

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-46661
(P2020-46661A)

(43) 公開日 令和2年3月26日(2020.3.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	2H197
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H225
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/004 504	4H006
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/038 601	4J100
C08F 220/10 (2006.01)	G03F 7/039 601	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-156290 (P2019-156290)
 (22) 出願日 令和1年8月29日(2019.8.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2018-173519 (P2018-173519)
 (32) 優先日 平成30年9月18日(2018.9.18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 110002240
 特許業務法人英明国際特許事務所
 (72) 発明者 畠山 潤
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
 (72) 発明者 大橋 正樹
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

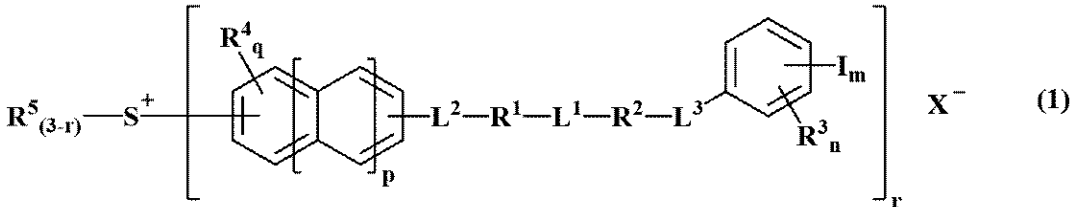
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

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

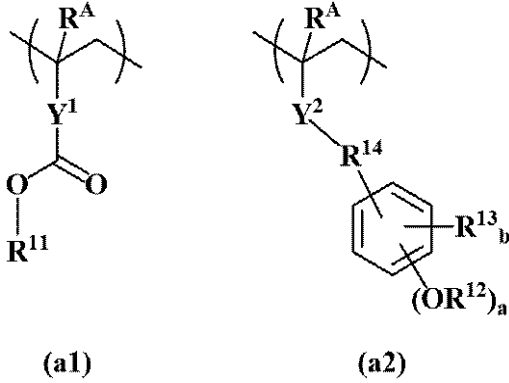
【解決手段】下記式(1)で表されるスルホニウム塩を含む酸発生剤を含むレジスト材料。



式中R1、R2は、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1~20の2価の脂肪族炭化水素基。L1は、エステル結合、エーテル結合、アミド結合。L2、L3は、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合。R3、R4は、置換基を示す。R5はヘテロ原子を含んでもよい、炭素数が1~20の単価水素基である。mは、1以上5以下、nは0以上3以下m+nは1以上5以下、Pは0又は1、qが0~4の整数、rは、1~3の整数である。

【選択図】なし

【化 2】



10

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合若しくはラクトン環を含む炭素数1~12の連結基である。 Y^2 は、単結合又はエステル結合である。 R^{11} 及び R^{12} は、酸不安定基である。 R^{13} は、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~7のアシル基、炭素数2~7のアシロキシ基又は炭素数2~7のアルコキシカルボニル基である。 R^{14} は、単結合、又は直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~6のアルカンジイル基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。 a は、1又は2である。 b は、0~4の整数である。ただし、 $1 \leq a + b \leq 5$ である。)

20

【請求項 7】

化学増幅ポジ型レジスト材料である請求項6記載のレジスト材料。

【請求項 8】

前記ベースポリマーが、酸不安定基を含まないものである請求項5記載のレジスト材料。

【請求項 9】

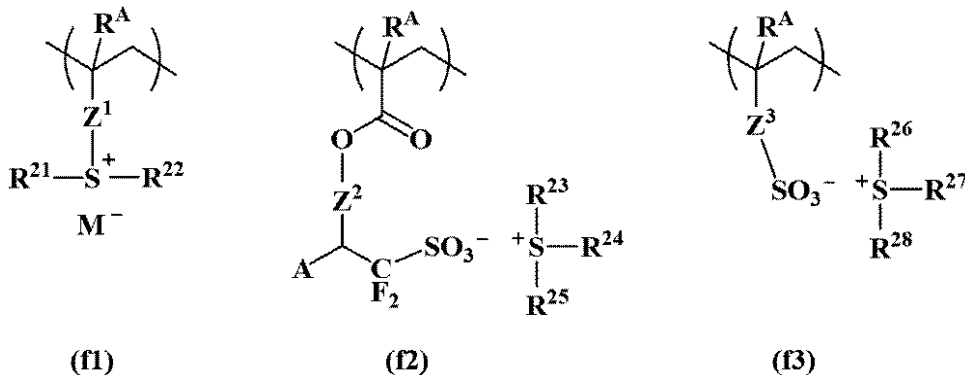
化学増幅ネガ型レジスト材料である請求項8記載のレジスト材料。

【請求項 10】

前記ベースポリマーが、下記式(f1)~(f3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含む請求項5~9のいずれか1項記載のレジスト材料。

30

【化 3】



40

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ であり、 Z^{11} は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z^2 は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 又は $-Z^{21}-O-C(=O)-$ であり、 Z^{21} は、炭素数1~12のアルカンジイル基であり、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでいてもよい。

50

Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ であり、 Z^{31} は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

$R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。また、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} のいずれか2つ又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。

Aは、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

10

Mは、非求核性対向イオンである。)

【請求項11】

更に、界面活性剤を含む請求項1~10のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項12】

請求項1~11のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布し、加熱処理をしてレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて露光したレジスト膜を現像する工程とを含むパターン形成方法。

【請求項13】

前記高エネルギー線が、波長193nmのArFエキシマレーザー光又は波長248nmのKrFエキシマレーザー光である請求項12記載のパターン形成方法。

20

【請求項14】

前記高エネルギー線が、電子線又は波長3~15nmの極端紫外線である請求項12記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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急速に進んでいる。特に、スマートフォンの普及によるロジックメモリー市場の拡大が微細化を牽引している。最先端の微細化技術としては、ArF液浸リソグラフィーのダブルパターンニングによる10nmノードのデバイスの量産が行われており、次世代には同じくダブルパターンニングによる7nmノードの量産準備が進行中である。次世代の5nmノードとしては、極端紫外線(EUV)リソグラフィーが候補に挙がっている。

30

【0003】

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

40

【0004】

EUVは、ArFエキシマレーザー光に比べて1桁以上短波長であり、エネルギー密度が1桁高い。これによって、EUV露光におけるフォトレジスト層が感光するフォトン数がArF光に比べて14分の1と非常に少なく、フォトンのバラツキが寸法のバラツキ(LWRや寸法均一性(CDU))に影響を及ぼすと言われている。更に、フォトンのバラツキによって、ホールパターンが数百万分の1の確率で開口しないといった現象が起こる。フォトンのバラツキを小さくするために、フォトレジスト材料の光の吸収を上げる必要があることが指摘されている。

50

のアシル基又は炭素数 2 ~ 10 のアシロキシ基を含んでいてもよい。

R^4 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アミノ基、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはエーテル結合を含んでいてもよい、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシロキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルスルホニルオキシ基である。

R^5 は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。 $r = 1$ のとき、2 つの R^5 は、互いに同一でも異なっていてもよく、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

X^- は、非求核性対向イオンである。

m 及び n は、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 及び $1 \leq m+n \leq 5$ を満たす整数である。

p は、0 又は 1 である。 q は、0 ~ 4 の整数である。 r は、1 ~ 3 の整数である。)

2. m が、2 ~ 5 の整数である 1 のレジスト材料。

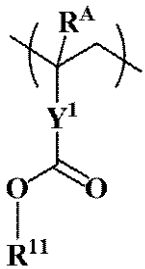
3. 前記非求核性対向イオンが、フッ素化されたスルホン酸イオン、フッ素化されたイミド酸イオン又はフッ素化されたメチド酸イオンである 1 又は 2 のレジスト材料。

4. 更に、有機溶剤を含む 1 ~ 3 のいずれかのレジスト材料。

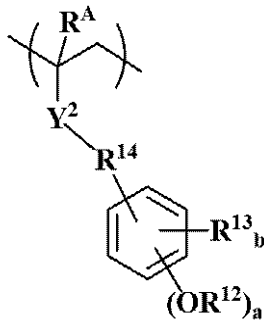
5. 更に、ベースポリマーを含む 1 ~ 4 のいずれかのレジスト材料。

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

【化 2】



(a1)



(a2)

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合若しくはラクトン環を含む炭素数 1 ~ 12 の連結基である。 Y^2 は、単結合又はエステル結合である。 R^{11} 及び R^{12} は、酸不安定基である。 R^{13} は、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシロキシ基又は炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基である。 R^{14} は、単結合、又は直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。 a は、1 又は 2 である。 b は、0 ~ 4 の整数である。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ である。)

7. 化学増幅ポジ型レジスト材料である 6 のレジスト材料。

8. 前記ベースポリマーが、酸不安定基を含まないものである 5 のレジスト材料。

9. 化学増幅ネガ型レジスト材料である 8 のレジスト材料。

10. 前記ベースポリマーが、下記式 (f1) ~ (f3) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む 5 ~ 9 のいずれかのレジスト材料。

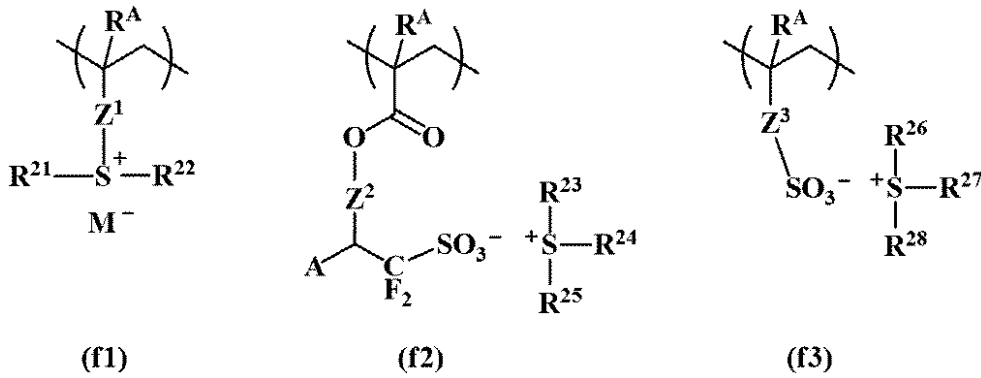
10

20

30

40

【化 3】



10

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ であり、 Z^{11} は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z^2 は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 又は $-Z^{21}-O-C(=O)-$ であり、 Z^{21} は、炭素数1~12のアルカンジイル基であり、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでいてもよい。

Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ であり、 Z^{31} は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

20

$R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。また、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} のいずれか2つ又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。

Aは、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

M^- は、非求核性対向イオンである。)

30

11. 更に、界面活性剤を含む1~10のいずれかのレジスト材料。

12. 1~11のいずれかのレジスト材料を基板上に塗布し、加熱処理をしてレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて露光したレジスト膜を現像する工程とを含むパターン形成方法。

13. 前記高エネルギー線が、波長193nmのArFエキシマレーザー光又は波長248nmのKrFエキシマレーザー光である12のパターン形成方法。

14. 前記高エネルギー線が、電子線(EB)又は波長3~15nmのEUVである12のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0011】

40

ヨウ素原子で置換されたベンゼン環を有するスルホニウム塩は、ヨウ素の原子量が大きいため、酸拡散が小さいという特徴を有する。更に、波長13.5nmのEUVのヨウ素による吸収は非常に大きいため、露光中にヨウ素から2次電子が発生し、高感度化される。これらによって、高感度、低LWRかつ低CDUのレジスト材料を構築することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

[レジスト材料]

本発明のレジスト材料は、ヨウ素原子で置換されたベンゼン環を有するスルホニウム塩を含み、場合によってはベースポリマーを含む。前記スルホニウム塩は、光照射によって

50

そのカチオン部が分解してアニオン部の酸が発生する酸発生剤である。前記スルホニウム塩のアニオン部が、フッ素化されたスルホン酸、フッ素化されたイミド酸、フッ素化されたメチド酸の場合、酸発生剤として作用する。

【0013】

本発明で用いるスルホニウム塩型酸発生剤は、カチオン部にヨウ素原子で置換されたベンゼン環を有しているために、EUVの吸収が高く、分解効率が高い。特開2018-5224号公報や特開2018-25789号公報には、アニオン部にヨウ素化されたベンゼン環を有するスルホニウム塩やヨードニウム塩が記載されており、アニオンでの光の吸収を上げることによって高感度化している。スルホニウム塩は、カチオン部が光を吸収し、カチオン部が分解する機構であるために、カチオン部の吸収を高めることの方が高感度化の効果が高い。

10

【0014】

本発明で用いるスルホニウム塩は、カチオン部に原子量大きいヨウ素が導入されているため、酸拡散が小さく、更にポリマーとの相溶性も高いため、分散性に優れ、これによってLWRやCDUが向上する。

【0015】

前記ヨウ素原子で置換されたベンゼン環を有するスルホニウム塩型酸発生剤によるLWRやCDUの向上効果は、アルカリ水溶液現象によるポジティブパターン形成やネガティブパターン形成においても、有機溶剤現象におけるネガティブパターン形成のどちらにおいても有効である。

20

【0016】

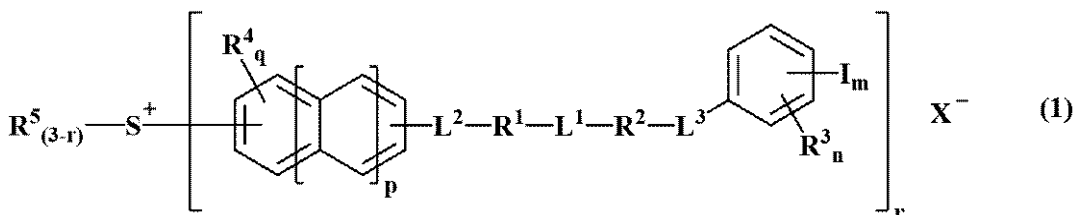
前記ヨウ素原子で置換されたベンゼン環を有するスルホニウム塩は、ベースポリマーとブレンドしなくても、これ単体を溶剤に溶解させて成膜すると、露光部分がアルカリに溶解するので、ポジ型レジスト材料として用いることもできる。

【0017】

[ヨウ素原子で置換されたベンゼン環を有するスルホニウム塩]

本発明のレジスト材料に含まれるスルホニウム塩は、下記式(1)で表されるものである。

【化4】



30

【0018】

式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、単結合、又はエーテル結合、エステル結合若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~20の2価脂肪族炭化水素基である。

【0019】

前記炭素数1~20の2価脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；エタン-1,1-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-2,2-ジイル基、ペンタン-1,3-ジイル基、ペンタン-3,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,1-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；シクロプロパンジイル基、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサ

40

50

ンジイル基等の環状アルカンジイル基；メチリデン基、プロペン - 3, 3 - ジイル基等の 2 価不飽和脂肪族炭素水素基が挙げられる。前記 2 価脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基が好ましい。

【 0 0 2 0 】

式 (1) 中、 L^1 は、エステル結合、エーテル結合又はアミド結合である。 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、単結合、エステル結合、エーテル結合又はアミド結合である。

【 0 0 2 1 】

式 (1) 中、 R^3 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、若しくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基若しくはアミノ基を含んでいてもよい、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシロキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルスルホニルオキシ基、又は $-NR^{3A}-C(=O)-R^{3B}$ 若しくは $-NR^{3A}-C(=O)-O-R^{3B}$ であり、 R^{3A} は、水素原子、又はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 10 のアシル基若しくは炭素数 2 ~ 10 のアシロキシ基を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 R^{3B} は、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素数 2 ~ 16 のアルケニル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリアル基であり、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 10 のアシル基又は炭素数 2 ~ 10 のアシロキシ基を含んでいてもよい。

10

【 0 0 2 2 】

式 (1) 中、 R^4 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アミノ基、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはエーテル結合を含んでいてもよい、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシロキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルスルホニルオキシ基である。

20

【 0 0 2 3 】

前記アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基等が挙げられる。

30

【 0 0 2 4 】

前記アルコキシ基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基等が挙げられる。

40

【 0 0 2 5 】

前記アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

前記アシロキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

前記アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、*n*-ブチルオキ

50

シカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、*sec*-ブチルオキシカルボニル基、*tert*-ブチルオキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、*n*-ウンデシルオキシカルボニル基、*n*-ドデシルオキシカルボニル基、*n*-トリデシルオキシカルボニル基、*n*-ペンタデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0028】

前記アルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-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。

10

【0029】

前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

【0030】

式(1)中、 R^5 は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~24のアルキニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、これら

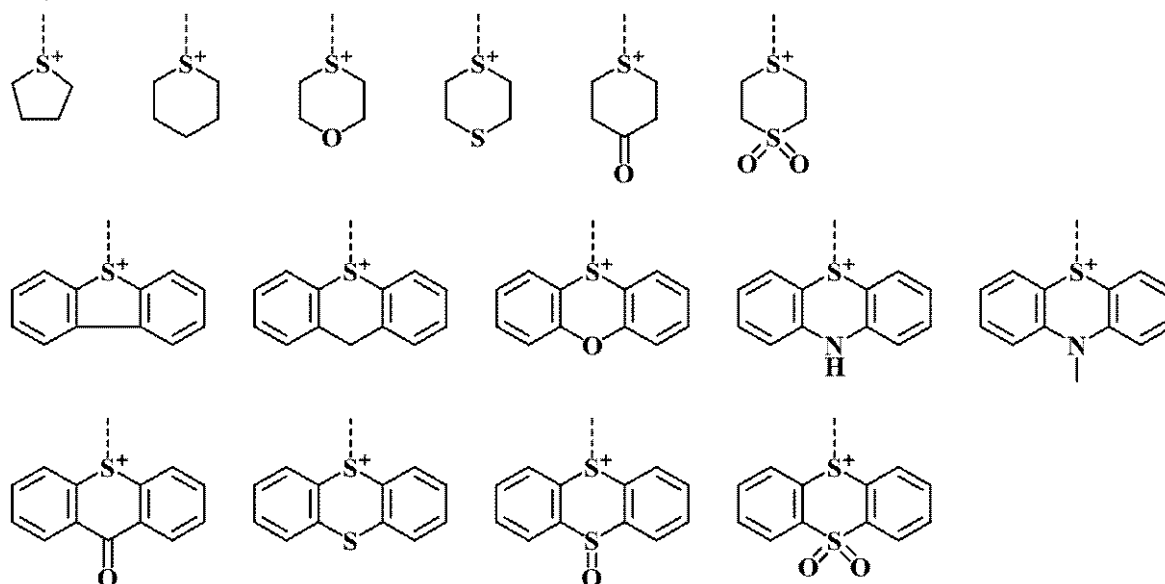
を組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、スルトン環含有基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素-炭素結合間に、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、スルフィド結合、スルホニル基又はアミド基が介在していてもよい。

20

【0031】

また、 $r = 1$ のとき、2つの R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき、前記環としては、以下に示す構造のものが好ましい。

【化5】



30

40

(式中、破線は、式(1)中の硫黄原子が結合する芳香環との結合手である。)

【0032】

式(1)中、 X^- は、非求核性対向イオンである。前記非求核性対向イオンとしては、フッ素化されたスルホン酸イオン、フッ素化されたイミド酸イオン、フッ素化されたメチド酸イオンが挙げられる。

50

【0033】

具体的には、トリフレートイオン、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネートイオン、ノナフルオロブタンスルホネートイオン等のフルオロアルキルスルホネートイオン、トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリールスルホネートイオンが挙げられる。

【0034】

他の例として、特表2004-531749号公報、特開2007-145797号公報、特開2008-7410号公報、特開2018-101130号公報、特開2018-049177号公報、国際公開第2011/093139号に記載のフルオロスルホン酸アニオン、特開2014-133725号公報に記載のフルオロスルホン酸アニオン、特開2014-126767号公報に記載のフルオロスルホン酸アニオン、フルオロイミド酸アニオン、フルオロメチド酸アニオン、特開2016-210761号公報に記載のフルオロスルホンイミド酸アニオンを挙げることができる。

10

【0035】

更に、特開2018-5224号公報、特開2018-25789号公報に記載されたヨウ素原子で置換された芳香族基を有するフルオロスルホン酸アニオンを挙げることができる。

【0036】

これらのアニオンは、ポジ型レジスト材料の酸不安定基の脱保護反応を行い、ネガ型レジスト材料の架橋反応や極性変換反応を行うことができる強酸である。

20

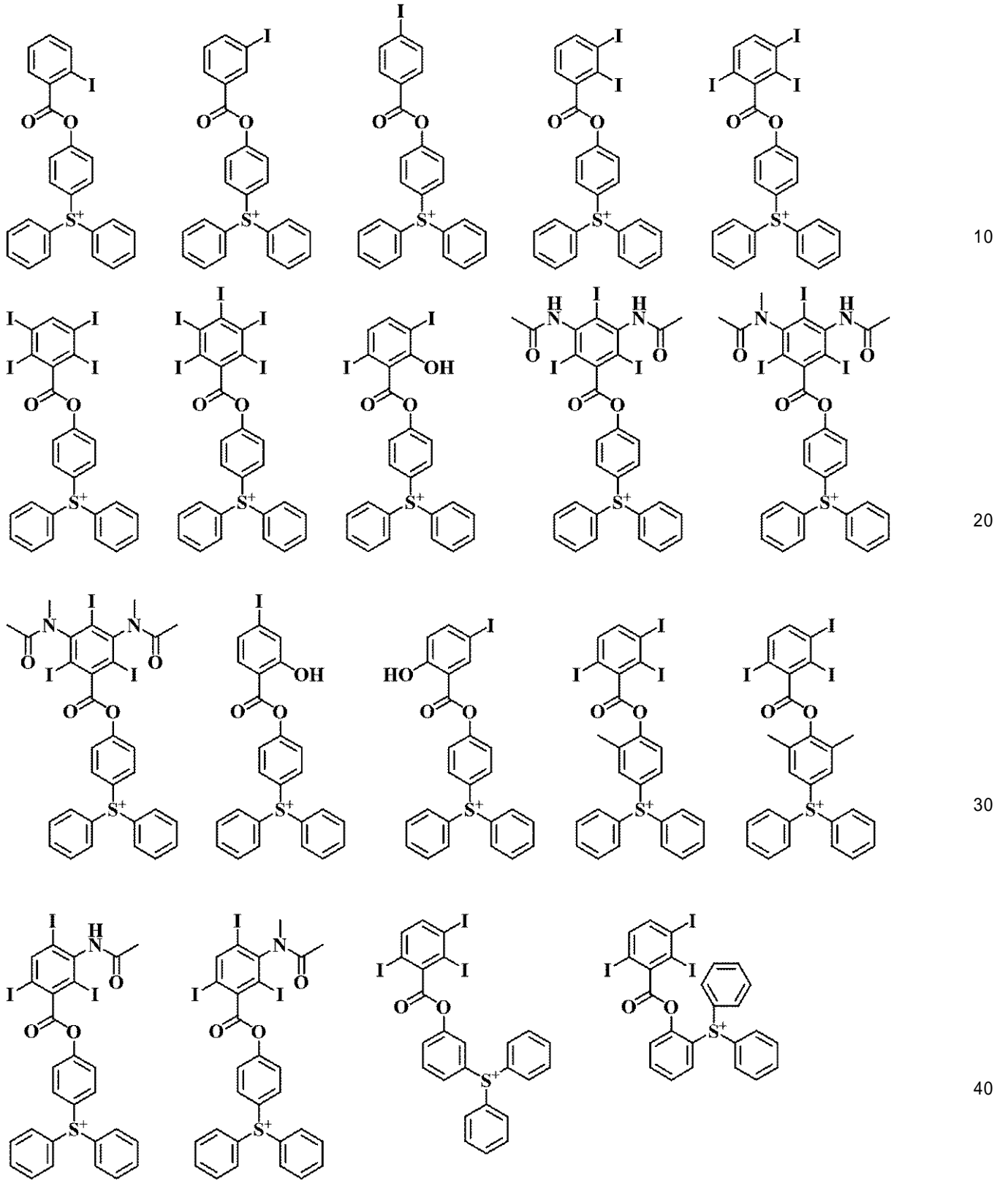
【0037】

式(1)中、 m 及び n は、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 及び $1 \leq m+n \leq 5$ を満たす整数である。 p は、0又は1である。 q は、0~4の整数である。 r は、1~3の整数である。

【0038】

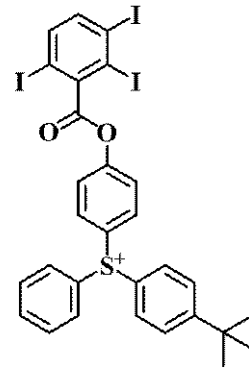
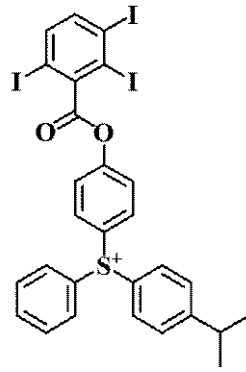
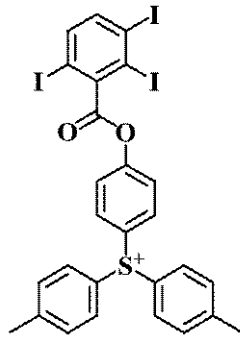
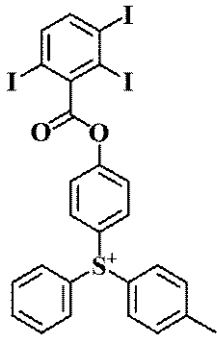
式(1)で表されるスルホニウム塩のカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 6】

