

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7492492号
(P7492492)

(45)発行日 令和6年5月29日(2024.5.29)

(24)登録日 令和6年5月21日(2024.5.21)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 A
G 0 3 F	7/039(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 1
G 0 3 F	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/039	6 0 1
G 0 3 F	7/38 (2006.01)	G 0 3 F	7/038	6 0 1
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/38	5 0 1

請求項の数 14 (全91頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-105311(P2021-105311)
 (22)出願日 令和3年6月25日(2021.6.25)
 (65)公開番号 特開2023-3926(P2023-3926A)
 (43)公開日 令和5年1月17日(2023.1.17)
 審査請求日 令和5年5月24日(2023.5.24)

(73)特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
 (74)代理人 100102532
 弁理士 好宮 幹夫
 (74)代理人 100194881
 弁理士 小林 俊弘
 (74)代理人 100215142
 弁理士 大塚 徹
 (72)発明者 畠山 潤
 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
 審査官 川口 真隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

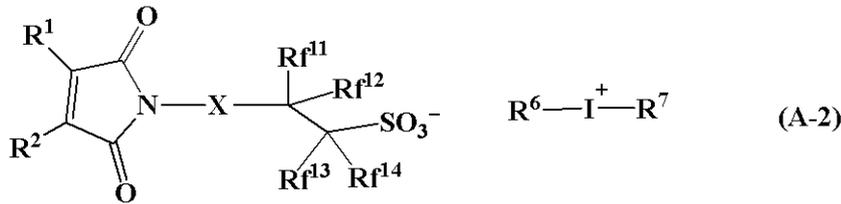
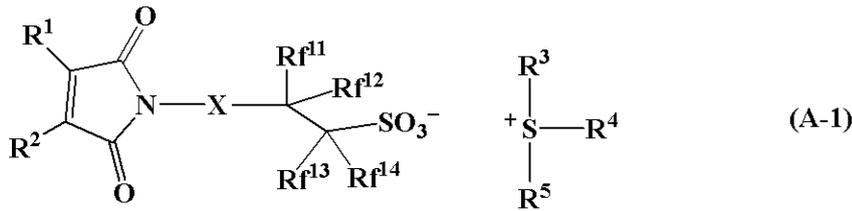
【請求項 1】

ベースポリマーと酸発生剤を含有するレジスト材料であって、前記酸発生剤としてマレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を含有するものであることを特徴とするレジスト材料。

【請求項 2】

前記マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩が、下記一般式(A-1)又は(A-2)で表され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】



(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、 R^1 と R^2 が結合して環を形成しても良い。 X は、炭素数1～20の2価の連結基であり、該連結基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子を含んでもよい。 $\text{R}^{\text{f}1} \sim \text{R}^{\text{f}4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、酸素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 $\text{R}^{\text{f}1}$ と $\text{R}^{\text{f}2}$ が酸素原子である場合、 $\text{R}^{\text{f}1}$ 及び $\text{R}^{\text{f}2}$ は、1つの炭素原子に結合してカルボニル基を形成する1つの酸素原子である。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 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、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～25のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。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、ニトロ基、メルカプト基、スルトン基、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、これらの基の炭素原子の一部が、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、アミド結合、カーボネート基又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。また、 R^3 及び R^4 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。)

【請求項 3】

更に、有機溶剤、界面活性剤から選ばれる一種以上を含む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】

前記ベースポリマーが、更に、下記一般式(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種を含むものであることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のレジスト材料。

10

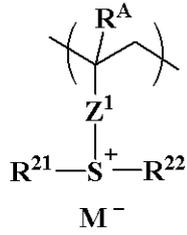
20

30

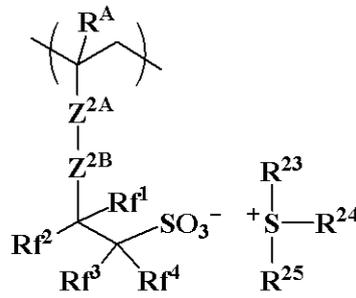
40

50

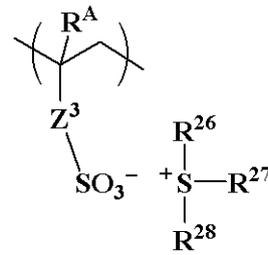
【化 2】



(f1)



(f2)



(f3)

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、ナフチレン基、 $-Z^{11}-$ 、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 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を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、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^{2A} は、単結合又はエステル結合である。 Z^{2B} は、単結合又は炭素数1~18の2価の基であり、エステル結合、エーテル結合、ラクトン環、臭素原子又はヨウ素原子を含んでもよい。 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、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ であり、 Z^{31} は、炭素数1~15のアルカンジイル基、炭素数2~15のアルケンジイル基、又はフェニレン基を含む基であり、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、ハロゲン原子を含んでもよい。 $Rf^1 \sim Rf^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、酸素原子又はトリフルオロメチル基であるが、少なくとも1つはフッ素原子であり、 Rf^1 及び Rf^2 が酸素原子である場合、 Rf^1 及び Rf^2 は、1つの炭素原子に結合してカルボニル基を形成する1つの酸素原子である。 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~25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つが又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。 M^- は、非求核性対向イオンである。)

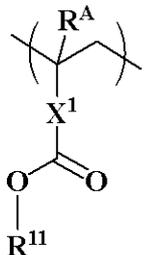
20

30

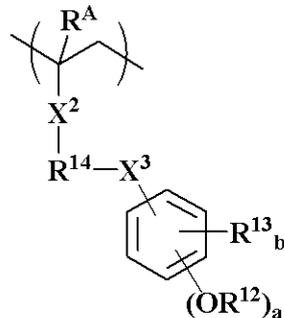
【請求項 5】

前記ベースポリマーが、下記一般式(a1)で表される繰り返し単位、又は下記一般式(a2)で表される繰り返し単位を含むものであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のレジスト材料。

【化 3】



(a1)



(a2)

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。 X^1 は、単結合、フェ

50

ニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エー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。X²は、単結合又はエステル結合である。X³は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。R^{1 1}及びR^{1 2}は、酸不安定基である。R^{1 3}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 の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 7 の飽和ヒドロカルビルカルボニル基、炭素数 2 ~ 7 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基又は炭素数 2 ~ 7 の飽和ヒドロカルビルオキシカルボニル基である。R^{1 4}は、単結合、又は炭素数 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 ≤ a + b ≤ 5 である。) 10

【請求項 6】

更に、溶解阻止剤を含むものであることを特徴とする請求項 5 に記載のレジスト材料。

【請求項 7】

化学増幅ポジ型レジスト材料であることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 に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ことを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載のレジスト材料。

【請求項 9】

更に、架橋剤を含むものであることを特徴とする請求項 8 に記載のレジスト材料。 20

【請求項 10】

化学増幅ネガ型レジスト材料であることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のレジスト材料。

【請求項 11】

(1) 請求項 1 から請求項 10 のいずれか一項に記載のレジスト材料を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、(2) 前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、(3) 前記露光したレジスト膜を、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 12】

前記工程(1)の後、前記工程(2)の前に、(1') 前記マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩が分解しない波長の光を前記レジスト膜全面に露光することを特徴とする請求項 11 に記載のパターン形成方法。 30

【請求項 13】

前記スルホニウム塩又はヨードニウム塩が分解しない波長を、波長 300 nm より長波長とすることを特徴とする請求項 12 に記載のパターン形成方法。

【請求項 14】

前記高エネルギー線を、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又は波長 3 ~ 15 nm の極端紫外線とすることを特徴とする請求項 11 から請求項 13 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】 40

【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。5Gの高速通信と人工知能(artificial intelligence、AI)の普及が進み、これを処理するための高性能デバイスが必要とされているためである。最先端の微細化技術としては、波長 13.5 nm の極端紫外線(EUV)リソグラフィーによる 5 nm ノードのデバイスの量産が行われている。更には、次世代の 3 nm ノード、次々

世代の 2 nm ノードデバイスにおいても EUV リソグラフィを用いた検討が進められている。

【0003】

微細化の進行とともに酸の拡散による像のぼけが問題になっている。寸法サイズ 45 nm 以降の微細パターンでの解像性を確保するためには、従来提案されている溶解コントラストの向上だけでなく、酸拡散の制御が重要であることが提案されている（非特許文献 1）。しかしながら、化学増幅レジスト材料は、酸の拡散によって感度とコントラストを上げているため、ポストエクスポージャーバーク（PEB）温度を下げたり、時間を短くしたりして酸拡散を極限まで抑えようとする、感度とコントラストが著しく低下する。

【0004】

感度、解像度及びエッジラフネスのトライアングルトレードオフの関係が示されている。解像度を向上させるためには酸拡散を抑えることが必要であるが、酸拡散距離が短くなると感度が低下する。

【0005】

バルキーな酸が発生する酸発生剤を添加して酸拡散を抑えることは有効である。そこで、重合性不飽和結合を有するオニウム塩に由来する繰り返し単位をポリマーに含ませることが提案されている。このとき、ポリマーは、酸発生剤としても機能する（ポリマーバウンド型酸発生剤）。特許文献 1 には、特定のスルホン酸が発生する重合性不飽和結合を有するスルホニウム塩やヨードニウム塩が提案されている。特許文献 2 には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。

【0006】

ArF レジスト材料用の（メタ）アクリレートポリマーに用いられる酸不安定基は、位がフッ素で置換されたスルホン酸が発生する光酸発生剤を使うことによって脱保護反応が進行するが、位がフッ素で置換されていないスルホン酸やカルボン酸が発生する酸発生剤では脱保護反応が進行しない。位がフッ素で置換されたスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩に、位がフッ素で置換されていないスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩を混合すると、位がフッ素で置換されていないスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩は、位がフッ素で置換されたスルホン酸とイオン交換を起こす。光によって発生した位がフッ素で置換されたスルホン酸は、イオン交換によってスルホニウム塩やヨードニウム塩に逆戻りするために、位がフッ素で置換されていないスルホン酸やカルボン酸のスルホニウム塩やヨードニウム塩はクエンチャーとして機能する。カルボン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩をクエンチャーとして用いるレジスト組成物が提案されている（特許文献 3）。

【0007】

1 分子内にスルホニウム塩を 2 つ有するビススルホニウム塩の酸発生剤が提案されている（特許文献 3 ~ 5）。ビススルホニウム塩から発生する酸は拡散が短く好適であるが、ビススルホニウム塩はレジスト溶剤への溶解性に乏しいためにこれが凝集しやすく、パターン欠陥やエッジラフネス（LWR）が大きくなる欠点を潜在的に有している。

【0008】

マレイミド化合物の光反応が報告されている（非特許文献 2）。ここで、マレイミド基の二重結合に置換基を有する化合物は 2 量反応を起こし、置換基を有さないマレイミド化合物は 2 量反応に加えて重合を引き起こすことや、マレイミドからのラジカル発生とこれによるアクリレートの重合が示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開 2006 - 045311 号公報

【文献】特開 2006 - 178317 号公報

【文献】特開 2015 - 206932 号公報

【文献】特開 2008 - 013551 号公報

10

20

30

40

50

【文献】国際公開第2011/048919号

【非特許文献】

【0010】

【文献】SPIE Vol. 6520 65203L-1 (2007)

【文献】東亜合成研究年報 TRENDS 2002 第5号 p11

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

酸を触媒とする化学増幅レジスト材料において、ラインパターンのLWRやホールパターンの寸法均一性(CDU)を低減させることが可能で、かつ感度も向上させることができる酸発生剤の開発が望まれている。このためには、酸の拡散による像のぼけを一段と小さくする必要がある。

10

【0012】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ポジ型レジスト材料においてもネガ型レジスト材料においても、高感度かつCDUが小さいレジスト材料、及びこれを用いるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するため、本発明は、ベースポリマーと酸発生剤を含有するレジスト材料であって、前記酸発生剤としてマレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を含有するものであるレジスト材料を提供する。

20

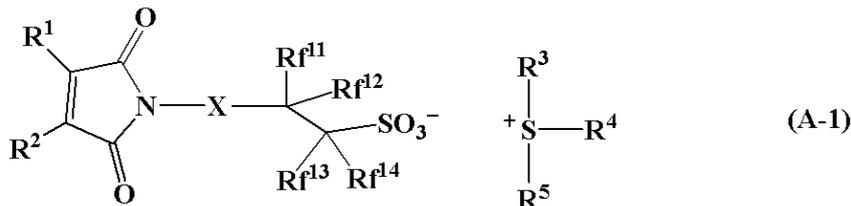
【0014】

このような酸発生剤を含有する場合、ラインパターンのLWRやホールパターンのCDUを低減させることが可能で、かつ感度も向上させることができる。

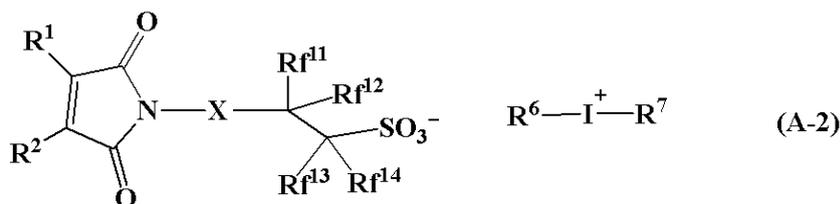
【0015】

前記マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩が、下記一般式(A-1)又は(A-2)で表されるものであることが好ましい。

【化1】



30



40

(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、 R^1 と R^2 が結合して環を形成しても良い。Xは、炭素数1~20の2価の連結基であり、該連結基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子を含んでもよい。 Rf^{11} ~ Rf^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、酸素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 Rf^{11} と Rf^{12} が酸素原子である場合、 Rf^{11} 及び Rf^{12} は、1つの炭素原子に結合してカルボニル基を形成する1つの酸素原子である。 R^3 、 R^4

50

、 R^5 、 R^6 及び R^7 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、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～25のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。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、ニトロ基、メルカプト基、スルトン基、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、これらの基の炭素原子の一部が、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、アミド結合、カーボネート基又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。また、 R^3 及び R^4 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。)

【0016】

このような構造の酸発生剤であれば、より確実にラインパターンのLWRやホールパターンのCDUを低減させることが可能で、かつ感度も向上させることができる。

【0017】

更に、有機溶剤、界面活性剤から選ばれる一種以上を含むものであることが好ましい。

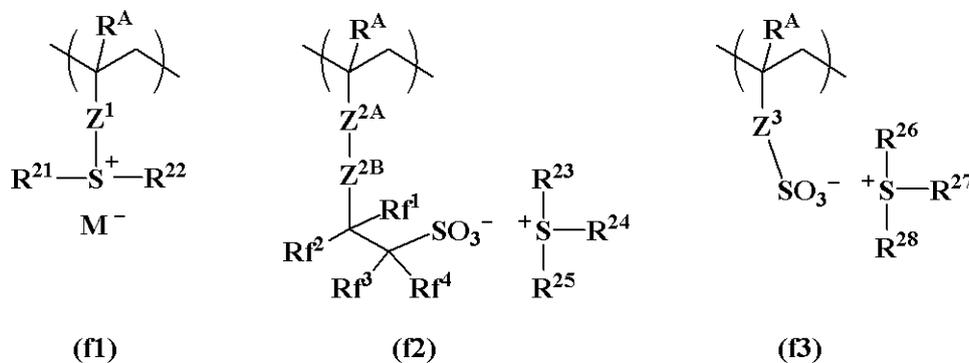
【0018】

このようなものであれば、より良好なレジスト材料となる。

【0019】

前記ベースポリマーが、更に、下記一般式(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種を含むものであることが好ましい。

【化2】



(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、ナフチレン基、 $-Z^{11}-$ 、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 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を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、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^{2A} は、単結合又はエステル結合である。 Z^{2B} は、単結合又は炭素数1～18の2価の基であり、エステル結合、エーテル結合、ラクトン環、臭素原子又はヨウ素原子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、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ であり、 Z^{31} は、炭素数1～15のアルカンジイル基、炭素数2～15のアルケンジイル基、又はフェニレン基を含む基であり、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、ハロゲン原子を含んでいてもよい。 $Rf^1 \sim Rf^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、酸素原子又はトリフルオロメチル基であるが、少なくとも1つはフッ素原子であり、 Rf^1 及び Rf^2 が酸素原子である場合、 Rf^1 及び Rf^2 は、1つの炭素原子に結合してカルボニル基を形成する1つの酸素原子である。 $R^{21} \sim R^{28}$ 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1～25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つが又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。 M^- は、非求核性対向イオンであ

10

20

30

40

50

る。)

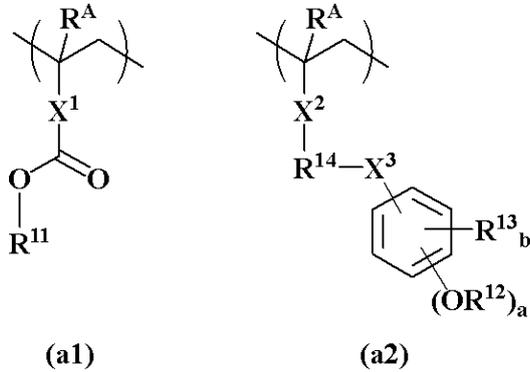
【0020】

ベースポリマーがこのような繰り返し単位を含むことで、この繰り返し単位は酸発生剤として機能することができる。

【0021】

前記ベースポリマーが、下記一般式(a1)で表される繰り返し単位、又は下記一般式(a2)で表される繰り返し単位を含むものであることが好ましい。

【化3】



10

20

(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。 X^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、エー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。 X^2 は、単結合又はエステル結合である。 X^3 は、単結合、エーテル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の飽和ヒドロカルビル基、炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~7の飽和ヒドロカルビルカルボニル基、炭素数2~7の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基又は炭素数2~7の飽和ヒドロカルビルオキシカルボニル基である。 R^{14} は、単結合、又は炭素数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。)

30

【0022】

更に、上記のベースポリマーが酸不安定基を有する繰り返し単位を含む場合、溶解阻止剤を含むものであることが好ましい。

【0023】

上記のベースポリマーが酸不安定基を有する繰り返し単位を含む場合、化学増幅ポジ型レジスト材料であることが好ましい。

【0024】

このようにベースポリマーが酸不安定基を有する繰り返し単位、及び必要に応じて溶解阻止剤を含む場合、ポジ型のレジスト材料として良好に機能する。

40

【0025】

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ことが好ましい。

【0026】

更に、上記のベースポリマーが酸不安定基を有する繰り返し単位を含まない場合、架橋剤を含むものであることが好ましい。

【0027】

上記のベースポリマーが酸不安定基を有する繰り返し単位を含まない場合、化学増幅ネガ型レジスト材料であることが好ましい。

【0028】

このようにベースポリマーが酸不安定基を有する繰り返し単位を含まない場合、必要に

50

応じて架橋剤を含むことでネガ型のレジスト材料として良好に機能する。

【0029】

また、本発明は、(1)上記のレジスト材料を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、(2)前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、(3)前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法を提供する。

【0030】

このようなパターン形成方法であれば、目的のパターンが良好に形成される。

【0031】

前記工程(1)の後、前記工程(2)の前に、(1')前記マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩が分解しない波長の光を前記レジスト膜全面に露光することが好ましい。

10

【0032】

前記スルホニウム塩又はヨードニウム塩が分解しない波長を、波長300nmより長波長とすることが好ましい。

【0033】

レジスト膜全面にこのような光で露光すると、マレイミド基が重合及び/又はカップリングすることでより酸の拡散を防ぐことができる。

【0034】

前記高エネルギー線を、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又は波長3~15nmの極端紫外線とすることが好ましい。

20

【0035】

このような高エネルギー線を用いることで、目的のパターンが良好に形成される。

【発明の効果】

【0036】

上記マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩は、露光によって酸を発生するだけでなく、マレイミド基がカップリングすることによって酸の分子量が増大し、これによって酸が低拡散な特性となる。酸発生剤分子同士が近傍に存在するとマレイミド基のカップリング反応が進行しやすくなる。酸発生剤が凝集しているとカップリング反応によって酸の分子量が増大し酸拡散距離が短くなる。近傍に酸発生剤分子が無い場合はカップリングが起こりづらい。酸が凝集している所は低拡散で、酸が疎な所は通常の拡散になることによって、反応の分布が均一化する。これらによって、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のである。

30

【発明を実施するための形態】

【0037】

酸を触媒とする化学増幅レジスト材料において、ラインパターンのLWRやホールパターンの寸法均一性(CDU)を低減させることが可能で、かつ感度も向上させることができる酸発生剤の開発が望まれていた。

【0038】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を添加するレジスト材料は、酸拡散の範囲が小さい酸発生剤であり、マレイミド基の光照射によるカップリング反応により分子量が増大することによって酸拡散を抑える効果が高いことを見出した。それ故に低酸拡散なことにより、LWR及びCDUが小さく解像性に優れ、プロセスマージンが広いレジスト材料を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0039】

即ち、本発明は、

ベースポリマーと酸発生剤を含有するレジスト材料であって、前記酸発生剤としてマレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を含有するレジスト材料である。

【0040】

50

以下、本発明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。

【0041】

[レジスト材料]

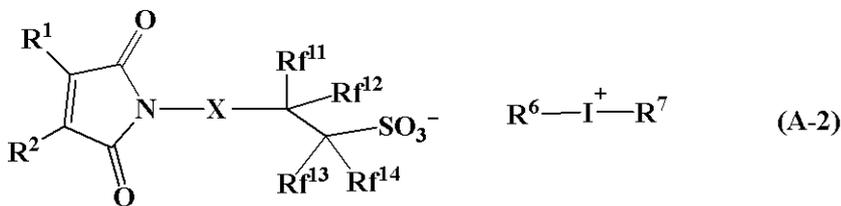
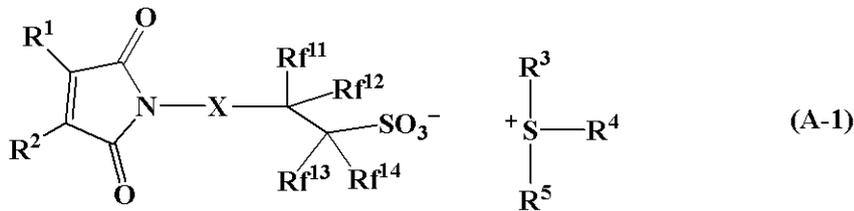
本発明のレジスト材料は、ベースポリマーと酸発生剤を含有するレジスト材料であって、マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩の酸発生剤を含む。

【0042】

[マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩]

上記マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩は、下記一般式(A-1)又は(A-2)で表されるものであることが好ましい。

【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、 R^1 と R^2 が結合して環を形成しても良い。 X は、炭素数1~20の2価の連結基であり、該連結基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子を含んでもよい。 Rf^{11} ~ Rf^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、酸素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 Rf^{11} と Rf^{12} が酸素原子である場合、 Rf^{11} 及び Rf^{12} は、1つの炭素原子に結合してカルボニル基を形成する1つの酸素原子である。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 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、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~25のヒドロカルビル基である。上記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。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、ニトロ基、メルカプト基、スルトン基、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、これらの基の炭素原子の一部が、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、アミド結合、カーボネート基又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。また、 R^3 及び R^4 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。)

【0043】

上記一般式(A-1)又は(A-2)で表されるマレイミド基に結合するスルホン酸アニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0044】

10

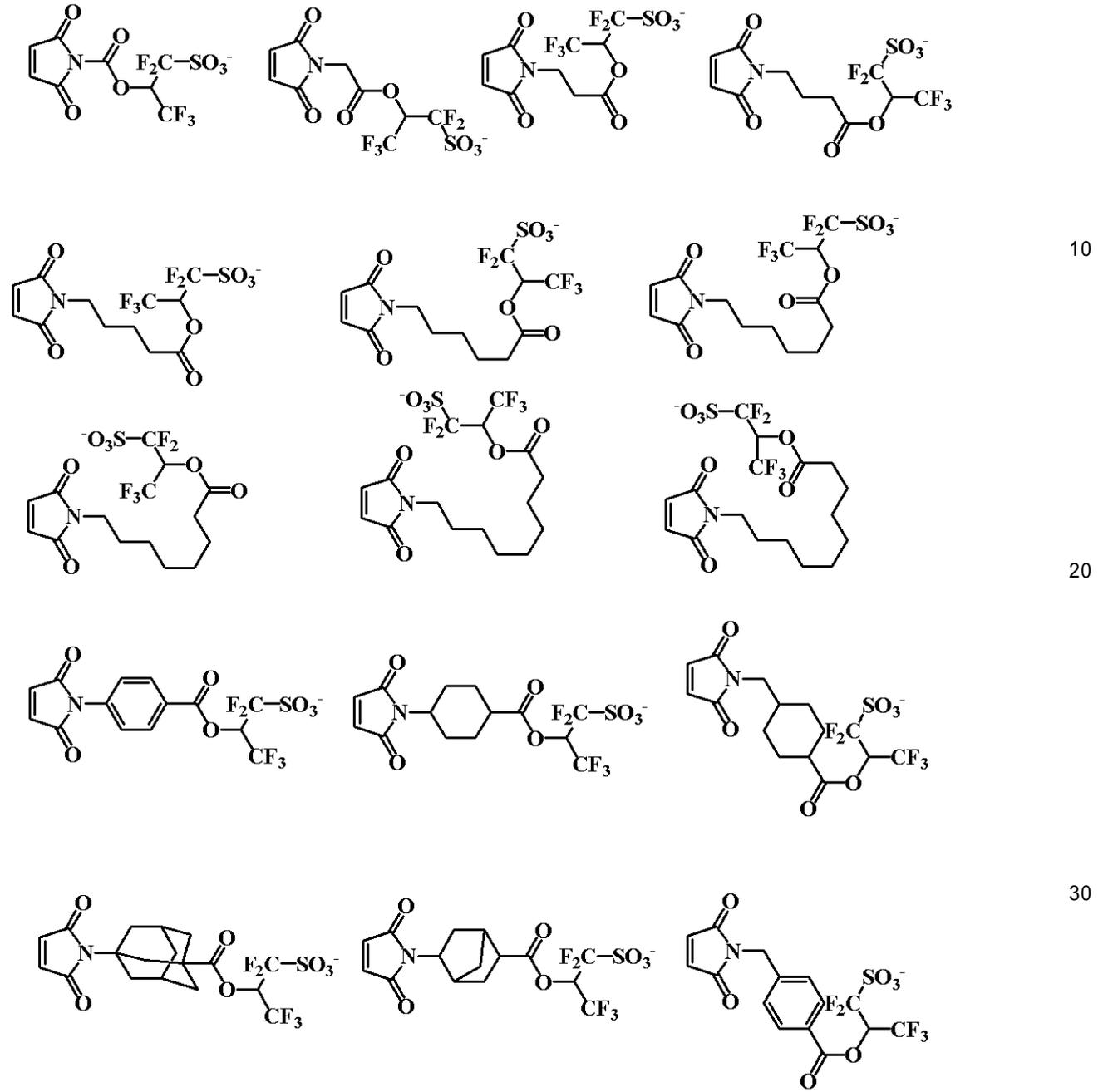
20

30

40

50

【化 5】

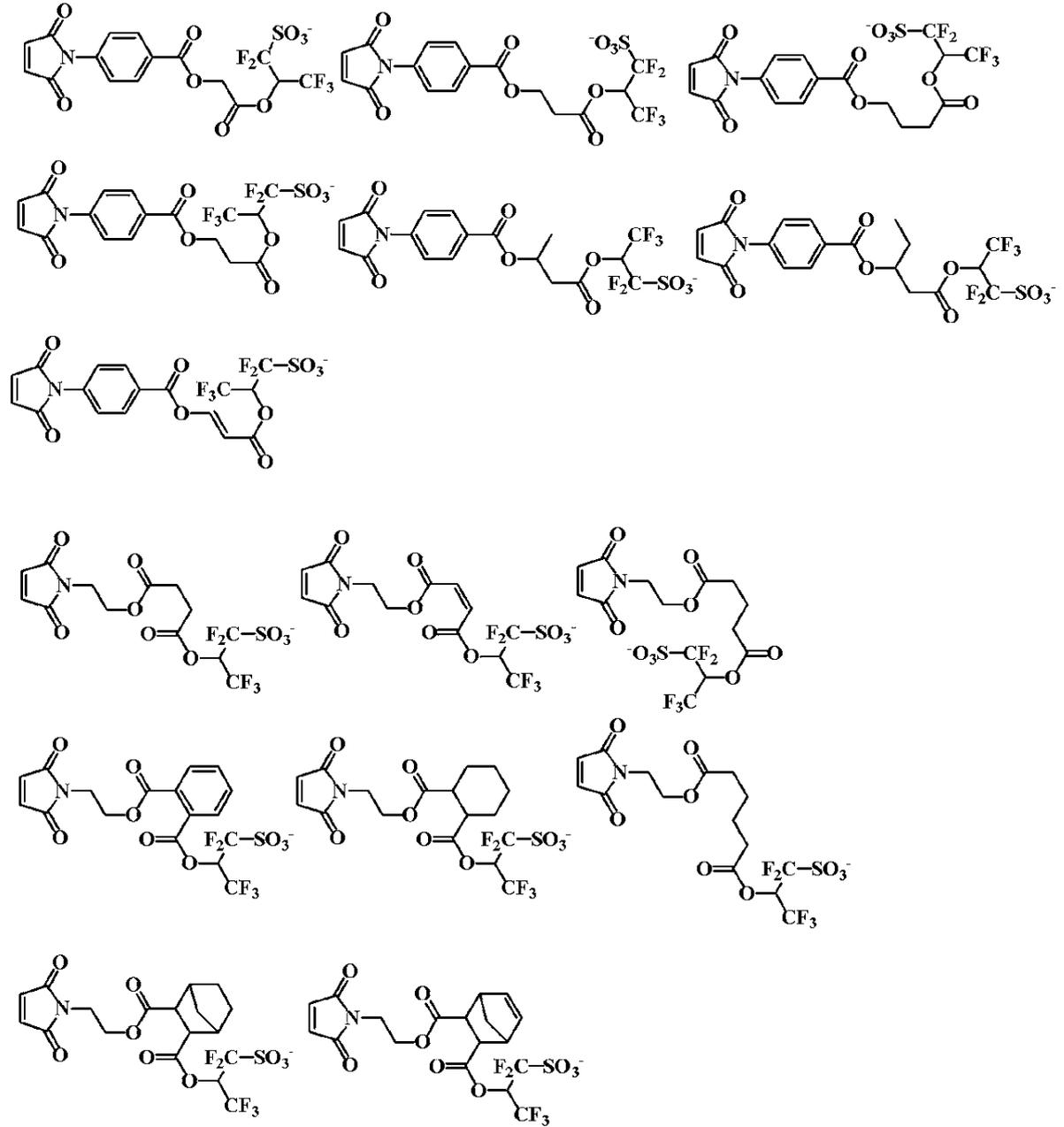


【 0 0 4 5 】

40

50

【化 6】



【 0 0 4 6 】

10

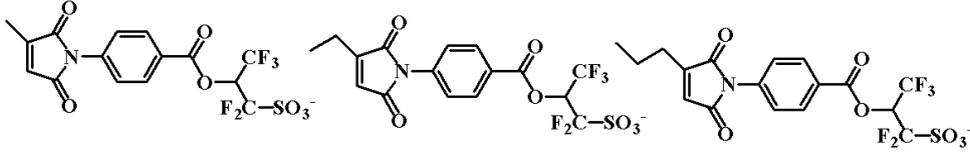
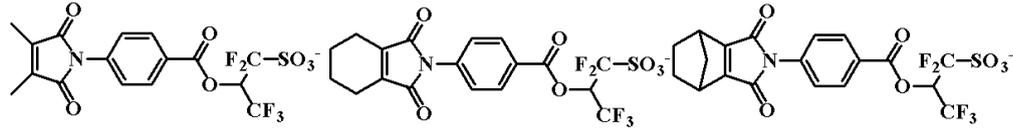
20

30

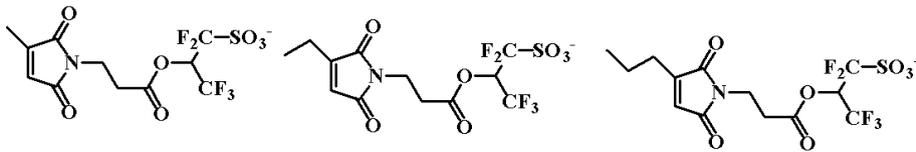
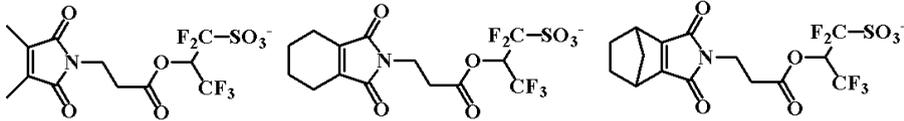
40

50

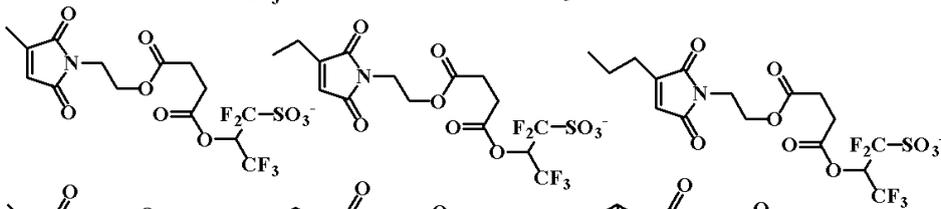
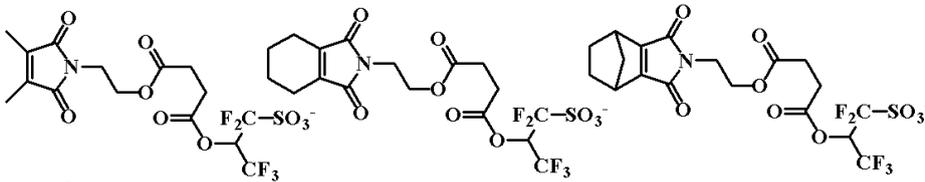
【化7】



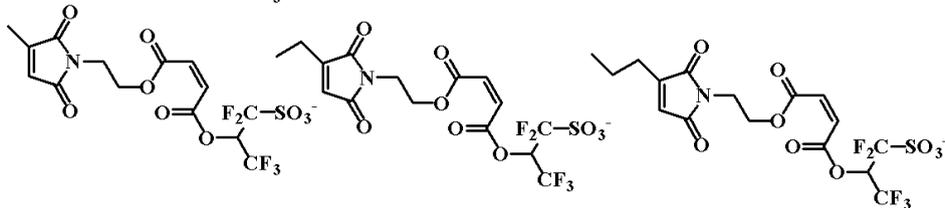
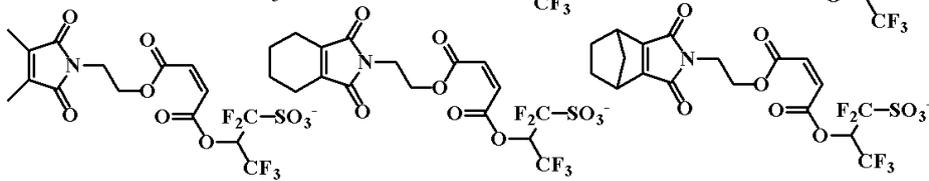
10



