

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-74055
(P2023-74055A)

(43)公開日 令和5年5月29日(2023.5.29)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1	2 H 1 9 7
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A	2 H 2 2 5
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 1	
	G 0 3 F 7/004 5 0 4	
	G 0 3 F 7/20 5 2 1	
	審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全136頁)	

(21)出願番号	特願2021-186799(P2021-186799)	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(22)出願日	令和3年11月17日(2021.11.17)	(74)代理人	110002240 弁理士法人英明国際特許事務所
		(72)発明者	福島 将大 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
		(72)発明者	提箸 正義 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
		(72)発明者	山田 健司 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅レジスト組成物及びパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】高エネルギー線を用いるフォトリソグラフィにおいて、高感度であり、かつLWR及びCDUが改善された化学増幅レジスト組成物、並びにこれを用いるパターン形成方法を提供する。

【解決手段】(A)所定のフッ素原子含有芳香環を含む酸不安定基を有する繰り返し単位、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位及び所定の露光により酸を発生する繰り返し単位を含む、酸の作用によって現像液に対する溶解性が変化するポリマーP、(B)オニウム塩型クエンチャー、及び(C)溶剤を含む化学増幅レジスト組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

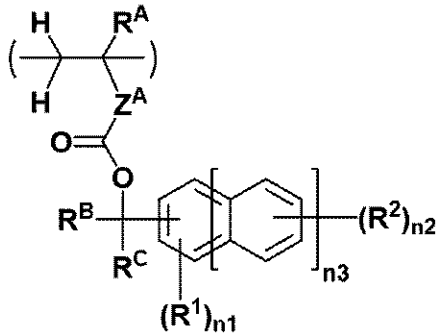
(A) 下記式 (A1) で表されるフッ素原子含有芳香環を含む酸不安定基を有する繰り返し単位、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位及び下記式 (C1) ~ (C4) のいずれかで表される露光により酸を発生する繰り返し単位を含む、酸の作用によって現像液に対する溶解性が変化するポリマー P、

(B) オニウム塩型クエンチャー、及び

(C) 溶剤

を含む化学増幅レジスト組成物。

【化 1】



(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。

Z^A は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-Z^{A1}$ である。

Z^{A1} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数1~20の脂肪族ヒドロカルビル基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 $*$ は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

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

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

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

$n1$ は、1又は2の整数である。 $n2$ は、0~5の整数である。 $n3$ は、0~2の整数である。)

10

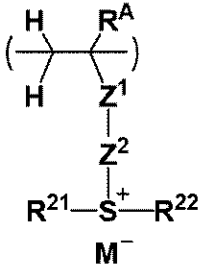
20

30

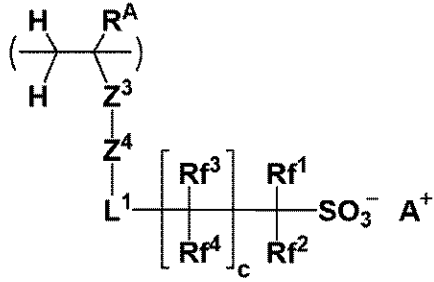
40

50

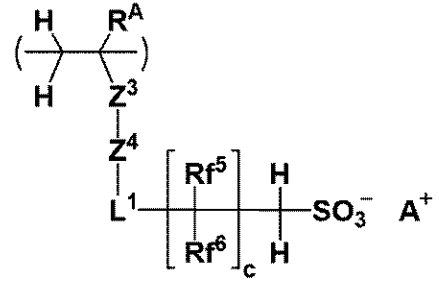
【化 2】



(C1)

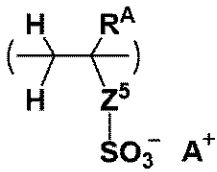


(C2)



(C3)

10



(C4)

20

(式中、R^Aは、前記と同じ。Z¹は、単結合又はフェニレン基である。

Z²は、* - C(=O) - O - Z²¹ - 、* - C(=O) - NH - Z²¹ - 又は* - O - Z²¹ - である。Z²¹は、炭素数1～6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる2価の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z³は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は* - C(=O) - O - Z³¹ - である。

Z³¹は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数1～10の脂肪族ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。

30

Z⁴は、単結合又は* - Z⁴¹ - C(=O) - O - である。Z⁴¹は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビレン基である。

Z⁵は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、* - C(=O) - O - Z⁵¹ - 、* - C(=O) - N(H) - Z⁵¹ - 又は* - O - Z⁵¹ - である。Z⁵¹は、炭素数1～6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

*は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

R²¹及びR²²は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基である。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い。

40

L¹は、単結合、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

Rf¹及びRf²は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のフッ素化アルキル基である。

Rf³及びRf⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～6のフッ素化アルキル基である。

Rf⁵及びRf⁶は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～6のフッ素化アルキル基である。ただし、全てのRf⁵及びRf⁶が同時に水素原子になることは

50

ない。

M^- は、非求核性対向イオンである。

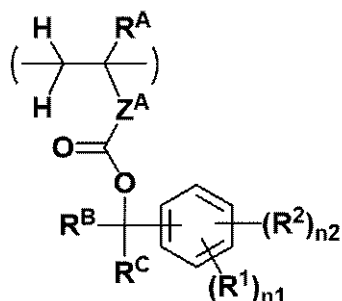
A^+ は、オニウムカチオンである。

c は、0～3の整数である。）

【請求項2】

式(A1)で表される繰り返し単位が、下記式(A2)で表されるものである請求項1記載の化学増幅レジスト組成物。

【化3】



10

(式中、 R^A 、 Z^A 、 R^B 、 R^C 、 R^1 、 R^2 、 n_1 及び n_2 は、前記と同じ。)

【請求項3】

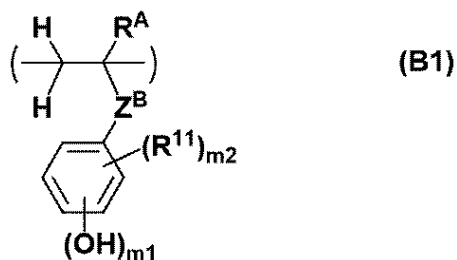
R^1 が、フッ素原子、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基である請求項2記載の化学増幅レジスト組成物。

20

【請求項4】

前記フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、下記式(B1)で表されるものである請求項1～3のいずれか1項記載の化学増幅レジスト組成物。

【化4】



30

(式中、 R^A は、前記と同じ。

Z^B は、単結合又は $-C(=O)-O-$ である。 $*$ は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

R^{11} は、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数2～20のヒドロカルビルカルボニル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数2～20のヒドロカルビルカルボニルオキシ基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数2～20のヒドロカルビルオキシカルボニル基である。

40

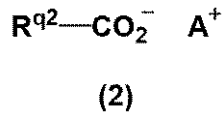
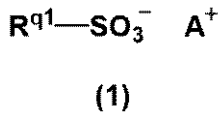
m_1 は、1～4の整数である。 m_2 は、0～4の整数である。ただし、 $1 \leq m_1 + m_2 \leq 5$ である。)

【請求項5】

前記オニウム塩型クエンチャーが、下記式(1)又は(2)で表される請求項1～4のいずれか1項記載の化学増幅レジスト組成物。

50

【化5】



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

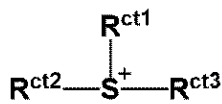
$\text{R}^{\text{q}2}$ は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40のヒドロカルビル基である。

A^+ は、オニウムカチオンである。)

【請求項6】

A^+ が、下記式(cation-1)又は(cation-2)で表されるカチオンである請求項1～5のいずれか1項記載の化学増幅レジスト組成物。

【化6】



(cation-1)

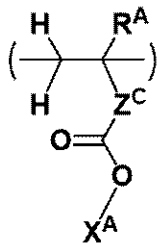
(cation-2)

(式中、 $\text{R}^{\text{ct}1} \sim \text{R}^{\text{ct}5}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基である。また、 $\text{R}^{\text{ct}1}$ と $\text{R}^{\text{ct}2}$ 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い。)

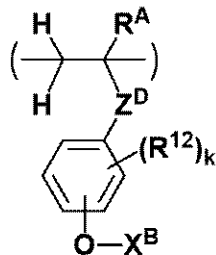
【請求項7】

ポリマーPが、更に下記式(a1)又は(a2)で表される繰り返し単位を含む請求項1～6のいずれか1項記載の化学増幅レジスト組成物。

【化7】



(a1)



(a2)

(式中、 R^{A} は、前記と同じ。

Z^{C} は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*\text{—C(=O)—O—Z}^{\text{C}1}$ であり、 $\text{Z}^{\text{C}1}$ は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数1～20の飽和ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。

Z^{D} は、単結合又は $*\text{—C(=O)—O—}$ である。

*は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

R^{12} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基である。

X^{A} 及び X^{B} は、それぞれ独立に、含フッ素芳香環を含まない酸不安定基である。

k は、0～4の整数である。)

【請求項8】

ポリマーPが、更に下記式(D1)で表される繰り返し単位を含む請求項1～7のいずれ

10

20

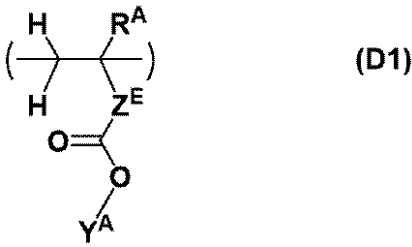
30

40

50

れか 1 項記載の化学増幅レジスト組成物。

【化 8】



10

(式中、 R^A は、前記と同じ。

Z^E は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $* - C(=O) - O - Z^{E1}$ であり、 Z^{E1} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 $*$ は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

Y^A は、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、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、スルトン環及びカルボン酸無水物 ($- C(=O) - O - C(=O) -$) から選ばれる少なくとも 1 つを含む極性基である。)

20

【請求項 9】

更に、光酸発生剤を含む請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 10】

更に、界面活性剤を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の化学増幅レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

【請求項 12】

前記高エネルギー線が、 i 線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又は波長 3 ~ 15 nm の極端紫外線である請求項 11 記載のパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学増幅レジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いるパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、集積回路の高集積化に伴いより微細なパターン形成が求められ、 $0.2 \mu m$ 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、この際の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るが、特に超微細加工技術として利用されている電子線リソグラフィーは、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。

40

【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の材料として有用に用いられてきたが、波長 200 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の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 リソグラフィー用レジスト組成物や極端紫外線 (EUV) リソグラフィー用レジスト組成物としては、高いエッチング耐性が

50

得られる点で重要な材料である。

【0004】

ポジ型のEBリソグラフィー用レジスト組成物や、EUVリソグラフィー用レジスト組成物のベースポリマーとしては、高エネルギー線を照射することで光酸発生剤より発生した酸を触媒として、ベースポリマーが持つフェノール側鎖の酸性官能基をマスクしている酸分解性保護基を脱保護させて、アルカリ性現像液に可溶化する材料が主に用いられている。また、前記酸分解性保護基として、3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基、アセタール基等が主として用いられてきた。ここで、アセタール基のような脱保護に必要な活性化エネルギーが比較的小さい保護基を用いると、高感度のレジスト膜が得られるという利点があるものの、発生する酸の拡散の抑制が十分でないと、レジスト膜中の露光していない部分においても脱保護反応が起きてしまい、ラインウイズスラフネス(LWR)の劣化やパターンの寸法均一性(CDU)の低下を招くという問題があった。

10

【0005】

感度やパターンプロファイルの制御は、レジスト組成物に使用する材料の選択や組み合わせ、プロセス条件等によって種々の改善がなされてきた。その改良の1つとして、化学増幅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。この酸の拡散の問題は、感度と解像性に大きな影響を与えることから多くの検討がされてきている。

【0006】

また、感度向上のため、レジスト組成物のベースポリマーの酸不安定基に多重結合や芳香環を導入する試みもなされている。これらの置換基の導入によりある程度の性能向上は見られるものの、未だ満足のいく結果は得られていない(特許文献1~8)。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

- 【特許文献1】特開2011-191262号公報
- 【特許文献2】特開2013-53196号公報
- 【特許文献3】特開2018-92159号公報
- 【特許文献4】特開2008-268741号公報
- 【特許文献5】特開2019-120759号公報
- 【特許文献6】特開2020-085917号公報
- 【特許文献7】特許第6782569号公報
- 【特許文献8】特開2019-214554号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

酸を触媒とする化学増幅レジスト組成物において、更なる高感度で、かつラインパターンのLWR及びホールパターンのCDUを改善することが可能な化学増幅レジスト組成物の開発が望まれている。

【0009】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、高エネルギー線を用いるフォトリソグラフィー、特にEBリソグラフィー及びEUVリソグラフィーにおいて、高感度であり、かつLWR及びCDUが改善された化学増幅レジスト組成物、並びにこれを用いるパターン形成方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、フッ素原子芳香環を酸不安定基に有する繰り返し単位、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位及び露光により酸を発生する繰り返し単位を含むポリマー、オニウム塩型クエンチャー及び溶剤を含む化学増幅レジスト組成物を用いることによって、高感度かつコントラストが高く、解像性に優れ、ラインパターンのLWRやホールパターンのCDUにも優れるプロセスマ

50

ージンが広いパターン形成が可能となることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

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

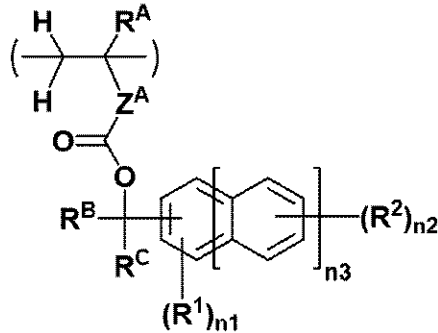
1. (A) 下記式 (A1) で表されるフッ素原子含有芳香環を含む酸不安定基を有する繰り返し単位、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位及び下記式 (C1) ~ (C4) のいずれかで表される露光により酸を発生する繰り返し単位を含む、酸の作用によって現像液に対する溶解性が変化するポリマー P、

(B) オニウム塩型クエンチャー、及び

(C) 溶剤

を含む化学増幅レジスト組成物。

【化1】



(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。

Z^A は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-Z^{A1}$ である。

Z^{A1} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでもよい炭素数1~20の脂肪族ヒドロカルビル基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 $*$ は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

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

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

R^2 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10のヒドロカルビル基である。

n_1 は、1又は2の整数である。 n_2 は、0~5の整数である。 n_3 は、0~2の整数である。)

10

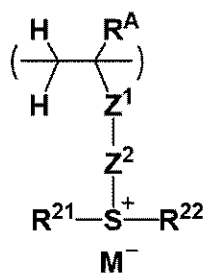
20

30

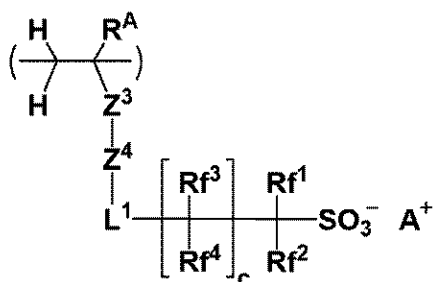
40

50

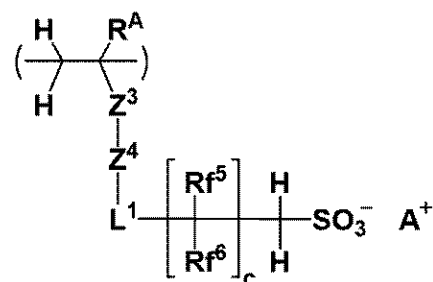
【化 2】



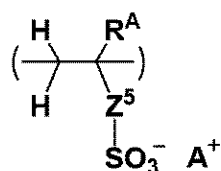
(C1)



(C2)



(C3)



(C4)

(式中、R^Aは、前記と同じ。Z¹は、単結合又はフェニレン基である。

Z²は、* - C(=O) - O - Z²¹ -、* - C(=O) - NH - Z²¹ - 又は* - O - Z²¹ - である。Z²¹は、炭素数1～6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる2価の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z³は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は* - C(=O) - O - Z³¹ - である。

Z³¹は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数1～10の脂肪族ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。

Z⁴は、単結合又は* - Z⁴¹ - C(=O) - O - である。Z⁴¹は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビレン基である。

Z⁵は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、* - C(=O) - O - Z⁵¹ -、* - C(=O) - N(H) - Z⁵¹ - 又は* - O - Z⁵¹ - である。Z⁵¹は、炭素数1～6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

*は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

R²¹及びR²²は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基である。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い。

L¹は、単結合、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

Rf¹及びRf²は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のフッ素化アルキル基である。

Rf³及びRf⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～6のフッ素化アルキル基である。

Rf⁵及びRf⁶は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～6のフッ素化アルキル基である。ただし、全てのRf⁵及びRf⁶が同時に水素原子になることは

10

20

30

40

50

ない。

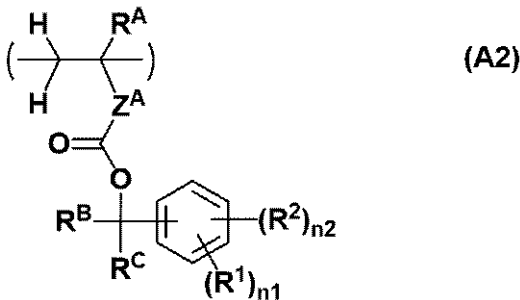
M⁻は、非求核性対向イオンである。

A⁺は、オニウムカチオンである。

cは、0～3の整数である。）

2. 式(A1)で表される繰り返し単位が、下記式(A2)で表されるものである1の化学増幅レジスト組成物。

【化3】



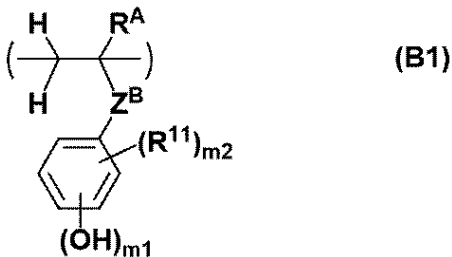
10

(式中、R^A、Z^A、R^B、R^C、R¹、R²、n₁及びn₂は、前記と同じ。)

3. R¹が、フッ素原子、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基である2の化学増幅レジスト組成物。

4. 前記フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、下記式(B1)で表されるものである1～3のいずれかの化学増幅レジスト組成物。

【化4】



30

(式中、R^Aは、前記と同じ。

Z^Bは、単結合又は* - C(=O) - O - である。*は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

R¹¹は、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数2～20のヒドロカルビルカルボニル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数2～20のヒドロカルビルカルボニルオキシ基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数2～20のヒドロカルビルオキシカルボニル基である。

m₁は、1～4の整数である。m₂は、0～4の整数である。ただし、1 ≤ m₁ + m₂ ≤ 5である。）

5. 前記オニウム塩型クエンチャーが、下記式(1)又は(2)で表される1～4のいずれかの化学増幅レジスト組成物。

【化5】



(式中、R^{q1}は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40のヒドロカルビル基であるが、スルホ基のα位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又

50

(式中、 R^A は、前記と同じ。

Z^E は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $* - C(=O) - O - Z^{E1} -$ であり、 Z^{E1} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数1~20の飽和ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 $*$ は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

Y^A は、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、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、スルトン環及びカルボン酸無水物($-C(=O)-O-C(=O)-$)から選ばれる少なくとも1つを含む極性基である。

9. 更に、光酸発生剤を含む1~8のいずれかの化学増幅レジスト組成物。

10

10. 更に、界面活性剤を含む1~9のいずれかの化学増幅レジスト組成物。

11. 1~10のいずれかの化学増幅レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

12. 前記高エネルギー線が、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、EB又は波長3~15nmのEUVである11のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の化学増幅レジスト組成物を用いることによって、高感度であり、LWRやCDUが改善され、コントラストが高く、解像性に優れ、プロセスマージンが広いレジストパターンを構築することが可能となる。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

[化学増幅レジスト組成物]

本発明の化学増幅レジスト組成物は、(A)フッ素原子含有芳香環を含む酸不安定基を有する繰り返し単位、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位及び露光により酸を発生する繰り返し単位を含むポリマーP、(B)オニウム塩型クエンチャー並びに(C)溶剤を含む。

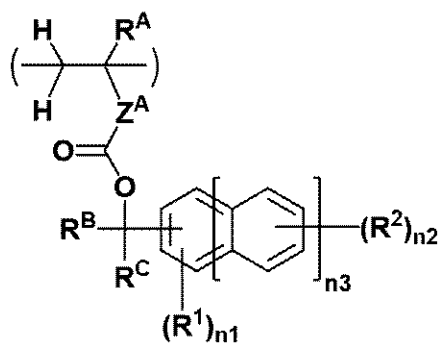
【0014】

[(A)ポリマーP]

30

(A)成分のポリマーPは、ベースポリマーとして機能するものであり、フッ素原子含有芳香環を含む酸不安定基を有する繰り返し単位(以下、繰り返し単位Aともいう。)を含む。繰り返し単位Aは、下記式(A1)で表されるものである。

【化9】



40

【0015】

式(A1)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。

【0016】

式(A1)中、 Z^A は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $* - C(=O) - O - Z^{A1} -$ である。 Z^{A1} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環

50

を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の脂肪族ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。*は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

【0017】

Z^{A1}で表される脂肪族ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メタンジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、エタン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 1 - ジイル基、ブタン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 2, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、1, 1 - ジメチルエタン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 2 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルカンジイル基；シクロプロパンジイル基、シクロブタン - 1, 1 - ジイル基、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基等の炭素数 3 ~ 20 のシクロアルカンジイル基；アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基等の炭素数 4 ~ 20 の多環式飽和ヒドロカルビレン基；及びこれらを組み合わせ得られる 2 価の基等が挙げられる。

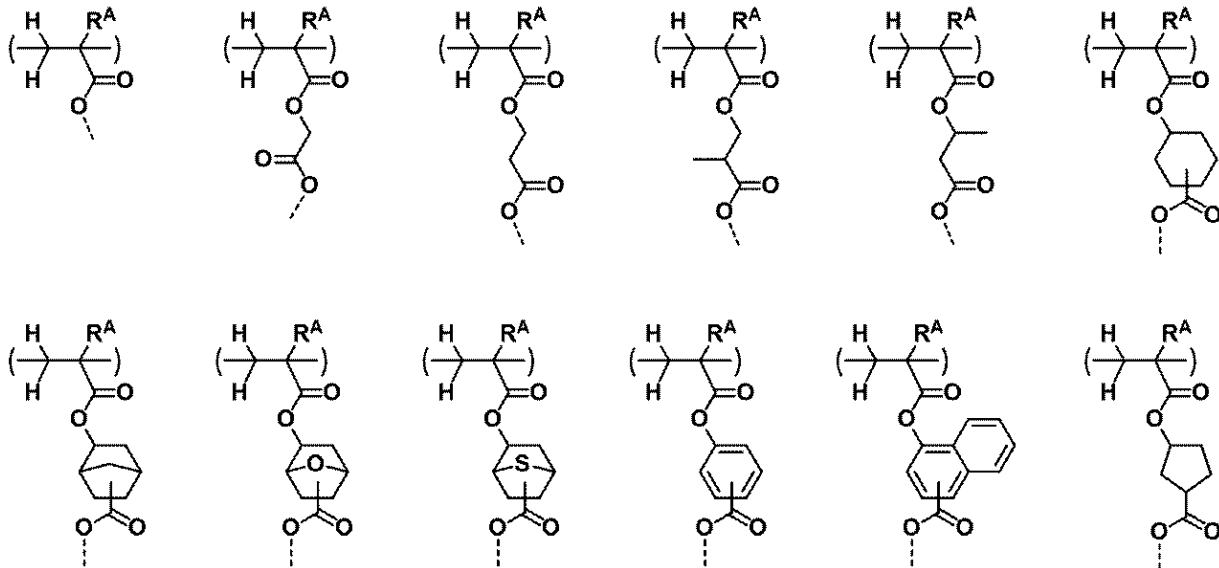
10

【0018】

式 (A1) 中の Z^Aを変えた構造としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^Aは前記と同じであり、破線は式 (A1) 中の R^Bと R^Cが結合する炭素原子との結合手を表す。

20

【化10】



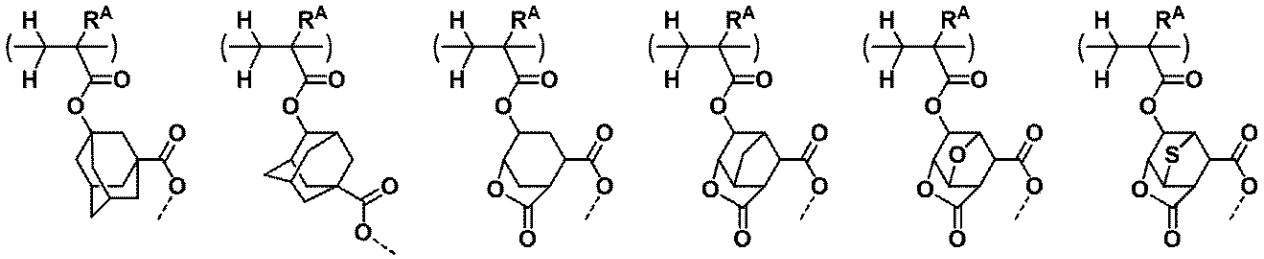
30

【0019】

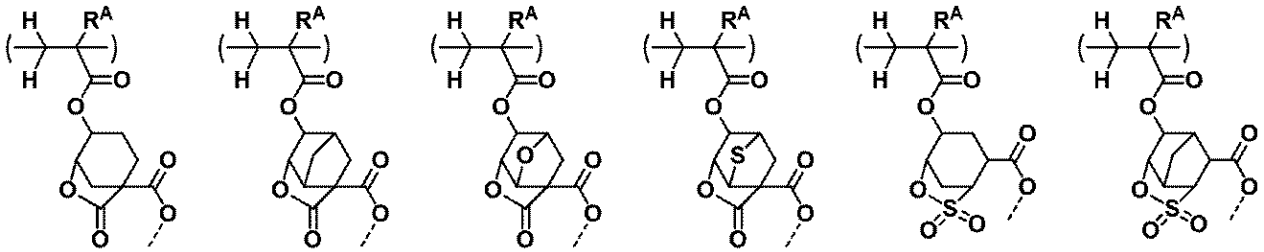
40

50

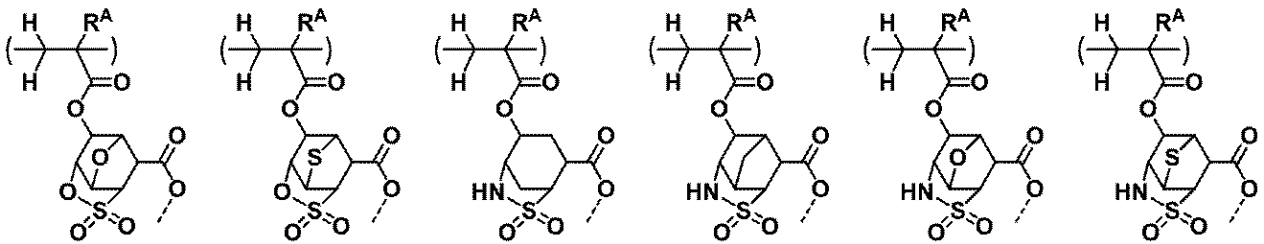
【化 1 1】



10

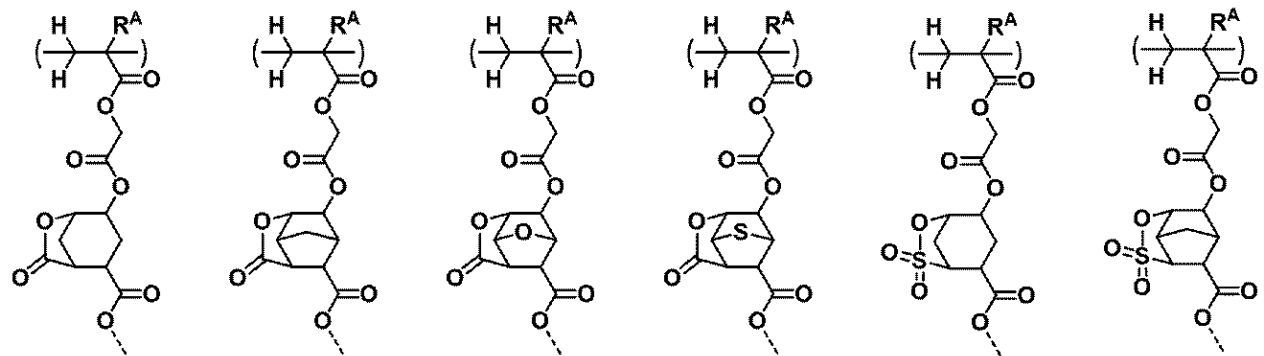


20

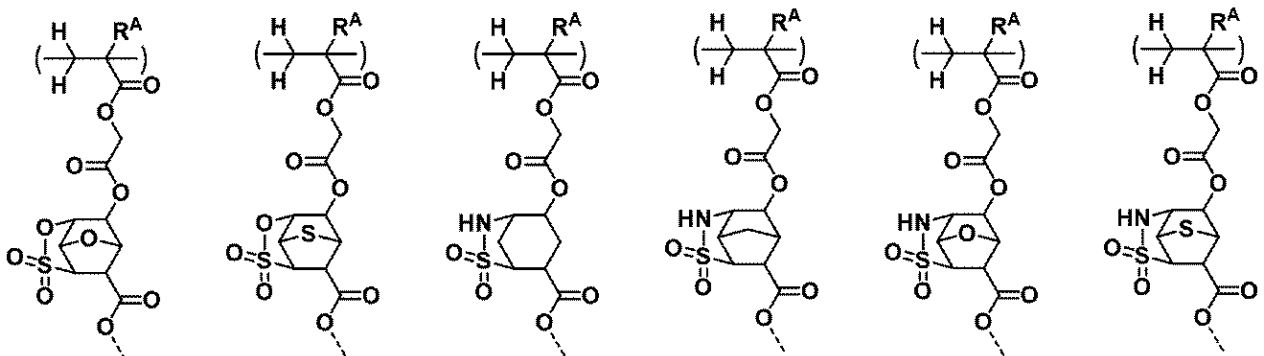


【 0 0 2 0 】

【化 1 2】



30

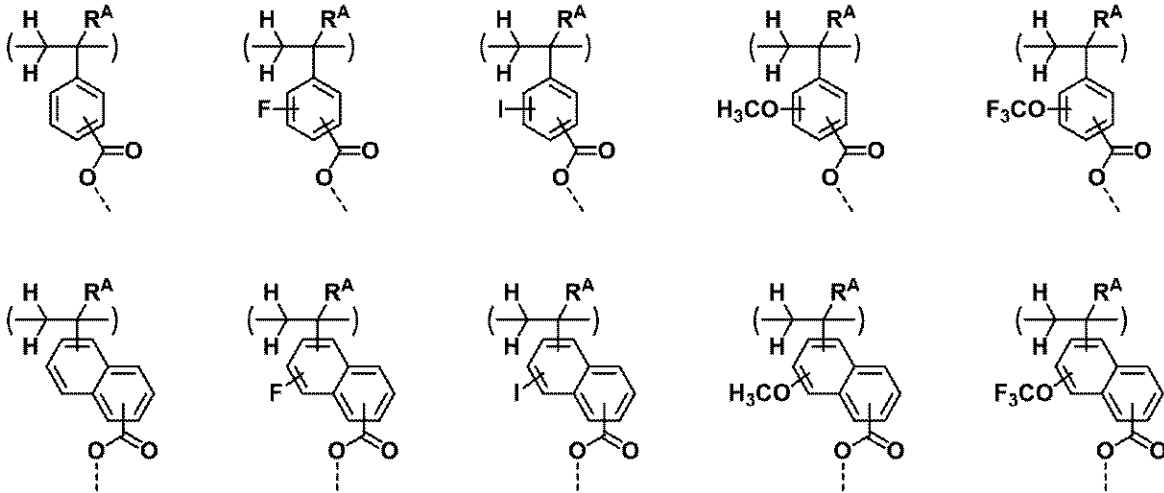


40

【 0 0 2 1 】

50

【化 1 3】



10

【0022】

式(A1)中、 R^B 及び R^C は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基等の環式飽和ヒドロカルビル基等が挙げられる。

20

【0023】

また、 R^B と R^C とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。前記環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。これらのうち、シクロペンタン環及びシクロヘキサン環が好ましい。

【0024】

式(A1)中、 R^1 は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数1~5のフッ素化アルキル基又は炭素数1~5のフッ素化アルコキシ基である。前記フッ素化アルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。前記フッ素化アルコキシ基としては、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、ノナフルオロプロトキシ基等が挙げられる。これらのうち、 R^1 としては、フッ素原子又は炭素数1~5のフッ素化アルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることが更に好ましい。

30

【0025】

式(A1)中、 R^2 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、 R^B 及び R^C で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。

40

【0026】

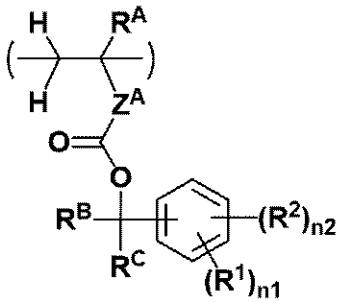
式(A1)中、 n_1 は、1又は2の整数である。 n_2 は、0~5の整数であるが、0又は1であることが好ましい。 n_3 は、0~2の整数である。 n_3 が0のときはベンゼン環であり、 n_3 が1のときはナフタレン環であり、 n_3 が2のときはアントラセン環であるが、溶剤溶解性の観点から n_3 が0のベンゼン環であることが好ましい。

【0027】

50

繰り返し単位 A としては、下記式 (A2) で表されるものが好ましい。

【化14】



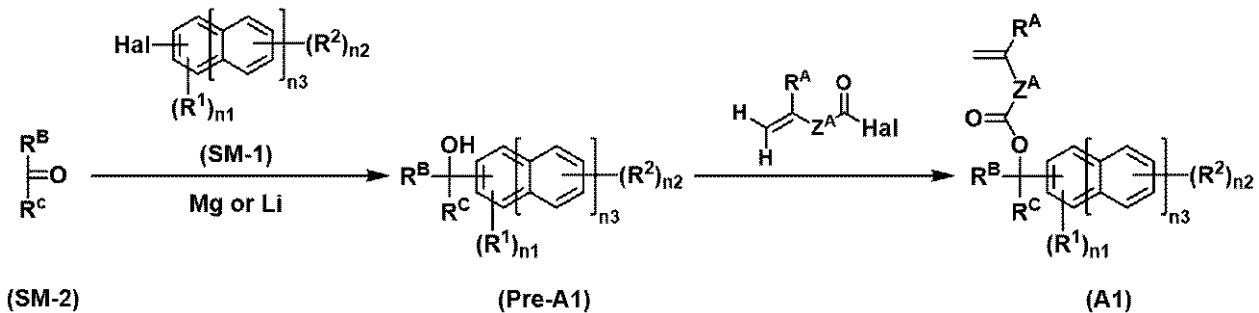
10

(式中、 R^A 、 Z^A 、 R^B 、 R^C 、 R^1 、 R^2 、 n_1 及び n_2 は、前記と同じ。)

【0028】

繰り返し単位 A を与えるモノマー A1 は、例えば、下記スキームに従って製造することができるが、これに限定されない。

【化15】



20

(式中、 R^A 、 Z^A 、 R^B 、 R^C 、 R^1 、 R^2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 は、前記と同じ。Hal は、フッ素原子以外のハロゲン原子である。)

【0029】

第1工程は、市販品又は公知の合成方法で合成可能なケトン化合物 SM-2 と、ハロゲン化物 SM-1 から調製した Grignard 試薬又は有機リチウム試薬を反応させ、モノマー前駆体である Pre-A1 を得る工程である。

30

【0030】

反応は、公知の有機合成方法で行うことができる。具体的には、金属マグネシウム、又は金属リチウムをテトラヒドロフラン (THF) やジエチルエーテル等のエーテル系溶剤に懸濁し、用いた溶剤で希釈したハロゲン化物 SM-1 を滴下して Grignard 試薬又は有機リチウム試薬を調製する。Grignard 試薬調製の際、特にハロゲン化物 SM-1 が塩化物である場合は、少量の 1,2-ジブロモエタンやヨウ素を少量添加してからハロゲン化物 SM-1 の滴下を開始することで反応を効率的に開始させることができる。調製した Grignard 試薬又は有機リチウム試薬に対し、用いた溶剤で希釈したケトン化合物 SM-2 を滴下する。反応温度は室温から用いる溶剤の沸点程度で行う。反応時間は、ガスクロマトグラフィー (GC) やシリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常 30 分 ~ 2 時間程度である。反応混合物から通常の水系処理 (aqueous work-up) によりモノマー前駆体である Pre-A1 を得ることができる。得られたモノマー前駆体 Pre-A1 は、必要があれば、蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

40

【0031】

第2工程は、第1工程にて得られた 3 級アルコールである Pre-A1 に対し、エステル結合を介して重合性基を導入し、モノマー A1 を得る工程である。

【0032】

反応は、公知の有機合成方法で行うことができる。具体的には、Pre-A1 の 3 級ア

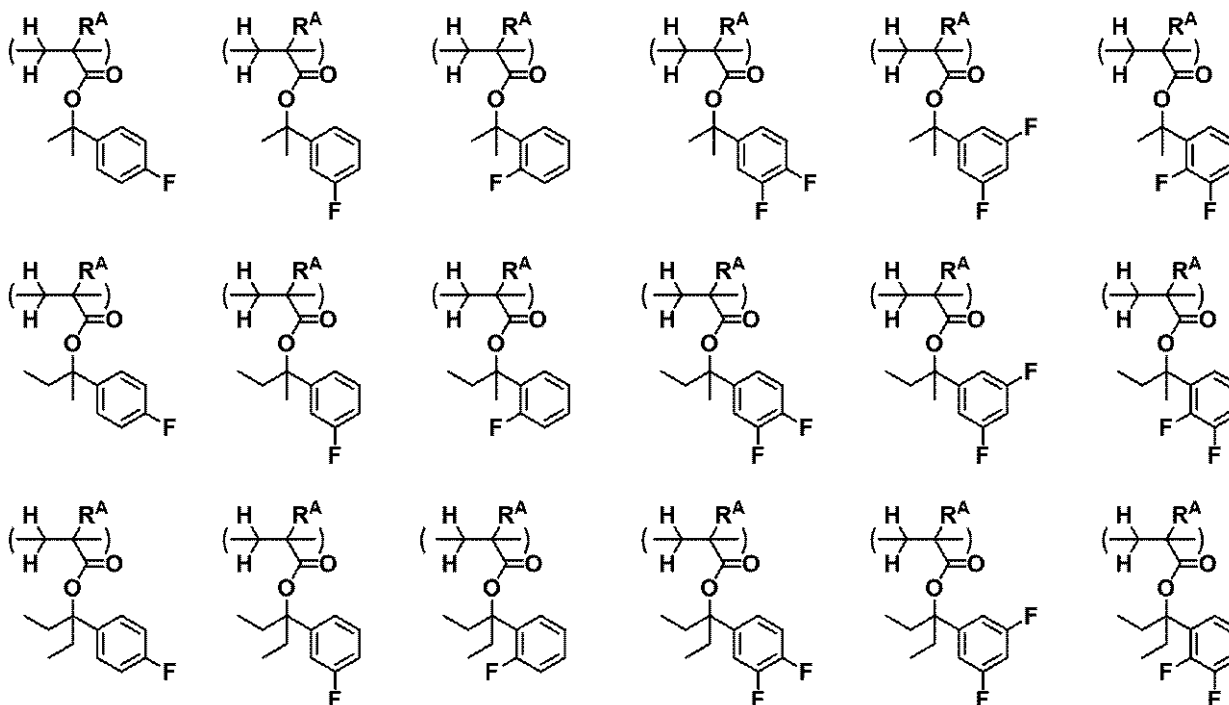
50

ルコールをトリエチルアミンやピリジン等の有機塩基存在下でトルエン、ヘキサン、THF、アセトニトリル等の溶剤に溶解し、メタクリル酸クロリドやアクリル酸クロリド等の酸ハロゲン化物を滴下して反応を行う。反応速度の促進のため、4-ジメチルアミノピリジンを添加してもよい。反応温度は5 から用いる溶剤の沸点程度で行う。反応時間は、GCやTLCで反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常1~24時間程度である。反応混合物から通常の水系処理(aqueous work-up)によりモノマーA1を得ることができる。得られたモノマーA1は、必要があれば、蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

【0033】

式(A1)で表される繰り返し単位Aとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^Aは、前記と同じである。

【化16】



10

20

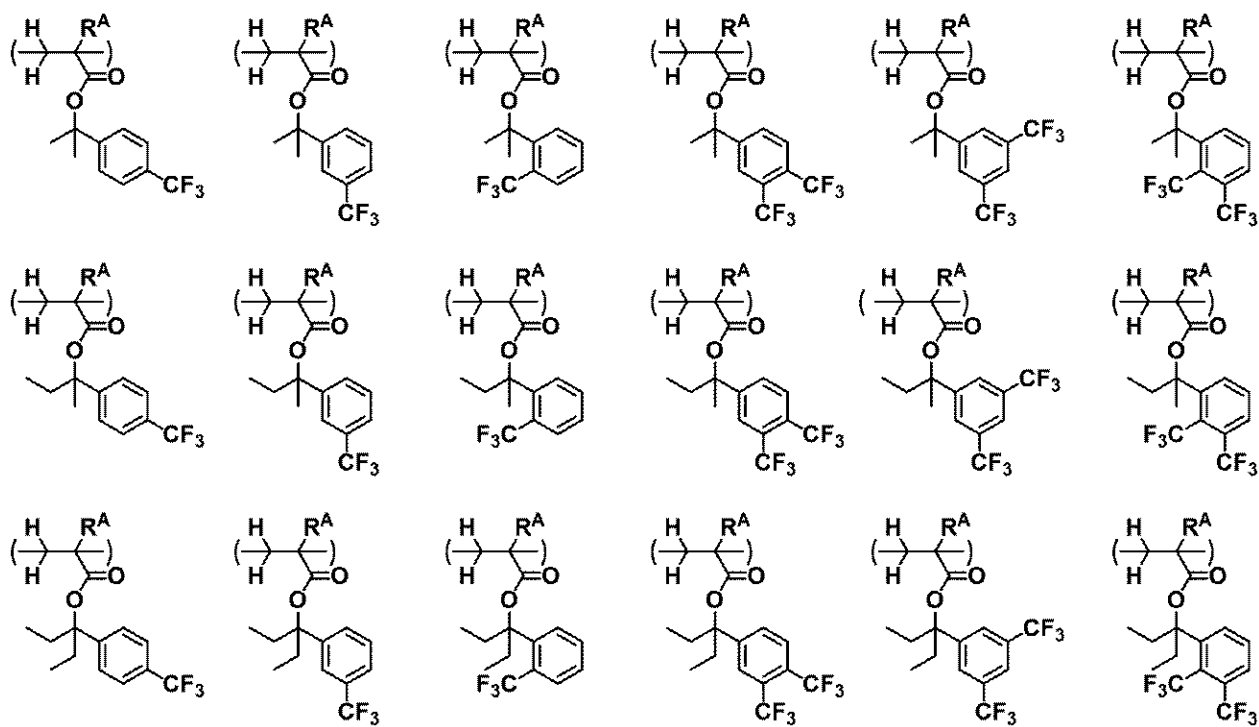
30

【0034】

40

50

【化 1 7】

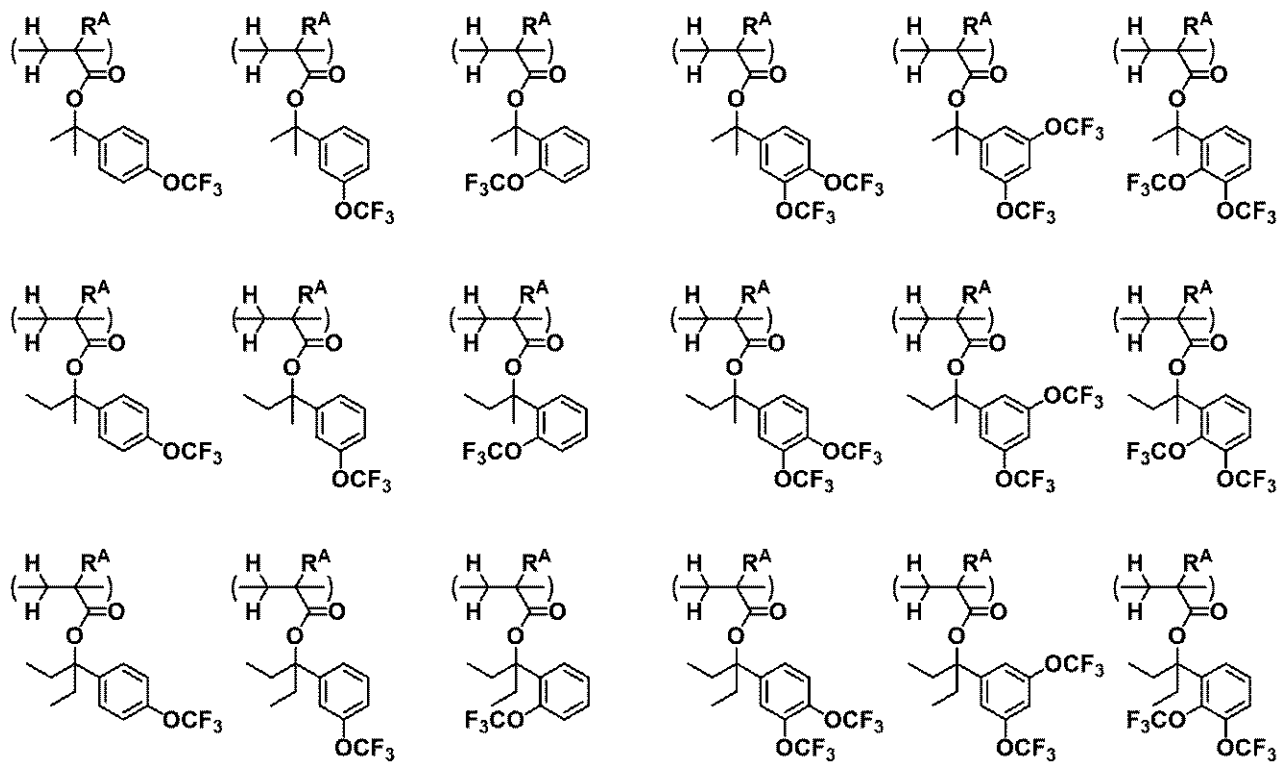


10

20

【 0 0 3 5】

【化 1 8】



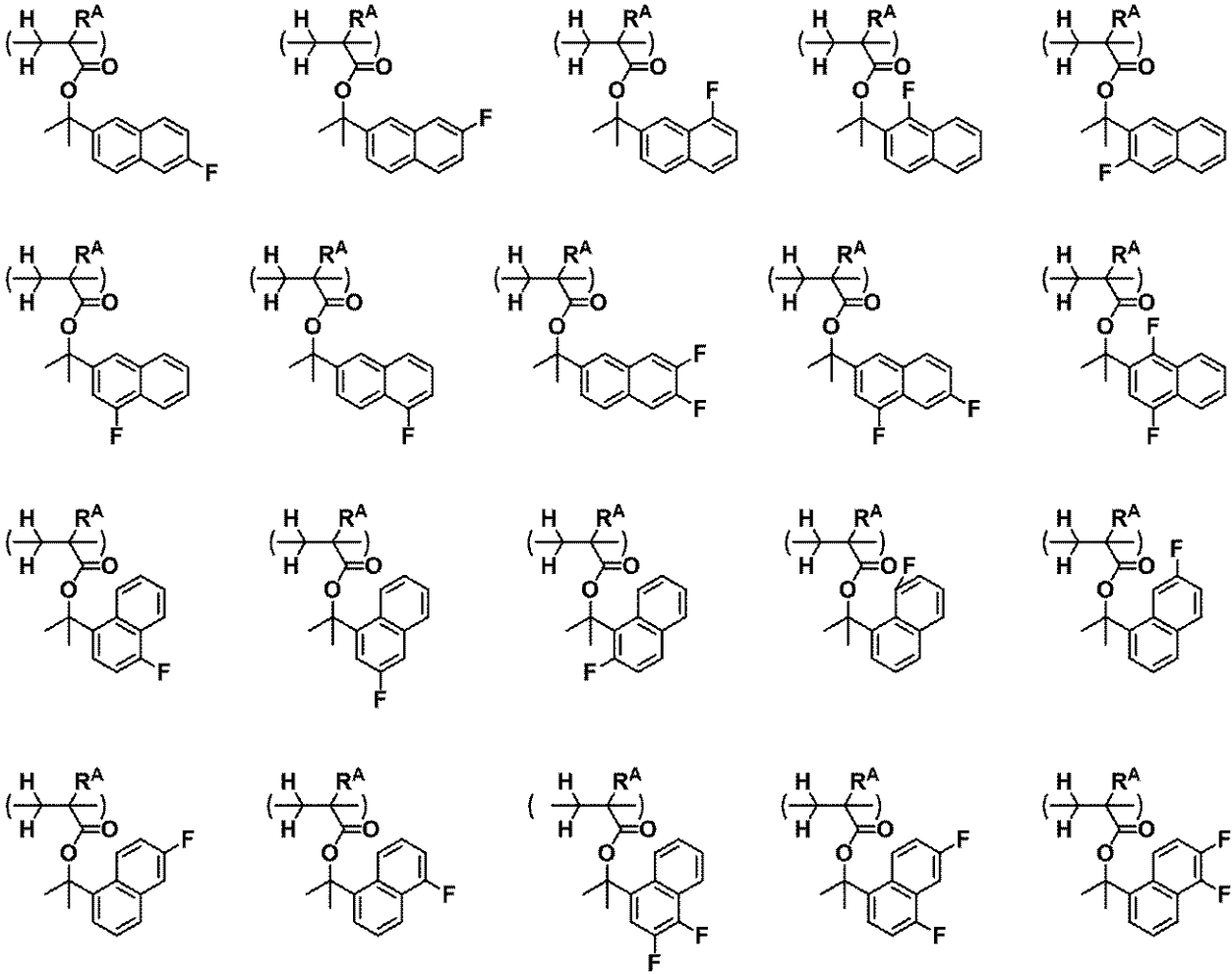
30

40

【 0 0 3 6】

50

【化 19】

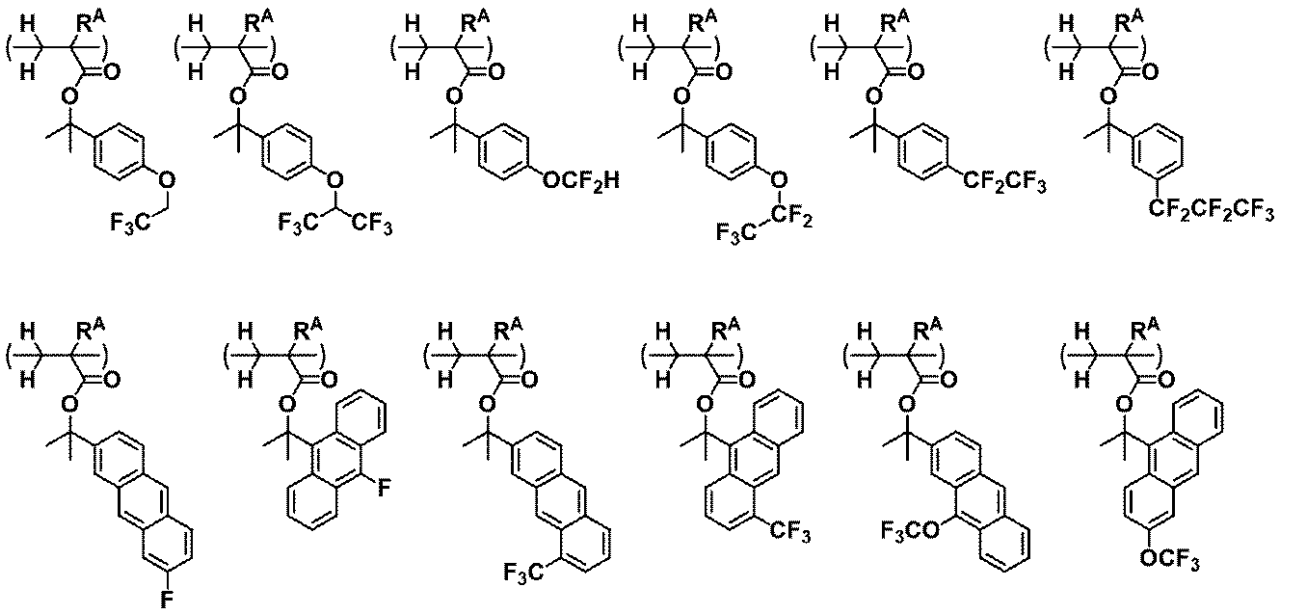


10

20

【 0 0 3 7 】

【化 20】



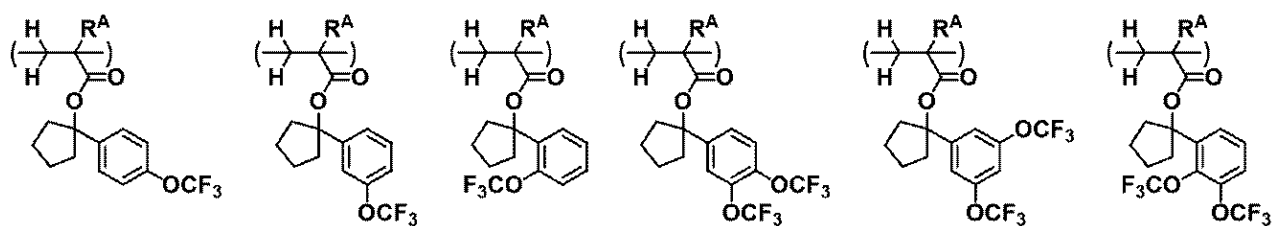
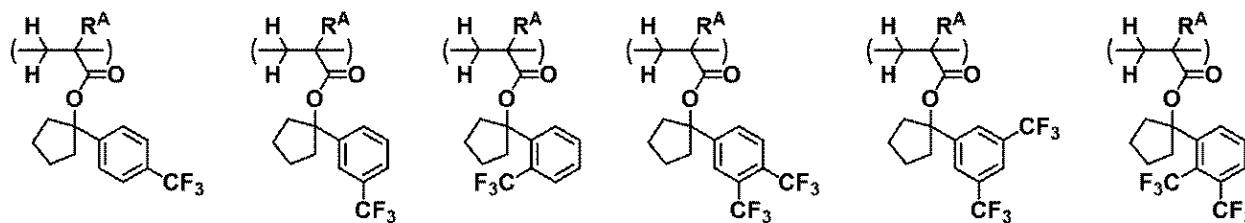
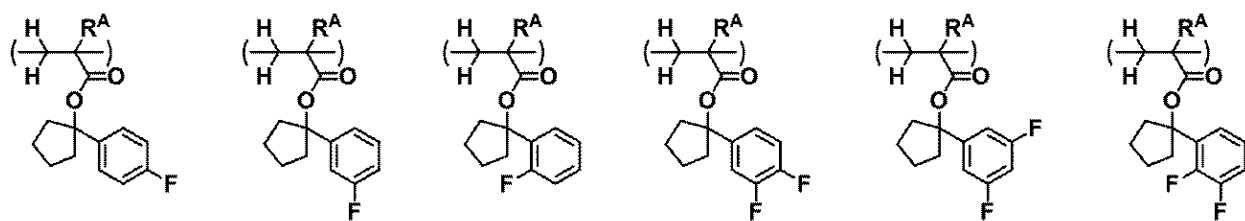
30

40

【 0 0 3 8 】

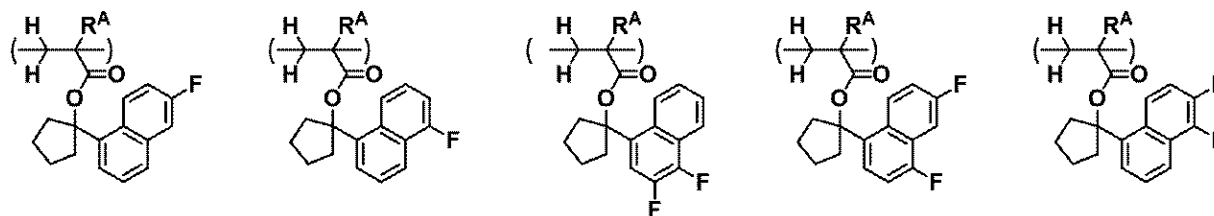
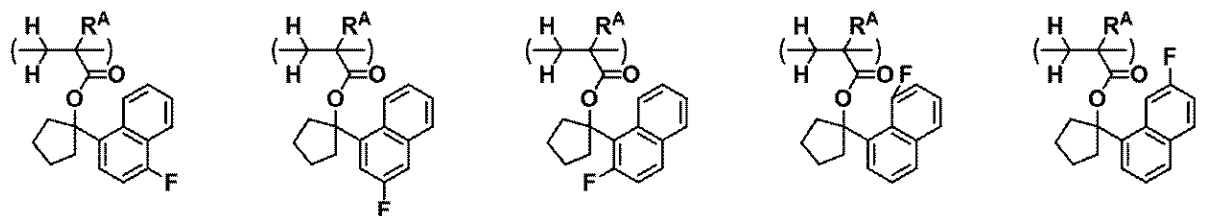
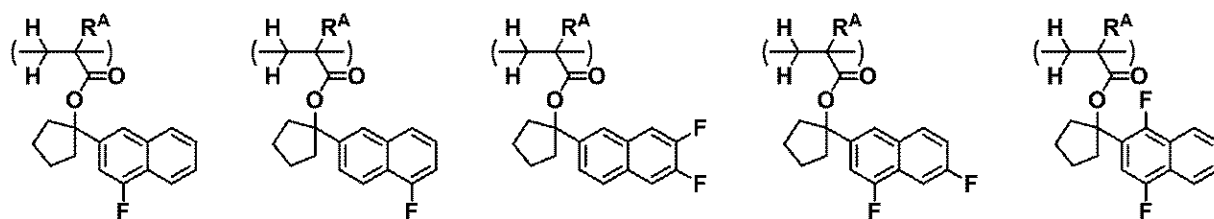
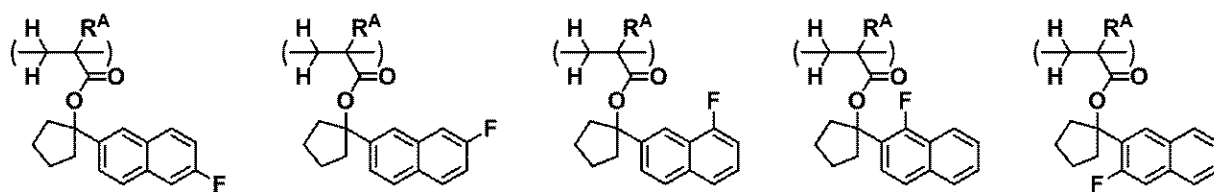
50

【化 2 1】



【 0 0 3 9 】

【化 2 2】



【 0 0 4 0 】

10

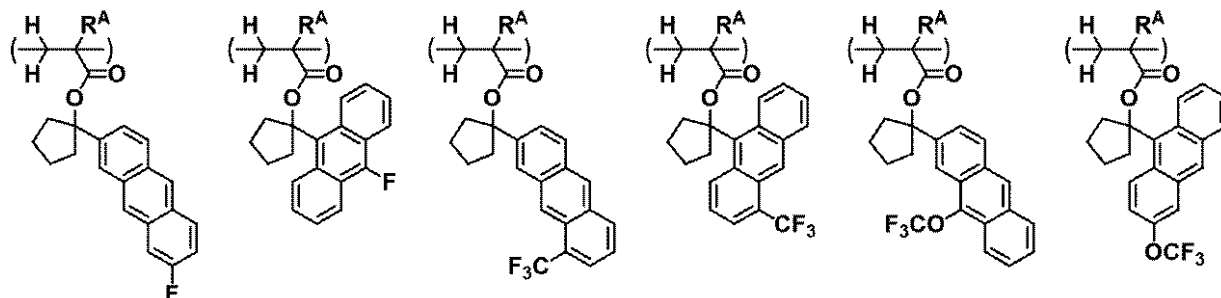
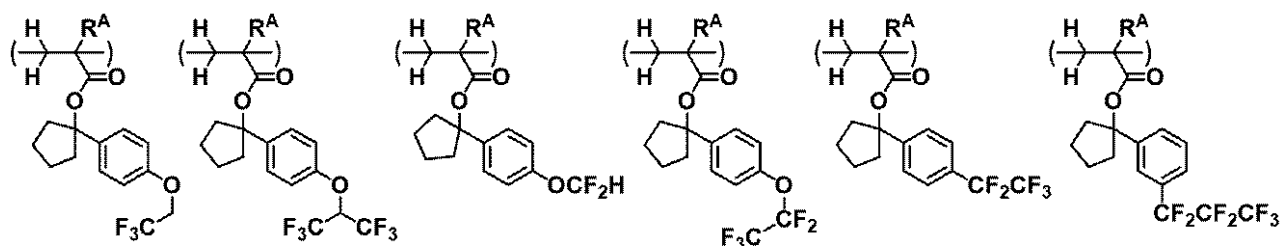
20

