

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-37264

(P2024-37264A)

(43)公開日 令和6年3月19日(2024.3.19)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1	2 H 1 9 7
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A	2 H 2 2 5
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 2 1	4 J 1 0 0
C 0 8 F 212/04 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 0 1	
C 0 8 F 232/00 (2006.01)	C 0 8 F 212/04	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全138頁) 最終頁に続く		

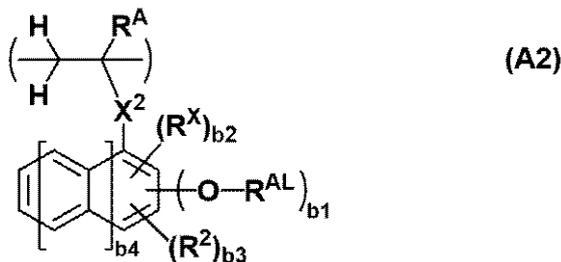
(21)出願番号	特願2022-141973(P2022-141973)	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(22)出願日	令和4年9月7日(2022.9.7)	(74)代理人	110002240 弁理士法人英明国際特許事務所
		(72)発明者	増永 恵一 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
		(72)発明者	渡邊 聡 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
		(72)発明者	小竹 正晃 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】極めて高い解像性を有し、LERが小さく、矩形性に優れ、現像ローディングの影響及び現像残渣欠陥を抑制したパターンの形成が可能なレジスト膜を形成できる化学増幅ポジ型レジスト組成物、及び該化学増幅ポジ型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。

【解決手段】酸不安定基により保護され、酸の作用によりアルカリ可溶性となり、特定の式で表されるフェノール性ヒドロキシ基含有単位及び式(A2)で表される酸不安定基で保護された繰り返し単位を含むポリマーからなるベースポリマーを含む化学増幅ポジ型レジスト組成物であって、該ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、芳香環骨格を有する繰り返し単位が65モル%以上である化学増幅ポジ型レジスト組成物。



【選択図】

なし

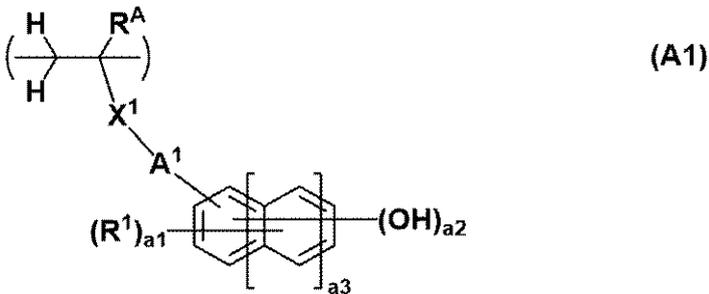
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸不安定基により保護され、酸の作用によりアルカリ可溶性となるベースポリマーを含む化学増幅ポジ型レジスト組成物であって、

前記ベースポリマーが、下記式 (A1) で表されるフェノール性ヒドロキシ基含有単位及び下記式 (A2) で表される酸不安定基で保護された繰り返し単位を含むポリマーを含み、該ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、芳香環骨格を有する繰り返し単位が 65 モル% 以上である化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【化 1】



10

(式中、 a_1 は、 $0 \leq a_1 \leq 5 + 2a_3 - a_2$ を満たす整数である。 a_2 は、 $1 \sim 3$ の整数である。 a_3 は、 $0 \sim 2$ の整数である。

20

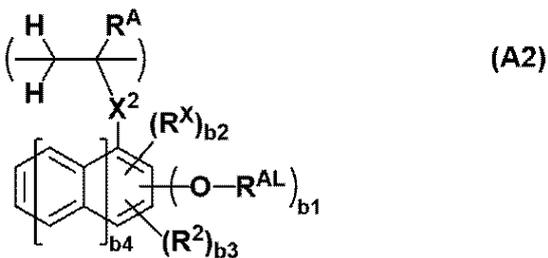
R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

X^1 は、単結合、 $* - C(=O) - O -$ 又は $* - C(=O) - NH -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

A^1 は、単結合又は炭素数 $1 \sim 10$ の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の $-CH_2-$ の一部が $-O-$ で置換されていてもよい。

R^1 は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。)

【化 2】



30

(式中、 b_1 は、 1 又は 2 である。 b_2 は、 1 又は 2 である。 b_3 は、 $0 \sim 4$ の整数である。 b_4 は、 $0 \sim 2$ の整数である。

40

R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

X^2 は、単結合又は $* - C(=O) - O -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

R^{AL} は、隣接する酸素原子と共に形成される酸不安定基である。

R^X は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数 $1 \sim 5$ のアシル基、炭素数 $1 \sim 5$ のフッ素化飽和ヒドロカルビル基、炭素数 $1 \sim 5$ のフッ素化飽和ヒドロカルビルオキシ基又は炭素数 $1 \sim 5$ のフッ素化飽和ヒドロカルビルチオ基である。

$b_1 = 1$ のとき、 $-O-R^{AL}$ 及び $-R^X$ は、互いに芳香環上の隣接する炭素原子に結合している。 $b_1 = 2$ のとき、 2 つの $-O-R^{AL}$ のうち少なくとも 1 つは、 $-R^X$ が結合する芳香環上の炭素原子に隣接する炭素原子に結合している。

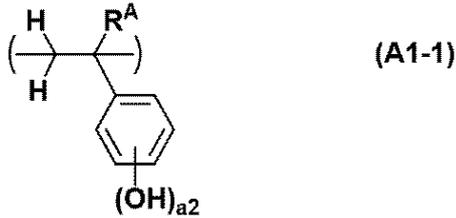
50

R^2 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基である。))

【請求項2】

前記フェノール性ヒドロキシ基含有単位が、下記式(A1-1)で表される繰り返し単位である請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【化3】



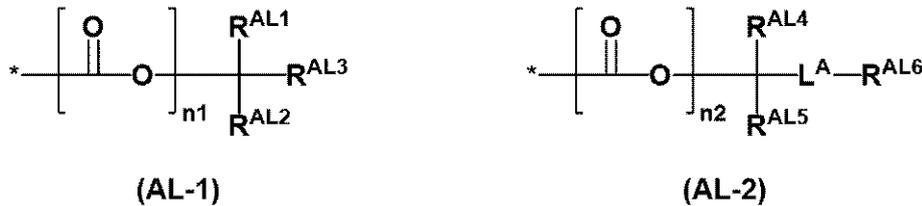
10

(式中、 R^A 及び a_2 は、前記と同じ。)

【請求項3】

R^{AL} が、下記式(AL-1)又は(AL-2)で表される基である請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【化4】



20

(式中、 R^{AL1} 、 R^{AL2} 及び R^{AL3} は、それぞれ独立に、炭素数1～12のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、 $-O-$ 又は $-S-$ で置換されていてもよく、該ヒドロカルビル基が芳香環を含む場合は、該芳香環の水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～4のアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^{AL1} 及び R^{AL2} が、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、該環の $-CH_2-$ の一部が、 $-O-$ 又は $-S-$ で置換されていてもよい。

30

R^{AL4} 及び R^{AL5} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のヒドロカルビル基である。 R^{AL6} は、炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、 $-O-$ 又は $-S-$ で置換されていてもよい。また、 R^{AL5} 及び R^{AL6} が、互いに結合してこれらが結合する炭素原子及び L^A と共に炭素数3～20の複素環基を形成してもよく、該複素環基の $-CH_2-$ の一部が、 $-O-$ 又は $-S-$ で置換されていてもよい。

L^A は、 $-O-$ 又は $-S-$ である。

40

n_1 は、0又は1である。 n_2 は、0又は1である。

*は、隣接する酸素原子との結合手を表す。)

【請求項4】

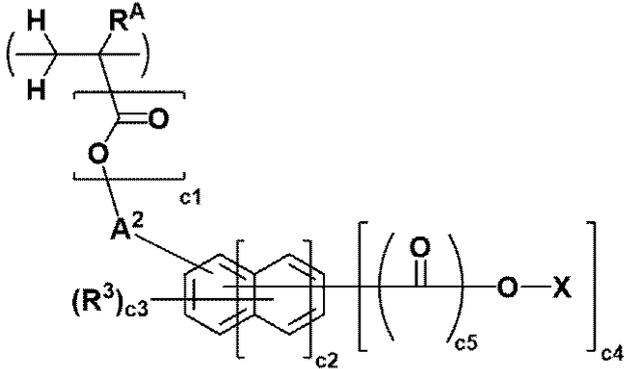
R^X が、フッ素原子、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基である請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【請求項5】

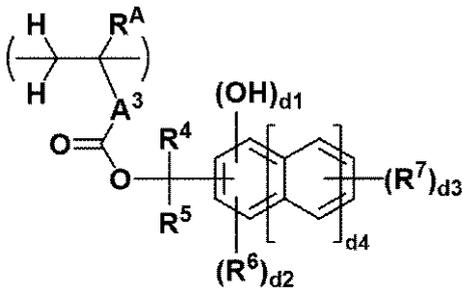
前記ポリマーが、更に、下記式(A3-1)で表される繰り返し単位及び下記式(A3-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含むものである請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

50

【化 5】



10



20

(式中、 c_1 は、0又は1である。 c_2 は、0～2の整数である。 c_3 は、 $0 \leq c_3 \leq 5 + 2c_2 - c_4$ を満たす整数である。 c_4 は、1～3の整数である。 c_5 は、0又は1である。

d_1 は、0～2の整数である。 d_2 は、0～2の整数である。 d_3 は、0～5の整数である。 d_4 は、0～2の整数である。

R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

A^2 は、単結合又は炭素数1～10の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよい。

30

A^3 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-A^{31}$ である。 A^{31} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでもよい炭素数1～20の脂肪族ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

X は、 c_4 が1のときは酸不安定基であり、 c_4 が2以上のときは水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも1つは酸不安定基である。

R^3 は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6の飽和ヒドロカルビルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基である。

40

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10のヒドロカルビル基であり、 R^4 と R^5 とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

R^6 は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化アルキル基又は炭素数1～5のフッ素化アルコキシ基である。

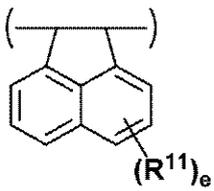
R^7 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10のヒドロカルビル基である。)

【請求項 6】

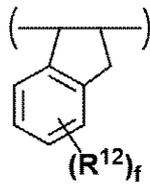
前記ポリマーが、更に、下記式(B1)～(B3)のいずれかで表される繰り返し単位を含むものである請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

50

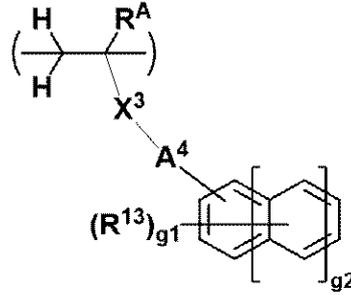
【化 6】



(B1)



(B2)



(B3)

10

(式中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

e 及び f は、それぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の整数である。 g_1 は、 $0 \sim 5$ の整数である。 g_2 は、 $0 \sim 2$ の整数である。

X^3 は、単結合、 $* - C(=O) - O -$ 又は $* - C(=O) - NH -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

A^4 は、単結合又は炭素数 $1 \sim 10$ の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の $-CH_2-$ の一部が $-O-$ で置換されていてもよい。

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。

20

R^{13} は、アセチル基、炭素数 $1 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 $1 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルチオヒドロカルビル基、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基であり、 g_2 が 1 又は 2 の場合はヒドロキシ基でもよい。))

【請求項 7】

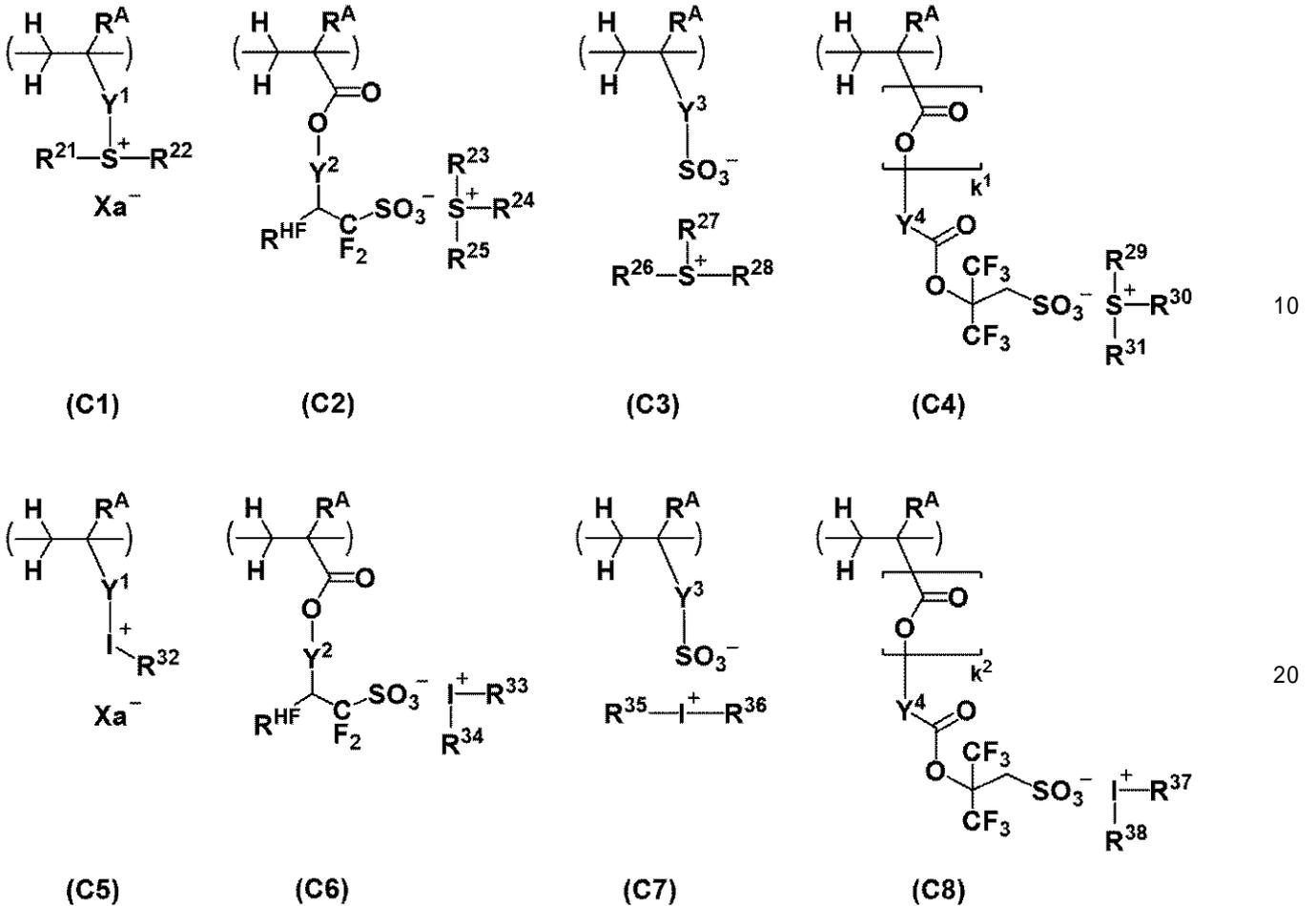
前記ポリマーが、更に、下記式 (C1) ~ (C8) のいずれかで表される繰り返し単位を含むものである請求項 1 記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

30

40

50

【化 7】



(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

Y^1 は、単結合、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基若しくはこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基、又は $* - O - Y^{11} -$ 、 $* - C(=O) - O - Y^{11} -$ 若しくは $* - C(=O) - NH - Y^{11} -$ であり、 Y^{11} は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。

Y^2 は、単結合又は $** - Y^{21} - C(=O) - O -$ であり、 Y^{21} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビレン基である。

Y^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、 $* - O - Y^{31} -$ 、 $* - C(=O) - O - Y^{31} -$ 又は $* - C(=O) - NH - Y^{31} -$ である。 Y^{31} は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 20 の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。

*は、主鎖の炭素原子との結合手であり、**は、式中の酸素原子との結合手である。

Y^4 は、単結合又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 30 のヒドロカルビレン基である。 k^1 及び k^2 は、それぞれ独立に、0又は1であるが、 Y^4 が単結合のとき、 k^1 及び k^2 は0である。

$R^{21} \sim R^{38}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基である。また、 R^{21} 及び R^{22} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 R^{23} 及び R^{24} 、 R^{26} 及び R^{27} 、又

は R^{29} 及び R^{30} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

R^{HF} は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

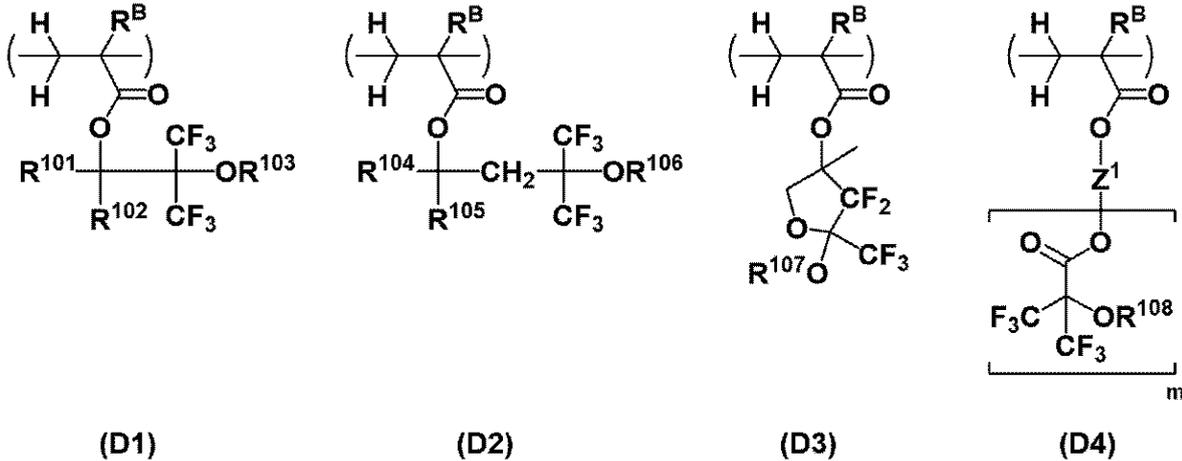
Xa^- は、非求核性対向イオンである。)

【請求項 8】

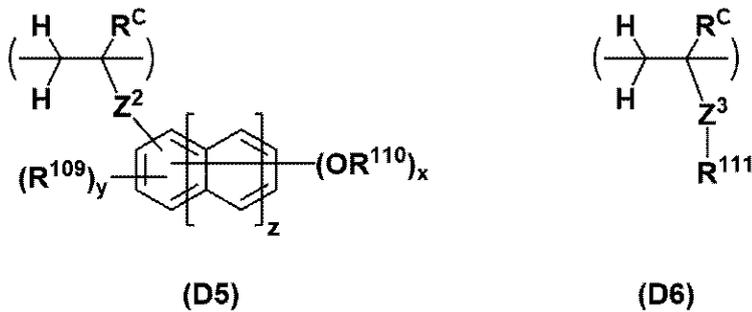
更に、下記式 (D1) で表される繰り返し単位、下記式 (D2) で表される繰り返し単位、下記式 (D3) で表される繰り返し単位及び下記式 (D4) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含み、更に下記式 (D5) で表される繰り返し単位及び下記式 (D6) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよいフッ素原子含有ポリマーを含む請求項 1 記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

10

【化 8】



20



30

(式中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

R^C は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及び R^{105} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビル基である。

R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 15 のヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 15 のフッ素化ヒドロカルビル基又は酸不安定基であり、 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} がヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基のとき、炭素 - 炭素結合間に、エーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。

40

R^{109} は、炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 ~ 5 のヒドロカルビル基である。

R^{110} は、水素原子、又は炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 ~ 5 のヒドロカルビル基である。

R^{111} 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 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビル基であり、前記飽和ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、エステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。

50

x は、 $1 \sim 3$ の整数である。 y は、 $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ を満たす整数である。 z は、 0 又は 1 である。 m は、 $1 \sim 3$ の整数である。

Z^1 は、炭素数 $1 \sim 20$ の $(m + 1)$ 価の炭化水素基又は炭素数 $1 \sim 20$ の $(m + 1)$ 価のフッ素化炭化水素基である。

Z^2 は、単結合、 $* - C(=O) - O -$ 又は $* - C(=O) - NH -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

Z^3 は、単結合、 $- O -$ 、 $* - C(=O) - O - Z^{31} - Z^{32} -$ 又は $* - C(=O) - NH - Z^{31} - Z^{32} -$ である。 Z^{31} は、単結合又は炭素数 $1 \sim 10$ の飽和ヒドロカルビレン基である。 Z^{32} は、単結合、エステル結合、エーテル結合又はスルホンアミド結合である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。) 10

【請求項 9】

更に、有機溶剤を含む請求項 1 記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】

更に、光酸発生剤を含む請求項 1 記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】

前記光酸発生剤が発生する酸の酸強度 (pK_a) が、 -2.0 以上である請求項 10 記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【請求項 12】

前記ベースポリマーのアルカリ現像液に対する溶解速度が 10 nm/min 以下である請求項 1 記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。 20

【請求項 13】

前記化学増幅ポジ型レジスト組成物から得られるレジスト膜の露光部溶解速度が、 50 nm/sec 以上である請求項 1 記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜にパターンを照射する工程、及びアルカリ現像液を用いて前記パターンを照射したレジスト膜を現像する工程を含むレジストパターン形成方法。

【請求項 15】

前記高エネルギー線が、極端紫外線又は電子線である請求項 14 記載のレジストパターン形成方法。 30

【請求項 16】

前記基板の最表面が、クロム、ケイ素、タンタル、モリブデン、コバルト、ニッケル、タングステン及びスズから選ばれる少なくとも 1 種を含む材料からなる請求項 14 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 17】

前記基板が、透過型又は反射型マスクブランクである請求項 14 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト組成物を塗布した透過型又は反射型マスクブランク。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学増幅ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、集積回路の高集積化に伴い、より微細なパターン形成が求められており、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下のパターンの加工においては、主に酸を触媒とした化学増幅レジスト組成物が使用されている。また、このときの露光源として、紫外線、遠紫外線、極端紫外線 (EUV) 50

)、電子線 (E B) 等の高エネルギー線が用いられるが、特に超微細加工技術として利用されている E B リソグラフィーは、半導体製造用のフォトマスクを作製する際のフォトマスクブランクの加工方法としても不可欠となっている。

【 0 0 0 3 】

E B リソグラフィーにおいて、E B による描画は、一般的にマスクを用いずに行われる。ポジ型の場合であればレジスト膜の残したい領域以外の部分に微細面積の E B を順次照射していき、ネガ型の場合であればレジスト膜の残したい領域に微細面積の E B を順次照射していくという方法が採られる。つまり、加工面の微細に区切った全領域上を掃引していくため、フォトマスクを用いる一括露光に比べ時間がかかり、スループットを落とさないためには高感度なレジスト膜が求められる。特に重要な用途であるフォトマスクブランクの加工においては、フォトマスク基板に成膜された酸化クロムをはじめとするクロム化合物膜等、化学増幅レジスト膜のパターン形状に影響を与えやすい表面材料を持つものがあり、高解像性やエッチング後の形状を保つためには、基板の種類に依存せず、レジスト膜のパターンプロファイルを矩形に保つことも重要な性能の 1 つとされる。また、ラインエッジラフネス (L E R) が小さいことも重要視される性能の 1 つである。近年では、微細化を達成するためにマスクブランクの加工にマルチビームマスクライティング (M B M W) 描画プロセスを用いる場合があり、その際、レジストはラフネスに有利な低感度レジスト (高ドーズ領域) を使用するが、この高ドーズ領域におけるレジスト組成物の最適化も脚光を浴びてきた。

10

【 0 0 0 4 】

感度やパターンプロファイルの制御について、レジスト組成物に使用する材料の選択や組み合わせ、プロセス条件等によって種々の改善がなされてきた。その改善の 1 つとして、レジスト膜の解像性に重要な影響を与える酸の拡散の抑制がある。フォトマスクの加工では、得られるレジストパターンの形状が、露光後、加熱までの時間に依存して変化しないことが求められている。レジストパターン形状の時間依存性変化の大きな原因は、露光により発生した酸の拡散である。この酸の拡散の問題は、フォトマスク加工に限らず、一般のレジスト組成物においても感度と解像性に大きな影響を与えることから、多くの検討がなされている。

20

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 や特許文献 2 には、酸発生剤から発生する酸を嵩高くすることにより酸拡散を抑制し、L E R を低減する例が記載されている。しかし、このような酸発生剤では、酸拡散の抑制が未だ不十分であるので、より酸拡散の小さい酸発生剤の開発が重要である。

30

【 0 0 0 6 】

特許文献 3 には、露光によりスルホン酸を発生するスルホニウム構造を有する繰り返し単位をレジスト組成物に使用するポリマーに導入することで酸拡散を制御する例が記載されている。このような露光により酸を発生する繰り返し単位をベースポリマーに導入して酸拡散を抑える方法は、L E R の小さなパターンを得る方法として有効である。しかし、そのような露光により酸を発生する繰り返し単位を含むベースポリマーは、該単位の構造や導入率によっては有機溶剤に対する溶解性に問題が生じるケースもあった。

【 0 0 0 7 】

酸性側鎖を有する芳香族骨格を多量に有するポリマー、例えば、ポリヒドロキシステレンは、K r F リソグラフィー用レジスト組成物のベースポリマーとして有用であるが、波長 2 0 0 n m 付近の光に対して大きな吸収を示すため、A r F リソグラフィー用レジスト組成物のベースポリマーとしては使用されなかった。しかし、A r F エキシマレーザー光による加工限界よりも小さなパターンを形成するために有力な技術である E B リソグラフィー用レジスト組成物や、E U V リソグラフィー用レジスト組成物としては、高いエッチング耐性が得られる点で重要な材料である。

40

【 0 0 0 8 】

ポジ型の E B リソグラフィー用レジスト組成物や E U V リソグラフィー用レジスト組成物のベースポリマーとしては、光酸発生剤に高エネルギー線を照射することで発生する酸

50

を触媒として、ベースポリマーが持つフェノール側鎖の酸性官能基をマスクしている酸不安定基を脱保護させることでアルカリ現像液に可溶化する材料が主に用いられている。また、前記酸不安定基として、第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基、アセタール基等が主として用いられてきた。ここで、アセタール基のような脱保護に必要な活性化エネルギーが比較的小さい酸不安定基を用いると、高感度のレジスト膜が得られるという利点があるものの、発生する酸の拡散の抑制が不十分な場合、レジスト膜中の露光していない部分においても脱保護反応が起きてしまい、解像性やLERの劣化を招くという問題があった。

【0009】

一方で、フォトマスク製造の現像工程において、フォトマスク上でパターンが密な領域と疎な領域でパターンの寸法仕上がりに差異が生じる現像ローディングという現象が起こることが知られている。すなわち、現像ローディングによって、周囲のパターン分布に応じてパターンの寸法仕上がりに不均一な分布が生じてしまう。その要因として、EBのエネルギー差による酸発生時の脱離反応に違いが生じることや、疎密パターン描画部のアルカリ現像液に対する溶解速度差が生じることが挙げられる。改善の1つとして、特許文献4には、現像ローディングを補正するように、EB描画装置内で入射ドーズ量を調整してEBを照射し、フォトマスクにパターンを描画する方法がある。しかし、従来の補正方法は、現像ローディングの現象を十分に考慮して補正するものではなかった。このため、従来の補正方法は、現像ローディングの補正精度が良くなかった。それを解決する上で、特許文献5や特許文献6に記載されるレジスト膜を描画する際の描画方法や、パターン後の現像方式を改良する方法が開発されてきたが、先端世代において疎密な微細パターンを均一に分布させるには不十分であり、レジスト組成物の改善が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2009-53518号公報

【特許文献2】特開2010-100604号公報

【特許文献3】特開2011-22564号公報

【特許文献4】特開2007-150243号公報

【特許文献5】特許第5443548号公報

【特許文献6】特許第6281244号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、前記問題を解決するためになされたものであり、極めて高い解像性を有し、LERが小さく、矩形性に優れ、現像ローディングの影響及び現像残渣欠陥を抑制したパターンの形成が可能なレジスト膜を形成できる化学増幅ポジ型レジスト組成物、及び該化学増幅ポジ型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】

【0012】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、フェノール性ヒドロキシ基含有単位及びフェノール性ヒドロキシ基が酸不安定基で保護され、該酸不安定基で保護されたフェノール性ヒドロキシ基が結合する炭素原子に隣接する炭素原子が所定の基で置換された繰り返し単位を含むポリマーをベースポリマーとしてレジスト組成物に導入することで、良好な解像性、パターン形状及びLERを示し、現像ローディングの影響及び現像残渣欠陥を抑制したパターンが得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、下記化学増幅ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法を提供する。

10

20

30

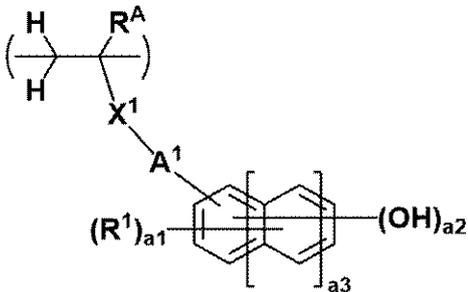
40

50

1. 酸不安定基により保護され、酸の作用によりアルカリ可溶性となるベースポリマーを含む化学増幅ポジ型レジスト組成物であって、

前記ベースポリマーが、下記式(A1)で表されるフェノール性ヒドロキシ基含有単位及び下記式(A2)で表される酸不安定基で保護された繰り返し単位を含むポリマーを含み、該ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、芳香環骨格を有する繰り返し単位が65モル%以上である化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【化1】



10

(式中、 a_1 は、 $0 \leq a_1 \leq 5 + 2a_3 - a_2$ を満たす整数である。 a_2 は、 $1 \sim 3$ の整数である。 a_3 は、 $0 \sim 2$ の整数である。)

R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

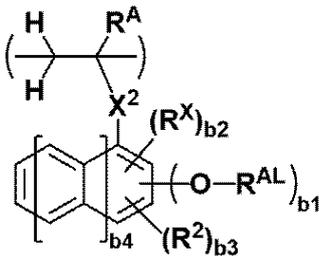
X^1 は、単結合、 $* - C(=O) - O -$ 又は $* - C(=O) - NH -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

20

A^1 は、単結合又は炭素数 $1 \sim 10$ の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の $-CH_2-$ の一部が $-O-$ で置換されていてもよい。

R^1 は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。)

【化2】



30

(式中、 b_1 は、 1 又は 2 である。 b_2 は、 1 又は 2 である。 b_3 は、 $0 \sim 4$ の整数である。 b_4 は、 $0 \sim 2$ の整数である。)

R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

X^2 は、単結合又は $* - C(=O) - O -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

40

R^{AL} は、隣接する酸素原子と共に形成される酸不安定基である。

R^X は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数 $1 \sim 5$ のアシル基、炭素数 $1 \sim 5$ のフッ素化飽和ヒドロカルビル基、炭素数 $1 \sim 5$ のフッ素化飽和ヒドロカルビルオキシ基又は炭素数 $1 \sim 5$ のフッ素化飽和ヒドロカルビルチオ基である。

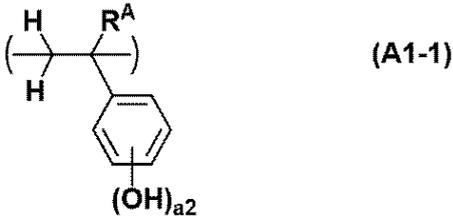
$b_1 = 1$ のとき、 $-O - R^{AL}$ 及び $-R^X$ は、互いに芳香環上の隣接する炭素原子に結合している。 $b_1 = 2$ のとき、 2 つの $-O - R^{AL}$ のうち少なくとも 1 つは、 $-R^X$ が結合する芳香環上の炭素原子に隣接する炭素原子に結合している。

R^2 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 $1 \sim 20$ のヒドロカルビル基である。)

50

2. 前記フェノール性ヒドロキシ基含有単位が、下記式 (A1-1) で表される繰り返し単位である 1 の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

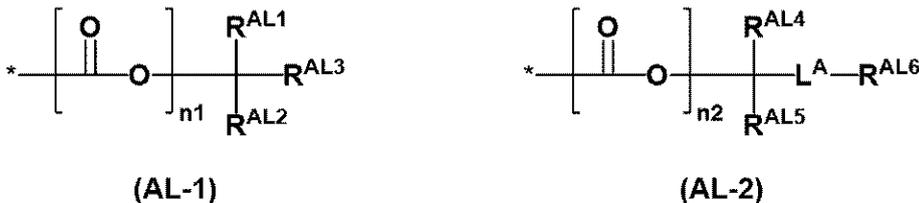
【化 3】



(式中、 R^A 及び a_2 は、前記と同じ。)

3. R^{AL} が、下記式 (AL-1) 又は (AL-2) で表される基である 1 又は 2 の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【化 4】



(式中、 R^{AL1} 、 R^{AL2} 及び R^{AL3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、 $-O-$ 又は $-S-$ で置換されていてもよく、該ヒドロカルビル基が芳香環を含む場合は、該芳香環の水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^{AL1} 及び R^{AL2} が、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、該環の $-CH_2-$ の一部が、 $-O-$ 又は $-S-$ で置換されていてもよい。

R^{AL4} 及び R^{AL5} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基である。 R^{AL6} は、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、 $-O-$ 又は $-S-$ で置換されていてもよい。また、 R^{AL5} 及び R^{AL6} が、互いに結合してこれらが結合する炭素原子及び L^A と共に炭素数 3 ~ 20 の複素環基を形成してもよく、該複素環基の $-CH_2-$ の一部が、 $-O-$ 又は $-S-$ で置換されていてもよい。

L^A は、 $-O-$ 又は $-S-$ である。

n_1 は、0 又は 1 である。 n_2 は、0 又は 1 である。

* は、隣接する酸素原子との結合手を表す。)

4. R^X が、フッ素原子、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基である 1 ~ 3 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

5. 前記ポリマーが、更に、下記式 (A3-1) で表される繰り返し単位及び下記式 (A3-2) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含むものである 1 ~ 4 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

10

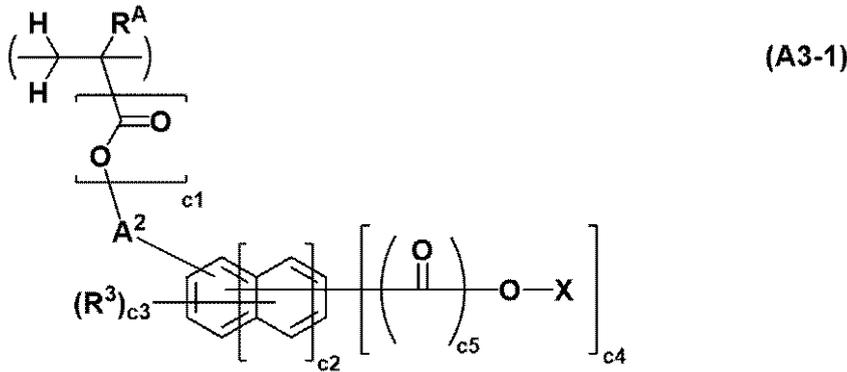
20

30

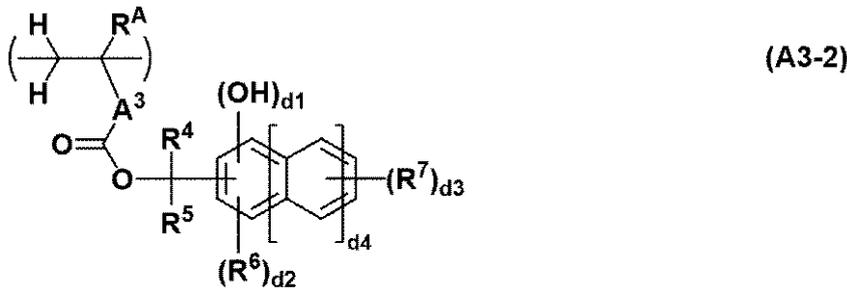
40

50

【化 5】



10



20

(式中、 c_1 は、0又は1である。 c_2 は、0～2の整数である。 c_3 は、 $0 \leq c_3 \leq 5 + 2c_2 - c_4$ を満たす整数である。 c_4 は、1～3の整数である。 c_5 は、0又は1である。

d_1 は、0～2の整数である。 d_2 は、0～2の整数である。 d_3 は、0～5の整数である。 d_4 は、0～2の整数である。

R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

A^2 は、単結合又は炭素数1～10の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよい。

30

A^3 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-A^{31}$ である。 A^{31} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでもよい炭素数1～20の脂肪族ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

X は、 c_4 が1のときは酸不安定基であり、 c_4 が2以上のときは水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも1つは酸不安定基である。

R^3 は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6の飽和ヒドロカルビルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基である。

40

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10のヒドロカルビル基であり、 R^4 と R^5 とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

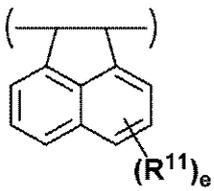
R^6 は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化アルキル基又は炭素数1～5のフッ素化アルコキシ基である。

R^7 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10のヒドロカルビル基である。

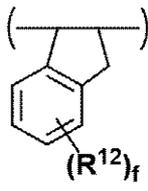
6. 前記ポリマーが、更に、下記式(B1)～(B3)のいずれかで表される繰り返し単位を含むものである1～5のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

50

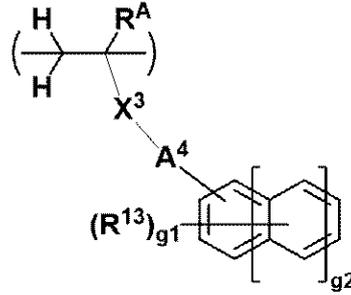
【化 6】



(B1)



(B2)



(B3)

10

(式中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

e 及び f は、それぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の整数である。 g_1 は、 $0 \sim 5$ の整数である。 g_2 は、 $0 \sim 2$ の整数である。

X^3 は、単結合、 $* - C(=O) - O -$ 又は $* - C(=O) - NH -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

A^4 は、単結合又は炭素数 $1 \sim 10$ の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の $-CH_2-$ の一部が $-O-$ で置換されていてもよい。

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。

20

R^{13} は、アセチル基、炭素数 $1 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 $1 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルチオヒドロカルビル基、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基であり、 g_2 が 1 又は 2 の場合はヒドロキシ基でもよい。))

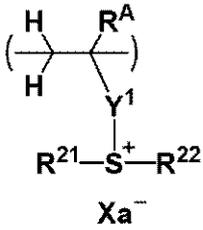
7. 前記ポリマーが、更に、下記式 (C1) ~ (C8) のいずれかで表される繰り返し単位を含むものである $1 \sim 6$ のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

30

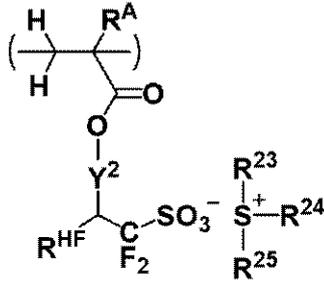
40

50

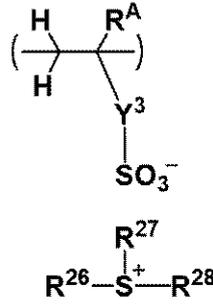
【化 7】



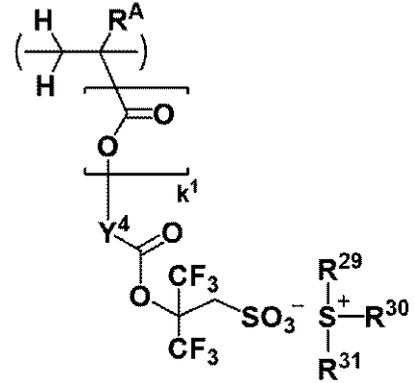
(C1)



(C2)

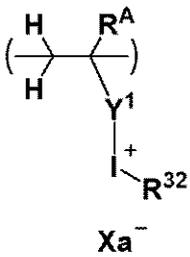


(C3)

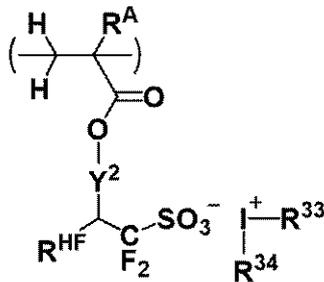


(C4)

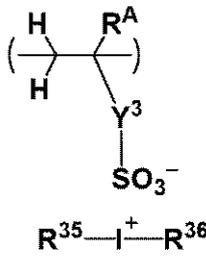
10



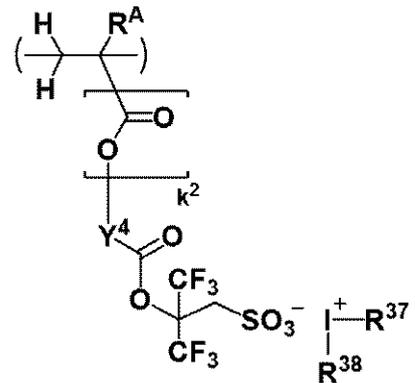
(C5)



(C6)



(C7)



(C8)

20

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

Y^1 は、単結合、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基若しくはこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基、又は $* - O - Y^{11} -$ 、 $* - C(=O) - O - Y^{11} -$ 若しくは $* - C(=O) - NH - Y^{11} -$ であり、 Y^{11} は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

30

Y^2 は、単結合又は $** - Y^{21} - C(=O) - O -$ であり、 Y^{21} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビレン基である。

Y^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、 $* - O - Y^{31} -$ 、 $* - C(=O) - O - Y^{31} -$ 又は $* - C(=O) - NH - Y^{31} -$ である。 Y^{31} は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 20 の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

40

$*$ は、主鎖の炭素原子との結合手であり、 $**$ は、式中の酸素原子との結合手である。

Y^4 は、単結合又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 のヒドロカルビレン基である。 k^1 及び k^2 は、それぞれ独立に、0又は1であるが、 Y^4 が単結合のとき、 k^1 及び k^2 は0である。

$R^{21} \sim R^{38}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基である。また、 R^{21} 及び R^{22} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 R^{23} 及び R^{24} 、 R^{26} 及び R^{27} 、又

50

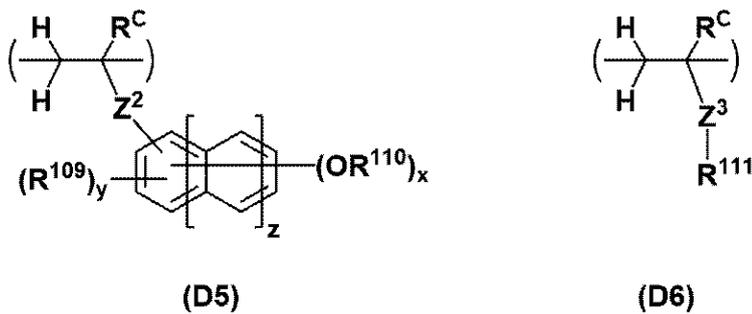
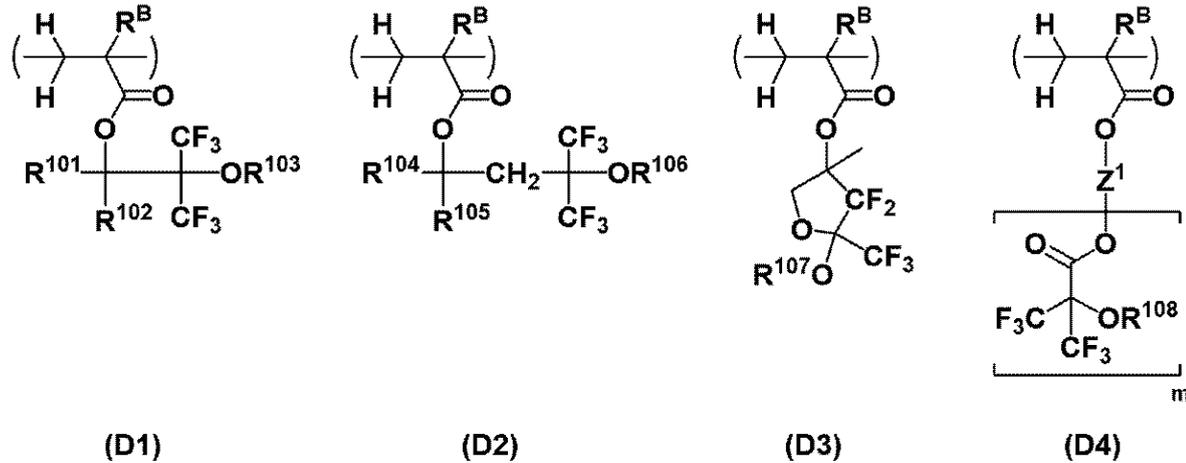
は R^{29} 及び R^{30} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

R^{HF} は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

Xa^- は、非求核性対向イオンである。）

8. 更に、下記式 (D1) で表される繰り返し単位、下記式 (D2) で表される繰り返し単位、下記式 (D3) で表される繰り返し単位及び下記式 (D4) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含み、更に下記式 (D5) で表される繰り返し単位及び下記式 (D6) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよいフッ素原子含有ポリマーを含む1~7のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【化8】



(式中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

R^C は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及び R^{105} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~10の飽和ヒドロカルビル基である。

R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~15のヒドロカルビル基、炭素数1~15のフッ素化ヒドロカルビル基又は酸不安定基であり、 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} がヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基のとき、炭素-炭素結合間に、エーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。

R^{109} は、炭素-炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~5のヒドロカルビル基である。

R^{110} は、水素原子、又は炭素-炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~5のヒドロカルビル基である。

R^{111} 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1~20の飽和ヒドロカルビル基であり、前記飽和ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、エステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。

x は、1~3の整数である。 y は、 $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ を満たす整数である。 z は、

10

20

30

40

50

0 又は 1 である。m は、1 ~ 3 の整数である。

Z¹ は、炭素数 1 ~ 20 の (m + 1) 価の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 の (m + 1) 価のフッ素化炭化水素基である。

Z² は、単結合、* - C(=O) - O - 又は * - C(=O) - NH - である。* は、主鎖の炭素原子との結合手である。

Z³ は、単結合、- O - 、* - C(=O) - O - Z³¹ - Z³² - 又は * - C(=O) - NH - Z³¹ - Z³² - である。Z³¹ は、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビレン基である。Z³² は、単結合、エステル結合、エーテル結合又はスルホンアミド結合である。* は、主鎖の炭素原子との結合手である。))

9 . 更に、有機溶剤を含む 1 ~ 8 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

10

10 . 更に、光酸発生剤を含む 1 ~ 9 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

11 . 前記光酸発生剤が発生する酸の酸強度 (p K a) が、- 2.0 以上である 10 の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

12 . 前記ベースポリマーのアルカリ現像液に対する溶解速度が 10 n m / m i n 以下である 1 ~ 11 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

13 . 前記化学増幅ポジ型レジスト組成物から得られるレジスト膜の露光部溶解速度が、50 n m / s e c 以上である 1 ~ 12 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

14 . 1 ~ 13 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜にパターンを照射する工程、及びアルカリ現像液を用いて前記パターンを照射したレジスト膜を現像する工程を含むレジストパターン形成方法。

20

15 . 前記高エネルギー線が、E U V 又は E B である 14 のレジストパターン形成方法。

16 . 前記基板の最表面が、クロム、ケイ素、タンタル、モリブデン、コバルト、ニッケル、タングステン及びスズから選ばれる少なくとも 1 種を含む材料からなる 14 又は 15 のレジストパターン形成方法。

17 . 前記基板が、透過型又は反射型マスクブランクである 14 ~ 16 のいずれかのレジストパターン形成方法。

18 . 1 ~ 13 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物を塗布した透過型又は反射型マスクブランク。

【発明の効果】

30

【0014】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、高解像度であり、LER が小さく、露光後の形状が良好な矩形性に優れたパターンの形成及び現像ローディングの影響を抑制したパターンの形成が可能であり、半導体やフォトマスクブランク等の加工に使用される紫外線、遠紫外線、E B、E U V、X 線、線、シンクロトロン放射線等の高エネルギー線に感応するレジスト膜を形成するためのレジスト組成物として好適である。また、本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物を用いるパターン形成方法は、高い解像性を有しつつ、エッチング耐性を有し、LER が低減されたパターン及び現像ローディングの影響及び現像残渣欠陥を抑制したパターンを形成できるため、微細加工技術、特に E U V リソグラフィや E B リソグラフィに好適に用いることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に記述する。なお、以下の説明中、化学式で表される構造によっては不斉炭素が存在し、エナンチオマーやジアステレオマーが存在し得るものがあるが、その場合は 1 つの式でそれら異性体を代表して表す。それらの異性体は、1 種単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

【0016】

[化学増幅ポジ型レジスト組成物]

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、酸不安定基により保護され、酸の作用によりアルカリ可溶性となるベースポリマーを含むものである。

50

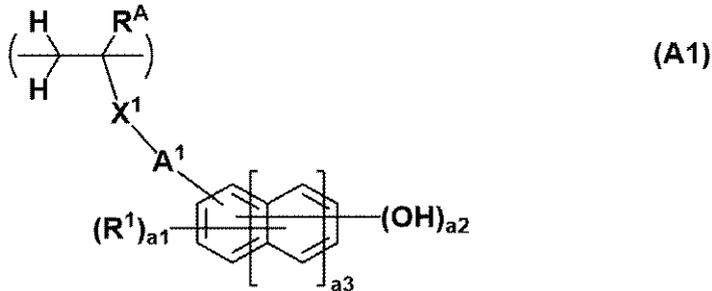
【0017】

前記ベースポリマーは、フェノール性ヒドロキシ基含有単位（以下、繰り返し単位 A 1 ともいう。）を含むポリマーを含む。

【0018】

繰り返し単位 A 1 は、下記式（A 1）で表されるものである。

【化9】



10

【0019】

式（A 1）中、 a_1 は、 $0 \leq a_1 \leq 5 + 2a_3 - a_2$ を満たす整数である。 a_2 は、 $1 \sim 3$ の整数である。 a_3 は、 $0 \sim 2$ の整数である。

【0020】

式（A 1）中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

20

【0021】

式（A 1）中、 X^1 は、単結合、 $* - C(=O) - O -$ 又は $* - C(=O) - NH -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

【0022】

式（A 1）中、 A^1 は、単結合又は炭素数 $1 \sim 10$ の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の $-CH_2-$ の一部が $-O-$ で置換されていてもよい。前記飽和ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン基、エタン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、これらの構造異性体等の炭素数 $1 \sim 10$ のアルカンジイル基；シクロプロパンジイル基、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基等の炭素数 $3 \sim 10$ の環式飽和ヒドロカルビレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。

30

【0023】

式（A 1）中、 R^1 は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。前記飽和ヒドロカルビル基、並びに飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基及び飽和ヒドロカルビルオキシ基の飽和ヒドロカルビル部は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。炭素数が上限以下であれば、アルカリ現像液に対する溶解性が良好である。 a_1 が 2 以上のとき、各 R^1 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

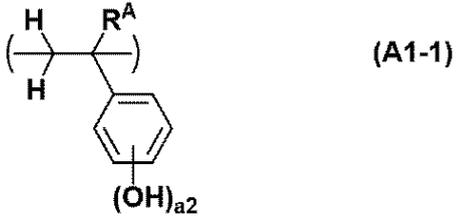
40

【0024】

X^1 及び A^1 がともに単結合の場合、繰り返し単位 A 1 の好ましい例としては、3 - ヒドロキシスチレン、4 - ヒドロキシスチレン、5 - ヒドロキシ - 2 - ビニルナフタレン、6 - ヒドロキシ - 2 - ビニルナフタレン等に由来する単位が挙げられる。これらのうち、より好ましくは下記式（A 1 - 1）で表される繰り返し単位等である。

50

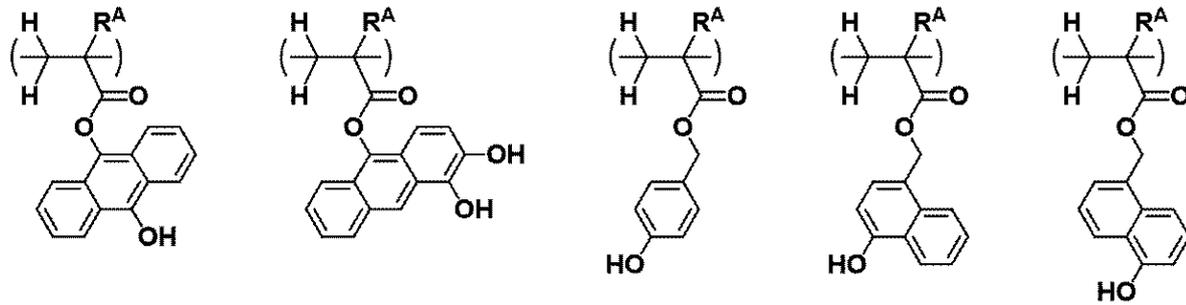
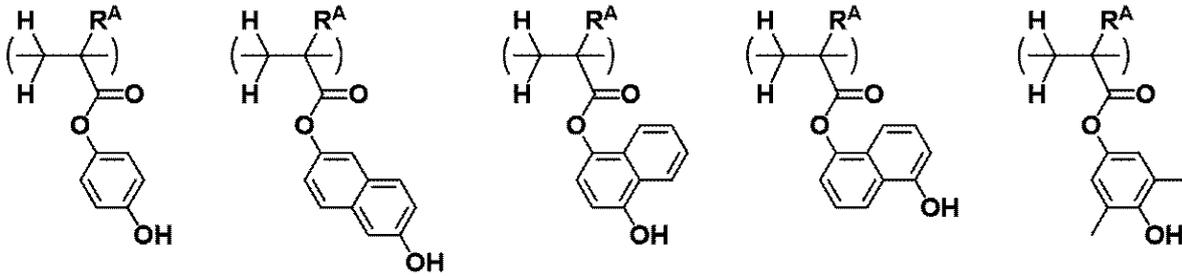
【化 1 0】

(式中、 R^A 及び $a2$ は、前記と同じ。)

【0025】

X^1 が単結合以外の場合、繰り返し単位A1の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

【化 1 1】

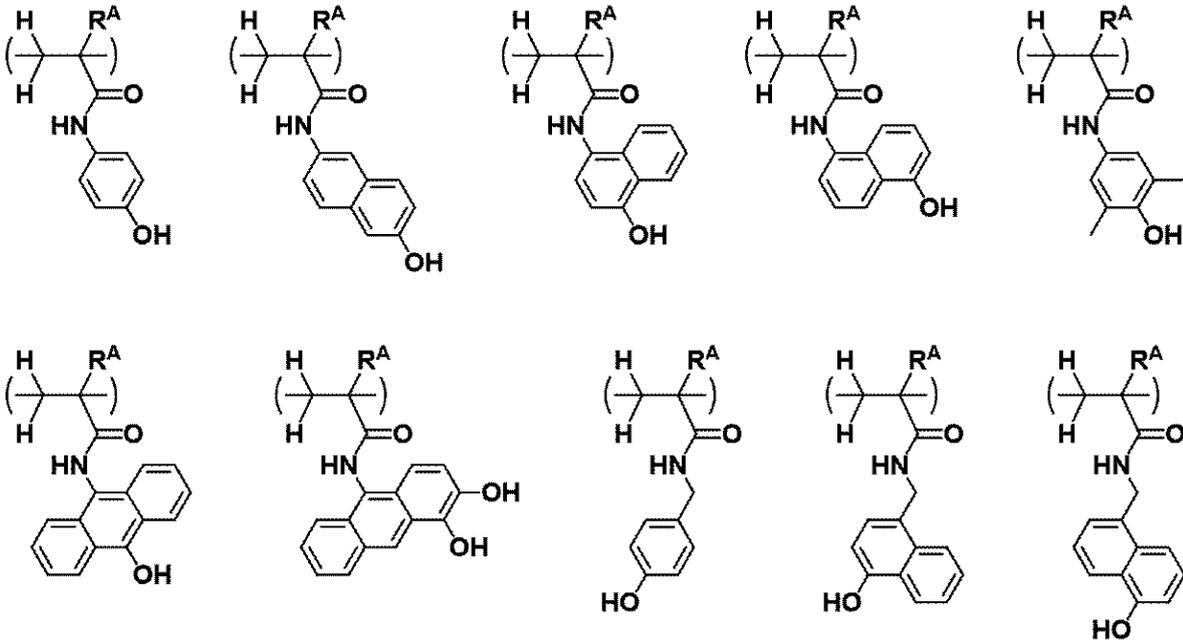


【0026】

40

50

【化 1 2】



10

【0027】

繰り返し単位 A 1 は、ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、10～95モル%の範囲で導入されることが好ましく、30～85モル%の範囲で導入されることが好ましい。ただし、後述するポリマーにより高いエッチング耐性を与える式(B1)で表される繰り返し単位及び式(B2)で表される繰り返し単位のうち少なくとも1種以上を含み、その単位が置換基としてフェノール性ヒドロキシ基を有する場合には、その比率も加えて前記範囲内とされることが好ましい。繰り返し単位 A 1 は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

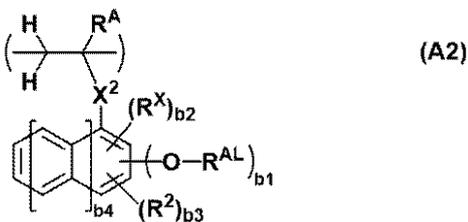
20

【0028】

前記ポリマーは、更に下記式(A2)で表される酸不安定基で保護された繰り返し単位(以下、繰り返し単位 A 2 ともいう。)を含む。

30

【化 1 3】



(式中、 R^A は、前記と同じ。)

【0029】

式(A2)中、 $b1$ は、1又は2であるが、原料調達の容易性の観点から $b1$ は1であることが好ましい。 $b2$ は、1又は2であるが、原料調達の容易性の観点から $b2$ は1であることが好ましい。 $b3$ は、0～4の整数であるが、原料調達の容易性の観点から、 $b3$ は0～2であることが好ましい。 $b4$ は、0～2の整数である。 $b4$ が0のときはベンゼン環であり、 $b4$ が1のときはナフタレン環であり、 $b4$ が2のときはアントラセン環であるが、溶剤溶解性の観点から $b4$ が0のベンゼン環であることが好ましい。

40

【0030】

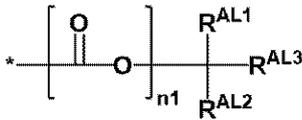
式(A2)中、 X^2 は、単結合又は $^*-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ である。 * は、主鎖の炭素原子との結合手である。 X^2 としては、単結合であることが好ましい。

【0031】

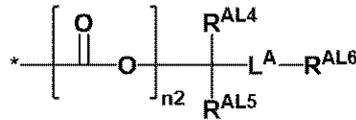
50

式 (A 2) 中、 R^{AL} は、隣接する酸素原子と共に形成される酸不安定基であるが、下記式 (AL-1) 又は (AL-2) で表される基が好ましい。

【化 1 4】



(AL-1)



(AL-2)

【0032】

式 (AL-1) 中、 R^{AL1} 、 R^{AL2} 及び R^{AL3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基の $-\text{CH}_2-$ の一部が、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置換されていてもよく、該ヒドロカルビル基が芳香環を含む場合は、該芳香環の水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されていてもよい。n1 は、0 又は 1 である。* は、隣接する酸素原子との結合手を表す。

【0033】

R^{AL1} 、 R^{AL2} 及び R^{AL3} で表される炭素数 1 ~ 12 のヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基等の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデシル基等の炭素数 3 ~ 12 の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等の炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数 3 ~ 12 の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、インダニル基等の炭素数 6 ~ 12 のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等の炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。

【0034】

また、 R^{AL1} 及び R^{AL2} が、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。このとき形成される環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、ノルボルナン環、アダマンタン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン環等が挙げられる。また、前記環の $-\text{CH}_2-$ の一部が、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置換されていてもよい。

【0035】

式 (AL-2) 中、 R^{AL4} 及び R^{AL5} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基である。 R^{AL4} 及び R^{AL5} で表される炭素数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、 R^{AL1} 、 R^{AL2} 及び R^{AL3} で表される炭素数 1 ~ 12 のヒドロカルビル基として例示したもののうち炭素数が 1 ~ 10 のものと同様のものが挙げられる。

【0036】

式 (AL-2) 中、 R^{AL6} は、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカ

10

20

30

40

50

ルビル基の -CH₂-の一部が、-O-又は-S-で置換されていてもよい。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等の炭素数1~20のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデシル基等の炭素数3~20の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~20のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等の炭素数2~20のアルキニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基等の炭素数3~20の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、n-プロピルナフチル基、イソプロピルナフチル基、n-ブチルナフチル基、イソブチルナフチル基、sec-ブチルナフチル基、tert-ブチルナフチル基等の炭素数6~20のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7~20のアラルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、R^{AL5}及びR^{AL6}が、互いに結合してこれらが結合する炭素原子及びL^Aと共に炭素数3~20の複素環基を形成してもよく、該複素環基の-CH₂-の一部が、-O-又は-S-で置換されていてもよい。

10

20

【0037】

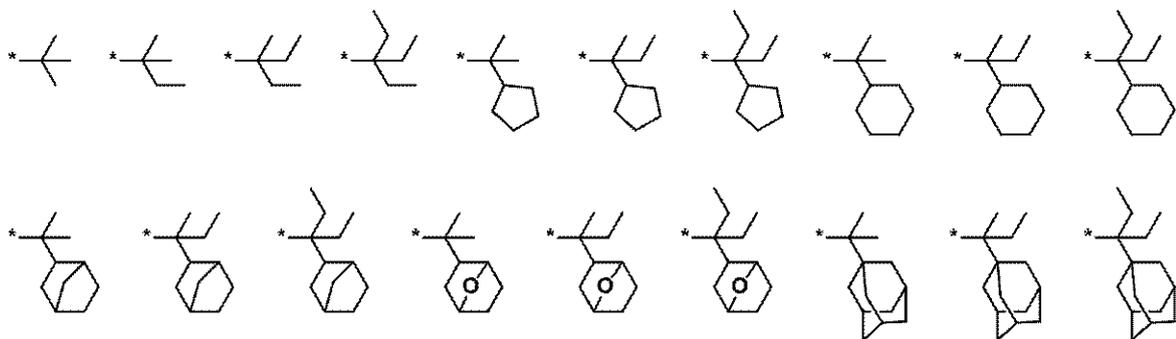
式(AL-2)中、n2は、0又は1である。*は、隣接する酸素原子との結合手を表す。