20



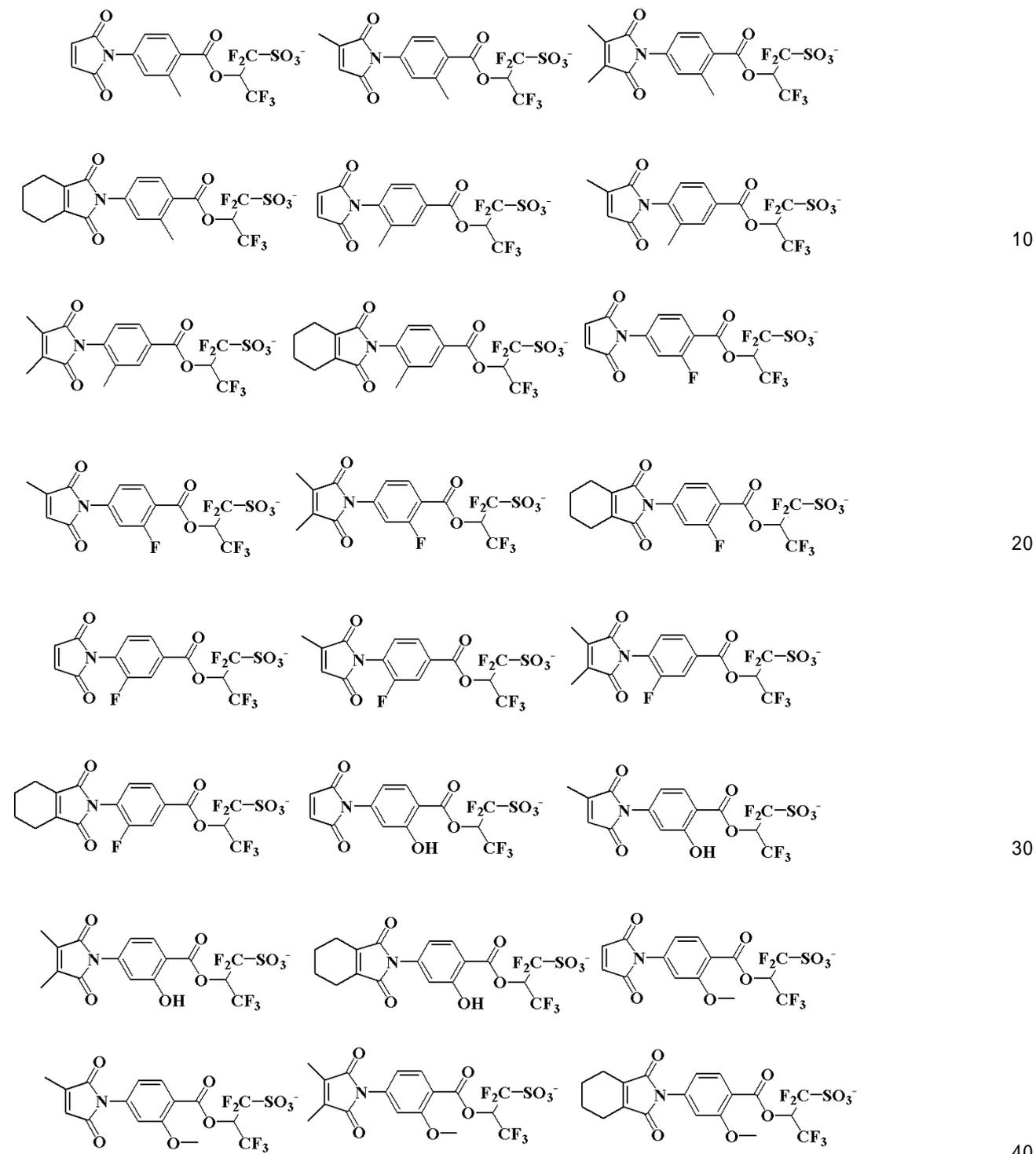
30



40

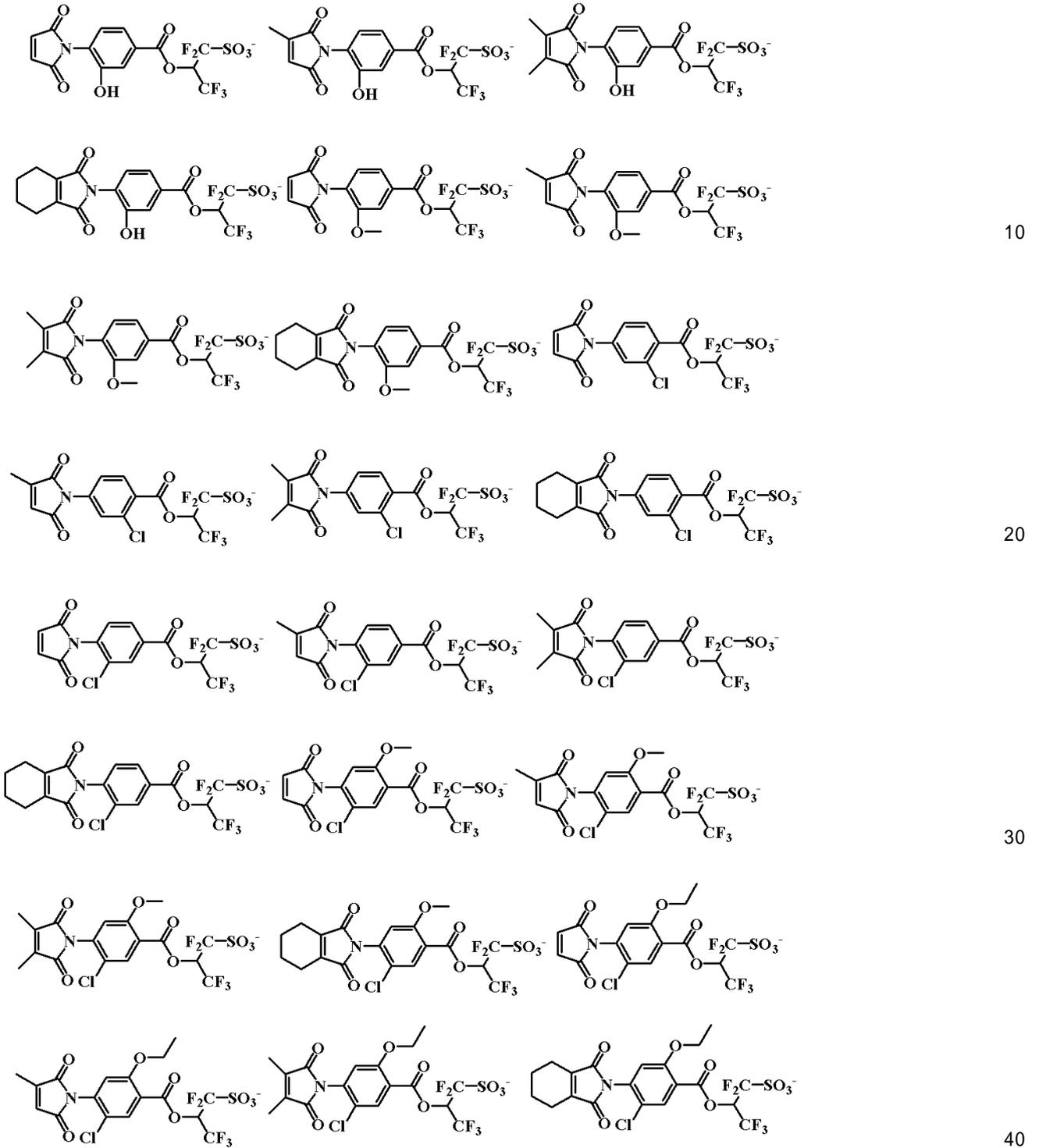
【0047】

【化 8】



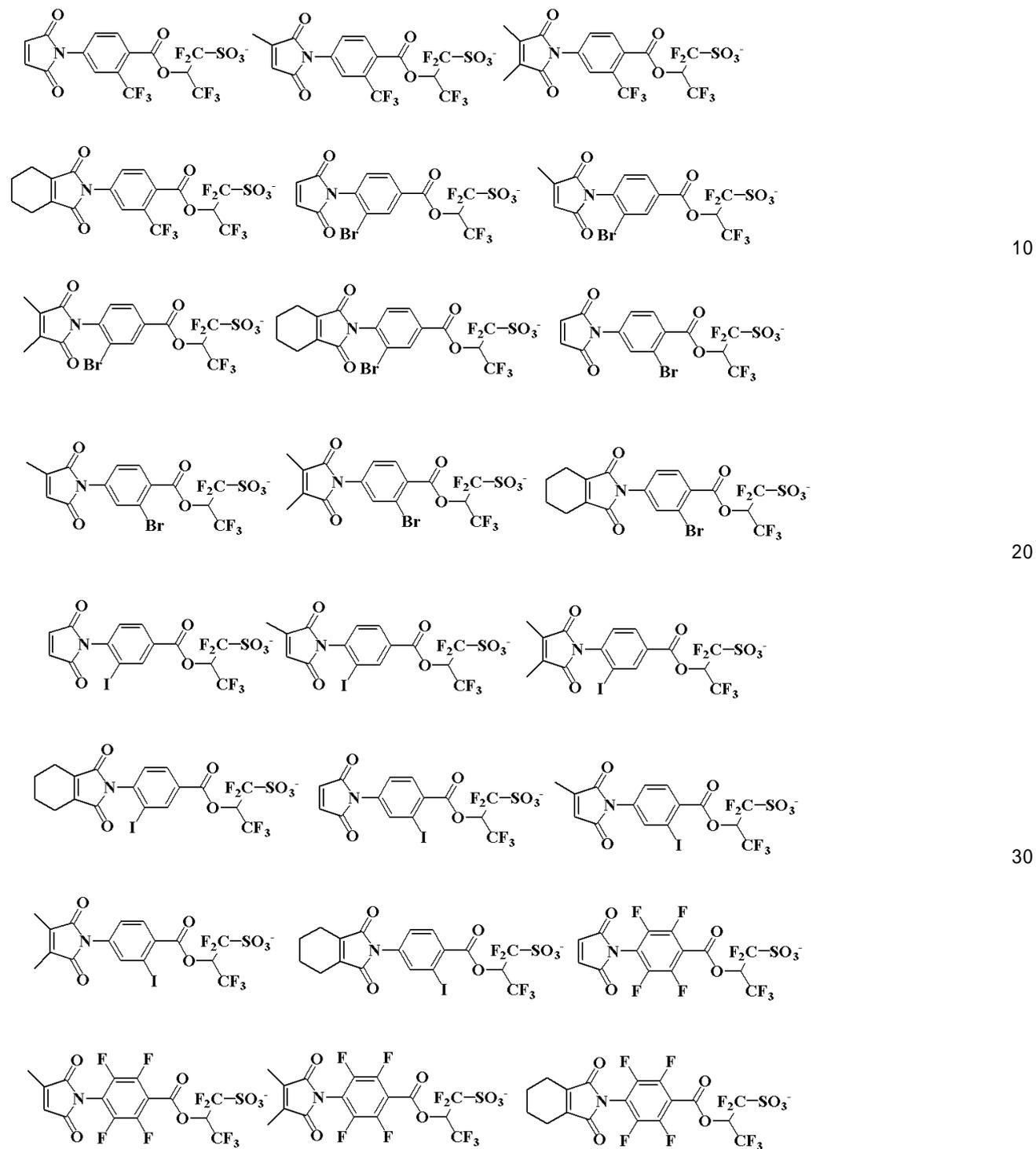
【 0 0 4 8 】

【化 9】



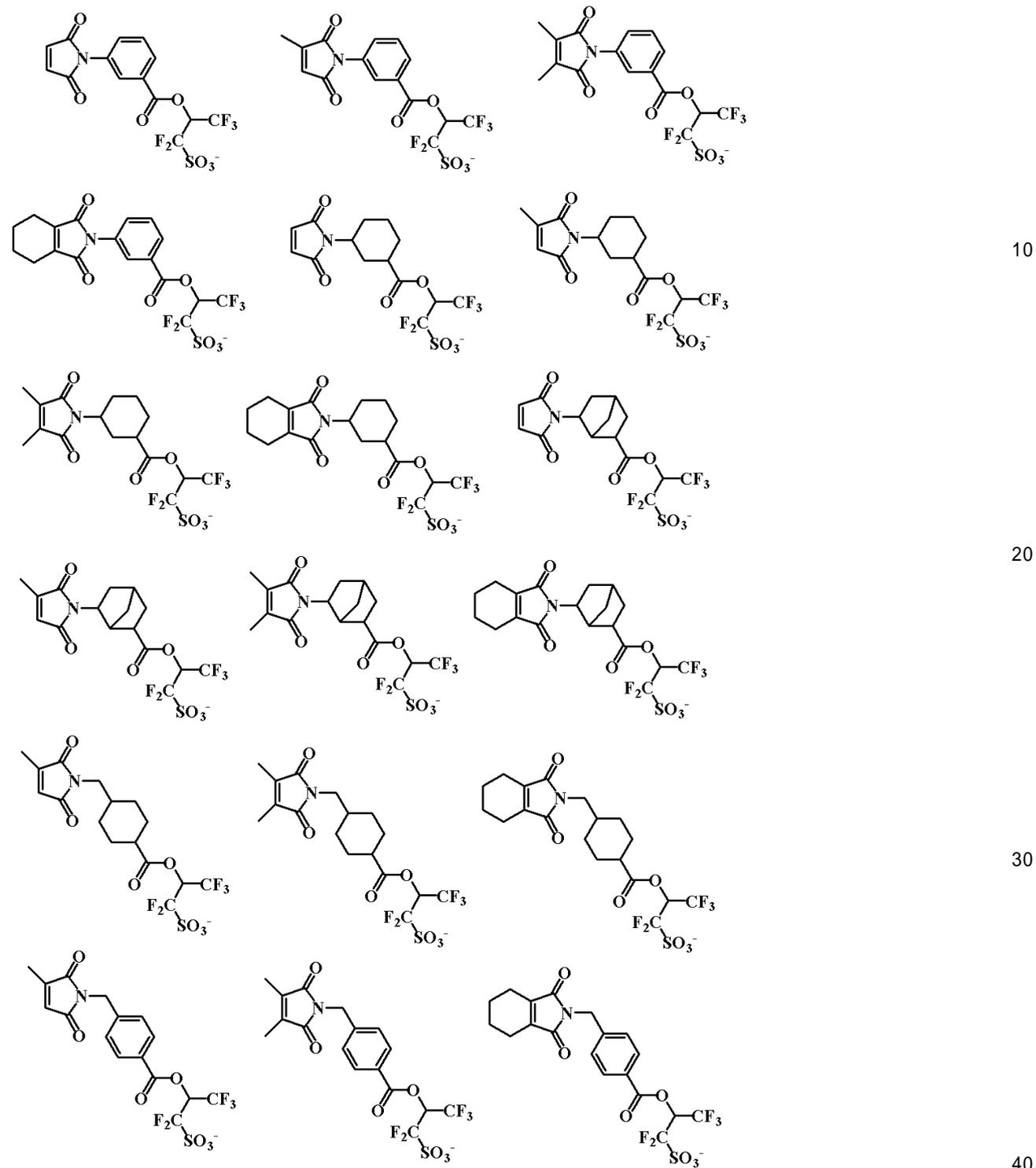
【 0 0 4 9 】

【化 1 0】



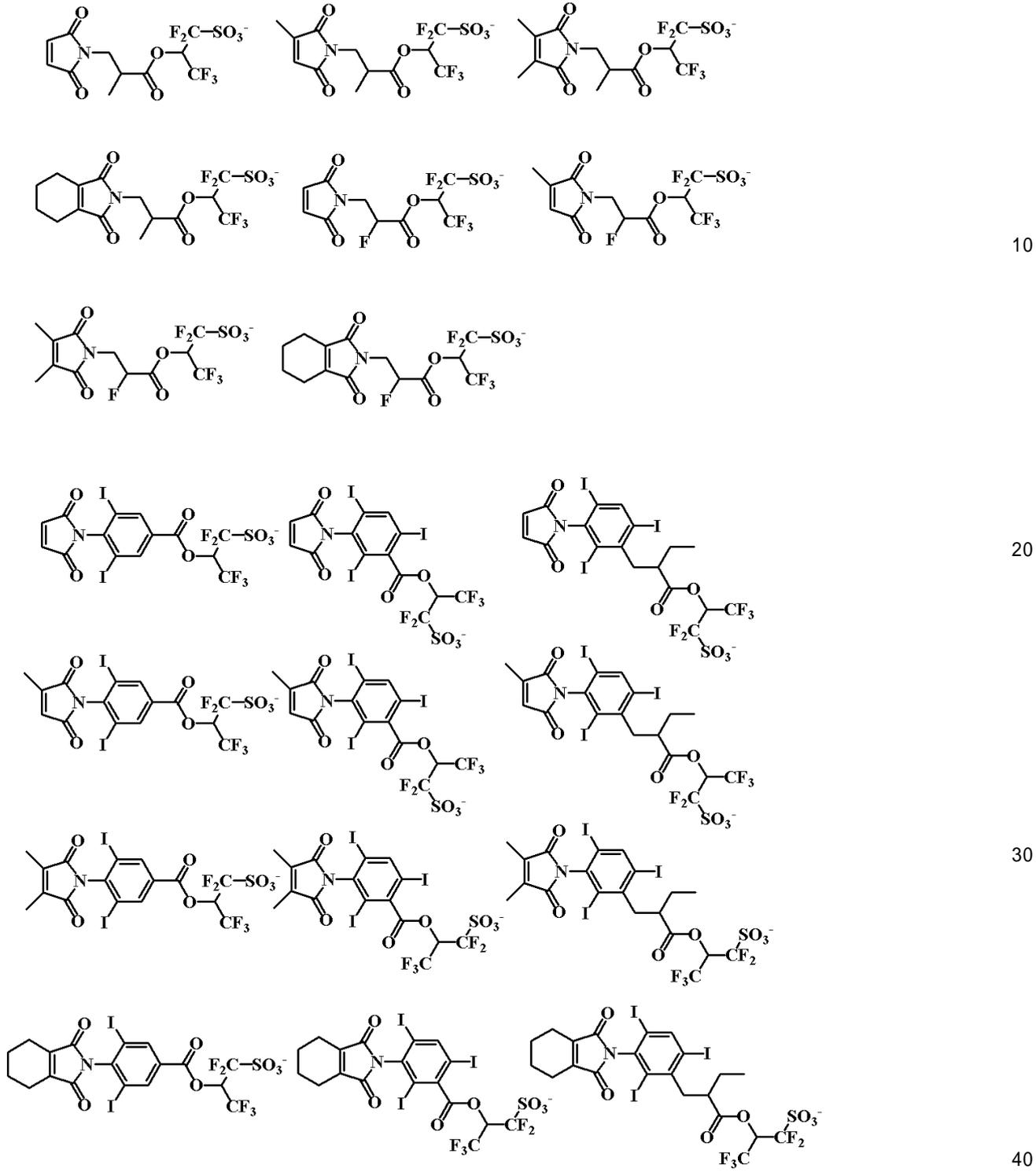
【 0 0 5 0】

【化 1 1】



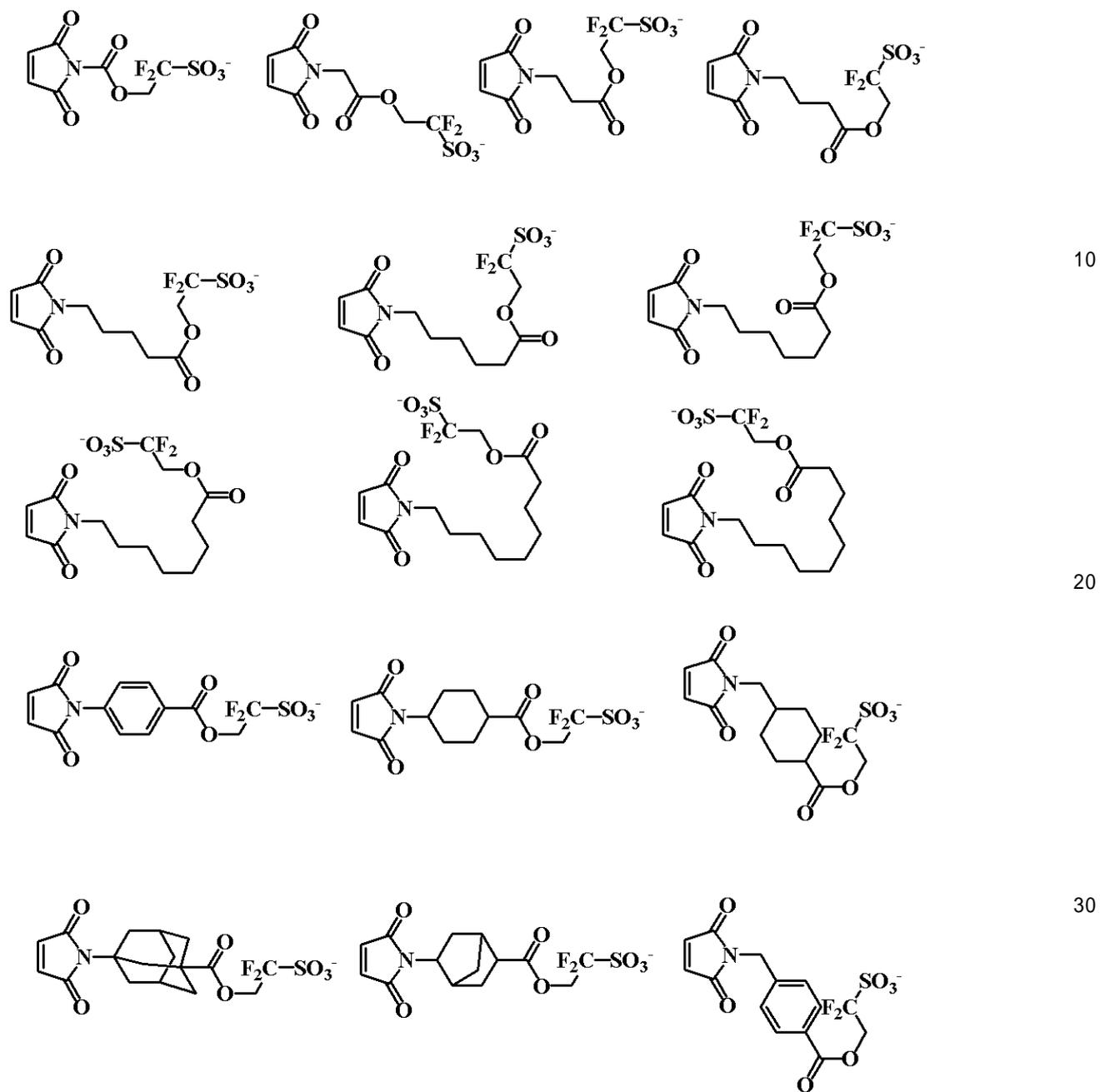
【 0 0 5 1】

【化 1 2】



【 0 0 5 2】

【化 1 3】

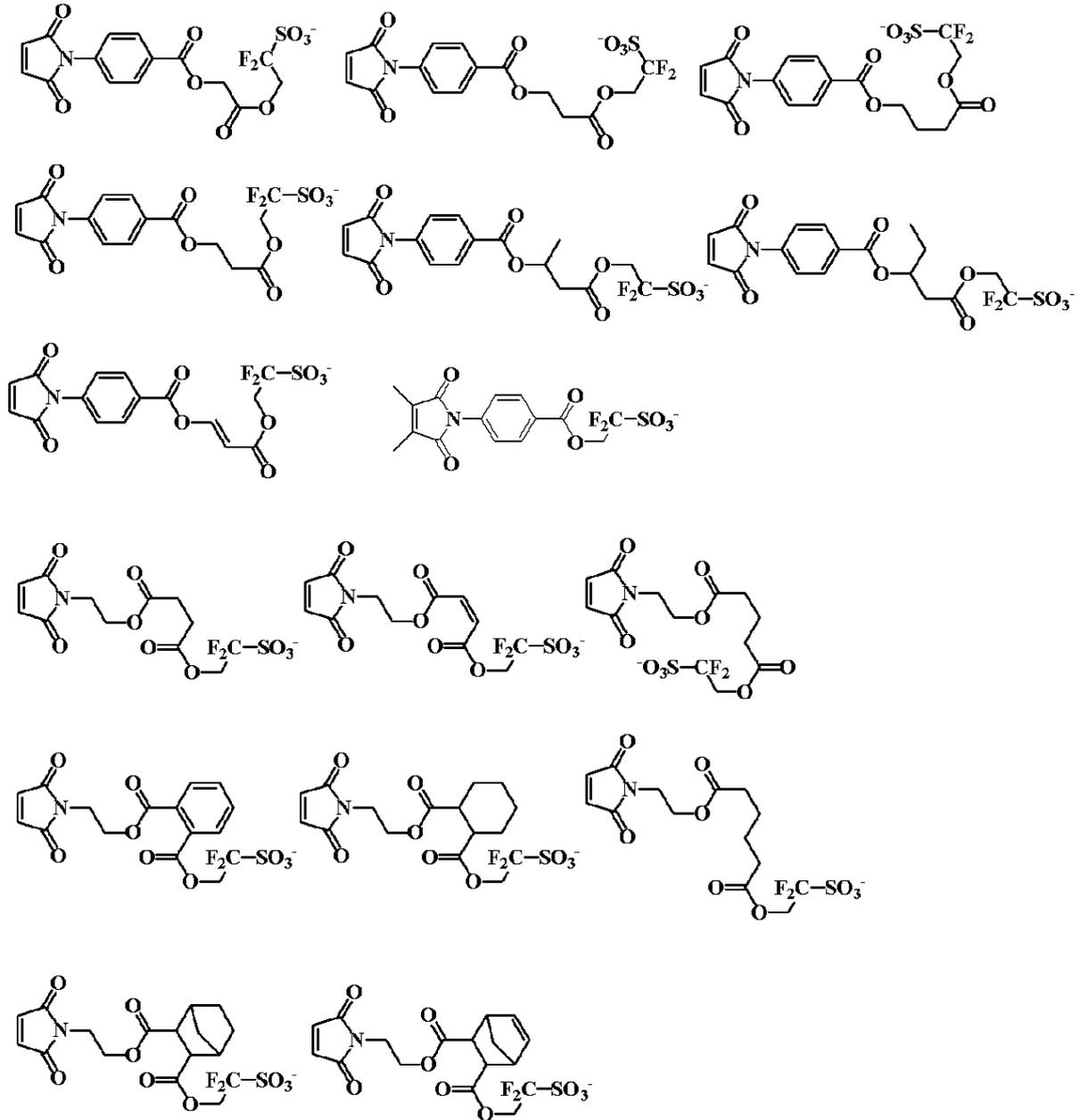


【 0 0 5 3】

40

50

【化 1 4】



【 0 0 5 4】

10

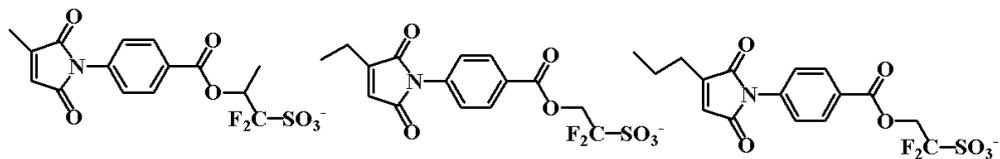
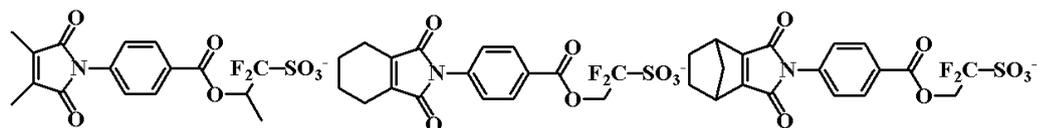
20

30

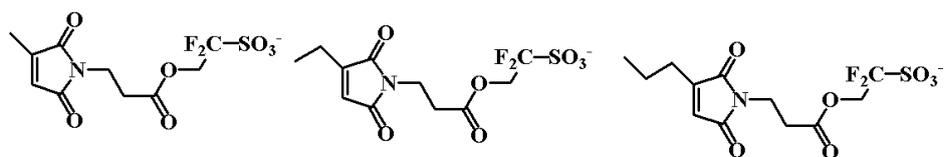
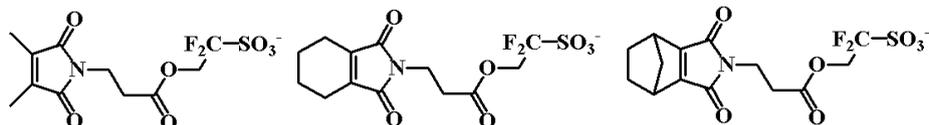
40

50

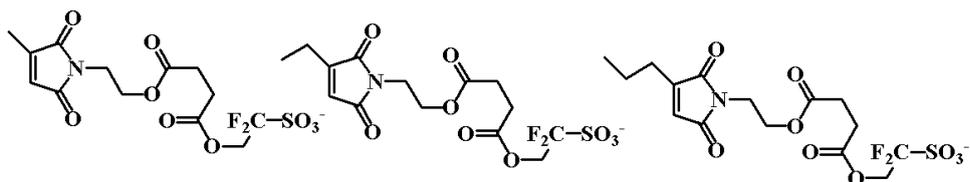
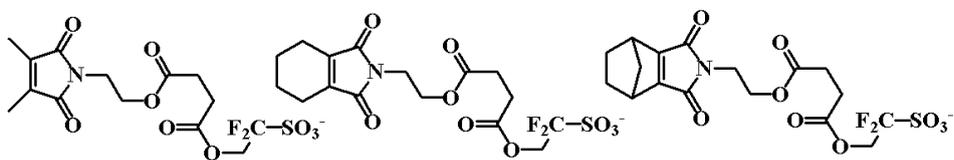
【化 1 5】



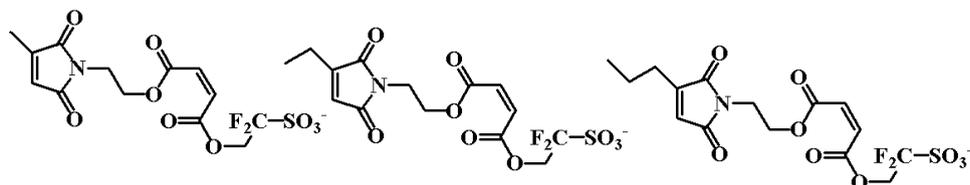
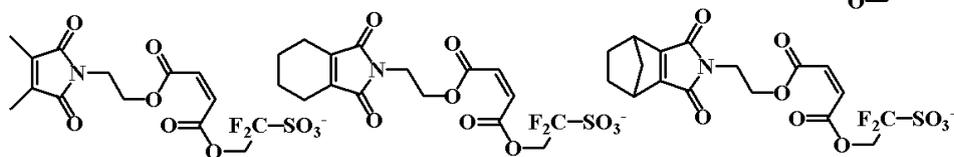
10



