

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-37544

(P2020-37544A)

(43) 公開日 令和2年3月12日 (2020.3.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 381/12 (2006.01)</b>	C O 7 C 381/12 C S P	2 H 1 9 7
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/039 6 O 1	2 H 2 2 5
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/004 5 O 3 A	4 H O O 6
<b>C08F 20/30 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/004 5 O 1	4 J 1 O O
<b>C08F 32/08 (2006.01)</b>	C O 8 F 20/30	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 74 頁) 最終頁に続く		

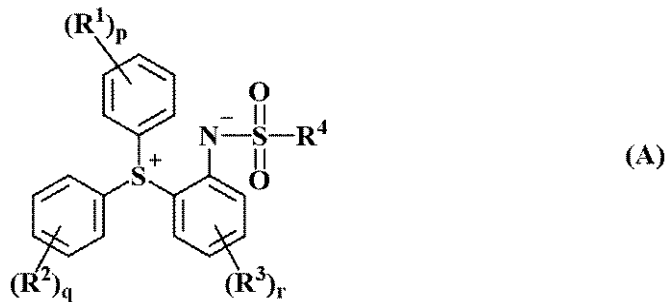
(21) 出願番号	特願2018-166172 (P2018-166172)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成30年9月5日 (2018.9.5)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	110002240
			特許業務法人英明国際特許事務所
		(72) 発明者	井上 直也
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
			越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
			所内
		(72) 発明者	大橋 正樹
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
			越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
			所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 スルホニウム化合物、ポジ型レジスト組成物、及びレジストパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】パターン形成時の優れた解像性やLERを維持しつつ、保存安定性にも優れるポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】下記式(A)で表されるスルホニウム化合物、及び該スルホニウム化合物を含むクエンチャーを含むレジスト組成物。



10

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、ヘテロ原子を含んでもよいC1~20炭化水素基。 $p$ 及び $q$ は、0~5。 $r$ は、0~4。 $p$ が2~5の場合、隣接する2つの $R^1$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。同様に $q$ が2~5、 $r$ が2~4の場合、隣接する2つの $R^2$ 、隣接する2つの $R^3$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。)

【選択図】なし

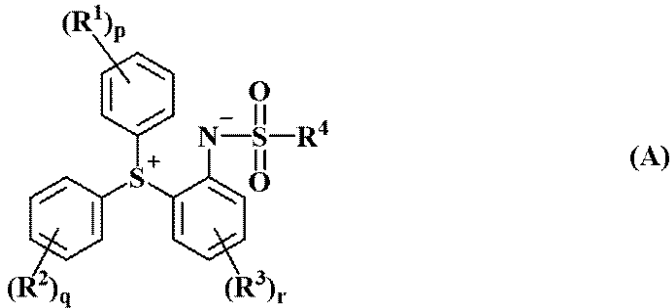
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (A) で表されるスルホニウム化合物。

## 【化 1】



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ 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 1 価炭化水素基である。 $p$ 及び $q$ は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数である。 $r$ は、0 ~ 4 の整数である。 $p$ が 2 ~ 5 の場合、隣接する 2 つの  $R^1$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $q$ が 2 ~ 5 の場合、隣接する 2 つの  $R^2$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $r$ が 2 ~ 4 の場合、隣接する 2 つの  $R^3$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。)

20

## 【請求項 2】

(A) 請求項 1 記載のスルホニウム化合物を含むクエンチャーを含むポジ型レジスト組成物。

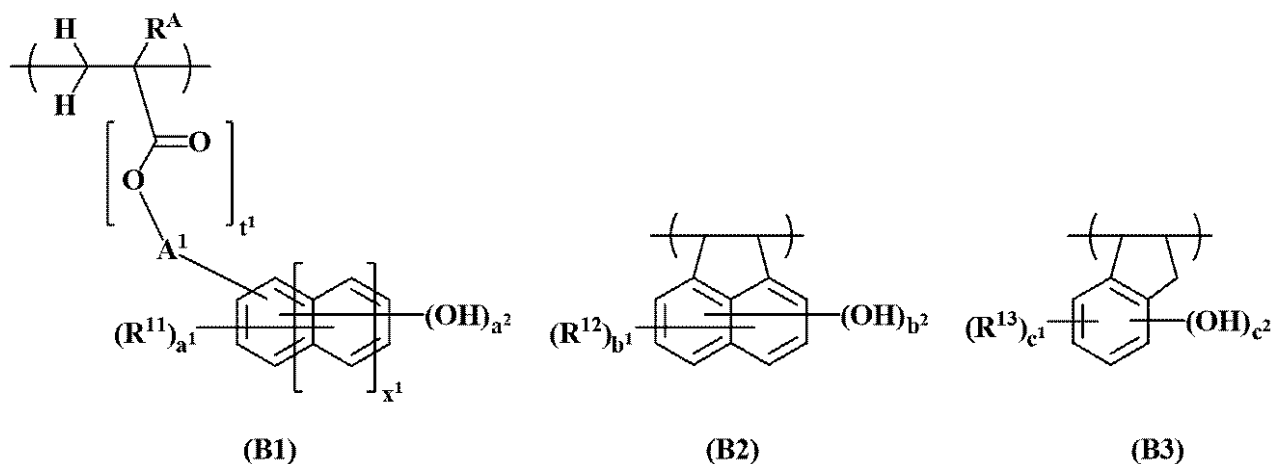
## 【請求項 3】

更に、(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大するポリマーを含むベースポリマーを含む請求項 2 記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 4】

前記ポリマーが、下記式 (B1) ~ (B3) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 3 記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 2】



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。 $R^1$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又

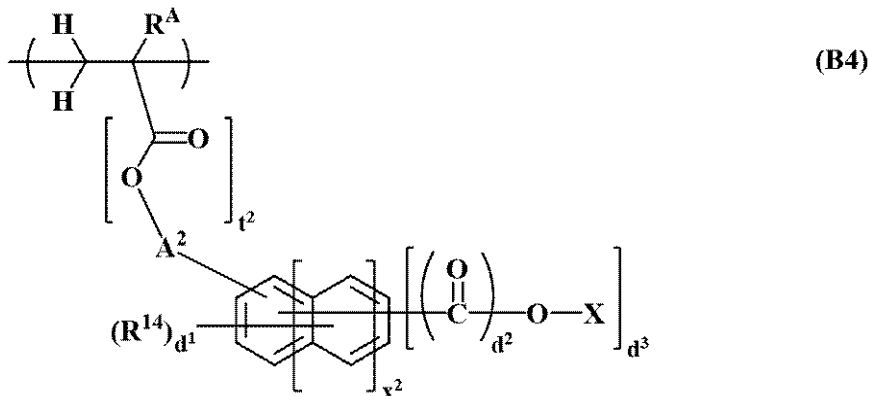
50

はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルオキシ基である。 $A^1$ は、単結合、又は炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^1$ は、0 又は 1 である。 $x^1$ は、0 ~ 2 の整数である。 $a^1$ は、 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2x^1 - a^2$  を満たす整数である。 $a^2$ は、1 ~ 3 の整数である。 $b^1$  及び  $b^2$ は、 $0 \leq b^1 \leq 5$ 、 $0 \leq b^2 \leq 3$ 、及び  $1 \leq b^1 + b^2 \leq 6$  を満たす整数である。 $c^1$  及び  $c^2$ は、 $0 \leq c^1 \leq 3$ 、 $0 \leq c^2 \leq 3$ 、及び  $1 \leq c^1 + c^2 \leq 4$  を満たす整数である。)

【請求項 5】

前記ポリマーが、更に、下記式 (B4) で表される繰り返し単位を含むものである請求項 3 又は 4 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

【化 3】

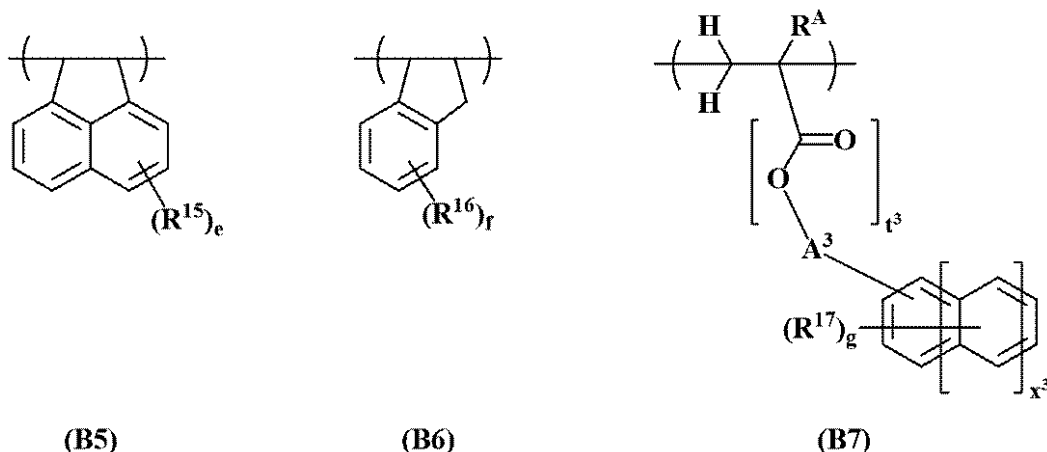


(式中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^1$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。 $A^2$ は、単結合、又は炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^2$ は、0 又は 1 である。 $x^2$ は、0 ~ 2 の整数である。 $d^1$ は、 $0 \leq d^1 \leq 5 + 2x^2 - d^3$  を満たす整数である。 $d^2$ は、0 又は 1 である。 $d^3$ は、1 ~ 3 の整数である。 $d^3$ が 1 のとき、X は、酸不安定基である。 $d^3$ が 2 又は 3 のとき、X は、それぞれ独立に、水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも 1 つは酸不安定基である。)

【請求項 6】

前記ポリマーが、更に、下記式 (B5) ~ (B7) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含むものである請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

【化 4】



(式中、 $R^A$ は、前記と同じ。 $R^{15}$  及び  $R^{16}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセト

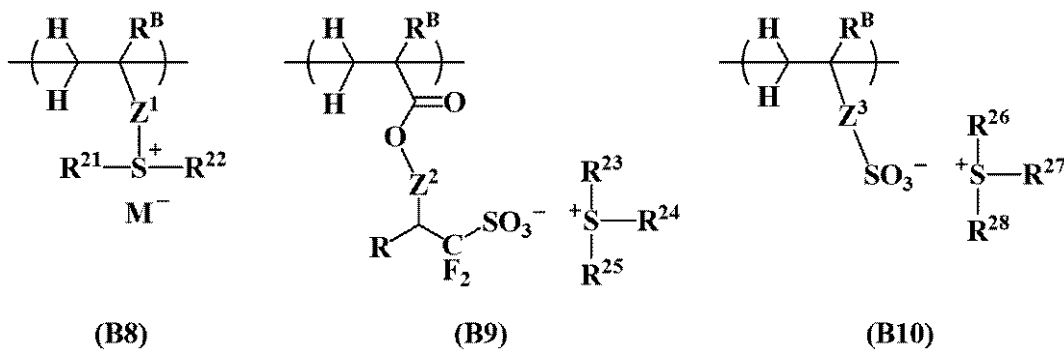
キシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルオキシ基である。R<sup>17</sup>は、アセチル基、アセトキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキルチオアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基である。A<sup>3</sup>は、単結合、又は炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。e は、0 ~ 6 の整数である。f は、0 ~ 4 の整数である。g は、0 ~ 5 の整数である。t<sup>3</sup> は、0 又は 1 である。x<sup>3</sup>は、0 ~ 2 の整数である。)

10

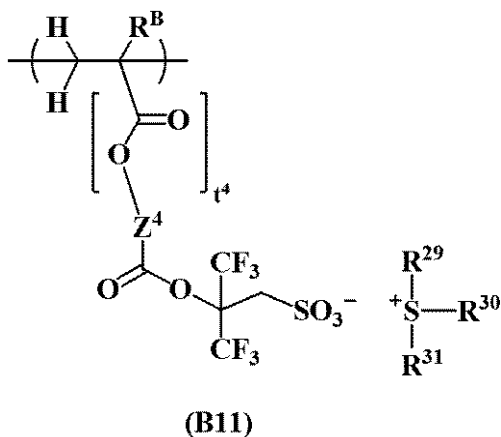
【請求項 7】

前記ポリマーが、更に、下記式 (B8) ~ (B11) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

【化 5】



20



30

(式中、R<sup>B</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。Z<sup>1</sup>は、単結合、フェニレン基、-O-Z<sup>11</sup>-、-C(=O)-O-Z<sup>11</sup>-又は-C(=O)-NH-Z<sup>11</sup>-であり、Z<sup>11</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基、又は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。Z<sup>2</sup>は、単結合、又は-Z<sup>21</sup>-C(=O)-O-であり、Z<sup>21</sup>は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価炭化水素基である。Z<sup>3</sup>は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-Z<sup>31</sup>-、-C(=O)-O-Z<sup>31</sup>-又は-C(=O)-NH-Z<sup>31</sup>-であり、Z<sup>31</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基、又は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。Z<sup>4</sup>は、単結合、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 30 の 2 価炭化水素基である。t<sup>4</sup>は 0 又は 1 であるが、Z<sup>4</sup>が単結合の場合、t<sup>4</sup>は 0 である。R<sup>21</sup> ~ R<sup>31</sup>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 1 価炭化水素基である。また、R<sup>21</sup>と R<sup>22</sup>とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>

40

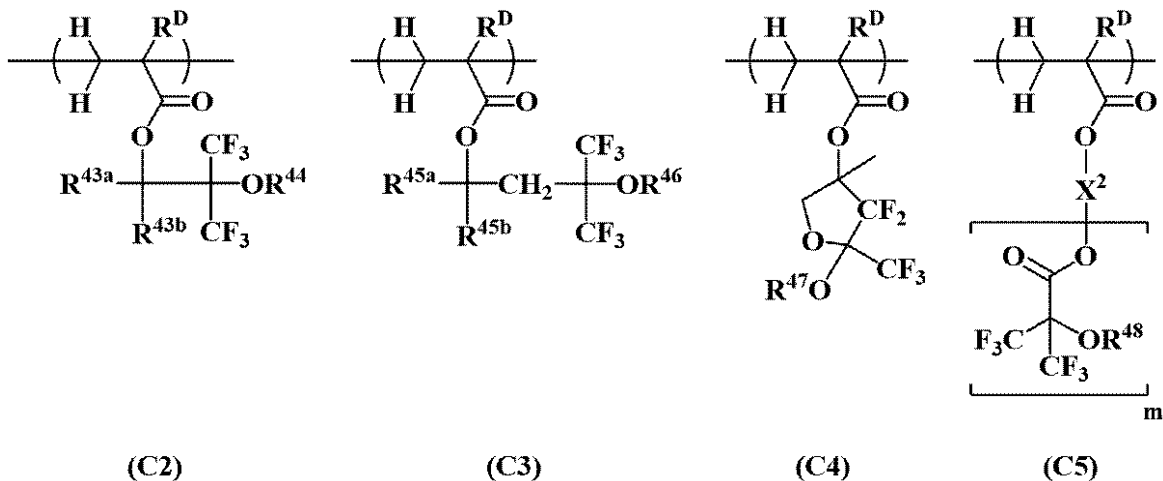
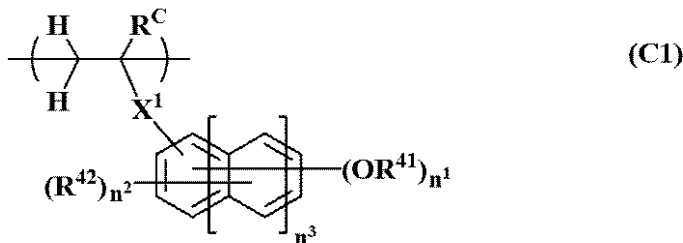
50

及び  $R^{25}$  のうちのいずれか 2 つ、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$  及び  $R^{28}$  のうちのいずれか 2 つ、又は  $R^{29}$ 、 $R^{30}$  及び  $R^{31}$  のうちのいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 $R$  は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 $M^+$  は、非求核性対向イオンである。）

【請求項 8】

更に、(C) 下記式 (C1) で表される繰り返し単位と、下記式 (C2) ~ (C5) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種とを含むポリマーを含む請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

【化 6】



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

【請求項 9】

更に、(D) 有機溶剤を含む請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】

更に、(E) 光酸発生剤を含む請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成

物。

【請求項 1 1】

基板上に、請求項 2 ~ 1 0 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜にパターンを照射する工程、及びアルカリ現像液を用いて前記レジスト膜を現像する工程を含むレジストパターン形成方法。

【請求項 1 2】

前記高エネルギー線が、極端紫外線又は電子線である請求項 1 1 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 1 3】

前記基板の最表面が、ケイ素を含む材料からなる請求項 1 1 又は 1 2 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 1 4】

前記基板が、フォトリソマスクブランクである請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 1 5】

請求項 2 ~ 1 0 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物を塗布したフォトリソマスクブランク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホニウム化合物、これを含むポジ型レジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、集積回路の高集積化に伴い、より微細な回路パターンの形成が求められている。このうち、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下のパターンの加工では、もっぱら酸を触媒とした化学増幅レジスト組成物が使用されている。また、露光源として紫外線、遠紫外線、電子線（EB）等の高エネルギー線が用いられており、特に超微細加工技術として利用されているEBリソグラフィーは、半導体製造用のフォトリソマスクを作製する際のフォトリソマスクブランクの加工方法としても不可欠となっている。

【0003】

酸性側鎖を有する芳香族骨格を多量に有するポリマー、例えばポリヒドロキシスチレンは、KrFエキシマレーザーを用いるKrFリソグラフィー用レジスト組成物として有用であるが、波長 $200\text{nm}$ 付近の光に対して大きな吸収を示すため、ArFエキシマレーザーを用いるArFリソグラフィー用レジスト組成物としては使用されなかった。しかし、ArFエキシマレーザーによる加工限界よりも小さなパターンを形成するための有力な技術であるEBリソグラフィー用レジスト組成物や極端紫外線（EUV）リソグラフィー用レジスト組成物としては、高いエッチング耐性が得られる点で重要な材料となっている。

【0004】

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

10

20

30

40

50

劣化やパターン線幅の面内均一性（CDU）の低下を招くという問題があった。

【0005】

レジスト感度やパターンプロファイルの制御について、レジスト組成物に使用する材料の選択や組み合わせ、プロセス条件等によって種々の改善がなされてきた。その改良の一つとして、酸の拡散の問題がある。この酸の拡散については、化学増幅レジスト組成物の感度と解像性に大きな影響を与えることから多くの検討がされてきた。

【0006】

特許文献1や特許文献2には、露光により光酸発生剤から発生するベンゼンスルホン酸を嵩高くすることで酸拡散を抑制し、ラフネスを低減する例が記載されている。しかし、前記酸発生剤では酸拡散の抑制が未だ不十分であるので、より拡散の小さい酸発生剤の開発が望まれていた。

10

【0007】

特許文献3には、露光により発生するスルホン酸をレジスト組成物に使用する樹脂に結合させて拡散を抑制することで、酸拡散を制御する例が記載されている。このような、露光により酸を発生する繰り返し単位をベースポリマーに含ませて酸拡散を抑える方法は、LERの小さなパターンを得るのに有効である。しかし、このような繰り返し単位の構造や導入率によっては、露光により酸を発生する繰り返し単位を結合させたベースポリマーの有機溶剤に対する溶解性に問題が生じるケースもあった。

【0008】

また、特許文献4に記載されている、フッ素化アルカンスルホン酸のような酸強度の高い酸を発生させるスルホニウム塩とアセタール基を有する繰り返し単位を含むポリマーとを用いた場合には、LERの大きなパターンが形成される問題があった。脱保護の活性化エネルギーが比較的小さいアセタール基の脱保護にはフッ素化アルカンスルホン酸の酸強度が高すぎるため、酸の拡散を抑えたとしても未露光部に拡散した微量の酸により脱保護反応が進行してしまうからである。このことは、特許文献1や特許文献2に記載されているベンゼンスルホン酸を発生させるスルホニウム塩においても同様である。そこで、アセタール基の脱保護に、より好適な強度の酸を発生する酸発生剤の開発が望まれている。

20

【0009】

酸の拡散を抑制するには、前述の発生酸を嵩高くする方法論のほかに、クエンチャー（酸拡散制御剤）を改良する方法論も考えられる。クエンチャーは酸拡散を抑制するものであり、レジスト組成物の性能を向上させるためには事実上必須成分である。

30

【0010】

クエンチャーは、これまで様々な検討がなされており、一般的にアミン類や弱酸オニウム塩が用いられている。弱酸オニウム塩の例として、特許文献5には、トリフェニルスルホニウム＝アセテートの添加によりT-トップの形成、孤立パターン及び密集パターンの線幅の差、スタンディングウェーブのない良好なレジストパターンを形成することができると記載されている。特許文献6には、スルホン酸アンモニウム塩又はカルボン酸アンモニウム塩の添加により感度、解像性、露光マージンが改善したことが記載されている。また、特許文献7には、フッ素含有カルボン酸を発生する光酸発生剤を含む組み合わせのKrFレジスト組成物やEBレジスト組成物が解像力に優れ、露光マージン、焦点深度等のプロセス許容性が改善されたと記載されている。これらは、KrF、EB、F<sub>2</sub>リソグラフィに用いられているものである。特許文献8には、カルボン酸オニウム塩を含むArFエキシマレーザー露光用ポジ型感光性組成物が記載されている。これらは、露光によって他の光酸発生剤から生じた強酸（スルホン酸）が弱酸オニウム塩と交換し、弱酸及び強酸＝オニウム塩を形成することで酸性度の高い強酸（スルホン酸）から弱酸（カルボン酸）に置き換わることによって酸不安定基の酸分解反応を抑制し、酸拡散距離を小さくする（制御する）ものであり、見かけ上クエンチャーとして機能する。しかし、前述のようなカルボン酸オニウム塩やフルオロカルボン酸オニウム塩を含むレジスト組成物を用いてパターンニングを行った際、より微細化が進んだ近年では未だLERが大きい問題があった。

40

【0011】

50

特許文献 10 には、同一分子内にスルホニウムカチオン部とフェノキシドアニオン部とを有するベタイン構造を有するクエンチャーが記載されている。このスルホニウム化合物はフェノキシド部位が  $S^+$  のオルト位にあることで超原子価構造をとっており、イオン結合性が弱まり共有結合に近くなっていることが推察される。結果、レジスト組成物内での均一分散性が向上し、LER が小さくなり（優れ）、矩形性に優れると記載されている。しかしながら、このようなベタイン構造を有するクエンチャーを含むレジスト組成物には、含まれる成分によっては、LER や矩形性に優れるものの数週間室温で保存しておくとし、レジストの高感度化を引き起こすという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0012】

【特許文献 1】特開 2009 - 53518 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 100604 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 22564 号公報

【特許文献 4】特許第 5083528 号公報

【特許文献 5】特許第 3955384 号公報

【特許文献 6】特開平 11 - 327143 号公報

【特許文献 7】特許第 4231622 号公報

【特許文献 8】特許第 4226803 号公報

【特許文献 9】特許第 4575479 号公報

20

【特許文献 10】特開 2018 - 109764 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、パターン形成時の優れた解像性や LER を維持しつつ、保存安定性にも優れるポジ型レジスト組成物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】

【0014】

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、所定の構造のスルホニウム化合物をレジスト組成物に導入した場合、良好な解像性やパターン形状を示し、LER の小さなパターンが得られるとともに、保存安定性にも優れることを知見し、本発明をなすに至った。

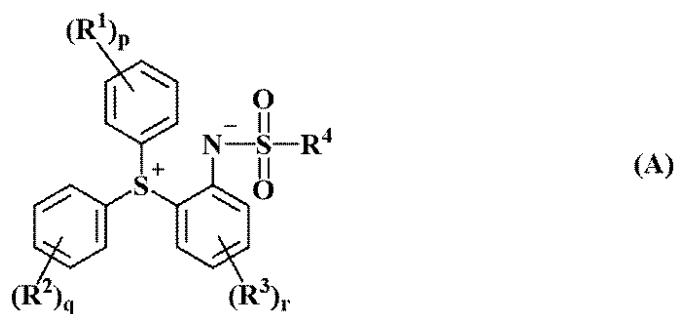
30

【0015】

すなわち、本発明は、下記スルホニウム化合物、ポジ型レジスト組成物、及びパターン形成方法を提供する。

1. 下記式 (A) で表されるスルホニウム化合物。

【化 1】



40

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  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 1 価炭化水素基である。p 及び q は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数である。r は、0 ~ 4 の整数である。p が 2 ~ 5 の場合、隣接する 2 つの  $R^1$  は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。q が 2 ~ 5 の場合、隣接する 2

50



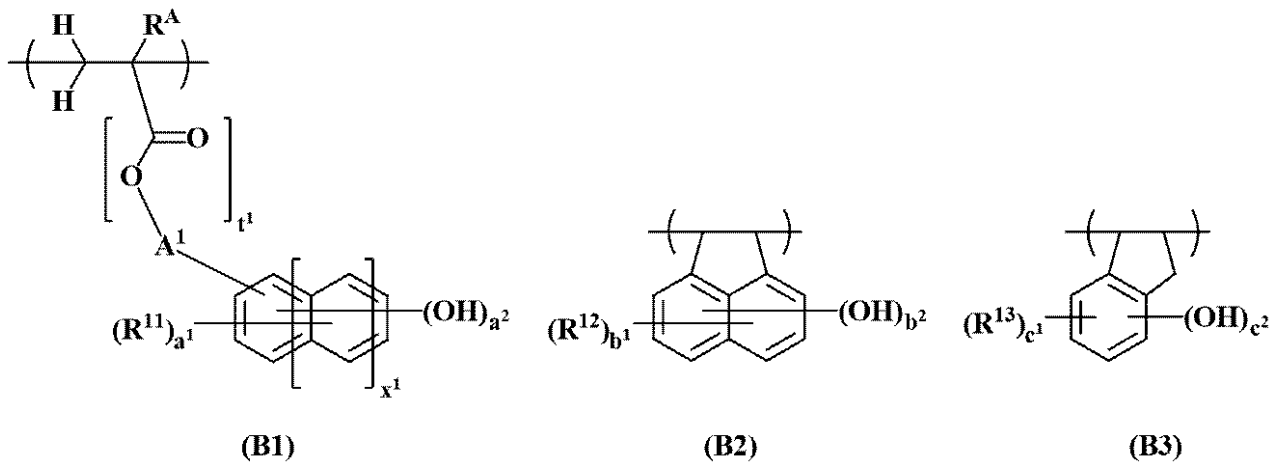
つの  $R^2$  は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $r$  が 2 ~ 4 の場合、隣接する 2 つの  $R^3$  は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。)

2. (A) 1 のスルホニウム化合物を含むクエンチャーを含むポジ型レジスト組成物。

3. 更に、(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大するポリマーを含むベースポリマーを含む 2 のポジ型レジスト組成物。

4. 前記ポリマーが、下記式 (B1) ~ (B3) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む 3 のポジ型レジスト組成物。

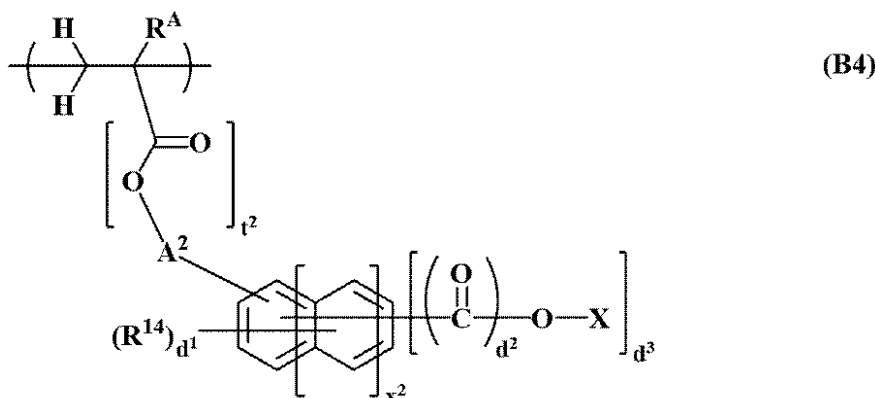
【化 2】



(式中、 $R^A$  は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^1$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルオキシ基である。 $A^1$  は、単結合、又は炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^1$  は、0 又は 1 である。 $x^1$  は、0 ~ 2 の整数である。 $a^1$  は、 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2 \times x^1 - a^2$  を満たす整数である。 $a^2$  は、1 ~ 3 の整数である。 $b^1$  及び  $b^2$  は、 $0 \leq b^1 \leq 5$ 、 $1 \leq b^2 \leq 3$ 、及び  $1 \leq b^1 + b^2 \leq 6$  を満たす整数である。 $c^1$  及び  $c^2$  は、 $0 \leq c^1 \leq 3$ 、 $1 \leq c^2 \leq 3$ 、及び  $1 \leq c^1 + c^2 \leq 4$  を満たす整数である。)

