

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月3日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/129307 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050633
- (22) 国際出願日: 2015年1月13日(13.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-034038 2014年2月25日(25.02.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 土村 智孝(TSUCHIMURA Tomotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山口 修平(YAMAGUCHI Shuhei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 横川 夏海(YOKOKAWA Natsumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, RESIST FILM USING SAME, RESIST-APPLICATION MASK BLANKS, RESIST-PATTERNING METHOD, AND PHOTOMASK

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、それを用いたレジスト膜、レジスト塗布マスクブランク、レジストパターン形成方法、及び、フォトマスク

(57) Abstract: This active-light-sensitive or radiation-sensitive resin composition contains the following: a macromolecular compound (A) that contains a phenolic hydroxyl group and has (a) a weight-average molecular weight between 3,000 and 6,500, inclusive, and (b) a glass transition temperature (T_g) of at least 140°C; a compound (B) that generates an acid upon exposure to active light or radiation; and (C) a cross-linker that cross-links the macromolecular compound (A) via the action of the aforementioned acid and has a glass transition temperature (T_g) of at least 200°C.

(57) 要約: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、フェノール性水酸基を有し、かつ、下記(a)及び(b)を満たす高分子化合物(A)、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)、及び、酸の作用により高分子化合物(A)を架橋する、ガラス転移温度(T_g)が200°C以上の架橋剤(C)を含有する。(a)重量平均分子量が3000以上6500以下 (b)ガラス転移温度(T_g)が140°C以上



WO 2015/129307 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、それを用いたレジスト膜、レジスト塗布マスクブランクス、
レジストパターン形成方法、及び、フォトマスク

技術分野

[0001] 本発明は、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のファブリケーションプロセスに好適に用いられる、電子線や極紫外線を使用して高精細化したパターンを形成しうる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いたレジスト膜、レジスト塗布マスクブランクス、レジストパターン形成方法、及び、フォトマスクに関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣやＬＳＩなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。

このように、要求されるパターンの微細化に伴い、分散度、重量平均分子量、及び、ガラス転移温度が所定の範囲に制御された高分子化合物（Ａ）を含有する、化学増幅型レジスト組成物が提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１３－２９５５４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年、パターン解像性と、ドライエッチング耐性ととのより高いレベルでの両立が求められている。

本発明者らが、特許文献 1 に記載の化学増幅型レジスト組成物を用いて、その特性を評価したところ、従来の要求レベルは満たすものの、昨今の要求レベルを満たしておらず、更なる改良が必要であることが知見された。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、高解像性（例えば、高い解像力、優れたパターン形状、小さいラインエッジラフネス（LER））、及び、良好なドライエッチング耐性を同時に高いレベルで満足したパターンを形成できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いたレジスト膜、レジスト塗布マスクブランクス、レジストパターン形成方法、及び、フォトマスクを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、従来技術の問題点について鋭意検討した結果、所定のガラス転移温度を示す、高分子化合物及び架橋剤を併用することにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0007] (1) フェノール性水酸基を有し、かつ、下記 (a) 及び (b) を満たす高分子化合物 (A)、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B)、及び、酸の作用により上記高分子化合物 (A) を架橋する、ガラス転移温度 (T_g) が 200°C 以上の架橋剤 (C) を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(a) 重量平均分子量が 3000 以上 6500 以下

(b) ガラス転移温度 (T_g) が 140°C 以上

(2) 高分子化合物 (A) が、さらに下記 (c) を満たす、(1) に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(c) 分散度 (M_w/M_n) が 1.2 以下

(3) 架橋剤 (C) が、ヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基からなる群から選択される少なくとも 1 種の架橋性基を 2 個以上と、2 個以上のベンゼン環と、環状脂肪族炭化水素基とを含み、ベンゼン環の数に対する架

橋性基の数（すなわち、架橋性基の数とベンゼン環の数との比（架橋性基の数／ベンゼン環の数））の比が1.0以下である架橋剤を含む、（1）又は（2）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（4） 高分子化合物（A）が、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位と、フェノール性水酸基における水酸基の水素原子が置換基で置換されてなる基を有する繰り返し単位とを有する、（1）～（3）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（5） 高分子化合物（A）が、後述する一般式（I）で表される繰り返し単位を、高分子化合物（A）の全繰り返し単位に対して、10モル％～90モル％で有する、（1）～（4）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（6） （1）～（5）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

（7） 膜厚が10～150nmである、（6）に記載のレジスト膜。

（8） マスクブランクスと、このマスクブランクスの上に形成された（6）又は（7）に記載のレジスト膜とを有するレジスト塗布マスクブランクス。

（9） （6）又は（7）に記載のレジスト膜を露光すること、及び、露光された膜を現像することを含む、レジストパターン形成方法。

（10） （8）に記載のレジスト塗布マスクブランクスを露光すること、及び、露光されたマスクブランクスを現像することを含む、レジストパターン形成方法。

（11） 露光が、電子線又は極紫外線を用いて行われる、（9）又は（10）に記載のレジストパターン形成方法。

（12） （8）に記載のレジスト塗布マスクブランクスを、露光及び現像して得られるフォトマスク。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、高解像性（例えば、高い解像力、優れたパターン形状、

小さいラインエッジラフネス（LER））、及び、良好なドライエッチング耐性を同時に高いレベルで満足したパターンを形成できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いたレジスト膜、レジスト塗布マスクブランクス、レジストパターン形成方法、及び、フォトマスクを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

なお、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

また本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0010] 本発明の特徴点の一つとしては、上述したように、ガラス転移温度が所定値以上の高分子化合物（A）と、ガラス転移温度が所定値以上の架橋剤（C）とを併用している点が挙げられる。

高分子化合物（A）が後述する（a）を満たすことにより、すなわち、重量平均分子量が3000以上であることにより、十分なドライエッチング耐性を付与されるとともに、重量平均分子量が6500以下であることにより、未露光部において、現像液に溶解する高分子化合物（A）の溶解単位が小

さくなり、これは、解像性の向上に寄与するものと考えられる。

また、高分子化合物（A）及び架橋剤（C）が所定のガラス転移温度を示すことにより、形成されるレジスト膜自体のT_gが向上し、レジスト膜を構成する分子の運動性が低下し、露光により発生する酸の未露光部への酸の拡散が抑制され、結果として高解像性のパターンが得られる。また、得られるレジスト膜は非常に硬いものとなる。これにより、ドライエッチング耐性が向上するとともに、得られるパターンが倒れにくくなるため、解像性の向上にも寄与するものと考えられる。

さらに、高分子化合物（A）が後述する（c）を満たすことにより、パターン形成において高感度を達成できる。これは、分散度が低いことにより、高分子化合物（A）中において、アルカリ現像液に対する溶解速度が高い低分子量成分の量を少なくでき、結果、露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度を低減できるためと考えられる。

[0011] 以下、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「組成物」又は「本発明の組成物」とも称する）について説明する。

本発明の組成物は、主に、ネガ型の現像（露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像）に用いられる化学増幅型ネガ型レジスト組成物である。

本発明の組成物には、後述する高分子化合物（A）、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、及び、ガラス転移温度（T_g）が200℃以上の架橋剤（C）が少なくとも含まれる。以下、組成物に含まれる各種成分について詳述する。

なお、以下では、まず、本発明の特徴点の一つでもある、架橋剤（C）について詳述する。

[0012] <架橋剤（C）>

架橋剤（C）は、酸の作用により高分子化合物（A）を架橋する、ガラス転移温度（T_g）が200℃以上の化合物である。本架橋剤を使用することにより、後述する高分子化合物間を架橋させることができる。

架橋剤（C）のガラス転移温度は、200℃以上であり、より高解像性（例えば、高い解像力、優れたパターン形状、小さいラインエッジラフネス（LER））、及び／又は、より良好なドライエッチング耐性を示すパターンを形成できる点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する）で、220℃以上が好ましい。上限は特に制限されないが、通常、350℃以下の場合が多く、300℃以下が好ましい。

ガラス転移温度が200℃未満の場合、解像性及びドライエッチング耐性の少なくともいずれか一方が劣る。

なお、ガラス転移温度（ T_g ）は、TA Instruments社製の示差走査型熱量計（DSC）Q2000を用いて、真空乾燥した試料（約2mg）をアルミニウムパン上で秤量し、該アルミニウムパンをDSC測定ホルダーにセットし、10℃～200℃まで2℃/minで昇温したときの変曲点から求める。200℃までにガラス転移温度に相当するDTA曲線の変曲点が観察されない場合に、 T_g は200℃以上と判断する。

[0013] 架橋剤（C）は、酸の作用により高分子化合物（A）と反応する架橋性基を有する。架橋性基の種類は特に制限されないが、例えば、ヒドロキシメチル基、又は、アルコキシメチル基などが挙げられる。なお、アルコキシメチル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基が好ましい。

架橋性基の数は特に制限されないが、通常、2個以上であり、本発明の効果がより優れる点で、4～8個が好ましく、4個がより好ましい。

[0014] 架橋剤（C）の分子量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、500～2000が好ましく、600～1200がより好ましい。

[0015] 架橋剤（C）としては、例えば、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化系フェノール化合物、アルコキシメチル化メラミン系化合物、アルコキシメチルグリコールウリル系化合物類及びアルコキシメチル化ウレア系化合物が挙げられる。

なお、本発明の効果がより優れる点で、架橋剤（C）の好ましい態様の一つとしては、分子内に、ヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基からな

る群から選択される少なくとも１種の架橋性基を２個以上と、２個以上のベンゼン環とを含み、ベンゼン環の数に対する前記架橋性基の数の比（すなわち、架橋性基の数とベンゼン環の数との比（架橋性基の数／ベンゼン環の数））が１．０以下である架橋剤Ｘが挙げられる。

架橋剤Ｘ中におけるベンゼン環の数は２個以上であればよいが、本発明の効果がより優れる点で、２～８個が好ましく、４～６個がより好ましい。

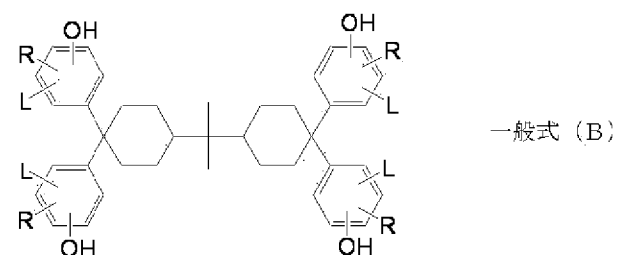
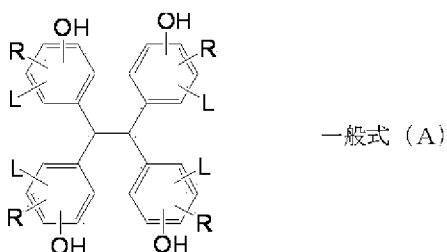
架橋剤Ｘ中における架橋性基の数は２個以上であればよいが、本発明の効果がより優れる点で、２～８個が好ましく、４～６個がより好ましい。

架橋剤Ｘ中における比（架橋性基の数／ベンゼン環の数）は１．０以下であればよいが、本発明の効果がより優れる点で、０．１～１．０が好ましく、０．５～０．８がより好ましい。

また、本発明の効果がより優れる点で、架橋剤Ｘには、さらに環状脂肪族炭化水素基（例えば、シクロヘキサン環基）が含まれることが好ましい。分子内における環状脂肪族炭化水素基の数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、２個以上が好ましく、４～８個がより好ましい。

[0016] 架橋剤（Ｃ）の好適態様としては、以下の一般式（Ａ）又は一般式（Ｂ）で表される架橋剤が挙げられる。

[0017] [化１]



[0018] 一般式（Ａ）中、Ｒは、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基を表す。脂肪

族炭化水素基としては、鎖状（鎖状脂肪族炭化水素基）でも、環状（環状脂肪族炭化水素基）でもよく、環状（特に、シクロヘキシル基が好ましい）が好ましい。なお、上記鎖状には、直鎖状及び分岐鎖状の両方を含む。

脂肪族炭化水素基中の炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、3～12が好ましく、6～10がより好ましい。

一般式（A）中、Lは、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基、又は、アルコキシメチル基を表す。

ただし、Rが鎖状脂肪族炭化水素基の場合、Lはアルコキシメチル基を表す。

[0019] 一般式（B）中、Rは、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基を表す。脂肪族炭化水素基の定義及び好適態様は、上述の通りである。

一般式（B）中、Lは、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基、又は、アルコキシメチル基を表す。

[0020] 組成物中における架橋剤（C）の含有量は特に制限されないが、組成物中の全固形分に対して、3～65質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましい。架橋剤（C）が上記範囲内の場合、残膜率及び解像力が低下することをより防止するとともに、レジスト液の保存時の安定性をより良好に保つことができる。

なお、固形分とはレジスト膜を構成する成分を意図し、溶媒は含まれない。

架橋剤（C）は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

また、架橋剤（C）と後述する高分子化合物（A）との質量比（架橋剤（C）の質量／高分子化合物（A）の質量）は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、0.1～10が好ましく、0.2～5がより好ましい。