30

40

50

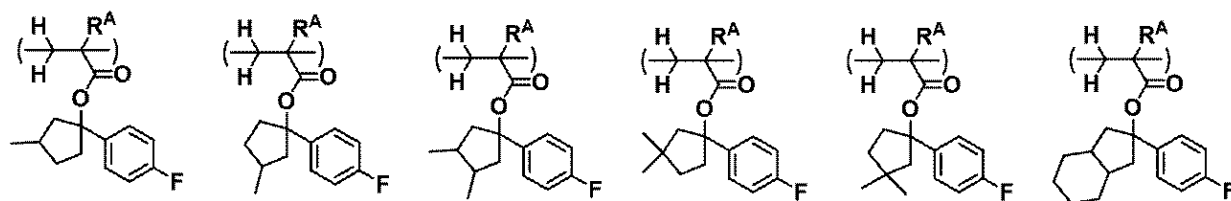
【化 2 3】



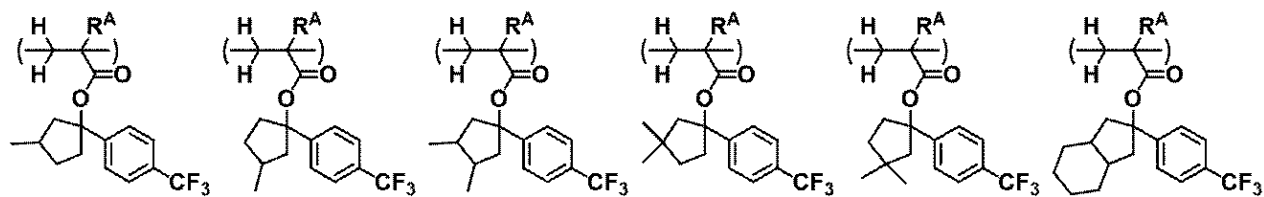
10

【 0 0 4 1】

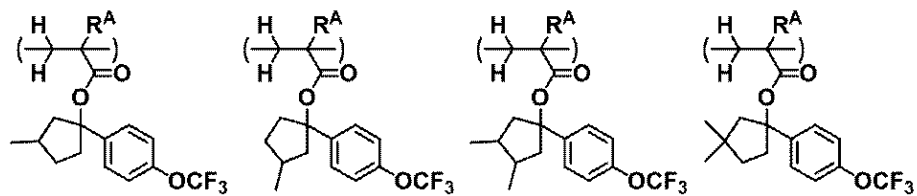
【化 2 4】



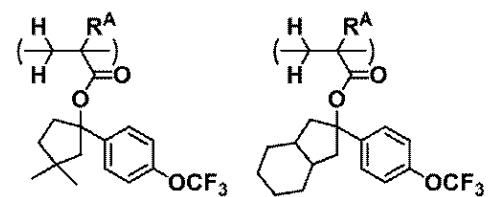
20



30



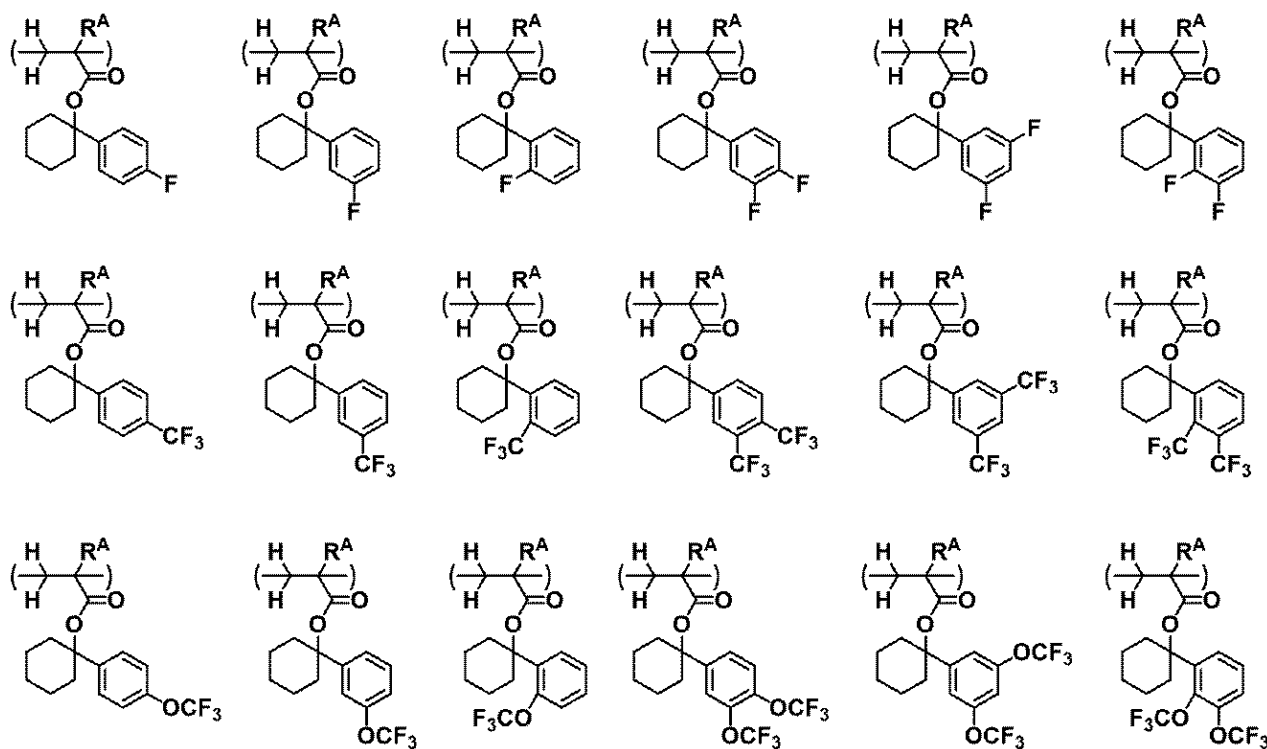
40



【 0 0 4 2】

50

【化 2 5】

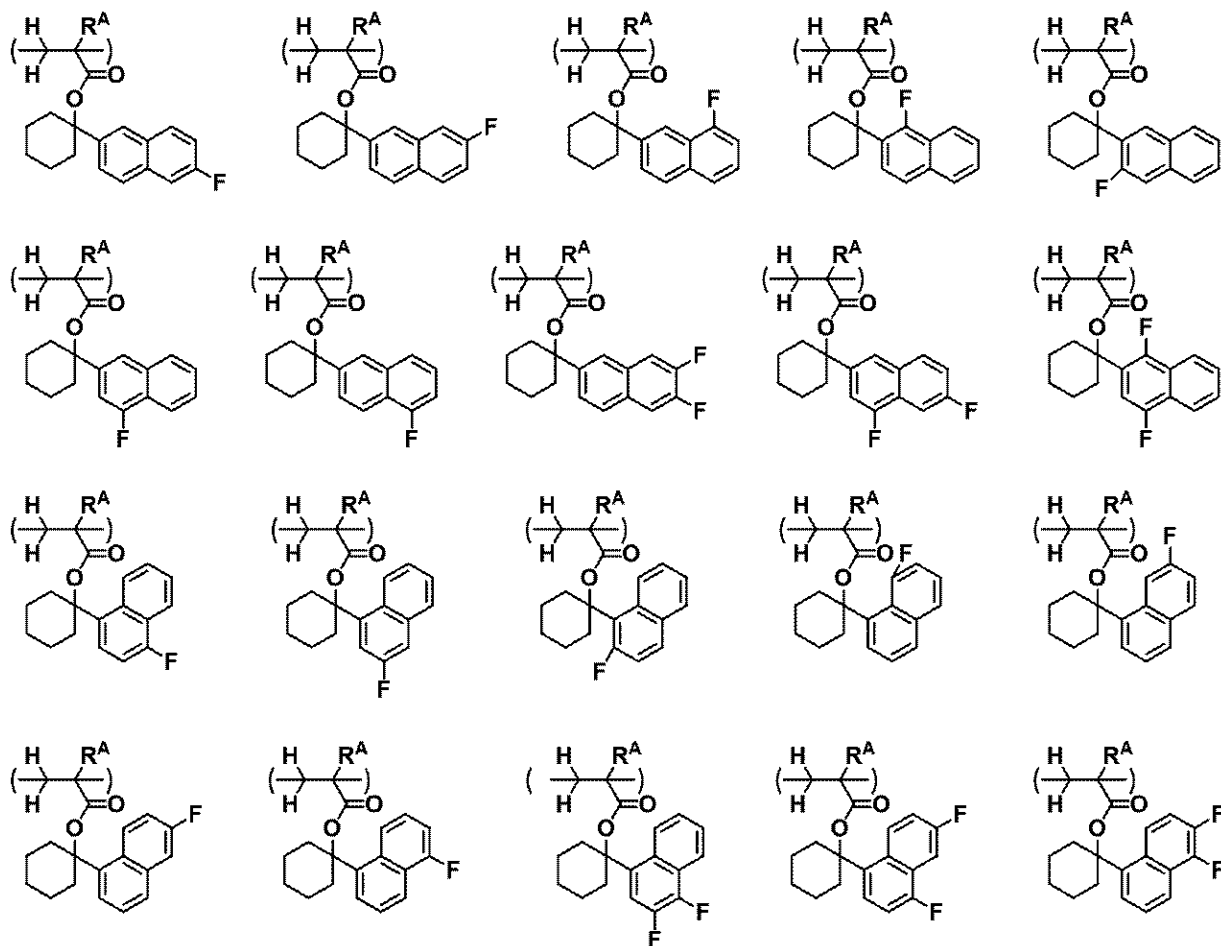


10

20

【 0 0 4 3】

【化 2 6】



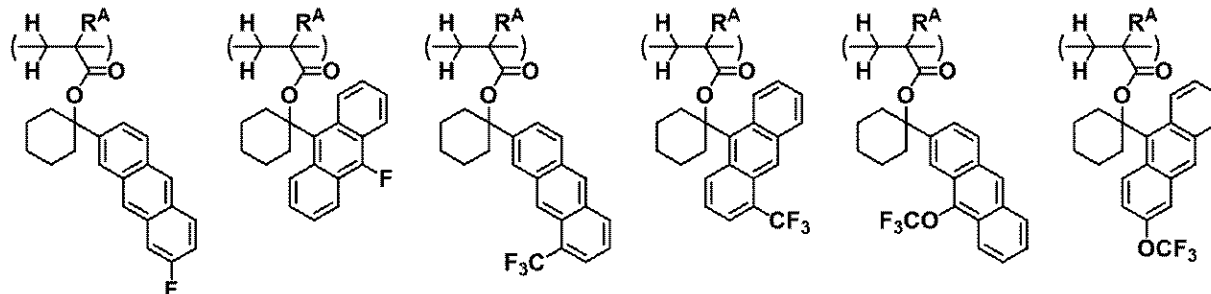
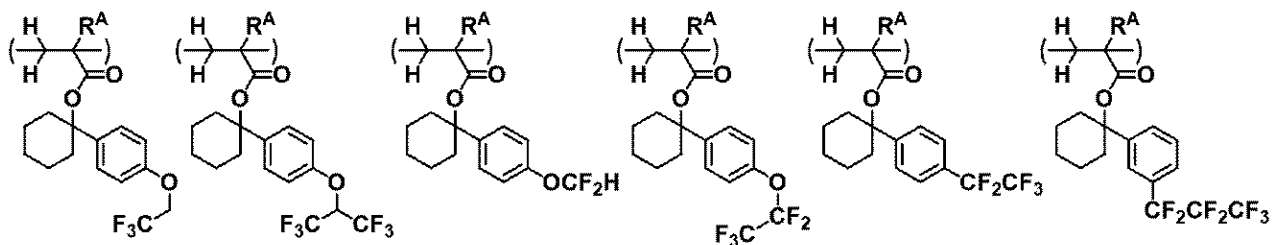
30

40

【 0 0 4 4】

50

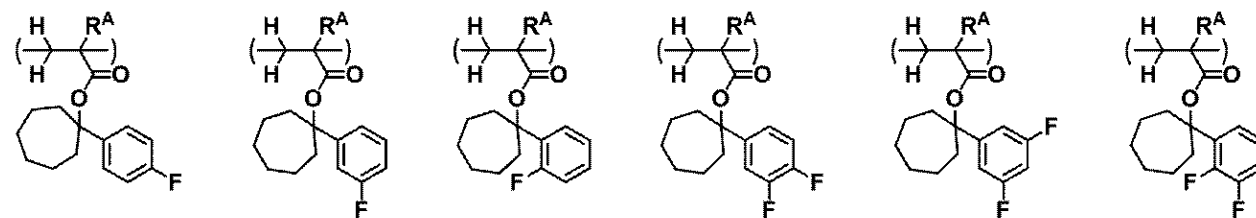
【化 2 7】



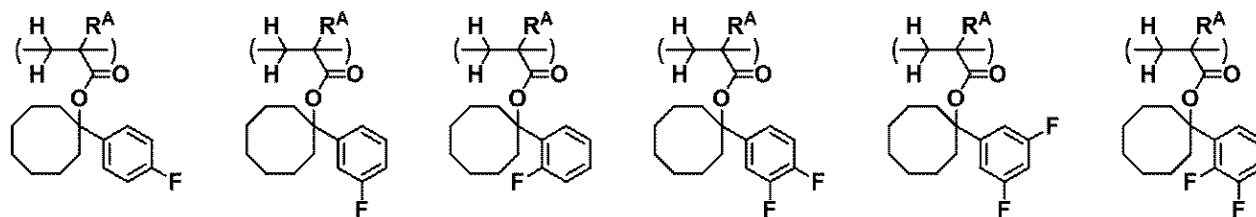
10

【 0 0 4 5】

【化 2 8】



20



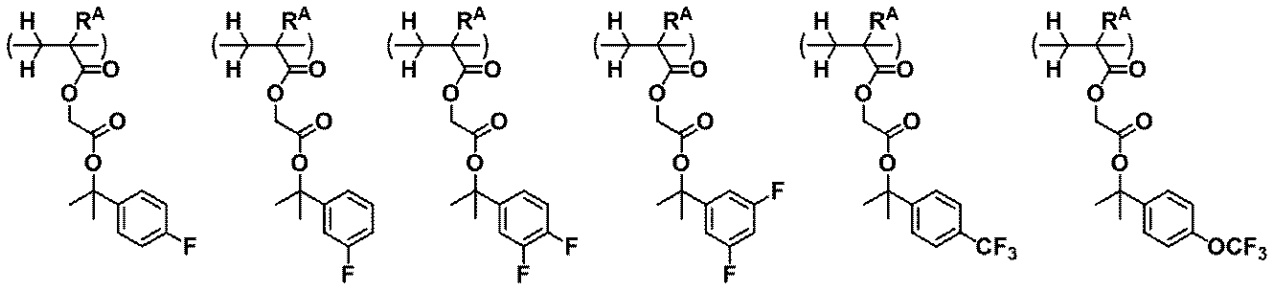
30

【 0 0 4 6】

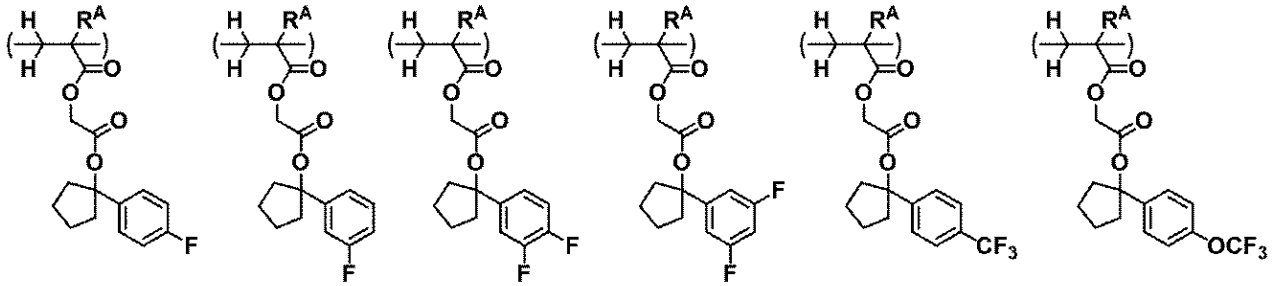
40

50

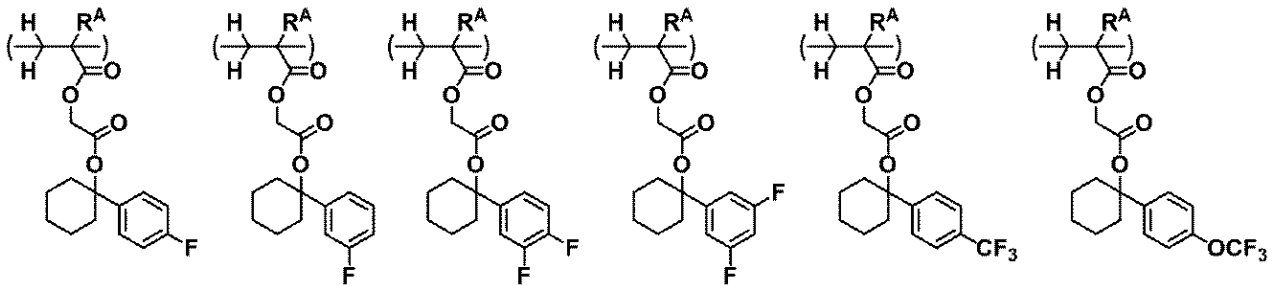
【化 2 9】



10



20



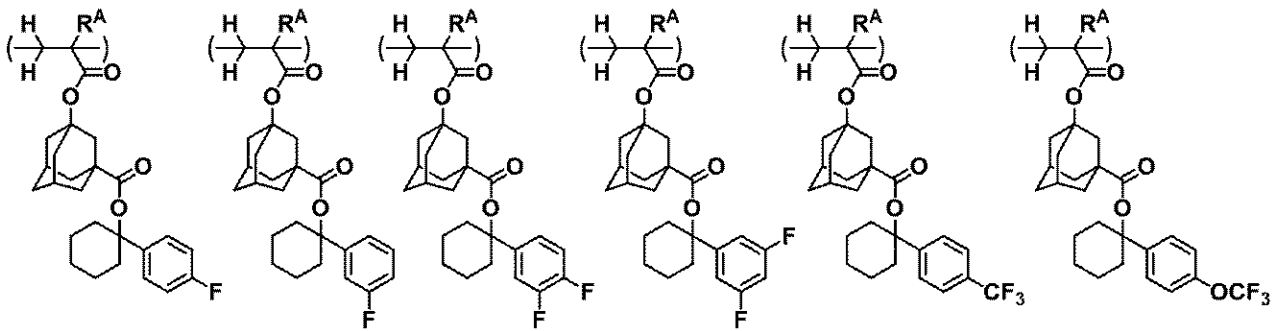
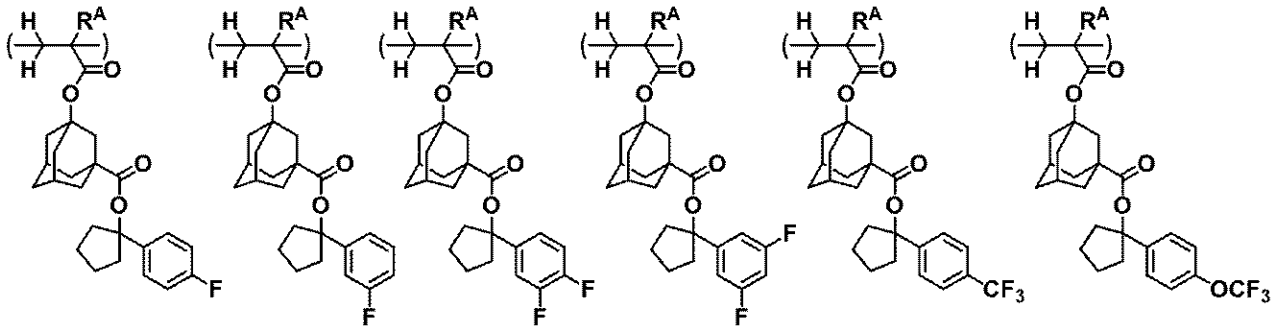
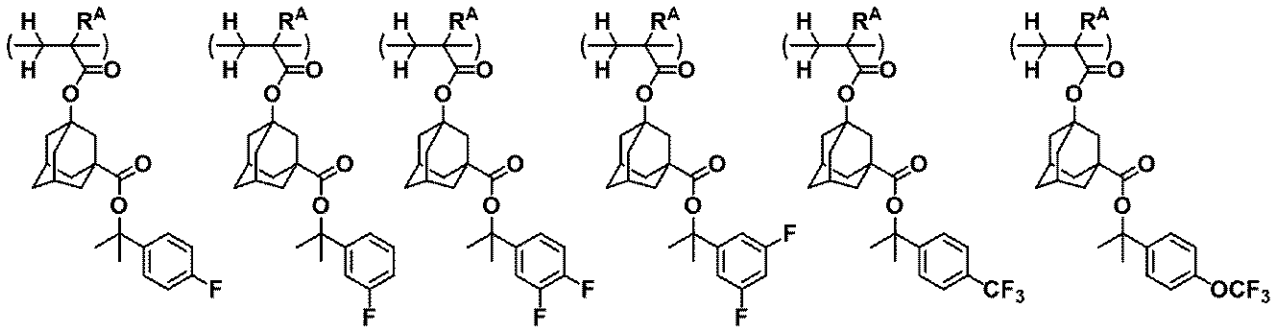
【 0 0 4 7 】

30

40

50

【化 3 0】



【 0 0 4 8 】

10

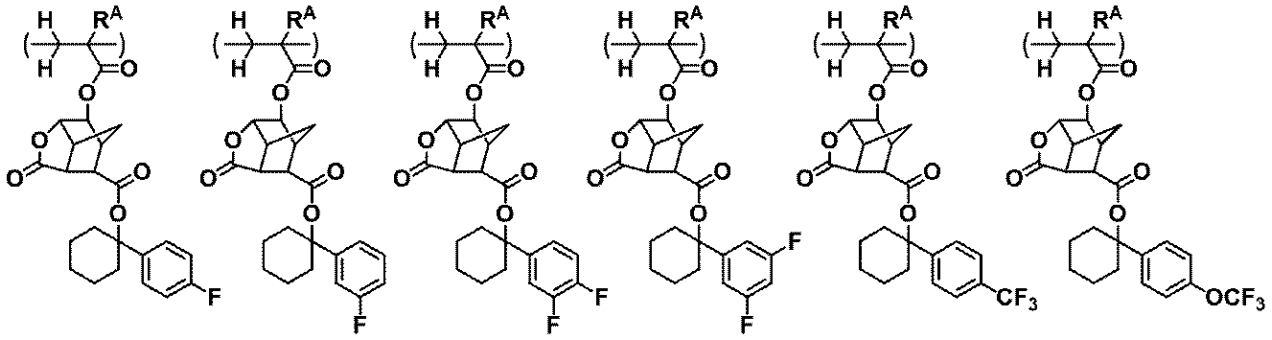
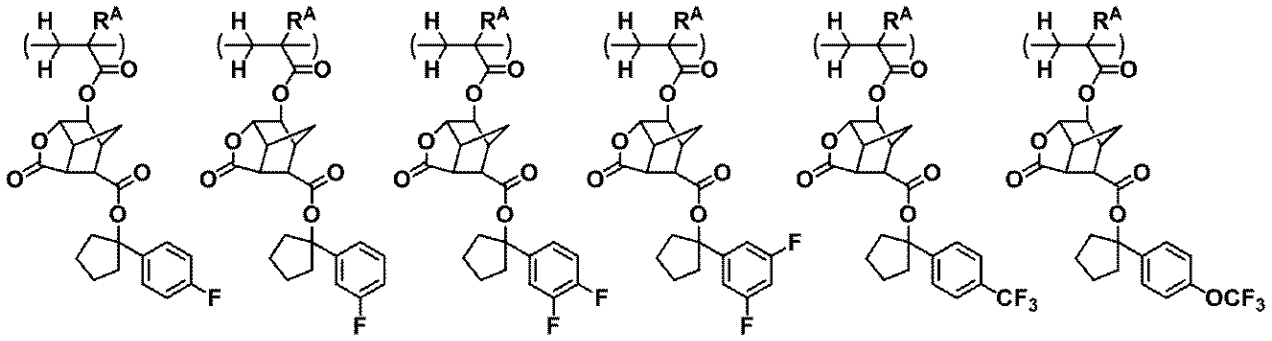
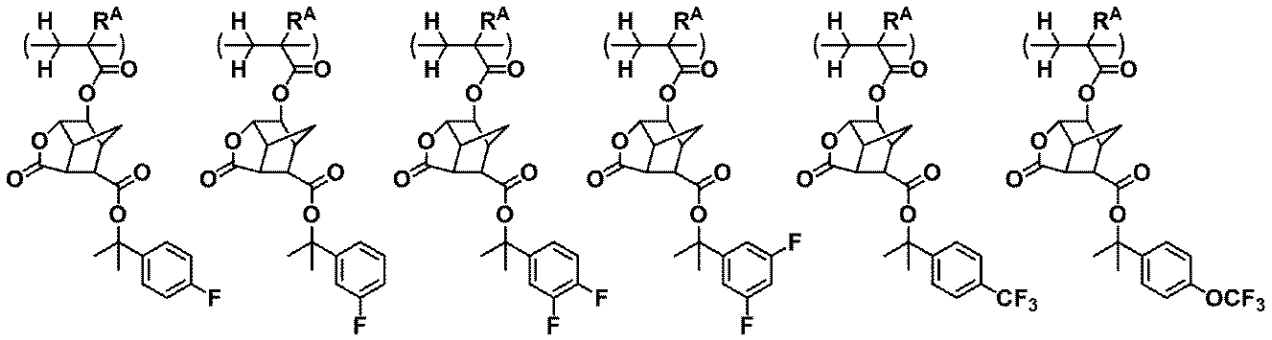
20

30

40

50

【化 3 1】



【 0 0 4 9 】

10

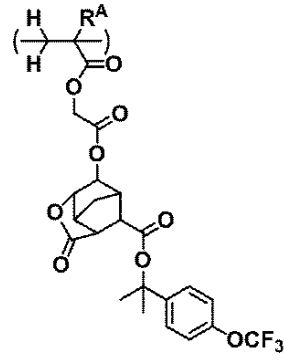
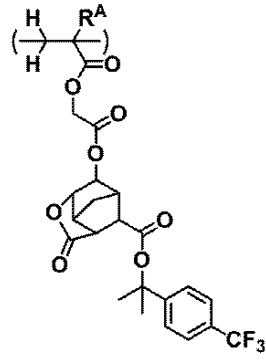
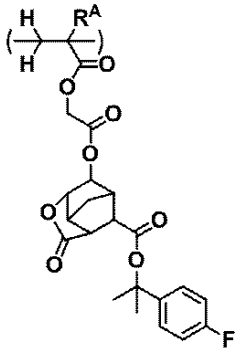
20

30

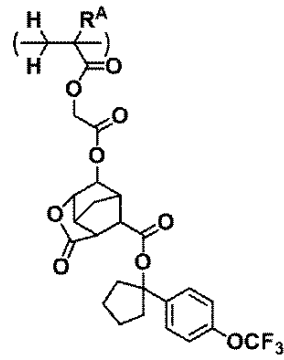
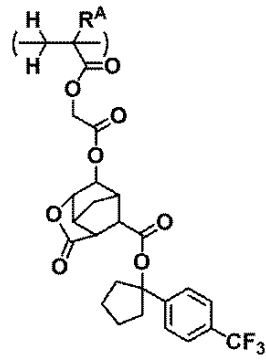
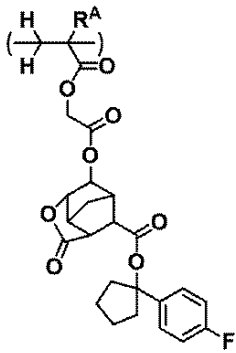
40

50

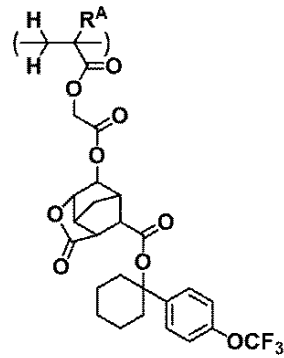
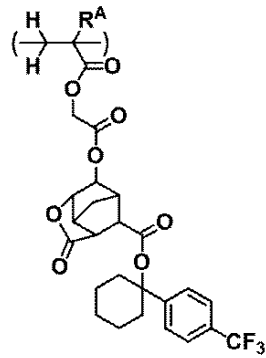
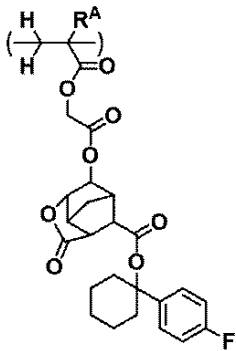
【化 3 2】



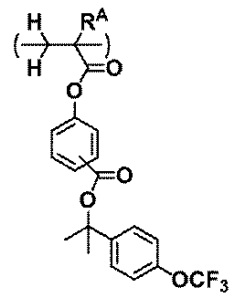
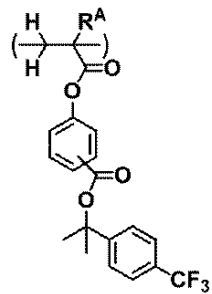
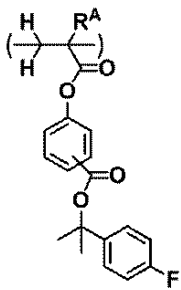
10



20



30

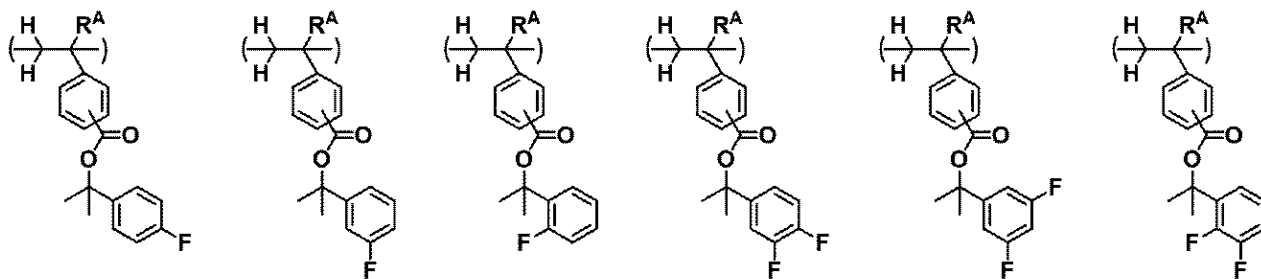


40

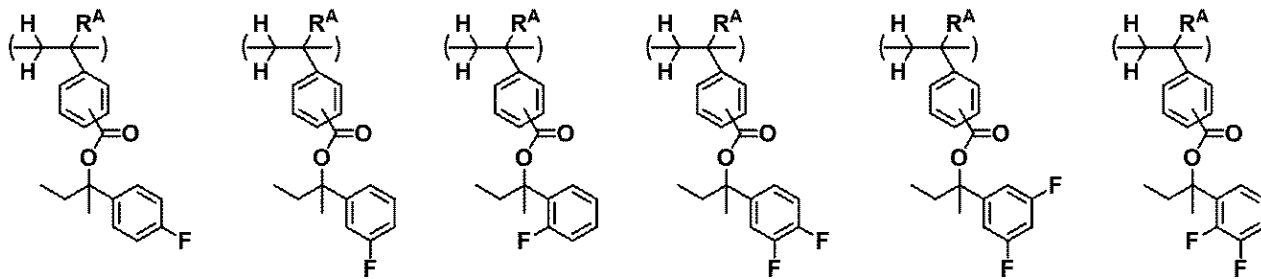
【 0 0 5 0 】

50

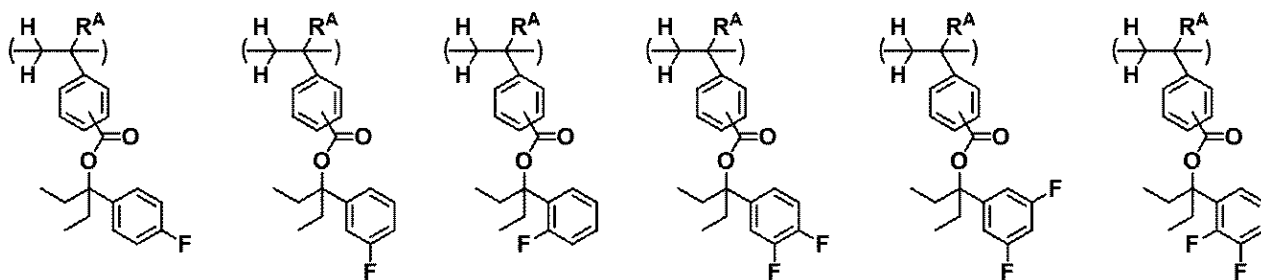
【化 3 3】



10



20



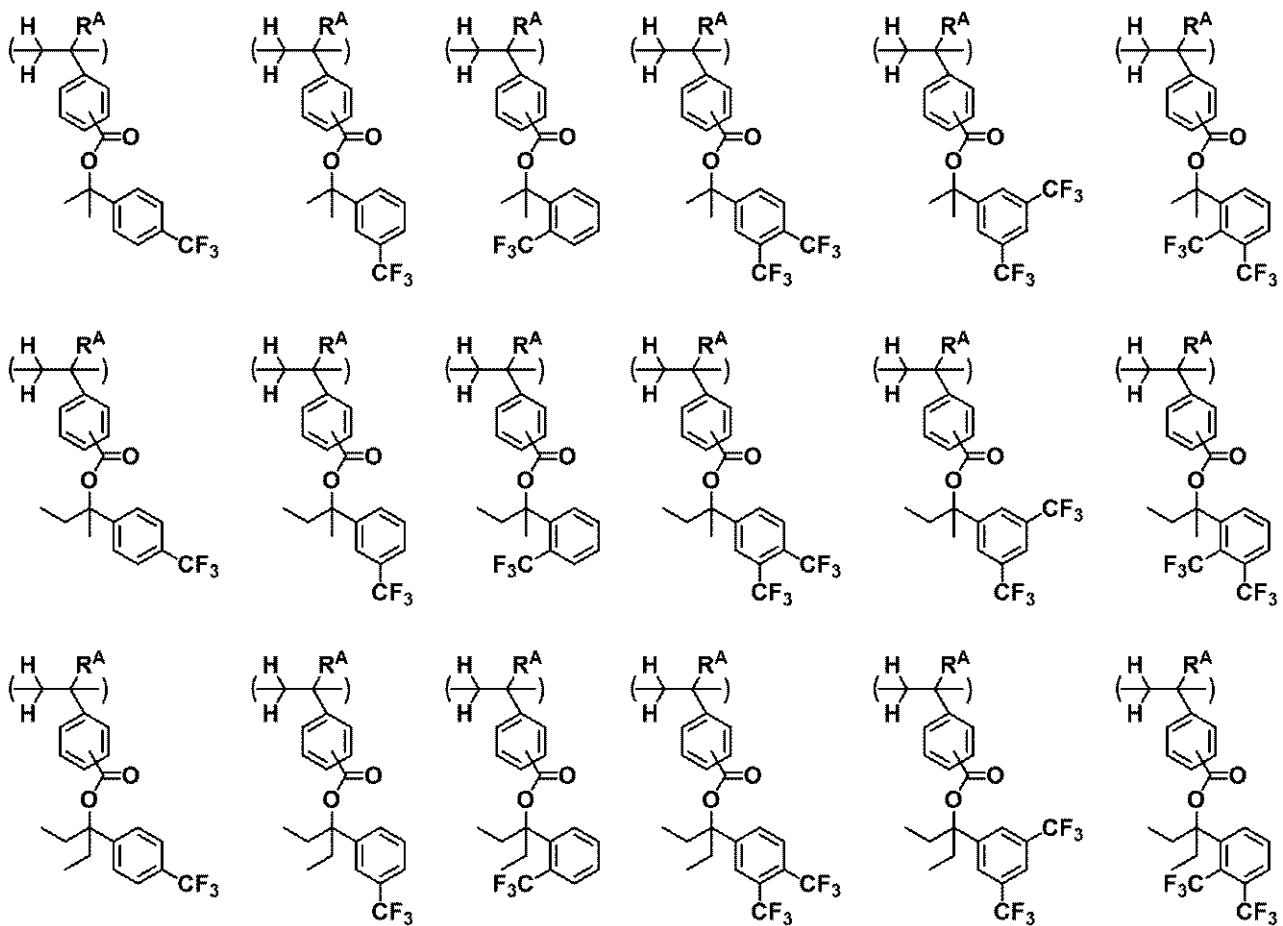
【 0 0 5 1】

30

40

50

【化 3 4】



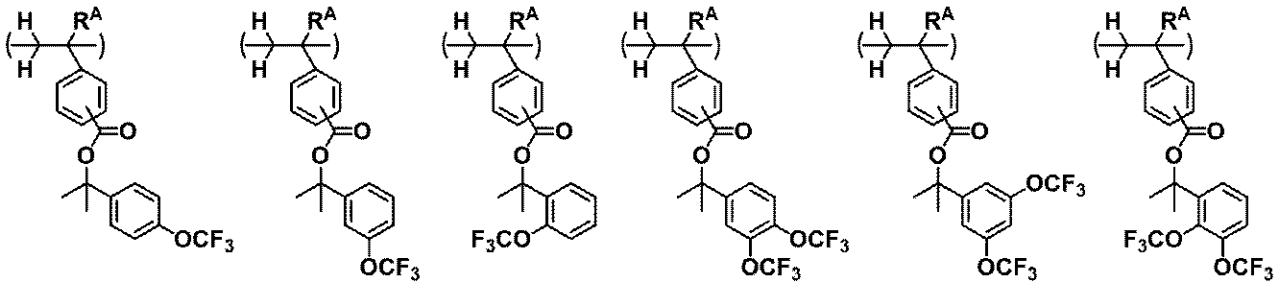
【 0 0 5 2 】

30

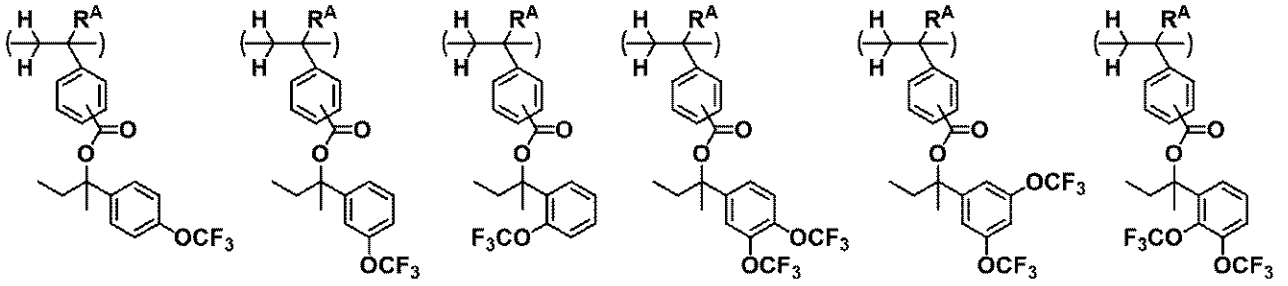
40

50

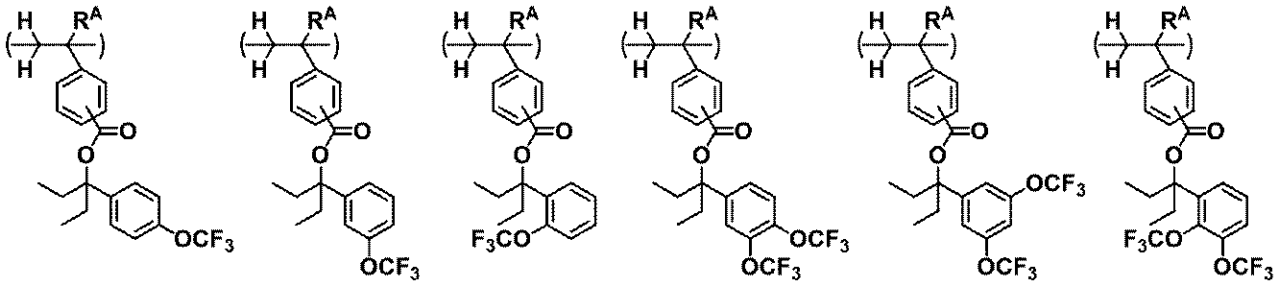
【化 3 5】



10

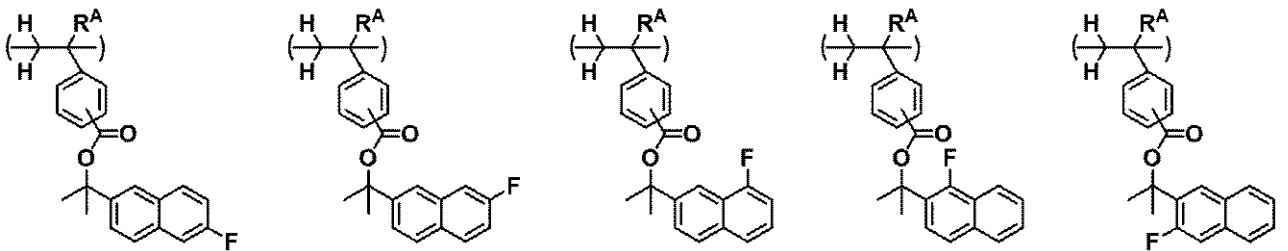


20

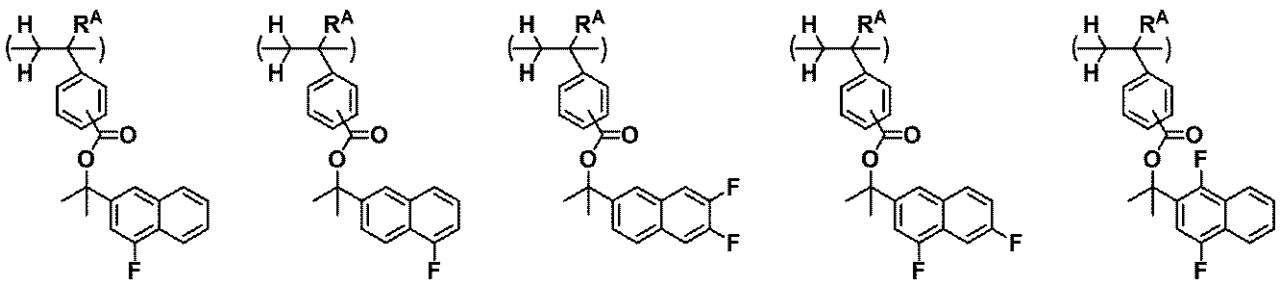


【 0 0 5 3】

【化 3 6】



30

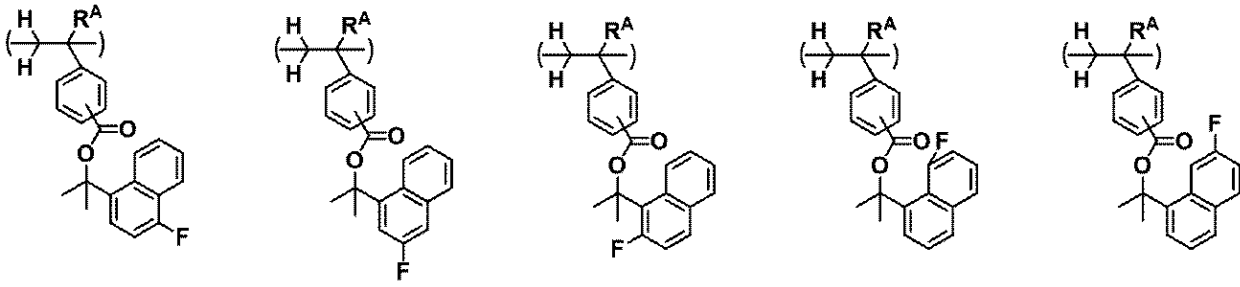


40

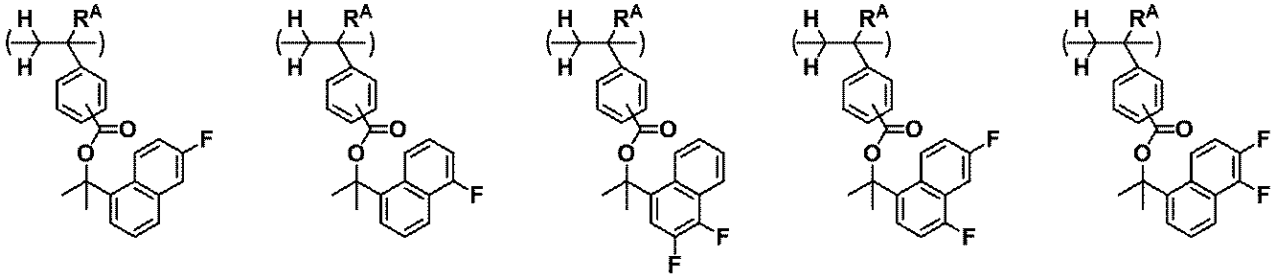
【 0 0 5 4】

50

【化 3 7】

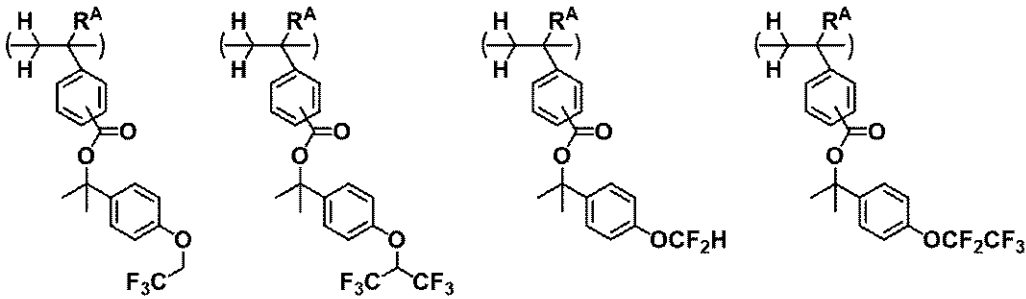


10

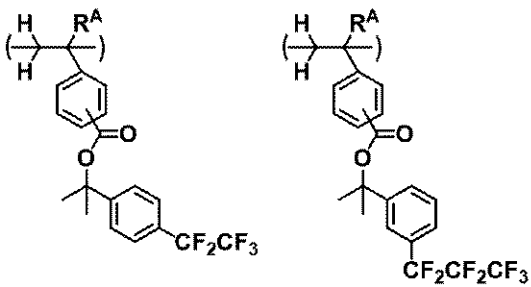


【 0 0 5 5 】
【化 3 8】

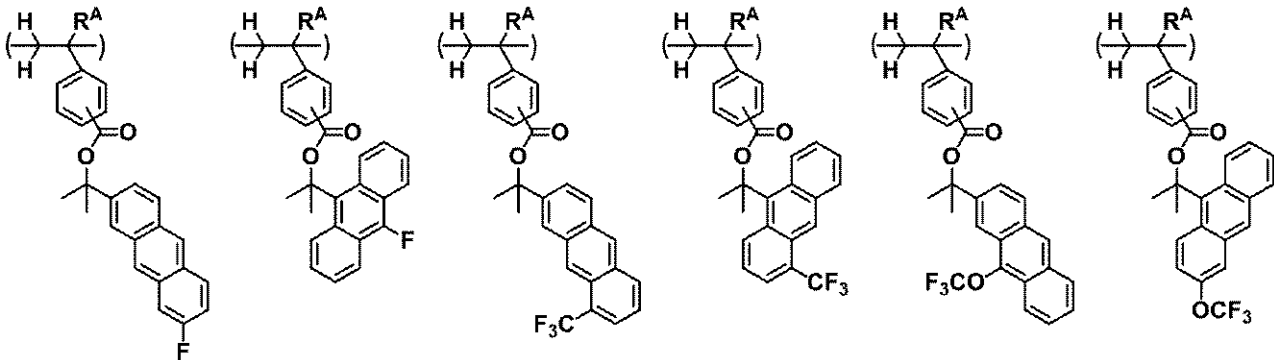
20



30



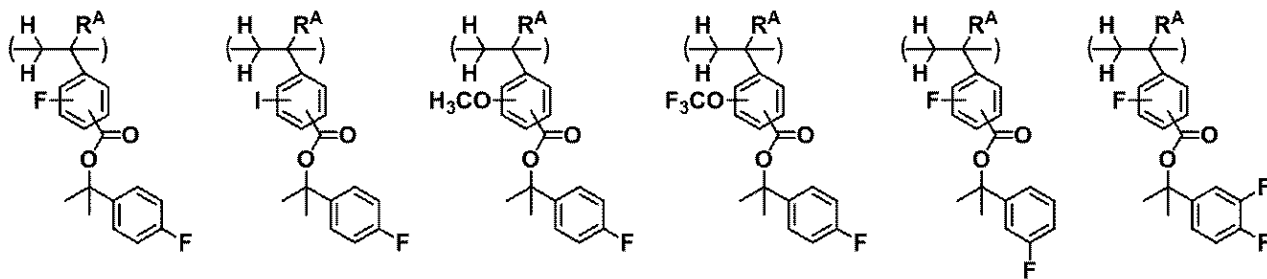
40



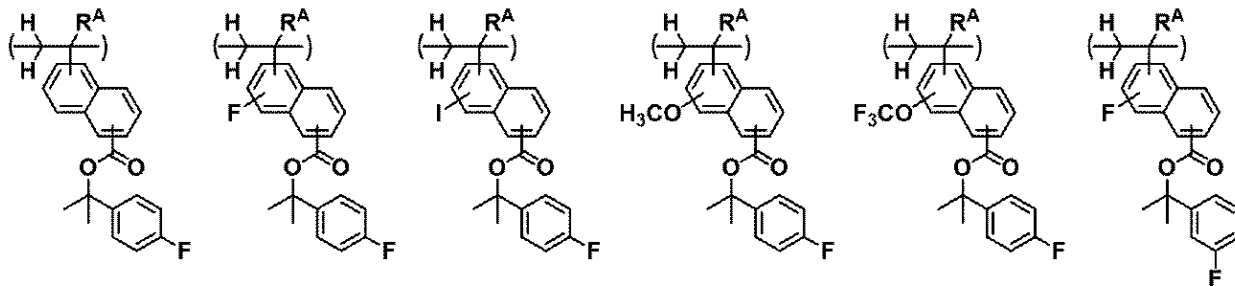
【 0 0 5 6 】

50

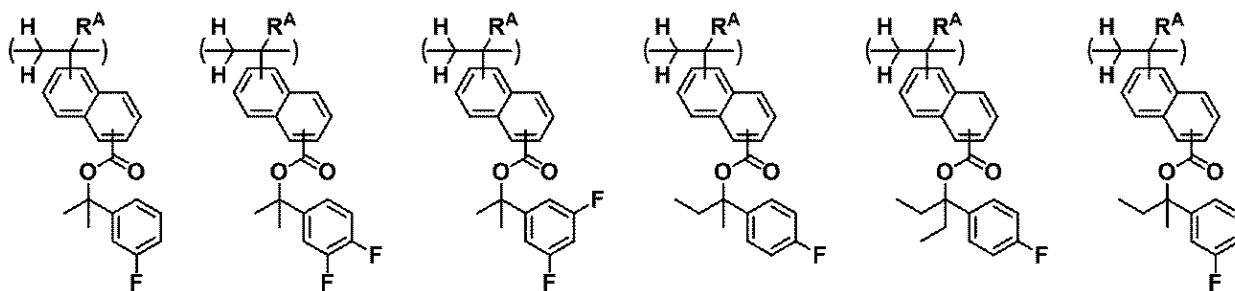
【化 3 9】



10



20



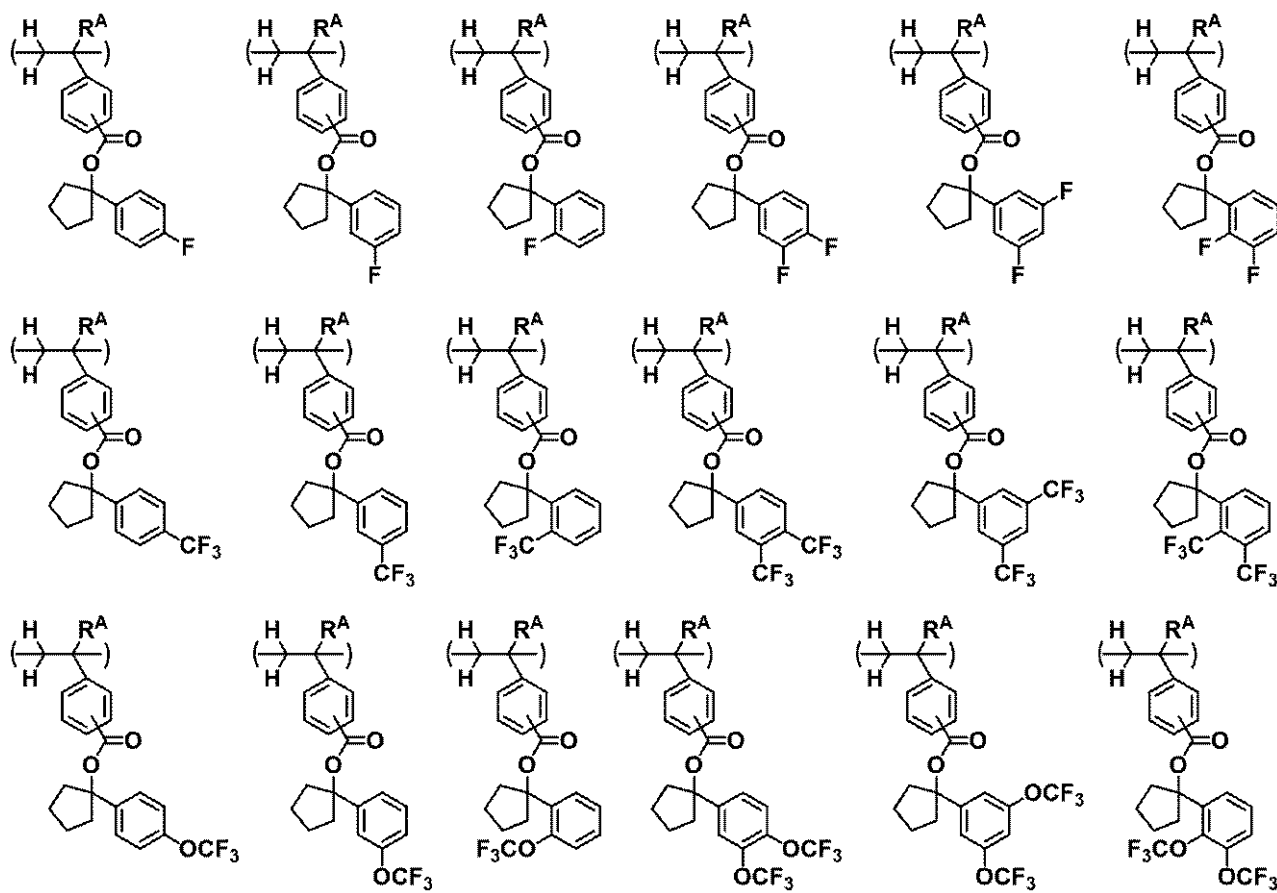
【 0 0 5 7 】

30

40

50

【化 4 0】



10

20

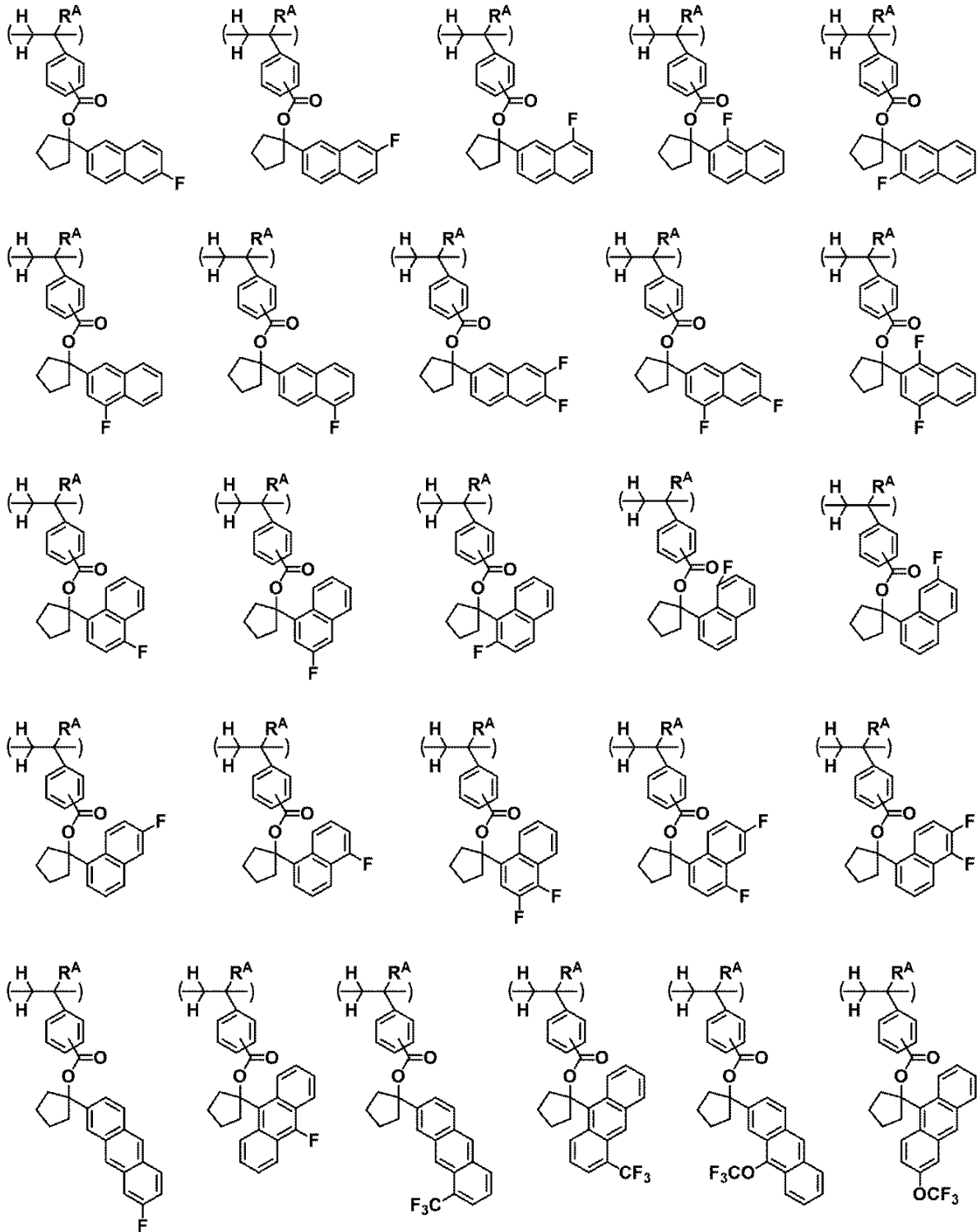
【 0 0 5 8】

30

40

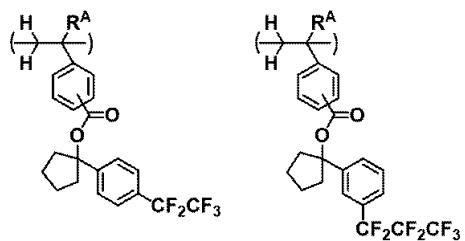
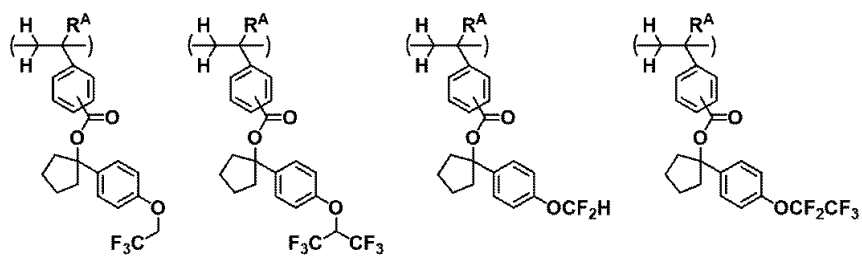
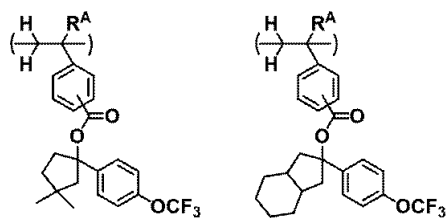
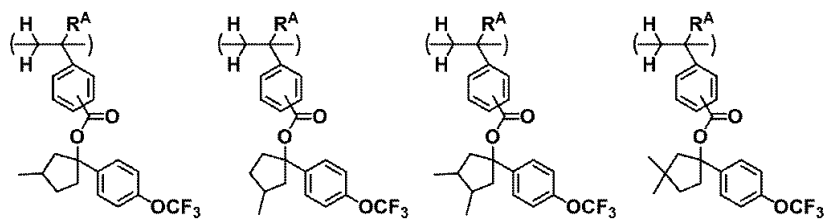
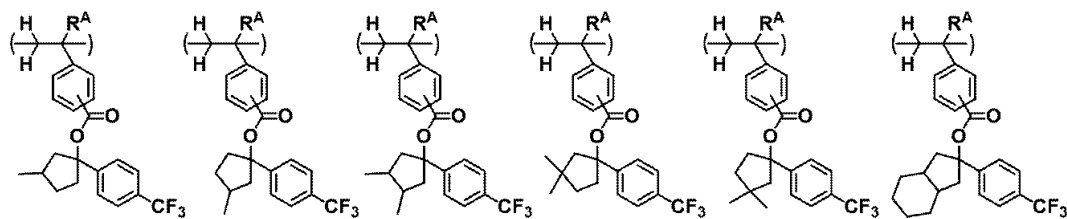
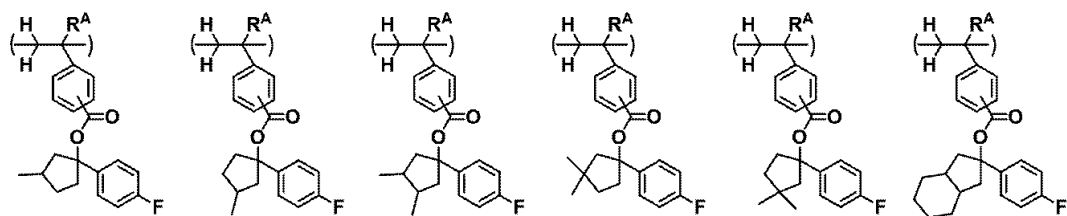
50