【0038】

式(AL-1)で表される酸不安定基としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、*は、隣接する酸素原子との結合手を表す。

30

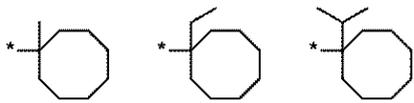
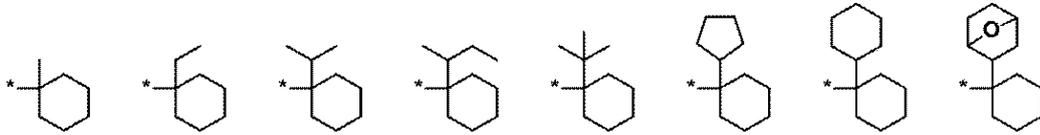
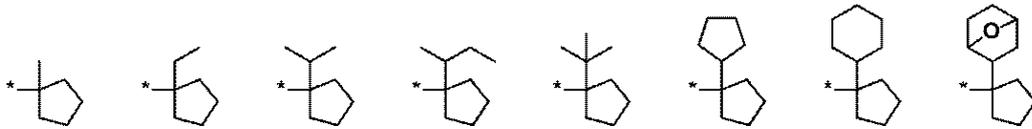
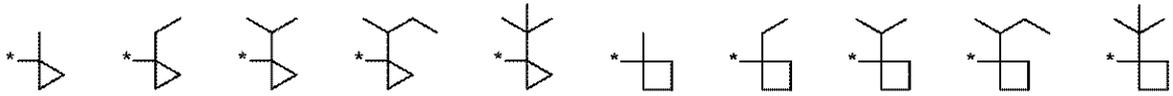
【化15】



40

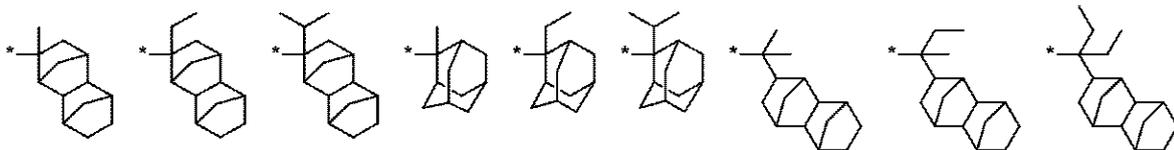
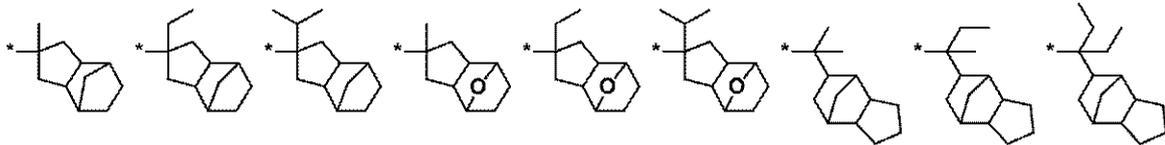
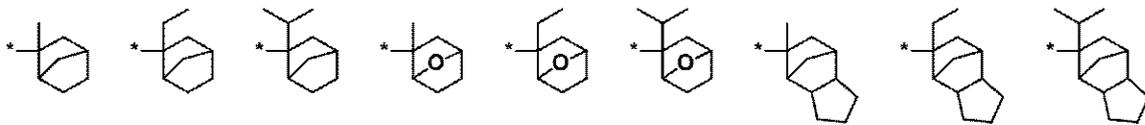
【0039】

【化 1 6】



【 0 0 4 0 】

【化 1 7】



【 0 0 4 1 】

10

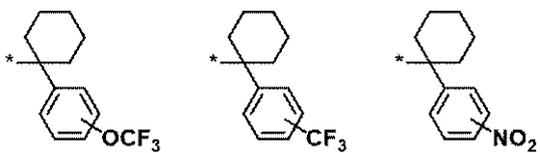
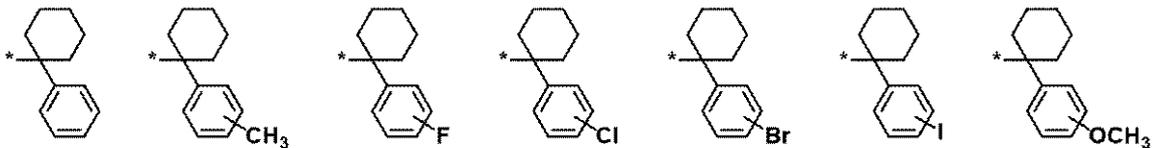
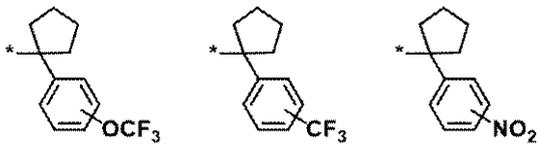
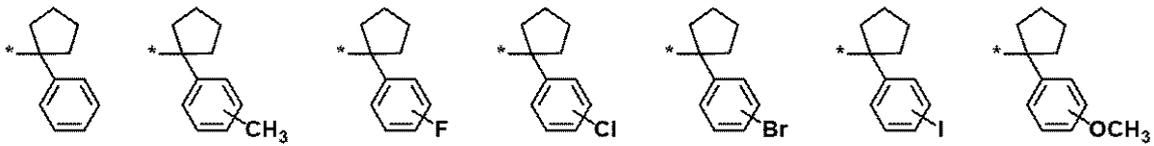
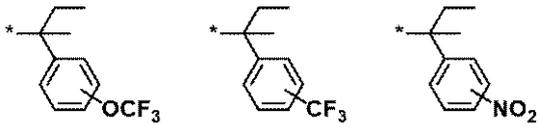
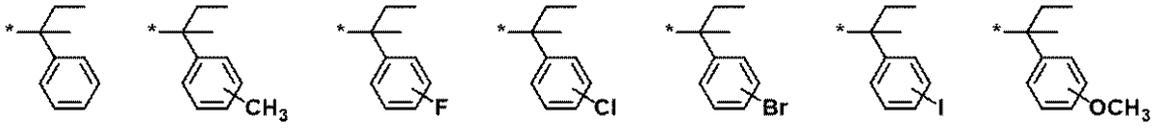
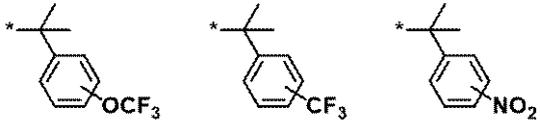
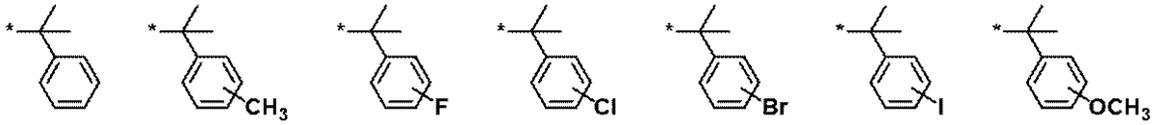
20

30

40

50

【化 1 8】



【 0 0 4 2 】

10

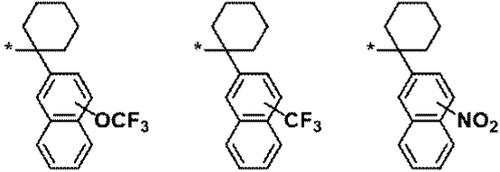
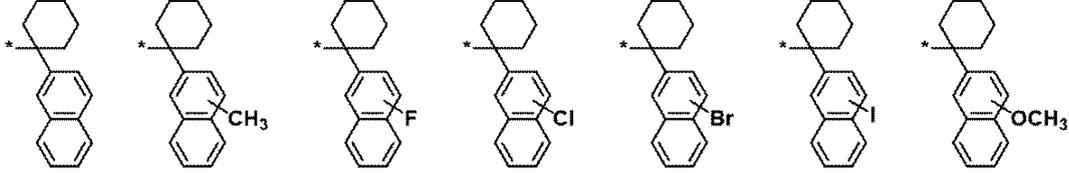
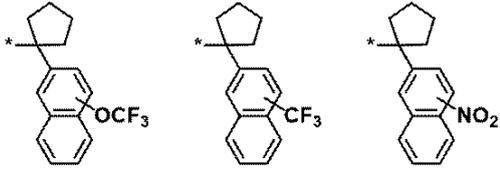
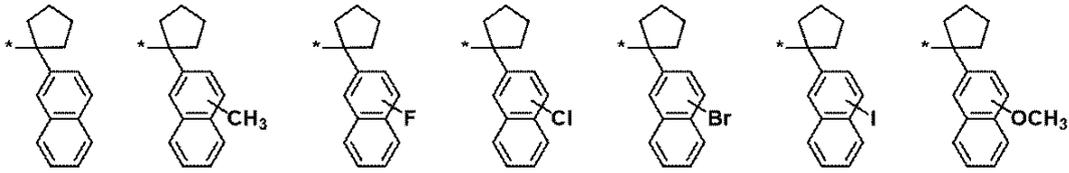
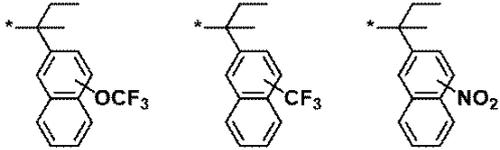
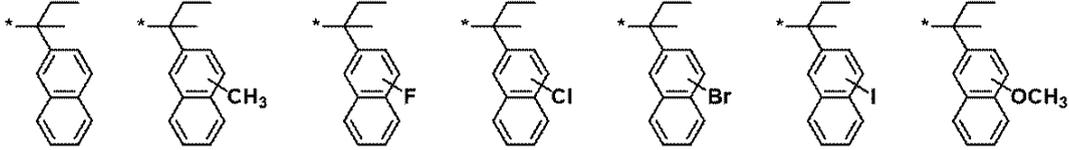
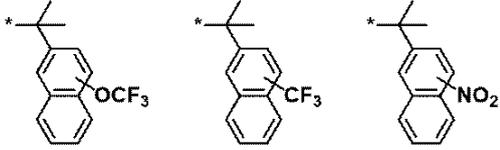
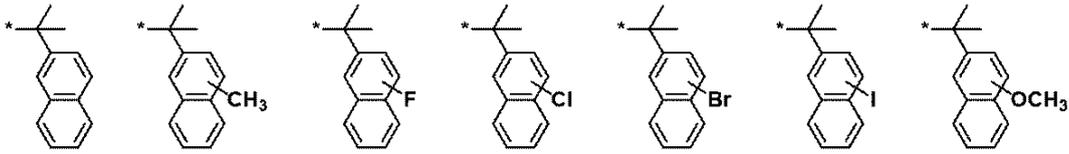
20

30

40

50

【化 1 9】



【 0 0 4 3 】

10

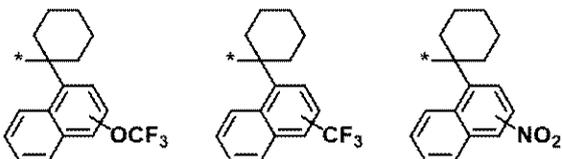
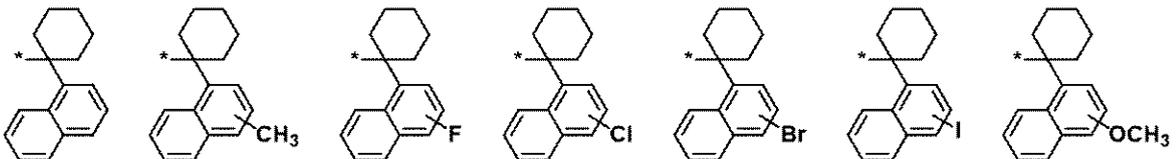
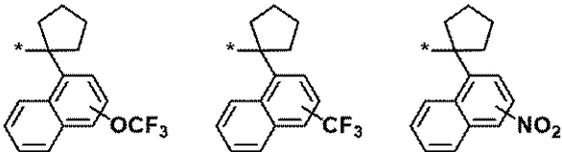
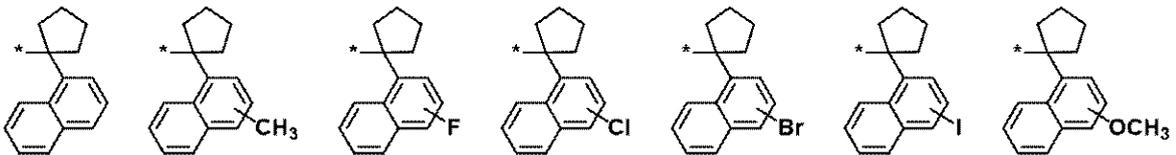
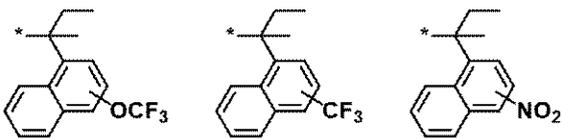
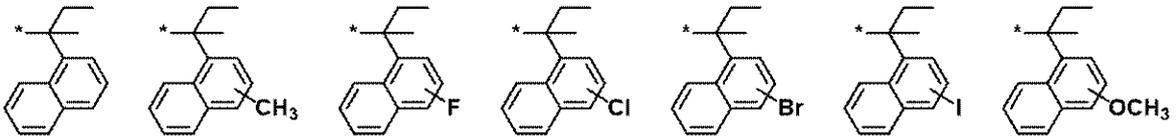
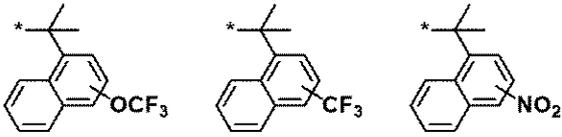
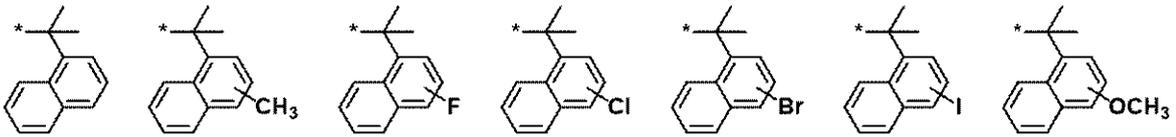
20

30

40

50

【化 2 0】



【 0 0 4 4】

10

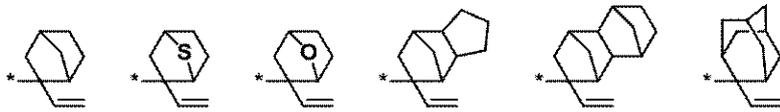
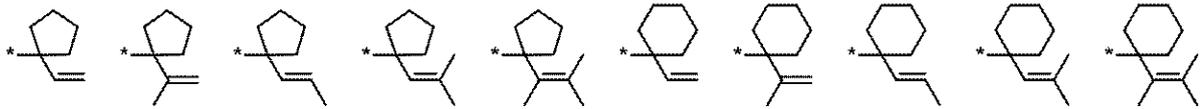
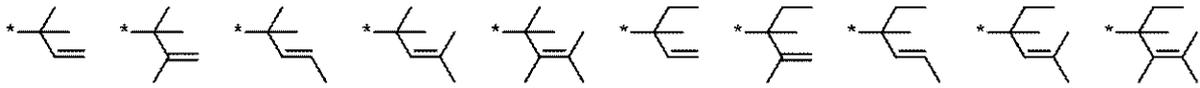
20

30

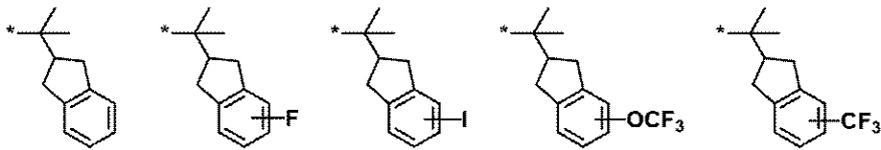
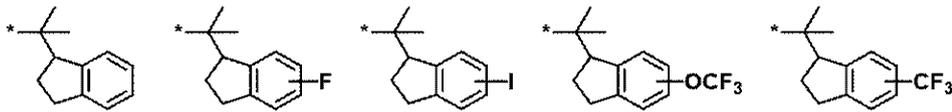
40

50

【化 2 1】



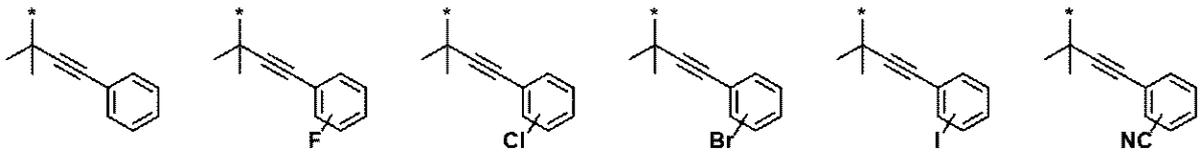
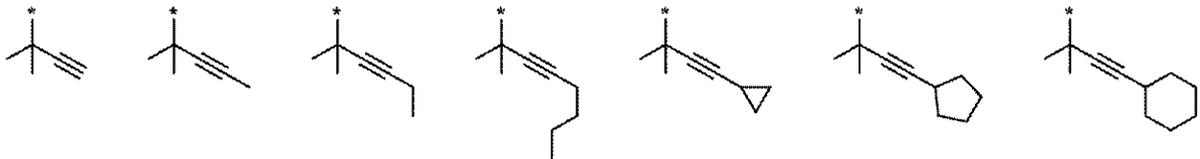
10



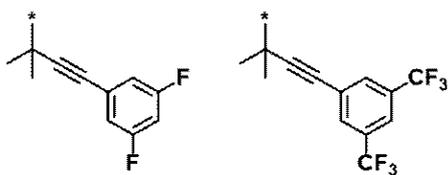
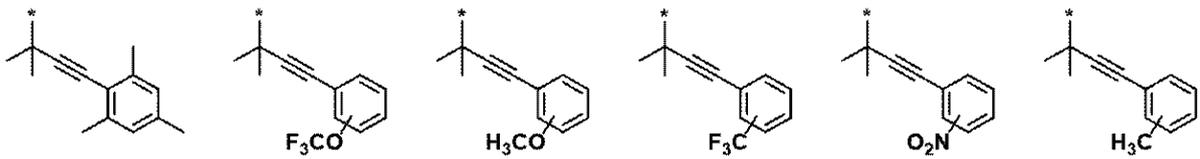
20

【 0 0 4 5】

【化 2 2】



30

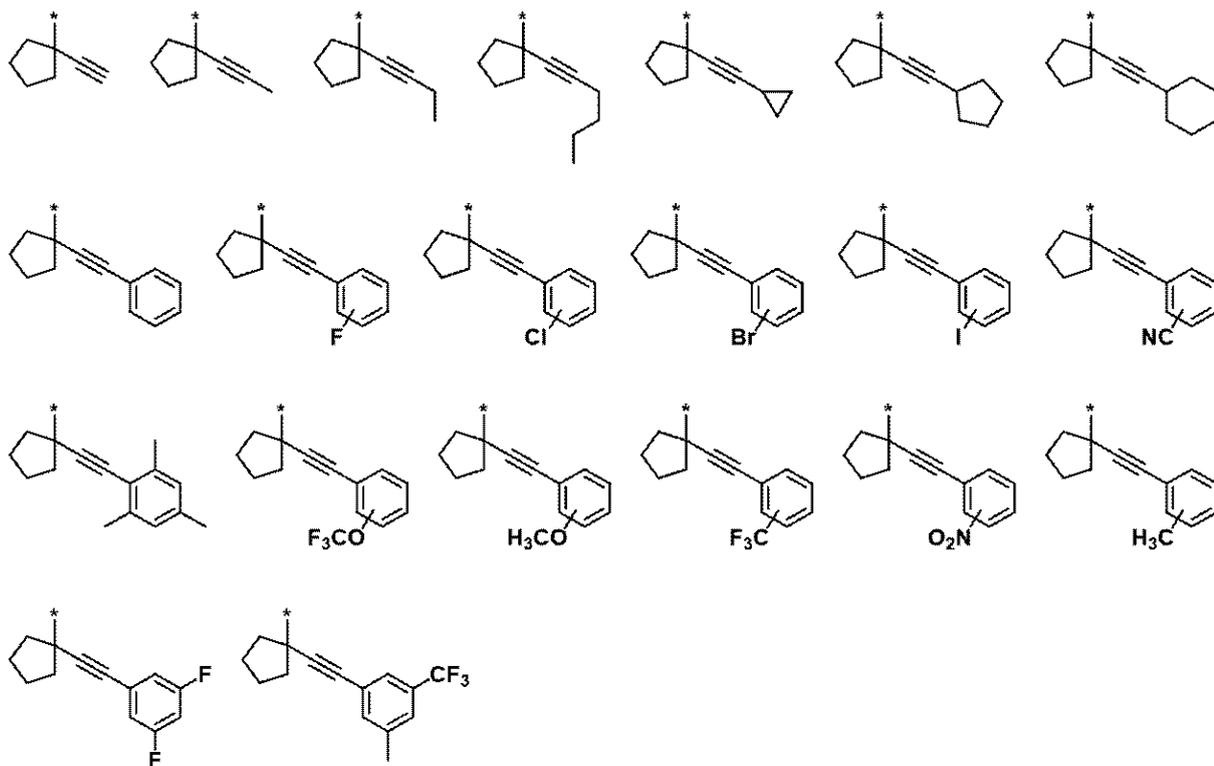


40

【 0 0 4 6】

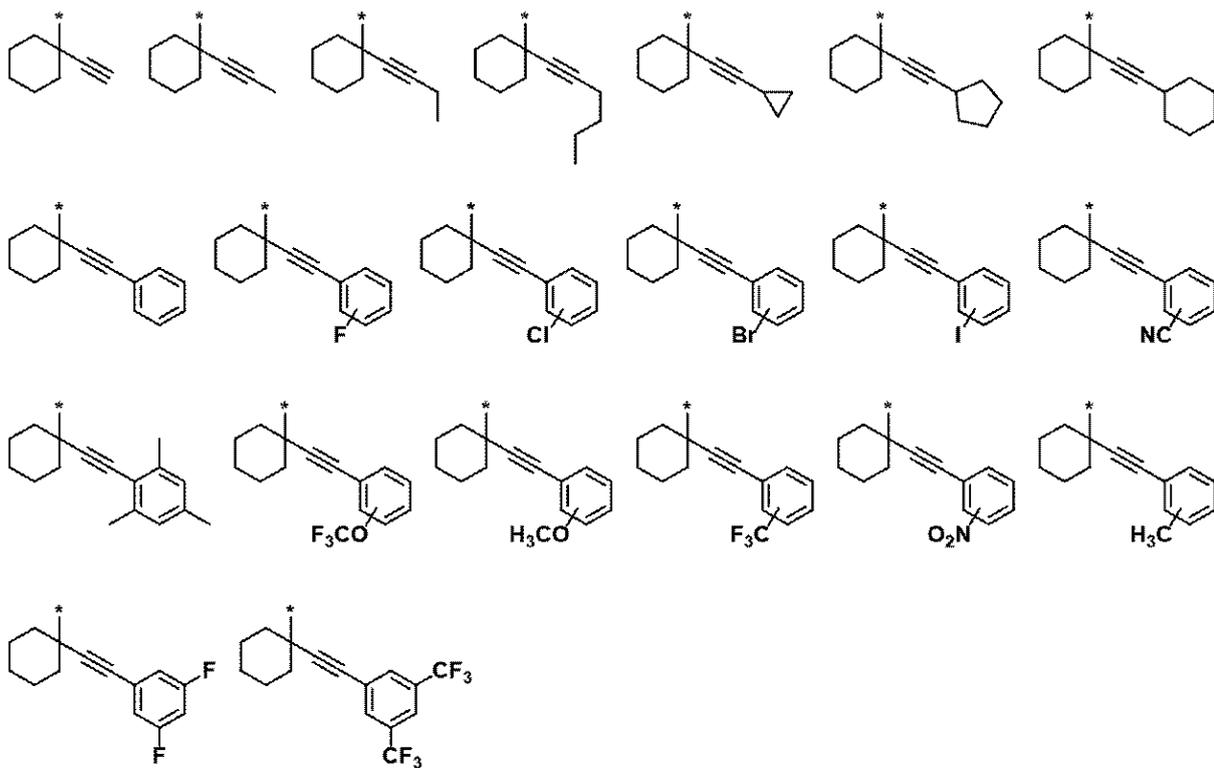
50

【化 2 3】



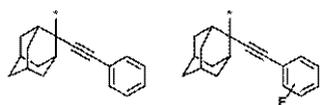
【 0 0 4 7】

【化 2 4】



【 0 0 4 8】

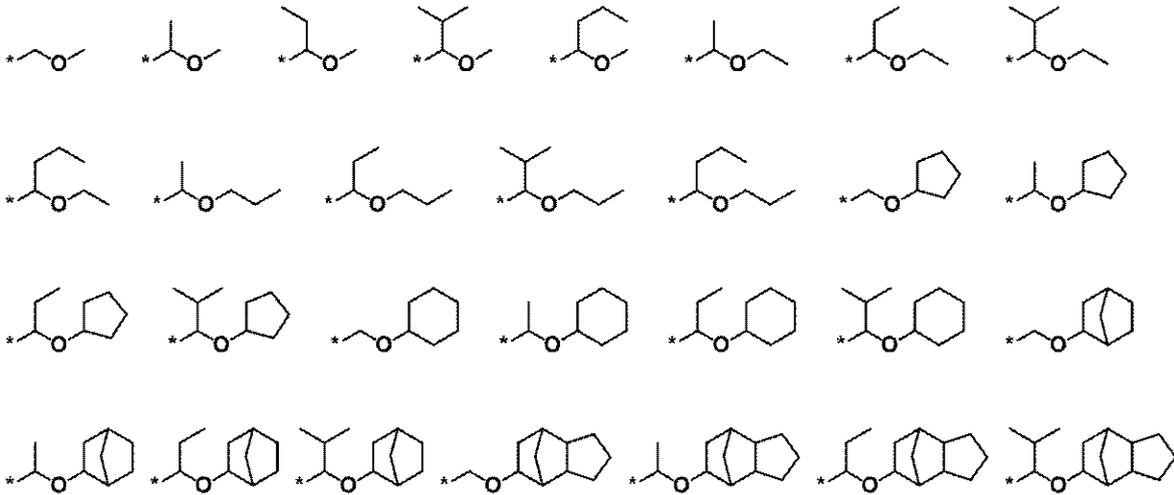
【化 2 5】



【 0 0 4 9 】

式 (A L - 2) で表される酸不安定基としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、*は、隣接する酸素原子との結合手を表す。

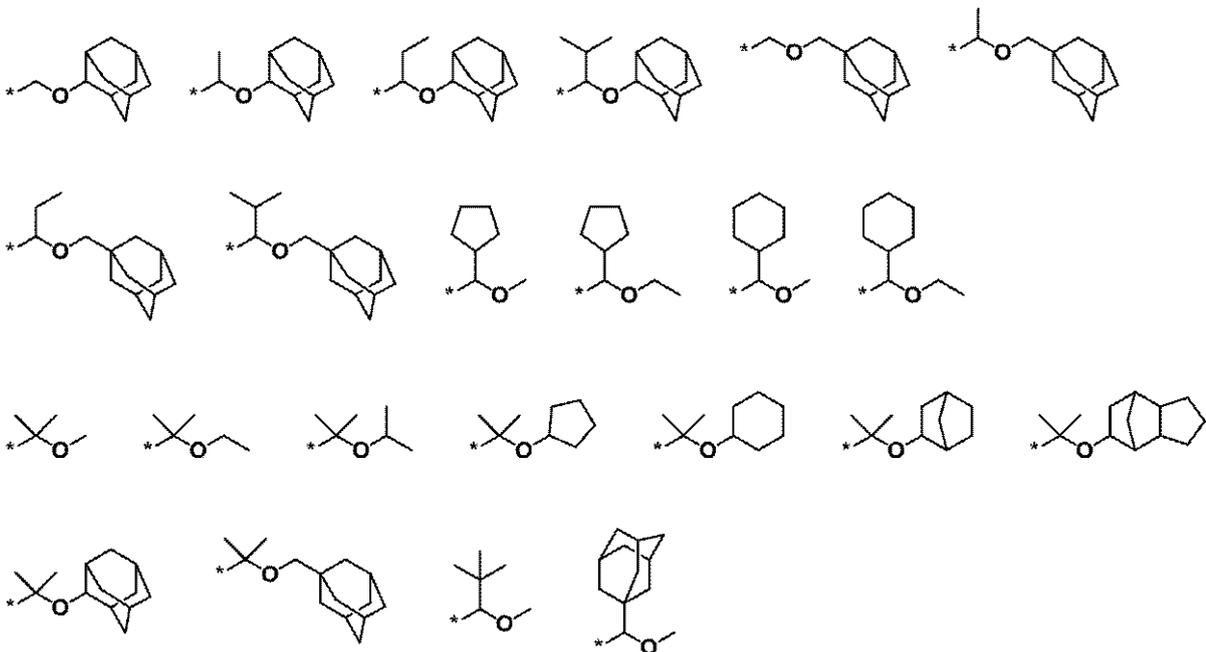
【 化 2 6 】



10

【 0 0 5 0 】

【 化 2 7 】



20

30

【 0 0 5 1 】

式 (A 2) 中、 R^X は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 5 のアシル基、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化飽和ヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化飽和ヒドロカルビルオキシ基又は炭素数 1 ~ 5 のフッ素化飽和ヒドロカルビルチオ基である。これらのうち、 R^X としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチルチオ基又はジフルオロメチルチオ基が好ましく、フッ素原子、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基がより好ましい。特にフッ素原子が含まれることで、膨潤抑制効果により、倒れに強いパターン形成が可能となる。

40

【 0 0 5 2 】

式 (A 2) 中、 $-O-R^{AL}$ 及び $-R^X$ は、それぞれ芳香環上の隣接する炭素原子上に結合しているものが一組以上なければならない。すなわち、 $b_1 = 1$ のとき、 $-O-R^{AL}$

50

及び - R^Xは、互いに芳香環上の隣接する炭素原子に結合しており、b 1 = 2 のとき、2 つの - O - R^{AL}のうち少なくとも1つは、- R^Xが結合する芳香環上の炭素原子に隣接する炭素原子に結合している。- O - R^{AL}及び - R^Xが互いに隣接していることで、R^{AL}の脱保護後に生成する芳香族アルコールの酸性度が向上する。

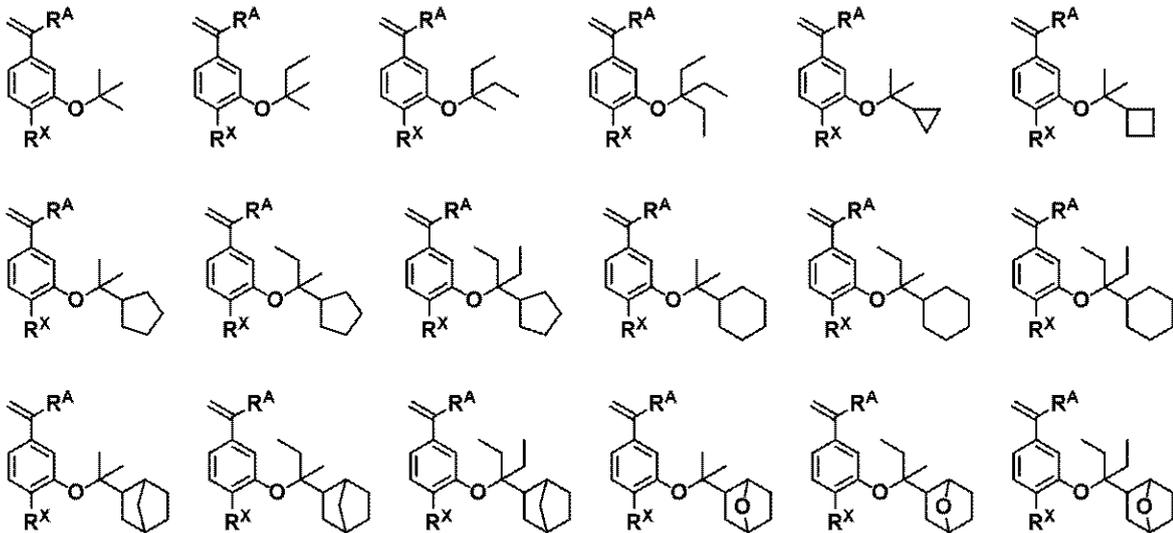
【0053】

式(A2)中、R²は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等の炭素数1~20のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数3~20の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~20のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の炭素数3~20の環式不飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数2~20のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等の炭素数7~20のアラルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。これらのうち、好ましくはアリール基である。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の-CH₂-の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物(-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

【0054】

繰り返し単位A2を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。また、芳香環上の置換基の置換位置についても、-O-R^{AL}及び-R^Xが互いに隣り合って配置されているならばこの限りではない。なお、下記式中、R^A及びR^Xは、前記と同じである。

【化28】



【0055】

10

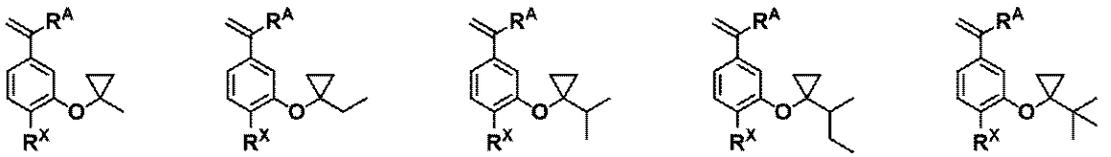
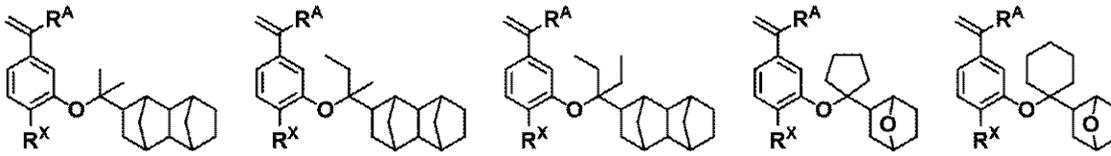
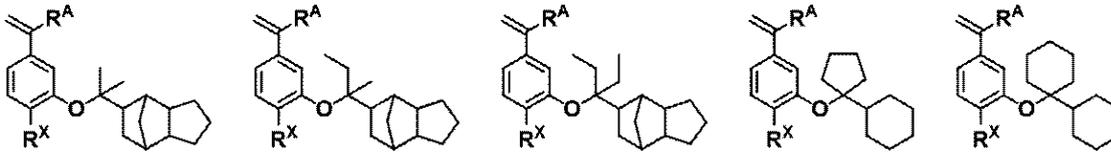
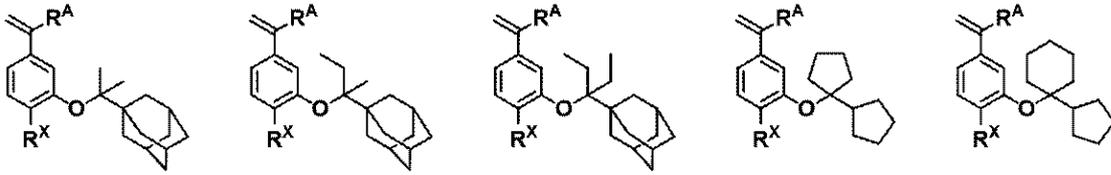
20

30

40

50

【化 2 9】

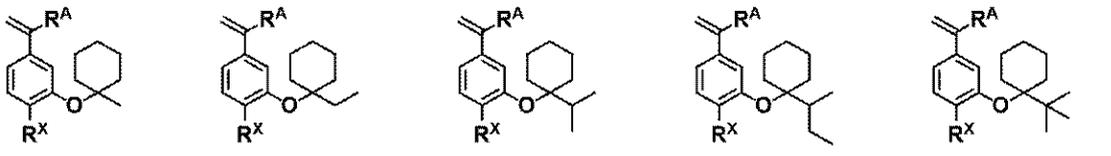
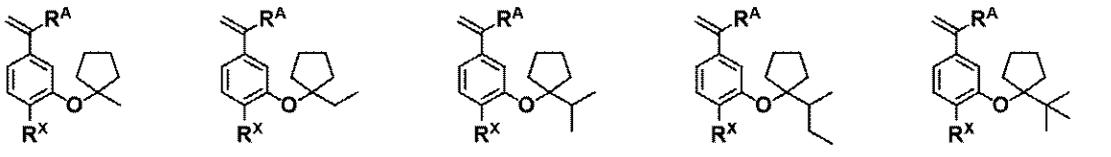
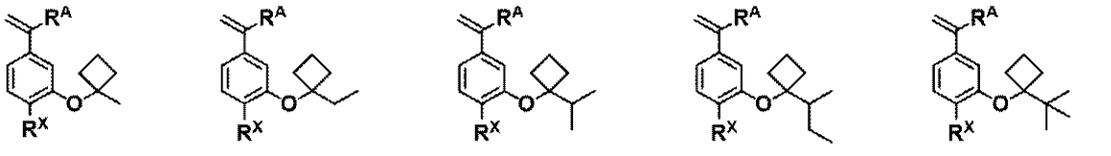


10

20

【 0 0 5 6】

【化 3 0】



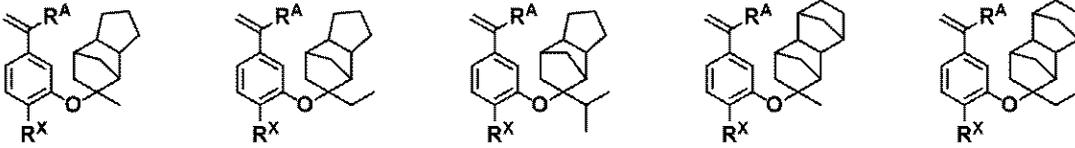
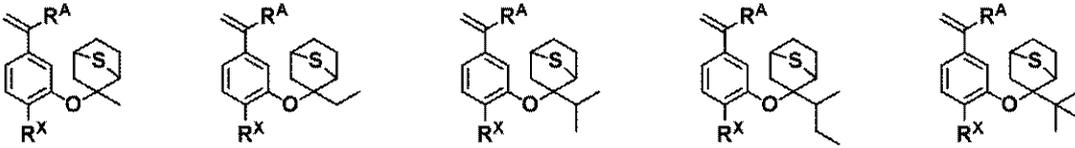
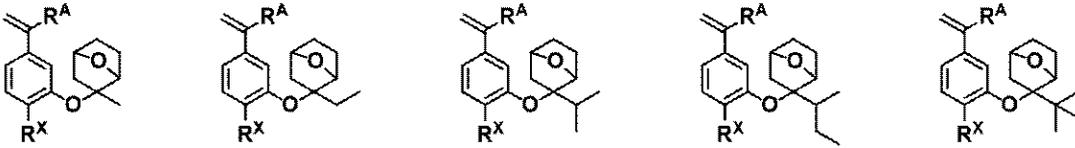
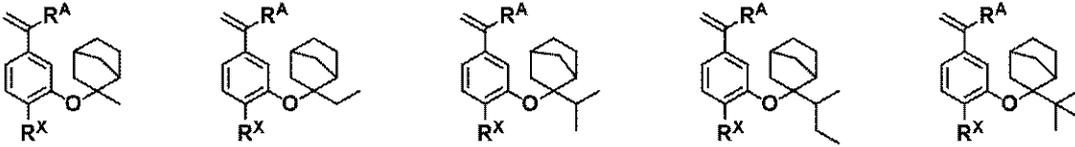
30

【 0 0 5 7】

40

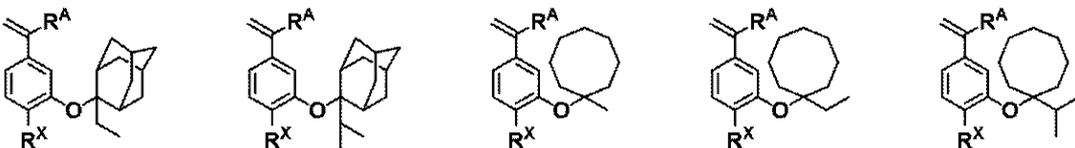
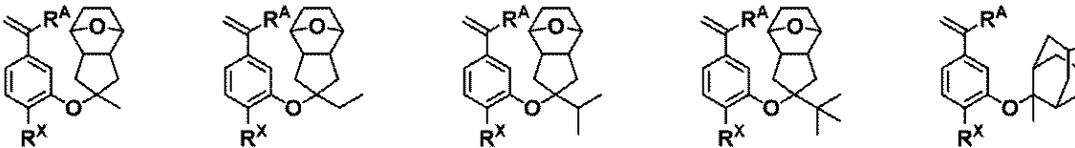
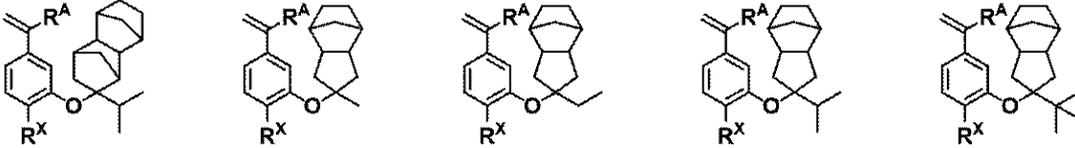
50

【化 3 1】



【 0 0 5 8】

【化 3 2】



【 0 0 5 9】

10

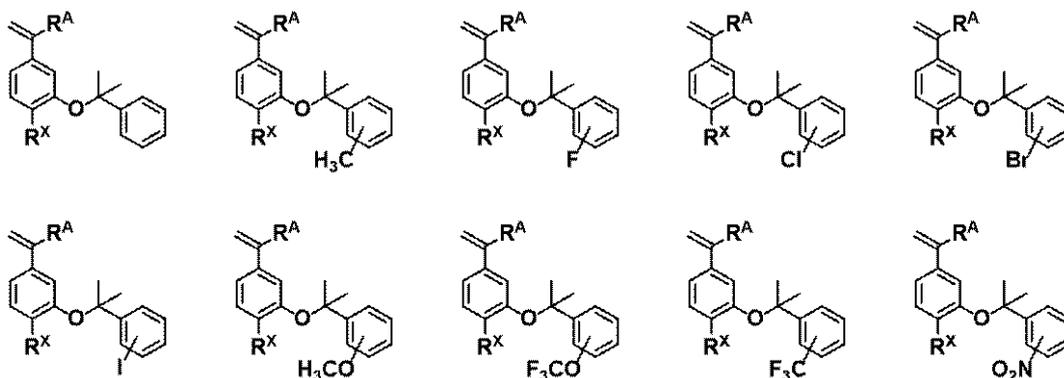
20

30

40

50

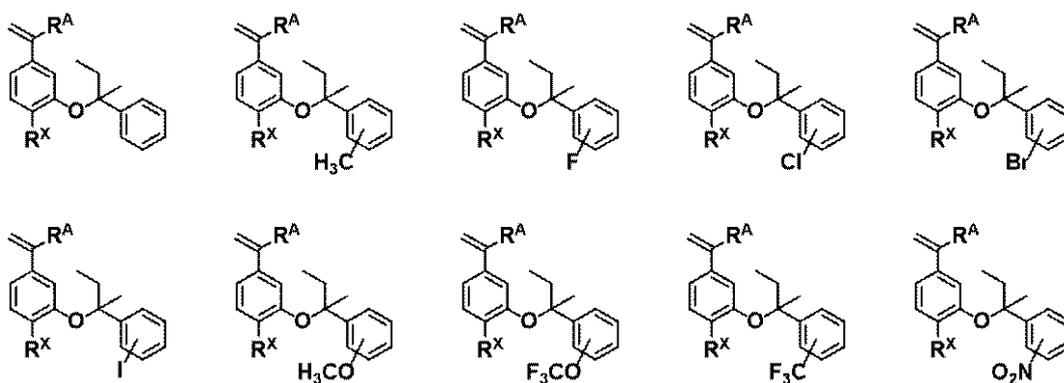
【化 3 3】



10

【 0 0 6 0】

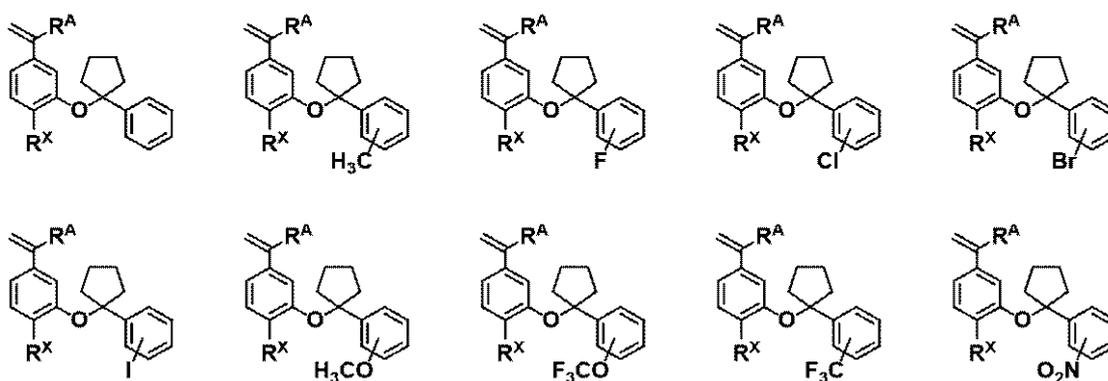
【化 3 4】



20

【 0 0 6 1】

【化 3 5】



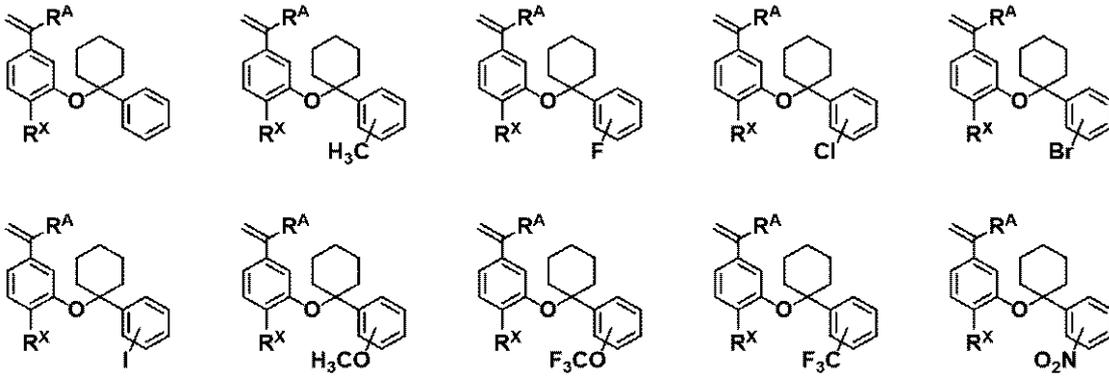
30

【 0 0 6 2】

40

50

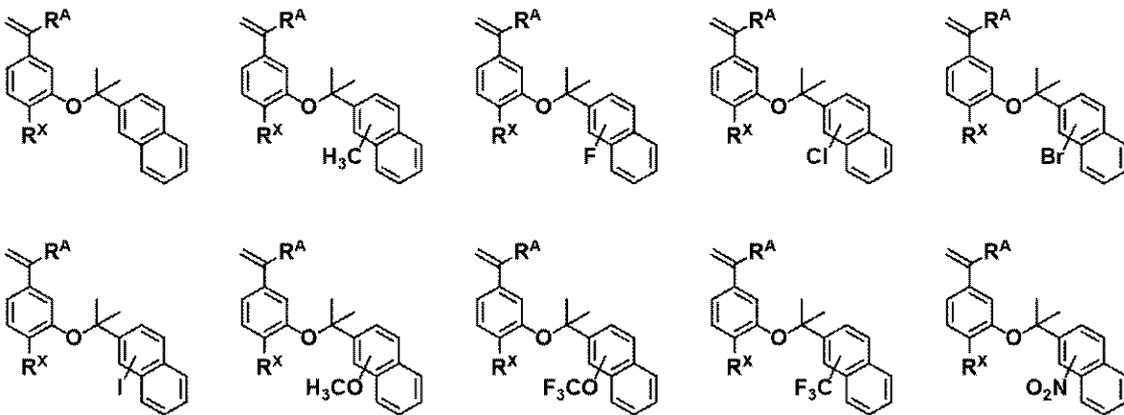
【化 3 6】



10

【 0 0 6 3】

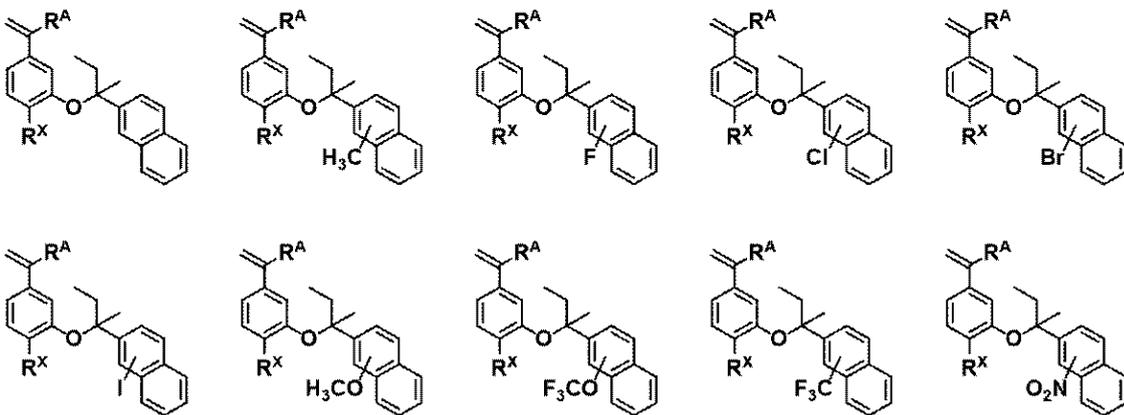
【化 3 7】



20

【 0 0 6 4】

【化 3 8】



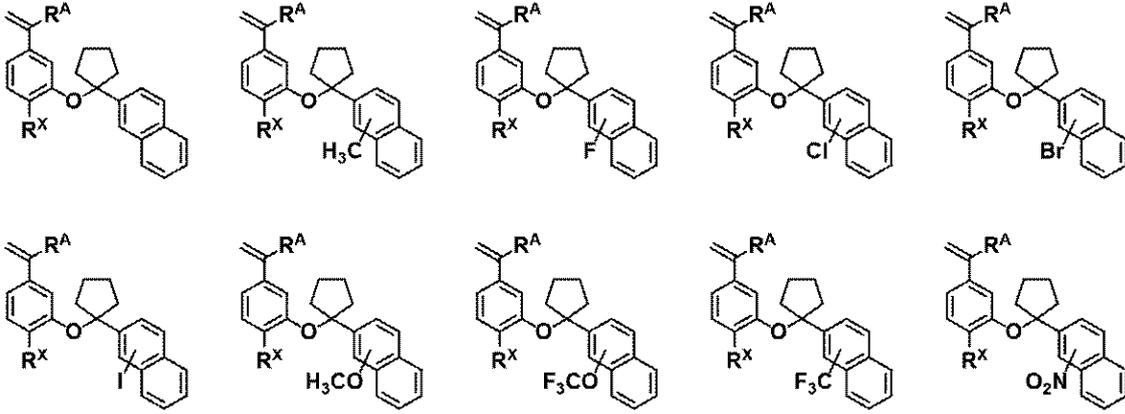
30

40

【 0 0 6 5】

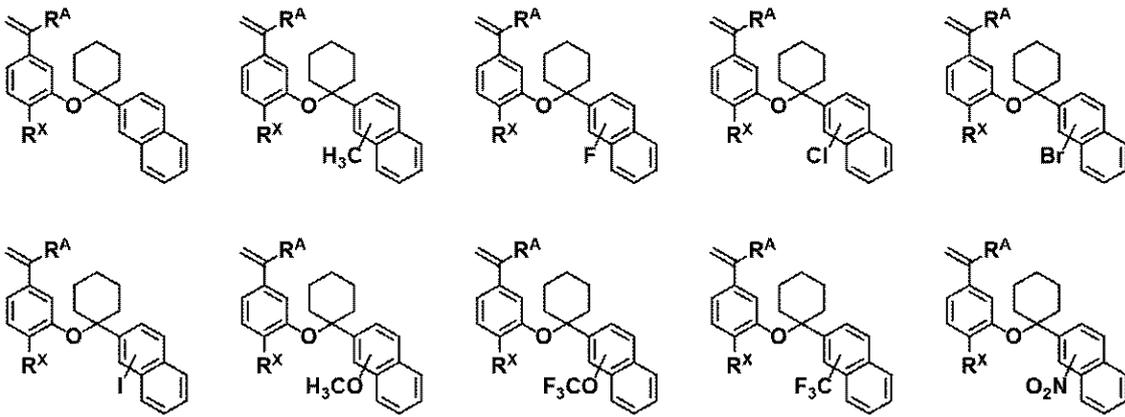
50

【化39】



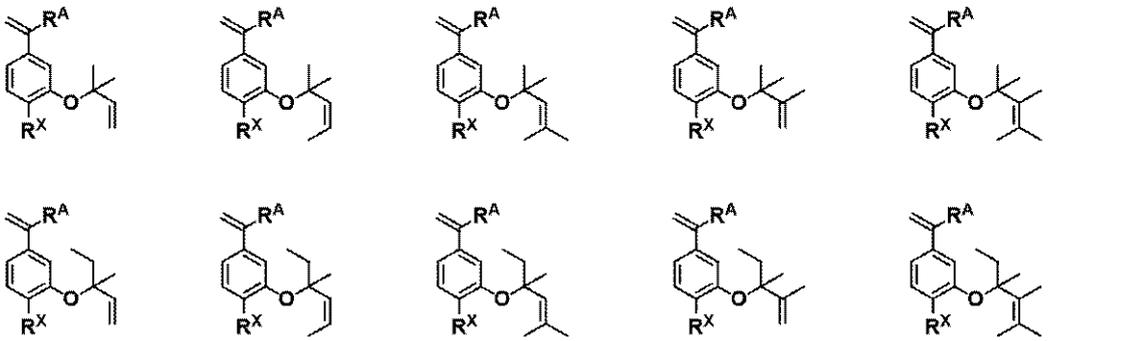
【0066】

【化40】



【0067】

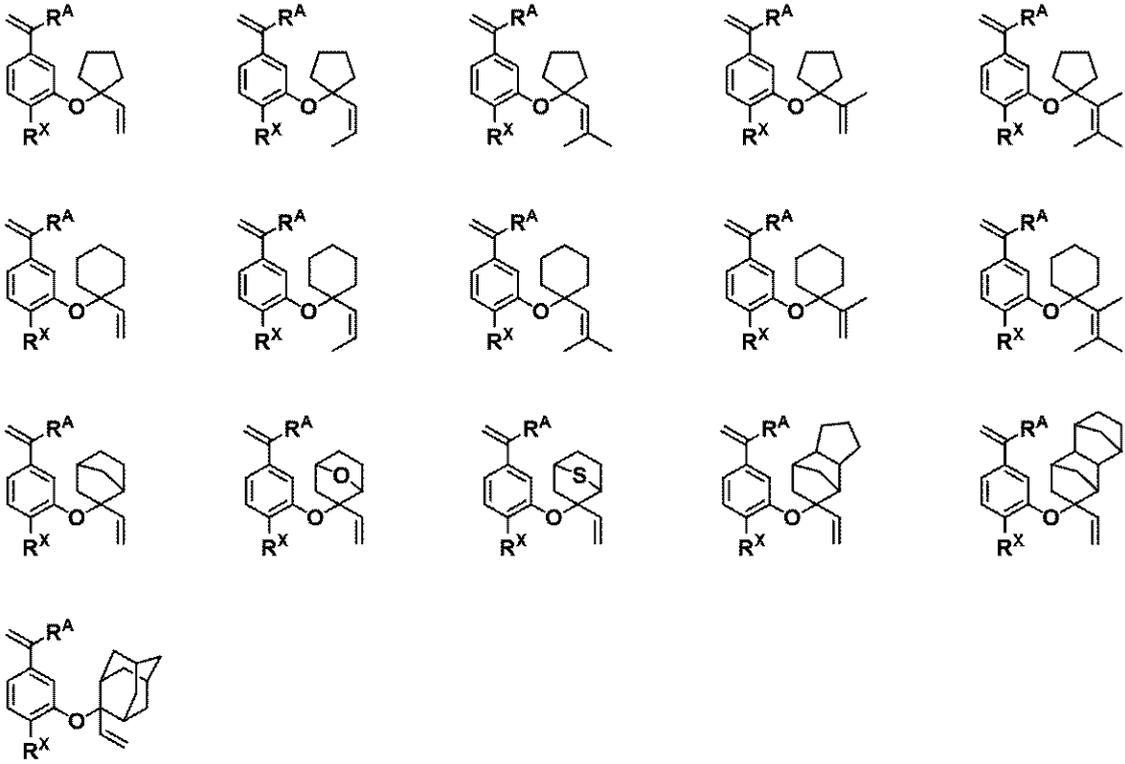
【化41】



【0068】

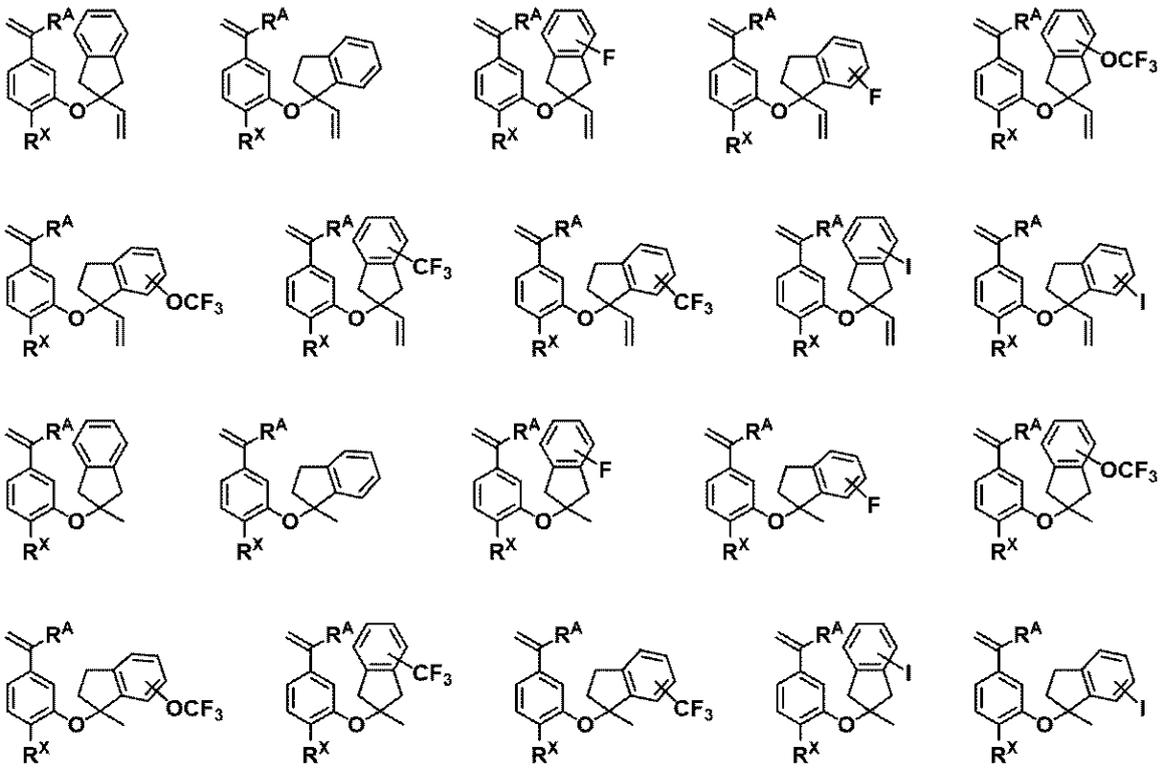


【化 4 2】



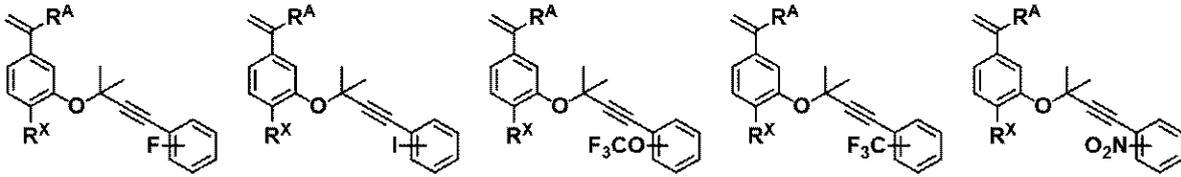
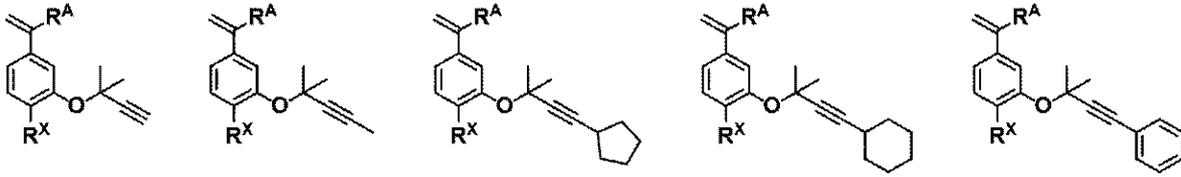
【 0 0 6 9 】

【化 4 3】

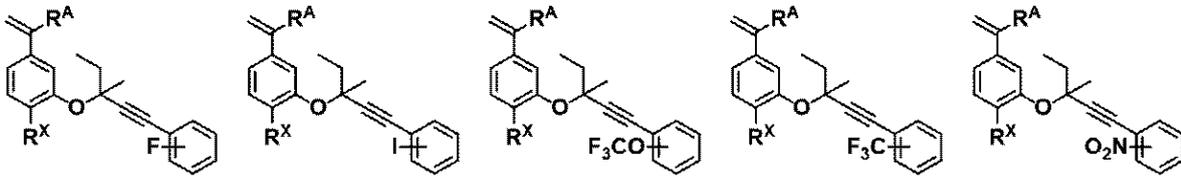
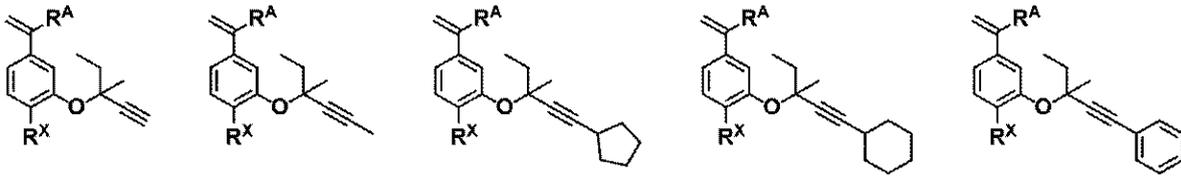


