

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5246220号
(P5246220)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 333/46 (2006. 01)

C O 7 D 333/46 C S P

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

C O 7 C 309/12 (2006. 01)

C O 7 C 309/12

請求項の数 8 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2010-185962 (P2010-185962)
 (22) 出願日 平成22年8月23日 (2010. 8. 23)
 (65) 公開番号 特開2012-41320 (P2012-41320A)
 (43) 公開日 平成24年3月1日 (2012. 3. 1)
 審査請求日 平成24年7月27日 (2012. 7. 27)

(73) 特許権者 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 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 大澤 洋一
 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

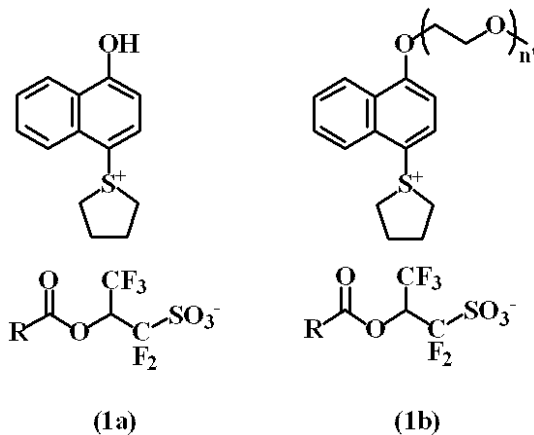
(54) 【発明の名称】 スルホニウム塩、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1 a) 又は (1 b) で示されるスルホニウム塩。

【化 1】

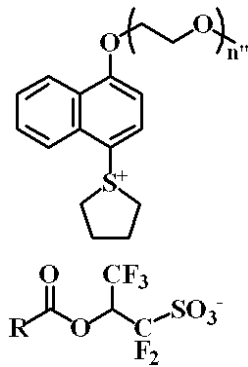


(式中、Rはヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示し、n'は1～4の整数を示す。)

【請求項 2】

下記一般式（1b'）で示されるスルホニウム塩。

【化2】



(1b')

10

（式中、Rはヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示し、n'は2，3又は4を示す。）

【請求項3】

請求項1又は2記載のスルホニウム塩を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

20

【請求項4】

請求項1又は2記載のスルホニウム塩を含むことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】

（A）光酸発生剤として請求項1又は2記載のスルホニウム塩、
（B）有機溶剤、
（C）酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化するベース樹脂
を含有する請求項4記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】

更に、（D）クエンチャー及び／又は（E）上記（A）成分以外の光酸発生剤を含有する請求項5記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

30

【請求項7】

請求項3～6のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】

請求項3～6のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、水に不溶でアルカリ現像液に可溶な保護膜を塗布する工程と、当該基板と投影レンズの間に水を挿入しフォトリソマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、（1）水酸基又はエチレングリコール鎖を有するナフチルスルホニウムカチオンと特定アニオンのスルホニウム塩、（2）そのスルホニウム塩を含有するレジスト材料及び（3）そのレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。なお、本発明において、高エネルギー線とは、紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、エキシマレーザー、γ線、シンクロトン放射線を含むものである。

【背景技術】

50

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルール of 微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィー及び真空紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは0.13 μm以下の超微細加工に不可欠な技術である。

【0003】

ArFリソグラフィーは130 nmノードのデバイス製作から部分的に使われ始め、90 nmノードデバイスからはメインのリソグラフィー技術となった。次の45 nmノードのリソグラフィー技術として、当初F₂レーザーを用いた157 nmリソグラフィーが有望視されたが、諸問題による開発遅延が指摘されたため、投影レンズとウエハーの間に水、エチレングリコール、グリセリン等の空気より屈折率の高い液体を挿入することによって、投影レンズの開口数(NA)を1.0以上に設計でき、高解像度を達成することができるArF液浸リソグラフィーが急浮上し(例えば、非特許文献1: Journal of photopolymer Science and Technology Vol. 17, No. 4, p587 (2004) 参照)、実用段階にある。この液浸リソグラフィーのためには水に溶出しにくいレジスト材料が求められる。

10

【0004】

ArFリソグラフィーでは、精密かつ高価な光学系材料の劣化を防ぐために、少ない露光量で十分な解像性を発揮できる感度の高いレジスト材料が求められており、実現する方策としては、その各成分として波長193 nmにおいて高透明なものを選択するのが最も一般的である。例えばベース樹脂については、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン-無水マレイン酸交互重合体、ポリノルボルネン及び開環メタセシス重合体、開環メタセシス重合体水素添加物等が提案されており、樹脂単体の透明性を上げるという点ではある程度の成果を得ている。

20

【0005】

また、光酸発生剤も種々の検討がなされてきた。ArF化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤としては、レジスト中での安定性に優れるトリフェニルスルホニウム塩が一般的に使われている(特許文献1: 特開2007-145797号公報)。しかしながら、ArF露光波長(193 nm)での吸収が大きく、レジスト膜での透過率を下げてしまい、解像性が低い場合があるという欠点がある。そこで、高感度、高解像性を目的として4-アルコキシナフチル-1-テトラヒドロチオフフェニウムカチオン等が開発されており(特許文献2: 特許第3632410号公報)、複数の酸不安定基を有する樹脂等の組み合わせのレジスト組成物(特許文献3: 特許第3995575号公報)も開示されているが、このナフチル-1-テトラヒドロチオフフェニウムは求核置換反応等を受け易いアルキルスルホニウム塩構造に起因するレジスト溶液中での安定性の低さや密集パターンと孤立パターンにおける線幅、パターン形状差が問題となっている。特にダークエリア、ブライต์エリアでのパターン形状差が問題となっている。ダークエリアとは、例えば10本のラインアンドスペースパターンの両側がバルクパターンの遮光エリア(ポジ型レジストの場合)であり、ブライต์エリアとは、例えば10本のラインアンドスペースパターンの両側が広大なスペース部の透過エリア(ポジ型レジストの場合)である。ラインアンドスペースパターン10本中の中央部の光学条件はダークエリア、ブライต์エリア共に同等ながら、ダークエリアとブライต์エリアのパターン差があり、問題となっている。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】 特開2007-145797号公報

【特許文献2】 特許第3632410号公報

【特許文献3】 特許第3995575号公報

【非特許文献】

【0007】

50

【非特許文献1】 Journal of photopolymer Science and Technology Vol. 17, No. 4, p587 (2004)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ArFエキシマレーザー光、EUV等の高エネルギー線を光源としたフォトリソグラフィにおいて、解像性に優れ、粗密依存性の低いスルホニウム塩、そのスルホニウム塩を含有するレジスト材料及びそのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1a)又は(1b)で示される水酸基又はエチレングリコール鎖を有するナフチルスルホニウムカチオンと特定アニオンのスルホニウム塩を光酸発生剤として用いたレジスト材料が、レジストの解像性に優れ、このレジスト材料として精密な微細加工に極めて有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0010】

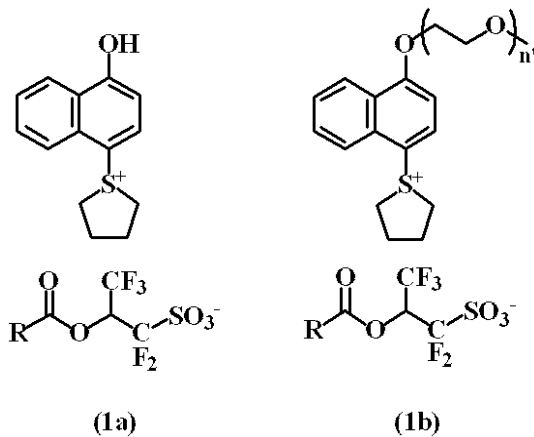
即ち、本発明は、下記のスルホニウム塩、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1:

20

下記一般式(1a)又は(1b)で示されるスルホニウム塩。

【化1】



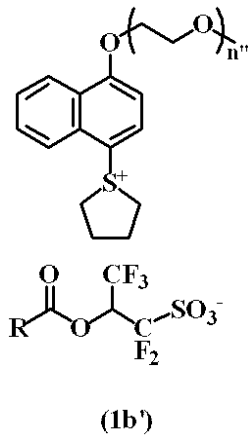
30

(式中、Rはヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示し、n'は1～4の整数を示す。)

請求項2:

下記一般式(1b')で示されるスルホニウム塩。

【化 1 0】



10

(式中、Rはヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の1個の炭化水素基を示し、n”は2，3又は4を示す。)

請求項3：

請求項1又は2記載のスルホニウム塩を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

請求項4：

20

請求項1又は2記載のスルホニウム塩を含むことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項5：

(A) 光酸発生剤として請求項1又は2記載のスルホニウム塩、
(B) 有機溶剤、
(C) 酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化するベース樹脂
を含有する請求項4記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項6：

更に、(D) クエンチャー及び／又は(E) 上記(A)成分以外の光酸発生剤を含有する請求項5記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

30

請求項7：

請求項3～6のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項8：

請求項3～6のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、水に不溶でアルカリ現像液に可溶な保護膜を塗布する工程と、当該基板と投影レンズの間に水を挿入しフォトリソマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

