFレーザー光(波長193nm)を光源とする二光束干渉露光装置にセットし、カバーガラス(合成石英製)とシリコン基板間に超純水(450μL)封入した後に、60秒間放置した。なお、シリコン基板上の樹脂薄膜と超純水の接液面積は、7cm^2である。

[0112] つぎに、超純水を回収し、LC／MS／MS測定装置(Quattro micro API、Waters社製。)(検出限界:7.0×10^{-15}mol／cm^2)を用いて、超純水に含まれるレジスト形成組成物(1)から溶出した光酸発生剤(PAG)由来物である、カチオン(トリフェニルスルホニウムカチオン)溶出量とアニオン(ノナフルオロブタンスルホネートアニオン)溶出量とを測定した(溶出量の単位:mol／cm^2／60秒。)。レジスト形成組成物(2)および(3)に関しても同様にして測定した。また、比較例として、レジスト形成組成物(C)を用いた場合の溶出量も同様にして測定した。結果をまとめて表3に示す。

[0113] [表3]

樹脂薄膜を形成する材料	カチオン溶出量	アニオン溶出量
レジスト形成組成物(1)	検出限界以下	検出限界以下
レジスト形成組成物(2)	検出限界以下	検出限界以下
レジスト形成組成物(3)	5．6×10^{-14}	3．5×10^{-13}
レジスト形成組成物(C)	3．0×10^{-12}	7．5×10^{-12}

[0114] [例8]感光性評価例

重合体(B^1)(1g)、重合体(A^3)(0.05g)および光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムトリフレート(0.05g)を、PGMEA(10mL)に溶解させて得られた透明均一な溶液を、フィルターに通して濾過をして、感光性レジスト組成物を得た。

表面に反射防止膜が形成されたシリコン基板上に前記感光性レジスト組成物を回転塗布した後に、シリコン基板を、100℃にて90秒間加熱処理し、さらに130℃にて120秒間加熱処理して、樹脂薄膜(膜厚150nm)が形成されたシリコン基板を得た。

[0115] 二光束干渉露光装置(光源:ArFレーザー光(波長193nm)。)を用い、前記シリコン基板の90nmL／Sの露光試験を、超純粋を液浸媒体とする液浸法およびDry法にてそれぞれ行った。いずれの場合においても、シリコン基板上に良好なパターン形状が形成されていることがSEM画像にて確認できた。また、重合体(A^3)のかわりに重合体(A^4)を用いて、同様に露光試験を行っても、シリコン基板上に良好なパターン形状が形成されていることがSEM画像にて確認できた。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明によれば、レジスト特性(短波長光に対する透明性、エッチング耐性等。)に優れ、高撥水性で水に浸漬されにくく、水に対する動的撥水性に特に優れた液浸リ

ソグラフィー用レジスト組成物が提供されるため、液浸リソグラフィー法を安定的に実施できる。

なお、2006年4月13日に出願された日本特許出願2006－110973号および2006年9月22日に出願された日本特許出願2006－256839号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[1] 下記重合体(A)と、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体(B)と、を含む液浸露光用レジスト組成物。

重合体(A):下式(a)で表される化合物の環化重合により形成された繰り返し単位を含む重合体であって、該繰り返し単位を全繰り返し単位に対して10モル%以上含む重合体。

$CF_2=CF-Q-CR=CH_2$ (a)。

ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

R:水素原子または炭素数1～12の1価飽和炭化水素基。

Q:式$-CF_2C(CF_3)(OX)(CH_2)_m-$で表される基、式$-CH_2CH((CH_2)_pC(CF_3)_2(OX))(CH_2)_n-$で表される基、式$-CH_2CH((CH_2)_p(C(O)OY))(CH_2)_n-$で表される基、式$-CF_2CH((CH_2)_p(C(O)OY))(CH_2)_n-$で表される基または式$-CF_2C(C(O)OY)_2(CH_2)_n-$で表される基。

m、nおよびp:それぞれ独立に、0、1または2。

X:水素原子、または、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基(ただし、該1価炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよく、また、該1価炭化水素基中の炭素原子にはヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～20の基が結合していてもよい。)。

Y:水素原子、または、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基(ただし、該1価炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよく、また、該1価炭化水素基中の炭素原子にはヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～20の基が結合していてもよい。)。

[2] 重合体(B)に対して重合体(A)を0.1～30質量%含む請求項1に記載の液浸露光用レジスト組成物。

[3] Xが、水素原子、または、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の基(ただし、該炭素数1～20の基中の炭素原子－炭素原子間には式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよい。)である請求項1または2に記載の液浸露光用レジスト組成物。

[4] Yが、水素原子またはフッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～20のアルキル基(ただし、該アルキル基中の炭素原子－炭素原子間には式－O－で表される基、式－C(O)－で表される基または式－C(O)O－で表される基が挿入されていてもよく、また、該アルキル基中の炭素原子にはヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～20の基が結合していてもよい。)である請求項1～3のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[5] 式(a)で表される化合物が、下式(a1)、下式(a2)、下式(a3)、下式(a4)または下式(a5)で表される化合物である請求項1～4のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

$CF_2=CF-CF_2C(CF_3)(OX^1)CH_2-CH=CH_2$ (a1)、

$CF_2=CF-CH_2CH(C(CF_3)_2(OX^1))CH_2-CH=CH_2$ (a2)、

$CF_2=CF-CH_2CH(C(O)OY^1)CH_2-CH=CH_2$ (a3)、

$CF_2=CF-CF_2CH(C(O)OY^1)CH_2-CH=CH_2$ (a4)、

$CF_2=CF-CF_2C(C(O)OY^1)_2CH_2-CH=CH_2$ (a5)。

ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

X^1:水素原子、式$-CH_2OZ^1$で表される基(ただし、Z^1は炭素数1～20の1価飽和炭化水素基を示す。)または式$-OC(O)OZ^2$で表される基(ただし、Z^2は炭素数1～20の1価飽和炭化水素基を示す。)。

