

(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2018-155902

(P2018-155902A)

(43) 公開日 平成30年10月4日 (2018. 10. 4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H197
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/004 503A	2H225
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/038 601	
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/039 601	
	G03F 7/004 504	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 61 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-52391 (P2017-52391)
 (22) 出願日 平成29年3月17日 (2017. 3. 17)

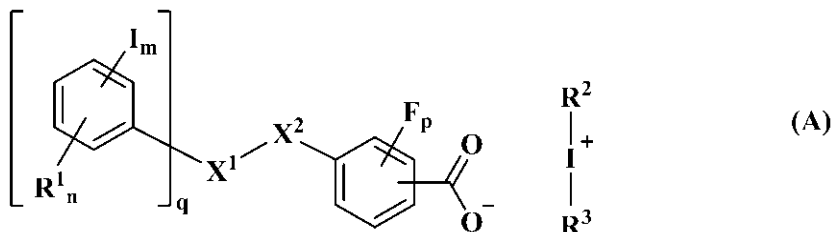
(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 110002240
 特許業務法人英明国際特許事務所
 (72) 発明者 畠山 潤
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
 所内
 (72) 発明者 大橋 正樹
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
 所内
 Fターム (参考) 2H197 AA12 CA03 CA06 CA08 CA09
 CA10 CE01 CE10 GA01 JA22
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ポジ型レジスト材料においてもネガ型レジスト材料においても、高感度かつLWRが小さいレジスト材料、及びこれを用いるパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 ベースポリマー、及び下記式 (A) で表されるヨードニウム塩を含むクエンチャーを含むレジスト材料。



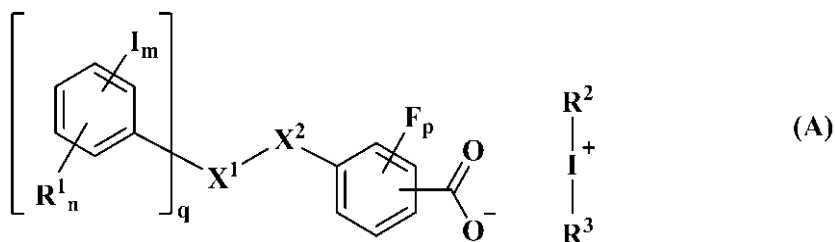
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベースポリマー、及び下記式 (A) で表されるヨードニウム塩を含むクエンチャーを含むレジスト材料。

【化 1】



10

(式中、 R^1 は、ヒドロキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基若しくはアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 6 のアシロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、 $-NR^5-C(=O)-R^6$ 、又は $-NR^5-C(=O)-O-R^6$ であり、 R^5 は、水素原子、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 R^6 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基である。 X^1 は、単結合、又はエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルトン基、ラクタム基、カーボネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの基を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の $(q+1)$ 価の連結基である。 X^2 は、エーテル基、エステル基又はアミド基である。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基又はトリフルオロメチル基であり、前記アリール基、アルケニル基及びアルキニル基の水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 2 ~ 10 のアルコシカルボニル基、ニトロ基及び / 又はシアノ基で置換されていてもよい。 m は、1 ~ 5 の整数である。 n は、0 ~ 3 の整数である。 p は、1 ~ 4 の整数である。 q は、1 ~ 3 の整数である。)

20

30

【請求項 2】

m が、3 である請求項 1 記載のレジスト材料。

【請求項 3】

更に、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する酸発生剤を含む請求項 1 又は 2 記載のレジスト材料。

【請求項 4】

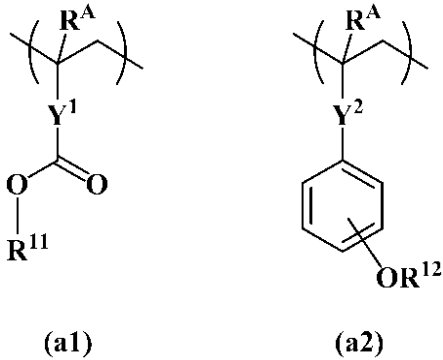
更に、有機溶剤を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

【請求項 5】

前記ベースポリマーが、下記式 (a1) で表される繰り返し単位、又は下記式 (a2) で表される繰り返し単位を含むものである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

40

【化 2】



10

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^{11} 及び R^{12} は、酸不安定基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、又はエステル基及びラクトン環から選ばれる少なくとも1つを含む炭素数1～12の連結基である。 Y^2 は、単結合又はエステル基である。)

【請求項 6】

更に、溶解阻止剤を含む請求項 5 記載のレジスト材料。

【請求項 7】

化学増幅ポジ型レジスト材料である請求項 5 又は 6 記載のレジスト材料。

【請求項 8】

前記ベースポリマーが、酸不安定基を含まないものである請求項 1～4 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

20

【請求項 9】

更に、架橋剤を含む請求項 8 記載のレジスト材料。

【請求項 10】

化学増幅ネガ型レジスト材料である請求項 8 又は 9 記載のレジスト材料。

【請求項 11】

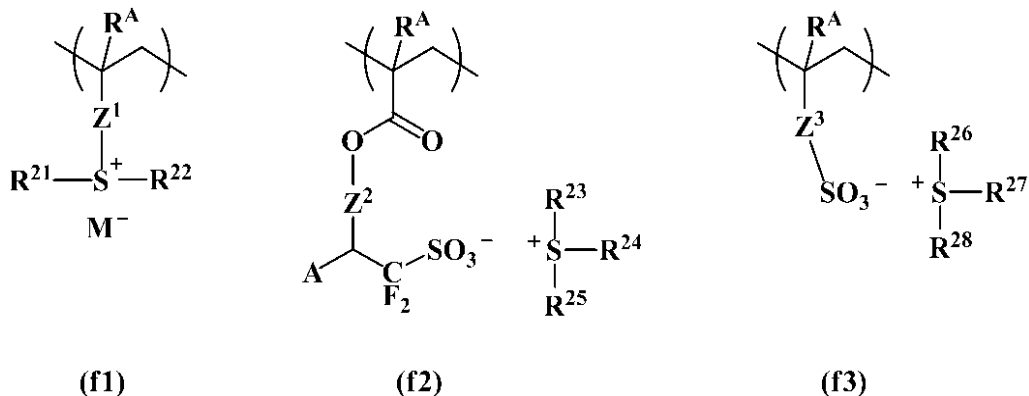
更に、界面活性剤を含む請求項 1～10 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

【請求項 12】

前記ベースポリマーが、更に、下記式 (f1)～(f3) 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 1～11 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

30

【化 3】



40

(式中、 R^A 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、 $-O-Z^{12}-$ 、又は $-C(=O)-Z^{11}-Z^{12}-$ であり、 Z^{11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{12} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の、炭素数1～6のアルキレン基若しくは炭素数2～6のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでもよい。 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、カルボニル基、エステル基若しくはエーテル基を含んでもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数6～12のアリール基若しくは炭素数

50

7 ~ 20 のアラルキル基であり、これらの水素原子の一部又は全部が、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 10 のアシロキシ基を含んでいてもよい。また、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} のいずれか 2 つが又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} 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いてもよい。 Z^2 は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 又は $-Z^{21}-O-C(=O)-$ であり、 Z^{21} は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよい。 A は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{32}-$ 又は $-C(=O)-Z^{31}-Z^{32}-$ であり、 Z^{31} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{32} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^+ は、非求核性対向イオンである。) 10

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載のレジスト材料を基板上に塗布し、加熱処理をしてレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて露光したレジスト膜を現像する工程とを含むパターン形成方法。 20

【請求項 14】

前記高エネルギー線が、波長 193 nm の ArF エキシマレーザー又は波長 248 nm の KrF エキシマレーザーである請求項 13 記載のパターン形成方法。

【請求項 15】

前記高エネルギー線が、電子線又は波長 3 ~ 15 nm の極端紫外線である請求項 13 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト材料及びパターン形成方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルール of 微細化が急速に進んでいる。特に、フラッシュメモリ市場の拡大と記憶容量の増大化が微細化を牽引している。最先端の微細化技術としては、ArF リソグラフィーによる 65 nm ノードのデバイスの量産が行われており、次世代の ArF 液浸リソグラフィーによる 45 nm ノードの量産準備が進行中である。次世代の 32 nm ノードとしては、水よりも高屈折率の液体と高屈折率レンズ、高屈折率レジスト材料を組み合わせた超高 NA レンズによる液浸リソグラフィー、波長 13.5 nm の極端紫外線 (EUV) リソグラフィー、ArF リソグラフィーの二重露光 (ダブルパターンングリソグラフィー) 等が候補であり、検討が進められている。 40

【0003】

微細化が進行し、光の回折限界に近づくにつれて、光のコントラストが低下してくる。光のコントラストの低下によって、ポジ型レジスト膜においてはホールパターンやトレンチパターンの解像性や、フォーカスマージンの低下が生じる。光のコントラスト低下によるレジストパターンの解像性低下の影響を防ぐために、レジスト膜の溶解コントラストを向上させる試みが行われている。

【0004】

酸発生剤を添加し、光あるいは電子線 (EB) の照射によって酸を発生させて脱保護反応を起こす化学増幅ポジ型レジスト材料、及び酸による架橋反応を起こす化学増幅ネガ型 50

レジスト材料にとって、酸の未露光部分への拡散を制御しコントラストを向上させる目的でのクエンチャーの添加効果は、非常に効果的であった。そのため、多くのアミンクエンチャーが提案された（特許文献１～３）。

【０００５】

A r F用の(メタ)アクリレートポリマーに用いられている酸不安定基は、 α 位がフッ素で置換されたスルホン酸が発生する光酸発生剤を使うことによって脱保護反応が進行するが、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸やカルボン酸が発生する酸発生剤では脱保護反応が進行しない。 α 位がフッ素で置換されたスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩に、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩を混合すると、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩は、 α 位がフッ素で置換されたスルホン酸とイオン交換を起こす。光によって発生した α 位がフッ素で置換されたスルホン酸は、イオン交換によってスルホニウム塩やヨードニウム塩に逆戻りするために、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸やカルボン酸のスルホニウム塩やヨードニウム塩はクエンチャーとして機能する。

10

【０００６】

更に、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩は、光分解によってクエンチャー能としての能力を失うために、光分解性クエンチャーとしても機能する。構造式は明らかにされていないが、光分解性クエンチャーの添加によってトレンチパターンのマージンが拡大することが示されている（非特許文献１）。

20

【０００７】

特許文献４には、光によってアミノ基を有するカルボン酸が発生し、これが酸によってラクタムが生成することによって塩基性が低下するオニウム塩型のクエンチャーが提案されている。酸によって塩基性が低下する機構によって、酸の発生量が少ない未露光部分は高い塩基性によって酸の拡散が制御されていて、酸の発生量が多い過露光部分はクエンチャーの塩基性が低下することによって酸の拡散が大きくなっている。これによって露光部と未露光部の酸量の差を広げることができ、コントラストが向上する。しかしながら、この場合はコントラストが向上するメリットがあるものの、酸拡散の制御効果は低下する。

30

【０００８】

パターンの微細化とともにエッジラフネス（LWR）及びホールパターンの寸法均一性（CDU）が問題視されている。ベースポリマーや酸発生剤の偏在や凝集の影響や、酸拡散の影響が指摘されている。更に、レジスト膜の薄膜化にしたがってLWRが大きくなる傾向があり、微細化の進行に伴う薄膜化によるLWRの劣化は深刻な問題になっている。

【０００９】

EUVレジストにおいては、高感度化、高解像度化及び低LWR化を同時に達成する必要がある。酸拡散距離を短くするとLWRは小さくなるが、低感度化する。例えば、ポストエクスポージャーバーク（PEB）温度を低くすることによってLWRは小さくなるが、低感度化する。クエンチャーの添加量を増やしてもLWRが小さくなるが、低感度化する。感度とLWRのトレードオフの関係を打ち破ることが必要である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開２００１－１９４７７６号公報

【特許文献２】特開２００２－２２６４７０号公報

【特許文献３】特開２００２－３６３１４８号公報

【特許文献４】特開２０１５－９０３８２号公報

【非特許文献】

【００１１】

50

【非特許文献 1】SPIE Vol. 7639 p76390W (2010)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

酸を触媒とする化学増幅レジスト材料において、高感度でかつ LWR やホールパターンの CDU を低減させることが可能なクエンチャーの開発が望まれている。

【0013】

本発明は前記事情に鑑みなされたもので、ポジ型レジスト材料においてもネガ型レジスト材料においても、高感度かつ LWR 及び CDU が小さいレジスト材料、及び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。

10

【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、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸を発生させるヨードニウム塩をクエンチャーとして用いることによって、LWR 及び CDU が小さく、コントラストが高く解像性に優れ、プロセスマージンが広いレジスト材料を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

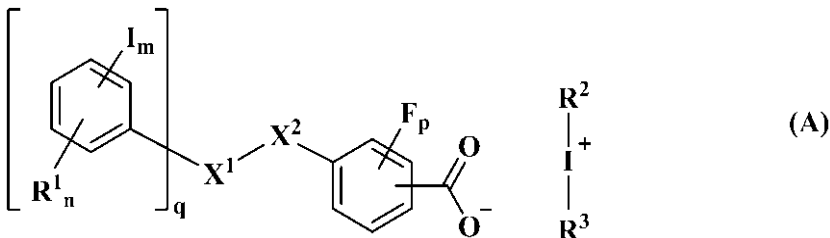
【0015】

したがって、本発明は、下記レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

1. ベースポリマー、及び下記式 (A) で表されるヨードニウム塩を含むクエンチャーを含むレジスト材料。

20

【化 1】



(式中、 R^1 は、ヒドロキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基若しくはアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 6 のアシロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、 $-NR^5-C(=O)-R^6$ 、又は $-NR^5-C(=O)-O-R^6$ であり、 R^5 は、水素原子、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 R^6 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基である。 X^1 は、単結合、又はエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルトン基、ラクタム基、カーボネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの基を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の ($q+1$) 価の連結基である。 X^2 は、エーテル基、エステル基又はアミド基である。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基又はトリフルオロメチル基であり、前記アリール基、アルケニル基及びアルキニル基の水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基及び / 又はシアノ基で置換されていてもよい。 m は、1 ~ 5 の整数である。 n は、0 ~ 3 の整数である。 p は、1 ~ 4 の整数である。 q は、1 ~ 3 の整数である。)

30

2. m が、3 である 1 のレジスト材料。

3. 更に、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する酸発生剤を含む 1 又は 2 のレジスト材料。

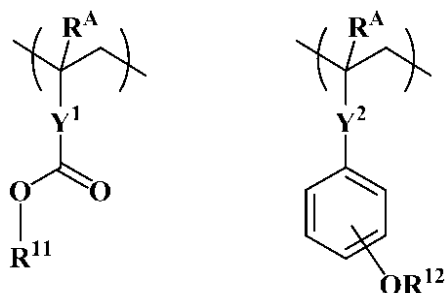
4. 更に、有機溶剤を含む 1 ~ 3 のいずれかのレジスト材料。

40

50

5. 前記ベースポリマーが、下記式 (a1) で表される繰り返し単位、又は下記式 (a2) で表される繰り返し単位を含むものである 1 ~ 4 のいずれかのレジスト材料。

【化 2】



(a1)

(a2)

10

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^{11} 及び R^{12} は、酸不安定基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、又はエステル基及びラクトン環から選ばれる少なくとも1つを含む炭素数1 ~ 12の連結基である。 Y^2 は、単結合又はエステル基である。)

6. 更に、溶解阻止剤を含む5のレジスト材料。

7. 化学増幅ポジ型レジスト材料である5又は6のレジスト材料。

8. 前記ベースポリマーが、酸不安定基を含まないものである1 ~ 4のいずれかのレジスト材料。

20

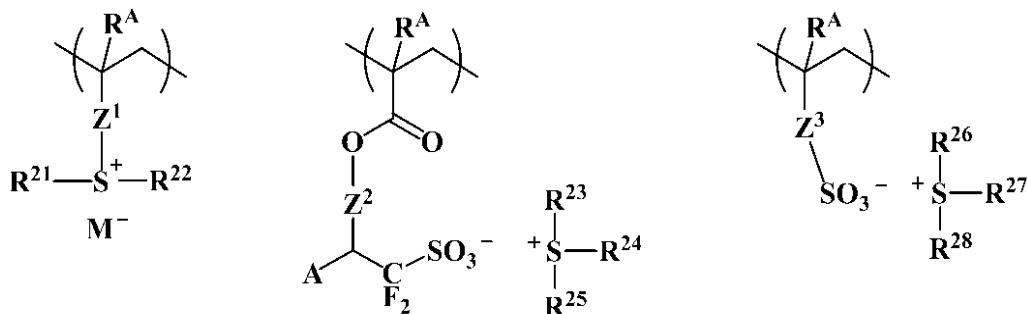
9. 更に、架橋剤を含む8のレジスト材料。

10. 化学増幅ネガ型レジスト材料である8又は9のレジスト材料。

11. 更に、界面活性剤を含む1 ~ 10のいずれかのレジスト材料。

12. 前記ベースポリマーが、更に、下記式 (f1) ~ (f3) 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1 ~ 11のいずれかのレジスト材料。

【化 3】



(f1)

(f2)

(f3)

30

(式中、 R^A 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、 $-O-Z^{12}-$ 、又は $-C(=O)-Z^{11}-Z^{12}-$ であり、 Z^{11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{12} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の、炭素数1 ~ 6のアルキレン基若しくは炭素数2 ~ 6のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでもよい。 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、カルボニル基、エステル基若しくはエーテル基を含んでもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1 ~ 12のアルキル基、又は炭素数6 ~ 12のアリール基若しくは炭素数7 ~ 20のアラルキル基であり、これらの水素原子の一部又は全部が、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1 ~ 10のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1 ~ 10のアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2 ~ 10のアルコキシカルボニル基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2 ~ 10のアシロキシ基を含んでい

40

50

てもよい。また、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} のいずれか2つが又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} 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いてもよい。 Z^2 は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 又は $-Z^{21}-O-C(=O)-$ であり、 Z^{21} は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～12のアルキレン基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよい。 A は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{32}-$ 又は $-C(=O)-Z^{31}-Z^{32}-$ であり、 Z^{31} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{32} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～6のアルキレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～6のアルケニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は、非求核性対向イオンである。) 10

13. 1～12のいずれかのレジスト材料を基板上に塗布し、加熱処理をしてレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて露光したレジスト膜を現像する工程とを含むパターン形成方法。

14. 前記高エネルギー線が、波長193nmのArFエキシマレーザー又は波長248nmのKrFエキシマレーザーである13のパターン形成方法。

15. 前記高エネルギー線が、EB又は波長3～15nmのEUVである13のパターン形成方法。

【発明の効果】

20

【0016】

ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸を発生させるヨードニウム塩を含むレジスト膜は、ヨウ素の分子量が大きいために、これで置換されたベンゼン環に結合したフルオロベンゼンカルボン酸のヨードニウム塩の酸拡散を抑える効果が高い。これによってLWRやCDUを小さくすることが可能である。更には、波長13.5nmのEUVのヨウ素による吸収は非常に大きいため、露光中にヨウ素から2次電子が大量に発生し、これによって高感度化することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

〔レジスト材料〕

30

本発明のレジスト材料は、ベースポリマー、及びヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸のヨードニウム塩を含むクエンチャーを含む。前記ヨードニウム塩は、光照射によってヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸を発生する酸発生剤であるが、強塩基性のヨードニウムを有しているためクエンチャーとして機能する。前記ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸は、酸不安定基の脱保護反応を引き起こす程の酸性度はないため、後述するように、別途酸不安定基の脱保護反応を引き起こすために、強酸である α 位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生させる酸発生剤を添加することが有効である。なお、 α 位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生させる酸発生剤は、添加型でもよいが、ベースポリマーに結合しているバウンド型でもよい。

40

【0018】

前記ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸を発生させるヨードニウム塩と、超強酸のパーフルオロアルキルスルホン酸を発生する酸発生剤とを混合した状態で光照射を行うと、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸とパーフルオロアルキルスルホン酸とが発生する。酸発生剤は全て分解しているわけではないので、近傍に分解していない酸発生剤が存在している。ここで、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸を発生するヨードニウム塩とパーフルオロアルキルスルホン酸とが共存すると、最初にパーフルオロアルキルスルホン酸がヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸を発生させるヨードニウム塩とイオン交換を起こし、パーフルオロアルキルスルホン酸ヨードニウム塩が生成し、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸がリリースされる。これは、酸と 50

しての強度が高いパーフルオロアルキルスルホン酸塩の方が安定であるためである。一方、パーフルオロアルキルスルホン酸ヨードニウム塩とヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸とが存在していてもイオン交換は起こらない。この酸強度の序列によるイオン交換は、ヨードニウム塩だけでなく、スルホニウム塩の場合でも同様に起こる。パーフルオロアルキルスルホン酸だけでなく、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸よりも酸強度が高いアリールスルホン酸、アルキルスルホン酸、イミド酸、メチド酸等において同様のイオン交換が起こる。

【 0 0 1 9 】

ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸は、ヨウ素による効果で分子量が大きく、このため酸拡散を抑える能力が高い。また、ヨウ素は、波長 13.5 nm の E U V の吸収が大きいので、これによって露光中に 2 次電子が発生し、酸発生剤に 2 次電子のエネルギーが移動することによって分解が促進され、これによって高感度化する。特に、ヨウ素置換数が 3 以上の場合、この効果が高い。

10

【 0 0 2 0 】

本発明のレジスト材料は、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸のヨードニウム塩を含むことを必須とするが、他のスルホニウム塩又はヨードニウム塩をクエンチャーとして別途添加してもよい。このときにクエンチャーとして添加するスルホニウム塩やヨードニウム塩としては、カルボン酸、スルホン酸、イミド酸、サッカリン等のスルホニウム塩やヨードニウム塩が適当である。このときのカルボン酸は、 α 位がフッ素化されていてもいなくてもよい。

20

【 0 0 2 1 】

L W R 向上に関して、注目すべき点はクエンチャーの分散性である。酸発生剤のレジスト膜内における分散性が向上しても、クエンチャーが不均一に存在していると、L W R 低下の原因になり得る。スルホニウム塩に比べてヨードニウム塩の方が、溶剤溶解性が高く、膜中で均一分散性が高い。更には、スルホニウム塩よりもヨードニウム塩の方が、分子量が大きく、酸拡散を抑える効果が高い。均一分散性に優れ、酸拡散を抑える効果が高いヨードニウム塩の方が、スルホニウム塩型クエンチャーよりもエッジラフネスが小さく、E U V 露光における感度も高い特性を有するのである。

【 0 0 2 2 】

前記ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸のヨードニウム塩による L W R 低減効果は、アルカリ現像によるポジティブパターン形成やネガティブパターン形成においても、有機溶剤現像におけるネガティブパターン形成のどちらにおいても有効である。

