

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7509071号  
(P7509071)

(45)発行日 令和6年7月2日(2024.7.2)

(24)登録日 令和6年6月24日(2024.6.24)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 F 220/02 (2006.01)	C 0 8 F 220/02
C 0 8 F 220/22 (2006.01)	C 0 8 F 220/22
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
G 0 3 F 7/038(2006.01)	G 0 3 F 7/038 6 0 1
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1

請求項の数 15 (全100頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-56632(P2021-56632)	(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
(22)出願日	令和3年3月30日(2021.3.30)	(74)代理人	110002240 弁理士法人英明国際特許事務所
(65)公開番号	特開2021-175792(P2021-175792 A)	(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
(43)公開日	令和3年11月4日(2021.11.4)	(72)発明者	福島 将大 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
審査請求日	令和5年2月22日(2023.2.22)	審査官	岡部 佐知子
(31)優先権主張番号	特願2020-79701(P2020-79701)		
(32)優先日	令和2年4月28日(2020.4.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

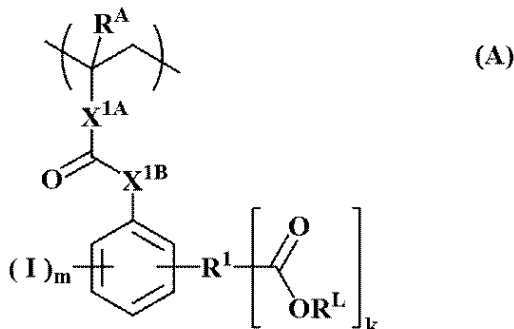
(54)【発明の名称】 ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー、レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(A)で表される繰返し単位、並びに下記式(B)で表される繰返し単位及び下記式(C)で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも1種のみを含むヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーであって、  
式(A)で表される繰返し単位の含有比率をA、式(B)で表される繰返し単位の含有比率をB、及び式(C)で表される繰返し単位の含有比率をCとするとき、 $0.05 \leq A + 0.9B + 0.95C \leq 0.95$ であるヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー。

【化1】



(式中、 $R^A$ は、水素原子又はメチル基である。

$R^L$ は、水素原子又は酸不安定基である。

$R^1$ は、単結合である。

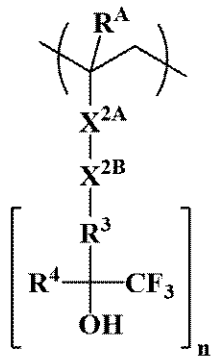
$X^{1A}$ は、単結合である。

$X^{1B}$ は、 $-O-$ 又は $-N(R)-$ であり、 $R$ は、水素原子又は炭素数1～4の飽和ヒドロカルビル基である。

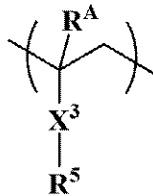
$m$ は、1～3の整数である。

$k$ は、1又は2である。)

【化2】



(B)



(C)

(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。

$n$ は、1又は2である。

$X^{2A}$ は、単結合、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NH-$ である。

$X^{2B}$ は、炭素数1～12の $(n+1)$ 価の飽和炭化水素基又は $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部がエステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。

$X^3$ は、単結合、 $-C(=O)-O-X^{31}-X^{32}$ 又は $-C(=O)-NH-X^{31}-X^{32}$ であり、 $X^{31}$ は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基であり、 $X^{32}$ は、単結合、

エステル結合、エーテル結合又はスルホンアミド結合である。

$R^3$ は、単結合、エステル結合又は炭素数1～12の飽和ヒドロカルビレン基である。

$R^4$ は、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基である。

$R^5$ は、少なくとも1個のフッ素原子で置換された炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)

【請求項2】

式(A)で表される繰り返し単位及び式(B)で表される繰り返し単位のみを含む請求項1記載のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー。

【請求項3】

請求項1又は2記載のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー及びベースポリマーを含むレジスト材料。

【請求項4】

前記請求項1又は2記載のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーを、ベースポリマー100質量部に対し、0.001～20質量部含む請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】

更に、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する酸発生剤を含む請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】

更に、有機溶剤を含む請求項3～5のいずれか1項記載のレジスト材料。

10

20

30

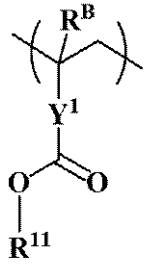
40

50

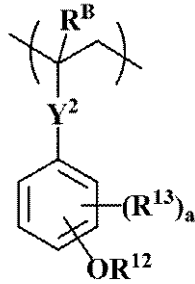
## 【請求項 7】

前記ベースポリマーが、下記式 ( a 1 ) で表される繰り返し単位又は下記式 ( a 2 ) で表される繰り返し単位を含むものである請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

## 【化 3】



(a1)



(a2)

(式中、 $R^B$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

$R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれ独立に、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、炭素数 1 ~ 5 の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数 1 ~ 5 の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。

$Y^1$ は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも 1 種を含む炭素数 1 ~ 12 の連結基である。

$Y^2$ は、単結合又はエステル結合である。

a は、0 ~ 4 の整数である。)

## 【請求項 8】

化学増幅ポジ型レジスト材料である請求項 7 記載のレジスト材料。

## 【請求項 9】

前記ベースポリマーが、酸不安定基を含まないものである請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

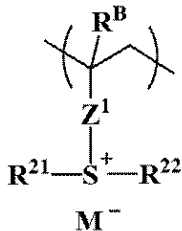
## 【請求項 10】

化学増幅ネガ型レジスト材料である請求項 9 記載のレジスト材料。

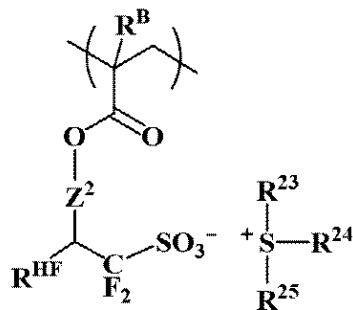
## 【請求項 11】

前記ベースポリマーが、下記式 ( f 1 ) ~ ( f 3 ) のいずれかで表される繰り返し単位を含む請求項 3 ~ 10 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

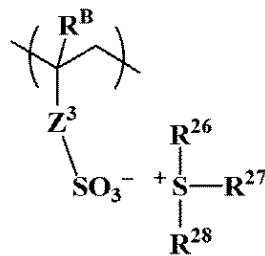
## 【化 4】



(f1)



(f2)



(f3)

(式中、 $R^B$ 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、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビル基、フェニレン基、ナフチレン基若しくはこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基、又は  $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$  若しくは  $-C(=O)-NH-Z^{11}-$  である。 $Z^{11}$ は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビル基、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロ

10

20

30

40

50

キシ基を含んでいてもよい。

$Z^{21}$ は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 又は $-Z^{21}-O-C(=O)-$ である。 $Z^{21}$ は、炭素数1~12の飽和ヒドロカルビレン基であり、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでいてもよい。

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

$R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。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いてもよい。

$R^{HF}$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

$M^-$ は、非求核性対向イオンである。)

#### 【請求項12】

更に、界面活性剤を含む請求項3~11のいずれか1項記載のレジスト材料。

#### 【請求項13】

請求項3~12のいずれか1項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、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、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。

#### 【請求項14】

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

#### 【請求項15】

前記高エネルギー線が、電子線又は波長3~15nmの極端紫外線である請求項13記載のパターン形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー、レジスト材料及びパターン形成方法に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

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

#### 【0003】

EUVリソグラフィーは、MoとSiの合計80層のマスキング層中に含まれる欠陥が転写されるという問題、光の強度の低下が少なく、露光中の破損のおそれがない高透過率かつ高強度ペリクルがないため露光機中のパーティクルがマスクに付着するという問題等を有しており、欠陥低減が急務である。また、EUVリソグラフィーにおいては、これまでのArF液浸リソグラフィーによって形成されるパターン寸法の半分以下が形成されるため、欠陥が発生する確率が高まり、より高度な欠陥制御が必要である。

#### 【0004】

ここで、ArF液浸リソグラフィー用レジスト材料において、レジスト膜の表面に配向して撥水性を向上させるフッ素原子含有ポリマーの添加剤が提案されている(特許文献1)。これは、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFA)基を有し

10

20

30

40

50

ており、レジスト膜表面のアルカリ現像液溶解性が向上し、レジスト表面に発生するブリッジ欠陥を低減させる効果がある。

【0005】

さらに、HFA基を有する繰り返し単位と芳香族基を有する剛直な繰り返し単位とを含むポリマーを添加すると、EUV露光中にレジスト膜から発生するアウトガスを低減することができるが示されている(特許文献2、3)。レジスト膜表面の改質によって、パターン欠陥の低減やアウトガス発生抑制の可能性が示されている。

【0006】

ヨウ素原子を含むベースポリマーを用いるレジスト材料が提案されている(特許文献4、5)。ヨウ素原子はEUVの吸収が極めて大きく、これによる増感効果で高感度化が期待される。ところが、ヨウ素原子はアルカリ現像液への溶解性が小さく、これをベースポリマーに導入した場合は、アルカリ現像液への溶解速度が低下することで、感度が低くなったり、レジストパターンのスペース部分に残渣が生じたりすることがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2007-297590号公報

【文献】特開2014-67014号公報

【文献】特開2014-67012号公報

【文献】特開2015-161823号公報

【文献】特開2019-1997号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

酸を触媒とする化学増幅レジスト材料において、ラインパターンのナノブリッジやパターン倒れを低減させることが可能で、スペース部分に残渣が無く、かつ感度も向上させることができるレジスト材料の開発が望まれている。

【0009】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、ポジ型レジスト材料においてもネガ型レジスト材料においても、高感度、かつナノブリッジ、パターン倒れ、残渣が起きづらいレジスト材料、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】

【0010】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、特定のヨウ素化芳香族カルボン酸をペンダント基として有するポリマー(以下、ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーともいう。)を添加することによって、ナノブリッジやパターン倒れの発生を防止してプロセスマージンが広く、ラインパターンのエッジラフネス(LWR)やホールパターンの寸法均一性(CDU)に優れ、スペース部分に残渣の発生がな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。

【0011】

すなわち、本発明は、下記ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

1. 下記式(A)で表される繰り返し単位を含むヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー。

10

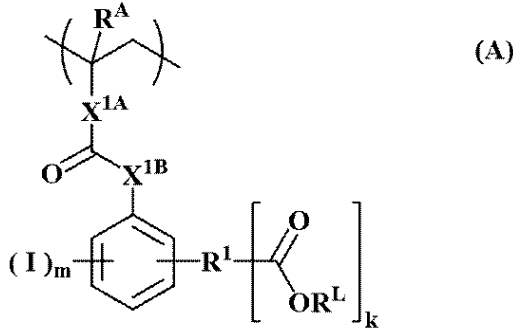
20

30

40

50

## 【化 1】



10

(式中、 $R^A$ は、水素原子又はメチル基である。

$R^L$ は、水素原子又は酸不安定基である。

$R^1$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基である。

$X^{1A}$ は、単結合、フェニレン基、ナフタレンジイル基又は  $-C(=O)-O-R^2-$  であり、 $R^2$ は、炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフタレンジイル基である。

$X^{1B}$ は、 $-O-$  又は  $-N(R)-$  であり、 $R$ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の飽和ヒドロカルビル基である。

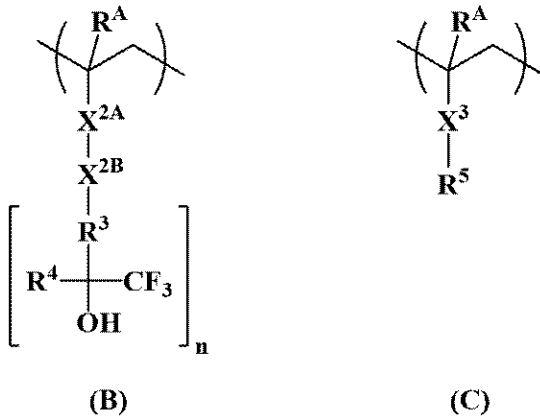
$m$ は、1 ~ 3 の整数である。

20

$k$ は、1 又は 2 である。)

2. 更に、下記式 (B) で表される繰り返し単位及び下記式 (C) 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 1 のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー。

## 【化 2】



30

(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。

$n$ は、1 又は 2 である。

$X^{2A}$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$  又は  $-C(=O)-NH-$  である。

40

$X^{2B}$ は、炭素数 1 ~ 12 の  $(n+1)$  価の飽和炭化水素基又は  $(n+1)$  価の芳香族炭化水素基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部がエステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。

$X^3$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-X^{31}-X^{32}-$  又は  $-C(=O)-NH-X^{31}-X^{32}-$  であり、 $X^{31}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基であり、 $X^{32}$ は、単結合、エステル結合、エーテル結合又はスルホンアミド結合である。

$R^3$ は、単結合、エステル結合又は炭素数 1 ~ 12 の飽和ヒドロカルビレン基であり、その水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよく、その炭素原子の一部がエステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。

50

$R^4$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基である。 $R^3$ と $R^4$ とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、該環の中にエーテル結合、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を含んでいてもよい。

$R^5$ は、少なくとも1個のフッ素原子で置換された炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、その炭素原子の一部がエステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。) )

3. 1又は2のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー及びベースポリマーを含むレジスト材料。

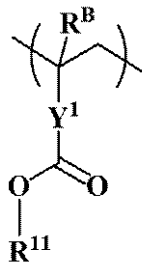
4. 前記1又は2のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーを、ベースポリマー100質量部に対し、0.001~20質量部含む3のレジスト材料。

5. 更に、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する酸発生剤を含む3又は4のレジスト材料。

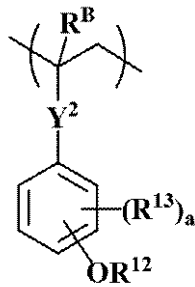
6. 更に、有機溶剤を含む3~5のいずれかのレジスト材料。

7. 前記ベースポリマーが、下記式(a1)で表される繰り返し単位又は下記式(a2)で表される繰り返し単位を含むものである3~6のいずれかのレジスト材料。

【化3】



(a1)



(a2)

(式中、 $R^B$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

$R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれ独立に、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、炭素数1~5の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数1~5の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。

$Y^1$ は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも1種を含む炭素数1~12の連結基である。

$Y^2$ は、単結合又はエステル結合である。

aは、0~4の整数である。)

8. 化学増幅ポジ型レジスト材料である7のレジスト材料。

9. 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3~6のいずれかのレジスト材料。

10. 化学増幅ネガ型レジスト材料である9のレジスト材料。

11. 前記ベースポリマーが、下記式(f1)~(f3)のいずれかで表される繰り返し単位を含む3~10のいずれかのレジスト材料。

10

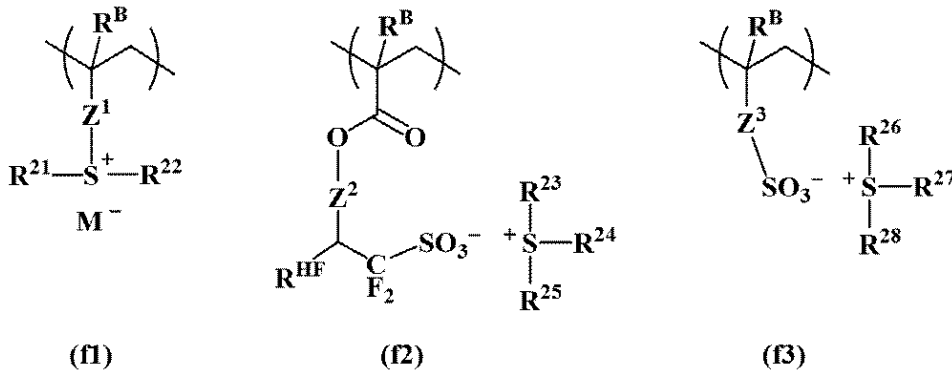
20

30

40

50

## 【化 4】



10

(式中、 $\text{R}^{\text{B}}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

$\text{Z}^1$ は、単結合、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基若しくはこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基、又は  $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$  若しくは  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$  である。 $\text{Z}^{11}$ は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基であり、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。

$\text{Z}^2$ は、単結合、 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-$  又は  $-\text{Z}^{21}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$  である。 $\text{Z}^{21}$ は、炭素数 1 ~ 12 の飽和ヒドロカルビレン基であり、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでいてもよい。

20

$\text{Z}^3$ 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、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{31}-$  又は  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{31}-$  である。 $\text{Z}^{31}$ は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

$\text{R}^{21} \sim \text{R}^{28}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基である。また、 $\text{R}^{23}$ 及び $\text{R}^{24}$ 又は $\text{R}^{26}$ 及び $\text{R}^{27}$ 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いてもよい。

30

$\text{R}^{\text{HF}}$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

$\text{M}^-$ は、非求核性対向イオンである。)

12. 更に、界面活性剤を含む 3 ~ 11 のいずれかのレジスト材料。

13. 3 ~ 12 のいずれか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、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、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。

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

15. 前記高エネルギー線が、電子線 (EB) 又は波長 3 ~ 15 nm の EUV である 13 のパターン形成方法。

40

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーは、アルカリ現像液への溶解性が高い。このポリマー及びベースポリマーを含むレジスト材料は、レジスト膜を形成した後、その表面に前記ポリマーが配向する。これによって、ヨウ素原子によるレジスト膜表面の露光光の吸収が増加し、増感効果が発揮される。さらに、レジスト膜表面のアルカリ現像液への溶解性が向上し、パターン形成後のブリッジ欠陥やパターン倒れが低減され、LWRやCDUを向上させることができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

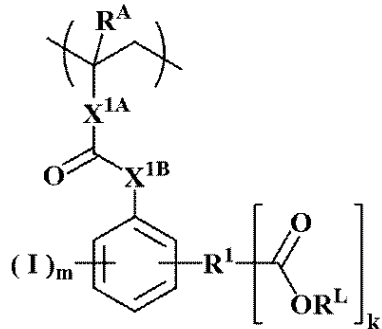
50



[ ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー ]

本発明のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーは、下記式 (A) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 A ともいう。) を含む。

【化 5】



10

【0014】

式 (A) 中、 $R^A$  は、水素原子又はメチル基である。 $R^L$  は、水素原子又は酸不安定基である。前記酸不安定基について、詳細は後述する。

【0015】

式 (A) 中、 $R^1$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基である。前記アルカンジイル基の具体例としては、メタンジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、エタン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 1 - ジイル基、ブタン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 2, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、1, 1 - ジメチルエタン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 2 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基等が挙げられる。これらのうち、 $R^1$  としては、単結合又は炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基が好ましい。

20

【0016】

式 (A) 中、 $X^{1A}$  は、単結合、フェニレン基、ナフタレンジイル基又は  $-C(=O)-O-R^2-$  であり、 $R^2$  は、炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はナフタレンジイル基である。 $R^2$  で表される飽和ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メタンジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、エタン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 1 - ジイル基、ブタン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 2, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、1, 1 - ジメチルエタン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 2 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基等のアルカンジイル基；シクロプロパン - 1, 1 - ジイル基、シクロプロパン - 1, 2 - ジイル基、シクロブタン - 1, 1 - ジイル基、シクロブタン - 1, 2 - ジイル基、シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 1 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 2 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 1 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 2 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基；ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の多環式飽和ヒドロカルビレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。

30

40

【0017】

式 (A) 中、 $X^{1B}$  は、 $-O-$  又は  $-N(R)-$  であり、 $R$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の飽和ヒドロカルビル基である。前記飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$  - プロピル基、イソプロピル基、 $n$  - ブチル基、イソブチル基、 $sec$  - ブチル基、 $tert$  - ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基等が挙げられる。

50

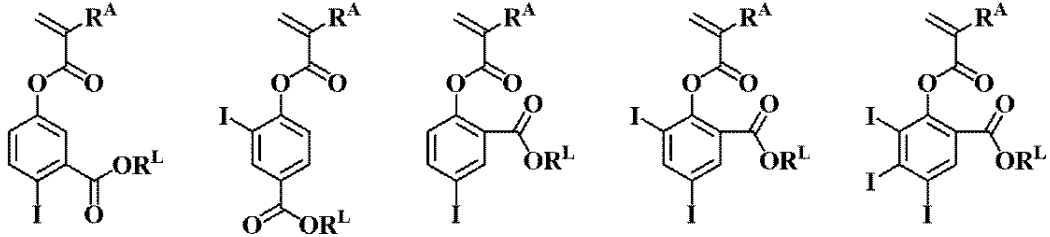
【 0 0 1 8 】

式 ( A ) 中、 $m$  は、1 ~ 3 の整数である。 $k$  は、1 又は 2 である。

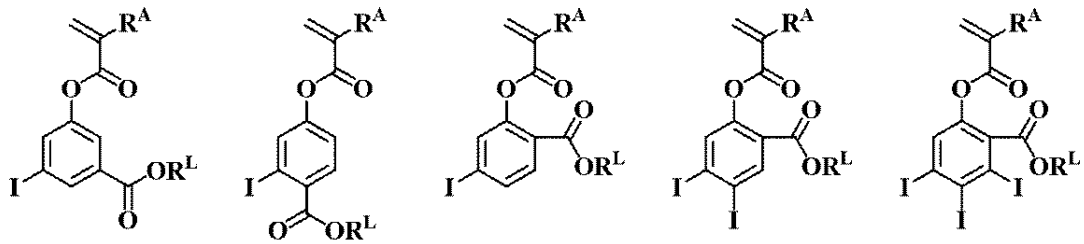
【 0 0 1 9 】

繰り返し単位 A 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  $R^L$  は前記と同じである。

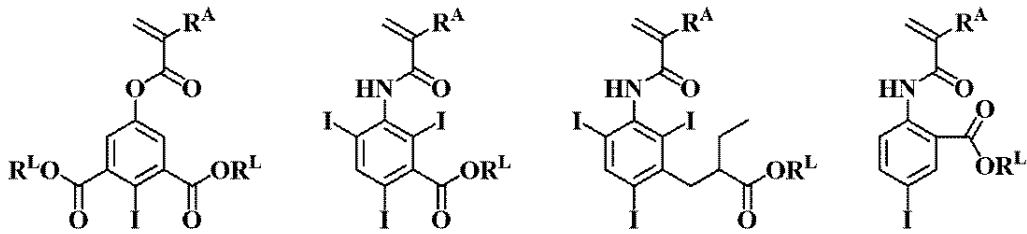
【 化 6 】



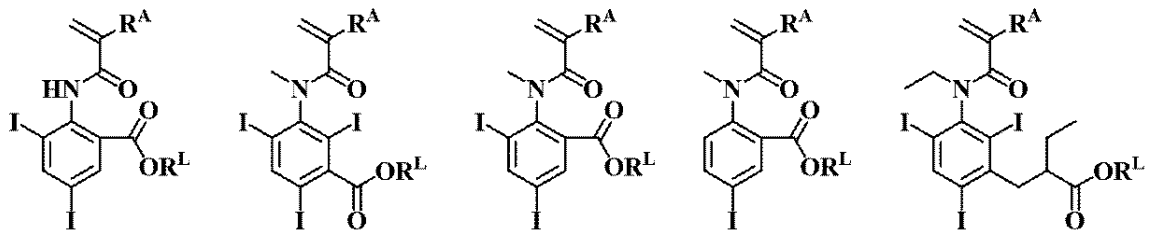
10



20



30

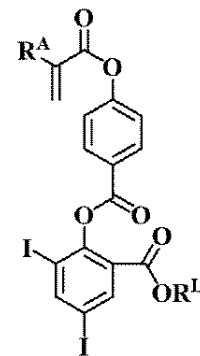
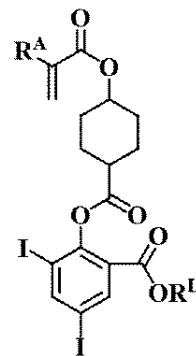
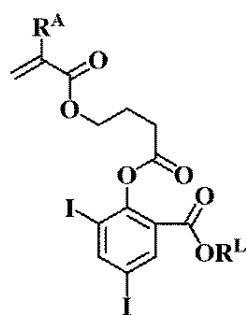
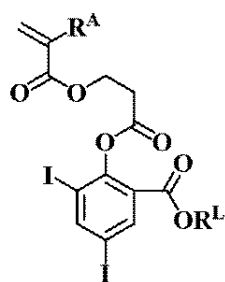
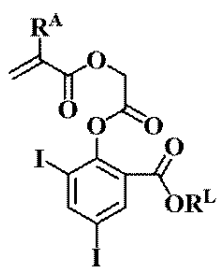


【 0 0 2 0 】

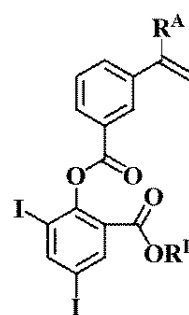
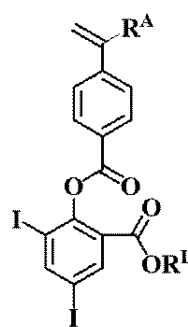
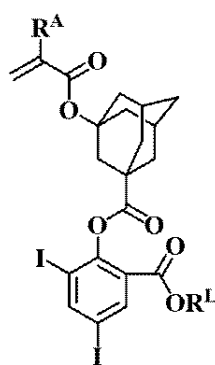
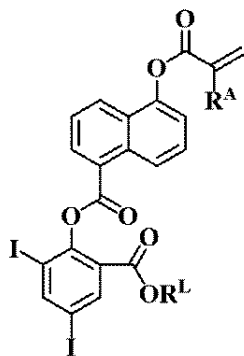
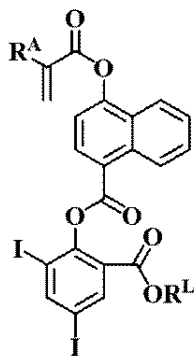
40

50

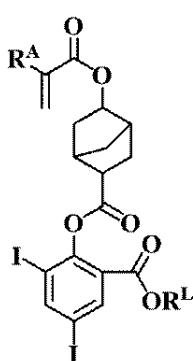
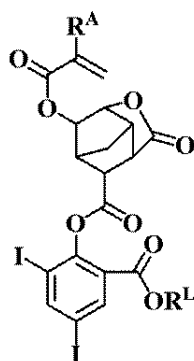
【化 7】



10



20



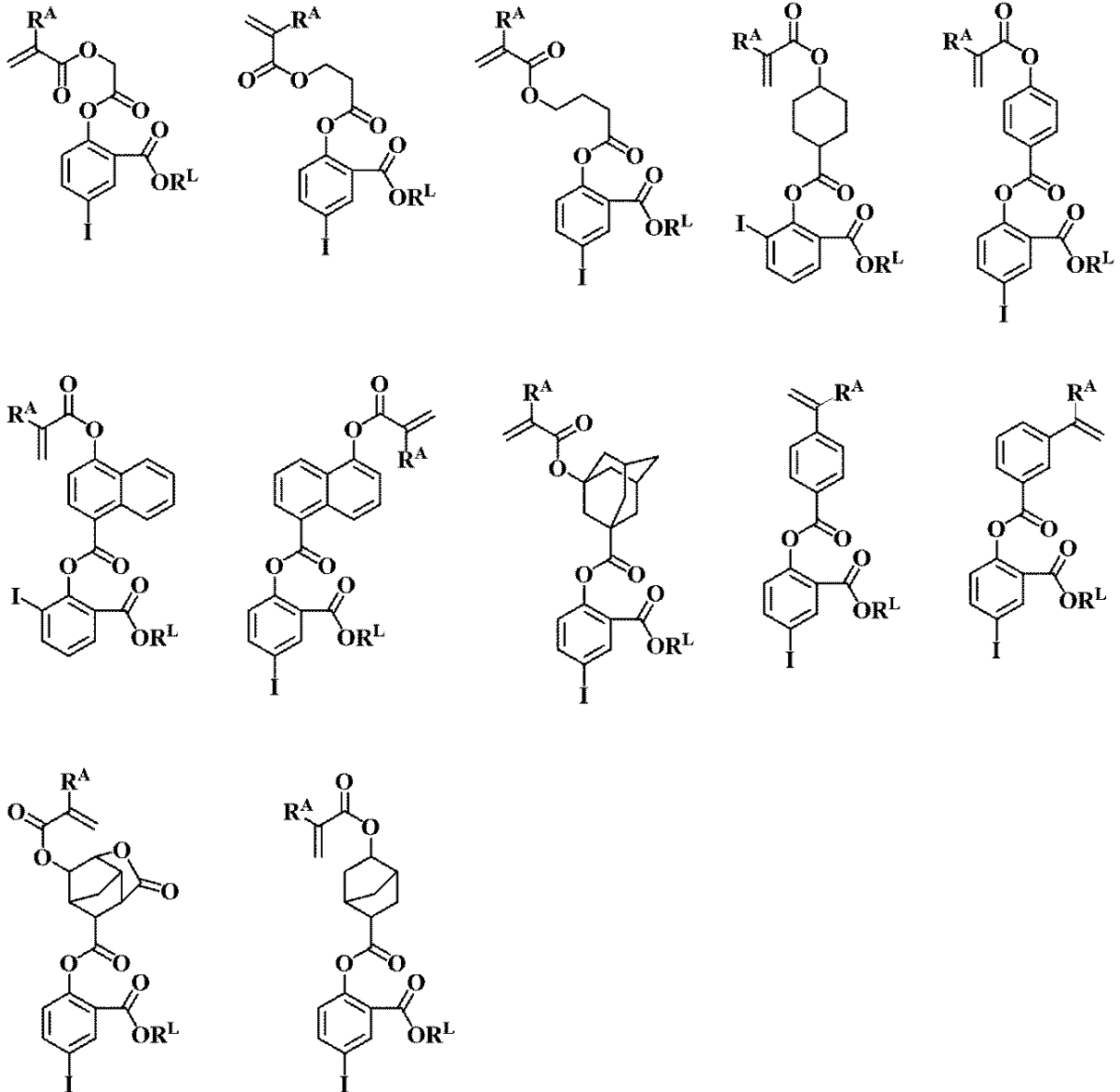
30

【 0 0 2 1 】

40

50

## 【化 8】



10

20

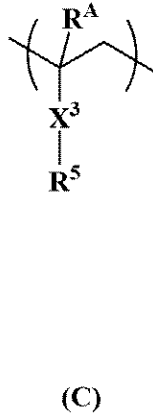
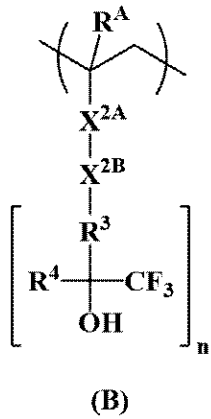
30

## 【0022】

前記ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーは、更に、下記式（B）で表される -トリフルオロメチルアルコール基を有する繰り返し単位（以下、繰り返し単位Bともいう。）及び下記式（C）で表されるフルオロアルキル基を有する繰り返し単位（以下、繰り返し単位Cともいう。）から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。繰り返し単位B及びCから選ばれる少なくとも1種を含むことで、レジスト膜形成後のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーのレジスト膜表面への配向性の効率が高まる。

40

## 【化 9】



10

## 【0023】

式 (B) 及び (C) 中、R<sup>A</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。式 (B) 中、nは、1又は2である。

## 【0024】

式 (B) 中、X<sup>2A</sup>は、単結合、-O-、-C(=O)-O-又は-C(=O)-NH-である。X<sup>2B</sup>は、炭素数1~12の(n+1)価の飽和炭化水素基又は(n+1)価の芳香族炭化水素基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部がエステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。

20

## 【0025】

X<sup>2B</sup>で表される(n+1)価の飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、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、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1-プロピルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、ノルボルナン、アダマンタン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルアダマンタン、エチルアダマンタン、テトラヒドロジシクロペンタジエン等の飽和炭化水素から(n+1)個の水素原子が脱離して得られる基が挙げられる。X<sup>2B</sup>で表される(n+1)価の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素から(n+1)個の水素原子が脱離して得られる基が挙げられる。

30

## 【0026】

式 (B) 中、R<sup>3</sup>は、単結合、エステル結合又は炭素数1~12の飽和ヒドロカルビレン基であり、その水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよく、その炭素原子の一部がエステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。

## 【0027】

式 (B) 中、R<sup>4</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基である。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、該環の中にエーテル結合、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を含んでいてもよい。

40

## 【0028】

式 (C) 中、X<sup>3</sup>は、単結合、-O-、-C(=O)-O-X<sup>31</sup>-X<sup>32</sup>-又は-C(=O)-NH-X<sup>31</sup>-X<sup>32</sup>-であり、X<sup>31</sup>は、単結合又は炭素数1~4のアルカンジイル基であり、X<sup>32</sup>は、単結合、エステル結合、エーテル結合又はスルホンアミド結合である。X<sup>31</sup>で表されるアルカンジイル基としては、X<sup>11</sup>で表されるアルカンジイル基として例示したもののうち、炭素数1~4のものが挙げられる。