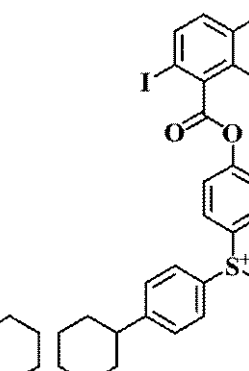
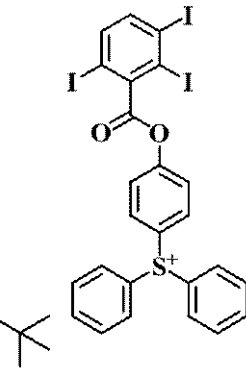
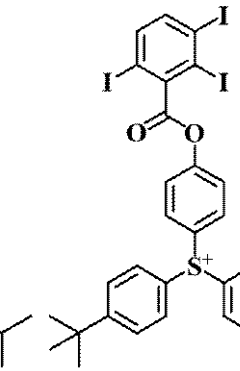
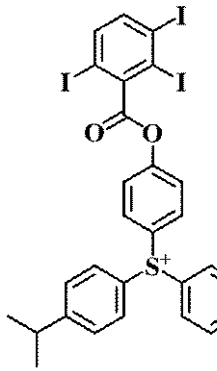


【 0 0 3 9 】

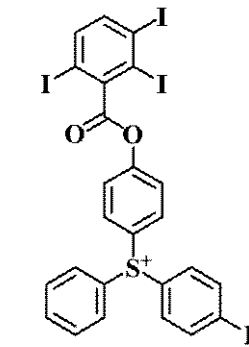
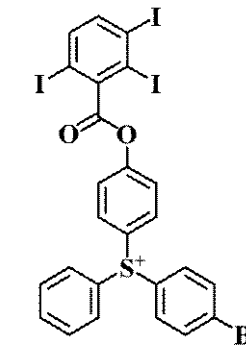
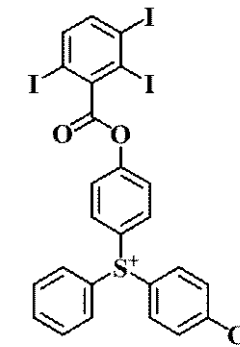
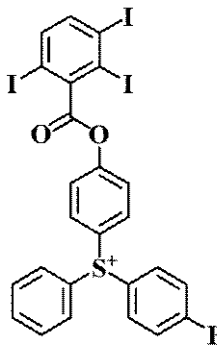
【化 7】



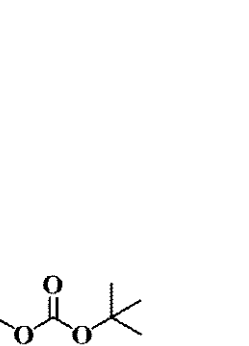
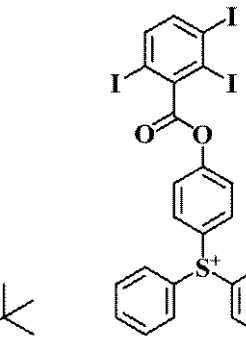
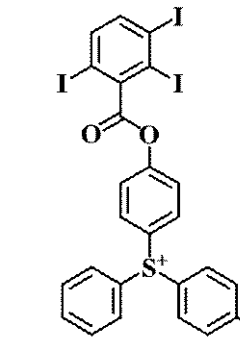
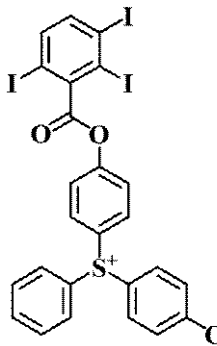
10



20



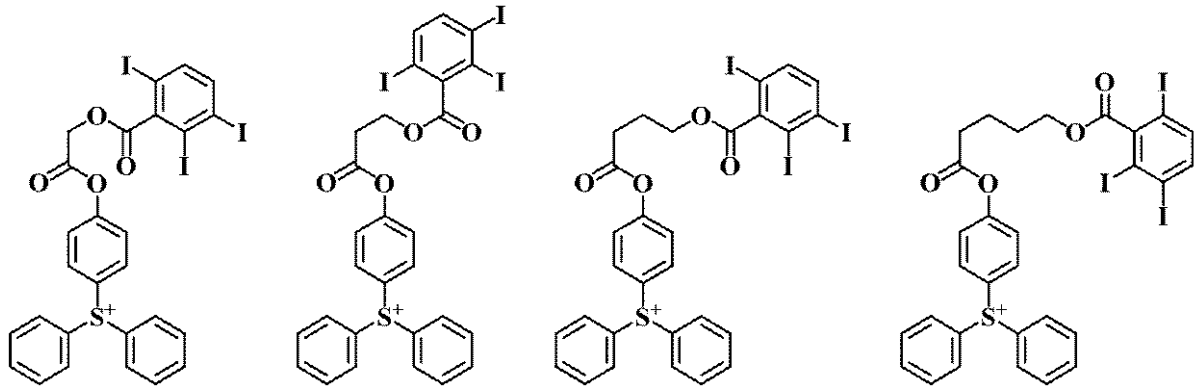
30



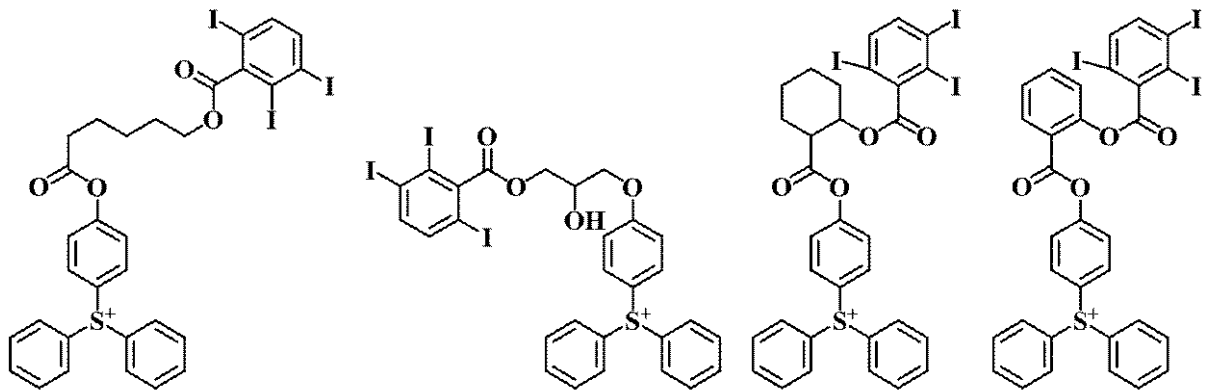
40

【 0 0 4 0 】

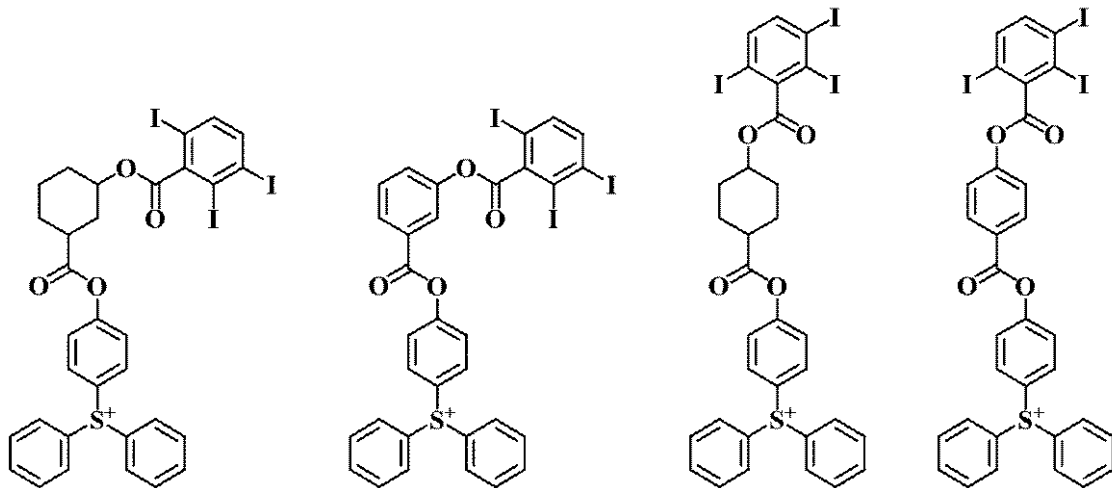
【化 8】



10



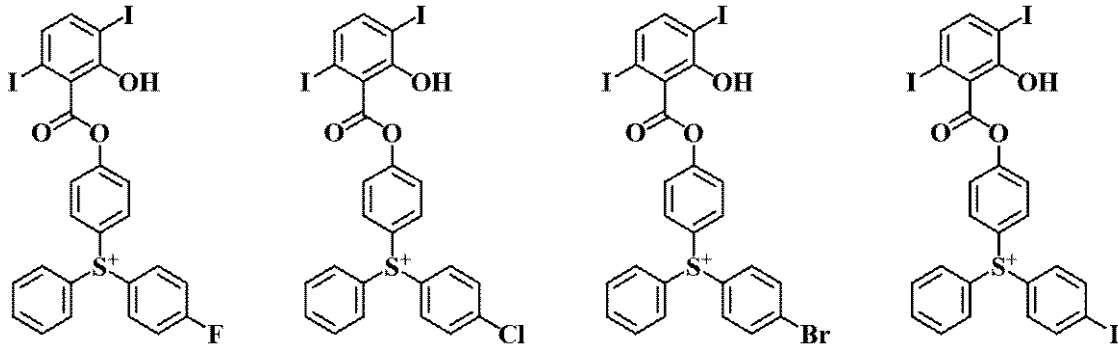
20



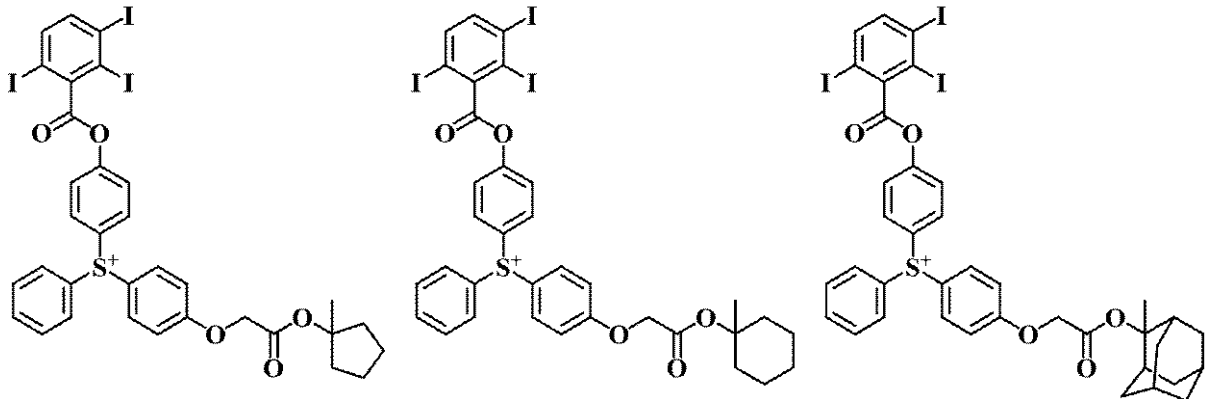
30

【 0 0 4 1 】

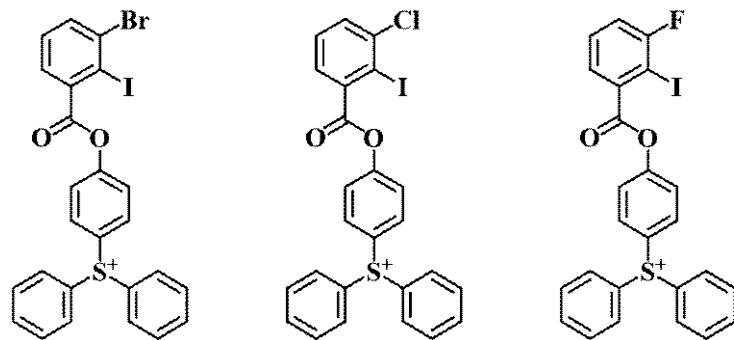
【化 9】



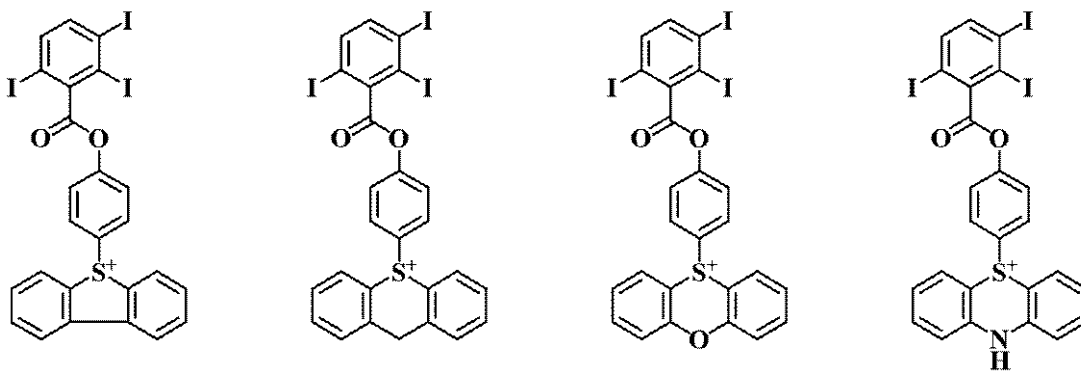
10



20



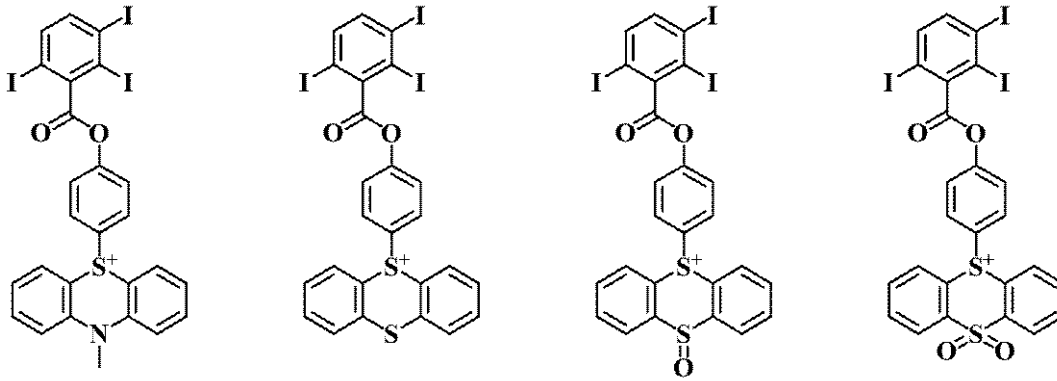
30



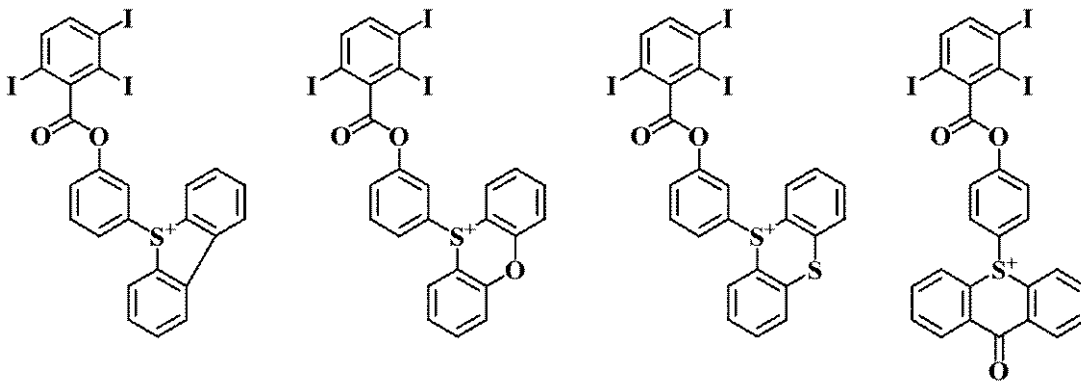
40

【 0 0 4 2 】

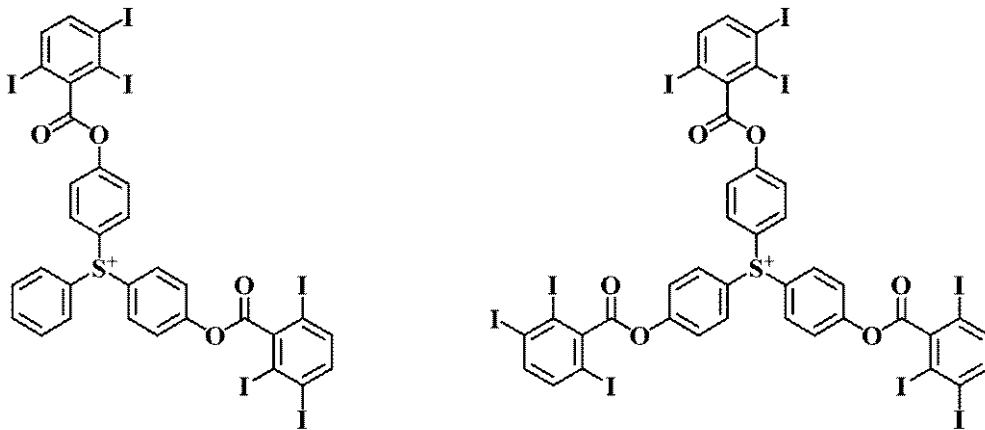
【化 1 0】



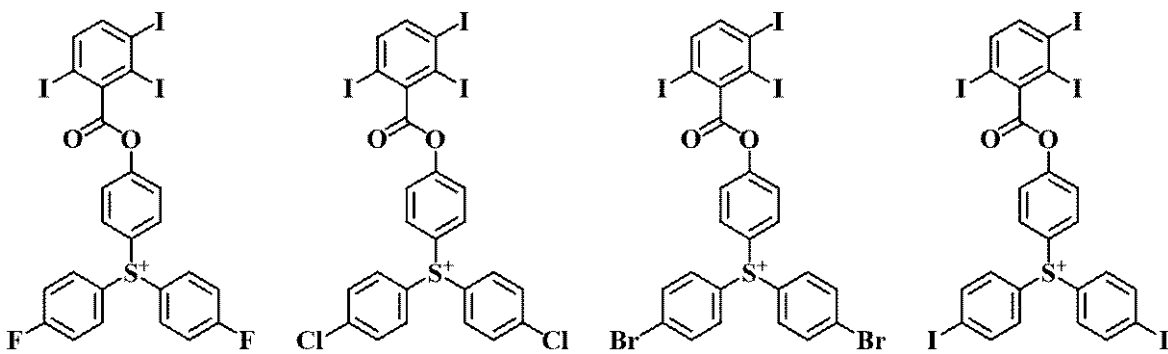
10



20



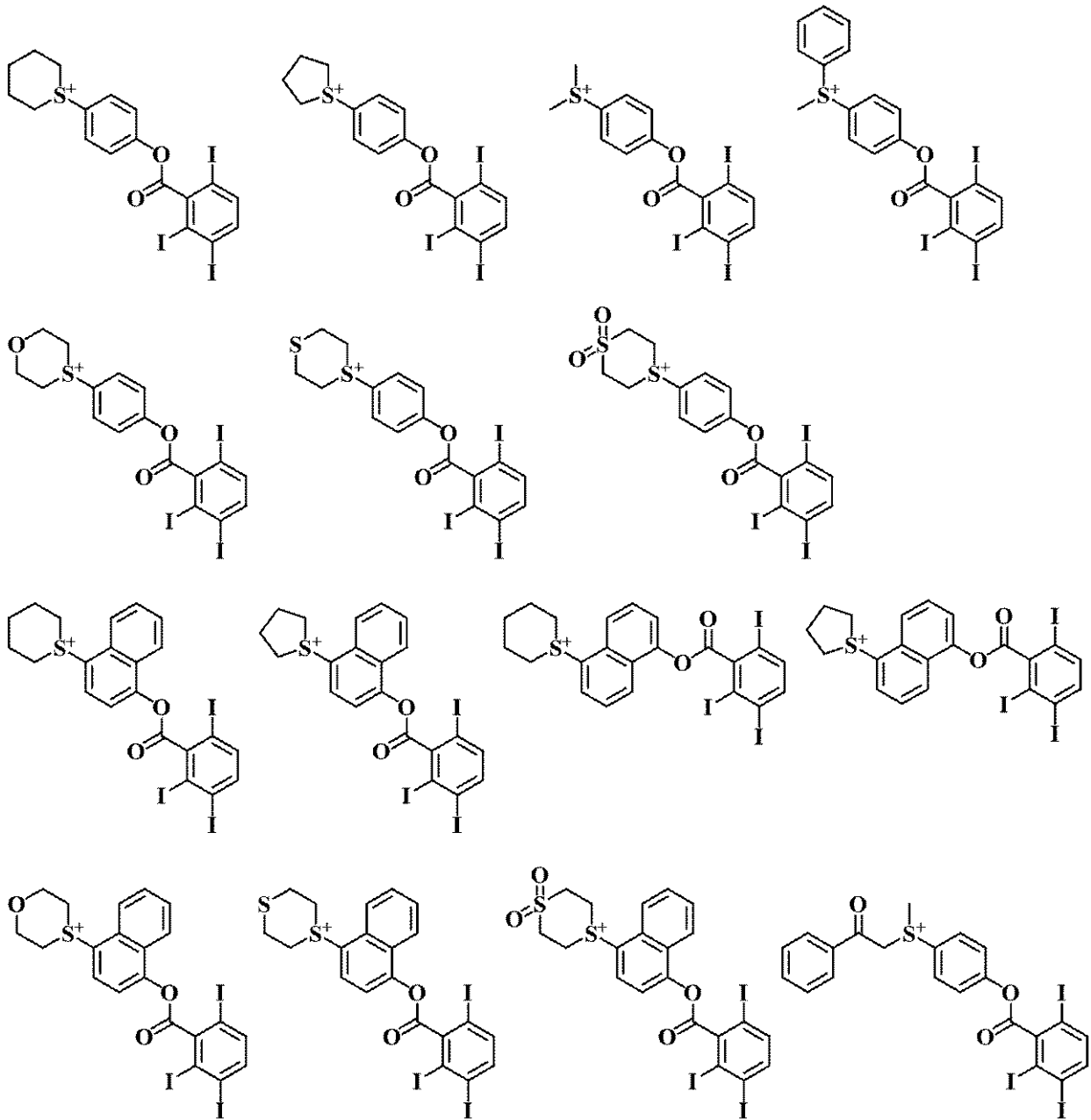
30



40

【 0 0 4 3】

【化 1 1】



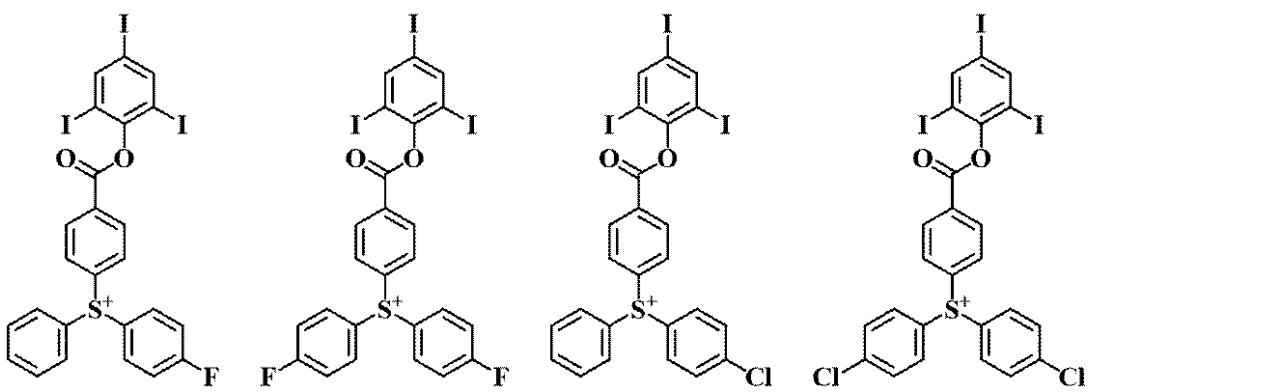
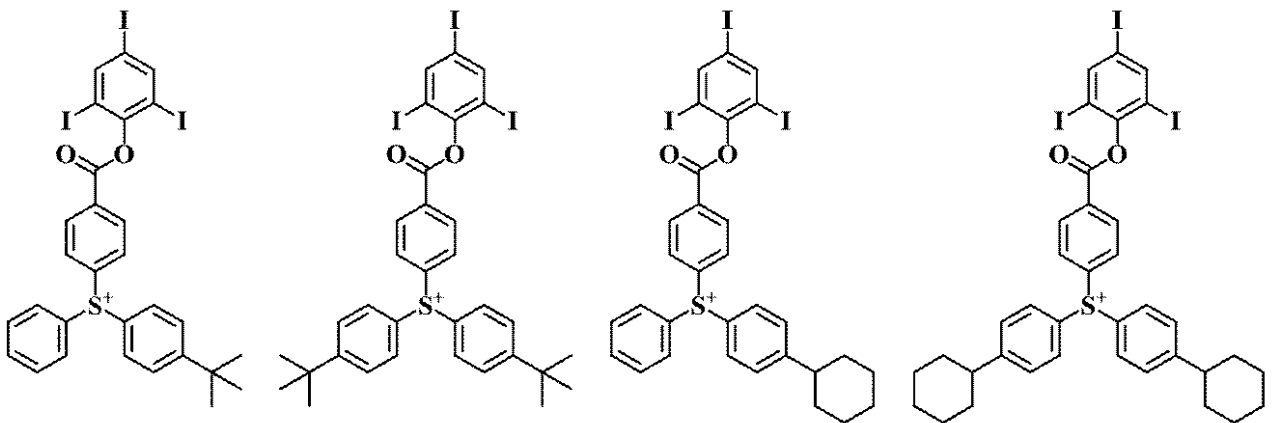
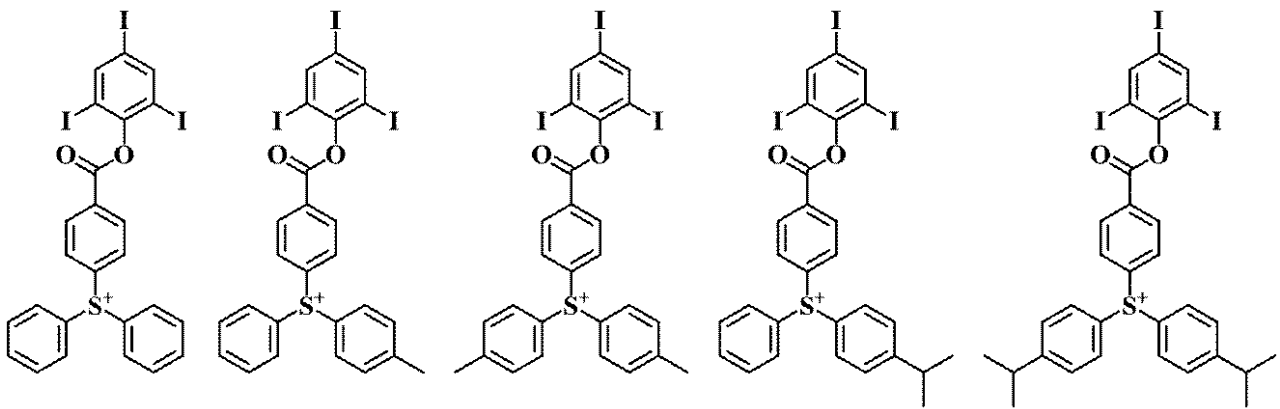
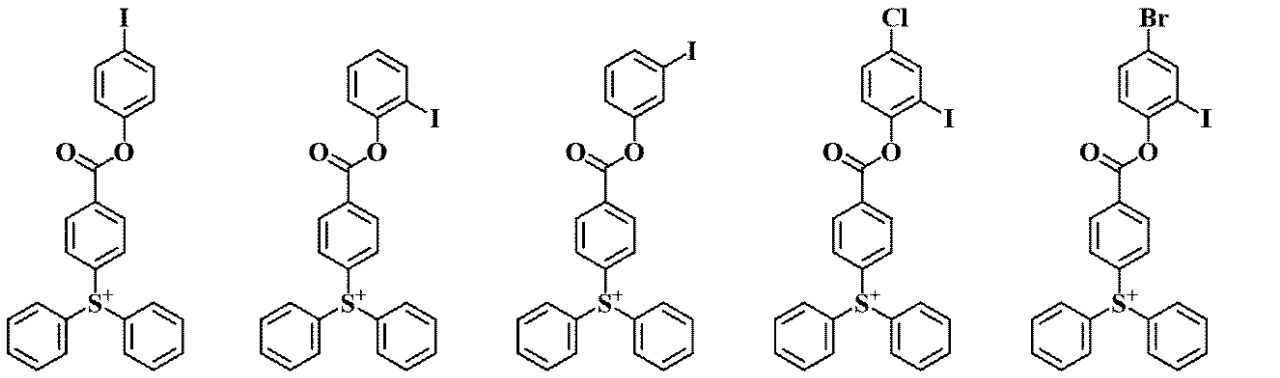
10