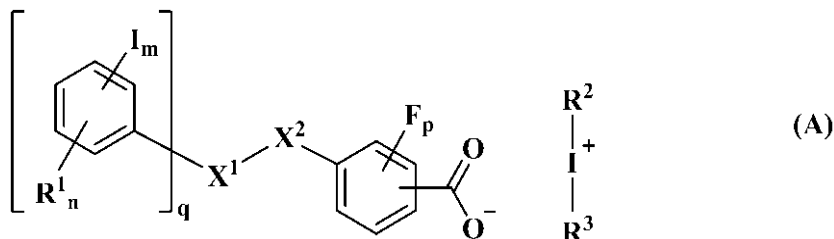
30

【 0 0 2 3 】

[クエンチャー]

本発明のレジスト材料に含まれるクエンチャーは、下記式 (A) で表されるヨードニウム塩を含む。

【 化 4 】



40

【 0 0 2 4 】

式中、 R^1 は、ヒドロキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基若しくはアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 6 のアシロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、 $-NR^5-C(=O)-R^6$ 、又は $-NR^5-C(=O)-O-R^6$ であり、 R^5 は、水素原子、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 R^6 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアル

50

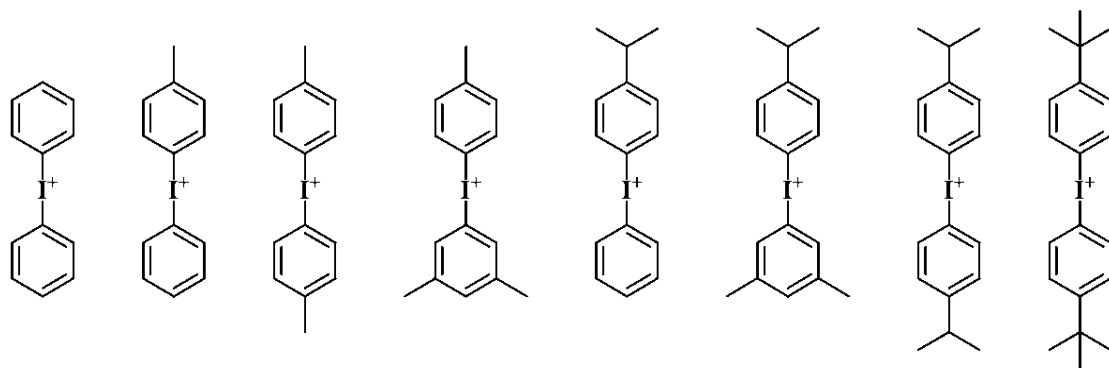
キル基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基である。X¹は、単結合、又はエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルトン基、ラクタム基、カーボネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの基を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の (q + 1) 価の連結基である。X²は、エーテル基、エステル基又はアミド基である。R²及び R³は、それぞれ独立に、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基又はトリフルオロメチル基であり、前記アリール基、アルケニル基及びアルキニル基の水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基及び / 又はシアノ基で置換されていてもよい。m は、1 ~ 5 の整数である。n は、0 ~ 3 の整数である。p は、1 ~ 4 の整数である。q は、1 ~ 3 の整数である。

10

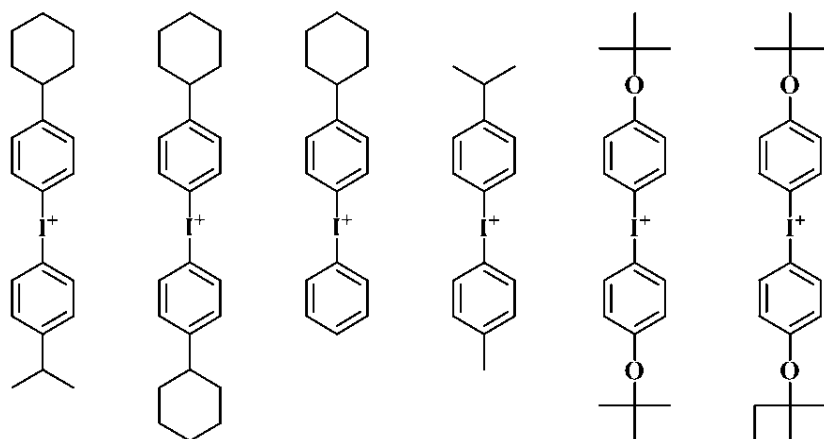
【0025】

式 (A) で表されるヨードニウム塩のカチオン部分としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

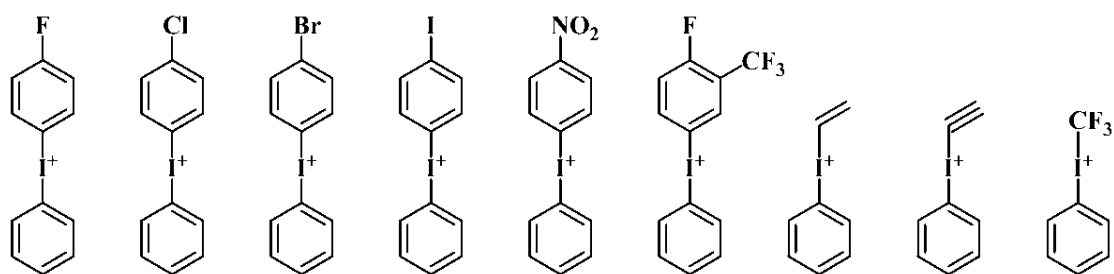
【化 5】



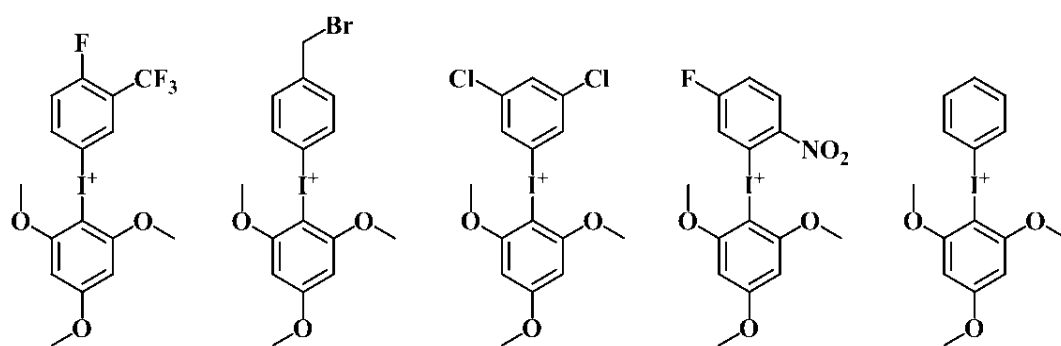
10



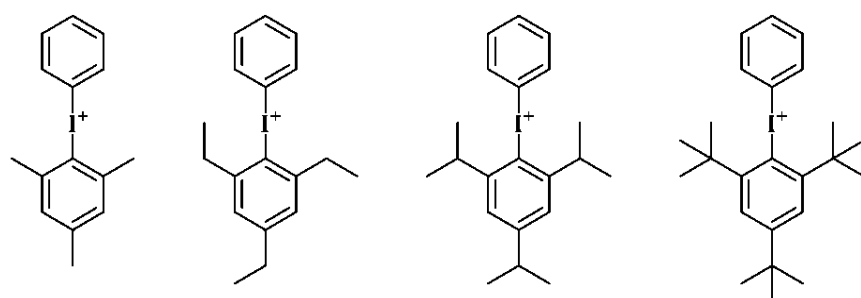
20



30

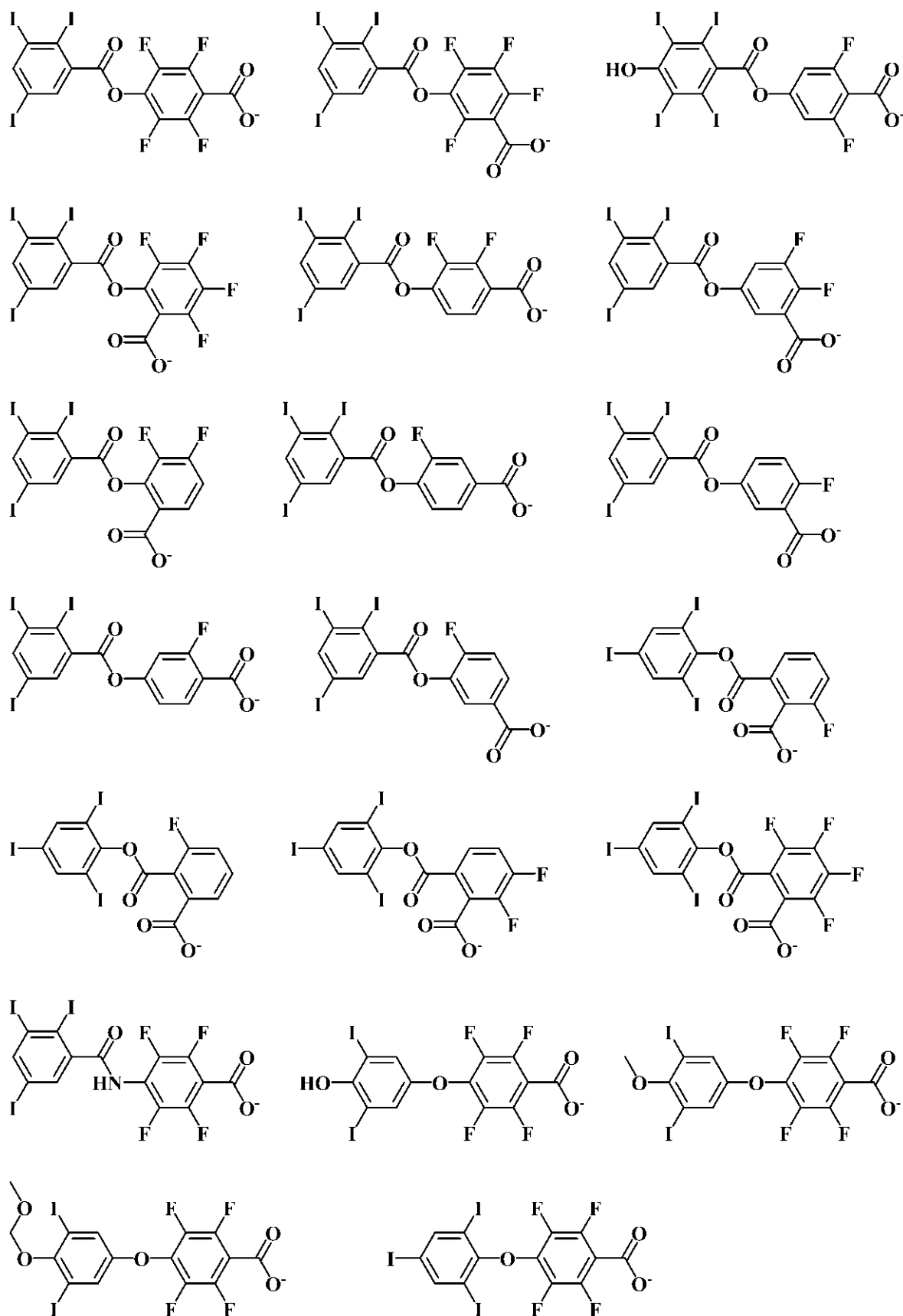


40



式(A)で表されるヨードニウム塩のアニオン部分としては、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】



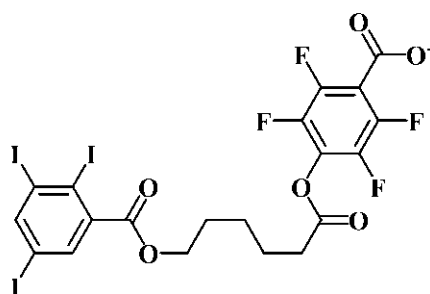
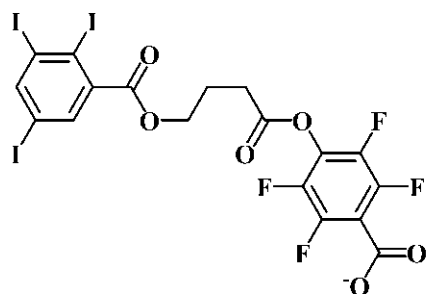
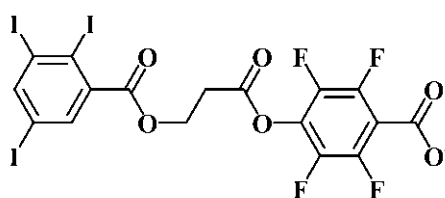
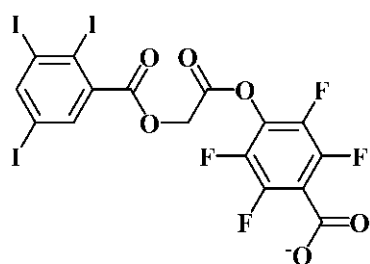
10

20

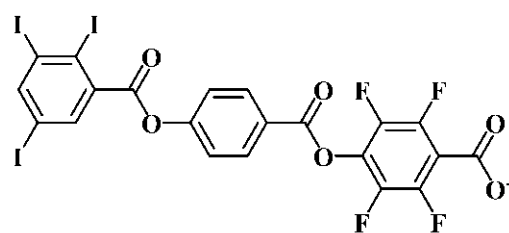
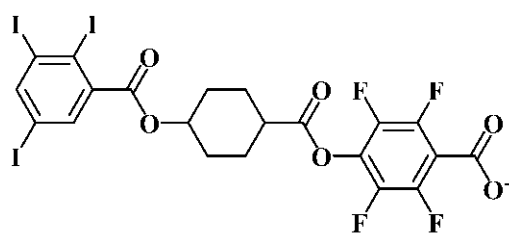
30

40

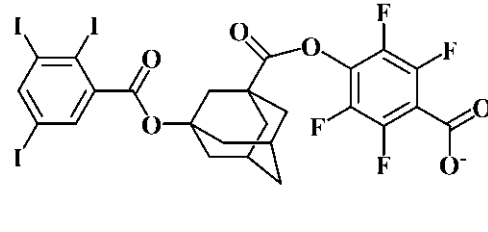
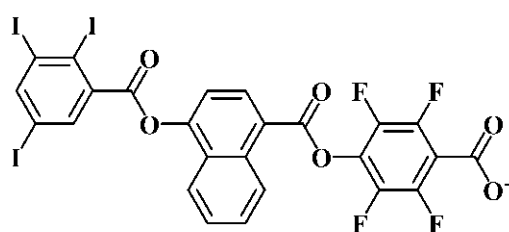
【化 7】



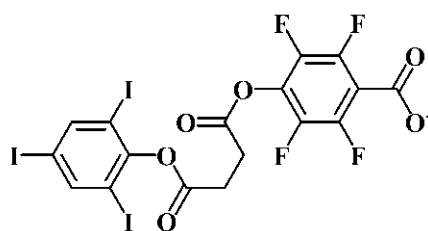
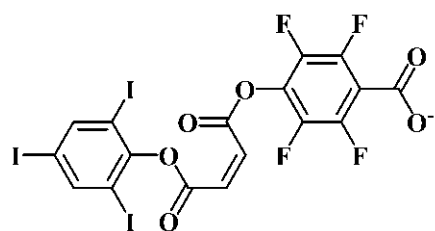
10



20

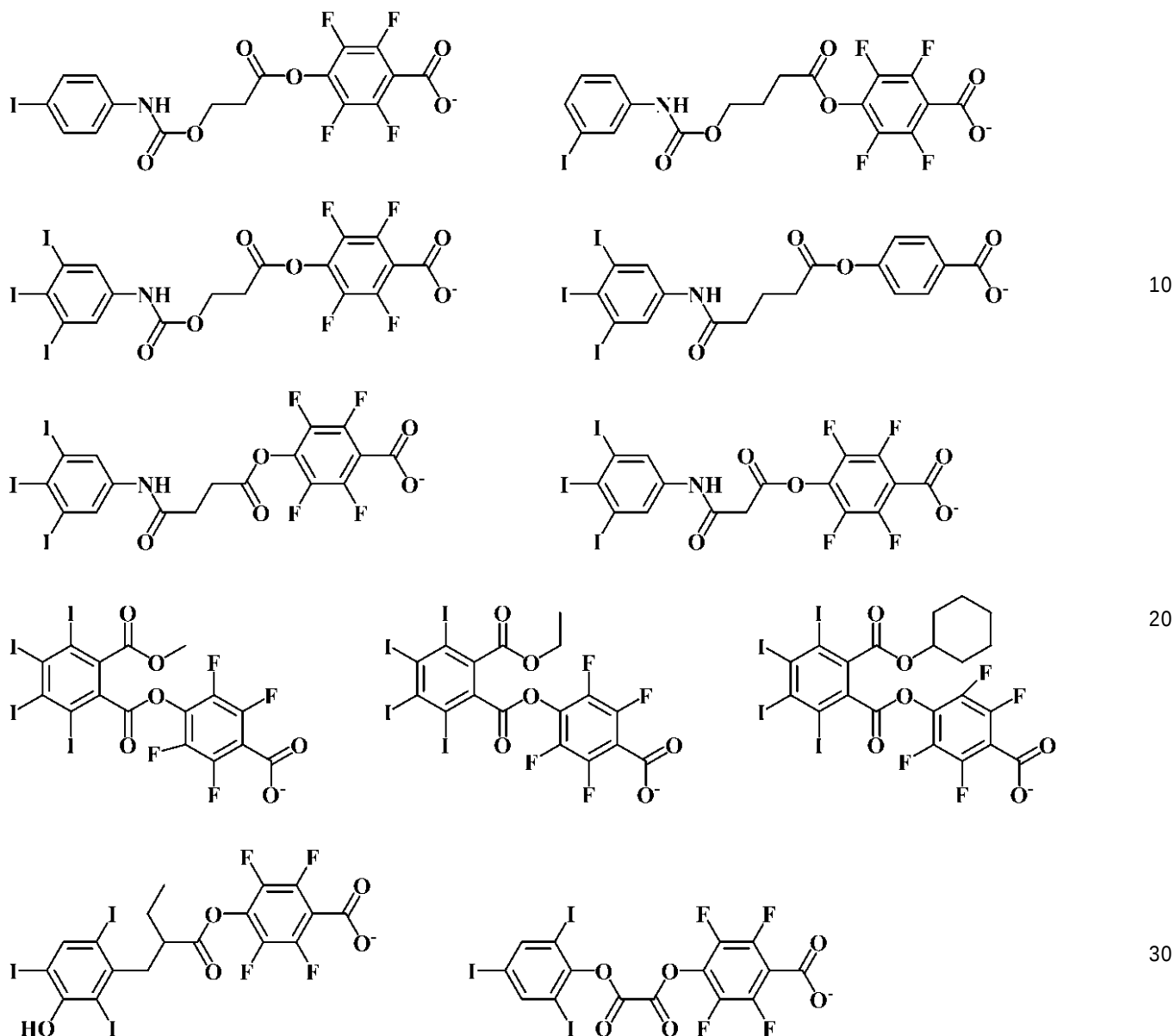


30



【 0 0 2 8 】

【化 8】



【 0 0 2 9 】

式 (A) で表されるヨードニウム塩の合成方法としては、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸よりも弱酸のヨードニウム塩とイオン交換する方法が挙げられる。ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸よりも弱い酸としては、フッ素で置換されていないカルボン酸等が挙げられる。また、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸ナトリウム塩をヨードニウムクロリド塩とイオン交換して合成することもできる。

【 0 0 3 0 】

本発明のレジスト材料において、式 (A) で表されるヨードニウム塩の含有量は、後述するベースポリマー 1 0 0 質量部に対し、感度と酸拡散抑制効果の点から 0 . 0 0 1 ~ 5 0 質量部が好ましく、 0 . 0 1 ~ 2 0 質量部がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

[ベースポリマー]

本発明のレジスト材料に含まれるベースポリマーは、ポジ型レジスト材料の場合、酸不安定基を含む繰り返し単位を含む。酸不安定基を含む繰り返し単位としては、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 という。) 、又は下記式 (a 2) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 a 2 という。) が好ましい。

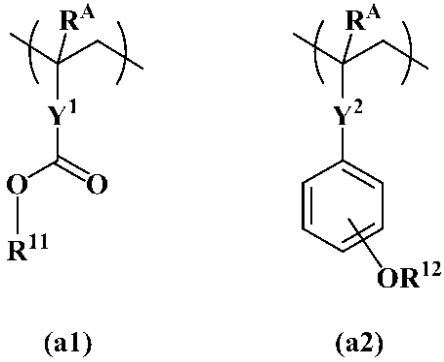
10

20

30

40

【化 9】



10

【0032】

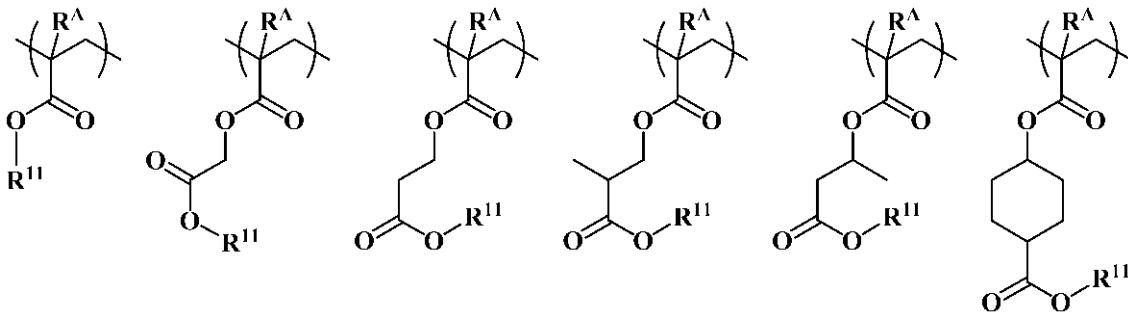
式 (a1) 及び (a2) 中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^{11} 及び R^{12} は、酸不安定基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、又はエステル基及びラクトン環から選ばれる少なくとも1つを含む炭素数1～12の連結基である。 Y^2 は、単結合又はエステル基である。なお、前記ベースポリマーが繰り返し単位 a1 及び繰り返し単位 a2 をともに含む場合、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0033】

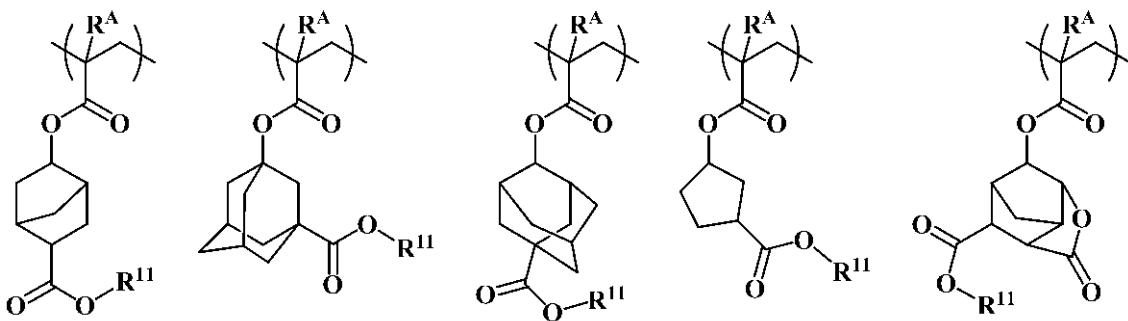
繰り返し単位 a1 としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び R^{11} は、前記と同じである。