【化 4 1】



【 0 0 5 9 】

【化 4 2】



【 0 0 6 0 】

10

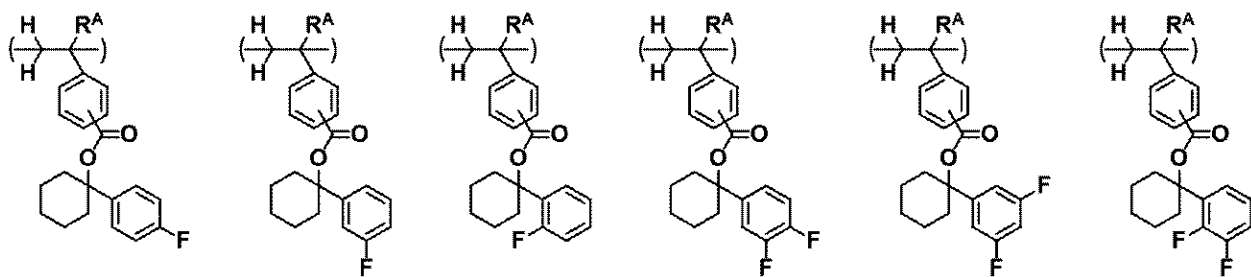
20

30

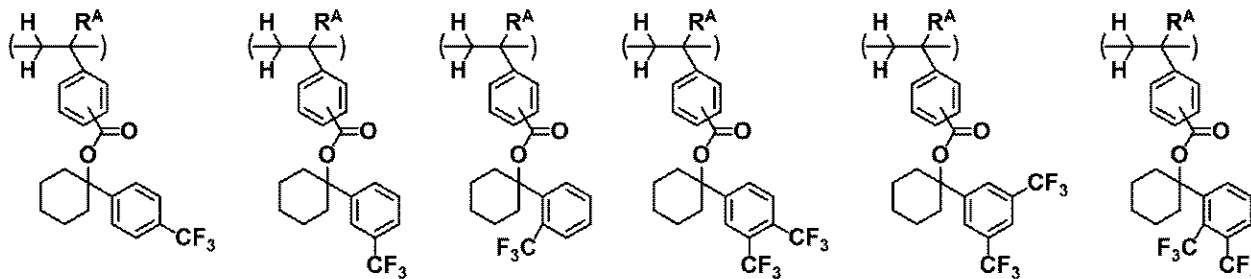
40

50

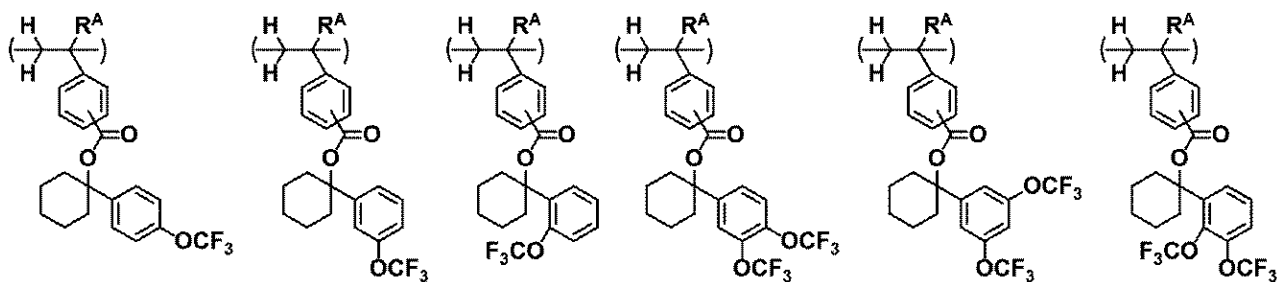
【化 4 3】



10



20



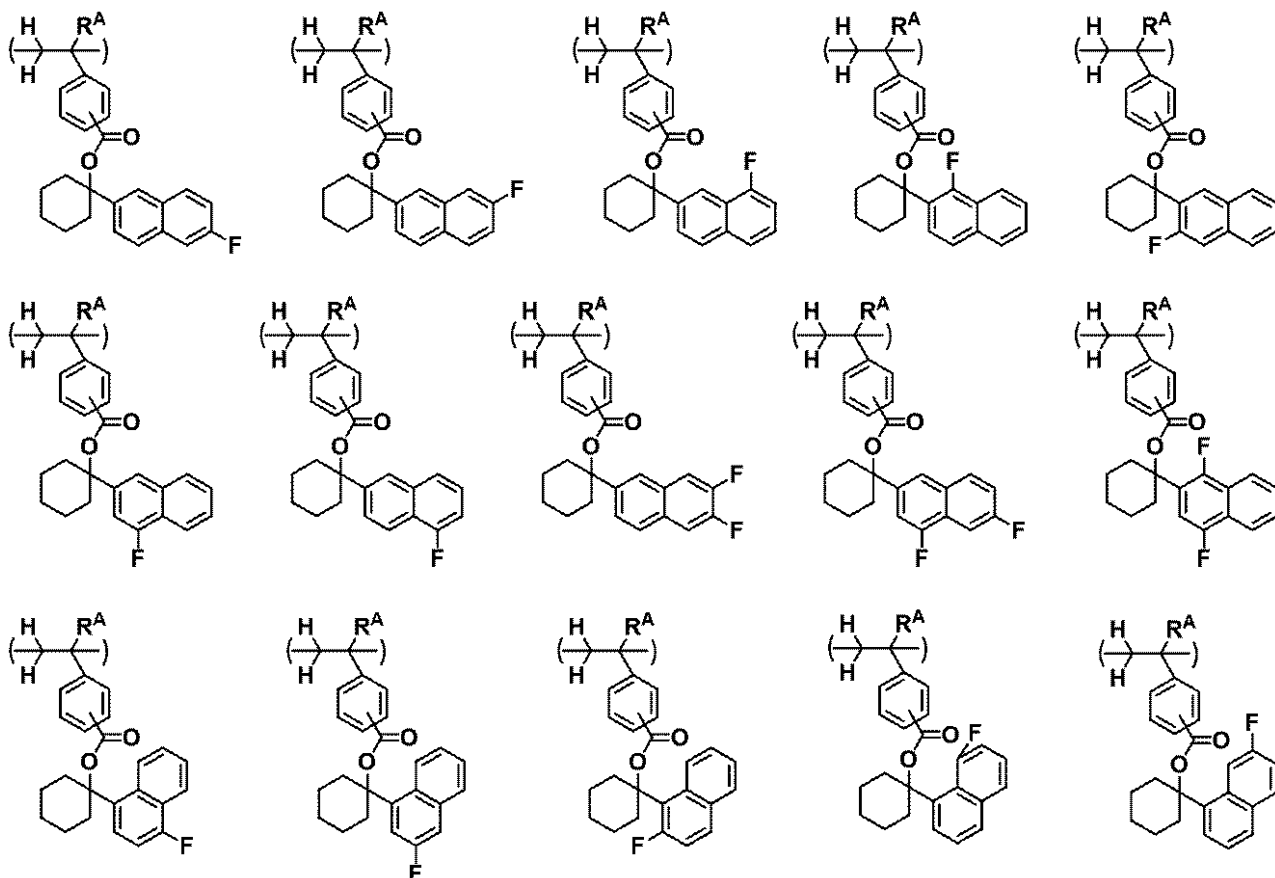
30

40

50

【 0 0 6 1 】

【化 4 4】

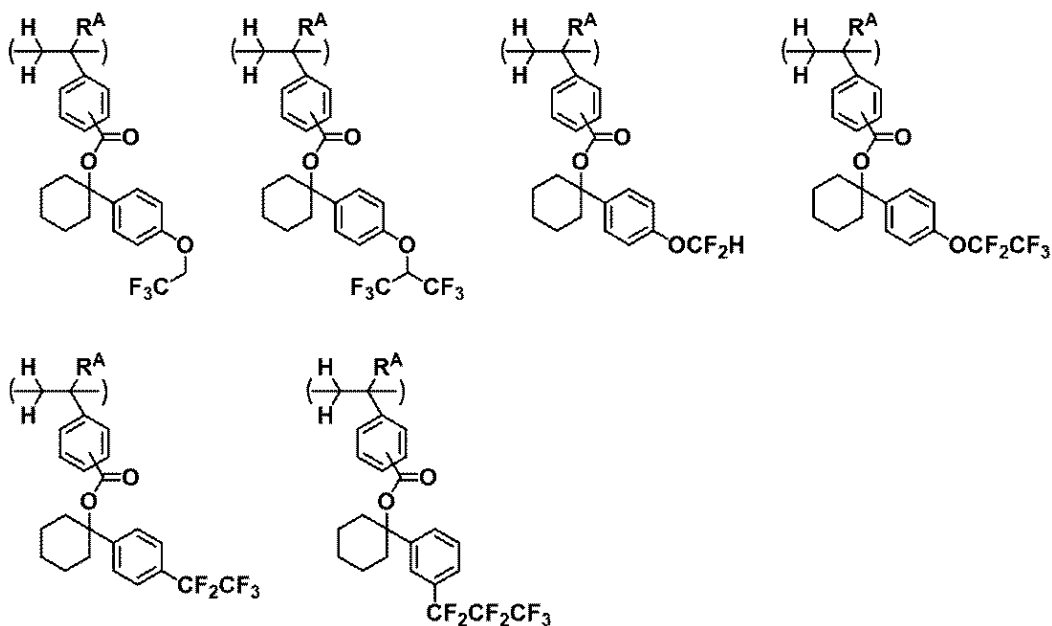


10

20

【 0 0 6 2】

【化 4 5】



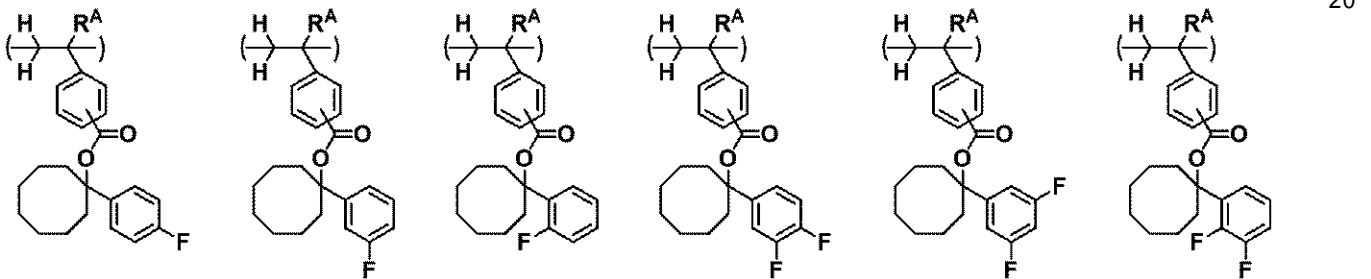
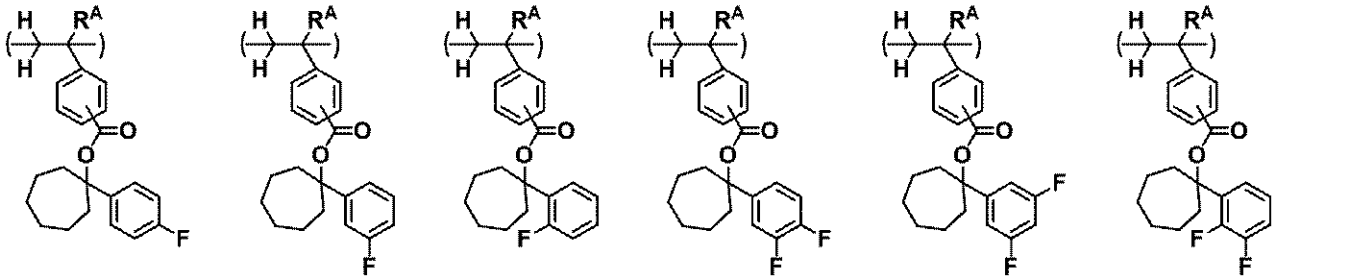
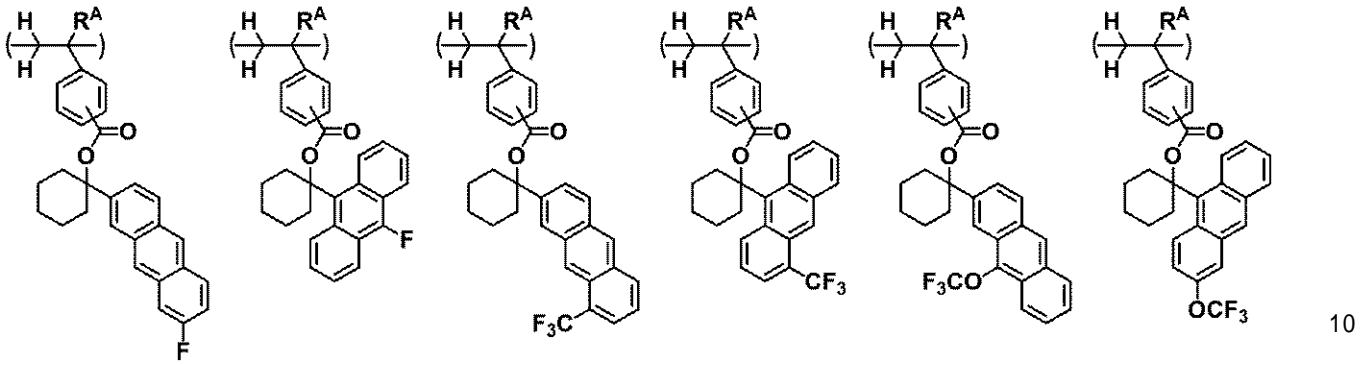
30

40

【 0 0 6 3】

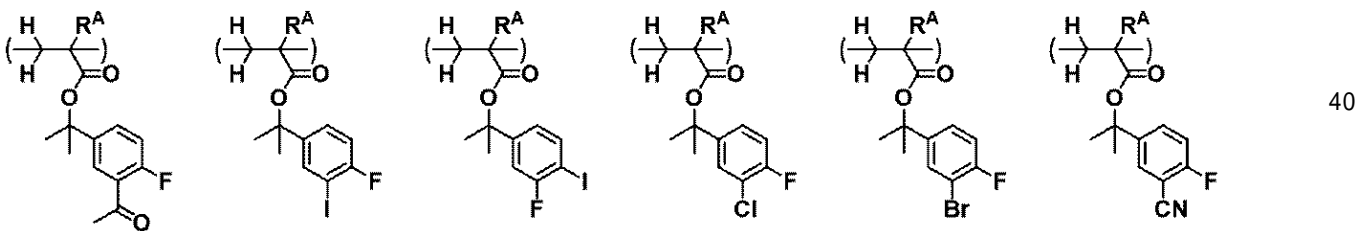
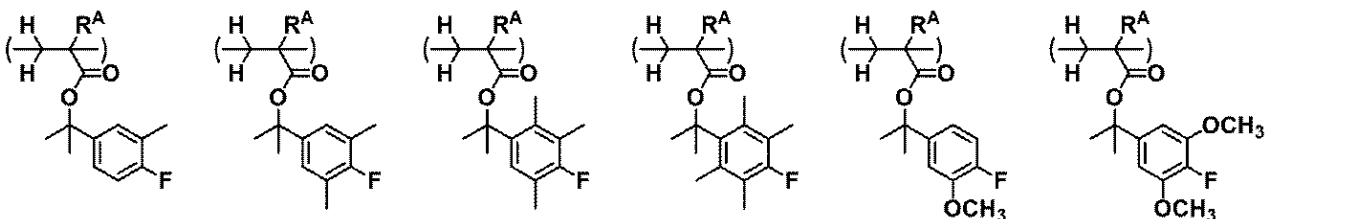
50

【化 4 6】



【 0 0 6 4】

【化 4 7】



【 0 0 6 5】

3級のベンジルアルコールによってカルボン酸を保護した酸不安定基は、tert-ブチル基のような3級アルキル基の酸不安定基に比べて酸触媒による脱保護反応の活性化エネルギーが非常に低く、50程度の温度においても脱保護反応が進行する。脱保護反応の活性化エネルギーが低すぎる酸不安定基を有するポリマーをベースポリマーとして使った場合、ポストエクスポージャーバーク(PEB)温度が低すぎて温度の均一性のコント

ロールが難しくなったり、酸の拡散の制御が困難になる。酸拡散距離の制御ができない場合、現像後のパターンのCDUや、限界解像性が低下する。酸拡散コントロールのためには適度なPEB温度が必要であり、概ね80~100の範囲が適当である。

【0066】

低活性化エネルギー保護基を用いた場合のもう一つの問題としては、光酸発生剤(PAG)を共重合させるポリマーの場合に重合中に保護基が脱離してしまうことが挙げられる。オニウム塩のPAGは基本的には中性であるが、重合中の加熱によってオニウム塩に一部解離が起こったり、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位も同時に共重合を行うとフェノール性水酸基のプロトンとPAGのカチオンとの交換反応が起こることで酸が発生し、保護基の脱保護が起こることがある。特に低活性化エネルギー保護基を用いた場合、重合中の脱保護が顕著である。

10

【0067】

前述したように、3級のベンジルアルコールによってカルボン酸を保護した酸不安定基は、ベンゼン環を有するのでエッチング耐性に優れる利点があるが、PAGを共重合させた場合、重合中の脱離が生じる。ベンゼン環に電子吸引基を付けると脱保護の活性化エネルギーが高くなる。電子吸引基によって脱保護の中間体のベンジルカチオンの安定性が低下するためと考えられる。非常に脱保護しやすい保護基に電子吸引基を付けて脱保護反応の反応性を落として最適化することができる。

【0068】

波長13.5nmのEUVに対してフッ素原子は高い吸収を持ち、これによって感度が向上する増感効果があると言われている。保護基にフッ素原子を導入することによって感度の向上が見込まれる。しかしながら、3級アルキル基の酸不安定基にフッ素原子を導入すると、フッ素の電子吸引効果により脱保護反応の中間体カチオンの安定性が非常に低くなるために、これによるオレフィンの生成が起こらずに脱保護反応が起こらなくなる。しかしながら、フッ素原子を含有する芳香族基を有する3級の酸不安定基は、中間体のカチオンの安定性が最適となり、適度な脱保護の反応性を示すのである。

20

【0069】

以上のことから、酸拡散を抑えて溶解コントラストとエッチング耐性を向上させるため、ポリマーPを化学増幅ポジ型レジスト組成物のベースポリマーとして用いることで、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、酸拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とLWRが良好であり、更に優れたエッチング耐性を示す。

30

【0070】

本発明の化学増幅レジスト組成物は、特に、最適な脱保護反応によってレジスト膜の溶解コントラストが高く、酸拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好で、より優れたエッチング耐性を示すものとなる。従って、これらの優れた特性を有することから実用性が極めて高く、マスクパターン形成用材料として非常に有効である。

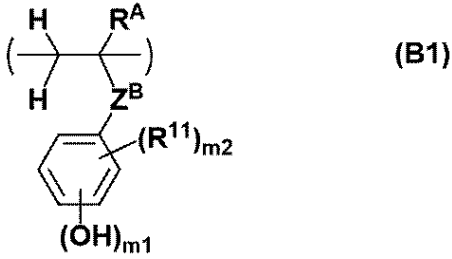
【0071】

[フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位]

40

ポリマーPは、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位(以下、繰り返し単位Bともいう。)を含む。繰り返し単位Bとしては、下記式(B1)で表されるものが好ましい。

【化 4 8】



【0072】

10

式 (B1) 中、 R^A は、前記と同じ。 Z^B は、単結合又は $* - C(=O) - O -$ である。 $*$ は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。 R^{11} は、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルオキシ基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルカルボニル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルカルボニルオキシ基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルオキシカルボニル基である。 m_1 は、1 ~ 4 の整数である。 m_2 は、0 ~ 4 の整数である。ただし、 $1 \leq m_1 + m_2 \leq 5$ である。

【0073】

20

R^{11} で表されるヒドロカルビル基並びにヒドロカルビルオキシ基、ヒドロカルビルカルボニル基、ヒドロカルビルカルボニルオキシ基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基のヒドロカルビル部は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式 (A1) 中の R^B 及び R^C で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0074】

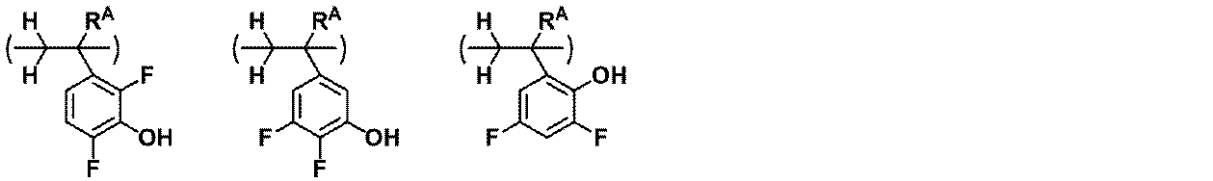
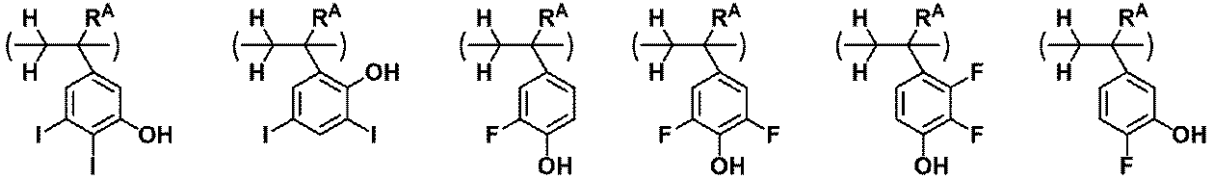
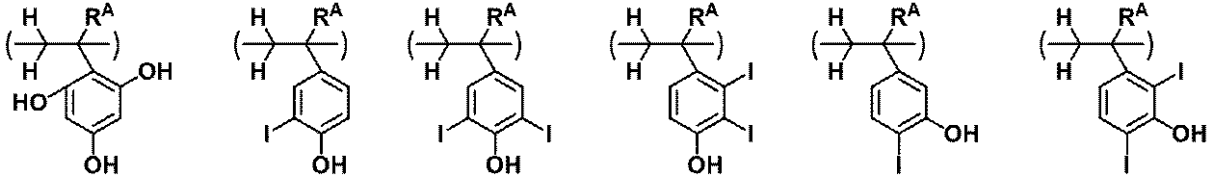
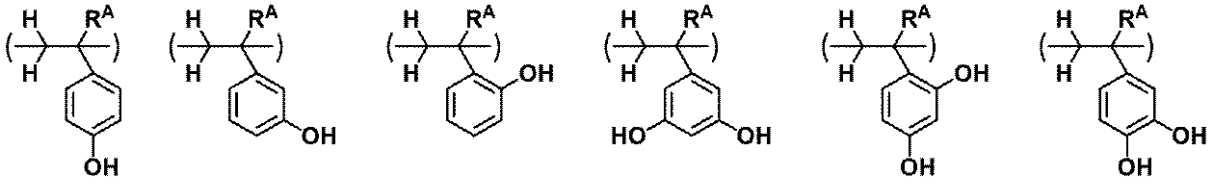
繰り返し単位 B としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

30

40

50

【化 4 9】

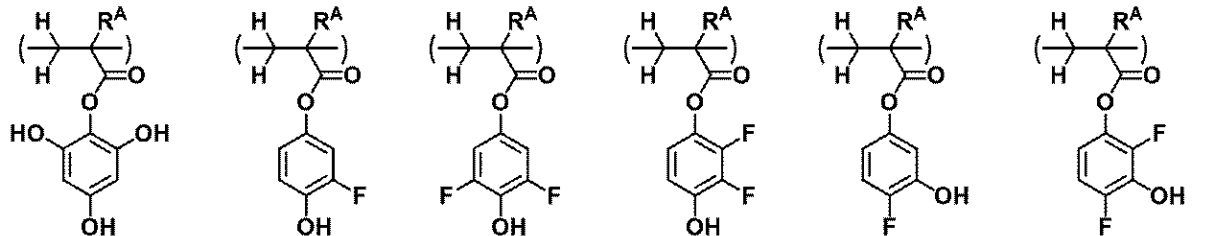
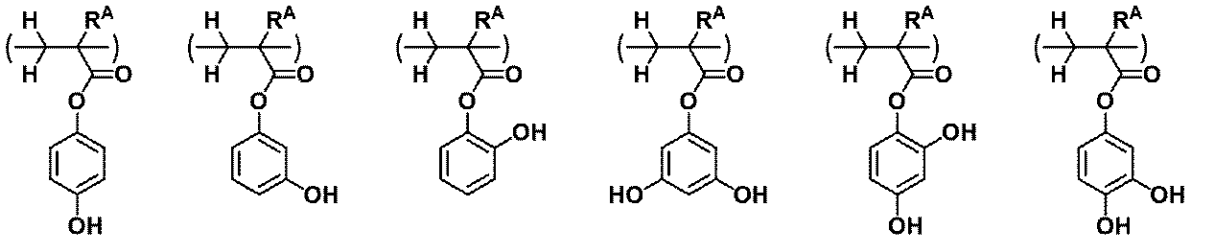


10

20

【 0 0 7 5】

【化 5 0】



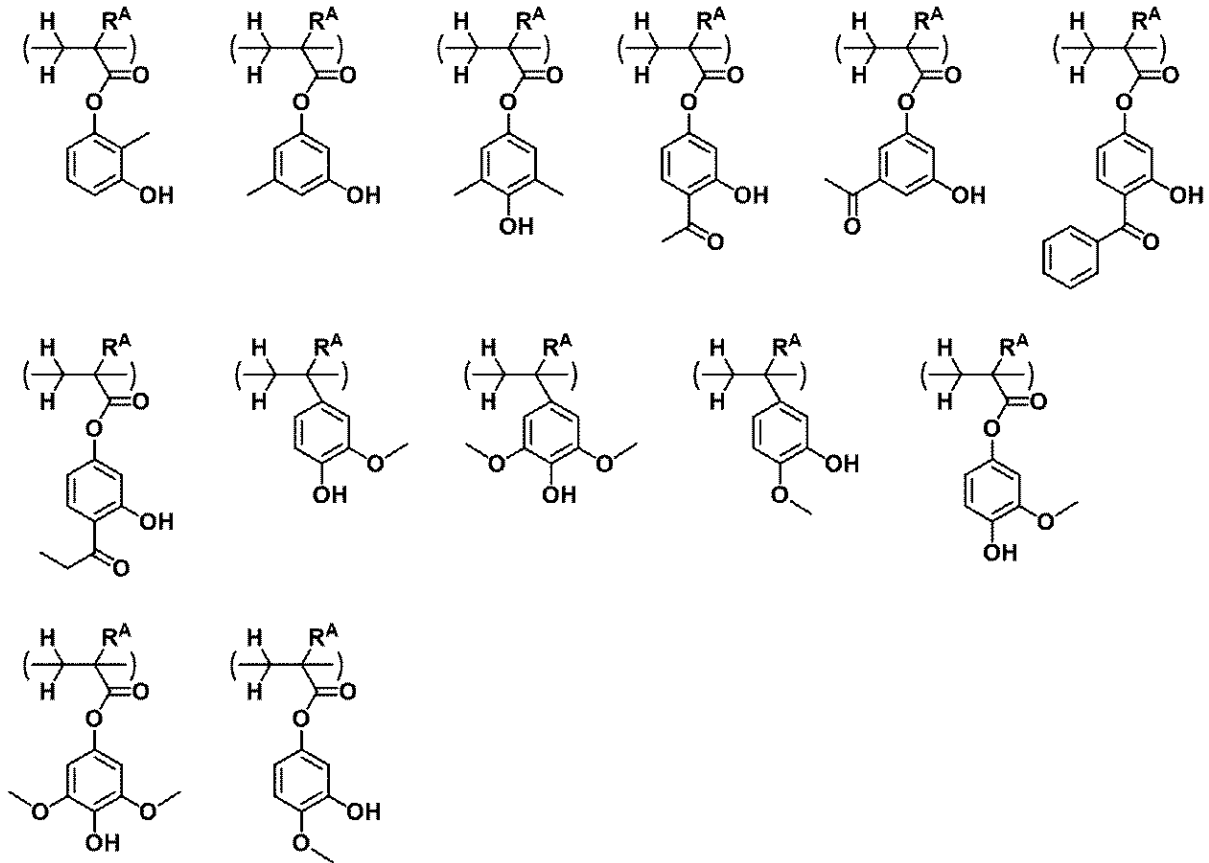
30

40

【 0 0 7 6】

50

【化 5 1】



10

20

【0077】

[露光により酸を発生する繰り返し単位]

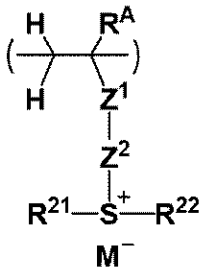
ポリマー P は、露光により酸を発生する繰り返し単位（以下、繰り返し単位 C ともいう。）を含む。繰り返し単位 C としては、下記式（C 1）で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位 C 1 ともいう。）、下記式（C 2）で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位 C 2 ともいう。）、下記式（C 3）で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位 C 3 ともいう。）又は下記式（C 4）で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位 C 4 ともいう。）である。

30

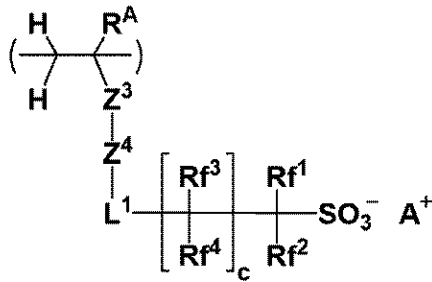
40

50

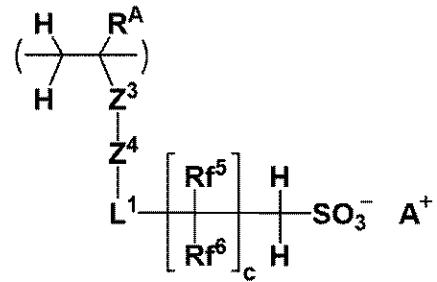
【化 5 2】



(C1)

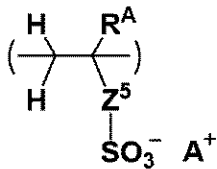


(C2)



(C3)

10



(C4)

20

【0078】

式(C1)～(C4)中、R^Aは、前記と同じ。Z¹は、単結合又はフェニレン基である。Z²は、* - C(=O) - O - Z²¹ -、* - C(=O) - NH - Z²¹ - 又は* - O - Z²¹ - である。Z²¹は、炭素数1～6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる2価の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。Z³は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は* - C(=O) - O - Z³¹ - である。Z³¹は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数1～10の脂肪族ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。Z⁴は、単結合又は* - Z⁴¹ - C(=O) - O - である。Z⁴¹は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビレン基である。Z⁵は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、* - C(=O) - O - Z⁵¹ -、* - C(=O) - N(H) - Z⁵¹ - 又は* - O - Z⁵¹ - である。Z⁵¹は、炭素数1～6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。*は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。

30

【0079】

Z²¹、Z³¹及びZ⁵¹で表される脂肪族ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、式(A1)中のZ^{A1}の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

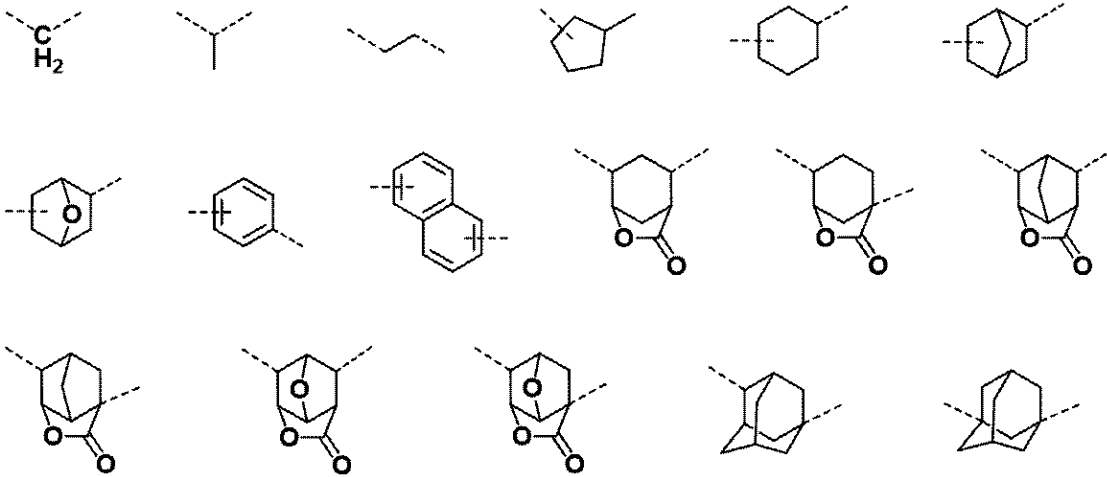
40

【0080】

Z⁴¹で表されるヒドロカルビレン基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、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 5 3】



10

(式中、破線は、結合手である。)

【0081】

式(C1)中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1~20のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数3~20の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~20のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の炭素数3~20の環式不飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、チエニル基等の炭素数6~20のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられるが、アリール基が好ましい。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物($-C(=O)-O-C(=O)-$)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

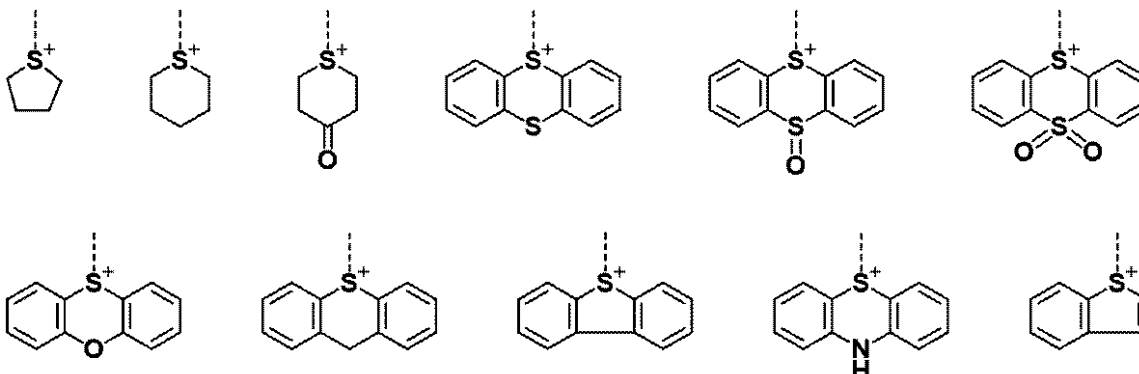
20

30

【0082】

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い。具体的には、下記式で表されるもの等が挙げられる。なお、下記式中、破線は、 Z^2 との結合手を表す。

【化 5 4】



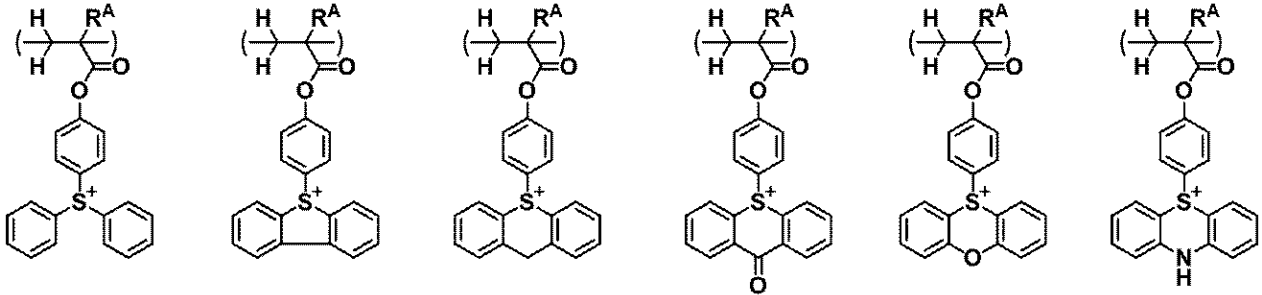
40

50

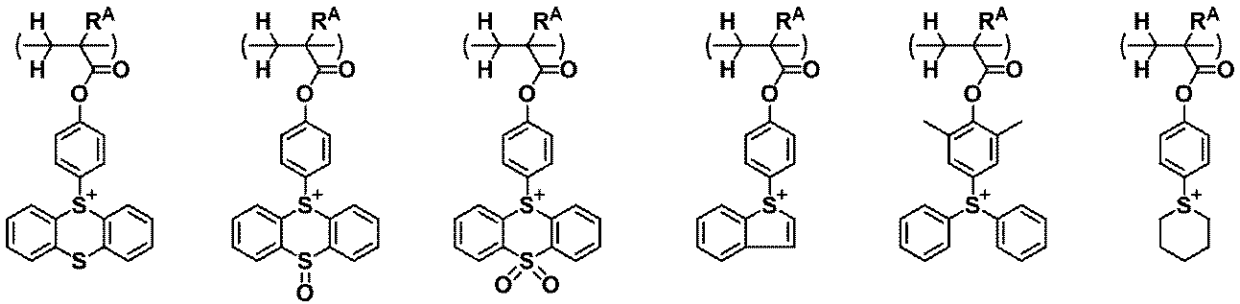
【 0 0 8 3 】

式 (C 1) で表される繰り返し単位のカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

【 化 5 5 】



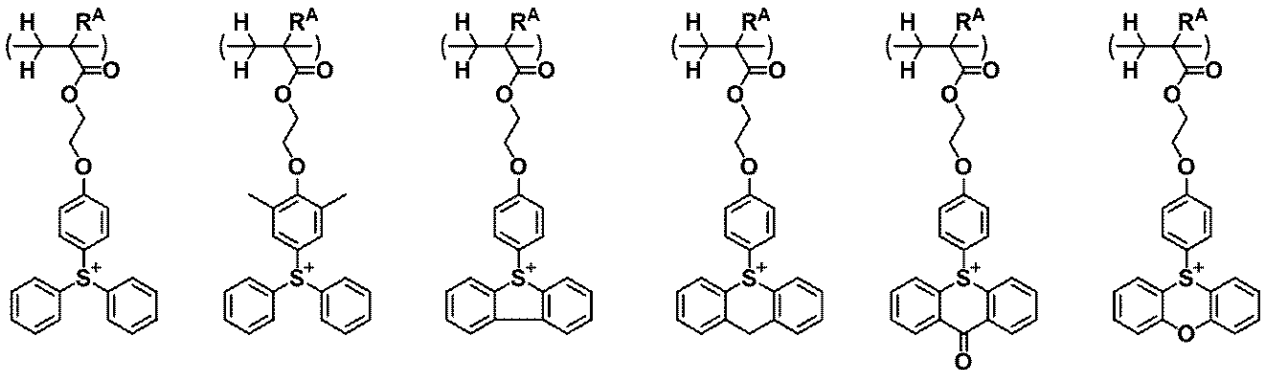
10



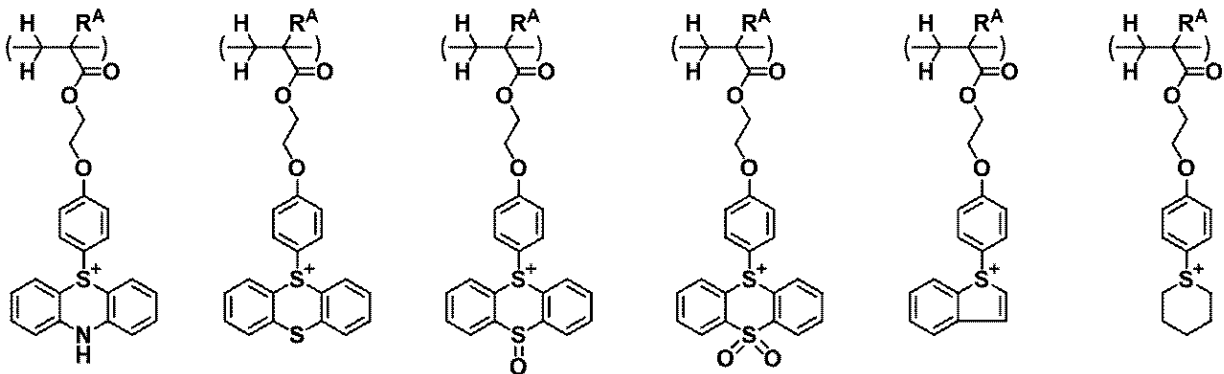
20

【 0 0 8 4 】

【 化 5 6 】



30

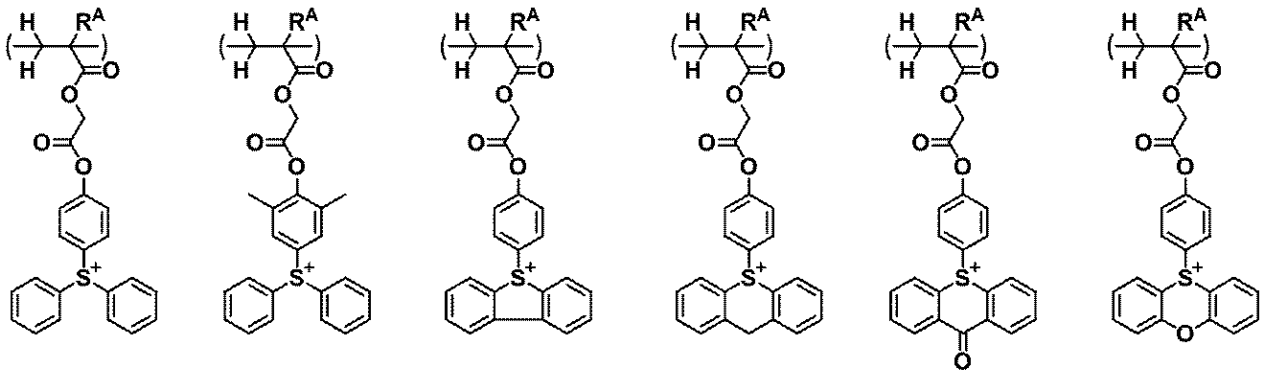


40

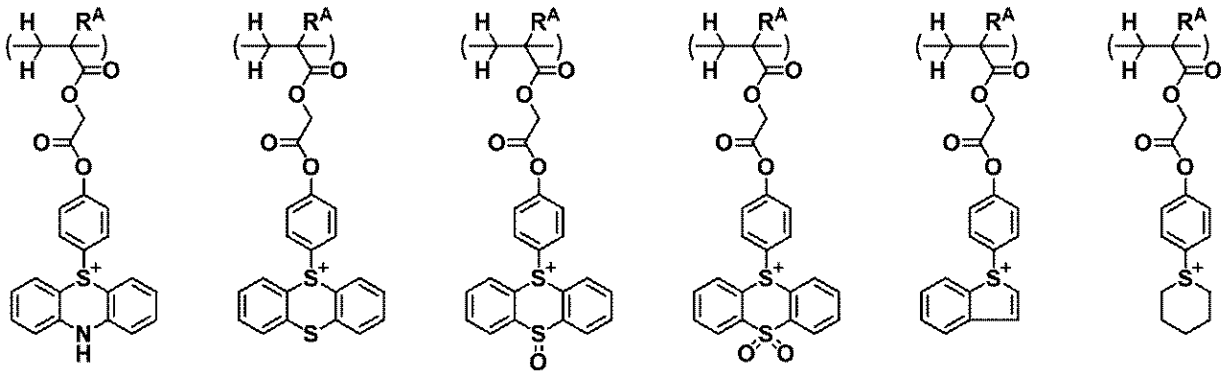
【 0 0 8 5 】

50

【化 5 7】



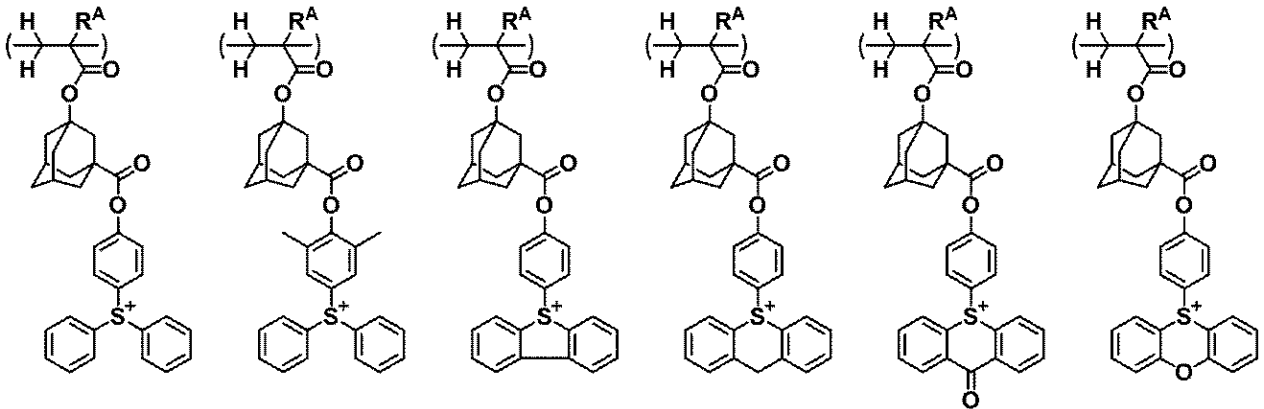
10



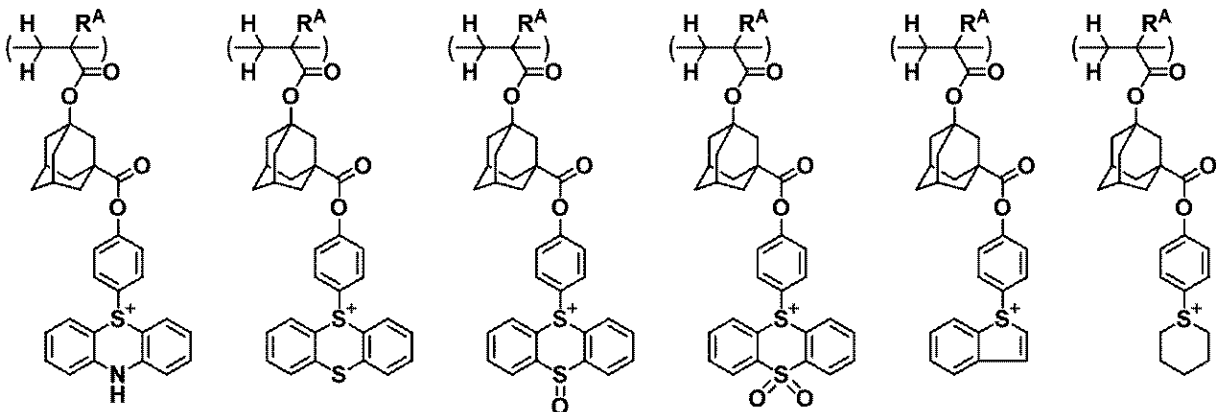
20

【0086】

【化 5 8】



30

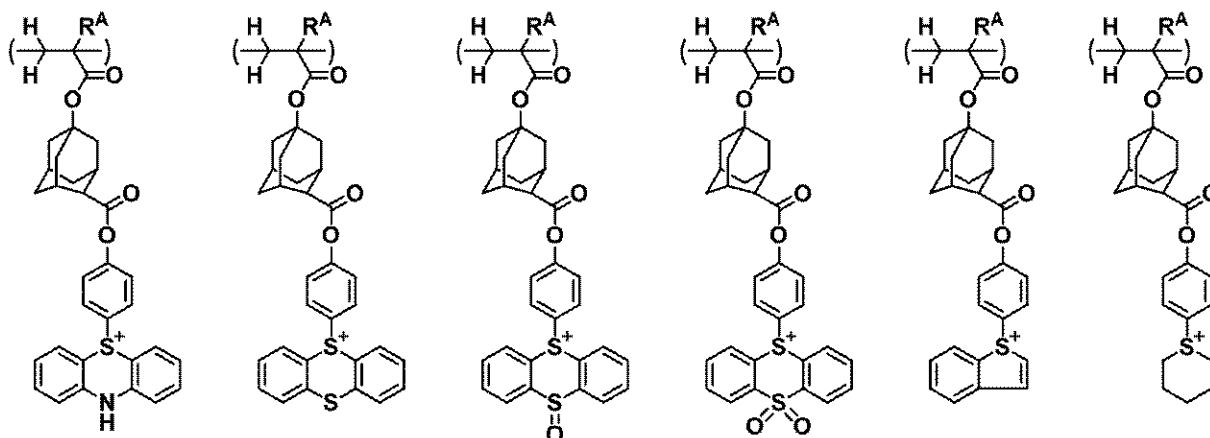
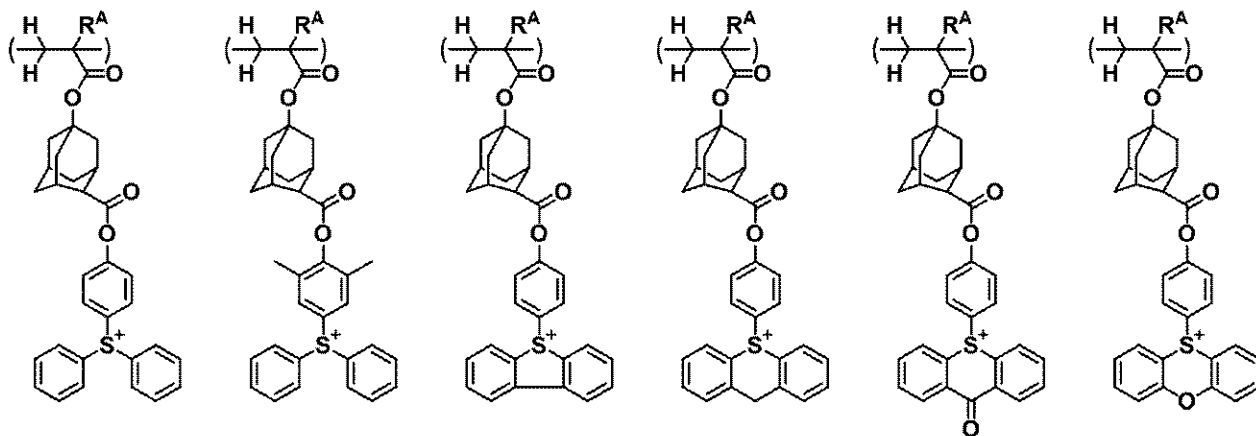


40

【0087】

50

【化 5 9】



【 0 0 8 8 】

10

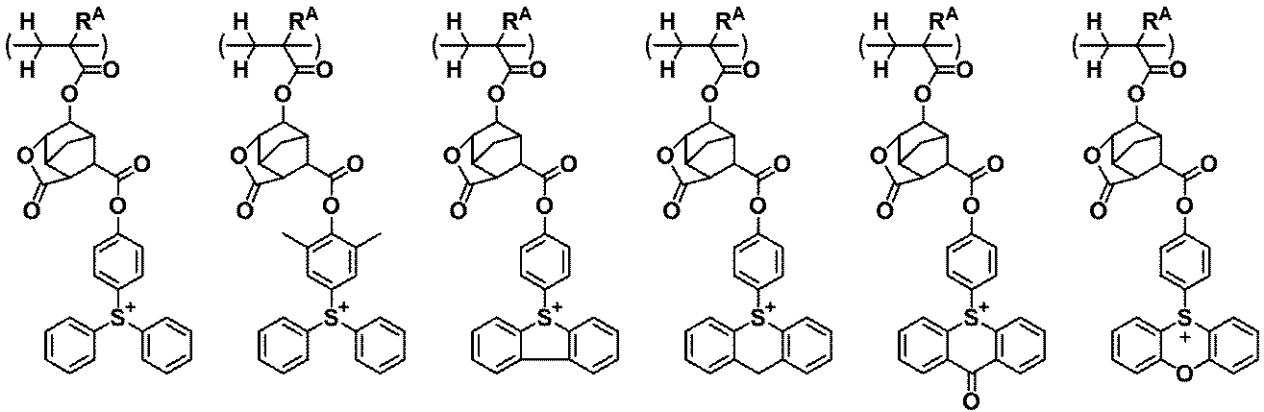
20

30

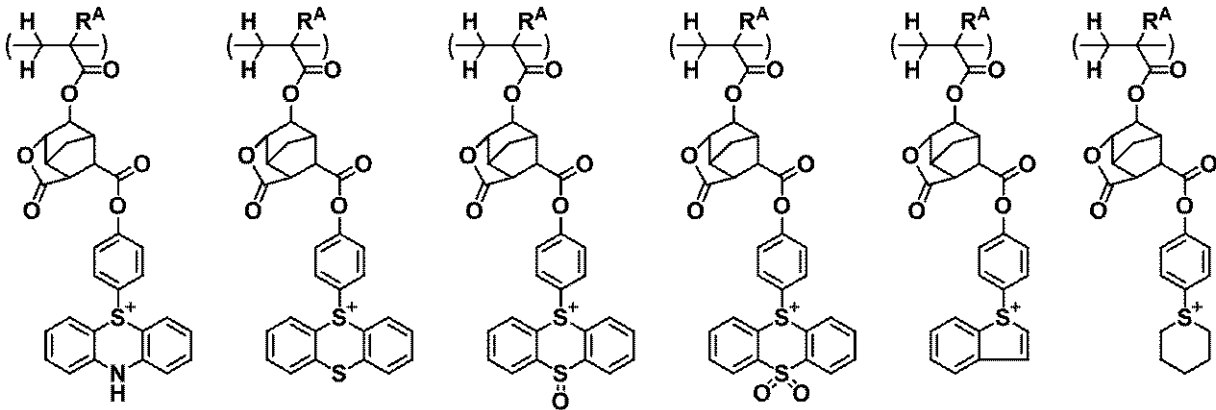
40

50

【化 6 0】



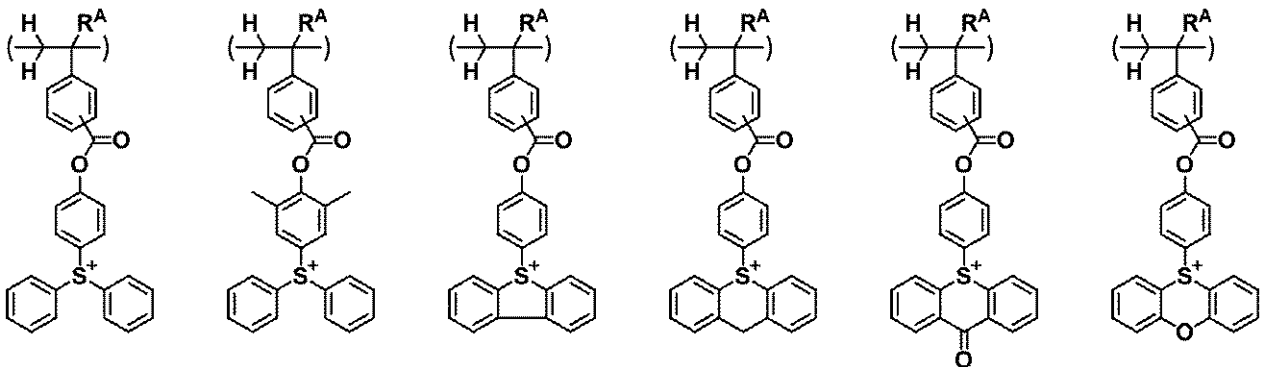
10



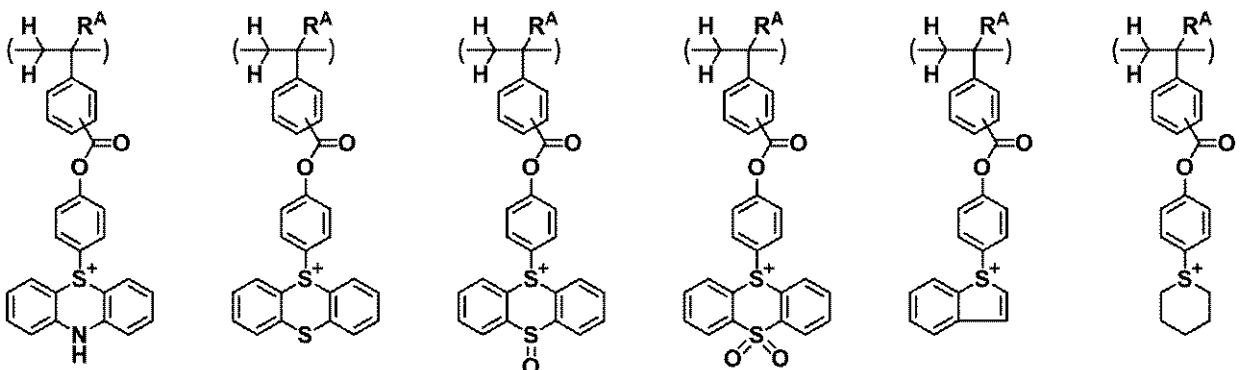
20

【 0 0 8 9】

【化 6 1】



30



40

【 0 0 9 0】

50

式(C1)中、M⁻は、非求核性対向イオンである。前記非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン；トリフレートイオン、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネートイオン、ノナフルオロブタンスルホネートイオン等のフルオロアルキルスルホネートイオン；トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリールスルホネートイオン；メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルキルスルホネートイオン；ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミドイオン等のイミドイオン；トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドイオン、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドイオン等のメチドイオン等が挙げられる。

10

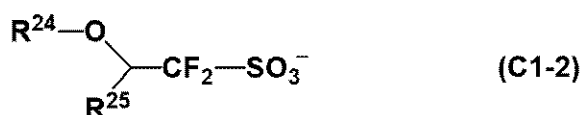
【0091】

更に、前記非求核性対向イオンとして、下記式(C1-1)で表される位がフッ素原子で置換されたスルホン酸アニオン及び下記式(C1-2)で表される位がフッ素原子で置換され、位がトリフルオロメチル基で置換されたスルホン酸アニオンが挙げられる。

【化62】



20



【0092】

式(C1-1)中、R²³は、水素原子、炭素数1~30のヒドロカルビル基、炭素数2~30のヒドロカルビルカルボニルオキシ基又は炭素数2~30のヒドロカルビルオキシカルボニル基であり、ハロゲン原子、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、ラクトン環又はフッ素原子を含んでいてもよい。前記ヒドロカルビル基並びにヒドロカルビルカルボニルオキシ基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基のヒドロカルビル部は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、後述する式(3A')中のR¹⁰⁵で表されるヒドロカルビル基として例示するものと同様のものが挙げられる。

30

【0093】

式(C1-2)中、R²⁴は、水素原子、炭素数1~30のヒドロカルビル基又は炭素数2~30のヒドロカルビルカルボニル基であり、ハロゲン原子、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。R²⁵は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~6のフッ素化アルキル基である。前記ヒドロカルビル基及びヒドロカルビルカルボニル基のヒドロカルビル部は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、後述する式(3A')中のR¹⁰⁵で表されるヒドロカルビル基として例示するものと同様のものが挙げられる。R²⁵としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

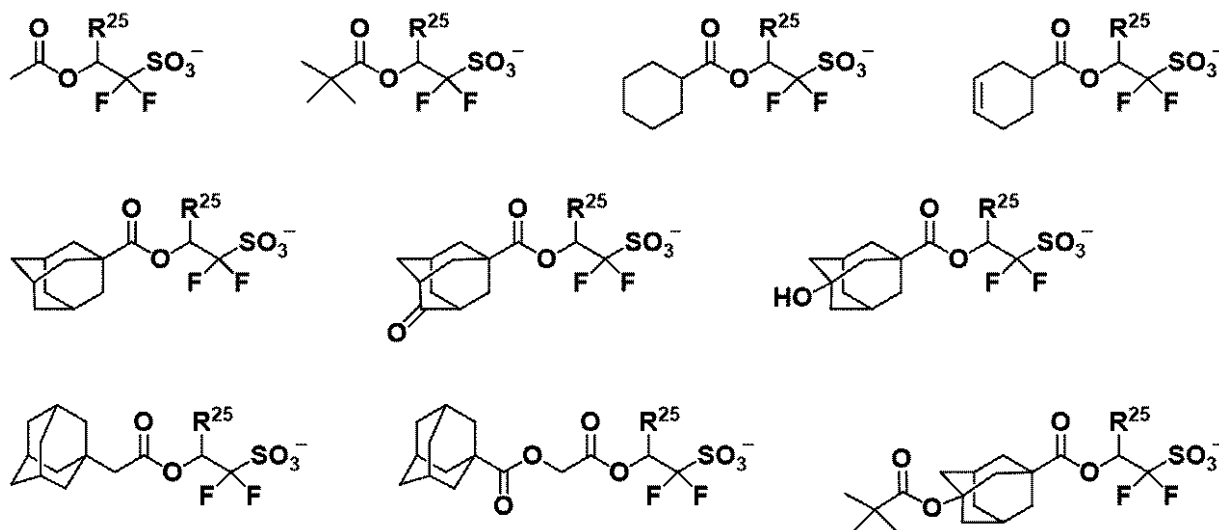
40

【0094】

式(C1-1)又は(C1-2)で表されるスルホン酸アニオンの具体例としては、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、R²⁵は前記と同じであり、Acはアセチル基である。

50

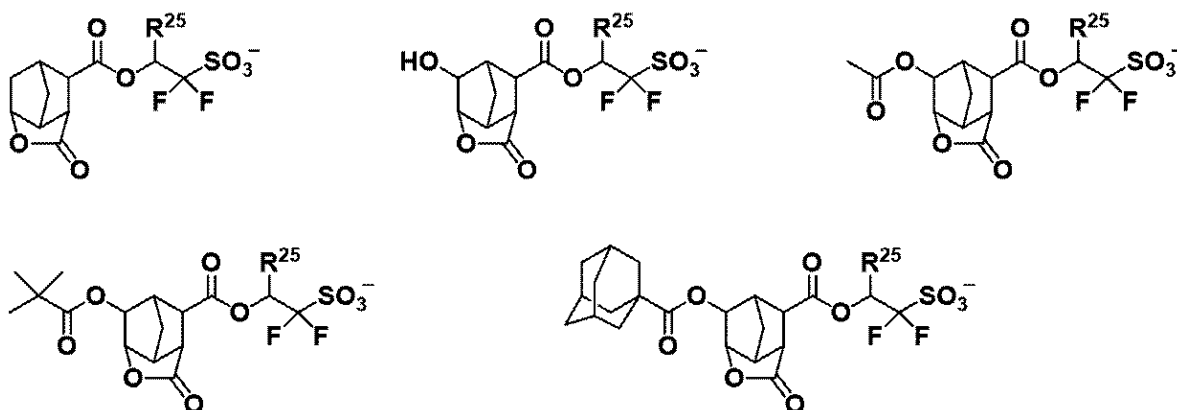
【化 6 3】



10

【0095】

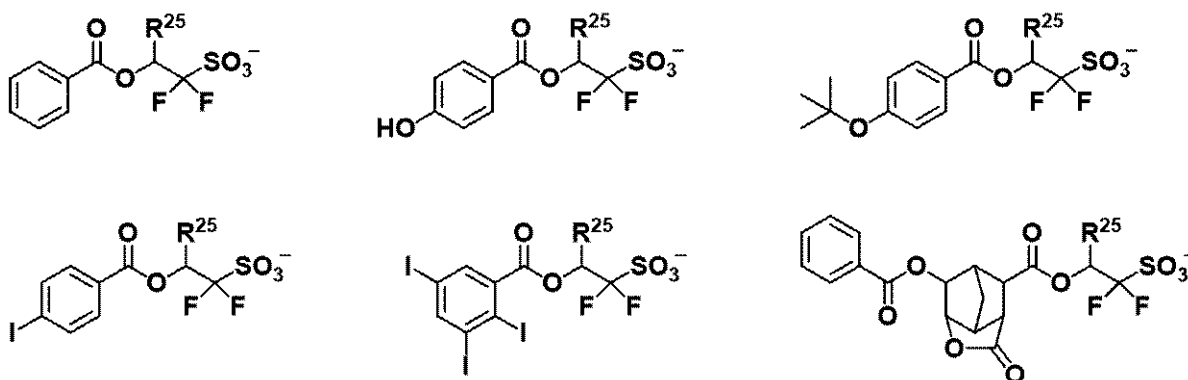
【化 6 4】



20

【0096】

【化 6 5】



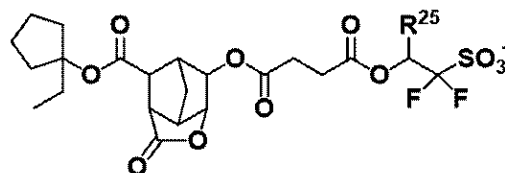
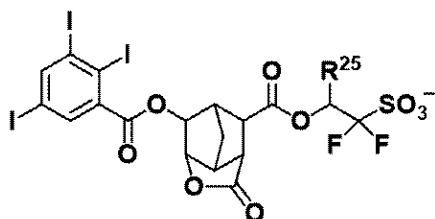
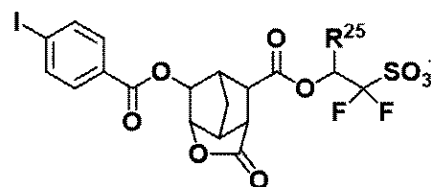
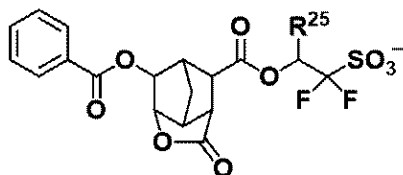
30

40

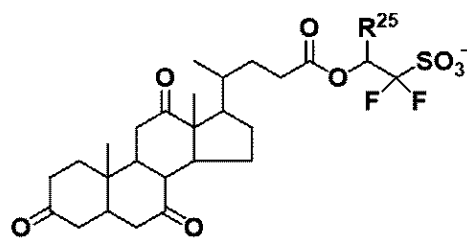
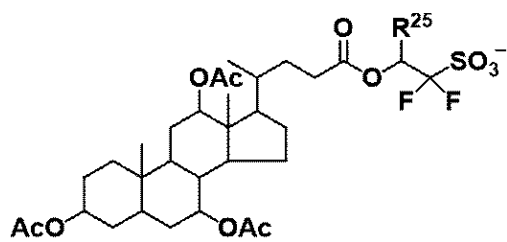
【0097】