20

30

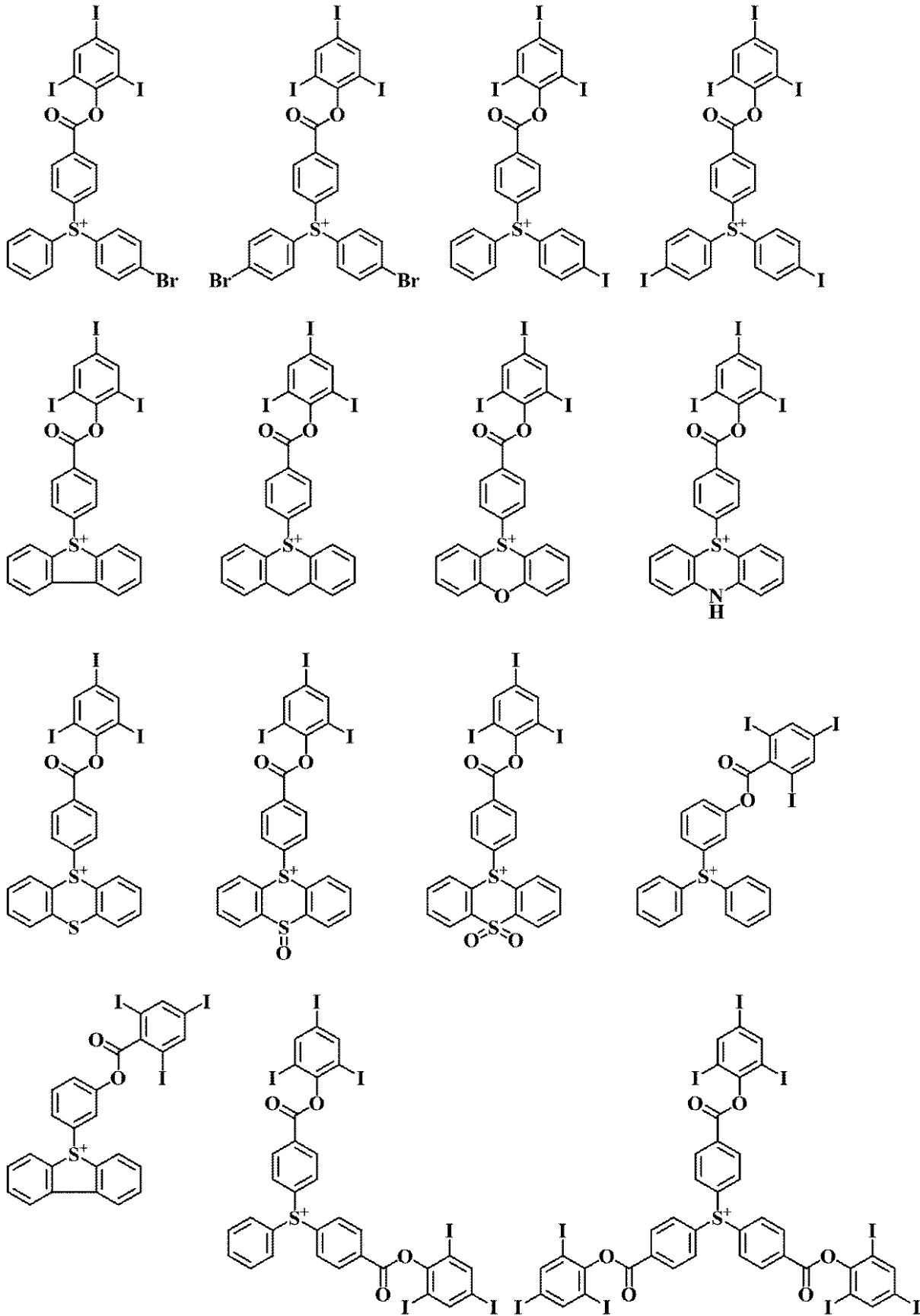
【 0 0 4 4 】

【化 1 2】



【 0 0 4 5 】

【化 1 3】



10

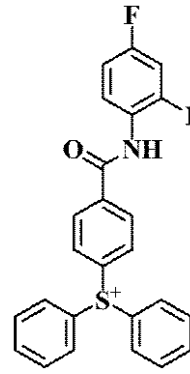
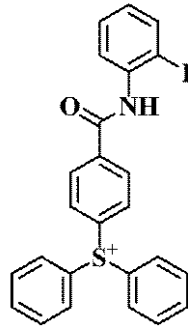
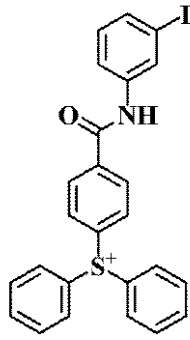
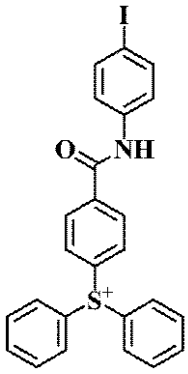
20

30

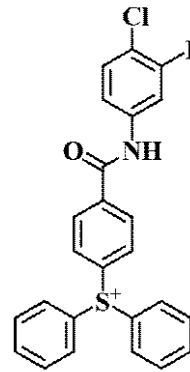
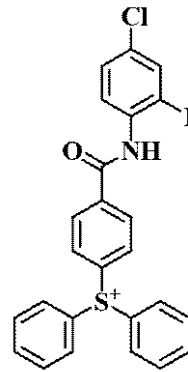
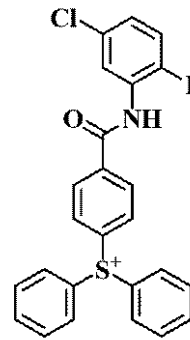
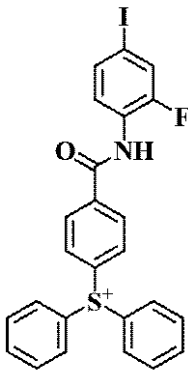
40

【 0 0 4 6】

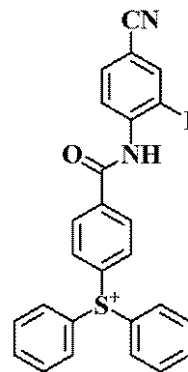
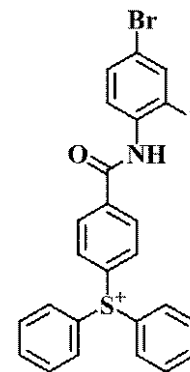
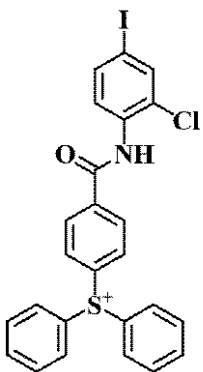
【化 1 4】



10



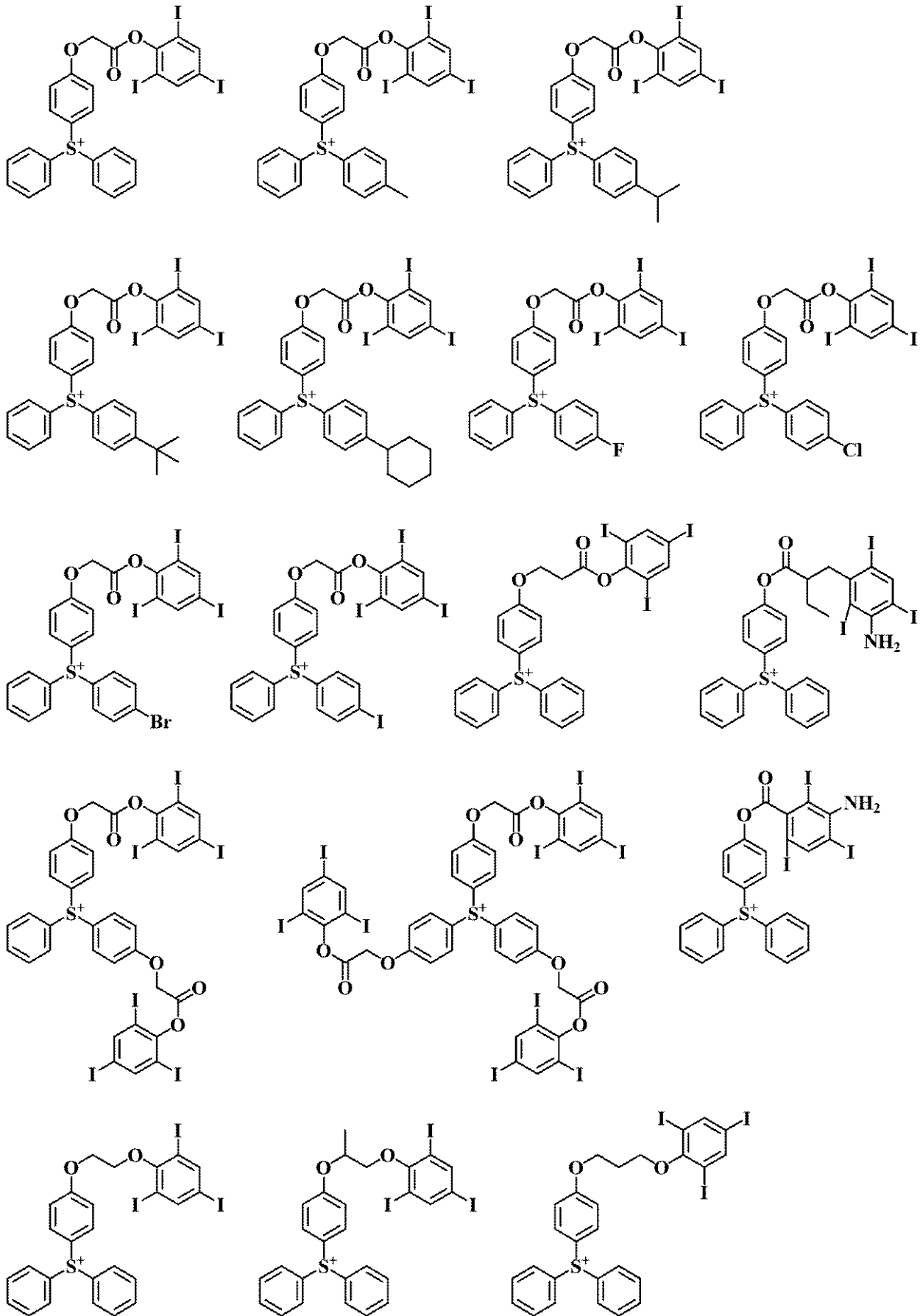
20



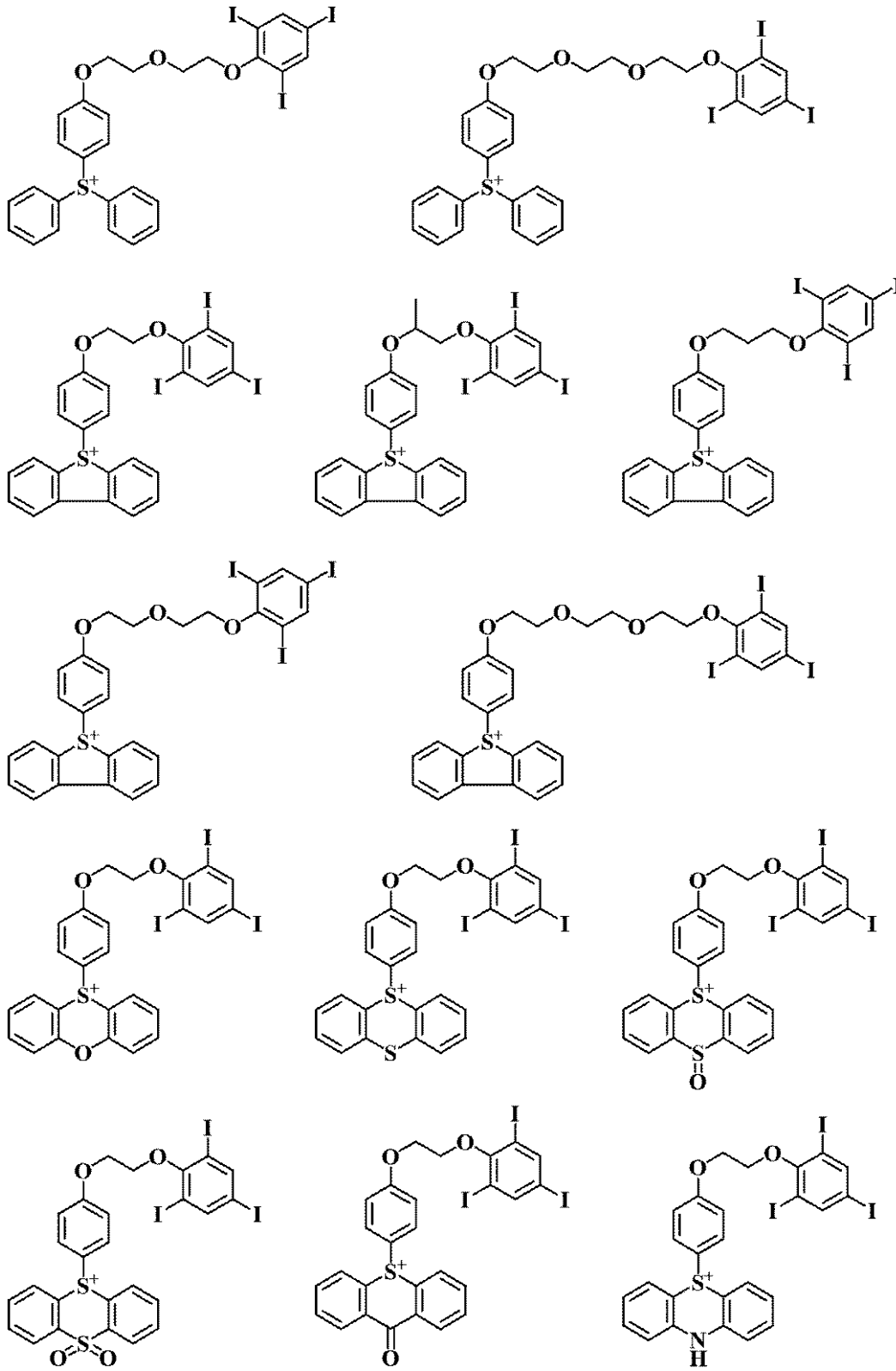
30

【 0 0 4 7】

【化 1 5】

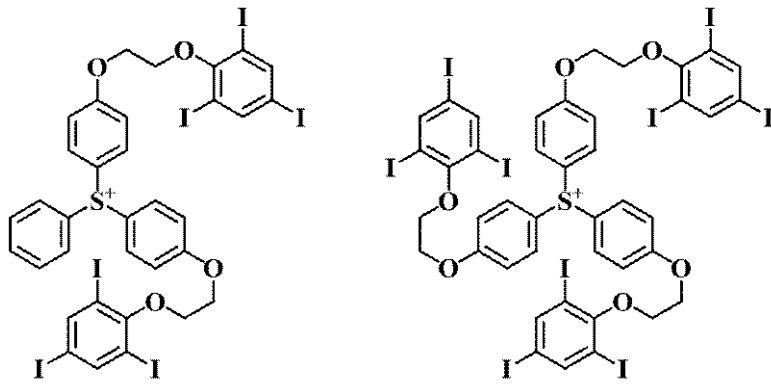


【化 1 6】

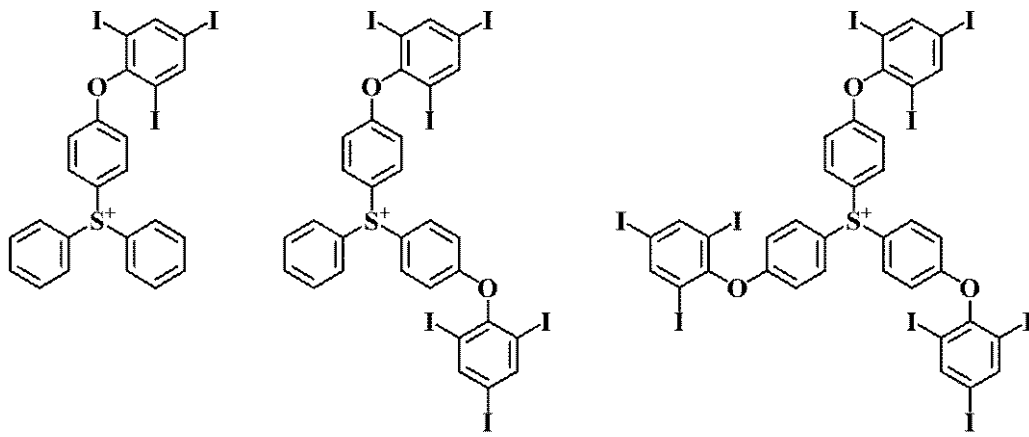


【 0 0 4 9 】

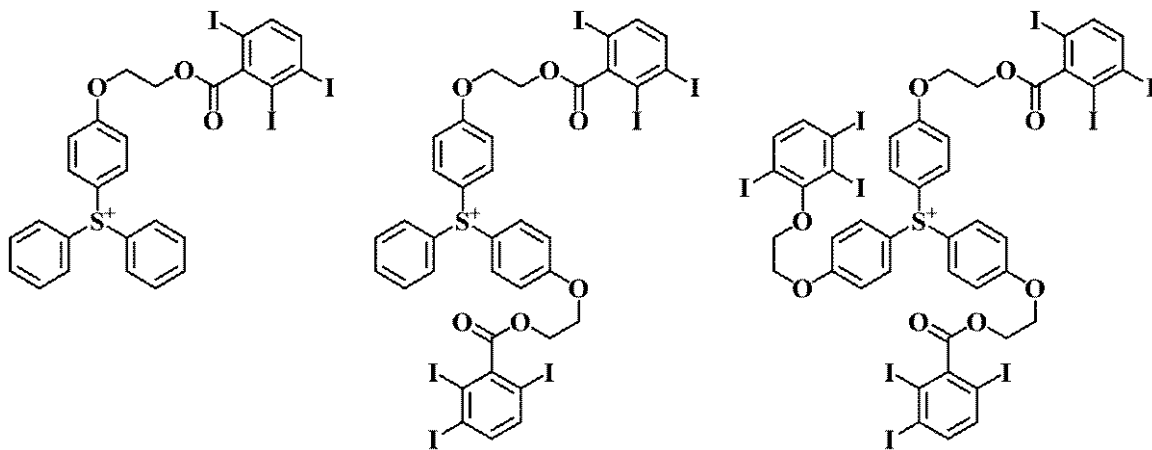
【化 17】



10



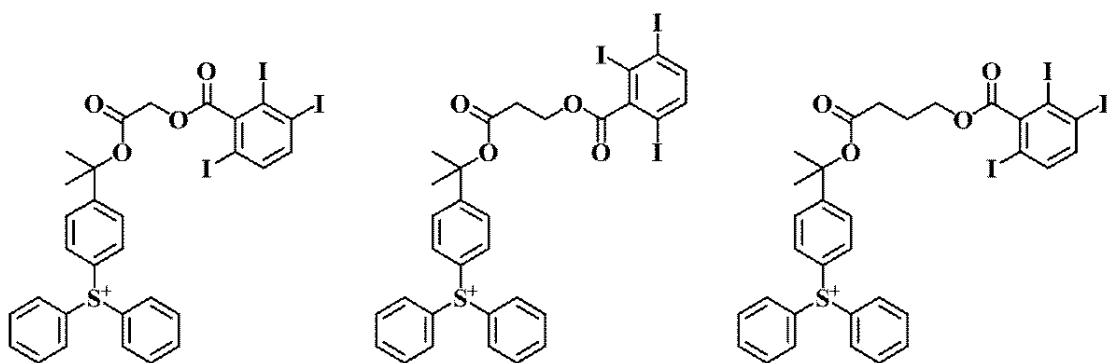
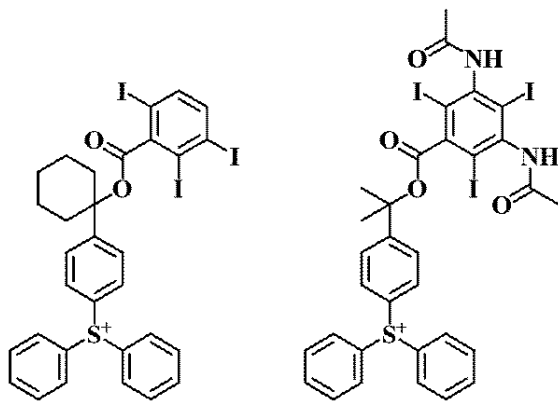
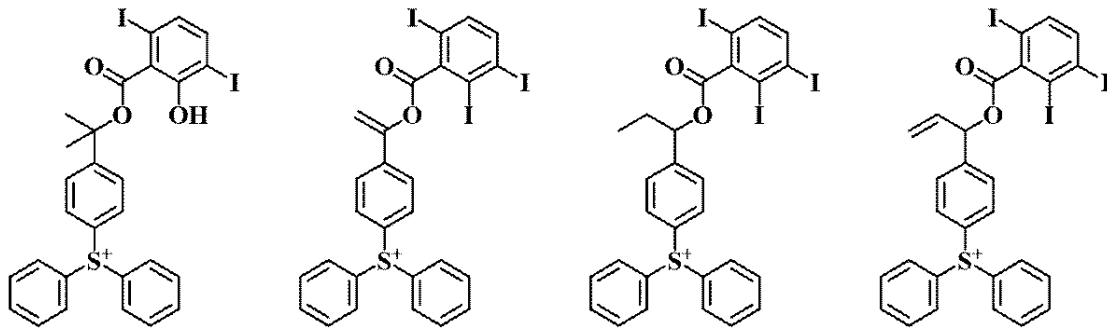
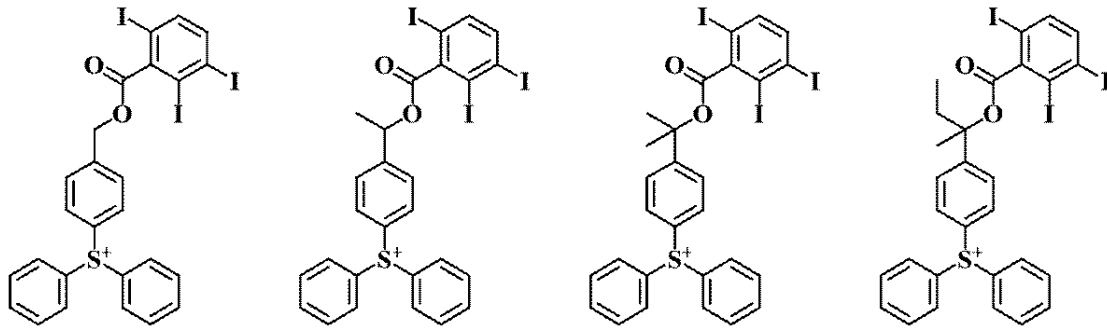
20