5. 前記ポリマーが、更に、下記式 (B4) で表される繰り返し単位を含むものである 3 又は 4 のいずれかのポジ型レジスト組成物。

【化 3】



10

20

30

40

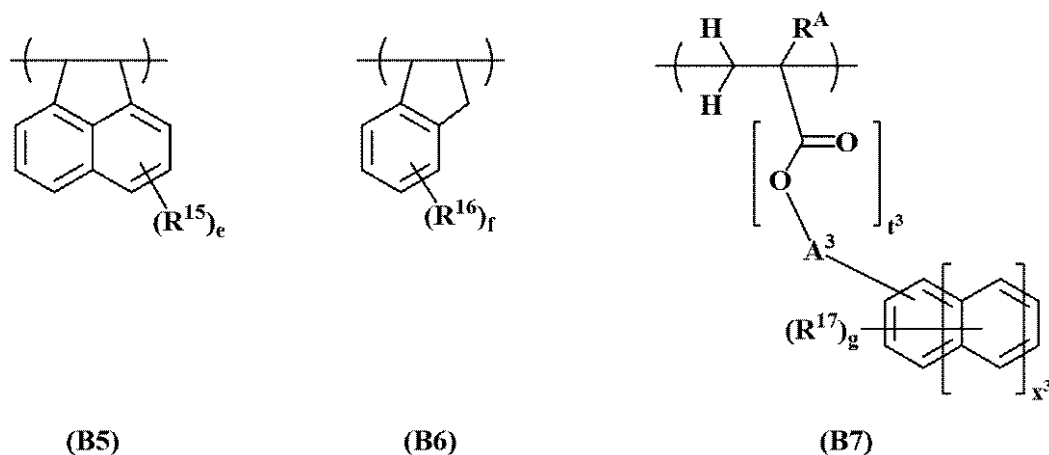
50

(式中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{14}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルコキシ基である。 $A^2$ は、単結合、又は炭素数1～10のアルカンジイル基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^2$ は、0又は1である。 $x^2$ は、0～2の整数である。 $d^1$ は、 $0 \leq d^1 \leq 5 + 2 \times x^2 - d^3$ を満たす整数である。 $d^2$ は、0又は1である。 $d^3$ は、1～3の整数である。 $d^3$ が1のとき、 $X$ は、酸不安定基である。 $d^3$ が2又は3のとき、 $X$ は、それぞれ独立に、水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも1つは酸不安定基である。)

10

6. 前記ポリマーが、更に、下記式(B5)～(B7)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含むものである3～5のいずれかのポジ型レジスト組成物。

【化4】



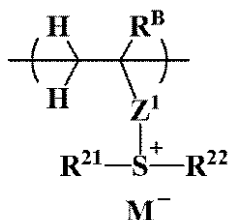
20

(式中、 $R^A$ は、前記と同じ。 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアルキルカルボニルオキシ基である。 $R^{17}$ は、アセチル基、アセトキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアシルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基、炭素数2～20のアルキルチオアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基である。 $A^3$ は、単結合、又は炭素数1～10のアルカンジイル基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $e$ は、0～6の整数である。 $f$ は、0～4の整数である。 $g$ は、0～5の整数である。 $t^3$ は、0又は1である。 $x^3$ は、0～2の整数である。)

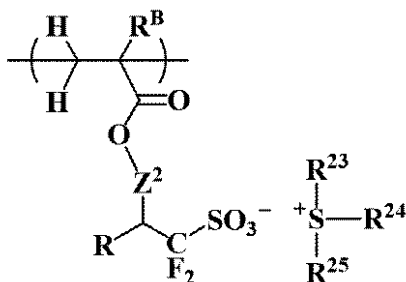
30

7. 前記ポリマーが、更に、下記式(B8)～(B11)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含む2～6のいずれかのポジ型レジスト組成物。

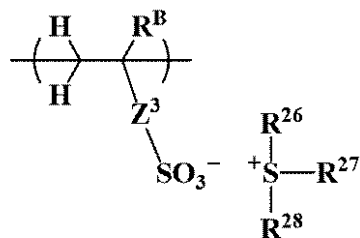
【化 5】



(B8)

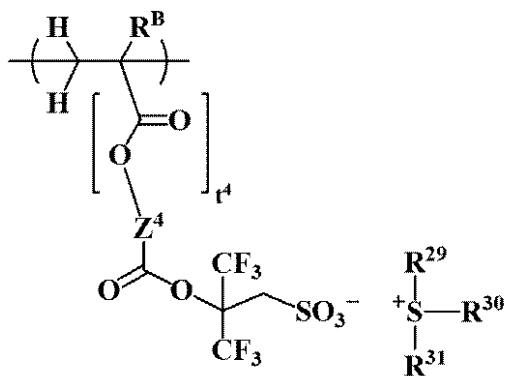


(B9)



(B10)

10



(B11)

20

(式中、 $\text{R}^{\text{B}}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $\text{Z}^1$ は、単結合、フェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ であり、 $\text{Z}^{11}$ は、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基、又は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。 $\text{Z}^2$ は、単結合、又は $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ であり、 $\text{Z}^{21}$ は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。 $\text{Z}^3$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{31}-$ であり、 $\text{Z}^{31}$ は、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基、又は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。 $\text{Z}^4$ は、単結合、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～30の2価炭化水素基である。 $t^4$ は0又は1であるが、 $\text{Z}^4$ が単結合の場合、 $t^4$ は0である。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{31}$ 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1価炭化水素基である。また、 $\text{R}^{21}$ と $\text{R}^{22}$ とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25}$ のうちのいずれか2つ、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 及び $\text{R}^{28}$ のうちのいずれか2つ、又は $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ 及び $\text{R}^{31}$ のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 $\text{R}$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 $\text{M}^-$ は、非求核性対向イオンである。)

30

40

8. 更に、(C)下記式(C1)で表される繰り返し単位と、下記式(C2)～(C5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種とを含むポリマーを含む2～7のいずれかのポジ型レジスト組成物。

## 10



40

50

50

50

50

50

## 50

## 50

本発明のスルホニウム化合物は、レジスト組成物中においてクエンチャーとして良好に機能し、このようなレジスト組成物を用いることで、L E Rに優れた高解像性のパターンを構築できるとともに保存安定性に優れたレジスト組成物となる。また、本発明のポジ型レジスト組成物は、式(B 1)で表される繰り返し単位的作用により、アルカリ現像液に対して良好な溶解性を示すものとなるほか、レジスト膜として成膜した際の被加工基板への密着性を向上させることができる。

【0017】

本発明のポジ型レジスト組成物を用いるパターン形成方法は、高い解像性を有しつつL E Rの低減されたパターンを形成できるため、微細加工技術、特にE U VやE Bリソグラフィ技術に好適に用いることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1-1-3で得られた化合物Q-1の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図2】実施例1-2-3で得られた化合物Q-2の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図3】実施例1-3-3で得られた化合物Q-3の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明について詳細に記述する。なお、以下の説明中、化学式で表される構造によっては不斉炭素が存在し、エナンチオマーやジアステレオマーが存在し得るものがあるが、その場合は一つの式でそれら異性体を代表して表す。それらの異性体は、1種単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

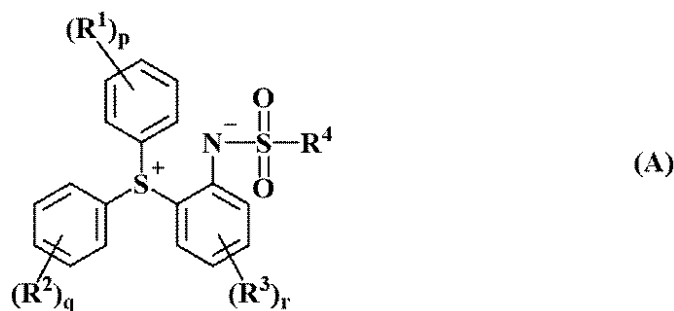
20

【0020】

〔(A)スルホニウム化合物〕

本発明のスルホニウム化合物は、下記式(A)で表されるものである。

【化7】



30

【0021】

式(A)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>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1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、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、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等の炭素数1~20のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の炭素数6~20のアリール基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、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、カーバメート結合、ラクトン環、ス

40

50

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。

【0022】

これらのうち、 $R^1 \sim R^3$ としては、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～12のアルキル基が好ましく、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。 $R^4$ としては、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～15のアリール基が好ましく、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基がより好ましい。

【0023】

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

10

【0024】

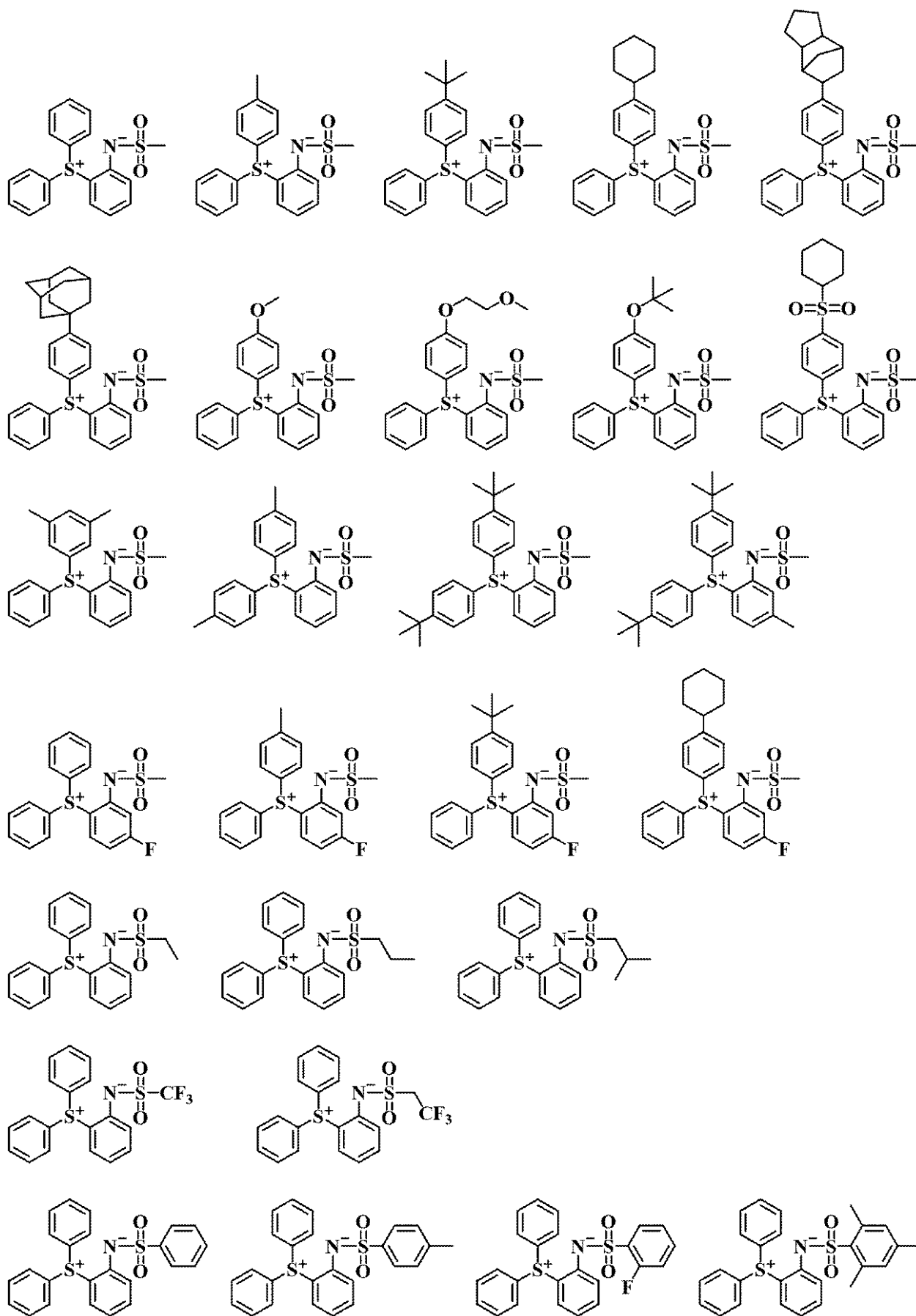
$p$ が2～5の場合、隣接する2つの $R^1$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $q$ が2～5の場合、隣接する2つの $R^2$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $r$ が2～4の場合、隣接する2つの $R^3$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

【0025】

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

20

## 【化 8】

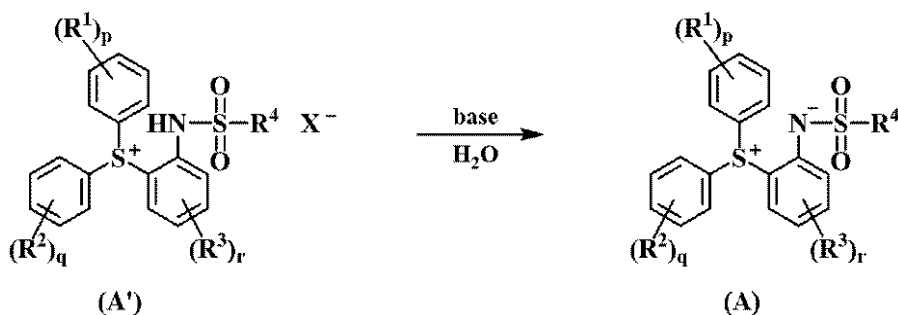


## 【 0 0 2 6 】

本発明のスルホニウム化合物は、既知の有機化学的手法を組み合わせることによって合成する

ことができるが、一例として下記スキームに示すような製法が挙げられる。

【化 9】



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $p$ 、 $q$  及び  $r$  は、前記と同じ。 $X^-$  は、アニオンである。)

【0027】

まず、スルホニウム塩として、スルホニウムカチオンにおける硫黄原子の 位の炭素原子がスルホンアミドで置換されたものを調製する。続いて塩基で処理した後、有機溶剤 - 水系で分液抽出を行うことで、本発明のスルホニウム化合物が有機層に抽出される。なお塩基としては特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。

【0028】

20

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

【0029】

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

30

【0030】

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

40

【0031】

同様の機構によるクエンチャー効果を有する材料として、例えば、特許文献8や特開2003-5376号公報には、カルボン酸オニウム塩、アルカンスルホン酸オニウム塩、アレーンスルホン酸オニウム塩等をクエンチャーとして用いた報告がなされている。しかし、アルカンスルホン酸オニウム塩やアレーンスルホン酸オニウム塩を用いた場合においては、発生酸の酸強度がある程度大きいので、高露光領域で一部はベースポリマー脂における酸不安定基の脱保護反応を引き起こしてしまい、結果として酸拡散が大きくなり、解

50



像性やCDUといったレジスト性能が劣化する。また、カルボン酸オニウム塩の場合では、これより発生したカルボン酸は酸性度が弱く、ベースポリマーの酸不安定基と反応することではなく、クエンチャーとしてある程度の改善はなされているものの、より微細化が進んだ領域では、解像性、LER及びCDU等の総合的なバランスは未だ満足されていない。

#### 【0032】

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

#### 【0033】

本発明のスルホニウム化合物は、同一分子内にスルホニウムカチオン部とアミダートアニオン部とを有するベタイン構造を有し、かつアミダート部位が $S^+$ のオルト位にあることを大きな特徴としている。アニオンであるアミダートが $S^+$ の近傍に存在することで、本発明のスルホニウム化合物は超原子価構造をとっており、 $S^+$ とアミダート部位が通常のイオン結合よりも結合距離が短い三中心四電子結合、すなわち共有結合に近くなっていることが推測される。この構造特異性により、通常不安定なスルホニウムアミダートが安定に存在することができる。更に前述したように、イオン結合性が弱まることによって、有機溶剤溶解性が良好になり、結果としてレジスト組成物内の均一分散性が向上し、LERやCDUが小さくなる（改善される）と考えられる。

#### 【0034】

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

#### 【0035】

同様の構造特異性を有するクエンチャー効果を有するスルホニウム化合物として、特許文献10には同一分子内にスルホニウムカチオン部とフェノキシドアニオン部からなるベタイン構造を有するクエンチャーが記載されている。しかしながらこのスルホニウム化合物をレジスト組成物として用いた場合には、レジスト組成物を数週間室温にて保存して使用した場合に高感度化を引き起こしてしまう問題があった。これはフェノキシドアニオンの立体障害が小さく求核性が高いため、レジスト組成物中の高エネルギー線照射における酸のミキシング遮蔽、及び界面活性剤としても機能するフッ素含有添加剤であるポリマーとゆるやかに反応するためと推察される。またフェノキシドの求核性により自身と反応してしまうことやベースポリマーの修飾化基を反応する可能性も考えられる。

#### 【0036】

これに対し、本発明のスルホニウム化合物のアニオン部位はスルホンアミダートであり、フェノキシドよりも明らかにアニオン周囲の立体障害が大きい。すなわち本発明のスルホニウム化合物は露光後の発生酸をトラップするために十分な塩基性を有しながらもアニオン部の立体障害のために前述した添加剤や他の不安定な官能基と反応しないと推察される。つまり本発明のスルホニウム化合物をレジスト組成物に用いた場合には、LERやCDUに優れ、保存安定性にも優れるレジスト組成物を構築することができる。

#### 【0037】

本発明のレジスト組成物中、(A)スルホニウム化合物の配合量は、後述する(B)ベースポリマー100質量部に対し、0.1~50質量部が好ましく、1~30質量部がより好ましい。(A)成分の配合量が前記範囲であれば、クエンチャーとして十分に機能し、感度低下や溶解性不足で異物が発生したりする等の性能劣化を起こすおそれがない。(

10

20

30

40

50

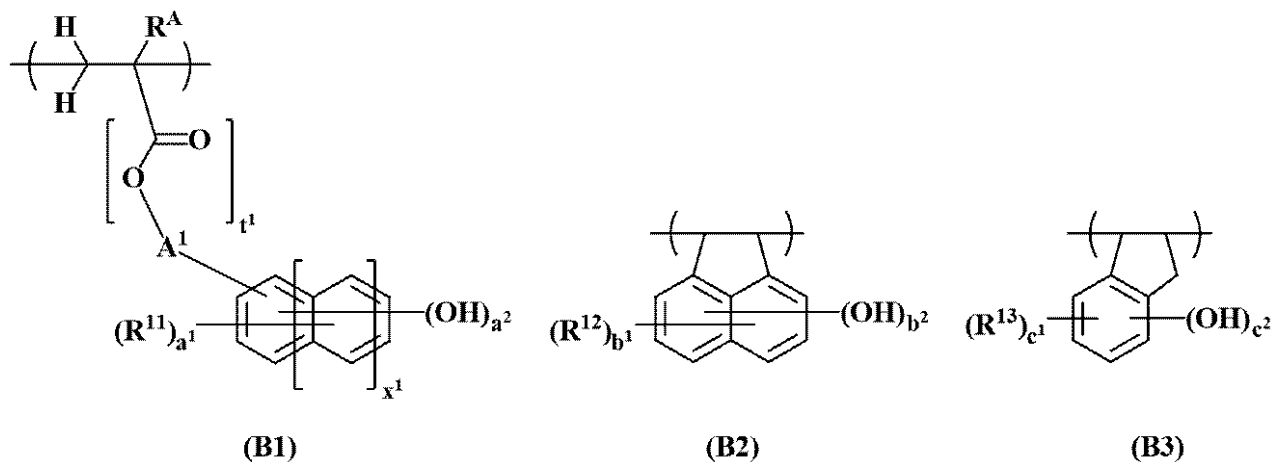
A) スルホニウム化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

# 【0038】

## 〔(B) ベースポリマー〕

本発明のポジ型レジスト組成物に含まれるベースポリマーは、下記式(B1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位B1ともいう。)、下記式(B2)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位B2ともいう。)、下記式(B3)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位B3ともいう。)から選ばれる少なくとも1種を含むポリマーを含むものである。

## 【化10】



# 【0039】

式中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{11}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルコキシ基である。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアルキルカルボニルオキシ基である。 $A^1$ は、単結合、又は炭素数1～10のアルカンジイル基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^1$ は、0又は1である。 $x^1$ は、0～2の整数である。 $a^1$ は、 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2x^1 - a^2$ を満たす整数である。 $a^2$ は、1～3の整数である。 $b^1$ 及び $b^2$ は、 $0 \leq b^1 \leq 5$ 、 $0 \leq b^2 \leq 3$ 、及び $1 \leq b^1 + b^2 \leq 6$ を満たす整数である。 $c^1$ 及び $c^2$ は、 $0 \leq c^1 \leq 3$ 、 $0 \leq c^2 \leq 3$ 、及び $1 \leq c^1 + c^2 \leq 4$ を満たす整数である。

# 【0040】

$A^1$ で表されるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサジイル基、及び分岐又は環構造を持つ炭素骨格の構造異性体等が挙げられる。前記アルカンジイル基がエーテル結合を含む場合には、式(B1)中の $t^1$ が1である場合にはエステル酸素に対して1位の炭素と2位の炭素の間を除くいずれの箇所に入ってもよい。また、 $t^1$ が0である場合には主鎖と結合する原子がエーテル性酸素となり、該エーテル性酸素に対して1位の炭素と2位の炭素の間を除くいずれの箇所にも第2のエーテル結合が入ってもよい。なお、前記アルカンジイル基の炭素数が10以下であれば、アルカリ現像液に対する溶解性を十分に得ることができるため好ましい。

# 【0041】

前記アシルオキシ基、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルカルボニルオキシ基の炭

化水素部分の好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、及び分岐又は環構造を持つ炭素骨格の構造異性体等が挙げられる。炭素数が上限以下であれば、アルカリ現像液に対する溶解性が良好である。

【 0 0 4 2 】

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

10

【 0 0 4 3 】

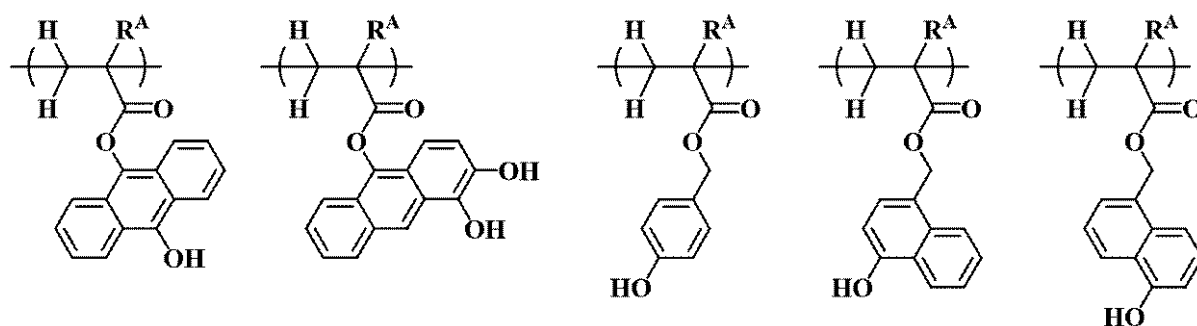
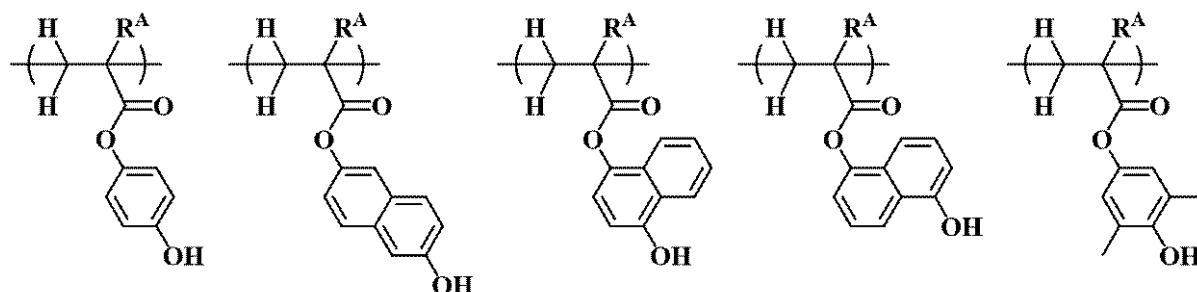
式 ( B 1 ) において  $t^1$  が 0 かつ  $A^1$  が単結合である場合、すなわち、リンカー ( - C O - O -  $A^1$  - ) を有しない場合、繰り返し単位 B 1 の好ましい例としては、3 - ヒドロキシシスチレン、4 - ヒドロキシシスチレン、5 - ヒドロキシ - 2 - ビニルナフタレン、6 - ヒドロキシ - 2 - ビニルナフタレン等に由来する単位が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

また、式 ( B 1 ) において  $t^1$  が 1 である場合、すなわち、リンカー ( - C O - O -  $A^1$  - ) を有する場合、繰り返し単位 B 1 の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【 化 1 1 】



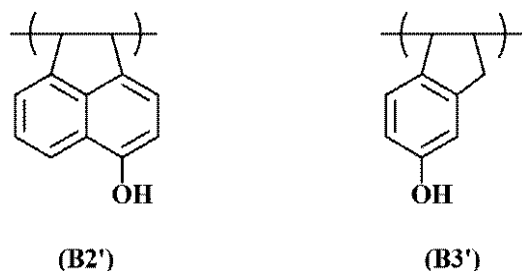
30

【 0 0 4 5 】

繰り返し単位 B 2 及び B 3 の好ましい例としては、それぞれ下記式 ( B 2 ' ) 及び ( B 3 ' ) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【 化 1 2 】



50

【 0 0 4 7 】

**【 0 0 4 8 】**

【化 1 3】



20

30

【 0 0 5 0 】

40

【 0 0 5 1 】

【 0 0 5 2 】

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

#### 【0053】

繰り返し単位 B 4 は、芳香環に結合したヒドロキシ基 (フェノール性ヒドロキシ基) の少なくとも 1 つが酸不安定基で保護されたもの、又は芳香環に結合したカルボキシ基の少なくとも 1 つが酸不安定基で保護されたものである。このような酸不安定基としては、既に公知の多数の化学増幅レジスト組成物で用いられてきた、酸によって脱離して酸性基を与えるものであれば、特に限定されることなくいずれも使用することができる。

10

#### 【0054】

前記酸不安定基として 3 級アルキル基を選択すると、レジスト膜厚が、例えば、10 ~ 100 nm になるように成膜され、45 nm 以下の線幅を持つような微細パターンを形成した場合にも、LER が小さなパターンを与えるため好ましい。前記 3 級アルキル基としては、得られた重合用のモノマーを蒸留によって得るために、炭素数 4 ~ 18 のものであることが好ましい。また、前記 3 級アルキル基の 3 級炭素原子に結合するアルキル置換基としては、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基が挙げられる。前記炭素数 1 ~ 15 のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その炭素原子間にエーテル結合やカルボニル基等の酸素含有官能基を含んでいてもよい。また、前記 3 級炭素原子に結合するアルキル置換基どうしが、互いに結合して 3 級炭素原子と共に環を形成していてもよい。

20

#### 【0055】

前記アルキル置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラヒドロフラン - 2 - イル基、7 - オキサノルボルナン - 2 - イル基、シクロペンチル基、2 - テトラヒドロフリル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、3 - オキソ - 1 - シクロヘキシル基が挙げられる。