20

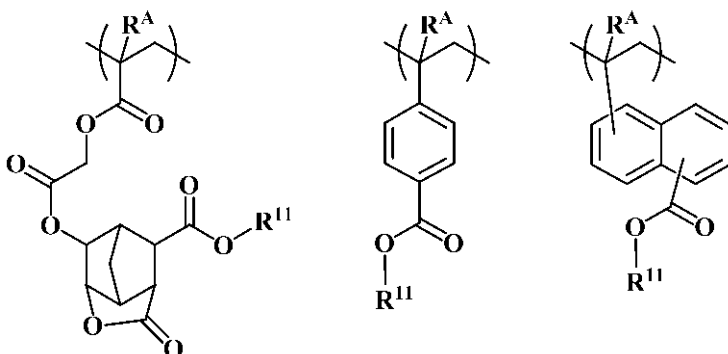
【化 10】



30



40



50

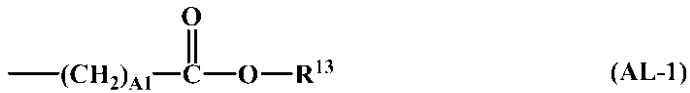
【 0 0 3 4 】

式 (a 1) 及び (a 2) 中、 R^{11} 及び R^{12} で表される酸不安定基としては、例えば、特開 2 0 1 3 - 8 0 0 3 3 号公報、特開 2 0 1 3 - 8 3 8 2 1 号公報に記載のものが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

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

【 化 1 1 】



10



20

【 0 0 3 6 】

式 (A L - 1) 及び (A L - 2) 中、 R^{13} 及び R^{16} は、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の炭素数 1 ~ 4 0、好ましくは 1 ~ 2 0 の 1 価炭化水素基であり、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。 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子、又は直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基等の炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価炭化水素基であり、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。また、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} 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 ~ 2 0、好ましくは 4 ~ 1 6 の環、特に脂環を形成してもよい。 $A 1$ は、0 ~ 1 0、好ましくは 1 ~ 5 の整数である。

30

【 0 0 3 7 】

式 (A L - 3) 中、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価炭化水素基であり、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。また、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} 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 ~ 2 0、好ましくは 4 ~ 1 6 の環、特に脂環を形成してもよい。

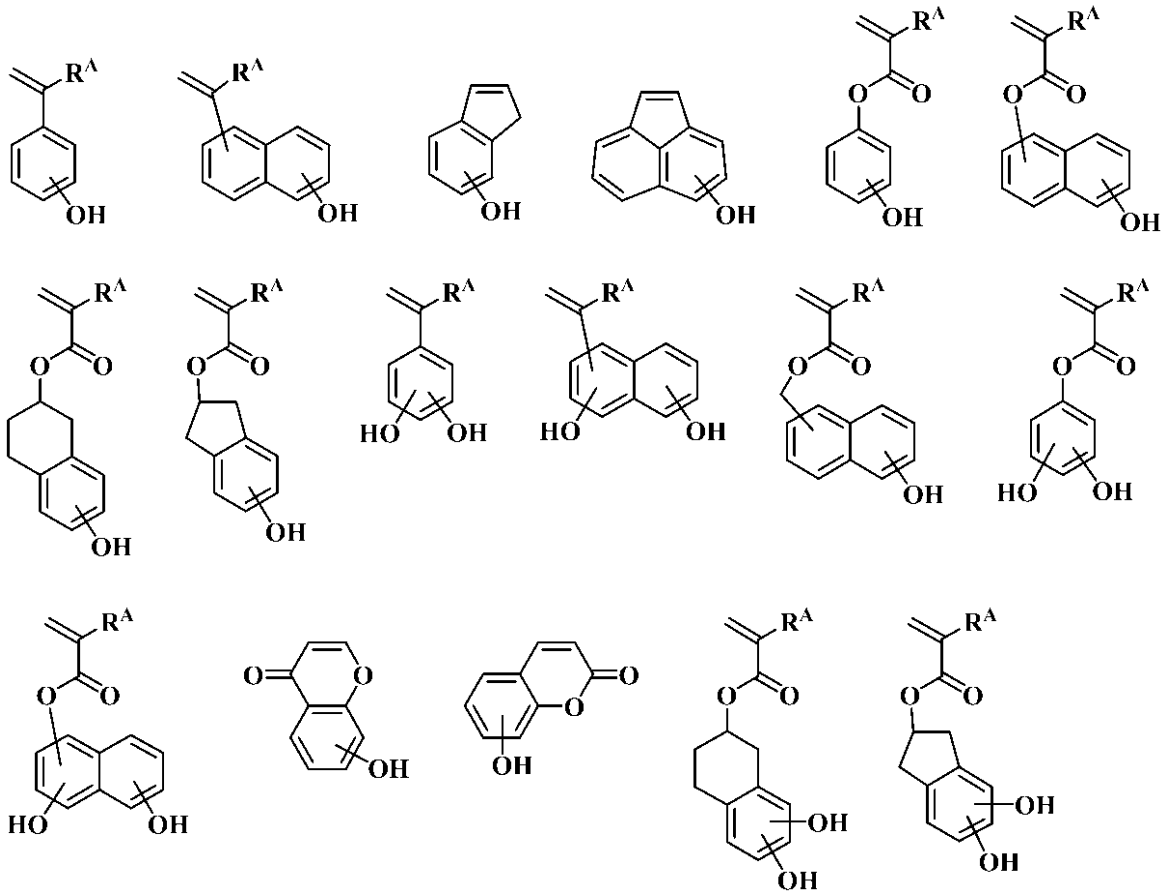
【 0 0 3 8 】

前記ベースポリマーは、更に、密着性基としてフェノール性ヒドロキシ基を含む繰返し単位 b を含んでもよい。繰返し単位 b 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。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

40

【 0 0 3 9 】

【化 1 2】



10

20

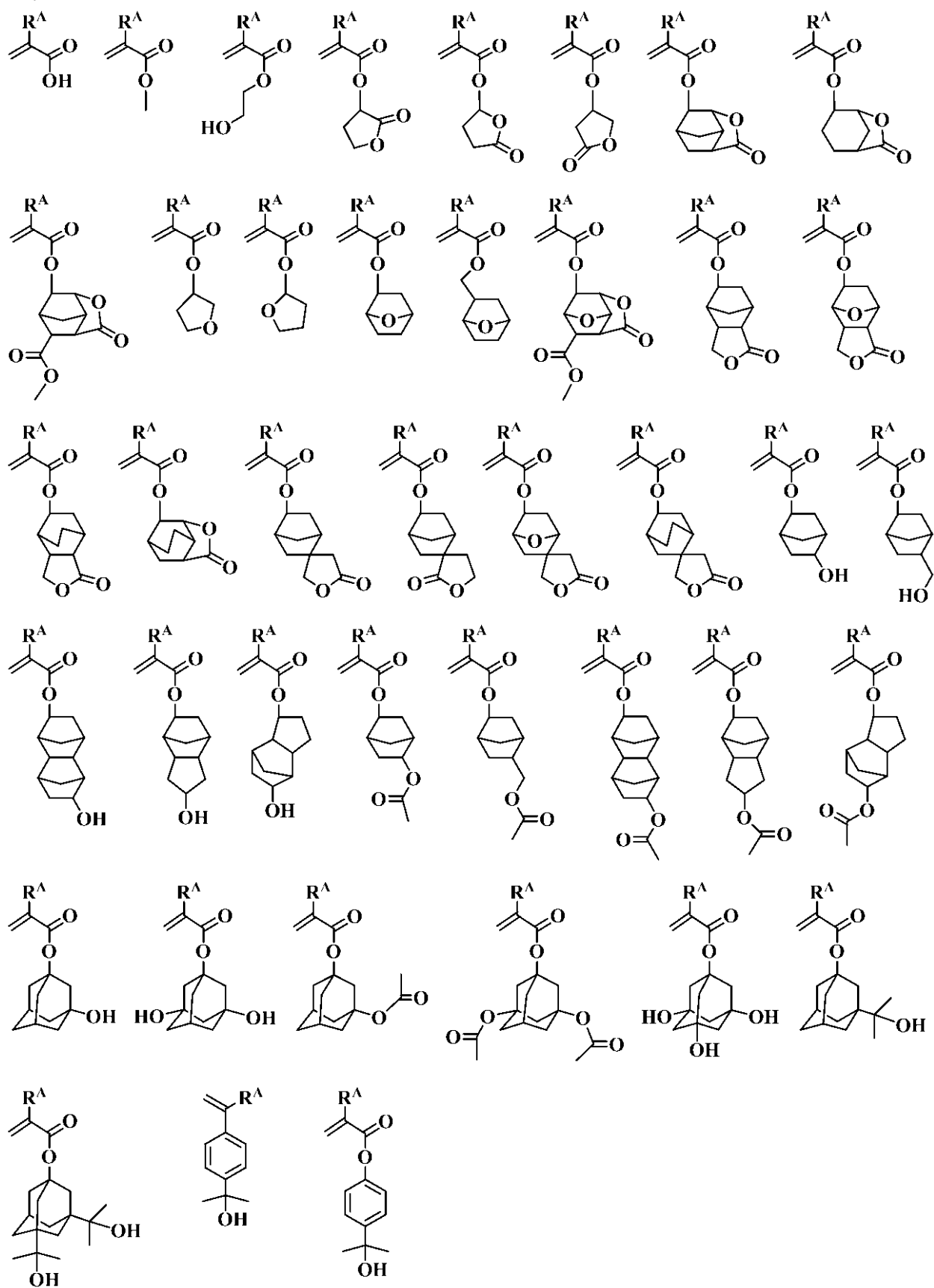
【0040】

前記ベースポリマーは、更に、他の密着性基として、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、カルボキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基又はシアノ基を含む繰り返し単位cを含んでもよい。繰り返し単位c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。なお、下記式中、 R^A は、

30

【0041】

【化 1 3】



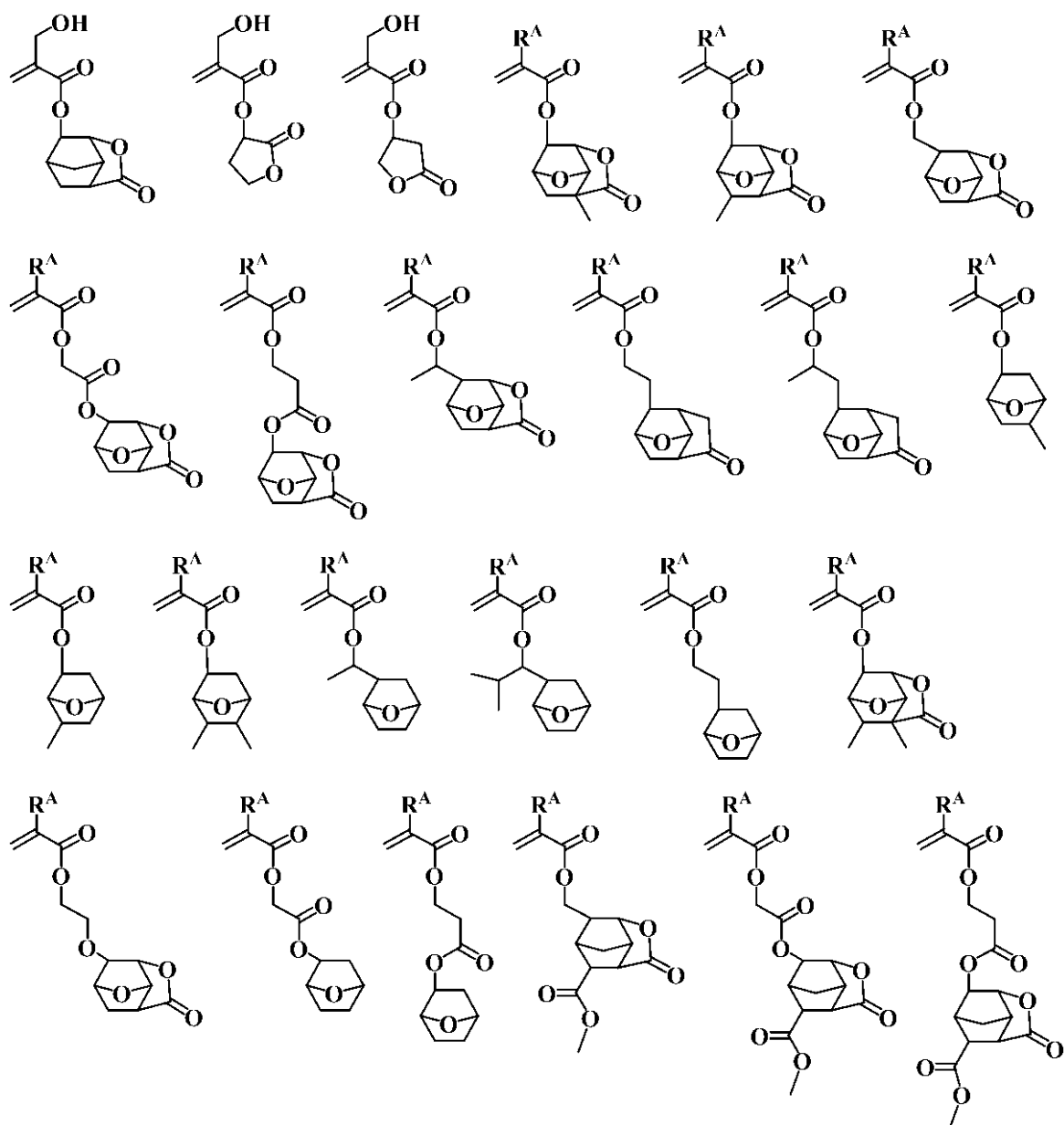
【 0 0 4 2】

[illegible]

30

【 0 0 4 3 】

【化 1 5】

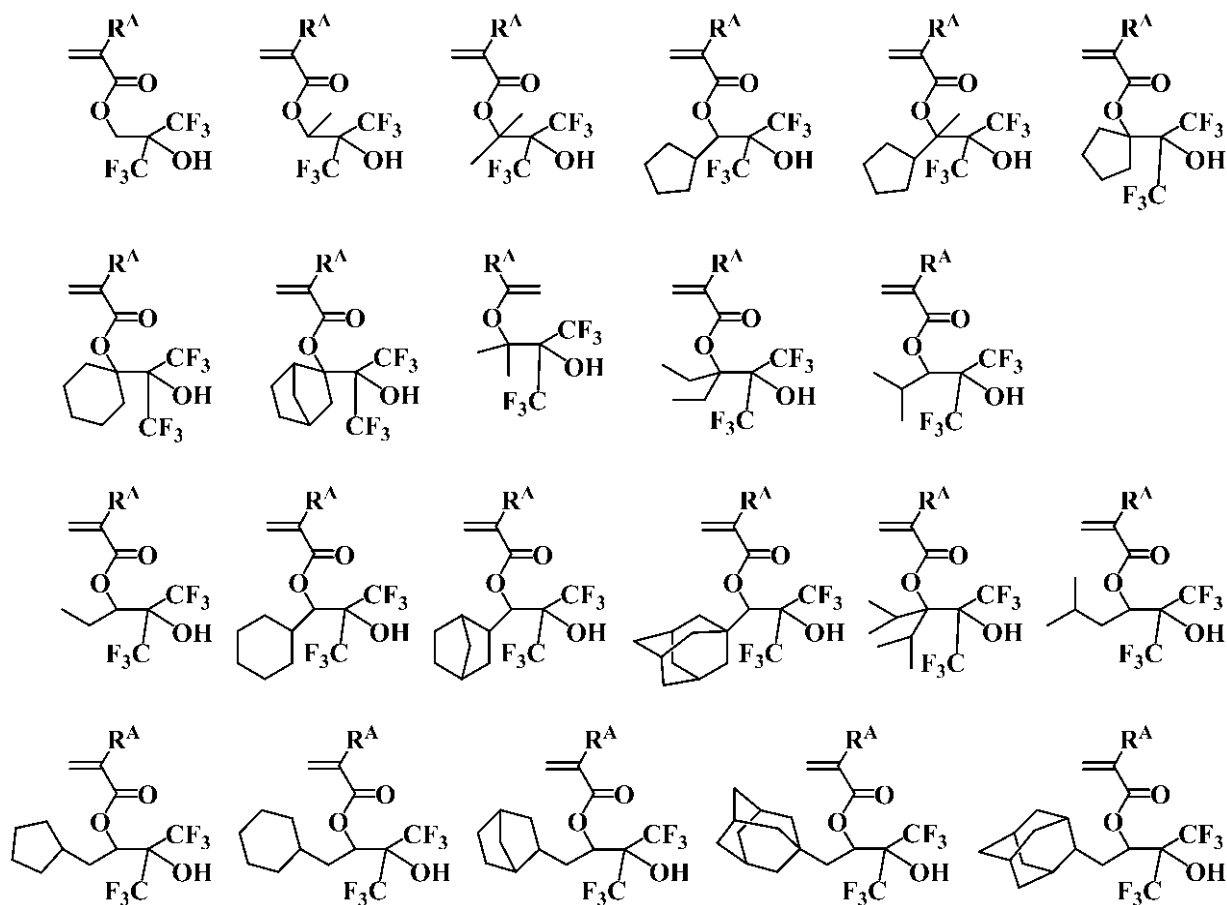


【 0 0 4 4 】

Chemical structures of compounds 1 through 7 are shown. Compounds 1, 2, 3, and 4 are bicyclic, while 5, 6, and 7 are tricyclic. All compounds feature an R^A group on an acrylate moiety. Compounds 1, 2, and 4 have a CF_3 group, while compound 3 has an F atom. Compounds 5 and 6 have a CF_3 group and a hydroxyl group on a central carbon. Compound 7 has a CF_3 group and a hydroxyl group on a central carbon, and an additional ester group.

【 0 0 4 5 】

【化 1 7】

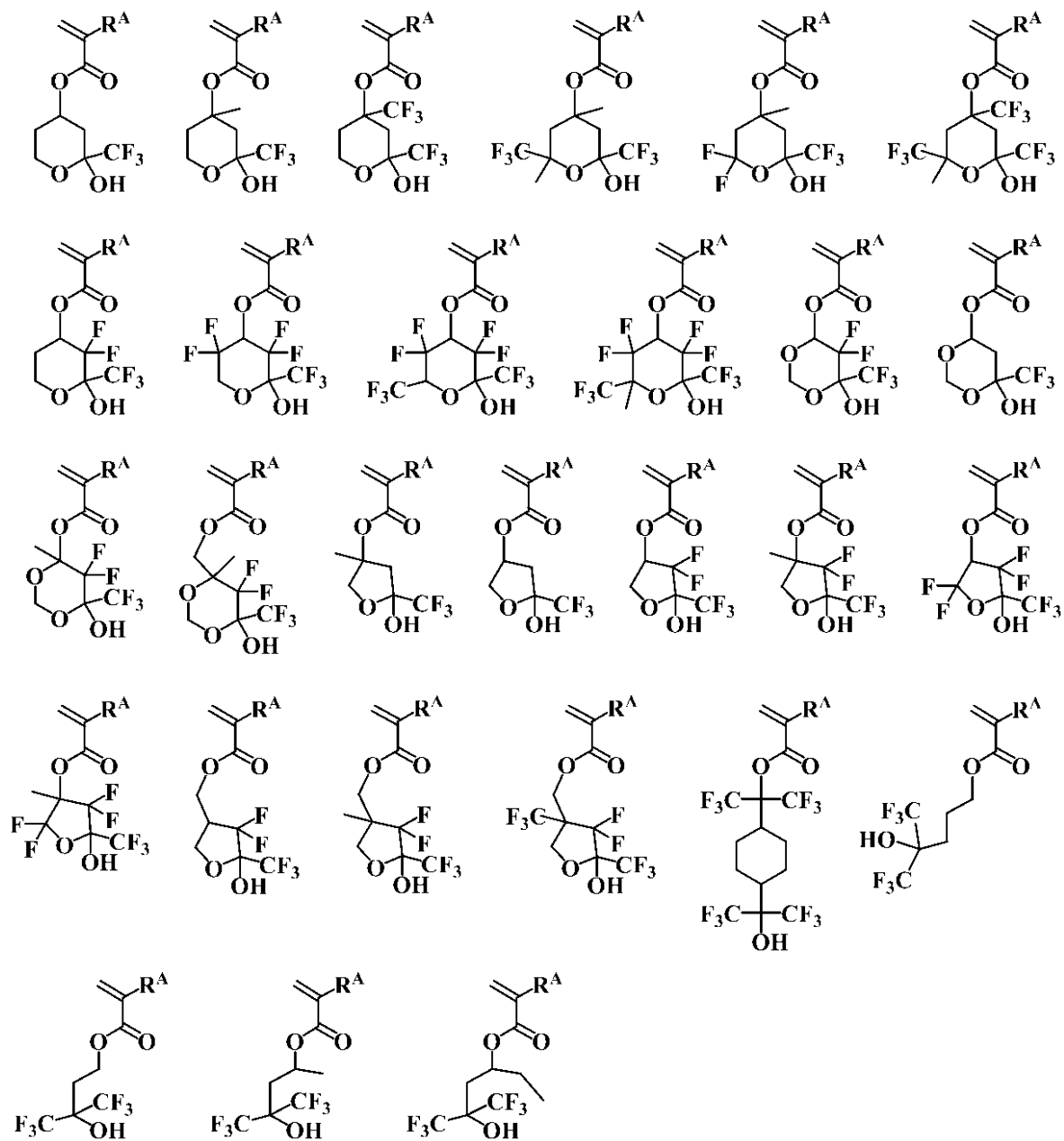


10

20

【 0 0 4 6 】

【化 18】



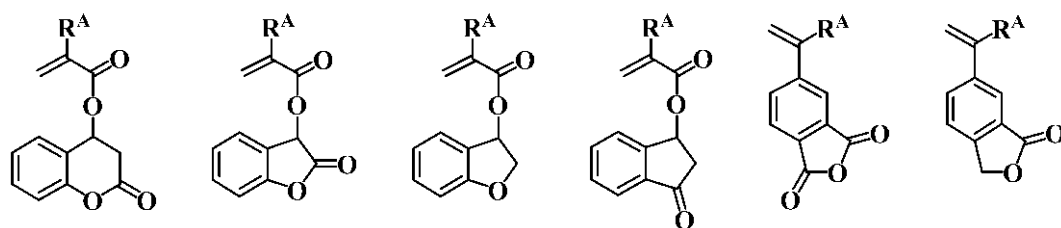
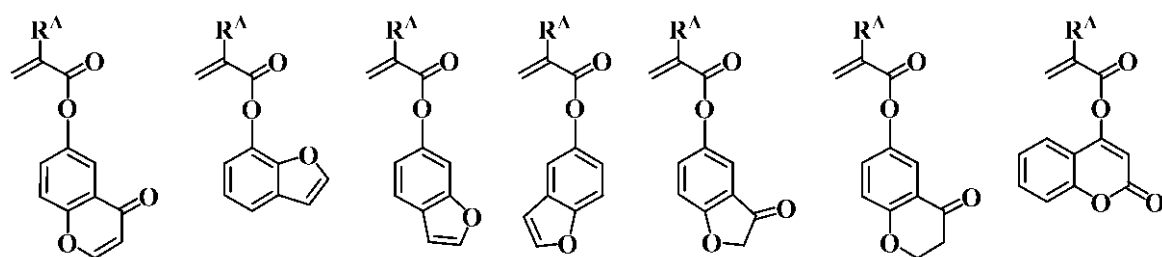
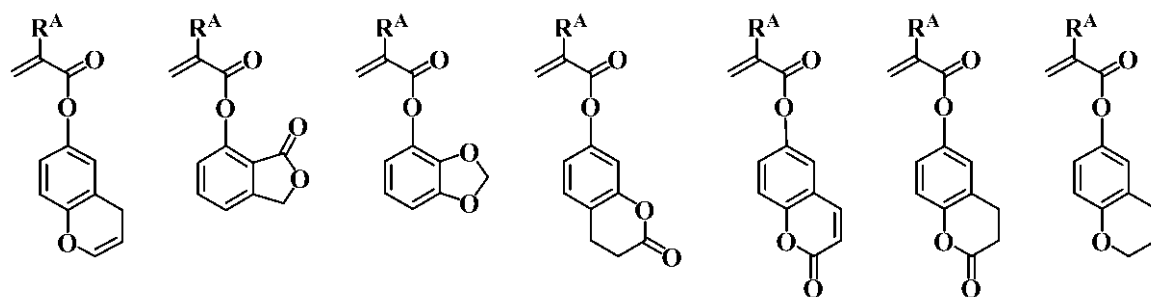
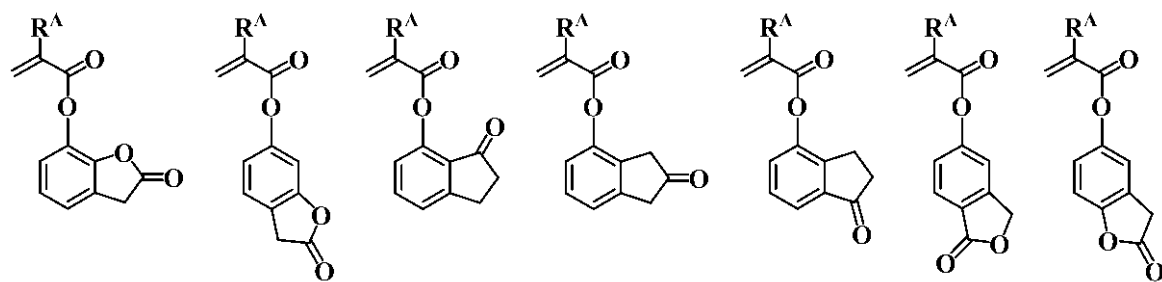
10