30

【 0 0 5 0 】

【化 1 8】



【 0 0 5 1】

10

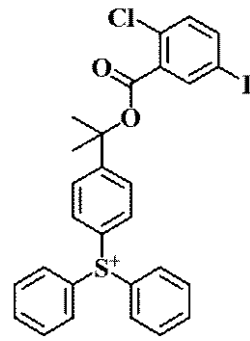
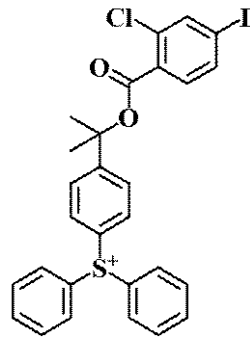
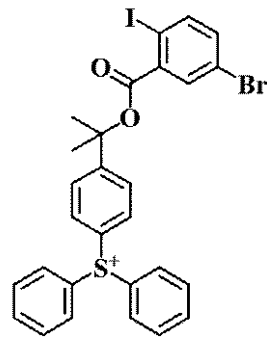
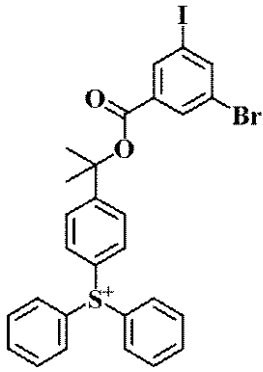
20

30

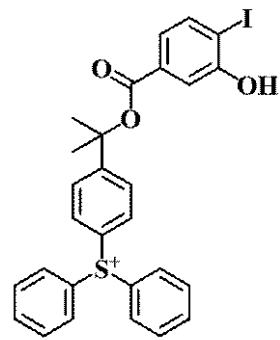
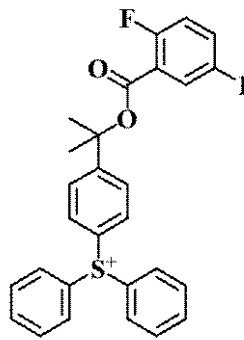
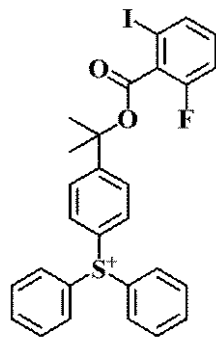
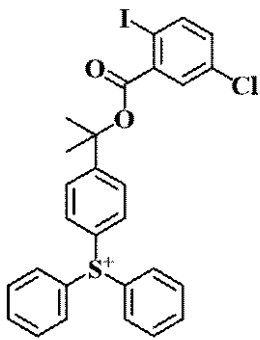
40

50

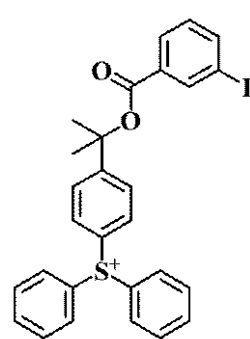
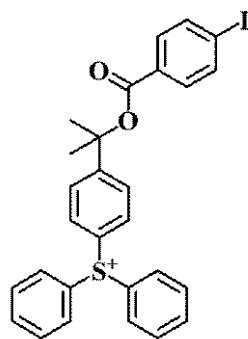
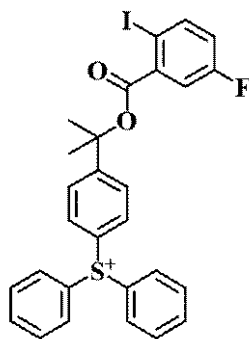
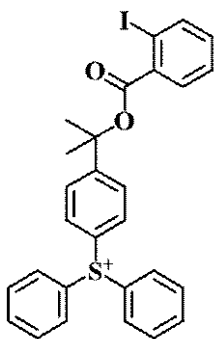
【化 1 9】



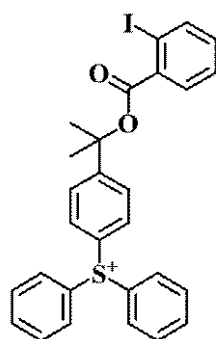
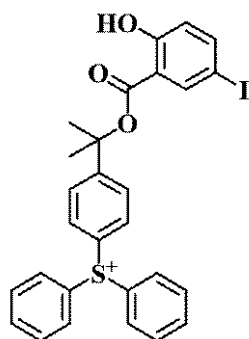
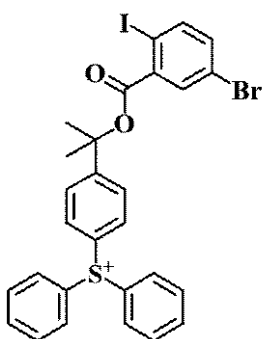
10



20



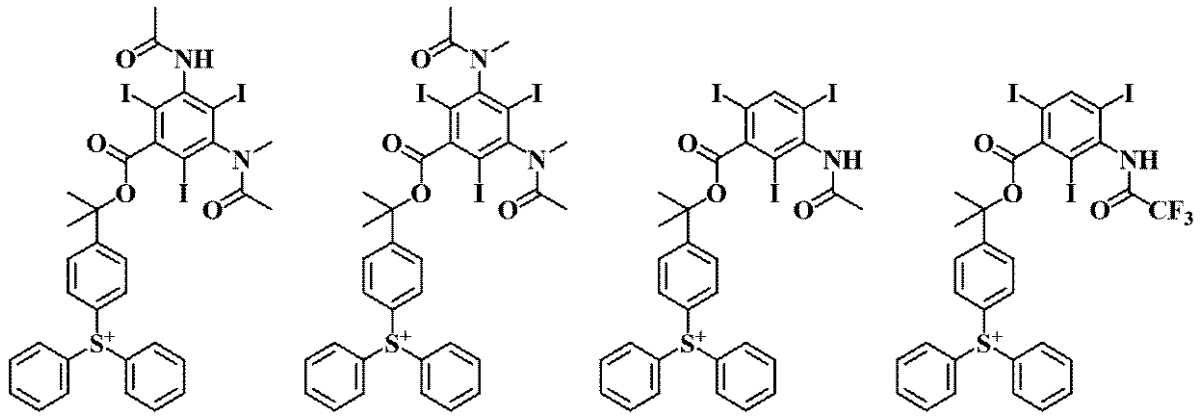
30



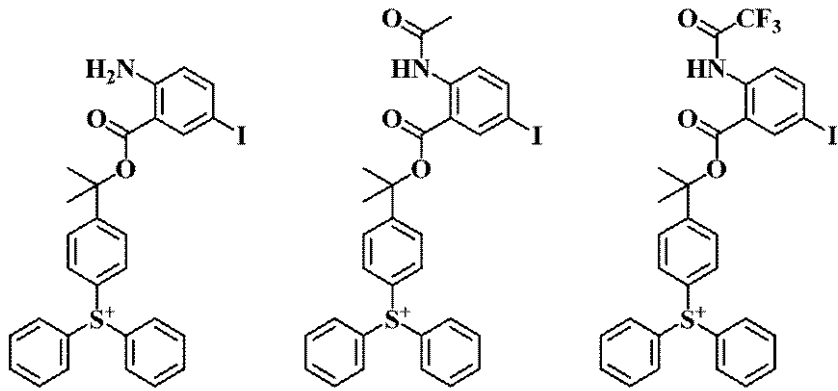
40

【 0 0 5 2 】

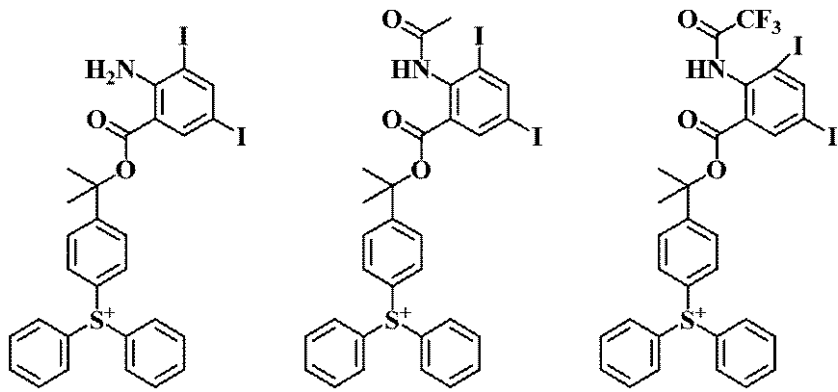
【化 2 0】



10



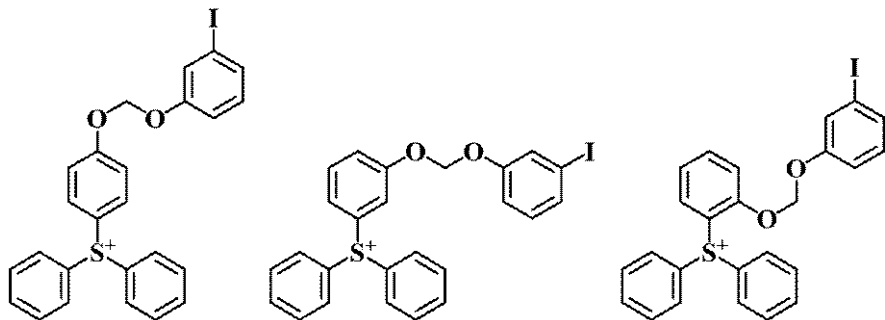
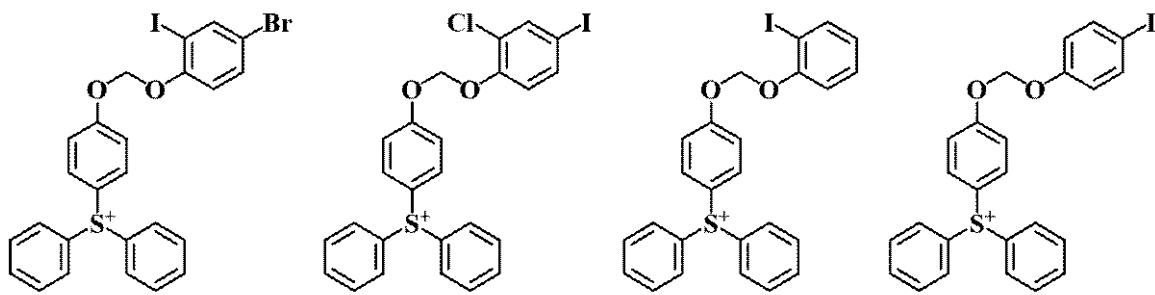
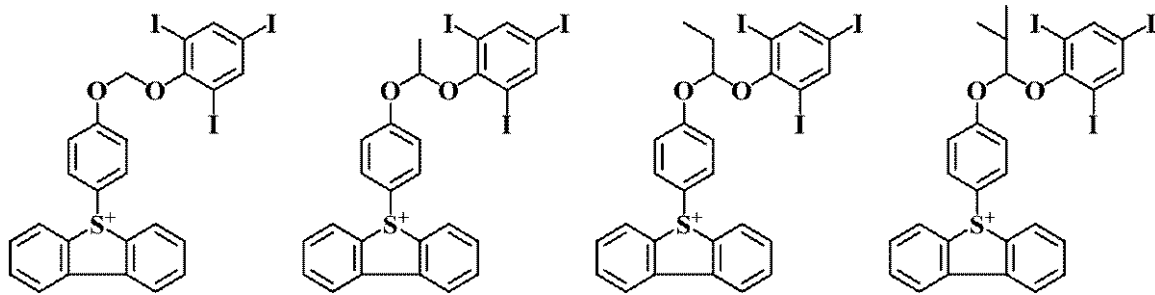
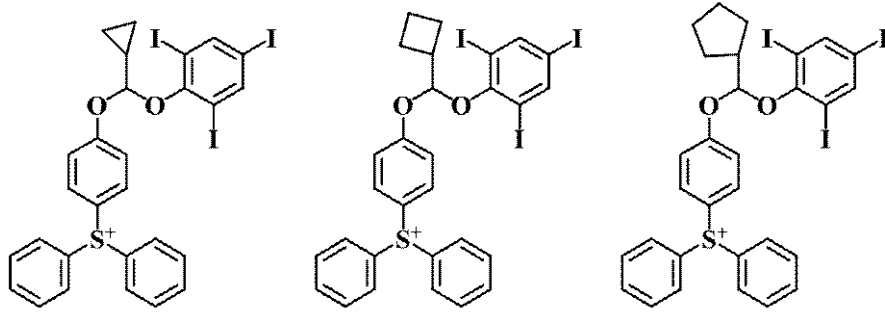
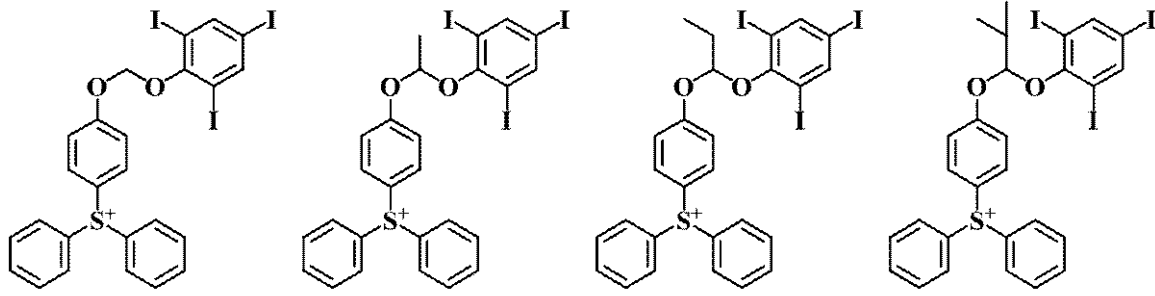
20



30

【 0 0 5 3】

【化 2 1】



【 0 0 5 4 】

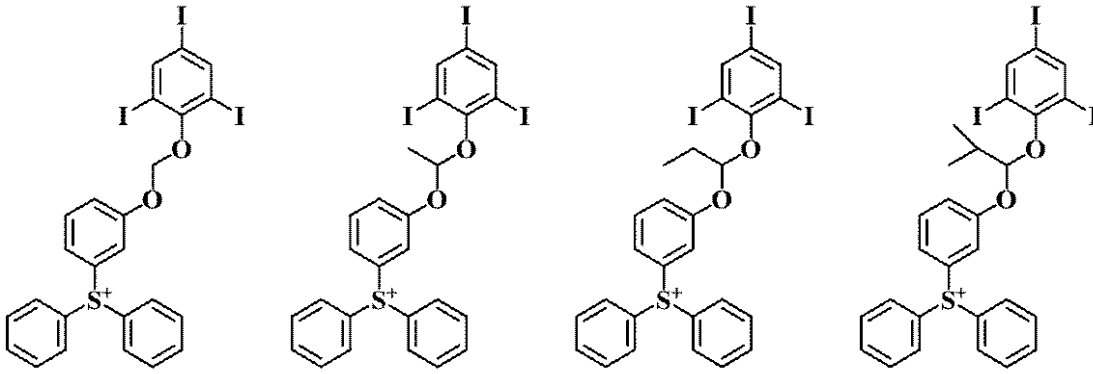
10

20

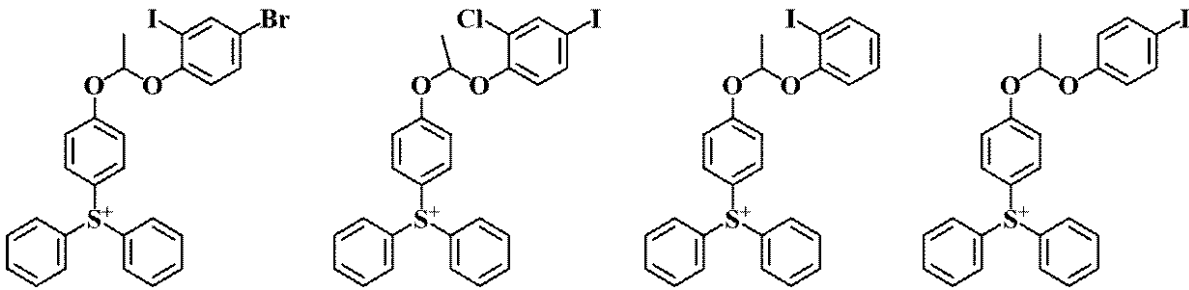
30

40

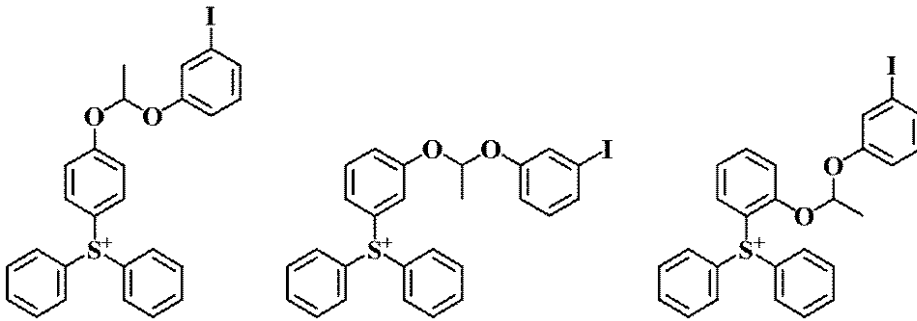
【化 2 2】



10



20



30

【0055】

式(1)で表されるスルホニウム塩は、例えば、スルホニウム塩のベンゼン環に対し、ヨウ素原子で置換された、安息香酸、フェノール、アニリン等をエステル化、エーテル化又はアミド化反応させることによって合成することができる。

【0056】

式(1)で表されるスルホニウム塩を含む本発明のレジスト材料は、ベースポリマーを含まなくてもパターンニングが可能であるが、ベースポリマーとブレンドすることもできる。ベースポリマーとブレンドする場合、式(1)で表されるスルホニウム塩の含有量は、後述するベースポリマー100質量部に対し、感度と酸拡散抑制効果の点から、0.01~1,000質量部が好ましく、0.05~500質量部がより好ましい。

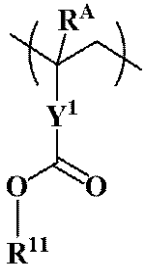
40

【0057】

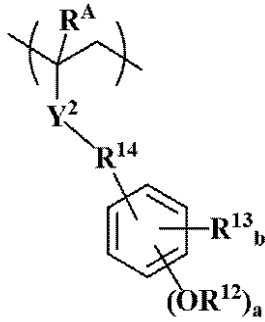
[ベースポリマー]

本発明のレジスト材料に含まれるベースポリマーは、ポジ型レジスト材料の場合、酸不安定基を含む繰り返し単位を含む。酸不安定基を含む繰り返し単位としては、下記式(a1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位a1ともいう。)又は下記式(a2)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位a2ともいう。)が好ましい。

【化 2 3】



(a1)



(a2)

10

【 0 0 5 8】

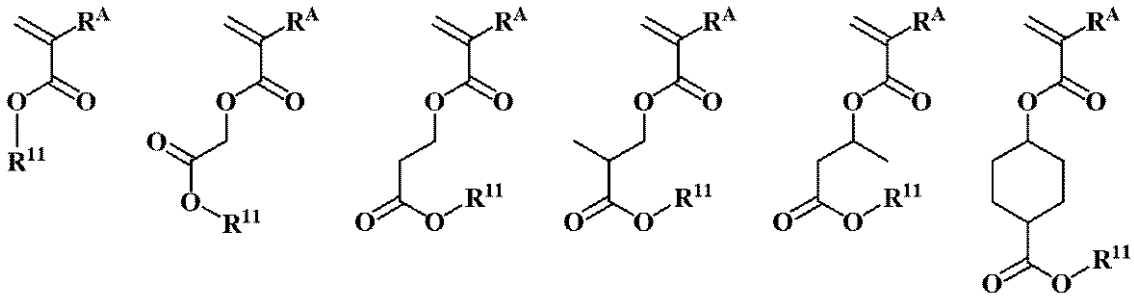
式 (a 1) 及び (a 2) 中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合若しくはラク톤環を含む炭素数 1 ~ 12 の連結基である。 Y^2 は、単結合又はエステル結合である。 R^{11} 及び R^{12} は、酸不安定基である。 R^{13} は、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシロキシ基又は炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基である。 R^{14} は、単結合、又は直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。 a は、1 又は 2 である。 b は、0 ~ 4 の整数である。ただし、 $1 \leq a + b \leq 5$ である。

20

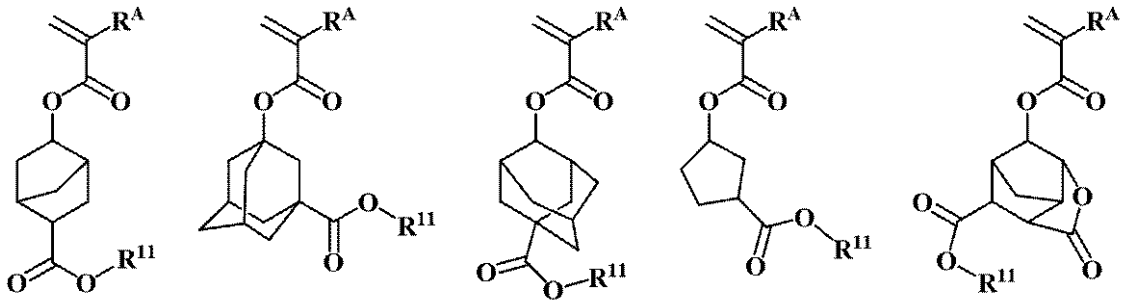
【 0 0 5 9】

繰り返し単位 a 1 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び R^{11} は、前記と同じである。

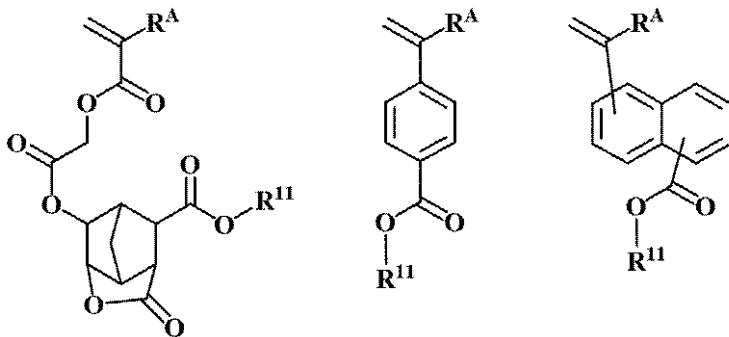
【化 2 4】



10



20

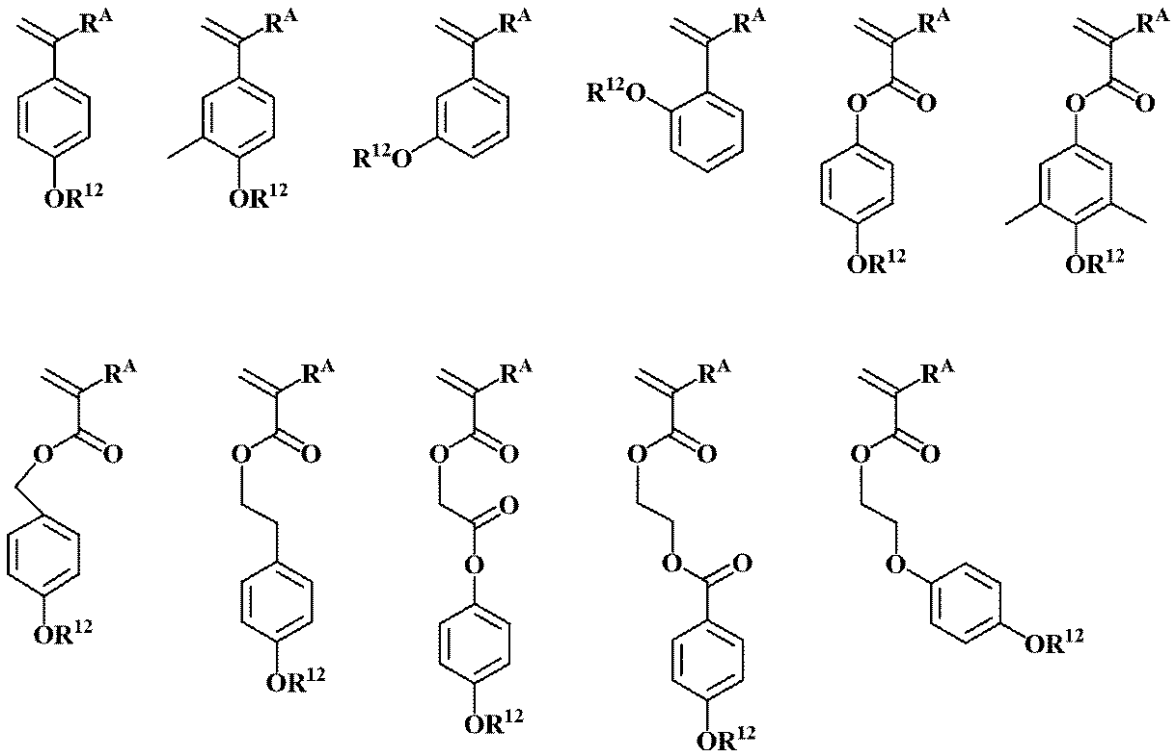


30

【 0 0 6 0 】

繰り返し単位 a 2 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び R^{12} は、前記と同じである。

【化25】



10

20

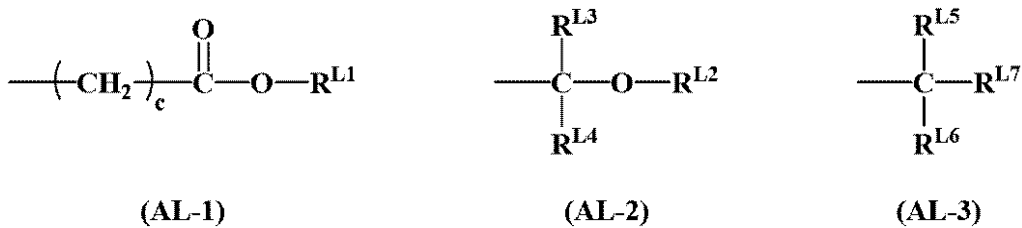
【0061】

式(a1)及び(a2)中、 R^{11} 及び R^{12} で表される酸不安定基としては、例えば、特開2013-80033号公報、特開2013-83821号公報に記載のものが挙げられる。

【0062】

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

【化26】



30

【0063】

式(AL-1)及び(AL-2)中、 R^{L1} 及び R^{L2} は、それぞれ独立に、炭素数1~40の1価炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。前記1価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数1~40のアルキル基が好ましく、炭素数1~20のアルキル基がより好ましい。式(AL-1)中、 c は、0~10の整数であり、1~5の整数が好ましい。