50

【化 6 6】



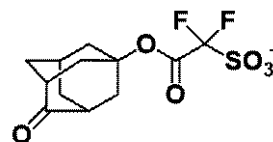
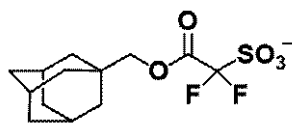
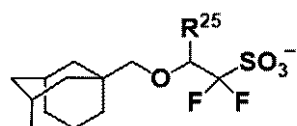
10



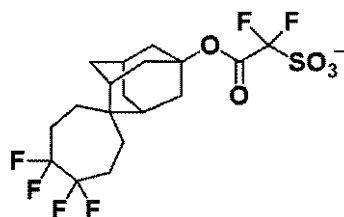
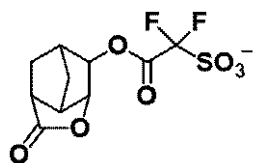
20

【 0 0 9 8】

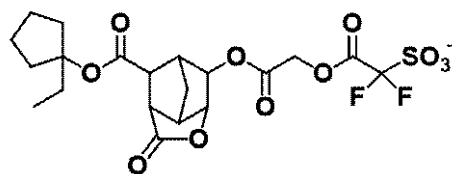
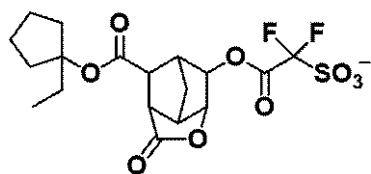
【化 6 7】



30



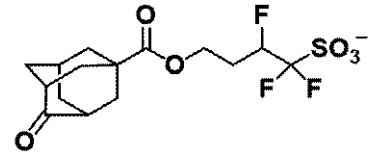
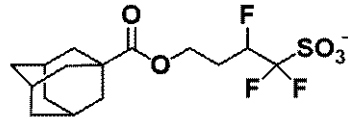
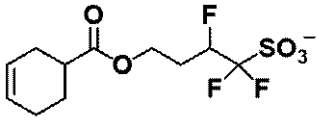
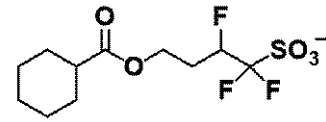
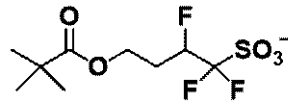
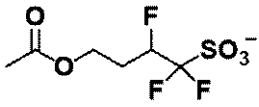
40



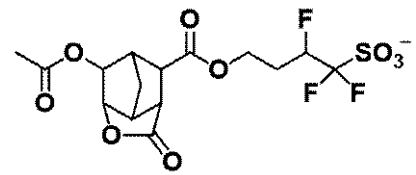
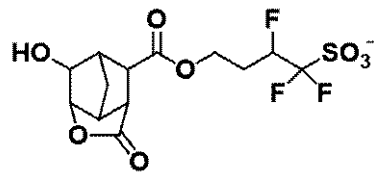
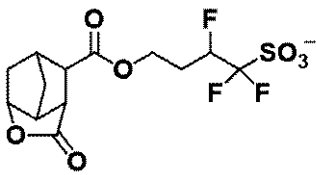
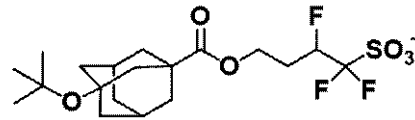
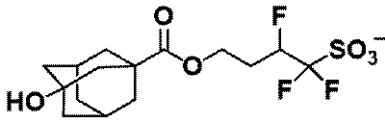
【 0 0 9 9】

50

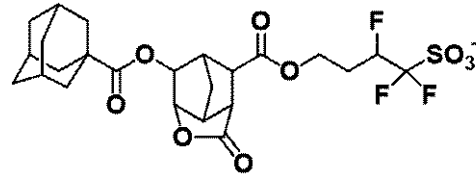
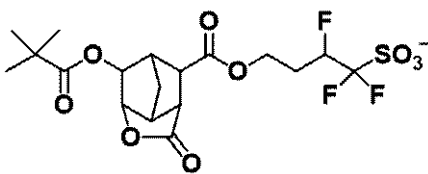
【化 6 8】



10

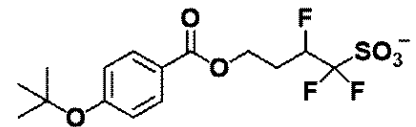
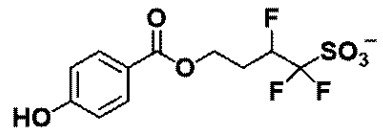
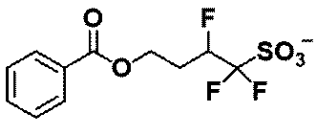


20

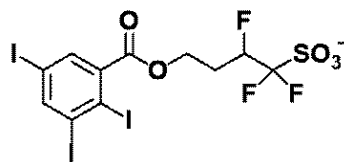
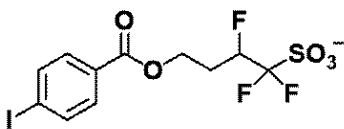


【 0 1 0 0】

【化 6 9】



30

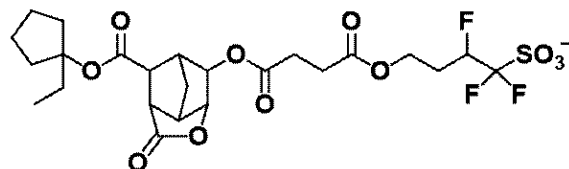
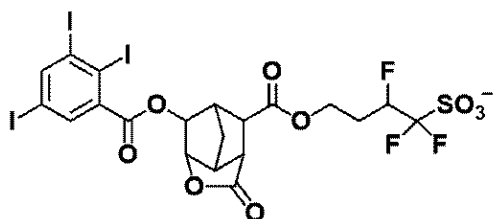
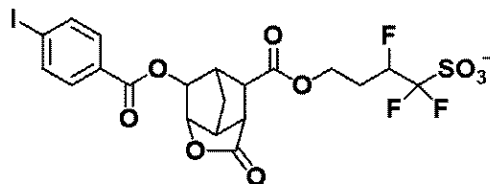
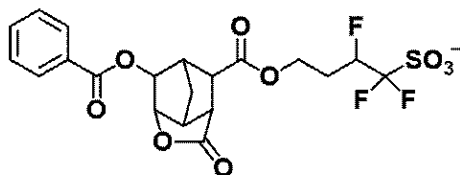


【 0 1 0 1】

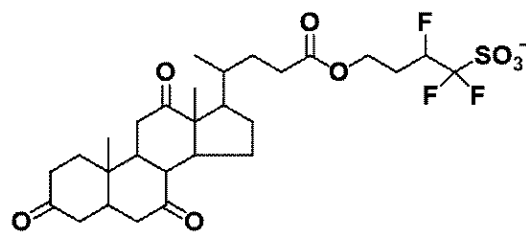
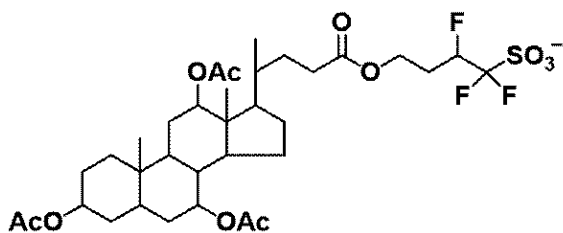
40

50

【化70】



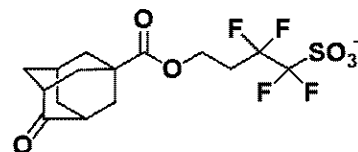
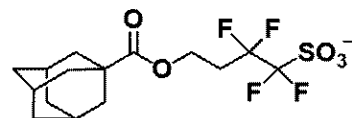
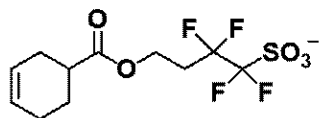
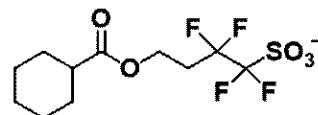
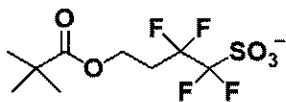
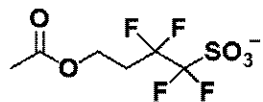
10



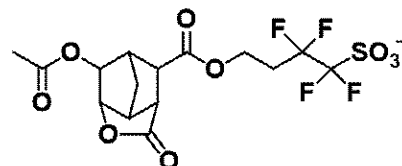
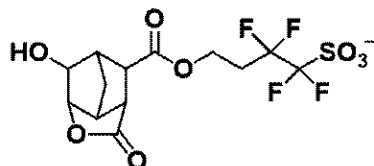
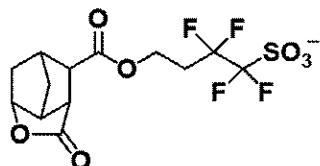
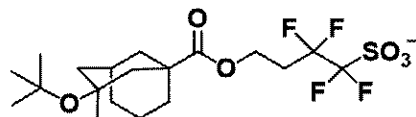
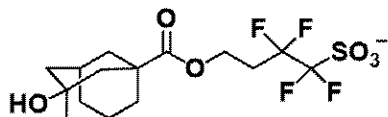
20

【0102】

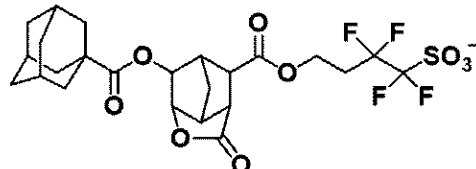
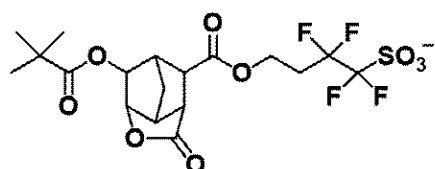
【化71】



30



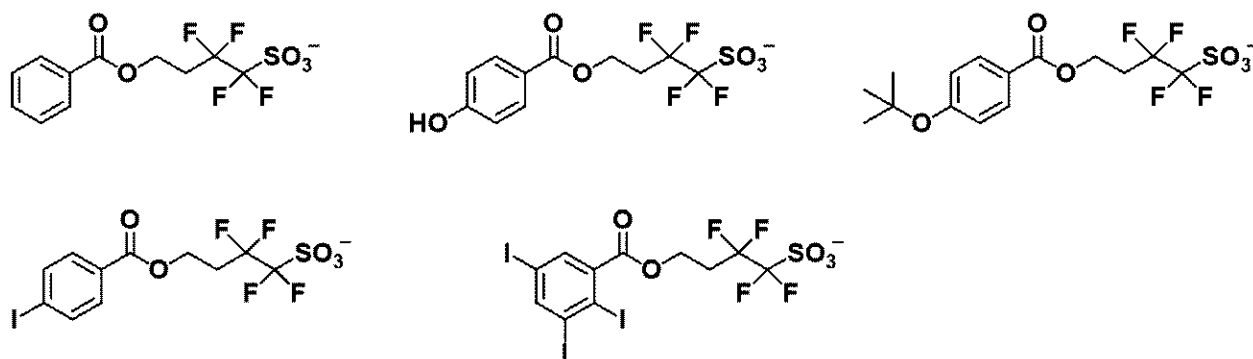
40



【0103】

50

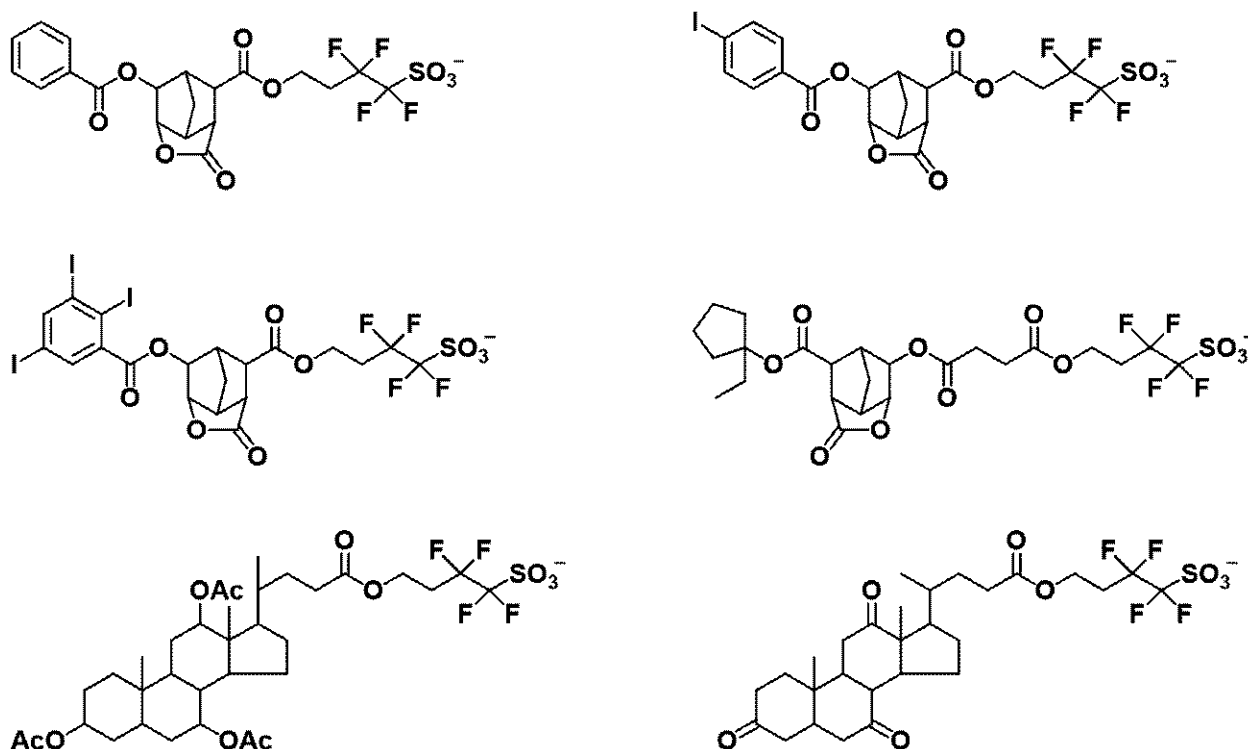
【化 7 2】



10

【 0 1 0 4】

【化 7 3】



20

30

【 0 1 0 5】

式 (C 2) 及び (C 3) 中、 L^1 は、単結合、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。これらのうち、合成上の観点からエーテル結合、エステル結合、カルボニル基が好ましく、エステル結合、カルボニル基が更に好ましい。

【 0 1 0 6】

式 (C 2) 中、 $R^f 1$ 及び $R^f 2$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のフッ素化アルキル基である。これらのうち、 $R^f 1$ 及び $R^f 2$ としては、発生酸の酸強度を高めるため、いずれもフッ素原子であることが好ましい。 $R^f 3$ 及び $R^f 4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のフッ素化アルキル基である。これらのうち、溶剤溶解性向上のため、 $R^f 3$ 及び $R^f 4$ の少なくとも 1 つは、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

40

【 0 1 0 7】

式 (C 3) 中、 $R^f 5$ 及び $R^f 6$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のフッ素化アルキル基である。ただし、全ての $R^f 5$ 及び $R^f 6$ が同時に水素原子になることはない。これらのうち、溶剤溶解性向上のため、 $R^f 5$ 及び $R^f 6$ の少なくとも 1 つは、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

50

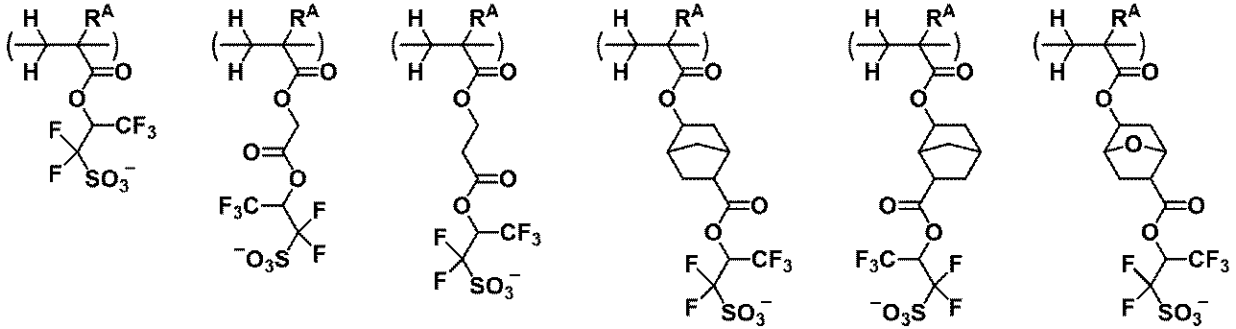
【 0 1 0 8 】

式 (C 2) 及び (C 3) 中、 c は、 $0 \sim 3$ の整数であるが、 1 が好ましい。

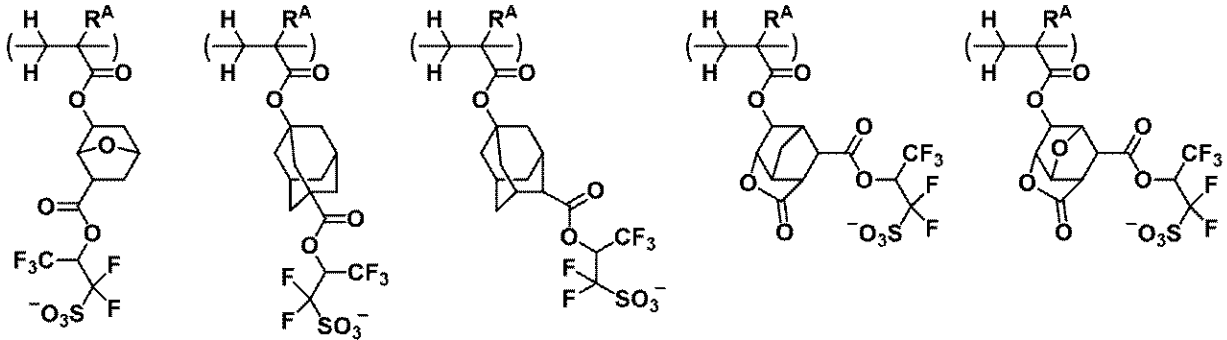
【 0 1 0 9 】

式 (C 2) で表される繰り返し単位のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

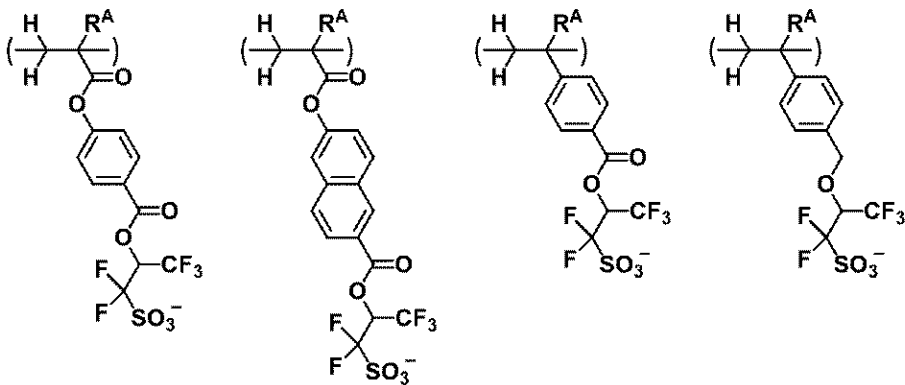
【 化 7 4 】



10



20



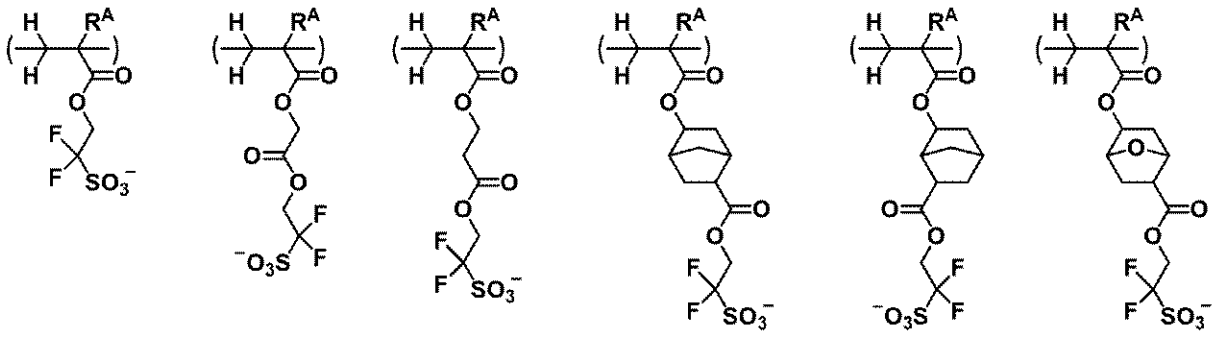
30

【 0 1 1 0 】

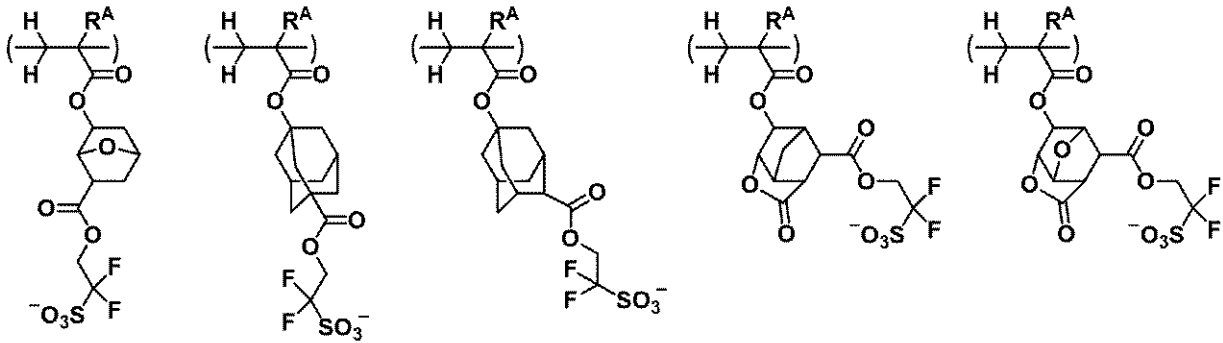
40

50

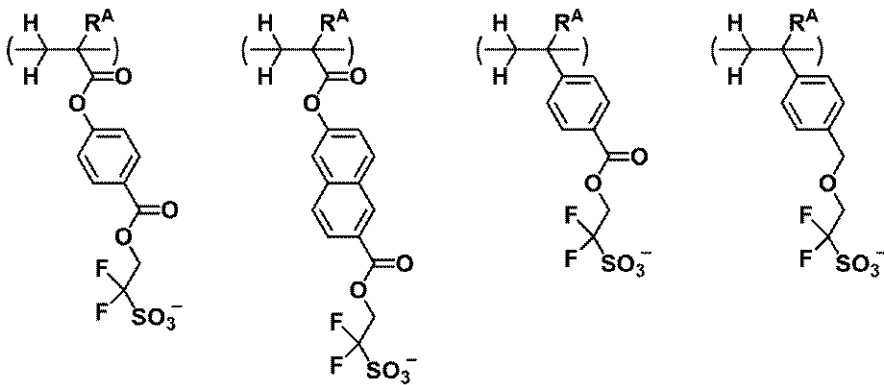
【化 7 5】



10



20



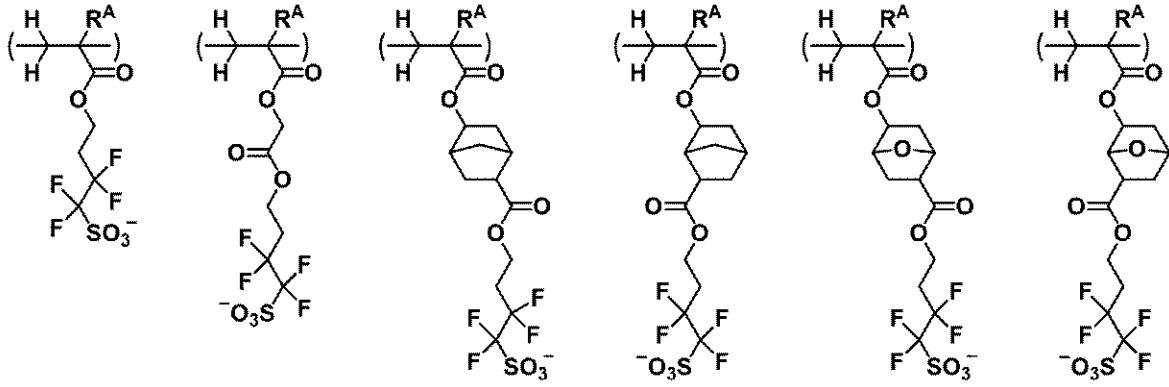
30

【 0 1 1 1 】

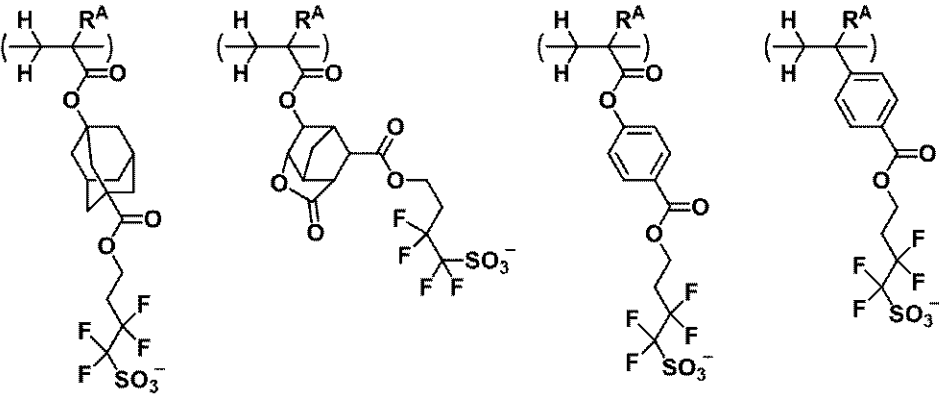
40

50

【化 7 6】



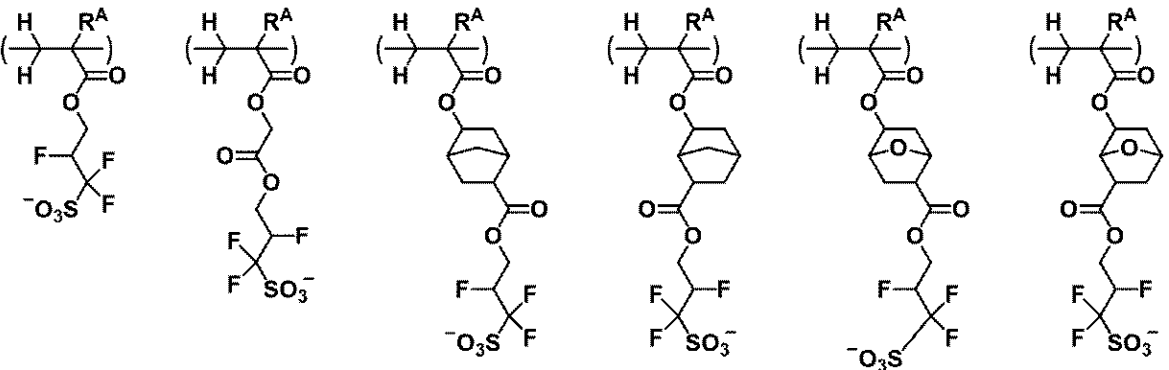
10



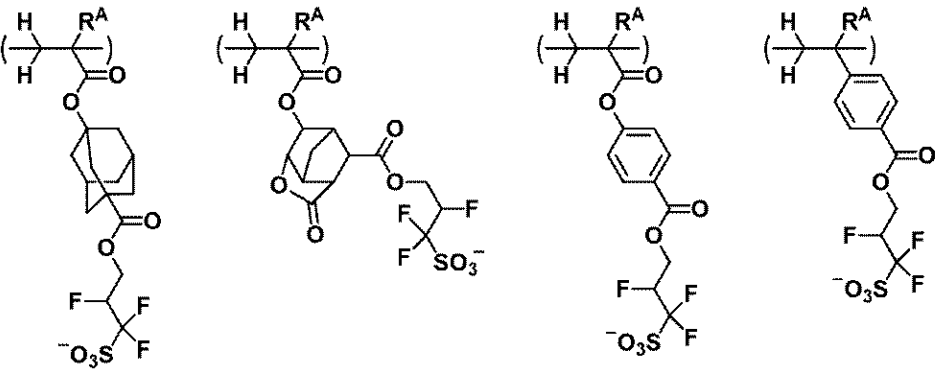
20

【 0 1 1 2 】

【化 7 7】



30

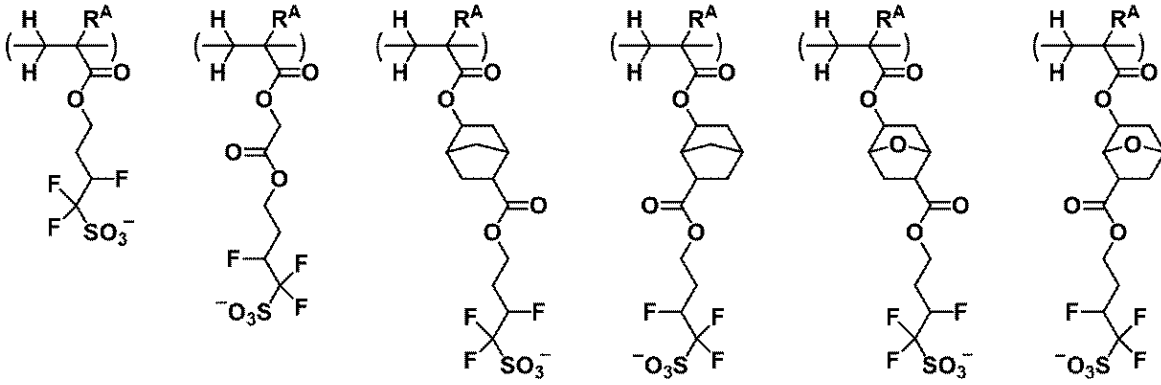


40

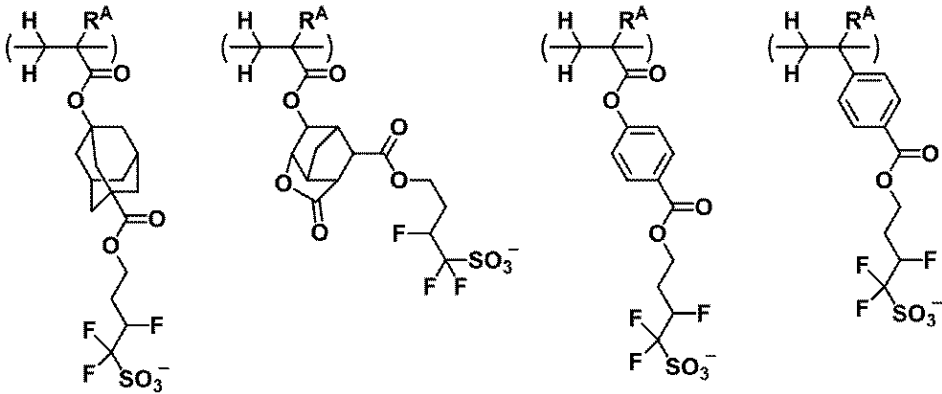
【 0 1 1 3 】

50

【化 7 8】



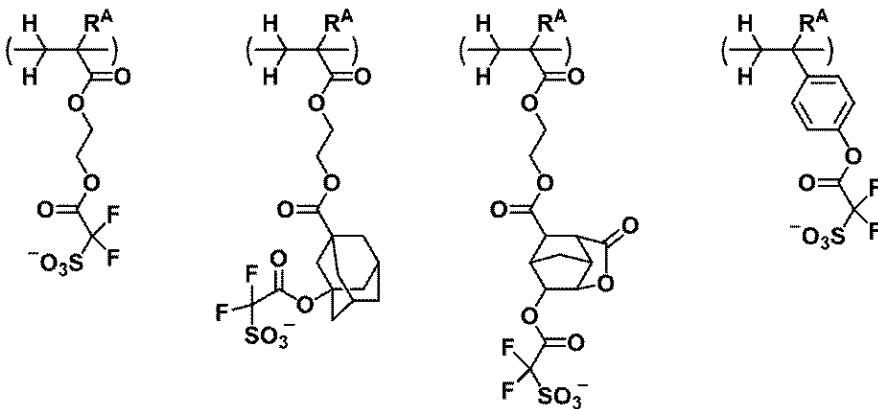
10



20

【 0 1 1 4】

【化 7 9】



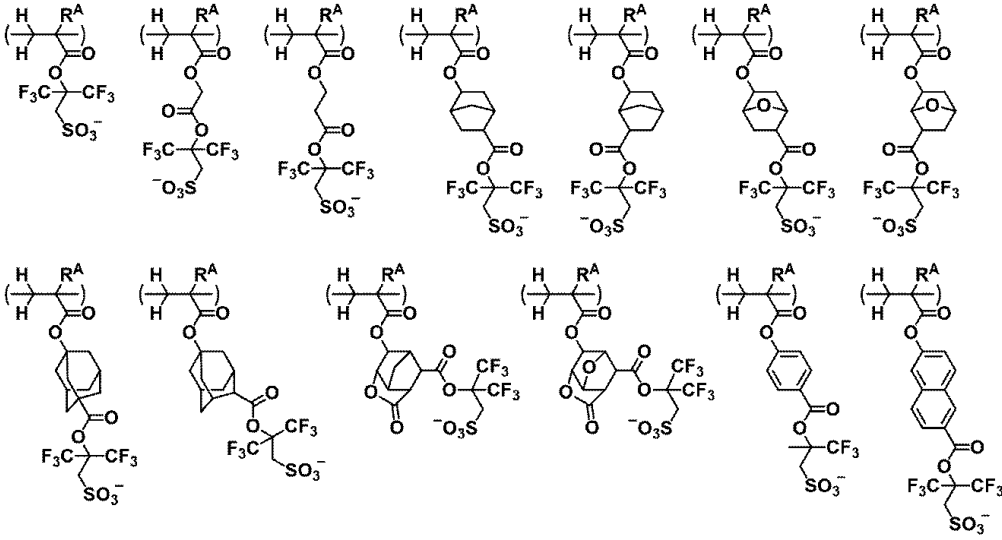
30

【 0 1 1 5】

式 (C 3) で表される繰り返し単位のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

40

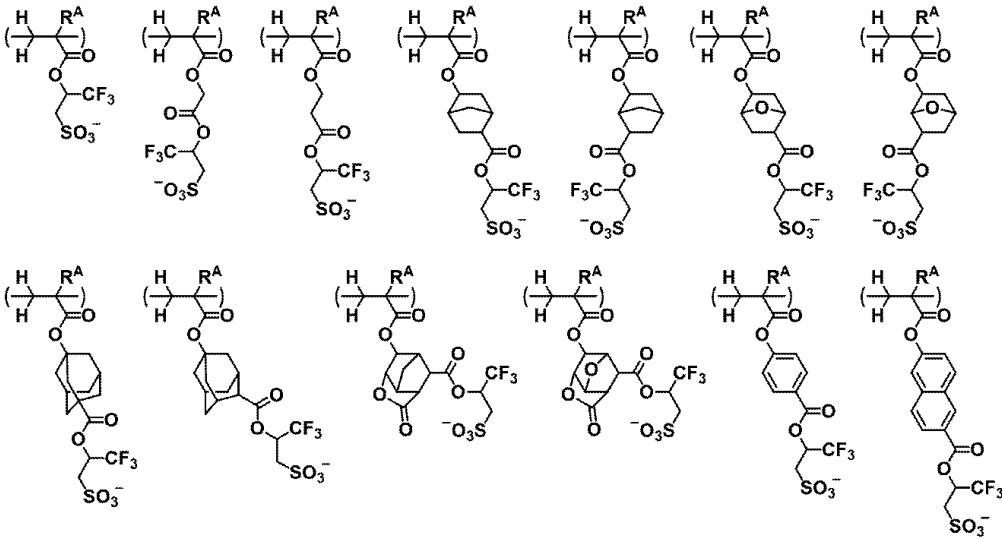
【化 8 0】



10



20



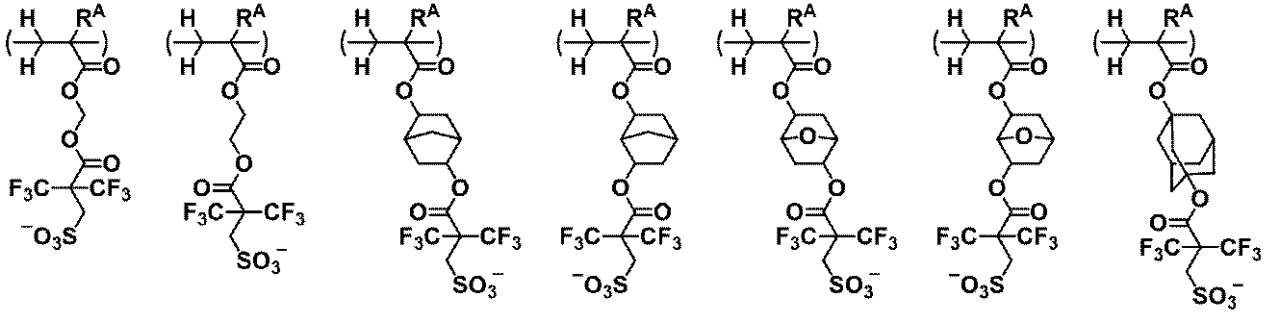
30



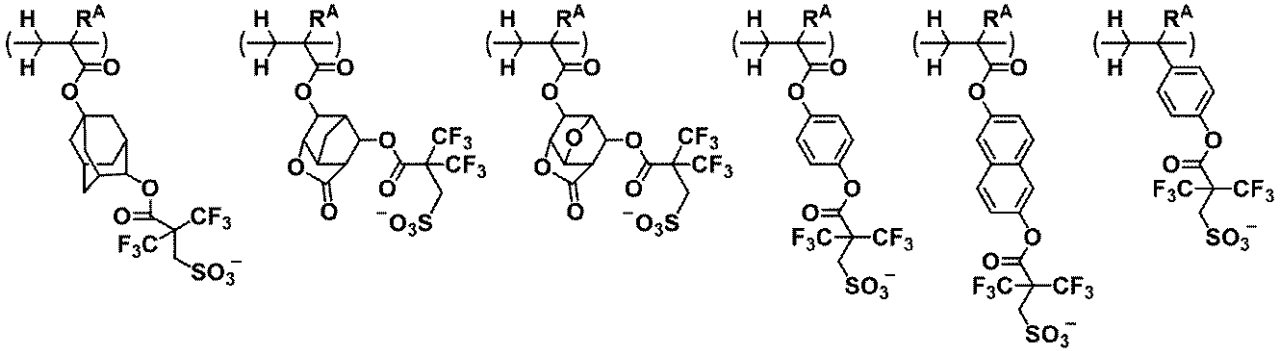
40

【 0 1 1 6 】

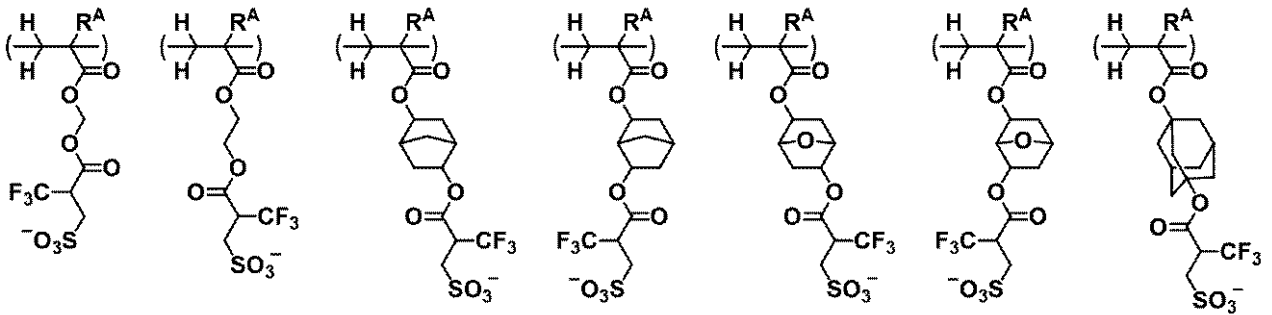
【化 8 1】



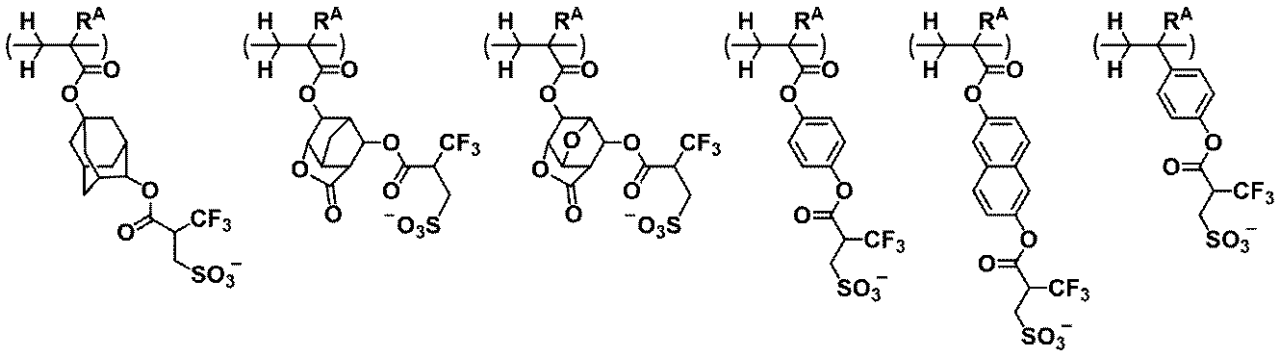
10



20



30

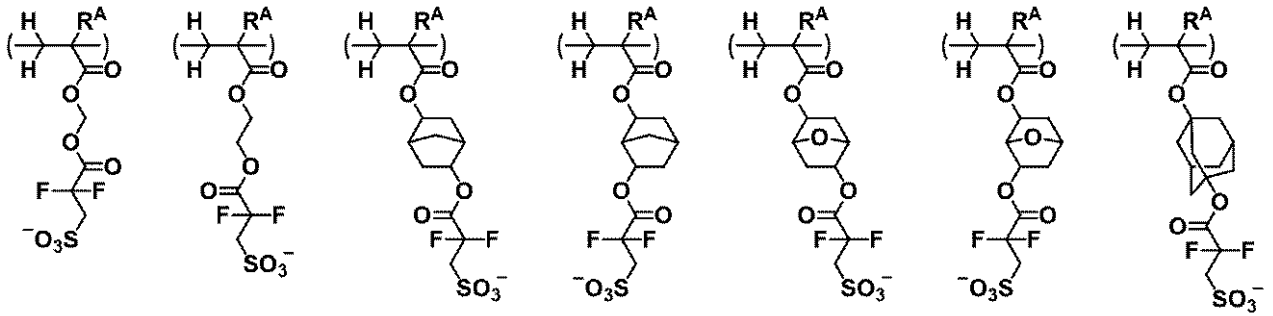


40

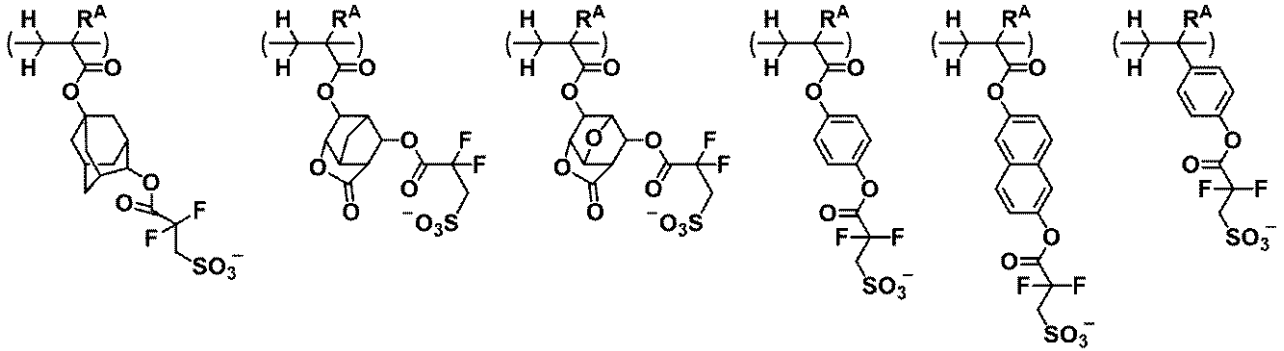
【 0 1 1 7 】

50

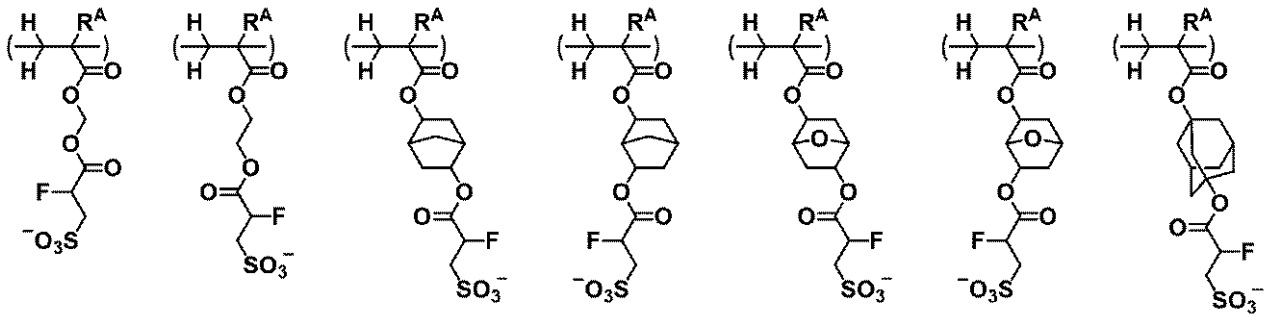
【化 8 2】



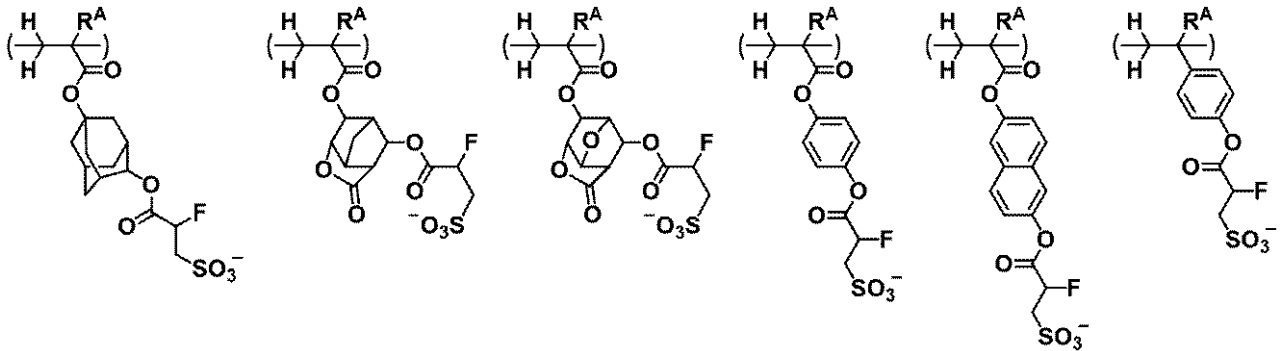
10



20



30



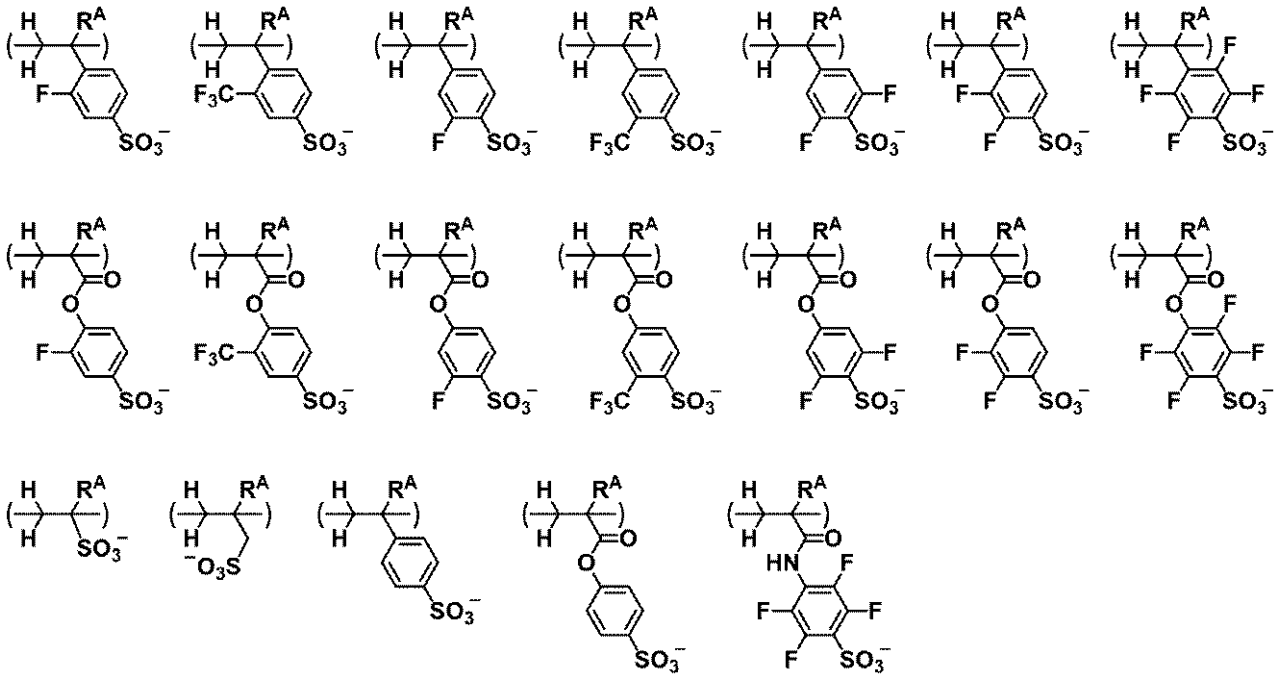
40

【0118】

式(C4)で表される繰り返し単位のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

50

【化 8 3】



10

20

【 0 1 1 9】

式 (C 2) ~ (C 4) 中、 A^+ は、オニウムカチオンである。前記オニウムカチオンとしては、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが挙げられるが、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンであることが好ましく、下記式 (c a t i o n - 1) で表されるスルホニウムカチオン又は式 (c a t i o n - 2) で表されるヨードニウムカチオンであることがより好ましい。

【化 8 4】



(cation-1)

(cation-2)

30

【 0 1 2 0】

式 (c a t i o n - 1) 及び (c a t i o n - 2) 中、 $R^{ct1} \sim R^{ct5}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数 3 ~ 20 の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の炭素数 3 ~ 20 の環式不飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、チエニル基等の炭素数 6 ~ 20 のアリアル基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等の炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基；及びこれらを組み合わせて得られる基等が挙げられるが、アリアル基が好ましい。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子

40

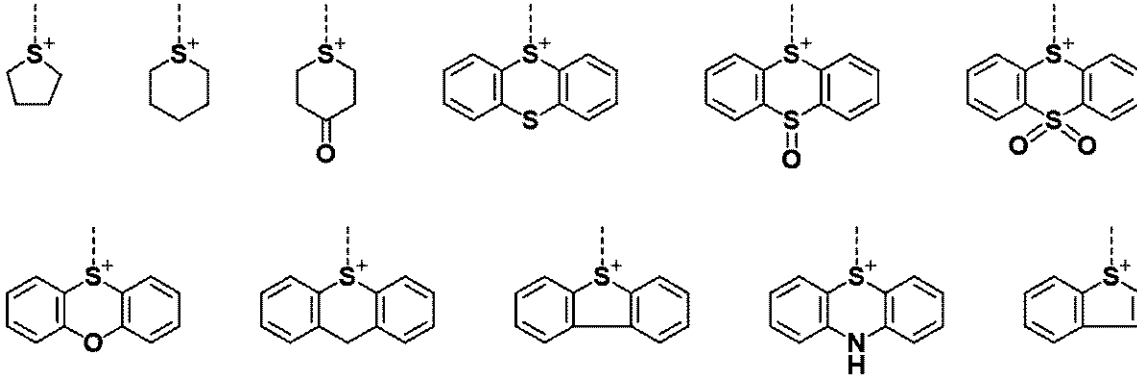
50

、ヨウ素原子、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物 (- C (= O) - O - C (= O) -)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

【 0 1 2 1 】

また、 R^{ct1} と R^{ct2} 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い。このとき、式 (c a t i o n - 1) で表されるスルホニウムカチオンとしては、下記式で表されるもの等が挙げられる。

【 化 8 5 】



10

(式中、破線は、 R^{ct3} の結合手である。)

20

【 0 1 2 2 】

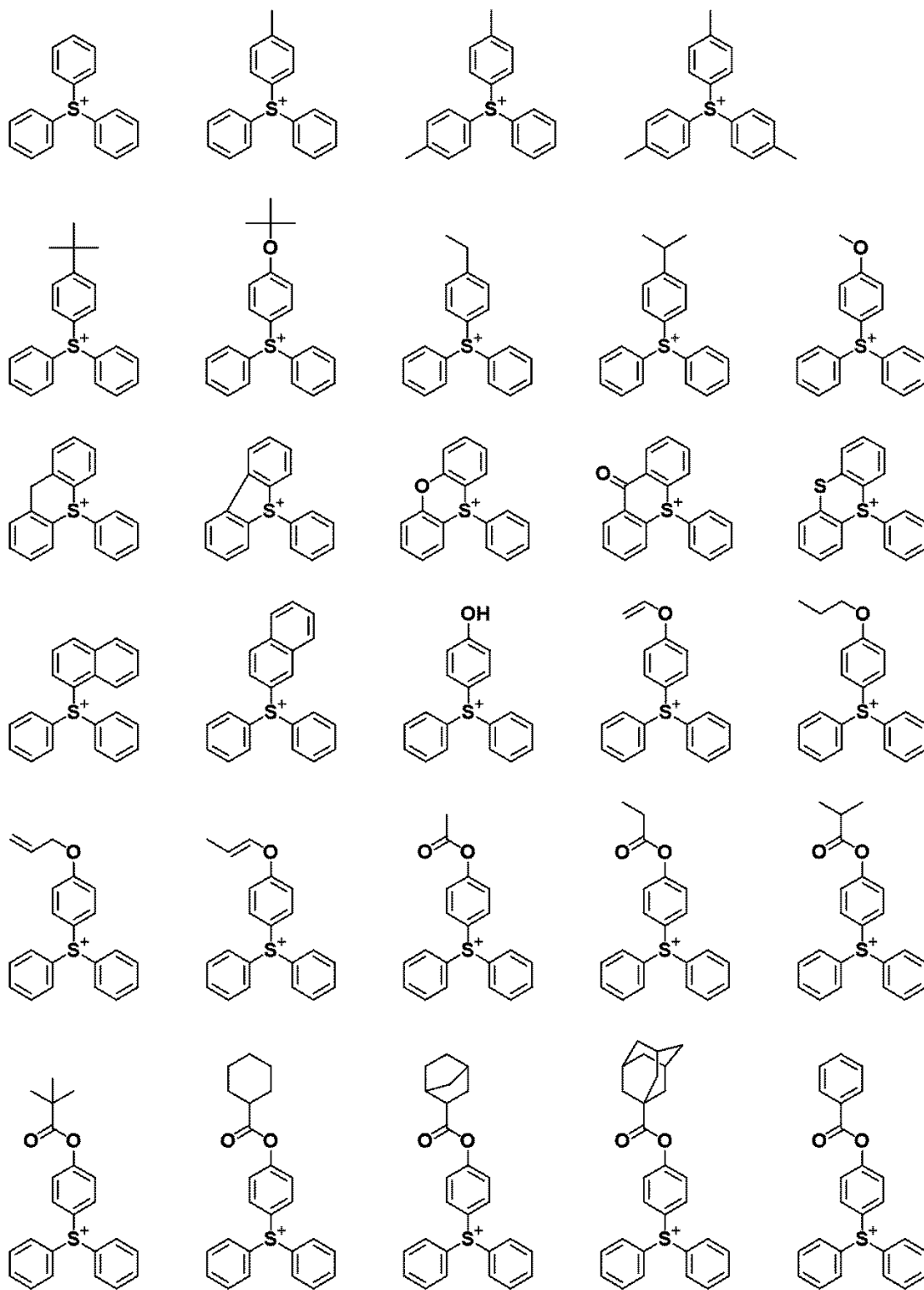
式 (c a t i o n - 1) で表されるスルホニウムカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

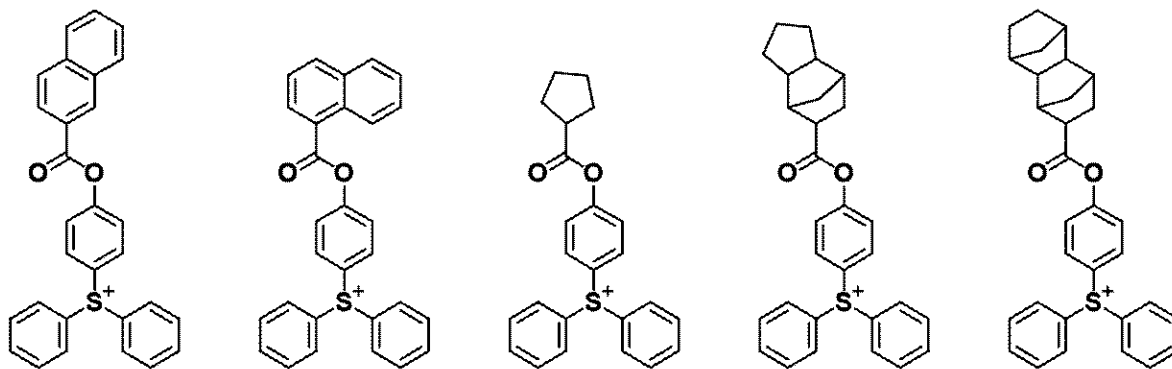
50

【化 8 6】

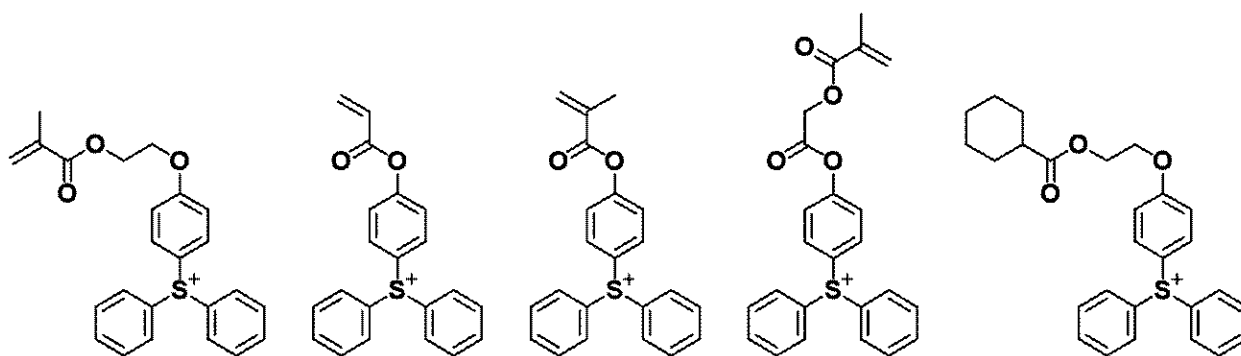


【 0 1 2 3】

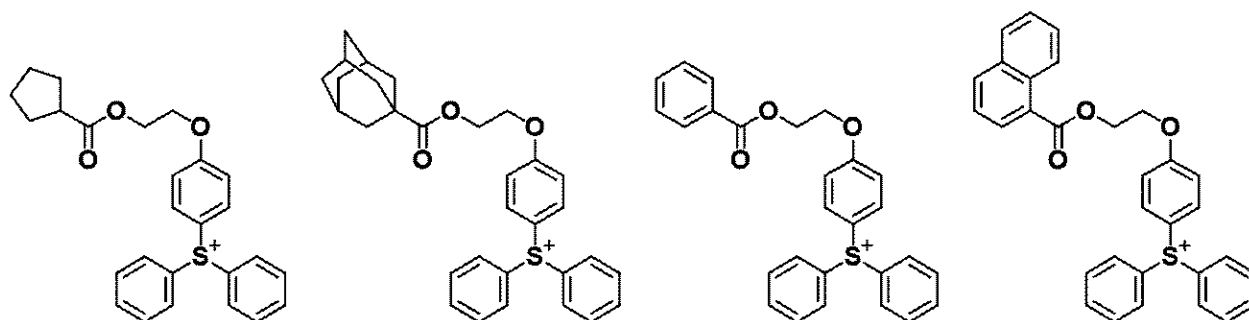
【化 8 7】



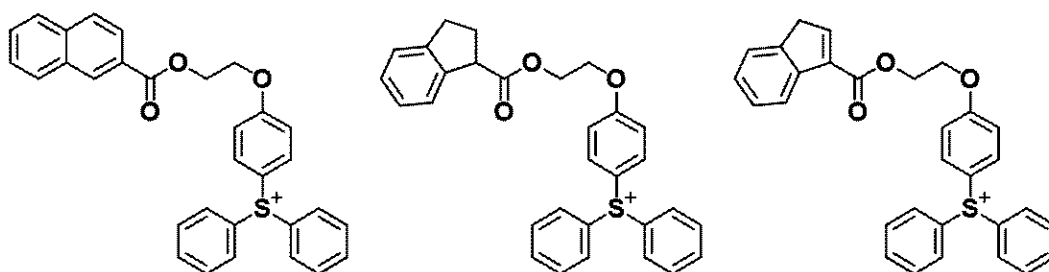
10



20



30

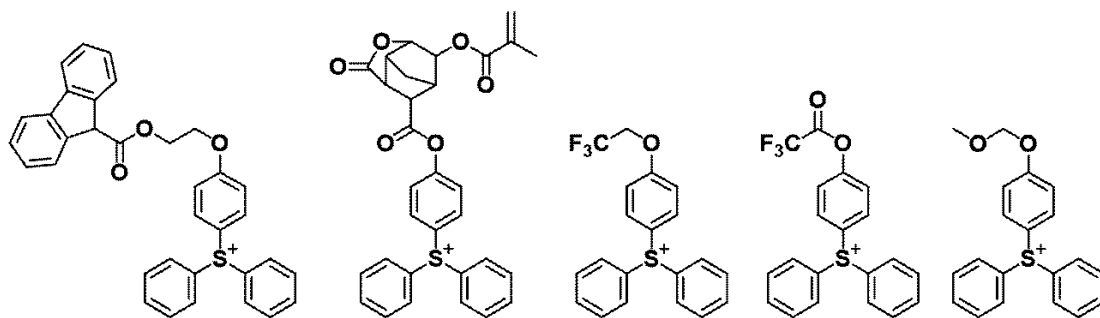


40

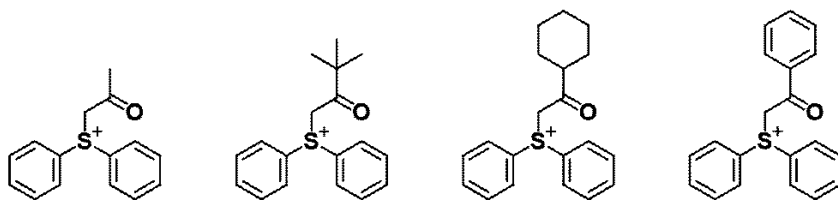
【 0 1 2 4 】

50

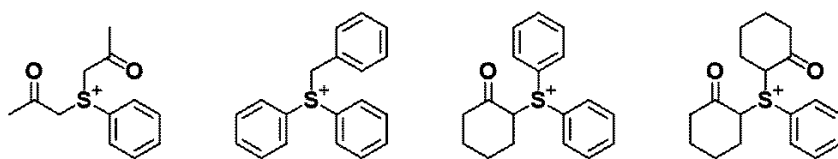
【化 8 8】



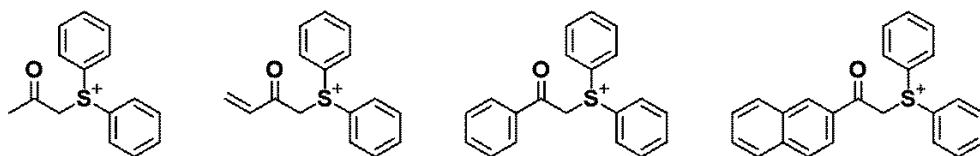
10



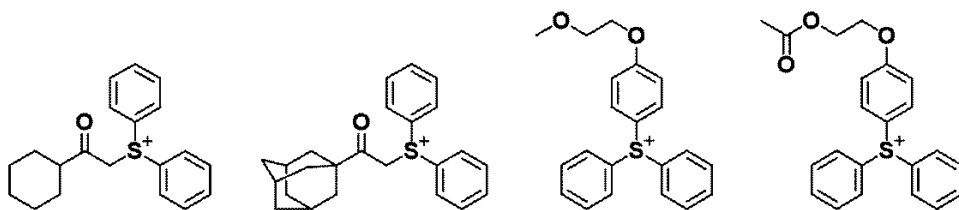
20



30



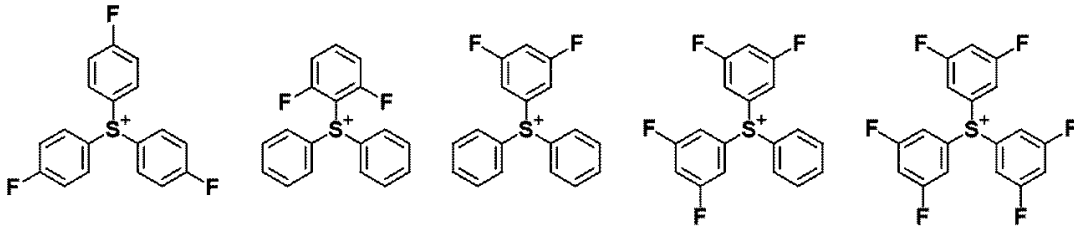
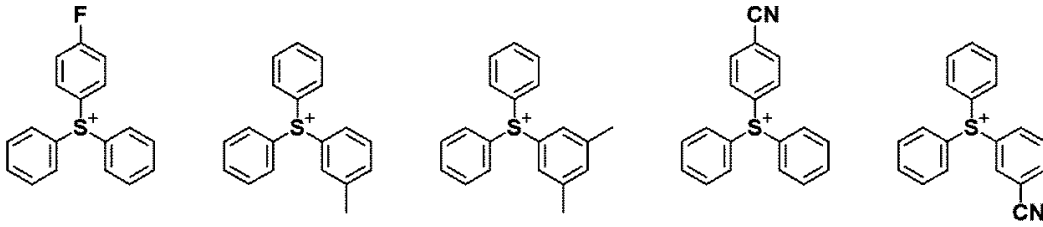
40



