

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7009980号
(P7009980)

(45)発行日 令和4年1月26日(2022.1.26)

(24)登録日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/038	6 0 1
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 A
C 0 8 F	12/00 (2006.01)	C 0 8 F	12/00	
C 0 8 F	20/30 (2006.01)	C 0 8 F	20/30	
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 2 1

請求項の数 13 (全72頁)

(21)出願番号	特願2017-247739(P2017-247739)	(73)特許権者	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	平成29年12月25日(2017.12.25)	(74)代理人	110002240 特許業務法人英明国際特許事務所
(65)公開番号	特開2018-109765(P2018-109765 A)	(72)発明者	小竹 正晃 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
(43)公開日	平成30年7月12日(2018.7.12)	(72)発明者	渡邊 聡 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
審査請求日	令和2年1月23日(2020.1.23)	(72)発明者	増永 恵一 新潟県上越市頸城区西福島2 8 番地 1 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2016-255025(P2016-255025)		
(32)優先日	平成28年12月28日(2016.12.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

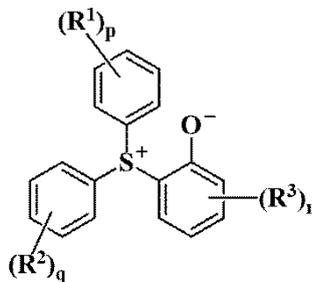
(54)【発明の名称】 化学増幅ネガ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記式(A)で表されるスルホニウム化合物、及び(B)下記式(B1)で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むベースポリマーを含むネガ型レジスト組成物。

【化1】

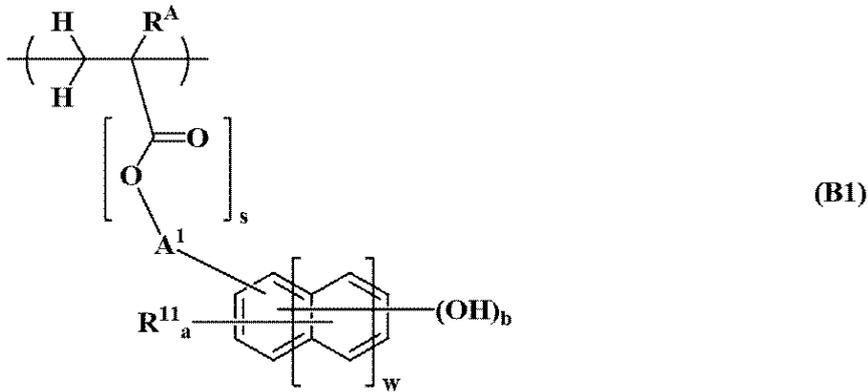


(A)

(式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20の1価炭化水素基である。p及びqは、それぞれ独立に、0~5の整数である。rは、0~4の整数である。pが2~5の場合において、隣接する2つのR¹は、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。qが2~5の場合において、隣接する2つのR²は、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が2~4の場合において、隣接する2つのR³は、

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。)

【化 2】



10

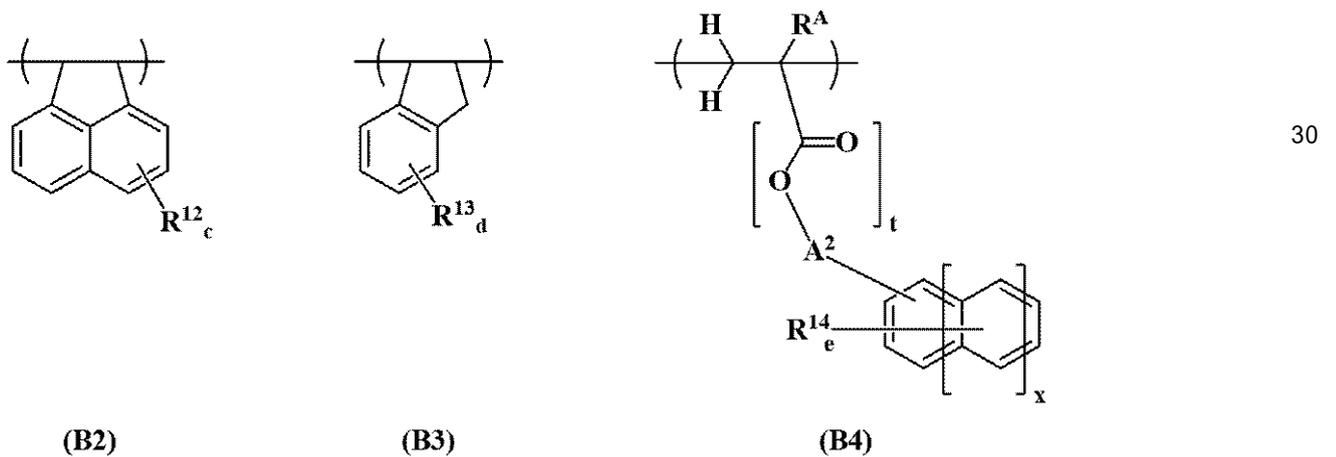
(式中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{11} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。 A^1 は、単結合、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 s は、0 又は 1 である。 w は、0 ~ 2 の整数である。 a は、 $0 \leq a \leq 5 + 2w - b$ を満たす整数である。 b は、1 ~ 3 の整数である。)

20

【請求項 2】

前記ポリマーが、更に、下記式 (B 2) で表される繰り返し単位、下記式 (B 3) で表される繰り返し単位及び下記式 (B 4) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 つを含む請求項 1 記載のネガ型レジスト組成物。

【化 3】



30

(式中、 R^A は、前記と同じ。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルオキシ基である。 R^{14} は、アセチル基、アセトキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 20 のアシルオキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキルチオアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、又はスルホニル基である。 A^2 は、単結合、又は直鎖状、分

40

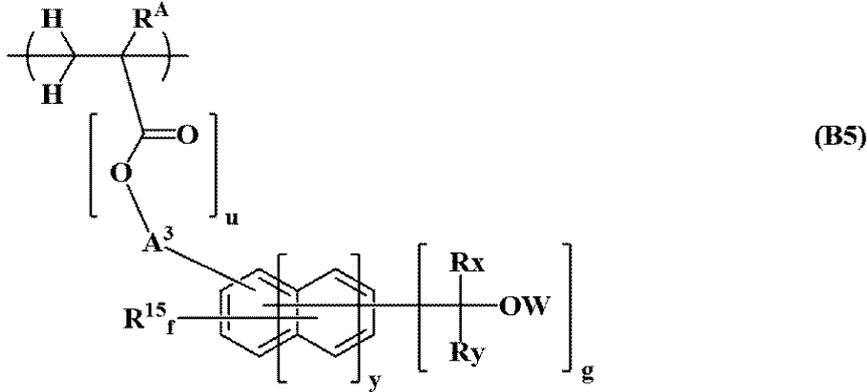
50

岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。c 及び d は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数である。e は、0 ~ 5 の整数である。x は、0 ~ 2 の整数である。t は、0 又は 1 である。)

【請求項 3】

前記ポリマーが、更に、下記式 (B5) で表される繰り返し単位を含む請求項 1 又は 2 記載のネガ型レジスト組成物。

【化 4】



10

(式中、RAは、前記と同じ。A³は、単結合、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。R¹⁵は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。Wは、水素原子、若しくは炭素 - 炭素結合間にエーテル基、カルボニル基若しくはカルボニルオキシ基が介在していてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 の脂肪族 1 価炭化水素基、又は置換基を有してもよい 1 価芳香環基である。Rx 及び Ry は、それぞれ独立に、水素原子、又はヒドロキシ基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基又は置換基を有してもよい 1 価芳香環基である。ただし、Rx 及び Ry は、同時に水素原子になることはない。また、Rx 及び Ry は、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。y は、0 ~ 2 の整数である。u は、0 又は 1 である。f は、0 ≤ f ≤ 5 + 2y - g を満たす整数である。g は、1 ~ 3 の整数である。)

20

30

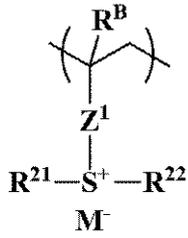
【請求項 4】

前記ポリマーが、更に、下記式 (a1) ~ (a6) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 つを含む請求項 3 記載のネガ型レジスト組成物。

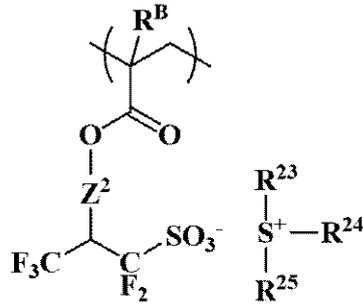
40

50

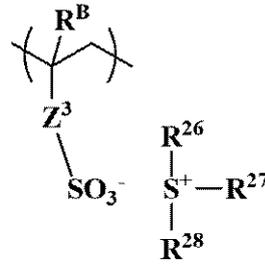
【化5】



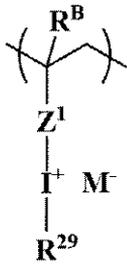
(a1)



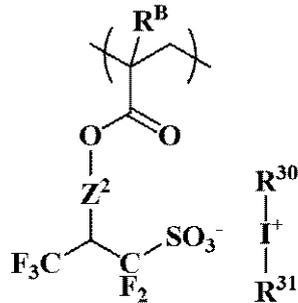
(a2)



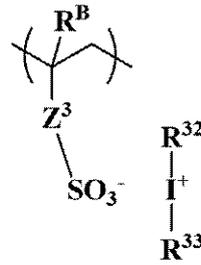
(a3)



(a4)



(a5)



(a6)

(式中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $*-O-Z^{12}$ 又は $*-C(=O)-Z^{11}-Z^{12}$ であり、 Z^{11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{12} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~6のアルキレン基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2~6のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 Z^2 は、単結合、又は $** - Z^{21} - C(=O) - O -$ であり、 Z^{21} は、ヘテロ原子含有基を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20の2価炭化水素基である。 Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $*-O-Z^3$ 又は $*-C(=O)-Z^{31}-Z^{32}$ であり、 Z^{31} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{32} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~6のアルキレン基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2~6のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手を表し、 $**$ は、式中の酸素原子との結合手を表す。 M^- は非求核性対向イオンである。 $R^{21} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子含有基を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20の1価炭化水素基である。また、 R^{21} と R^{22} とが、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} 、 R^{24} 及び R^{25} のうちのいずれか2つ、又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のうちのいずれか2つが、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。)

【請求項5】

前記ポリマーが、下記式(B1-1)で表される繰り返し単位、下記式(B5-1)で表される繰り返し単位、及び下記式(a2)又は(a5)で表される繰り返し単位を含む請求項4記載のネガ型レジスト組成物。

10

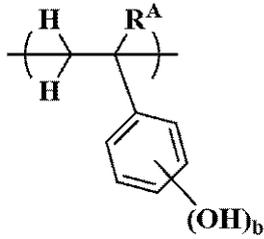
20

30

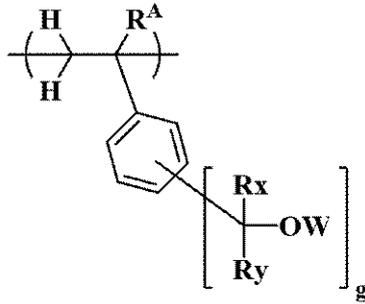
40

50

【化6】

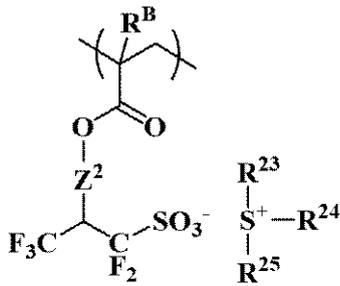


(B1-1)

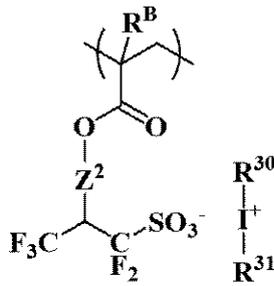


(B5-1)

10



(a2)



(a5)

20

(式中、 R^A 、 R^B 、 Z^2 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R_x 、 R_y 、 W 、 b 及び g は、前記と同じ。)

【請求項6】

更に、(B)ベースポリマーが、更に、式(B1)で表される繰り返し単位及び式(B5)で表される繰り返し単位を含み、かつ式(a1)～(a6)で表される繰り返し単位を含まないポリマーを含む請求項4又は5記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項7】

更に、(C)架橋剤を含む請求項1又は2記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項8】

架橋剤を含まない請求項3～6のいずれか1項記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項9】

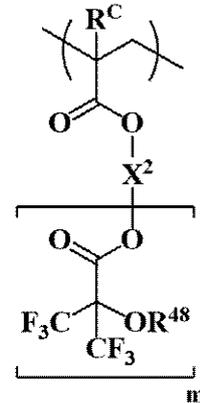
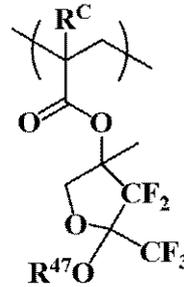
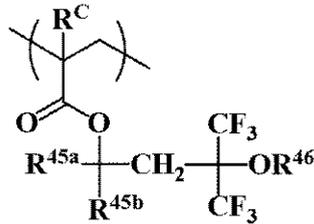
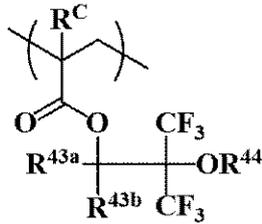
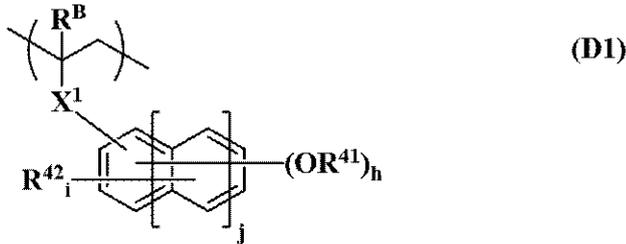
更に、(D)下記式(D1)で表される繰り返し単位、並びに式(D2)、(D3)、(D4)及び(D5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含むフッ素含有ポリマーを含む請求項1～8のいずれか1項記載のネガ型レジスト組成物。

30

40

50

【化 7】



(D2)

(D3)

(D4)

(D5)

(式中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^C 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^{41} は、水素原子、又は炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子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 1 価炭化水素基である。 R^{42} は、炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子が介在していてもよい直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 5 の 1 価炭化水素基である。 R^{43a} 、 R^{43b} 、 R^{45a} 及び R^{45b} は、それぞれ独立に、水素原子、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。 R^{44} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分岐状若しくは環状の、炭素数 1 ~ 15 の 1 価炭化水素基若しくはフッ素化 1 価炭化水素基、又は酸不安定基であり、 R^{44} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} が、1 価炭化水素基又はフッ素化 1 価炭化水素基の場合、炭素 - 炭素結合間に、エーテル基又はカルボニル基が介在していてもよい。 h は、1 ~ 3 の整数である。 i は、 $0 \leq i \leq 5 + 2j - h$ を満たす整数である。 j は、0 又は 1 である。 m は、1 ~ 3 の整数である。 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を表す。 X^2 は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 の、 $(m + 1)$ 価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基である。)

【請求項 10】

更に、(E) 酸発生剤を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 11】

被加工基板上に、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載のネガ型レジスト組成物を用いて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 12】

前記高エネルギー線が、KrFエキシマレーザー、極端紫外線又は電子線である請求項 11 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記被加工基板が、フォトマスクブランクである請求項 1 1 又は 1 2 記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学増幅ネガ型レジスト組成物及びそれを用いた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、より微細な回路パターンの形成が求められている。このうち、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下のパターンの加工では、もっぱら酸を触媒とした化学増幅レジストが使用されている。また、露光源として紫外線、遠紫外線、電子線（EB）等の高エネルギー線が用いられており、特に超微細加工技術として利用されているEB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。

10

【0003】

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チレンは、KrFエキシマレーザー用レジスト材料として有用であるが、波長 $200\ \text{nm}$ 付近の光に対して大きな吸収を示すため、ArFエキシマレーザー用レジスト材料としては使用されなかった。しかし、ArFエキシマレーザーによる加工限界よりも小さなパターンを形成するための有力な技術であるEB用レジスト材料や、極端紫外線（EUV）用レジスト材料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となっている。

20

【0004】

このようなフォトリソグラフィーに用いるレジスト組成物としては、露光部を溶解させてパターンを形成するポジ型及び露光部を残してパターンを形成するネガ型があり、それらは必要とするレジストパターンの形態に応じて使いやすい方が選択される。化学増幅ネガ型レジスト組成物は、通常、水性のアルカリ現像液に溶解する高分子化合物、露光光により分解されて酸を発生する酸発生剤、及び酸を触媒として高分子化合物間に架橋を形成して高分子化合物を前記現像液に不溶化させる架橋剤（場合によっては高分子化合物と架橋剤は一体化している）を含んでおり、更に、通常、露光で発生した酸の拡散を制御するための塩基性化合物が加えられる。

30

【0005】

前記水性のアルカリ現像液に溶解する高分子化合物を構成するアルカリ可溶性単位としては、フェノール類に由来する単位が挙げられる。従来、このようなタイプのネガ型レジスト組成物は、特にKrFエキシマレーザー光による露光用として多数が開発されてきた。しかし、これらは、露光光が $150\sim 220\ \text{nm}$ の波長である場合にフェノール類に由来する単位が光の透過性を持たないことから、ArFエキシマレーザー光用のものとしては使用されなかった。ところが、近年、より微細なパターンを得るための露光方法であるEBやEUVといった短波長の露光光用のネガ型レジスト組成物として再び注目されており、例えば、特許文献1、特許文献2及び特許文献3が報告されている。

40

【0006】

ところで、前記フォトリソグラフィーにおいて、レジスト感度やパターンプロファイルの制御のために、レジスト組成物に使用する材料の選択や組み合わせ、プロセス条件等の変更による種々の改善が検討されてきた。その改良の焦点の一つとして、化学増幅型レジスト組成物の解像性に重要な影響を与える酸の拡散の問題がある。

【0007】

酸拡散制御剤は酸拡散を抑制するものであり、レジスト組成物の性能、特に解像性を向上させるためには事実上必須成分である。酸拡散制御剤はこれまで様々な検討がなされており、一般的にアミン類や弱酸オニウム塩が用いられている。弱酸オニウム塩の例として、特許文献4にはトリフェニルスルホニウムアセテートの添加によりT-トップの形成、孤

50

立パターンと密集パターンの線幅の差、スタンディングウエーブのない良好なレジストパターンを形成することができると記載されている。特許文献5にはスルホン酸アンモニウム塩又はカルボン酸アンモニウム塩の添加により感度、解像性、露光マージンが改善したことが述べられている。また、特許文献6にはフッ素含有カルボン酸を発生する光酸発生剤を含む組み合わせのKrF、電子線用レジスト材料が解像性に優れ、露光マージン、焦点深度等のプロセス許容性が改善されたと述べられている。更に、特許文献7にも、フッ素含有カルボン酸を発生する光酸発生剤を含むF₂レーザー光用レジスト材料がラインエッジラフネス(LEER)に優れ、裾引の問題が改善されたと述べられている。これらは、KrF、EB、F₂リソグラフィーに用いられているものである。特許文献8には、カルボン酸オニウム塩を含有するArFエキシマレーザー露光用ポジ型感光性組成物が記載されている。これらは、露光によって他の光酸発生剤から生じた強酸(スルホン酸)が弱酸オニウム塩と交換し、弱酸及び強酸オニウム塩を形成することで酸性度の高い強酸(スルホン酸)から弱酸(カルボン酸)に置き換わることによって酸不安定基の酸分解反応を抑制し、酸拡散距離を小さくする(制御する)ものであり、見かけ上酸拡散制御剤として機能する。

10

【0008】

しかしながら、前述のようなカルボン酸オニウム塩やフルオロカルボン酸オニウム塩を含むレジスト組成物を用いてパターンニングを行った際、より微細化が進んだ近年では未だLEERが大きい問題があるため、よりLEERを低減できる酸拡散制御剤の開発が望まれていた。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2006-201532号公報

特開2006-215180号公報

特開2008-249762号公報

特許第3955384号公報

特開平11-327143号公報

特許第4231622号公報

特許第4116340号公報

特許第4226803号公報

特許第4575479号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、パターン形成時の解像性を向上し、かつ、ラインエッジラフネス(LEER)の低減されたパターンを得ることができる化学増幅ネガ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ことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

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、特定のベタイン型化合物をレジスト組成物に導入した場合、LEERの小さな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。

40

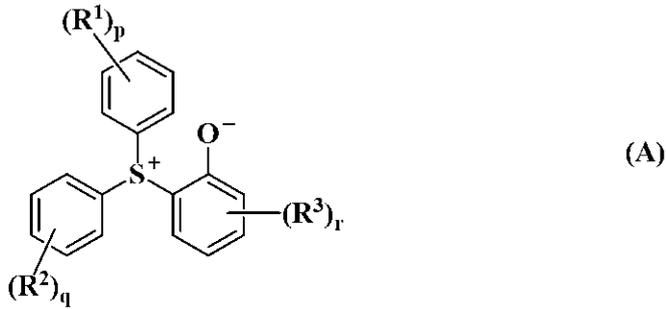
【0012】

すなわち、本発明は、下記化学増幅ネガ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。

1. (A)下記式(A)で表されるスルホニウム化合物、及び(B)下記式(B1)で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むベースポリマーを含むネガ型レジスト組成物。

50

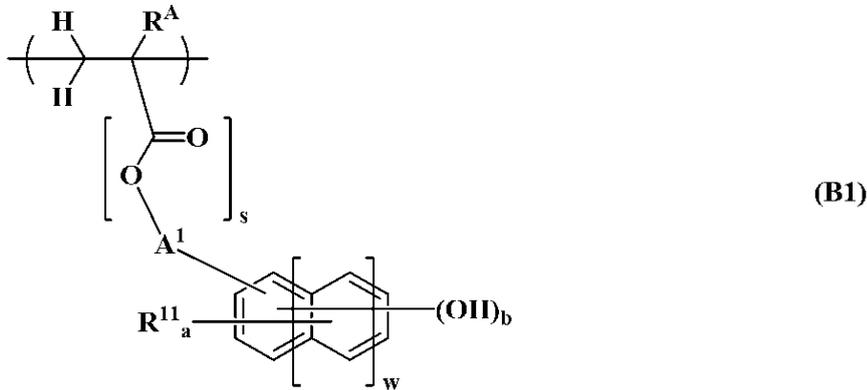
【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～20の1価炭化水素基である。 p 及び q は、それぞれ独立に、0～5の整数である。 r は、0～4の整数である。 p が2～5の場合において、隣接する2つの R^1 は、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。 q が2～5の場合において、隣接する2つの R^2 は、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 が2～4の場合において、隣接する2つの R^3 は、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。)

【化 2】



20

(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。 R^1 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルコキシ基である。 A^1 は、単結合、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～10のアルキレン基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 s は、0又は1である。 w は、0～2の整数である。 a は、0 $a \leq 5 + 2w - b$ を満たす整数である。 b は、1～3の整数である。)

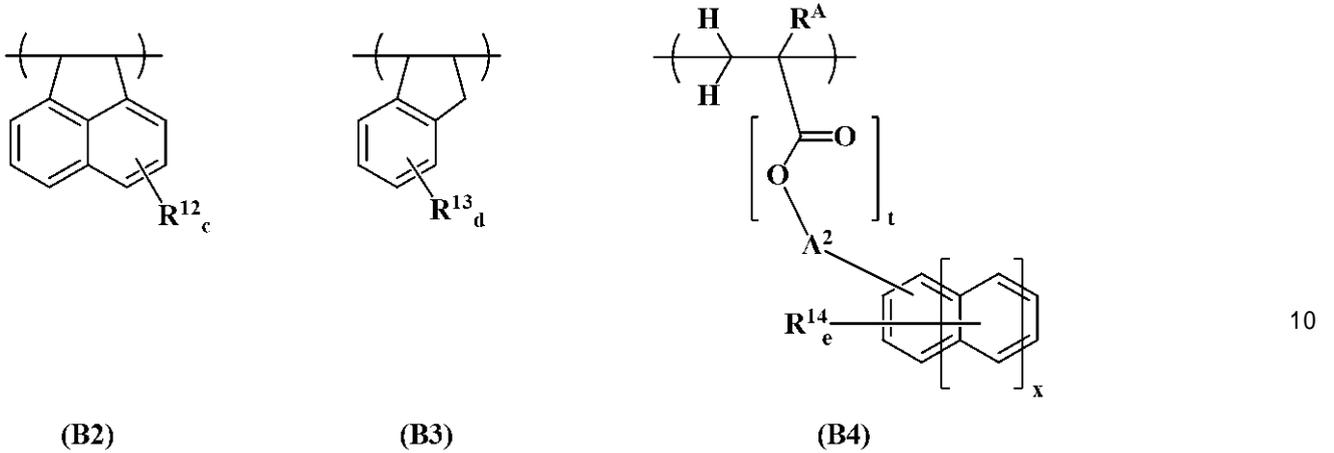
30

2. 前記ポリマーが、更に、下記式(B2)で表される繰り返し単位、下記式(B3)で表される繰り返し単位及び下記式(B4)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含む1のネガ型レジスト組成物。

40

50

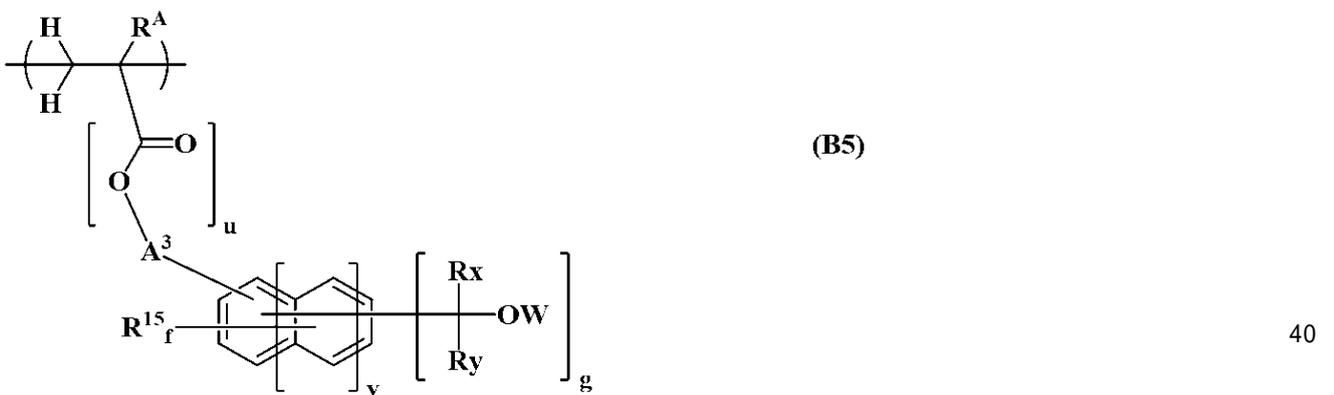
【化 3】



(式中、 R^A は、前記と同じ。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～8のアルキル基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～8のアルコキシ基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～8のアルキルカルボニルオキシ基である。 R^{14} は、アセチル基、アセトキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～20のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～20のアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～20のアシルオキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～20のアルコキシアルキル基、炭素数2～20のアルキルチオアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、又はスルホニル基である。 A^2 は、単結合、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～10のアルキレン基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 c 及び d は、それぞれ独立に、0～4の整数である。 e は、0～5の整数である。 x は、0～2の整数である。 t は、0又は1である。)

