

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】令和6年1月25日(2024.1.25)

【公開番号】特開2023-161885(P2023-161885A)

【公開日】令和5年11月8日(2023.11.8)

【年通号数】公開公報(特許)2023-210

【出願番号】特願2022-72507(P2022-72507)

【国際特許分類】

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F 7/039(2006.01)

G 0 3 F 7/20(2006.01)

10

【F I】

G 0 3 F 7/004501

G 0 3 F 7/004503A

G 0 3 F 7/039601

G 0 3 F 7/20 501

G 0 3 F 7/20 521

【手続補正書】

20

【提出日】令和6年1月16日(2024.1.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項7】

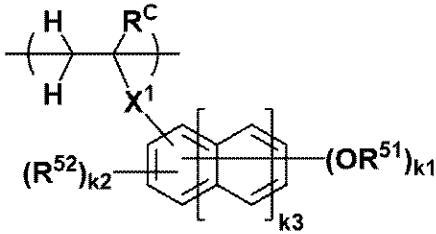
更に、(D)下記式(D1)で表される繰り返し単位及び式(D2)~(D5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含むポリマーを含む請求項1記載の化学増幅ボジ型レジスト組成物。

30

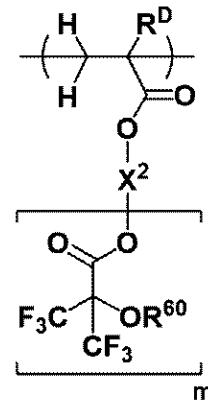
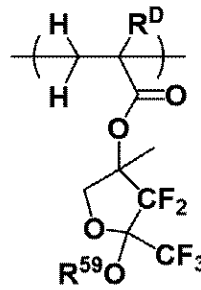
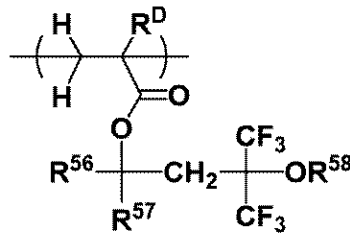
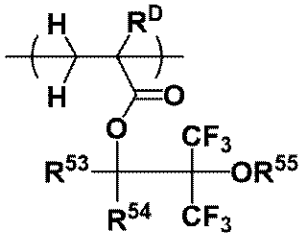
40

50

【化 8】



10



20

(式中、 R^C は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

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

R^{51} は、水素原子、又は炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 ~ 5 のヒドロカルビル基である。

R^{52} は、炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 5 のヒドロカルビル基である。

30

R^{53} 、 R^{54} 、 R^{56} 及び R^{57} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビル基である。

R^{55} 、 R^{58} 、 R^{59} 及び R^{60} 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、フッ素化ヒドロカルビル基又は酸不安定基であり、 R^{55} 、 R^{58} 、 R^{59} 及び R^{60} が、ヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基のとき、炭素 - 炭素結合間に、エーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。

k_1 は、1 ~ 3 の整数である。 k_2 は、0 k_2 5 + 2 k_3 - k_1 を満たす整数である。 k_3 は、0 又は 1 である。 m は、1 ~ 3 の整数である。

X^1 は、単結合、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NH-$ である。

X^2 は、炭素数 1 ~ 20 の $(m+1)$ 価の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 の $(m+1)$ 価のフッ素化炭化水素基である。)

40

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

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

1. (A) 下記式 (A1) で表されるオニウム塩化合物、及び (B) 下記式 (B1) で表

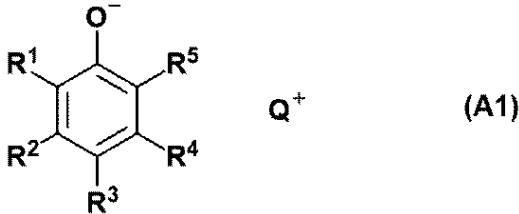
50

される繰り返し単位を含み、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大するポリマーを含むベースポリマー（ただし、ラクトン環を有する繰り返し単位を含むポリマーを含まない。）、及び（C）光酸発生剤を含む化学増幅ポジ型レジスト組成物であって、

前記ベースポリマーに含まれるポリマーの全繰り返し単位中、芳香環骨格を有する繰り返し単位の含有量が65モル%以上であり、式（A1）で表されるオニウム塩化合物に対する前記光酸発生剤の含有比率が4未満であり、前記光酸発生剤の含有量が、ポリマー80質量部に対し、5質量部以上であり、かつ式（A1）で表されるオニウム塩化合物及び前記光酸発生剤の含有量の総和が、ポリマー80質量部に対し、10質量部以上である化学増幅ポジ型レジスト組成物。