【 0 0 7 0 】

【化 4 4】



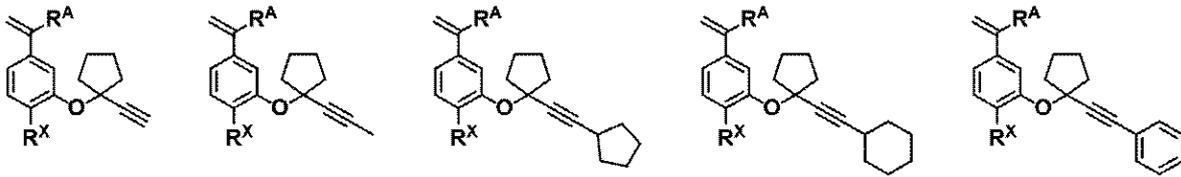
10



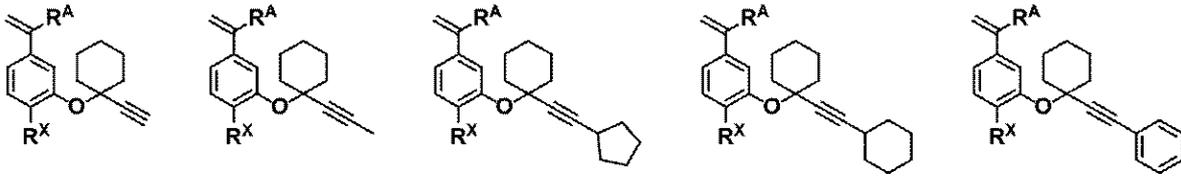
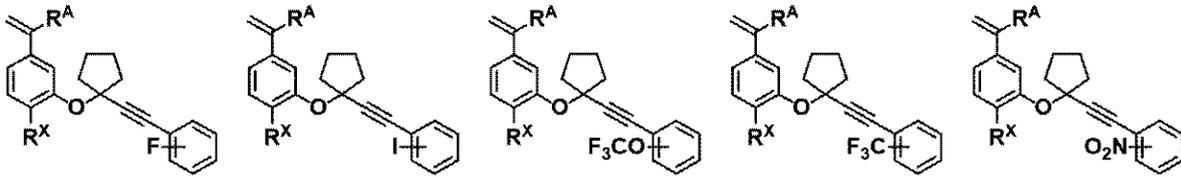
20

【 0 0 7 1】

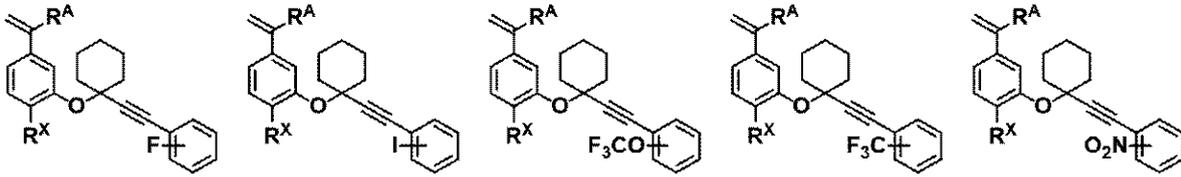
【化 4 5】



30



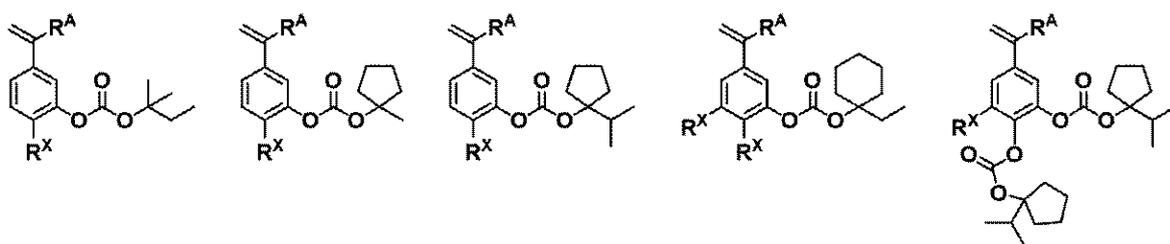
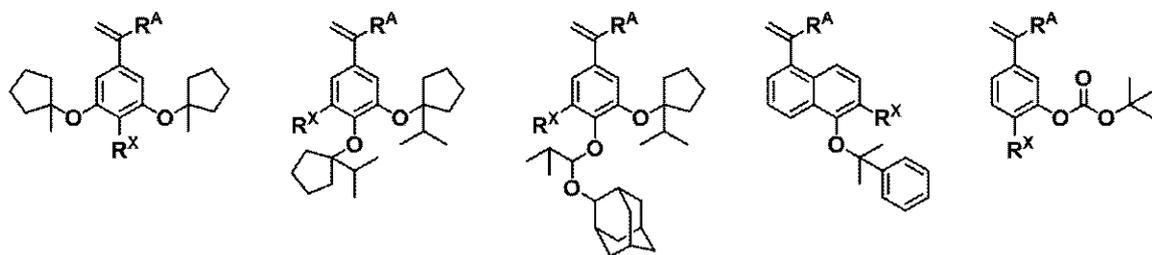
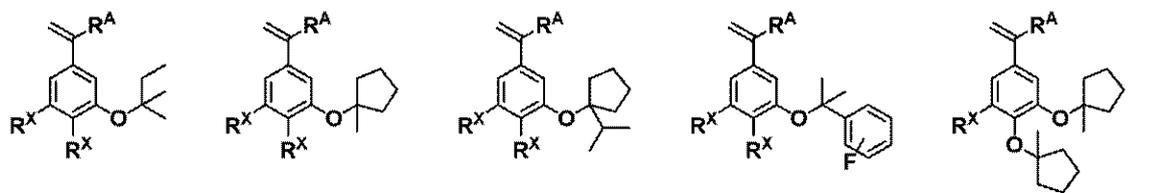
40



【 0 0 7 2】

50

【化 4 6】

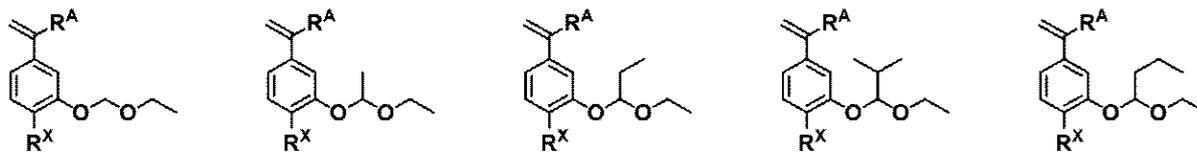
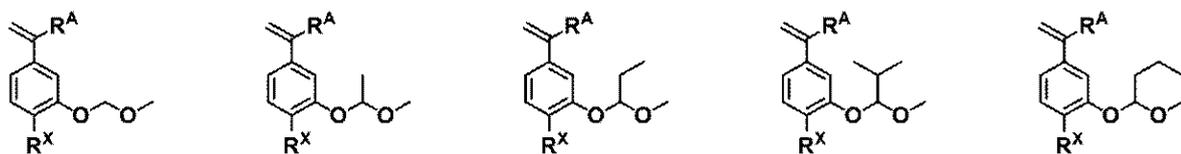


10

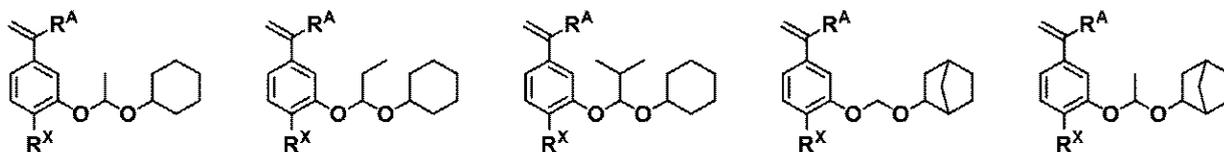
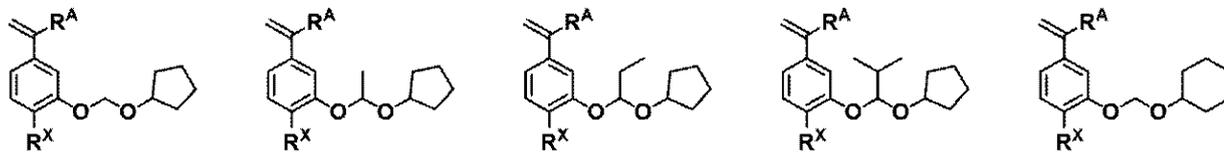
20

【 0 0 7 3】

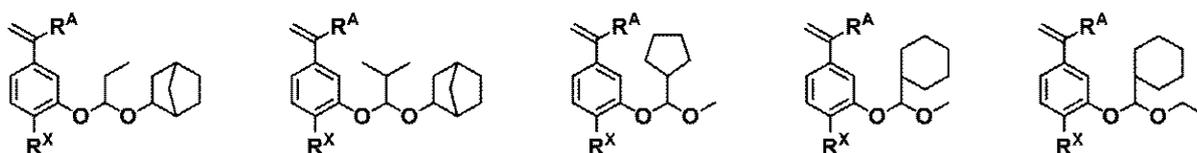
【化 4 7】



30



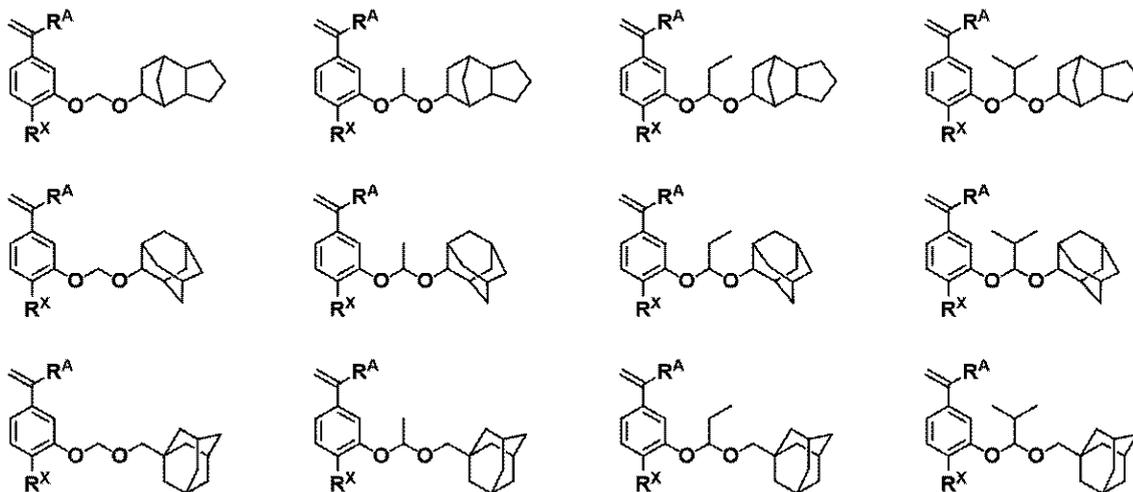
40



【 0 0 7 4】

50

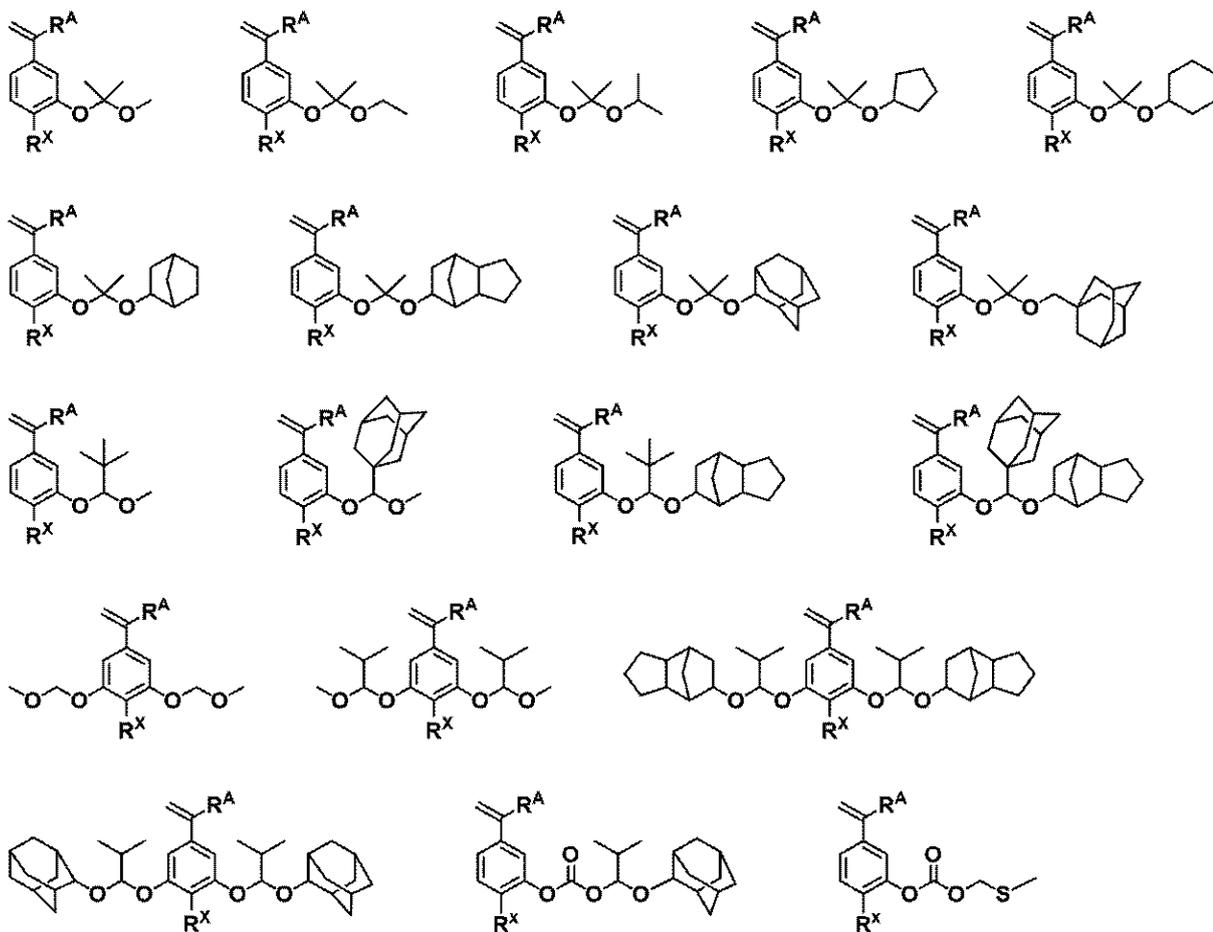
【化 4 8】



10

【 0 0 7 5】

【化 4 9】



20

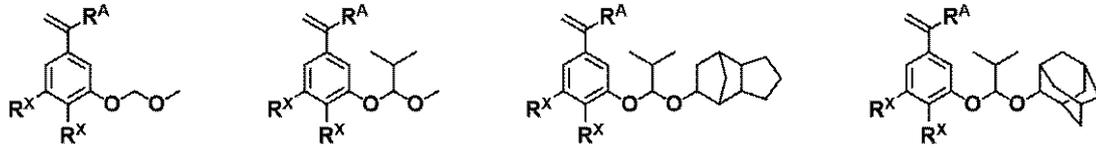
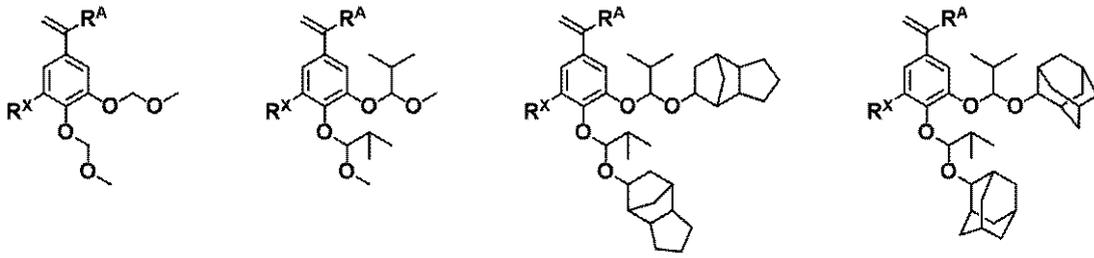
30

40

【 0 0 7 6】

50

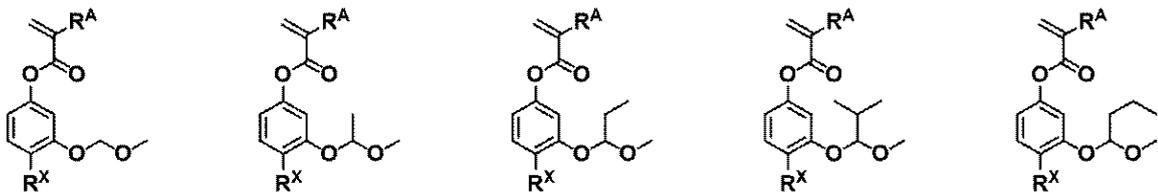
【化50】



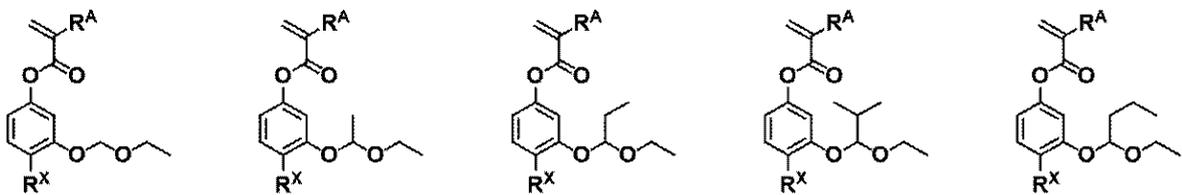
10

【0077】

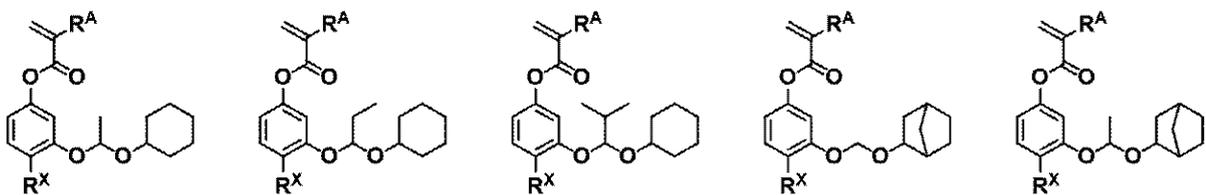
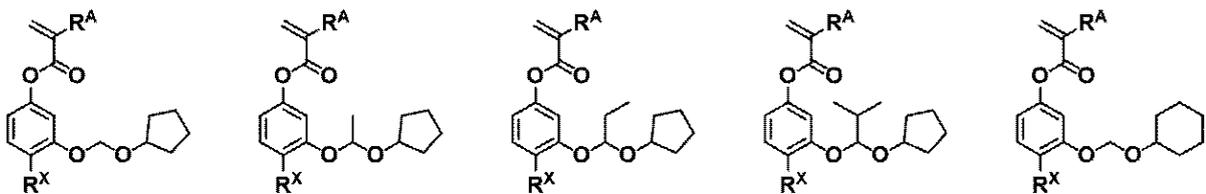
【化51】



20



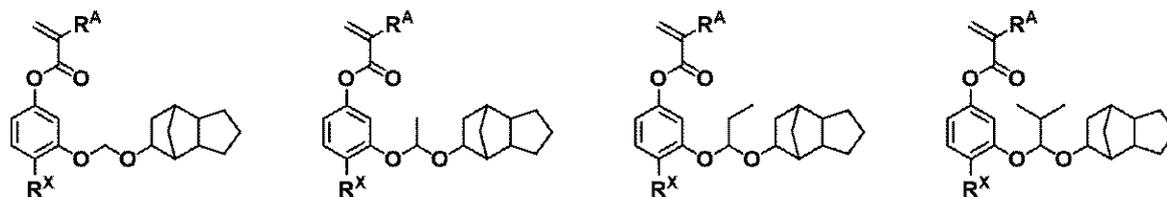
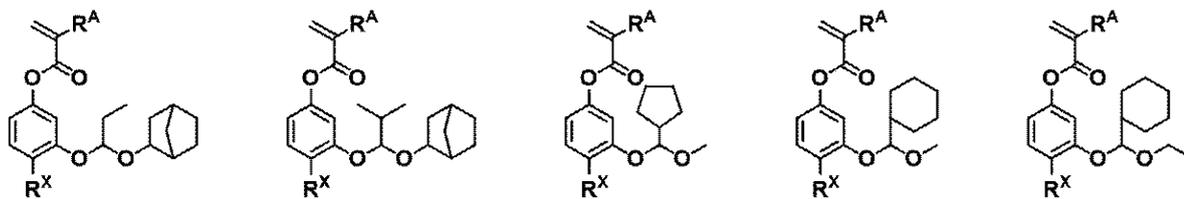
30



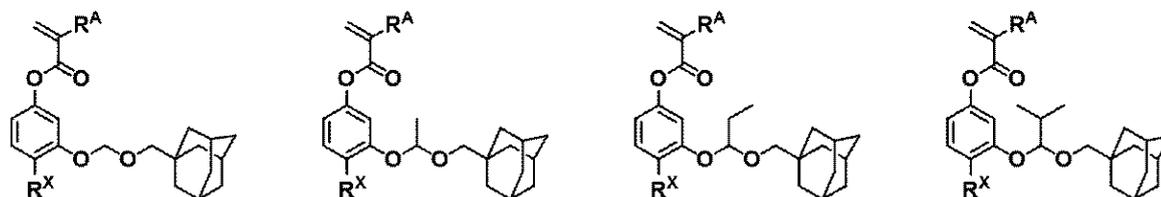
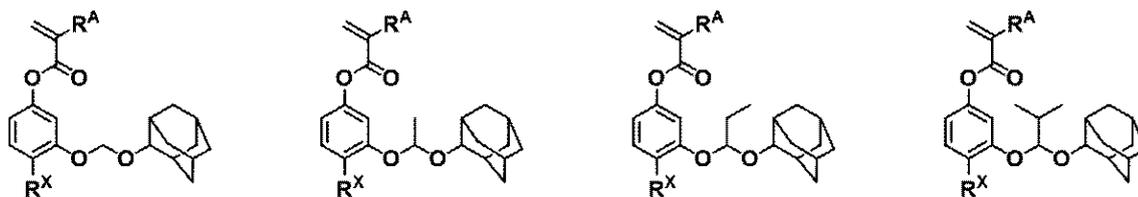
【0078】

40

【化 5 2】



10



20

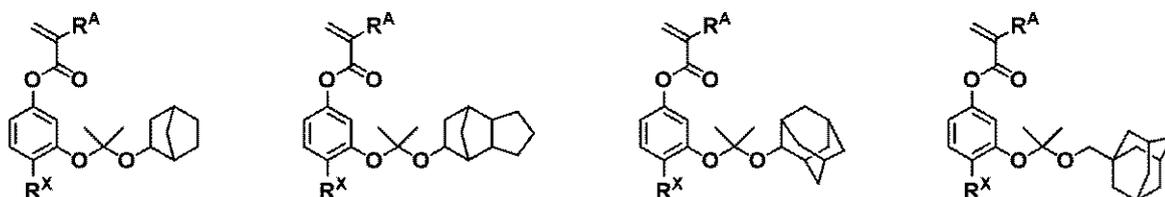
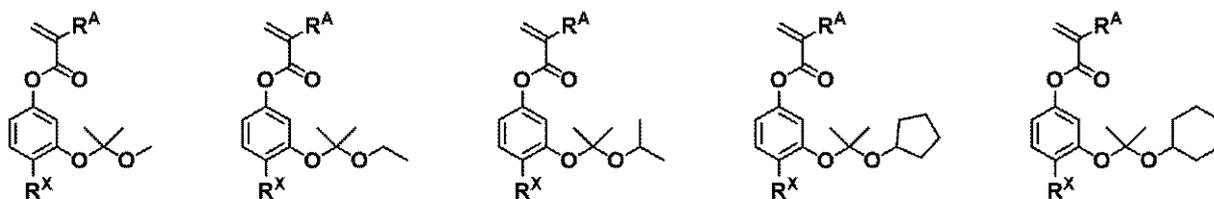
【 0 0 7 9 】

30

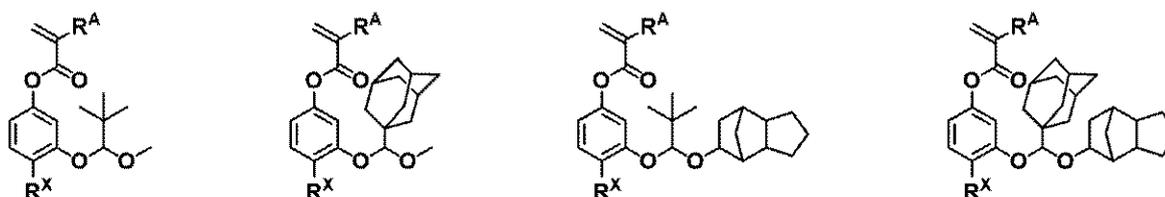
40

50

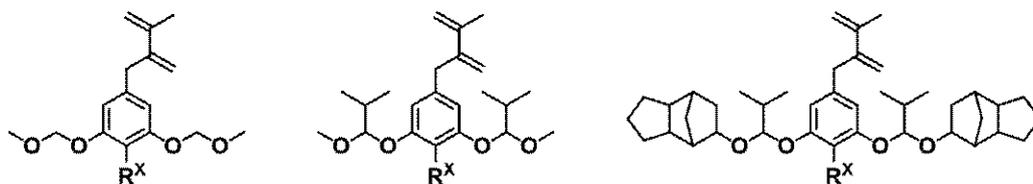
【化53】



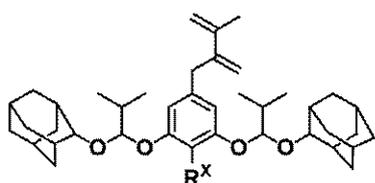
10



20

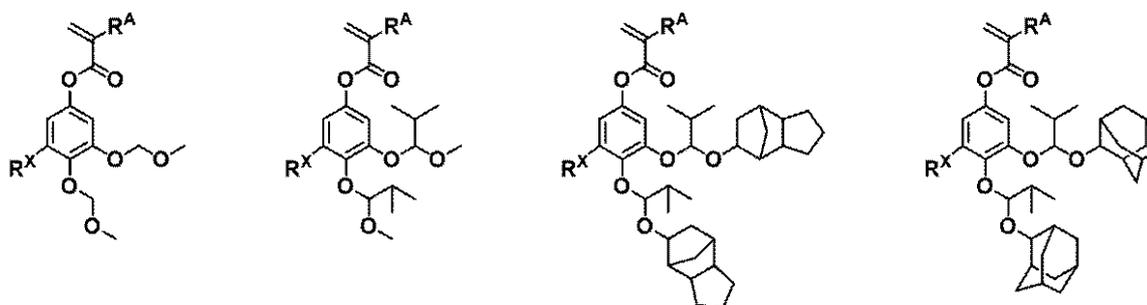


30

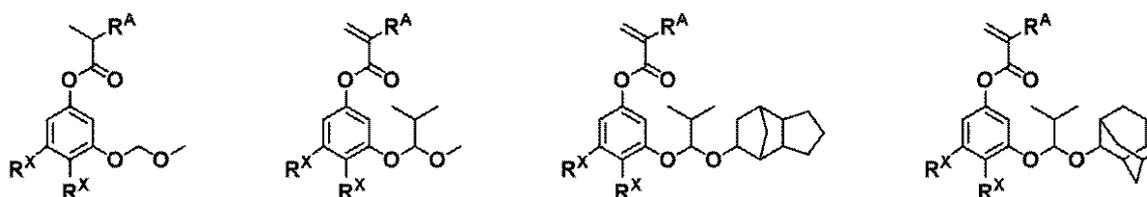


【0080】

【化54】



40



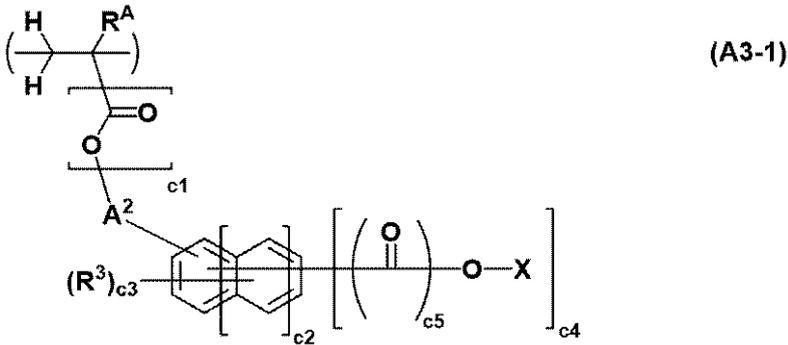
【0081】

前記ポリマーは、更に、下記式(A3-1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位A3-1ともいう。)及び下記式(A3-2)で表される繰り返し単位(以下、繰

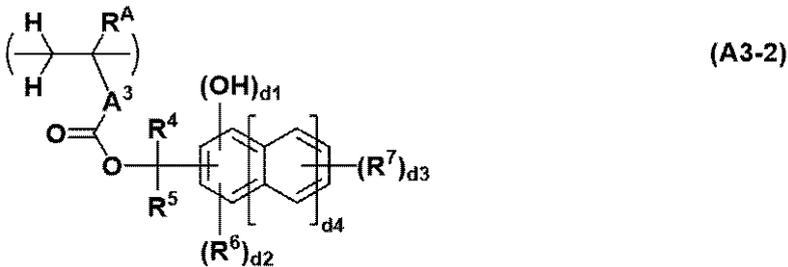
50

返し単位 A 3 - 2 と同じ。) から選ばれる少なくとも 1 種を含んでもよい。

【化 5 5】



10



20

【0082】

式 (A 3 - 1) 中、c 1 は、0 又は 1 である。c 2 は、0 ~ 2 の整数であり、0 の場合はベンゼン骨格を、1 の場合はナフタレン骨格を、2 の場合はアントラセン骨格をそれぞれ表す。c 3 は、0 ≤ c 3 ≤ 5 + 2 c 2 - c 4 を満たす整数である。c 4 は、1 ~ 3 の整数である。c 5 は、0 又は 1 である。c 2 が 0 の場合、好ましくは、c 3 は 0 ~ 3 の整数であり、c 4 は 1 ~ 3 の整数であり、c 2 が 1 又は 2 の場合、好ましくは、c 3 は 0 ~ 4 の整数であり、c 4 は 1 ~ 3 の整数である。

【0083】

式 (A 3 - 2) 中、d 1 は、0 ~ 2 の整数である。d 2 は、0 ~ 2 の整数である。d 3 は、0 ~ 5 の整数である。d 4 は、0 ~ 2 の整数である。

30

【0084】

式 (A 3 - 1) 及び (A 3 - 2) 中、R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0085】

式 (A 3 - 1) 中、A² は、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の -CH₂- が -O- で置換されていてもよい。前記飽和ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン基、エタン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、これらの構造異性体等のアルカンジイル基；シクロプロパンジイル基、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基等の環式飽和ヒドロカルビレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。前記飽和ヒドロカルビレン基がエーテル結合を含む場合には、式 (A 3 - 1) 中の c 1 が 1 のときはエステル酸素原子に対して 1 位の炭素原子と 2 位の炭素原子との間を除くいずれの箇所に入ってもよい。また、c 1 が 0 のときは主鎖と結合する原子がエーテル性酸素原子となり、該エーテル性酸素原子に対して 1 位の炭素原子と 2 位の炭素原子との間を除くいずれの箇所にも第 2 のエーテル結合が入ってもよい。なお、前記飽和ヒドロカルビレン基の炭素数が 10 以下であれば、アルカリ現像液に対する溶解性を十分に得ることができるため好ましい。

40

【0086】

50

式(A3-2)中、 A^3 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は* - C(=O) - O - A^{31} - である。 A^{31} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数1~20の脂肪族ヒドロカルビル基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。*は、主鎖の炭素原子との結合手である。

【0087】

式(A3-1)中、 R^3 は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2~8の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基である。前記飽和ヒドロカルビル基、並びに飽和ヒドロカルビルオキシ基及び飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基の飽和ヒドロカルビル部は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3~6のシクロアルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。炭素数が上限以下であれば、アルカリ現像液に対する溶解性が良好である。c3が2以上のとき、各 R^3 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0088】

式(A3-2)中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~10のヒドロカルビル基であり、 R^4 と R^5 とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

【0089】

式(A3-2)中、 R^6 は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数1~5のフッ素化アルキル基又は炭素数1~5のフッ素化アルコキシ基である。

【0090】

式(A3-2)中、 R^7 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~10のヒドロカルビル基である。

【0091】

式(A3-1)中、Xは、c4が1のときは酸不安定基であり、c4が2以上のときは水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも1つは酸不安定基である。すなわち、繰り返し単位A3-1は、芳香環に結合したフェノール性ヒドロキシ基の少なくとも1つが酸不安定基で保護されたもの、あるいは芳香環に結合したカルボキシ基が酸不安定基で保護されたものである。このような酸不安定基としては、既に公知の多数の化学増幅ポジ型レジスト組成物で用いられてきた、酸によって脱離して酸性基を与えるものであれば、特に限定されることなくいずれも使用することができる。

【0092】

前記酸不安定基として第3級飽和ヒドロカルビル基を選択すると、レジスト膜厚が、例えば、10~100nmになるように成膜され、45nm以下の線幅を持つような微細パターンを形成した場合にも、LERが小さなパターンを与えるため好ましい。前記第3級アルキル基としては、得られた重合用のモノマーを蒸留によって得るために、炭素数4~18のものであることが好ましい。また、前記第3級飽和ヒドロカルビル基の第3級炭素原子に結合する基としては、エーテル結合やカルボニル基のような酸素原子含有官能基を含んでいてもよい炭素数1~15の飽和ヒドロカルビル基が挙げられ、前記第3級炭素原子に結合する基同士が結合して環を形成していてもよい。

【0093】

前記第3級炭素原子に結合する基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、7-オキサノルボルナン-2-イル基、シクロペンチル基、2-テトラヒドロフリル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、3-オキソ-1-シクロヘキシル基が挙げられる。

【0094】

50

また、これらを置換基として有する第3級飽和ヒドロカルビル基としては、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1-アダマンチル-1-メチルエチル基、1-メチル-1-(2-ノルボルニル)エチル基、1-メチル-1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)エチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-プロピルシクロペンチル基、1-イソプロピルシクロペンチル基、1-シクロペンチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-(2-テトラヒドロフリル)シクロペンチル基、1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-シクロペンチルシクロヘキシル基、1-シクロヘキシルシクロヘキシル基、2-メチル-2-ノルボニル基、2-エチル-2-ノルボニル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、8-エチル-8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、3-メチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、3-エチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチル-3-オキソ-1-シクロヘキシル基、1-メチル-1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エチル基、5-ヒドロキシ-2-メチル-2-アダマンチル基、5-ヒドロキシ-2-エチル-2-アダマンチル基が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0095】

また、前記酸不安定基として、下記式(A3-1-1)で表される基が挙げられる。式(A3-1-1)で表される基は、酸不安定基としてよく利用され、パターンと基板の界面が比較的矩形であるパターンを安定して与える酸不安定基として有用な選択肢である。Xが式(A3-1-1)で表される基である場合、アセタール構造が形成される。

20

【化56】



【0096】

式(A3-1-1)中、R^{L1}は、水素原子又は炭素数1~10の飽和ヒドロカルビル基である。R^{L2}は、炭素数1~30の飽和ヒドロカルビル基である。前記飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

30

【0097】

R^{L1}は、酸に対する分解性基の感度の設計に応じて適宜選択される。例えば、比較的高い安定性を確保した上で強い酸で分解するという設計であれば水素原子が選択され、比較的高い反応性を用いてpH変化に対して高感度化という設計であれば、直鎖状アルキル基が選択される。レジスト組成物に配合する酸発生剤や塩基性化合物との組み合わせにもよるが、R^{L2}として末端に比較的大きなアルキル基が選択され、分解による溶解性変化が大きく設計されている場合には、R^{L1}としては、アセタール炭素と結合する炭素原子が第2級炭素原子であるものが好ましい。第2級炭素原子によってアセタール炭素と結合するR^{L1}の例としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

40

【0098】

前記アセタール基のうち、より高い解像性を得るためには、R^{L2}は、炭素数7~30の多環式アルキル基であることが好ましい。また、R^{L2}が多環式アルキル基である場合、該多環式環構造を構成する第2級炭素原子とアセタール酸素との間で結合を形成していることが好ましい。環構造の第2級炭素原子上で結合している場合、第3級炭素原子上で結合している場合に比べて、ポリマーが安定な化合物となり、レジスト組成物として保存安定性が良好となり、解像力も劣化することがない。また、R^{L2}が炭素数1以上の直鎖状アルキル基を介在した第1級炭素原子上で結合している場合と比べても、ポリマーのガラス転移温度(Tg)が良好なものとなり、現像後のレジストパターンがベークにより形

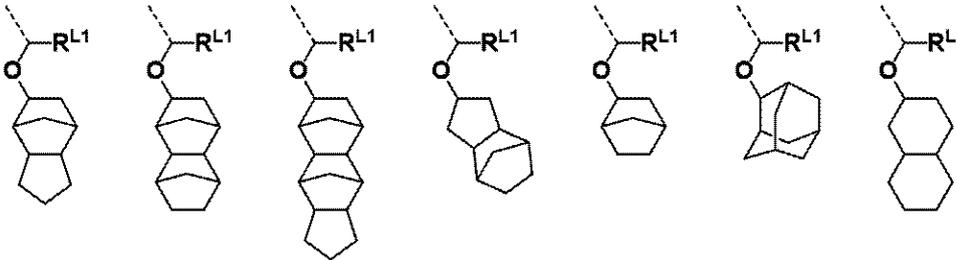
50

状不良を起こすことがない。

【0099】

式(A3-1-1)で表される基の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^{L1} は、前記と同じである。

【化57】

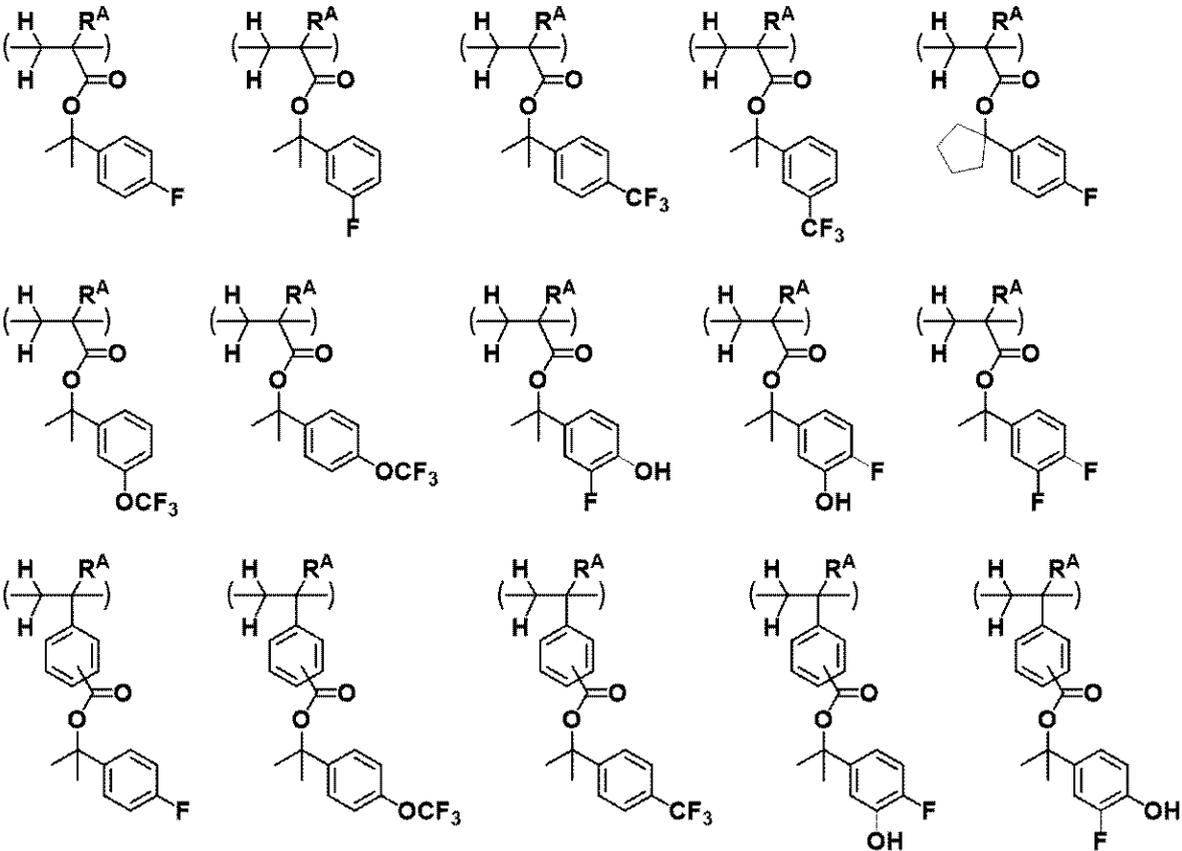


10

【0100】

繰り返し単位A3-2の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

【化58】



20

30

40

【0101】

その他の酸不安定基としては、フェノール性ヒドロキシ基の水素原子が $-CH_2COO-$ (第3級飽和ヒドロカルビル基)で置換されたものを使用することもできる。このとき前記第3級飽和ヒドロカルビル基としては、前述したフェノール性ヒドロキシ基の保護に用いる第3級飽和ヒドロカルビル基と同じものを使用することができる。

【0102】

繰り返し単位A2は、ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、4~40モル%の範囲で導入されることが好ましく、繰り返し単位A3-1及びA3-2から選ばれ少なくとも1種は、ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、2~40モル%の範囲で導入されることが好ましく、繰り返し単位A2、A3-1及びA3-

50

2を合わせて、ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、8～60モル%の範囲で導入されることが好ましく、より好ましくは10～50モル%、更に好ましくは10～40モル%である。

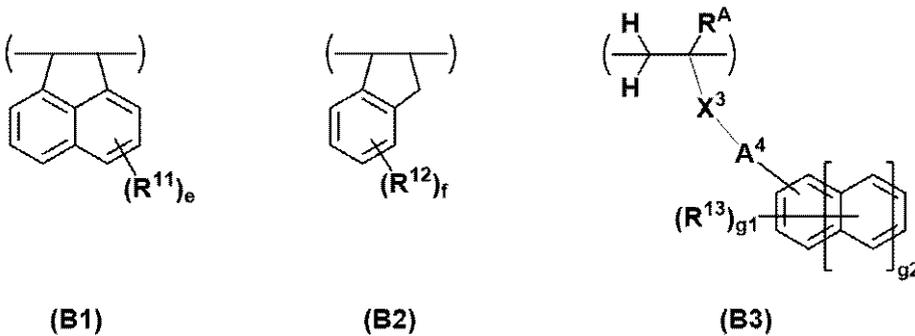
【0103】

前記ベースポリマーは、繰り返し単位A1、繰り返し単位A2、繰り返し単位A3-1及び繰り返し単位A3-2を含むポリマーであってもよく、繰り返し単位A1及び繰り返し単位A2を含むポリマーと、繰り返し単位A1及び繰り返し単位A3-1を含むポリマー及び/又は繰り返し単位A1及び繰り返し単位A3-2を含むポリマーとを含むものであってもよい。

【0104】

前記ベースポリマーに含まれるポリマーは、更に、下記式(B1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位B1ともいう。)、下記式(B2)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位B2ともいう。)及び下記式(B3)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位B3ともいう。)から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

【化59】



【0105】

式(B1)及び(B2)中、e及びfは、それぞれ独立に、0～4の整数である。

【0106】

式(B1)及び(B2)中、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8の飽和ヒドロカルビル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。前記飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、飽和ヒドロカルビル基及び飽和ヒドロカルビルオキシ基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。eが2以上のとき、各R¹¹は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。fが2以上のとき、各R¹²は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0107】

式(B3)中、R^Aは、前記と同じである。g1は、0～5の整数である。g2は、0～2の整数である。

【0108】

式(B3)中、R¹³は、アセチル基、炭素数1～20の飽和ヒドロカルビル基、炭素数1～20の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2～20の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、炭素数2～20の飽和ヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基、炭素数2～20の飽和ヒドロカルビルチオヒドロカルビル基、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基であり、g2が1又は2の場合はヒドロキシ基でもよい。前記飽和ヒドロカルビル基、飽和ヒドロカルビルオキシ基、飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、飽和ヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基及び飽和ヒドロカルビルチオヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。g1が2以上のとき、各R¹³は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0109】

10

20

30

40

50

式 (B 3) 中、 X^3 は、単結合、 $* - C(=O) - O -$ 又は $* - C(=O) - NH -$ である。
* は、主鎖の炭素原子との結合手である。

【 0 1 1 0 】

式 (B 3) 中、 A^4 は、単結合又は炭素数 1 ~ 1 0 の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の $-CH_2-$ の一部が $-O-$ で置換されていてもよい。前記飽和ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、式 (A 1) 中の A^1 の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 1 1 1 】

繰り返し単位 B 1 ~ B 3 を使用した場合には、芳香環が持つエッチング耐性に加えて主鎖に環構造が加わることによる、エッチングやパターン検査の際の EB 照射耐性を高めるという効果が得られる。

10

【 0 1 1 2 】

繰り返し単位 B 1 ~ B 3 は、エッチング耐性を向上させるという効果を得るためには、ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、5 モル% 以上導入されることが好ましい。また、繰り返し単位 B 1 ~ B 3 は、ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、30 モル% 以下導入されることが好ましく、25 モル% 以下導入されることがより好ましい。官能基を持たない場合や、官能基がヒドロキシ基以外の場合の導入量が 30 モル% 以下であれば、現像欠陥が発生するおそれがないため好ましい。繰り返し単位 B 1 ~ B 3 は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 1 1 3 】

前記ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、繰り返し単位 A 1 及び繰り返し単位 B 1 ~ B 3 から選ばれる少なくとも 1 種の含有量は、50 モル% 以上が好ましく、より好ましくは 60 モル% 以上、更に好ましくは 65 モル% 以上であることで、特にマスク加工における良好なエッチング耐性を示す。

20

【 0 1 1 4 】

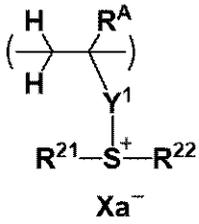
前記ベースポリマーに含まれるポリマーは、更に、下記式 (C 1) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 C 1 ともいう。)、下記式 (C 2) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 C 2 ともいう。)、下記式 (C 3) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 C 3 ともいう。)、下記式 (C 4) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 C 4 ともいう。)、下記式 (C 5) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 C 5 ともいう。)、下記式 (C 6) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 C 6 ともいう。)、下記式 (C 7) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 C 7 ともいう。) 及び下記式 (C 8) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 C 8 ともいう。) から選ばれる少なくとも 1 種を含んでもよい。

30

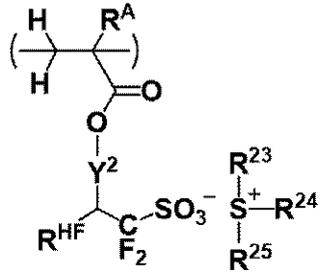
40

50

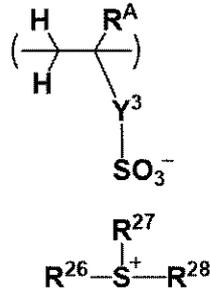
【化60】



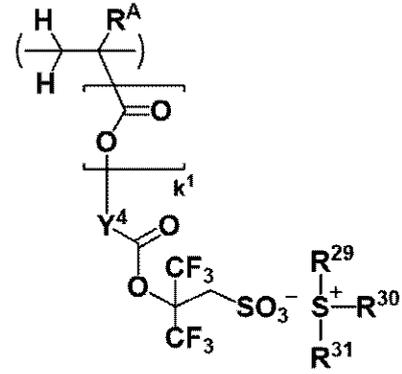
(C1)



(C2)

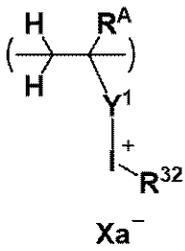


(C3)

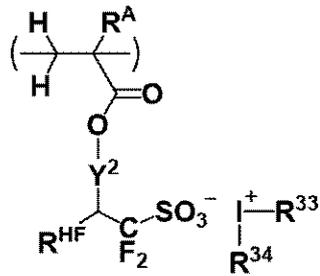


(C4)

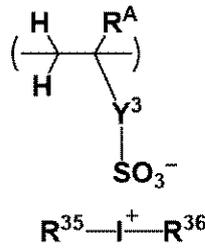
10



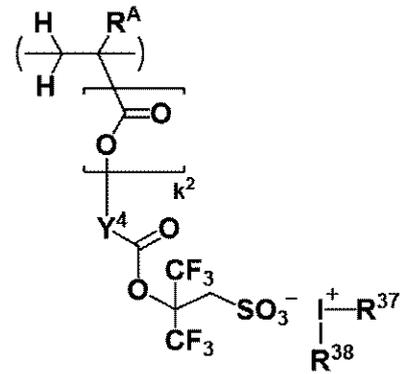
(C5)



(C6)



(C7)



(C8)

20

【0115】

式(C1)~(C8)中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 Y^1 は、単結合、炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基若しくはこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基、又は*-O- Y^{11} -、*-C(=O)-O- Y^{11} -若しくは*-C(=O)-NH- Y^{11} -であり、 Y^{11} は、炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。 Y^2 は、単結合又は** - Y^{21} - C(=O) - O - であり、 Y^{21} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビレン基である。 Y^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、* - O - Y^{31} -、* - C(=O) - O - Y^{31} - 又は* - C(=O) - NH - Y^{31} - である。 Y^{31} は、炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7~20の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。*は、主鎖の炭素原子との結合手であり、**は、式中の酸素原子との結合手である。 Y^4 は、単結合又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~30のヒドロカルビレン基である。 k^1 及び k^2 は、それぞれ独立に、0又は1であるが、 Y^4 が単結合のとき、 k^1 及び k^2 は0である。

30

40

【0116】

繰り返し単位C4又はC8は、紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X線、 γ 線、シンクロトロン放射線等の高エネルギー線の照射を受けた際、スルホニル基の位置がジフルオロメチル化された酸を発生させる繰り返し単位である。前記酸は、繰り返し単位A2を含むポリマーの脱保護に適した酸強度である。また、繰り返し単位C4又はC8を含むポリマ

50

ーをレジスト組成物のベースポリマーとして用いると、発生酸の移動、拡散を適度に制御することが可能である。

【0117】

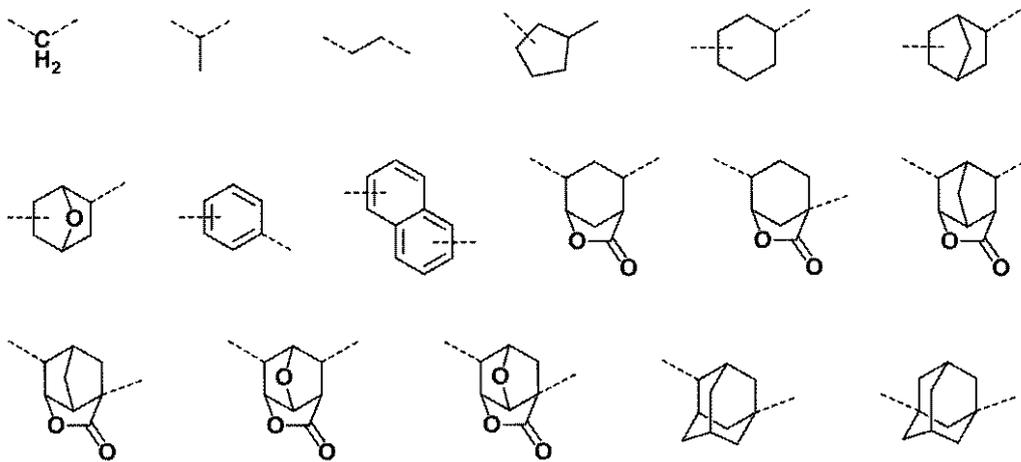
高エネルギー線の照射によりアレーンスルホン酸を発生させる光酸発生剤も、アセタール基、第3級アルキル基又はtert-ブトキシカルボニル基で保護された単位を含むポリマーを脱保護するために常用される。しかし、本発明の効果を得るべく、アレーンスルホン酸発生単位をベースポリマーの繰り返し単位として導入しても、その低い溶剤溶解性のため、ベースポリマーが溶剤に溶解しないことがあった。一方、繰り返し単位C4又はC8を含むポリマーは、十分な脂溶性をもつことから、その製造や取り扱いが容易であり、レジスト組成物の調製も容易である。

10

【0118】

式(C2)及び(C6)中、Y²が-Y²¹-C(=O)-O-である場合、Y²¹で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいヒドロカルビレン基としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化61】



20

(式中、破線は、結合手である。)

【0119】

式(C2)及び(C6)中、R^{Hf}は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。繰り返し単位C2及びC6において、R^{Hf}が水素原子である場合の具体例としては、特開2010-116550号公報に記載されたものが挙げられ、R^{Hf}がトリフルオロメチル基である場合の具体例としては、特開2010-77404号公報に記載されたものが挙げられる。繰り返し単位C3及びC7としては、特開2012-246265号公報や特開2012-246426号公報に記載されたものが挙げられる。

30

【0120】

式(C1)及び(C5)中、X^{a-}は、非求核性対向イオンである。X^{a-}で表される非求核性対向イオンの例としては、特開2010-113209号公報や特開2007-145797号公報に記載されたものが挙げられる。

40

【0121】

Y⁴で表されるヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30のヒドロカルビレン基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メタンジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基等のアルカンジイル基；シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボル

50

ナンジイル基、アダマンタンジイル基等の環式飽和ヒドロカルビレン基；フェニレン基、メチルフェニレン基、エチルフェニレン基、*n*-プロピルフェニレン基、イソプロピルフェニレン基、*n*-ブチルフェニレン基、イソブチルフェニレン基、*sec*-ブチルフェニレン基、*tert*-ブチルフェニレン基、ナフチレン基、メチルナフチレン基、エチルナフチレン基、*n*-プロピルナフチレン基、イソプロピルナフチレン基、*n*-ブチルナフチレン基、イソブチルナフチレン基、*sec*-ブチルナフチレン基、*tert*-ブチルナフチレン基等のアリーレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。

【0122】

また、前記ヒドロカルビレン基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビレン基の -CH₂- の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物 (-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

10

【0123】

繰り返し単位 C₄ 及び C₈ を与えるモノマーのアニオンの好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

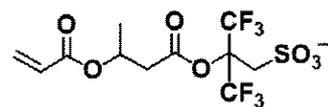
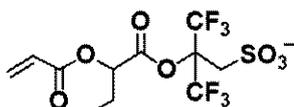
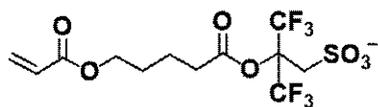
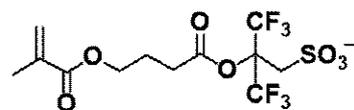
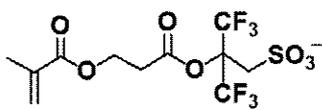
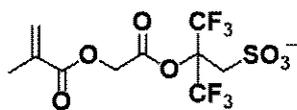
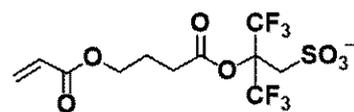
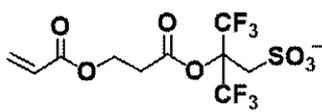
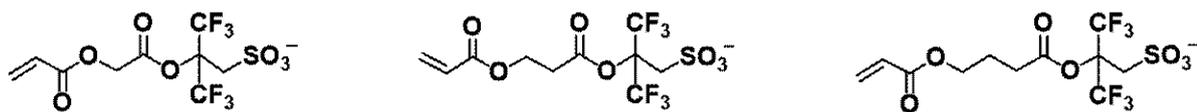
20

30

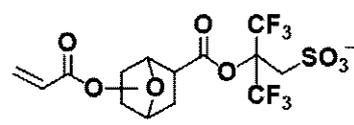
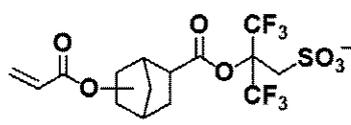
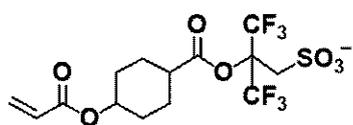
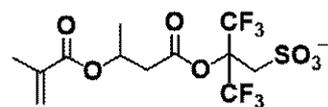
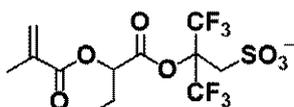
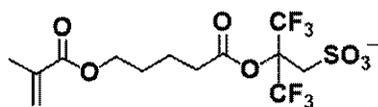
40

50

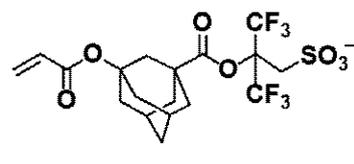
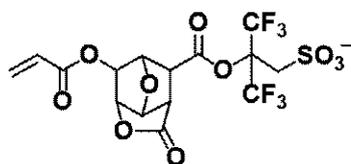
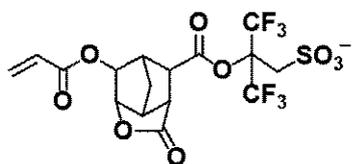
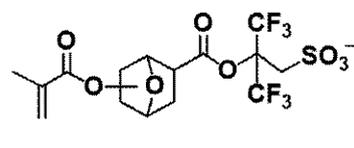
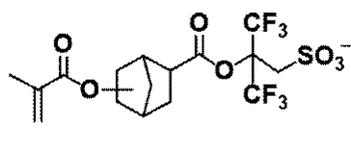
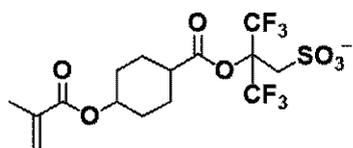
【化 6 2】



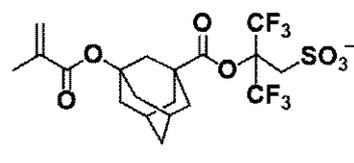
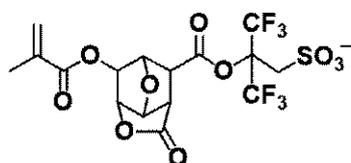
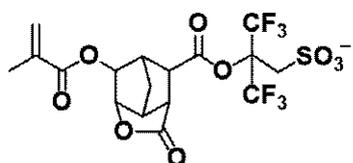
10



20



30

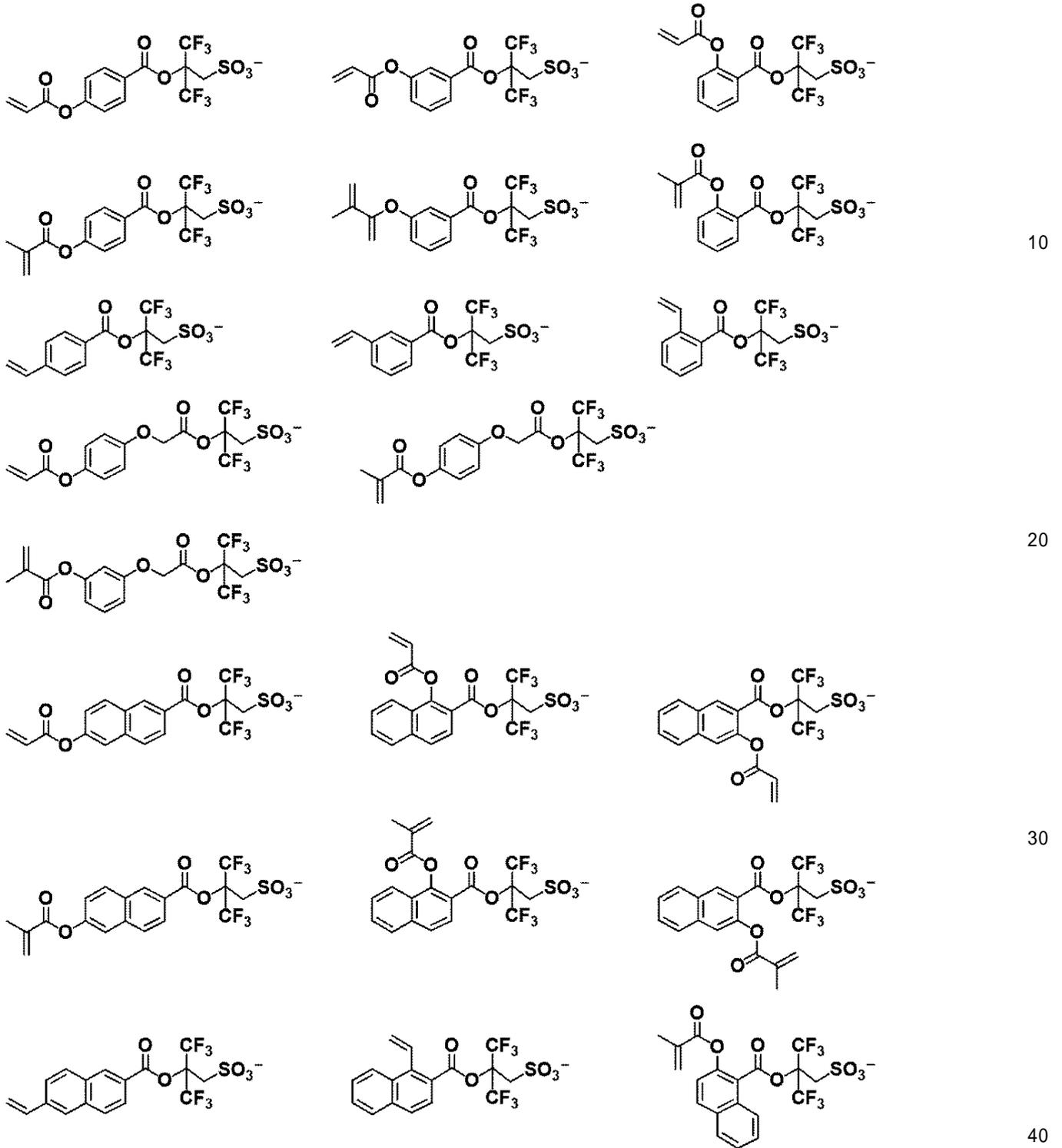


【 0 1 2 4 】

40

50

【化 6 3】



【 0 1 2 5】

式 (C 1) ~ (C 8) 中、 $R^{21} \sim R^{38}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基である。