#### 【0056】

前記 3 級アルキル基としては、tert - ブチル基、tert - ペンチル基、1 - エチル - 1 - メチルプロピル基、1,1 - ジエチルプロピル基、1,1,2 - トリメチルプロピル基、1 - アダマンチル - 1 - メチルエチル基、1 - メチル - 1 - (2 - ノルボルニル)エチル基、1 - メチル - 1 - (テトラヒドロフラン - 2 - イル)エチル基、1 - メチル - 1 - (7 - オキサノルボルナン - 2 - イル)エチル基、1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - プロピルシクロペンチル基、1 - シクロペンチルシクロペンチル基、1 - シクロヘキシルシクロペンチル基、1 - (2 - テトラヒドロフリル)シクロペンチル基、1 - (7 - オキサノルボルナン - 2 - イル)シクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、1 - シクロペンチルシクロヘキシル基、1 - シクロヘキシルシクロヘキシル基、2 - メチル - 2 - ノルボニル基、2 - エチル - 2 - ノルボニル基、8 - メチル - 8 - トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、8 - エチル - 8 - トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、3 - メチル - 3 - テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、3 - エチル - 3 - テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、2 - エチル - 2 - アダマンチル基、1 - メチル - 3 - オキソ - 1 - シクロヘキシル基、1 - メチル - 1 - (テトラヒドロフラン - 2 - イル)エチル基、5 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 2 - アダマンチル基、5 - ヒドロキシ - 2 - エチル - 2 - アダマンチル基が挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

#### 【0057】

また、前記酸不安定基として、下記式 (B 4 - 1) で表される基が挙げられる。下記式 (B 4 - 1) で表される基は、酸不安定基としてよく利用され、パターンと基板との界面が比較的矩形であるパターンを安定して与える酸不安定基として有用な選択肢である。X が式 (B 4 - 1) で表される基である場合、アセタール構造が形成される。

## 【化 1 4】



(式中、破線は結合手である。)

## 【0058】

式(B4-1)中、 $R^{L1}$ は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基である。前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよい。

## 【0059】

$R^{L1}$ は、酸に対する分解性基の感度の設計に応じて適宜選択される。例えば、比較的高い安定性を確保した上で強い酸で分解するという設計であれば水素原子が好ましく、比較的高い反応性を用いてpH変化に対して高感度化という設計であれば直鎖状のアルキル基が好ましい。レジスト組成物に配合する酸発生剤やクエンチャーとの組み合わせにもよるが、 $R^{L2}$ として末端に比較的大きなアルキル基が選択され、分解による溶解性変化が大きく設計されている場合には、 $R^{L1}$ としては、アセタール炭素と結合する炭素が2級炭素であるものが好ましい。2級炭素によってアセタール炭素と結合する $R^{L1}$ の例としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

10

## 【0060】

式(B4-1)中、 $R^{L2}$ は、炭素数1～30のアルキル基である。特に、より高い解像性を得るためには、 $R^{L2}$ は、炭素数7～30の多環式アルキル基であることが好ましい。また、 $R^{L2}$ が多環式アルキル基である場合、該多環式環構造を構成する2級炭素とアセタール酸素との間で結合を形成していることが好ましい。環構造の2級炭素上で結合している場合、3級炭素上で結合している場合に比べて、ポリマーが安定な化合物となり、レジスト組成物の保存安定性が良好となり、解像力も劣化することがない。また、 $R^{L2}$ が炭素数1以上の直鎖状のアルカンジイル基を介在した1級炭素上で結合している場合と比べても、ポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )が良好なものとなり、現像後のレジストパターンがベークにより形状不良を起こすことがない。

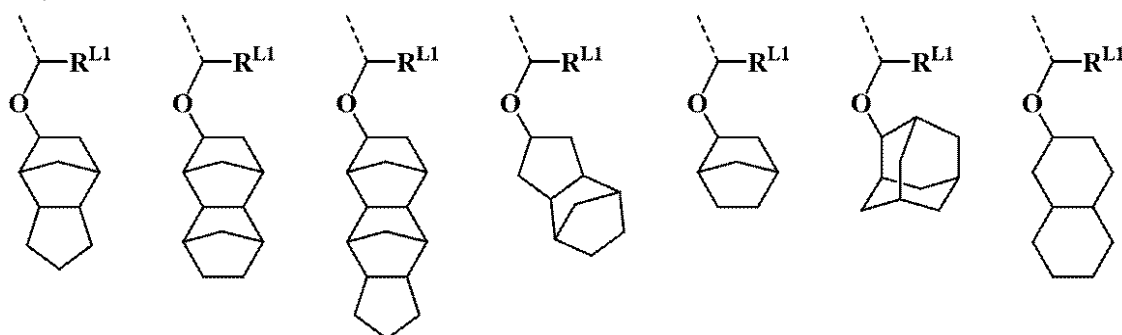
20

## 【0061】

式(B4-1)で表される基の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 $R^{L1}$ は、前記と同じである。

30

## 【化 1 5】



40

## 【0062】

その他の酸不安定基として、フェノール性ヒドロキシ基の水素原子が $-CH_2COO-$ (3級アルキル基)で置換されたものを使用することもできる。このとき前記3級アルキル基としては、前述したフェノール性ヒドロキシ基の保護に用いる3級アルキル基と同じものを使用することができる。

## 【0063】

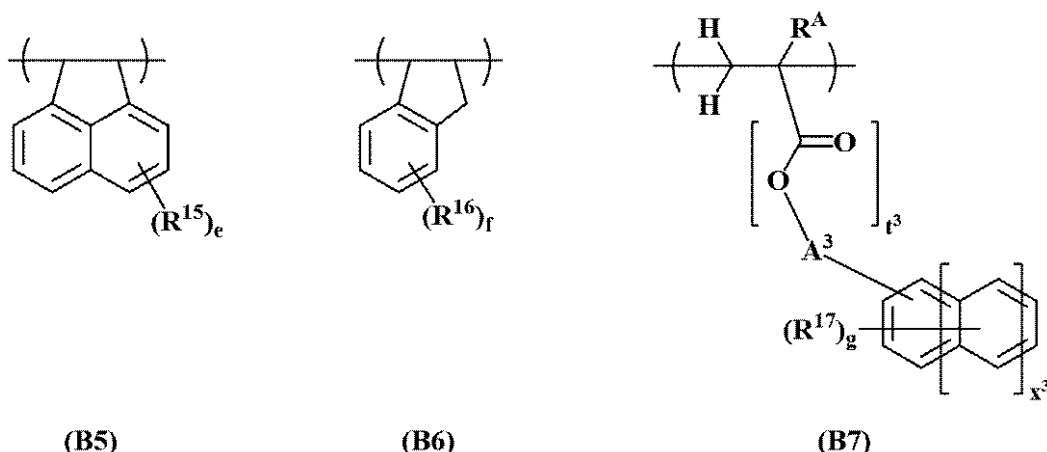
繰り返し単位B4は、1種単独で使用してもよくても、複数種を組み合わせ使用してもよい。

## 【0064】

50

前記ポリマーは、更に、下記式 (B5) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B5 という。)、下記式 (B6) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B6 という。 ) 及び下記式 (B7) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B7 という。 ) から選ばれる少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

【化 16】



10

【0065】

式中、 $R^A$ は、前記と同じである。 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルオキシ基である。 $R^{17}$ は、アセチル基、アセトキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の 1 級アルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の 2 級アルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキルチオアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基である。 $A^3$ は、単結合、又は炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $e$ は、0 ~ 6 の整数である。 $f$ は、0 ~ 4 の整数である。 $g$ は、0 ~ 5 の整数である。 $t^3$ は、0 又は 1 である。 $x^3$ は、0 ~ 2 の整数である。

20

30

【0066】

$A^3$ で表されるアルカンジイル基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基及び分岐又は環構造を持つ炭素骨格の構造異性体等が挙げられる。前記アルカンジイル基がエーテル結合を含む場合には、式 (B7) 中の  $t^3$  が 1 である場合にはエステル酸素に対して 位の炭素と 位の炭素の間を除くいずれの箇所に入ってもよい。また、 $t^3$  が 0 である場合には主鎖と結合する原子がエーテル性酸素原子となり、該エーテル性酸素原子に対して 位の炭素と 位の炭素の間を除くいずれの箇所に第 2 のエーテル結合が入ってもよい。なお、前記アルカンジイル基の炭素数が 10 以下であれば、アルカリ現像液に対する溶解性を十分に得ることができるため好ましい。

40

【0067】

$R^{15}$ 及び $R^{16}$ で表されるアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基及びアルキルカルボニルオキシ基の炭化水素部分の好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、及び分岐又は環構造を持つ炭素骨格の構造異性体等が挙げられる。炭素数が上限以下であれば、アルカリ現像液に対する溶解性が良好である。

【0068】

$R^{17}$ として好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びその構造異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ

50

基、ヘキシルオキシ基及びその炭化水素部の構造異性体、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、特にメトキシ基及びエトキシ基が有用である。また、アシルオキシ基は、ポリマーの重合後でも容易に化学修飾法で導入することができ、ベースポリマーのアルカリ現像液に対する溶解性の微調整に有利に用いることができる。前記アシルオキシ基としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基及びその構造異性体、シクロペンチルカルボニルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。炭素数が20以下であれば、ベースポリマーとしてのアルカリ現像液に対する溶解性を制御・調整する効果（主に、下げる効果）を適切なものとして行うことができ、スカム（現像欠陥）の発生を抑制することができる。また、前述の好ましい置換基の中で、特にモノマーとして準備しやすく、有用に用いられる置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基が挙げられる。

10

## 【0069】

式(B7)中、 $x^3$ は0～2の整数であり、0の場合はベンゼン骨格を、1の場合はナフタレン骨格を、2の場合はアントラセン骨格をそれぞれ表す。 $x^3$ が0の場合、好ましくはgは0～3の整数であり、 $x^3$ が1又は2の場合、好ましくはgは0～4の整数である。

## 【0070】

式(B7)において $t^3$ が0かつ $A^3$ が単結合である場合、つまり芳香環が高分子化合物の主鎖に直接結合した、すなわち、リンカー(-CO-O- $A^3$ -)を有しない場合、繰り返し単位B7の好ましい例としては、スチレン、4-クロロスチレン、4-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-プロモスチレン、4-アセトキシスチレン、2-ヒドロキシプロピルスチレン、2-ビニルナフタレン、3-ビニルナフタレン等に由来する単位が挙げられる。

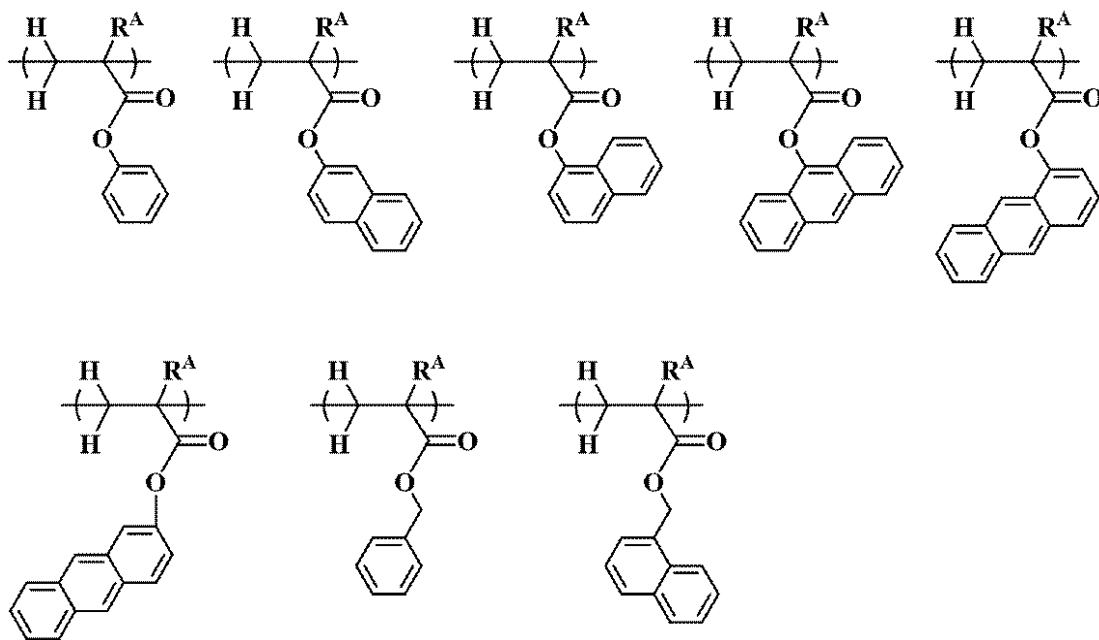
20

## 【0071】

また、式(B7)において $t^3$ が1である場合、すなわち、リンカー(-CO-O- $A^3$ -)を有する場合、繰り返し単位B7の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 $R^A$ は、前記と同じである。

30

## 【化17】

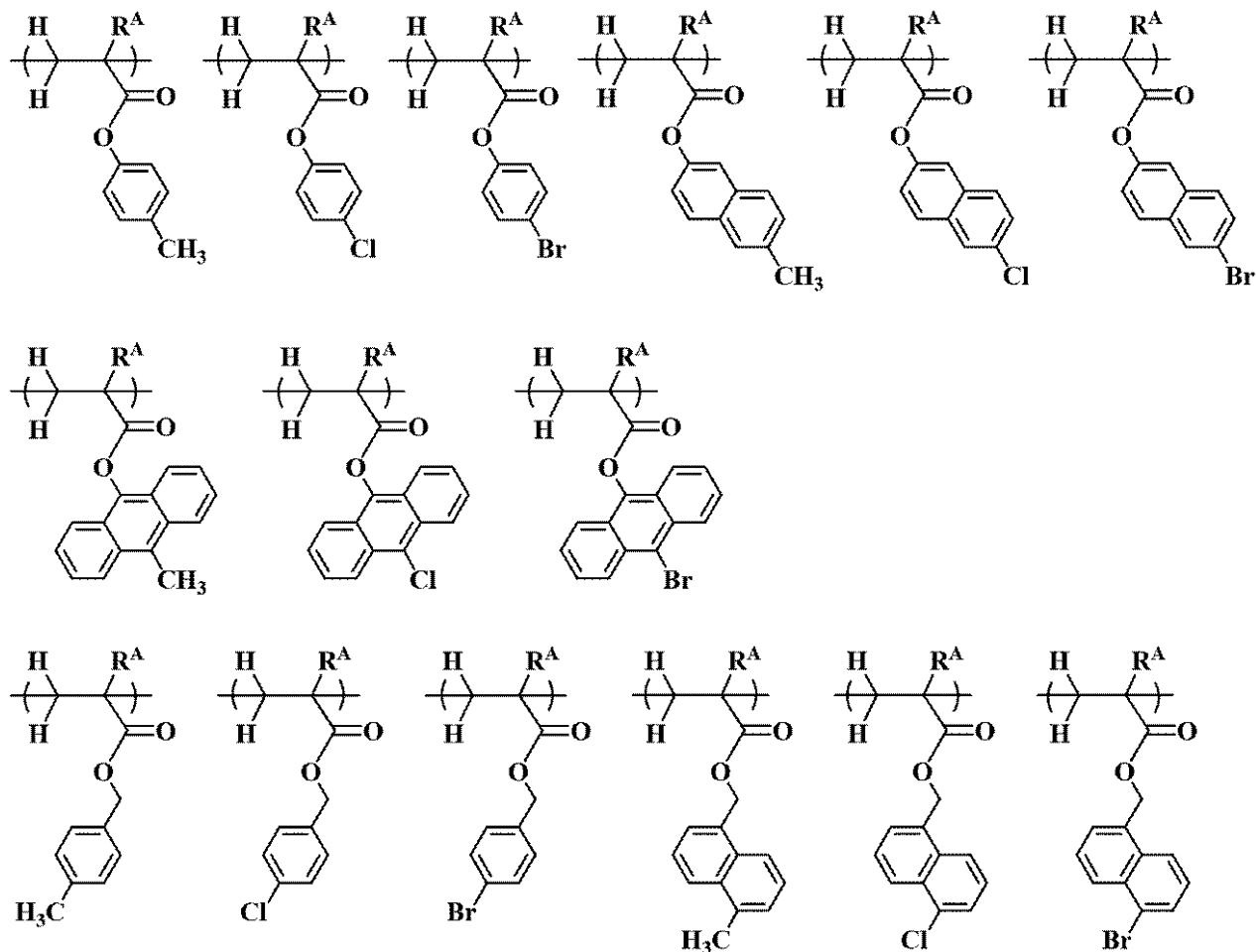


40

## 【0072】



## 【化 18】



10

20

30

## 【0073】

前記ポリマーが、繰り返し単位 B 5 ~ B 7 から選ばれる少なくとも 1 種を含む場合、芳香環が持つエッチング耐性に加えて主鎖に環構造が加わることによるエッチングやパターン検査の際の EB 照射耐性を高めるという効果を得ることができる。

## 【0074】

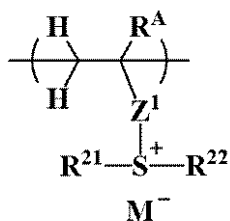
繰り返し単位 B 5 ~ B 7 は、1 種単独で使用してもよく、複数種を組み合わせで使用してもよい。

## 【0075】

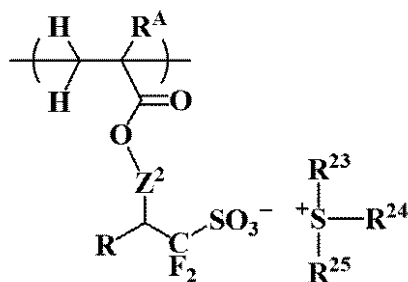
前記ポリマーは、更に、下記式 (B 8) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B 8 ともいう。)、下記式 (B 9) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B 9 ともいう。)、下記式 (B 10) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B 10 ともいう。)) 及び下記式 (B 11) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 B 11 ともいう。)) から選ばれる少なくとも 1 種を含んでもよい。この場合、酸拡散を効果的に抑制することができ、解像性が向上し、かつ、LER の低減されたパターンを得ることができる。

40

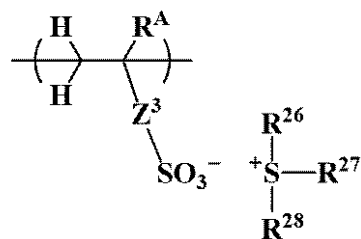
## 【化 19】



(B8)

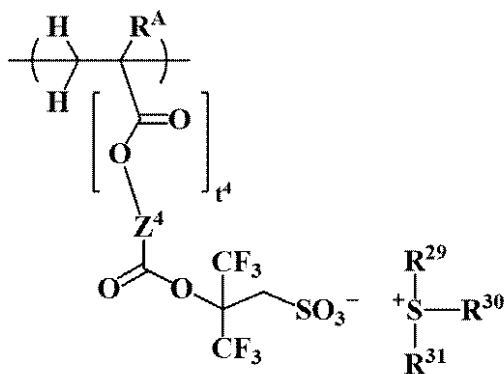


(B9)



(B10)

10



(B11)

20

## 【0076】

式中、 $R^B$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $Z^1$ は、単結合、フェニレン基、 $-\text{O}-Z^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-Z^{11}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-Z^{11}-$ であり、 $Z^{11}$ は、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基、又は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。 $Z^2$ は、単結合、又は $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ であり、 $Z^{21}$ は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。 $Z^3$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-\text{O}-Z^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-Z^{31}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-Z^{31}-$ であり、 $Z^{31}$ は、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基、又は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。 $Z^4$ は、単結合、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～30の2価炭化水素基である。 $t^4$ は0又は1であるが、 $Z^4$ が単結合の場合、 $t^4$ は0である。

30

## 【0077】

$R^{21} \sim R^{31}$ 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1価炭化水素基であり、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでもよい。また、 $R^{21}$ と $R^{22}$ とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ のうちのいずれか2つ、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ のうちのいずれか2つ、又は $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 $R$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 $M^-$ は、非求核性対向イオンである。

40

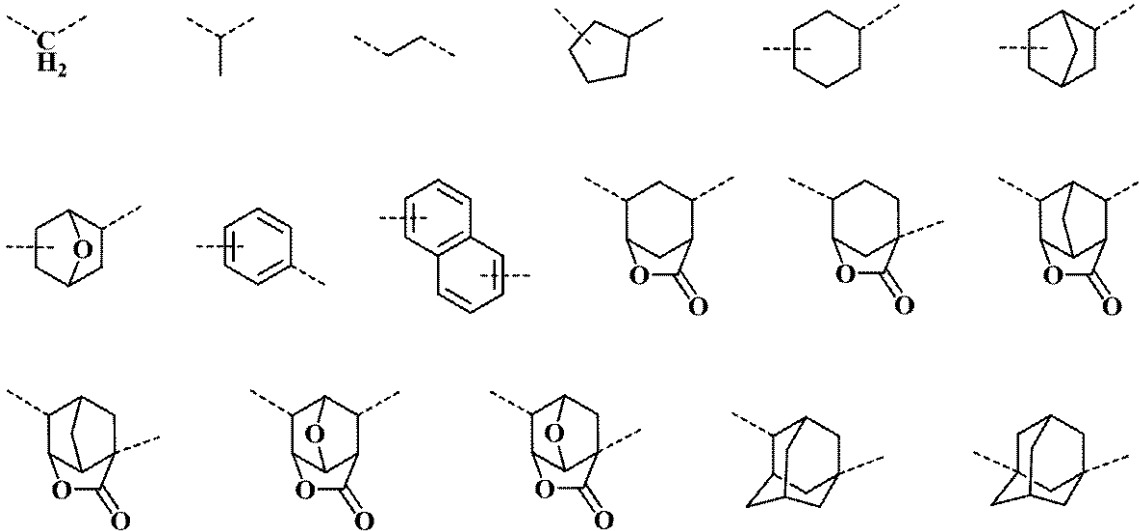
## 【0078】

式(B9)中、 $Z^2$ が $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ である場合、 $Z^{21}$ で表されるヘテロ原子

50

含有基を含んでもよい２価炭化水素基としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 20】



10

(式中、破線は、結合手である。)

【0079】

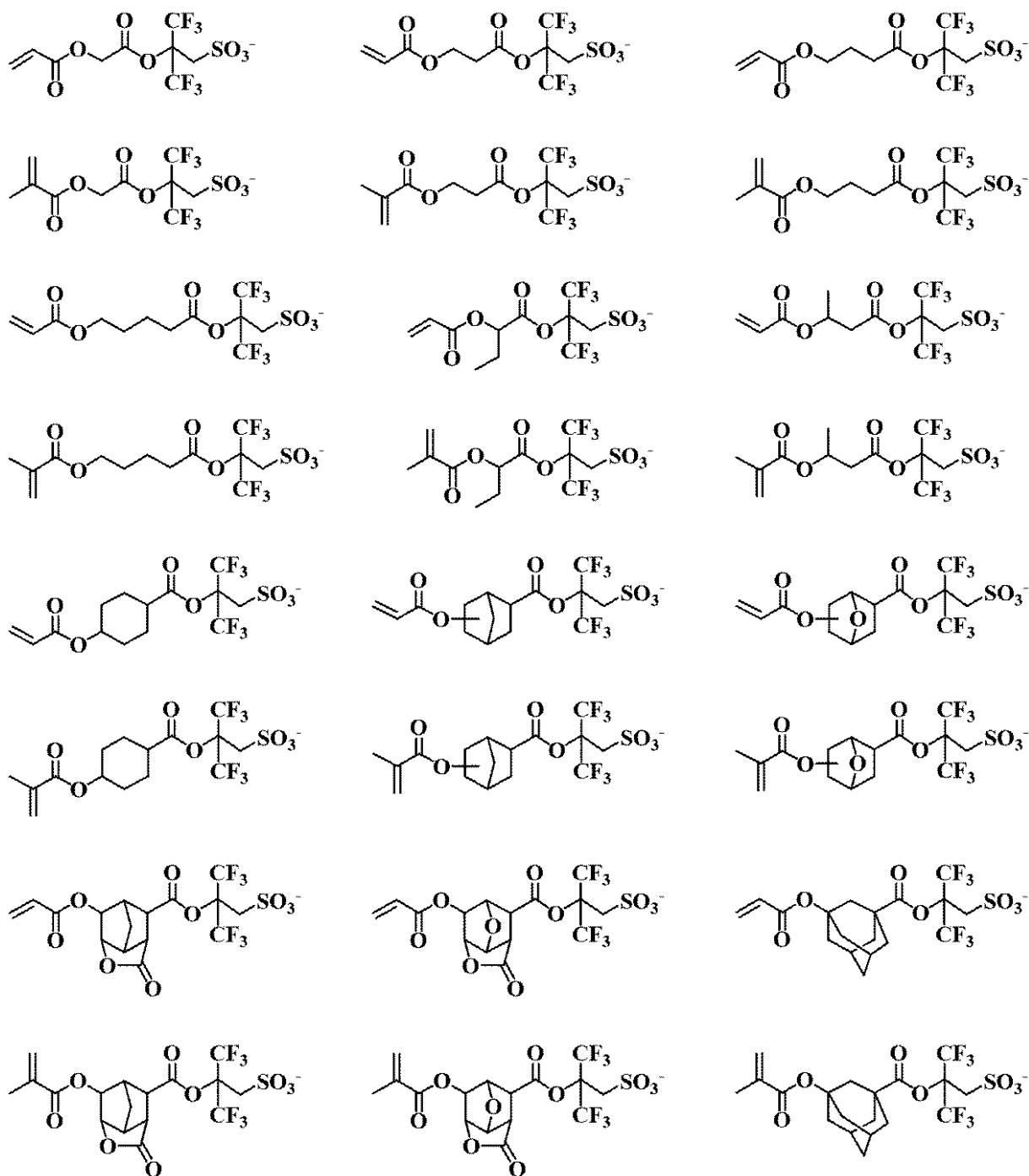
繰返し単位 B 8 において、M<sup>-</sup>で表される非求核性対向イオンの例としては、特開 2010-113209 号公報や特開 2007-145797 号公報に記載されたものが挙げられる。また、繰返し単位 B 9 において、R が水素原子である場合の具体例としては、特開 2010-116550 号公報に記載されたものが挙げられる。R がトリフルオロメチル基である場合の具体例としては、特開 2010-77404 号公報に記載されたものが挙げられる。繰返し単位 B 10 としては、特開 2012-246265 号公報や特開 2012-246426 号公報に記載されたものが挙げられる。

20

【0080】

繰返し単位 B 11 を与えるモノマーのアニオン部の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 2 1】



