

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-157135
(P2024-157135A)

(43)公開日 令和6年11月7日(2024.11.7)

(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	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/038	6 0 1	4 C 0 7 1
C 0 8 F	220/10 (2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 4	4 C 0 9 1
C 0 7 D	493/08 (2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 1	4 J 1 0 0
		審査請求	未請求	請求項の数	8 O L (全111頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2023-71288(P2023-71288)			(71)出願人	000002060
(22)出願日	令和5年4月25日(2023.4.25)				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
				(74)代理人	110002240 弁理士法人英明国際特許事務所
				(72)発明者	樋田 源太郎 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
				(72)発明者	小林 知洋 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	鈴木 貴大 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】 化学増幅ネガ型レジスト組成物及びパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】高溶解コントラストと、優れたCDU及びLWR性能を有する化学増幅ネガ型レジスト組成物、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)所定の構造の、露光により酸を発生する繰り返し単位、酸の作用により分解して現像液に対する溶解性を変化させる繰り返し単位、及びフェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位を含むポリマーP、並びに(B)メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換された、メラミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物又はエポキシ化合物である架橋剤Xを含む化学増幅ネガ型レジスト組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

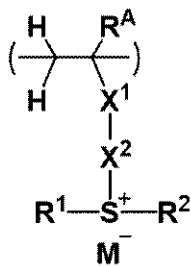
(A) 下記式 (A1) ~ (A4) のいずれかで表される、露光により酸を発生する繰り返し単位、式 (B) で表される、酸の作用により分解して現像液に対する溶解性を変化させる繰り返し単位、及び下記式 (C) で表される、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位を含むポリマー P、並びに

(B) メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも 1 つの基で置換された、メラミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物又はエポキシ化合物である架橋剤 X

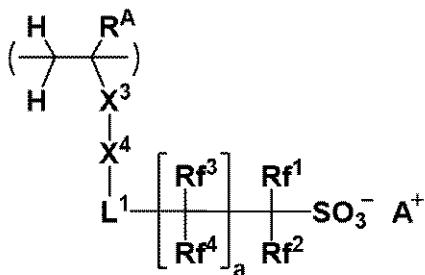
を含む化学増幅ネガ型レジスト組成物。

10

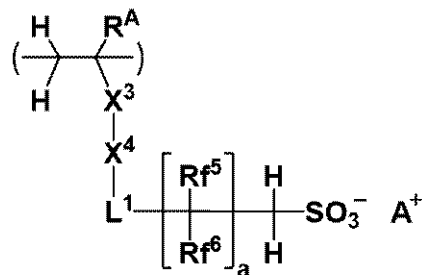
【化 1】



(A1)

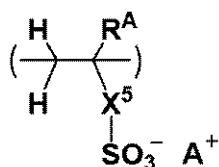


(A2)



(A3)

20



(A4)

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

30

X^1 は、単結合又はフェニレン基である。

X^2 は、 $\text{*} \text{---} \text{C}(\text{=O}) \text{---} \text{O} \text{---} \text{X}^{21}$ 、 $\text{*} \text{---} \text{C}(\text{=O}) \text{---} \text{NH} \text{---} \text{X}^{21}$ 又は $\text{*} \text{---} \text{O} \text{---} \text{X}^{21}$ である。 X^{21} 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もよい。

X^3 は、それぞれ独立に、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $\text{*} \text{---} \text{C}(\text{=O}) \text{---} \text{O} \text{---} \text{X}^{31}$ である。 X^{31} は、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフチレン基であり、該脂肪族ヒドロカルビレン基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも 1 種を含んでもよい。

40

X^4 は、それぞれ独立に、単結合又は $\text{*} \text{---} \text{X}^{41} \text{---} \text{C}(\text{=O}) \text{---} \text{O} \text{---}$ である。 X^{41} 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。

X^5 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、 $\text{*} \text{---} \text{C}(\text{=O}) \text{---} \text{O} \text{---} \text{X}^{51}$ 、 $\text{*} \text{---} \text{C}(\text{=O}) \text{---} \text{N}(\text{H}) \text{---} \text{X}^{51}$ 又は $\text{*} \text{---} \text{O} \text{---} \text{X}^{51}$ である。 X^{51} 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もよい。

* は、主鎖の炭素原子との結合手を表す。

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 のヒ

50

ドロカルビル基である。また、 R^1 と R^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。

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。

Rf^1 及び Rf^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のフッ素化飽和ドロカルビル基である。

Rf^3 及び Rf^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のフッ素化飽和ドロカルビル基である。

Rf^5 及び Rf^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のフッ素化飽和ドロカルビル基である。ただし、全ての Rf^5 及び Rf^6 が同時に水素原子になることはない。

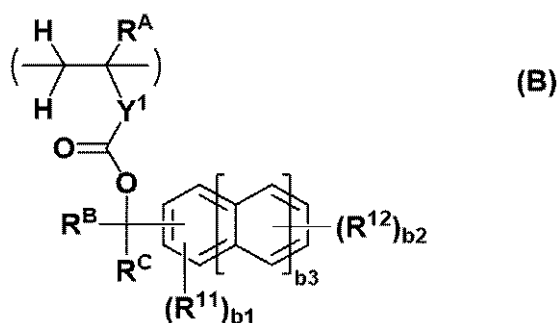
10

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。

a は、0～3の整数である。)

【化2】



20

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

Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-Y^{11}-$ である。

Y^{11} は、炭素数1～20の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフチレン基であり、該ヒドロカルビレン基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手を表す。

30

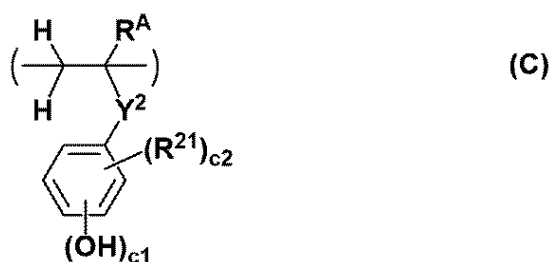
R^B 及び R^C は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のヒドロカルビル基であり、 R^B と R^C とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

R^{11} は、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化飽和ヒドロカルビル基又は炭素数1～5のフッ素化飽和ヒドロカルビルオキシ基である。

R^{12} は、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。

$b1$ は、0～2の整数である。 $b2$ は、0～5の整数である。 $b3$ は、0～2の整数である。)

【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。

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

50

R^{21} 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。

c_1 は、1～4の整数である。 c_2 は、0～4の整数である。ただし、 $1 \leq c_1 + c_2 \leq 5$ である。）

【請求項2】

b_1 が、1又は2である請求項1記載の化学増幅ネガ型レジスト組成物。

10

【請求項3】

ポリマーPが、更にラクトン環を含む繰り返し単位を含む請求項1記載の化学増幅ネガ型レジスト組成物。

【請求項4】

更に、下記式(Q1)又は(Q2)で表されるオニウム塩型クエンチャーを含む請求項1記載のレジスト組成物。

【化4】



20

(式中、 R^{31} 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、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。

R^{32} 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。

Mq^+ は、オニウムカチオンである。）

【請求項5】

更に、有機溶剤を含む請求項1記載の化学増幅ネガ型レジスト組成物。

【請求項6】

更に、界面活性剤を含む請求項1記載の化学増幅ネガ型レジスト組成物。

30

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項記載の化学増幅ネガ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、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、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

【請求項8】

露光後、現像する前にレジスト膜を加熱する工程を含む請求項7記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学増幅ネガ型レジスト組成物及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

L S Iの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。5 Gの高速通信と人工知能(AI)の普及が進み、これを処理するための高性能デバイスが必要とされているためである。最先端の微細化技術としては、波長13.5nmの極端紫外線(EUV)リソグラフィーによる5nmノードのデバイスの量産が行われている。更には、次世代の3nmノード、次々世代の2nmノードデバイスにおいてもEUVリソグ

50

ラフィーを用いた検討が進められている。

【0003】

微細化の進行とともに、酸の拡散による像のぼけが問題になっている。加工寸法45 nm以下の微細パターンでの解像性を確保するためには、従来提案されている溶解コントラストの向上だけではなく、酸拡散の制御が重要であることが提案されている（非特許文献1）。しかしながら、化学増幅レジスト組成物は、酸の拡散によって感度とコントラストを上げているため、ポストエクスポージャーバーク（PEB）温度を下げたり、時間を短くしたりして酸拡散を極限まで抑えようとする、感度とコントラストが著しく低下する。

【0004】

波長よりも狭いピッチのパターンを形成する場合、干渉露光を用いることが効果的である。特に、X方向のラインとY方向のラインとの高コントラストな光の干渉によって、高コントラストな黒点が発生する。これを、ネガ型レジスト組成物と組み合わせることによって、寸法均一性（CDU）に優れたホールパターンを形成することができる（非特許文献2）。非特許文献2では、酸によってポリマー間が反応する架橋剤を用いたネガ型レジスト組成物を用いている。このような化学増幅ネガ型レジスト組成物は、前述した酸拡散による像ぼけの問題に起因するパターン倒れやCDU及びエッジラフネス（LWR）の劣化の問題を有している。

【0005】

ここで、有機溶剤現像によるネガ型パターンの作成は、古くから用いられている方法である。環化ゴム系のレジスト組成物は、キシレン等を現像液として用いており、ポリテートキシルカルボニルオキシスチレンベースの初期の化学増幅レジスト組成物は、アニソールを現像液として用いてネガ型パターンを得ていた（非特許文献3）。

【0006】

カルボキシ基が酸不安定基で置換されたポリメタクリレートをベースポリマーとする化学増幅レジスト組成物を用いて、ArFエキシマレーザー光による露光と有機溶剤現像とによってネガ型パターンを形成することができる（特許文献1）。この有機溶剤現像プロセスは、NAが1を超える光学系を用いた液浸露光やダブルパターンニングと併用されて20 nmノード以降のデバイス製造に用いられている。

【0007】

近年、フォトマスク技術の発展により、EUVリソグラフィー向けのブライトマスクが開発されており、ホールパターン形成のため、光学像的に有利なネガ型レジスト組成物の需要が高まっている。

【0008】

また、EUVリソグラフィーによって孤立パターンやピラーパターンを形成する場合においても、ネガ型パターンが有利である。この場合、マスクは遮光部分の割合が高くなるため、マスクブランク中の欠陥の影響を受けにくいというメリットがある。

【0009】

有機溶剤現像は、アルカリ水溶液現像に比べて膨潤が少なく、これによってCDUやLWRに優れる場合がある。ところが、アルカリ水溶液現像に比べて溶解コントラストが低いため、解像性が低いという問題を有している。有機溶剤現像においても解像性を保ちつつ溶解コントラストを向上させたレジストの開発が必要である。

【0010】

ところで、前述する酸拡散を抑制するために、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩に由来する繰り返し単位を含むポリマーを含むアルカリ水溶液現像用ポジ型レジスト組成物が提案されている（特許文献1）。このようないわゆるポリマー結合型酸発生剤は、露光によってポリマー型のスルホン酸が発生するため非常に酸拡散が短いという特徴がある。また、酸発生剤の比率を高くすることによって、感度を向上させることもできる。添加剤である酸発生剤においても添加量を増やすと高感度化するが、この場合は酸拡散距離も比例して増大する。酸は不均一に拡散するので、酸拡散が増大するとLWRや

10

20

30

40

50

C D Uが劣化する。感度、L W R及びC D Uのバランスにおいて、ポリマー結合型酸発生剤が高い能力を持っていると言える。

【0011】

しかし、前述したポリマー結合型酸発生剤は、高分子であるため、有機溶剤現像用の現像液に対しての溶解性は極端に低く、有機溶剤現像用ネガ型レジスト組成物への使用は困難とされていた。有機溶剤現像用ネガ型レジスト組成物への導入のためには、現像用有機溶剤への十分な溶解性を示すポリマー結合型酸発生剤の開発が必要であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特許第4425776号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 5377, p.255 (2004)

【非特許文献2】IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1996)

【非特許文献3】Proc. SPIE Vol. 7274, p.72740N (2009)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

高溶解コントラスト及び高解像性を示し、良好なC D U及びL W R性能を有する有機溶剤現像用ネガ型レジスト組成物の開発が望まれている。また、通常の酸発生剤に比べ、有機溶剤へ高溶解性を示すポリマー結合型酸発生剤を適用した有機溶剤現像用ネガ型レジスト組成物の開発が望まれている。

【0015】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、高溶解コントラストと、優れたC D U及びL W R性能を有する化学増幅ネガ型レジスト組成物、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。

【課題を解決するための手段】

【0016】

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、ポリマー結合型酸発生剤として側鎖に溶解性を補助する酸不安定基を有する繰り返し単位を含むポリマーと、架橋剤とを用いることによって、コントラストが高く解像性に優れ、未露光部における残渣が発生しない、L W R及びC D U性能が向上し、解像性に優れた化学増幅ネガ型レジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0017】

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

1. (A) 下記式(A1)～(A4)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、式(B)で表される、酸の作用により分解して現像液に対する溶解性を変化させる繰り返し単位、及び下記式(C)で表される、フェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位を含むポリマーP、並びに

(B) メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換された、メラミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物又はエポキシ化合物である架橋剤Xを含む化学増幅ネガ型レジスト組成物。

10

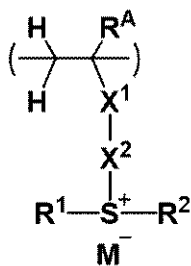
20

30

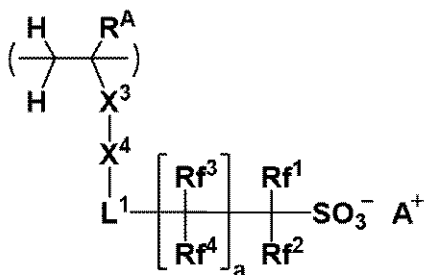
40

50

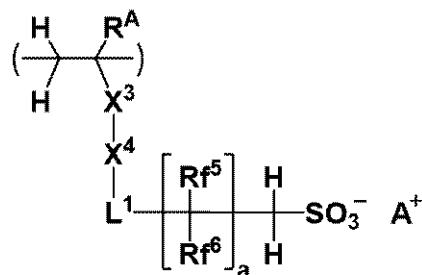
【化 1】



(A1)

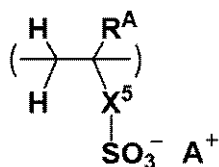


(A2)



(A3)

10



(A4)

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

20

X^1 は、単結合又はフェニレン基である。

X^2 は、 $*-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{X}^{21}-$ 、 $*-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{X}^{21}-$ 又は $*-\text{O}-\text{X}^{21}-$ である。 X^{21} 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。

X^3 は、それぞれ独立に、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{X}^{31}-$ である。 X^{31} は、炭素数1～10の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフチレン基であり、該脂肪族ヒドロカルビレン基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

30

X^4 は、それぞれ独立に、単結合又は $*-\text{X}^{41}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ である。 X^{41} 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。

X^5 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、 $*-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{X}^{51}-$ 、 $*-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{X}^{51}-$ 又は $*-\text{O}-\text{X}^{51}-$ である。 X^{51} 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、主鎖の炭素原子との結合手を表す。

R^1 及び 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1～20のヒドロカルビル基である。また、 R^1 と R^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。

40

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。

Rf^1 及び Rf^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のフッ素化飽和ヒドロカルビル基である。

Rf^3 及び Rf^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のフッ素化飽和ヒドロカルビル基である。

Rf^5 及び Rf^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のフッ素化飽和ヒドロカルビル基である。ただし、全ての Rf^5 及び Rf^6 が同時に水素原子に

50

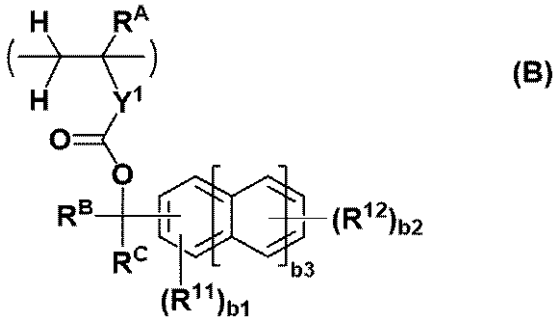
なることはない。

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。

a は、0～3の整数である。）

【化2】



10

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

Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-Y^{11}-$ である。

Y^{11} は、炭素数1～20の脂肪族ヒドロカルビルン基、フェニレン基又はナフチレン基であり、該ヒドロカルビルン基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手を表す。

20

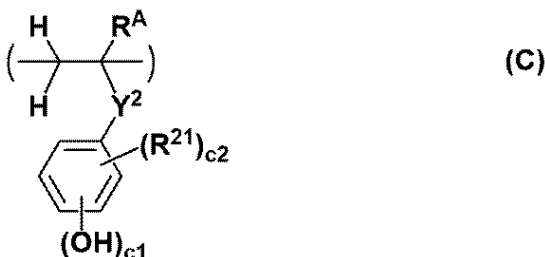
R^B 及び R^C は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のヒドロカルビル基であり、 R^B と R^C とが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

R^{11} は、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化飽和ヒドロカルビル基又は炭素数1～5のフッ素化飽和ヒドロカルビルオキシ基である。

R^{12} は、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。

b_1 は、0～2の整数である。 b_2 は、0～5の整数である。 b_3 は、0～2の整数である。）

【化3】



30

(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。

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

40

R^{21} 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。

c_1 は、1～4の整数である。 c_2 は、0～4の整数である。ただし、 $1 \leq c_1 + c_2 \leq 5$ である。）

2. b_1 が、1又は2である1の化学増幅ネガ型レジスト組成物。

50

3. ポリマー P が、更にラクトン環を含む繰り返し単位を含む 1 又は 2 の化学増幅ネガ型レジスト組成物。

4. 更に、下記式 (Q1) 又は (Q2) で表されるオニウム塩型クエンチャーを含む 1 ~ 3 のいずれかのレジスト組成物。

【化 4】



(式中、 R^{31} 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、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。

R^{32} 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。

Mq^+ は、オニウムカチオンである。)

5. 更に、有機溶剤を含む 1 ~ 4 のいずれかの化学増幅ネガ型レジスト組成物。

6. 更に、界面活性剤を含む 1 ~ 5 のいずれかの化学増幅ネガ型レジスト組成物。

7. 1 ~ 6 のいずれかの化学増幅ネガ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、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、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

8. 露光後、現像する前にレジスト膜を加熱する工程を含む 7 のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0018】

式 (B) で表される酸不安定基を有する繰り返し単位を含むポリマー結合型酸発生剤は、高い溶剤溶解性を示し、未露光部における現像後の残渣も発生しない。また、低酸拡散性であることにより、高い溶解コントラスト、LWR 及び CDU 性能を有する。加えて、組成物中に架橋剤を含むことで、露光部で酸発生剤から発生した酸によりポリマー鎖同士が架橋し、露光部の高分子量化をもたらす、更に酸拡散長の短い酸発生剤となる。また、未露光部と露光部との溶解速度差が大きくなるため、高い溶解コントラストが得られ、矩形性が高く、LWR が小さく、CDU が向上したパターンを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図 1】実施例 3-17 及び比較例 3-7 のレジスト膜のコントラストカーブである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

【化学増幅レジスト組成物】

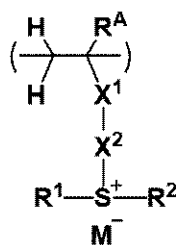
本発明の化学増幅レジスト組成物は、(A) 露光により酸を発生する繰り返し単位、酸の作用により分解して現像液に対する溶解性を変化させる繰り返し単位、及びフェノール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位を含むポリマー P と、(B) メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも 1 つの基で置換された、メラミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物又はエポキシ化合物である架橋剤 X とを含む。

【0021】

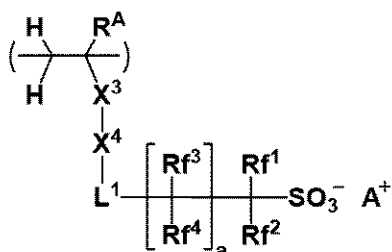
[(A) ポリマー P]

(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る。ポリマー P に含まれる露光により酸を発生する繰り返し単位は、下記式 (A1) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 A1 とする。)、下記式 (A2) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 A2 とする。)、下記式 (A3) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 A3 とする。)) 又は下記式 (A4) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 A4 とする。)) である。

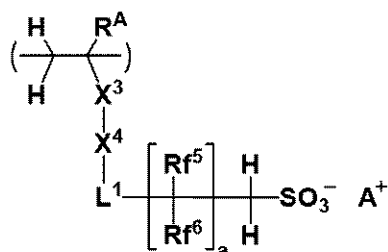
【化 5】



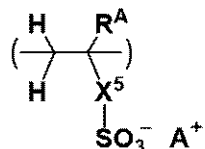
(A1)



(A2)



(A3)



(A4)

【0022】

式(A1)～(A4)中、 R^{A} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 X^1 は、単結合又はフェニレン基である。 X^2 は、 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{X}^{21}-$ 、 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{X}^{21}-$ 又は $\text{*}-\text{O}-\text{X}^{21}-$ である。 X^{21} 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。 X^3 は、それぞれ独立に、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{X}^{31}-$ である。 X^{31} は、炭素数1～10の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフチレン基であり、該脂肪族ヒドロカルビレン基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。 X^4 は、それぞれ独立に、単結合又は $\text{*}-\text{X}^{41}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ である。 X^{41} 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。 X^5 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、 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{X}^{51}-$ 、 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{X}^{51}-$ 又は $\text{*}-\text{O}-\text{X}^{51}-$ である。 X^{51} 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、主鎖の炭素原子との結合手を表す。

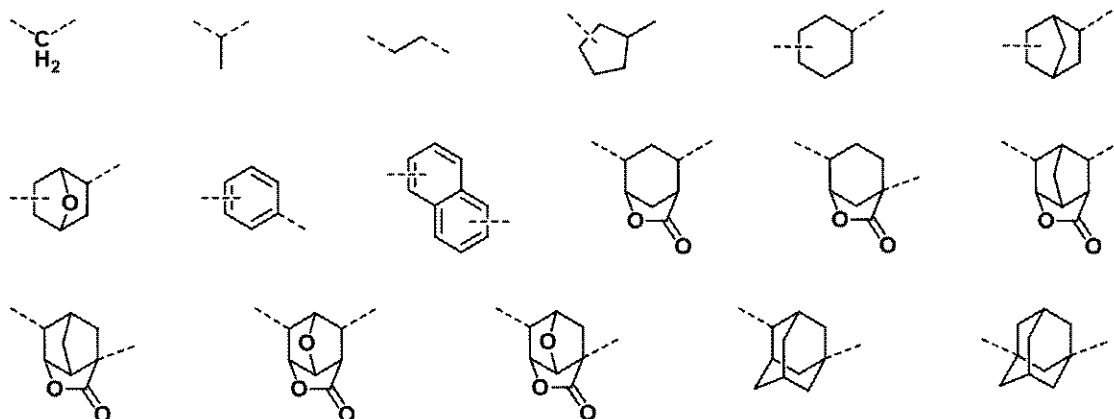
【0023】

X^{21} 、 X^{31} 及び X^{51} 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て得られる2価の基等が挙げられる。

【0024】

X^{41} 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。

【化6】



10

(式中、破線は、結合手である。)

【0025】

式(A1)中、 R^1 及び 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1～20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炭素数7～20のアラルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられるが、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

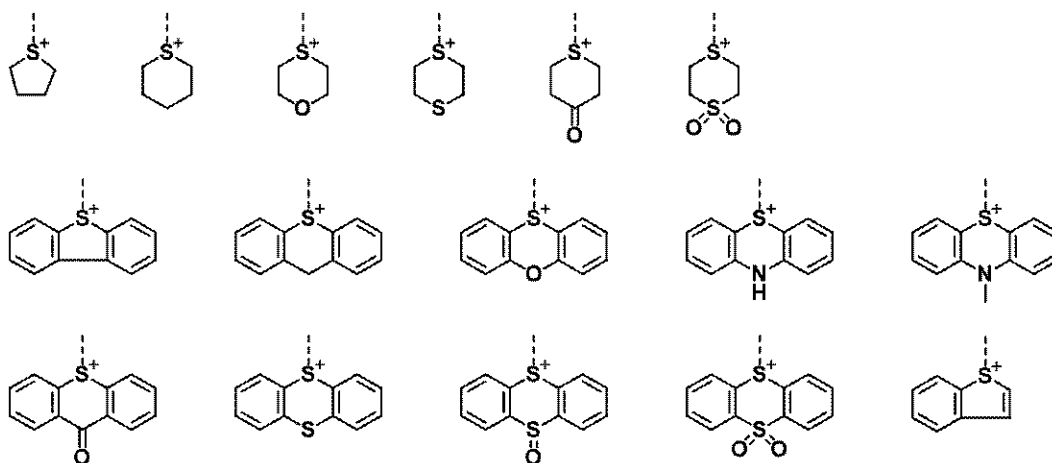
【0026】

また、 R^1 と R^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。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、 X^2 との結合手を表す。

40

50

【化 7】

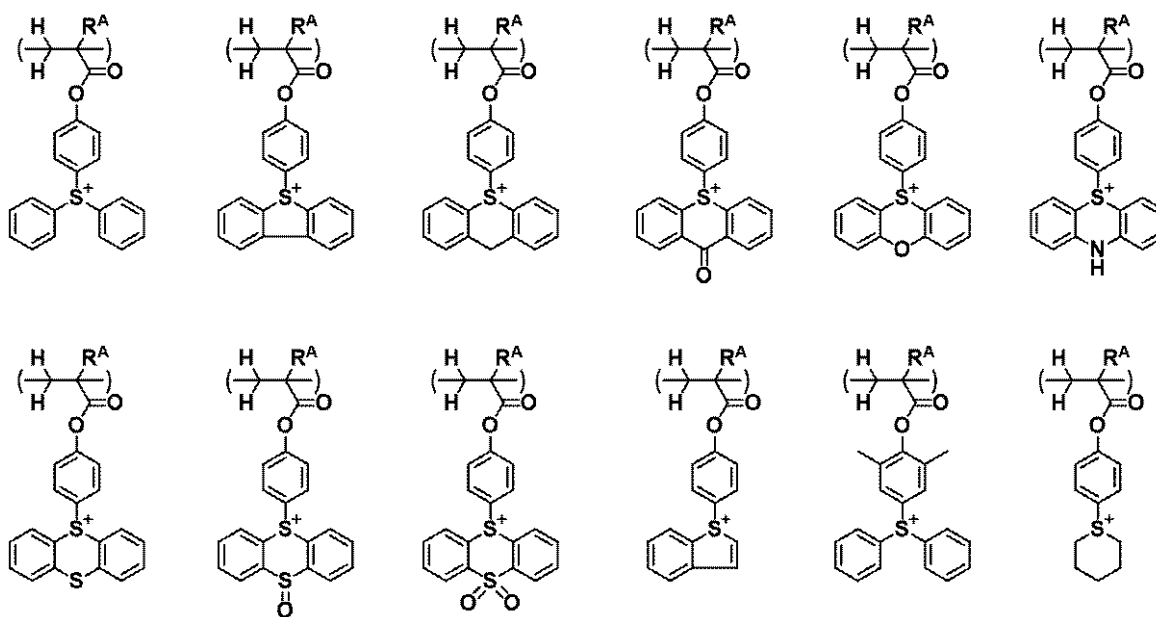


10

【0027】

繰り返し単位 A 1 のカチ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、 R^A は、前記と同じである。

【化 8】



20

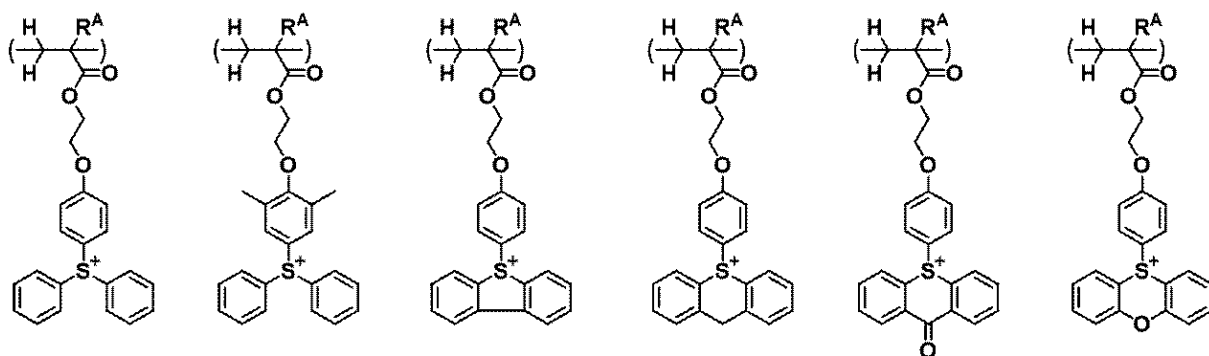
30

【0028】

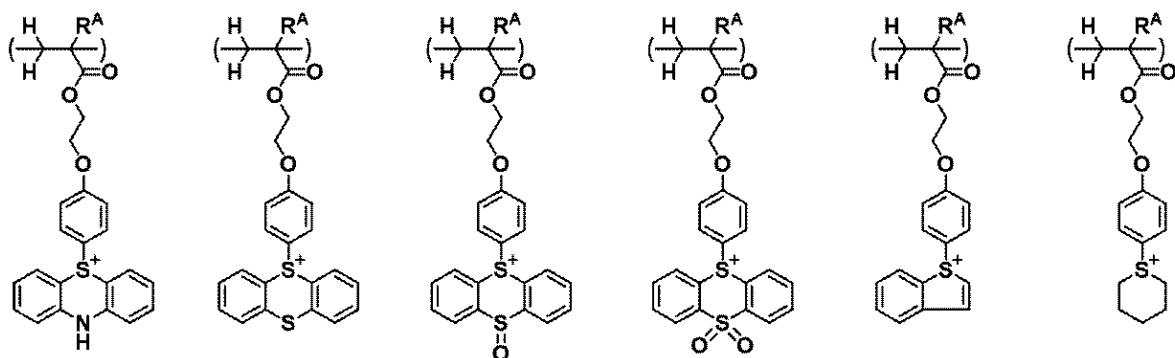
40

50

【化 9】



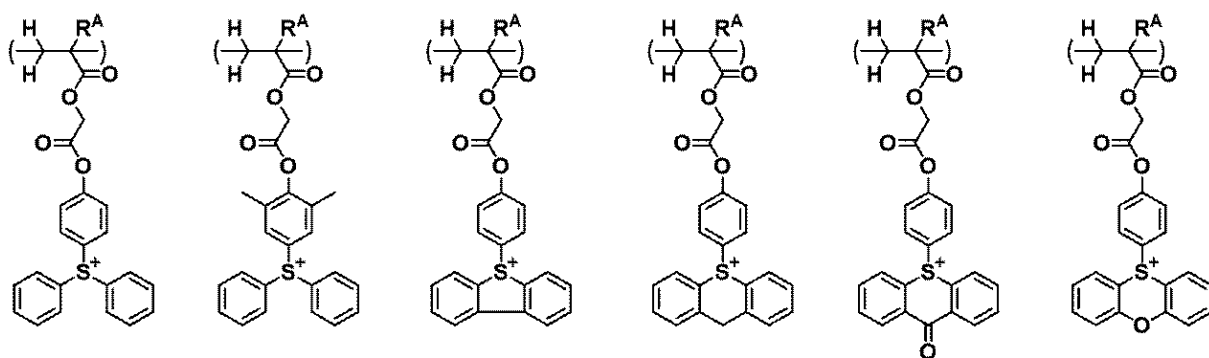
10



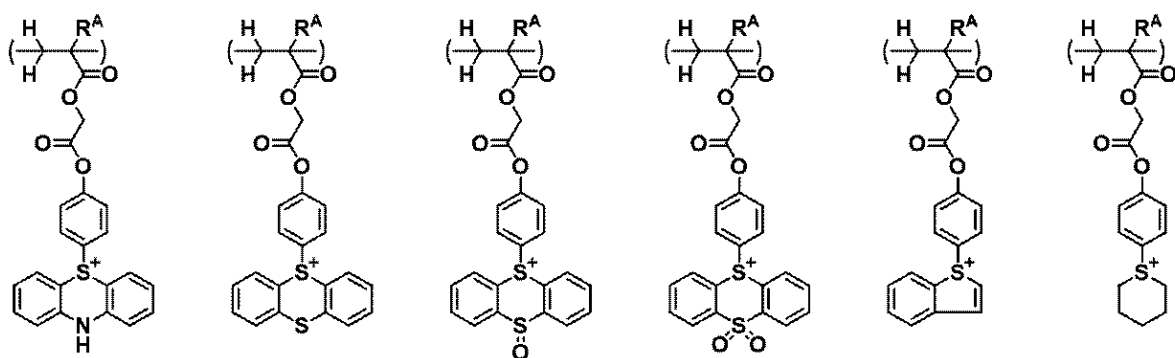
20

【 0 0 2 9 】

【化 1 0】



30

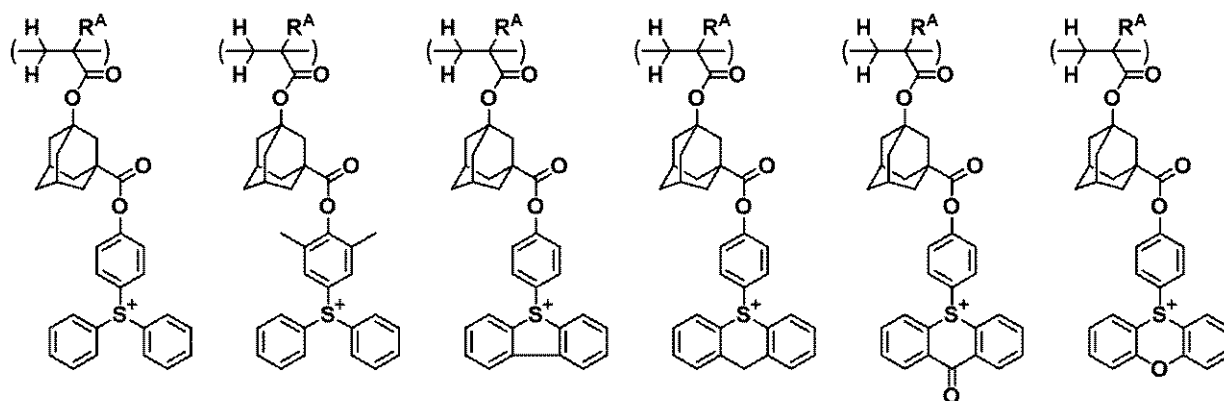


40

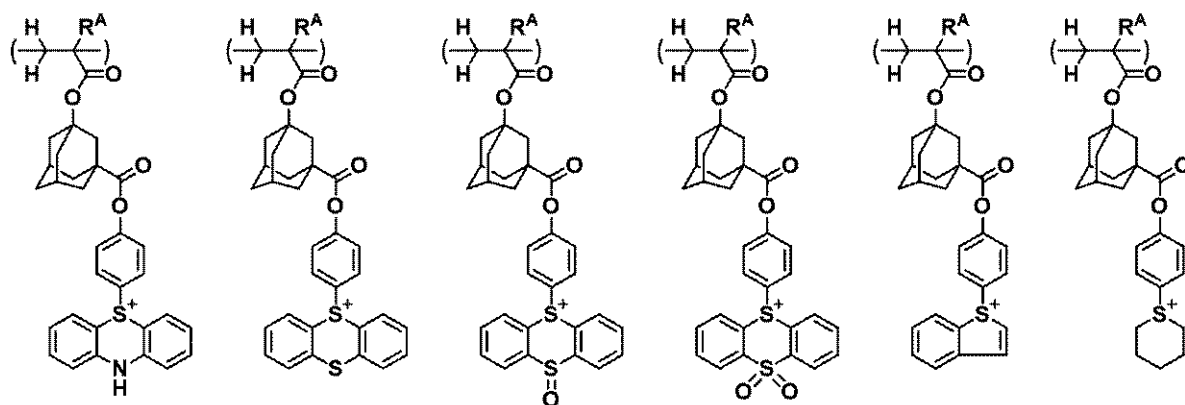
【 0 0 3 0 】

50

【化 1 1】



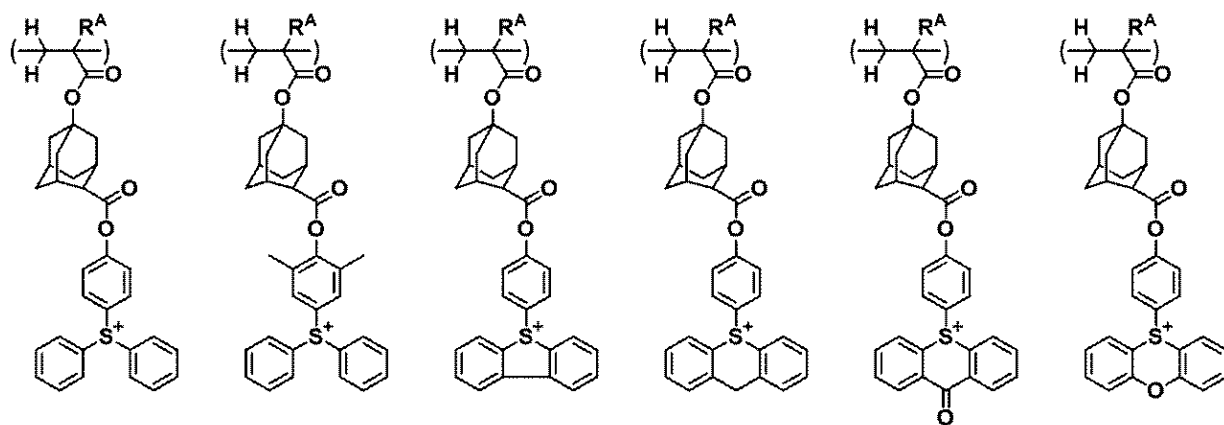
10



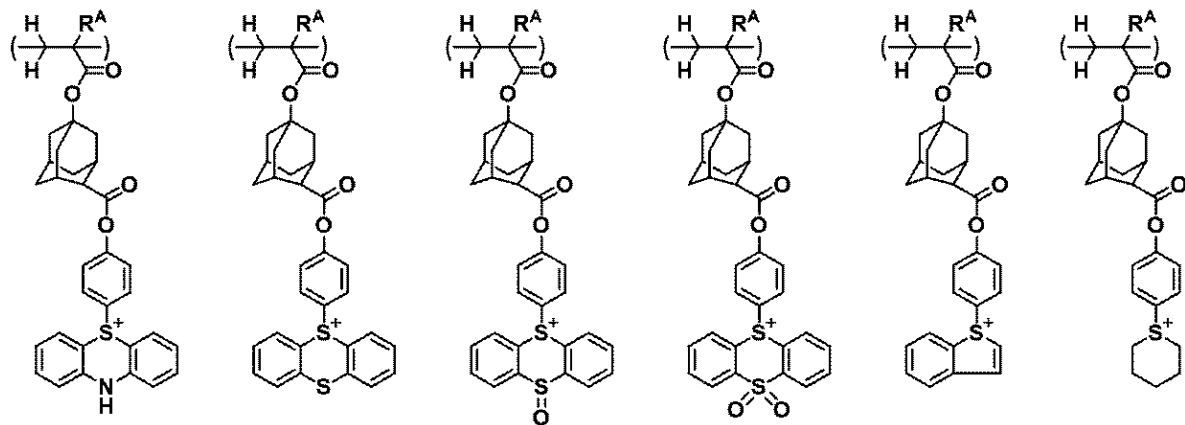
20

【0031】

【化 1 2】



30

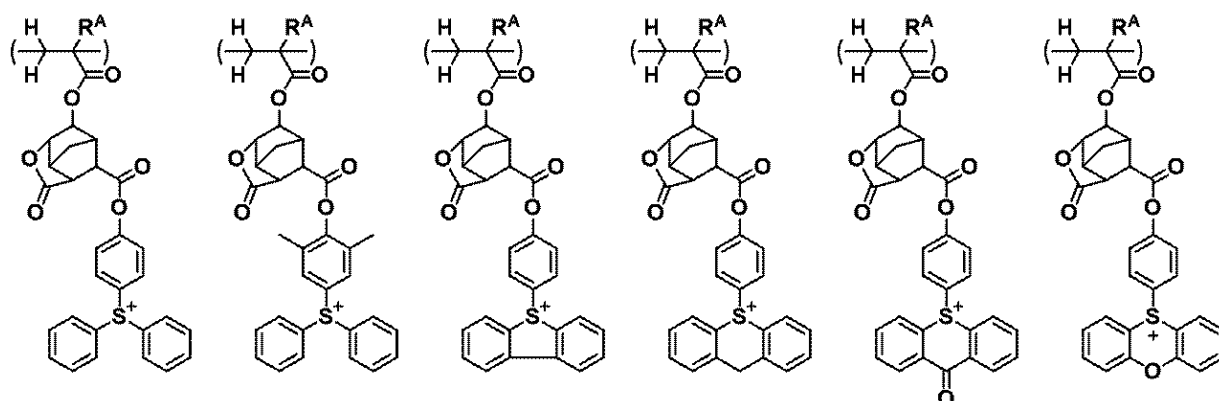


40

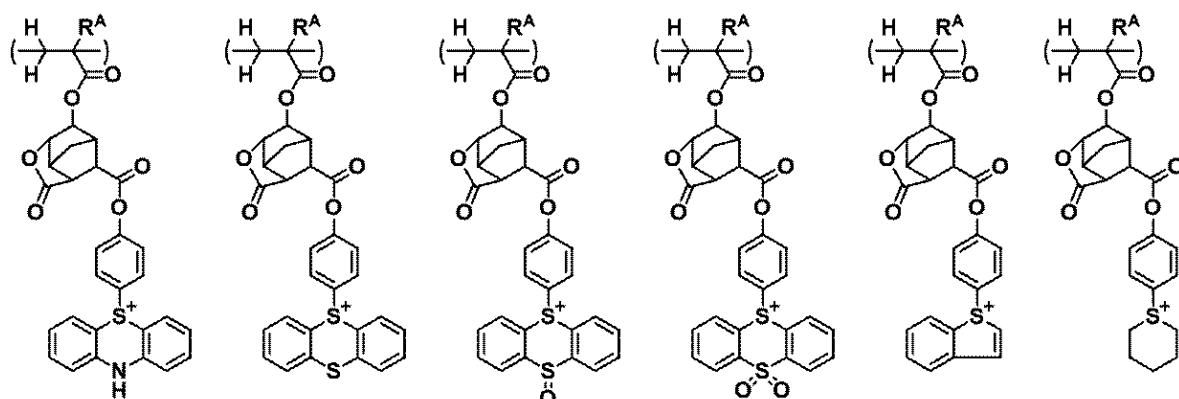
50

【 0 0 3 2 】

【 化 1 3 】



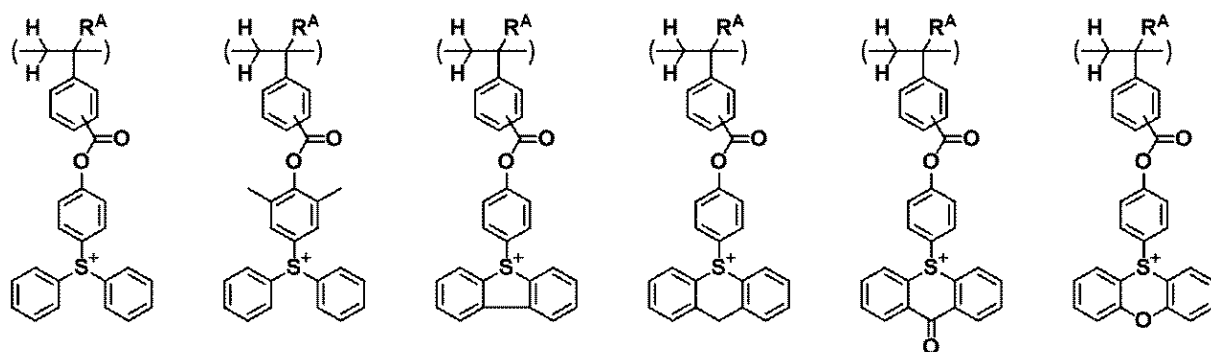
10



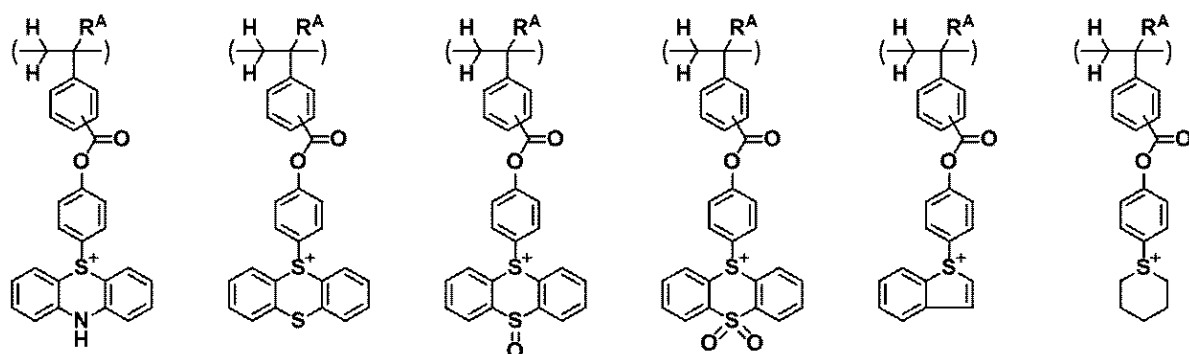
20

【 0 0 3 3 】

【 化 1 4 】



30



40

【 0 0 3 4 】

式 (A 1) 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の具体例

50

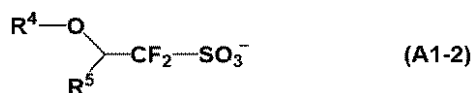
としては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン；トリフレートイオン、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネートイオン、ノナフルオロブタンスルホネートイオン等のフルオロアルキルスルホネートイオン；トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリールスルホネートイオン；メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルキルスルホネートイオン；ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド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

【0035】

さらに、前記非求核性対向イオンとして、下記式(A1-1)で表される α 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(A1-2)で表される α 位がフッ素原子で置換され、 β 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15】



20

【0036】

式(A1-1)中、 R^3 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、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、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、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基、テトラシクロドデシルメチル基、ジシクロヘキシルメチル基等の炭素数3~30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2~30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6~30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7~30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^3 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 $-CH_2-$ 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。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

30

40

50

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。

【0037】

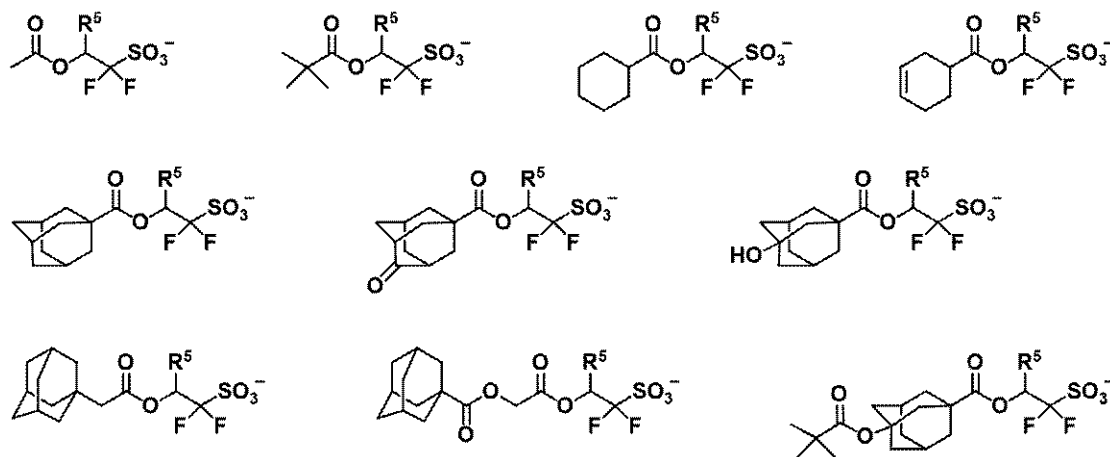
式(A1-2)中、 R^4 は、水素原子、炭素数1~30のヒドロカルビル基又は炭素数2~30のヒドロカルビルカルボニル基であり、ハロゲン原子、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はラクトン環を含んでもよい。 R^5 は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~6のフッ素化飽和ヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基及びヒドロカルビルカルボニル基のヒドロカルビル部は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(A1-1)中の R^3 で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。 R^5 としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

10

【0038】

式(A1-1)又は(A1-2)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、 R^5 は前記と同じであり、Acはアセチル基である。

