

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6477407号  
(P6477407)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int. Cl.

F I

<b>G03F 7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/004	503A
<b>G03F 7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/004	501
<b>G03F 7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/039	601
<b>C08F 20/10</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/038	601
<b>C08F 12/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 20/10	

請求項の数 14 (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-203421 (P2015-203421)  
 (22) 出願日 平成27年10月15日(2015.10.15)  
 (65) 公開番号 特開2017-76049 (P2017-76049A)  
 (43) 公開日 平成29年4月20日(2017.4.20)  
 審査請求日 平成29年10月25日(2017.10.25)

(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  
 (74) 代理人 100157831  
 弁理士 正木 克彦

最終頁に続く

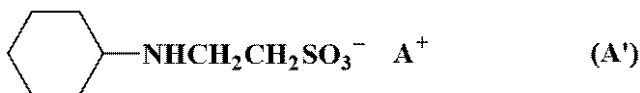
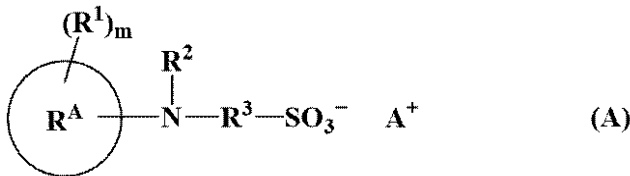
(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(A)で表されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩(ただし、下記式(A')  
 で表されるものを除く。)、及びベースポリマーを含むレジスト材料。

【化1】

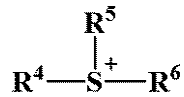


[式中、円R<sup>A</sup>は、炭素数3～12の環状炭化水素基であり、該環の中にエーテル基、エステル基、チオール基、スルホン基又は二重結合を有していてもよく、有橋環であってもよく、又は炭素数6～10のアリール基である。R<sup>1</sup>は、水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基である。mは0～5の整数である。R<sup>2</sup>は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アセチル基、メトキ

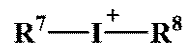
シカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブチルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、エチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ナフチルメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、又はブトキシメチル基である。

R<sup>3</sup>は、炭素数1~24の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、二重結合、三重結合又は芳香族基を含んでいてもよい。A<sup>+</sup>は、下記式(B)で表されるスルホニウムカチオン又は下記式(C)で表されるヨードニウムカチオンである。

【化2】



(B)



(C)

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキル基若しくはオキソアルキル基、炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルケニル基若しくはオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12の、アラルキル基若しくはアリールオキソアルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン酸エステル基、スルホン基、チオール基又はスルホニウム塩を含む置換基で置換されていてもよい。R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、炭素数6~20のアリール基であり、この水素原子の一部又は全部が、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の、アルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

【請求項2】

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記載のレジスト材料。

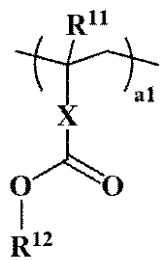
【請求項3】

更に、有機溶剤を含む請求項1又は2記載のレジスト材料。

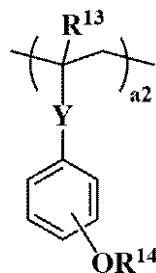
【請求項4】

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1~3のいずれか1項記載のレジスト材料。

【化3】



(a1)



(a2)

(式中、R<sup>11</sup>及びR<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。R<sup>12</sup>及びR<sup>14</sup>は、それぞれ独立に、酸不安定基である。Xは、単結合、エステル基、フェニレン基、ナフチレン基、又はラクトン環を含む炭素数1~12の連結基である。Yは、単結合又はエステル基である。)

10

20

30

40

50

## 【請求項 5】

更に、溶解阻止剤を含有するものである請求項 4 記載のレジスト材料。

## 【請求項 6】

化学増幅ポジ型レジスト材料である請求項 4 又は 5 記載のレジスト材料。

## 【請求項 7】

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 ~ 3 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

## 【請求項 8】

更に、架橋剤を含有するものである請求項 7 記載のレジスト材料。

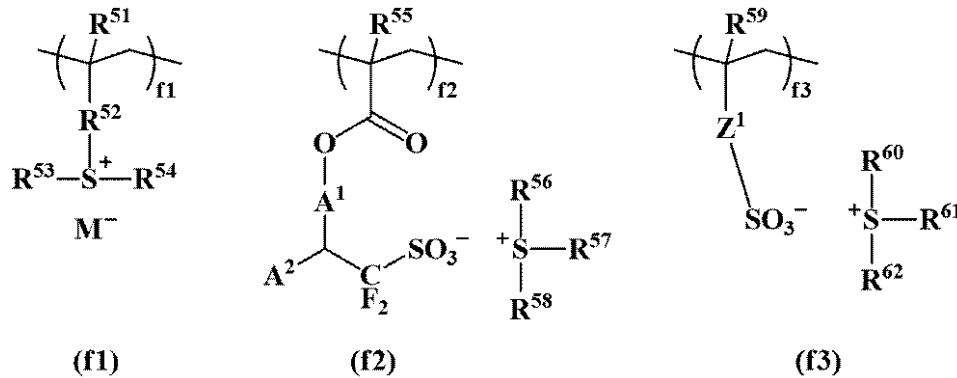
## 【請求項 9】

化学増幅ネガ型レジスト材料である請求項 7 又は 8 記載のレジスト材料。

## 【請求項 10】

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 つの繰り返し単位を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

## 【化 4】



(式中、 $R^{51}$ 、 $R^{55}$ 及び $R^{59}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $R^{52}$ は、単結合、フェニレン基、 $-O-R^{63}-$ 、又は $-C(=O)-Y^1-R^{63}-$ であり、 $Y^1$ は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 $R^{63}$ は、カルボニル基、エステル基、エーテル基若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキレン基若しくはアルケニレン基、又はフェニレン基である。 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 及び $R^{62}$ 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いてもよい炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、若しくはメルカプトフェニル基である。 $A^1$ は、単結合、 $-A^0-C(=O)-O-$ 、 $-A^0-O-$ 又は $-A^0-O-C(=O)-$ であり、 $A^0$ は、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炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 $A^2$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。 $Z^1$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{64}-$ 、又は $-C(=O)-Z^2-R^{64}-$ であり、 $Z^2$ は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 $R^{64}$ は、カルボニル基、エステル基、エーテル基若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキレン基若しくはアルケニレン基、又はフェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、若しくはトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基である。 $M^-$ は、非求核性対向イオンを表す。 $f_1$ 、 $f_2$ 及び $f_3$ は、 $0 \leq f_1 \leq 0.5$ 、 $0 \leq f_2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq f_3 \leq 0.5$ 、及び $0 < f_1 + f_2 + f_3 \leq 0.5$ を満たす正数である。)

## 【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】

請求項 1 ~ 11 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、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン

10

20

30

40

50

形成方法。

【請求項 1 3】

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 1 2 記載のパターン形成方法。

【請求項 1 4】

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 1 2 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。

【背景技術】

【0002】

L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。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。

【0003】

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)。

【0004】

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。

【0005】

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。

【0006】

酸によって酸が発生する酸増殖機構を利用した化学増幅レジスト材料が提案されている。通常、露光量の増大によって酸の濃度が線形的に漸増するが、酸増殖の場合は酸の濃度が露光量の増大に対して非線形的に急激に増大する。酸増殖システムは、化学増幅レジスト膜の高コントラスト、高感度といった長所を更に伸ばすメリットがあるが、アミンの汚染による環境耐性が劣化し、酸拡散距離増大による限界解像性の低下といった化学増幅レジスト膜の欠点を更に劣化させるため、これを実用に供しようとする場合、非常にコントロールしづらい機構である。

【0007】

コントラストを上げるためのもう一つの方法は、露光量の増大に従ってアミンの濃度を低下させる方法である。これには、光によってクエンチャーとしての機能を失う化合物の適用が考えられる。

【0008】

ArF 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、 $\alpha$  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、 $\beta$  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

10

20

30

40

50

保護反応が進行しない。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、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、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、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、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。

【0009】

更に、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を失うため、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ド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3）。しかしながら、性能向上に与える影響は僅かであり、よりコントラストを向上させるクエンチャーの開発が望まれている。

10

【0010】

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。

20

【0011】

有機溶剤現像によるネガティブトーンの形成方法が注目されている。光露光でホールパターンを形成しようとする場合、ブライトパターンのマスクとネガ型レジストの組み合わせで形成する場合が最もピッチが小さなホールパターンを形成できるためである。ここで、露光後のポストエクスポージャーベーク（PEB）と現像の間の放置時間（PPD：Post PEB Delay）によって現像後のパターンの寸法が変化することが問題になっている。PEB後の室温放置中に酸が徐々に未露光部分に拡散し、脱保護反応が進行することが原因であると考えられる。PPD問題を解決するには、活性化エネルギーの高い保護基を用いて高温のPEBを行うのが一つの方法である。PPDは室温反応であるために、PEBとの温度ギャップが大きいほどPPDの影響は軽減される。バルキーなアニオンを有する酸を発生させる酸発生剤を用いることもPPDの影響低減に効果的である。酸であるプロトンはアニオンとペアとなっているが、アニオンのサイズが大きくなるほどプロトンのホッピングが低減される。

30

【0012】

PPDの影響低減に効果的と期待されるもう一つの成分がクエンチャーである。従来のクエンチャーの開発は、高温のPEB中の酸拡散を低減させて脱保護反応のコントラストを向上させることが目的とされていたが、PPDの影響を低減させるためには、視点を変えて室温での酸拡散を効果的に抑えてくれるクエンチャーの開発が望まれている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【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】

【0014】

【非特許文献1】SPIE Vol. 5039 p1 (2003)

50

【非特許文献 2】SPIE Vol. 6520 p65203I-1 (2007)

【非特許文献 3】SPIE Vol. 7639 p76390W (2010)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

このようなクエンチャーとしては、アミンクエンチャー、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等のクエンチャーよりも、室温での酸拡散を抑えることができ、更には、溶解コントラストが高く、かつエッジラフネス(LWR)を低減させるものが望まれている。

【0016】

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溶解コントラストが大きく、かつLWRを小さくでき、PPDにおいても寸法変化が生じることがないレジスト材料、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。

【課題を解決するための手段】

【0017】

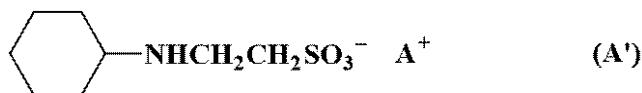
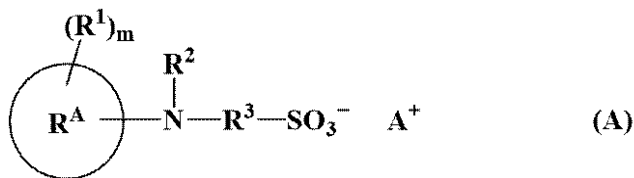
本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩をクエンチャーとして用いることによって、LWRが小さく、溶解コントラストが高く、PPDにおいても寸法変化が生じないレジスト膜を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0018】

したがって、本発明は、下記レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供する。

1. 下記式(A)で表されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩(ただし、下記式(A'))で表されるものを除く。)、及びベースポリマーを含むレジスト材料。

【化1】



[式中、円R<sup>A</sup>は、炭素数3～12の環状炭化水素基であり、該環の中にエーテル基、エステル基、チオール基、スルホン基又は二重結合を有していてもよく、有橋環であってもよく、又は炭素数6～10のアリール基である。R<sup>1</sup>は、水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基である。mは0～5の整数である。R<sup>2</sup>は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アセチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プルピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、エチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ナフチルメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、又はブトキシメチル基である。

R<sup>3</sup>は、炭素数1～24の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、二重結合

10

20

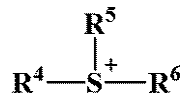
30

40

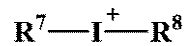
50

、三重結合又は芳香族基を含んでいてもよい。A<sup>+</sup>は、下記式(B)で表されるスルホニウムカチオン又は下記式(C)で表されるヨードニウムカチオンである。

【化2】



(B)



(C)

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキル基若しくはオキソアルキル基、炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルケニル基若しくはオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12の、アラルキル基若しくはアリールオキソアルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン酸エステル基、スルホン基、チオール基又はスルホニウム塩を含む置換基で置換されていてもよい。R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、炭素数6~20のアリール基であり、これの水素原子の一部又は全部が、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の、アルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

10

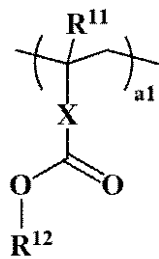
2. 更に、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する酸発生剤を含む1のレジスト材料。

20

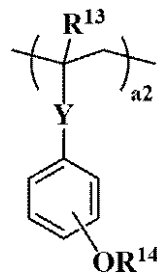
3. 更に、有機溶剤を含む1又は2のレジスト材料。

4. 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1~3のいずれかのレジスト材料。

【化3】



(a1)



(a2)

(式中、R<sup>11</sup>及びR<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。R<sup>12</sup>及びR<sup>14</sup>は、それぞれ独立に、酸不安定基である。Xは、単結合、エステル基、フェニレン基、ナフチレン基、又はラクトン環を含む炭素数1~12の連結基である。Yは、単結合又はエステル基である。)

30

5. 更に、溶解阻止剤を含有するものである4のレジスト材料。

6. 化学増幅ポジ型レジスト材料である4又は5のレジスト材料。

7. 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1~3のいずれかのレジスト材料。

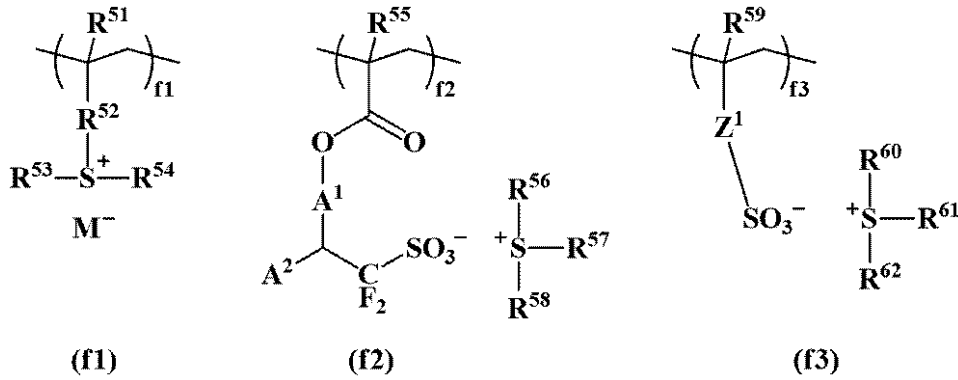
40

8. 更に、架橋剤を含有するものである7のレジスト材料。

9. 化学増幅ネガ型レジスト材料である7又は8のレジスト材料。

10. 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つの繰り返し単位を含む1~9のいずれかのレジスト材料。

## 【化 4】



10

(式中、R<sup>51</sup>、R<sup>55</sup>及びR<sup>59</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。R<sup>52</sup>は、単結合、フェニレン基、-O-R<sup>63</sup>-、又は-C(=O)-Y<sup>1</sup>-R<sup>63</sup>-であり、Y<sup>1</sup>は、-O-又は-NH-であり、R<sup>63</sup>は、カルボニル基、エステル基、エーテル基若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~6の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキレン基若しくはアルケニレン基、又はフェニレン基である。R<sup>53</sup>、R<sup>54</sup>、R<sup>56</sup>、R<sup>57</sup>、R<sup>58</sup>、R<sup>60</sup>、R<sup>61</sup>及びR<sup>62</sup>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いてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数6~12のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、若しくはメルカプトフェニル基である。A<sup>1</sup>は、単結合、-A<sup>0</sup>-C(=O)-O-、-A<sup>0</sup>-O-又は-A<sup>0</sup>-O-C(=O)-であり、A<sup>0</sup>は、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炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。A<sup>2</sup>は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。Z<sup>1</sup>は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-R<sup>64</sup>-、又は-C(=O)-Z<sup>2</sup>-R<sup>64</sup>-であり、Z<sup>2</sup>は、-O-又は-NH-であり、R<sup>64</sup>は、カルボニル基、エステル基、エーテル基若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~6の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキレン基若しくはアルケニレン基、又はフェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、若しくはトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基である。M<sup>-</sup>は、非求核性対向イオンを表す。f<sub>1</sub>、f<sub>2</sub>及びf<sub>3</sub>は、0 ≤ f<sub>1</sub> ≤ 0.5、0 ≤ f<sub>2</sub> ≤ 0.5、0 ≤ f<sub>3</sub> ≤ 0.5、及び0 < f<sub>1</sub> + f<sub>2</sub> + f<sub>3</sub> ≤ 0.5を満たす正数である。)

20

30

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. 1~11のいずれかのレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。
13. 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12のパターン形成方法。
14. 前記高エネルギー線が、EB又は波長3~15nmのEUVである12のパターン形成方法。

## 【発明の効果】

## 【0019】

式(A)で表されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩を含むレジスト膜は、溶解コントラストが高いために、アルカリ現像におけるポジ型レジスト膜又はネガ型レジスト膜、及び有機溶剤現像におけるネガ型レジスト膜として優れた解像性と広いフォーカスマージンを有し、LWRが小さく、PPDにおいても寸法変化が生じない。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0020】

## [レジスト材料]

本発明のレジスト材料は、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩、及びベースポリマーを含む。前記スルホニウム塩又はヨードニウム塩は、光照射によって環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸を発生する酸発生剤であるが、窒素原子を含むためクエンチャーとして機能する。前記

50

スルホン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、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。

【0021】

前記環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸を発生するスルホニウム塩又はヨードニウム塩と、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、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン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  
10  
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、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸を発生するスルホニウム塩又は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、イオン交換が起こり、パーフルオロアルキルスルホン酸のスルホニウム塩が生成し、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸がリリースされる。これは、酸と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のスルホニウム塩と環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン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、スルホニウム塩だけでなく、ヨード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、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸よりも酸強度が高いアリー  
20  
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。

【0022】

本発明は、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸のスルホニウム塩又は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、位がフッ  
30  
素化されていてもいなくてもよい。

【0023】

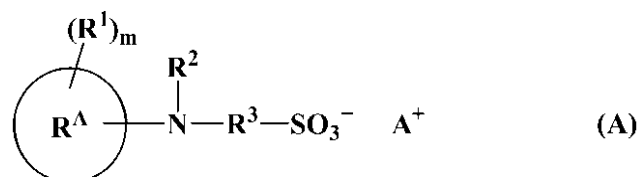
前記環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩によるコントラスト向上効果は、アルカリ現像によるポジティブパターン形成やネガティブパターン形成においても、有機溶剤現像におけるネガティブパターン形成のどちらにおいても有効である。

【0024】

[環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸]

前記環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩は、下記式(A)で表される。

【化5】



【0025】

式中、円R<sup>A</sup>は、炭素数3～12の環状炭化水素基であり、該環の中にエーテル基、エステル基、チオール基、スルホン基又は二重結合を有していてもよく、有橋環であってもよく、又は炭素数6～10のアリール基である。

【0026】

R<sup>1</sup>は、水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基であ  
50

る。mは0～5の整数である。

【0027】

R<sup>2</sup>は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アセチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プルピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、エチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ナフチルメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、又はブトキシメチル基である。

10

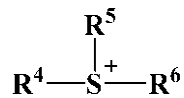
【0028】

R<sup>3</sup>は、炭素数1～24の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ハロゲン原子、二重結合、三重結合又は芳香族基を含んでいてもよい。

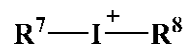
【0029】

A<sup>+</sup>は、下記式(B)で表されるスルホニウムカチオン又は下記式(C)で表されるヨードニウムカチオンである。

【化6】



(B)



(C)

20

【0030】

式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキル基若しくはオキソアルキル基、炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルケニル基若しくはオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12の、アラルキル基若しくはアリールオキソアルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン酸エステル基、スルホン基、チオール基又はスルホニウム塩を含む置換基で置換されていてもよく、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>とが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。

30

【0031】

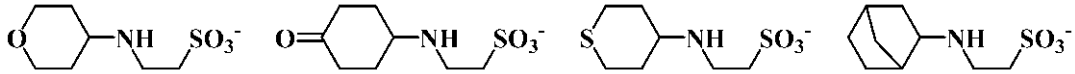
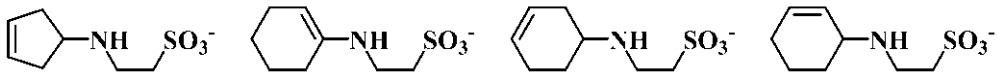
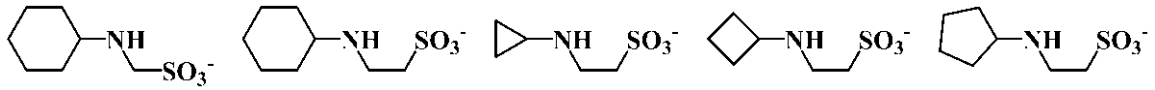
R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、炭素数6～20のアリール基であり、これの水素原子の一部又は全部が、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の、アルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0032】

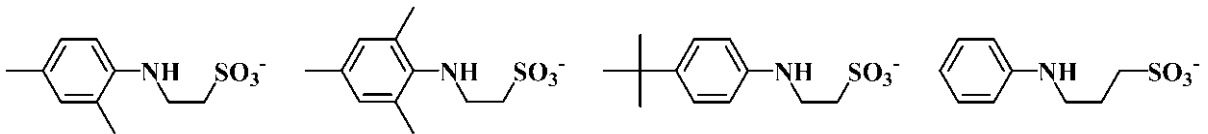
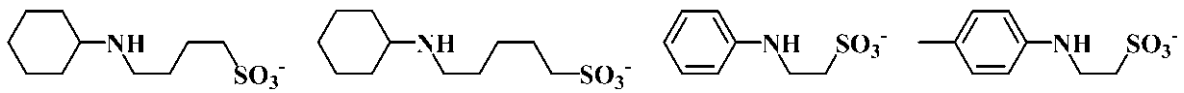
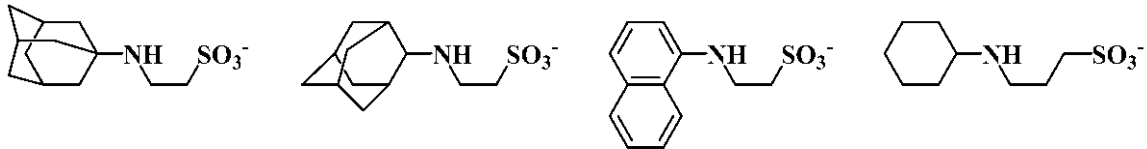
式(A)で表されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩のアニオン部分としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