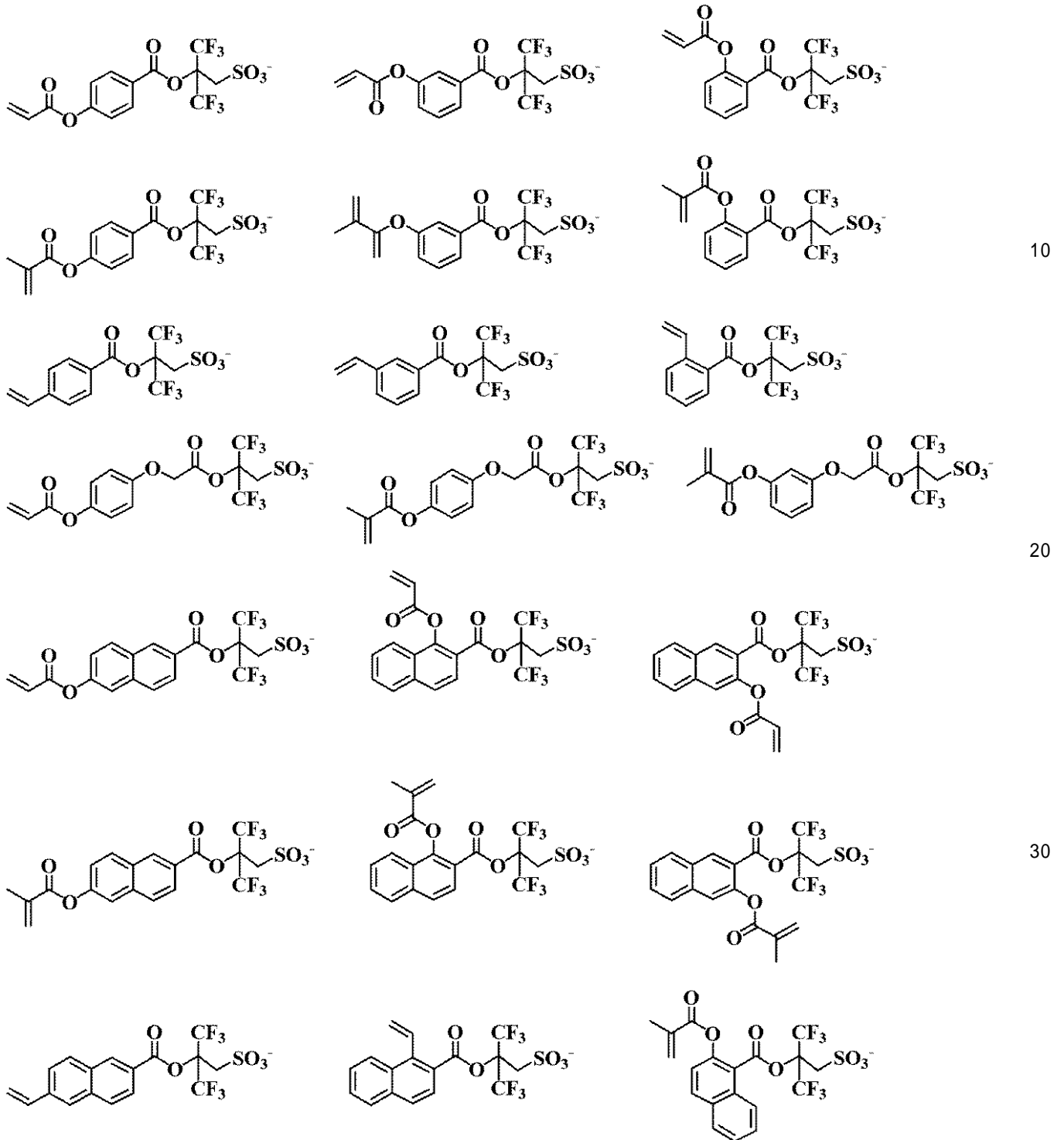
10

20

30

【 0 0 8 1 】

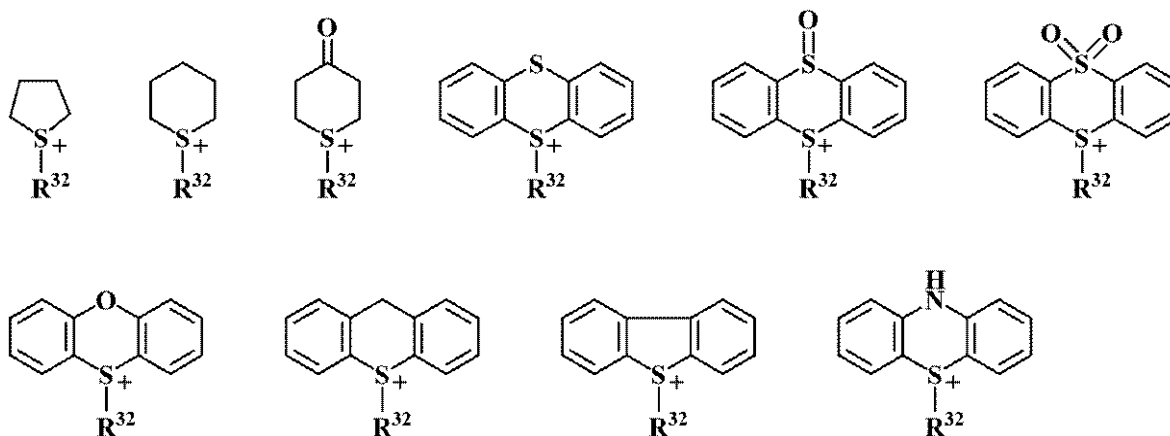
## 【化 2 2】



## 【0082】

式(B 9)～(B 11)において、スルホニウムカチオン中の、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25}$ のうちのいずれか2つ、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 及び $\text{R}^{28}$ のうちのいずれか2つ、又は $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ 及び $\text{R}^{31}$ のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成する場合、スルホニウムカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【化 2 3】



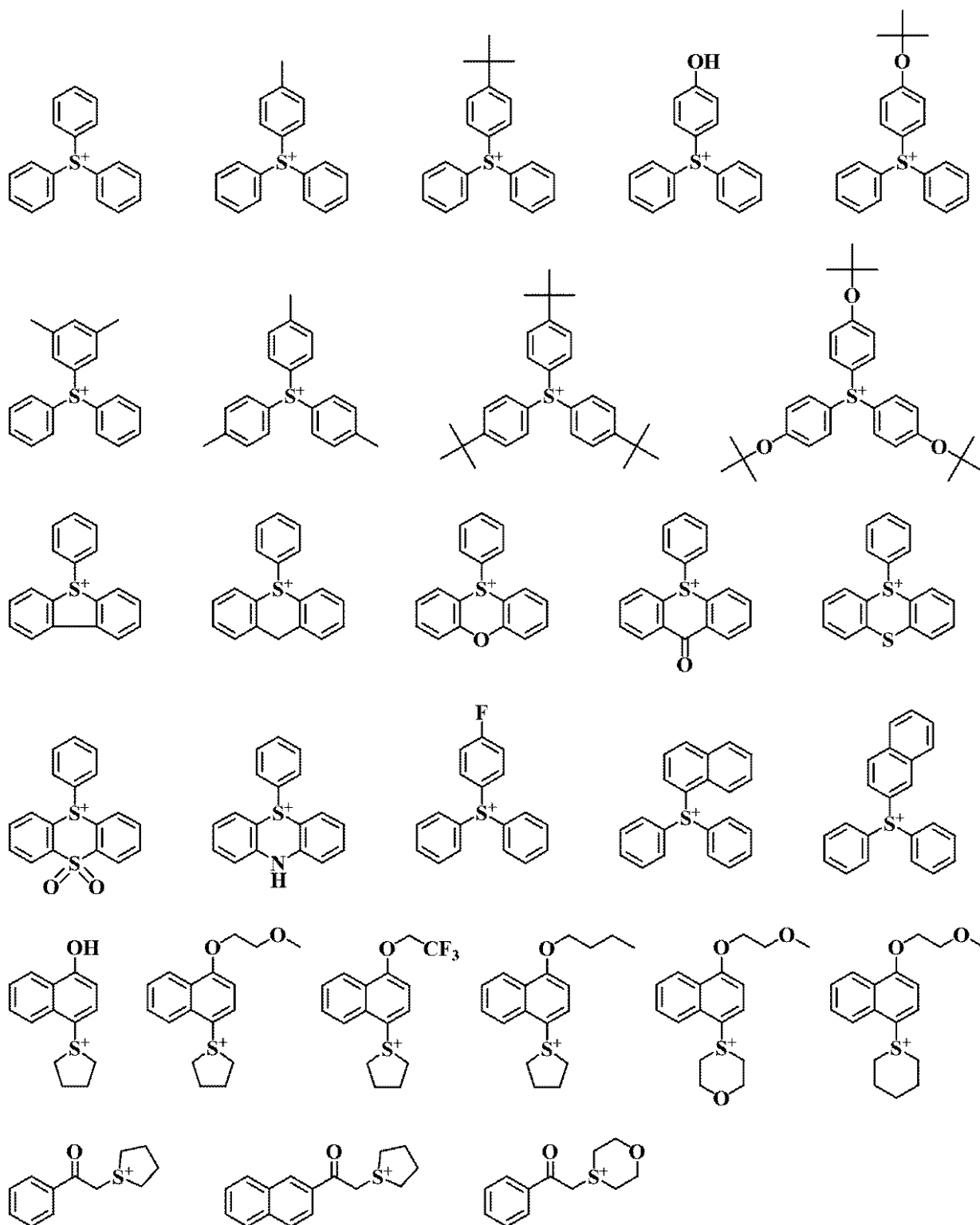
10

( 式中、 $R^{32}$ は、 $R^{21} \sim R^{31}$ で表される基と同じである。 )

## 【 0 0 8 3 】

式 ( B 9 ) ~ ( B 1 1 ) 中、スルホニウムカチオンの具体的な構造としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 2 4】



【 0 0 8 4 】

繰り返し単位 B 8 ~ B 1 1 は、高エネルギー線の照射により酸を発生させる単位である。これらの単位がポリマー中に含まれることで、酸拡散が適度に抑制され、L E R が低減されたパターンを得ることができると考えられる。また、これらの単位がポリマーに含まれていることで、真空中でのベーク時に、露光部から酸が揮発し、未露光部へ再付着するという現象が抑制され、L E R の低減や、未露光部での望まない脱保護反応抑制によるパターン欠陥の低減等に効果的であると考えられる。

【 0 0 8 5 】

前記ポリマーは、構成単位として、繰返し単位 B 1 ~ B 3 から選ばれる少なくとも 1

10

20

30

40

50

種、繰り返し単位 B 4、及び繰り返し単位 B 5 ~ B 7 から選ばれる少なくとも 1 種を含むことが、高いエッチング耐性と解像性の両立に優れるという点から好ましい。このとき、これらの繰り返し単位が、前記ポリマーの全繰り返し単位中、60 モル % 以上含まれることが好ましく、70 モル % 以上含まれることがより好ましく、80 モル % 以上含まれることが更に好ましい。

【0086】

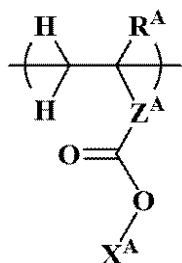
繰り返し単位 B 1 ~ B 3 の含有量は、前記ポリマーの全繰り返し単位中、20 ~ 90 モル % が好ましく、40 ~ 80 モル % がより好ましい。繰り返し単位 B 2 の含有量は、前記ポリマーの全繰り返し単位中、5 ~ 45 モル % が好ましく、10 ~ 30 モル % がより好ましい。繰り返し単位 B 5 ~ B 7 の含有量は、エッチング耐性を向上させるという効果を得るためには、前記ポリマーの全繰り返し単位中、5 ~ 35 モル % が好ましく、10 ~ 30 モル % がより好ましい。繰り返し単位 B 8 ~ B 11 の含有量は、前記ポリマーを構成する全繰り返し単位中、0 ~ 30 モル % であるが、含む場合は、0.5 ~ 30 モル % が好ましく、1 ~ 25 モル % がより好ましい。

【0087】

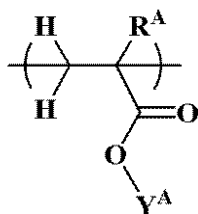
(B) ベースポリマーは、前記ポリマー（以下、ポリマー A ともいう。）のほかに、繰り返し単位 B 1、下記式 (B 12) で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位 B 12 ともいう。）、下記式 (B 13) で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位 B 13 ともいう。）、及び繰り返し単位 B 8 ~ B 11 から選ばれる少なくとも 1 種を含むポリマー（以下、ポリマー B ともいう。）を含んでもよい。

【0088】

【化 25】



(B12)



(B13)

【0089】

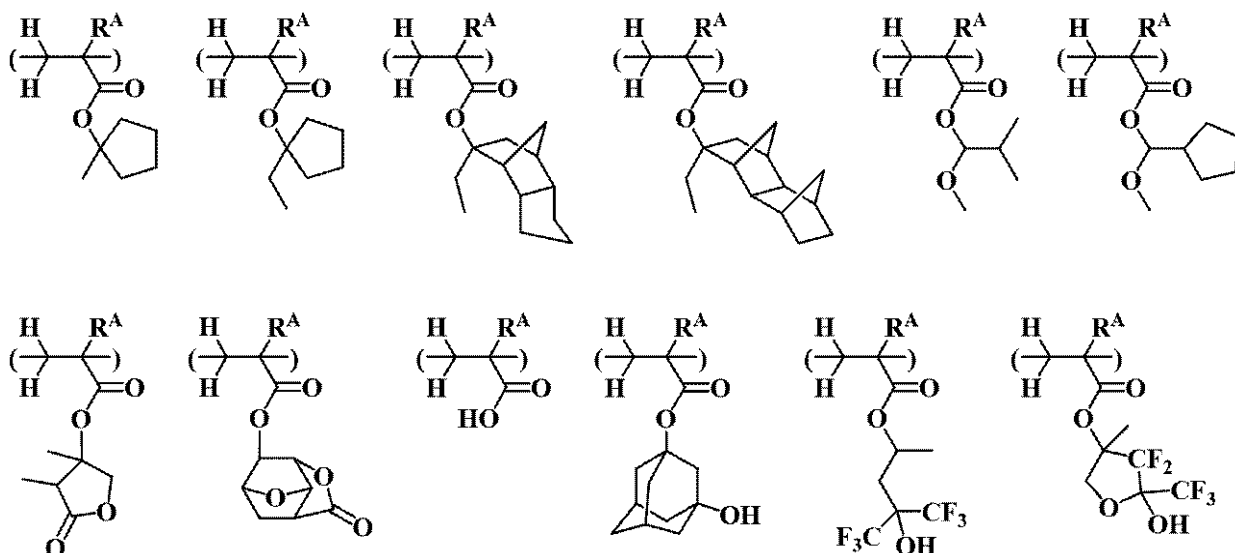
式中、R<sup>A</sup>は、前記と同じである。Z<sup>A</sup>は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は(主鎖) - C(=O) - O - Z<sup>B</sup> - であり、Z<sup>B</sup>は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでもよい炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。X<sup>A</sup>は、酸不安定基である。Y<sup>A</sup>は、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環及びカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも 1 種以上の構造を含む極性基である。

【0090】

繰り返し単位 B 12 及び B 13 の好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。詳しくは、特開 2015 - 206932 号公報を参考にすることができる。



## 【化 2 6】



10

20

30

40

## 【0091】

ポリマー B 中、繰返し単位 B 1 の含有量は、ポリマー B を構成する全繰返し単位中、5 ~ 80 モル % が好ましく、10 ~ 40 モル % がより好ましい。繰返し単位 B 1 2 の含有量は、ポリマー B を構成する全繰返し単位中、5 ~ 90 モル % が好ましく、15 ~ 50 モル % がより好ましい。繰返し単位 B 1 3 の含有量は、ポリマー B を構成する全繰返し単位中、4.5 ~ 90 モル % が好ましく、15 ~ 50 モル % がより好ましい。繰返し単位 B 8 ~ B 1 1 の含有量は、ポリマー B を構成する全繰返し単位中、0.5 ~ 30 モル % が好ましく、1 ~ 25 モル % がより好ましい。

## 【0092】

また、ポリマー B は、これらの単位以外の単位を含んでもよく、例えば、前述した繰返し単位 B 2 ~ B 7 を本発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。

## 【0093】

ポリマー B は、酸発生剤としても機能し、その含有量は、ポリマー A 100 質量部に対し、2 ~ 5,000 質量部が好ましく、10 ~ 1,000 質量部がより好ましい。

## 【0094】

これらのポリマーは、公知の方法によって、必要に応じて保護基で保護した各単量体を共重合させ、その後必要に応じて脱保護反応を行うことで合成することができる。共重合反応は、特に限定されないが、好ましくはラジカル重合、アニオン重合である。これらの方法については、特開 2004 - 115630 号公報を参考にすることができる。

## 【0095】

これらのポリマーは、重量平均分子量 (Mw) が 1,000 ~ 50,000 であることが好ましく、2,000 ~ 20,000 であることが更に好ましい。Mw が 1,000 以上であれば、従来知られているように、パターンの頭が丸くなって解像力が低下するとともに、LER が劣化するといった現象が生じるおそれがない。一方、Mw が 50,000 以下であれば、特にパターン線幅が 100 nm 以下のパターンを形成する場合において LER が増大するおそれがない。なお、本発明において Mw は、テトラヒドロフラン (THF) 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。

## 【0096】

これらのポリマーは、分子量分布 (Mw / Mn) が 1.0 ~ 2.0、特に 1.0 ~ 1.8 と狭分散であることが好ましい。このように狭分散である場合には、現像後、パターン上に異物が生じたり、パターンの形状が悪化したりすることがない。

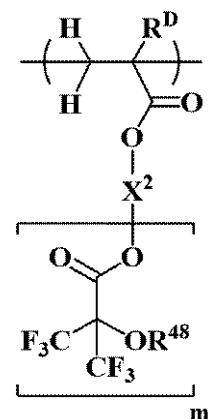
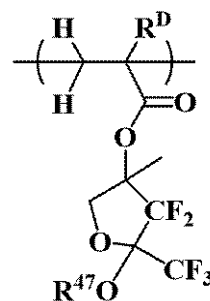
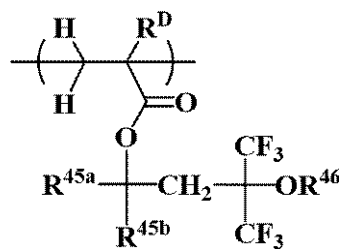
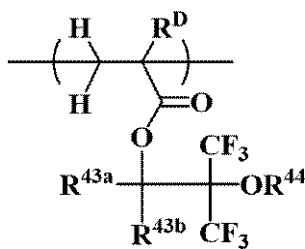
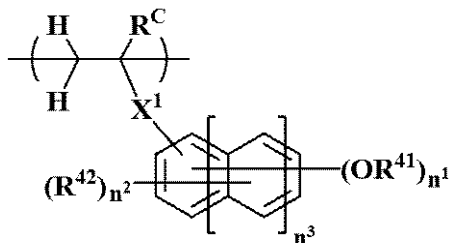
## 【0097】

[(C) フッ素含有ポリマー]

50

本発明のポジ型レジスト組成物は、高コントラスト化、高エネルギー線照射における酸のケミカルフレア及び帯電防止膜材料をレジスト上に塗布するプロセスにおける帯電防止膜からの酸のミキシングを遮蔽し、予期しない不要なパターン劣化を抑制する目的で、(C)成分として、下記式(C1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位C1ともいう。)、並びに下記式(C2)、(C3)、(C4)及び(C5)で表される繰り返し単位(以下、それぞれ繰り返し単位C2、C3、C4及びC5ともいう。)から選ばれる少なくとも1種を含むフッ素含有ポリマーを含んでもよい。前記フッ素含有ポリマーは、界面活性機能も有することから、現像プロセス中に生じ得る不溶物の基板への再付着を防止できるため、現像欠陥に対する効果も発揮する。

【化27】



【0098】

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

【0099】

前記1価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられるが、アルキル基が好ましい。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロ

ピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。また、これらの基の炭素-炭素結合間に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよい。

【0100】

式(C1)中、 $-OR^{41}$ は親水性基であることが好ましい。この場合、 $R^{41}$ としては水素原子、炭素-炭素結合間に酸素原子が介在した炭素数1~5のアルキル基等が好ましい。

【0101】

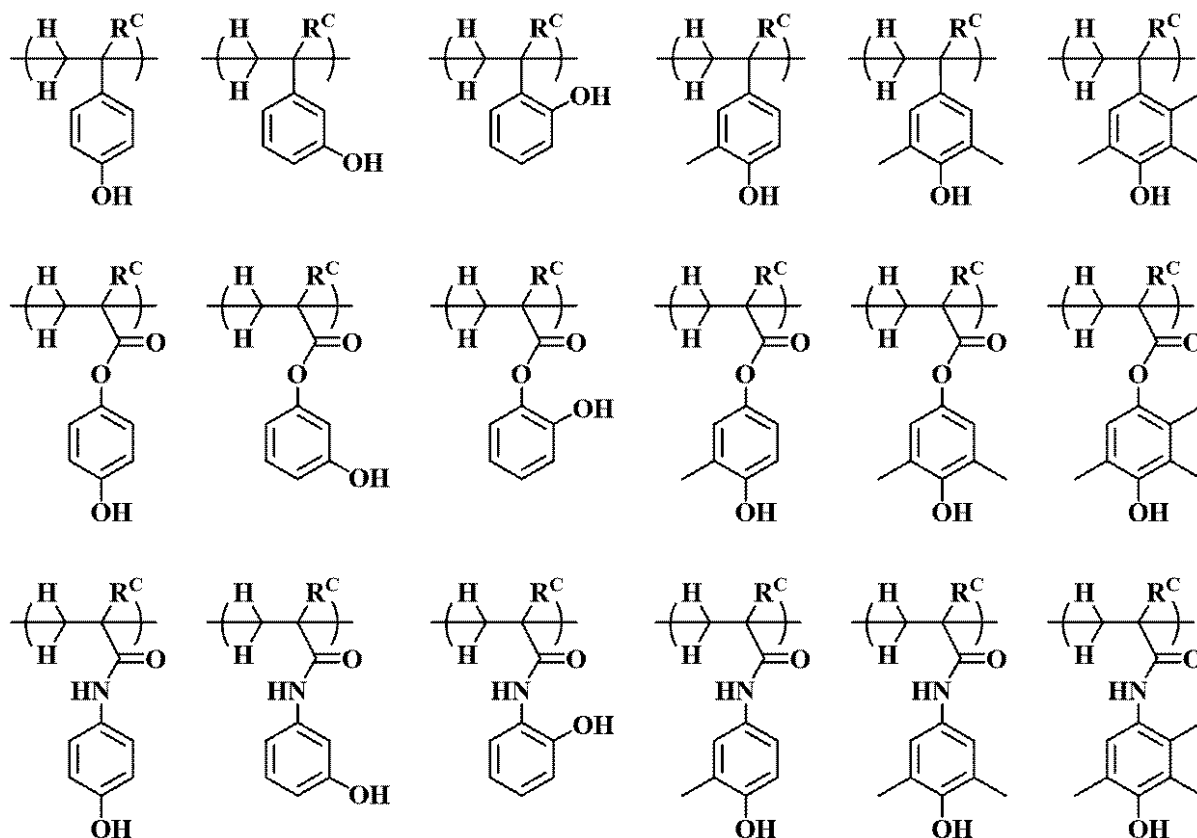
繰り返し単位C1において、 $X^1$ は、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NH-$ であることが好ましい。 $X^1$ にカルボニル基が存在することにより、帯電防止膜由来の酸のトラップ能が向上する。更に、 $R^C$ がメチル基であることが好ましい。 $R^C$ がメチル基であると、よりガラス転移温度( $T_g$ )が高い剛直なポリマーとなるため、酸の拡散が抑制される。これにより、レジスト膜の経時安定性が良好なものとなり、解像力やパターン形状も劣化することがない。

10

【0102】

繰り返し単位C1としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 $R^C$ は、前記と同じである。

【化28】



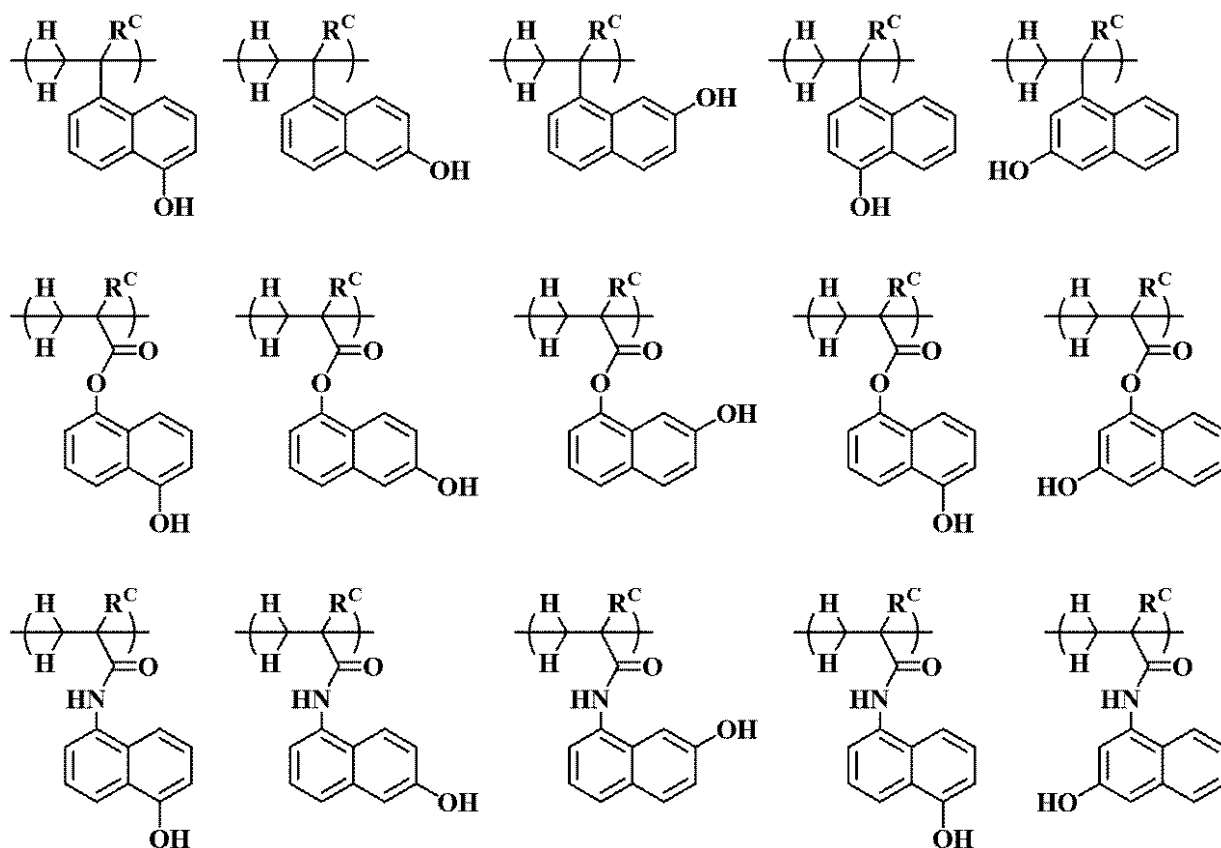
20

30

40

【0103】

## 【化 2 9】



10

20

## 【0104】

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

30

## 【0105】

式 (C 2) ~ (C 5) 中、 $R^{44}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$  及び  $R^{48}$  で表される 1 価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられるが、アルキル基が好ましい。前記アルキル基としては前述したもののほか、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等が挙げられる。また、フッ素化 1 価炭化水素基としては、前述した 1 価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

## 【0106】

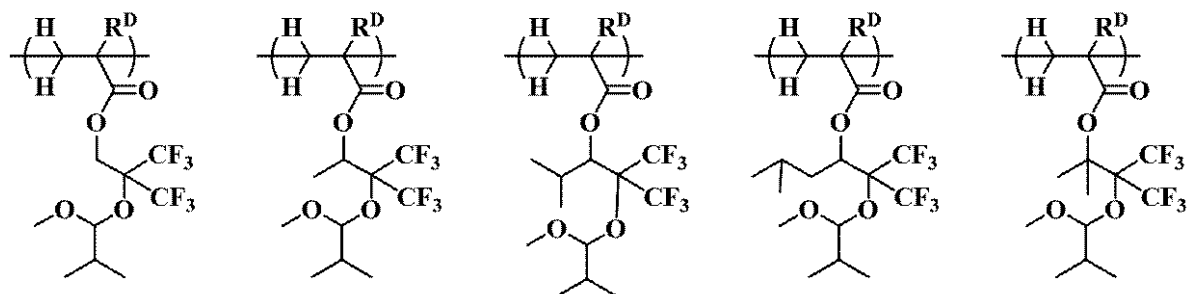
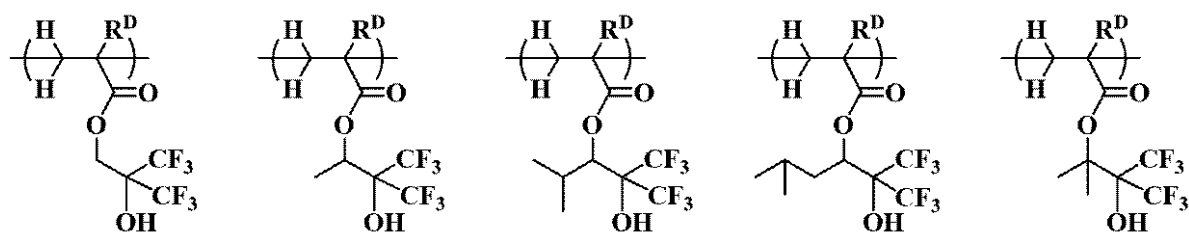
前記炭素数 1 ~ 20 の  $(m + 1)$  価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基としては、前述した 1 価炭化水素基又はフッ素化 1 価炭化水素基等から更に水素原子を  $m$  個除いた基が挙げられる。