10

【化1】



[式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルデヒド基、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~18のヒドロカルビル基、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^6$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ 、 $-\text{OR}^8$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^9$ 又は $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{R}^{10})_2$ である。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~19のヒドロカルビル基である。 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。 R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。

20

Q^+ は、下記式（A2）で表されるスルホニウムカチオン又は下記式（A3）で表されるヨードニウムカチオンである。

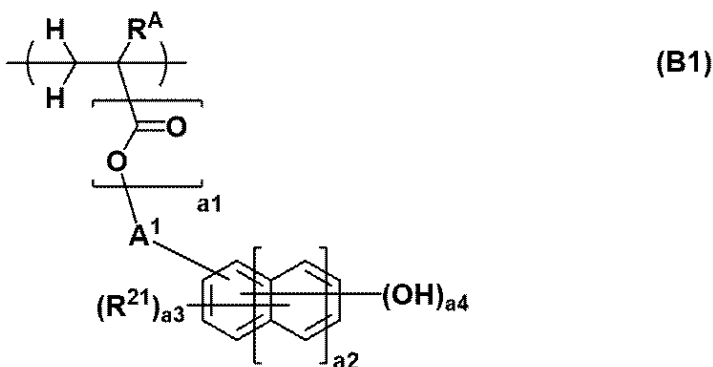
【化1】



30

(式中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基を示す。また、 R^{11} 及び R^{12} 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。)

【化3】



40

(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。

50

a_1 は、0 又は 1 である。 a_2 は、0 ~ 2 の整数である。 a_3 は、0 a_3 $5 + 2 a_2 - a_4$ を満たす整数である。 a_4 は、1 ~ 3 の整数である。

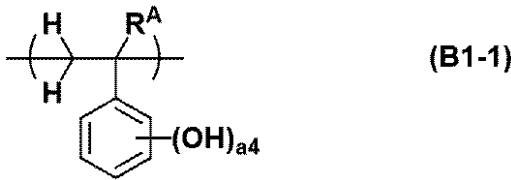
R^{21} は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。

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

2. $R^1 \sim R^5$ の少なくとも 1 つが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を含む基である 1 の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

3. 式 (B1) で表される繰り返し単位が、下記式 (B1-1) で表されるものである 1 又は 2 の化学増幅ポジ型レジスト組成物。

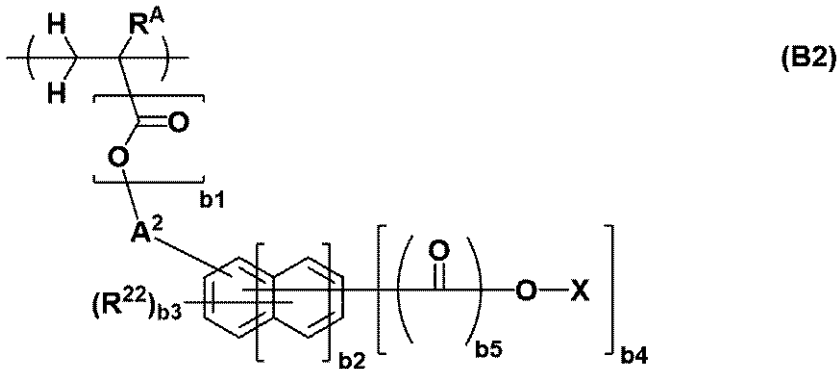
【化 4】



(式中、 R^A 及び a_4 は、前記と同じ。)

4. 前記ポリマーが、更に、下記式 (B2) で表される繰り返し単位を含むものである 1 ~ 3 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【化 5】



(式中、 R^A は、前記と同じ。)

b_1 は、0 又は 1 である。 b_2 は、0 ~ 2 の整数である。 b_3 は、0 b_3 $5 + 2 b_2 - b_4$ を満たす整数である。 b_4 は、1 ~ 3 の整数である。 b_5 は、0 又は 1 である。

R^{22} は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。

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

X は、 b_4 が 1 のときは酸不安定基であり、 b_4 が 2 以上のときは水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも 1 つは酸不安定基である。)