【 0 1 2 6】

前記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る。

【 0 1 2 7】

前記炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数1~20のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等の炭素数3~20の環式飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の炭素数6~20のアリール基等が挙げられる。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の-CH₂-の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物(-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

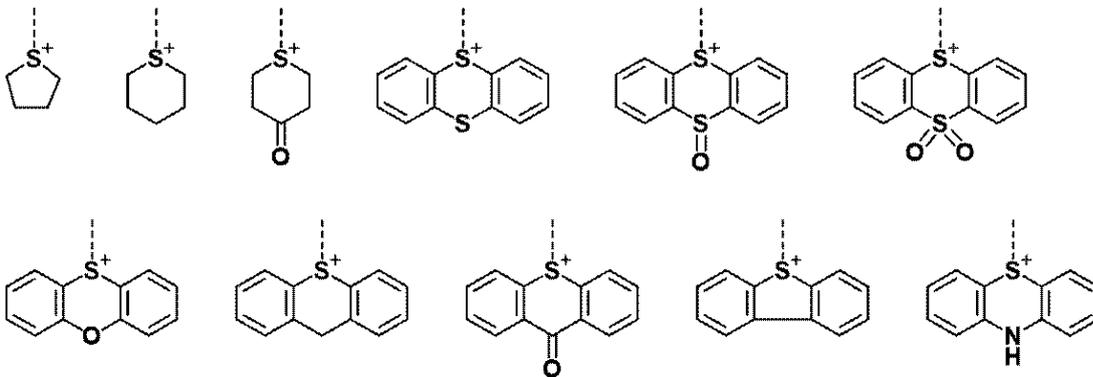
10

【0128】

また、R²¹及びR²²が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、R²³及びR²⁴、R²⁶及びR²⁷、又はR²⁹及びR³⁰が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき形成される環としては、以下に示すもの等が挙げられる。

20

【化64】



30

(式中、破線は、結合手である。)

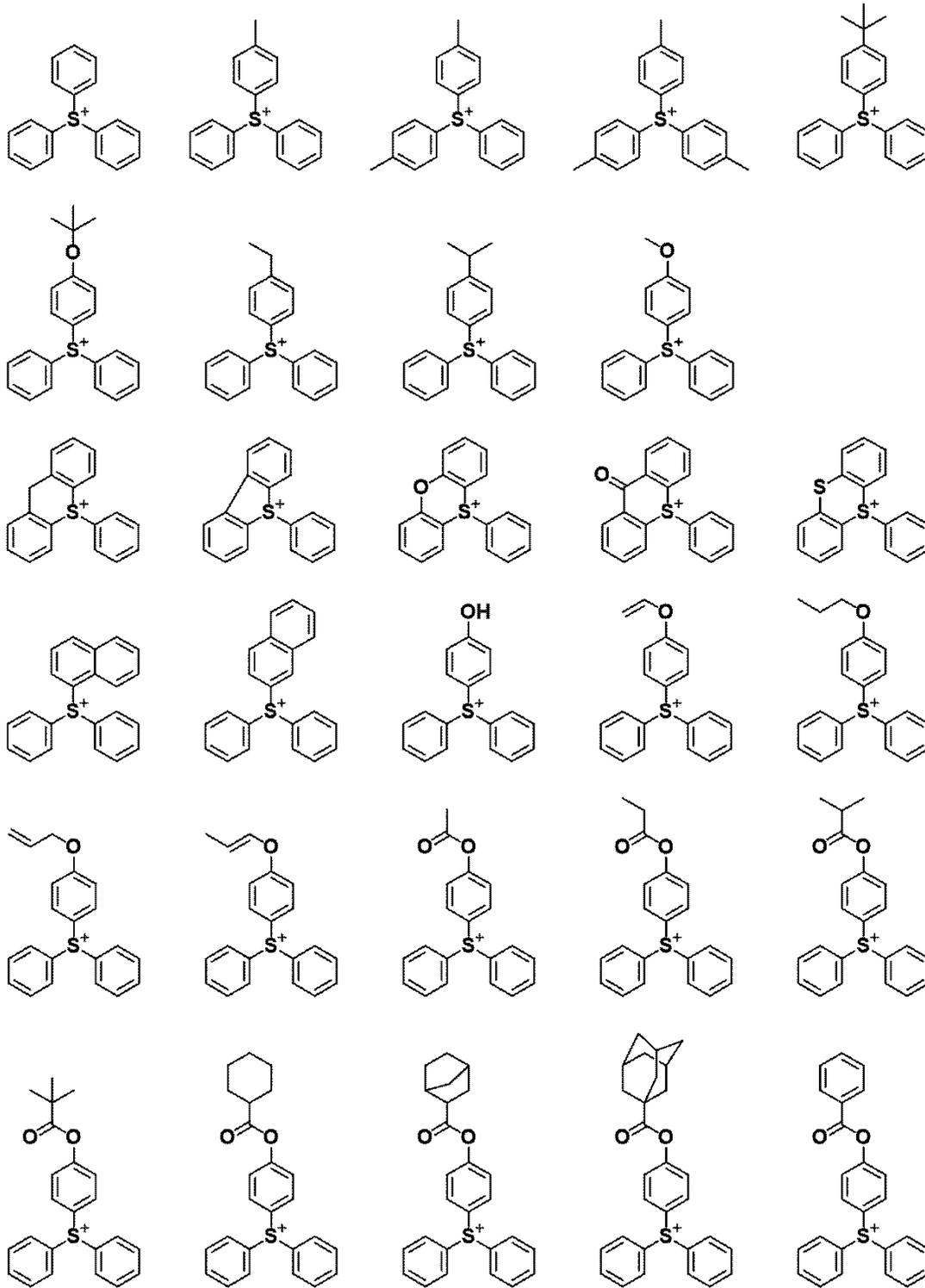
【0129】

式(C2)~(C4)中、スルホニウムカチオンの具体的な構造としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

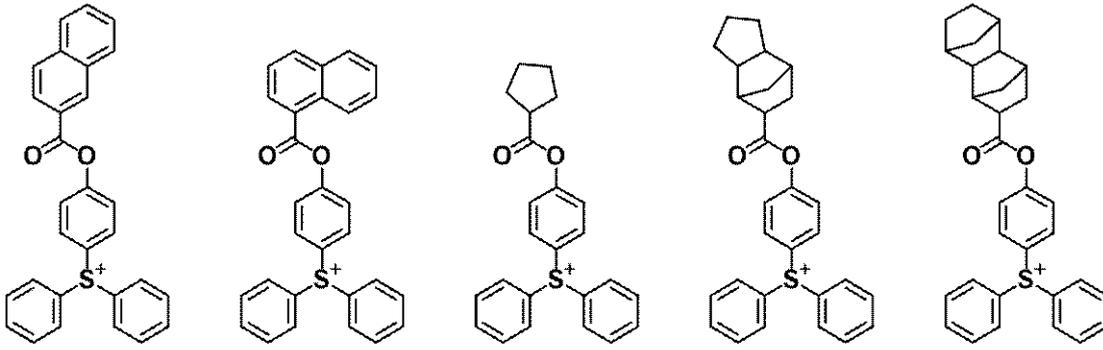
50

【化 6 5】

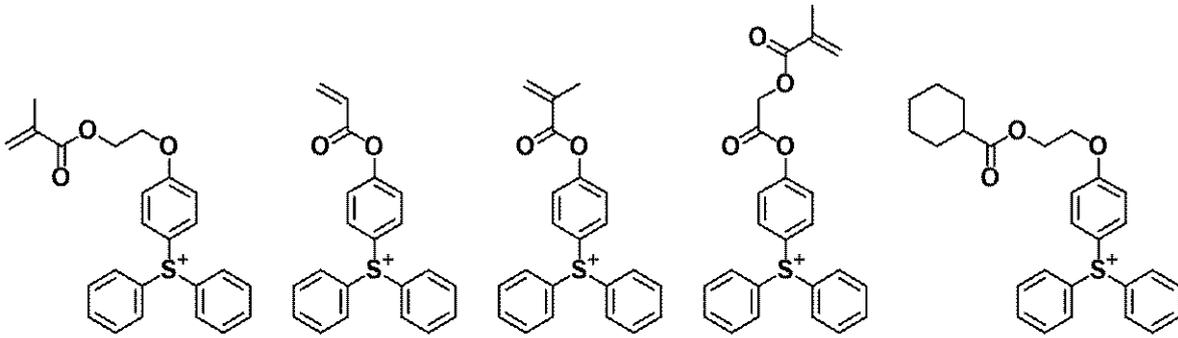


【 0 1 3 0 】

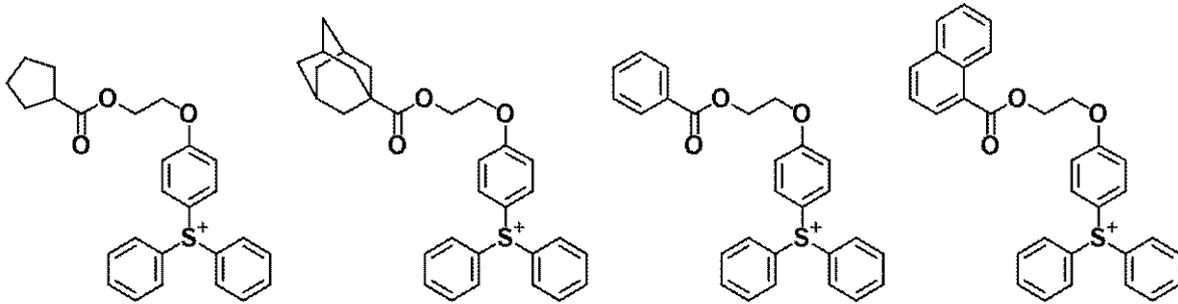
【化 6 6】



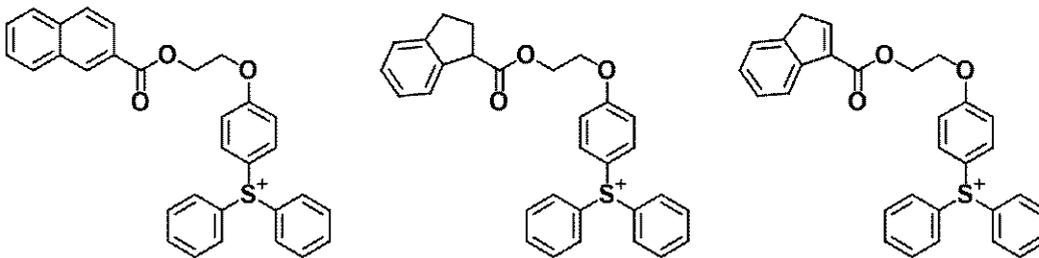
10



20



30

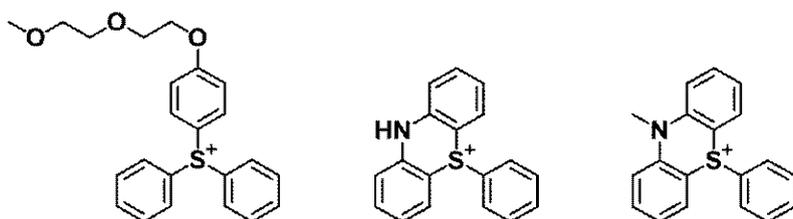
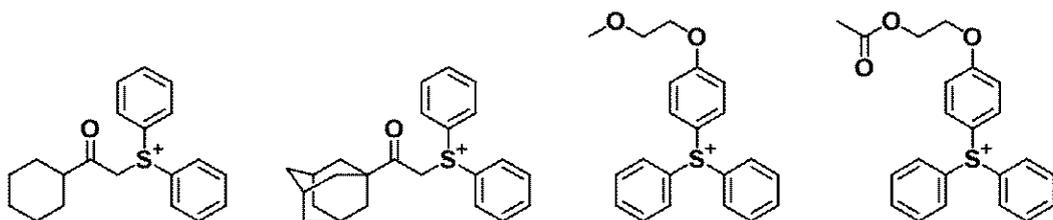
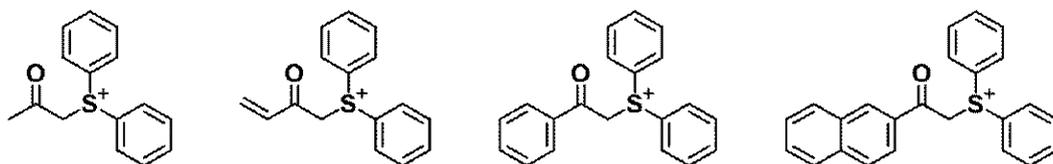
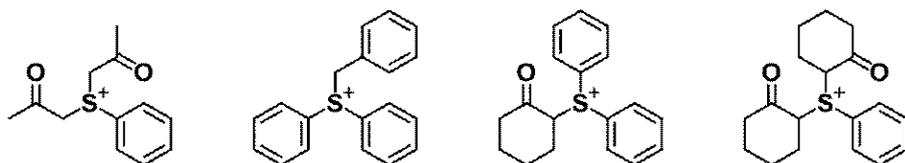
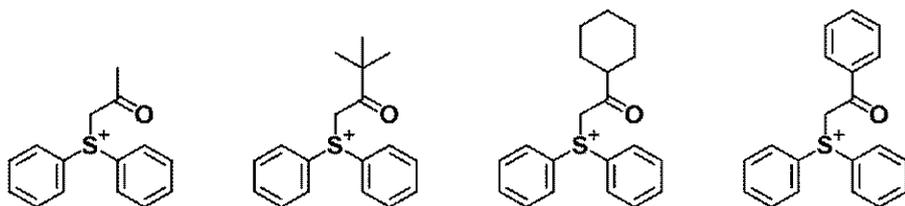
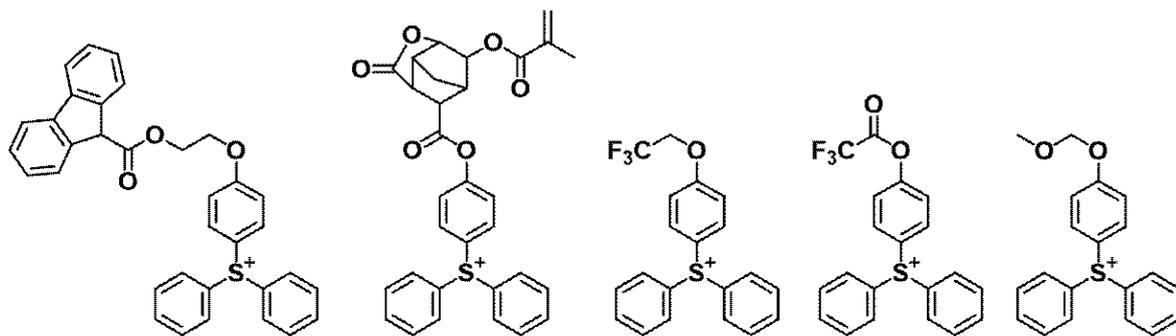


40

【 0 1 3 1】

50

【化 6 7】



10

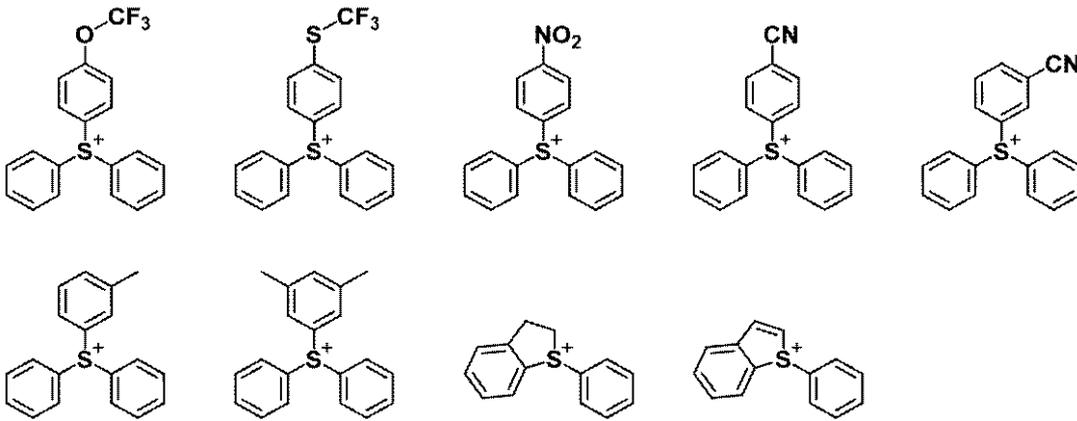
20

30

40

50

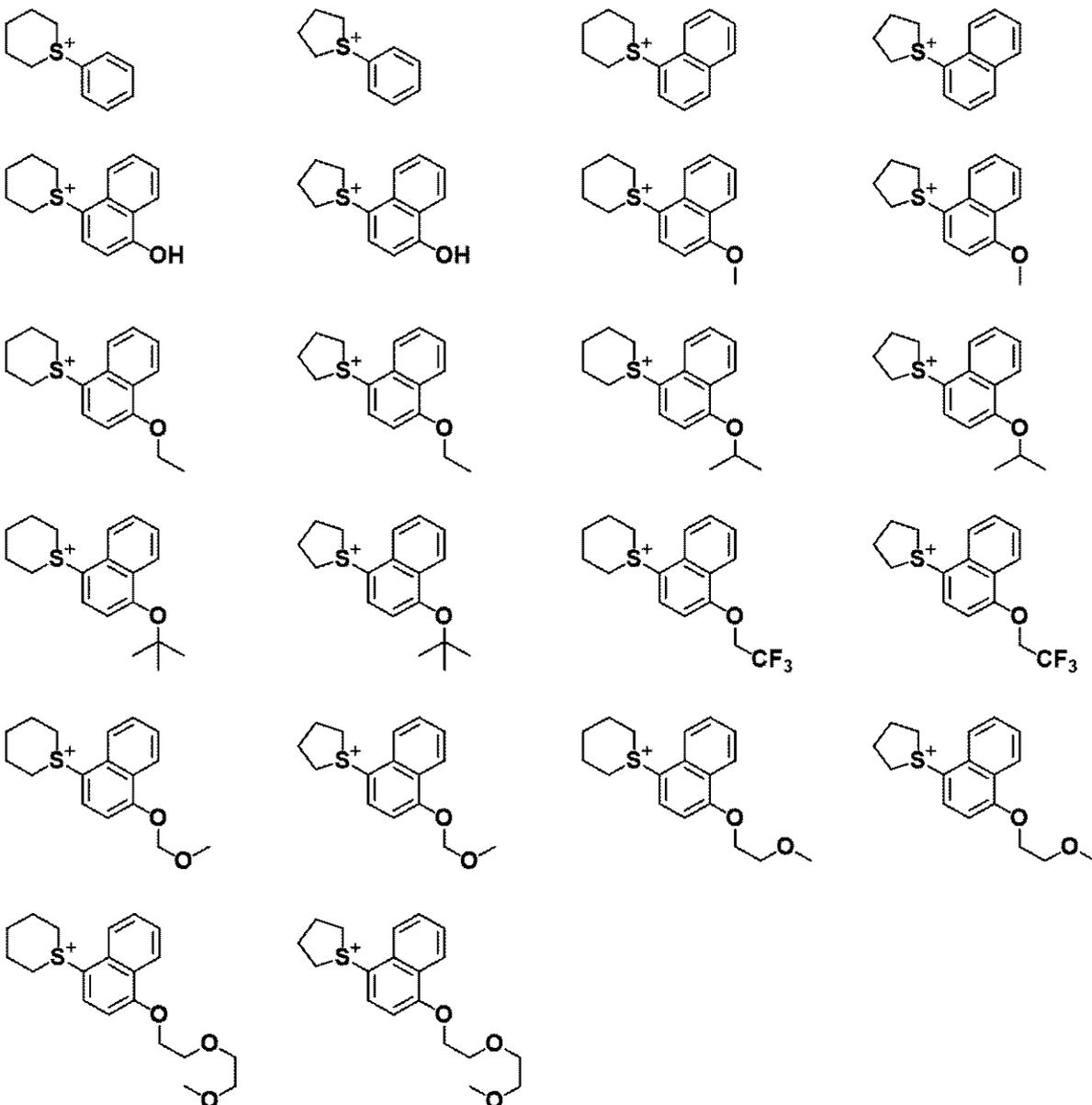
【化 6 8】



10

【 0 1 3 3】

【化 6 9】



20

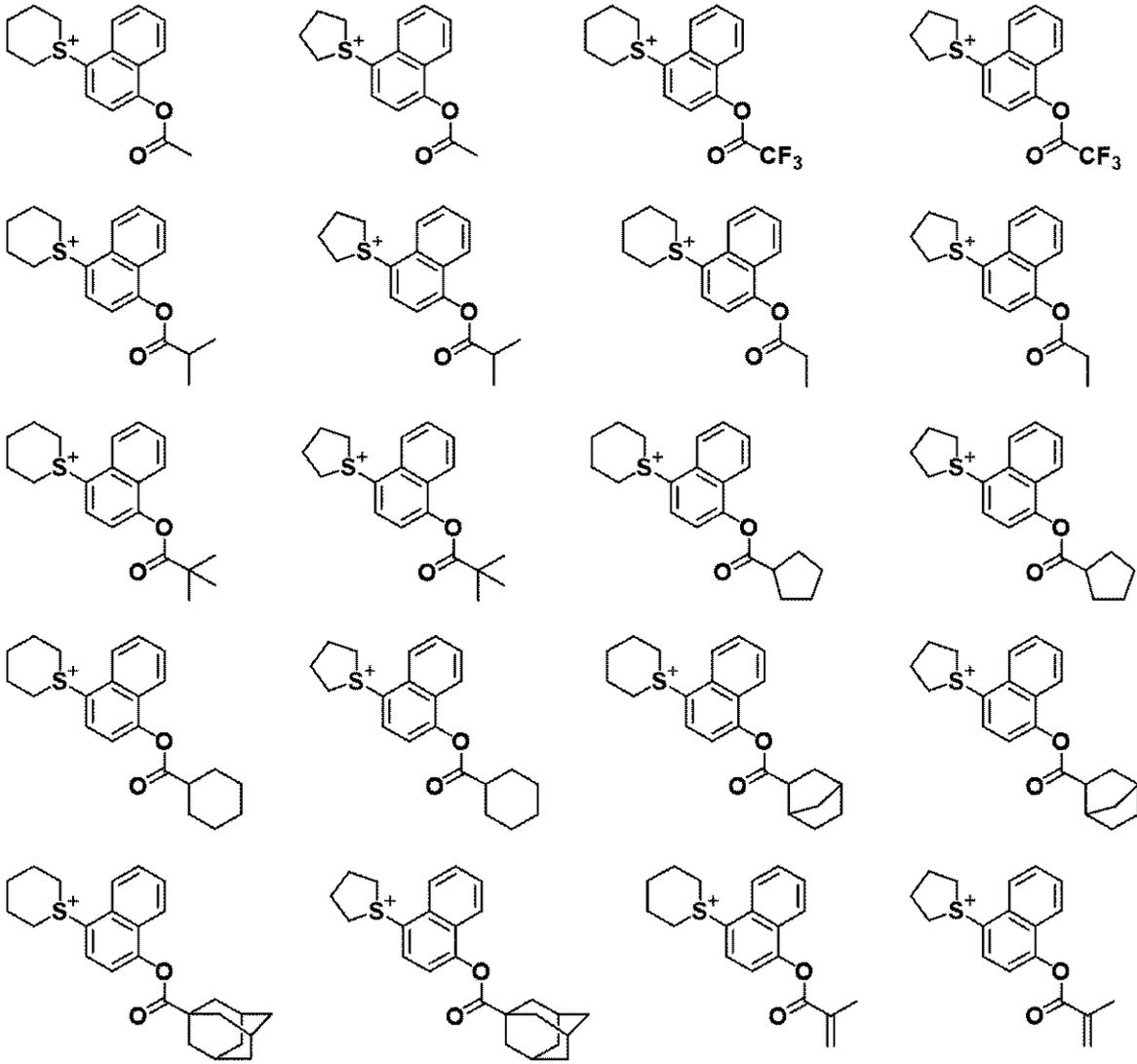
30

40

【 0 1 3 4】

50

【化 7 0】



10

20

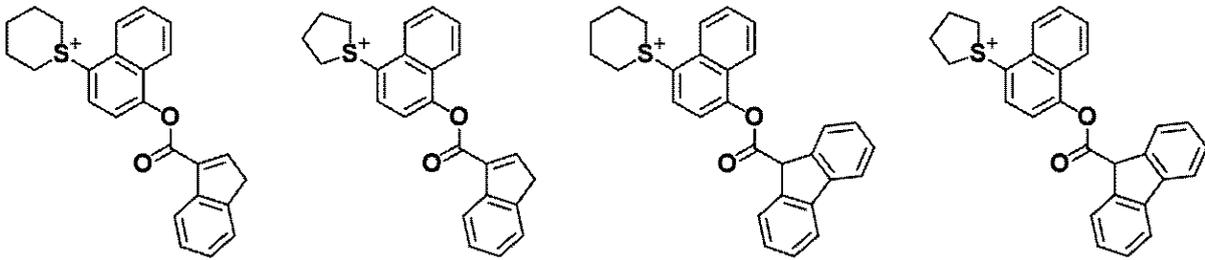
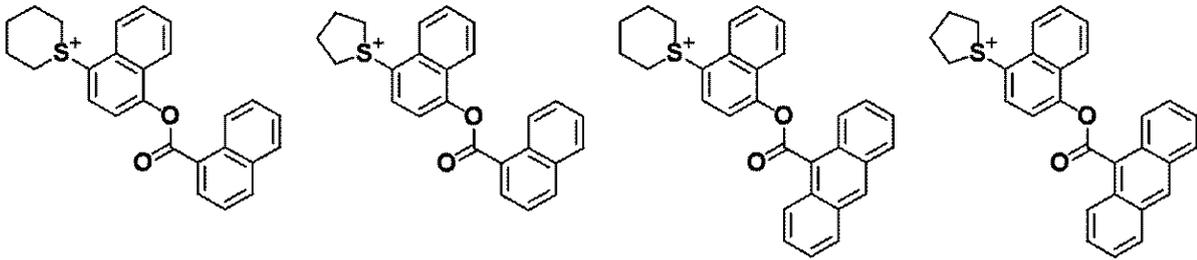
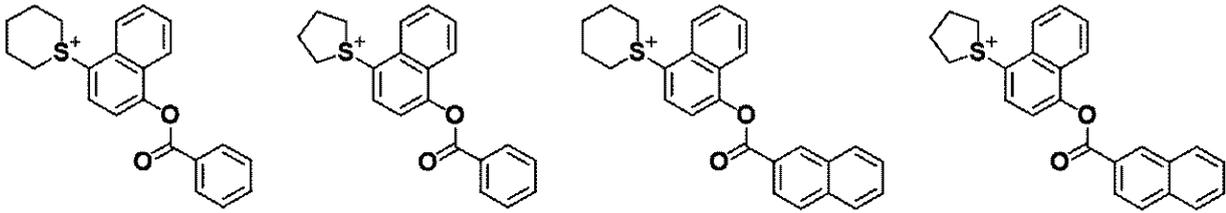
30

【 0 1 3 5】

40

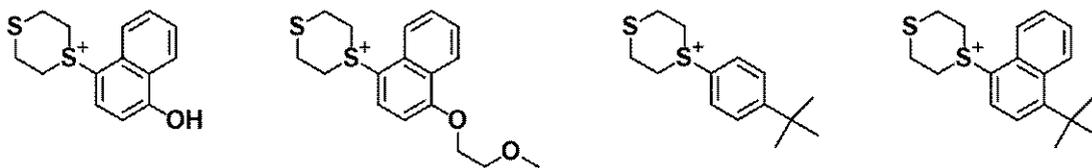
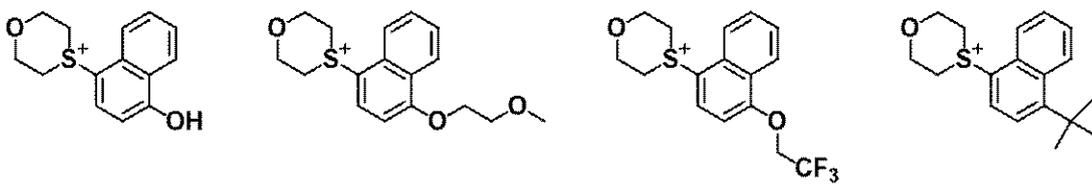
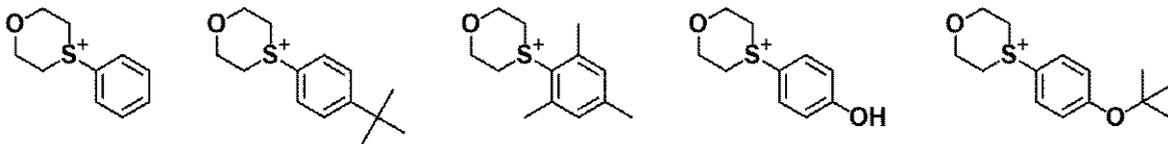
50

【化 7 1】



【 0 1 3 6 】

【化 7 2】



【 0 1 3 7 】

10

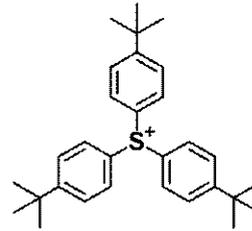
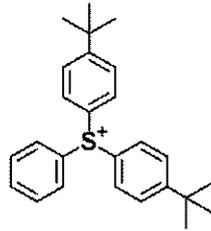
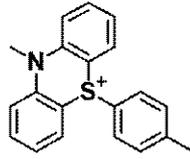
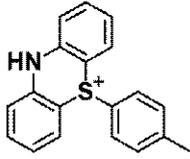
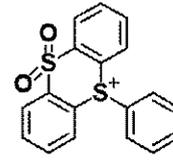
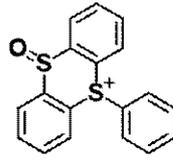
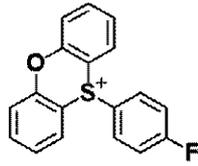
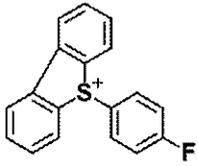
20

30

40

50

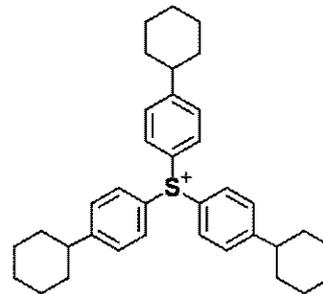
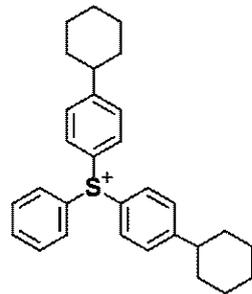
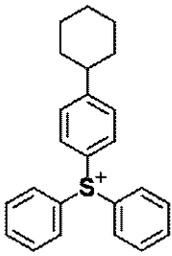
【化 7 3】



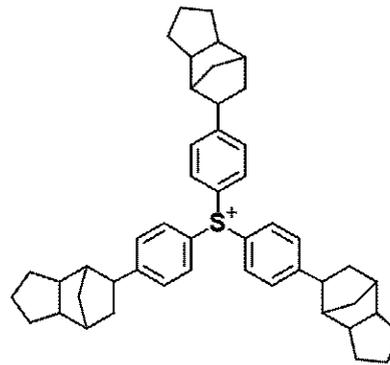
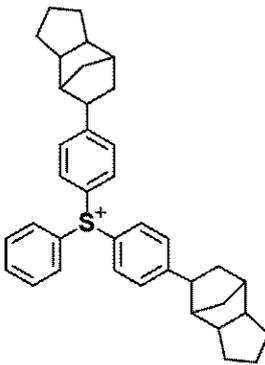
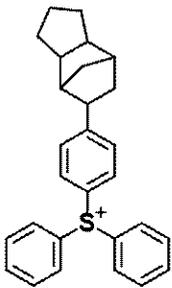
10

【 0 1 3 8】

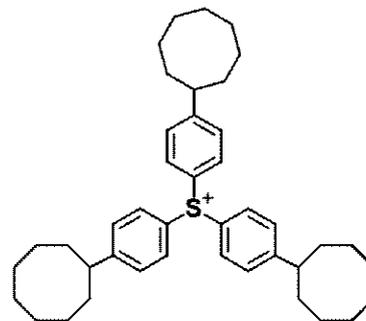
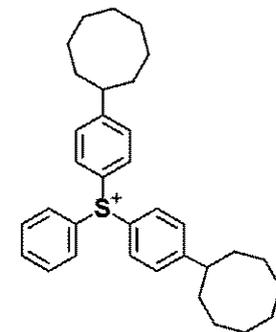
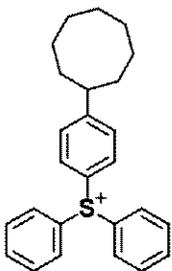
【化 7 4】



20



30

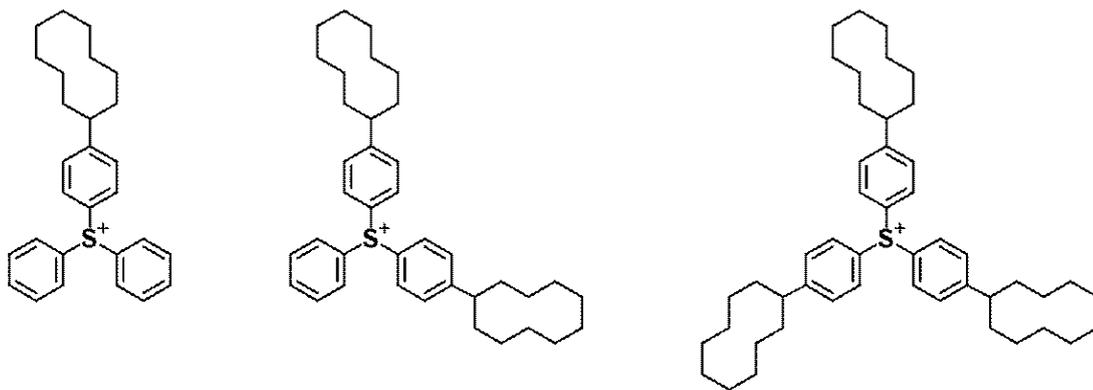


40

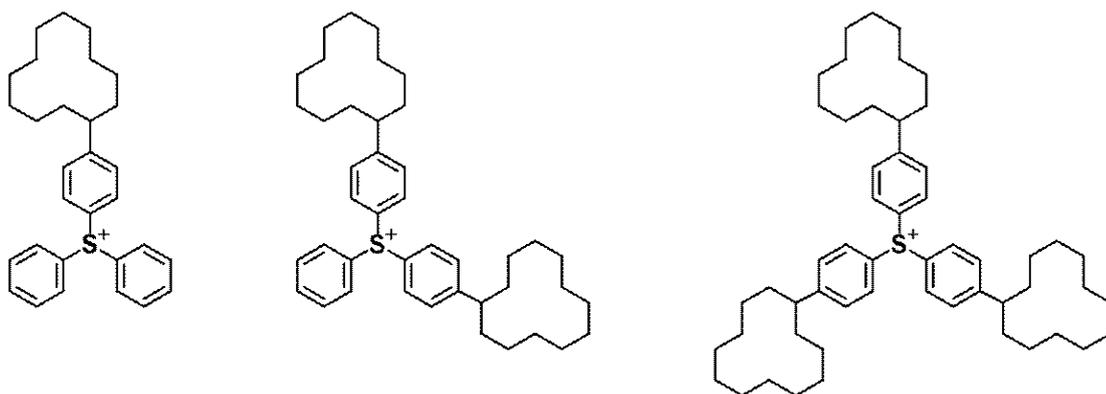
【 0 1 3 9】

50

【化 7 5】



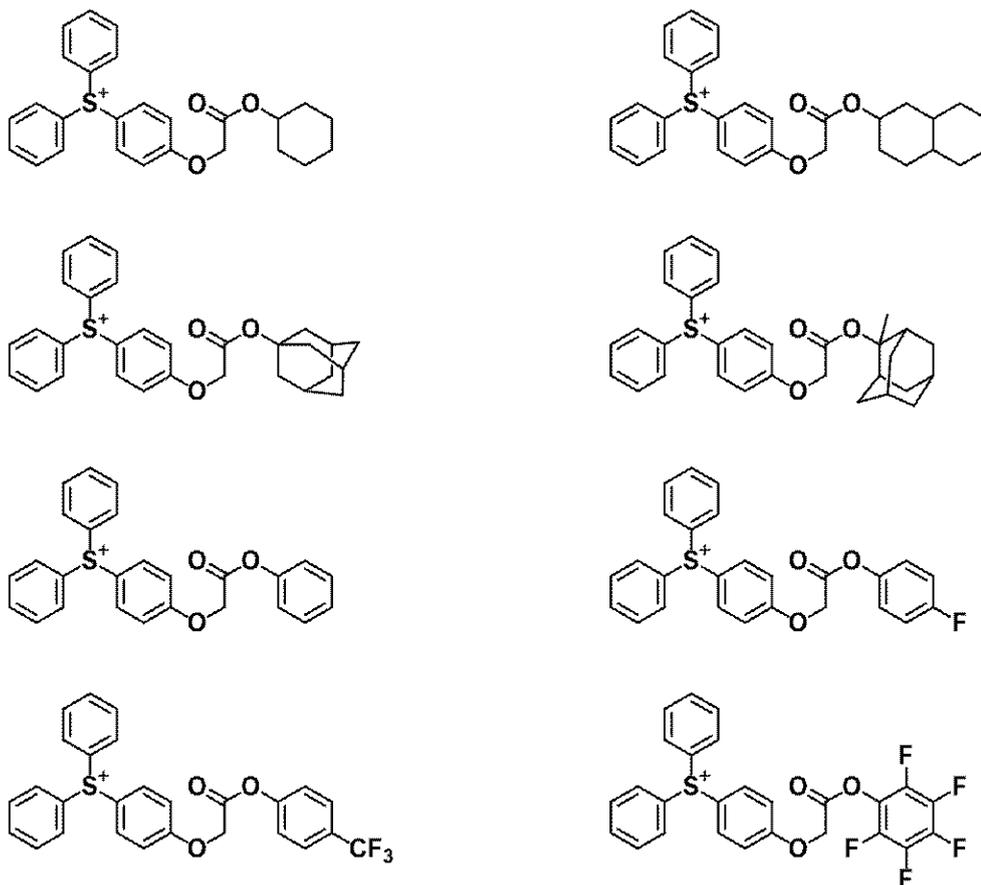
10



20

【 0 1 4 0】

【化 7 6】



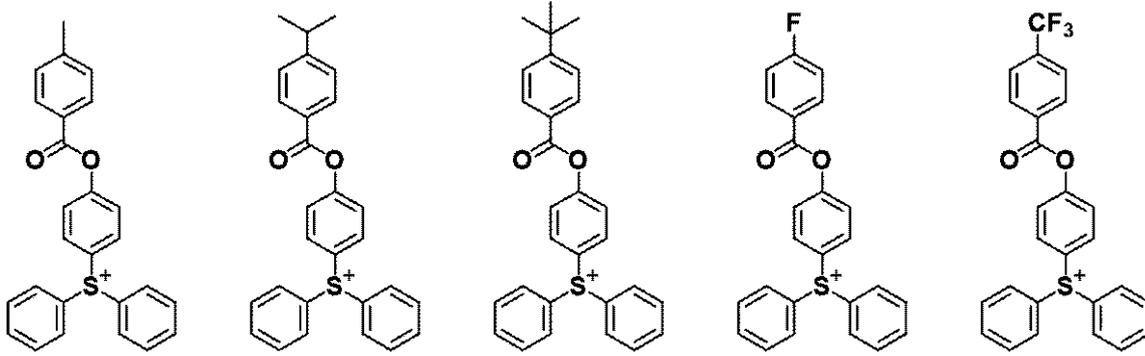
30

40

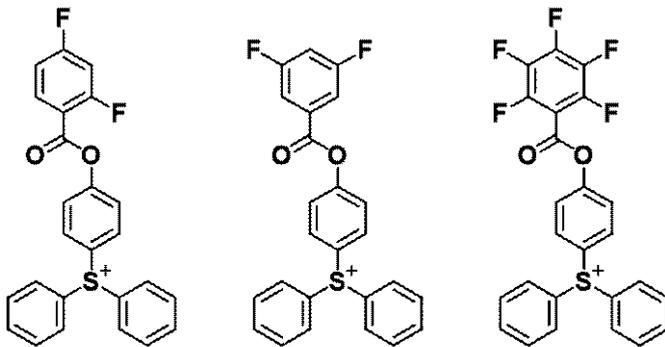
50

【 0 1 4 1 】

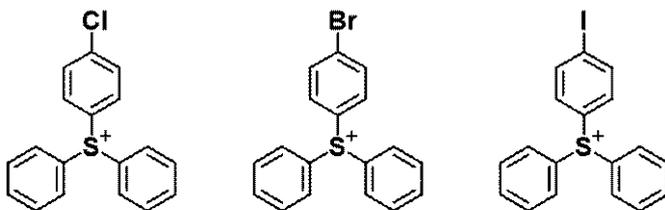
【 化 7 7 】



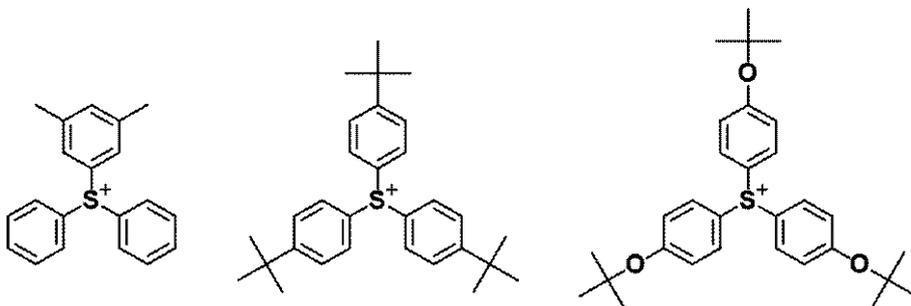
10



20



30

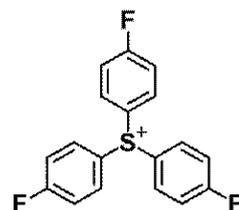
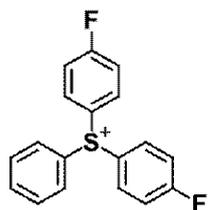
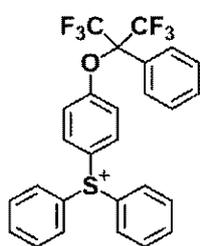
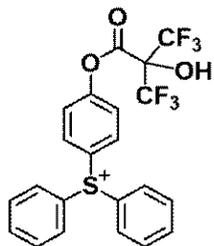
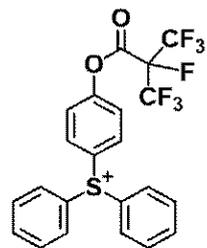
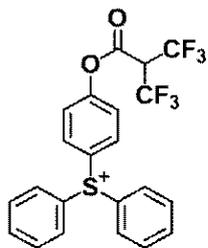
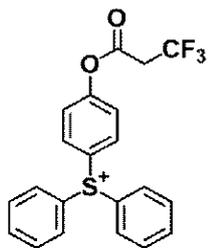
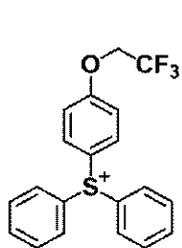


40

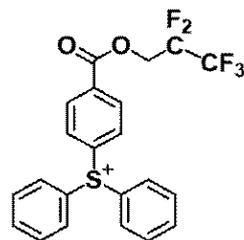
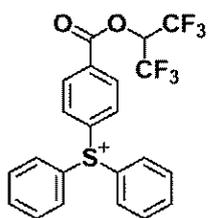
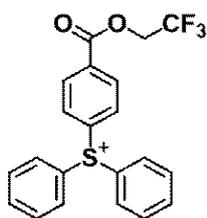
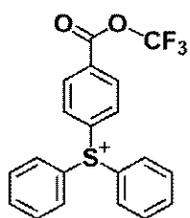
【 0 1 4 2 】

50

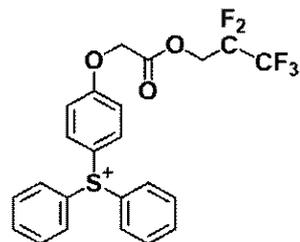
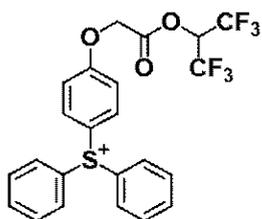
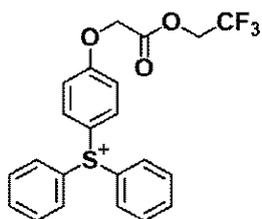
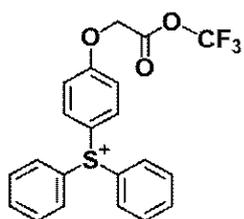
【化 7 8】



10



20



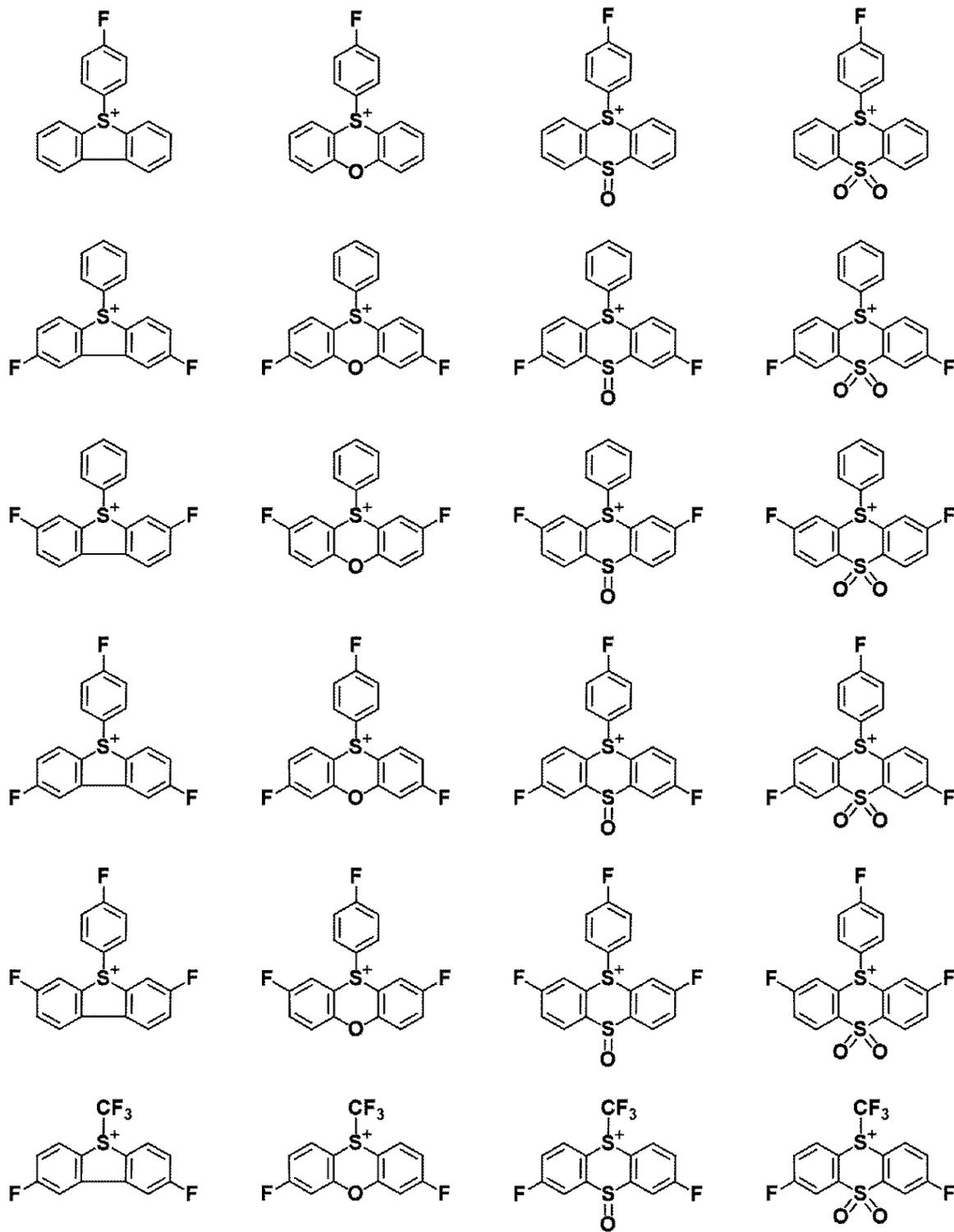
30

【 0 1 4 3 】

40

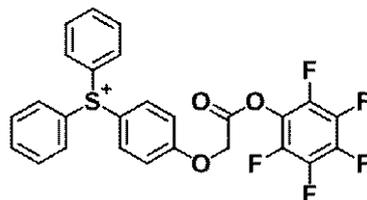
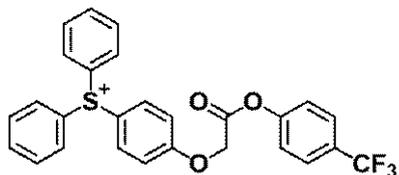
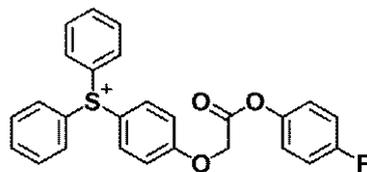
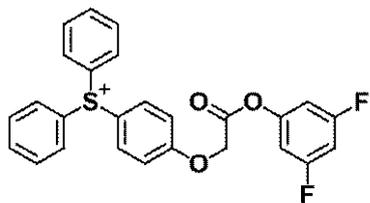
50

【化 7 9】

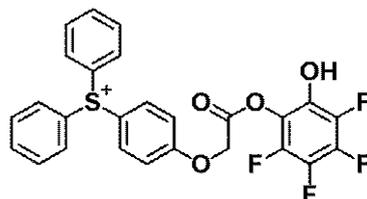
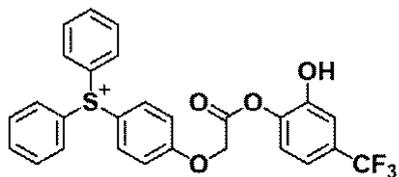


【 0 1 4 4 】

【化 8 0】



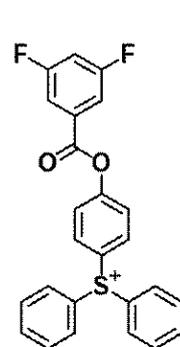
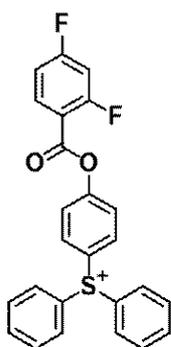
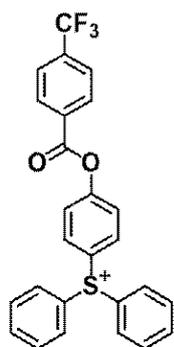
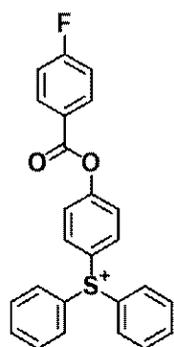
10



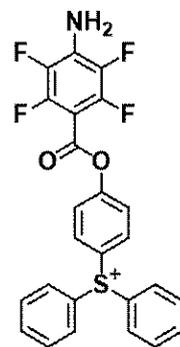
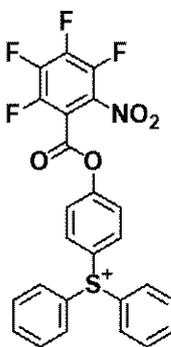
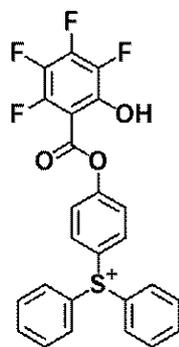
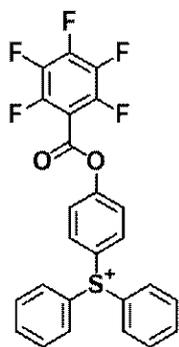
20

【 0 1 4 5】

【化 8 1】



30

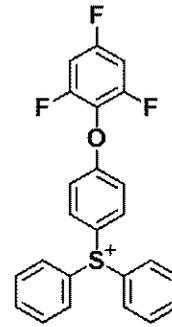
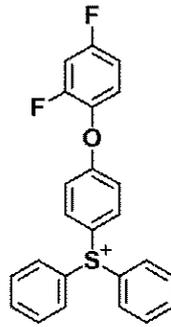
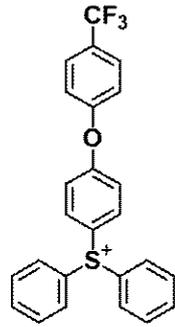
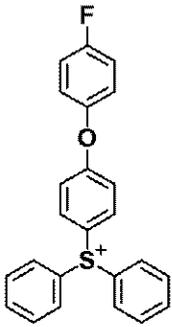


40

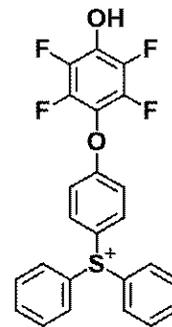
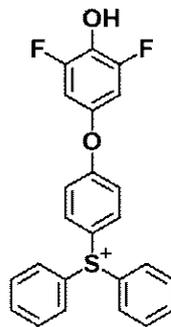
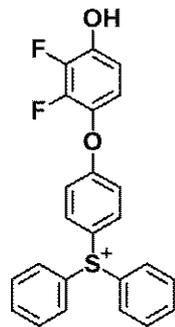
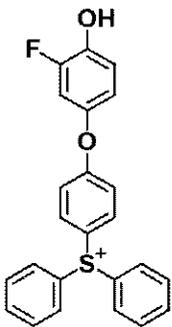
【 0 1 4 6】

50

【化 8 2】



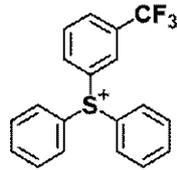
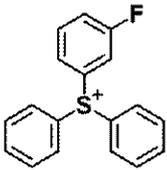
10



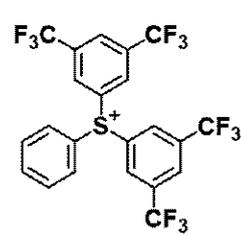
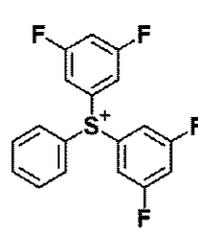
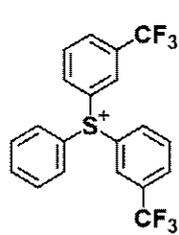
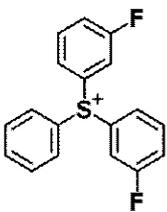
20

【 0 1 4 7】

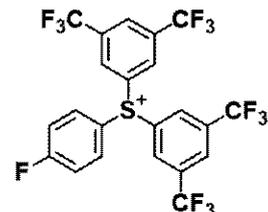
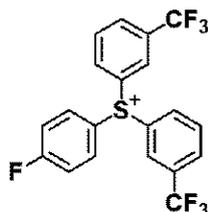
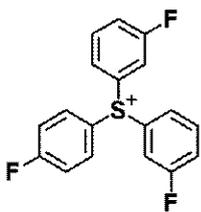
【化 8 3】



30



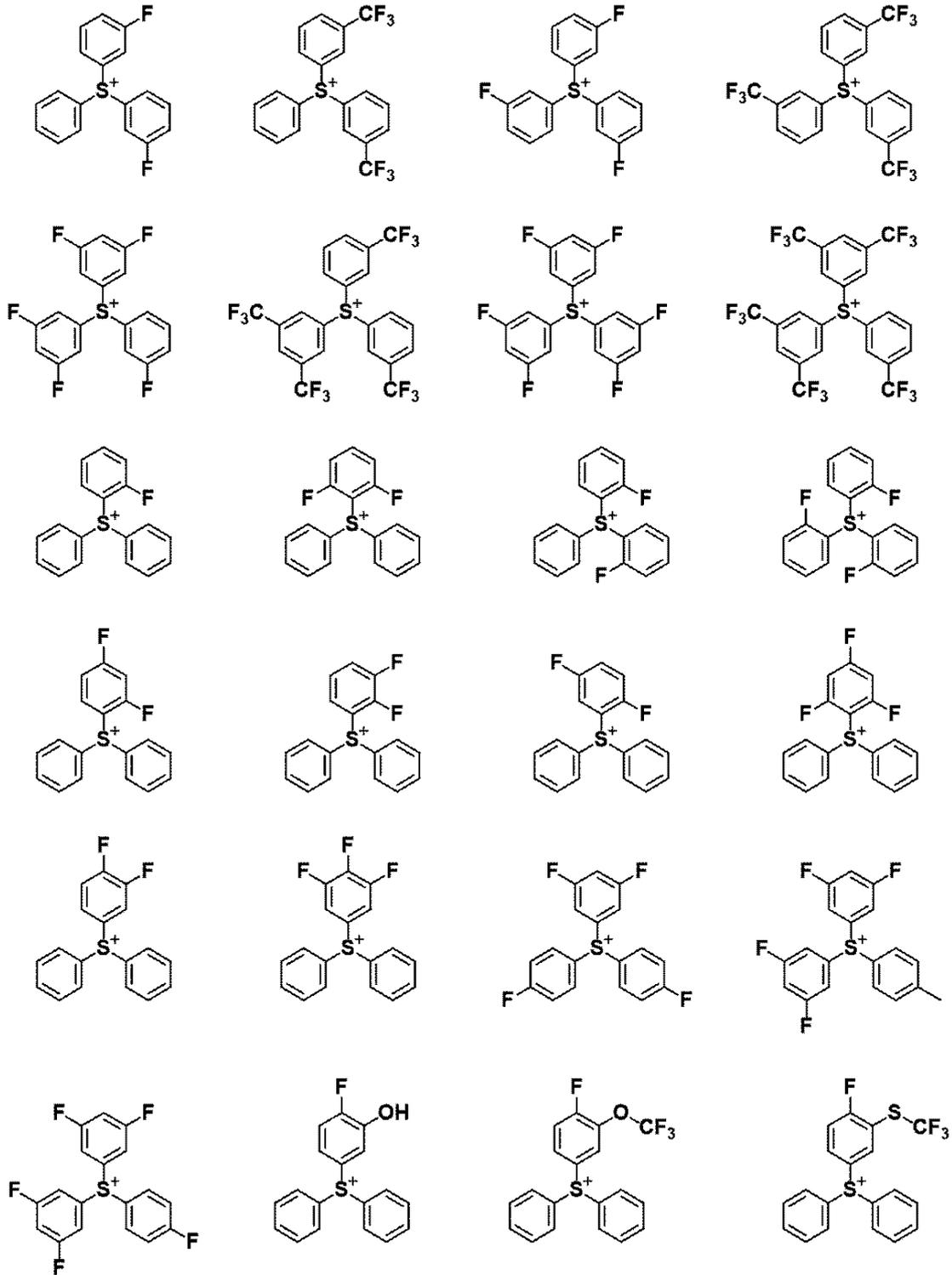
40



【 0 1 4 8】

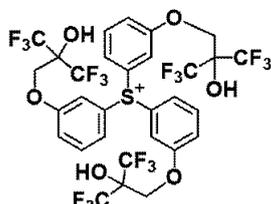
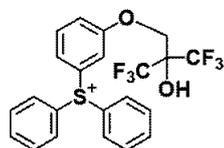
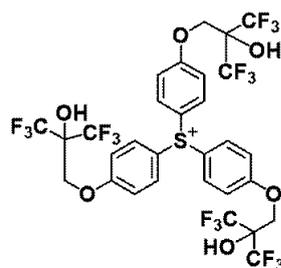
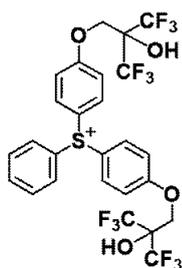
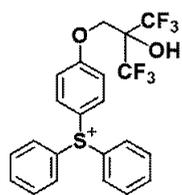
50

【化 8 4】

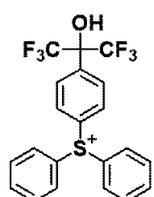


【 0 1 4 9 】

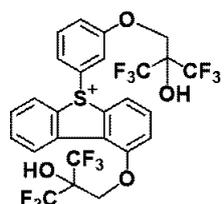
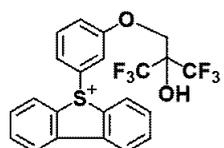
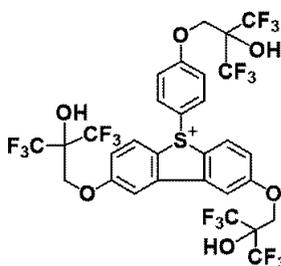
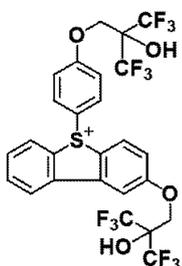
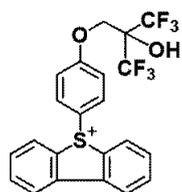
【化 8 5】