40

【0011】

本発明のレジスト材料は、液浸リソグラフィーに適用することも可能である。液浸リソグラフィーは、プリベーク後のレジスト膜と投影レンズの間に液浸媒体を挿入して露光する。ArF液浸リソグラフィーにおいては、液浸媒体として主に純水が用いられる。NAが1.0以上の投影レンズと組み合わせることによって、ArFリソグラフィーを65nmノード以降まで延命させるための重要な技術であり、開発が加速されている。

【0012】

また、本発明のレジスト材料は、種々のシュリンク方法によって現像後のパターン寸法を縮小することができる。例えば、サーマルフロー、RELA CS、SAFIRE、WASOOMなど既知の方法によりホールサイズをシュリンクすることができる。特にポリマ

50

ーTgが低い水素化ROMPポリマー（シクロオレフィン開環メタセシス重合体水素添加物）などをブレンドした場合、サーマルフローによりホールサイズを効果的に縮小することができる。

【発明の効果】

【0013】

本発明のスルホニウム塩は、通常のスルホニウム塩と異なり親水性の高いフェノール性水酸基やエチレングリコール鎖を有しており、特定のアニオンとの組み合わせた本発明のスルホニウム塩をレジスト材料に用いた場合には液浸水への溶出も少なく、またパターン依存性（ダークブライツ差）が少なく化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤として非常に有用である。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】合成例2の[PAG-1]の $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ を示した図である。

【図2】合成例2の[PAG-1]の $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$ を示した図である。

【図3】合成例4の[PAG-2]の $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ を示した図である。

【図4】合成例4の[PAG-2]の $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$ を示した図である。

【図5】合成例6の[PAG-3]の $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ を示した図である。

【図6】合成例6の[PAG-3]の $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$ を示した図である。

【図7】合成例8の[PAG-4]の $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ を示した図である。

【図8】合成例8の[PAG-4]の $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$ を示した図である。

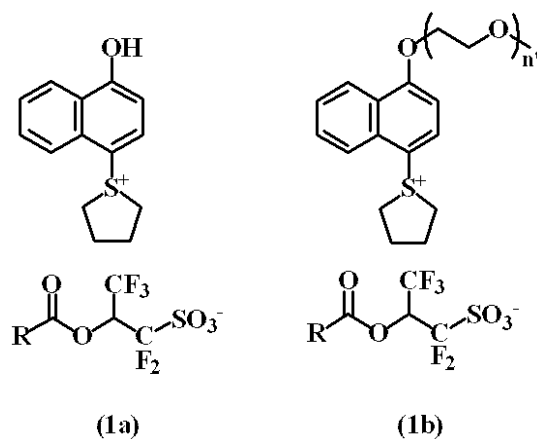
20

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明では、第1として、下記一般式(1a)又は(1b)で示されるスルホニウム塩を提供する。

【化2】



30

（式中、Rはヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示し、 n' は1～4の整数を示す。）

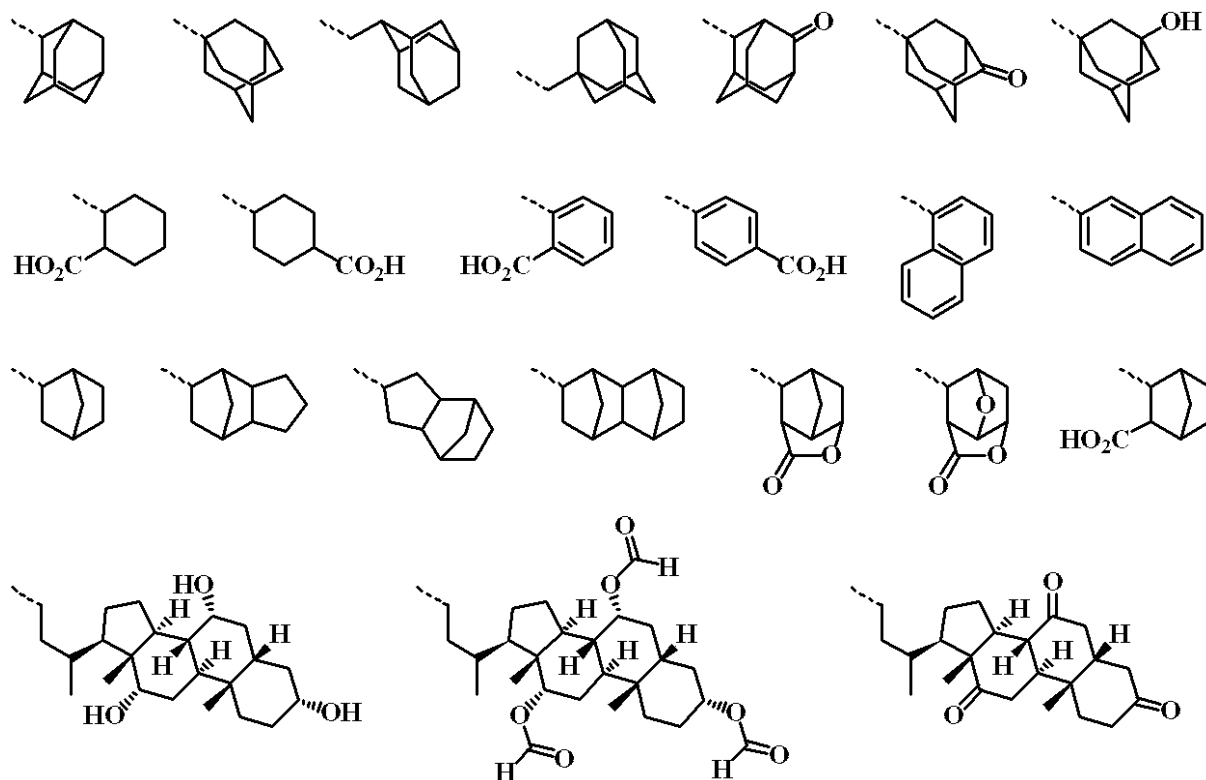
40

【0016】

以下、一般式(1a)又は(1b)で示されるスルホニウム塩を詳述する。

上記式(1a)及び(1b)中、Rはヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示し、具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【化 3】



(式中、破線は結合手を示す。)

n' は 1 ～ 4 の整数を示す。好ましくは 2, 3 又は 4 である。

【0017】

上記一般式 (1 a) のスルホニウムカチオンの合成方法は公知であり、メタノール中で 1-ナフトールとテトラメチレンスルホキシドの塩化水素ガスによる反応で合成することができる。一般式 (1 b) のスルホニウム塩の合成も公知の方法で合成できる。 $n' = 1$ の場合、具体的には 2-メトキシエチルクロリドと 1-ナフトールを塩基性条件下反応させ、1-(2-メトキシエトキシ)ナフタレンを合成する。次いでこれとテトラメチレンスルホキシドを五酸化二磷/メタンスルホン酸溶液中でスルホニウムカチオンを合成する。 n' が 2 ～ 4 の場合にも対応する置換アルキルハライド等を用いることで合成できる。

一般式 (1 a) 又は (1 b) で示されるスルホニウム塩のアニオンは、特開 2007-145797 号公報や特開 2008-299069 号公報を参考に合成できる。

上記カチオンとアニオンのイオン交換反応はジクロロメタン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、アセトニトリル等の有機溶剤単独又は水を併用することで行うことができる。

【0018】

本発明では第 2 として、上記一般式 (1 a) 又は (1 b) で示されるスルホニウム塩を光酸発生剤として含有することを特徴とする化学増幅型レジスト材料を提供する。

ここで、本発明のレジスト材料は、

- (A) 上記光酸発生剤 (即ち、式 (1 a) 又は (1 b) で示されるスルホニウム塩)、
 - (B) 有機溶剤、
 - (C) 酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化するベース樹脂、
- 必要により
- (D) クエンチャー、
- 更に必要により

(S) 水不溶又は難溶でアルカリ現像液可溶な界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶な界面活性剤、

更に必要により

(E) 上記光酸発生剤以外の光酸発生剤、

更に必要により

(F) 有機酸誘導体及び／又はフッ素置換アルコール、

更に必要により

(G) 重量平均分子量 3,000 以下の溶解阻止剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、

あるいは

(A) 上記光酸発生剤（即ち、式 (1a) 又は (1b) で示されるスルホニウム塩）、

(B) 有機溶剤、

(C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤によってアルカリ難溶となるベース樹脂、

(H) 酸によって架橋する架橋剤、

必要により

(D) クエンチャー、

更に必要により

(S) 水不溶又は難溶でアルカリ現像液可溶な界面活性剤、及び／又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶な界面活性剤、

更に必要により

(E) 上記光酸発生剤以外の光酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料である。

【0019】

本発明の (A) 成分の光酸発生剤は上述の通りであるが、その配合量は、レジスト材料中のベース樹脂 100 部（質量部、以下同じ）に対し 0.1～40 部、特に 1～20 部である。

【0020】

本発明で使用される (B) 成分の有機溶剤、(C) 酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化するベース樹脂、(D) クエンチャー、(S) 水不溶又は難溶でアルカリ現像液可溶な界面活性剤、及び／又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶な界面活性剤、