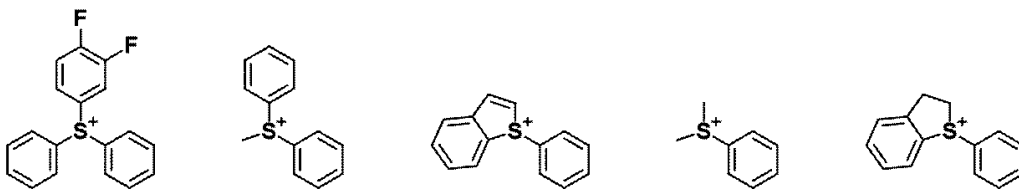
【 0 1 2 5】

50

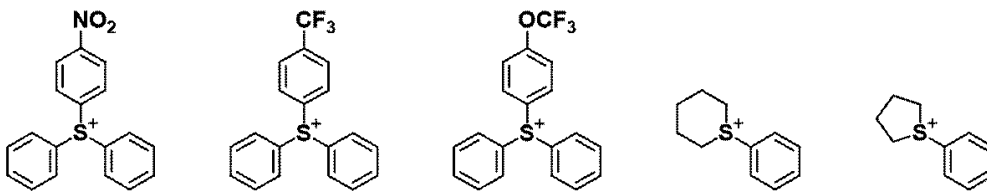
【化 8 9】



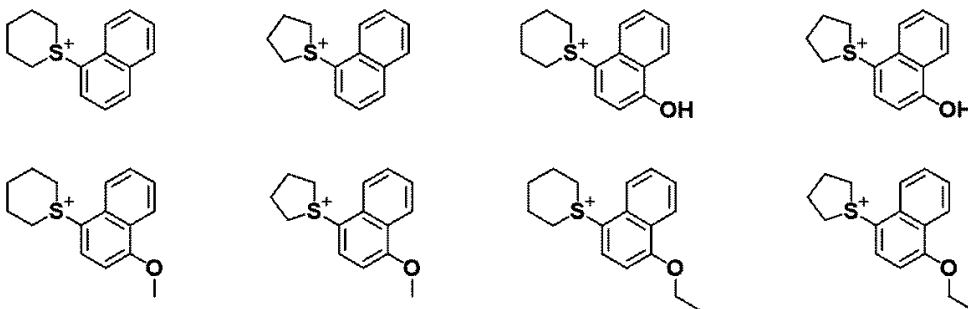
10



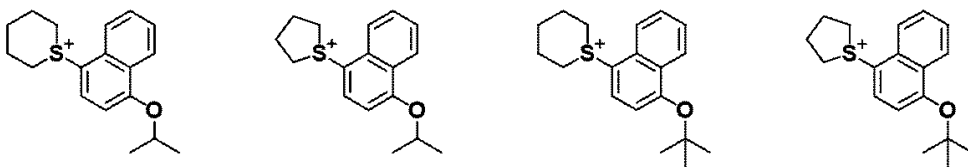
20



30



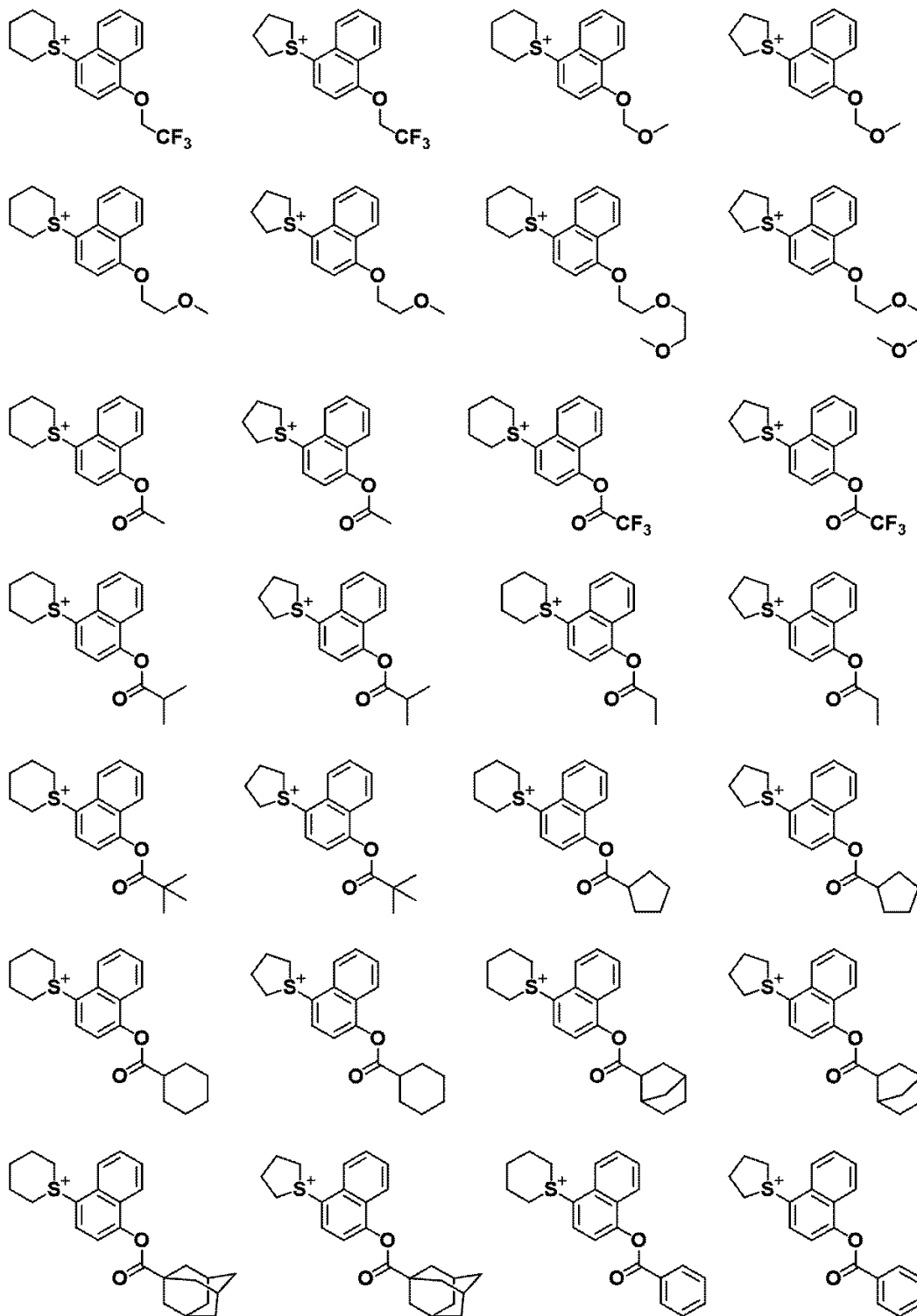
40



【 0 1 2 6 】

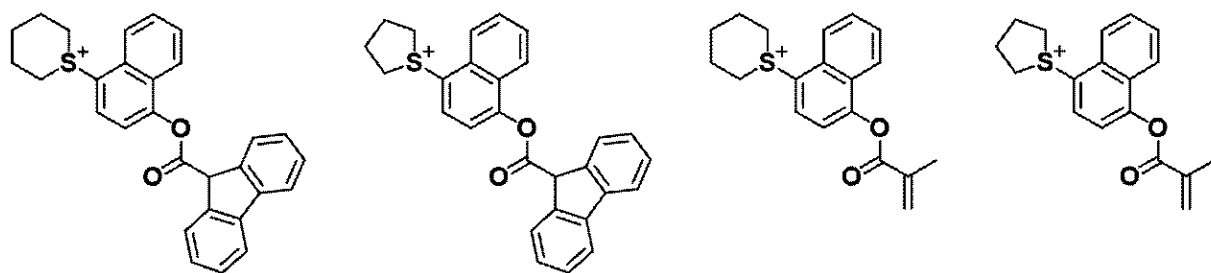
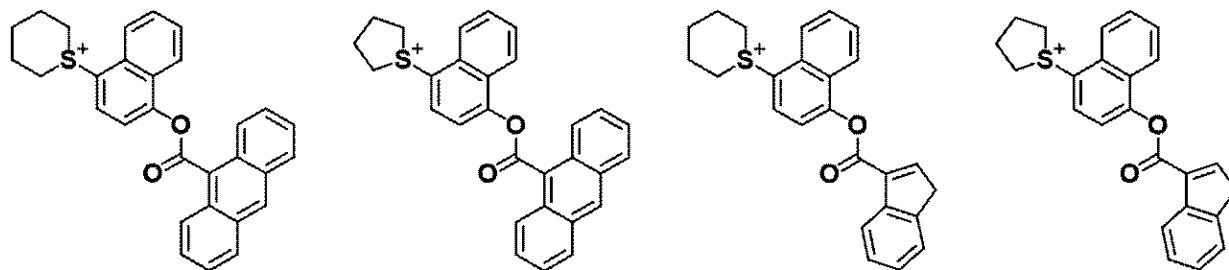
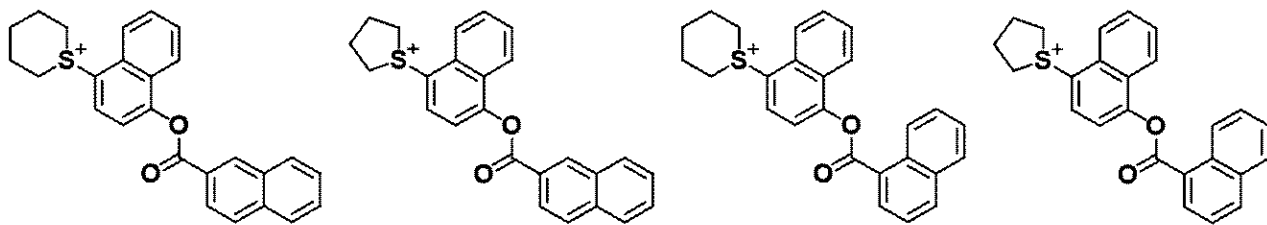
50

【化 9 0】



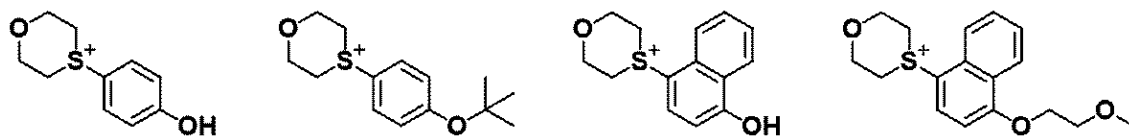
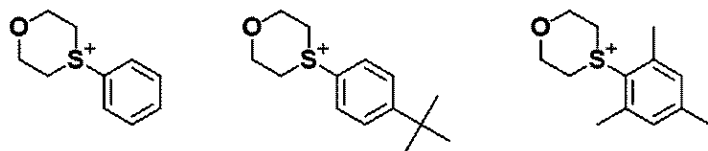
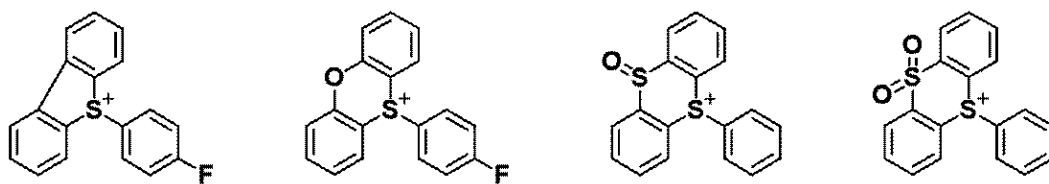
【 0 1 2 7】

【化 9 1】



【 0 1 2 8 】

【化 9 2】



【 0 1 2 9 】

10

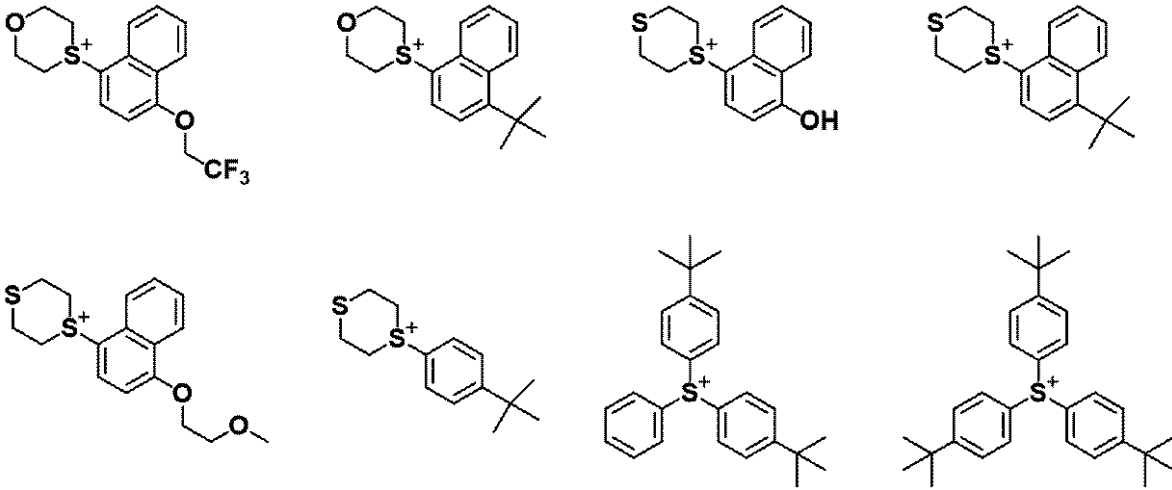
20

30

40

50

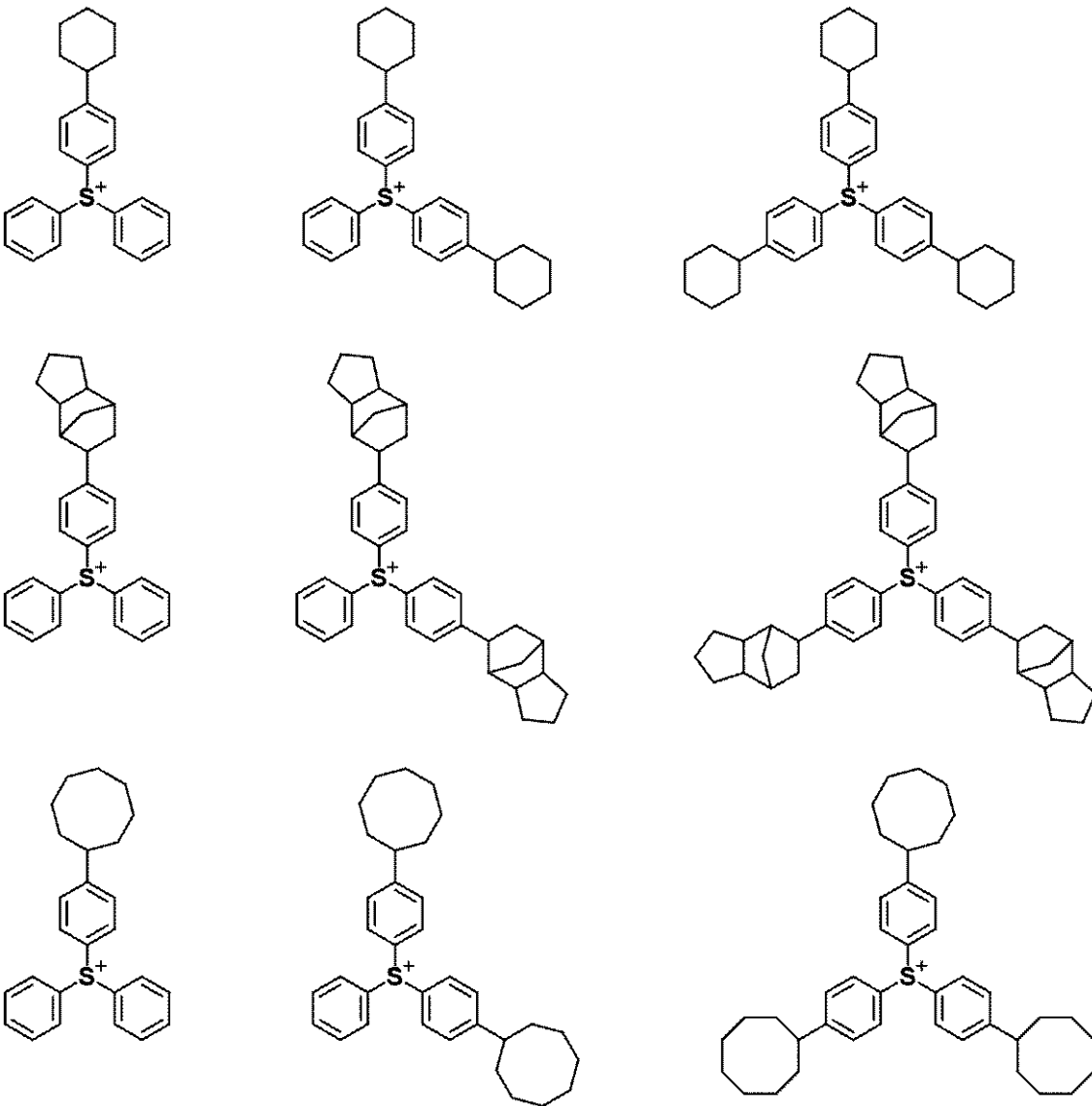
【化 9 3】



10

【 0 1 3 0】

【化 9 4】



20

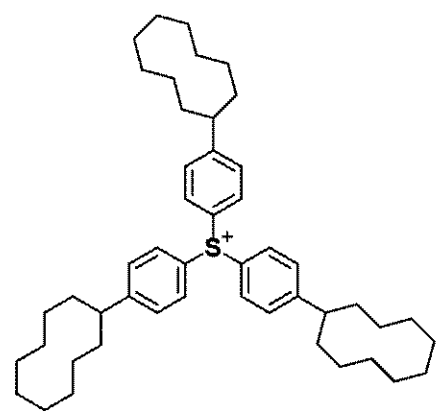
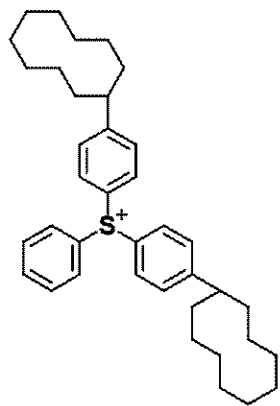
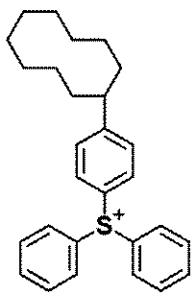
30

40

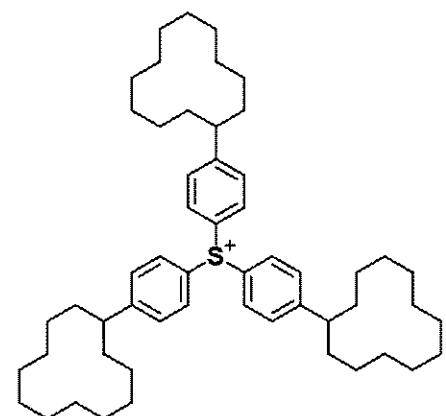
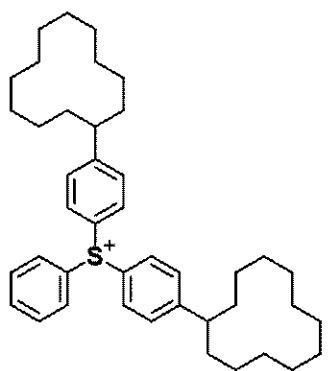
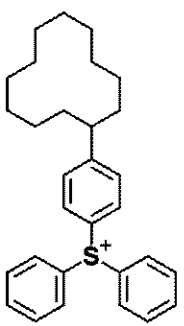
【 0 1 3 1】

50

【化 9 5】

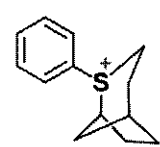
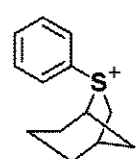
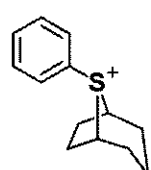
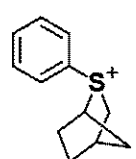
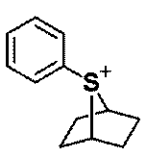


10

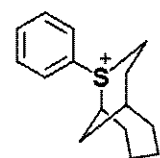
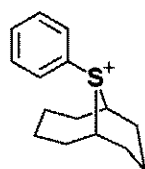
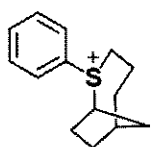
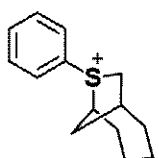
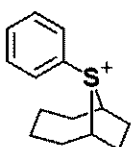


20

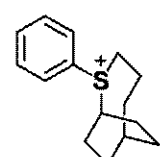
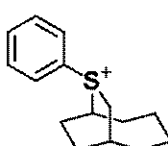
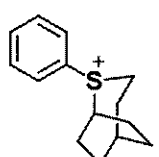
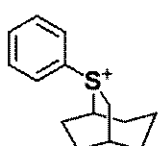
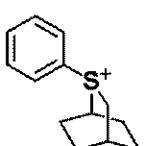
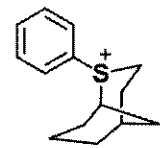
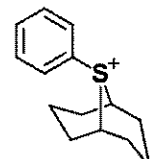
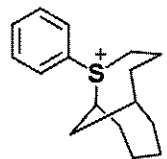
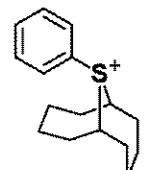
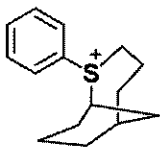
【 0 1 3 2 】
【化 9 6】



30



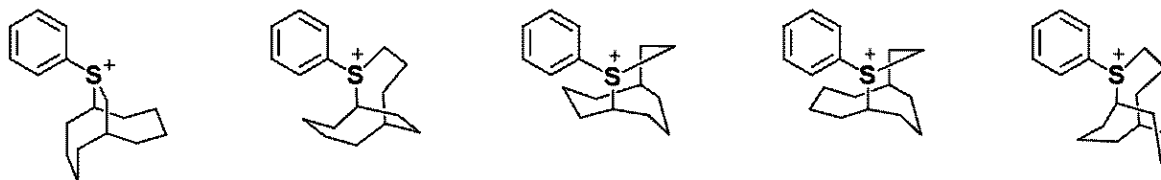
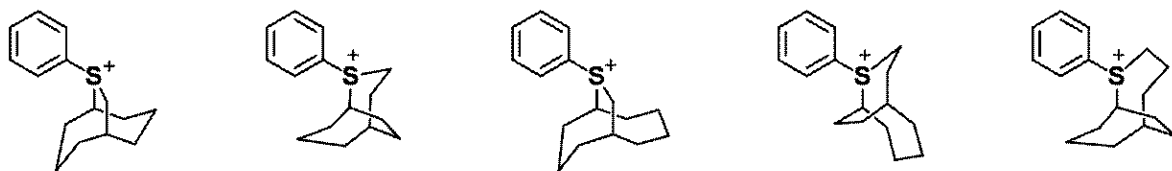
40



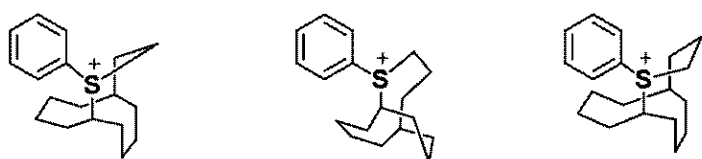
50

【 0 1 3 3 】

【 化 9 7 】



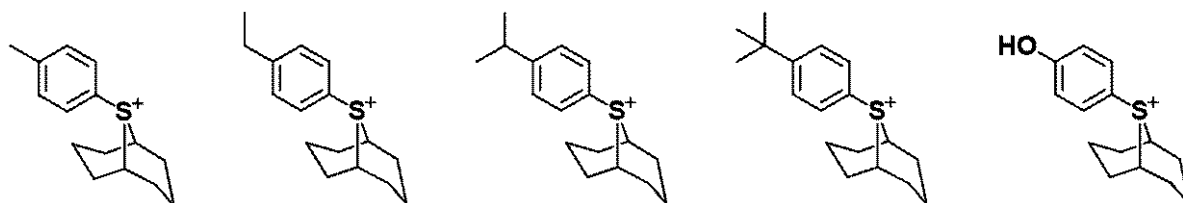
10



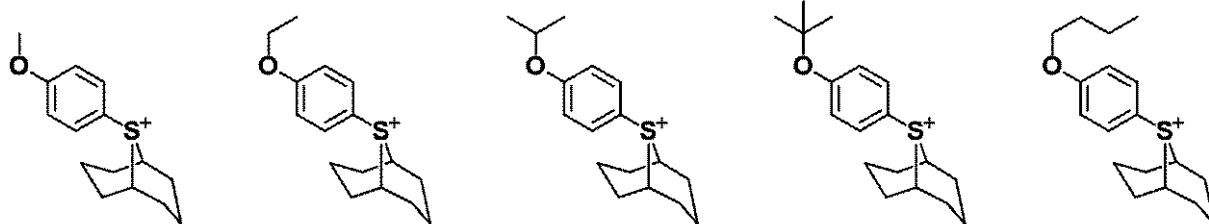
20

【 0 1 3 4 】

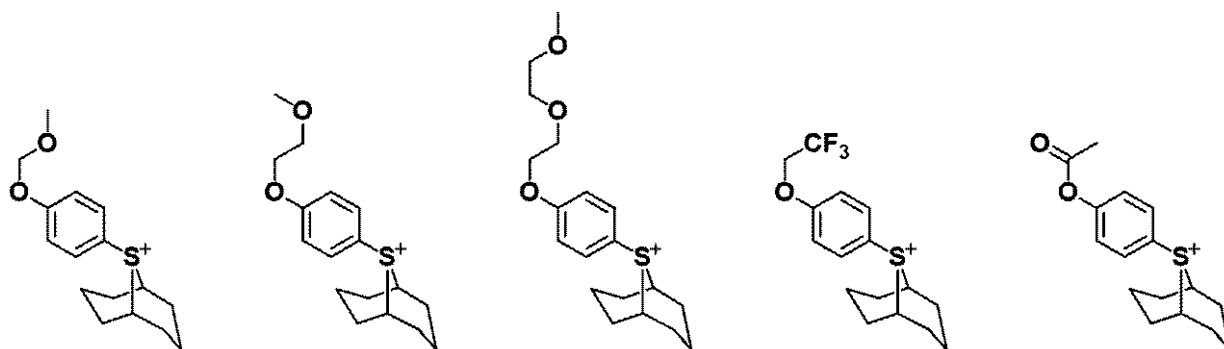
【 化 9 8 】



30



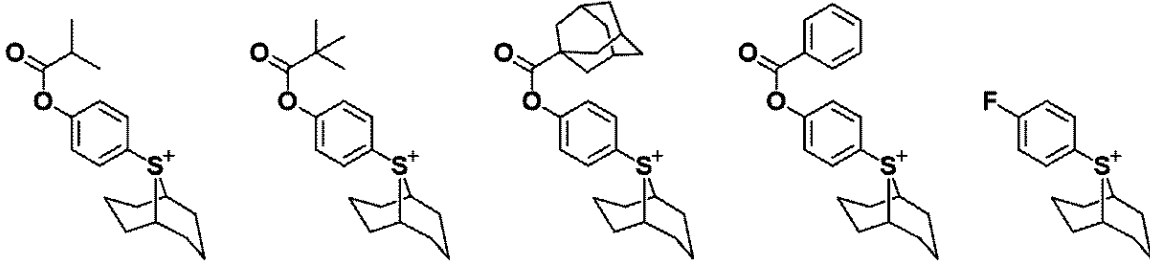
40



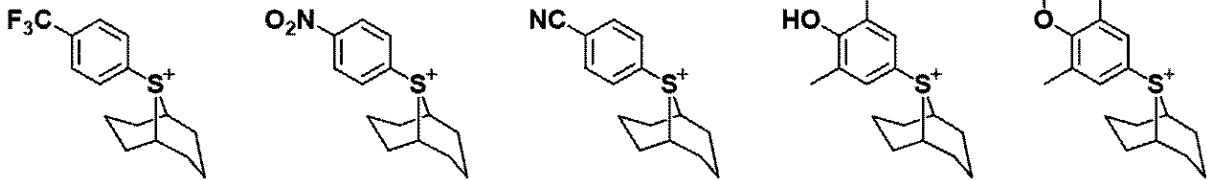
【 0 1 3 5 】

50

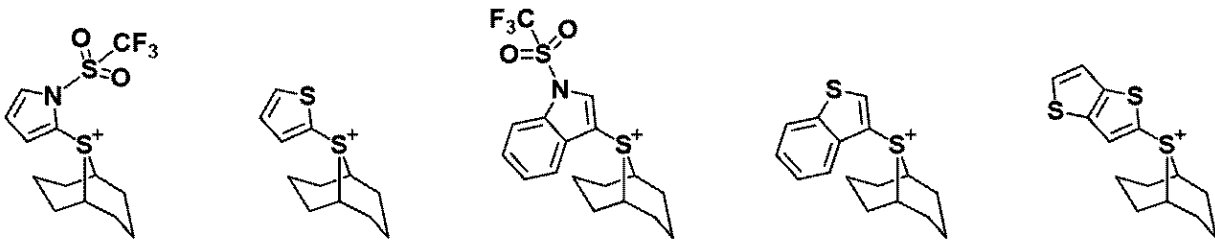
【化 9 9】



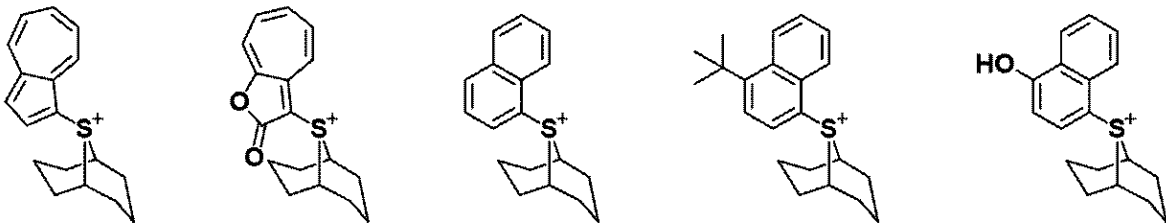
10



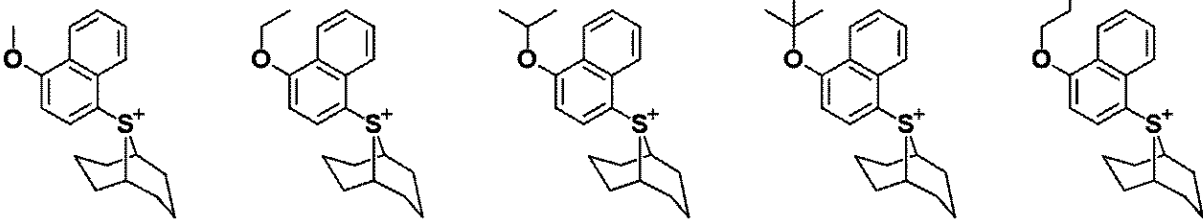
20

【 0 1 3 6 】
【化 1 0 0】

30



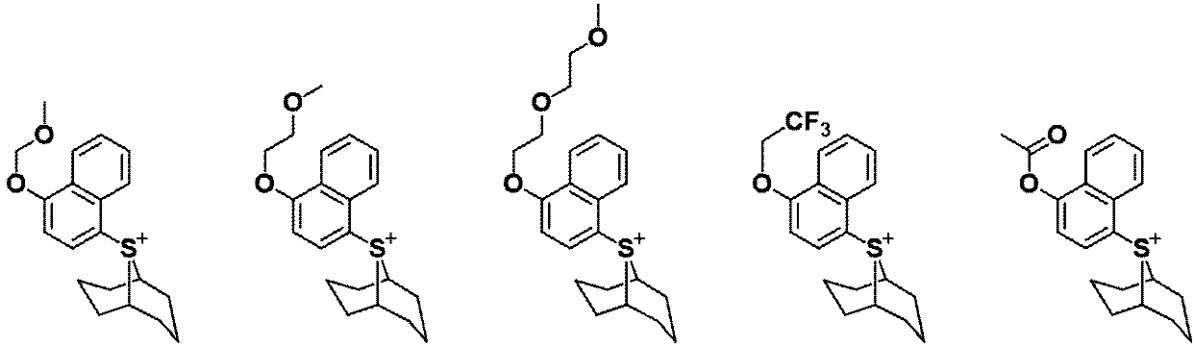
40



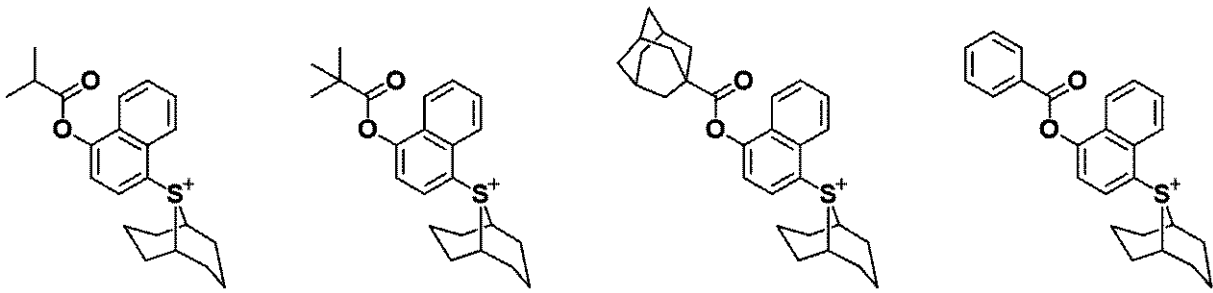
【 0 1 3 7 】

50

【化 1 0 1】



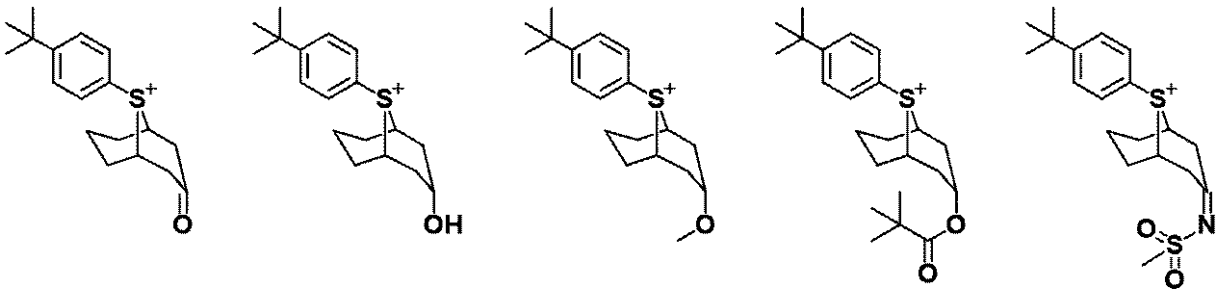
10



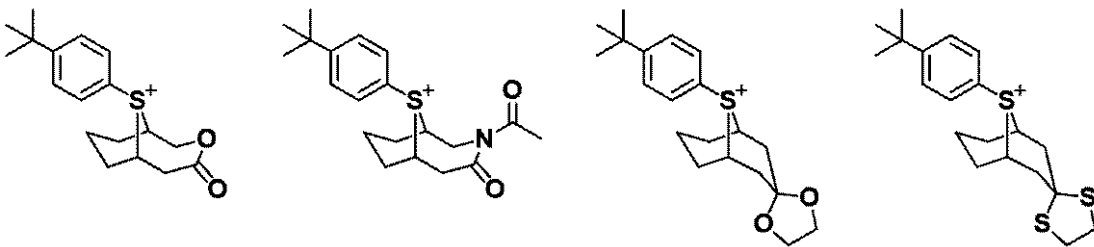
20

【 0 1 3 8】

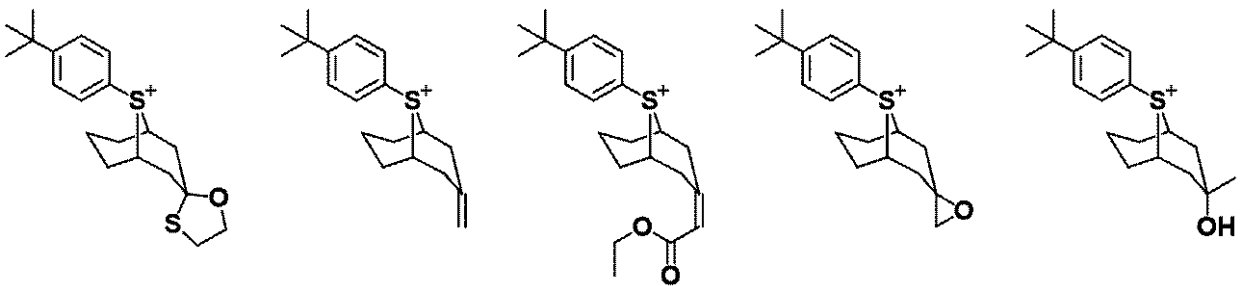
【化 1 0 2】



30



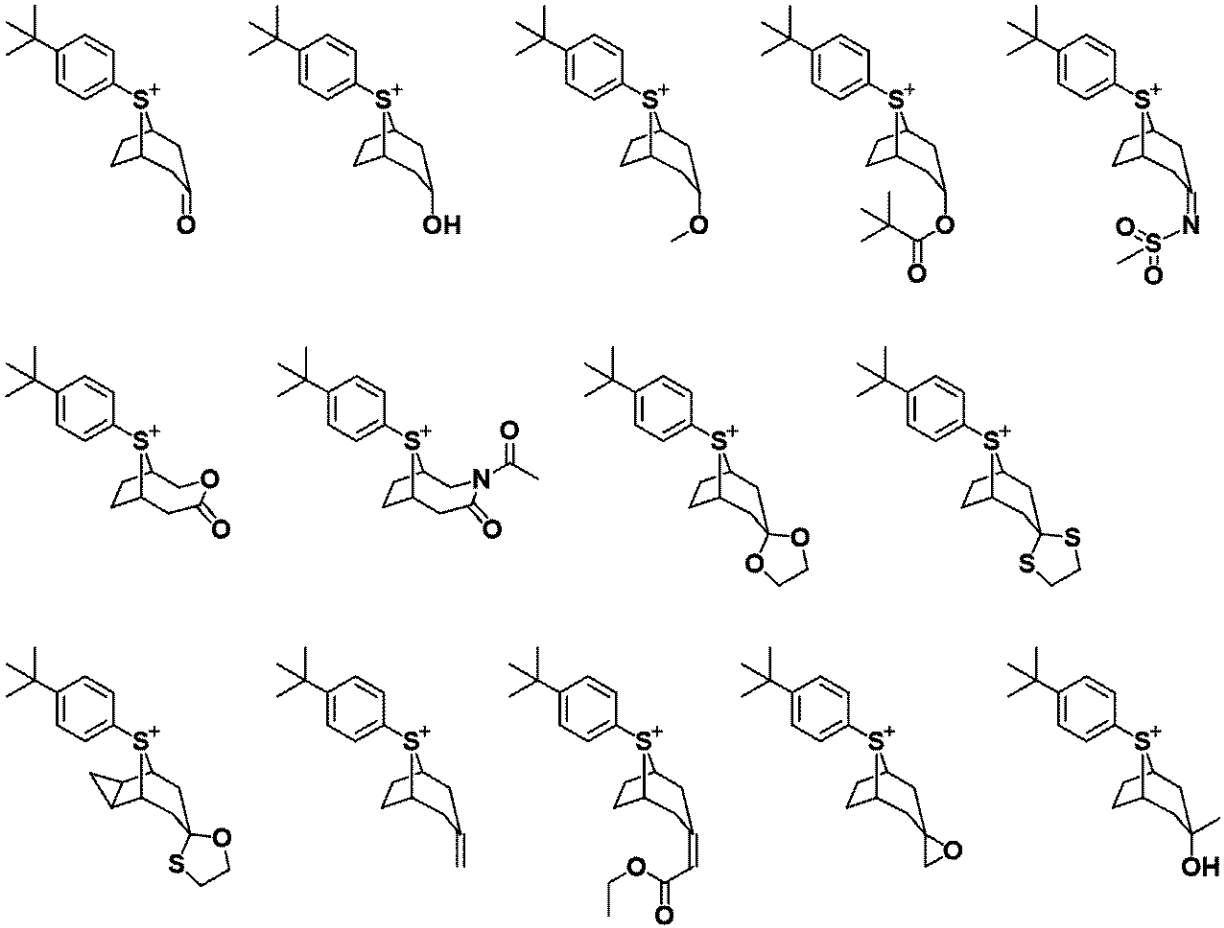
40



【 0 1 3 9】

50

【化 1 0 3】

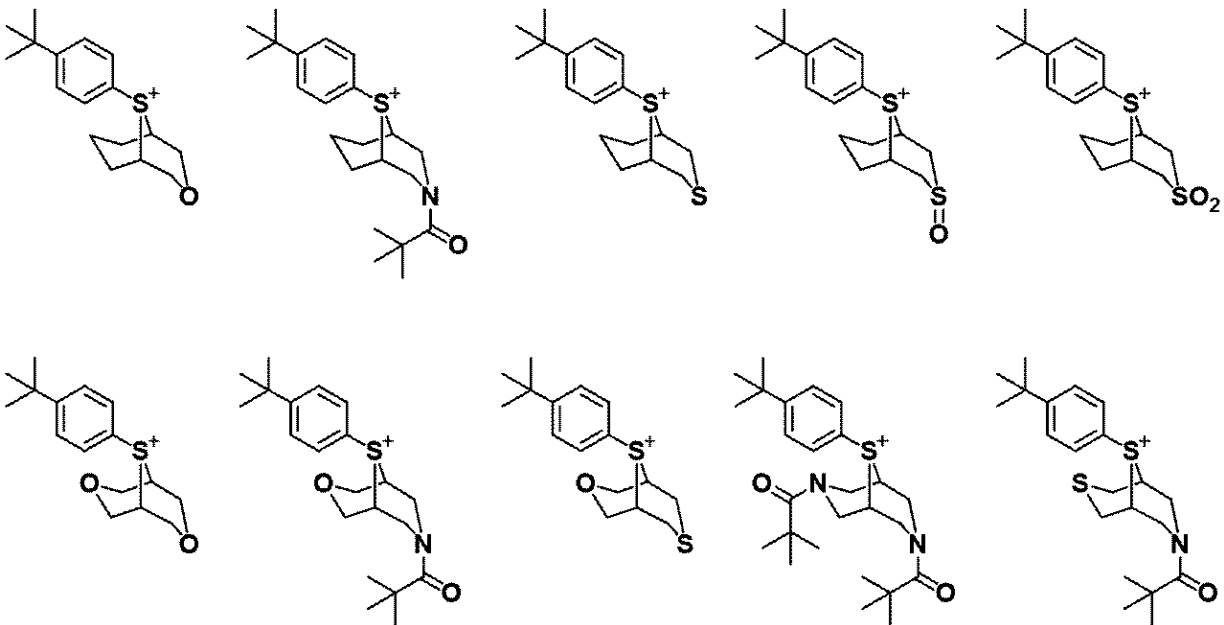


10

20

【 0 1 4 0】

【化 1 0 4】



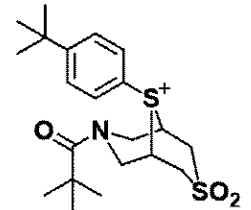
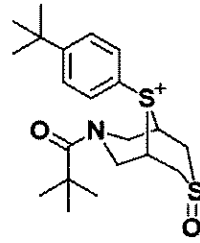
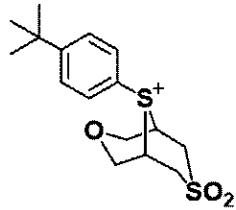
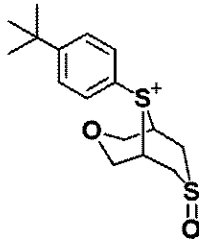
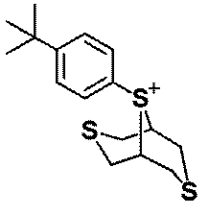
30

40

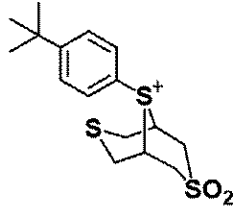
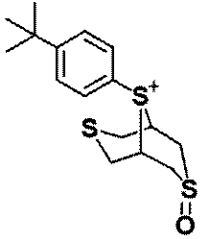
【 0 1 4 1】

50

【化 1 0 5】



10



【 0 1 4 2 】

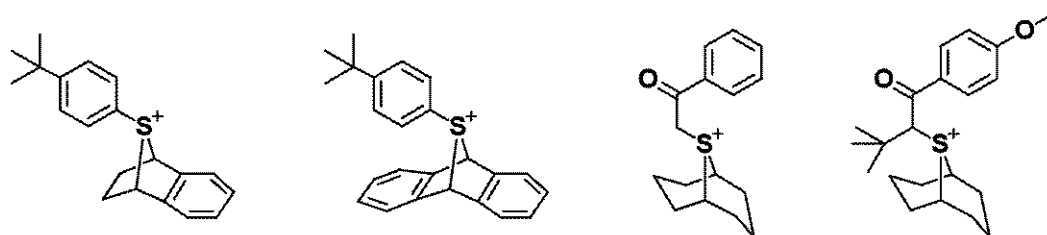
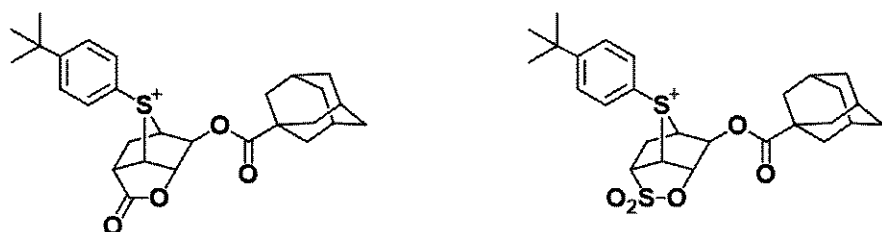
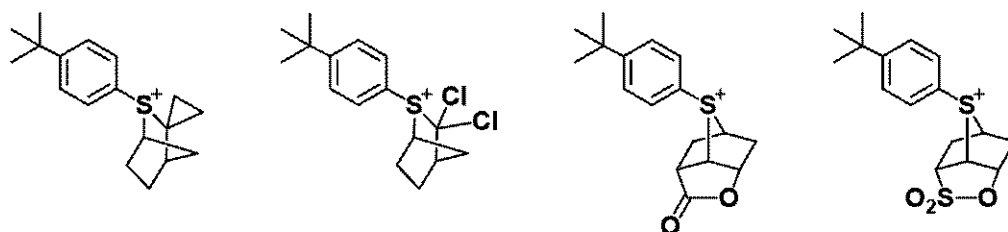
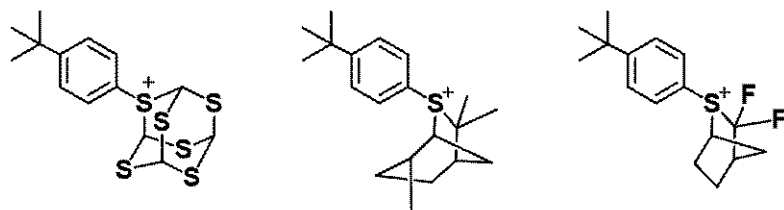
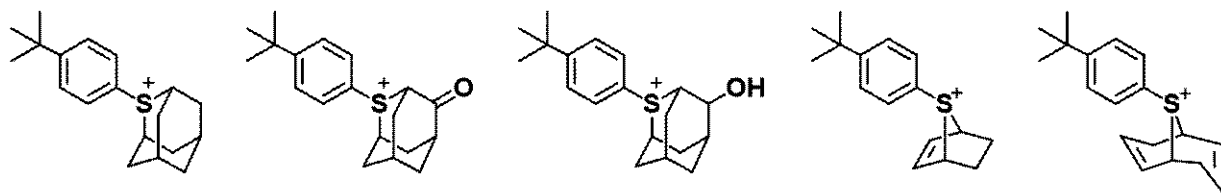
20

30

40

50

【化106】



【0143】

式(cation-2)で表されるヨードニウムカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

10

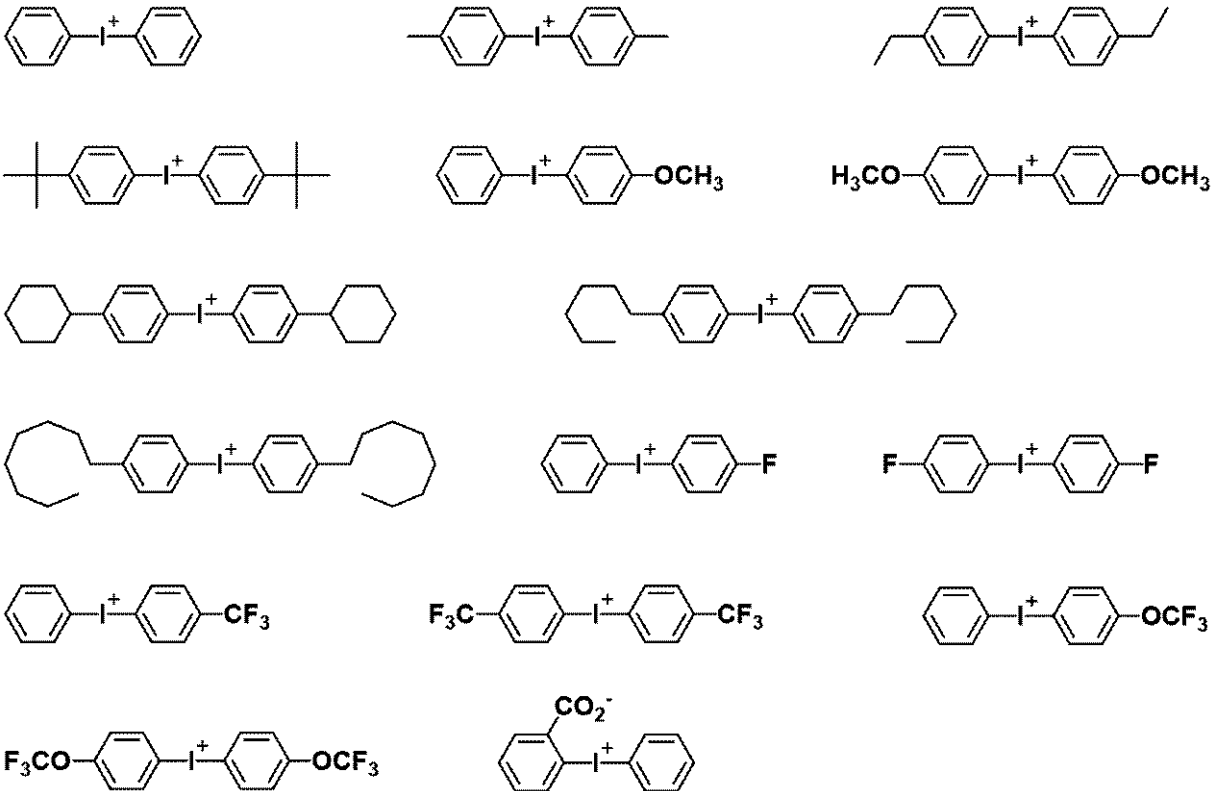
20

30

40

50

【化 1 0 7】



10

20

【0 1 4 4】

式(C 1) ~ (C 4)で表される繰り返し単位の具体的な構造としては、前述したアニオンとカチオンとの任意の組み合わせが挙げられる。

【0 1 4 5】

繰り返し単位Cとしては、酸拡散の制御の観点から繰り返し単位C 2、C 3及びC 4が好ましく、発生酸の酸強度の観点から繰り返し単位C 2及びC 4が更に好ましく、溶剤溶解性の観点から繰り返し単位C 2がより好ましい。

30

【0 1 4 6】

本発明の化学増幅レジスト組成物中のポリマーは、フッ素原子含有芳香環を含む酸不安定基を有する繰り返し単位、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位及び露光により酸を発生する繰り返し単位を含むことを特徴とする。露光により、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位から二次電子が発生し、酸発生部位のカチオンに効果的に二次電子が伝わることでスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンが分解し、対応する酸が発生する。発生した酸は、ポリマー主鎖に結合しているため過度に酸拡散することはない。また、フッ素原子含有芳香環を含む酸不安定基を有する繰り返し単位は、脱離反応後に安定な3級ベンジルカチオンを形成する。3級ベンジルカチオンは、一般的な3級エステル型の酸不安定基から脱離したカルボカチオンよりも安定であるため、酸による反応性が高い。これにより現像液に対する溶解コントラストが高く、レジスト膜の感度が向上する。また、フッ素原子含有芳香環を含む酸不安定基の導入により、ポリマー中のフッ素原子濃度を高めることができるため、溶剤への溶解性が高まることで均一に溶解し、かつポリマー鎖同士が凝集しにくくなる。これらの3つの繰り返し単位の相乗効果により、高感度かつ高コントラストで、ラインパターンのLWRやホールパターンのCDUに優れたパターン形成が可能であると考えられる。

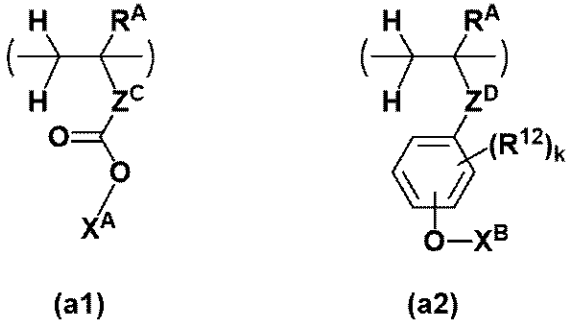
40

【0 1 4 7】

ポリマーPは、更に下記式(a 1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位a 1ともいう。)及び(a 2)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位a 2ともいう。)から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

50

【化108】



10

【0148】

式(a1)及び(a2)中、 R^A は、前記と同じ。 Z^C は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-Z^{C1}-$ であり、 Z^{C1} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでもよい炭素数1~20の飽和ヒドロカルビル基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 Z^D は、単結合又は $*-C(=O)-O-$ である。 $*$ は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。 R^{12} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。 X^A 及び X^B は、それぞれ独立に、含フッ素芳香環を含まない酸不安定基である。 k は、0~4の整数である。

【0149】

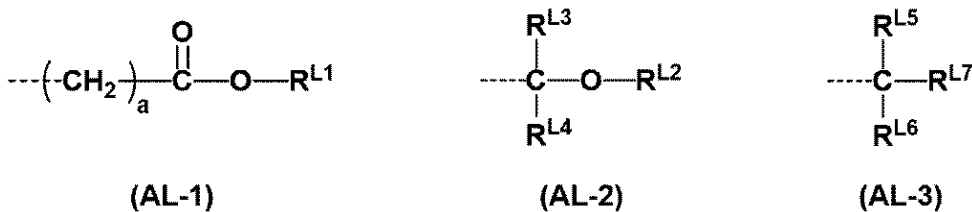
式(a1)及び(a2)中、 X^A 及び X^B で表される酸不安定基としては、例えば、特開2013-80033号公報、特開2013-83821号公報に記載のものが挙げられる。

20

【0150】

典型的には、前記酸不安定基としては、下記式(AL-1)~(AL-3)で表されるものが挙げられる。

【化109】



30

(式中、破線は、結合手である。)

【0151】

式(AL-1)及び(AL-2)中、 R^{L1} 及び R^{L2} は、それぞれ独立に、炭素数1~40の飽和ヒドロカルビル基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。前記飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。前記飽和ヒドロカルビル基としては、炭素数1~20のものが好ましい。

40

【0152】

式(AL-1)中、 a は、0~10の整数であり、1~5の整数が好ましい。

【0153】

式(AL-2)中、 R^{L3} 及び R^{L4} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~20の飽和ヒドロカルビル基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。前記ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。また、 R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数3~20の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数4~16の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

【0154】

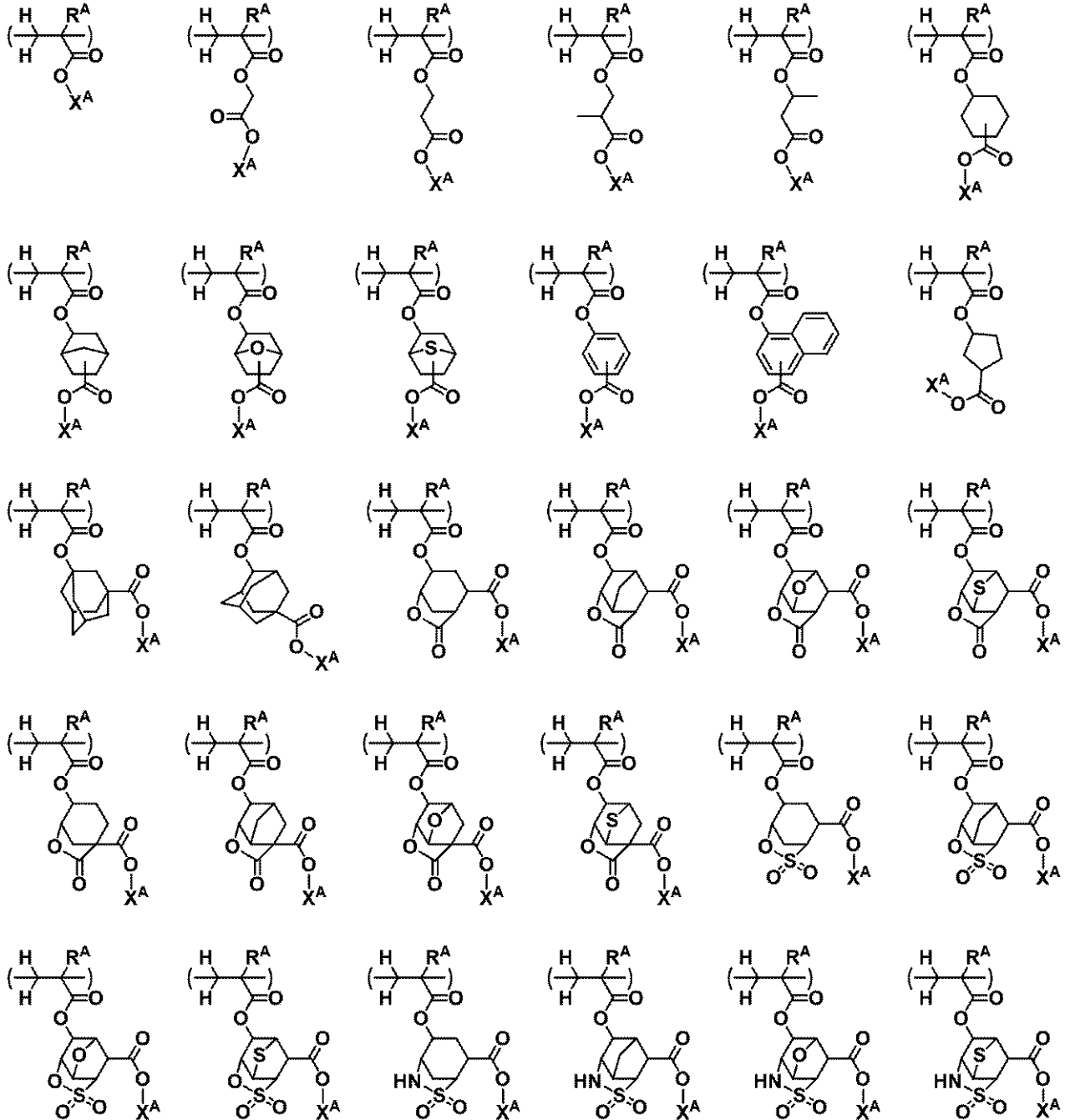
50

式(A L - 3)中、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} は、それぞれ独立に、炭素数1~20の飽和ヒドロカルビル基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。前記ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。また、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3~20の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数4~16の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