3. 前記ポリマーが、更に、下記式(B5)で表される繰り返し単位を含む1又は2のネガ型レジスト組成物。

【化 4】

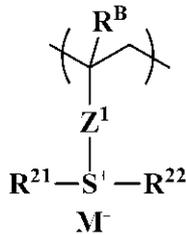


(式中、 R^A は、前記と同じ。 A^3 は、単結合、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～10のアルキレン基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 R^{15} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルコキシ基である。 W は、水素原子、若しくは炭素-炭素結合間にエーテル基、カルボニル基若しくはカルボニルオキシ基が介在していてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～10の脂肪族1価炭化水素基、

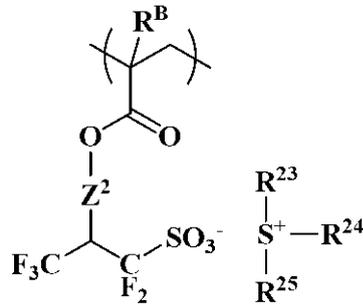
又は置換基を有してもよい1価芳香環基である。R_x及びR_yは、それぞれ独立に、水素原子、又はヒドロキシ基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基又は置換基を有してもよい1価芳香環基である。ただし、R_x及びR_yは、同時に水素原子になることはない。また、R_x及びR_yは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。yは、0～2の整数である。uは、0又は1である。fは、0 ≤ f ≤ 5 + 2y - gを満たす整数である。gは、1～3の整数である。)

4. 前記ポリマーが、更に、下記式(a1)～(a6)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含む3のネガ型レジスト組成物。

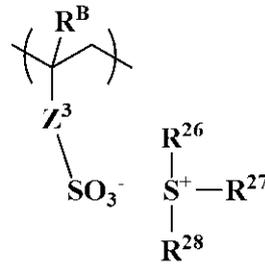
【化5】



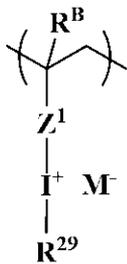
(a1)



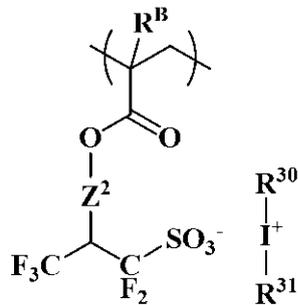
(a2)



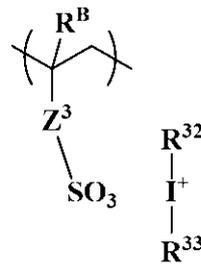
(a3)



(a4)



(a5)



(a6)

(式中、R^Bは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。Z¹は、単結合、フェニレン基、-O-Z¹²-又は-C(=O)-Z¹¹-Z¹²-であり、Z¹¹は、-O-又は-NH-であり、Z¹²は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルキレン基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～6のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。Z²は、単結合、又は-Z²¹-C(=O)-O-であり、Z²¹は、ヘテロ原子含有基を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～20の2価炭化水素基である。Z³は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-Z³²-又は-C(=O)-Z³¹-Z³²-であり、Z³¹は、-O-又は-NH-であり、Z³²は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルキレン基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～6のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。M⁻は非求核性対向イオンである。R²¹～R³³は、それぞれ独立に、ヘテロ原子含有基を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～20の1価炭化水素基である。また、R²¹とR²²とが、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、R²⁴及びR²⁵のうちのいずれか2つ、又はR²⁶、R²⁷及びR²⁸のうちのいずれか2つが、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。)

10

20

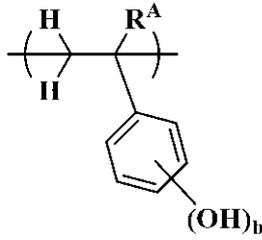
30

40

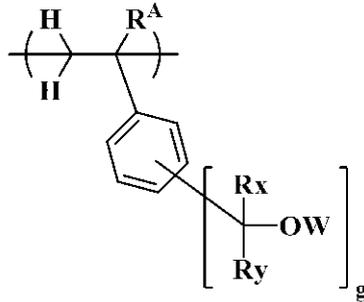
50

5. 前記ポリマーが、下記式 (B1-1) で表される繰り返し単位、下記式 (B5-1) で表される繰り返し単位及び下記式 (a2) 又は (a5) で表される繰り返し単位を含む 4 のネガ型レジスト組成物。

【化6】

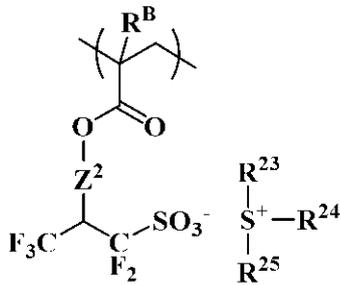


(B1-1)

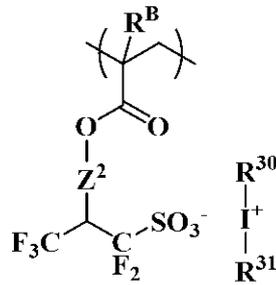


(B5-1)

10



(a2)



(a5)

20

(式中、R^A、R^B、Z²、R²³、R²⁴、R²⁵、R³⁰、R³¹、R_x、R_y、W、b及びgは、前記と同じ。)

6. 更に、(B)ベースポリマーが、更に、式(B1)で表される繰り返し単位及び式(B5)で表される繰り返し単位を含み、かつ式(a1)~(a6)で表される繰り返し単位を含まないポリマーを含む4又は5のネガ型レジスト組成物。

30

7. 更に、(C)架橋剤を含む1又は2のネガ型レジスト組成物。

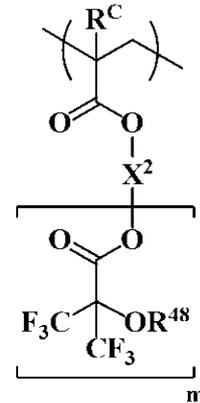
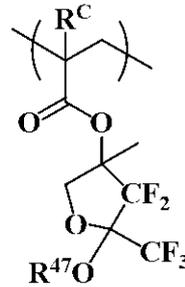
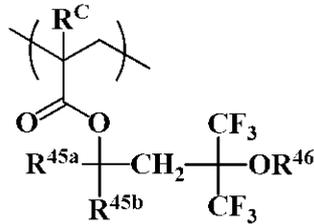
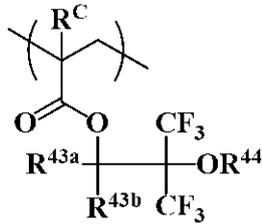
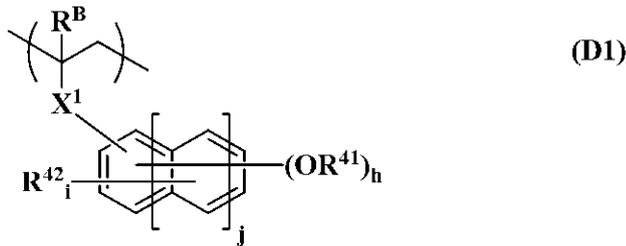
8. 架橋剤を含まない3~6のいずれかのネガ型レジスト組成物。

9. 更に、(D)下記式(D1)で表される繰り返し単位、並びに式(D2)、(D3)、(D4)及び(D5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含むフッ素含有ポリマーを含む1~8のいずれかのネガ型レジスト組成物。

40

50

【化 7】



(D2)

(D3)

(D4)

(D5)

(式中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^C 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^{41} は、水素原子、又は炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子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 1 価炭化水素基である。 R^{42} は、炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子が介在していてもよい直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 5 の 1 価炭化水素基である。 R^{43a} 、 R^{43b} 、 R^{45a} 及び R^{45b} は、それぞれ独立に、水素原子、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。 R^{44} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分岐状若しくは環状の、炭素数 1 ~ 15 の 1 価炭化水素基若しくはフッ素化 1 価炭化水素基、又は酸不安定基であり、 R^{44} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} が、1 価炭化水素基又はフッ素化 1 価炭化水素基の場合、炭素 - 炭素結合間に、エーテル基又はカルボニル基が介在していてもよい。 h は、1 ~ 3 の整数である。 i は、 $0 \leq i \leq 5 + 2j - h$ を満たす整数である。 j は、0 又は 1 である。 m は、1 ~ 3 の整数である。 X^1 は、単結合、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NH-$ である。 X^2 は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 の、 $(m+1)$ 価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基である。)

10 . 更に、(E) 酸発生剤を含む 1 ~ 9 のいずれかのネガ型レジスト組成物。

11 . 被加工基板上に、1 ~ 10 のいずれかのネガ型レジスト組成物を用いて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。

12 . 前記高エネルギー線が、KrFエキシマレーザー、EUV又はEBである 11 のレジストパターン形成方法。

13 . 前記被加工基板が、フォトマスクブランクである 11 又は 12 のレジストパターン形成方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明のネガ型レジスト組成物は、前記スルホニウム化合物の作用により、パターン形成

10

20

30

40

50

時の露光における酸拡散を効果的に制御することができ、レジスト膜として成膜してパターンを形成する際にパターン形成時において極めて高い解像性を有し、ドーズ変化、パターンレイアウト依存に対する線幅変動が小さく、LERの低減されたパターンを得ることができる。また、式(B1)で表される繰り返し単位の作用により、レジスト膜として成膜した際の被加工基板への密着性を向上させ、アルカリ現像液への溶解性を制御することができる。

【0014】

本発明のネガ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法は、高い解像性を有しつつLERの低減されたパターンを形成できるため、微細加工技術、特にKrF、EUV、EBリソグラフィ等に好適に用いることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1-1で得られた化合物Q-1の¹H-NMRスペクトルである。

【図2】実施例1-2で得られた化合物Q-2の¹H-NMRスペクトルである。

【図3】実施例1-2で得られた化合物Q-2の¹⁹F-NMRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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、その場合は一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。

20

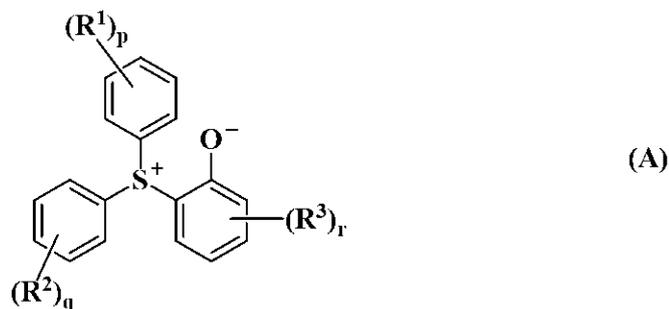
【0017】

[ネガ型レジスト組成物]

[(A)スルホニウム化合物]

本発明のネガ型レジスト組成物に含まれる(A)成分は、下記式(A)で表されるスルホニウム化合物である。

【化8】



30

【0018】

式(A)中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、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}]デカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、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含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子間に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、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

40

50

ステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、カーバメート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

【0019】

式(A)中、p及びqは、それぞれ独立に、0～5の整数である。rは、0～4の整数である。p、q及びrは、合成容易性や原料入手性の観点から、それぞれ0、1、又は2が好ましい。

【0020】

pが2～5の場合において、隣接する2つのR¹は、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。qが2～5の場合において、隣接する2つのR²は、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が2～4の場合において、隣接する2つのR³は、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。

10

【0021】

式(A)で表されるスルホニウム化合物としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

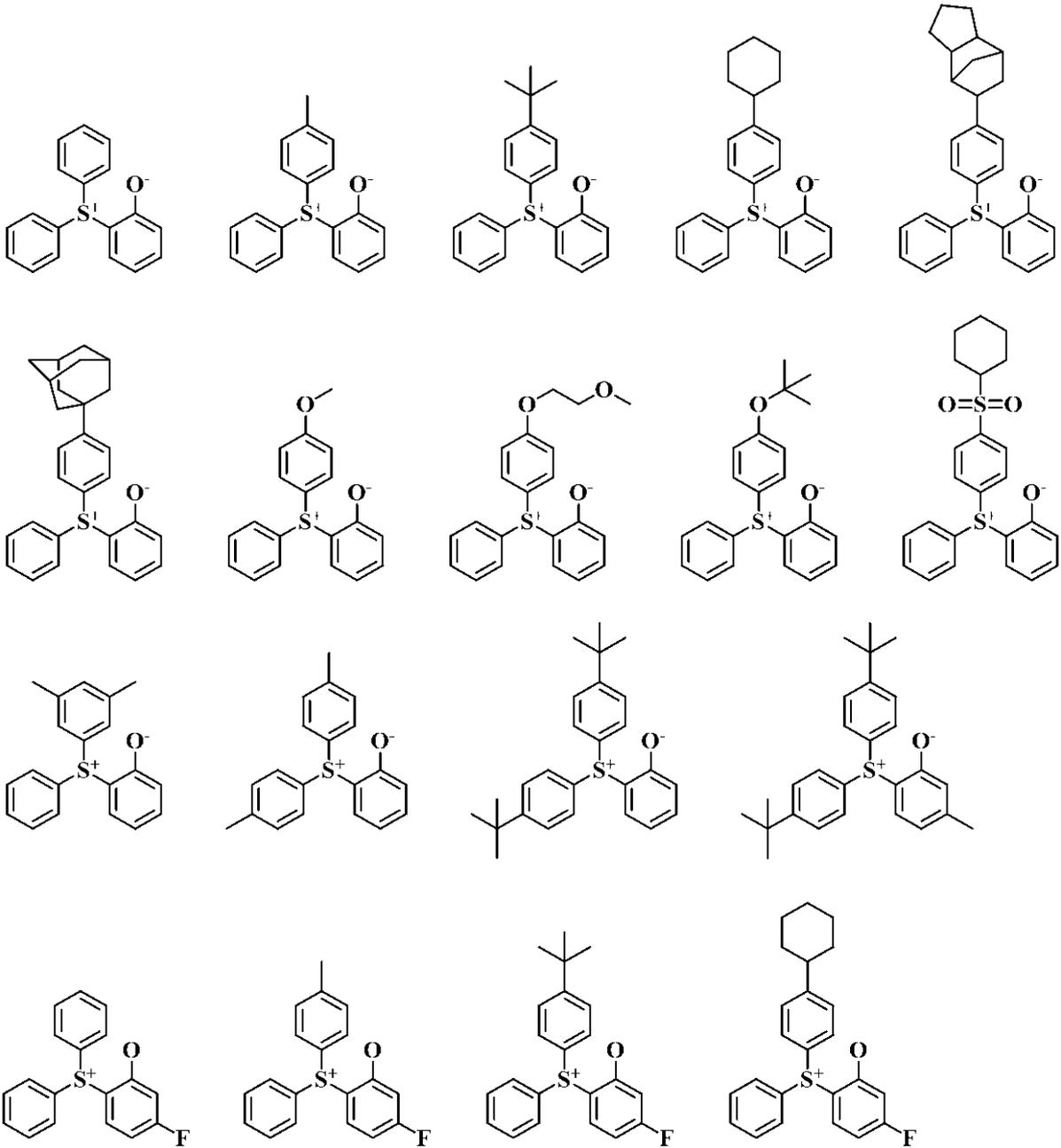
20

30

40

50

【化 9】



10

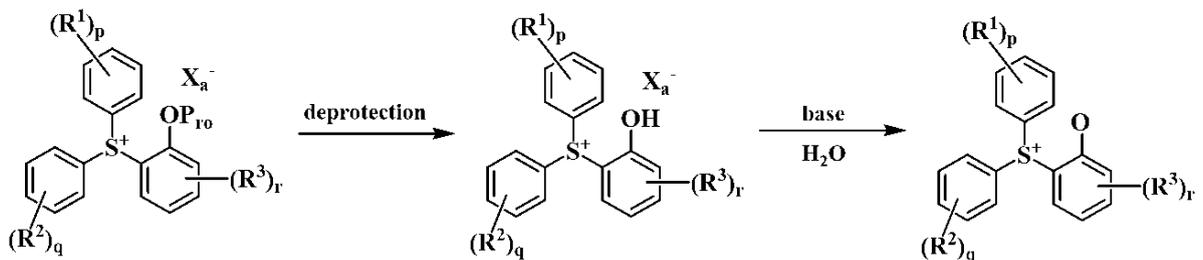
20

30

【 0 0 2 2】

本発明のスルホニウム化合物は、既知の有機化学的手法を組み合わせることで合成することができるが、一例として下記スキームに示すような製法が挙げられる。

【化 1 0】



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 p 、 q 及び r は、前記と同じ。 X_a^- は、アニオンである。 Pro は、保護基である。)

50

【 0 0 2 3 】

まず、スルホニウム塩として、スルホニウムカチオンにおける硫黄原子 位の炭素原子が保護されたヒドロキシ基に置換されたものを調製する。ヒドロキシ基の保護基としては、一般の有機合成に用いられているもので特に制限はないが、例えばtert-ブチル基やメトキシメチル基等を挙げることができる。上記調製されたスルホニウム塩について、ヒドロキシ基の脱保護反応を行い、続いて塩基によって処理後、有機溶剤 - 水系で分液抽出を行うことで、本発明のスルホニウム化合物が有機層に抽出される。なお塩基としては特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

本発明のスルホニウム化合物は、レジスト組成物に適用することで、酸拡散制御剤として極めて有効に機能する。なお、本発明において酸拡散制御剤とは、レジスト組成物中の光酸発生剤より発生した酸をトラップすることで未露光部への拡散を防ぎ、所望のパターンを形成するための材料のことである。

【 0 0 2 5 】

本発明のスルホニウム化合物の酸拡散制御機構は、以下のように考えられる。レジスト組成物中の光酸発生剤より発生した酸は、ベース樹脂の酸不安定基を脱保護するために強酸性である必要があり、例えばEBリソグラフィーではスルホ基の 位がフッ素化されたスルホン酸やフッ素化されていないスルホン酸が一般的には使用される。ここで、レジスト組成物中に光酸発生剤と前記スルホニウム化合物とを共存させると、光酸発生剤から生じた酸は、本発明の酸拡散制御剤によってトラップされ、本発明のスルホニウム化合物はベタインからスルホニウム塩となる。本発明のスルホニウム化合物自身が光分解する場合も考えられるが、その場合発生するのは弱酸のフェノール性化合物であり、ベース樹脂中の酸不安定基を脱保護するには至らず、従って酸拡散制御剤として強力に機能するものと推察される。

【 0 0 2 6 】

このオニウム塩型クエンチャーとも言える酸拡散制御剤は、一般的にアミン化合物を用いたクエンチャーよりもレジストパターンのLERが小さくなる傾向にある。これは、強酸と本発明のスルホニウム化合物との塩交換が、数限りなく繰り返されることに起因すると推定される。すなわち、露光の最後に強酸が発生する場所は、最初の強酸発生型オニウム塩が存在している場所とは異なっている。光による酸の発生と塩交換のサイクルが何度も繰り返されることによって酸の発生ポイントが平均化され、このスムージング効果によって現像後のレジストパターンのLERが小さくなるものと推定される。

【 0 0 2 7 】

同様の機構によるクエンチャー効果を有する材料として、例えば、特許文献8や特開2003-5376号公報には、カルボン酸オニウム塩、アルカンスルホン酸オニウム塩、アリールスルホン酸オニウム塩等を酸拡散制御剤として用いた報告がなされている。しかし、アルカンスルホン酸オニウム塩やアリールスルホン酸オニウム塩を用いた場合においては、発生酸の酸強度がある程度大きいので、高露光領域で一部はベース樹脂における酸不安定基の脱保護反応を引き起こしてしまい、結果として酸拡散が大きくなり、解像性やCDUといったレジスト性能が劣化する。また、カルボン酸オニウム塩の場合では、これより発生したカルボン酸は酸性度が弱く、ベース樹脂の酸不安定基と反応することはなく、酸拡散制御剤としてある程度の改善はなされているものの、より微細化が進んだ領域では、解像性、LER及びCDU等総合的なバランスは未だ満足されていない。

【 0 0 2 8 】

これに対して本発明のスルホニウム化合物は、前述した酸拡散制御剤では満たせなかったレジスト性能を大きく改善し得るものである。それについて明確な理由は定かではないが、以下のように推定される。

【 0 0 2 9 】

本発明のスルホニウム化合物は、同一分子内にスルホニウムカチオン部とフェノキシドア

10

20

30

40

50

ニオン部とを有するベタイン構造を有し、かつフェノキシド部位がS⁺のオルト位にあることを大きな特徴としている。アニオンであるフェノキシドがS⁺の近傍に存在することで、本発明のスルホニウム化合物は超原子価構造をとっており、S⁺とフェノキシド部位が通常のイオン結合よりも結合距離が短い三中心四電子結合、すなわち共有結合に近くなっていることが推測される。この構造特異性により、通常不安定なスルホニウムフェノキシドが安定に存在することができる。更に前述したように、イオン結合性が弱まることによって、有機溶剤溶解性が良好になり、結果としてレジスト組成物内の均一分散性が向上し、LERやCDUが小さくなる（優れる）と考えられる。

【0030】

これまでの塩型クエンチャーは、光酸発生剤からの発生酸をトラップする際に平衡反応となる故に酸拡散制御能に劣るということは既に述べたとおりであるが、本発明のスルホニウム化合物を用いると、非可逆反応となる。それは、酸をトラップすることによってベタイン構造からより安定な塩型構造になることが駆動力になっていると推察される。加えて、本発明のスルホニウム化合物は、カウンターアニオンが強塩基性のフェノキシドである。これらの事由から、本発明のスルホニウム化合物は酸拡散制御能に極めて優れているものと考えられる。したがって、コントラストも改善されることから解像性や倒れ耐性にも優れたレジスト組成物を提供することができる。

10

【0031】

通常、弱酸のスルホニウム塩は、そもそもイオン性化合物であるために有機溶剤溶解性が低く、ベタイン型構造となればより一層溶けにくい。低溶解性スルホニウム塩は、レジスト組成物中の均一分散性が劣ることによるLERの劣化やディフェクト発現を引き起こすおそれがある。これに対し、本発明のスルホニウム化合物は、溶剤溶解性に優れている。理由については明確ではないが、例えば、前記スルホニウム化合物におけるフェノキシド部位がS⁺のオルト位にある構造特異性が関与しているものと考えられる。この位置関係により、本発明のスルホニウム化合物は超原子価構造をとっており、S⁺とフェノキシド部位が通常のイオン結合よりも結合距離が短い三中心四電子結合、すなわち共有結合に近くなっていることで有機溶剤溶解性が増してきているものと推定される。この結果、本発明のスルホニウム化合物はレジスト組成物中均一に分散し、LERやCDUが優れる一因となっているものと考えられる。

20

【0032】

本発明のレジスト組成物中、(A)スルホニウム化合物の配合量は、後述する(B)ベースポリマー100質量部に対し、0.1~50質量部が好ましく、1~30質量部がより好ましい。(A)成分の配合量が前記範囲であれば、酸拡散制御剤として十分に機能し、感度低下や溶解性不足で異物が発生したりする等の性能劣化を起こすおそれがない。(A)スルホニウム化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

30

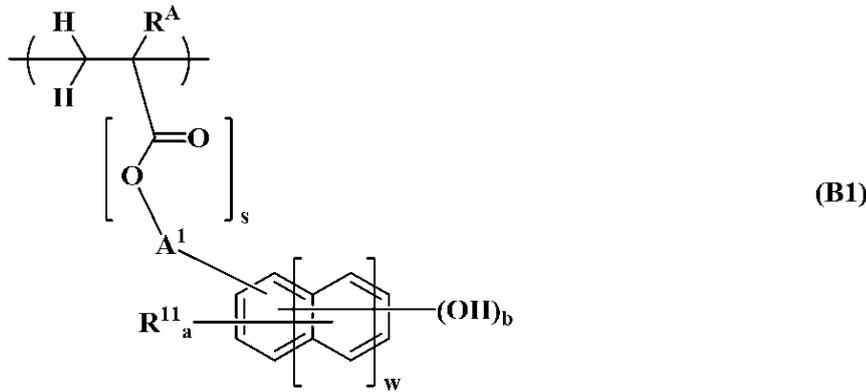
【0033】

[(B)ベースポリマー]

本発明のネガ型レジスト組成物に含まれる(B)ベースポリマーは、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。)を含むポリマー(以下、ポリマーBともいう。)を含むものである。繰り返し単位B1は、エッチング耐性を与えるとともに基板に対する密着性とアルカリ現像液に対する溶解性とを与える繰り返し単位である。

40

【化 1 1】



10

【0034】

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。 R^{11} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルコキシ基である。 A^1 は、単結合、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～10のアルキレン基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 s は、0又は1である。 w は、0～2の整数である。 a は、 $0 \leq a \leq 5 + 2w - b$ を満たす整数である。 b は、1～3の整数である。

20

【0035】

A^1 で表されるアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、及び分岐又は環構造を持つ炭素骨格の構造異性体等が挙げられる。前記アルキレン基がエーテル結合を含む場合には、式(B1)中の s が1である場合にはエステル酸素に対して 位の炭素と 位の炭素の間を除くいずれの箇所に入ってもよい。また、 s が0である場合には主鎖と結合する原子がエーテル性酸素となり、該エーテル性酸素に対して 位の炭素と 位の炭素の間を除くいずれの箇所に第2のエーテル結合が入ってもよい。なお、前記アルキレン基の炭素数が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。

30

【0036】

R^{11} で表されるアシルオキシ基、アルキル基及びアルコキシ基の炭化水素部分の好ましい例としては、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、及び分岐又は環構造を持つ炭素骨格の構造異性体等が挙げられる。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。

【0037】

式(B1)中、 w は0～2の整数であり、0の場合はベンゼン骨格、1の場合はナフタレン骨格、2の場合はアントラセン骨格をそれぞれ表す。 a は $0 \leq a \leq 5 + 2w - b$ を満たす整数であるが、 w が0の場合、好ましくは、 a は0～3の整数であり、 b は1～3の整数であり、 w が1又は2の場合、好ましくは、 a は0～4の整数であり、 b は1～3の整数である。

40

【0038】

繰り返し単位B1の含有量は、高解像性を得る目的で高エネルギー線照射によってネガ化される部分と照射されない部分(ネガ化されない部分)に高コントラストを引き出すためには、前記ポリマーを構成する全繰り返し単位中、その下限は40モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、その上限は、100モル%であり、85モル%が好ましい。

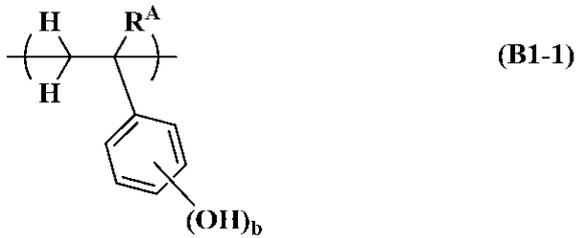
【0039】

s が0かつ A^1 が単結合である場合、つまり芳香環が高分子化合物の主鎖に直接結合した、すなわちリンカーのない場合、繰り返し単位B1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