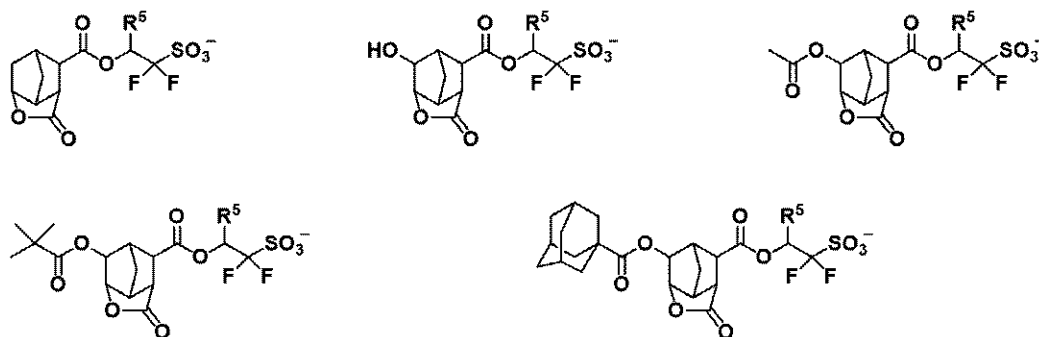
【化16】



20

【0039】

【化17】

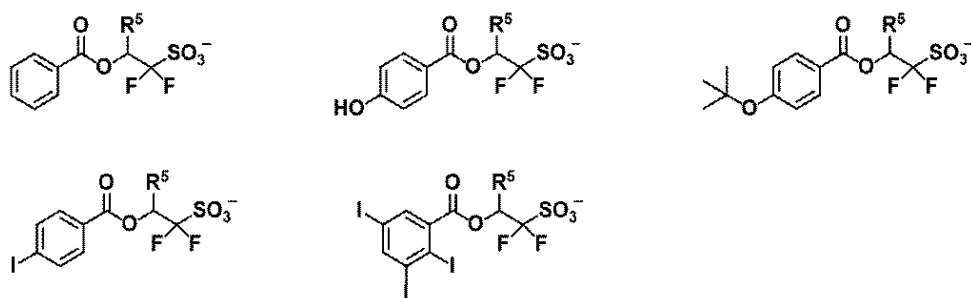


40

【0040】

50

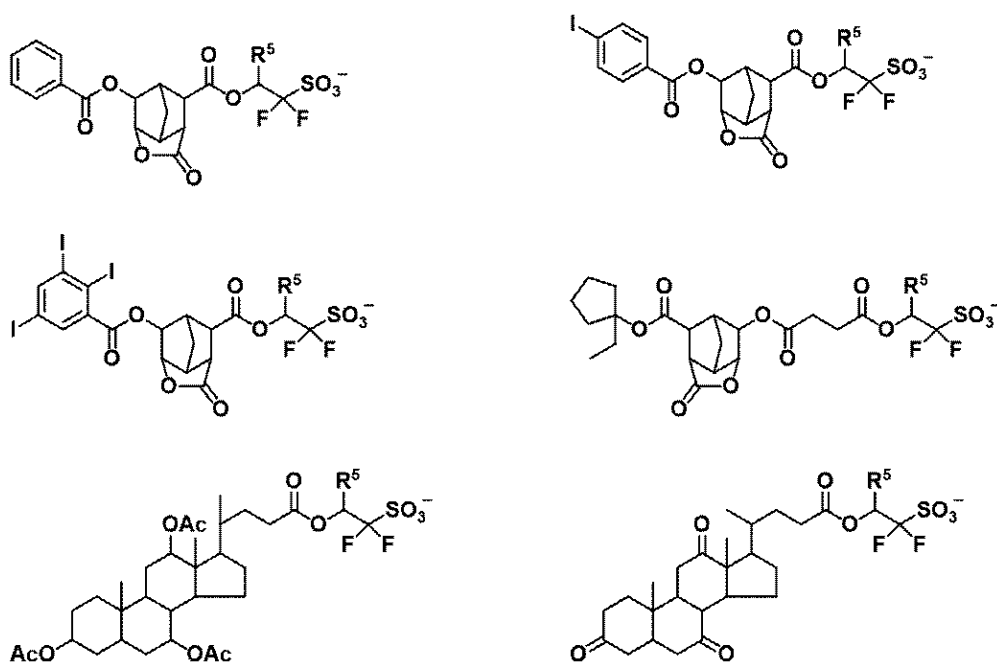
【化 18】



10

【0041】

【化 19】

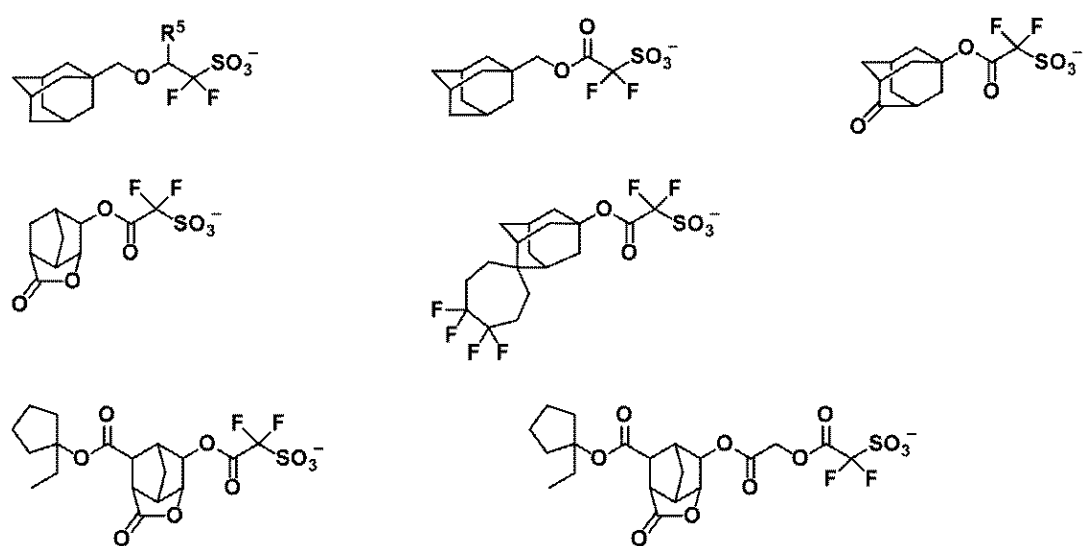


20

30

【0042】

【化 20】

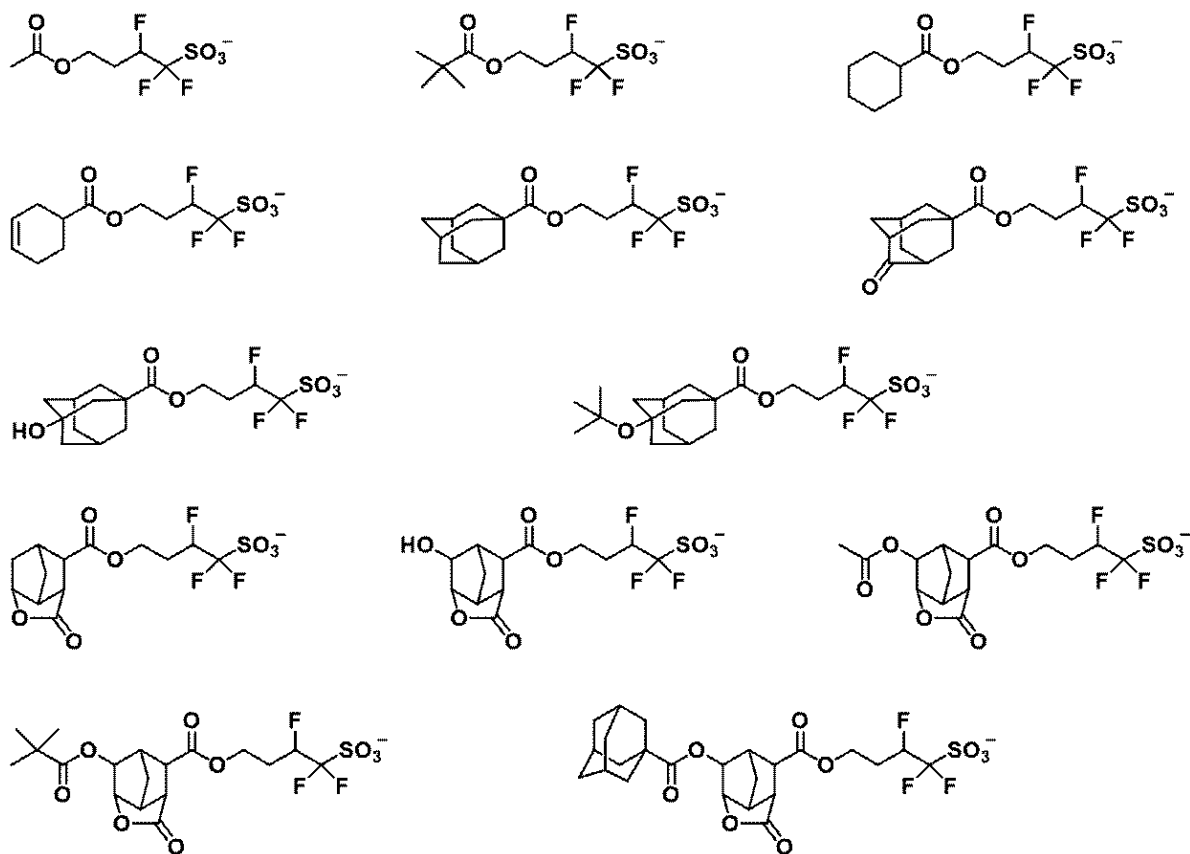


40

【0043】

50

【化 2 1】

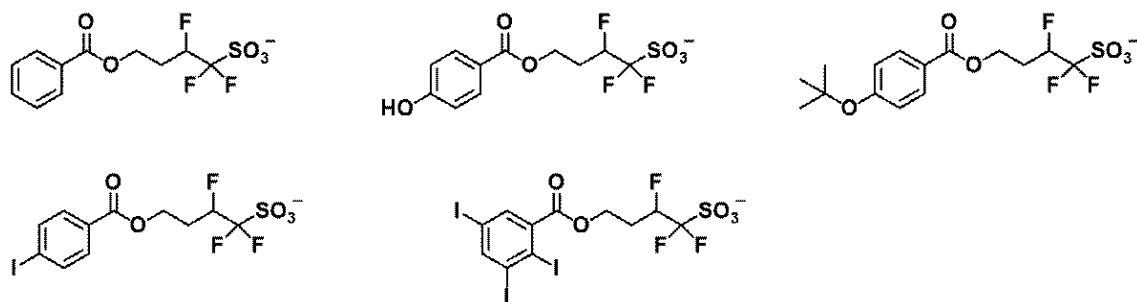


10

20

【0 0 4 4】

【化 2 2】



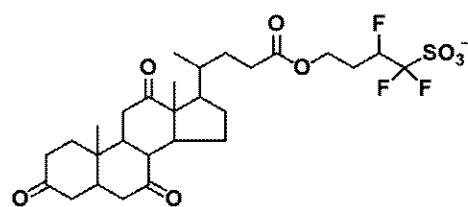
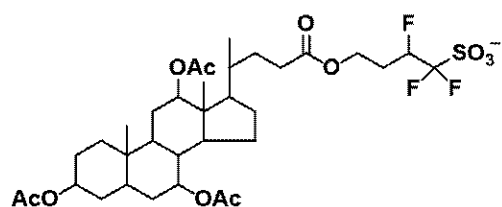
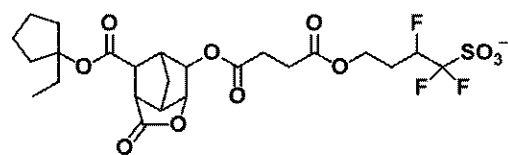
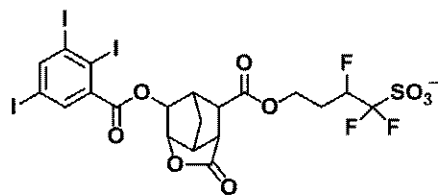
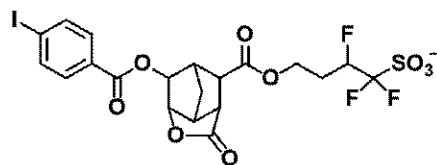
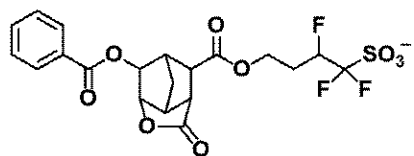
30

【0 0 4 5】

40

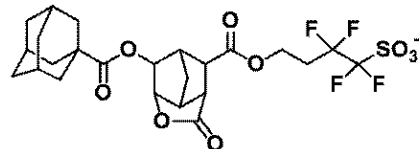
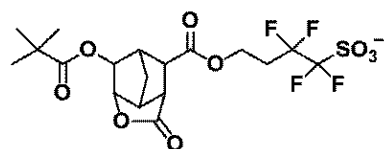
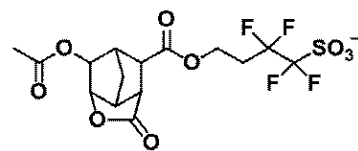
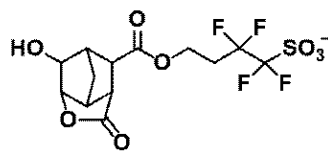
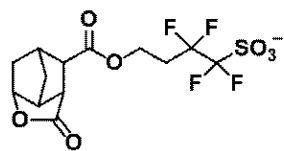
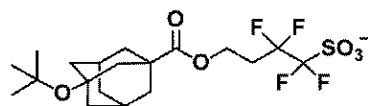
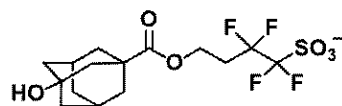
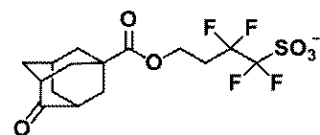
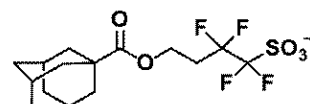
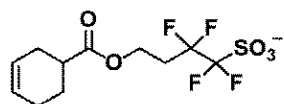
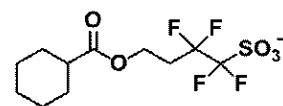
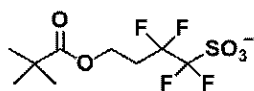
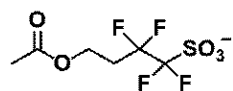
50

【化 2 3】



【 0 0 4 6】

【化 2 4】



【 0 0 4 7】

10

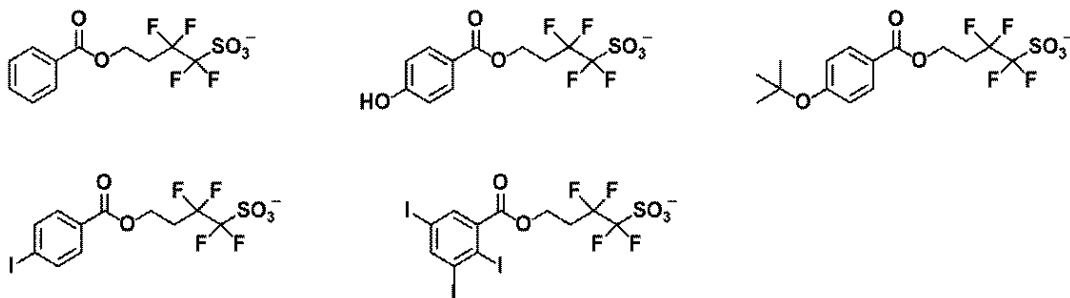
20

30

40

50

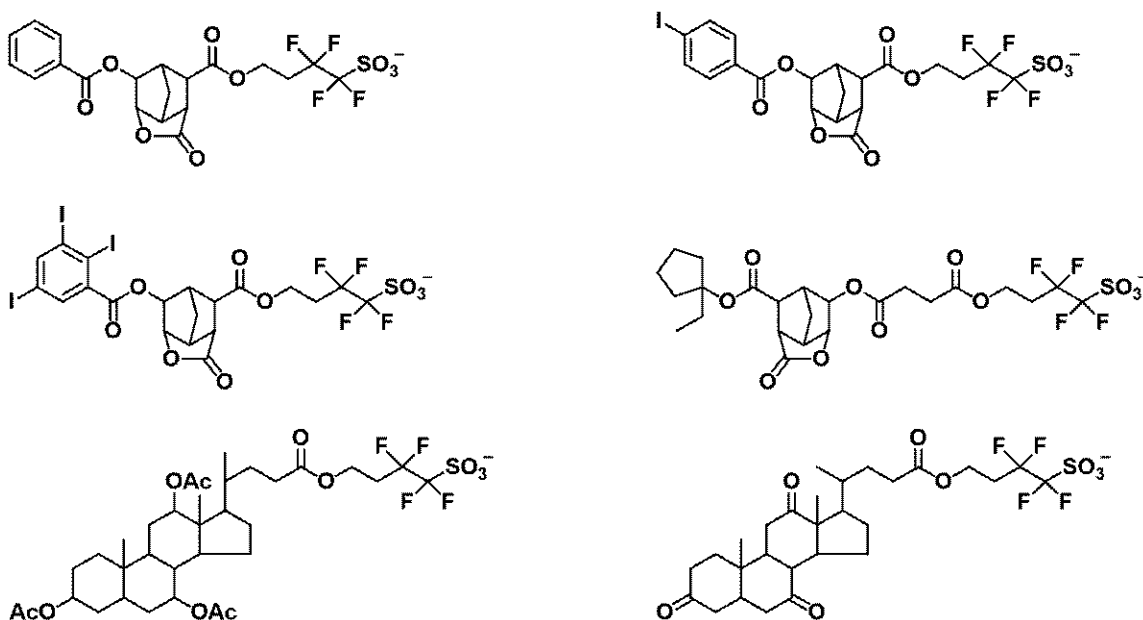
【化 2 5】



10

【0048】

【化 2 6】



20

【0049】

式 (A 2) 及び (A 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。

30

【0050】

式 (A 2) 中、 Rf^1 及び Rf^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1～6 のフッ素化飽和ヒドロカルビル基である。これらのうち、 Rf^1 及び Rf^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。 Rf^3 及び Rf^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 のフッ素化飽和ヒドロカルビル基である。これらのうち、溶剤溶解性向上のため、 Rf^3 及び Rf^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

【0051】

式 (A 3) 中、 Rf^5 及び Rf^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 のフッ素化飽和ヒドロカルビル基である。ただし、全ての Rf^5 及び Rf^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、 Rf^5 及び Rf^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。

【0052】

式 (A 2) 及び (A 3) 中、 a は、0～3 の整数であるが、1 が好ましい。

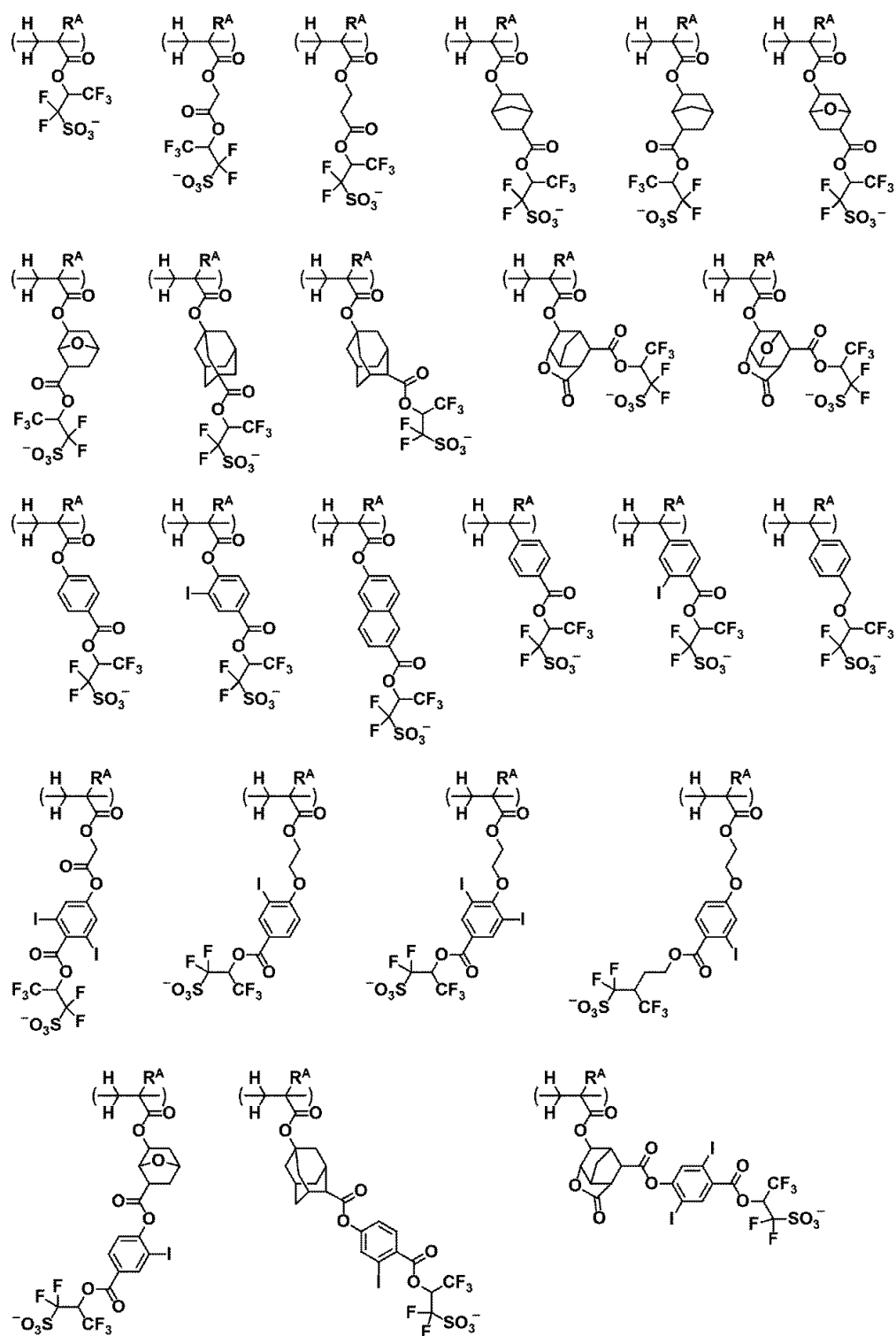
【0053】

繰り返し単位 A 2 の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

50

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 27】



【0054】

10

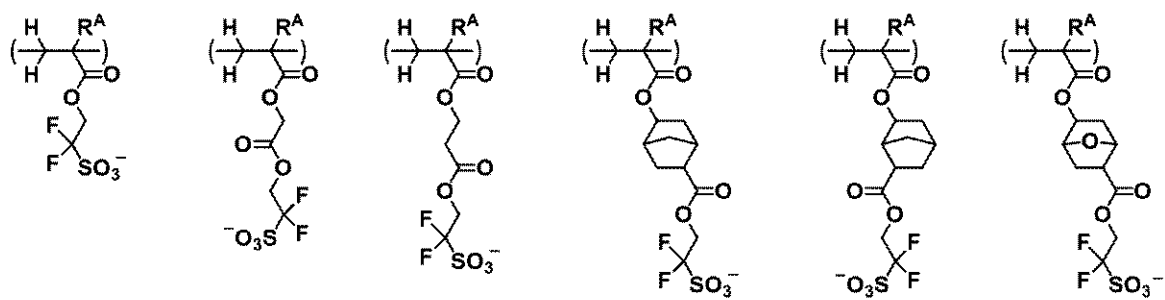
20

30

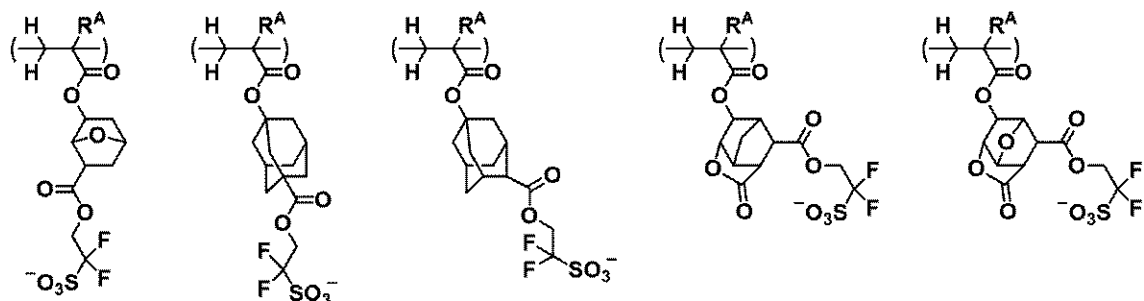
40

50

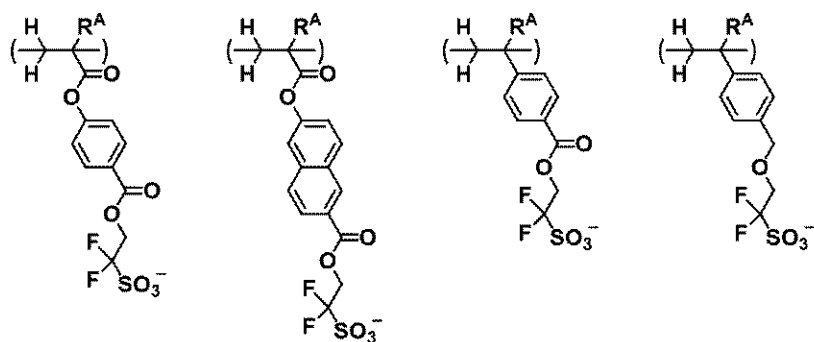
【化 2 8】



10

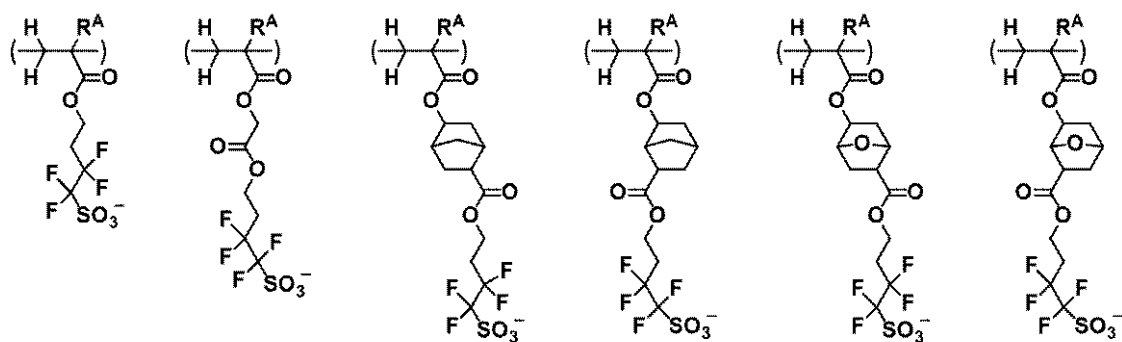


20

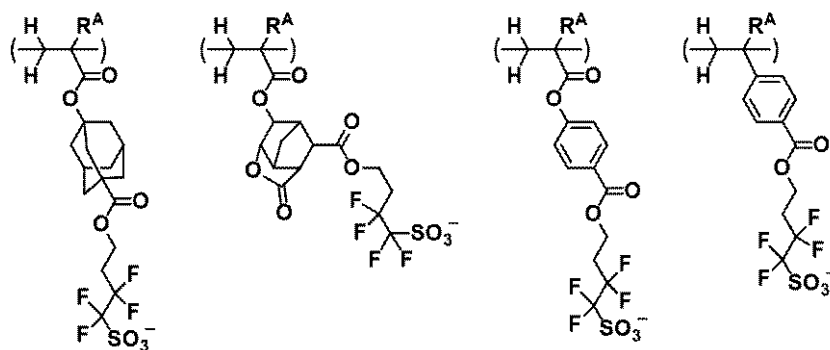


【 0 0 5 5】

【化 2 9】



30

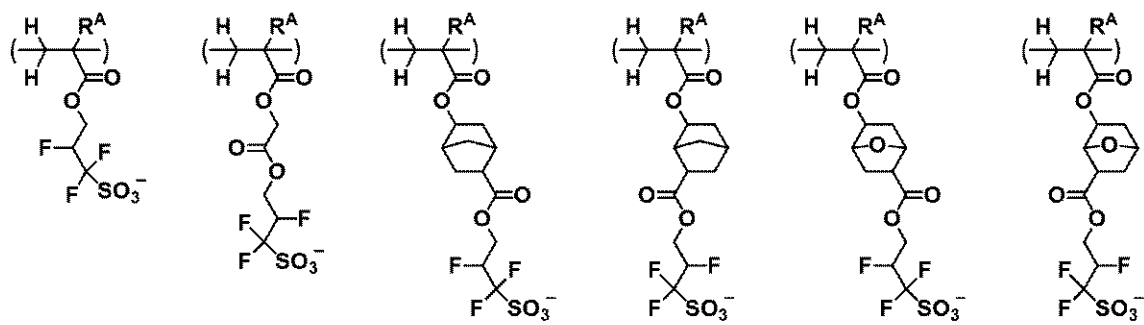


40

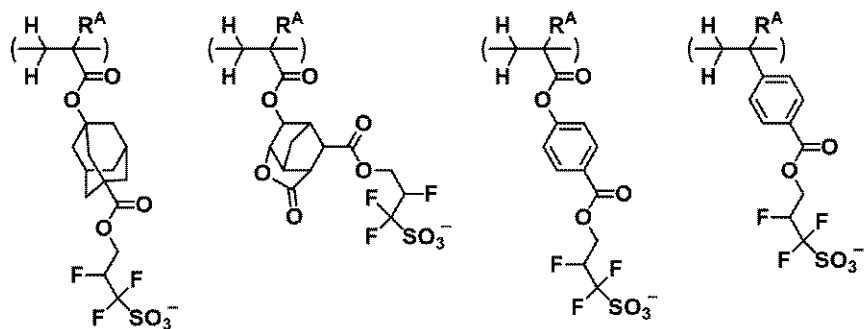
50

[0 0 5 6]

[化 3 0]



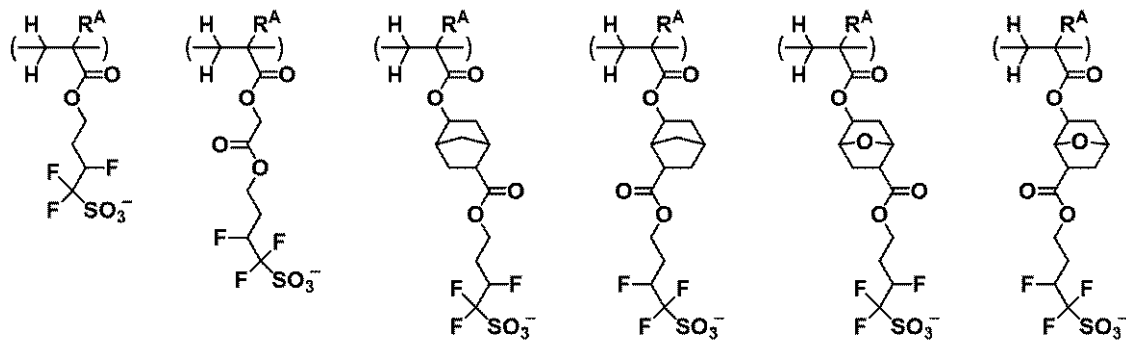
10



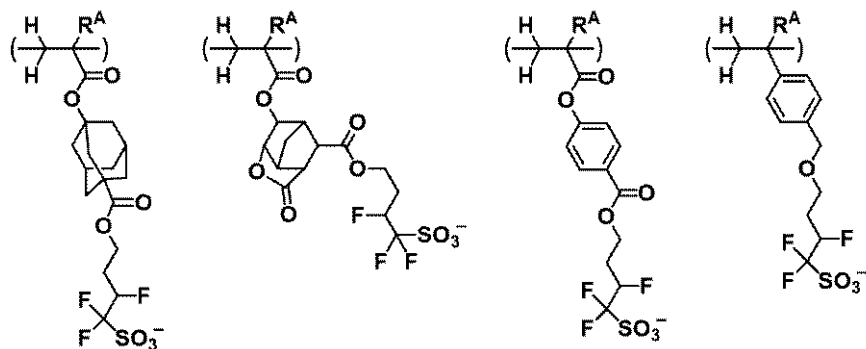
20

[0 0 5 7]

[化 3 1]



30

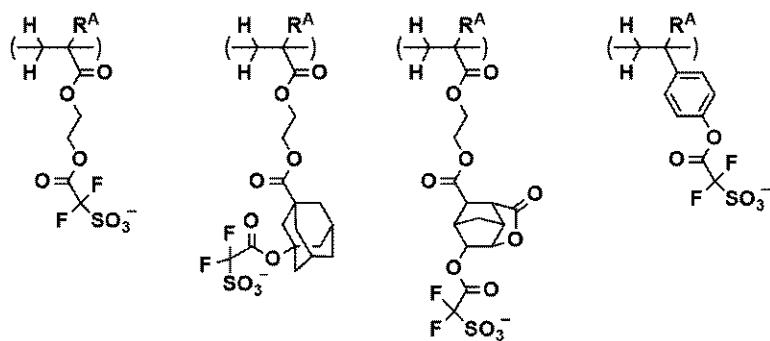


40

[0 0 5 8]

50

【化 3 2】



10

【 0 0 5 9】

繰り返し単位 A 3 の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、 R^A は、前記と同じである。

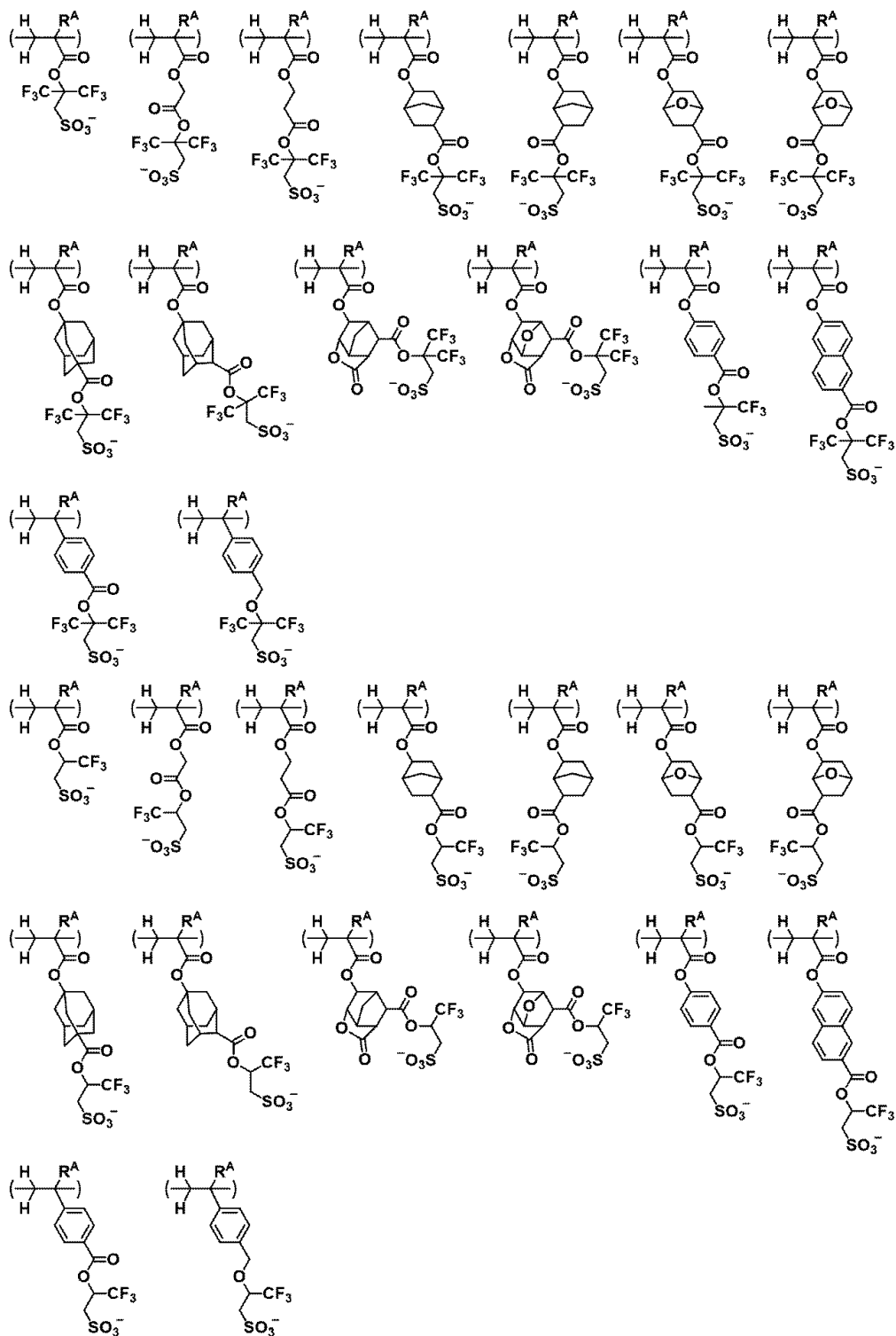
20

30

40

50

【化 3 3】



【0 0 6 0】

10

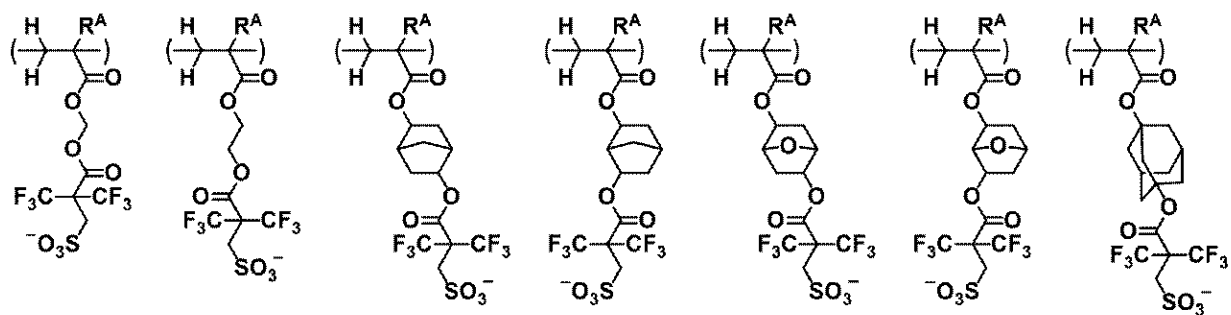
20

30

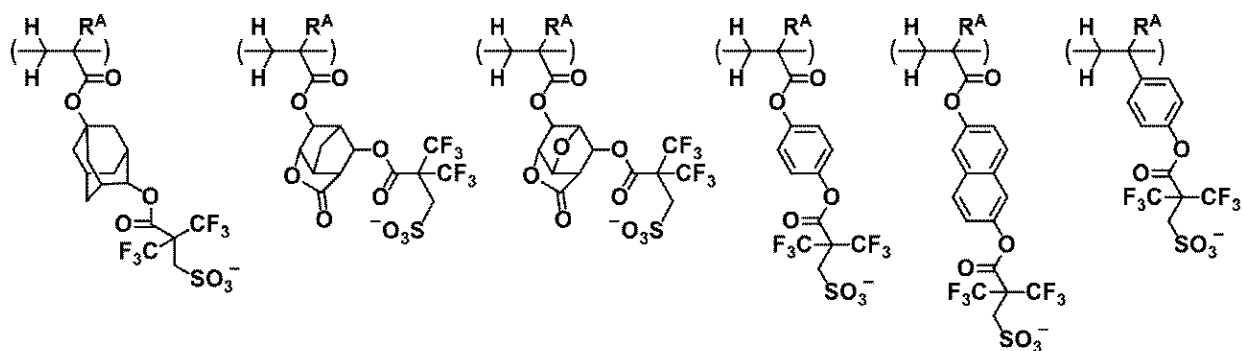
40

50

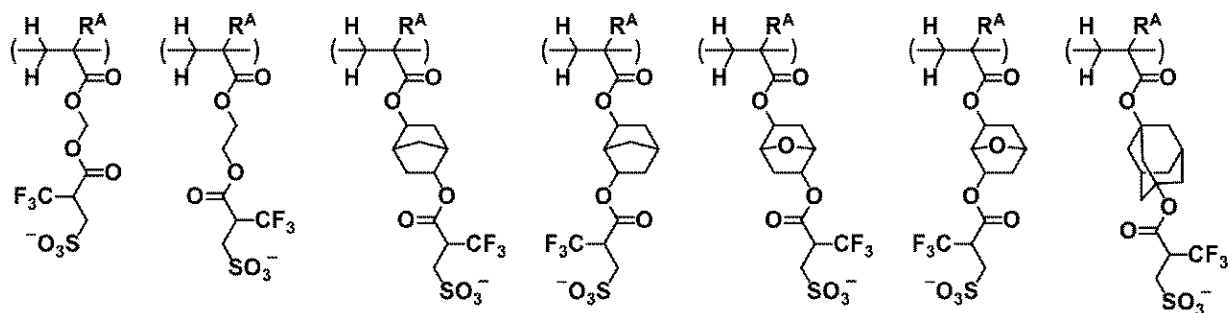
【化 3 4】



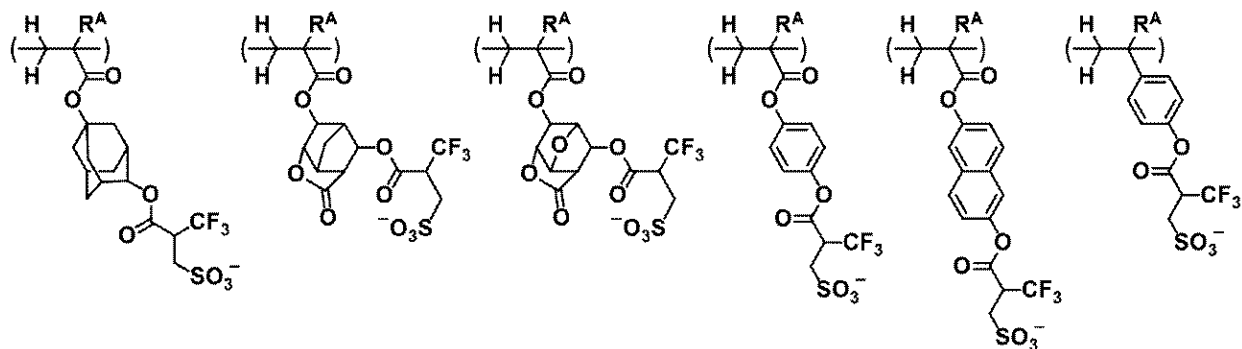
10



20



30

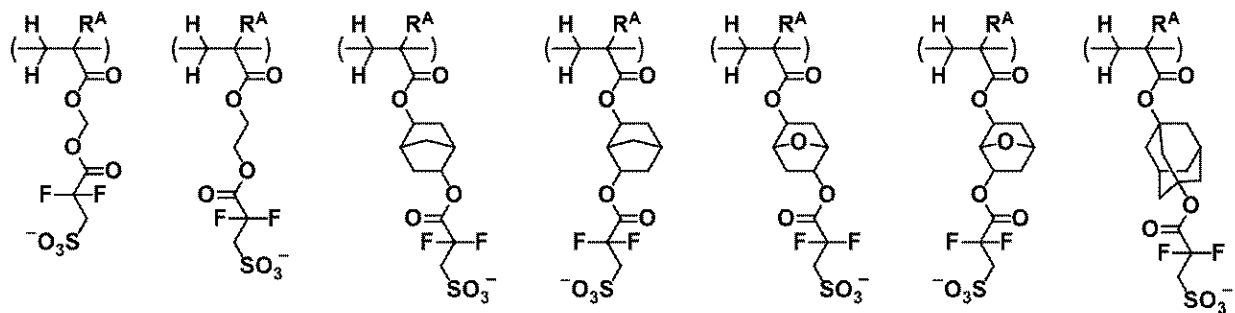


40

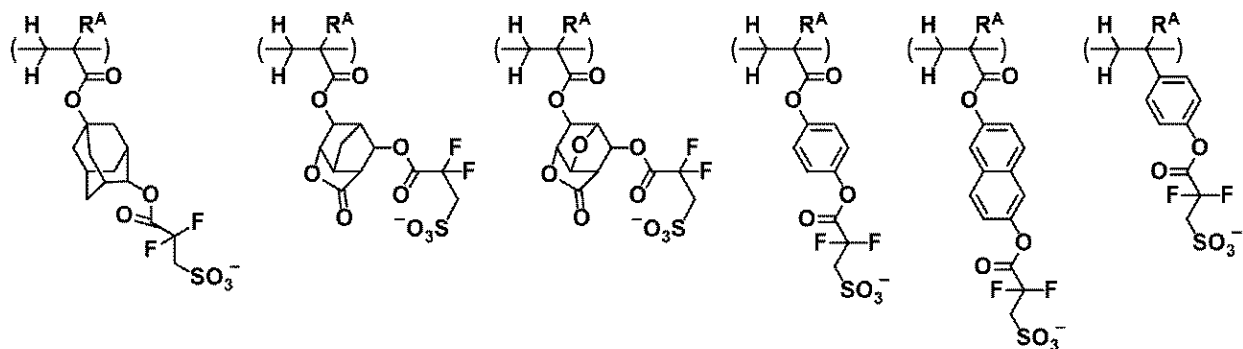
【0061】

50

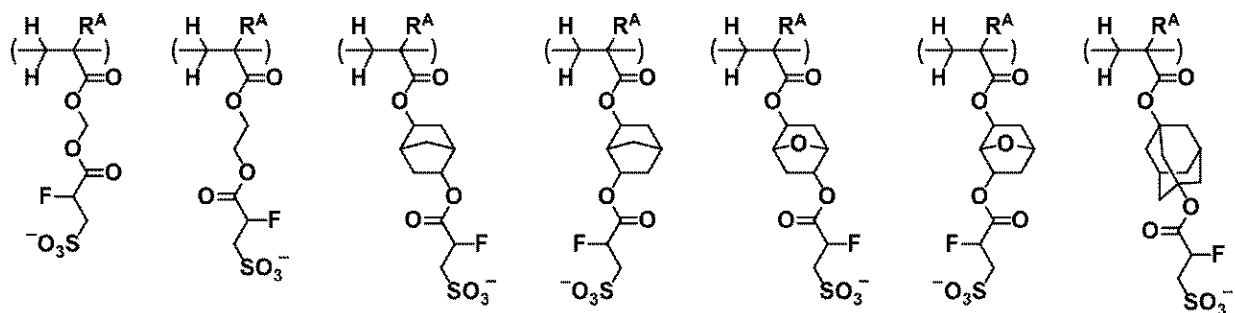
【化 3 5】



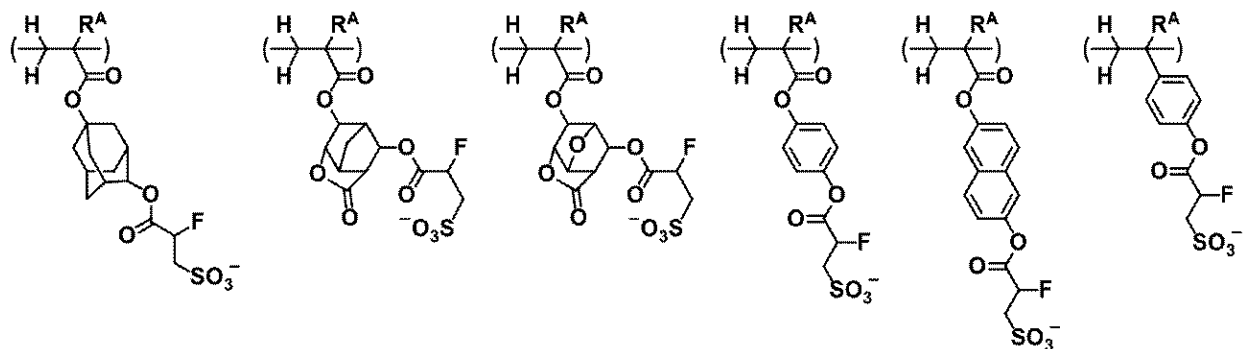
10



20



30



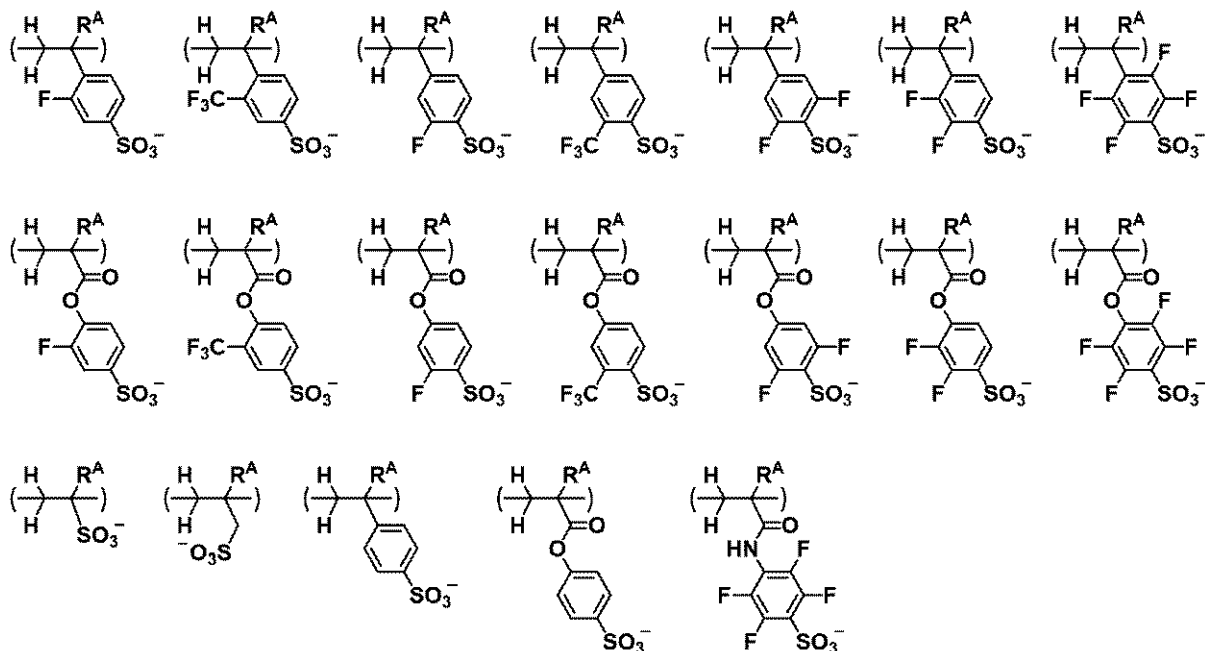
40

【0062】

繰り返し単位 A 4 の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、 R^A は、前記と同じである。