[0021] <高分子化合物（A）>

高分子化合物（A）は、フェノール性水酸基を有し、かつ、下記（a）及

び (b) を満たす化合物である。

(a) 重量平均分子量が 3000 以上 6500 以下

(b) ガラス転移温度 (T_g) が 140℃ 以上

[0022] フェノール性水酸基とは、芳香環基の水素原子を水酸基で置換してなる基である。芳香環は単環又は多環の芳香環であり、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数 6～18 の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

[0023] 高分子化合物 (A) の重量平均分子量は 3000 以上 6500 以下であり、本発明の効果がより優れる点で、2500～5000 であることが好ましく、2800～4500 であることがより好ましい。

高分子化合物 (A) の重量平均分子量は、GPC (溶媒: THF、カラム: 東ソー社製 TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度: 40℃、流速: 1.0 mL/分、検出器: RI) 測定によるポリスチレン換算値として定義される。

高分子化合物 (A) のガラス転移温度 (T_g) は 140℃ 以上であり、本発明の効果がより優れる点で、145℃ 以上であることが好ましく、150℃ 以上であることがより好ましい。ガラス転移温度の上限値は特に限定されるものではないが、通常、250℃ 以下とされ、170℃ 以下であることが好ましい。

ガラス転移温度 (T_g) は、TA Instruments 社製の示差走査型熱量計 (DSC) Q2000 を用いて、真空乾燥した試料 (約 2 mg) をアルミニウムパン上で秤量し、該アルミニウムパンを DSC 測定ホルダーにセットし、10℃～200℃ まで 2℃/min で昇温したときの変曲点か

ら求める。200℃までにガラス転移温度に相当するDTA曲線の変曲点が観察されない場合に、T_gは200℃以上と判断する。

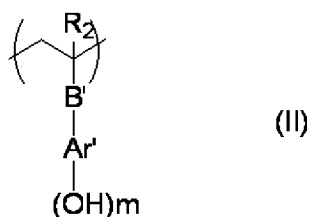
[0024] なお、より高感度である点で、高分子化合物（A）は、以下の（c）を満たすことが好ましい。なお、M_wは高分子化合物（A）の重量平均分子量（ポリスチレン換算）、M_nは高分子化合物（A）の数平均分子量（ポリスチレン換算）を意図する。分散度の測定方法は、上述した重量平均分子量を測定する際に用いるGPC測定が挙げられる。

（c）分散度（M_w/M_n）が1.2以下

なかでも、より高感度である点で、分散度は、1.05～1.18であることが好ましく、1.10～1.16であることがより好ましい。

[0025] 高分子化合物（A）はフェノール性水酸基を有し、上記所定の特性を示せばその構造は特に制限されないが、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の種類は特に限定されないが、下記一般式（II）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0026] [化2]



[0027] 式中、R₂は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又はハロゲン原子を表す。B'は、単結合又は2価の有機基を表す。Ar'は、芳香環基を表す。mは、1以上の整数を表す。

[0028] R₂における置換基を有していてもよいメチル基としては、トリフルオロメチル基や、ヒドロキシメチル基等を挙げることができる。R₂は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることが現像性の理由から好ましい。

B'の2価の連結基としては、カルボニル基、アルキレン基（好ましくは

炭素数 1 ～ 10、より好ましくは炭素数 1 ～ 5)、スルホニル基 ($-S(=O)_2-$)、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又はこれらを組合せた 2 価の連結基が好ましい。B' は、単結合、カルボニルオキシ基 ($-C(=O)-O-$) 又は $-C(=O)-NH-$ を表すことが好ましく、単結合又はカルボニルオキシ基 ($-C(=O)-O-$) を表すことがより好ましく、単結合であることがドライエッチング耐性向上の観点で特に好ましい。

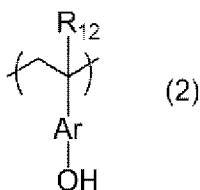
A r' の芳香族環は、単環又は多環の芳香族環であり、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数 6 ～ 18 の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が感度の観点で最も好ましい。

m は 1 ～ 5 の整数であることが好ましく、1 が最も好ましい。m が 1 で A r' がベンゼン環のとき、 $-OH$ の置換位置はベンゼン環の B' (B' が単結合である場合にはポリマー主鎖) との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、架橋反応性の観点から、パラ位、メタ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

A r' の芳香族環は、上記 $-OH$ で表される基以外にも置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールカルボニル基が挙げられる。

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、下記一般式 (2) で表される繰り返し単位であることが架橋反応性、現像性、ドライエッチング耐性の理由でより好ましい。

[0029] [化3]



[0030] 一般式(2)中、 R_{12} は、水素原子又はメチル基を表す。 Ar は、芳香族環を表す。

R_{12} は、水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが現像性の理由から好ましい。

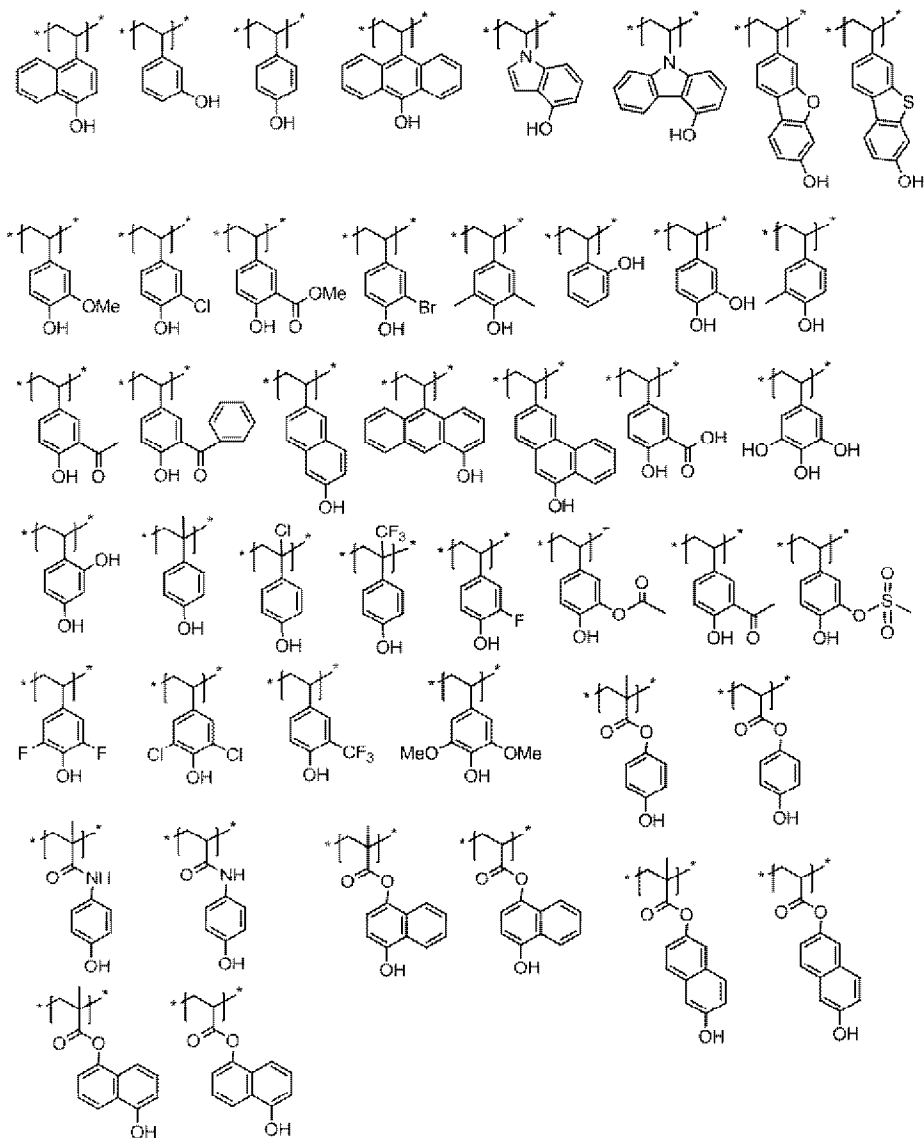
一般式(2)における Ar は、上記一般式(1)における Ar' と同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式(2)で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレンから誘導される繰り返し単位(すなわち、一般式(2)において R_{12} が水素原子であり、 Ar がベンゼン環である繰り返し単位)であることが感度の観点から好ましい。

高分子化合物(A)は、上記のようなフェノール性水酸基を有する繰り返し単位のみから構成されていてもよく、それ以外の繰り返し単位を有していてもよい。その場合、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有率は、高分子化合物(A)中の全繰り返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、30モル%以上がより好ましく、40モル%以上がさらに好ましく、98モル%以下が好ましく、97モル%以下がより好ましく、95モル%以下がさらに好ましく、90モル%以下が特に好ましい。これにより、特に、レジスト膜が薄膜である場合(例えば、レジスト膜の厚みが、10~150nmである場合)、レジスト膜における露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度をより確実に低減できる(即ち、高分子化合物(A)を用いたレジスト膜の溶解速度を、より確実に最適なものに制御できる)。その結果、感度をより確実に向上させることができる。

以下、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の例を記載するが、これに限定されるものではない。

[0031]

[化4]



[0032] 高分子化合物（A）は上記フェノール性水酸基を有する繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有していてもよく、例えば、「フェノール性水酸基における水酸基の水素原子が置換基で置換されてなる基」を有する繰り返し単位（以後、繰り返し単位Xとも称する）を有することが好ましい。

「フェノール性水酸基における水酸基の水素原子が置換基で置換されてなる基」における該置換基は、環状炭化水素基を有する基であることが好ましい。環状炭化水素基を有する基は、総炭素数が5～40であることが好ましく、7～30であることがより好ましい。

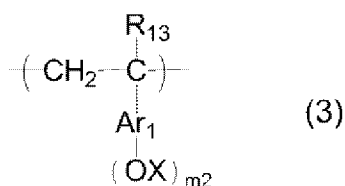
環状炭化水素基は、単環型であっても多環型であってもよく、単環型の炭

化水素基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～8のアリール基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基、フェニル基等を挙げることができる。多環型の炭化水素基としては、炭素数5以上のビスクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を挙げることができ、炭素数6～30の多環シクロ基や多環芳香族基が好ましく、例えば、インデン基、フルオレン基、アセナフチレン基、アダマンチル基、デカリン基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、又は、アンドロスタニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基、などを挙げることができる。なお、単環又は多環型の炭化水素基の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

上記環状炭化水素基の好ましいものとしては、インデン基、フルオレン基、アセナフチレン基、ナフチル基、アダマンチル基、デカリン基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基が挙げられ、アダマンチル基がドライエッチング耐性の観点で最も好ましい。さらに、上記環状炭化水素基は、さらに置換基を有してもよく、このような更なる置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

[0033] なお、「フェノール性水酸基における水酸基の水素原子が置換基で置換されてなる基」を有する繰り返し単位の好適態様としては、下記一般式(3)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0034] [化5]



[0035] 一般式(3)中、 R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。 Ar_1 は芳香族環を表す。

Xは、環状炭化水素基を有する基を表す。m 2は1以上の整数である。

一般式(3)における R_{13} は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

一般式(3)の $A r_1$ の芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数6～18の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフエン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフエン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香族ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

$A r_1$ の芳香族環は、上記-OXで表される基以外にも置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～15）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～6）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。

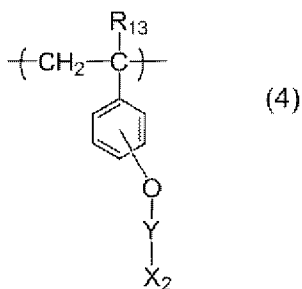
Xは、環状炭化水素基を有する基を表す。X中の環状炭化水素基の具体例及び好ましい範囲は上述のものと同様である。Xは、後述の一般式(4)における-Y-X₂で表される基であることがより好ましい。

m 2は1～5の整数であることが好ましく、1が最も好ましい。m 2が1で $A r_1$ がベンゼン環のとき、-OXの置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位又はメタ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

本発明において、一般式(3)で表される繰り返し単位が、下記一般式(4)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0036]

[化6]



[0037] 一般式(4)中、 R_{13} は、水素原子又はメチル基を表す。Yは、単結合又は2価の連結基を表す。 X_2 は、環状炭化水素基を表す。

一般式(4)における R_{13} は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

一般式(4)において、Yは2価の連結基であることが好ましい。Yの2価連結基として好ましい基は、カルボニル基、チオカルボニル基、アルキレン基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5)、スルホニル基、 $-\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 又はこれらを組合せた2価の連結基(好ましくは総炭素数1~20、より好ましくは総炭素数1~10)であり、より好ましくはカルボニル基、 $-\text{COCH}_2-$ 、スルホニル基、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CSNH}-$ であり、さらに好ましくはカルボニル基、 $-\text{COCH}_2-$ であり、特に好ましくはカルボニル基である。

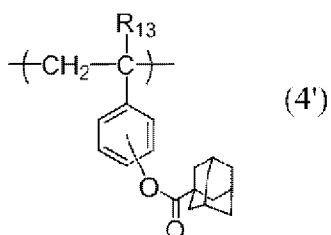
X_2 は環状炭化水素基を表す。環状炭化水素基の具体例及び好ましい範囲は、上述した通りである。

[0038] 一般式(4)における $-\text{O}-\text{Y}-\text{X}_2$ の置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位が好ましい。

本発明において、一般式(3)で表される繰り返し単位が、下記一般式(4')で表される繰り返し単位であることが最も好ましい。

[0039]