50

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 (B 1 - 1) で表される繰り返し単位等である。

【化 1 2】

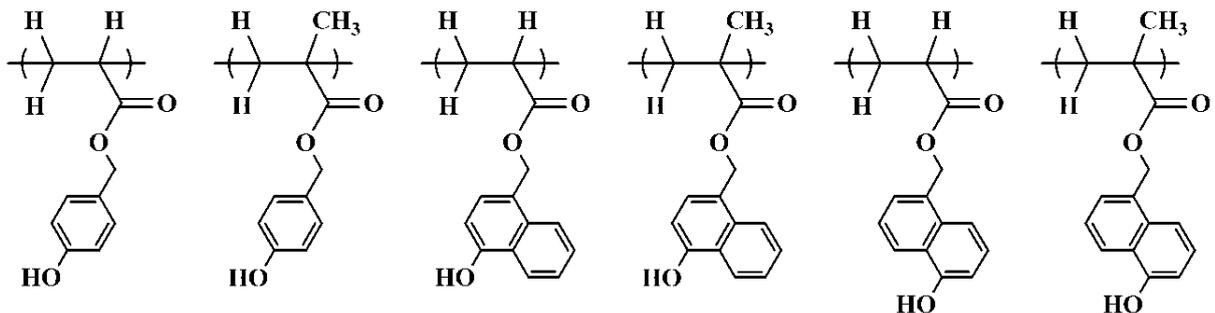
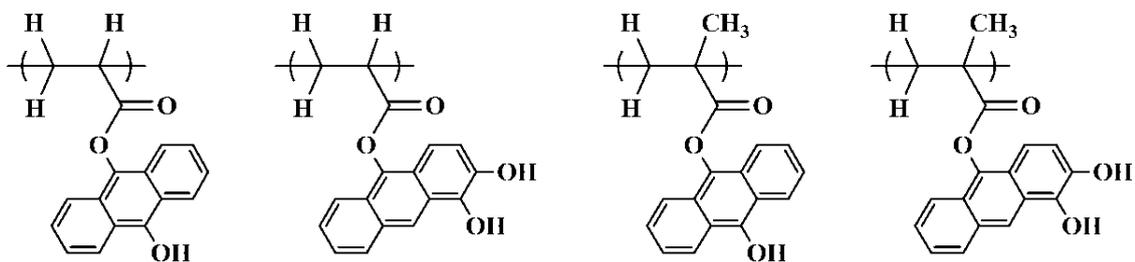
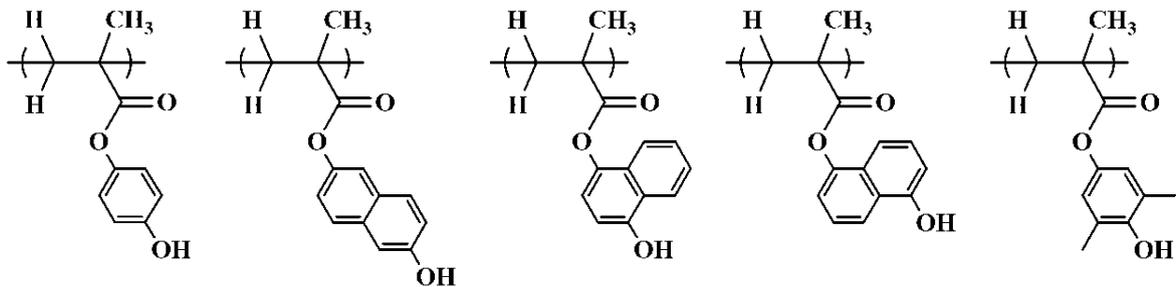
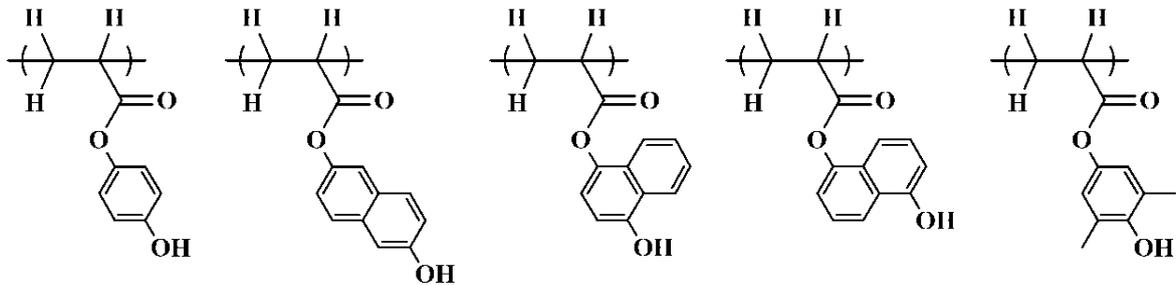


(式中、R^A及びbは、前記と同じ。)

【0040】

また、sが1である場合、つまりリンカーとしてエステル骨格を有する場合、繰り返し単位B1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。

【化 1 3】



【0041】

10

20

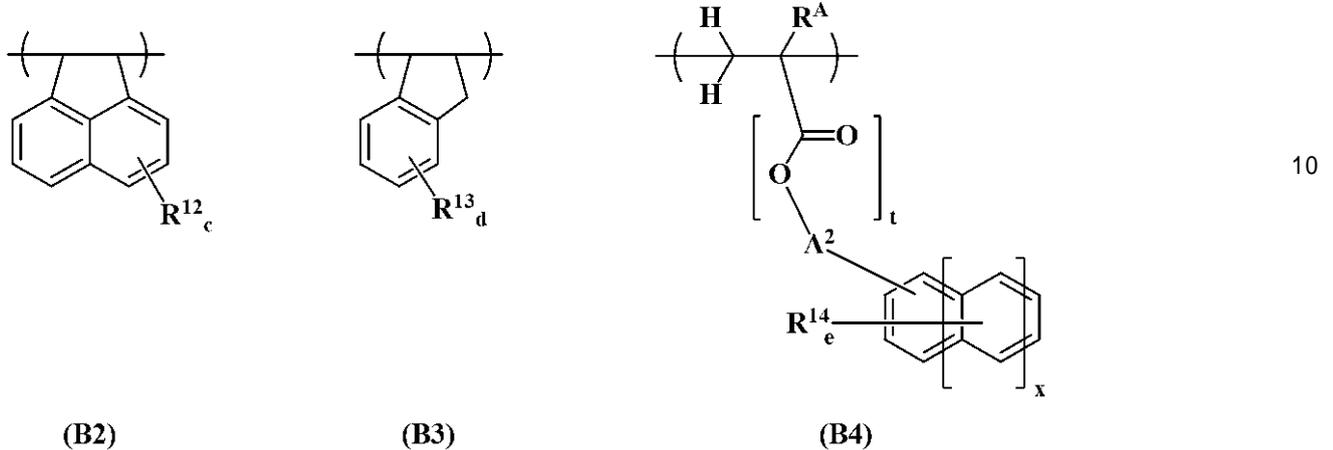
30

40

50

ポリマー B は、エッチング耐性を向上させる目的で、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。)、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。) 及び下記式 (B4) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B4 ともいう。) から選ばれる少なくとも 1 つを含んでもよい。

【化 14】



【0042】

式中、RA は、前記と同じ。R12 及び R13 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルオキシ基である。R14 は、アセチル基、アセトキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 20 のアシルオキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキルチオアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、又はスルホニル基である。A2 は、単結合、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。c 及び d は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数である。e は、0 ~ 5 の整数である。x は、0 ~ 2 の整数である。t は、0 又は 1 である。

【0043】

A2 で表されるアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、及び分岐又は環構造を持つ炭素骨格の構造異性体等が挙げられる。前記アルキレン基がエーテル結合を含む場合には、式 (B4) 中の t が 1 である場合にはエステル酸素に対して 位の炭素と 位の炭素の間を除くいずれの箇所に入ってもよい。また、t が 0 である場合には主鎖と結合する原子がエーテル性酸素となり、該エーテル性酸素に対して 位の炭素と 位の炭素の間を除くいずれの箇所に第 2 のエーテル結合が入ってもよい。なお、前記アルキレン基の炭素数が 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。

【0044】

R14 として好ましくは、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びその構造異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基及びその炭化水素部の構造異性体、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、特にメトキシ基及びエトキシ基が有用である。また、アシルオキシ基は、ポリマーの重合後でも容易に化学修飾法で導入することができ、ベースポリマーのアルカリ現像

液に対する溶解性の微調整に有利に用いることができる。前記アシルオキシ基としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基及びその構造異性体、シクロペンチルカルボニルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。炭素数が20以下であれば、ベース樹脂としてのアルカリ現像液に対する溶解性を制御・調整する効果（主に、下げる効果）を適切なものとすることができ、スカム（現像欠陥）の発生を抑制することができる。また、前述の好ましい置換基の中で、特にモノマーとして準備しやすく、有用に用いられる置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基が挙げられる。

10

【0045】

式(B4)中、 x は0～2の整数であり、0の場合はベンゼン骨格、1の場合はナフタレン骨格、2の場合はアントラセン骨格をそれぞれ表す。 x が0の場合、好ましくは e は0～3の整数であり、 x が1又は2の場合、好ましくは e は0～4の整数である。

【0046】

t が0かつ A^2 が単結合である場合、つまり芳香環が高分子化合物の主鎖に直接結合した、すなわちリンカーのない場合、繰り返し単位B4の好ましい例としては、スチレン、4-クロロスチレン、4-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-プロモスチレン、4-アセトキシスチレン、2-ヒドロキシプロピルスチレン、2-ビニルナフタレン、3-ビニルナフタレン等に由来する単位が挙げられる。

20

【0047】

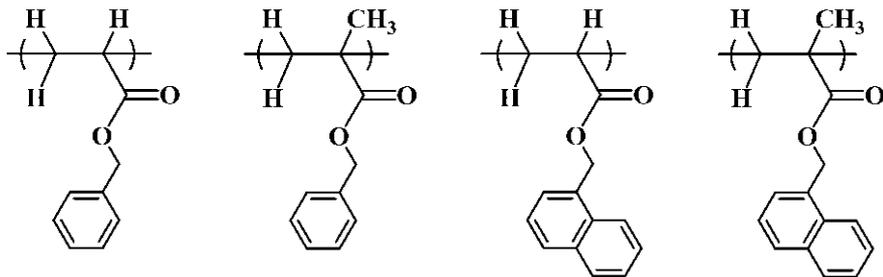
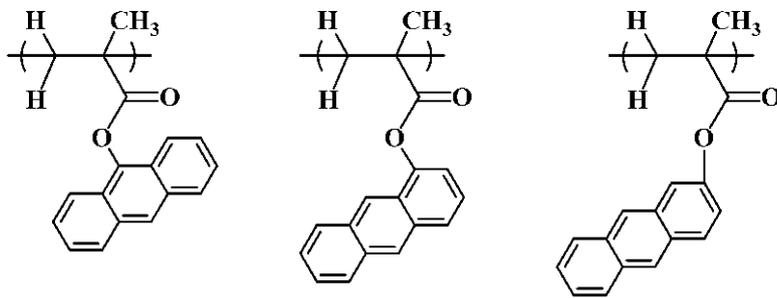
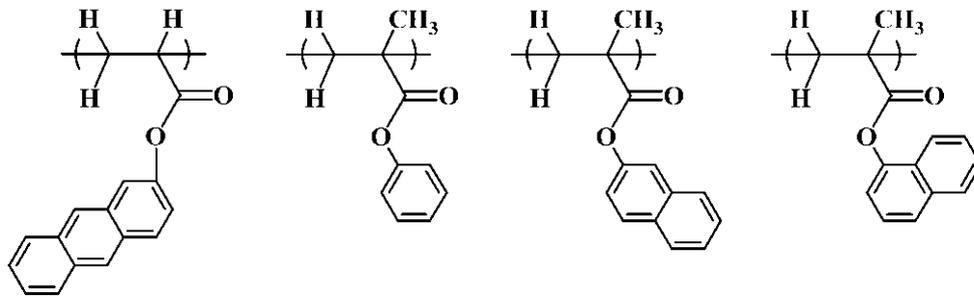
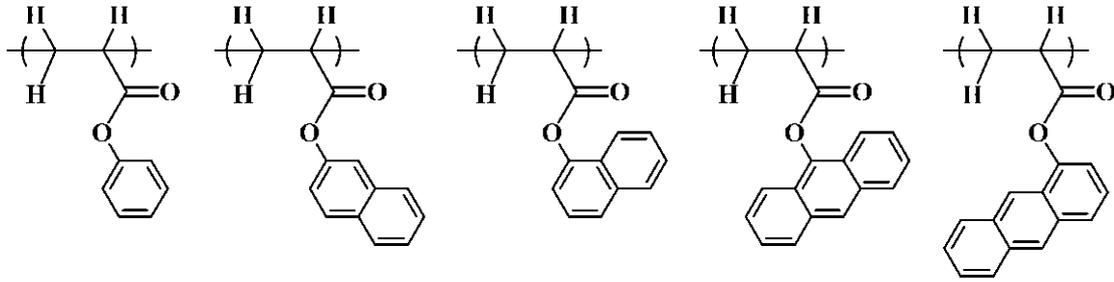
また、 t が1である場合、つまりリンカーとしてエステル骨格を有する場合、繰り返し単位B4の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

50

【化 1 5】



【 0 0 4 8 】

10

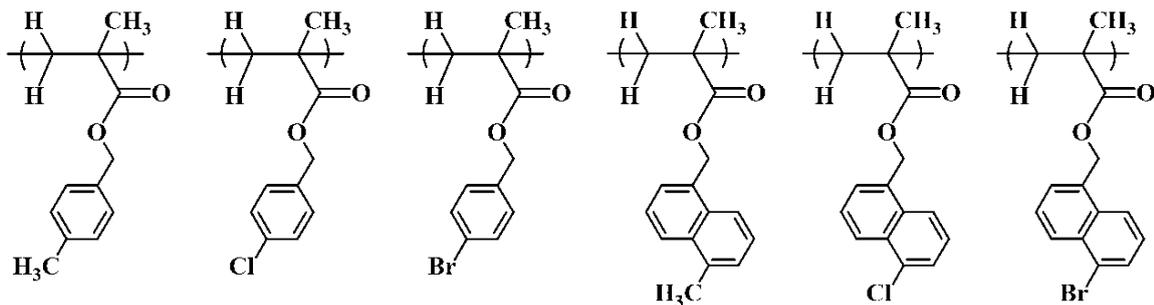
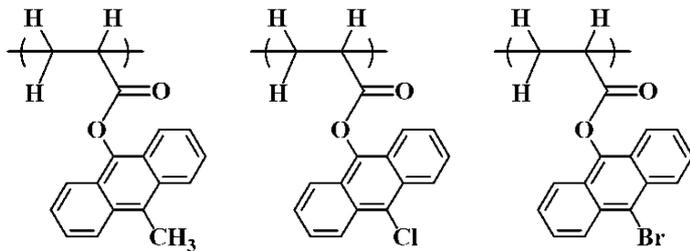
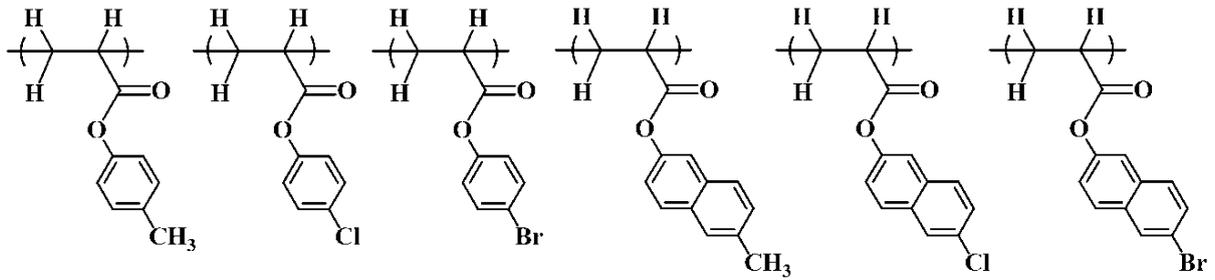
20

30

40

50

【化 1 6】



【 0 0 4 9】

繰返し単位 B 2 ~ B 4 のうち少なくとも 1 つを構成単位として使用した場合には、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電子線照射耐性を高めるといった効果が得られる。

【 0 0 5 0】

繰返し単位 B 2 ~ B 4 は、1 種単独でも 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。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、繰返し単位 B 2 ~ B 4 の含有量は、前記ポリマーを構成する全繰返し単位中、その下限は、2 モル% が好ましく、5 モル% がより好ましく、その上限は、35 モル% が好ましく、20 モル% がより好ましい。

【 0 0 5 1】

ポリマー B は、下記式 (B 5) で表される繰返し単位 (以下、繰返し単位 B 5 ともいう。) を含んでもよい (以下、ポリマー B のうち、繰返し単位 B 5 を更に含むものをポリマー B' ともいう。) 。

10

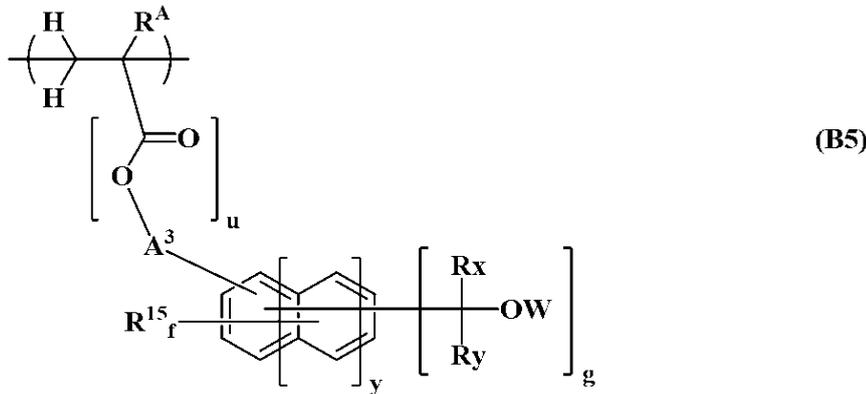
20

30

40

50

【化17】



10

【0052】

式中、 R^A は、前記と同じ。 A^3 は、単結合、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～10のアルキレン基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 R^{15} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルコキシ基である。 W は、水素原子、若しくは炭素-炭素結合間にエーテル基、カルボニル基若しくはカルボニルオキシ基が介在していてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～10の脂肪族1価炭化水素基、又は置換基を有してもよい1価芳香環基である。 R_x 及び R_y は、それぞれ独立に、水素原子、又はヒドロキシ基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基又は置換基を有してもよい1価芳香環基である。ただし、 R_x 及び R_y は、同時に水素原子になることはない。また、 R_x 及び R_y は、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。 y は、0～2の整数である。 u は、0又は1である。 f は、 $0 \leq f \leq 5 + 2y - g$ を満たす整数である。 g は、1～3の整数である。

20

【0053】

繰り返し単位B5は、高エネルギー線の照射を受けた際、酸発生剤より発生する酸の作用により酸脱離性基が脱離反応を起こし、アルカリ不溶性及びポリマー間の架橋反応を誘発する繰り返し単位である。繰り返し単位B5の作用により、ネガ化反応をより効率的に進めることができるため、解像性能を向上させることができる。

30

【0054】

W で表される脂肪族1価炭化水素基又は1価芳香環基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、メチルカルボニル基、フェニル基等が挙げられる。

【0055】

R_x 又は R_y として好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びその構造異性体や、これらの水素原子の一部がヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されたものが挙げられる。

40

【0056】

y は0～2の整数であるが、0である場合にはベンゼン環、1である場合にはナフタレン環、2である場合にはアントラセン環である。

【0057】

A^3 で表されるアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、及び分岐又は環構造を持つ炭素骨格の構造異性体等が挙げられる。前記アルキレン基がエーテル結合を含む場合には、式(B5)中の u が1である場合にはエステル酸素に対して 位の炭素と 位の炭素の間を除くいずれの箇所に入ってもよい。また、 u が0である場合には主鎖と結合する原子がエーテル結合となり、該エーテル結合に対して 位の炭素と 位の炭素の間を除くいずれの箇所に第2のエ

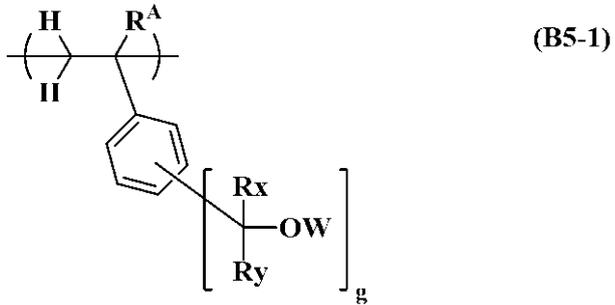
50

ーテル結合が入ってもよい。

【 0 0 5 8 】

繰り返し単位 B 5 としては、下記式 (B 5 - 1) で表される繰り返し単位が好ましい。

【 化 1 8 】



10

(式中、R^A、R_x、R_y、W及びgは、前記と同じ。)

【 0 0 5 9 】

繰り返し単位 B 5 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、下記例中、M e はメチル基であり、A c はアセチル基である。

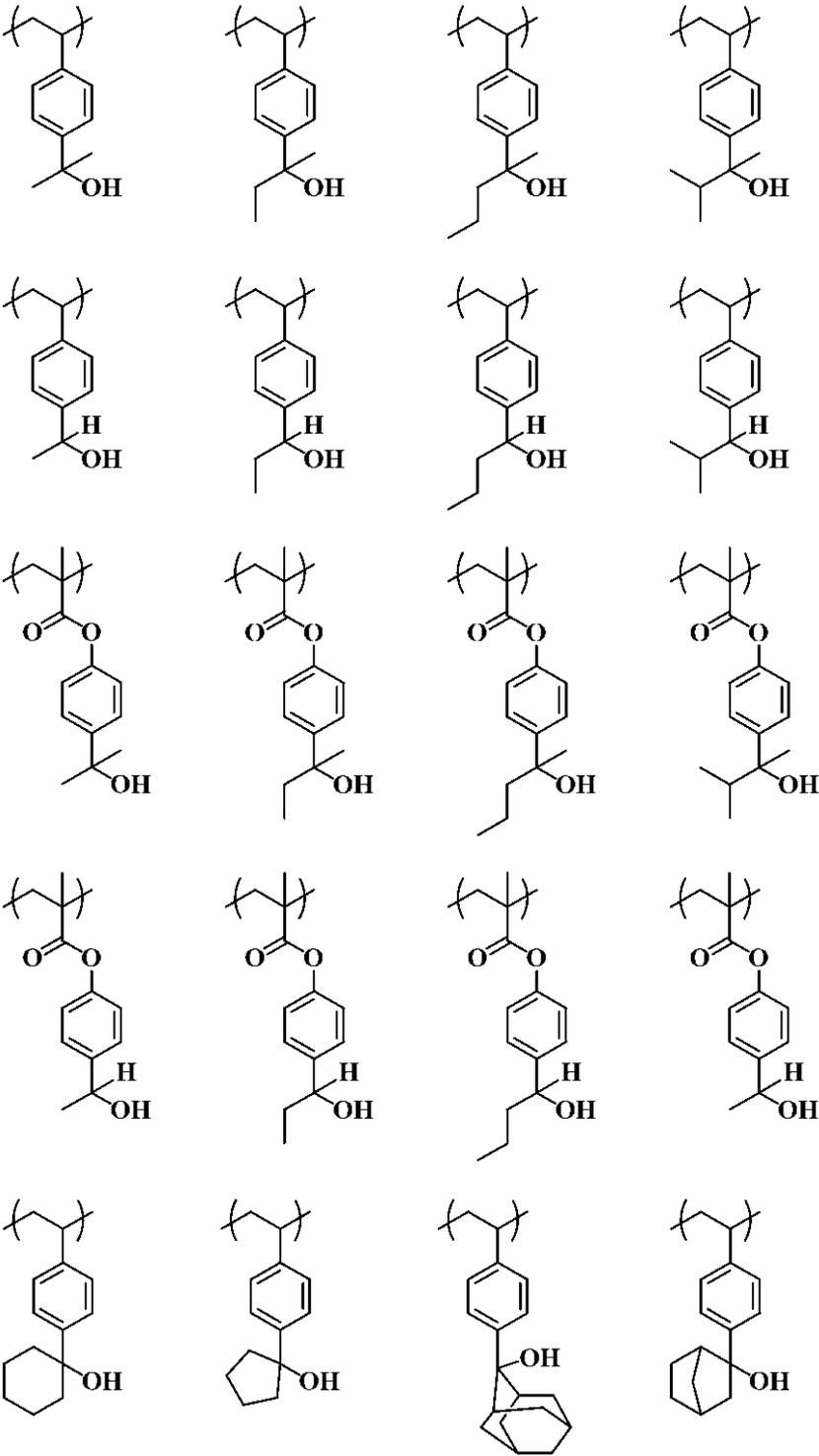
20

30

40

50

【化 1 9】



【 0 0 6 0 】

10

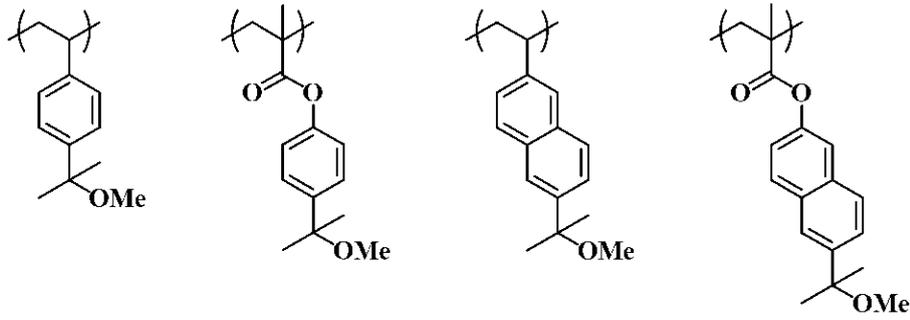
20

30

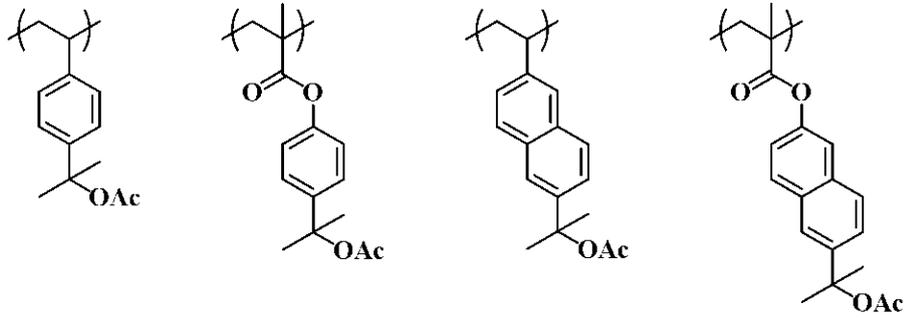
40

50

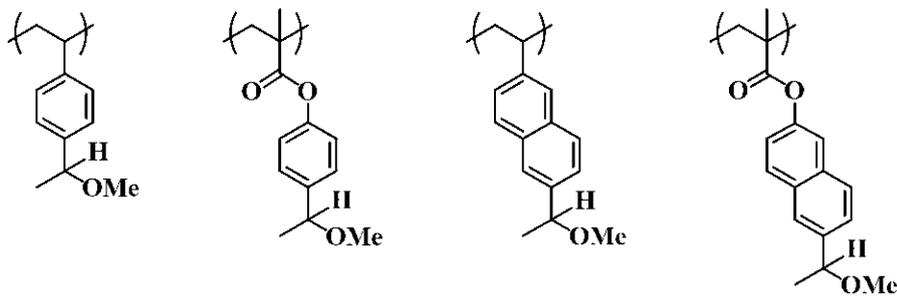
【化 2 0】



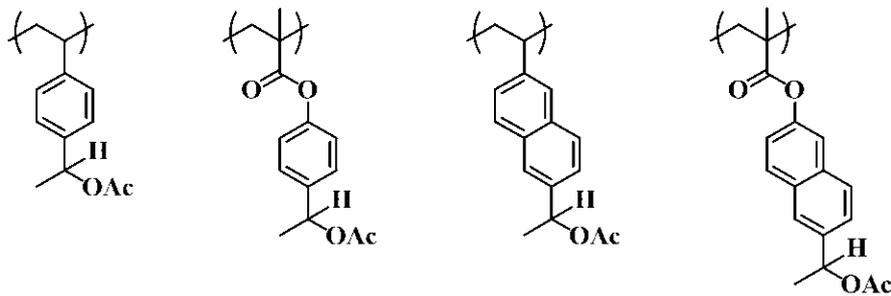
10



20



30

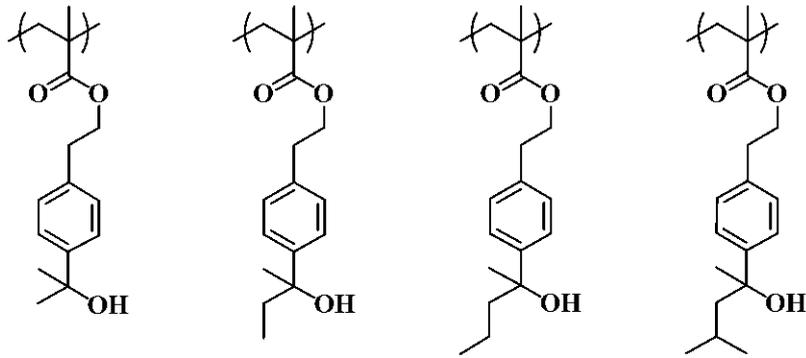


【 0 0 6 1】

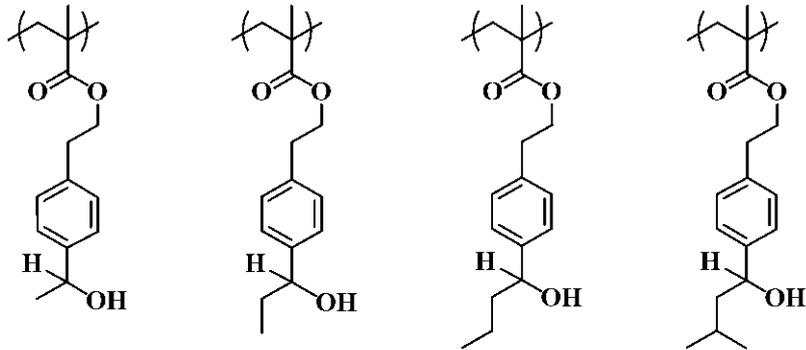
40

50

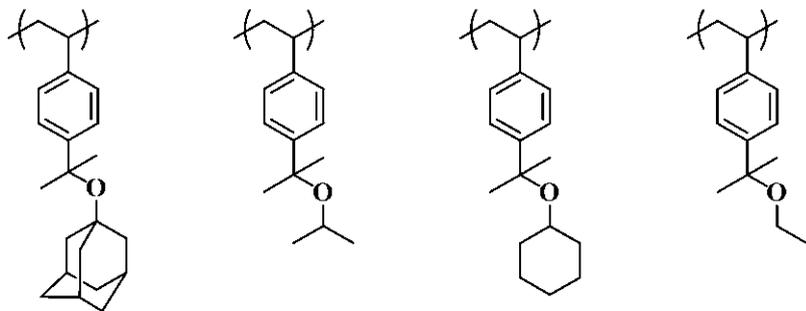
【化 2 2】



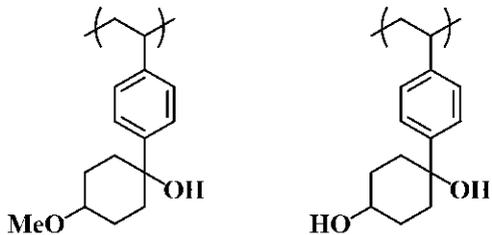
10



20



30



【0063】

繰り返し単位 B 5 の含有量は、前記ポリマーを構成する全繰り返し単位中、その下限は、5 モル% が好ましく、10 モル% がより好ましく、その上限は、70 モル% が好ましく、60 モル% がより好ましい。