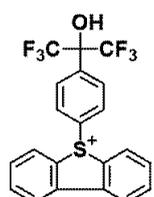
10



20



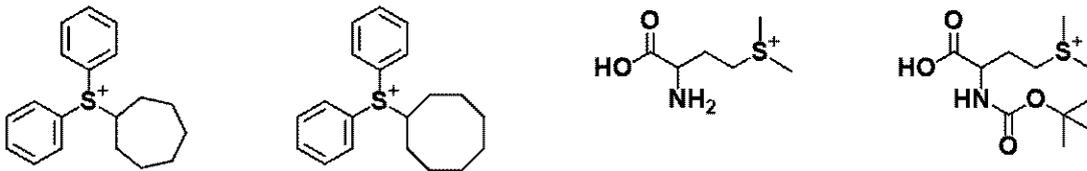
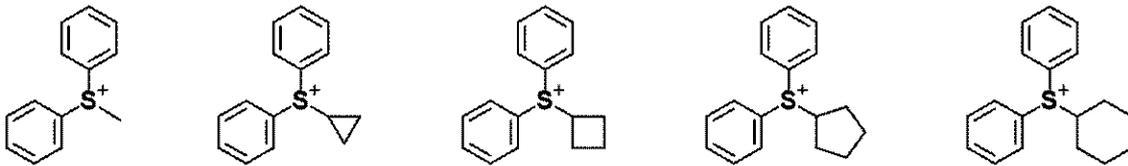
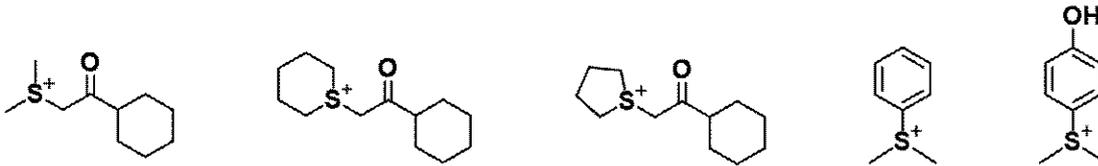
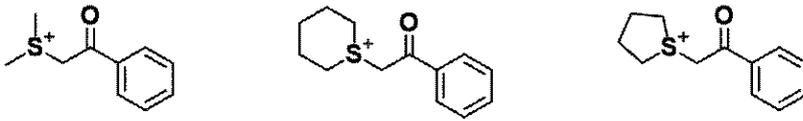
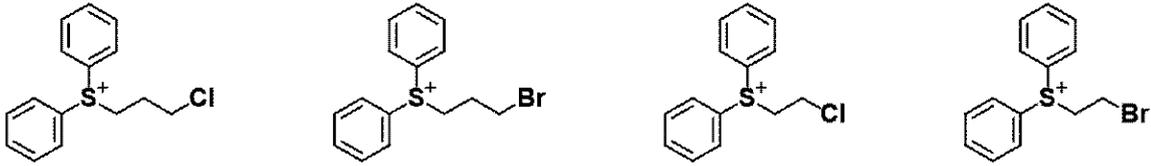
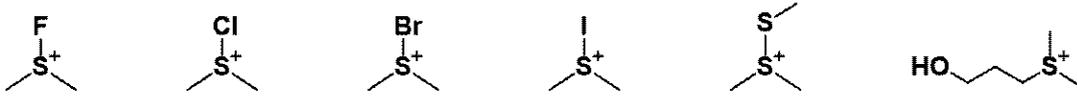
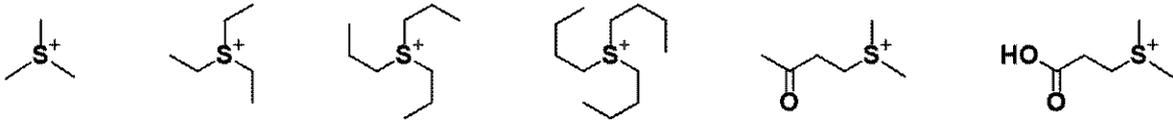
30



40

【 0 1 5 0 】

【化 8 6】



【0151】

式(C5)～(C8)中、ヨードニウムカチオンの具体的な構造としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

10

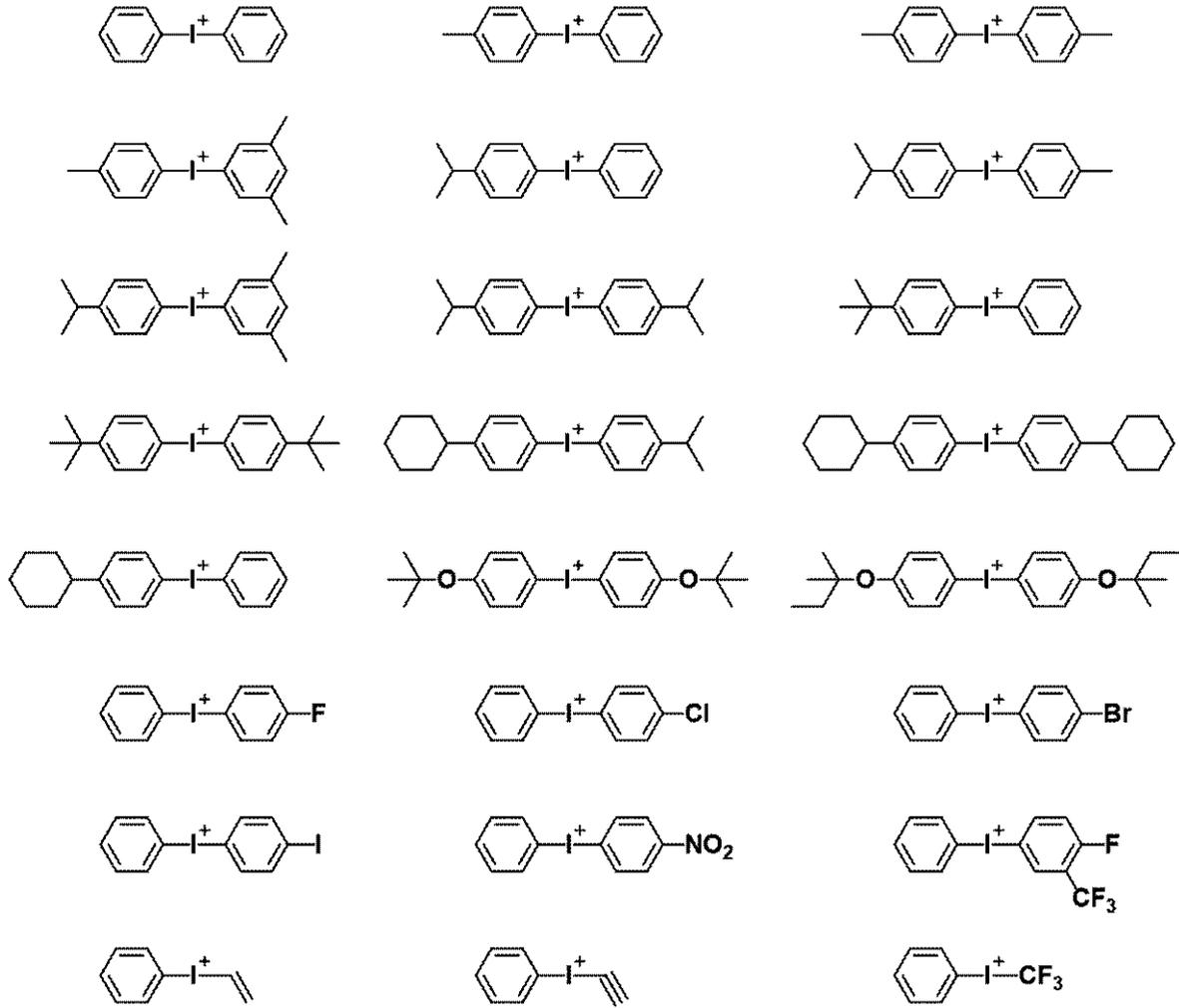
20

30

40

50

【化 8 7】



10

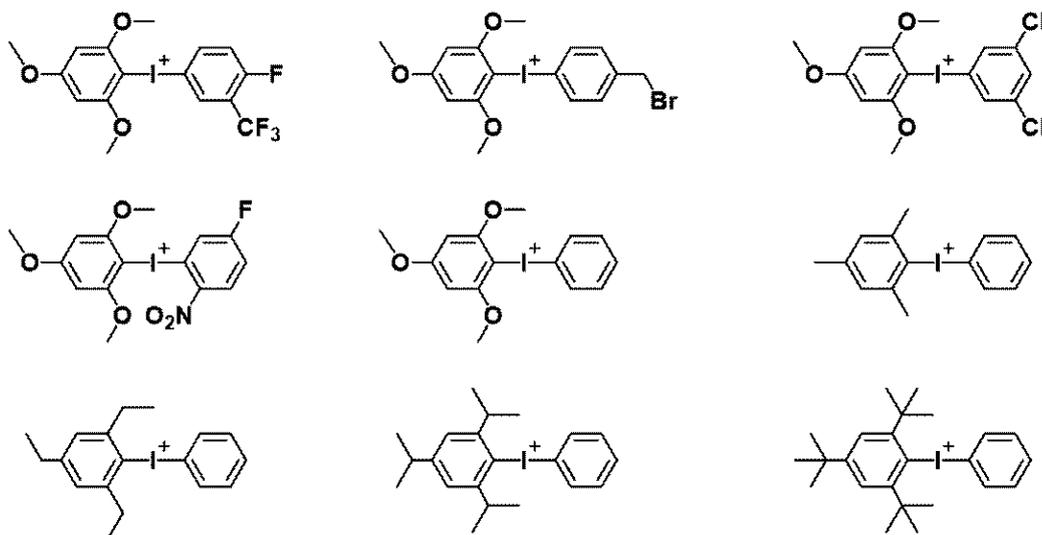
20

30

40

【 0 1 5 2】

【化 8 8】



【 0 1 5 3】

繰り返し単位 C 1 ~ C 8 のうち、フォトリソグラフィ加工に好ましい単位としては、ポリマーの酸不安定基を設計する上で酸強度が最適であることから、繰り返し単位 C 4 が挙げられる。

【 0 1 5 4】

50

繰り返し単位 C 1 ~ C 8 は、高エネルギー線の照射により酸を発生させる単位である。これらの単位がポリマー中に含まれることで、酸拡散が適度に抑制され、LER が低減されたパターンを得ることができると考えられる。また、これらの単位がポリマーに含まれていることで、真空中でのベーク時に、露光部から酸が揮発し、未露光部へ再付着するという現象が抑制され、LER の低減や、未露光部での望まない膜減りによる形状劣化低減等に効果的であると考えられる。

【0155】

繰り返し単位 C 1 ~ C 8 は、ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、0.1 ~ 30 モル% の範囲で導入されることが好ましく、0.5 ~ 20 モル% の範囲で導入されることがより好ましい。繰り返し単位 C 1 ~ C 8 は、1 種単独で使用してもよく、2 10 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0156】

前記ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、芳香環骨格を有する繰り返し単位の含有量は、65 モル% 以上が好ましく、より好ましくは 75 モル% 以上がより好ましく、85 モル% 以上が更に好ましい。繰り返し単位 C 1 ~ C 8 を含まない場合は、全ての単位に芳香環骨格を有することが好ましい。

【0157】

前記ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、繰り返し単位 A 1、繰り返し単位 A 2、繰り返し単位 A 3 - 1、繰り返し単位 A 3 - 2 及び繰り返し単位 B 1 ~ B 3 から選ばれる少なくとも 1 種の含有量は、70 モル% 以上が好ましく、80 モル% 以上 20 がより好ましく、90 モル% 以上が更に好ましい。

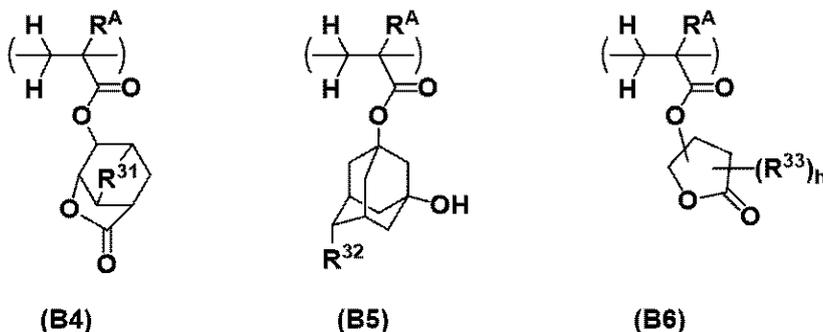
【0158】

前記ポリマーは、常用される、酸不安定基で保護された(メタ)アクリル酸エステル単位や、ラクトン構造、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基等の密着性基を持つ(メタ)アクリル酸エステル単位を含んでもよい。これらの繰り返し単位によってレジスト膜の特性の微調整を行うことができるが、これらの単位を含まなくてもよい。

【0159】

前記密着性基を持つ(メタ)アクリル酸エステル単位の例として、下記式 (B 4) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B 4 ともいう。)、下記式 (B 5) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B 5 ともいう。) 及び下記式 (B 6) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B 6 ともいう。) が挙げられる。これらの単位は、酸性を示さず、基板に対する密着性を与える単位や溶解性を調整する単位として補助的に用いることができる。

【化 8 9】



40

【0160】

式 (B 4) ~ (B 6) 中、R^A は、前記と同じである。R³¹ は、-O- 又はメチレン基である。R³² は、水素原子又はヒドロキシ基である。R³³ は、炭素数 1 ~ 4 の飽和ヒドロカルビル基である。h は、0 ~ 3 の整数である。

【0161】

繰り返し単位 B 4 ~ B 6 を含む場合、その含有量は、前記ベースポリマーに含まれるポ 50

リマーの全繰り返し単位中、0～20モル%が好ましく、0～10モル%がより好ましい。繰り返し単位B4～B6は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0162】

前記ポリマーは、公知の方法によって、必要に応じて保護基で保護した各モノマーを共重合させ、その後必要に応じて脱保護反応を行うことで合成することができる。共重合反応は、特に限定されないが、好ましくはラジカル重合、アニオン重合である。これらの方法については、特開2004-115630号公報を参考にすることができる。

【0163】

前記ポリマーは、重量平均分子量(Mw)が1000～50000であることが好ましく、2000～20000であることが更に好ましい。Mwが1000以上であれば、従来知られているように、パターンの頭が丸くなって解像力が低下するとともに、LERが劣化するといった現象が生じるおそれがない。一方、Mwが50000以下であれば、特にパターン線幅が100nm以下のパターンを形成する場合においてLERが劣化するおそれがない。なお、本発明においてMwは、テトラヒドロフラン(THF)又はジメチルホルムアミド(DMF)を溶剤として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。

10

【0164】

前記ポリマーは、分子量分布(Mw/Mn)が1.0～2.0、好ましくは1.0～1.9、更に好ましくは1.0～1.8と狭分散であることが好ましい。このように狭分散である場合には、現像後、パターン上に異物が生じたり、パターンの形状が悪化したりすることがない。

20

【0165】

また、前記ベースポリマー設計として、アルカリ現像液に対する溶解速度は、10nm/min以下が好ましく、7nm/min以下がより好ましく、5nm/min以下が更に好ましい。先端世代においては、基板への塗布膜が薄膜領域(100nm以下)の場合、アルカリ現像に対するパターン膜減りの影響が大きくなり、ポリマーのアルカリ溶解速度が10nm/minより大きい場合にはパターンが崩壊してしまい、微細パターンの形成ができなくなる。特に、欠陥がないことを要求されるフォトマスク作製においては、現像プロセスが強い傾向があるため顕著である。なお、本発明においてベースポリマーのアルカリ現像液に対する溶解速度は、8インチのシリコンウエハーにポリマー溶液(ポリマー濃度:16.7質量%、溶剤: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))をスピンコーティングし、100で90秒間ベークして膜厚1000nmの膜を形成した後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で、23で100秒間現像した際の膜減り量から算出した値である。

30

【0166】

前記ベースポリマーは、繰り返し単位A2を含むベースポリマーのほか、第3級アルキル基やtert-ブトキシカルボニル基等の公知の酸不安定基を有するベースポリマーを含んでもよい。本発明の効果を発揮するためには、レジスト組成物中に含まれる全ベースポリマー中、繰り返し単位A2を含むベースポリマーの割合が30%以上であることが好ましい。

40

【0167】

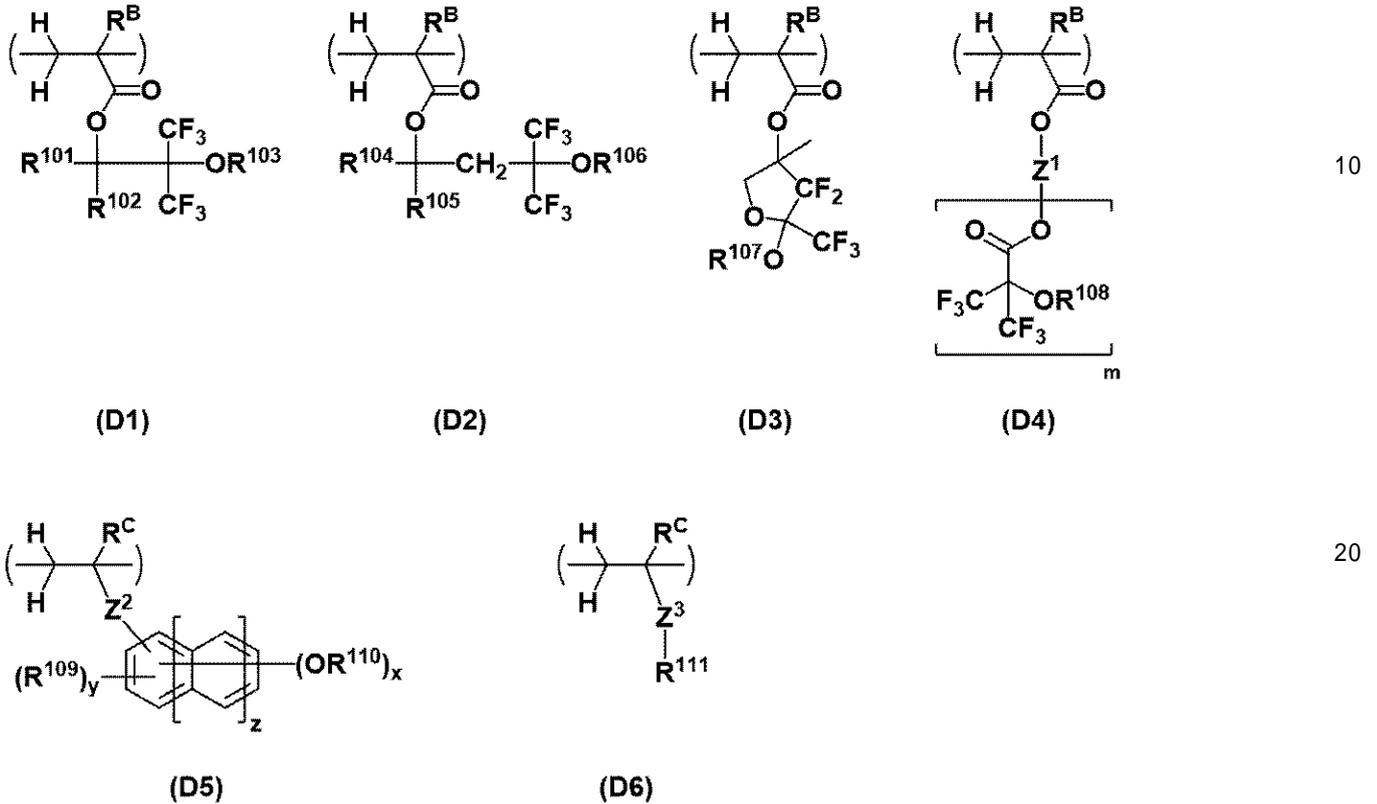
[フッ素原子含有ポリマー]

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、高コントラスト化や、高エネルギー線照射における酸のケミカルフレア及び帯電防止膜材料をレジスト膜上に塗布するプロセスにおける帯電防止膜からの酸のミキシングを遮蔽し、予期しない不要なパターン劣化を抑制する目的で、下記式(D1)で表される繰り返し単位、下記式(D2)で表される繰り返し単位、下記式(D3)で表される繰り返し単位及び下記式(D4)で表される繰り返し単位(以下、それぞれ繰り返し単位D1、D2、D3及びD4ともいう。)から選ばれる少なくとも1種を含み、更に下記式(D5)で表される繰り返し単位及び下記式(D6)で

50

表される繰り返し単位（以下、それぞれ繰り返し単位 D 5 及び D 6 ともいう。）から選ばれる少なくとも 1 種を含んでもよいフッ素原子含有ポリマーを含んでもよい。前記フッ素原子含有ポリマーは、界面活性剤の機能も有することから、現像プロセス中に生じ得る不溶物の基板への再付着を防止できるため、現像欠陥に対する効果も発揮する。

【化 9 0】



【0168】

式 (D 1) ~ (D 6) 中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^C は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及び R^{105} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビル基である。 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 15 のヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 15 のフッ素化ヒドロカルビル基又は酸不安定基であり、 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} がヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基のとき、炭素 - 炭素結合間に、エーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。 R^{109} は、炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 ~ 5 のヒドロカルビル基である。 R^{110} は、水素原子、又は炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 ~ 5 のヒドロカルビル基である。 R^{111} 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 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビル基であり、前記飽和ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、エステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。 x は、1 ~ 3 の整数である。 y は、 $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ を満たす整数である。 z は、0 又は 1 である。 m は、1 ~ 3 の整数である。 Z^1 は、炭素数 1 ~ 20 の $(m + 1)$ 価の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 の $(m + 1)$ 価のフッ素化炭化水素基である。 Z^2 は、単結合、 $* - C(=O) - O -$ 又は $* - C(=O) - NH -$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。 Z^3 は、単結合、 $- O -$ 、 $* - C(=O) - O - Z^{31} - Z^{32} -$ 又は $* - C(=O) - NH - Z^{31} - Z^{32} -$ である。 Z^{31} は、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビル基である。 Z^{32} は、単結合、エステル結合、エーテル結合又はスルホンアミド結合である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手である。

【0169】

10

20

30

40

50

式(D1)及び(D2)中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及び R^{105} で表される炭素数1~10の飽和ヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-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*-デシル基等の炭素数1~10のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等の炭素数3~10の環式飽和ヒドロカルビル基が挙げられる。これらのうち、炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基が好ましい。

【0170】

式(D1)~(D4)中、 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} で表される炭素数1~15のヒドロカルビル基としては、炭素数1~15のアルキル基、炭素数2~15のアルケニル基、炭素数2~15のアルキニル基等が挙げられるが、炭素数1~15のアルキル基が好ましい。前記アルキル基としては、前述したもののほか、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、*sec*-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*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基等が挙げられる。また、フッ素化ヒドロカルビル基としては、前述したヒドロカルビル基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

【0171】

式(D4)中、 Z^1 で表される炭素数1~20の($m+1$)価の炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数3~20の環式飽和ヒドロカルビル基から更に水素原子を m 個除いた基が挙げられる。また、 Z^1 で表される炭素数1~20の($m+1$)価のフッ素化炭化水素基としては、前述した($m+1$)価の炭化水素基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

【0172】

繰り返し単位D1~D4の具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^B は、前記と同じである。

10

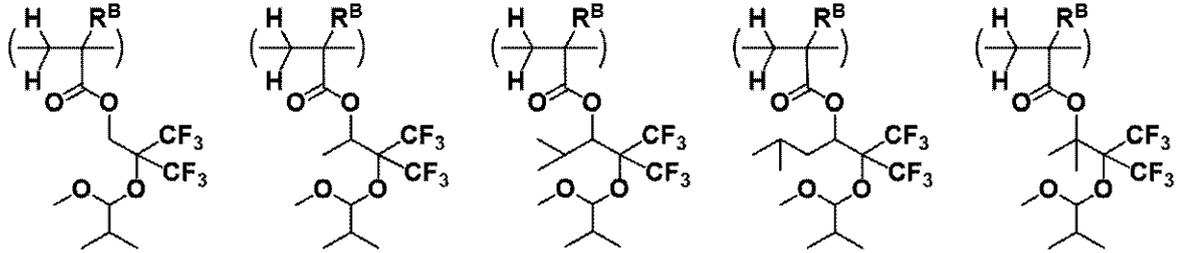
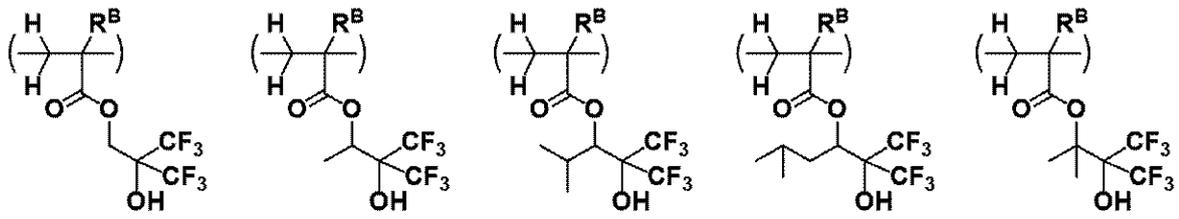
20

30

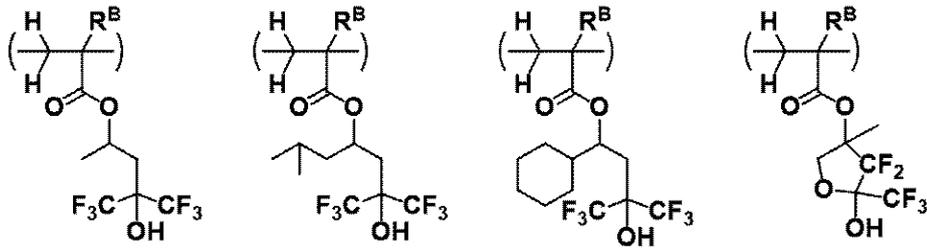
40

50

【化 9 1】



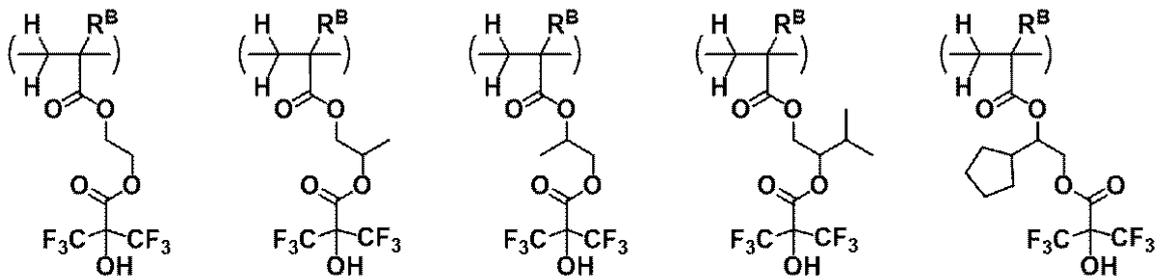
10



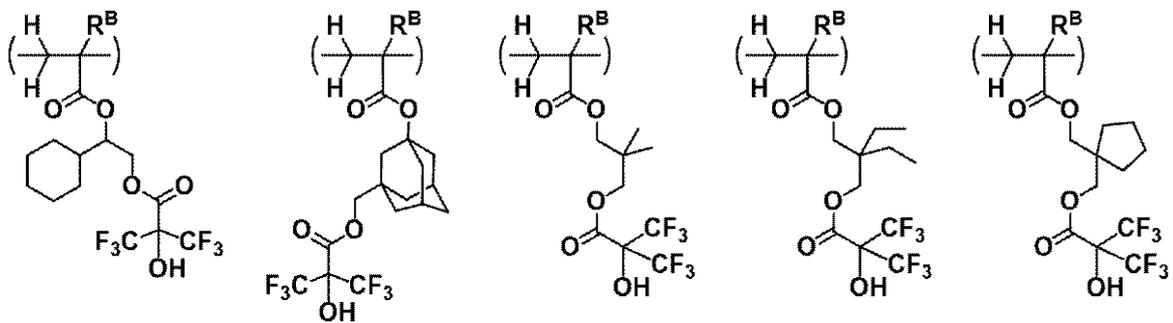
20

【 0 1 7 3 】

【化 9 2】



30

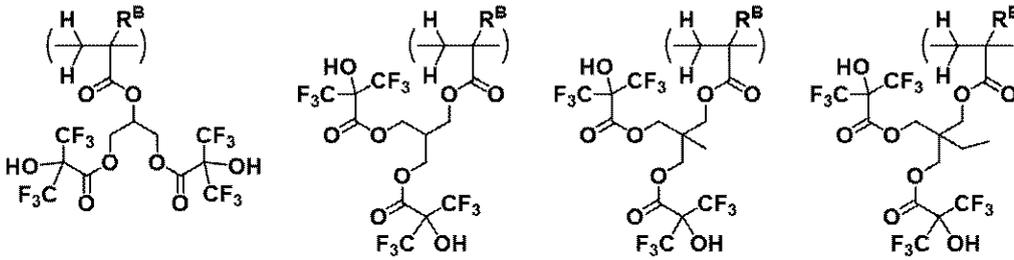


40

【 0 1 7 4 】

50

【化 9 3】



【0175】

式(D5)中、 R^{109} 及び R^{110} で表される炭素数1~5のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられるが、アルキル基が好ましい。前記アルキル基としては、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、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。また、これらの基の炭素-炭素結合間に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基が介在していてもよい。

10

【0176】

式(D5)中、 $-OR^{110}$ は親水性基であることが好ましい。この場合、 R^{110} としては水素原子、炭素-炭素結合間に酸素原子が介在した炭素数1~5のアルキル基等が好ましい。

20

【0177】

式(D5)中、 Z^2 は、 $*-C(=O)-O-$ 又は $*-C(=O)-NH-$ であることが好ましい。さらに、 R^C がメチル基であることが好ましい。 Z^2 にカルボニル基が存在することにより、帯電防止膜由来の酸のトラップ能が向上する。また、 R^C がメチル基であると、よりガラス転移温度(*T_g*)が高い剛直なポリマーとなるため、酸の拡散が抑制される。これにより、レジスト膜の経時安定性が良好なものとなり、解像力やパターン形状も劣化することがない。

【0178】

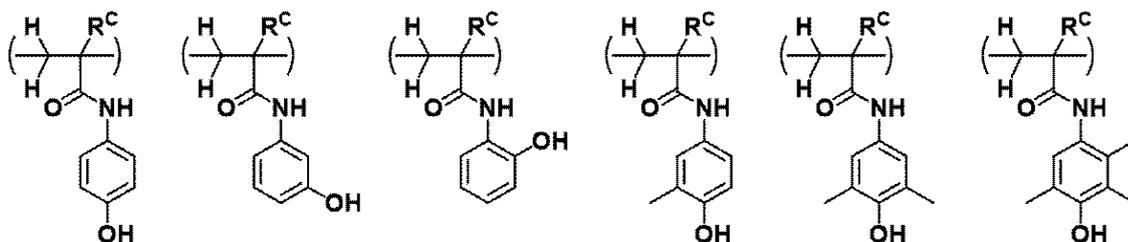
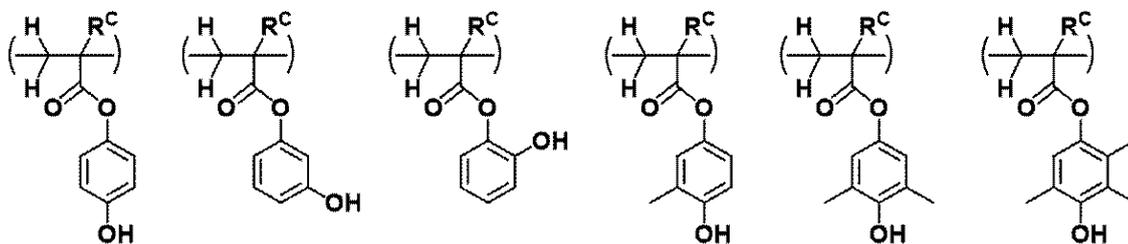
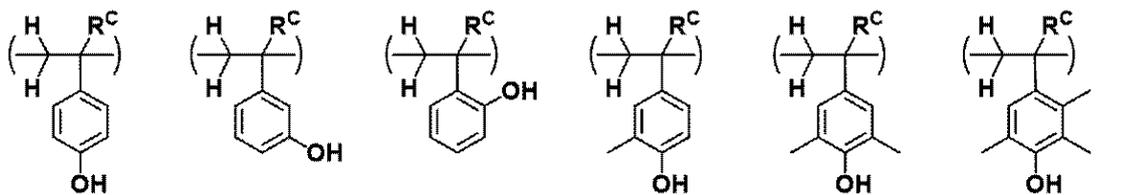
繰り返し単位D5としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^C は、前記と同じである。

30

40

50

【化 9 4】

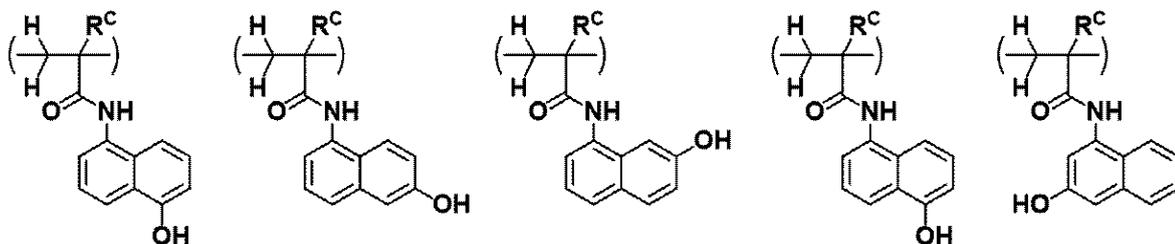
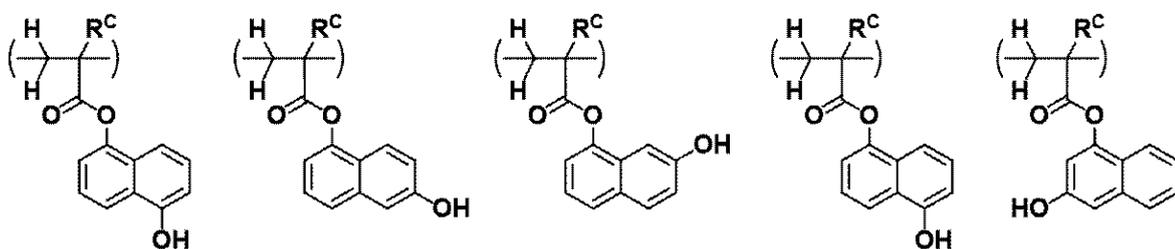
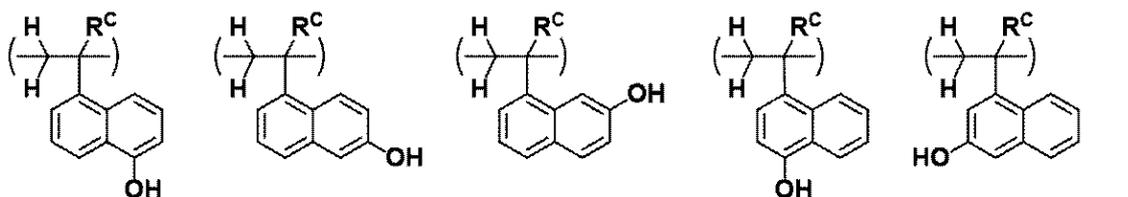


10

20

【 0 1 7 9】

【化 9 5】



30

40

【 0 1 8 0】

式(D 6)中、 Z^3 で表される炭素数1~10の飽和ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メタンジイル基、エタン-1,1-ジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-1,2-

50

- ジイル基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 1 - ジイル基、ブタン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 2, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、1, 1 - ジメチルエタン - 1, 2 - ジイル基等が挙げられる。

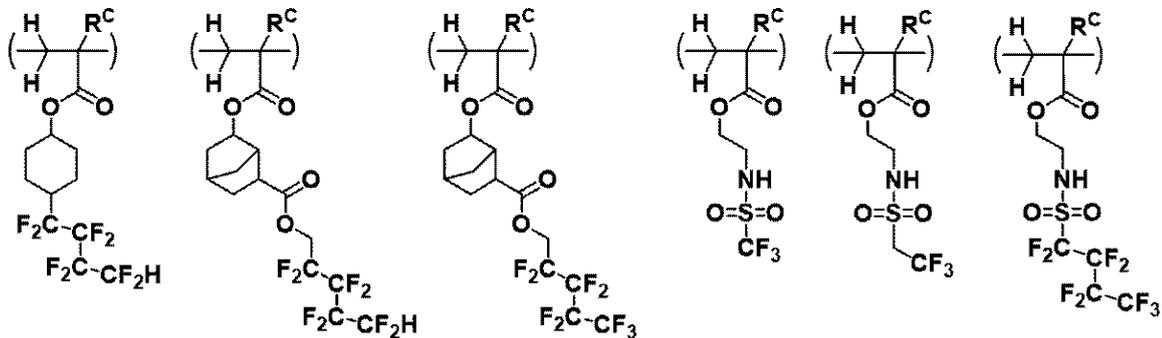
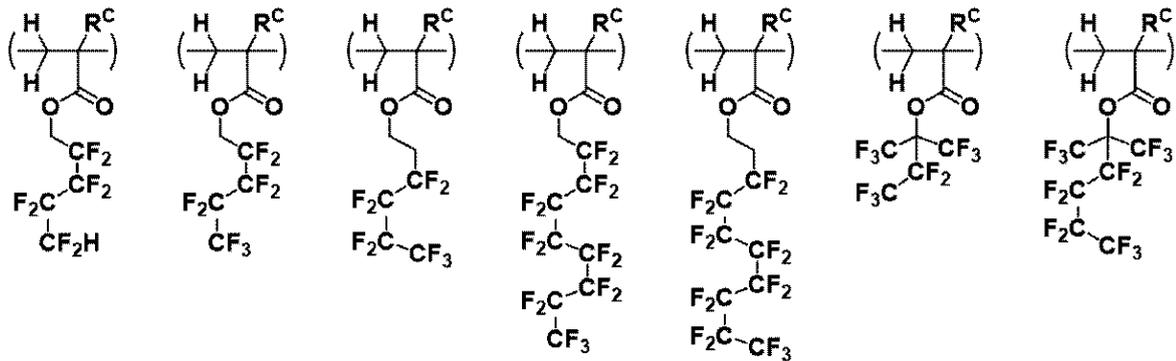
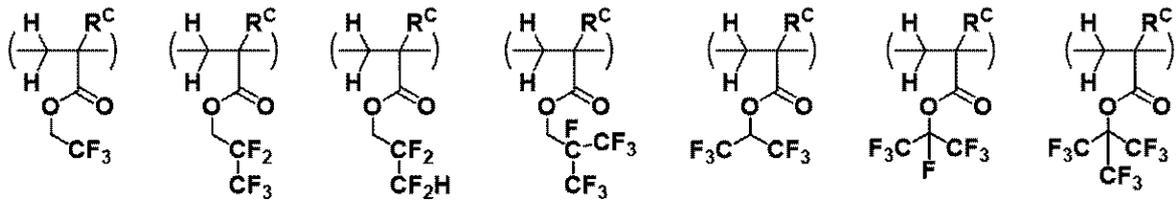
【 0 1 8 1 】

式 (D 6) 中、 R^{111} で表される少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 の環式飽和ヒドロカルビル基の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。

【 0 1 8 2 】

繰り返し単位 D 6 としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^C は、前記と同じである。

【 化 9 6 】



【 0 1 8 3 】

10

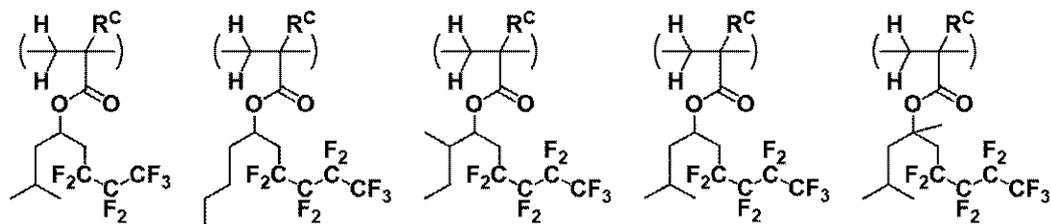
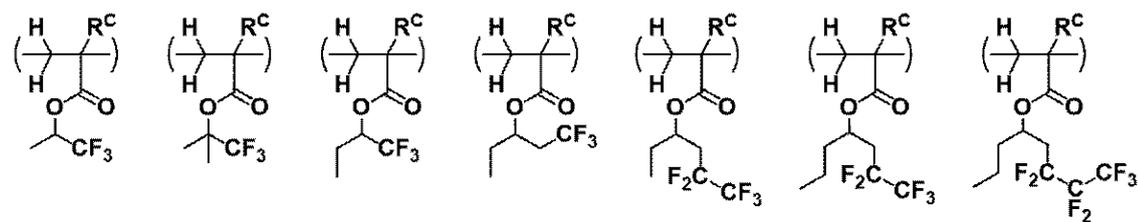
20

30

40

50

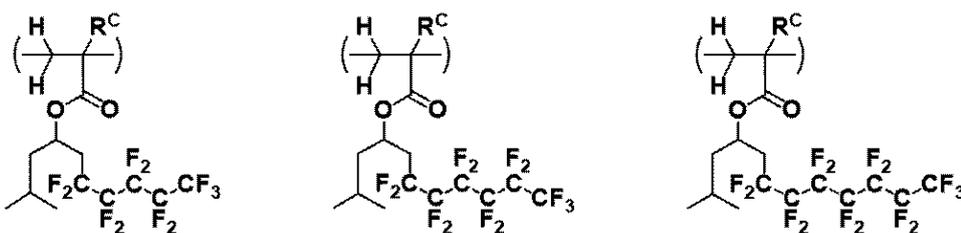
【化 9 7】



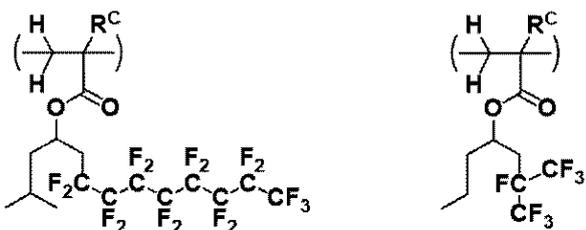
10

【 0 1 8 4】

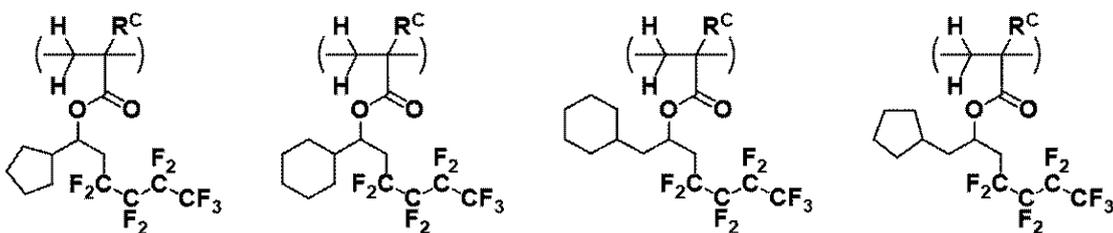
【化 9 8】



20



30

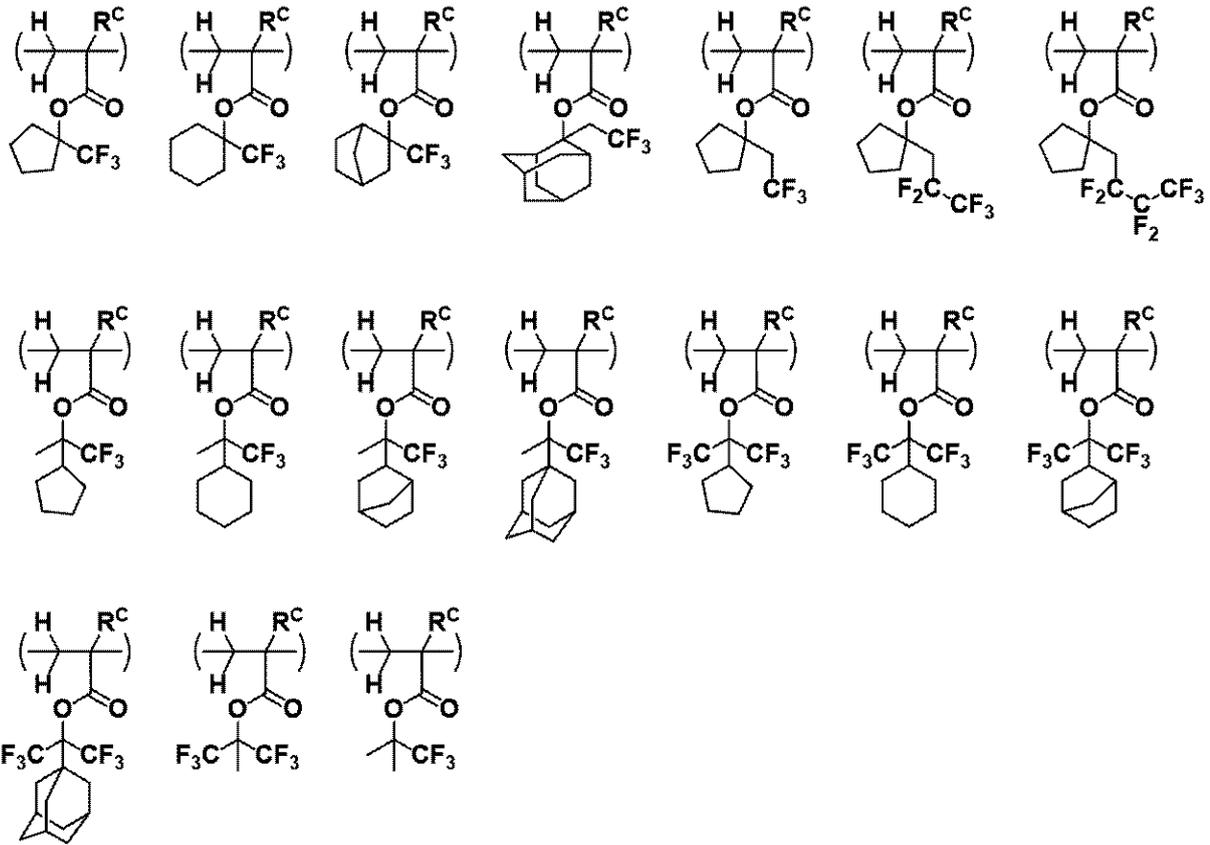


【 0 1 8 5】

40

50

【化 9 9】



10

20

【0186】

繰り返し単位 D 1 ~ D 4 の含有量は、前記フッ素原子含有ポリマーの全繰り返し単位中、15 ~ 95 モル% が好ましく、20 ~ 85 モル% がより好ましい。繰り返し単位 D 5 及び / 又は D 6 の含有量は、前記フッ素原子含有ポリマーの全繰り返し単位中、5 ~ 85 モル% が好ましく、15 ~ 80 モル% がより好ましい。繰り返し単位 D 1 ~ D 6 は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0187】

前記フッ素原子含有ポリマーは、前述した繰り返し単位以外のその他の繰り返し単位を含んでもよい。このような繰り返し単位としては、特開 2014 - 177407 号公報の段落 [0046] ~ [0078] に記載されているもの等が挙げられる。前記フッ素原子含有ポリマーがその他の繰り返し単位を含む場合、その含有量は、前記フッ素原子含有ポリマーの全繰り返し単位中 50 モル% 以下が好ましい。

【0188】

前記フッ素原子含有ポリマーは、公知の方法によって、必要に応じて保護基で保護した各単量体を共重合させ、その後必要に応じて脱保護反応を行うことで合成することができる。共重合反応は特に限定されないが、好ましくはラジカル重合、アニオン重合である。これらの方法については、特開 2004 - 115630 号公報を参考にすることができる。

40

【0189】

前記フッ素原子含有ポリマーの Mw は、2000 ~ 50000 であることが好ましく、3000 ~ 20000 であることがより好ましい。Mw が 2000 未満であると、酸の拡散を助長し、解像性の劣化や経時安定性が損なわれることがある。Mw が大きすぎると、溶剤への溶解度が小さくなり、塗布欠陥を生じることがある。また、前記フッ素原子含有ポリマーは、Mw / Mn が 1.0 ~ 2.2 であることが好ましく、1.0 ~ 1.7 であることがより好ましい。

【0190】

50

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物が前記フッ素原子含有ポリマーを含む場合、その含有量は、前記ベースポリマー 80 質量部に対し、0.01 ~ 30 質量部が好ましく、0.1 ~ 20 質量部がより好ましく、0.5 ~ 10 質量部が更に好ましい。

【0191】

[有機溶剤]

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、有機溶剤を含んでもよい。前記有機溶剤としては、各成分を溶解可能なものであれば特に限定されない。このような有機溶剤としては、例えば、特開 2008-111103 号公報の段落 [0144] ~ [0145] に記載の、シクロヘキサノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；PGMEA、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル (EL)、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、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、酢酸 tert-ブチル、プロピオン酸 tert-ブチル、プロピレングリコールモノ tert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；及びこれらの混合溶剤が挙げられる。アセタール系の酸不安定基を用いる場合は、アセタールの脱保護反応を加速させるため、高沸点のアルコール系溶剤、具体的にはジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等を加えることもできる。

【0192】

これらの有機溶剤の中でも、1-エトキシ-2-プロパノール、PGMEA、PGME、シクロヘキサノン、EL、γ-ブチロラクトン、及びこれらの混合溶剤が好ましい。

【0193】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物が前記有機溶剤を含む場合、その含有量は、前記ベースポリマー 80 質量部に対し、200 ~ 10000 質量部が好ましく、400 ~ 5000 質量部がより好ましい。有機溶剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0194】

[光酸発生剤]

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、光酸発生剤を含んでもよい。前記光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であれば、特に限定されない。好適な光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。

【0195】

前記光酸発生剤の具体例としては、ノナフルオロブタンスルホネート、特開 2012-189977 号公報の段落 [0247] ~ [0251] に記載の部分フッ素化スルホネート、特開 2013-101271 号公報の段落 [0261] ~ [0265] に記載の部分フッ素化スルホネート、特開 2008-111103 号公報の段落 [0122] ~ [0142]、特開 2010-215608 号公報の段落 [0080] ~ [0081] に記載されたもの等が挙げられる。前記具体例の中でも、アリアルスルホネート型又はアルカンスルホネート型の光酸発生剤が、式 (A5) で表される繰り返し単位の酸不安定基を脱保護するのに適度な強度の酸を発生させるため好ましい。

【0196】

このような光酸発生剤としては、以下に示す構造のアニオンを含む塩化合物が好ましい。

。

10

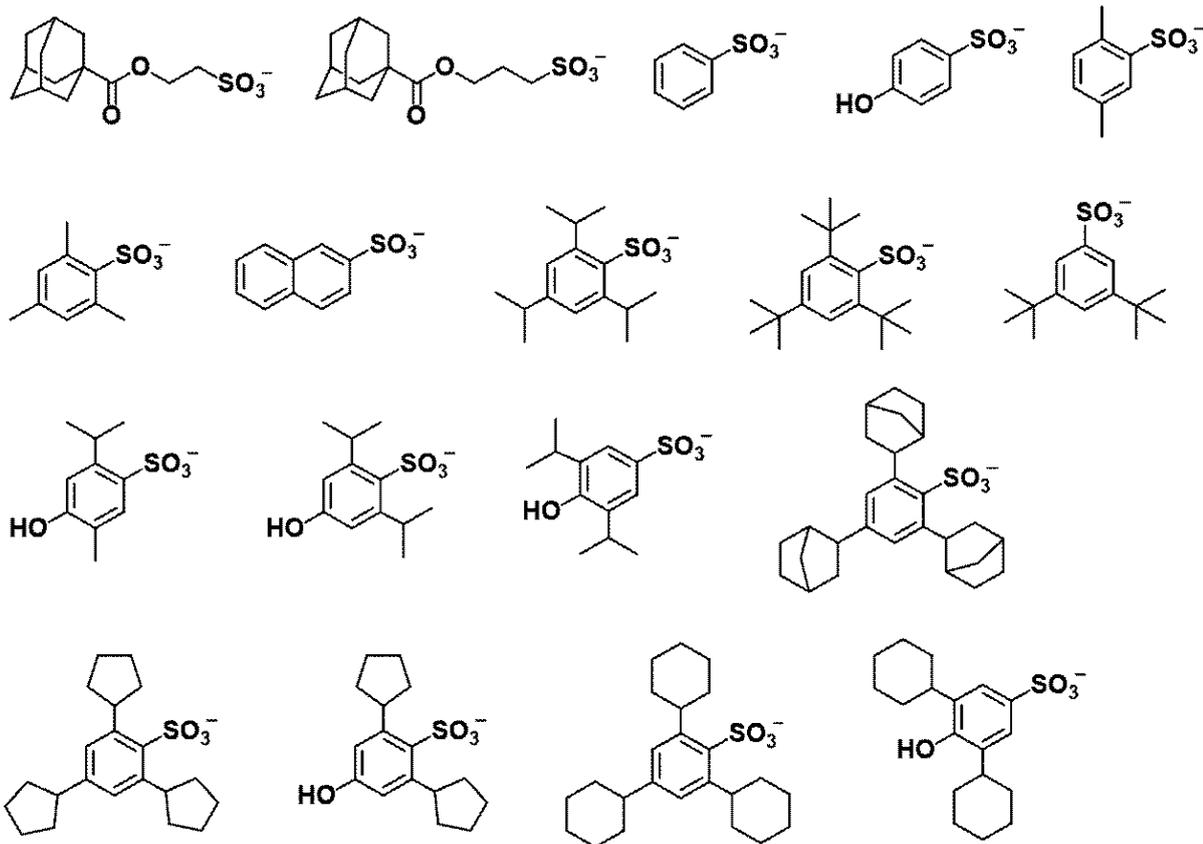
20

30

40

50

【化 1 0 0】

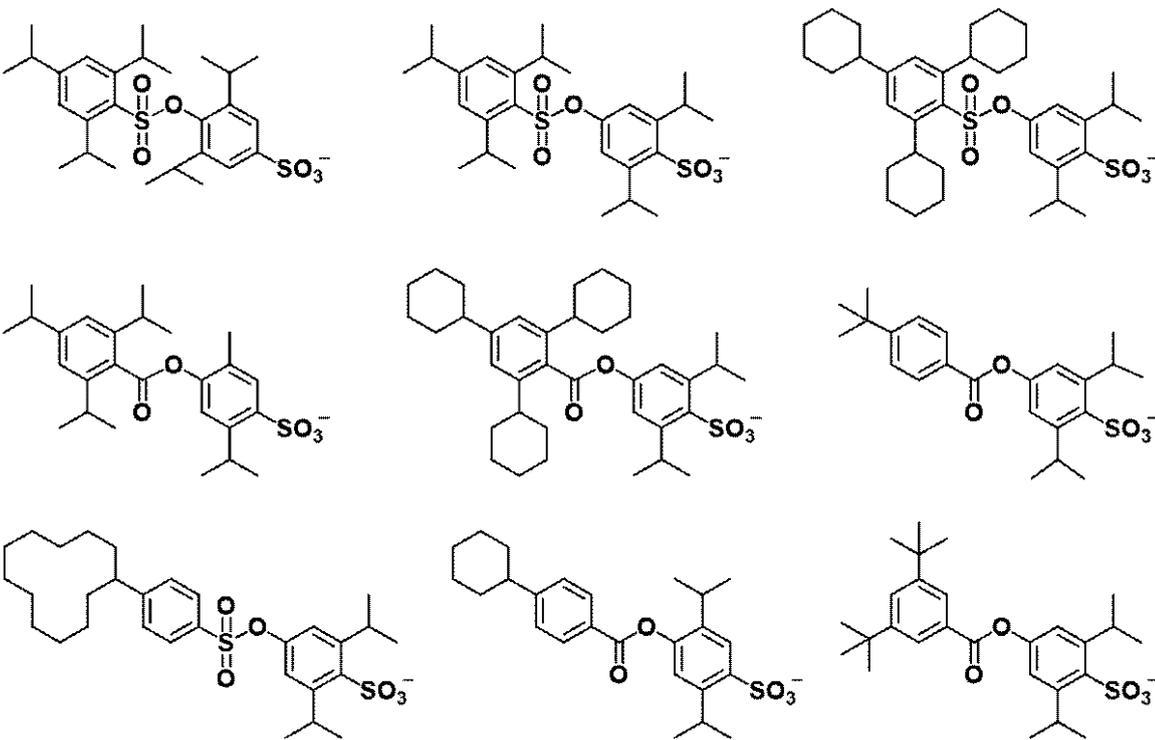


10

20

【 0 1 9 7】

【化 1 0 1】



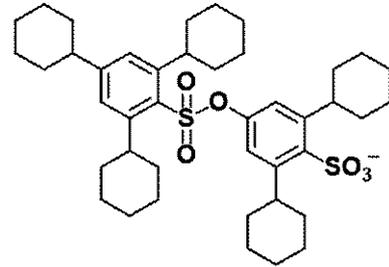
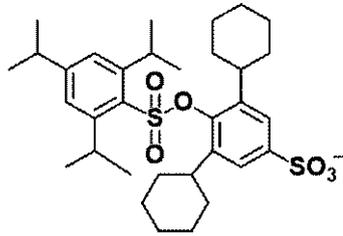
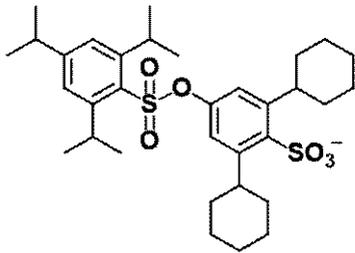
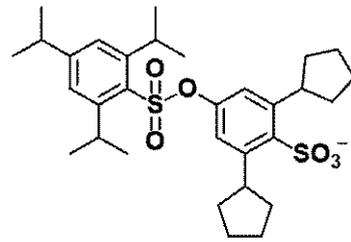
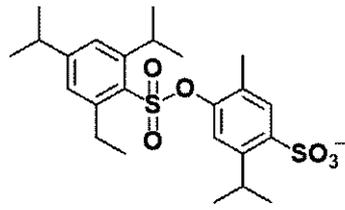
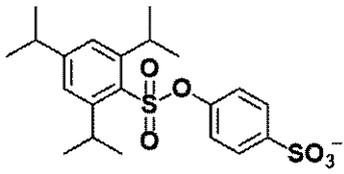
30

40

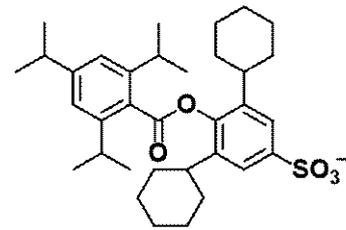
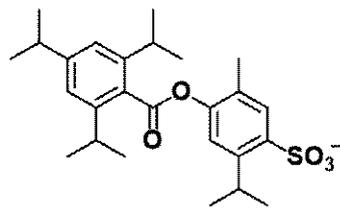
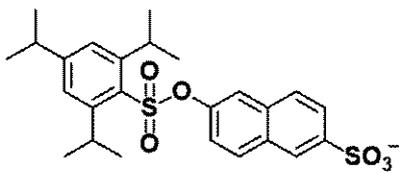
【 0 1 9 8】

50

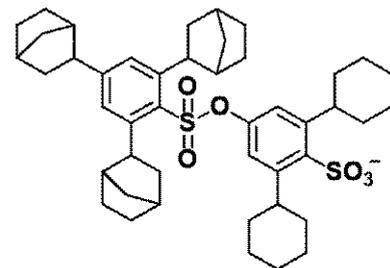
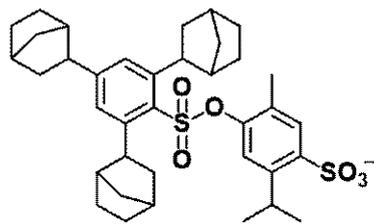
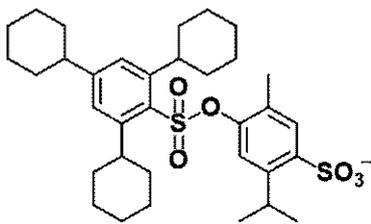
【化 1 0 2】



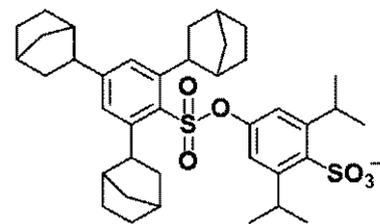
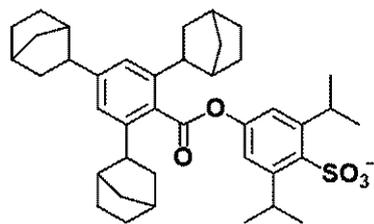
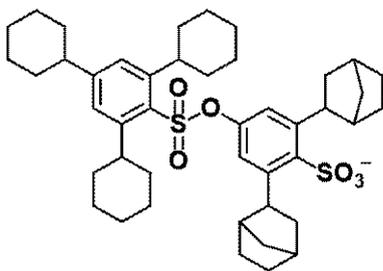
10



20



30

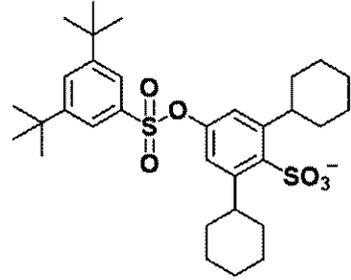
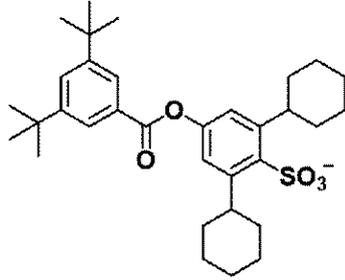
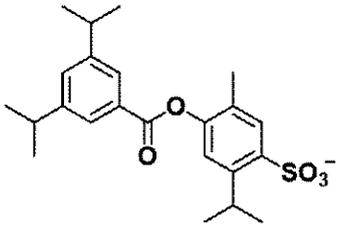
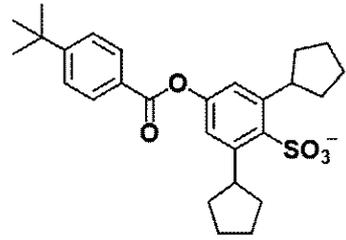
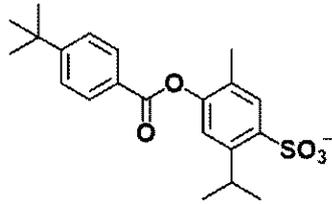
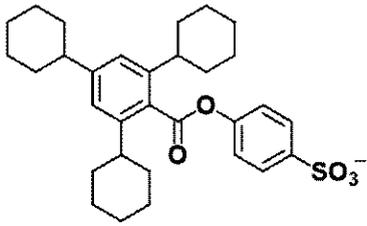


