

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-178317

(P2006-178317A)

(43) 公開日 平成18年7月6日(2006.7.6)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004	503A 2H025
C08F 20/38 (2006.01)	G03F 7/004	501 4J100
G03F 7/039 (2006.01)	C08F 20/38	
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/039	601
	H01L 21/30	502R

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 70 頁)

(21) 出願番号	特願2004-373598 (P2004-373598)	(71) 出願人 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成16年12月24日 (2004.12.24)	(74) 代理人 100102532 弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者 畠山 潤 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島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 大澤 洋一 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島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】 レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 レジスト材料であって、高エネルギー線、特にA r F エキシマレーザー、F₂ エキシマレーザー、E U V、X線、E B 等に対して高感度、高解像でラインエッジラフネスが小さく水への溶解がなく、十分な熱安定性、保存安定性を有するポリマー型の酸発生剤を含有する高解像性レジスト材料、及び該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を重合した重合体を含むことを特徴とするレジスト材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

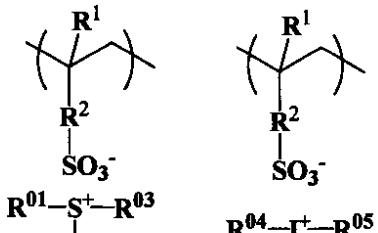
【請求項 1】

少なくとも、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を重合した重合体を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項 2】

前記重合体が、少なくとも、下記一般式(1)および/または(2)で示される繰り返し単位を有するものであることを特徴とする請求項1に記載のレジスト材料。

【化 1】



(1)

(2)

(式中、R¹は水素原子、メチル基、R²は単結合、メチレン基、フェニレン基、-C(=O)-X¹-R³-である。X¹は酸素原子またはNH、R³は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基あるいはフェニレン基であり一部又は全ての水素原子がフッ素原子で置換されていても良く、エーテル基、エステル基の一方または両方を1以上有していてもよい。R⁰¹、R⁰²、R⁰³は同一又は異種の、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基でカルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環を含んでもよく、または、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基で-S-を含んでもよく、または、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基、チオフェニル基であり、R⁰¹とR⁰²、R⁰²とR⁰³、R⁰¹とR⁰³がそれぞれ結合して環を形成してもよい。R⁰⁴とR⁰⁵は同一又は異種の炭素数6~20のアリール基であり、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、R⁰⁴とR⁰⁵がそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

10

20

30

40

【請求項 3】

前記重合体が、さらに、酸脱離基を有する繰り返し単位と、密着性基を有する繰り返し単位とを有するものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のレジスト材料。

【請求項 4】

前記レジスト材料が、化学增幅ポジ型レジスト材料であることを特徴とする請求項3に記載のレジスト材料。

【請求項 5】

前記レジスト材料が、さらに、有機溶剤、塩基性化合物、溶解阻止剤のいずれか1つ以上を含有するものであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【請求項 6】

少なくとも、請求項1乃至請求項5のいずれか1項に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ことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 7】

前記高エネルギー線で露光する工程において、波長193nmのArFエキシマレーザーを光源に用い、前記レジスト材料を塗布した基板と投影レンズの間に液体を挿入し、該液体を介して前記基板を露光する液浸露光を行うことを特徴とする請求項6に記載のパタ

50

ーン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(1)酸発生剤としてポリマー型のスルホン酸を発生するオニウム塩、(2)およびこれを含有して高エネルギー線、好ましくは波長300nmあるいは200nm以下の、特にArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、X線、EB用のレジスト材料、及び(3)このレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSI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求められているなか、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、0.13μm以下の超微細加工に不可欠な技術である。

【0003】

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いる。このような高感度レジスト材料を実現する方策としては、その各組成物として波長193nm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メタセシス開環重合体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。

【0004】

ArFリソグラフィーは、130nmノードのデバイス製作から部分的に使われ初め、90nm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45nm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157nmリソグラフィーが有望視されたが、投影レンズに用いられるCaF₂単結晶の品質、ハードベリクルを使用しなければならないことによる光学系の設計変更、レジストのエッチング耐性低下などの諸問題による開発遅延が指摘されたため、ArF液浸リソグラフィーが急浮上してきた(例えば、非特許文献1参照)。

【0005】

パターンの像を基板上に投影する投影レンズの解像度は、その開口数(NA)が大きくなるほど高くなる。上記液浸リソグラフィーでは、投影レンズとウェハーの間に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。液体としては屈折率1.4366の水が検討されている。

【0006】

しかし、液浸露光によって現像後のレジストパターンが崩壊したり、T-top形状になるという問題が生じた。そのため、液浸リソグラフィーにおいて、良好な現像後のレジストパターンを得られるパターン形成方法が求められている。

【0007】

【非特許文献1】Journal of photopolymer Science and Technology Vol. 17, No. 4, p 587 (2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、レジスト材料であって、高エネルギー線、特にはArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、X線、EB等に対して高感度、高解像でラインエッジラフネスが小さく、水への溶解がないため液浸リソグラフィーに好適な、ポリマー型の酸発生剤を含有する高解像性レジスト材料、及び該

10

20

30

40

50

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】

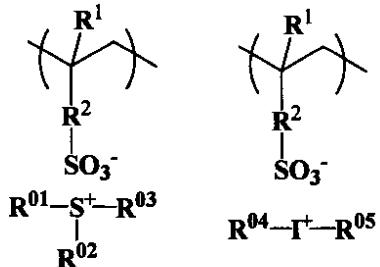
【0009】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、少なくとも、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を重合した重合体を含むことを特徴とするレジスト材料を提供する（請求項1）。

【0010】

この場合、前記重合体が、少なくとも、下記一般式（1）および／または（2）で示される繰り返し単位を有するものであるのが好ましい（請求項2）。

【化2】



(1)

(2)

10

（式中、R¹は水素原子、メチル基、R²は単結合、メチレン基、フェニレン基、-C(=O)-X¹-R³-である。X¹は酸素原子またはNH、R³は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基あるいはフェニレン基であり一部又は全ての水素原子がフッ素原子で置換されても良く、エーテル基、エステル基の一方または両方を1以上有していてもよい。R⁰¹、R⁰²、R⁰³は同一又は異種の、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基でカルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環を含んでもよく、または、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されてもよい炭素数6～20のアリール基で-S-を含んでもよく、または、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されてもよい炭素数7～20のアラルキル基、チオフェニル基であり、R⁰¹とR⁰²、R⁰²とR⁰³、R⁰¹とR⁰³がそれぞれ結合して環を形成してもよい。R⁰⁴とR⁰⁵は同一又は異種の炭素数6～20のアリール基であり、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、R⁰⁴とR⁰⁵がそれぞれ結合して環を形成してもよい。）

20

30

【0011】

このような本発明に係る重合体を含むレジスト材料は、高エネルギー線、特にArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、X線、EB等に対して高感度、高解像でラインエッジラフネスが小さく、水への溶解がなく、十分な熱安定性、保存安定性を有するポリマー型の酸発生剤を含むものである。従って、高エネルギー線を用いた超LSI製造用等の微細パターン形成材料として好適であり、中でもArF液浸リソグラフィーに用いるレジスト材料として特に好適に用いられる。

40

【0012】

また、本発明は、前記重合体が、さらに、酸脱離基を有する繰り返し単位と、密着性基を有する繰り返し単位とを有するものであるレジスト材料を提供する（請求項3）。

【0013】

このようなレジスト材料であれば、露光時にポリマー型の酸発生剤から発生した酸が酸脱離基を脱離させる系を利用して、高精度のパターンを形成することができ、また、密着性基により良好な基板密着性を有するため、超LSI製造用等の微細パターン形成材料として好適に用いることができる。

【0014】

この場合、本発明のレジスト材料を、化学增幅ポジ型レジスト材料とするのが好ましい

50

(請求項4)。

【0015】

このように、前記繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト材料は、ポリマー型の酸発生剤を有し、これが露光時に発生する酸により酸脱離基を脱離させて、レジスト露光部を現像液に溶解させるように変換することにより、極めて高精度なパターンを得られる化学増幅ポジ型レジスト材料とすることができる。

【0016】

この場合、本発明のレジスト材料では、さらに、有機溶剤、塩基性化合物、溶解阻止剤のいずれか1つ以上を含有することができる(請求項5)。

【0017】

このように、さらに有機溶剤を配合することによって、例えば、レジスト材料の基板等への塗布性を向上させることができるとし、塩基性化合物を配合することによって、レジスト膜中の酸の拡散速度を抑制し、解像度を一層向上させることができるとし、溶解阻止剤を配合することによって、露光部と未露光部との溶解速度の差を一層大きくすることができ、解像度を一層向上させることができる。

【0018】

このような本発明のレジスト材料は、少なくとも、該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行うことによって、半導体基板やマスク基板等にパターンを形成する方法として用いることができる(請求項6)。

【0019】

もちろん、露光後加熱処理を加えた後に現像してもよいし、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等その他の各種の工程が行われてもよいことは言うまでもない。

【0020】

この場合、高エネルギー線で露光する工程において、波長193nmのArFエキシマレーザーを光源に用い、前記レジスト材料を塗布した基板と投影レンズの間に液体を挿入し、該液体を介して前記基板を露光する液浸露光を行うことができる(請求項7)。

【0021】

本発明のレジスト材料は、ArFエキシマレーザー光に対して高感度、高解像でラインエッジラフネスが小さく、水への溶解がなく、十分な熱安定性、保存安定性を有するポリマー型の酸発生剤を有する。従って、ArF液浸リソグラフィーにおいてパターン形成材料として用いれば、パターン形状の劣化もなく高精度なレジストパターンを得られる。

【発明の効果】

【0022】

以上説明したように、本発明によれば、レジスト材料であって、高エネルギー線、特にArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、X線、EB等に対して高感度であり、解像性に優れ、孤立パターンと密集パターンの寸法差が小さく、ラインエッジラフネスも小さく、また、発生酸の水への溶解性が全くないために水中露光(液浸露光)によってもパターン形状の変化がほとんどない、精密な微細加工に極めて有効なレジスト材料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

近年、LSI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求められているなか、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、0.13μm以下の超微細加工に不可欠な技術である。

【0024】

この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の中でも、ArF液

10

20

30

40

50

浸リソグラフィーが注目されている。液浸リソグラフィーは、投影光学系と基板との間に液体を満たして露光を行うことで高解像度を達成する。しかし、この液浸露光によって現像後のレジストパターンが崩壊したり、T-top形状になる問題が生じていた。

【0025】

そこで、液浸水の分析したところ、酸発生剤や酸発生剤の光分解によって生じたアニオンが水に溶解していることが確かめられた。これに対して、酸発生剤や酸発生剤の光分解によって生じたアニオンの水への溶出を防ぐためにレジスト保護膜を適用することが提案されている。現像可能なレジスト保護膜の開発によって保護膜プロセスが現実的になってきたが、保護膜を付けるためのプロセスステップ増加を嫌うデバイスメーカーもあり、保護膜を使わないとレジストからの改良が求められている。そのために水に溶解しない酸発生剤、アニオン種の開発が望まれていた。

【0026】

そこで、本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を重合してなる重合体、特に下記一般式(1)および/または(2)で例示される繰り返し単位を有する重合体が高エネルギー線、特にArFエキシマレーザー光に対して高感度であり、かつ水への溶解性が全くないためArF液浸露光に対応でき、十分な熱安定性と保存安定性を有していること、更にこの重合体を配合したレジスト材料が高解像性を有し、ラインエッジラフネスと疎密依存性を改善することができ、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。

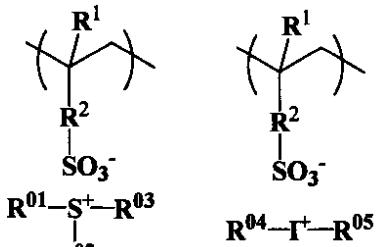
【0027】

すなわち、本発明に係るレジスト材料は、少なくとも、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を重合した重合体を含むことを特徴とするレジスト材料である。

【0028】

そしてこの場合、前記重合体が、下記一般式(1)および/または(2)で示される繰り返し単位を有するものであるのが好ましい。

【化3】



(1)

(2)

(式中、R¹は水素原子、メチル基、R²は単結合、メチレン基、フェニレン基、-C(=O)-X¹-R³-である。X¹は酸素原子またはNH、R³は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基あるいはフェニレン基であり一部又は全ての水素原子がフッ素原子で置換されていても良く、エーテル基、エステル基の一方または両方を1以上有していてもよい。R⁰¹、R⁰²、R⁰³は同一又は異種の、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基でカルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環を含んでもよく、または、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基で-S-を含んでもよく、または、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基、チオフェニル基であり、R⁰¹とR⁰²、R⁰²とR⁰³、R⁰¹とR⁰³がそれぞれ結合して環を形成してもよい。R⁰⁴とR⁰⁵は同一又は異種の炭素数6~20のアリール基であり、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、R⁰⁴とR⁰⁵がそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

【0029】

10

20

30

40

50

このような重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を重合した重合体、特に上記一般式(1)および/または(2)で示される繰り返し単位を有する重合体は、特に波長300nmあるいは200nm以下の高エネルギー線、特にArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、X線、EB等に対して高感度であり、かつこのようなポリマー型の酸発生剤は水への溶解性が全くないため液浸露光(特にArFエキシマレーザー光を用いた液浸露光)に対応でき、十分な熱安定性と保存安定性を有している。

【0030】

そしてこのような、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を重合した重合体、特に上記一般式(1)および/または(2)で示される繰り返し単位を有する重合体、を配合したレジスト材料は、高解像性を有し、ラインエッジラフネスと疎密依存性を改善することができ、精密な微細加工に極めて有効である。

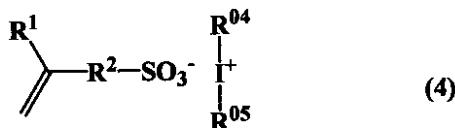
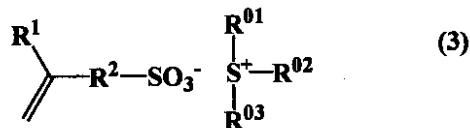
【0031】

すなわち、このようなポリマー型の酸発生剤を有するレジスト材料であれば、酸発生剤のアニオンが液浸水に溶解することができなく、現像後のレジストパターンが崩壊したり、Top形状になる恐れもなく、液浸リソグラフィー、特にArF液浸リソグラフィーに好適に用いて、高精度のパターンを得ることができる。

【0032】

以上のような本発明に係る重合体を得るために必要な重合性2重結合を有するスルホン酸のオニウム塩としては、下記一般式(3)および(4)が例示される。

【化4】



(式中、R¹は水素原子、メチル基、R²は単結合、メチレン基、フェニレン基、-C(=O)-X¹-R³-である。X¹は酸素原子またはNH、R³は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基あるいはフェニレン基であり一部又は全ての水素原子がフッ素原子で置換されていても良く、エーテル基、エステル基の一方または両方を1以上有していてもよい。R⁰¹、R⁰²、R⁰³は同一又は異種の、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基でカルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環を含んでもよく、または、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基で-S-を含んでもよく、または、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基、チオフェニル基であり、R⁰¹とR⁰²、R⁰²とR⁰³、R⁰¹とR⁰³がそれぞれ結合して環を形成してもよい。R⁰⁴とR⁰⁵は同一又は異種の炭素数6~20のアリール基であり、一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、R⁰⁴とR⁰⁵がそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

【0033】

上記R⁰¹~R⁰³は同一又は異種の炭素数1~20、特に1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基(=C=O)、エステル基(-COO-)又はエーテル基(-O-)等を含んでいてもよい。また、R⁰¹~R⁰³はフェニル基、キシリル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6~20、特に6~10のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7~20、特に7~12のアラル

10

20

30

40

50

キル基、チオフェニル基としては、チオフェン-2-イル、チオフェン-3-イルであり、2-置換-2-オキソエチル基であってもよい。

【0034】

上記R⁰⁴とR⁰⁵は同一又は異種のフェニル基、キシリル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6~20、特に6~10のアリール基である。