50

【化 3 6】



10

【0063】

式 (A 2) ~ (A 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、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、アンモニウムカチオン等が挙げられるが、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 (cation-1) で表されるスルホニウムカチオン又は式 (cation-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。

20

【化 3 7】



30

【0064】

式 (cation-1) 及び (cation-2) 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 $-\text{CH}_2-$ 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 ($-\text{C}(=\text{O})$)

40

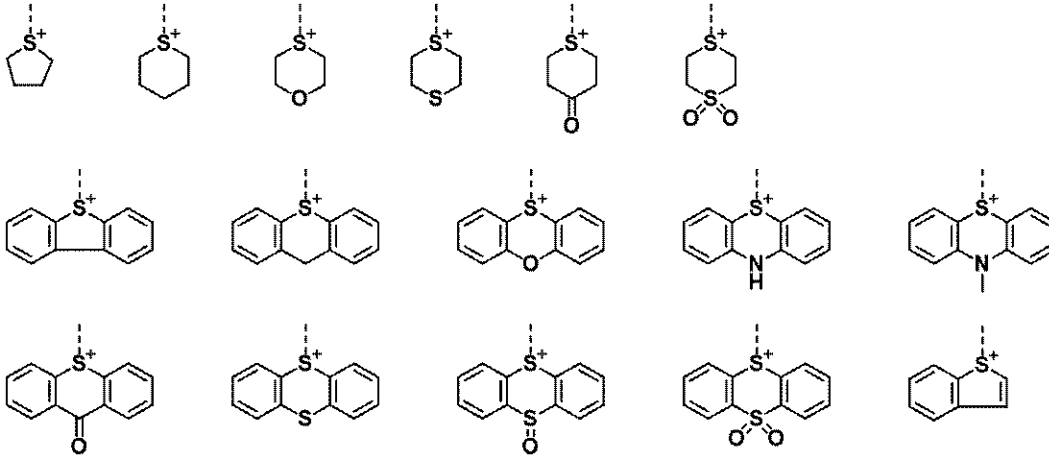
50

—O—C(=O)—、ハロアルキル基等を含んでもよい。

【0065】

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、前記環の具体例としては、下記式で表されるもの等が挙げられる。

【化38】



10

(式中、破線は、 R^{ct3} の結合手である。)

20

【0066】

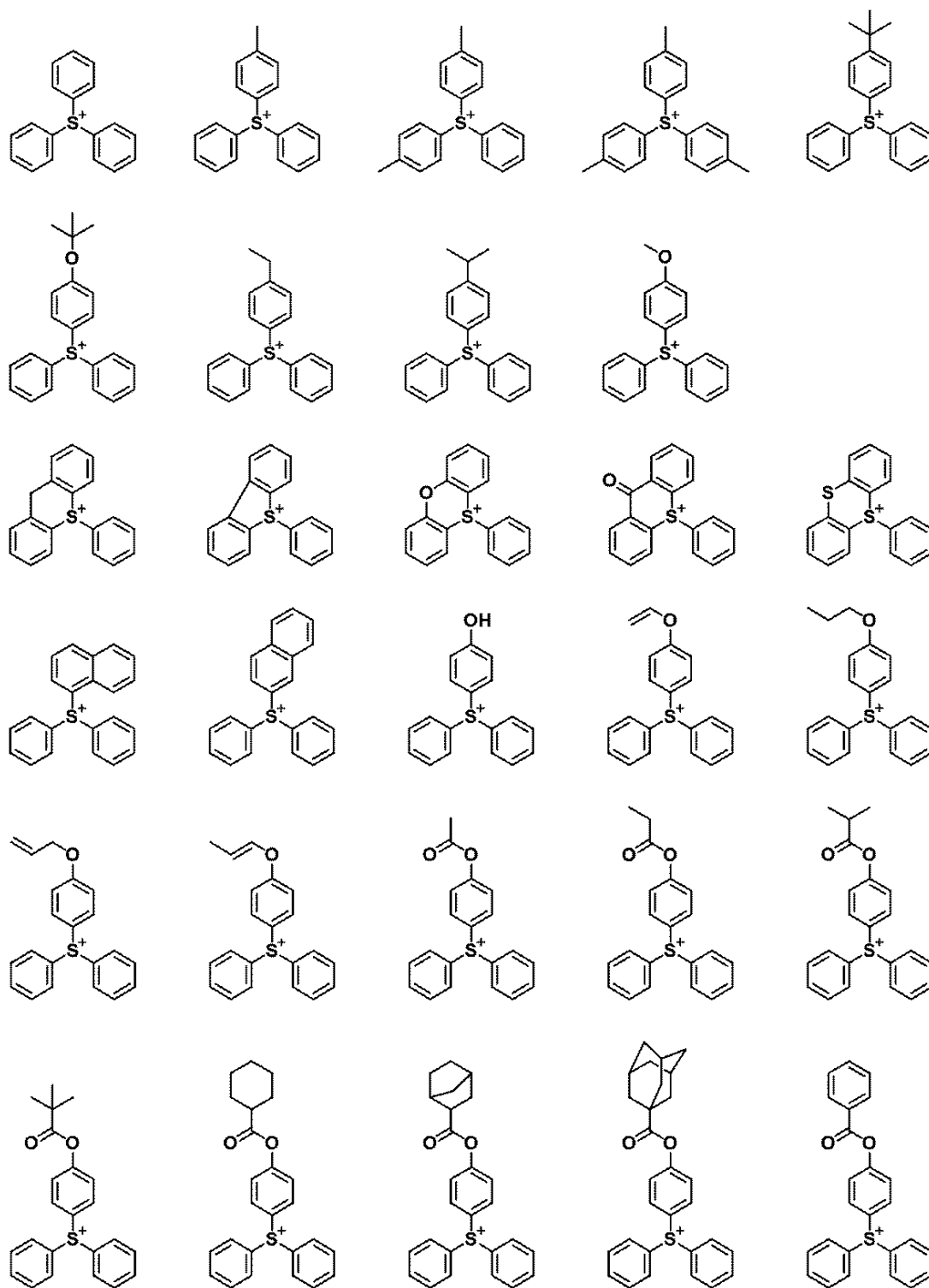
式(cation-1)で表されるスルホニウムカチオンの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

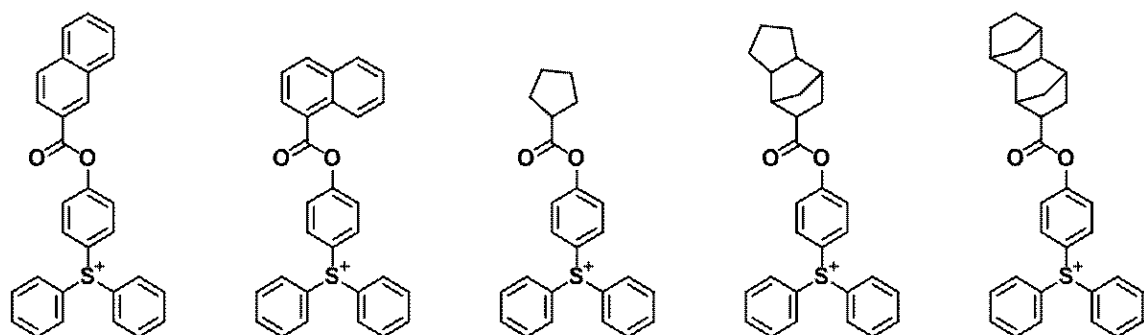
50

【化 3 9】

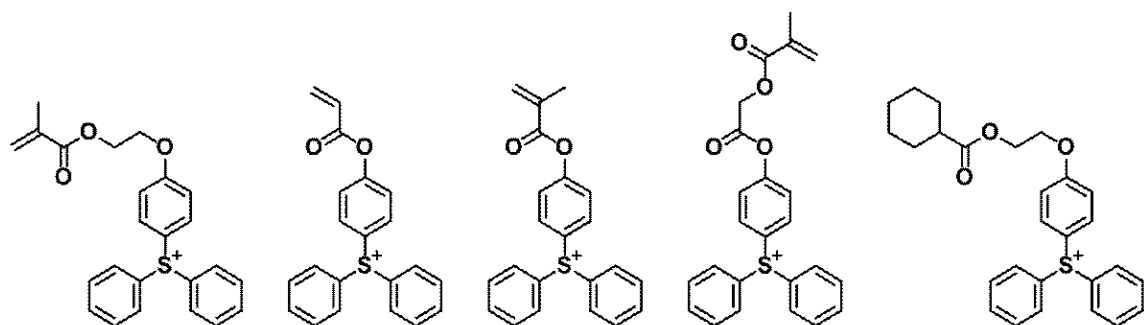


【0 0 6 7】

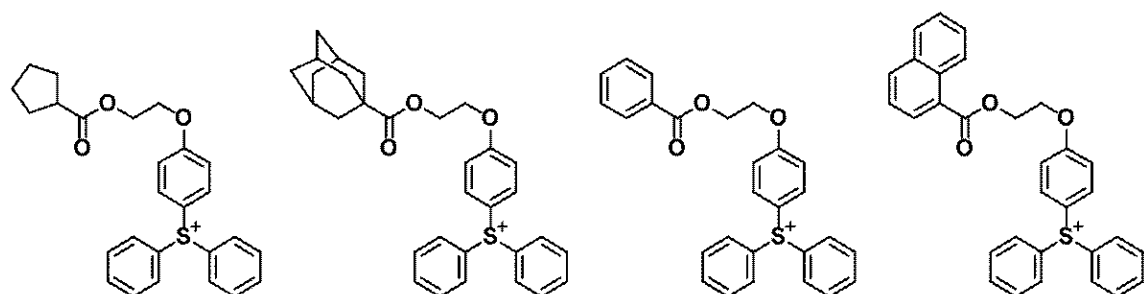
【化 4 0】



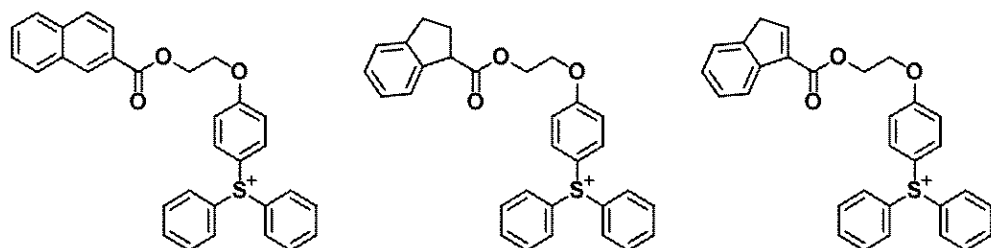
10



20



30

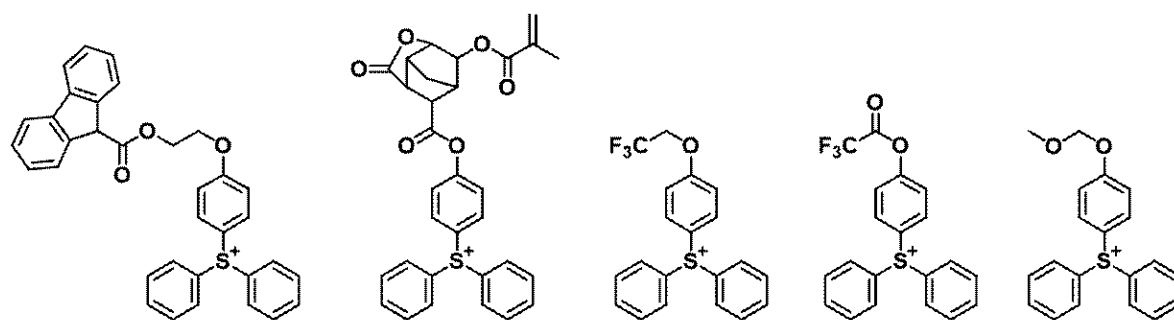


【 0 0 6 8】

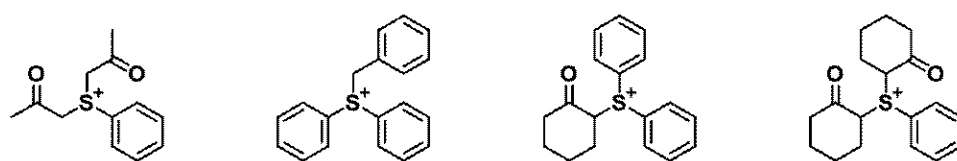
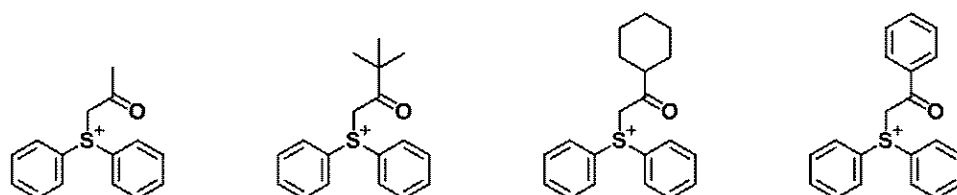
40

50

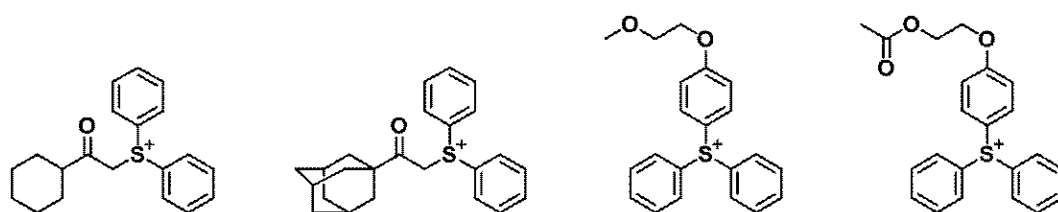
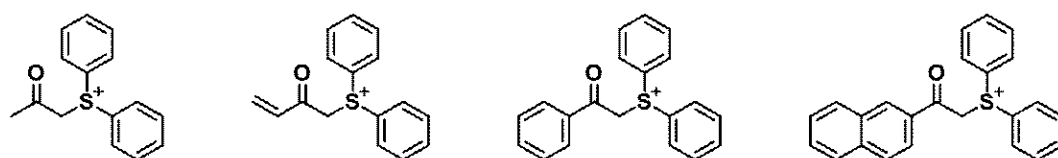
【化 4 1】



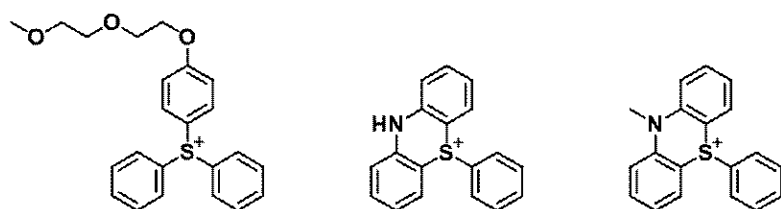
10



20



30

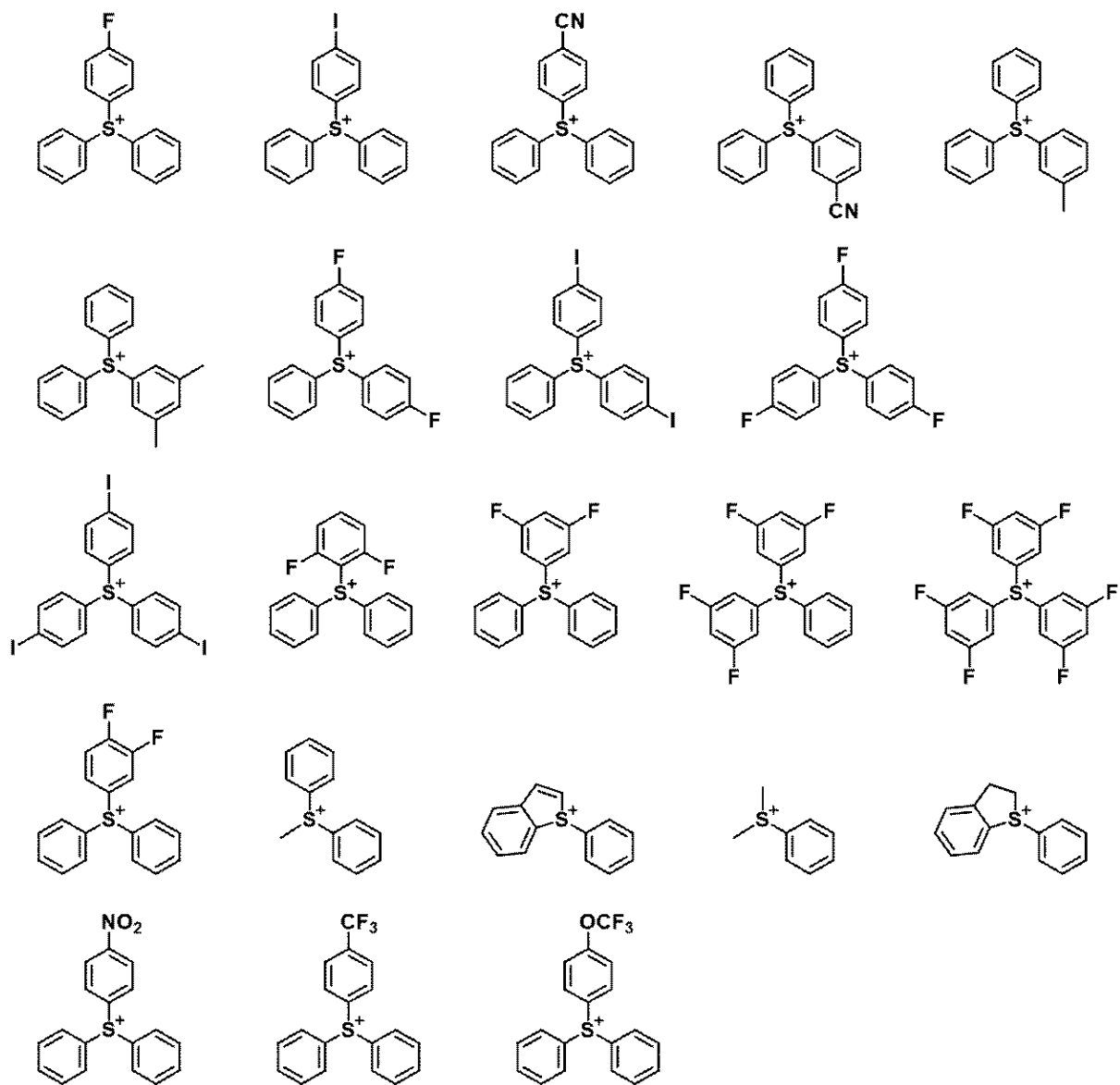


40

【 0 0 6 9 】

50

【化 4 2】



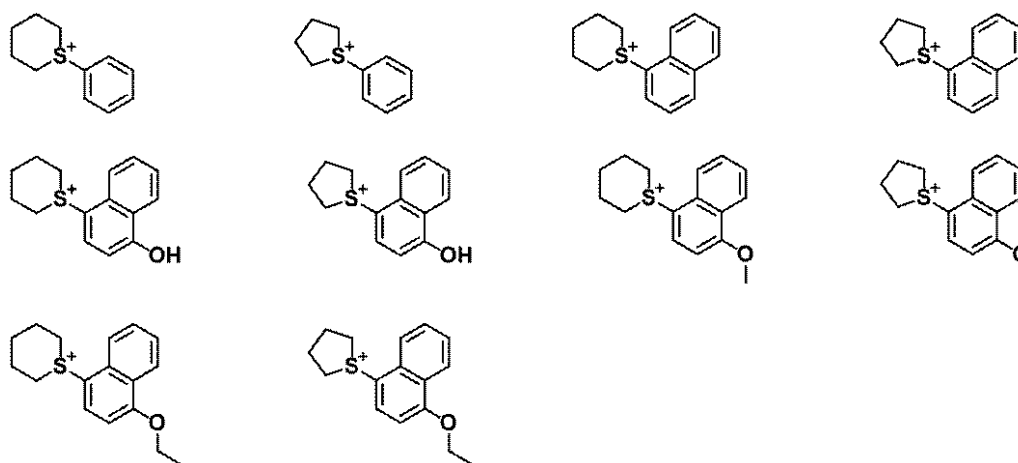
10

20

30

【 0 0 7 0】

【化 4 3】

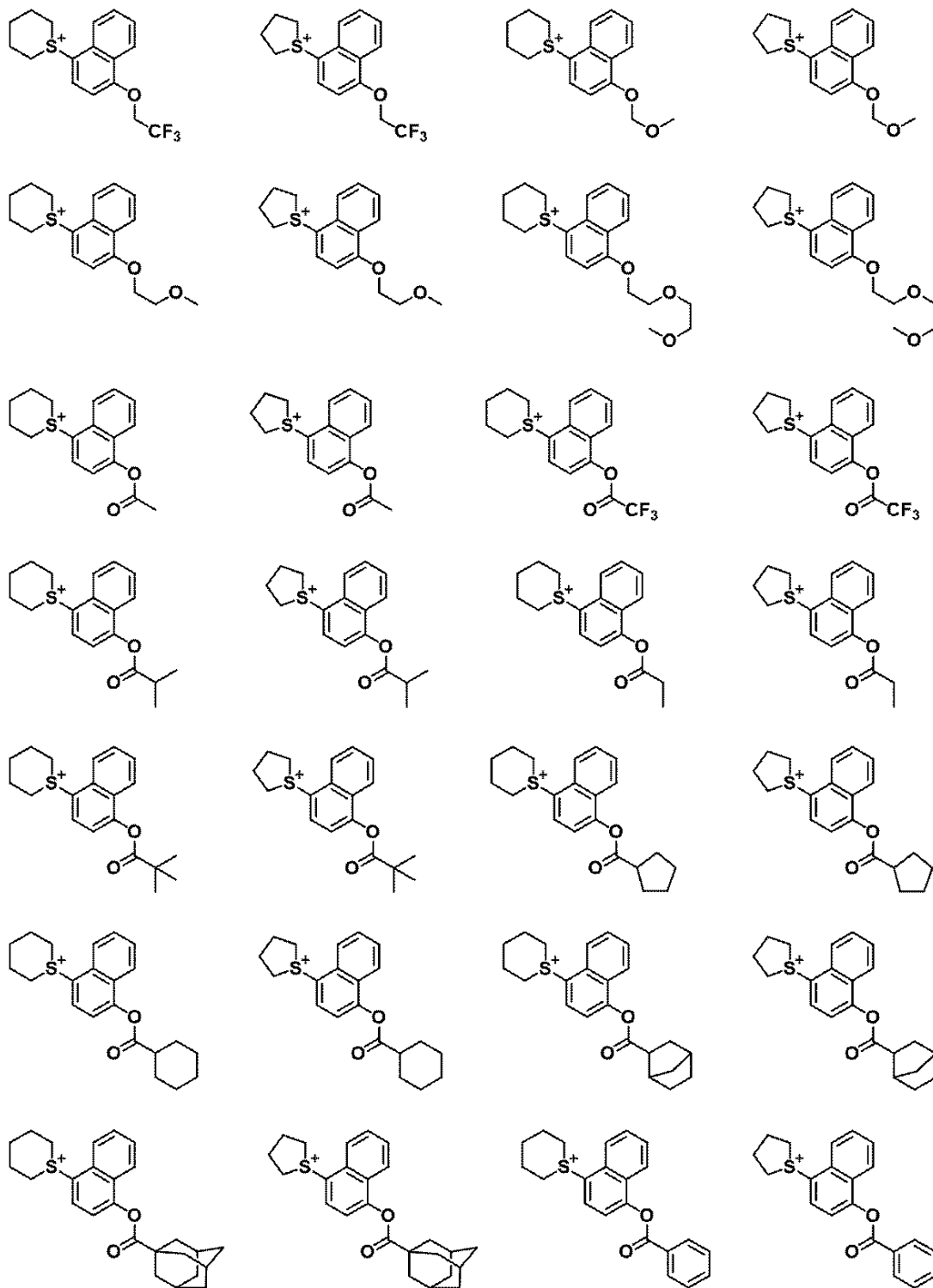


40

【 0 0 7 1】

50

【化 4 4】



【0 0 7 2】

10

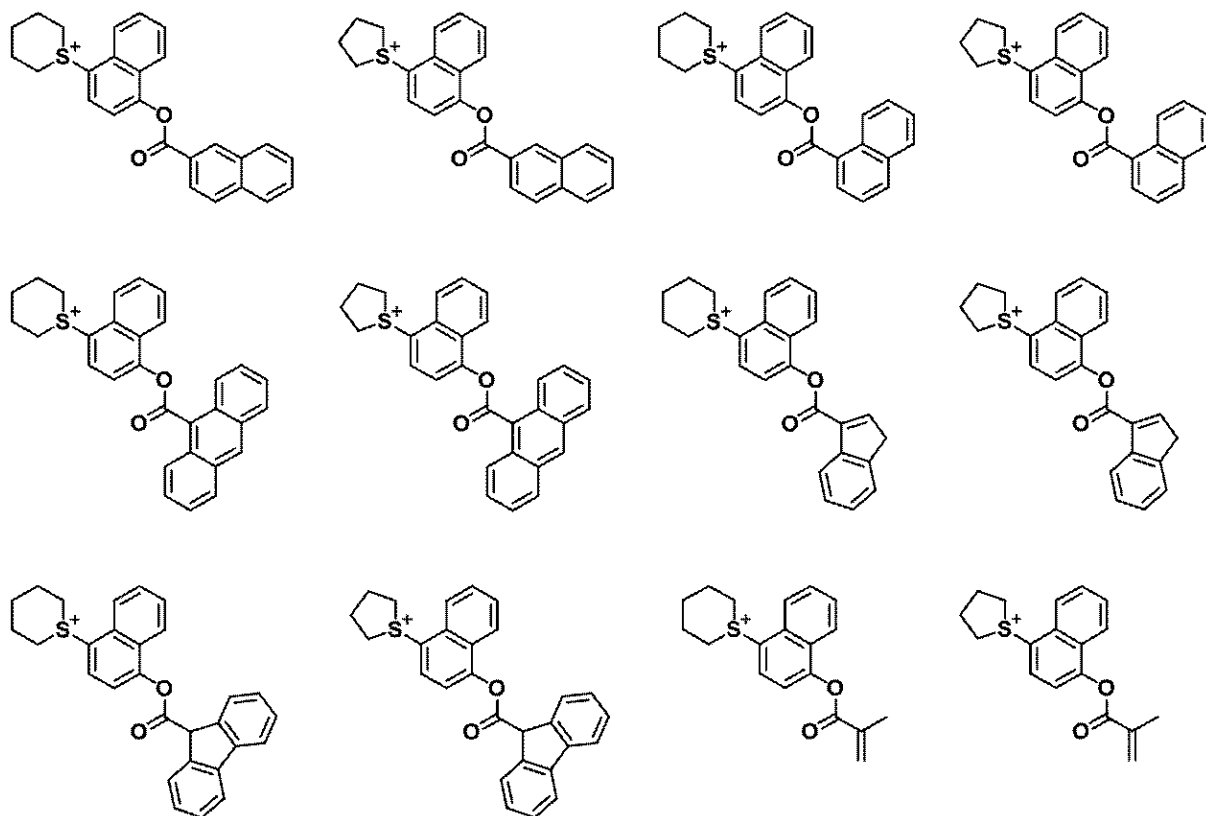
20

30

40

50

【化 4 5】

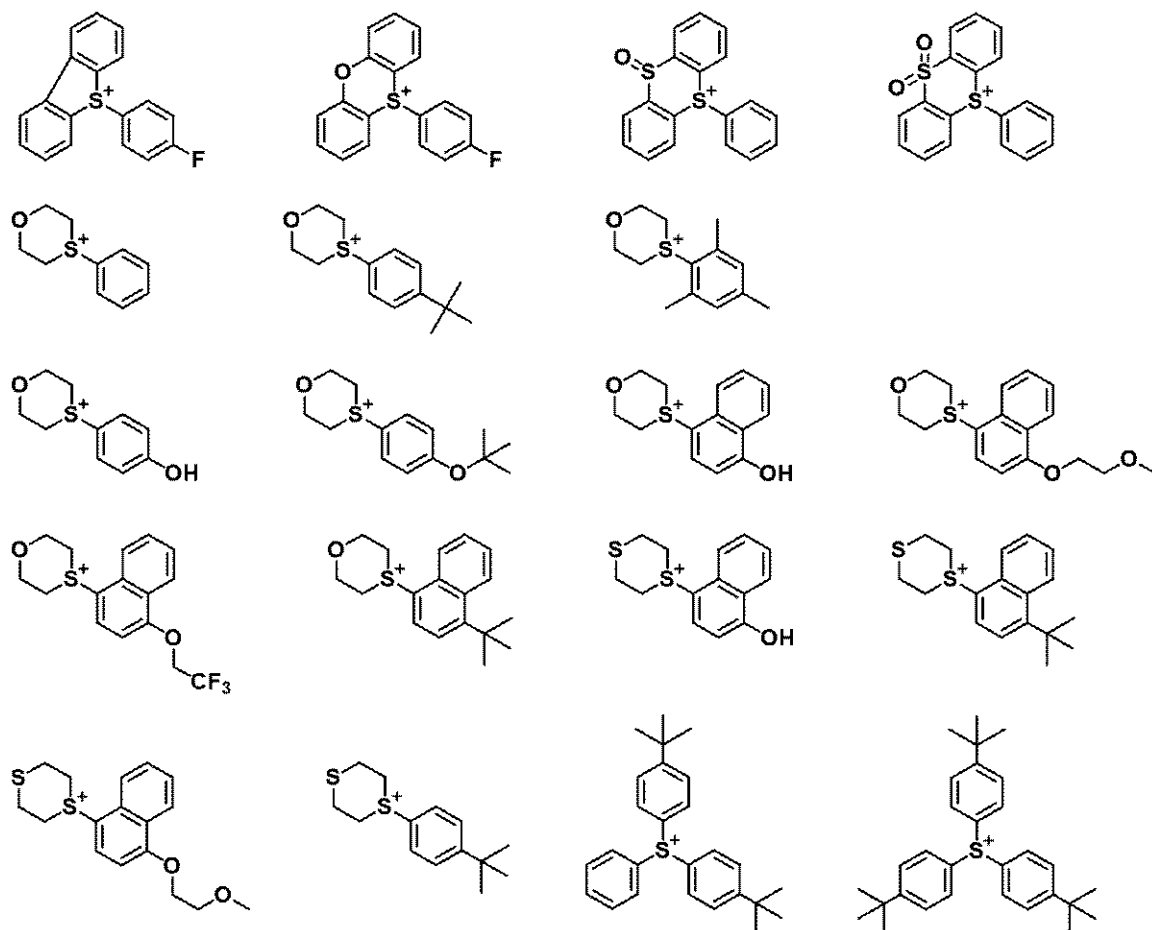


10

20

【0073】

【化 4 6】



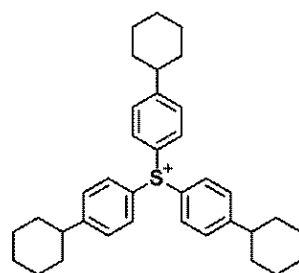
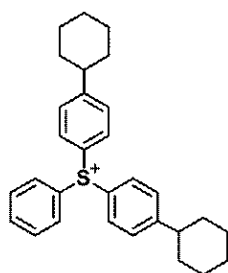
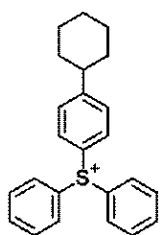
30

40

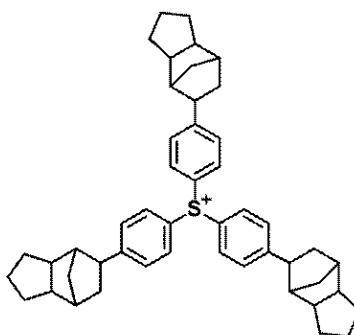
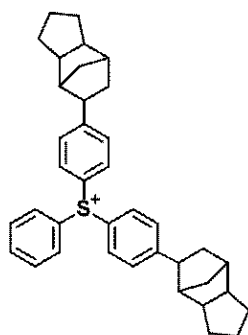
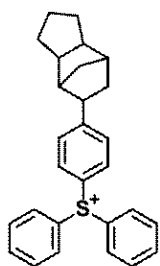
50

【 0 0 7 4 】

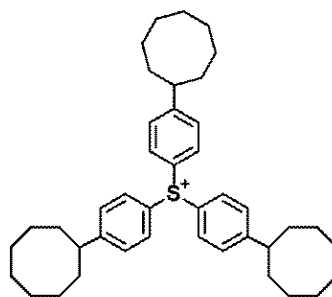
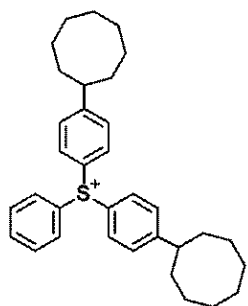
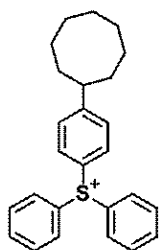
【 化 4 7 】



10



20



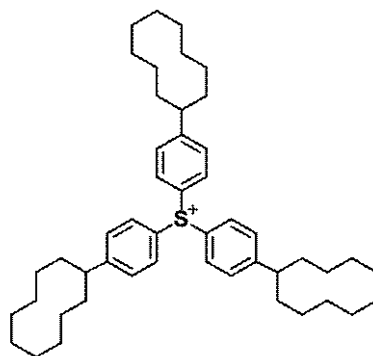
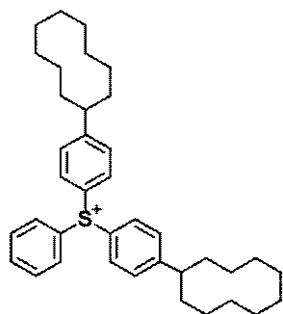
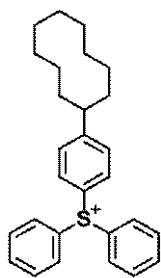
【 0 0 7 5 】

30

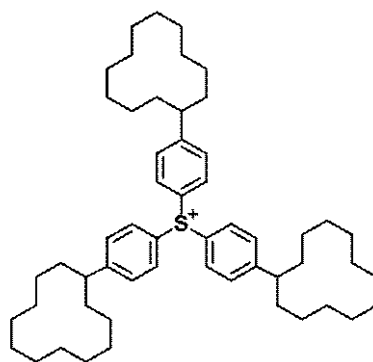
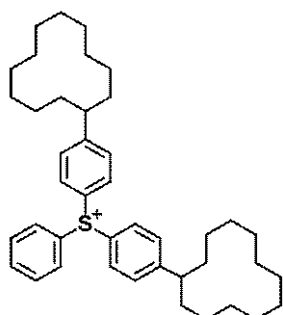
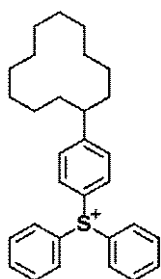
40

50

【化 4 8】



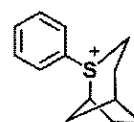
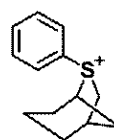
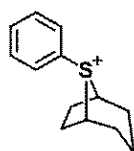
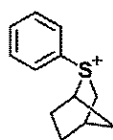
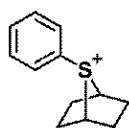
10



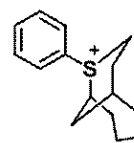
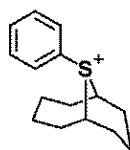
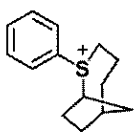
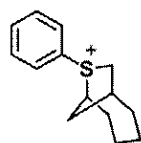
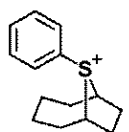
20

【 0 0 7 6】

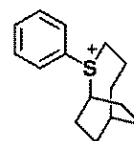
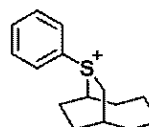
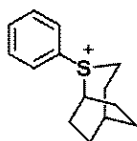
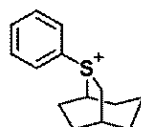
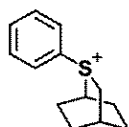
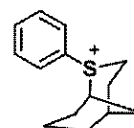
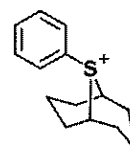
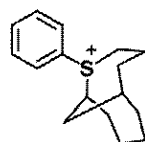
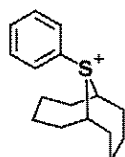
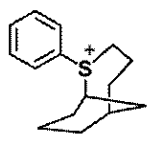
【化 4 9】