40

【0064】

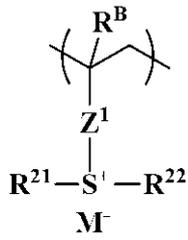
前記ポリマーを構成する全繰り返し単位中、繰り返し単位 B 1 ~ B 5 は、60 モル% 以上を占めることが好ましく、70 モル% 以上を占めることがより好ましい。これによって、本発明のネガ型レジスト組成物として必要となる特性が確実に得られる。

【0065】

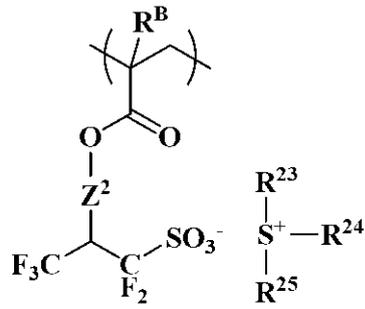
ポリマー B' は、更に、下記式 (a 1) ~ (a 6) で表される繰り返し単位 (以下、それぞれ繰り返し単位 a 1 ~ a 6 ともいう。) から選ばれる少なくとも 1 つを含んでもよい。

50

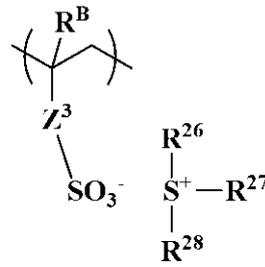
【化 2 3】



(a1)

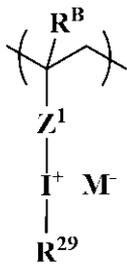


(a2)

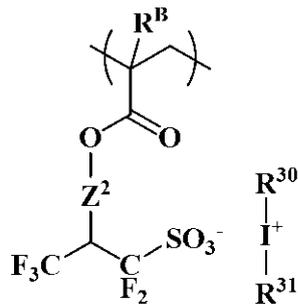


(a3)

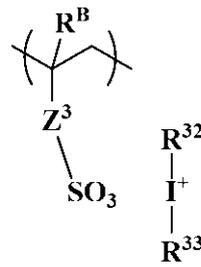
10



(a4)



(a5)



(a6)

20

【0066】

式中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-Z^{12}-$ 又は $-C(=O)-Z^{11}-Z^{12}-$ であり、 Z^{11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{12} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~6のアルキレン基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2~6のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 Z^2 は、単結合、又は $-Z^{21}-C(=O)-O-$ であり、 Z^{21} は、ヘテロ原子含有基を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20の2価炭化水素基である。 Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-Z^{32}-$ 又は $-C(=O)-Z^{31}-Z^{32}-$ であり、 Z^{31} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{32} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~6のアルキレン基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2~6のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は非求核性対向イオンである。 $R^{21} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子含有基を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20の1価炭化水素基であり、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有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、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、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。また、 R^{21} と R^{22} とが、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} 、 R^{24} 及び R^{25} のうちいずれか2つ、又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のうちいずれか2つが、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。

30

40

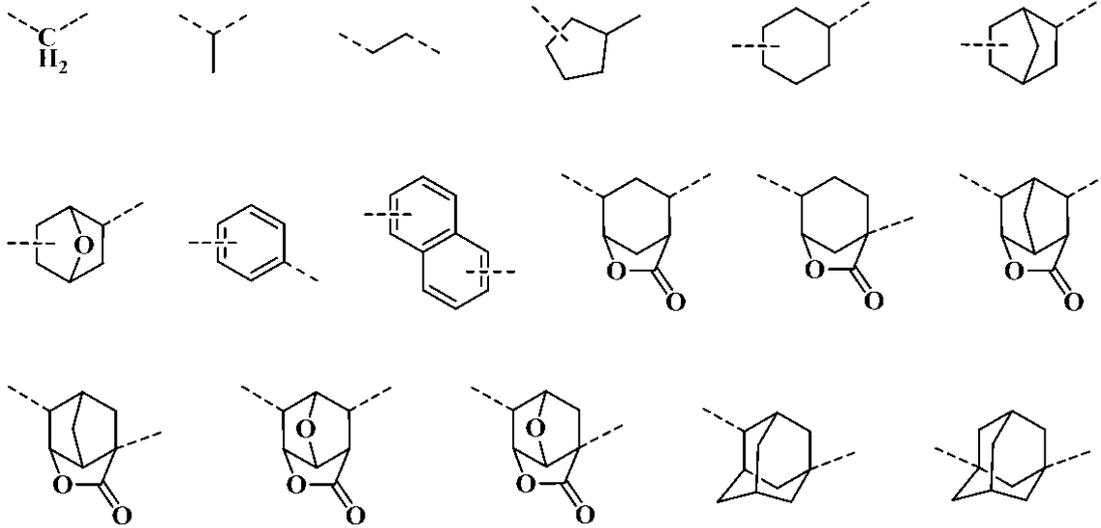
【0067】

式(a2)及び(a5)中、 Z^2 が $-Z^{21}-C(=O)-O-$ である場合、 Z^{21} で表される

50

ヘテロ原子含有基を含んでいてもよい2価炭化水素基としては、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24】



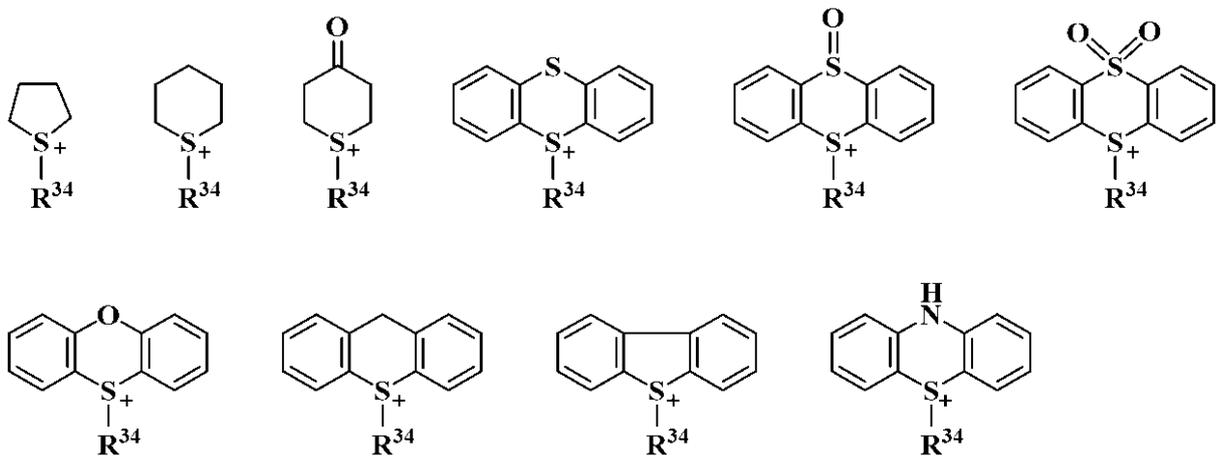
10

(式中、破線は、結合手を示す。)

【0068】

式(a2)及び(a3)において、スルホニウムカチオン中の、R23、R24及びR25のうちいずれか2つ、又はR26、R27及びR28のうちいずれか2つが、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する場合、スルホニウムカチオンとしては、以下に示すもの等が挙げられる。

【化25】



30

(式中、R34は、R21～R33で表される基と同じである。)

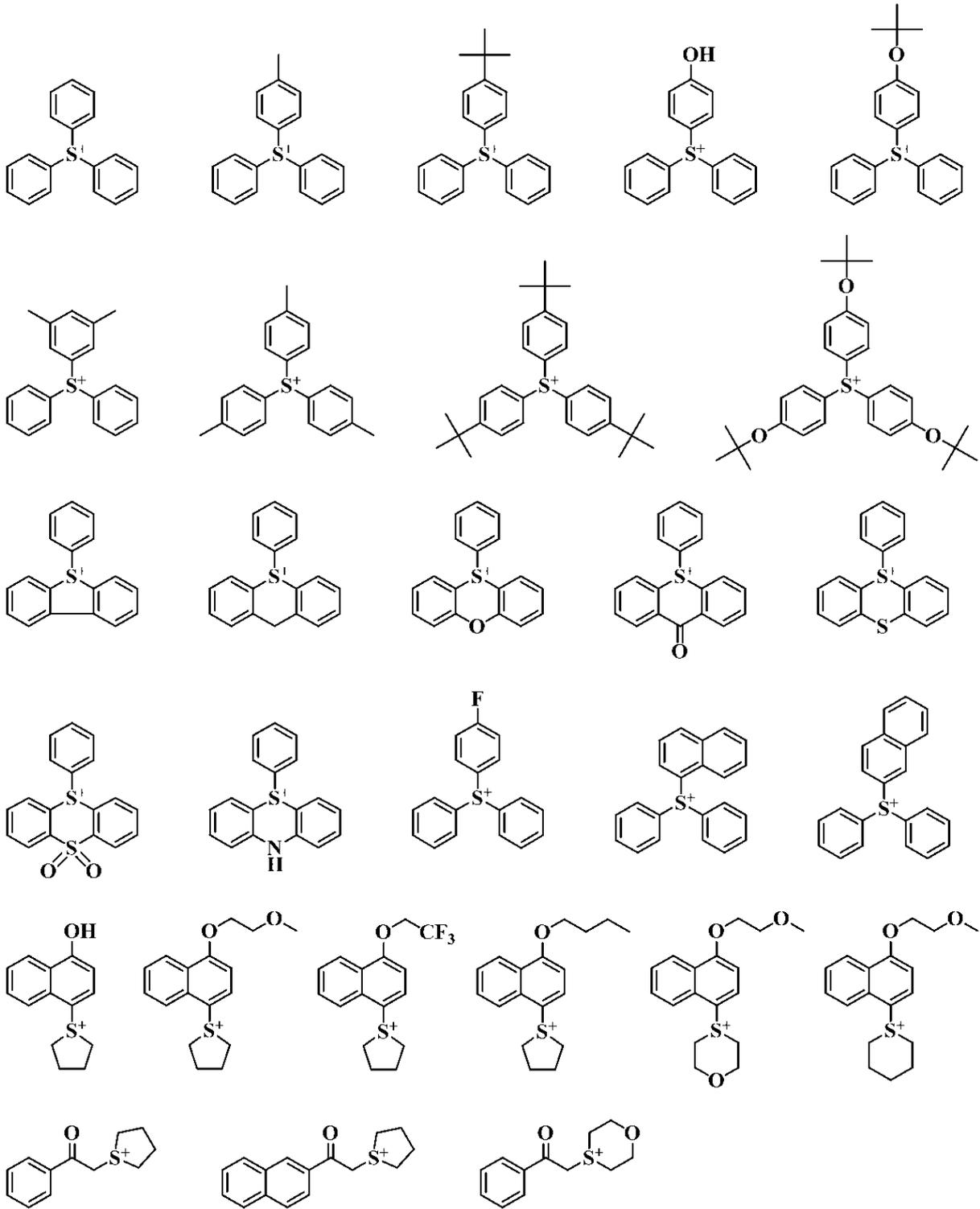
【0069】

式(a2)及び(a3)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 2 6】



10

20

30

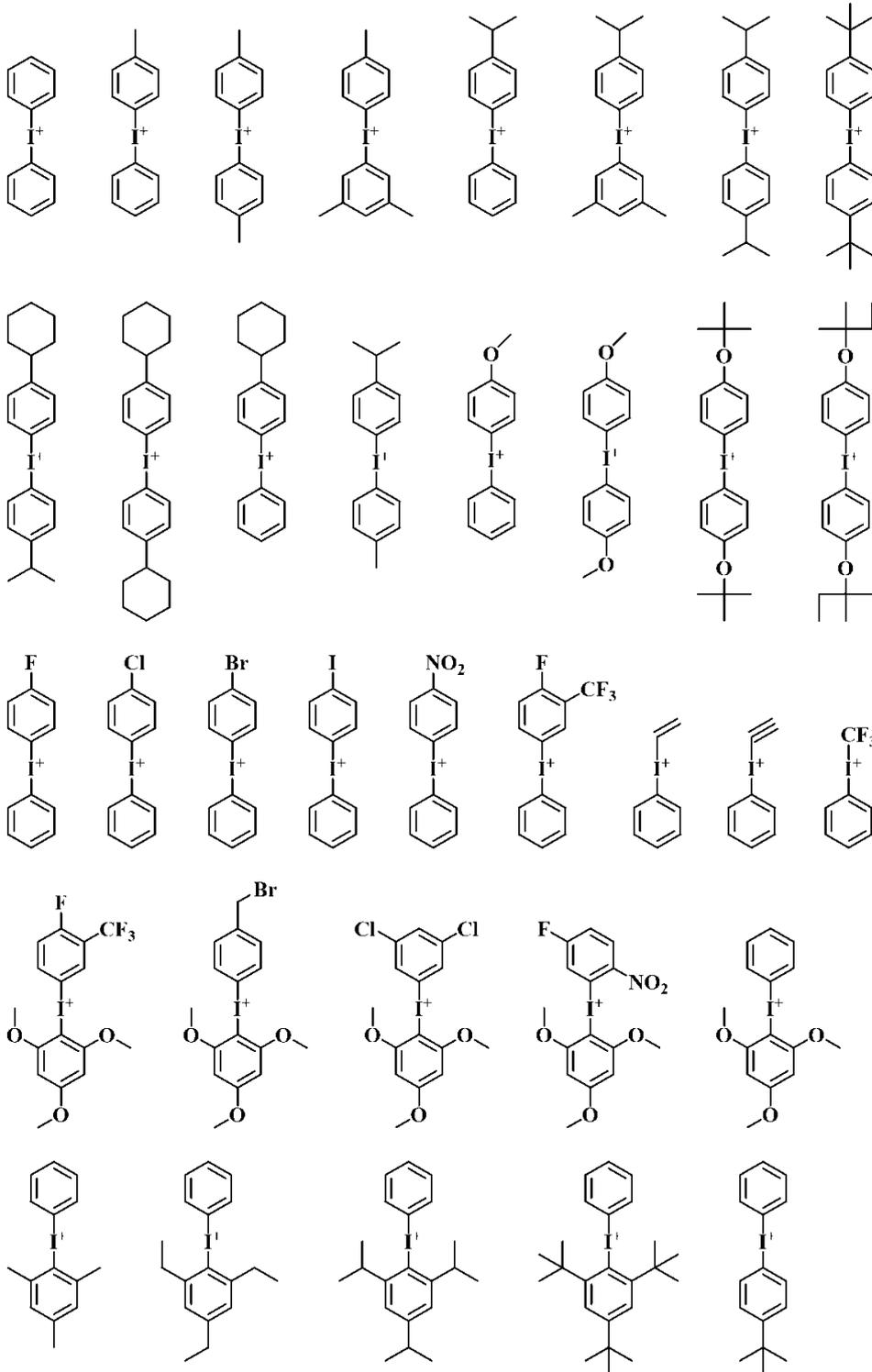
40

【0070】

式(a5)及び(a6)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。

50

【化 2 7】



10

20

30

40

【0071】

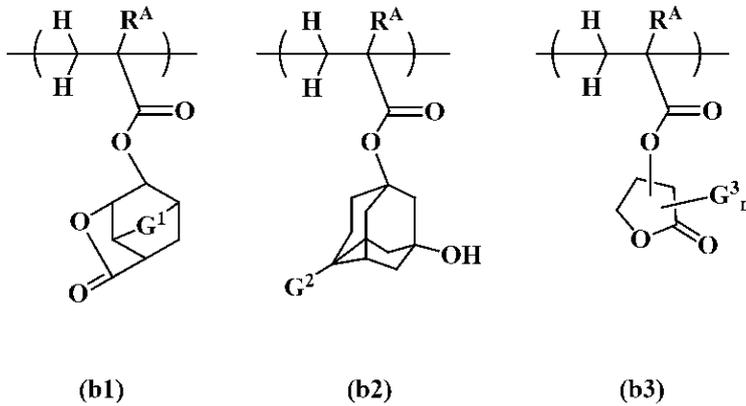
繰返し単位 a 1 ~ a 6 は、高エネルギー線の照射により酸を発生させる単位である。これらの単位がポリマー中に含まれることで、酸拡散が適度に抑制され、LERが低減されたパターンを得ることができると考えられる。また、これらの単位がポリマーに含まれていることで、真空中でのベーク時に、露光部から酸が揮発し、未露光部へ再付着するという現象が抑制され、LERの低減や、未露光部での望まないネガ化反応抑制による欠陥の低減等に効果的であると考えられる。繰返し単位 a 1 ~ a 6 の含有量としては、ポリマー B' を構成する全繰返し単位中、0.5 ~ 2.0 モル% が好ましい。

【0072】

50

前記ポリマーは、レジスト膜の特性の微調整を行うために、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やその他の繰り返し単位を含んでもよい。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 1) ~ (b 3)

【化 2 8】



10

(式中、R^Aは、前記と同じ。G¹は、-O-又はメチレン基である。G²は、水素原子又はヒドロキシ基である。G³は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~4のアルキル基である。nは、0~3の整数である。)

20

で表される単位が挙げられる。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。

【0073】

ポリマーB中、繰り返し単位B1の含有量は、50~95モル%が好ましく、70~85モル%がより好ましい。また、繰り返し単位B2~B4の含有量は、0~30モル%が好ましく、3~20モル%がより好ましい。なお、他の繰り返し単位を0~30モル%、好ましくは0~20モル%含んでもよい。

【0074】

ポリマーB'が繰り返し単位a1~a6を含まない場合、ポリマーB'中の繰り返し単位B1の含有量は、25~95モル%が好ましく、40~85モル%がより好ましい。繰り返し単位B2~B4の含有量は、0~30モル%が好ましく、3~20モル%がより好ましい。繰り返し単位B5の含有量は、5~70モル%が好ましく、10~60モル%がより好ましい。なお、他の繰り返し単位を0~30モル%、好ましくは0~20モル%含んでもよい。

30

【0075】

ポリマーB'が繰り返し単位a1~a6を含む場合、ポリマーB'中の繰り返し単位B1の含有量は、25~94.5モル%が好ましく、36~85モル%がより好ましい。繰り返し単位B2~B4の含有量は、0~30モル%が好ましく、3~20モル%がより好ましい。繰り返し単位B5の含有量は、5~70モル%が好ましく、10~60モル%がより好ましい。また、繰り返し単位B1~B5の含有量の合計は、60~99.5モル%が好ましい。繰り返し単位a1~a6の含有量は、0.5~20モル%が好ましく、1~10モル%がより好ましい。なお、他の繰り返し単位を0~30モル%、好ましくは0~20モル%含んでもよい。

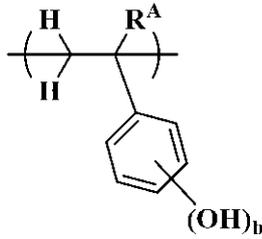
40

【0076】

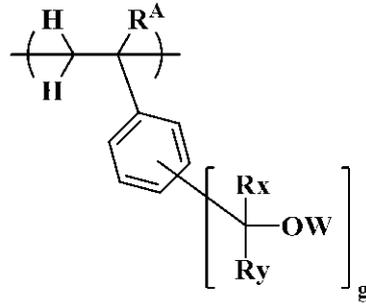
また、このとき、ポリマーB'としては、下記式(B1-1)で表される繰り返し単位、下記式(B5-1)で表される繰り返し単位及び下記式(a2)又は(a5)で表される繰り返し単位を含むものが好ましい。

50

【化 2 9】

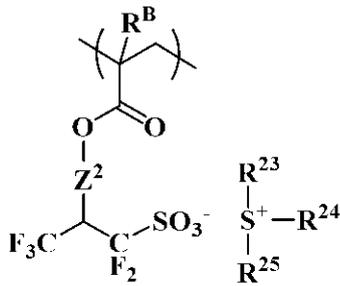


(B1-1)

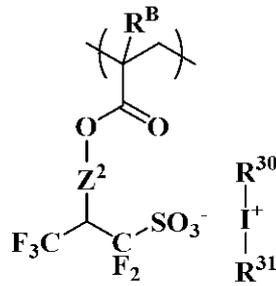


(B5-1)

10



(a2)



(a5)

20

(式中、RA、RB、Z2、R23、R24、R25、R30、R31、Rx、Ry、W、b及びgは、前記と同じ。)

【0077】

(B) ベースポリマーとしてポリマーB'を用いる場合、繰り返し単位a1～a6を含まないものと、繰り返し単位a1～a6を含むものとを併用してもよい。この場合、繰り返し単位a1～a6を含まないポリマーの配合量は、繰り返し単位a1～a6を含むポリマー100質量部に対し、2～5,000質量部が好ましく、10～1,000質量部がより好ましい。

30

【0078】

ネガ型レジスト組成物をフォトマスク作製に使用する場合、最先端世代における塗布膜厚は150nm以下、好ましくは100nm以下である。前記ネガ型レジスト組成物を構成するベースポリマーのアルカリ現像液(2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液)に対する溶解速度は、一般的にレジスト残渣による欠陥をより少なくするために強現像プロセスである場合が多く、微細パターンを形成させるために、好ましくは80nm/秒以下、より好ましくは50nm/秒以下である。また、例えばウエハーからLSIチップを作製する場合において、EUV露光プロセスにて本発明のネガ型レジスト組成物を使用する際には、50nm以下といった細線をパターンニングする必要があるため塗布膜厚を100nm以下にする場合が多く、薄膜であるが故に現像によってパターンの劣化が考えられることから、使用するポリマーの溶解速度は、好ましくは80nm/秒以下、より好ましくは50nm/秒以下である。一方、KrF露光プロセスにおいては目的にもよるが、塗布膜厚が200nm以上と厚膜になる場合が多く、その際において使用するポリマーの溶解速度は90nm/秒以上に設計することが好ましい。

40

【0079】

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、国際公開第2006/121096号、特開2008-102383号公報、

50

特開2008-304590号公報、特開2004-115630号公報を参考にすることができる。

【0080】

前記ポリマーは、重量平均分子量(Mw)が1,000~50,000であることが好ましく、2,000~20,000であることが更に好ましい。Mwが1,000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50,000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が増大するおそれがない。なお、本発明においてMwは、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

【0081】

前記ポリマーは、分子量分布(Mw/Mn)が1.0~2.0、特に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。

【0082】

〔(C)架橋剤〕

本発明において、ベースポリマーとしてポリマーBのみを用いる場合、架橋剤を配合することが好ましい。一方、ベースポリマーがポリマーB'を含む場合は、架橋剤を配合しなくてもよい。

【0083】

本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列挙すると、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、及びアルケニルエーテル基等の二重結合を含む化合物等が挙げられる。これらは、添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

20

【0084】

前記架橋剤のうち、エポキシ化合物としては、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

30

【0085】

メラミン化合物としては、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミン等の1~6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミン等の1~6個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が挙げられる。

【0086】

グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミン等の1~4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミン等の1~4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が挙げられる。

40

【0087】

グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリル等の1~4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルの1~4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が挙げられる。

【0088】

ウレア化合物としては、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラ

50

メチロールウレア等の1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

【0089】

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。

【0090】

アジド化合物としては、1,1'-ビフェニル-4,4'-ビスアジド、4,4'-メチリデンビスアジド、4,4'-オキシビスアジド等が挙げられる。

【0091】

アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等が挙げられる。

【0092】

(C)架橋剤の配合量は、(B)ベースポリマー100質量部に対し、2～50質量部が好ましく、5～30質量部がより好ましい。前記範囲であれば、パターン間がつながり、解像度が低下するおそれが少ない。(C)架橋剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0093】