20



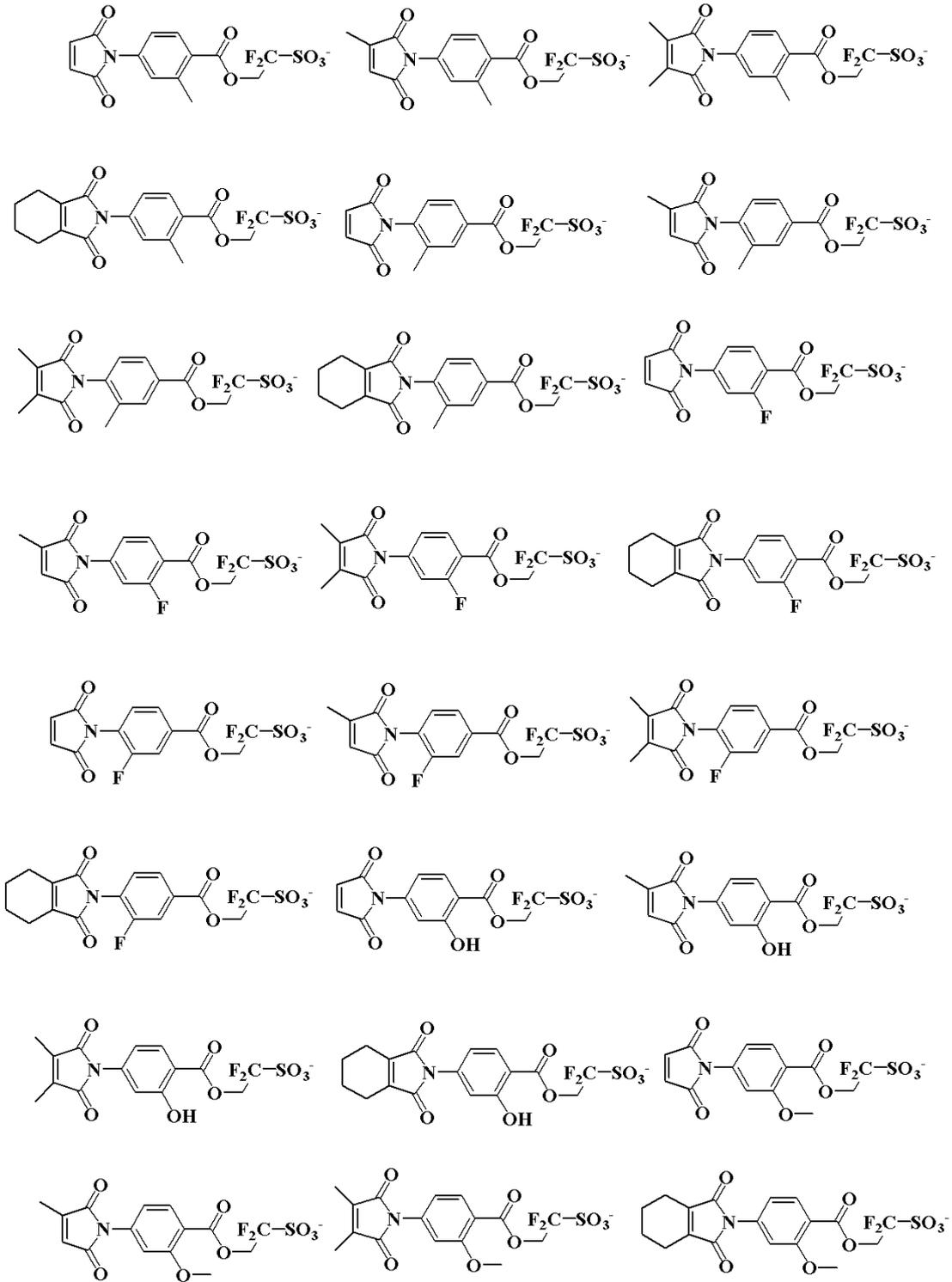
30



40

【 0 0 5 5】

【化 1 6】



10

20

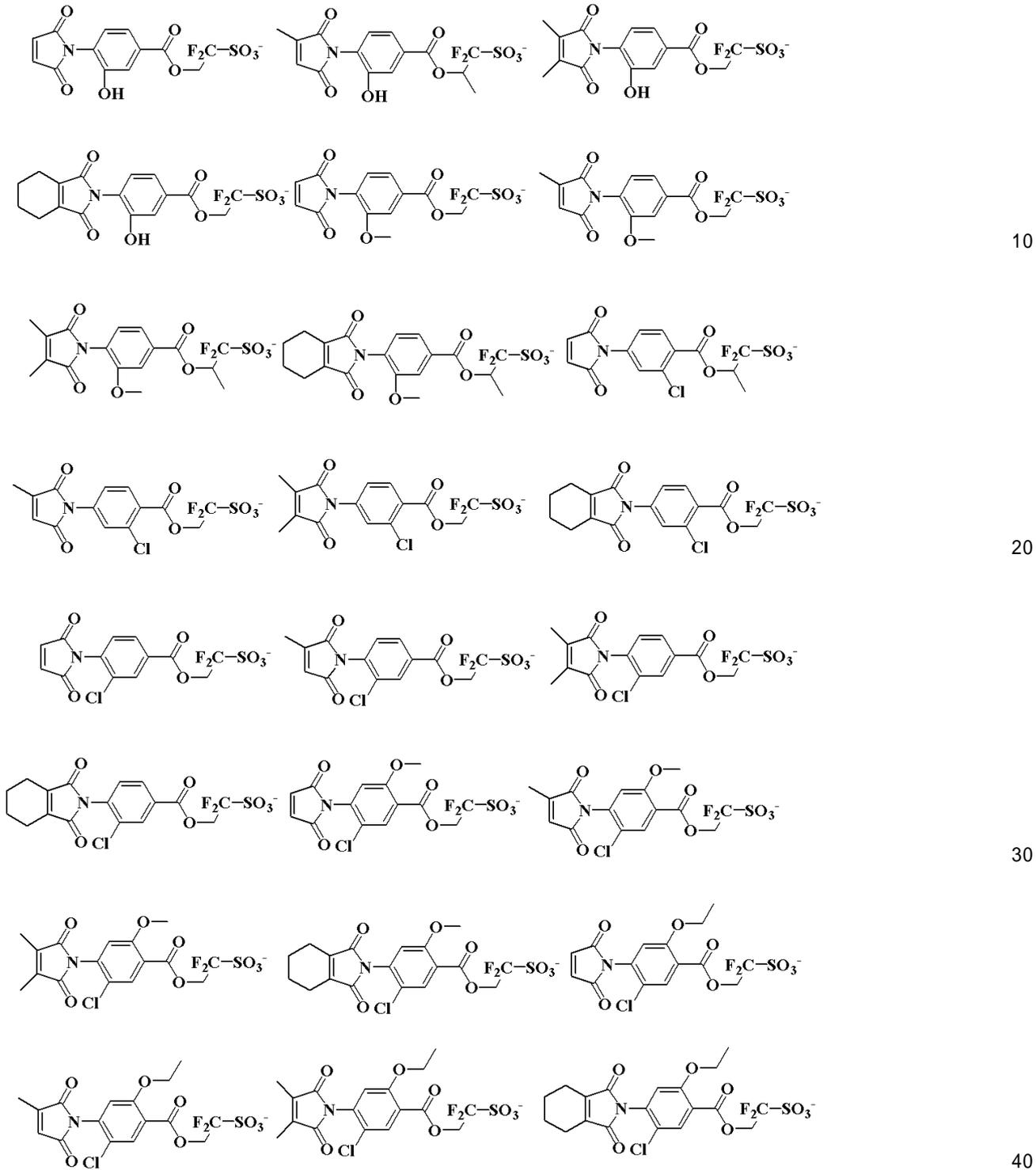
30

40

【 0 0 5 6】

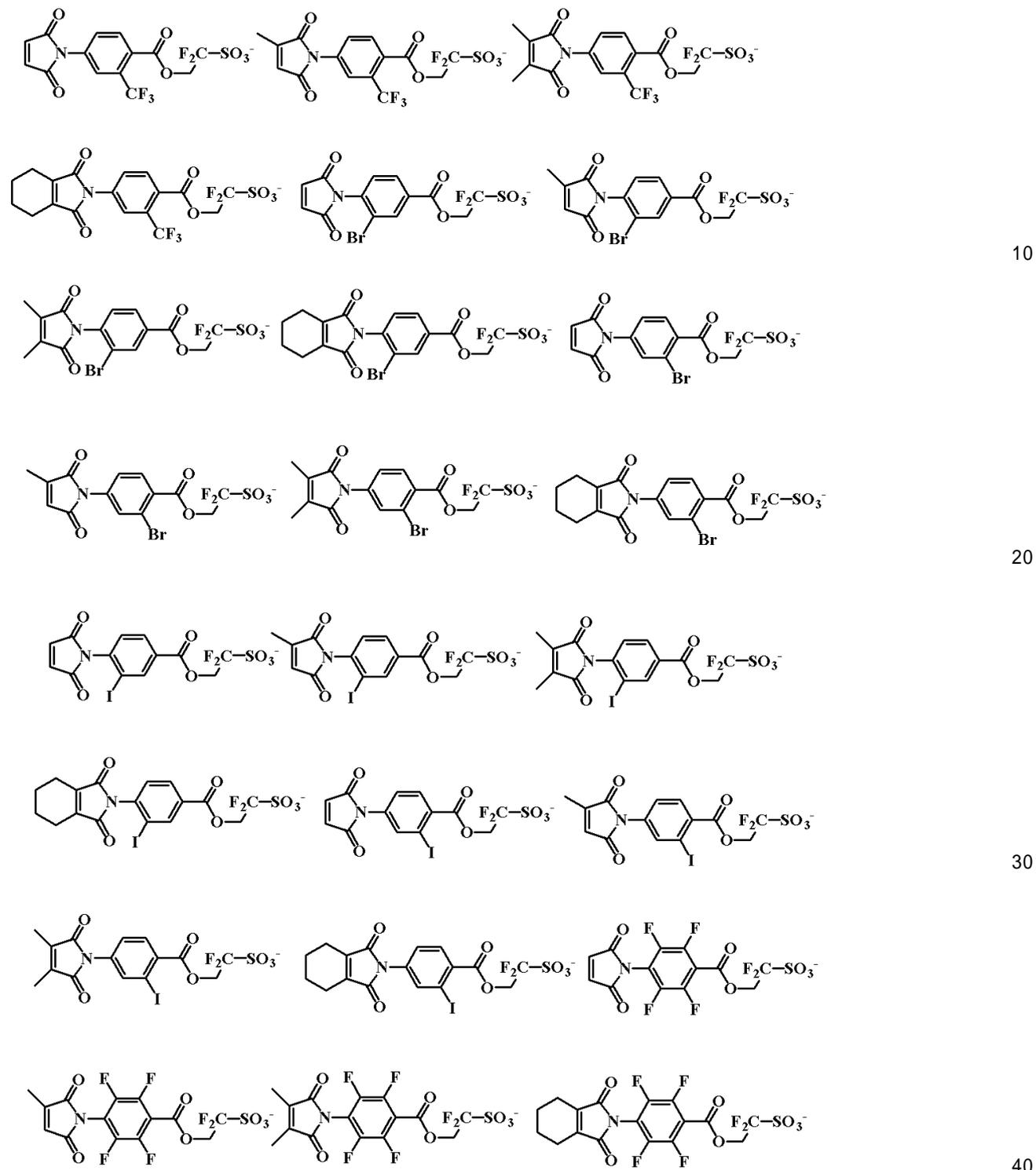
50

【化 1 7】



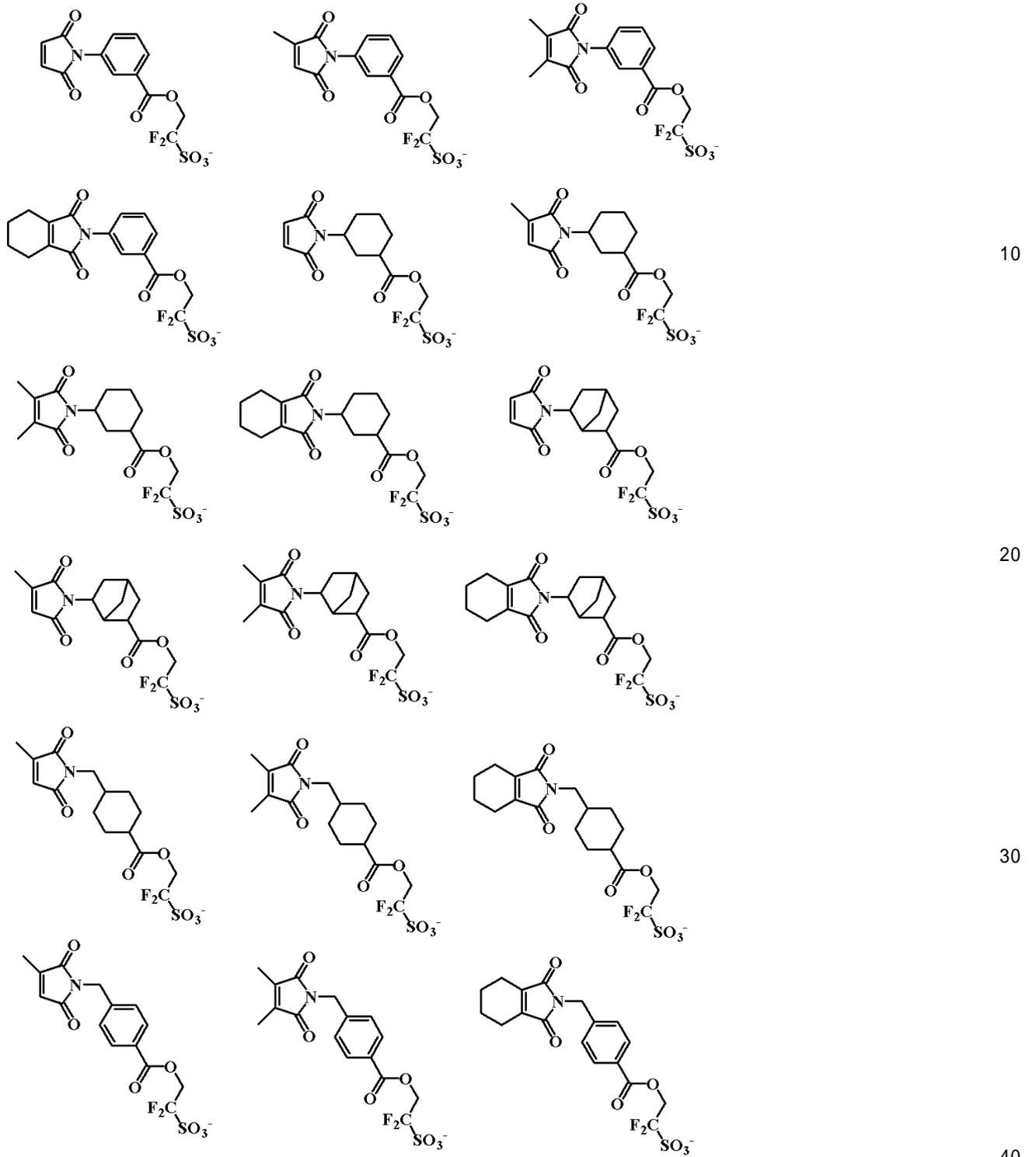
【 0 0 5 7】

【化 1 8】



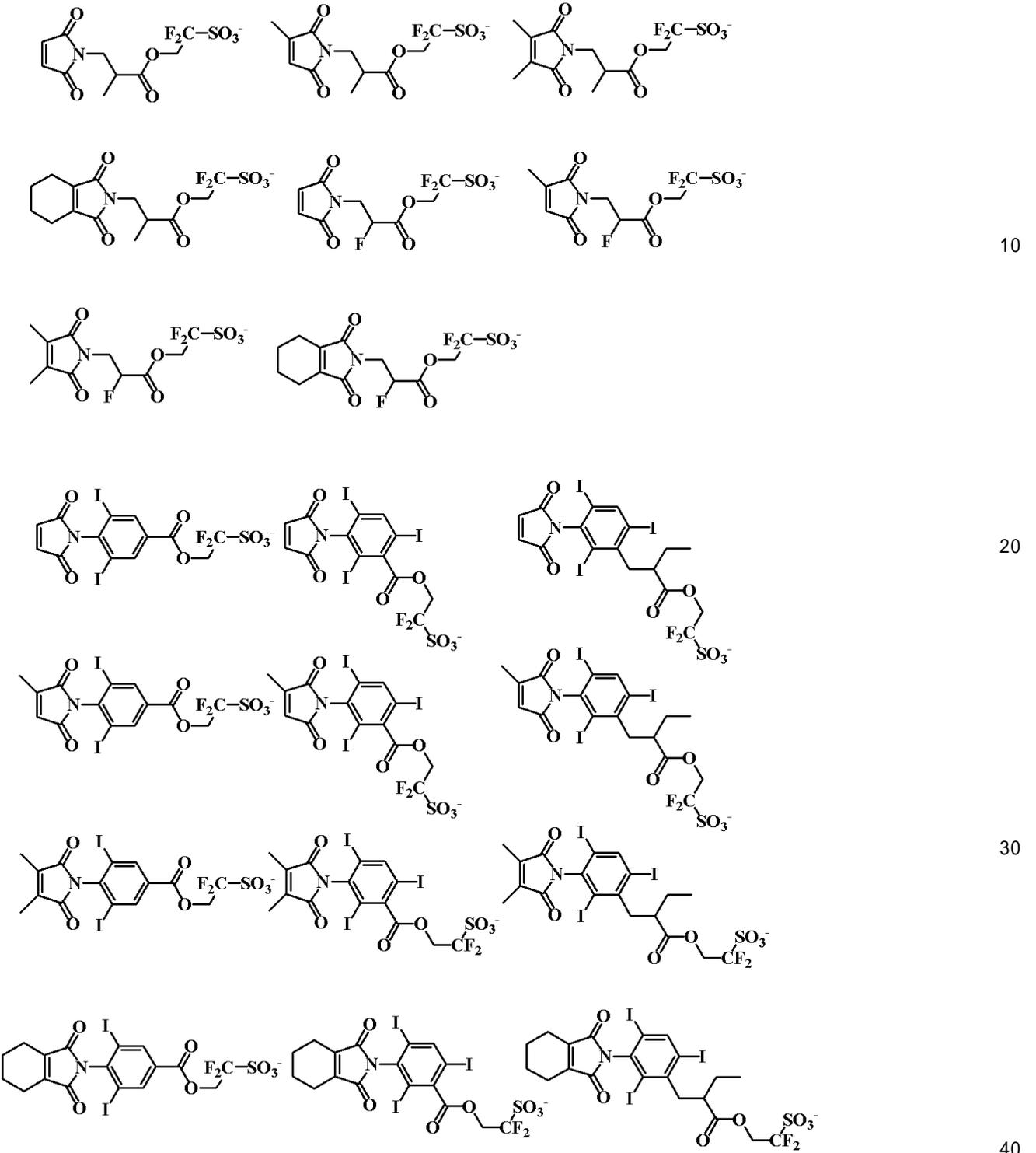
【 0 0 5 8】

【化 1 9】



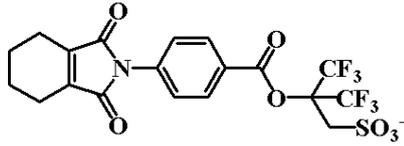
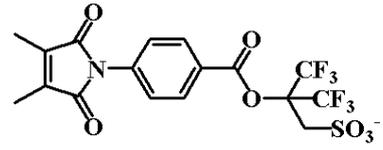
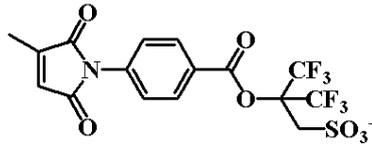
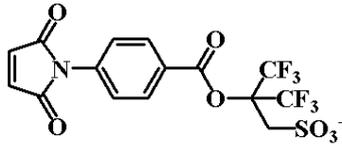
【 0 0 5 9】

【化 2 0】

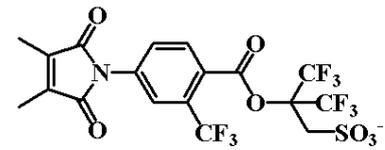
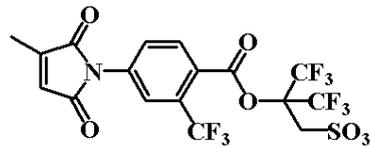
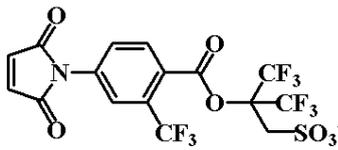


【 0 0 6 0】

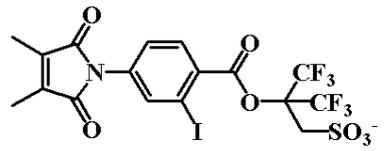
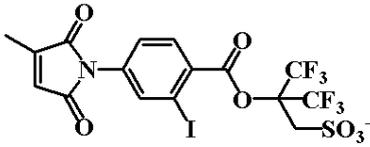
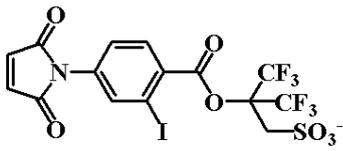
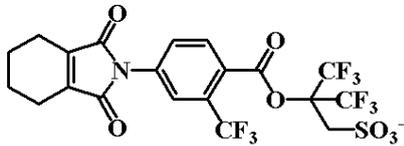
【化 2 1】



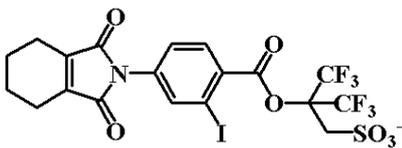
10



20



30

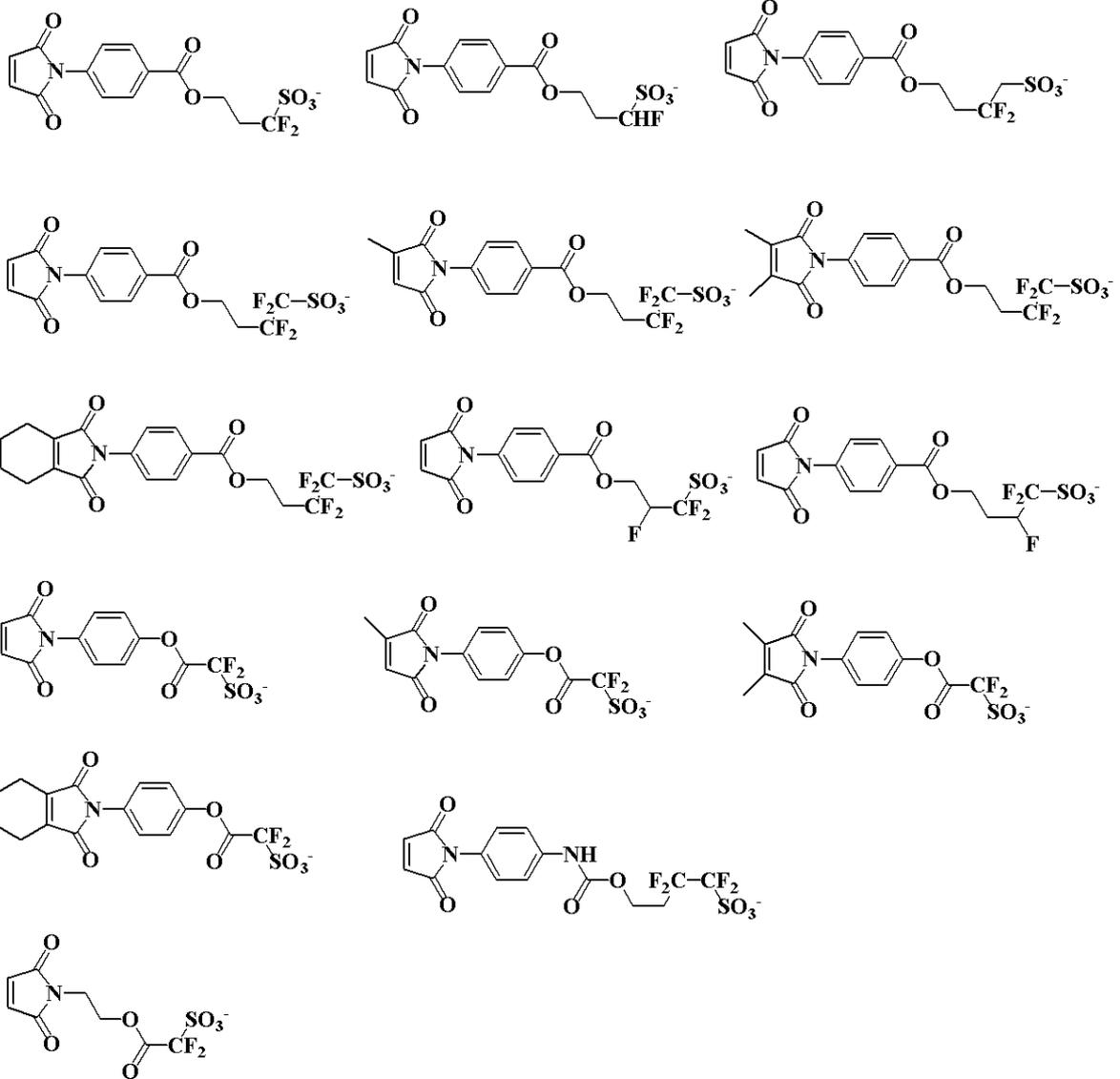


【 0 0 6 1】

40

50

【化 2 2】



【0062】

上記一般式(A-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。

【0063】

10

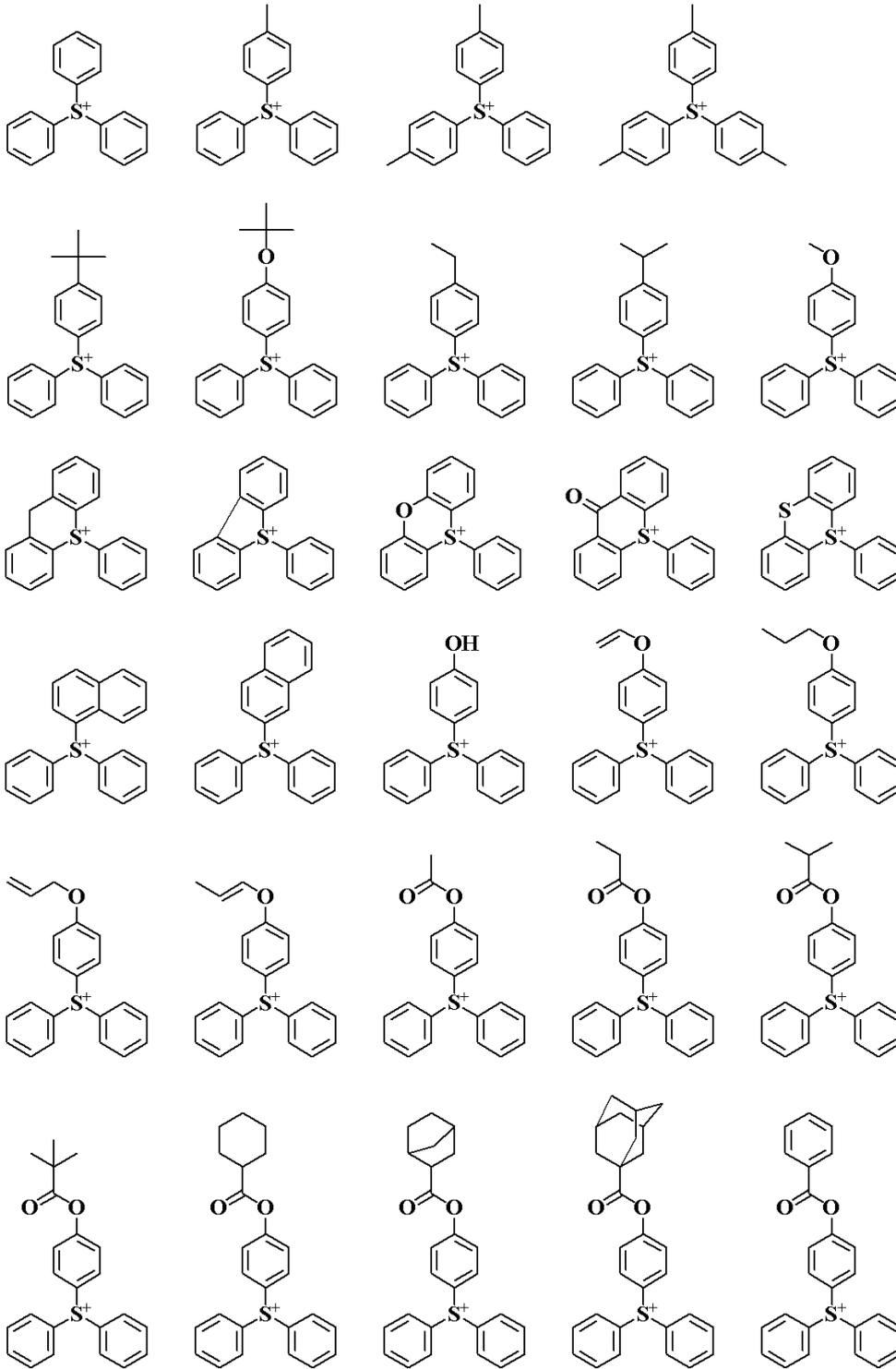
20

30

40

50

【化 2 3】



10

20

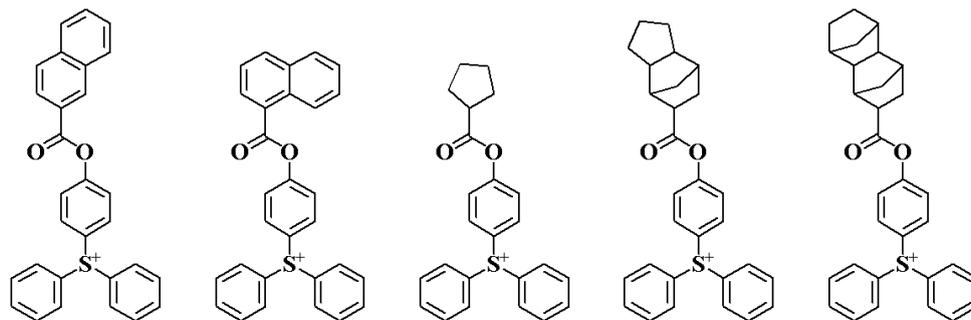
30

40

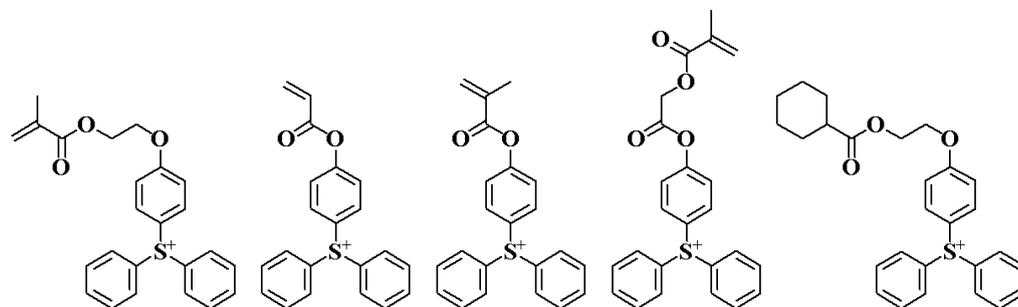
【 0 0 6 4】

50

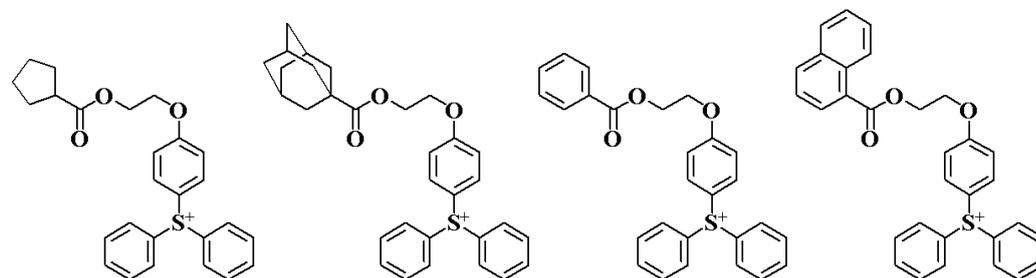
【化 2 4】



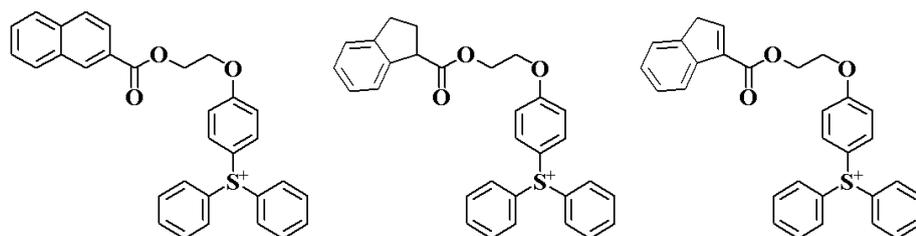
10



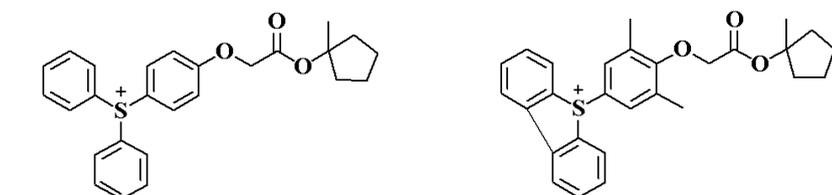
20



30



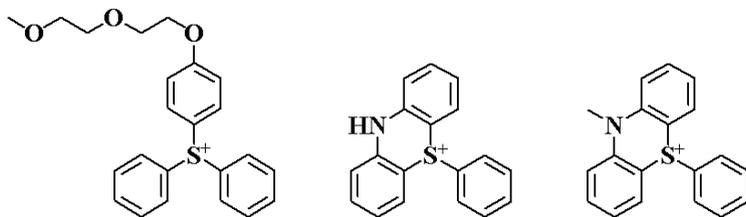
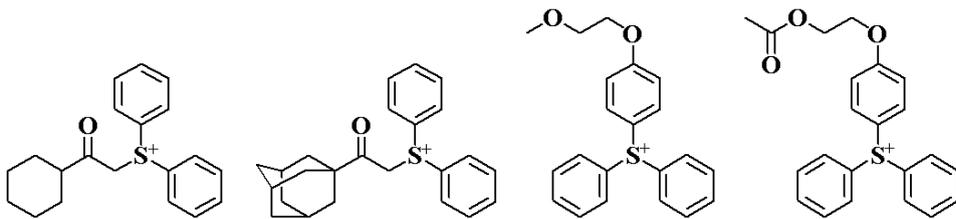
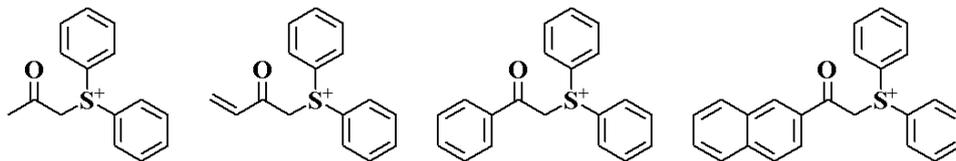
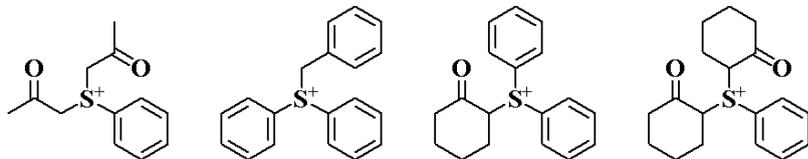
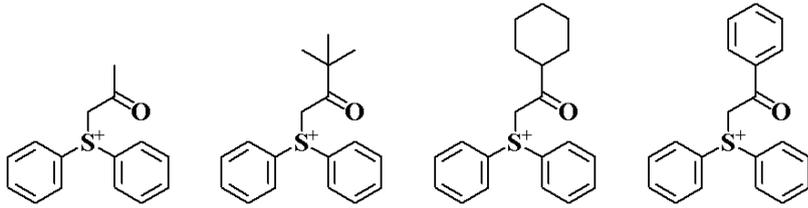
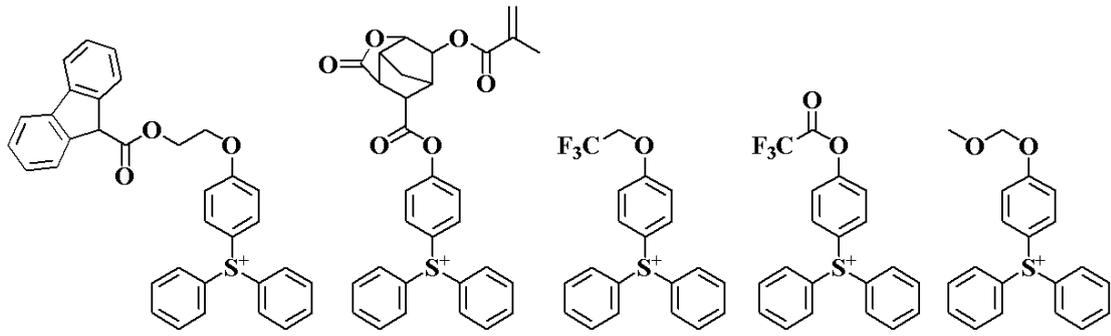
40