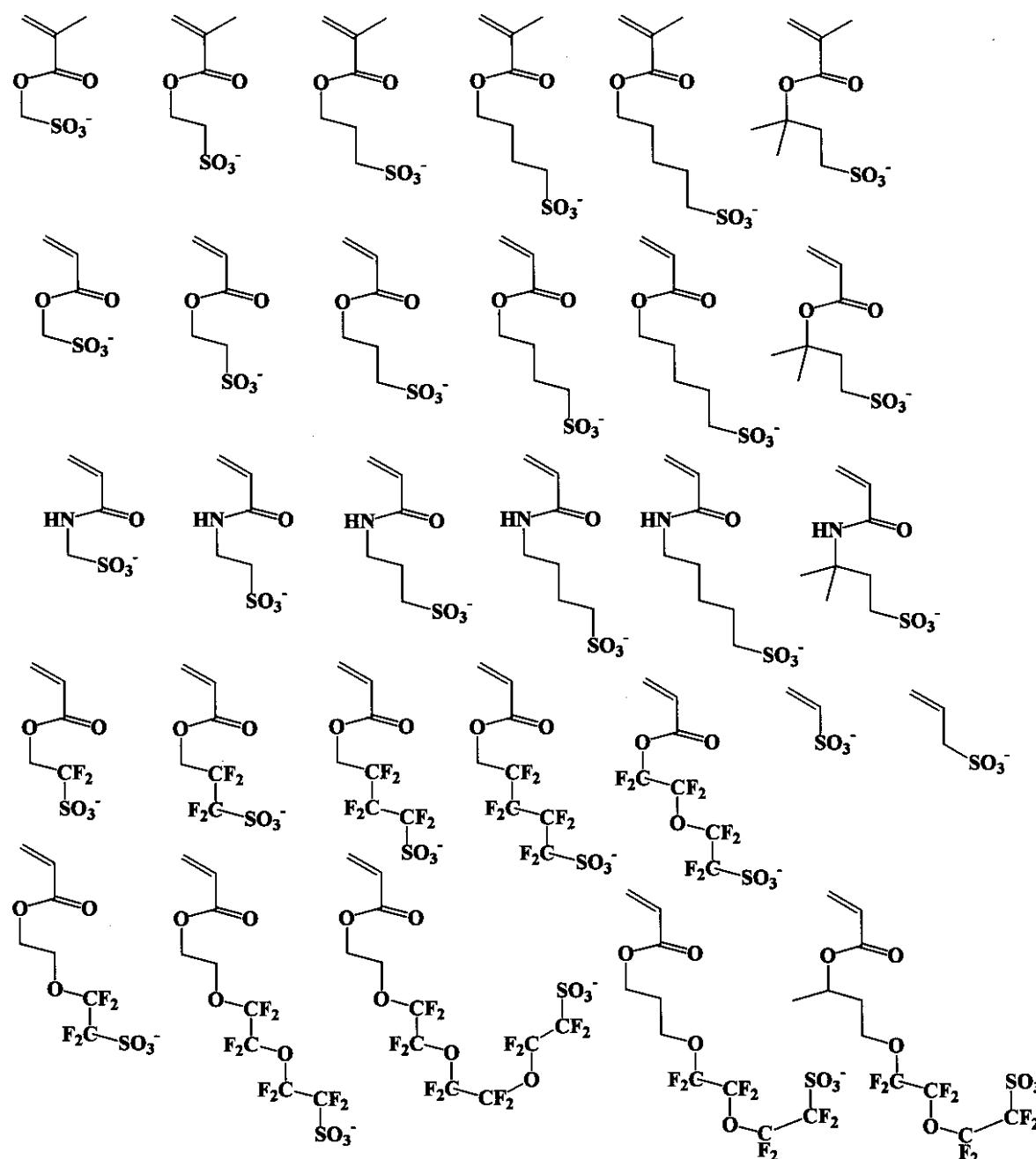
【0035】

上記一般式(3)および(4)におけるスルホン酸アニオンは、具体的には下記のものを例示することができる。

【0036】

【化5】

10



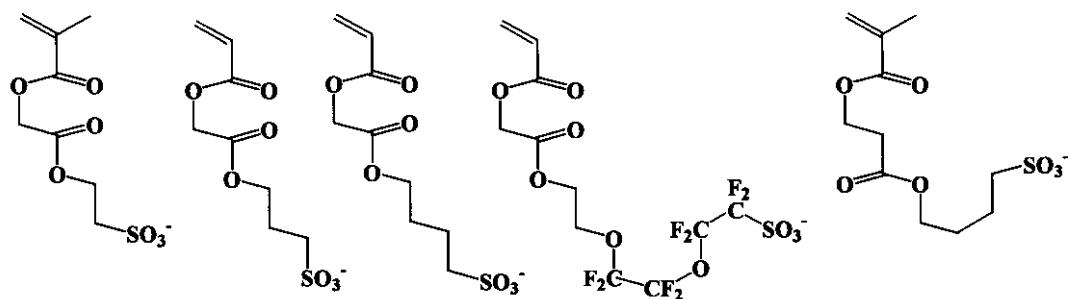
20

30

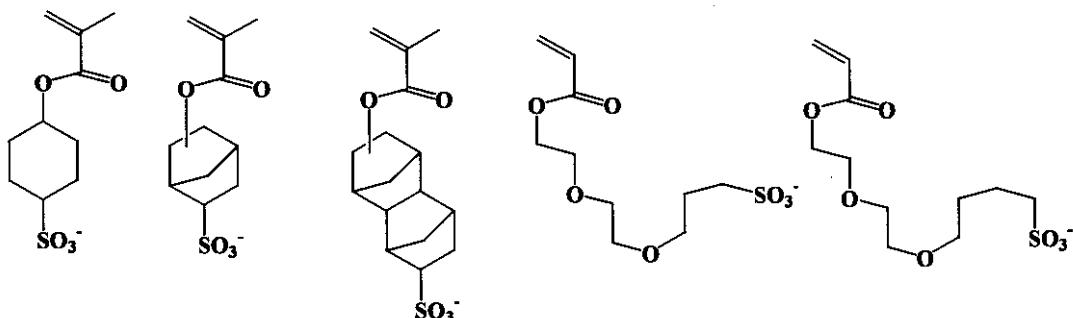
40

【0037】

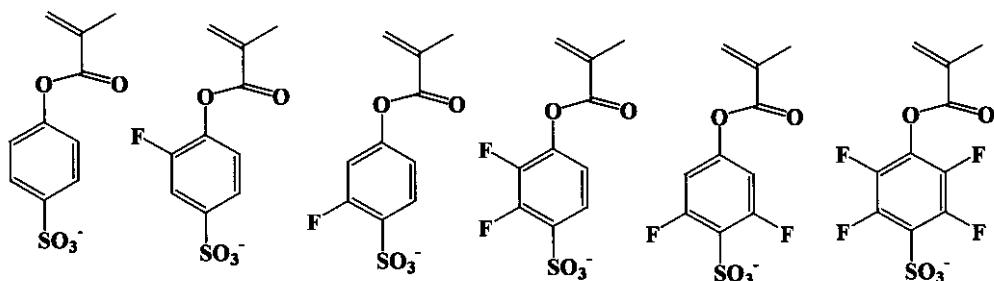
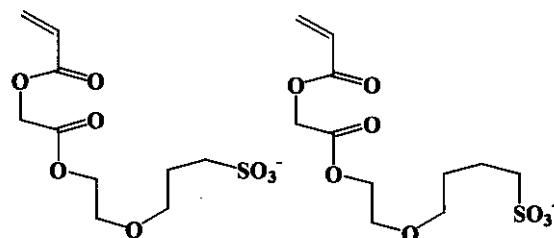
【化6】



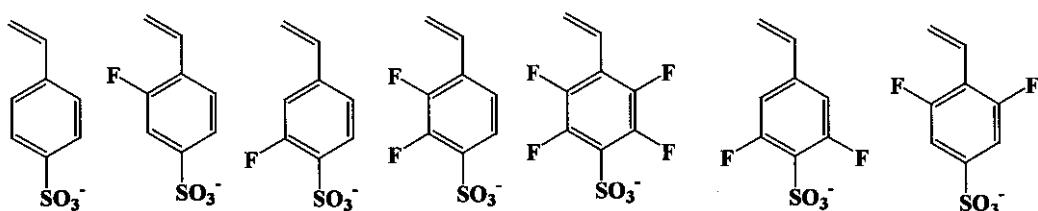
10



20



30



40

【0038】

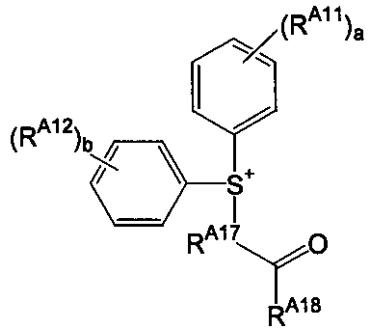
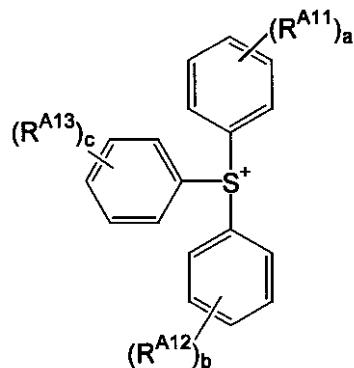
本発明のオニウム塩は発生する酸の構造すなわちアニオン側を限定するものであるが、カチオン側は特に限定しない。

【0039】

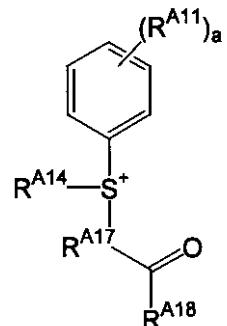
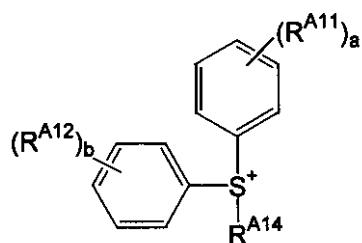
上記一般式(3)あるいは(4)の化合物のカチオン側としては、具体的に下記構造のものを例示することができる。

【0040】

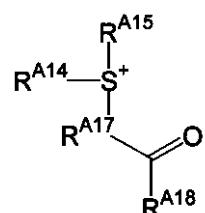
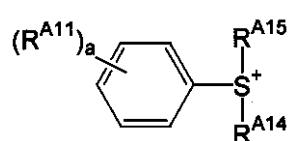
【化7】



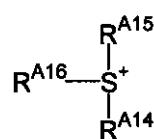
10



20

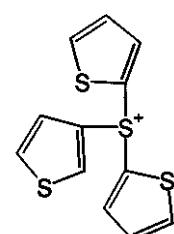
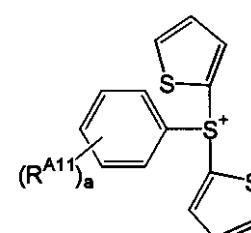
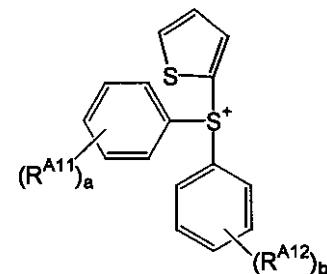
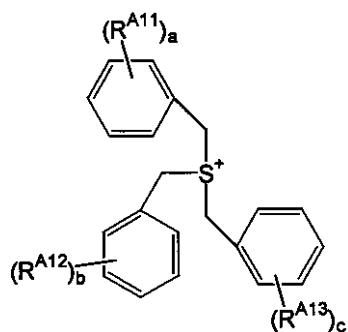


30



【0 0 4 1】

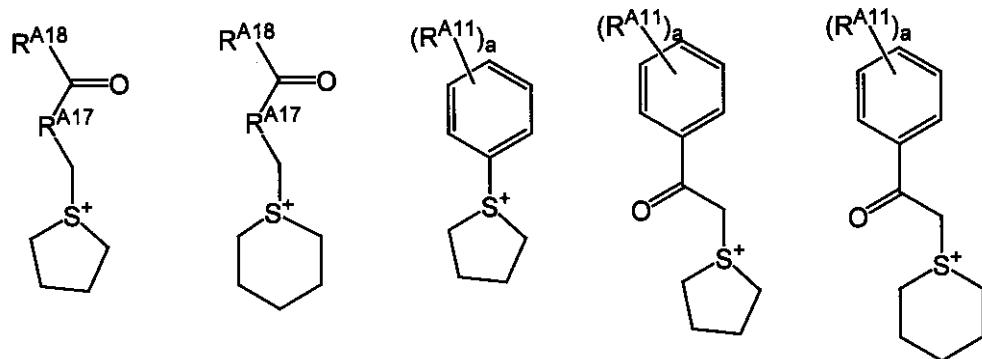
【化8】



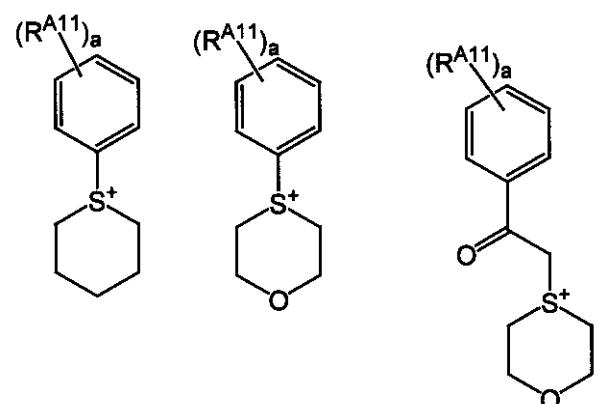
40

【0 0 4 2】

【化9】



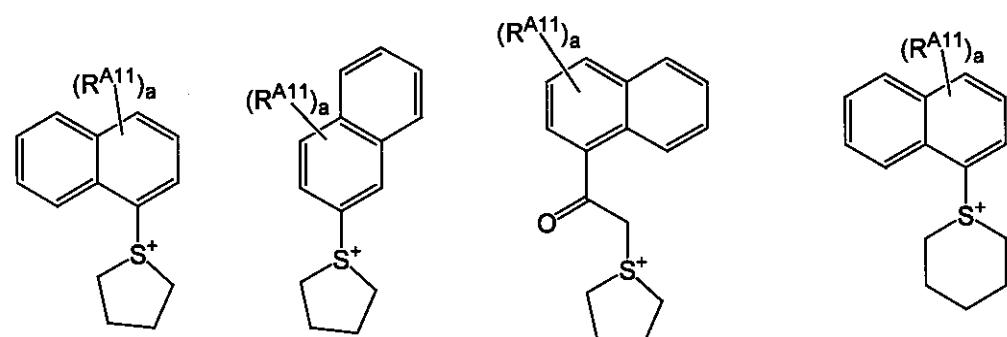
10



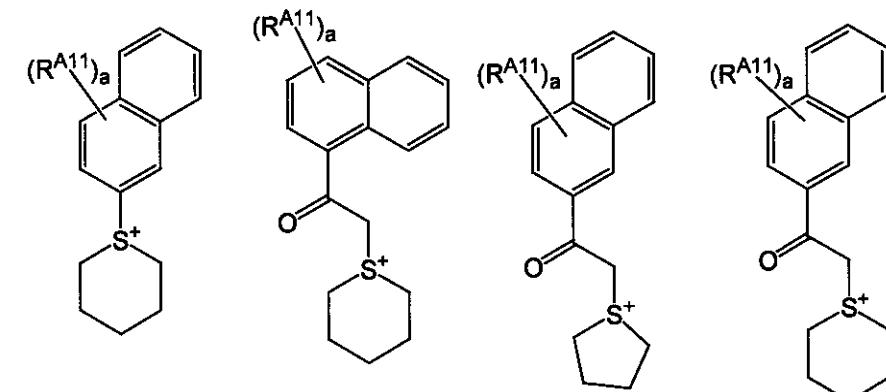
20

【0 0 4 3】

【化10】



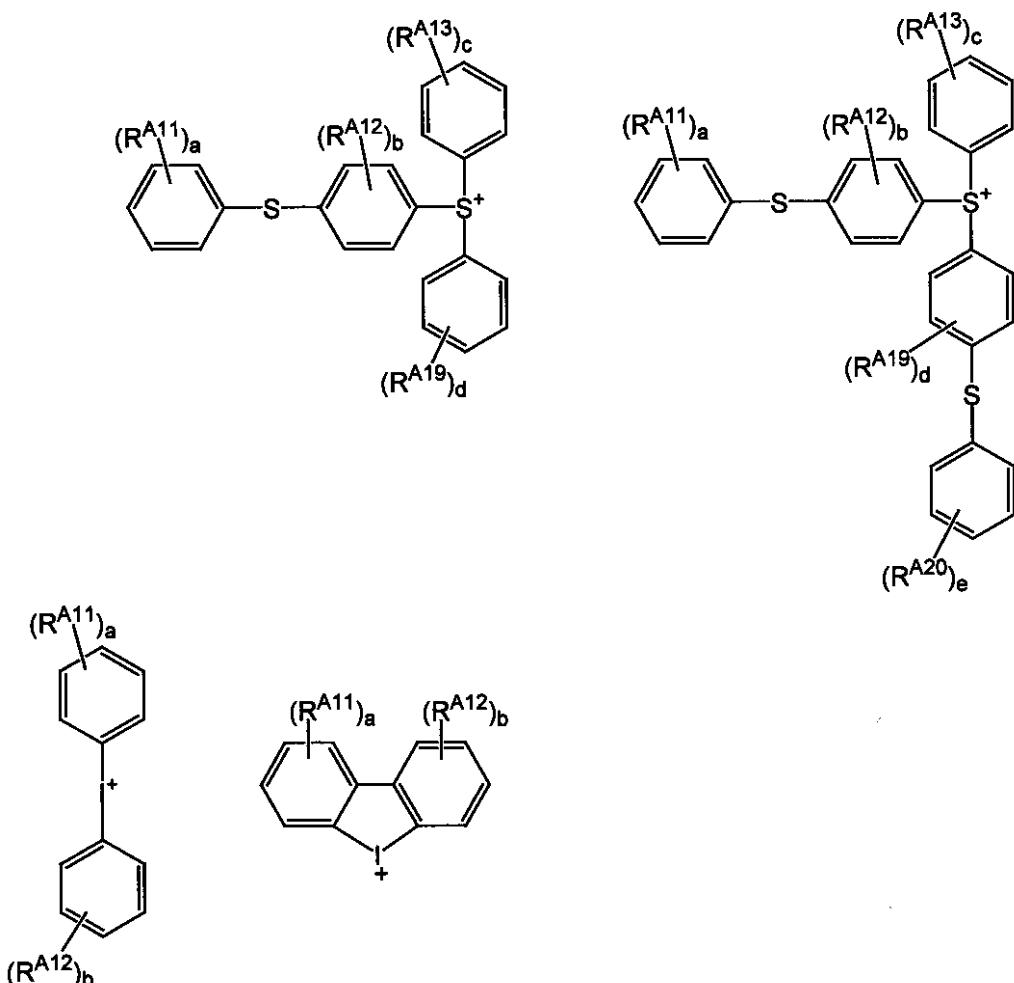
30



40

【0 0 4 4】

【化11】



10

20

30

40

50

【0045】

上記式中、 R^{A11} 、 R^{A12} 、 R^{A13} 、 R^{A19} 、 R^{A20} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のエステル基、カルボニル基又はラクトン環を含むアルキル基又はパーフルオロアルキル基である。 R^{A14} 、 R^{A15} 、 R^{A16} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基、ラクトン環を含んでいてもよく、 R^{A17} はメチレン基、 R^{A18} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^{A17} と R^{A18} が結合して環を形成してもよい。a、b、c、d、eは0～5の整数である。

【0046】

本発明に係る重合体を得るために必要な、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を合成する方法としては、たとえば前記重合性不飽和結合を有するスルホン酸アニオンと既知のスルホニウム塩のハライドあるいはアルキルスルホネート、アリールスルホネート等のアニオンを交換して合成する方法が挙げられる。

【0047】

スルホニウム塩(スルホニウムカチオン)の合成は既知であり、特に限定されるものではないが、スルホキシドと芳香族化合物の五酸化二磷/メタンスルホン酸やフッ化水素、硫酸による縮合反応(特開昭53-44533号公報、同61-212554号公報)や、ジアリールスルホキシドとアリールグリニヤ試薬をトリアルキルシリルハライド存在下で反応させる方法(特開平9-323970号公報)、過剰のアリールグリニヤ試薬存在下で塩化チオニル、次いでトリアルキルシリルハライドと反応させる方法等(特開平8-311018号公報)、フェナシルク

ロリドあるいはクロロアセトンとジアルキルスルフィドや環状アルキレンスルフィドを反応させる方法（特開2001-354669号公報、特開2003-321466号公報）、ナフトール、フェノール等の水酸基含有芳香族化合物とジアルキルスルフィド、環状アルキレンスルフィドを反応させる方法（特開2002-229192号公報）等が挙げられる。

【0048】

ここで上記のスルホニウム塩のアニオンにはその共役酸の酸強度が高すぎないものを用いることが好ましい。例えばアニオンとして塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオン等のハロゲン化物イオン、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、10-カンファースルホネート等のアルキルスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート等のアリールスルホネートを有するスルホニウム塩を用いることが好適である。この場合アニオンにトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロ-1-ブタンスルホネート、パーフルオロ-1-オクタンスルホネート等のパーフルオロアルキルスルホネートをアニオンに有するスルホニウム塩と上記の重合性2重結合を有するスルホン酸アニオンのアニオン交換反応は定量的に進まないことが多い。

10

【0049】

具体的には、上記のように既存の方法で合成したスルホニウム塩、特にアニオンにハロゲン化物イオン、アルキルスルホネート、アリールスルホネートを有するスルホニウム塩と、前記重合性不飽和結合を有するスルホン酸のナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン等の金属イオン塩あるいはアンモニウム、トリエチルアンモニウム塩等のアンモニウム塩を、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン等の水との分離が可能な有機溶剤と水の存在下で攪拌し、アニオン交換反応を行なうことができる。

20

【0050】

以上のようにして、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を得ることができる。本発明に係るレジスト材料は、このような重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩のみを重合させた重合体を含有してもよいし、さらに、これら重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩と共に重合可能なモノマーとを共重合させた重合体を含有しても良い。

【0051】

たとえば、本発明のレジスト材料においてベース樹脂としては、上記重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を重合した重合体であって、さらに、酸脱離基を有する繰り返し単位と、密着性基を有する繰り返し単位とを有する重合体が好ましく用いられる。この酸脱離基を有する繰り返し単位と、密着性基を有する繰り返し単位としては、たとえばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸誘導体が好ましく用いられる。本発明のレジスト材料においては、これら以外に、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩が共重合されていない従来型のポリマー、具体的にはポリアクリル酸及びその誘導体、シクロオレフィン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元以上の共重合体、シクロオレフィン誘導体-トリフルオロメチルアクリル共重合体、ポリノルボルネン、並びにメタセシス開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体をブレンドしてもよい。

30

【0052】

このような本発明に係る重合体の合成方法は特に限定されないが、たとえば有機溶媒中に、上記で得られた重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩、あるいは加えてこれらと共に重合可能なモノマーを存在させ、これにラジカル開始剤を加え加熱重合を行い合成することができる。この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、ジオキサン等が例示できる。また、重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、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例示でき、好ましくは50から80に加熱して重合できる。反応時間としては好ましくは2~100時間、より好ましくは5

40

50

~ 20 時間である。

(0 0 5 3)

このようにして得られた重合体中、上記式(1)および(2)のオニウム塩の繰り返し単位は、全繰り返し単位の100モル%以下、好ましくは80モル%以下、より好ましくは60モル%以下である。

【 0 0 5 4 】

この場合、上記レジスト材料を化学増幅ポジ型に調製する場合、ベース樹脂としては、現像液（通常、アルカリ現像液）に不溶又は難溶であって、酸によって現像液に可溶となるものが使用される。このため、ベース樹脂としては、酸によって開裂し得る酸不安定基（酸脱離基）を有するものが用いられる。

【 0 0 5 5 】

具体的には、たとえばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸のカルボキシキル基の水素原子を酸不安定基に置換したものが用いられる。用いられる酸不安定基は種々選定され特に限定されないが、同一でも異なっていてもよく、特に下記式(A-1)～(A-3)で置換された基で示されるものが挙げられる。

(0 0 5 6)