[(D)フッ素含有ポリマー]

本発明のネガ型レジスト組成物は、高コントラスト化、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、(D)成分として、下記式(D1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位D1ともいう。)、並びに下記式(D2)、(D3)、(D4)及び(D5)で表される繰り返し単位(以下、それぞれ繰り返し単位D2、D3、D4及びD5ともいう。)から選ばれる少なくとも1つを含むフッ素含有ポリマーを含んでもよい。前記フッ素含有ポリマーは、界面活性機能も有することから、現像プロセス中に生じう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。

10

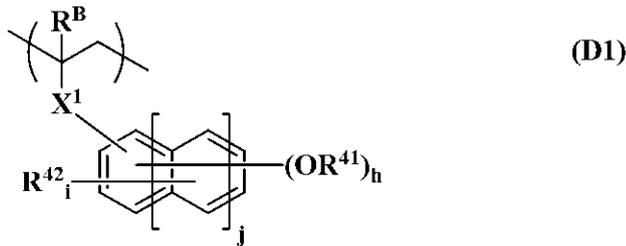
20

30

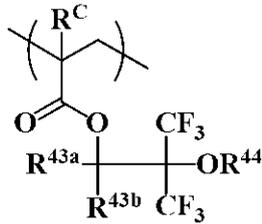
40

50

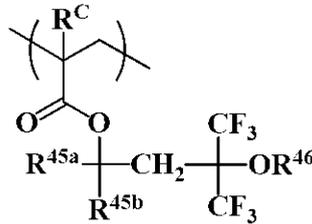
【化 3 0】



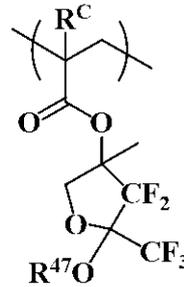
10



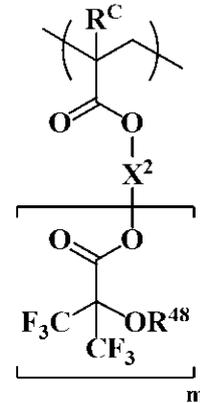
(D2)



(D3)



(D4)



(D5)

20

【 0 0 9 4】

式中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^C 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^{41} は、水素原子、又は炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子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 1 価炭化水素基である。 R^{42} は、炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子が介在していてもよい直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 5 の 1 価炭化水素基である。 R^{43a} 、 R^{43b} 、 R^{45a} 及び R^{45b} は、それぞれ独立に、水素原子、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。 R^{44} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分岐状若しくは環状の、炭素数 1 ~ 15 の 1 価炭化水素基若しくはフッ素化 1 価炭化水素基、又は酸不安定基であり、 R^{44} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} が、1 価炭化水素基又はフッ素化 1 価炭化水素基の場合、炭素 - 炭素結合間に、エーテル基又はカルボニル基が介在していてもよい。 h は、1 ~ 3 の整数である。 i は、 $0 \leq i \leq 5 + 2j - h$ を満たす整数である。 j は、0 又は 1 である。 m は、1 ~ 3 の整数である。 X^1 は、単結合、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NH-$ である。 X^2 は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 の、 $(m + 1)$ 価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基である。

30

【 0 0 9 5】

前記 1 価炭化水素基としては、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含有基が介在していてもよい。

40

【 0 0 9 6】

式 (D1) 中、 $-OR^{41}$ は親水性基であることが好ましい。この場合、 R^{41} 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。

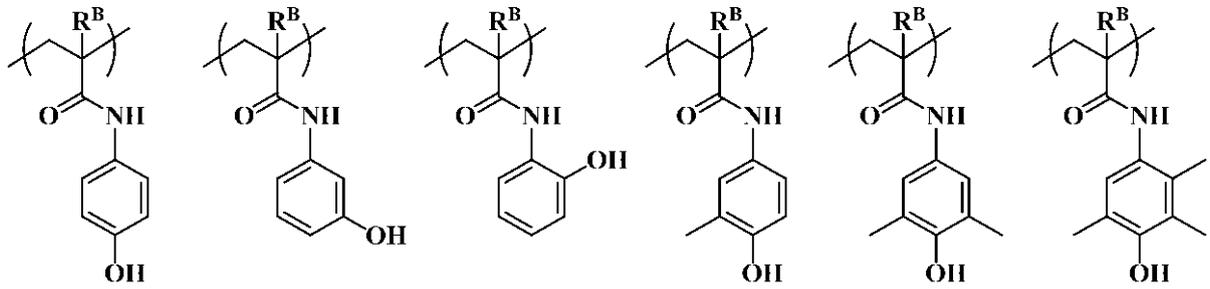
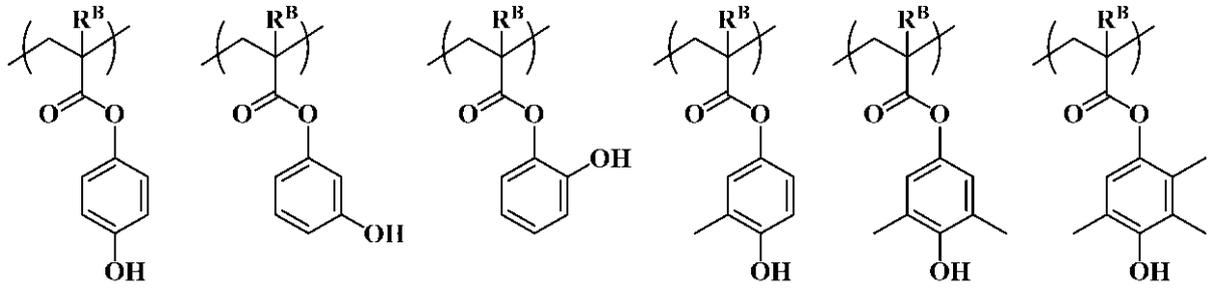
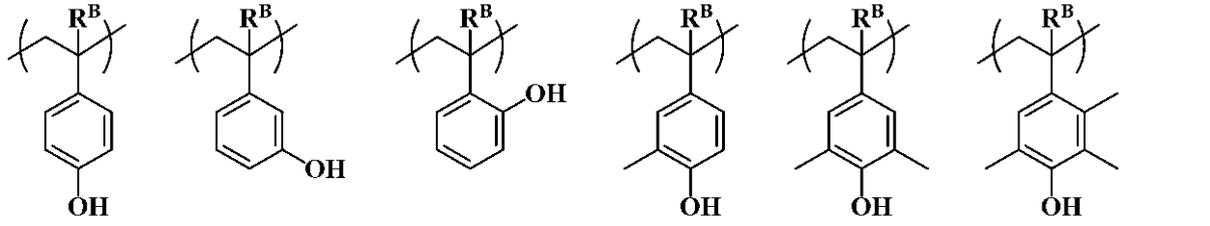
【 0 0 9 7】

繰り返し単位 D1 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

50

お、下記式中、R^Bは、前記と同じである。

【化 3 1】



【 0 0 9 8 】

10

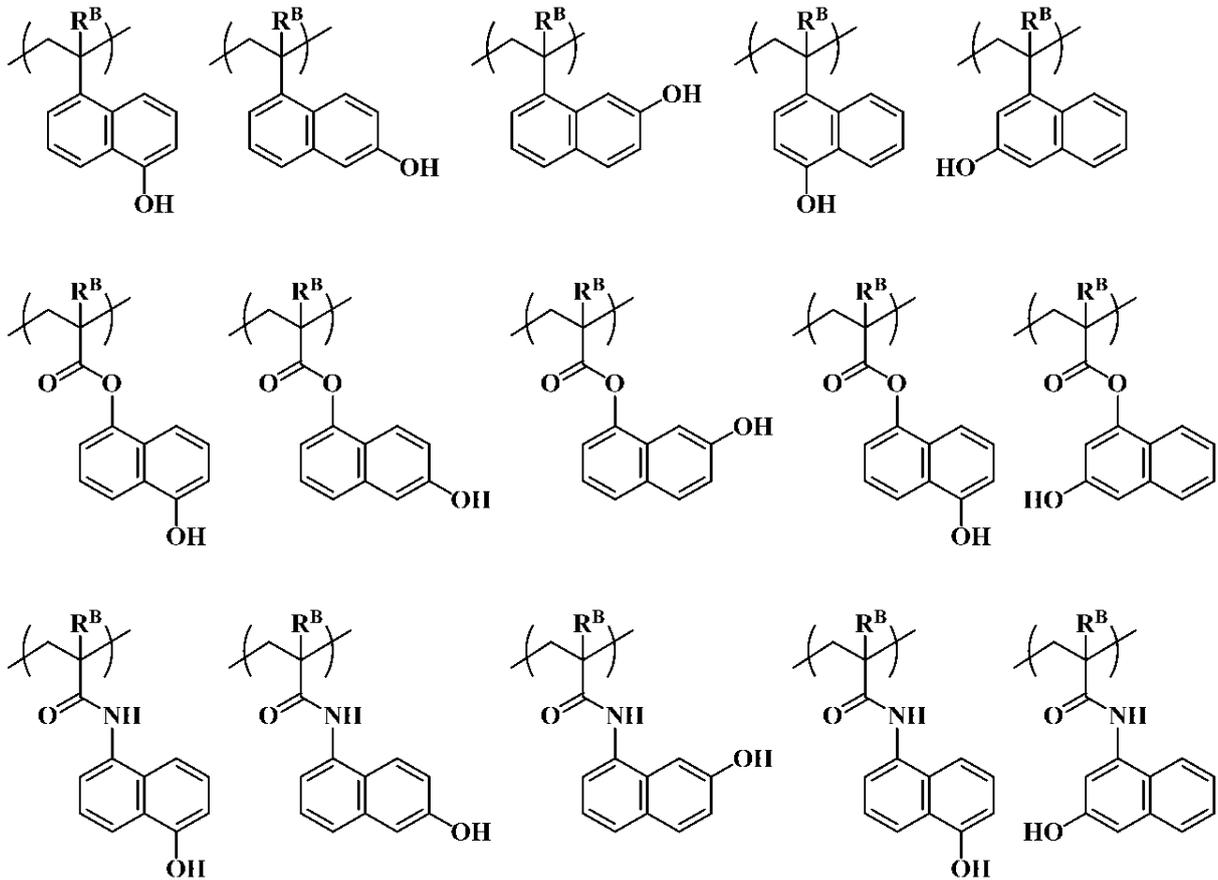
20

30

40

50

【化 3 2】



10

20

【0099】

繰り返し単位 D 1 において、X¹は、-C(=O)-O- 又は -C(=O)-NH- であることが好ましい。更に、R^Bがメチル基であることが好ましい。X¹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^B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。

30

【0100】

式 (D 2) 及び (D 3) 中、R^{43a}、R^{43b}、R^{45a} 及び R^{45b} で表される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、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等が挙げられる。これらのうち、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。

40

【0101】

式 (D 2) ~ (D 5) 中、R⁴⁴、R⁴⁶、R⁴⁷ 及び R⁴⁸ で表される 1 価炭化水素基としては、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前述したもののほか、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等が挙げられる。また、フッ素化 1 価炭化水素基としては、前述した 1 価炭化水素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。

【0102】

直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 の、(m + 1) 価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基としては、前述した 1 価炭化水素基又はフッ素化 1 価炭化水素基等から更に水素原

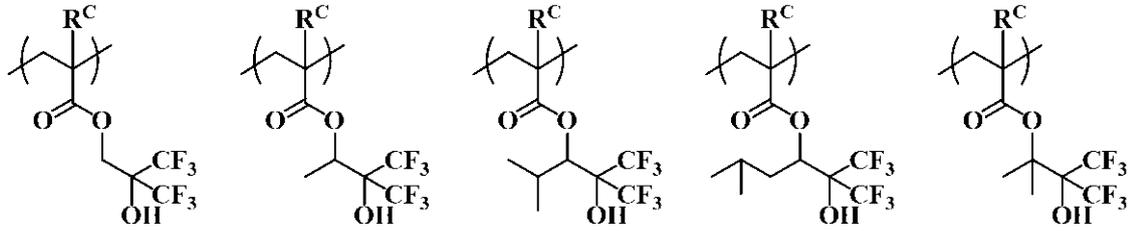
50

子をm個除いた基が挙げられる

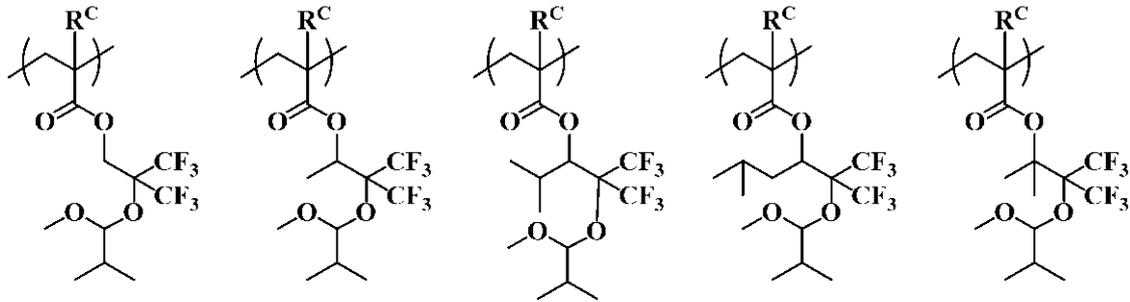
【0103】

繰り返し単位D2～D5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^C は、前記と同じである。

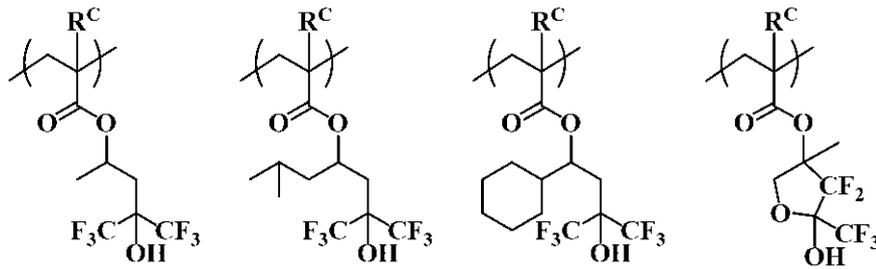
【化33】



10



20



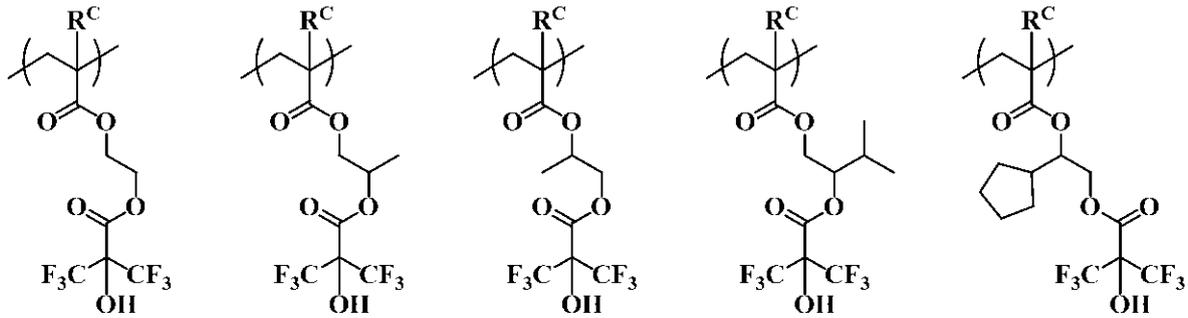
【0104】

30

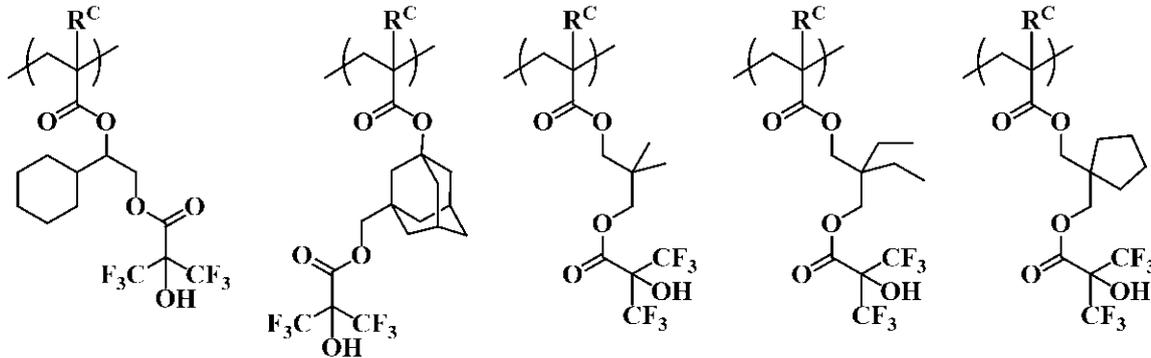
40

50

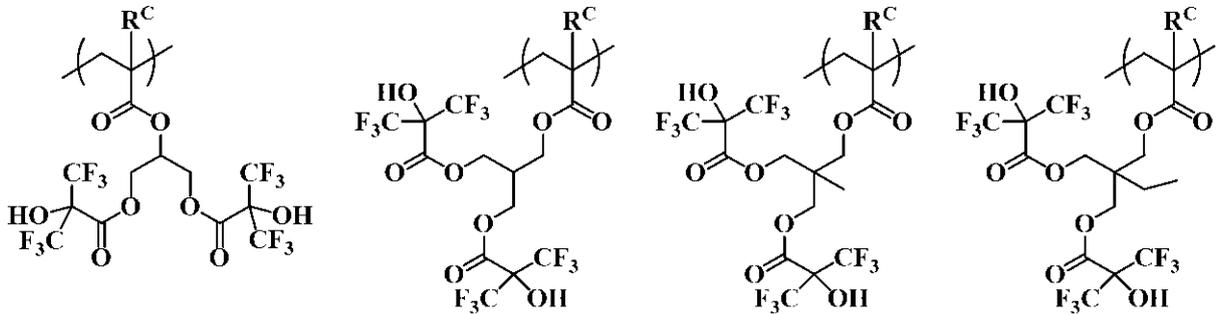
【化34】



10



20



30

【0105】

繰返し単位 D 1 の含有量は、(D) フッ素含有ポリマーの全繰返し単位中、5 ~ 85 モル%が好ましく、15 ~ 80 モル%がより好ましい。繰返し単位 D 2 ~ D 5 は、1 種単独でも 2 種以上を組み合わせ用いてもよく、(D) フッ素含有ポリマーの全繰返し単位中、15 ~ 95 モル%が好ましく、20 ~ 85 モル%がより好ましい。

【0106】

(D) フッ素含有ポリマーは、前述した繰返し単位以外のその他の繰返し単位を含んでもよい。このような繰返し単位としては、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。(D) フッ素含有ポリマーがその他の繰返し単位を含む場合、その含有率は、全繰返し単位中 50 モル%以下が好ましい。

40

【0107】

(D) フッ素含有ポリマーは、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。

【0108】

(D) フッ素含有ポリマーの重量平均分子量 (Mw) は、2,000 ~ 50,000 であることが好ましく、3,000 ~ 20,000 であることがより好ましい。Mw が 2,000 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。M

50

w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、(D)フッ素含有ポリマーは、分子量分布(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。

【0109】

(D)フッ素含有ポリマーの含有量は、(B)ベースポリマー100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い。

【0110】

[(E)有機溶剤]

本発明のネガ型レジスト組成物は、(E)成分として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、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；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルピン酸エチル、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に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。

【0111】

これらの有機溶剤の中でも、1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、及びこれらの混合溶剤が好ましい。

【0112】

(E)有機溶剤の使用量は、(B)ベースポリマー100質量部に対し、200~10,000質量部が好ましく、400~5,000質量部がより好ましい。(E)有機溶剤は、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0113】

[(F)酸発生剤]

本発明のネガ型レジスト組成物は、化学増幅ネガ型レジスト組成物として機能させるために、(F)酸発生剤を含んでもよい。このような酸発生剤としては、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)が挙げられる。光酸発生剤の成分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いずれでも構わない。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。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0114】

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や、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]に記載されているもの等が挙げられる。前記具体例の中でも、アリールスルホネート型、アルカンスルホネート型の光酸発生剤が、(C)架橋剤と(B)ベースポリマーとを反応させるのに適度

10

20

30

40

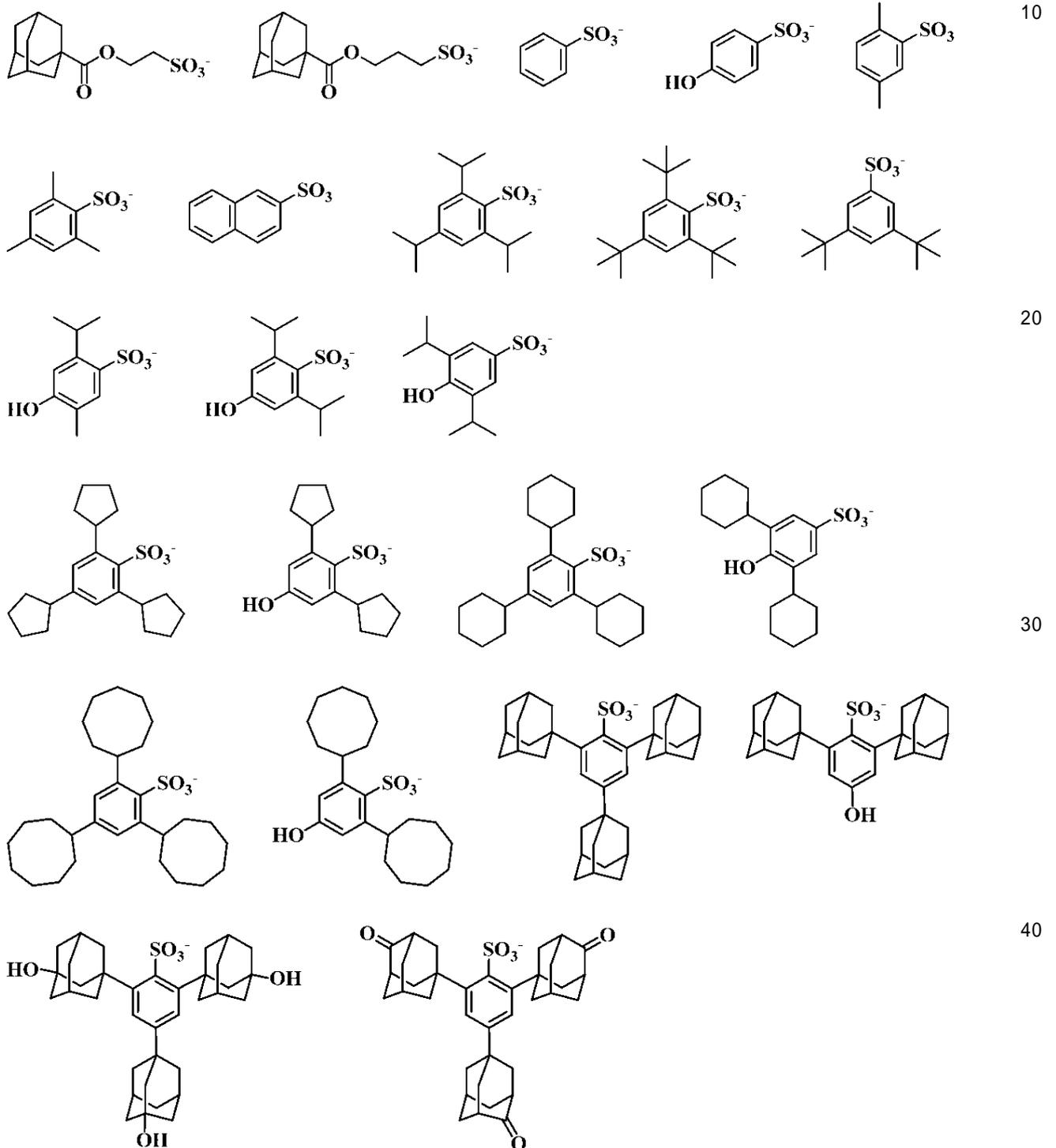
50

な強度の酸を発生させるために、好ましい。また、発生酸を(A)スルホニウム化合物と組み合わせて交換反応を起こすことによりLERを改善するという効果を得るために、光酸発生剤から発生する酸のpKaは、-3.0~1.5の範囲であることが好ましく、-1.0~1.5の範囲であることがより好ましい。

【0115】

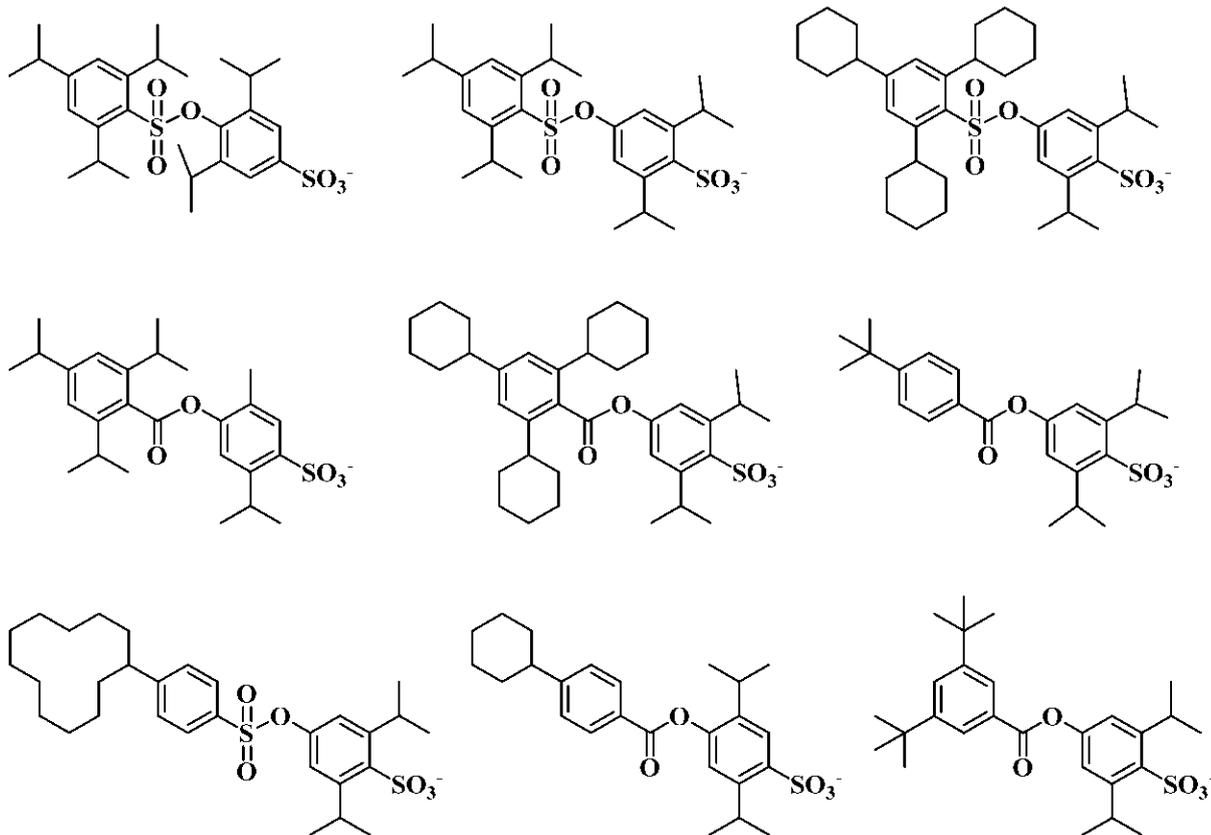
このような酸発生剤としては、以下に示す構造のスルホニウムアニオンを有する化合物が好ましい。対をなすカチオンとしては、式(a2)及び(a3)中のスルホニウムカチオンの具体例として前述したものが挙げられる。