(E) 上記光酸発生剤以外の光酸発生剤、(F) 有機酸誘導体及び／又はフッ素置換アルコール、(G) 重量平均分子量 3,000 以下の溶解阻止剤、(C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤によってアルカリ難溶となるベース樹脂、(H) 酸によって架橋する架橋剤などの詳細については、特開 2009-269953 号公報等の記載に詳しい。

【0021】

(B) 成分の有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテル、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、シクロヘキサノン、4-ブチロラクトン及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0022】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂 100 部に対して 200～5,000 部、特に 400～3,000 部が好適である。

【0023】

(C) 成分のベース樹脂は、上記特開 2009-269953 号公報に記載のものをを用いることができる。酸不安定基としては、上記公報に記載の酸不安定基定義の (L3) 又は (L4) を用いることが好ましい。樹脂としてはポリメタクリレートを用いることが好ましく、ベース樹脂は 1 種に限らず 2 種以上を添加することができる。複数種を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0024】

更に述べると、本発明で使用される (C) 成分又は (C') 成分のベース樹脂は、KrF エキシマレーザーレジスト材料用としては、ポリヒドロキシスチレン (PHS) 及び PHS とスチレン、(メタ) アクリル酸エステル、その他重合性オレフィン化合物などとの

10

20

30

40

50

共重合体、A r Fエキシマレーザーレジスト材料用としては、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系、シクロオレフィンと無水マレイン酸との交互共重合系及び更にビニルエーテル類又は（メタ）アクリル酸エステルを含む共重合系、ポリノルボルネン系、シクロオレフィン開環メタセシス重合系、シクロオレフィン開環メタセシス重合体水素添加物等が挙げられ、F₂エキシマレーザーレジスト材料用として上記K r F、A r F用ポリマーのフッ素置換体等が挙げられるが、これらの重合系ポリマーに限定されることはない。ベース樹脂は単独で又は２種以上混合して用いることができる。ポジ型レジスト材料の場合、フェノールあるいはカルボキシ基、あるいはフッ素化アルキルアルコールの水酸基を酸不安定基で置換することによって、未露光部の溶解速度を下げる場合が一般的である。

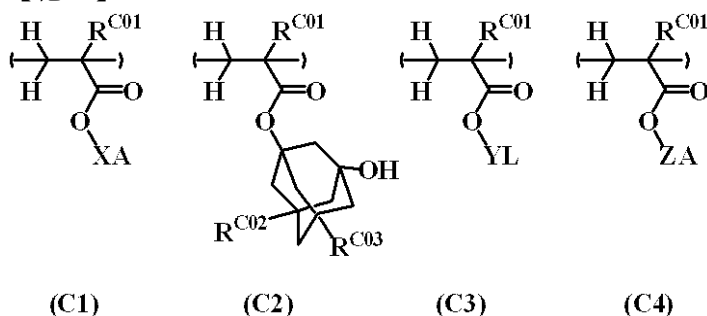
【0025】

10

この場合、本発明で使用される（C）成分は、下記一般式（C1）で示される酸不安定基以外に下記一般式（C2）～（C4）で示される繰り返し単位のいずれか１種以上を含有することが好ましい。

【0026】

【化4】



20

（式中、R^{C01}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を示す。R^{C02}及びR^{C03}はそれぞれ独立に水素原子又は水酸基を示す。X Aは酸不安定基を示す。Y Lはラクトン構造を有する置換基を示す。Z Aは水素原子、炭素数１～１５のフルオロアルキル基、又は炭素数１～１５のフルオロアルコール含有置換基を示す。）

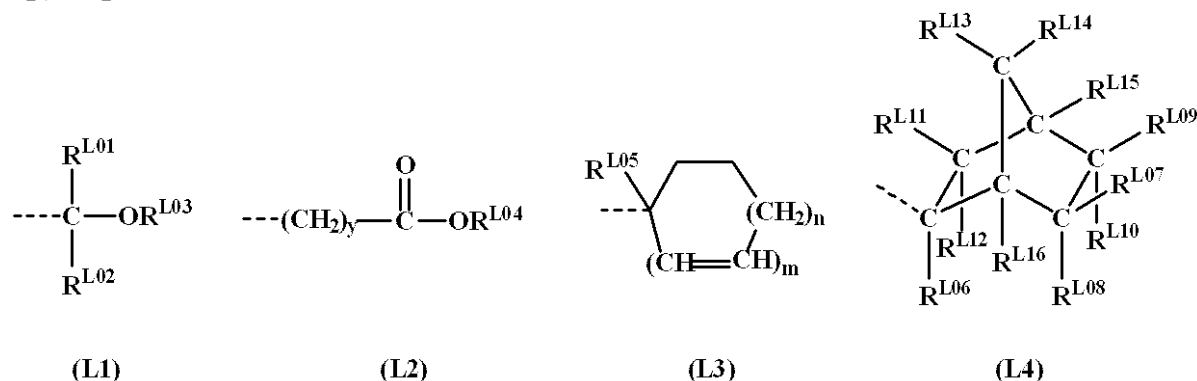
【0027】

上記一般式（C1）で示される繰り返し単位を含有する重合体は、酸の作用で分解してカルボン酸を発生し、アルカリ可溶性となる重合体を与える。酸不安定基X Aとしては種々用いることができるが、具体的には下記一般式（L1）～（L4）で示される基、炭素数４～２０、好ましくは４～１５の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数１～６のトリアルキルシリル基、炭素数４～２０のオキソアルキル基等を挙げることができる。

30

【0028】

【化5】



40

【0029】

ここで、破線は結合手を示す（以下、同様）。

また、式（L1）において、R^{L01}、R^{L02}は水素原子又は炭素数１～１８、好ましくは

50

1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{L03} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができる。 R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子や酸素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} のうち環形成に関与する基はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0030】

式(L2)において、 R^{L04} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示す。 y は0～6の整数である。

10

【0031】

式(L3)において、 R^{L05} は炭素数1～8の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 m は0又は1、 n は0、1、2、3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。

【0032】

式(L4)において、 R^{L06} は炭素数1～8の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の1価の炭化水素基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれらの2個が互いに結合してそれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく(例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等)、その場合にはその結合に関与するものは炭素数1～15の2価の炭化水素基を示し、具体的には上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 等)。

20

【0033】

(D)成分のクエンチャーは、光酸発生剤より発生する酸などがレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このようなクエンチャーの配合により、レジスト感度の調整が容易となることに加え、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上させることができる。

30

【0034】

このようなクエンチャーとしては、第一級、第二級、第三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、スルホン基を有する含窒素化合物、水酸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好適に用いられる。

40

【0035】

この場合、求核性の高い化合物や塩基性の強すぎる化合物は本発明のスルホニウム塩と反応するため、不適である。好ましくは1級あるいは2級アミンをtBOC(tert-butoxycarbonyl)保護化した化合物が挙げられる。また、特開2007-298569号公報、特開2010-20204号公報などに記載の化合物も好ましく用いることができる。

【0036】

なお、これらクエンチャーは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、配合量は、ベース樹脂100部に対し0.001～8部、特に0.01～4部が好ましい。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、8部を超えると感度が低下し

50

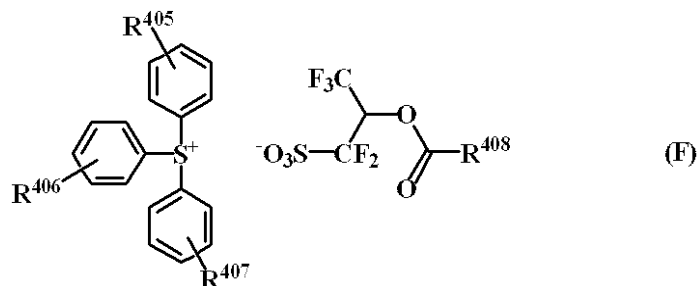
すぎる場合がある。

【0037】

(E)成分の光酸発生剤を添加する場合は、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ずれでもかまわない。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、N-スルホニルオキシジカルボキシイミド、オキシム-オ-アリールスルホネート型酸発生剤等があり、特開2009-269953号公報に記載の(F-1)(下記の(F))で定義された化合物などを用いることができる。

【0038】

【化6】



10

【0039】

ここで、式中、 R^{405} 、 R^{406} 、 R^{407} はそれぞれ独立に水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基、特にアルキル基又はアルコキシ基を示し、ヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基として具体的にはメチル基、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-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基、及びこれらの基の任意の炭素-炭素結合間に-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-等のヘテロ原子団が挿入された基や、任意の水素原子が-OH、-NH₂、-CHO、-CO₂H等の官能基に置換された基を例示することができる。 R^{408} はヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示す。

20

30

【0040】

なお、本化合物の安定性を損ねる可能性があるため、トリフェニルスルホニウム=4-トルエンスルホネートやトリフェニルスルホニウム=10-カンファースルホネート等のフッ素置換されていないアルカンスルホン酸やアリールスルホン酸を使用することは不適である。好ましくは特開2009-269953号公報に記載の(F-1)で定義される化合物並びにイミドスルホネート、オキシムスルホネートなどの非オニウム塩系光酸発生剤である。