40

【0064】

式(AL-2)中、 R^{L3} 及び R^{L4} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~20の1価炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。前記1価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数1~20のアルキル基が好ましい。また、 R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数3~20の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数4~16の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

50

【 0 0 6 5 】

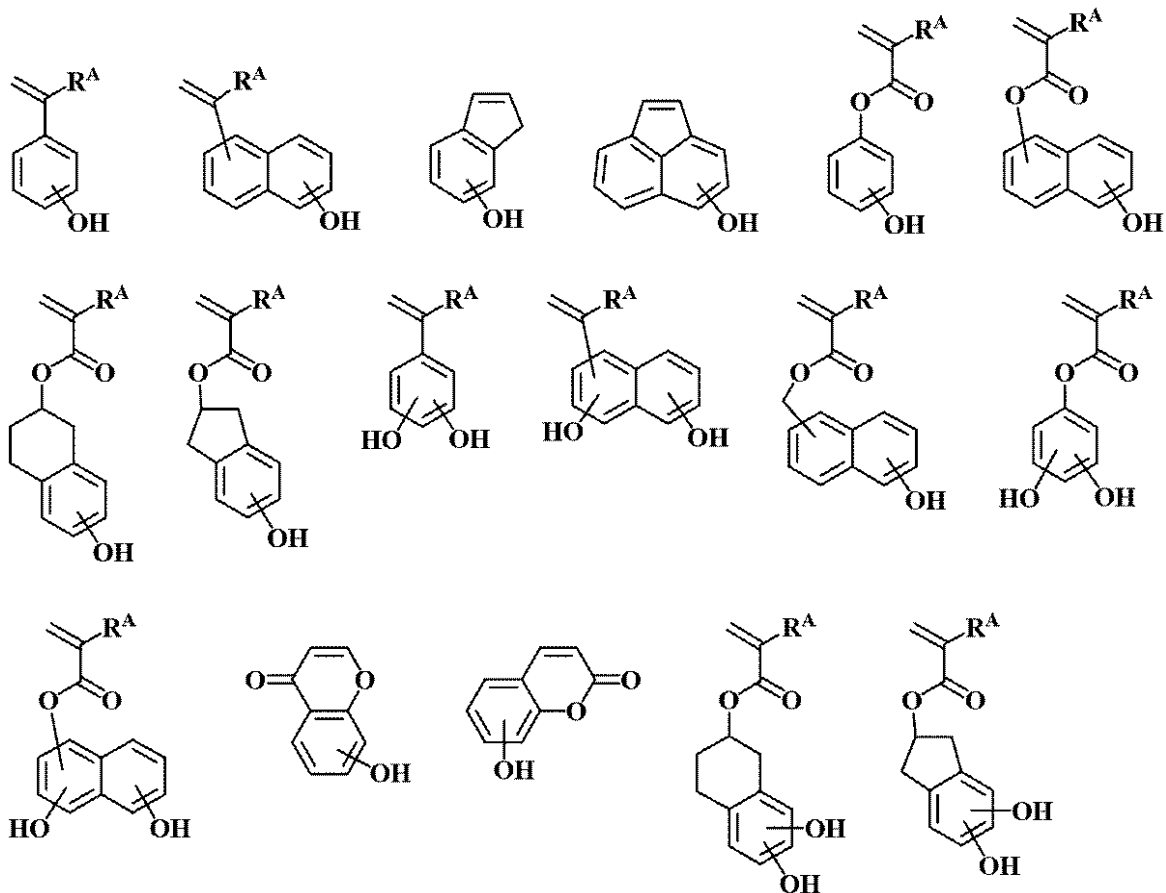
式 (AL-3) 中、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。前記 1 価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。また、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数 4 ~ 16 の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

【 0 0 6 6 】

前記ベースポリマーは、更に、密着性基としてフェノール性ヒドロキシ基を含む繰り返し単位 b を含んでもよい。繰り返し単位 b を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

10

【化 2 7】



20

30

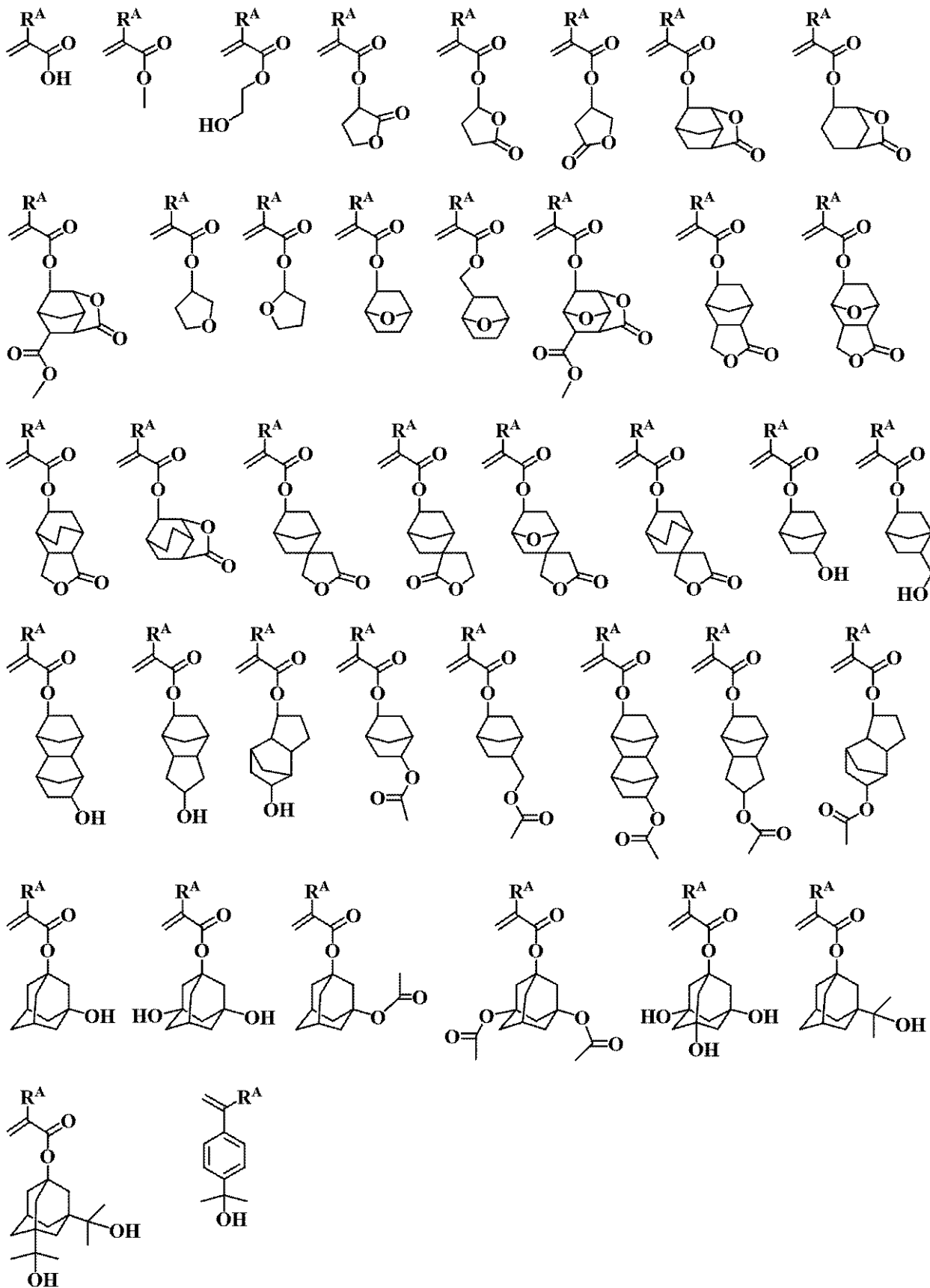
【 0 0 6 7 】

前記ベースポリマーは、更に、他の密着性基として、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、シアノ基又はカルボキシ基を含む繰り返し単位 c を含んでもよい。繰り返し単位 c を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

40

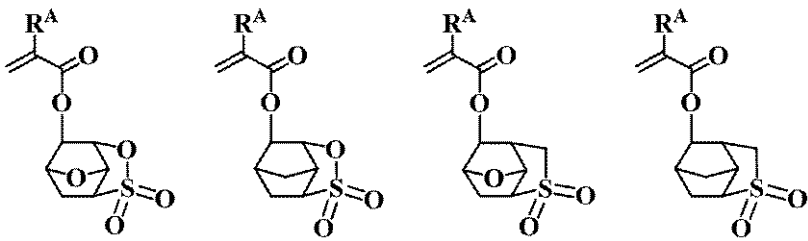
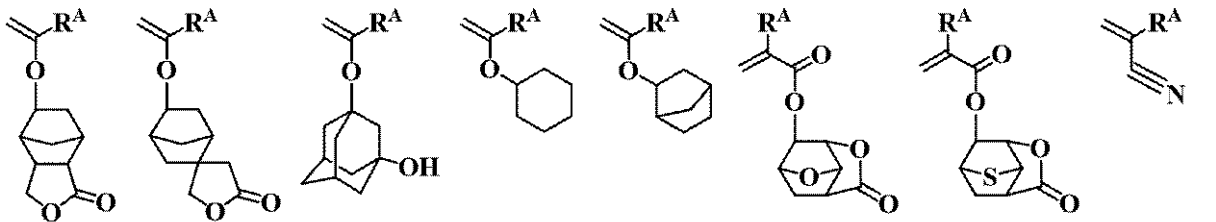
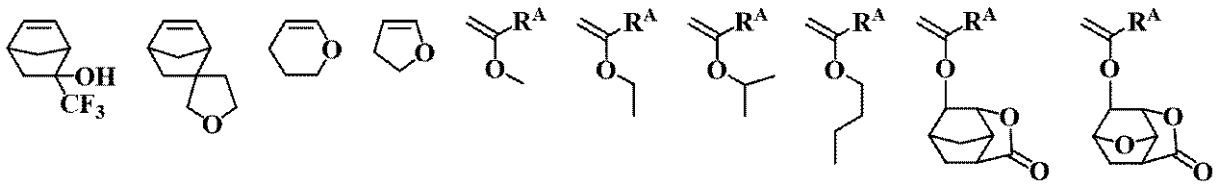
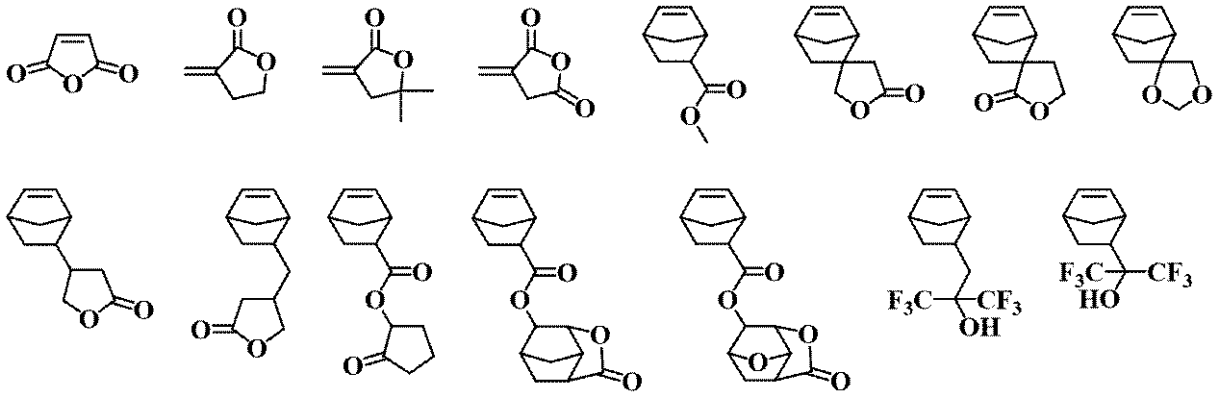
【 0 0 6 8 】

【化 2 8】



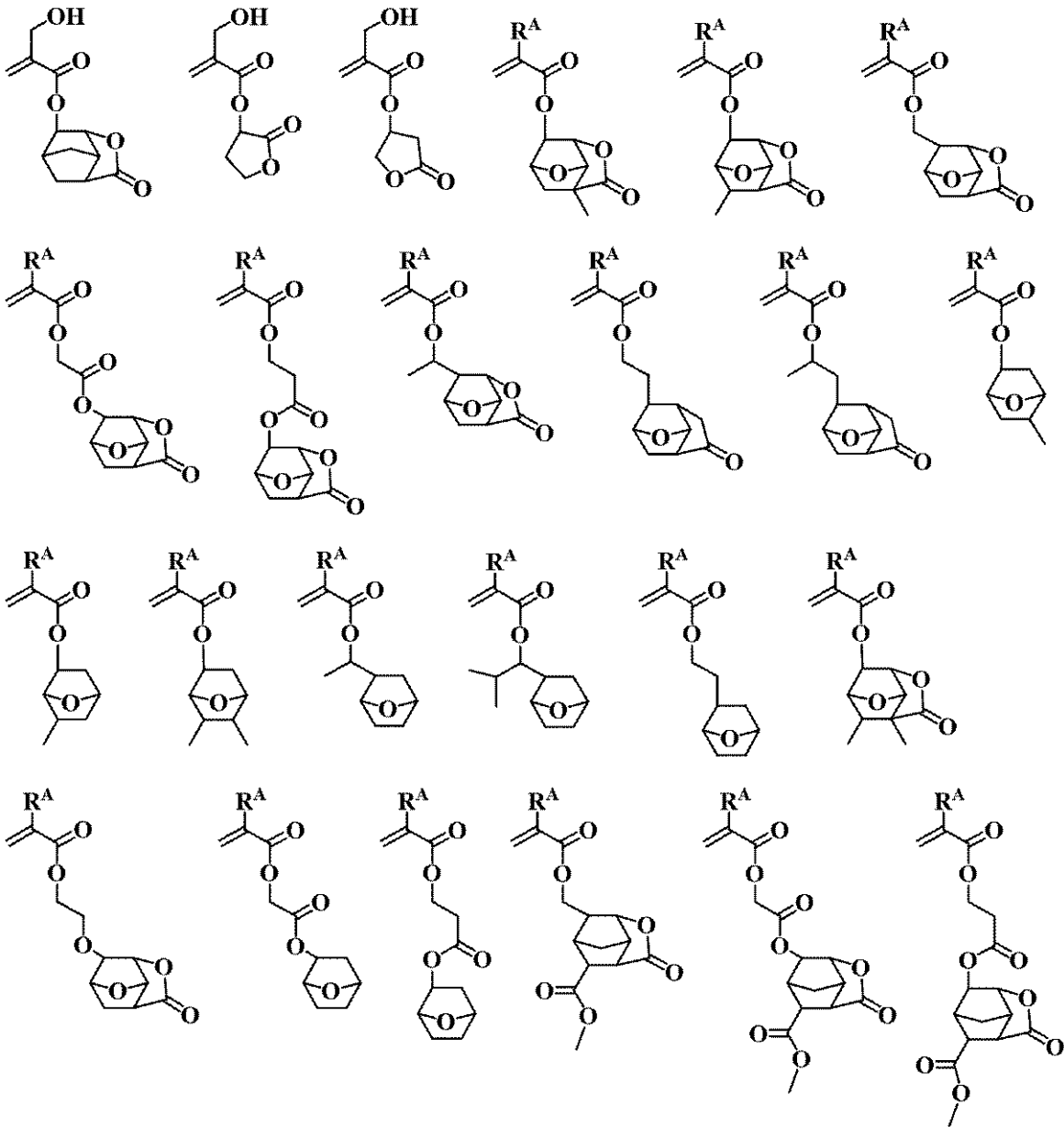
【 0 0 6 9 】

【化 2 9】



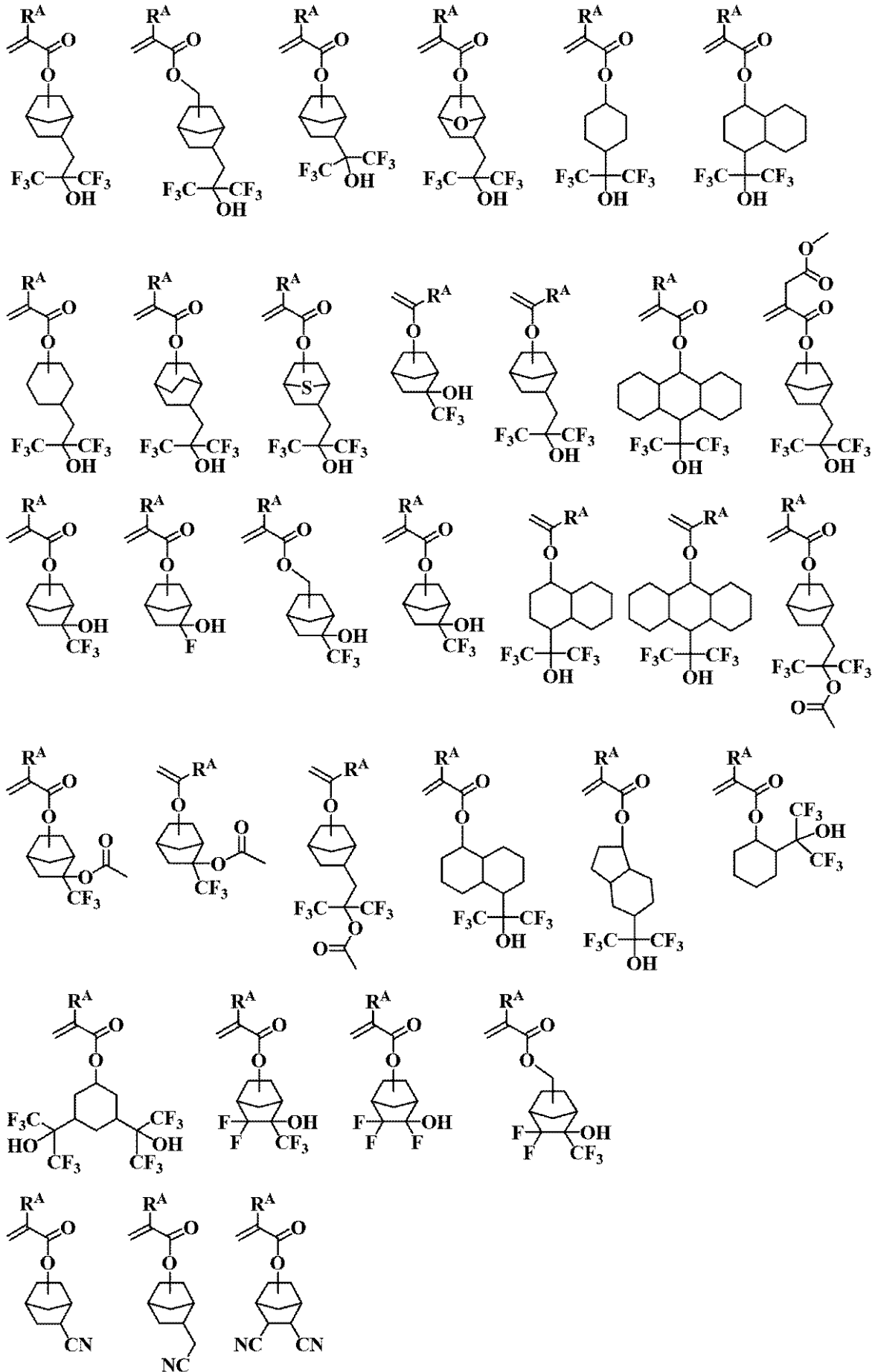
【 0 0 7 0 】

【化 3 0】



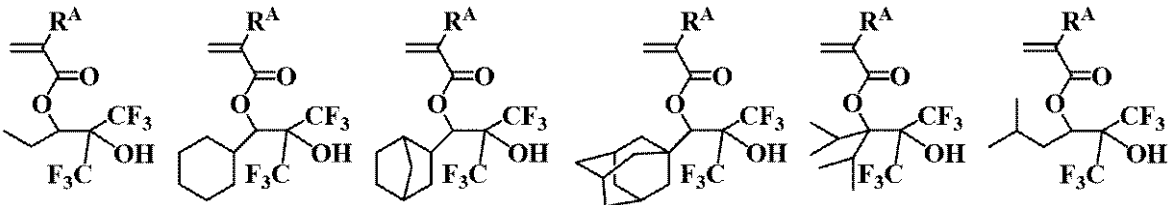
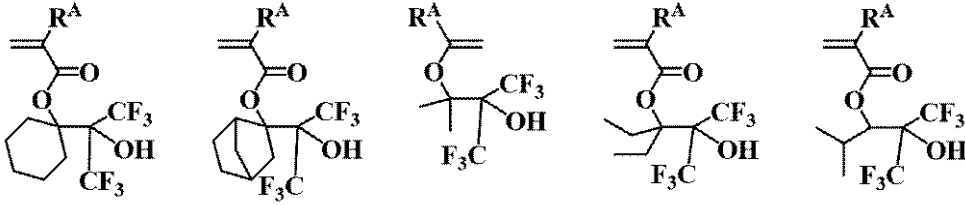
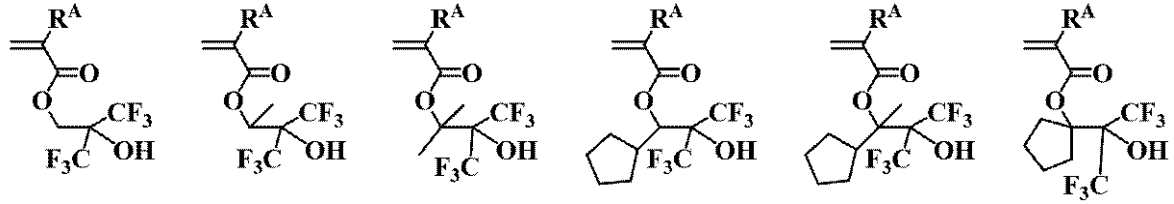
【 0 0 7 1】