5. 前記ポリマーが、更に、下記式 (B3) で表される繰り返し単位、下記式 (B4) で表される繰り返し単位及び下記式 (B5) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 つを含む 1 ~ 4 のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

10

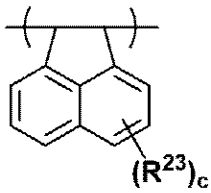
20

30

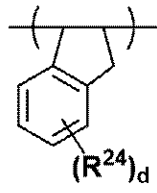
40

50

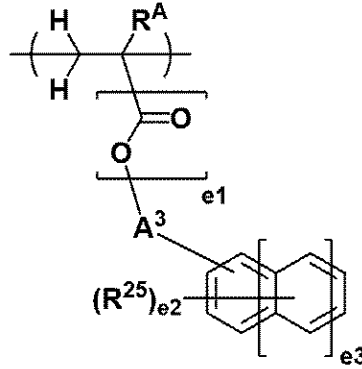
【化 6】



(B3)



(B4)



(B5)

10

(式中、 R^A は、前記と同じ。

c 及び d は、それぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の整数である。 e_1 は、 0 又は 1 である。 e_2 は、 $0 \sim 5$ の整数である。 e_3 は、 $0 \sim 2$ の整数である。

R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基である。

20

R^{25} は、アセチル基、炭素数 $1 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 $1 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基、炭素数 $2 \sim 20$ の飽和ヒドロカルビルチオヒドロカルビル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基又はスルホニル基である。

A^3 は、単結合又は炭素数 $1 \sim 10$ の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基を構成する $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよい。))

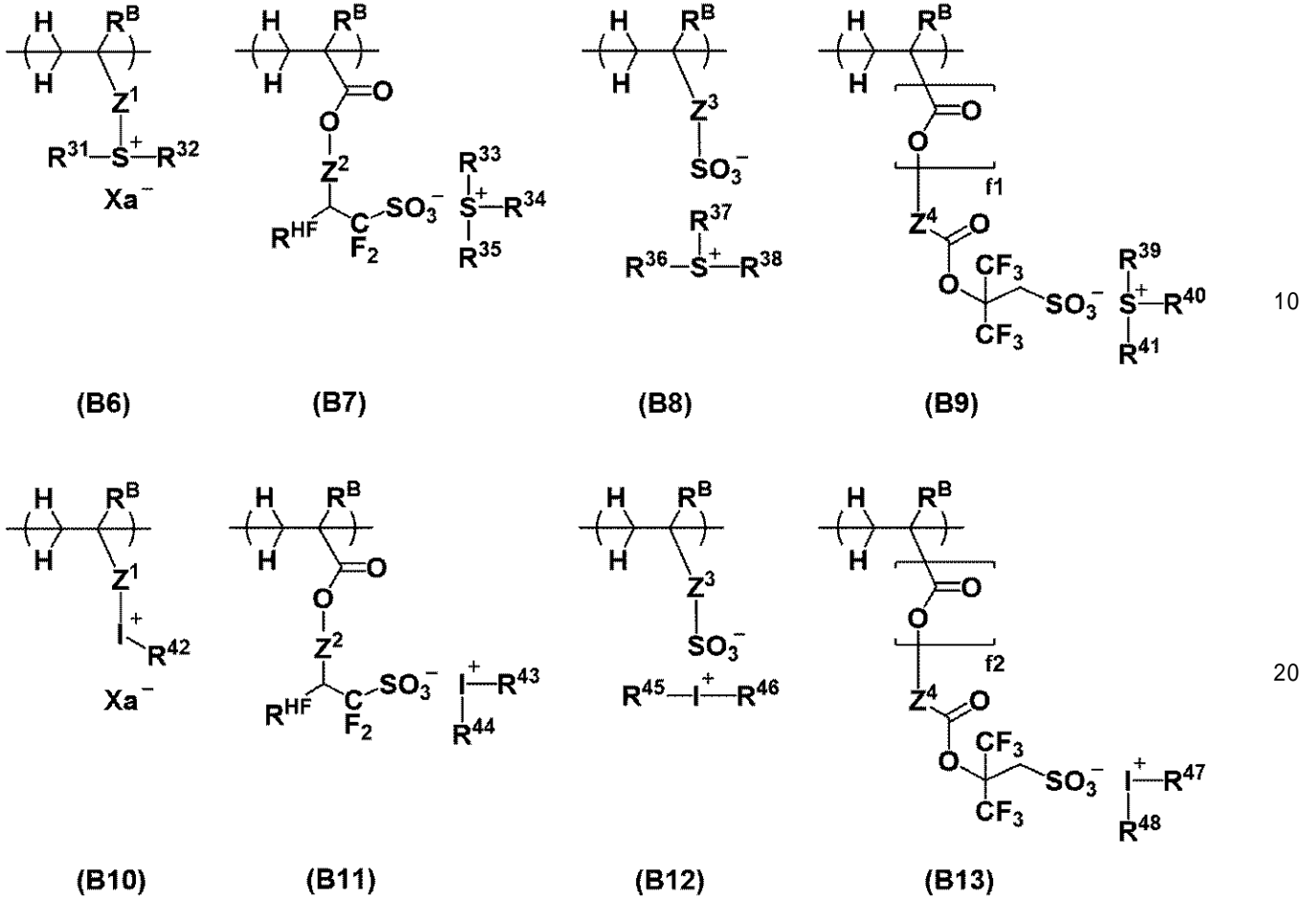
6. 前記ポリマーが、更に、下記式(B6)～(B13)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含む $1 \sim 5$ のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