40

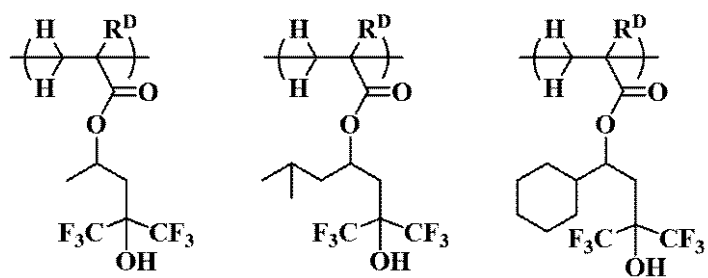
## 【0107】

繰り返し単位 C 2 ~ C 5 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、 $R^D$  は、前記と同じである。

【化 3 0】



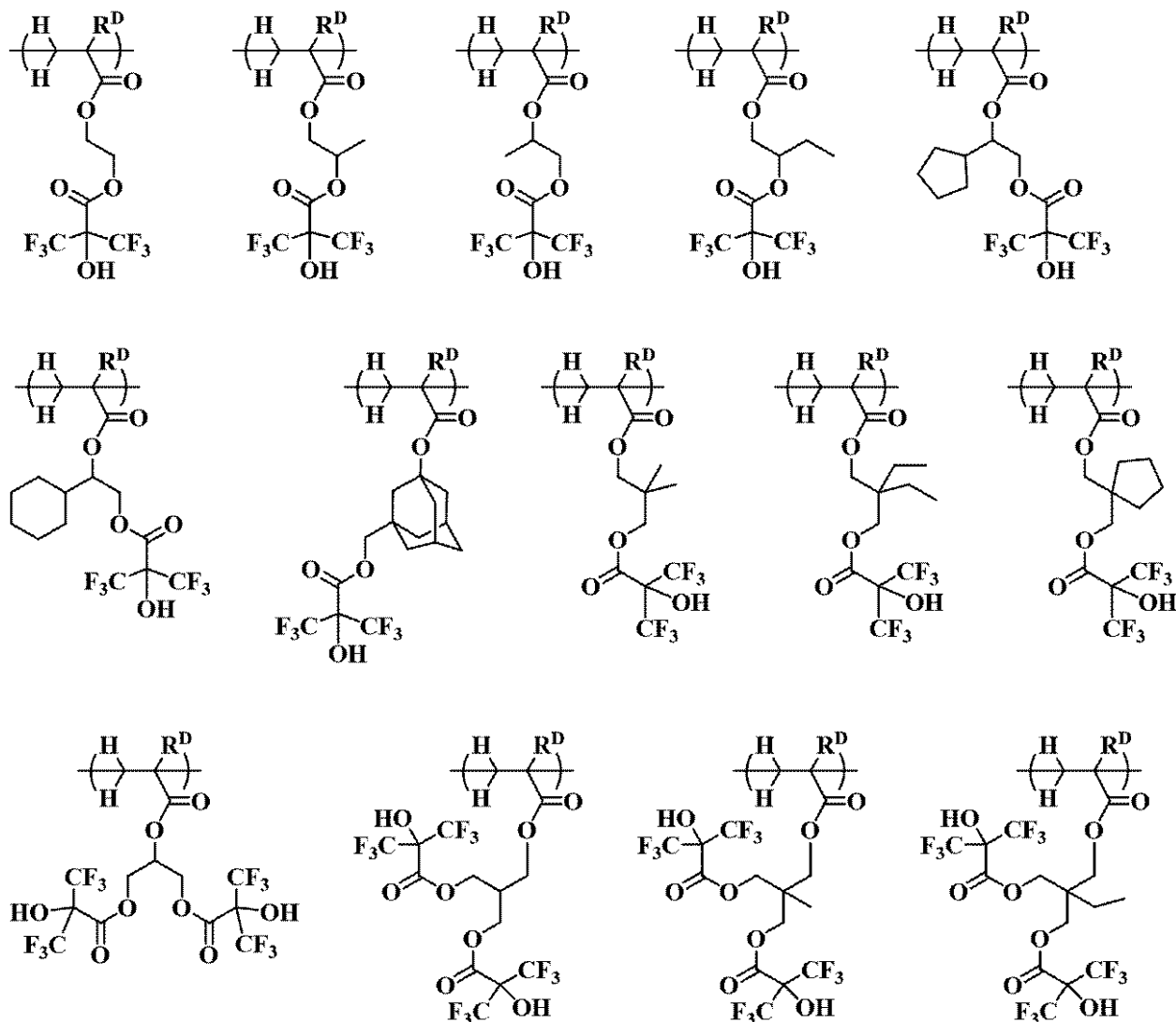
10



20

【 0 1 0 8】

## 【化 3 1】



10

20

30

40

50

## 【0109】

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

## 【0110】

(C) フッ素含有ポリマーは、前述した繰返し単位以外のその他の繰返し単位を含んでもよい。このような繰返し単位としては、特開 2014 - 177407 号公報の段落 [0046] ~ [0078] に記載されているもの等が挙げられる。(C) フッ素含有ポリマーがその他の繰返し単位を含む場合、その含有率は、全繰返し単位中 50 モル % 以下が好ましい。

## 【0111】

(C) フッ素含有ポリマーは、公知の方法によって、必要に応じて保護基で保護した各単量体を共重合させ、その後必要に応じて脱保護反応を行うことで合成することができる。共重合反応は特に限定されないが、好ましくはラジカル重合、アニオン重合である。これらの方法については、特開 2004 - 115630 号公報を参考にすることができる。

## 【0112】

(C) フッ素含有ポリマーの Mw は、2,000 ~ 50,000 であることが好ましく、3,000 ~ 20,000 であることがより好ましい。Mw が 2,000 未満であると、酸の拡散を助長し、解像性の劣化や経時安定性が損なわれることがある。Mw が大きすぎる

と、溶剤への溶解度が小さくなり、塗布欠陥を生じることがある。また、(C)フッ素含有ポリマーは、 $M_w / M_n$ が1.0～2.2であることが好ましく、1.0～1.7であることがより好ましい。

【0113】

(C)フッ素含有ポリマーの含有量は、(B)ベースポリマー100質量部に対し、0.01～30質量部が好ましく、0.1～20質量部がより好ましい。

【0114】

[(D)有機溶剤]

本発明のポジ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。前記有機溶剤としては、各成分を溶解可能なものであれば特に限定されない。このような有機溶剤としては、例えば、特開2008-111103号公報の段落[0144]～[0145]に記載の、シクロヘキサノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、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；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；及びこれらの混合溶剤が挙げられる。アセタール系の酸不安定基を用いる場合は、アセタールの脱保護反応を加速させるために高沸点のアルコール系溶剤、具体的にはジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等を加えることもできる。

【0115】

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

【0116】

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

【0117】

[(E)光酸発生剤]

本発明のレジスト組成物は、化学増幅ポジ型レジスト組成物として機能させるために、(E)光酸発生剤を含んでもよい。光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であれば、特に限定されない。好適な光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0118】

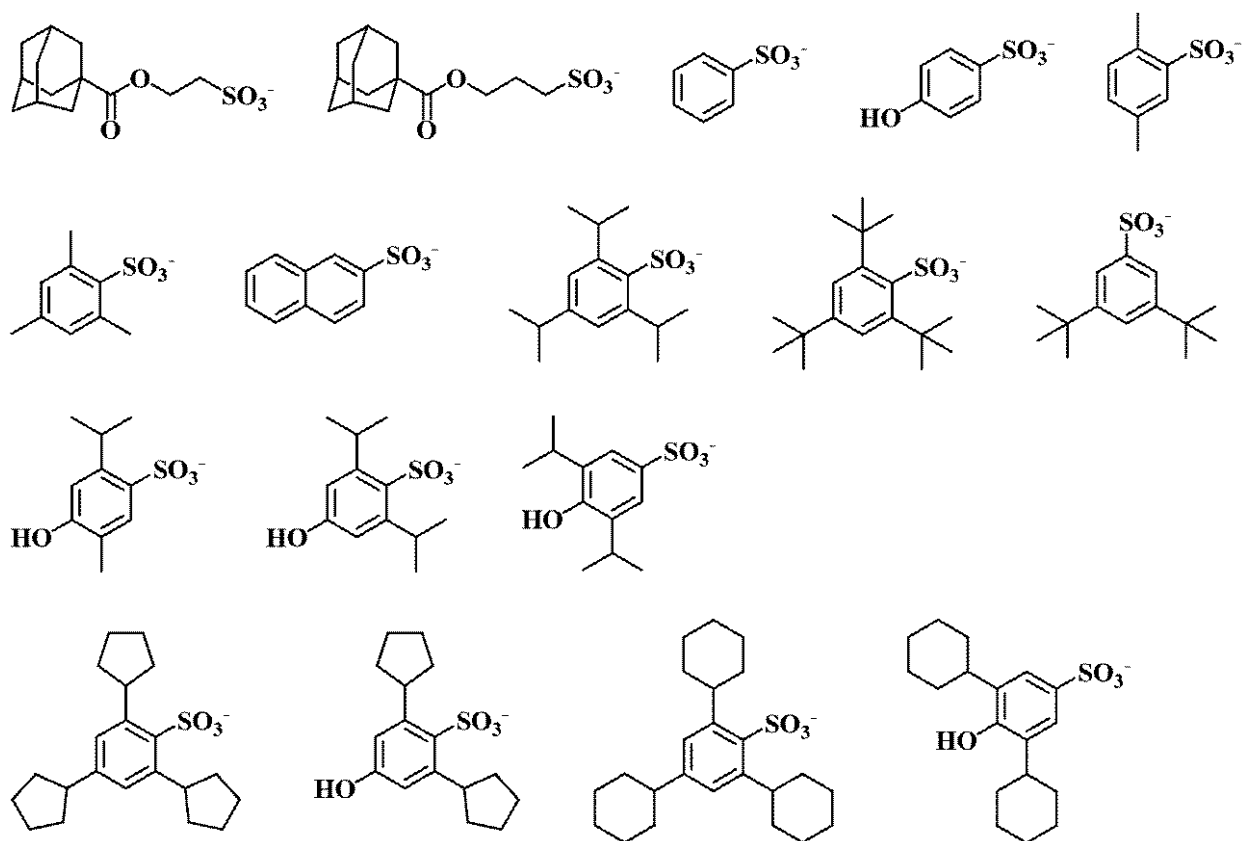
光酸発生剤の具体例としては、ノナフルオロブタンスルホネート、特開2012-189977号公報の段落[0247]～[0251]に記載の部分フッ素化スルホネート、特開2013-101271号公報の段落[0261]～[0265]に記載の部分フッ素化スルホネート、特開2008-111103号公報の段落[0122]～[0142]、特開2010-215608号公報の段落[0080]～[0081]に記載されたもの等が挙げられる。前記具体例の中でも、アリールスルホネート型又はアルカンスルホネート型の光酸発生剤が、式(B4)で表される繰り返し単位の酸不安定基を脱保護する

のに適度な強度の酸を発生させるために好ましい。

【 0 1 1 9 】

光酸発生剤としては、特に、以下に示す構造のスルホニウムアニオンを有するスルホニウム塩が好ましい。このとき、対をなすカチオンとしては、式 ( B 9 ) ~ ( B 1 1 ) 中のスルホニウムカチオンの具体例として前述したものが好ましい。

【 化 3 2 】



10

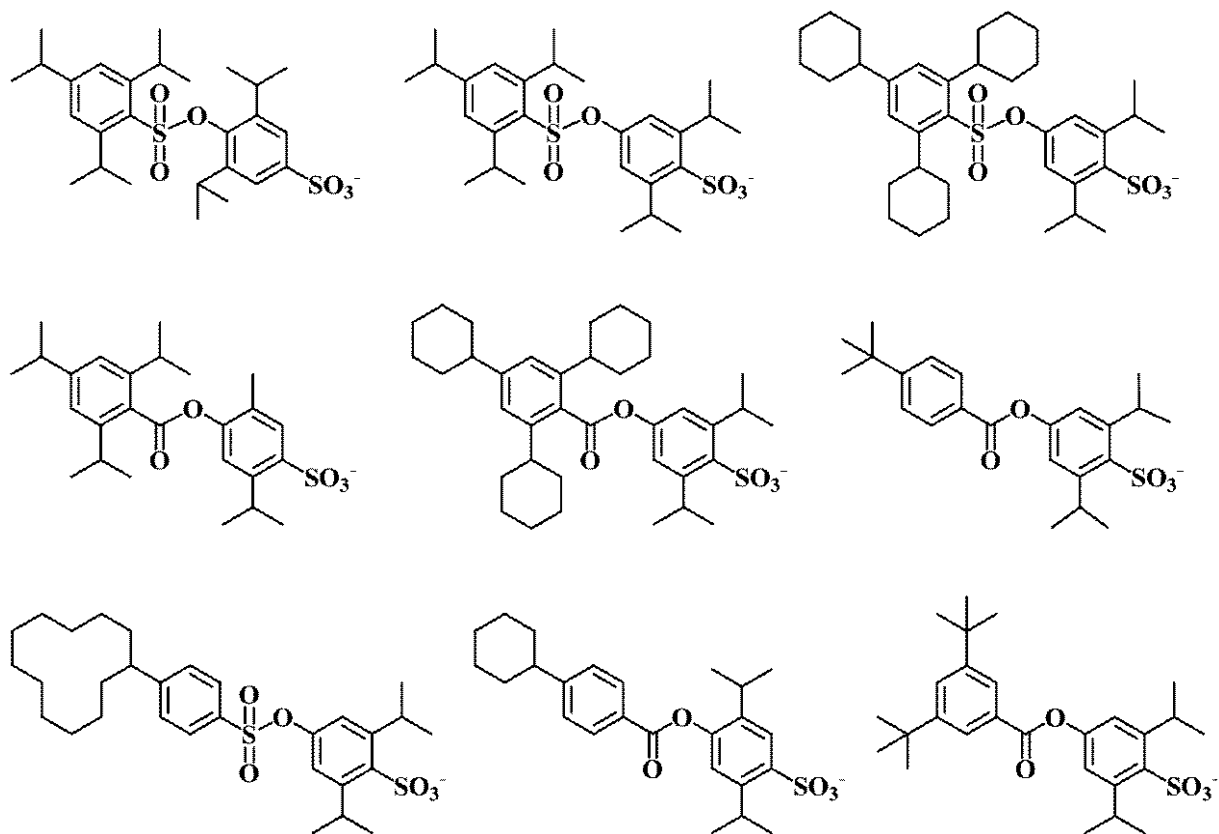
20

【 0 1 2 0 】

30



【化 3 3】

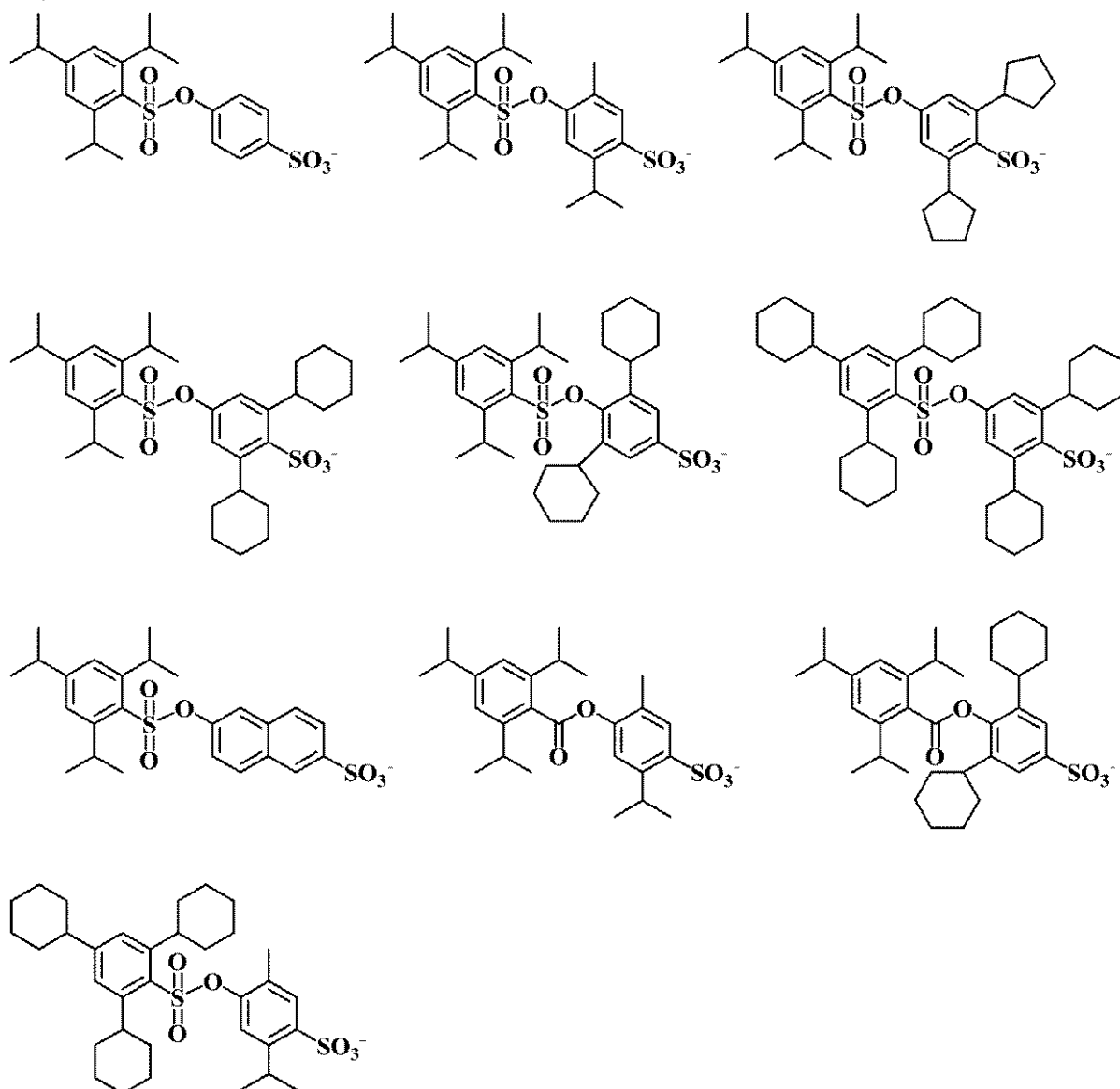


10

20

【 0 1 2 1】

【化 3 4】



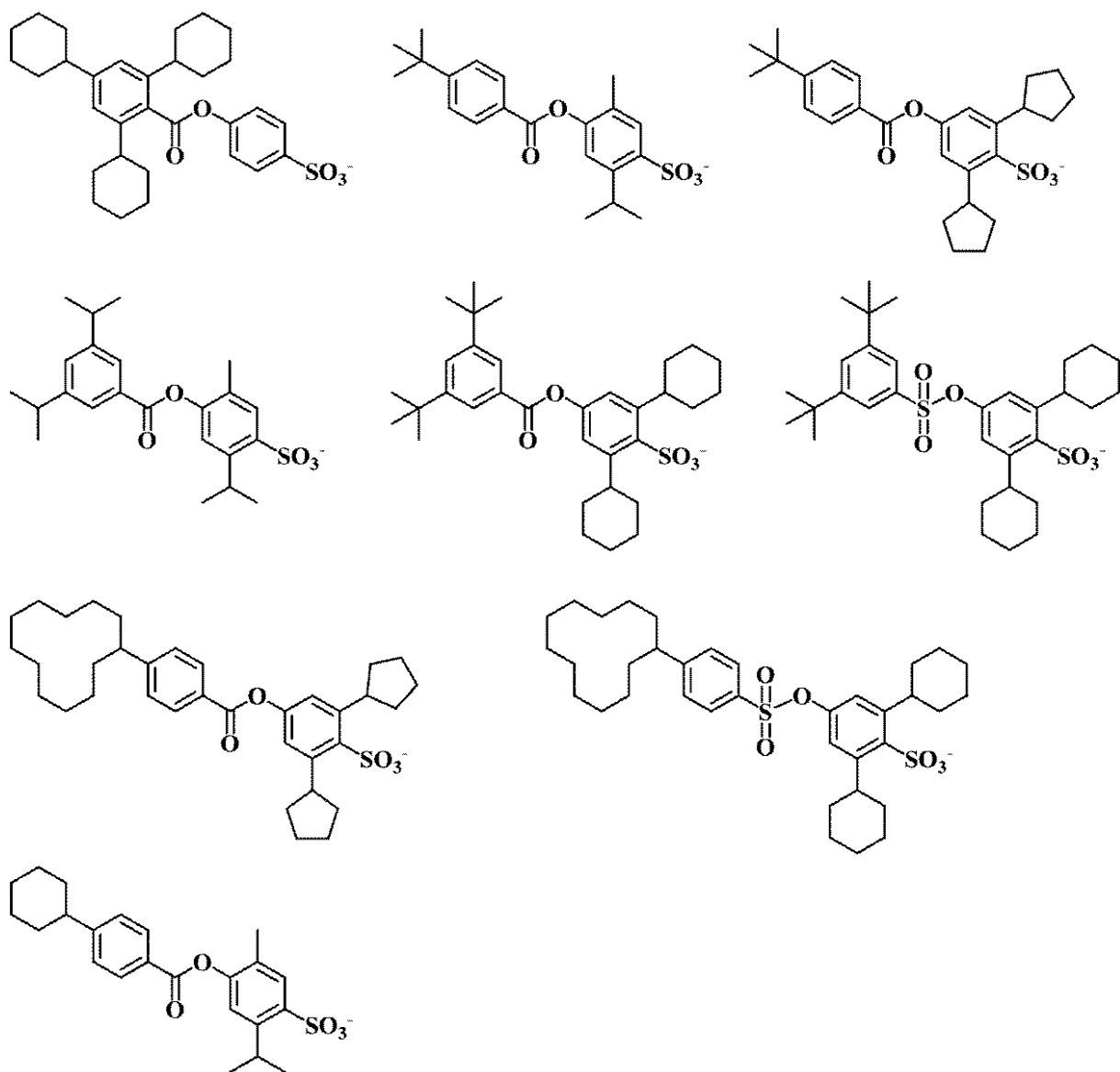
10

20

30

【 0 1 2 2 】

【化 3 5】



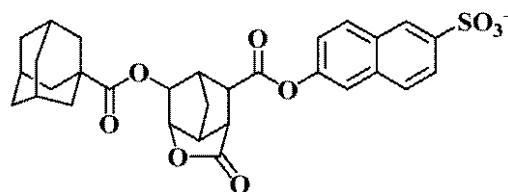
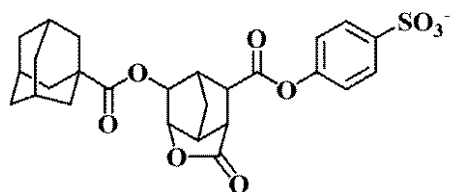
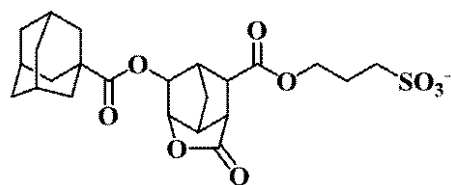
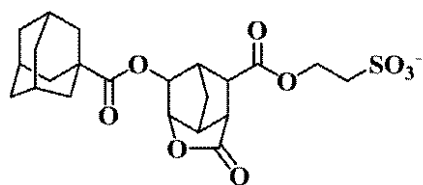
10

20

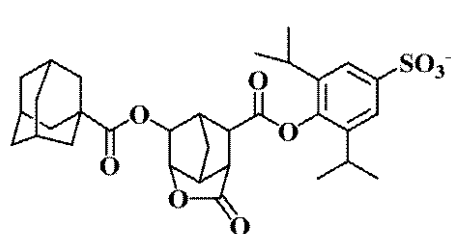
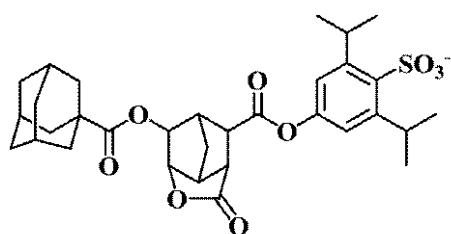
30

【 0 1 2 3 】

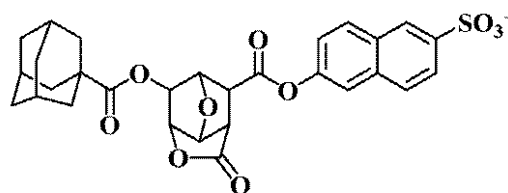
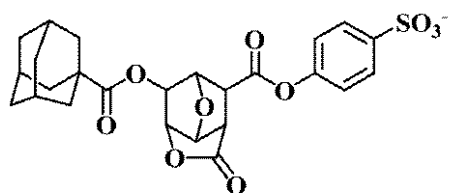
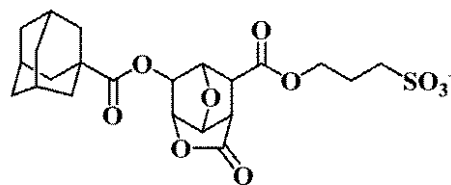
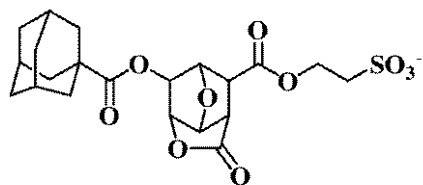
【化 3 6】



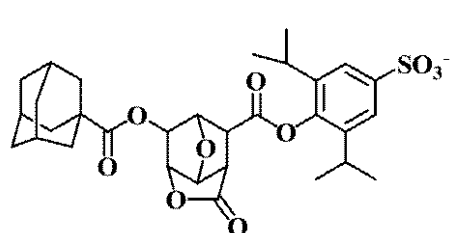
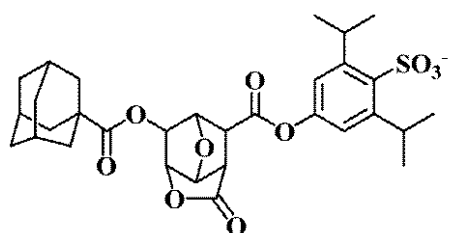
10



20



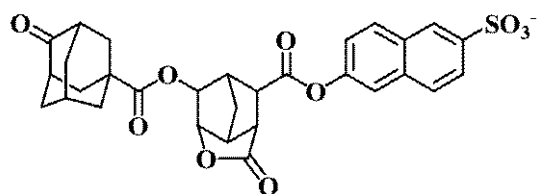
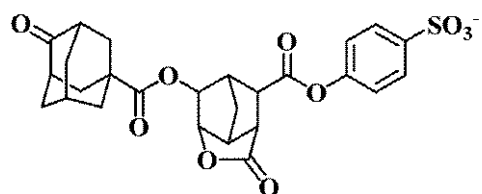
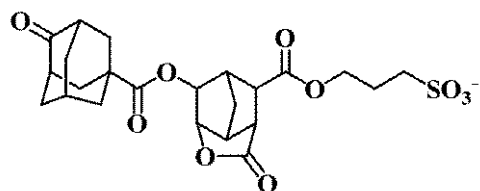
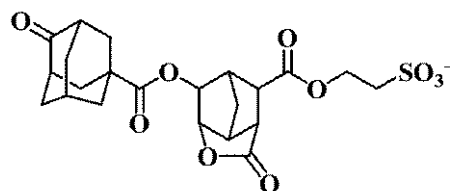
30



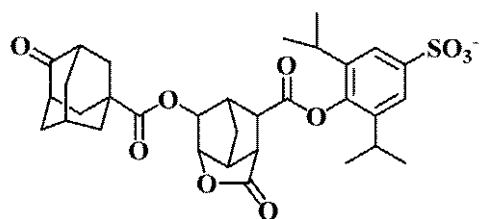
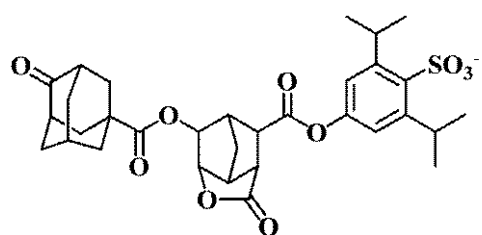
【 0 1 2 4】