## 【0029】

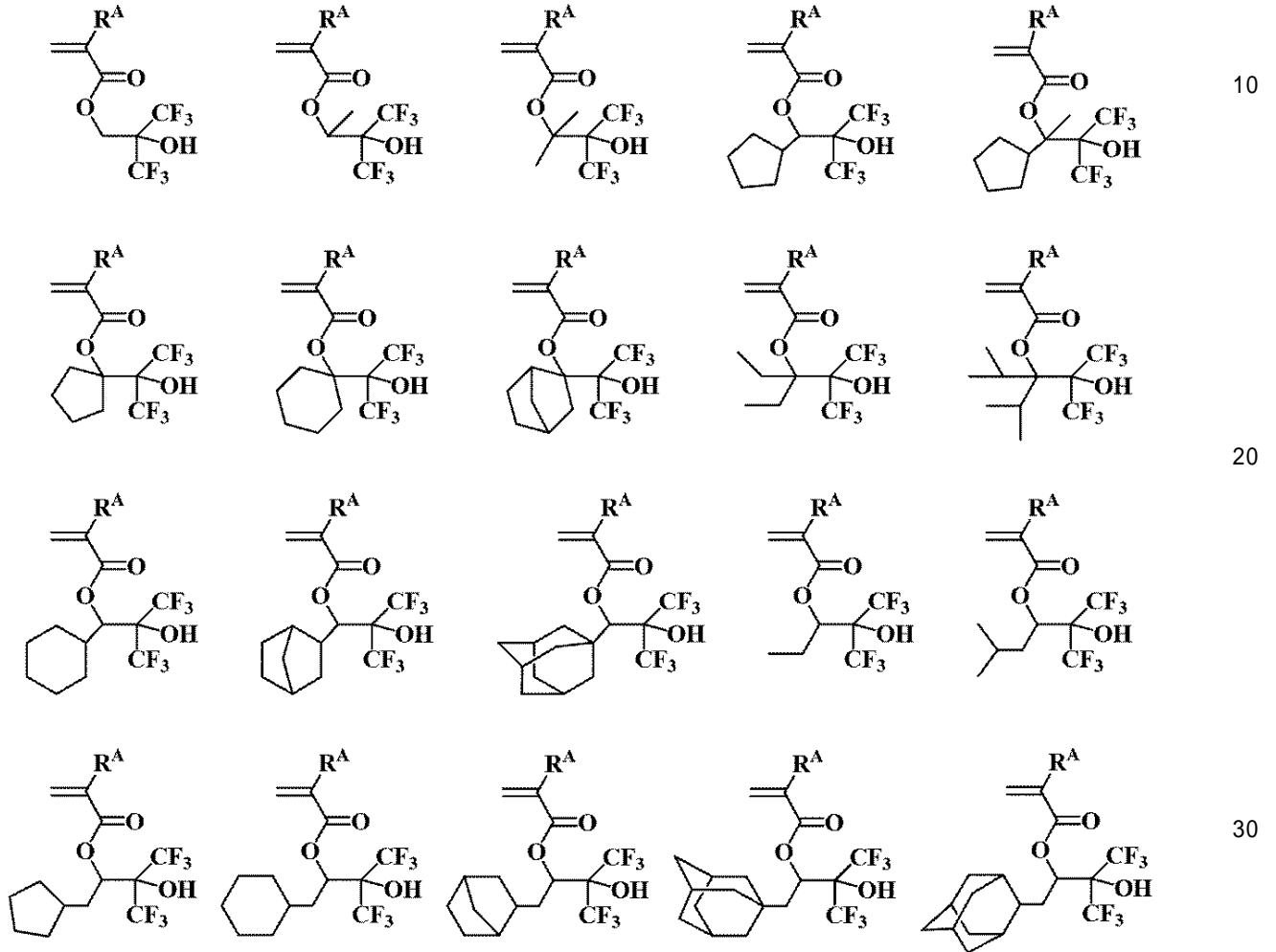
50

式(C)中、 $R^5$ は、少なくとも1個のフッ素原子で置換された炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、その炭素原子の一部がエステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよい。

【0030】

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

【化10】

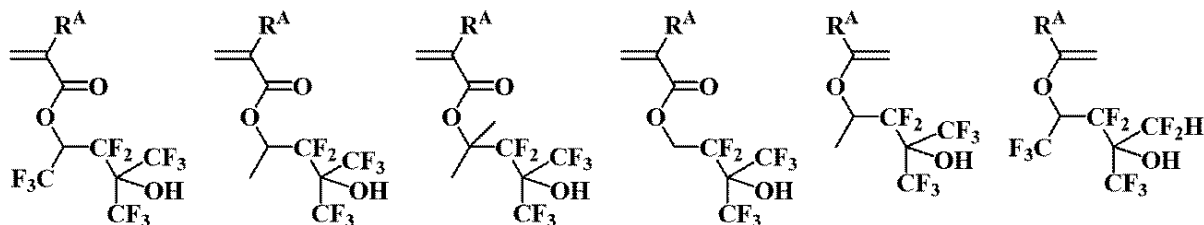
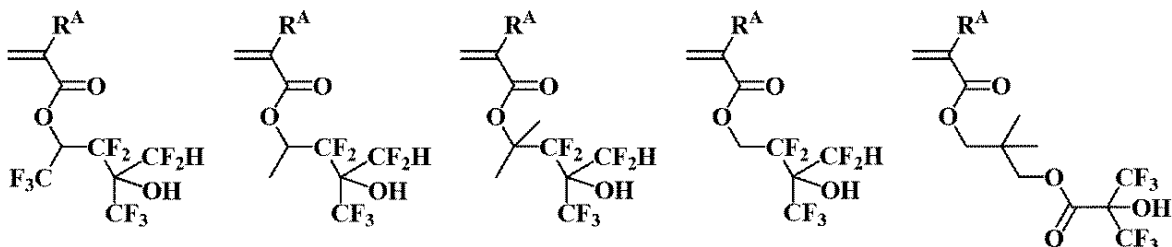


【0031】

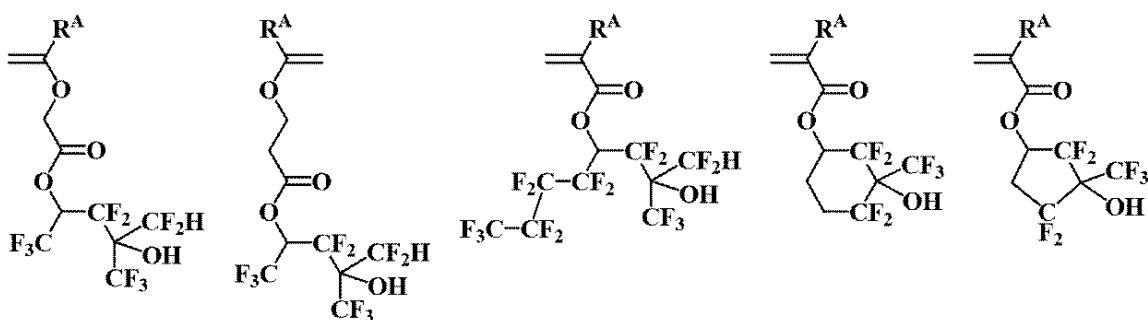
40

50

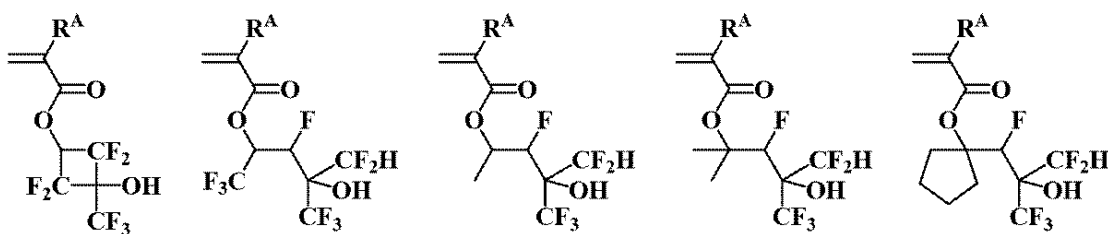
【化 1 1】



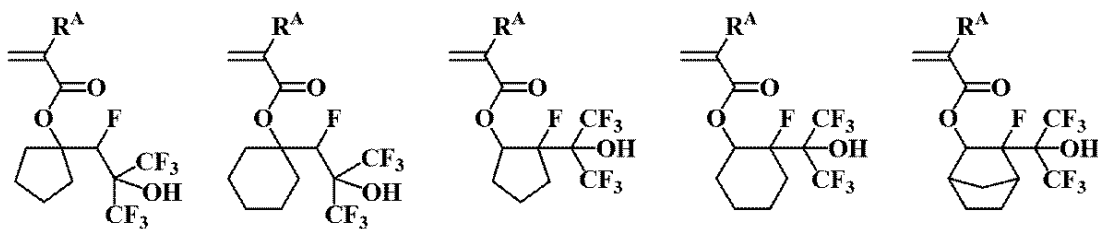
10



20



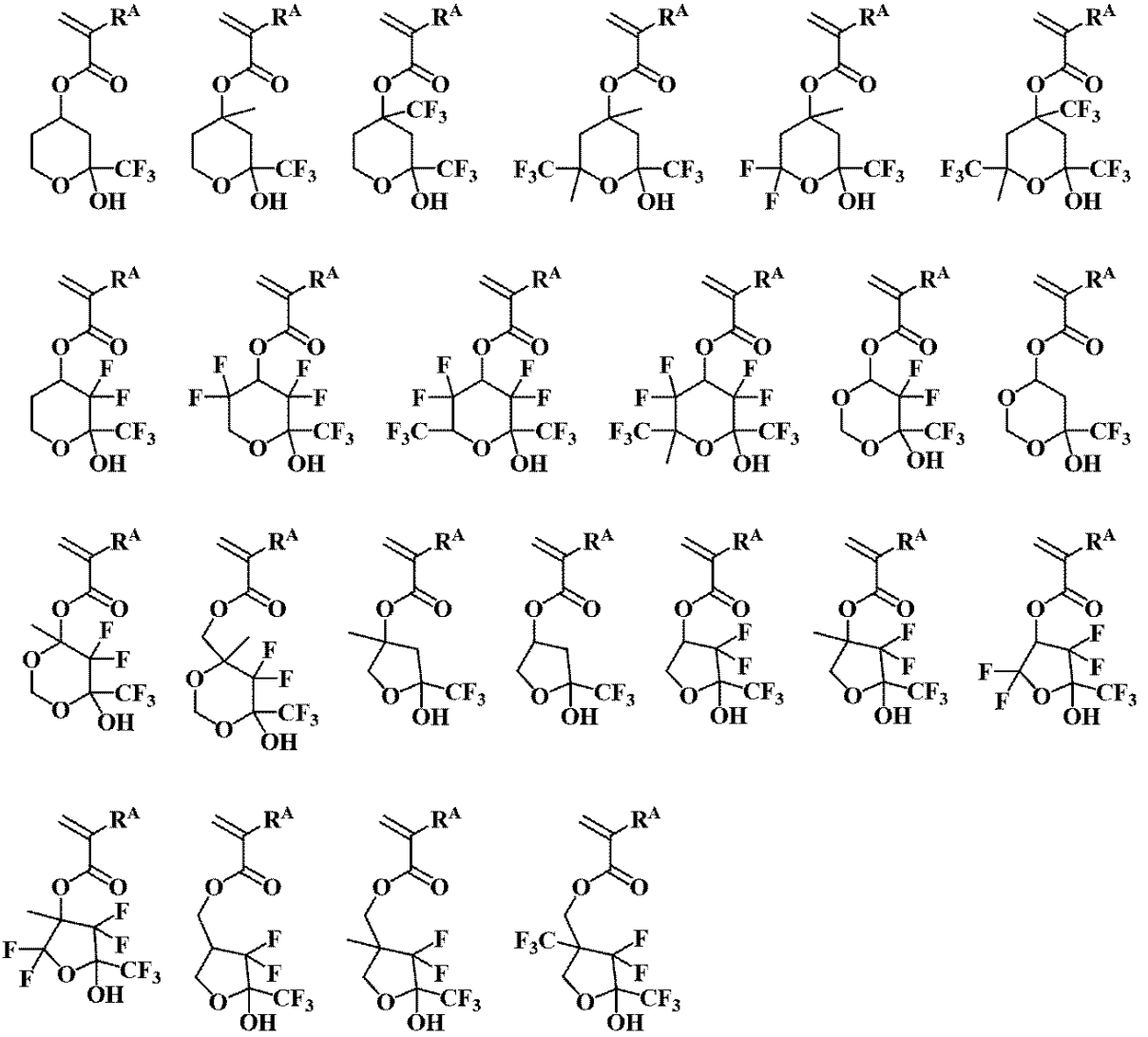
30



【 0 0 3 2】

40

【化 1 2】



【 0 0 3 3 】

10

20

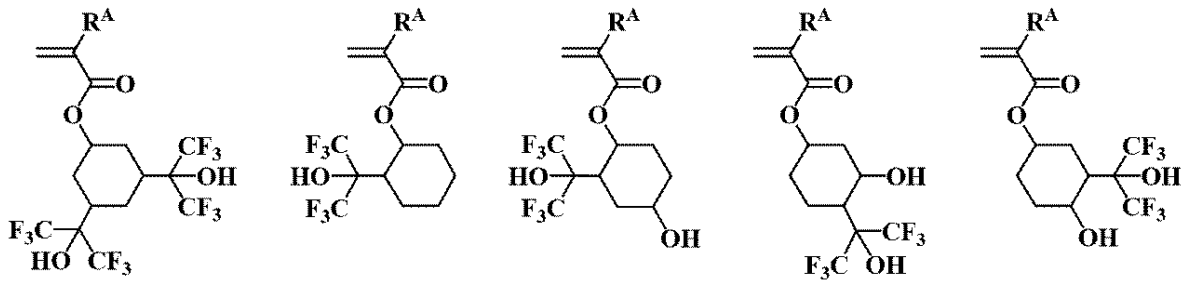
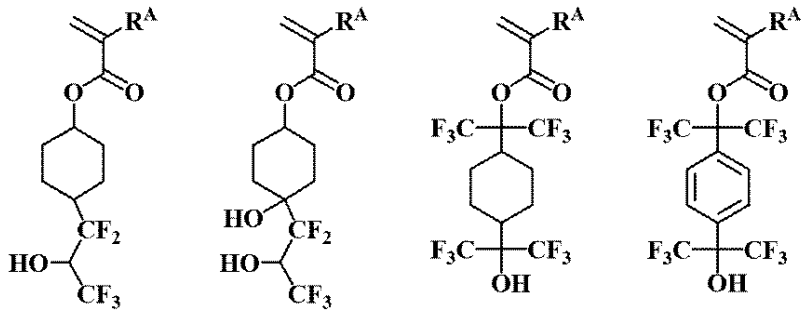
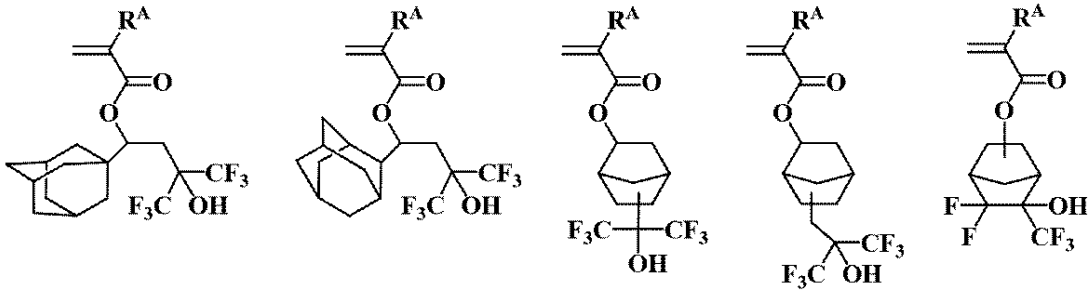
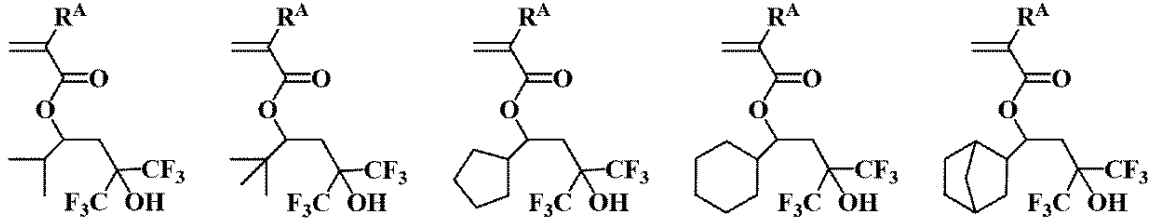
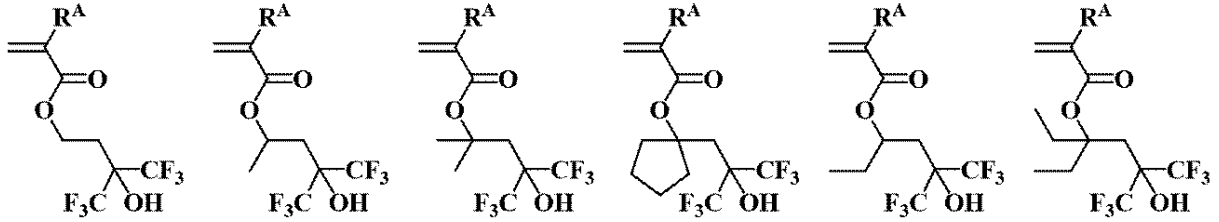
30

40

50



【化 1 3】



【 0 0 3 4】

10

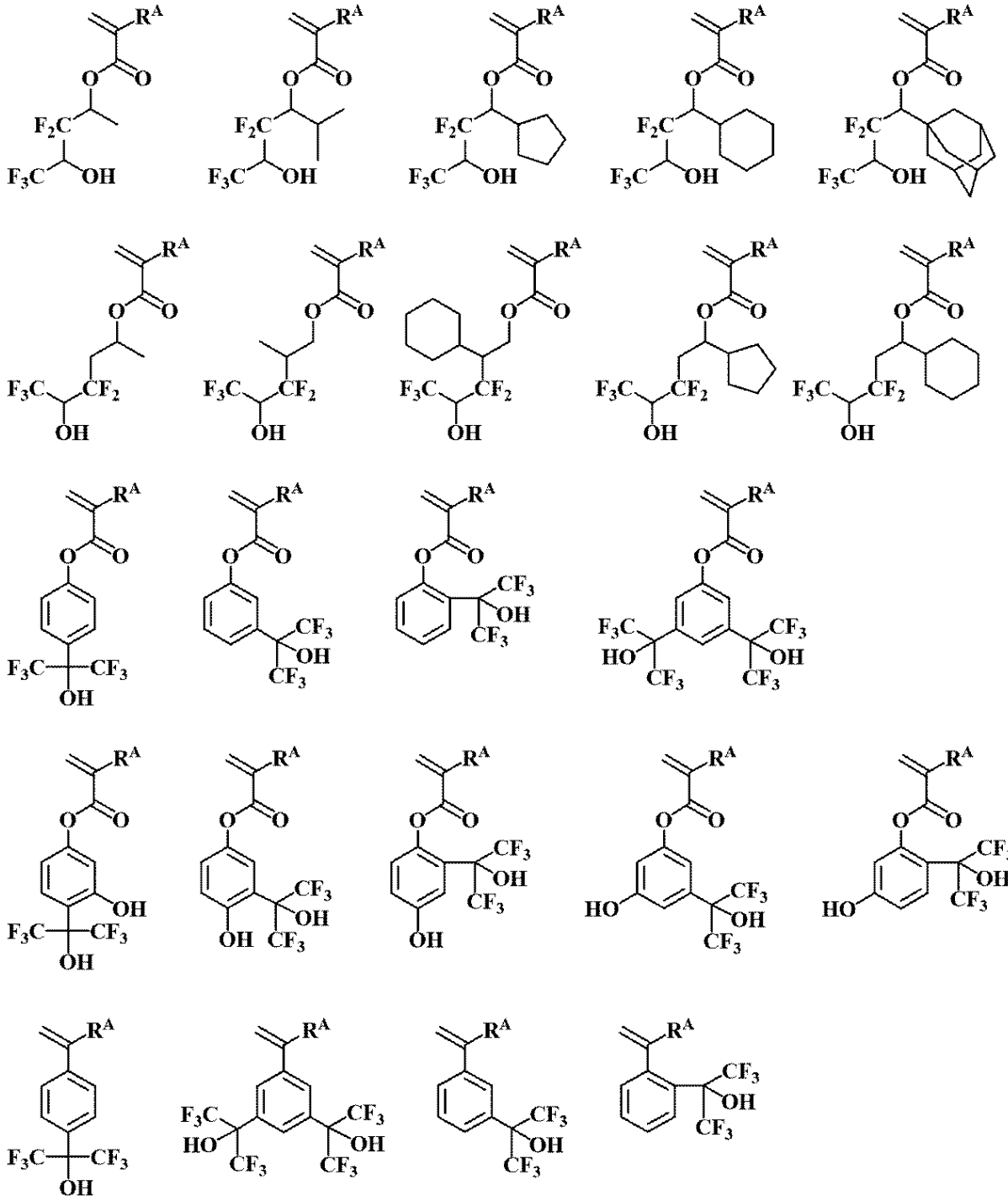
20

30

40

50

【化 1 4】



10

20

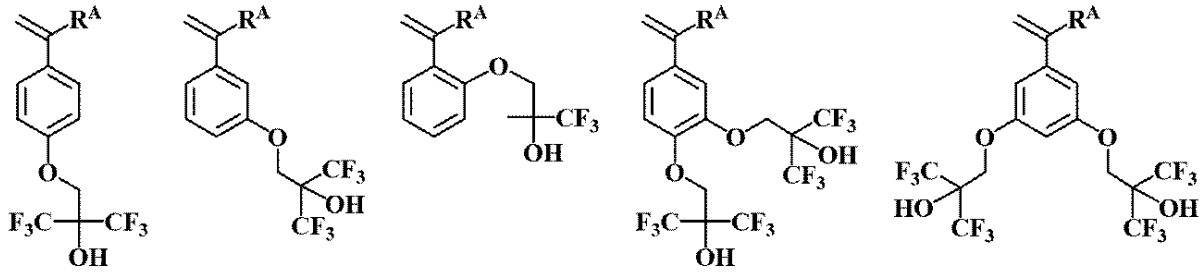
30

【 0 0 3 5】

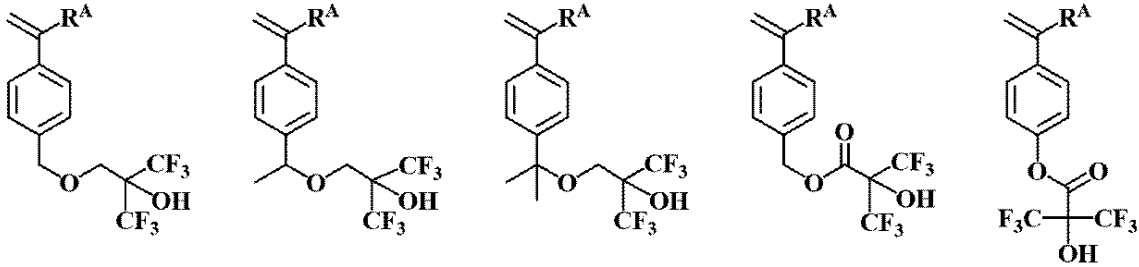
40

50

## 【化 1 5】



10



## 【 0 0 3 6】

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

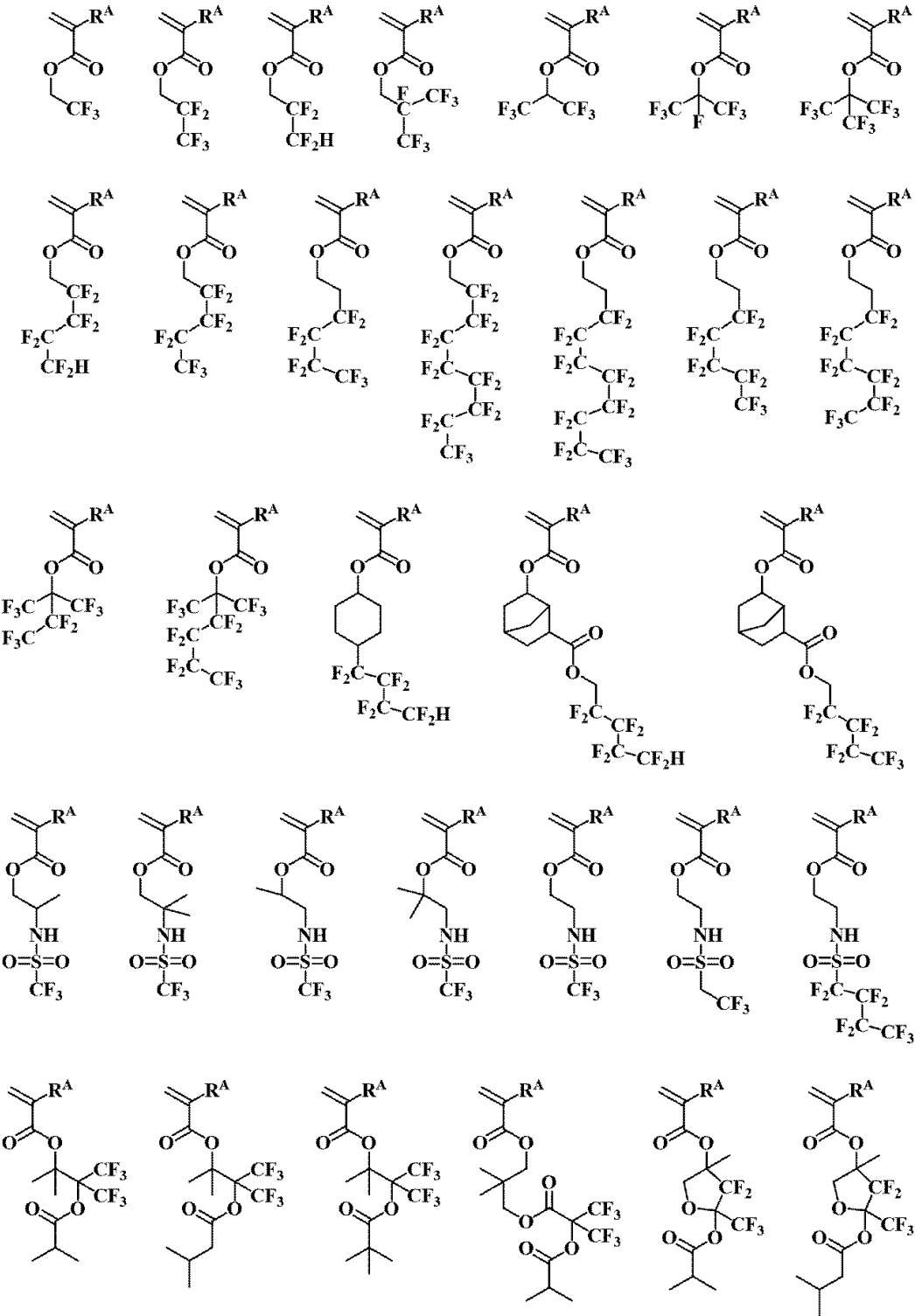
20

30

40

50

【化 1 6】



10

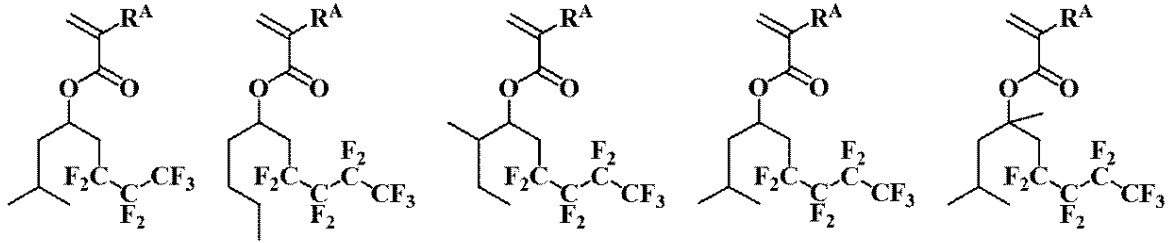
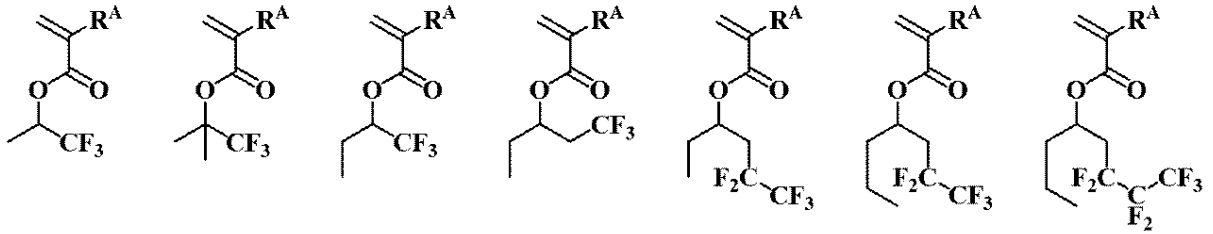
20

30

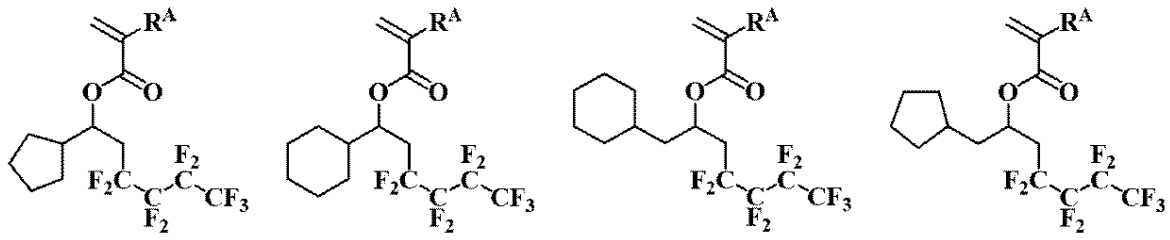
40

【 0 0 3 7】

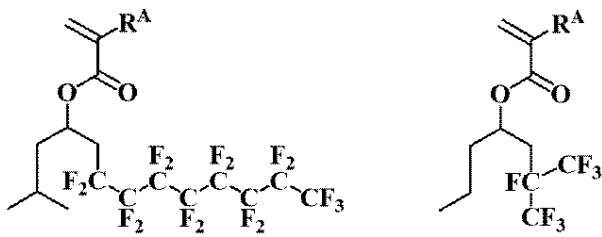
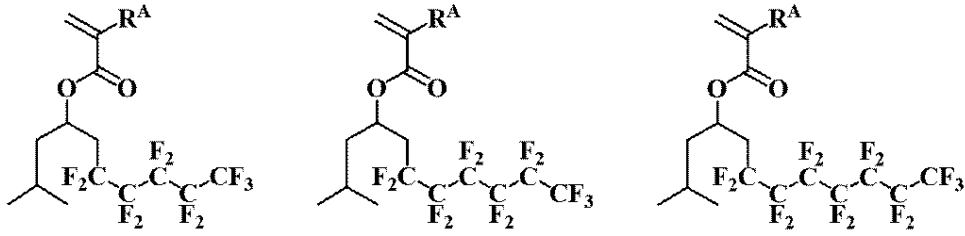
【化 1 7】