40

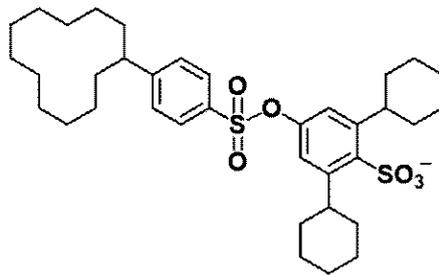
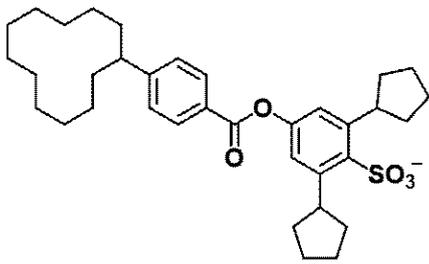
【 0 1 9 9 】

50

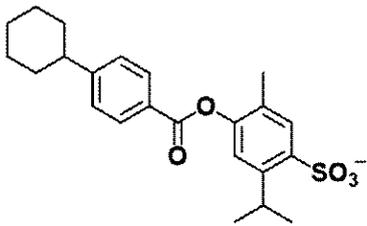
【化 1 0 3】



10



20



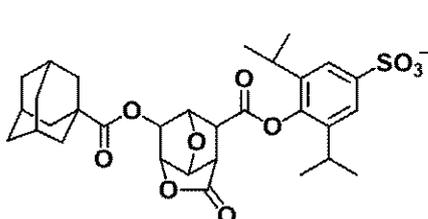
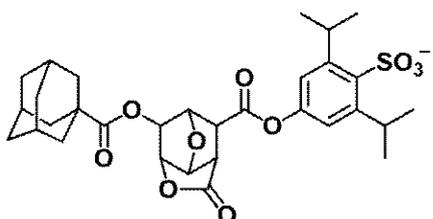
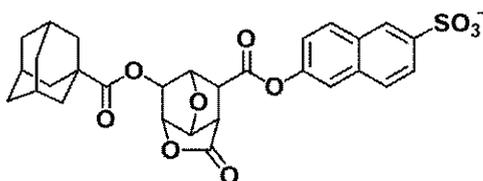
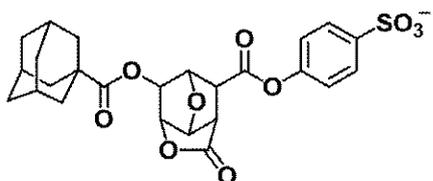
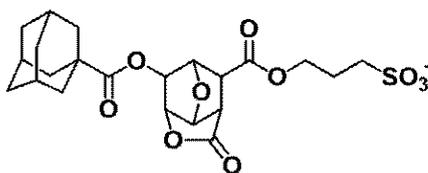
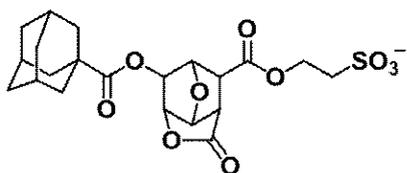
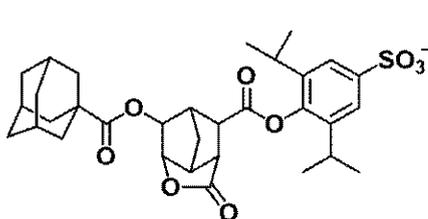
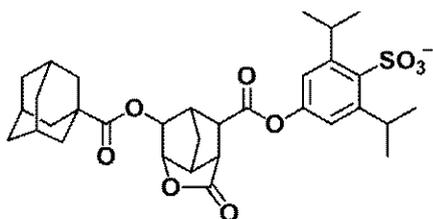
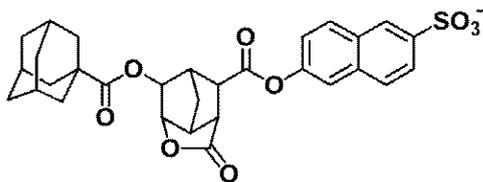
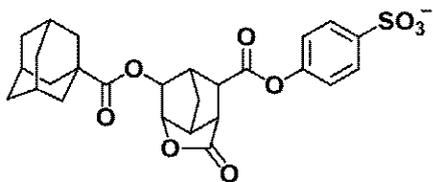
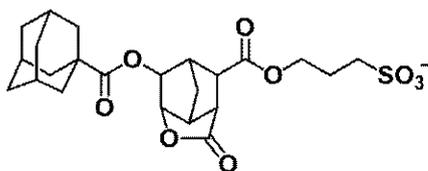
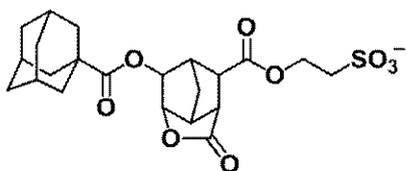
30

【 0 2 0 0】

40

50

【化 1 0 4】



【 0 2 0 1】

10

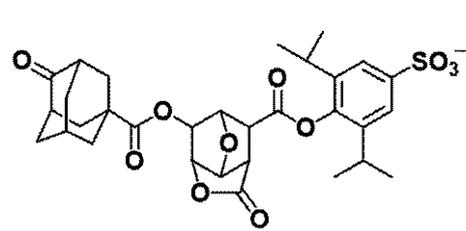
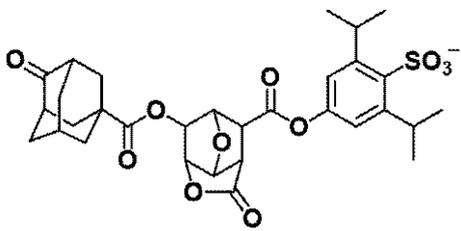
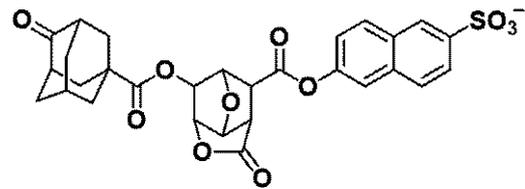
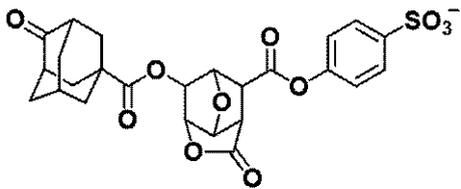
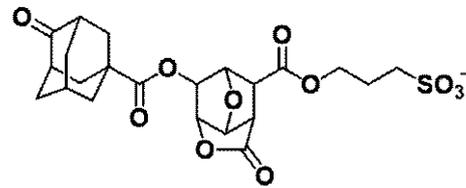
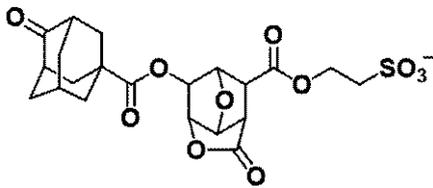
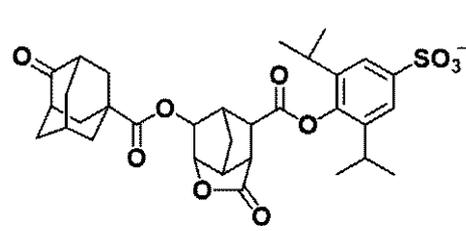
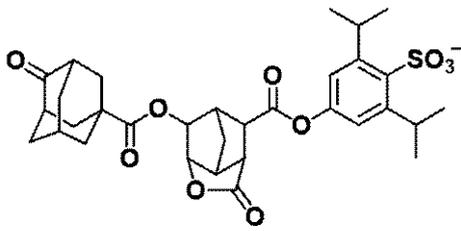
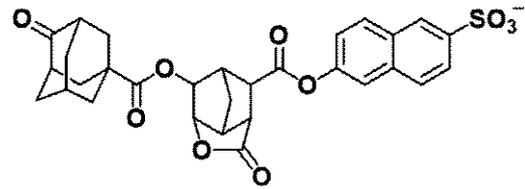
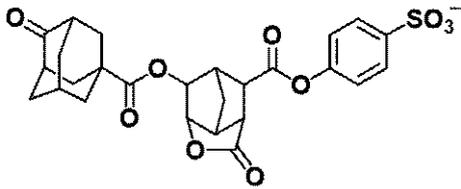
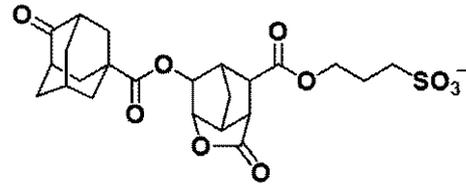
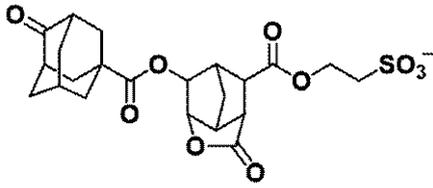
20

30

40

50

【化 1 0 5】



【 0 2 0 2】

10

20

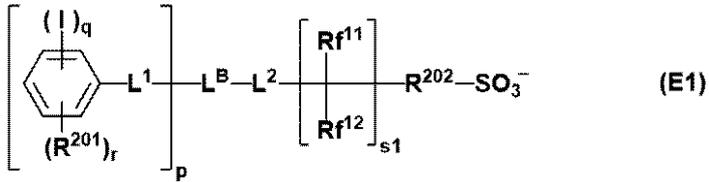
30

40

50

前記光酸発生剤としては、下記式 (E1) で表されるアニオンを含む塩化合物が好ましい。

【化108】



【0205】

式 (E1) 中、 s_1 は、0 又は 1 である。 p は、1 ~ 3 の整数である。 q は、1 ~ 5 の整数である。 r は、0 ~ 3 の整数である。ただし、 $1 \leq q + r \leq 5$ である。

【0206】

式 (E1) 中、 L^1 は、単結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

【0207】

式 (E1) 中、 L^2 は、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

【0208】

式 (E1) 中、 L^B は、 p が 1 のときは単結合又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルン基であり、 p が 2 又は 3 のときは炭素数 1 ~ 20 の $(p + 1)$ 価炭化水素基であり、該ヒドロカルビルン基及び $(p + 1)$ 価炭化水素基は、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、スルトン環、ラクタム環、カーボネート結合、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよい。

【0209】

L^B で表される炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルン基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メタンジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、エタン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基、ウンデカン - 1, 11 - ジイル基、ドデカン - 1, 12 - ジイル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルカンジイル基；シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の炭素数 3 ~ 20 の環式飽和ヒドロカルビルン基；ビニレン基、プロペン - 1, 3 - ジイル基等の炭素数 2 ~ 20 の不飽和脂肪族ヒドロカルビルン基；フェニレン基、ナフチレン基等の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、 L^B で表される炭素数 1 ~ 20 の $(p + 1)$ 価炭化水素基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、前述した炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルン基の具体例から更に水素原子を 1 個又は 2 個取り除いて得られる基が挙げられる。

【0210】

式 (E1) 中、 Rf^{11} 及び Rf^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、少なくとも 1 つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

【0211】

式 (E1) 中、 R^{201} は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、 $-N(R^{201A})$ 、 $-C(=O)-R^{201B}$ 又は $-N(R^{201A})-C(=O)-O-R^{201B}$ であり、 R^{201A} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基であり、 R^{201B} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数 2 ~ 8 の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基である。

10

20

30

40

50

【0212】

R²⁰¹、R^{201A}及びR^{201B}で表される炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～6の環式飽和ヒドロカルビル基が挙げられる。また、R²⁰¹で表される炭素数1～6の飽和ヒドロカルビルオキシ基の飽和ヒドロカルビル部としては、前述した飽和ヒドロカルビル基の具体例と同様のものが挙げられ、R²⁰¹で表される炭素数2～6の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基の飽和ヒドロカルビル部としては、前述した炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基の具体例のうち炭素数1～5のものが挙げられる。

10

【0213】

R^{201B}で表される炭素数2～8の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～8のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等の炭素数2～8のアルキニル基；シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基等の炭素数3～8の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基等が挙げられる。

【0214】

式(E1)中、R²⁰²は、炭素数1～20の飽和ヒドロカルビレン基又は炭素数6～14のアリーレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよく、該アリーレン基の水素原子の一部又は全部が、炭素数1～20の飽和ヒドロカルビル基、炭素数1～20の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数6～14のアリール基、ハロゲン原子及びヒドロキシ基から選ばれる置換基で置換されていてもよい。

20

【0215】

R²⁰²で表される炭素数1～20のヒドロカルビレン基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、L^Bで表される炭素数1～20のヒドロカルビレン基として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0216】

R²⁰²で表される炭素数6～14のアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントレンジイル基、アントラセンジイル基等が挙げられる。前記アリーレン基の置換基である炭素数1～20の飽和ヒドロカルビル基及び炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基のヒドロカルビル部は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等の炭素数1～20のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数3～20の環式飽和ヒドロカルビル基が挙げられる。前記アリーレン基の置換基である炭素数6～14のアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントレンジイル基、アントラセンジイル基等が挙げられる。

30

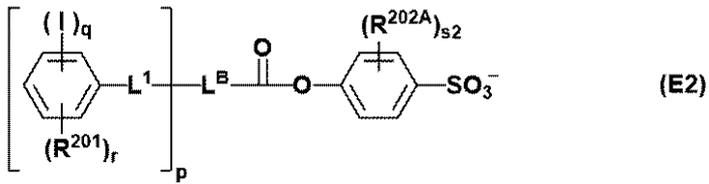
40

【0217】

式(E1)で表されるアニオンとしては、下記式(E2)で表されるアニオンが好ましい。

50

【化109】



【0218】

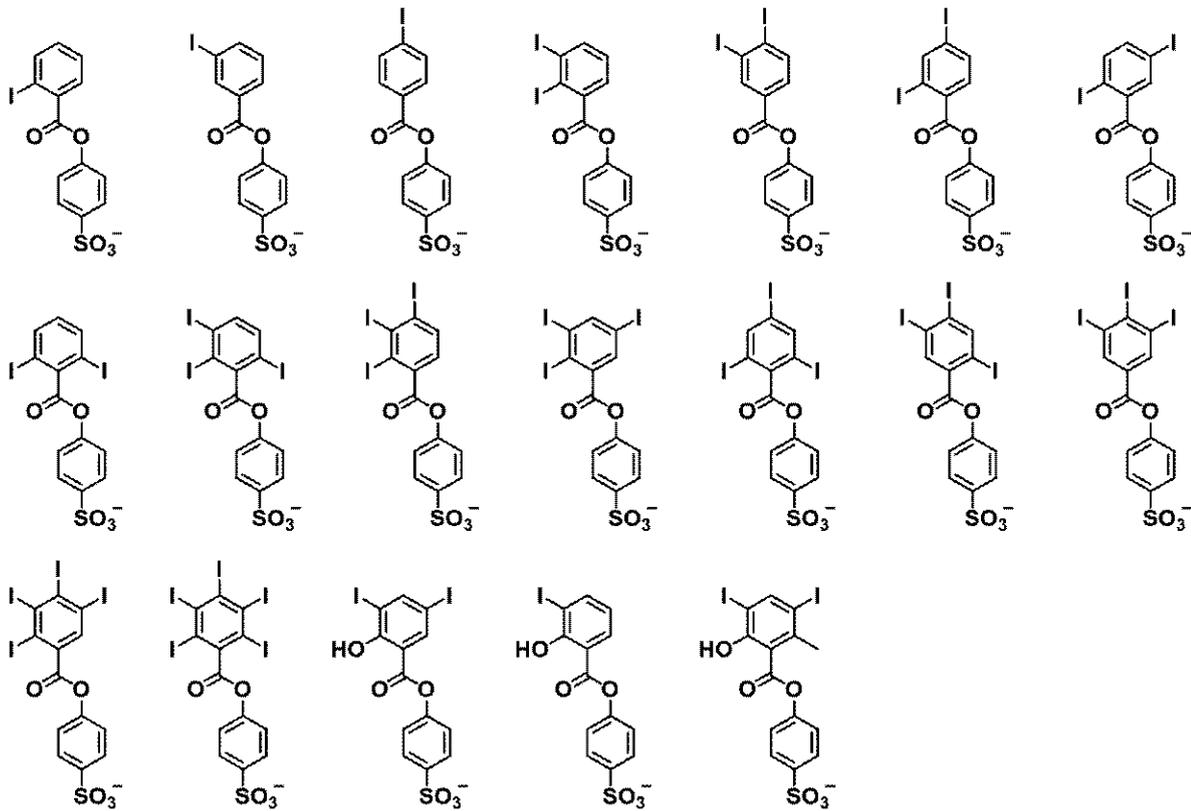
式(E2)中、p、q、r、L^A及びR²⁰¹は、前記と同じ。s₂は、1~4の整数である。R^{202A}は、炭素数1~20の飽和ヒドロカルビル基、炭素数1~20の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数6~14のアリール基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基である。なお、s₂が2~4のとき、各R^{202A}は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

10

【0219】

式(E1)で表されるアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化110】



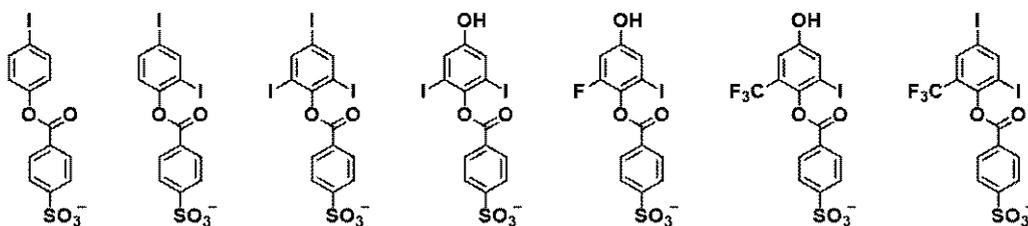
20

30

【0220】

40

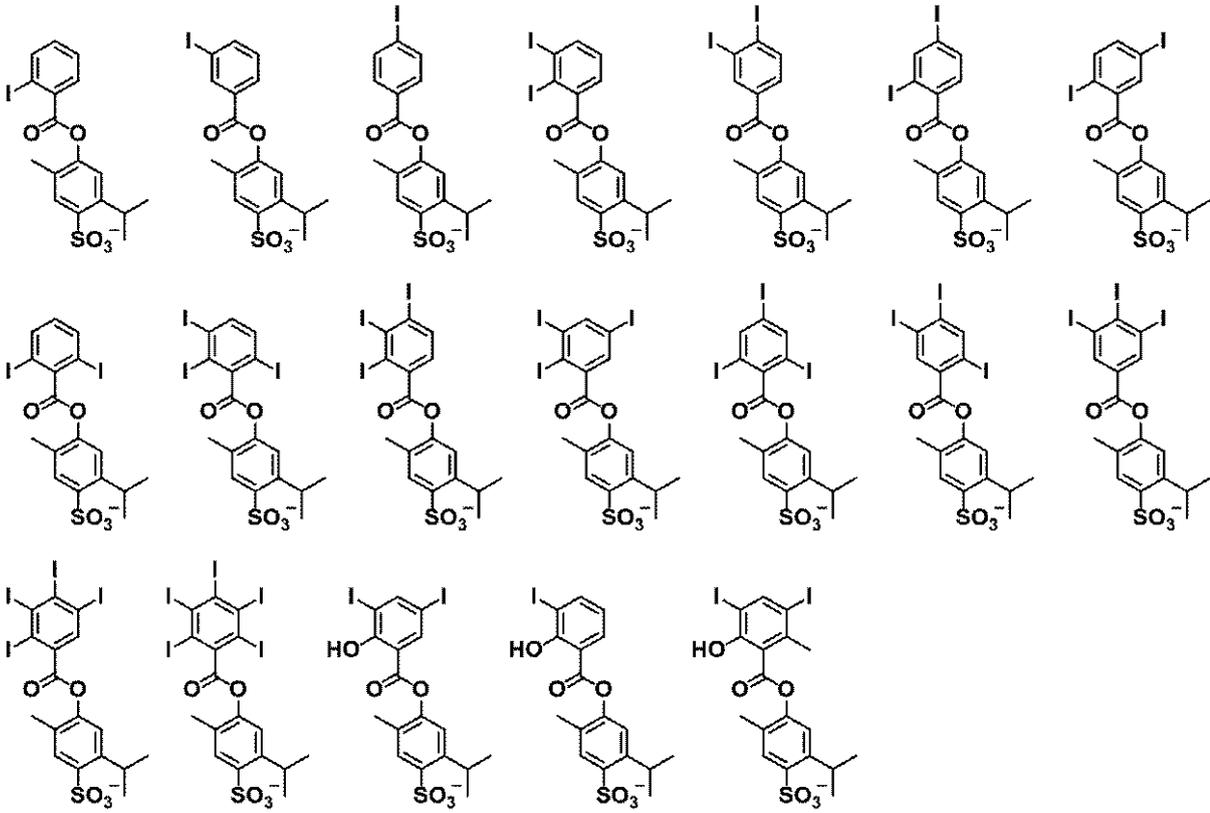
【化111】



【0221】

50

【化 1 1 2】

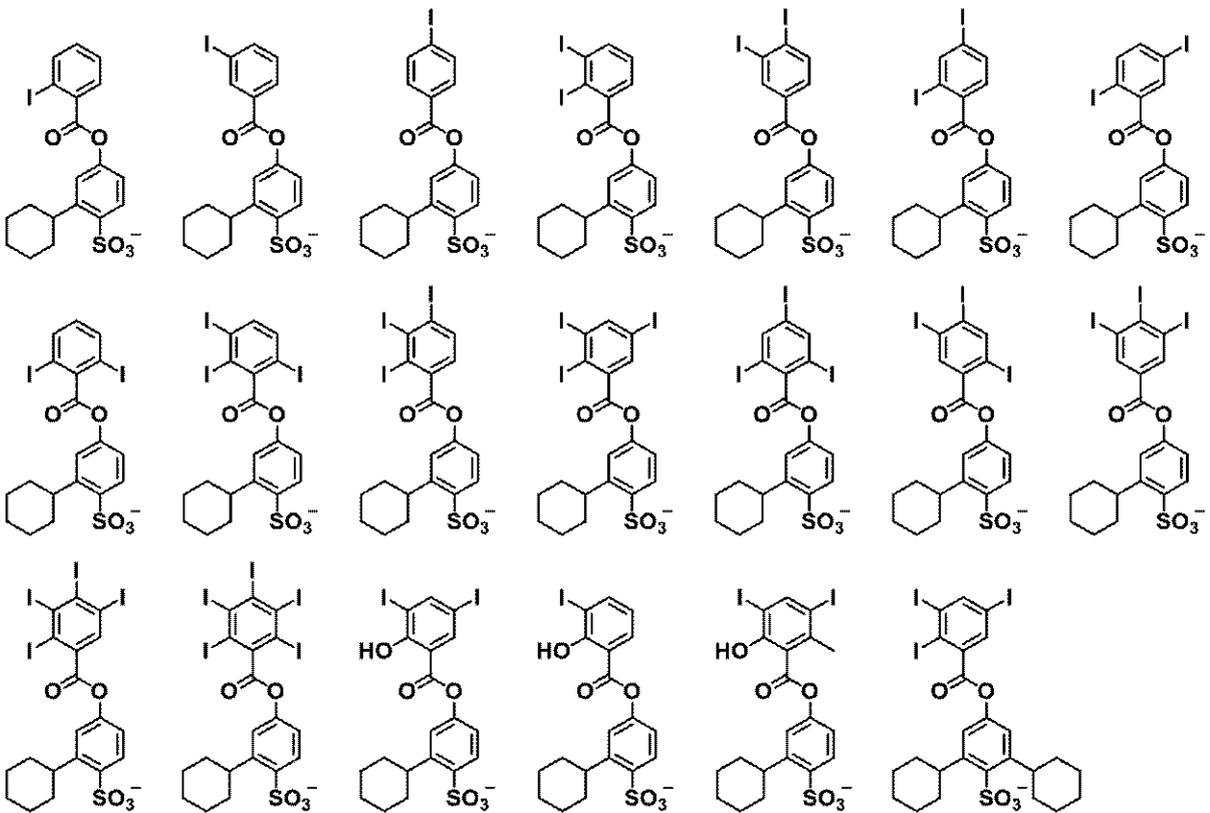


10

20

【 0 2 2 2】

【化 1 1 3】



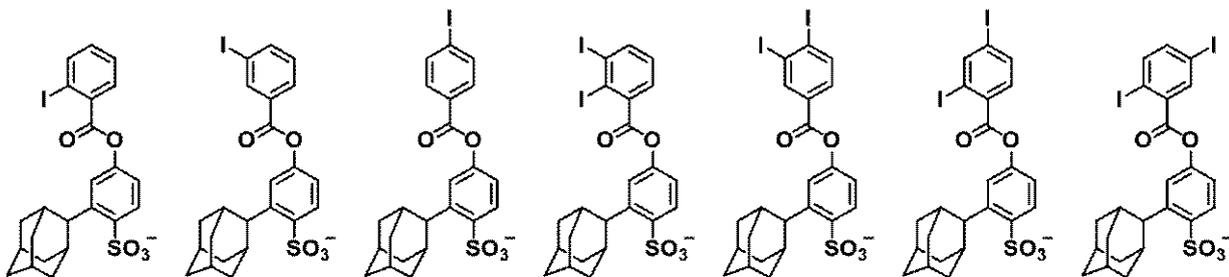
30

40

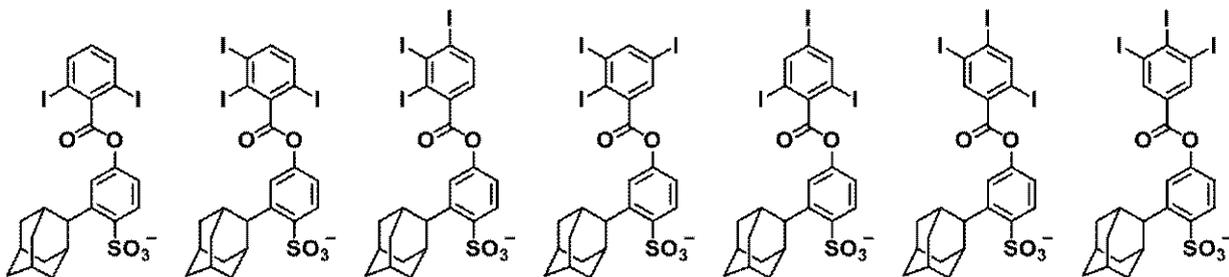
【 0 2 2 3】

50

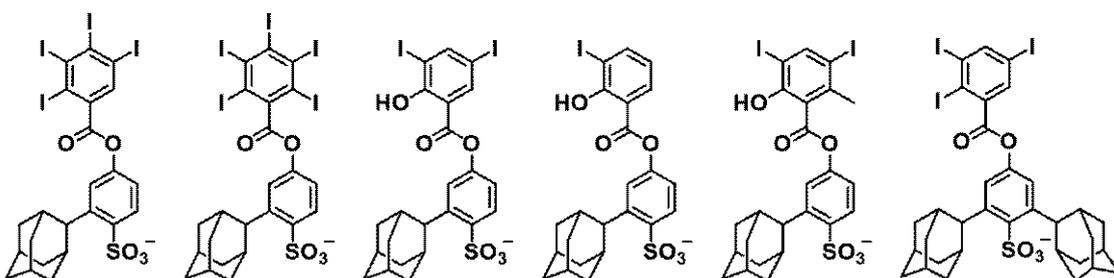
【化 1 1 4】



10

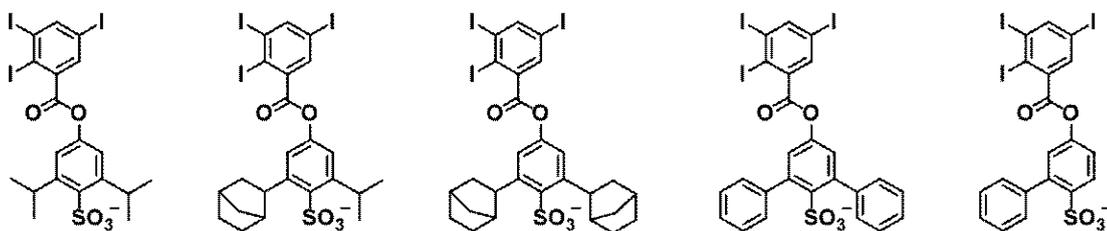


20

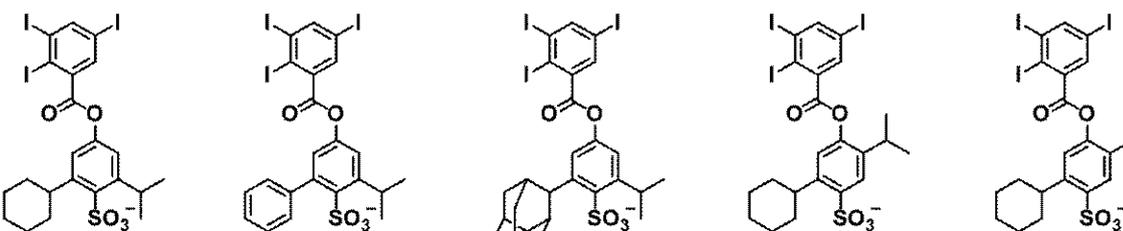


【 0 2 2 4】

【化 1 1 5】



30

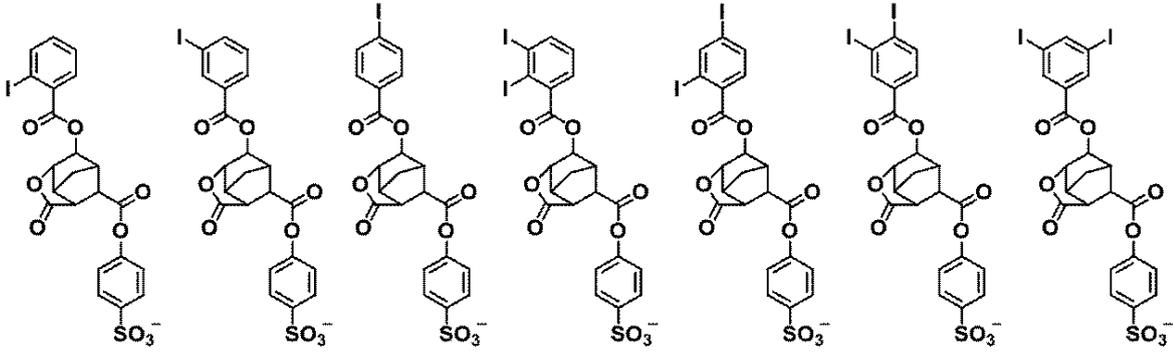


40

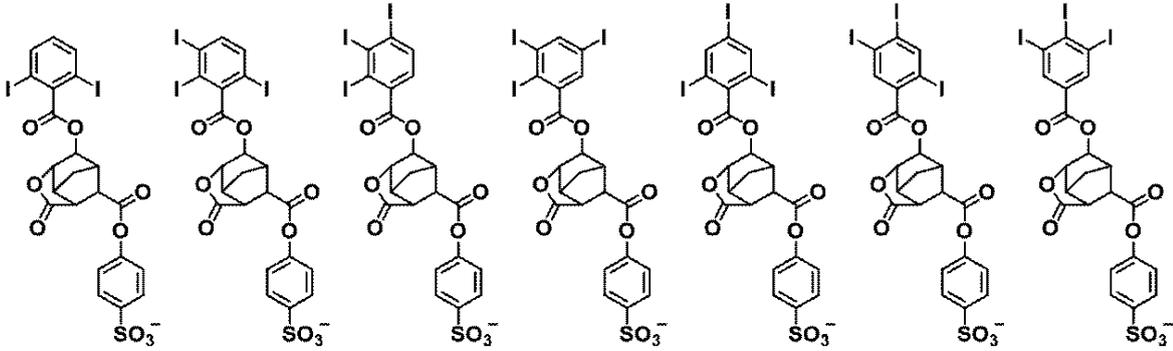
【 0 2 2 5】

50

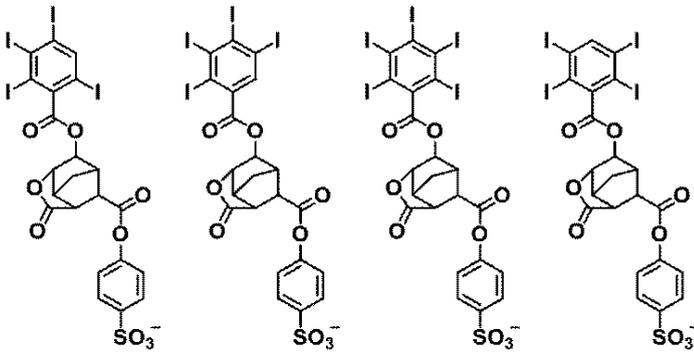
【化 1 1 6】



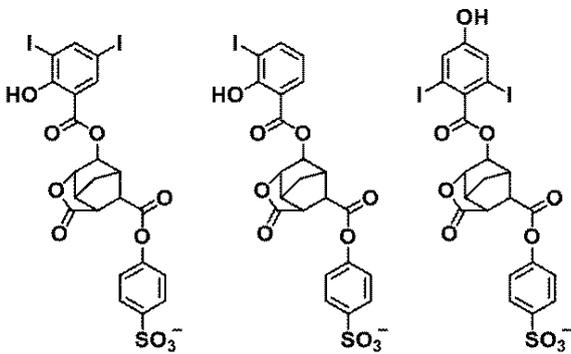
10



20



30

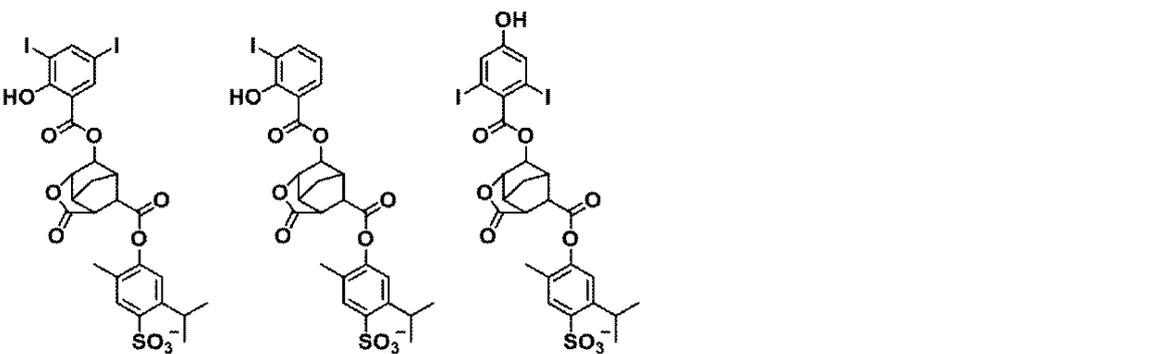
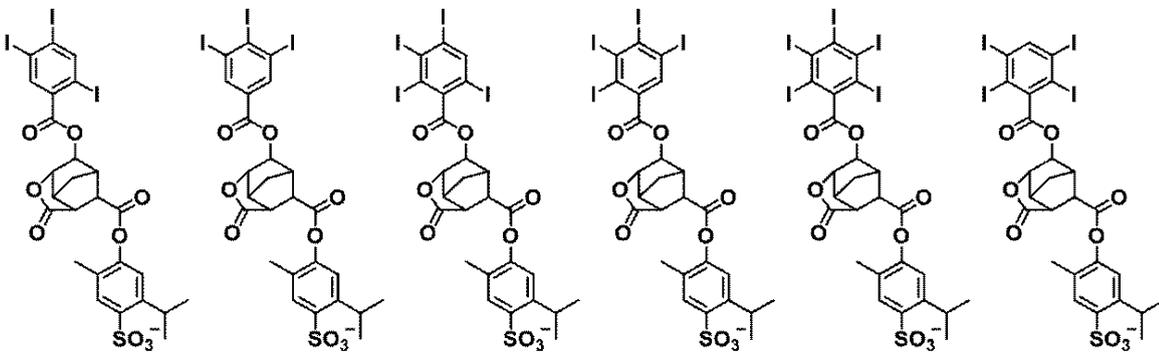
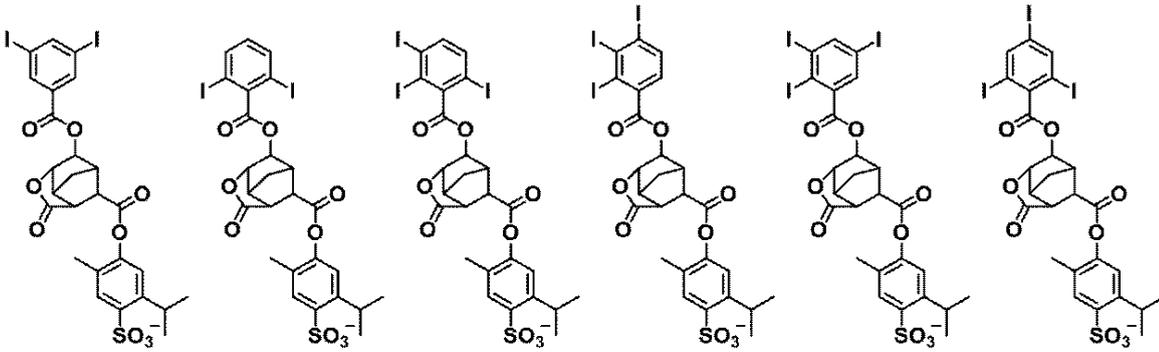
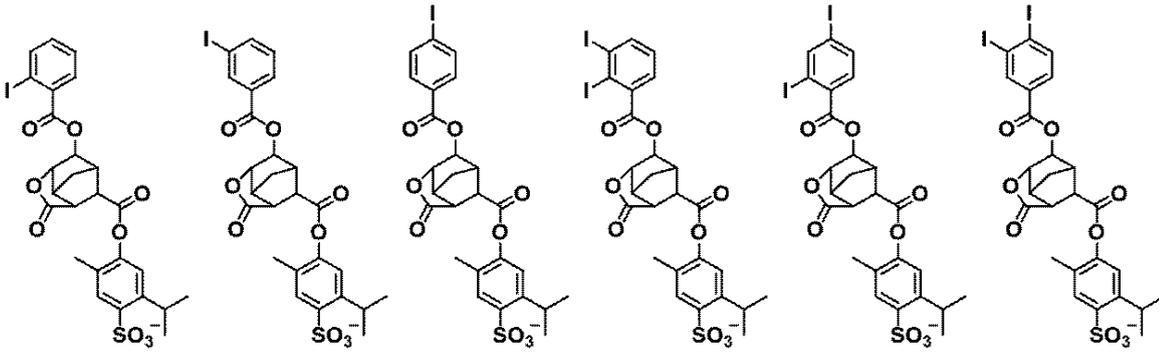


40

【 0 2 2 6】

50

【化 1 1 7】



【 0 2 2 7】

10

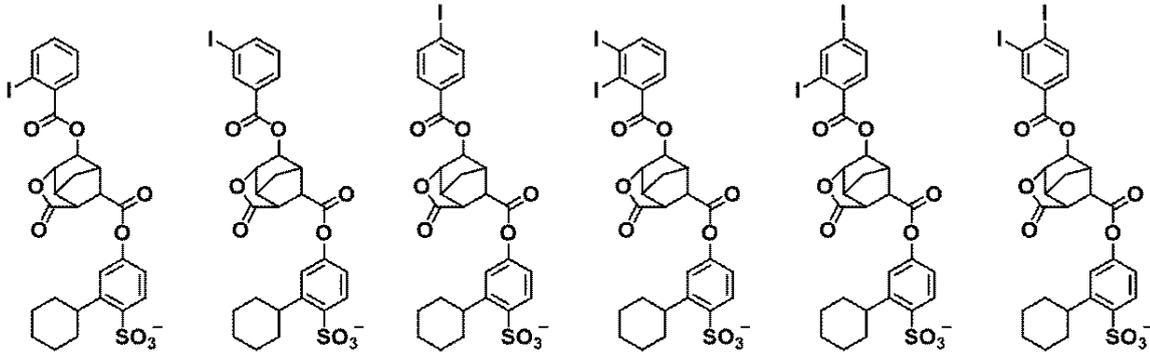
20

30

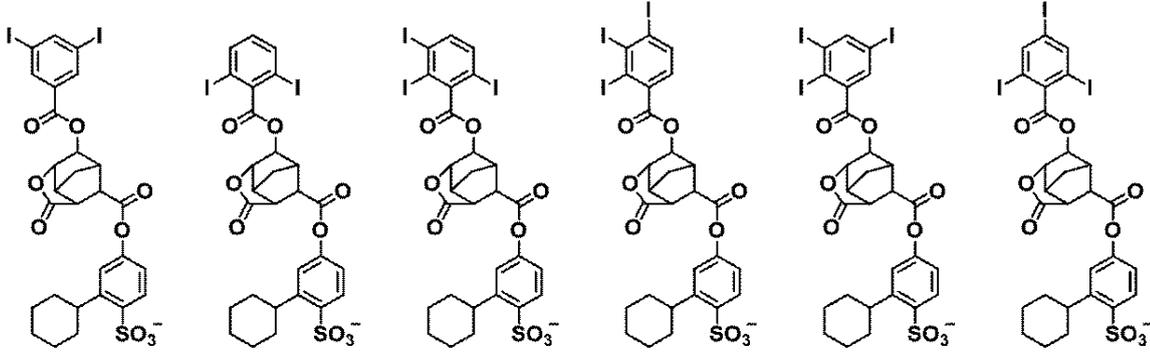
40

50

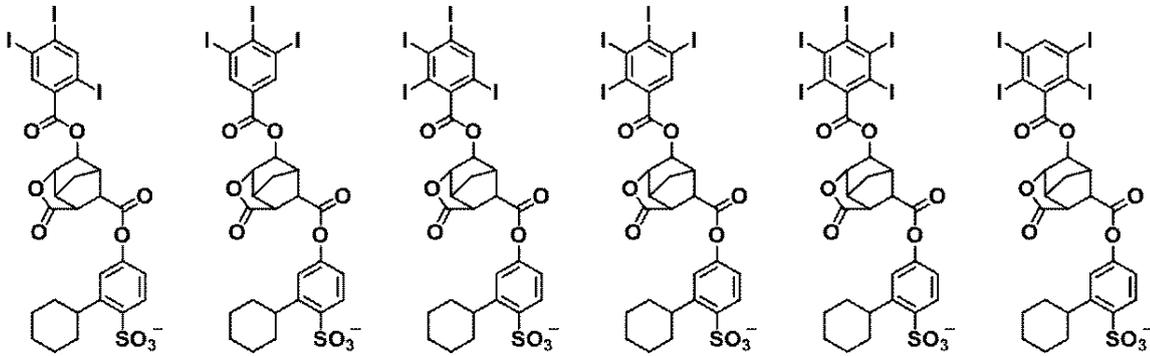
【化 1 1 8】



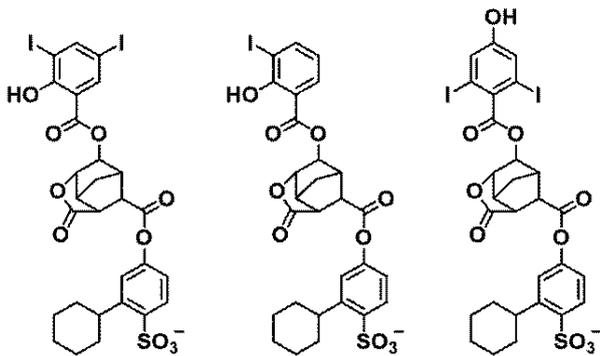
10



20



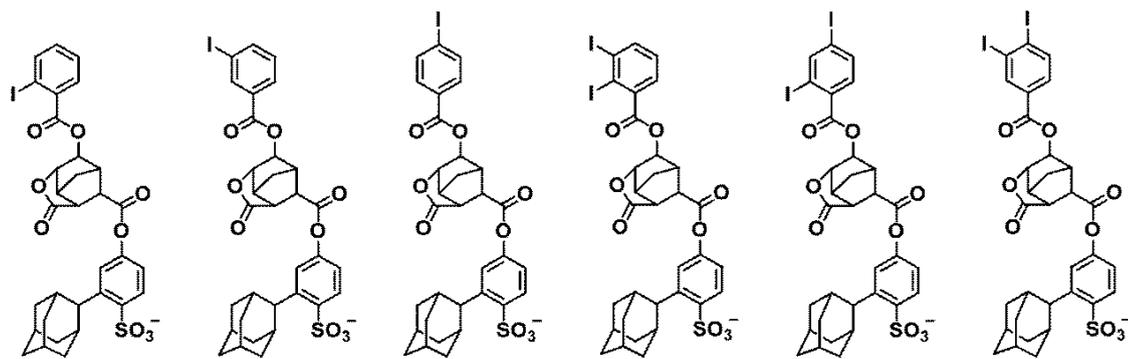
30



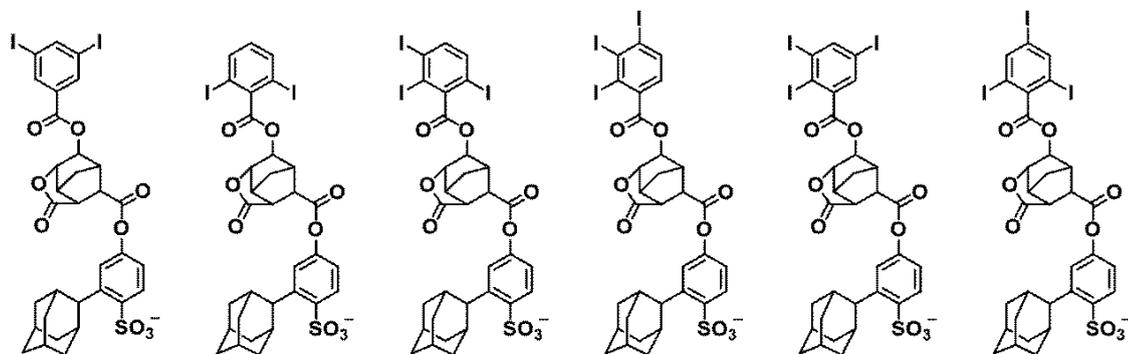
40

【 0 2 2 8】

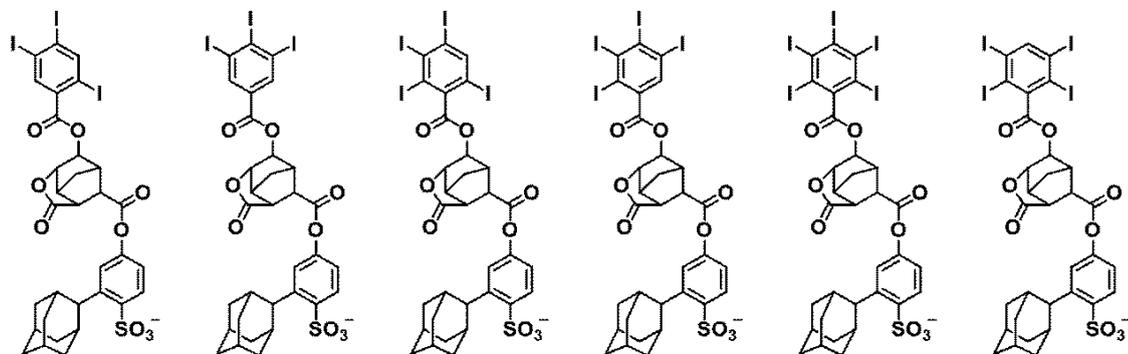
【化 1 1 9】



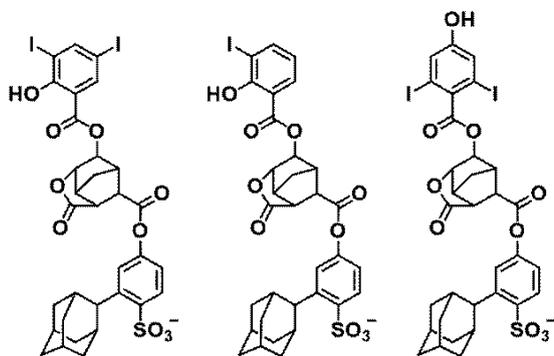
10



20



30

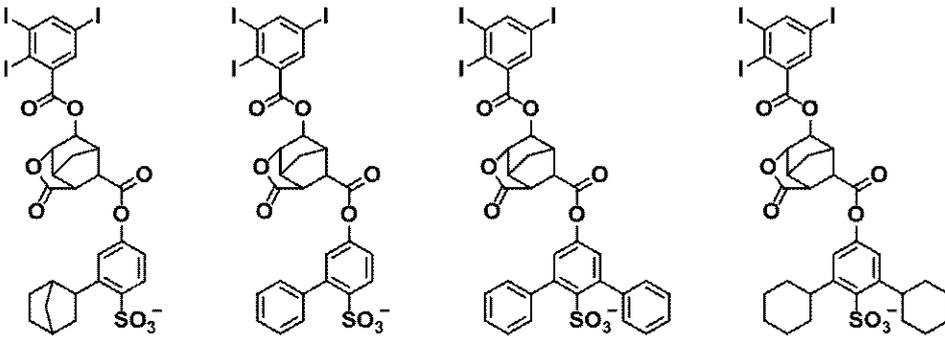


40

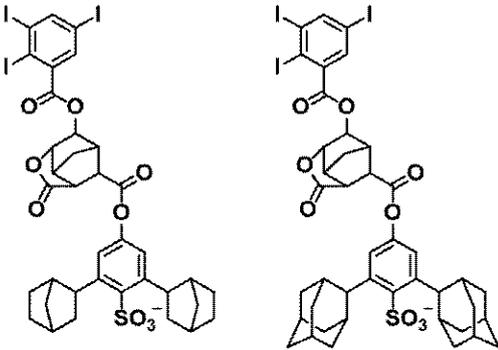
【 0 2 2 9】

50

【化 1 2 0】



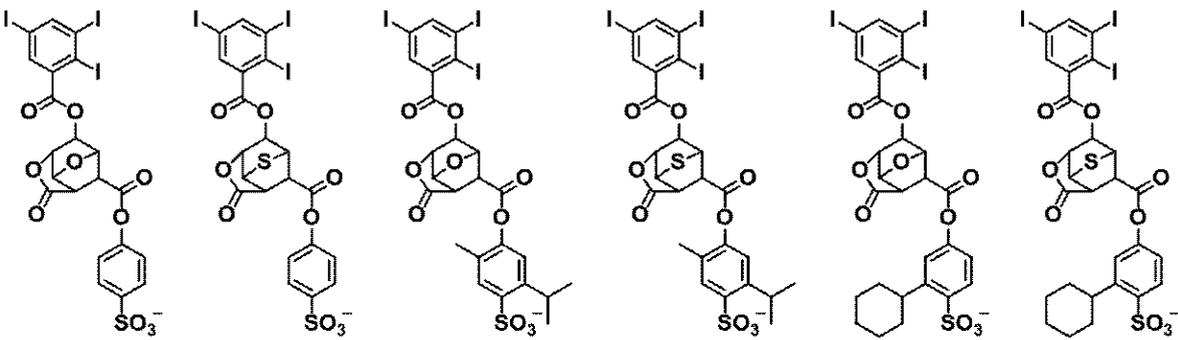
10



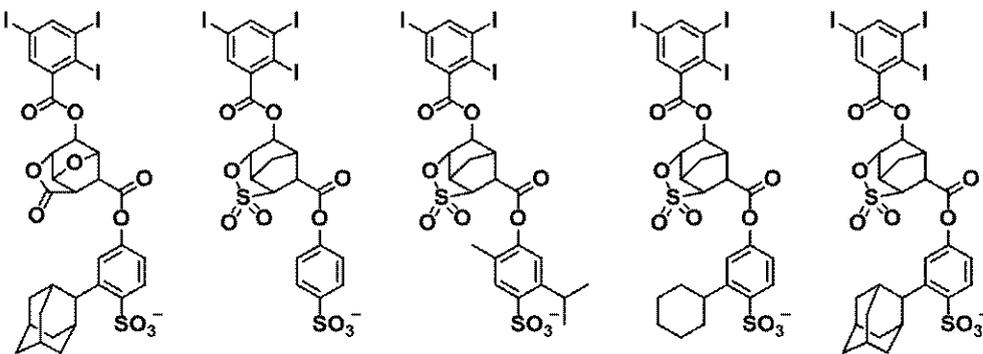
20

【 0 2 3 0】

【化 1 2 1】



30

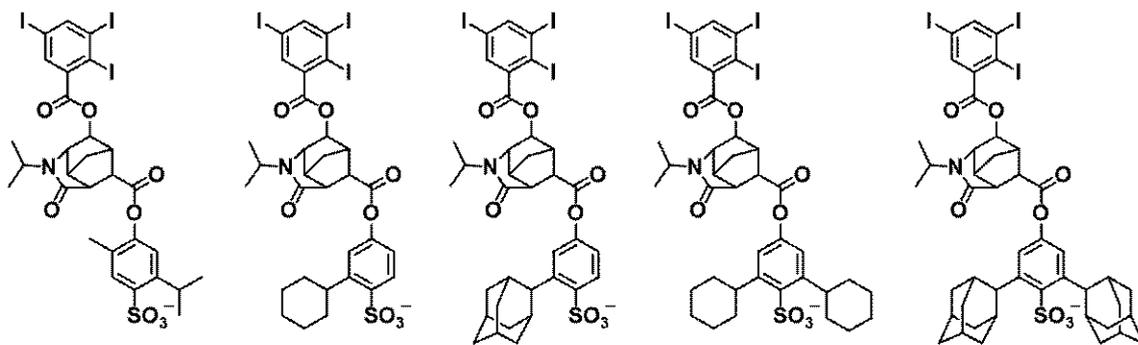


40

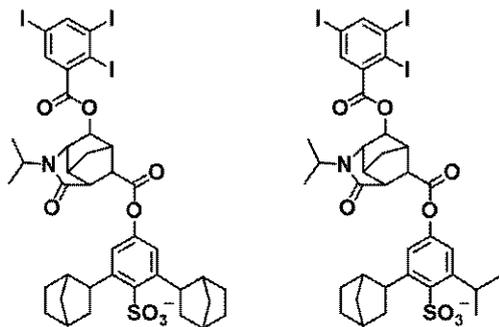
【 0 2 3 1】

50

【化 1 2 2】



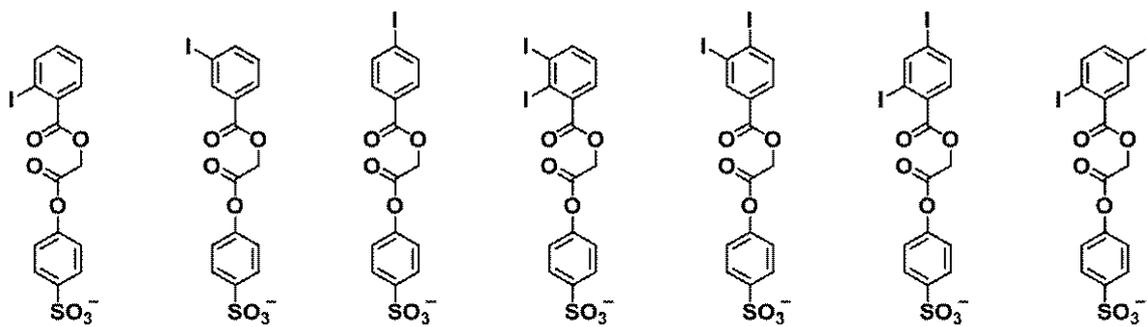
10



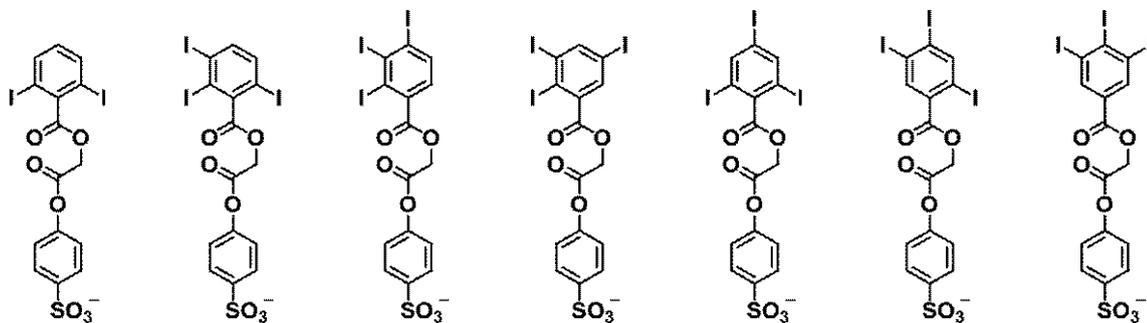
20

【 0 2 3 2】

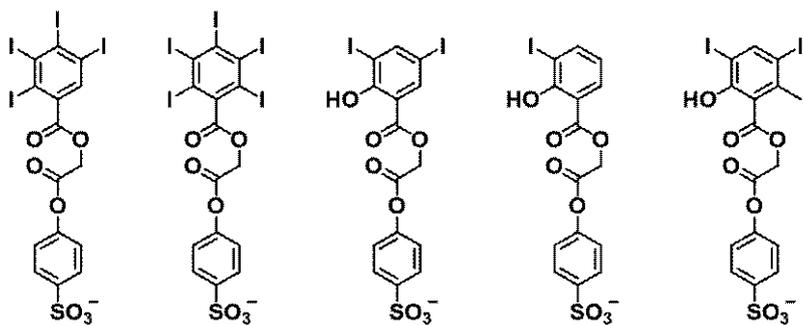
【化 1 2 3】



30



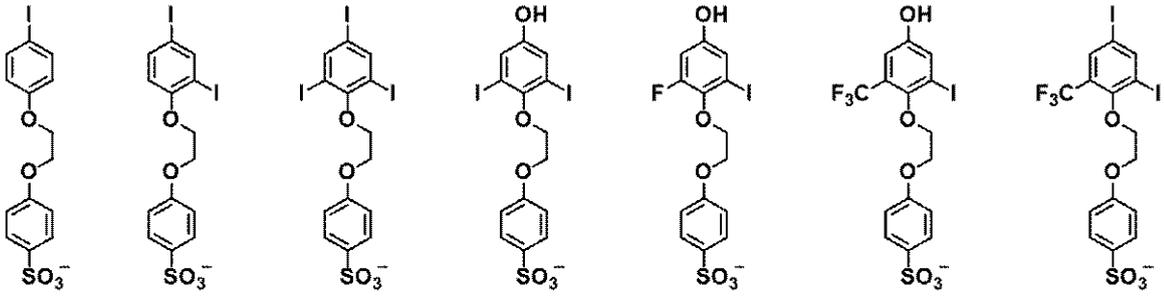
40



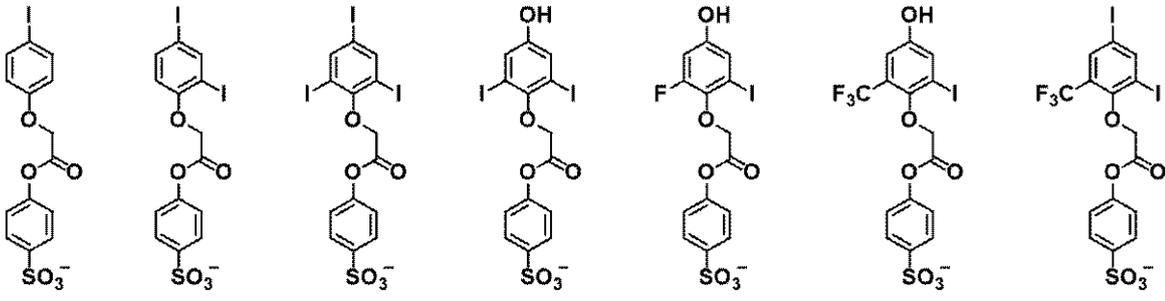
【 0 2 3 3】

50

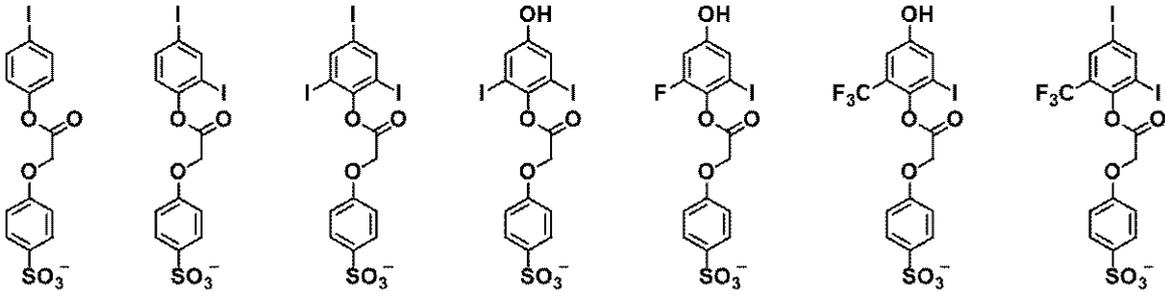
【化 1 2 4】



10



20



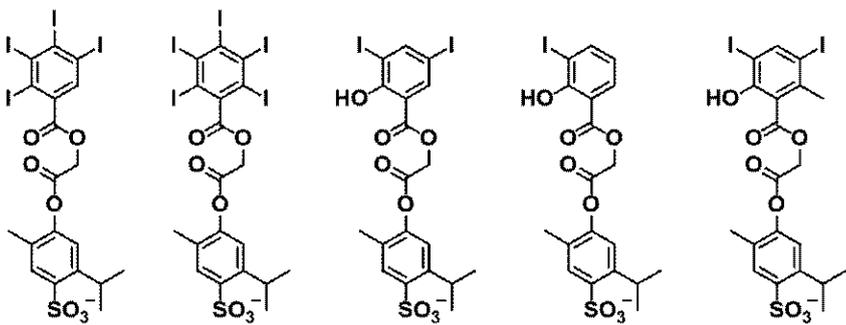
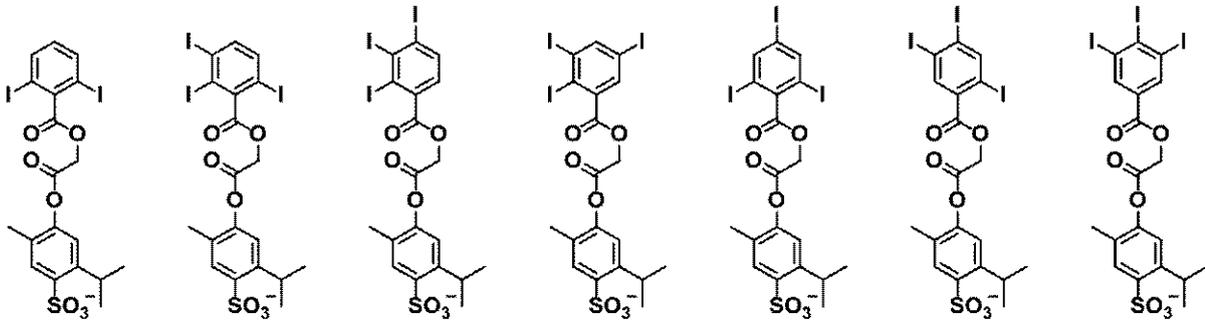
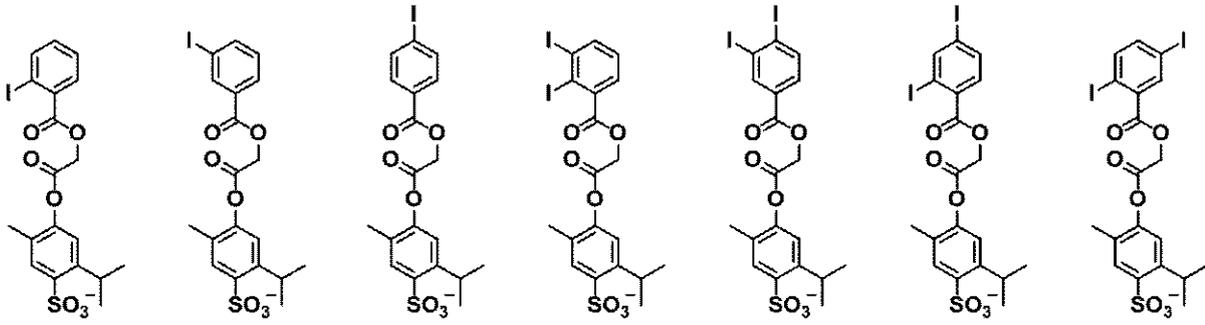
【 0 2 3 4】