【0155】

繰り返し単位a1としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び X^A は、前記と同じである。

【化110】



【0156】

10

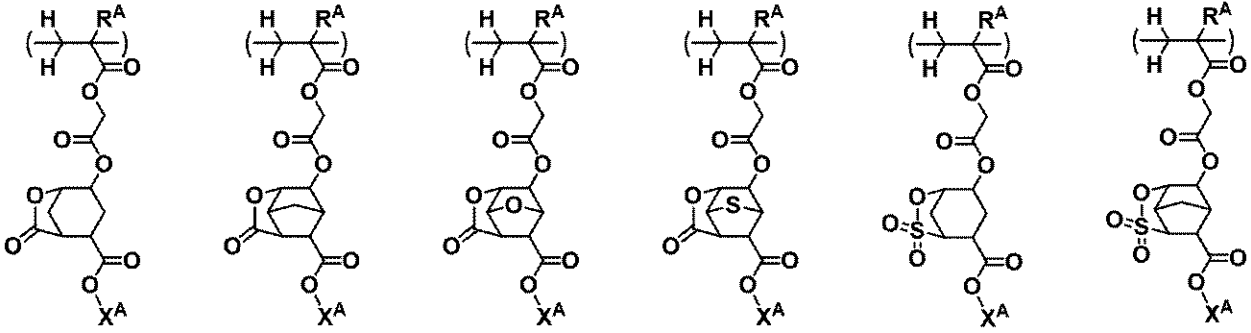
20

30

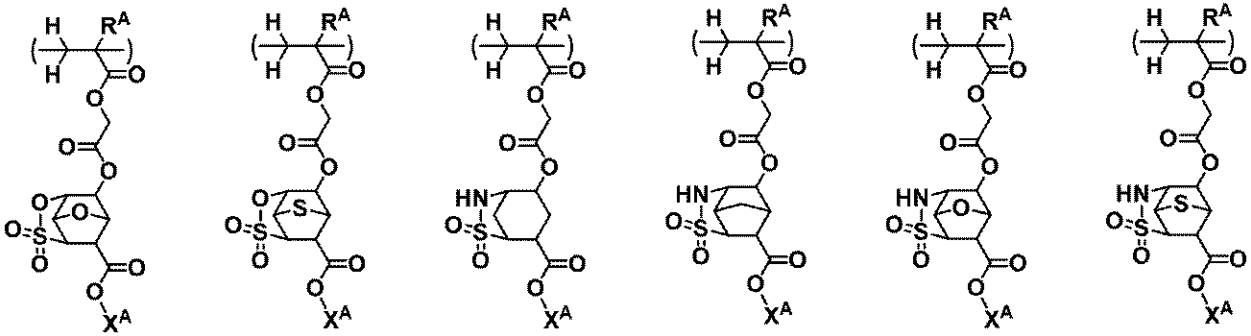
40

50

【化 1 1 1】



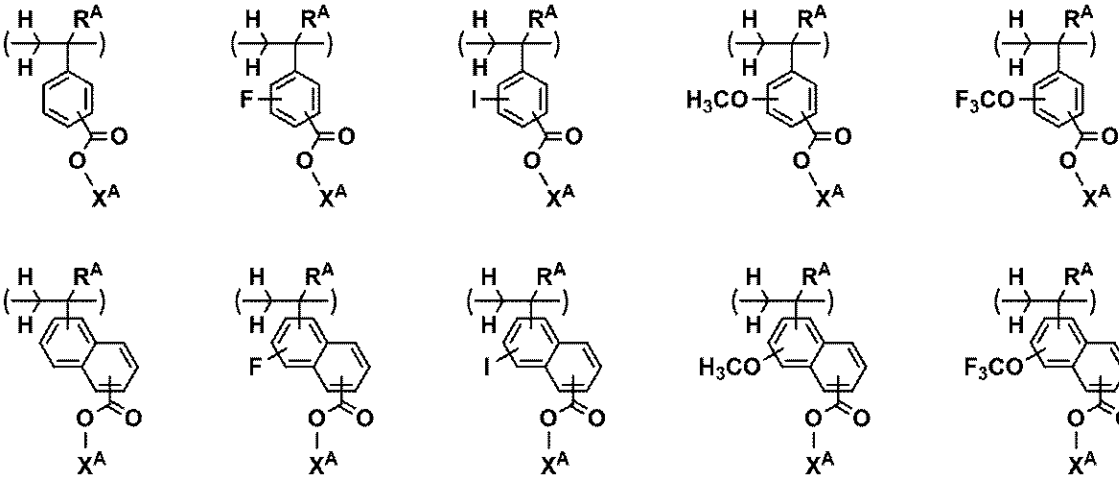
10



20

【 0 1 5 7】

【化 1 1 2】



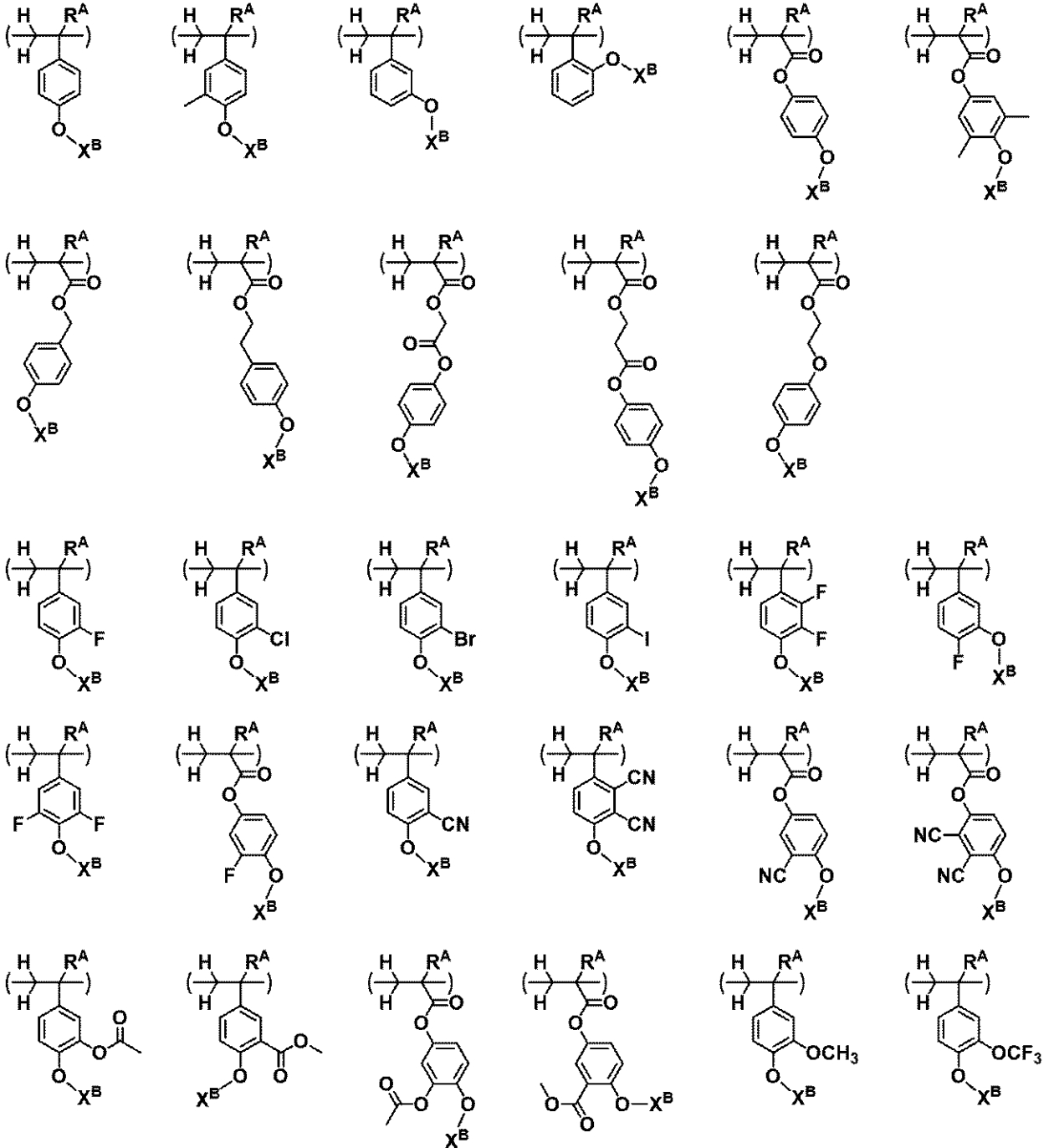
30

【 0 1 5 8】

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

40

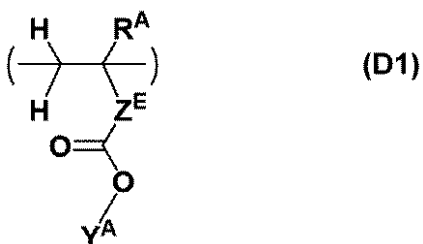
【化 1 1 3】



【0 1 5 9】

ポリマー P は、更に下記式 (D1) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 D と
もいう。) を含んでもよい。

【化 1 1 4】



40

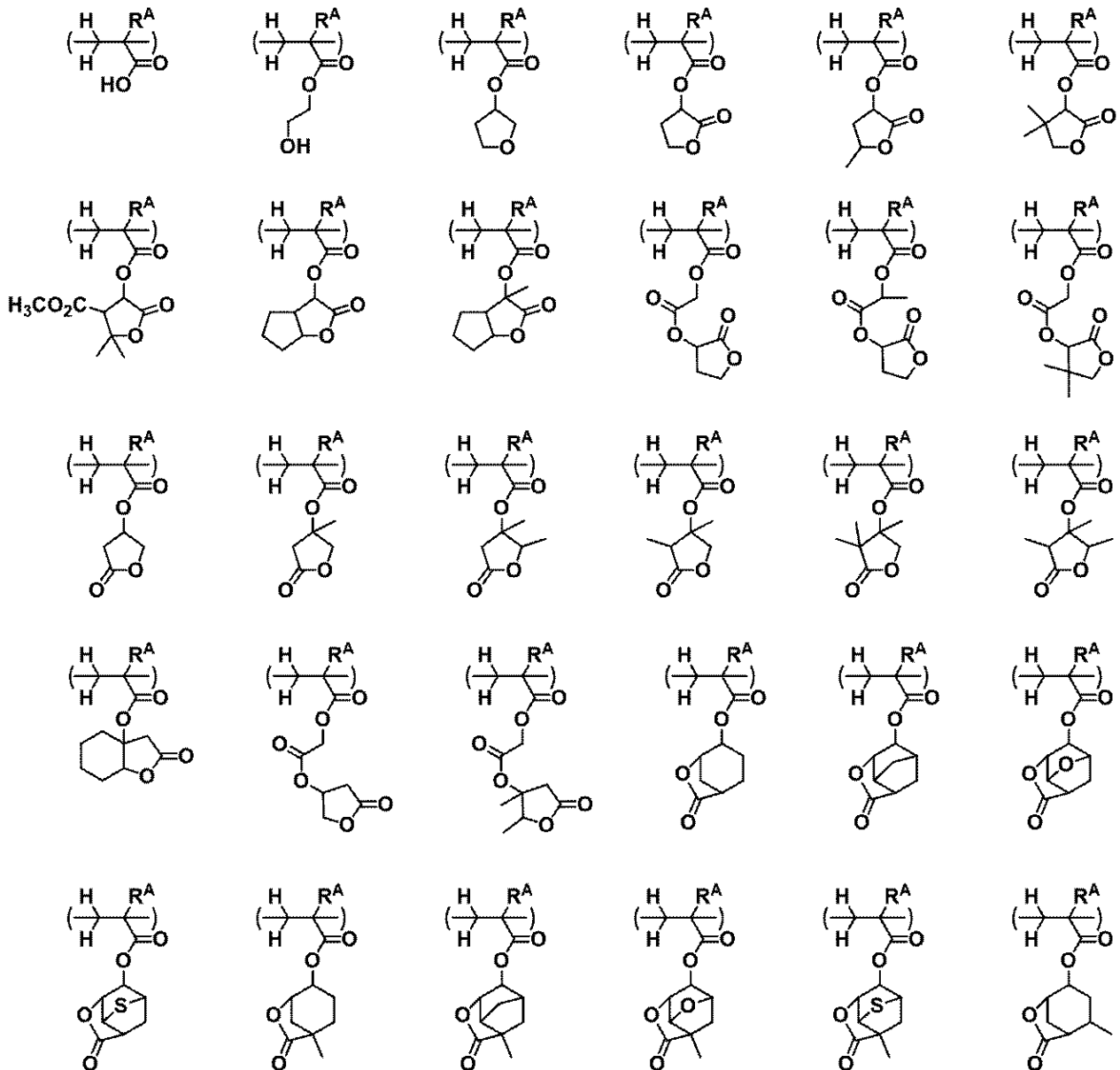
【 0 1 6 0 】

式 (D 1) 中、 R^A は、前記と同じ。 Z^E は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $* - C(=O) - O - Z^{E1} -$ であり、 Z^{E1} は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 $*$ は、主鎖中の炭素原子との結合手を表す。 Y^A は、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、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、スルトン環及びカルボン酸無水物 ($- C(=O) - O - C(=O) -$) から選ばれる少なくとも 1 つを含む極性基である。

【 0 1 6 1 】

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

【 化 1 1 5 】



【 0 1 6 2 】

10

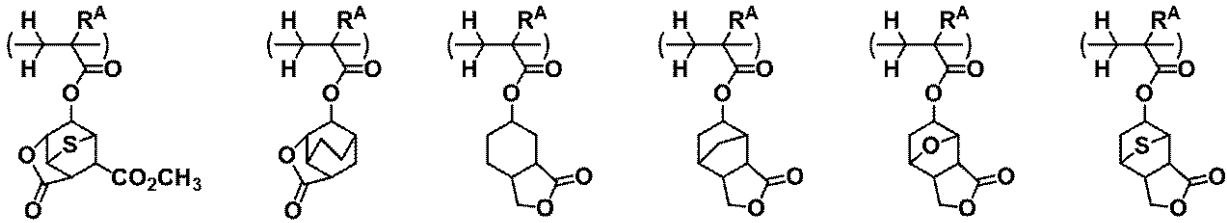
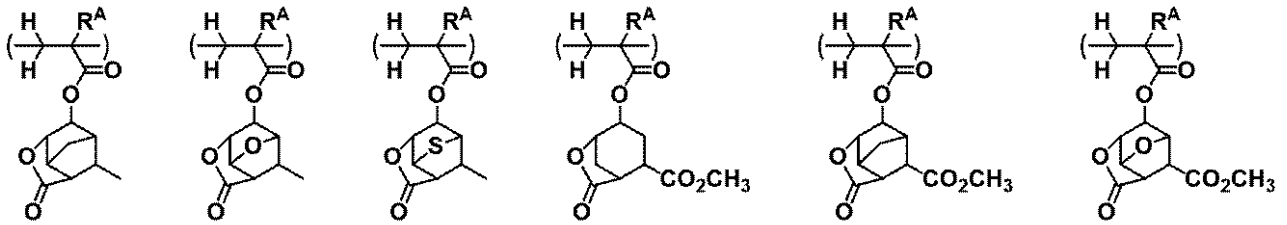
20

30

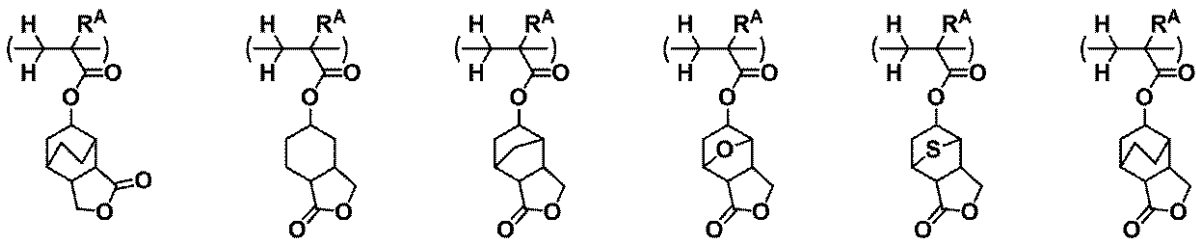
40

50

【化 1 1 6】



10



20

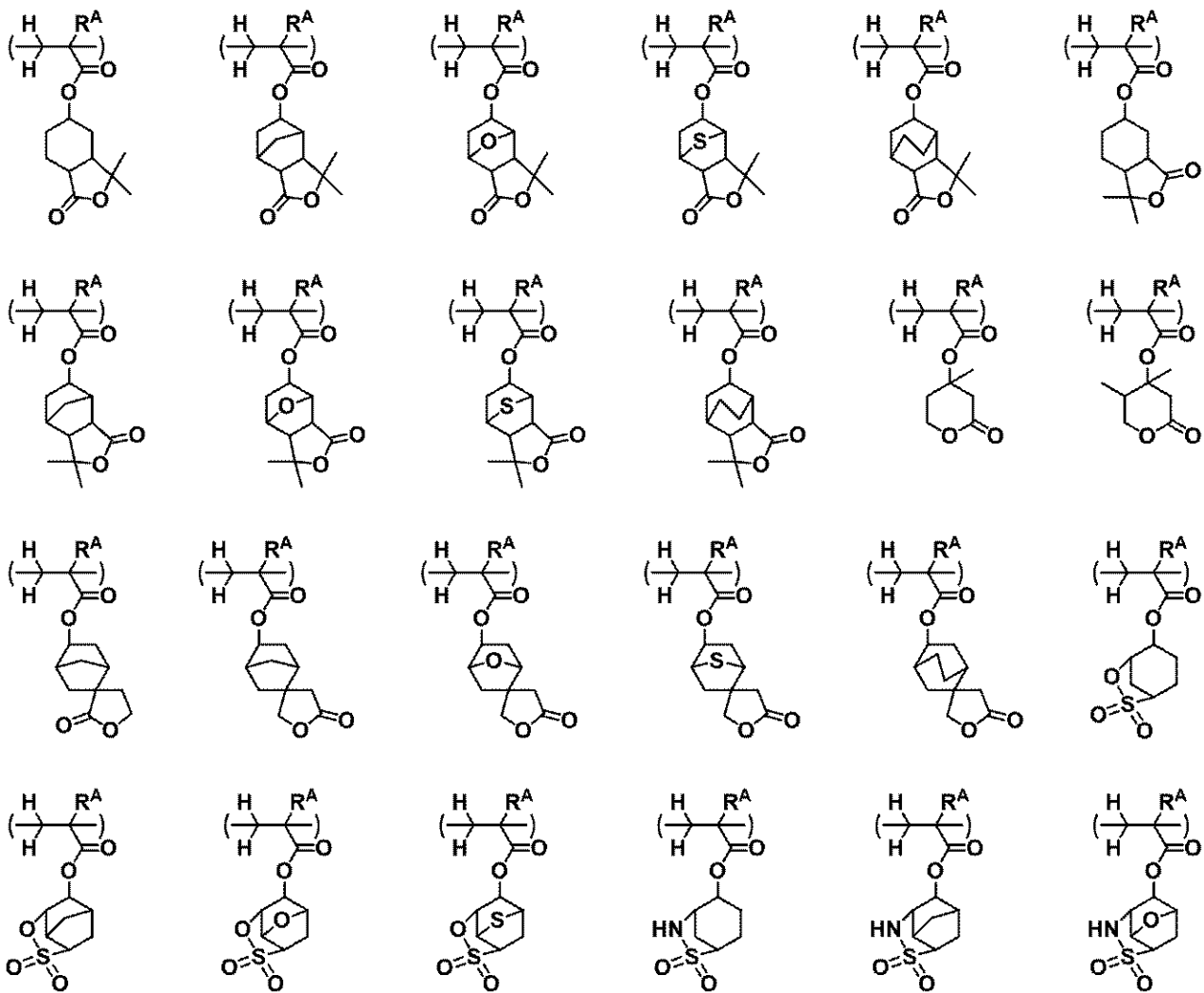
【 0 1 6 3】

30

40

50

【化 1 1 7】



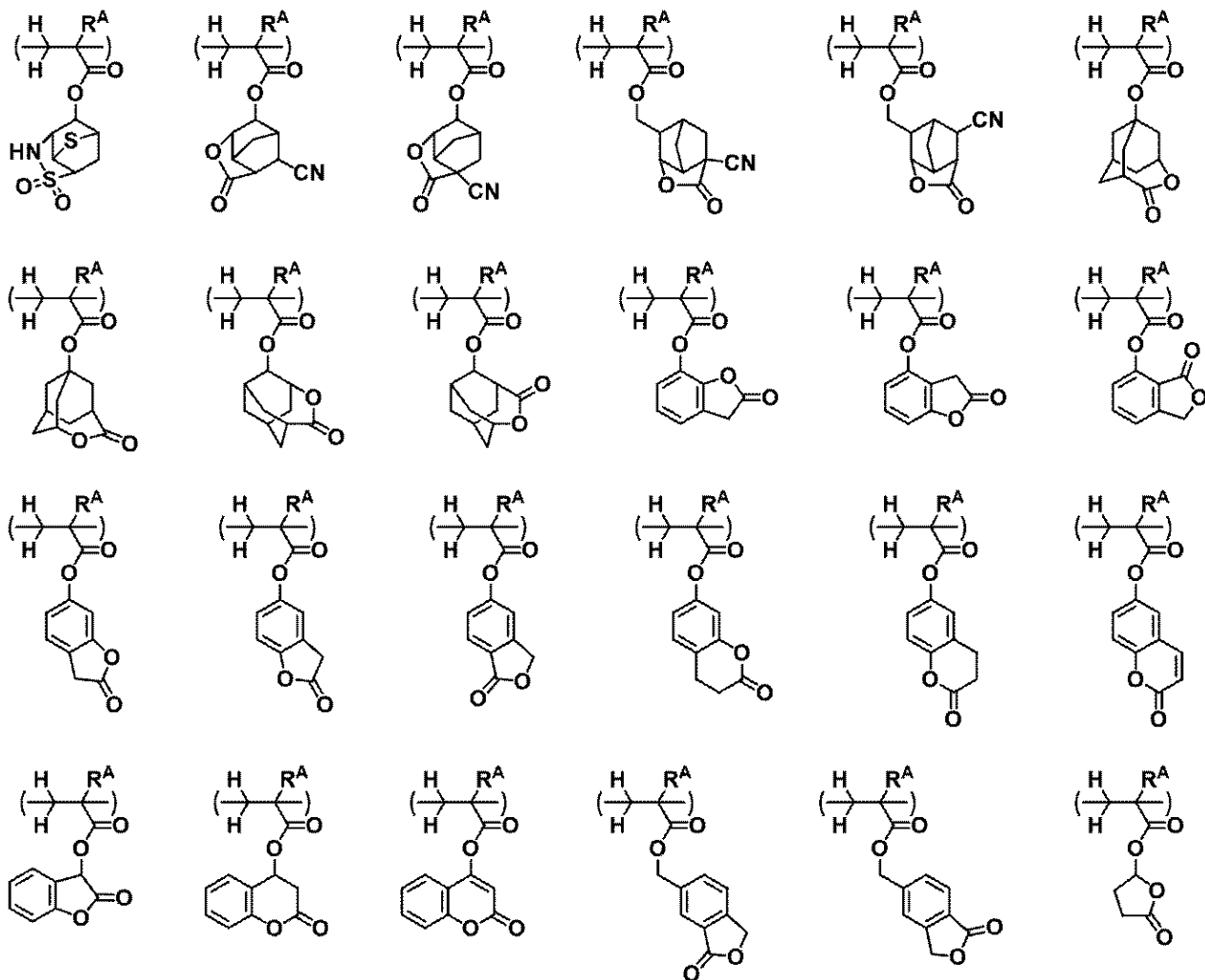
【 0 1 6 4】

30

40

50

【化 1 1 8】

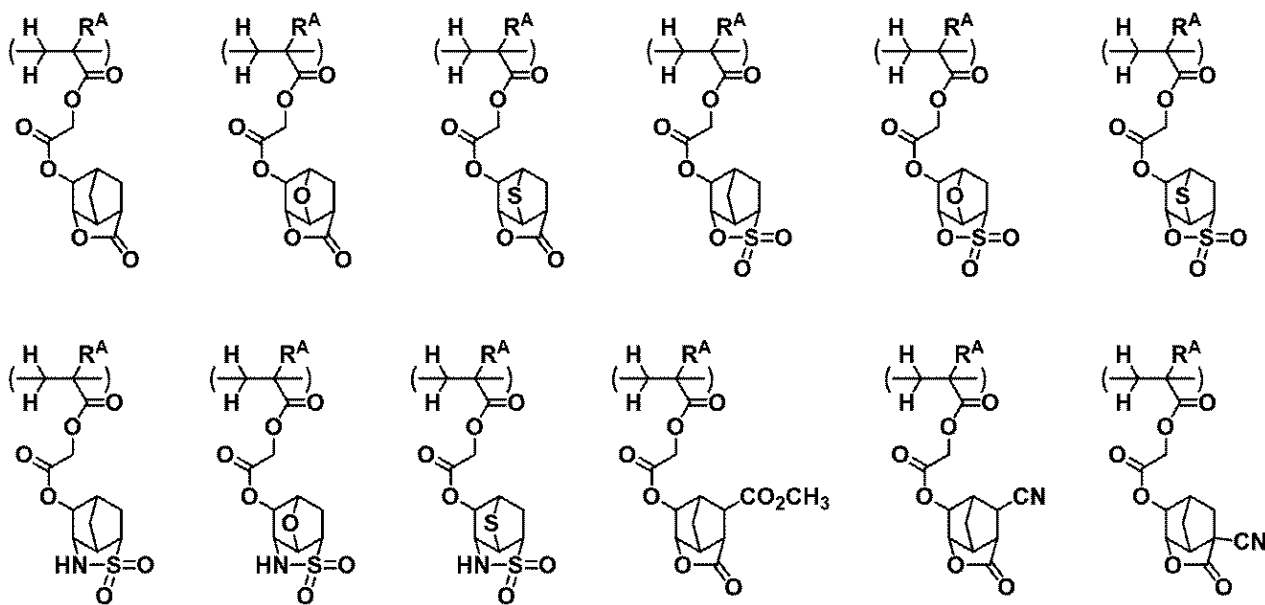


10

20

【 0 1 6 5】

【化 1 1 9】



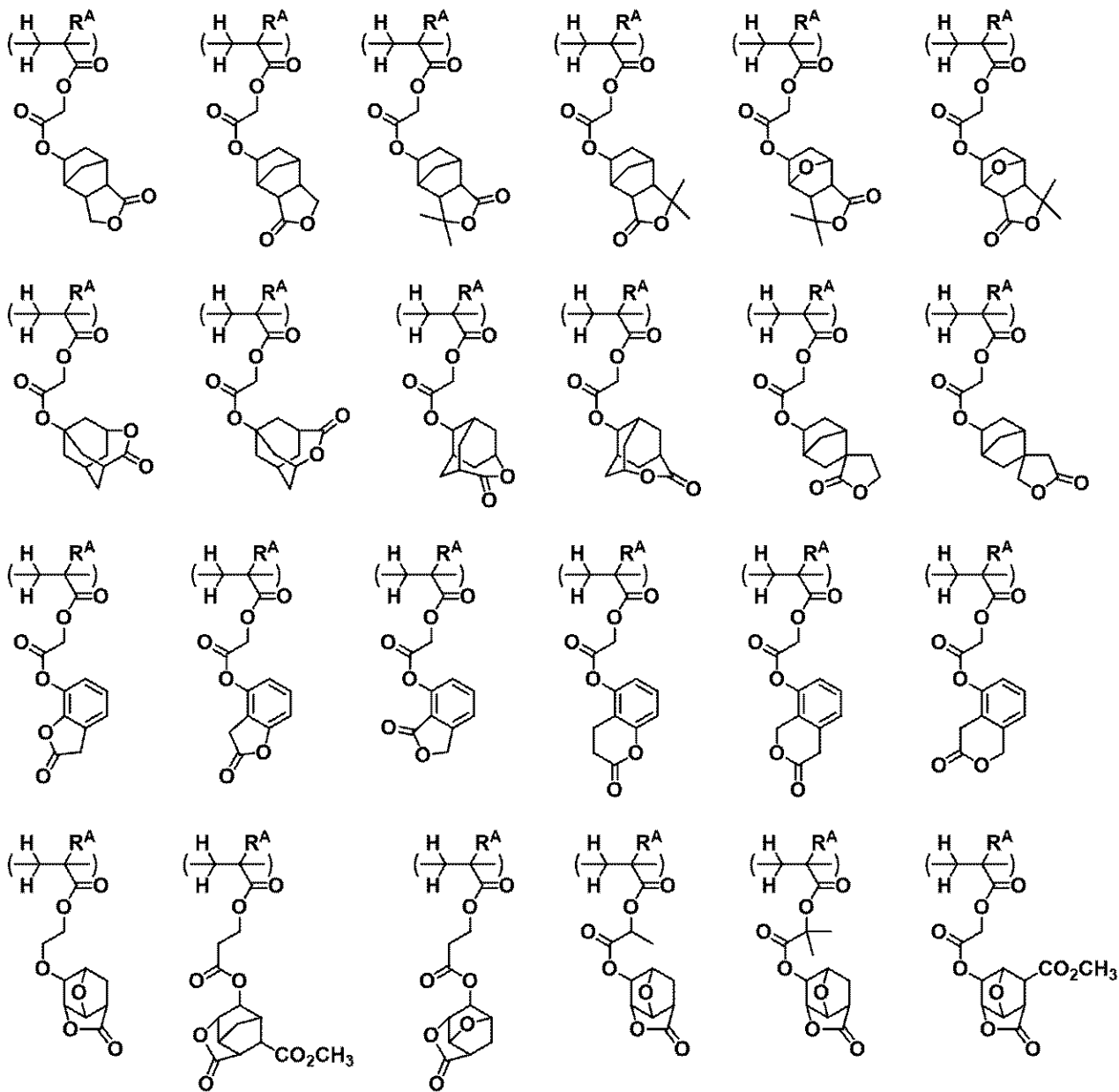
30

40

【 0 1 6 6】

50

【化 1 2 0】



【 0 1 6 7】

10

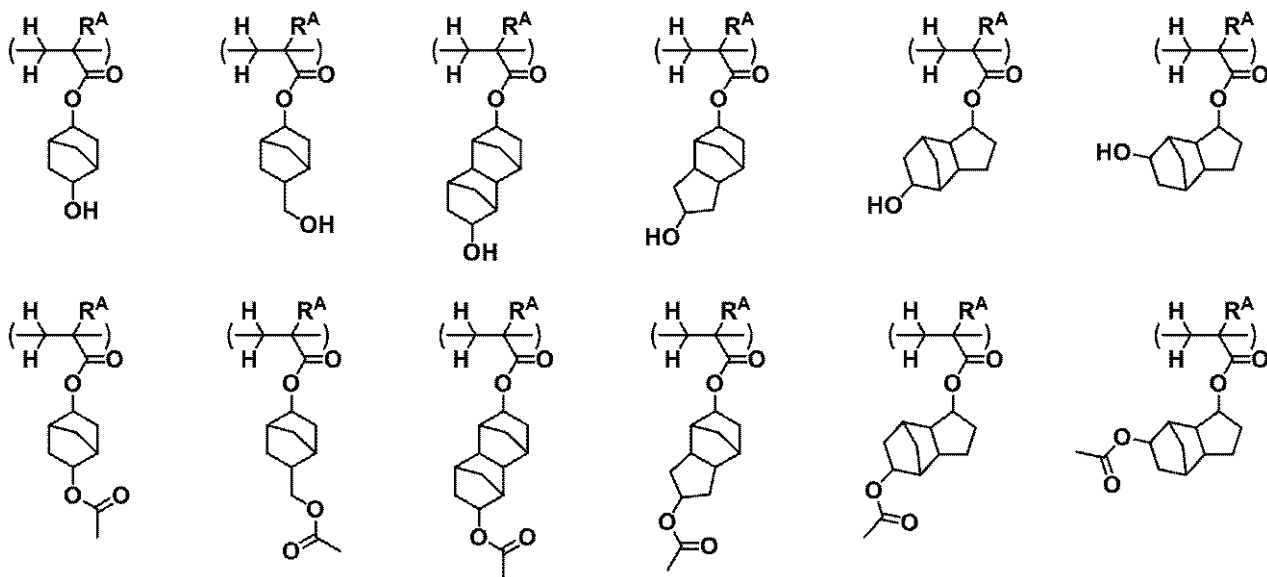
20

30

40

50

【化 1 2 1】



10

【 0 1 6 8 】

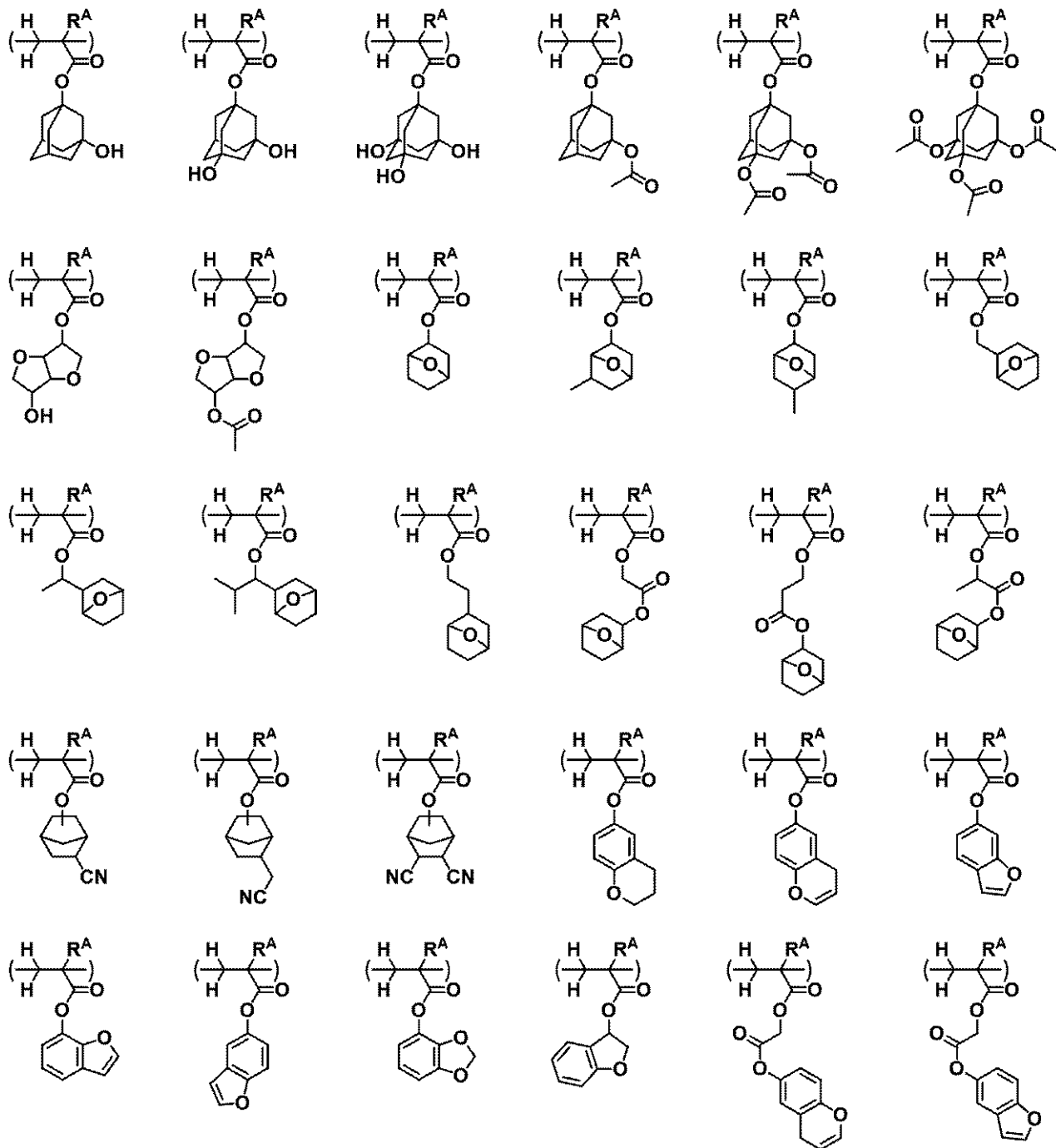
20

30

40

50

【化 1 2 2】



10

20

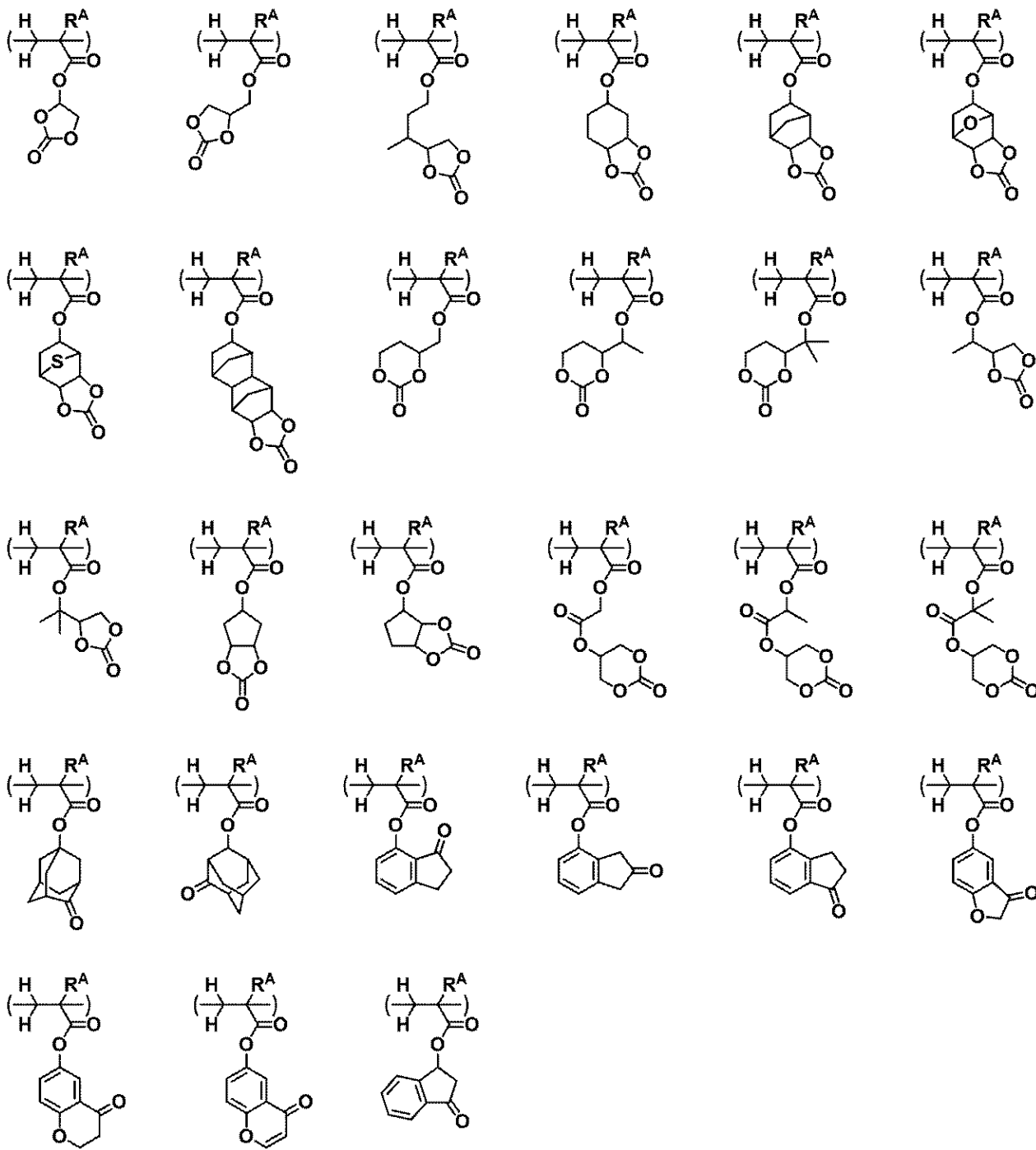
30

40

50

【 0 1 6 9】

【化 1 2 3】



【 0 1 7 0 】

10

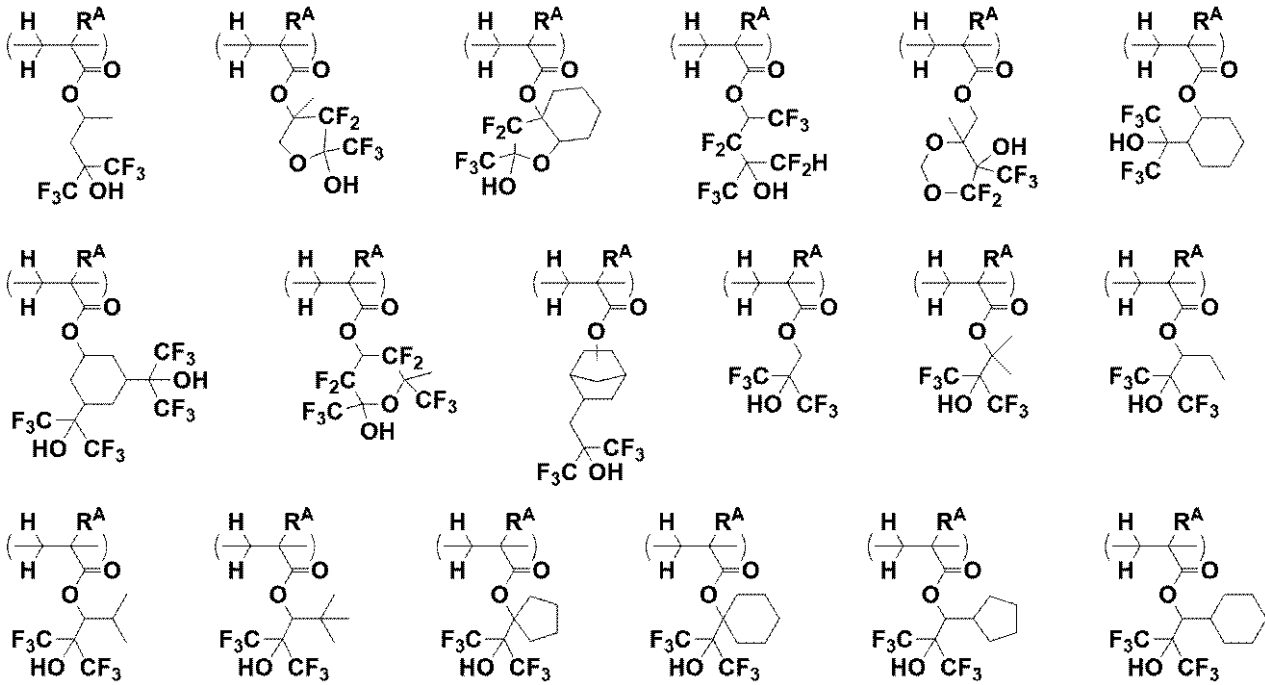
20

30

40

50

【化 1 2 4】



10

20

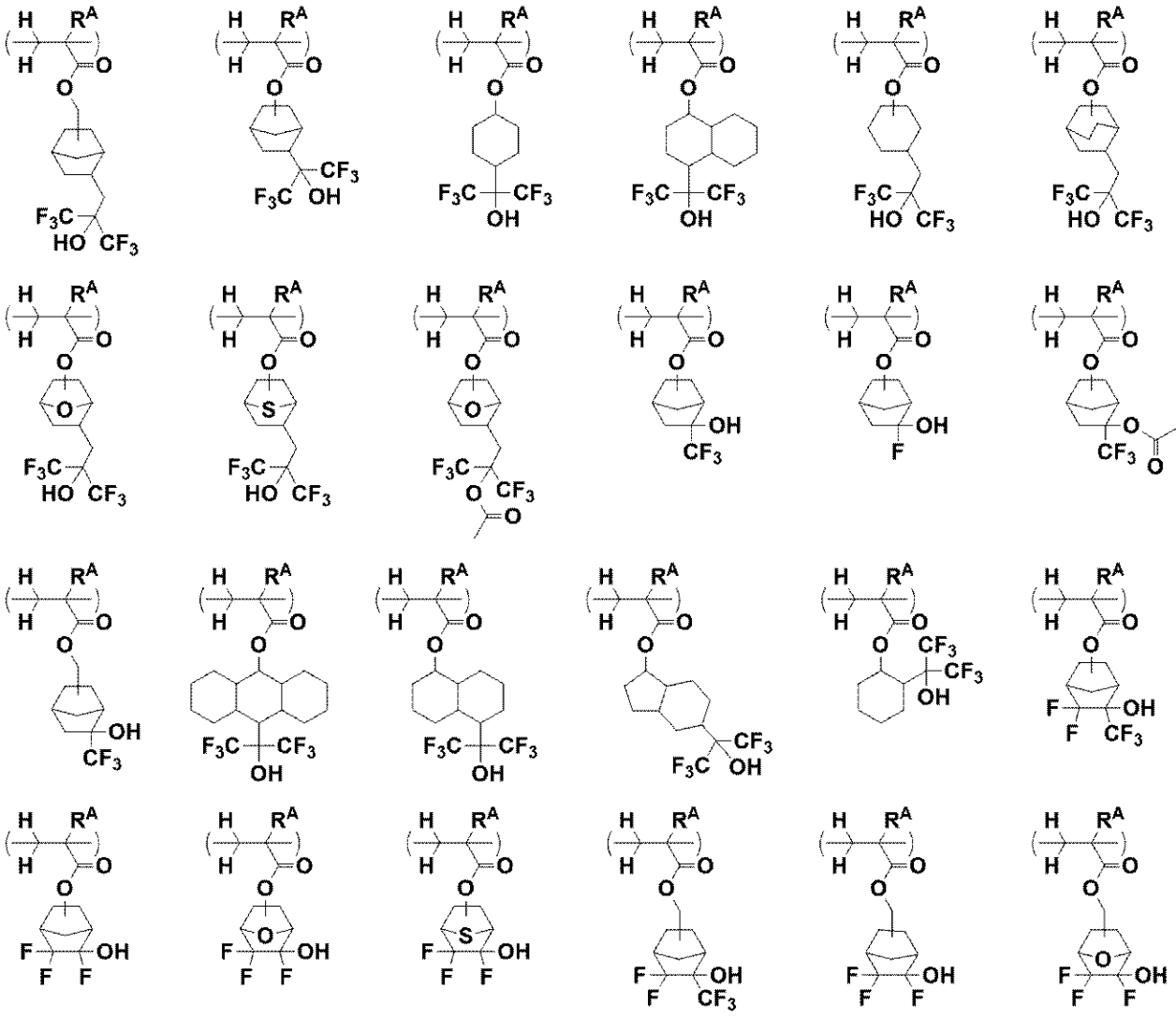
【 0 1 7 1】

30

40

50

【化 1 2 5】



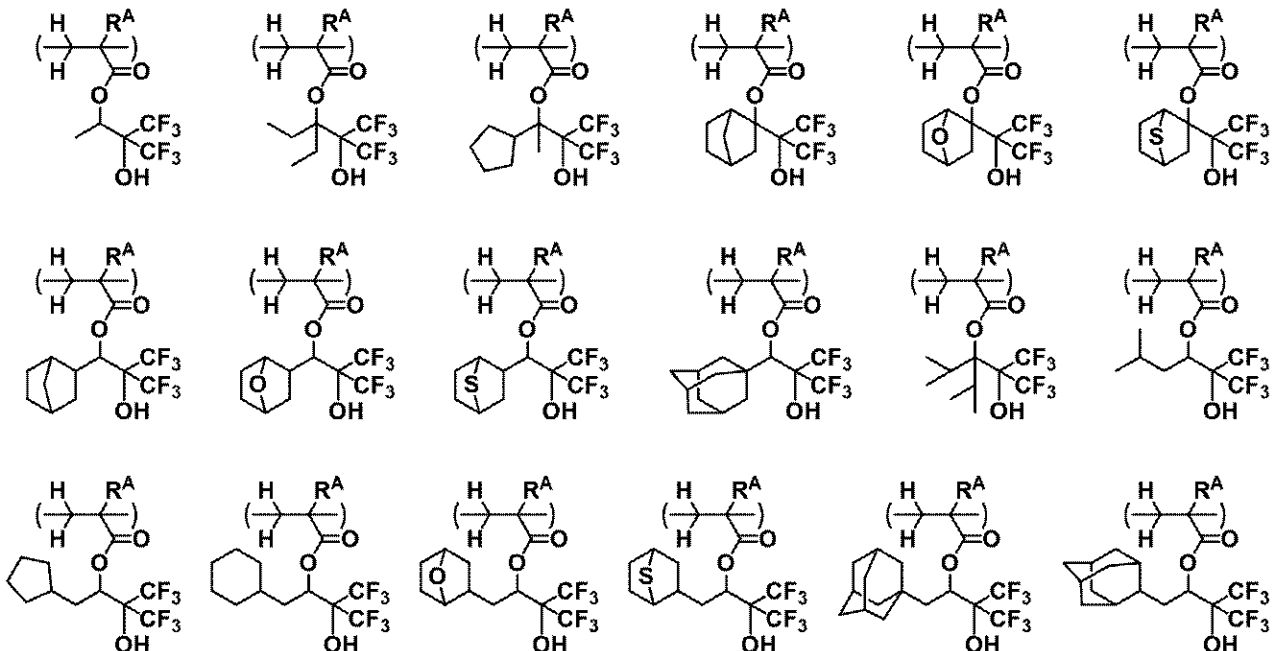
10

20

30

【 0 1 7 2】

【化 1 2 6】

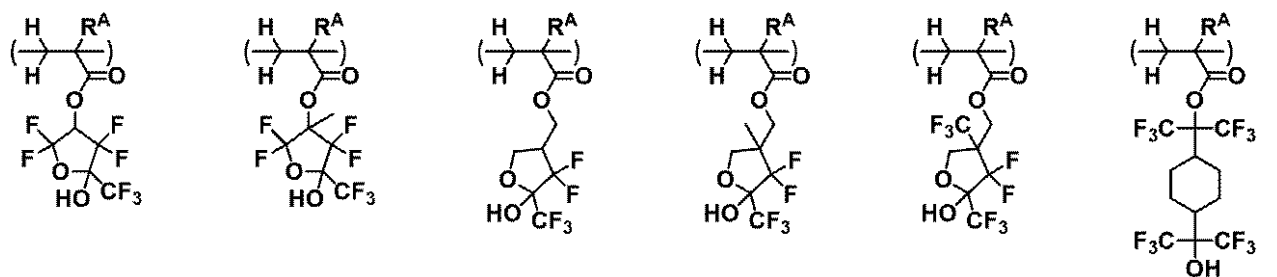
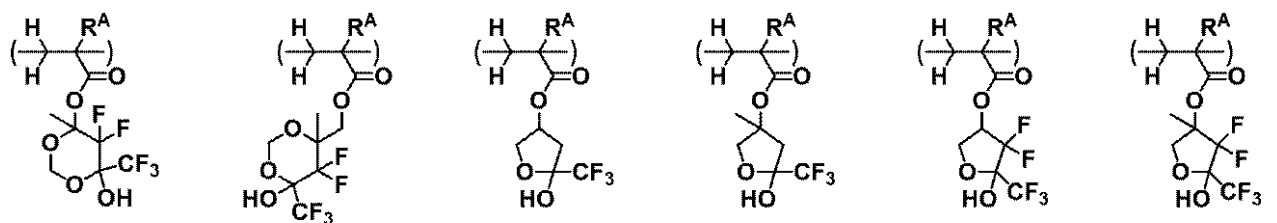
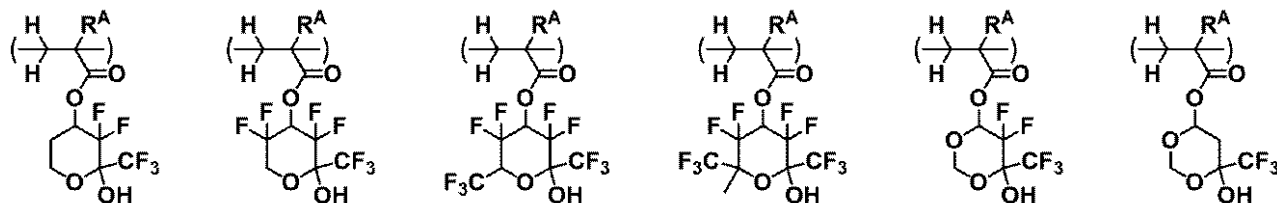
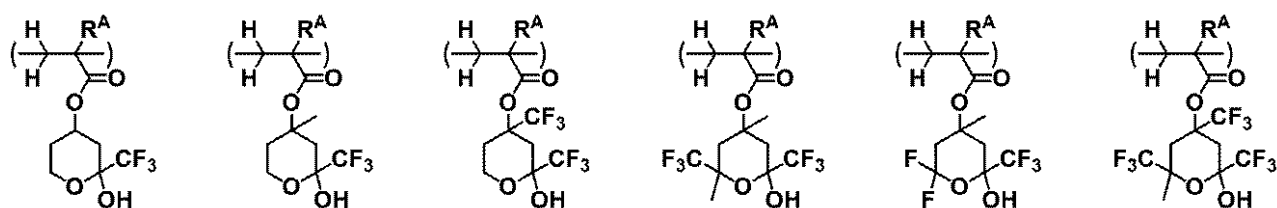


40

50

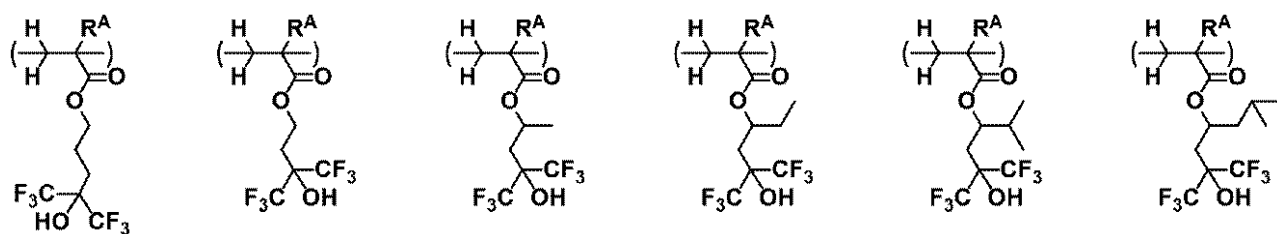
【 0 1 7 3 】

【 化 1 2 7 】



【 0 1 7 4 】

【 化 1 2 8 】



【 0 1 7 5 】

10

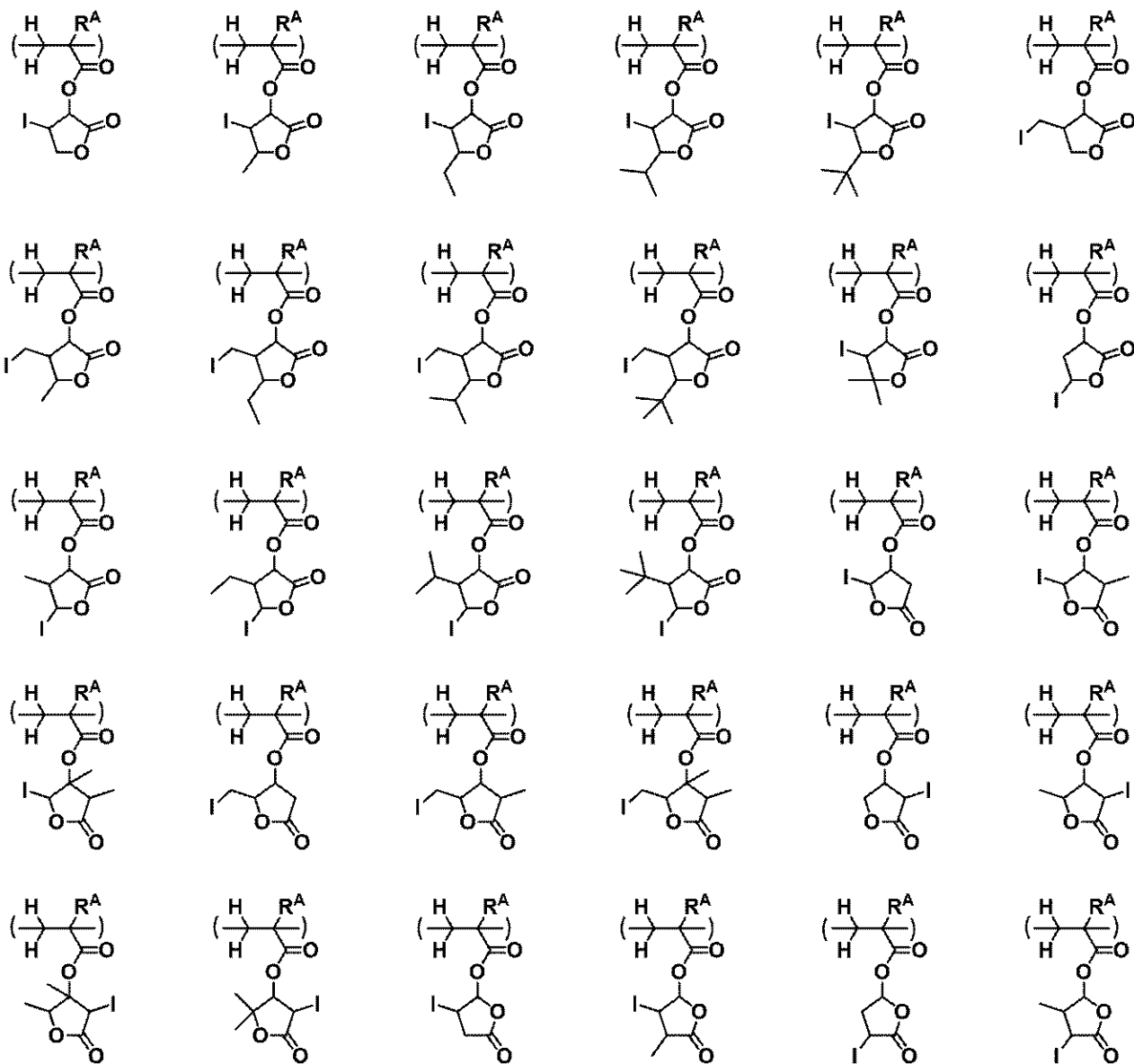
20

30

40

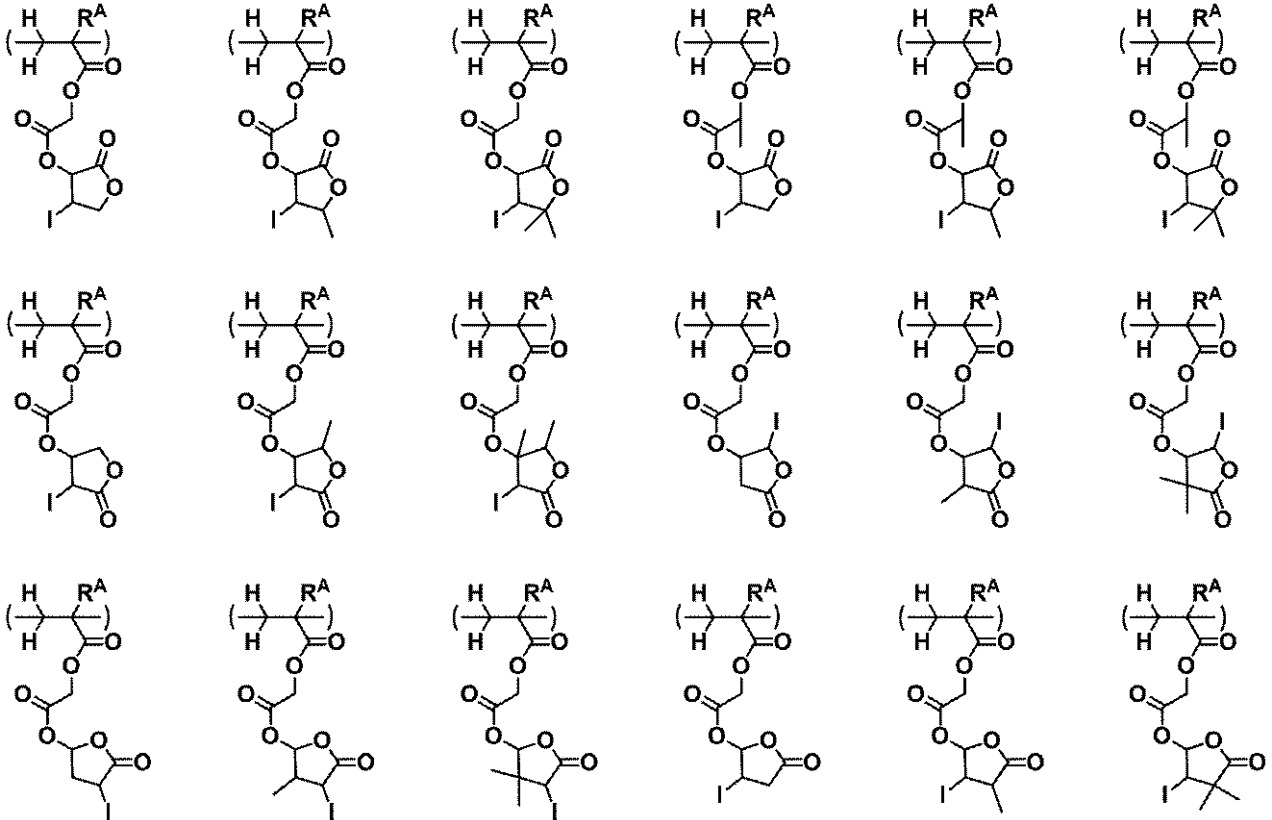
50

【化 1 2 9】



【 0 1 7 6】

【化 1 3 0】



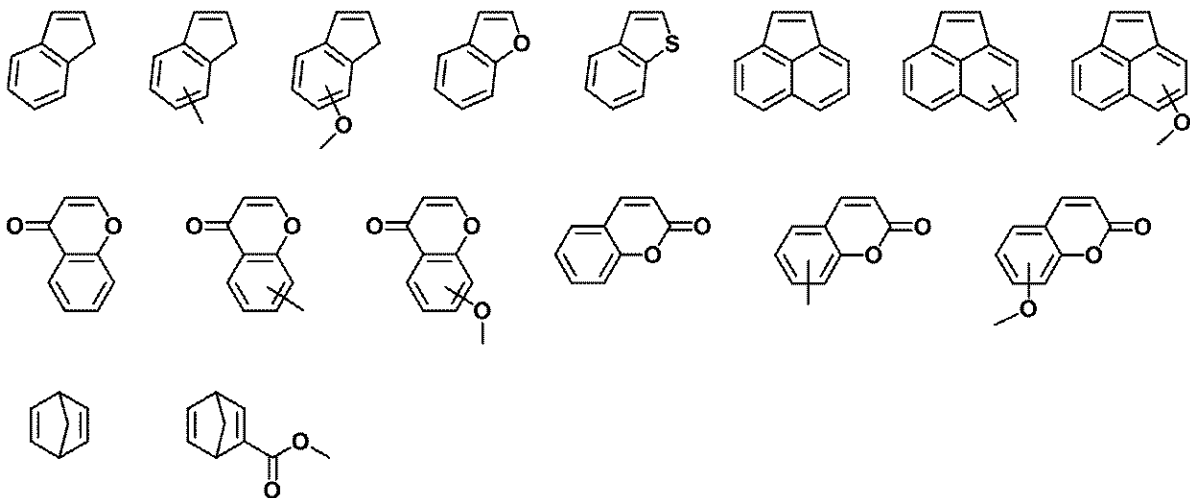
10

20

【0 1 7 7】

ポリマー P は、更に、インデン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、アセナフチレン、クロモン、クマリン、ノルボルナジエン又はこれらの誘導体由来する繰り返し単位 E を含んでもよい。繰り返し単位 E を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 1 3 1】