20

30

【 0 0 4 7 】

【化 19】



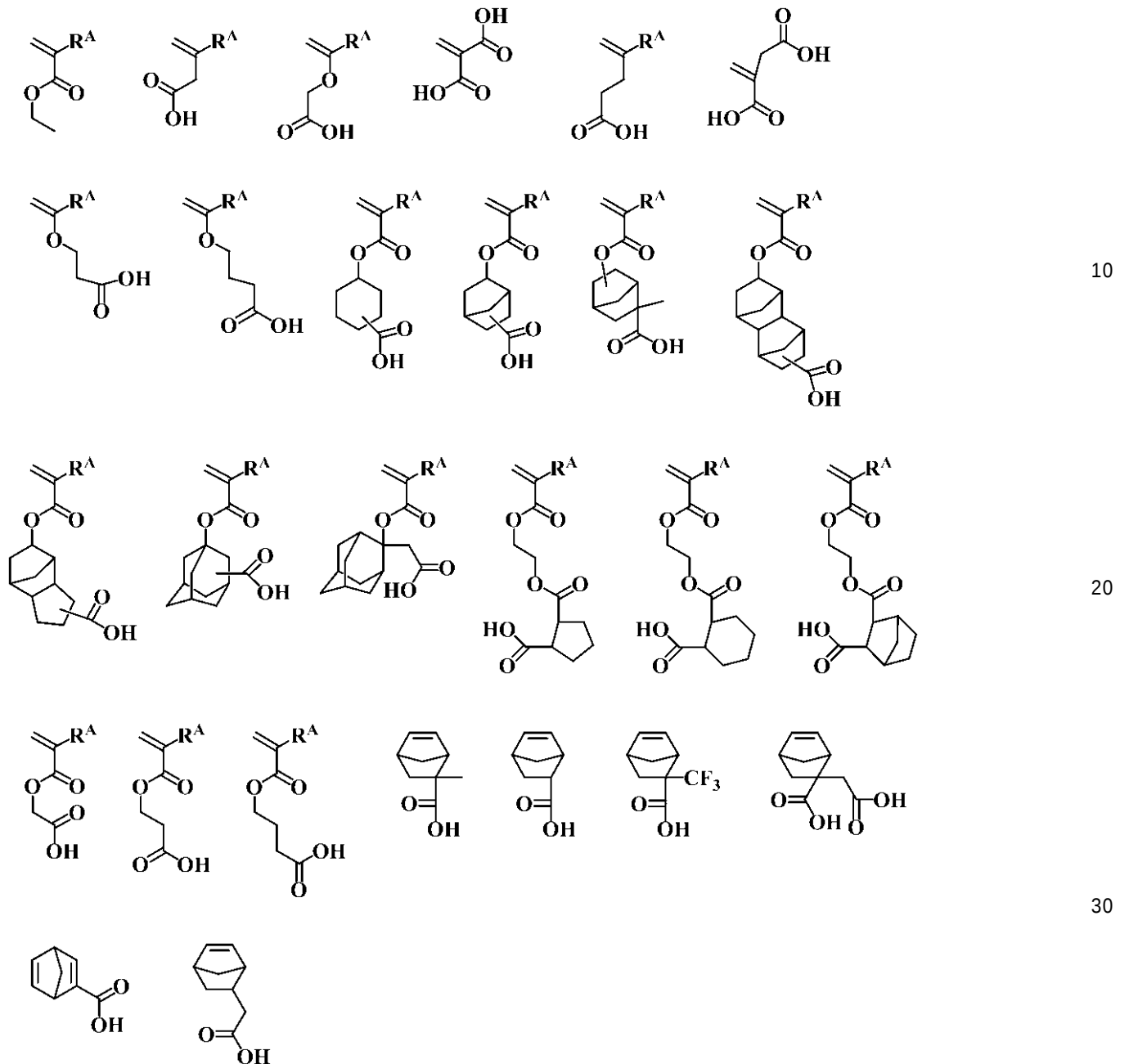
10

20

30

【 0 0 4 8 】

【化 20】



【0049】

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

【0050】

前記ベースポリマーは、更に、インデン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、アセナフチレン、クロモン、クマリン、ノルボルナジエン又はこれらの誘導体由来する繰り返し単位 d を含んでもよい。繰り返し単位 d 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。

【0051】

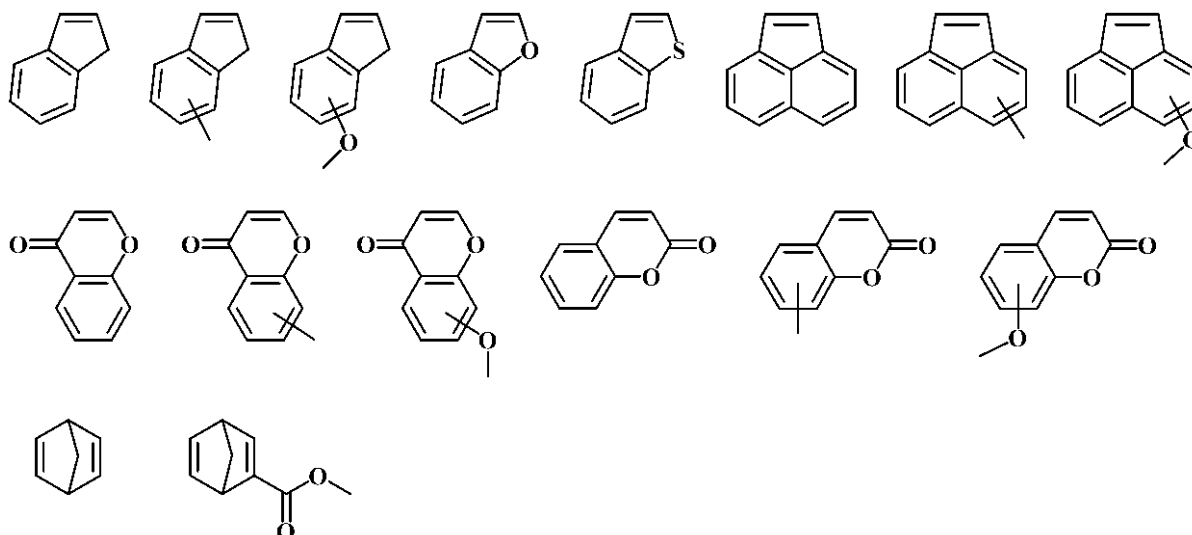
10

20

30

40

【化 2 1】



10

【0052】

前記ベースポリマーは、更に、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、メチレンインダン、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 e を含んでもよい。

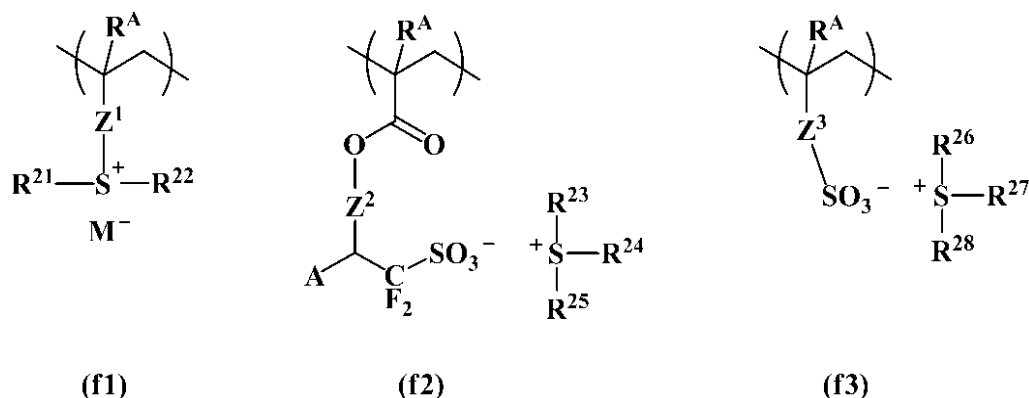
【0053】

前記ベースポリマーは、更に、重合性不飽和結合を含むオニウム塩に由来する繰り返し単位 f を含んでもよい。好ましい繰り返し単位 f としては、下記式 (f 1) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 f 1 という。)、下記式 (f 2) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 f 2 という。)、及び下記式 (f 3) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 f 3 という。) が挙げられる。なお、繰り返し単位 f 1 ~ f 3 は、1 種単独でも、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0054】

【化 2 2】



30

【0055】

式中、 R^A 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、 $-O-Z^{12}-$ 、又は $-C(=O)-Z^{11}-Z^{12}-$ であり、 Z^{11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{12} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基若しくは炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでもよい。 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、カルボニル基、エステル基若しくはエーテル基を含んでもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基若しくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、これらの水素原子の一部又は全部が、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1

40

50

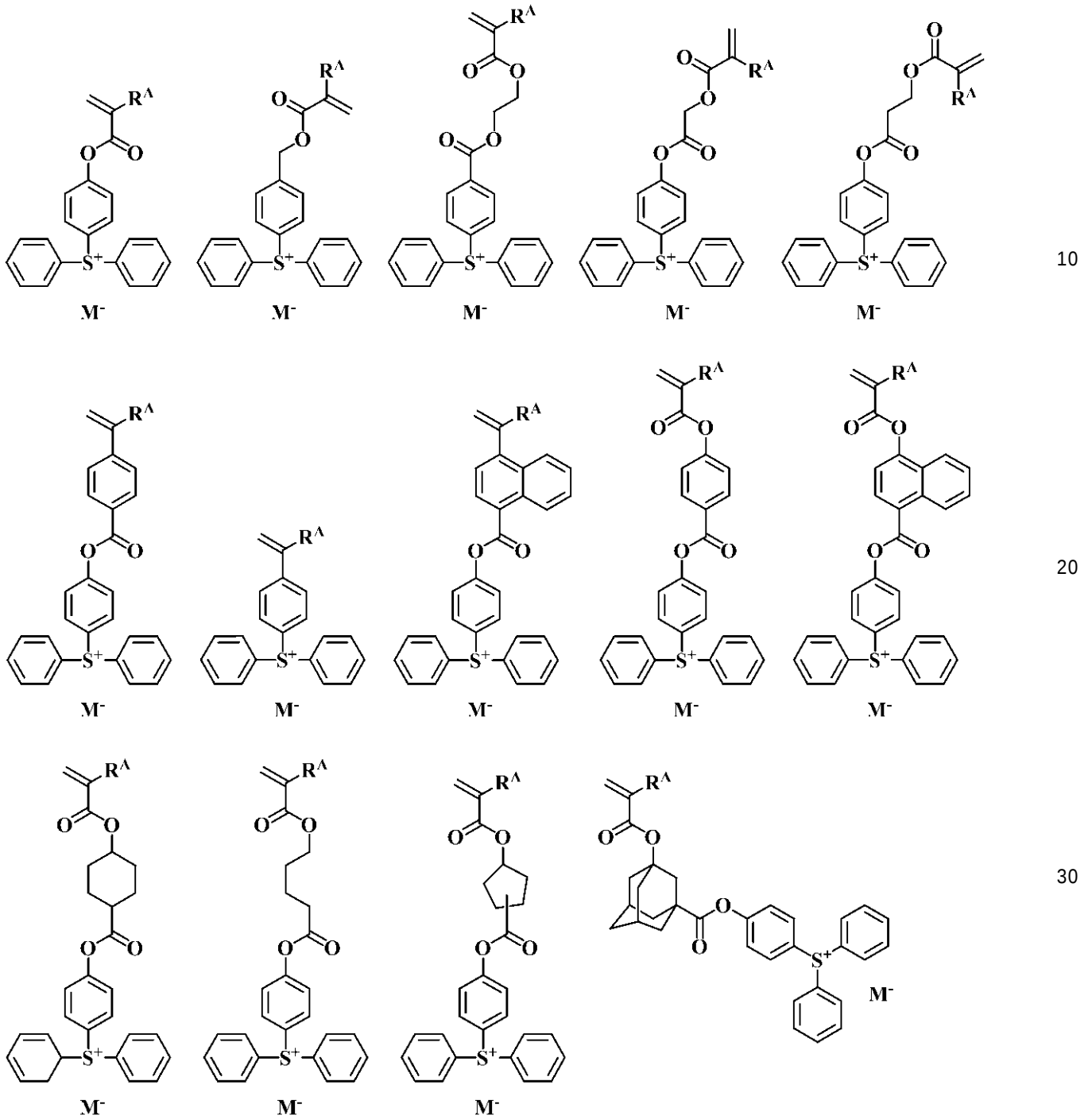
～ 10 のアルコキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ～ 10 のアルコキシカルボニル基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ～ 10 のアシロキシ基を含んでもよい。また、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} のいずれか 2 つが又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。 Z^2 は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 又は $-Z^{21}-O-C(=O)-$ であり、 Z^{21} は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでもよい。 A は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{32}-$ 又は $-C(=O)-Z^{31}-Z^{32}-$ であり、 Z^{31} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 Z^{32} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでもよい。 M^+ は、非求核性対向イオンである。

10

【 0 0 5 6 】

繰り返し単位 f 1 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。なお、下記式中、 R^A 及び M^+ は、前記と同じである。

【化 2 3】



【0057】

M⁻で表される非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、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(パーフルオロプロチルスルホニル)イミドイオン等のイミド酸イオン、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酸イオンが挙げられる。

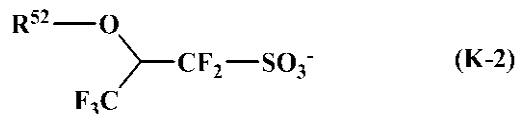
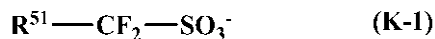
【0058】

40

50

前記非求核性対向イオンとしては、更に、下記式（K - 1）で表される α 位がフッ素で置換されたスルホン酸イオン、下記式（K - 2）で表される α 及び β 位がフッ素で置換されたスルホン酸イオン等が挙げられる。

【化 2 4】



10

【0059】

式（K - 1）中、 R^{51} は、水素原子、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、ラクトン環又はフッ素原子を含んでいてもよい。

【0060】

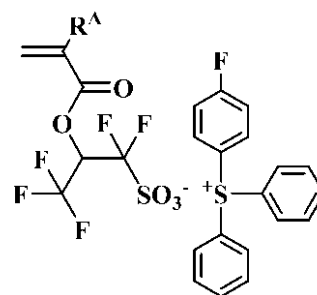
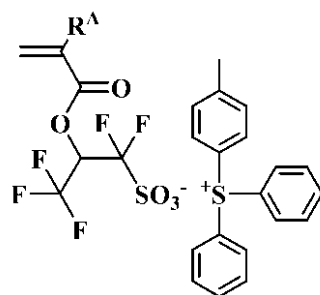
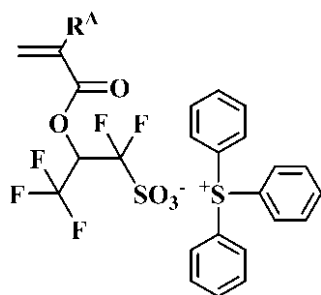
式（K - 2）中、 R^{52} は、水素原子、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 2 ~ 20 のアシル基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。

20

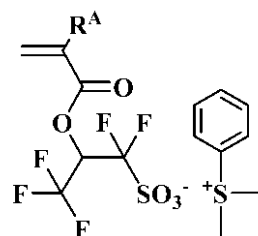
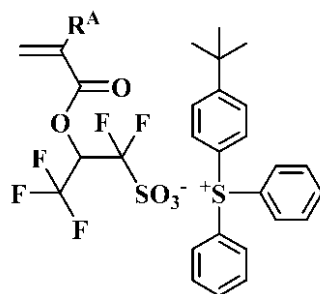
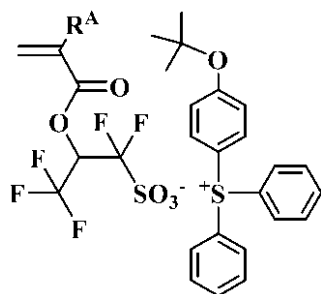
【0061】

繰り返し単位 f 2 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。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

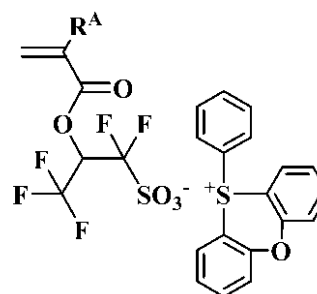
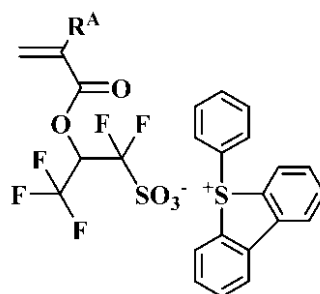
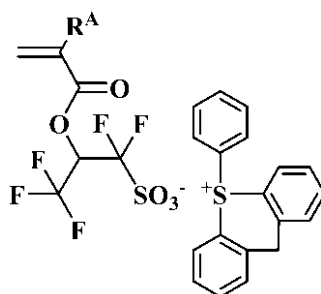
【化 2 5】