[化7]



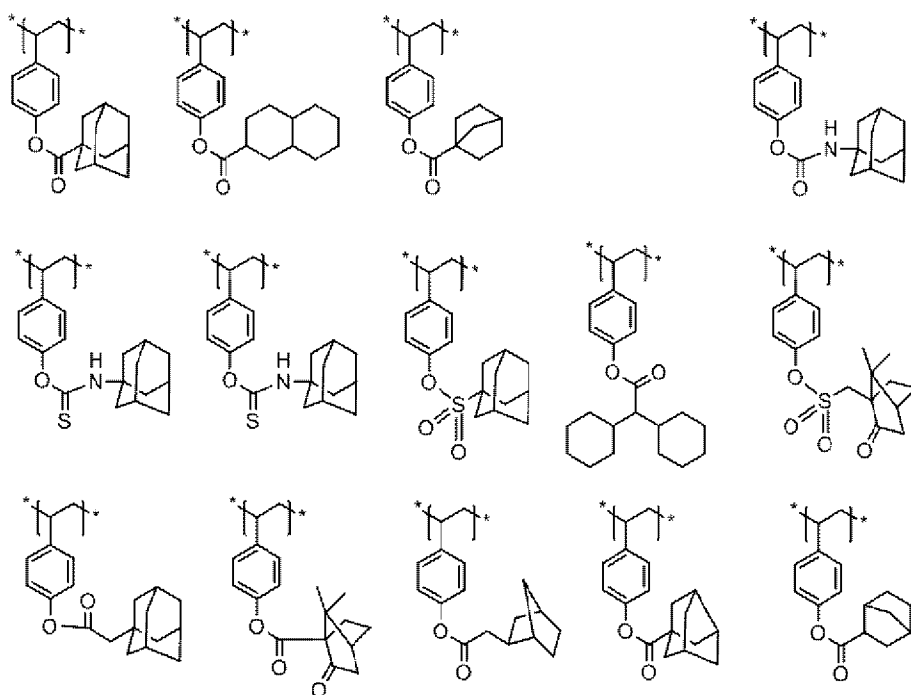
[0040] 一般式(4')中、 R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。

一般式(4')における R_{13} は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

一般式(4')におけるアダマンチルエステル基の置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位が好ましい。

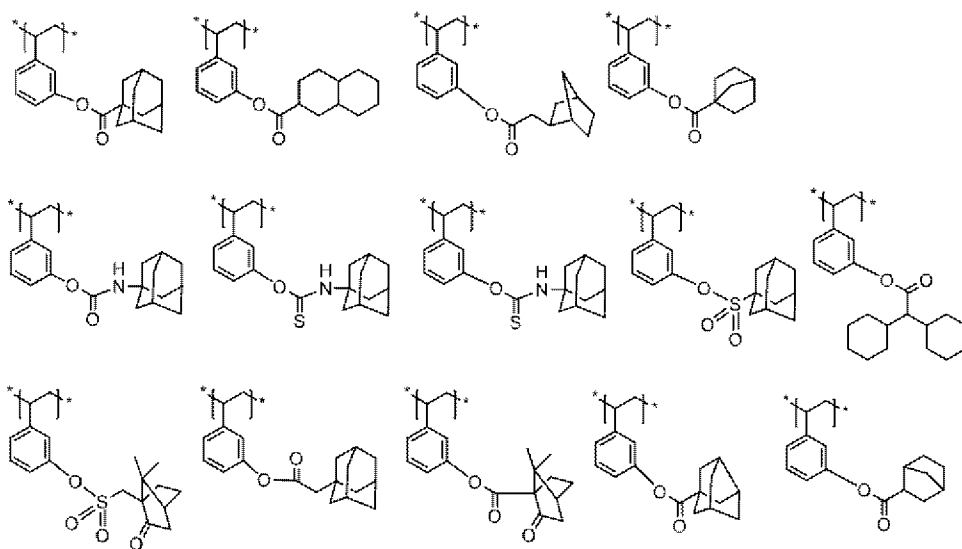
一般式(3)で示される繰り返し単位の実例としては、以下のものが挙げられる。

[0041] [化8]

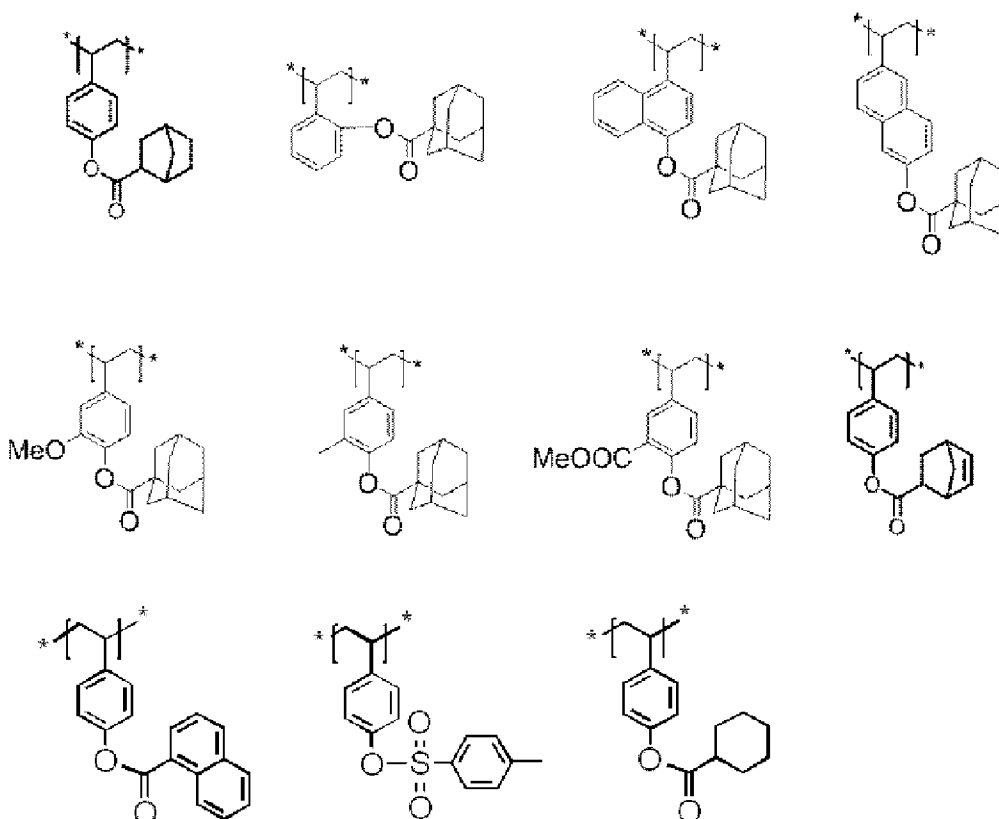


[0042]

[化9]



[0043] [化10]



[0044] 高分子化合物（A）が繰り返し単位Xを含有する場合、該繰り返し単位Xの含有量は、高分子化合物（A）中の全繰り返し単位に対して、1～40モル％であることが好ましく、より好ましくは2～30モル％である。

[0045] 上記繰り返し単位X以外の他の繰り返し単位を形成するための重合性モノ

マーの例としては、スチレン、アルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、ハロゲン置換スチレン、*O*-アルキル化スチレン、*O*-アシル化スチレン、水素化ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸誘導体（アクリル酸、アクリル酸エステル等）、メタクリル酸誘導体（メタクリル酸、メタクリル酸エステル等）、*N*-置換マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、置換基を有してもよいインデン等を挙げることができる。

高分子化合物（A）が上記重合性モノマー由来の繰返し単位を含有する場合、これらの繰返し単位の含有量は、高分子化合物（A）中の全繰返し単位に対して、1～30モル%が好ましく、1～20モル%がより好ましく、2～10モル%がさらに好ましい。

[0046] 高分子化合物（A）は、公知のラジカル重合法やアニオン重合法やリビングラジカル重合法（イニファーター法等）により合成することができる。例えば、アニオン重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、金属化合物（ブチルリチウム等）を開始剤として、通常、冷却条件下で反応させて重合体を得ることができる。

[0047] 組成物中における高分子化合物（A）の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、組成物中の全固形分に対して、30～95質量%が好ましく、40～90質量%がより好ましく、50～85質量%がさらに好ましい。

[0048] <活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）>

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）（以下、「化合物（B）」、「酸発生剤」又は「光酸発生剤」ともいう）としては、公知の材料を使用することができる。酸発生剤の好ましい形態として、オニウム塩化合物を挙げることができる。そのようなオニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩などを挙げることができる。

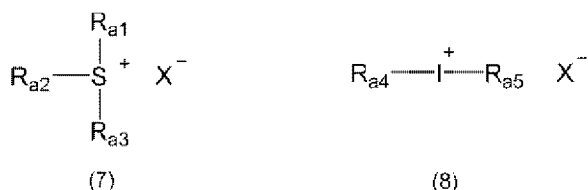
また、酸発生剤の別の好ましい形態として、活性光線又は放射線の照射に

より、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する化合物を挙げることができる。その形態における酸発生剤は、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、オキシムスルホネート、イミドスルホネートなどを挙げることができる。

酸発生剤は、電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物であることが好ましい。

本発明において、好ましいオニウム塩化合物として、下記一般式（７）で表されるスルホニウム化合物、又は、一般式（８）で表されるヨードニウム化合物を挙げることができる。

[0049] [化11]



[0050] 一般式（７）及び一般式（８）において、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 、 R_{a4} 及び R_{a5} は、各々独立に、有機基を表す。 X^- は、有機アニオンを表す。

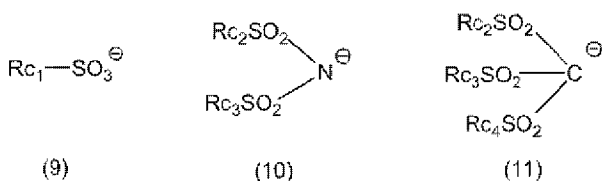
以下、一般式（７）で表されるスルホニウム化合物及び一般式（８）で表されるヨードニウム化合物をさらに詳述する。

一般式（７）中の R_{a1} 、 R_{a2} 及び R_{a3} 、並びに、一般式（８）中の R_{a4} 及び R_{a5} は、上記の通り、各々独立に有機基を表し、好ましくは、 R_{a1} 、 R_{a2} 及び R_{a3} の少なくとも１つ、並びに、 R_{a4} 及び R_{a5} の少なくとも１つがそれぞれアリール基である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、さらに好ましくはフェニル基である。

一般式（７）及び（８）における X^- の有機アニオンは、例えばスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス（アルキルスルホニル）アミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンなどが挙げられ、好ましくは、下記一般式（９）、（１０）又は（１１）で表される有機アニオンであり、より好ましくは下記一般式（９）で表される有機アニオンである。

[0051]

[化12]



[0052] 一般式（９）、（１０）及び（１１）において、 Rc_1 、 Rc_2 、 Rc_3 及び Rc_4 は、各々独立に、有機基を表す。

上記 X^- の有機アニオンが、電子線や極紫外線などの活性光線又は放射線の照射により発生する酸であるスルホン酸、イミド酸、メチド酸などに対応する。

上記 Rc_1 、 Rc_2 、 Rc_3 及び Rc_4 の有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基又はこれらの複数が連結された基を挙げることができる。これら有機基のうち、より好ましくは１位がフッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子又はフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。ただし、末端基は置換基としてフッ素原子を含有しないことが好ましい。