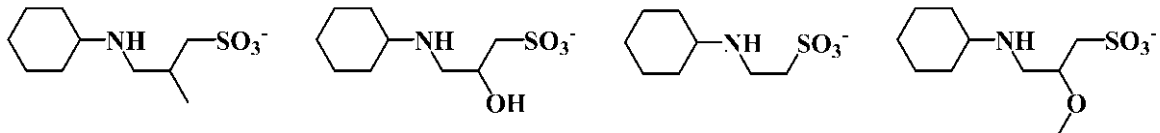
【化7】



10

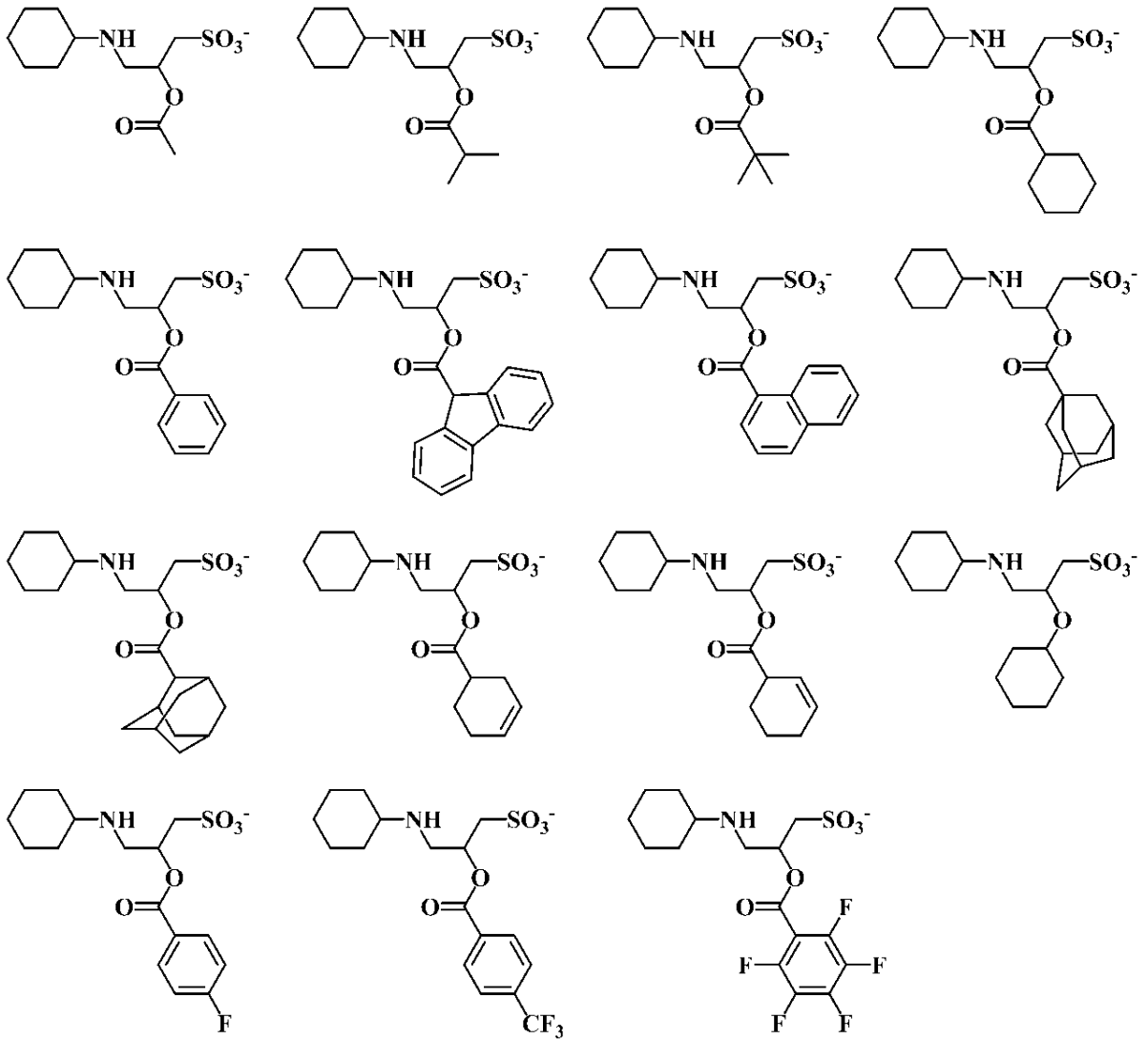


20



【0033】

## 【化 8】



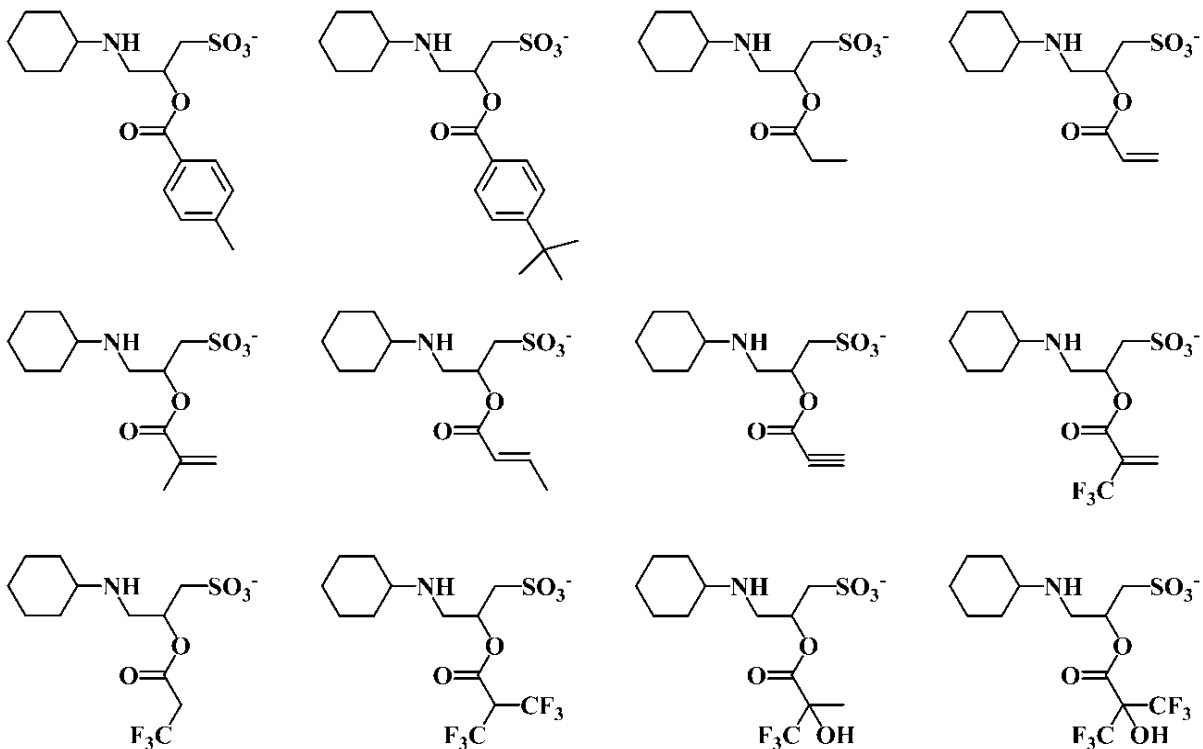
10

20

30

## 【 0 0 3 4 】

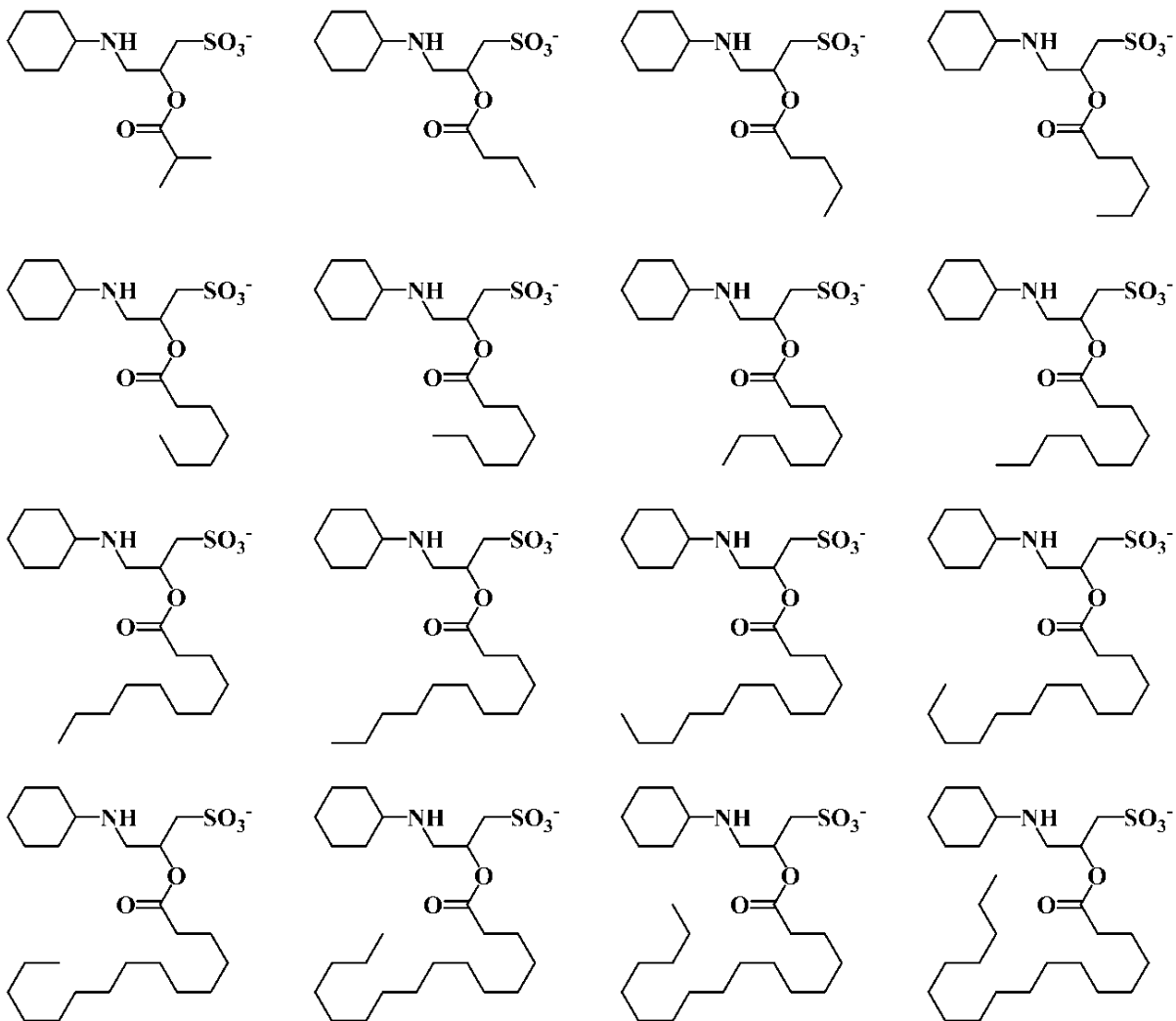
【化 9】



10

20

【 0 0 3 5 】  
【化 1 0】



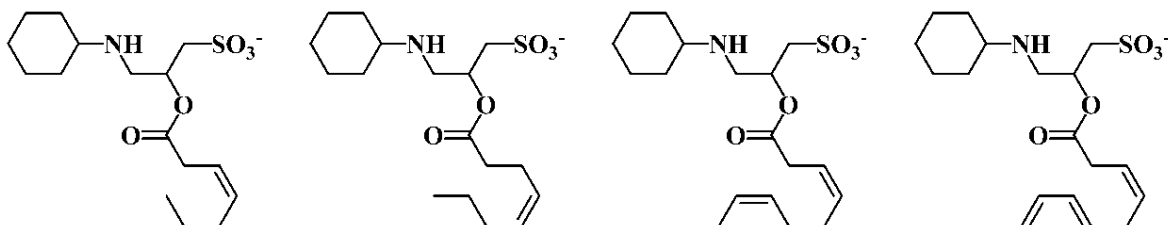
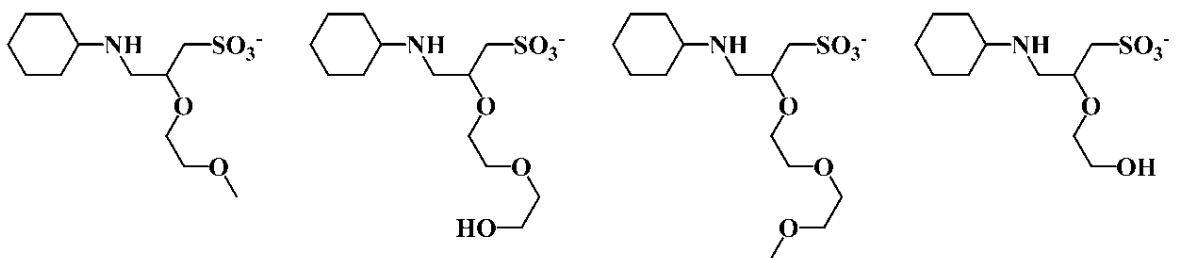
30

40

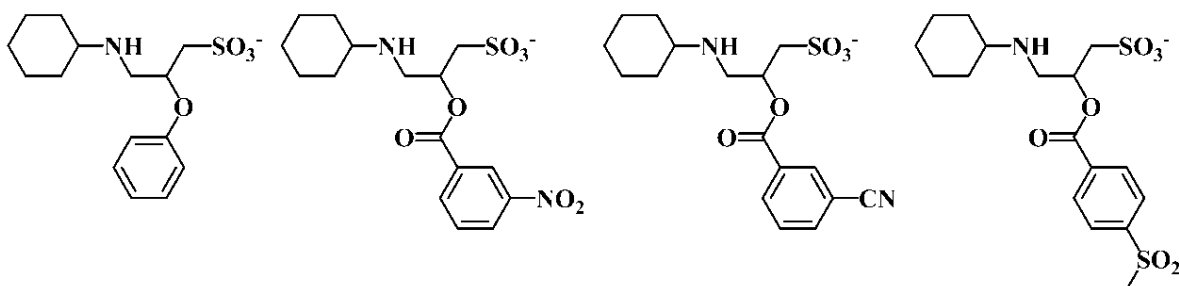
50

【 0 0 3 6 】

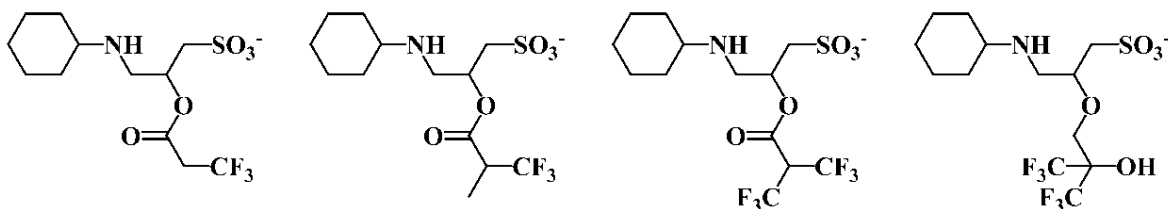
【 化 1 1 】



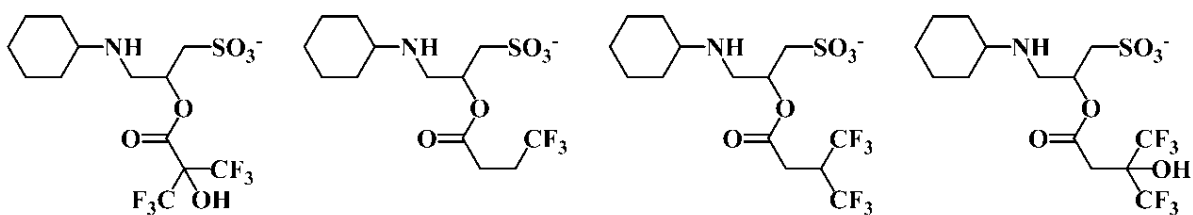
10



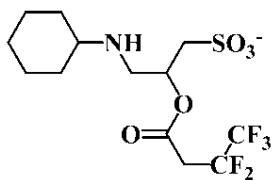
20



30

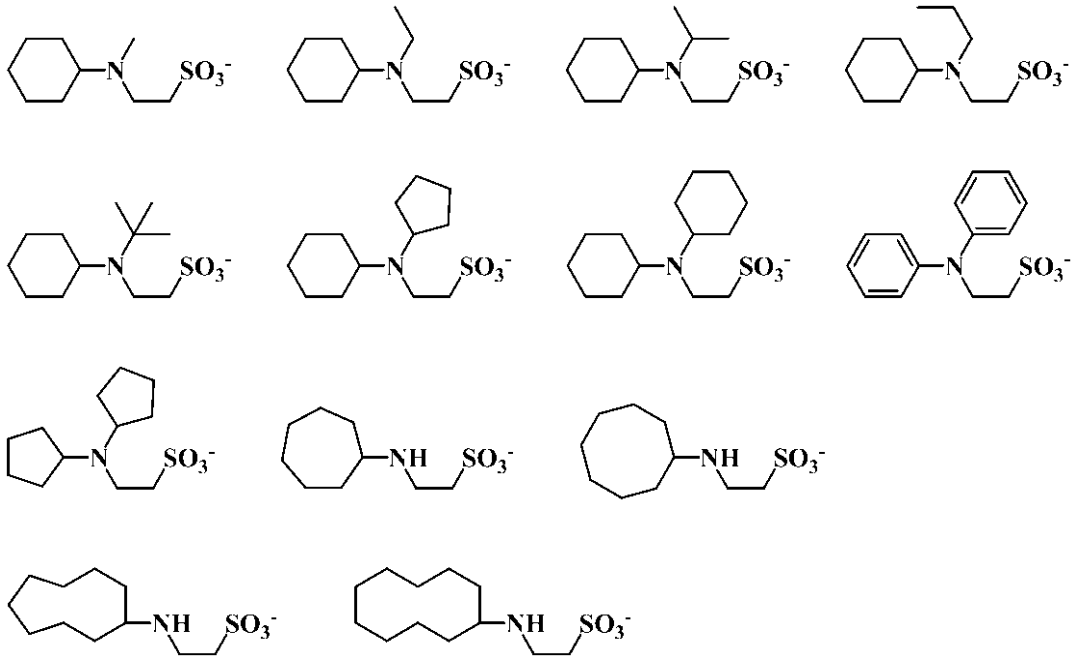


40



【 0 0 3 7 】

## 【化 1 2】



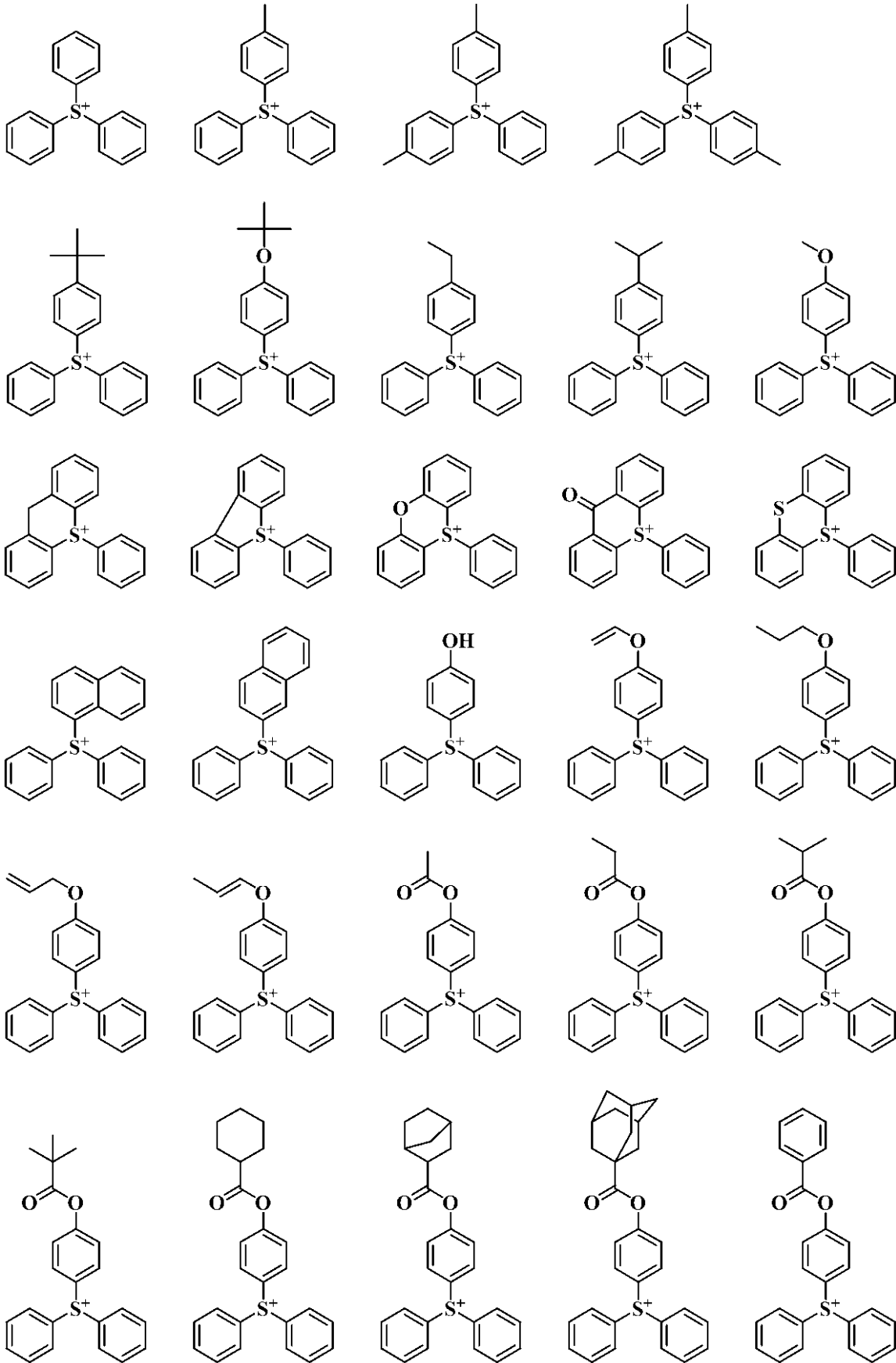
10

## 【0038】

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

20

【化 1 3】



10

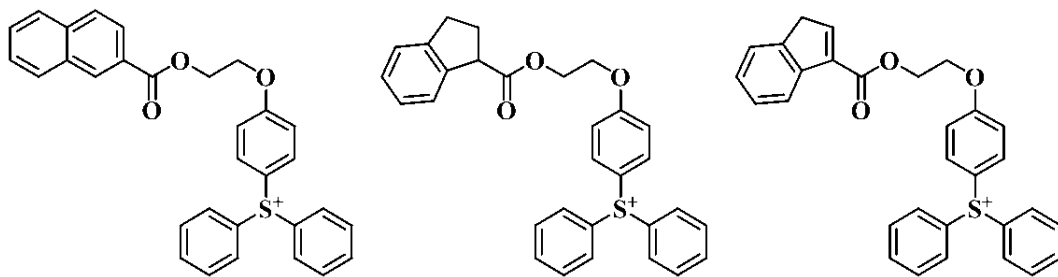
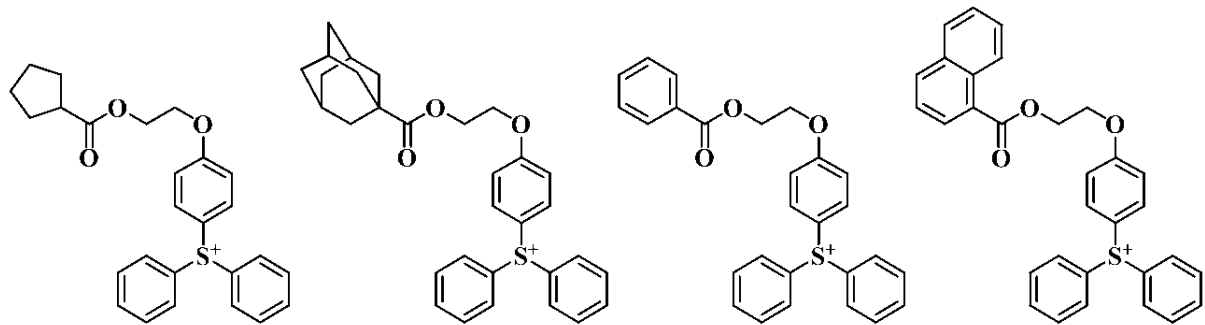
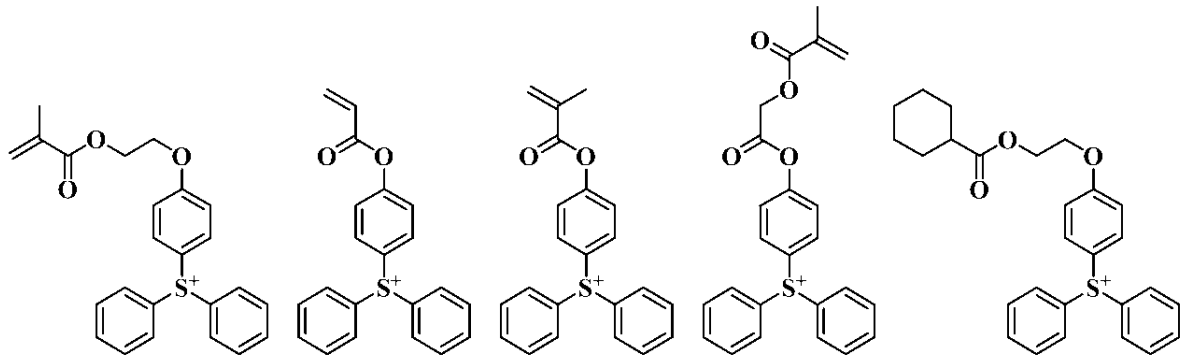
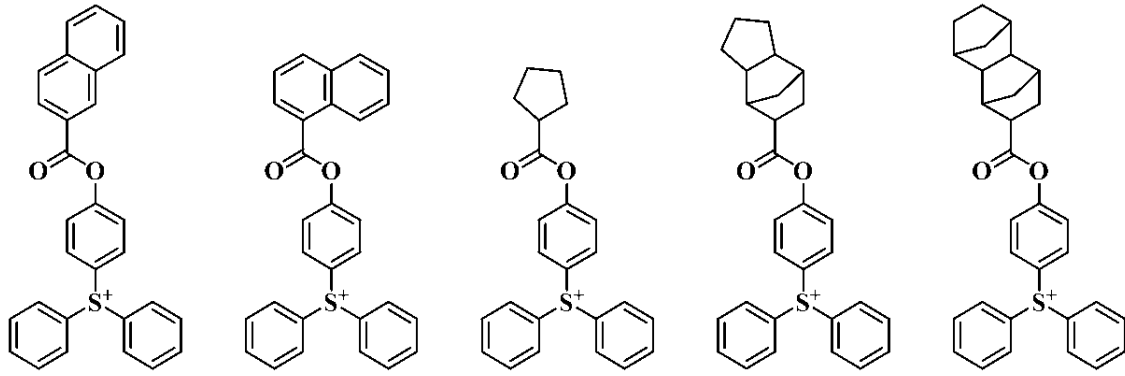
20