10



20



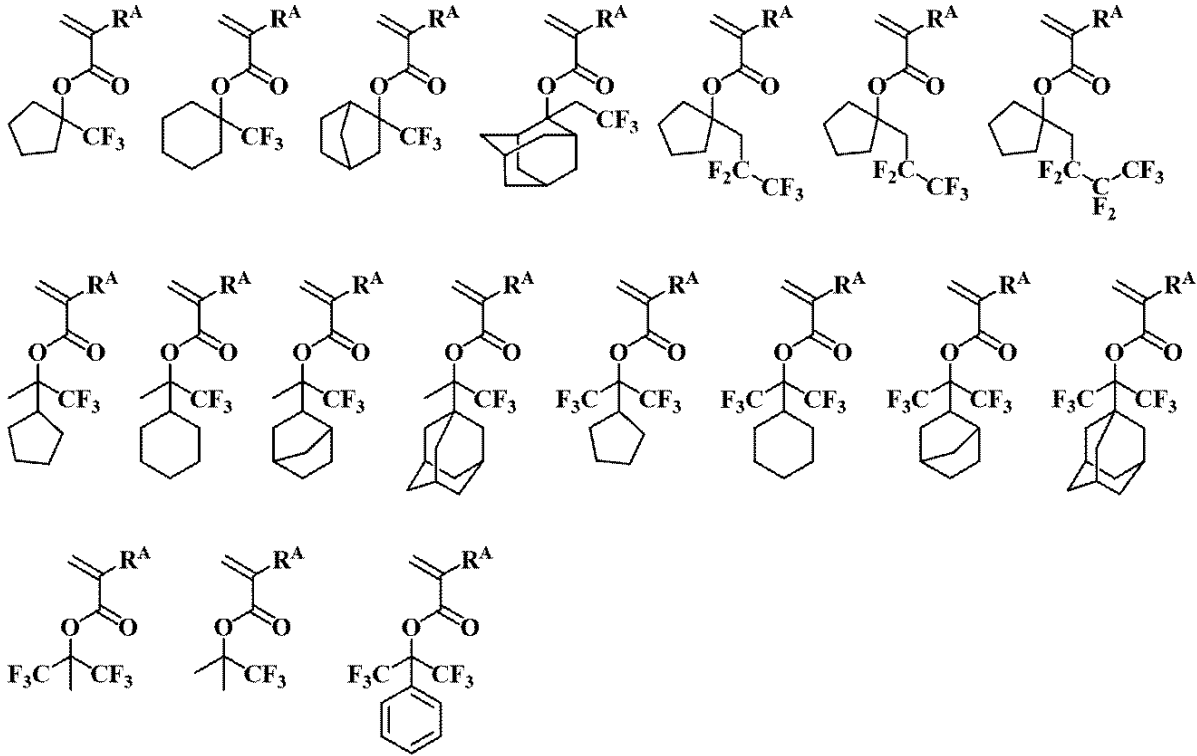
30

【 0 0 3 8 】

40

50

【化 18】

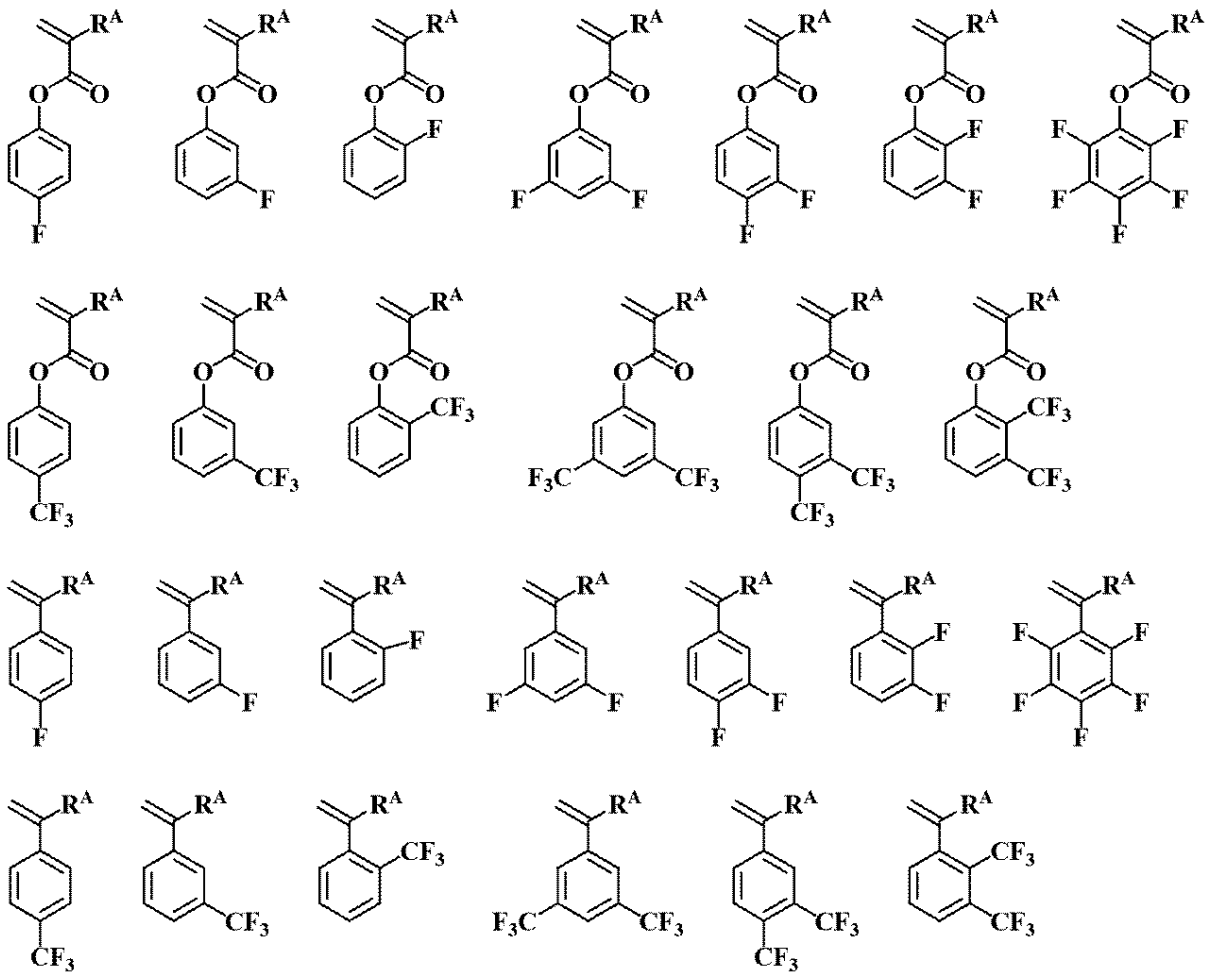


10

20

【0039】

【化 19】



30

40

50

## 【0040】

繰り返し単位 A、B 及び C の含有比率は、 $0 < A < 1.0$ 、 $0 < B < 1.0$ 、 $0 < C < 1.0$ 、 $0 < B + C < 1.0$  が好ましく、 $0.05 < A < 0.9$ 、 $0 < B < 0.95$ 、 $0 < C < 0.95$ 、 $0.1 < B + C < 0.95$  がより好ましく、 $0.1 < A < 0.8$ 、 $0 < B < 0.8$ 、 $0 < C < 0.8$ 、 $0.2 < B + C < 0.9$  が更に好ましい。また、前記ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーは、本発明の効果を損なわない限り、他の繰り返し単位を含んでもよいが、含まない（すなわち、 $A + B + C = 1$  である）ことが好ましい。

## 【0041】

前記ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、 $1,000 \sim 1,000,000$  が好ましく、 $2,000 \sim 100,000$  がより好ましい。また、その分子量分布（Mw/Mn）は、 $1.0 \sim 3.0$  が好ましい。なお、Mw 及び Mn は、溶剤としてテトラヒドロフラン（THF）を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算測定値である。

10

## 【0042】

## [レジスト材料]

本発明のレジスト材料は、前記ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマー及びベースポリマーを含むものである。前記ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーは、レジスト膜の表面に配向することで、レジスト膜表面のアルカリ現像液への溶解性を向上させる。これによってパターンのブリッジ欠陥やパターン倒れを防ぐことができる。

20

## 【0043】

本発明のレジスト材料中、前記ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーの含有量は、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  $0.001 \sim 20$  質量部が好ましく、 $0.01 \sim 10$  質量部がより好ましい。

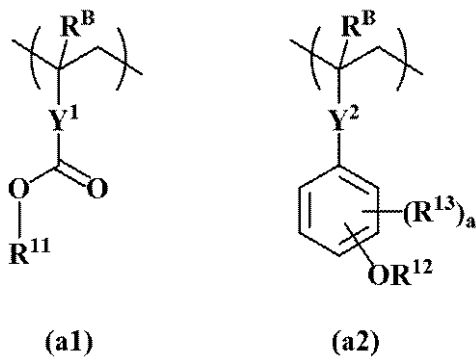
## 【0044】

## [ベースポリマー]

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

30

## 【化20】



40

## 【0045】

式（a1）及び（a2）中、 $R^B$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は、それぞれ独立に、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、炭素数 1～5 の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数 1～5 の飽和ヒドロカルビルオキシ基である。 $Y^1$  は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも 1 種を含む炭素数 1～12 の連結基である。 $Y^2$  は、単結合又はエステル結合である。 $a$  は、 $0 \sim 4$  の整数である。

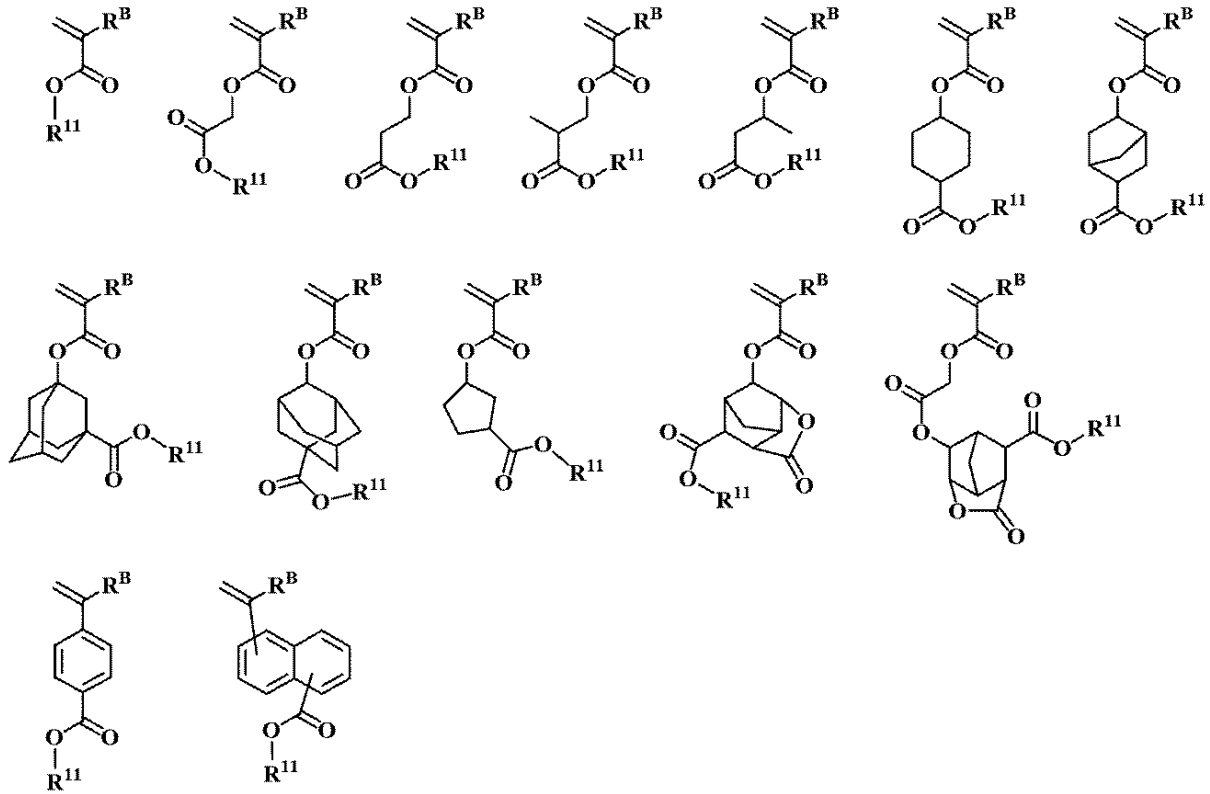
## 【0046】

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

50

に限定されない。なお、下記式中、 $R^B$ 及び $R^{11}$ は、前記と同じである。

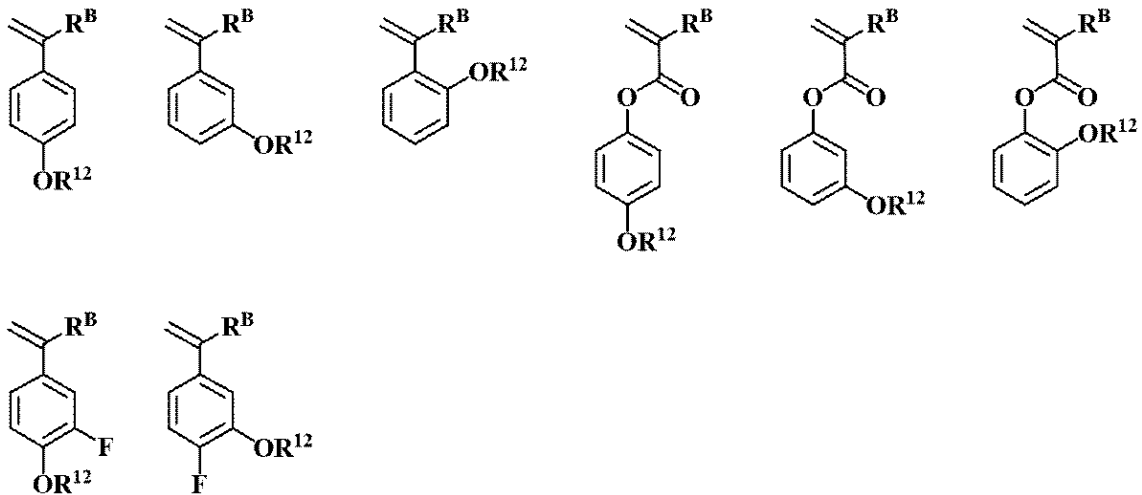
【化 2 1】



【 0 0 4 7】

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、 $R^B$ 及び $R^{12}$ は、前記と同じである。

【化 2 2】



【 0 0 4 8】

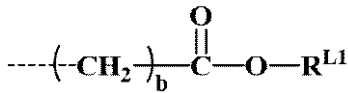
式 (A) 中の $R^L$ で表される酸不安定基、式 (a 1) 中の $R^{11}$ で表される酸不安定基及び式 (a 2) 中の $R^{12}$ で表される酸不安定基としては、例えば、特開 2013 - 80033 号公報、特開 2013 - 83821 号公報に記載のものが挙げられる。

【 0 0 4 9】

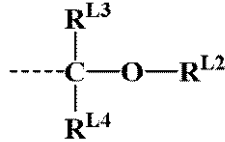
典型的には、前記酸不安定基としては、下記式 (AL - 1) ~ (AL - 3) で表されるものが挙げられる。



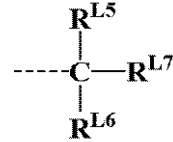
【化 2 3】



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

(式中、破線は、結合手である。)

【0050】

式(A L - 1)及び(A L - 2)中、 $\text{R}^{\text{L}1}$ 及び $\text{R}^{\text{L}2}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~40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。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。前記ヒドロカルビル基としては、炭素数1~40の飽和ヒドロカルビル基が好ましく、炭素数1~20の飽和ヒドロカルビル基がより好ましい。

【0051】

式(A L - 1)中、 $b$ は、0~10の整数であり、1~5の整数が好ましい。

【0052】

式(A L - 2)中、 $\text{R}^{\text{L}3}$ 及び $\text{R}^{\text{L}4}$ 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。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。前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、 $\text{R}^{\text{L}2}$ 、 $\text{R}^{\text{L}3}$ 及び $\text{R}^{\text{L}4}$ のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数3~20の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数4~16の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

【0053】

式(A L - 3)中、 $\text{R}^{\text{L}5}$ 、 $\text{R}^{\text{L}6}$ 及び $\text{R}^{\text{L}7}$ 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。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。前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、 $\text{R}^{\text{L}5}$ 、 $\text{R}^{\text{L}6}$ 及び $\text{R}^{\text{L}7}$ のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3~20の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数4~16の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

【0054】

前記ベースポリマーは、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、 $\text{R}^{\text{B}}$ は、前記と同じである。

10

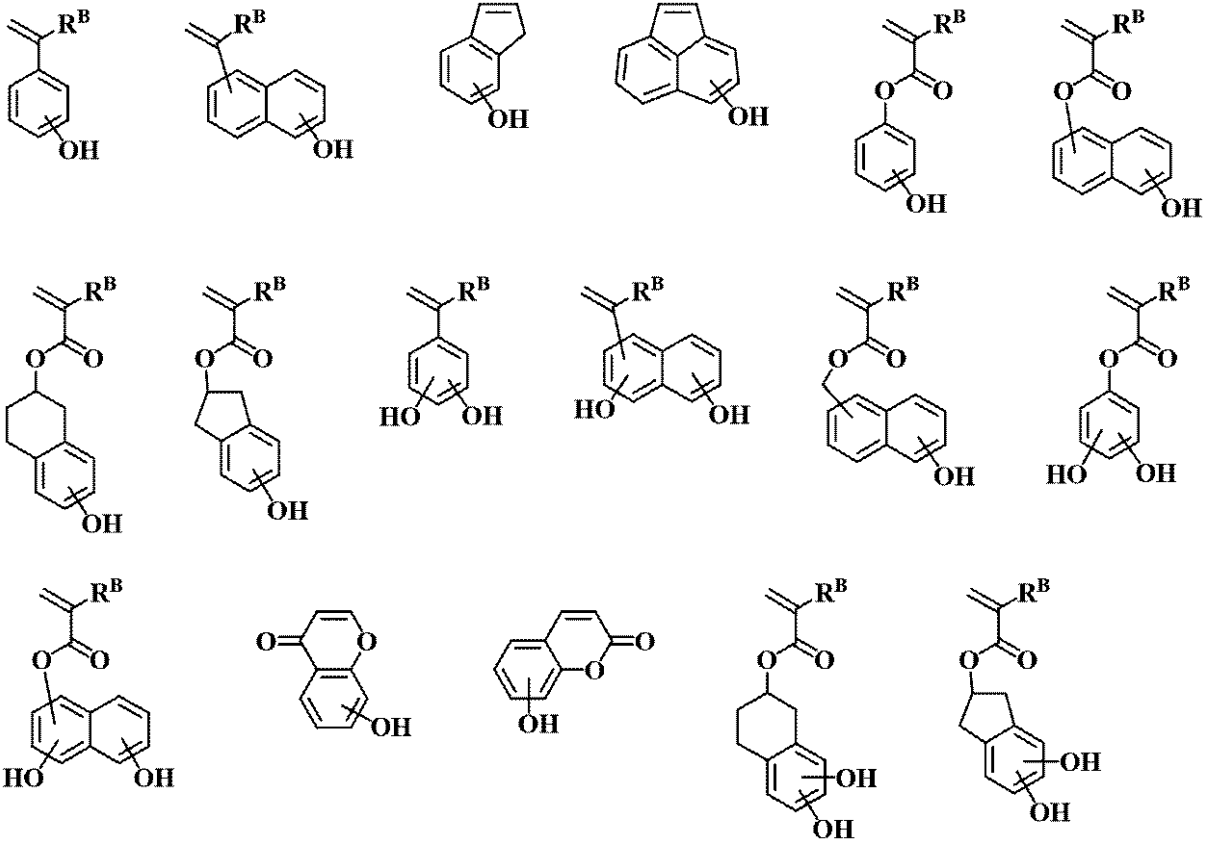
20

30

40

50

## 【化 2 4】



10

20

## 【0055】

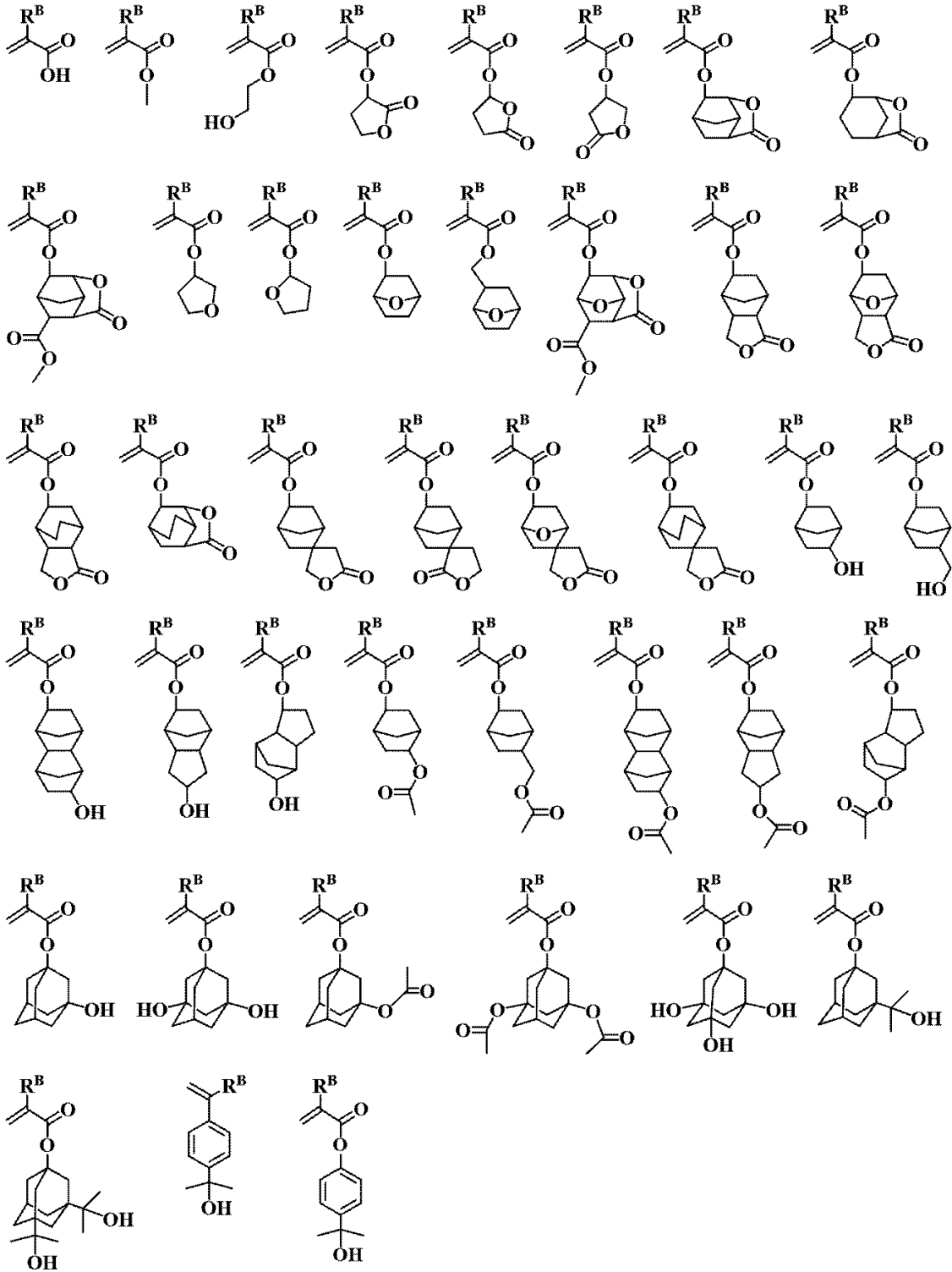
前記ベースポリマーは、更に、他の密着性基として、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、シアノ基又はカルボキシ基を含む繰返し単位 c を含んでもよい。繰返し単位 c を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R<sup>B</sup>は、前記と同じである。

30

40

50

【化 2 5】



10

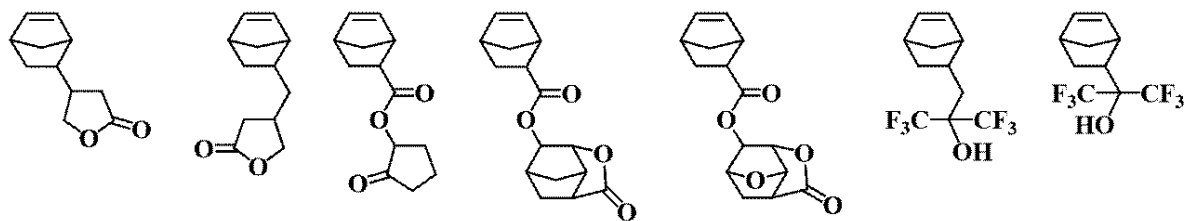
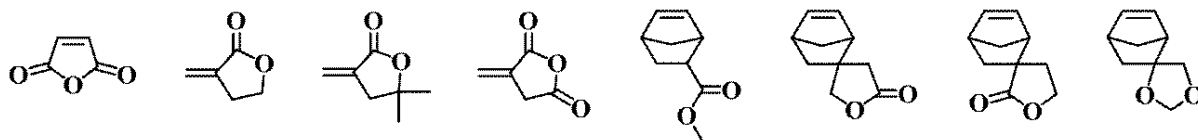
20

30

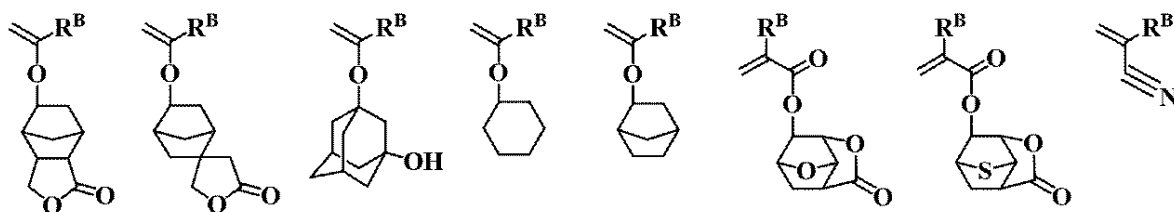
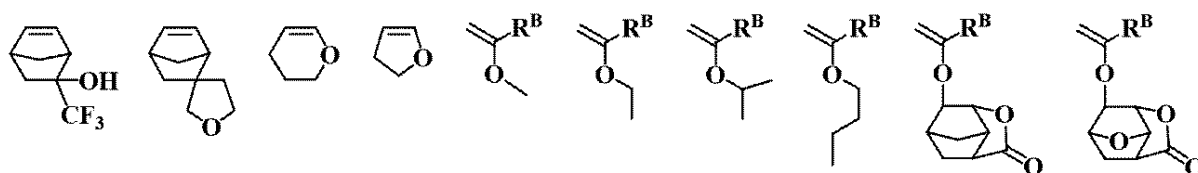
40

【 0 0 5 6】

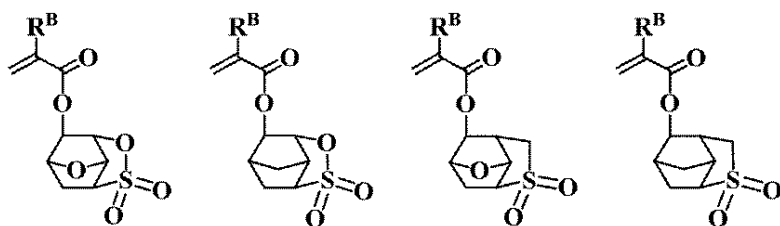
【化 2 6】



10



20



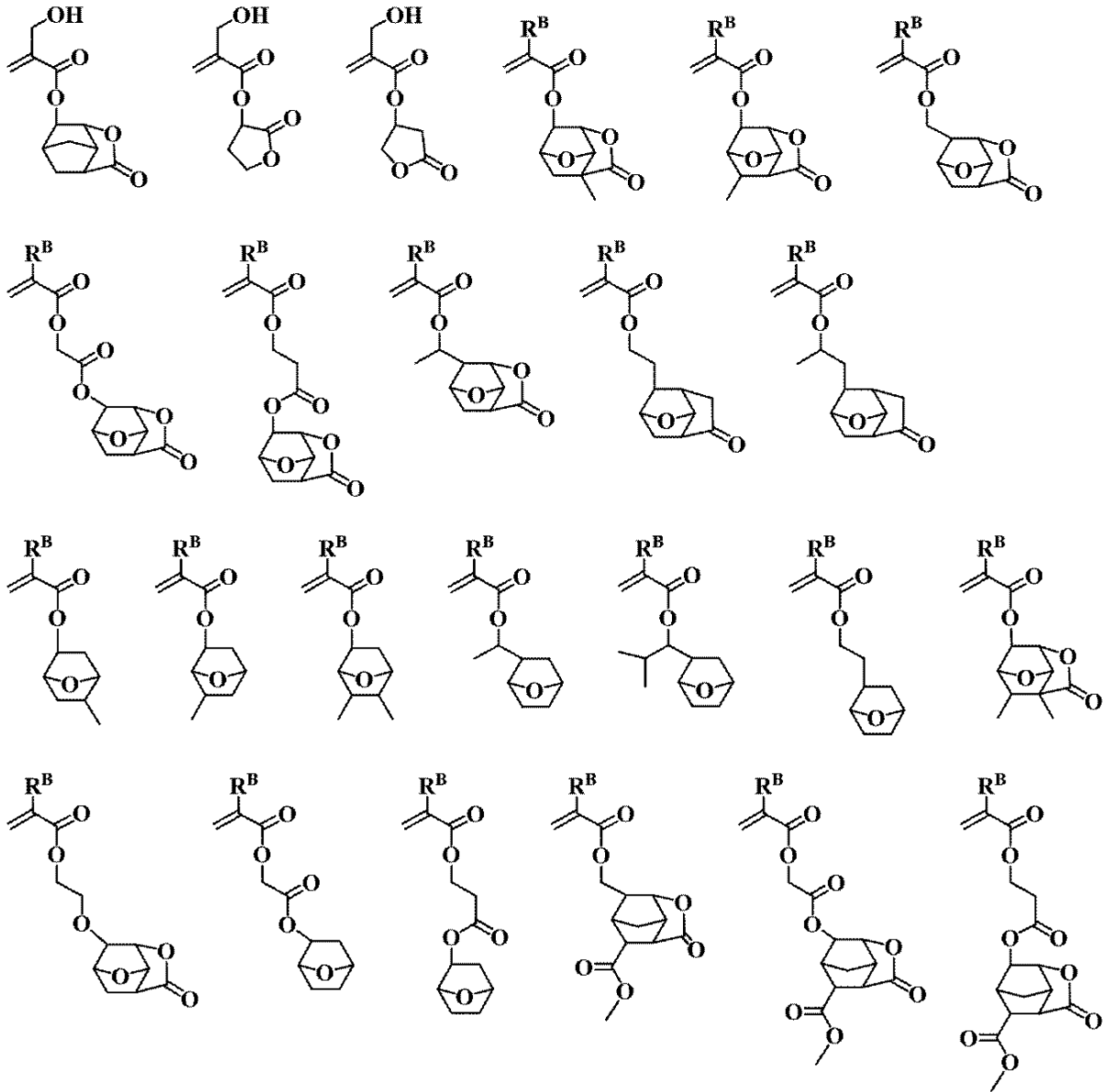
30

【 0 0 5 7】

40

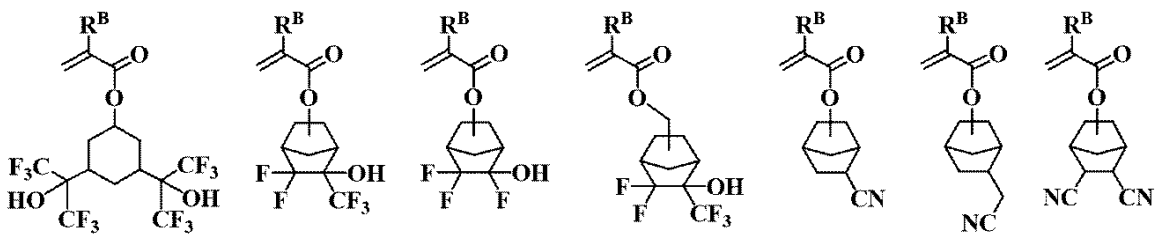
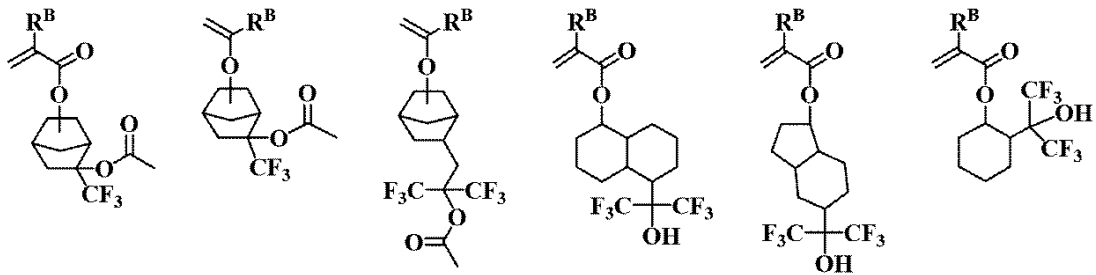
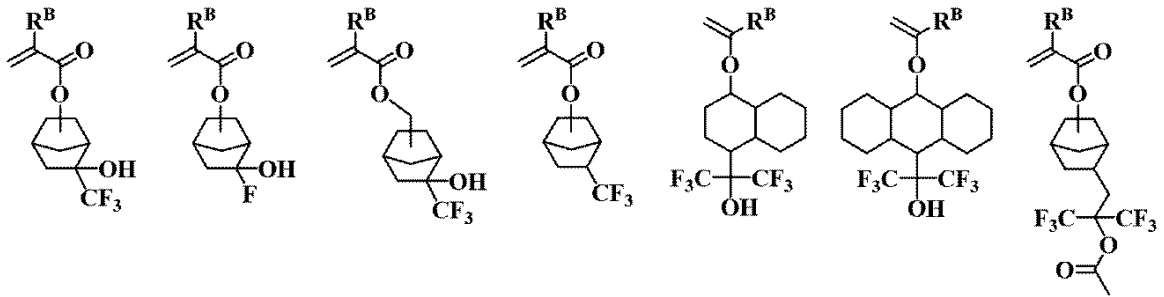
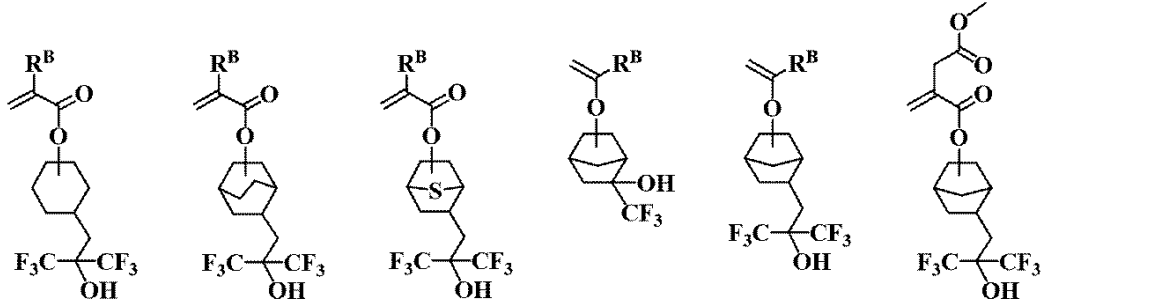
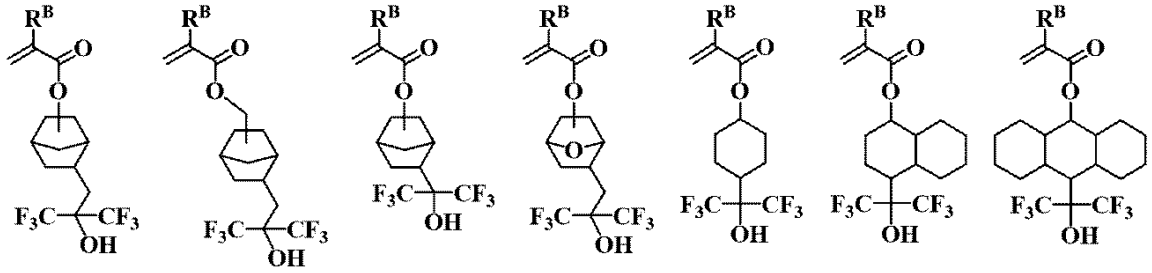
50