【化 3 1】



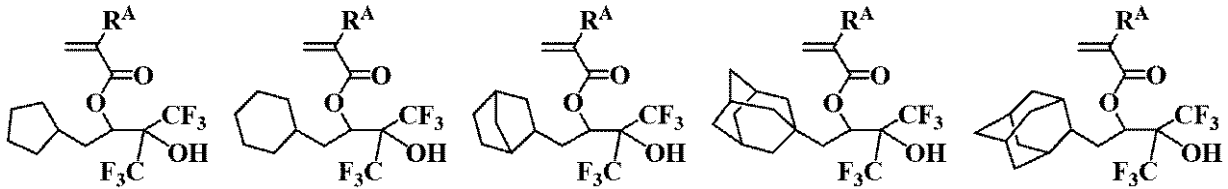
【 0 0 7 2 】

【化 3 2】



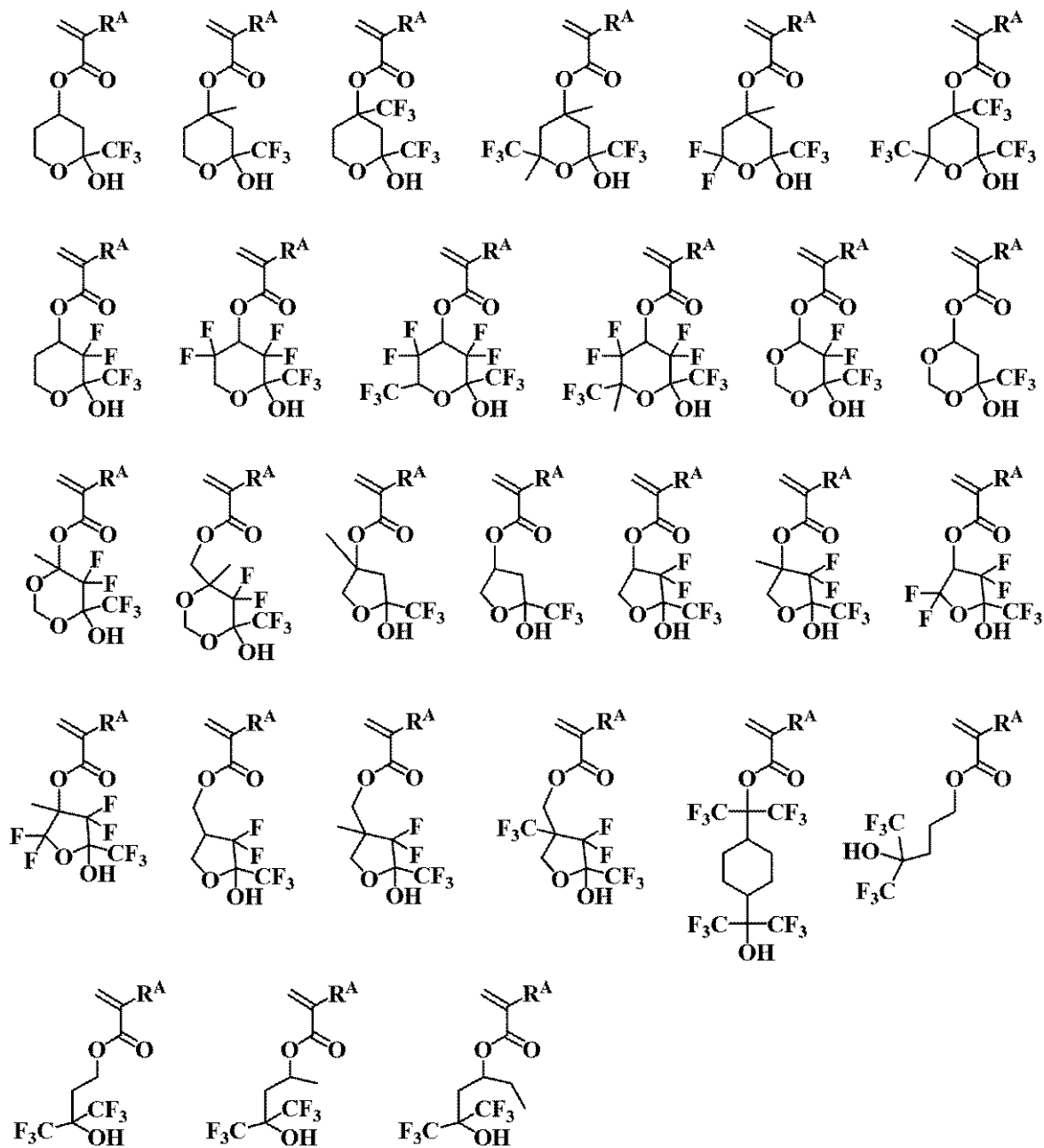
10

20



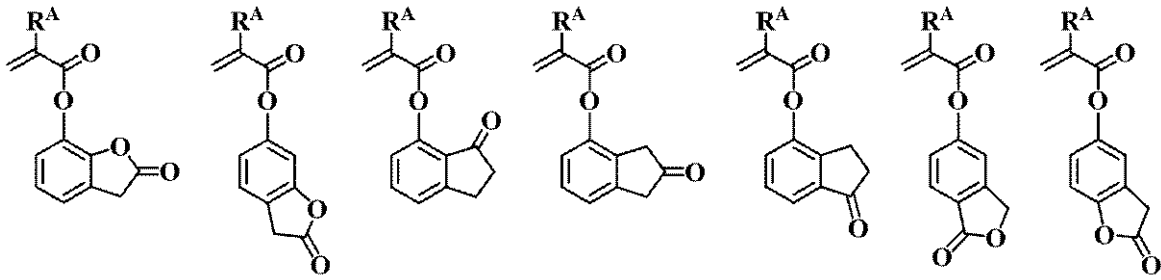
【 0 0 7 3 】

【化 3 3】

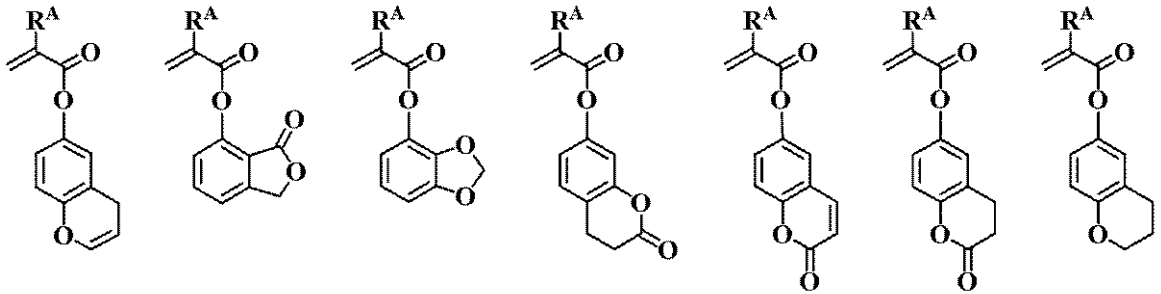


【 0 0 7 4 】

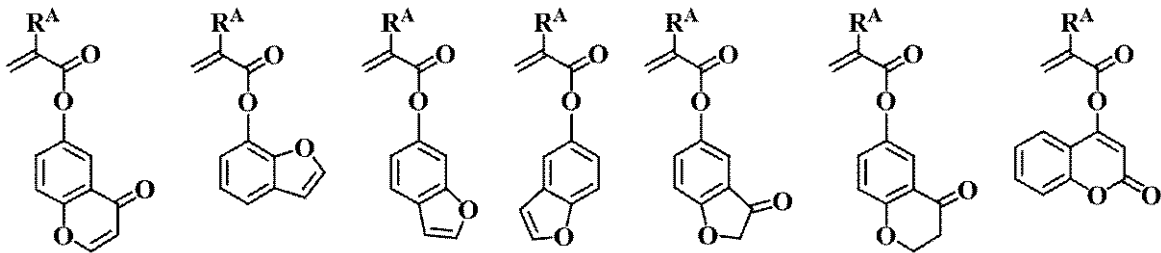
【化 3 4】



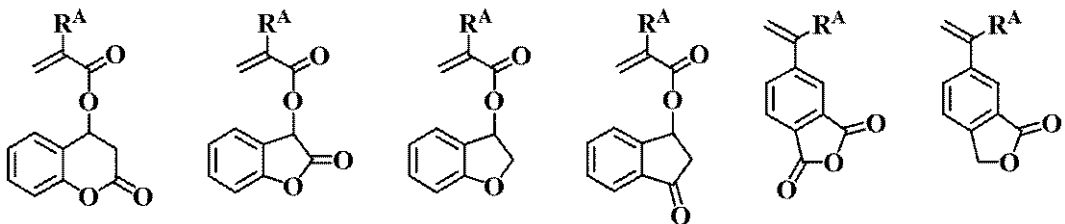
10



20

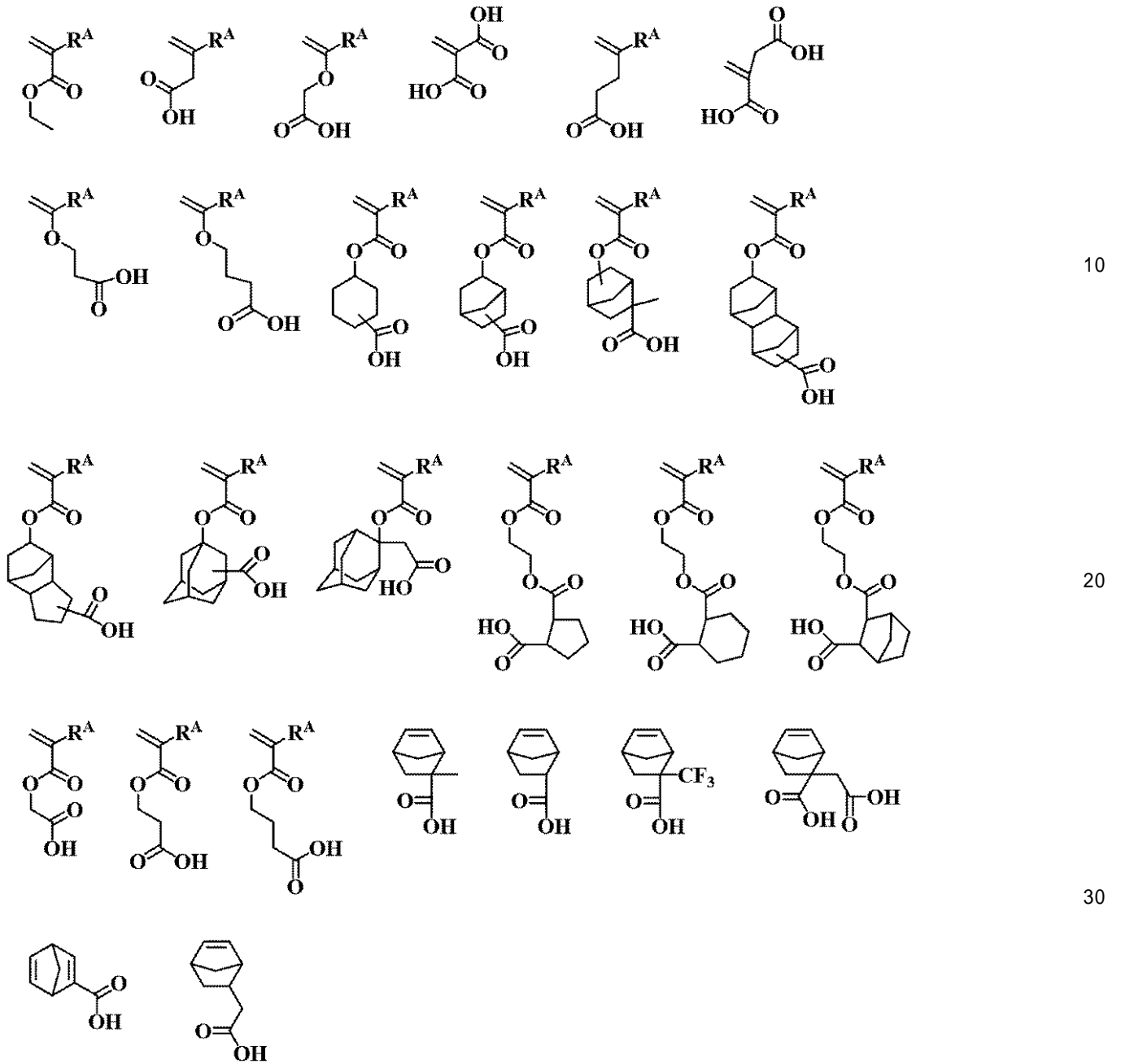


30



【 0 0 7 5 】

【化 3 5】



10

20

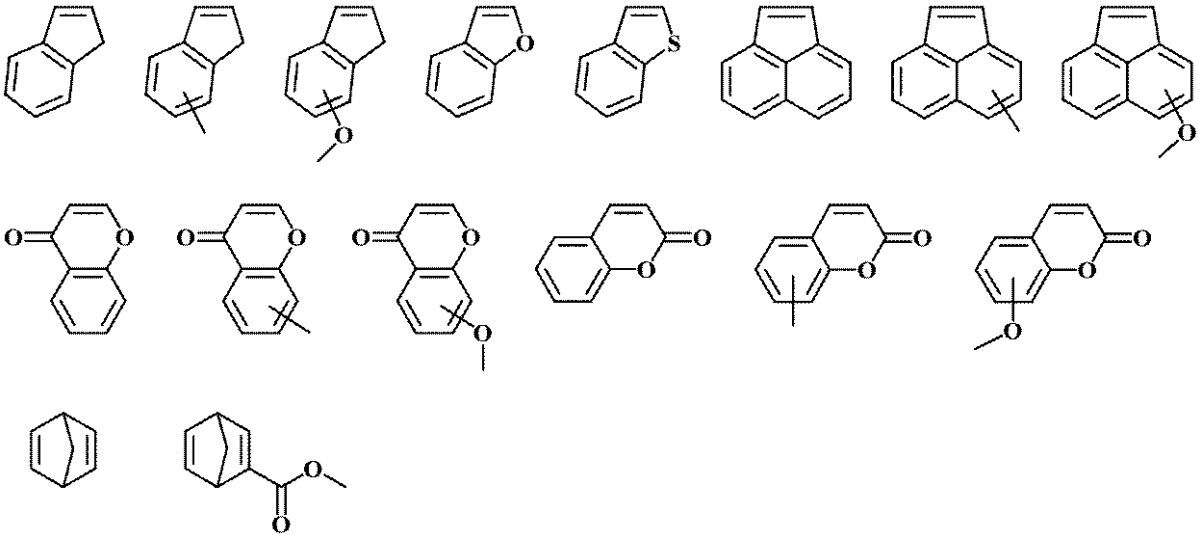
30

40

【0076】

前記ベースポリマーは、更に、インデン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、アセナフチレン、クロモン、クマリン、ノルボルナジエン又はこれらの誘導体由来する繰り返し単位 d を含んでもよい。繰り返し単位 d を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化36】



10

【0077】

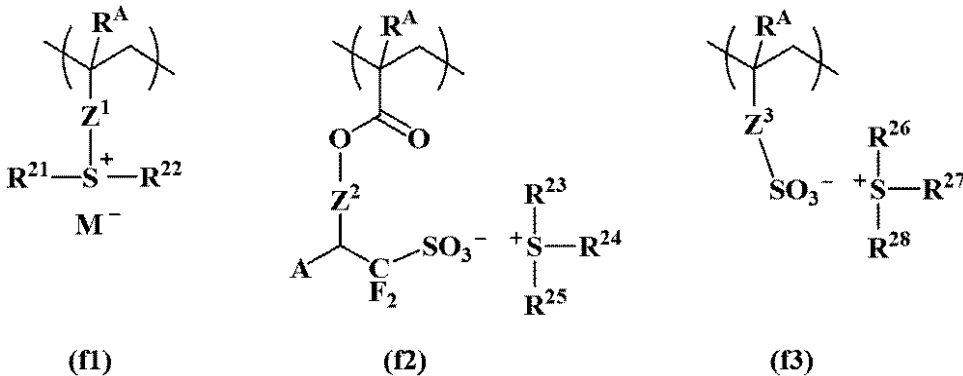
前記ベースポリマーは、更に、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、メチレンインダン、ビニルピリジン又はビニルカルバゾールに由来する繰り返し単位 e を含んでもよい。

【0078】

前記ベースポリマーは、更に、重合性不飽和結合を含むオニウム塩に由来する繰り返し単位 f を含んでもよい。好ましい繰り返し単位 f としては、下記式 (f1) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 f1 ともいう。)、下記式 (f2) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 f2 ともいう。) 及び下記式 (f3) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 f3 ともいう。) が挙げられる。なお、繰り返し単位 f1 ~ f3 は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

20

【化37】



30

【0079】

式 (f1) ~ (f3) 中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ であり、 Z^{11} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。 Z^2 は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 又は $-Z^{21}-O-C(=O)-$ であり、 Z^{21} は、炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基であり、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでもよい。 Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ であり、 Z^{31} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。なお、前記アルカンジイル基

40

50

及びアルケンジイル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

【 0 0 8 0 】

式 (f 1) ~ (f 3) 中、 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。前記 1 価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、又は炭素数 2 ~ 10 のアシロキシ基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、カルボニル基、エーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。また、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} のいずれか 2 つ又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。このとき、前記環としては、式 (1) の説明において、2 つの R^5 が互いに結合して硫黄原子と共に形成し得る環として例示したものと同様のもの挙げられる。A は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

10

【 0 0 8 1 】

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

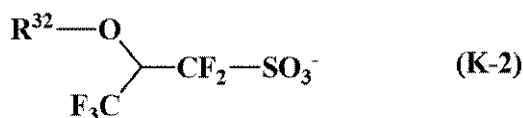
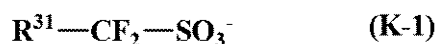
20

【 0 0 8 2 】

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

30

【 化 3 8 】



【 0 0 8 3 】

式 (K - 1) 中、 R^{31} は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、ラクトン環又はフッ素原子を含んでいてもよい。前記アルキル基及びアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

40

【 0 0 8 4 】

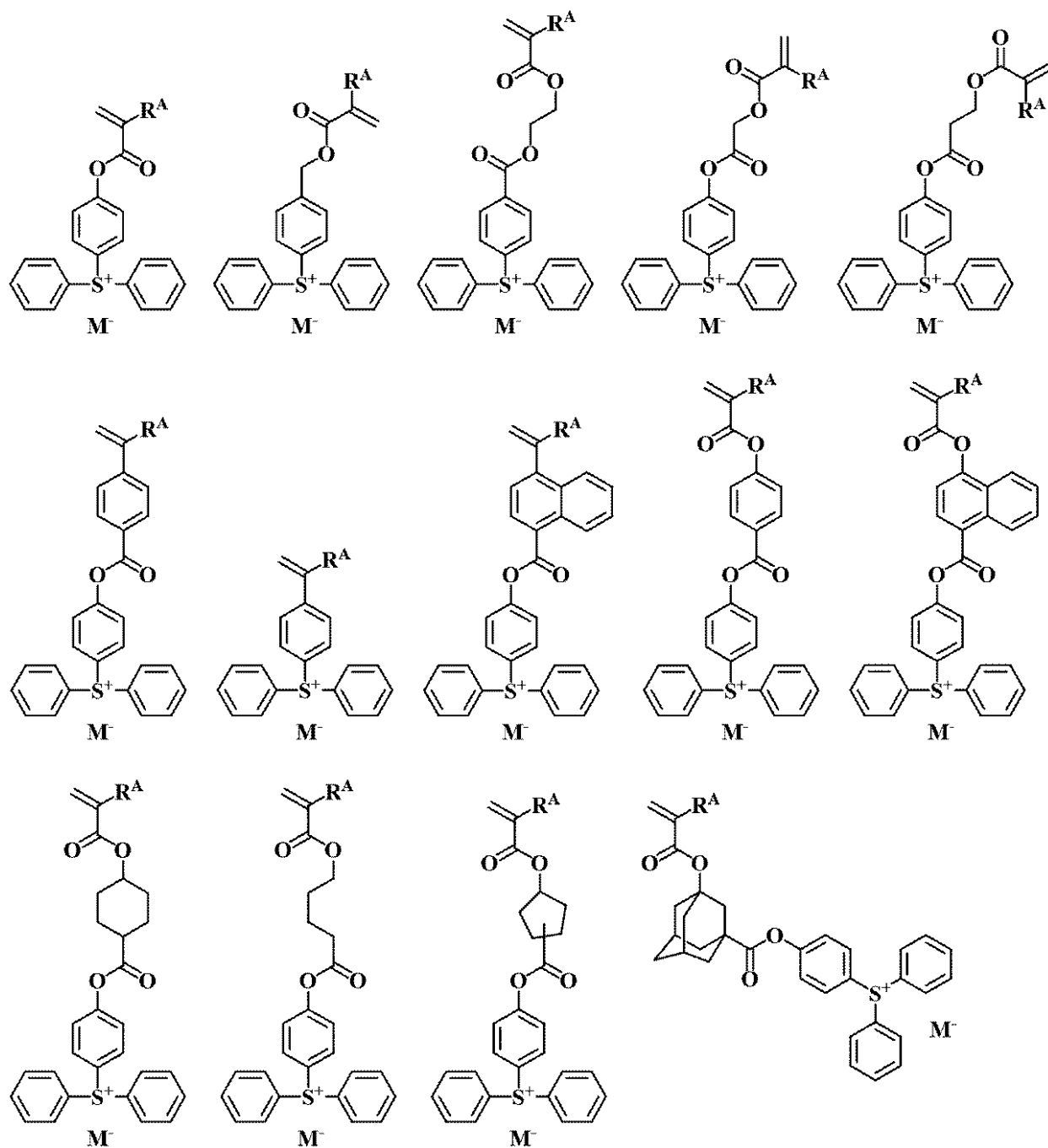
式 (K - 2) 中、 R^{32} は、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 2 ~ 30 のアシル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基であり、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。前記アルキル基、アシル基、及びアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

【 0 0 8 5 】

50

繰り返し単位 f 1 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び M^- は、前記と同じである。

【化 39】

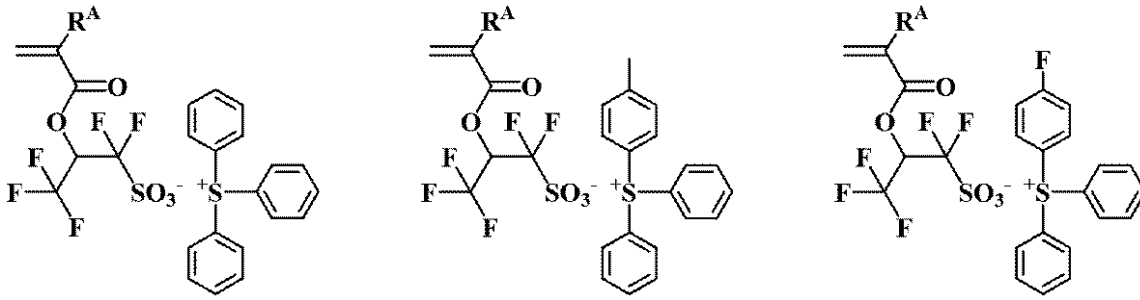


【0086】

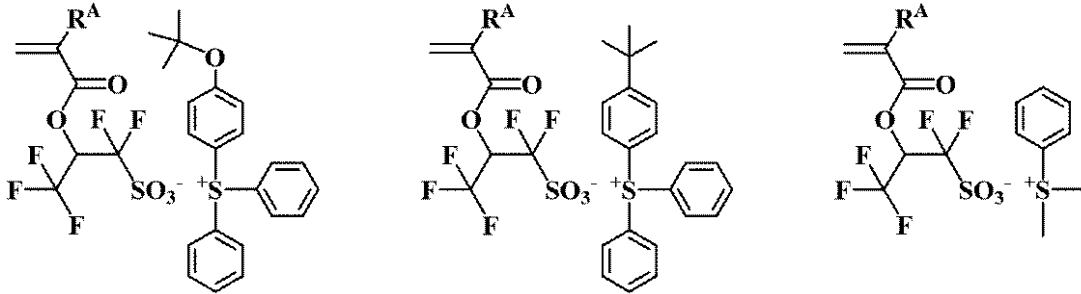
繰り返し単位 f 2 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

40

【化 4 0】



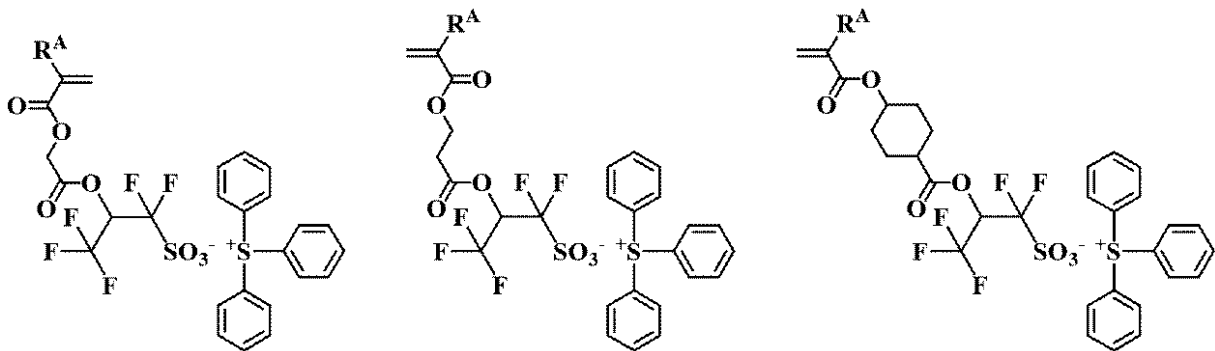
10



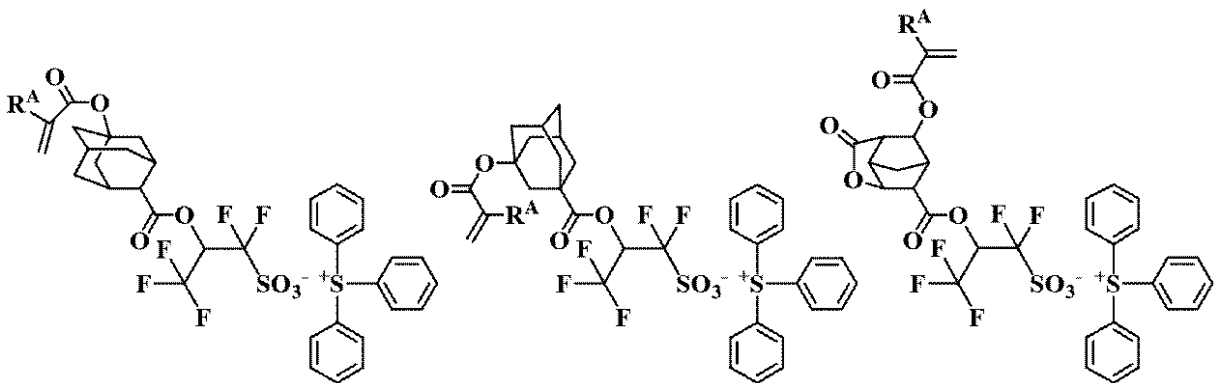
【 0 0 8 7】

【化 4 1】

20



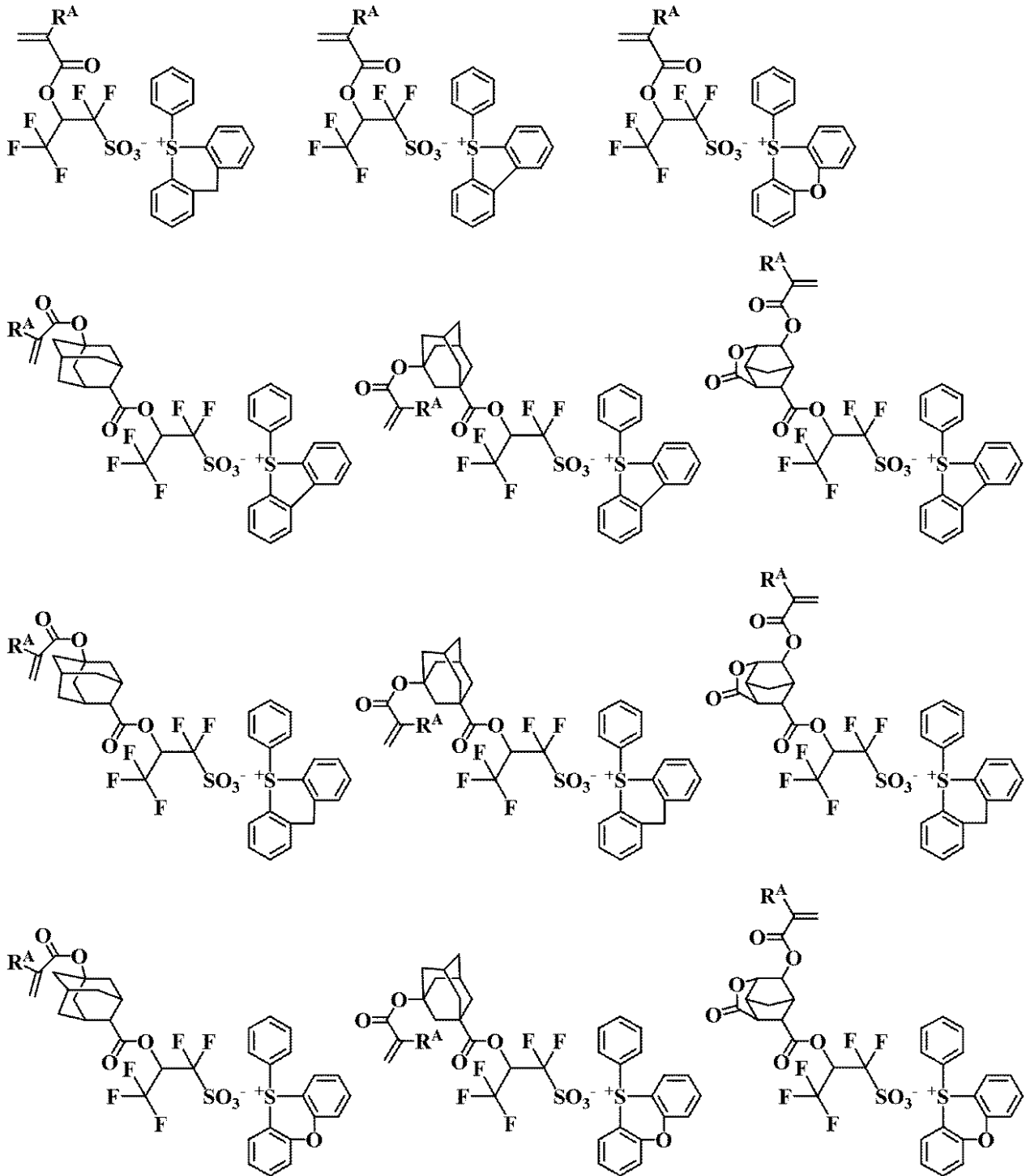
30



40

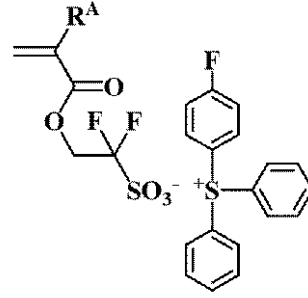
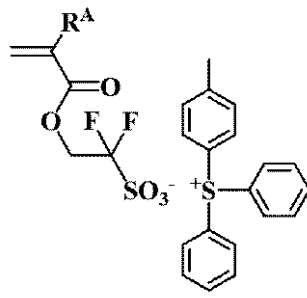
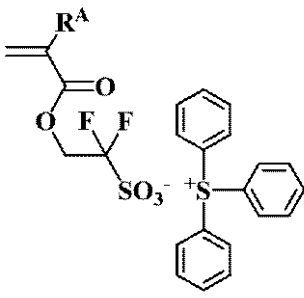
【 0 0 8 8】