10



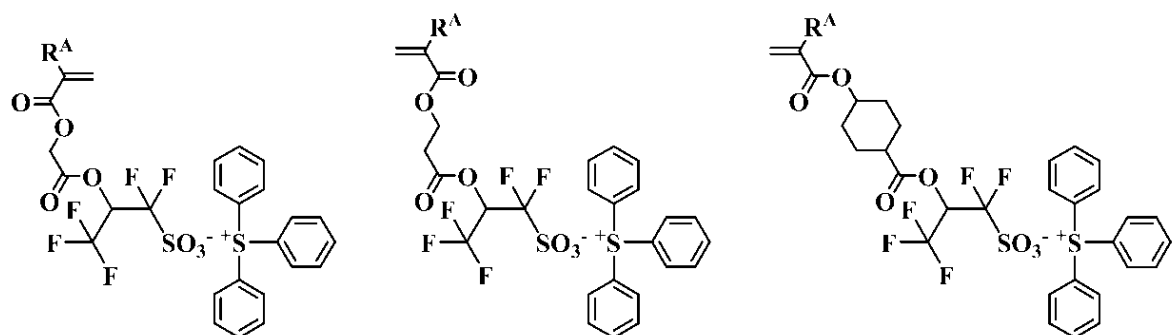
20



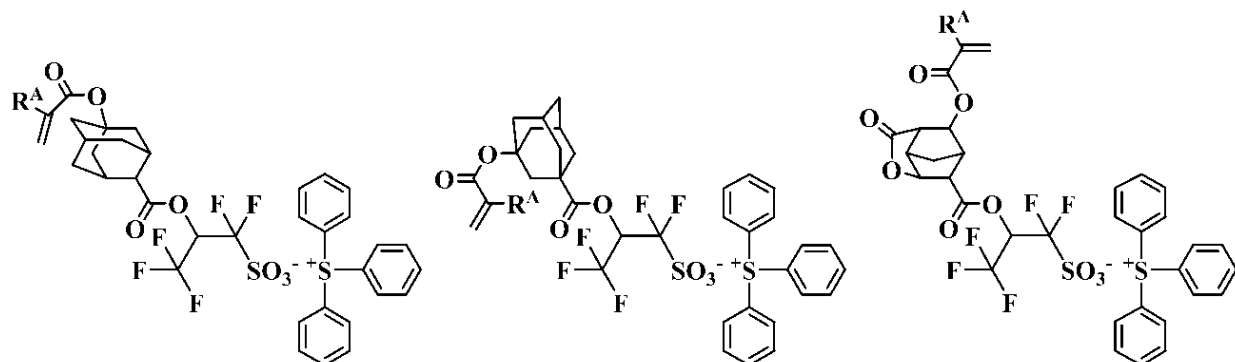
【 0 0 6 2】

30

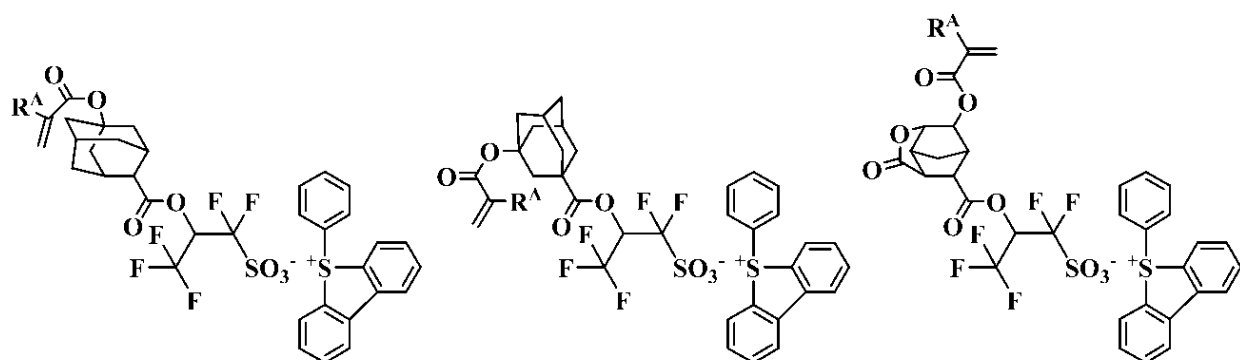
【化 2 6】



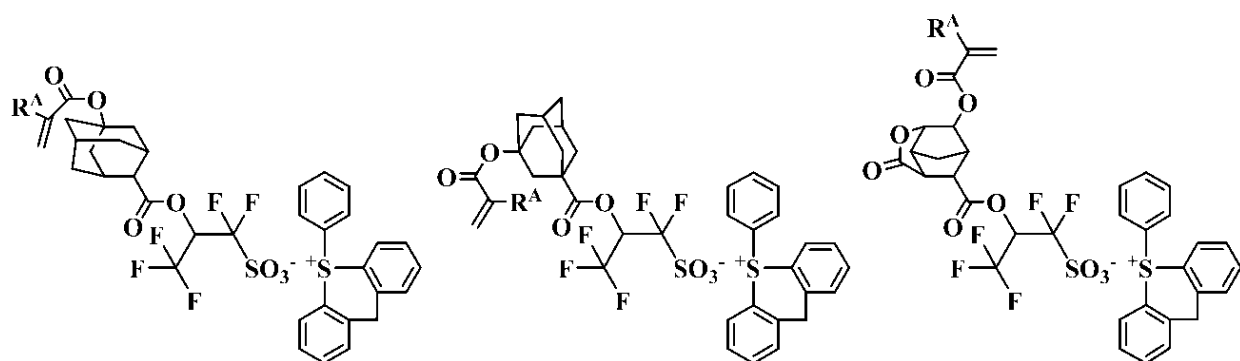
10



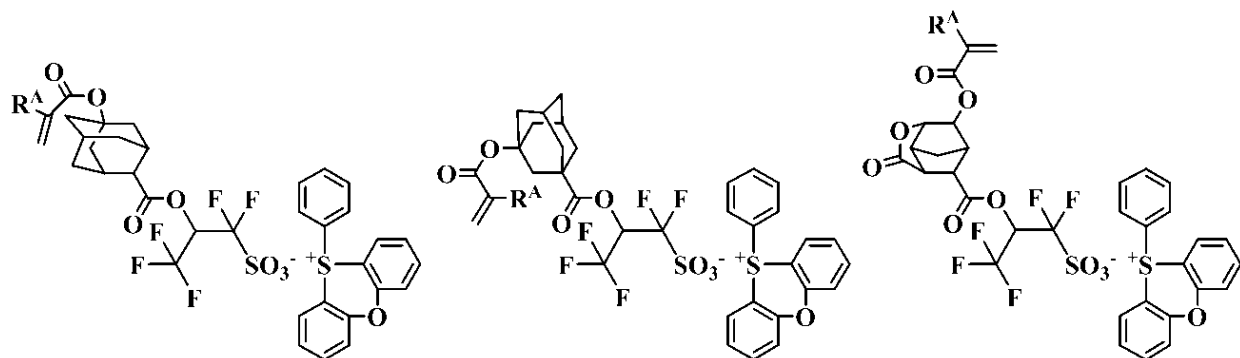
20



30



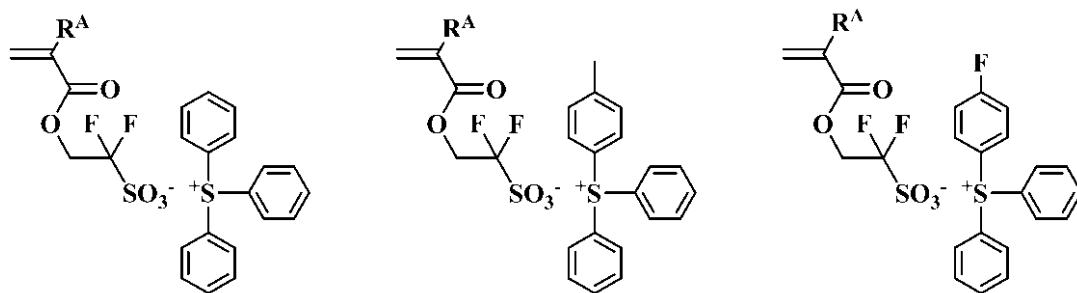
40



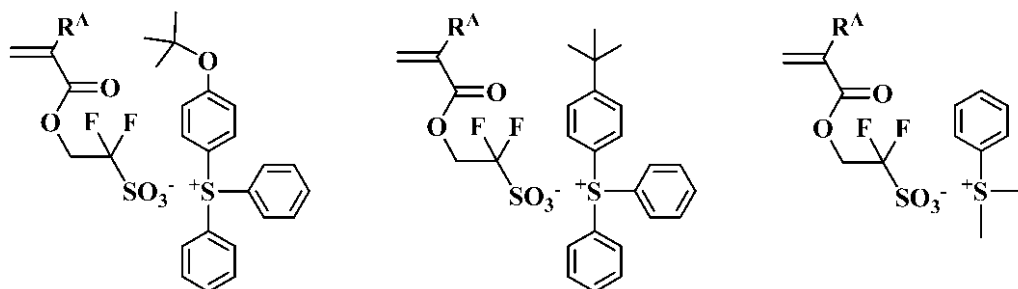
50

【 0 0 6 3】

【化 2 7】

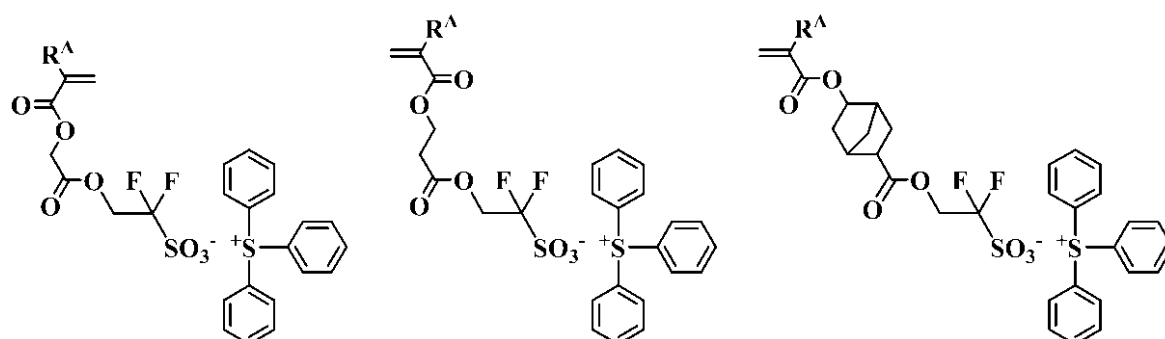


10

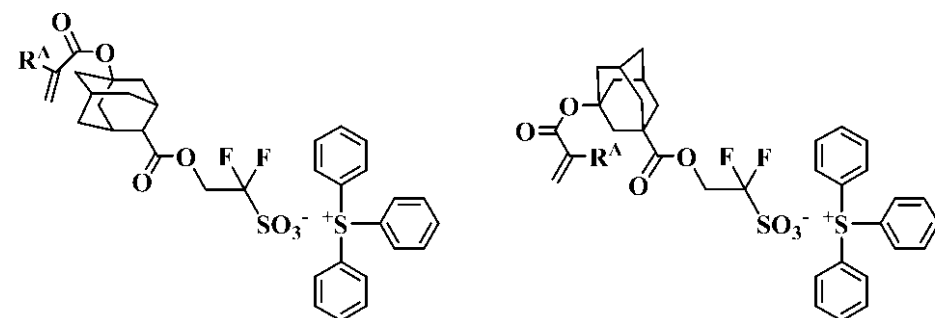


【 0 0 6 4】

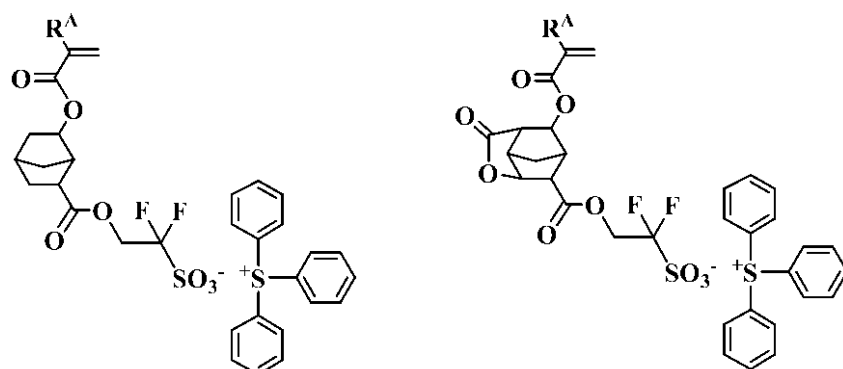
【化 2 8】



20



30



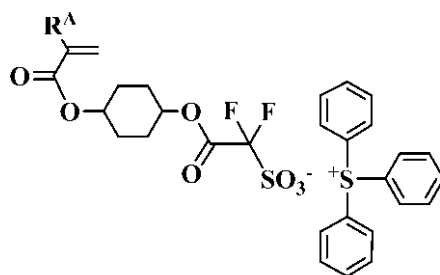
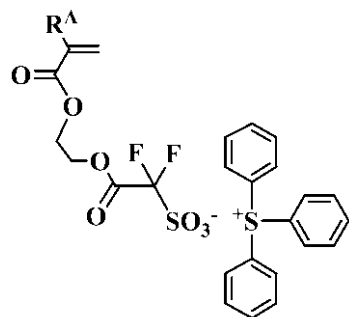
40

【 0 0 6 5】

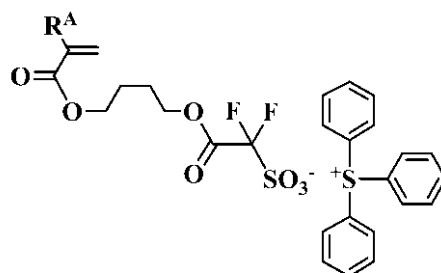
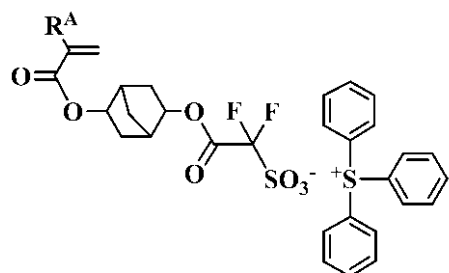
50

繰り返し単位 f 3 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。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

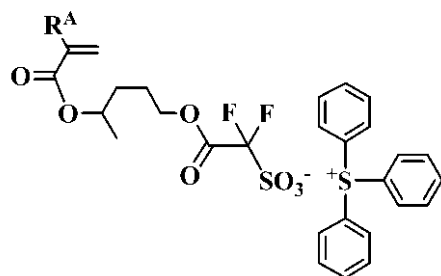
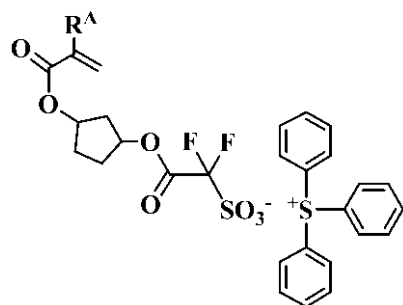
【化 29】



10

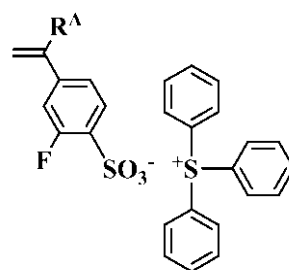
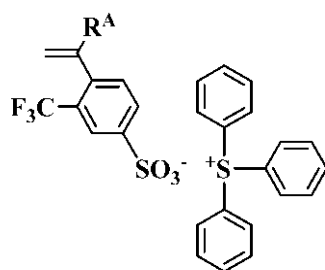
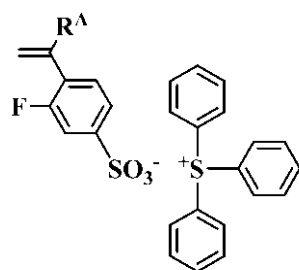


20

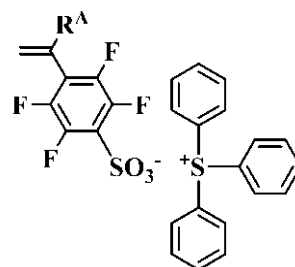
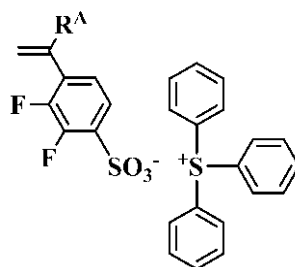
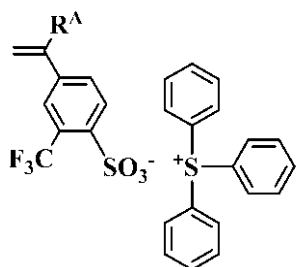
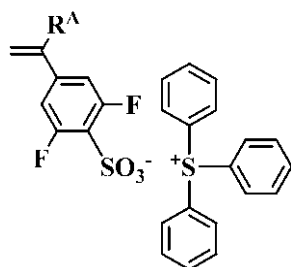


【 0 0 6 6 】

【化 30】



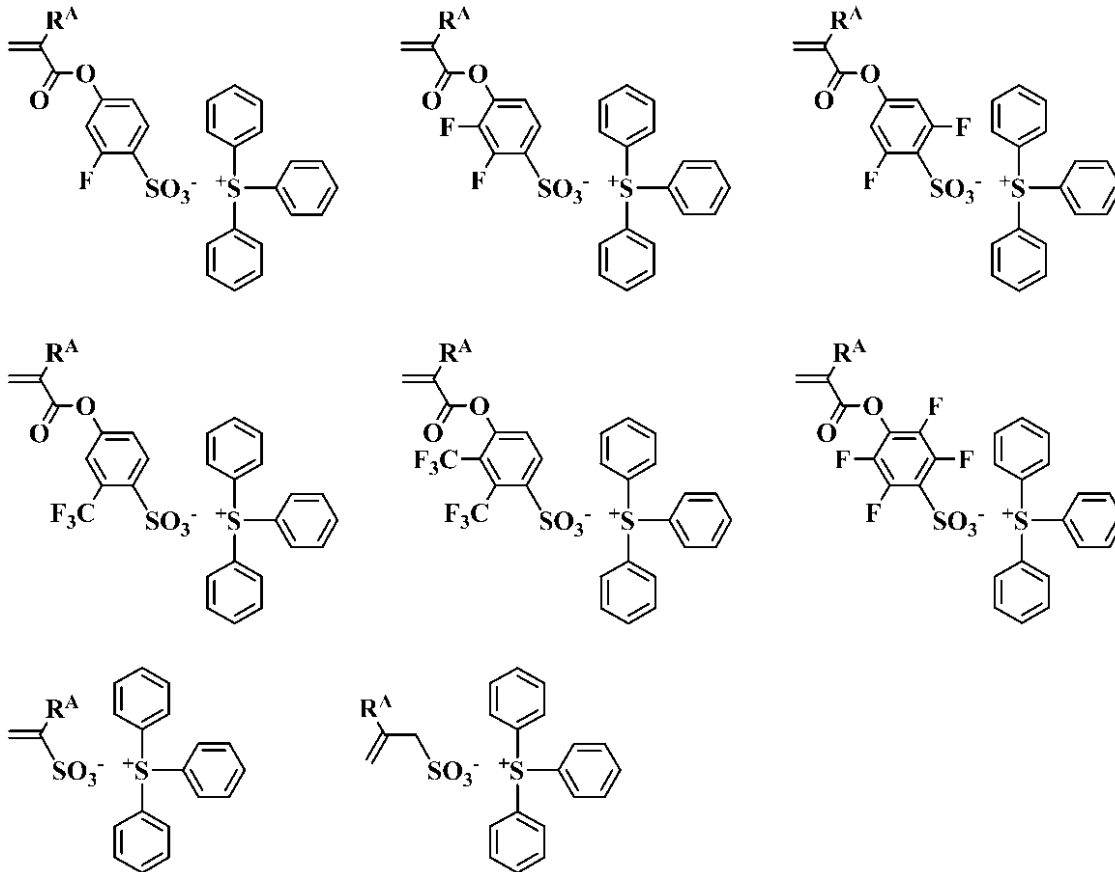
30



40

【 0 0 6 7 】

【化 3 1】



10

20

【0068】

ポリマー主鎖に酸発生剤を結合させることによって酸拡散を小さくし、酸拡散のぼけによる解像性の低下を防止できる。また、酸発生剤が均一に分散することによってエッジラフネスが改善される。なお、繰り返し単位 f を含むベースポリマーを用いる場合、後述する酸発生剤の配合を省略し得る。

【0069】

ポジ型レジスト材料用のベースポリマーは、酸不安定基を含む繰り返し単位 a 1 又は a 2 を必須とする。この場合、繰り返し単位 a 1、a 2、b、c、d、e 及び f の含有比率は、 $0 < a 1 < 1.0$ 、 $0 < a 2 < 1.0$ 、 $0 < a 1 + a 2 < 1.0$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.8$ 、及び $0 < f < 0.5$ が好ましく、 $0 < a 1 < 0.9$ 、 $0 < a 2 < 0.9$ 、 $0.1 < a 1 + a 2 < 0.9$ 、 $0 < b < 0.8$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.7$ 、及び $0 < f < 0.4$ がより好ましく、 $0 < a 1 < 0.8$ 、 $0 < a 2 < 0.8$ 、 $0.1 < a 1 + a 2 < 0.8$ 、 $0 < b < 0.75$ 、 $0 < c < 0.75$ 、 $0 < d < 0.6$ 、 $0 < e < 0.6$ 、及び $0 < f < 0.3$ が更に好ましい。なお、繰り返し単位 f が繰り返し単位 f 1 ~ f 3 から選ばれる少なくとも 1 種である場合、 $f = f 1 + f 2 + f 3$ である。また、 $a 1 + a 2 + b + c + d + e + f = 1.0$ である。

30

40

【0070】

一方、ネガ型レジスト材料用のベースポリマーは、酸不安定基は必ずしも必要ではない。このようなベースポリマーとしては、繰り返し単位 b を含み、必要に応じて更に繰り返し単位 c、d、e 及び / 又は f を含むものが挙げられる。これらの繰り返し単位の含有比率は、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.8$ 、及び $0 < f < 0.5$ が好ましく、 $0.2 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.7$ 、及び $0 < f < 0.4$ がより好ましく、 $0.3 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.75$ 、 $0 < d < 0.6$ 、 $0 < e < 0.6$ 、及び $0 < f < 0.3$ が更に好ましい。なお、繰り返し単位 f が繰り返し単位 f 1 ~ f 3 から選ばれる少なくとも 1 種である場合、 $f = f 1 + f 2 + f 3$ である。また、 $b + c + d + e + f = 1.0$ である。

50

【0071】

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

【0072】

重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。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)、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。重合時の温度は、好ましくは50~80である。反応時間は、好ましくは2~100時間、より好ましくは5~20時間である。

10

【0073】

ヒドロキシスチレンや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やヒドロキシビニルナフタレンのかわりにアセトキシスチレンやアセトキシビニルナフタレンを用い、重合後前記アルカリ加水分解によってアセトキシ基を脱保護してヒドロキシスチレンやヒドロキシビニルナフタレンにしてもよい。

【0074】

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-20~100、より好ましくは0~60である。反応時間は、好ましくは0.2~100時間、より好ましくは0.5~20時間である。

【0075】

20

前記ベースポリマーは、溶剤としてテトラヒドロフラン(THF)を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重量平均分子量(Mw)が、好ましくは1,000~500,000、より好ましくは2,000~30,000である。Mwが小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じやすくなる。

【0076】

更に、前記ベースポリマーにおいて分子量分布(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に、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。パターンルールが微細化するに従って、Mwや分子量分布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材料を得るには、前記ベースポリマーの分子量分布は、1.0~2.0、特に1.0~1.5と狭分散であることが好ましい。

30

【0077】

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

【0078】

[酸発生剤]

本発明のレジスト材料は、更に酸発生剤を含んでもよい。酸発生剤を含むことで、化学増幅ポジ型レジスト材料又は化学増幅ネガ型レジスト材料として機能することができる。前記酸発生剤としては、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)が挙げられる。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いかなるものでも構わないが、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生するものが好ましい。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。光酸発生剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0122]~[0142]に記載されているものが挙げられる。

40

【0079】

また、光酸発生剤として、下記式(1)で表されるものも好適に使用できる。

【化 3 2】



【0080】

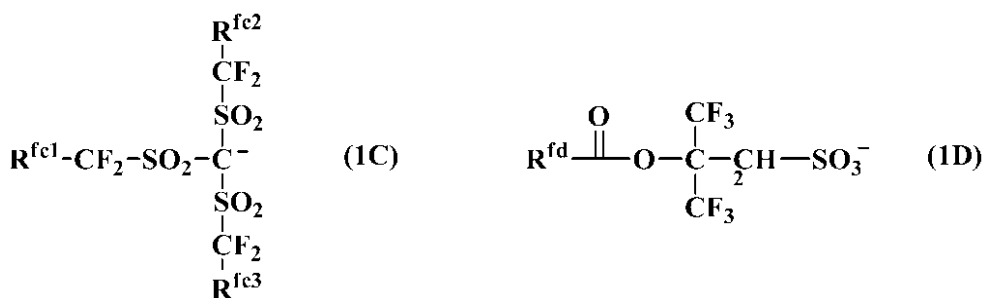
式(1)中、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20の1価炭化水素基である。また、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