【化 2 7】



【 0 0 5 8 】

【化 2 8】



【 0 0 5 9】

10

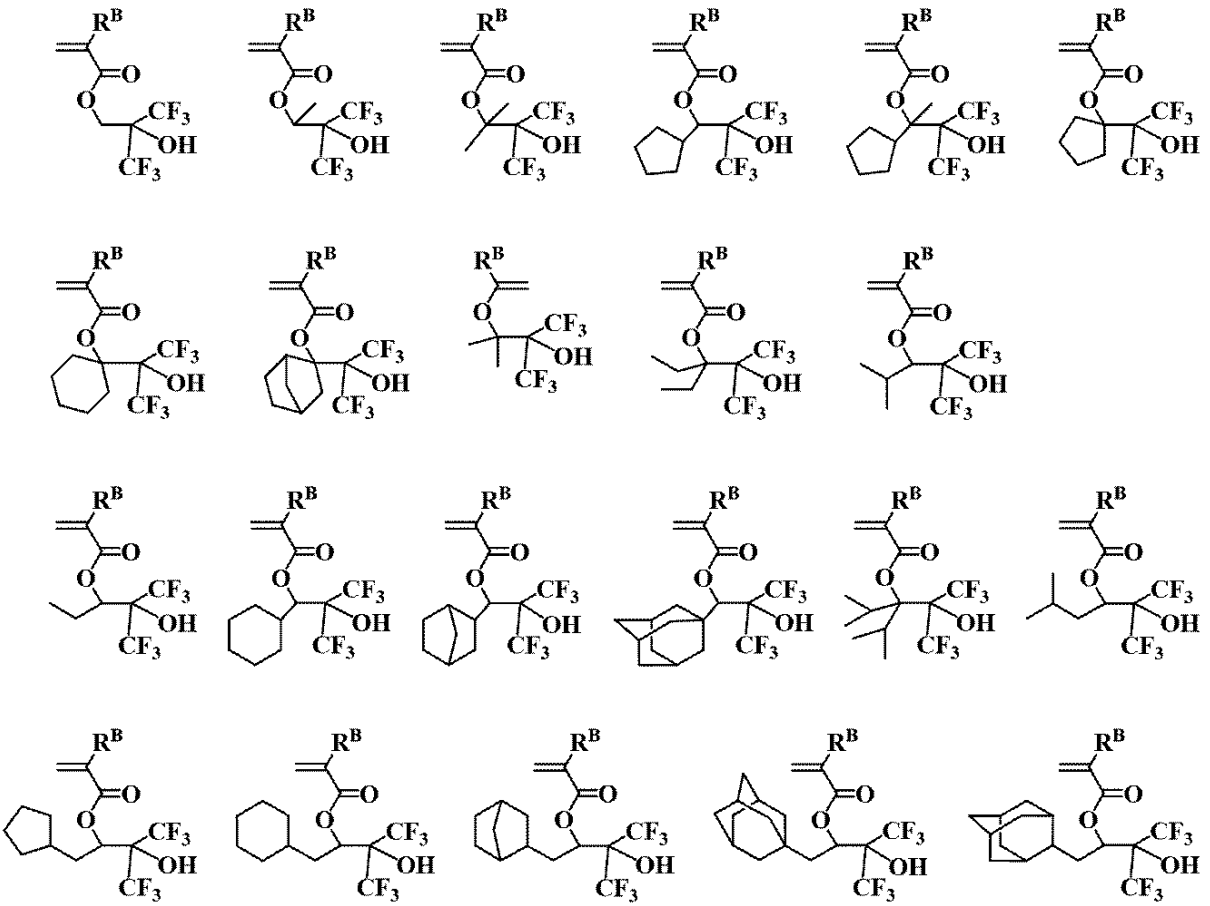
20

30

40

50

【化 2 9】



10

20

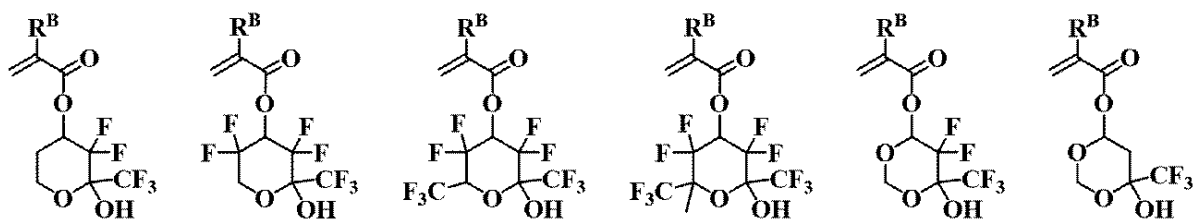
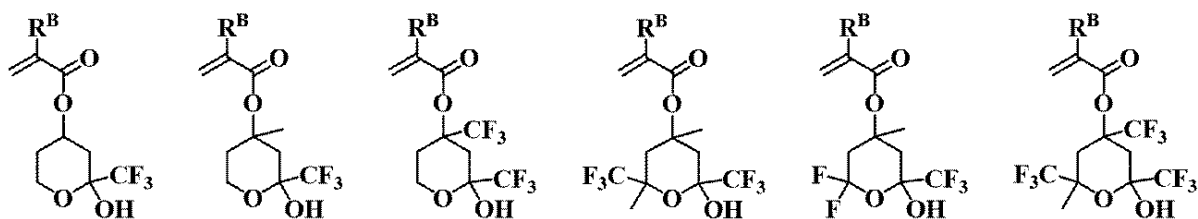
【 0 0 6 0】

30

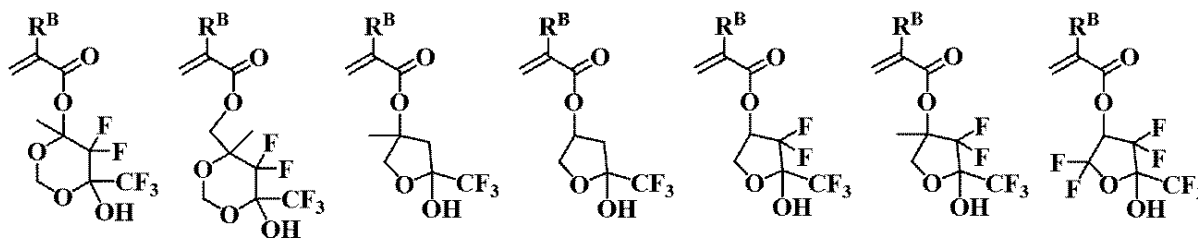
40

50

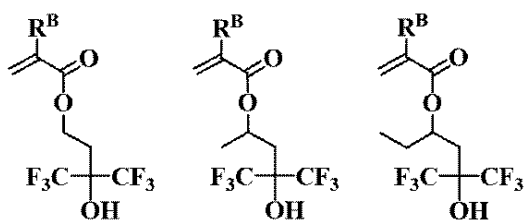
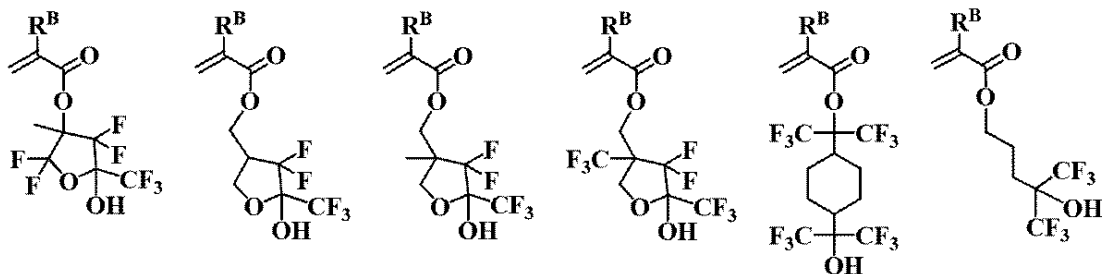
【化 3 0】



10



20



30

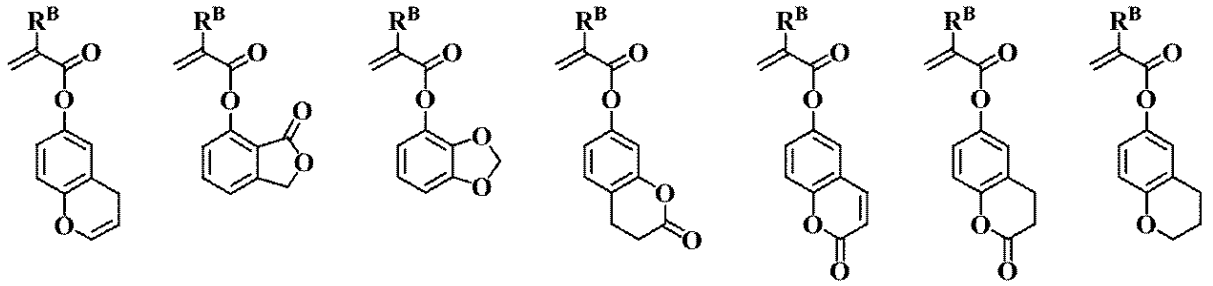
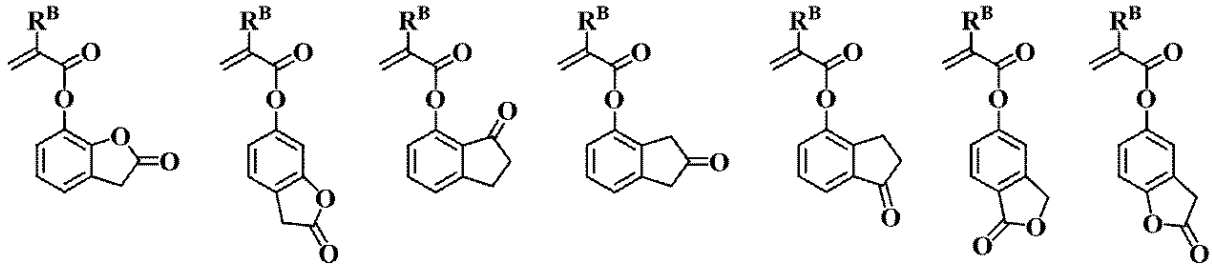
【 0 0 6 1】

40

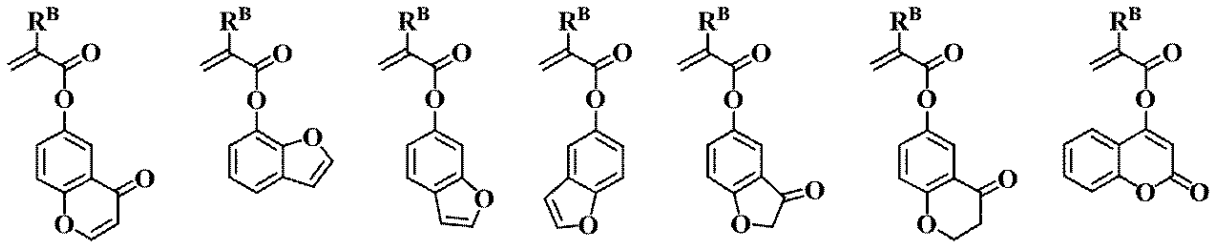
50



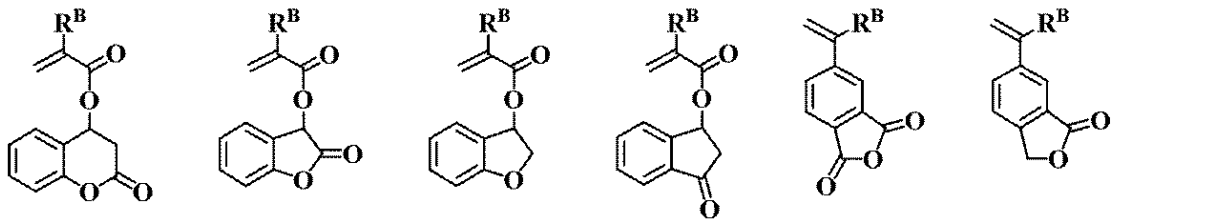
【化 3 1】



10



20



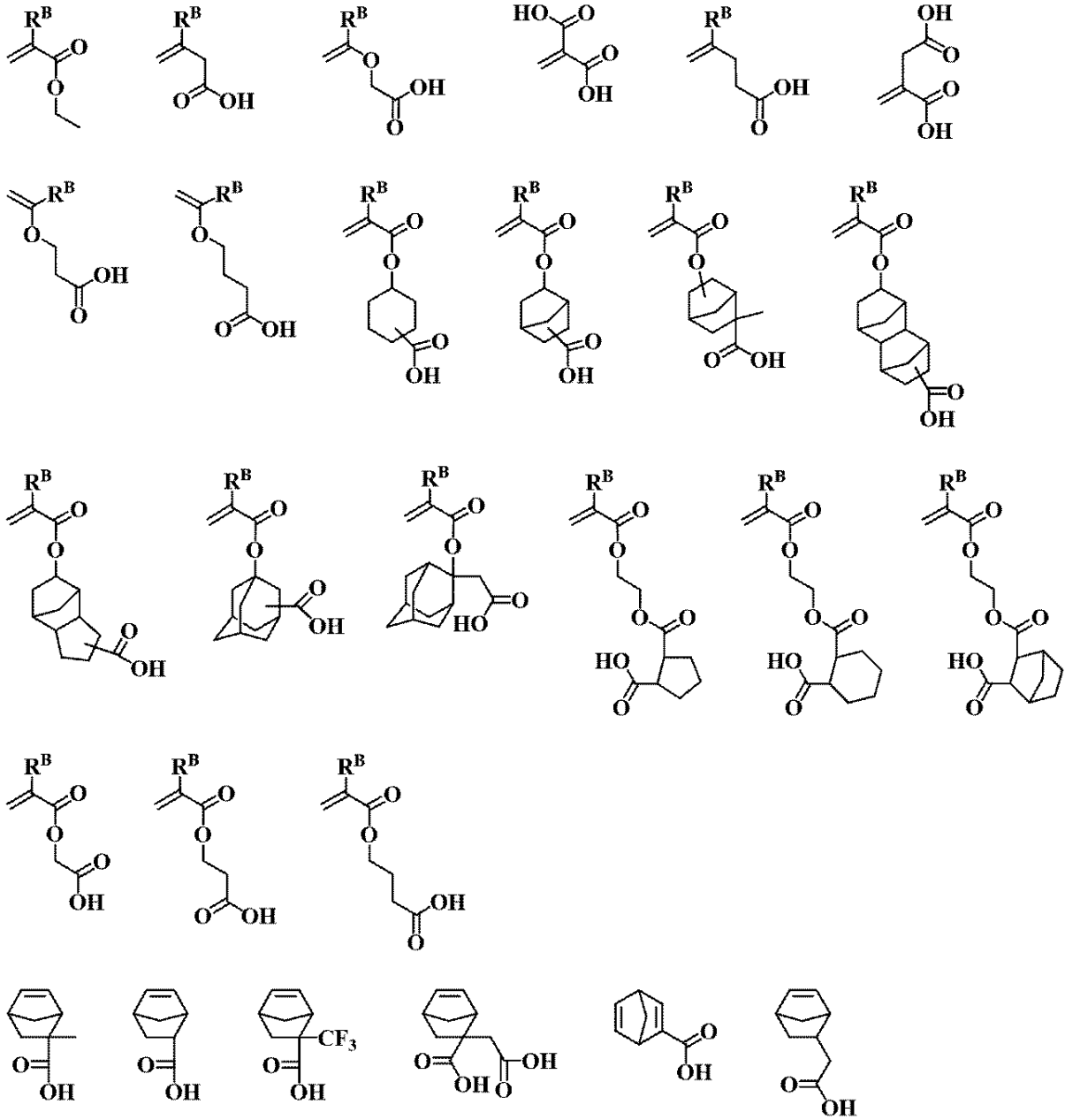
30

【 0 0 6 2】

40

50

【化 3 2】



【 0 0 6 3 】

10

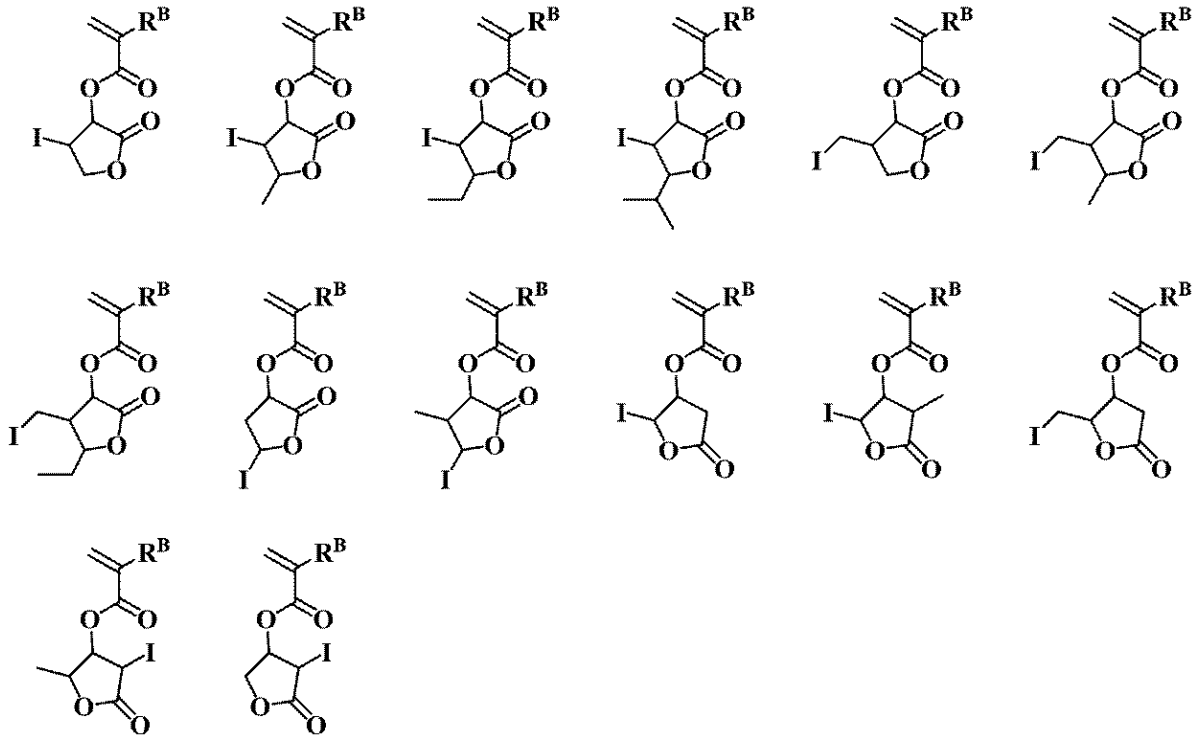
20

30

40

50

## 【化 3 3】



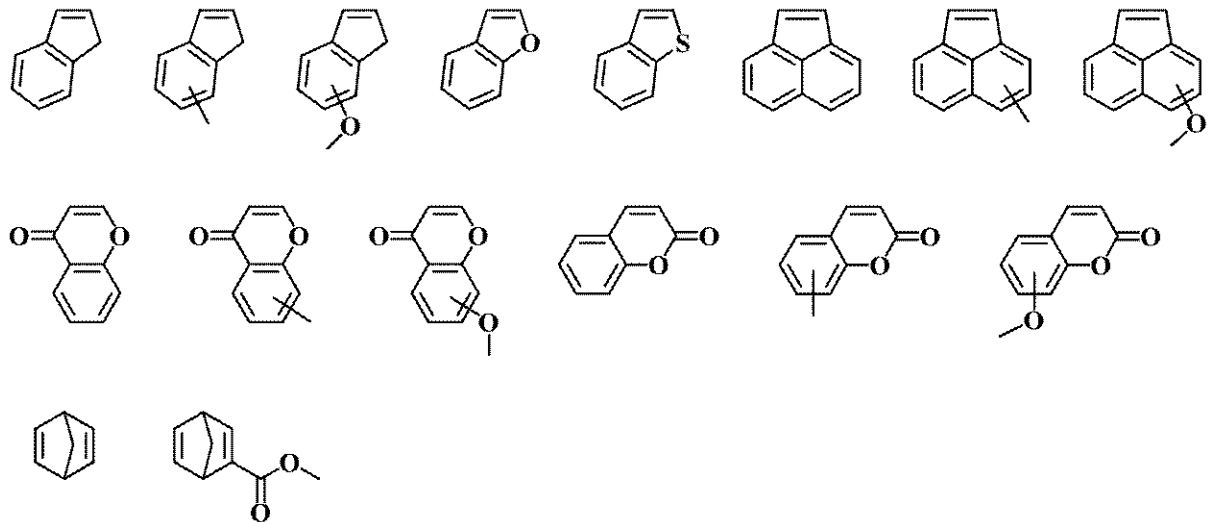
10

20

## 【0064】

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

## 【化 3 4】



30

40

## 【0065】

前記ベースポリマーは、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由来する繰り返し単位 e を含んでもよい。

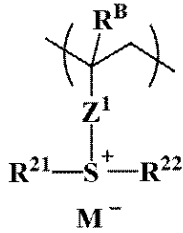
## 【0066】

前記ベースポリマーは、重合性不飽和結合を含むオニウム塩由来する繰り返し単位 f を含んでもよい。好ましい繰り返し単位 f としては、下記式 (f 1) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 f 1 ともいう。)、下記式 (f 2) で表される繰り返し単位 (

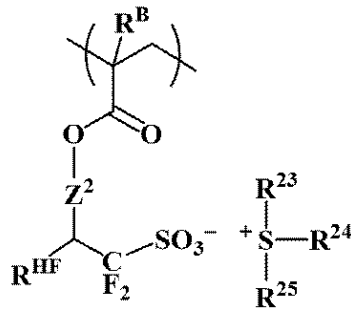
50

以下、繰り返し単位 f 2 と同じ。 ) 及び下記式 ( f 3 ) で表される繰り返し単位 ( 以下、繰り返し単位 f 3 と同じ。 ) が挙げられる。なお、繰り返し単位 f 1 ~ f 3 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。

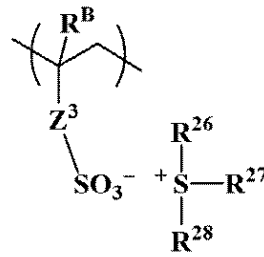
## 【化 3 5】



(f1)



(f2)



(f3)

10

## 【0067】

式 ( f 1 ) ~ ( f 3 ) 中、 $R^B$  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、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基若しくはこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基、又は  $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$  若しくは  $-C(=O)-NH-Z^{11}-$  である。 $Z^{11}$  は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数 7 ~ 18 の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 $Z^2$  は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$  又は  $-Z^{21}-O-C(=O)-$  である。 $Z^{21}$  は、炭素数 1 ~ 12 の飽和ヒドロカルビレン基であり、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでいてもよい。 $Z^3$  は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$  又は  $-C(=O)-NH-Z^{31}-$  である。 $Z^{31}$  は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。なお、 $Z^{11}$  及び  $Z^{31}$  で表される脂肪族ヒドロカルビレン基は、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。 $Z^{21}$  で表される飽和ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

20

30

## 【0068】

式 ( f 1 ) ~ ( f 3 ) 中、 $R^{21} \sim R^{28}$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 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。その具体例としては、後述する式 ( 1 - 1 ) 及び ( 1 - 2 ) 中の  $R^{101} \sim R^{105}$  の説明において例示するものと同様のものが挙げられる。

## 【0069】

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いてもよい。このとき、前記環としては、後述する式 ( 1 - 1 ) の説明において  $R^{101}$  と  $R^{102}$  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するものと同様のものが挙げられる。

40

## 【0070】

式 ( f 2 ) 中、 $R^{HF}$  は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

## 【0071】

式 ( f 1 ) 中、 $M^-$  は、非求核性対向イオンである。前記非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン、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、

50

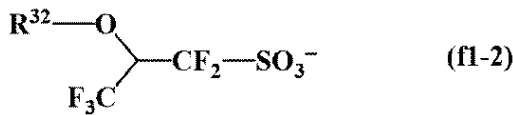
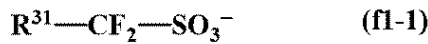
4 - フルオロベンゼンスルホネートイオン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリアルスルホネートイオン、メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルキルスルホネートイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミドイオン等のイミドイオン、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドイオン、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドイオン等のメチドイオンが挙げられる。

【0072】

前記非求核性対向イオンとしては、更に、下記式(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。

10

【化36】



【0073】

20

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、該ヒドロカルビル基は、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、ラクトン環又はフッ素原子を含んでいてもよい。前記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、後述する式(1A')中の $R^{11}$ で表されるヒドロカルビル基として例示するものと同様のものが挙げられる。

【0074】

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、該ヒドロカルビル基及びヒドロカルビルカルボニル基は、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。前記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、後述する式(1A')中の $R^{11}$ で表されるヒドロカルビル基として例示するものと同様のものが挙げられる。

30

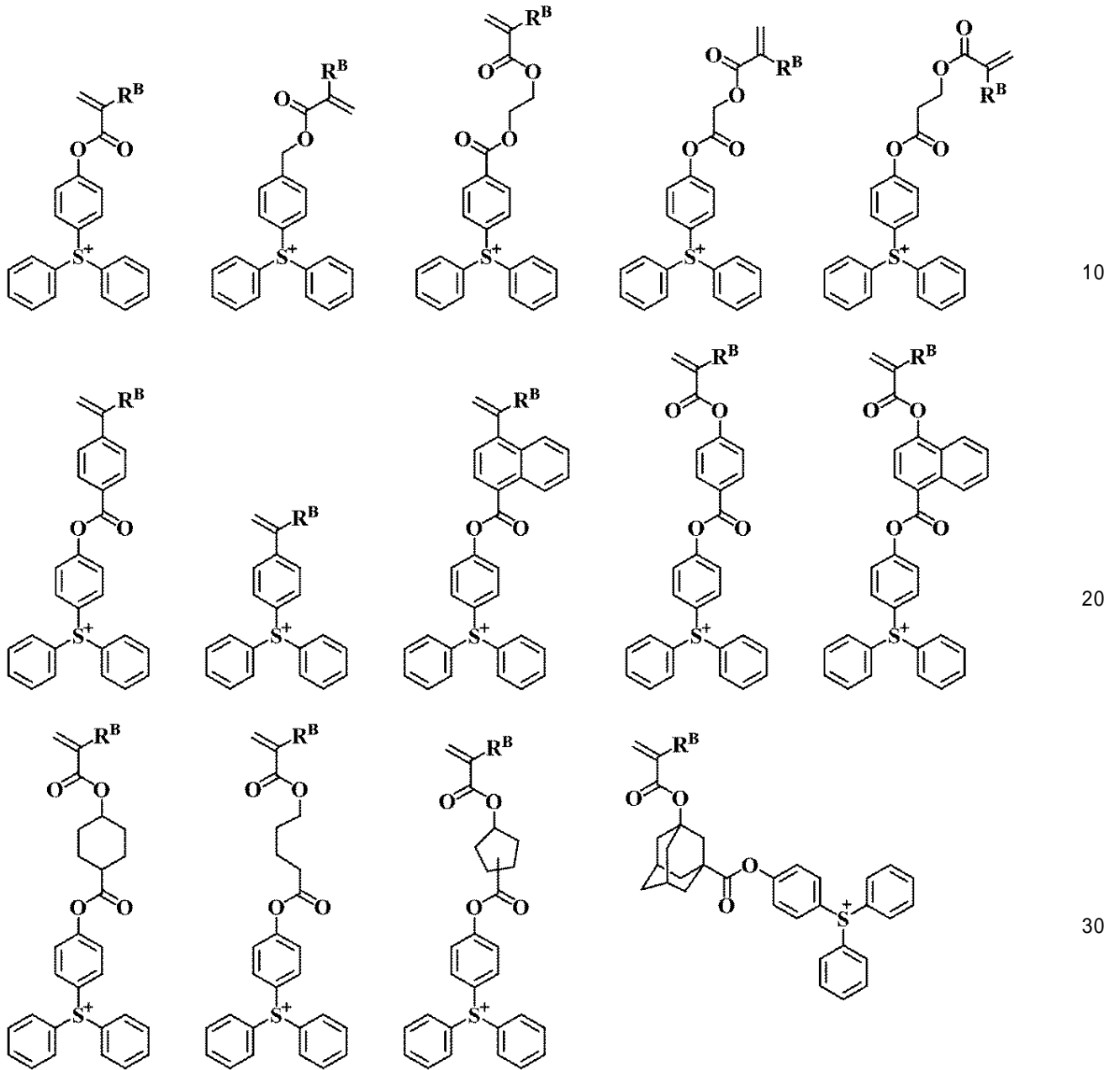
【0075】

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、 $R^B$ は、前記と同じである。

40

50

## 【化 3 7】



## 【0076】

繰返し単位 f 2 又 f 3 を与えるモノマーのカチオンとしては、後述する式 (1-1) で表されるスルホニウム塩のカチオンとして例示するものと同様のものが挙げられる。

## 【0077】

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

10

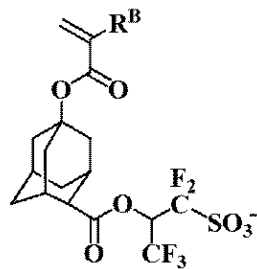
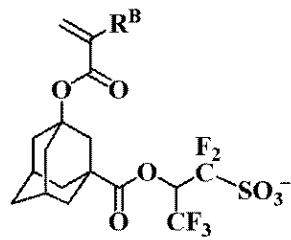
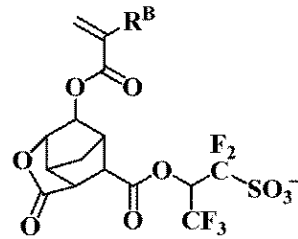
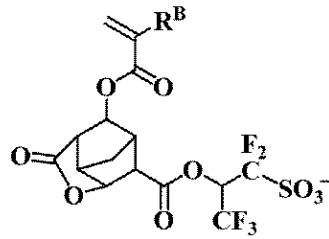
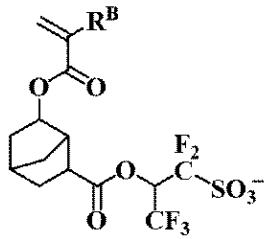
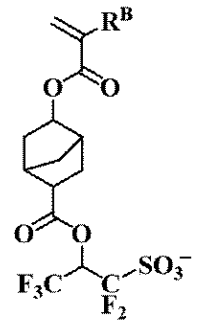
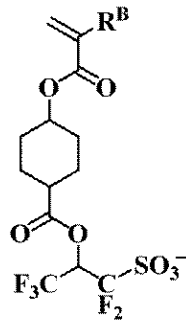
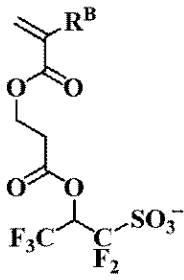
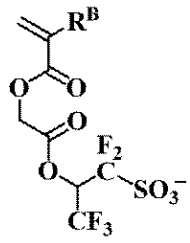
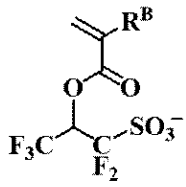
20