【化 4 2】

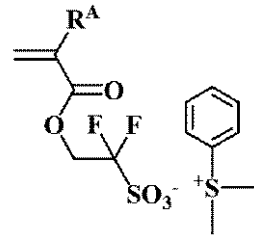
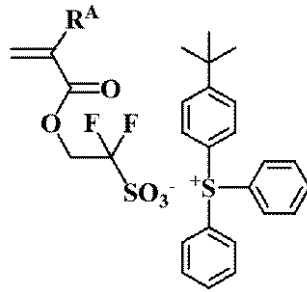
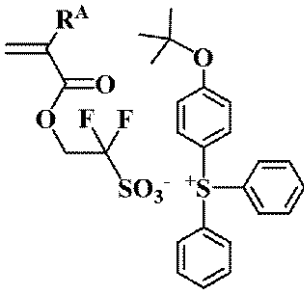


【 0 0 8 9 】

【化 4 3】



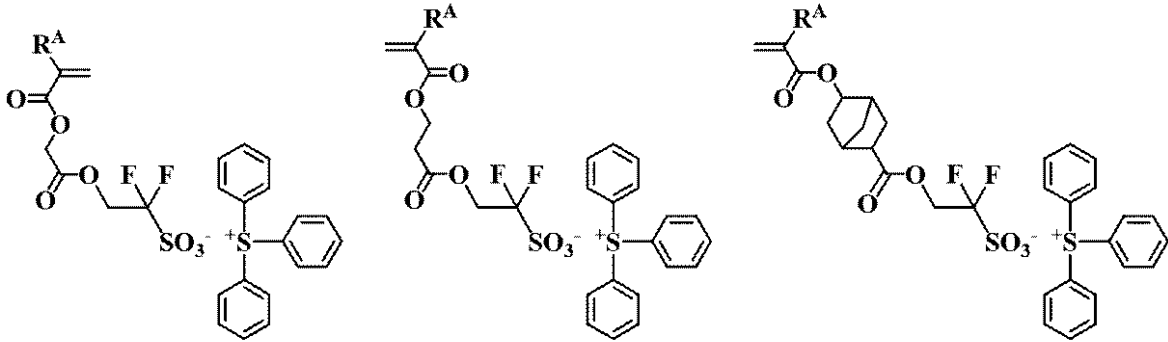
10



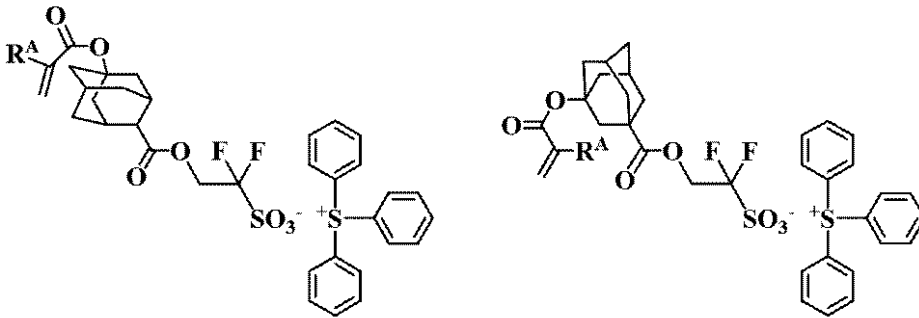
【 0 0 9 0 】

20

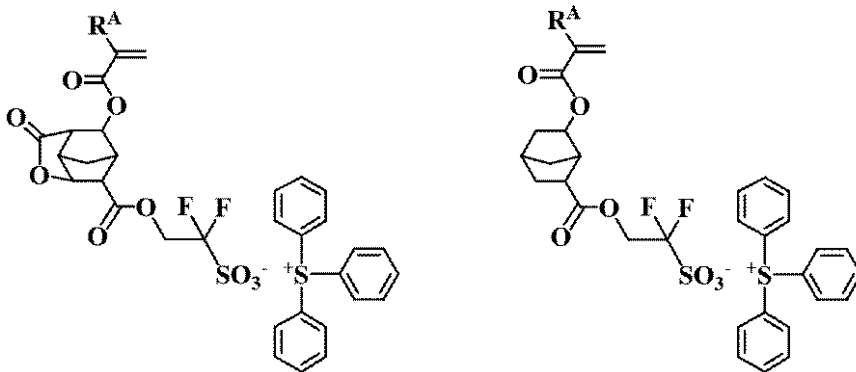
【化 4 4】



10



20

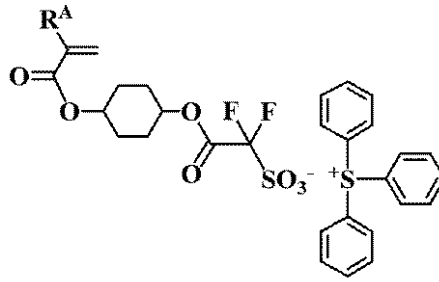
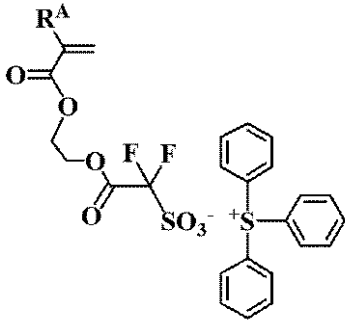


30

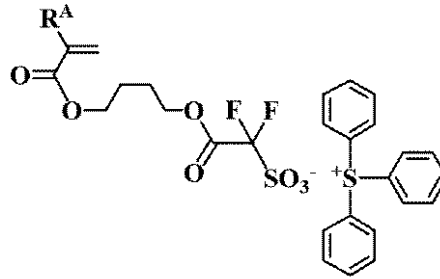
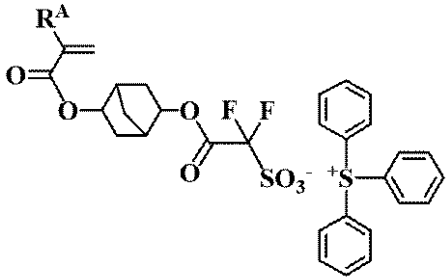
【 0 0 9 1 】

繰り返し単位 f 3 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

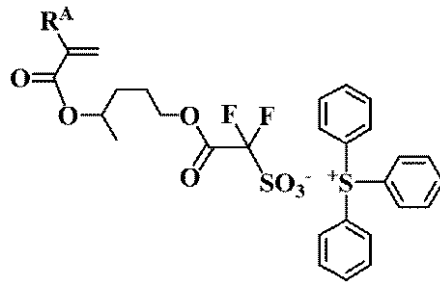
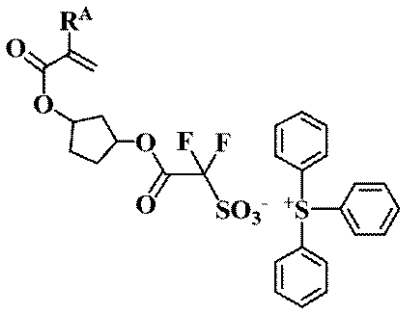
【化 4 5】



10

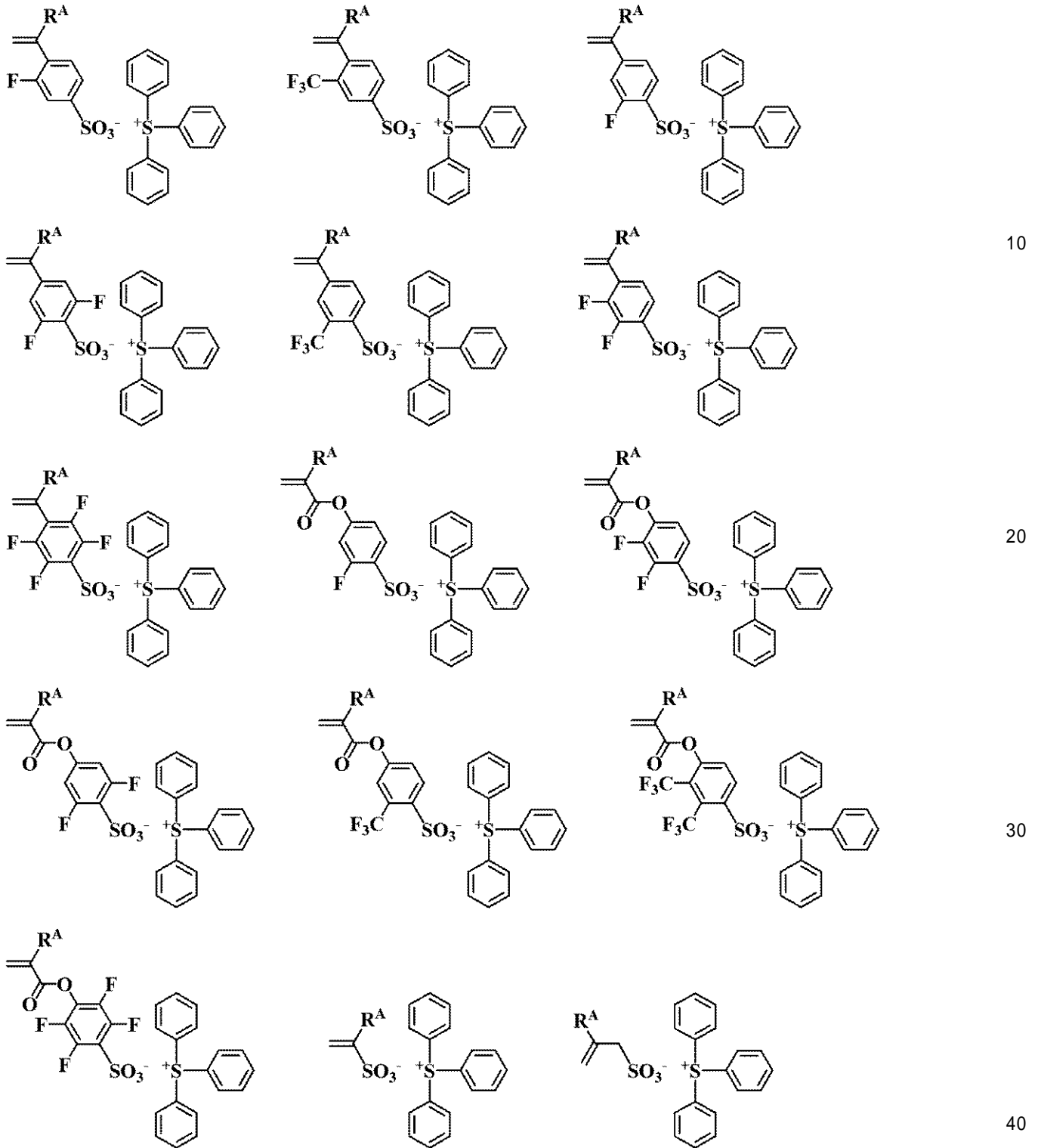


20



【 0 0 9 2 】

【化 4 6】



【0093】

ポリマー主鎖に酸発生剤を結合させることによって酸拡散を小さくし、酸拡散のぼけによる解像性の低下を防止できる。また、酸発生剤が均一に分散することによってLWRが改善される。

【0094】

ポジ型レジスト材料用のベースポリマーは、酸不安定基を含む繰り返し単位 a 1 又は a 2 を必須とする。この場合、繰り返し単位 a 1、a 2、b、c、d、e 及び f の含有比率は、0 < a 1 < 1.0、0 < a 2 < 1.0、0 < a 1 + a 2 < 1.0、0 < b < 0.9、0 < c < 0.9、0 < d < 0.8、0 < e < 0.8 及び 0 < f < 0.5 が好ましく、0 < a 1 < 0

.9、0 a 2 0.9、0.1 a 1 + a 2 0.9、0 b 0.8、0 c 0.8、0 d 0.7、0 e 0.7及び0 f 0.4がより好ましく、0 a 1 0.8、0 a 2 0.8、0.1 a 1 + a 2 0.8、0 b 0.75、0 c 0.75、0 d 0.6、0 e 0.6及び0 f 0.3が更に好ましい。なお、繰り返し単位 f が繰り返し単位 f 1 ~ f 3 から選ばれる少なくとも1種である場合、 $f = f 1 + f 2 + f 3$ である。また、 $a 1 + a 2 + b + c + d + e + f = 1.0$ である。

【0095】

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

10

【0096】

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

【0097】

重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。重合開始剤としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2 - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。重合時の温度は、好ましくは $50 \sim 80$ である。反応時間は、好ましくは $2 \sim 100$ 時間、より好ましくは $5 \sim 20$ 時間である。

20

【0098】

ヒドロキシ基を含むモノマーを共重合する場合、重合時にヒドロキシ基をエトキシエトキシ基等の酸によって脱保護しやすいアセタール基で置換しておいて重合後に弱酸と水によって脱保護を行ってもよいし、アセチル基、ホルミル基、ピバロイル基等で置換しておいて重合後にアルカリ加水分解を行ってもよい。

30

【0099】

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

【0100】

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

40

【0101】

前記ベースポリマーは、溶剤としてテトラヒドロフラン (THF) を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) が、好ましくは $1,000 \sim 500,000$ 、より好ましくは $2,000 \sim 30,000$ である。Mw が小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じやすくなる。

【0102】

更に、前記ベースポリマーにおいて分子量分布 (Mw / Mn) が広い場合は、低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。パターンルールが微細化するに従って、Mw

50

や M_w / M_n の影響が大きくなりやすいことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、前記ベースポリマーの M_w / M_n は、1.0 ~ 2.0、特に 1.0 ~ 1.5 と狭分散であることが好ましい。

【0103】

前記ベースポリマーは、組成比率、 M_w 、 M_w / M_n が異なる 2 つ以上のポリマーを含んでもよい。

【0104】

[その他の成分]

式 (1) で表されるスルホニウム塩及びベースポリマーを含むレジスト材料に、有機溶剤、式 (1) で表されるスルホニウム塩以外の光酸発生剤、クエンチャー、界面活性剤、溶解阻止剤、架橋剤等を目的に応じて適宜組み合わせることで配合してポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料を構成することによって、露光部では前記ベースポリマーが触媒反応により現像液に対する溶解速度が加速されるので、極めて高感度のポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料とすることができる。この場合、レジスト膜の溶解コントラスト及び解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好でありながら、特に酸拡散を抑制できることから粗密寸法差が小さく、これらのことから実用性が高く、超 L S I 用レジスト材料として非常に有効なものとする事ができる。特に、酸触媒反応を利用した化学増幅ポジ型レジスト材料とすると、より高感度のものとする事ができると共に、諸特性が一層優れたものとなり極めて有用なものとなる。

【0105】

前記有機溶剤としては、特開 2008-111103 号公報の段落 [0144] ~ [0145] に記載の、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、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、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

【0106】

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

【0107】

本発明のレジスト材料は、本発明の効果を損なわない範囲で、式 (1) で表されるスルホニウム塩以外の酸発生剤 (以下、その他の酸発生剤という。) を含んでもよい。その他の酸発生剤としては、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物 (光酸発生剤) が挙げられる。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わないが、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する酸発生剤が好ましい。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。酸発生剤の具体例としては、特開 2008-111103 号公報の段落 [0122] ~ [0142] に記載されている。その他の酸発生剤の含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対し、0 ~ 200 質量部が好ましく、0.1 ~ 100 質量部が好ましい。

【0108】

本発明のレジスト材料には、クエンチャーを配合してもよい。前記クエンチャーとして

は、従来型の塩基性化合物が挙げられる。従来型の塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド類、イミド類、カーバメート類等が挙げられる。特に、特開2008-111103号公報の段落[0146]～[0164]に記載の第1級、第2級、第3級のアミン化合物、特にヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル結合を有するアミン化合物あるいは特許第3790649号公報に記載のカーバメート基を有する化合物等が好ましい。このような塩基性化合物を添加することによって、例えば、レジスト膜中での酸の拡散速度を更に抑制したり、形状を補正したりすることができる。

10

【0109】

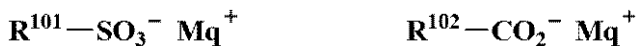
また、前記クエンチャーとして、特開2008-158339号公報に記載された位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸の、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸又はメチド酸は、カルボン酸エステルの酸不安定基を脱保護させるために必要であるが、位がフッ素化されていないオニウム塩との塩交換によって位がフッ素化されていないスルホン酸又はカルボン酸が放出される。位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸は脱保護反応を起こさないために、クエンチャーとして機能する。

20

【0110】

このようなクエンチャーとしては、下記式(2)で表される化合物(位がフッ素化されていないスルホン酸のオニウム塩)、又は下記式(3)で表される化合物(カルボン酸のオニウム塩)が挙げられる。

【化47】



(2)

(3)

【0111】

式(2)中、 R^{101} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40の1価炭化水素基であるが、スルホ基の位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。前記1価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシアルキル基等が挙げられる。具体的には、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、*tert*-ペンチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメ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。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等、4-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-*tert*-ブトキシフェニル基、3-*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、4-エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-*n*-ブチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル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、*n*-プロポキシナフチル基、*n*-ブ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

30

40

50

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、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等が挙げられる。アリールオキシ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。また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基で置換していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

10

【0112】

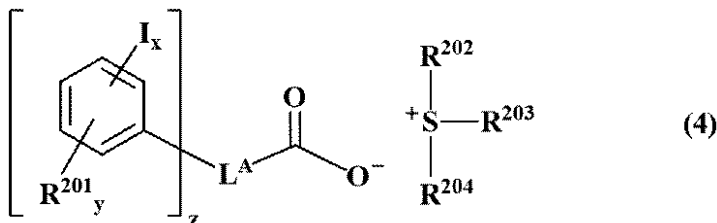
式(3)中、 R^{102} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。 R^{102} で表される1価炭化水素基としては、 R^{101} で表される1価炭化水素基として例示したものと同様のものが挙げられる。また、その他の具体例として、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシエチル基等の含フッ素アルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、4-tert-ブチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ペンタフルオロフェニル基や4-トリフルオロメチルフェニル基等の含フッ素アリール基等も挙げられる。

20

【0113】

クエンチャーとして、下記式(4)で表されるヨウ素化ベンゼン環含有カルボン酸のスルホニウム塩も好適に使用できる。

【化48】



30

【0114】

式(4)中、 R^{201} は、ヒドロキシ基、若しくは水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~6のアシロキシ基若しくは炭素数1~4のアルキルスルホニルオキシ基、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、 $-NR^{201A}-C(=O)-R^{201B}$ 若しくは $-NR^{201A}-C(=O)-O-R^{201B}$ であり、 R^{201A} は、水素原子、又は炭素数1~6のアルキル基であり、 R^{201B} は、炭素数1~6のアルキル基、又は炭素数2~8のアルケニル基である。

【0115】

式(4)中、 L^A は、単結合、又は炭素数1~20の $(z+1)$ 価の連結基であり、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、スルトン環、ラクタム環、カーボネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基を含んでいてもよい。

40

【0116】

式(4)中、 R^{202} 、 R^{203} 及び R^{204} は、それぞれ独立に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基、又は炭素数7~12のアリールオキシアルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン環含有基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素-炭素原子結合間に、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、カーボネート基又は

50

スルホン酸エステル基が介在していてもよい。また、 R^{202} 、 R^{203} 及び R^{204} のいずれが2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき、前記環としては、式(1)の説明において、2つの R^5 が互いに結合して硫黄原子と共に形成し得る環として例示したものと同様のもの挙げられる。

【0117】

式(4)中、 x は、1~5の整数である。 y は、0~3の整数である。 z は、1~3の整数である。

【0118】

式(4)で表される化合物の具体例としては、特開2017-219836号公報に記載されたものが挙げられる。ヨウ素は、波長13.5nmのEUVの吸収が大きいので、これによって露光中に2次電子が発生し、酸発生剤に2次電子のエネルギーが移動することによってクエンチャーの分解が促進され、これによって感度を向上させることができる。

10

【0119】

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

【0120】

本発明のレジスト材料がクエンチャーを含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0~5質量部が好ましく、0~4質量部がより好ましい。

20

【0121】

前記界面活性剤としては、特開2008-111103号公報の段落[0165]~[0166]に記載されたものが挙げられる。界面活性剤を添加することによって、レジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。本発明のレジスト材料が界面活性剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.0001~10質量部が好ましい。界面活性剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0122】

ポジ型レジスト材料の場合は、溶解阻止剤を配合することによって、露光部と未露光部との溶解速度の差を一層大きくすることができ、解像度を一層向上させることができる。一方、ネガ型レジスト材料の場合は、架橋剤を添加することによって、露光部の溶解速度を低下させることによりネガティブパターンを得ることができる。

30

【0123】

前記溶解阻止剤としては、分子量が好ましくは100~1,000、より好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノール性ヒドロキシ基を2つ以上含む化合物の該フェノール性ヒドロキシ基の水素原子を酸不安定基によって全体として0~100モル%の割合で置換した化合物、又は分子内にカルボキシ基を含む化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基によって全体として平均50~100モル%の割合で置換した化合物が挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、トリスフェノール、フェノールフタレイン、クレゾールノボラック、ナフタレンカルボン酸、アダマンタンカルボン酸、コール酸のヒドロキシ基、カルボキシ基の水素原子を酸不安定基で置換した化合物等が挙げられ、例えば、特開2008-122932号公報の段落[0155]~[0178]に記載されている。

40

【0124】

本発明のレジスト材料がポジ型レジスト材料であって前記溶解阻止剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0~50質量部が好ましく、5~40質量部がより好ましい。溶解阻止剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

50

【0125】

前記架橋剤としては、メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換された、エポキシ化合物、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基等の二重結合を含む化合物等が挙げられる。これらは、添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

【0126】

前記エポキシ化合物としては、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

10

【0127】

前記メラミン化合物としては、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1~6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等が挙げられる。

【0128】

グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等が挙げられる。

20

【0129】

グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~4個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等が挙げられる。ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1~4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレア等が挙げられる。

30

【0130】

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

【0131】

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

【0132】

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

40

【0133】

本発明のレジスト材料がネガ型レジスト材料であって架橋剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.1~5.0質量部が好ましく、1~40質量部

50

がより好ましい。架橋剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0134】

本発明のレジスト材料には、スピンコート後のレジスト表面の撥水性を向上させるための撥水性向上剤を配合してもよい。前記撥水性向上剤は、トップコートを用いない液浸リソグラフィに用いることができる。前記撥水性向上剤としては、フッ化アルキル基を含む高分子化合物、特定構造の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を含む高分子化合物等が好ましく、特開2007-297590号公報、特開2008-111103号公報等に例示されているものがより好ましい。前記撥水性向上剤は、有機溶剤現像液に溶解する必要がある。前述した特定の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する撥水性向上剤は、現像液への溶解性が良好である。撥水性向上剤として、アミノ基やアミン塩を含む繰り返し単位を含む高分子化合物は、ポストエクスポージャーバーク(PEB)中の酸の蒸発を防いで現像後のホールパターンの開口不良を防止する効果が高い。本発明のレジスト材料が撥水性向上剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。撥水性向上剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0135】

本発明のレジスト材料には、アセチレンアルコール類を配合することもできる。前記アセチレンアルコール類としては、特開2008-122932号公報の段落[0179]~[0182]に記載されたものが挙げられる。本発明のレジスト材料がアセチレンアルコール類を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0~5質量部が好ましい。

20

【0136】

[パターン形成方法]

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

【0137】

例えば、本発明のポジ型レジスト材料を、集積回路製造用の基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等)あるいはマスク回路製造用の基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)上にスピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.01~2μmとなるように塗布する。これをホットプレート上で、好ましくは60~150、10秒~30分間、より好ましくは80~120、30秒~20分間プリバークし、レジスト膜を形成する。

30

【0138】

次いで、高エネルギー線を用いて、前記レジスト膜を露光する。前記高エネルギー線としては、紫外線、遠紫外線、EB、波長3~15nmのEUV、X線、軟X線、エキシマレーザー光、線、シンクロトロン放射線等が挙げられる。前記高エネルギー線として紫外線、遠紫外線、EUV、X線、軟X線、エキシマレーザー光、線、シンクロトロン放射線等を用いる場合は、目的のパターンを形成するためのマスクを用いて、露光量が好ましくは1~200mJ/cm²程度、より好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射する。高エネルギー線としてEBを用いる場合は、露光量が好ましくは0.1~100μC/cm²程度、より好ましくは0.5~50μC/cm²程度で直接又は目的のパターンを形成するためのマスクを用いて描画する。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、EB、EUV、X線、軟X線、線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに好適であり、特にEB又はEUVによる微細パターンニングに好適である。