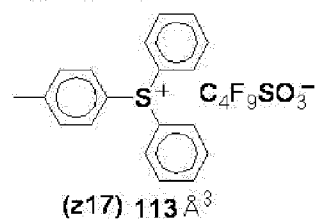
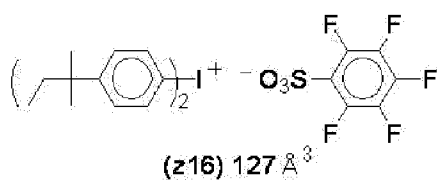
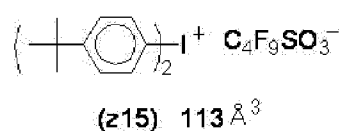
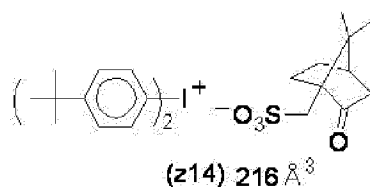
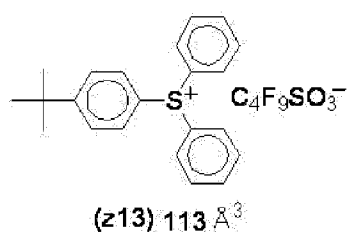
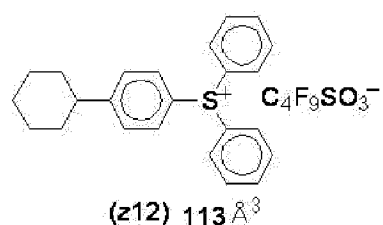
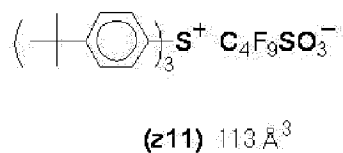
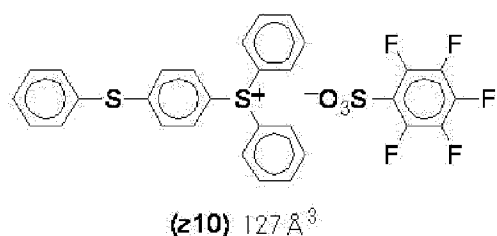
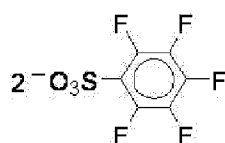
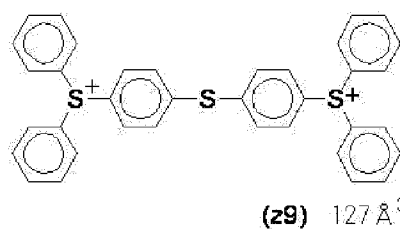
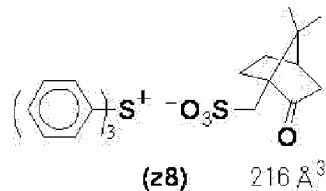
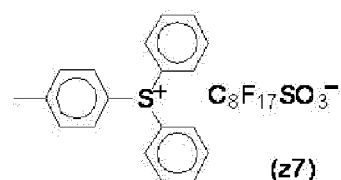
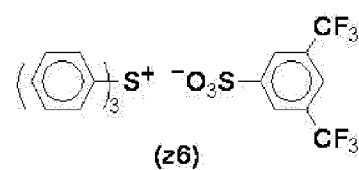
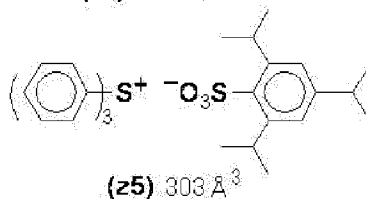
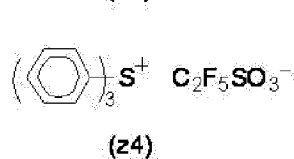
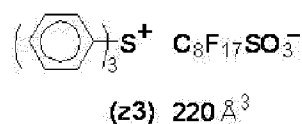
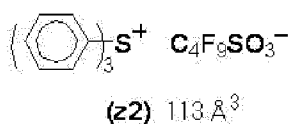
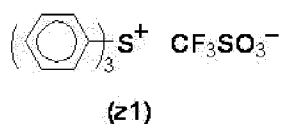
そして、本発明においては、酸発生剤は、露光した酸の非露光部への拡散を抑制し、解像性やパターン形状を良好にする観点から、体積 $130 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが好ましく、体積 $190 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがより好ましく、体積 $270 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがさらに好ましく、体積 $400 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが特に好ましい。但し、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は $2000 \text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましく、 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下であることがより好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求める。すなわち、まず、各化合物に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM3法を用いた分子力場計算

により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「a c c e s s i b l e v o l u m e」を計算することができる。

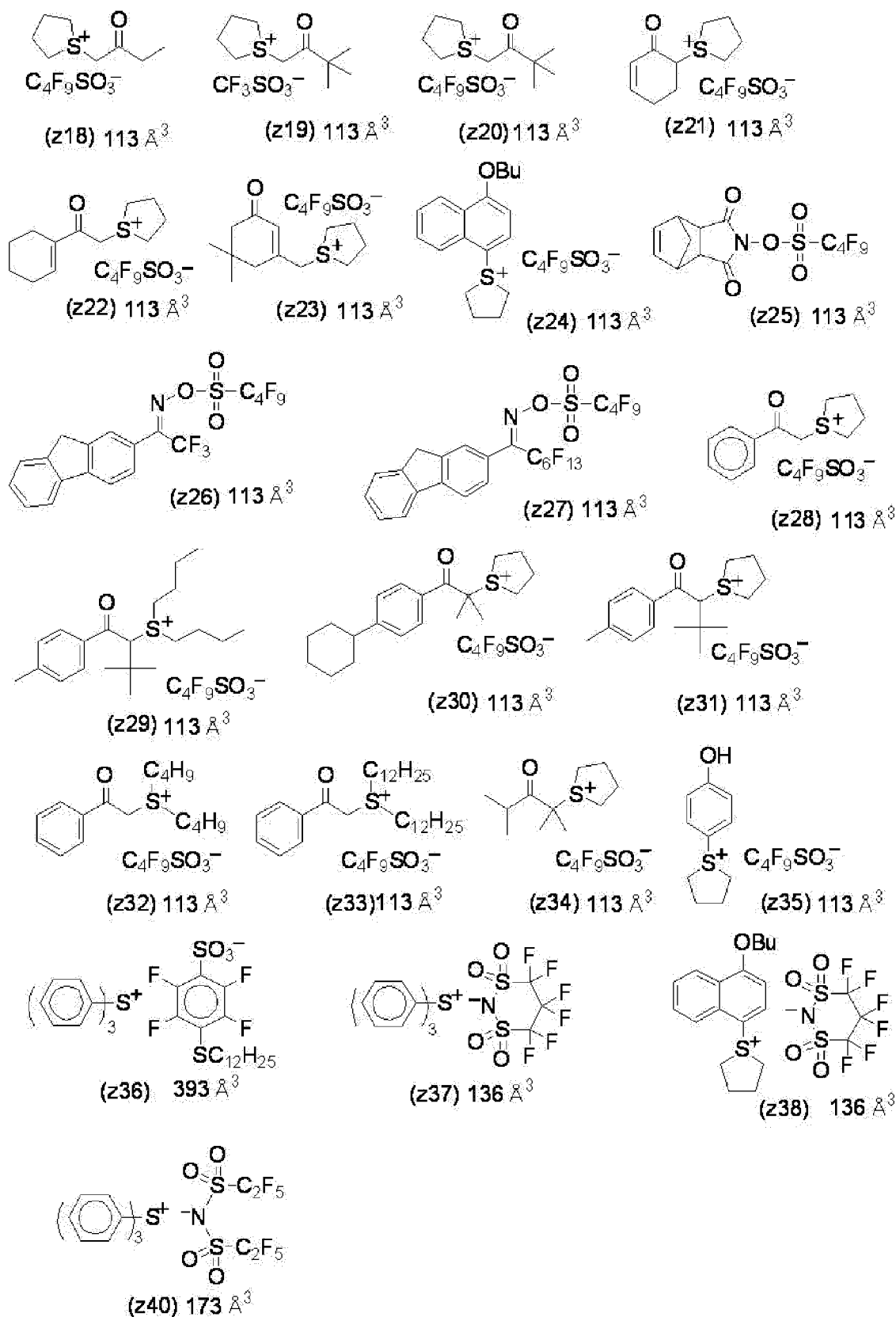
以下に本発明において、特に好ましい酸発生剤を示す。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位Å³）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

[0053]

[化13]

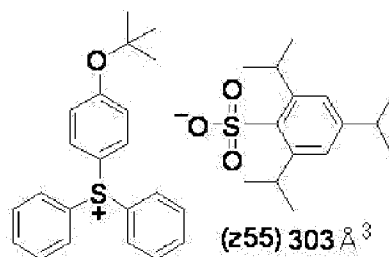
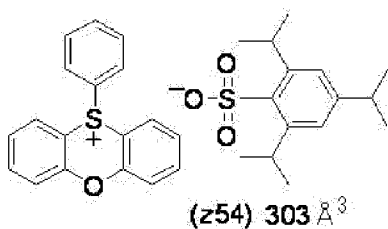
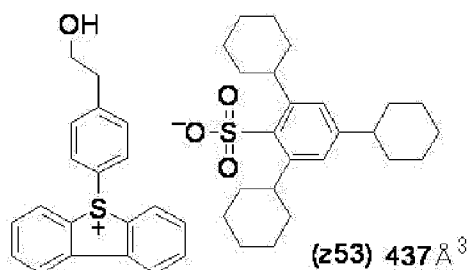
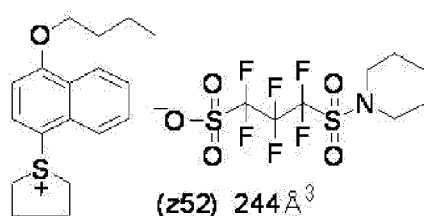
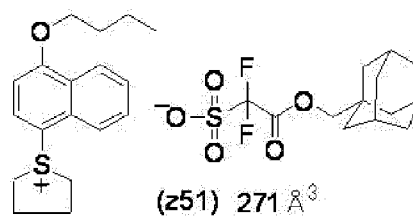
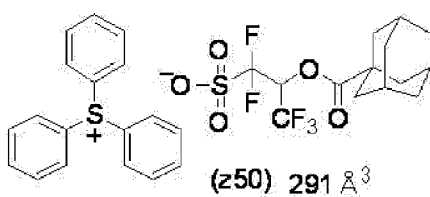
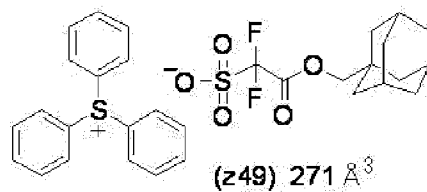
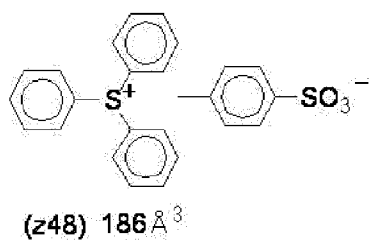
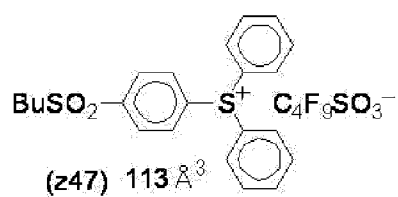
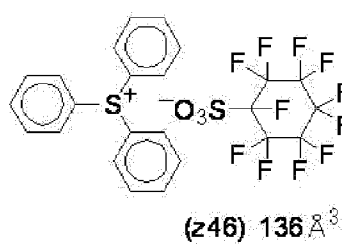
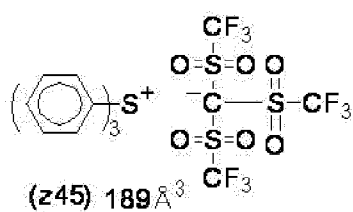
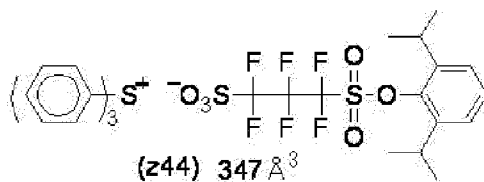
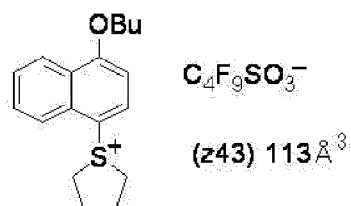
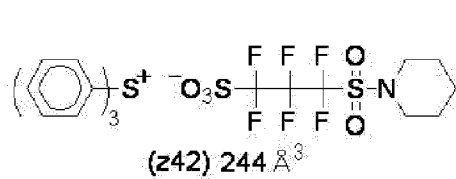


[0054] [化14]

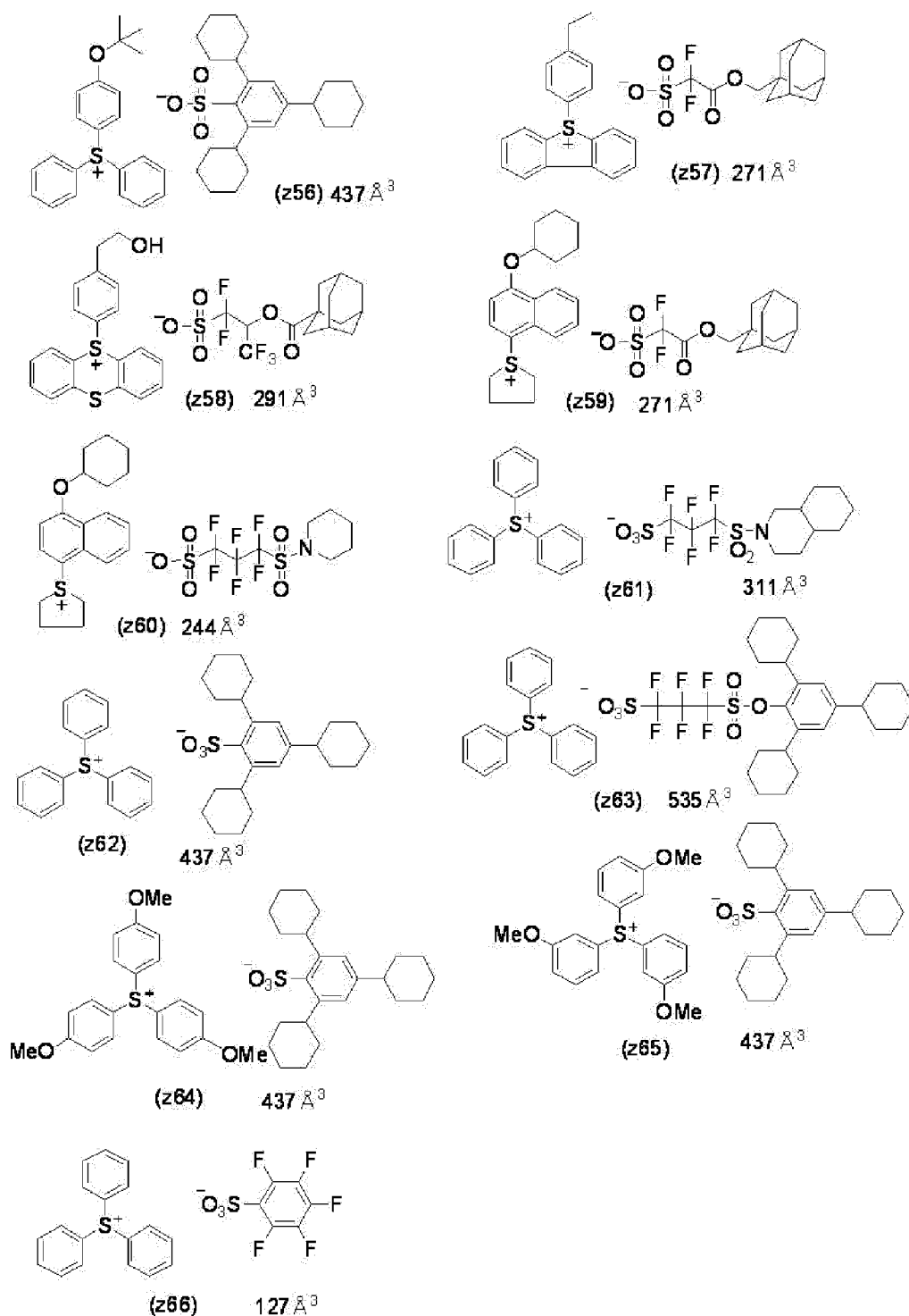


[0055]