30

40

50

【化 3 8】



【 0 0 7 8】

10

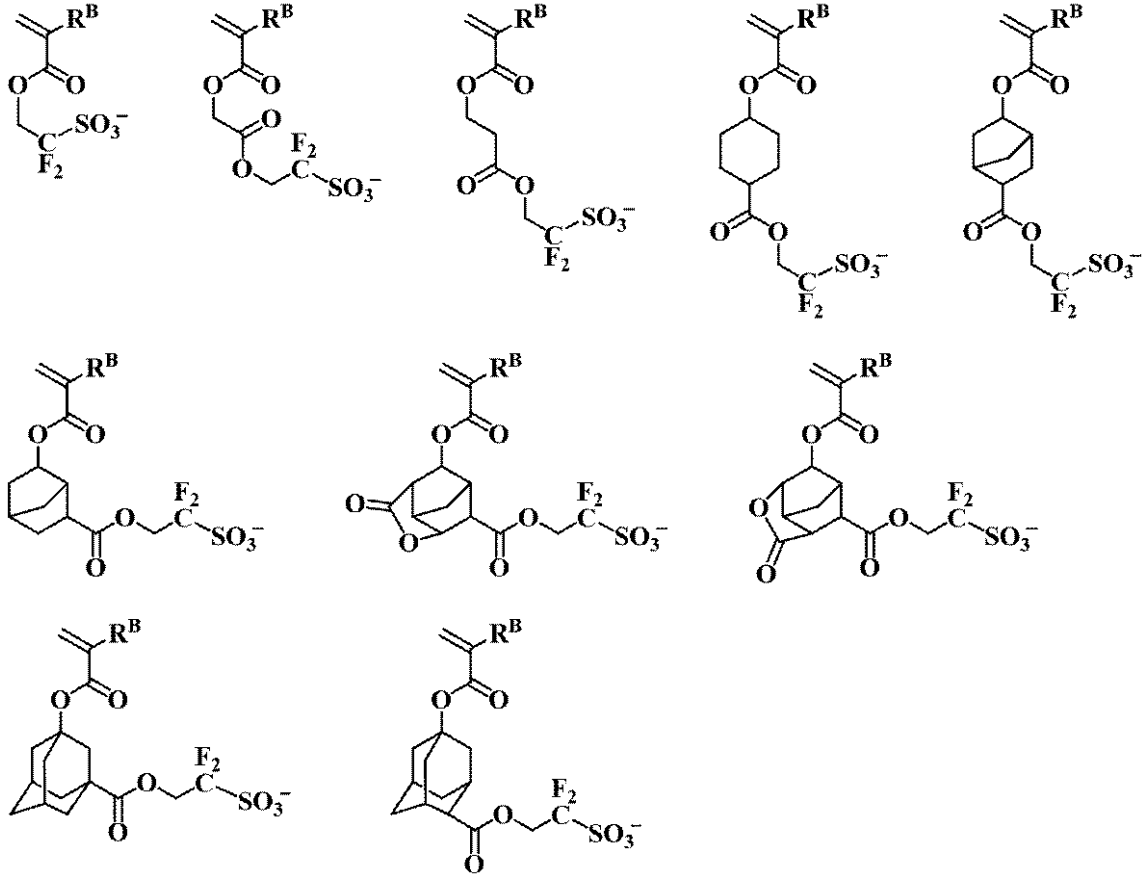
20

30

40

50

【化 3 9】



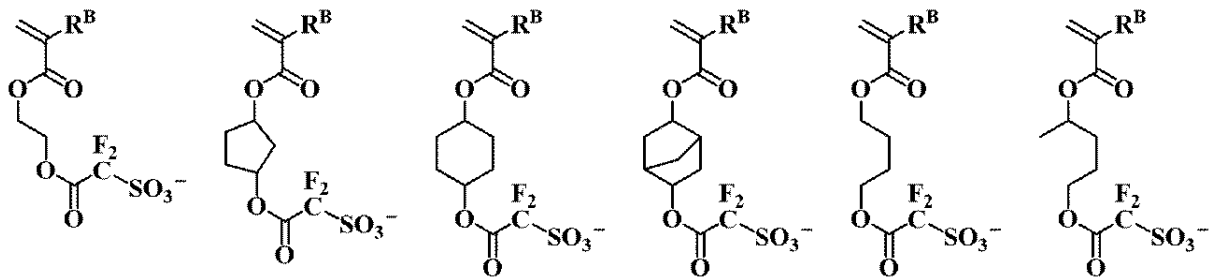
10

20

【 0 0 7 9】

繰り返し単位 f 3 を与えるモノマーのアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R<sup>B</sup>は、前記と同じである。

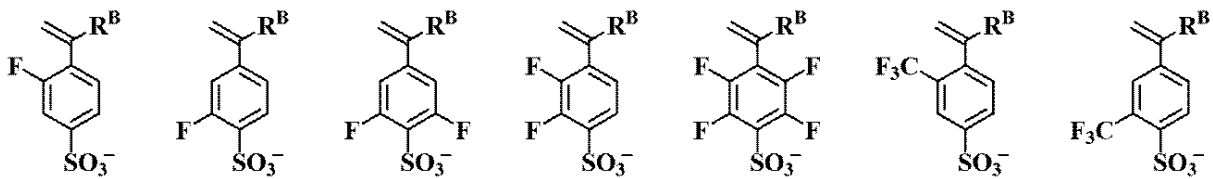
【化 4 0】



30

【 0 0 8 0】

【化 4 1】



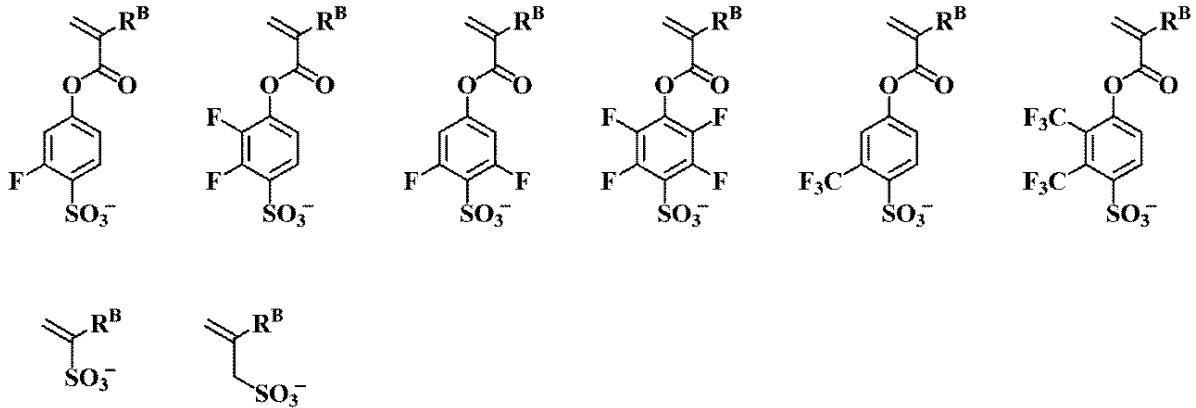
40

【 0 0 8 1】

50



## 【化 4 2】



10

## 【0082】

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やCDUが改善される。なお、繰り返し単位fを含むベースポリマー（すなわち、ポリマーバウンド型酸発生剤）を用いる場合、後述する添加型酸発生剤の配合を省略し得る。

## 【0083】

ポジ型レジスト材料用のベースポリマーは、酸不安定基を含む繰り返し単位a1又はa2を必須とする。この場合、繰り返し単位a1、a2、b、c、d、e及びfの含有比率は、 $0 < a1 < 1.0$ 、 $0 < a2 < 1.0$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.8$ 及び $0 < f < 0.5$ が好ましく、 $0 < a1 < 0.9$ 、 $0 < a2 < 0.9$ 、 $0.1 < a1 + a2 < 0.9$ 、 $0 < b < 0.8$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.7$ 及び $0 < f < 0.4$ がより好ましく、 $0 < a1 < 0.8$ 、 $0 < a2 < 0.8$ 、 $0.1 < a1 + a2 < 0.8$ 、 $0 < b < 0.75$ 、 $0 < c < 0.75$ 、 $0 < d < 0.6$ 、 $0 < e < 0.6$ 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f1～f3から選ばれる少なくとも1種である場合、 $f = f1 + f2 + f3$ である。また、 $a1 + a2 + b + c + d + e + f = 1.0$ である。

20

## 【0084】

一方、ネガ型レジスト材料用のベースポリマーは、酸不安定基は必ずしも必要ではない。このようなベースポリマーとしては、繰り返し単位bを含み、必要に応じて更に繰り返し単位c、d、e及びfを含むものが挙げられる。これらの繰り返し単位の含有比率は、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.8$ 及び $0 < f < 0.5$ が好ましく、 $0.2 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.7$ 及び $0 < f < 0.4$ がより好ましく、 $0.3 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.75$ 、 $0 < d < 0.6$ 、 $0 < e < 0.6$ 及び $0 < f < 0.3$ が更に好ましい。なお、繰り返し単位fが繰り返し単位f1～f3から選ばれる少なくとも1種である場合、 $f = f1 + f2 + f3$ である。また、 $b + c + d + e + f = 1.0$ である。

30

## 【0085】

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

40

## 【0086】

重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、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50～80である。反応時間は、好ましくは2～100時間、より好ましくは5～20時間である。

## 【0087】

50

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。

【0088】

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

【0089】

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。

【0090】

前記ベースポリマーは、そのMwが、好ましくは $1,000 \sim 500,000$ 、より好ましくは $2,000 \sim 30,000$ である。Mwが前記範囲であれば、レジスト膜の耐熱性やアルカリ現像液への溶解性が良好である。

【0091】

また、前記ベースポリマーにおいてMw/Mnが広い場合は、低分子量や高分子量のポリマーが存在するため、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。パターンルールが微細化するに従って、MwやMw/Mnの影響が大きくなりやすいことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、前記ベースポリマーのMw/Mn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。

【0092】

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

【0093】

[酸発生剤]

本発明のレジスト材料は、強酸を発生する酸発生剤（以下、添加型酸発生剤ともいう。）を含んでもよい。ここでいう強酸とは、化学増幅ポジ型レジスト材料の場合はベースポリマーの酸不安定基の脱保護反応を起こすのに十分な酸性度を有している化合物を意味し、化学増幅ネガ型レジスト材料の場合は酸による極性変化反応又は架橋反応を起こすのに十分な酸性度を有している化合物を意味する。このような酸発生剤を含むことで、本発明のレジスト材料が、化学増幅ポジ型レジスト材料又は化学増幅ネガ型レジスト材料として機能することができる。

【0094】

前記酸発生剤としては、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物（光酸発生剤）が挙げられる。光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいかなるものでも構わないが、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生するものが好ましい。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。光酸発生剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0122]～[0142]に記載されているものが挙げられる。

【0095】

また、光酸発生剤として、下記式(1-1)で表されるスルホニウム塩や、下記式(1-2)で表されるヨードニウム塩も好適に使用できる。

10

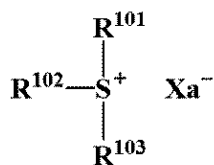
20

30

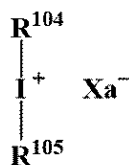
40

50

## 【化 4 3】



(1-1)



(1-2)

## 【0096】

式(1-1)及び(1-2)中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{105}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。

## 【0097】

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

## 【0098】

$\text{R}^{101} \sim \text{R}^{105}$ で表される炭素数1~20の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、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等の炭素数1~20のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数3~20の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、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；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等の炭素数2~20のアルキニル基；シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基等の炭素数3~20の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、*n*-プロピルナフチル基、イソプロピルナフチル基、*n*-ブチルナフチル基、イソブチルナフチル基、*sec*-ブチルナフチル基、*tert*-ブチルナフチル基等の炭素数6~20のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7~20のアラルキル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。

## 【0099】

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。

## 【0100】

また、 $\text{R}^{101}$ 及び $\text{R}^{102}$ が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき、前記環としては、以下に示す構造のものが好ましい。

10

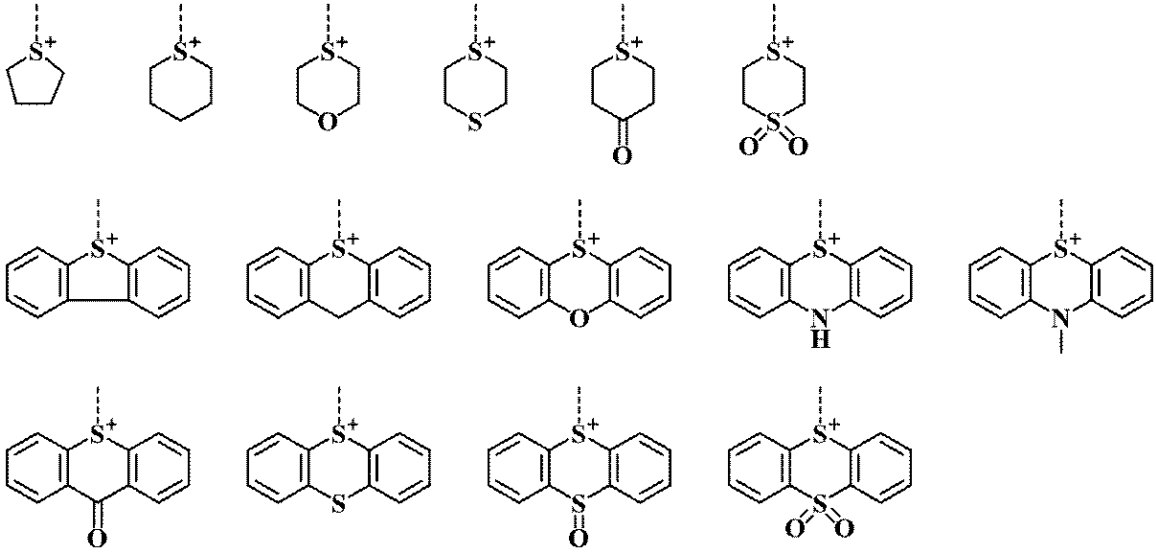
20

30

40

50

## 【化 4 4】



10

(式中、破線は、R<sup>103</sup>との結合手である。)

## 【0101】

式(1-1)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。

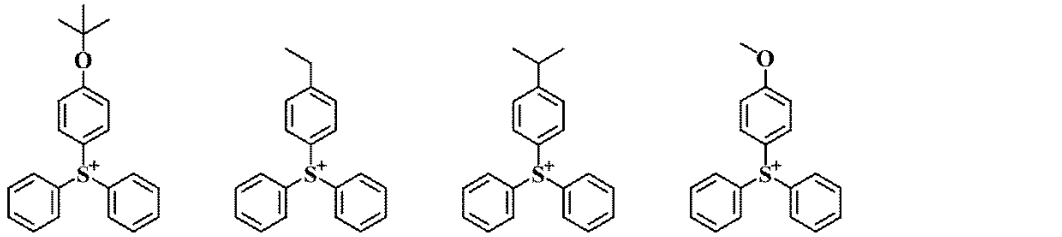
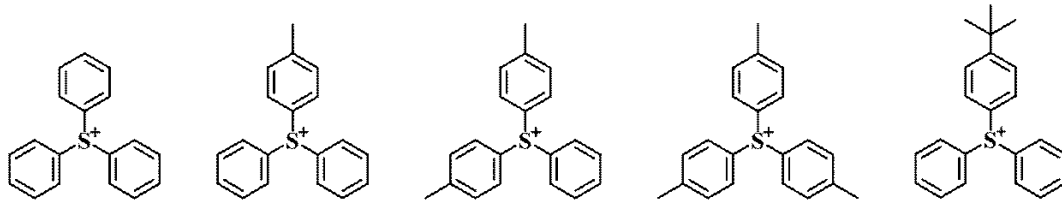
20

30

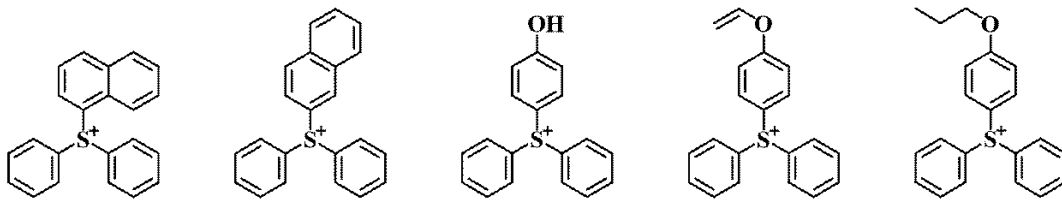
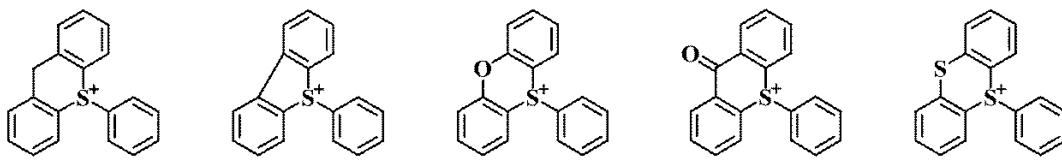
40

50

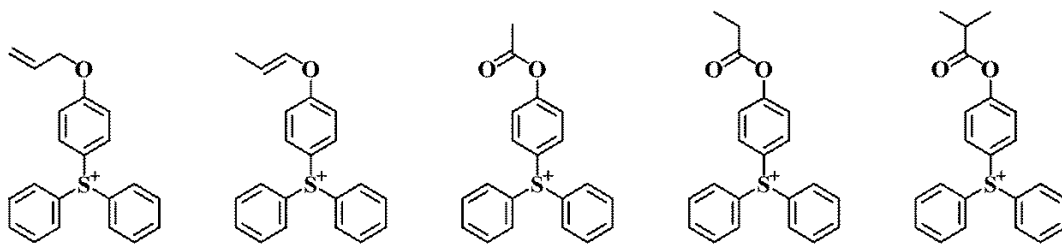
【化 4 5】



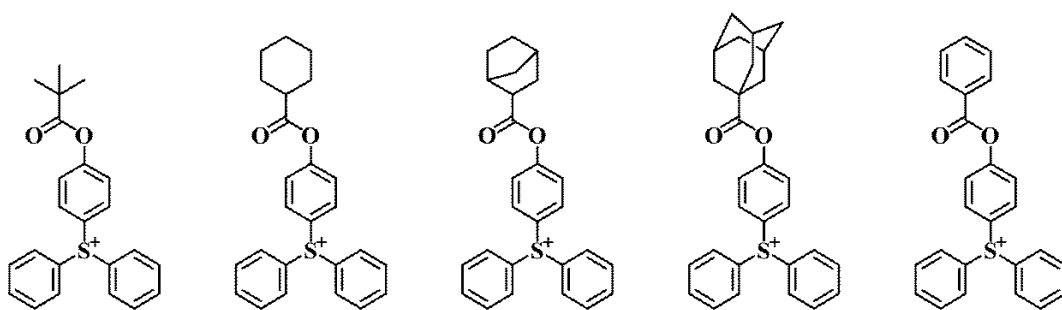
10



20



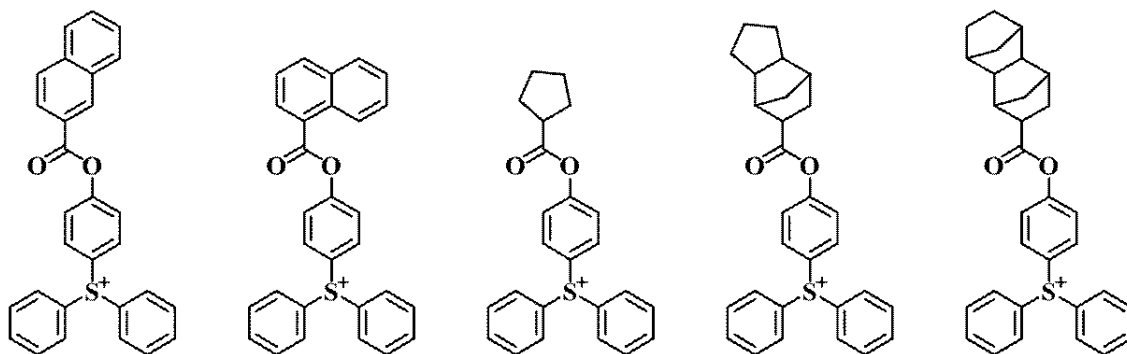
30



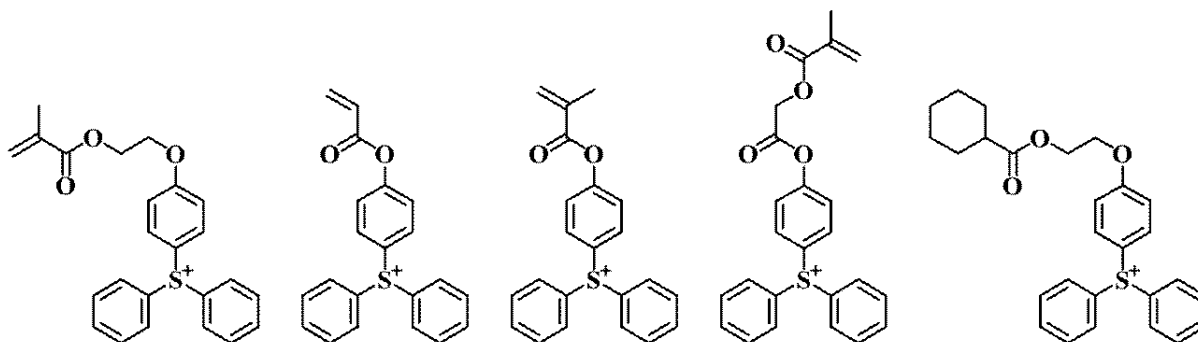
40

【 0 1 0 2】

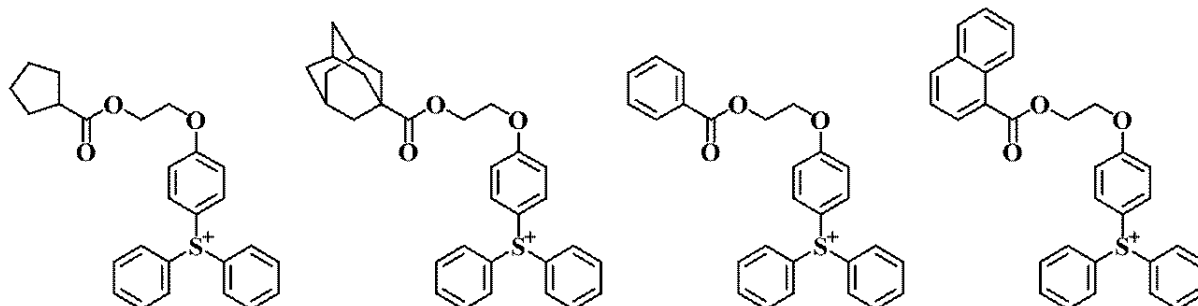
【化 4 6】



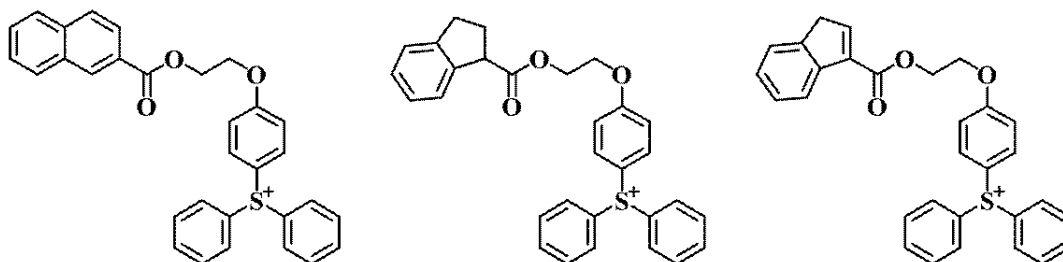
10



20



30

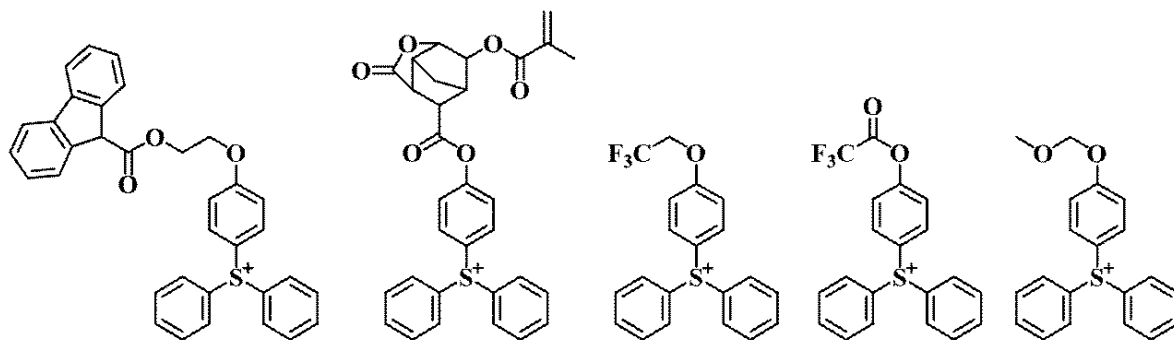


【 0 1 0 3 】

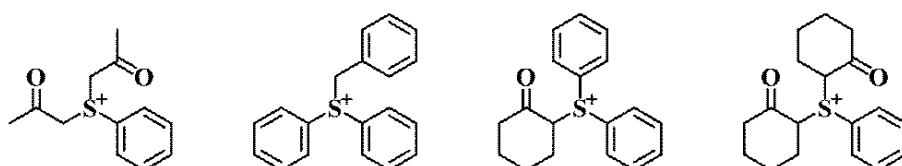
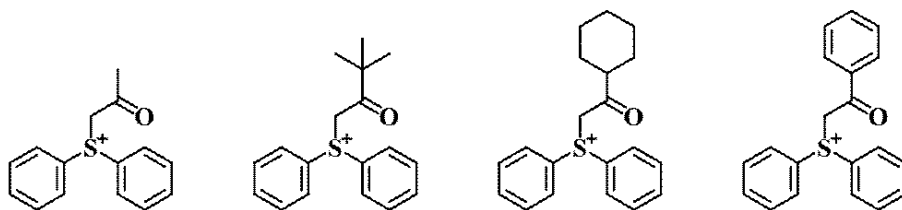
40

50

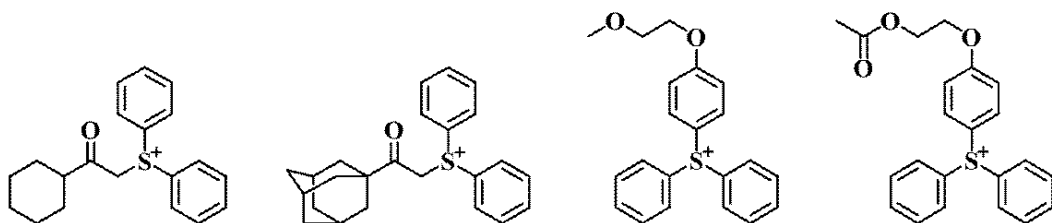
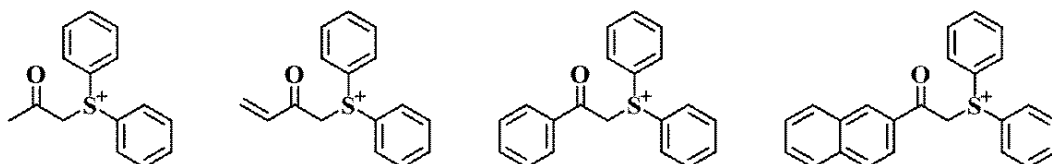
【化 4 7】