【0041】

本発明の化学増幅型レジスト材料における(E)成分として添加する光酸発生剤の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲であればいずれでもよいが、レジスト材料中のベース樹脂100部に対し0～40部、特に0.1～40部、好ましくは0.1～20部である。(E)成分の光酸発生剤の割合が多すぎる場合には、解像性の劣化や、現像/レジスト剥離時の異物の問題が起きる可能性がある。上記(E)成分の光酸発生剤は、単独でも2種以上を混合して用いることもできる。更に、露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

40

【0042】

また、本発明のレジスト材料に、酸により分解し酸を発生する化合物(酸増殖化合物)を添加してもよい。これらの化合物については特開2009-269953号公報を参照できる。

本発明のレジスト材料における酸増殖化合物の添加量としては、レジスト材料中のベー

50

ス樹脂100部に対し2部以下、好ましくは1部以下である。添加量が多すぎる場合は拡散の制御が難しく、解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こる。

【0043】

(F)成分である有機酸誘導体、(G)成分の酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する重量平均分子量3,000以下の化合物(溶解阻止剤)の添加は任意であるが、上記各成分と同様に特開2009-269953号公報に記載の化合物を参照できる。

【0044】

また、ネガレジスト材料用の(C')成分のベース樹脂並びに(H)成分、酸の作用により架橋構造を形成する酸架橋剤についても、上記各成分と同様に特開2009-269953号公報に記載の化合物を参照できる。

【0045】

本発明の化学増幅型レジスト材料中には界面活性剤(S)成分を添加することができ、これも特開2009-269953号公報に記載の(E)定義成分を参照することができる。また、特開2008-122932号公報、特開2010-134012号公報、特開2010-107695号公報、特開2009-276363号公報、2009-192784号公報、2009-191151号公報、特開2009-98638号公報も参照でき、通常の界面活性剤並びにアルカリ可溶型界面活性剤を用いることができる。

【0046】

上記高分子型の界面活性剤の添加量は、レジスト材料のベース樹脂100部に対して0.001~20部、好ましくは0.01~10部の範囲である。これらは特開2007-297590号公報に詳しい。

【0047】

本発明では第3として、上述したレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供する。

本発明のレジスト材料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技術を採用して行うことができ、例えば、集積回路製造用の基板(Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 有機反射防止膜等)、あるいはマスク回路製造用の基板(Cr, CrO, CrON, MoSi等)にスピニング等の手法で膜厚が0.05~2.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~140℃、1~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線又は電子線を露光量1~200mJ/cm²、好ましくは10~100mJ/cm²となるように照射する。あるいは、パターン形成のためのマスクを介せずに電子線を直接描画する。露光は通常の露光法他、場合によってはマスクとレジストの間を液浸するImmersion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。次いで、ホットプレート上で、60~150℃、1~5分間、好ましくは80~140℃、1~3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1~5質量%、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。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250~190nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲が上限又は下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0048】

上述した水に不溶な保護膜はレジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために用いられ、大きく分けて2種類ある。1種類はレジスト膜を溶解しない有機溶剤によってアルカリ現像前に剥離が必要な有機溶剤剥離型と、もう1種類はアルカリ現像液に可溶でレジスト膜可溶部の除去と共に保護膜を除去するアルカリ可溶型である。

後者は特に水に不溶でアルカリ現像液に溶解する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高分子化合物をベースとし、炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8~12のエーテル系溶剤、及びこれらの混合溶媒に溶解させた材料が好ましい。

上述した水に不溶でアルカリ現像液に可溶な界面活性剤を炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8~12のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶媒に溶解させた材料とすることもできる。

また、パターン形成方法の手段として、フォトリソスト膜形成後に、純水リンス（ポストソーク）を行うことによって膜表面からの酸発生剤などの抽出、あるいはパーティクルの洗い流しを行ってもよいし、露光後に膜上に残った水を取り除くためのリンス（ポストソーク）を行ってもよい。

【実施例】

【0049】

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制限されるものではない。

【0050】

〔合成例1〕4-ヒドロキシナフチル-1-テトラヒドロチオフェニウムクロリドの合成

1-ナフトール10g（0.069モル）、テトラメチレンスルホキシド7.2g（0.069モル）をメタノール50gに溶解させ、-16℃に冷却した。20℃を超えない温度で塩化水素の過剰量をフィードした。窒素をバブリングして過剰量の塩化水素ガスを追い出した後に反応液を濃縮し、水及びジイソプロピルエーテルを加えて水層を分取した。4-ヒドロキシナフチル-1-テトラヒドロチオフェニウムクロリド水溶液を得た。これは、これ以上の単離操作をせず、水溶液のまま次の反応に用いた。

【0051】

〔合成例2〕4-ヒドロキシナフチル-1-テトラヒドロチオフェニウム2-（アダマンタン-1-カルボニルオキシ）-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート（PAG-1）の合成

特開2007-145797号公報に記載の処方に準じて合成した1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-（アダマンタン-1-カルボニルオキシ）プロパンスルホン酸ナトリウム水溶液（0.021モル相当）と合成例1にて調製した4-ヒドロキシナフチル-1-テトラヒドロチオフェニウムクロリド水溶液（0.023モル相当）を混合し、ジクロロメタン100gとメチルイソブチルケトン50gを用いて抽出を行った。有機層を水洗し、溶剤を減圧留去した後にイソプロピルエーテルを加えて結晶化させ濾過、乾燥して目的物を得た（白色結晶6.2g、収率43%）。

得られた目的物のスペクトルデータを下記に示す。核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ / $\text{DMSO}-d_6$ ）の結果を図1及び図2に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ において微量の残溶剤（ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン）が観測されている。また $^{19}\text{F-NMR}$ において微量の不純物が観測されているが、特開2007-145797号公報に記載の通り目的物のアニオンからフッ化水素が脱離したものである。

赤外吸収スペクトル（IR（KBr）； cm^{-1} ）

3133、2933、2908、2855、1755、1572、1370、1352、1269、1213、1184、1168、1103、1088、1075、990、760、641

【0052】

〔合成例3〕1-（2-メトキシエトキシ）-ナフタレンの合成

1-ナフトール50.0g（0.0347モル）、2-メトキシエチルクロリド34.4g（0.0364モル）、水酸化ナトリウム14.6g（0.0364モル）、ヨウ化ナトリウム2.6g（0.017モル）をエタノール100gに溶解させ、80℃で8時間加熱撹拌を行った。冷却後に水100gとトルエン200gを加えて有機層を分取し、

5質量%水酸化ナトリウム水溶液100gで5回洗浄した。次いで水100gで4回洗浄した後に有機層を濃縮し、油状物45gを得た。これを減圧蒸留し(110℃/13Pa)、目的物を41g得た(収率58%)。

【0053】

[合成例4] 4-(2-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-テトラヒドロチオフェニウム2-(アダマンタン-1-カルボニルオキシ)-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート(PAG-2)の合成

合成例3の1-(2-メトキシエトキシ)-ナフタレン5.0g(0.024モル)をアルドリッチ社製Eaton's試薬(五酸化二リン-メタンスルホン酸溶液)10gに分散させ、テトラメチレンスルホキシド5.1g(0.049モル)を滴下混合した。室温で一晩熟成を行い、水30gとジイソプロピルエーテル30gを加えて水層を分取した。水層を再度ジイソプロピルエーテル30gで洗浄し、この水溶液に特開2007-145797号公報に記載の処方準じて合成した1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-(アダマンタン-1-カルボニルオキシ)プロパンスルホン酸ナトリウム水溶液(0.007モル相当)、ジクロロメタン50gを用いて2回抽出を行った。有機層を水洗し、溶剤を減圧留去した後にイソプロピルエーテルを加えて結晶化させ、濾過、乾燥して目的物を得た(白色結晶7.9g、収率94%)。

得られた目的物のスペクトルデータを下記に示す。核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ /DMSO- d_6)の結果を図3及び図4に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ において微量の残溶剤(ジイソプロピルエーテル)が観測されている。

赤外吸収スペクトル(IR(KBr); cm^{-1})

1744、1452、1375、1337、1314、1263、1212、1199、1062、961、942、767、742、692

【0054】

[合成例5] 1-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)-ナフタレンの合成

1-ナフトール21.6g(0.15モル)、2-(2-メトキシエトキシ)エチル=4-トルエンスルホネート27.4g(0.1モル)と炭酸カリウム20.7g(0.15モル)をジメチルスルホキシド110gに分散させ、80℃で3時間加熱攪拌を行った。冷却後に水200gとトルエン200gを加えて有機層を分取し、水50gで2回、2.5質量%水酸化ナトリウム水溶液50gで5回洗浄した。次いで水100gで4回洗浄した後に有機層を濃縮し、油状物21gを得た。これを減圧蒸留し(120℃/0.06 Torr)目的物を18.6g得た(収率75%)。

【0055】

[合成例6] 4-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)ナフタレン-1-テトラヒドロチオフェニウム2-(アダマンタン-1-カルボニルオキシ)-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート(PAG-3)の合成