【 0 0 6 5】

50

【化 2 5】



10

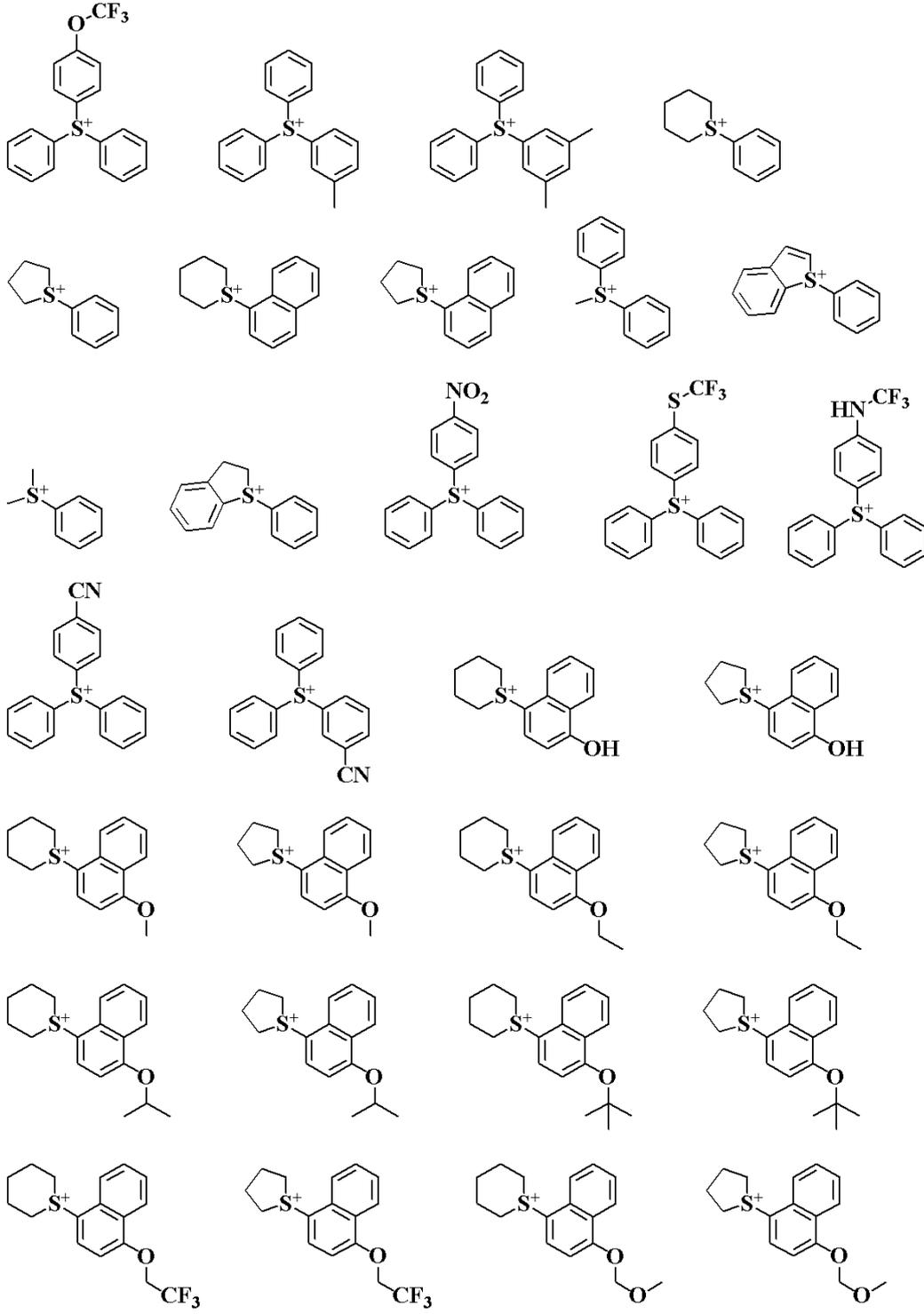
20

30

40

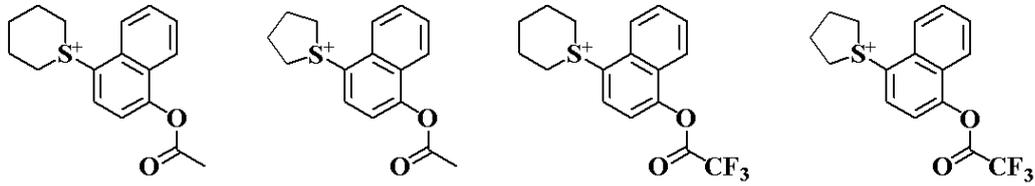
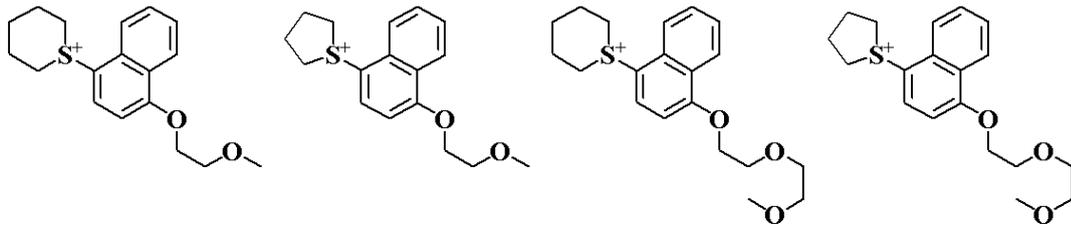
50

【化 2 6】

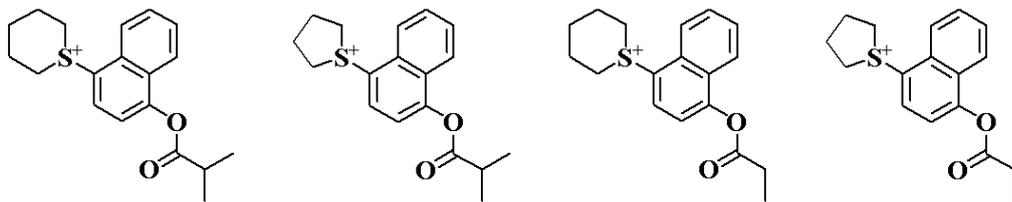


【 0 0 6 7】

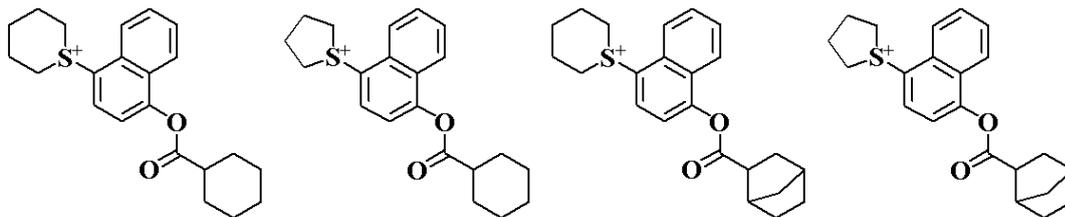
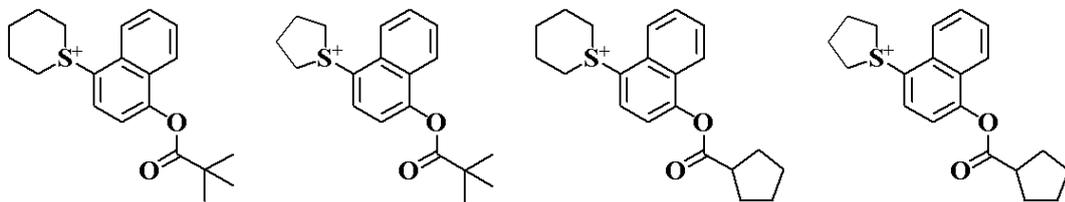
【化 2 7】



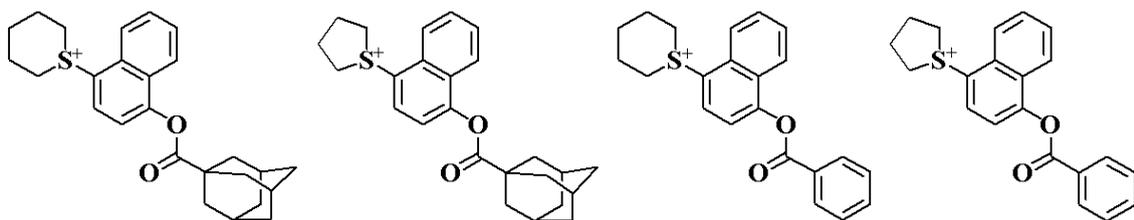
10



20



30

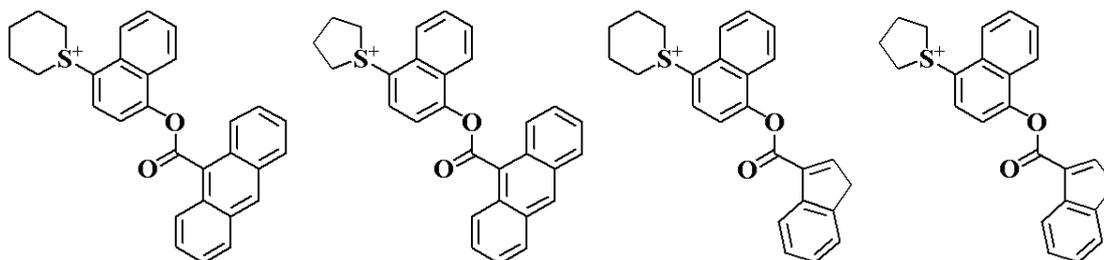
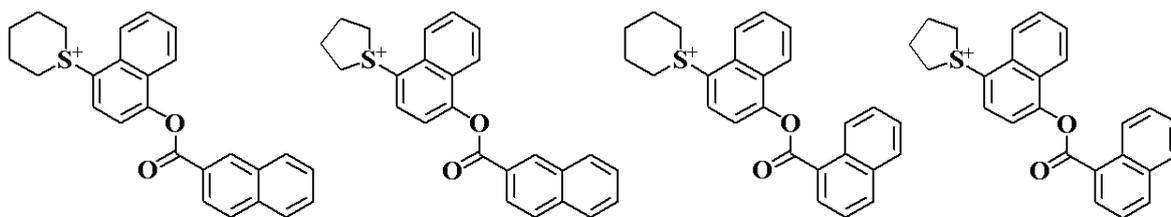


40

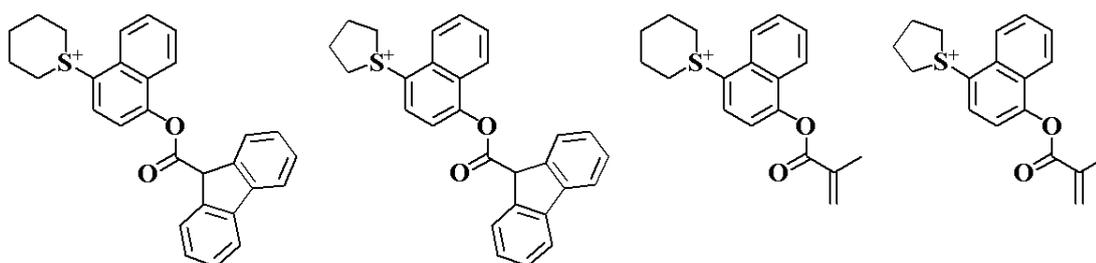
【 0 0 6 8 】

50

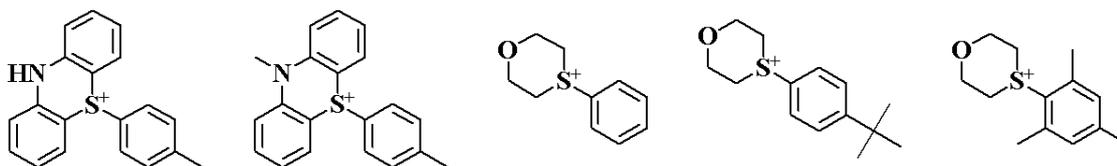
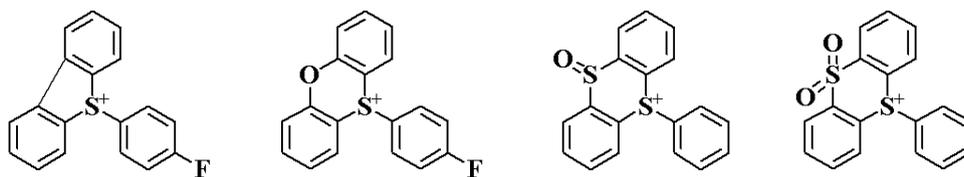
【化 2 8】



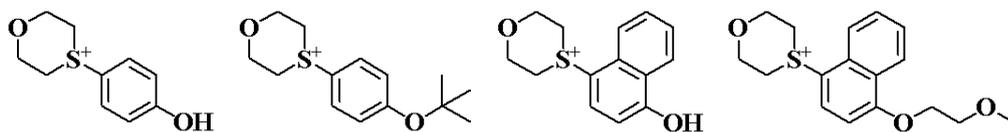
10



20



30

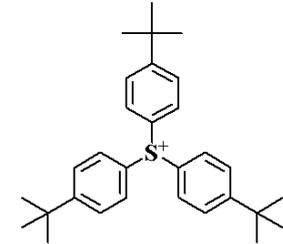
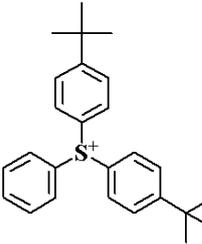
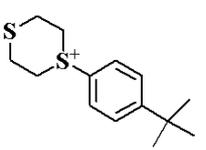
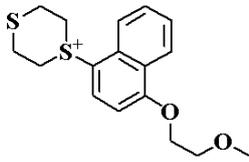
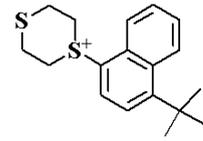
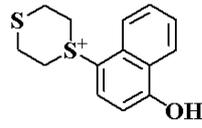
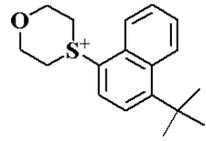
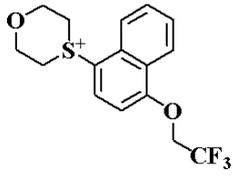


【 0 0 6 9 】

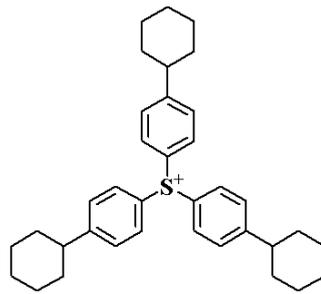
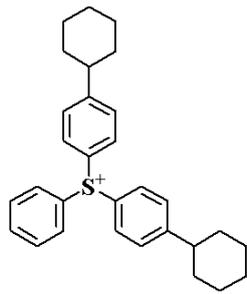
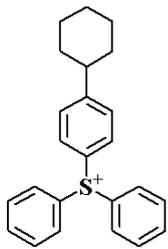
40

50

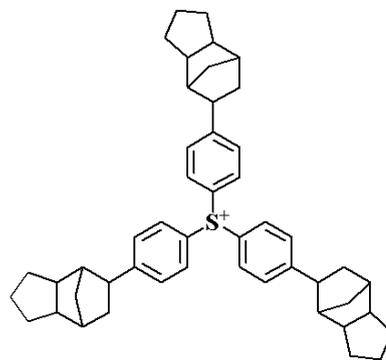
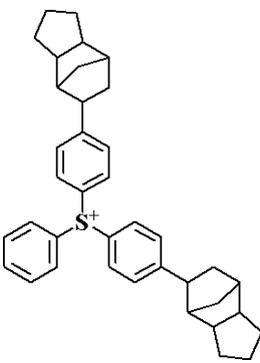
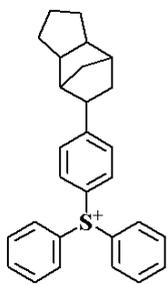
【化 2 9】



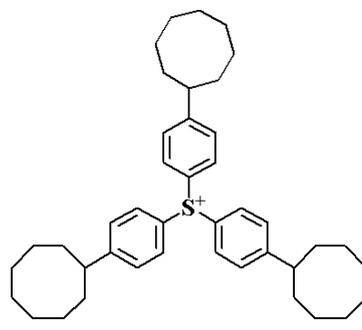
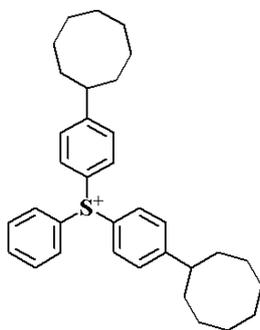
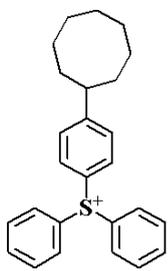
10



20



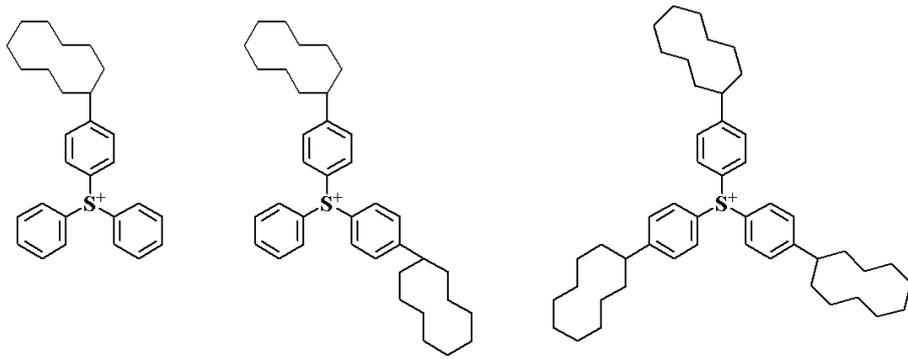
30



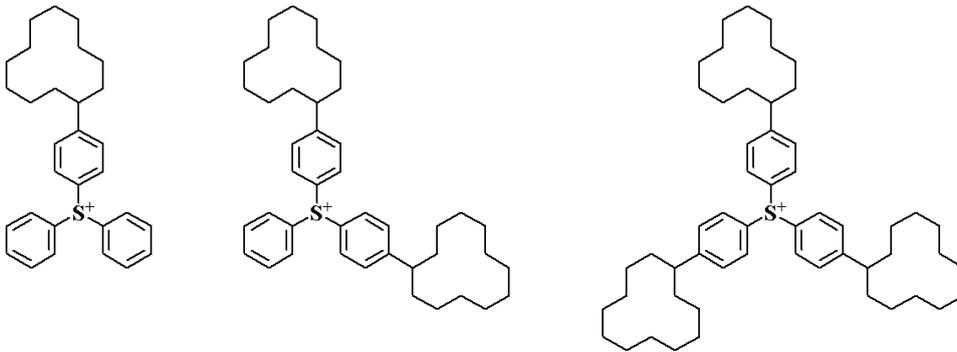
40

【 0 0 7 0】

【化 3 0】



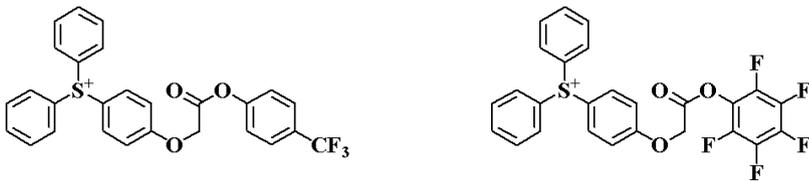
10



20



30

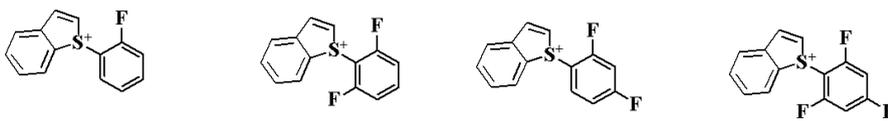
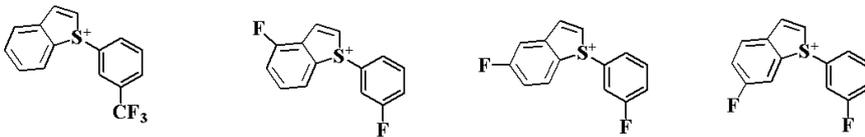
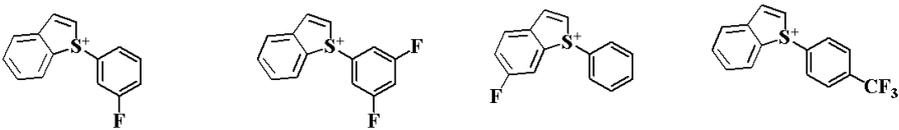
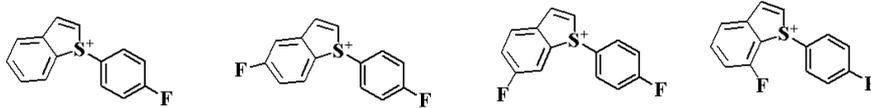
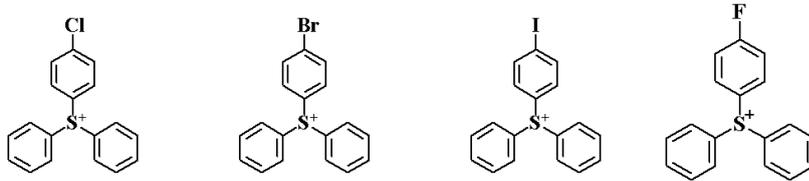
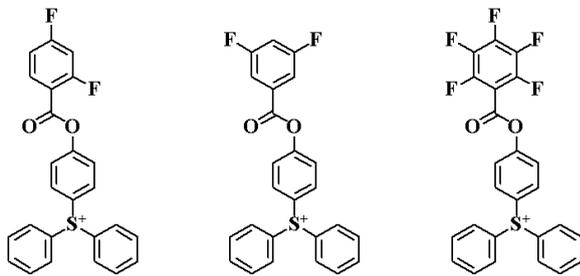
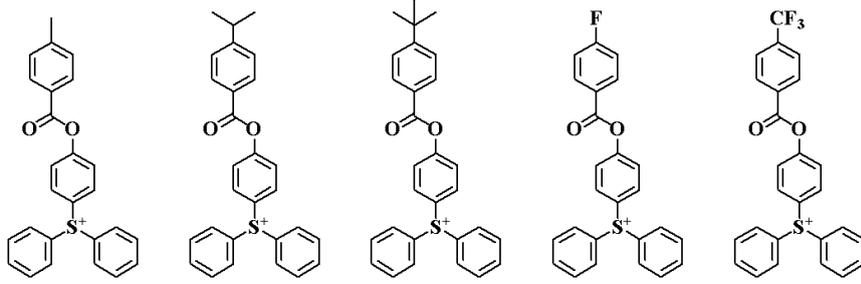


40

【 0 0 7 1】

50

【化 3 1】



【 0 0 7 2 】

10

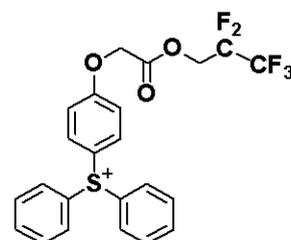
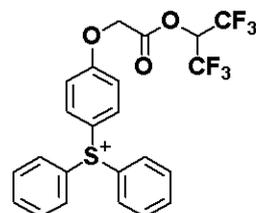
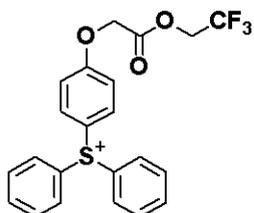
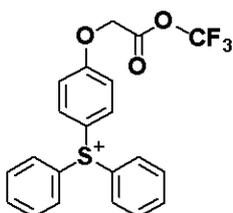
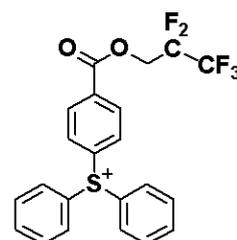
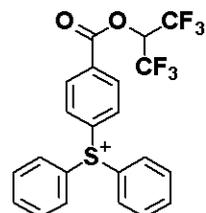
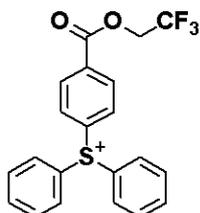
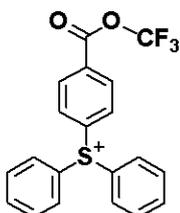
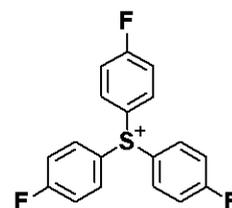
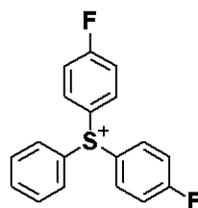
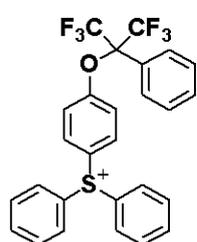
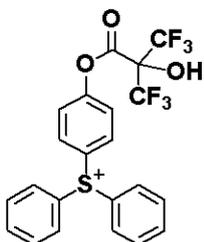
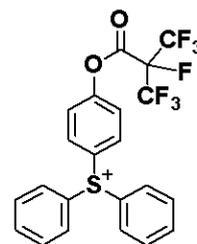
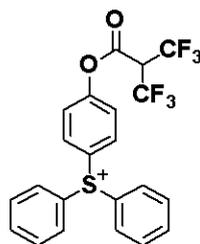
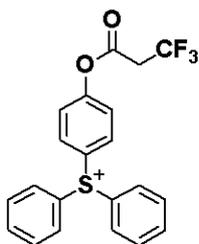
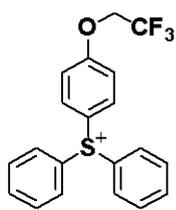
20

30

40

50

【化 3 2】



【 0 0 7 3 】

10

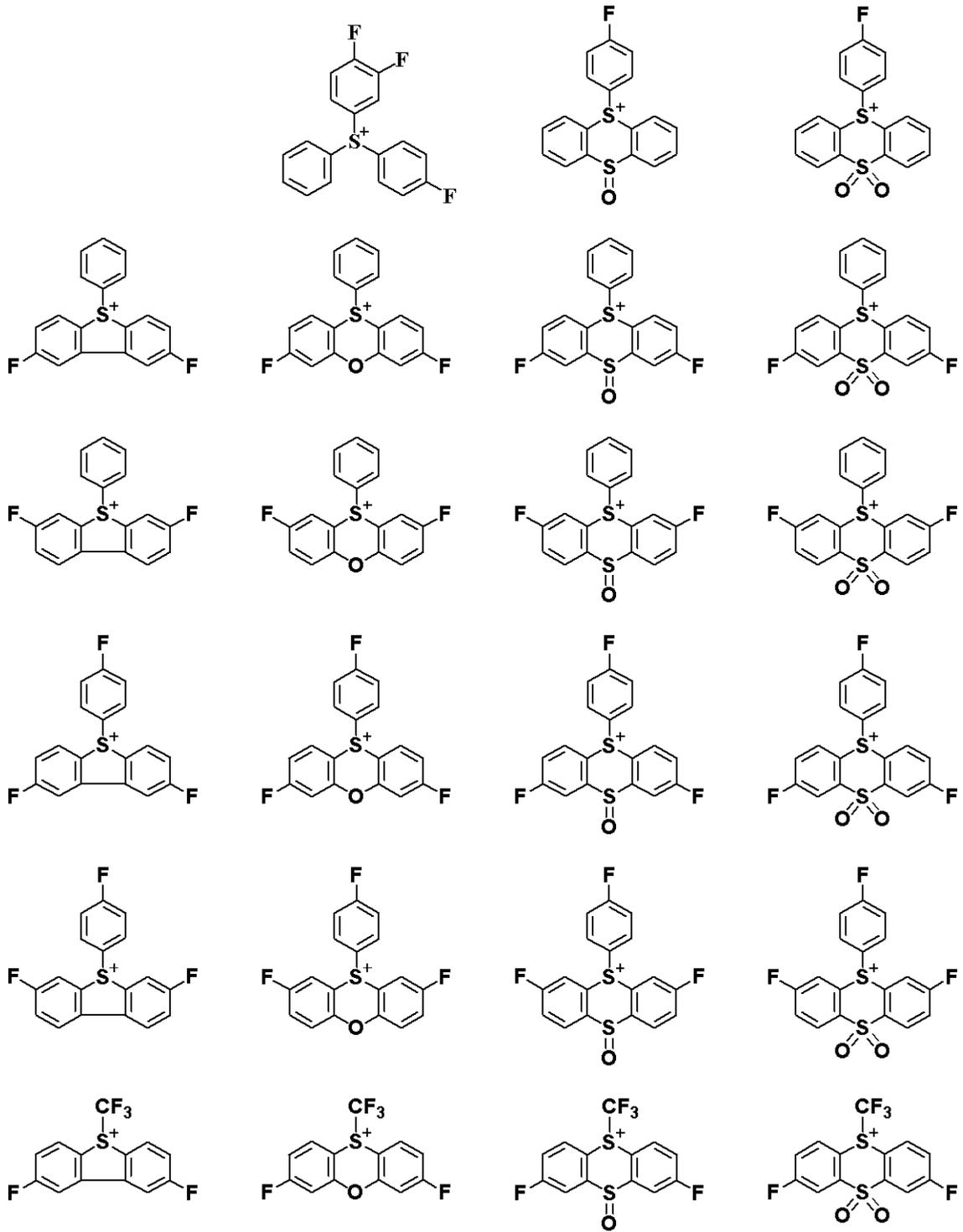
20

30

40

50

【化 3 3】



【 0 0 7 4 】

10

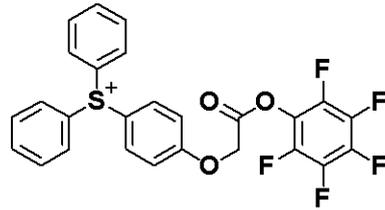
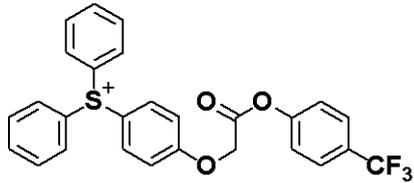
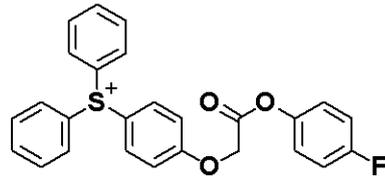
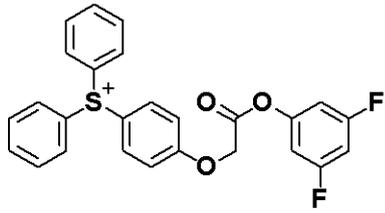
20

30

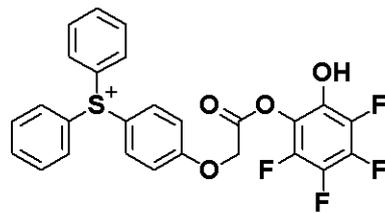
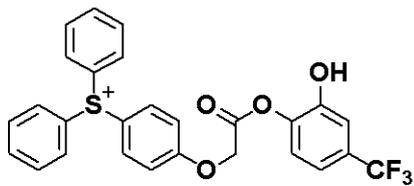
40

50

【化 3 4】



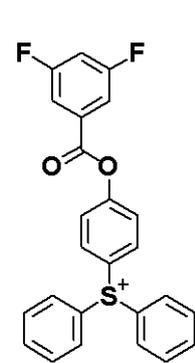
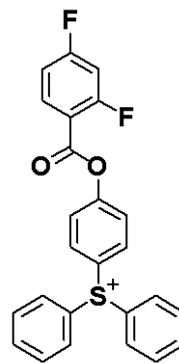
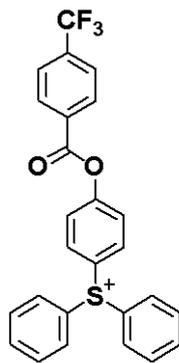
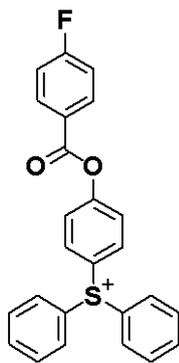
10



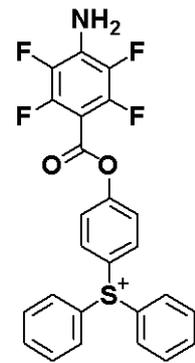
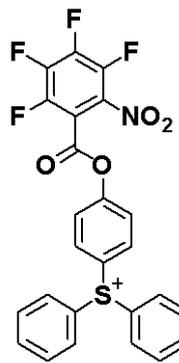
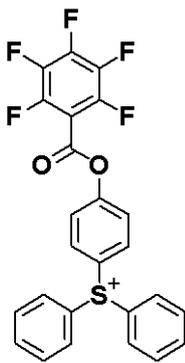
20

【 0 0 7 5】

【化 3 5】



30

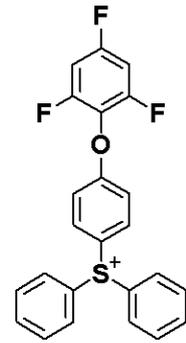
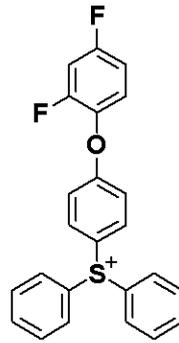
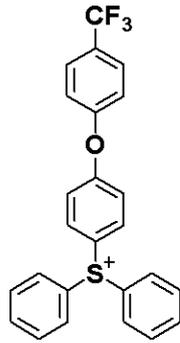
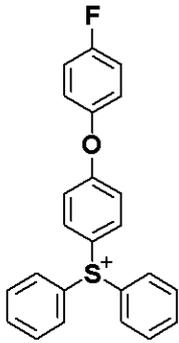


40

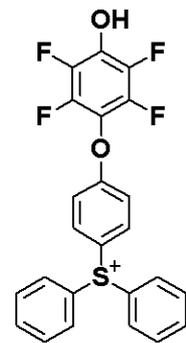
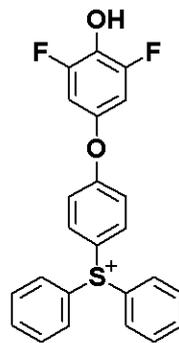
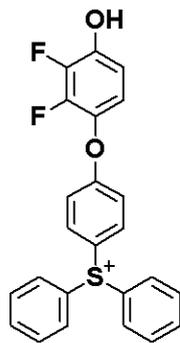
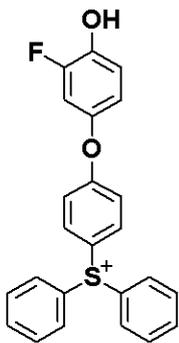
【 0 0 7 6】

50

【化 3 6】



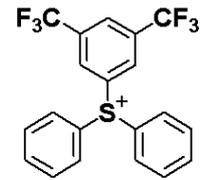
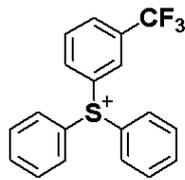
10



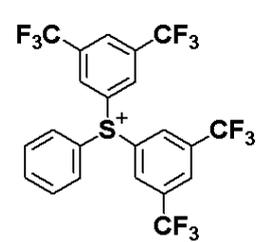
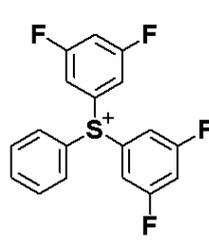
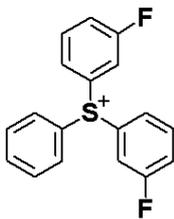
20