【化 1 2 】



〔 0 0 5 7 〕

式 (A-1)において、R³⁰は炭素数4～20、好ましくは4～15の3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 (A-3) で示される基等を示し、3級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。a1は0～6の整数である。

【 0 0 5 8 】

上記式 (A - 1) の酸不安定基としては、具体的には *tert* - プトキシカルボニル基、*tert* - プトキシカルボニルメチル基、*tert* - アミロキシカルボニル基、*tert* - アミロキシカルボニルメチル基、1,1 - ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1 - ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1 - エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1 - エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1 - エチル - 2 - シクロペンテニルオキシカルボニル基、1 - エチル - 2 - シクロペンテニルオキシカルボニル基

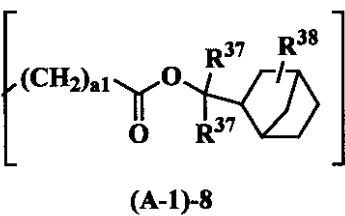
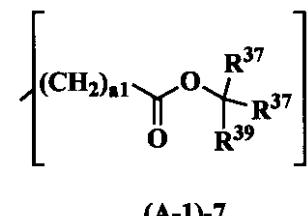
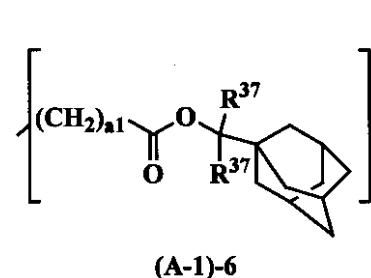
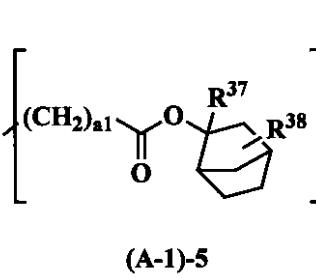
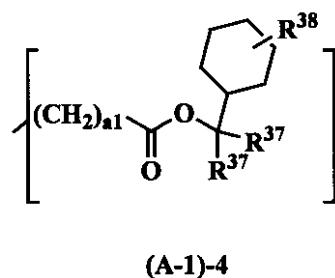
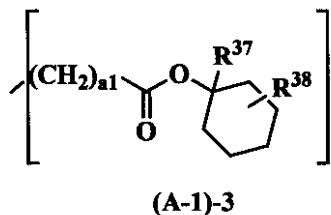
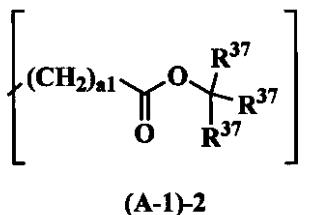
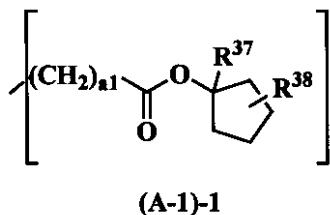
ルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0059】

更に、下記式(A-1)-1～(A-1)-8で示される置換基を挙げることもできる。

【0060】

【化13】



【0061】

ここで、 R^{37} は互いに同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 R^{38} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

【0062】

また、 R^{39} は互いに同一又は異種の炭素数2～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基である。

また、 $a1$ は0～6の整数である。

【0063】

上記式(A-2)において、 R^{31} 、 R^{32} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、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、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^{33} 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、分岐状もしく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、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0064】

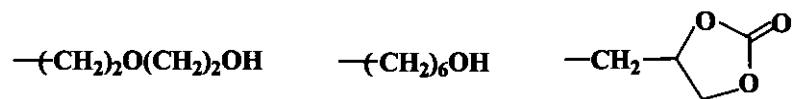
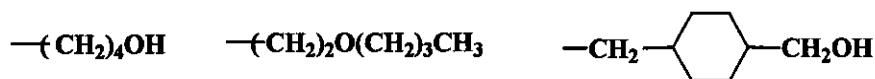
10

20

30

40

【化14】



【0065】

R³¹とR³²、R³¹とR³³、R³²とR³³とは結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合にはR³¹、R³²、R³³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し、好ましくは環の炭素数は3～10、特に4～10である。 10

【0066】

上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式(A-2)-1～(A-2)-35のものを例示することができる。

【0067】

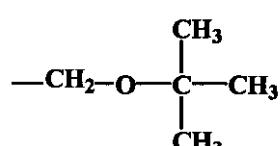
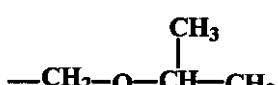
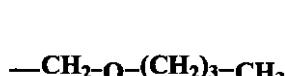
【化15】



(A-2)-1

(A-2)-2

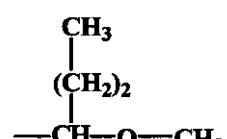
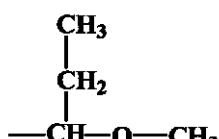
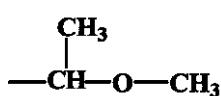
(A-2)-3



(A-2)-4

(A-2)-5

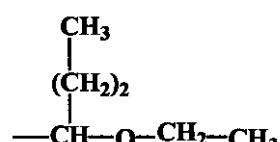
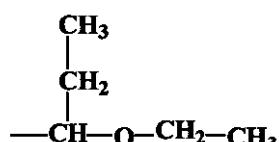
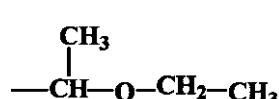
(A-2)-6



(A-2)-7

(A-2)-8

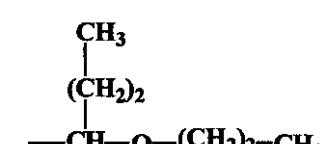
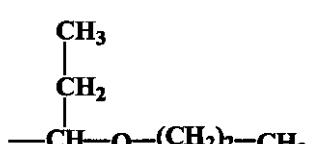
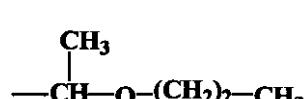
(A-2)-9



(A-2)-10

(A-2)-11

(A-2)-12



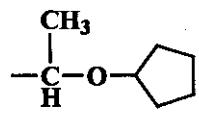
(A-2)-13

(A-2)-14

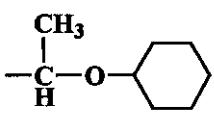
(A-2)-15

【0068】

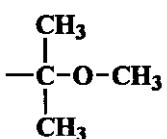
【化16】



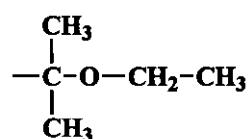
(A-2)-16



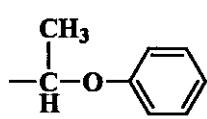
(A-2)-17



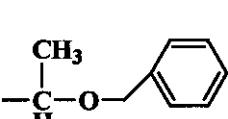
(A-2)-18



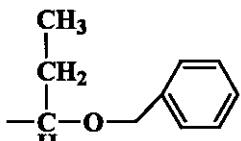
(A-2)-19



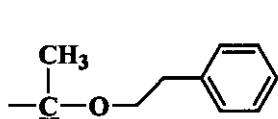
(A-2)-20



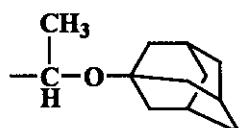
(A-2)-21



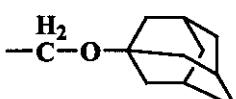
(A-2)-22



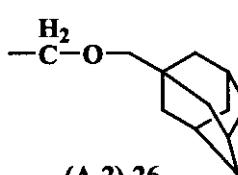
(A-2)-23



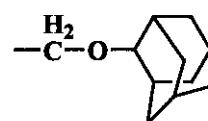
(A-2)-24



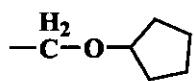
(A-2)-25



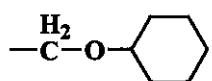
(A-2)-26



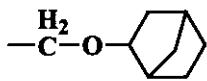
(A-2)-27



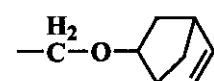
(A-2)-28



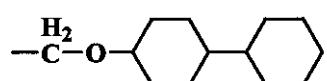
(A-2)-29



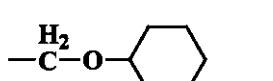
(A-2)-30



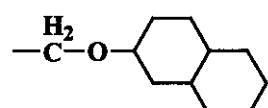
(A-2)-31



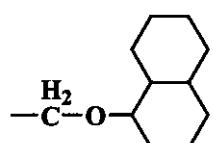
(A-2)-32



(A-2)-33



(A-2)-34



(A-2)-35

【0069】

上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0070】

また、一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される酸不安定基によって分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0071】

10

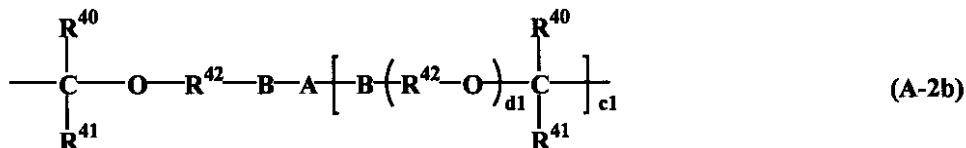
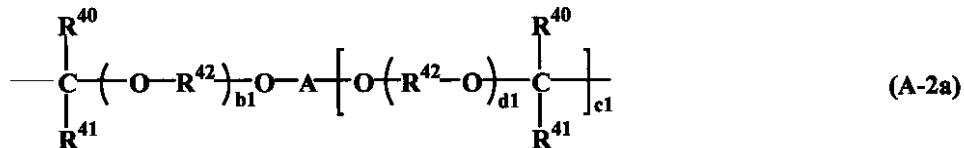
20

30

40

50

【化17】



【0072】

式中、 R^{40} 、 R^{41} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{40} と R^{41} は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{40} 、 R^{41} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{42} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $\text{b}1$ 、 $\text{d}1$ は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 $\text{c}1$ は1～7の整数である。Aは、($\text{c}1+1$)価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。

【0073】

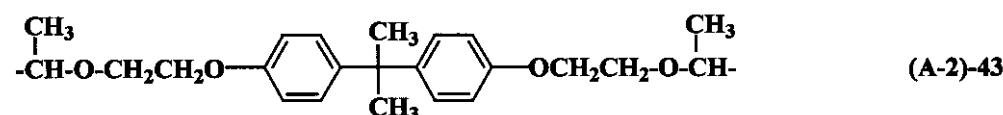
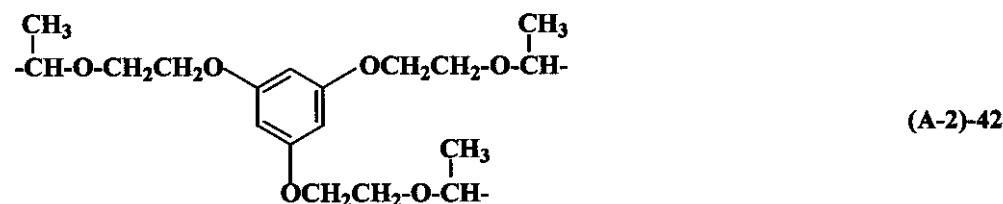
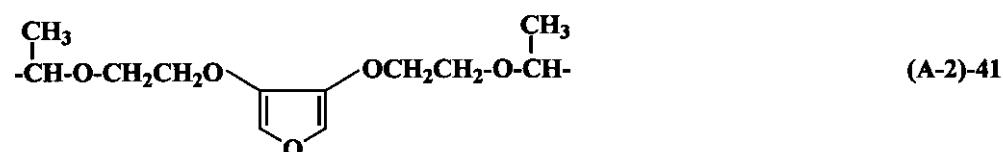
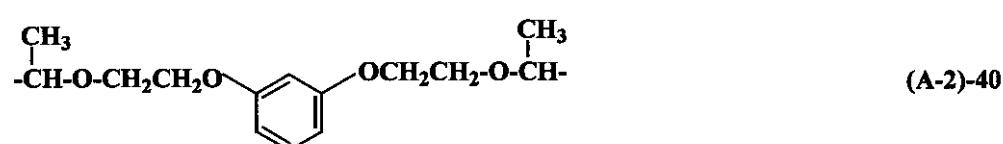
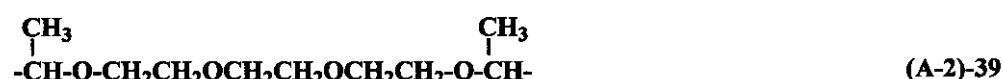
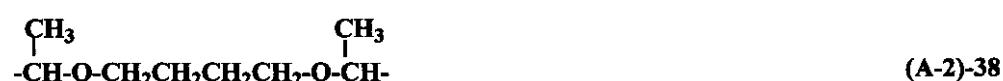
この場合、好ましくは、Aは2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 $\text{c}1$ は好ましくは1～3の整数である。

【0074】

上記一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-36～(A-2)-43のものが挙げられる。

【0075】

【化18】



10

20

30

40

【0076】

次に、上記式(A-3)において R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状も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、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{34} と R^{35} 、 R^{34} と R^{36} 、 R^{35} と R^{36} 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の環を形成してもよい。

【0077】

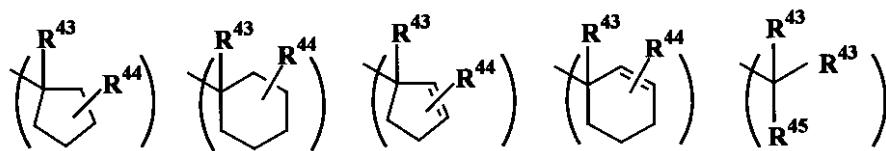
上記式(A-3)に示される3級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0078】

また、3級アルキル基としては、下記に示す式(A-3)-1～(A-3)-18を具体的に挙げることもできる。

【0079】

【化19】



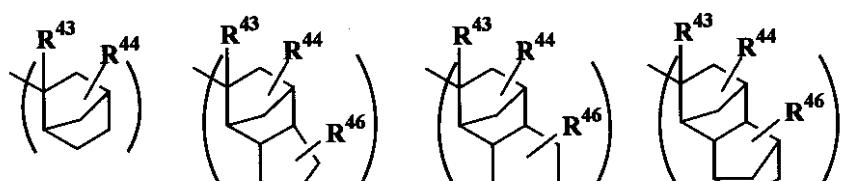
(A-3)-1

(A-3)-2

(A-3)-3

(A-3)-4

(A-3)-5

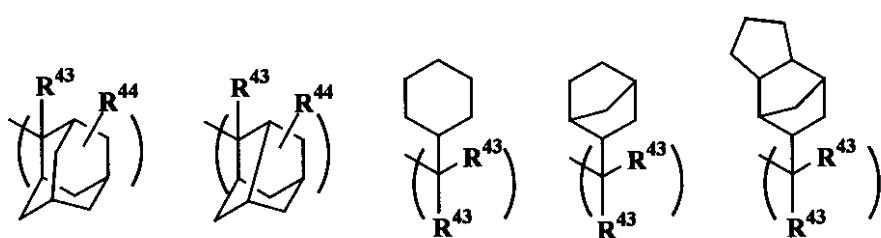


(A-3)-6

(A-3)-7

(A-3)-8

(A-3)-9



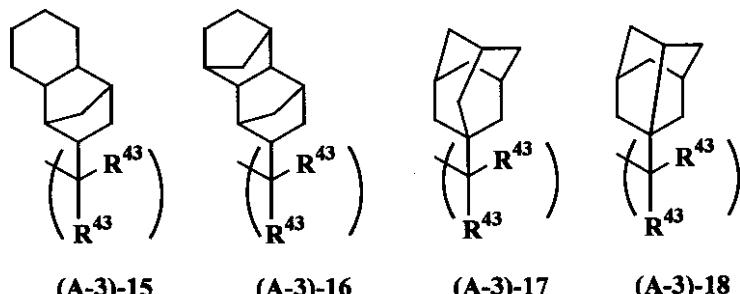
(A-3)-10

(A-3)-11

(A-3)-12

(A-3)-13

(A-3)-14



(A-3)-15

(A-3)-16

(A-3)-17

(A-3)-18

【0080】

式(A-3)-1～(A-3)-18中、R⁴³は同一又は異種の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～20のフェニル基等のアリール基を示す。R⁴⁴、R⁴⁶は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁴⁵は炭素数6～20のフェニル基等のアリール基を示す。

【0081】

更に、下記式(A-3)-19、(A-3)-20に示すように、2価以上のアルキレン基、アリーレン基であるR⁴⁷を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。

【0082】

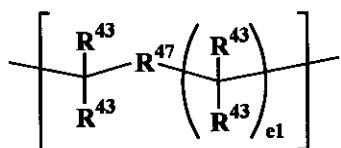
10

20

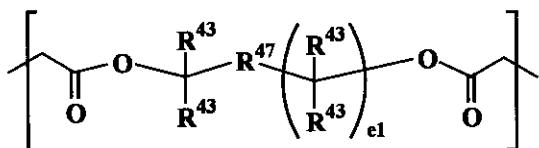
30

40

【化20】



(A-3)-19



(A-3)-20

10

【0083】

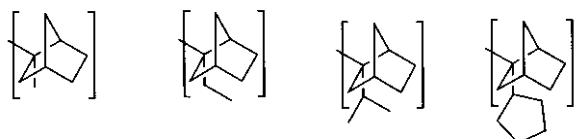
式(A-3)-19、(A-3)-20中、R⁴³は前述と同様、R⁴⁷は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。e1は1～3の整数である。

【0084】

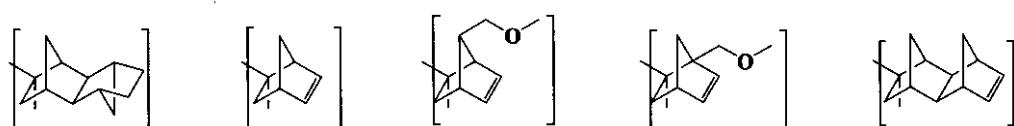
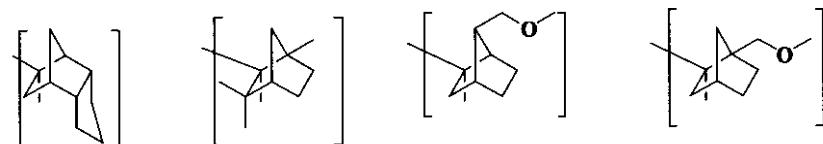
ここで前記(A-3)-6～(A-3)-9はendo、exoの立体異性体があり、exo異性体が脱離反応の中間体の安定性が高い分だけ、脱離性反応速度が高く、脱離の活性化エネルギーが低い特徴がある。脱離反応速度が早いことは、脱保護のコントラストが高く、高い溶解コントラストを得ることができ、活性化エネルギーが低いことはポストエクスポジュアーベーク(PEB)温度を変化させたときの寸法変化(PEB依存性)が小さいことにつながる。exo体の酸不安定基は下記に例示される。

【0085】

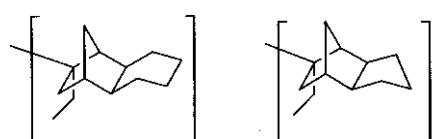
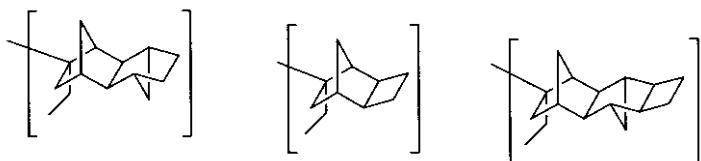
【化21】



30



40



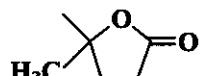
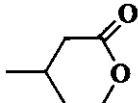
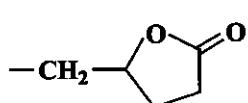
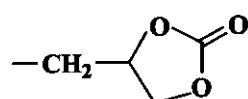
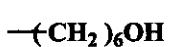
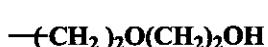
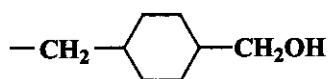
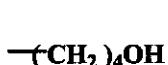
50

【0086】

また、式(A-1)、(A-2)、(A-3)中のR³⁰、R³³、R³⁶は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基、あるいはオキソアルキル基であってもよい。