30

40

【0 1 7 8】

ポリマー P は、更に、インダン、ビニルピリジン又はビニルカルバゾール由来する繰り返し単位 F を含んでもよい。

【0 1 7 9】

ポリマー P 中、繰り返し単位 A、a 1、a 2、B、C、D、E、及び F の含有比率は、好ましくは $0 < A < 1.0$ 、 $0 < a 1 < 0.8$ 、 $0 < a 2 < 0.8$ 、 $0 < B < 1.0$ 、 $0 < C$

50

< 1.0 、 $0 < D < 0.8$ 、 $0 < E < 0.8$ 及び $0 < F < 0.4$ であり、より好ましくは $0.05 < A < 0.9$ 、 $0 < a_1 < 0.7$ 、 $0 < a_2 < 0.7$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 0.7$ 、 $0.09 < B < 0.55$ 、 $0.01 < C < 0.4$ 、 $0 < D < 0.7$ 、 $0 < E < 0.7$ 及び $0 < F < 0.3$ であり、更に好ましくは $0.1 < A < 0.8$ 、 $0 < a_1 < 0.6$ 、 $0 < a_2 < 0.6$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 0.4$ 、 $0.1 < B < 0.45$ 、 $0.1 < C < 0.45$ 、 $0 < D < 0.6$ 、 $0 < E < 0.6$ 及び $0 < F < 0.2$ である。なお、繰り返し単位Cが繰り返し単位C1～C4から選ばれる少なくとも1種である場合、 $C = C_1 + C_2 + C_3 + C_4$ である。また、 $A + a_1 + a_2 + B + C + D + E + F = 1$ である。

【0180】

ポリマーPの重量平均分子量(Mw)は、 $1,000 \sim 500,000$ が好ましく、 $3,000 \sim 100,000$ がより好ましい。Mwがこの範囲であれば、十分なエッチング耐性が得られ、露光前後の溶解速度差が確保できなくなることによる解像性の低下のおそれがない。なお、本発明においてMwは、THF又はN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶剤として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。

10

【0181】

更に、前記ポリマーにおいては、分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するため、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。それゆえ、パターンルールが微細化するに従って、Mw/Mnの影響が大きくなりやすいことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト組成物を得るには、前記ポリマーのMw/Mnは $1.0 \sim 2.0$ と狭分散であることが好ましい。

20

【0182】

前記ポリマーを合成するには、例えば、前述した繰り返し単位を与えるモノマーを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加えて加熱し、重合を行えばよい。

【0183】

重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、THF、ジエチルエーテル、ジオキサン、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルエチルケトン(MEK)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、 γ -ブチロラクトン(GBL)等が挙げられる。前記重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。これらの開始剤の添加量は、重合させるモノマーの合計に対し、 $0.01 \sim 25$ モル%であることが好ましい。反応温度は、 $50 \sim 150$ が好ましく、 $60 \sim 100$ がより好ましい。反応時間は $2 \sim 24$ 時間が好ましく、生産効率の観点から $2 \sim 12$ 時間がより好ましい。

30

【0184】

前記重合開始剤は、前記モノマー溶液へ添加して反応釜へ供給してもよいし、前記モノマー溶液とは別に開始剤溶液を調製し、それぞれを独立に反応釜へ供給してもよい。待機時間中に開始剤から生じたラジカルによって重合反応が進み超高分子体が生成する可能性があることから、品質管理の観点からモノマー溶液と開始剤溶液とは、それぞれ独立に調製して滴下することが好ましい。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、重合後保護化あるいは部分保護化してもよい。また、分子量の調整のためにドデシルメルカプタンや2-メルカプトエタノールのような公知の連鎖移動剤を併用してもよい。この場合、これらの連鎖移動剤の添加量は、重合させるモノマーの合計に対し、 $0.01 \sim 20$ モル%であることが好ましい。

40

【0185】

ヒドロキシ基を含むモノマーの場合、重合時にヒドロキシ基をエトキシエトキシ基等の酸によって脱保護しやすいアセタール基で置換しておいて重合後に弱酸と水によって脱保

50

護を行ってもよいし、アセチル基、ホルミル基、ピバロイル基等で置換しておいて重合後にアルカリ加水分解を行ってもよい。

【0186】

ヒドロキシスチレン又はヒドロキシビニルナフタレンを共重合する場合は、ヒドロキシスチレン又はヒドロキシビニルナフタレンとその他のモノマーとを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加えて加熱重合してもよいが、アセトキシスチレン又はアセトキシビニルナフタレンを用い、重合後にアルカリ加水分解によってアセトキシ基を脱保護してポリヒドロキシスチレン又はヒドロキシポリビニルナフタレンにしてもよい。

【0187】

アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また、反応温度は、好ましくは $-20 \sim 100$ 、より好ましくは $0 \sim 60$ である。反応時間は、好ましくは $0.2 \sim 100$ 時間、より好ましくは $0.5 \sim 20$ 時間である。

【0188】

なお、前記モノマー溶液中の各モノマーの量は、例えば、前述した繰り返し単位の好ましい含有割合となるように適宜設定すればよい。

【0189】

前記製造方法で得られたポリマーは、重合反応によって得られた反応溶液を最終製品としてもよいし、重合液を貧溶剤へ添加し、粉体を得る再沈殿法等の精製工程を経て得た粉体を最終製品として取り扱ってもよいが、作業効率や品質安定化の観点から精製工程によって得た粉体を溶剤へ溶かしたポリマー溶液を最終製品として取り扱うことが好ましい。その際に用いる溶剤の具体例としては、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-ベ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-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；PGMEA、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類；GBL等のラクトン類；ジアセトンアルコール(DAA)等のケトアルコール類；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-ブタンジオール等の高沸点のアルコール系溶剤；及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

【0190】

前記ポリマー溶液中、ポリマーの濃度は、 $0.01 \sim 30$ 質量%が好ましく、 $0.1 \sim 20$ 質量%がより好ましい。

【0191】

前記反応溶液やポリマー溶液は、フィルター濾過を行うことが好ましい。フィルター濾過を行うことによって、欠陥の原因となり得る異物やゲルを除去することができ、品質安定化の面で有効である。

【0192】

前記フィルター濾過に用いるフィルターの材質としては、フルオロカーボン系、セルロース系、ナイロン系、ポリエステル系、炭化水素系等の材質のものが挙げられるが、レジスト組成物の濾過工程では、いわゆるテフロン(登録商標)と呼ばれるフルオロカーボン系やポリエチレンやポリプロピレン等の炭化水素系又はナイロンで形成されているフィルターが好ましい。フィルターの孔径は、目標とする清浄度に合わせて適宜選択できるが、好ましくは 100 nm 以下であり、より好ましくは 20 nm 以下である。また、これらのフィルターを1種単独で使用してもよいし、複数のフィルターを組み合わせで使用してもよい。濾過方法は、溶液を1回のみ通過させるだけでもよいが、溶液を循環させて複数回

濾過を行うことがより好ましい。濾過工程は、ポリマーの製造工程において任意の順番、回数で行うことができるが、重合反応後の反応溶液、ポリマー溶液又はその両方を濾過することが好ましい。

【0193】

前記ポリマーは、組成比率、Mw、分子量分布が異なる2つ以上のポリマーを含んでもよい。

【0194】

〔(B)オニウム塩型クエンチャー〕

(B)成分のオニウム塩型クエンチャーとしては、下記式(1)又は(2)で表されるオニウム塩が挙げられる。なお、本発明においてクエンチャーとは、化学増幅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。

10

【化132】



【0195】

式(1)中、 R^{q1} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基であるが、スルホ基の位の炭素原子に結合する水素原子がフッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。式(2)中、 R^{q2} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。

20

【0196】

R^{q1} で表されるヒドロカルビル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等の炭素数1~40のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基等の炭素数3~40の環式飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の炭素数6~40のアリール基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の-CH₂-の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物(-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

30

【0197】

R^{q2} で表されるヒドロカルビル基として具体的には、 R^{q1} の具体例として例示した置換基のほか、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基等のフッ素化アルキル基や、ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基等のフッ素化アリール基も挙げられる。

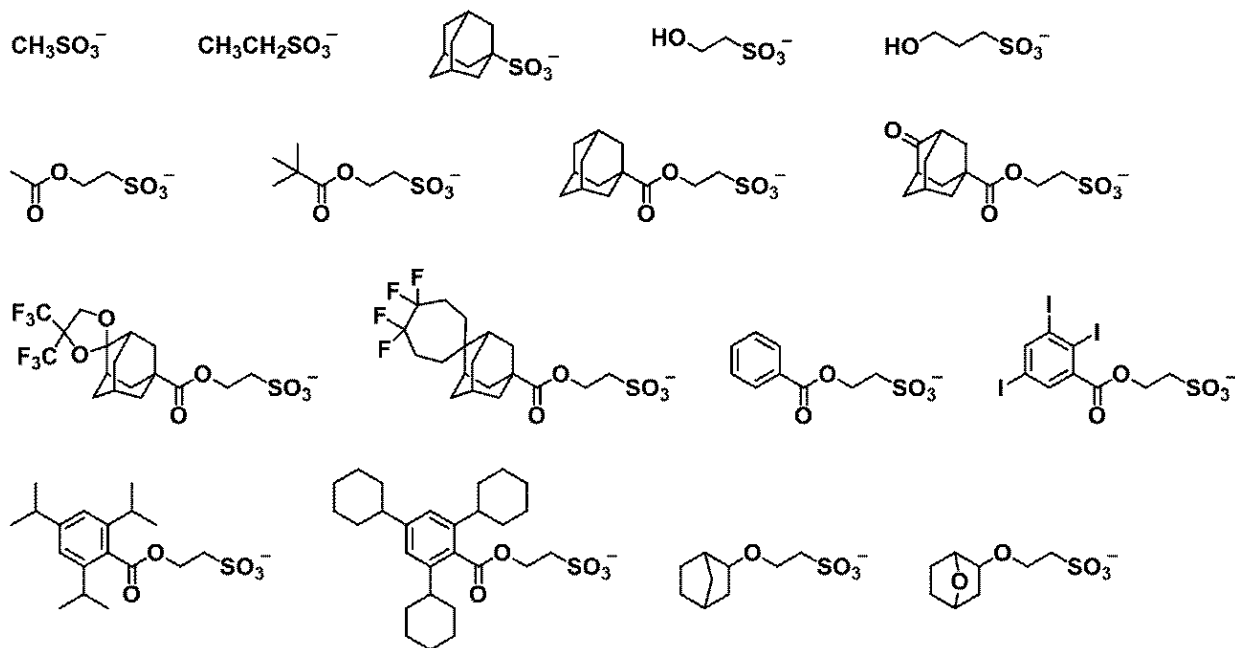
40

【0198】

式(1)で表されるオニウム塩のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

50

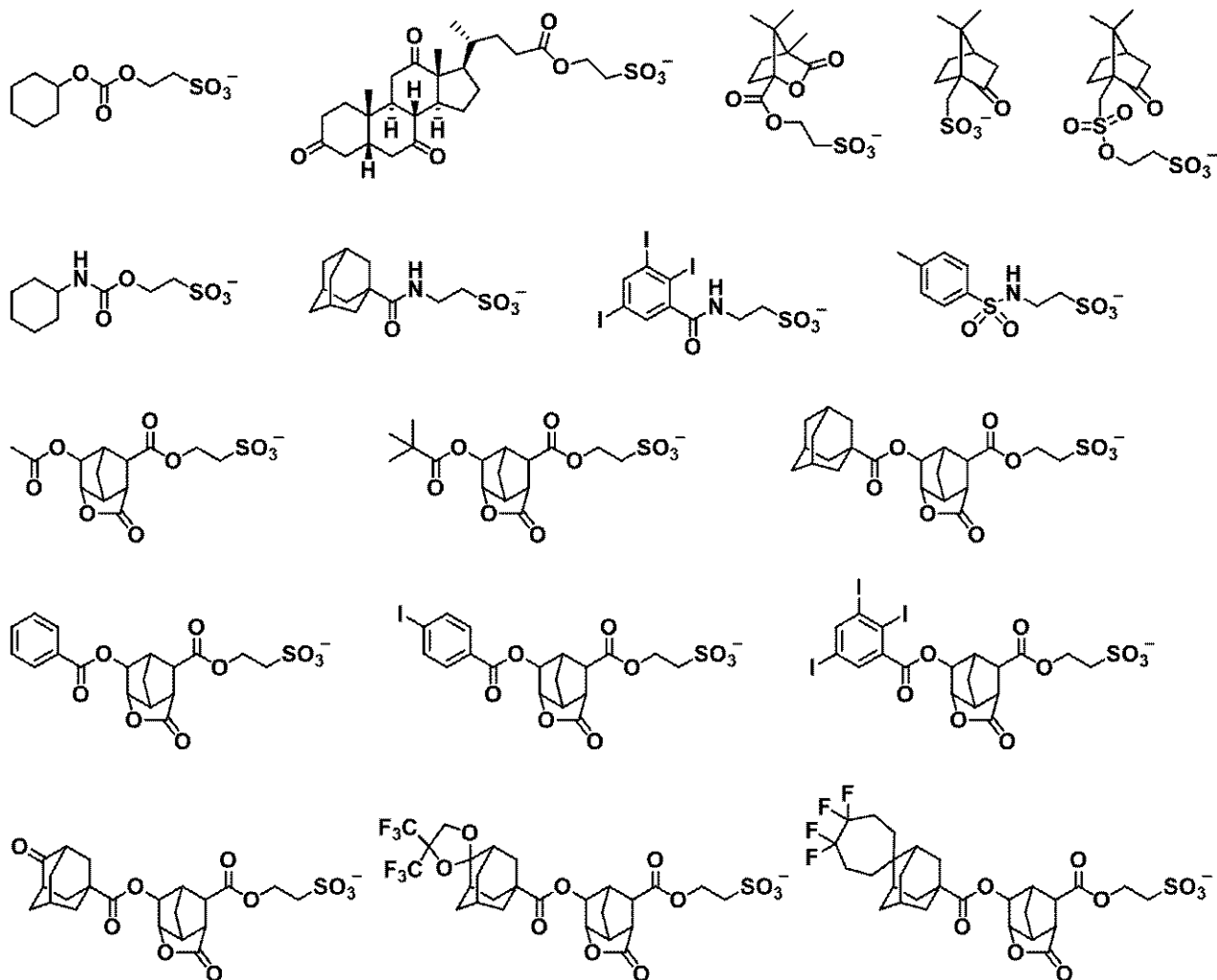
【化 1 3 3】



10

【 0 1 9 9】

【化 1 3 4】



20

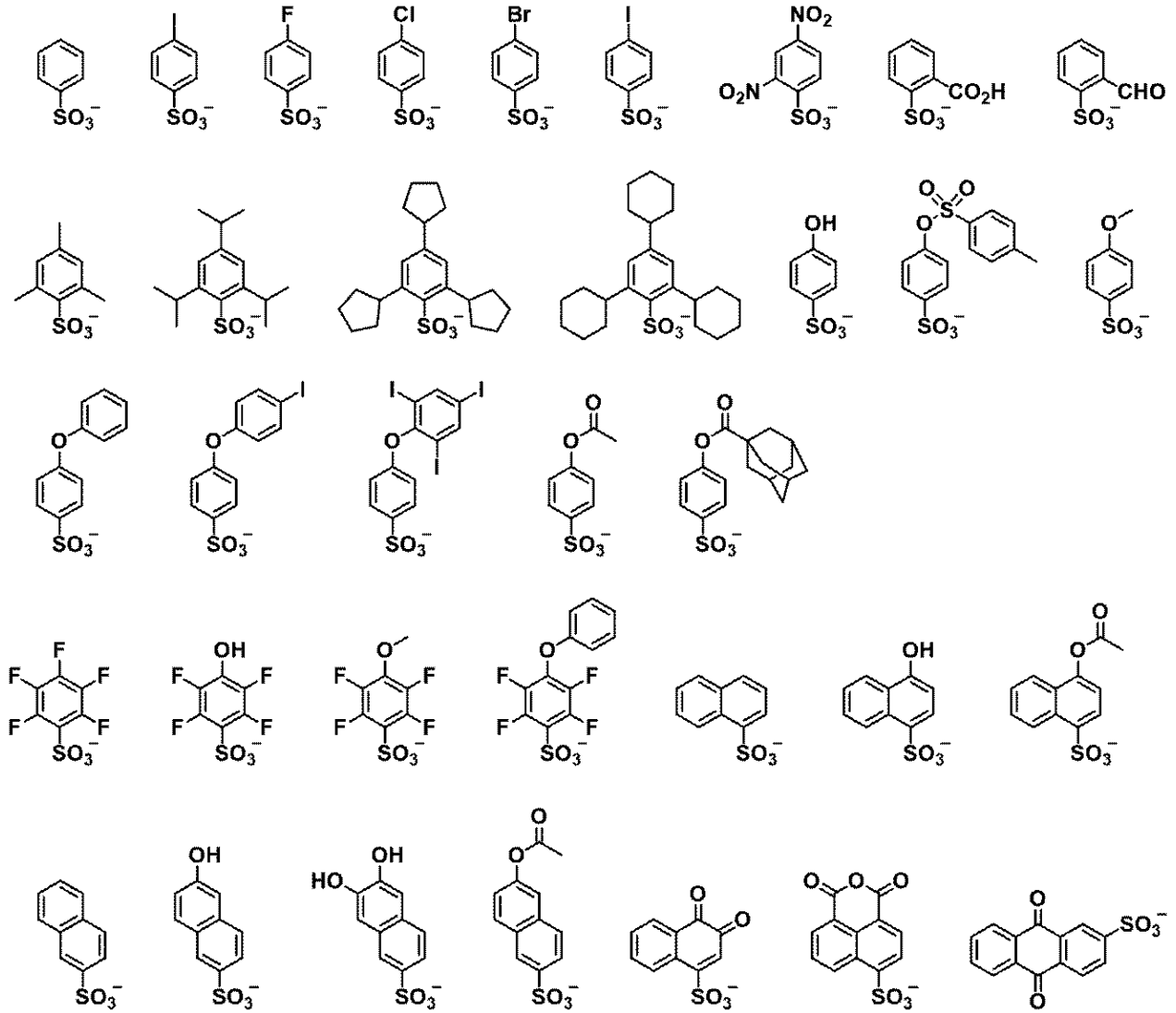
30

40

【 0 2 0 0】

50

【化 1 3 5】



10

20

30

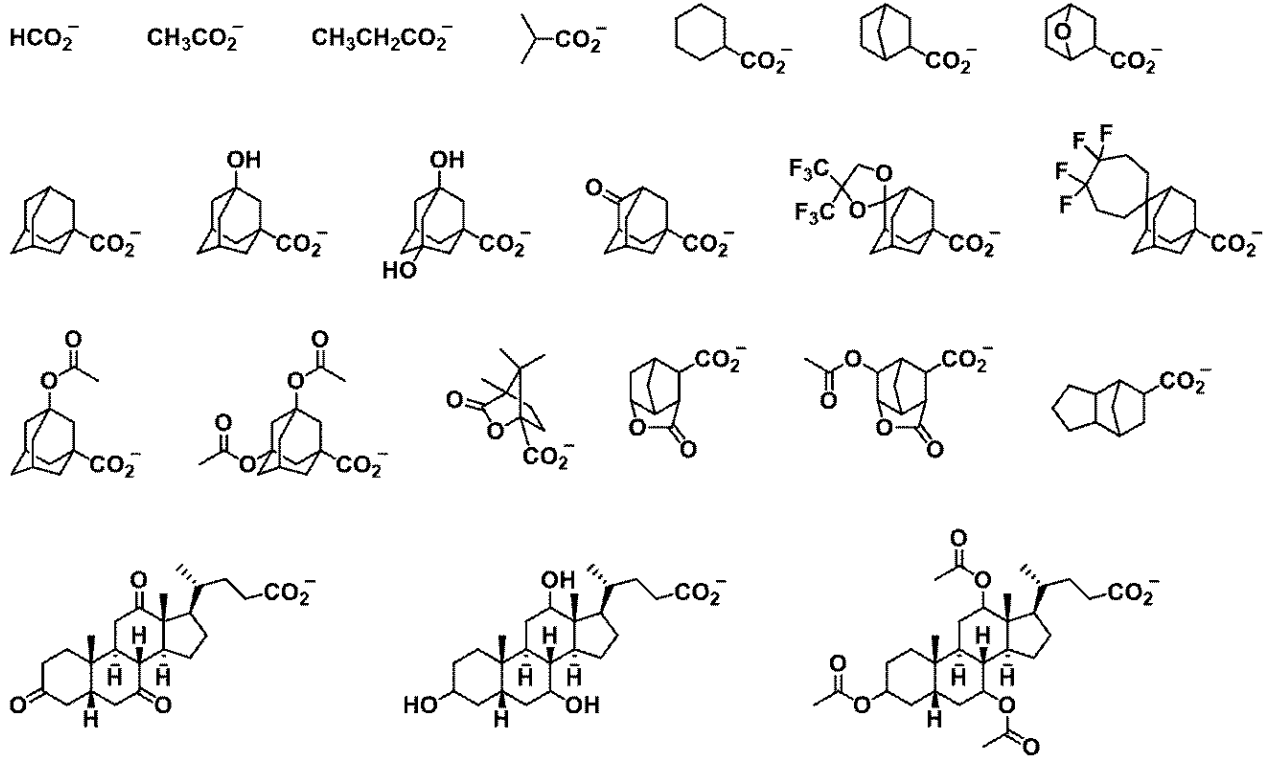
【0 2 0 1】

式(2)で表されるオニウム塩のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

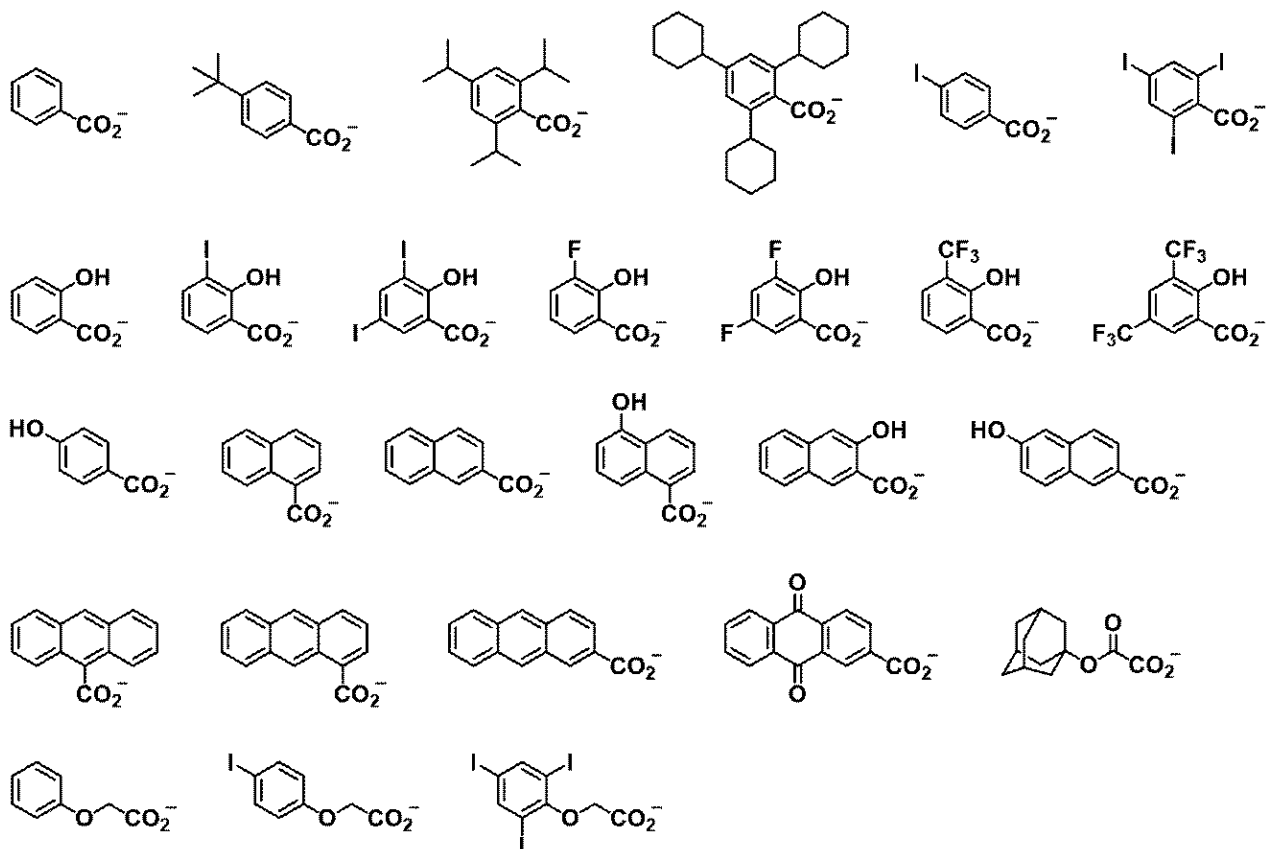
50

【化 1 3 6】



【 0 2 0 2】

【化 1 3 7】



【 0 2 0 3】

10

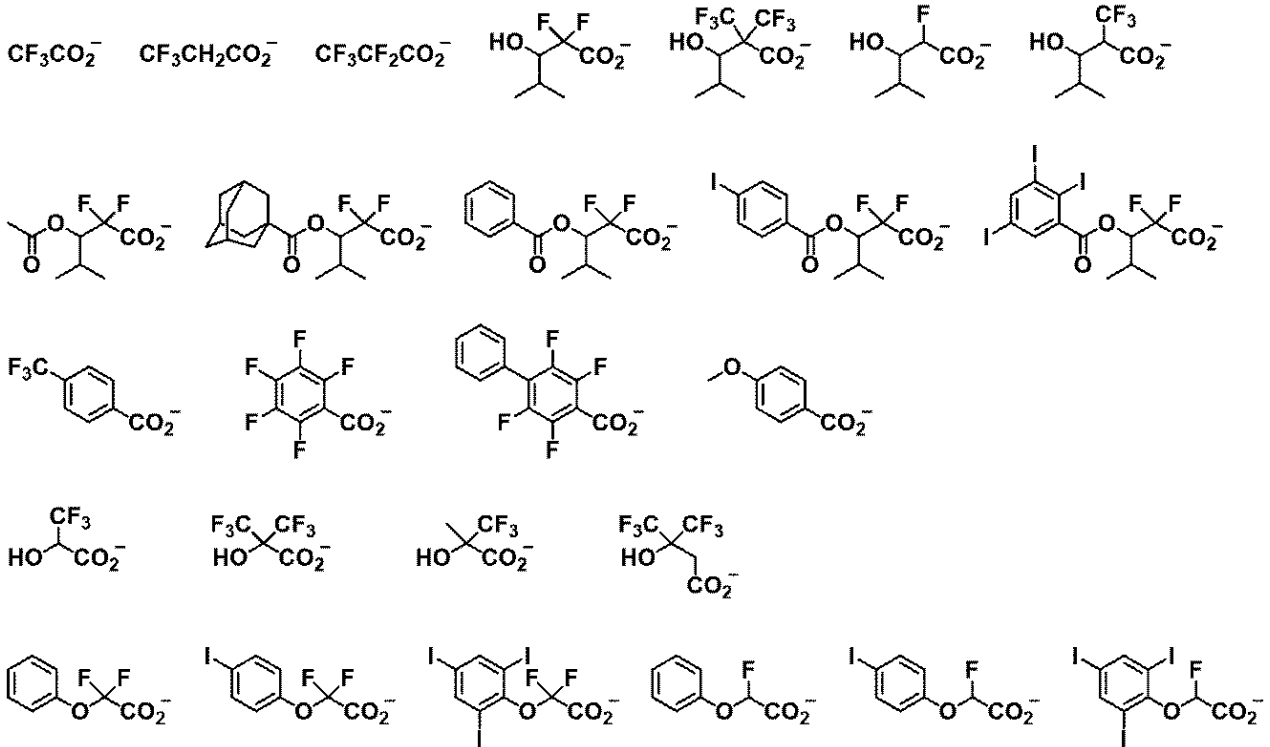
20

30

40

50

【化 1 3 8】



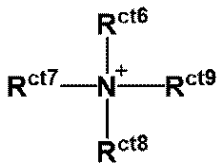
10

20

【0 2 0 4】

式(1)及び(2)中、A⁺は、オニウムカチオンである。前記オニウムカチオンとしては、前述した式(cation-1)で表されるスルホニウムカチオン、前述した式(cation-2)で表されるヨードニウムカチオン、又は下記式(cation-3)で表されるアンモニウムカチオンが好ましい。

【化 1 3 9】



(cation-3)

30

【0 2 0 5】

式(cation-3)中、R^{ct6}~R^{ct9}は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。また、R^{ct6}とR^{ct7}とが、互いに結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。前記ヒドロカルビル基としては、式(cation-1)及び(cation-2)中のR^{ct1}~R^{ct5}で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。

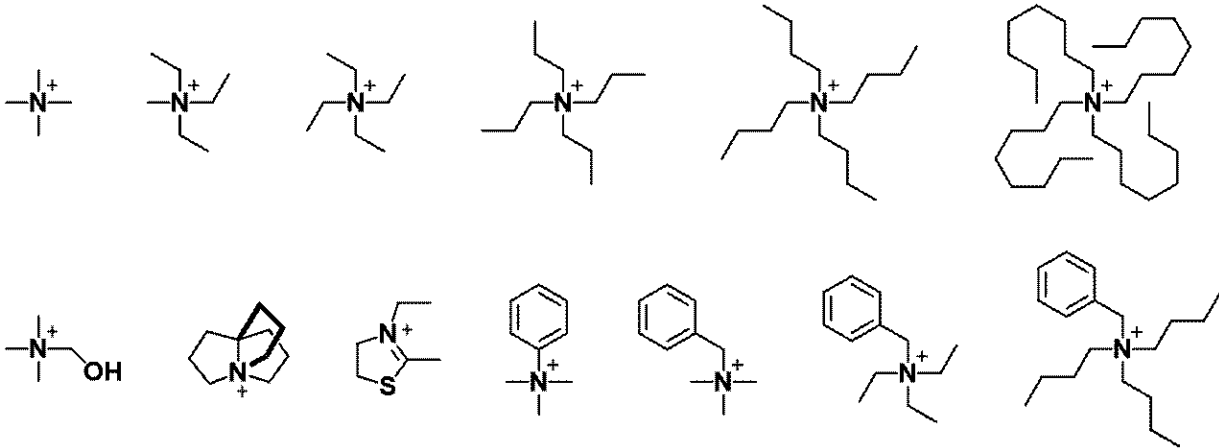
40

【0 2 0 6】

(cation-3)で表されるアンモニウムカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

50

【化 1 4 0】



10

【0 2 0 7】

式(1)又は(2)で表されるオニウム塩の具体例としては、前述したアニオン及びカチオンの任意の組み合わせが挙げられる。なお、これらのオニウム塩は、既知の有機化学的方法を用いたイオン交換反応によって容易に調製される。イオン交換反応については、例えば特開2007-145797号公報を参考にすることができる。

【0 2 0 8】

式(1)又は(2)で表されるオニウム塩は、本発明の化学増幅レジスト組成物においてはクエンチャーとして作用する。これは、前記オニウム塩の各カウンターアニオンが、弱酸の共役塩基であることに起因する。ここでいう弱酸とは、ベースポリマーに使用する酸不安定基含有単位の酸不安定基を脱保護させることができない酸性度を示すものを意味する。式(1)又は(2)で表されるオニウム塩は、 α 位がフッ素化されているスルホン酸のような強酸の共役塩基をカウンターアニオンとして有するオニウム塩型光酸発生剤と併用させたときに、クエンチャーとして機能する。すなわち、 α 位がフッ素化されているスルホン酸のような強酸を発生するオニウム塩と、フッ素化されていないスルホン酸やカルボン酸のような弱酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、高エネルギー線照射により光酸発生剤から生じた強酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出し、強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

30

【0 2 0 9】

ここで、強酸を発生する光酸発生剤がオニウム塩である場合には、前述したように高エネルギー線照射により生じた強酸が弱酸に交換することはできるが、一方で、高エネルギー線照射により生じた弱酸は未反応の強酸を発生するオニウム塩と衝突して塩交換を行うことはしづらいと考えられる。これは、オニウムカチオンがより強酸のアニオンとイオン対を形成しやすいという現象に起因する。

【0 2 1 0】

本発明の化学増幅レジスト組成物中、(B)オニウム塩型クエンチャーの含有量は、(A)ポリマーP80質量部に対し、0.1~20質量部が好ましく、0.1~10質量部がより好ましい。(B)オニウム塩型クエンチャーの含有量が前記範囲であれば、解像性が良好であり、著しく感度が低下することがないため好ましい。(B)オニウム塩型クエンチャーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

【0 2 1 1】

[(C)有機溶剤]

(C)成分の有機溶剤としては、前述した各成分及び後述する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、シクロペンタノン、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、

50

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 - プロパノール等のアルコール類；D A A等のケトアルコール類；P G M E、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；P G M E A、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、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 *tert* - ブチル、プロピオン酸 *tert* - ブチル、プロピレングリコールモノ *tert* - ブチルエーテルアセテート等のエステル類；G B L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含むポリマーを用いる場合は、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。

【0212】

これらの有機溶剤の中でも、(A)成分のポリマーPの溶解性が特に優れている、1 - エトキシ2 - プロパノール、P G M E A、シクロヘキサノン、G B L、D A A及びこれらの混合溶剤が好ましい。

【0213】

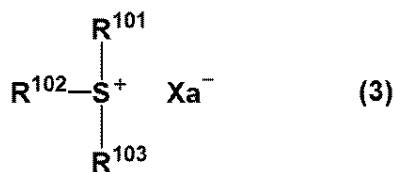
本発明の化学増幅レジスト組成物中、(C)有機溶剤の含有量は、(A)ポリマーP 80質量部に対し、200 ~ 5,000質量部が好ましく、400 ~ 3,000質量部がより好ましい。(C)有機溶剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0214】

[(D)光酸発生剤]

本発明の化学増幅レジスト組成物は、(D)成分として光酸発生剤を含んでもよい。前記光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であれば、特に限定されない。好適な光酸発生剤としては、下記式(3)で表されるものが挙げられる。

【化141】



【0215】

式(3)中、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1 ~ 20のヒドロカルビル基である。また、 R^{101} と R^{102} 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い。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(cation-1)及び(cation-2)中の $\text{R}^{\text{ct}1} \sim \text{R}^{\text{ct}5}$ の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。また、式(3)で表されるスルホニウム塩のカチオンの具体例としては、式(cation-1)で表されるスルホニウムカチオンの具体例として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0216】

式(3)中、 Xa^- は、下記式(3A) ~ (3D)から選ばれるアニオンである。

10

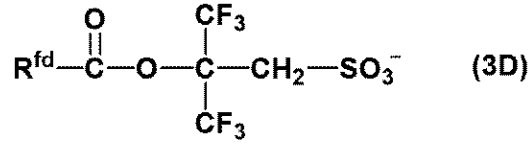
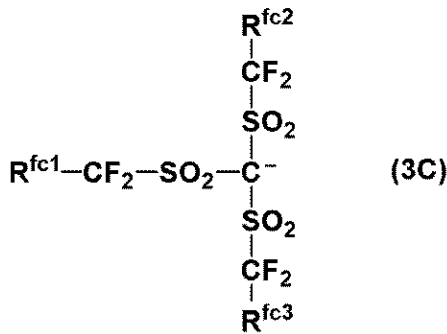
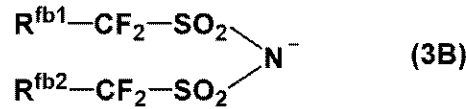
20

30

40

50

【化 1 4 2】



10

【0 2 1 7】

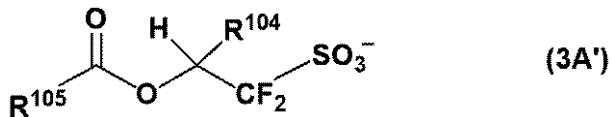
式(3A)中、 R^{fa} は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、後述する式(3A')中の R^{105} で表されるヒドロカルビル基として例示するものと同様のものが挙げられる。

20

【0 2 1 8】

式(3A)で表されるアニオンとしては、下記式(3A')で表されるものが好ましい。

【化 1 4 3】



【0 2 1 9】

式(3A')中、 R^{104} は、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。 R^{105} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~38のヒドロカルビル基である。前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が好ましく、酸素原子がより好ましい。前記ヒドロカルビル基としては、微細パターン形成において高解像性を得る観点から、特に炭素数6~30であるものが好ましい。

30

【0 2 2 0】

R^{105} で表されるヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、イコサニル基等の炭素数1~38のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-アダマンチルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、テトラシクロドデカニルメチル基、ジシクロヘキシルメチル基等の炭素数3~38の環式飽和ヒドロカルビル基；アリル基、3-シクロヘキセニル基等の炭素数2~38の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の炭素数6~38のアリール基；ベンジル基、ジフェニルメチル基等の炭素数7~38のアラルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。これらのうち、 R^{105} としては脂肪族基が好ましい。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の-C

40

50

2 - の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物 (- C(=O) - O - C(=O) -)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含むヒドロカルビル基としては、テトラヒドロフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メチルチオメチル基、アセトアミドメチル基、トリフルオロエチル基、(2 - メトキシエトキシ)メチル基、アセトキシメチル基、2 - カルボキシ - 1 - シクロヘキシル基、2 - オキソプロピル基、4 - オキソ - 1 - アダマンチル基、3 - オキソシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0221】

10

式(3A')で表されるアニオンを有するスルホニウム塩の合成に関しては、特開2007-145797号公報、特開2008-106045号公報、特開2009-7327号公報、特開2009-258695号公報等に詳しい。また、特開2010-215608号公報、特開2012-41320号公報、特開2012-106986号公報、特開2012-153644号公報等に記載のスルホニウム塩も好適に用いられる。

【0222】

式(3A)で表されるアニオンとしては、前記式(C1)中のM⁻で挙げたものと同様のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0223】

式(3B)中、R^{fb1}及びR^{fb2}は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(3A')中のR¹⁰⁵で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。R^{fb1}及びR^{fb2}として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、R^{fb1}とR^{fb2}とは、互いに結合してこれらが結合する基(-CF₂-SO₂-N⁻-SO₂-CF₂-)と共に環を形成してもよく、このとき、R^{fb1}とR^{fb2}とが互いに結合して得られる基は、フッ素化エチレン基又はフッ素化プロピレン基であることが好ましい。

20

【0224】

式(3C)中、R^{fc1}、R^{fc2}及びR^{fc3}は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(3A')中のR¹⁰⁵で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。R^{fc1}、R^{fc2}及びR^{fc3}として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、R^{fc1}とR^{fc2}とは、互いに結合してこれらが結合する基(-CF₂-SO₂-C⁻-SO₂-CF₂-)と共に環を形成してもよく、このとき、R^{fc1}とR^{fc2}とが互いに結合して得られる基は、フッ素化エチレン基又はフッ素化プロピレン基であることが好ましい。

30

【0225】

式(3D)中、R^{fd}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(3A')中のR¹⁰⁵で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。

40

【0226】

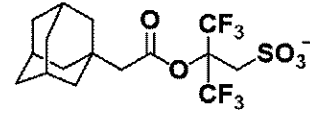
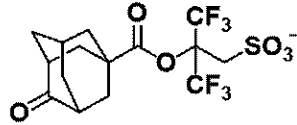
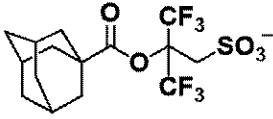
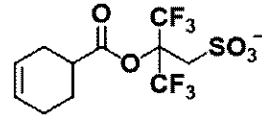
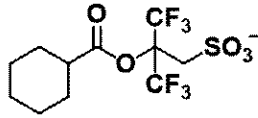
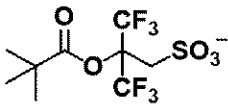
式(3D)で表されるアニオンを有するスルホニウム塩の合成に関しては、特開2010-215608号公報及び特開2014-133723号公報に詳しい。

【0227】

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

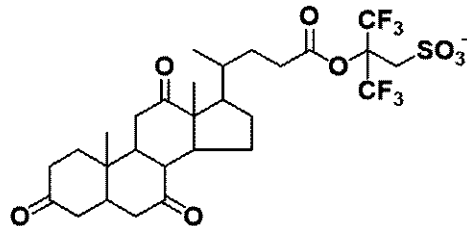
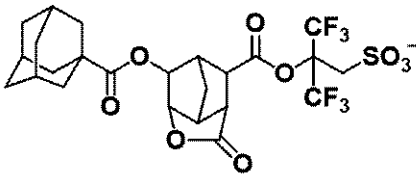
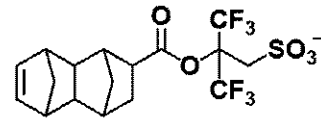
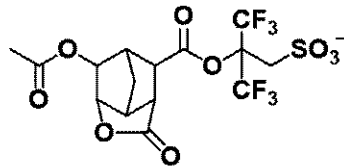
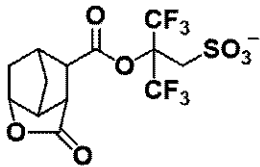
50

【化 1 4 4】



【 0 2 2 8】

【化 1 4 5】



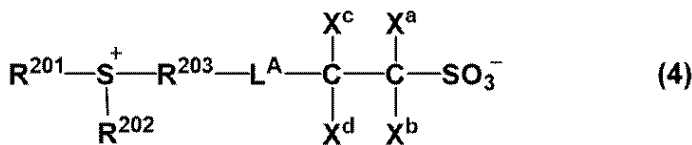
【 0 2 2 9】

なお、式(3D)で表されるアニオンを有する光酸発生剤は、スルホ基の 位にフッ素原子は有していないが、 位に2つのトリフルオロメチル基を有していることに起因して、ベースポリマー中の酸不安定基を切断するには十分な酸性度を有している。そのため、光酸発生剤として使用することができる。

【 0 2 3 0】

また、(D)成分のベースポリマー鎖に結合した光酸発生剤以外の光酸発生剤として、下記式(4)で表されるものも好ましい。

【化 1 4 6】



【 0 2 3 1】

式(4)中、 R^{201} 及び R^{202} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30のヒドロカルビル基である。 R^{203} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30のヒドロカルビレン基である。また、 R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} 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。このとき、前記環としては、式(C1)の説明において、 R^{21} 及び R^{22} が互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に形成し得る環として例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 2 3 2】

R^{201} 及び R^{202} で表されるヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピ

10

20

30

40

50

ル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数1~30のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基等の炭素数3~30の環式飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の炭素数6~30のアリール基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の-CH₂-の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物(-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

【0233】

R²⁰³で表されるヒドロカルビレン基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メタンジイル基、エタン-1,1-ジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基等の炭素数1~30のアルカンジイル基；シクロペンタンジイル基、シクロヘキサジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の炭素数3~30の環式飽和ヒドロカルビレン基；フェニレン基、メチルフェニレン基、エチルフェニレン基、*n*-プロピルフェニレン基、イソプロピルフェニレン基、*n*-ブチルフェニレン基、イソブチルフェニレン基、*sec*-ブチルフェニレン基、*tert*-ブチルフェニレン基、ナフチレン基、メチルナフチレン基、エチルナフチレン基、*n*-プロピルナフチレン基、イソプロピルナフチレン基、*n*-ブチルナフチレン基、イソブチルナフチレン基、*sec*-ブチルナフチレン基、*tert*-ブチルナフチレン基等の炭素数6~30のアリーレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、前記ヒドロカルビレン基の水素原子の一部又は全部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビレン基の-CH₂-の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物(-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。前記ヘテロ原子としては、酸素原子が好ましい。

【0234】

式(4)中、L^Aは、単結合、エーテル結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビレン基である。前記ヒドロカルビレン基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、R²⁰³で表されるヒドロカルビレン基として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0235】

式(4)中、X^a、X^b、X^c及びX^dは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。ただし、X^a、X^b、X^c及びX^dのうち少なくとも1つは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

【0236】

10

20

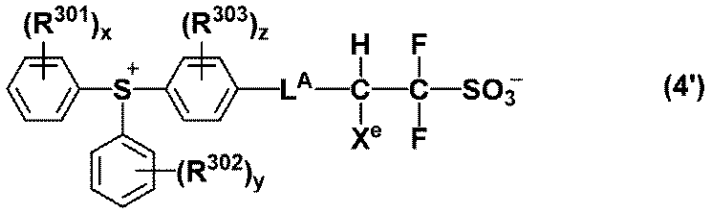
30

40

50

式(4)で表される光酸発生剤としては、下記式(4')で表されるものが好ましい。

【化147】



【0237】

式(4')中、L^Aは、前記と同じ。X^eは、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。R³⁰¹、R³⁰²及びR³⁰³は、それぞれ独立に、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(3A')中のR¹⁰⁵で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。x及びyは、それぞれ独立に、0~5の整数であり、zは、0~4の整数である。

【0238】

式(4)で表される光酸発生剤としては、特開2017-026980号公報の式(2)で表される光酸発生剤として例示されたものと同様のものが挙げられる。

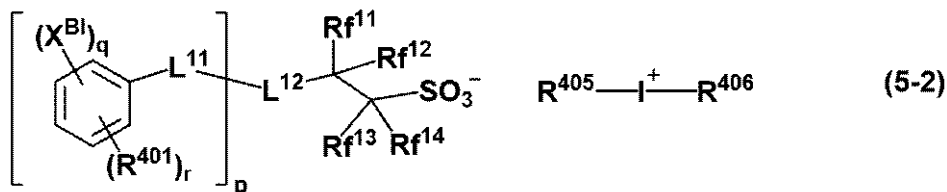
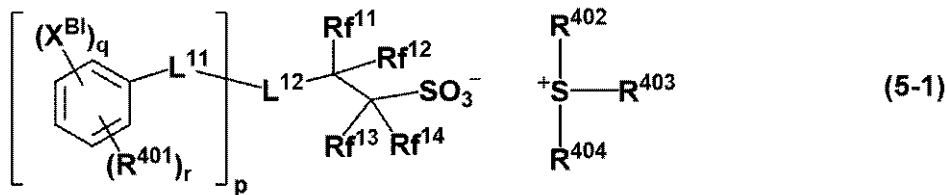
【0239】

前記その他の光酸発生剤のうち、式(3A')又は(3D)で表されるアニオンを含むものは、酸拡散が小さく、かつ溶剤への溶解性にも優れており、特に好ましい。また、式(4')で表されるものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

【0240】

また、その他の光酸発生剤として、下記式(5-1)又は(5-2)で表されるオニウム塩を用いることもできる。

【化148】



【0241】

式(5-1)及び(5-2)中、pは、1 ≤ p ≤ 3を満たす整数である。q及びrは、1 ≤ q ≤ 5、0 ≤ r ≤ 3及び1 ≤ q + r ≤ 5を満たす整数である。qは、1 ≤ q ≤ 3を満たす整数が好ましく、2又は3がより好ましい。rは、0 ≤ r ≤ 2を満たす整数が好ましい。

【0242】

式(5-1)及び(5-2)中、X^{Bl}は、ヨウ素原子又は臭素原子であり、p及び/又はqが2以上のとき、互いに同一であっても異なってもよい。

10

20

30

40

50

【0243】

式(5-1)及び(5-2)中、 L^{11} は、単結合、エーテル結合若しくはエステル結合、又はエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルン基である。前記飽和ヒドロカルビルン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

【0244】

式(5-1)及び(5-2)中、 L^{12} は、 p が1のときは単結合又は炭素数1~20の2価の連結基であり、 p が2又は3のときは炭素数1~20の $(p+1)$ 価の連結基であり、該連結基は酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい。

【0245】

式(5-1)及び(5-2)中、 R^{401} は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはアミノ基、若しくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはエーテル結合を含んでいてもよい、炭素数1~20のヒドロカルビル基、炭素数1~20のヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~20のヒドロカルビルカルボニル基、炭素数2~20のヒドロカルビルオキシカルボニル基、炭素数2~20のヒドロカルビルカルボニルオキシ基若しくは炭素数1~20のヒドロカルビルスルホンオキシ基、又は $-N(R^{401A})(R^{401B})$ 、 $-N(R^{401C})-C(=O)-R^{401D}$ 若しくは $-N(R^{401C})-C(=O)-O-R^{401D}$ である。 R^{401A} 及び R^{401B} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基である。 R^{401C} は、水素原子、又は炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基であり、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~6の飽和ヒドロカルビルカルボニル基又は炭素数2~6の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基を含んでいてもよい。 R^{401D} は、炭素数1~16の脂肪族ヒドロカルビル基、炭素数6~14のアリール基又は炭素数7~15のアラルキル基であり、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~6の飽和ヒドロカルビルカルボニル基又は炭素数2~6の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基を含んでいてもよい。前記脂肪族ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。前記ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基、ヒドロカルビルカルボニル基及びヒドロカルビルカルボニルオキシ基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。 p 及び r 又は r が2以上のとき、各 R^{401} は互いに同一であっても異な

【0246】

これらのうち、 R^{401} としては、ヒドロキシ基、 $-N(R^{401C})-C(=O)-R^{401D}$ 、 $-N(R^{401C})-C(=O)-O-R^{401D}$ 、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基等が好ましい。

【0247】

式(5-1)及び(5-2)中、 $R^{f11} \sim R^{f14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。また、 R^{f11} と R^{f12} とが合わさってカルボニル基を形成してもよい。特に、 R^{f13} 及び R^{f14} がともにフッ素原子であることが好ましい。

【0248】

式(5-1)及び(5-2)中、 R^{402} 、 R^{403} 、 R^{404} 、 R^{405} 及び R^{406} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(3)の説明において、 $R^{101} \sim R^{103}$ で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。また、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基の $-CH_2-$ の一部が、エー

10

20

30

40

50

テル結合、エステル結合、カルボニル基、アミド結合、カーボネート結合又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。また、 R^{402} と R^{403} 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い。このとき、前記環としては、式(3)の説明において、 R^{101} と R^{102} とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に形成し得る環として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0249】

式(5-1)で表されるスルホニウム塩のカチオンとしては、式(C4)で表されるスルホニウムカチオンとして例示したものと同様のものが挙げられる。また、式(5-2)で表されるヨードニウム塩のカチオンとしては、式(cation-2)で表されるヨードニウムカチオンとして例示したものと同様のものが挙げられる。

10

【0250】

式(5-1)及び(5-2)で表されるオニウム塩のアニオンとしては、特開2020-118959号公報の式(3-1)及び(3-2)で表されるオニウム塩のアニオンとして例示されたものと同様のものが挙げられる。

【0251】

本発明の化学増幅レジスト組成物が(D)光酸発生剤を含む場合、その含有量は、(A)ポリマーP80質量部に対し、0.1~40質量部であることが好ましく、0.5~20質量部であることがより好ましい。(D)光酸発生剤の添加量が前記範囲であれば、解像性が良好であり、レジスト膜の現像後又は剥離時において異物の問題が生じるおそれもないため好ましい。(D)光酸発生剤は、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。

20

【0252】

[(E)含窒素型クエンチャー]

本発明の化学増幅レジスト組成物は、更に含窒素型クエンチャーを含んでもよい。(E)成分の含窒素型クエンチャーとしては、特開2008-111103号公報の段落[0146]~[0164]に記載の、1級、2級又は3級アミン化合物、特に、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル結合を有するアミン化合物が挙げられる。また、特許第3790649号公報に記載の化合物のように、1級又は2級アミンをカーバメート基で保護した化合物も挙げることができる。

【0253】

また、含窒素型クエンチャーとして含窒素置換基を有するスルホン酸スルホニウム塩を使用してもよい。このような化合物は、未露光部ではクエンチャーとして機能し、露光部は自身の発生酸との中和によってクエンチャー能を失う、いわゆる光崩壊性塩基として機能する。光崩壊性塩基を用いることによって、露光部と未露光部のコントラストをより強めることができる。光崩壊性塩基としては、例えば特開2009-109595号公報、特開2012-46501号公報等を参考にすることができる。

30

【0254】

本発明の化学増幅レジスト組成物が(E)含窒素型クエンチャーを含む場合、その含有量は、(A)ポリマーP80質量部に対し、0.001~12質量部が好ましく、0.01~8質量部がより好ましい。(E)含窒素型クエンチャーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

【0255】

[(F)界面活性剤]

本発明の化学増幅レジスト組成物は、更に(F)界面活性剤を含んでもよい。(F)成分の界面活性剤として好ましくは、水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤である。このような界面活性剤としては、特開2010-215608号公報や特開2011-16746号公報に記載のものを参照することができる。

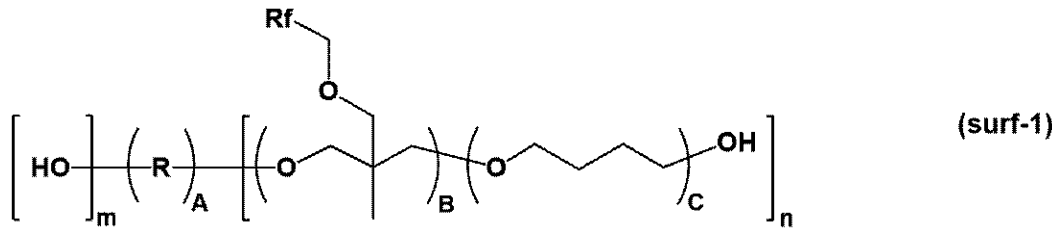
【0256】

水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤としては、前記公報に記載の界面活

50

性剤の中でも、FC-4430（スリーエム社製）、サーフロン（登録商標）S-381（AGCセイミケミカル(株)製）、オルフィン（登録商標）E1004（日信化学工業(株)製）、KH-20、KH-30（AGCセイミケミカル(株)製）、及び下記式（surf-1）で表されるオキセタン開環重合体等が好ましい。

【化149】

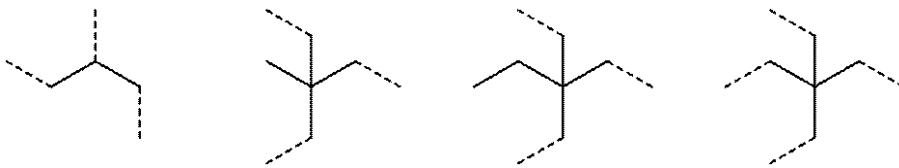


10

【0257】

ここで、R、Rf、A、B、C、m、nは、前述の記載にかかわらず、式（surf-1）のみに適用される。Rは、2～4価の炭素数2～5の脂肪族基である。前記脂肪族基としては、2価のものとしてはエチレン基、1,4-ブチレン基、1,2-プロピレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、1,5-ペンチレン基等が挙げられ、3価又は4価のものとしては下記のもの挙げられる。

【化150】



20

（式中、破線は、結合手であり、それぞれグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールから派生した部分構造である。）

【0258】

これらの中でも、1,4-ブチレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基等が好ましい。

【0259】

Rfは、トリフルオロメチル基又はペンタフルオロエチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。mは、0～3の整数であり、nは、1～4の整数であり、nとmの和はRの価数であり、2～4の整数である。Aは、1である。Bは、2～25の整数であり、好ましくは4～20の整数である。Cは、0～10の整数であり、好ましくは0又は1である。また、式（surf-1）中の各構成単位は、その並びを規定したものではなく、ブロック的に結合してもランダム的に結合してもよい。部分フッ素化オキセタン開環重合体系の界面活性剤の製造に関しては、米国特許第5650483号明細書等に詳しい。

30

【0260】

水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤は、ArF液浸リソグラフィにおいてレジスト保護膜を用いない場合、レジスト膜の表面に配向することによって水のしみ込みやリーチングを低減させる機能を有する。そのため、レジスト膜からの水溶性成分の溶出を抑えて露光装置へのダメージを下げるために有用であり、また、露光後やPEB後のアルカリ水溶液現像時には可溶化し、欠陥の原因となる異物にもなり難いため有用である。このような界面活性剤は、水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性性質であり、ポリマー型の界面活性剤であって、疎水性樹脂とも呼ばれ、特に撥水性が高く滑水性を向上させるものが好ましい。

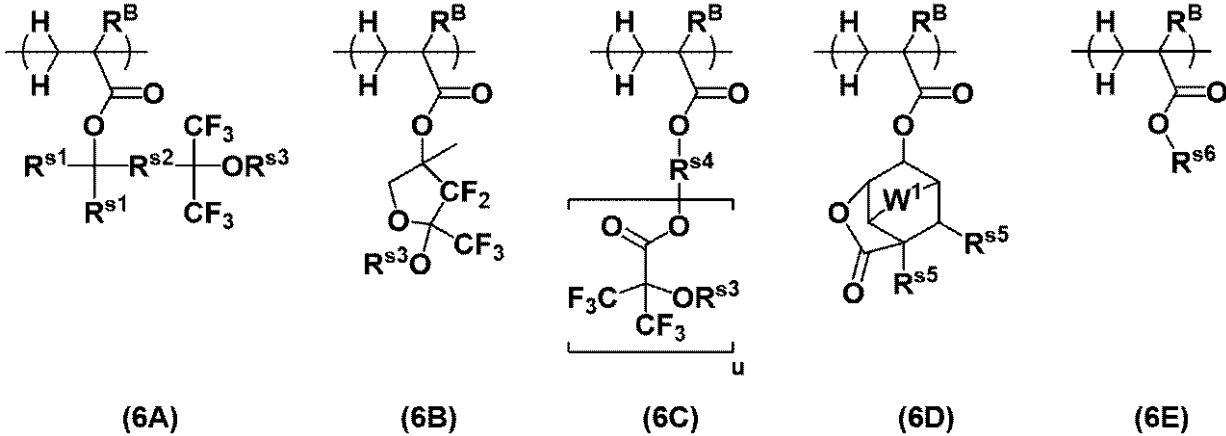
40

【0261】

このようなポリマー型界面活性剤としては、下記式（6A）～（6E）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含むものが挙げられる。

50

【化 1 5 1】



10

【 0 2 6 2】

式(6A)～(6E)中、 R^B 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。 W^1 は $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 又は互いに分離した2個の $-H$ である。 R^{s1} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～10のヒドロカルビル基である。 R^{s2} は、単結合、又は炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のヒドロカルビレン基である。 R^{s3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～15のヒドロカルビル基若しくはフッ素化ヒドロカルビル基、又は酸不安定基である。 R^{s3} がヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基の場合、炭素-炭素結合間に、エーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。 R^{s4} は、炭素数1～20の $(u+1)$ 価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基である。 u は、1～3の整数である。 R^{s5} は、それぞれ独立に、水素原子、又は $-C(=O)-O-R^{sa}$ で表される基であり、 R^{sa} は、炭素数1～20のフッ素化ヒドロカルビル基である。 R^{s6} は、炭素数1～15のヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基であり、その炭素-炭素結合間に、エーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。

20

【 0 2 6 3】

R^{s1} で表されるヒドロカルビル基は、飽和ヒドロカルビル基が好ましく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等の環式飽和ヒドロカルビル基が挙げられる。これらのうち、炭素数1～6のものが好ましい。

30

【 0 2 6 4】

R^{s2} で表されるヒドロカルビレン基は、飽和ヒドロカルビレン基が好ましく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。

40

【 0 2 6 5】

R^{s3} 又は R^{s6} で表されるヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、飽和ヒドロカルビル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族不飽和ヒドロカルビル基等が挙げられるが、飽和ヒドロカルビル基が好ましい。前記飽和ヒドロカルビル基としては、 R^{s1} で表されるヒドロカルビル基として例示したもののほか、 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。 R^{s3} 又は R^{s6} で表されるフッ素化ヒドロカルビル基としては、前述したヒドロカルビル基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。前述したように、これらの炭素-炭素結合間にエーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。

50

【0266】

R^{S3} で表される酸不安定基としては、前述した式(A L - 1) ~ (A L - 3)で表される基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1 ~ 6のアルキル基であるトリアルキルシリル基、炭素数4 ~ 20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0267】

R^{S4} で表される($u + 1$)価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、前述したヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基等から更に水素原子を u 個除いた基が挙げられる。

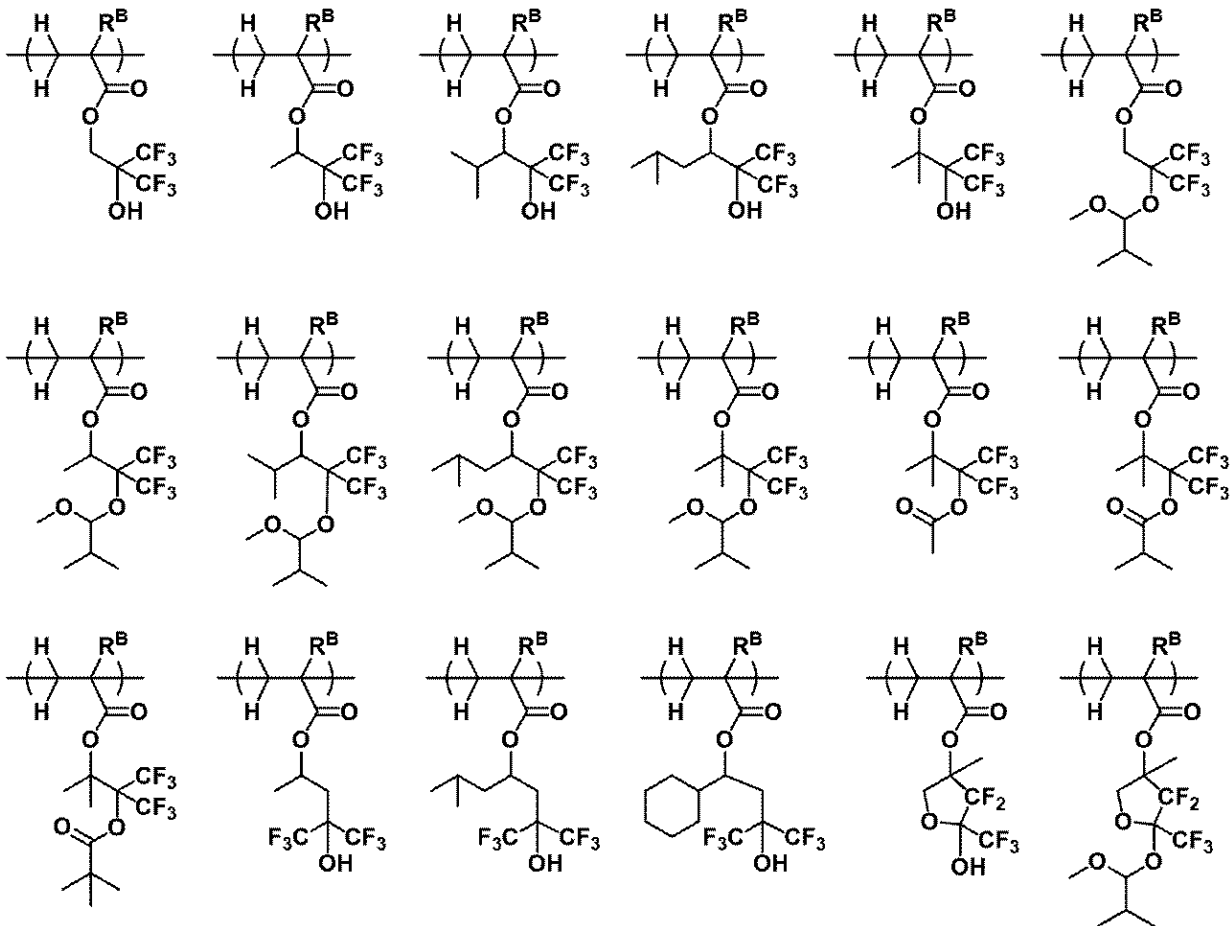
【0268】

R^{Sa} で表されるフッ素化ヒドロカルビル基としては、飽和したものが好ましく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、前記ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、例えばトリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-2-プロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、2-(パーフルオロデシル)エチル基等が挙げられる。