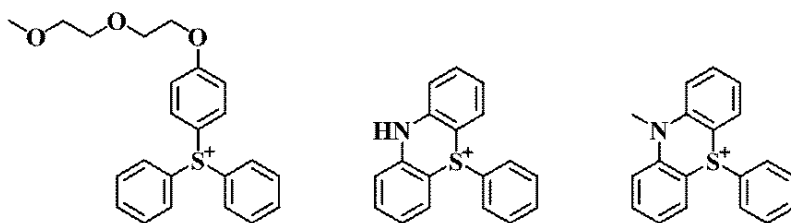
10



20



30

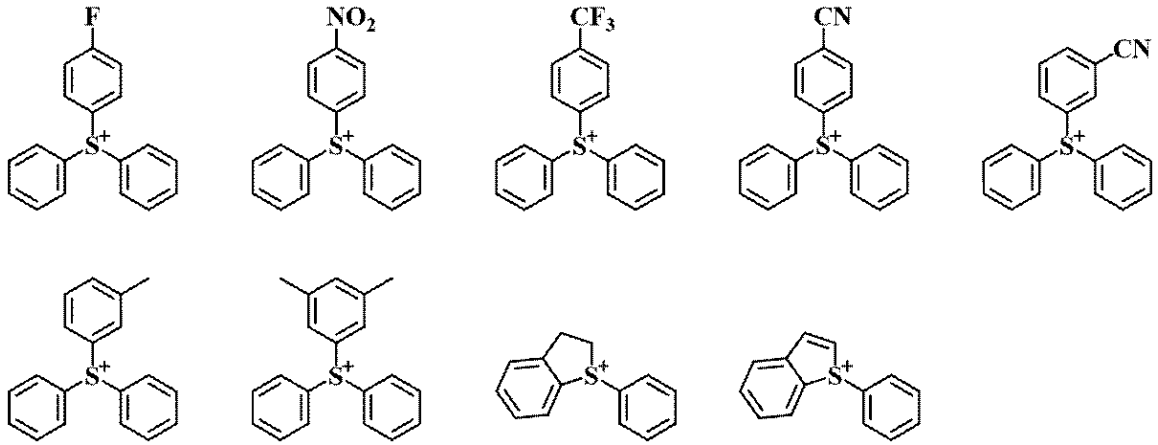


40

【 0 1 0 4 】

50

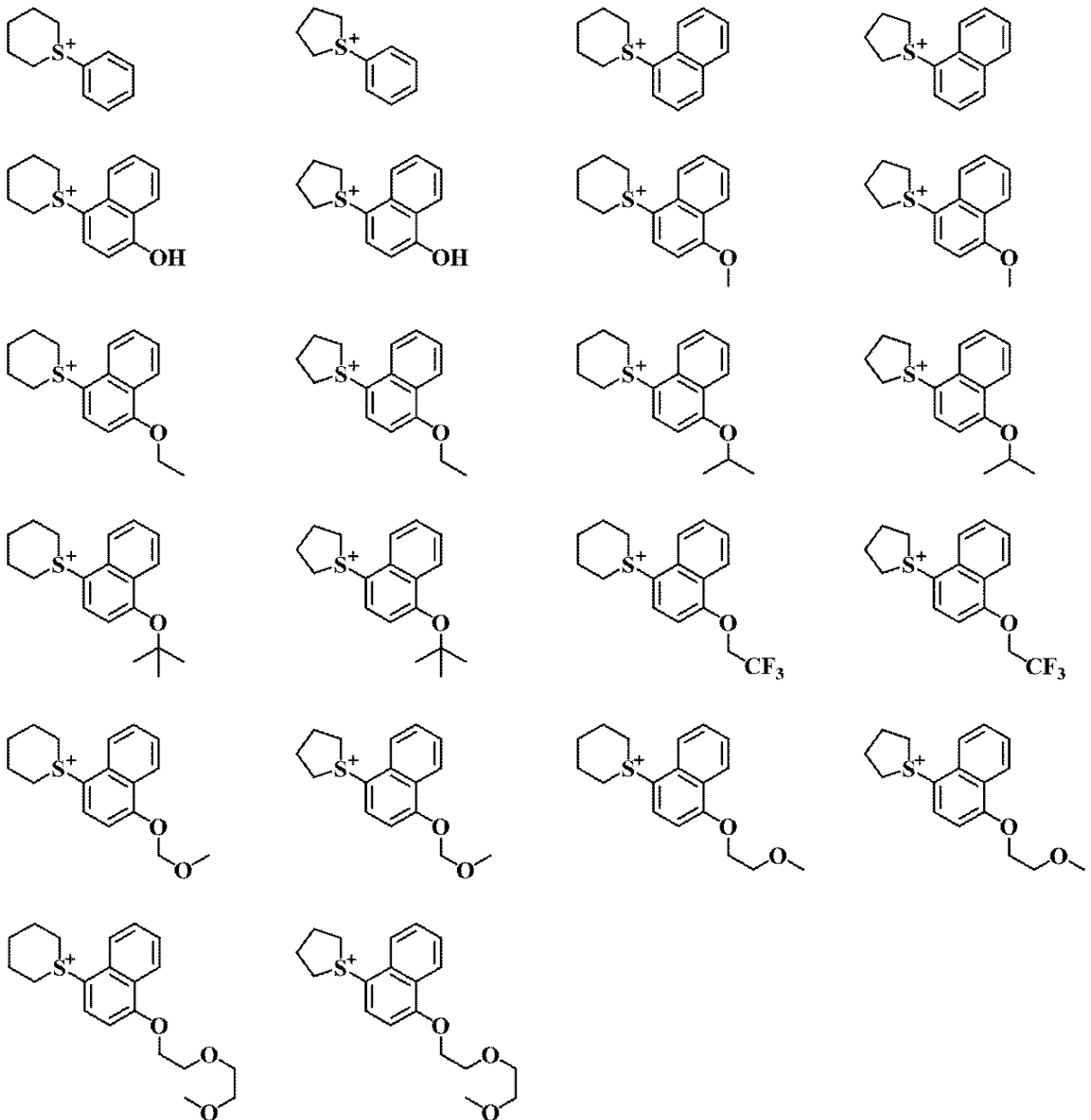
【化 4 8】



10

【 0 1 0 5】

【化 4 9】



20

30

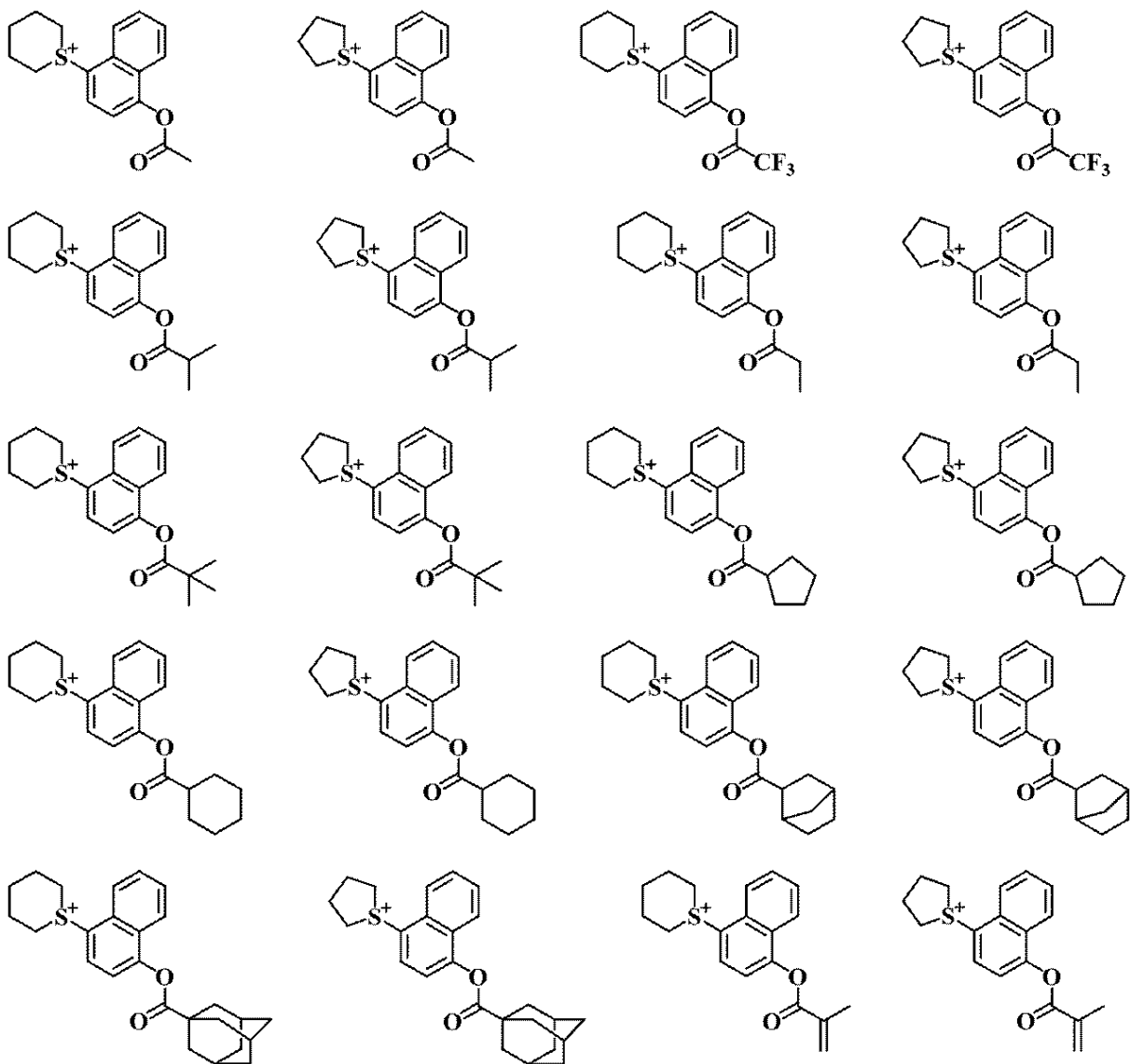
40

【 0 1 0 6】

50

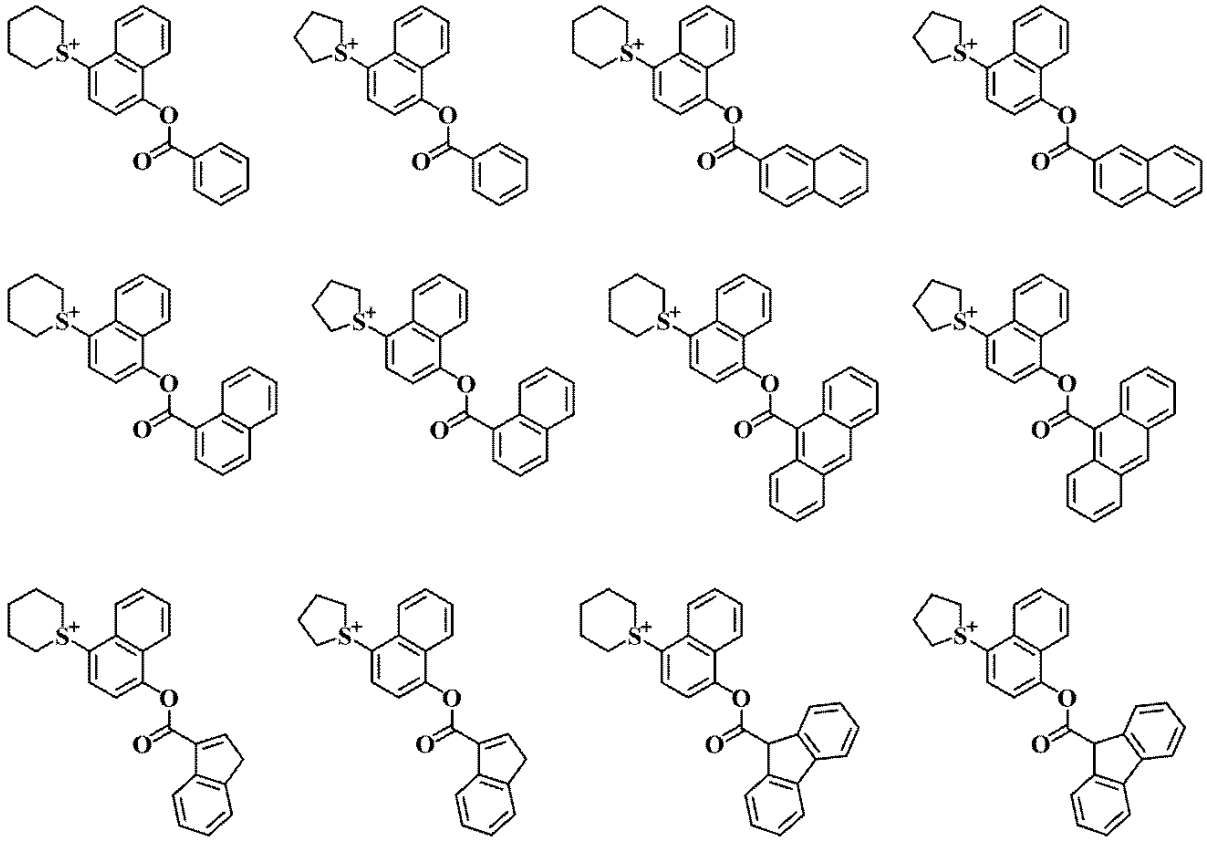


【化 5 0】



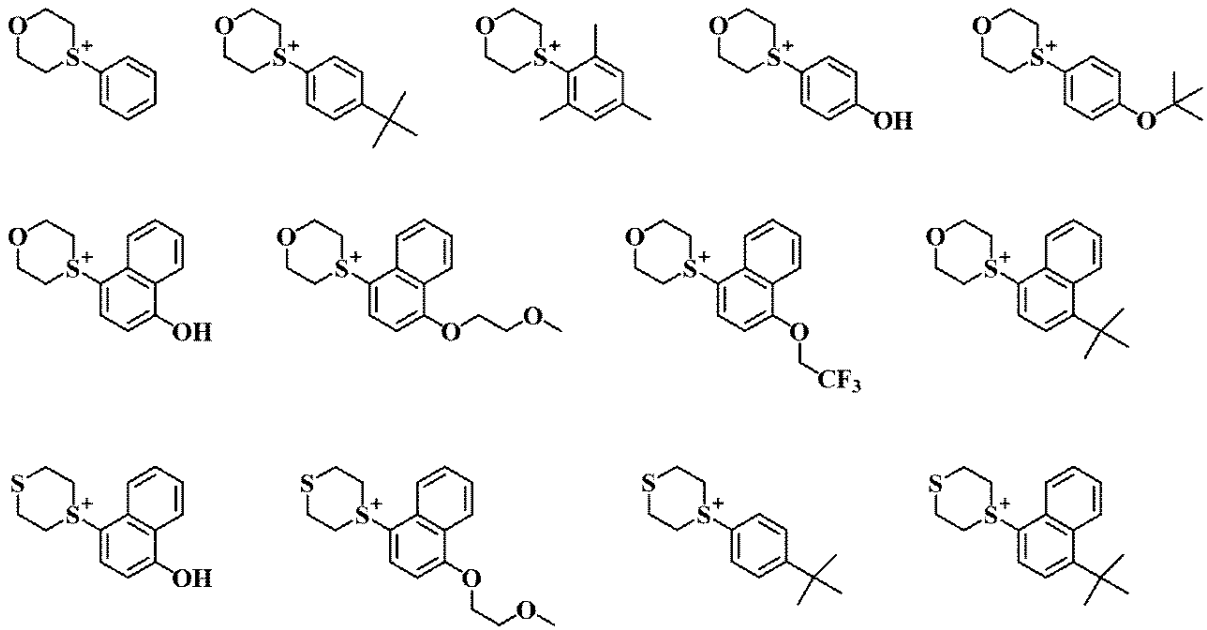
【 0 1 0 7】

【化 5 1】



【 0 1 0 8 】

【化 5 2】



【 0 1 0 9 】

10

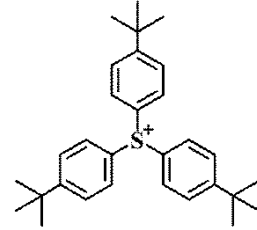
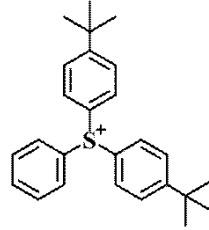
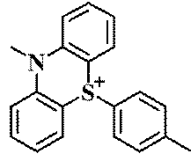
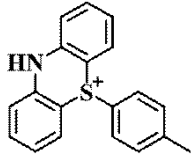
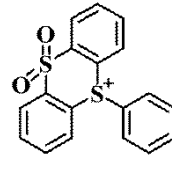
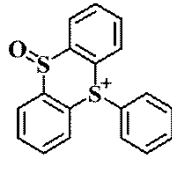
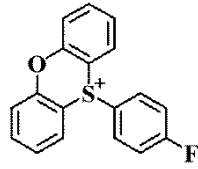
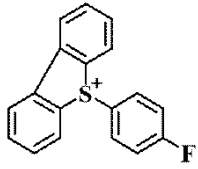
20

30

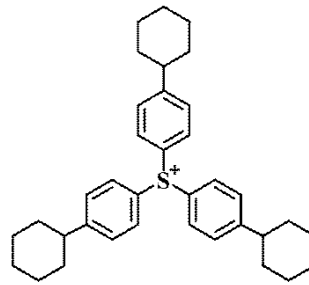
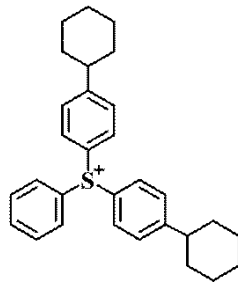
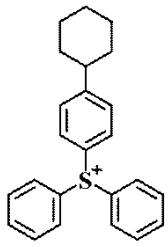
40

50

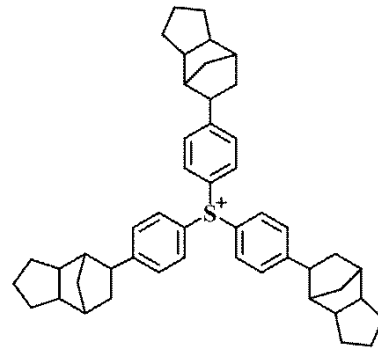
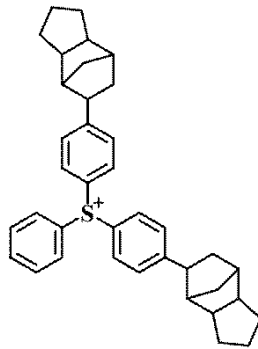
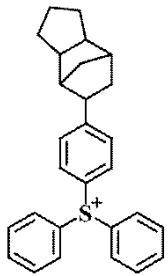
【化 5 3】



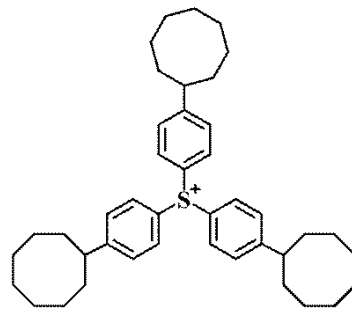
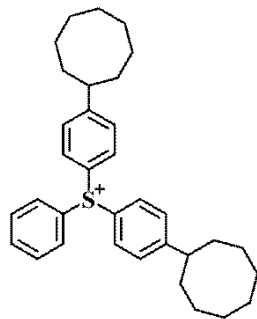
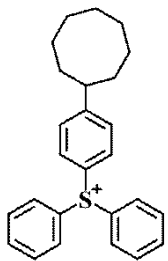
10



20



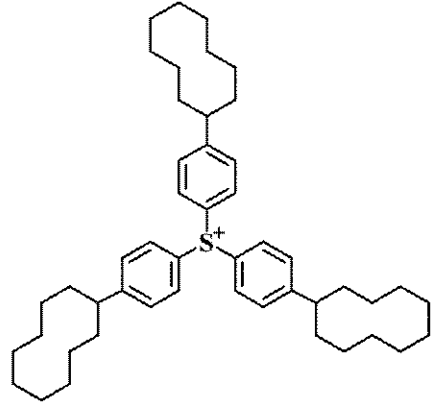
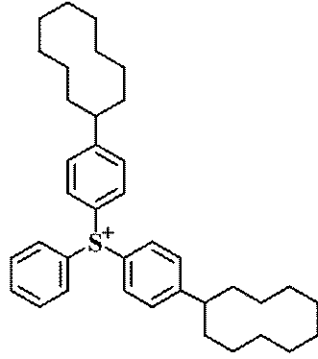
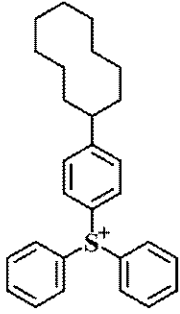
30



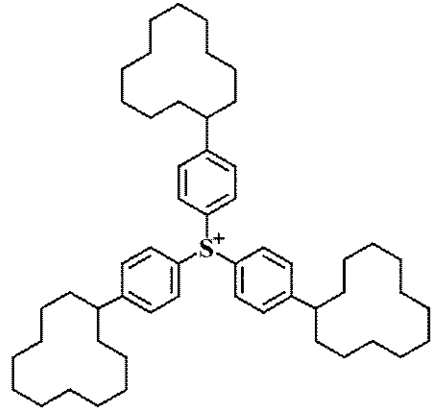
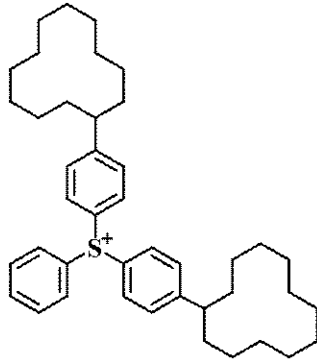
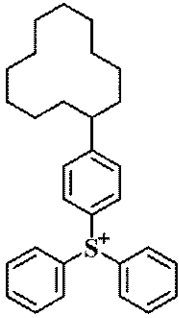
40

【 0 1 1 0】

【化 5 4】



10



20

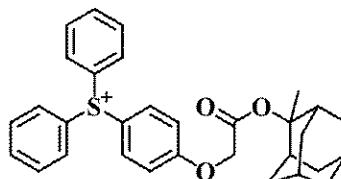
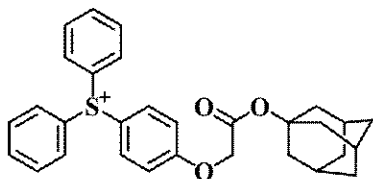
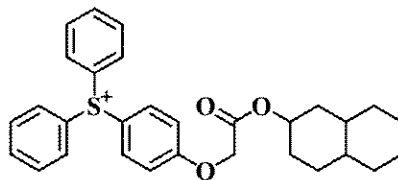
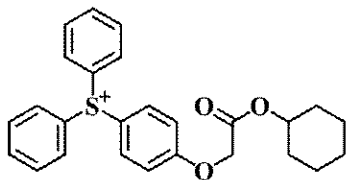
【 0 1 1 1 】

30

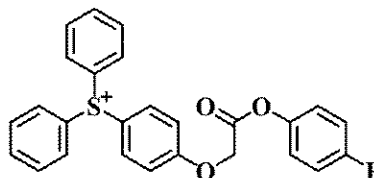
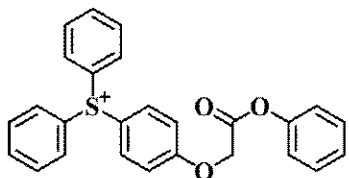
40

50

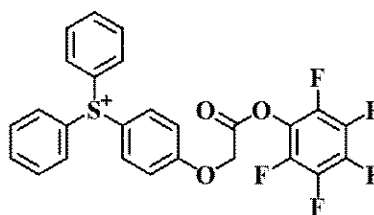
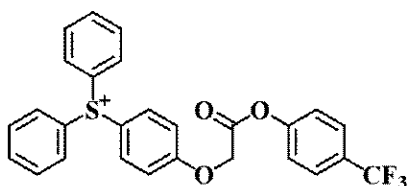
【化 5 5】



10

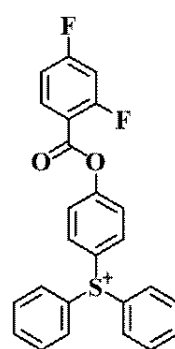
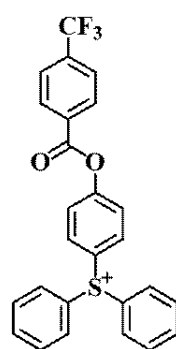
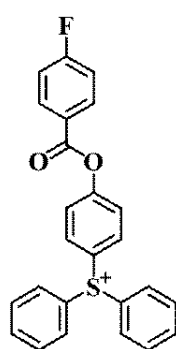
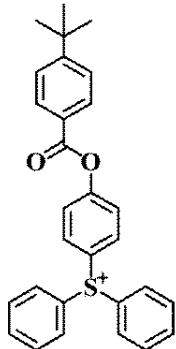
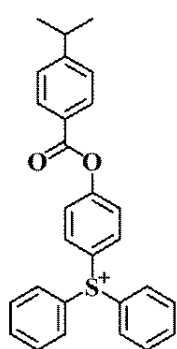
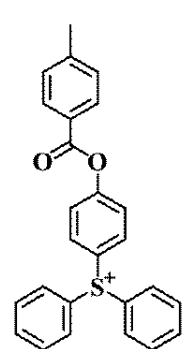


20

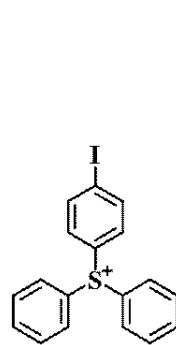
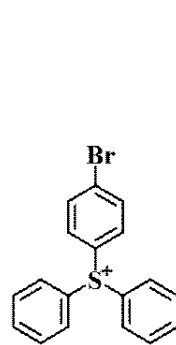
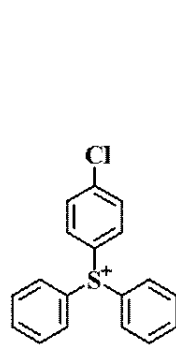
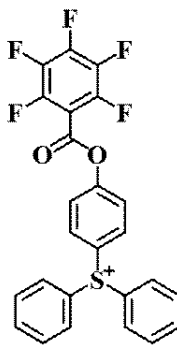
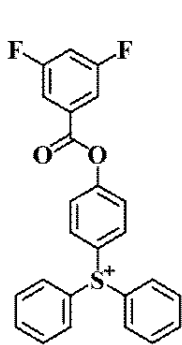


【 0 1 1 2】

【化 5 6】



30

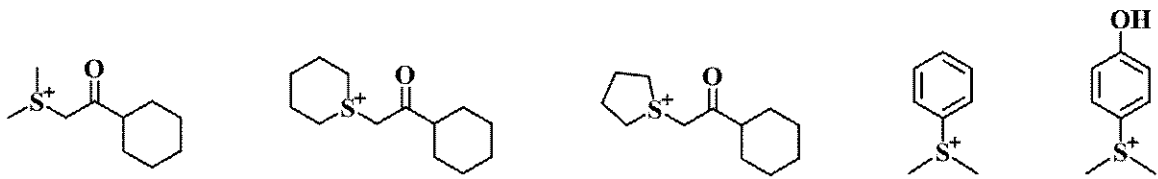
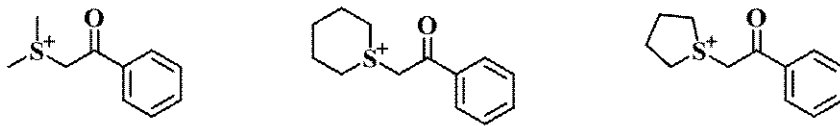
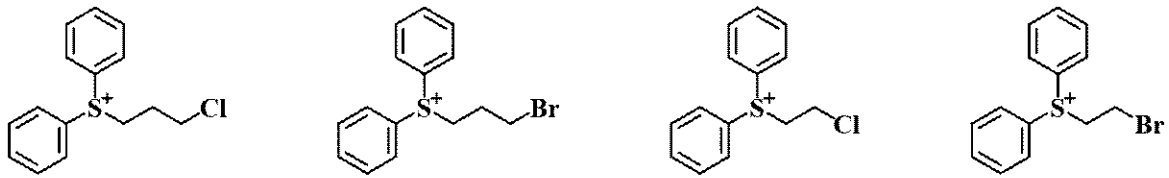
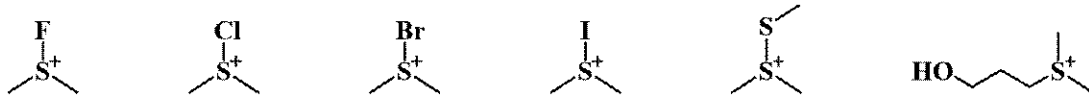
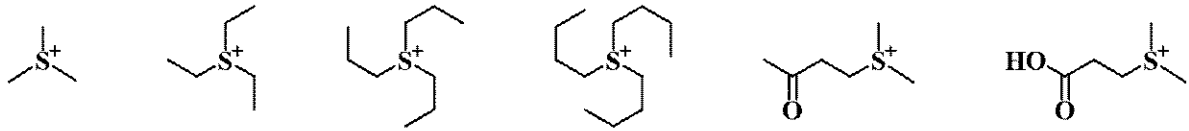


40

【 0 1 1 3】

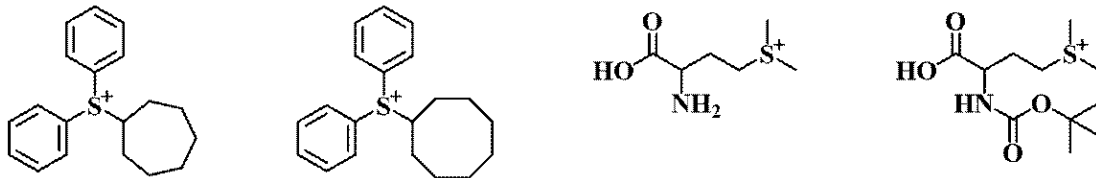
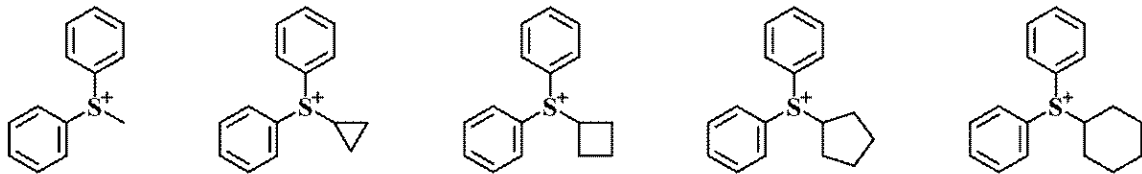
50

## 【化57】



## 【0114】

## 【化58】



## 【0115】

式(1-2)で表されるヨード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。

10

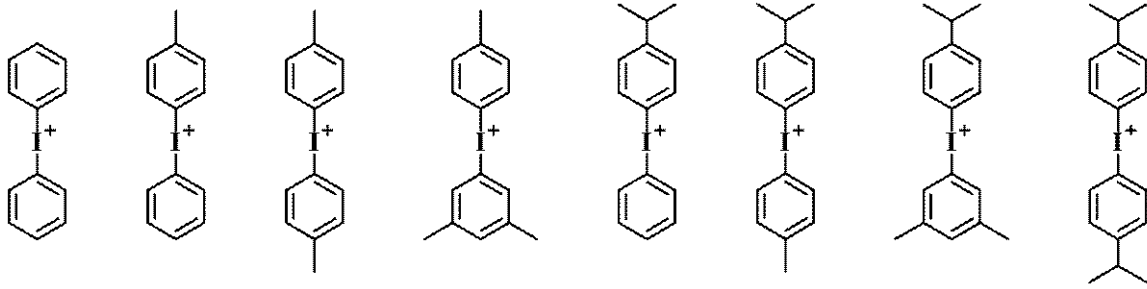
20

30

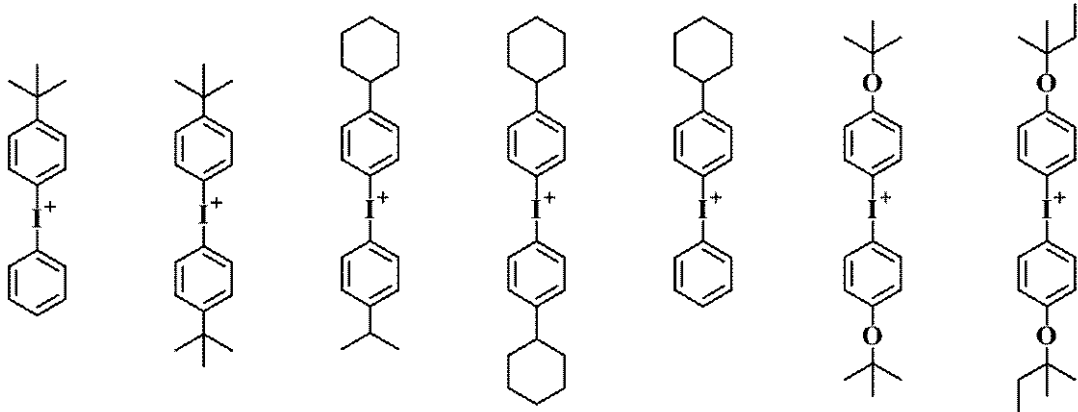
40

50

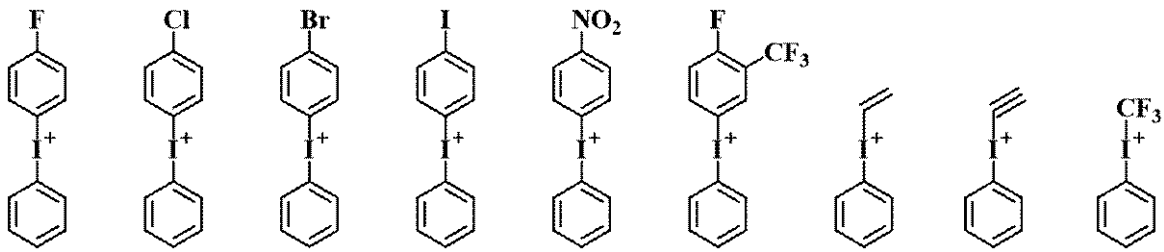
【化 5 9】



10



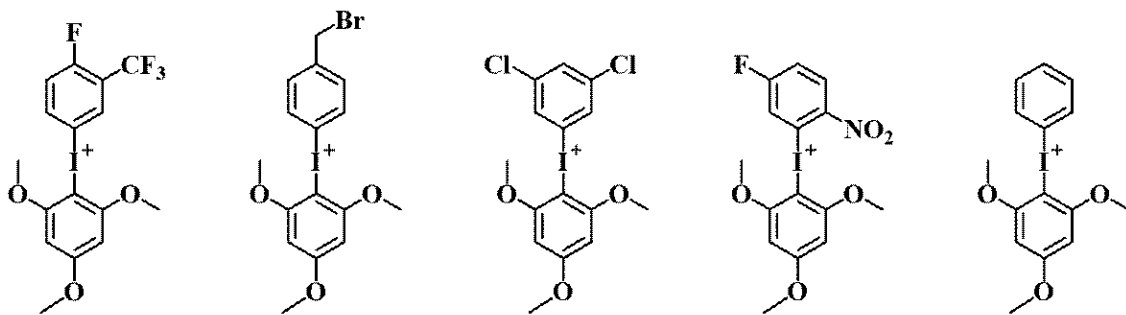
20



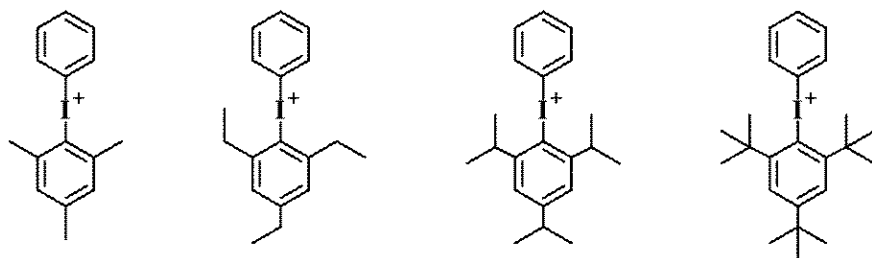
30

【 0 1 1 6】

【化 6 0】



40



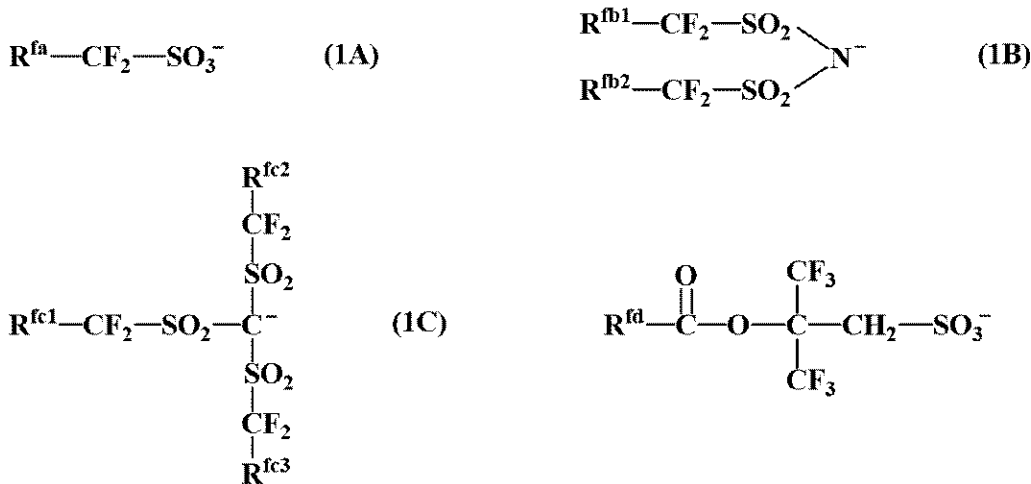
【 0 1 1 7】

式(1-1)及び(1-2)中、X a<sup>-</sup>は、下記式(1A)~(1D)から選ばれるアニ

50

オンである。

【化 6 1】



10

【0118】

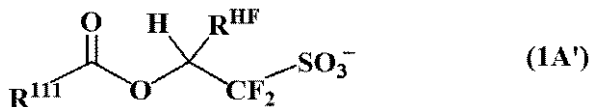
式(1A)中、 $R^{fa}$ は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、後述する式(1A')中の $R^{111}$ で表されるヒドロカルビル基として例示するものと同様のものが挙げられる。