【 0 0 7 7】

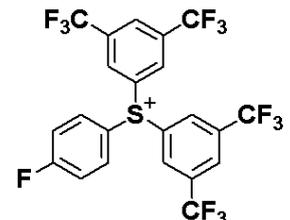
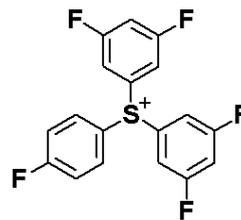
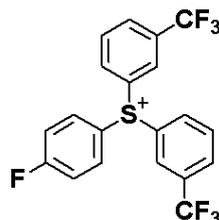
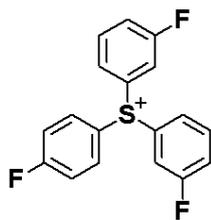
【化 3 7】



30



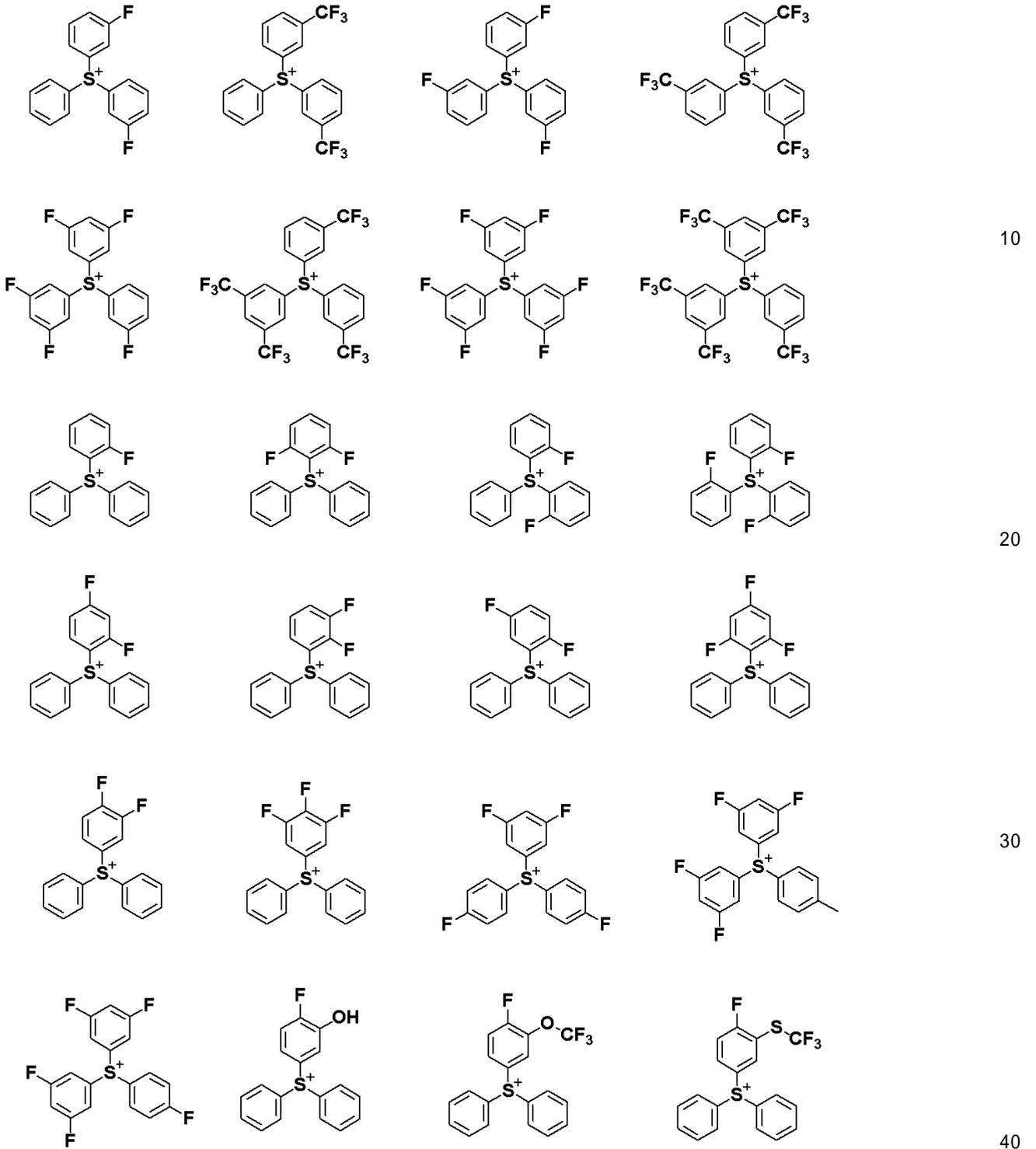
40



【 0 0 7 8】

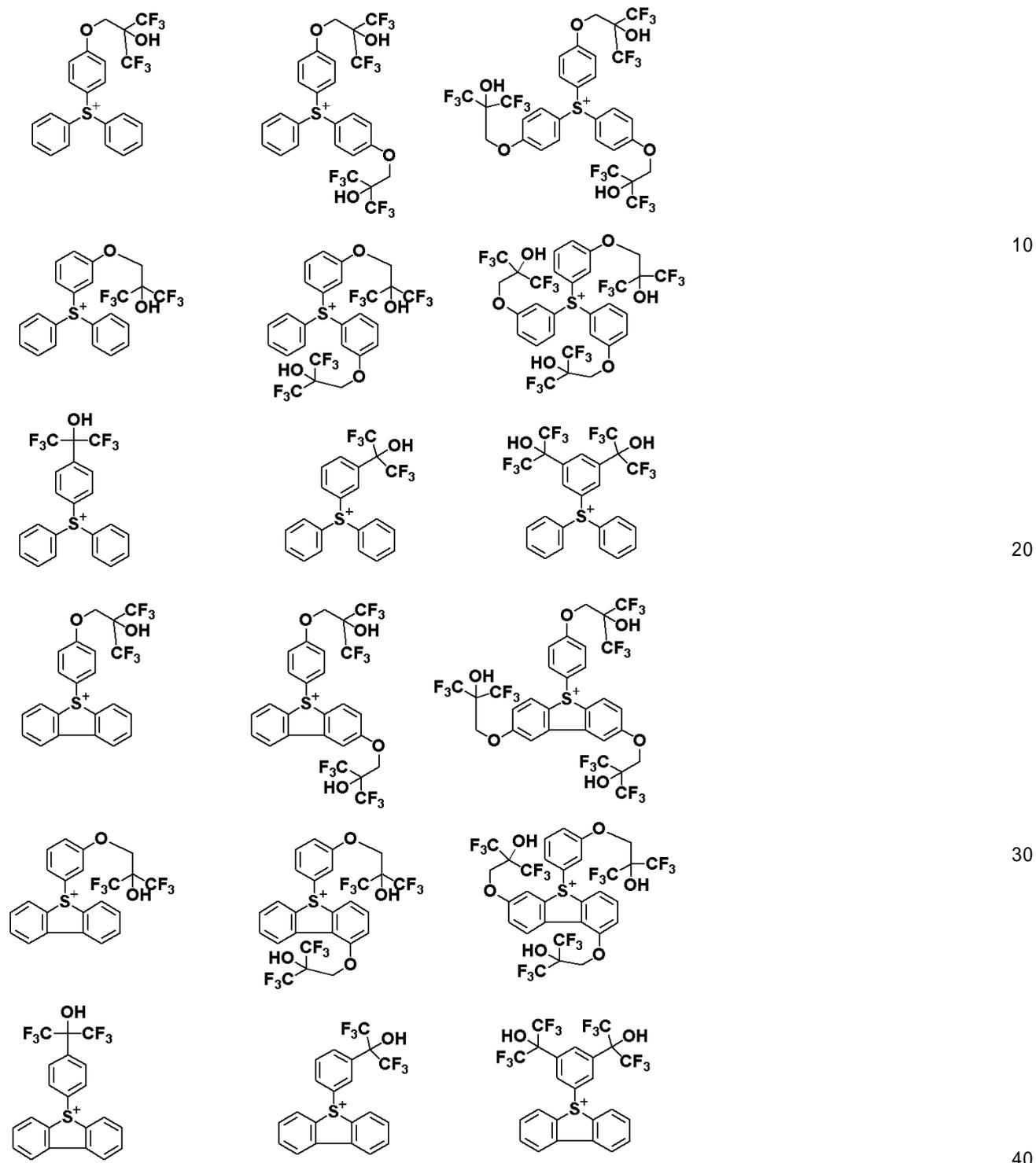
50

【化 3 8】



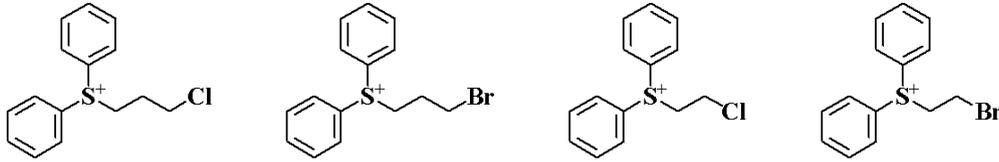
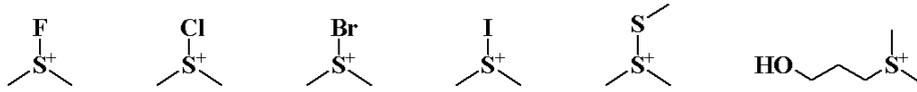
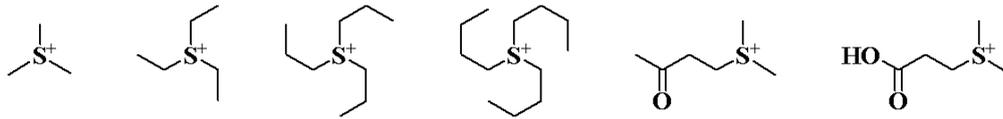
【0079】

【化 3 9】

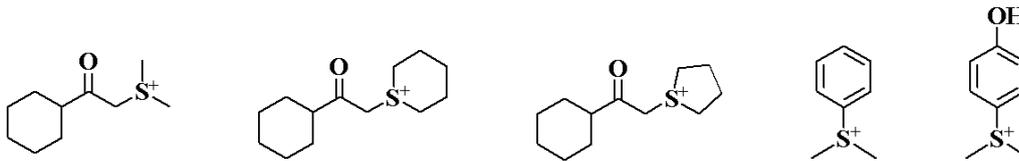
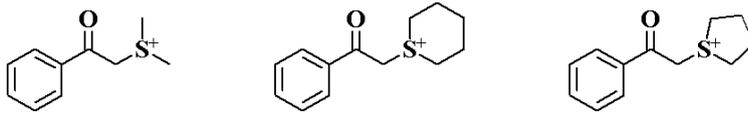


【 0 0 8 0】

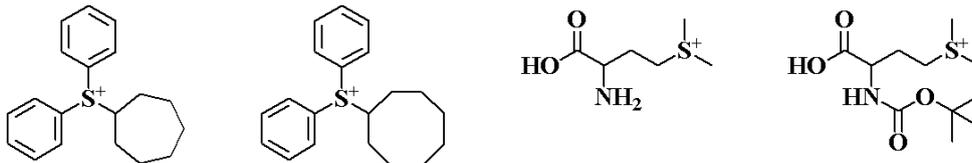
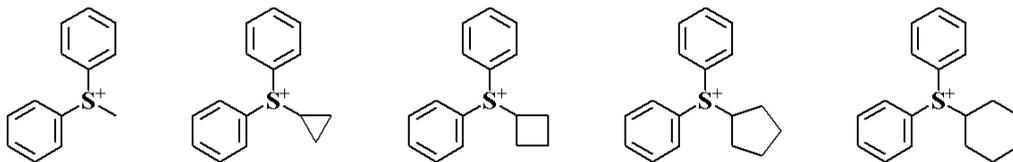
【化 4 0】



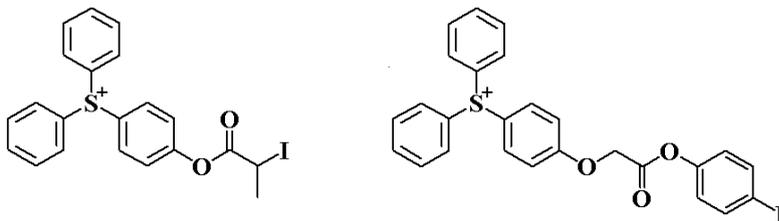
10



20



30



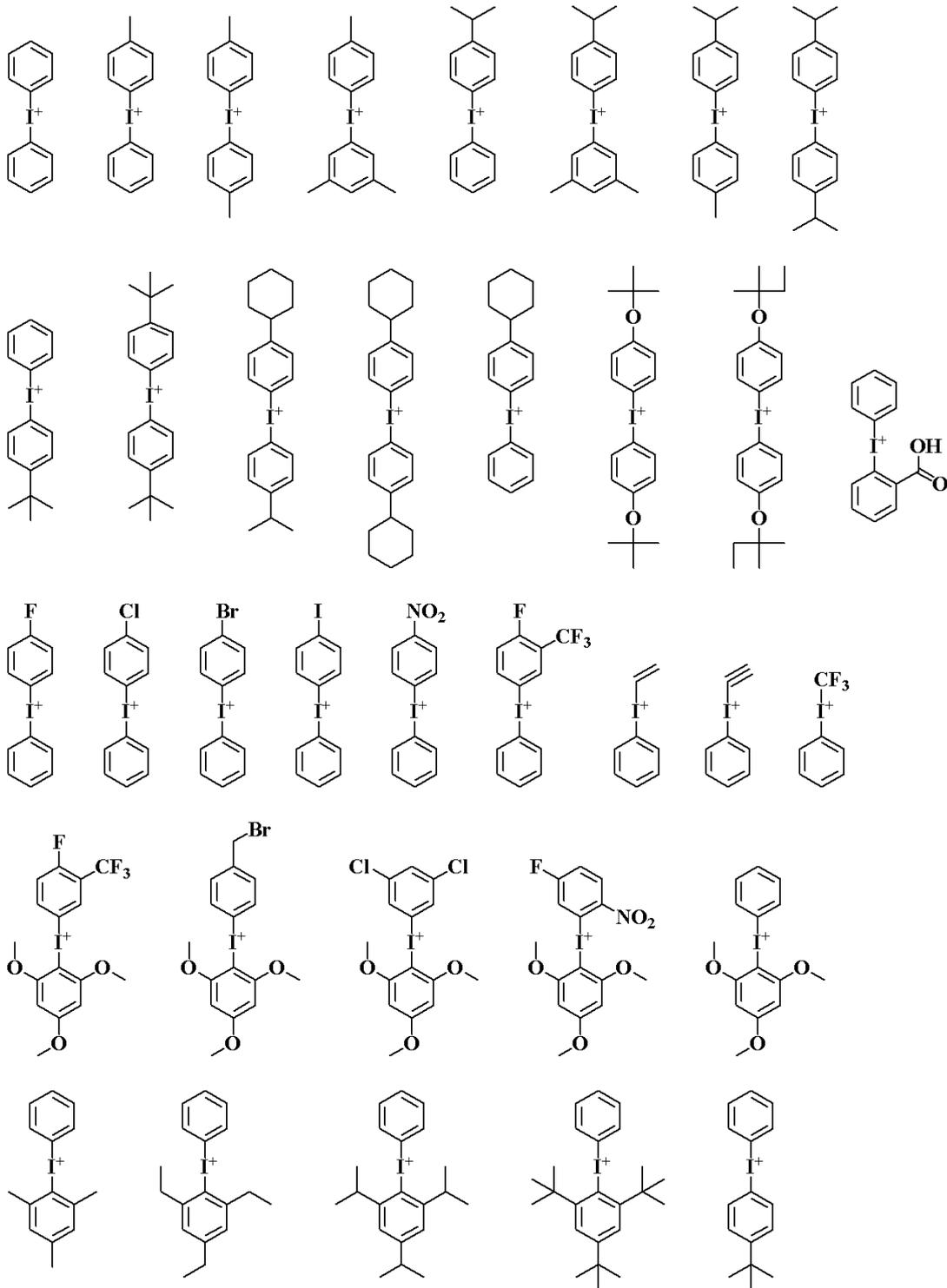
40

【 0 0 8 1】

上記一般式 (A - 2) で表されるヨードニウム塩のカチオンとしては、具体的には以下に挙げることができる。

【 0 0 8 2】

【化 4 1】



【0083】

上記一般式(A-1)で表されるスルホニウム塩及び上記一般式(A-2)で表されるヨードニウム塩の合成方法としては、マレイミド基に結合するスルホン酸よりも弱酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩とイオン交換をする方法が挙げられる。マレイミド基に結合するスルホン酸よりも弱い酸としては、炭酸等が挙げられる。また、マレイミド基に結合するスルホン酸のナトリウム塩やアンモニウム塩をスルホニウムクロリド又はヨードニウムクロリドとイオン交換して合成することもできる。

【0084】

本発明のレジスト材料中、上記一般式(A-1)で表されるスルホニウム塩又は上記一

10

20

30

40

50

般式(A-2)で表されるヨードニウム塩の含有量は、後述するベースポリマー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く、0.1~50質量部が更に好ましく、1~40質量部が極めて好ましく、10~30質量部がとりわけ好ましい。

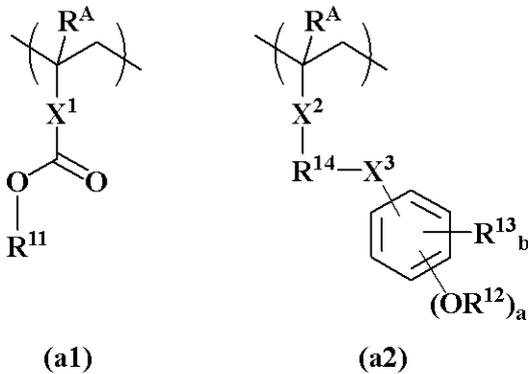
【0085】

[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、下記一般式(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。)又は下記一般式(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。

10

【化42】



20

【0086】

式(a1)及び(a2)中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 X^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、エー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。 X^2 は、単結合又はエステル結合である。 X^3 は、単結合、エーテル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の飽和ヒドロカルビル基、炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~7の飽和ヒドロカルビルカルボニル基、炭素数2~7の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基又は炭素数2~7の飽和ヒドロカルビルオキシカルボニル基である。 R^{14} は、単結合、又は炭素数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。

30

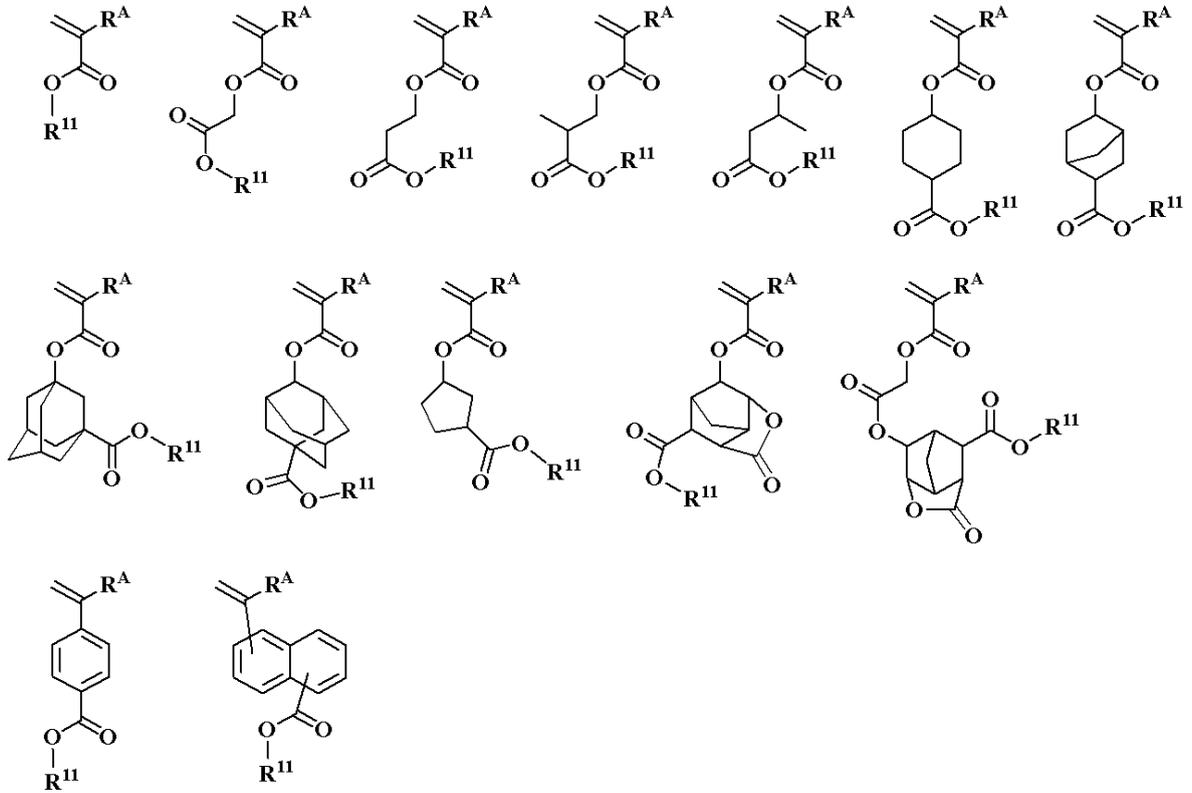
【0087】

繰り返し単位a1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、上記と同じである。

40

50

【化 4 3】



10

20

【0088】

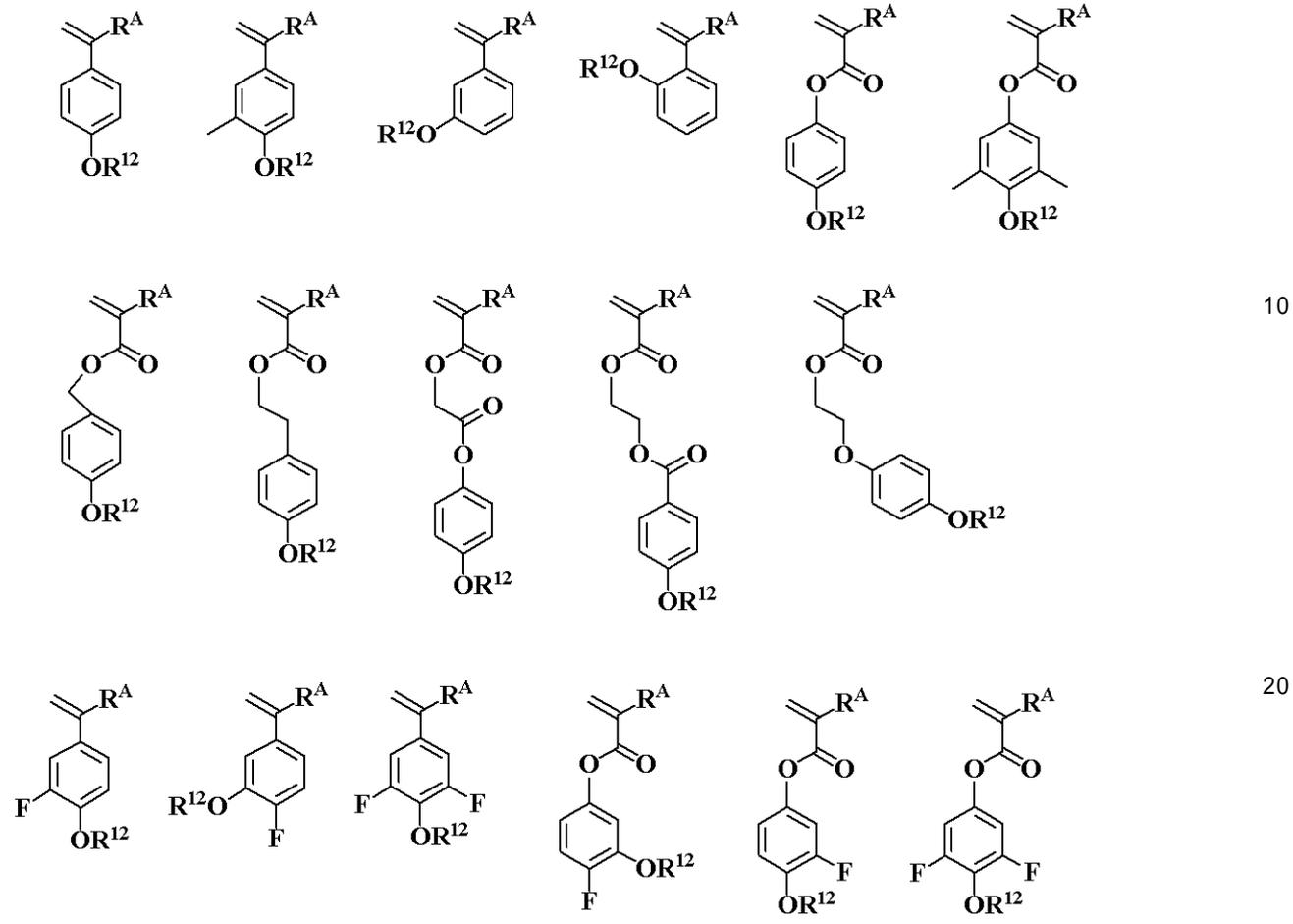
繰り返し単位 a 2 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^A及びR^{1 2}は、上記と同じである。

30

40

50

【化 4 4】



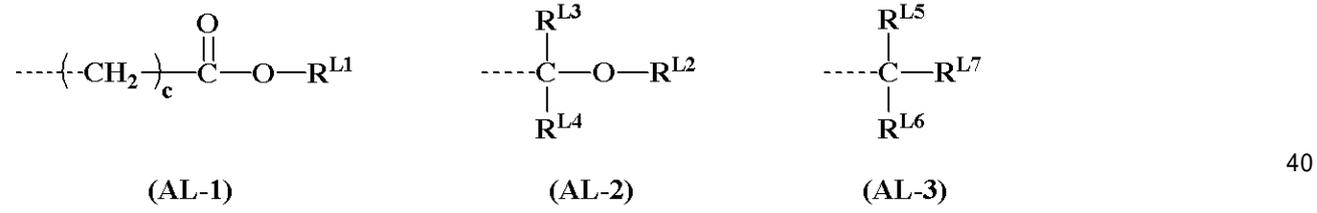
【 0 0 8 9】

繰り返し単位 a 1 及び a 2 中の、R^{1 1} 及び R^{1 2} で表される酸不安定基としては、例えば、特開 2 0 1 3 - 8 0 0 3 3 号公報、特開 2 0 1 3 - 8 3 8 2 1 号公報に記載のものが挙げられる。 30

【 0 0 9 0】

典型的には、上記酸不安定基としては、下記一般式 (AL - 1) ~ (AL - 3) で表されるものが挙げられる。

【化 4 5】



(式中、破線は、結合手である。)

【 0 0 9 1】

上記一般式 (AL - 1) 及び (AL - 2) 中、R^{L 1} 及び R^{L 2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 0 のヒドロカルビル基であり、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。上記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。上記ヒドロカルビル基としては、炭素数 1 ~ 4 0 の飽和ヒドロカルビル基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 0 の飽和ヒドロカルビル基がより好ましい。 50

【0092】

上記一般式(A L - 1)中、cは、0 ~ 10の整数であり、1 ~ 5の整数が好ましい。

【0093】

上記一般式(A L - 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のヒドロカルビル基であり、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。上記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。上記ヒドロカルビル基としては、炭素数1 ~ 20の飽和ヒドロカルビル基が好ましい。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。上記環としては、炭素数4 ~ 16の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

10

【0094】

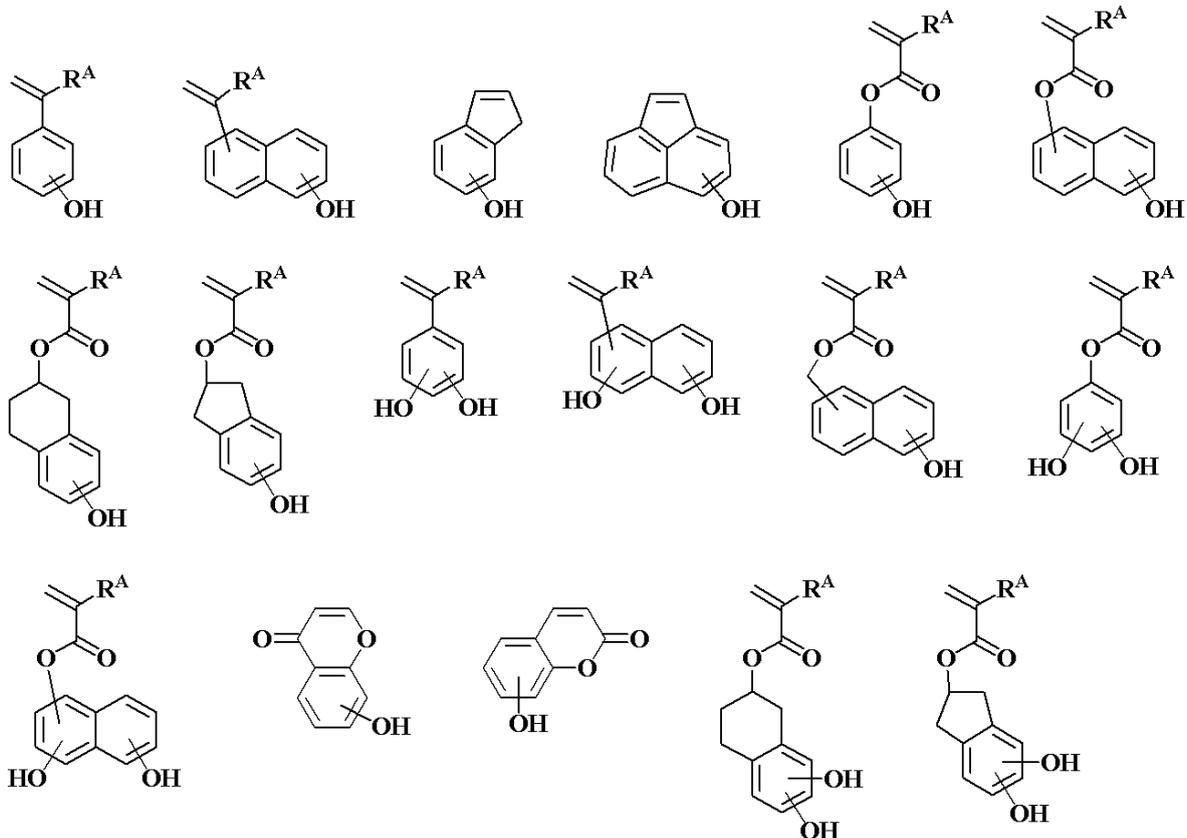
上記一般式(A L - 3)中、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 20のヒドロカルビル基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。上記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。上記ヒドロカルビル基としては、炭素数1 ~ 20の飽和ヒドロカルビル基が好ましい。また、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3 ~ 20の環を形成してもよい。上記環としては、炭素数4 ~ 16の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

20

【0095】

上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、上記と同じである。

【化46】



30

40

【0096】

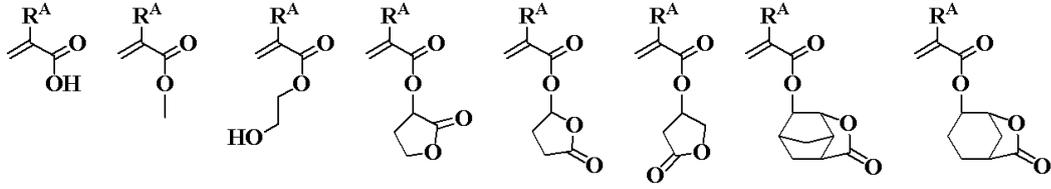
上記ベースポリマーは、更に、他の密着性基として、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はシアノ基を

50

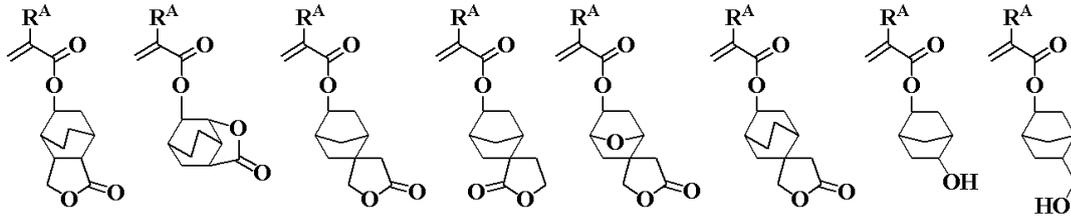
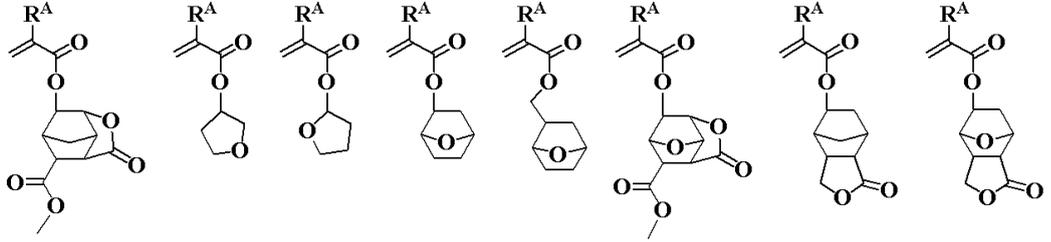
含む繰り返し単位 c を含んでもよい。繰り返し単位 c を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、上記と同じである。

【 0 0 9 7 】

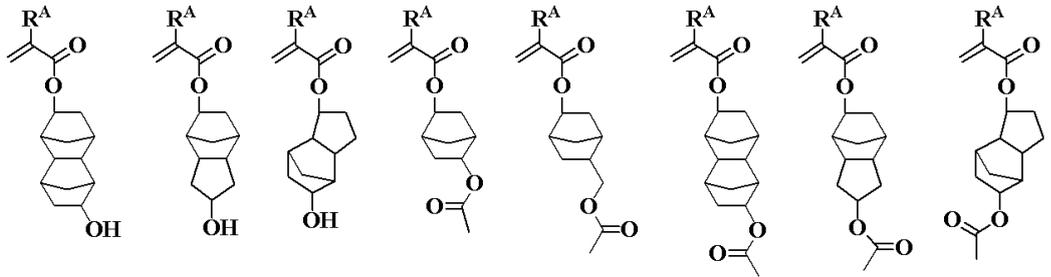
【 化 4 7 】



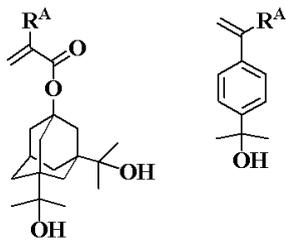
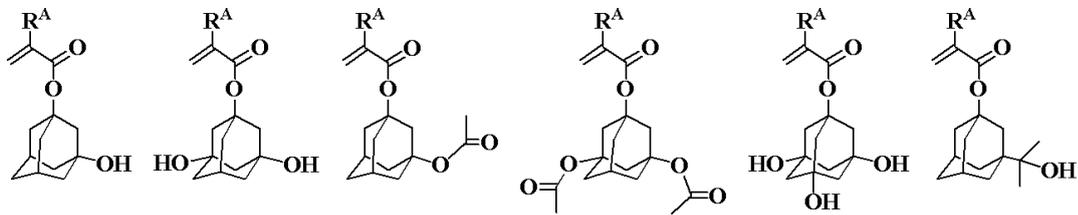
10