30

40

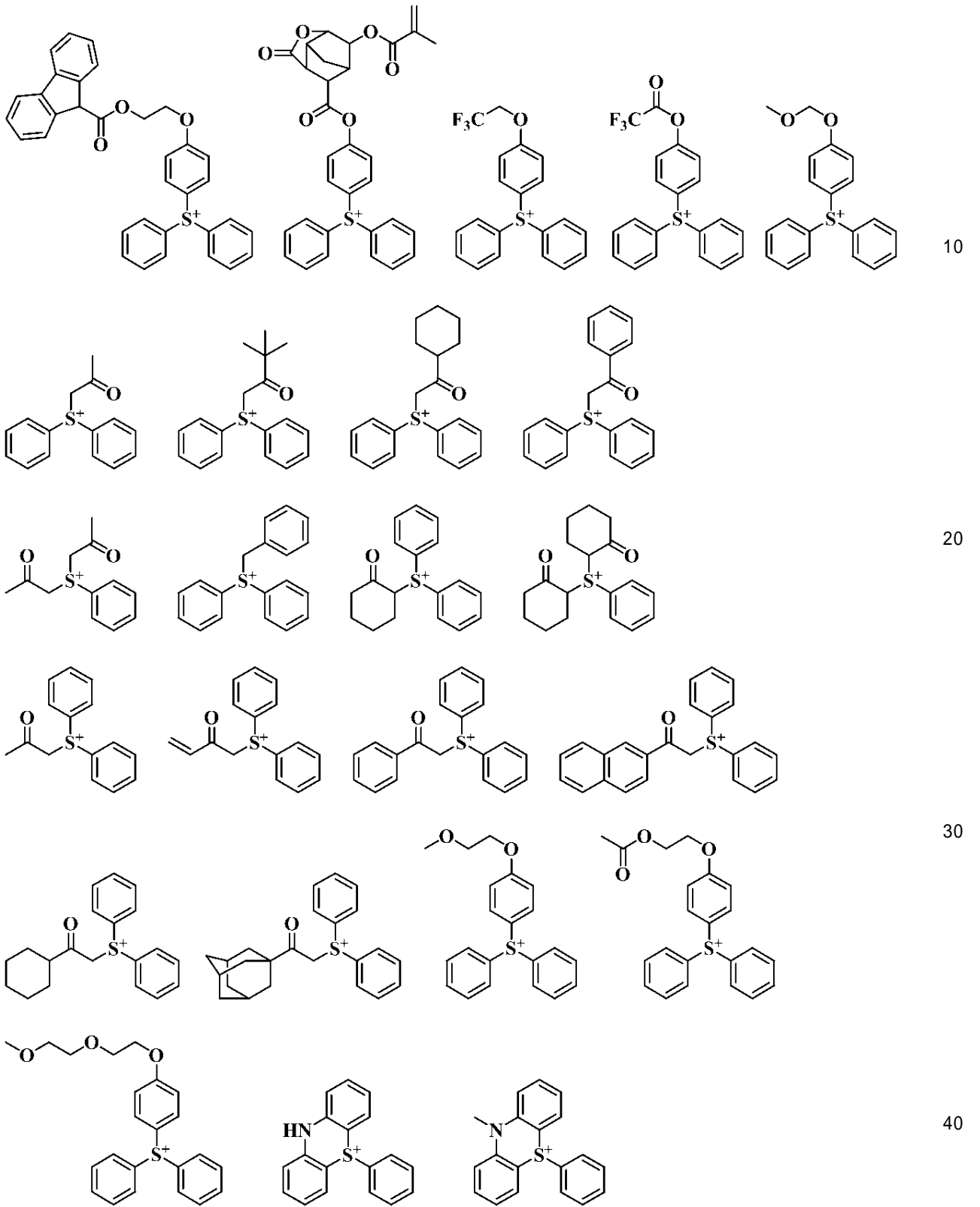
【 0 0 3 9】

【化 1 4】



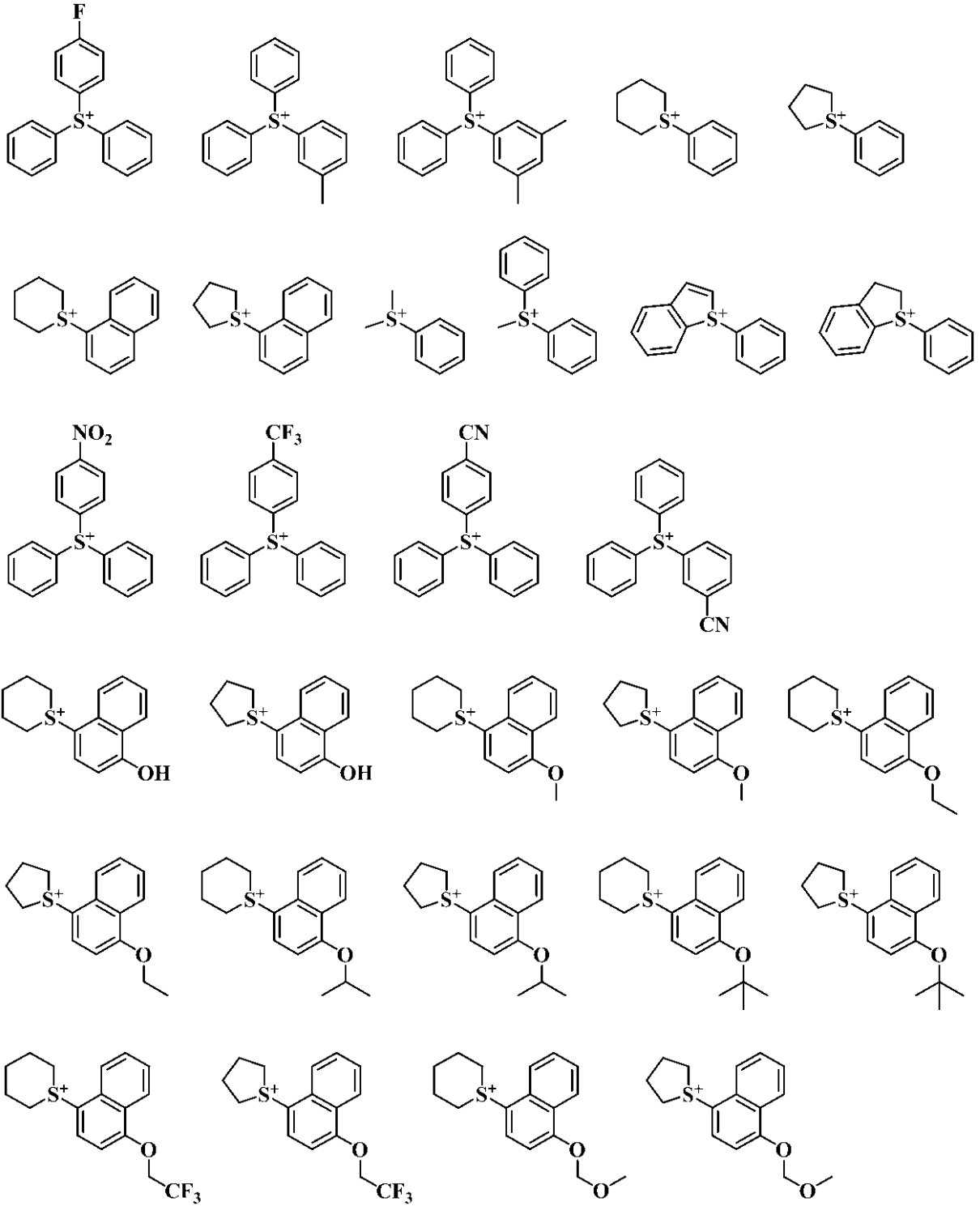
【 0 0 4 0 】

【化 1 5】



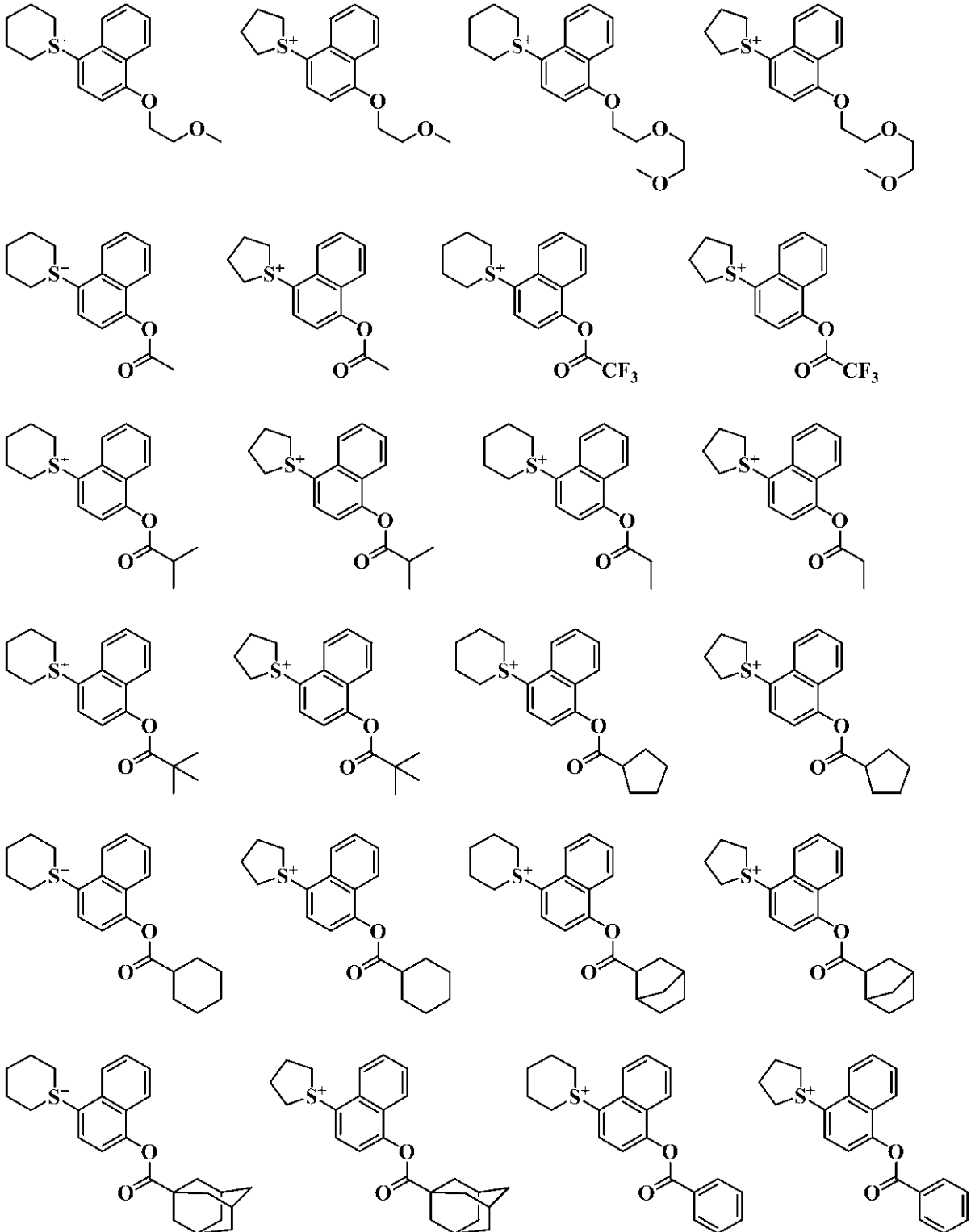
【 0 0 4 1】

【化 1 6】



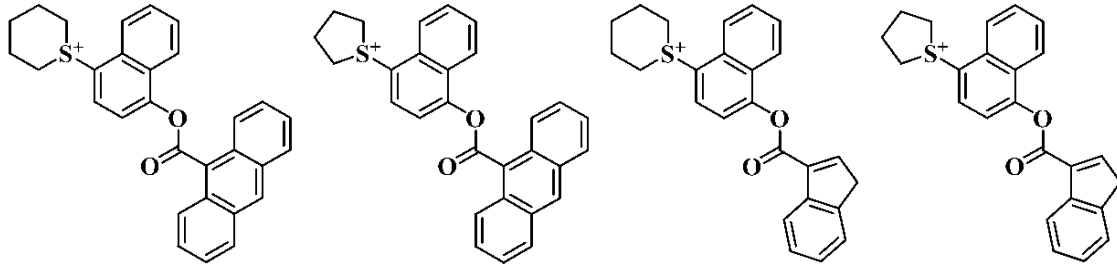
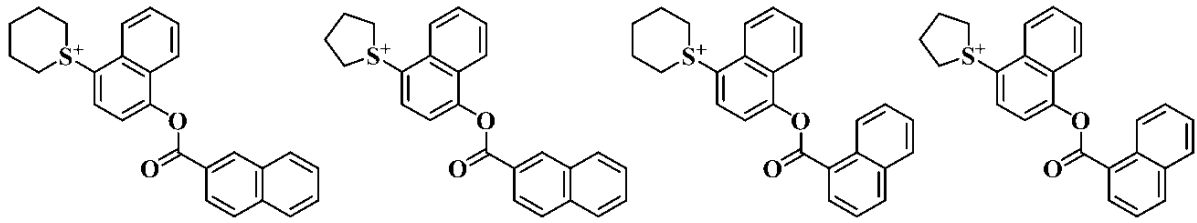
【 0 0 4 2】

## 【化 17】

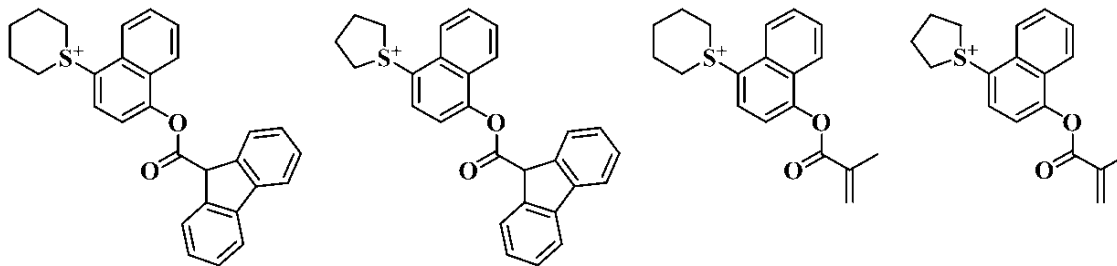


## 【0043】

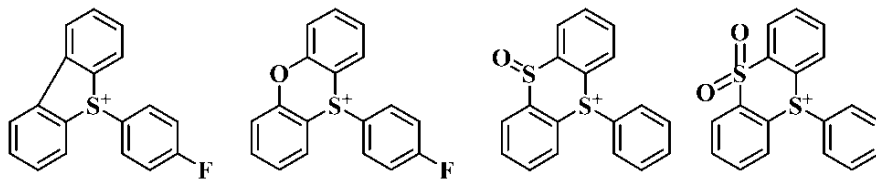
【化 1 8】



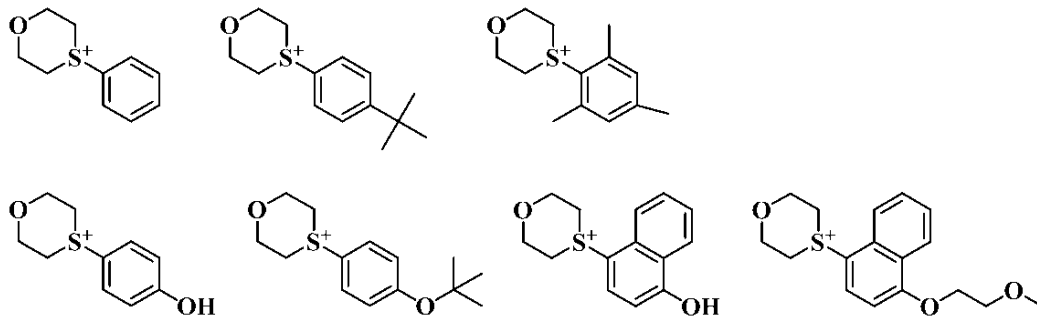
10



20

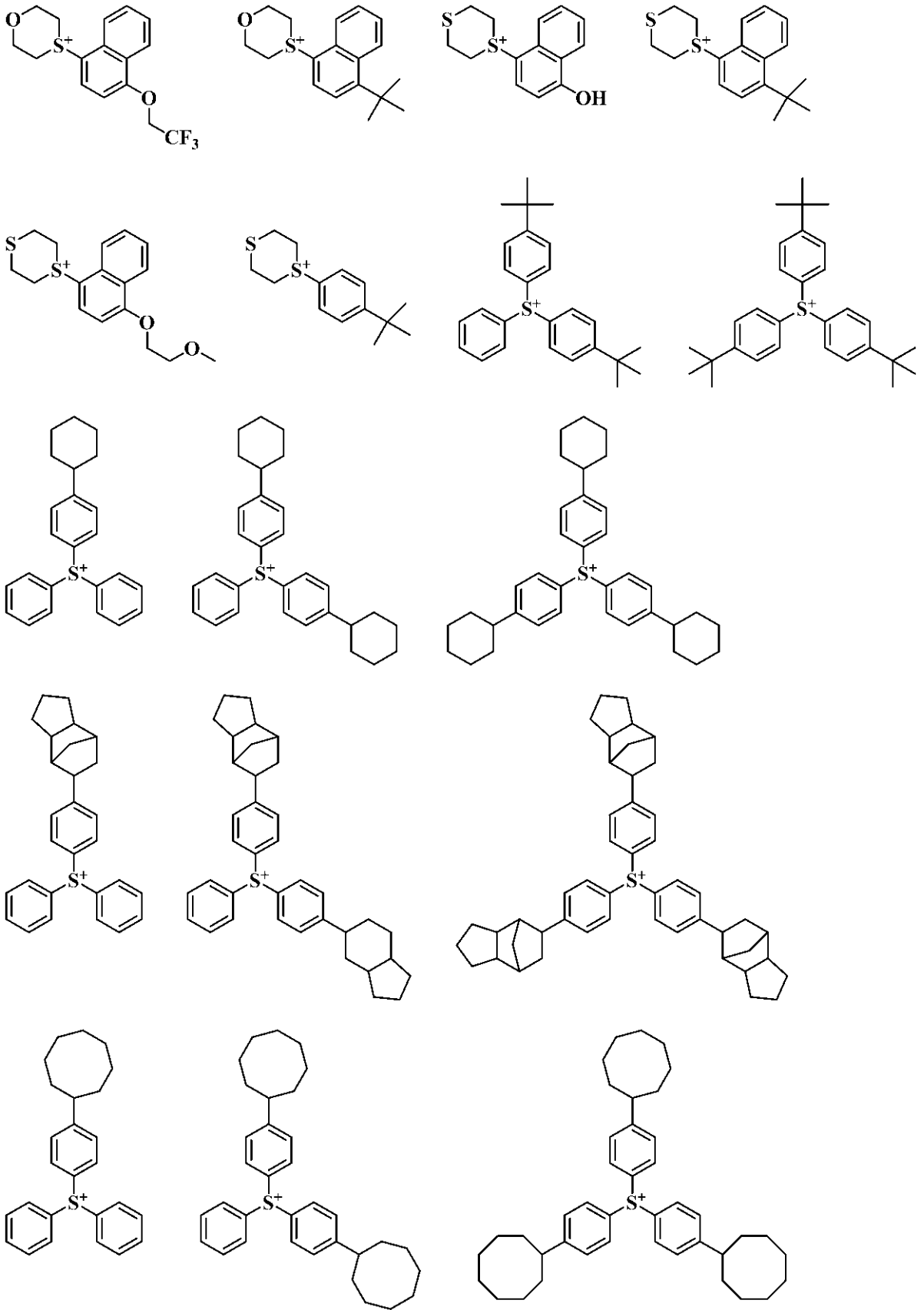


30



【 0 0 4 4】

【化19】



10

20

30

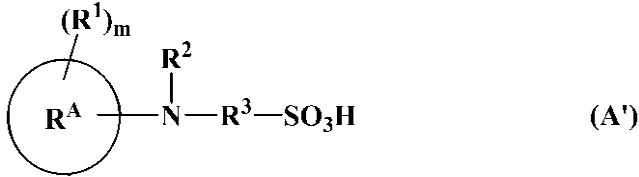
40

【0045】



ウム塩とイオン交換する方法が挙げられる。このようなスルホン酸よりも弱い酸としては、炭酸が挙げられる。または、下記式(A')で表されるスルホン酸のナトリウム塩をスルホニウムクロリド又はヨードニウムクロリドとイオン交換して合成することもできる。

【化22】



(式中、 $R^A$ 、 $R^1 \sim R^3$ 、及び $m$ は、前記と同じ。)

10

【0048】

式(A')で表されるスルホン酸としては、市販品を用いることができる。

【0049】

本発明のレジスト材料において、式(A)で表されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩の配合量は、ベースポリマー100質量部に対して、感度と酸拡散抑制効果の点から0.001~50質量部が好ましく、0.01~20質量部がより好ましい。

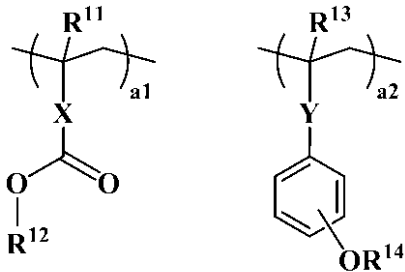
【0050】

[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(a1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位a1という。)、又は式(a2)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位a2という。)が好ましい。

20

【化23】



30

(a1)

(a2)

【0051】

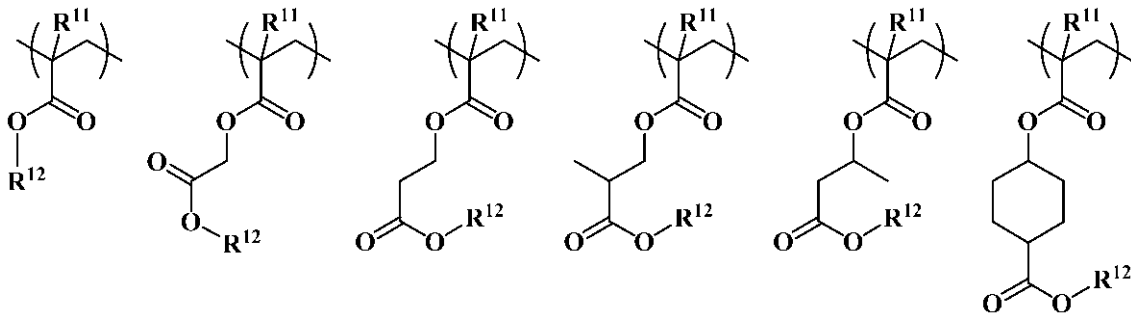
式中、 $R^{11}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $R^{12}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立に、酸不安定基である。 $X$ は、単結合、エステル基、フェニレン基、ナフチレン基、又はラクトン環を含む炭素数1~12の連結基であるが、単結合、フェニレン基、又はナフチレン基が好ましい。 $Y$ は、単結合又はエステル基であるが、単結合が好ましい。

【0052】

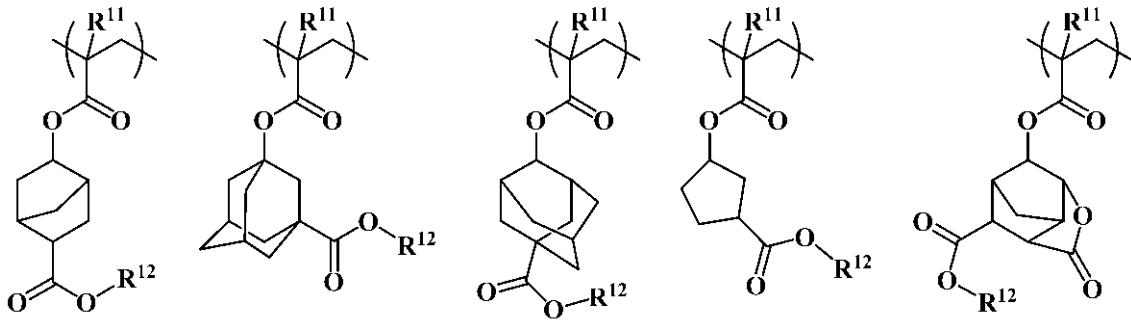
繰り返し単位a1としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、前記と同じである。

40

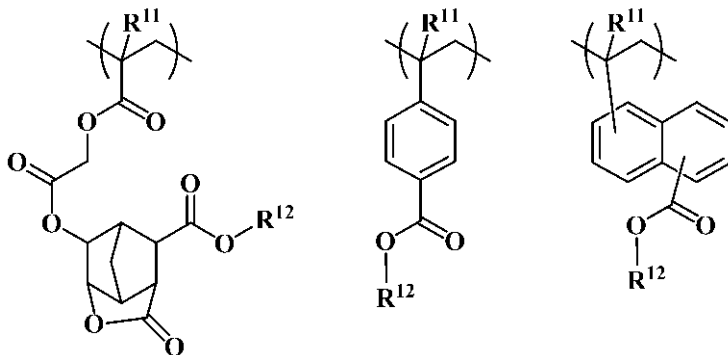
## 【化24】



10



20



30

## 【0053】

繰り返し単位 a 1 及び a 2 中の R<sup>12</sup> 及び R<sup>14</sup> で表される酸不安定基としては種々選定されるが、例えば、特開 2013-80033 号公報や特開 2013-83821 号公報に記載の酸不安定基を用いることができる。

## 【0054】

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

## 【化25】



40



50

## 【0055】

式(A L - 1)及び(A L - 2)中、 $R^{15}$ 及び $R^{18}$ は、炭素数1~40、特に1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の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。 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基等の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。A1は0~10、特に1~5の整数である。 $R^{16}$ と $R^{17}$ と、 $R^{16}$ と $R^{18}$ と、又は $R^{17}$ と $R^{18}$ とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数3~20、好ましくは4~16の環、特に脂環を形成してもよい。