30



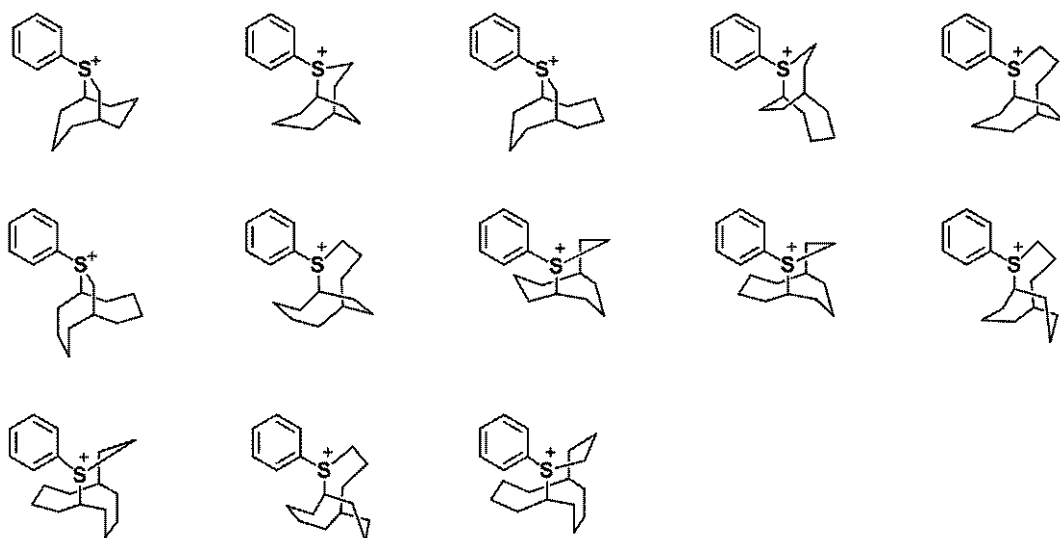
40



【 0 0 7 7】

50

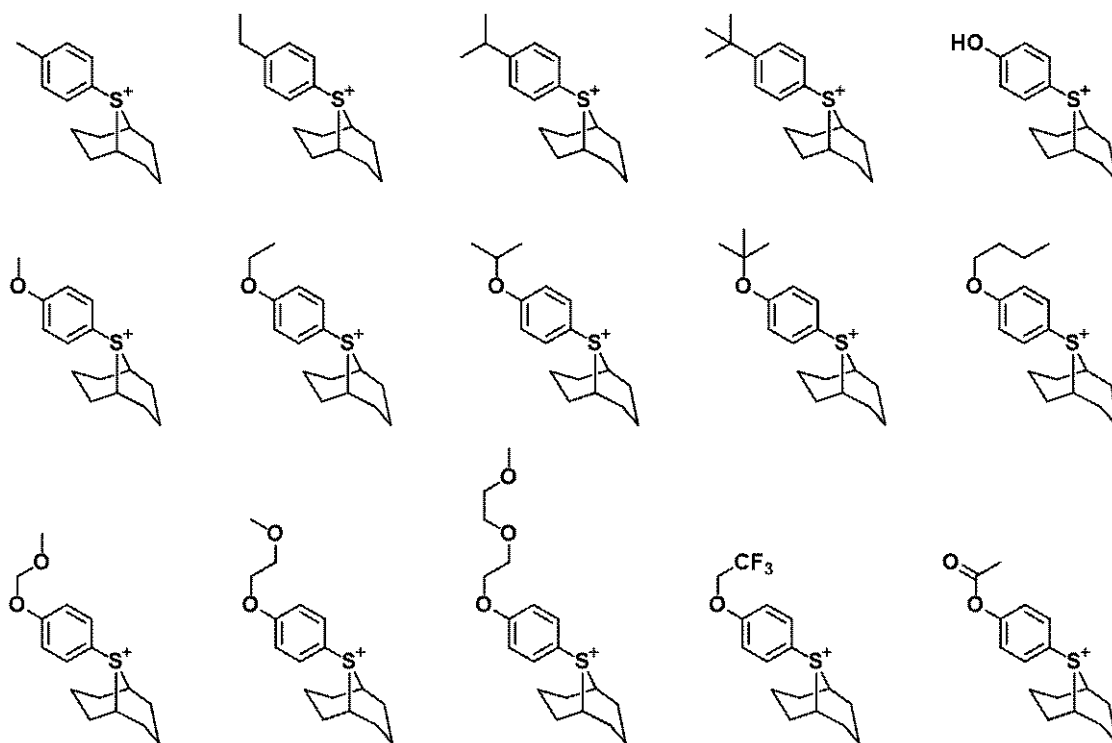
【化 5 0】



10

【 0 0 7 8】

【化 5 1】



20

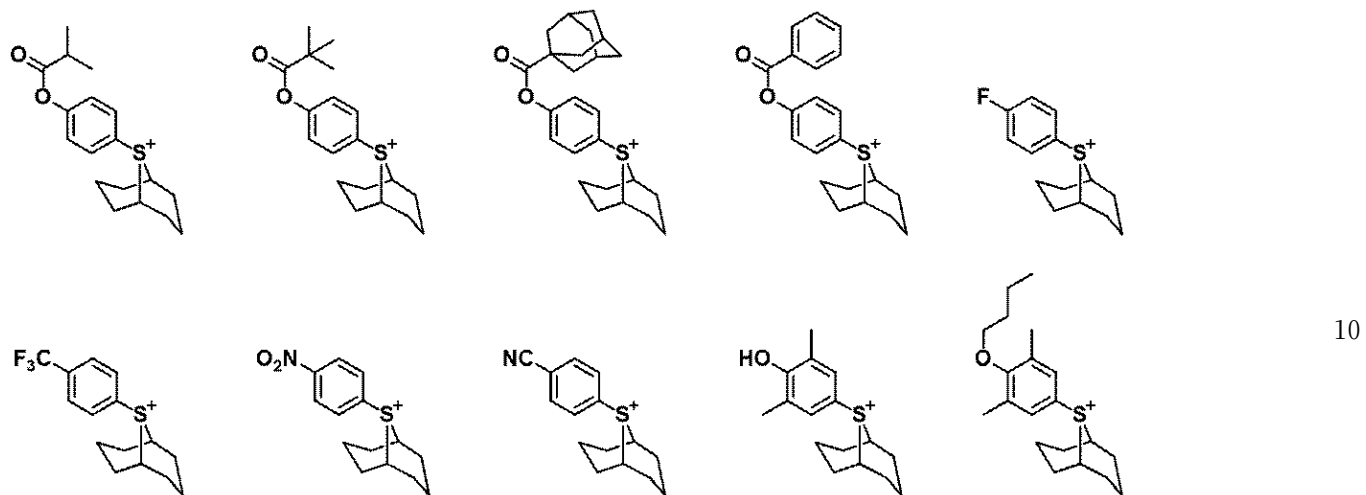
30

【 0 0 7 9】

40

50

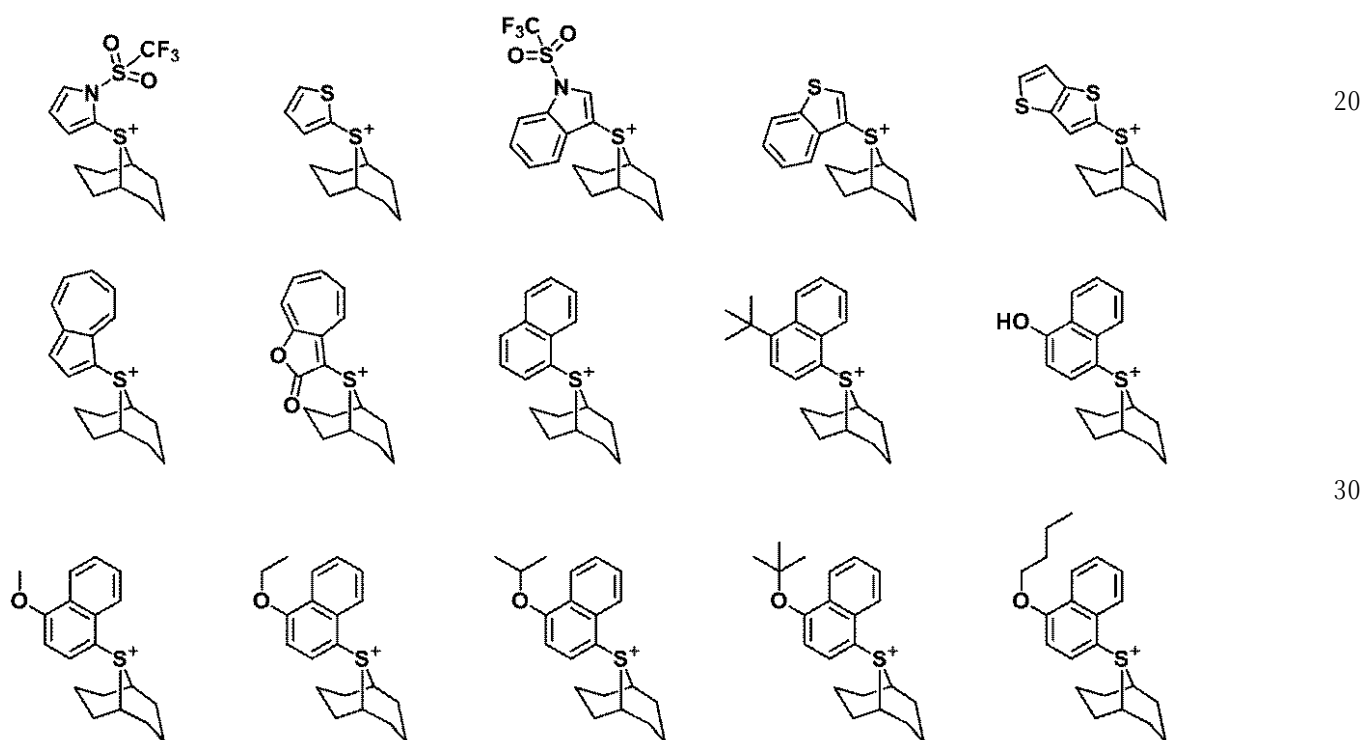
【化 5 2】



10

【0 0 8 0】

【化 5 3】



20

30

【0 0 8 1】

40

50

10

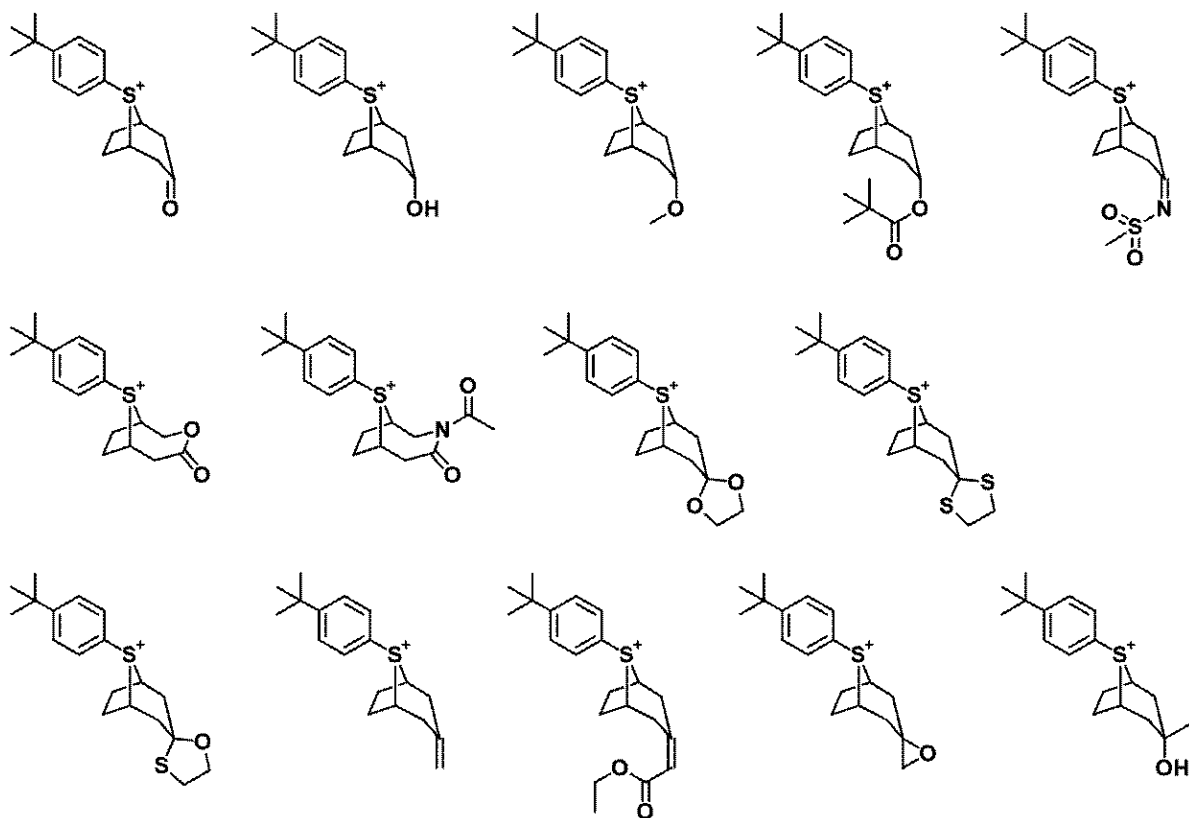
20

30

40

50

【化 5 6】

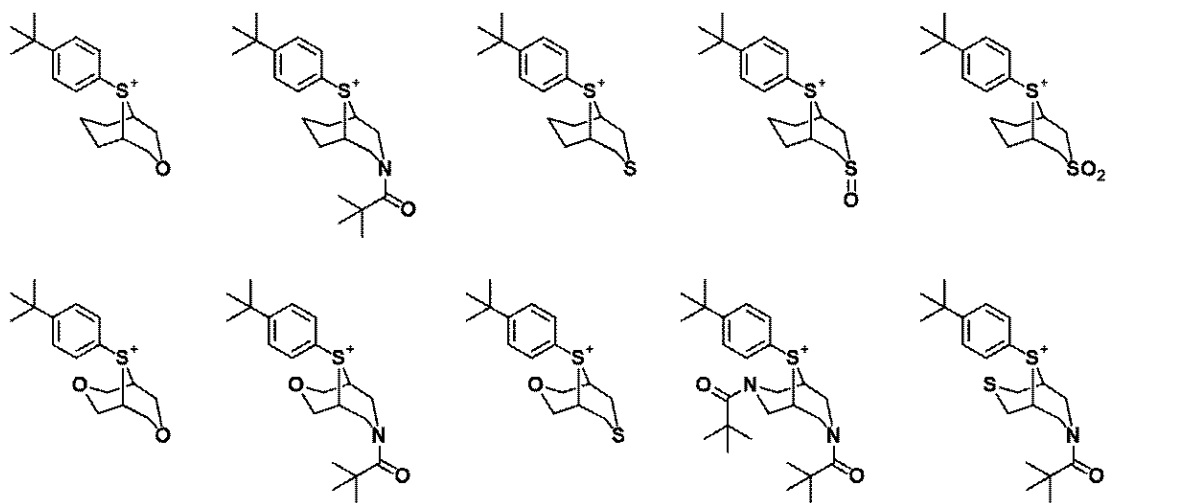


10

20

【 0 0 8 4 】

【化 5 7】

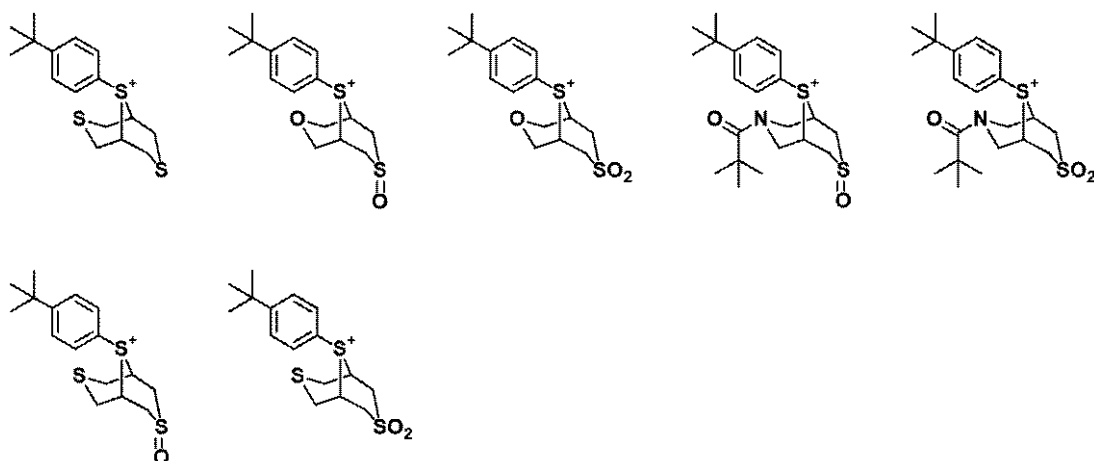


30

【 0 0 8 5 】

40

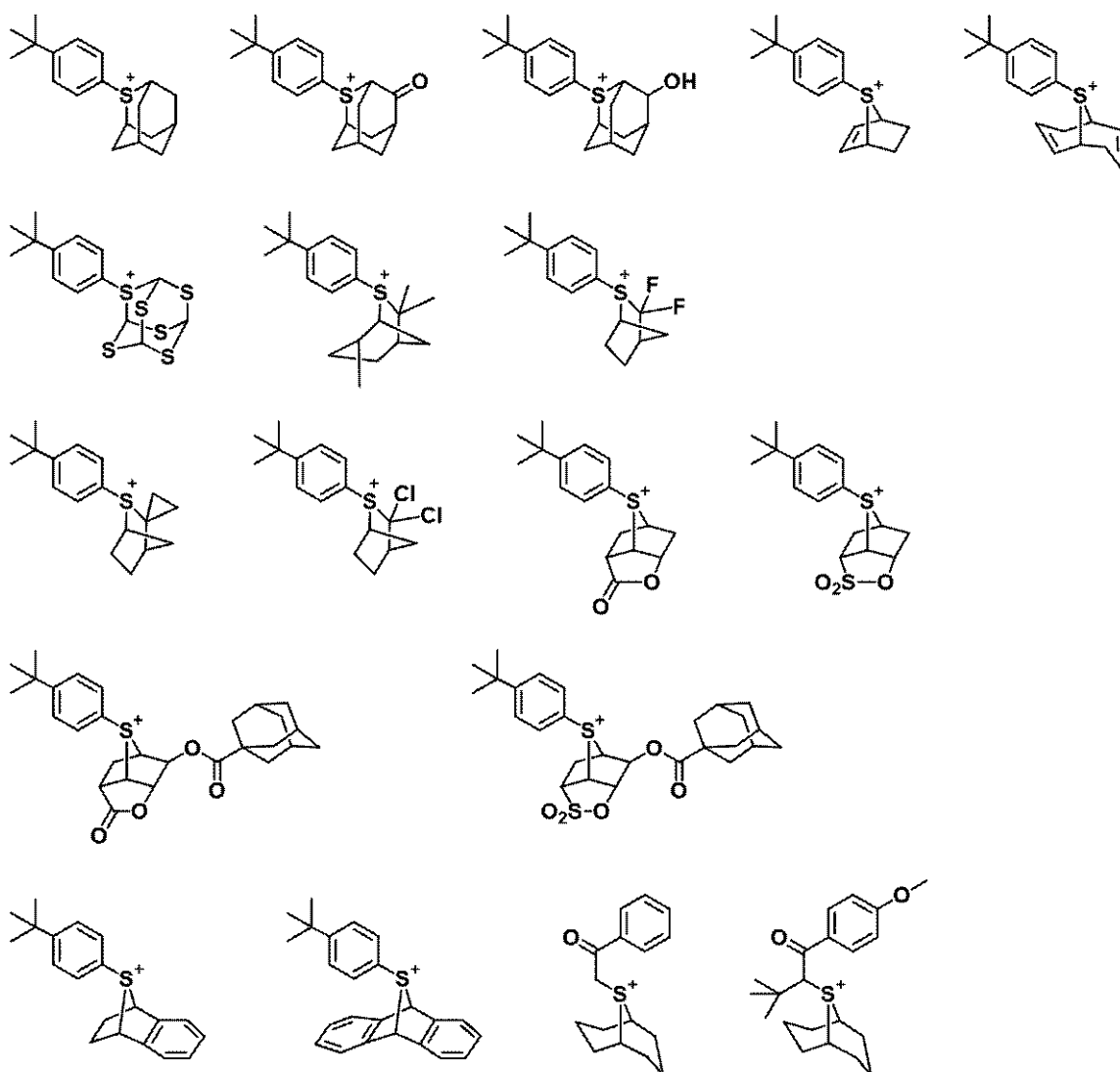
【化 5 8】



10

【0086】

【化 5 9】



20

30

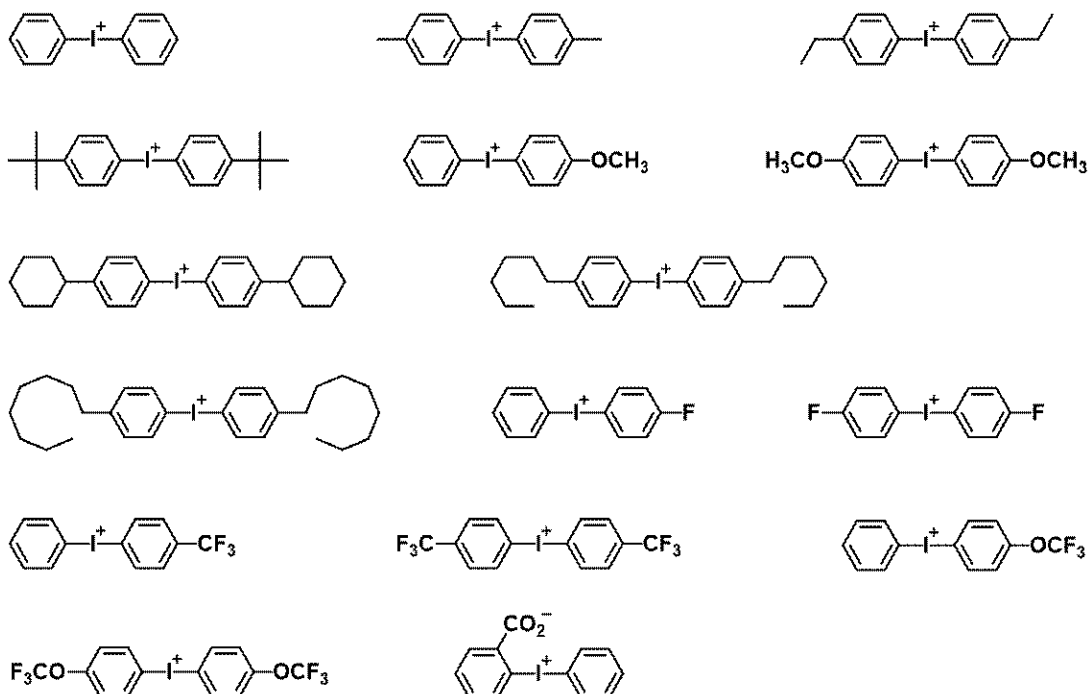
40

【0087】

式 (cation-2) で表されるヨードニウムカチ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。

50

【化 6 0】



10

20

【0088】

繰り返し単位 A 1 ～ A 4 の具体例としては、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。

【0089】

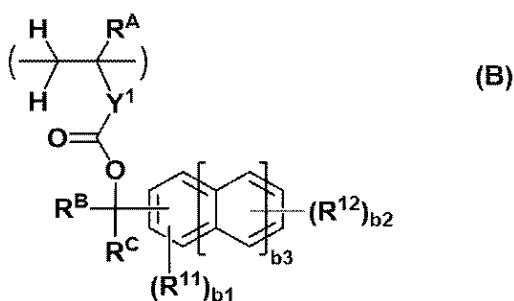
前記露光により酸を発生する繰り返し単位としては、酸拡散の制御の観点から繰り返し単位 A 2、A 3 及び A 4 が好ましく、発生酸の酸強度の観点から繰り返し単位 A 2 及び A 4 がより好ましく、溶剤溶解性の観点から繰り返し単位 A 2 が更に好ましい。

【0090】

ポリマー P に含ま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（以下、繰り返し単位 B ともいう。）は、下記式（B）で表されるものである。

30

【化 6 1】



(B)

40

【0091】

式（B）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。

【0092】

式（B）中、 Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-Y^1$ である。 Y^{11} は、炭素数 1 ～ 20 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフチレン基であり、該ヒドロカルビレン基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよい。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手を表す。

【0093】

50

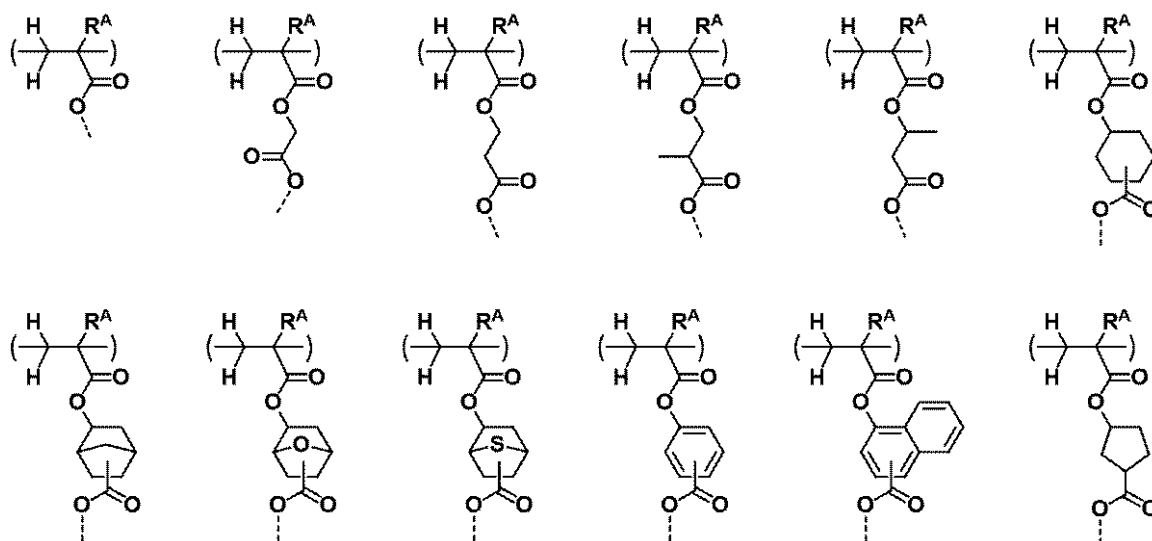
Y¹で表される脂肪族ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メタンジイル基、エタン-1,1-ジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、ブタン-1,1-ジイル基、ブタン-1,2-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-2,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、1,1-ジメチルエタン-1,2-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、2-メチルブタン-1,2-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、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

【0094】

式(B1)中のY¹を変えた構造の具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^Aは前記と同じであり、破線は式(B)中のR^B及びR^Cが結合する炭素原子との結合手を表す。

【化62】



20

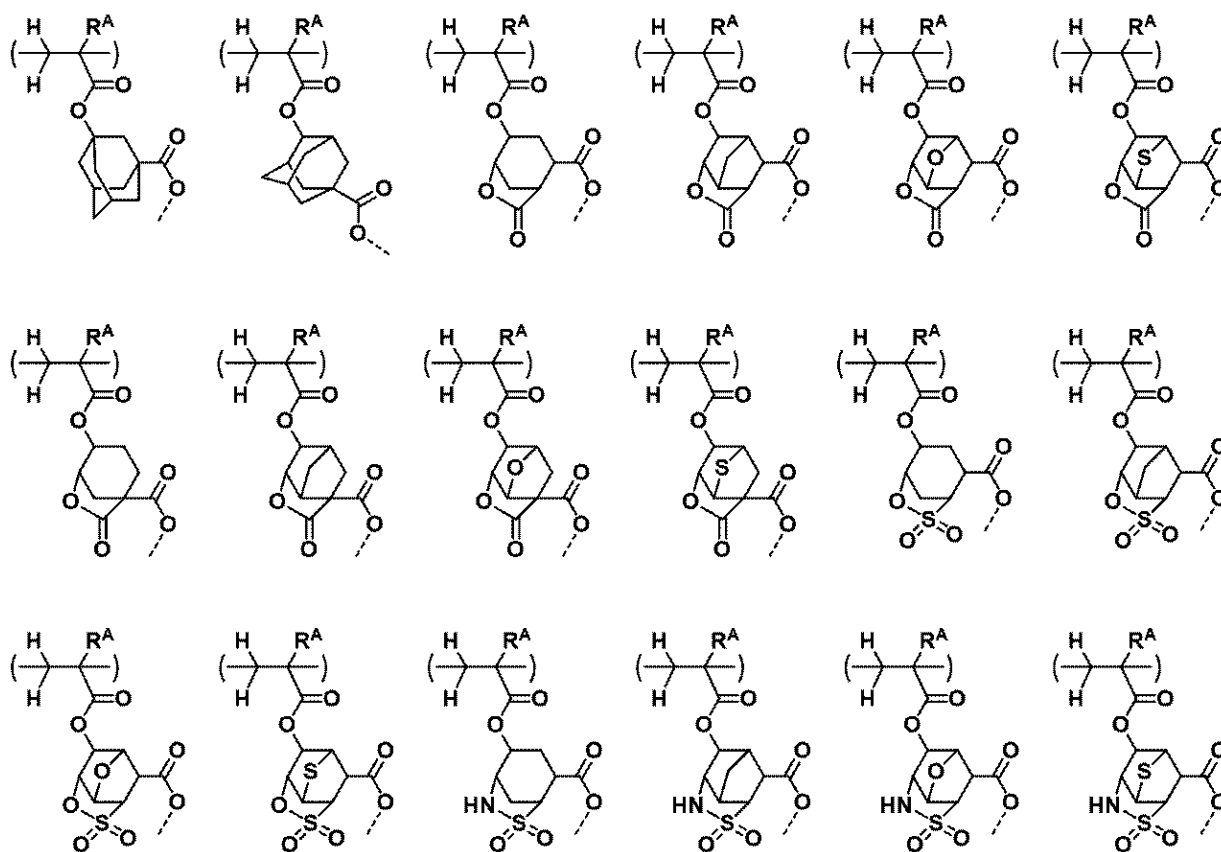
30

【0095】

40

50

【化 6 3】

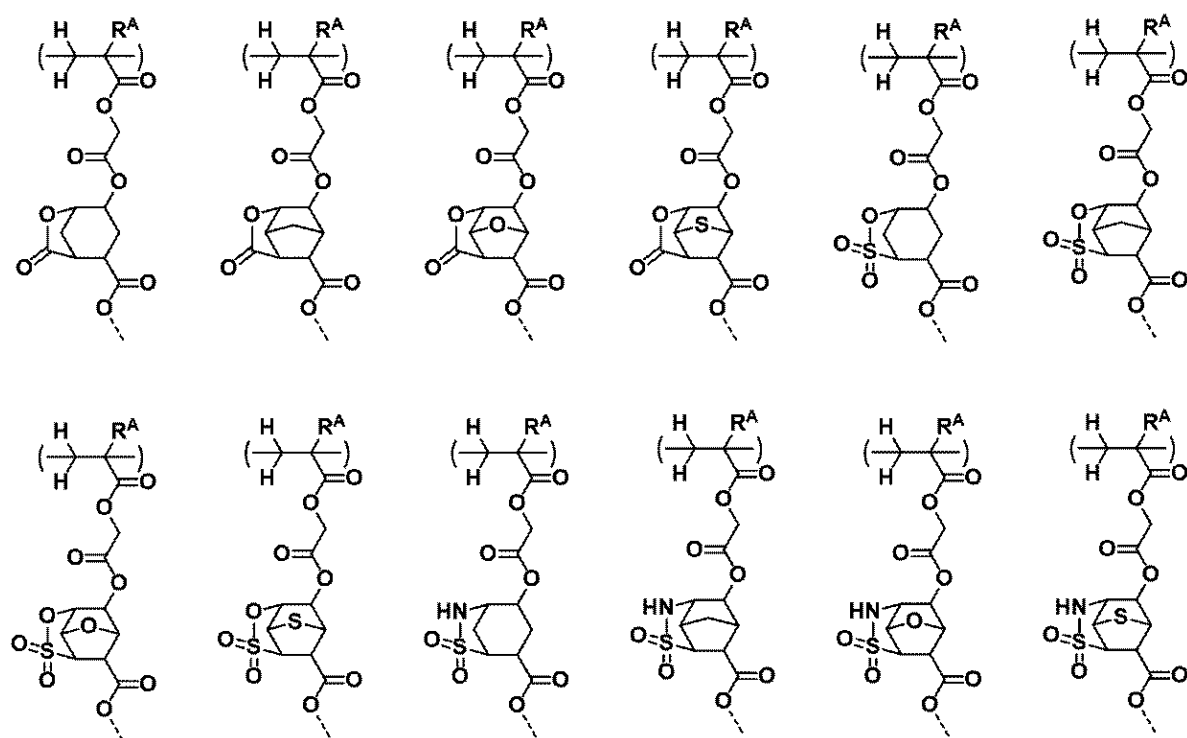


10

20

【0096】

【化 6 4】



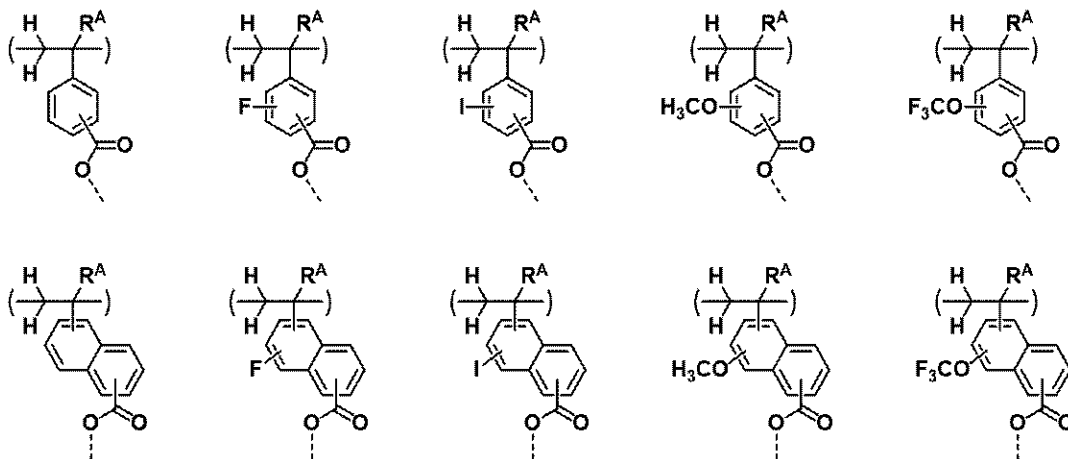
30

40

【0097】

50

【化 6 5】



10

【0098】

式 (B) 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、トリシクロデシル基、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

【0099】

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。

【0100】

式 (B) 中、 R^{11} は、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素化飽和ヒドロカルビル基又は炭素数 1～5 のフッ素化飽和ヒドロカルビルオキシ基である。前記フッ素化飽和ヒドロカルビル基としては、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。前記フッ素化飽和ヒドロカルビルオキシ基としては、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、ノナフルオロブトキシ基等が挙げられる。これらのうち、 R^{11} としては、フッ素原子又は炭素数 1～5 のフッ素化飽和ヒドロカルビル基であることが好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが更に好ましい。

30

【0101】

式 (B) 中、 R^{12} は、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

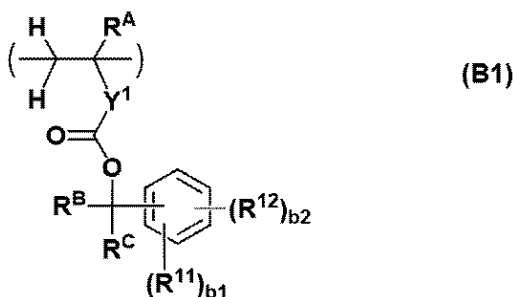
【0102】

式 (B) 中、 b_1 は、0～2 の整数である。 b_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。 b_3 は、0～2 の整数である。 b_3 が 0 のときはベンゼン環であり、 b_3 が 1 のときはナフタレン環であり、 b_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 b_3 が 0 のベンゼン環であることが好ましい。

【0103】

50

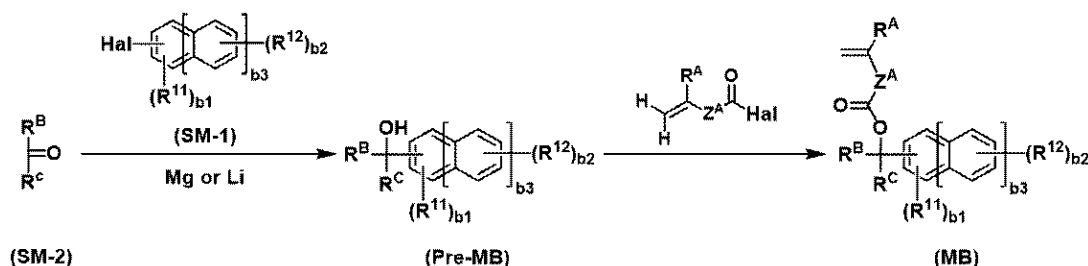
【化 6 6】



10

【 0 1 0 4 】

【化 6 7】



20

【 0 1 0 5 】

30

【 0 1 0 6 】

40

【 0 1 0 7 】

【 0 1 0 8 】

50

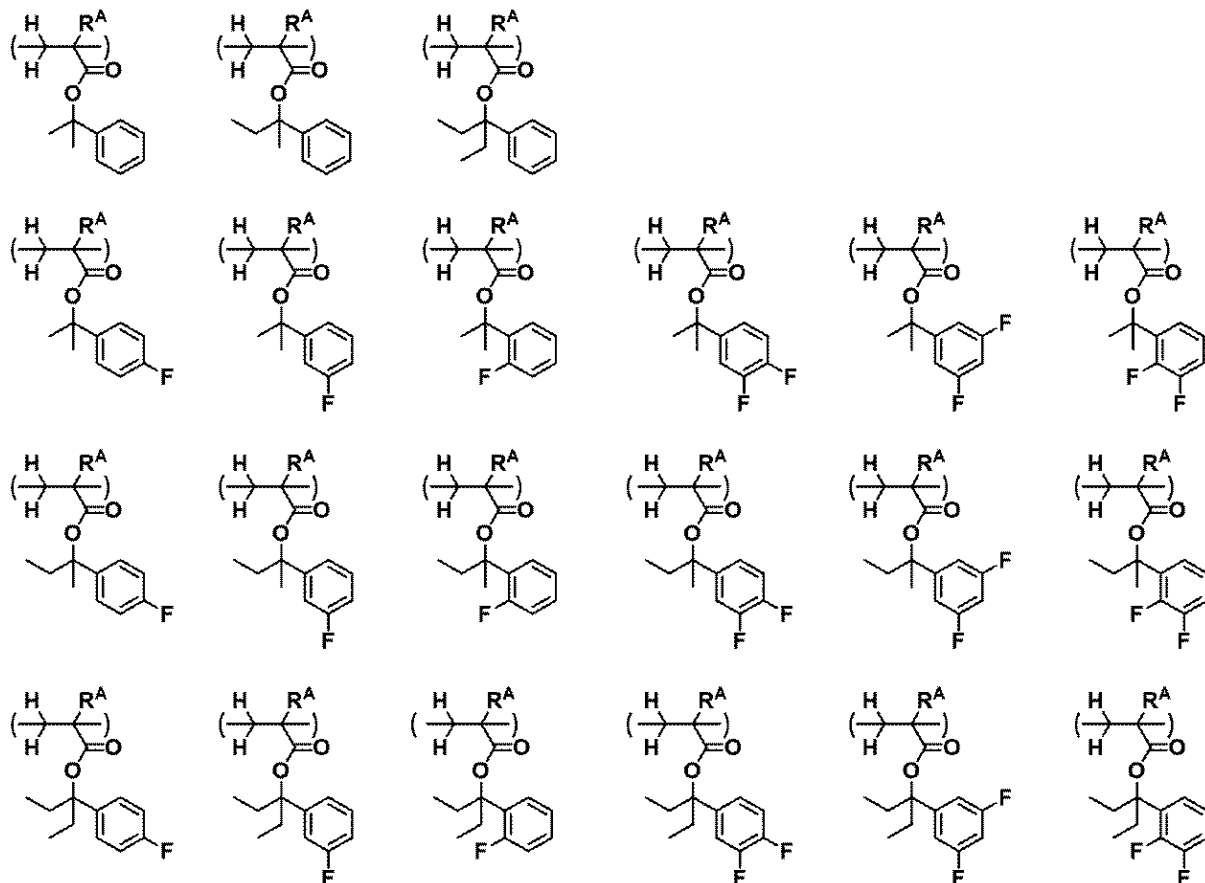
F、アセトニトリル等の溶剤に溶解し、メタクリル酸クロリドやアクリル酸クロリド等の酸ハロゲン化物を滴下して反応を行う。反応速度の促進のため、4-ジメチルアミノピリジンを添加してもよい。反応温度は5℃から用いる溶剤の沸点程度で行う。反応時間は、GCやTLCで反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常1～24時間程度である。反応混合物から通常の水系処理（aqueous work-up）によりモノマーMBを得ることができる。得られたモノマーMBは、必要があれば、蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

【0109】

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

10

【化68】



20

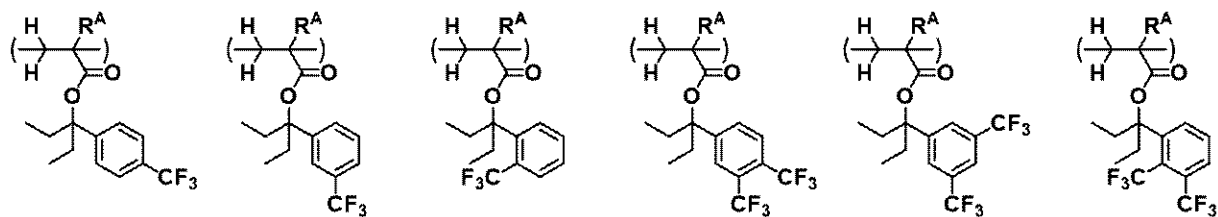
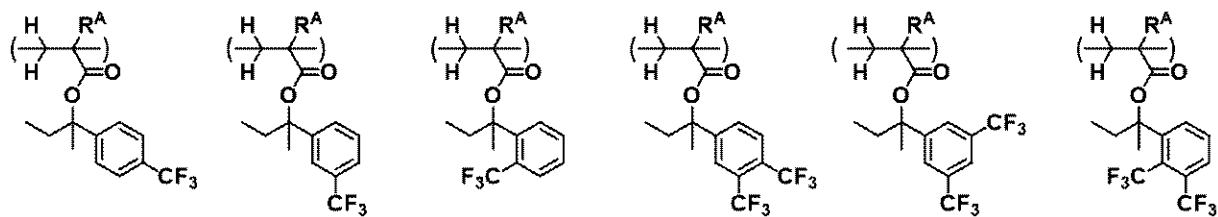
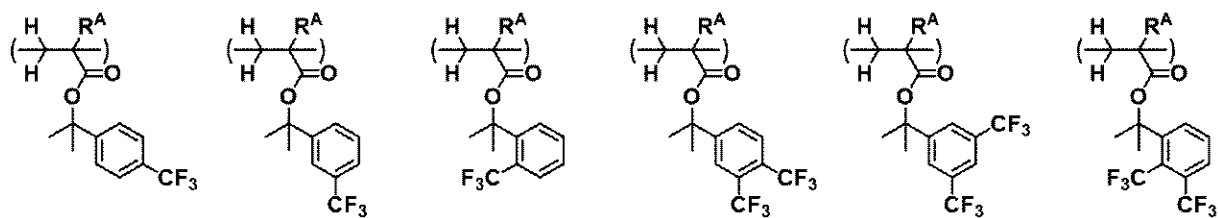
30

【0110】

40

50

【化 6 9】

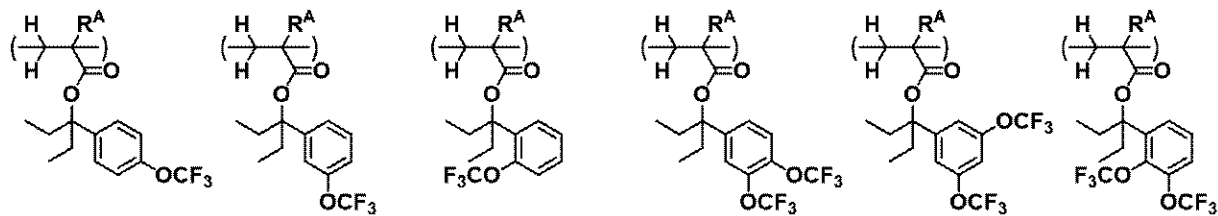
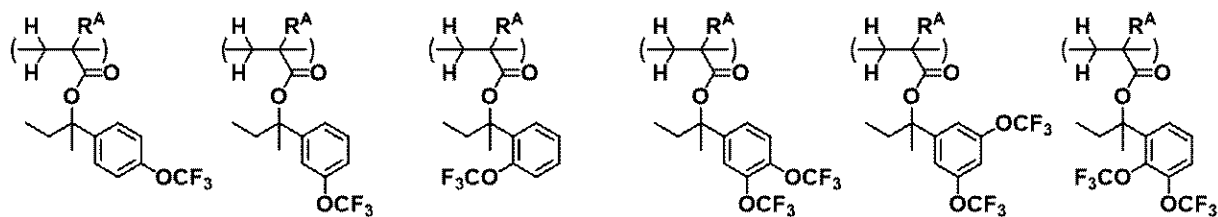
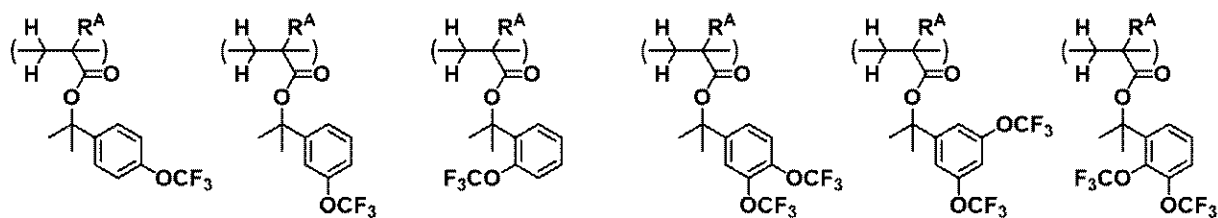


10

20

【 0 1 1 1】

【化 7 0】



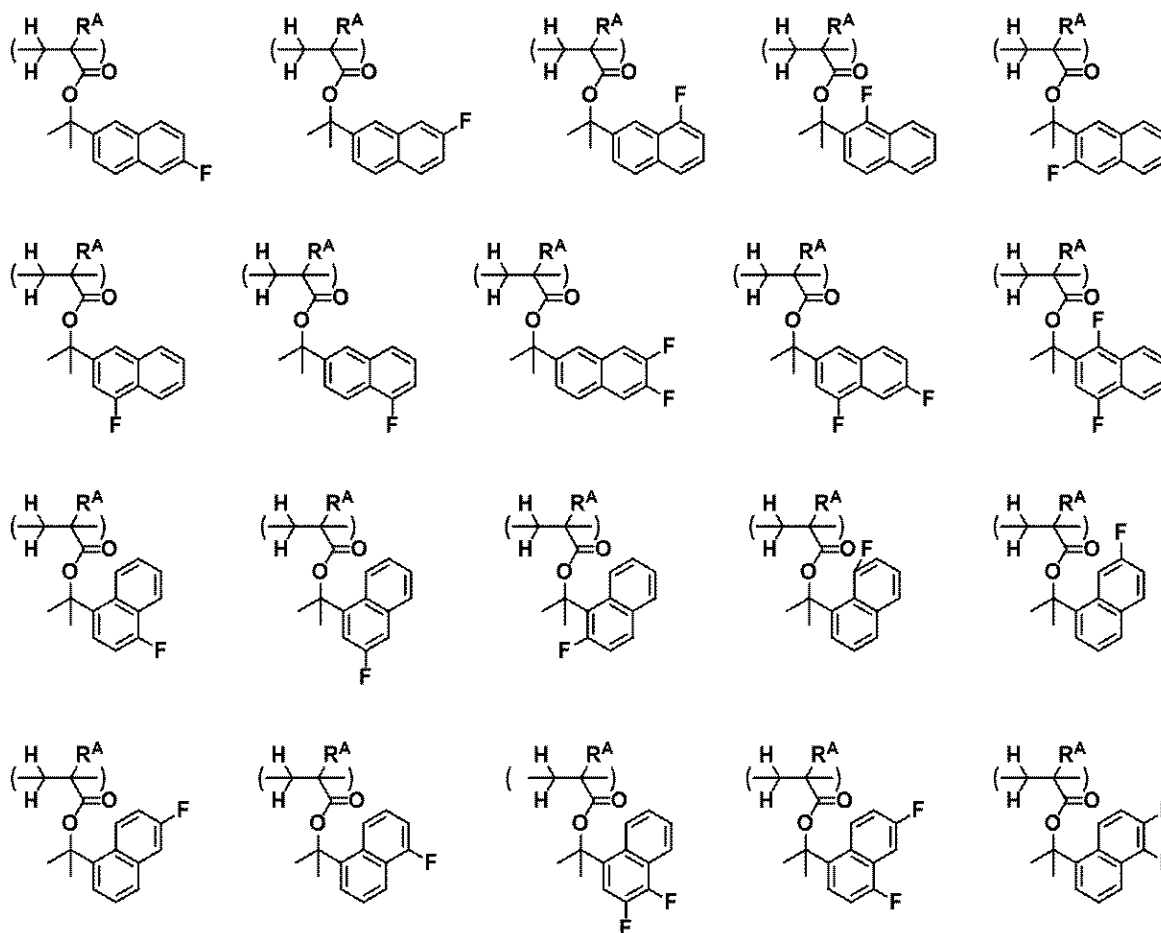
30

40

【 0 1 1 2】

50

【化 7 1】

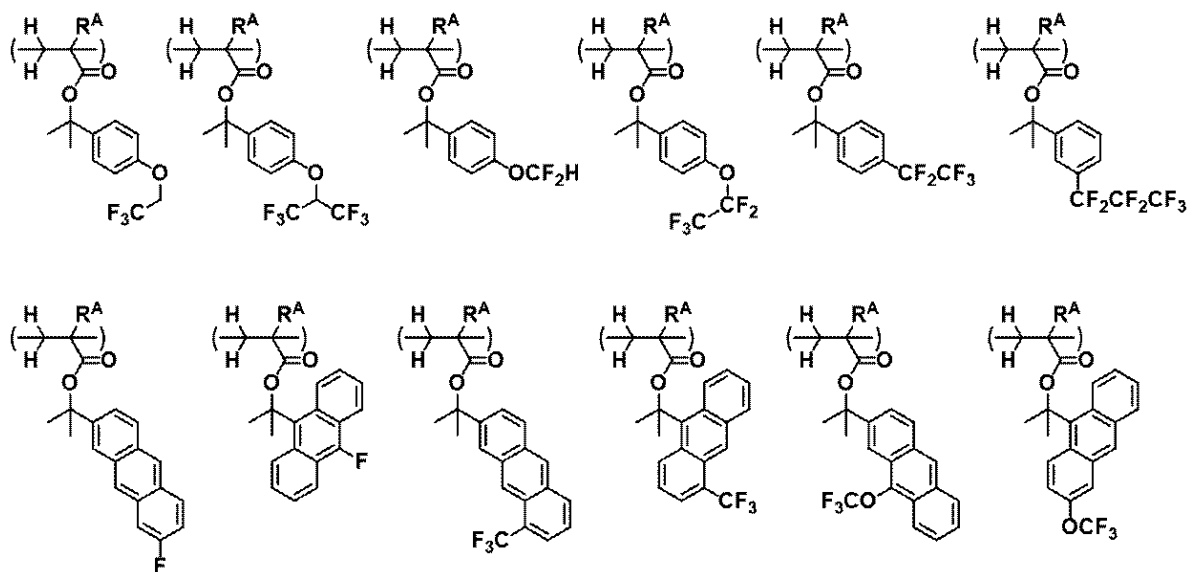


10

20

【 0 1 1 3】

【化 7 2】



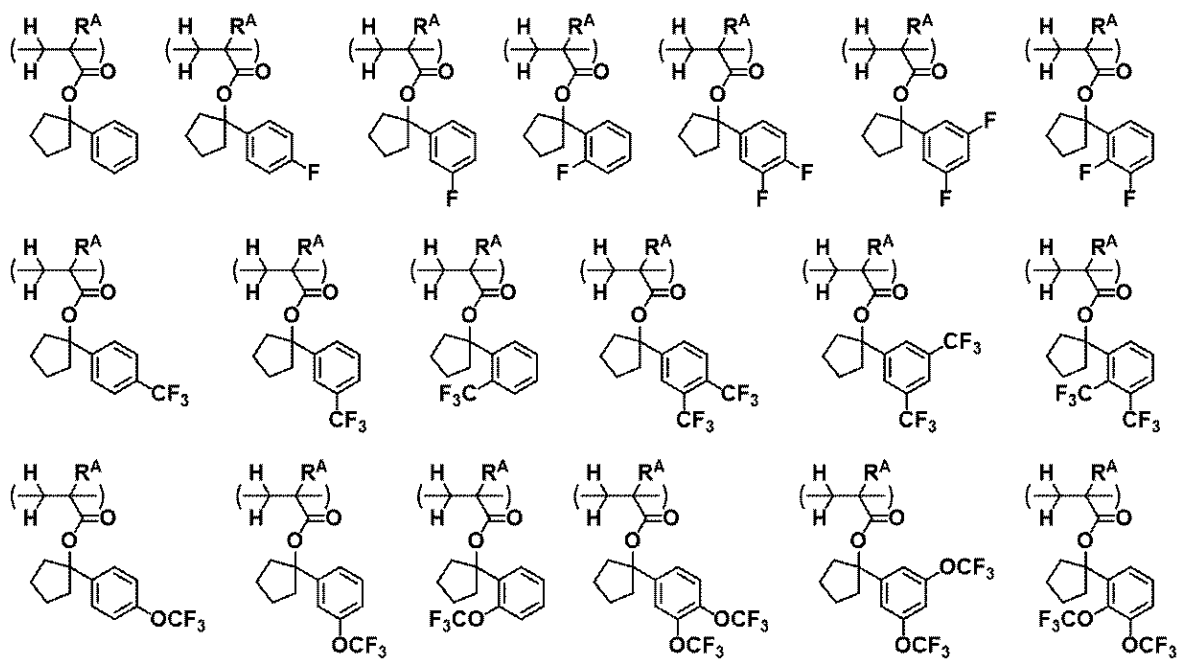
30

40

【 0 1 1 4】

50

【化 7 3】

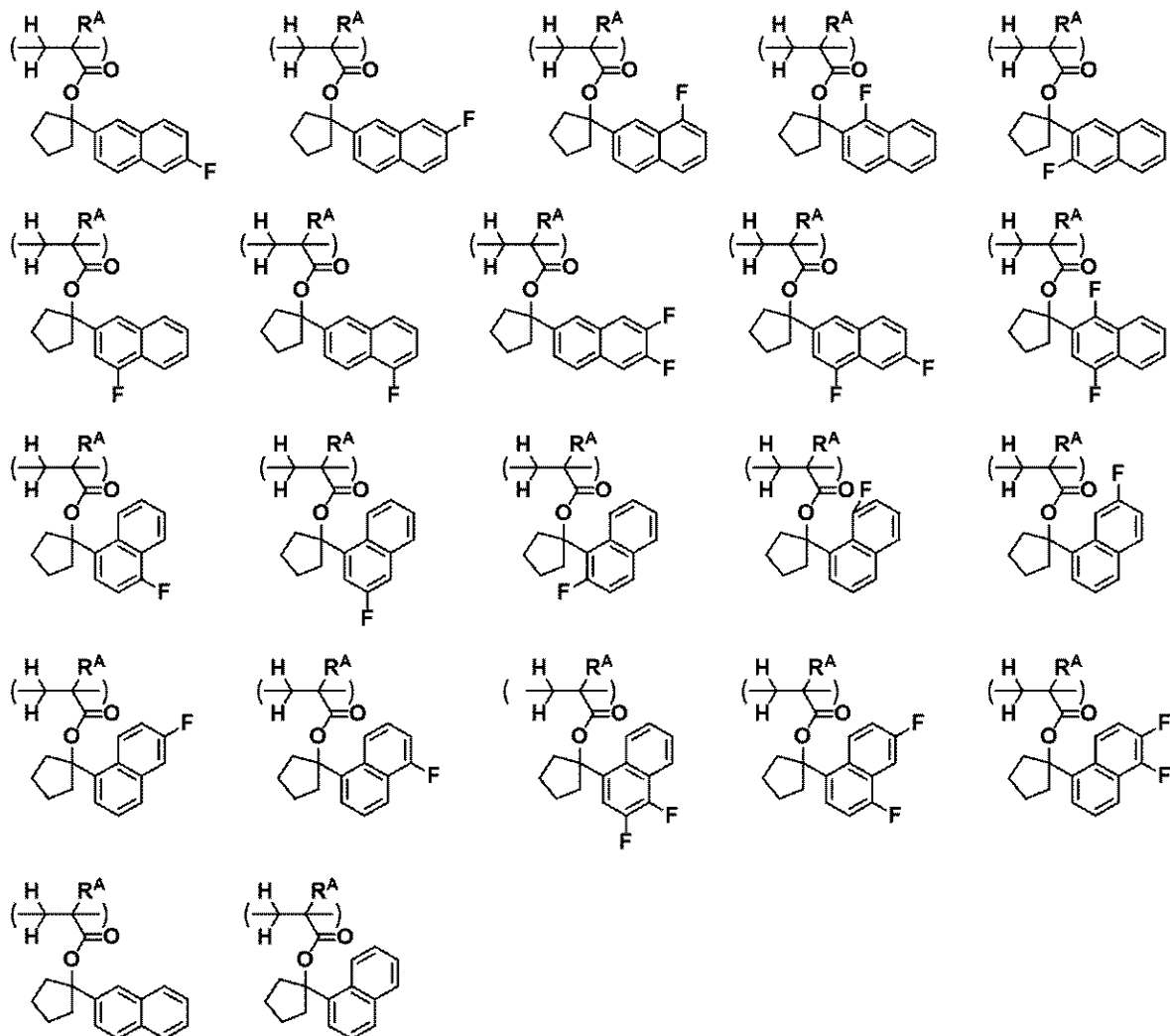


10

【 0 1 1 5】

20

【化 7 4】



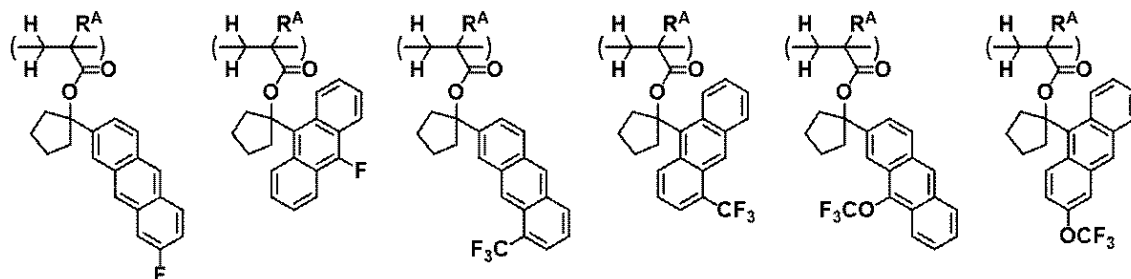
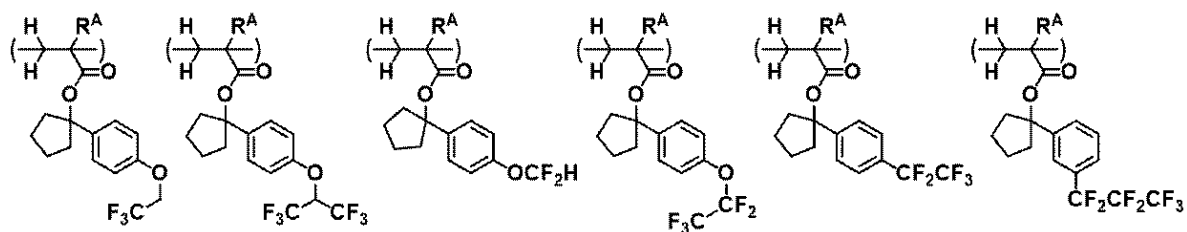
30