20



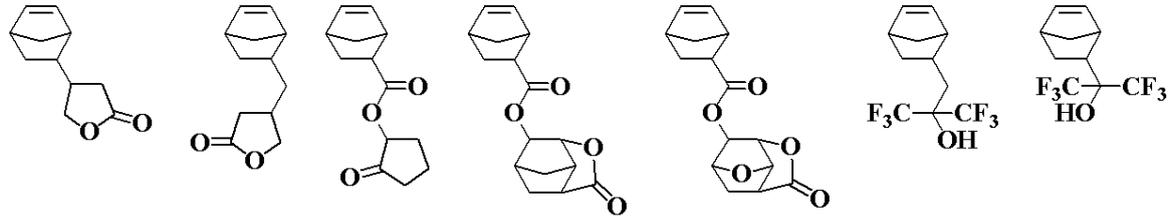
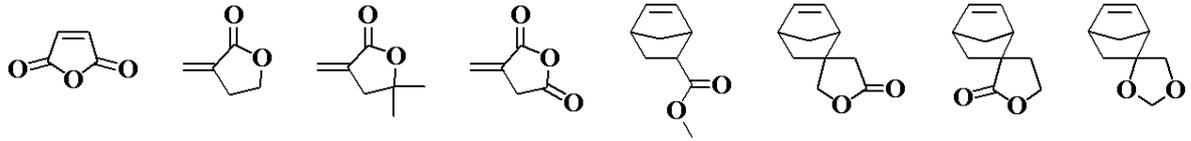
30



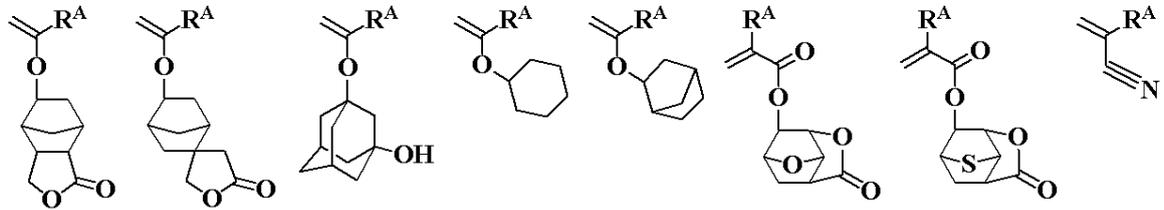
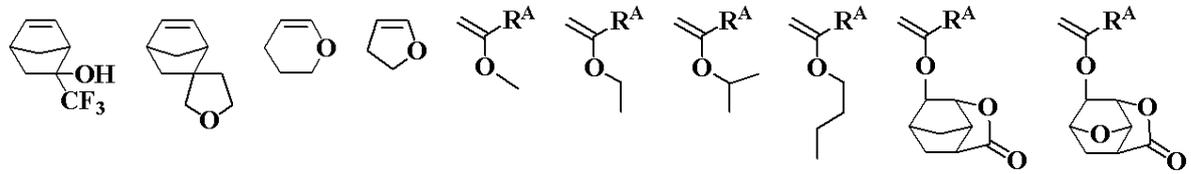
40

【 0 0 9 8 】

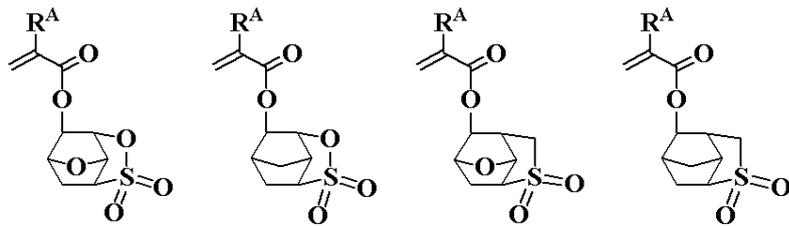
【化 4 8】



10



20



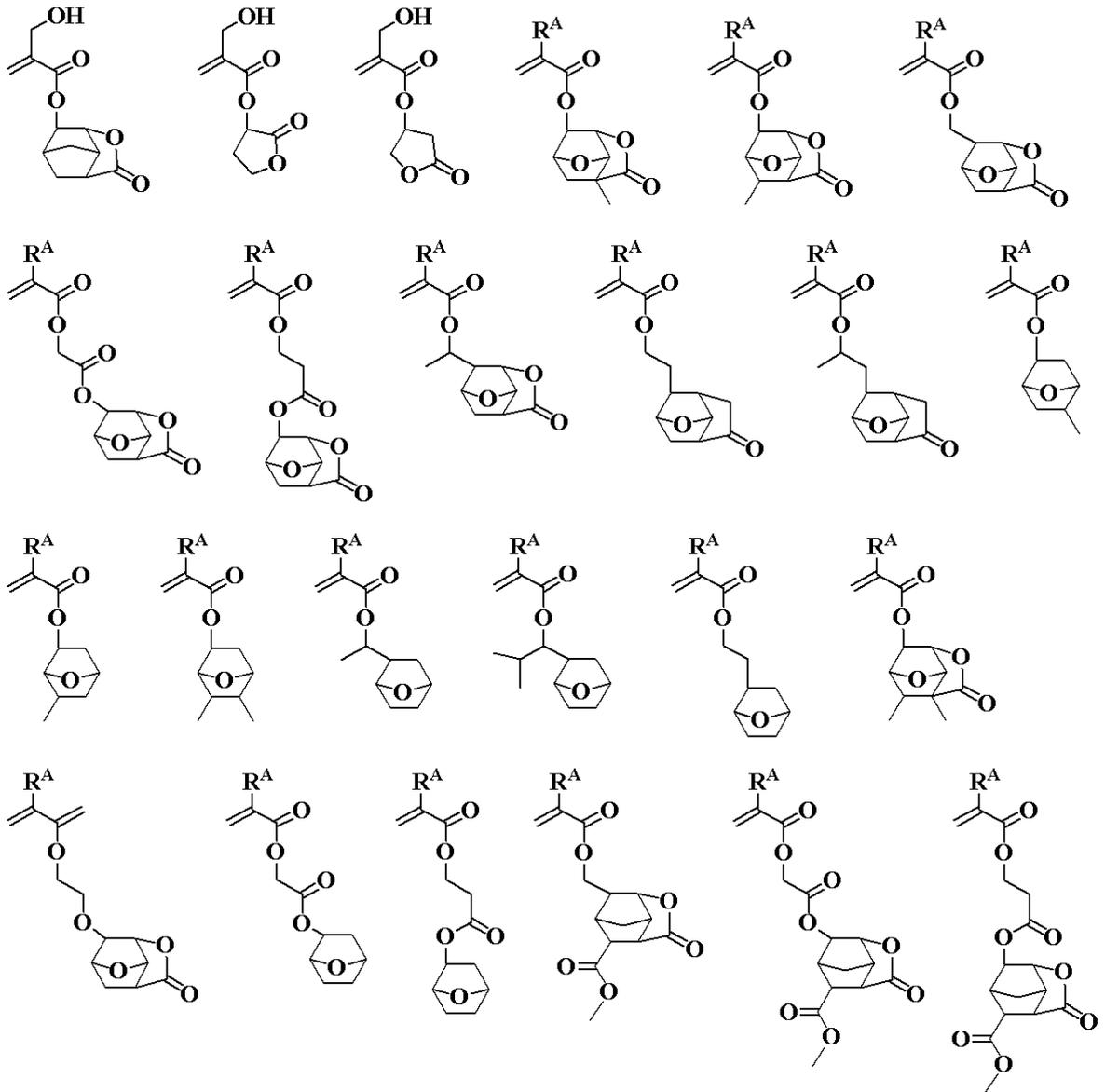
30

【 0 0 9 9 】

40

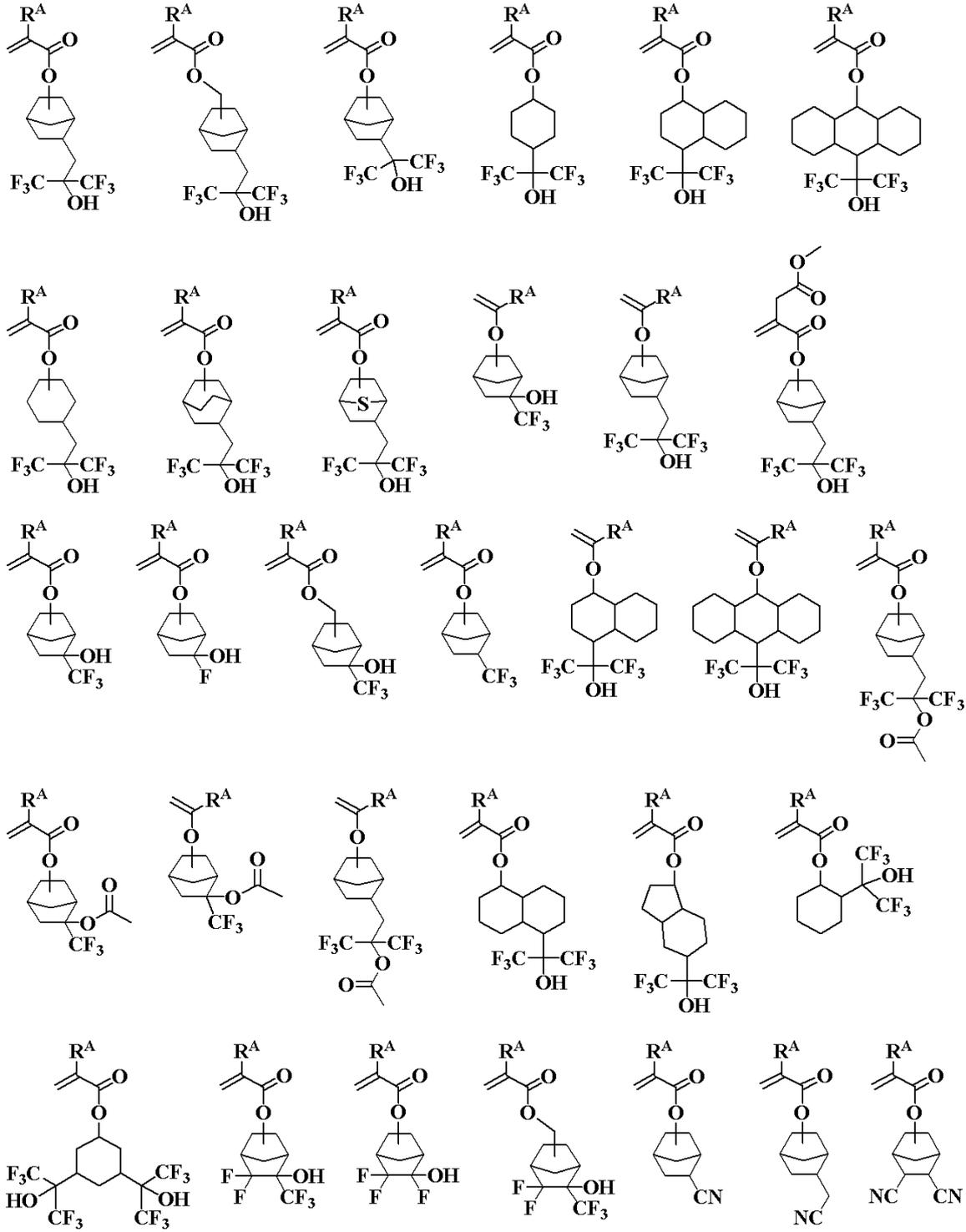
50

【化 4 9】



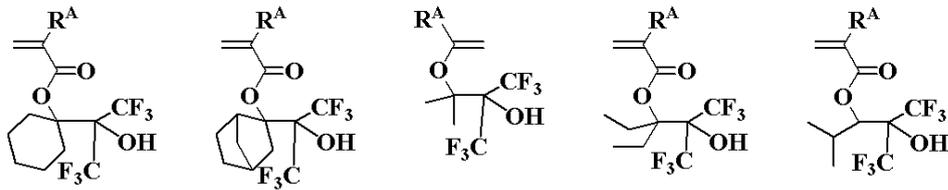
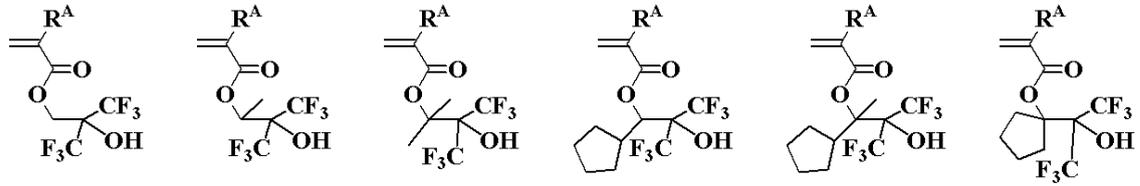
【 0 1 0 0 】

【化 5 0】

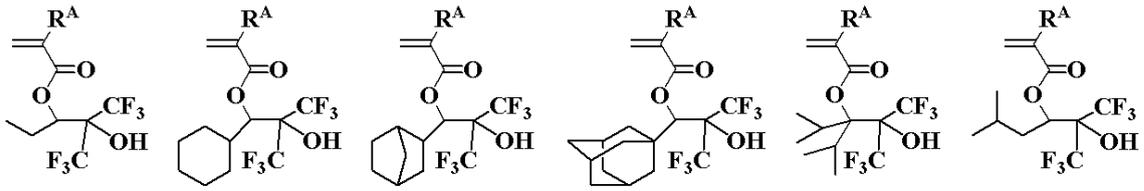


【 0 1 0 1】

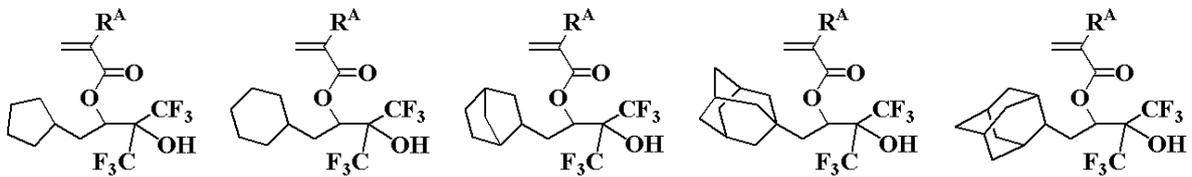
【化 5 1】



10



20



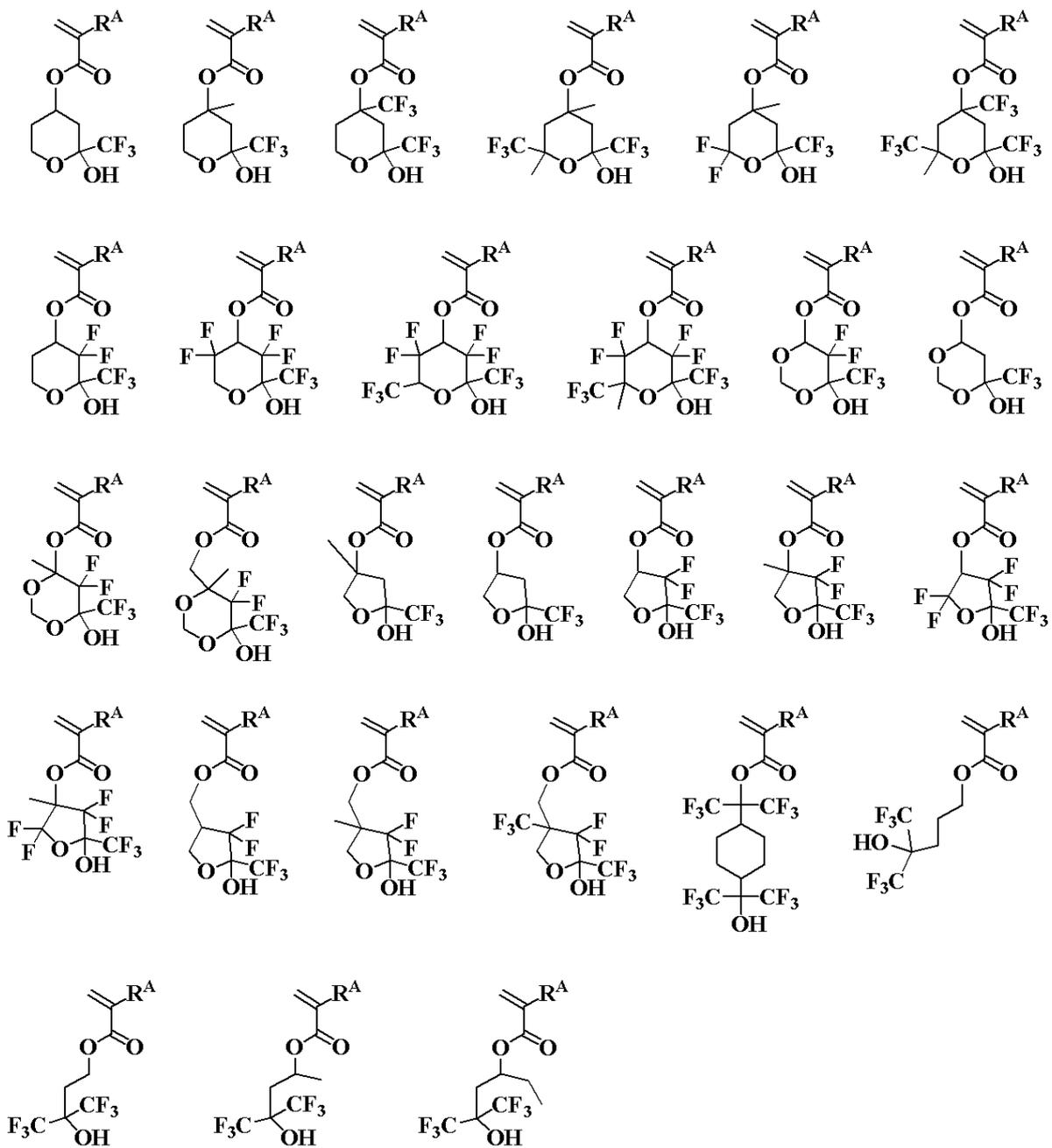
【 0 1 0 2】

30

40

50

【化 5 2】



10

20

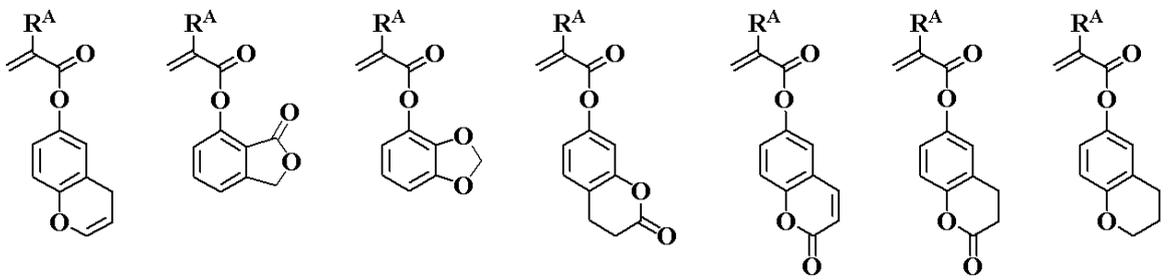
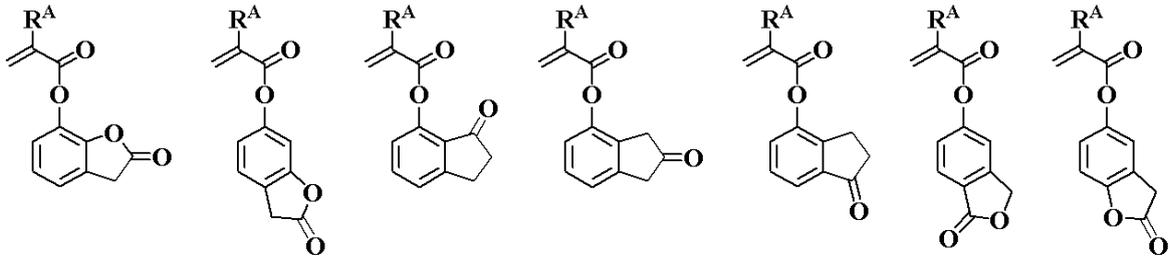
30

【 0 1 0 3 】

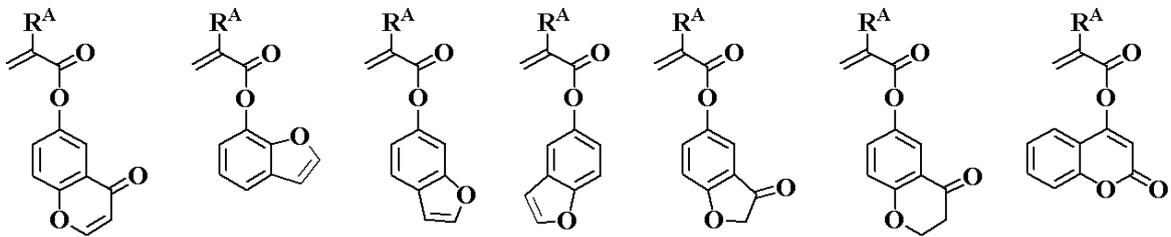
40

50

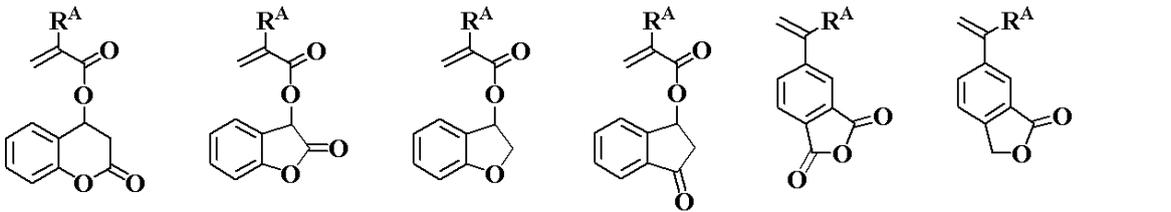
【化 5 3】



10



20



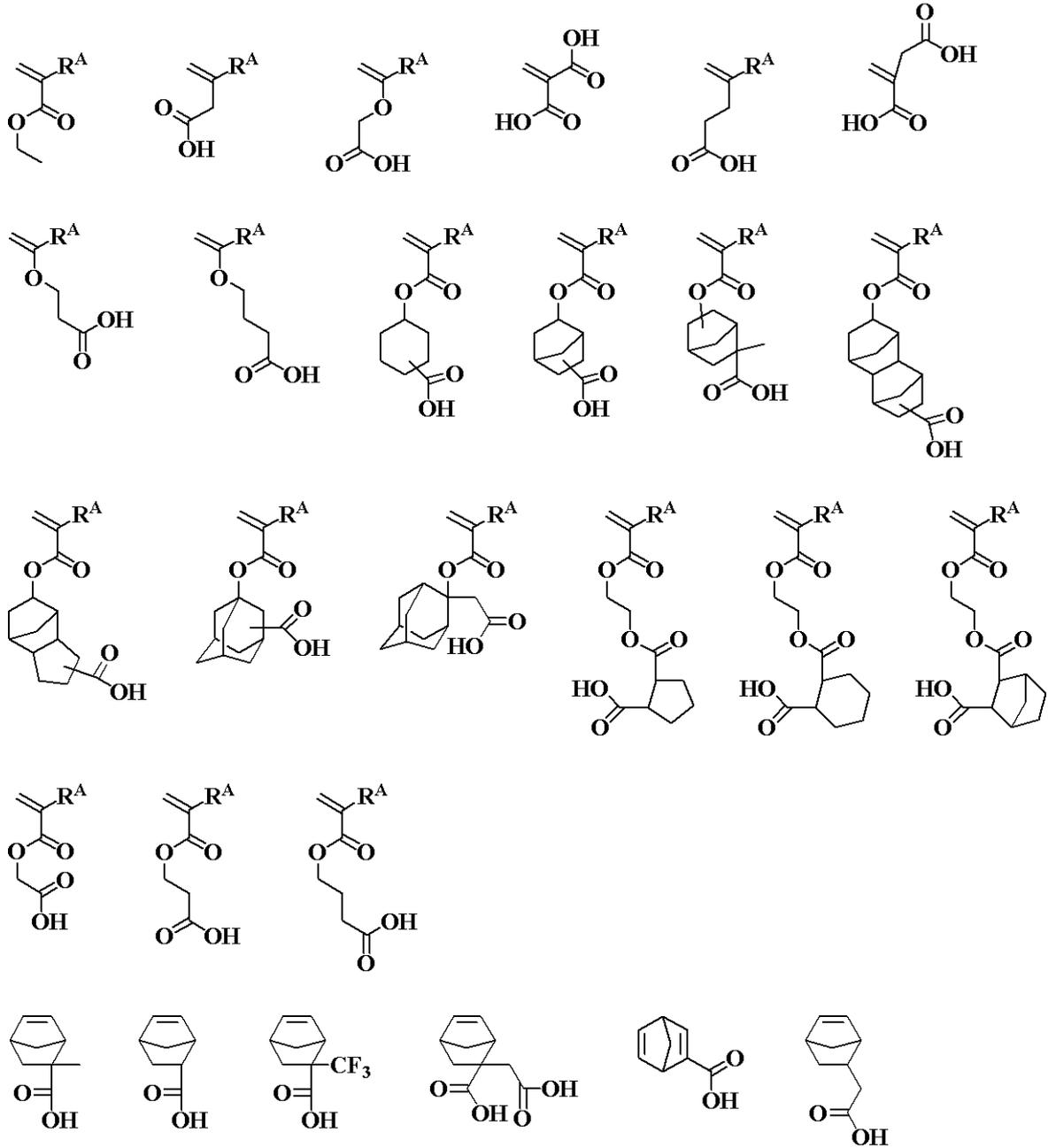
30

【 0 1 0 4】

40

50

【化54】



10

20

30

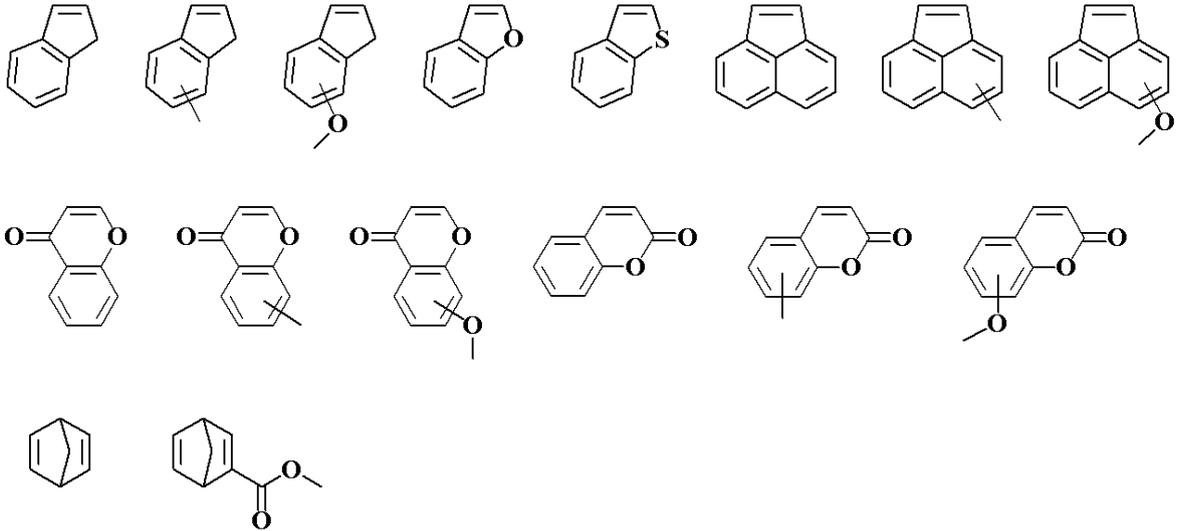
【0105】

上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。

40

50

【化 5 5】



10

【0106】

上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。

20

【0107】

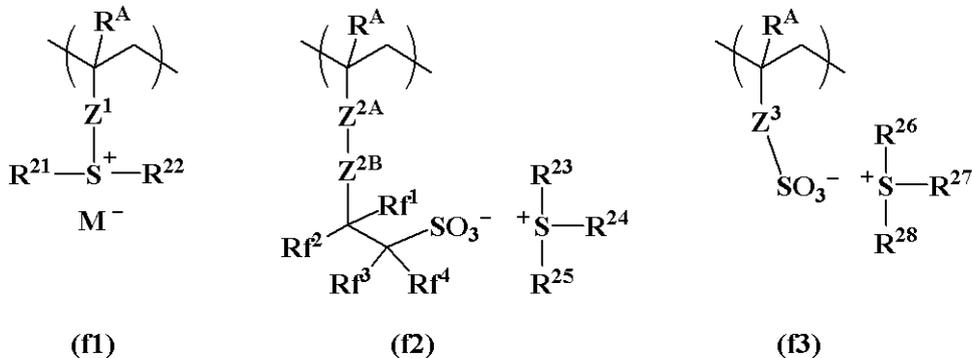
上記ベースポリマーは、更に、重合性オレフィンを含むオニウム塩に由来する繰り返し単位 f を含んでもよい。特開 2005-84365 号公報には、特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンを含むスルホニウム塩やヨードニウム塩が提案されている。特開 2006-178317 号公報には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。

【0108】

好ましい繰り返し単位 f としては、下記一般式 (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。)、下記一般式 (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。) 及び下記一般式 (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 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【化 5 6】



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、ナフチレン基、 $-Z^{11}-$ 、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 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を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、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

50

よい。 Z^{2A} は、単結合又はエステル結合である。 Z^{2B} は、単結合又は炭素数1～18の2価の基であり、エステル結合、エーテル結合、ラクトン環、臭素原子又はヨウ素原子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、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ であり、 Z^{31} は、炭素数1～15のアルカンジイル基、炭素数2～15のアルケンジイル基、又はフェニレン基を含む基であり、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、ハロゲン原子を含んでいてもよい。 $Rf^1 \sim Rf^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、酸素原子又はトリフルオロメチル基であるが、少なくとも1つはフッ素原子であり、 Rf^1 及び Rf^2 が酸素原子である場合、 Rf^1 及び Rf^2 は、1つの炭素原子に結合してカルボニル基を形成する1つの酸素原子である。 $R^{21} \sim R^{28}$ 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1～25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つが又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。 M^- は、非求核性対向イオンである。) 10

【0109】

上記一般式(f1)～(f3)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1～25のヒドロカルビル基(炭化水素基)である。上記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、炭素数1～25のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数7～25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。これらの具体例としては、上記一般式(A-1)及び(A-2)中の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。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の飽和ヒドロカルビル基、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の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2～10の飽和ヒドロカルビルオキシカルボニル基又は炭素数2～10の飽和ヒドロカルビルカルボニルオ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} 及び R^{24} 又は R^{26} 及び R^{27} 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、上記環としては、上記一般式(A-1)の説明において、 R^3 と R^4 とが互いに結合してこれらが結合する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が挙げられる。 20

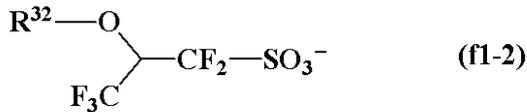
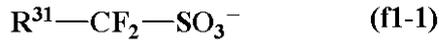
【0110】

上記一般式(f1)中、 M^- は、非求核性対向イオンである。上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ロゲン化物イオン、トリフレートイオン、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネートイオン、ノナフルオロブタンスルホネートイオン等のフルオロアルキルスルホネートイオン、トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリールスルホネートイオン、メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルキルスルホネートイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロプロピルスルホニル)イミドイオン等のイミドイオン、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イオンが挙げられる。 40

【0111】

上記非求核性対向イオンとしては、更に、下記一般式(f1-1)で表される 位がフッ素原子で置換されたスルホン酸イオン、下記一般式(f1-2)で表される 位がフッ素原子で置換され、 位がトリフルオロメチル基で置換されたスルホン酸イオン等が挙げられる。 50

【化57】



【0112】

上記一般式(f1-1)中、 R^{31} は、水素原子又は炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、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。

10

【0113】

上記一般式(f1-2)中、 R^{32} は、水素原子、炭素数1~30のヒドロカルビル基又は炭素数2~30のヒドロカルビルカルボニル基であり、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。

【0114】

R^{31} 又は R^{32} で表されるヒドロカルビル基及びヒドロカルビルカルボニル基のヒドロカルビル部は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、イコサニル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-アダマンチルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロデカニルメチル基、ジシクロヘキシルメチル基等の環式飽和ヒドロカルビル基；アリル基等のアルケニル基；3-シクロヘキセニル基等の環式不飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ジフェニルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

20

【0115】

また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、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されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート基、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含むヒドロカルビル基としては、テトラヒドロフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メチルチオメチル基、アセトアミドメチル基、トリフルオロエチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、アセトキシメチル基、2-カルボキシ-1-シクロヘキシル基、2-オキソプロピル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、3-オキソシクロヘキシル基等が挙げられる。

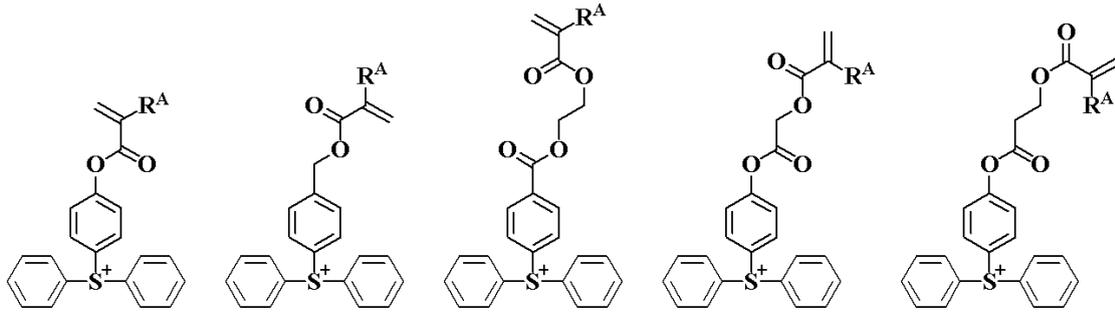
30

40

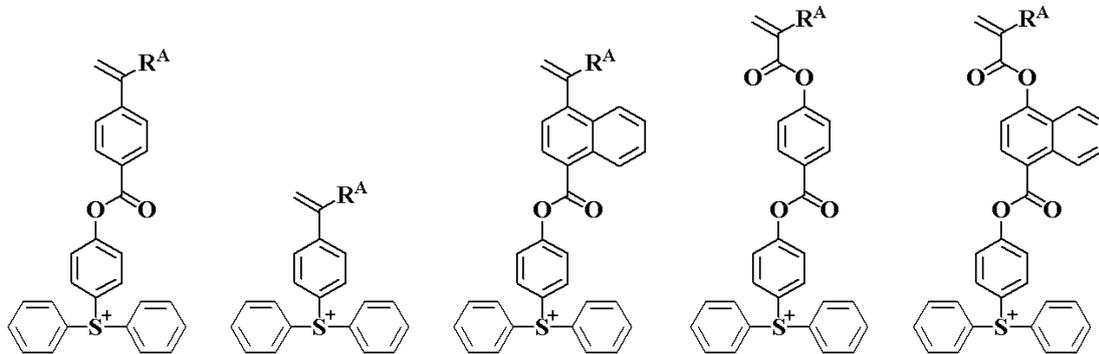
【0116】

繰り返し単位f1を与えるモノマー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。なお、下記式中、 R^A は、上記と同じである。