合成例5の1-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)-ナフタレン7.4g(0.03モル)をアルドリッチ社製Eaton's試薬(五酸化二リン-メタンスルホン酸溶液)15gに分散させ、テトラメチレンスルホキシド3.1g(0.03モル)を滴下混合した。室温で一晩熟成を行い、水30gとジイソプロピルエーテル30gを加えて水層を分取した。水層を再度ジイソプロピルエーテル30gで洗浄し、この水溶液に特開2010-113209号公報に記載の処方準じて合成したトリエチルアンモニウム=1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-(アダマンタン-1-カルボニルオキシ)プロパンスルホネート(0.015モル相当)を加えて、ジクロロメタン50gを用いて2回抽出を行った。有機層を水洗し、溶剤を減圧留去した後にシリカゲルカラムクロマト(溶出液:ジクロロメタン-メタノール)にて精製を行った。次いでジクロロメタンに溶解し、水洗を行った後に溶剤除去、減圧乾燥を行って目的物を油状物として得た4.7g(収率72%)。

得られた目的物のスペクトルデータを下記に示す。核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ /DMSO- d_6)の結果を図5及び図6に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ に

において微量の残溶剤（ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトンなど）が観測されている。

赤外吸収スペクトル（IR（KBr）； cm^{-1} ）

2908、2854、1754、1571、1509、1454、1373、1328、1268、1248、1216、1183、1164、1139、1103、1089、991、641

【0056】

〔合成例7〕1-（2-（2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）-ナフタレンの合成

トリエチレングリコールモノメチルエーテル82.1g（0.5モル）、ピリジン47.5g（0.5モル）をトルエン240gに分散させ、塩化チオニル71.3g（0.6モル）を氷冷下滴下した。次いで反応液を60℃で1時間、80℃で2時間加熱攪拌し、熟成を行った。反応液に水50gを加えて分液を行い、有機層を分取した。水層を酢酸エチル50gで抽出し、先の有機層と合わせた後に飽和塩化ナトリウム水溶液30gで2回洗浄を行った。有機層を濃縮して減圧蒸留を行い、中間体の2-（2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ）エチルクロリドを82g得た（収率92%）。次いで合成例4と同様に1-ナフトールと反応させて目的の1-（2-（2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）-ナフタレンを得た。

【0057】

〔合成例8〕4-（2-（2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）-ナフタレン-1-テトラヒドロチオフェニウム2-（アダマンタン-1-カルボニルオキシ）-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート（PAG-4）の合成

合成例7の1-（2-（2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）-ナフタレン8.1g（0.03モル）をアルドリッチ社製Eaton's試薬（五酸化二リン-メタンスルホン酸溶液）17.4gに分散させ、テトラメチレンスルホキシド3.1g（0.03モル）を滴下混合した。室温で一晩熟成を行い、水100gとジイソプロピルエーテル30gを加えて水層を分取した。水層を再度ジイソプロピルエーテル30gで洗浄し、この水溶液に特開2010-113209号公報に記載の処方に準じて合成したベンジルトリメチルアンモニウム=1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-（アダマンタン-1-カルボニルオキシ）プロパンスルホネート（0.015モル相当）を加えて、メチルイソブチルケトン80gを用いて抽出を行った。有機層を水洗し、溶剤を減圧留去した後にシリカゲルカラムクロマト（溶出液：ジクロロメタン-メタノール）にて精製を行った。次いでジクロロメタン-メチルイソブチルケトンに溶解し、水洗を行った後に溶剤除去、濃縮物をジイソプロピルエーテルにて洗浄並びにデカンテーション後に減圧乾燥を行って目的物を油状物として得た（9.2g、収率80%）。

得られた目的物のスペクトルデータを下記に示す。核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ R, $^{19}\text{F-NMR}$ / $\text{DMSO}-d_6$ ）の結果を図7及び図8に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ において微量の残溶剤（ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジクロロメタン、水）と微量のベンジルトリメチルアンモニウムカチオンが観測されている。

赤外吸収スペクトル（IR（NaCl）； cm^{-1} ）

2908、2855、1754、1588、1571、1509、1453、1428、1374、1324、1267、1247、1217、1184、1164、1090、1034、992、917、764、642

【0058】

本発明のレジスト材料に用いる高分子化合物を以下に示す処方で合成した。

〔合成例2-1〕ポリマー1の合成

窒素雰囲気としたフラスコに50.6gのメタクリル酸=1-（1-メチルエチル）シクロペンチル、23.1gのメタクリル酸=2-オキソ-4-オキサヘキサヒドロ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-6-イル、26.3gのメタクリル酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、1.19gのV-601（和光純薬工業（株）

10

20

30

40

50

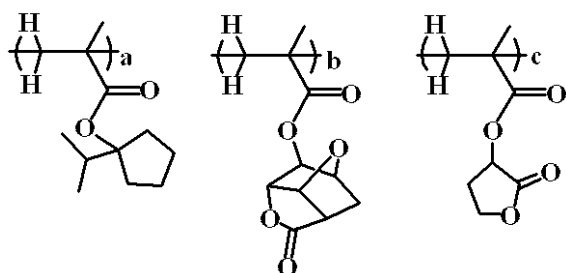
製)、1.51 gの2-メルカプトエタノール、175 gのPMA (プロピレングリコールメチルエーテルアセテート) をとり、単量体-重合開始剤溶液を調製した。窒素雰囲気とした別のフラスコに58.3 gのPMA (プロピレングリコールメチルエーテルアセテート) をとり、攪拌しながら80℃まで加熱した後、上記単量体-重合開始剤溶液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、重合液の温度を80℃に保ったまま2時間攪拌を続け、次いで室温まで冷却した。得られた重合液を、激しく攪拌した1.6 kgのメタノールに滴下し、析出した共重合体を濾別した。共重合体をメタノール0.6 kgで2回洗浄した後、50℃で20時間真空乾燥して83.3 gの白色粉末状の共重合体を得た。共重合体を¹³C-NMRで分析したところ、共重合組成比は上記の単量体順で46.4/22.2/31.4/モル%であった。GPCにて分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は6,100であった。

10

【0059】

【化7】

ポリマー1



20

(a=0.464, b=0.222, c=0.314)

【0060】

[実施例1～6及び比較例1～4]

上記合成例で示した光酸発生剤とポリマー1をベース樹脂として使用し、クエンチャーを表1に示す組成で下記界面活性剤A (オムノバ社製) 0.01質量%を含む溶剤中に溶解してレジスト材料を調合し、更にレジスト材料を0.2 μmのテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

30

【0061】

なお、表1において、溶剤及びクエンチャー、比較例で用いた光酸発生剤、アルカリ可溶型界面活性剤(SF)は下記の通りである。

P-01: ポリマー1

PAG-1、PAG-2、PAG-3、PAG-4: 上述の通り

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

CyHO: シクロヘキサノン

GBL: γ-ブチロラクトン

BASE-1: N-t BOC化2-フェニルベンズイミダゾール

PAG-X:

トリフェニルスルホニウム 2-(アダマンタン-1-カルボニルオキシ)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート

PAG-Y:

4-ブトキシナフチル-1-テトラヒドロチオフェニウム 2-(アダマンタン-1-カルボニルオキシ)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート

PAG-Z1:

4-(2-メトキシエトキシ)ナフチル-1-テトラヒドロチオフェニウム トリフルオロメタンスルホネート

PAG-Z2:

4-ヒドロキシナフチル-1-テトラヒドロチオフェニウム ノナフルオロ-1-ブタン

40

50

スルホネート

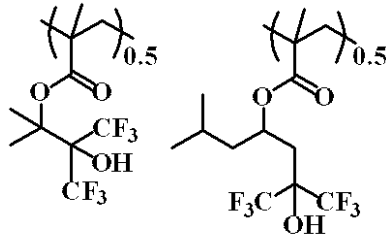
S F - 1 :

下記ポリマー 11 (特開 2008-122932 号公報に記載の化合物)

ポリ(メタクリル酸 = 3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチル-2-トリフルオロメチルプロピル・メタクリル酸 = 1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-6-メチル-2-トリフルオロメチルヘプター-4-イル)

重量平均分子量 (Mw) = 7, 300、分散度 (Mw/Mn) = 1.86

【化 8】



10

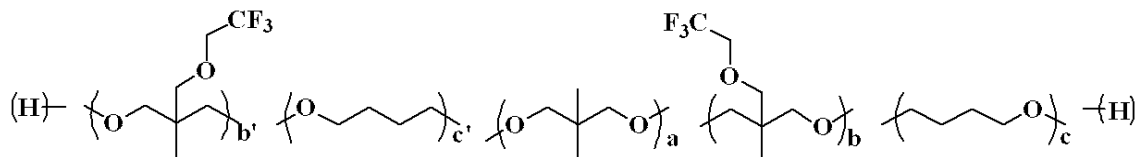
ポリマー 11

界面活性剤 A :

3-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチル)オキセタン・テトラヒドロフラン・2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール共重合物 (オムノバ社製) (構造式を以下に示す。)

20

【化 9】



a: (b+b') : (c+c') = 1:4~7:0.01~1 (モル比)