[化15]

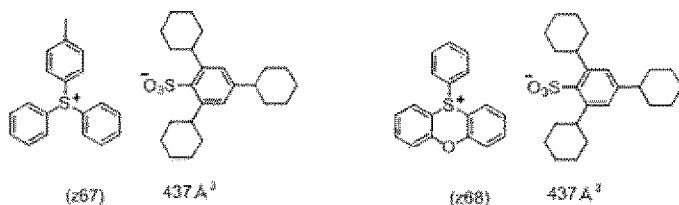


[0056] [化16]



[0057]

[化17]



[0058] また、酸発生剤（好ましくはオニウム化合物）としては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を高分子化合物の主鎖又は側鎖に導入した高分子型酸発生剤も用いることができる。

酸発生剤の組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～25質量％が好ましく、0.5～20質量％がより好ましく、1～18質量％がさらに好ましい。

酸発生剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0059] 組成物には、上述した成分（高分子化合物（A）、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、架橋剤（C））以外の成分が含まれていてもよい。以下、組成物に含まれていてもよい任意成分について詳述する。

[0060] ＜塩基性化合物＞

組成物は、塩基性化合物を酸捕捉剤として含有することが好ましい。塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時による性能変化を小さくすることができる。

塩基性化合物としては、有機塩基性化合物であることが好ましく、より具体的には、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、等が挙げられる。アミノオキサイド化合物（特開2008-102383号公報に記載）、アンモニウム塩（好ましくはヒドロキシド又はカルボキシレートである。よ

り具体的にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドに代表されるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドがL E Rの観点で好ましい。)も適宜用いられる。

さらに、酸の作用により塩基性が増大する化合物も、塩基性化合物の1種として用いることができる。

[0061] アミン類の具体例としては、トリーn-ブチルアミン、トリーn-ペンチルアミン、トリーn-オクチルアミン、トリーn-デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N, N-ジブチルアニリン、N, N-ジヘキシルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、2, 4, 6-トリ(t-ブチル)アニリン、トリエタノールアミン、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミンや、米国特許第6040112号明細書のカラム3、60行目以降に例示の化合物、2-[2-{2-(2, 2-ジメトキシフェノキシエトキシ)エチル}-ビス-(2-メトキシエチル)]-アミンや、米国特許出願公開第2007/0224539A1号明細書の段落<0066>に例示されている化合物(C1-1)~(C3-3)などが挙げられる。含窒素複素環構造を有する化合物としては、2-フェニルベンゾイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-ヒドロキシエチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、4-ジメチルアミノピリジン、アンチピリン、ヒドロキシアンチピリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-ウンデカー7-エン、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

[0062] また、光分解性塩基性化合物(当初は塩基性窒素原子が塩基として作用して塩基性を示すが、活性光線又は放射線の照射により分解されて、塩基性窒

素原子と有機酸部位とを有する両性イオン化合物を発生し、これらが分子内で中和することによって、塩基性が減少又は消失する化合物。例えば、特許第3577743号公報、特開2001-215689号公報、特開2001-166476号公報、特開2008-102383号公報に記載のオニウム塩）、光塩基性発生剤（例えば、特開2010-243773号公報に記載の化合物）も適宜用いられる。

これら塩基性化合物の中でも解像性向上の観点からアンモニウム塩が好ましい。

[0063] 本発明の組成物が塩基性化合物を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.03～5質量%がより好ましく、0.05～3質量%が特に好ましい。

[0064] <界面活性剤>

本発明の組成物は、塗布性を向上させるため界面活性剤を含有してもよい。

界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、メガファックF171及びメガファックF176（DIC（株）製）やフロラードFC430（住友スリーエム製）やサーフィノールE1004（旭硝子製）、OMNOVA社製のPF656及びPF6320、等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー、ポリシロキサンポリマーが挙げられる。

本発明の組成物が界面活性剤を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対して、0.0001～2質量%が好ましく、0.0005～1質量%がより好ましい。

[0065] <有機カルボン酸>

本発明の組成物は、有機カルボン酸を含有してもよい。

有機カルボン酸として、脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、安息香酸誘導体、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸などを挙げることができるが、電子線露光を真空下で行う際には、レジスト膜表面より揮発して描画チャンバー内を汚染してしまう恐れがあるので、好ましい化合物としては、芳香族有機カルボン酸、その中でも、例えば、安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸が好適である。

本発明の組成物が有機カルボン酸を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対して、0.5～15質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。

[0066] <カルボン酸オニウム塩>

本発明の組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもよい。

カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩が好ましい。さらに、本発明においては、カルボン酸オニウム塩のカルボキシレート残基が芳香族基、炭素-炭素2重結合を含有しないことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環又は多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部又は全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいてもよい。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

本発明の組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対して、1～15質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。

[0067] <酸増殖剤>

本発明の組成物は、さらに、酸の作用により分解して酸を発生する化合物（以下、酸増殖剤とも表記する）を1種又は2種以上含んでいてもよい。

酸増殖剤が発生する酸は、スルホン酸、メチド酸又はイミド酸であることが好ましい。

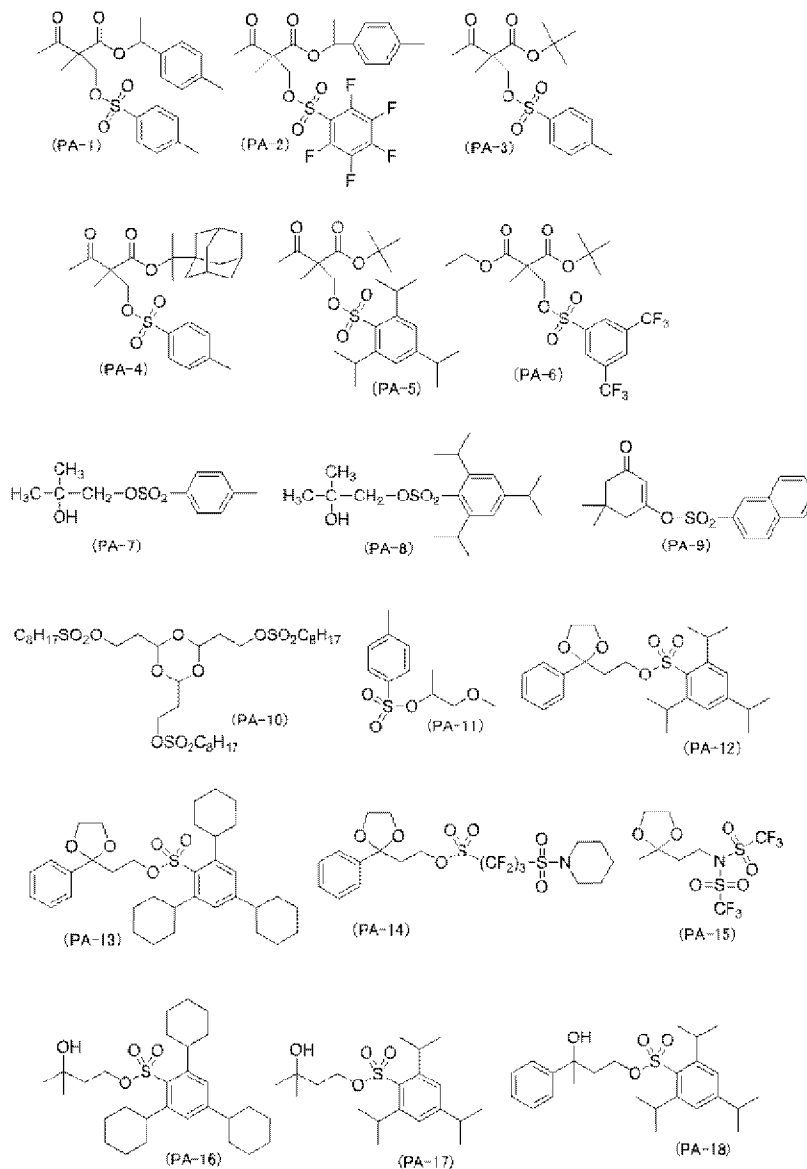
本発明の組成物が酸増殖剤を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～50質量%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、1.0～20質量%であることがさらに好ましい。

酸増殖剤と酸発生剤との量比（組成物中の全固形分を基準にした酸増殖剤の固形分量／組成物中の全固形分を基準にした酸発生剤の固形分量）としては、特に制限されないが、0.01～50が好ましく、0.1～20がより好ましく、0.2～1.0がさらに好ましい。

以下に本発明に用いることができる酸増殖剤の例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0068]

[化18]



[0069] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含有してもよい。

溶剤としては、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名1-メトキシ-2-プロパノール）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ

酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが好ましい。これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。

本発明の組成物の固形分は、上記溶剤に溶解し、固形分濃度として、1～40質量%溶解することが好ましく、1～30質量%がより好ましく、3～20質量%がさらに好ましい。

[0070] 本発明の組成物は、必要に応じて、さらに、染料、可塑剤、酸増殖剤（国際公開第95/29968号公報、国際公開第98/24000号公報、特開平8-305262号公報、特開平9-34106号公報、特開平8-248561号公報、特表平8-503082号公報、米国特許第5,445,917号明細書、特表平8-503081号公報、米国特許第5,534,393号明細書、米国特許第5,395,736号明細書、米国特許第5,741,630号明細書、米国特許第5,334,489号明細書、米国特許第5,582,956号明細書、米国特許第5,578,424号明細書、米国特許第5,453,345号明細書、米国特許第5,445,917号明細書、欧州特許第665,960号明細書、欧州特許第757,628号明細書、欧州特許第665,961号明細書、米国特許第5,667,943号明細書、特開平10-1508号公報、特開平10-282642号公報、特開平9-512498号公報、特開2000-62337号公報、特開2005-17730号公報、特開2008-209889号公報等に記載）等を含むとしてもよい。これらの化合物については、いずれも特開2008-268935号公報に記載のそれぞれの化合物を挙げることができる。

[0071] <レジスト膜及びマスクブランクス>

本発明は、本発明の組成物により形成されたレジスト膜にも関し、このよ

うなレジスト膜は、例えば、本発明の組成物が基板等の支持体上に塗布されることにより形成される。

レジスト膜の厚みは、 $10 \sim 150 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $10 \sim 120 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

基板上に塗布する方法としては、スピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により基板上に塗布されるが、スピン塗布が好ましく、その回転数は $1000 \sim 3000 \text{ rpm}$ が好ましい。塗布膜は $60 \sim 150^\circ\text{C}$ で $1 \sim 20$ 分間、好ましくは $80 \sim 120^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 分間プリベークして薄膜を形成する。

[0072] 被加工基板及びその最表層を構成する材料は、例えば、半導体用ウエハの場合、シリコンウエハを用いることができ、最表層となる材料の例としては、 Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 TiN 、 WSi 、 BPSG 、 SOG 、有機反射防止膜等が挙げられる。

また、本発明は、上記のようにして得られるレジスト膜を備えたマスクブランクス（レジスト塗布マスクブランクス）にも関する。

レジスト塗布マスクブランクスは、マスクブランクスとこのマスクブランクスの上に形成されたレジスト膜とを有する。フォトマスクブランクスは基板を有し、例えばフォトマスクを作製するために用いられる。フォトマスクブランクス of 基板としては、石英、フッ化カルシウム等の透明基板を挙げることができる。一般には、該基板の上には、遮光膜、反射防止膜、さらに位相シフト膜、追加的にはエッチングストッパー膜、エッチングマスク膜といった機能性膜の必要なものを積層する。機能性膜の材料としては、ケイ素、又はクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等の遷移金属を含有する膜が積層される。また、最表層に用いられる材料としては、ケイ素又はケイ素に酸素及び/又は窒素を含有する材料を主構成材料とするもの、さらにそれらに遷移金属を含有する材料を主構成材料とするケイ素化合物材料や、遷移金属、特にクロム、モリブデン、ジルコニ

ウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等より選ばれる１種以上、又はさらにそれらに酸素、窒素、炭素より選ばれる元素を１以上含む材料を主構成材料とする遷移金属化合物材料が例示される。

[0073] 遮光膜は単層でもよいが、複数の材料を塗り重ねた複層構造であることがより好ましい。複層構造の場合、１層当たりの膜の厚みは、特に限定されないが、５～１００nmであることが好ましく、１０～８０nmであることがより好ましい。遮光膜全体の厚みとしては、特に制限されるものではないが、５～２００nmであることが好ましく、１０～１５０nmであることがより好ましい。

これらの材料のうち、一般にクロムに酸素や窒素を含有する材料を最表層に具備するフォトリソグレイブランク上で、組成物を用いてパターン形成を行った場合、基板付近でくびれ形状が形成される、いわゆるアンダーカット形状となりやすいが、本発明を用いた場合、従来のものに比べてアンダーカット問題を改善することができる。

[0074] 次に、レジスト膜には活性光線又は放射線（電子線等）を照射し（以下、「露光」とも称する）、好ましくはベーク（通常８０～１５０℃、より好ましくは９０～１３０℃）を行った後、現像する。なお、現像で使用する溶媒は、好ましくは水が挙げられる。これにより良好なパターンを得ることができる。そしてこのパターンをマスクとして用いて、フォトリソグレイブを作製する。なお、レジスト塗布マスクブランクは、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路及びインプリント用モールド構造体等を作製するために用いてもよい。

なお、本発明の組成物を用いて、インプリント用モールドを作製する場合のプロセスについては、例えば、特許第４１０９０８５号公報、特開２００８－１６２１０１号公報、及び、「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開－ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開－編集：平井義彦（フロンティア出版）」に記載されている。

[0075] ＜パターン形成方法＞

本発明の組成物は、以下に示すネガ型パターンの形成プロセスに好適に用いることができる。すなわち、本発明の組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成することと、レジスト膜に活性光線又は放射線を照射（すなわち露光）することと、露光した膜を現像液を用いて現像することによりネガ型パターンを得ることとを含むプロセスに好ましく用いることができる。このようなプロセスとしては、例えば、特開2008-292975号公報、特開2010-217884号公報などに記載されているプロセスを用いることができる。

本発明は、上記レジスト膜、又は、該膜を備えたレジスト塗布マスクブランクスを露光すること、及び、該露光されたレジスト膜、又は、露光された該膜を具備するレジスト塗布マスクブランクスを現像することを含む、パターン形成方法にも関する。本発明において、露光が電子線又は極紫外線を用いて行われることが好ましい。また、本発明は、レジスト塗布マスクブランクスを、露光及び現像して得られるフォトマスクにも関する。

[0076] 精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上への露光（パターン形成工程）は、まず、本発明のレジスト膜にパターン状に電子線又は極紫外線（EUV）照射を行うことが好ましい。露光量は、電子線の場合、 $0.1 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、極紫外線の場合、 $0.1 \sim 20 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 15 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度となるように露光する。

次いで、ホットプレート上で、 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ で1～20分間、好ましくは $80 \sim 120^\circ\text{C}$ で1～10分間、露光後加熱（ポストエクスポージャーベーク）を行い、次いで、現像、リンス、乾燥することによりパターンを形成する。続いて、現像液を用いて、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像する。

[0077] 現像液としては、有機系現像液及びアルカリ現像液のいずれも使用することができる。

有機系現像液としては、エステル系溶剤（酢酸ブチル、酢酸エチルなど）、ケトン系溶剤（2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど）、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。有機系現像液全体としての含水率は10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

アルカリ現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0078] 本発明の組成物は、ネガ型パターンの形成に用いられるネガ型レジスト組成物であるため、未露光部分の膜は溶解し、露光された部分は化合物の架橋により現像液に溶解し難い。これを利用して、基板上に目的のパターンを形成することができる。

また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

実施例

[0079] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

[0080] (1) ネガ型化学増幅型レジストとしての例（電子線、アルカリ現像）
（高分子化合物（A）の合成例）

<合成例 1：高分子化合物（A 1）の合成>

日本曹達株式会社製、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）（VP 2500）20 g をテトラヒドロフラン（THF）120 mL に溶解し、ここに4.96 g の1-アダマンタンカルボニルクロリド、3.37 g のトリエチルアミンを加え、50℃で4時間攪拌した。この反応液を室温に戻した後、酢酸エチル100 mL と蒸留水100 mL を加え、反応液を氷水中で攪拌しながら、1 N のHCl 水溶液を少しずつ反応液に添加し中和した。反応液を分液ロートに移し、酢酸エチル100 mL と蒸留水100 mL をさらに加えて攪拌後、水層を除去した。その後有機層を200 mL の蒸留水で5回洗浄後、有機層を濃縮し、これをヘキサン2 L 中に滴下した。この溶液から粉体をろ過して、分取し、真空乾燥することで高分子化合物（A 1）20.6 g が得られた。

[0081] また、高分子化合物（A 1）と同様にして、他の高分子化合物を合成した。

得られた高分子化合物につき、¹H-NMR測定により、高分子化合物の組成比（モル比）を算出した。また、GPC（溶媒：THF、カラム：東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度：40℃、流速：1.0 mL／分、検出器：RI）測定により、高分子化合物の重量平均分子量（M_w：ポリスチレン換算）、数平均分子量（M_n：ポリスチレン換算）及び分散度（M_w／M_n）を算出した。

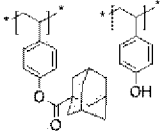
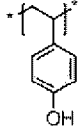
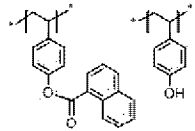
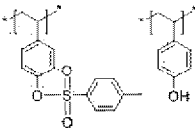
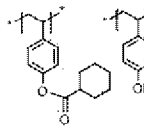
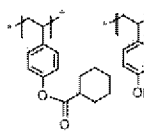
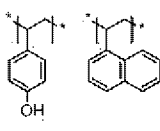
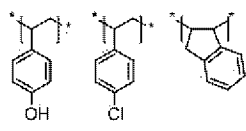
ガラス転移温度（T_g）は、TA Instruments社製の示差走査型熱量計（DSC）Q2000を用いて測定した。具体的には、真空乾燥したポリマーサンプル約2 mg をアルミニウムパン上で秤量し、該アルミニウムパンをDSC測定ホルダーにセットし、10℃～200℃まで2℃／minで昇温したときの変曲点からT_gを求めた。200℃までにガラス転移温度に相当するDTA曲線の変曲点が観察されない場合に、T_gは200℃以上と判断した。

重量平均分子量、分散度及びT_gについて、以下の表中に、高分子化合物

の化学式及び組成比とともに示す。

[0082] [表1]

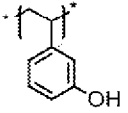
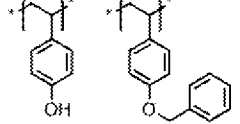
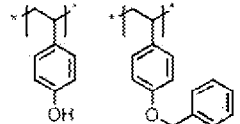
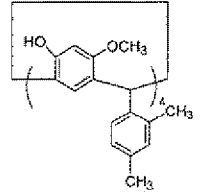
表1(その1)

高分子化合物	化学式	組成比 (モル比)	重量平均 分子量	分散度	T _g (°C)
高分子化合物 (A1)		15/85	3600	1.13	164
高分子化合物 (A2)		100	3200	1.13	154
高分子化合物 (A3)		15/85	3400	1.13	151
高分子化合物 (A4)		10/90	3500	1.13	144
高分子化合物 (A5)		10/90	5000	1.1	150
高分子化合物 (A6)		15/85	6400	1.07	155
高分子化合物 (A7)		85/15	4600	1.5	153
高分子化合物 (A8)		76/19/5	4500	1.5	159

[0083]

[表2]

表1(その2)

比較高分子化合物／比較化合物	化学式	組成比 (モル比)	重量平均 分子量	分散度	T _g (°C)
比較高分子化合物 (a1)		100	3200	1.13	127
比較高分子化合物 (a2)		90/10	7000	1.13	160
比較高分子化合物 (a3)		80/20	3500	1.13	130
比較化合物 (a4)		—	961.2 (重量分子 量)	1	200°C 以上

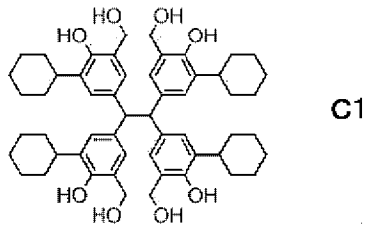
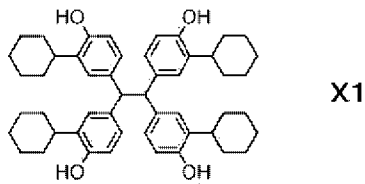
[0084] (架橋剤 (C) の合成)

<架橋剤：合成例 1>

10重量%水酸化カリウム水溶液20mLとエタノール20mLからなる溶液に、下記式で表されるフェノール性化合物(X1)5.8g(10mmol)を加え、室温で攪拌、溶解した。この溶液に37%ホルマリン水溶液14.0mL(160mmol)を室温下でゆっくりと加えた。さらに、この溶液を、窒素雰囲気下、40°Cで24時間攪拌した後、ビーカー中の水200mLに投入した。これを氷浴にて冷却しながら、ここに2.0wt%酢酸水溶液をpH5.0になるまでゆっくりと加えた。この溶液から析出物をろ別し、十分に水洗浄した後、乾燥した。精製は、高速液体クロマトグラフィーにて行い、下記式で表されるフェノール性化合物1(C1)を4.8g得た。

得られたフェノール性化合物1(C1)の構造確認は、¹H-NMRスペクトルにより行った。¹H-NMR：1.17-1.72(40H), 2.66(4H), 4.40-4.51(8H), 4.54(2H), 5.38(4H), 6.78-7.06(8H), 8.67(4H)

[0085] [化19]



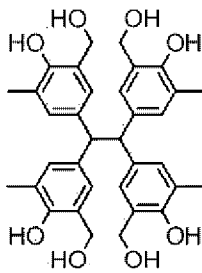
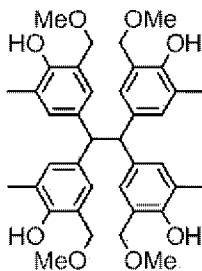
[0086] <架橋剤：合成例2>

下記式で表わされるフェノール性化合物（X3）5.7g（1.0mmol）をメタノール250mLに加え、加熱攪拌して、溶解した。この溶液に濃硫酸0.25mLを加え、15時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム1.0gを加えた。この溶液を濃縮した後、酢酸エチルを300mL加えた。この溶液を3回水洗した後、濃縮することにより、下記式で表されるフェノール性化合物（C3）の白色化合物を4.9g得た。

得られたフェノール性化合物（C3）の構造確認は、¹H-NMRスペクトルにより行った。¹H-NMR：1.98(12H), 3.2(12H), 4.29(8H), 6.87-7.00(8H), 8.05(4H)

[0087]

[化20]

**X3****C3**

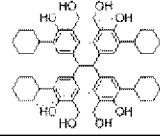
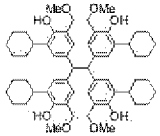
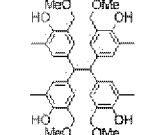
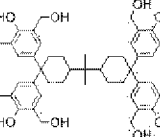
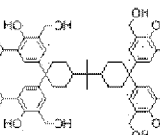
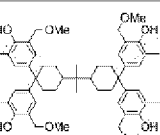
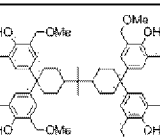
[0088] なお、他の架橋剤も、上記架橋剤（C 1）又は（C 3）の合成手順を参照して、合成した。以下の表中に、架橋剤の化学式及びガラス転移温度とともに示す。

なお、架橋剤のガラス転移温度（ T_g ）は、TA Instrument社製の示差走査型熱量計（DSC）Q2000を用いて測定した。具体的には、真空乾燥した試料（約2mg）をアルミニウムパン上で秤量し、該アルミニウムパンをDSC測定ホルダーにセットし、 $10^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ まで $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温したときの変曲点から求めた。 200°C までにガラス転移温度に相当するDTA曲線の変曲点が観察されない場合に、 T_g は 200°C 以上と判断した。

[0089]

[表3]

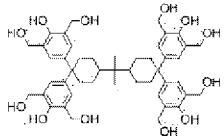
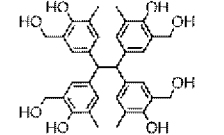
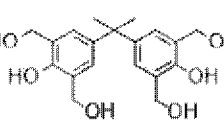
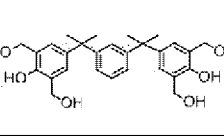
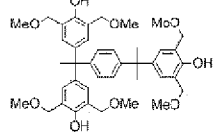
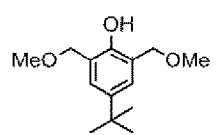
表2(その1)