40

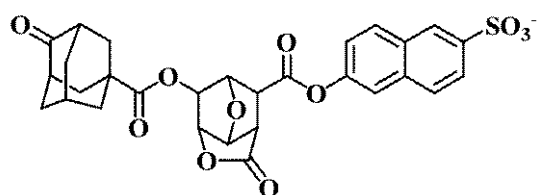
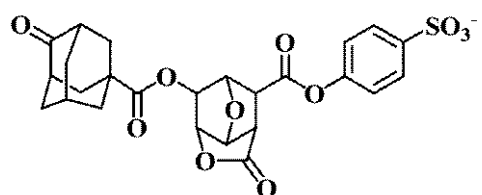
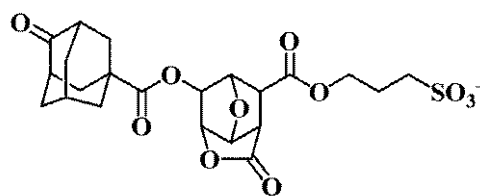
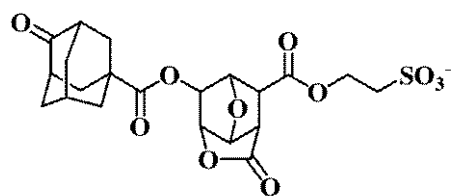
【化 3 7】



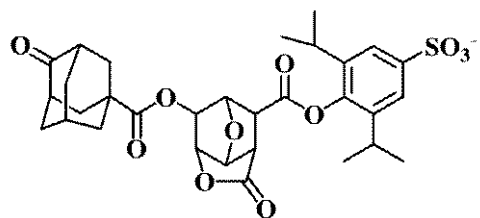
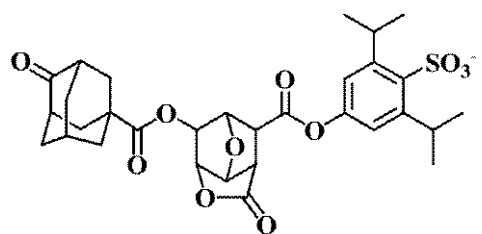
10



20



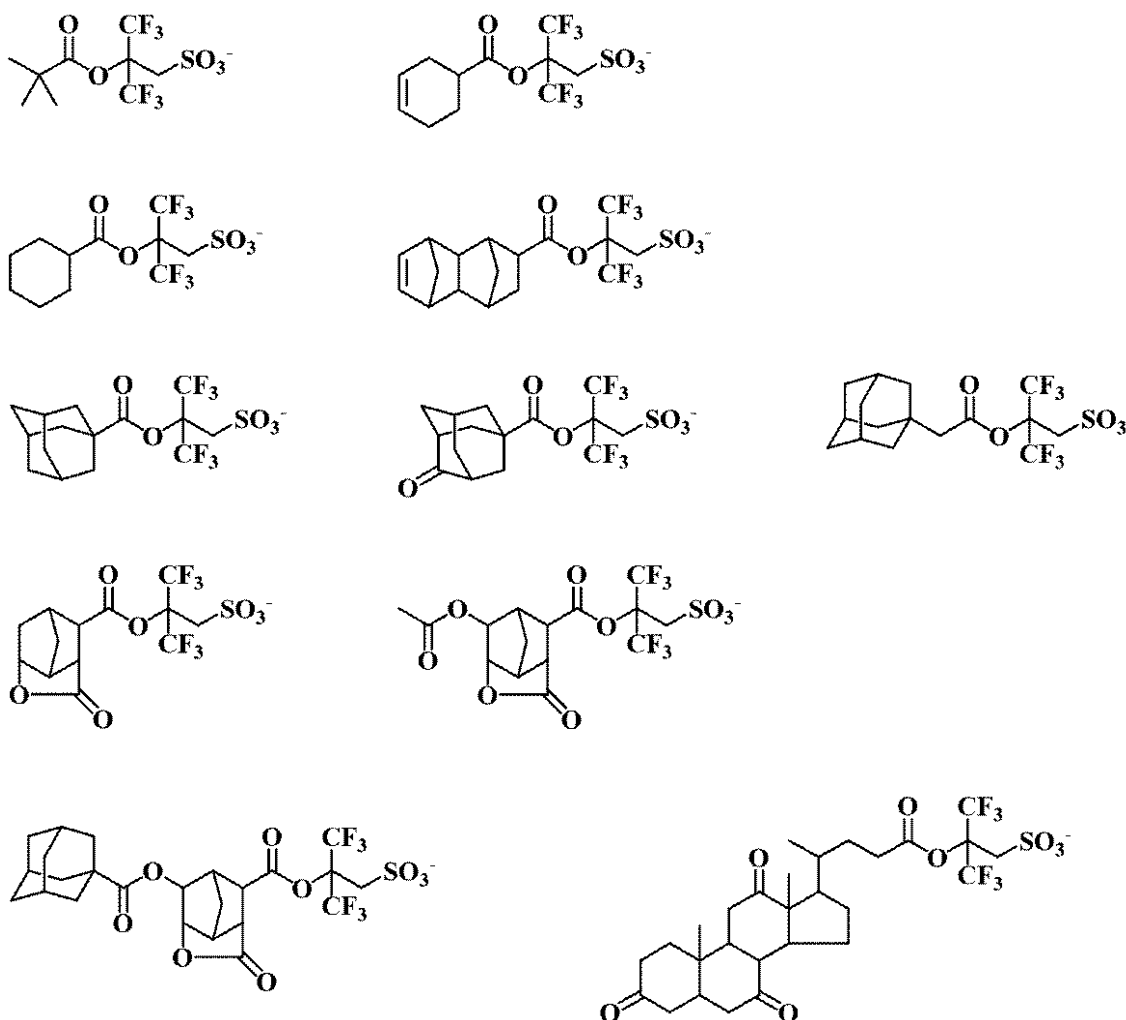
30



40

【 0 1 2 5 】

## 【化 3 8】



10

20

## 【0126】

(E) 光酸発生剤の含有量は、(B) ベースポリマー 100 質量部に対し、1 ~ 30 質量部が好ましく、2 ~ 20 質量部がより好ましい。なお、ベースポリマーとして繰り返し単位 B 8 ~ B 11 を含むものを使用する場合は、光酸発生剤の配合を省略してもよい。

30

## 【0127】

## 〔(F) 塩基性化合物〕

本発明のレジスト組成物は、パターンの形状補正等を目的に、(A) 成分以外のクエンチャーとして (F) 塩基性化合物を含んでもよい。塩基性化合物を添加することにより、酸拡散を効果的に制御することができ、かつ、被加工基板として、最表面がクロムを含む材料からなる基板を用いた場合でも、レジスト膜内に発生する酸によるクロムを含む材料への影響を抑えることができる。

40

## 【0128】

塩基性化合物としては、多数が知られており、第 1 級、第 2 級又は第 3 級脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド類、イミド類、カーバメート類、アンモニウム塩類等が挙げられる。これらの具体例は、特許文献 9 に多数例示されているが、基本的にはこれらの全てを使用することができる。特に、好ましいものとしては、トリス[2 - (メトキシメトキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (メトキシメトキシ)エチル]アミン N - オキシド、ジブチルアミノ安息香酸、モルホリン誘導体、イミダゾール誘導体等が挙げられる。

## 【0129】

50

(F) 塩基性化合物の含有量は、(B) ベースポリマー 100 質量部に対し、0 ~ 10 質量部が好ましく、0 ~ 5 質量部がより好ましい。(F) 塩基性化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0130】

[(G) 界面活性剤]

本発明のレジスト組成物には、被加工基板への塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤を用いる場合、特開 2004-115630 号公報にも多数の例が記載されているように多数のものが公知であり、それらを参考にして選択することができる。(G) 界面活性剤の含有量は、(B) ベースポリマー 100 質量部に対し、0 ~ 5 質量部が好ましい。

10

【0131】

[レジストパターン形成方法]

本発明のレジストパターン形成方法は、基板上に、前述したレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜にパターンを照射する工程、及びアルカリ現像液を用いて前記レジスト膜を現像する工程を含む。

【0132】

本発明のレジスト組成物を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー技術を採用して行うことができる。一般論としては、集積回路製造用の基板 (Si、SiO、SiO<sub>2</sub>、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、MoSi<sub>2</sub>、Si、SiO、SiO<sub>2</sub>等) 等の被加工基板上に、スピンコーティング等の方法で膜厚が 0.03 ~ 2 μm となるように前述したレジスト組成物を塗布し、これをホットプレート上で、好ましくは 60 ~ 150、1 ~ 20 分間、より好ましくは 80 ~ 140、1 ~ 10 分間ブリベークし、レジスト膜を形成する。

20

【0133】

前記レジスト膜の上に、導電性高分子を含む帯電防止膜を設けてもよい。これにより、EB による帯電現象 (チャージアップ) を防ぐことができ、描画位置精度が格段に向上する。前記帯電防止膜としては、ポリアニリン系高分子やポリチオフェン系高分子等の導電性高分子を含むものが好ましく、例えば、特開 2016-200634 号公報に記載されたものを使用することができる。

30

【0134】

次いで、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜を露光し、パターンを照射する。前記高エネルギー線としては、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー (KrF、ArF 等)、EUV、X 線、線、シンクロトロン放射線、EB 等が挙げられる。前記高エネルギー線として紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー、EUV、X 線、線、シンクロトロン放射線等を用いる場合は、露光量が好ましくは 1 ~ 200 mJ / cm<sup>2</sup>、より好ましくは 10 ~ 100 mJ / cm<sup>2</sup> となるように、目的のパターンを形成するためのマスクを用いて照射する。高エネルギー線として EB を用いる場合は、露光量が好ましくは 1 ~ 300 μC / cm<sup>2</sup>、より好ましくは 10 ~ 200 μC / cm<sup>2</sup> となるように、直接又は目的のパターンを形成するためのマスクを用いて描画する。なお、本発明のレジスト組成物は、EUV 又は EB リソグラフィーに特に有用である。

40

【0135】

露光は、通常の露光法のほか、場合によってはマスクとレジスト膜との間に液体を挿入する液浸法を用いることも可能である。その場合には、水に不溶な保護膜を用いることも可能である。

【0136】

次いで、ホットプレート上で、好ましくは 60 ~ 150、1 ~ 20 分間、より好ましくは 80 ~ 140、1 ~ 10 分間ポストエクスポージャーベーク (PEB) する。更に、好ましくは 0.1 ~ 5 質量%、より好ましくは 2 ~ 3 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1 ~ 3 分間、好ま

50

しくは0.5～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像して、基板上に目的のパターンが形成される。

【0137】

なお、本発明のレジスト組成物は、特に解像性が良好でLERが小さいパターンを形成することができるため、有用である。また、本発明のレジスト組成物は、レジストパターンの密着性が取り難いことからパターン剥がれやパターン崩壊を起こしやすい材料を表面に持つ基板のパターン形成に特に有用である。このような基板として、金属クロムや酸素、窒素及び炭素から選ばれる1以上の軽元素を含むクロム化合物を最表面にスパッタリング成膜した基板、 $\text{SiO}_x$ を最表層に含む基板等が挙げられる。本発明のレジスト組成物は、特に、基板としてフォトリソグラフィ用マスクブランクを用いたパターン形成に有用である。

10

【0138】

本発明のレジストパターン形成方法であれば、最表面が、クロム又はケイ素を含む材料等のレジストパターン形状に影響を与えやすい材料からなる基板(例えば、フォトリソグラフィ用マスクブランク)を用いた場合であっても、基板界面で効率的に本発明の組成物が酸拡散を制御することで、露光により高解像かつLERが低減されたパターンを形成することができる。

【実施例】

【0139】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、共重合組成比はモル比であり、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。また、使用した装置は、以下のとおりである。

20

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

【0140】

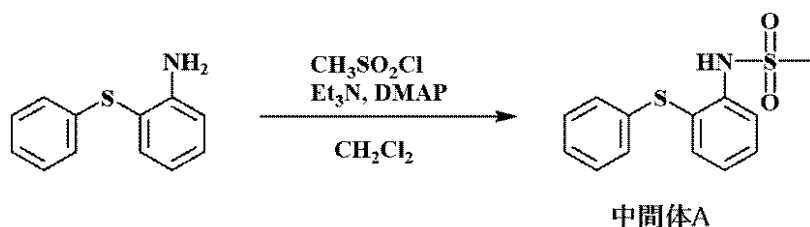
[1] スルホニウム化合物の合成

[実施例1-1] N-2-(ジフェニルスルホニオ)フェニルメシルアミダート(Q-1)の合成

30

[実施例1-1-1] N-2-フェニルチオフェニルメシルアミド(中間体A)の合成

【化39】



【0141】

2-アミノフェニルフェニルスルフィド500.0g、トリエチルアミン301.4g及び4-ジメチルアミノピリジン60.6gを塩化メチレン2,500gに溶解させた後、氷冷下にてメタンスルホニルクロリド340.9gを滴下し、室温で18時間熟成させた。熟成後、20質量% HCl水溶液905gを加えて反応を停止し、分取した。得られた有機層を水1,000gで3回洗浄した後、減圧濃縮し、得られた残渣にヘキサンを加えて再結晶を行い、得られた結晶を回収後、真空乾燥させることで、目的物であるN-2-フェニルチオフェニルメタンスルホンアミド(中間体A)589.9gを得た(収率85%)。

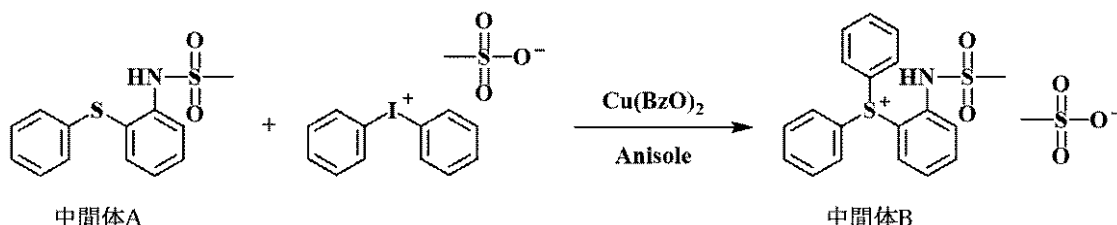
40

【0142】

[実施例1-1-2] N-2-(ジフェニルスルホニオ)フェニルメシルアミドメシラート(中間体B)の合成



## 【化 4 0】



## 【 0 1 4 3】

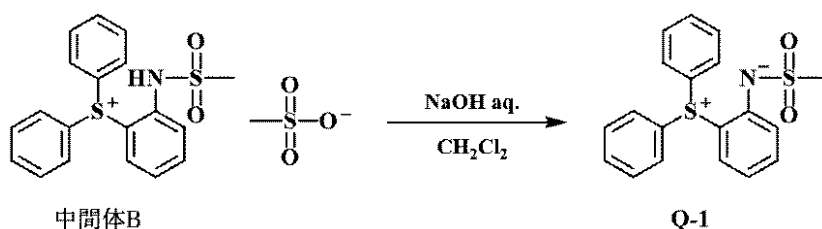
中間体 A 300.0 g に、ジフェニルヨードニウムメシラート 420.0 g、安息香酸銅 (II) 0.65 g 及びアニソール 1,500 g を加え、90℃にて3時間攪拌した。その後ヘキサン 3,000 g を加え、再結晶を行い、得られた結晶を回収し目的物である N - 2 - (ジフェニルスルホニオ)フェニルメシルアミドメシラート (中間体 B) を得た。中間体 B は、特に単離せず、このまま次工程へ進めた。

10

## 【 0 1 4 4】

[ 実施例 1 - 1 - 3 ] N - 2 - (ジフェニルスルホニオ)フェニルメシルアミダート (Q - 1) の合成

## 【化 4 1】



20

## 【 0 1 4 5】

中間体 B を全量塩化メチレン 600 g に溶解させ、これに 25 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 342.4 g 及び純水 300 g を加え、30分攪拌した。攪拌後、有機層を分取し、更に有機層を水洗浄し、減圧濃縮を行い、最後にメチルイソブチルケトン 60 g で脱水共沸を行った。得られた残渣にジイソプロピルエーテル及びターシャリーブチルメチルエーテルを 900 g ずつ加えて再結晶を行い、得られた結晶を回収後、真空乾燥させることで、目的物である N - 2 - (ジフェニルスルホニオ)フェニルメシルアミダート (Q - 1) を得た (収量 158.2 g、中間体 A からの収率 42%)。

30

## 【 0 1 4 6】

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

IR (D-ATR):  $\nu = 3110, 1750, 1531, 1365, 1333, 1298, 1285, 987, 950, 900, 720, 688, 522 \text{ cm}^{-1}$ 。

LC-MS: POSITIVE  $[\text{M}+\text{H}]^+ 356$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}_2^+$  相当)

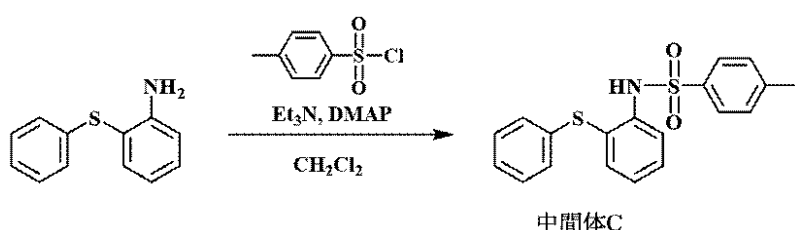
## 【 0 1 4 7】

[ 実施例 1 - 2 ] N - 2 - (ジフェニルスルホニオ)フェニルトシルアミダート (Q - 2) の合成

40

[ 実施例 1 - 2 - 1 ] N - 2 - フェニルチオフェニルトシルアミド (中間体 C) の合成

## 【化 4 2】



## 【 0 1 4 8】

50

【 0 1 4 9 】

【化 4 3】

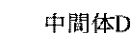


【 0 1 5 0 】

【 0 1 5 1 】

20

【化 4 4】



【 0 1 5 2 】

30

【 0 1 5 3 】

IR (D-ATR): = 2885, 1780, 1543, 1432, 1390, 1357, 1128, 1009, 987, 841, 821, 776, 678  $\text{cm}^{-1}$ 。

LC-MS: POSITIVE [M+H]<sup>+</sup>432 (C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>相当)

【 0 1 5 4 】

40

[ 実施例 1 - 3 - 1 ] N - 2 - フェニルチオフェニル - 2 - フルオロベンゼンスルホニル  
アミド ( 中間体 E ) の合成

Chemical reaction scheme showing the synthesis of 2-(benylthio)-N-(2-fluorophenyl)benzenesulfonamide. The reaction involves 2-mercaptobenzylamine reacting with 2-fluorobenzenesulfonyl chloride in the presence of triethylamine ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) and DMAP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to form the sulfonamide product.

Chemical reaction scheme showing the synthesis of a sulfonium salt. The reaction involves 2-(phenylthio)-N-(2-fluorophenyl)benzenesulfonamide and diphenyliodonium hexafluorophosphate. The reagents are  $\text{Cu}(\text{BzO})_2$  and Anisole. The product is a sulfonium salt where the sulfur atom is positively charged and bonded to two phenyl groups, and the nitrogen atom is bonded to a 2-fluorophenyl group and a benzenesulfonyl group. The counterion is hexafluorophosphate.

Chemical reaction scheme showing the formation of a zwitterionic intermediate. The reactant is a diphenylsulfonium ylide derivative with a sulfonate group. It reacts with aqueous NaOH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to form a zwitterionic intermediate where the sulfonate group has been converted to a sulfinate group.

50

## [ 合成例 1 - 1 ] ポリマー A 1 の合成

3 L のフラスコに、アセトキシスチレン 407.5 g、アセナフチレン 42.5 g 及び溶剤としてトルエンを 1,275 g 添加した。この反応容器を、窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業(株)製 V-65) を 34.7 g 加え、55℃まで昇温し、40 時間反応させた。この反応溶液に、攪拌しながらメタノール 970 g 及び水 180 g の混合溶剤を滴下した。滴下終了後、30 分間静置し、2 層に分離させた。下層(ポリマー層)を減圧濃縮し、このポリマー層をメタノール 0.45 L 及び THF 0.54 L の混合溶剤に再度溶解し、そこへトリエチルアミン 160 g 及び水 30 g を加え、60℃に加熱して 40 時間脱保護反応を行った。この脱保護反応溶液を減圧濃縮し、濃縮液にメタノール 548 g 及びアセトン 112 g を加えて溶液化した。そこへ攪拌しながらヘキサンを 990 g 滴下した。滴下終了後、30 分間静置し、2 層に分離させた。下層(ポリマー層)に THF 300 g を加え、そこへ攪拌しながらヘキサンを 1,030 g 滴下し、30 分後に下層(ポリマー層)を減圧濃縮した。得られたポリマー溶液を酢酸 82 g を用いて中和し、該溶液を濃縮後、アセトン 0.3 L に溶解し、更に水 10 L に添加して沈殿させ、濾過、乾燥を行い、白色重合体 280 g を得た。得られた重合体を  $^1\text{H}$ -NMR 及び GPC で測定したところ、共重合組成比が、ヒドロキシスチレン：アセナフチレン = 89.3 : 10.7、 $M_w$  が 5,000、及び  $M_w / M_n$  が 1.63 のポリマーであった。

10

得られたポリマー 100 g に、(2-メチル-1-プロペニル)メチルエーテル 50 g を酸性条件下反応させて、中和、分液処理、晶出工程を経て、ポリマー A 1 を得た。収量は 125 g であった。

20

## 【0162】

## [ 合成例 1 - 2 ~ 1 - 9 ] ポリマー A 2 ~ A 7 及びポリマー P 1 ~ P 2 の合成

使用する原料化合物を変えた以外は、合成例 1 - 1 と同様の方法でポリマー A 2 ~ A 7 及びポリマー P 1 ~ P 2 を合成した。

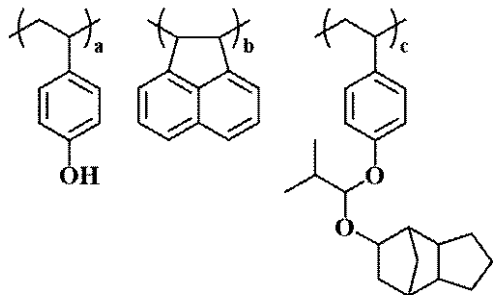
## 【0163】

ポリマー A 1 ~ A 7 及びポリマー P 1 ~ P 2 の構造を以下に示す。

## 【化 4 8】

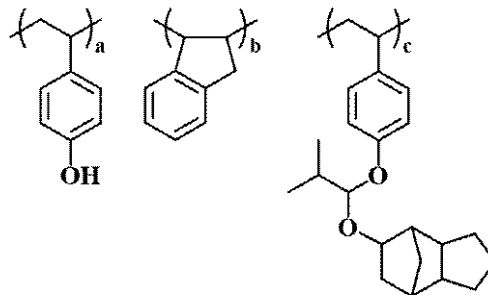
ポリマーA1

(a=0.76, b=0.12, c=0.12, Mw=5,500)



ポリマーA2

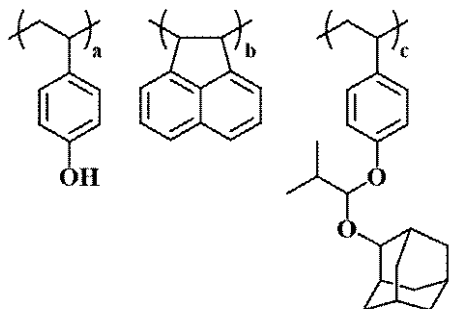
(a=0.76, b=0.11, c=0.13, Mw=5,800)



10

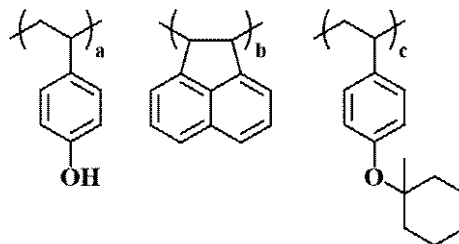
ポリマーA3

(a=0.78, b=0.11, c=0.11, Mw=5,500)



ポリマーA4

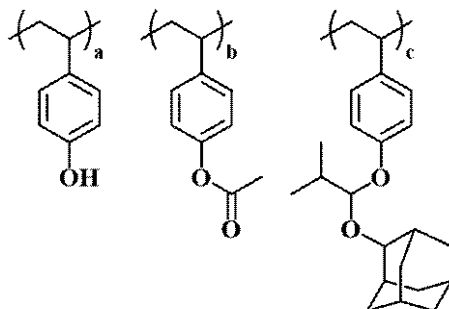
(a=0.69, b=0.10, c=0.21, Mw=4,000)



20

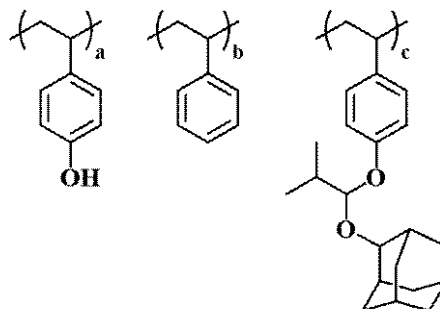
ポリマーA5

(a=0.73, b=0.12, c=0.15, Mw=5,700)



ポリマーA6

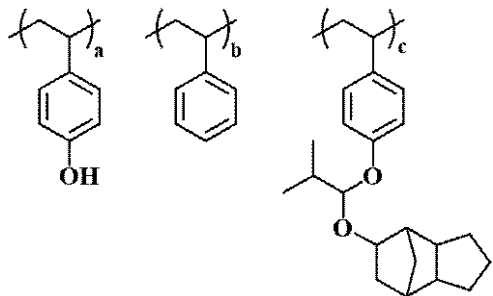
(a=0.73, b=0.13, c=0.14, Mw=5,400)



30

ポリマーA7

(a=0.73, b=0.13, c=0.14, Mw=5,400)

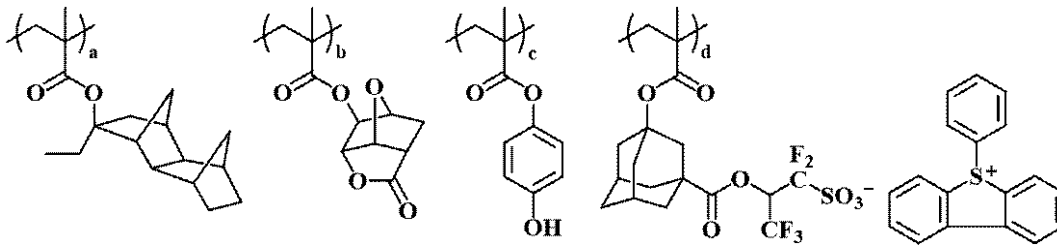


40

## 【化 4 9】

ポリマーP1

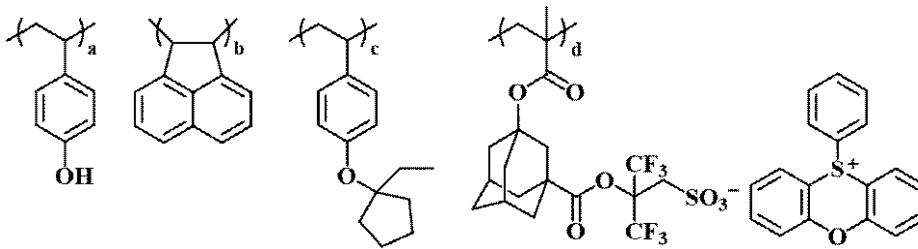
(a=0.30, b=0.30, c=0.20, d=0.20, Mw=14,500)



10

ポリマーP2

(a=0.55, b=0.10, c=0.25, d=0.10, Mw=7,200)



20

## 【 0 1 6 5 】

[ 3 ] ポジ型レジスト組成物の調製

[ 実施例 2 - 1 ~ 2 - 3 8、比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 ]