Y^1:水素原子または炭素数1～20の1価飽和炭化水素基。

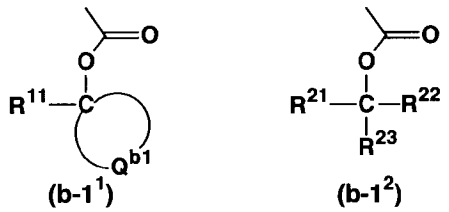
[6] 重合体(A)の重量平均分子量が、1000～30000である請求項1～5のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[7] 重合体(B)の重量平均分子量が、1000～100000である請求項1～6のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[8] 重合体(B)が、フッ素原子を含まない重合体であるか、フッ素含量が重合体(A)より低い重合体である請求項1～7のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[9] 重合体(B)が、下式(b－1^1)または下式(b－1^2)で表される基を有する重合性化合物の重合により形成された繰り返し単位を含む重合体である請求項1～8のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[化1]



ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

R^{11}:炭素原子－炭素原子間に式－O－で表される基が挿入されていてもよい炭素数1～6のアルキル基。

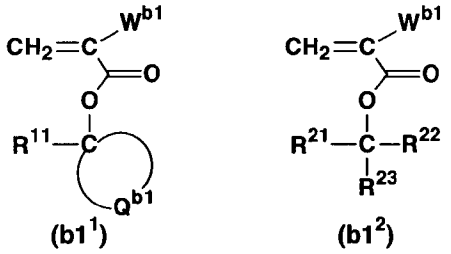
Q^{b1}:式中の炭素原子と共同して環系炭化水素基を形成する炭素数4～20の2価の基。また、Q^{b1}中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されていてもよく、また、Q^{b1}中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

R^{21}、R^{22}およびR^{23}:それぞれ独立に、炭素数1～20の炭化水素基。前記炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されていてもよい。また、前記炭化水素基中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

[10] 重合体(B)が、下式(b1^1)または下式(b1^2)で表される化合物の重合により形成さ

れた繰り返し単位を含む重合体である請求項1～9のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[化2]



ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

W^{b1}:水素原子、フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3の含フッ素アルキル基。

R^{11}:炭素原子－炭素原子間に式－O－で表される基が挿入されていてもよい炭素数1～6のアルキル基。

Q^{b1}:式中の炭素原子と共同して環系炭化水素基を形成する炭素数4～20の2価の基。また、Q^{b1}中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されていてもよく、また、Q^{b1}中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

R^{21}、R^{22}およびR^{23}:それぞれ独立に、炭素数1～20の炭化水素基。前記炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間には、式－O－で表される基、式－C(O)O－で表される基または式－C(O)－で表される基が挿入されていてもよい。また、前記炭化水素基中の炭素原子には、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基が結合していてもよい。

[11] 光酸発生剤を含む請求項1～10のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

[12] 有機溶媒を含む請求項1～11のいずれかに記載の液浸露光用レジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/058119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/039(2006.01)i, *G03F7/38*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/039, G03F7/38, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-012886 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claim 1; Par. No. [0063]; examples (Family: none)	1,3-9,11,12 2 10
X Y A	JP 2004-145048 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Claim 1; Par. No. [0054]; examples & US 2004/0144752 A1	1,3-5,8-12 7 2,6
A	WO 2002/065212 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 August, 2002 (22.08.02), & US 2004/0033439 A1 & JP 3800538 B & EP 1365290 A1	1-12

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 April, 2007 (25.04.07)	15 May, 2007 (15.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/058119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-064712 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), & WO 2006/011607 A1	1-12
A	JP 2006-048029 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), & US 2006/0008736 A1 & EP 1621927 A2	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５８１１９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/039(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/039, G03F7/38, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ｙ Ａ	ＪＰ ２００４－０１２８８６ Ａ（信越化学工業株式会社） ２００４．０１．１５、【請求項１】、段落【００６３】、実施例 （ファミリーなし）	１，３－９，１１，１２ ２ １０
Ｘ Ｙ Ａ	ＪＰ ２００４－１４５０４８ Ａ（信越化学工業株式会社、松下電器産業株式会社） ２００４．０５．２０、【請求項１】、段落【００５４】、実施例 ＆ ＵＳ ２００４／０１４４７５２ Ａ１	１，３－５，８－１２ ７ ２，６

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２５．０４．２００７	１５．０５．２００７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	倉持　俊輔	２Ｈ　３７１８
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２９	

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＷＯ　２００２／０６５２１２　Ａ１（旭硝子株式会社） ２００２．０８．２２ ＆　ＵＳ　２００４／００３３４３９　Ａ１ ＆　ＪＰ　３８００５３８　Ｂ ＆　ＥＰ　１３６５２９０　Ａ１	１－１２
Ａ	ＪＰ　２００６－０６４７１２　Ａ（東京応化工業株式会社） ２００６．０３．０９ ＆　ＷＯ　２００６／０１１６０７　Ａ１	１－１２
Ａ	ＪＰ　２００６－０４８０２９　Ａ（富士写真フイルム株式会社） ２００６．０２．１６ ＆　ＵＳ　２００６／０００８７３６　Ａ１ ＆　ＥＰ　１６２１９２７　Ａ２	１－１２