10

【0081】

式(1)中、 X^- は、下記式(1A)~(1D)から選ばれるアニオンである。

【化 3 3】



20

【0082】

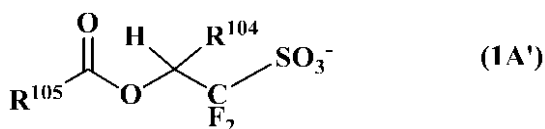
式(1A)中、 R^{fa} は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~40の1価炭化水素基である。

【0083】

式(1A)で表されるアニオンとしては、下記式(1A')で表されるものが好ましい。

30

【化 3 4】



【0084】

式(1A')中、 R^{104} は、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。 R^{105} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~38の1価炭化水素基である。前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が好ましく、酸素原子がより好ましい。前記1価炭化水素基としては、微細パターン形成において高解像性を得る点から、特に炭素数6~30であるものが好ましい。前記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、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、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、3-シクロヘキセニル基、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、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-アダマンチルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、テトラシクロドデカニルメチル基、ジシクロヘキシルメチル基、イコサニル基、アリル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、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

40

50

メチル基、トリフルオロエチル基、(2 - メトキシエトキシ)メチル基、アセトキシメチル基、2 - カルボキシ - 1 - シクロヘキシル基、2 - オキソプロピル基、4 - オキソ - 1 - アダマンチル基、3 - オキソシクロヘキシル基等が挙げられる。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、又は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、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、カーボネート基、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いてもよい。

【0085】

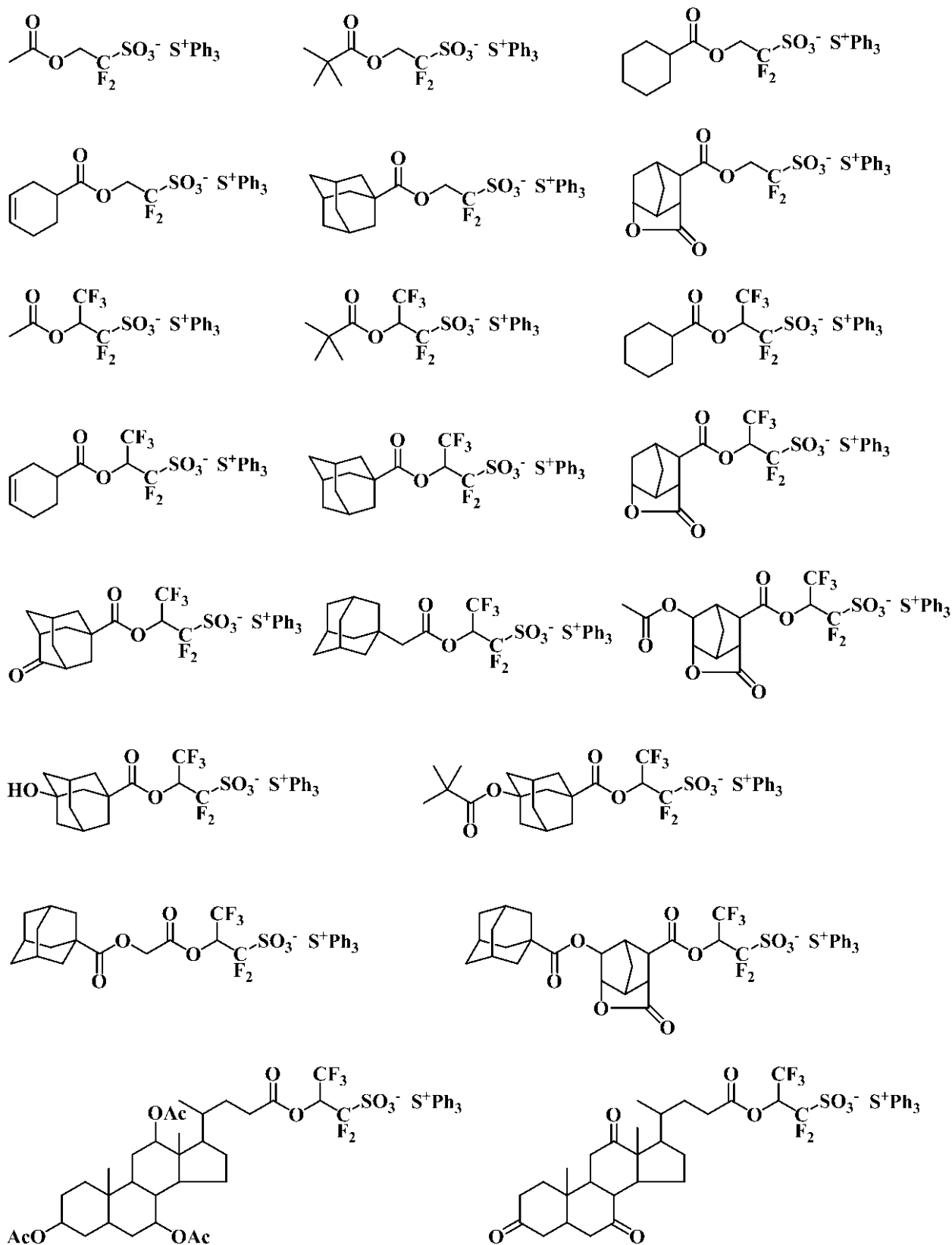
式(1A')で表されるアニオンを含むスルホニウム塩の合成に関しては、特開2007-145797号公報、特開2008-106045号公報、特開2009-7327号公報、特開2009-258695号公報等に詳しい。また、特開2010-215608号公報、特開2012-41320号公報、特開2012-106986号公報、特開2012-153644号公報等に記載のスルホニウム塩も好適に用いられる。

10

【0086】

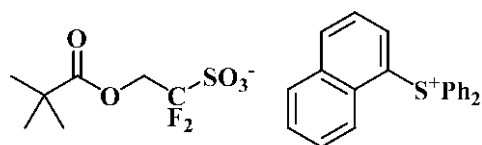
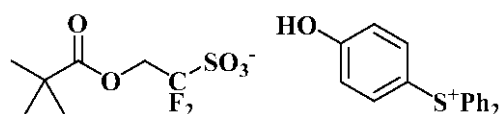
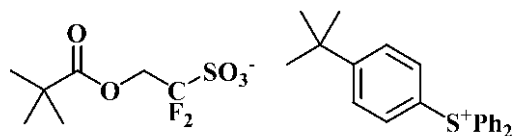
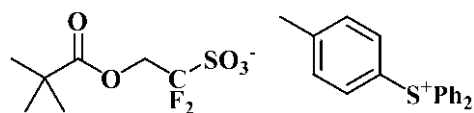
式(1A)で表されるアニオンを含むスルホニウム塩としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Acはアセチル基であり、Phはフェニル基である。

【化 3 5】

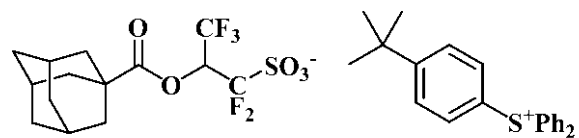
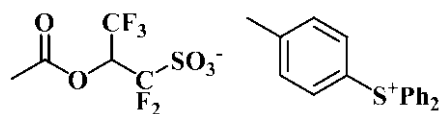
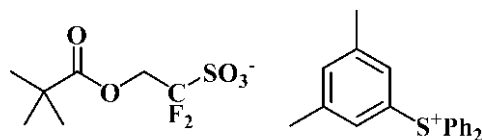
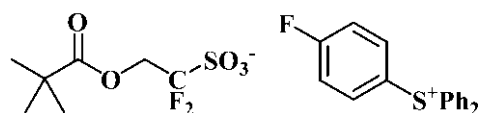


【 0 0 8 7 】

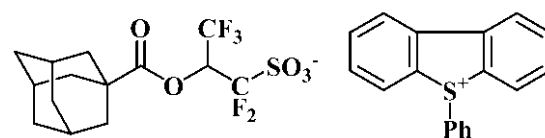
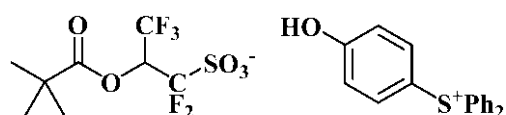
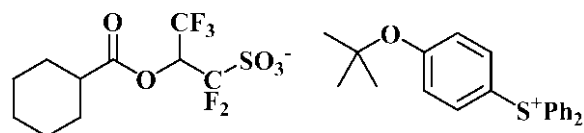
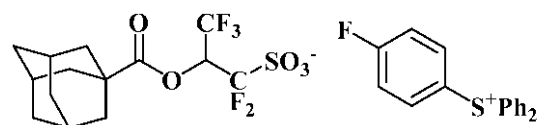
【化 3 6】



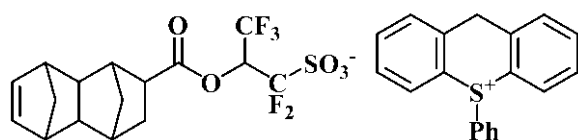
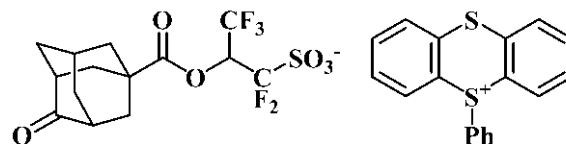
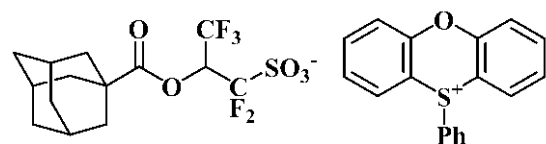
10



20



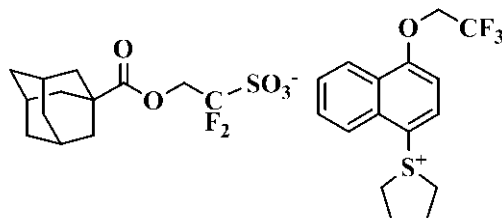
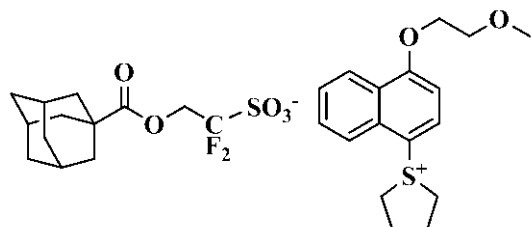
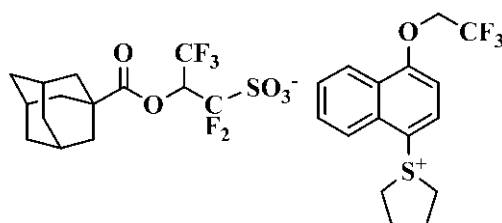
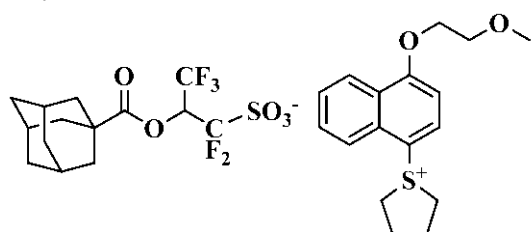
30



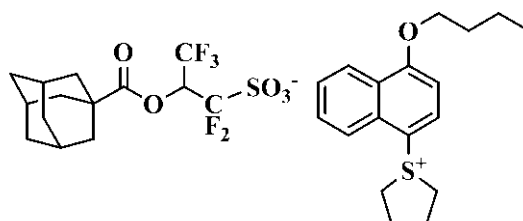
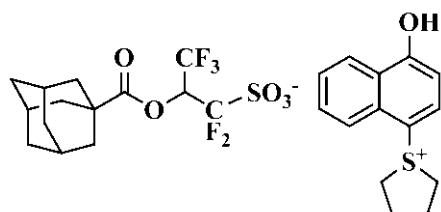
40

【 0 0 8 8 】

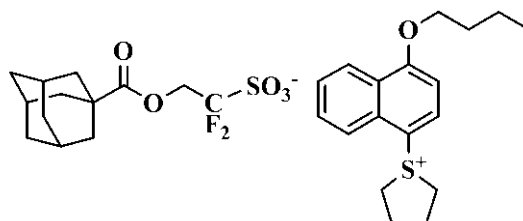
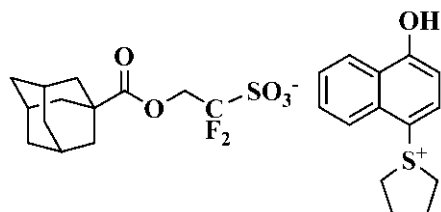
【化 3 7】



10



20



30

【0089】

式(1B)中、 R^{fb1} 及び R^{fb2} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～40の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基としては、前記 R^{105} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 R^{fb1} 及び R^{fb2} として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、 R^{fb1} と R^{fb2} とは、互いに結合してこれらが結合する基(- CF_2 - SO_2 - N^- - SO_2 - CF_2 -)と共に環を形成してもよく、特にフッ素化エチレン基又はフッ素化プロピレン基で環構造を形成するものが好ましい。

【0090】

式(1C)中、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～40の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基としては、前記 R^{105} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、 R^{fc1} と R^{fc2} とは、互いに結合してこれらが結合する基(- CF_2 - SO_2 - C^- - SO_2 - CF_2 -)と共に環を形成してもよく、特にフッ素化エチレン基やフッ素化プロピレン基で環構造を形成するものが好ましい。

40

【0091】

式(1D)中、 R^{fd} は、ヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～40の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基としては、前記 R^{105} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。

50

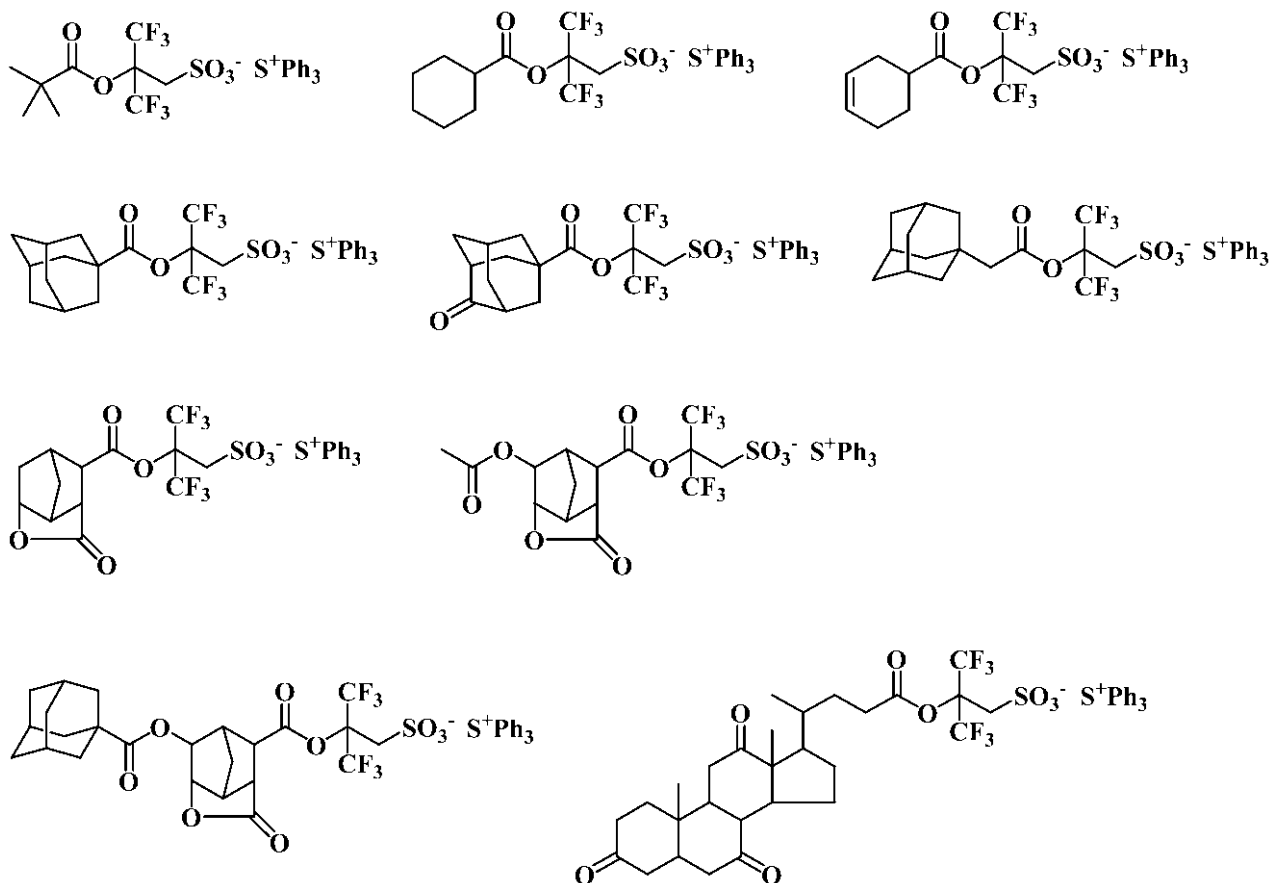
【 0 0 9 2 】

式(1D)で表されるアニオンを含むスルホニウム塩の合成に関しては、特開2010-215608号公報及び特開2014-133723号公報に詳しい。

【 0 0 9 3 】

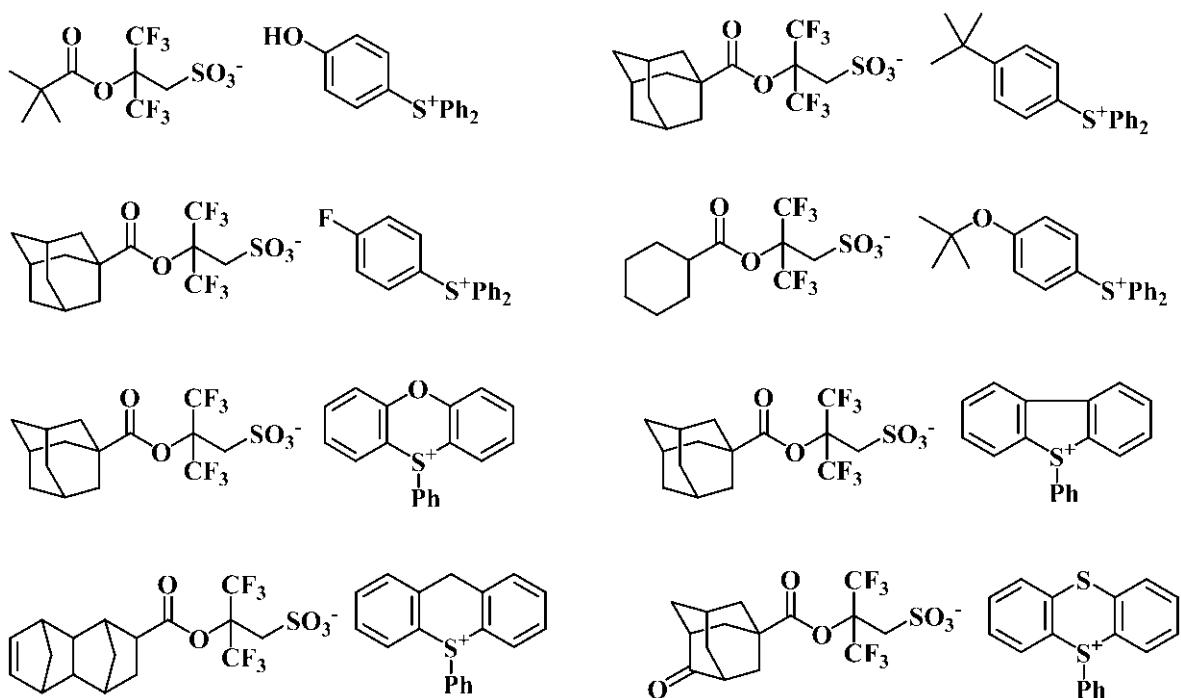
式(1D)で表されるアニオンを含むスルホニウム塩としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Phはフェニル基である。

【化 3 8】



【 0 0 9 4 】

【化 3 9】



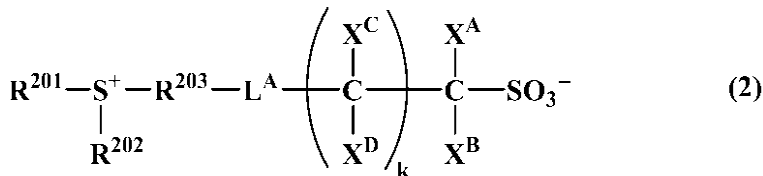
【 0 0 9 5 】

なお、式 (1 D) で表されるアニオンを含む光酸発生剤は、スルホ基の α 位にフッ素は有していないが、 β 位に 2 つのトリフルオロメチル基を有していることに起因して、レジストポリマー中の酸不安定基を切断するには十分な酸性度を有している。そのため、光酸発生剤として使用することができる。

【 0 0 9 6 】

更に、光酸発生剤として、下記式 (2) で表されるものも好適に使用できる。

【 化 4 0 】



10

【 0 0 9 7 】

式 (2) 中、 R^{201} 及び R^{202} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 30 の 1 価炭化水素基である。 R^{203} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 30 の 2 価炭化水素基である。また、 R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} 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。 L^A は、単結合、エーテル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 20 の 2 価炭化水素基である。 X^A 、 X^B 、 X^C 及び X^D は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。ただし、 X^A 、 X^B 、 X^C 及び X^D のうち少なくとも 1 つは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。 k は、0 ~ 3 の整数である。

20

【 0 0 9 8 】

前記 1 価炭化水素基としては、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、 n -ペンチル基、 $tert$ -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、オキサノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニ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で置換されていてもよく、又は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、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、カーボネート基、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いてもよい。

30

【 0 0 9 9 】

前記 2 価炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；シクロペンタンジイル基、シクロヘキサジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の飽和環状 2 価炭化水素基；フェニレン基、ナフチレン基等の不飽和環状 2 価炭化水素基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等のアルキル基で置換されていてもよい。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

40

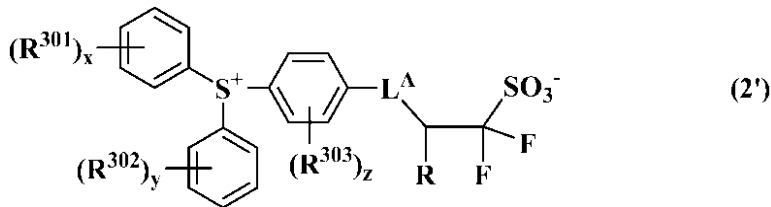
50

もよく、又は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、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、カーボネート基、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いてもよい。前記ヘテロ原子としては、酸素原子が好ましい。