30

40

50

【化 1 2 5】



【 0 2 3 5】

10

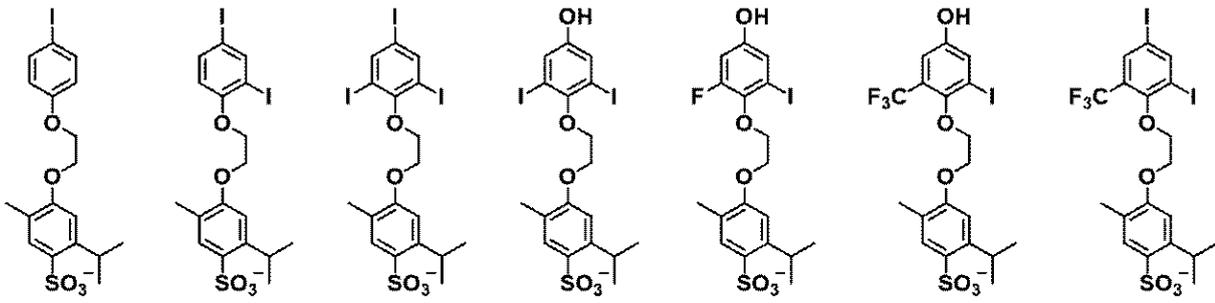
20

30

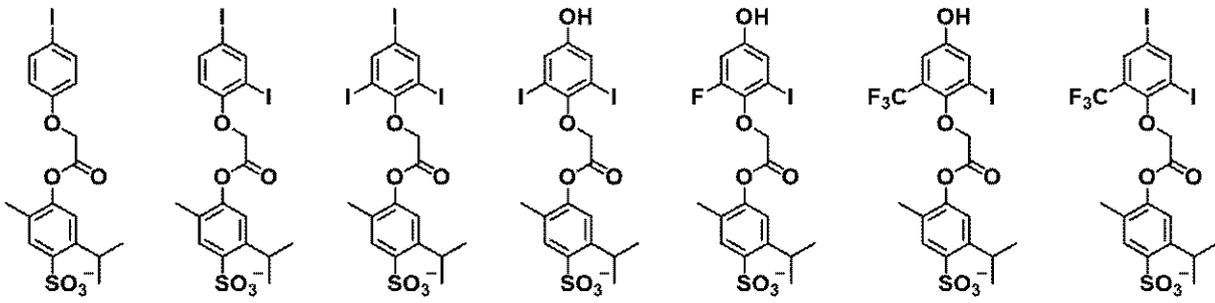
40

50

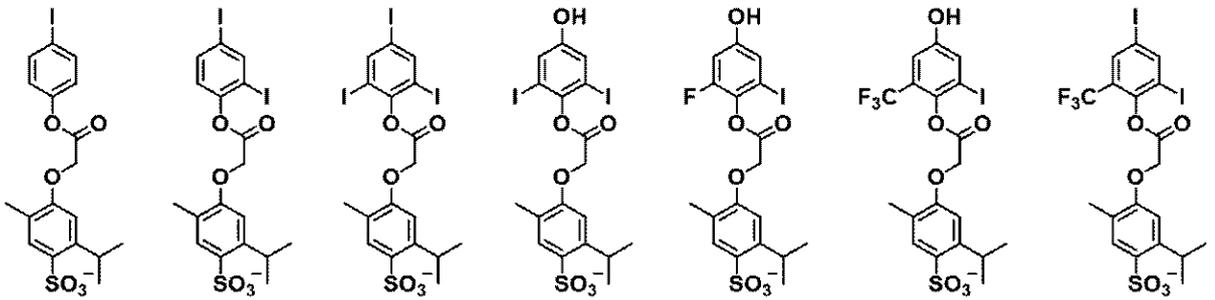
【化 1 2 6】



10

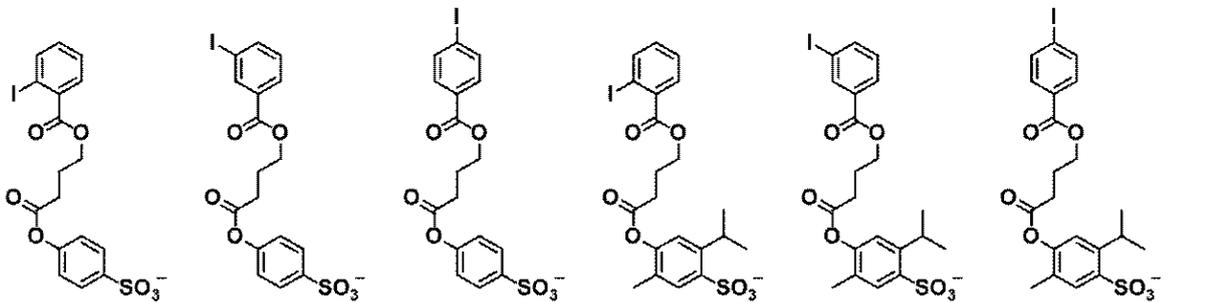


20

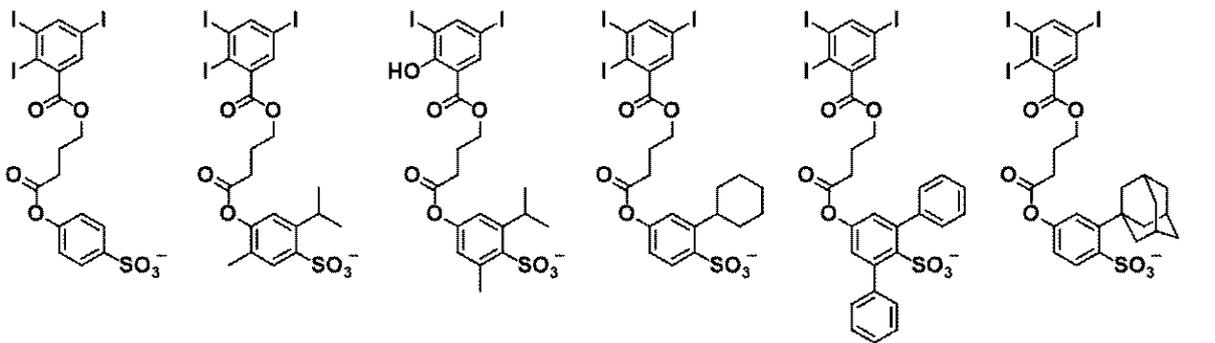


【 0 2 3 6】

【化 1 2 7】



30

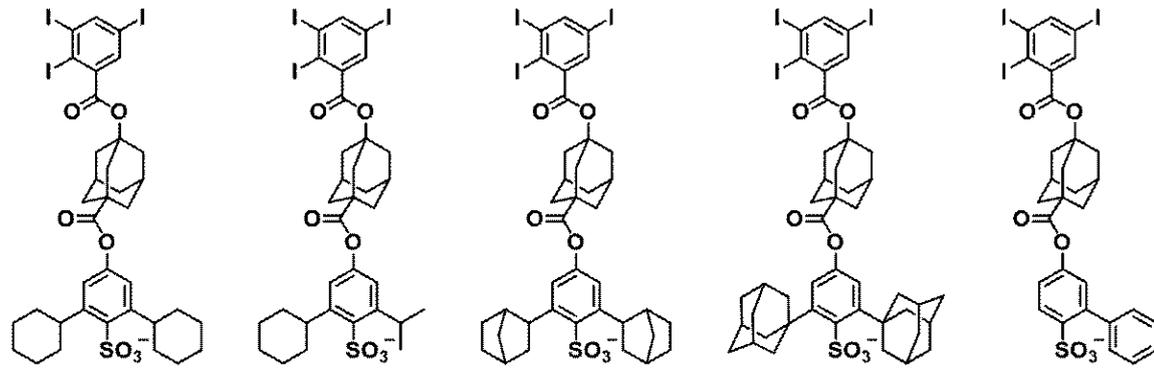
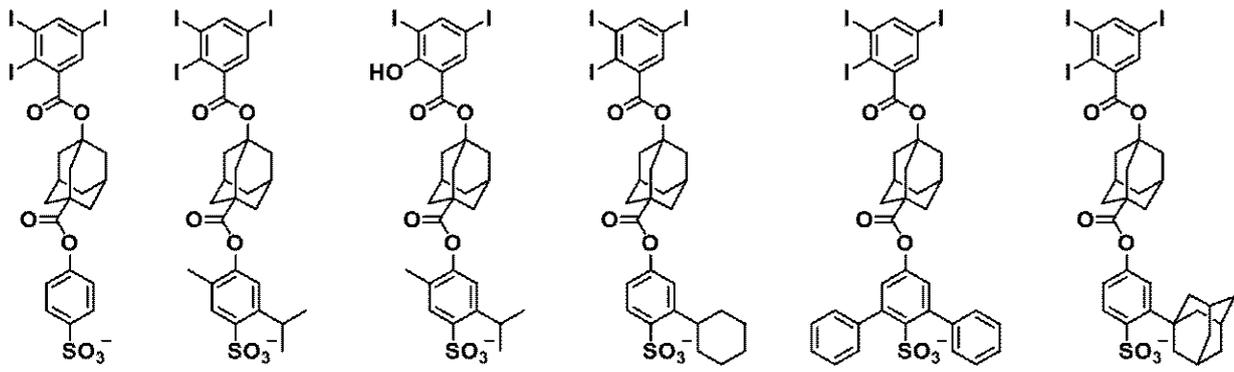
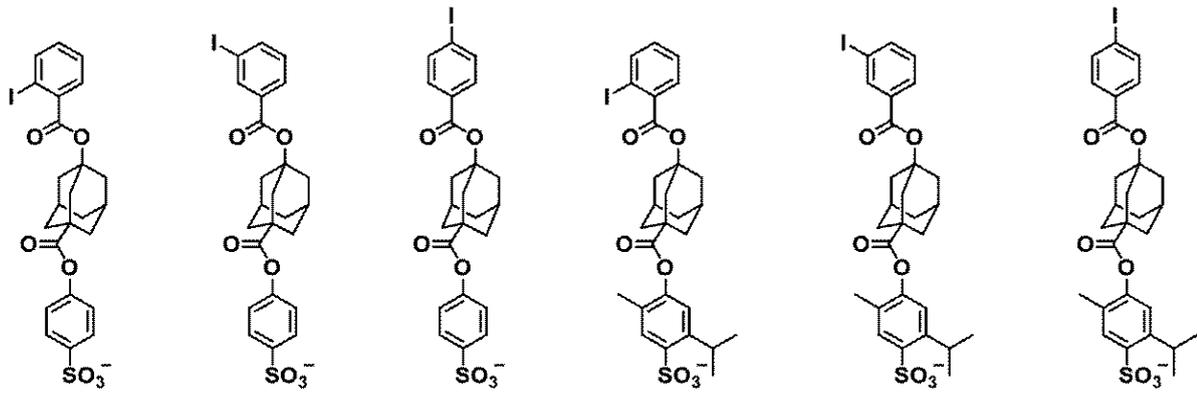


40

【 0 2 3 7】

50

【化 1 2 8】



【 0 2 3 8】

10

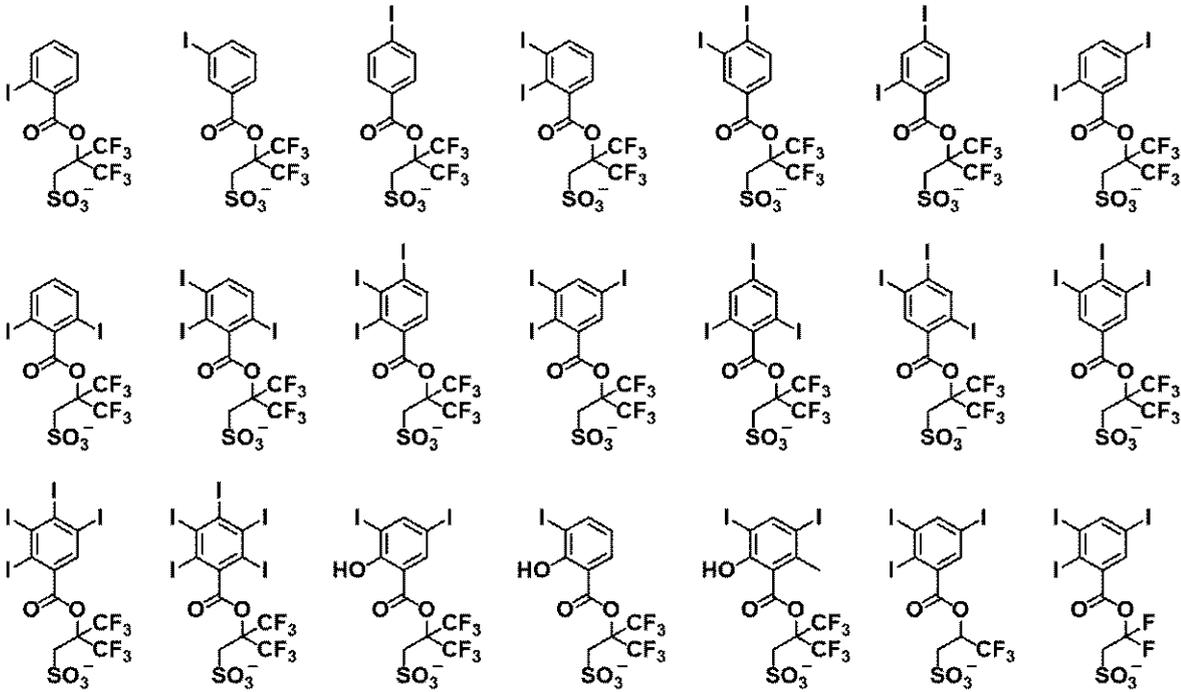
20

30

40

50

【化 1 2 9】

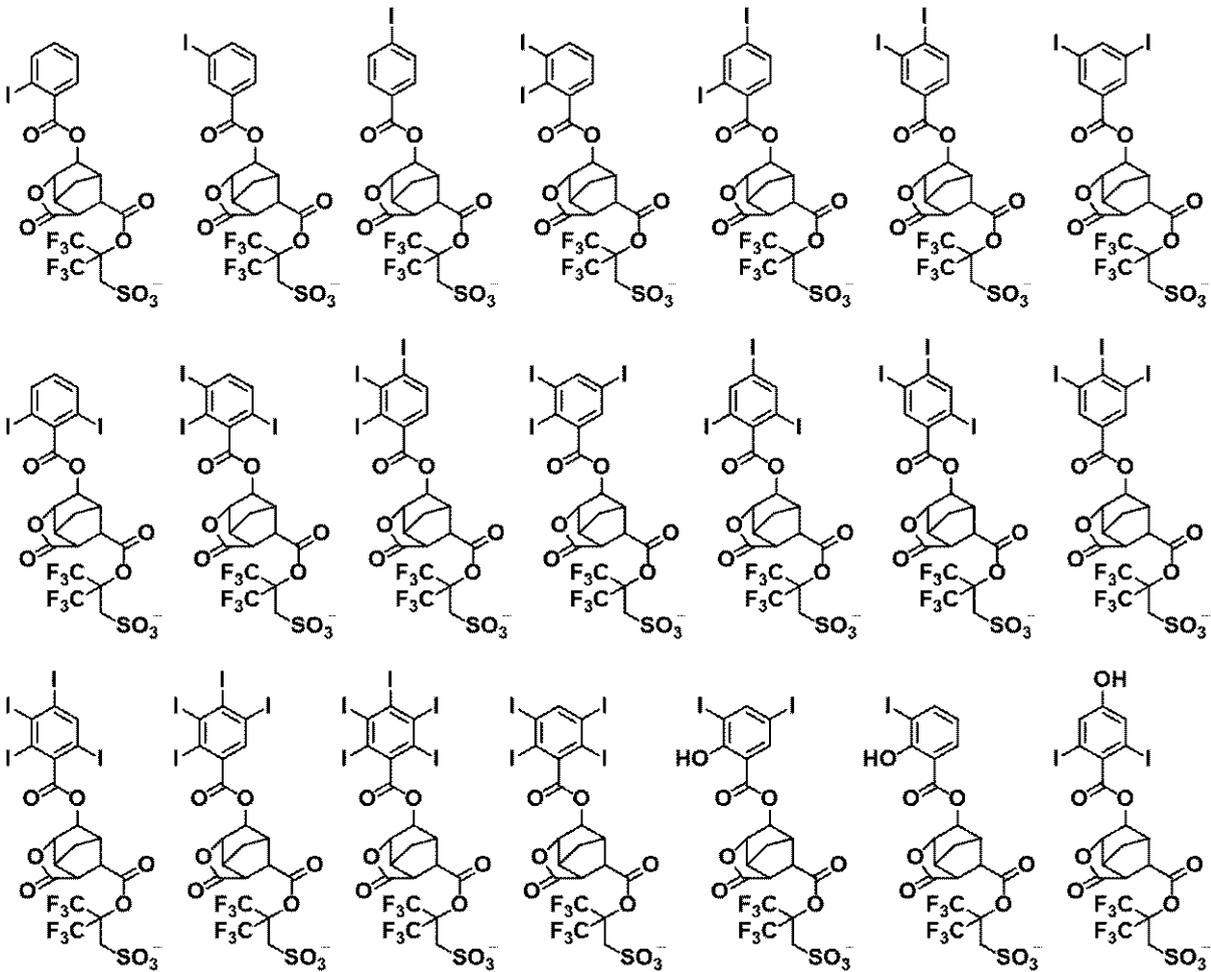


10

20

【 0 2 3 9】

【化 1 3 0】



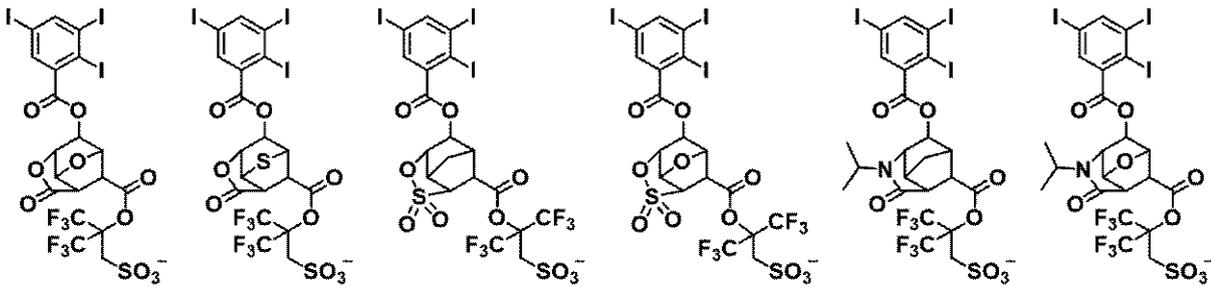
30

40

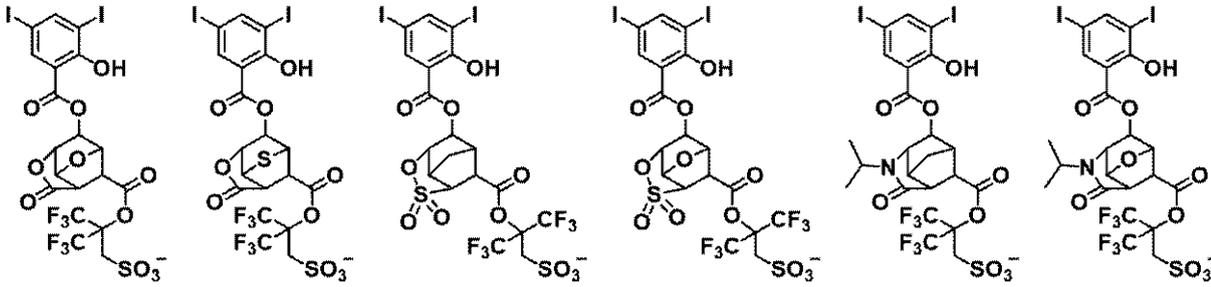
【 0 2 4 0】

50

【化 1 3 1】



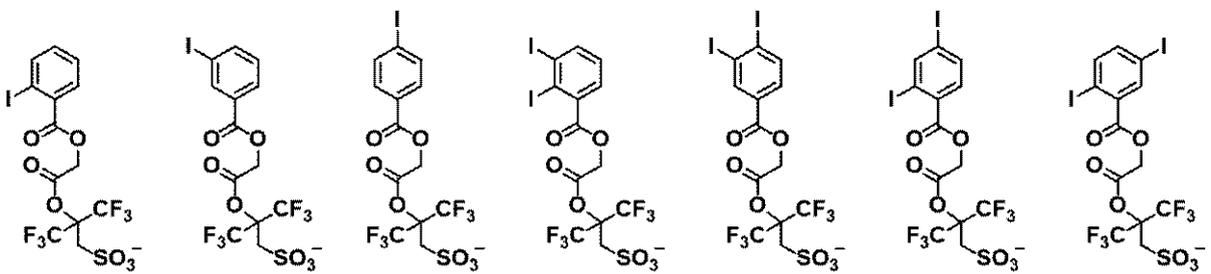
10



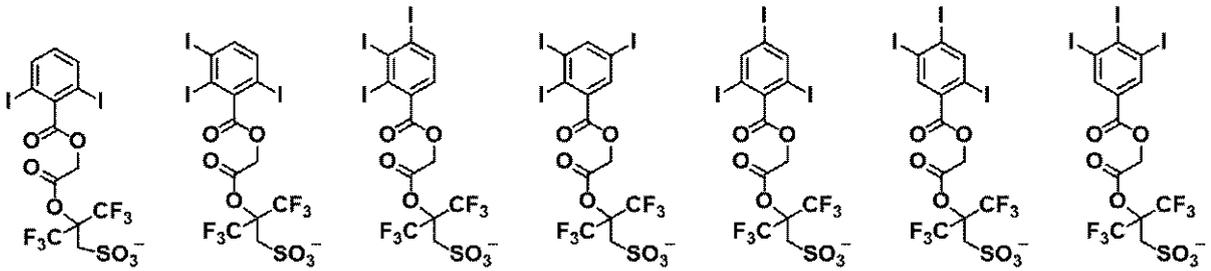
【 0 2 4 1】

【化 1 3 2】

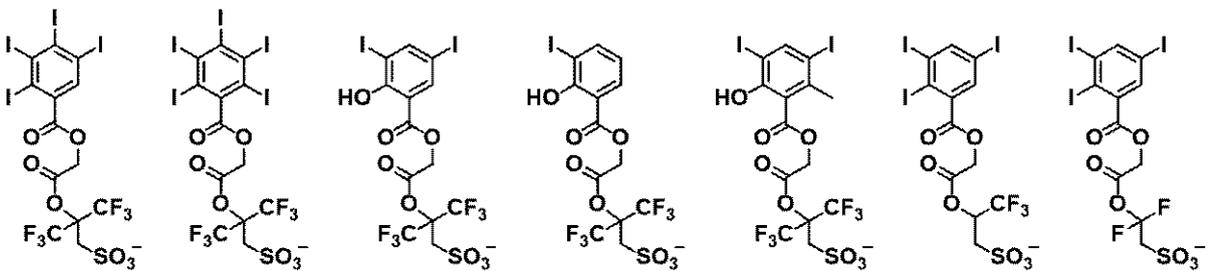
20



30



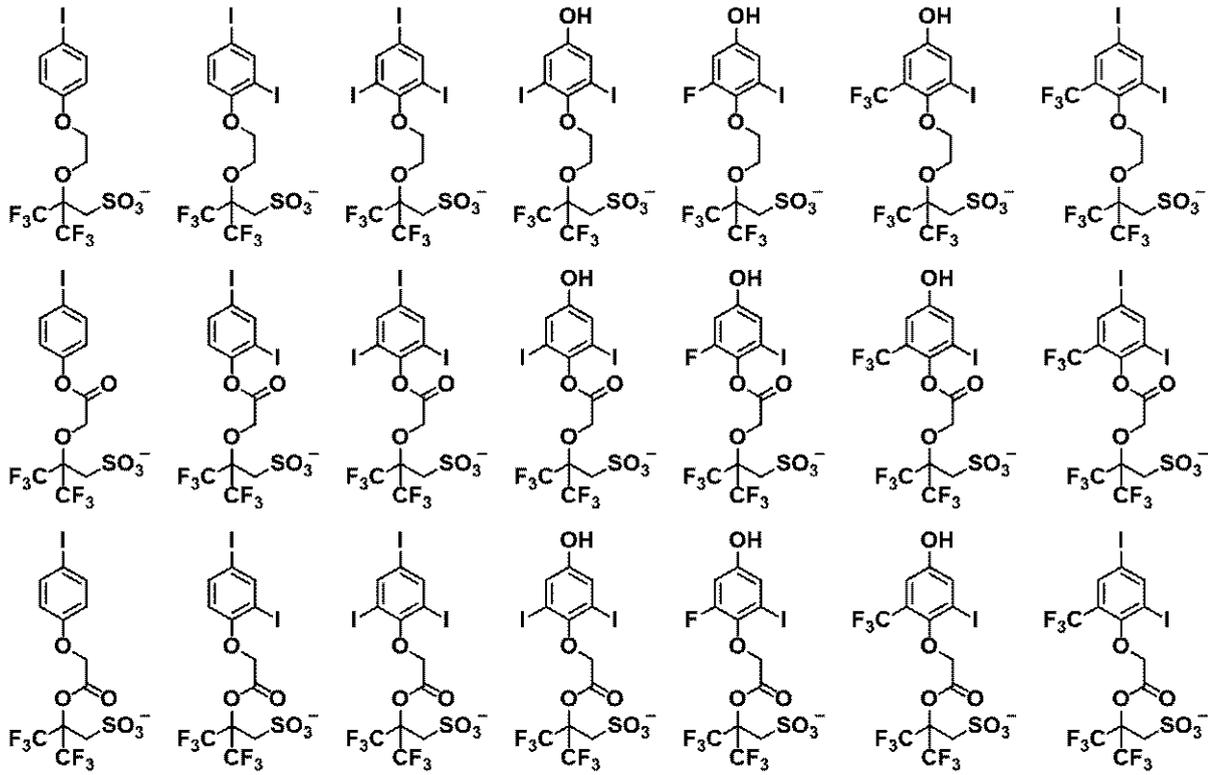
40



【 0 2 4 2】

50

【化 1 3 3】



10

20

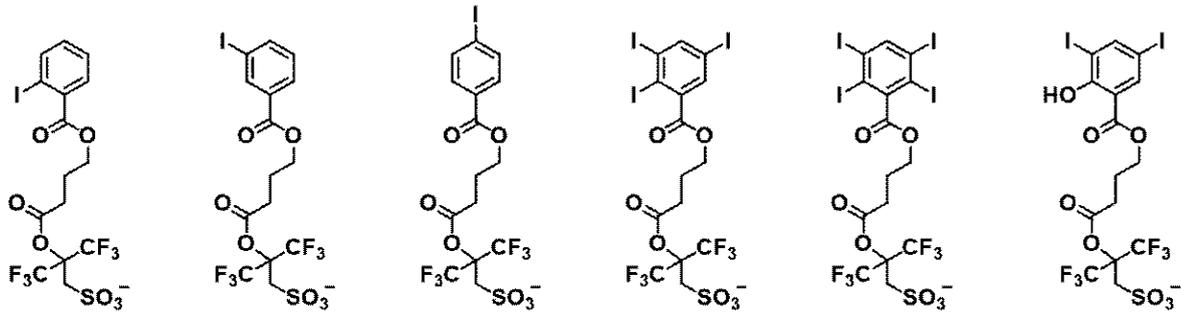
【 0 2 4 3】

30

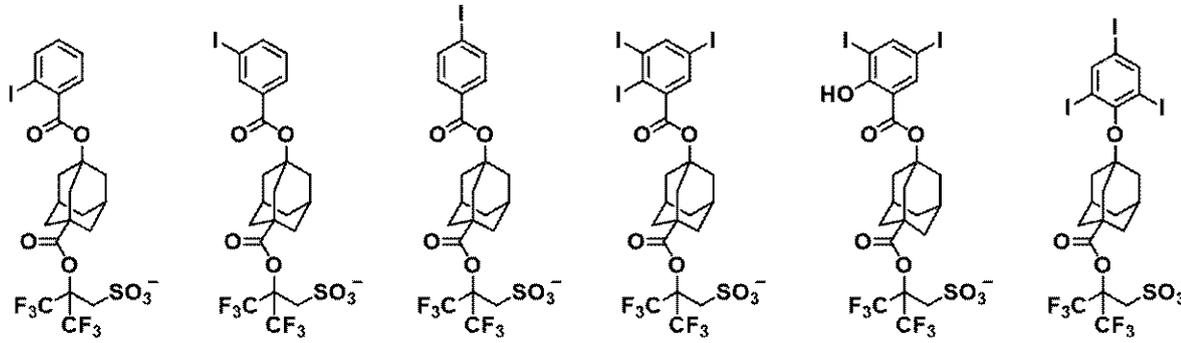
40

50

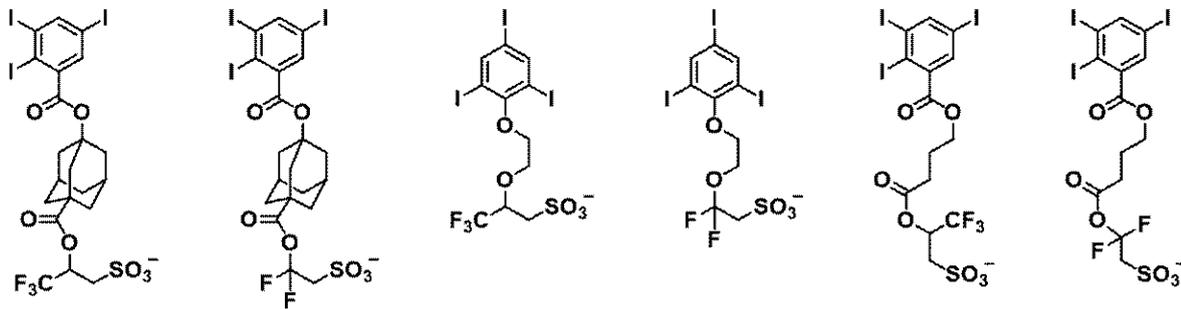
【化 1 3 4】



10

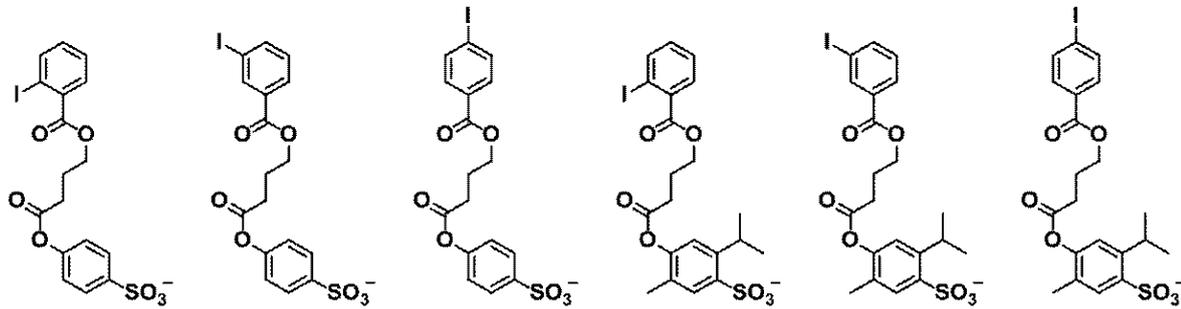


20

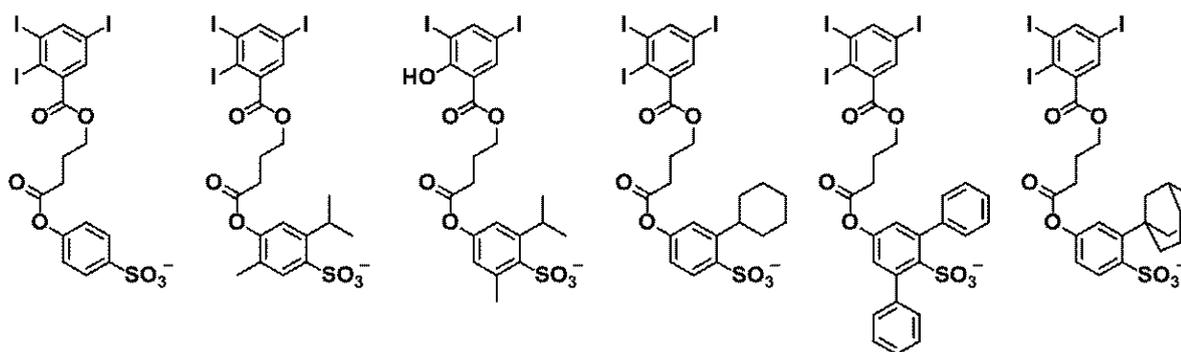


【 0 2 4 4】

【化 1 3 5】



30

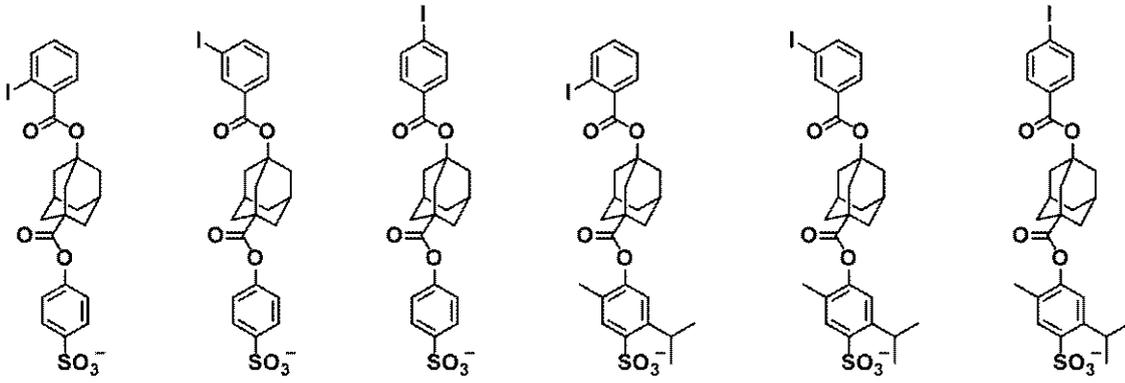


40

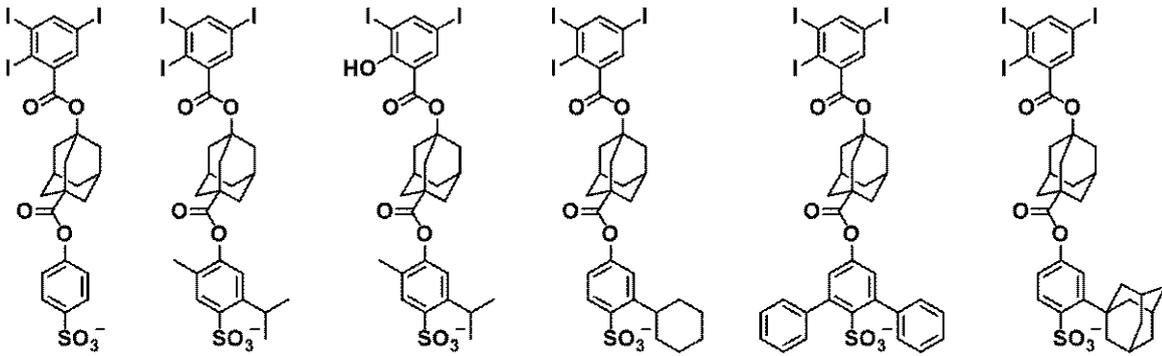
【 0 2 4 5】

50

【化 1 3 6】



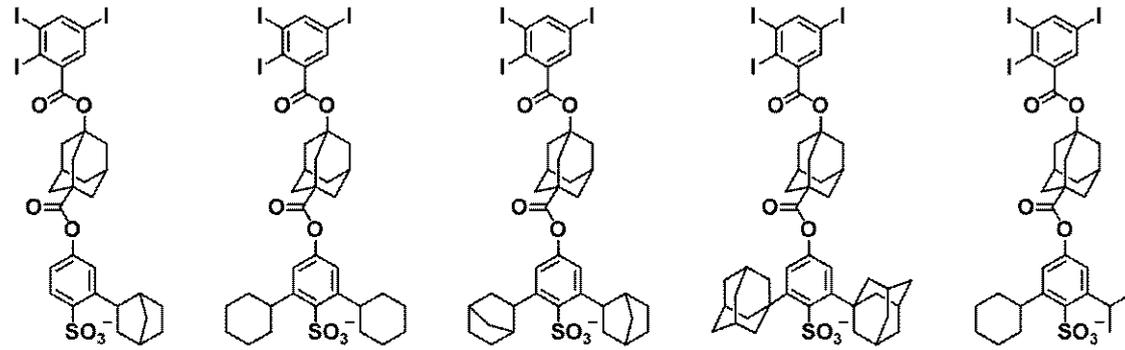
10



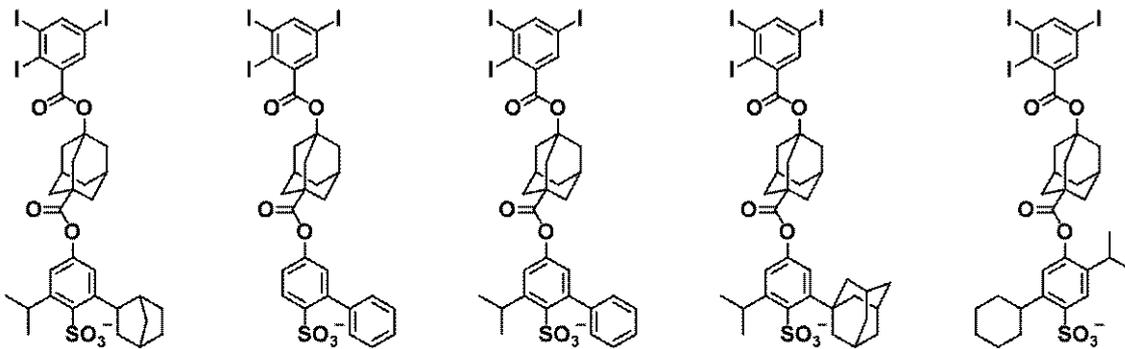
20

【 0 2 4 6】

【化 1 3 7】



30



40

【 0 2 4 7】

前記アニオンと対をなすカチオンとしては、下記式 (F 1) で表されるスルホニウムカチオン又は下記式 (F 2) で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

【化 1 3 8】



【0 2 4 8】

式 (F 1) 及び (F 2) 中、 $\text{R}^{301} \sim \text{R}^{305}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビル基である。

【0 2 4 9】

$\text{R}^{301} \sim \text{R}^{305}$ で表され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る。

【0 2 5 0】

$\text{R}^{301} \sim \text{R}^{305}$ で表される炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等の炭素数 3 ~ 2 0 の環式飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基等が挙げられる。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の -CH₂- の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物 (-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

【0 2 5 1】

また、 R^{301} 及び R^{302} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき形成される環としては、式 (C 1) ~ (C 8) の説明において、 R^{23} 及び R^{24} 、 R^{26} 及び R^{27} 、又は R^{29} 及び R^{30} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に形成し得る環として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0 2 5 2】

式 (F 1) で表されるスルホニウムカチオンの具体例としては、式 (C 2) ~ (C 4) 中のスルホニウムカチオンの具体例として例示したものと同様のものが挙げられる。式 (F 2) で表されるヨードニウムカチオンの具体例としては、式 (C 5) ~ (C 8) 中のヨードニウムカチオンの具体例として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0 2 5 3】

前記光酸発生剤が発生する酸は、その pKa が - 2.0 以上であるものが好ましく、 - 1.0 以上であるものがより好ましい。また、pKa の上限は、2.0 が好ましい。なお、pKa 値は、Advanced Chemistry Development, Inc.製のソフトウェアACD/Chemsketch ver:9.04におけるpKa DBを用いて算出したものである。

【0 2 5 4】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物が光酸発生剤を含む場合、その含有量は、前記ベースポリマー 80 質量部に対し、1 ~ 30 質量部が好ましく、2 ~ 20 質量部がより好ましい。前記光酸発生剤は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 2 5 5 】

[クエンチャー]

本発明の化学増幅ボジ型レジスト組成物は、クエンチャー（酸拡散抑制剤）を含むことが好ましい。前記クエンチャーとしては、従来型の塩基性化合物が挙げられる。従来型の塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド類、イミド類、カーバメート類等が挙げられる。特に、特開2008-111103号公報の段落[0146]～[0164]に記載の第1級、第2級、第3級のアミン化合物、特にヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル結合を有するアミン化合物あるいは特許第3790649号公報に記載のカーバメート基を有する化合物等が好ましい。好ましいものとしては、トリス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミン-N-オキシド、ジブチルアミノ安息香酸、モルホリン誘導体、イミダゾール誘導体等が挙げられる。このような塩基性化合物を添加することによって、例えば、レジスト膜中での酸の拡散速度を更に抑制したり、形状を補正したりすることができる。

10

【 0 2 5 6 】

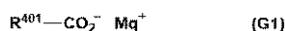
また、前記クエンチャーとして、特開2008-158339号公報に記載された位がフッ素化されていないカルボン酸の、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸又はメチド酸は、酸不安定基を脱保護させるのに必要であるが、位がフッ素化されていないオニウム塩との塩交換によって位がフッ素化されていないカルボン酸が放出される。位がフッ素化されていないカルボン酸は、脱保護反応を殆ど起こさないため、クエンチャーとして機能する。

20

【 0 2 5 7 】

位がフッ素化されていないカルボン酸のオニウム塩としては、例えば、下記式(G1)で表されるものが挙げられる。

【 化 1 3 9 】



30

【 0 2 5 8 】

式(G1)中、 R^{401} は、水素原子又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40のヒドロカルビル基であるが、カルボキシ基の位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。

【 0 2 5 9 】

R^{401} で表されるヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数1～40のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等の炭素数3～40の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～40のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の炭素数3～40の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アルキルフェニル基（2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-*n*-ブチルフェニル基等）、ジアルキルフェニル基（2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピ

40

50

ルフェニル基等)、アルキルナフチル基(メチルナフチル基、エチルナフチル基等)、ジアルキルナフチル基(ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等)等の炭素数6~40のアリール基;ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等の炭素数7~40のアラルキル基等が挙げられる。

【0260】

また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の-CH₂-の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラク
10 トン環、スルトン環、カルボン酸無水物(-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含むヒドロカルビル基としては、チエニル基等のヘテロアリール基;4-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基;メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、n-プロポキシナフチル基、n-ブトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基;ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基;2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等のアリールオキソアルキル基等が挙げられる。
20

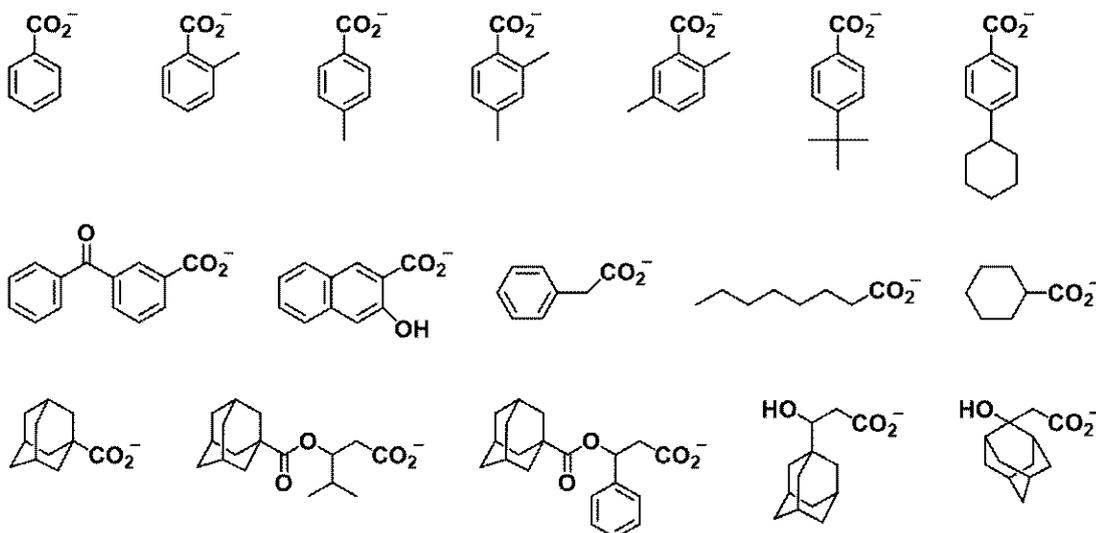
【0261】

式(G1)中、Mq⁺は、オニウムカチオンである。前記オニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン又はアンモニウムカチオンが好ましく、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンがより好ましい。前記スルホニウムカチオンの具体例としては、式(C2)~(C4)中のスルホニウムカチオンの具体例として例示したものと同様のものが挙げられる。前記ヨードニウムカチオンの具体例としては、式(C5)~(C8)中のヨードニウムカチオンの具体例として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0262】

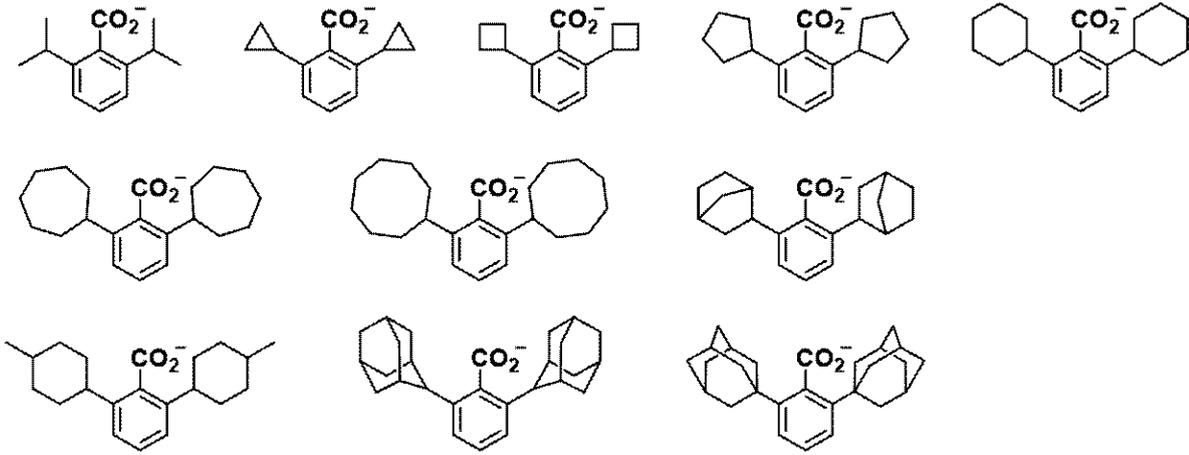
式(G1)で表されるオニウム塩のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。
30

【化140】



【0263】

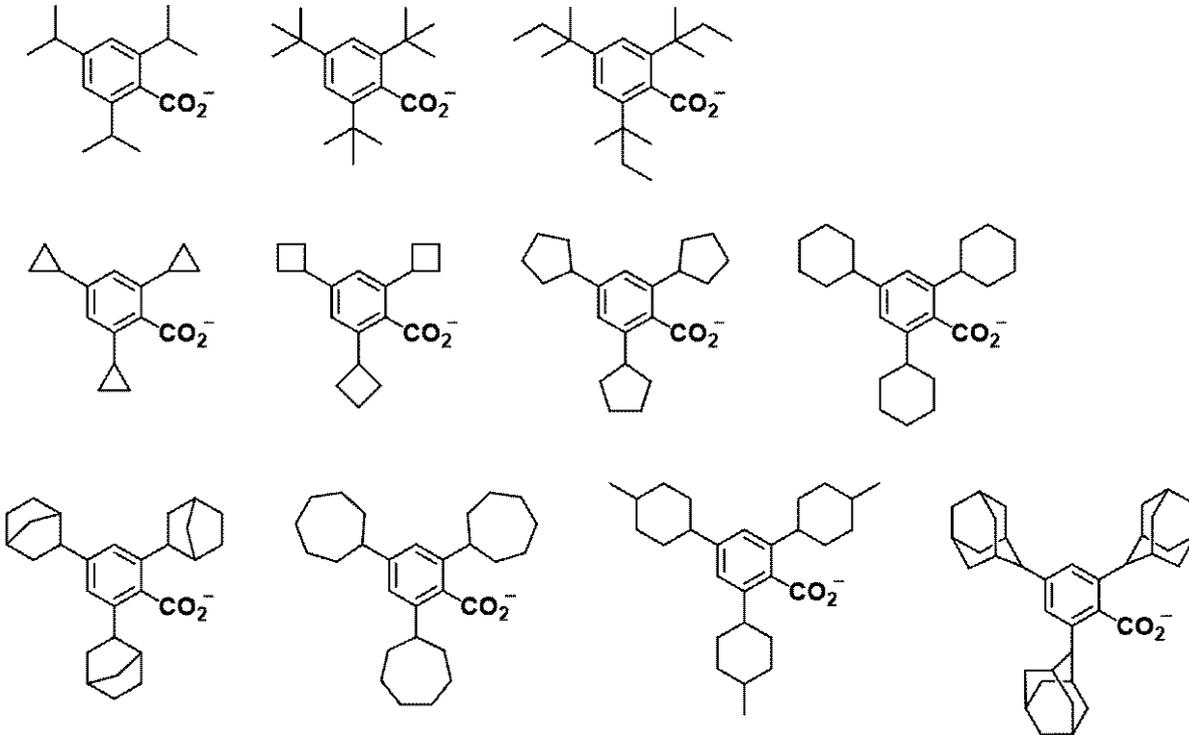
【化 1 4 1】



10

【 0 2 6 4】

【化 1 4 2】



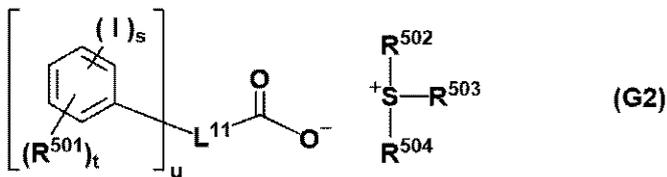
20

30

【 0 2 6 5】

前記クエンチャーとして、下記式 (G2) で表されるヨウ素化ベンゼン環含有カルボン酸のスルホニウム塩も好適に使用できる。

【化 1 4 3】



40

【 0 2 6 6】

式 (G2) 中、s は、1 ~ 5 の整数である。t は、0 ~ 3 の整数である。u は、1 ~ 3 の整数である。

【 0 2 6 7】

50

式 (G 2) 中、 R^{501} は、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、若しくは水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基若しくは炭素数 1 ~ 4 の飽和ヒドロカルビルスルホニルオキシ基、又は $-N(R^{501A})-C(=O)-R^{501B}$ 若しくは $-N(R^{501A})-C(=O)-O-R^{501B}$ である。 R^{501A} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基である。 R^{501B} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数 2 ~ 8 の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基である。 t 及び v 又は u が 2 以上のとき、各 R^{501} は互いに同一であっても異なってもよい。

【 0 2 6 8 】

式 (G 2) 中、 L^{11} は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の $(u + 1)$ 価の連結基であり、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、スルトン環、ラクタム環、カーボネート結合、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよい。前記飽和ヒドロカルビル基、飽和ヒドロカルビルオキシ基、飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基及び飽和ヒドロカルビルスルホニルオキシ基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

【 0 2 6 9 】

式 (G 2) 中、 R^{502} 、 R^{503} 及び R^{504} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 2 ~ 2 0 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基等が挙げられる。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルトン環、スルホ基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、アミド結合、カーボネート結合又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。また、 R^{502} 及び R^{503} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

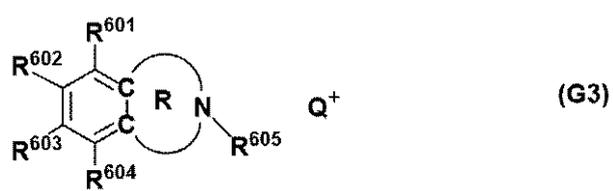
【 0 2 7 0 】

式 (G 2) で表される化合物の具体例としては、特開 2 0 1 7 - 2 1 9 8 3 6 号公報に記載されたものが挙げられる。式 (G 2) で表される化合物は、高吸収で増感効果が高く、酸拡散制御効果も高い。

【 0 2 7 1 】

前記クエンチャーとして、下記式 (G 3) で表される窒素原子含有カルボン酸塩型化合物を使用することもできる。

【 化 1 4 4 】



【 0 2 7 2 】

式 (G 3) 中、 $R^{601} \sim R^{604}$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $-L^{12}-CO_2^-$ 、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビル基である。 R^{601} と R^{602} と、 R^{602} と R^{603} と、又は R^{603} と R^{604} とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 L^{12} は、単結合又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビレン基である。 R^{605} は、水素原子又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビル基である。

【 0 2 7 3 】

10

20

30

40

50

式 (G 3) 中、環 R は、式中の炭素原子及び窒素原子を含む炭素数 2 ~ 6 の環であり、該環の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部が、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基、又は $-L^{12}-CO_2^-$ で置換されているとしてもよく、該環の炭素原子の一部が、硫黄原子、酸素原子又は窒素原子で置換されているとしてもよい。前記環は、脂環でも芳香環でもよく、また、5 員環又は 6 員環であることが好ましく、その具体例としては、ピリジン環、ピロール環、ピロリジン環、ペリリジン環、ピラゾール環、イミダゾリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、イミダゾリン環、オキサゾール環、チアゾール環、モルホリン環、チアジン環、トリアゾール環等が挙げられる。

【 0 2 7 4 】

式 (G 3) で表されるカルボン酸オニウム塩は、少なくとも 1 つの $-L^{12}-CO_2^-$ 基を有する。すなわち、 $R^{601} \sim R^{604}$ のうち少なくとも 1 つが $-L^{12}-CO_2^-$ である、及び / 又は環 R の炭素原子に結合する水素原子の少なくとも 1 つが $-L^{12}-CO_2^-$ で置換されたものである。

10

【 0 2 7 5 】

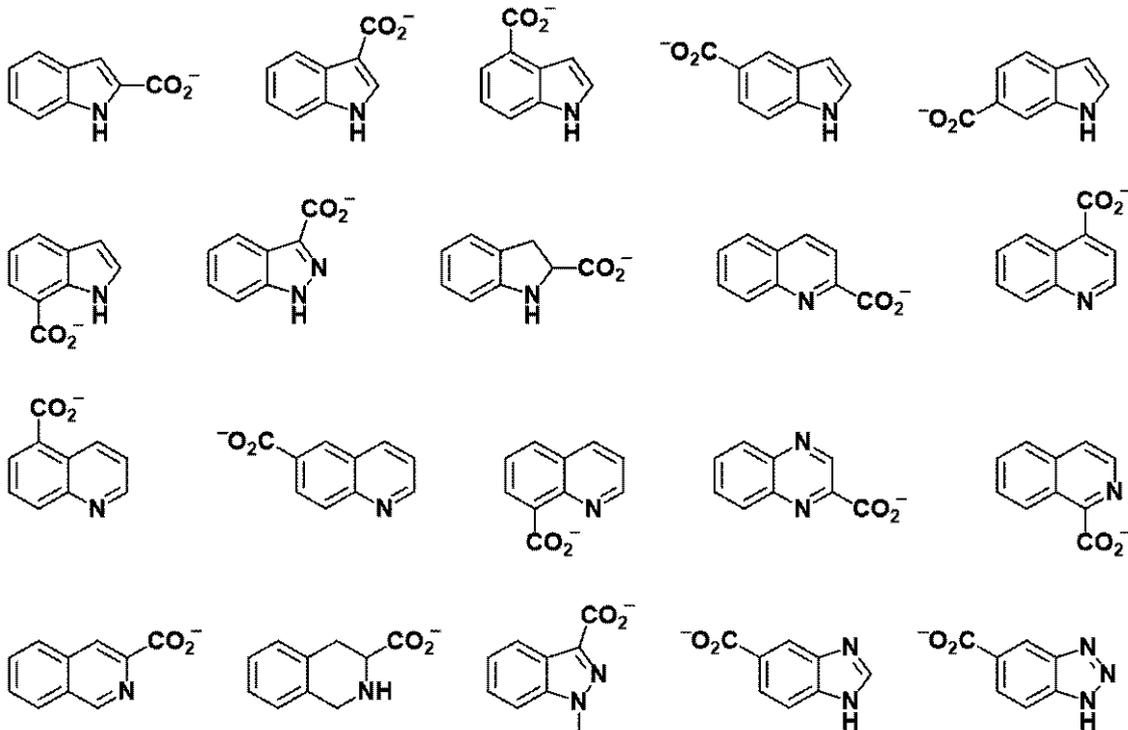
式 (G 3) 中、 Q^+ は、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン又はアンモニウムカチオンであるが、スルホニウムカチオンが好ましい。前記スルホニウムカチオンの具体例としては、式 (C 2) ~ (C 4) 中のスルホニウムカチオンの具体例として例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 2 7 6 】

式 (G 3) で表される化合物のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【 化 1 4 5 】