架橋剤	化学式	T _g (℃)
架橋剤 (C.1)		200℃ 以上
架橋剤 (C.2)		200℃ 以上
架橋剤 (C.3)		200℃ 以上
架橋剤 (C.4)		200℃ 以上
架橋剤 (C.5)		200℃ 以上
架橋剤 (C.6)		200℃ 以上
架橋剤 (C.7)		200℃ 以上

[0090]

[表4]

表2(その2)

架橋剤	化学式	T _g (°C)
比較架橋剤 (c 1)		67
比較架橋剤 (c 2)		165
比較架橋剤 (c 3)		27
比較架橋剤 (c 4)		135
比較架橋剤 (c 5)		180°C以下
比較架橋剤 (c 6)		100°C以下

[0091] [実施例 1 E]

(1) 支持体の準備

酸化Cr蒸着した6インチウェハー（通常のフォトマスクブランクスに使用する遮蔽膜処理を施した物）を準備した。

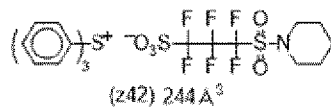
(2) 組成物の準備

(組成物 N 1 の組成)

高分子化合物 (A 1)	0.60 g
光酸発生剤（構造式は下記）	0.12 g
架橋剤 (C 1)	0.12 g
テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（塩基性化合物）	0.002

2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸（有機カルボン酸）	0.012
g	
界面活性剤PF6320（OMNOVA（株）製）	0.001
g	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶剤）	4.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテル（溶剤）	5.0g

[0092] [化21]



[0093] 上記成分を混合した組成物を0.04 μmの孔径を有するメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト塗布溶液（組成物N1）を得た。

[0094] (3) レジスト膜の作製

上記6インチウェハー上に東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用いて組成物N1を塗布し、110℃、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚100nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

[0095] (4) ネガ型レジストパターンの作製

このレジスト膜に、電子線描画装置（（株）エリオニクス社製；ELS-7500、加速電圧50KeV）を用いて、パターン照射を行った。照射後に、120℃、90秒間ホットプレート上で加熱し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液に60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。これにより、パターンを得た。

(5) レジストパターンの評価

得られたパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス（LER）及びドライエッチング耐性について評価した。

[0096] [感度]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S

－4300）を用いて観察した。線幅100nm（ライン：スペース＝1：1）のレジストパターンを解像するときの露光量（電子線照射量）を感度とした。この値が小さいほど、感度が高い。

[0097] 〔解像力〕

上記の感度を示す露光量（電子線照射量）における限界解像力（ラインとスペース（ライン：スペース＝1：1）が分離解像する最小の線幅）を解像力（nm）とした。

[0098] 〔パターン形状〕

上記の感度を示す露光量（電子線照射量）における線幅100nmのラインパターン（L/S＝1/1）の断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S－4300）を用いて観察した。ラインパターンの断面形状において、〔ラインパターンのトップ部（表面部）における線幅／ラインパターンの中部（ラインパターンの高さの半分の高さ位置）における線幅〕で表される比率が1.5以上のものを「逆テーパー」とし、該比率が1.2以上1.5未満のものを「やや逆テーパー」とし、該比率が1.2未満のものを「矩形」として、評価を行った。「逆テーパー」でないことが望ましい。

[0099] 〔ラインエッジラフネス（LER）〕

上記の感度を示す照射量（電子線照射量）で、線幅100nmのラインパターン（L/S＝1/1）を形成した。そして、その長さ方向50μmに含まれる任意の30点について、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S－9220）を用いて、エッジがあるべき基準線からの距離を測定した。そして、この距離の標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0100] 〔ドライエッチング耐性〕

上記の感度を示す照射量（電子線照射量）で線幅100nm（ライン：スペース＝1：1）のレジストパターンを形成したレジスト膜を、HITACHI U－621でAr/C₄F₆/O₂ガス（体積比率100/4/2の混合ガス）を用いて60秒間ドライエッチングを行った。その後レジスト残膜率

を測定し、ドライエッチング耐性の指標とした。

非常に良好：残膜率 95%以上

良好：95%未満 90%以上

不良：90%未満

[0101] [実施例 2 E] ~ [実施例 16 E]、[比較例 1 E] ~ [比較例 6 E]

使用した組成物 N 1 中の高分子化合物、酸発生剤、塩基性化合物、架橋剤、及び、溶剤を以下の表 3 に示すように変更した組成物を使用した以外は、実施例 1 E と同様の手順に従って、パターンを形成し、各種評価を実施した。

[0102] [表 5]

表 3 (その 1)

組成物	高分子化合物	酸発生剤	架橋剤	塩基性化合物	溶剤
N1	A1 (0.6g)	z42 (0.12g)	C1 (0.12g)	B1 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N2	A2 (0.6g)	z49 (0.12g)	C1 (0.12g)	B1 (0.002g)	S1/S3 (5.0g/4.0g)
N3	A3 (0.6g)	z63 (0.12g)	C1 (0.12g)	B1 (0.002g)	S2/S3 (5.0g/4.0g)
N4	A4 (0.6g)	z68 (0.12g)	C1 (0.12g)	B1 (0.002g)	S2/S7 (5.0g/4.0g)
N5	A5 (0.6g)	z65 (0.12g)	C1 (0.12g)	B1 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N6	A6 (0.6g)	z67 (0.12g)	C1 (0.12g)	B1 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N7	A7 (0.6g)	z37 (0.12g)	C1 (0.12g)	B1 (0.002g)	S1/S2/S6 (4.0g/4.0g/1.0g)
N8	A8 (0.6g)	z45 (0.12g)	C1 (0.12g)	B1 (0.002g)	S1/S2/S5 (4.0g/4.0g/1.0g)
N9	A4 (0.6g)	z48/z66 (0.06g/0.06g)	C2 (0.12g)	B4 (0.002g)	S1/S2/S4 (4.0g/4.0g/1.0g)
N10	A1 (0.6g)	z49 (0.12g)	C3 (0.12g)	B4 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N11	A1 (0.6g)	z61 (0.12g)	C4 (0.12g)	B1/B6 (0.001g/0.001g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N12	A1 (0.6g)	z2 (0.12g)	C5 (0.12g)	B4 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N13	A1 (0.6g)	z5 (0.12g)	C6 (0.12g)	B5 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N14	A1 (0.6g)	z63 (0.12g)	C7 (0.12g)	B4 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N15	A2 (0.6g)	z65 (0.12g)	C1/C6 (0.08g/0.04g)	B1 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
N16	A1/A2 (0.3g/0.3g)	z8 (0.12g)	C6 (0.12g)	B4 (0.002g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)

[0103] [表6]

表3(その2)

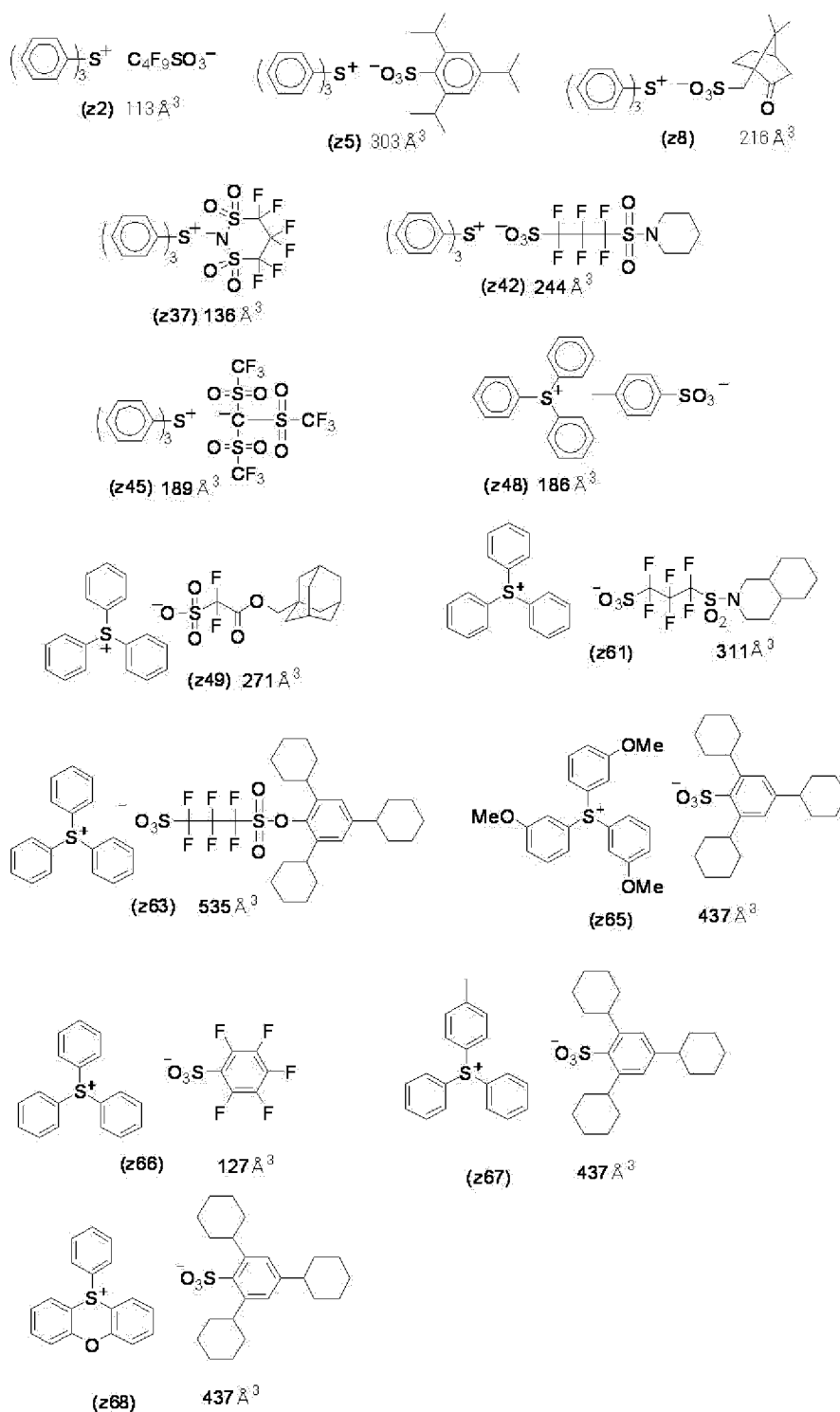
組成物	樹脂／化合物	酸発生剤	塩基性化合物	架橋剤	溶剤
比較組成物 N1	比較樹脂(a1) (0.6g)	z2 (0.12g)	B2 (0.002g)	比較架橋剤c1 (0.12g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
比較組成物 N2	比較樹脂(a2) (0.6g)	z2 (0.12g)	B2 (0.002g)	比較架橋剤c2 (0.12g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
比較組成物 N3	比較樹脂(a3) (0.6g)	z2 (0.12g)	B2 (0.002g)	比較架橋剤c3 (0.12g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
比較組成物 N4	比較化合物(a4) (0.6g)	z2 (0.12g)	B2 (0.002g)	比較架橋剤c4 (0.12g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
比較組成物 N5	樹脂(A2) (0.6g)	z2 (0.12g)	B2 (0.002g)	比較架橋剤c1 (0.12g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
比較組成物 N6	比較樹脂(a1) (0.6g)	z2 (0.12g)	B2 (0.002g)	架橋剤C1 (0.12g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
比較組成物 N7	比較樹脂(a1) (0.6g)	z2 (0.12g)	B2 (0.002g)	比較架橋剤c5 (0.12g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)
比較組成物 N8	比較樹脂(a1) (0.6g)	z2 (0.12g)	B2 (0.002g)	比較架橋剤c6 (0.12g)	S2/S1 (5.0g/4.0g)

[0104] 上記及び下記実施例／比較例で用いた前掲以外の素材の略称を以下に記載する。

[0105] [酸発生剤（化合物（B））]

[0106]

[化22]



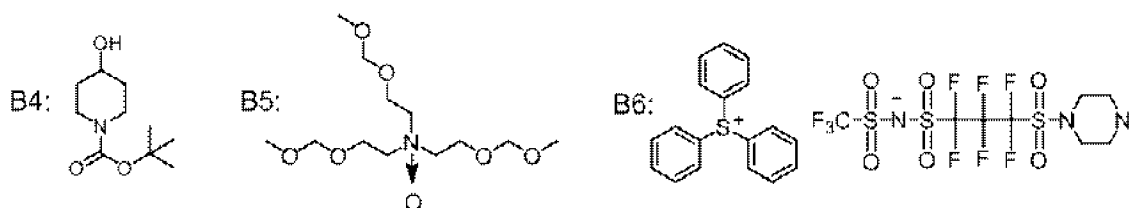
[0107] [塩基性化合物]

B 1 : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

B 2 : トリ (n - オクチル) アミン

[0108]

[化23]



[0109] [溶剤]

S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（１－メトキシ－２－アセトキシプロパン）

S 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル（１－メトキシ－２－プロパノール）

S 3 : ２－ヘプタノン

S 4 : 乳酸エチル

S 5 : シクロヘキサノン

S 6 : γ－ブチロラクトン

S 7 : プロピレンカーボネート

[0110] 評価結果を表４に示す。

[0111]

[表7]