30

40

50

【化 7】



(式中、 R^B は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

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

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

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

Z^4 は、単結合又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~30のヒドロカルビレン基である。 f_1 及び f_2 は、それぞれ独立に、0又は1であるが、 Z^4 が単結合のとき、 f_1 及び f_2 は、0である。

$R^{31} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。また、 R^{31} 及び R^{32} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 R^{33} 及び R^{34} 、 R^{36} 及び R^{37} 、又は R^{39} 及び R^{40} が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

R^{HF} は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

10

20

30

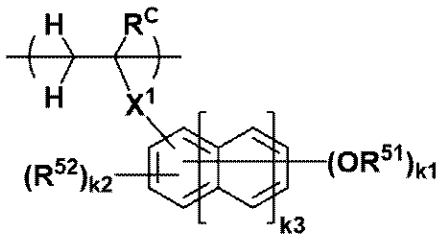
40

50

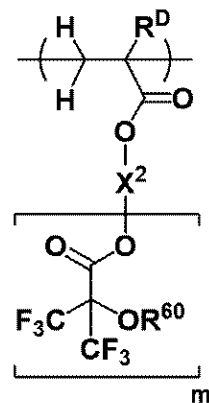
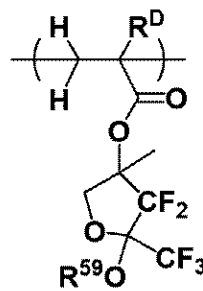
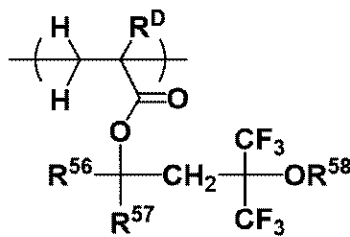
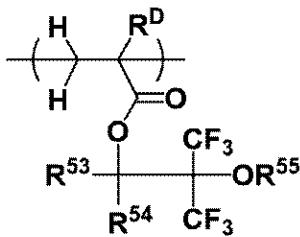
X^{a-}は、非求核性対向イオンである。))

7. 更に、(D) 下記式(D1)で表される繰り返し単位及び式(D2)~(D5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含むポリマーを含む1~6のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

【化8】



10



20

(式中、R^Cは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

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

30

R⁵¹は、水素原子、又は炭素-炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~5のヒドロカルビル基である。

R⁵²は、炭素-炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状又は分岐状の炭素数1~5のヒドロカルビル基である。

R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁶及びR⁵⁷は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~10の飽和ヒドロカルビル基である。

R⁵⁵、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰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、フッ素化ヒドロカルビル基又は酸不安定基であり、R⁵⁵、R⁵⁸、R⁵⁹及びR⁶⁰が、ヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基のとき、炭素-炭素結合間に、エーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。

40

k₁は、1~3の整数である。k₂は、0 ≤ k₂ ≤ 5 + 2k₃ - k₁を満たす整数である。k₃は、0又は1である。mは、1~3の整数である。

X¹は、単結合、-C(=O)-O-又は-C(=O)-NH-である。

X²は、炭素数1~20の(m+1)価の炭化水素基又は炭素数1~20の(m+1)価のフッ素化炭化水素基である。))