【0087】

【化22】



10

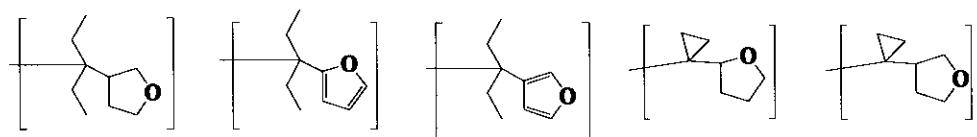
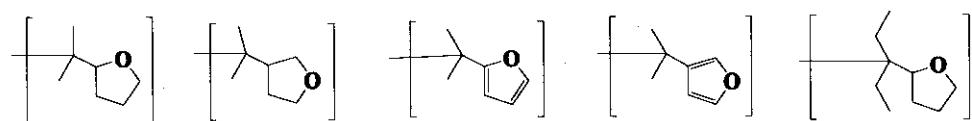
20

【0088】

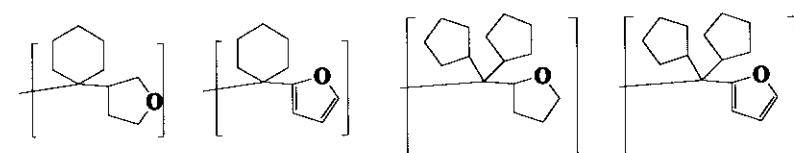
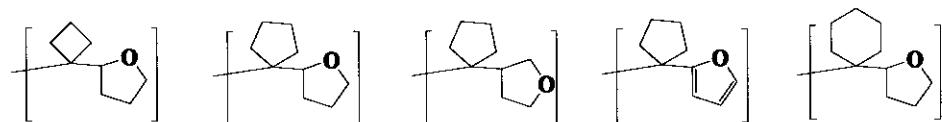
更には、3級アルキル基として酸素原子を有する酸不安定基を挙げることができる。具体的には下記に例示することができる。

【0089】

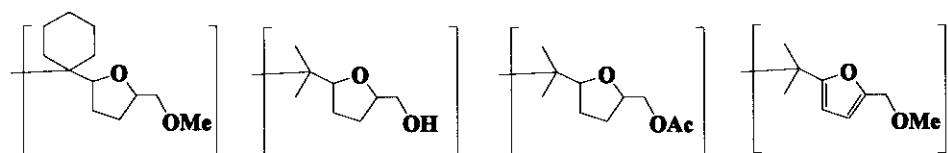
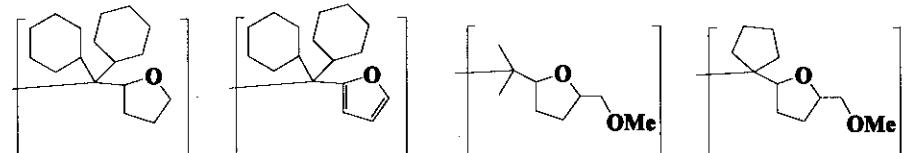
【化23】



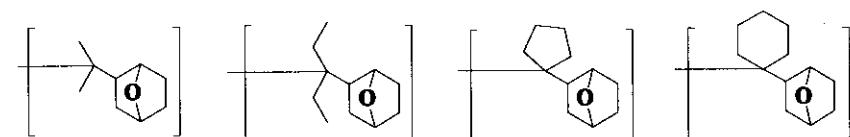
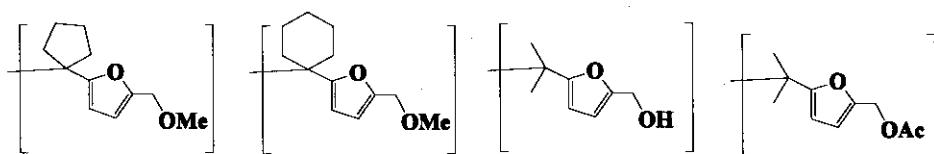
10



20



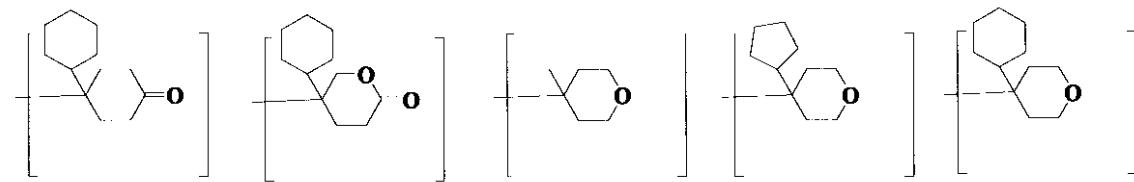
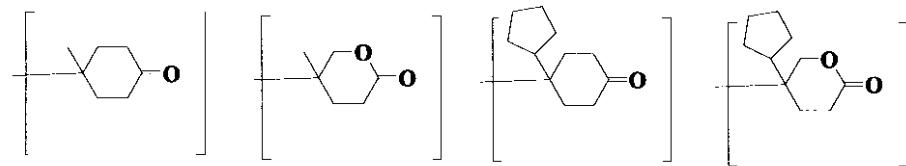
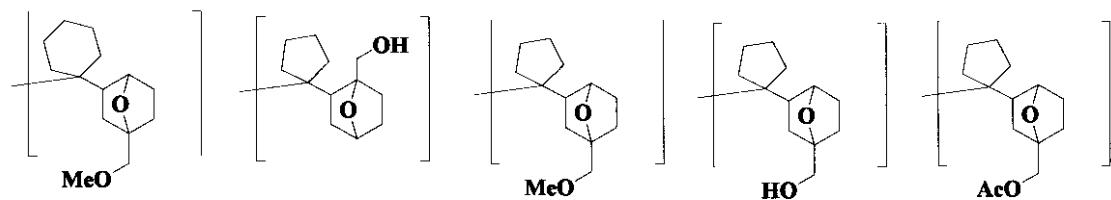
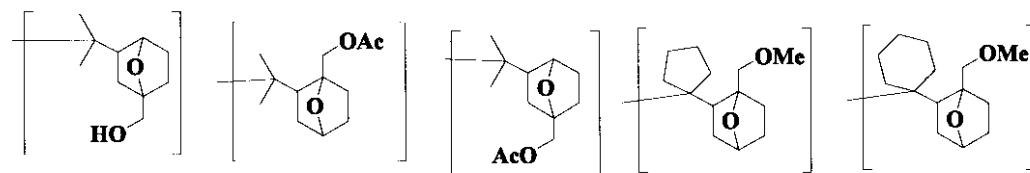
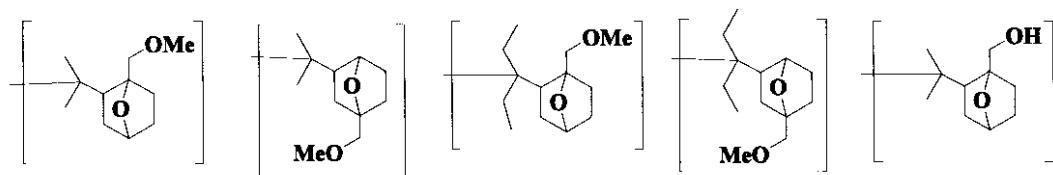
30



【0090】

40

【化24】



10

20

30

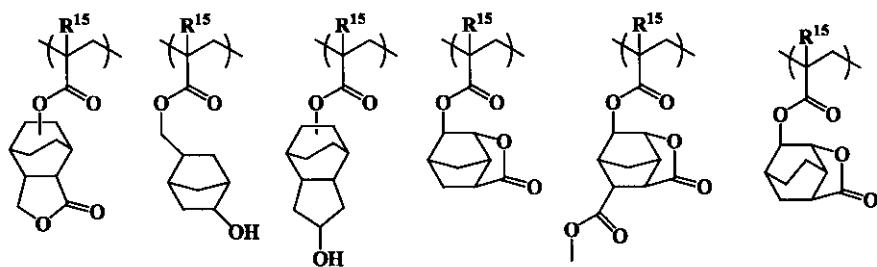
上記式中、Meはメチル基を、Acはアセチル基を示す。

【0091】

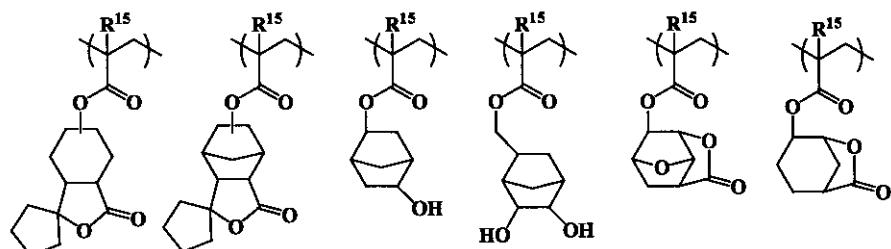
次に、前記重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩と共に重合できる、密着性基を有する単量体として、たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、ラクトン環、スルホンアミドなどを有するメタクリル酸あるいはアクリル酸誘導体を、具体的に下記に例示する。

【0092】

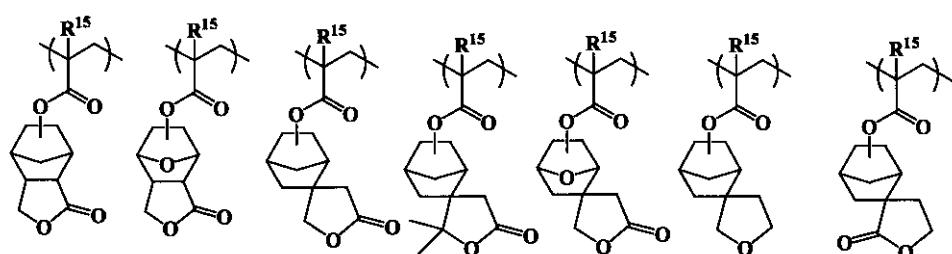
【化 2 5 】



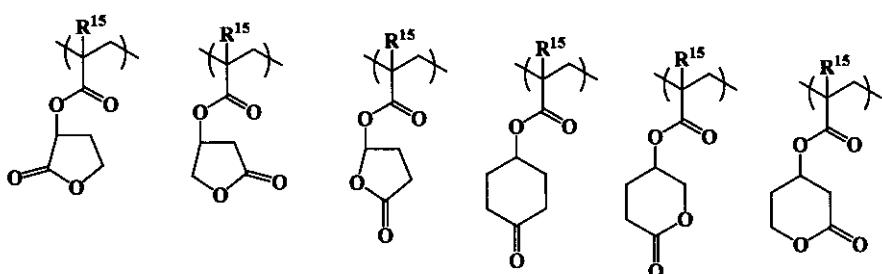
10



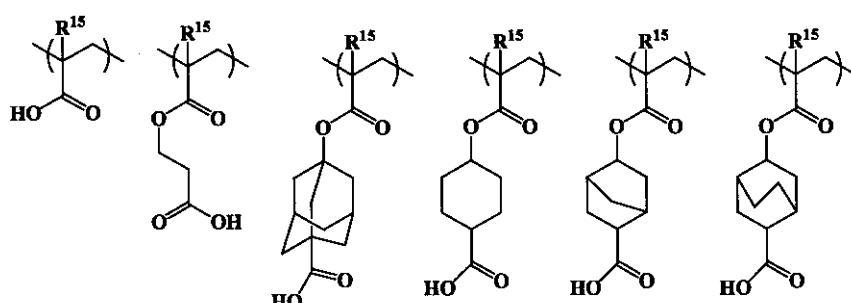
20



30

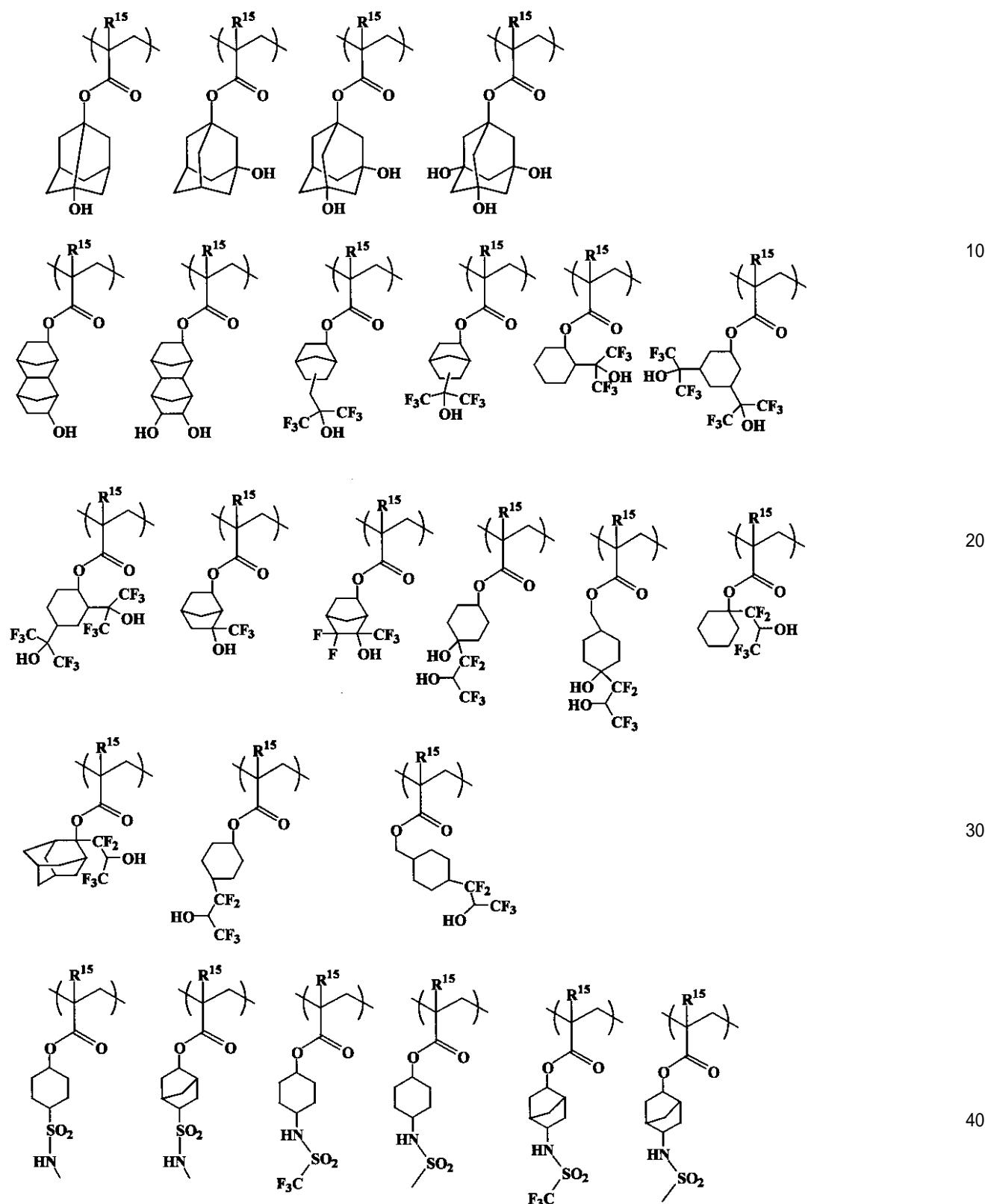


40



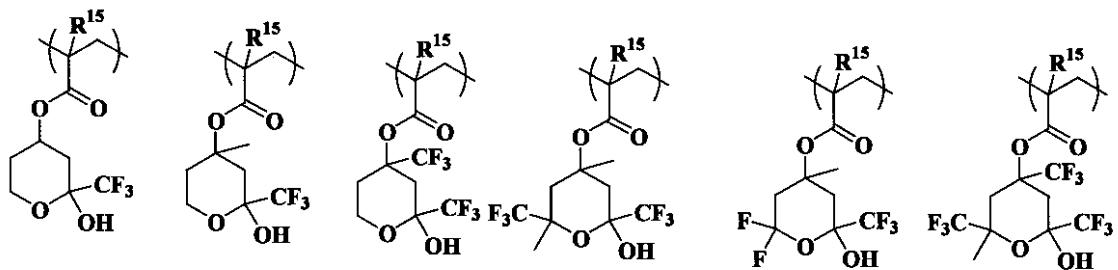
【 0 0 9 3 】

【化26】

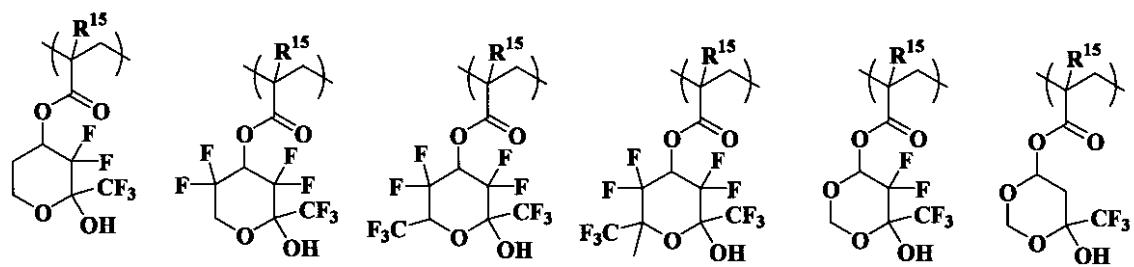


【0094】

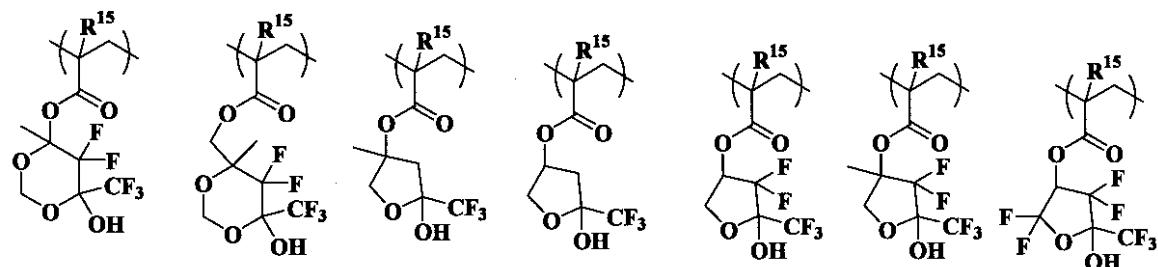
【化27】



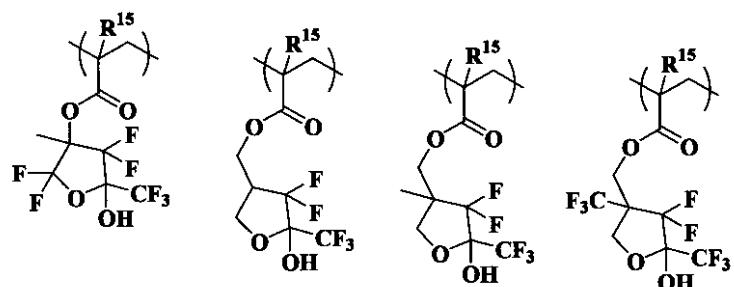
10



20



30



【0095】

式中、R¹⁵は水素原子、メチル基である。

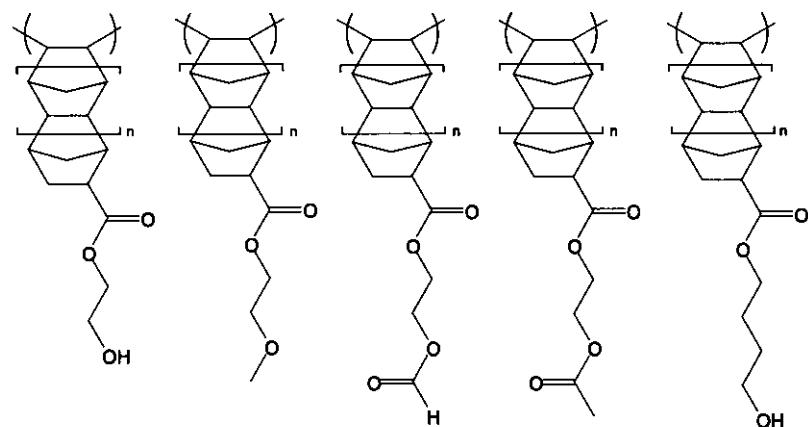
【0096】

更には、本発明に係るレジスト材料は、ノルボルネン誘導体と無水マレイン酸を重合して得られる密着性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。ノルボルネン誘導体を重合して得られる密着性基は下記に例示される。