40

【 0 1 1 6】

50

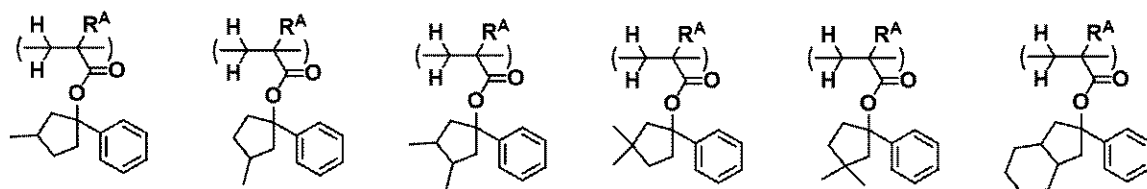
【化 7 5】



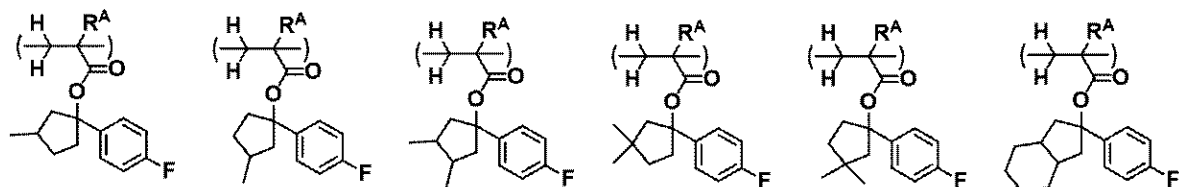
10

【 0 1 1 7】

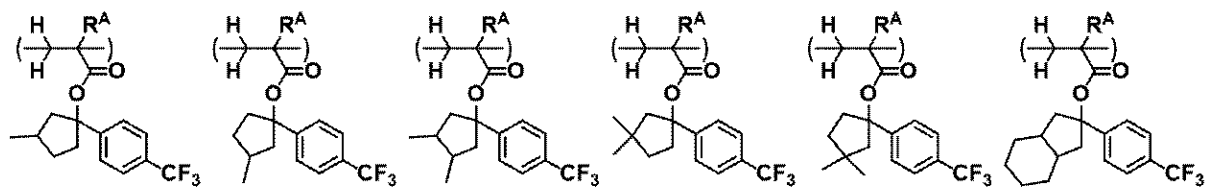
【化 7 6】



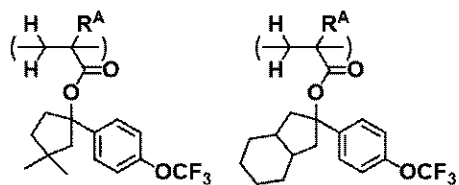
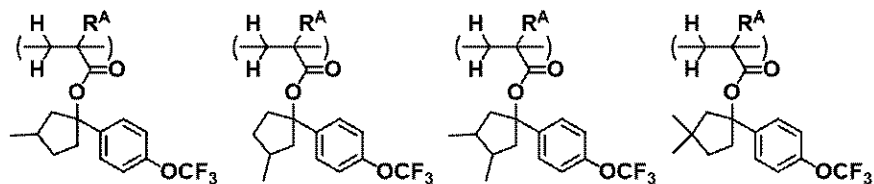
20



30



40



【 0 1 1 8】

50

【化 7 9】

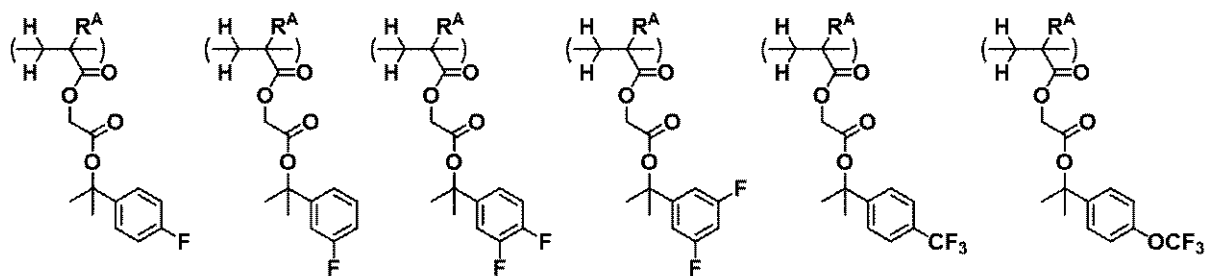
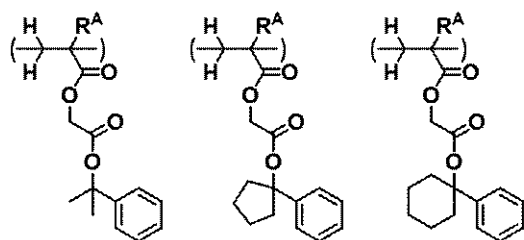


【化 8 0】

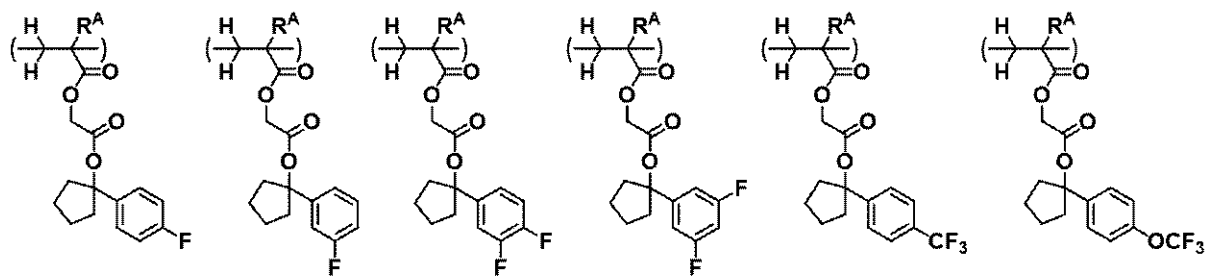


40

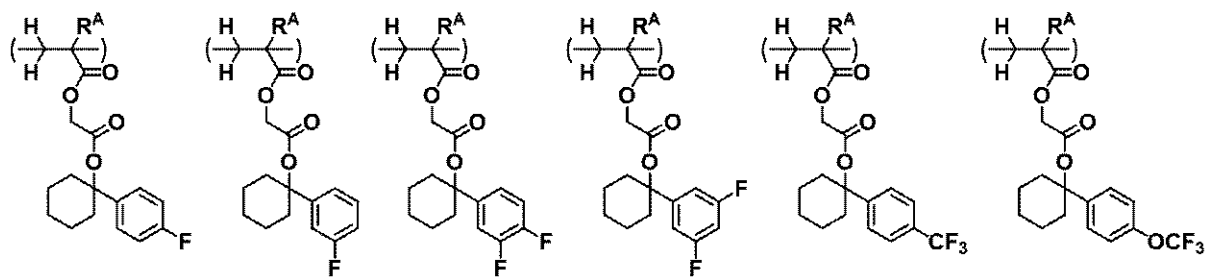
【化 8 1】



10



20



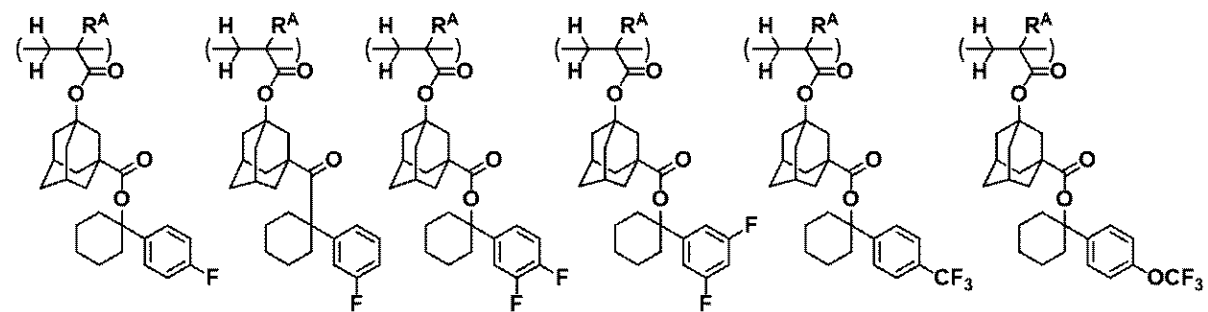
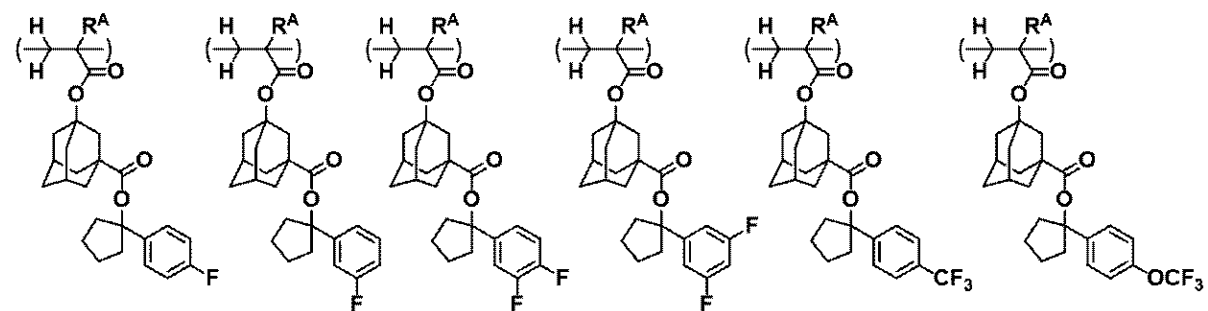
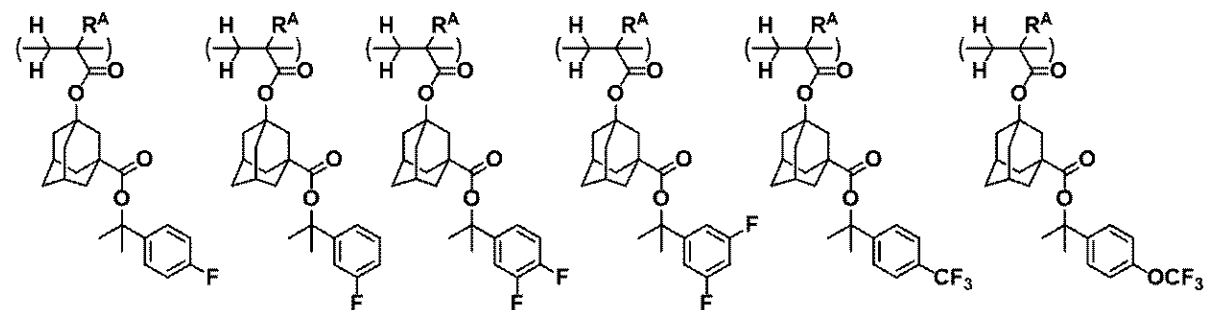
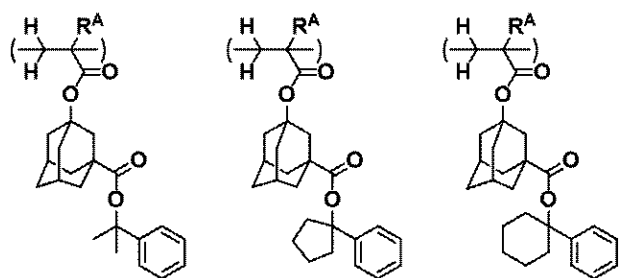
30

【 0 1 2 3 】

40

50

【化 8 2】



【 0 1 2 4】

10

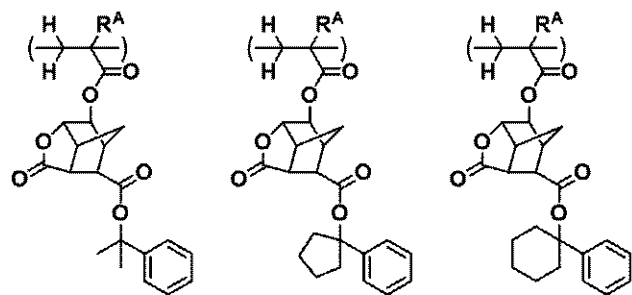
20

30

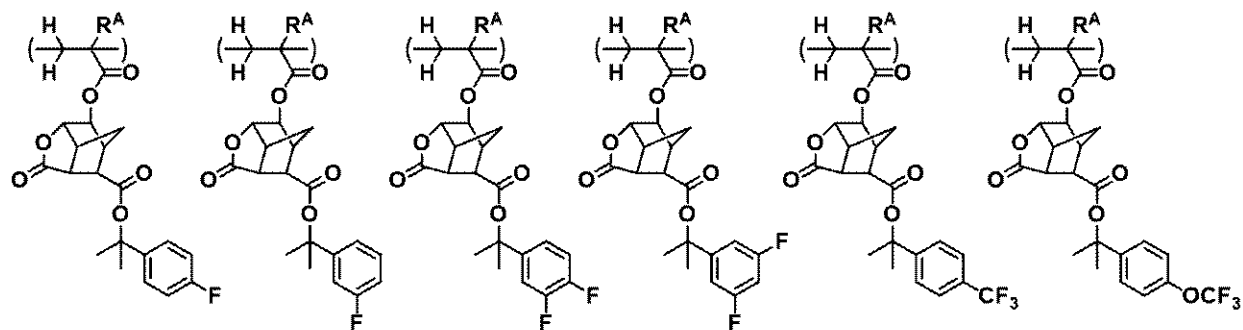
40

50

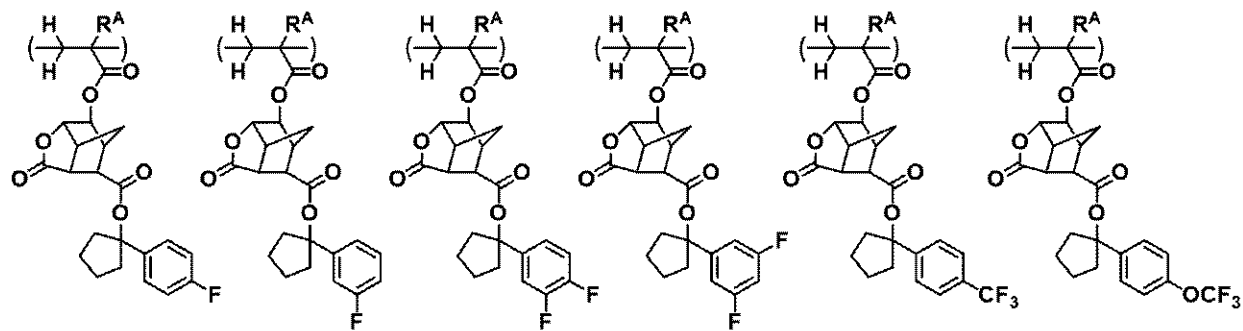
【化 8 3】



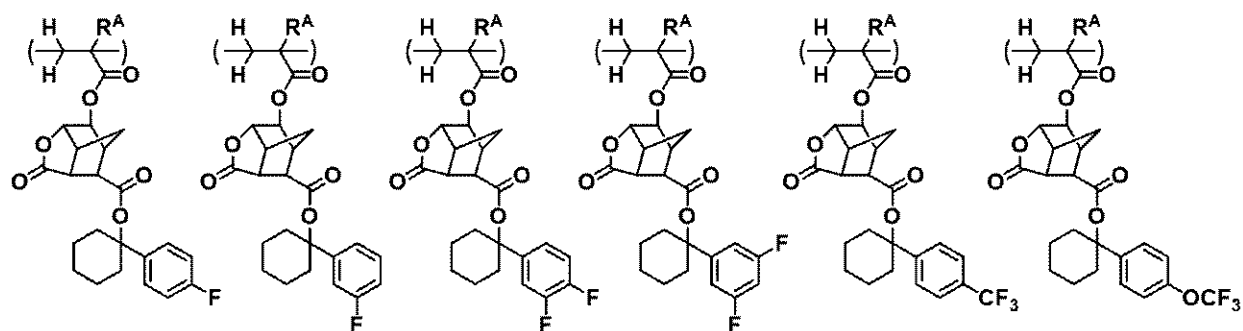
10



20



30

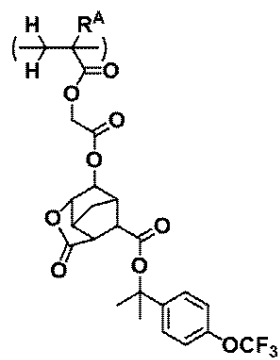
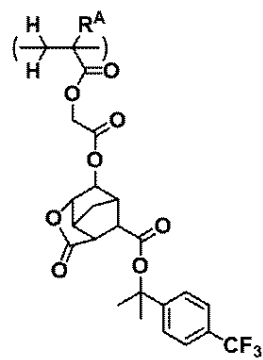
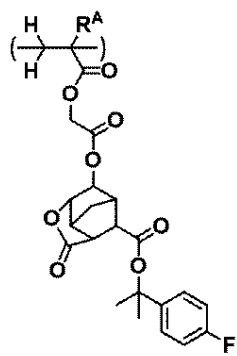


40

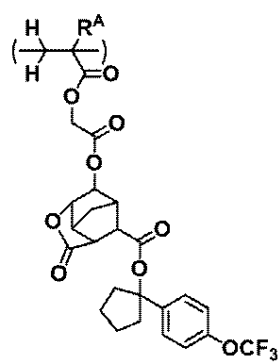
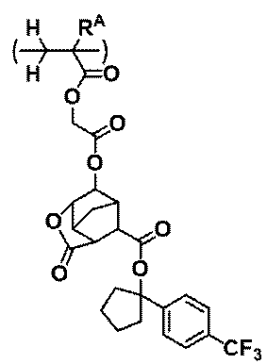
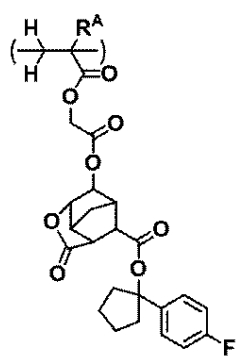
【 0 1 2 5 】

50

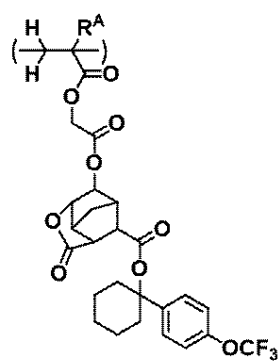
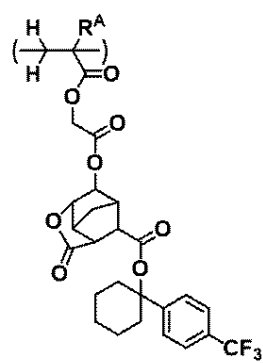
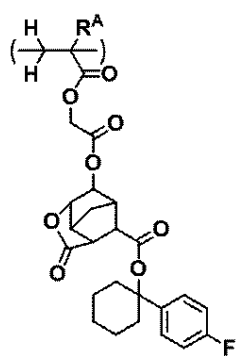
【化 8 4】



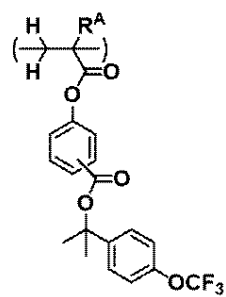
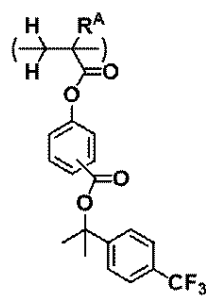
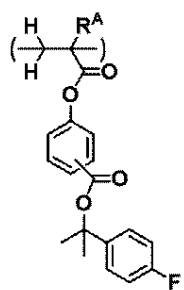
10



20



30

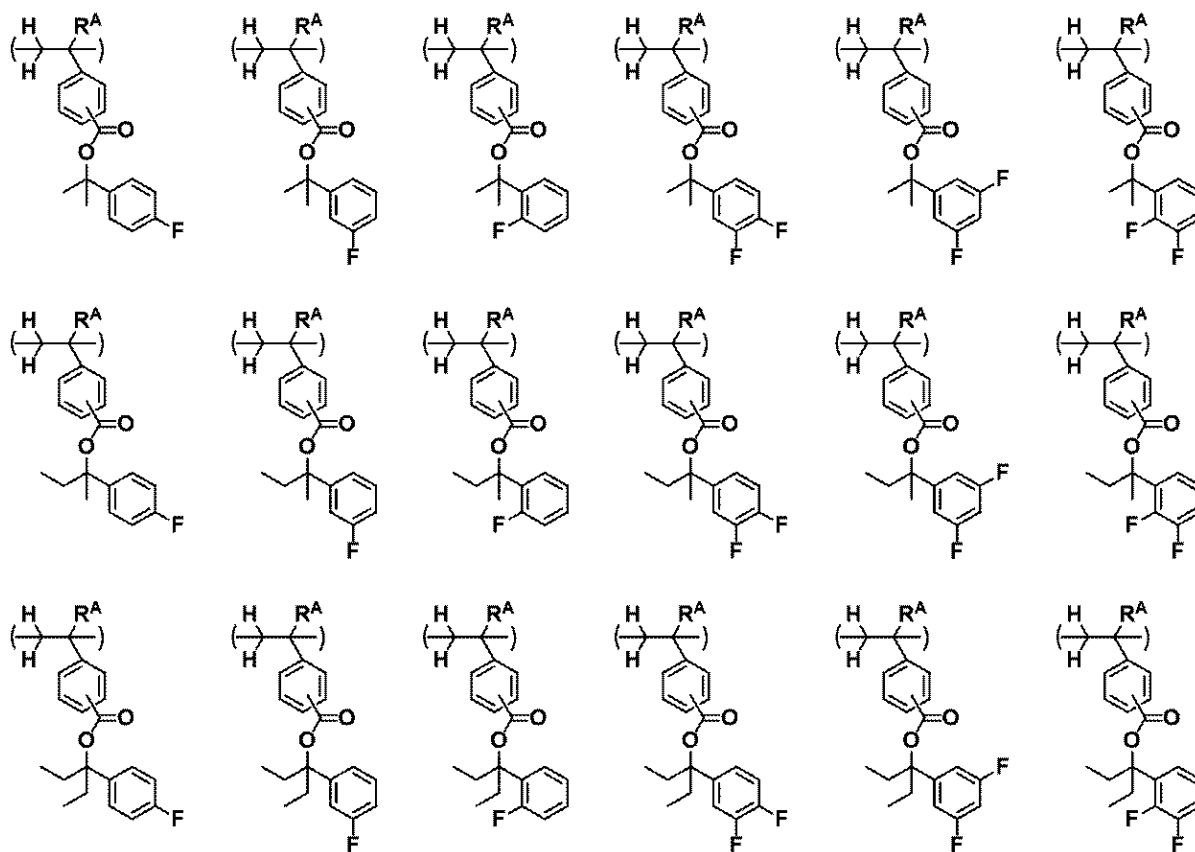


40

【 0 1 2 6 】

50

【化 8 5】

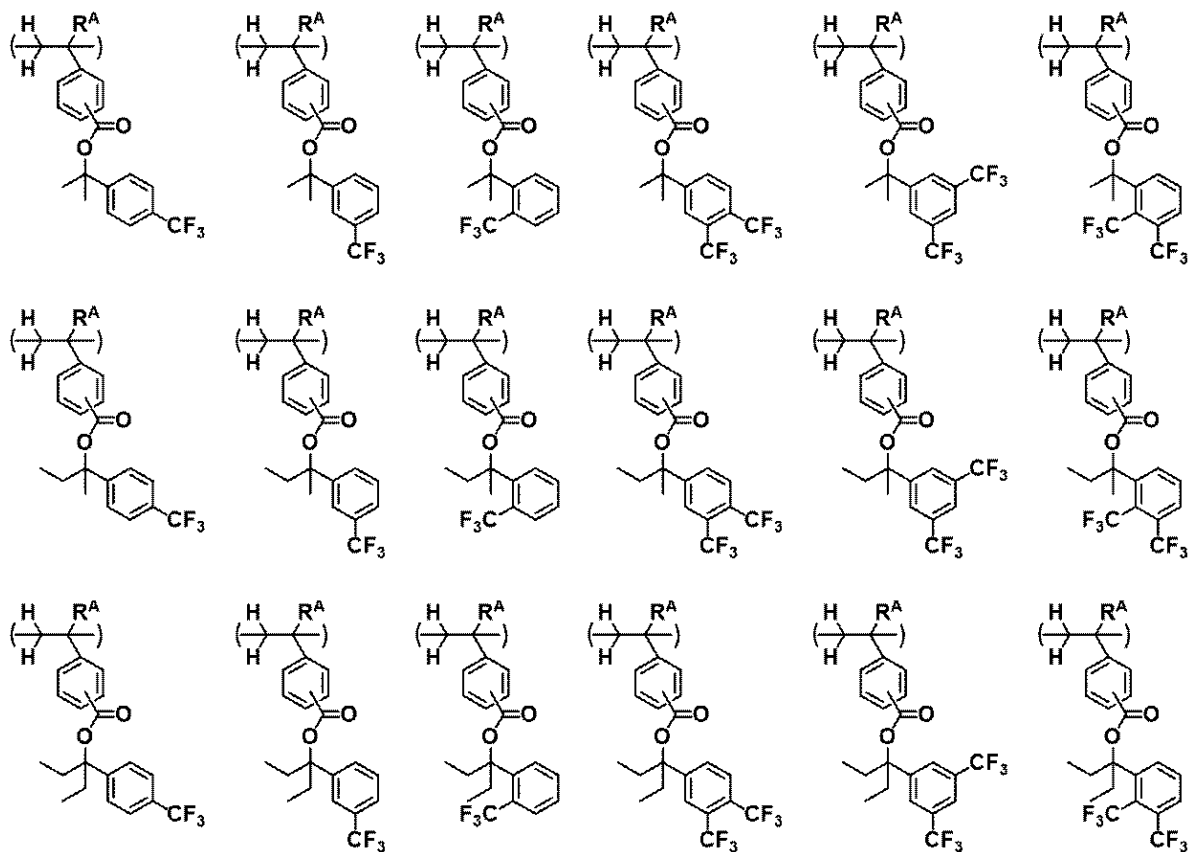


10

20

【 0 1 2 7】

【化 8 6】



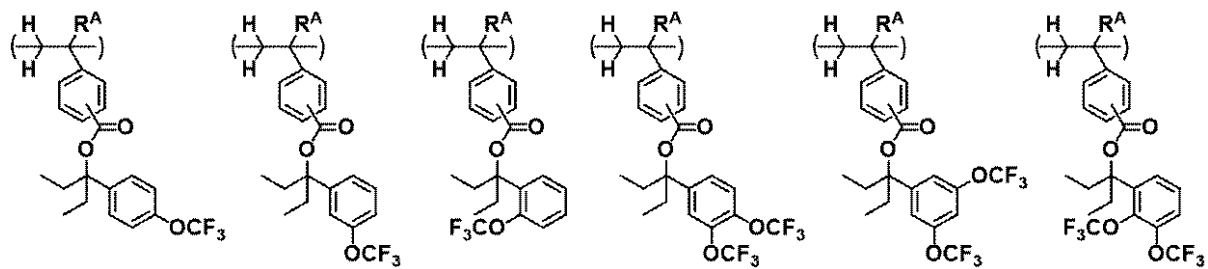
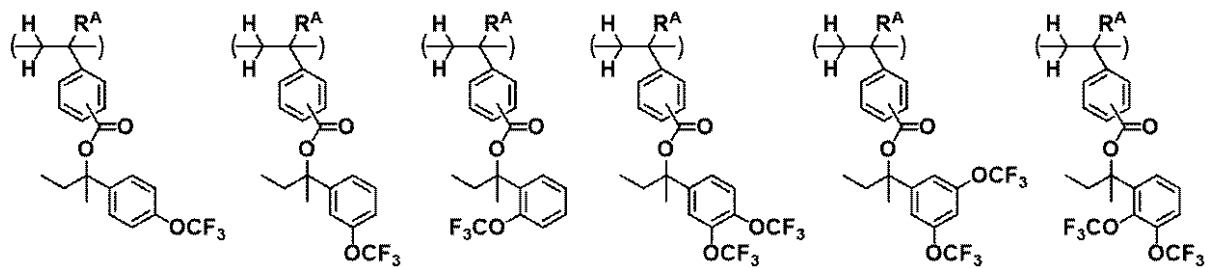
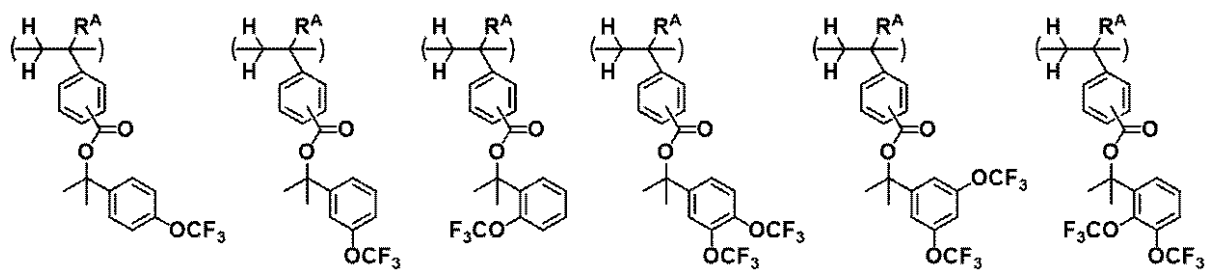
30

40

【 0 1 2 8】

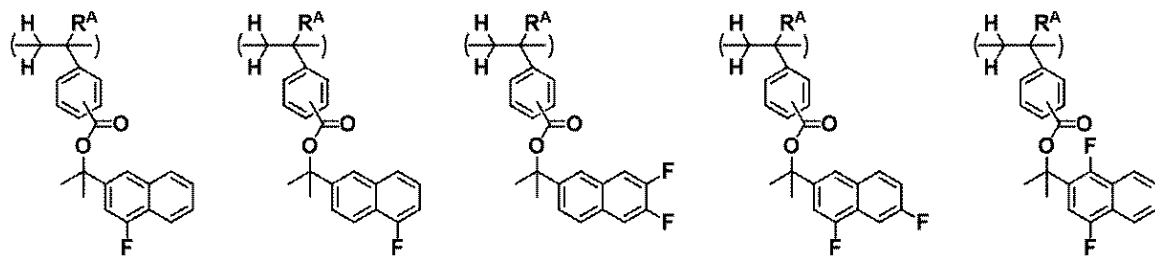
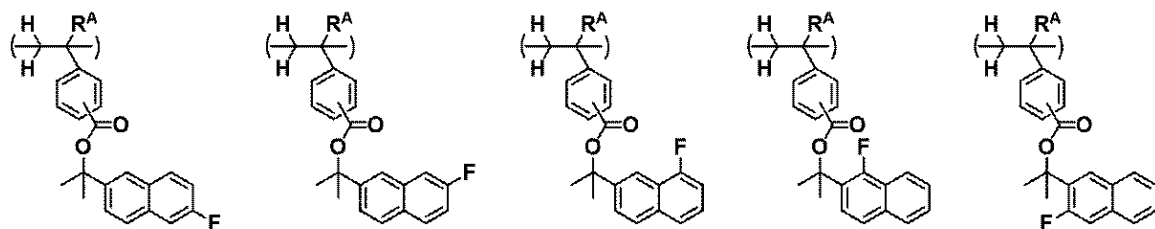
50

【化 8 7】



【 0 1 2 9】

【化 8 8】



【 0 1 3 0】

10

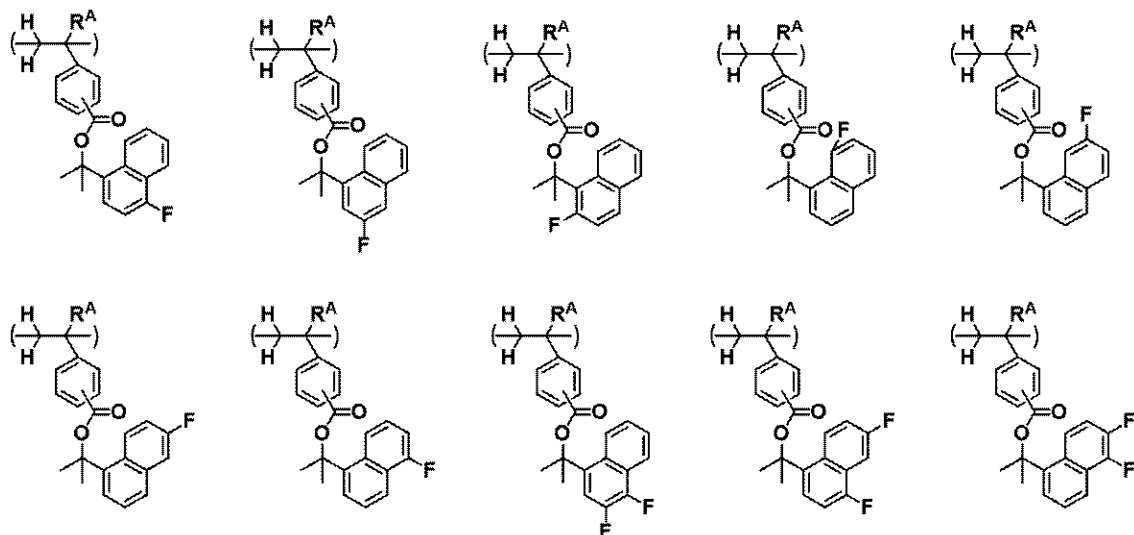
20

30

40

50

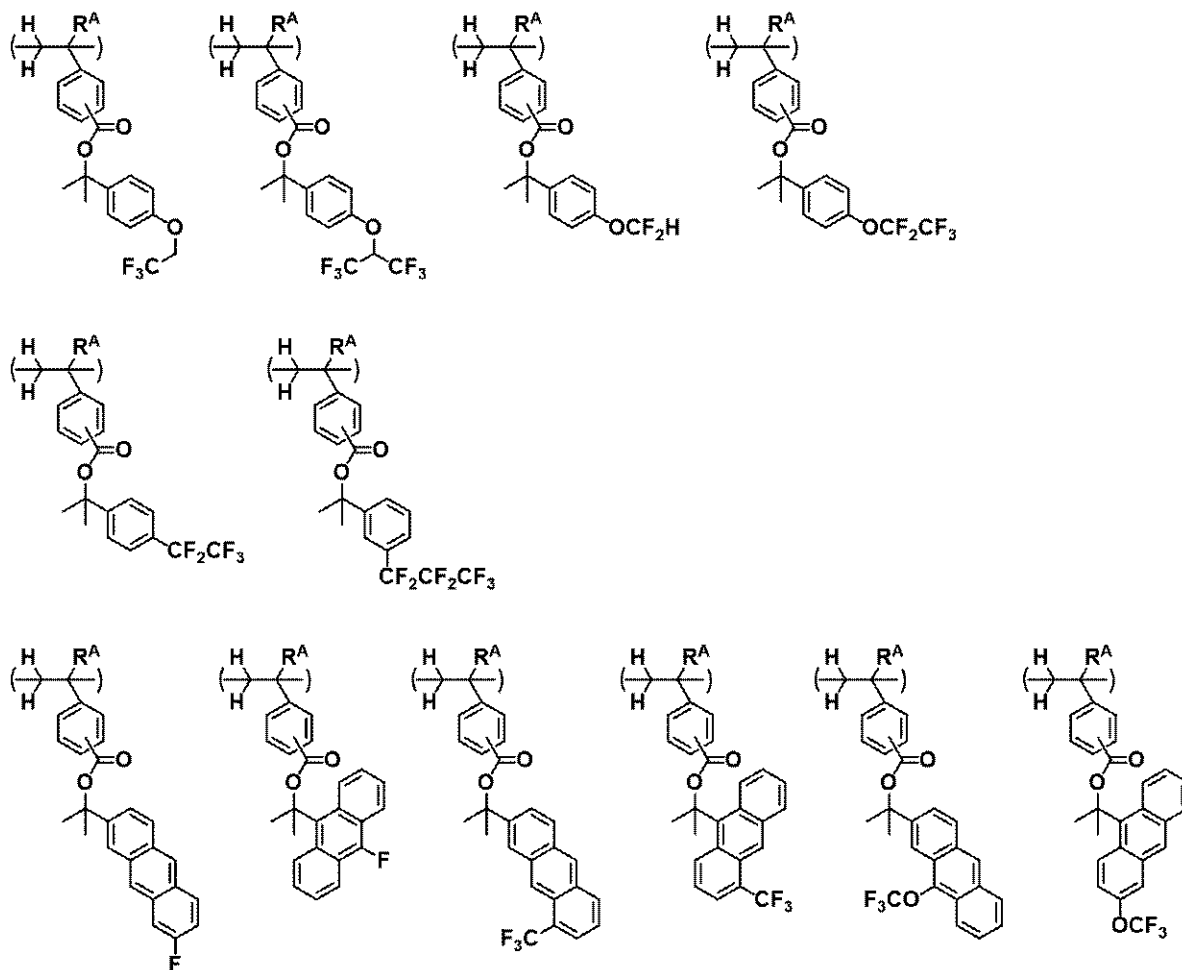
【化 89】



10

【 0 1 3 1 】

【化 90】



20

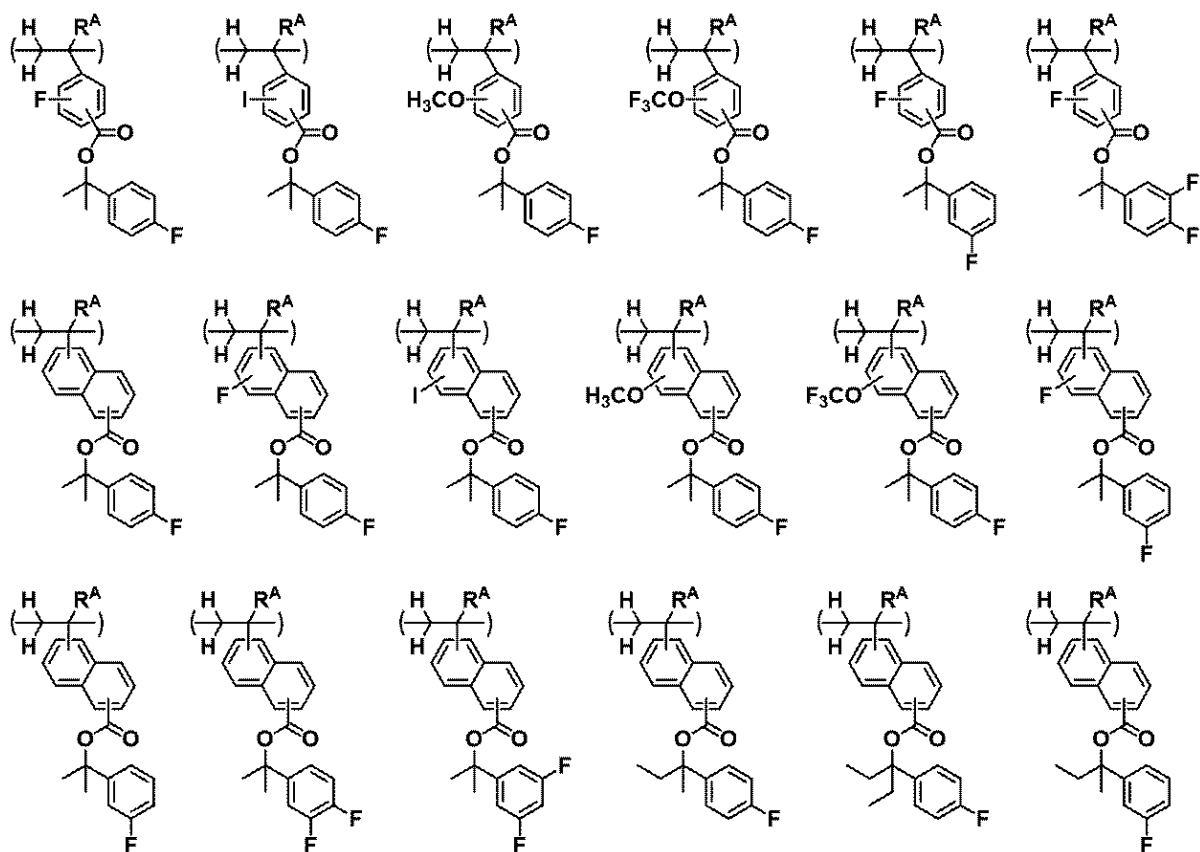
30

40

【 0 1 3 2 】

50

【化 9 1】

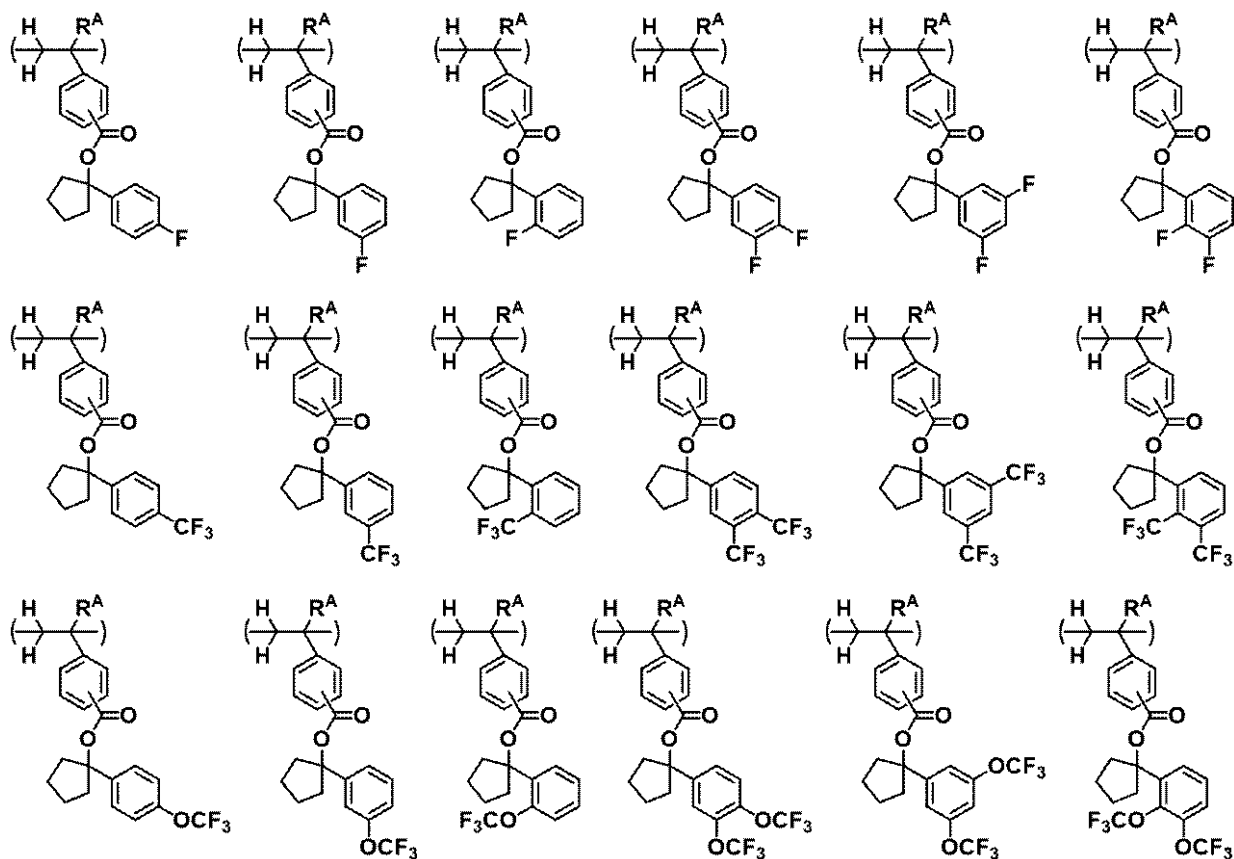


10

20

【 0 1 3 3 】

【化 9 2】



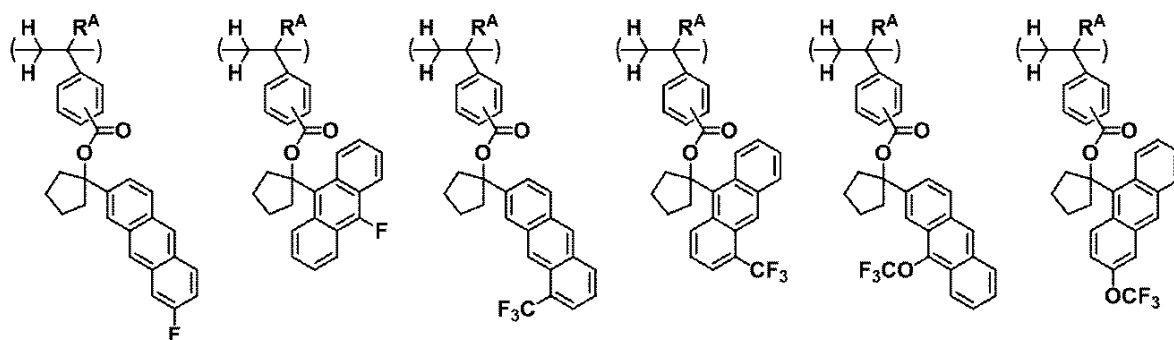
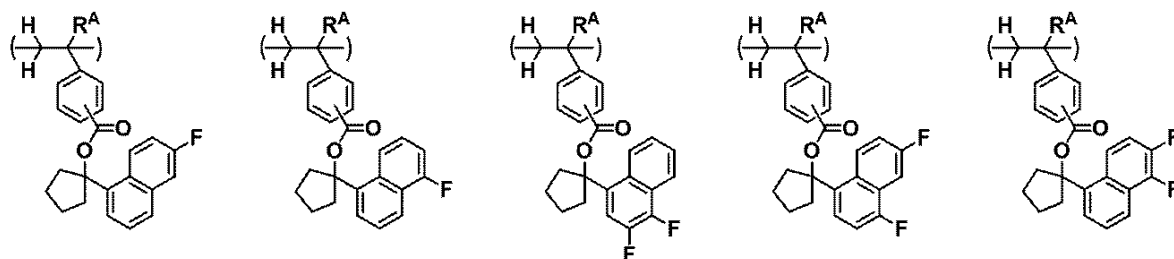
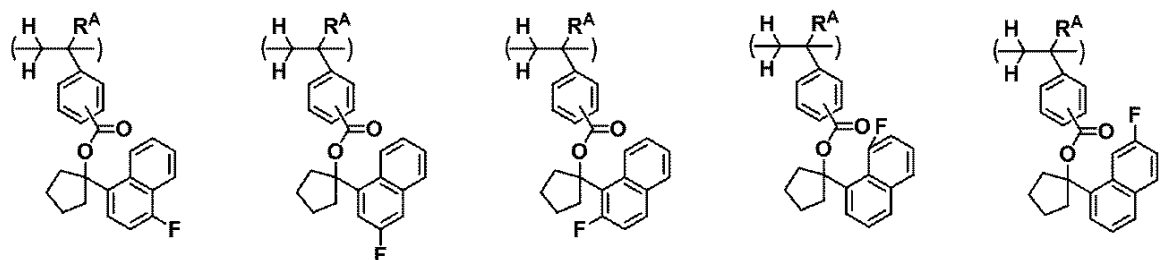
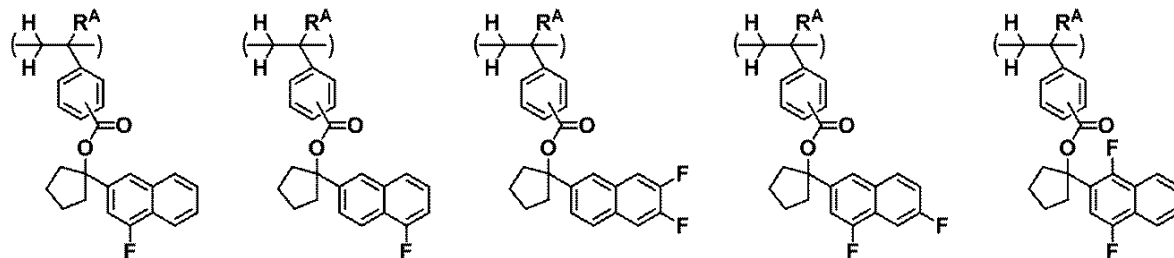
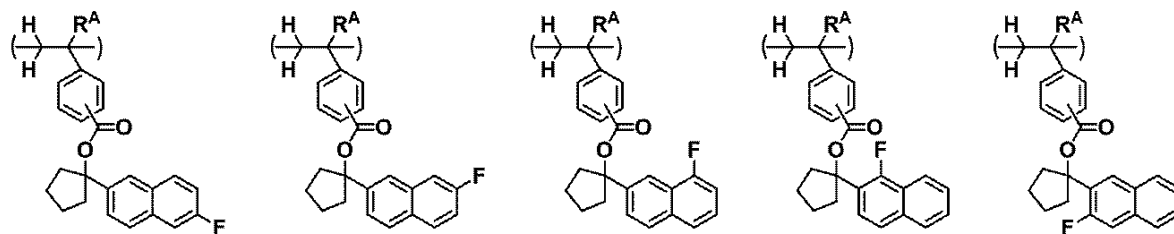
30