【化35】



【0116】

【化 3 6】



10

20

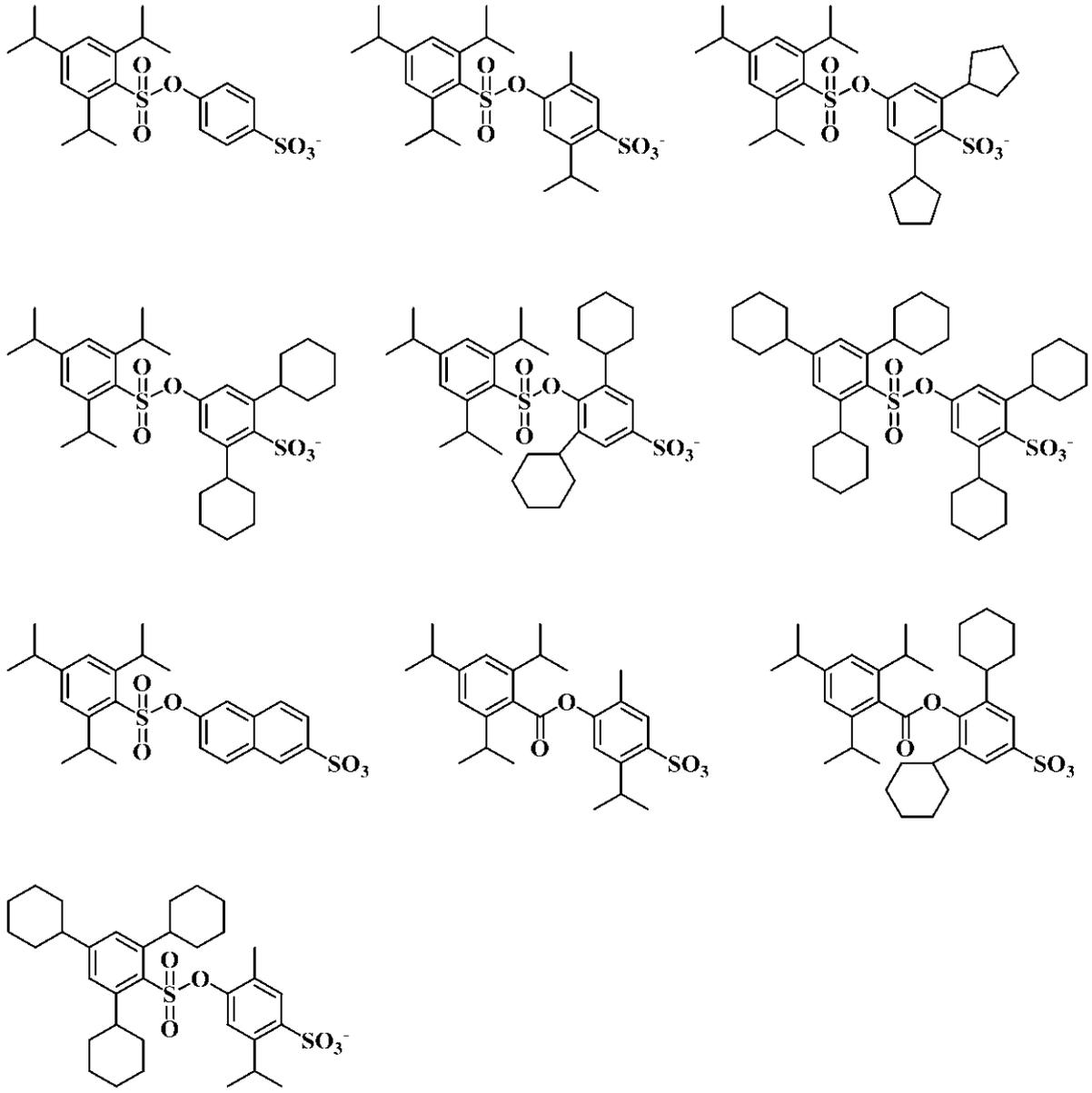
【 0 1 1 7】

30

40

50

【化 3 7】



10

20

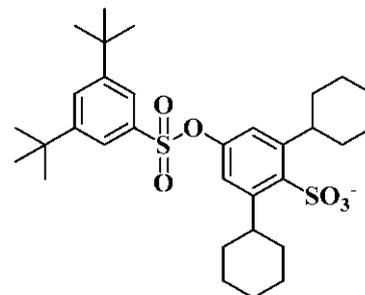
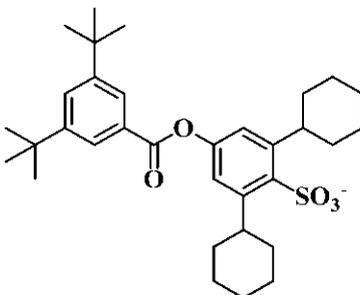
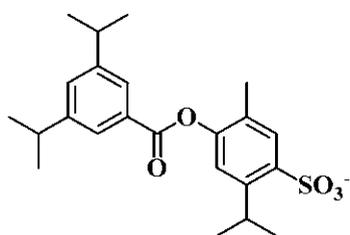
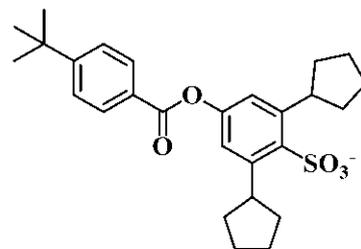
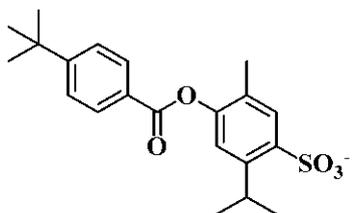
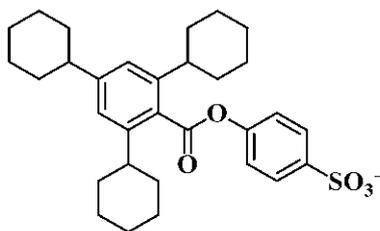
30

【 0 1 1 8】

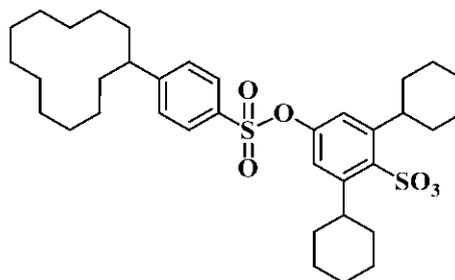
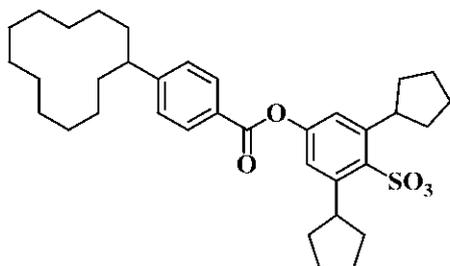
40

50

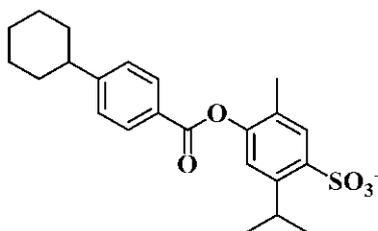
【化 3 8】



10



20



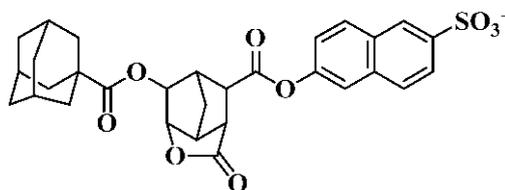
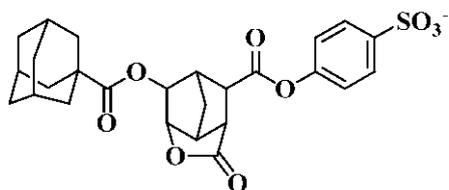
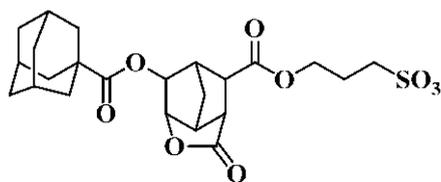
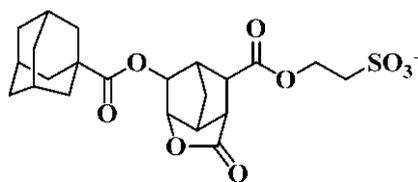
30

【 0 1 1 9】

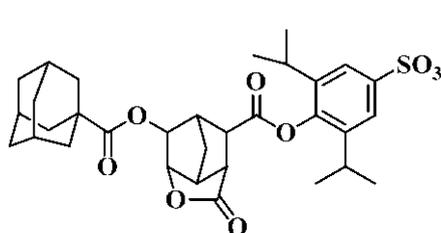
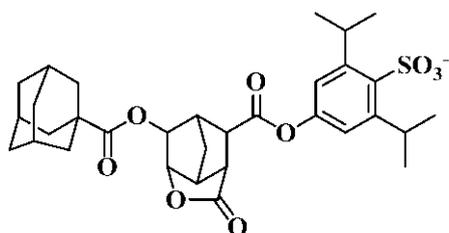
40

50

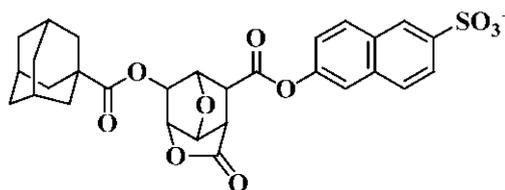
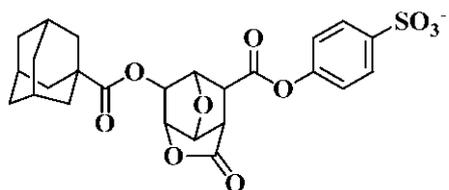
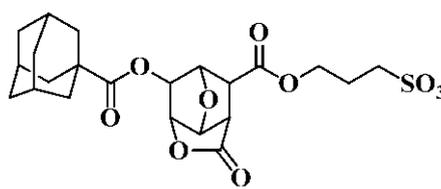
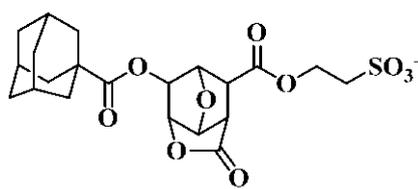
【化 3 9】



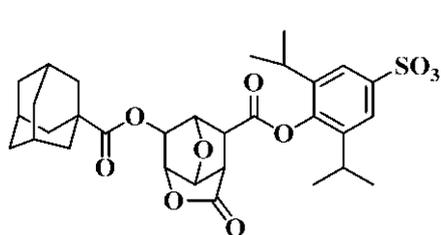
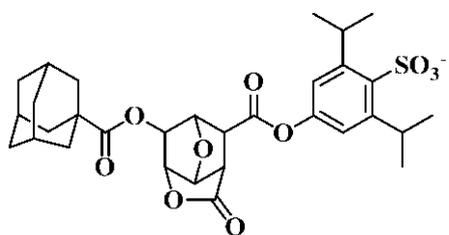
10



20



30

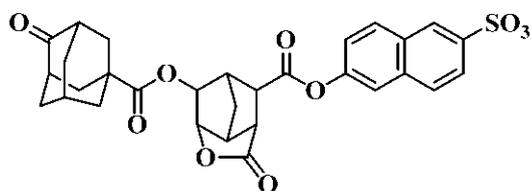
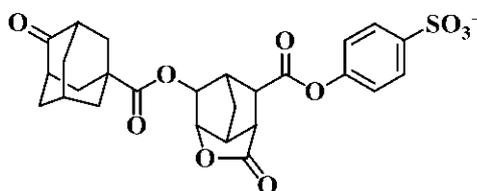
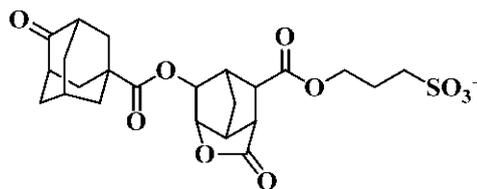
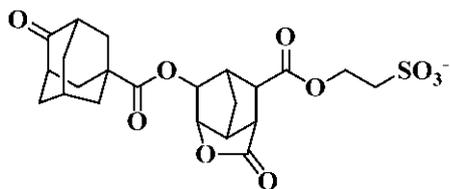


【 0 1 2 0】

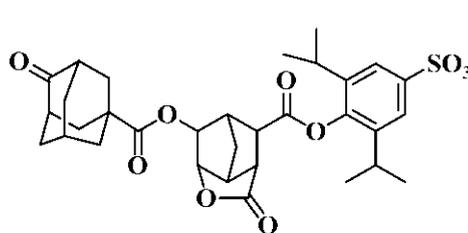
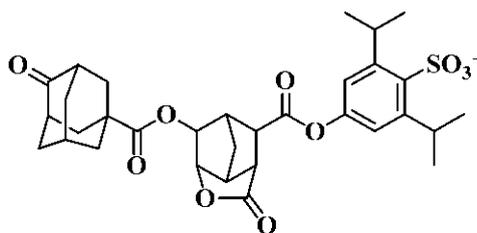
40

50

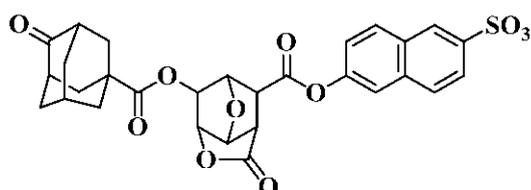
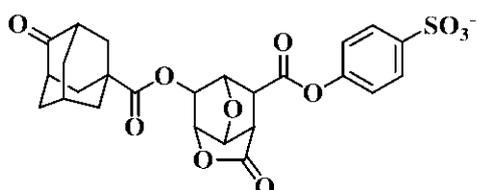
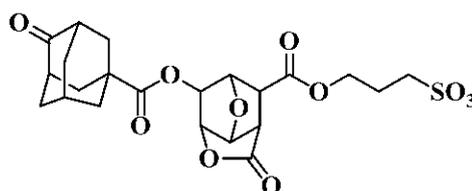
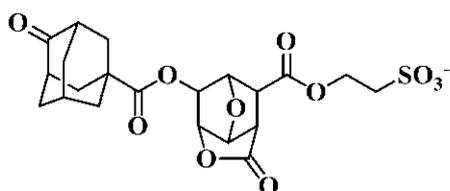
【化 4 0】



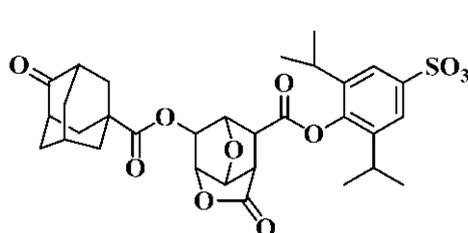
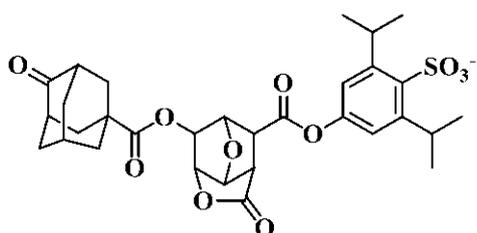
10



20



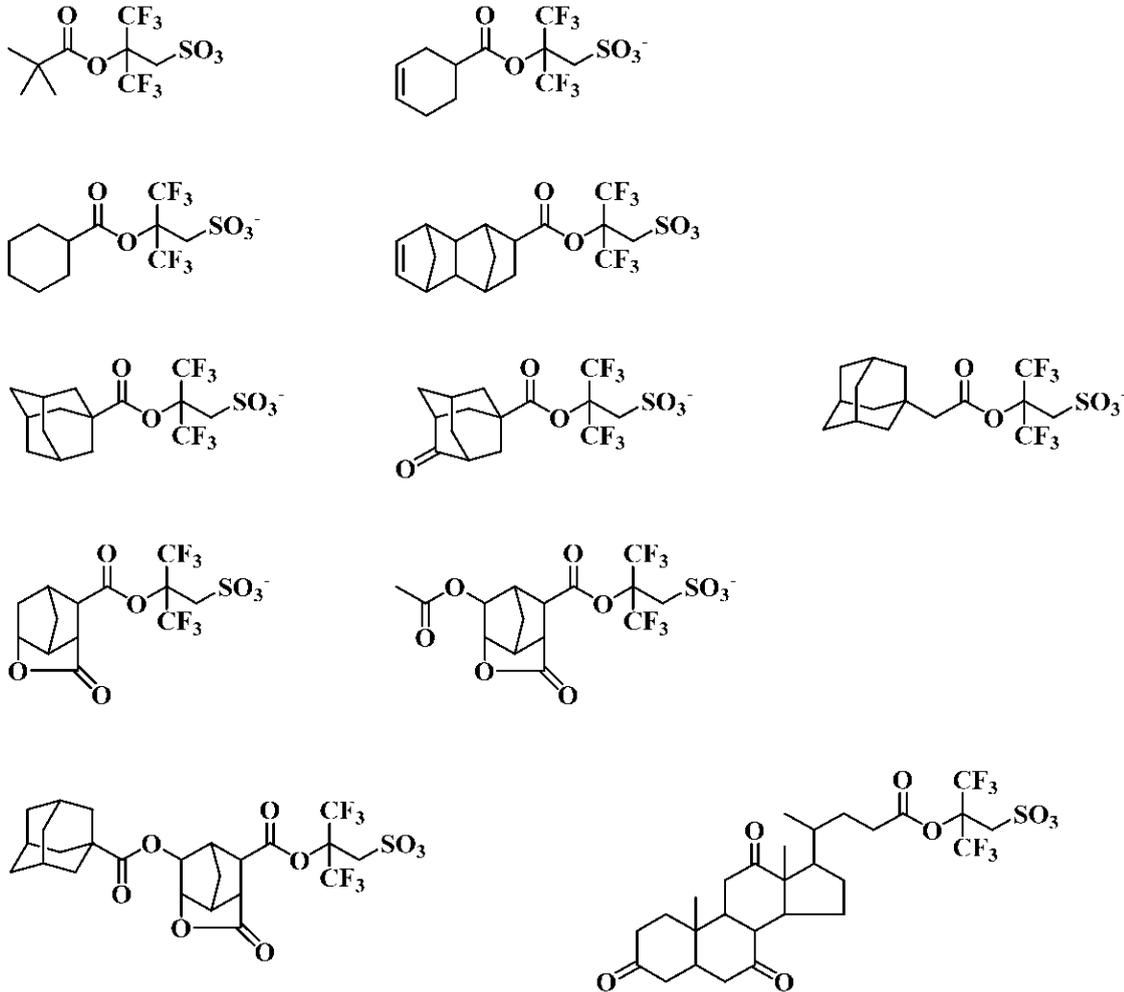
30



40

【 0 1 2 1】

【化 4 1】



10

20

【0122】

(F) 酸発生剤の含有量は、(B) ベースポリマー 100 質量部に対し、2 ~ 20 質量部が好ましく、5 ~ 15 質量部がより好ましい。なお、ベースポリマーが繰り返し単位 a 1 ~ a 6 を含む場合には、酸発生剤の配合を省略してもよい。

30

【0123】

[(G) 塩基性化合物]

本発明のレジスト組成物は、パターンの形状補正等を目的に、(A) 成分以外の酸拡散制御剤として (G) 塩基性化合物を含んでもよい。塩基性化合物を添加することにより、酸拡散を効果的に制御することができ、かつ、被加工基板として、最表面がクロムを含む材料からなる基板を用いた場合でも、レジスト膜内に発生する酸によるクロムを含む材料への影響を抑えることができる。(G) 塩基性化合物の含有量は、(B) ベースポリマー 100 質量部に対し、0 ~ 10 質量部が好ましく、0 ~ 5 質量部がより好ましい。

40

【0124】

塩基性化合物としては、多数が知られており、第 1 級、第 2 級又は第 3 級脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル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、アンモニウム塩類等が挙げられる。これらの具体例は、特許文献 9 に多数例示されているが、基本的にはこれらの全てを使用することができる。特に、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sid、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。(F) 塩基性化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合

50

わせて使用することができる。

【0125】

〔(H)界面活性剤〕

本発明のレジスト組成物には、被加工基板への塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤を用いる場合、PF-636 (OMNOVA SOLUTIONS製) やFC-4430 (3M社製)、特開2004-115630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。(H)界面活性剤の含有量は、(B)ベースポリマー100質量部に対し、0~5質量部が好ましい。

【0126】

〔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、被加工基板上に、前述したレジスト組成物を用いて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レジスト膜を現像する工程を含む。

【0127】

本発明のレジスト組成物を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。一般論としては、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)、あるいはマスク回路製造用の基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、Si、SiO、SiO₂等)等の被加工基板上に、スピコート等手法で膜厚が0.03~2μmとなるように前述した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分間ブリベークし、レジスト膜を形成する。

【0128】

次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを用いて又は直接、ビーム露光により、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー、EUV、X線、γ線、シンクロトロン放射線等の高エネルギー線を、露光量が、好ましくは1~300mJ/cm²、より好ましくは10~200mJ/cm²となるように、又はEBを、露光量が、好ましくは1~300μC/cm²、より好ましくは10~200μC/cm²となるようにパターン照射する。なお、本発明のレジスト組成物は、KrF、EUV又はEBリソグラフィに特に有用である。露光は、通常露光法のほか、場合によってはマスクとレジスト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。

【0129】

次いで、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分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。更に、0.1~5質量%、好ましくは2~3質量%TMAH等のアルカリ水溶液の現像液を用い、好ましくは0.1~3分間、より好ましくは0.5~2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して、基板上に目的のパターンが形成される。

【0130】

なお、本発明のレジスト組成物は、特に解像性が良好でラインエッジラフネス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_xを最表層に含む基板等が挙げられる。本発明のレジスト組成物は、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。

【0131】

10

20

30

40

50

本発明のレジストパターン形成方法であれば、最表面が、クロム又はケイ素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、フォトリソマスクブランク）を用いた場合であっても、基板界面で効率的に本発明の組成物が酸拡散を制御することで、露光により高解像かつLERが低減されたパターンを形成することができる。

【実施例】

【0132】

以下、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。なお、共重合組成比はモル比であり、Mwは、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。また、使用した装置は、以下のとおりである。

- ・ IR：サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、NICOLET 6700
- ・ ¹H-NMR：日本電子(株)製、ECA-500
- ・ ¹⁹F-NMR：日本電子(株)製、ECA-500
- ・ LC-MS：Waters社製、ACQUITY UPLC H-Classシステム及びACQUITY QDa

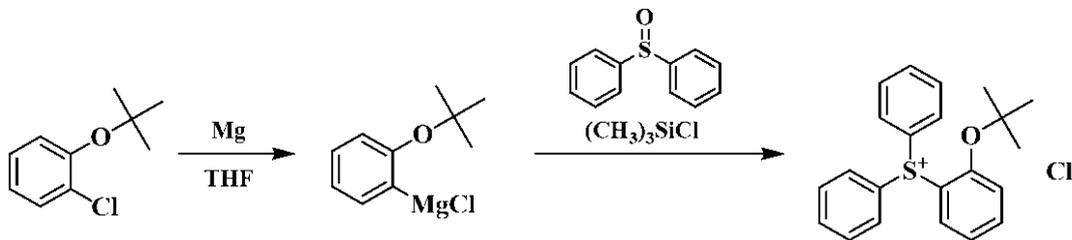
【0133】

[1] スルホニウム化合物の合成

[合成例1] 2-(ジフェニルスルホニオ)フェノラート(Q-1)の合成

[合成例1-1] (2-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムクロリド(中間体A)の合成

【化42】



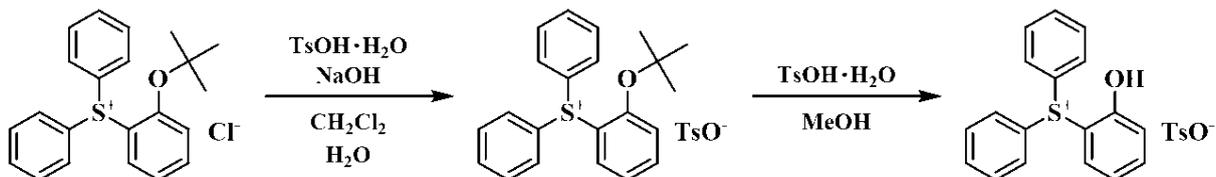
【0134】

マグネシウム 2.6 g と 2-tert-ブトキシクロロベンゼン 16 g とを用いて、常法により THF 中にてグリニャール試薬を調製した。調製したグリニャール試薬に対し、ジフェニルスルホキシド 6.1 g と THF 27 g とを加え、次にクロロトリメチルシラン 9.8 g を室温下にて滴下し、3 時間熟成した。熟成後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止し、水 100 g を加え、次いでジイソプロピルエーテルで洗浄を行い、目的物である (2-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムクロリド(中間体A) の水溶液を得た。特に単離はせず、このまま次工程へ進めた。

【0135】

[合成例1-2] (2-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトシラート(中間体B)の合成

【化43】



【0136】

前記中間体A水溶液を全量用い、これに対してパラトルエンスルホン酸一水和物 6.8 g、25 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 6.1 g、水 30 g 及び塩化メチレン 150 g を加えて 30 分攪拌した。その後有機層を分取し、水洗を行い、更に減圧濃縮にて塩化メチレンを除去することで、(2-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトシラート

10

20

30

40

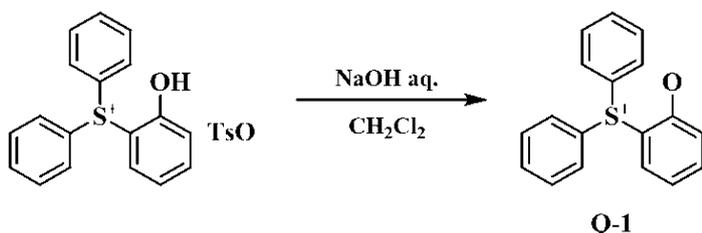
50

を粗体として得た。得られた粗体にパラトルエンスルホン酸一水和物 6 g とメタノール 50 g を加え、80 °C にて 14 時間かけて脱保護反応を行った。その後反応液を 60 °C にて減圧濃縮し、塩化メチレンを加え、超純水にて有機層の洗浄を行った。洗浄後有機層を減圧濃縮し、得られた残渣に *tert*-ブチルメチルエーテルを加えて再結晶を行い、得られた結晶を回収後、真空乾燥させることで、目的物である(2-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトシラート(中間体 B)を得た(収量 6 g、中間体 A 合成からの全収率 45%)。

【0137】

[合成例 1-3] 2-(ジフェニルスルホニオ)フェノラート(Q-1)の合成

【化 4 4】



【0138】

中間体 B 4.5 g を塩化メチレン 22 g に溶解させ、これに 2.5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 1.6 g と純水 10 g を加えて 30 分攪拌した。攪拌後、1-ペンタノールを加えて有機層を分取、更に有機層を水洗浄し、減圧濃縮を行った。濃縮残渣にメチルイソブチルケトンを加えて再び減圧濃縮を行い、得られた残渣にジイソプロピルエーテルを加えて再結晶を行い、得られた結晶を回収後、真空乾燥させることで、目的物である 2-(ジフェニルスルホニオ)フェノラート(Q-1)を得た(収量 2.5 g、収率 91%)。