【0097】

40

【化28】



(7)-1

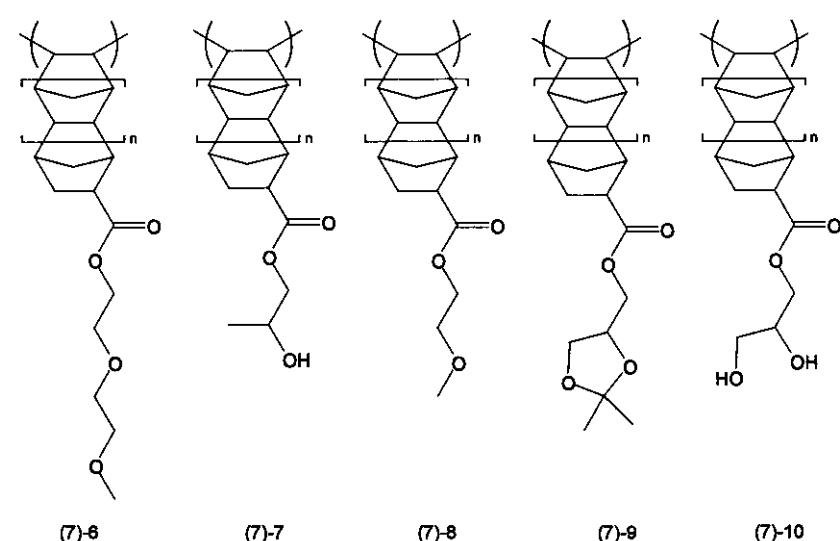
(7)-2

(7)-3

(7)-4

(7)-5

10



(7)-6

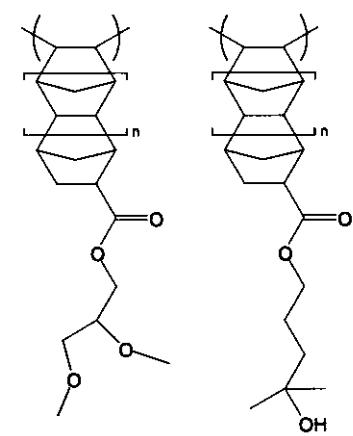
(7)-7

(7)-8

(7)-9

(7)-10

20



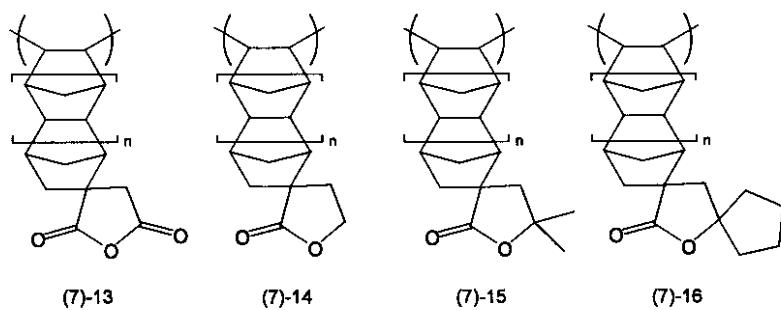
(7)-11

(7)-12

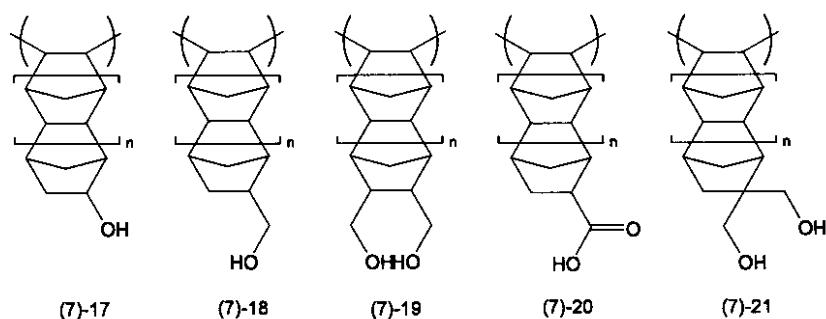
30

40

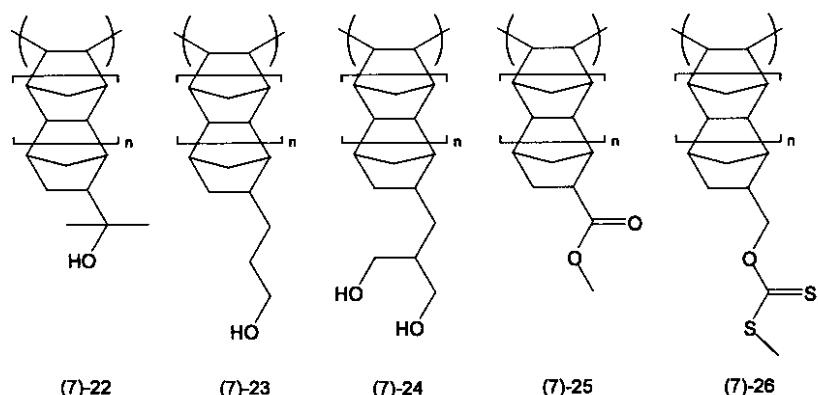
【化29】



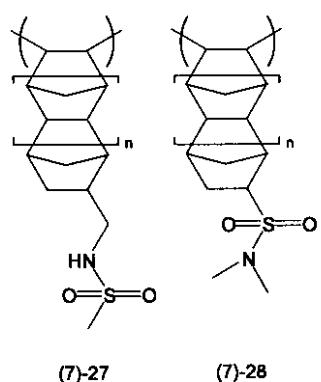
10



20



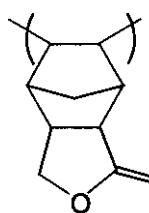
30



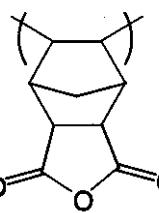
40

【0099】

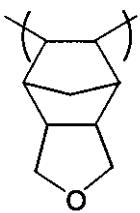
【化 3 0】



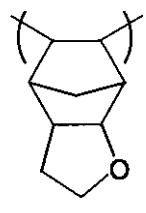
(7)-29



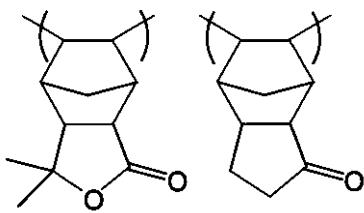
(7)-30



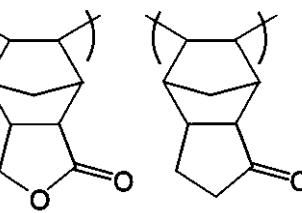
(7)-31



(7)-32



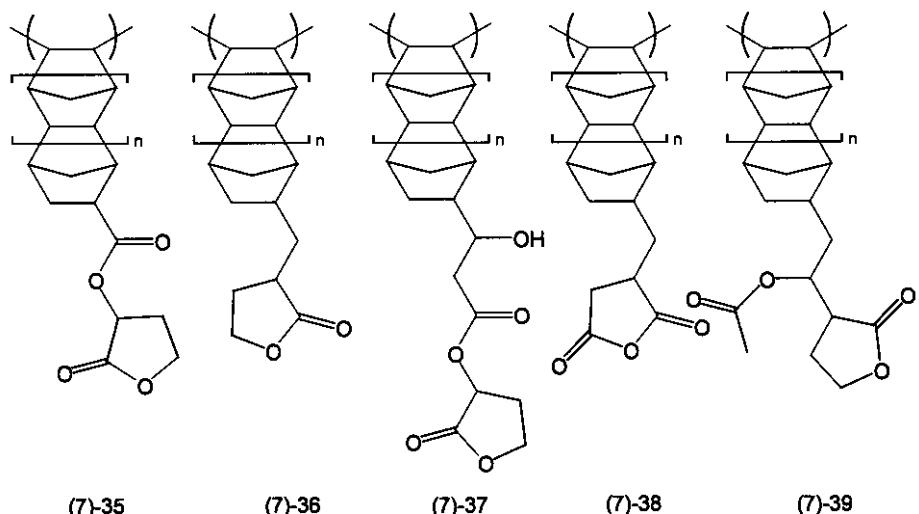
(7)-33



(7)-34

【0 1 0 0】

【化 3 1】



(7)-35

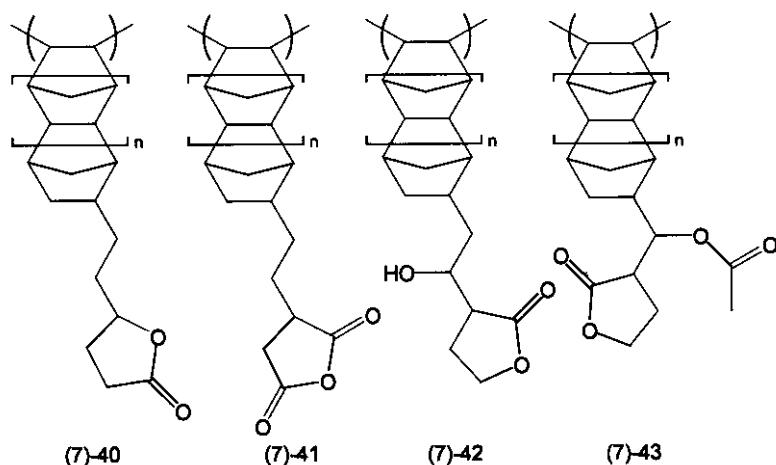
(7)-36

(7)-37

(7)-38

(7)-39

10



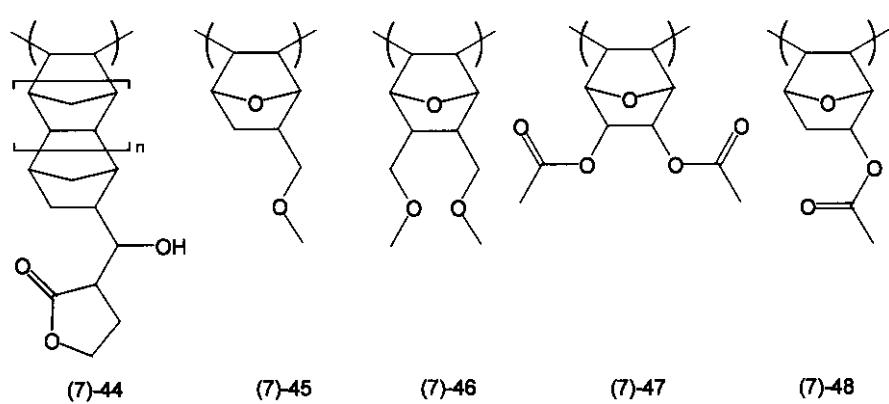
(7)-40

(7)-41

(7)-42

(7)-43

20



(7)-44

(7)-45

(7)-46

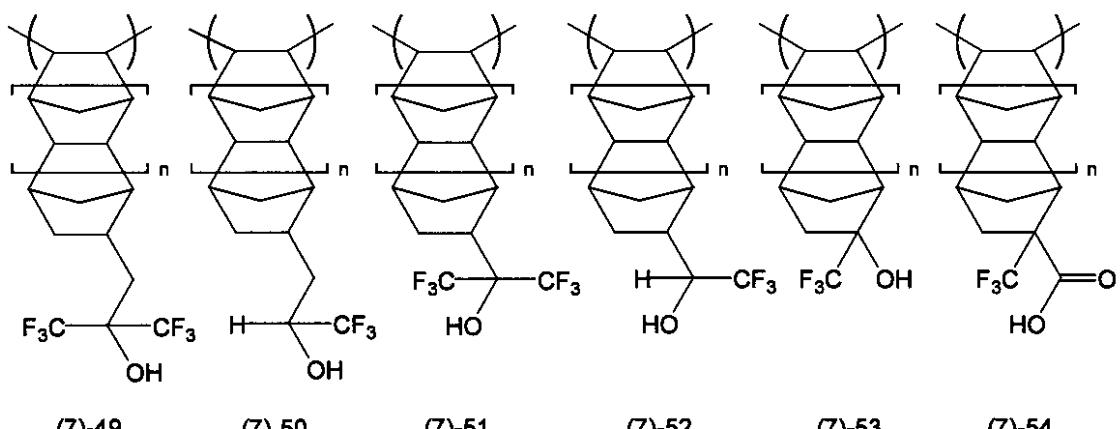
(7)-47

(7)-48

40

【 0 1 0 1 】

【化 3 2】



10

[0 1 0 2]

上記式中、 n は 0 または 1 である。

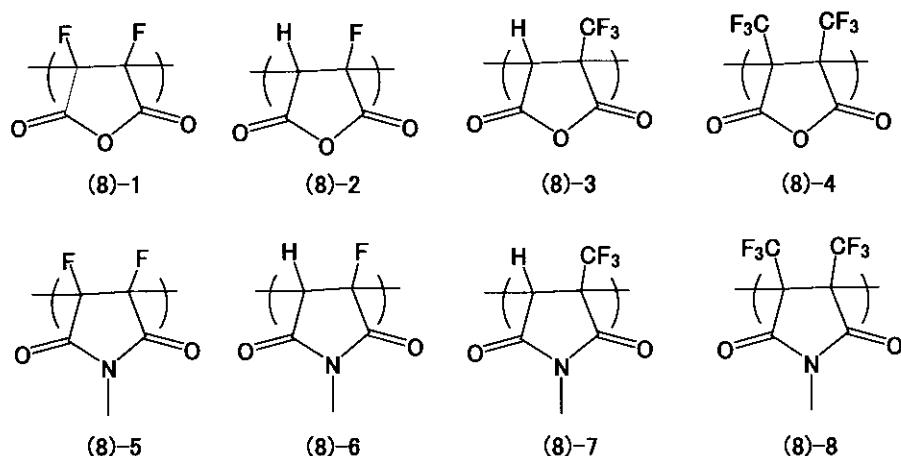
【 0 1 0 3 】

ノルボルネン類と共に重合する無水マレイン酸あるいはマレイミド類は、たとえば下記に挙げることができる。

20

[0 1 0 4]

【化 3 3】



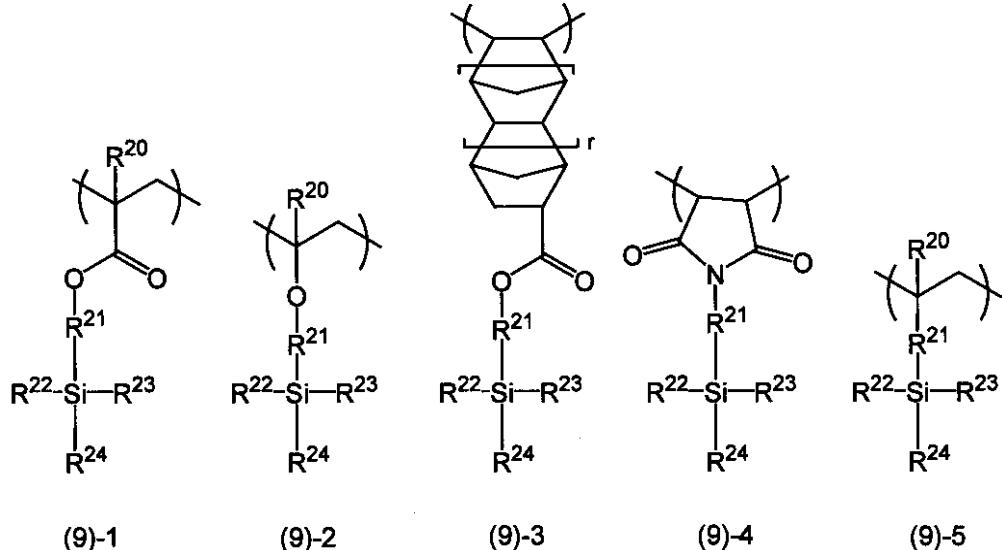
30

〔 0 1 0 5 〕

また、本発明に係るレジスト材料のベース樹脂は、珪素原子を含有する高分子構造体であってもよい。この場合、珪素原子含有の繰り返し単位は、たとえば下記式(9)-1～(9)-6に示すものを挙げることができる。なお、その質量平均分子量は、3,000～100,000の範囲であることが望ましい。

[0 1 0 6]

【化 3 4】



[0 1 0 7]

上記式中、 R^{20} は水素原子、メチル基、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基であり、 R^{21} は単結合、あるいは炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基等の 2 倍の炭化水素基、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は同一又は異種の水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、フッ素原子を含むアルキル基、又は珪素原子を含む炭化水素基、あるいはシロキサン結合を含む基であり、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} あるいは R^{22} と R^{24} がそれぞれ結合して環を形成してもよい。 r は 0 または 1 である。

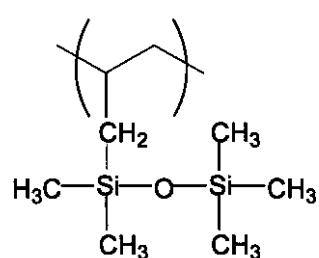
〔 0 1 0 8 〕

さらに、式(9)-5をより具体的に例示すると、下記式(10)-1～(10)-20で示されるものが挙げられ、式(9)-1～(9)-4における $-R^{21}-SiR^{22}R^{23}R^{24}$ は、式(10)-1～(10)-20におけるものと同様のものを例示することができる。

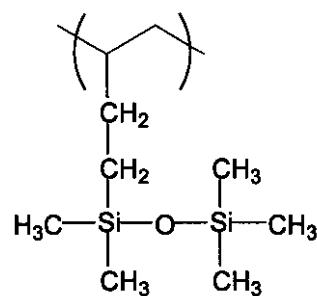
(0 1 0 9)