40

【 0 1 3 4 】

50

【化 9 3】



【0 1 3 5】

10

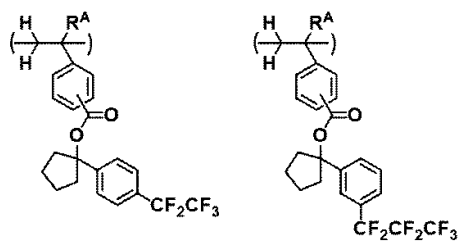
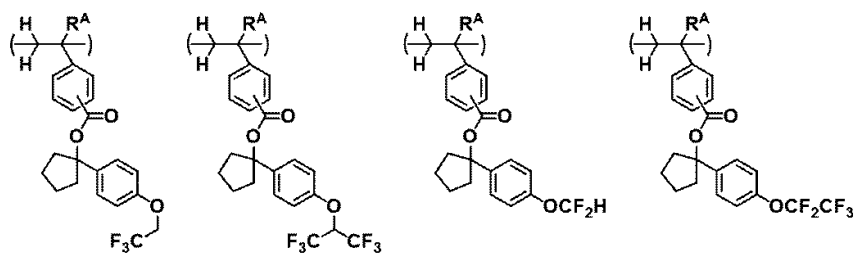
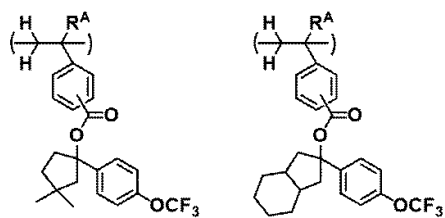
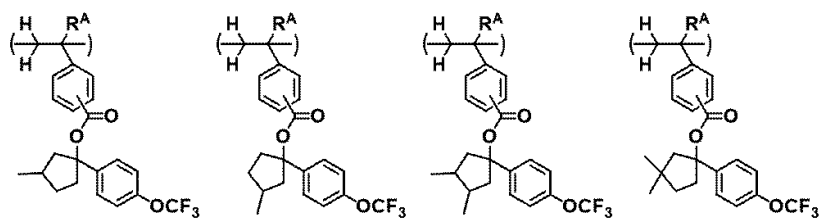
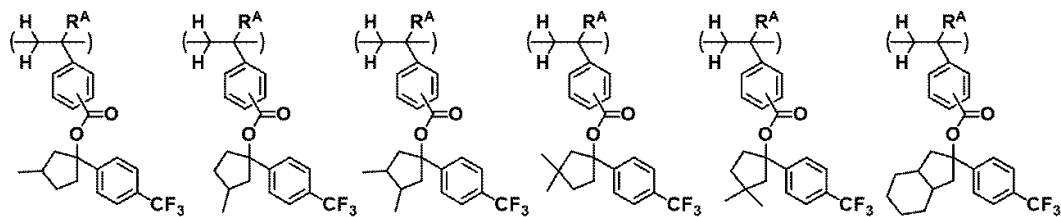
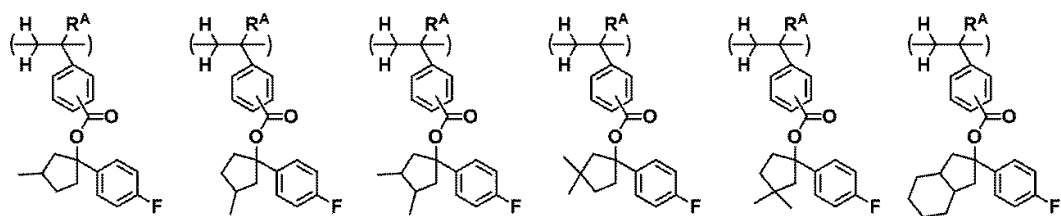
20

30

40

50

【化 9 4】



【 0 1 3 6 】

10

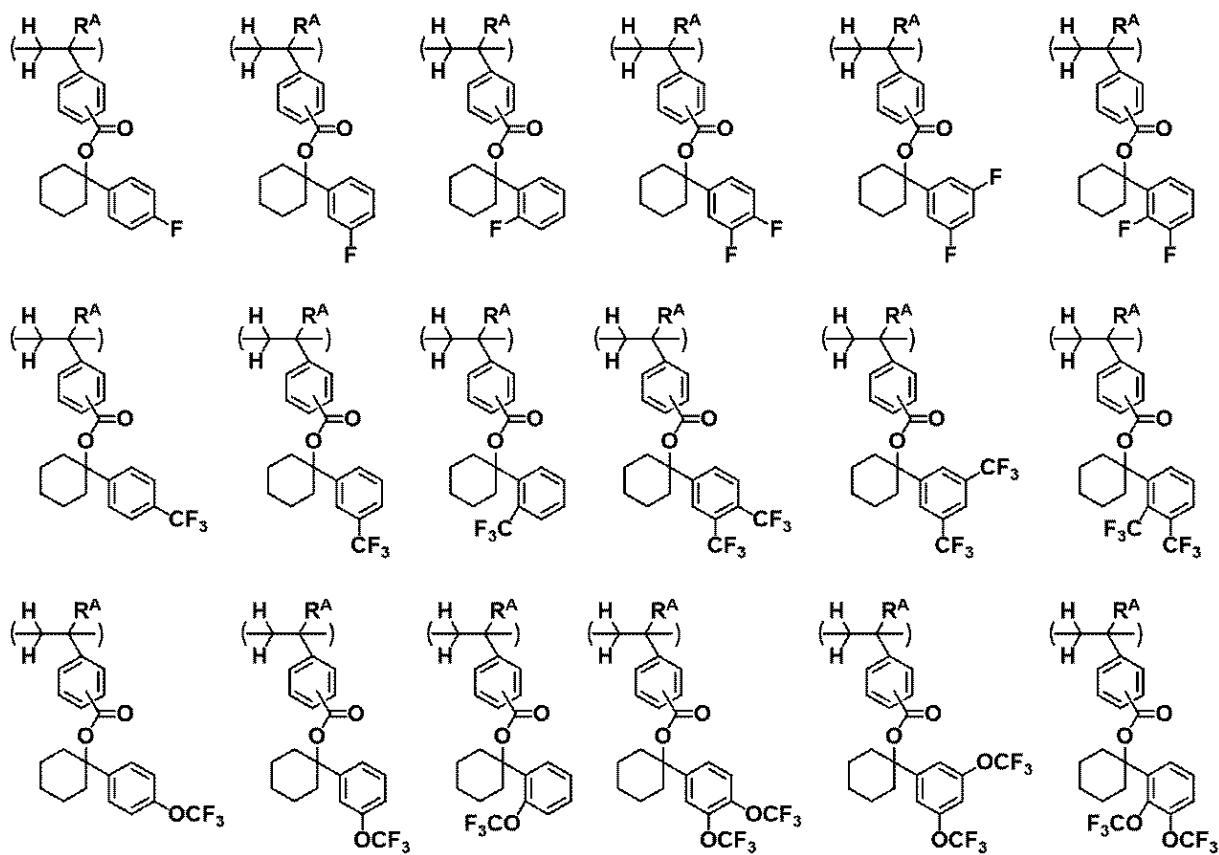
20

30

40

50

【化 9 5】

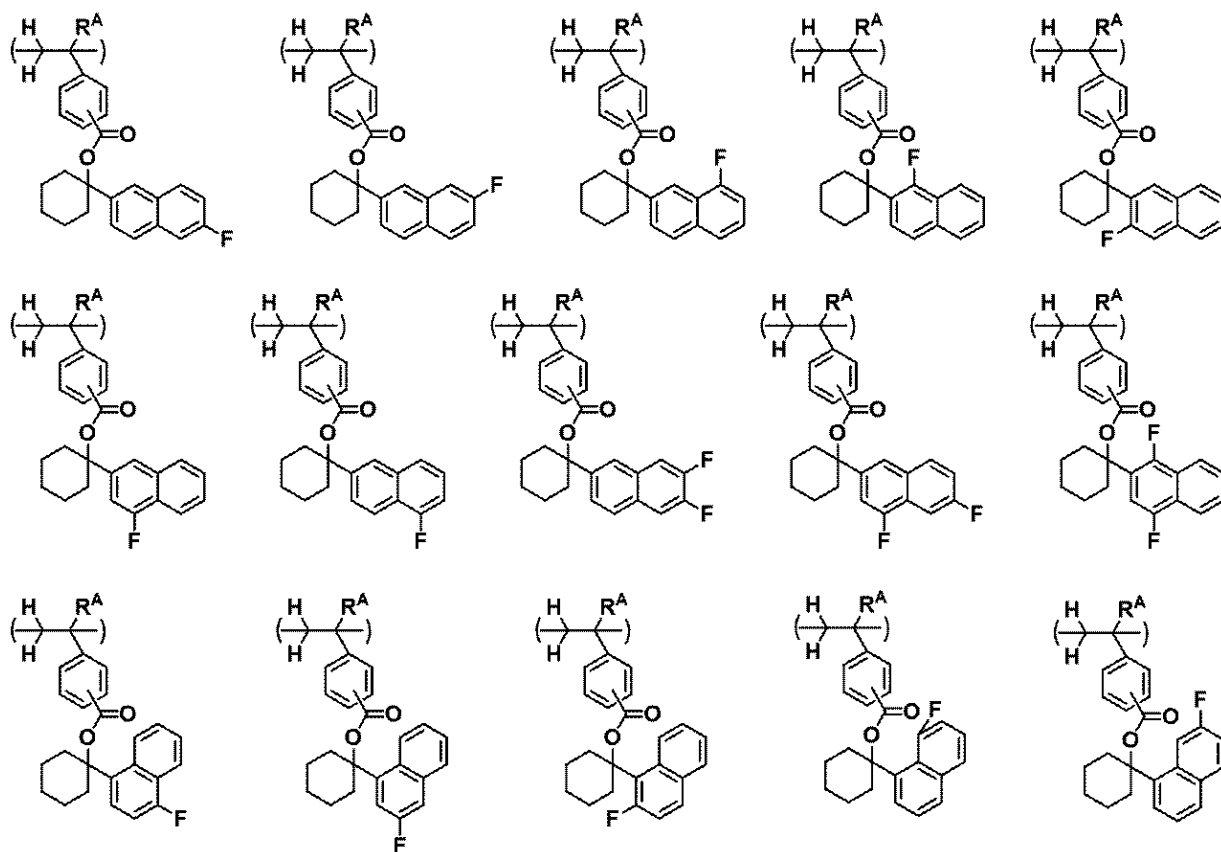


10

20

【0 1 3 7】

【化 9 6】



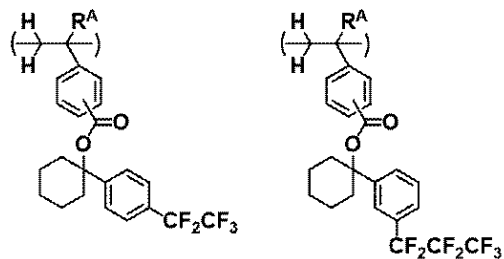
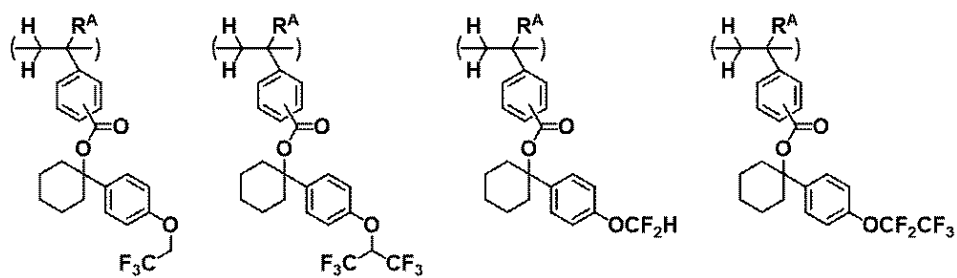
30

40

【0 1 3 8】

50

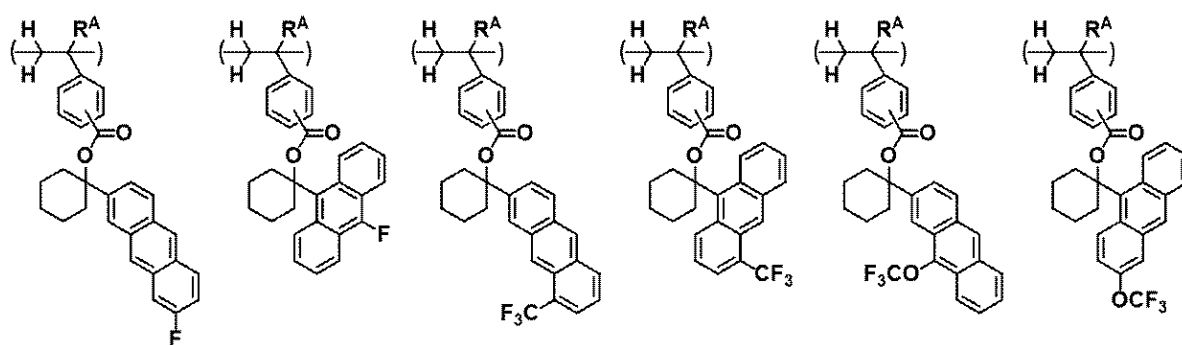
【化 9 7】



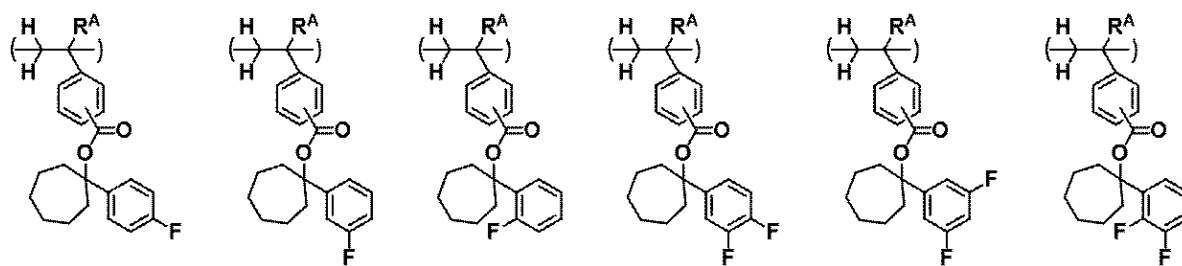
10

【 0 1 3 9】

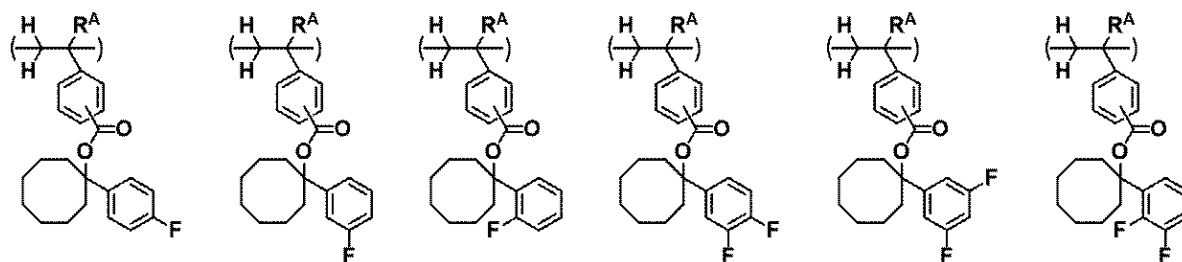
【化 9 8】



20



30

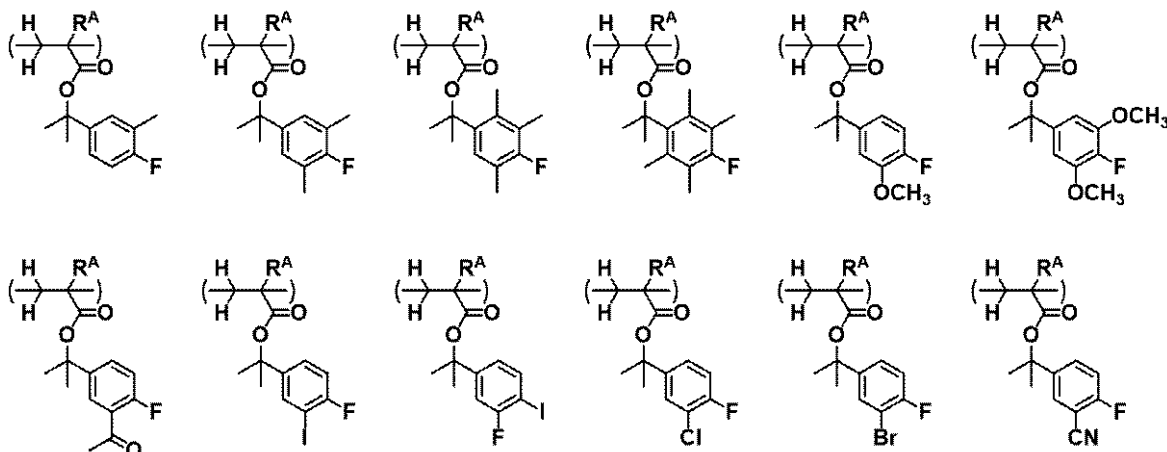


40

【 0 1 4 0】

50

【化 9 9】



10

【0141】

アリール基を有する3級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、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ったりする。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。

20

【0142】

低活性化エネルギー保護基を用いた場合のもう1つの問題としては、光酸発生剤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。オニウム塩の光酸発生剤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、フェノール性ヒドロキシ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ヒドロキシ基のプロトンと光酸発生剤のカチオンとの交換反応が起こることによって酸が発生し、保護基の脱保護が起こったりすることがある。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。

30

【0143】

前述したように、アリール基を有する3級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、光酸発生剤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。

【0144】

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。

40

【0145】

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、繰り返し単位Bを化学増幅ネガ型レジスト組成物のベースポリマーの繰り返し単位として用いることで、露光前後の有機溶剤現像液に対する溶解速度コントラストが大幅に高く

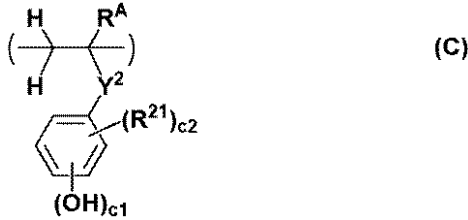
50

、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。

【0146】

ポリマーPに含まれる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Cともいう。）は、下記式（C）で表されるものである。

【化100】



10

【0147】

式（C）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。 Y^2 は、単結合又は $*-C(=O)-O-$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手を表す。 R^{21} 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。 c_1 は、1～4の整数である。 c_2 は、0～4の整数である。ただし、 $1 \leq c_1 + c_2 \leq 5$ である。

20

【0148】

R^{21} 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^1 及び R^2 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。

【0149】

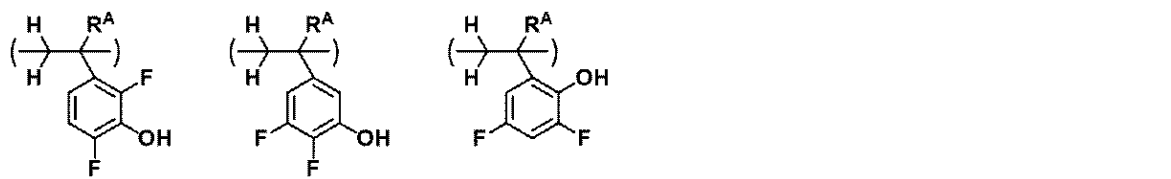
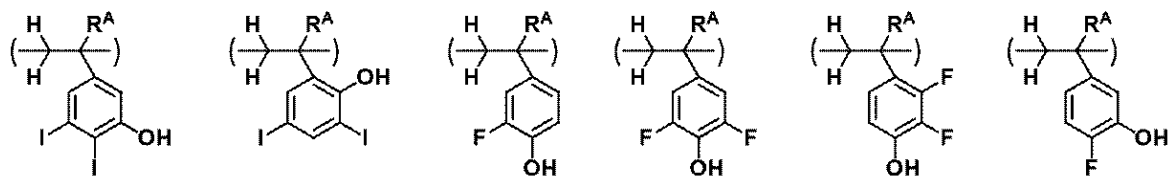
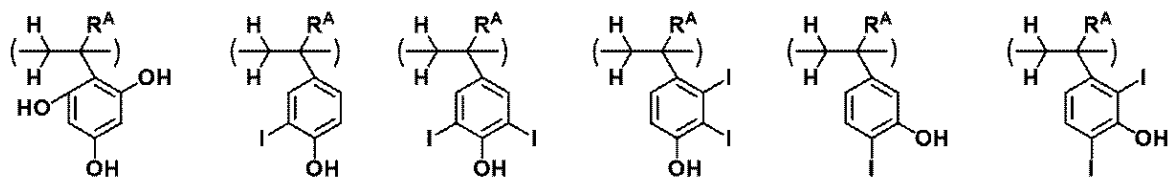
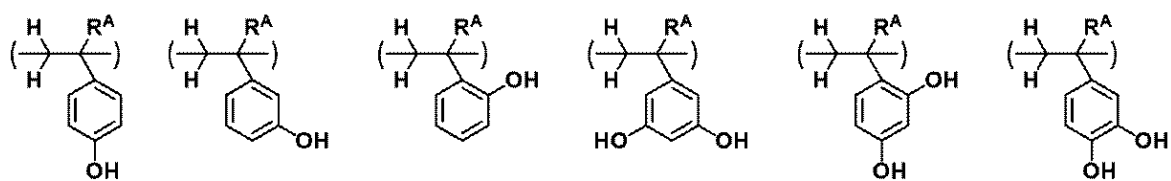
繰り返し単位Cとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

30

40

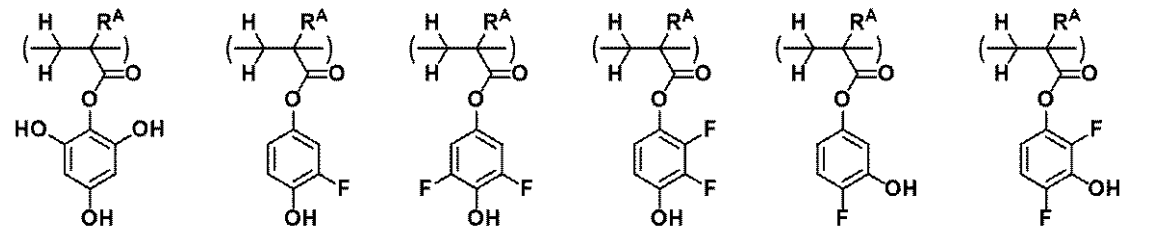
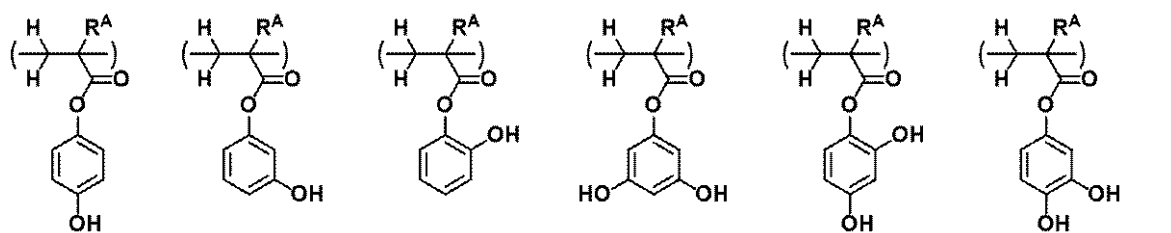
50

【化 1 0 1】



【 0 1 5 0】

【化 1 0 2】



【 0 1 5 1】

10

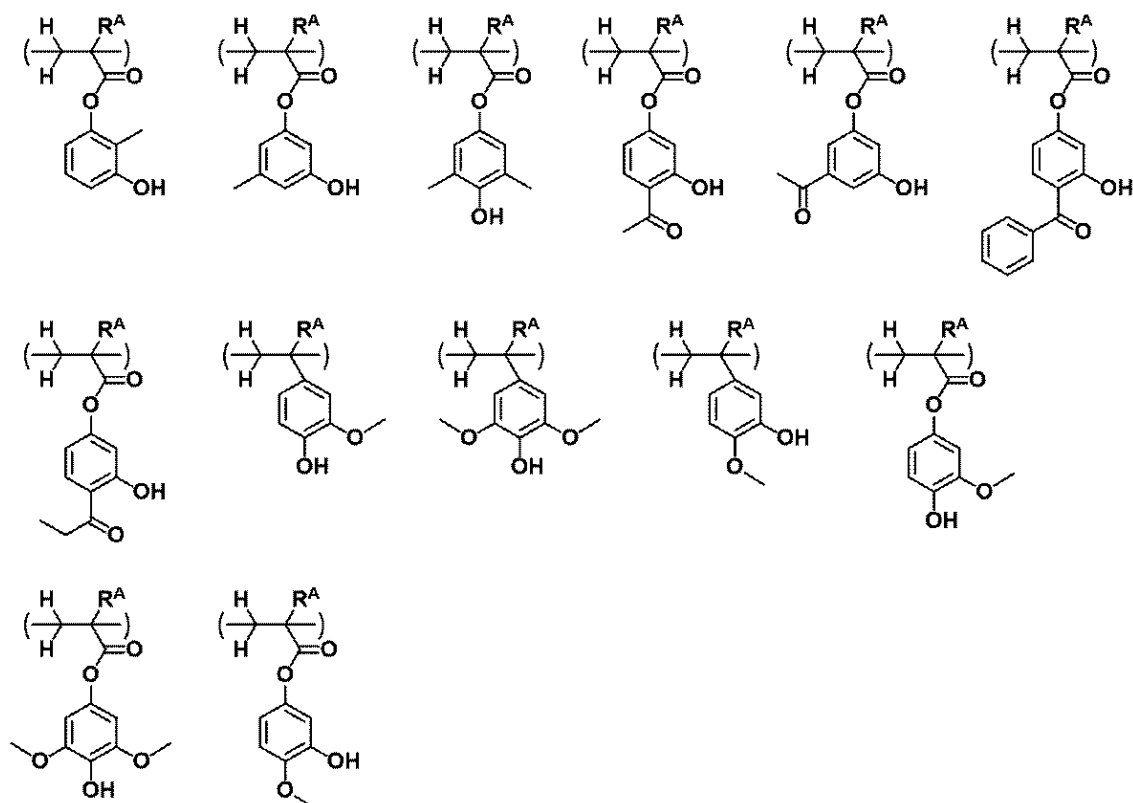
20

30

40

50

【化 1 0 3】



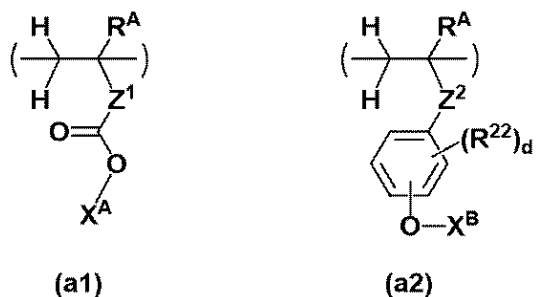
10

20

【0 1 5 2】

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。

【化 1 0 4】



30

【0 1 5 3】

式 (a 1) 及び (a 2) 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^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $*-C(=O)-O-Z^{11}-$ である。 Z^{11} は、炭素数 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフチレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも 1 種を含んでもよい。 Z^2 は、単結合又は $*-C(=O)-O-$ である。 $*$ は、主鎖の炭素原子との結合手を表す。 R^{22} 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、芳香環を含まない酸不安定基である。 d は、0 ~ 4 の整数である。

40

【0 1 5 4】

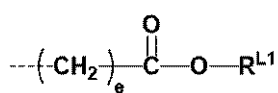
式 (a 1) 及び (a 2) 中、 X^A 及び X^B で表される酸不安定基としては、例えば、特開 2013-80033 号公報、特開 2013-83821 号公報に記載のものが挙げられる。

50

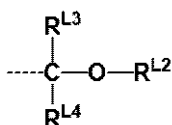
【0155】

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。

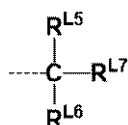
【化105】



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

（式中、破線は、結合手である。）

【0156】

式（AL-1）及び（AL-2）中、 $\text{R}^{\text{L}1}$ 及び $\text{R}^{\text{L}2}$ 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いてもよい。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。

【0157】

式（AL-1）中、 e は、0～10の整数であり、1～5の整数が好ましい。

【0158】

式（AL-2）中、 $\text{R}^{\text{L}3}$ 及び $\text{R}^{\text{L}4}$ 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、 $\text{R}^{\text{L}2}$ 、 $\text{R}^{\text{L}3}$ 及び $\text{R}^{\text{L}4}$ 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。

【0159】

式（AL-3）中、 $\text{R}^{\text{L}5}$ 、 $\text{R}^{\text{L}6}$ 及び $\text{R}^{\text{L}7}$ 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。また、 $\text{R}^{\text{L}5}$ 、 $\text{R}^{\text{L}6}$ 及び $\text{R}^{\text{L}7}$ 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。

【0160】

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

10

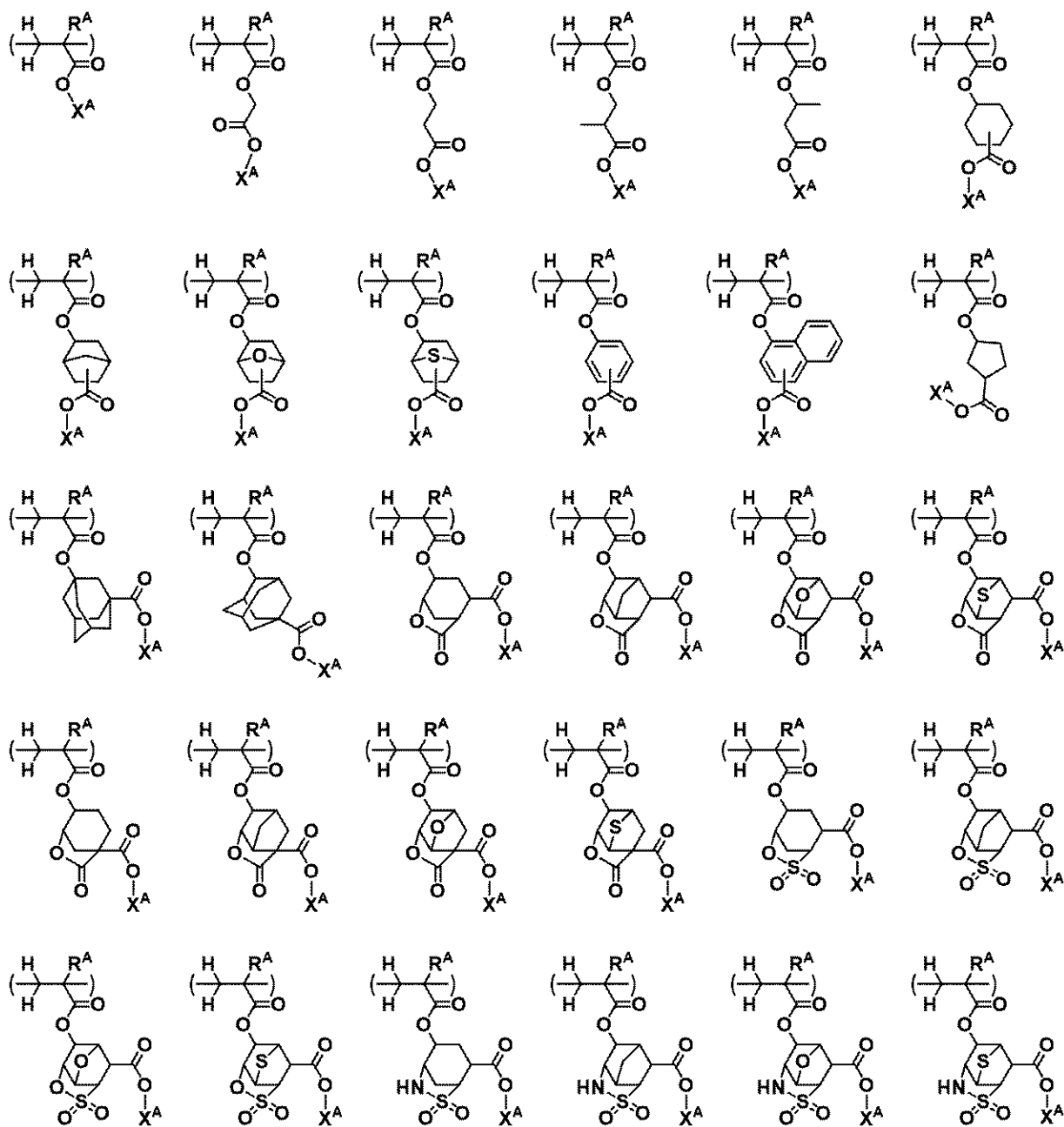
20

30

40

50

【化 1 0 6】



10

20

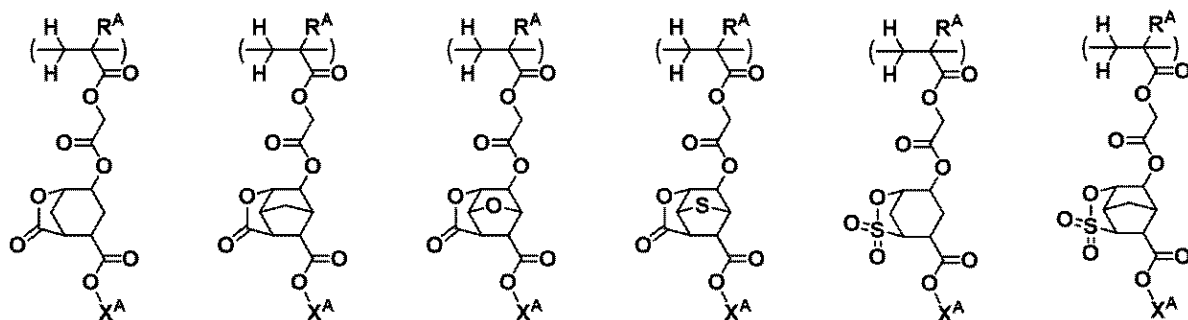
30

40

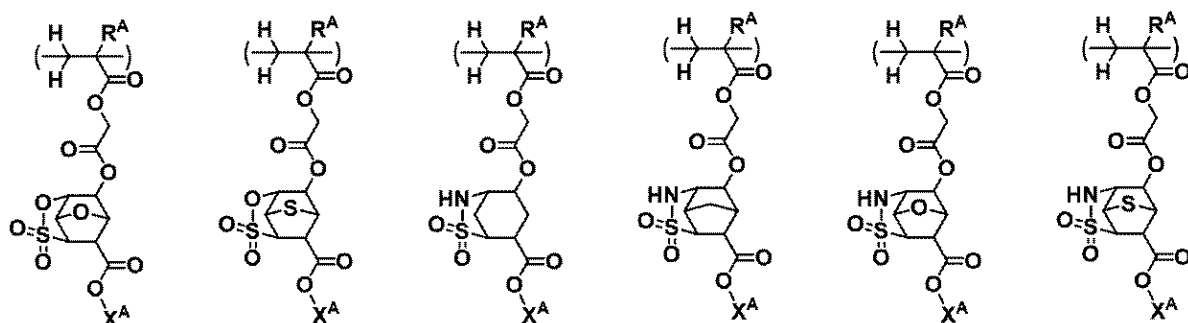
50

【 0 1 6 1】

【化 1 0 7】



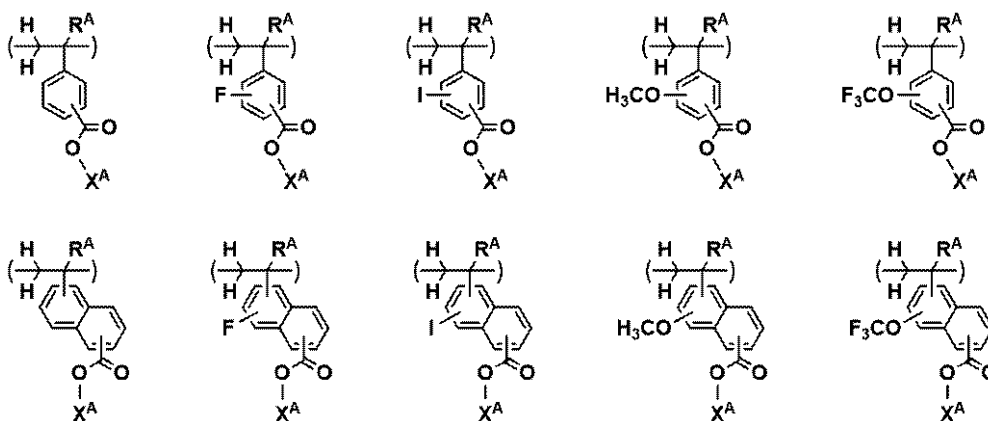
10



20

【 0 1 6 2】

【化 1 0 8】



30

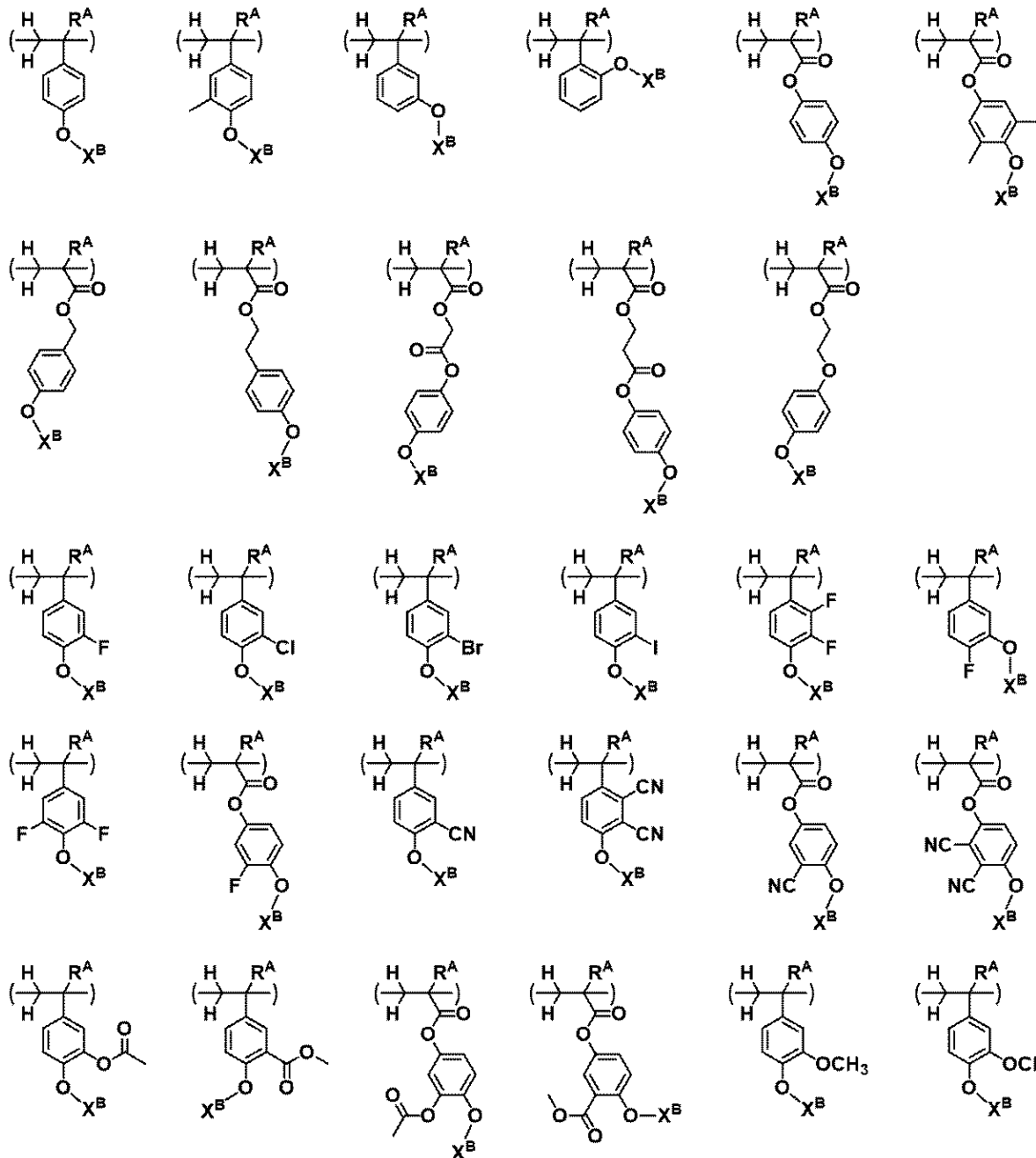
【 0 1 6 3】

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

40

50

【化 1 0 9】



10

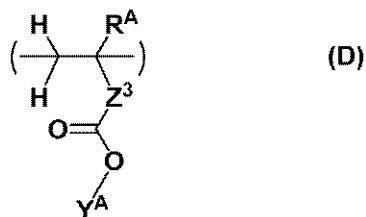
20

30

【0 1 6 4】

ポリマーPは、更に下記式（D）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 0】



40

【0 1 6 5】

式（D 1）中、R^Aは、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Z³は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は^{*}-C(=O)-O-Z^{3 1}-であ

50

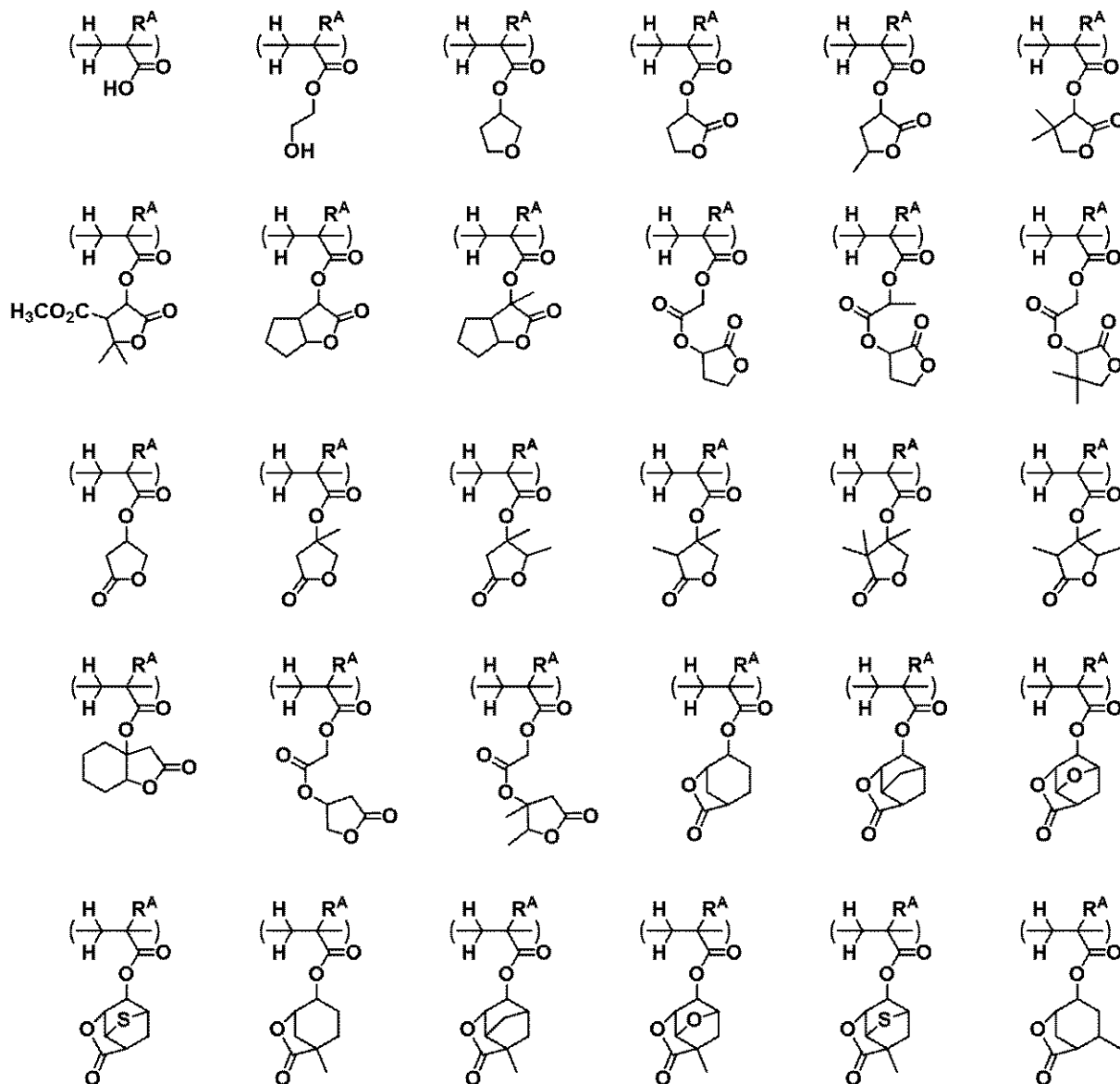
る。Z³¹は、炭素数1～20の飽和ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフチレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。*は、主鎖の炭素原子との結合手を表す。Y^Aは、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環及びカルボン酸無水物（-C(=O)-O-C(=O)-）から選ばれる少なくとも1つを含む炭素数1～20の基である。

【0166】

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。

10

【化111】



20

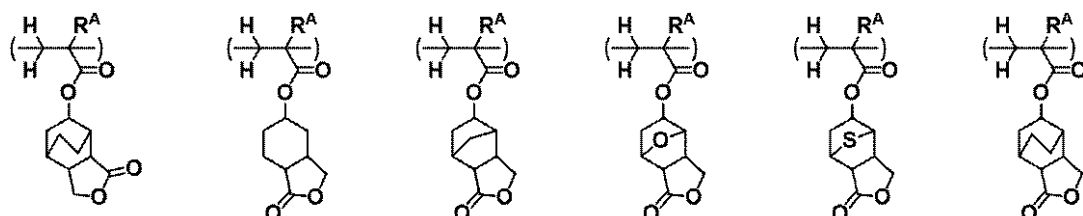
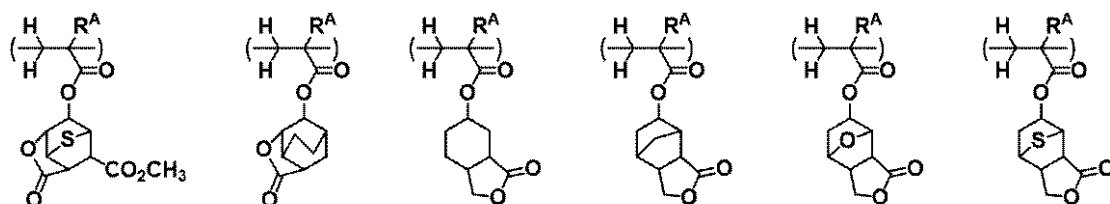
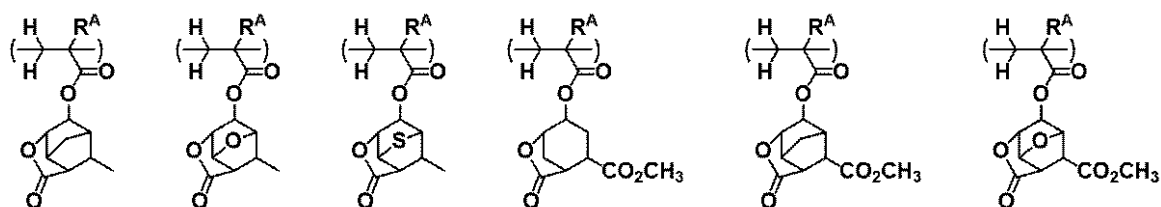
30

40

【0167】

50

【化 1 1 2】

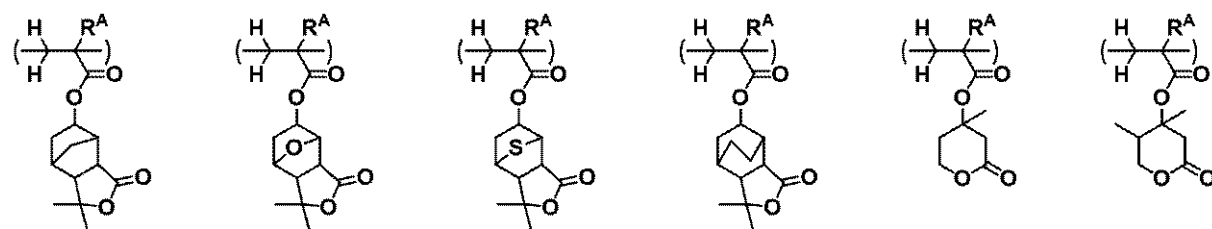
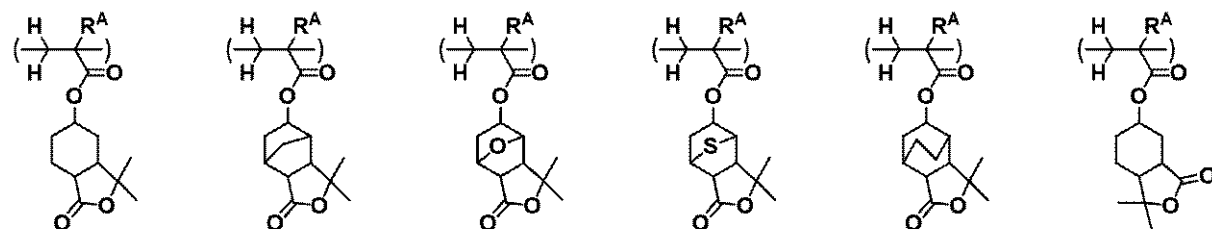