## 【0056】

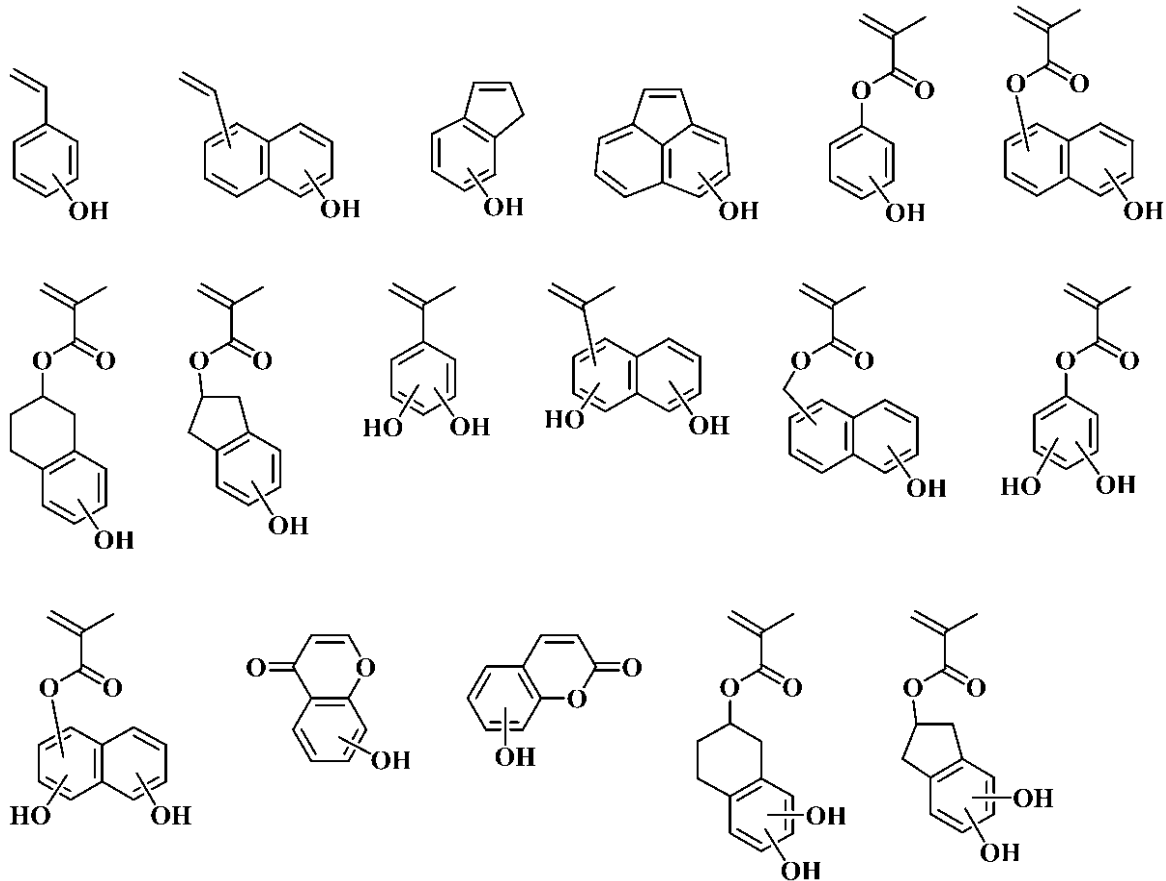
式(A L - 3)中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。 $R^{19}$ と $R^{20}$ と、 $R^{19}$ と $R^{21}$ と、又は $R^{20}$ と $R^{21}$ とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3~20、好ましくは4~16の環、特に脂環を形成してもよい。

## 【0057】

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り返し単位bを含んでもよい。繰り返し単位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。

## 【0058】

## 【化26】



## 【0059】

前記ベースポリマーは、更に、他の密着性基としてヒドロキシ基、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。

## 【0060】

10

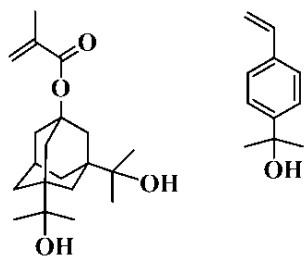
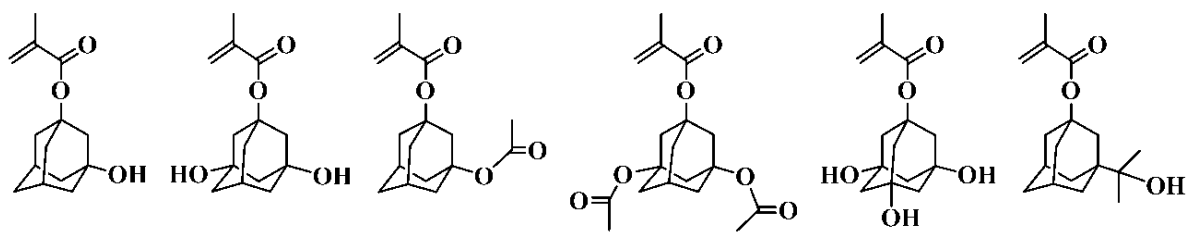
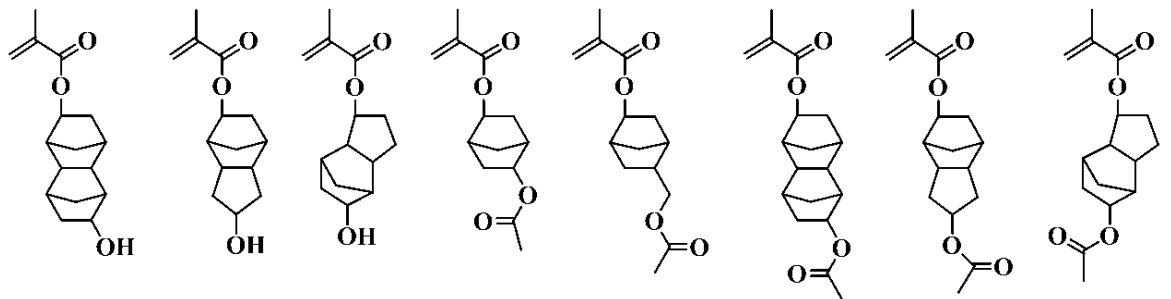
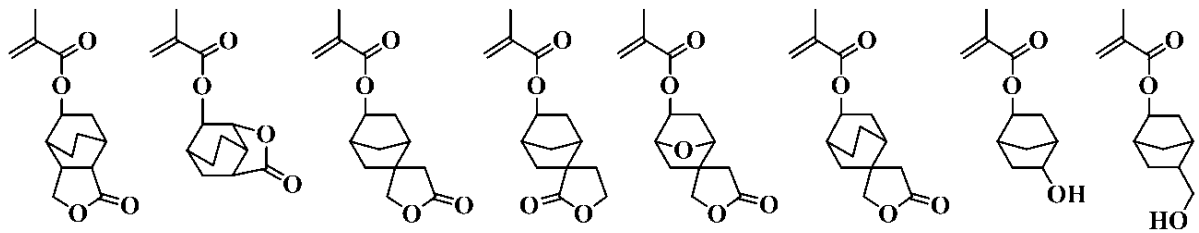
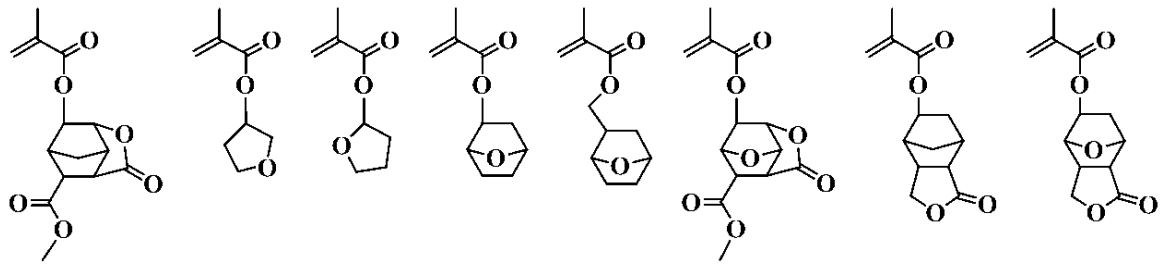
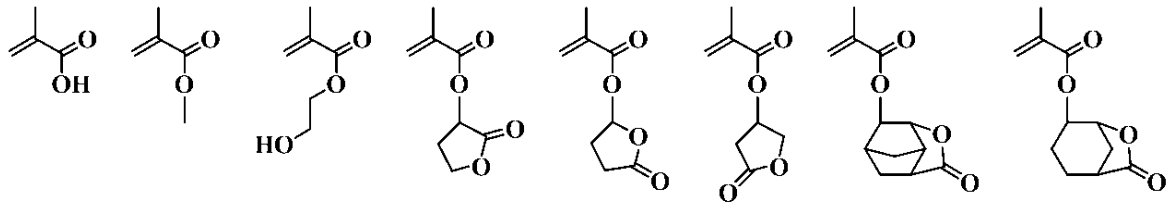
20

30

40

50

【化 2 7】



10

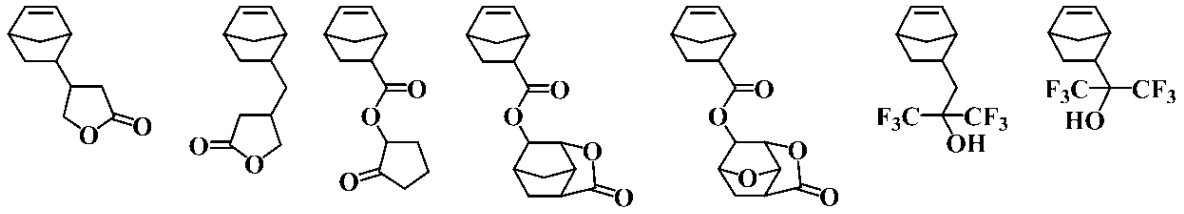
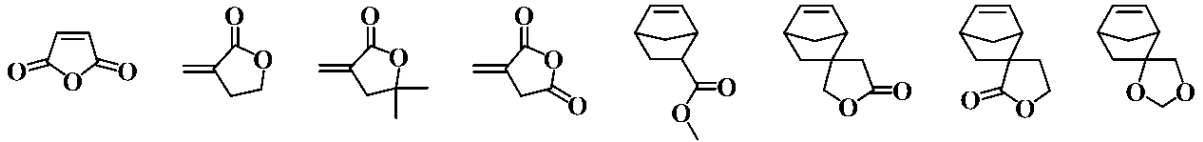
20

30

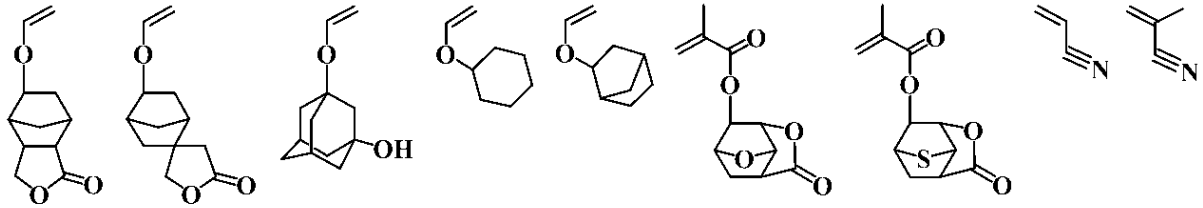
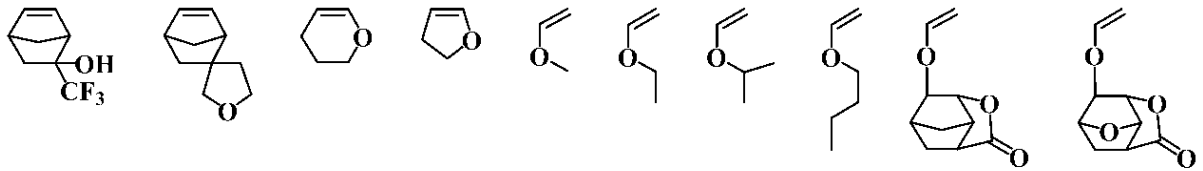
40

【 0 0 6 1】

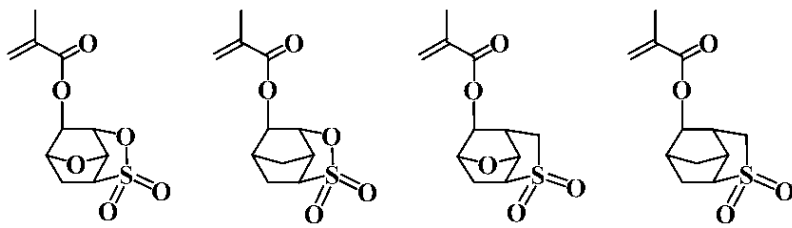
【化 2 8】



10



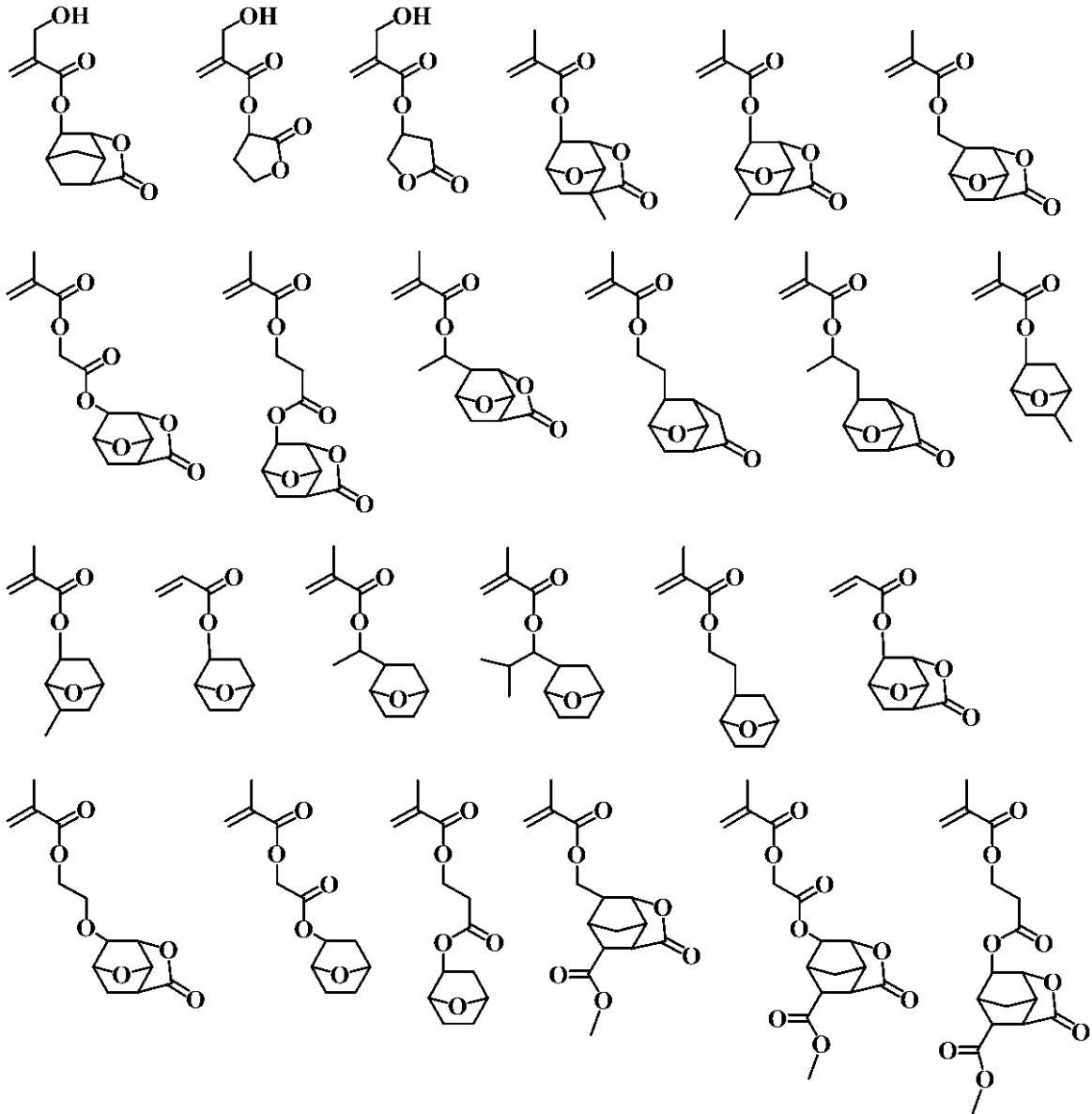
20



30

【 0 0 6 2】

【化 29】



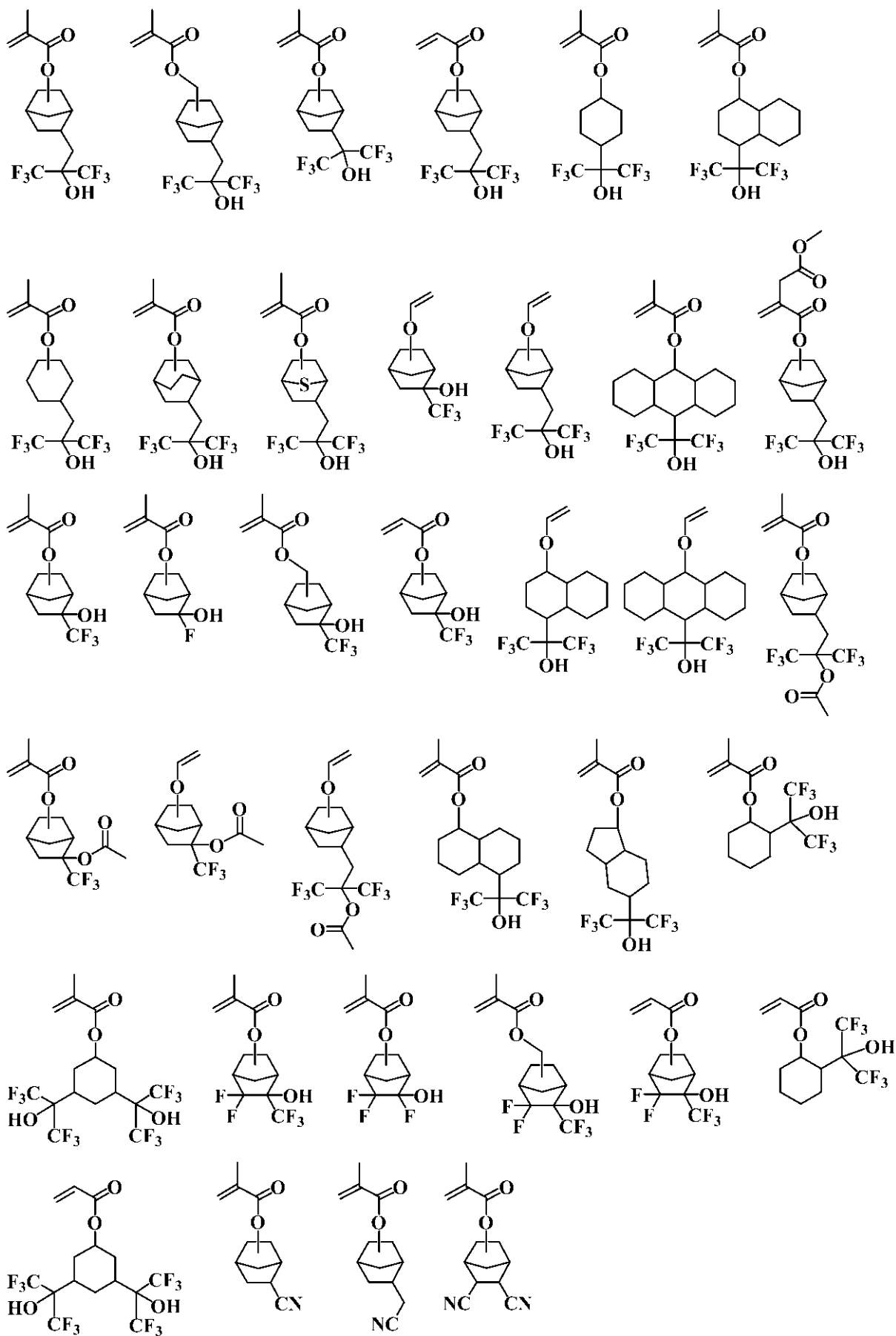
10

20

30

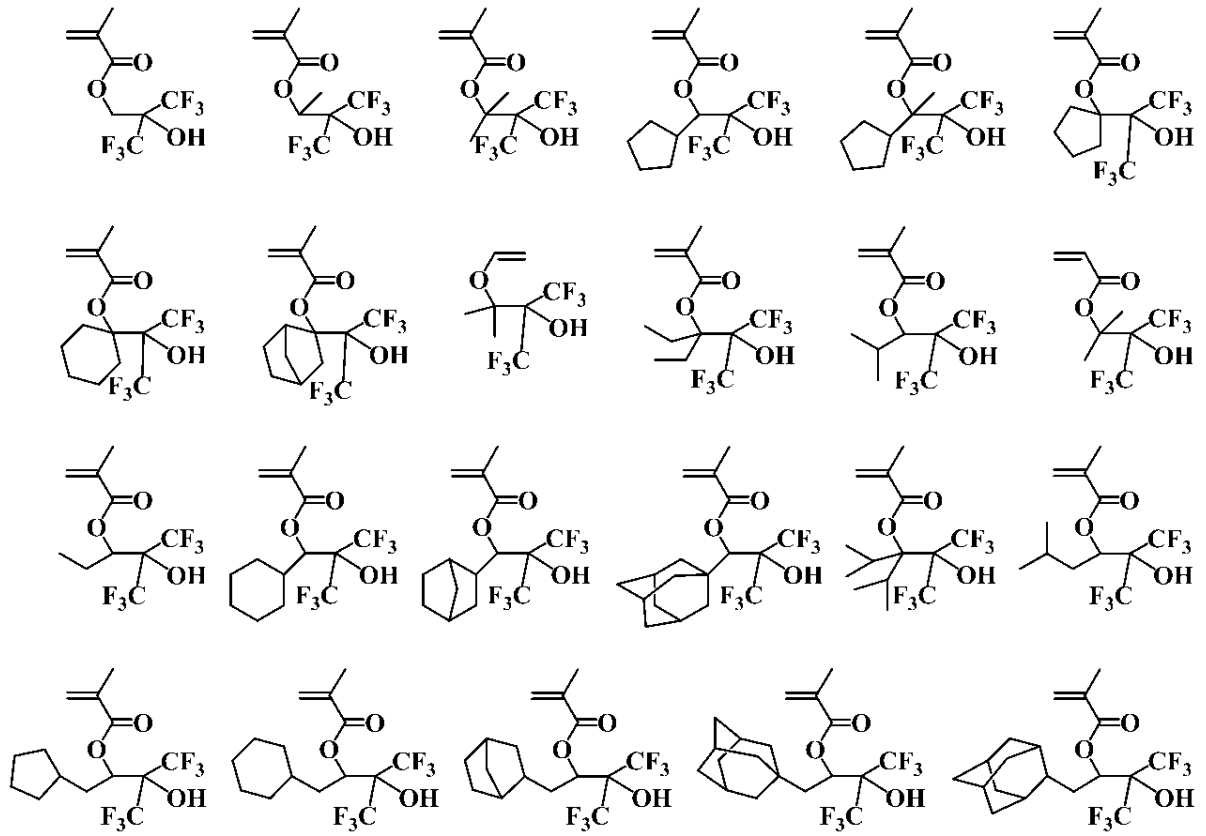
【 0 0 6 3 】

【化 3 0】



【 0 0 6 4】

## 【化 3 1】

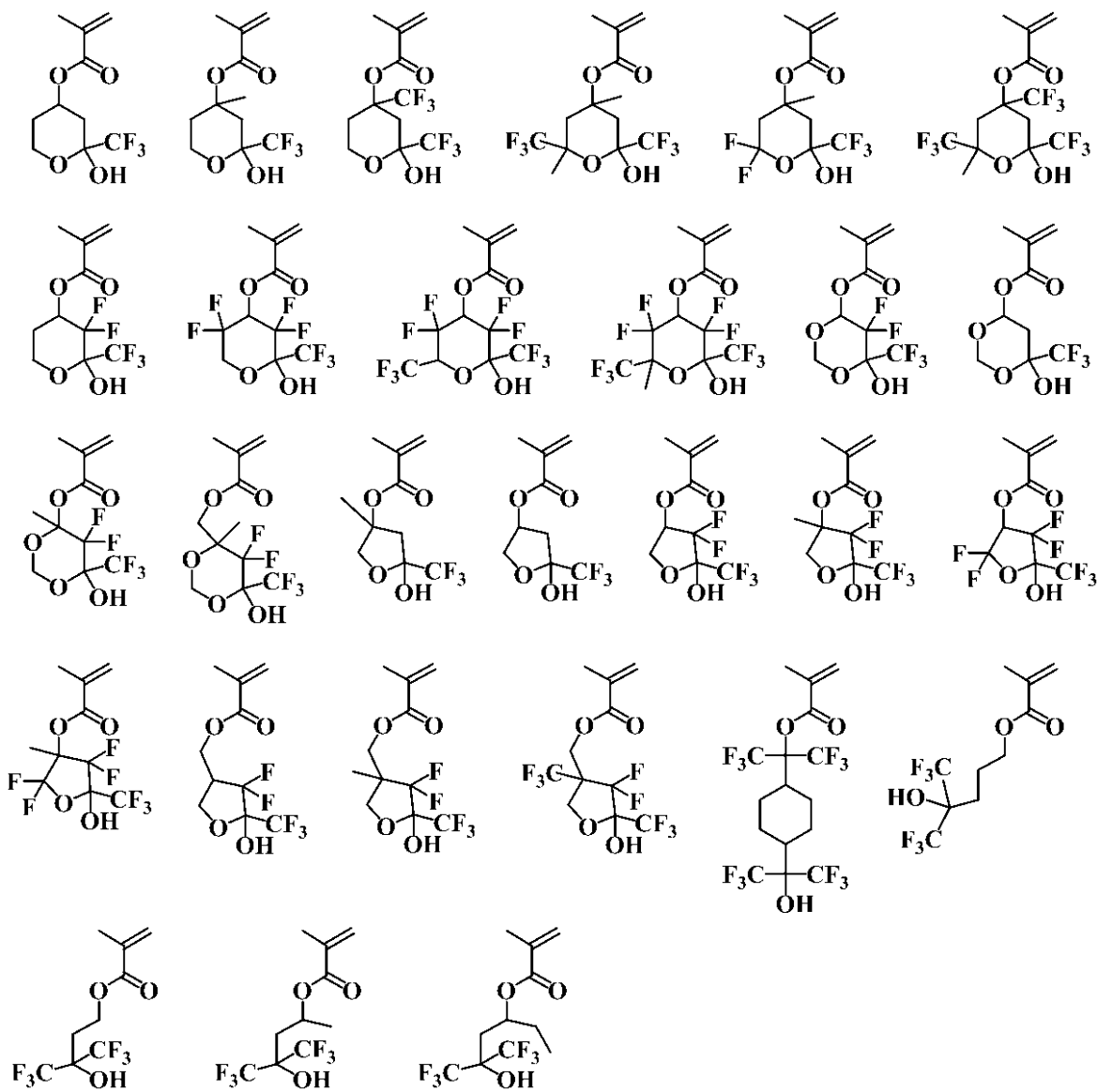


10

20

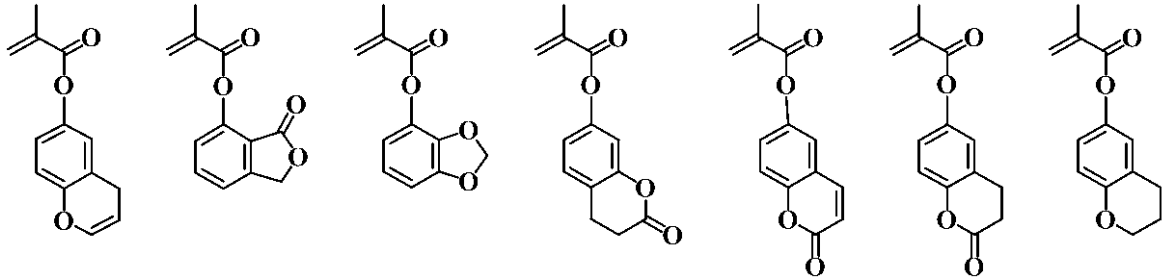
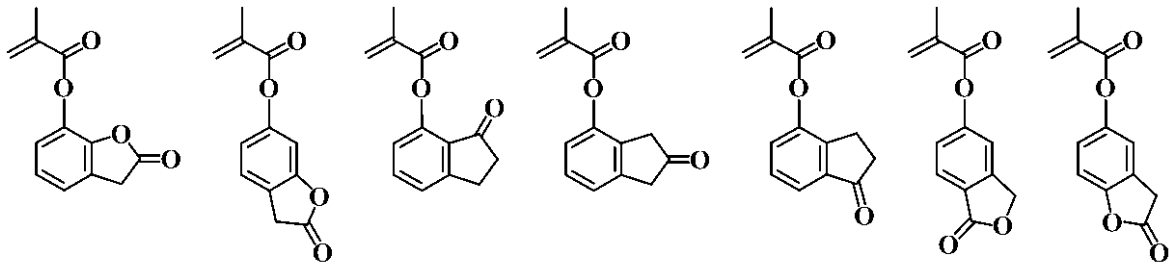
## 【 0 0 6 5 】