10

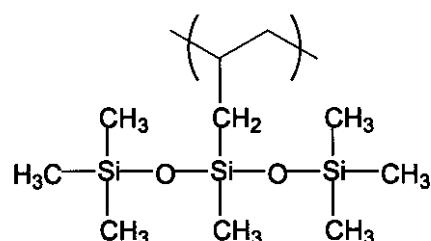
【化35】



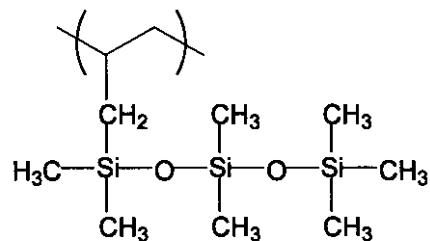
(10)-1



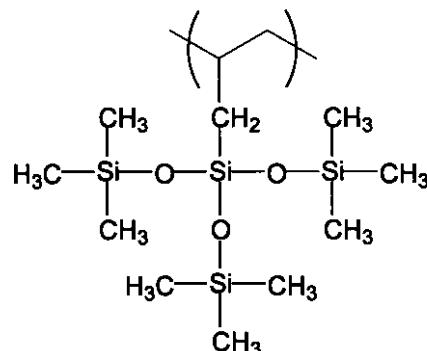
(10)-2



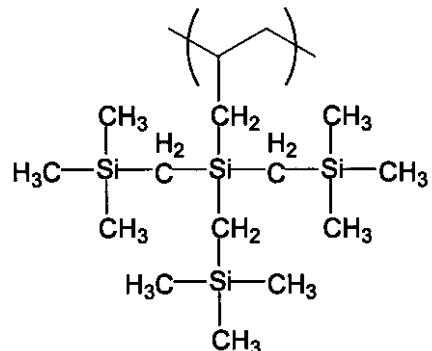
(10)-3



(10)-4



(10)-5



(10)-6

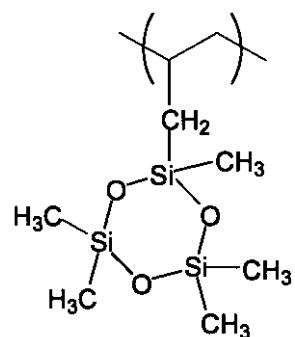
10

20

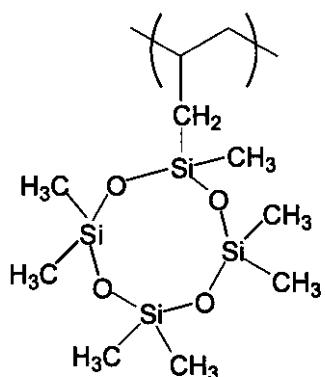
30

【0110】

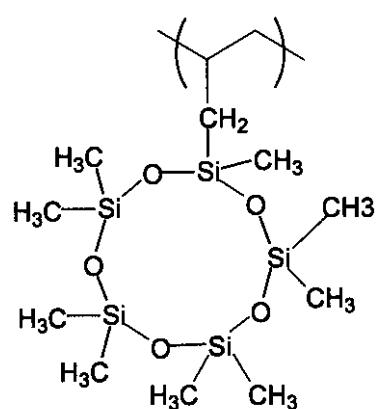
【化36】



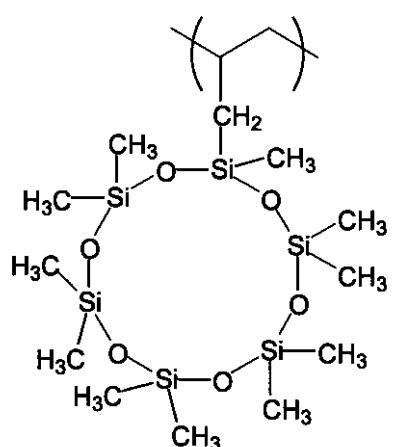
(10)-7



(10)-8



(10)-9



(10)-10

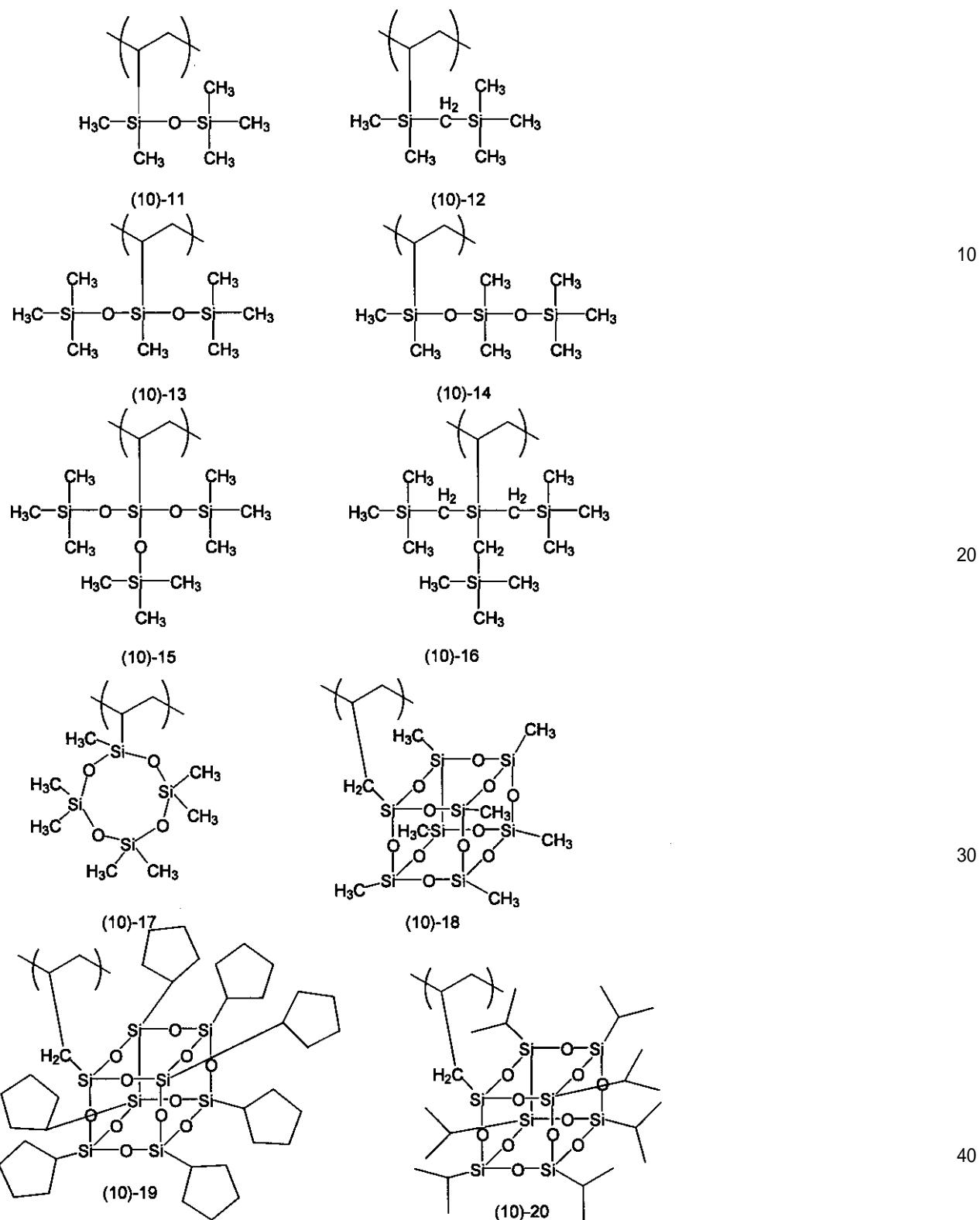
10

20

30

【0 1 1 1】

【化37】

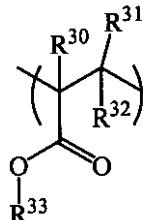


【0112】

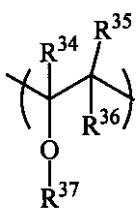
更には、本発明に係るレジスト材料のベース樹脂として、フッ素原子を含有する繰り返し構造体を用いることもできる。フッ素原子含有の繰り返し単位は、たとえば下記式(11)-1～(11)-8で示すことができる。

【0113】

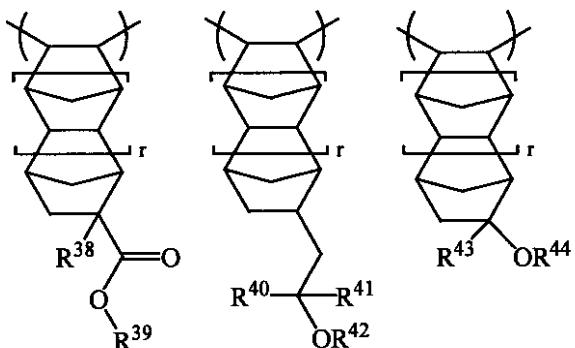
【化38】



(11)-1



(11)-2

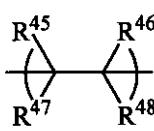


(11)-3

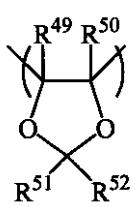
(11)-4

(11)-5

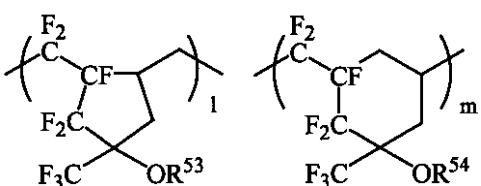
10



(11)-6



(11)-7



(11)-8

20

【0114】

上記一般式(11)-1～(11)-8中、R³⁰、R³¹、R³²は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基であるが、R³⁰～R³²の内少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。R³³、R³⁷、R³⁹、R⁴²、R⁴⁴は同一又は異種の水素原子、酸不安定基、又は密着性基である。R³⁴、R³⁵、R³⁶は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基であるが、R³⁴～R³⁶の内少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。R³⁸、R⁴³はそれぞれ水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基であり、R⁴⁰、R⁴¹は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、R⁴⁰とR⁴¹に少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸の内少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。R⁴⁹、R⁵⁰、R⁵¹、R⁵²は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基であるが、R⁴⁹～R⁵²の内少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。式中、R⁵³、R⁵⁴は水素原子又は酸不安定基であり、0 < 1 < 1、0 < m < 1である。rは0または1である。

30

【0115】

本発明のレジスト材料はポリマー型の酸発生剤を提案するものであるが、さらに従来型の酸発生剤を添加することもできる。

40

【0116】

本発明のレジスト材料で使用される酸発生剤としては、

i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は(P1b)のオニウム塩

- i i. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
- i i i. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
- i v. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、
- v. 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル

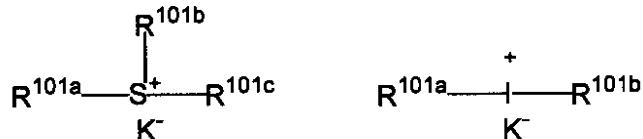
50

v i . - ケトスルホン酸誘導体、
 v i i . ジスルホン誘導体、
 v i i i . ニトロベンジルスルホネート誘導体、
 i x . スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

【0117】

【化39】



P1a-1

P1a-2

10

20

30

40

50

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基、オキソアルケニル基、又は炭素数6～20のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基、を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。 K^- は前記一般式(1)～(4)中のもの以外の非求核性対向イオンを表す。)

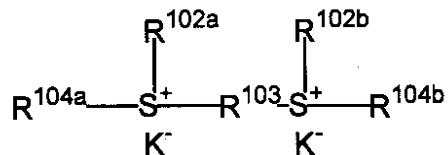
【0118】

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なっていてもよく、具体的にはアルキル基として、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、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロブロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。オキソアルケニル基としては、2-オキソ-4-シクロヘキセニル基、2-オキソ-4-プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。 K^- の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等が挙げられる。

【0119】

【化40】



10

P1b

(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

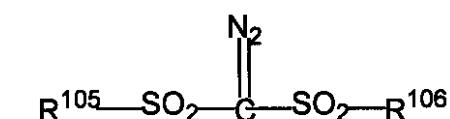
【0120】

上記R^{102a}、R^{102b}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、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)、(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

20

【0121】

【化41】



30

P2

(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

40

【0122】

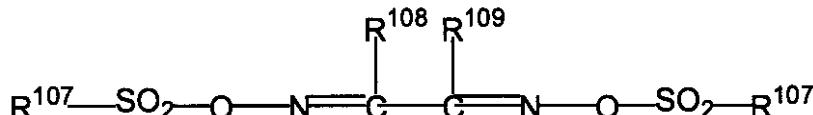
R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアル

50

コキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0123】

【化42】



10

P3

(式中、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

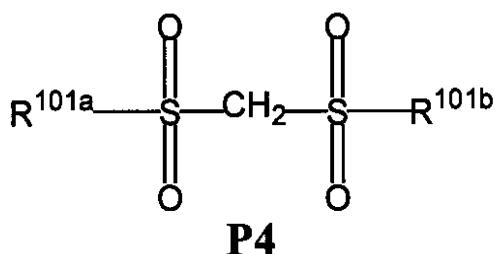
【0124】

20

R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0125】

【化43】

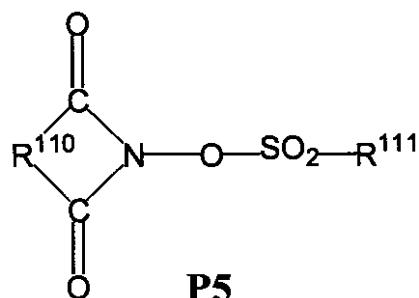


30

(式中、R^{101a}、R^{101b}は前記と同様である。)

【0126】

【化44】



40

(式中、R¹¹⁰は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフ

50

エニル基で置換されていてもよい。R¹¹¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0127】

ここで、R¹¹⁰のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1-フェニル-1,2-エチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1,2-ビニレン基、1-フェニル-1,2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2,3-ジイル基等が挙げられる。R¹¹¹のアルキル基としては、R^{101a}～R^{101c}と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、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、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0128】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、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、イソブチル基、tert-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p-tert-ブトキシフェニル基、p-アセチルフェニル基、p-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0129】

酸発生剤は、具体的には、オニウム塩としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメ

チルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩を挙げることができる。

【0130】

ジアゾメタン誘導体としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体を挙げることができる。10 20

【0131】

グリオキシム誘導体としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体を挙げることができる。30 40

【0132】

ビススルホン誘導体としては、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスマチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体を挙げることができる。

【0133】

-ケトスルホン誘導体としては、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエ

50

ンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の-ケトスルホン誘導体を挙げることができる。

ジスルホン誘導体としては、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体を挙げることができる。

【0134】

ニトロベンジルスルホネート誘導体としては、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体を挙げることができる。

【0135】

スルホン酸エステル誘導体としては、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体を挙げることができる。

【0136】

N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体としては、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフルタリイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフルタリイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフルタリイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフルタリイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が挙げられる。

【0137】

特に、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、

10

20

30

40

50

ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p - トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n - プチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec - ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n - プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert - ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、

ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - - - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、

ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、

N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド1 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド2 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド1 - ペンタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が好ましく用いられる。

【0138】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0139】

このような酸発生剤の添加量は、ポリマー型の酸を発生する酸発生剤、特に上記式(1)および/または(2)のオニウム塩との合計量として、ポリマー型の酸発生剤を有するベース樹脂100部(質量部、以下同様)に対して好ましくは0~15部、より好ましくは0~8部である。15部以下であれば透明性が低下したり、レジスト材料の解像性能が低下したり、液浸露光において酸発生剤の水への溶出量が増加するといった恐れが低い。

【0140】

本発明に係るレジスト材料において使用可能な有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサン、メチル-2-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0141】

本発明のレジスト材料においては、これら有機溶剤の中でもレジスト成分中のベースポリマーや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や1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。

【0142】

有機溶剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して200~1,000部が好ましく、特に400~800部とすることが好ましい。

【0143】

10

20

20

30

40

40

50

本発明のレジスト材料には、更に溶解阻止剤を添加することができる。溶解阻止剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均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基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均80～100モル%の割合で置換した化合物が好ましい。

【0144】

なお、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基又はカルボキシ基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

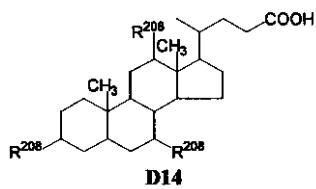
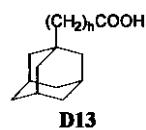
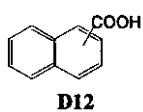
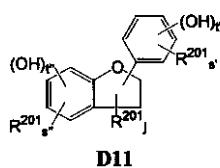
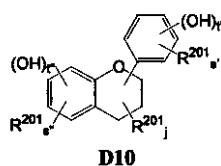
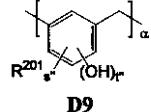
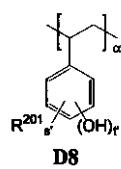
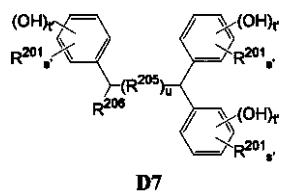
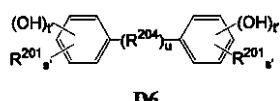
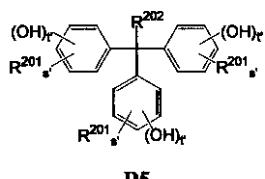
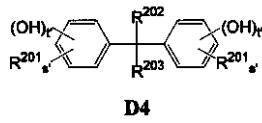
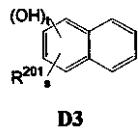
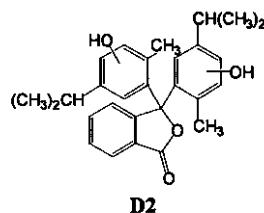
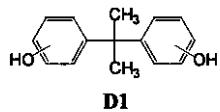
10

【0145】

この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0146】

【化45】



(但し、上記式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{207})_hCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i$ ($i = 2 ~ 10$)、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} は炭素数 1 ~ 10

10

20

30

40

50

のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R²⁰⁶は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。R²⁰⁷は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R²⁰⁸は水素原子又は水酸基を示す。jは0～5の整数である。u、hは0又は1である。s、t、s'、t'、s''、t''はそれぞれs+t=8、s'+t'=5、s''+t''=4を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。)は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

【0147】

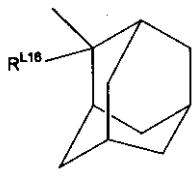
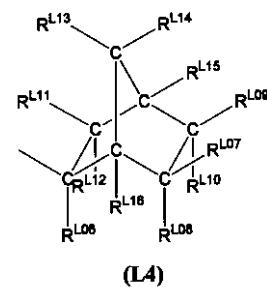
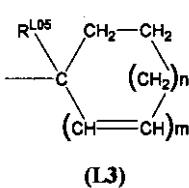
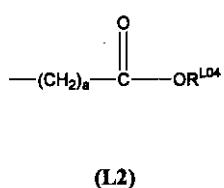
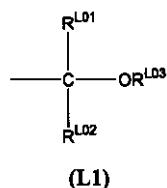
上記式中R²⁰¹、R²⁰²としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、ブロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、R²⁰³としては、例えばR²⁰¹、R²⁰²と同様なもの、あるいは-COOH、-CH₂COOH、R²⁰⁴としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、R²⁰⁵としては、例えばメチレン基、あるいはR²⁰⁴と同様なもの、R²⁰⁶としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、ブロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0148】

溶解阻止剤の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)～(L5)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ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。

【0149】

【化46】



(L5)

(上記式中、R^{L01}、R^{L02}は水素原子又は炭素数1～18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す。R^{L01}とR^{L02}、R^{L01}とR^{L03}、R^{L02}とR^{L03}とは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}はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R^{L04}は炭素数4～20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。R^{L05}は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。R^{L06}は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。R^{L07}～R^{L16}はそれぞれ独立に水素原子又は

10

20

30

40

50

炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示す。R^{L07}～R^{L16}は互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。また、R^{L07}～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。aは0～6の整数である。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。)

【0150】

上記溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは5～50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。

【0151】

配合量が5部以上であれば解像性がより向上し、50部以下であればパターンの膜減りが生じたり、解像度が低下するといった恐れが少ない。

【0152】

なお、上記のような溶解阻止剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0153】

更に、本発明のレジスト材料には、保存安定性を向上させるための塩基性化合物を配合することができる。

塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸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いる。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中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することができる。

【0154】

このような塩基性化合物としては、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、スルホニル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、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0155】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペントミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペントミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペントミン等が例示される。

【0156】

10

20

30

40

50

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0157】

芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサン誘導体、フタラジン誘導体、ブリン誘導体、ブテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0158】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、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としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロ

リジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチニアミド等が例示される。

【0159】

アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0160】

イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。 10

【0161】

更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種または2種以上を添加することもできる。

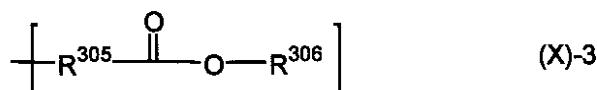
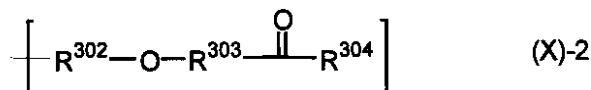


(上記式中、n=1、2、3である。側鎖Xは同一でも異なっていても良く、下記一般式(X)-1～(X)-3で表すことができる。側鎖Yは同一または異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状、環状の炭素数1～20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成しても良い。)

【0162】

【化47】

20



30

【0163】

ここでR³⁰⁰、R³⁰¹、R³⁰²は炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰³、R³⁰⁴は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでいても良い。

R³⁰⁵は単結合、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでいても良い。

【0164】

一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、

40

50

1 - アザ - 12 - クラウン - 4、1 - アザ - 15 - クラウン - 5、1 - アザ - 18 - クラウン - 6、トリス (2 - フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2 - アセトキシエチル) アミン、トリス (2 - プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - イソブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - バレリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2 - メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2 - (2 - オキソプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (メトキシカルボニルメチル) オキシエチル] アミン、トリス [2 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス (2 - メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2 - エトキシカルボニルエチル) アミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (4 - ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (4 - ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - メトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - メトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス (2 - アセトキシエチル) アミン、N - ブチルビス (2 - ピバロイルオキシエチル) アミン、N - エチルビス [2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N - ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N - ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 - (ジエチルアミノ) - - バレロラクトン等を例示できるが、これ 50

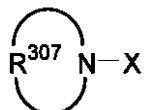
らに制限されない。

【0165】

更に下記一般式 (B)-2 に示される環状構造を持つ塩基性化合物の 1 種あるいは 2 種以上を添加することもできる。

【0166】

【化48】



(B)-2

10

(式中、X は前述の通り、R³⁰⁷ は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを 1 個あるいは複数個含んでいても良い。)