10

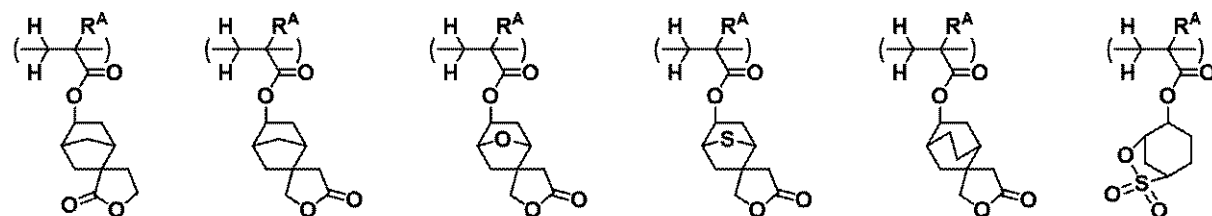
20

【 0 1 6 8】

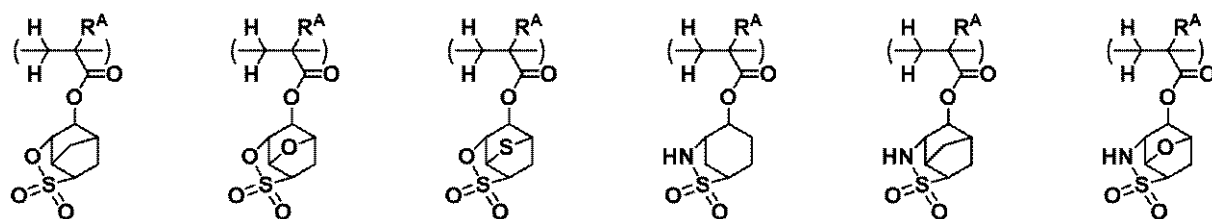
【化 1 1 3】



30



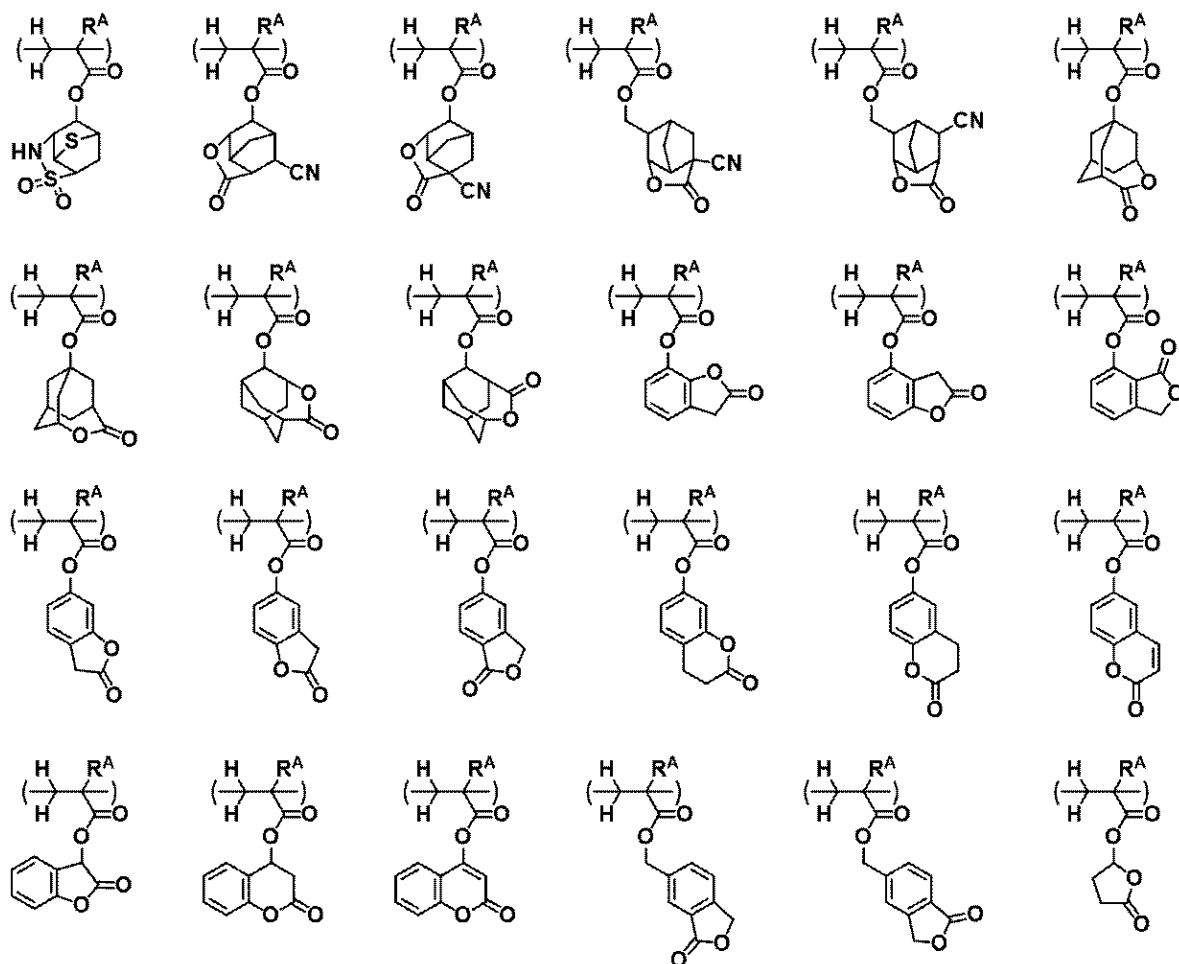
40



【 0 1 6 9】

50

【化 1 1 4】

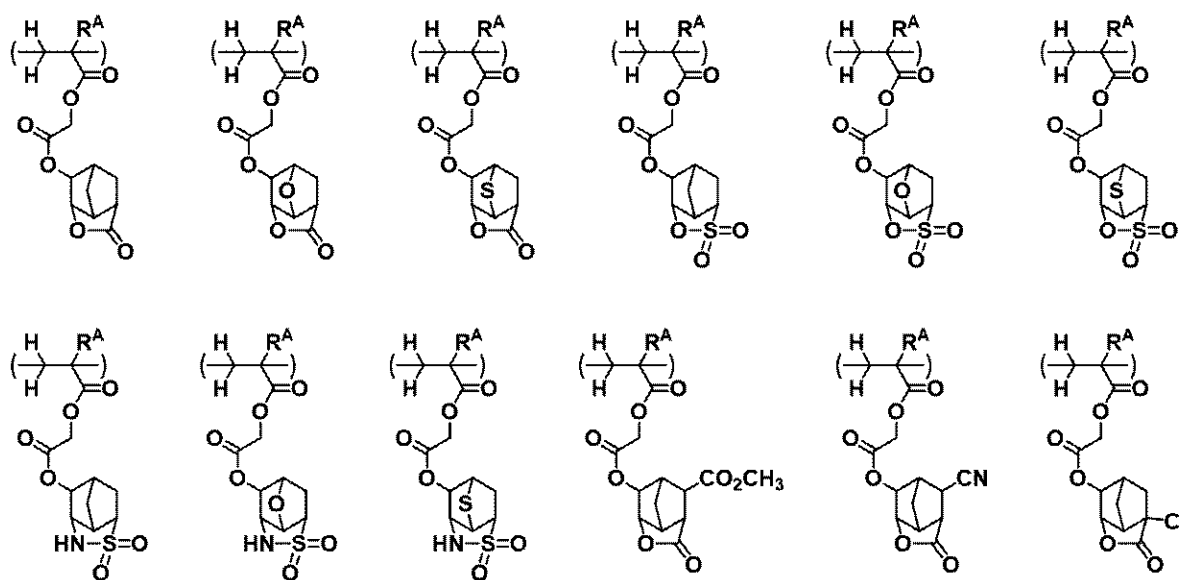


10

20

【 0 1 7 0】

【化 1 1 5】



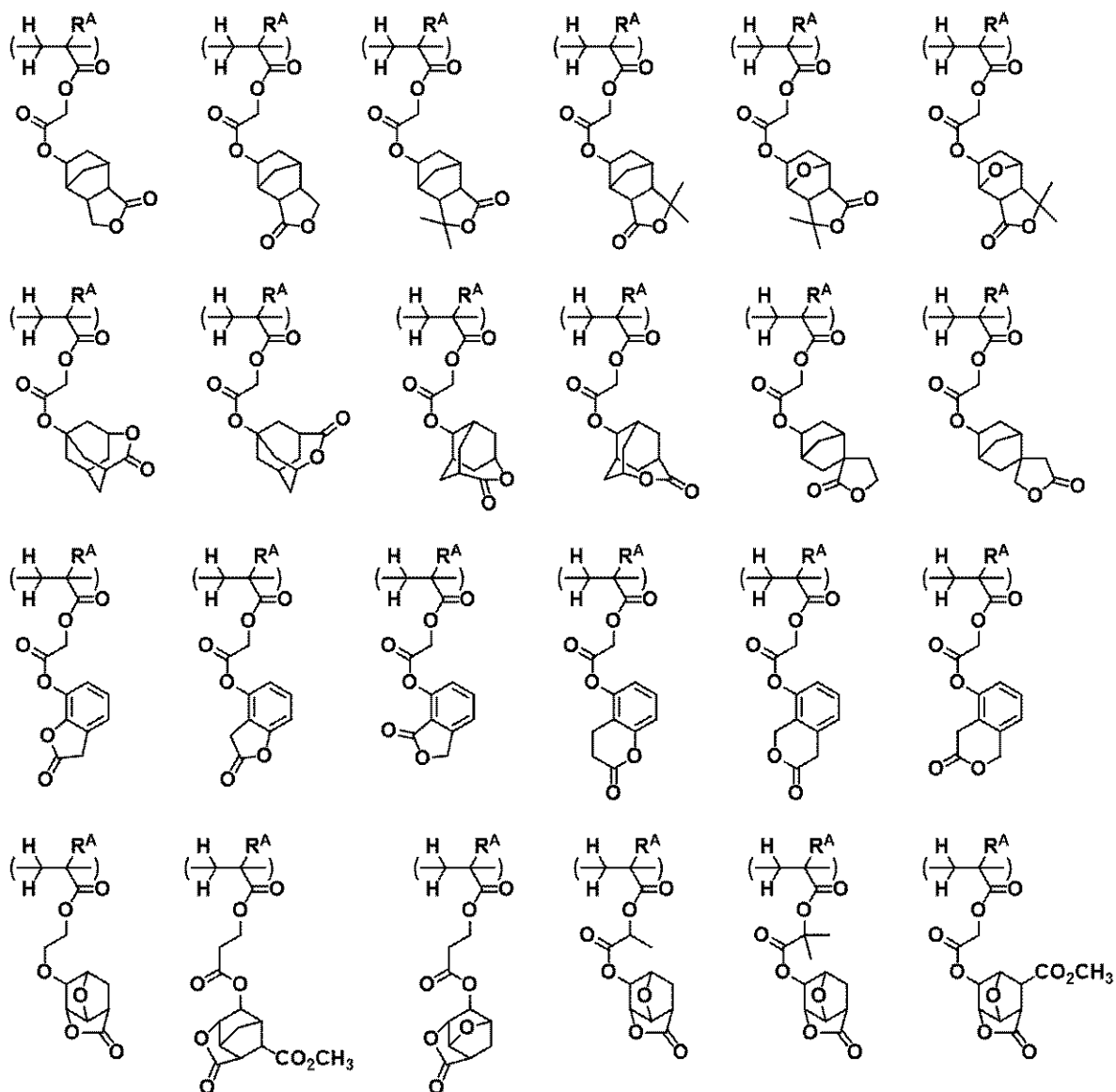
30

40

【 0 1 7 1】

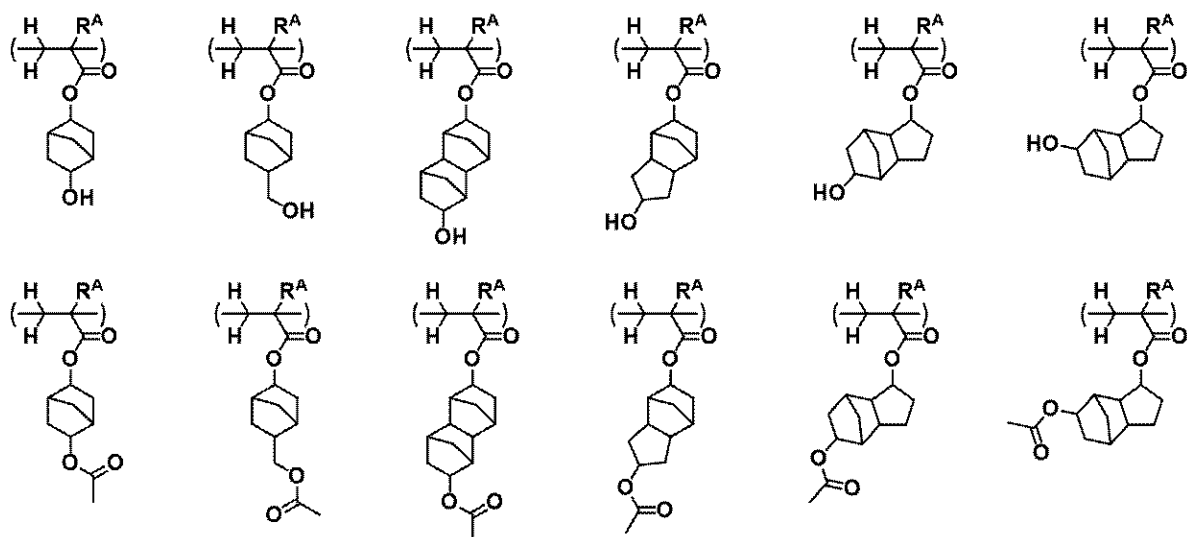
50

【化 1 1 6】



【 0 1 7 2】

【化 1 1 7】



【 0 1 7 3】

10

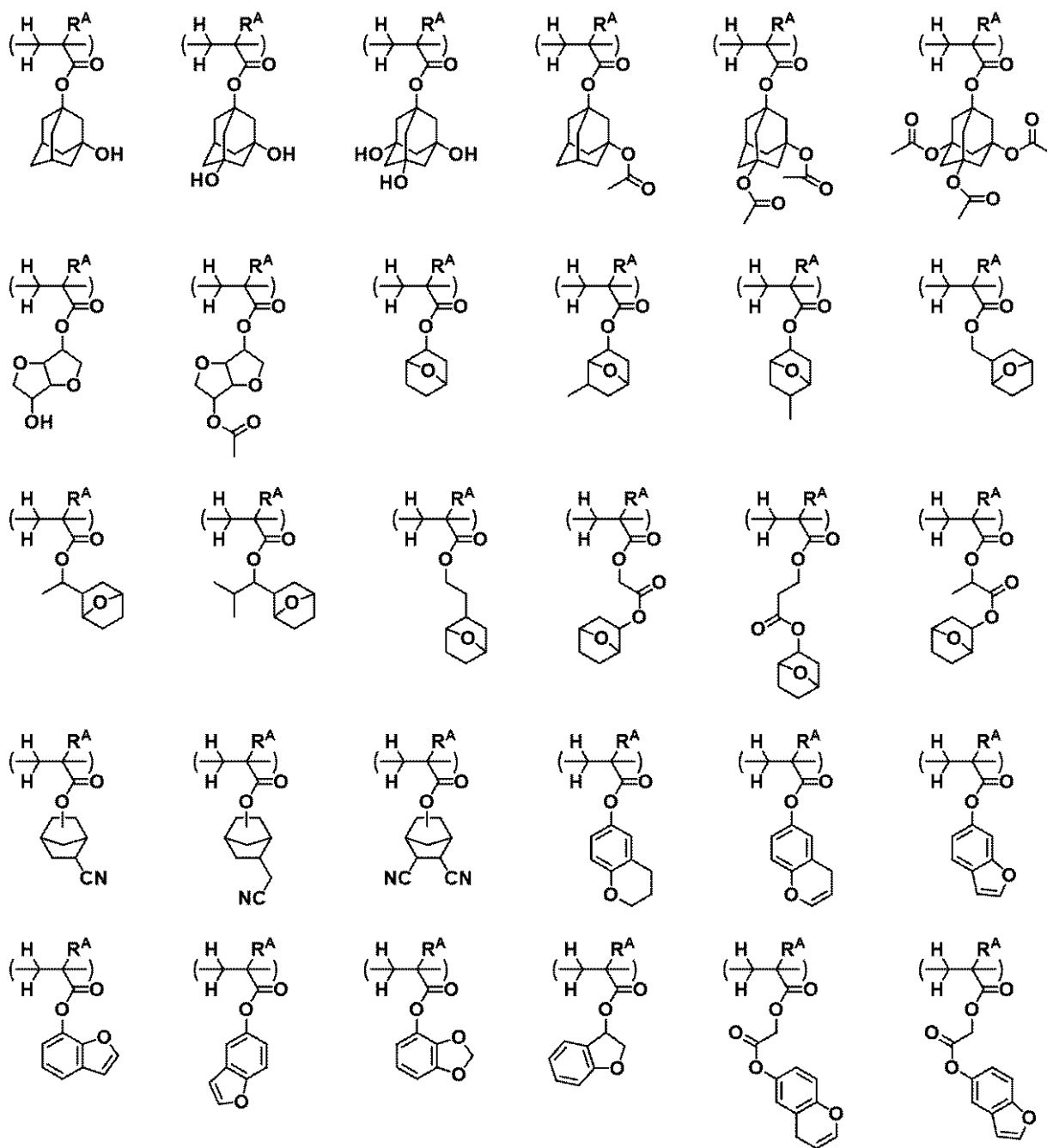
20

30

40

50

【化 1 1 8】



10

20

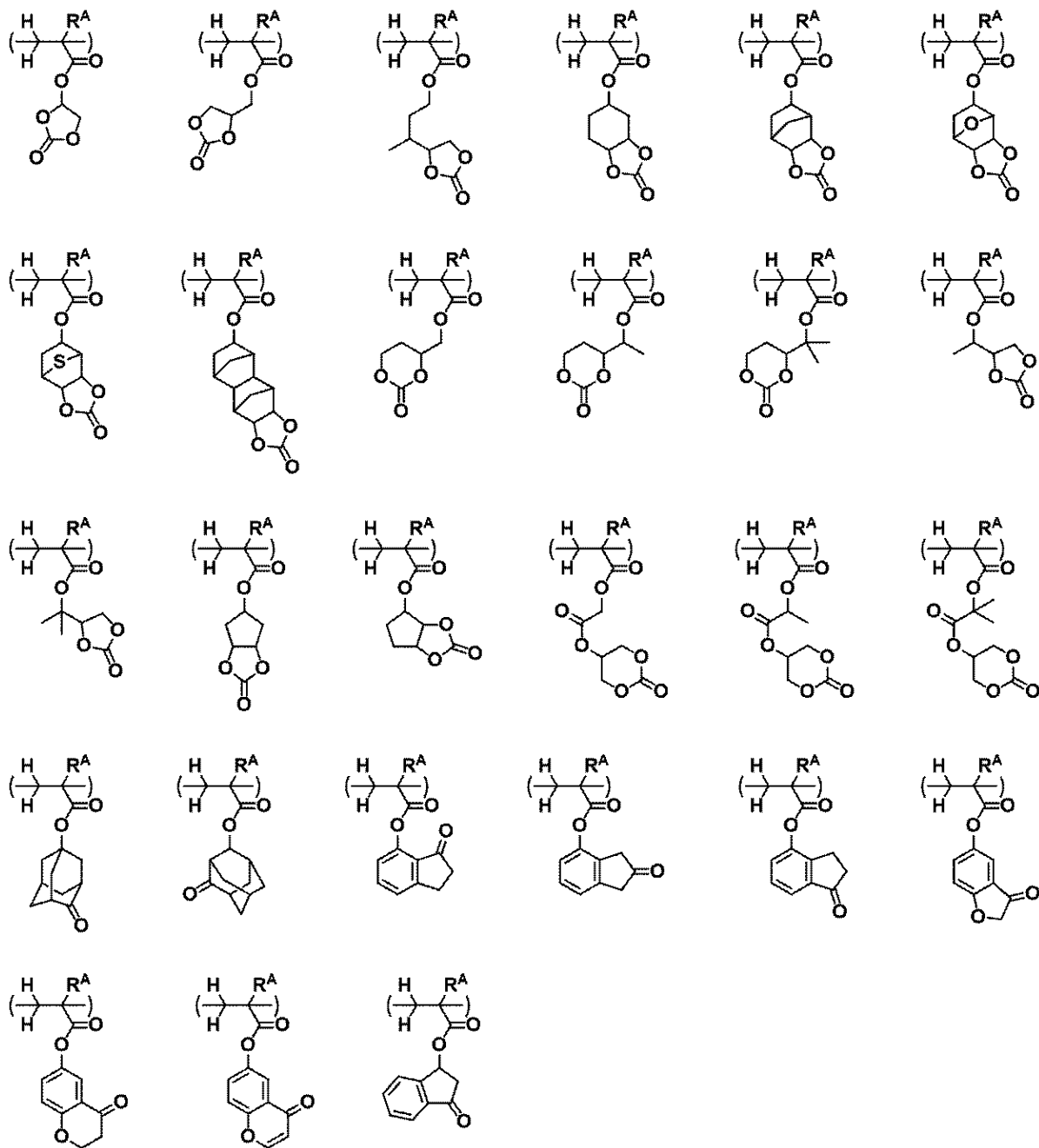
30

【 0 1 7 4】

40

50

【化 1 1 9】



10

20

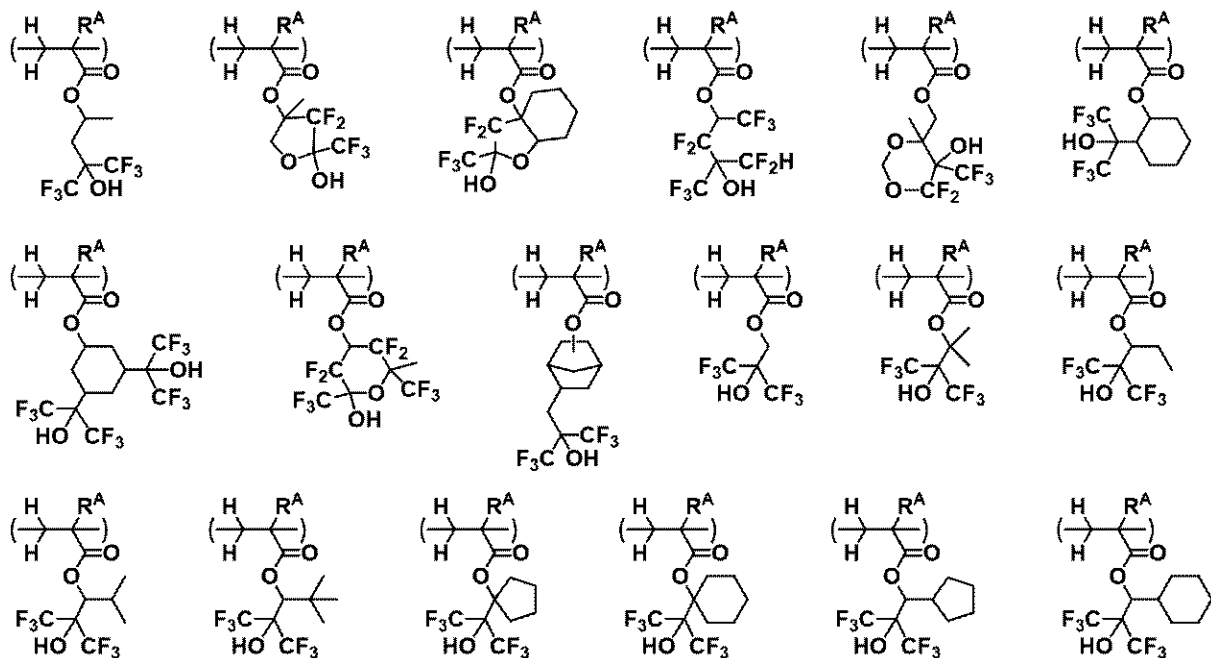
30

【 0 1 7 5】

40

50

【化 1 2 0】

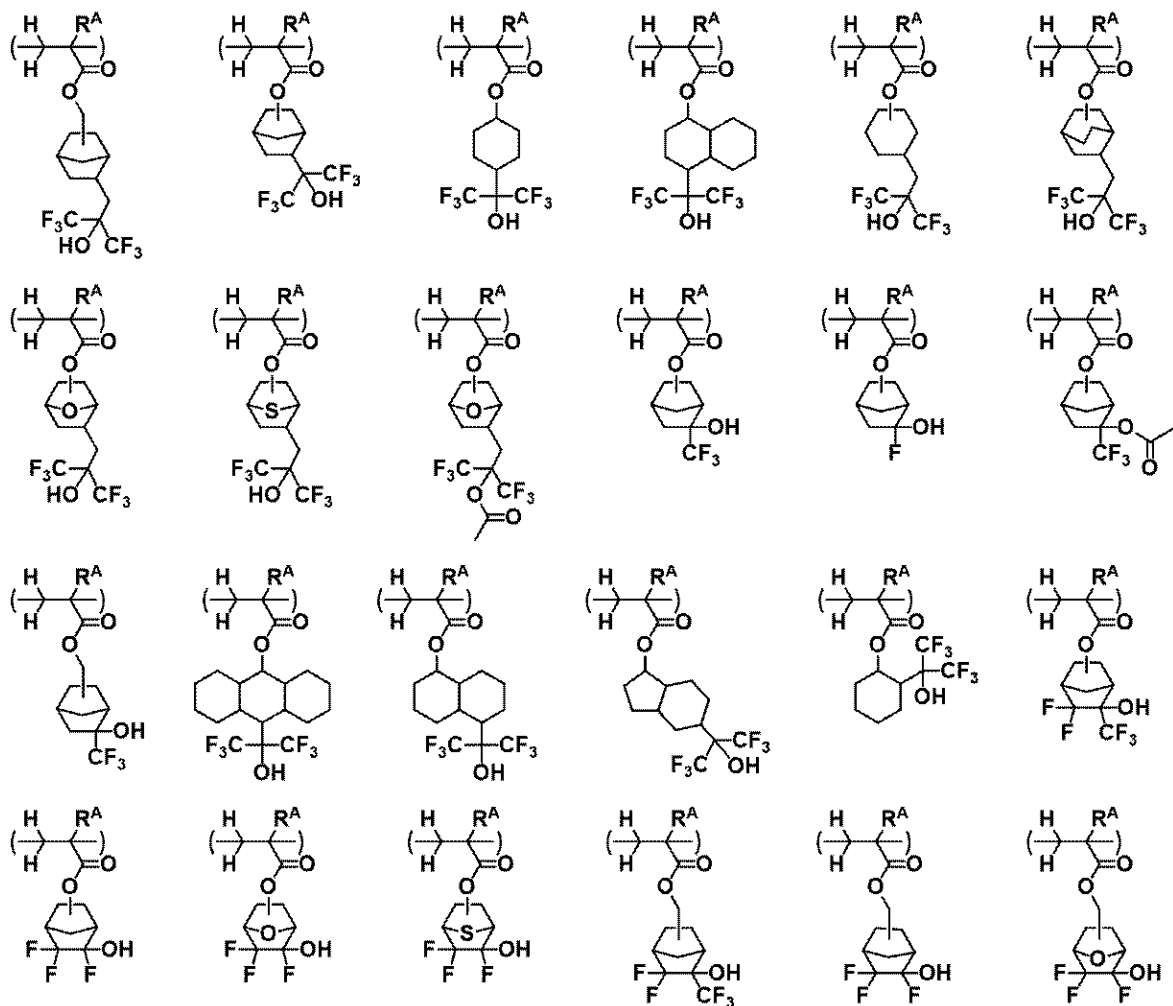


10

【 0 1 7 6】

20

【化 1 2 1】



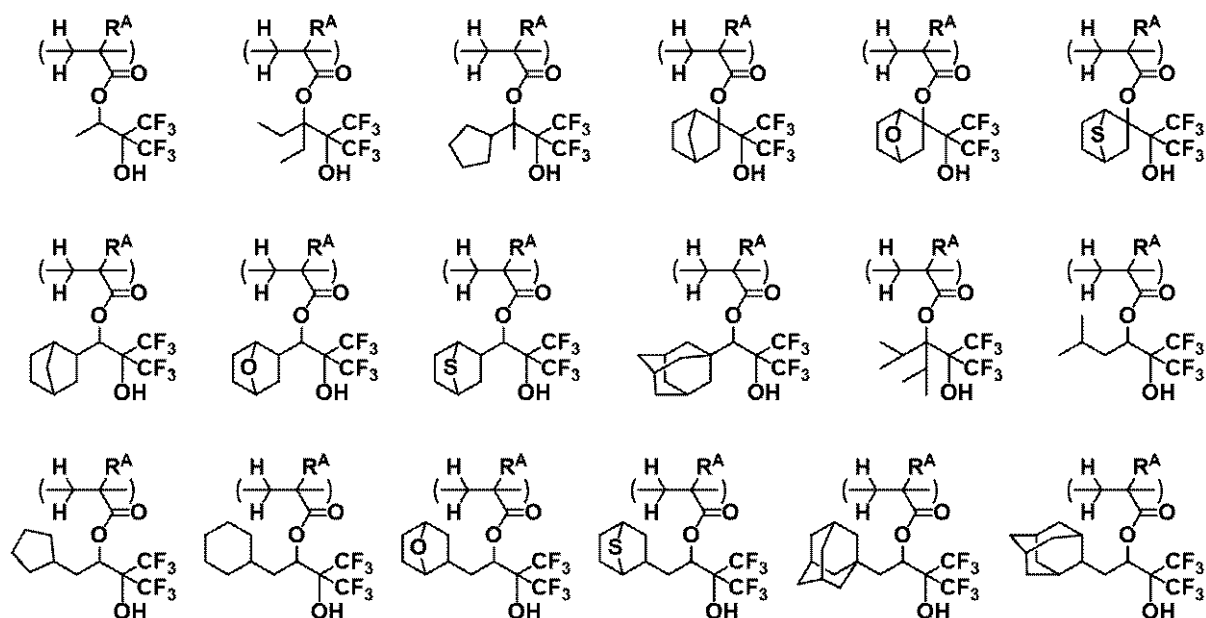
30

40

【 0 1 7 7】

50

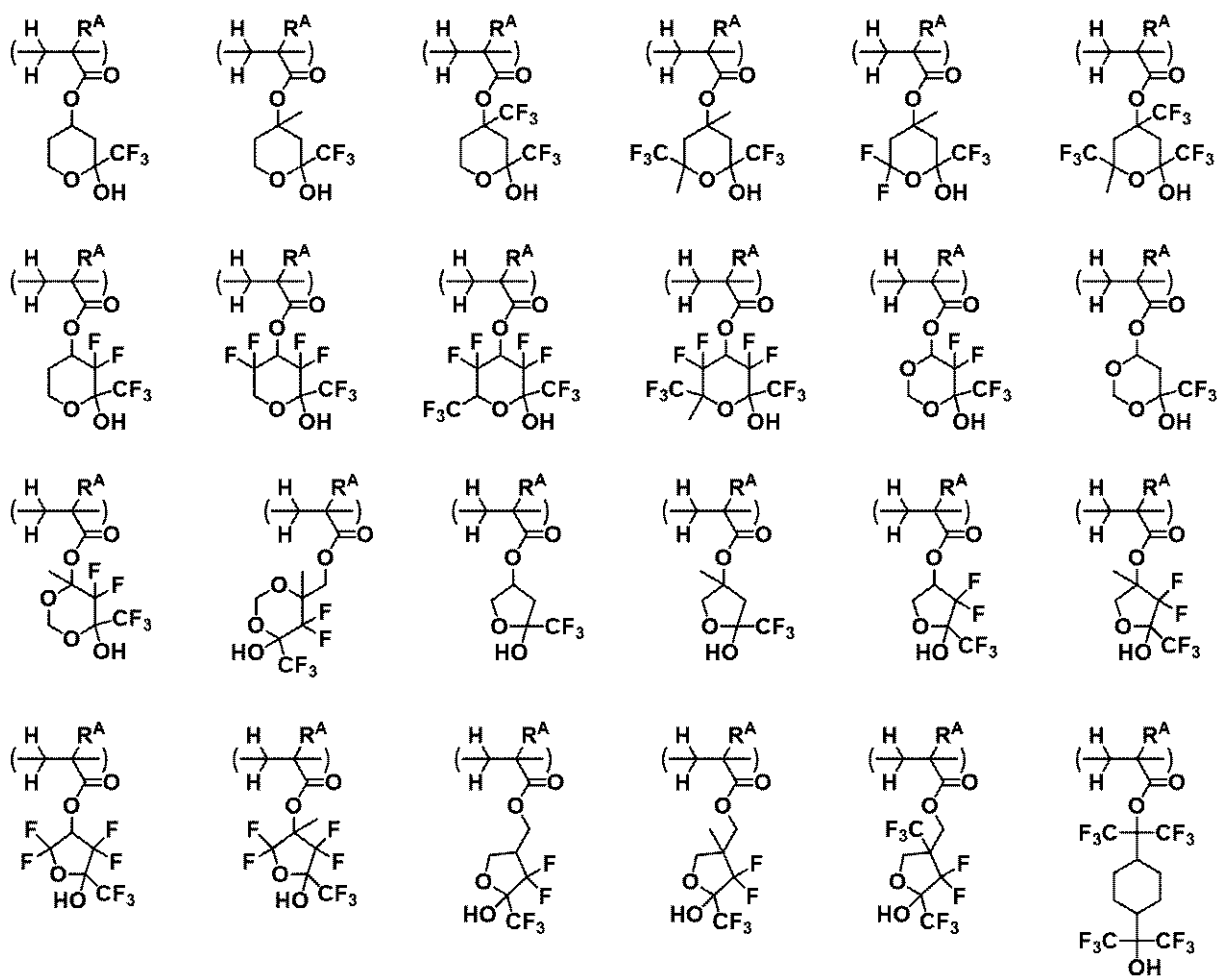
【化 1 2 2】



10

【 0 1 7 8】

【化 1 2 3】



20

30

40

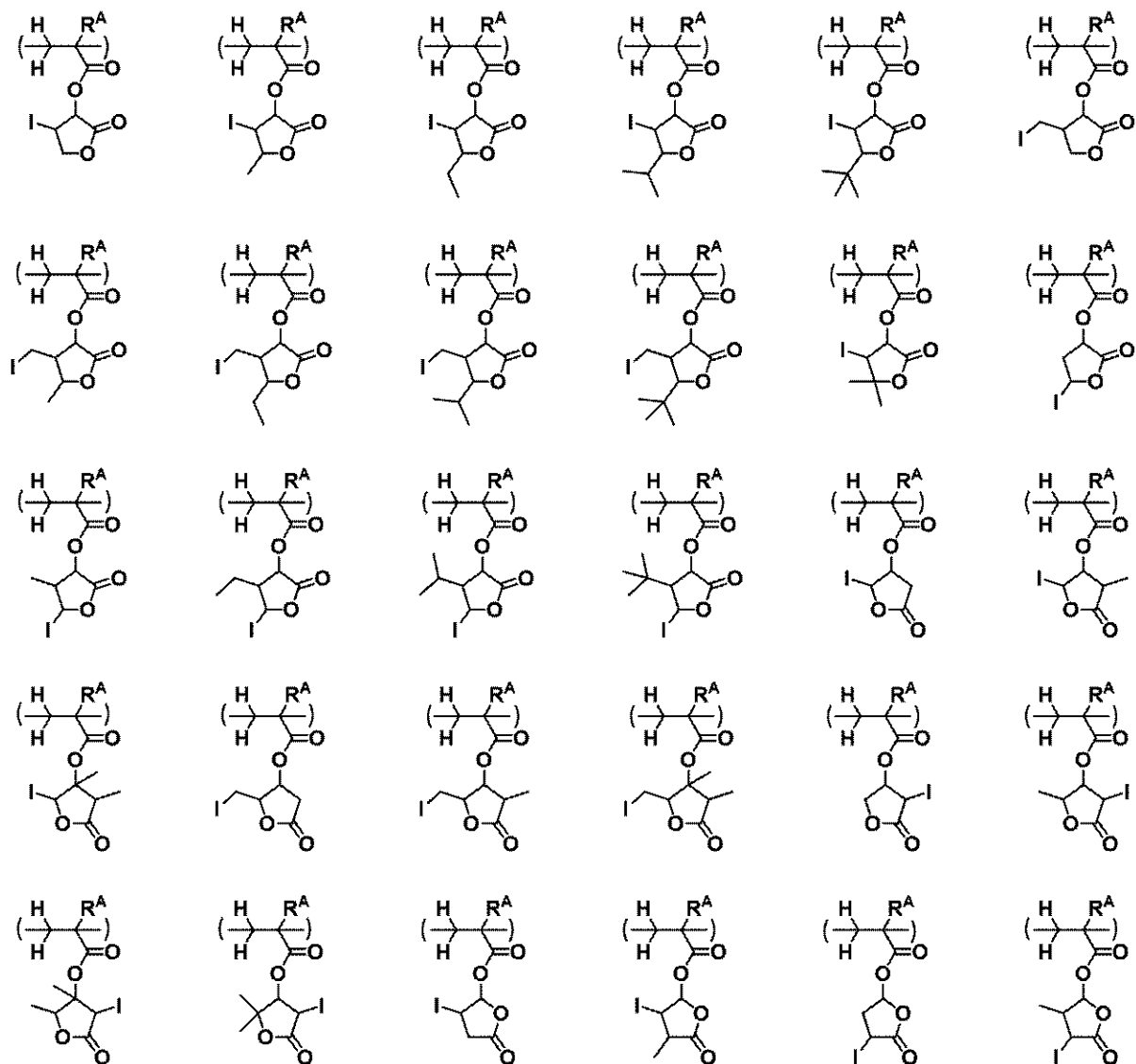
【 0 1 7 9】

50

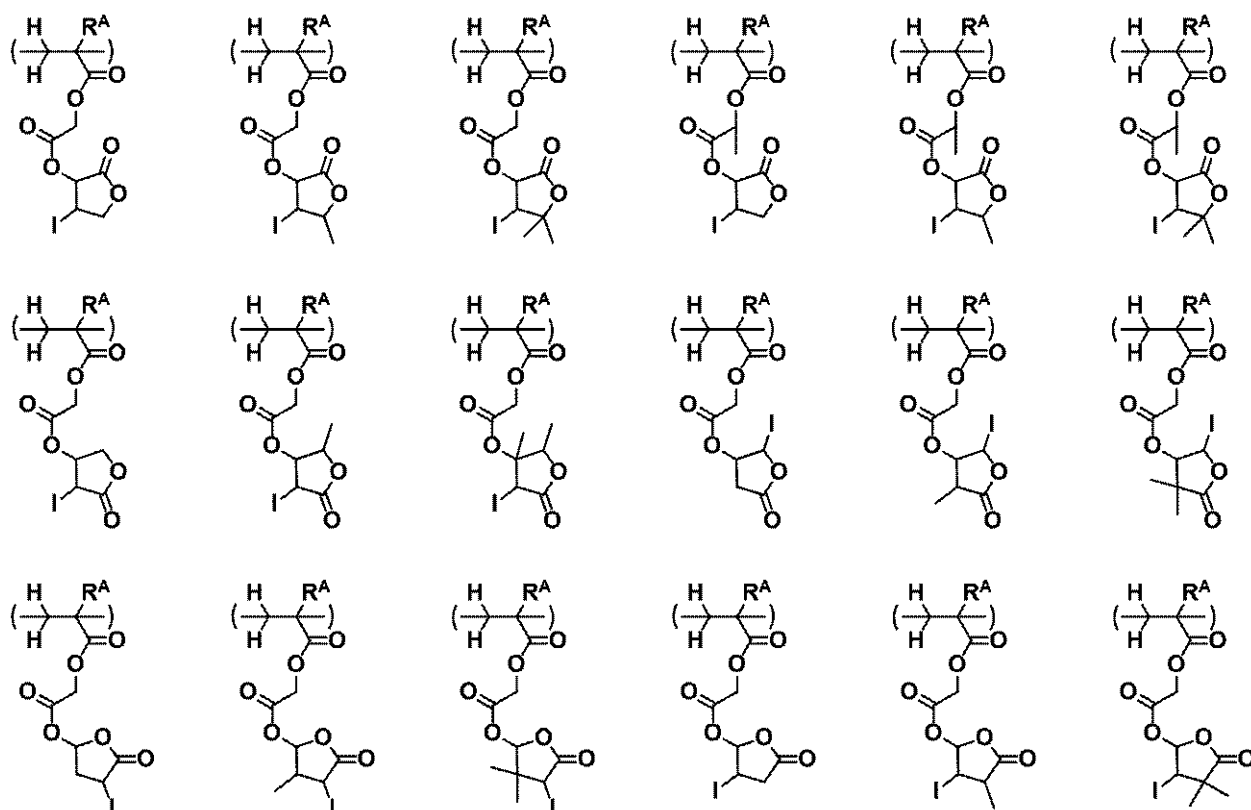
The image displays six chemical structures of poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) derivatives, arranged horizontally. Each structure represents a repeating unit of a polymer, with a central carbon atom bonded to a hydrogen atom (H), a trifluoromethyl group (CF₃), a hydroxyl group (OH), and a side chain. The side chains are defined by the R^A group, which is shown in parentheses above the main chain. The structures are as follows:

- Structure 1: R^A = H. The side chain is a 2,2,2-trifluoroethyl group: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$.
- Structure 2: R^A = H. The side chain is a 2,2,2-trifluoroethyl group: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$.
- Structure 3: R^A = H. The side chain is a 2,2,2-trifluoroethyl group: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$.
- Structure 4: R^A = H. The side chain is a 2,2,2-trifluoroethyl group: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$.
- Structure 5: R^A = H. The side chain is a 2,2,2-trifluoroethyl group: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$.
- Structure 6: R^A = H. The side chain is a 2,2,2-trifluoroethyl group: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$.