重量平均分子量 1,500

30

【0062】

【表 1】

	レジスト材料	樹脂 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	添加剤1 (質量部)	添加剤2 (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)
実施例 1	R-01	P-01(80)	PAG-1 (12.0)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
実施例 2	R-02	P-01(80)	PAG-2 (13.1)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
実施例 3	R-03	P-01(80)	PAG-2 (13.1)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	CyHO (300)
実施例 4	R-04	P-01(80)	PAG-3 (14.0)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
実施例 5	R-05	P-01(80)	PAG-4 (14.8)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
実施例 6	R-06	P-01(80)	PAG-2 (6.5) PAG-X (6.5)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
比較例 1	R-101	P-01(80)	PAG-X (12.6)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
比較例 2	R-102	P-01(80)	PAG-Y (13.1)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
比較例 3	R-103	P-01(80)	PAG-Z1 (8.5)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
比較例 4	R-104	P-01(80)	PAG-Z2 (10.2)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)

【0063】

レジスト材料の解像性及びダークパターンプロファイルの評価：A r F 露光

シリコン基板上に反射防止膜溶液（日産化学工業（株）製、A R C - 2 9 A）を塗布し、200℃で60秒間ベークして作製した反射防止膜（100nm膜厚）基板上にレジスト溶液をスピコートイングし、ホットプレートを用いて100℃で60秒間ベークし、120nm膜厚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、N S R - S 6 1 0 C、N A = 1.30、二重極、C r マスク）を用いて液浸露光し、80℃で60秒間ベーク（P E B）を施し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行った。

【0064】

レジストの評価は、40nmのグループのラインアンドスペースを1：1で解像する露光量を最適露光量（E o p、m J / c m²）とした。この評価に用いたのはダークエリアのラインアンドスペースパターンである（10本のラインアンドスペースパターンの両側がバルクパターンで遮光されている）。上記最適露光量におけるダークエリア並びにブライトエリア（10本のラインアンドスペースパターンの両側が広大なスペース部の透過エリアである。）におけるパターン形状を電子顕微鏡にて観察し、評価した。

ダークエリアパターン形状の評価基準は、以下のものとした。

矩形：

ライン側壁が垂直であり、ボトム（基板付近）からトップまで寸法変化が少なく良好。

テーパー：

ライン側壁に傾斜があり、ボトムからトップまで徐々に寸法が減少し、不適。

Tトップ：

ライントップ付近で寸法が大きくなり、不適。

トップラウンディング：

ライントップ付近が丸みを帯び寸法が小さくなり、不適。

また上記 E o p におけるブライトエリアのラインアンドスペースパターンの線幅を測定し、Dark/Bright bias とした。数値が小さいほどダークエリア、ブライトエリアでの寸法差が小さく良好なことを示す。

各レジスト材料の評価結果を表 2 に示す。

【0065】

【表 2】

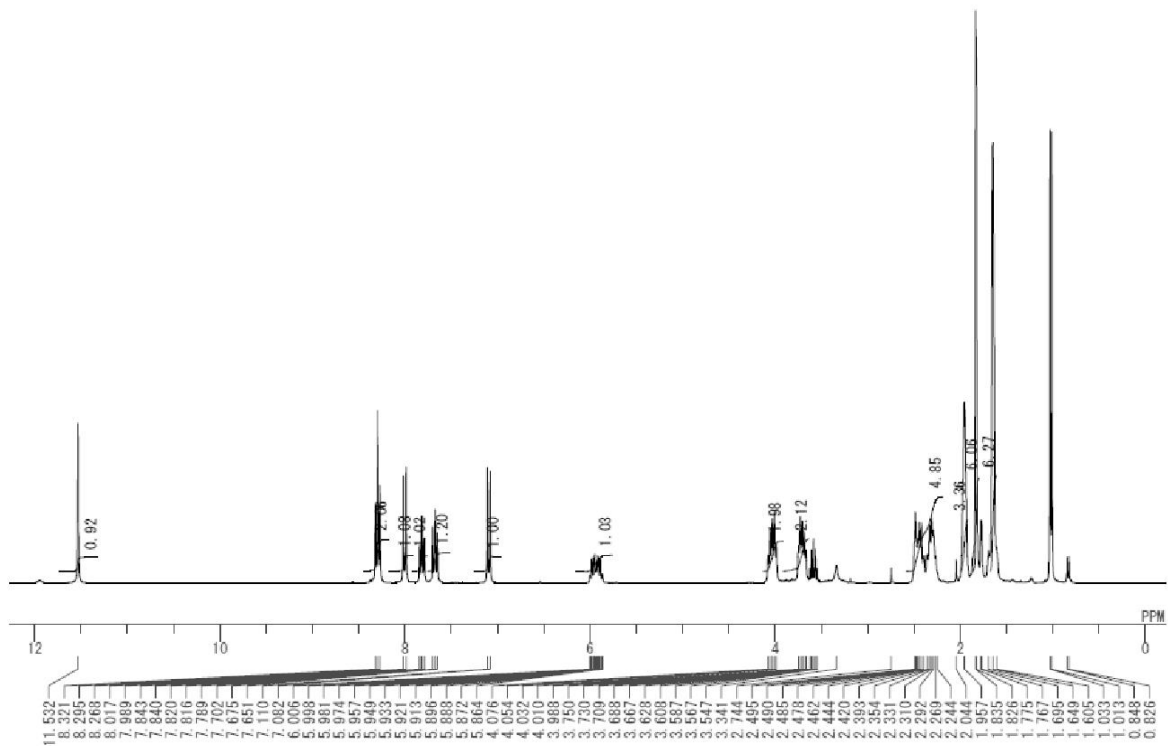
	レジスト 材料	最露光量 (mJ/cm ²)	ダークエリア パターン形状	Dark/Bright bias (nm)
実施例 1	R-01	50	矩形	0
実施例 2	R-02	39	矩形	2
実施例 3	R-03	38	矩形	2
実施例 4	R-04	36	矩形	1
実施例 5	R-05	33	矩形	1
実施例 6	R-06	28	矩形	2
比較例 1	R-101	20	テーパー	6
比較例 2	R-102	33	Tトップ	9
比較例 3	R-103	32	トップラウンディング	10
比較例 4	R-104	43	トップラウンディング	8

【0066】

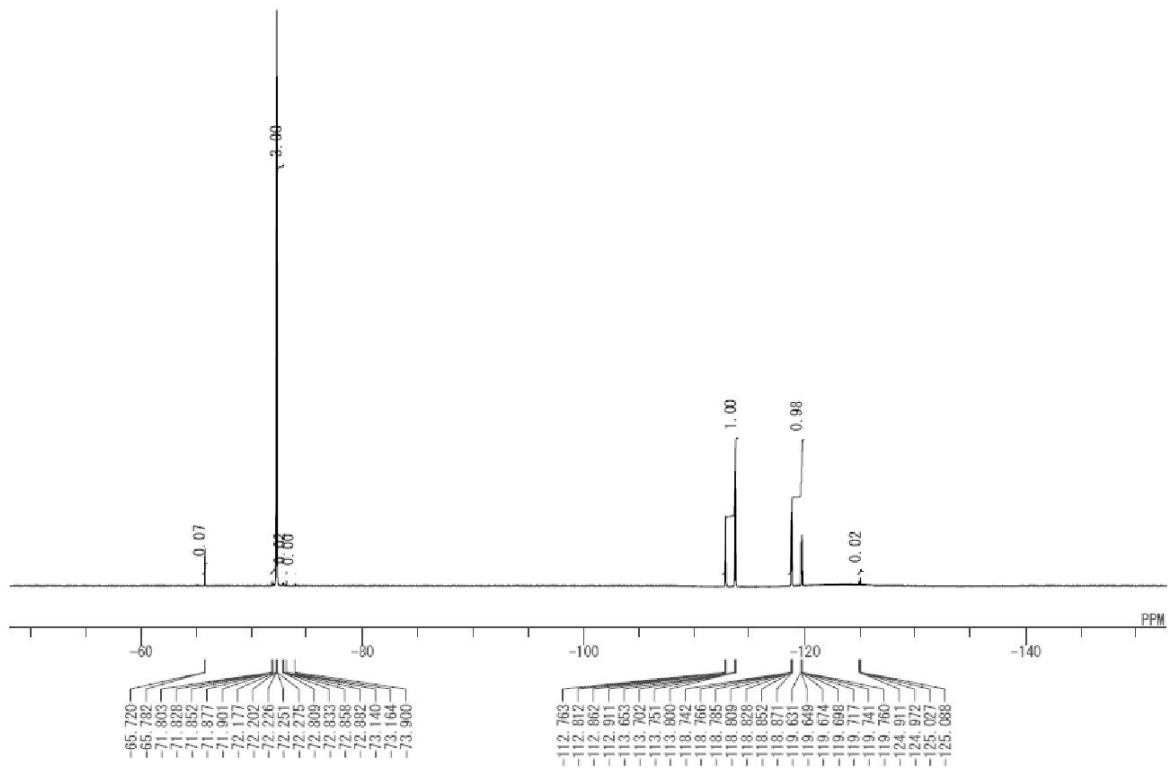
表 2 の結果より、本発明のレジスト材料が既存の光酸発生剤に比べ光酸発生剤として十分機能し、かつダークエリアのパターン形状が良好であり、ダークエリアとブライトエリアの寸法差が小さいことが確認された。