【0167】

(B)-2 は具体的には、1 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル] ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル] ピペリジン、4 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル] モルホリン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ] エチル] ピペリジン、4 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸 2 - (1 - ピロリジニル)エチル、酢酸 2 - ピペリジノエチル、酢酸 2 - モルホリノエチル、ギ酸 2 - (1 - ピロリジニル)エチル、プロピオン酸 2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸 2 - (1 - ピロリジニル)エチル、4 - [2 - (メトキシカルボニルオキシ)エチル] モルホリン、1 - [2 - (t - ブトキシカルボニルオキシ)エチル] ピペリジン、4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル] モルホリン、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - (チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2 - メチル - 3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - メトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸 2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル、3 - モルホリノプロピオン酸ブチル、3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、- (1 - ピロリジニル)メチル - - ブチロラクトン、- ピペリジノ - - ブチロラクトン、- モルホリノ - - バレロラクトン、1 - ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1 - ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2 - メトキシエチル等を挙げることができる。

20

30

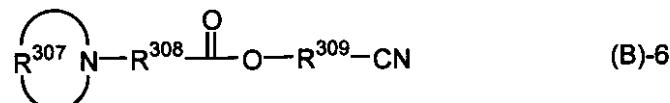
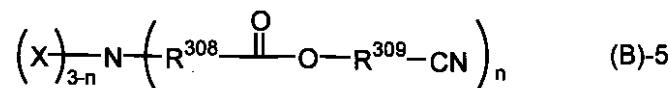
40

【0168】

更に、一般式 (B)-3 ~ (B)-6 で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0169】

【化 4 9】



(式中、X、R^{3 0 7}、nは前述の通り、R^{3 0 8}、R^{3 0 9}は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【 0 1 7 0 】

トニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N - (シアノメチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) アミノアセトニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (シアノメチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル) アミノアセトニトリル、N , N - ビス (シアノメチル) アミノアセトニトリル、1 - ピロリジンプロピオノニトリル、1 - ピペリジンプロピオノニトリル、4 - モルホリンプロピオノニトリル、1 - ピロリジンアセトニトリル、1 - ピペリジンアセトニトリル、4 - モルホリンアセトニトリル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル) 、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル) 、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル) 、N , N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル) 、N , N - ビス (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル) 、N , N - ビス (2 - (メトキシメトキシ) エチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル) 、1 - ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1 - ピペリジンプロピオン酸シアノメチル、4 - モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1 - ピロリジンプロピオン酸 (2 - シアノエチル) 、4 - モルホリンプロピオン酸 (2 - シアノエチル) 等が例示される。

【 0 1 7 1 】

なお、塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部以上であれば十分な配合効果が得られ、10部以下であれば解像度や感度が低下する恐れが少ない。

【 0 1 7 2 】

本発明のレジスト組成物として、さらに、溶解促進剤を添加することができる。溶解促進剤としては、ヘキサフルオロアルコールなどのフルオロアルコール基を有する化合物が好ましく用いられる。具体的には下記に挙げることができる。

また、本発明のレジスト組成物として、さらに、溶解阻止剤を添加することができる。溶解阻止剤としては、下記溶解促進剤のアルコールのヒドロキシ基を酸不安定基で置換した化合物が好適に用いられる。酸不安定基としては前述のものを用いることができる。

【 0 1 7 3 】

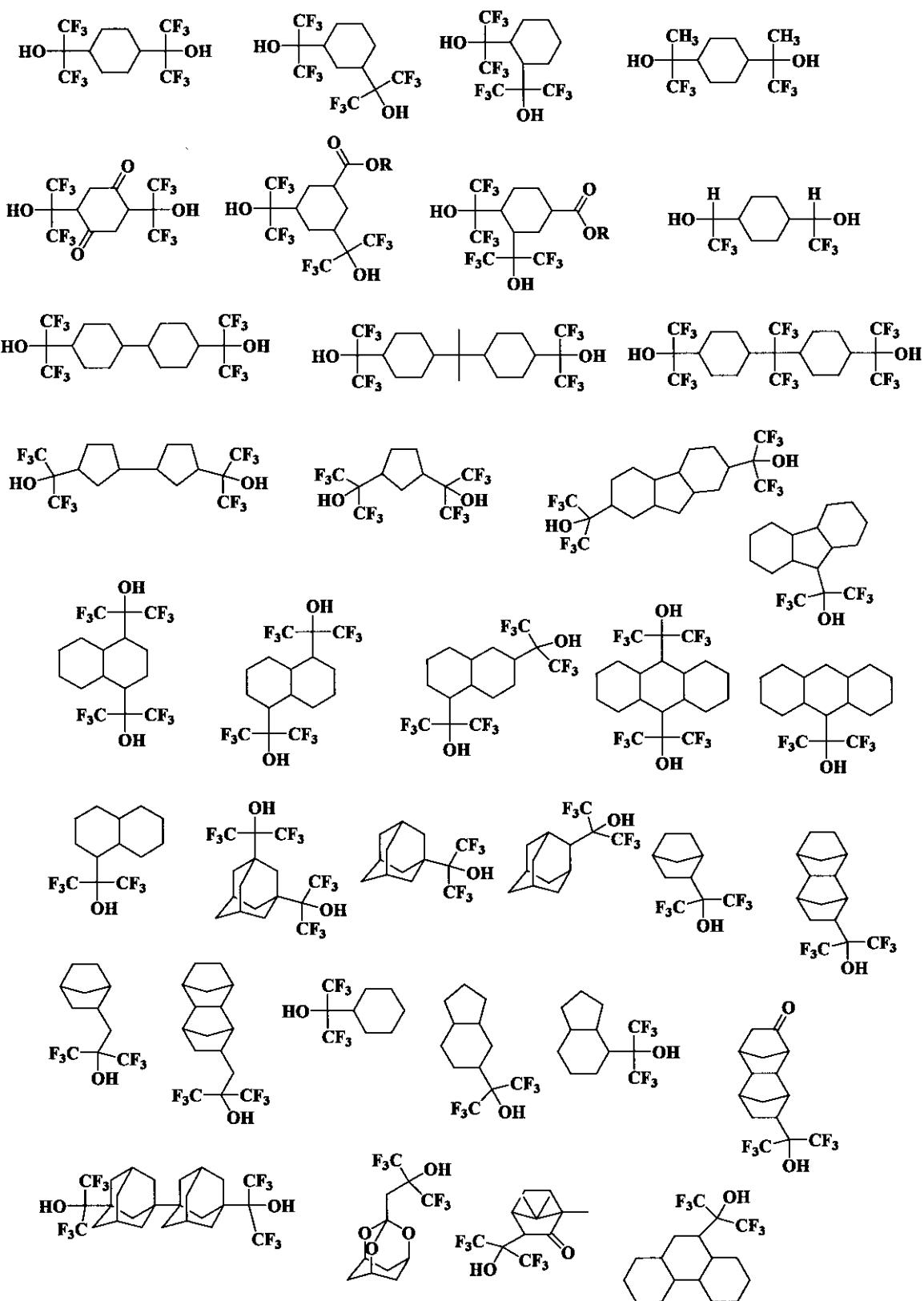
10

20

20

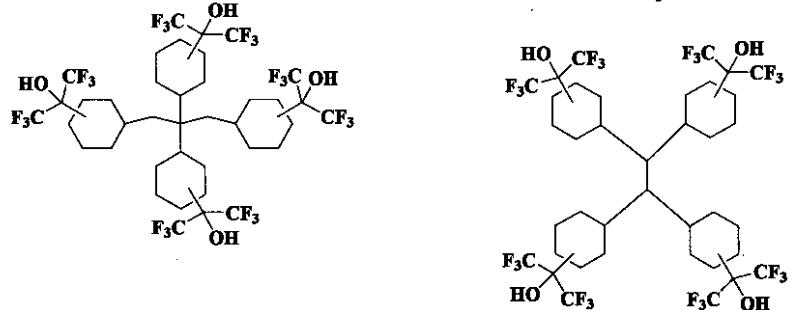
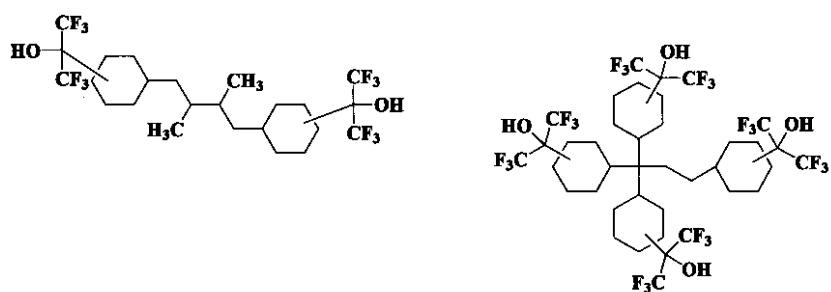
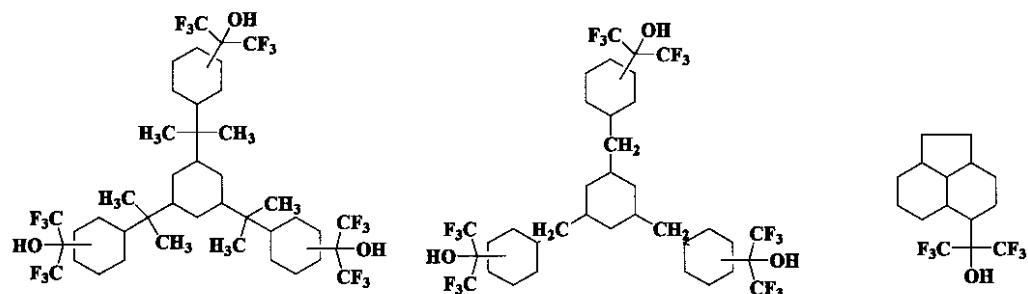
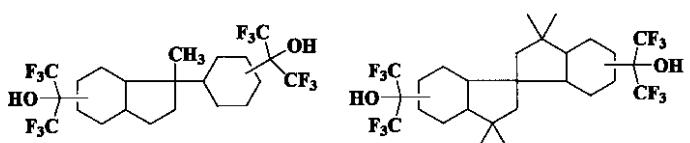
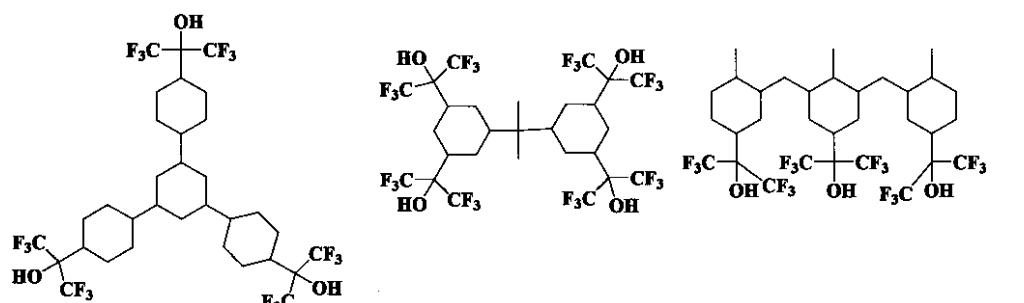
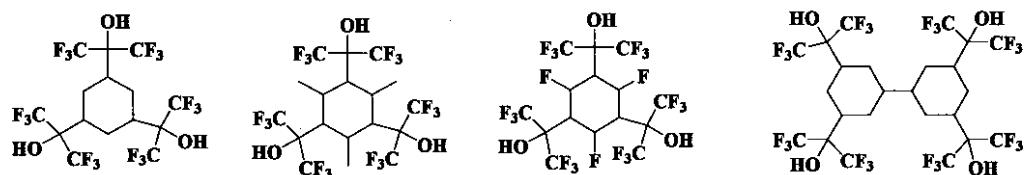
30

【化50】



【0174】

【化 5 1】



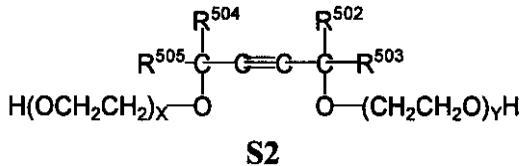
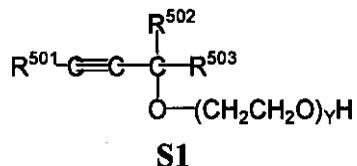
【 0 1 7 5 】

更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式（S1）、（S2）で示されるものを好適に使用することができる。

【 0 1 7 6 】

【化 5 2】



(式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 3$ 、 $0 \leq Y \leq 3$ 、 $0 \leq X+Y \leq 4$ である。)

10

【 0 1 7 7 】

アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004(日信化学工業(株)製)等が挙げられる。

〔 0 1 7 8 〕

上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物 100 重量% 中 0.01 ~ 2 重量%、より好ましくは 0.02 ~ 1 重量% である。0.01 重量% より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2 重量% より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

20

【 0 1 7 9 】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーカルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーカルオロアルキルアミンオキサイド、パーカルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」、「FC-4430」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」、「FC-4430」（住友スリーエム（株）製）、「KH-20」、「KH-30」（いずれも旭硝子（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

[0 1 8 1]

本発明のレジスト材料には、さらに酸増殖剤を添加することができる。ポリマー型の酸発生剤は酸拡散が非常に制限されているために、ポジ型レジストでは脱保護反応のコントラストが低下しやすい欠点がある。そこで、特開2000-34272号、特開2002-6481号に示されるように酸増殖剤を添加することによってコントラストを向上させることは効果的である。

このような酸増殖剤の添加量としては、ポリマー型酸発生剤の添加量 100 重量部に対して好ましくは 0~20 重量部、より好ましくは 0~15 重量部である。添加量が 20 部以下であれば、透明性が低下したり酸拡散が増大して解像度が低下したりする恐れが少ない。

【 0 1 8 2 】

50

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ー技術を採用して行うことができる。

【0183】

例えば、レジスト材料を、シリコンウエーハ等の基板上にスピンドルコート等の手法で膜厚が0.03～1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～180、20秒～10分間、好ましくは80～150、30秒～5分間プリベークして、レジスト膜を形成する。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、ArFエキシマレーザー、遠紫外線、X線、電子線等の高エネルギー線を露光量1～100mJ/cm²程度、好ましくは5～80mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150、20秒～5分間、好ましくは80～130、30秒～3分間ポストエクスポージュベーク(PEB)する。

【0184】

更に、0.1～5%、好ましくは2～3%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、10秒～3分間、好ましくは15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基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも193nmのArFエキシマレーザーによる微細パターンニングに最適である。

【0185】

また、本発明のレジスト材料は液浸リソグラフィーに適用可能である。液浸リソグラフィーは投影レンズとウェーハの間に屈折率の高い液体を挿入する。ArFエキシマレーザー光を用いた液浸リソグラフィーにおいては、液体として水が検討されている。更に高屈折率の液体としてエチレングリコールのようなアルコール類、リン酸やアルミナ分散水などが検討されている。本発明に係るポリマー型酸発生剤を含む重合体をベースポリマーとするレジスト材料は、酸発生剤や発生酸の水への溶解性がないため、良好なレジストパターンを得ることができ、液浸リソグラフィーに特に好適に用いることができる。

【実施例】

【0186】

以下、合成例、ポリマー合成例、実施例、比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

【0187】

[合成例1] トリフェニルスルホニウムクロリドの合成

フェニルスルホキシド40g(0.2モル)を有機溶剤ジクロロメタン400gに溶解させ氷冷下攪拌した。トリメチルシリルクロリド65g(0.6モル)を20℃を超えない温度で滴下し、更にこの温度で30分熟成を行った。次いで金属マグネシウム14.6g(0.6モル)とクロロベンゼン67.5g(0.6モル)、THF168gから別途調製したグリニヤ試薬を20℃を超えない温度で滴下した。反応の熟成を1時間行った後、20℃を超えない温度で水50gを加えて反応停止し、更に水150gと12規定塩酸10gと、ジエチルエーテル200gを加えて抽出した。

水層を分取し、ジエチルエーテル100gで洗浄し、トリフェニルスルホ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合成例9の合成に用いた。

【0188】

[合成例2] 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化物の合成

合成例1のクロロベンゼンの代わりに4-tert-ブチルクロロベンゼンを用い、抽出の際の水の量を50g増やす以外は合成例1と同様にして目的物を得た。

【0189】

[合成例3] 4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム塩化物の合成

合成例1のクロロベンゼンの代わりに4-tert-ブトキシクロロベンゼンを、有機溶剤にトリエチルアミンを5重量%含むジクロロメタン溶剤を用い、抽出の際の水の量を

10

20

30

40

50

50g 増やす以外は合成例1と同様にして目的物を得た。

【0190】

[合成例4] トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム塩化物の合成

合成例1のフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-メチルフェニル)スルホキシドを用い、クロロベンゼンの代わりに4-クロロトルエンを用い、抽出の際の水の量を50g 増やす以外は合成例1と同様にして目的物を得た。

【0191】

[合成例5] トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム塩化物の合成

合成例1のフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキシドを、クロロベンゼンの代わりに4-tert-ブチルクロロベンゼンを用い、抽出の際の水の量を50g 増やす以外は合成例1と同様にして目的物を得た。 10

【0192】

[合成例6] ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムハイドロジエンスルフェートの合成

tert-ブチルベンゼン84g(0.5モル)、ヨウ素酸カリウム53g(0.25モル)、無水酢酸50gの混合物を氷冷下攪拌し、無水酢酸35gと濃硫酸95gの混合物を30を超えない温度で滴下した。次いで室温で3時間熟成を行い再度氷冷して水250gを滴下し反応を停止した。この反応液をジクロロメタン400gを用いて抽出し、有機層に亜硫酸水素ナトリウム6gを加えて脱色した。更にこの有機層を水250gで洗浄することを3回繰り返した。洗浄した有機層を減圧濃縮することで、目的の粗生成物を得た。 20 これ以上の精製はせずこのまま合成例17で用いた。

【0193】

[合成例7] フェナシルテトラヒドロチオフェニウムプロミドの合成

フェナシルプロミド88.2g(0.44モル)、テトラヒドロチオフェン39.1g(0.44モル)をニトロメタン220gに溶解し、室温で4時間攪拌を行なった。反応液に水800gとジエチルエーテル400gを加え、分離した水層を分取し目的のフェナシルテトラヒドロチオフェニウムプロミド水溶液を得た。 30

【0194】

[合成例8] ジメチルフェニルスルホニウム硫酸塩の合成

チオアニソール6.2g(0.05モル)とジメチル硫酸6.9g(0.055モル)を室温で12時間攪拌した。反応液に水100gとジエチルエーテル50mlを加えて水層を分取し目的のジメチルフェニルスルホニウム硫酸塩水溶液を得た。 30

【0195】

以上の合成例1～8で得たスルホニウム塩のハライド、アリールスルホネート等を用いて、以下の合成例9～19で重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を合成した。

[合成例9] トリフェニルスルホニウム 4-スチレンスルホネートの合成

合成例1で得たトリフェニルスルホニウムクロリド水溶液にp-スチレンスルホン酸アンモニウム塩とジクロロメタンを加え、目的物を有機層に抽出した。有機層に水を加えて過剰な酸を水層に取り除き、洗浄後の有機層の有機溶剤をロータリーエバボレーターで除去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液；ジクロロメタン-メタノール95:5容量%)で精製し目的物を得た。 40

【0196】

[合成例10] トリフェニルスルホニウム 4-メタクリルオキシ-1-ブタンスルホネートの合成

合成例9で用いたp-スチレンスルホン酸アンモニウム塩の代わりに、4-メタクリルオキシ-1-ブタンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0197】

[合成例11] トリフェニルスルホニウム ビニルスルホネートの合成

10

20

30

40

50

合成例9で用いたp-スチレンスルホン酸アンモニウム塩の代わりに、ビニルスルホン酸を用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0198】

[合成例12] トリフェニルスルホニウム 4-アリルオキシベンゼンスルホネートの合成

合成例9で用いたp-スチレンスルホン酸アンモニウム塩の代わりに、4-アリルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0199】

[合成例13] 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-スチレンスルホネートの合成

合成例9で用いたトリフェニルスルホニウムクロリド水溶液の代わりに、合成例2で得た4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化物を用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0200】