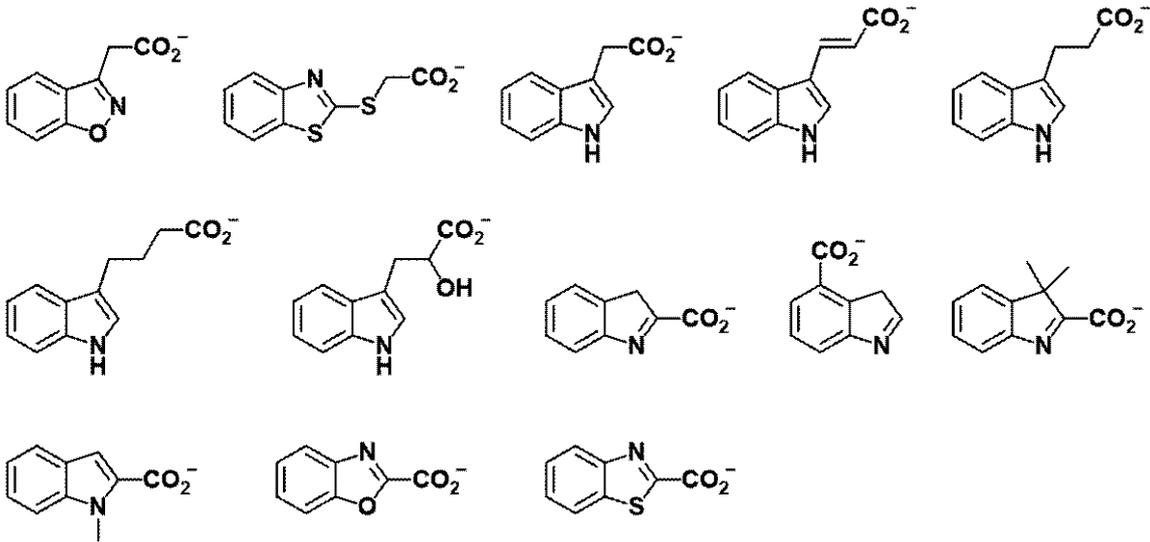
30

40

【 0 2 7 7 】

50

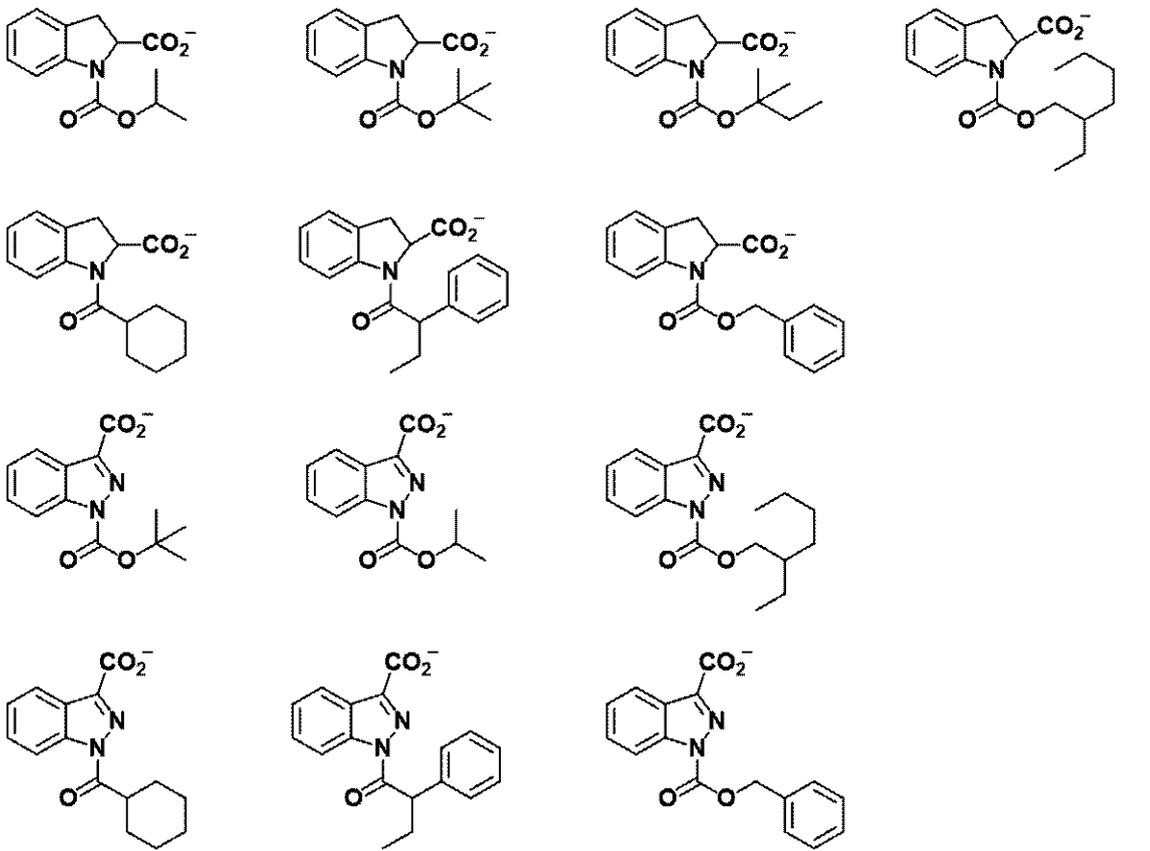
【化 1 4 6】



10

【 0 2 7 8】

【化 1 4 7】



20

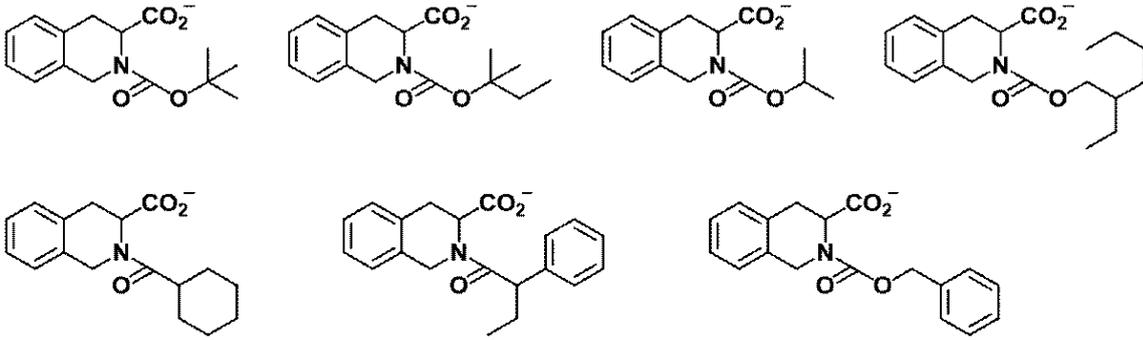
30

40

【 0 2 7 9】

50

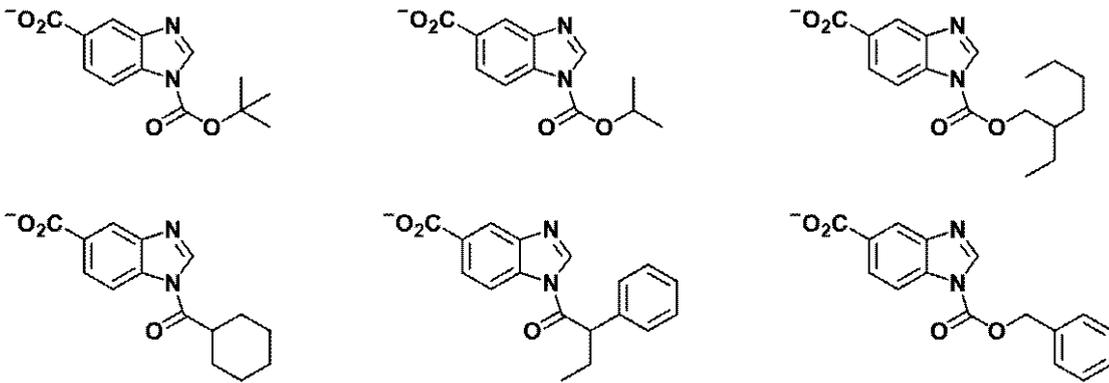
【化148】



10

【0280】

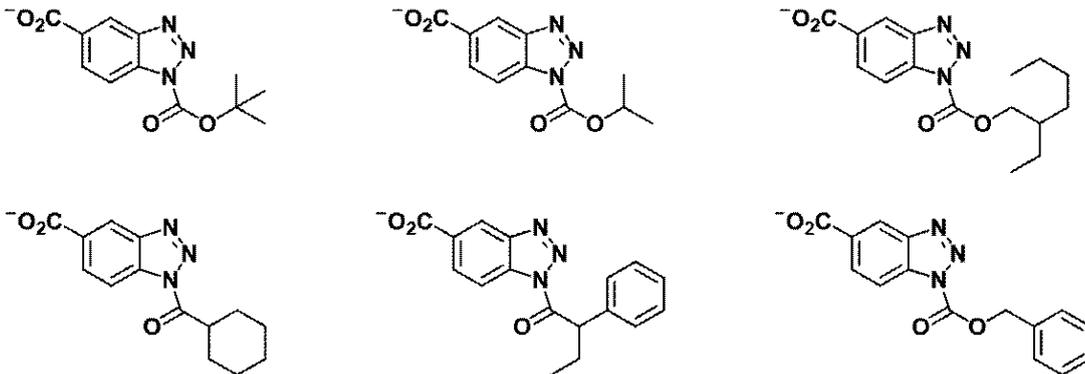
【化149】



20

【0281】

【化150】



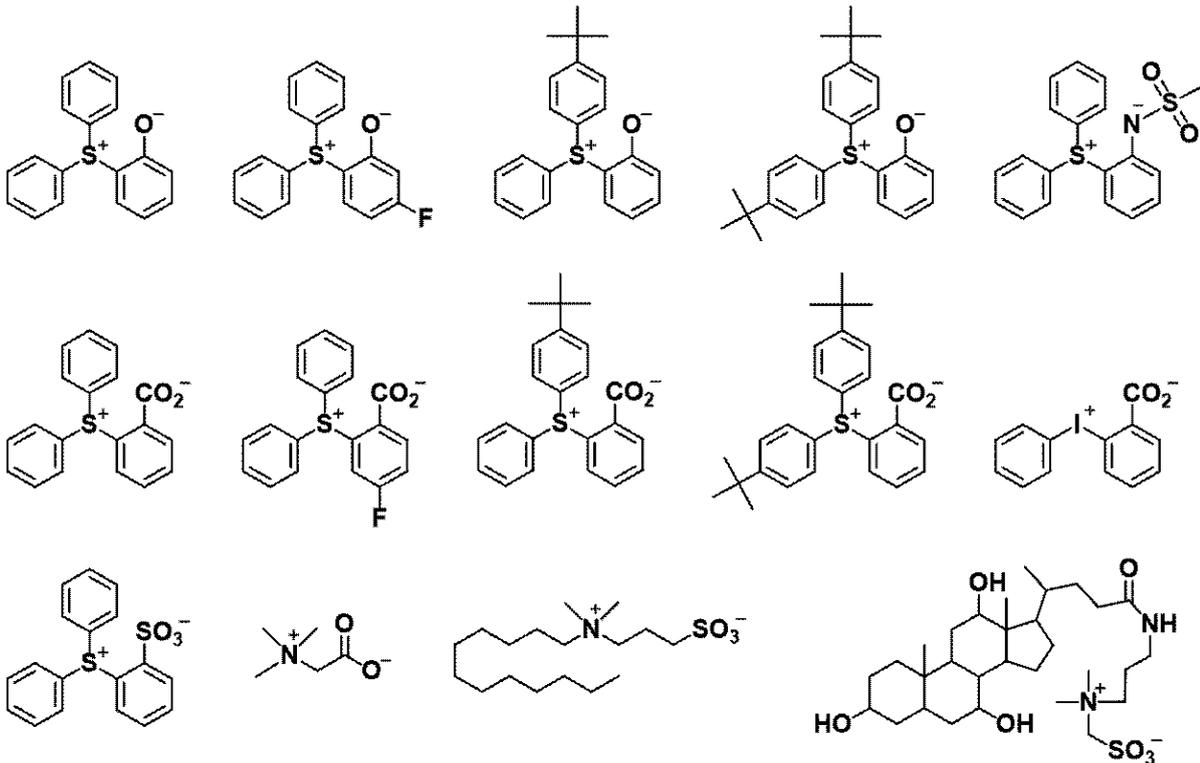
30

【0282】

また、前記クエンチャーとして、弱酸のベタイン型化合物を使用することもできる。その具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【化 1 5 1】



10

20

【0 2 8 3】

前記クエンチャーとしては、更に、特開 2 0 0 8 - 2 3 9 9 1 8 号公報に記載のポリマー型のクエンチャーが挙げられる。これは、レジスト膜の表面に配向することによってレジストパターンの矩形性を高める。ポリマー型クエンチャーは、液浸露光用の保護膜を適用したときのパターンの膜減りやパターントップのラウンディングを防止する効果もある。

【0 2 8 4】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物がクエンチャーを含む場合、その含有量は、前記ベースポリマー 8 0 質量部に対し、0 ~ 5 0 質量部が好ましく、0.1 ~ 4 0 質量部がより好ましい。前記クエンチャーは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0 2 8 5】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物が光酸発生剤及びクエンチャーをともに含む場合、クエンチャーに対する光酸発生剤の含有比率が、質量比で 1 0 未満となるように含まれることが好ましく、8 未満となるように含まれることがより好ましく、6 未満となるように含まれることが更に好ましい。前記化学増幅ポジ型レジスト組成物に含まれるクエンチャーに対する光酸発生剤の含有比率が前記範囲であれば、酸拡散を十分に抑制することが可能になり、優れた解像性や寸法均一性を得ることができる。

40

【0 2 8 6】

〔界面活性剤〕

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物には、基板への塗布性を向上させるため、慣用されている界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤を用いる場合、特開 2 0 0 4 - 1 1 5 6 3 0 号公報にも多数の例が記載されているように多数のものが公知であり、それらを参考にして選択することができる。前記界面活性剤の含有量は、前記ベースポリマー 8 0 質量部に対し、0 ~ 5 質量部が好ましい。なお、前記フッ素原子含有ポリマーが本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物に含まれる場合は、前記フッ素原子含有ポリマーが界面活性剤の役割も果たすため、前記界面活性剤は含まなくてもよい。

【0 2 8 7】

50

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、ベースポリマー及び必要に応じてベースポリマー以外の成分を、同時に又は任意の順で有機溶剤に溶解し、均一なレジスト溶液とすることで調製することができる。得られたレジスト溶液は、濾過をすることが好ましい。濾過に用いるフィルターとしてナイロンやポリエチレン（PE）を用いることで前記レジスト溶液に含まれるゲル成分やパーティクルを効果的に除去することができる。また、前記フィルターは、ポアサイズが20nm以下のものを用いることが先端世代における品質を維持するために好ましい。

【0288】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物の設計として、得られるレジスト膜の露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度が、現像ローディング改善の点から50nm/sec以上が好ましく、100nm/sec以上がより好ましく、200nm/sec以上が更に好ましい。50nm/sec以上であることで、疎密パターンにおけるパターンレイアウト違いがあっても、均一にアルカリ現像液に溶解することができ、線幅変動を小さくすることができる。なお、本発明における露光部溶解速度は、8インチのシリコンウエハーに本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物をスピンコーティングし、110で60秒間ベークして膜厚90nmのレジスト膜を形成し、ポリマーの脱保護反応が完了するエネルギー量にてKrFエキシマレーザー光で露光を行い、110で60秒間ベークした後、レジスト現像アナライザを使用して、2.38質量%TMAH水溶液で23にて現像した際の膜減り量から算出した値である。

【0289】

また、本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物から得られるレジスト膜の未露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度は、10nm/min以下が好ましく、8nm/min以下がより好ましく、6nm/min以下が更に好ましい。前記レジスト膜が薄膜領域（100nm以下）の場合、アルカリ現像液に対するパターン膜減りの影響が大きくなり、未露光部溶解速度が10nm/minより大きい場合にはパターンが崩壊してしまい、微細パターンの形成ができなくなる。特に、欠陥がないことを要求されるフォトマスク作製においては、現像プロセスが強い傾向があるため顕著である。なお、未露光部溶解速度は、6インチのシリコンウエハーに本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物をスピンコーティングし、110で240秒間ベークして膜厚80nmのレジスト膜を形成した後、2.38質量%TMAH水溶液で、23で80秒間現像した際の膜減り量から算出した値である。

【0290】

[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、前述した化学増幅ポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜にパターンを照射する工程（すなわち、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜を露光する工程）、及びアルカリ現像液を用いて前記パターンを照射したレジスト膜を現像する工程を含む。

【0291】

前記基板としては、例えば、集積回路製造用の基板（Si、SiO、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等）、あるいは透過型又は反射型マスク回路製造用の基板（Cr、CrO、CrON、MoSi₂、Si、SiO、SiO₂、SiON、SiONC、CoTa、NiTa、TaBN、SnO₂等）等を用いることができる。前記基板上に、スピンコーティング等の方法で膜厚が0.03~2μmとなるように前記化学増幅ポジ型レジスト組成物を塗布し、これをホットプレート上で、好ましくは60~150、1~20分間、より好ましくは80~140、1~10分間プリベークし、レジスト膜を形成する。

【0292】

次いで、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜を露光し、パターンを照射する。前記高エネルギー線としては、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー光（KrF、ArF等）

、EUV、X線、 γ 線、シンクロトロン放射線、EB等が挙げられる。本発明においては、EUV又はEBを用いて露光することが好ましい。

【0293】

前記高エネルギー線として紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー光、EUV、X線、 γ 線又はシンクロトロン放射線を用いる場合は、目的のパターンを形成するためのマスクを用いて、露光量が好ましくは $1 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ となるように照射する。EBを用いる場合は、目的のパターンを形成するため直接、露光量が好ましくは $1 \sim 500 \mu\text{C/cm}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 400 \mu\text{C/cm}^2$ となるように照射する。

【0294】

露光は、通常の露光法のほか、場合によってはマスクとレジスト膜との間を液浸する液浸法を用いることも可能である。その場合には、水に不溶な保護膜を用いることも可能である。

【0295】

次いで、ホットプレート上で、好ましくは $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 20$ 分間、より好ましくは $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 10$ 分間ポストエクスポージャーバーク(PEB)する。

【0296】

その後、 $0.1 \sim 5$ 質量%、好ましくは $2 \sim 3$ 質量%のTMAH等のアルカリ水溶液の現像液を用い、好ましくは $0.1 \sim 3$ 分間、より好ましくは $0.5 \sim 2$ 分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することで、基板上に目的のパターンが形成される。

【0297】

なお、本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、特に解像性が良好でLERが小さいパターンを形成することができるため、有用である。また、本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、レジストパターンの密着性が取り難いことから、パターン剥がれやパターン崩壊を起こしやすい材料を表面に持つ基板のパターン形成に特に有用である。このような基板として、金属クロムや酸素、窒素及び炭素から選ばれる1以上の軽元素を含むクロム化合物を最表面にスパッタリング成膜した基板、 SiO 、 SiO_x 、タンタル化合物、モリブデン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、タングステン化合物、スズ化合物を最表層に含む基板等が挙げられる。本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物は、特に、基板としてフォトマスクブランクを用いたパターン形成に有用である。このとき、フォトマスクブランクとしては、透過型でも反射型でもよい。

【0298】

透過型マスクブランクとして、クロム系材料による遮光膜をもつフォトマスクブランクは、バイナリーマスク用フォトマスクブランクでもよく、位相シフトマスク用フォトマスクブランクでもよい。バイナリーマスク用フォトマスクブランクの場合、遮光膜としてクロム系材料による反射防止層と遮光層をもつものでもよく、表層側の反射防止膜全部又は表層側の反射防止膜の更に表層側のみがクロム系材料で、残りの部分は、例えば遷移金属を含有していてもよいケイ素系化合物材料からなるものであってもよい。また、位相シフトマスク用フォトマスクブランクの場合、位相シフト膜上にクロム系遮光膜を有する位相シフトマスク用フォトマスクブランクを対象とすることができる。

【0299】

前述した最表層にクロム系材料をもつフォトマスクブランクは、特開2008-26500号公報、特開2007-302873号公報又はそれらの中で従来技術として例示されているように、非常によく知られているものであり、詳細の説明は省略するが、例えばクロム系材料によって反射防止層と遮光層をもつ遮光膜を構成する場合には、下記のような膜構成を用いることができる。

【0300】

クロム系材料によって反射防止層と遮光層とを持つ遮光膜を形成する場合、層構成としては、表層側より反射防止層及び遮光層の順に積層してもよいし、反射防止層、遮光層及

10

20

30

40

50

び反射防止層の順に積層してもよい。また、反射防止層と遮光層はそれぞれ多層であってもよく、組成の異なる層の間は、不連続に組成が変わるものでもよいし、組成が連続変化するものでもよい。用いるクロム系材料としては、金属クロム及び金属クロムに酸素、窒素、炭素のような軽元素を含有する材料が用いられる。具体的には、金属クロム、酸化クロム、窒化クロム、炭化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化クロム、窒化炭化クロム、酸化窒化炭化クロム等を用いることができる。

【0301】

また反射型マスクブランクは、基板と、基板の一の主表面（表側の面）上に形成された多層反射膜、具体的には、EUV光などの露光光を反射する多層反射膜と、多層反射膜上に形成された吸収体膜、具体的には、EUV光などの露光光を吸収し、反射率を低下させる吸収体膜とを備える。反射型マスクブランク（EUV用反射型マスクブランク）からは、吸収体膜をパターンングして形成される吸収体パターン（吸収体膜のパターン）を有する反射型マスク（EUV用反射型マスク）が製造される。EUVリソグラフィーに用いられるEUV光の波長は13～14nmであり、通常、波長が13.5nm程度の光である。

10

【0302】

多層反射膜は、通常、基板の一の主表面に接して設けられることが好ましいが、本発明の効果を失わなければ、基板と多層反射膜との間に下地膜を設けることも可能である。吸収体膜は多層反射膜に接して形成してもよいが、多層反射膜と吸収体膜の間には、好ましくは多層反射膜と接して、より好ましくは多層反射膜及び吸収体膜と接して、保護膜（多層反射膜の保護膜）を設けてもよい。保護膜は、洗浄、修正等の加工などにおいて、多層反射膜を保護するためなどに用いられる。また、保護膜には、吸収体膜をエッチングによりパターンングするときの多層反射膜の保護や、多層反射膜の酸化を防止する機能を有するものが好ましい。一方、基板の一の主表面と反対側の面である他の主表面（裏側の面）下、好ましくは他の主表面に接して、反射型マスクを露光装置に静電チャックするために用いる導電膜を設けてもよい。なお、ここでは、基板の一の主表面を表側の面かつ上側、他の主表面を裏側の面かつ下側としているが、両者の表裏及び上下は便宜上定めたものであり、一の主表面と他の主表面とは、基板における2つの主表面（膜形成面）のいずれかであり、表裏及び上下は置換可能である。より具体的には、特開2021-139970号公報又はそれらの中で従来技術として例示されているような方法にて形成することができる。

20

30

【0303】

本発明のレジストパターン形成方法によれば、最表面が、クロム、ケイ素又はタンタルを含む材料等のレジストパターン形状に影響を与えやすい材料からなる基板（例えば、透過型又は反射型マスクブランク）を用いた場合であっても、高解像かつ、現像ローディングの影響及び現像残渣欠陥を抑制したパターン疎密に依存しない寸法差の小さなパターンが得られる。

【実施例】

【0304】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。共重合組成比はモル比であり、Mwは、GPC測定によるポリスチレン換算重量平均分子量である。

40

【0305】

[1] ポリマーの合成

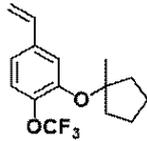
[合成例1-1] ポリマーP-1の合成

窒素雰囲気下、300mLの滴下シリンダーに4-アセトキシスチレンを45.5g、下記式で表されるモノマーC-1を34.5g、ジメチル-2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオネート)（富士フイルム和光純薬(株)製、商品名V601）を7.4g及び溶剤としてメチルエチルケトンに124g加え、溶液を調製した。

50

【化 1 5 2】

モノマー-C-1



【0 3 0 6】

さらに、窒素雰囲気下とした別の500 mL重合用フラスコに、メチルエチルケトン
62 g 加え、80 に加熱した状態で、前記溶液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、
重合温度を80 に維持しながら18時間攪拌を続け、次いで室温まで冷却した。得られ
た重合液を1300 gのヘキサンに滴下し、析出した共重合体を濾別した。濾別した共重
合体をヘキサン500 gで2回洗浄した。得られた共重合体を窒素雰囲気下で、1 L フラ
スコ中、テトラヒドロフラン144 gとメタノール48 gとの混合溶剤に溶解し、エタノ
ールアミン22.3 gを加え、60 で3時間攪拌した。この反応溶液を減圧濃縮し、得
られた濃縮物を240 gの酢酸エチル及び水60 gの混合溶剤に溶解させ、得られた溶液
を分液ロートに移し、酢酸11.1 gを加え、分液操作を行った。下層を除去し、得られ
た有機層に水60 g及びピリジン14.8 gを加え、分液操作を行った。下層を除去し、
更に得られた有機層に水60 gを添加して水洗分液を行った（水洗分液は計5回）。分液
後の有機層を濃縮後、アセトン130 gに溶解し、得られたアセトン溶液を水1200 g
に滴下して、得られた晶出沈澱物を濾過し、水洗を行い、2時間吸引濾過を行った後、再
度得られた濾別体をアセトン130 gに溶解し、得られたアセトン溶液を水1200 gに
滴下して得られた沈澱物を濾別し、水洗及び乾燥を行い、白色重合体である目的のポリマ
ーP-1を52.3 g得た。ポリマーP-1を¹³C-NMR、¹H-NMR及びGPCで
測定したところ、以下の分析結果となった。

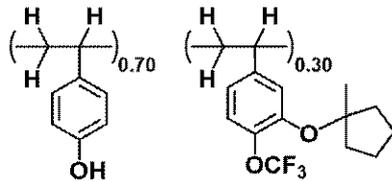
10

20

【化 1 5 3】

P-1

Mw=5800
Mw/Mn=1.61



30

【0 3 0 7】

[合成例1-2～1-36、比較合成例1-1]ポリマーP-2～P-36、比較ポリマ
ーcP-1の合成

各単量体の種類、配合比を変えた以外は、合成例1-1と同様の方法で、下記表1及び
2に示すポリマーP-2～P-36及び比較ポリマーcP-1を合成した。なお、下記表
1及び2において、導入比はモル比を示す。

【0 3 0 8】

40

50

【表 1】

	単位1	導入比 (mol%)	単位2	導入比 (mol%)	単位3	導入比 (mol%)	単位4	導入比 (mol%)	単位5	導入比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
P-1	A-1	70.0	C-1	30.0	-	-	-	-	-	-	5800	1.61
P-2	A-1	74.0	C-2	26.0	-	-	-	-	-	-	5900	1.61
P-3	A-2	80.0	C-1	20.0	-	-	-	-	-	-	7800	1.62
P-4	A-3	60.0	C-1	40.0	-	-	-	-	-	-	3500	1.58
P-5	A-1	70.0	C-1	15.0	C-19	15.0	-	-	-	-	6200	1.63
P-6	A-1	58.0	C-1	30.0	PM-3	12.0	-	-	-	-	16000	1.76
P-7	A-1	68.0	B-1	10.0	C-1	22.0	-	-	-	-	6300	1.62
P-8	A-1	68.0	B-2	10.0	C-1	22.0	-	-	-	-	4500	1.58
P-9	A-1	68.0	B-3	10.0	C-1	22.0	-	-	-	-	4700	1.60
P-10	A-1	68.0	B-4	10.0	C-1	22.0	-	-	-	-	5100	1.61
P-11	A-1	70.0	B-2	10.0	C-2	20.0	-	-	-	-	5000	1.60
P-12	A-1	65.0	B-2	10.0	C-3	25.0	-	-	-	-	5600	1.64
P-13	A-1	70.0	B-2	10.0	C-4	20.0	-	-	-	-	5500	1.65
P-14	A-1	70.0	B-2	10.0	C-5	20.0	-	-	-	-	5600	1.66
P-15	A-1	70.0	B-2	10.0	C-6	20.0	-	-	-	-	5400	1.63
P-16	A-1	72.0	B-2	10.0	C-7	18.0	-	-	-	-	5600	1.66
P-17	A-1	70.0	B-2	10.0	C-8	20.0	-	-	-	-	5500	1.64
P-18	A-1	65.0	B-2	10.0	C-9	25.0	-	-	-	-	5600	1.65
P-19	A-1	72.0	B-2	10.0	C-10	18.0	-	-	-	-	5700	1.63
P-20	A-1	80.0	B-2	10.0	C-11	10.0	-	-	-	-	5600	1.64
P-21	A-1	65.0	B-2	5.0	C-12	30.0	-	-	-	-	5400	1.64
P-22	A-1	70.0	B-2	10.0	C-13	20.0	-	-	-	-	5200	1.62
P-23	A-1	66.0	B-2	10.0	C-2	15.0	C-14	10.0	-	-	6500	1.65
P-24	A-1	70.0	B-2	10.0	C-2	10.0	C-15	10.0	-	-	6800	1.63
P-25	A-1	72.0	B-2	10.0	C-2	10.0	C-16	8.0	-	-	5700	1.64
P-26	A-1	65.0	B-2	10.0	C-2	10.0	C-17	15.0	-	-	6100	1.64
P-27	A-1	72.0	B-2	10.0	C-2	10.0	C-18	8.0	-	-	5900	1.63
P-28	A-1	75.0	B-2	10.0	C-2	10.0	C-19	5.0	-	-	6200	1.65
P-29	A-1	68.0	B-2	10.0	C-2	12.0	C-20	10.0	-	-	6100	1.63
P-30	A-1	70.0	B-2	15.0	C-2	10.0	C-21	5.0	-	-	6300	1.66
P-31	A-1	70.0	B-2	10.0	C-2	10.0	C-15	5.0	C-20	5.0	5700	1.63
P-32	A-1	60.0	B-2	10.0	C-2	10.0	C-20	10.0	PM-3	10.0	16300	1.74
P-33	A-1	60.0	B-2	10.0	C-2	20.0	PM-1	10.0	-	-	17500	1.78
P-34	A-1	60.0	B-2	10.0	C-2	20.0	PM-2	10.0	-	-	18100	1.76
P-35	A-1	60.0	B-2	10.0	C-2	20.0	PM-3	10.0	-	-	17400	1.75
P-36	A-1	60.0	B-2	10.0	C-2	20.0	PM-4	10.0	-	-	17200	1.76
cP-1	A-2	82.0	B-2	15.0	C-11	3.0	-	-	-	-	6600	1.62

10

20

30

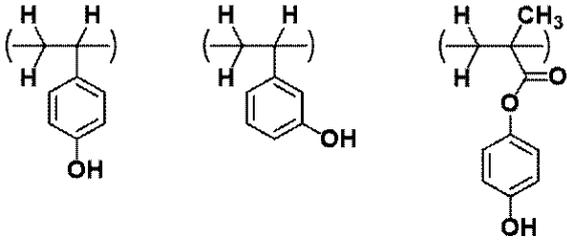
40

【0309】

ポリマーに導入した繰り返し単位の構造を、以下に示す。

50

【化 1 5 4】



A-1

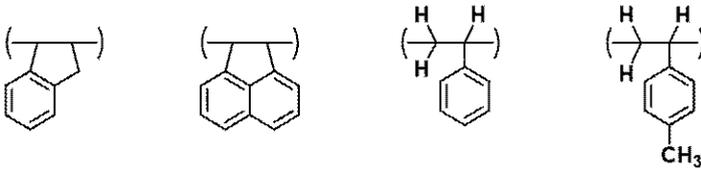
A-2

A-3

10

【 0 3 1 0 】

【化 1 5 5】



B-1

B-2

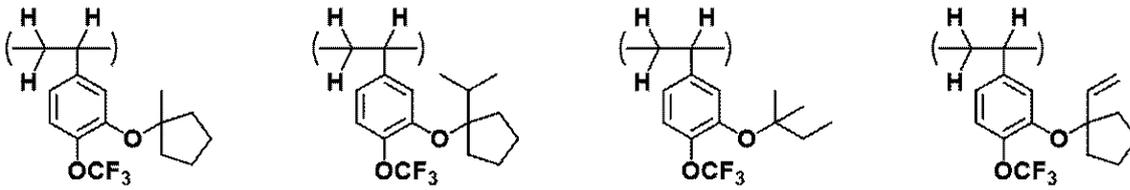
B-3

B-4

20

【 0 3 1 1 】

【化 1 5 6】



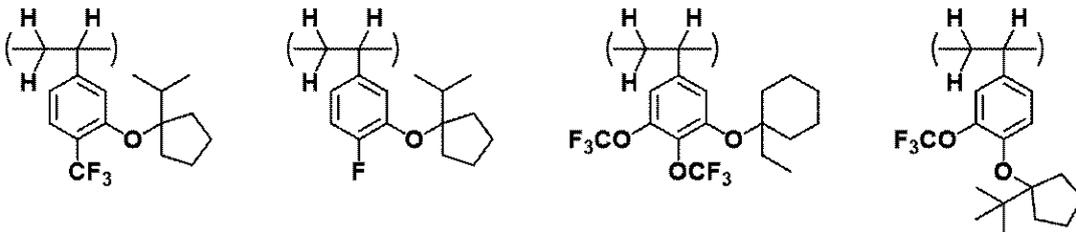
C-1

C-2

C-3

C-4

30



C-5

C-6

C-7

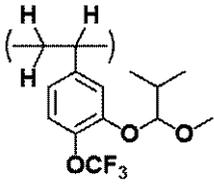
C-8

【 0 3 1 2 】

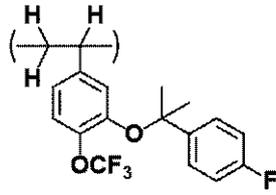
40

50

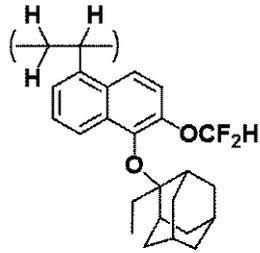
【化 1 5 7】



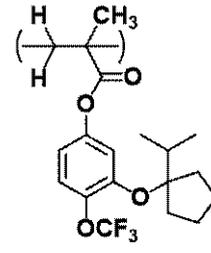
C-9



C-10

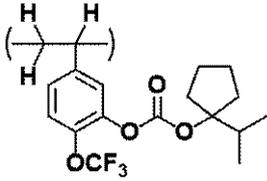


C-11



C-12

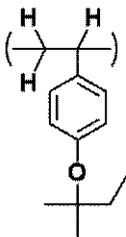
10



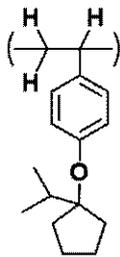
C-13

【 0 3 1 3】

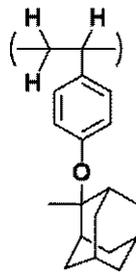
【化 1 5 8】



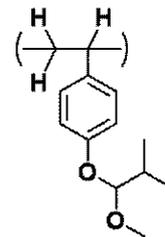
C-14



C-15



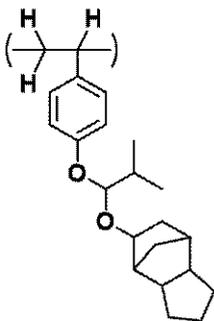
C-16



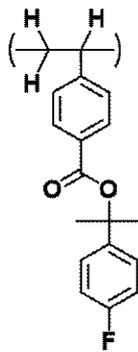
C-17

20

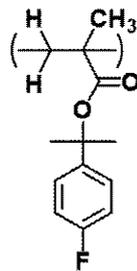
30



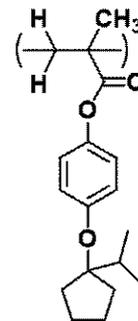
C-18



C-19



C-20



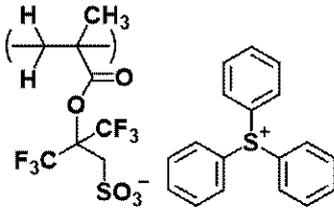
C-21

40

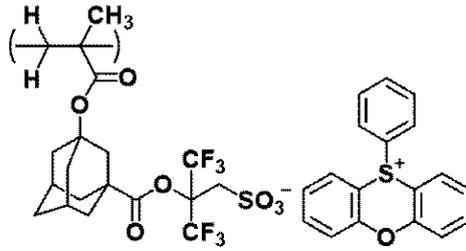
【 0 3 1 4】

50

【化 1 5 9】

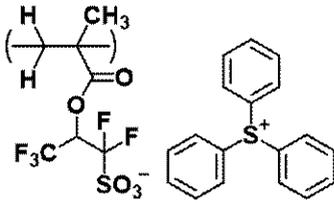


PM-1

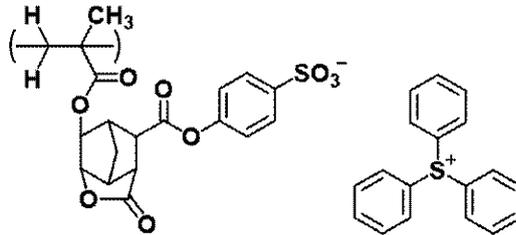


PM-2

10



PM-3



PM-4

【 0 3 1 5】

20

前記ポリマーのアルカリ現像液に対する溶解速度は、8インチのシリコンウエハーにポリマー溶液（ポリマー濃度：16.7質量%、溶剤：PGMEA）をスピニングし、100℃で90秒間バークして膜厚1000nmの膜を形成した後、2.38質量% TMAH水溶液で23℃にて100秒間現像を行い、膜減り量を測定して算出した。その結果、ポリマーP-1～P-36の溶解速度は10nm/min以下であり、比較ポリマーcP-1の溶解速度は15nm/minであった。

【 0 3 1 6】

[合成例2-1～2-8、比較合成例1-2～1-5]ポリマーAP-1～AP-8及び比較ポリマーcP-2～cP-5の合成

使用する原料化合物を変えた以外は、合成例1-1と同様の方法で、以下に示すポリマーAP-1～AP-8及び比較ポリマーcP-2～cP-5を合成した。ポリマーAP-1～AP-8及び比較ポリマーcP-2～cP-5の構造を以下に示す。

30

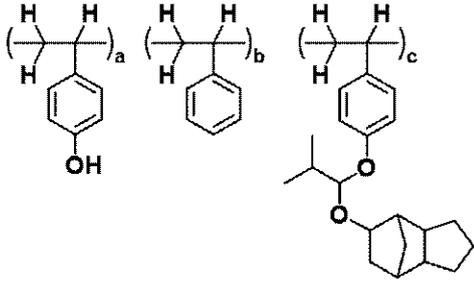
40

50

【化 1 6 0】

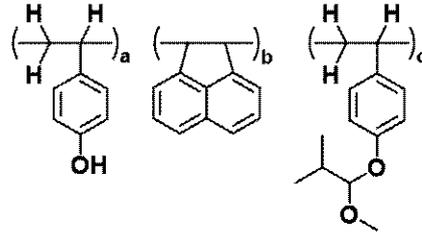
AP-1

(a=0.73, b=0.13, c=0.14, Mw=5400)



AP-2

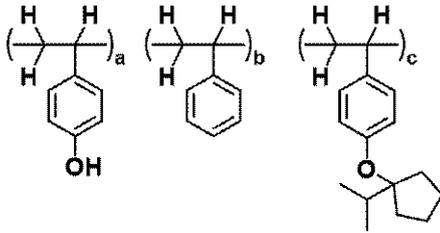
(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=5600)



10

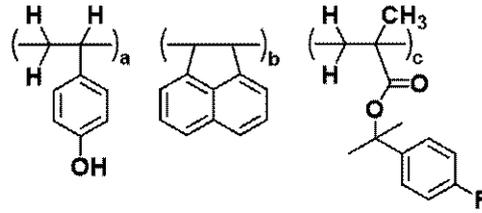
AP-3

(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=5500)



AP-4

(a=0.60, b=0.10, c=0.30, Mw=5200)



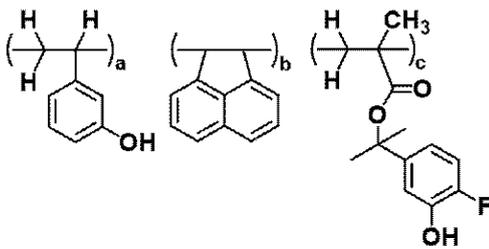
20

【 0 3 1 7 】

【化 1 6 1】

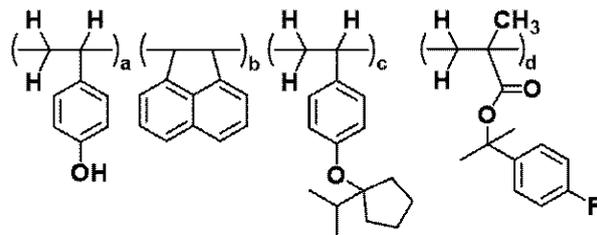
AP-5

(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=5100)



AP-6

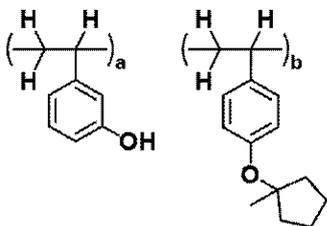
(a=0.65, b=0.10, c=0.10, d=0.15, Mw=5200)



30

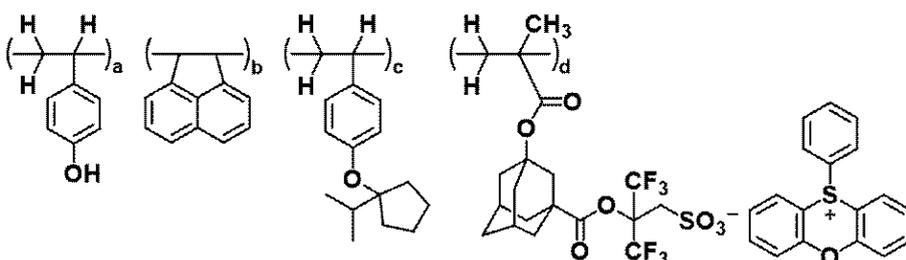
AP-7

(a=0.75, b=0.25, Mw=4500)



AP-8

(a=0.55, b=0.10, c=0.25, d=0.10, Mw=17200)



40

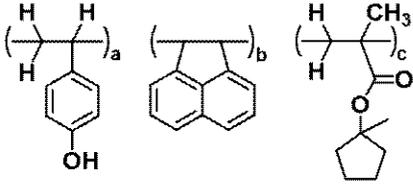
【 0 3 1 8 】

50

【化162】

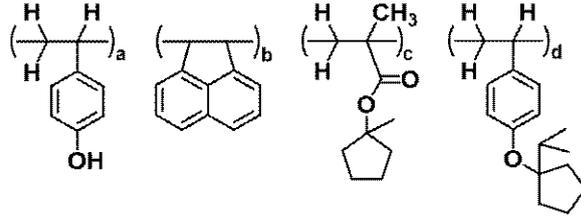
cP-2

(a=0.58, b=0.06, c=0.36, Mw=5200)



cP-3

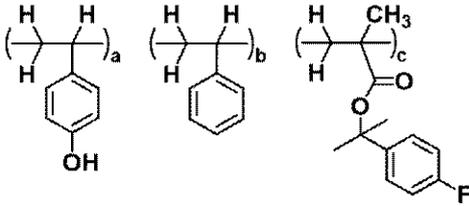
(a=0.60, b=0.10, c=0.15, d=0.15, Mw=5600)



10

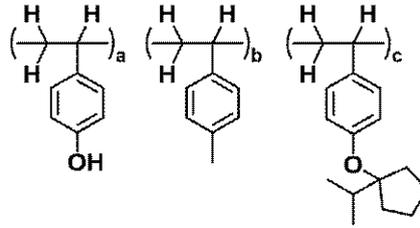
cP-4

(a=0.60, b=0.10, c=0.30, Mw=5200)



cP-5

(a=0.66, b=0.10, c=0.24, Mw=5600)



20

【0319】

ポリマーAP-1～AP-8及び比較ポリマーcP-2～cP-5のアルカリ現像液に対する溶解速度は、10nm/min以下であった。

【0320】

[2] 化学増幅ポジ型レジスト組成物の調製

[実施例1-1～1-55、比較例1-1～1-5]

下記表3～6に示す組成で各成分を有機溶剤に溶解し、得られた溶液を5nmサイズのナイロンフィルター及び1nmサイズのUPEフィルターで濾過することで、化学増幅ポジ型レジスト組成物を調製した。なお、前記有機溶剤は、PGMEA940質量部、EL1870質量部及びPGME1870質量部の混合溶剤である。

【0321】

30

40

50

【表 2】

	レジスト組成物	ホリマー1 (質量部)	ホリマー2 (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	フッ素原子含有ホリマー (質量部)
実施例 1-1	R-1	P-1 (80)	-	PAG-1(12)	Q-1 (8.0)	-
実施例 1-2	R-2	P-1 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-3	R-3	P-1 (80)	-	PAG-3(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-2 (1.5)
実施例 1-4	R-4	P-1 (80)	-	PAG-5(5) PAG-4(2)	Q-1 (6.0)	D-3 (3.0)
実施例 1-5	R-5	P-1 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-4 (1.5)
実施例 1-6	R-6	P-1 (80)	-	PAG-2(16) PAG-4(4)	Q-1 (14.0)	D-5 (1.5)
実施例 1-7	R-7	P-1 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-2 (6.0)	D-1 (3.0)
実施例 1-8	R-8	P-1 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-3 (9.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-9	R-9	P-1 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-4 (12.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-10	R-10	P-2 (80)	-	PAG-5(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-11	R-11	P-3 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-12	R-12	P-4 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-13	R-13	P-5 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-14	R-14	P-6 (80)	-	PAG-5(2)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-15	R-15	P-7 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-16	R-16	P-8 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-17	R-17	P-9 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-18	R-18	P-10 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-19	R-19	P-11 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-20	R-20	P-12 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-21	R-21	P-13 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-22	R-22	P-14 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-23	R-23	P-15 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-24	R-24	P-16 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-25	R-25	P-17 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-26	R-26	P-18 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-27	R-27	P-19 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-28	R-28	P-20 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)

10

20

30

40

【 0 3 2 2 】

50

【表 3】

	レジスト組成物	ポリマー1 (質量部)	ポリマー2 (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	フッ素原子含有ポリマー (質量部)
実施例 1-29	R-29	P-21 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-30	R-30	P-22 (80)	-	PAG-2(5) PAG-4(2)	Q-1 (6.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-31	R-31	P-23 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-32	R-32	P-24 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-33	R-33	P-25 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-34	R-34	P-26 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-35	R-35	P-27 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-36	R-36	P-28 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-37	R-37	P-29 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-38	R-38	P-30 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-39	R-39	P-31 (80)	-	PAG-1(5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-40	R-40	P-32 (80)	-	PAG-1(2)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-41	R-41	P-33 (80)	-	PAG-1(5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-42	R-42	P-34 (80)	-	PAG-1(5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-43	R-43	P-35 (80)	-	-	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-44	R-44	P-36 (80)	-	PAG-1(5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-45	R-45	P-11 (40)	P-15 (40)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-46	R-46	P-11 (40)	P-19 (40)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-47	R-47	P-11 (40)	P-34 (40)	PAG-2(5)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-48	R-48	P-11 (40)	AP-1 (40)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-49	R-49	P-11 (40)	AP-2 (40)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-50	R-50	P-11 (40)	AP-3 (40)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-51	R-51	P-11 (30)	AP-4 (50)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-52	R-52	P-11 (40)	AP-5 (40)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-53	R-53	P-11 (40)	AP-6 (40)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-54	R-54	P-11 (60)	AP-7 (20)	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
実施例 1-55	R-55	P-11 (40)	AP-8 (40)	PAG-2(5)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)

10

20

30

40

【 0 3 2 3 】

50

【表 4】

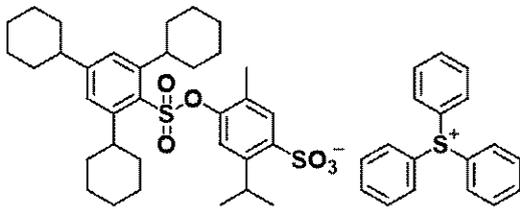
	レジスト組成物	ポリマー1 (質量部)	ポリマー2 (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	フッ素原子含有ポリマー (質量部)
比較例 1-1	CR-1	cP-1 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-2	CR-2	cP-2 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-3	CR-3	cP-3 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-4	CR-4	cP-4 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-5	CR-5	cP-5 (80)	-	PAG-2(8) PAG-4(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)

10

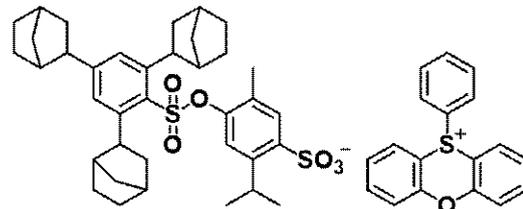
【0324】

なお、表3～6中、光酸発生剤PAG-1～PAG-5、クエンチャーQ-1～Q-4及びフッ素原子含有ポリマーD-1～D-5の構造は、以下のとおりである。

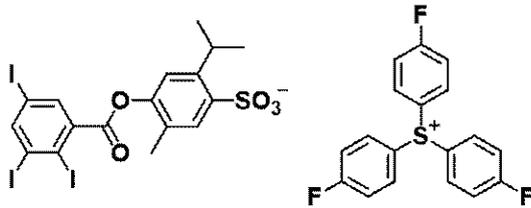
【化163】



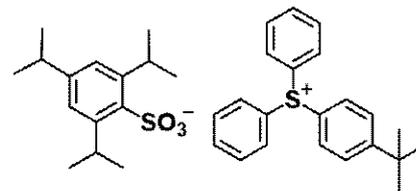
PAG-1



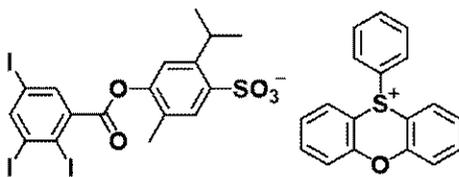
PAG-2



PAG-3



PAG-4



PAG-5

20

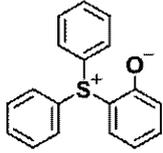
30

40

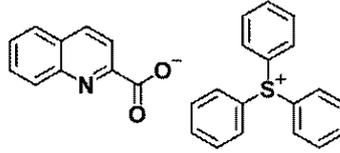
【0325】

50

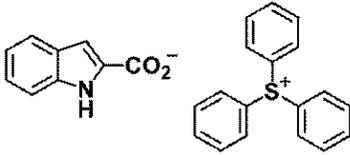
【化164】



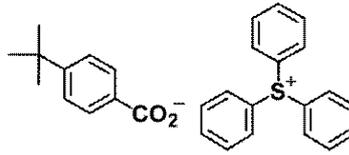
Q-1



Q-2



Q-3

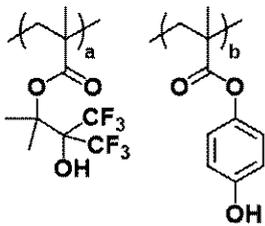
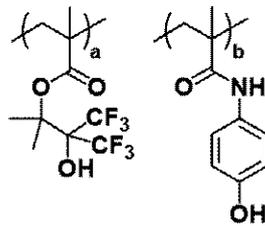
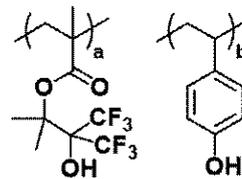


Q-4

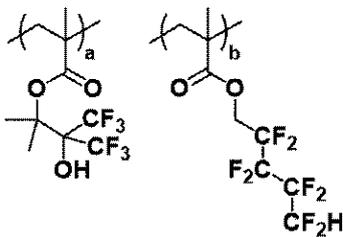
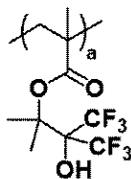
10

【0326】

【化165】

D-1
(a=0.80, b=0.20, Mw=6000)D-2
(a=0.80, b=0.20, Mw=6400)D-3
(a=0.80, b=0.20, Mw=6500)

20

D-4
(a=0.80, b=0.20, Mw=8200)D-5
(a=1.0, Mw=8600)

30

【0327】

[3] EBリソグラフィ評価

[実施例2-1~2-55、比較例2-1~2-5]

各化学増幅ポジ型レジスト組成物(R-1~R-55、CR-1~CR-5)を、AC T-M(東京エレクトロン(株)製)を用いて152mm角の最表面がクロムであるフォトマスクブランク上にスピンコーティングし、ホットプレート上で、110で600秒間プリバークして膜厚80nmのレジスト膜を作製した。得られたレジスト膜の膜厚測定は、光学式測定器ナノスペック(ナノメトリックス社製)を用いて行った。測定は、外周から10mm内側までの外縁部分を除くブランク基板の面内81箇所で行い、膜厚平均値と膜厚範囲を算出した。

40

【0328】

さらに、電子線露光装置((株)ニューフレアテクノロジー製EBM-5000plus、加速電圧50kV)を用いて前記レジスト膜を露光し、110で600秒間PEBを施し、2.38質量%TMAH水溶液で現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

50

【0329】

得られたレジストパターンを次のように評価した。作製したパターン付きマスクブランクを上空SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、200nmの1：1のラインアンドスペース（LS）を1：1で解像する露光量を最適露光量（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）とし、200nmのLSを1：1で解像する露光量における最小寸法を解像度（限界解像性）とし、200nmLSのLERをSEMで測定した。現像ローディング評価については、基板面内に、設計200nmの1：1LSを1：1の比率で解像する露光量（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）にて形成した200nmLSパターンと、そのパターン周辺に密度15%、25%、33%、45%、50%、55%、66%、75%、85%、95%のダミーパターンをそれぞれ配置した200nmLSパターンのスペース部寸法をSEMで測定し、疎密パターン寸法差を比較した。パターン形状については、矩形か否かを目視にて判定した。

10

【0330】

露光部溶解速度は、8インチのシリコンウエハーにレジスト溶液をスピンコーティングし、110で60秒間ベークして膜厚90nmのレジスト膜を形成した後、200nmの1：1のラインアンドスペース（LS）を1：1で解像する露光量（ mJ/cm^2 ）でKrFエキシマレーザー光にて露光を行い、110で60秒間ベークした後、レジスト現像アナライザ（リソテックジャパン（株）製RDA-800）を使用して2.38質量%TM AH水溶液で23にて現像を行って算出した。結果を表7～9に示す。

【0331】

20

30

40

50

【表 5】

	レジスト組成物	最適露光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	限界解像性 (nm)	LER (nm)	現像ローディング* 変動 (Δnm)	パターン 形状	露光部 溶解速度 (nm/s)
実施例2-1	R-1	215	35	4.8	1.7	矩形	115
実施例2-2	R-2	220	35	4.7	1.7	矩形	120
実施例2-3	R-3	220	35	4.4	1.5	矩形	120
実施例2-4	R-4	220	35	4.5	1.6	矩形	120
実施例2-5	R-5	220	35	4.6	1.5	矩形	120
実施例2-6	R-6	220	35	4.6	1.5	矩形	120
実施例2-7	R-7	220	35	4.5	1.6	矩形	120
実施例2-8	R-8	220	35	4.6	1.6	矩形	120
実施例2-9	R-9	220	35	4.6	1.7	矩形	120
実施例2-10	R-10	220	35	4.6	1.5	矩形	120
実施例2-11	R-11	220	35	4.7	1.5	矩形	120
実施例2-12	R-12	220	35	4.5	1.6	矩形	120
実施例2-13	R-13	220	35	4.6	1.5	矩形	120
実施例2-14	R-14	190	35	4.5	1.6	矩形	120
実施例2-15	R-15	220	30	4.5	1.5	矩形	120
実施例2-16	R-16	220	30	4.4	1.4	矩形	120
実施例2-17	R-17	220	35	4.6	1.7	矩形	120
実施例2-18	R-18	220	30	4.6	1.6	矩形	120
実施例2-19	R-19	220	30	4.5	1.5	矩形	120
実施例2-20	R-20	220	30	4.6	1.6	矩形	120
実施例2-21	R-21	220	30	4.5	1.6	矩形	120
実施例2-22	R-22	220	30	4.7	1.7	矩形	120
実施例2-23	R-23	220	30	4.6	1.6	矩形	120
実施例2-24	R-24	220	30	4.6	1.5	矩形	120
実施例2-25	R-25	220	30	4.7	1.6	矩形	120
実施例2-26	R-26	220	30	4.6	1.5	矩形	120
実施例2-27	R-27	220	30	4.6	1.7	矩形	120
実施例2-28	R-28	220	30	4.5	1.5	矩形	120
実施例2-29	R-29	220	30	4.6	1.6	矩形	120
実施例2-30	R-30	220	30	4.7	1.7	矩形	120

10

20

30

40

【 0 3 3 2 】

50

【表 6】

	レジスト組成物	最適露光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	限界解像性 (nm)	LER (nm)	現像ローディング* 変動 (Δnm)	パターン 形状	露光部 溶解速度 (nm/s)
実施例2-31	R-31	220	30	4.7	1.6	矩形	90
実施例2-32	R-32	220	30	4.6	1.6	矩形	90
実施例2-33	R-33	220	30	4.6	1.7	矩形	90
実施例2-34	R-34	220	30	4.7	1.6	矩形	90
実施例2-35	R-35	220	30	4.6	1.6	矩形	90
実施例2-36	R-36	220	30	4.5	1.5	矩形	90
実施例2-37	R-37	220	30	4.5	1.5	矩形	90
実施例2-38	R-38	220	30	4.7	1.7	矩形	90
実施例2-39	R-39	220	30	4.6	1.6	矩形	90
実施例2-40	R-40	220	30	4.6	1.6	矩形	90
実施例2-41	R-41	220	30	4.5	1.6	矩形	90
実施例2-42	R-42	220	30	4.6	1.7	矩形	90
実施例2-43	R-43	220	30	4.7	1.7	矩形	90
実施例2-44	R-44	220	30	4.6	1.7	矩形	90
実施例2-45	R-45	220	30	4.7	1.8	矩形	90
実施例2-46	R-46	220	30	4.7	1.7	矩形	90
実施例2-47	R-47	220	30	4.7	1.6	矩形	90
実施例2-48	R-48	220	30	4.6	1.6	矩形	80
実施例2-49	R-49	220	30	4.6	1.5	矩形	100
実施例2-50	R-50	220	30	4.7	1.6	矩形	80
実施例2-51	R-51	220	30	4.6	1.5	矩形	400
実施例2-52	R-52	220	30	4.5	1.5	矩形	400
実施例2-53	R-53	220	30	4.6	1.6	矩形	300
実施例2-54	R-54	220	30	4.8	1.6	矩形	80
実施例2-55	R-55	220	30	4.7	1.6	矩形	80

10

20

30

【0333】

【表 7】

	レジスト組成物	最適露光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	限界解像性 (nm)	LER (nm)	現像ローディング* 変動 (Δnm)	パターン 形状	露光部 溶解速度 (nm/s)
比較例2-1	CR-1	220	50	5.6	1.9	頭丸	40
比較例2-2	CR-2	210	50	5.3	3.1	頭丸	600
比較例2-3	CR-3	240	45	5.4	3.3	逆テーパ-	70
比較例2-4	CR-4	220	45	5.4	3.2	逆テーパ-	800
比較例2-5	CR-5	220	45	5.5	3.6	逆テーパ-	40

40

【0334】

[4] 現像残渣欠陥評価

レジスト組成物 (R-19、R-49、CR-5) を上記同様に最表面がクロムであるフォトマスクブランク上に塗布した基板を、電子線露光装置 ((株)ニューフレアテクノロジー

50

製EBM-5000plus、加速電圧50kV)を用いて各レジスト組成物の最適露光量にて全面描画し、110で600秒間PEBを施し、2.38質量%TMAH水溶液で現像を行い、マスク欠陥検査装置(レーザーテック社製M9650)で現像残渣の評価を行った。現像後の総欠陥個数を表8に示す。

【0335】

【表8】

	現像後の総欠陥個数
R-19	430
R-49	660
CR-5	1220

10

【0336】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物(R-1~R-55)は、いずれも良好な解像性、LER及びパターン矩形性を示し、現像ローディングが抑制された値を示した。一方、比較例のレジスト組成物(CR-1~CR-5)は、CR-1はポリマーの溶解速度が高く、頭丸形状になり解像性が劣化した。CR-2~CR-5はベースポリマーの設計が不十分であり、解像性、LER及びパターン矩形性については性能が不十分であった。また、現像残渣欠陥評価においても、CR-5では性能が不十分であった。これは、本発明のベースポリマーの設計として、特別な構造を有する酸脱離基による溶解コントラスト及び露光部溶解速度の最適化に成功し、解像性、LER、パターン矩形性、現像ローディング抑制が達成できたものと考えられる。

20

【0337】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法は、半導体素子製造、特に透過型や反射型フォトマスクブランクの加工におけるフォトリソグラフィに有用である。

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年1月23日(2024.1.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0307

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0307】

[合成例1-2~1-36、比較合成例1-1]ポリマーP-2~P-36、比較ポリマーcP-1の合成

各単量体の種類、配合比を変えた以外は、合成例1-1と同様の方法で、下記表1に示すポリマーP-2~P-36及び比較ポリマーcP-1を合成した。なお、下記表1において、導入比はモル比を示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0320

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0320】

[2]化学増幅ポジ型レジスト組成物の調製

[実施例1-1~1-55、比較例1-1~1-5]

下記表2~4に示す組成で各成分を有機溶剤に溶解し、得られた溶液を5nmサイズのナイロンフィルター及び1nmサイズのUPFフィルターで濾過することで、化学増幅ポジ型レジスト組成物を調製した。なお、前記有機溶剤は、PGMEA940質量部、EL1870質量部及びPGME1870質量部の混合溶剤である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0324

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0324】

なお、表2~4中、光酸発生剤PAG-1~PAG-5、クエンチャーQ-1~Q-4及びフッ素原子含有ポリマーD-1~D-5の構造は、以下のとおりである。

10

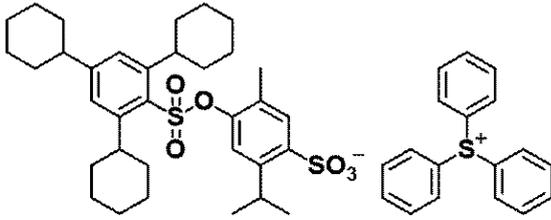
20

30

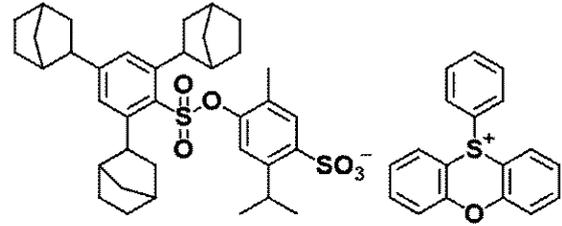
40

50

【化 1 6 3】

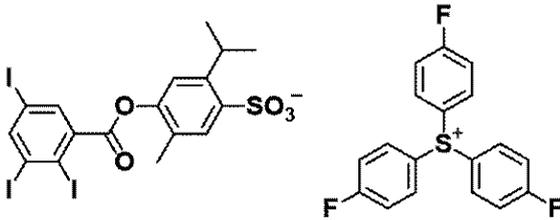


PAG-1

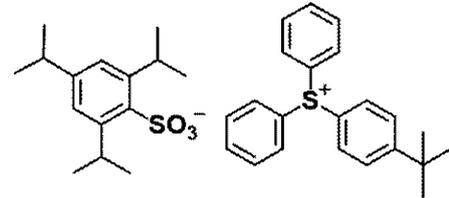


PAG-2

10

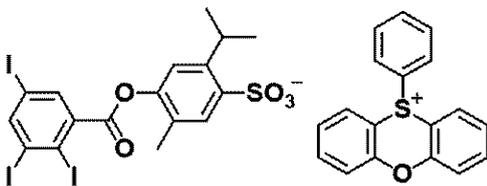


PAG-3



PAG-4

20



PAG-5

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0330

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0330】

露光部溶解速度は、8インチのシリコンウエハーにレジスト溶液をスピコートし、110 で60秒間バークして膜厚90nmのレジスト膜を形成した後、200nmの1:1のラインアンドスペース(LS)を1:1で解像する露光量(mJ/cm²)でKrFエキシマレーザー光にて露光を行い、110 で60秒間バークした後、レジスト現像アナライザ(リソテックジャパン(株)製RDA-800)を使用して2.38質量%TM AH水溶液で23にて現像を行って算出した。結果を表5~7に示す。

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
C 0 8 F 232/00

テーマコード (参考)

信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 船津 顕之

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 福島 将大

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 松澤 雄太

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

F ターム (参考)

2H197 AA12 CA03 CA06 CA09 CA10 CE10 HA03 HA10 JA22
2H225 AC00 AF11P AF23P AF24P AF25P AF28P AF29P AF41P AF48P AF52P
AF53P AF54P AF56P AF64P AF68P AF71P AF94P AF99P AH03 AH11 AH14
AH16 AH17 AH19 AH38 AH39 AH49 AH50 AJ02 AJ03 AJ04 AJ07
AJ12 AJ13 AJ42 AJ43 AJ44 AJ47 AJ48 AJ51 AJ53 AJ60 AN38P
AN39P AN57P BA01P BA26P CA12 CB18 CC03 CC15
4J100 AB02R AB07P AB07Q AB07R AL08R AL08S AR09R AR10R BA02Q BA02R
BA03P BA04Q BA05Q BA15R BB07R BB07S BB18Q BC03Q BC03R BC04Q BC07R
BC09R BC43R BC43S CA04 CA05 CA06 JA38