【0139】

得られた目的物のスペクトルデータを以下に示す。また、核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR/DMSO-d₆)の結果を図 1 に示す。なお、¹H-NMR において微量の残溶剤(ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン)及び水が観測された。

IR (D-ATR): = 2990, 1580, 1485, 1478, 1442, 1360, 1285, 1007, 997, 840, 745, 724, 687 cm⁻¹。

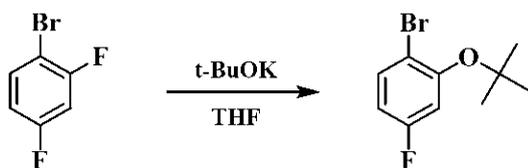
LC-MS: POSITIVE [M+H]⁺279 (C₁₈H₁₅OS⁺相当)

【0140】

[合成例 2] 2-(ジフェニルスルホニオ)-5-フルオロフェノラート(Q-2)の合成

[合成例 2-1] 1-ブロモ-2-*tert*-ブトキシ-4-フルオロベンゼン(中間体 C)の合成

【化 4 5】



【0141】

カリウム *tert*-ブトキシド 5.53 g と THF 4 kg との混合溶液に対し、1-ブロモ-2,4-ジフルオロベンゼン 1 kg を 50 °C の加熱下で滴下し、50 °C にて 20 時間熟成した。反応液を減圧濃縮し、ヘキサン 3.5 kg と純水 3 kg を加えて有機層を分取、次いで水洗を行い、洗浄後の有機層を減圧濃縮した。濃縮残渣にメタノールを加えて再結晶を行い、別して回収した結晶を減圧加熱乾燥することで、目的物である 1-ブロモ-2-*tert*-ブトキシ-4-フルオロベンゼン(中間体 C) 815 g を得た(収率 66%)。

【0142】

[合成例 2-2] (2-ヒドロキシ-4-フルオロフェニル)ジフェニルスルホニウムトシラ

10

20

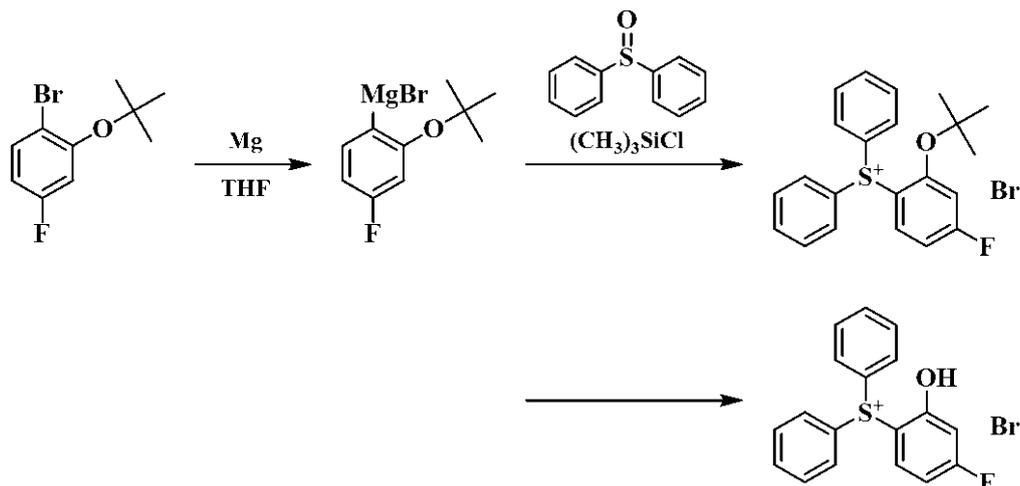
30

40

50

ート (中間体 D) の合成

【化 4 6】



10

【 0 1 4 3 】

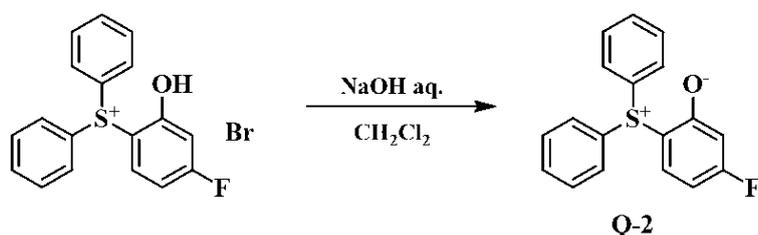
中間体 C 7 4 1 g とマグネシウム 7 2 g とを用いて、常法により T H F 中にてグリニヤール試薬を調製した。調製したグリニヤール試薬に対し、ジフェニルスルホキシド 2 0 2 g と T H F 4 0 0 g を加え、次にクロロトリメチルシラン 3 2 5 g を 6 0 °C の加温下にて滴下し、1 5 時間熟成した。熟成後氷冷下とし、3 5 質量%塩酸 1 0 4 g と純水 2 , 3 0 0 g を加えて反応を停止した。その後ジイソプロピルエーテル 2 . 5 k g を加えて水層を分取し、更に 3 5 質量%塩酸 2 0 0 g を加えて 6 0 °C にて 5 時間熟成した。その後析出した結晶をろ別し、ジイソプロピルエーテルで洗浄後、減圧加熱乾燥を施すことで、目的物である (2 - ヒドロキシ - 4 - フルオロフェニル)ジフェニルスルホニウムトシラート (中間体 D) 2 2 9 g を得た (収率 5 9 %) 。

20

【 0 1 4 4 】

[合成例 2 - 3] 2 - (ジフェニルスルホニオ) - 5 - フルオロフェノラート (Q - 2) の合成

【化 4 7】



30

【 0 1 4 5 】

中間体 D 3 . 0 g 、 2 5 質量%水酸化ナトリウム水溶液 1 . 2 g 、塩化メチレン 5 0 g 及び純水 2 0 g の混合溶液を 1 0 分攪拌後、有機層を分取し、続いて純水で洗浄後、減圧濃縮を行った。濃縮残渣にジイソプロピルエーテルを加えて再結晶を行い、得られた結晶を回収後、真空乾燥させることで、目的物である 2 - (ジフェニルスルホニオ) - 5 - フルオロフェノラート (Q - 2) を得た (収量 1 . 5 g 、収率 6 6 %) 。

40

【 0 1 4 6 】

得られた目的物のスペクトルデータを以下に示す。また、核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ /DMSO- d_6) の結果を図 2 及び図 3 に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ において微量の残溶剤 (ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン) 及び水が観測された。

IR (D-ATR): = 2992, 1590, 1530, 1488, 1478, 1446, 1317, 1284, 1148, 1115, 964, 834, 763, 755, 688 cm^{-1} 。

LC-MS: POSITIVE [M+H] $^+$ 297 ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{OFS}^+$ 相当)

50

【 0 1 4 7 】

[2] ポリマーの合成

[合成例 3 - 1] ポリマー 1 の合成

3 L のフラスコに、5 - アセトキシアセナフチレン 3 1 4 . 4 g 、 4 - クロロスチレン 2 2 . 0 g 、 インデン 1 9 0 . 7 g 及び溶剤としてトルエンを 6 7 5 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 - 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業(株)製 V - 6 5) を 4 0 . 5 g 加え、 4 5 °C まで昇温後 2 0 時間反応させ、次に 5 5 °C まで昇温後、更に 2 0 時間反応させた。この反応溶液を 1 / 2 まで濃縮し、メタノール 1 5 L 中に添加して沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 4 0 °C で減圧乾燥し、白色重合体 3 0 9 g を得た。

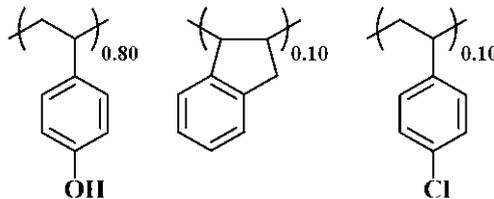
10

このポリマーを、メタノール 4 8 8 g 及びテトラヒドロフラン 5 4 0 g の混合溶剤に再度溶解し、そこへトリエチルアミン 1 6 2 g 及び水 3 2 g を加え、 6 0 °C で 4 0 時間脱保護反応を行った。この反応溶液を濃縮後、酢酸エチル 8 7 0 g に溶解し、水 2 5 0 g と酢酸 9 8 g の混合液中で中和分液洗浄を 1 回、更に水 2 2 5 g とピリジン 7 5 g で 1 回、水 2 2 5 g で 4 回の分液洗浄を行った。この後、上層の酢酸エチル溶液を濃縮し、アセトン 2 5 0 g に溶解、水 1 5 L に沈澱させ、濾過、 5 0 °C 、 4 0 時間の真空乾燥を行い、白色重合体であるポリマー 1 を 2 2 3 g 得た。ポリマー 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。

【 化 4 8 】

20

ポリマー 1
(Mw=4,500, Mw/Mn=1.65)



【 0 1 4 8 】

[合成例 3 - 2] ポリマー 8 の合成

窒素雰囲気下、 3, 0 0 0 m L の滴下シリンダーに、4 - ヒドロキシルスチレンの 5 0 . 0 質量% プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 溶液 8 9 0 g 、 アセナフチレン 4 7 . 7 g 、 4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) スチレンの 5 4 . 7 質量% P G M E A 溶液 3 1 0 g 、 トリフェニルスルホニウム - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - メタクリロイルオキシプロパン - 1 - スルホネート 8 7 . 0 g 、 ジメチル - 2, 2' - アゾビス - (2 - メチルプロピオネート) (和光純薬工業(株)製 V - 6 0 1) 9 6 . 1 g 、 並びに溶剤として ε - ブチロラクトン 3 6 0 g 及び P G M E A 2 2 0 g を加え、溶液を調製した。更に、窒素雰囲気下とした別の 5, 0 0 0 m L 重合用フラスコに、ε - ブチロラクトンを 5 8 0 g 加え、 8 0 °C に加温した状態で、前記調製した溶液を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、重合温度を 8 0 °C に維持しながら 1 8 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 2 2 . 5 k g のジイソプロピルエーテルに滴下すると、共重合体が凝集した。デカンテーションによりジイソプロピルエーテルを除去し、共重合体をアセトン 2, 2 5 0 g に溶解した。このアセトン溶液を 2 2 . 5 k g のジイソプロピルエーテルに滴下し、析出した共重合体を濾別した。濾別した共重合体を再度アセトン 2, 2 5 0 g に溶解し、このアセトン溶液を 2 2 . 5 k g の水に滴下し、析出した共重合体を濾別した。その後、 4 0 °C で 4 0 時間乾燥し、白色重合体であるポリマー 8 を 7 0 0 g 得た。ポリマー 8 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。

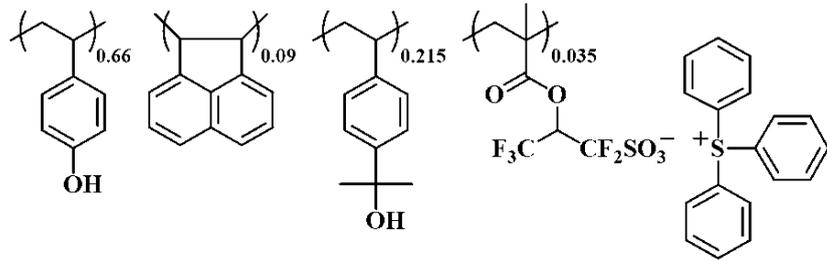
30

40

。

【化 4 9】

ポリマー8
(Mw=13,000, Mw/Mn=1.62)



【 0 1 4 9】

10

[合成例 3 - 3 ~ 3 - 2 9] ポリマー 2 ~ 7、9 ~ 2 9 の合成

各単量体の種類や導入比（モル比）を変えた以外は、ポリマー合成例 1 又は 8 と同じ手順により、ポリマー 2 ~ 7、9 ~ 2 9 を合成した。表 1 にポリマー 1 ~ 2 9 の単量体の種類と導入比をまとめて示す。また、ポリマーに導入した繰り返し単位の構造を表 2 ~ 6 に示す。なお、ポリマー 1 ~ 7、1 7、1 8、2 0、2 2 ~ 2 5 及び 2 7 の Mw は、溶剤としてテトラヒドロフランを用いた G P C によるポリスチレン換算測定値であり、ポリマー 8 ~ 1 6、1 9、2 1、2 6、2 8 及び 2 9 の Mw は、溶剤としてジメチルホルムアミドを用いた G P C によるポリスチレン換算測定値である。

【 0 1 5 0】

20

30

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
ポリマー-1	A-1	80.0	B-1	10.0	B-5	10.0					4,500	1.65
ポリマー-2	A-1	80.0	B-2	8.0	B-4	12.0					4,400	1.64
ポリマー-3	A-1	60.0	B-2	10.0	C-1	30.0					3,700	1.62
ポリマー-4	A-1	70.0	B-2	7.0	C-2	23.0					3,600	1.63
ポリマー-5	A-1	70.0	B-2	10.0	C-3	20.0					3,900	1.65
ポリマー-6	A-1	70.0	B-2	10.0	C-4	20.0					4,200	1.64
ポリマー-7	A-1	55.0	B-3	10.0	C-1	35.0					4,000	1.63
ポリマー-8	A-1	66.0	B-2	9.0	C-1	21.5	P-1	3.5			13,000	1.62
ポリマー-9	A-1	60.0	B-2	4.0	C-1	24.0	P-1	12.0			15,000	1.65
ポリマー-10	A-1	67.0	B-2	10.0	C-1	18.5	P-2	4.5			14,000	1.63
ポリマー-11	A-1	67.0	B-2	9.3	C-1	20.0	P-3	3.7			13,500	1.63
ポリマー-12	A-1	67.3	B-2	10.0	C-1	17.5	P-4	5.2			13,200	1.64
ポリマー-13	A-1	64.1	B-2	9.5	C-1	22.0	P-5	4.4			12,800	1.62
ポリマー-14	A-1	64.0	B-2	10.0	C-1	22.8	P-6	3.2			13,500	1.63
ポリマー-15	A-1	62.0	B-3	10.0	C-1	24.3	P-1	3.7			12,400	1.66
ポリマー-16	A-2	60.5	B-4	10.0	C-1	24.4	P-2	5.1			12,300	1.65
ポリマー-17	A-1	80.0	C-1	20.0							4,200	1.69
ポリマー-18	A-1	80.0	B-2	5.0	C-1	15.0					4,300	1.67
ポリマー-19	A-1	80.0	B-2	2.5	C-1	15.0	P-1	2.5			12,100	1.69
ポリマー-20	A-2	50.0	C-1	30.0	F-1	20.0					4,600	1.67
ポリマー-21	A-2	50.0	B-2	2.5	C-1	30.0	F-1	15.0	P-1	2.5	12,700	1.73
ポリマー-22	A-2	50.0	C-1	30.0	F-2	20.0					5,400	1.72
ポリマー-23	A-2	50.0	C-1	30.0	F-3	20.0					6,100	1.73
ポリマー-24	A-2	50.0	C-1	30.0	F-4	20.0					7,000	1.76
ポリマー-25	A-1	67.5	B-2	2.5	C-1	30.0					4,100	1.65
ポリマー-26	A-1	57.5	B-2	2.5	C-1	30.0	P-5	10.0			11,000	1.65
ポリマー-27	A-1	70.0	C-1	30.0							4,000	1.71
ポリマー-28	A-1	65.0	C-1	25.0	P-7	10.0					12,500	1.80
ポリマー-29	A-1	65.0	C-1	25.0	P-8	10.0					13,000	1.77

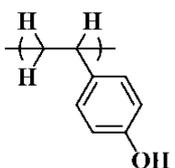
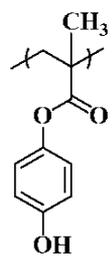
10

20

30

【 0 1 5 1 】

【表 2】

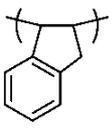
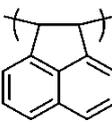
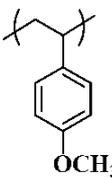
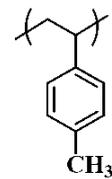
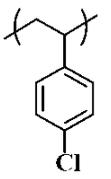
A-1	A-2
	

40

50

【 0 1 5 2 】

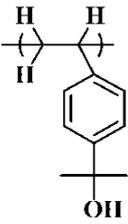
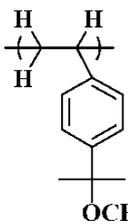
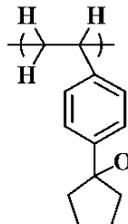
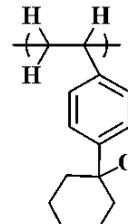
【表 3】

B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
				

10

【 0 1 5 3 】

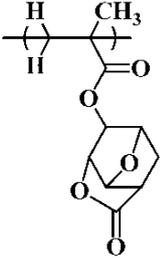
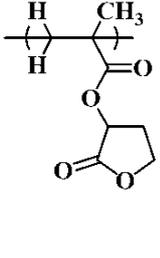
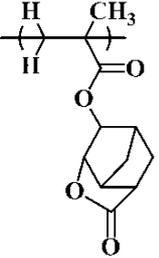
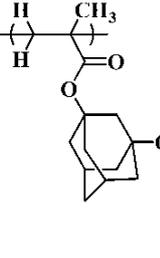
【表 4】

C-1	C-2	C-3	C-4
			

20

【 0 1 5 4 】

【表 5】

F-1	F-2	F-3	F-4
			

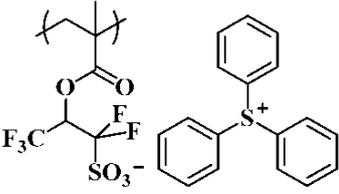
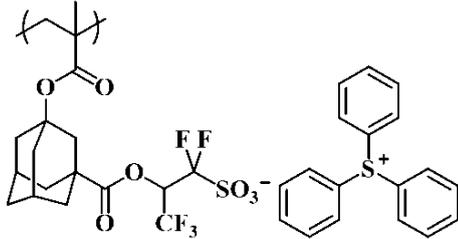
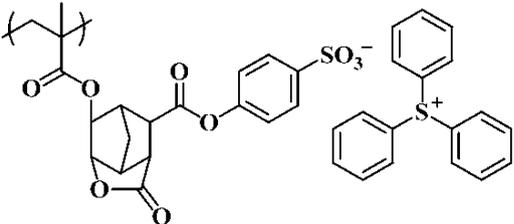
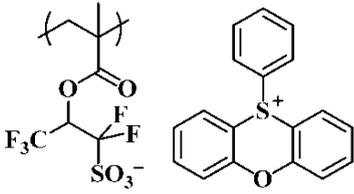
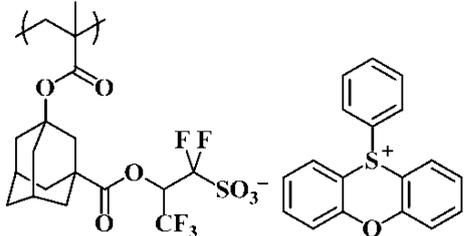
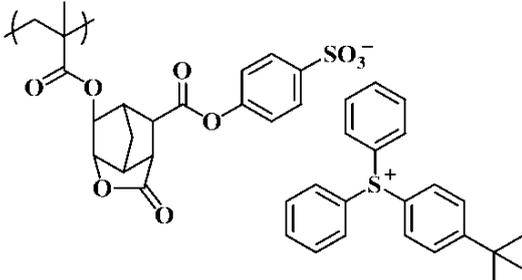
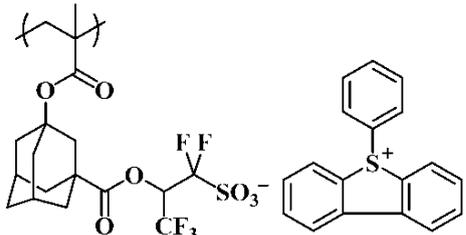
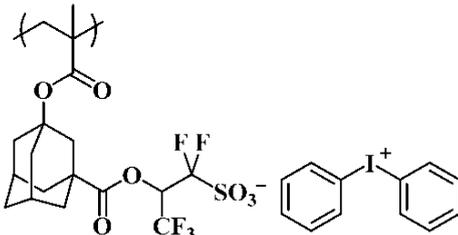
30

【 0 1 5 5 】

40

50

【表 6】

P-1	P-2
	
	
P-5	P-6
	
P-7	P-8
	

10

20

30

【 0 1 5 6 】

[3] ネガ型レジスト組成物の調製

[実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 7、比較例 1 - 1 ~ 1 - 8]

合成例で合成したポリマー（ポリマー 1 ~ 2 4）、酸発生剤（PAG - A ~ PAG - F）、酸拡散制御剤として、合成例で合成した式（A）で表されるスルホニウム化合物（Q - 1、Q - 2）、又は比較用の酸拡散制御剤（Q - 3、Q - 4）を表 7 及び 8 に示す組成で有機溶剤中に溶解し、得られた各溶液を 0.02 μm サイズの UPE フィルター及び/又はナイロンフィルターで濾過することにより、ネガ型レジスト組成物（R - 1 ~ R - 5 7、CR - 1 ~ CR - 8）をそれぞれ調製した。表 7 及び 8 中の実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 8 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 で調製したレジスト組成物の有機溶剤としては、PGMEA 1, 2 0 4 質量部、乳酸エチル（EL）1, 2 0 4 質量部及びプロピレングリコールモノメチルエー

40

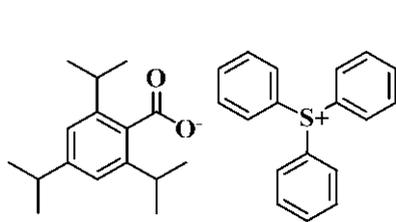
50

テル (P G M E) 1 , 6 0 6 質量部の混合溶剤を使用した。また、実施例 1 - 4 9 ~ 1 - 5 7 及び比較例 1 - 5 ~ 1 - 8 で調製したレジスト組成物の有機溶剤としては、P G M E A 2 4 9 質量部、E L 6 5 5 質量部の混合溶剤を使用した。また、一部の組成物には、添加剤としてフッ素含有ポリマー (D) (ポリマー D 1 ~ D 3)、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル (T M G U) を添加した。また、一部の組成物には界面活性剤として P F - 6 3 6 (O M N O V A S O L U T I O N S 社製) を添加した。

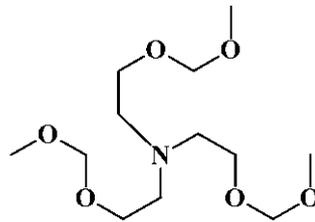
【 0 1 5 7 】

なお、Q - 3、Q - 4、P A G - A ~ P A G - F、及びポリマー D 1 ~ D 3 の構造は、以下のとおりである。

【 化 5 0 】



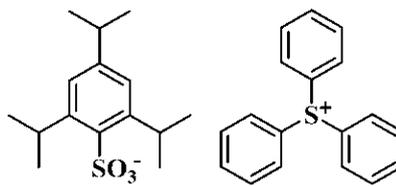
Q-3



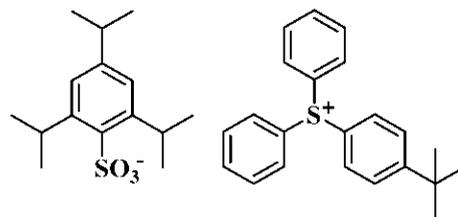
Q-4

【 0 1 5 8 】

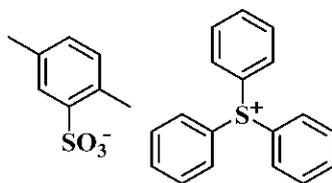
【 化 5 1 】



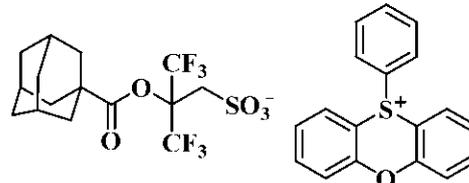
PAG-A



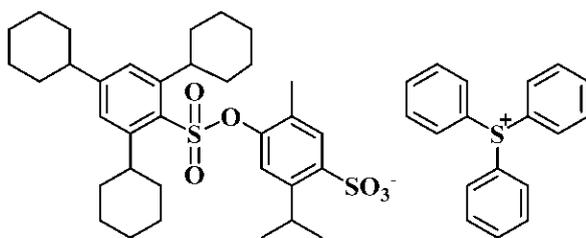
PAG-B



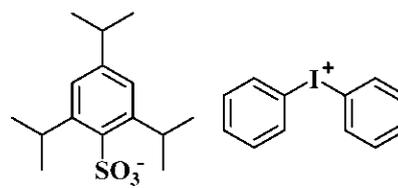
PAG-C



PAG-D



PAG-E



PAG-F

【 0 1 5 9 】

10

20

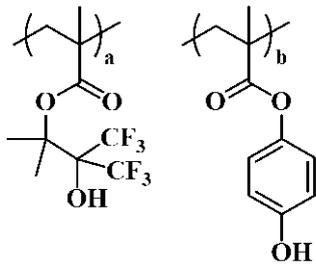
30

40

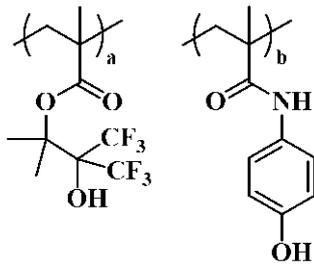
50

【化 5 2】

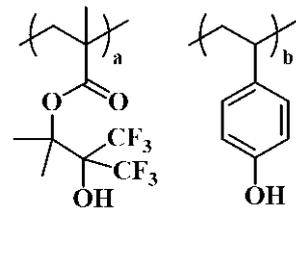
ポリマーD1
(a=0.80, b=0.20, Mw=6,000)



ポリマーD2
(a=0.80, b=0.20, Mw=6,400)



ポリマーD3
(a=0.80, b=0.20, Mw=6,500)