以上の通り、本発明の光酸発生剤を用いたレジスト材料は解像性、特にダーク部のラインアンドスペースパターン形状に優れるものである。

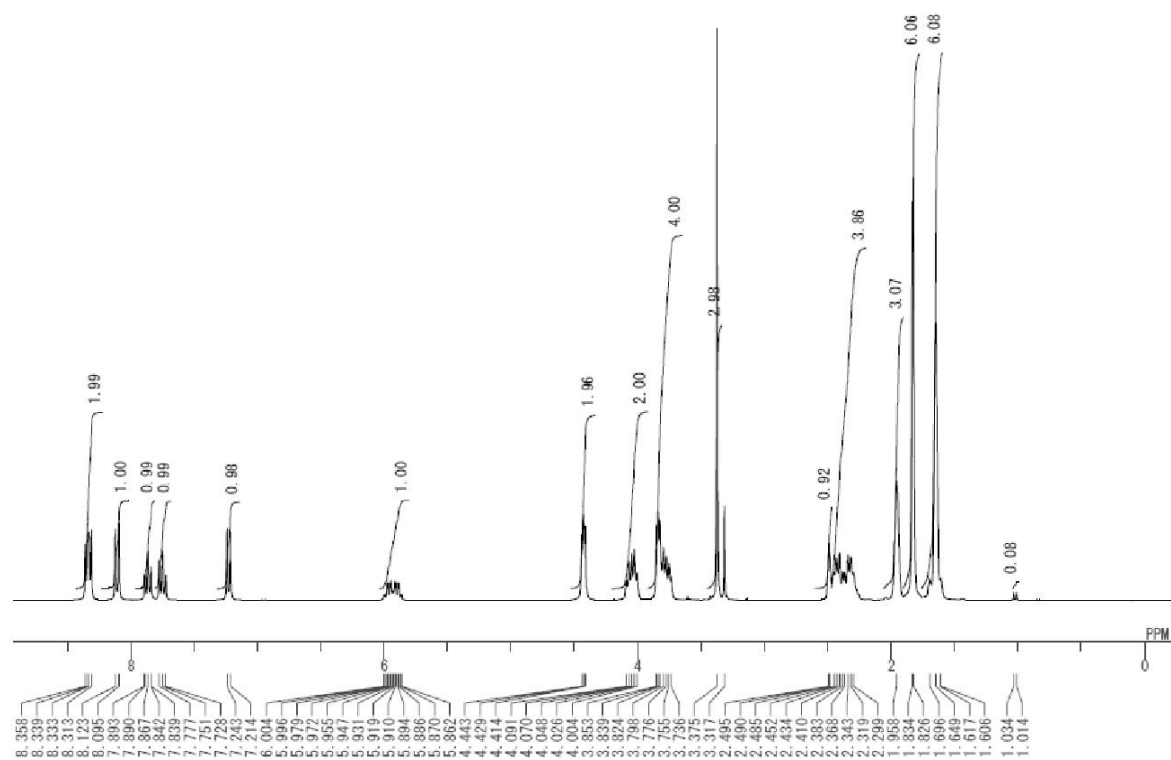
【図 1】



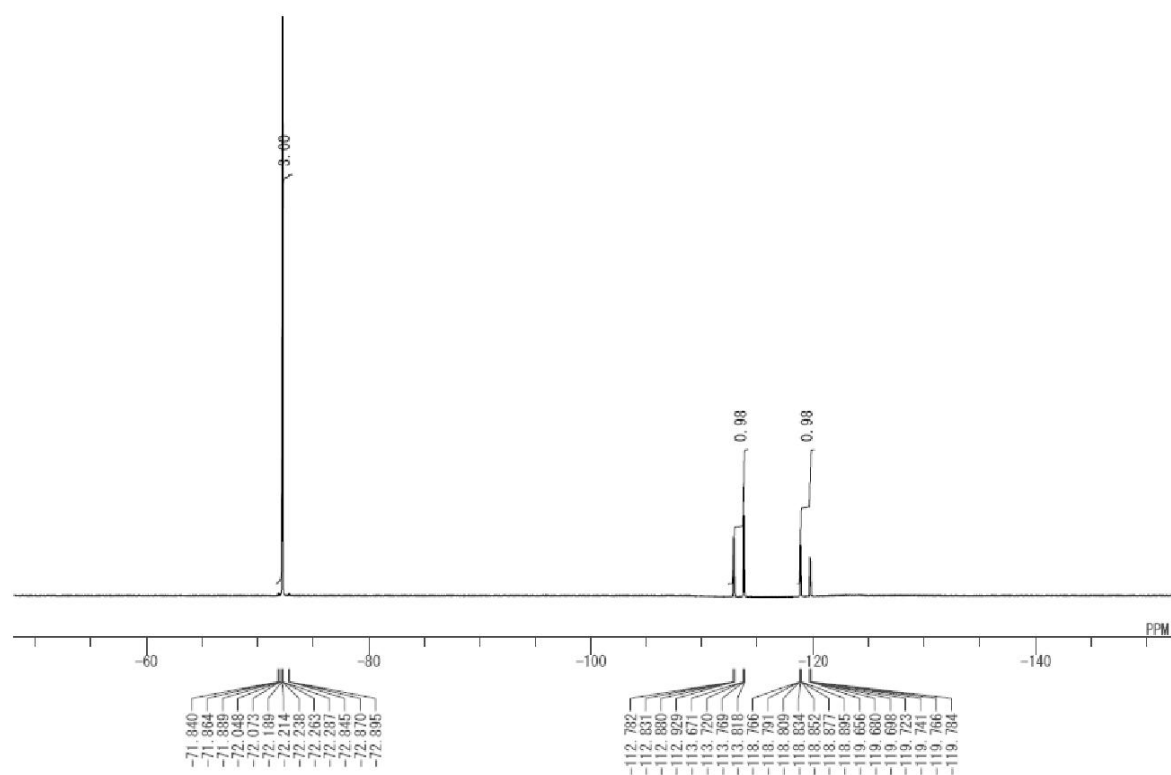
【図 2】



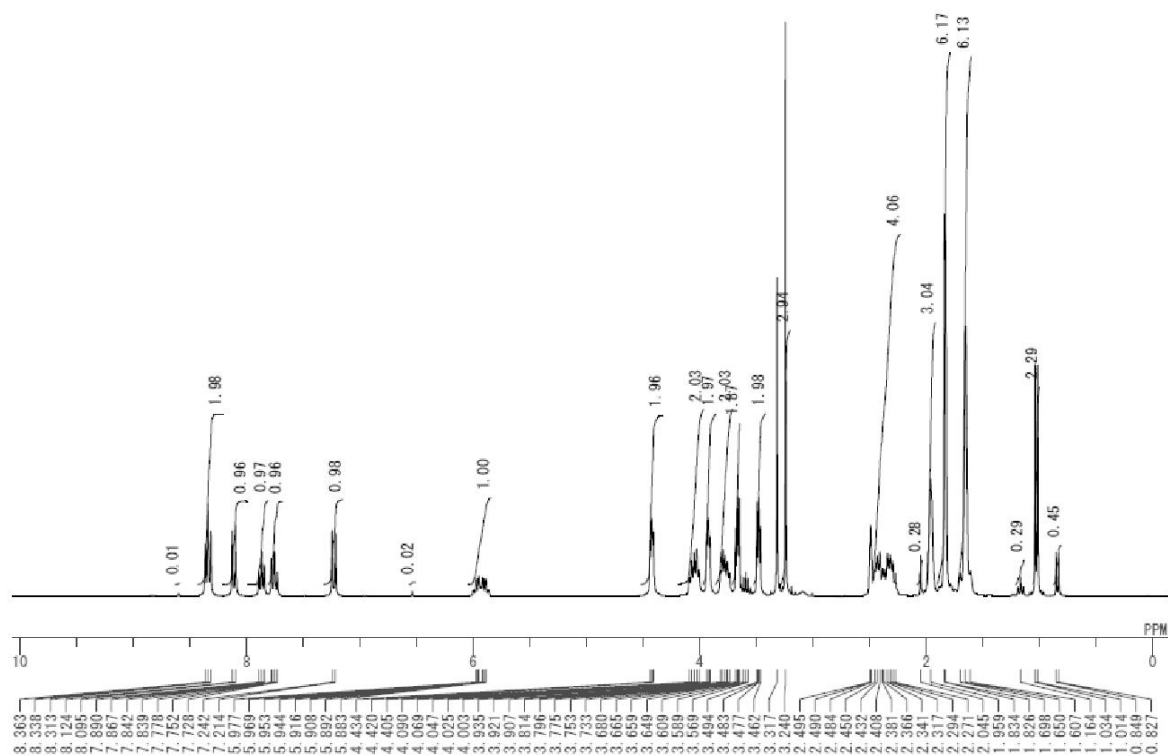
【図 3】



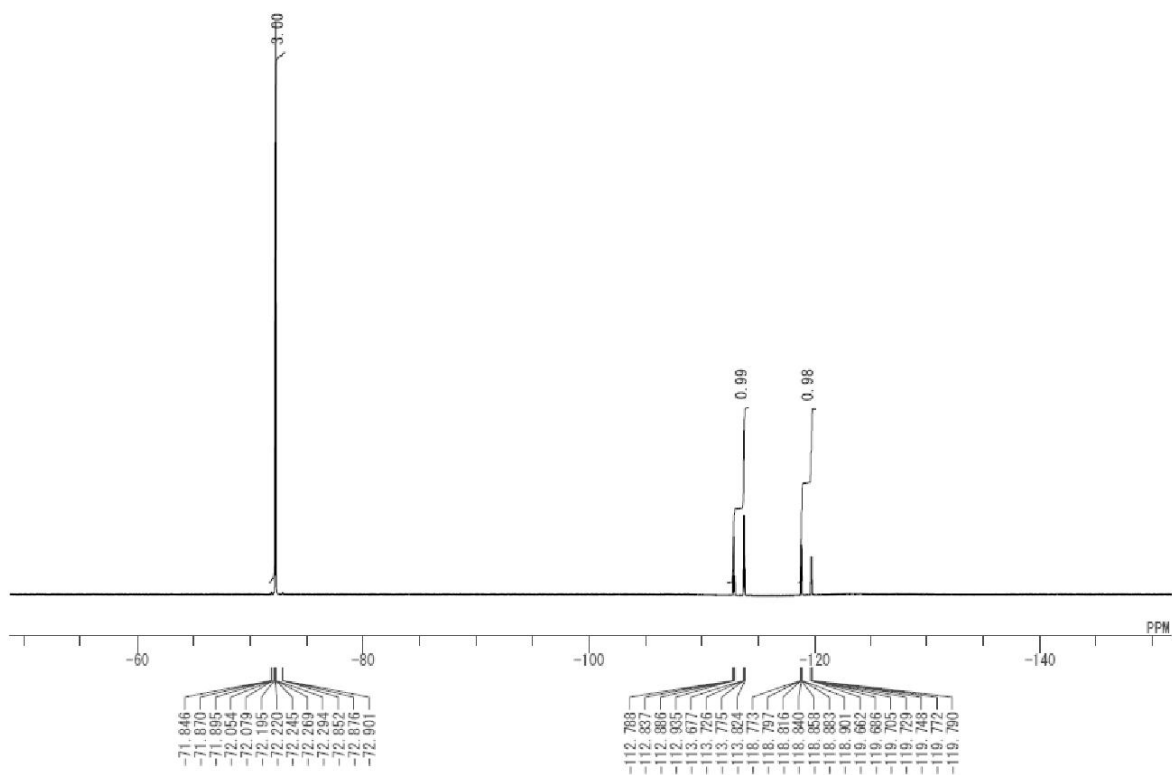
【図 4】



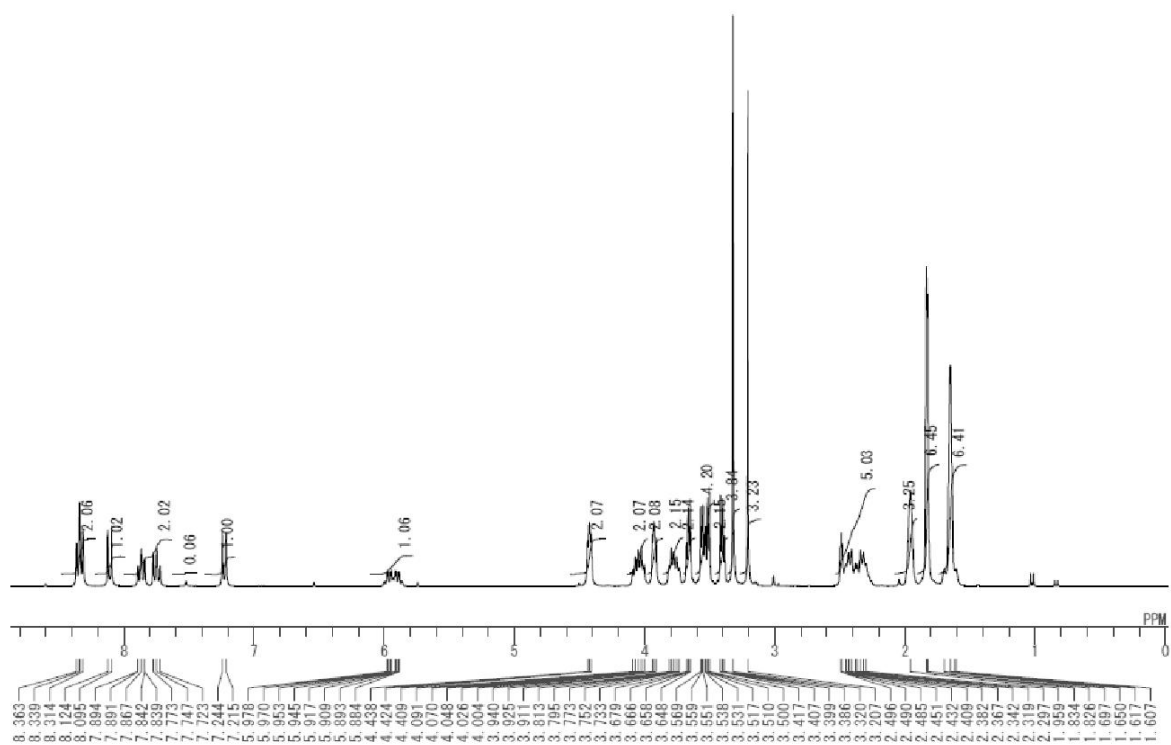
【図 5】



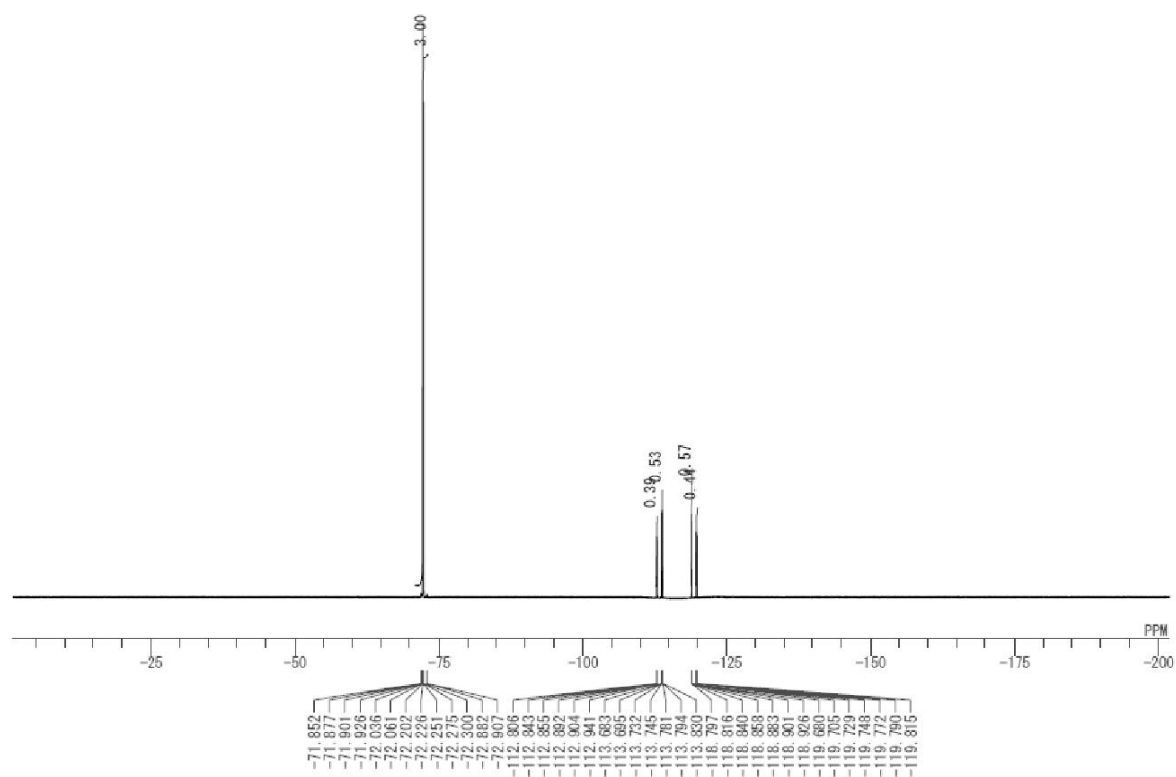
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 提箸 正義

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 小林 知洋

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 早川 裕之

(56)参考文献 特開2007-065353 (JP, A)

特開昭64-026550 (JP, A)

特開2008-292975 (JP, A)

特表2007-145797 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 333/46

C07C 309/12

G03F 7/004

H01L 21/027

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

CPlus (STN)

REGISTRY (STN)