【化 1 2 5】



【化 1 2 6】



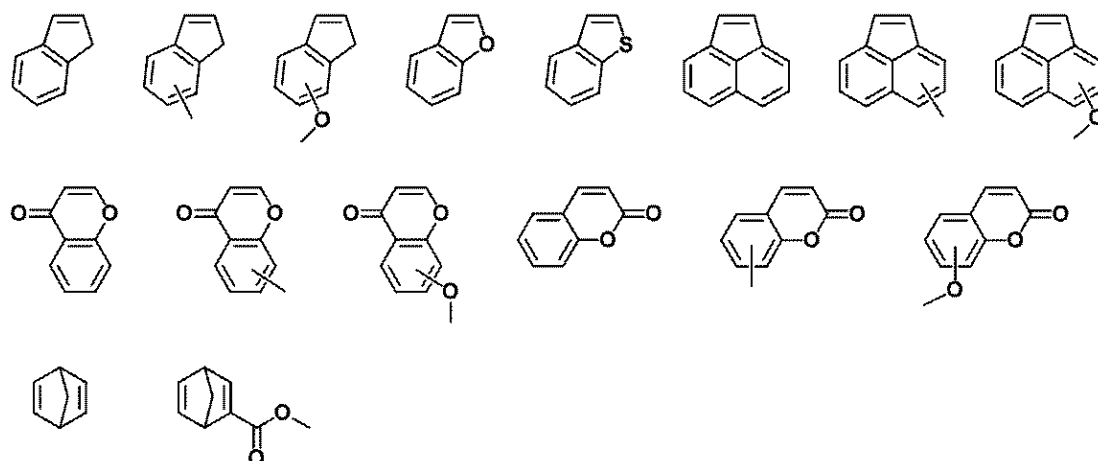
10

20

【 0 1 8 2 】

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返し単位 E を含んでもよい。繰返し単位 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 2 7】



30

40

【 0 1 8 3 】

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に由来する繰り返し単位 F を含んでもよい。

【 0 1 8 4 】

ポリマー P 中、繰り返し単位 A 1、A 2、A 3、A 4、a 1、a 2、B、C、D、E 及び F の含有比率は、好ましくは $0 \leq A 1 < 1.0$ 、 $0 \leq A 2 < 1.0$ 、 $0 \leq A 3 < 1.0$ 、 $0 \leq A 4 < 1.0$ 、 $0 < A 1 + A 2 + A 3 + A 4 < 1.0$ 、 $0 \leq a 1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a 2 \leq 0.8$ 、 $0 < B < 1.0$ 、 $0 < C < 1.0$ 、 $0 \leq D \leq 0.8$ 、 $0 \leq E \leq 0.8$ 及び $0 \leq F \leq 0$ 、

50

4であり、より好ましくは $0.05 \leq A1 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq A2 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq A3 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq A4 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq A1 + A2 + A3 + A4 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a1 \leq 0.7$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.7$ 、 $0 \leq a1 + a2 \leq 0.7$ 、 $0.09 \leq B \leq 0.7$ 、 $0.01 \leq C \leq 0.4$ 、 $0 \leq D \leq 0.7$ 、 $0 \leq E \leq 0.7$ 及び $0 \leq F \leq 0.3$ であり、更に好ましくは $0.1 \leq A1 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq A2 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq A3 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq A4 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq A1 + A2 + A3 + A4 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a1 \leq 0.6$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.6$ 、 $0 \leq a1 + a2 \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq B \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.45$ 、 $0 \leq D \leq 0.6$ 、 $0 \leq E \leq 0.6$ 及び $0 \leq F \leq 0.2$ である。なお、 $A1 + A2 + A3 + A4 + a1 + a2 + B + C + D + E + F = 1$ である。

【0185】

ポリマーPの重量平均分子量(Mw)は、1000~500000が好ましく、3000~100000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。

【0186】

更に、ポリマーP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1.0~2.0と狭分散であることが好ましい。

【0187】

ポリマーP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。

【0188】

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、0.01~25モル%であることが好ましい。反応温度は、50~150℃が好ましく、60~100℃がより好ましい。反応時間は2~24時間が好ましく、生産効率の観点から2~12時間がより好ましい。

【0189】

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、0.01~20モル%であることが好ましい。

【0190】

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

10

20

30

40

50

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。

【0191】

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。

【0192】

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 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 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。

【0193】

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。

【0194】

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-ペンチルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；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。

【0195】

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。

【0196】

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。

【0197】

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て使用しても

10

20

30

40

50

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。

【0198】

ポリマーP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。

【0199】

〔(B) 架橋剤X〕

(B) 成分の架橋剤Xは、メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換された、メラミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物又はエポキシ化合物である。これらは、添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。

【0200】

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

【0201】

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

【0202】

前記ウレア化合物としては、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレア等が挙げられる。

【0203】

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

【0204】

本発明の化学増幅ネガ型レジスト組成物中、架橋剤Xの含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.1～50質量部が好ましく、1～40質量部がより好ましい。

【0205】

〔(C) オニウム塩型クエンチャー〕

本発明の化学増幅ネガ型レジスト組成物は、(C) 成分としてオニウム塩型クエンチャーを含んでもよい。(C) 成分のオニウム塩型クエンチャーとしては、下記式(Q1)又は(Q2)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。

【化128】



【0206】

式(Q1)中、 R^{31} 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

原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。式（Q2）中、 R^{32} 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。

【0207】

R^{31} で表される炭素数1～40の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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数1～40のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、アダマンチル基等の炭素数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 $-CH_2-$ 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。

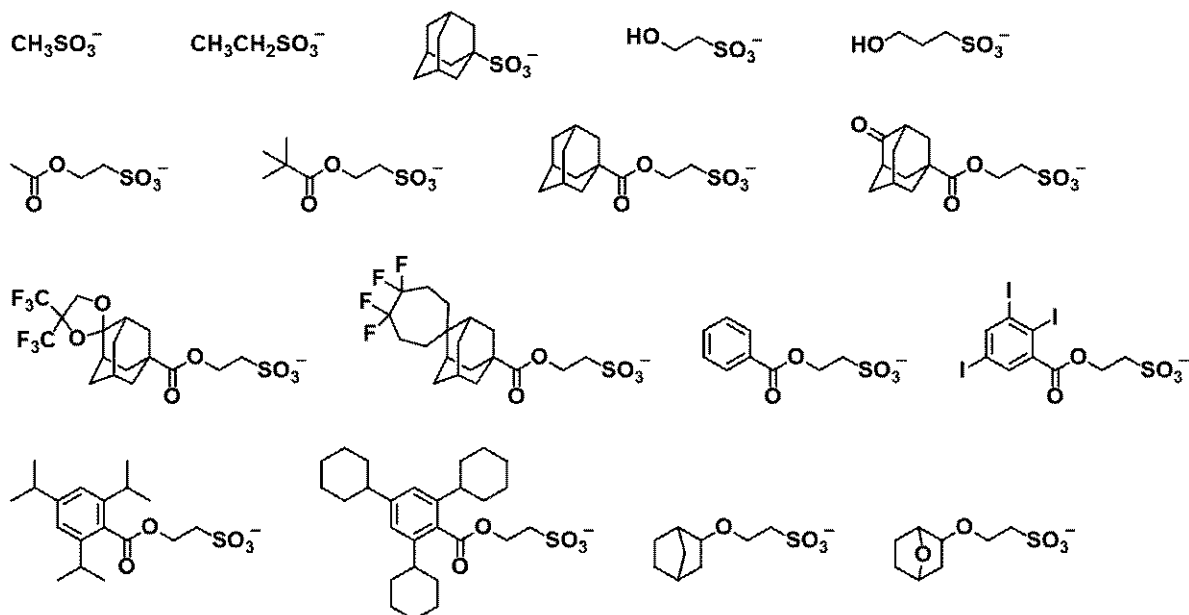
【0208】

R^{32} で表されるヒドロカルビル基として具体的には、 R^{31} 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飽和ヒドロカルビル基や、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。

【0209】

式（Q1）で表されるオニウム塩の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。

【化129】



【0210】

10

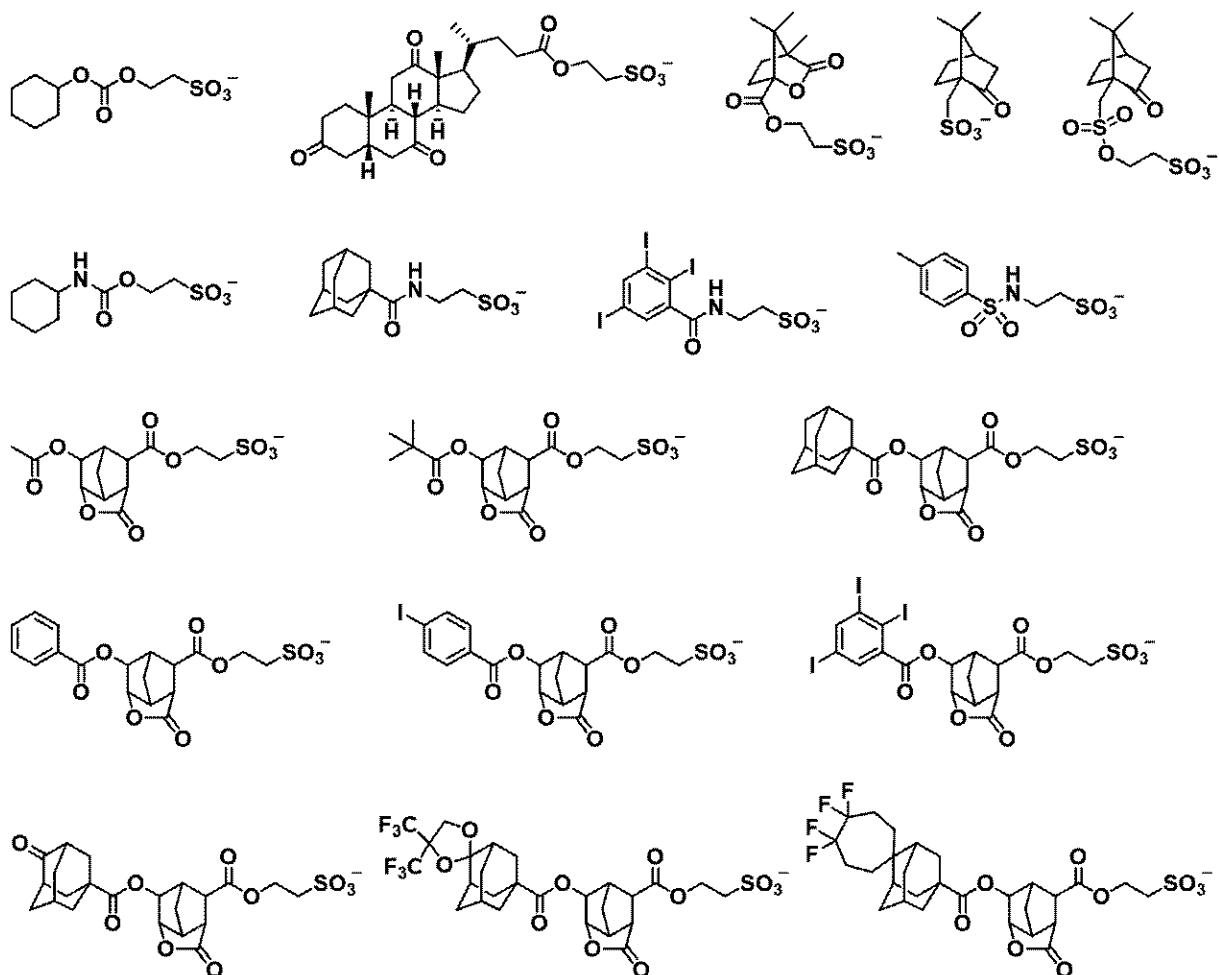
20

30

40

50

【化 1 3 0】



10

20

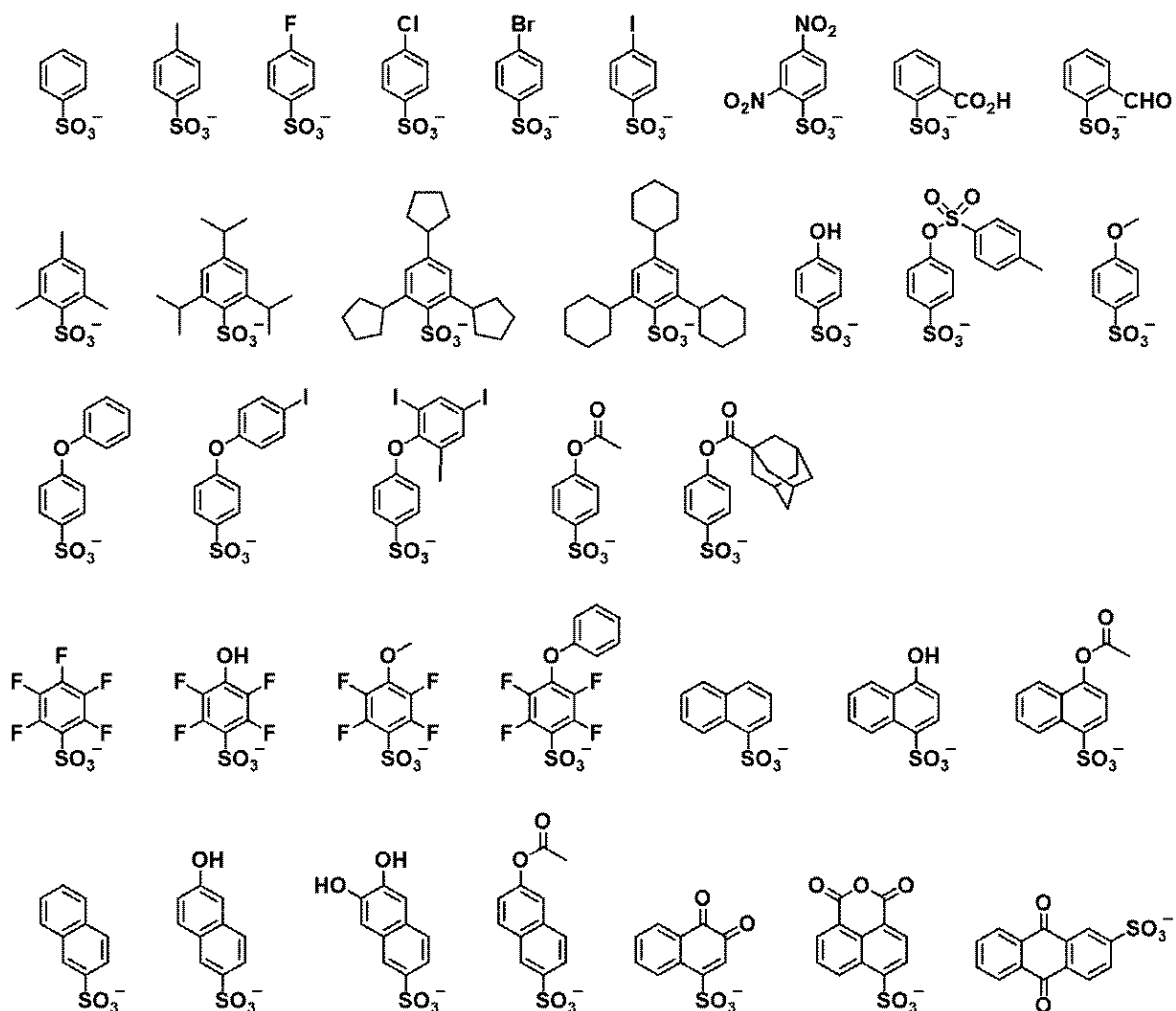
30

40

50

【 0 2 1 1】

【化 1 3 1】



10

20

【0 2 1 2】

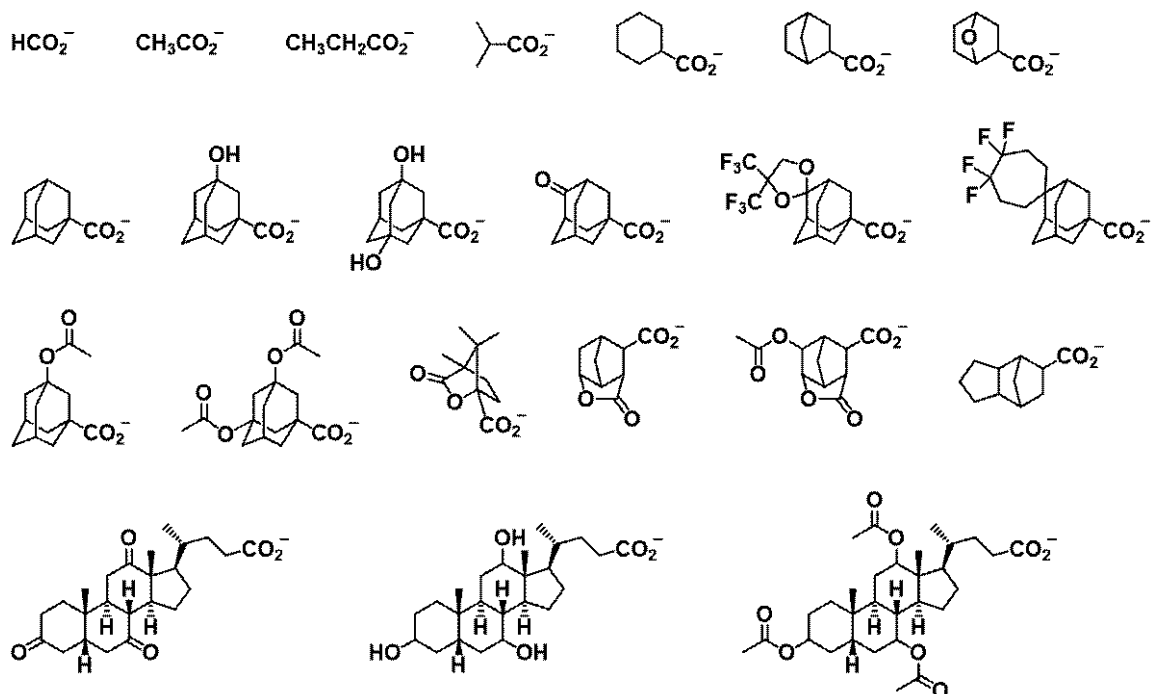
式（Q 2）で表されるオニウム塩のアニオンの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

50

【化 1 3 2】

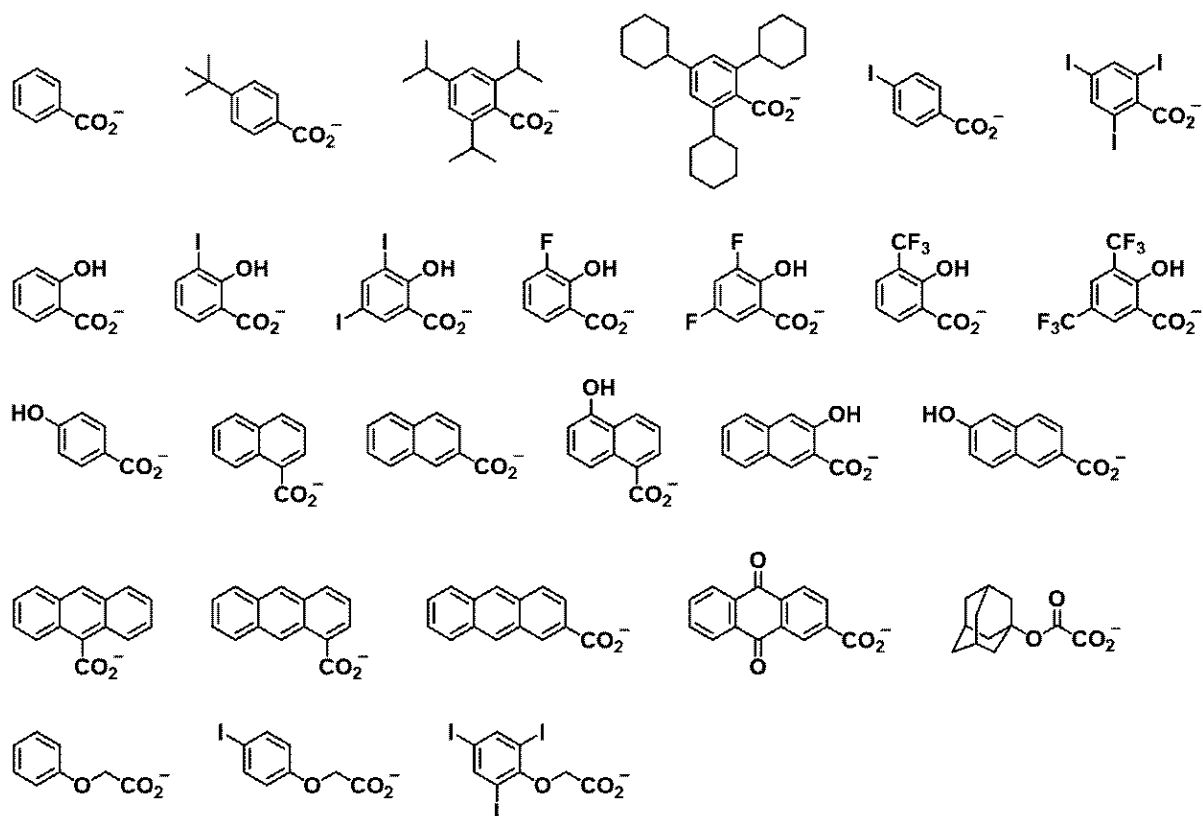


10

20

【 0 2 1 3】

【化 1 3 3】



30

40

【 0 2 1 4】

50

10



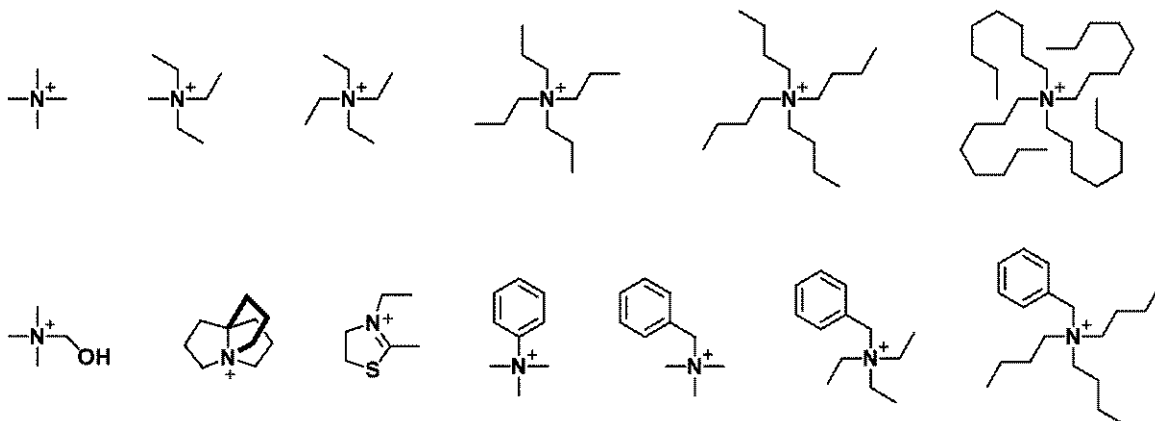
式 (Q1) 及び (Q2) 中、 Mq^+ は、オニウムカチオンである。前記オニウムカチオンとしては、前述した式 (cation-1) で表されるスルホニウムカチオン、前述した式 (cation-2) で表されるヨードニウムカチオン又は下記式 (cation-3) で表されるアンモニウムカチオンが好ましい。

30

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)の説明において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

【化 1 3 6】



10

【0 2 1 8】

式 (Q 1) 又は (Q 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 2 0 0 7 - 1 4 5 7 9 7 号公報を参考にすることができる。

【0 2 1 9】

式 (Q 1) 又は (Q 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 (Q 1) 又は (Q 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。

20

30

【0 2 2 0】

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 2 1】

本発明の化学増幅レジスト組成物が (C) オニウム塩型クエンチャーを含む場合、その含有量は、(A) ポリマー P 8 0 質量部に対し、0.1 ~ 3 0 質量部が好ましく、0.1 ~ 2 0 質量部がより好ましい。(C) 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。(C) 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 2 2】

[(D) 有機溶剤]

本発明の化学増幅ネガ型レジスト組成物は、(D) 成分として有機溶剤を含んでもよい。(D) 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

50

ヘキサノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；DAA等のケトアルコール類；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；これらの混合溶剤等が挙げられる。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。

10

【0223】

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、PGMEA、シクロヘキサノン、GBL、DAA及びこれらの混合溶剤が好ましい。

【0224】

本発明の化学増幅レジスト組成物が(D)有機溶剤を含む場合、その含有量は、(A)ポリマーP80質量部に対し、200~5000質量部が好ましく、400~3000質量部がより好ましい。(D)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。

20

【0225】

[(E)界面活性剤]

本発明の化学増幅ネガ型レジスト組成物は、前述した成分に加えて、(E)成分として界面活性剤を含んでもよい。前記界面活性剤としては、特開2008-111103号公報の段落[0165]~[0166]に記載されたものが挙げられる。界面活性剤を添加することによって、レジスト組成物の塗布性を一層向上させ、あるいは制御することができる。本発明の化学増幅ネガ型レジスト組成物が(E)界面活性剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.0001~10質量部が好ましい。前記界面活性剤は、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。

30

【0226】

本発明の化学増幅ネガ型レジスト組成物は、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。したがって、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。

【0227】

[パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、前述した化学増幅ネガ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、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、有機溶剤現像液を用いて現像する工程を含む。

40

【0228】

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。

【0229】

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

50

上で、好ましくは $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 10$ 分間、より好ましくは $80 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分間プリベークすることで形成することができる。

【0230】

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、電子線（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 $1 \sim 200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 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。

10

【0231】

なお、露光は、通常の露光法のほか、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、水に不溶な保護膜を用いることも可能である。

【0232】

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 $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分間、より好ましくは $90 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 3$ 分間加熱することで行うことができる。

【0233】

前記有機溶剤現像液としては、ベースポリマーに対して溶解度パラメーター（SP値）の近い溶剤を選択することが好ましく、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、アミド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。

20

【0234】

前記ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

30

【0235】

前記エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチ-3-メトキシブチルアセテート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、ギ酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等が挙げられる。

【0236】

前記アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、 sec -ブチルアルコール、 $tert$ -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 n -ヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、 n -ヘプチルアルコール、 n -オクチルアルコール、 n -デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、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メチルエーテル、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等が挙げられる。

40

50

【0237】

前記エーテル系溶剤としては、例えば、前記グリコールエーテル系溶剤のほか、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0238】

前記アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

【0239】

前記炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

10

【0240】

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。

【0241】

現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）等を適用することができる。パターンの現像を行なう時間には特に制限はないが、好ましくは10秒～90秒である。

20

【実施例】

【0242】

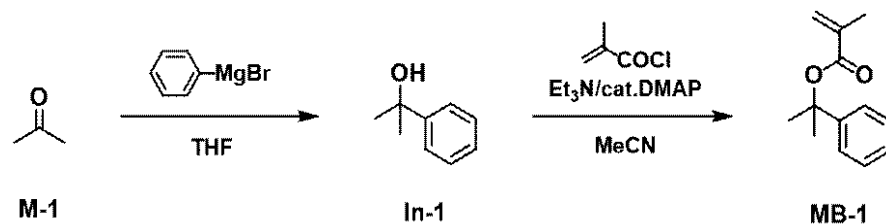
以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

【0243】

【1】モノマーの合成

【合成例1-1】モノマーMB-1の合成

【化137】



30

【0244】

(1) 中間体In-1の合成

窒素雰囲気下、マグネシウム（160.5 g）、4-ブロモベンゼン（1155 g）及びTHF（3300 g）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（348.5 g）とTHF（700 g）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（660 g）と3.0質量%塩酸水溶液（3960 g）との混合水溶液を滴下して反応を停止した。トルエン（4500 mL）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865 g得た（収率94%）。

40

【0245】

(2) モノマーMB-1の合成

窒素雰囲気下、中間体In-1（865 g）、トリエチルアミン（1022 g）、ジメチルアミノピリジン（68.5 g）及びアセトニトリル（3150 mL）の溶液に、メタクリル酸クロリド（821 g）を内温60℃以下で滴下した。内温55℃で20時間熟成

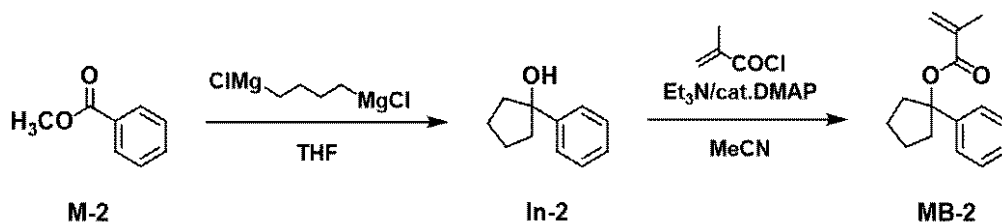
50

した後、反応液を氷冷し、飽和重曹水（2000 mL）を滴下して反応を停止した。トルエン（4200 mL）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MB-1を1012 g得た（収率81%）。

【0246】

〔合成例1-2〕モノマーMB-2の合成

〔化138〕



10

【0247】

（1）中間体In-2の合成

窒素雰囲気下、マグネシウム（59 g）、1,4-ジクロロブタン（146 g）及びTHF（1000 mL）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（154 g）とTHF（150 mL）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（240 g）と3.0質量%塩酸水溶液（1450 g）との混合水溶液を滴下して反応を停止した。トルエン（800 mL）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175 g得た（収率98%）。

20

【0248】

（2）モノマーMB-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MB-2を得た（収率82%）。

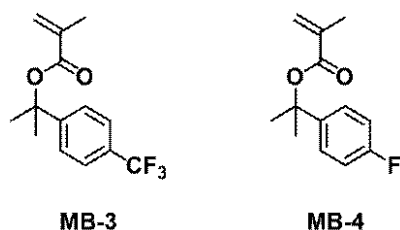
【0249】

〔合成例1-3～1-4〕モノマーMB-3及びMB-4の合成

対応する原料を用いて、以下に示すモノマーMB-3及びMB-4を合成した。

30

〔化139〕



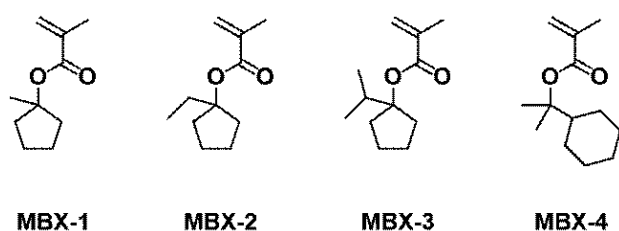
【0250】

〔比較合成例1-1～1-3〕比較モノマーMBX-1～MBX-3の合成

対応する原料を用いて、比較モノマーMBX-1～MBX-3を合成した。

40

〔化140〕



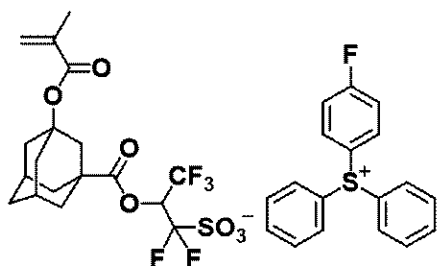
【0251】

50

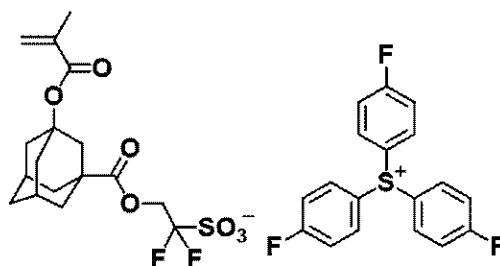
【 2 】 ポリマーの合成

ポリマーの合成に使用したモノマーのうち、モノマーMB-1～MB-4及び比較モノマーMBX-1～MBX-4以外のものは、以下のとおりである。

【化141】

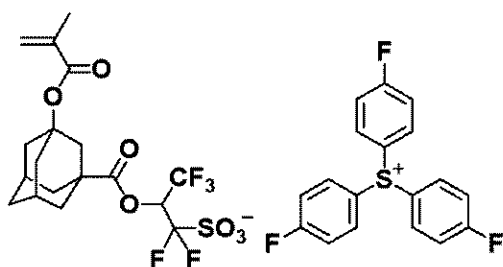


MA-1

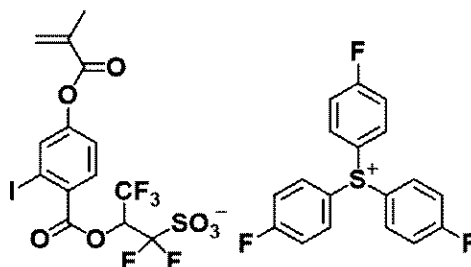


MA-2

10

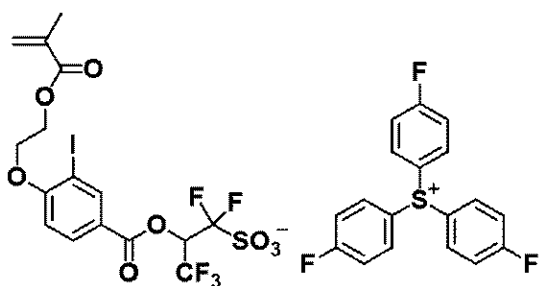


MA-3



MA-4

20

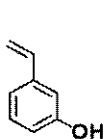


MA-5

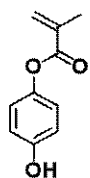
30

【 0 2 5 2 】

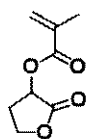
【化142】



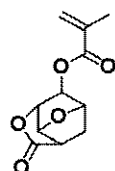
MC-1



MC-2



MD-1



MD-2

40

【 0 2 5 3 】

【合成例2-1】ポリマーP-1の合成

窒素雰囲気下、フラスコに、モノマーMB-1 (50.1 g)、モノマーMC-1 (24.8 g)、モノマーMA-1 (38.0 g)、V-601 (富士フィルム和光純薬(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

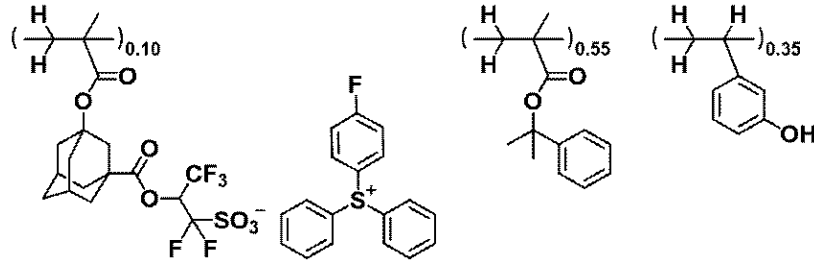
50

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。

【化 1 4 3】

P-1

Mw=10900
Mw/Mn=1.82



10

【0 2 5 4】

【合成例 2-2 ~ 2-13、比較合成例 2-1 ~ 2-6】ポリマー P-2 ~ P-13、比較ポリマー CP-1 ~ CP-6 の合成

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

20

【0 2 5 5】

【表 1】

ポリマー	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 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	—	10277	1.83
P-2	MA-2 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	—	10240	1.84
P-3	MA-3 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	—	10288	1.86
P-4	MA-4 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	—	10384	1.85
P-5	MA-5 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	—	10453	1.87
P-6	MA-3 (10)	MB-1 (55)	MC-1 (35)	—	10232	1.80
P-7	MA-3 (10)	MB-2 (55)	MC-1 (35)	—	10484	1.80
P-8	MA-3 (10)	MB-3 (55)	MC-1 (35)	—	10459	1.87
P-9	MA-3 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	—	10024	1.87
P-10	MA-2 (10)	MB-1 (55)	MC-1 (35)	—	10294	1.83
P-11	MA-2 (10)	MB-1 (55)	MC-2 (35)	—	10245	1.90
P-12	MA-3 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (25)	MD-1 (10)	10284	1.85
P-13	MA-3 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (25)	MD-2 (10)	10173	1.82

30

40

【0 2 5 6】

50

【表 2】

ポリマー	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	MA-3 (10)	MBX-1 (55)	MC-1 (35)	—	10432	1.84
CP-2	MA-3 (10)	MBX-2 (55)	MC-1 (35)	—	10483	1.84
CP-3	MA-3 (10)	MBX-3 (55)	MC-1 (35)	—	10008	1.83
CP-4	MA-3 (10)	MBX-4 (55)	MC-1 (35)	—	10172	1.88
CP-5	—	MB-1 (60)	MC-1 (35)	—	10249	1.89
CP-6	—	MB-4 (60)	MC-1 (35)	—	10156	1.83

10

【0257】

【3】化学増幅レジスト組成物の調製及びその評価

(1) 化学増幅レジスト組成物の調製

【実施例1-1～1-22、比較例1-1～1-8】

下記表3及び4に示す組成で、ポリマーP（P-1～P-13）、比較用ポリマー（CP-1～CP-6）、光酸発生剤（PAG-1）、クエンチャー（Q-1～Q-4）を、界面活性剤としてオムノバ社製PolyFox PF-636を50ppm含む溶剤に溶解させ、得られた溶液を0.2μm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。

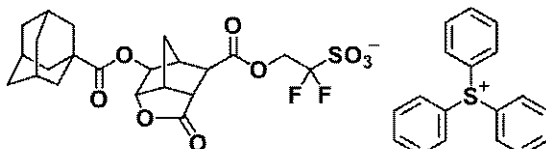
20

【0258】

なお、表3及び4中、各成分は、以下のとおりである。

・光酸発生剤：PAG-1

【化144】



PAG-1

30

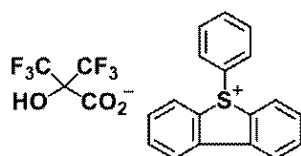
【0259】

・クエンチャー：Q-1～Q-4

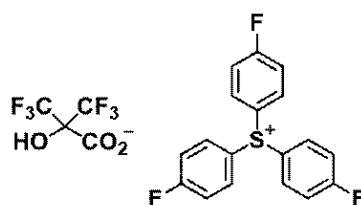
40

50

【化 1 4 5】

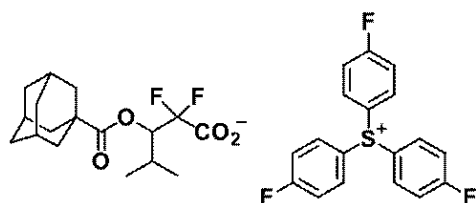


Q-1

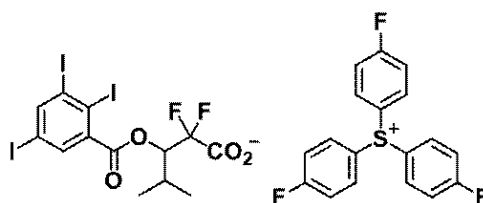


Q-2

10



Q-3



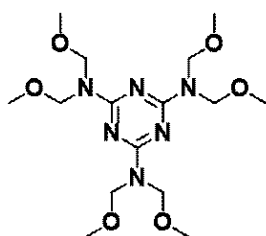
Q-4

【 0 2 6 0】

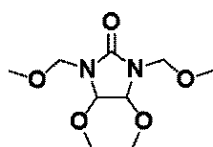
・架橋剤：X-1～X-4

【化 1 4 6】

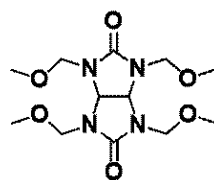
20



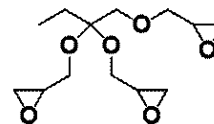
X-1



X-2



X-3



X-4

【 0 2 6 1】

30

・有機溶剤：P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）
D A A（ジアセトンアルコール）
E L（乳酸エチル）

【 0 2 6 2】

40

50

【表 3】

	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)	架橋剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
実施例 1-1	R-1	P-1 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-2	R-2	P-2 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-3	R-3	P-3 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-4	R-4	P-4 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-5	R-5	P-5 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-6	R-6	P-6 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-7	R-7	P-7 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-8	R-8	P-8 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-9	R-9	P-9 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-10	R-10	P-10 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-11	R-11	P-11 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-12	R-12	P-12 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-13	R-13	P-13 (80)	—	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-14	R-14	P-9 (80)	—	Q-1 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-15	R-15	P-9 (80)	—	Q-2 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-16	R-16	P-9 (80)	—	Q-3 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-17	R-17	P-9 (80)	—	Q-4 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-18	R-18	P-5 (80)	—	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-19	R-19	P-5 (80)	—	Q-3 (20)	X-2 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-20	R-20	P-5 (80)	—	Q-3 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
実施例 1-21	R-21	P-5 (80)	—	Q-3 (20)	X-4 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)

10

20

30

【 0 2 6 3 】

40

50

【表 4】

	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)	架橋剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
比較例 1-1	CR-1	CP-1 (80)	—	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比較例 1-2	CR-2	CP-2 (80)	—	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比較例 1-3	CR-3	CP-3 (80)	—	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比較例 1-4	CR-4	CP-4 (80)	—	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比較例 1-5	CR-5	CP-5 (80)	PAG-1 (25)	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比較例 1-6	CR-6	CP-6 (80)	PAG-1 (25)	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比較例 1-7	CR-7	P-9 (80)	—	Q-4 (20)	—	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比較例 1-8	CR-8	CP-6 (80)	PAG-1 (25)	Q-3 (20)	—	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)

10

【0264】

(2) 架橋反応性評価

[実施例2-1～2-23、比較例2-1～2-2]

20

レジスト組成物R-1～R-21及びCR-7～CR-8を、それぞれSi基板上にスピコートし、ホットプレートを用いて表5及び6に示す温度で60秒間プリバークして膜厚50nmのレジスト膜を作成した。これに、KrF露光機((株)ニコン製S206D)を用いて、50mJ/cm²の露光量にて露光し、ホットプレート上にて表5及び6に示す温度で60秒間PEBを行った後、これを基板から剥がし、有機溶剤に溶解した後、溶剤としてDMFを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算重量平均分子量を測定した。結果を表5及び6に示す。

【0265】

30

40

50

【表 5】

	レジスト組成物	プリベーク温度(℃) /PEB温度(℃)	露光後分子量 (×10 ⁴)
実施例2-1	R-1	105/100	5.7
実施例2-2	R-2	105/100	5.3
実施例2-3	R-3	105/100	5.3
実施例2-4	R-4	105/100	6.8
実施例2-5	R-5	105/100	6.0
実施例2-6	R-6	105/100	6.9
実施例2-7	R-7	105/100	5.2
実施例2-8	R-8	105/100	6.9
実施例2-9	R-9	105/100	5.4
実施例2-10	R-10	105/100	5.0
実施例2-11	R-11	105/100	6.7
実施例2-12	R-12	105/100	6.2
実施例2-13	R-13	105/100	6.9
実施例2-14	R-14	105/100	6.0
実施例2-15	R-15	105/100	4.7
実施例2-16	R-16	105/100	5.8
実施例2-17	R-17	105/100	5.1
実施例2-18	R-18	105/100	6.5
実施例2-19	R-19	105/100	3.4
実施例2-20	R-20	105/100	5.5
実施例2-21	R-21	105/100	3.0
実施例2-22	R-17	105/110	10.5
実施例2-23	R-17	105/120	不溶

10

20

30

【0266】

【表 6】

	レジスト組成物	プリベーク温度(℃) /PEB温度(℃)	露光後分子量 (×10 ⁴)
比較例2-1	CR-7	105/100	0.8
比較例2-2	CR-8	105/100	0.9

【0267】

表5及び6に示した結果より、架橋剤を含むレジスト組成物R-1～R-21を使用した実施例2-1～2-23では、露光後の平均分子量が、架橋剤を含まないレジスト組成物CR-7～CR-8を使用した比較例2-1～2-2と比較して増大しており、架橋反応が進行したことが示された。なお、PEB温度をより高温とした実施例2-23では、プリベーク後のレジスト膜がGPC溶媒に不溶となるほど架橋したことがわかった。

40

【0268】

(3) 溶解コントラスト評価

【実施例3-1～2-23、比較例3-1～3-8】

レジスト組成物R-1～R-21及びCR-1～CR-8を、それぞれ8インチウエハ上に膜厚61nmで作成した日産化学(株)製反射防止膜DUV-42上にスピンコートし、ホットプレートを用いて60秒間プリベークして膜厚50nmのレジスト膜を作成した。

50

これに、K r F 露光機 ((株)ニコン製S206D)を用いて露光し、ホットプレート上にて表7及び8に示す温度で60秒間PEBを行い、現像液として酢酸ブチルを用いて、30秒間現像を行った。この現像処理後のレジスト膜厚を測定し、露光量と現像処理後のレジスト膜厚との関係をプロットし、溶解コントラストを分析した。さらに、下記判定基準に従ってコントラストの評価を行った。また、膜厚の測定には、(株)日立ハイテク製膜厚計VM-2210を使用した。加えて、酢酸ブチルによる現像後、未露光部における溶け残りの有無について、有／無の2基準によって評価した。結果を表7及び8に示す。

【0269】

前記溶解コントラスト評価における代表的な組成として、実施例3-17及び比較例3-7のレジスト膜のコントラストカーブを図1に示す。なお、図1中の縦軸は現像処理後の膜厚を、処理前の膜厚で規格化した値である。表7中のコントラストの値は、レジスト膜の現像液溶解性が急激に変化するところの、露光量に対する膜厚変化の傾きを表すものである。膜厚が初期膜厚の8%以上となったところから、膜が初期膜厚の60%以下の区間において、横軸を露光量の対数、縦軸を規格化した膜厚としたときの傾きをコントラスト値とし、各レジスト組成物から形成されるレジスト膜のコントラストの判定について、コントラスト値の絶対値をもとに以下のように評価した。

(判定基準)

- ◎：コントラスト値の絶対値が10以上
- ：コントラスト値の絶対値が5以上10未満
- ×：コントラスト値の絶対値が5未満

【0270】

10

20

30

40

50

【表 7】

	レジスト組成物	プリベーク温度(℃) /PEB温度(℃)	コントラスト	評価	溶け残り
実施例3-1	R-1	105/100	15.6	◎	無
実施例3-2	R-2	105/100	15.0	◎	無
実施例3-3	R-3	105/100	13.3	◎	無
実施例3-4	R-4	105/100	14.6	◎	無
実施例3-5	R-5	105/100	13.3	◎	無
実施例3-6	R-6	105/100	8.5	○	無
実施例3-7	R-7	105/100	8.8	○	無
実施例3-8	R-8	105/100	12.7	◎	無
実施例3-9	R-9	105/100	15.0	◎	無
実施例3-10	R-10	105/100	13.3	◎	無
実施例3-11	R-11	105/100	10.3	◎	無
実施例3-12	R-12	105/100	15.8	◎	無
実施例3-13	R-13	105/100	14.2	◎	無
実施例3-14	R-14	105/100	11.1	◎	無
実施例3-15	R-15	105/100	12.4	◎	無
実施例3-16	R-16	105/100	11.0	◎	無
実施例3-17	R-17	105/100	10.3	◎	無
実施例3-18	R-18	105/100	13.8	◎	無
実施例3-19	R-19	105/100	9.5	○	無
実施例3-20	R-20	105/100	11.8	◎	無
実施例3-21	R-21	105/100	6.5	○	無
実施例3-22	R-20	105/110	13.9	◎	無
実施例3-23	R-20	105/120	17.0	◎	無

10

20

30

【0271】

【表 8】

	レジスト組成物	プリベーク温度(℃) /PEB温度(℃)	コントラスト	評価	溶け残り
比較例 3-1	CR-1	105/100	9.7	○	有
比較例 3-2	CR-2	105/100	10.8	◎	有
比較例 3-3	CR-3	105/100	10.9	◎	有
比較例 3-4	CR-4	105/100	11.2	◎	有
比較例 3-5	CR-5	105/100	8.2	○	無
比較例 3-6	CR-6	105/100	9.5	○	無
比較例 3-7	CR-7	105/100	3.9	×	無
比較例 3-8	CR-8	105/100	4.8	×	無

40

【0272】

図1に示した結果より、実施例3-17は、比較例3-7と比較して露光部及び未露光部の溶解度差が大きく異なり、露光量に対する現像処理後の膜厚変化が急峻であることが確認できた。また、露光部の有機溶剤溶解性も非常に低くなっており、露光後の膜減りが大きく改善されていることも確認できた。表7及び8中のコントラストの値は、この膜厚

50

変化の傾きを表しており、ネガ型レジストでは正の傾き、ポジ型レジストでは負の傾きとなる。また、絶対値が大きいほど溶解コントラストに優れることを表す。実施例 3-1～3-23 は、いずれも良好なコントラストを示し、これは露光部で発生した酸により、ポリマー同士の架橋が促進されたことに起因すると考えられる。また、架橋部位をより多く有する架橋剤を含有するレジストが、良好なコントラストを示すことが明らかとなった。また、比較例 3-1～3-4 では、未露光部で膜が溶け残る様子が見られ、酸不安定基として繰り返し単位 B を有することが、有機溶剤現像液への溶解性向上のために必須であることが示唆された。

【0273】

(5) EB リソグラフィ評価

10

[実施例 4-1～4-23、比較例 4-1～4-4]

レジスト組成物 R-1～R-21 及び CR-5～CR-8 を、8 インチウエハ上に膜厚 61 nm で作成した日産化学（株）製反射防止膜 DUV-42 上にスピンコートし、ホットプレートを用いて 60 秒間プリベークして膜厚約 50 nm のレジスト膜を作成した。これを、エリオニクス社製電子線描画装置（ELS-F125、加速電圧 125 kV）を用いて露光し、ホットプレート上にて種々の温度で 60 秒間 PEB を行い、酢酸ブチルにより 30 秒間現像を行った。得られた 44 nm P のラインアンドスペースのパターンを（株）日立ハイテク製測長 SEM（S9380）で観察し、その結果から算出した標準偏差（ σ ）の 3 倍値（ 3σ ）をパターン幅のバラツキ（LWR）として求めた。さらに、下記判定基準に基づきパターン幅のバラツキを評価した。結果を表 9 及び 10 に示す。

20

（判定基準）

◎：LWR の値が 3.0 未満

○：LWR の値が 3.0 以上 3.5 未満

×：LWR の値が 3.5 以上

【0274】

30

40

50

【表 9】

	レジスト組成物	ブリアーク温度(℃) /PEB温度(℃)	LWR (nm)	評価
実施例 4-1	R-1	105/100	3.44	○
実施例 4-2	R-2	105/100	3.29	○
実施例 4-3	R-3	105/100	2.89	◎
実施例 4-4	R-4	105/100	2.78	◎
実施例 4-5	R-5	105/100	2.75	◎
実施例 4-6	R-6	105/100	3.02	○
実施例 4-7	R-7	105/100	3.10	○
実施例 4-8	R-8	105/100	2.88	◎
実施例 4-9	R-9	105/100	2.74	◎
実施例 4-10	R-10	105/100	3.31	○
実施例 4-11	R-11	105/100	3.45	○
実施例 4-12	R-12	105/100	2.64	◎
実施例 4-13	R-13	105/100	2.71	◎
実施例 4-14	R-14	105/100	3.39	○
実施例 4-15	R-15	105/100	3.22	○
実施例 4-16	R-16	105/100	2.95	◎
実施例 4-17	R-17	105/100	2.78	◎
実施例 4-18	R-18	105/100	2.76	◎
実施例 4-19	R-19	105/100	3.15	○
実施例 4-20	R-20	105/100	2.84	◎
実施例 4-21	R-21	105/100	3.28	○
実施例 4-22	R-20	105/110	2.75	◎
実施例 4-23	R-20	105/120	2.58	◎

10

20

30

【0275】

【表 10】

	レジスト組成物	ブリアーク温度(℃) /PEB温度(℃)	LWR (nm)	評価
比較例 4-1	CR-5	105/100	3.42	○
比較例 4-2	CR-6	105/100	3.34	○
比較例 4-3	CR-7	105/100	3.84	×
比較例 4-4	CR-8	105/100	3.51	×

40

【0276】

実施例 4-1～4-21 は、いずれも良好な LWR を示した。また、架橋部位をより多く有する架橋剤を含むレジスト膜が、より優れた LWR を示した。さらに、PEB 温度をより高温にした実施例 4-22～4-23 は、特に優れた LWR 性能をもたらした。一般的に、PEB 温度をガラス転移点以上の高温とした場合、酸拡散が助長され、ラフネスが悪化するが、本発明の化学増幅ネガ型レジスト組成物においては、架橋によりガラス転移点が向上し、分子量も増大することで、酸拡散性が大きく抑制されていると予想される。

【0277】

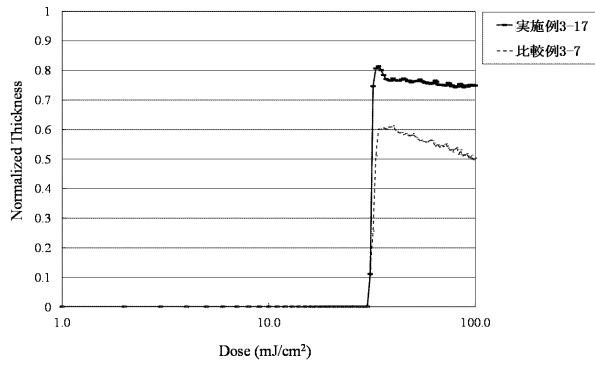
以上の結果より、本発明の化学増幅ネガ型レジスト組成物は、高い溶解コントラストと

50

良好な LWR を満たすため、エッジラフネスや寸法バラツキが小さく、解像性が優れ、露光後のパターン形状が良好であることが示された。

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 J 9/00 (2006.01)	C 0 8 F 220/10	
C 0 7 D 307/93 (2006.01)	C 0 7 D 493/08	
C 0 7 D 311/92 (2006.01)	C 0 7 J 9/00	
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	C 0 7 D 307/93	
	C 0 7 D 311/92	1 0 2
	G 0 3 F 7/20	5 2 1
	G 0 3 F 7/20	5 0 1

信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

F ターム (参考)	2H197	AA12 CA03 CA05 CA06 CA08 CA09 CA10 CE01 JA22
	2H225	AE03P AE04P AE06P AF24P AF28P AF29P AF48P AF53P AF54P AF68P AF73P AF99P AH14 AJ13 AJ47 AJ53 AN11P AN39P AN44P AN57P BA02P CA12 CB08 CB18 CC01 CC15 CD05
	4C071	AA03 BB01 CC11 DD08 EE05 FF15 HH05 LL10
	4C091	AA01 BB01 CC01 DD01 EE07 FF01 GG02 GG13 HH01 JJ03 KK01 LL02 LL09 MM03 NN01 PA02 PB04 QQ01
	4J100	AB07Q AB07R AL08P AL08Q AL08R AM21P AP01P BA02P BA02Q BA03R BA05Q BA05R BA11P BA11Q BA12R BA14Q BA14R BA15P BA15Q BA40Q BA50P BA56P BB01Q BB03Q BB05P BB05R BB07P BB07Q BB07R BB10P BB12P BB17Q BB18P BB18Q BC02Q BC03Q BC04Q BC08P BC09P BC09Q BC12Q BC43P BC43Q BC43R BC48Q BC49P BC49Q BC53P BC53Q BC83P BC84P CA05 JA38