【化 3 2】

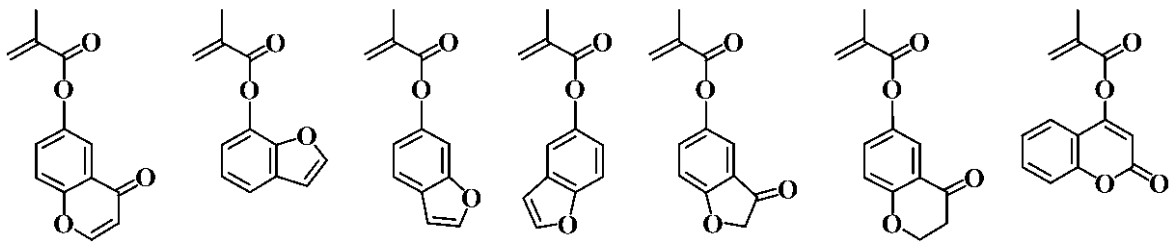


【 0 0 6 6 】

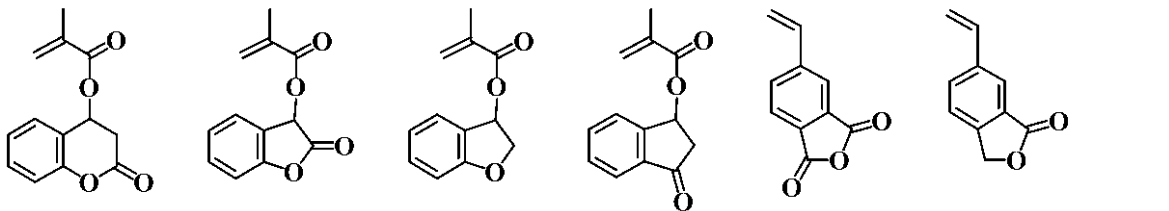
【化 3 3】



10



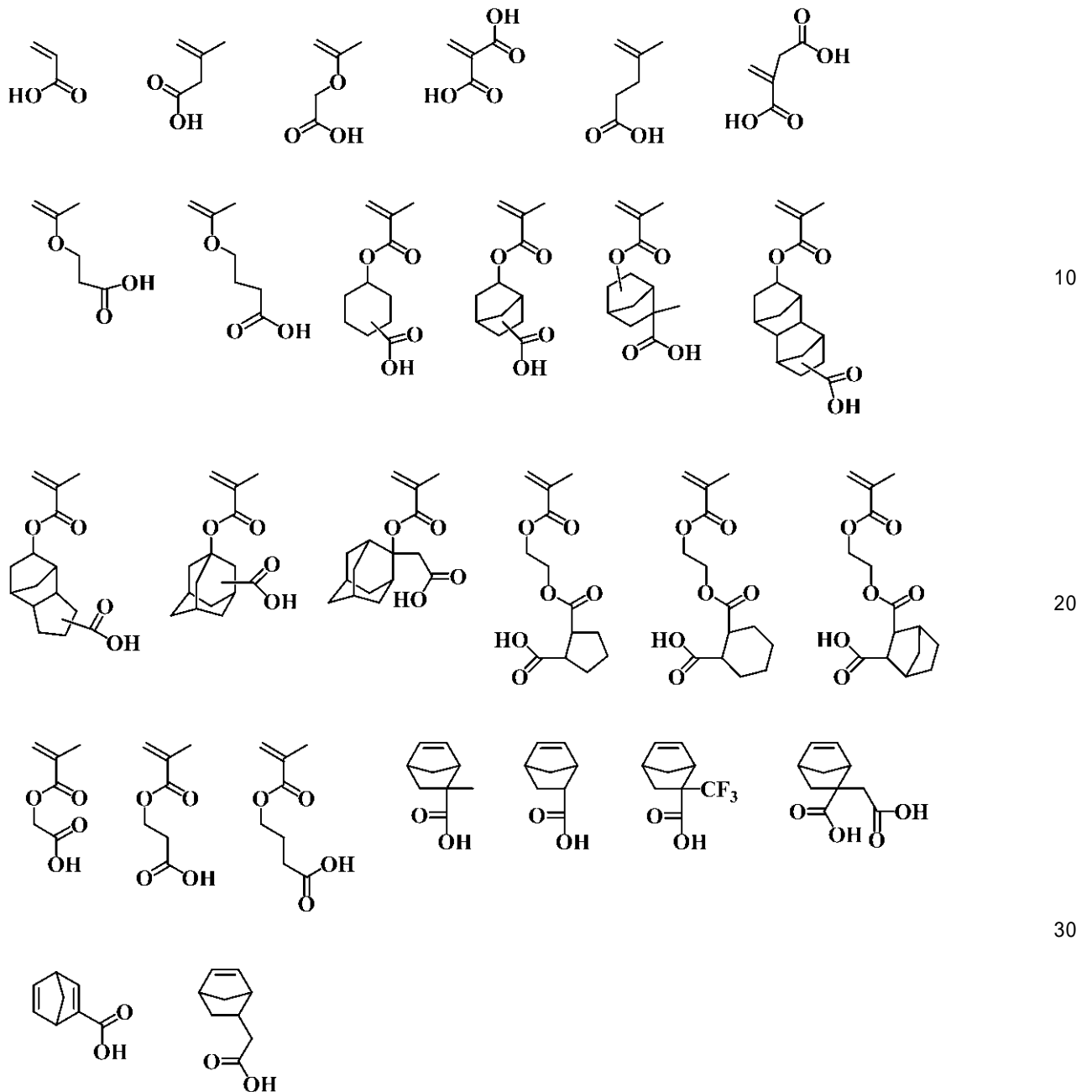
20



30

【 0 0 6 7 】

## 【化 3 4】



## 【0068】

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。

## 【0069】

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。

## 【0070】

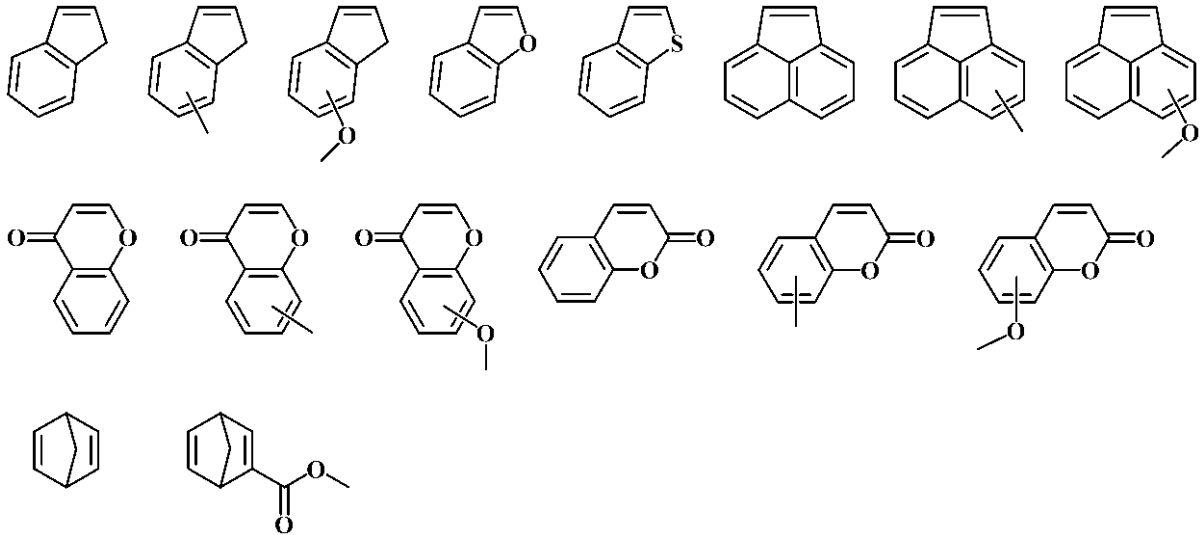
10

20

30

40

## 【化35】



10

## 【0071】

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、ビニルカルバゾール等に由来する繰り返し単位 e を含んでもよい。

## 【0072】

前記ベースポリマーは、更に、重合性オレフィン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。特開2005-84365号公報には、特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンを含むスルホニウム塩やヨードニウム塩が提案されている。特開2006-178317号公報には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。

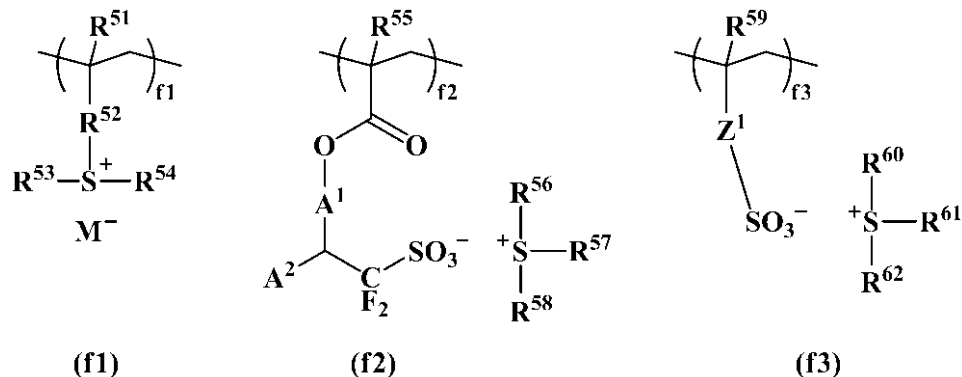
20

## 【0073】

好ましい繰り返し単位 f としては、下記式 (f1) ~ (f3) で表される繰り返し単位 (以下、それぞれ繰り返し単位 f1、繰り返し単位 f2、繰り返し単位 f3 という。) が挙げられる。なお、繰り返し単位 f1 ~ f3 は、1種単独でも、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

30

## 【化36】



(f1)

(f2)

(f3)

40

## 【0074】

式中、 $R^{51}$ 、 $R^{55}$ 及び $R^{59}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $R^{52}$ は、単結合、フェニレン基、 $-O-R^{63}-$ 、又は $-C(=O)-Y^1-R^{63}-$ であり、 $Y^1$ は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 $R^{63}$ は、カルボニル基、エステル基、エーテル基若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~6の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキレン基若しくはアルケニレン基、又はフェニレン基である。 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 及び $R^{62}$ 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いてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数6~12のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、若しくはメルカプトフェ

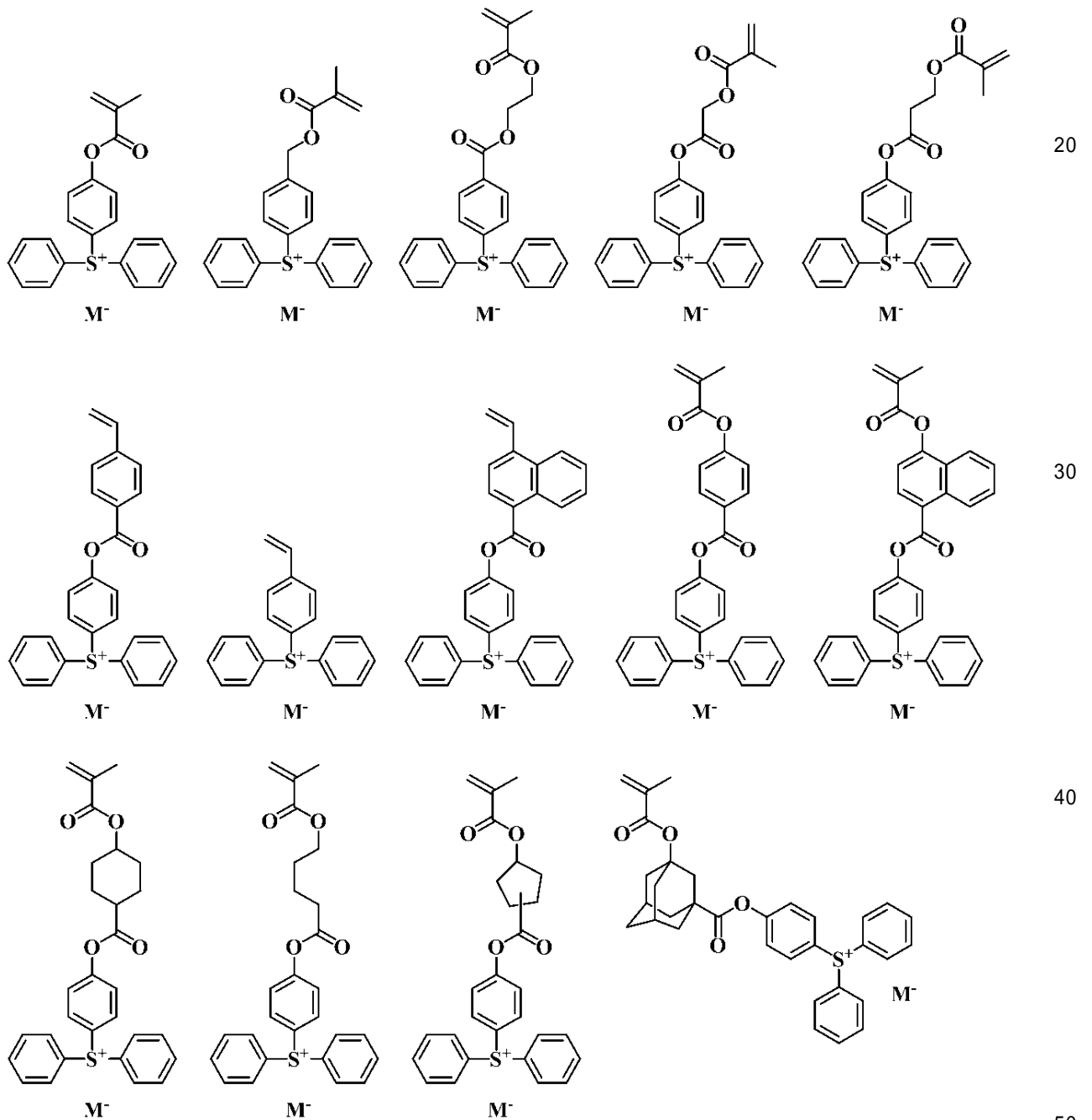
50

ニル基である。A<sup>1</sup>は、単結合、-A<sup>0</sup>-C(=O)-O-、-A<sup>0</sup>-O-又は-A<sup>0</sup>-O-C(=O)-であり、A<sup>0</sup>は、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炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。A<sup>2</sup>は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。Z<sup>1</sup>は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-R<sup>64</sup>-、又は-C(=O)-Z<sup>2</sup>-R<sup>64</sup>-であり、Z<sup>2</sup>は、-O-又は-NH-であり、R<sup>64</sup>は、カルボニル基、エステル基、エーテル基若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~6の直鎖状、分岐状若しくは環状の、アルキレン基若しくはアルケニレン基、又はフェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、若しくはトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基である。M<sup>-</sup>は、非求核性対向イオンを表す。f<sub>1</sub>、f<sub>2</sub>及びf<sub>3</sub>は、0 ≤ f<sub>1</sub> ≤ 0.5、0 ≤ f<sub>2</sub> ≤ 0.5、0 ≤ f<sub>3</sub> ≤ 0.5、及び0 < f<sub>1</sub> + f<sub>2</sub> + f<sub>3</sub> ≤ 0.5を満たす正数である。

## 【0075】

繰り返し単位f<sub>1</sub>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、M<sup>-</sup>は、非求核性対向イオンを表す。

## 【化37】



## 【 0 0 7 6 】

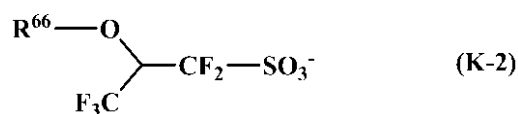
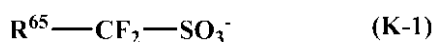
M<sup>-</sup>で表される非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド等のイミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチド等のメチド酸が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 7 】

前記非求核性対向イオンとしては、更に、下記式(K-1)表される位がフルオロ置換されたスルホン酸イオン、下記式(K-2)で表される位及び位がフルオロ置換されたスルホン酸イオン等が挙げられる。

## 【 化 3 8 】



20

## 【 0 0 7 8 】

式(K-1)中、R<sup>65</sup>は、水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、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。

## 【 0 0 7 9 】

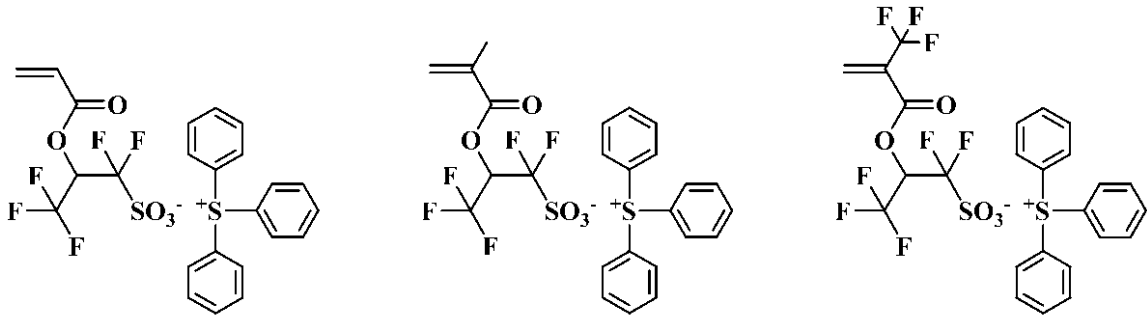
式(K-2)中、R<sup>66</sup>は、水素原子、炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アシル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又はアリーロキシ基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。

30

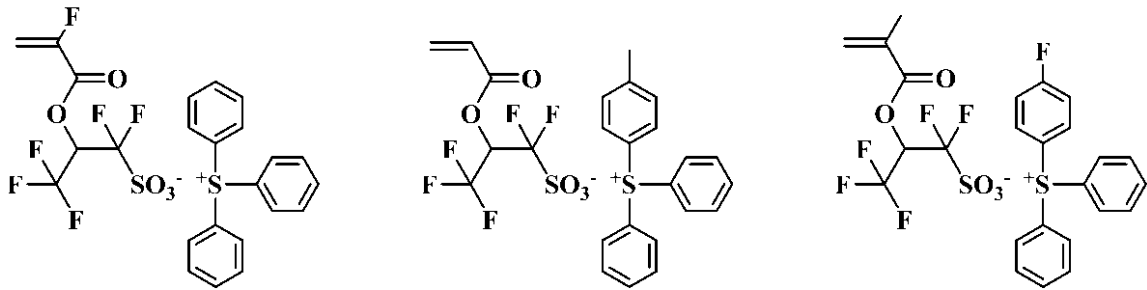
## 【 0 0 8 0 】

繰り返し単位f<sub>2</sub>を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

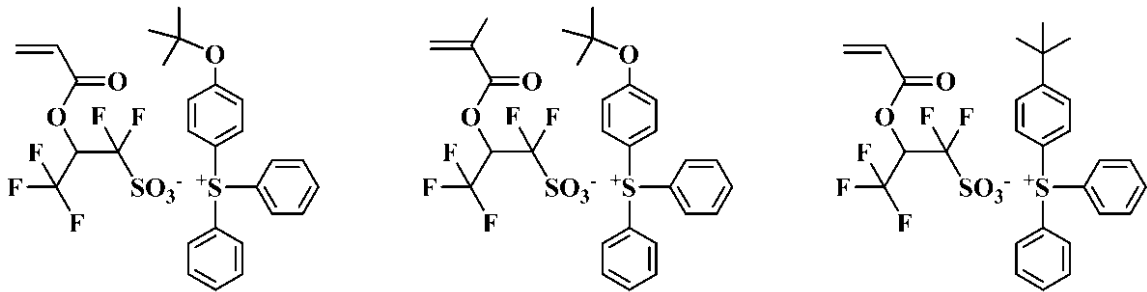
【化 3 9】



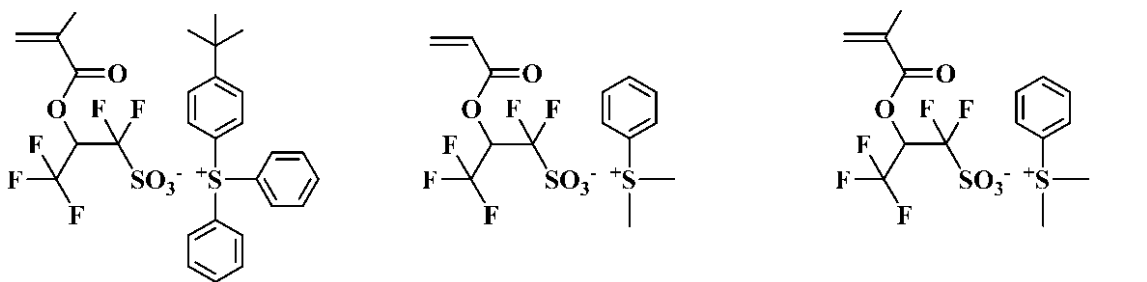
10



20

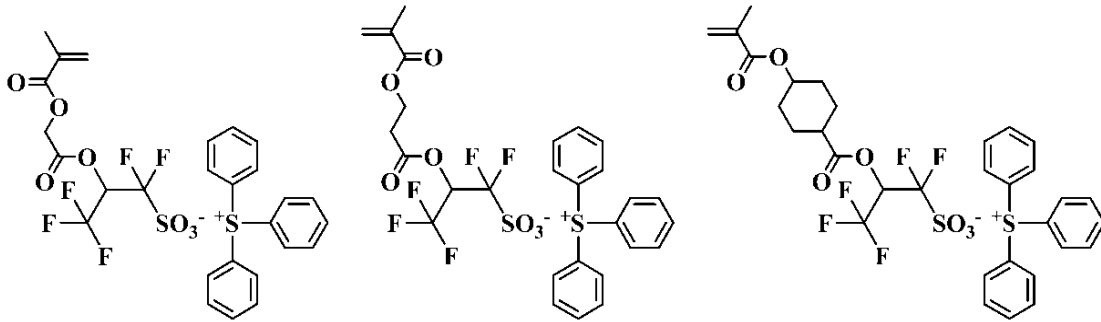


30

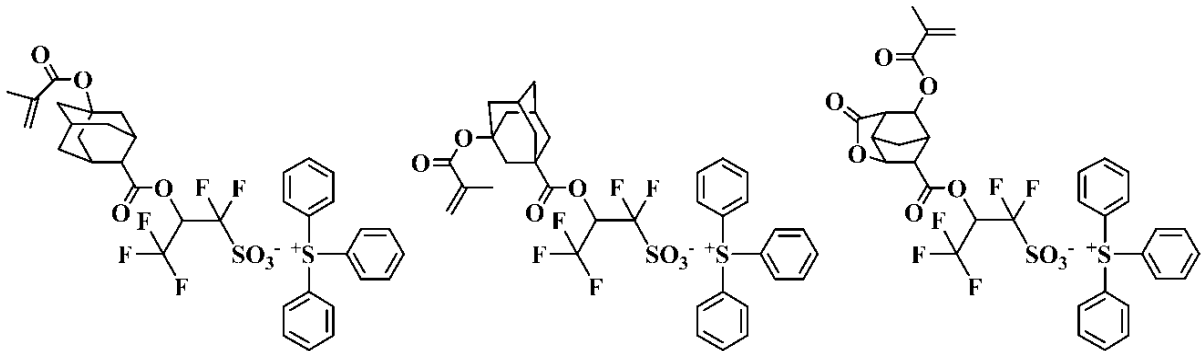


【 0 0 8 1】

【化 4 0】



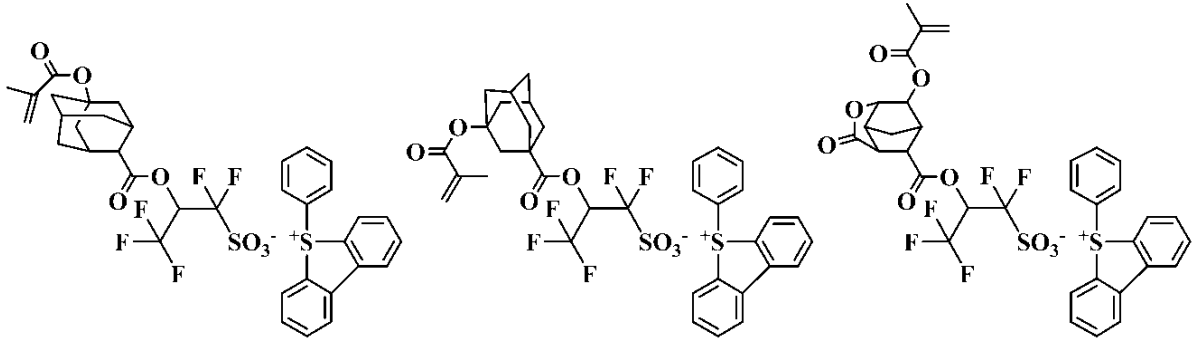
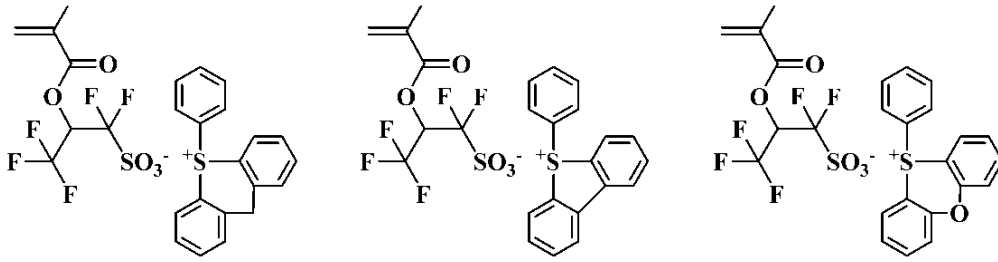
10