【0269】

式(6A) ~ (6E)で表される繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^B は、前記と同じである。

【化152】



【0270】

10

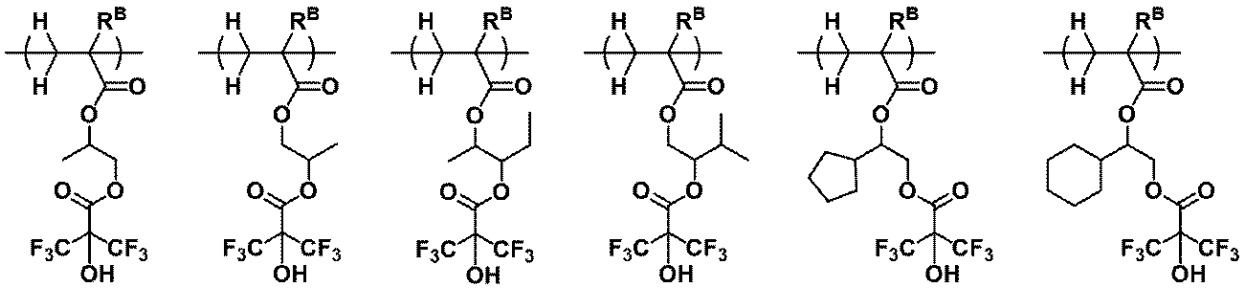
20

30

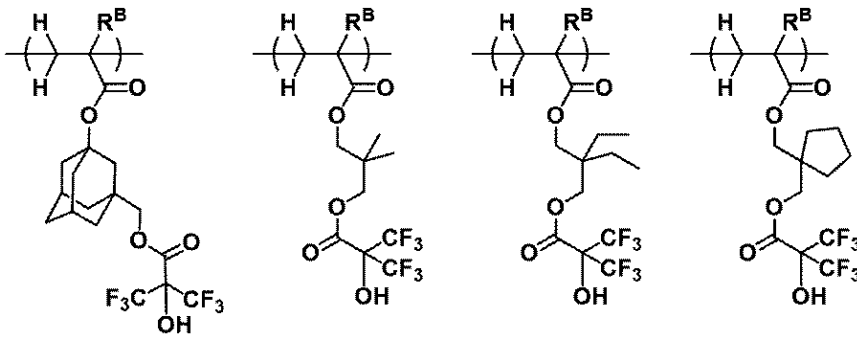
40

50

【化 1 5 3】



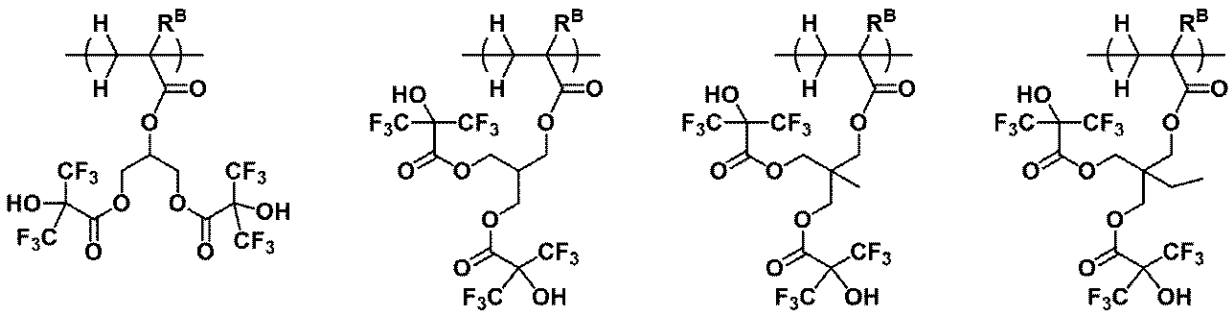
10



20

【 0 2 7 1】

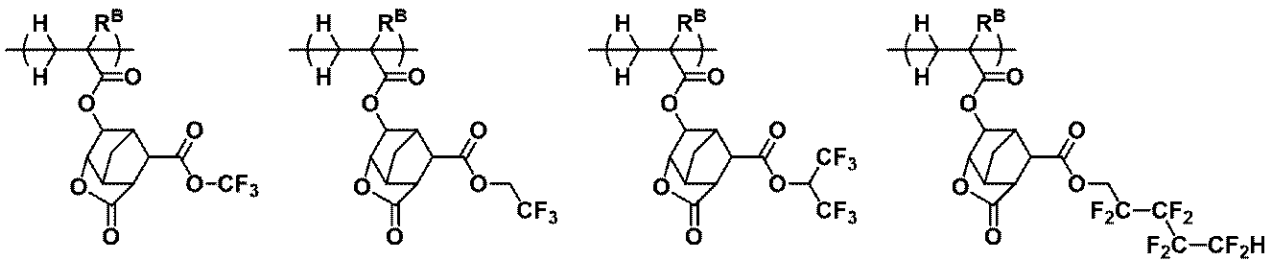
【化 1 5 4】



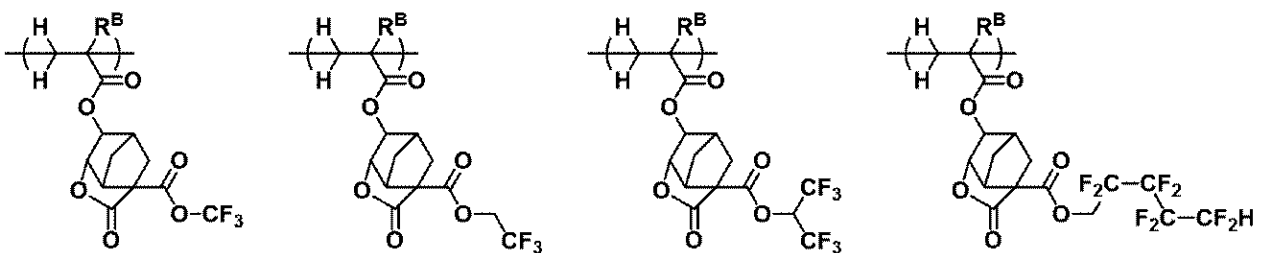
30

【 0 2 7 2】

【化 1 5 5】



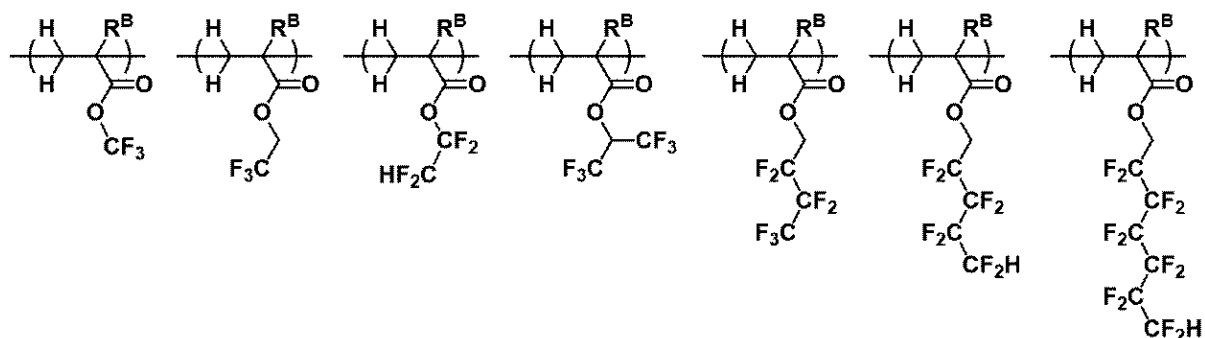
40



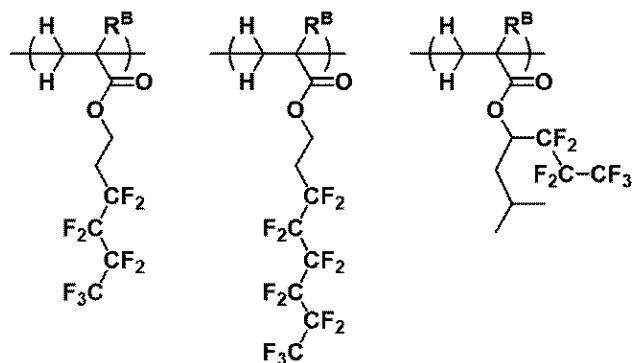
【 0 2 7 3】

50

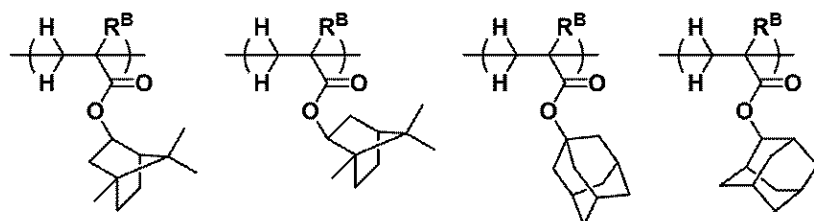
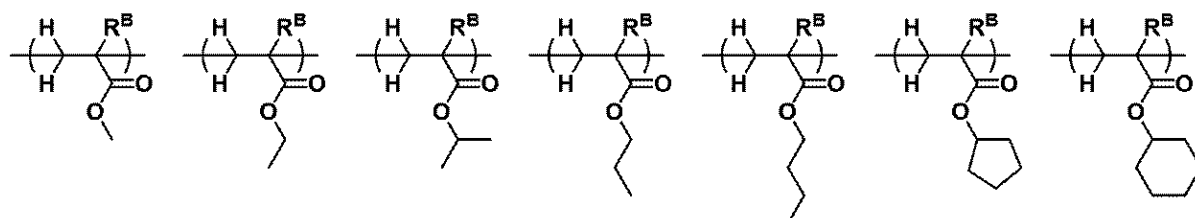
【化 1 5 6】



10



20



30

【0 2 7 4】

前記ポリマー型界面活性剤は、更に、式(6A)～(6E)で表される繰り返し単位以外のその他の繰り返し単位を含んでいてもよい。その他の繰り返し単位としては、メタクリル酸や -トリフルオロメチルアクリル酸誘導体等から得られる繰り返し単位が挙げられる。ポリマー型界面活性剤中、式(6A)～(6E)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、20モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、100モル%が更に好ましい。

40

【0 2 7 5】

前記ポリマー型界面活性剤のMwは、1,000～500,000が好ましく、3,000～100,000がより好ましい。Mw/Mnは、1.0～2.0が好ましく、1.0～1.6がより好ましい。

【0 2 7 6】

前記ポリマー型界面活性剤を合成する方法としては、式(6A)～(6E)で表される繰り返し単位、必要に応じてその他の繰り返し単位を与える不飽和結合を含むモノマーを、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加えて加熱し、重合させる方法が挙げられる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、THF、ジエチルエーテル、ジオキサ

50

ン等が挙げられる。重合開始剤としては、AIBN、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。反応温度は、50~100が好ましい。反応時間は、4~24時間が好ましい。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、重合後保護化あるいは部分保護化してもよい。

【0277】

前記ポリマー型界面活性剤を合成する場合、分子量の調整のためにドデシルメルカプタンや2-メルカプトエタノールのような公知の連鎖移動剤を使用してもよい。その場合、これらの連鎖移動剤の添加量は、重合させる単量体の総モル数に対し、0.01~10モル%が好ましい。

10

【0278】

本発明の化学増幅レジスト組成物が(F)界面活性剤を含む場合、その含有量は、(A)ポリマーP80質量部に対し、0.1~50質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。(F)界面活性剤の含有量が0.1質量部以上であればレジスト膜表面と水との後退接触角が十分に向上し、50質量部以下であればレジスト膜表面の現像液に対する溶解速度が小さく、形成した微細パターンの高さが十分に保たれる。(F)界面活性剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0279】

[(G)その他の成分]

本発明の化学増幅レジスト組成物は、(G)その他の成分として、酸により分解して酸を発生する化合物(酸増殖化合物)、有機酸誘導体、フッ素置換アルコール、酸の作用により現像液への溶解性が変化するMw3,000以下の化合物(溶解阻止剤)等を含んでもよい。前記酸増殖化合物としては、特開2009-269953号公報又は特開2010-215608号公報に記載の化合物を参照できる。前記酸増殖化合物を含む場合、その含有量は、(A)ポリマーP80質量部に対し、0~5質量部が好ましく、0~3質量部がより好ましい。含有量が多すぎると、拡散の制御が難しく、解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こることがある。前記有機酸誘導体、フッ素置換アルコール及び溶解阻止剤としては、特開2009-269953号公報又は特開2010-215608号公報に記載の化合物を参照できる。

20

【0280】

[パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、前述した化学増幅レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を、高エネルギー線で露光する工程、及び前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程を含む。

30

【0281】

前記基板としては、例えば、集積回路製造用の基板(Si、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、SiO₂等)を用いることができる。

【0282】

レジスト膜は、例えば、スピンコーティング等の方法で膜厚が好ましくは0.05~2μmとなるように前記化学増幅レジスト組成物を基板上に塗布し、これをホットプレート上で、好ましくは60~150、1~10分間、より好ましくは80~140、1~5分間プリベークすることで形成することができる。

40

【0283】

レジスト膜の露光に用いる高エネルギー線としては、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、EB、EUV等が挙げられる。露光は、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光又はEUVを用いる場合は、目的のパターンを形成するためのマスクを用いて、露光量が好ましくは1~200mJ/cm²、より好ましくは10~100mJ/cm²となるように照射することで行うことができる。EBを用いる場合は、目的のパターンを形成するためのマスクを用いて又は直接、露光量が好

50

ましくは $1 \sim 300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となるように照射する。

【0284】

なお、露光は、通常露光法のほか、屈折率 1.0 以上の液体をレジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸法を用いることも可能である。その場合には、水に不溶性保護膜を用いることも可能である。

【0285】

前記水に不溶性保護膜は、レジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために用いられ、大きく分けて 2 種類ある。1 つはレジスト膜を溶解しない有機溶剤によってアルカリ水溶液現像前に剥離が必要な有機溶剤剥離型と、もう 1 つはアルカリ現像液に可溶でレジスト膜可溶部の除去とともに保護膜を除去するアルカリ水溶液可溶型である。後者は特に水に不溶性アルカリ現像液に溶解する 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール残基を有するポリマーをベースとし、炭素数 4 以上のアルコール系溶剤、炭素数 8 ~ 12 のエーテル系溶剤、及びこれらの混合溶剤に溶解させた材料が好ましい。前述した水に不溶性アルカリ現像液に可溶性界面活性剤を炭素数 4 以上のアルコール系溶剤、炭素数 8 ~ 12 のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させた材料とすることもできる。

【0286】

露光後、PEB を行ってもよい。PEB は、例えば、ホットプレート上で、好ましくは $60 \sim 150$ 、 $1 \sim 5$ 分間、より好ましくは $80 \sim 140$ 、 $1 \sim 3$ 分間加熱することで行うことができる。

【0287】

現像は、例えば、好ましくは 0.1 ~ 5 質量%、より好ましくは 2 ~ 3 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (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) 法等の常法により行うことができる。なお、この方法で現像することで、基板上にボジ型のパターンが形成される。

【0288】

また、レジスト膜形成後に、純水リンスを行うことによって膜表面からの酸発生剤等の抽出、あるいはパーティクルの洗い流しを行ってもよいし、露光後に膜上に残った水を取り除くためのリンスを行ってもよい。

【0289】

さらに、ダブルパターンニング法によってパターン形成をしてもよい。ダブルパターンニング法としては、1 回目の露光とエッチングで 1 : 3 トレンチパターンの下地を加工し、位置をずらして 2 回目の露光によって 1 : 3 トレンチパターンを形成して 1 : 1 のパターンを形成するトレンチ法、1 回目の露光とエッチングで 1 : 3 孤立残しパターンの第 1 の下地を加工し、位置をずらして 2 回目の露光によって 1 : 3 孤立残しパターンを第 1 の下地の下に形成した第 2 の下地を加工してピッチが半分の 1 : 1 のパターンを形成するライン法が挙げられる。

【0290】

本発明のパターン形成方法において、前記アルカリ水溶液の現像液のかわりに有機溶剤を現像液として用いて、未露光部を溶解して現像するネガティブトーン現像の方法を用いてもよい。前記有機溶剤現像液としては、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2 - ヒドロ

10

20

30

40

50

キシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、フェニル酢酸エチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、酢酸2-フェニルエチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【実施例】

【0291】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、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

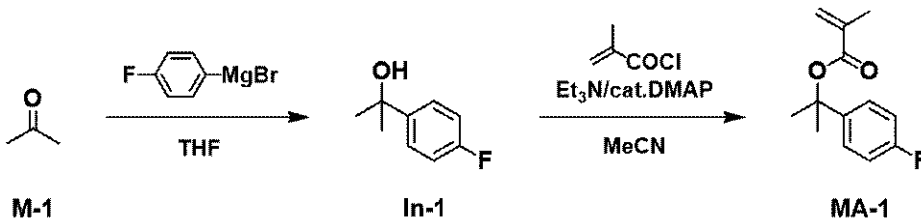
・¹⁹F-NMR：日本電子(株)製ECA-500

【0292】

[1]モノマーの合成

[合成例1-1]モノマーMA-1の合成

【化157】



【0293】

(1) 中間体 In-1 の合成

窒素雰囲気下、マグネシウム(160.5g)、4-ブロモフルオロベンゼン(1155g)及びTHF(3300g)からGrignard試薬を調製した。内温45以下を維持しながら、原料M-1(348.5g)とTHF(700g)からなる溶液を滴下した。内温50にて2時間攪拌した後、反応溶液を氷冷し、塩化アンモニウム(660g)と3.0質量%塩酸水溶液(3960g)との混合水溶液を滴下して反応を停止した。トルエン(4500mL)を加え、通常の水系処理(aqueous work-up)をし、溶剤を留去した後、蒸留精製することで、中間体In-1を無色油状物として865g得た(収率94%)。

【0294】

(2) モノマーMA-1の合成

窒素雰囲気下、中間体In-1(865g)、トリエチルアミン(1022g)、ジメチルアミノピリジン(68.5g)及びアセトニトリル(3150mL)の溶液に、メタクリル酸クロリド(821g)を内温60以下で滴下した。内温55で20時間熟成した後、反応液を氷冷し、飽和重曹水(2000mL)を滴下して反応を停止した。トルエン(4200mL)で抽出し、通常の水系処理(aqueous work-up)、溶剤留去の後、減圧蒸留を行い、無色透明の油状物としてモノマーMA-1を1012g得た(収率81%)。

【0295】

モノマーMA-1のIRスペクトルデータ及び¹H-NMR、¹⁹F-NMRの結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 2982, 2930, 1717, 1637, 1603, 1512, 1454, 1406, 1383, 1366, 1329, 1304, 1271, 1234, 1179, 1163, 1137, 1105, 1095, 1015, 941, 835, 813, 724, 655, 607, 556, 533 cm⁻¹.

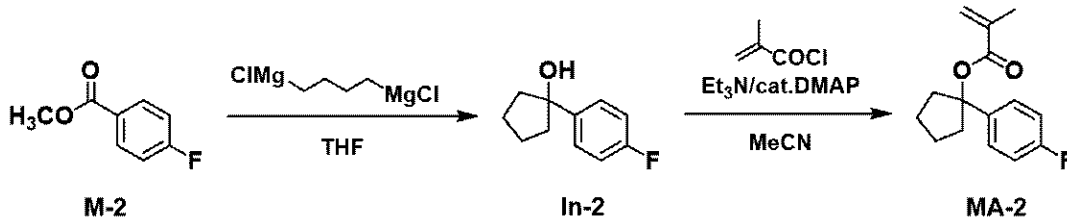
¹H-NMR(600MHz in DMSO-d₆): = 7.38(2H, dd), 7.14(2H, dd), 6.02(1H, d), 5.64(1H, d), 1.84(3H, s), 1.73(6H, s) ppm.

^{19}F -NMR (600MHz in DMSO-d6): = -117.49(1F, m) ppm.

【0296】

[合成例1-2]モノマーMA-2の合成

【化158】



10

【0297】

(1) 中間体In-2の合成

窒素雰囲気下、マグネシウム(59g)、1,4-ジクロロブタン(146g)及びTHF(1000mL)からGrignard試薬を調製した。内温50以下を維持しながら、原料M-2(154g)とTHF(150mL)からなる溶液を滴下した。内温50にて2時間攪拌した後、反応溶液を氷冷し、塩化アンモニウム(240g)と3.0質量%塩酸水溶液(1450g)との混合水溶液を滴下して反応を停止した。トルエン(800mL)を加え、通常の水系処理(aqueous work-up)をし、溶剤を留去した後、減圧蒸留を行い、無色透明の油状物として中間体In-2を175g得た(収率98%)。

20

【0298】

(2) モノマーMA-2の合成

中間体In-1のかわりに中間体In-2を用いた以外は合成例1-1(2)と同様の方法で合成を行い、無色透明の油状物としてモノマーMA-2を得た(収率82%)。

【0299】

モノマーMA-2のIRスペクトルデータ及び ^1H -NMR、 ^{19}F -NMRの結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 3048, 2960, 2877, 1885, 1717, 1636, 1606, 1512, 1451, 1407, 1377, 1331, 1302, 1231, 1165, 1151, 1098, 1043, 1014, 982, 967, 941, 898, 833, 814, 725, 652, 581, 550 cm^{-1} .

30

^1H -NMR(600MHz in DMSO-d6): = 7.38(2H, dd), 7.12(2H, dd), 6.00(1H, d), 5.62(1H, d), 2.37(2H, m), 2.03(2H, m), 1.81(3H, s), 1.77-1.72(4H, m) ppm.

^{19}F -NMR (600MHz in DMSO-d6): = -117.13(1F, m) ppm.

【0300】

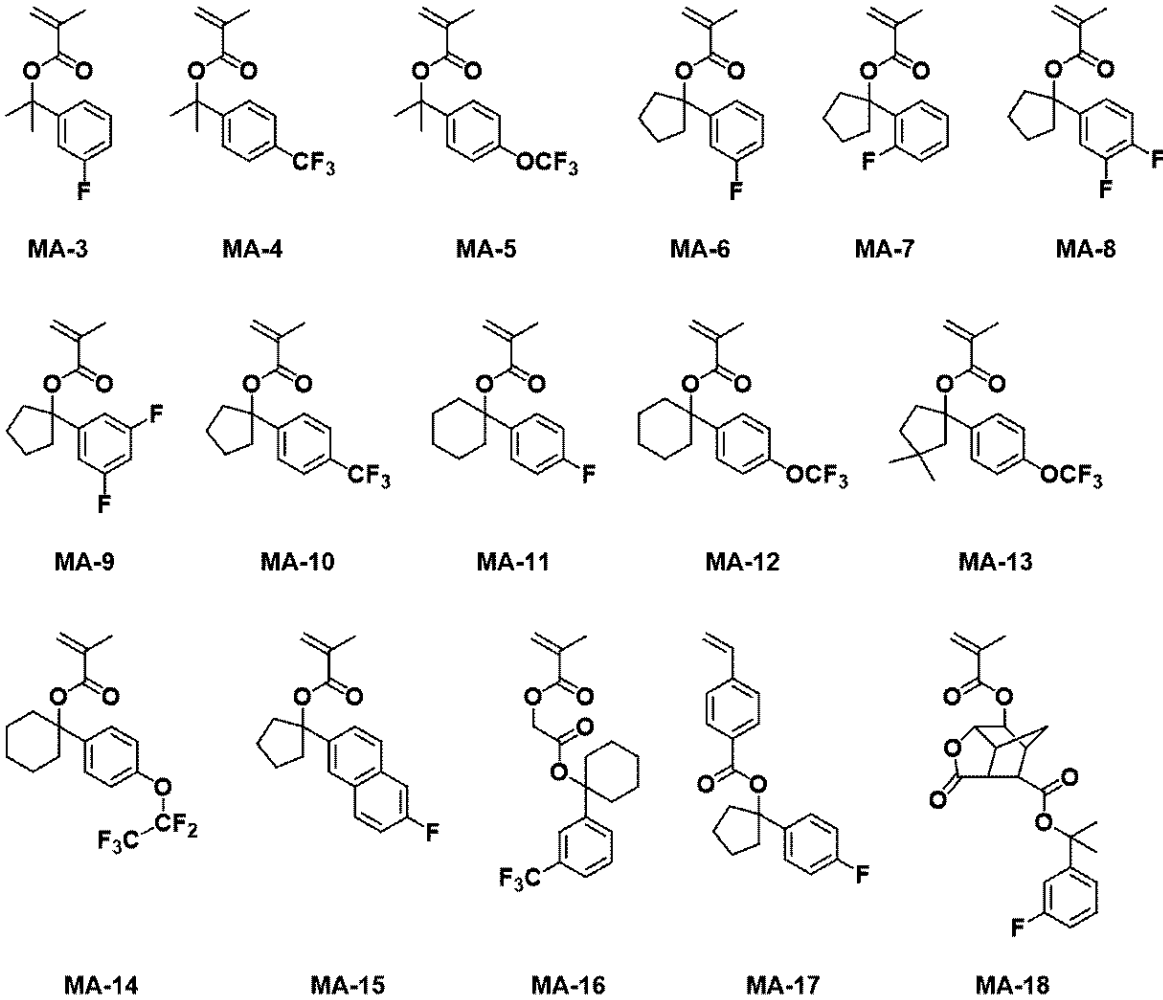
[合成例1-3~1-18]モノマーMA-3~MA-18の合成

対応する原料を用いて、以下に示すモノマーMA-3~MA-18を合成した。

40

50

【化 1 5 9】



10

20

【0301】

モノマーMA-3のIRスペクトルデータ及び¹H-NMR、¹⁹F-NMRの結果を以下に示す。

30

IR(D-ATR): = 2983, 2930, 1720, 1637, 1616, 1592, 1489, 1446, 1435, 1401, 1383, 1366, 1329, 1302, 1284, 1273, 1176, 1135, 1101, 1069, 1009, 939, 895, 872, 830, 814, 785, 698, 653, 573, 518, 471 cm⁻¹.

¹H-NMR(600MHz in DMSO-d₆): = 7.37(1H, m), 7.18(1H, m), 7.14(1H, m), 7.06(1H, m), 6.04(1H, d), 5.66(1H, d), 1.85(3H, s), 1.73(6H, s) ppm.

¹⁹F-NMR (600MHz in DMSO-d₆): = -114.35(1F, m) ppm.

【0302】

モノマーMA-4のIRスペクトルデータ及び¹H-NMR、¹⁹F-NMRの結果を以下に示す。

40

IR(D-ATR): = 2985, 1720, 1638, 1621, 1452, 1411, 1384, 1367, 1328, 1303, 1271, 1167, 1128, 1115, 1100, 1168, 1017, 942, 841, 814, 715, 651, 620, 605, 544 cm⁻¹.

¹H-NMR(600MHz in DMSO-d₆): = 7.69(2H, d), 7.56(2H, d), 6.06(1H, d), 5.67(1H, d), 1.85(3H, s), 1.75(6H, s) ppm.

¹⁹F-NMR (600MHz in DMSO-d₆): = -62.13(3F, s) ppm.

【0303】

モノマーMA-5のIRスペクトルデータ及び¹H-NMR、¹⁹F-NMRの結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 2984, 1720, 1638, 1512, 1454, 1410, 1384, 1367, 1330,

50

1303, 1259, 1223, 1170, 1139, 1098, 1019, 941, 850, 813, 672, 613, 560 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = 7.46(2H, dd), 7.31(2H, dd), 6.04(1H, d), 5.66(1H, d), 1.85(3H, s), 1.73(6H, s) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = -57.98(3F, s) ppm.

【 0 3 0 4 】

モノマーMA - 6のIRスペクトルデータ及び $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 2960, 2877, 1719, 1637, 1616, 1591, 1490, 1443, 1401, 1378, 1331, 1301, 1269, 1198, 1155, 1077, 1046, 1008, 976, 941, 867, 838, 816, 783, 696, 658, 523, 462 cm^{-1} . 10

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = 7.35(1H, m), 7.17(1H, m), 7.12(1H, m), 7.06(1H, m), 6.03(1H, s), 5.64(1H, s), 2.34(2H, m), 2.06(2H, m), 1.83(3H, s), 1.77-1.74(4H, m) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = -114.61(1F, m) ppm.

【 0 3 0 5 】

モノマーMA - 7のIRスペクトルデータ及び $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 2958, 2877, 1717, 1637, 1616, 1581, 1491, 1450, 1402, 1377, 1330, 1303, 1218, 1176, 1154, 1103, 1041, 1008, 983, 970, 938, 900, 862, 814, 756, 653, 550, 479 cm^{-1} . 20

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = 7.43(1H, m), 7.29(1H, m), 7.12(2H, m), 5.97(1H, s), 5.60(1H, s), 2.46(2H, m), 2.10(2H, m), 1.80(3H, s), 1.77-1.72(4H, m) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = -113.83(1F, m) ppm.

【 0 3 0 6 】

モノマーMA - 8のIRスペクトルデータ及び $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 2961, 2878, 1719, 1637, 1610, 1520, 1451, 1424, 1378, 1330, 1298, 1285, 1196, 1159, 1118, 1044, 1008, 977, 942, 868, 816, 775, 709, 650, 617, 579, 460 cm^{-1} . 30

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = 7.37(2H, m), 7.19(1H, m), 6.02(1H, s), 5.63(1H, s), 2.35(2H, m), 2.04(2H, m), 1.82(3H, s), 1.77-1.73(4H, m) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = -140.13(1F, m), -142.34(1F, m) ppm.

【 0 3 0 7 】

モノマーMA - 9のIRスペクトルデータ及び $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 3048, 2960, 2877, 1885, 1717, 1636, 1606, 1512, 1451, 1407, 1377, 1331, 1302, 1231, 1165, 1151, 1098, 1043, 1014, 982, 967, 941, 898, 833, 814, 725, 652, 581, 550 cm^{-1} . 40

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = 7.38(2H, dd), 7.12(2H, dd), 6.00(1H, d), 5.62(1H, d), 2.37(2H, m), 2.03(2H, m), 1.81(3H, s), 1.78-1.74(4H, m) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = -111.10(2F, m) ppm.

【 0 3 0 8 】

モノマーMA - 10のIRスペクトルデータ及び $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 2962, 2879, 1719, 1637, 1620, 1451, 1411, 1378, 1327, 1159, 1125, 1071, 1017, 984, 943, 899, 839, 816, 650, 602, 523 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO-d6): = 7.67(2H, dd), 7.55(2H, dd), 6.05(1H, 50

d), 5.66(1H, d), 2.35(2H, m), 2.10(2H, m), 1.83(3H, s), 1.81-1.74(4H, m) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (600MHz in DMSO-d₆): = -62.15(3F, s) ppm.

【0309】

モノマーMA-11のIRスペクトルデータ及び $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 3048, 2936, 2862, 1719, 1637, 1602, 1513, 1450, 1409, 1377, 1364, 1328, 1303, 1280, 1253, 1223, 1171, 1162, 1130, 1103, 1035, 1013, 961, 939, 916, 906, 847, 833, 824, 810, 778, 723, 652, 604, 578, 550, 506 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO-d₆): = 7.35(2H, dd), 7.14(2H, dd), 6.06(1H, d), 5.66(1H, d), 2.39(2H, m), 1.86(3H, s), 1.78-1.52(7H, m), 1.29(1H, m) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (600MHz in DMSO-d₆): = -117.42(1F, m) ppm.

【0310】

モノマーMA-12のIRスペクトルデータ及び $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 2937, 2863, 1721, 1637, 1595, 1511, 1451, 1402, 1378, 1328, 1303, 1260, 1219, 1166, 1130, 1113, 1035, 1015, 962, 940, 924, 907, 847, 806, 678, 640, 614, 556 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO-d₆): = 7.44(2H, dd), 7.30(2H, dd), 6.07(1H, d), 5.67(1H, d), 2.38(2H, dm), 1.87(3H, s), 1.76(2H, tm), 1.68-1.50(5H, m), 1.29(1H, m) ppm.

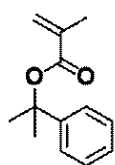
$^{19}\text{F-NMR}$ (600MHz in DMSO-d₆): = -57.96(3F, s) ppm.

【0311】

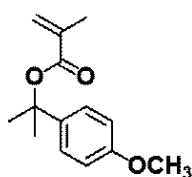
[比較合成例1-1~1-8]比較モノマーMAX-1~MAX-8の合成

対応する原料を用いて、比較用モノマーとして、比較モノマーMAX-1~MAX-8を合成した。

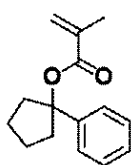
【化160】



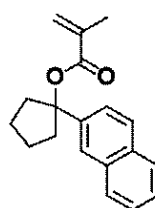
MAX-1



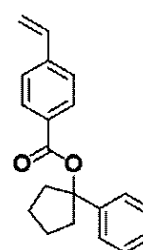
MAX-2



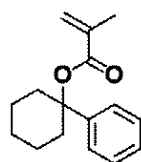
MAX-3



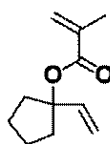
MAX-4



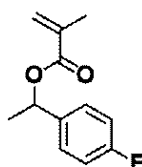
MAX-5



MAX-6



MAX-7



MAX-8

【0312】

[2] ポリマーの合成

ポリマーの合成に使用したモノマーのうち、モノマーMA-1~MA-18及び比較モノマーMAX-1~MAX-8以外のものは、以下のとおりである。

10

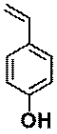
20

30

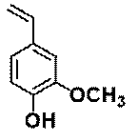
40

50

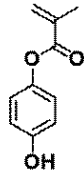
【化 1 6 1】



MB-1



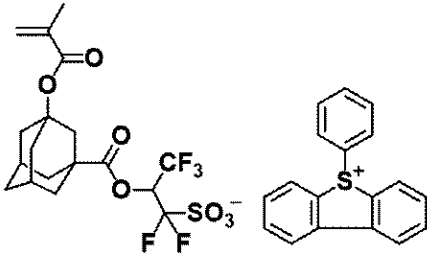
MB-2



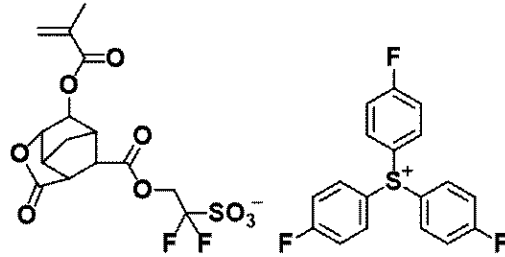
MB-3

【 0 3 1 3 】

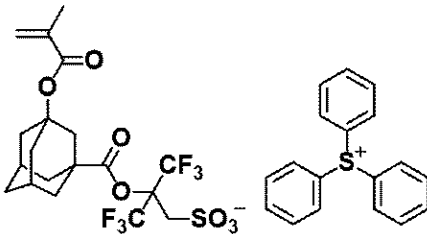
【化 1 6 2】



MC-1



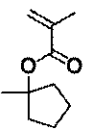
MC-2



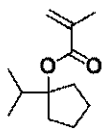
MC-3

【 0 3 1 4 】

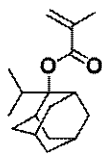
【化 1 6 3】



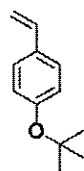
Ma1-1



Ma1-2



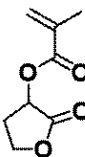
Ma1-3



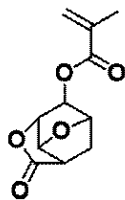
Ma2

【 0 3 1 5 】

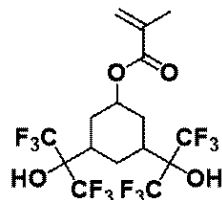
【化 1 6 4】



MD-1



MD-2



MD-3

【 0 3 1 6 】

[合成例 2 - 1] ポリマー P - 1 の合成

10

20

30

40

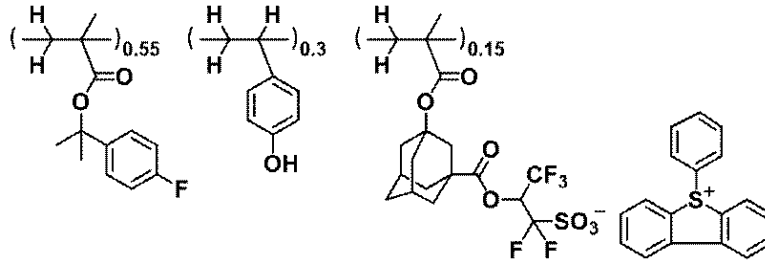
50

窒素雰囲気下、フラスコに、モノマーMA-1 (50.1 g)、モノマーMB-1 (24.8 g)、モノマーMC-1 (38.0 g)、V-601 (富士フイルム和光純薬(株)製) 3.96 g 及びMEKを127 gとり、単量体-重合開始剤溶液を調製した。窒素雰囲気とした別のフラスコにMEKを46 gとり、攪拌しながら80℃まで加熱した後、前記単量体-重合開始剤溶液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、重合液の温度を80℃に保ったまま2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、激しく攪拌したヘキサン2000 gに滴下し、析出したポリマーを濾別した。更に、得られたポリマーをヘキサン600 gで2回洗浄した後、50℃で20時間真空乾燥して白色粉末状のポリマーP-1を得た(収量98.1 g、収率98%)。ポリマーP-1のMwは10,900、Mw/Mnは1.82であった。なお、Mwは、DMFを溶剤として用いたGPCによるポリスチレン換算測定値である。

【0317】

【化165】

P-1

Mw=10,900
Mw/Mn=1.82

【0318】

[合成例2-2~2-30、比較合成例2-1~2-15]ポリマーP-2~P-30、CP-1~CP-15の合成

各単量体の種類、配合比を変えた以外は、合成例2-1と同様の方法で、表1~3に示すポリマーを製造した。なお、表1~3中、導入比はモル%である。

【0319】

【表1】

ポリマー	モノマー-A(導入比)	モノマー-a(導入比)	モノマー-B(導入比)	モノマー-C(導入比)	モノマー-D(導入比)	Mw	Mw/Mn
P-1	MA-1 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,900	1.82
P-2	MA-2 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,800	1.81
P-3	MA-3 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,600	1.79
P-4	MA-4 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,900	1.83
P-5	MA-5 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,100	1.82
P-6	MA-6 (50)	-	MB-1 (35)	MC-1 (15)	-	10,300	1.84
P-7	MA-7 (50)	-	MB-1 (35)	MC-1 (15)	-	10,700	1.82
P-8	MA-8 (50)	-	MB-1 (35)	MC-1 (15)	-	10,300	1.82
P-9	MA-9 (50)	-	MB-1 (35)	MC-1 (15)	-	11,000	1.83
P-10	MA-10 (50)	-	MB-1 (35)	MC-1 (15)	-	11,100	1.81
P-11	MA-11 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,900	1.85
P-12	MA-12 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,800	1.82
P-13	MA-13 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	11,100	1.82
P-14	MA-14 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	11,200	1.80
P-15	MA-15 (25)	Ma1-1 (25)	MB-2 (35)	MC-1 (15)	-	10,700	1.82

【0320】

【表 2】

ホリマー	モノマーA(導入比)	モノマーa(導入比)	モノマーB(導入比)	モノマーC(導入比)	モノマーD(導入比)	Mw	Mw/Mn
P-16	MA-16 (30)	Ma1-1 (25)	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	11,100	1.83
P-17	MA-17 (25)	Ma1-2 (25)	MB-1 (35)	MC-1 (15)	-	11,200	1.85
P-18	MA-18 (20)	Ma1-1 (35)	MB-3 (30)	MC-1 (15)	-	11,200	1.84
P-19	MA-1 (55)	-	MB-1 (30)	MC-2 (15)	-	10,500	1.82
P-20	MA-2 (55)	-	MB-3 (30)	MC-3 (15)	-	11,000	1.82
P-21	MA-1 (50)	-	MB-1(20) MB-2(15)	MC-1 (15)	-	11,200	1.85
P-22	MA-1 (50)	-	MB-1 (35)	MC-1 (15)	-	11,000	1.83
P-23	MA-1 (60)	-	MB-1 (15)	MC-1 (25)	-	12,400	1.91
P-24	MA-1 (20)	Ma1-1 (40)	MB-1 (30)	MC-1 (20)	-	10,500	1.82
P-25	MA-4 (40)	Ma1-2 (20)	MB-1 (30)	MC-2 (20)	-	10,700	1.84
P-26	MA-8 (50)	-	MB-1 (45)	MC-1 (5)	-	9,900	1.83
P-27	MA-1 (60)	-	MB-2 (25)	MC-1 (15)	-	10,700	1.83
P-28	MA-17 (30)	Ma2 (20)	MB-1 (35)	MC-1 (15)	-	10,800	1.84
P-29	MA-8 (30)	Ma1-1 (25)	MB-1 (30)	MC-2 (15)	-	10,900	1.86
P-30	MA-18 (20)	Ma1-3 (30)	MB-3 (25)	MC-3 (20)	MD-3 (5)	11,300	1.84

10

20

【 0 3 2 1 】

【表 3】

ホリマー	モノマーA(導入比)	モノマーa(導入比)	モノマーB(導入比)	モノマーC(導入比)	モノマーD(導入比)	Mw	Mw/Mn
CP-1	MAX-1 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,800	1.82
CP-2	MAX-2 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,700	1.82
CP-3	MAX-3 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,900	1.82
CP-4	MAX-4 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	11,000	1.81
CP-5	MAX-5 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,400	1.87
CP-6	MAX-6 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,800	1.84
CP-7	MAX-7 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,100	1.81
CP-8	MAX-8 (55)	-	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,700	1.81
CP-9	-	Ma1-1 (55)	MB-1 (30)	MC-1 (15)	-	10,300	1.81
CP-10	MA-1 (30)	-	MB-3 (30)	MC-1 (10)	MD-2 (30)	10,200	1.82
CP-11	MAX-3 (50)	-	MB-1 (40)	-	MD-3 (10)	7,800	1.69
CP-12	MAX-3 (50)	-	MB-1 (20)	-	MD-1 (20) MD-3 (10)	7,300	1.61
CP-13	MA-5 (22)	Ma1-2 (22) Ma1-3 (22)	MB-1 (34)	-	-	8,700	1.84
CP-14	MA-1 (50)	-	MB-1 (50)	-	-	8,300	1.81
CP-15	MAX-3 (50)	-	MB-1 (50)	-	-	8,500	1.80

30

40

【 0 3 2 2 】

[3] 化学増幅レジスト組成物の調製

[実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 1、比較例 1 - 1 ~ 1 - 1 5]

ポリマー P (P - 1 ~ P - 3 0)、比較用ポリマー (C P - 1 ~ C P - 1 5)、光酸発生剤 (P A G - 1、P A G - 2)、クエンチャー (S Q - 1 ~ S Q - 3、A Q - 1) を、

50

下記表 4 ~ 6 に示す組成で、界面活性剤としてスリーエム社製 FC-4430 を 100 ppm 含む溶剤に溶解させ、得られた溶液を 0.2 μm のテフロン（登録商標）製フィルターで濾過することにより、化学増幅レジスト組成物を調製した。

【 0 3 2 3 】

【表 4】

	レジスト組成物	ヘースポリマー (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	溶剤1(質量部)	溶剤2(質量部)
実施例1-1	R-1	P-1(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-2	R-2	P-1(80)	-	SQ-2(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-3	R-3	P-2(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-4	R-4	P-3(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-5	R-5	P-4(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-6	R-6	P-5(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-7	R-7	P-6(80)	-	SQ-2(8.0)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-8	R-8	P-7(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-9	R-9	P-8(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-10	R-10	P-9(80)	-	SQ-2(8.2)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-11	R-11	P-10(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-12	R-12	P-11(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-13	R-13	P-12(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-14	R-14	P-13(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-15	R-15	P-14(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-16	R-16	P-15(80)	-	SQ-2(7.6)	PGMEA(2,200)	DAA(900)

10

20

【 0 3 2 4 】

【表 5】

	レジスト組成物	ヘースポリマー (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	溶剤1(質量部)	溶剤2(質量部)
実施例1-17	R-17	P-16(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-18	R-18	P-17(80)	-	SQ-3(8.1)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-19	R-19	P-18(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-20	R-20	P-19(80)	-	SQ-2(8.0)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-21	R-21	P-20(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-22	R-22	P-21(80)	PAG-1(12)	SQ-1(8.5)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-23	R-23	P-22(80)	-	SQ-2(8.5)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-24	R-24	P-23(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-25	R-25	P-24(80)	-	SQ-3(8.0)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-26	R-26	P-25(80)	PAG-1(12)	SQ-3(8.0)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-27	R-27	P-26(80)	PAG-1(12)	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-28	R-28	P-27(80)	PAG-2(10)	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-29	R-29	P-28(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-30	R-30	P-29(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)
実施例1-31	R-31	P-30(80)	-	SQ-2(7.8)	PGMEA(2,200)	DAA(900)

30

40

50

【 0 3 2 5 】

【 表 6 】

	レジスト組成物	ベースポリマー (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	溶剤1(質量部)	溶剤2(質量部)
比較例1-1	CR-1	CP-1(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-2	CR-2	CP-2(80)	-	SQ-2(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-3	CR-3	CP-3(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-4	CR-4	CP-4(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-5	CR-5	CP-5(80)	-	SQ-2(8.2)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-6	CR-6	CP-6(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-7	CR-7	CP-7(80)	-	SQ-7(8.2)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-8	CR-8	CP-8(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-9	CR-9	CP-9(80)	-	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-10	CR-10	CP-10(80)	-	AQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-11	CR-11	CP-11(80)	PAG-1(14)	SQ-3(5.6)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-12	CR-12	CP-12(80)	PAG-2(16)	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-13	CR-13	CP-13(80)	PAG-2(25)	SQ-3(5.6)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-14	CR-14	CP-14(80)	PAG-1(24)	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)
比較例1-15	CR-15	CP-15(80)	PAG-2(24)	SQ-1(7.8)	PGMEA(1,400)	DAA(900)

10

20

【 0 3 2 6 】

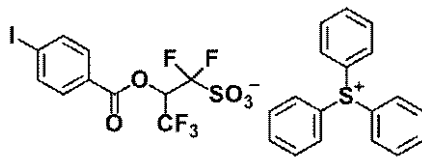
表 4 ~ 6 中、各成分は、以下のとおりである。

- ・有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）
DAA（ジアセトンアルコール）

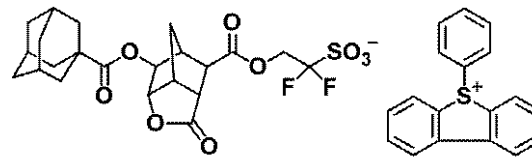
【 0 3 2 7 】

- ・光酸発生剤：PAG-1、PAG-2

【 化 1 6 6 】



PAG-1



PAG-2

30

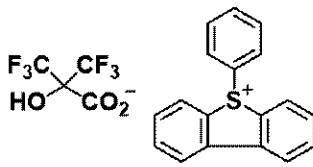
【 0 3 2 8 】

- ・クエンチャー：SQ-1 ~ SQ-3、AQ-1

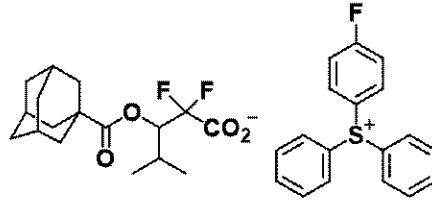
40

50

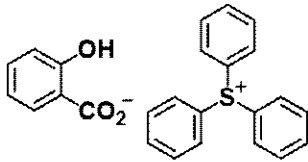
【化 1 6 7】



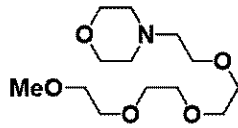
SQ-1



SQ-2



SQ-3



AQ-1

10

【 0 3 2 9 】

[4] E U V リソグラフィ評価 (1)

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 3 1、比較例 2 - 1 ~ 2 - 1 5]

表 4 ~ 6 に示す各化学増幅レジスト組成物 (R - 1 ~ R - 3 1、C R - 1 ~ C R - 1 5) を、信越化学工業 (株) 製ケイ素含有スピノンハードマスク SHB-A940 (ケイ素の含有量が 4 3 質量 %) を膜厚 2 0 n m で形成した S i 基板の上にスピノコートし、ホットプレートを用いて 1 0 0 ° C で 6 0 秒間プリベークして膜厚 5 0 n m のレジスト膜を作製した。これを、A S M L 社製 E U V スキャナー NXE3300 (N A 0.33、0.9 / 0.6、ダイポール照明) で、ウエハー上寸法が 1 8 n m、ピッチ 3 6 n m の L S パターンの露光を、露光量とフォーカスを変化 (露光量ピッチ : 1 m J / c m 2、フォーカスピッチ : 0.0 2 0 μ m) させながら行い、露光後、表 7 ~ 9 に示す温度で 6 0 秒間 P E B した。その後、2.3 8 質量 % の T M A H 水溶液で 3 0 秒間パドル現像を行い、界面活性剤含有リンス材料でリンスし、スピンドライを行い、ポジ型パターンを得た。

20

得られた L S パターンを、(株) 日立ハイテク製測長 S E M (C G 6 3 0 0) で観察し、感度、露光裕度 (E L)、L W R、焦点深度 (D O F) 及び倒れ限界を、下記方法に従い評価した。結果を表 7 ~ 9 に示す。

30

【 0 3 3 0 】

[感度評価]

ライン幅 1 8 n m、ピッチ 3 6 n m の L S パターンが得られる最適露光量 E_{op} (m J / c m 2) を求め、これを感度とした。この値が小さいほど、感度が高い。

【 0 3 3 1 】

[E L 評価]

前記 L S パターンにおける 1 8 n m のスペース幅の $\pm 1 0 \%$ (1 6.2 ~ 1 9.8 n m) の範囲内で形成される露光量から、次式により E L (単位 : %) を求めた。この値が大きいほど、性能が良好である。

40

$$E L (\%) = (| E_1 - E_2 | / E_{op}) \times 1 0 0$$

E_1 : ライン幅 1 6.2 n m、ピッチ 3 6 n m の L S パターンを与える最適な露光量

E_2 : ライン幅 1 9.8 n m、ピッチ 3 6 n m の L S パターンを与える最適な露光量

E_{op} : ライン幅 1 8 n m、ピッチ 3 6 n m の L S パターンを与える最適な露光量

【 0 3 3 2 】

[L W R 評価]

E_{op} で照射して得た L S パターンを、ラインの長手方向に 1 0 箇所寸法を測定し、その結果から標準偏差 (σ) の 3 倍値 (3σ) を L W R として求めた。この値が小さいほど、ラフネスが小さく均一なライン幅のパターンが得られる。

50

【 0 3 3 3 】

[D O F 評 価]

焦点深度評価として、前記 L S パターンにおける 18 nm の寸法の $\pm 10\%$ (16.2 ~ 19.8 nm) の範囲で形成されるフォーカス範囲を求めた。この値が大きいほど、焦点深度が広い。

【 0 3 3 4 】

[ラインパターンの倒れ限界評価]

前記 L S パターンの最適フォーカスにおける各露光量のライン寸法を、長手方向に 10 箇所測定した。崩壊せずに得られた最も細いライン寸法を倒れ限界寸法とした。この値が小さいほど、倒れ限界に優れる。

【 0 3 3 5 】

【 表 7 】

	レジスト組成物	PEB温度(°C)	最適露光量(mJ/cm ²)	EL(%)	LWR(nm)	DOF(nm)	倒れ限界(nm)
実施例2-1	R-1	95	42	19	2.7	120	12.3
実施例2-2	R-2	95	42	18	2.8	120	12.1
実施例2-3	R-3	95	41	18	2.9	110	10.5
実施例2-4	R-4	95	42	17	3	110	11.8
実施例2-5	R-5	95	43	19	2.9	120	12.1
実施例2-6	R-6	90	42	18	2.8	110	10.1
実施例2-7	R-7	90	43	17	2.8	120	11.6
実施例2-8	R-8	90	45	19	3	100	10.3
実施例2-9	R-9	90	42	17	2.9	110	10.5
実施例2-10	R-10	90	41	18	3	110	11.8
実施例2-11	R-11	90	41	18	3.1	120	10.3
実施例2-12	R-12	90	43	18	3	120	11.4
実施例2-13	R-13	90	43	19	2.9	110	10.6
実施例2-14	R-14	90	42	18	2.9	110	10.9
実施例2-15	R-15	90	44	18	3	100	11.2
実施例2-16	R-16	90	43	17	3	100	11

【 0 3 3 6 】

10

20

30

40

50

【表 8】

	レジスト組成物	PEB温度(°C)	最適露光量(mJ/cm ²)	EL(%)	LWR(nm)	DOF(nm)	倒れ限界(nm)
実施例2-17	R-17	90	41	19	2.9	110	10.9
実施例2-18	R-18	95	42	18	2.9	120	10.7
実施例2-19	R-19	95	41	19	3.1	100	11.1
実施例2-20	R-20	100	44	18	2.9	120	10.5
実施例2-21	R-21	95	41	17	2.8	110	12.1
実施例2-22	R-22	95	41	16	2.7	110	10.6
実施例2-23	R-23	95	42	18	3	100	10.8
実施例2-24	R-24	95	41	17	2.9	110	10.3
実施例2-25	R-25	95	41	18	2.9	100	10.1
実施例2-26	R-26	95	42	17	3	120	11.6
実施例2-27	R-27	90	43	17	3.1	110	10.5
実施例2-28	R-28	95	44	18	2.7	100	11.9
実施例2-29	R-29	95	41	16	2.9	110	11.4
実施例2-30	R-30	95	42	18	3.1	110	10.8
実施例2-31	R-31	95	41	17	3	100	10.6

10

20

【0337】

【表 9】

	レジスト組成物	PEB温度(°C)	最適露光量(mJ/cm ²)	EL(%)	LWR(nm)	DOF(nm)	倒れ限界(nm)
比較例2-1	CR-1	95	42	19	3.5	90	14.5
比較例2-2	CR-2	95	40	18	3.4	90	14.8
比較例2-3	CR-3	90	43	18	3.6	90	14.3
比較例2-4	CR-4	90	42	17	3.4	90	14.2
比較例2-5	CR-5	90	43	19	3.5	80	13.8
比較例2-6	CR-6	90	43	18	3.4	90	15.1
比較例2-7	CR-7	95	44	17	3.7	80	13.5
比較例2-8	CR-8	90	60	19	4.5	60	14.6
比較例2-9	CR-9	100	44	17	3.3	100	13.9
比較例2-10	CR-10	95	46	18	3.6	90	14.8
比較例2-11	CR-11	95	49	18	3.8	70	15.1
比較例2-12	CR-12	100	50	18	3.7	70	13.8
比較例2-13	CR-13	95	51	19	3.8	80	13.5
比較例2-14	CR-14	95	52	18	3.8	70	14.2
比較例2-15	CR-15	100	51	18	3.9	70	14.1

30

40

【0338】

表7～9に示した結果より、本発明の化学増幅レジスト組成物は、感度が良好であり、各種リソグラフィ性能に優れ、パターン倒れに強い性能を示すことが確認された。

【0339】

[5] EUVリソグラフィ評価(2)

50

[実施例 3 - 1 ~ 3 - 3 1、比較例 3 - 1 ~ 3 - 1 5]

表 1 0 ~ 1 2 に示す各化学増幅レジスト組成物 (R - 1 ~ R - 3 1、C R - 1 ~ C R - 1 5) を、信越化学工業(株)製ケイ素含有スピンオンハードマスクSHB-A940 (ケイ素の含有量が 4 3 質量%) を膜厚 2 0 n m で形成した S i 基板の上にスピンコートし、ホットプレートを用いて 1 0 5 で 6 0 秒間プリバークし、膜厚 5 0 n m のレジスト膜を作製した。これに、A S M L 社製 E U V スキャナー N X E 3 4 0 0 (N A 0 . 3 3、0 . 9 / 0 . 6、クアドルポール照明、ウエハー上寸法がピッチ 4 6 n m、+ 2 0 % パイアスのホールパターンのマスク) を用いて露光し、ホットプレートを用いて表 1 0 ~ 1 2 記載の温度で 6 0 秒間 P E B を行い、2 . 3 8 質量% T M A H 水溶液で 3 0 秒間現像を行って、寸法 2 3 n m のホールパターンを形成した。

10

(株)日立ハイテク製測長 S E M (C G 6 3 0 0) を用いて、ホール寸法が 2 3 n m で形成されるとき露光量を測定してこれを感度とし、また、このときのホール 5 0 個の寸法を測定し、その結果から算出した標準偏差 () の 3 倍値 (3) を寸法バラツキ (C D U) とした。結果を表 1 0 ~ 1 2 に示す。

【 0 3 4 0 】

【表 1 0】

	レジスト組成物	PEB温度(°C)	最適露光量 (mJ/cm ²)	CDU(nm)
実施例3-1	R-1	90	26	2.4
実施例3-2	R-2	90	25	2.3
実施例3-3	R-3	90	26	2.4
実施例3-4	R-4	90	27	2.5
実施例3-5	R-5	90	27	2.5
実施例3-6	R-6	85	25	2.6
実施例3-7	R-7	85	26	2.5
実施例3-8	R-8	85	26	2.6
実施例3-9	R-9	85	25	2.5
実施例3-10	R-10	85	26	2.5
実施例3-11	R-11	85	26	2.6
実施例3-12	R-12	85	25	2.7
実施例3-13	R-13	85	26	2.6
実施例3-14	R-14	85	26	2.5
実施例3-15	R-15	85	25	2.6
実施例3-16	R-16	85	26	2.6

20

30

【 0 3 4 1 】

40

50

【表 1 1】

	レジスト組成物	PEB温度(°C)	最適露光量 (mJ/cm ²)	CDU(nm)
実施例3-17	R-17	85	27	2.7
実施例3-18	R-18	85	25	2.8
実施例3-19	R-19	90	26	2.5
実施例3-20	R-20	95	26	2.6
実施例3-21	R-21	90	27	2.7
実施例3-22	R-22	90	27	2.6
実施例3-23	R-23	90	25	2.8
実施例3-24	R-24	85	26	2.6
実施例3-25	R-25	90	26	2.7
実施例3-26	R-26	85	26	2.6
実施例3-27	R-27	85	27	2.8
実施例3-28	R-28	90	25	2.6
実施例3-29	R-29	85	26	2.7
実施例3-30	R-30	90	26	2.7
実施例3-31	R-31	90	25	2.8

10

20

【0 3 4 2】

【表 1 2】

	レジスト組成物	PEB温度(°C)	最適露光量 (mJ/cm ²)	CDU(nm)
比較例3-1	CR-1	95	28	3.1
比較例3-2	CR-2	95	27	3.1
比較例3-3	CR-3	90	28	3.2
比較例3-4	CR-4	90	26	3.1
比較例3-5	CR-5	90	28	3
比較例3-6	CR-6	95	29	3.1
比較例3-7	CR-7	95	27	3.2
比較例3-8	CR-8	105	45	4.7
比較例3-9	CR-9	100	25	3.3
比較例3-10	CR-10	95	26	3.3
比較例3-11	CR-11	100	34	3.3
比較例3-12	CR-12	100	33	3.5
比較例3-13	CR-13	100	33	3.6
比較例3-14	CR-14	100	34	3.7
比較例3-15	CR-15	100	35	3.8

30

40

【0 3 4 3】

表 1 0 ~ 1 2 に示した結果より、本発明の化学増幅レジスト組成物は、感度が良好であり、CDUに優れることが確認された。

50

【手続補正書】

【提出日】令和4年11月14日(2022.11.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

式(3A')中、 R^{23} は、水素原子、炭素数1~30のヒドロカルビル基、炭素数2~30のヒドロカルビルカルボニルオキシ基又は炭素数2~30のヒドロカルビルオキシカルボニル基であり、ハロゲン原子、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。前記ヒドロカルビル基並びにヒドロカルビルカルボニルオキシ基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基のヒドロカルビル部は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、後述する式(3A')中の R^{105} で表されるヒドロカルビル基として例示するものと同様のものが挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0230

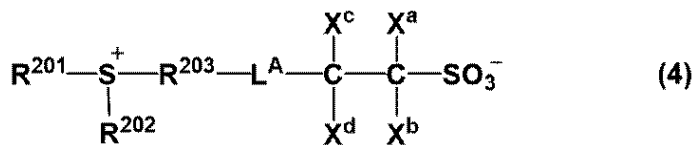
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0230】

また、(D)成分の光酸発生剤として、下記式(4)で表されるものも好ましい。

【化146】



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0239

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0239】

前記光酸発生剤のうち、式(3A')又は(3D)で表されるアニオンを含むものは、酸拡散が小さく、かつ溶剤への溶解性にも優れており、特に好ましい。また、式(4')で表されるものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0302

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0302】

モノマーMA-4のIRスペクトルデータ及び 1H -NMR、 ^{19}F -NMRの結果を以下に示す。

IR(D-ATR): = 2985, 1720, 1638, 1621, 1452, 1411, 1384, 1367, 1328, 1303, 1271, 1167, 1128, 1115, 1100, 1068, 1017, 942, 841, 814, 715, 651, 620, 605, 544 cm^{-1} .

1H -NMR(600MHz in DMSO-d6): = 7.69(2H, d), 7.56(2H, d), 6.06(1H, d) 50

, 5.67(1H, d), 1.85(3H, s), 1.75(6H, s) ppm.

^{19}F -NMR (600MHz in DMSO-d6): = -62.13(3F, s) ppm.

10

20

30

40

50