10

【 0 1 6 0 】

20

30

40

50

【表7】

	レジスト組成物	酸拡散制御剤 (質量部)	樹脂1 (質量部)	樹脂2 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	界面活性剤 (質量部)
実施例 1-1	R-1	Q-1(2.7)	ポリマー 1(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)		PF-636 (0.075)
実施例 1-2	R-2	Q-1(2.6)	ポリマー 1(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)	ポリマー D-1(3)	PF-636 (0.075)
実施例 1-3	R-3	Q-1(2.6)	ポリマー 1(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)	ポリマー D-2(3)	PF-636 (0.075)
実施例 1-4	R-4	Q-1(2.6)	ポリマー 1(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)	ポリマー D-3(3)	PF-636 (0.075)
実施例 1-5	R-5	Q-1(3.0)	ポリマー 2(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)		PF-636 (0.075)
実施例 1-6	R-6	Q-1(2.5)	ポリマー 3(80)		PAG-A(10)			
実施例 1-7	R-7	Q-1(2.4)	ポリマー 3(80)		PAG-A(10)		ポリマー D-1(3)	
実施例 1-8	R-8	Q-1(2.4)	ポリマー 4(80)		PAG-A(10)			
実施例 1-9	R-9	Q-1(2.4)	ポリマー 5(80)		PAG-A(10)			
実施例 1-10	R-10	Q-1(2.3)	ポリマー 6(80)		PAG-A(10)			
実施例 1-11	R-11	Q-1(2.4)	ポリマー 7(80)		PAG-A(10)			
実施例 1-12	R-12	Q-1(2.0)	ポリマー 8(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-13	R-13	Q-1(1.8)	ポリマー 9(80)					
実施例 1-14	R-14	Q-1(2.7)	ポリマー 9(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-15	R-15	Q-1(2.6)	ポリマー 10(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-16	R-16	Q-1(2.4)	ポリマー 11(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-17	R-17	Q-1(2.6)	ポリマー 12(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-18	R-18	Q-1(2.4)	ポリマー 13(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-19	R-19	Q-1(2.4)	ポリマー 14(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-20	R-20	Q-1(2.4)	ポリマー 15(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-21	R-21	Q-1(2.5)	ポリマー 16(80)		PAG-D(5)			
実施例 1-22	R-22	Q-1(2.8)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-A(5)			
実施例 1-23	R-23	Q-1(3.1)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-A(5) PAG-B(2)			
実施例 1-24	R-24	Q-1(2.7)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(7)			
実施例 1-25	R-25	Q-1(2.6)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(7)		ポリマー D-1(3)	
実施例 1-26	R-26	Q-1(2.5)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(7)		ポリマー D-1(5)	
実施例 1-27	R-27	Q-1(2.6)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-E(7)			
実施例 1-28	R-28	Q-1(2.5)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-E(7)		ポリマー D-1(3)	
実施例 1-29	R-29	Q-1(2.5)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-E(7)		ポリマー D-2(3)	
実施例 1-30	R-30	Q-1(2.5)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-E(7)		ポリマー D-3(3)	
実施例 1-31	R-31	Q-1(2.7)	ポリマー 8(40)	ポリマー 4(40)	PAG-E(7)			
実施例 1-32	R-32	Q-1(2.4)	ポリマー 8(40)	ポリマー 5(40)	PAG-E(7)			
実施例 1-33	R-33	Q-1(2.5)	ポリマー 8(40)	ポリマー 6(40)	PAG-E(7)			
実施例 1-34	R-34	Q-1(2.3)	ポリマー 8(40)	ポリマー 6(40)	PAG-E(7)			
実施例 1-35	R-35	Q-1(2.2)	ポリマー 9(30)	ポリマー 3(50)	PAG-D(3)			
実施例 1-36	R-36	Q-1(2.5)	ポリマー 10(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(5)			
実施例 1-37	R-37	Q-1(2.4)	ポリマー 11(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(5)			
実施例 1-38	R-38	Q-1(2.4)	ポリマー 12(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(5)			
実施例 1-39	R-39	Q-1(2.5)	ポリマー 13(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(5)			
実施例 1-40	R-40	Q-1(2.4)	ポリマー 14(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(5)			

10

20

30

40

【 0 1 6 1 】

50

【表 8】

	レジスト組成物	酸拡散制御剤 (質量部)	樹脂1 (質量部)	樹脂2 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	界面活性剤 (質量部)
実施例 1-41	R-41	Q-1(2.8)	ポリマー 15(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(5)			
実施例 1-42	R-42	Q-1(2.6)	ポリマー 16(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(5)			
実施例 1-43	R-43	Q-2(2.9)	ポリマー 1(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)		PF-636 (0.075)
実施例 1-44	R-44	Q-2(2.9)	ポリマー 1(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)	ポリマー D-1(3)	PF-636 (0.075)
実施例 1-45	R-45	Q-2(2.7)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(7)			
実施例 1-46	R-46	Q-2(2.6)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(7)		ポリマー D-1(3)	
実施例 1-47	R-47	Q-2(2.4)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-E(7)			
実施例 1-48	R-48	Q-2(2.3)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-E(7)		ポリマー D-1(3)	
実施例 1-49	R-49	Q-1(1.0)	ポリマー 17(80)		PAG-A(4)			
実施例 1-50	R-50	Q-1(1.0)	ポリマー 17(80)		PAG-A(4)		ポリマー D-1(3)	
実施例 1-51	R-51	Q-1(1.0)	ポリマー 18(80)		PAG-A(4)			
実施例 1-52	R-52	Q-1(1.0)	ポリマー 19(80)		PAG-A(4)			
実施例 1-53	R-53	Q-1(1.0)	ポリマー 20(80)		PAG-A(4)			
実施例 1-54	R-54	Q-1(1.0)	ポリマー 21(80)		PAG-A(4)			
実施例 1-55	R-55	Q-1(1.0)	ポリマー 22(80)		PAG-A(4)			
実施例 1-56	R-56	Q-1(1.0)	ポリマー 23(80)		PAG-A(4)			
実施例 1-57	R-57	Q-1(1.0)	ポリマー 24(80)		PAG-A(4)			
比較例 1-1	CR-1	Q-3(5.5)	ポリマー 1(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)		PF-636 (0.075)
比較例 1-2	CR-2	Q-3(5.0)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(7)			
比較例 1-3	CR-3	Q-4(2.5)	ポリマー 1(80)		PAG-A(2) PAG-C(8)	TMGU (8.154)		PF-636 (0.075)
比較例 1-4	CR-4	Q-4(1.8)	ポリマー 8(40)	ポリマー 3(40)	PAG-D(7)			
比較例 1-5	CR-5	Q-3(1.0)	ポリマー 19(80)		PAG-A(4)			
比較例 1-6	CR-6	Q-4(0.5)	ポリマー 19(80)		PAG-A(4)			
比較例 1-7	CR-7	Q-3(1.0)	ポリマー 20(80)		PAG-A(4)			
比較例 1-8	CR-8	Q-4(0.5)	ポリマー 20(80)		PAG-A(4)			

【0162】

[4] EB描画評価

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 48、比較例 2 - 1 ~ 2 - 4]

調製したネガ型レジスト組成物 (R - 1 ~ R - 48、CR - 1 ~ CR - 4) を ACT - M (東京エレクトロン(株)製) を用いてヘキサメチルジシラザン (HMDS) ベーパーブライム処理した 152 mm 角の最表面が酸化ケイ素膜であるマスクブランク上にスピニングし、ホットプレート上で、110 で 600 秒間プリベークして膜厚 80 nm 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。測定はブランク外周から 10 mm 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。

【0163】

更に、電子線露光装置 ((株)ニューフレアテクノロジ製 EBM-5000plus、加速電圧 50 kV) を用いて露光し、120 で 600 秒間 PEB を施し、2.38 質量% TMAH 水溶液で現像を行い、ネガ型のパターンを得た。

【0164】

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、200 nm 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、200 nm の

LSを1:1で解像する露光量における最小寸法をLS解像度(限界解像性)、また、200nm四方の線幅を正方形で解像する露光量における最小寸法をドット解像度(限界解像性)とし、200nmLSのエッジラフネス(LER)をSEMで測定した。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。更には1:1で解像する露光量を基準とした際の1 μ CあたりのCD変化量をドーズカーブ曲線より求めた。結果を表9に示す。

【0165】

【表9】

	レジスト組成物	最適露光量 (μ C/cm ²)	限界解像性 LS(nm)	限界解像性 ドット(nm)	CD変化量 (nm)	LER (nm)	パターン形状
実施例 2-1	R-1	50	50	80	1.13	5.1	矩形
実施例 2-2	R-2	51	50	80	1.11	5.2	矩形
実施例 2-3	R-3	52	50	80	1.16	5.1	矩形
実施例 2-4	R-4	48	50	80	1.11	5.1	矩形
実施例 2-5	R-5	49	50	80	1.12	5.2	矩形
実施例 2-6	R-6	49	40	70	1.09	4.8	矩形
実施例 2-7	R-7	50	40	70	1.06	4.9	矩形
実施例 2-8	R-8	50	40	70	1.05	4.8	矩形
実施例 2-9	R-9	51	40	70	1.05	4.7	矩形
実施例 2-10	R-10	50	40	70	1.06	4.7	矩形
実施例 2-11	R-11	49	40	70	1.06	4.8	矩形
実施例 2-12	R-12	48	40	70	1.05	4.7	矩形
実施例 2-13	R-13	48	40	70	1.07	4.8	矩形
実施例 2-14	R-14	49	40	70	1.07	4.8	矩形
実施例 2-15	R-15	50	40	70	1.07	4.8	矩形
実施例 2-16	R-16	50	40	70	1.05	4.9	矩形
実施例 2-17	R-17	51	40	70	1.06	4.9	矩形
実施例 2-18	R-18	52	40	70	1.06	4.8	矩形
実施例 2-19	R-19	52	40	70	1.05	4.9	矩形
実施例 2-20	R-20	49	40	70	1.05	4.8	矩形
実施例 2-21	R-21	50	40	70	1.05	4.7	矩形
実施例 2-22	R-22	50	40	70	1.08	4.7	矩形
実施例 2-23	R-23	49	40	70	1.05	4.8	矩形
実施例 2-24	R-24	52	37	65	1.01	4.5	矩形
実施例 2-25	R-25	51	37	65	0.99	4.5	矩形
実施例 2-26	R-26	51	37	65	1.01	4.6	矩形
実施例 2-27	R-27	51	37	65	1.06	4.6	矩形
実施例 2-28	R-28	52	37	65	1.04	4.6	矩形
実施例 2-29	R-29	50	37	65	1.03	4.7	矩形
実施例 2-30	R-30	49	37	65	1.06	4.7	矩形
実施例 2-31	R-31	49	37	65	1.05	4.6	矩形
実施例 2-32	R-32	50	37	65	1.05	4.7	矩形
実施例 2-33	R-33	52	37	65	1.07	4.6	矩形
実施例 2-34	R-34	50	37	65	1.08	4.7	矩形
実施例 2-35	R-35	50	40	70	1.07	4.7	矩形
実施例 2-36	R-36	51	40	70	1.05	4.6	矩形
実施例 2-37	R-37	51	40	70	1.06	4.7	矩形
実施例 2-38	R-38	52	40	70	1.06	4.7	矩形
実施例 2-39	R-39	49	40	70	1.04	4.6	矩形
実施例 2-40	R-40	49	40	70	1.05	4.7	矩形
実施例 2-41	R-41	48	40	70	1.05	4.7	矩形
実施例 2-42	R-42	50	40	70	1.05	4.7	矩形
実施例 2-43	R-43	50	50	80	1.05	5.2	矩形
実施例 2-44	R-44	51	50	80	1.06	5.2	矩形
実施例 2-45	R-45	52	40	70	1.06	4.8	矩形
実施例 2-46	R-46	49	40	70	1.08	4.9	矩形
実施例 2-47	R-47	49	45	75	1.07	4.8	矩形
実施例 2-48	R-48	48	45	75	1.06	4.8	矩形
比較例 2-1	CR-1	50	65	100	1.55	6.2	アンダーカット
比較例 2-2	CR-2	49	60	95	1.57	5.9	裾引き
比較例 2-3	CR-3	51	65	110	1.46	6.4	アンダーカット
比較例 2-4	CR-4	51	60	95	1.44	6.2	裾引き

【0166】

式(A)で表されるスルホニウム化合物を含む本発明のレジスト組成物(R-1~R-48)は、いずれも良好な解像性、ドーズマージン、パターン矩形性を示し、LERも良好

10

20

30

40

50

な値を示した。一方、比較例のレジスト組成物（CR - 1 ~ CR - 4）は、解像性及びLERが実施例と比べて劣っていた。これは、描画により発生した酸が未描画部へ拡散した結果、未描画部でわずかにネガ化が進行しコントラストが低下してしまったものと考えられる。

【0167】

式（A）で表されるスルホニウム化合物を含む本発明のレジスト組成物は、比較例2 - 1又は2 - 2で使用した塩を含むレジスト組成物よりも酸トラップ能が高いため、比較例2 - 1又は2 - 2の塩を用いたレジスト組成物に比べて、前述の望ましくない反応は起こりにくい。また、式（A）で表されるスルホニウム化合物は、描画後にフェノール性化合物となるため酸拡散制御能を失う。そのために描画部と未描画部での反応コントラストを上げることができるのに対し、レジスト組成物CR - 3、CR - 4に含まれるQ - 4は、描画後にも酸拡散制御能を有するため反応コントラストが低い。結果として、本発明の組成物によって解像性及びエッジラフネスが低減されたパターンを形成することができる。

10

【0168】

[5] KrF 露光評価

[実施例3 - 1 ~ 3 - 9、比較例3 - 1 ~ 3 - 4]

調製したレジスト組成物（R - 49 ~ R - 57、CR - 5 ~ CR - 8）を、反射防止膜（日産化学工業（株）製DUV42、61nm）を塗布したシリコンウエハー上へ回転塗布し、ホットプレートを用いて100 で60秒間ベークし、膜厚240nmのレジスト膜を形成した。これをKrFエキシマレーザーキャナー（（株）ニコン製NSR-S206D、NA=0.80）を用いて露光し、60秒間PEBを施した後、2.38質量% TMAH水溶液を用いて60秒間パドル現像を行い、1:1のラインアンドスペースのネガ型パターンを形成した。PEBにおいては、各レジスト組成物に最適化した温度を適用した。作製したパターン付きウエハーを上空SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、150nmライン/300nmピッチのダークパターンを対象とし、電子顕微鏡にて150nmで仕上がる露光量を最適露光量（Eop、mJ/cm²）とした。更にその露光量で150nmライン/150nmピッチのブライtpパターンを観察した時に生じる寸法差（ダーク部寸法 - ブライtp部寸法、nm）を測定し比較した。この数値が小さい程、ケミカルフレアが小さい良好な性能であることを示す。前記最適露光量におけるラフネスについて、寸法幅のバラつき（30点測定、3値を算出）を求めることで数値化し、比較した（LWR、nm）。パターン形状については、電子顕微鏡のトップダウン観察及び断面観察にて、目視にて判定した。なお、ダークパターンとは、評価パターンの周りにレジストパターンが存在するレイアウト（評価用パターンの周りも露光する）のことを指し、ブライtpパターンとは、逆に評価パターンの周りにレジストパターンがないレイアウト（評価用パターン以外は露光しない）のことを指す。結果を表10に示す。

20

30

【0169】

40

50

【表 1 0】

	レジスト組成物	PEB (°C)	最適露光量 (mJ/cm ²)	寸法差 (nm)	LWR (nm)	パターン形状
実施例3-1	R-49	130	46	5.9	4.2	矩形
実施例3-2	R-50	130	55	6.0	4.0	矩形
実施例3-3	R-51	130	43	6.8	5.2	矩形
実施例3-4	R-52	120	37	3.1	3.8	矩形
実施例3-5	R-53	130	72	3.8	4.1	矩形
実施例3-6	R-54	120	49	3.3	3.7	矩形
実施例3-7	R-55	130	72	4.3	4.2	矩形
実施例3-8	R-56	130	79	3.2	4.5	矩形
実施例3-9	R-57	130	74	4.5	5.4	矩形
比較例3-1	CR-5	120	44	16.5	8.2	頭減り
比較例3-2	CR-6	120	29	22.8	7.6	裾引き
比較例3-3	CR-7	130	53	12.9	6.5	頭減り
比較例3-4	CR-8	130	35	17.0	5.9	裾引き

10

20

【0170】

表 1 0 に示した結果から、本発明のレジスト組成物は、ケミカルフレアの影響が少なく、またラフネスが小さくパターン形状に優れる良好なリソグラフィ性能を有していた。

【0171】

[6] E U V 露光評価

[実施例 4 - 1 ~ 4 - 8 、 比較例 4 - 1 ~ 4 - 8]

下記表 1 1 に示す組成で、合成例で合成したポリマー（ポリマー 2 5 ~ 2 9 ）、酸発生剤、酸拡散制御剤を溶剤に溶解し、溶解後にテフロン（登録商標）製フィルター（孔径 0 . 2 μ m ）を用いて濾過し、レジスト組成物を調製した。

得られたレジスト組成物を、2 0 0 ° C で脱水ベーク後、1 0 0 ° C で 9 0 秒間 H M D S ベーパープライム処理したシリコンウエハー上へ回転塗布し、ホットプレートを用いて 1 1 0 ° C で 6 0 秒間ベークし、膜厚 3 0 n m のレジスト膜を形成した。

これを、A S M L 社製 N X E 3 3 0 0 （ N A = 0 . 3 3 , d i p o l e 9 0 ）を用いて E U V 露光を行い、1 2 0 ° C で 6 0 秒間 P E B を施した。その後、2 . 3 8 質量 % T M A H 水溶液を用いて 6 0 秒間パドル現像を行い、ネガ型のラインアンドスペースパターンを得た。作製したパターン付きウエハーを上空 S E M （走査型電子顕微鏡）で観察し、2 2 n m のラインアンドスペースを 1 : 1 で解像する露光量における、最小寸法を解像力とし、2 2 n m ラインアンドスペースのラフネスについて、寸法幅のパラつき（3 0 点測定、3 値を算出）を求めることで数値化し、比較した（L W R 、 n m ）。結果を表 1 1 に示す。

【0172】

30

40

50

【表 1 1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	酸拡散制御剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (nm)	LWR (nm)
実施例 4-1	ポリマー25 (80)	PAG-A (4)	Q-1 (4.0)	PGMEA(1,780) EL(1,920) PGME(2,800)	120	42	20	4.1
実施例 4-2	ポリマー26 (80)	-	Q-1 (4.0)	PGMEA(1,780) EL(1,920) PGME(2,800)	120	48	21	3.8
実施例 4-3	ポリマー25 (80)	PAG-A (4)	Q-1 (4.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	43	20	4.2
実施例 4-4	ポリマー26 (80)	-	Q-1 (4.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	49	22	3.8
実施例 4-5	ポリマー27 (80)	PAG-A (8)	Q-1 (8.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	41	19	4.0
実施例 4-6	ポリマー27 (80)	PAG-F (8)	Q-1 (8.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	33	22	4.5
実施例 4-7	ポリマー28 (80)	-	Q-1 (4.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	47	21	3.9
実施例 4-8	ポリマー29 (80)	-	Q-1 (4.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	32	22	4.3
比較例 4-1	ポリマー25 (80)	PAG-A (4)	Q-3 (4.0)	PGMEA(1,780) EL(1,920) PGME(2,800)	120	41	20	6.0
比較例 4-2	ポリマー25 (80)	PAG-A (4)	Q-4 (2.0)	PGMEA(1,780) EL(1,920) PGME(2,800)	120	パターン 解像せず	-	-
比較例 4-3	ポリマー26 (80)	-	Q-3 (4.0)	PGMEA(1,780) EL(1,920) PGME(2,800)	120	39	22	5.6
比較例 4-4	ポリマー26 (80)	-	Q-4 (2.0)	PGMEA(1,780) EL(1,920) PGME(2,800)	120	40	22	6.6
比較例 4-5	ポリマー25 (80)	PAG-A (4)	Q-3 (4.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	42	20	5.9
比較例 4-6	ポリマー27 (80)	PAG-F (8)	Q-3 (8.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	31	22	6.1
比較例 4-7	ポリマー28 (80)	-	Q-3 (4.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	42	21	5.1
比較例 4-8	ポリマー29 (80)	-	Q-3 (4.0)	PGMEA(5,525) GBL(975)	120	27	22	5.5

【0173】

表 1 1 に示した結果より、本発明のネガ型レジスト組成物は、EUV 露光での評価においても解像力に優れ、かつラフネスが小さい、良好なリソグラフィ性能を有していた。

【0174】

[7] 帯電防止膜塗布時のEB描画評価

[実施例5-1~5-7、比較例5-1~5-4]

調製したネガ型レジスト組成物(R-1~R-4、R-24~R-26、CR-1~CR-4)を、6インチシリコンウエハー上へスピンコーティングし、110 で240秒間の熱処理を施して、厚さ80nmのレジスト膜を形成した。更に、導電性高分子組成物を滴下し、Mark8(東京エレクトロン(株)製)でレジスト膜上全体に回転塗布した。ホットプレート上で、90 で90秒間ベークを行い、膜厚60nmの帯電防止膜を得た。なお、導電性高分子組成物はProc. of SPIE Vol. 8522 852200-1に記載の、ポリスチ

レンでドーブされたポリアニリンの水分散液を調製して用いた。続いて、電子線露光装置（(株)日立ハイテクノロジーズ製HL-800D、加速電圧50kV）を用いて露光し、110で240秒間PEBを施し、2.38質量% TMAH水溶液で80秒間現像を行い、ネガ型のパターンを得た。

【0175】

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ウエハーを上空SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、400nm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、400nm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）とした。結果を表12に示す。

【0176】

【表12】

	レジスト組成物	最適露光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	限界解像性 (nm)
実施例5-1	R-1	56	70
実施例5-2	R-2	58	65
実施例5-3	R-3	58	65
実施例5-4	R-4	57	65
実施例5-5	R-24	56	55
実施例5-6	R-25	57	50
実施例5-7	R-26	58	50
比較例5-1	CR-1	59	80
比較例5-2	CR-2	58	75
比較例5-3	CR-3	58	80
比較例5-4	CR-4	57	75

【0177】

式(A)で表されるスルホニウム化合物を含む本発明のレジスト組成物（実施例5-1～5-7）は、いずれも良好な解像性を示した。一方、比較例のレジスト組成物は、解像性が実施例と比べて劣っていた。これは、帯電防止膜中に存在する酸のレジスト膜へのインターミキシングによって、未描画部でわずかにネガ化してしまうという望ましくない反応が起きた結果と考えられる。

【0178】

式(A)で表されるスルホニウム化合物を含む本発明のレジスト組成物は、レジスト組成物CR-1又はCR-2よりも塩交換効率が高く、また、レジスト組成物CR-3又はCR-4に比べてレジスト層から帯電防止膜層へのインターミキシングが少ないため、比較例のレジスト組成物に比べて、前述の望ましくない反応は起こりにくい。結果として、解像性の高いパターンを形成することができる。また、実施例5-1～5-4及び実施例5-5～5-7を比べてみると、(D)成分であるフッ素含有ポリマーの酸ミキシングの抑制効果により、解像性が向上する結果となっている。

【0179】

[8] 現像残渣評価

[実施例6-1～6-7、比較例6-1～6-2]

調製したネガ型レジスト組成物（R-1～R-4、R-24～R-26、CR-3～CR-4）をACT-M（東京エレクトロン(株)製）を用いて152mm角の最表面が酸化窒化クロム膜であるマスクブランク上にスピコートリングし、ホットプレート上で、110で600秒間プリベークして膜厚80nmのレジスト膜を作製し、描画をせずにその

まま 120 で 600 秒間ベークを施し、2.38 質量% TMAH 水溶液で 60 秒間パドル現像を行った後、マスク欠陥検査装置（レーザーテック社製 M2351）で現像残渣の評価を行った。現像後の総欠陥個数を表 13 に示す。

【0180】

【表 13】

	レジスト組成物	現像後の総欠陥個数
実施例6-1	R-1	520
実施例6-2	R-2	210
実施例6-3	R-3	200
実施例6-4	R-4	210
実施例6-5	R-24	510
実施例6-6	R-25	200
実施例6-7	R-26	210
比較例6-1	CR-3	520
比較例6-2	CR-4	530

10

【0181】

(D) 成分であるフッ素含有ポリマーを含むレジスト組成物（R-2～R-4、R-25、R-26）は、含有していないものに比べ、欠陥数が少なかった。(D) 成分であるフッ素含有ポリマーを含むことで、高温ベーク時に発生する欠陥になり得る微量なネガ化物を現像時に洗い流してくれる効果があるものと推測される。

20

【0182】

以上説明したことから明らかなように、本発明のレジスト組成物を用いれば、EB 描画、KrF エキシマレーザー又は EUV 露光により、解像性が良好で、ドーズ変化及びパターンレイアウトに対する線幅変動が小さく、ラインエッジラフネスが小さいパターンを形成することができる。これを用いたレジストパターン形成方法は、半導体素子製造、特にフォトマスクブランクやウエハー加工におけるフォトリソグラフィにおいて有用である。

30

【0183】

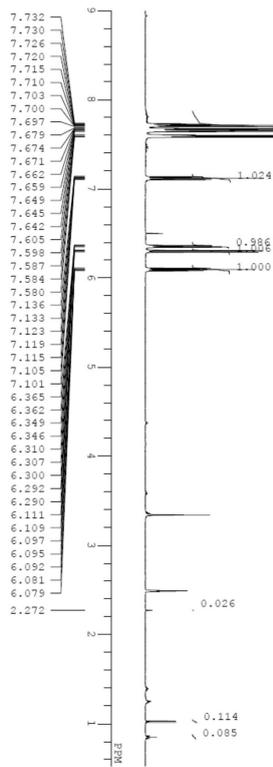
なお、本発明は前記実施形態に限定されるものではない。前記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものはいかなるものであっても本発明の技術的範囲に含有される。

40

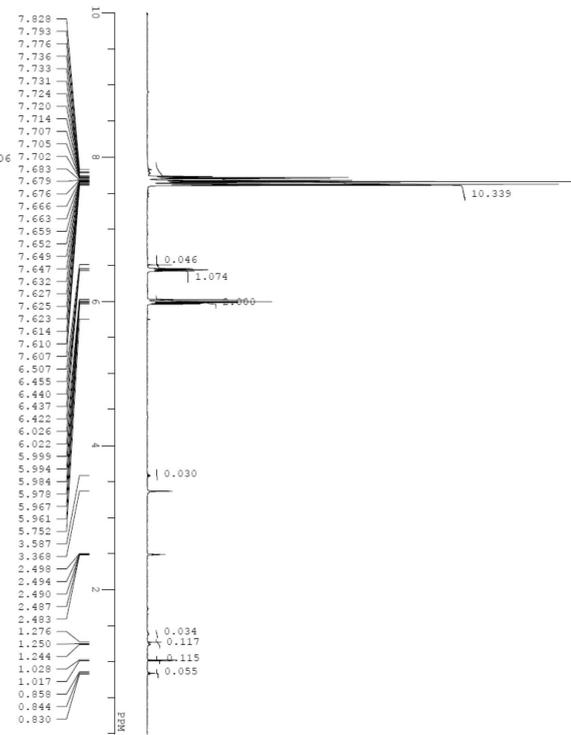
50

【図面】

【図 1】



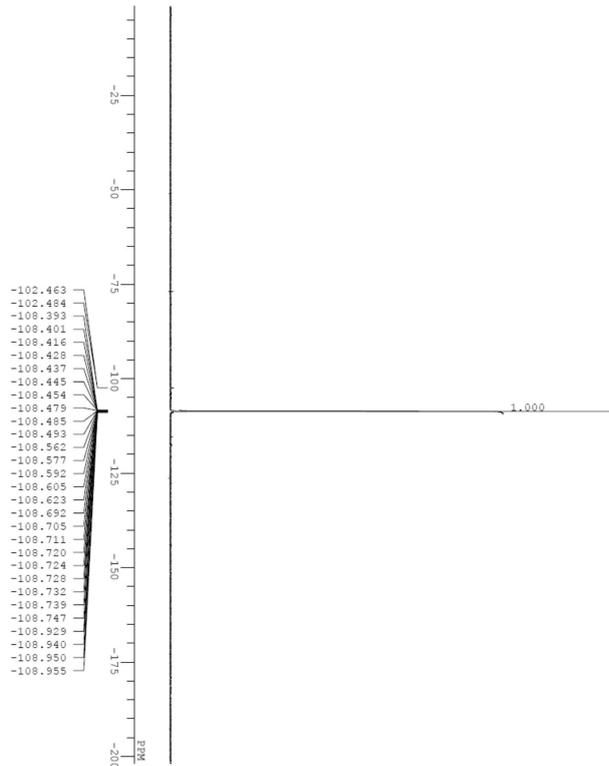
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

- 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 山田 健司
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 大橋 正樹
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
- 審査官 塚田 剛士
- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 6 1 6 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 3 0 2 7 6 0 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
C 0 8 F 1 2 / 0 0
C 0 8 F 2 0 / 3 0
G 0 3 F 7 / 2 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)