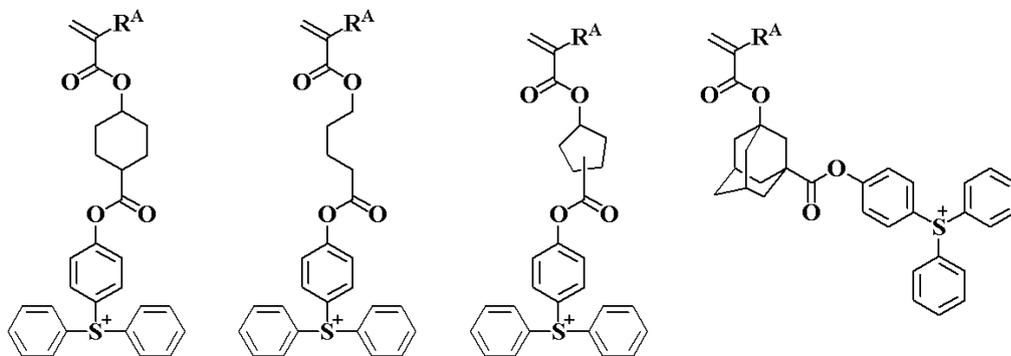
【化 5 8】



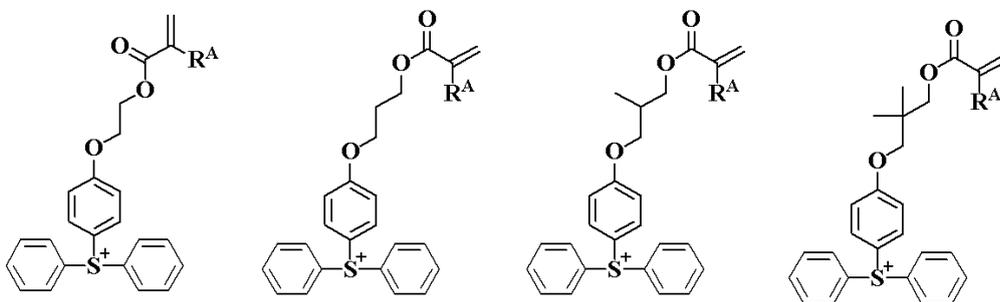
10



20



30



40

【 0 1 1 7 】

繰返し単位 f 2 又 f 3 を与えるモノマーのカチオンの具体例としては、上記一般式 (A - 1) で表されるスルホニウム塩のカチオンとして例示したものと同様のものが挙げられる。

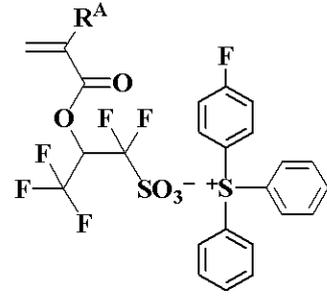
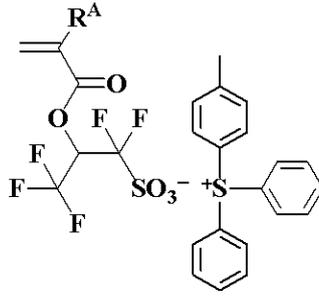
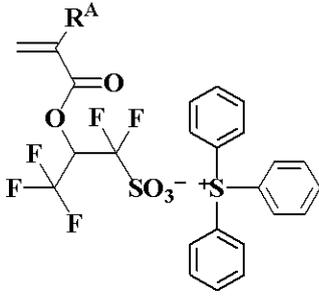
【 0 1 1 8 】

繰返し単位 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、上記と同じである。

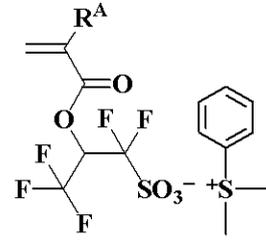
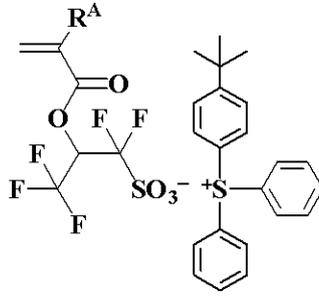
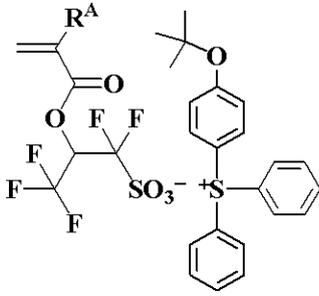
【 0 1 1 9 】

50

【化 5 9】



10



20

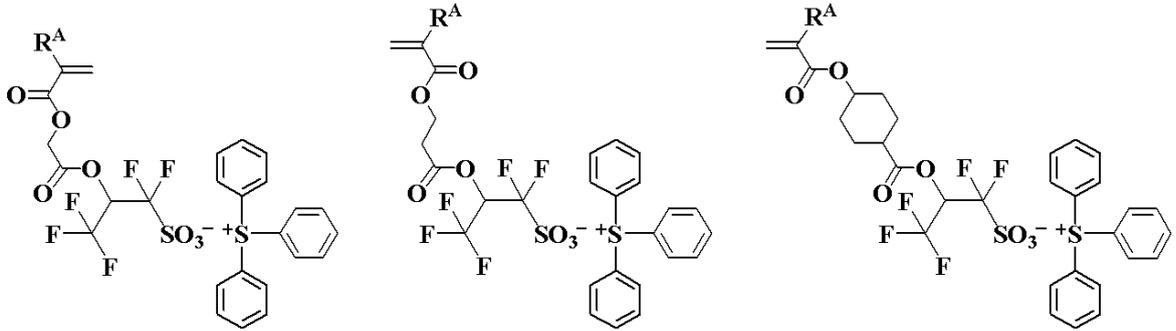
【 0 1 2 0】

30

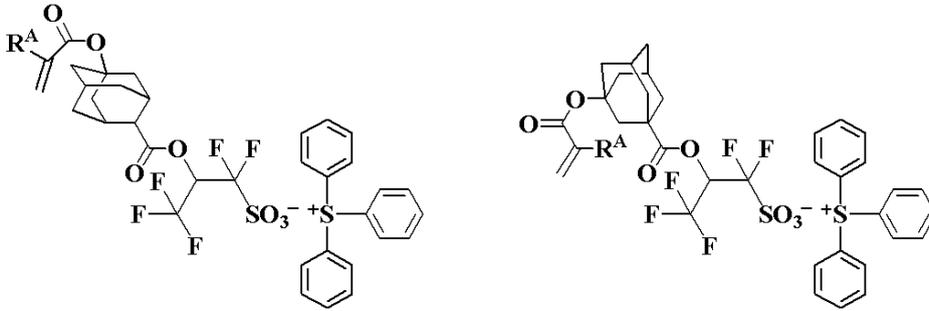
40

50

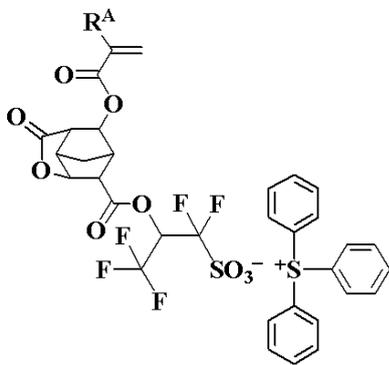
【化 6 0】



10



20



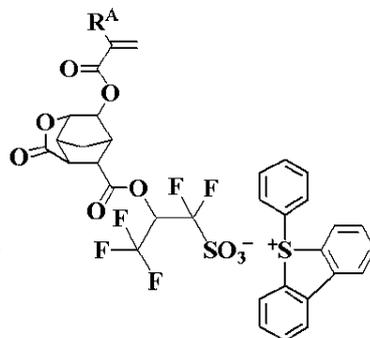
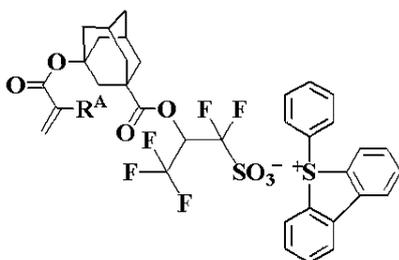
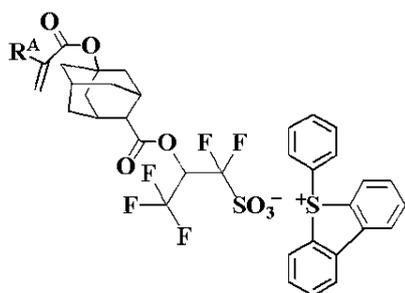
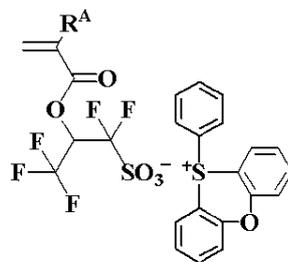
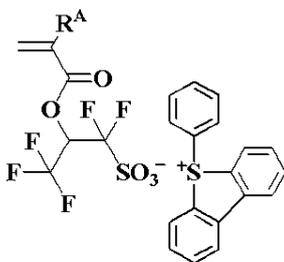
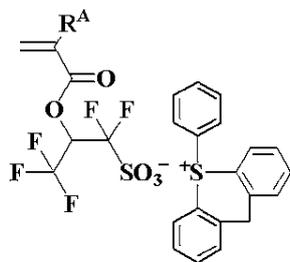
30

【 0 1 2 1】

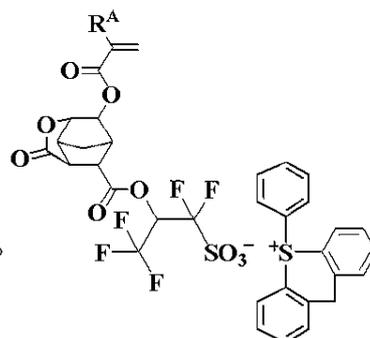
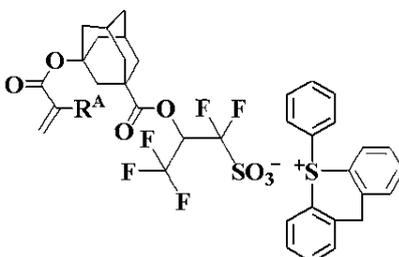
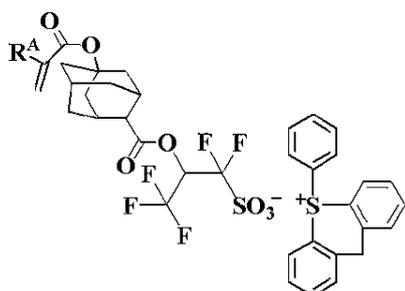
40

50

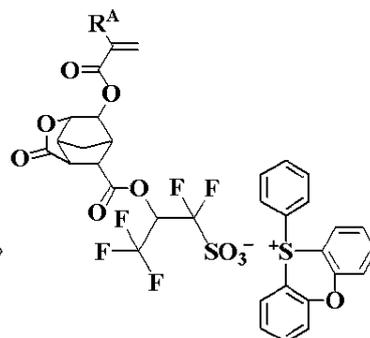
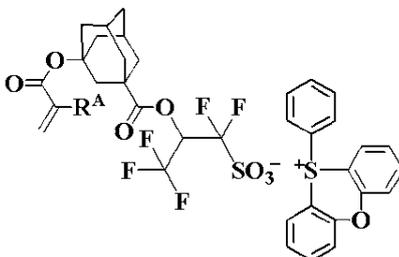
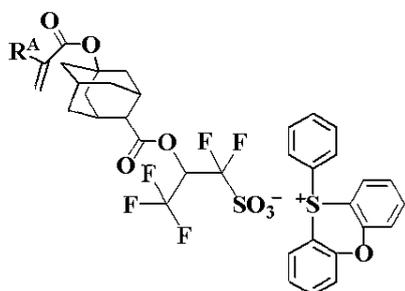
【化 6 1】



10



20



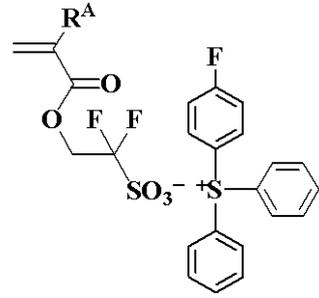
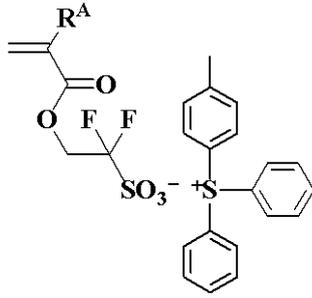
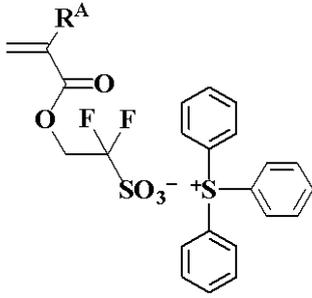
30

【 0 1 2 2】

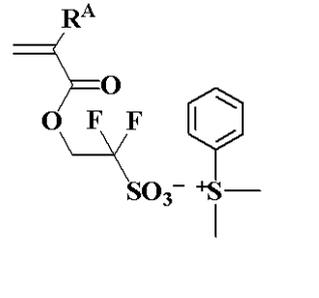
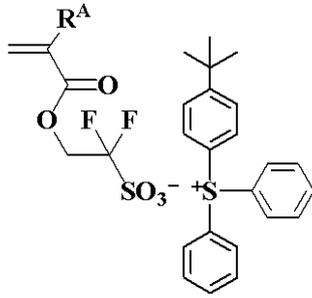
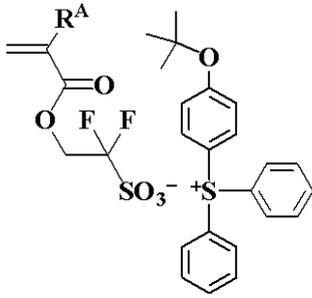
40

50

【化 6 2】



10



20

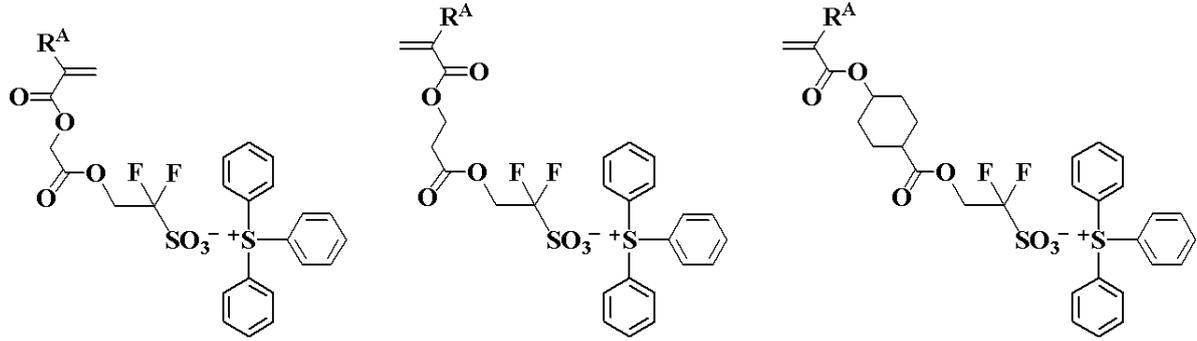
【 0 1 2 3】

30

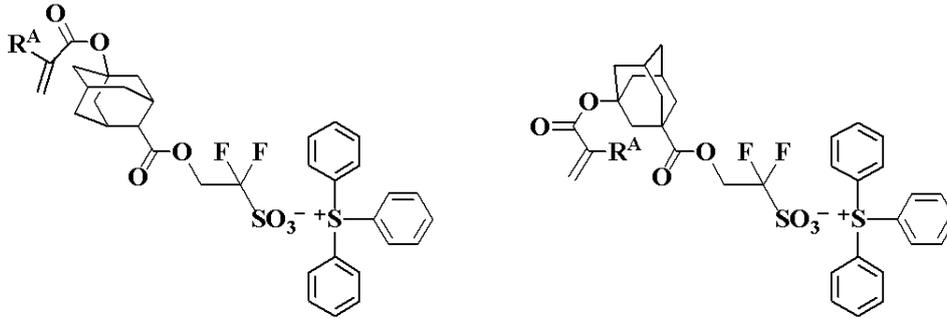
40

50

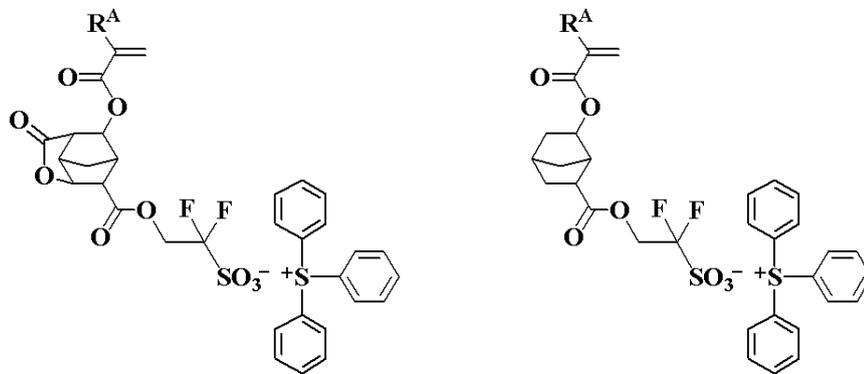
【化 6 3】



10



20



30

【 0 1 2 4】

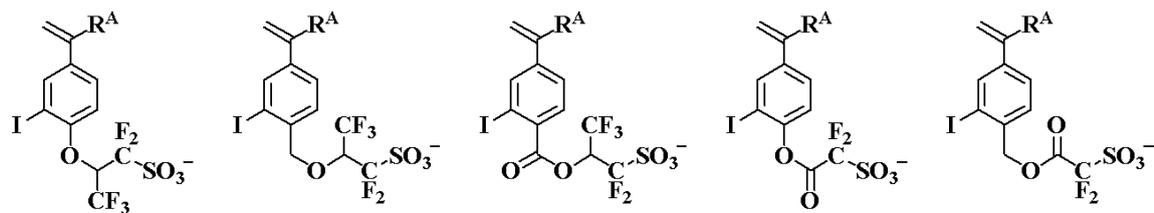
また、繰り返し単位 f 2 を与えるモノマーのアニオン部の構造は下記式であってもよい。なお、下記式中、 R^A は、上記と同じである。

【 0 1 2 5】

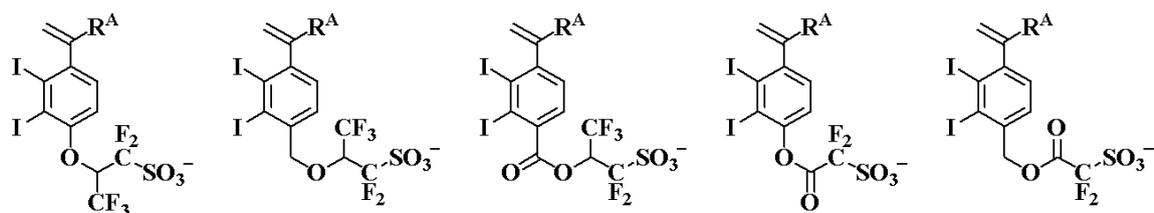
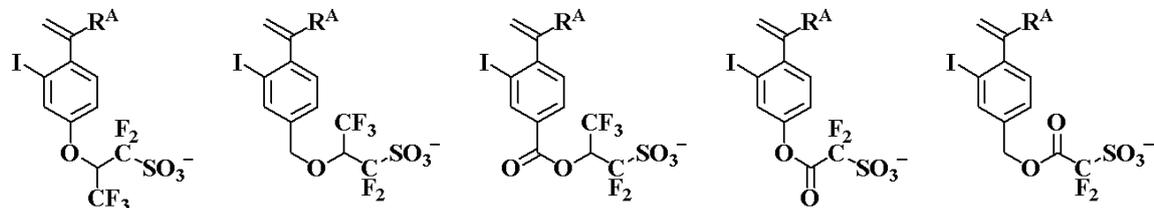
40

50

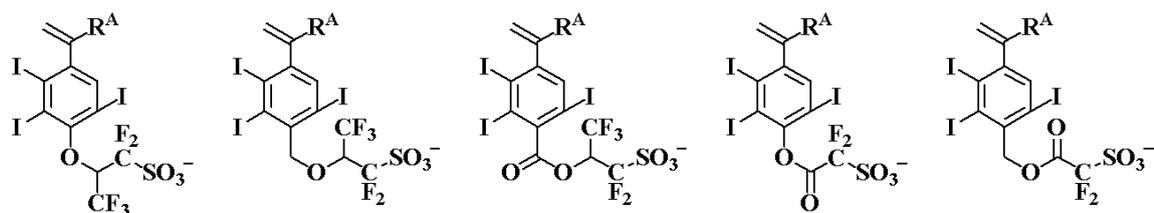
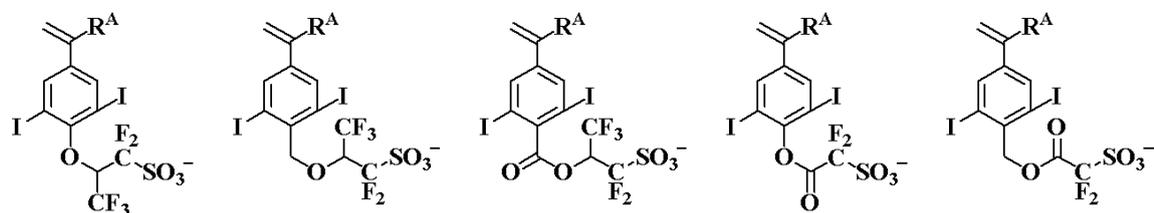
【化 6 4】



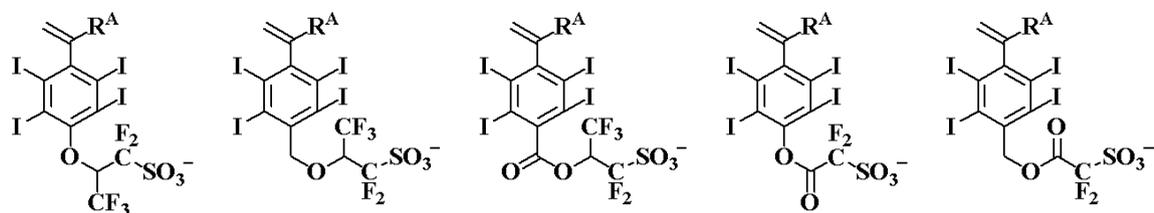
10



20



30

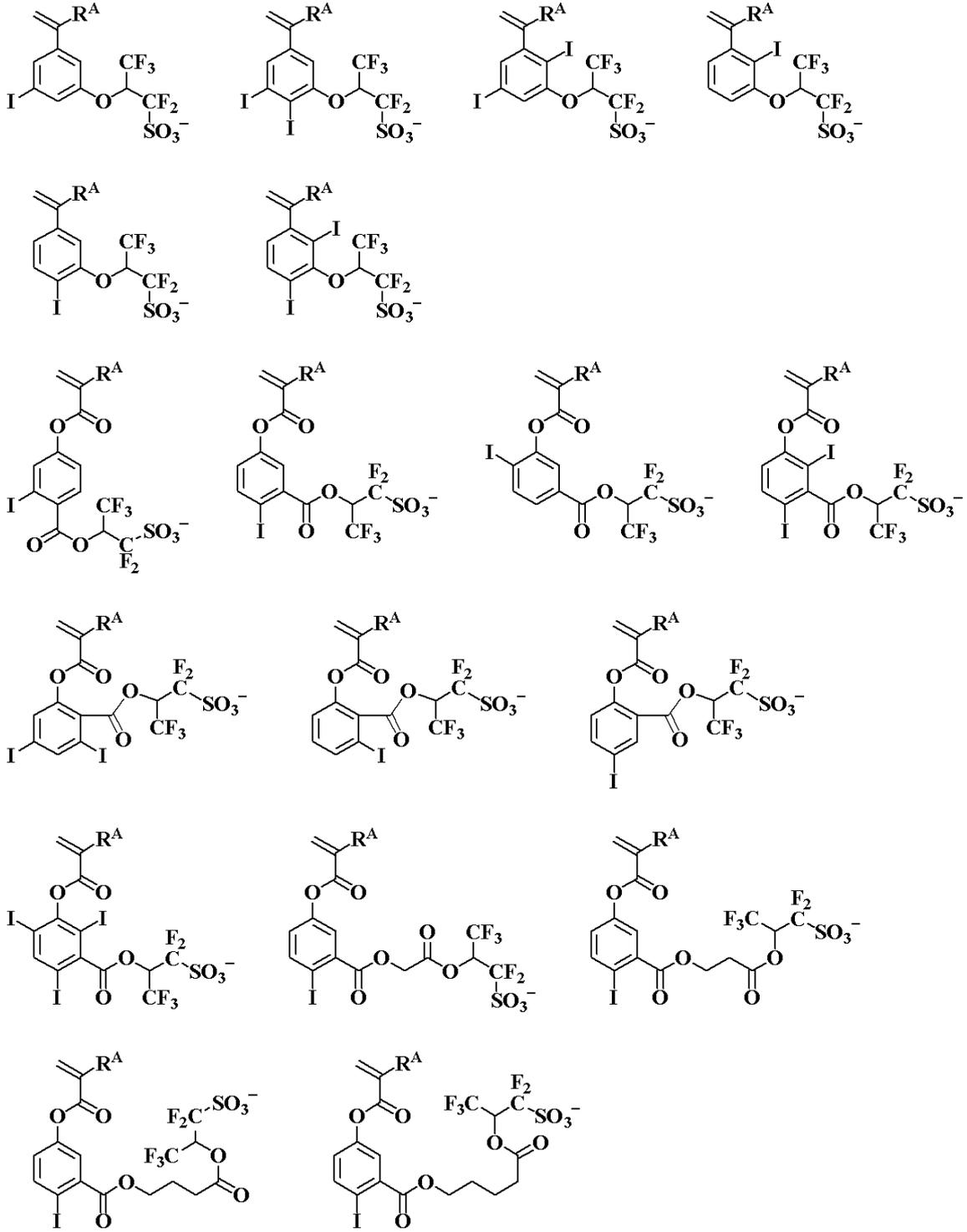


40

【 0 1 2 6】

50

【化 6 5】



10

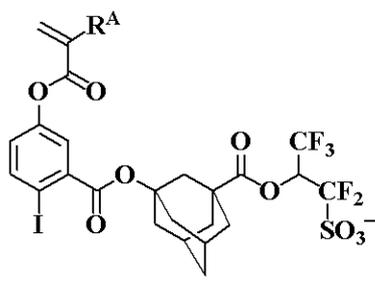
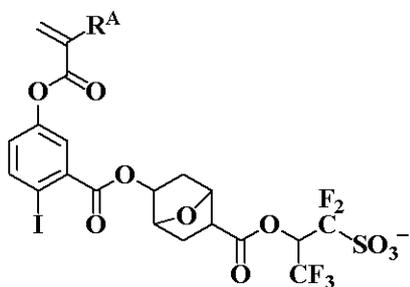
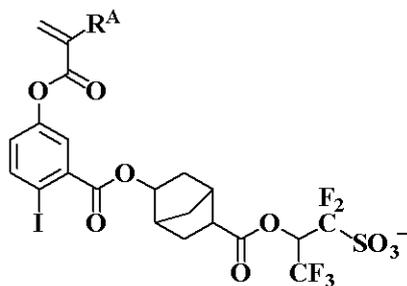
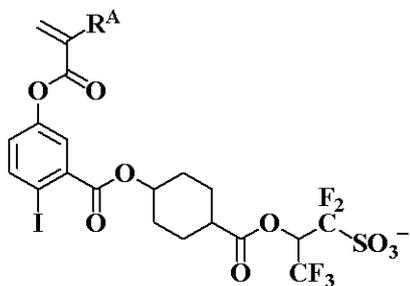
20

30

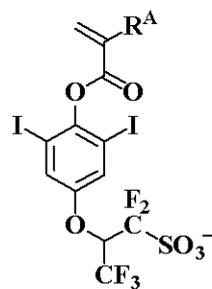
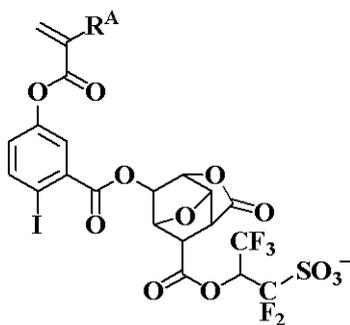
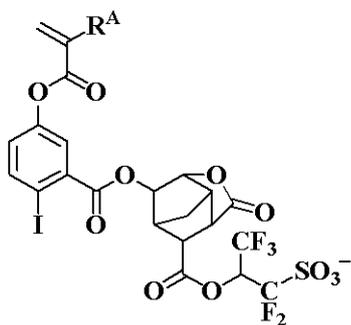
40

【 0 1 2 7】

【化 6 6】



10



20

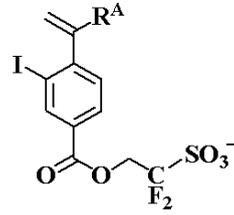
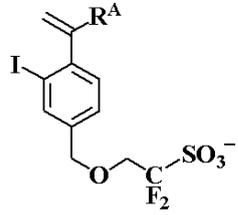
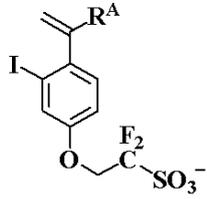
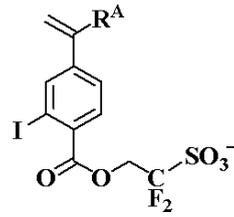
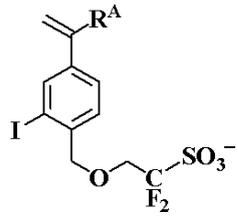
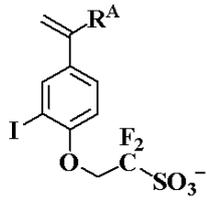
【 0 1 2 8】

30

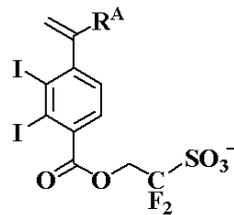
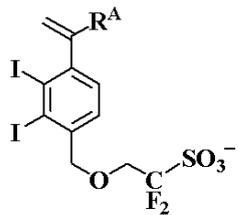
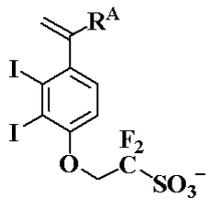
40

50

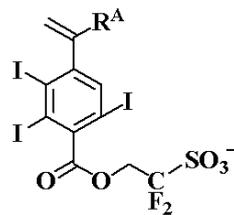
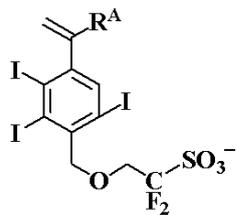
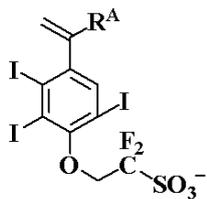
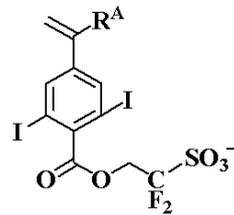
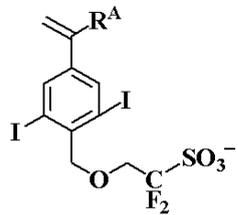
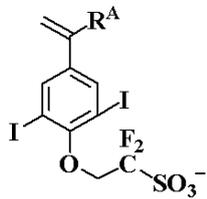
【化 6 7】



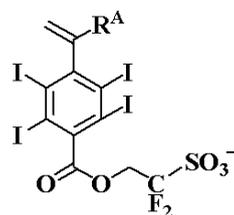
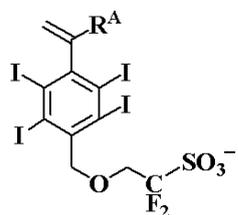
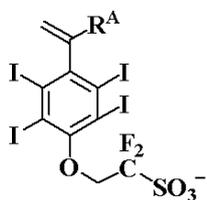
10



20



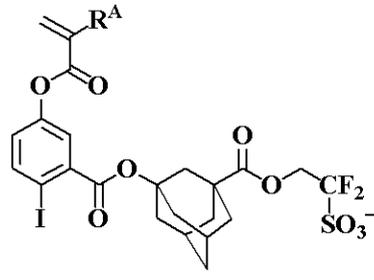
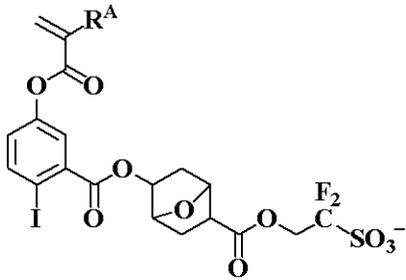
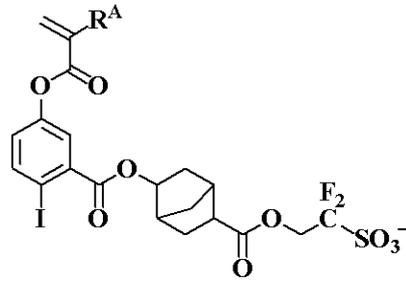
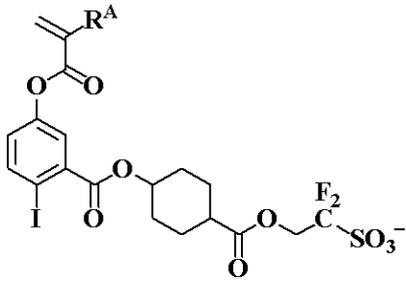
30