【 0 1 0 0 】

式 (2) で表される光酸発生剤としては、下記式 (2') で表されるものが好ましい。

【 化 4 1 】



10

【 0 1 0 1 】

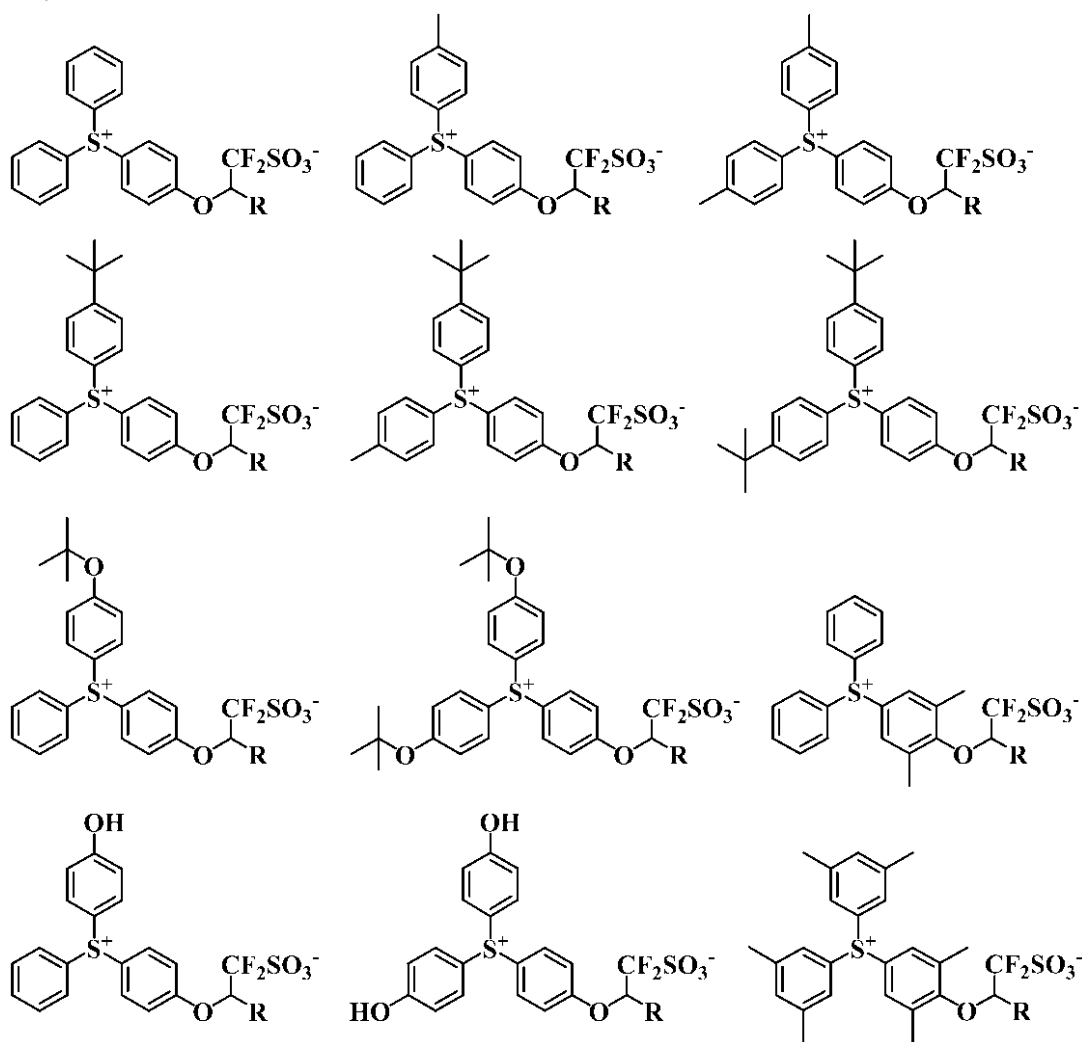
式 (2') 中、 L^A は、前記と同じ。R は、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。 R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基若しくはハロアルキル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。前記 1 価炭化水素基としては、 R^{105} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 x 及び y は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数であり、 z は、0 ~ 4 の整数である。

20

【 0 1 0 2 】

式 (2) で表される光酸発生剤としては、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 は前記と同じであり、Me はメチル基である。

【化 4 2】



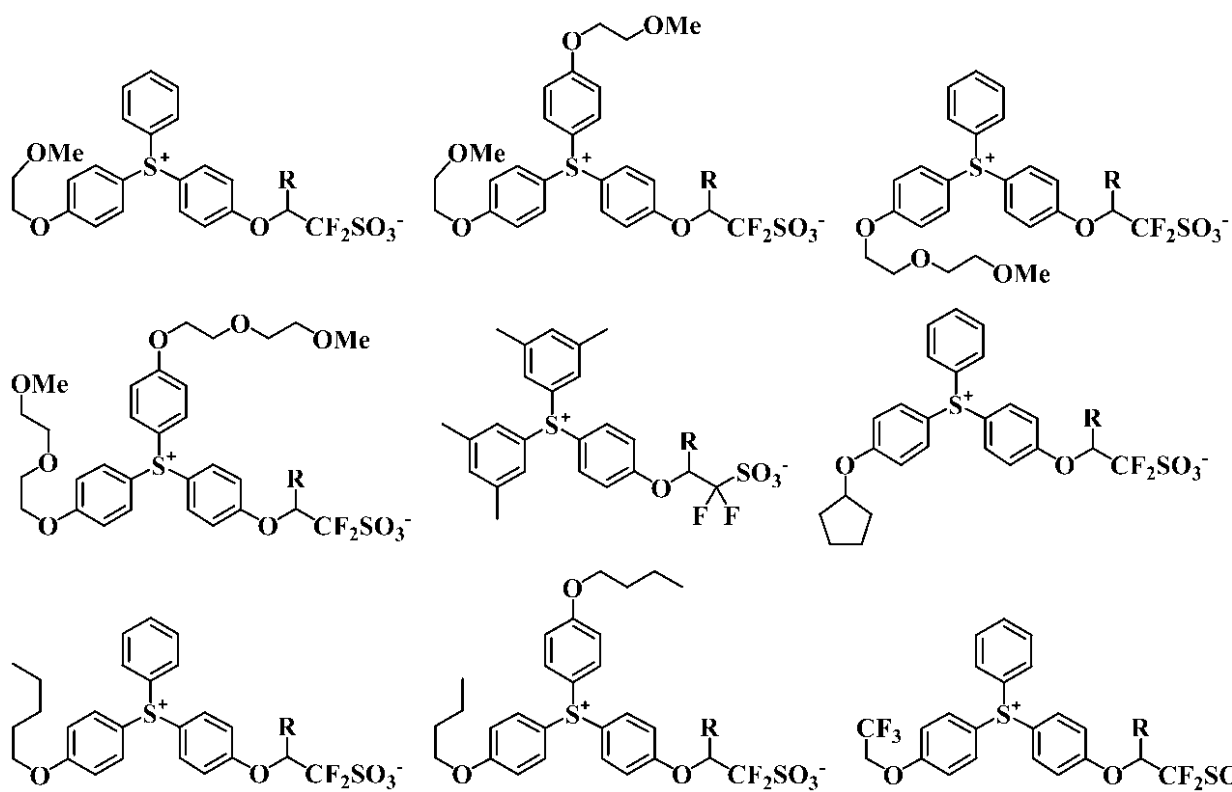
10

20

【 0 1 0 3】

30

【化 4 3】

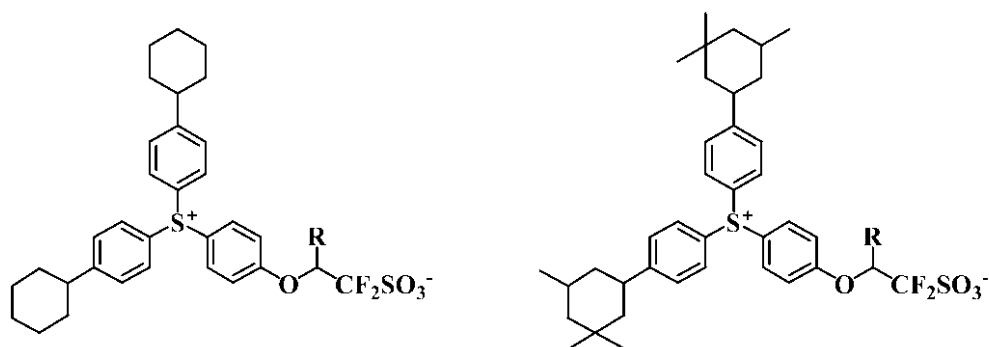


10

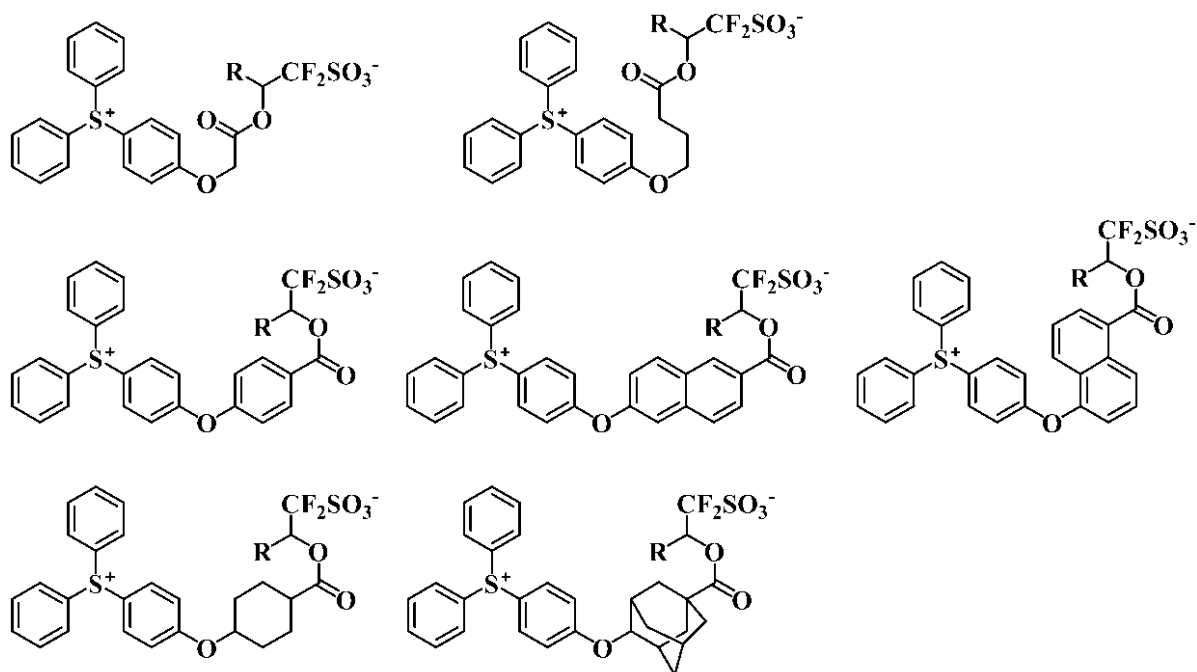
20

【 0 1 0 4 】

【化 4 4】



10

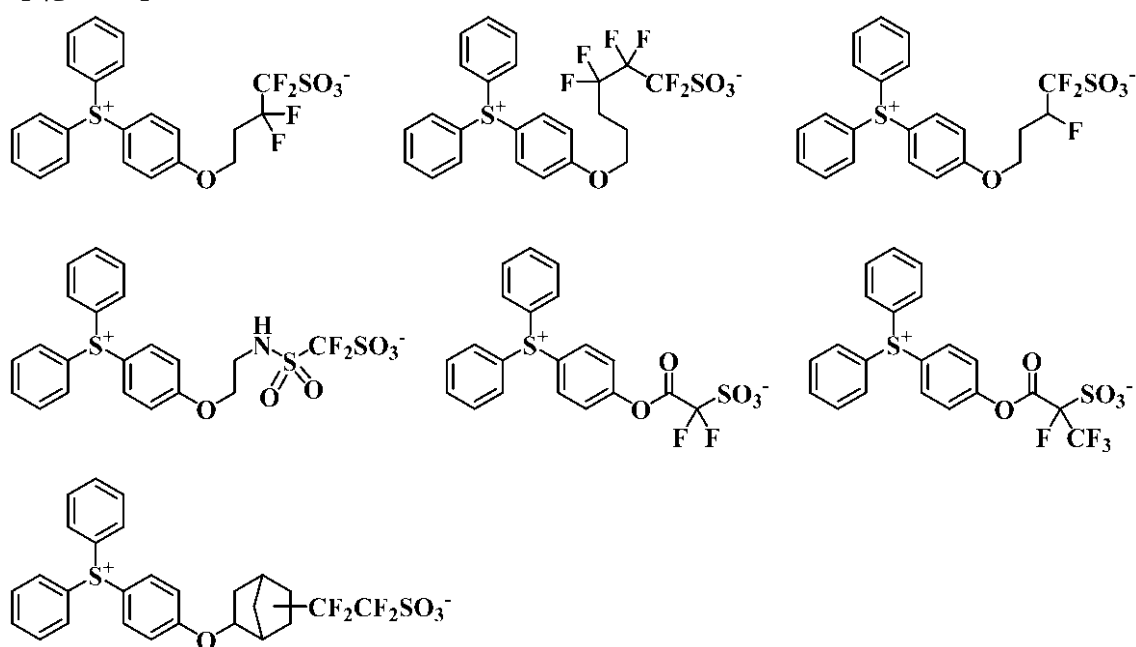


20

【 0 1 0 5】

30

【化 4 5】



40

【 0 1 0 6】

前記光酸発生剤のうち、式(1A')又は(1D)で表されるアニオンを含むものは、

50

酸拡散が小さく、かつレジスト溶剤への溶解性にも優れており、特に好ましい。また、式(2')で表されるアニオンを含むものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

【0107】

本発明のレジスト材料が酸発生剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.1～50質量部が好ましく、1～40質量部がより好ましい。

【0108】

[その他の成分]

前述した成分に加えて、有機溶剤、界面活性剤、溶解阻止剤、架橋剤等を目的に応じて適宜組み合わせることで配合してポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料を構成することによって、露光部では前記ベースポリマーが触媒反応により現像液に対する溶解速度が加速されるので、極めて高感度のポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料とすることができる。この場合、レジスト膜の溶解コントラスト及び解像性が高く、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ありながら、特に酸拡散を抑制できることから粗密寸法差が小さく、これらのことから実用性が高く、超LSI用レジスト材料として非常に有効なものとすることができる。特に、酸発生剤を含有させ、酸触媒反応を利用した化学増幅ポジ型レジスト材料とすると、より高感度のものとすることができるとともに、諸特性が一層優れたものとなり極めて有用なものとなる。

【0109】

ポジ型レジスト材料の場合は、溶解阻止剤を配合することによって、露光部と未露光部との溶解速度の差を一層大きくすることができ、解像度を一層向上させることができる。ネガ型レジスト材料の場合は、架橋剤を添加することによって、露光部の溶解速度を低下させることによりネガティブパターンを得ることができる。

【0110】

前記有機溶剤としては、特開2008-111103号公報の段落[0144]～[0145]に記載の、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、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、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。

【0111】

本発明のレジスト材料において、前記有機溶剤の含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、100～10,000質量部が好ましく、200～8,000質量部がより好ましい。

【0112】

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、レジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。本発明のレジスト材料において、界面活性剤の含有量は、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。

【0113】

前記溶解阻止剤としては、分子量が好ましくは100～1,000、より好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性ヒドロキシ基を2つ以上含む化合物の該フェノール性ヒドロキシ基の水素原子を酸不安定基によって全体として0～100モル%の割

10

20

30

40

50

合で置換した化合物、又は分子内にカルボキシ基を含む化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基によって全体として平均 50 ~ 100 モル % の割合で置換した化合物が挙げられる。具体的には、ビスフェノール A、トリスフェノール、フェノールフタレイン、クレゾールノボラック、ナフタレンカルボン酸、アダマンタンカルボン酸、コール酸のヒドロキシ基、カルボキシ基の水素原子を酸不安定基で置換した化合物等が挙げられ、例えば、特開 2008 - 122932 号公報の段落 [0155] ~ [0178] に記載されている。

【0114】

本発明のレジスト材料がポジ型レジスト材料の場合、溶解阻止剤の含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対し、0 ~ 50 質量部が好ましく、5 ~ 40 質量部がより好ましい。

10

【0115】

架橋剤としては、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、エポキシ化合物、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基等の二重結合を含む化合物等が挙げられる。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。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

【0116】

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。

20

【0117】

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。

【0118】

グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 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グアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 ~ 4 個のメチロール基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。

30

【0119】

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。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。

40

【0120】

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0121】

アジド化合物としては、1,1' - ビフェニル - 4,4' - ビスアジド、4,4' - メチリデンビスアジド、4,4' - オキシビスアジド等が挙げられる。

【0122】

50

アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等が挙げられる。

【0123】

本発明のレジスト材料がネガ型レジスト材料の場合、架橋剤の含有量は、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。

10

【0124】

本発明のレジスト材料には、式(A)で表されるヨードニウム塩以外のクエンチャー(以下、その他のクエンチャーという。)を配合してもよい。その他のクエンチャーとしては、従来型の塩基性化合物が挙げられる。従来型の塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、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、カーバメート類等が挙げられる。特に、特開2008-111103号公報の段落[0146]～[0164]に記載の第1級、第2級、第3級のアミン化合物、特にヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物あるいは特許第3790649号公報に記載のカーバメート基を有する化合物等が好ましい。このような塩基性化合物を添加することによって、例えば、レジスト膜中での酸の拡散速度を更に抑制したり、形状を補正したりすることができる。

20

【0125】

また、その他のクエンチャーとして、特開2008-158339号公報に記載されているα位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸の、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。α位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸又はメチド酸は、カルボン酸エステルの酸不安定基を脱保護させるために必要であるが、α位がフッ素化されていないオニウム塩との塩交換によってα位がフッ素化されていないスルホン酸又はカルボン酸が放出される。α位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸は脱保護反応を起こさないために、クエンチャーとして機能する。

30

【0126】

その他のクエンチャーとしては、更に、特開2008-239918号公報に記載のポリマー型のクエンチャーが挙げられる。これは、コート後のレジスト表面に配向することによってパターン後のレジストの矩形性を高める。ポリマー型クエンチャーは、液浸露光用の保護膜を適用したときのパターンの膜減りやパターントップのラウンディングを防止する効果もある。

40

【0127】

本発明のレジスト材料において、その他のクエンチャーの含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0～5質量部が好ましく、0～4質量部がより好ましい。

【0128】

本発明のレジスト材料には、スピンコート後のレジスト表面の撥水性を向上させるための高分子化合物(撥水性向上剤)を配合してもよい。前記撥水性向上剤は、トップコートを用いない液浸リソグラフィに用いることができる。前記撥水性向上剤としては、フッ化アルキル基を含む高分子化合物、特定構造の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を含む高分子化合物等が好ましく、特開2007-297590号公報、特開2008-111103号公報等に例示されているものがより好ましい。前記撥

50

水性向上剤は、有機溶剤現像液に溶解する必要がある。前述した特定の 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール残基を有する撥水性向上剤は、現像液への溶解性が良好である。撥水性向上剤として、アミノ基やアミン塩を含む繰り返し単位を含む高分子化合物は、PEB中の酸の蒸発を防いで現像後のホールパターンの開口不良を防止する効果が高い。本発明のレジスト材料において、撥水性向上剤の含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対し、0 ~ 20 質量部が好ましく、0.5 ~ 10 質量部がより好ましい。

【0129】

本発明のレジスト材料には、アセチレンアルコール類を配合することもできる。前記アセチレンアルコール類としては、特開 2008 - 122932 号公報の段落 [0179] ~ [0182] に記載されたものが挙げられる。本発明のレジスト材料において、アセチレンアルコール類の含有量は、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

【0130】

[パターン形成方法]

本発明のレジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、公知のリソグラフィー技術を適用することができる。

【0131】

例えば、本発明のポジ型レジスト材料を、集積回路製造用の基板 (Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SiO₂、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) 上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が 0.01 ~ 2.0 μm となるように塗布する。これをホットプレート上で、好ましくは 60 ~ 150 °C、10 秒 ~ 30 分間、より好ましくは 80 ~ 120 °C、30 秒 ~ 20 分間プリベークする。次いで、紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X線、軟X線、エキシマレーザー、γ線、シンクロトン放射線等の高エネルギー線で、目的とするパターンを所定のマスクを通じて又は直接露光を行う。露光量は、1 ~ 200 mJ/cm² 程度、特に 10 ~ 100 mJ/cm² 程度、又は 0.1 ~ 100 μC/cm² 程度、特に 0.5 ~ 50 μC/cm² 程度となるように露光することが好ましい。次に、ホットプレート上で、好ましくは 60 ~ 150 °C、10 秒 ~ 30 分間、より好ましくは 80 ~ 120 °C、30 秒 ~ 20 分間 PEB する。

20

30

【0132】

更に、0.1 ~ 10 質量%、好ましくは 2 ~ 5 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、3 秒 ~ 3 分間、好ましくは 5 秒 ~ 2 分間、浸漬 (dip) 法、パドル (puddle) 法、スプレー (spray) 法等の常法により現像することにより、光を照射した部分は現像液に溶解し、露光されなかった部分は溶解せず、基板上に目的のポジ型のパターンが形成される。ネガレジストの場合はポジレジストの場合とは逆であり、すなわち光を照射した部分は現像液に不溶化し、露光されなかった部分は溶解する。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザー、EB、EUV、X線、軟X線、γ線、シンクロトン放射線による微細パターンニングに最適である。

40

【0133】

酸不安定基を含むベースポリマーを含むポジ型レジスト材料を用いて、有機溶剤現像によってネガティブパターンを得るネガティブ現像を行うこともできる。このときに用いる現像液としては、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル

50

、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチル等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独でも、2種以上を混合して使用してもよい。

【0134】

現像の終了時には、リンスを行う。リンス液としては、現像液と混溶し、レジスト膜を溶解させない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、炭素数3～10のアルコール、炭素数8～12のエーテル化合物、炭素数6～12のアルカン、アルケン、アルキン、芳香族系の溶剤が好ましく用いられる。

10

【0135】

具体的に、炭素数3～10のアルコールとしては、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、tert-ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール等が挙げられる。

20

【0136】

炭素数8～12のエーテル化合物としては、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-tert-ペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルから選ばれる1種以上の溶剤が挙げられる。

30

【0137】

炭素数6～12のアルカンとしては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン等が挙げられる。炭素数6～12のアルケンとしては、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等が挙げられる。炭素数6～12のアルキンとしては、ヘキシン、ヘプチン、オクチン等が挙げられる。

40

【0138】

芳香族系の溶剤としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、メシチレン等が挙げられる。

【0139】

リンスを行うことによってレジストパターンの倒れや欠陥の発生を低減させることができる。また、リンスは必ずしも必須ではなく、リンスを行わないことによって溶剤の使用量を削減することができる。