[合成例14] 4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4-スチレンスルホネートの合成

合成例9で用いたトリフェニルスルホニウムクロリド水溶液の代わりに、合成例3で得た4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム塩化物を用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0201】

[合成例15] トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-スチレンスルホネートの合成

合成例9で用いたトリフェニルスルホニウムクロリド水溶液の代わりに、合成例4で得たトリス(4-メチルフェニル)スルホニウム塩化物を用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0202】

[合成例16] トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム 4-スチレンスルホネートの合成

合成例9で用いたトリフェニルスルホニウムクロリド水溶液の代わりに、合成例5で得たトリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム塩化物を用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0203】

[合成例17] ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 4-スチレンスルホネートの合成

合成例9で用いたトリフェニルスルホニウムクロリド水溶液の代わりに、合成例6で得たビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムハイドロジェンスルフェートを用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0204】

[合成例18] フェナシルテトラヒドロチオフェニウム 4-スチレンスルホネートの合成

合成例9で用いたトリフェニルスルホニウムクロリド水溶液の代わりに、合成例7で得たフェナシルテトラヒドロチオフェニウムプロミド水溶液を用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0205】

[合成例19] ジメチルフェニルスルホニウム 4-スチレンスルホネートの合成

合成例9で用いたトリフェニルスルホニウムクロリド水溶液の代わりに、合成例8で得たジメチルフェニルスルホニウム硫酸塩水溶液を用いる以外は合成例9と同様にして目的物を合成した。

【0206】

以上のようにして、重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩を得た。このようにして得られた重合性不飽和結合を有するスルホン酸のオニウム塩と、これらと共に重合可能な単量体を共重合して、本発明に係る重合体を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0207】

[ポリマー合成例1]

100mLのフラスコにメタクリル酸-2-アダマンチロキシメチル6.2g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル6.2g、メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル10.1g、メタクリル酸-4-ブタノスルホネートトリフェニルスルホニウム3.0g、溶媒としてテトラヒドロフランを20g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2g加え、60まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500mL溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60で減圧乾燥し、白色重合体22.1gを得た。

【0208】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

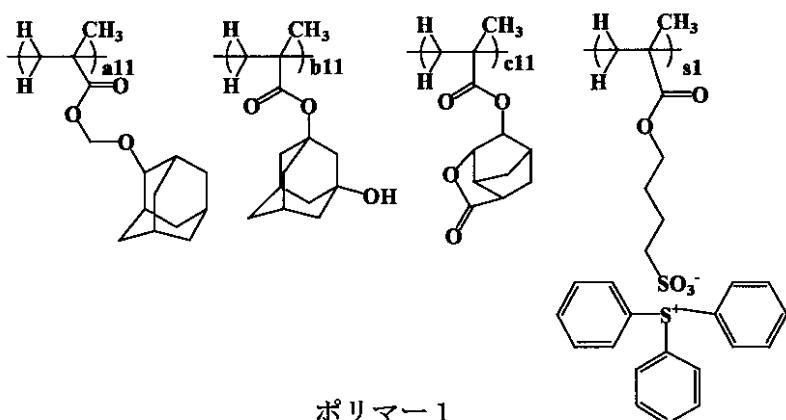
a11 : b11 : c11 : s1 = 0.25 : 0.25 : 0.45 : 0.05

質量平均分子量(Mw) = 9,200

この重合体をポリマー1とする。

【0209】

【化53】



10

20

30

40

【0210】

[ポリマー合成例2]

100mLのフラスコにメタクリル酸-2-アダマンチロキシメチル6.2g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル6.2g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノニル10.1g、トリフェニルスルホニウム4-スチレンスルホネート2.5g、溶媒としてテトラヒドロフランを20g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2g加え、60まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500mL溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60で減圧乾燥し、白色重合体22.8gを得た。

【0211】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

a11 : b11 : c12 : s2 = 0.25 : 0.25 : 0.45 : 0.05

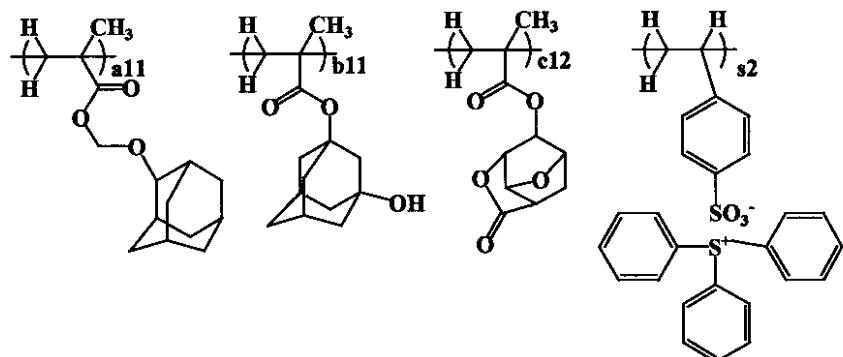
質量平均分子量(Mw) = 9,100

50

この重合体をポリマー2とする。

【0212】

【化54】



10

ポリマー2

【0213】

【ポリマー合成例3】

100mLのフラスコにメタクリル酸-シクロヘキシロキシメチル5.1g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル4.7g、メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル11.1g、トリフェニルスルホニウム4-スチレンスルホネート2.5g、溶媒としてテトラヒドロフランを20g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2g加え、60まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500mL溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60で減圧乾燥し、白色重合体19.8gを得た。

【0214】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

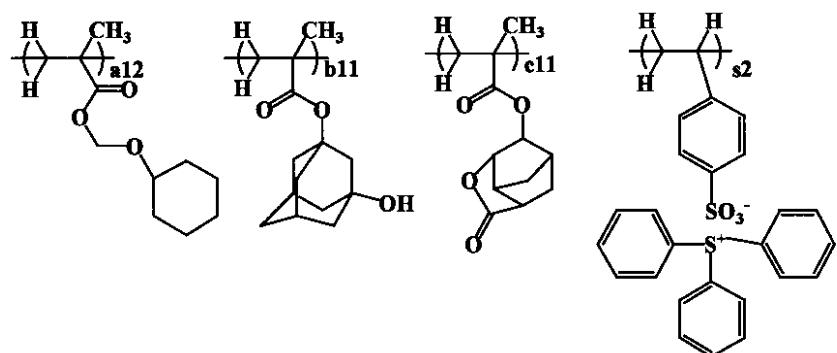
a12 : b11 : c11 : s2 = 0.25 : 0.20 : 0.50 : 0.05

質量平均分子量(Mw) = 8,300

この重合体をポリマー3とする。

【0215】

【化55】



40

ポリマー3

【0216】

50

[ポリマー合成例4]

100mLのフラスコにメタクリル酸-シクロヘキシロキシメチル6.2g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル9.4g、メタクリル酸-ビス3,5-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシリ12.2g、メタクリル酸-4-ブタンスルホネートトリフェニルスルホニウム2.6g、溶媒としてテトラヒドロフランを20g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2g加え、60まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500mL溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60で減圧乾燥し、白色重合体24.8gを得た。

10

【0217】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

a12:b11:c13:s1=0.30:0.40:0.25:0.05

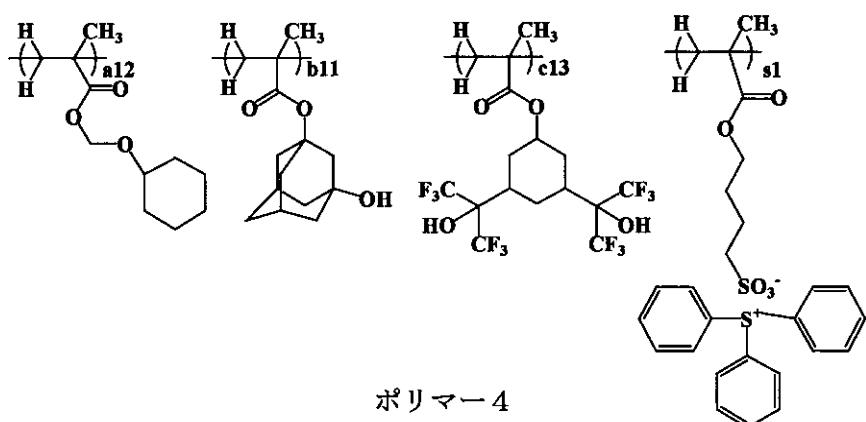
質量平均分子量(Mw)=8,200

この重合体をポリマー4とする。

【0218】

【化56】

20



30

【0219】

[ポリマー合成例5]

100mLのフラスコにメタクリル酸-シクロヘキシロキシメチル5.9g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル7.1g、メタクリル酸-ビス3,5-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシリ10.1g、メタクリル酸-4-ブタンスルホネートトリフェニルスルホニウム9.8g、溶媒としてテトラヒドロフランを20g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2g加え、60まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500mL溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60で減圧乾燥し、白色重合体26.3gを得た。

40

【0220】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

a12:b11:c13:s1=0.30:0.30:0.20:0.20

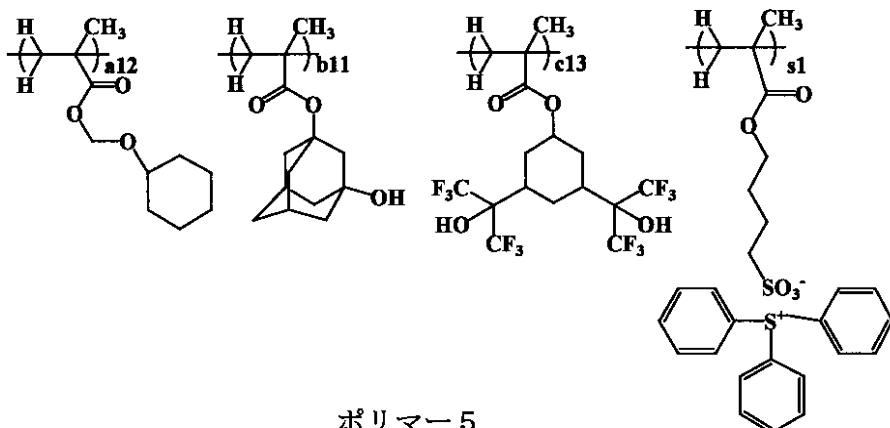
質量平均分子量(Mw)=9,800

この重合体をポリマー5とする。

50

【0221】

【化57】



【0222】

[ポリマー合成例6]

100mLのフラスコにメタクリル酸-2-アダマンチロキシメチル5.9g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル7.1g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノニル10.1g、溶媒としてテトラヒドロフランを20g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAINを0.2g加え、60まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500mL溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60で減圧乾燥し、白色重合体19.6gを得た。

20

【0223】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

a11 : b11 : c12 = 0.25 : 0.30 : 0.45

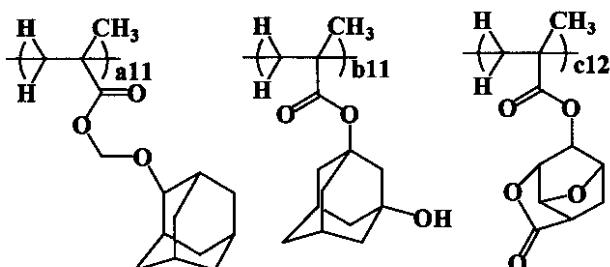
30

質量平均分子量(Mw) = 8,300

この重合体をポリマー6とする。

【0224】

【化58】



ポリマー6

【0225】

[ポリマー7]

三井化学製メタセシスポリマー(ROMP-E)をポリマー7とする。

共重合組成比

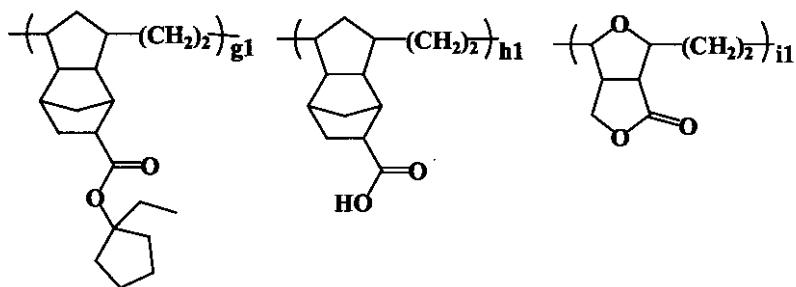
g1 : h1 : i1 = 0.35 : 0.15 : 0.50

50

質量平均分子量 (M_w) = 8,100

【0226】

【化59】



10

ポリマー7

【0227】

【ポリマー合成例8】

100mLのフラスコにメタクリル酸 - シクロヘキシロキシメチル6.2g、メタクリル酸 - 3 - プロピル - ヘプタイソプロピルPOSS^{T M}9.3g、メタクリル酸3 - オキソ - 2,7 - ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}] - 9 - ノニル8.5g、メタクリル酸 - 4 - ブタンスルホネートトリフェニルスルホニウム2.5g、溶媒としてテトラヒドロフランを20g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2g加え、60まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500mL溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60で減圧乾燥し、白色重合体22.3gを得た。

【0228】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

a12 : d11 : c12 : s1 = 0.30 : 0.10 : 0.40 : 0.05

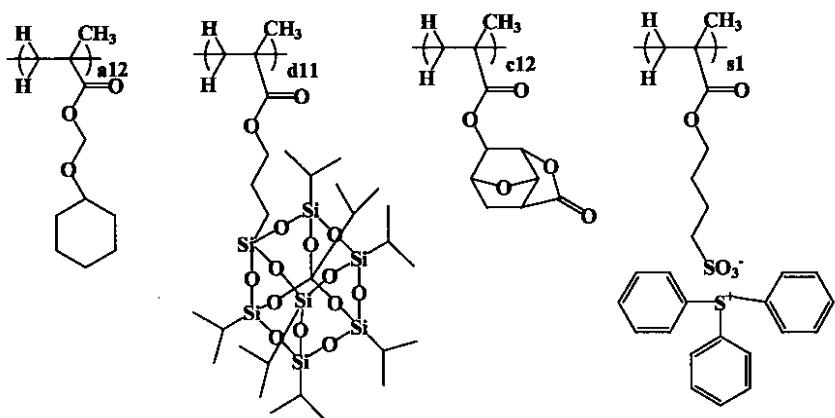
30

質量平均分子量 (M_w) = 7,600

この重合体をポリマー8とする。

【0229】

【化60】



40

ポリマー8

【0230】

50

(実施例、比較例)

[レジスト材料の調製]

上記のポリマー合成例1～8で示される重合体、下記式で示される酸発生剤(PAG1、PAG2)、酸増殖剤(PAAG1)、溶解阻止剤(DRI-1)、溶解促進剤(DRR-1)、塩基性化合物(TOA)、を表1に示す組成でFC-430(住友スリーエム製)0.01重量%を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物を0.2μmのテフロン(登録商標)製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

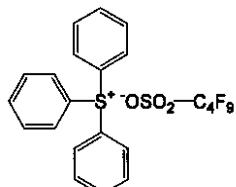
【0231】

表1中の各組成は次の通りである。

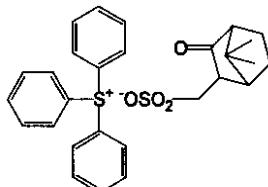
ポリマー1～8：ポリマー合成例1～8より

酸発生剤：PAG1、PAG2(下記構造式参照)

【化61】



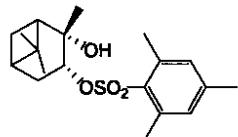
(PAG 1)



(PAG 2)

酸増殖剤：PAAG1(下記構造式参照)

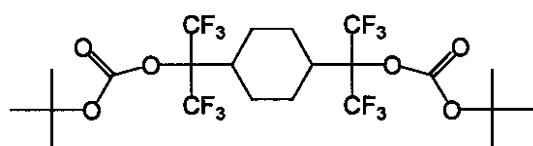
【化62】



(PAAG 1)

溶解阻止剤：DRI-1(下記構造式参照)

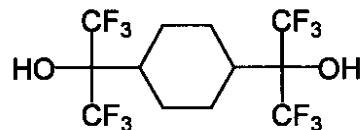
【化63】



(DRI-1)

溶解促進剤：DRR-1(下記構造式参照)

【化64】



(DRR-1)

塩基性化合物：TOA(トリ-n-オクチルアミン)

10

20

30

40

50

有機溶剤： P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、 C y H O (シクロヘキサン)

【0232】

[露光パターニング評価]

このように調製したレジスト材料の溶液(実施例1～11、比較例1)を、シリコン基板上に反射防止膜溶液(日産化学工業製ARC-29A)を塗布し、200で60秒間ベークして作成した反射防止膜(78nm膜厚)基板上にスピンドルコートィングし、ホットプレートを用いて120で60秒間ベーク(プリベーク)し、200nm膜厚のレジスト膜を作成した。

これをArFエキシマレーザーマイクロステッパー(ニコン社製S305B、NA=0.68、0.85、2/3輪帯照明、Crマスク)を用いて露光し、130で90秒間ベーク(PEB)を施し、2.38%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秒間現像を行って、ポジ型のパターン(実施例1～11、比較例1)を得た。

【0233】

得られたレジストパターンを次のように評価し、結果を表1に示した。

0.12μm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(Eop、mJ/cm²)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅(μm)を評価レジストの解像度とした。

【0234】

【表1】

レジスト 材料	ポリマー (質量部)	酸発生剤／ 酸増殖剤 (質量部)	溶解阻止剤／ 溶解促進剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (ミクロン)
実施例 1	ポリマー1 (80)	-	-	TOA (0.50)	PGMEA (800)	48.0	0.11
実施例 2	ポリマー2 (80)	-	-	TOA (0.50)	PGMEA (800)	43.0	0.11
実施例 3	ポリマー3 (80)	-	-	TOA (0.50)	PGMEA (800)	42.0	0.11
実施例 4	ポリマー4 (80)	-	-	TOA (0.50)	PGMEA (800)	43.0	0.11
実施例 5	ポリマー1 (50) ポリマー7 (30)	-	-	TOA (0.50)	PGMEA (600) CyHO (200)	38.0	0.12
実施例 6	ポリマー5 (25) ポリマー6 (75)	-	-	TOA (0.50)	PGMEA (800)	30.0	0.12
実施例 7	ポリマー8 (80)	-	-	TOA (0.25)	PGMEA (800)	39.0	0.12
実施例 8	ポリマー1 (80)	PAAG1 (1.2)	-	TOA (0.50)	PGMEA (800)	31.0	0.10
実施例 9	ポリマー1 (80)	PAG1 (1.2)	-	TOA (0.50)	PGMEA (800)	34.0	0.10
実施例 10	ポリマー1 (80)	-	DRR-1 (8)	TOA (0.50)	PGMEA (800)	41.0	0.11
実施例 11	ポリマー1 (80)	-	DRI-1 (8)	TOA (0.50)	PGMEA (800)	39.0	0.11
比較例1	ポリマー6 (80)	PAG2 (3.5)	-	TOA (0.50)	PGMEA (800)	31.0	0.11

【0235】

[擬似的液浸露光によるレジストパターン形状の観察]

次に、上記で調製したレジスト材料の溶液（実施例1～11、比較例1）を用いて、ブリベーカと露光の間あるいは、露光とP E Bの間に300秒の純水 rinsing を行い、擬似的な液浸露光を行い、現像後の110nmラインアンドスペースパターンの形状を観察した。結果を表2にまとめた。

10

20

30

40

【表2】

レジスト材料	通常プロセス	露光前レンス	露光後レンス	露光前レンス +露光後レンス
実施例1	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例2	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例3	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例4	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例5	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例6	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例7	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例8	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例9	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例10	矩形	矩形	矩形	矩形
実施例11	矩形	矩形	矩形	矩形
比較例 1	矩形	やや頭張り形状	激しい頭張り形状	激しい頭張り形状

10

20

【0236】

表1および2の結果より、本発明のレジスト材料（実施例1～11）が高感度及び高解像性で、比較例1に比べて水による長時間のレンスに対しても形状変化が無く、液浸露光に十分対応できることが確認された。

【0237】

尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AB17 AC04 AC05 AC08 AD03 BE07 BE10
BG00 CB14 CB16 CB42 CC03 CC20 FA03 FA12
4J100 AL08P BA02P BA55P BA56P BB07P JA38