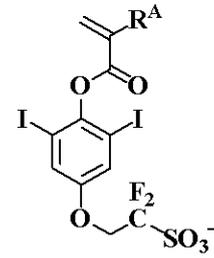
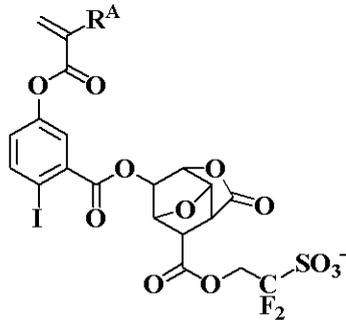
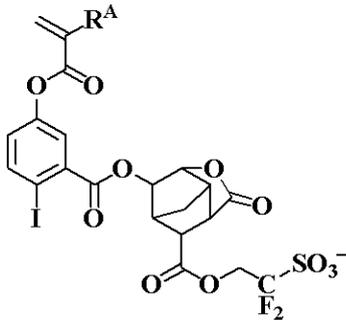
40

【 0 1 2 9】

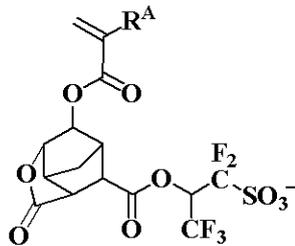
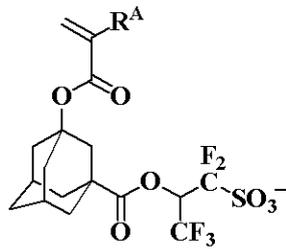
【化 7 0】



10



20



30

【 0 1 3 2】

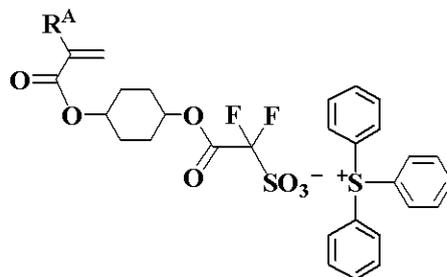
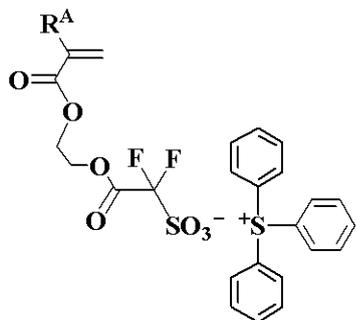
繰り返し単位 f 3 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、上記と同じである。

【 0 1 3 3】

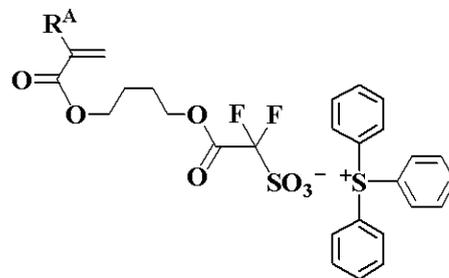
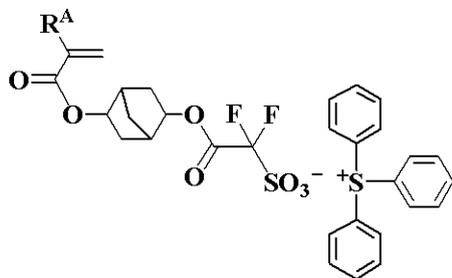
40

50

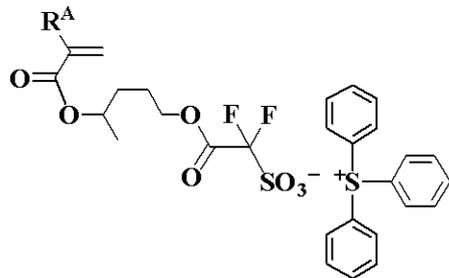
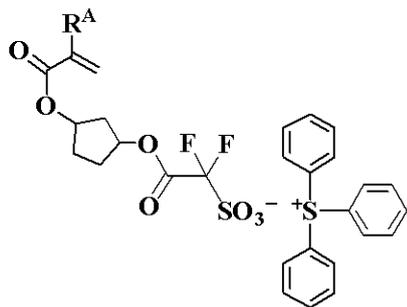
【化 7 1】



10



20



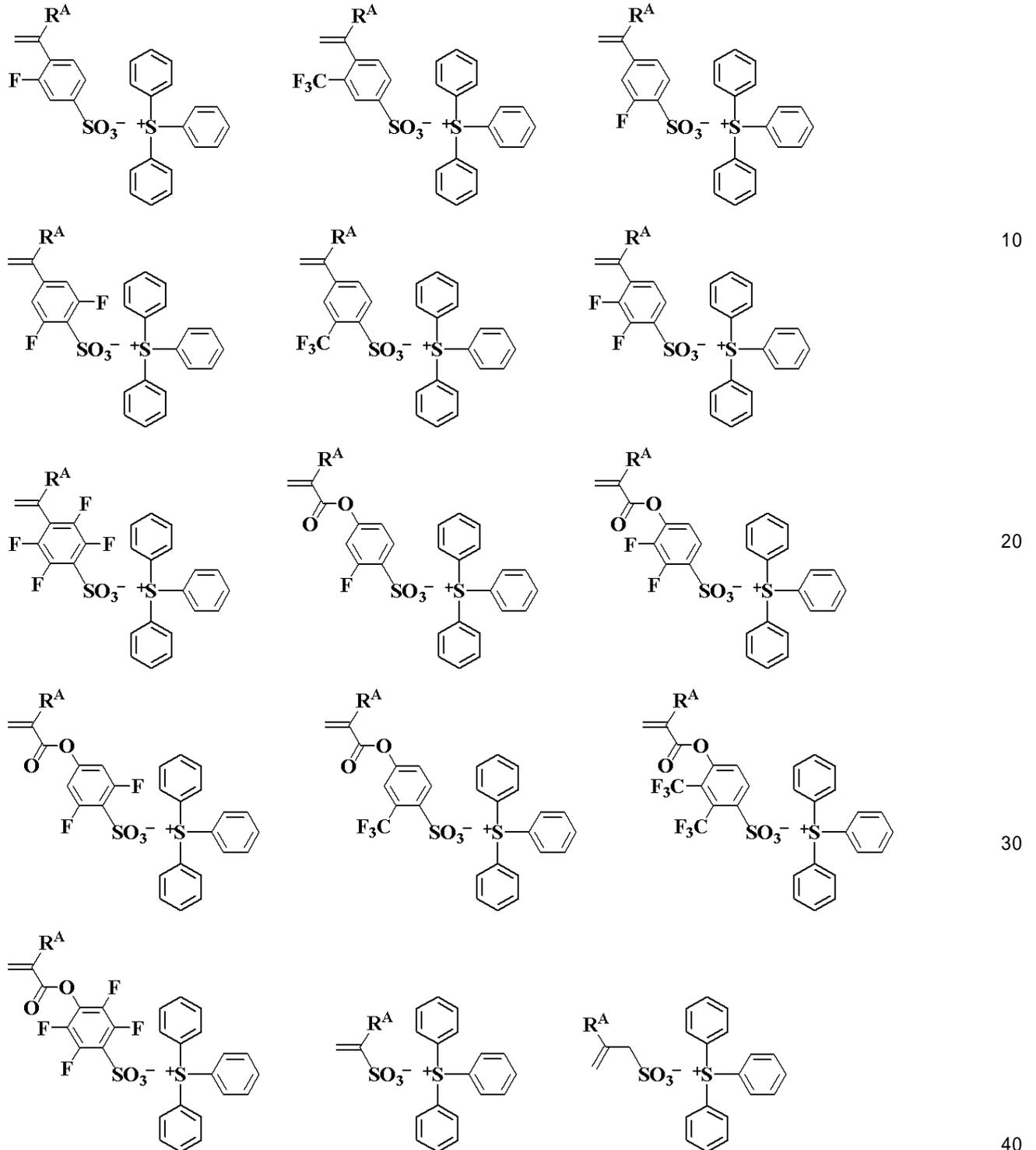
【 0 1 3 4】

30

40

50

【化 7 2】



【 0 1 3 5】

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。

【 0 1 3 6】

ポジ型レジスト材料用のベースポリマーとしては、酸不安定基を含む繰り返し単位 a 1 又は a 2 を必須とする。この場合、繰り返し単位 a 1、a 2、b、c、d、e 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

、 $0 < a_1 < 0.9$ 、 $0 < a_2 < 0.9$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 0.9$ 、 $0 < b < 0.8$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.7$ 及び $0 < f < 0.4$ がより好ましく、 $0 < a_1 < 0.8$ 、 $0 < a_2 < 0.8$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 0.8$ 、 $0 < b < 0.75$ 、 $0 < c < 0.75$ 、 $0 < d < 0.6$ 、 $0 < e < 0.6$ 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 $f_1 \sim f_3$ 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。

【0137】

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、例えば繰り返し単位 b を含み、必要に応じて更に繰り返し単位 c 、 d 、 e 及び 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、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.7$ 及び $0 < f < 0.4$ がより好ましく、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.75$ 、 $0 < d < 0.6$ 、 $0 < e < 0.6$ 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 $f_1 \sim f_3$ 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

【0138】

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

20

【0139】

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 (THF)、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。

【0140】

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

【0141】

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、重合後上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。

【0142】

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

【0143】

上記ベースポリマーは、溶剤として THF を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が、好ましくは $1,000 \sim 500,000$ 、より好ましくは $2,000 \sim 30,000$ 、更に好ましくは $3,000 \sim 10,000$ である。 M_w が $1,000$ 以上であるとレジスト材料が耐熱性に優れたものとなり、 $500,000$ 以下であるとアルカリ溶解性が良好で、パターン形成後に裾引き現象が生じにくくなる。

【0144】

50

更に、上記ベースポリマーにおいて分子量分布 (M_w / M_n) が狭い場合は、低分子量や高分子量のポリマーが存在しないため、露光後、パターン上に異物が見られることがなく、パターンの形状が悪化したりするおそれがない。パターンルールが微細化するに従って、 M_w 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、上記ベースポリマーの M_w / M_n は、 $1.0 \sim 2.0$ 、特に $1.0 \sim 1.5$ と狭分散であることが好ましい。

【0145】

上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。

【0146】

[その他の成分]

前述した成分に加えて、上記一般式 (A-1) で表されるスルホニウム塩又は上記一般式 (A-2) で表されるヨードニウム塩以外の酸発生剤 (以下、その他の酸発生剤という。)、有機溶剤、界面活性剤、溶解阻止剤、架橋剤等を目的に応じて適宜組み合わせることで配合してポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料を構成することによって、ポジ型では露光部、ネガ型では未露光部において上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。

【0147】

この場合、レジスト膜の溶解コントラスト及び解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好でありながら、特に酸拡散を抑制できることから粗密寸法差が小さく、これらのことから実用性が高く、超LSI用レジスト材料として非常に有効なものとする事ができる。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。

【0148】

上記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]、特開2018-5224号公報、特開2018-25789号公報に記載されている。本発明のレジスト材料中、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。

【0149】

上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、ジアセトンアルコ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。本発明のレジスト材料中、有機溶剤の含有量は、ベースポリ

10

20

30

40

50

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。

【0150】

上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中、界面活性剤の含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対し、0.0001 ~ 10 質量部が好ましい。

【0151】

本発明のレジスト材料がポジ型である場合は、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。上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。

【0152】

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

【0153】

一方、本発明のレジスト材料がネガ型である場合は、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。上記架橋剤としては、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。

【0154】

上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。

【0155】

上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。

【0156】

上記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。

【0157】

10

20

30

40

50

上記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。

【0158】

上記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。

【0159】

上記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。

【0160】

上記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。

【0161】

上記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、ソルピトールテトラビニルエーテル、ソルピ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。

【0162】

本発明のレジスト材料がネガ型レジスト材料の場合、架橋剤の含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.1～50質量部が好ましく、1～40質量部がより好ましい。

【0163】

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。上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基を有するアミン化合物あるいは特許第3790649号公報に記載のカーバメート基を有する化合物等が好ましい。このような塩基性化合物を添加することによって、例えば、レジスト膜中での酸の拡散速度を更に抑制したり、形状を補正したりすることができる。

【0164】

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

【0165】

10

20

30

40

50

このようなクエンチャーとしては、例えば、下記一般式 (B) 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) 及び下記一般式 (C) 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 7 3】



(B)



(C)

【 0 1 6 6 】

上記一般式 (B) 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 のヒドロカルビル基であるが、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。

10

【 0 1 6 7 】

上記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、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、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、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 . 0² . 6] デカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等の環式飽和ヒドロカルビル基；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、ヘキセニル基等のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アルキルフェニル基 (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*-ブチルフェニル基等)、ジアルキルフェニル基 (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基等)、アルキルナフチル基 (メチルナフチル基、エチルナフチル基等)、ジアルキルナフチル基 (ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等) 等のアリール基；チエニル基等のヘテロアリール基；ベンジル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

20

30

【 0 1 6 8 】

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されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含むヒドロカルビル基としては、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；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；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 - オキソエチル基等のアリールオキソアルキル基等が挙げられる。

40

【 0 1 6 9 】

上記一般式 (C) 中、 R^{102} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 40 のヒドロカルビル基である。 R^{102} で表されるヒドロカルビル基としては、 R^{101} で表されるヒドロカルビル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

50

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；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アル基等も挙げられる。

【0170】

上記一般式(B)及び(C)中、 Mq^+ は、オニウムカチオンである。上記オニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン又はアンモニウムカチオンが好ましく、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンがより好ましい。スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンとしては、それぞれ上記一般式(A-1)で表されるスルホニウム塩のカチオンとして例示したものと同様のもの及び上記一般式(A-2)で表されるヨードニウム塩のカチオンとして例示したものと同様のものが挙げられる。

10

【0171】

上記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膜表面に配向することによってパターン後のレジスト膜の矩形性を高める。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。

【0172】

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

20

【0173】

本発明のレジスト材料には、スピコート後のレジスト表面の撥水性を向上させるため、撥水性向上剤を配合してもよい。上記撥水性向上剤は、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。

【0174】

上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好ましい。上記撥水性向上剤は、アルカリ現像液や有機溶剤現像液に溶解する必要がある。前述した特定の1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する撥水性向上剤は、現像液への溶解性が良好である。撥水性向上剤として、アミノ基やアミン塩を含む繰り返し単位を含む高分子化合物は、PEB中の酸の蒸発を防いで現像後のホールパターンの開口不良を防止する効果が高い。

30

【0175】

本発明のレジスト材料中、上記撥水性向上剤の含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。上記撥水性向上剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0176】

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。上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中、アセチレンアルコール類の含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0~5質量部が好ましい。

40

【0177】

[ポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料]

本発明のレジスト材料は、酸不安定基を含む場合には化学増幅ポジ型レジスト材料であり、酸不安定基を含まない場合には化学増幅ネガ型レジスト材料となる。

【0178】

[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。

50

【0179】

具体的には、(1) 上述のレジスト材料を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、(2) 上記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、(3) 上記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法を用いることができる。

【0180】

例えば、本発明のレジスト材料を、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分間プリベークし、レジスト膜を形成する。

10

【0181】

上記工程(1)の後、上記工程(2)の前に、(1') 上記マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩が分解しない波長の光を上記レジスト膜全面に露光することも出来る。これによって、マレイミド基がカップリングあるいは重合することによって酸発生剤の分子量が増大し、より低酸拡散な特性が発現する。この時に、一般式(A-1)又は(A-2)記載のスルホニウム塩又はヨードニウム塩のカチオン部分が分解しないことが好ましい。スルホニウム塩やヨードニウム塩のカチオンが分解しない波長は、300nmより長波長の光であり、より好ましくは350nmより長波長の水銀ランプのi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)や300nm以下の波長をカットしたキセノンランプやLEDから照射される光である。照射エネルギーは1mJ/cm²~1J/cm²の範囲である。

20

【0182】

次いで、高エネルギー線を用いて、上記レジスト膜を露光する。上記高エネルギー線としては、紫外線、遠紫外線、EB、波長3~15nmの極端紫外線(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が挙げられる。上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0.1~300μC/cm²程度、より好ましくは0.5~200μC/cm²程度で目的のパターンを形成するためのマスクを用いて又は直接描画する。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ングに好適であり、特にKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、EB又は波長3~15nmのEUVによる微細パターンングに好適である。

30

【0183】

露光後、ホットプレート上又はオープン中で、好ましくは30~150、10秒~30分間、より好ましくは50~120、30秒~20分間PEBを行ってもよいし、行わなくてもよい。

40

【0184】

露光後又はPEB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(TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、3秒~3分間、好ましくは5秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより、光を照射した部分は現像液に溶解し、露光されなかった部分は溶解せず、基板上に目的のポジ型のパターンが形成される。ネガ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

50

、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。

【0185】

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。

10

【0186】

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。

20

【0187】

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

30

【0188】

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。

【0189】

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

40

【0190】

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。

50

【 0 1 9 1 】

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。

【 0 1 9 2 】

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、ベ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。ベーク温度は、好ましくは70~180、より好ましくは80~170であり、時間は、好ましくは10~300秒であり、余分なシュリンク剤を除去しホールパターンを縮小させる。

10

【実施例】

【 0 1 9 3 】

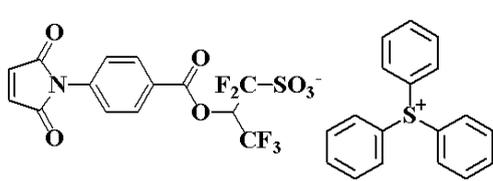
以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

【 0 1 9 4 】

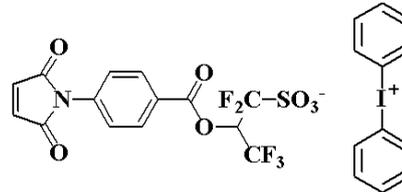
レジスト材料に用いたスルホニウム塩又はヨードニウム塩の酸発生剤PAG1~17の構造を以下に示す。PAG1~17は、それぞれ下記アニオンを与えるフッ素化スルホン酸のアンモニウム塩と、下記カチオンを与えるスルホニウムクロリド又はヨードニウムクロリドとのイオン交換によって合成した。

20

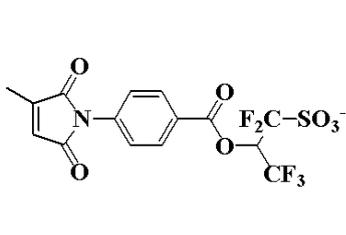
【化74】



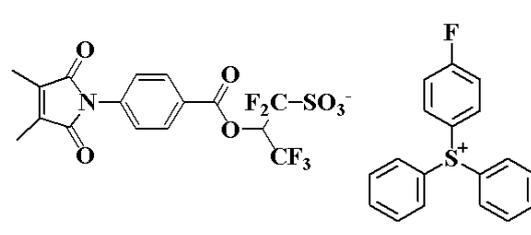
PAG1



PAG2

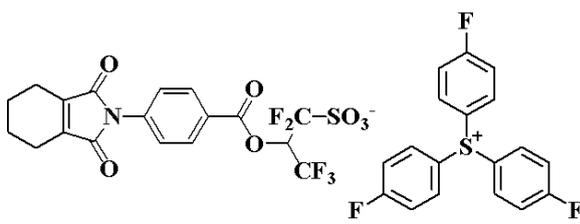


PAG3

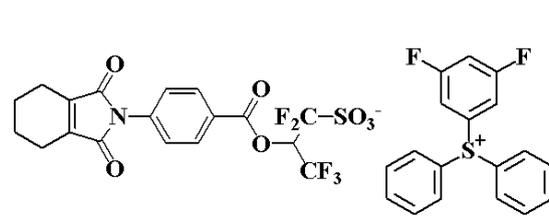


PAG4

30



PAG5



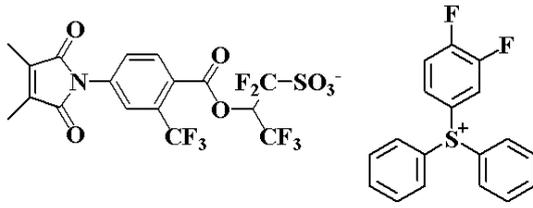
PAG6

40

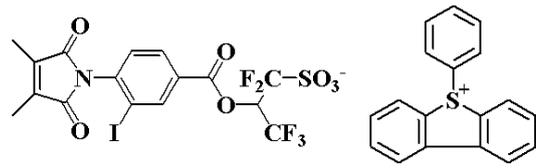
【 0 1 9 5 】

50

【化 7 5】

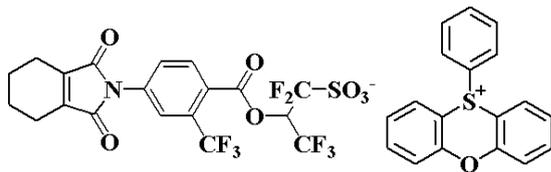


PAG7

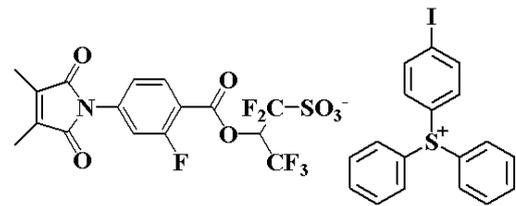


PAG8

10

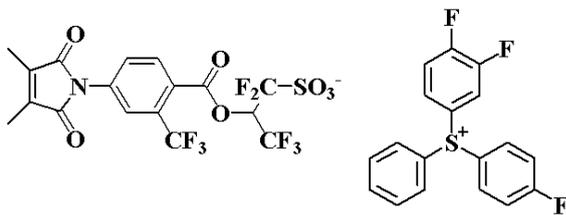


PAG9



PAG10

20



PAG11

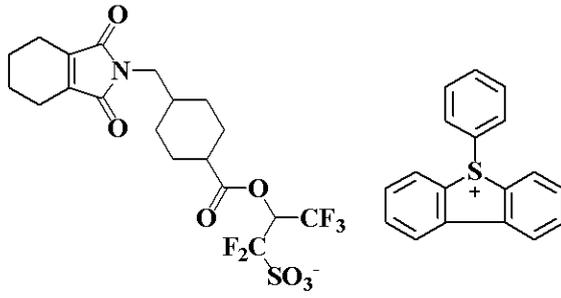
【 0 1 9 6 】

30

40

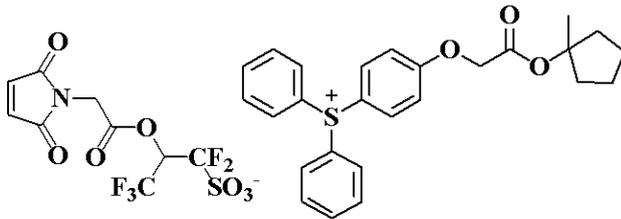
50

【化 7 6】



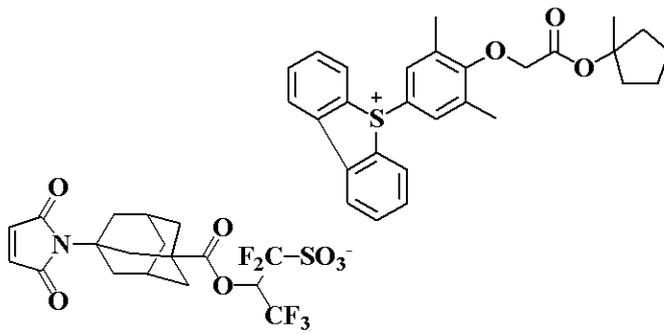
PAG12

10



PAG13

20



PAG14

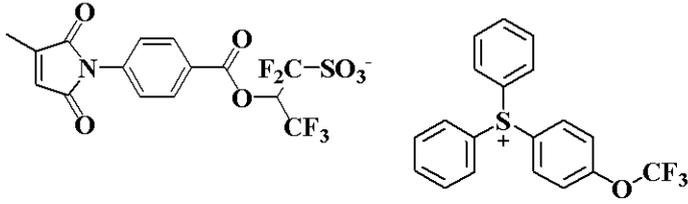
30

【 0 1 9 7 】

40

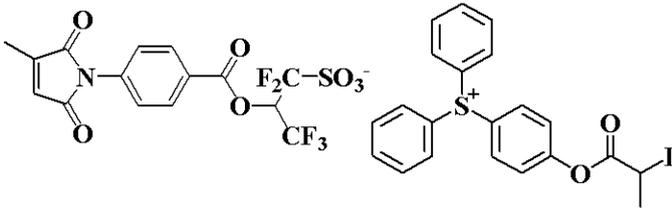
50

【化 7 7】



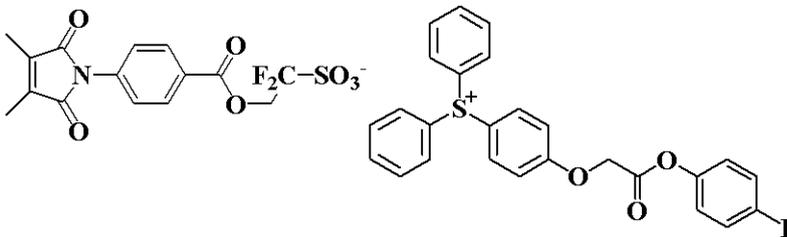
PAG15

10



PAG16

20



PAG17

30

【 0 1 9 8 】

[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、溶剤である 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 $^1\text{H-NMR}$ により、 M_w 及び M_w/M_n は GPC（溶剤：THF、標準：ポリスチレン）により確認した。

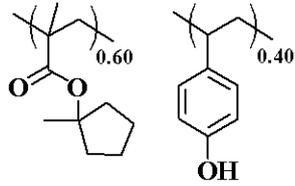
【 0 1 9 9 】

40

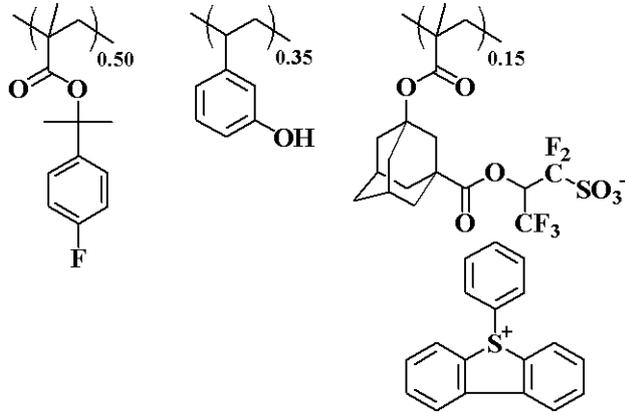
50

【化 7 8】

ポリマー1

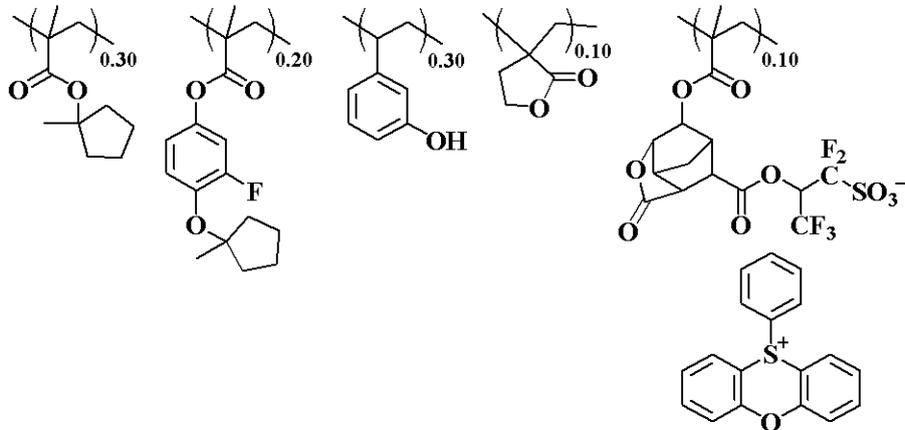
Mw=5,200
Mw/Mn=1.45

ポリマー2

Mw=8,800
Mw/Mn=1.55

10

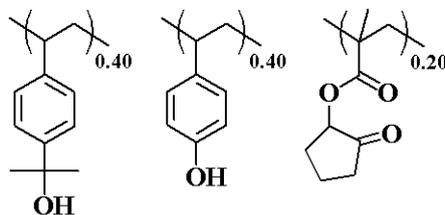
ポリマー3

Mw=8,100
Mw/Mn=1.91

20

30

ポリマー4

Mw=6,900
Mw/Mn=1.62

【 0 2 0 0】

[実施例 1 ~ 2 0、比較例 1 ~ 3] レジスト材料の調製及びその評価

(1) レジスト材料の調製

界面活性剤としてオムノバ社製 Polyfox PF-636 を 100 ppm 溶解させた溶剤に、表 1 に示す組成で各成分を溶解させた溶液を、0.2 μm 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。実施例 1 ~ 19、比較例 1、2 はポジ型レジスト材料、実施例 20、比較例 3 はネガ型レジスト材料である。

【 0 2 0 1】

表 1 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)

EL (乳酸エチル)

40

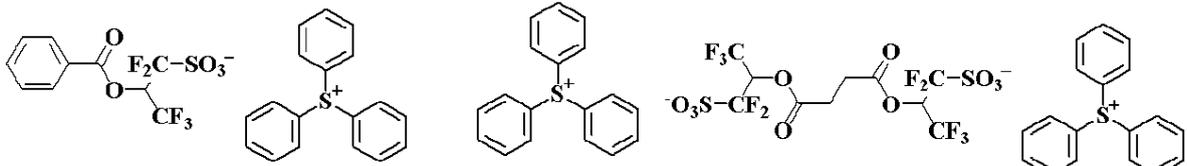
50

D A A (ジアセトンアルコール)

【 0 2 0 2 】

比較酸発生剤：比較 P A G 1、 2

【 化 7 9 】



比較PAG1

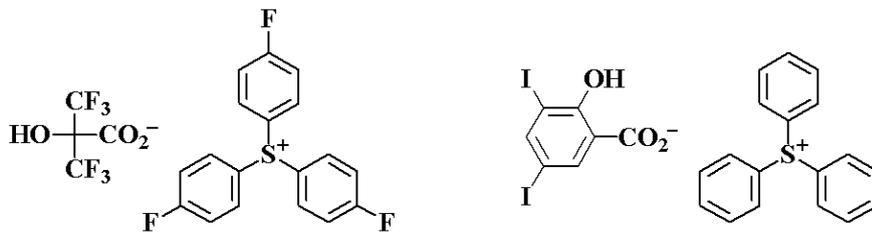
比較PAG2

10

【 0 2 0 3 】

クエンチャー：クエンチャー 1、 2

【 化 8 0 】



クエンチャー1

クエンチャー2

20

【 0 2 0 4 】

(2) E U V 露光評価

表 1 に示す各レジスト材料を、信越化学工業（株）製ケイ素含有スピコンハードマスク SHB - A 9 4 0（ケイ素の含有量が 4 3 質量 %）を 2 0 n m 膜厚で形成した S i 基板の上にスピコートし、ホットプレートを用いて 1 0 5 で 6 0 秒間プリベークして膜厚 5 0 n m のレジスト膜を作製した。これを、A S M L 社製 E U V スキャナー N X E 3 4 0 0（N A 0 . 3 3、 0 . 9 / 0 . 6、クアドルポール照明、ウエハー上寸法がピッチ 4 0 n m、+ 2 0 % 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 記載の温度で 6 0 秒間 P E B を行い、2 . 3 8 質量 % T M A H 水溶液で 3 0 秒間現像を行って、実施例 1 ~ 1 9、比較例 1 及び 2 では寸法 2 0 n m のホールパターンを、実施例 2 0、比較例 3 では寸法 2 0 n m のドットパターンを得た。（株）日立ハイテクノロジーズ製測長 S E M（C G 6 3 0 0）を用いて、ホール又はドットが形成されときの露光量を測定してこれを感度とし、ホール又はドット 5 0 個の寸法を測定して寸法バラツキ（C D U、 3 ）を求めた。結果を表 1 に示す。

30

【 0 2 0 5 】

40

50

【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 (20.7)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(500) EL(2,000)	80	33	3.0
実施例 2	ポリマー 1 (100)	PAG2 (21.3)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(500) EL(2,000)	80	29	3.1
実施例 3	ポリマー 1 (100)	PAG3 (22.2)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(500) EL(2,000)	80	28	3.0
実施例 4	ポリマー 1 (100)	PAG4 (22.1)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	35	3.4
実施例 5	ポリマー 1 (100)	PAG5 (24.0)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	35	2.7
実施例 6	ポリマー 1 (100)	PAG6 (23.4)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	36	2.9
実施例 7	ポリマー 1 (100)	PAG7 (25.0)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	35	2.9
実施例 8	ポリマー 1 (100)	PAG8 (25.3)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	36	3.0
実施例 9	ポリマー 1 (100)	PAG9 (24.8)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	37	3.2
実施例 10	ポリマー 1 (100)	PAG10 (25.9)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	33	2.9
実施例 11	ポリマー 1 (100)	PAG11 (25.2)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	33	2.7
実施例 12	ポリマー 1 (100)	PAG12 (22.9)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	31	3.0
実施例 13	ポリマー 1 (100)	PAG13 (23.6)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	34	3.2
実施例 14	ポリマー 1 (100)	PAG14 (27.9)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	36	3.0
実施例 15	ポリマー 1 (100)	PAG15 (23.7)	クエンチャー 2 (6.52)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	32	2.7
実施例 16	ポリマー 1 (100)	PAG16 (27.1)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	35	2.9
実施例 17	ポリマー 1 (100)	PAG17 (27.8)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	33	3.0
実施例 18	ポリマー 2 (100)	PAG8 (16.9)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	29	3.2
実施例 19	ポリマー 3 (100)	PAG7 (16.5)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	28	3.0
実施例 20	ポリマー 4 (100)	PAG15 (15.8)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	130	42	3.7
比較例 1	ポリマー 1 (100)	比較 PAG1 (17.9)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	34	4.9
比較例 2	ポリマー 1 (100)	比較 PAG2 (16.0)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	38	4.2
比較例 3	ポリマー 4 (100)	比較 PAG1 (11.9)	クエンチャー 1 (5.28)	PGMEA(2,000) DAA(500)	130	58	5.2

【 0 2 0 6 】

表 1 に示した結果より、マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨード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。これに対しマレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を酸発生剤として含まない比較例 1 ~ 3 は CDU の値が大きいことがわかった。従って、マレイミド基に結合するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を含む本発明のレジスト材料は、レジスト材料として好適に用いることができることが明らかになった。

【 0 2 0 7 】

なお、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

10

20

30

40

50

、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、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。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
	G 0 3 F	7/20	5 2 1
	G 0 3 F	7/20	5 0 1

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 0 3 4 9 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F	7 / 0 0 4
G 0 3 F	7 / 0 3 9
G 0 3 F	7 / 0 3 8
G 0 3 F	7 / 3 8
G 0 3 F	7 / 2 0