40

【0139】

露光後、ホットプレート上で、好ましくは60~150、10秒~30分間、より好

50

ましくは 80 ~ 120 、 30 秒 ~ 20 分間 P E B を行ってもよい。

【 0 1 4 0 】

露光後又は P E B 後、ポジ型レジスト材料の場合は、0.1 ~ 10 質量%、好ましくは 2 ~ 5 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ水溶液の現像液を用い、3 秒 ~ 3 分間、好ましくは 5 秒 ~ 2 分間、浸漬 (dip) 法、パドル (puddle) 法、スプレー (spray) 法等の常法により現像することにより、光を照射した部分は現像液に溶解し、露光されなかった部分は溶解せず、基板上に目的のポジ型のパターンが形成される。ネガ型レジスト材料の場合はポジ型レジスト材料の場合とは逆であり、すなわち光を照射した部分は現像液に不溶化し、露光されなかった部分は溶解する。

10

【 0 1 4 1 】

酸不安定基を含むベースポリマーを含むポジ型レジスト材料を用いて、有機溶剤現像によってネガティブパターンを得るネガティブ現像を行うこともできる。このときに用いる現像液としては、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2 - ヒドロキシイソ酪酸メチル、2 - ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3 - フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸 2 - フェニルエチル等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1 種単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

20

【 0 1 4 2 】

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

30

【 0 1 4 3 】

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

40

【 0 1 4 4 】

炭素数 8 ~ 12 のエーテル化合物としては、ジ - n - ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ - sec - ブチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - sec - ペンチルエーテル、ジ - tert - ペンチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル等が挙げられる。

50

【0145】

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

【0146】

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

10

【0147】

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

【0148】

現像後のホールパターンやトレンチパターンを、サーマルフロー、RELA CS技術又はDSA技術でシュリンクすることもできる。ホールパターン上にシュリンク剤を塗布し、バーク中のレジスト層からの酸触媒の拡散によってレジストの表面でシュリンク剤の架橋が起こり、シュリンク剤がホールパターンの側壁に付着する。バーク温度は、好ましくは70～180、より好ましくは80～170であり、時間は、好ましくは10～300秒であり、余分なシュリンク剤を除去しホールパターンを縮小させる。

20

【実施例】

【0149】

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

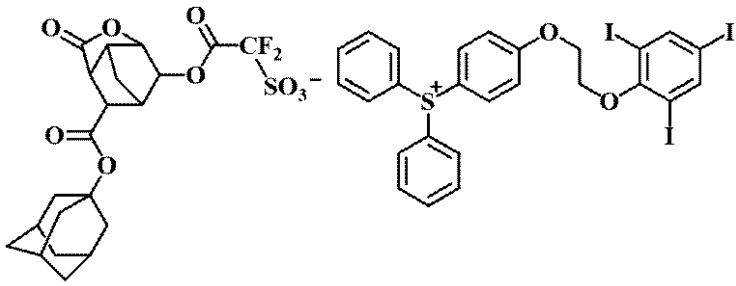
【0150】

レジスト材料に用いた酸発生剤PAG1～PAG20の構造を以下に示す。PAG1は、p-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム塩と1-ヒドロキシエトキシ-2,4,6-トリヨウ素ベンゼンとのエーテル化反応によって合成した。PAG2、3、6、7、8、9、11及び15～20はPAG1の合成と同様のエーテル化反応によって、PAG4、5、10及び12～14はエステル化反応によって合成した。

30

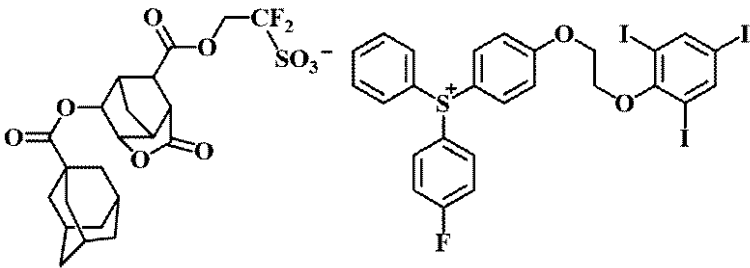
【0151】

【化 4 9】

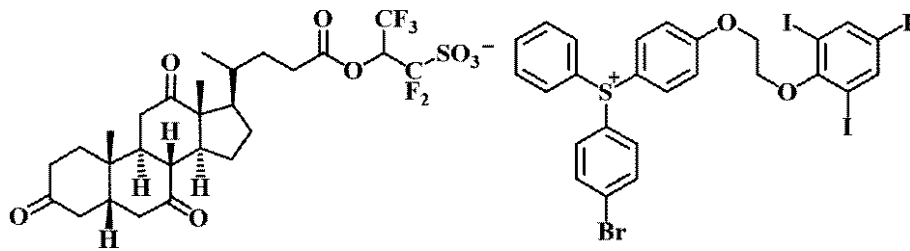


PAG 1

10

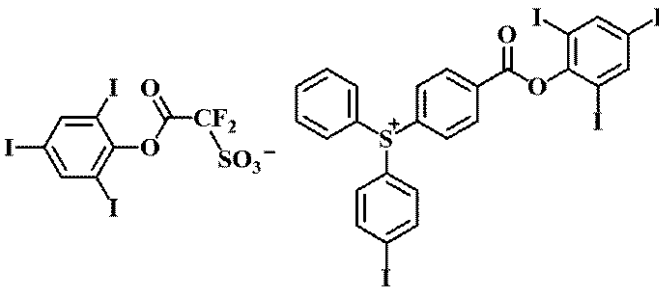


PAG 2



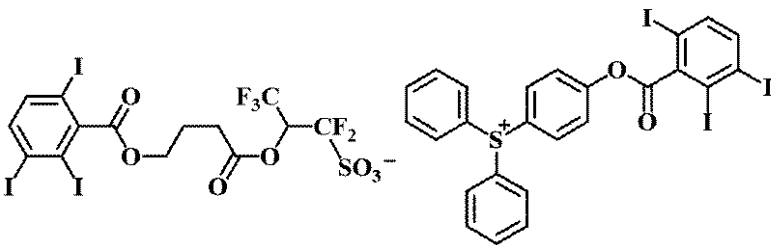
PAG 3

20



PAG 4

30

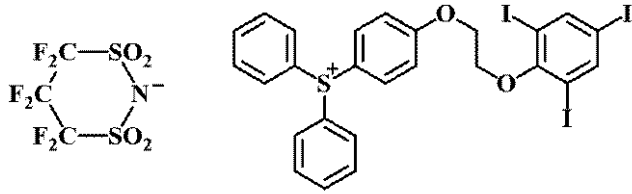


PAG 5

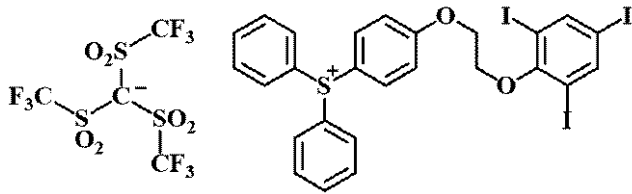
40

【 0 1 5 2 】

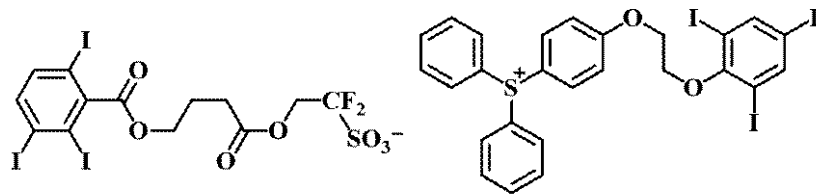
【化 5 0】



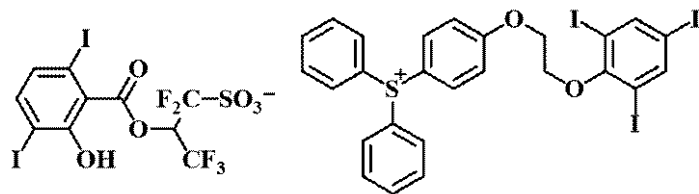
PAG 6



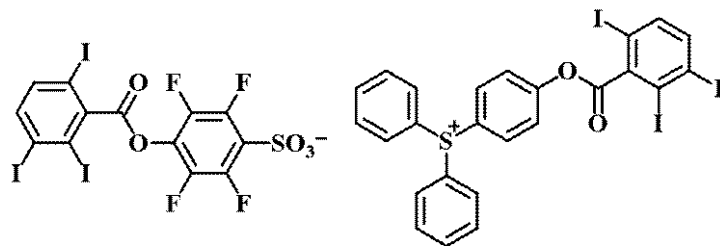
PAG 7



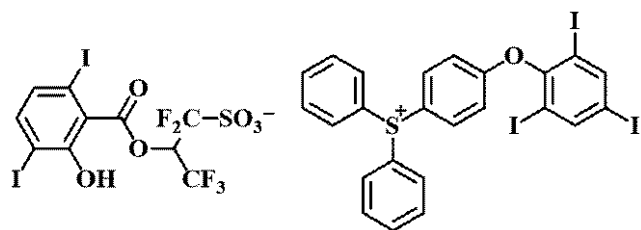
PAG 8



PAG 9



PAG 10



PAG 11

【 0 1 5 3】

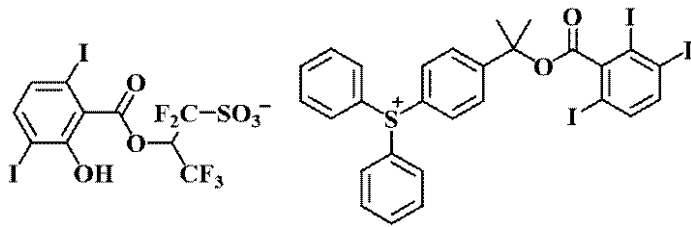
10

20

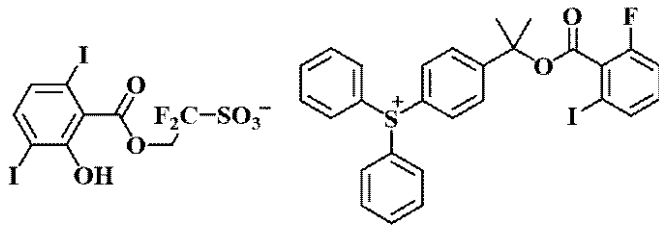
30

40

【化 5 1】

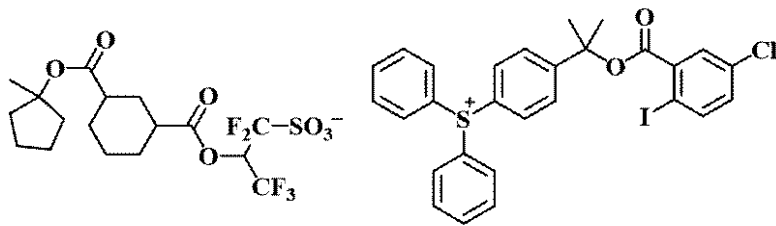


PAG 12



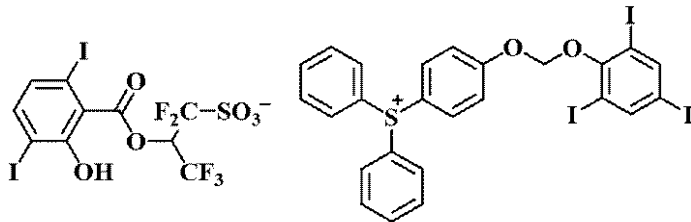
PAG 13

10



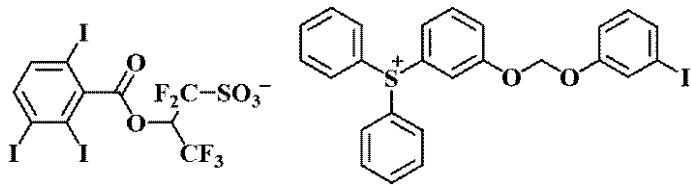
PAG 14

20

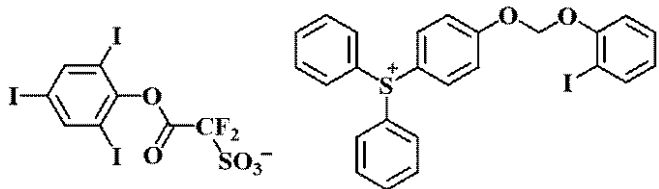


PAG 15

30



PAG 16

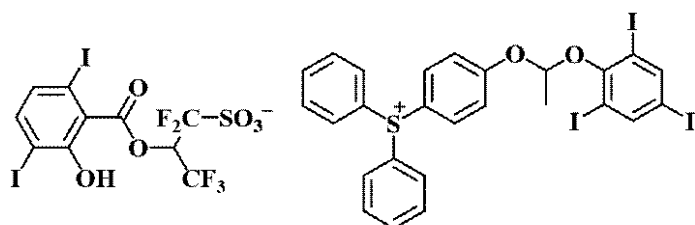


PAG 17

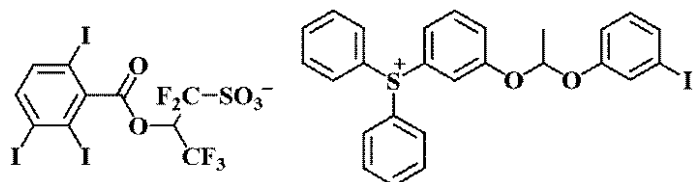
40

【 0 1 5 4 】

【化 5 2】

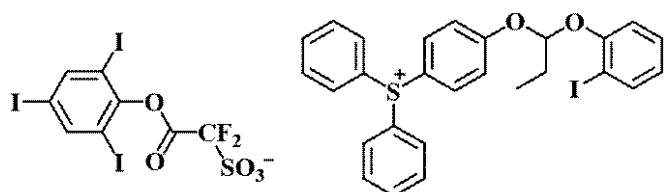


PAG 18



PAG 19

10



PAG 20

20

【 0 1 5 5 】

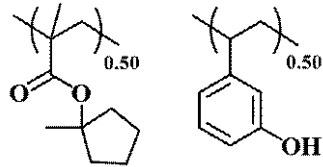
[合成例] ベースポリマー (ポリマー 1 ~ 4) の合成

各モノマーを組み合わせてTHF中で共重合反応を行い、メタノールに晶出し、更にヘキサンで洗浄を繰り返した後、単離、乾燥して、以下に示す組成のベースポリマー (ポリマー 1 ~ 4) を得た。得られたベースポリマーの組成は¹H - NMRにより、Mw及びMw / MnはGPC (溶剤 : THF、標準 : ポリスチレン) により確認した。

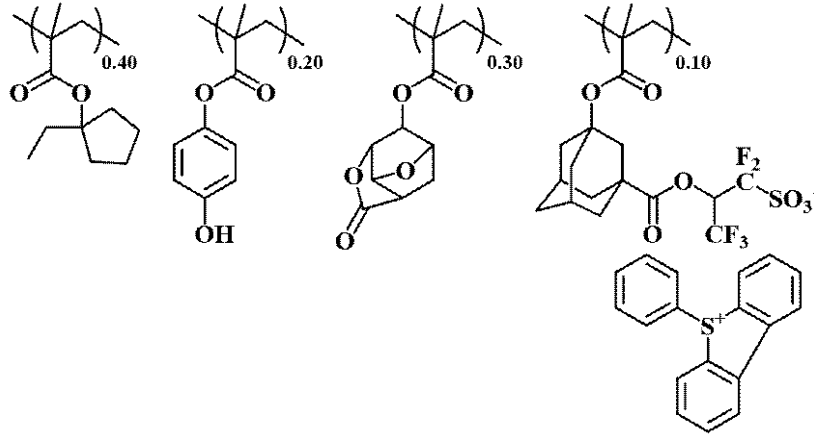
【 0 1 5 6 】

【化53】

ポリマー1

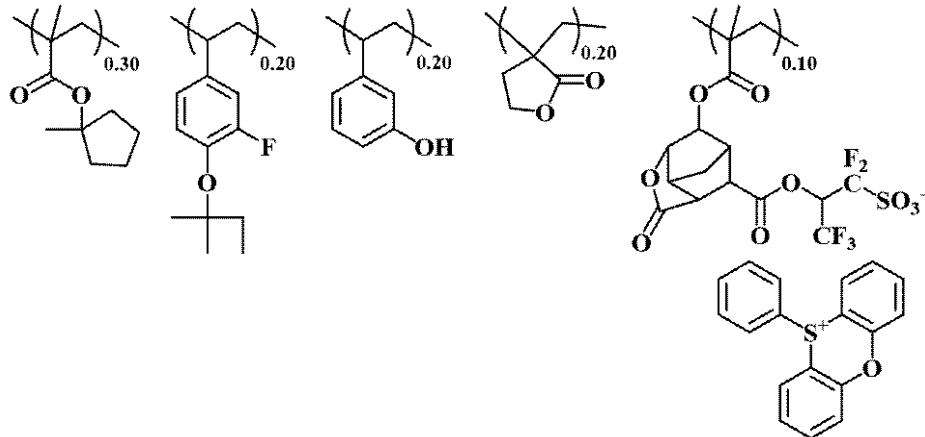
Mw=7,500
Mw/Mn=1.76

ポリマー2

Mw=7,600
Mw/Mn=1.73

10

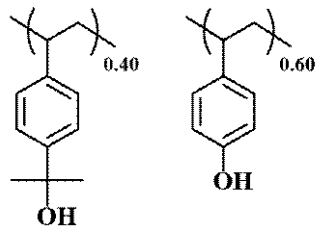
ポリマー3

Mw=9,600
Mw/Mn=1.72

20

30

ポリマー4

Mw=6,100
Mw/Mn=1.54

【0157】

[実施例 1 ~ 23、比較例 1 ~ 4]

(1) レジスト材料の調製

界面活性剤としてオムノバ社製PF636を100ppm溶解させた溶剤に、表1及び2に示す組成で各成分を溶解させた溶液を、0.2μmサイズのフィルターで濾過してレジスト材料を調製した。

40

【0158】

表1及び2中、各成分は、以下のとおりである。

有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

GBL（γ-ブチロラクトン）

CyH（シクロヘキサノン）

PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）

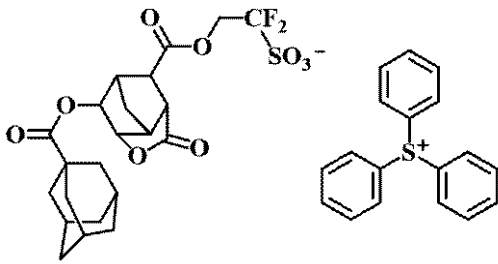
DAA（ジアセトンアルコール）

50

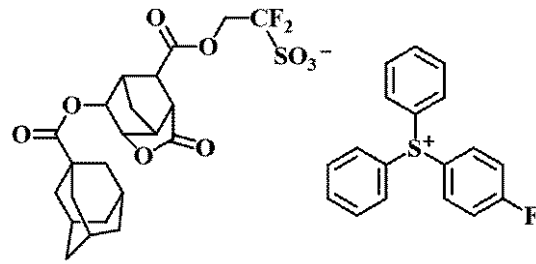
【 0 1 5 9 】

比較酸発生剤：比較 P A G 1 ~ 3 (下記構造式参照)

【 化 5 4 】

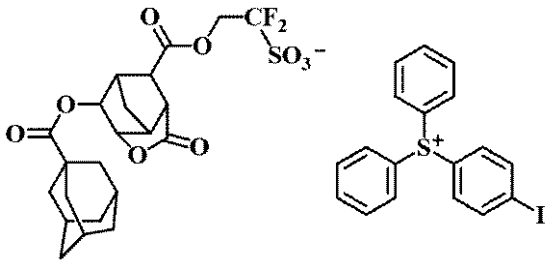


比較PAG1



比較PAG2

10



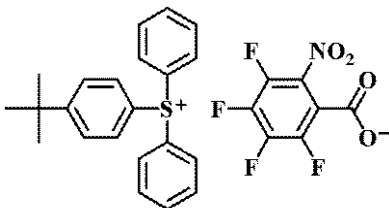
比較PAG3

20

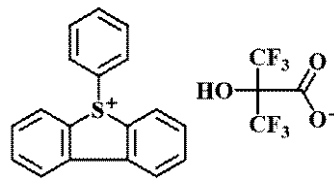
【 0 1 6 0 】

クエンチャー 1 ~ 3 (下記構造式参照)

【 化 5 5 】

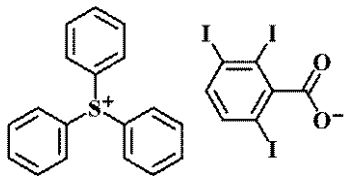


クエンチャー1



クエンチャー2

30



クエンチャー3

40

【 0 1 6 1 】

(2) E U V 露光 評価

表 1 及び 2 に示す各レジスト材料を、信越化学工業(株)製ケイ素含有スピンオンハードマスクSHB-A940(ケイ素の含有量が43質量%)を20nm膜厚で形成したSi基板上にスピンコートし、ホットプレートを用いて105℃で60秒間プリバークして膜厚50nmのレジスト膜を作製した。これを、ASML社製EUVスキャナーNXE3300(NA0.33、0.9/0.6、クアドルポール照明、ウエハー上寸法がピッチ46nm、+20%バイアスのホールパターンのマスク)を用いて露光し、ホットプレート上で表1及び2記載の温度で60秒間PEBを行い、2.38質量%TMAH水溶液で30秒間現像を行って、実施

50

例 1 ~ 13、15 ~ 23 及び比較例 1 ~ 3 ではポジ型レジスト材料であるので寸法 23 nm のホールパターンを、実施例 14 及び比較例 4 ではネガ型レジスト材料であるので寸法 26 nm のドットパターンを得た。

ホール及びドット寸法がそれぞれ 23 nm 及び 26 nm で形成されるとき露光量を測定して、これを感度とした。また、(株)日立ハイテクノロジーズ製測長 SEM (CG-5000) を用いてホール 50 個、ドット 50 個の寸法を測定し、CDU (寸法バラツキ 3) を求めた。

結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 6 2 】

【表 1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
実施例1	ポリマー1 (100)	PAG1 (25.3)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	95	28	3.8
実施例2	ポリマー1 (100)	PAG2 (26.0)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	95	29	3.0
実施例3	ポリマー1 (100)	PAG3 (29.3)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	28	3.8
実施例4	ポリマー1 (100)	PAG4 (30.3)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	24	3.7
実施例5	ポリマー1 (100)	PAG5 (31.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	23	3.7
実施例6	ポリマー1 (100)	PAG6(10.6) PAG4(15.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	26	3.5
実施例7	ポリマー1 (100)	PAG7(11.9) PAG4(15.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	25	3.3
実施例8	ポリマー1 (100)	PAG8 (30.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	26	3.7
実施例9	ポリマー1 (100)	PAG9 (26.4)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	25	3.6
実施例10	ポリマー1 (100)	PAG10 (30.0)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	25	3.3
実施例11	ポリマー1 (100)	PAG11 (26.7)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	26	3.1
実施例12	ポリマー2 (100)	PAG4 (15.2)	クエンチャー2 (4.72)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	21	2.8
実施例13	ポリマー3 (100)	PAG4 (15.2)	クエンチャー3 (6.60)	PGMEA(2,000) GBL(500)	85	20	2.9
実施例14	ポリマー4 (100)	PAG1 (15.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	130	35	3.8
実施例15	ポリマー3 (100)	PAG12 (14.4)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	20	2.6
実施例16	ポリマー3 (100)	PAG13 (13.5)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	22	2.8
実施例17	ポリマー3 (100)	PAG14 (14.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	23	2.9
実施例18	ポリマー3 (100)	PAG15 (14.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	21	2.6
実施例19	ポリマー3 (100)	PAG16 (14.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	25	2.9
実施例20	ポリマー3 (100)	PAG17 (14.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	24	2.8
実施例21	ポリマー3 (100)	PAG18 (14.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	23	2.6
実施例22	ポリマー3 (100)	PAG19 (14.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	22	2.9
実施例23	ポリマー3 (100)	PAG20 (14.2)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	25	2.6

10

20

30

40

【表 2】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
比較例1	ポリマー1 (100)	比較PAG1 (15.3)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	95	36	4.5
比較例2	ポリマー1 (100)	比較PAG2 (15.7)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	95	35	4.0
比較例3	ポリマー1 (100)	比較PAG3 (17.8)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	95	33	4.1
比較例4	ポリマー4 (100)	比較PAG1 (15.3)	クエンチャー1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	130	45	4.3

10

【0164】

表 1 及び 2 に示した結果より、ヨウ素原子で置換されたベンゼン環を有するスルホニウム塩を酸発生剤として含む本発明のレジスト材料は、高感度であり、CDUが良好であることがわかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 381/12 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 0 1	
	G 0 3 F 7/20 5 2 1	
	C 0 8 F 220/10	
	C 0 7 C 381/12	

(72)発明者 藤原 敬之

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

Fターム(参考) 2H197 AA09 CA03 CA06 CA08 CA09 CA10 CE01 CE10 GA01 HA03
 JA22
 2H225 AF23P AF24P AF25P AF28P AF29P AF48P AF52P AF53P AF54P AF56P
 AF64P AF67P AF68P AF71P AF73P AF75P AF91P AF92P AF99P AH11
 AH19 AH38 AJ04 AJ13 AJ47 AJ53 AJ54 AM12P AM15P AM94P
 AN11P AN38P AN39P AN42P AN54P BA01P BA02P BA26P CA12 CB14
 CC01 CC03 CC15 CC17
 4H006 AA03 AB76 TN10 TN30 TN60
 4J100 AB07Q AL08P AL08Q AL08R AL08S BA03R BA15S BA56S BB17S BC04P
 BC09S BC43R BC52Q CA04 CA06 DA01 FA19 GC35 JA38