20

【0119】

式(1A)で表されるアニオンとしては、下記式(1A')で表されるものが好ましい。

【化 6 2】



【0120】

式(1A')中、 $R^{HF}$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。 $R^{111}$ は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~38のヒドロカルビル基である。前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が好ましく、酸素原子がより好ましい。前記ヒドロカルビル基としては、微細パターン形成において高い解像度を得る点から、特に炭素数6~30であるものが好ましい。

30

【0121】

$R^{111}$ で表される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、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、イコサニル基等の炭素数1~38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、テトラシクロドデカニル基、テトラシクロドデカニルメチル基、ジシクロヘキシルメチル基等の炭素数3~38の環式飽和ヒドロカルビル基；アリル基、3-シクロヘキセニル基等の炭素数2~38の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の炭素数6~38のアリール基；ベンジル基、ジフェニルメチル基等の炭素数7~38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。

40

【0122】

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

50



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。

【0123】

式(1A')で表されるアニオンを含むスルホニウム塩の合成に関しては、特開2007-145797号公報、特開2008-106045号公報、特開2009-7327号公報、特開2009-258695号公報等に詳しい。また、特開2010-215608号公報、特開2012-41320号公報、特開2012-106986号公報、特開2012-153644号公報等に記載のスルホニウム塩も好適に用いられる。

10

【0124】

式(1A)で表されるアニオンとしては、特開2018-197853号公報の式(1A)で表されるアニオンとして例示されたものと同様のものが挙げられる。

【0125】

式(1B)中、 $R^{fb1}$ 及び $R^{fb2}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40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。その具体例としては、式(1A')中の $R^{111}$ 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。 $R^{fb1}$ 及び $R^{fb2}$ として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、 $R^{fb1}$ と $R^{fb2}$ とは、互いに結合してこれらが結合する基(-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-N<sup>-</sup>-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)と共に環を形成してもよく、このとき、 $R^{fb1}$ と $R^{fb2}$ とが互いに結合して得られる基は、フッ素化エチレン基又はフッ素化プロピレン基であることが好ましい。

20

【0126】

式(1C)中、 $R^{fc1}$ 、 $R^{fc2}$ 及び $R^{fc3}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40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。その具体例としては、式(1A')中の $R^{111}$ 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。 $R^{fc1}$ 、 $R^{fc2}$ 及び $R^{fc3}$ として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、 $R^{fc1}$ と $R^{fc2}$ とは、互いに結合してこれらが結合する基(-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sup>-</sup>-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)と共に環を形成してもよく、このとき、 $R^{fc1}$ と $R^{fc2}$ とが互いに結合して得られる基は、フッ素化エチレン基又はフッ素化プロピレン基であることが好ましい。

30

【0127】

式(1D)中、 $R^{fd}$ 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。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。その具体例としては、式(1A')中の $R^{111}$ 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。

40

【0128】

式(1D)で表されるアニオンを含むスルホニウム塩の合成に関しては、特開2010-215608号公報及び特開2014-133723号公報に詳しい。

【0129】

式(1D)で表されるアニオンとしては、特開2018-197853号公報の式(1D)で表されるアニオンとして例示されたものと同様のものが挙げられる。

【0130】

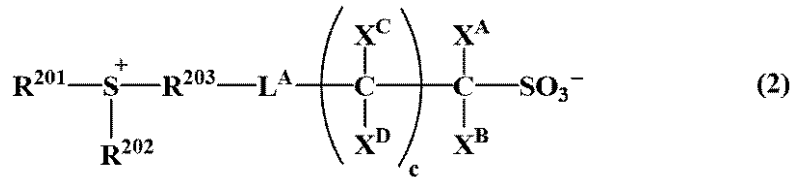
50

なお、式(1D)で表されるアニオンを含む光酸発生剤は、スルホ基の 位にフッ素原子を有していないが、 位に2つのトリフルオロメチル基を有していることに起因して、ベースポリマー中の酸不安定基を切断するのに十分な酸性度を有している。そのため、光酸発生剤として使用することができる。

【0131】

光酸発生剤として、下記式(2)で表されるものも好適に使用できる。

【化63】



10

【0132】

式(2)中、 $\text{R}^{201}$ 及び $\text{R}^{202}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30のヒドロカルビル基である。 $\text{R}^{203}$ は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30のヒドロカルビレン基である。また、 $\text{R}^{201}$ 、 $\text{R}^{202}$ 及び $\text{R}^{203}$ のうちのいずれか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もよい。このとき、前記環としては、式(1-1)の説明において $\text{R}^{101}$ と $\text{R}^{102}$ 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

【0133】

$\text{R}^{201}$ 及び $\text{R}^{202}$ で表される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、*n*-ペンチル基、*tert*-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*-デシル基等の炭素数1~30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、オキサノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、アダマンチル基等の炭素数3~30の環式飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、*n*-プロピルナフチル基、イソプロピルナフチル基、*n*-ブチルナフチル基、イソブチルナフチル基、*sec*-ブチルナフチル基、*tert*-ブチルナフチル基、アントラセニル基等の炭素数6~30のアリール基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、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。

30

40

【0134】

$\text{R}^{203}$ で表されるヒドロカルビレン基は、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、メタンジイル基、エタン-1,1-ジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデ

50

カン - 1,16 - ジイル基、ヘプタデカン - 1,17 - ジイル基等の炭素数 1 ~ 30 のアルカンジイル基；シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の炭素数 3 ~ 30 の環式飽和ヒドロカルビレン基；フェニレン基、メチルフェニレン基、エチルフェニレン基、n - プロピルフェニレン基、イソプロピルフェニレン基、n - ブチルフェニレン基、イソブチルフェニレン基、sec - ブチルフェニレン基、tert - ブチルフェニレン基、ナフチレン基、メチルナフチレン基、エチルナフチレン基、n - プロピルナフチレン基、イソプロピルナフチレン基、n - ブチルナフチレン基、イソブチルナフチレン基、sec - ブチルナフチレン基、tert - ブチルナフチレン基等の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、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、又は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。前記ヘテロ原子としては、酸素原子が好ましい。

10

## 【0135】

式(2)中、 $L^A$ は、単結合、エーテル結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビレン基である。前記ヒドロカルビレン基は、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、 $R^{203}$ で表されるヒドロカルビレン基として例示したものと同様のものが挙げられる。

20

## 【0136】

式(2)中、 $X^A$ 、 $X^B$ 、 $X^C$ 及び $X^D$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。ただし、 $X^A$ 、 $X^B$ 、 $X^C$ 及び $X^D$ 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る。

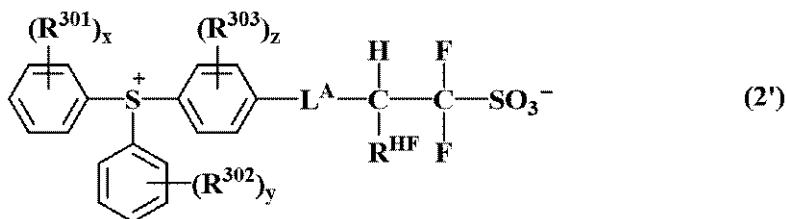
## 【0137】

式(2)中、 $c$ は、0 ~ 3の整数である。

## 【0138】

式(2)で表される光酸発生剤としては、下記式(2')で表されるものが好ましい。

## 【化64】



30

## 【0139】

式(2')中、 $L^A$ は、前記と同じ。 $R^{\text{HF}}$ は、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。 $R^{301}$ 、 $R^{302}$ 及び $R^{303}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の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。その具体例としては、式(1A')中の $R^{111}$ 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。 $x$ 及び $y$ は、それぞれ独立に、0 ~ 5の整数であり、 $z$ は、0 ~ 4の整数である。

40

## 【0140】

式(2)で表される光酸発生剤としては、特開2017-026980号公報の式(2)で表される光酸発生剤として例示されたものと同様のものが挙げられる。

## 【0141】

前記光酸発生剤のうち、式(1A')又は(1D)で表されるアニオンを含むものは、酸

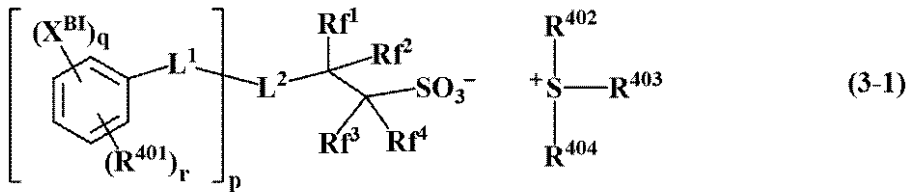
50

拡散が小さく、かつ溶剤への溶解性にも優れており、特に好ましい。また、式(2')で表されるものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

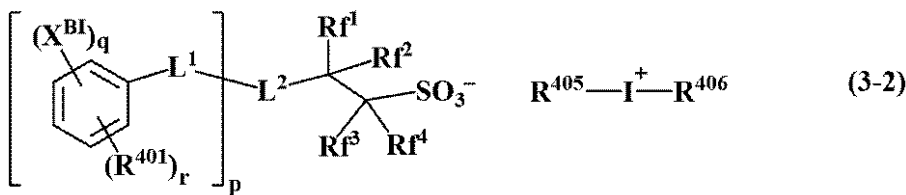
【0142】

前記光酸発生剤として、ヨウ素原子又は臭素原子で置換された芳香環を含むアニオンを有するスルホニウム塩又はヨードニウム塩を用いることもできる。このような塩としては、下記式(3-1)又は(3-2)で表されるものが挙げられる。

【化65】



10



20

【0143】

式(3-1)及び(3-2)中、pは、1 ≤ p ≤ 3を満たす整数である。q及びrは、1 ≤ q ≤ 5、0 ≤ r ≤ 3及び1 ≤ q + r ≤ 5を満たす整数である。qは、1 ≤ q ≤ 3を満たす整数が好ましく、2又は3がより好ましい。rは、0 ≤ r ≤ 2を満たす整数が好ましい。

【0144】

式(3-1)及び(3-2)中、X<sup>BI</sup>は、ヨウ素原子又は臭素原子であり、p及びr又はqが2以上のとき、互いに同一であっても異なっていてもよい。

【0145】

式(3-1)及び(3-2)中、L<sup>1</sup>は、単結合、エーテル結合若しくはエステル結合、又はエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルン基である。前記飽和ヒドロカルビルン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

【0146】

式(3-1)及び(3-2)中、L<sup>2</sup>は、pが1のときは単結合又は炭素数1~20の2価の連結基であり、pが2又は3のときは炭素数1~20の(p+1)価の連結基であり、該連結基は酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい。

【0147】

式(3-1)及び(3-2)中、R<sup>401</sup>は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはアミノ基、若しくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはエーテル結合を含んでいてもよい、炭素数1~20の飽和ヒドロカルビル基、炭素数1~20の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~20の飽和ヒドロカルビルカルボニル基、炭素数2~20の飽和ヒドロカルビルオキシカルボニル基、炭素数2~20の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基若しくは炭素数1~20の飽和ヒドロカルビルスルホニルオキシ基、又は-N(R<sup>401A</sup>)(R<sup>401B</sup>)、-N(R<sup>401C</sup>)-C(=O)-R<sup>401D</sup>若しくは-N(R<sup>401C</sup>)-C(=O)-O-R<sup>401D</sup>である。R<sup>401A</sup>及びR<sup>401B</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基である。R<sup>401C</sup>は、水素原子又は炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基であり、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~6の飽和ヒドロカルビ

30

40

50

ルカルボニル基又は炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基を含んでいてもよい。R<sup>401D</sup>は、炭素数 1 ~ 16 の脂肪族ヒドロカルビル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基又は炭素数 7 ~ 15 のアラルキル基であり、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニル基又は炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基を含んでいてもよい。前記脂肪族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。前記飽和ヒドロカルビル基、飽和ヒドロカルビルオキシ基、飽和ヒドロカルビルオキシカルボニル基、飽和ヒドロカルビルカルボニル基及び飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。p 及び / 又は r が 2 以上のとき、各 R<sup>401</sup>は互いに同一であっても異なってもよい。

10

## 【0148】

これらのうち、R<sup>401</sup>としては、ヒドロキシ基、-N(R<sup>401C</sup>)-C(=O)-R<sup>401D</sup>、-N(R<sup>401C</sup>)-C(=O)-O-R<sup>401D</sup>、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基等が好ましい。

## 【0149】

式(3-1)及び(3-2)中、R<sup>f1</sup>~R<sup>f4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、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る。また、R<sup>f1</sup>とR<sup>f2</sup>とが合わさってカルボニル基を形成してもよい。特に、R<sup>f3</sup>及びR<sup>f4</sup>がともにフッ素原子であることが好ましい。

## 【0150】

式(3-1)及び(3-2)中、R<sup>402</sup>~R<sup>406</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 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。その具体例としては、式(1-1)及び(1-2)の説明においてR<sup>101</sup>~R<sup>105</sup>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、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<sup>402</sup>及びR<sup>403</sup>が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき、前記環としては、式(1-1)の説明においてR<sup>101</sup>とR<sup>102</sup>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

## 【0151】

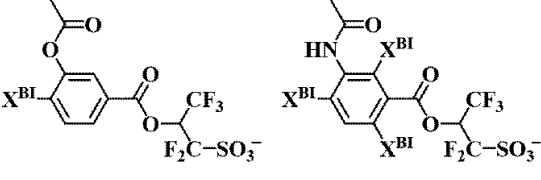
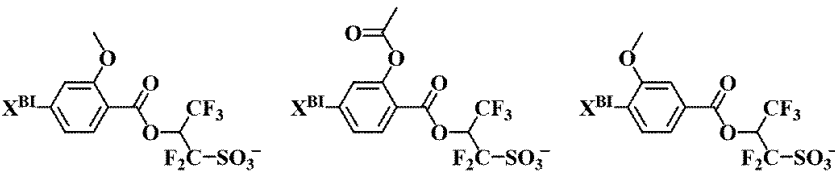
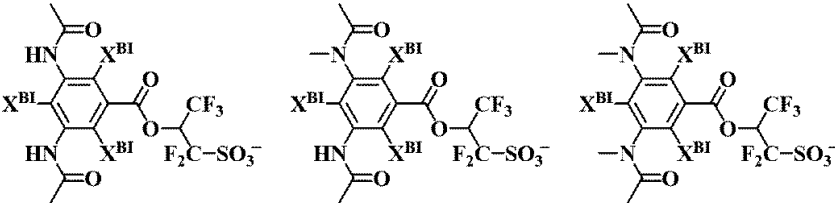
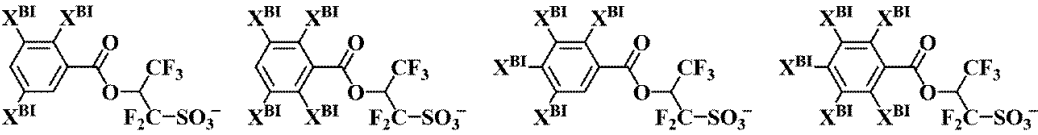
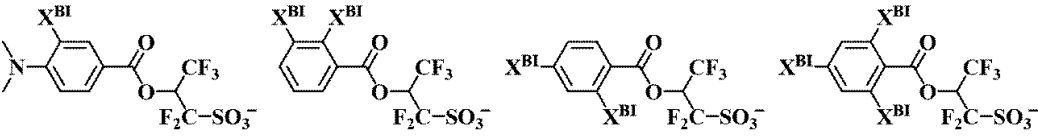
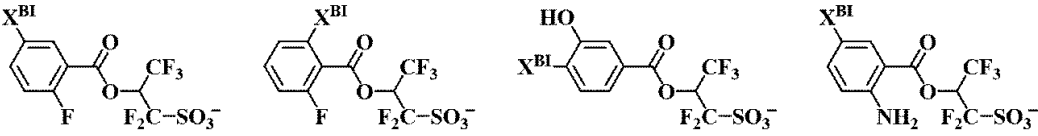
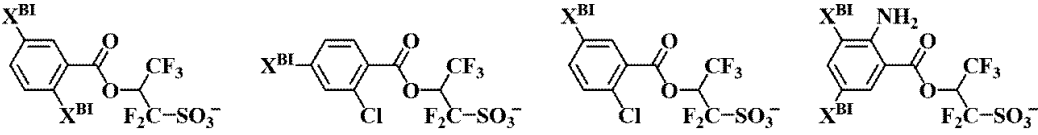
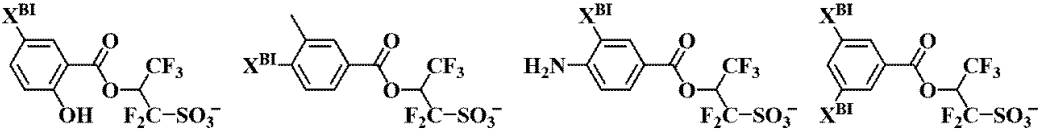
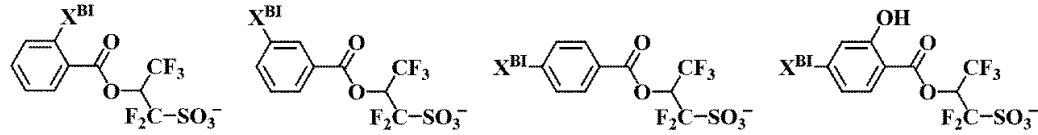
式(3-1)で表されるスルホニウム塩のカチオンとしては、式(1-1)で表されるスルホニウム塩のカチオンとして例示したものと同様のものが挙げられる。また、式(3-2)で表されるヨードニウム塩のカチオンとしては、式(1-2)で表されるヨードニウム塩のカチオンとして例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【0152】

式(3-1)又は(3-2)で表されるオニウム塩のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、X<sup>B1</sup>は前記と同じである。

40

【化 6 6】



【 0 1 5 3】

10

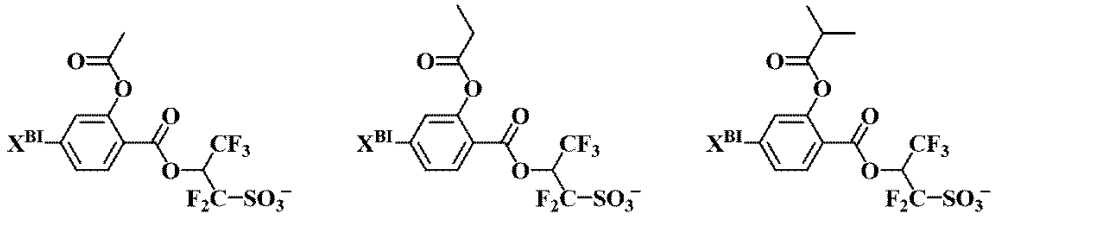
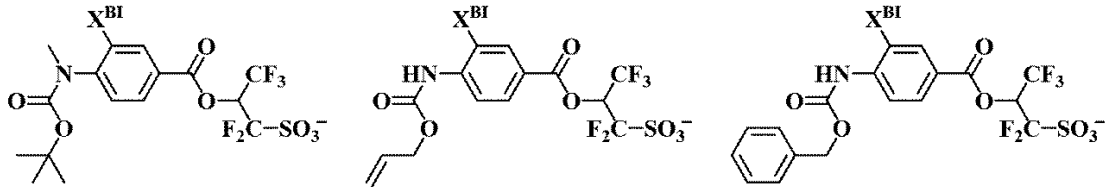
20

30

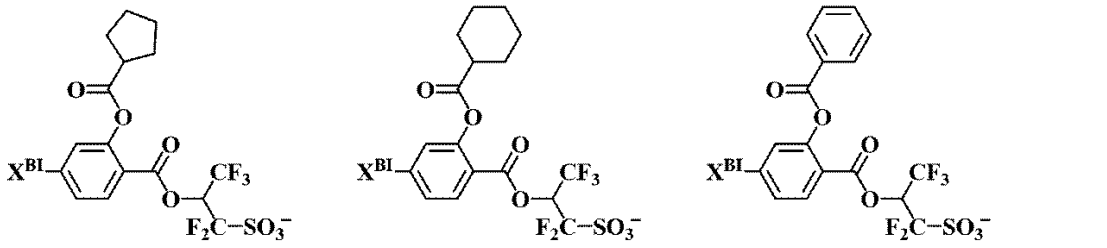
40

50

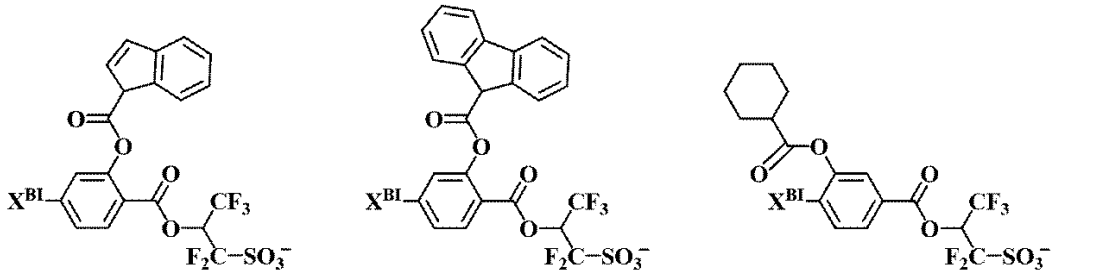
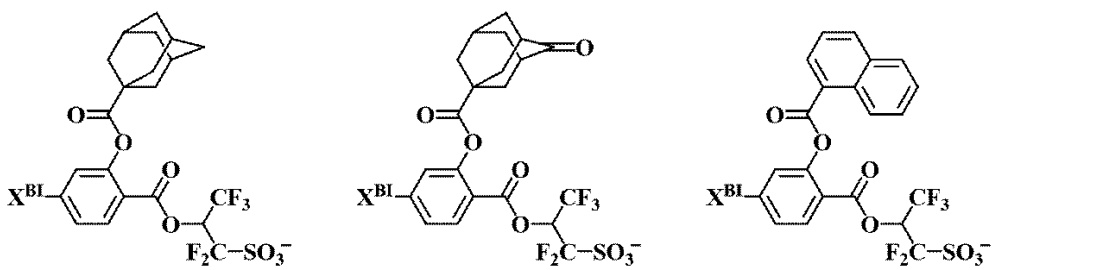
【化 6 7】



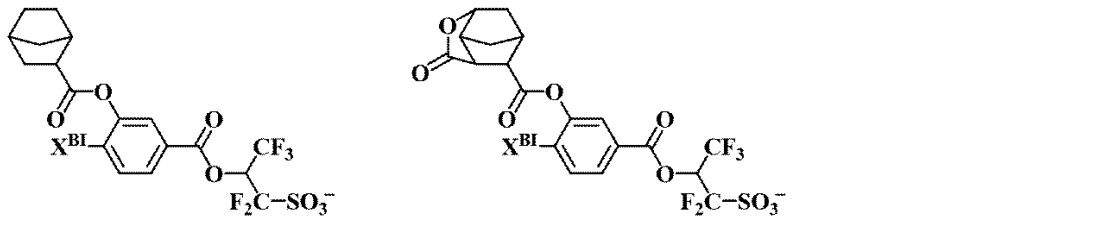
10



20



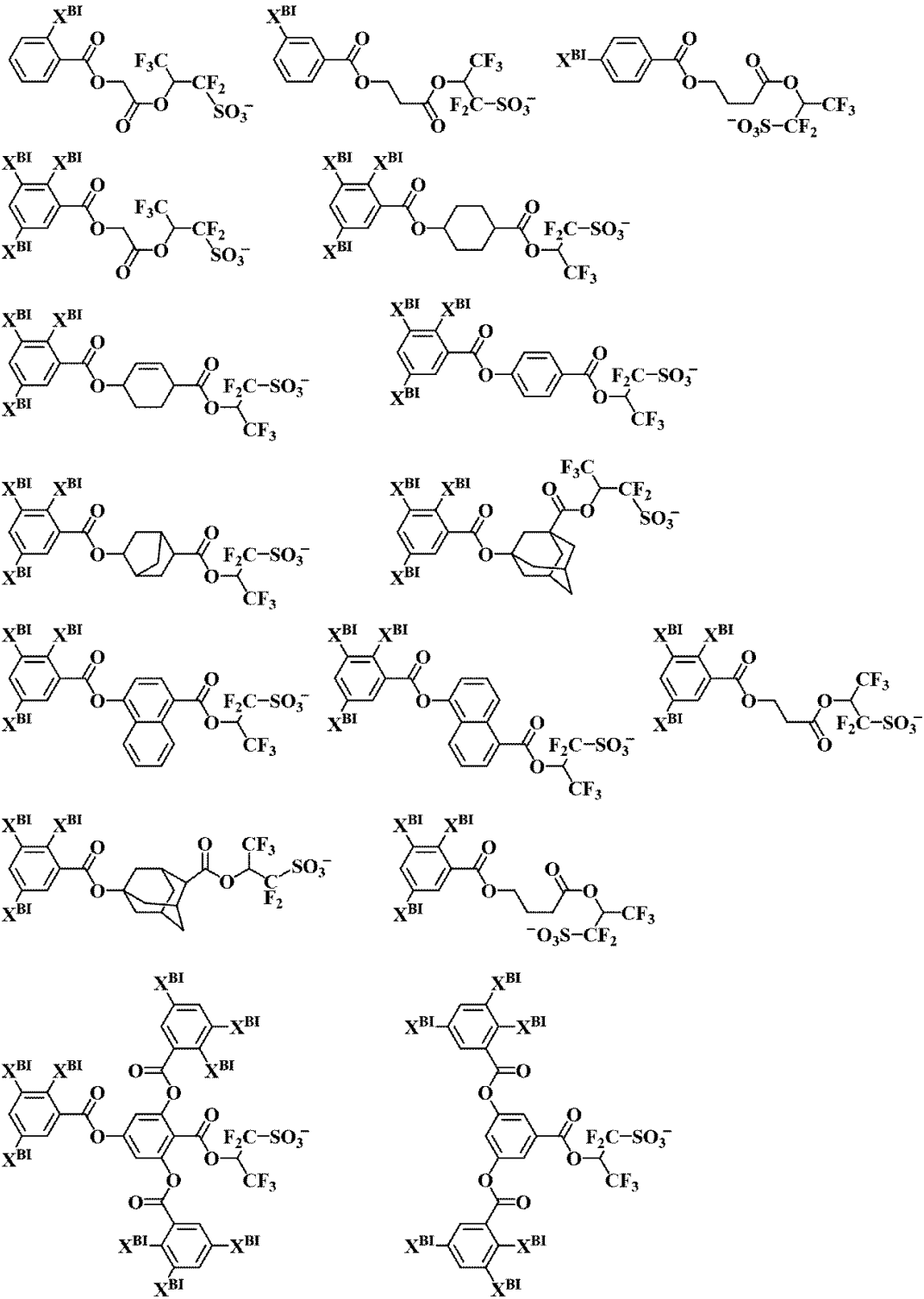
30



40

【 0 1 5 4 】

【化 6 8】



10

20

30

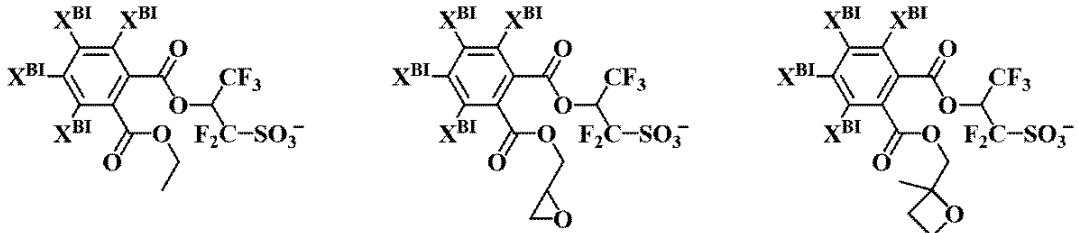
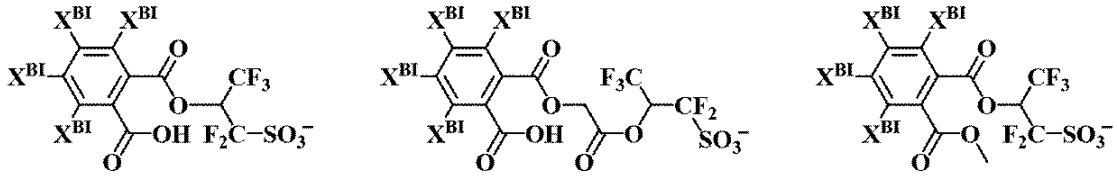
40

【 0 1 5 5】

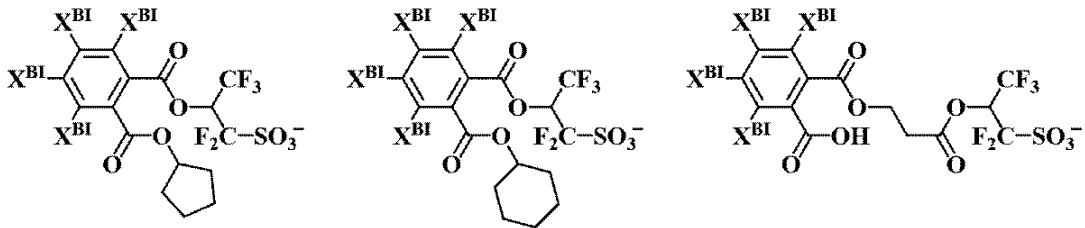
50



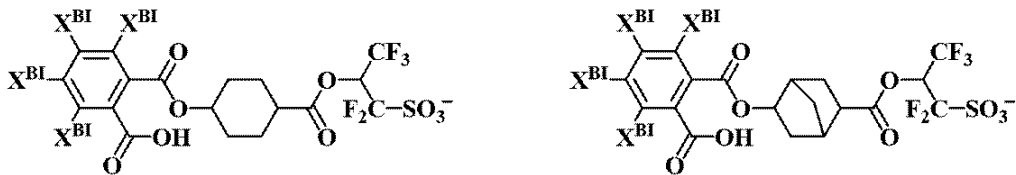
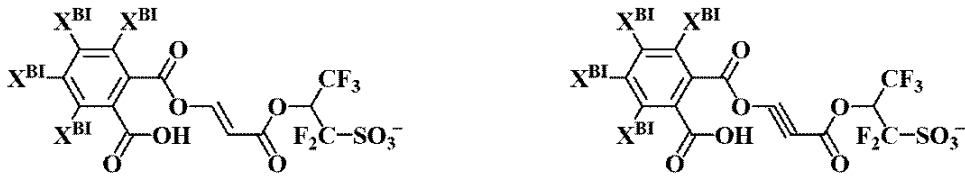
【化 6 9】



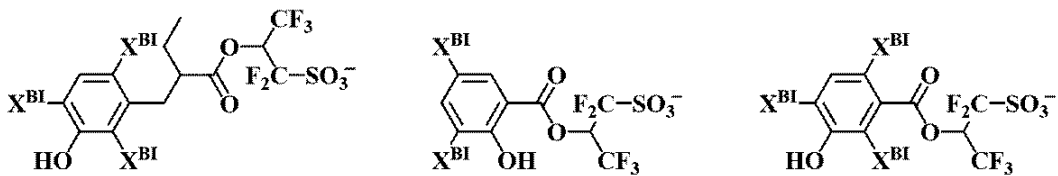
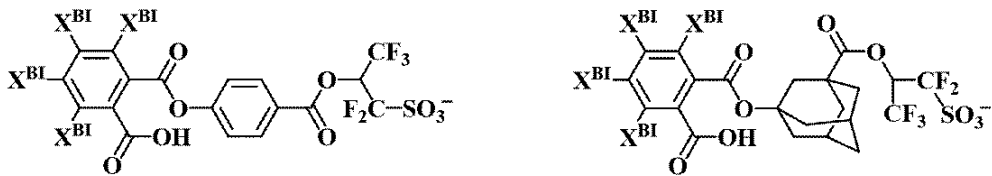
10