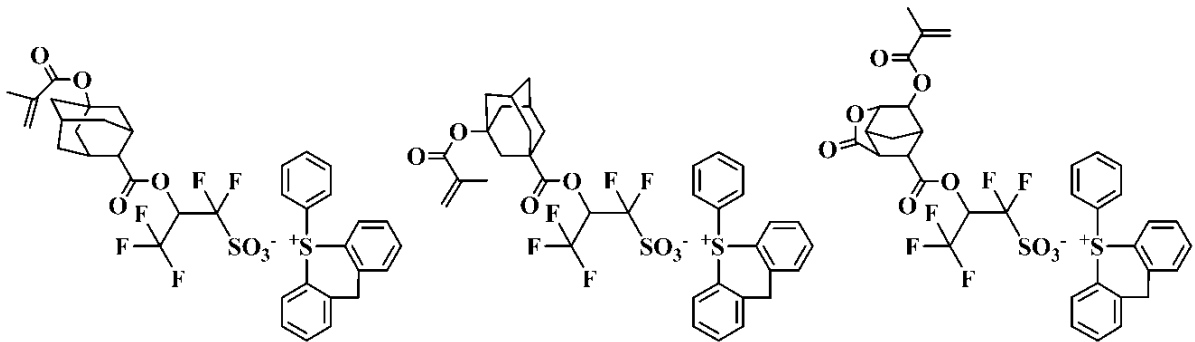
【 0 0 8 2 】

20

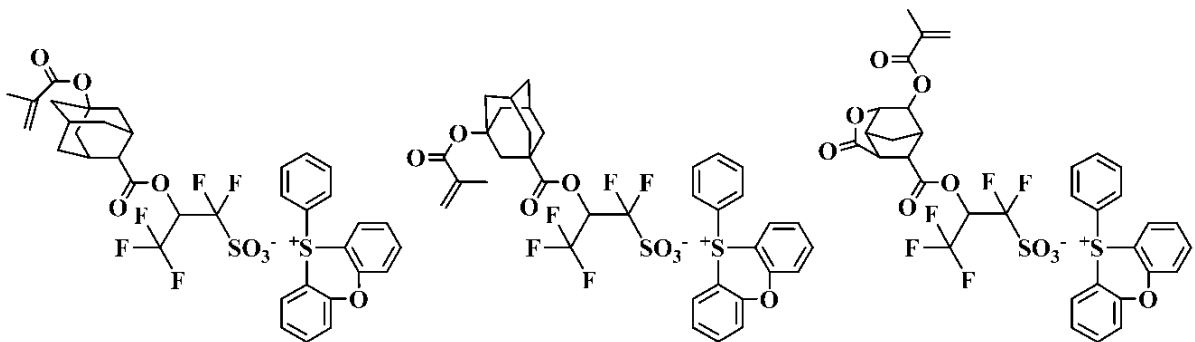
## 【化 4 1】



10



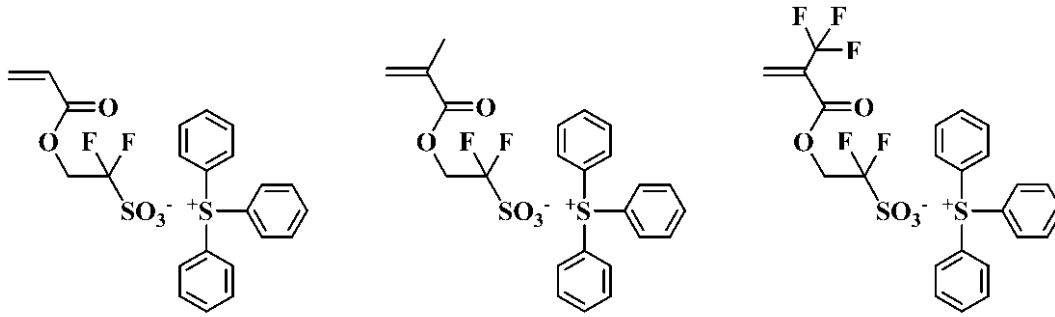
20



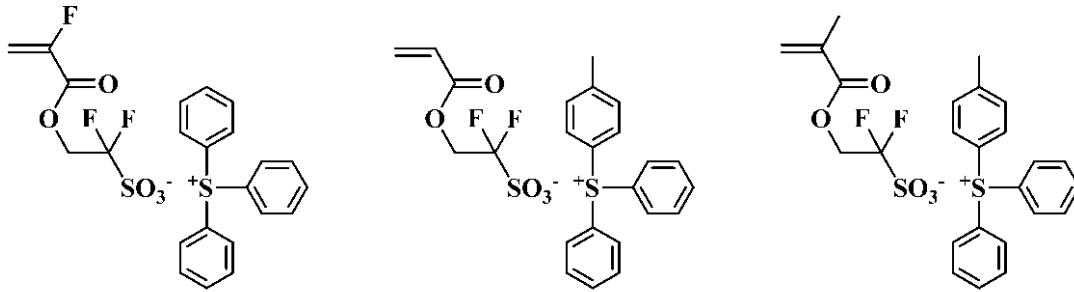
30

## 【 0 0 8 3 】

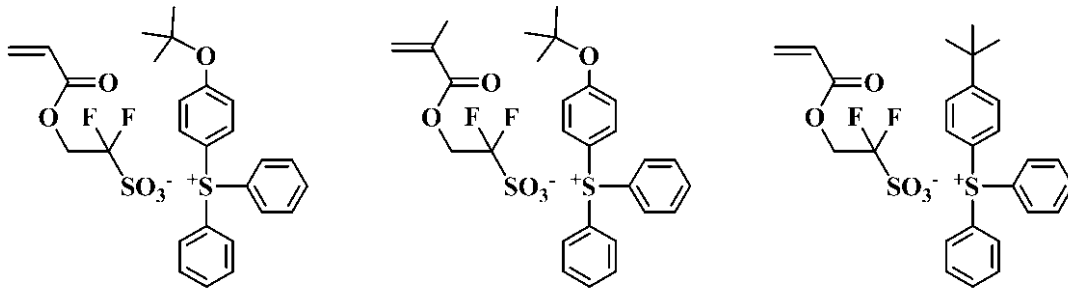
【化 4 2】



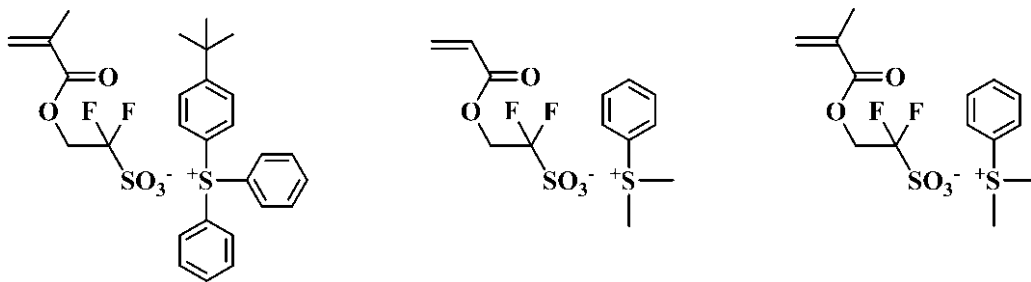
10



20

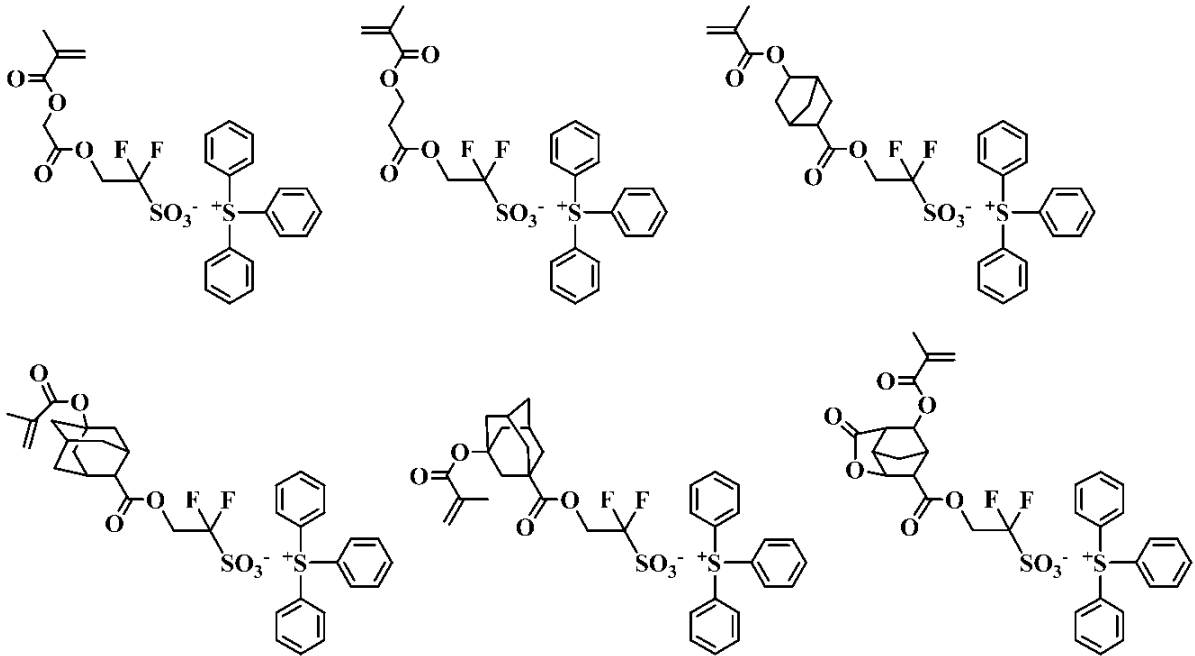


30



【 0 0 8 4 】

## 【化43】



10

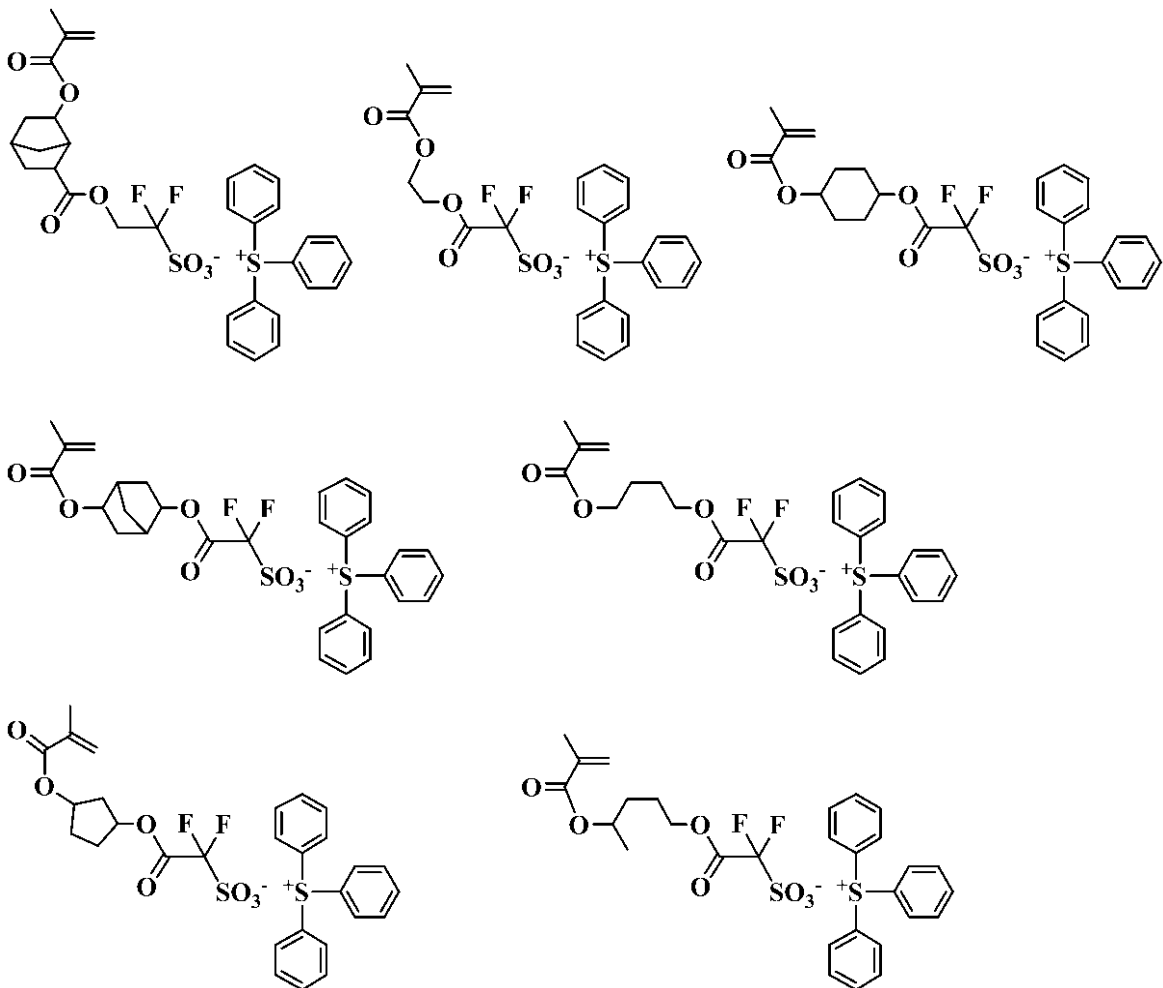
## 【0085】

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

20

に限定されない。

## 【化44】

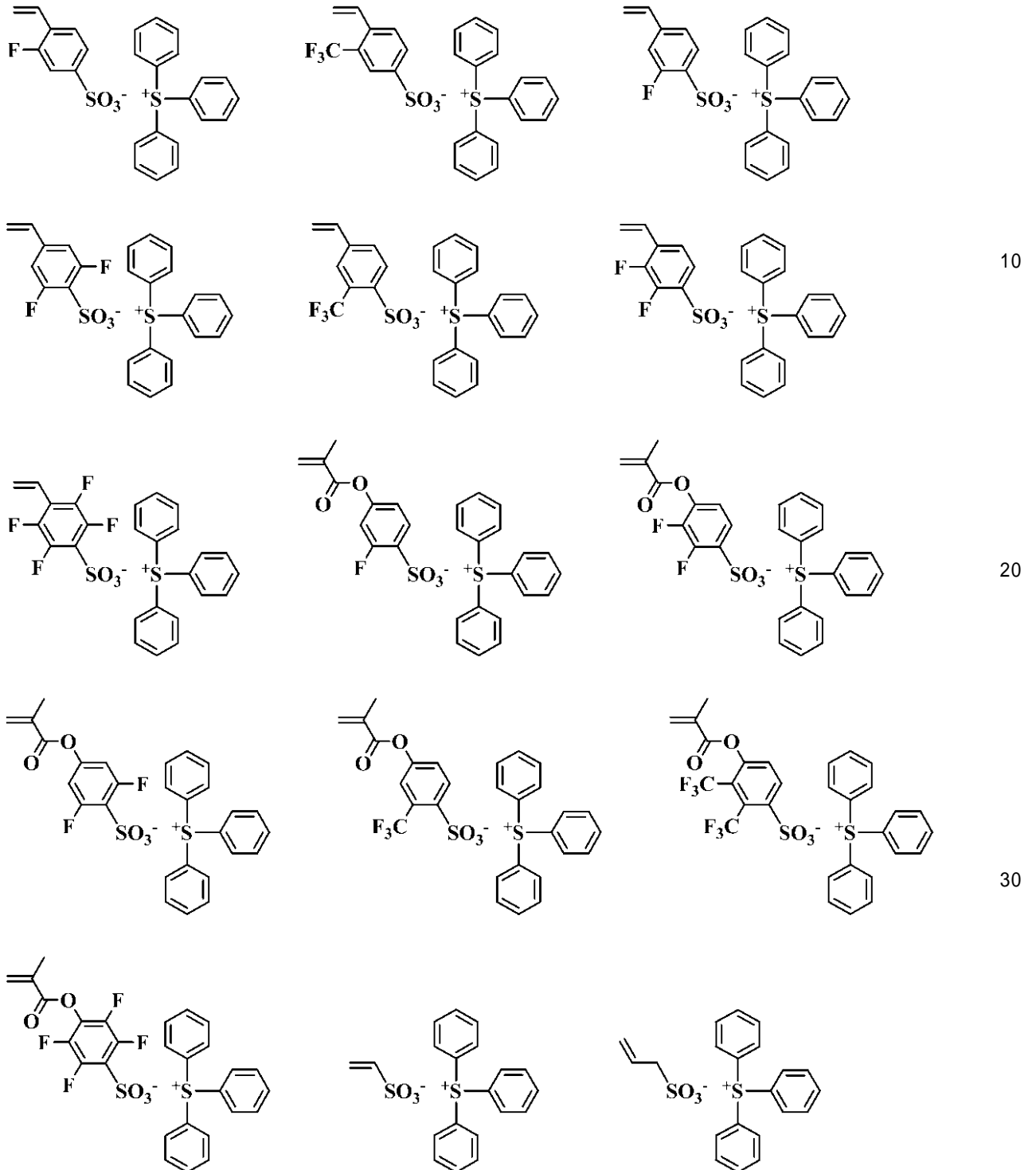


30

40

## 【0086】

## 【化45】



## 【0087】

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 1 ~ f 3 から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を含むベースポリマーを用いる場合、後述する光酸発生剤の配合を省略し得る。

## 【0088】

ポジ型レジスト材料用のベースポリマーとしては、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、f 1、f 2 及び f 3 の含有比率は、 $0 < a 1 < 1.0$ 、 $0 < a 2 < 1.0$ 、 $0 < a 1 + a 2 < 1.0$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.8$ 、 $0 < f 1 < 0.5$ 、 $0 < f 2 < 0.5$ 、及び  $0 < f 3 < 0.5$  が好ましく、 $0 < a 1 < 0.9$ 、 $0 < a 2 < 0.9$

10

20

30

40

50

、 $0.1 \leq a_1 + a_2 \leq 0.9$ 、 $0 \leq b \leq 0.8$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、 $0 \leq f_1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq f_2 \leq 0.4$ 、及び $0 \leq f_3 \leq 0.4$ がより好ましく、 $0 \leq a_1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a_2 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq a_1 + a_2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.75$ 、 $0 \leq c \leq 0.75$ 、 $0 \leq d \leq 0.6$ 、 $0 \leq e \leq 0.6$ 、 $0 \leq f_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq f_2 \leq 0.3$ 、及び $0 \leq f_3 \leq 0.3$ が更に好ましい。なお、 $a_1 + a_2 + b + c + d + e + f_1 + f_2 + f_3 = 1.0$ である。

【0089】

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  $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f_1$ 、 $f_2$  及び/又は  $f_3$  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、 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.8$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、 $0 \leq f_1 \leq 0.5$ 、 $0 \leq f_2 \leq 0.5$ 、及び $0 \leq f_3 \leq 0.5$ であり、好ましくは $0.2 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、 $0 \leq f_1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq f_2 \leq 0.4$ 、及び $0 \leq f_3 \leq 0.4$ 、更に好ましくは $0.3 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.75$ 、 $0 \leq d \leq 0.6$ 、 $0 \leq e \leq 0.6$ 、 $0 \leq f_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq f_2 \leq 0.3$ 、及び $0 \leq f_3 \leq 0.3$ である。なお、 $b + c + d + e + f_1 + f_2 + f_3 = 1.0$ である。

10

【0090】

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重合を行えばよい。

【0091】

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 $50 \sim 80$  である。反応時間は、好ましくは $2 \sim 100$  時間、より好ましくは $5 \sim 20$  時間である。

20

【0092】

ヒドロキシステ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、ヒドロキシステ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テ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テレンやヒドロキシビニルナフタレンにしてもよい。

30

【0093】

アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また、反応温度は、好ましくは $-20 \sim 100$ 、より好ましくは $0 \sim 60$  である。反応時間は、好ましくは $0.2 \sim 100$  時間、より好ましくは $0.5 \sim 20$  時間である。

【0094】

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( $M_w$ )が、好ましくは $1,000 \sim 500,000$ 、より好ましくは $2,000 \sim 30,000$  である。 $M_w$ 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。

40

【0095】

更に、前記ベースポリマーにおいて分子量分布( $M_w/M_n$ )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、 $M_w$ 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、 $1.0 \sim 2.0$ 、特に $1.0 \sim 1.5$ と狭分散であることが好ましい。

【0096】

前記ベースポリマーは、組成比率、 $M_w$ 、分子量分布が異なる2つ以上のポリマーを含

50

んでもよい。

【 0 0 9 7 】

[ 酸発生剤 ]

式 ( A ) で表されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩、及び前記ベースポリマーを含むレジスト材料に酸発生剤を添加することで、化学増幅ポジ型レジスト材料あるいは化学増幅ネガ型レジスト材料として機能させることができる。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 2 0 0 8 - 1 1 1 1 0 3 号公報の段落 [ 0 1 2 2 ] ~ [ 0 1 4 2 ] に記載されているものが挙げられる。

10

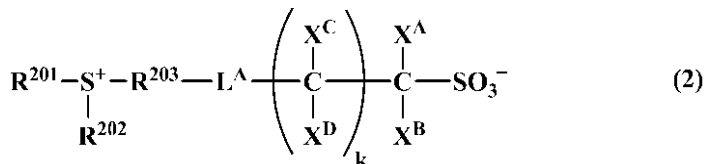
【 0 0 9 8 】

また、光酸発生剤としては、下記式 ( 1 ) 又は ( 2 ) で表されるものも好適に使用できる。

【 化 4 6 】



20



【 0 0 9 9 】

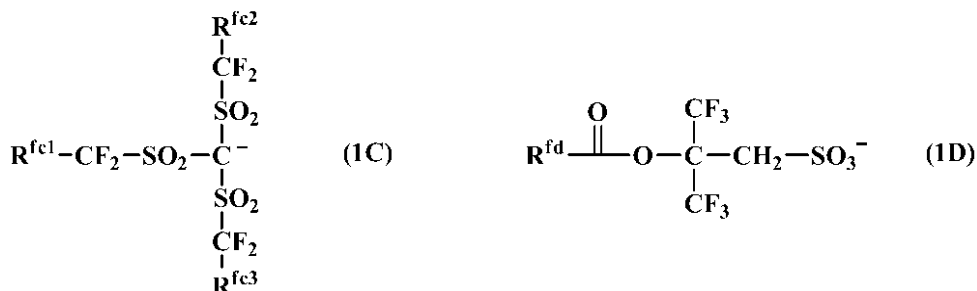
式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{102}$  及び  $\text{R}^{103}$  は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を表す。また、 $\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{102}$  及び  $\text{R}^{103}$  のうちのいずれか 2 つ以上が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