8. 更に、(E) 有機溶剤を含む1~7のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

9. 波長が300~400nmである検査光に対して、消衰係数(k値)が0.01以下であるレジスト膜を与えるものである1~8のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物。

10. 1~9のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を

50

形成する工程、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜にパターンを照射する工程、及びアルカリ現像液を用いて前記パターンを照射したレジスト膜を現像する工程を含むレジストパターン形成方法。

11. 前記高エネルギー線が、EUV又はEBである10のレジストパターン形成方法。

12. 前記基板の最表面が、クロム、ケイ素、タンタル、モリブデン、コバルト、ニッケル、タングステン及びスズから選ばれる少なくとも1つを含む材料からなる10又は11のレジストパターン形成方法。

13. 前記基板が、フォトマスクブランクである10～12のいずれかのレジストパターン形成方法。

14. 1～9のいずれかの化学増幅ポジ型レジスト組成物から得られるレジスト膜を備えるフォトマスクブランク。 10

15. 更に、帯電防止膜を備える14のフォトマスクブランク。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

式(D1)～(D5)中、 R^C は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^D は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{51} は、水素原子、又は炭素-炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～5のヒドロカルビル基である。 R^{52} は、炭素-炭素結合間にヘテロ原子を含む基が介在していてもよい直鎖状又は分岐状の炭素数1～5のヒドロカルビル基である。 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{56} 及び R^{57} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10の飽和ヒドロカルビル基である。 R^{55} 、 R^{58} 、 R^{59} 及び R^{60} 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、フッ素化ヒドロカルビル基又は酸不安定基であり、 R^{55} 、 R^{58} 、 R^{59} 及び R^{60} が、ヒドロカルビル基又はフッ素化ヒドロカルビル基のとき、炭素-炭素結合間に、エーテル結合又はカルボニル基が介在していてもよい。 k_1 は、1～3の整数である。 k_2 は、 $0 \leq k_2 \leq 5 + 2k_3 - k_1$ を満たす整数である。 k_3 は、0又は1である。 m は、1～3の整数である。 X^1 は、単結合、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NH-$ である。 X^2 は、炭素数1～20の $(m+1)$ 価の炭化水素基又は炭素数1～20の $(m+1)$ 価のフッ素化炭化水素基である。 20

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0125】

式(D2)及び(D3)中、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{56} 及び R^{57} で表される炭素数1～10の飽和ヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等のアルキル基；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の飽和ヒドロカルビル基が好ましい。 40

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0172

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 7 2 】

調製したレジスト組成物 (R - 1 ~ R - 3 5 、 C R - 1 ~ C R - 9) を A C T - M (東 京 エ レ ク ト ロ ン (株) 製) を 用 い て 最 表 面 が C r 膜 であるマスクブランク上にスピンコーティングし、ホットプレート上で、110 で600秒間プリベークして膜厚80nmのレジスト膜を作製した。続いて、電子線露光装置 ((株) ニューフレアテクノロジー製EBM-5000plus、加速電圧50kV) を用いて全面描画し、110 で600秒間PEBを施し、2.38質量% T M A H 水溶液で現像を行い、マスク欠陥検査装置 (レーザーテック (株) 製 M 9 6 5 0) で現像残渣の評価を行った。結果を表4及び5に示す。

【 手 続 補 正 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

10

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 7 5

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 7 5 】

式 (A 1) で 表 さ れ る オ ニ ウ ム 塩 化 合 物 を 含 む 本 発 明 の 化 学 増 幅 ポ ジ 型 レ ジ ス ト 組 成 物 (R - 1 ~ R - 3 5) は 、 比 較 例 の レ ジ ス ト 組 成 物 (C R - 1 ~ C R - 9) と 比 較 し て 、 い ず れ も 良 好 な 欠 陥 低 減 性 能 を 示 し た 。 ま た 、 式 (A 1) で 表 さ れ る オ ニ ウ ム 塩 化 合 物 の う ち 、 ハ ロ ゲ ン 原 子 を 有 す る Q - A 及 び Q - B に つ い て は 、 添 加 量 を 3 5 質 量 部 ま で 増 加 し て も 欠 陥 数 の 増 加 が 確 認 さ れ な っ た が 、 Q - C ~ Q - E に つ い て は 、 添 加 量 が 増 え る に 従 い 、 凝 集 体 が 形 成 さ れ 、 欠 陥 数 の 増 加 や 不 溶 化 が 確 認 さ れ た 。

20

30

40

50