表4

例	組成物	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	パターン形状	LER (nm)	ドライエッチング耐性
1E	N1	10.2	25	矩形	4.2	非常に良好
2E	N2	10	30	やや逆テーパー	4.2	良好
3E	N3	10.2	25	矩形	4.2	非常に良好
4E	N4	10.2	25	矩形	4.2	非常に良好
5E	N5	10.2	25	矩形	4.2	非常に良好
6E	N6	10.2	25	矩形	4.2	非常に良好
7E	N7	13.3	25	矩形	4.8	非常に良好
8E	N8	13.2	25	矩形	4.8	非常に良好
9E	N9	10.3	25	矩形	4.8	非常に良好
10E	N10	10.3	30	やや逆テーパー	5	良好
11E	N11	10.3	25	矩形	4.2	非常に良好
12E	N12	10.2	25	矩形	4.2	非常に良好
13E	N13	10.1	25	矩形	4.2	非常に良好
14E	N14	10.2	25	矩形	4.2	非常に良好
15E	N15	10.3	30	やや逆テーパー	4.2	良好
16E	N16	10.2	25	矩形	5	非常に良好
比較例 1E	比較組成物 N1	11.8	45	逆テーパー	5.5	不良
比較例 2E	比較組成物 N2	10.6	45	やや逆テーパー	5.5	良好
比較例 3E	比較組成物 N3	10.5	45	逆テーパー	5.5	不良
比較例 4E	比較組成物 N4	11.6	45	逆テーパー	5.5	不良
比較例 5E	比較組成物 N5	10.7	40	やや逆テーパー	5.5	良好
比較例 6E	比較組成物 N6	10.8	40	やや逆テーパー	5.5	良好
比較例 7E	比較組成物 N7	10.8	45	逆テーパー	5	不良
比較例 8E	比較組成物 N8	10.8	40	やや逆テーパー	5	不良

[0112] 表4に示す結果から、本発明に係る組成物は、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス（LER）及びドライエッチング耐性に優れることが分かる。特に、実施例10Eと他の実施例との比較より、環状脂肪族炭化水素基を含む架橋剤を使用するとより優れた効果が得られることが確認された。

[0113] (I I) ネガ型化学増幅型レジストとしての例（EUV、アルカリ現像）

〔実施例1F～6F並びに比較例1F及び2F〕

（レジスト溶液の調製）

表3に示した組成物をポアサイズ0.04 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して、ネガ型レジスト溶液を調製した。

[0114] (レジスト評価)

調製したネガ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で60秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行って、0.05 μm の膜厚を有したレジスト膜を形成させた。

得られたレジスト膜に関し、下記の方法で、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス（LER）及びドライエッチング耐性について評価した。

[0115] [感度]

得られたレジスト膜に、EUV光（波長13 nm）を用いて、露光量を0～20.0 mJ/cm²の範囲で0.1 mJ/cm²ずつ変えながら、線幅100 nmの1:1ラインアンドスペースパターンの反射型マスクを介して、露光を行った後、110℃で90秒間ベークした。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて現像した。

線幅100 nmのラインアンドスペース（L/S=1/1）のマスクパターンを再現する露光量を感度とした。この値が小さいほど、感度が高い。

[0116] [解像力（LS）]

上記の感度を示す露光量における限界解像力（ラインとスペース（ライン:スペース=1:1）とが分離解像する最小の線幅）をLS解像力（nm）とした。

[0117] [パターン形状]

上記の感度を示す露光量における線幅100 nmのラインパターン（L/S=1/1）の断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察した。ラインパターンの断面形状において、[ラインパターンのトップ部（表面部）における線幅/ラインパターンの中部（ライン

パターンの高さの半分の高さ位置)における線幅]で表される比率が1.5以上のものを「逆テーパー」とし、該比率が1.2以上1.5未満のものを「やや逆テーパー」とし、該比率が1.2未満のものを「矩形」として、評価を行った。

[0118] [ラインエッジラフネス (LER)]

上記の感度を示す露光量で、線幅100nmのラインパターン(L/S=1/1)を形成した。そして、その長さ方向50μmにおける任意の30点について、走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-9220)を用いて、エッジがあるべき基準線からの距離を測定した。そして、この距離の標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0119] [ドライエッチング耐性]

上記の感度を示す露光量で全面照射を行うことにより形成したレジスト膜を、HITACHI U-621でAr/C₄F₆/O₂ガス(体積比率100/4/2の混合ガス)を用いて60秒間ドライエッチングを行った。その後レジスト残膜率を測定し、ドライエッチング耐性の指標とした。

非常に良好: 残膜率95%以上

良好: 95%未満90%以上

不良: 90%未満

[0120] 以上の評価結果を表5に示す。

[0121]

[表8]

表5

実施例	組成物	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (nm)	パターン形状	LER (nm)	ドライエッチング耐性
1F	N1	12.8	25	矩形	4.2	非常に良好
2F	N9	12.6	25	矩形	4.5	非常に良好
3F	N10	12.3	30	やや逆テーパー	4.5	良好
4F	N11	12.5	25	矩形	4.2	非常に良好
5F	N12	12.5	25	矩形	4.2	非常に良好
6F	N13	14	25	矩形	4.2	非常に良好
比較例1F	比較組成物 N1	14.8	40	逆テーパー	5.5	不良
比較例2F	比較組成物 N2	14.8	40	やや逆テーパー	5.5	良好

[0122] 表5に示す結果から、本発明に係る組成物は、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス（LER）及びドライエッチング耐性に優れることが分かる。

[0123] (111) ネガ型の化学増幅型レジストとしての例（電子線露光、有機系現像液を用いた現像）

〔実施例1G～6G並びに比較例1G及び2G〕

（レジスト溶液の調製）

表3に示した組成物を0.04μmの孔径を有するメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト塗布溶液を得た。

[0124] （レジスト膜の作製）

酸化Cr蒸着した6インチウェハー（通常の写真マスクブランクスに使用する遮蔽膜処理を施した物）上に東京エレクトロン製Mark8を用いてレジスト塗布溶液を塗布し、130℃、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚100nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

このレジスト膜に、電子線描画装置（（株）エリオニクス社製；ELS-7500、加速電圧50KeV）を用いて、パターン照射を行った。照射後に、120℃、90秒間ホットプレート上で加熱し、良溶媒としての酢酸ブチル（沸点＝126℃）と、貧溶媒としてのデカン（沸点＝174℃）を8

5 / 15 質量比で混合した溶剤を用いて、30秒間スプレー現像した後、スピナーにて30秒間3000回転で回転して十分に乾燥させた。

[0125] (レジストパターンの評価)

得られたパターンを上記(1)ネガ型の化学増幅型レジストとしての例(電子線露光、アルカリ現像)における評価と同様の方法で、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス(LER)及びドライエッチング耐性について評価した。

評価結果を表6に示す。

[0126] [表9]

表6

例	組成物	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	パターン形状	LER (nm)	ドライエッチング耐性
1G	N1	10.8	25	矩形	3.6	非常に良好
2G	N9	11.2	25	矩形	4	非常に良好
3G	N10	11.3	30	やや逆テーパー	4	良好
4G	N11	11.1	25	矩形	3.6	非常に良好
5G	N12	11	25	矩形	3.6	非常に良好
6G	N13	12	25	矩形	3.6	非常に良好
比較例1G	比較組成物 N1	13.8	40	逆テーパー	5	不良
比較例2G	比較組成物 N2	13.8	40	ややテーパー	5	良好

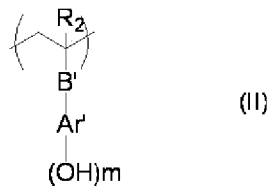
[0127] 表6に示す結果から、本発明に係る組成物は、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス(LER)及びドライエッチング耐性に優れることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] フェノール性水酸基を有し、かつ、下記（a）及び（b）を満たす高分子化合物（A）、
 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、及び、
 酸の作用により前記高分子化合物（A）を架橋する、ガラス転移温度（ T_g ）が 200°C 以上の架橋剤（C）、
 を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
 （a）重量平均分子量が 3000 以上 6500 以下
 （b）ガラス転移温度（ T_g ）が 140°C 以上
- [請求項2] 前記高分子化合物（A）が、さらに下記（c）を満たす、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
 （c）分散度（ M_w/M_n ）が 1.2 以下
- [請求項3] 前記架橋剤（C）が、
 ヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基からなる群から選択される少なくとも1種の架橋性基を2個以上と、
 2個以上のベンゼン環と、
 環状脂肪族炭化水素基と、
 を含み、
 前記ベンゼン環の数に対する前記架橋性基の数の比が 1.0 以下である架橋剤を含む、請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記高分子化合物（A）が、
 フェノール性水酸基を有する繰返し単位と、
 フェノール性水酸基における水酸基の水素原子が置換基で置換されてなる基を有する繰返し単位と、
 を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 前記高分子化合物（A）が、下記一般式（I I）で表される繰り返し単位を、前記高分子化合物（A）の全繰り返し単位に対して、10モル％～90モル％で有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



式中、 R_2 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又はハロゲン原子を表す。 B' は、単結合又は2価の有機基を表す。 Ar' は、芳香環基を表す。 m は1以上の整数を表す。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

[請求項7] 膜厚が10～150nmである、請求項6に記載のレジスト膜。

[請求項8] マスクブランクと、

前記マスクブランクの上に形成された請求項6又は7に記載のレジスト膜と、

を有するレジスト塗布マスクブランク。

[請求項9] 請求項6又は7に記載のレジスト膜を露光すること、及び、

前記露光された膜を現像することを含む、レジストパターン形成方法。

[請求項10] 請求項8に記載のレジスト塗布マスクブランクを露光すること、及び、

前記露光されたレジスト塗布マスクブランクを現像することを含む、レジストパターン形成方法。

[請求項11] 前記露光が、電子線又は極紫外線を用いて行われる、請求項9又は10に記載のレジストパターン形成方法。

[請求項12] 請求項8に記載のレジスト塗布マスクブランクを、露光及び現像

して得られるフォトマスク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/038(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-029554 A (Fujifilm Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0016] to [0017]; each example & US 2013/0029254 A1 & KR 10-2013-0012916 A & TW 201305729 A	12 1-2, 4-12
Y	JP 06-301200 A (International Business Machines Corp.), 28 October 1994 (28.10.1994), claims; paragraphs [0035], [0045] to [0052]; each example & EP 613050 A2 & DE 69402232 T2	1-2, 4-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 February 2015 (06.02.15)

Date of mailing of the international search report
24 February 2015 (24.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050633

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-024999 A (Fujifilm Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; paragraphs [0040], [0116] to [0118], [0128], [0139]; each example & WO 2014/017268 A1 & TW 201404789 A	12
A	WO 2011/118726 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims & JP 5083478 B & US 2013/0017376 A1 & TW 201142505 A	1-12
A	JP 2013-145368 A (JSR Corp.), 25 July 2013 (25.07.2013), claims & US 2013/0153535 A1 & KR 10-2013-0069482 A	1-12
A	JP 2009-037201 A (Fujifilm Corp.), 19 February 2009 (19.02.2009), claims & US 2008/0227024 A1 & EP 1970761 A1 & AT 547743 T	1-12
A	JP 2008-152203 A (Fujifilm Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims (Family: none)	1-12
A	JP 2010-107963 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims & US 2012/0115084 A1 & WO 2010/038742 A1	1-12
A	JP 2010-060935 A (Fujifilm Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; paragraph [0025]; example 6 (Family: none)	1-12
A	JP 2003-122006 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 April 2003 (25.04.2003), claims & US 2003/0124456 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-029554 A（富士フイルム株式会社）2013.02.07, 特許請求の範囲, [0016] ~ [0017], 各実施例 & US 2013/0029254 A1 & KR 10-2013-0012916 A & TW 201305729 A	12 1-2, 4-12
Y	JP 06-301200 A（インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション）1994.10.28, 特許請求の範囲, [0035], [0045] ~ [0052], 各実施例 & EP 613050 A2 & DE 69402232 T2	1-2, 4-12

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

2 H

4 0 0 6

石附 直弥

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-024999 A (富士フイルム株式会社) 2014. 02. 06, 特許請求の範囲, [0040], [0116] ~ [0118], [0128], [0139], 各実施例 & WO 2014/017268 A1 & TW 201404789 A	12
A	WO 2011/118726 A1 (大日本印刷株式会社) 2011. 09. 29, 請求の範囲 & JP 5083478 B & US 2013/0017376 A1 & TW 201142505 A	1-12
A	JP 2013-145368 A (J S R株式会社) 2013. 07. 25, 特許請求の範囲 & US 2013/0153535 A1 & KR 10-2013-0069482 A	1-12
A	JP 2009-037201 A (富士フイルム株式会社) 2009. 02. 19, 特許請求の範囲 & US 2008/0227024 A1 & EP 1970761 A1 & AT 547743 T	1-12
A	JP 2008-152203 A (富士フイルム株式会社) 2008. 07. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-107963 A (大日本印刷株式会社) 2010. 05. 13, 特許請求の範囲 & US 2012/0115084 A1 & WO 2010/038742 A1	1-12
A	JP 2010-060935 A (富士フイルム株式会社) 2010. 03. 18, 特許請求の範囲, [0025], 実施例6 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-122006 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 04. 25, 特許請求の範囲 & US 2003/0124456 A1	1-12