30

【 0 1 0 0 】

式 ( 1 ) 中、 $\text{X}^-$  は、下記式 ( 1 A ) ~ ( 1 D ) から選ばれるアニオンを表す。

【 化 4 7 】



40

【 0 1 0 1 】

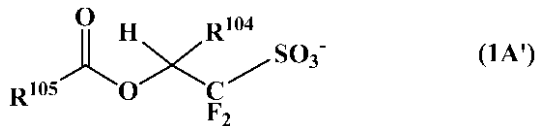
式 ( 1 A ) 中、 $\text{R}^{\text{fa}}$  は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状若しくは環状の 1 価炭化水素基を表す。

【 0 1 0 2 】

50

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。

【化48】



【0103】

式(1A')中、R<sup>104</sup>は、水素原子又はトリフルオロメチル基を表し、好ましくはトリフルオロメチル基である。R<sup>105</sup>は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~38の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。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、s-ブチル基、t-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、あるいはこれらの基の一部の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、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。

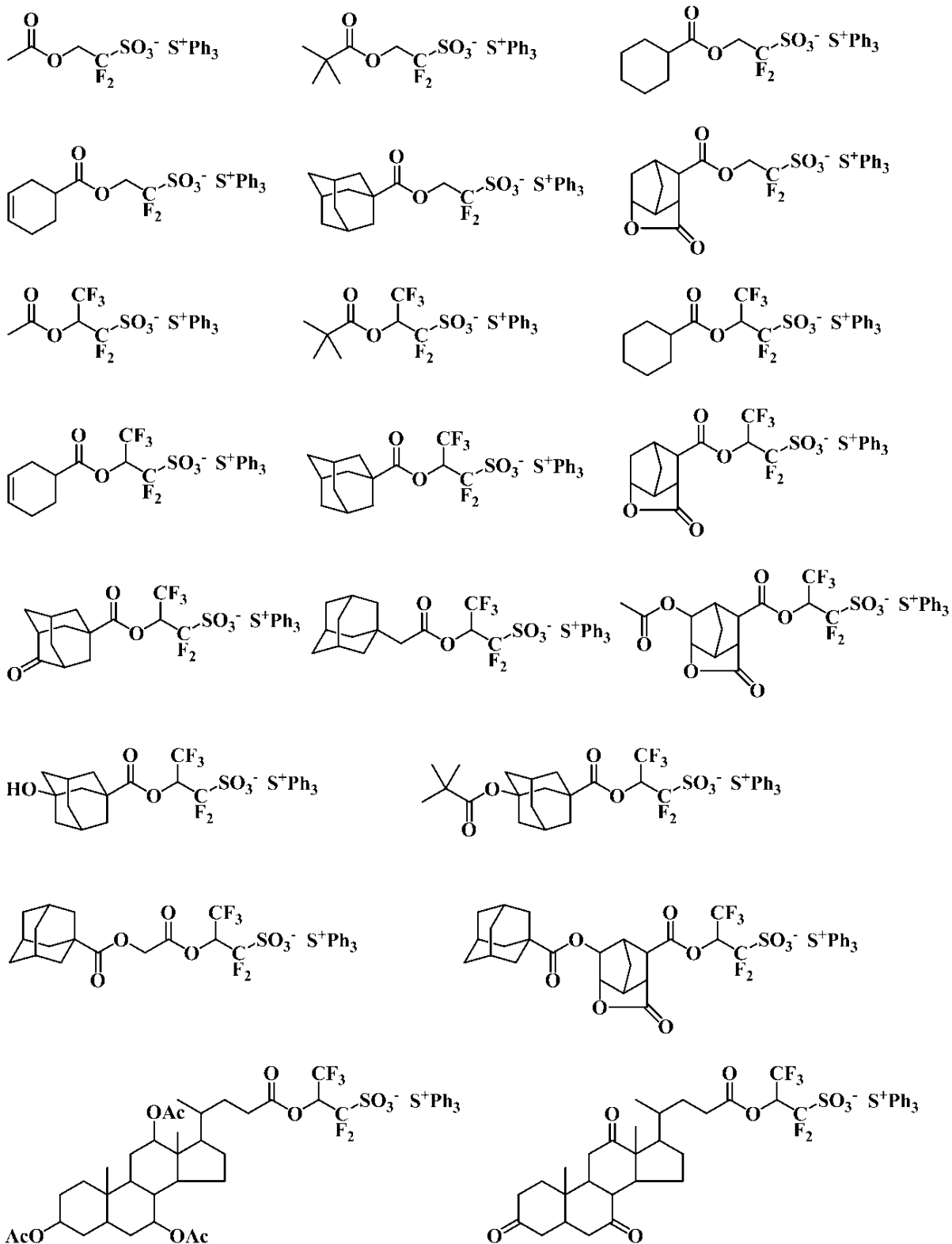
【0104】

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。

【0105】

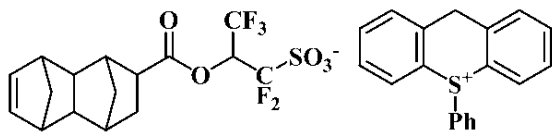
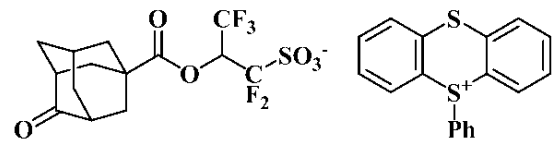
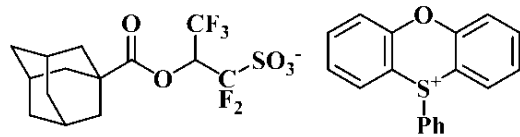
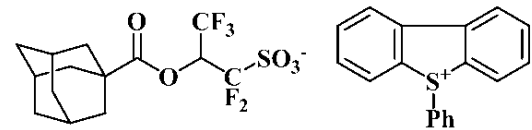
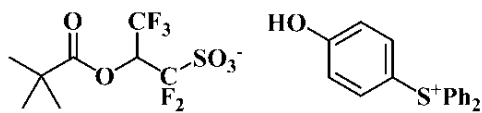
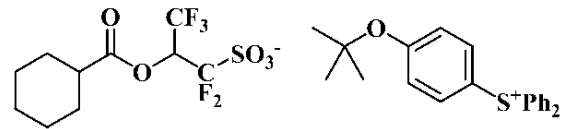
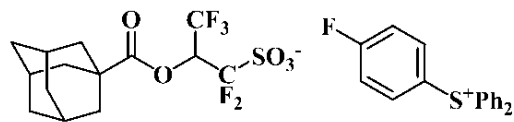
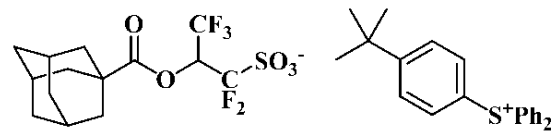
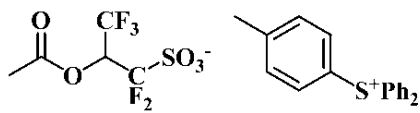
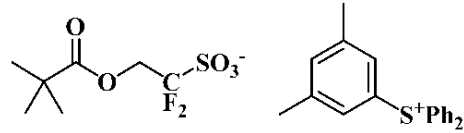
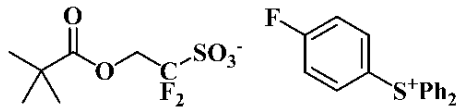
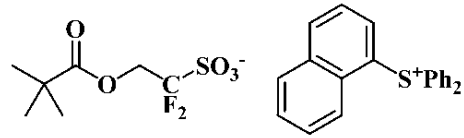
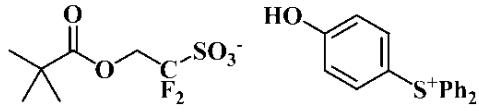
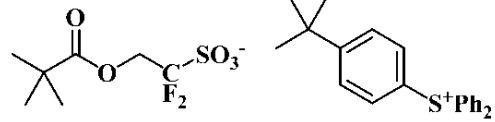
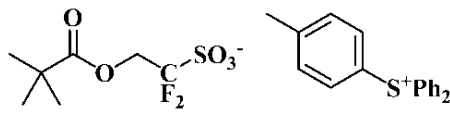
式(1A)で表されるアニオンを含むスルホニウム塩としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Acはアセチル基、Phはフェニル基を表す。

【化 4 9】



【 0 1 0 6 】

【化50】



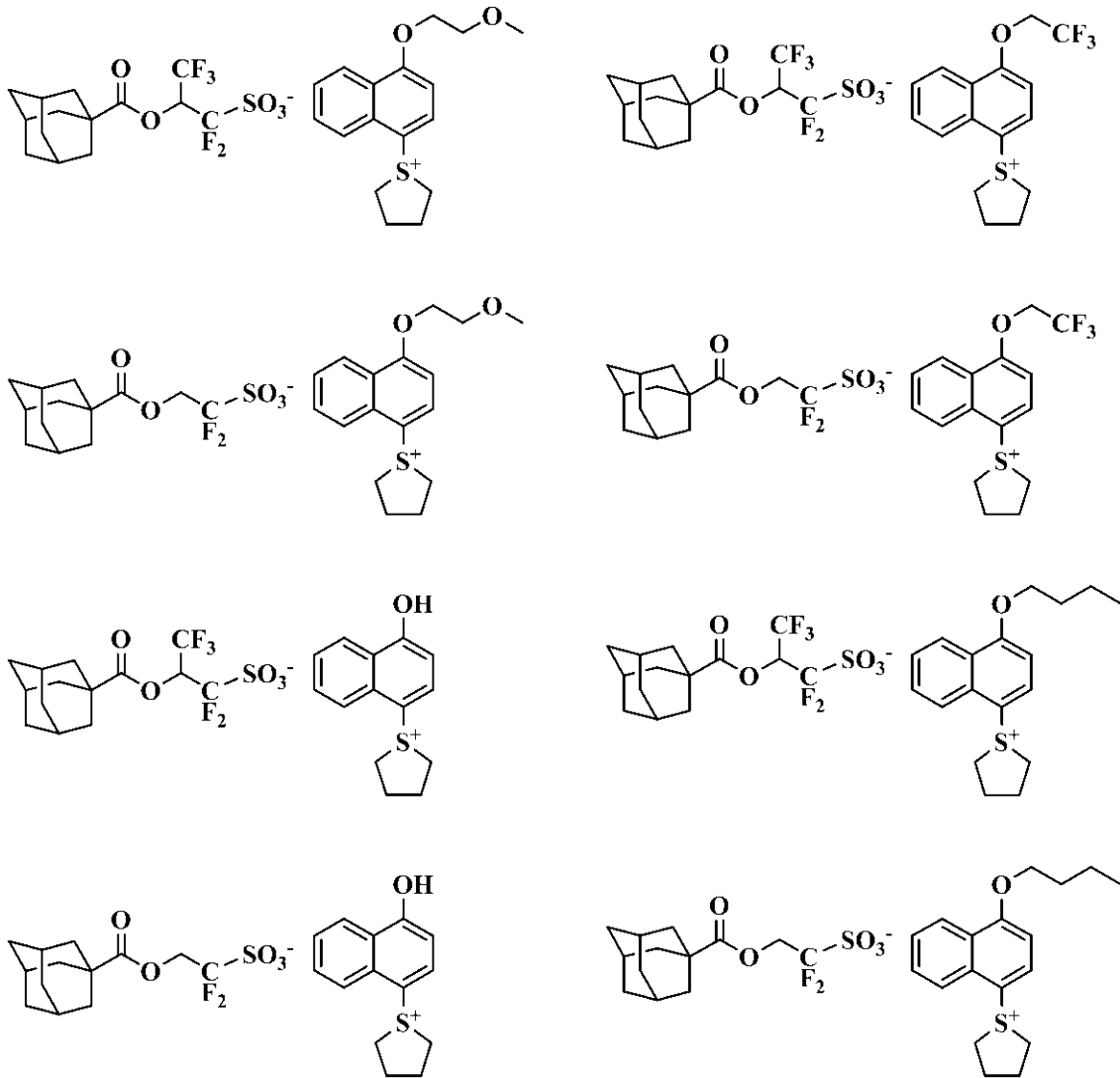
【0107】

10

20

30

## 【化51】



10

20

30

## 【0108】

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炭素数1~40の直鎖状、分岐状若しくは環状の1価炭化水素基を表す。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。

## 【0109】

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炭素数1~40の直鎖状、分岐状若しくは環状の1価炭化水素基を表す。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

## 【0110】

式(1D)中、 $R^{fd}$ は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。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

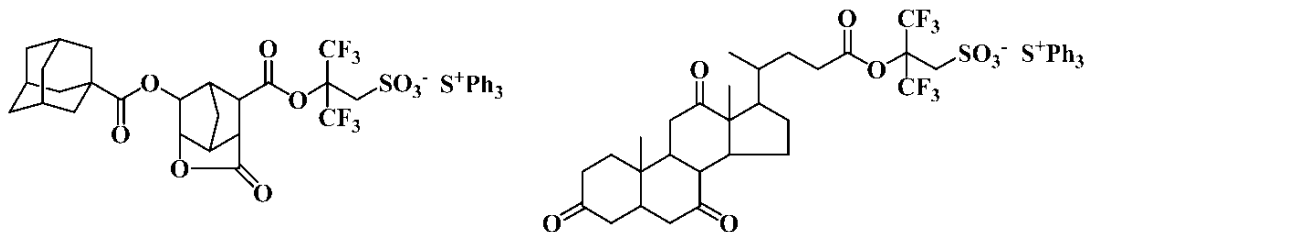
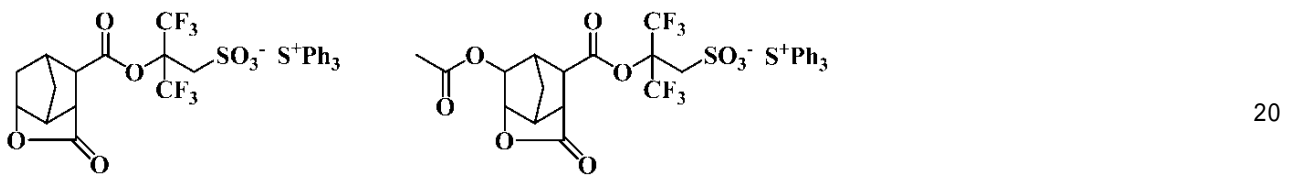
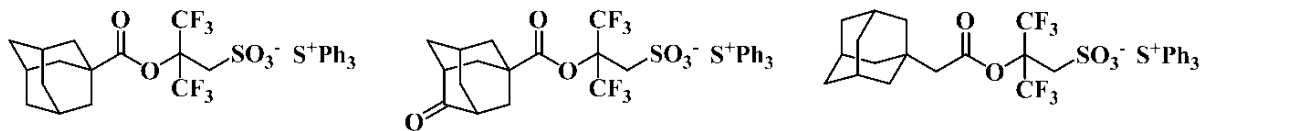
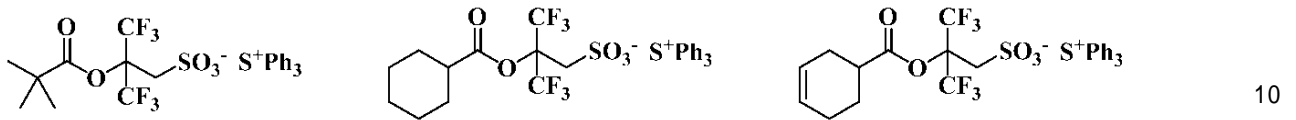
## 【 0 1 1 1 】

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 1 1 2 】

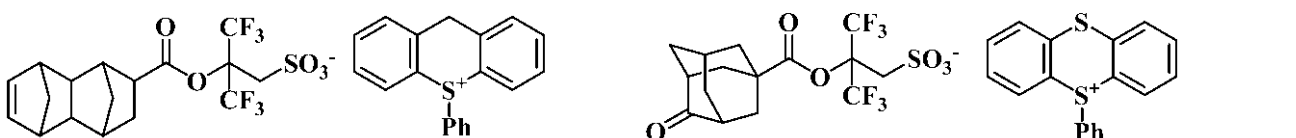
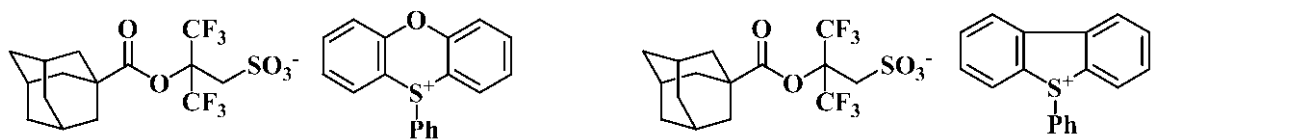
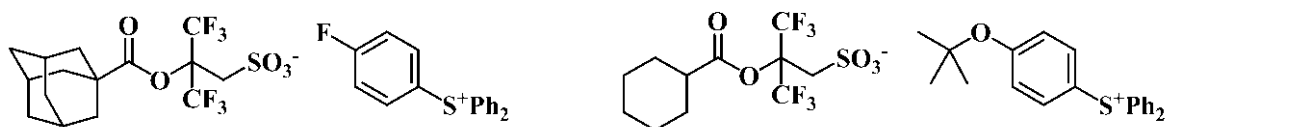
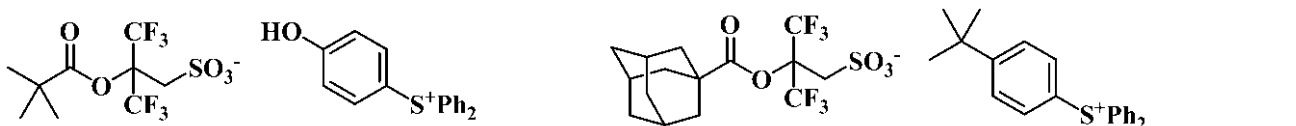
式(1D)で表されるアニオンを含むスルホニウム塩としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Phはフェニル基を表す。

## 【化52】



## 【 0 1 1 3 】

## 【化53】



## 【 0 1 1 4 】

なお、式(1D)で表されるアニオンを含む光酸発生剤は、スルホ基の 位にフッ素は有していないが、 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。

【0115】

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炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。 $R^{203}$ は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状の2価炭化水素基を表す。また、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 及び $R^{203}$ のうちのいずれか2つ以上が、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 10  
を含んでいてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状の2価炭化水素基を表す。 $X^A$ 、 $X^B$ 、 $X^C$ 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を表す。ただし、 $X^A$ 、 $X^B$ 、 $X^C$ 及び $X^D$ のうち少なくとも1つは、水素原子以外の置換基を表す。 $k$ は、0~3の整数を表す。

【0116】

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、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシル 20  
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<sup>2,6</sup>]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、あるいは炭素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよく、その結果ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

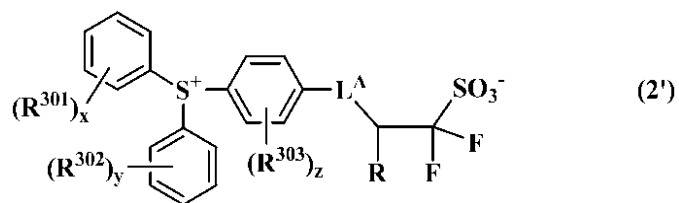
【0117】

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 30  
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、*t*-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 40  
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、あるいはこれらの基の一部の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、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。前記ヘテロ原子手と手は、酸素原子が好ましい

【0118】

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 5 4】



【 0 1 1 9 】

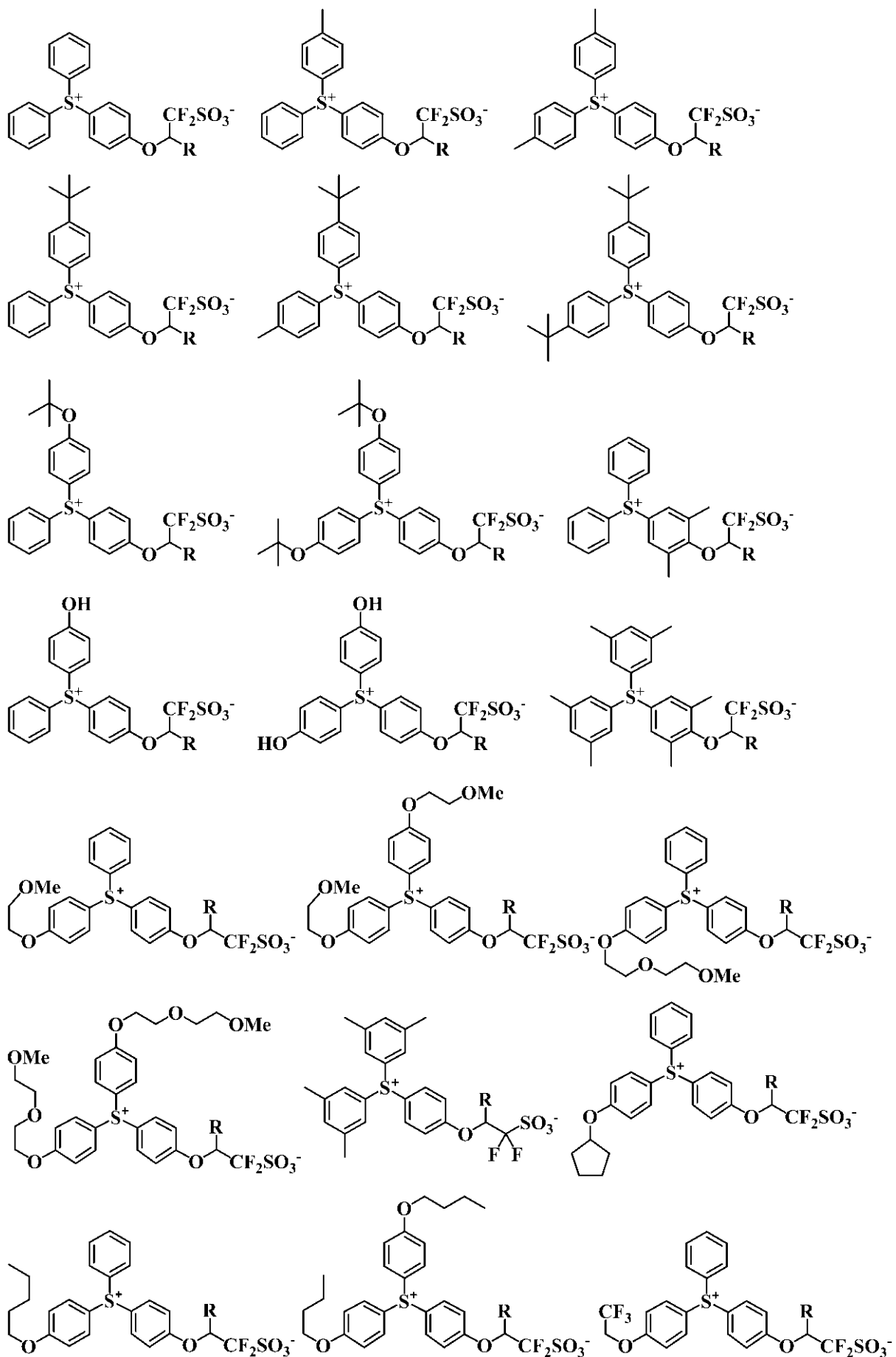
式(2')中、 $L^A$ は、前記と同じ。Rは、水素原子又はトリフルオロメチル基を表し、好ましくはトリフルオロメチル基である。 $R^{301}$ 、 $R^{302}$ 及び $R^{303}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。前記1価炭化水素基としては、前記 $R^{105}$ の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 $x$ 及び $y$ は、それぞれ独立に、0~5の整数を表し、 $z$ は、0~4の整数を表す。

10

【 0 1 2 0 】

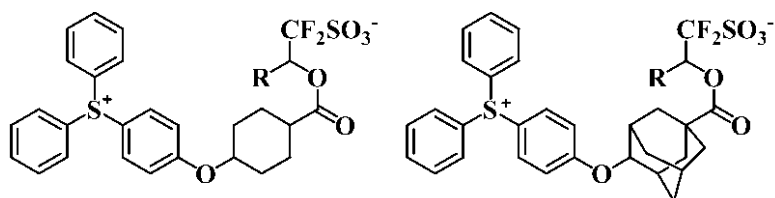
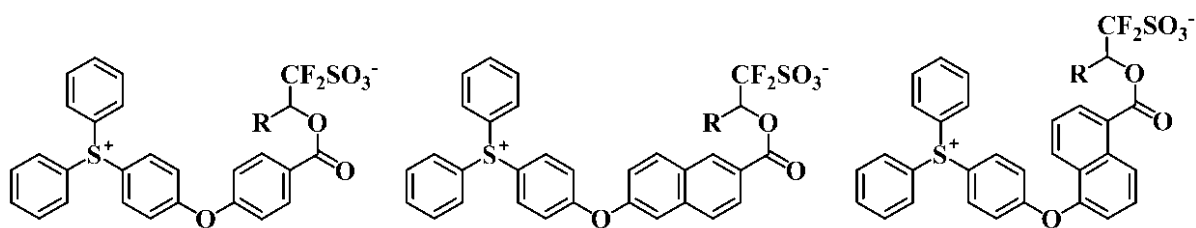
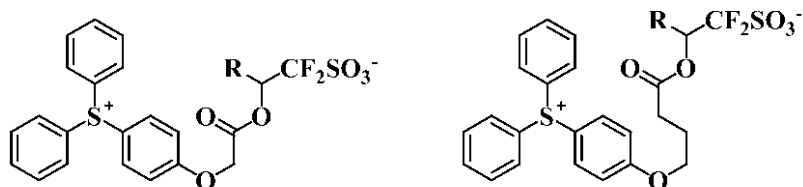
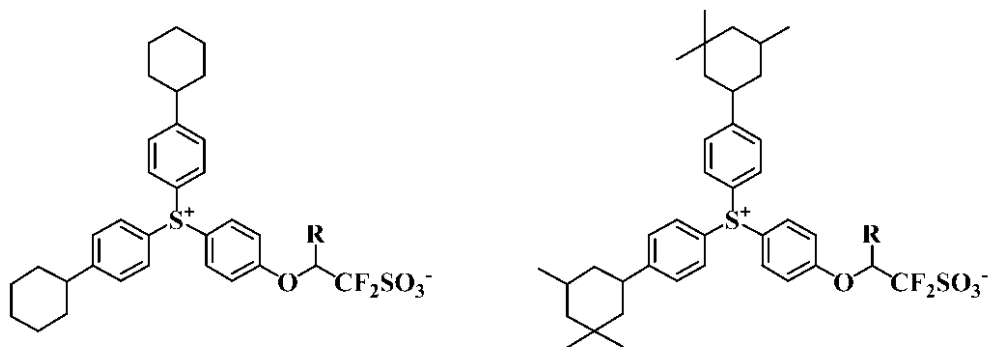
式(2)で表される光酸発生剤としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Rは前記と同じであり、Meはメチル基を表す。