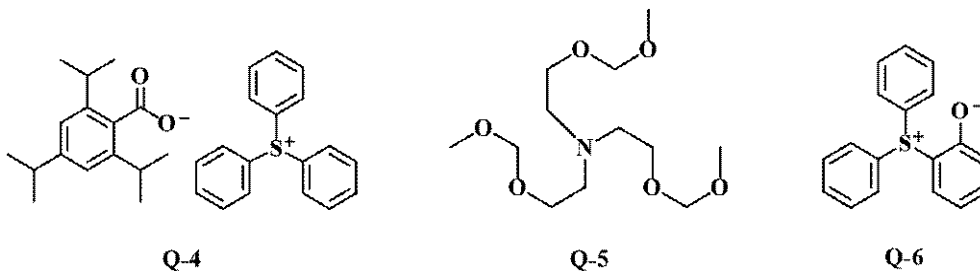
クエンチャーとしてスルホニウム化合物 Q - 1 ~ Q - 3 又は比較例用のクエンチャー Q - 4 ~ Q - 6、ベースポリマーとしてポリマー A 1 ~ A 7、ポリマー P 1 ~ P 2、光酸発生剤 P A G - A ~ P A G - C、及び添加剤としてフッ素含有ポリマー（ポリマー C 1 ~ C 3）を表 1 ~ 3 に示す組成で有機溶剤に溶解し、得られた各溶液 0.02 μm サイズの U P E フィルターで濾過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。表 1 ~ 3 中、有機溶剤は、P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、E L（乳酸エチル）、P G M E（プロピレングリコールモノメチルエーテル）及び C y H（シクロヘキサノン）である。また、各組成物には、界面活性剤として PF-636（OMNOVA SOLUTIONS 社製）を固形分 100 質量部に対し、0.075 質量部添加した。

30

## 【 0 1 6 6 】

なお、Q - 4 ~ Q - 6、P A G - A ~ P A G - C、及びポリマー C 1 ~ C 3 の構造は、以下のとおりである。

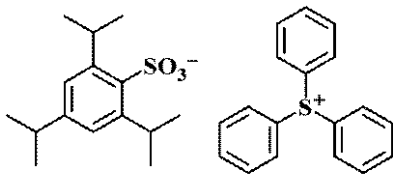
## 【化 5 0】



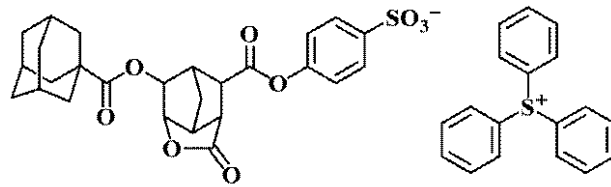
40

## 【 0 1 6 7 】

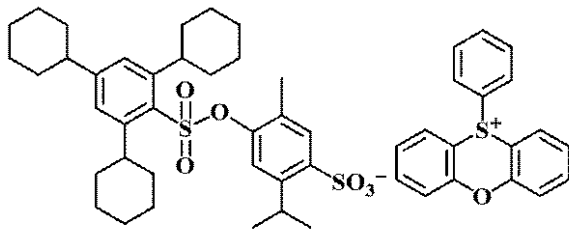
【化 5 1】



PAG-A



PAG-B



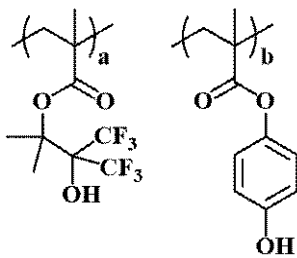
PAG-C

【 0 1 6 8 】

【化 5 2】

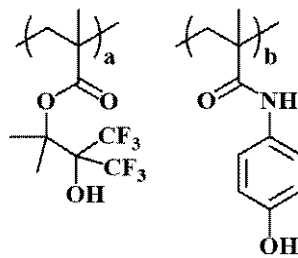
ポリマーC1

(a=0.80, b=0.20, Mw=6,000)



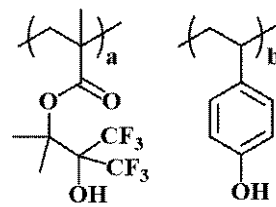
ポリマーC2

(a=0.80, b=0.20, Mw=6,400)



ポリマーC3

(a=0.80, b=0.20, Mw=6,500)



【 0 1 6 9 】

10

20

30

【表 1】

	レジスト組成物	クエンチャー (質量部)	樹脂1 (質量部)	樹脂2 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)	溶剤3 (質量部)
実施例 2-1	R-1	Q-1 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-A (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-2	R-2	Q-1 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-B (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-3	R-3	Q-1 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-4	R-4	Q-2 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-5	R-5	Q-3 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-6	R-6	Q-1 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-C (9)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-7	R-7	Q-1 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-C (9)	ポリマーC2 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-8	R-8	Q-1 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-C (9)	ポリマーC3 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-9	R-9	Q-1 (3.8)	ポリマーA1 (80)		PAG-C (18)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-10	R-10	Q-1 (3.0)	ポリマーA2 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-11	R-11	Q-1 (3.0)	ポリマーA3 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-12	R-12	Q-2 (3.0)	ポリマーA3 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-13	R-13	Q-3 (3.0)	ポリマーA3 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-14	R-14	Q-1 (3.0)	ポリマーA3 (80)		PAG-C (9)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-15	R-15	Q-1 (2.8)	ポリマーA3 (40)	ポリマーP1 (40)			PGMEA (1,160)	CyH (2,706)	
実施例 2-16	R-16	Q-1 (2.8)	ポリマーA3 (40)	ポリマーP2 (40)			PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
実施例 2-17	R-17	Q-1 (2.8)	ポリマーA3 (40)	ポリマーP2 (40)			PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
実施例 2-18	R-18	Q-1 (3.2)	ポリマーA3 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-A (5)		PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
実施例 2-19	R-19	Q-1 (3.2)	ポリマーA3 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-A (5)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
実施例 2-20	R-20	Q-1 (3.2)	ポリマーA3 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-C (5)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)

10

20

30

【 0 1 7 0 】



【表 2】

	レジスト組成物	クエンチャー (質量部)	樹脂1 (質量部)	樹脂2 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)	溶剤3 (質量部)
実施例 2-21	R-21	Q-1 (3.0)	ポリマーA4 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-22	R-22	Q-1 (2.8)	ポリマーA4 (40)	ポリマーP2 (40)			PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
実施例 2-23	R-23	Q-1 (3.2)	ポリマーA4 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-A (5)		PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
実施例 2-24	R-24	Q-1 (3.2)	ポリマーA4 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-A (5)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (255)	EL (1,640)	PGME (1,310)
実施例 2-25	R-25	Q-1 (3.2)	ポリマーA4 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-C (5)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (255)	EL (1,640)	PGME (1,310)
実施例 2-26	R-26	Q-1 (3.0)	ポリマーA5 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-27	R-27	Q-1 (3.0)	ポリマーA5 (80)		PAG-C (18)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-28	R-28	Q-1 (3.0)	ポリマーA6 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-29	R-29	Q-1 (3.8)	ポリマーA6 (80)		PAG-C (18)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-30	R-30	Q-1 (3.0)	ポリマーA7 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-31	R-31	Q-2 (3.0)	ポリマーA7 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-32	R-32	Q-3 (3.0)	ポリマーA7 (80)		PAG-C (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-33	R-33	Q-1 (3.8)	ポリマーA7 (80)		PAG-C (18)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
実施例 2-34	R-34	Q-1 (2.8)	ポリマーA7 (40)	ポリマーP2 (40)			PGMEA (255)	EL (1,640)	PGME (1,310)
実施例 2-35	R-35	Q-1 (2.8)	ポリマーA7 (40)	ポリマーP2 (40)		ポリマーC1 (3)	PGMEA (255)	EL (1,640)	PGME (1,310)
実施例 2-36	R-36	Q-1 (3.2)	ポリマーA7 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-A (5)		PGMEA (255)	EL (1,640)	PGME (1,310)
実施例 2-37	R-37	Q-1 (3.2)	ポリマーA7 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-A (5)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (255)	EL (1,640)	PGME (1,310)
実施例 2-38	R-38	Q-1 (3.2)	ポリマーA7 (40)	ポリマーP2 (40)	PAG-C (5)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (255)	EL (1,640)	PGME (1,310)

10

20

30

【0171】

【表 3】

	レジスト組成物	クエンチャー (質量部)	樹脂1 (質量部)	樹脂2 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)	溶剤3 (質量部)
比較例 1-1	CR-1	Q-4 (4.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-A (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
比較例 1-2	CR-2	Q-5 (2.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-A (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
比較例 1-3	CR-3	Q-6 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-A (9)		PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
比較例 1-4	CR-4	Q-6 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-A (9)	ポリマーC1 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
比較例 1-5	CR-5	Q-6 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-A (9)	ポリマーC2 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	
比較例 1-6	CR-6	Q-6 (3.0)	ポリマーA1 (80)		PAG-A (9)	ポリマーC3 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	

40

【0172】

[ 4 ] E B 描画評価

50

[ 実施例 3 - 1 ~ 3 - 38、比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 ]

ポジ型レジスト組成物 R - 1 ~ R - 38 及び CR - 1 ~ CR - 6 を、それぞれ ACT - M ( 東京エレクトロン ( 株 ) 製 ) を用いてヘキサメチルジシラザン ( HMDS ) ベーパーブライム処理した 152 mm 角の最表面が酸化ケイ素であるマスクブランク上にスピンコーティングし、ホットプレート上で、110 で 600 秒間プリベークして膜厚 80 nm のレジスト膜を作製した。得られたレジスト膜の膜厚測定は、光学式測定器ナノスペック ( ナノメトリックス社製 ) を用いて行った。測定は、ブランク外周から 10 mm 内側までの外縁部分を除くブランク基板の面内 81 箇所で行い、膜厚平均値と膜厚範囲を算出した。

【 0173 】

更に、電子線露光装置 ( ( 株 ) ニューフレアテクノロジー製 EBM-5000plus、加速電圧 50 kV ) を用いて露光し、110 で 600 秒間 PEB を施し、2.38 質量 % TMAH 水溶液で現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

10

【 0174 】

得られたレジストパターンを次のように評価した。作製したパターン付きマスクブランクを上空 SEM ( 走査型電子顕微鏡 ) で観察し、200 nm の 1 : 1 のラインアンドスペース ( LS ) を 1 : 1 で解像する露光量を最適露光量 (  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ) とし、200 nm の LS を 1 : 1 で解像する露光量における最小寸法を解像度 ( 限界解像性 ) とし、200 nm LS の LER を SEM で測定した。パターン形状については、矩形か否かを目視にて判定した。また、調製したレジスト組成物を 23 で保存し、調製してから 24 時間以内にパターンニングした場合と、6 ヶ月後にパターンニングした時の最適露光量 (  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ) の値を評価し、減少率が 0 ~ 3 % 未満の場合は「無」、減少率が 3 % 以上の場合は「有」として最適露光量変動を表した。その結果を表 4 及び 5 に示す。

20

【 0175 】

【表 4】

	レジスト組成物	最適露光量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	限界解像性 (nm)	LER (nm)	パターン形状	最適露光量変動
実施例3-1	R-1	50	37	4.6	矩形	無
実施例3-2	R-2	50	40	4.8	矩形	無
実施例3-3	R-3	49	37	4.6	矩形	無
実施例3-4	R-4	51	45	4.9	矩形	無
実施例3-5	R-5	49	45	4.6	矩形	無
実施例3-6	R-6	50	37	4.8	矩形	無
実施例3-7	R-7	48	40	4.8	矩形	無
実施例3-8	R-8	48	37	4.5	矩形	無
実施例3-9	R-9	48	45	4.8	矩形	無
実施例3-10	R-10	51	37	4.6	矩形	無
実施例3-11	R-11	50	40	4.8	矩形	無
実施例3-12	R-12	50	37	4.5	矩形	無
実施例3-13	R-13	50	40	4.7	矩形	無
実施例3-14	R-14	48	40	4.7	矩形	無
実施例3-15	R-15	49	40	4.8	矩形	無
実施例3-16	R-16	50	37	4.7	矩形	無
実施例3-17	R-17	51	40	4.8	矩形	無
実施例3-18	R-18	50	40	4.7	矩形	無
実施例3-19	R-19	48	40	4.8	矩形	無
実施例3-20	R-20	49	45	4.8	矩形	無
実施例3-21	R-21	52	40	4.6	矩形	無
実施例3-22	R-22	50	45	4.7	矩形	無
実施例3-23	R-23	52	37	4.6	矩形	無
実施例3-24	R-24	52	37	4.8	矩形	無
実施例3-25	R-25	51	37	4.7	矩形	無
実施例3-26	R-26	51	37	4.6	矩形	無
実施例3-27	R-27	52	37	4.5	矩形	無
実施例3-28	R-28	52	37	4.6	矩形	無
実施例3-29	R-29	52	45	4.8	矩形	無
実施例3-30	R-30	51	37	4.4	矩形	無
実施例3-31	R-31	52	40	4.5	矩形	無
実施例3-32	R-32	50	40	4.6	矩形	無
実施例3-33	R-33	50	40	4.6	矩形	無
実施例3-34	R-34	50	37	4.6	矩形	無
実施例3-35	R-35	50	40	4.6	矩形	無
実施例3-36	R-36	51	40	4.5	矩形	無
実施例3-37	R-37	51	45	4.6	矩形	無
実施例3-38	R-38	52	37	4.8	矩形	無

【表 5】

	レジスト組成物	最適露光量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	限界解像性 (nm)	LER (nm)	パターン形状	最適露光量変動
比較例2-1	CR-1	49	60	5.6	逆テーパー	無
比較例2-2	CR-2	50	60	5.8	逆テーパー	無
比較例2-3	CR-3	52	45	4.7	矩形	無
比較例2-4	CR-4	49	45	4.8	矩形	有
比較例2-5	CR-5	50	40	4.7	矩形	有
比較例2-6	CR-6	52	45	4.8	矩形	有

10

## 【0177】

式(A)で表されるスルホニウム化合物を含む本発明のレジスト組成物R-1～R-38は、いずれも良好な解像性、パターン矩形性を示し、LERも良好な値を示した。一方、比較例のレジスト組成物CR-1～CR-2は、解像性及びLERが実施例と比べて劣っていた。これは、描画により発生した酸が未描画部へ拡散した結果、未描画部でベースポリマー中の保護基をわずかに脱保護してしまうという望ましくない反応が起きた結果と考えられる。

## 【0178】

式(A)で表されるスルホニウム化合物を含む本発明のレジスト組成物は、比較例2-1で使用したクエンチャーを含むレジスト組成物CR-1よりも酸トラップ能が高いため、比較例2-1のクエンチャーを使用したレジスト組成物CR-1に比べて、前述の望ましくない反応は起こりにくい。また、式(A)で表されるスルホニウム化合物は、描画後に弱酸のスルホンアミド系化合物となるため酸拡散制御能を失う。そのために、描画部及び未描画部での反応コントラストを上げることができのに対し、比較例2-2で使用したクエンチャーQ-5は、描画後にも酸拡散制御能を有するため反応コントラストが低い。結果として、本発明の組成物によって解像性及びLERが低減されたパターンを形成することができる。この結果から、本発明のスルホニウム化合物を含むレジスト組成物を用いれば、最表面が、クロム又はケイ素を含む材料等のレジストパターン形状に影響を与えやすい材料からなる被加工基板を用いた場合であっても、基板界面で効率的に本発明の組成物が酸拡散を制御することで、高エネルギー線照射により高解像かつLERの低減されたパターンを形成することができる。

20

30

## 【0179】

レジスト組成物R-1～R-38は、保存安定性においても良好な値を示した。一方、比較例のレジスト組成物CR-4～CR-6は、保存安定性が実施例と比べて劣っていた。これは、比較例2-3のレジスト組成物CR-3では感度変動が見られなかったことから、添加剤である(C)フッ素含有ポリマーとクエンチャーQ-6が反応してしまったためと考えられる。

## 【0180】

式(A)で表される本発明のスルホニウム化合物は、比較例2-4～2-6で使用したスルホニウム化合物Q-6よりもアニオンの求核性が低いため、スルホニウム化合物Q-6に比べて、前述の望ましくない反応は起こりにくい。このため、実施例のレジスト組成物R-1～R-38中の本発明のスルホニウム化合物が保存時に消費されることがないため、感度変更を起こさず、保存安定性に優れるといえる。

40

## 【0181】

[5] 帯電防止膜塗布時のEB描画評価

[実施例4-1～4-8、比較例3-1～3-2]

ポジ型レジスト組成物R-1、R-3、R-6、R-31、R-32、R-36～R-38及びCR-1～CR-2を、それぞれMark8(東京エレクトロン(株)製)を用いてHMDSペーパープライム処理した6インチシリコンウエハー上へスピンコーティング

50

し、110、240秒間の熱処理を施して、膜厚80nmのレジスト膜を作製した。更に、導電性高分子組成物を滴下し、Mark 8（東京エレクトロン(株)製）でレジスト膜上全体に回転塗布した。ホットプレート上で、90で90秒間ベークを行い、膜厚60nmの帯電防止膜を作製した。なお、導電性高分子組成物としては、Proc. of SPIE Vol. 8522 852200-1に記載の、ポリスチレンでドーブされたポリアニリンの水分散液を調製して用いた。続いて、電子線露光装置（(株)日立ハイテクノロジーズ製HL-800D、加速電圧50kV）を用いて露光し、その後、15秒間の純水リンス工程にて帯電防止膜を剥離し、110で240秒間PEBを施し、2.38質量% TMAH水溶液で80秒現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

#### 【0182】

得られたレジストパターンを次のように評価した。作製したパターン付きマスクブランクを上空SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、400nmの1:1のラインアンドスペース（LS）を1:1で解像する露光量を最適露光量（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）とし、400nmのLSを1:1で解像する露光量における最小寸法を解像度（限界解像性）とした。結果を表6に示す。

#### 【0183】

【表6】

	レジスト組成物	最適露光量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	限界解像性 (nm)
実施例4-1	R-1	48	70
実施例4-2	R-3	48	70
実施例4-3	R-6	49	60
実施例4-4	R-31	50	70
実施例4-5	R-32	50	70
実施例4-6	R-36	49	70
実施例4-7	R-37	48	60
実施例4-8	R-38	48	60
比較例3-1	CR-1	47	80
比較例3-2	CR-2	47	90

#### 【0184】

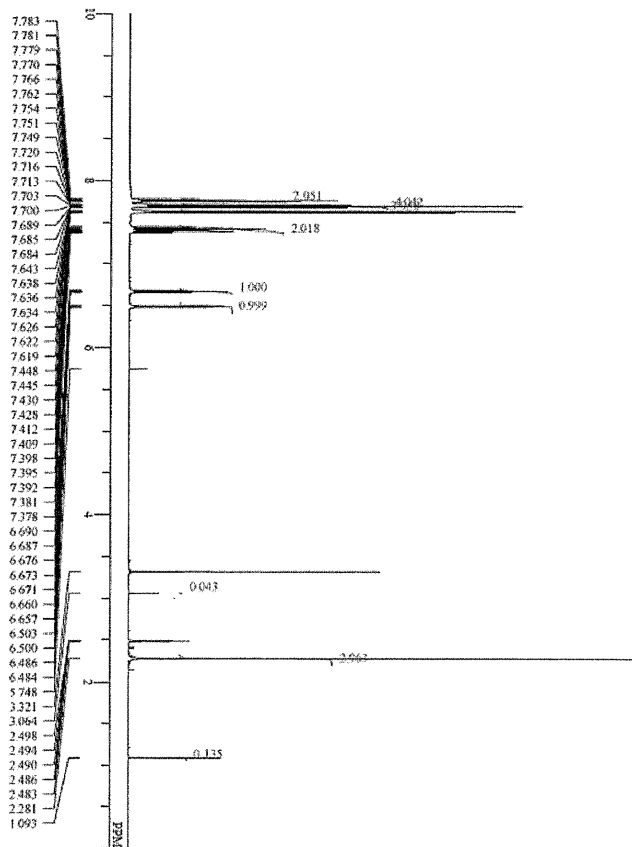
表6の結果を説明する。実施例4-1～4-8においては、式(A)で表されるスルホニウム化合物はクエンチャーとして使用されている。式(A)で表されるスルホニウム化合物を含む本発明のレジスト組成物は、いずれも良好な解像性を示した。一方、比較例3-1～3-2のレジスト組成物は、解像性が実施例と比べて劣っていた。これは、帯電防止膜中に存在する微弱な酸によって、未露光部でベースポリマー中の保護基をわずかに脱保護してしまうという望ましくない反応が起きた結果と考えられる。本発明のスルホニウム化合物を含むレジスト組成物は、比較例3-1で使用したクエンチャーQ-4を含むレ

#### 【0185】

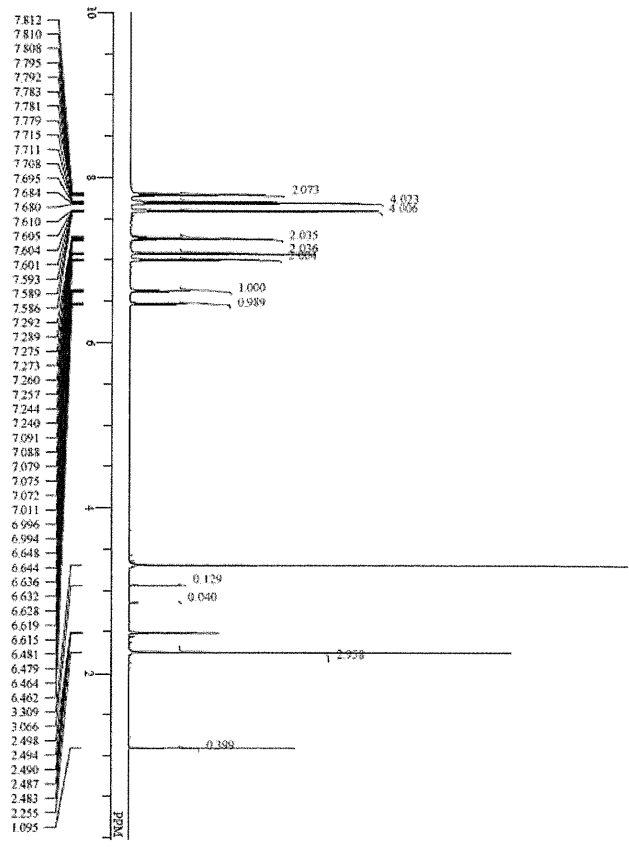
以上説明したことから明らかなように、本発明のレジスト組成物を用いれば、露光により解像性が極めて高く、LERが小さいパターンを形成することができ、かつ保存安定性に優れたレジスト組成物となる。また、帯電防止膜塗布時においても、本発明のレジスト組成物を用いれば、高い解像性を得ることができる。これを用いたレジストパターン形成

方法は半導体素子製造、特にフォトマスクブランクの加工におけるフォトリソグラフィに有用である。

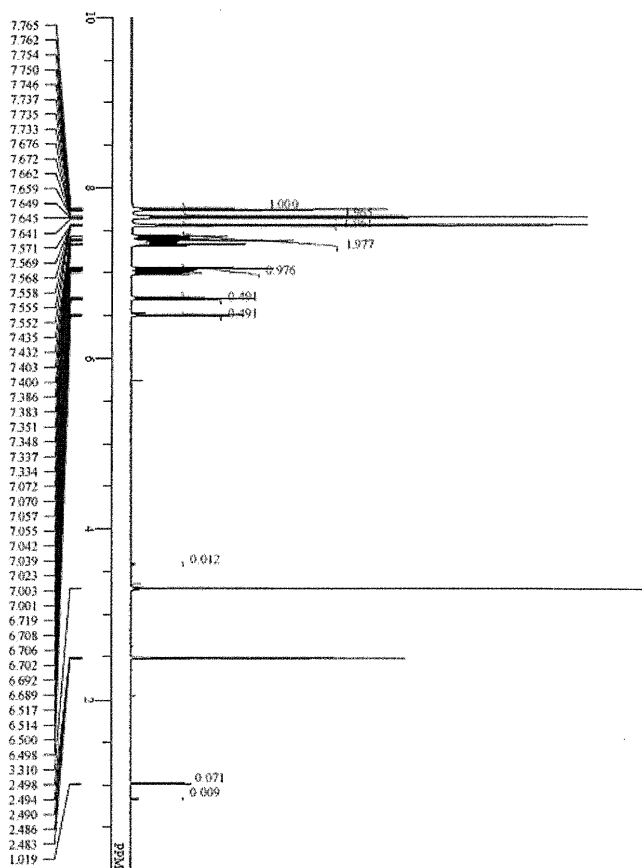
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 令和1年12月6日 (2019.12.6)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

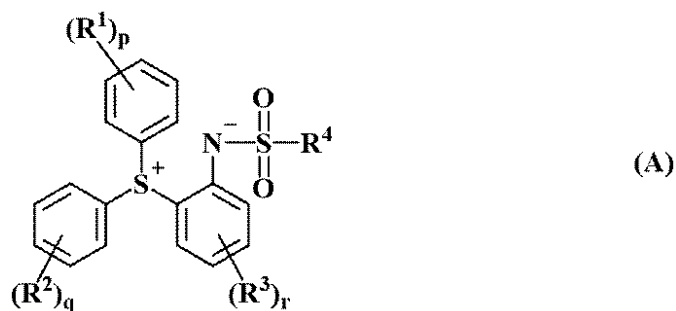
【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

下記式 (A) で表されるスルホニウム化合物。

【 化 1 】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ 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1価炭化水素基である。 $p$ 及び $q$ は、それぞれ独立に、0～5の整数である。 $r$ は、0～4の整数である。 $p$ が2～5の場合、隣接する2つの $R^1$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $q$ が2～5の場合、隣接する2つの $R^2$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $r$ が

2～4の場合、隣接する2つの $R^3$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。）

【請求項2】

(A) 請求項1記載のスルホニウム化合物を含むクエンチャーを含むポジ型レジスト組成物。

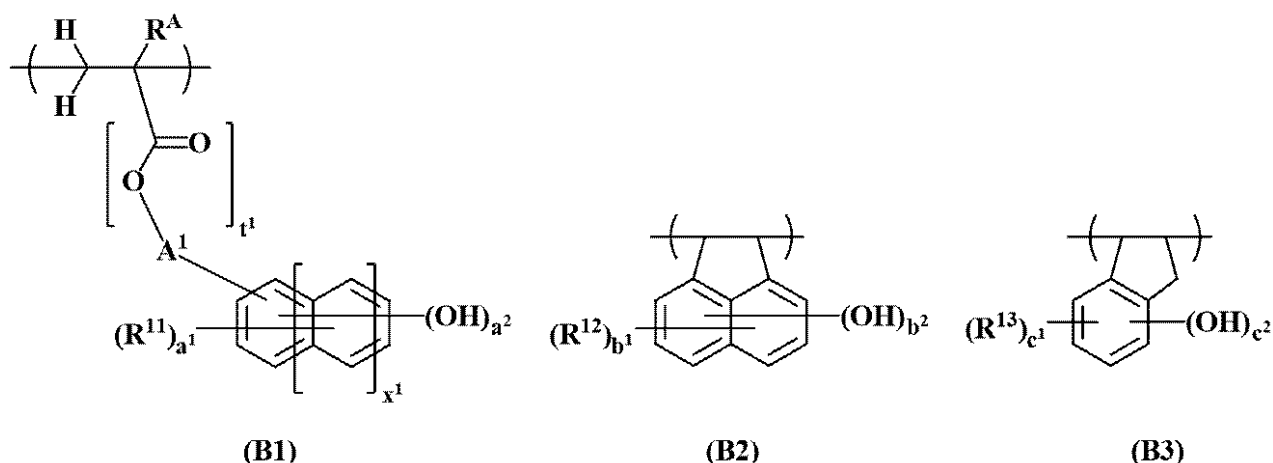
【請求項3】

更に、(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大するポリマーを含むベースポリマーを含む請求項2記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

前記ポリマーが、下記式(B1)～(B3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含む請求項3記載のポジ型レジスト組成物。