【0140】

現像後のホールパターンやトレンチパターンを、サーマルフロー、RELACS技術又はDSA技術でシュリンクすることもできる。ホールパターン上にシュリンク剤を塗布し、バーク中のレジスト層からの酸触媒の拡散によってレジストの表面でシュリンク剤の架

50

橋が起こり、シュリンク剤がホールパターンの側壁に付着する。ベーク温度は、好ましくは70～180、より好ましくは80～170であり、時間は、好ましくは10～300秒であり、余分なシュリンク剤を除去しホールパターンを縮小させる。

【実施例】

【0141】

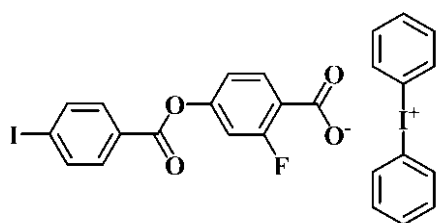
以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されない。

【0142】

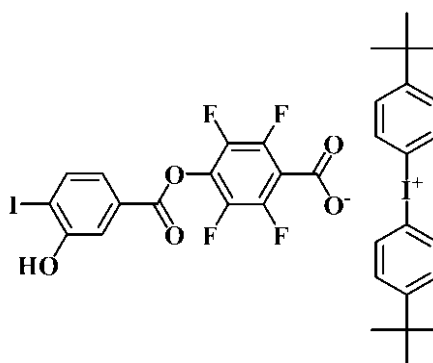
本発明のレジスト材料に用いた、ヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸ヨードニウム塩からなるクエンチャー1～14の構造を以下に示す。クエンチャー1～14は、それぞれ下記アニオンを与えるヨウ素化ベンゼンに結合したフルオロ安息香酸と、下記カチオンを与えるヨードニウムクロリドとのイオン交換によって合成した。

【0143】

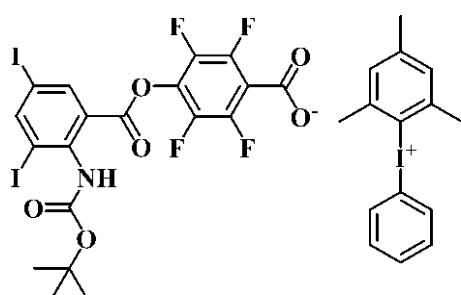
【化 4 6】



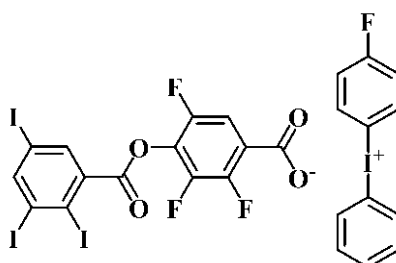
クエンチャー1



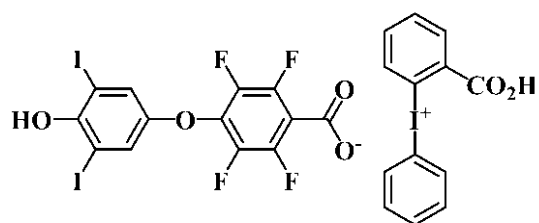
クエンチャー2



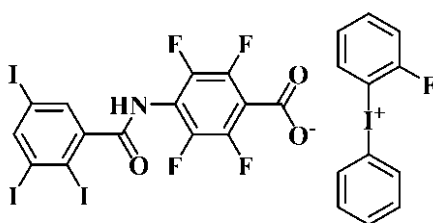
クエンチャー3



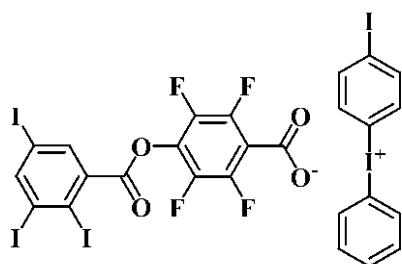
クエンチャー4



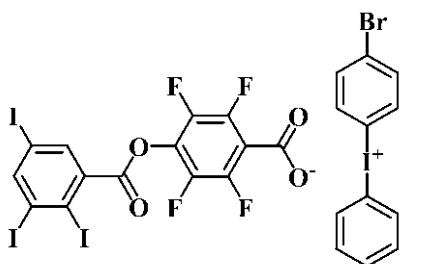
クエンチャー5



クエンチャー6



クエンチャー7



クエンチャー8

【 0 1 4 4】

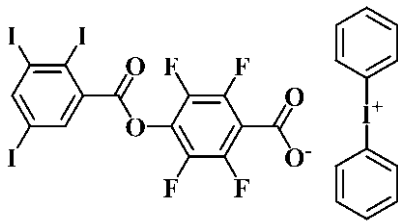
10

20

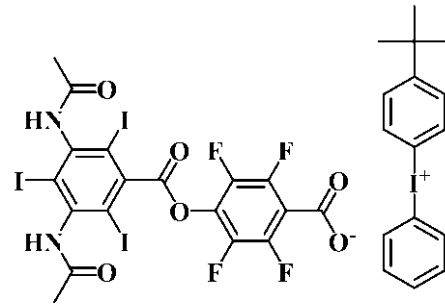
30

40

【化 4 7】

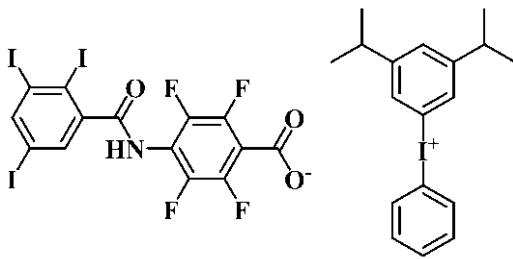


クエンチャー9

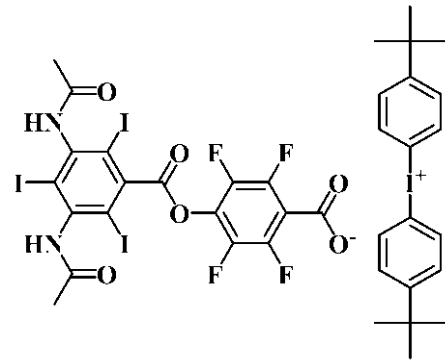


クエンチャー10

10

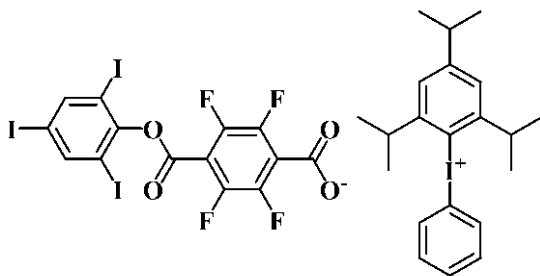


クエンチャー11

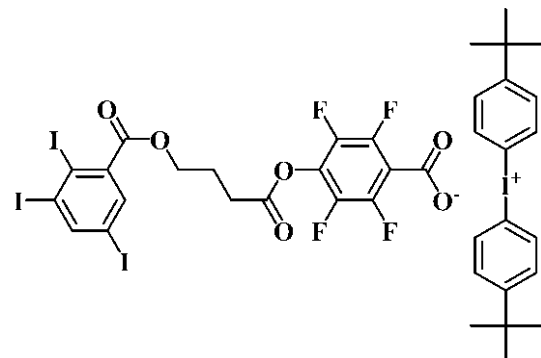


クエンチャー12

20



クエンチャー13



クエンチャー14

30

【 0 1 4 5 】

[合成例] ベースポリマー (ポリマー 1 ~ 3) の合成

各々のモノマーを組み合わせ、テトラヒドロフラン (T H F) 溶剤下で共重合反応を行い、メタノールに晶出し、更にヘキサンで洗浄を繰り返した後に単離、乾燥して、以下に示す組成のベースポリマー (ポリマー 1 ~ 3) を得た。得られたベースポリマーの組成は ^1H - NMR により、 M_w 及び分散度 (M_w / M_n) は GPC (溶剤 : T H F 、標準 : ポリスチレン) により確認した。

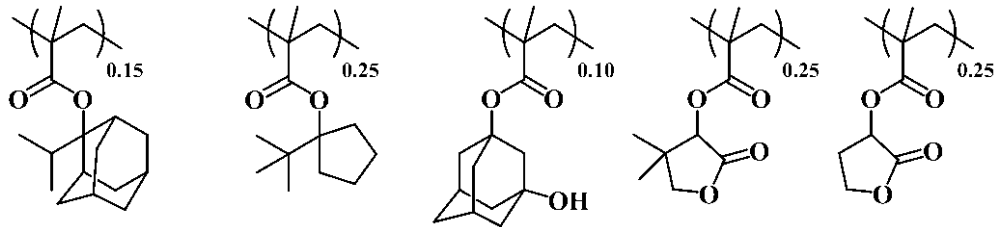
40

【 0 1 4 6 】

【化 4 8】

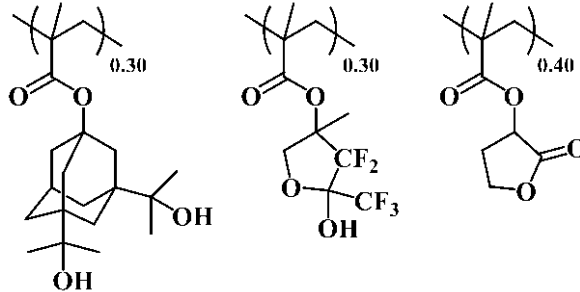
ポリマー1

Mw=7,600
Mw/Mn=1.73



ポリマー2

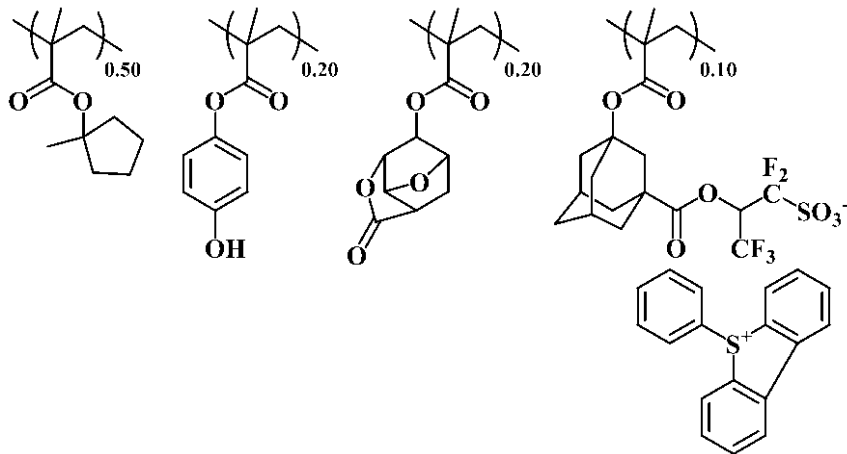
Mw=8,100
Mw/Mn=1.65



10

ポリマー3

Mw=7,900
Mw/Mn=1.83



20

30

【 0 1 4 7 】

[実施例、比較例]

界面活性剤としてスリーエム社製FC-4430を100ppm溶解させた溶剤に、表1及び2に示される組成で各成分を溶解させた溶液を、0.2μmサイズのフィルターで濾過し、レジスト材料を調製した。

【 0 1 4 8 】

表1及び2中、各成分は、以下のとおりである。

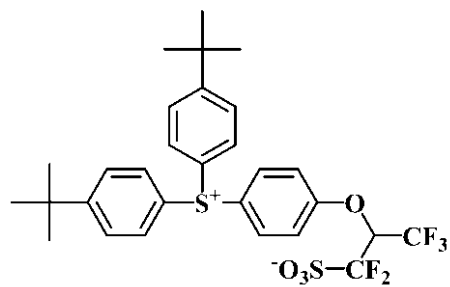
- ・有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）
- GBL（γ-ブチロラクトン）
- CyH（シクロヘキサノン）
- PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）

40

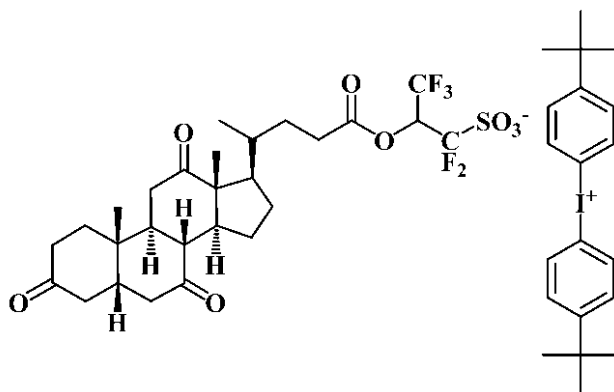
【 0 1 4 9 】

- ・酸発生剤：PAG1～4（下記構造式参照）

【化 4 9】

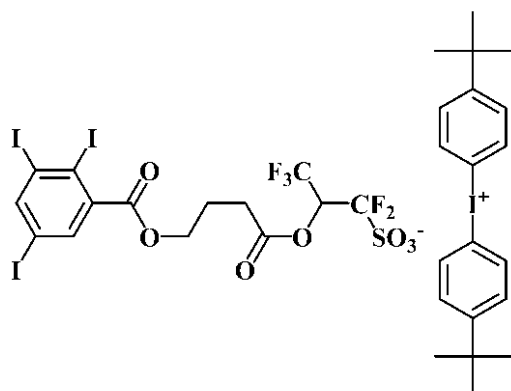


PAG 1

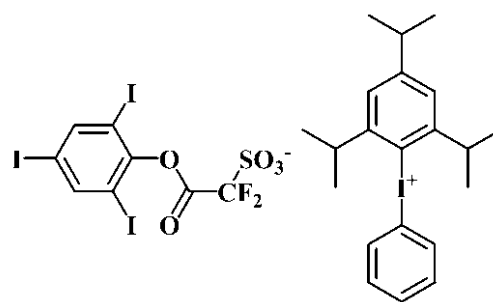


PAG 2

10



PAG 3



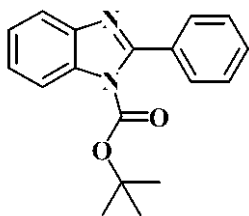
PAG 4

20

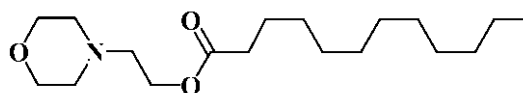
【 0 1 5 0 】

・ 比較クエンチャー 1 ~ 7 (下記構造式参照)

【化 5 0】

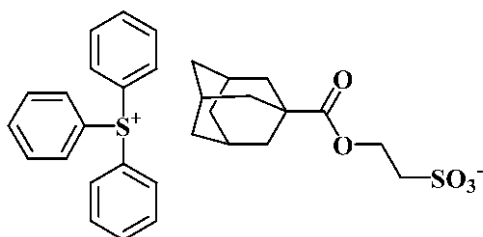


比較クエンチャー1

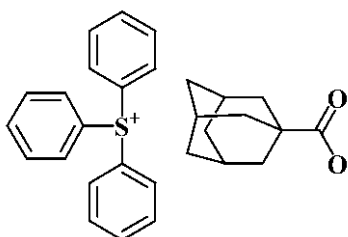


比較クエンチャー2

10

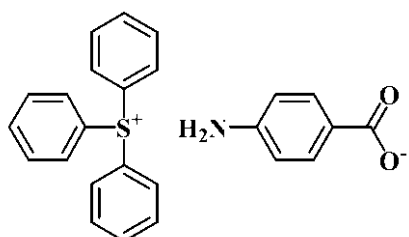


比較クエンチャー3

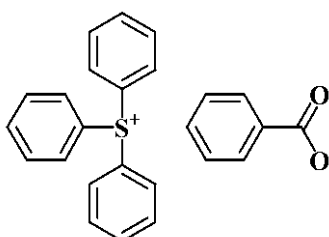


比較クエンチャー4

20

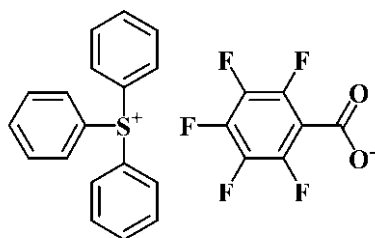


比較クエンチャー5



比較クエンチャー6

30



比較クエンチャー7

【 0 1 5 1】

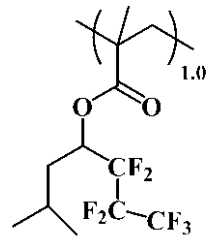
・撥水剤ポリマー1～2（下記構造式参照）

【化 5 1】

撥水剤ポリマー1

Mw=8,900

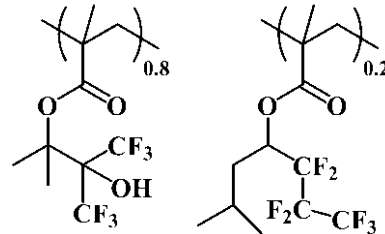
Mw/Mn=1.96



撥水剤ポリマー2

Mw=9,300

Mw/Mn=1.87



10

【 0 1 5 2】

[A r F 液浸露光評価]

[実施例 1 - 1 ~ 1 - 8、比較例 1 - 1 ~ 1 - 7]

表 1 に示す各レジスト材料を、シリコンウエハーに信越化学工業(株)製スピンオンカーボン膜ODL-102(炭素の含有量が80質量%)を200nm、その上にケイ素含有スピンオンハードマスクSHB-A940(ケイ素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板の上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で60秒間バークし、膜厚80nmのレジスト膜を作製した。これをA r Fエキシマレーザースキャナー((株)ニコン製NSR-S610C、NA1.30、σ0.98/0.78、35度クロスボール照明、Azimuthally偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いて、ウエハー上寸法が50nmライン、100nmピッチのマスクを用いて液浸露光し、表1に記載の温度で60秒間P E Bを行った。なお、液浸液としては水を用いた。実施例1 - 1 ~ 1 - 7 及び比較例1 - 1 ~ 1 - 6 では、酢酸n - ブチルで30秒間現像を行い、実施例1 - 8 及び比較例1 - 7 では、2.38質量% T M A H 水溶液で現像を行い、寸法が50nmスペース、100nmピッチのラインアンドスペースのネガパターンを形成した。(株)日立ハイテクノロジーズ製測長S E M (CG4000)を用いて、ラインアンドスペースパターンが1 : 1で形成されるとき露光量を測定してこれを感度とし、また、このときのエッジラフネス(L W R)を測定した。結果を表1に示す。

20

30

【 0 1 5 3】

【表 1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	撥水剤ポリマー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)
実施例 1-1	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	クエンチャー-1 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	32	3.5
実施例 1-2	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	クエンチャー-2 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	34	3.2
実施例 1-3	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	クエンチャー-3 (3.00)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	35	3.9
実施例 1-4	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	クエンチャー-4 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	39	2.8
実施例 1-5	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	クエンチャー-6 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	31	3.1
実施例 1-6	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	クエンチャー-11 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	40	2.8
実施例 1-7	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	クエンチャー-13 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	42	2.7
実施例 1-8	ポリマー-2 (100)	PAG1 (6.0)	クエンチャー-5 (4.50)	撥水剤ポリマー-2 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	44	2.1
比較例 1-1	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	比較クエンチャー-1 (2.13)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	37	5.0
比較例 1-2	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	比較クエンチャー-2 (2.13)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	46	4.4
比較例 1-3	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	比較クエンチャー-3 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	38	4.3
比較例 1-4	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	比較クエンチャー-4 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	42	4.5
比較例 1-5	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	比較クエンチャー-5 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	56	4.9
比較例 1-6	ポリマー-1 (100)	PAG1 (6.0)	比較クエンチャー-6 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	39	4.6
比較例 1-7	ポリマー-2 (100)	PAG1 (6.0)	比較クエンチャー-7 (4.50)	撥水剤ポリマー-2 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	100	58	6.0

10

20

30

【 0 1 5 4 】

[E U V 露光評価]

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 1、比較例 2 - 1]

表 2 に示す各レジスト材料を、信越化学工業(株)製ケイ素含有スピンオンハードマスク SHB-A940 (ケイ素の含有量が 4 3 質量%) を 1 3 n m 膜厚で形成した S i 基板上にスピンコートし、ホットプレートを用いて 1 0 5 で 6 0 秒間プリベークし、膜厚 6 0 n m のレジスト膜を作製した。これに、A S M L 社製 E U V スキャナー NXE3300 (NA0.33、 σ 0.9/0.6、クアドルポール照明)を用いて露光し、ホットプレートを用いて表 2 に記載の温度で 6 0 秒間 P E B を行い、2.3 8 質量% T M A H 水溶液で 3 0 秒間現像を行ってピッチ 4 6 n m、寸法 2 3 n m のホールパターンを形成した。得られたレジストパターンについて次の評価を行った。(株)日立ハイテクノロジーズ製測長 S E M (CG5000)を用いて、ホール寸法が 2 3 n m で形成されときの露光量を測定してこれを感度とし、また、このときのホール 5 0 個の寸法バラツキ (C D U、3 σ) を求めた。結果を表 2 に示す。

40

【 0 1 5 5 】

【表 2】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (℃)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
実施例 2-1	ポリマー3 (100)	—	クエンチャー7 (4.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	26	2.4
実施例 2-2	ポリマー3 (100)	—	クエンチャー8 (4.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	2.3
実施例 2-3	ポリマー3 (100)	—	クエンチャー9 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.3
実施例 2-4	ポリマー3 (100)	—	クエンチャー10 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.3
実施例 2-5	ポリマー3 (100)	—	クエンチャー11 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	26	2.1
実施例 2-6	ポリマー3 (100)	—	クエンチャー12 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	2.0
実施例 2-7	ポリマー3 (100)	—	クエンチャー13 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.1
実施例 2-8	ポリマー3 (100)	—	クエンチャー14 (5.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	20	2.2
実施例 2-9	ポリマー3 (100)	PAG2 (15)	クエンチャー13 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	21	2.9
実施例 2-10	ポリマー3 (100)	PAG3 (15)	クエンチャー13 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	16	2.6
実施例 2-11	ポリマー3 (100)	PAG4 (15)	クエンチャー13 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	14	2.9
比較例 2-1	ポリマー3 (100)	—	比較クエンチャー6 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	35	4.0

10

20

30

【0156】

表 1 及び 2 に示した結果より、クエンチャーとして式 (A) で表されるヨードニウム塩を含む本発明のレジスト材料は、十分な解像力を有し、LWR や CDU が小さいことがわかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	G 0 3 F 7/20 5 0 1	
	G 0 3 F 7/20 5 2 1	

F ターム(参考) 2H225 AF11P AF15P AF16P AF23P AF24P AF29P AF48P AF53P AF56P AF67P
AF68P AF71P AF73P AF99P AH11 AH16 AH17 AH19 AH38 AJ13
AJ18 AJ53 AJ54 AJ59 AJ60 AL03 AL11 AL22 AL27 AM22P
AM27P AM99P AN38P AN39P AN42P AN51P AN54P AN88P BA01P BA02P
BA26P CA12 CB10 CB14 CC01 CC03 CC15 CD05