【化 5 5】



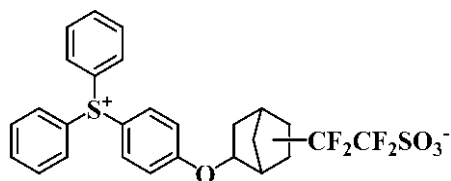
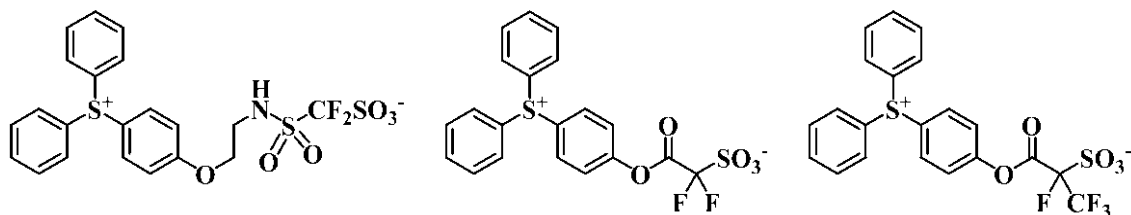
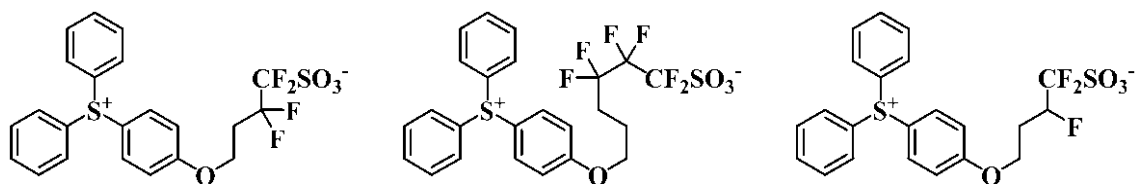
【 0 1 2 1 】

【化56】



【0122】

【化57】





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%の割合で置換した化合物、又は分子内にカルボキシル基を含む化合物の該カルボキシル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、カルボキシル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。

**【0131】**

溶解阻止剤の配合量は、ポジ型レジスト材料の場合、ベースポリマー100質量部に対して0～50質量部が好ましく、5～40質量部がより好ましい。

10

**【0132】**

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。

**【0133】**

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

**【0134】**

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。

**【0135】**

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

**【0136】**

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

**【0137】**

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、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。

**【0138】**

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'-オキシビスアジドが挙げられる。

**【0139】**

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。

【0140】

架橋剤の配合量は、ネガ型レジスト材料の場合、ベースポリマー100質量部に対して0.1~50質量部が好ましく、1~40質量部がより好ましい。

10

【0141】

本発明のレジスト材料には、式(A)で表されるスルホニウム塩又は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톤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

【0142】

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。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、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。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

【0143】

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。

【0144】

その他のクエンチャーの配合量は、ベースポリマー100質量部に対して0~5質量部が好ましく、0~4質量部がより好ましい。

40

【0145】

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。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。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。前記撥水性向上剤は、有機溶剤現像液に溶解する必要がある。前述の特定の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロ

50

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。撥水性向上剤の配合量は、ベースポリマー100質量部に対して0~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。

【0146】

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。アセチレンアルコール類の配合量は、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

【0147】

[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技術を適用することができる。

【0148】

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、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等)あるいはマスク回路製造用の基板(Cr、CrO、CrON、MoSi、SiO<sub>2</sub>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0.1~2.0μm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、10秒~30分間、より好ましくは80~120、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、線、シンクロトロ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、1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、特に10~100mJ/cm<sup>2</sup>、又は0.1~100μC/cm<sup>2</sup>程度、特に0.5~50μC/cm<sup>2</sup>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、10秒~30分間、より好ましくは80~120、30秒~20分間PEBする。

20

【0149】

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、即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、線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに最適である。

30

40

【0150】

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、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、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

50

ブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、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。

【0151】

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

【0152】

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、t-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、t-アミルアルコール、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

【0153】

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-s-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-s-ペンチルエーテル、ジ-t-アミルエーテル、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。

【0154】

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、ヘキシンの、ヘプチン、オクチン等が挙げられる。

30

【0155】

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、t-ブチルベンゼン、メシチレン等が挙げられる。

【0156】

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。

40

【0157】

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、RELA CS技術あるいは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。バーク温度は、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。

50

## 【実施例】

## 【0158】

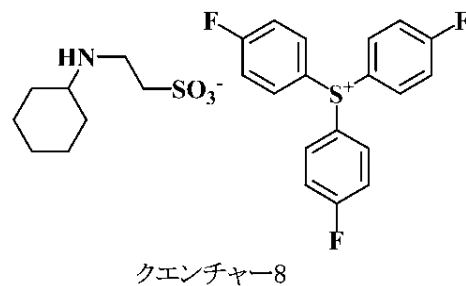
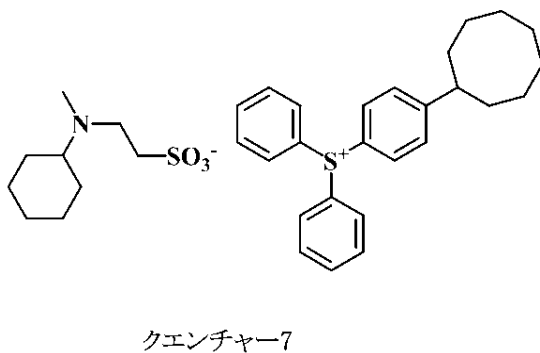
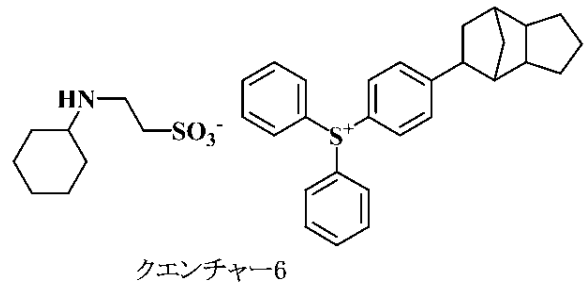
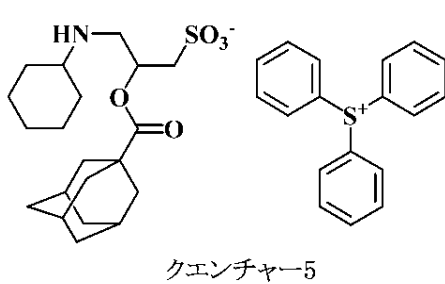
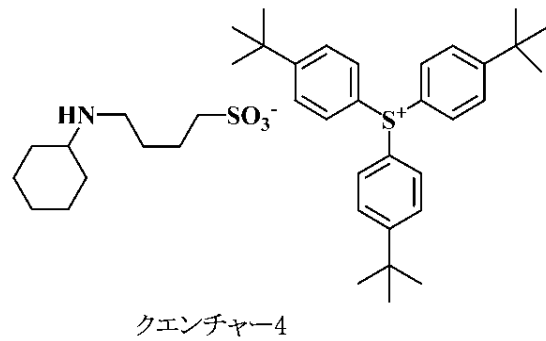
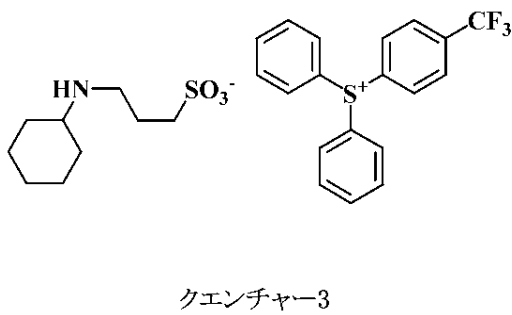
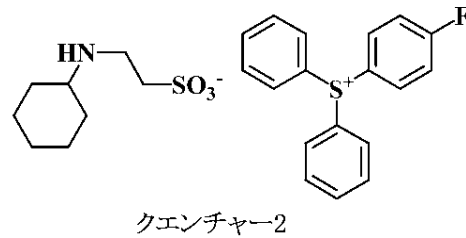
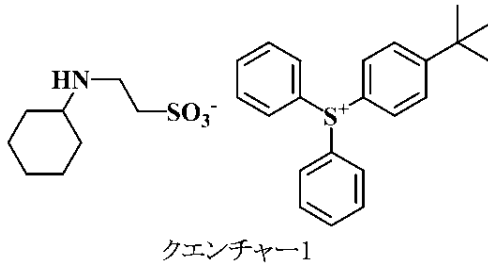
以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されない。

## 【0159】

[合成例] クエンチャー1～13の合成

下記実施例で用いた式(A)で表されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩(クエンチャー1～13)の構造を以下に示す。クエンチャー1～13は、それぞれ対応するスルホニウムクロリド又はヨードニウムクロリドと、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸とのイオン交換反応によって合成した。

## 【化58】



## 【0160】

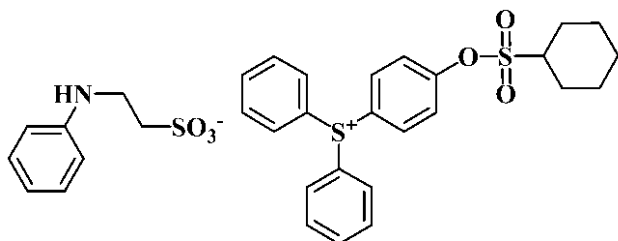
10

20

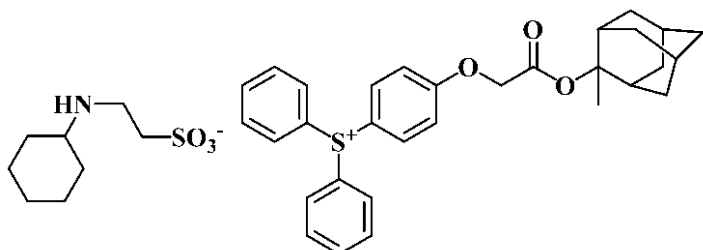
30

40

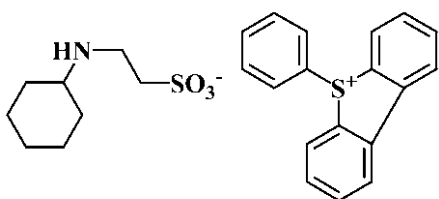
## 【化59】



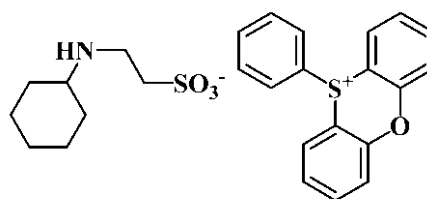
クエンチャー9



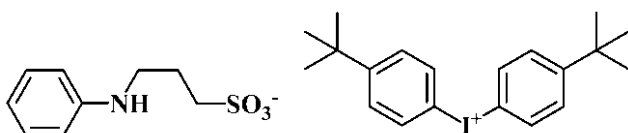
クエンチャー10



クエンチャー11



クエンチャー12



クエンチャー13

## 【0161】

[合成例] ポリマー1～6の合成

各モノマーを組み合わせ、テトラヒドロフラン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1～6）を得た。得られたベースポリマーの組成は<sup>1</sup>H-NMRによって、M<sub>w</sub>及び分子量分布はGPC（溶剤：THF）によって確認した。

## 【0162】

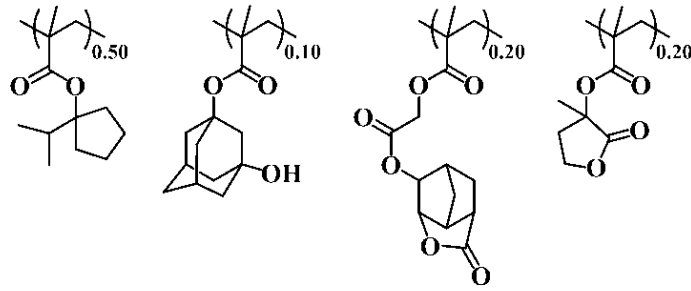
10

20

30

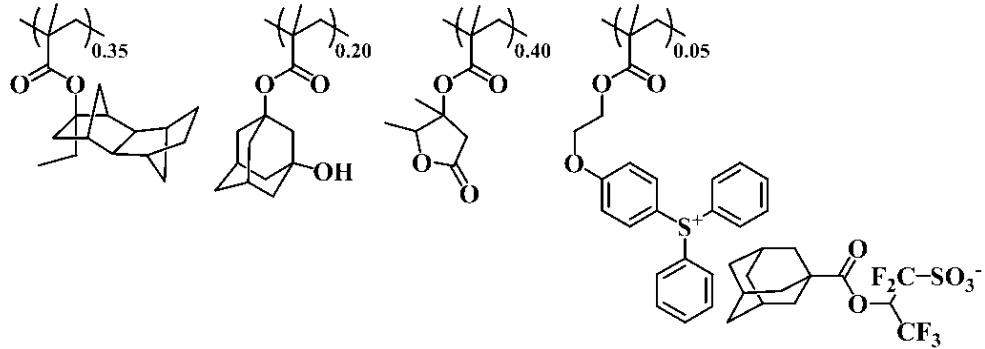
## 【化60】

ポリマー1

Mw=8,500  
Mw/Mn=1.78

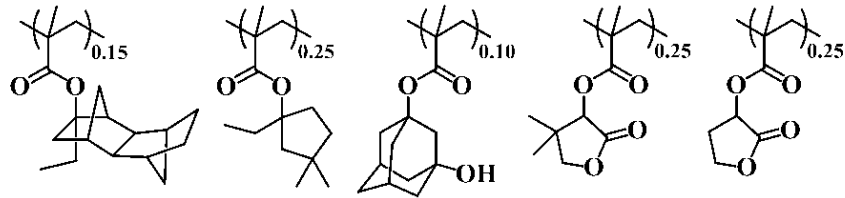
10

ポリマー2

Mw=8,700  
Mw/Mn=1.89

20

ポリマー3

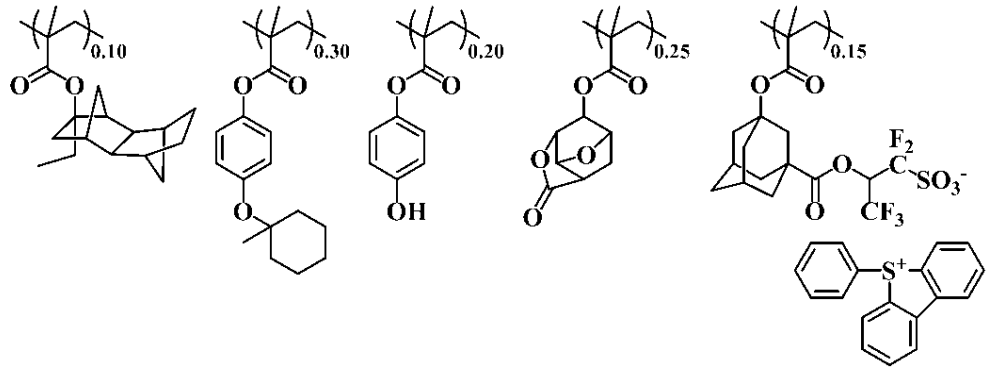
Mw=8,600  
Mw/Mn=1.61

## 【0163】

30

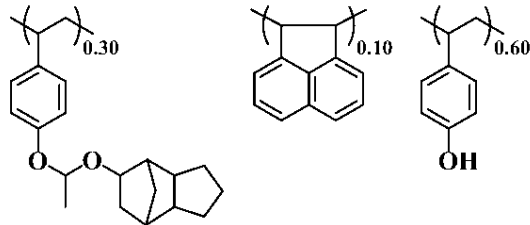
## 【化61】

ポリマー4

Mw=7,600  
Mw/Mn=1.73

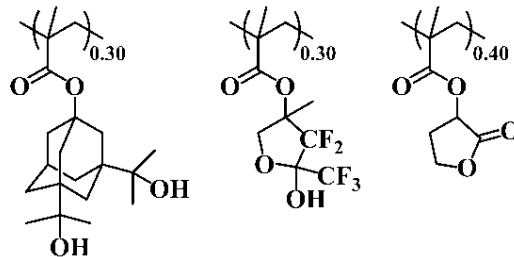
10

ポリマー5

Mw=5,100  
Mw/Mn=1.46

20

ポリマー6

Mw=8,100  
Mw/Mn=1.65

## 【0164】

[実施例、比較例]レジスト材料の調製

界面活性剤として住友スリーエム(株)製界面活性剤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ろ過して、ポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料を調製した。

30

## 【0165】

表1及び2中、各成分は以下のとおりである。

ポリマー1～6(前記構造式参照)

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)

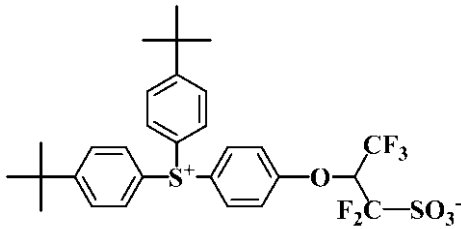
CyP(シクロペンタノン)

40

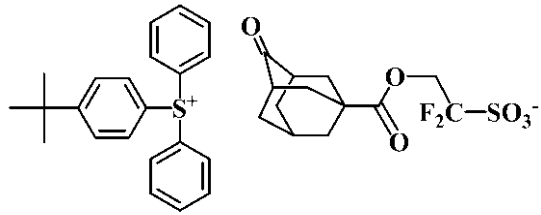
## 【0166】

酸発生剤: PAG1～3

## 【化62】

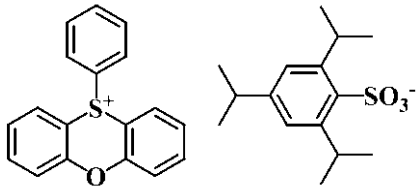


PAG 1



PAG 2

10



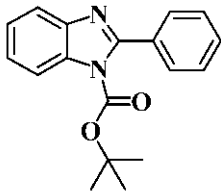
PAG 3

## 【0167】

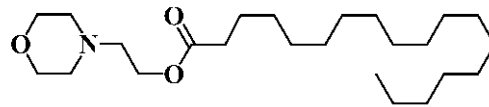
クエンチャー：クエンチャー1～13（前記構造式参照）、比較アミン1～2、比較クエンチャー1～2

20

## 【化63】

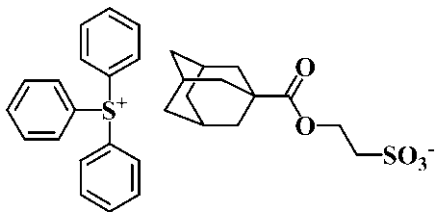


比較アミン1

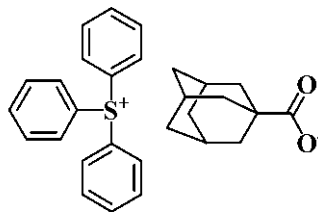


比較アミン2

30



比較クエンチャー1



比較クエンチャー2

## 【0168】

撥水剤ポリマー1：

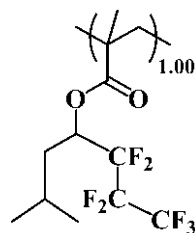
40

## 【化64】

撥水剤ポリマー1

Mw=8,900

Mw/Mn=1.96



## 【0169】

[ Ar F 液浸露光評価 ]

50

[ 実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 3、比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 ]

表 1 に示すレジスト材料を、シリコンウエハーに信越化学工業(株)製スピオンカーボン膜ODL-102(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上にケイ素含有スピオンハードマスクSHB-A940(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレヤープロセス用の基板上にスピコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを80nmにした。これをArFエキシマレーザーキャナー((株)ニコン製NSR-S610C、NA1.30、0.98/0.78、35度クロスポール照明、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60nmライン、200nmピッチのマスクを用いて露光し、表1に記載の温度で60秒間PEBを行い、連続して酢酸n-ブチルで30秒間現像を行って、寸法が60nmスペース、200nmピッチのトレンチのネガパターンを形成した。次に、前記露光とPEBまでは同様に行い、24時間ウエハーをFOUP内に23℃で保管した後に酢酸n-ブチルで30秒間現像を行って、200nmピッチのトレンチ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SEM(CG-4000)でトレンチパターンの寸法を測長し、現像まで連続して形成したトレンチパターンの寸法から、PEB後に24時間放置して形成したトレンチパターンの寸法を引いた値をPPD寸法とした。結果を表1に示す。

【 0 1 7 0 】

【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 温度 (℃)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	PPD (nm)
実施例 1-1	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	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	0.2
実施例 1-2	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	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	38	0.3
実施例 1-3	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	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	36	0.3
実施例 1-4	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	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	42	0.4
実施例 1-5	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	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	37	0.3
実施例 1-6	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	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	38	0.1
実施例 1-7	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	クエンチャー-7 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	31	0.2
実施例 1-8	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	クエンチャー-8 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	33	0.4
実施例 1-9	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	クエンチャー-9 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	33	0.2
実施例 1-10	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	クエンチャー-10 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	34	0.3
実施例 1-11	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	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	36	0.6
実施例 1-12	ポリマー-2 (100)	-	クエンチャー-11 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	100	31	0.3
実施例 1-13	ポリマー-3 (100)	PAG1 (8.0)	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	35	0.2
比較例 1-1	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	比較アミン1 (3.13)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	55	1.3
比較例 1-2	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	比較アミン2 (3.13)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	56	1.5
比較例 1-3	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	比較クエンチャー-1 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	45	0.8
比較例 1-4	ポリマー-1 (100)	PAG1 (8.0)	比較クエンチャー-2 (4.50)	撥水剤ポリマー-1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	44	0.6

## 【 0 1 7 1 】

## [ E B 描画評価 ]

[ 実施例 2 - 1 ~ 2 - 5、比較例 2 - 1 ~ 2 - 2 ]

表 2 中に示されるレジスト材料を、ヘキサメチルジシラザンペーパープライム処理した Si 基板上にスピコートし、ホットプレートを用いて 110 で 60 秒間プリバークして 80 nm のレジスト膜を作製した。これに、(株)日立製作所製 HL-800D を用いて加速電圧 50 kV で真空チャンバー内描画を行った。描画後、直ちにホットプレート上 90 で 60 秒間 PEB を行い、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 30 秒間現像を行ってパターンを得た。

得られたレジストパターンについて次の評価を行った。

ポジ型レジスト膜の場合、120 nm のトレンチを寸法通りで解像する露光量における最小のトレンチの寸法を解像力とした。ネガ型レジスト膜の場合、120 nm の孤立ラインを寸法通りで解像する露光量における最小の孤立ラインの寸法を解像力とした。なお、実施例 2 - 1 ~ 2 - 4 及び比較例 2 - 1 ~ 2 - 2 はポジ型レジスト材料、実施例 2 - 5 はネガ型レジスト材料である。

10

20

30

40

50

結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 2 】

【 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)	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力 (nm)
実施例 2-1	ポリマー4 (100)	-	クエンチャー8 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	31	80
実施例 2-2	ポリマー4 (100)	-	クエンチャー9 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	32	80
実施例 2-3	ポリマー4 (100)	-	クエンチャー10 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	31	80
実施例 2-4	ポリマー5 (100)	PAG3 (15.0)	クエンチャー12 (2.50)	PGMEA(400) CyH(1,600) CyP(500)	34	85
実施例 2-5	ポリマー6 (100)	PAG1 (10.0)	クエンチャー13 (2.50)	PGMEA(2,000) CyH(500)	32	75
比較例 2-1	ポリマー4 (100)	-	比較クエンチャー1 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	38	90
比較例 2-2	ポリマー4 (100)	-	比較クエンチャー2 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	38	90

10

20

【 0 1 7 3 】

表 1 及び 2 に示した結果より、環状炭化水素基で置換されたアミノ基を含むスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を添加したレジスト材料は、PPDにおける寸法の安定性に優れ、十分な解像力であることがわかった。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 F 7/20 (2006.01) C 0 8 F 12/22  
G 0 3 F 7/20 5 0 1  
G 0 3 F 7/20 5 2 1

(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

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2008-100988(JP,A)  
特開2008-065266(JP,A)  
特開2010-132560(JP,A)  
特開2014-162815(JP,A)  
米国特許出願公開第2013/0171561(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 3 F 7 / 0 0 4  
G 0 3 F 7 / 0 3 8  
G 0 3 F 7 / 0 3 9