【化2】



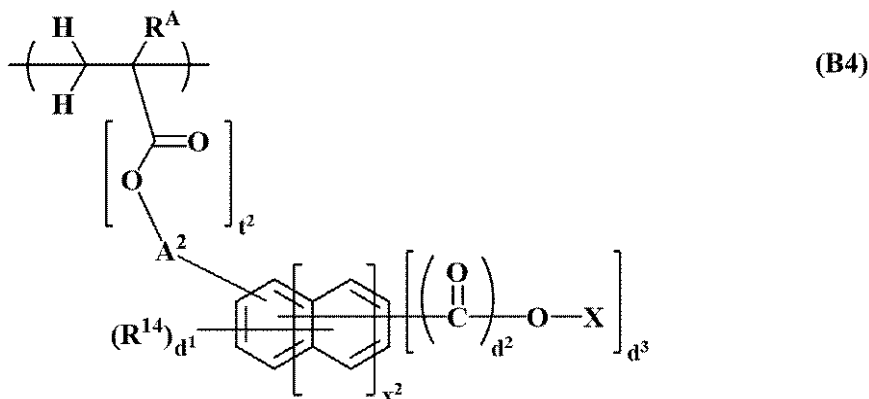
(式中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{11}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルコキシ基である。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアルキルカルボニルオキシ基である。 $A^1$ は、単結合、又は炭素数1～10のアルカンジイル基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^1$ は、0又は1である。 $x^1$ は、0～2の整数である。 $a^1$ は、 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2x^1 - a^2$ を満たす整数である。 $a^2$ は、1～3の整数である。 $b^1$ 及び $b^2$ は、 $0 \leq b^1 \leq 5$ 、 $1 \leq b^2 \leq 3$ 、及び $1 \leq b^1 + b^2 \leq 6$ を満たす整数である。 $c^1$ 及び $c^2$ は、 $0 \leq c^1 \leq 3$ 、 $1 \leq c^2 \leq 3$ 、及び $1 \leq c^1 + c^2 \leq 4$ を満たす整数である。)

【請求項5】

前記ポリマーが、更に、下記式(B4)で表される繰り返し単位を含むものである請求項3又は4のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物。



## 【化 3】

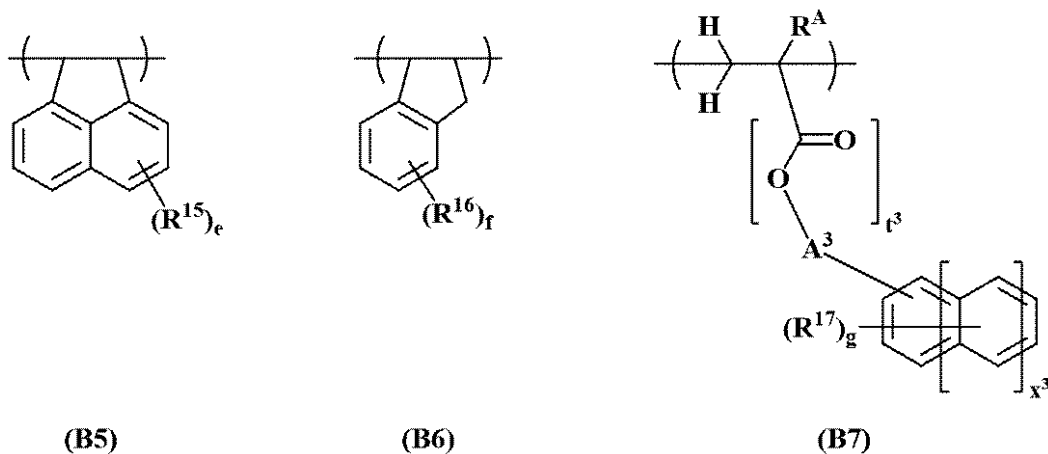


(式中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{14}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。 $A^2$ は、単結合、又は炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^2$ は、0 又は 1 である。 $x^2$ は、0 ~ 2 の整数である。 $d^1$ は、0  $d^1 = 5 + 2x^2 - d^3$  を満たす整数である。 $d^2$ は、0 又は 1 である。 $d^3$ は、1 ~ 3 の整数である。 $d^3$ が 1 のとき、X は、酸不安定基である。 $d^3$ が 2 又は 3 のとき、X は、それぞれ独立に、水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも 1 つは酸不安定基である。)

## 【請求項 6】

前記ポリマーが、更に、下記式 (B5) ~ (B7) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含むものである請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 4】

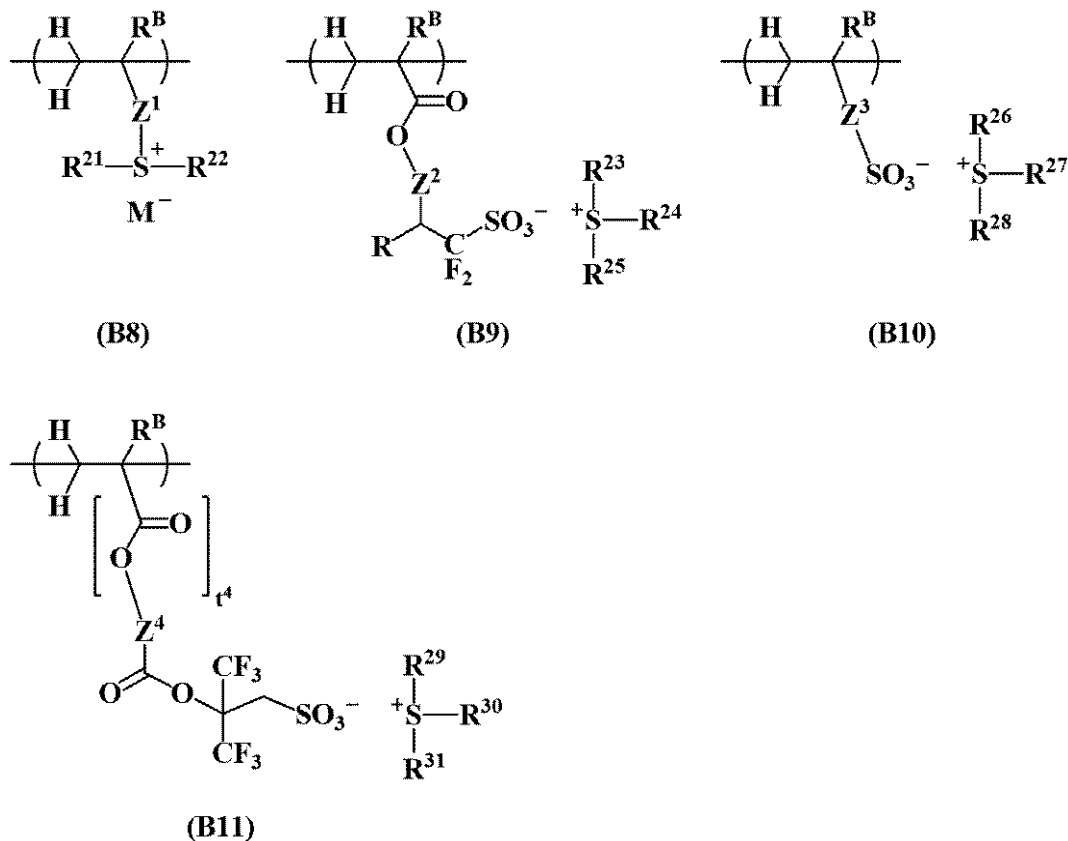


(式中、 $R^A$ は、前記と同じ。 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルオキシ基である。 $R^{17}$ は、アセチル基、アセトキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキルチオアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基である。 $A^3$ は、単結合、又は炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基であり、炭素 - 炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $e$ は、0 ~ 6 の整数である。 $f$ は、0 ~ 4 の整数である。 $g$ は、0 ~ 5 の整数である。 $t^3$ は、0 又は 1 である。 $x^3$ は、0 ~ 2 の整数である。)

## 【請求項 7】

前記ポリマーが、更に、下記式 (B 8) ~ (B 11) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 5】

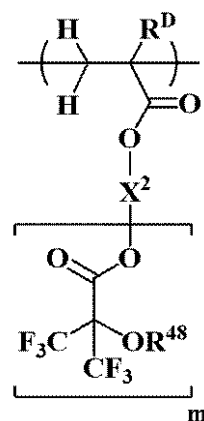
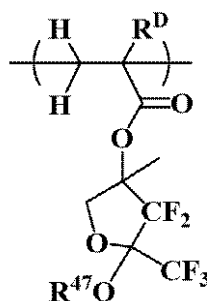
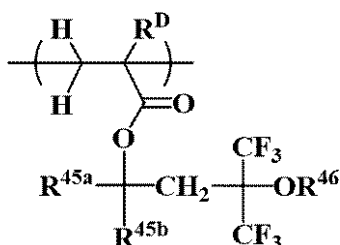
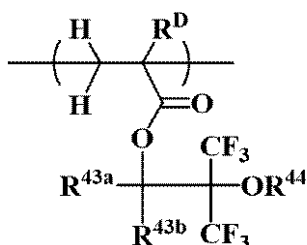
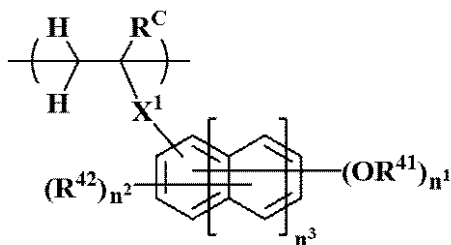


(式中、 $R^B$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $Z^1$ は、単結合、フェニレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ であり、 $Z^{11}$ は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。 $Z^2$ は、単結合、又は $-Z^{21}-C(=O)-O-$ であり、 $Z^{21}$ は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価炭化水素基である。 $Z^3$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ であり、 $Z^{31}$ は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基、又は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。 $Z^4$ は、単結合、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 30 の 2 価炭化水素基である。 $t^4$ は 0 又は 1 であるが、 $Z^4$ が単結合の場合、 $t^4$ は 0 である。 $R^{21} \sim R^{31}$ 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 1 価炭化水素基である。また、 $R^{21}$ と $R^{22}$ とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ のうちのいずれか 2 つ、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ のうちのいずれか 2 つ、又は $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ のうちのいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 $R$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 $M^-$ は、非求核性対向イオンである。)

## 【請求項 8】

更に、(C) 下記式 (C 1) で表される繰り返し単位と、下記式 (C 2) ~ (C 5) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種とを含むポリマーを含む請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 6】



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

## 【請求項 9】

更に、(D) 有機溶剤を含む請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 10】

更に、(E) 光酸発生剤を含む請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 11】

基板上に、請求項 2 ~ 10 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜にパターンを照射する工程、及びアルカリ現像液を用いて前記レジスト膜を現像する工程を含むレジストパターン形成方法。

## 【請求項 12】

前記高エネルギー線が、極端紫外線又は電子線である請求項 11 記載のレジストパター

ン形成方法。

【請求項 1 3】

前記基板の最表面が、ケイ素を含む材料からなる請求項 1 1 又は 1 2 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 1 4】

前記基板が、フォトマスクブランクである請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 1 5】

請求項 2 ~ 1 0 のいずれか 1 項記載のポジ型レジスト組成物を塗布したフォトマスクブランク。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 5

【補正方法】変更

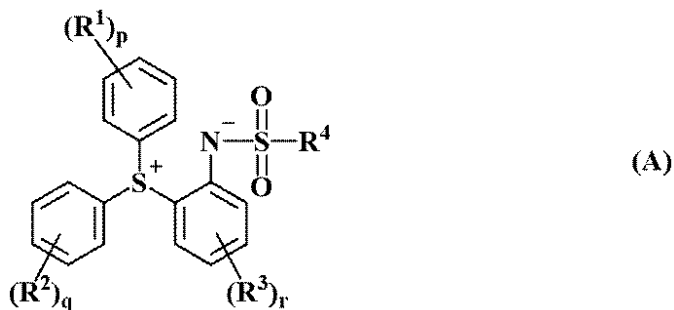
【補正の内容】

【0 0 1 5】

すなわち、本発明は、下記スルホニウム化合物、ポジ型レジスト組成物、及びパターン形成方法を提供する。

1. 下記式 (A) で表されるスルホニウム化合物。

【化 1】



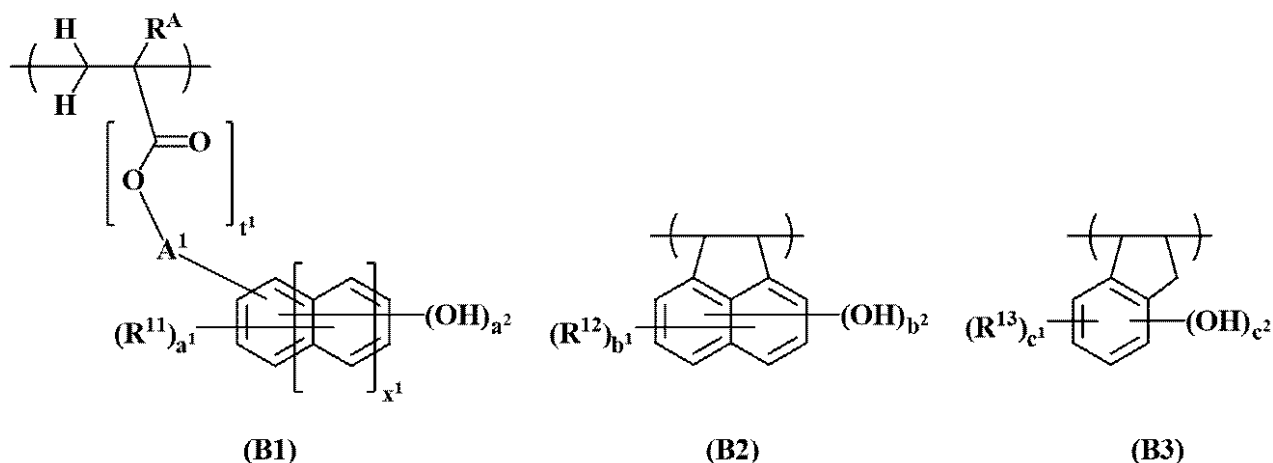
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。 $p$ 及び $q$ は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数である。 $r$ は、0 ~ 4 の整数である。 $p$ が 2 ~ 5 の場合、隣接する 2 つの $R^1$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $q$ が 2 ~ 5 の場合、隣接する 2 つの $R^2$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $r$ が 2 ~ 4 の場合、隣接する 2 つの $R^3$ は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。)

2. (A) 1 のスルホニウム化合物を含むクエンチャーを含むポジ型レジスト組成物。

3. 更に、(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大するポリマーを含むベースポリマーを含む 2 のポジ型レジスト組成物。

4. 前記ポリマーが、下記式 (B 1) ~ (B 3) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む 3 のポジ型レジスト組成物。

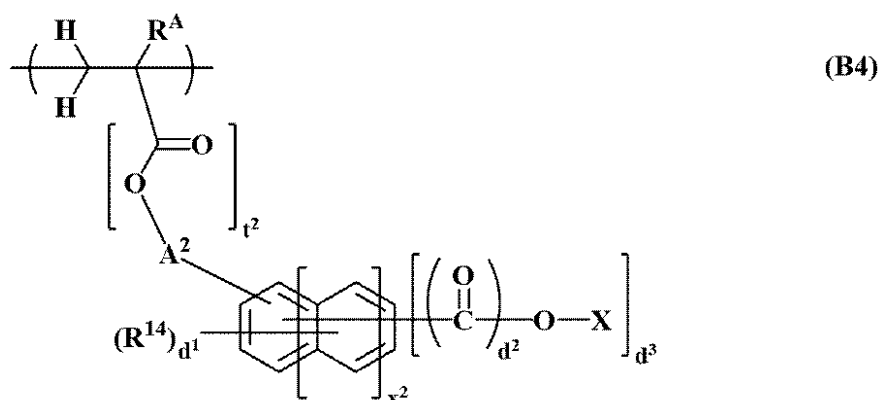
【化 2】



(式中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{11}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルコキシ基である。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアルキルカルボニルオキシ基である。 $A^1$ は、単結合、又は炭素数1～10のアルカンジイル基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^1$ は、0又は1である。 $x^1$ は、0～2の整数である。 $a^1$ は、 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2 \times x^1 - a^2$ を満たす整数である。 $a^2$ は、1～3の整数である。 $b^1$ 及び $b^2$ は、 $0 \leq b^1 \leq 5$ 、 $1 \leq b^2 \leq 3$ 、及び $1 \leq b^1 + b^2 \leq 6$ を満たす整数である。 $c^1$ 及び $c^2$ は、 $0 \leq c^1 \leq 3$ 、 $1 \leq c^2 \leq 3$ 、及び $1 \leq c^1 + c^2 \leq 4$ を満たす整数である。)

5. 前記ポリマーが、更に、下記式（B4）で表される繰り返し単位を含むものである3又は4のいずれかのポジ型レジスト組成物。

【化 3】

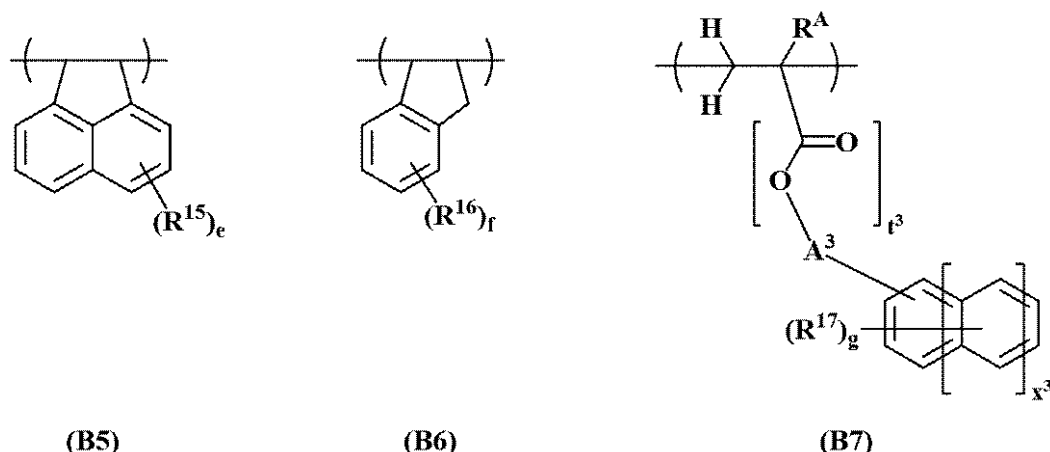


(式中、 $R^A$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^1$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～8のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルコキシ基である。 $A^2$ は、単結合、又は炭素数1～10のアルカンジイル基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $t^2$ は、0又は1である。 $x^2$ は、0～2の整数である。 $d^1$ は、0  $d^1$   $5 + 2 \times x^2 - d^3$ を満たす整数である。 $d^2$ は、0又は1である。 $d^3$ は、1～3の整数である。 $d^3$ が1のとき、 $X$ は、酸不安定基である。 $d^3$ が2又は3のとき、 $X$ は

、それぞれ独立に、水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも１つは酸不安定基である。)

６．前記ポリマーが、更に、下記式（Ｂ５）～（Ｂ７）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種を含むものである３～５のいずれかのポジ型レジスト組成物。

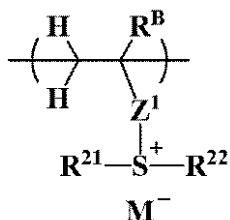
【化４】



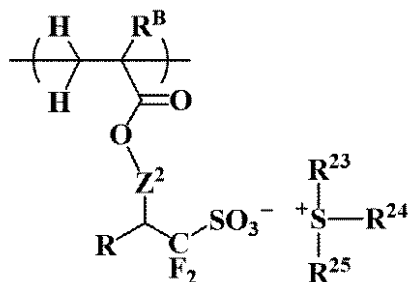
（式中、 $R^A$ は、前記と同じ。 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アセトキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数２～８のアシルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～８のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数２～８のアルキルカルボニルオキシ基である。 $R^{17}$ は、アセチル基、アセトキシ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数２～２０のアシルオキシ基、炭素数２～２０のアルコキシアルキル基、炭素数２～２０のアルキルチオアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基である。 $A^3$ は、単結合、又は炭素数１～１０のアルカンジイル基であり、炭素-炭素結合間にエーテル結合が介在していてもよい。 $e$ は、０～６の整数である。 $f$ は、０～４の整数である。 $g$ は、０～５の整数である。 $t^3$ は、０又は１である。 $x^3$ は、０～２の整数である。）

７．前記ポリマーが、更に、下記式（Ｂ８）～（Ｂ１１）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種を含む３～６のいずれかのポジ型レジスト組成物。

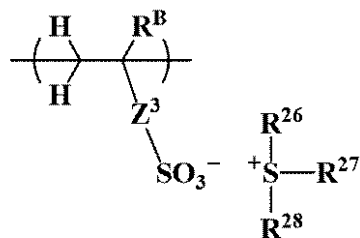
【化 5】



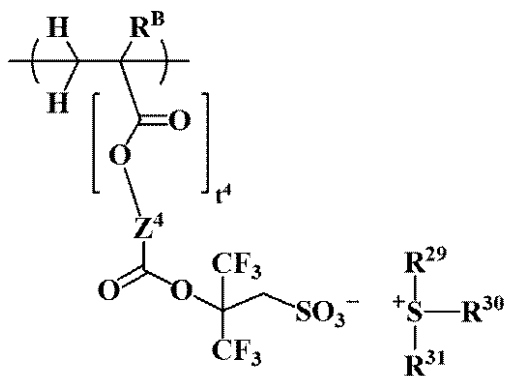
(B8)



(B9)



(B10)

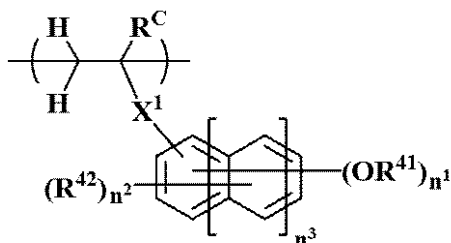


(B11)

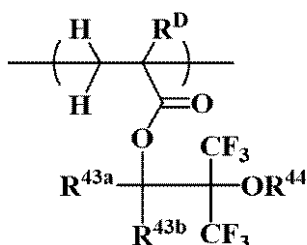
(式中、 $\text{R}^{\text{B}}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $\text{Z}^1$ は、単結合、フェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ であり、 $\text{Z}^{11}$ は、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。 $\text{Z}^2$ は、単結合、又は $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ であり、 $\text{Z}^{21}$ は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。 $\text{Z}^3$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{31}-$ であり、 $\text{Z}^{31}$ は、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基、又は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。 $\text{Z}^4$ は、単結合、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～30の2価炭化水素基である。 $t^4$ は0又は1であるが、 $\text{Z}^4$ が単結合の場合、 $t^4$ は0である。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{31}$ 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1価炭化水素基である。また、 $\text{R}^{21}$ と $\text{R}^{22}$ とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25}$ のうちのいずれか2つ、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 及び $\text{R}^{28}$ のうちのいずれか2つ、又は $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ 及び $\text{R}^{31}$ のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 $\text{R}$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 $\text{M}^-$ は、非求核性対向イオンである。)

8. 更に、(C)下記式(C1)で表される繰り返し単位と、下記式(C2)～(C5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種とを含むポリマーを含む2～7のいずれかのポジ型レジスト組成物。

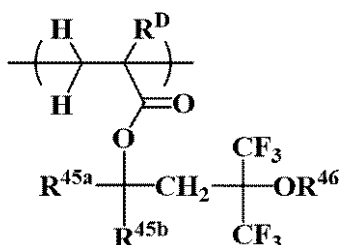
## 【化 6】



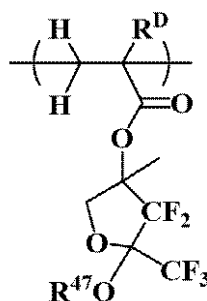
(C1)



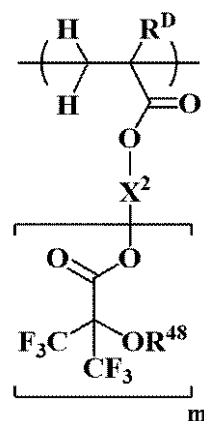
(C2)



(C3)



(C4)



(C5)

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

9. 更に、(D) 有機溶剤を含む 2 ~ 8 のいずれかのポジ型レジスト組成物。

10. 更に、(E) 光酸発生剤を含む 2 ~ 9 のいずれかのポジ型レジスト組成物。

11. 基板上に、2 ~ 10 のいずれかのポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線を用いて前記レジスト膜にパターンを照射する工程、及びアルカリ現像液を用いて前記レジスト膜を現像する工程を含むレジストパターン形成方法。

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

13. 前記基板の最表面が、ケイ素を含む材料からなる 11 又は 12 のレジストパターン形成方法。

14. 前記基板が、フォトリソマスクブランクである 11 ~ 13 のいずれかのレジストパターン形成方法。

15. 2 ~ 10 のいずれかのポジ型レジスト組成物を塗布したフォトリソマスクブランク。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書



【補正対象項目名】 0 0 3 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 1 】

同様の機構によるクエンチャー効果を有する材料として、例えば、特許文献 8 や特開 2 0 0 3 - 5 3 7 6 号公報には、カルボン酸オニウム塩、アルカンスルホン酸オニウム塩、アレーンスルホン酸オニウム塩等をクエンチャーとして用いた報告がなされている。しかし、アルカンスルホン酸オニウム塩やアレーンスルホン酸オニウム塩を用いた場合においては、発生酸の酸強度がある程度大きいので、高露光領域で一部はベースポリマーにおける酸不安定基の脱保護反応を引き起こしてしまい、結果として酸拡散が大きくなり、解像性や C D U といったレジスト性能が劣化する。また、カルボン酸オニウム塩の場合では、これより発生したカルボン酸は酸性度が弱く、ベースポリマーの酸不安定基と反応することはなく、クエンチャーとしてある程度の改善はなされているものの、より微細化が進んだ領域では、解像性、L E R 及び C D U 等の総合的なバランスは未だ満足されていない。

【 手 続 補 正 4 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 4 2

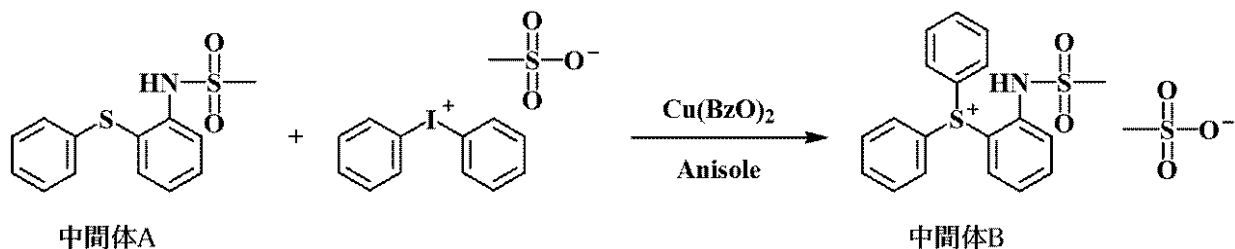
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 4 2 】

[ 実施例 1 - 1 - 2 ] N - 2 - (ジフェニルスルホニオ)フェニルメシルアミドメシラート (中間体 B) の合成

【化 4 0 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/20</b>		<b>(2006.01)</b>	
		C 0 8 F	32/08	
		G 0 3 F	7/20	5 0 1
		G 0 3 F	7/20	5 2 1

(72)発明者 土門 大将

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 増永 恵一

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 小竹 正晃

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

F ターム(参考) 2H197 AA12 AA24 CA03 CA06 CA08 CA09 CA10 CE10 GA01 JA22  
 2H225 AF11P AF24P AF33P AF48P AF53P AF64P AF68P AF70P AF71P AF75P  
 AF99P AH03 AH16 AH19 AH49 AJ04 AJ13 AJ42 AJ44 AJ45  
 AJ48 AJ54 AJ60 AM10N AM13N AM15P AM22P AM38P AM61N AM93P  
 AM94P AM99P AN31P AN38P AN39P AN42P AN57P AN62P AP01N BA01P  
 BA02P BA26P BA37N CA12 CB18 CC03 CC15  
 4H006 AA01 AA03 AB48  
 4J100 AB07Q AB07R AL08P AL08Q AL08R AL08S AM21P AR09P BA02R BA03P  
 BA03Q BA11R BA15S BA56S BB10S BB18Q BB18S BC03R BC04R BC09R  
 BC09S BC12Q BC12R BC26P BC43P BC48P BC58R CA03 FA03 FA19  
 JA38