20



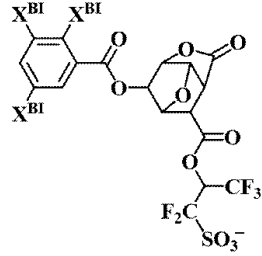
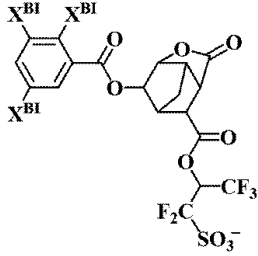
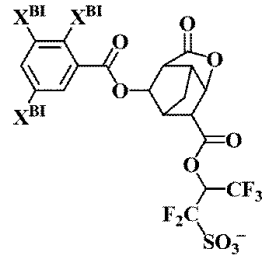
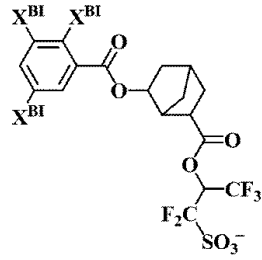
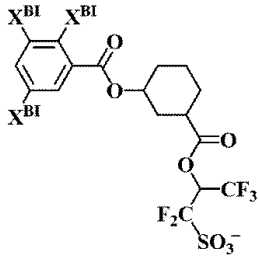
30



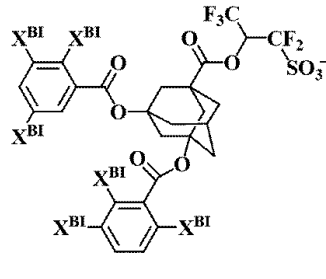
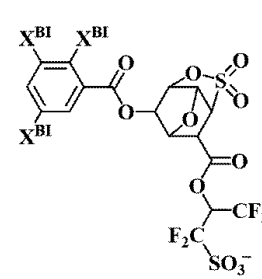
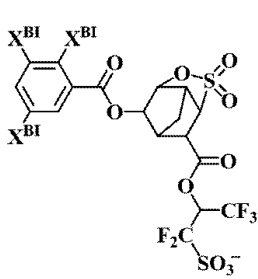
40

【 0 1 5 6】

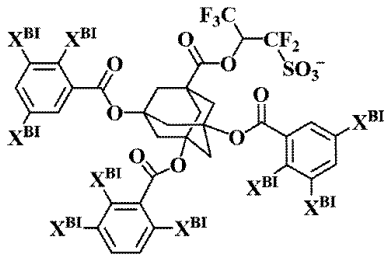
## 【化70】



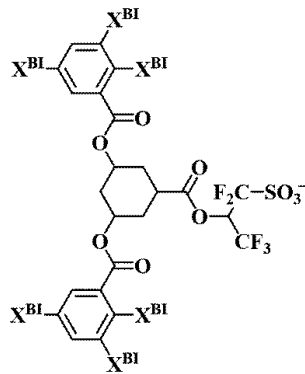
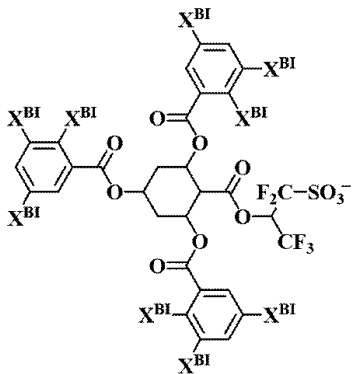
10



20



30

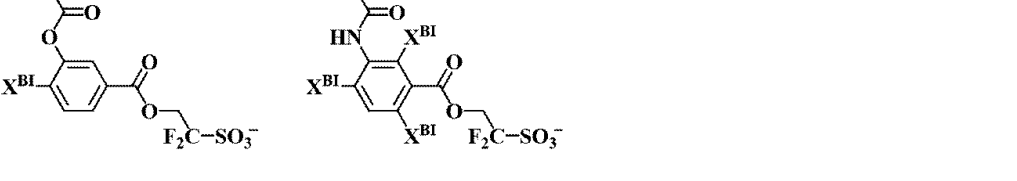
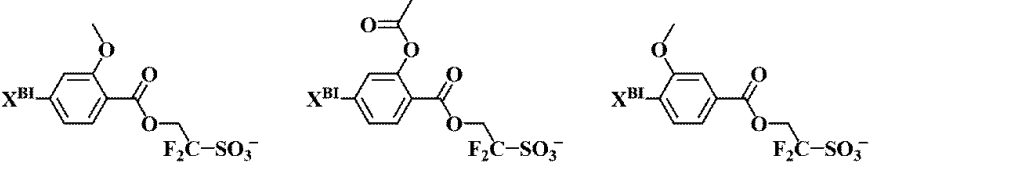
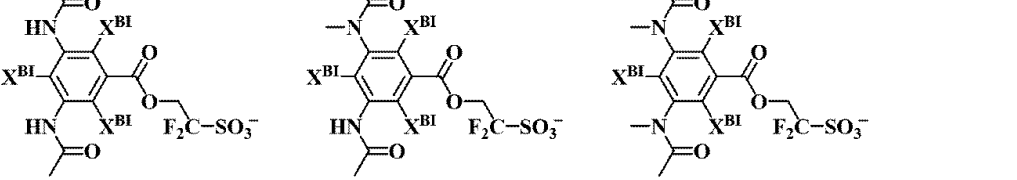
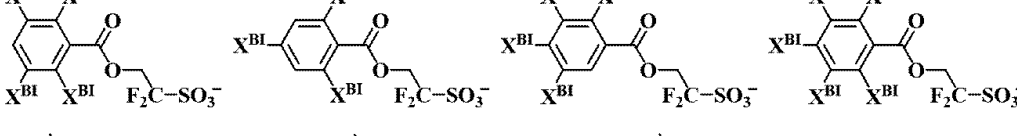
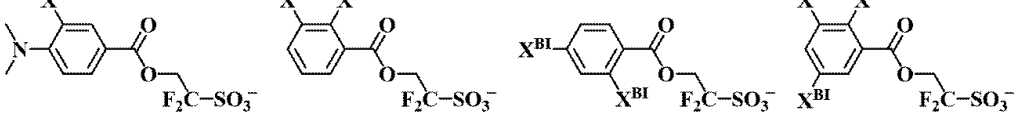
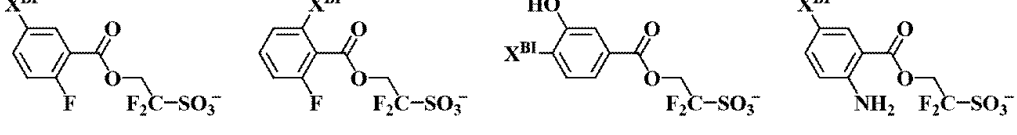
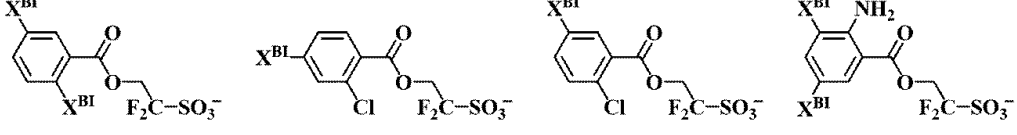
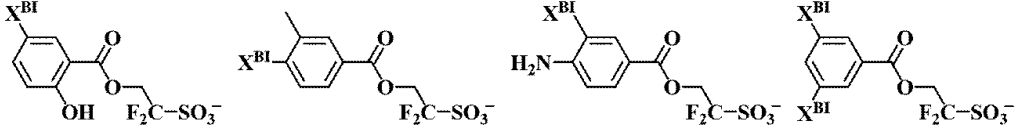
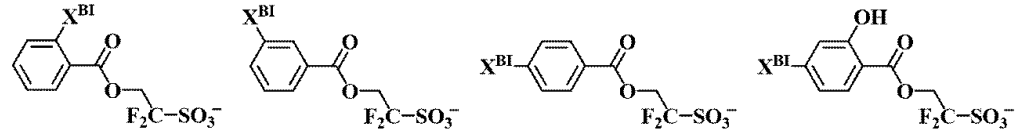


40

## 【0157】

50

【化 7 1】



【 0 1 5 8】

10

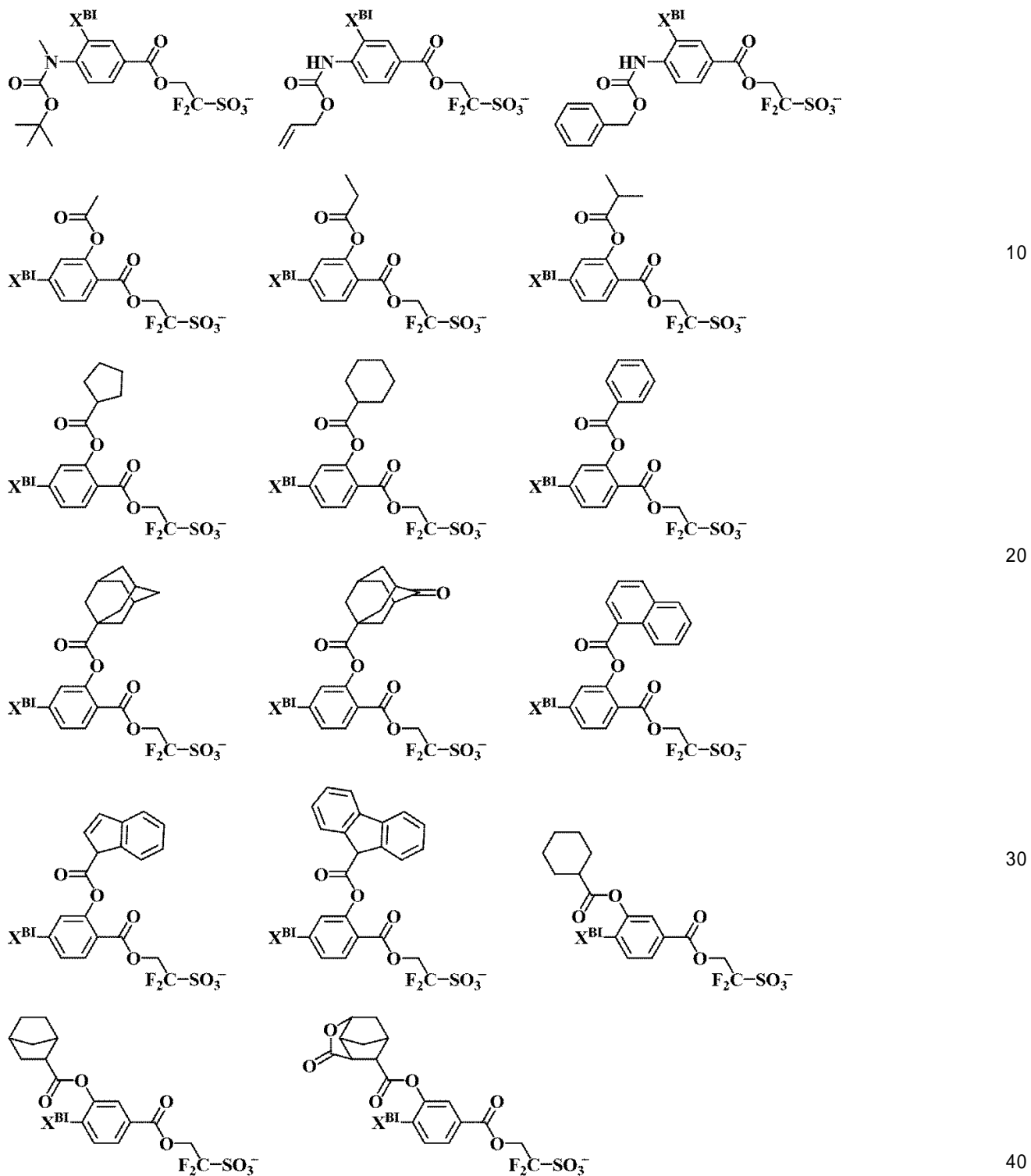
20

30

40

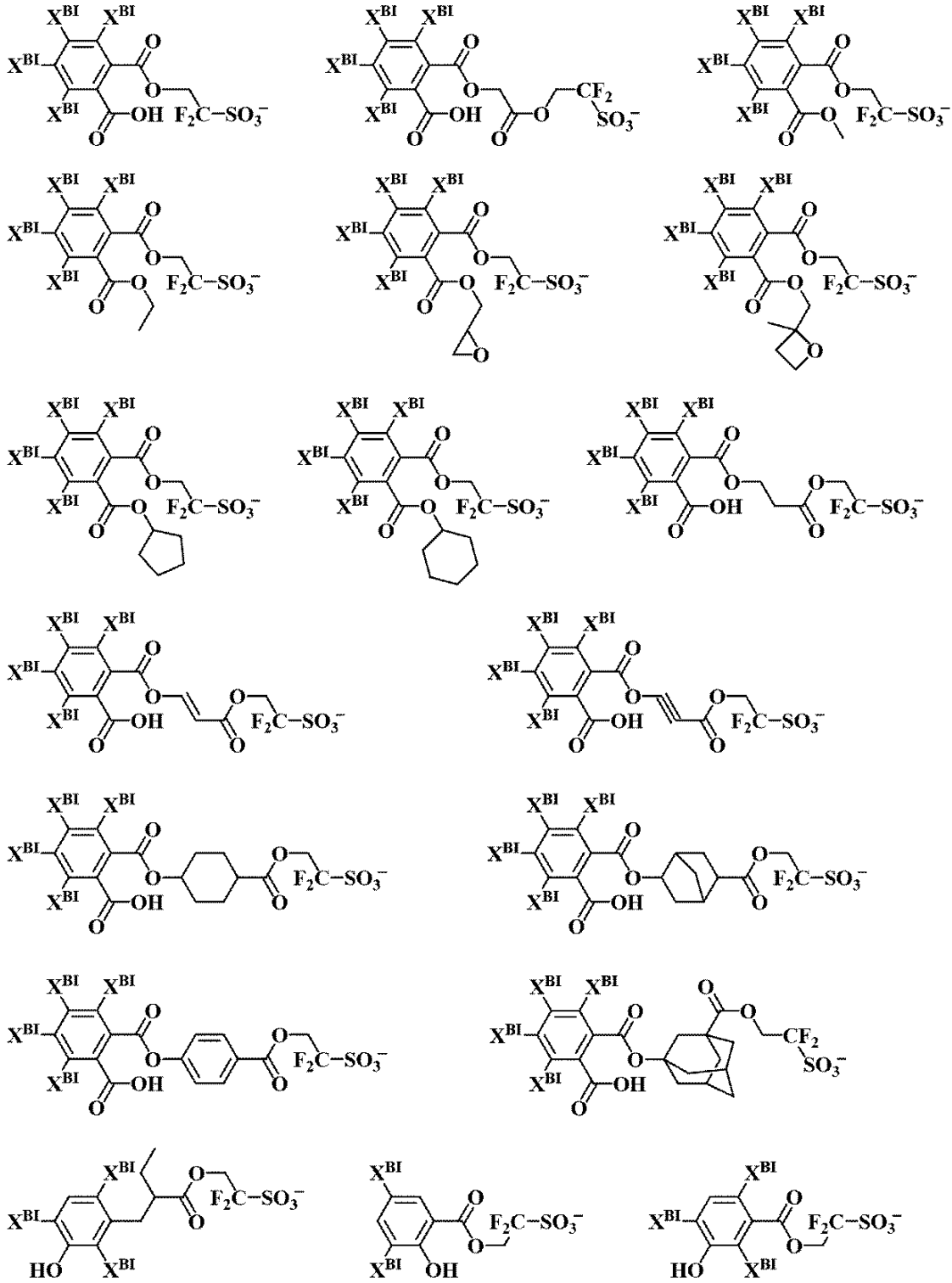
50

## 【化 7 2】



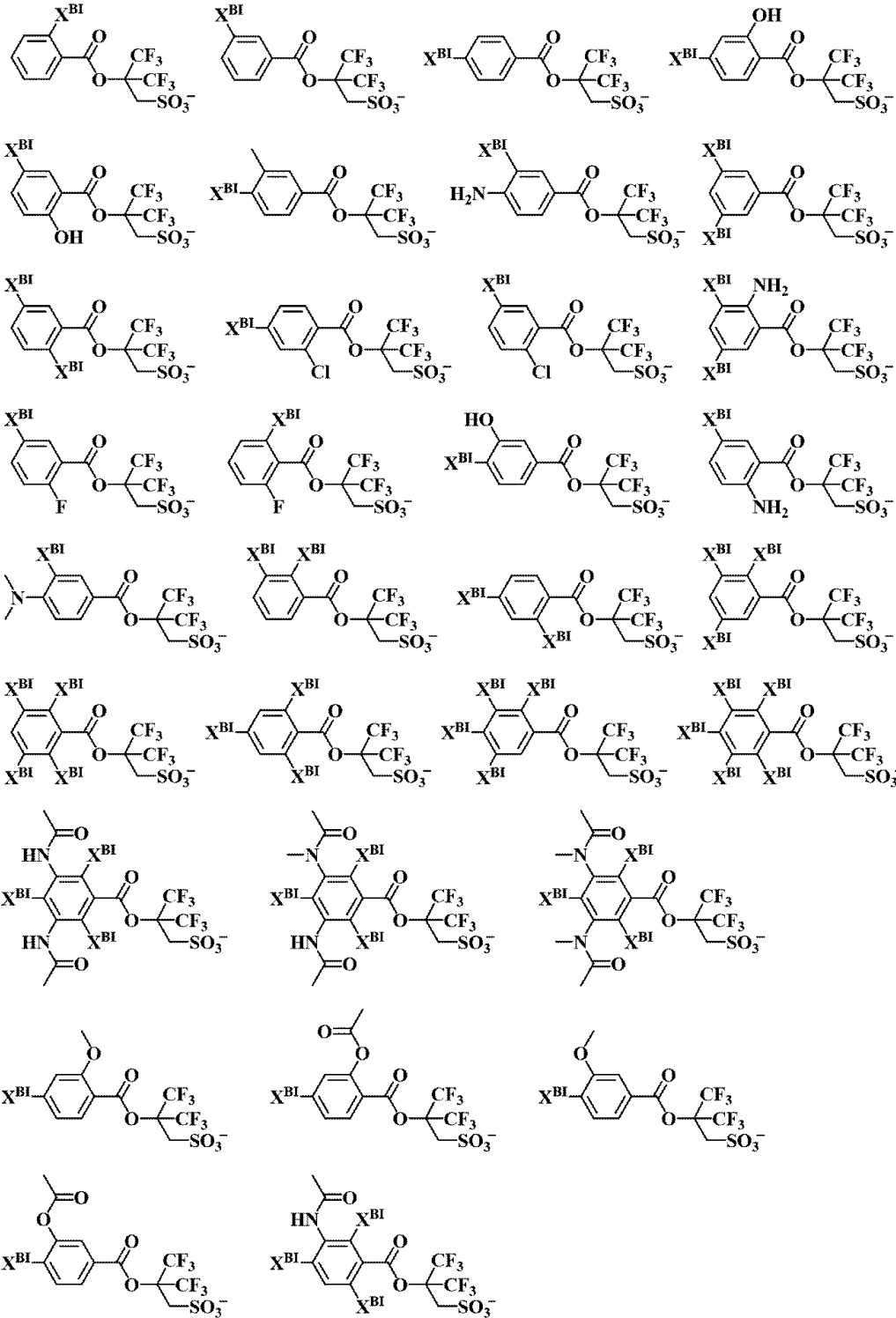
## 【 0 1 5 9 】

【化 7 3】



【 0 1 6 0 】

【化 7 4】



10

20

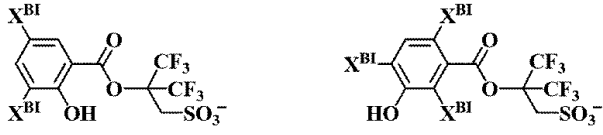
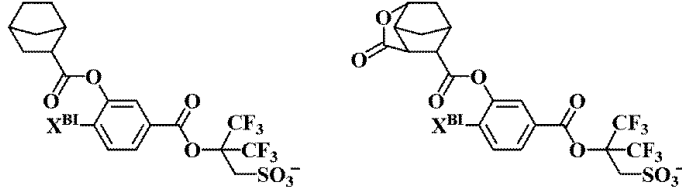
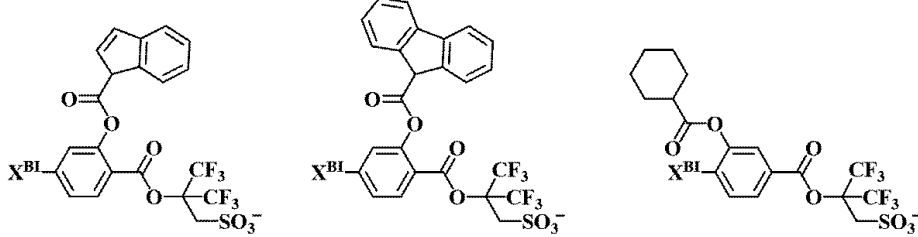
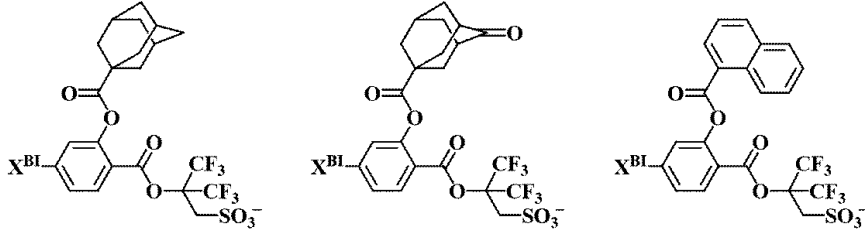
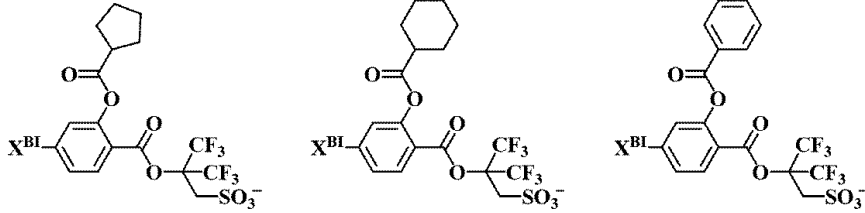
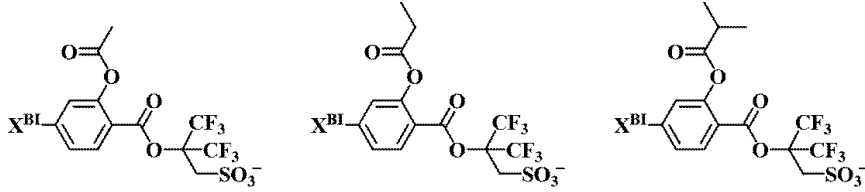
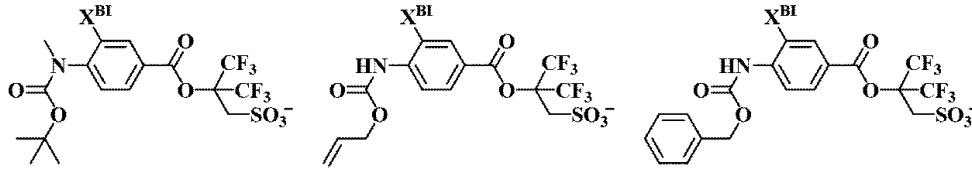
30

40

【 0 1 6 1】

50

【化 7 5】



【 0 1 6 2】

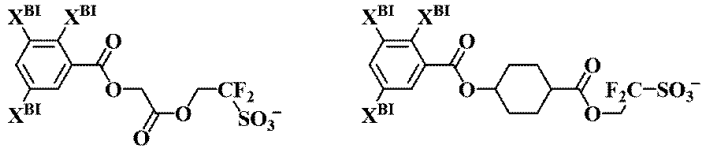
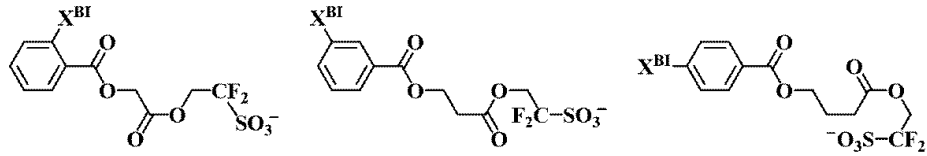
10

20

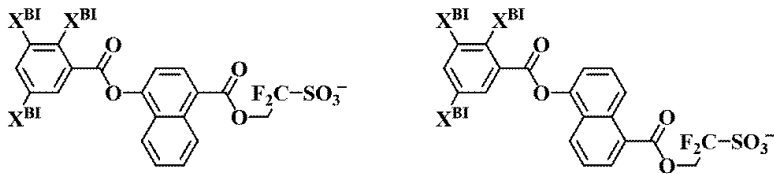
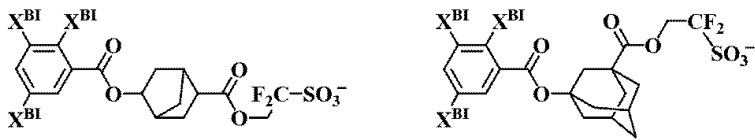
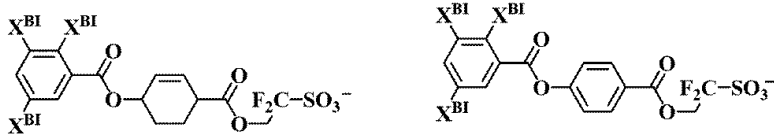
30

40

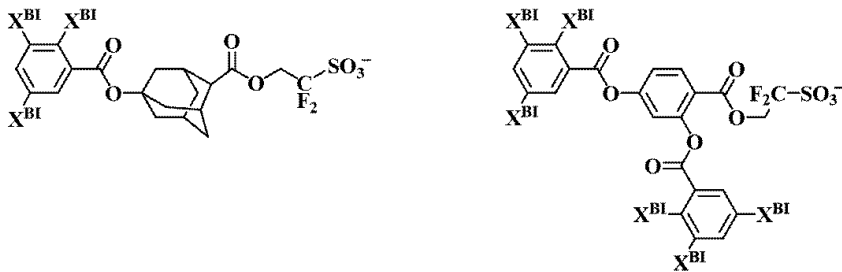
【化 7 6】



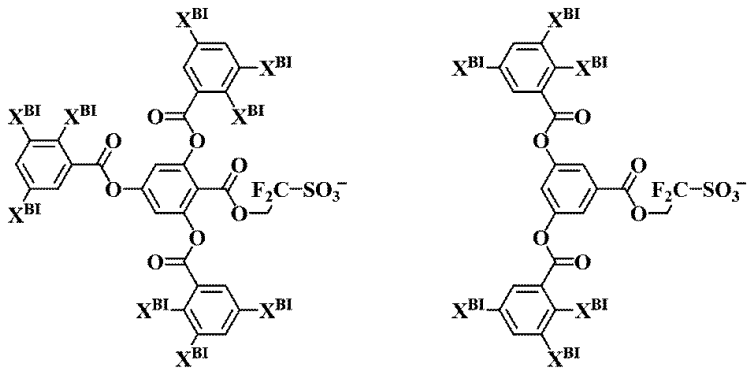
10



20



30

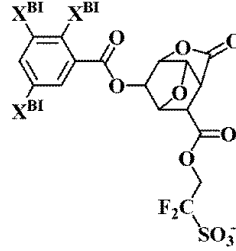
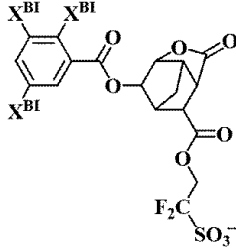
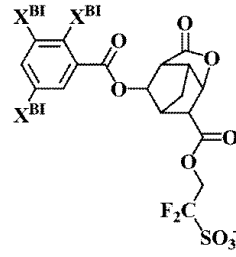
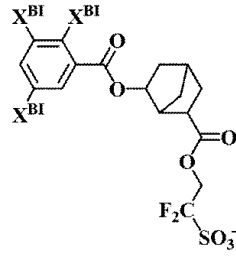
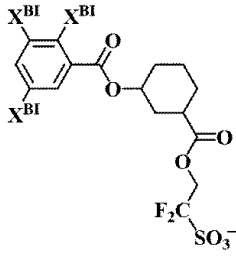


40

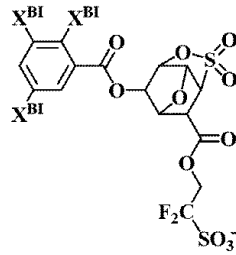
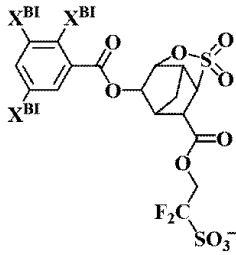
【 0 1 6 3】



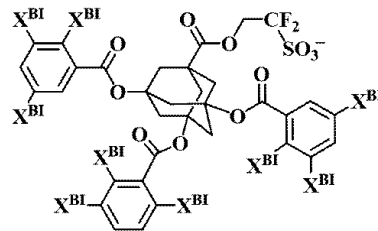
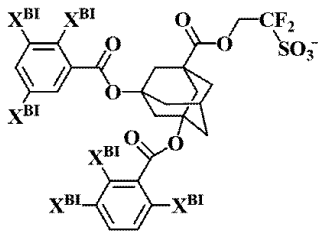
## 【化 7 7】



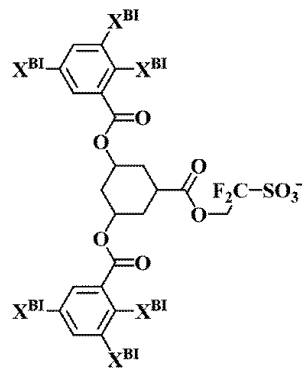
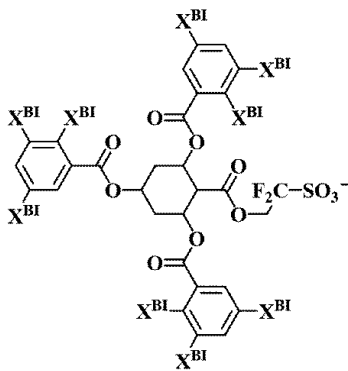
10



20



30

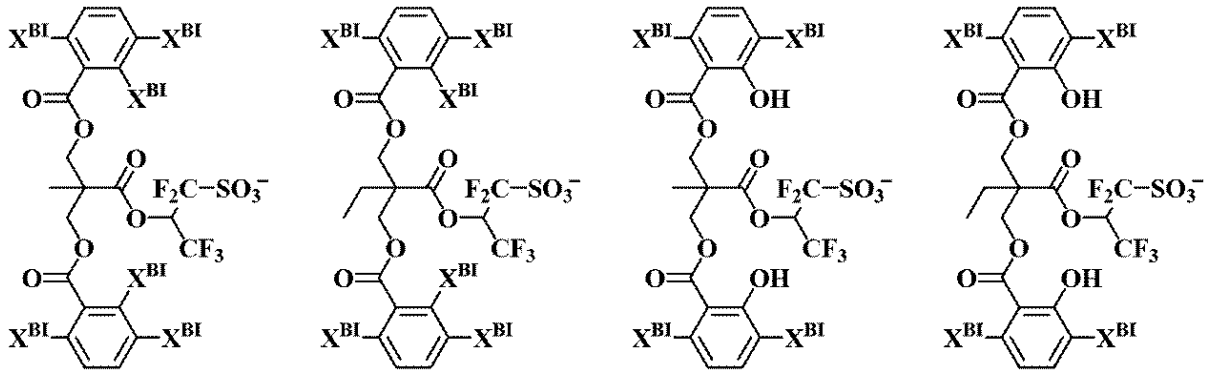


40

## 【 0 1 6 4 】

50

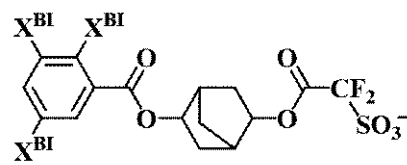
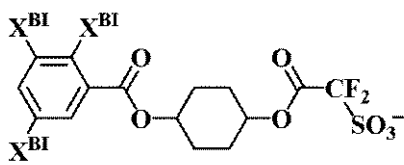
【化 7 8】



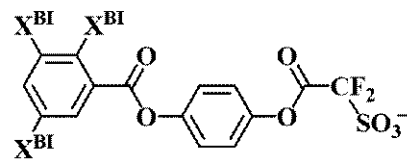
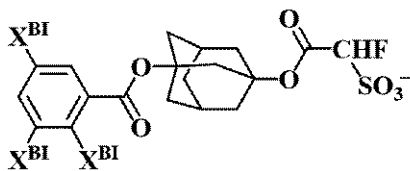
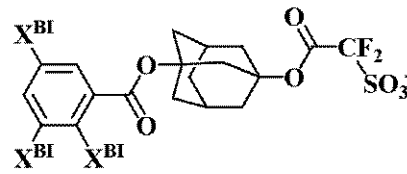
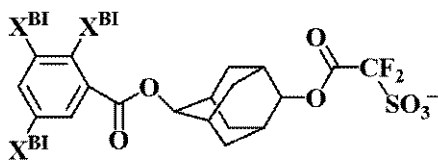
10

【 0 1 6 5】

【化 7 9】



20



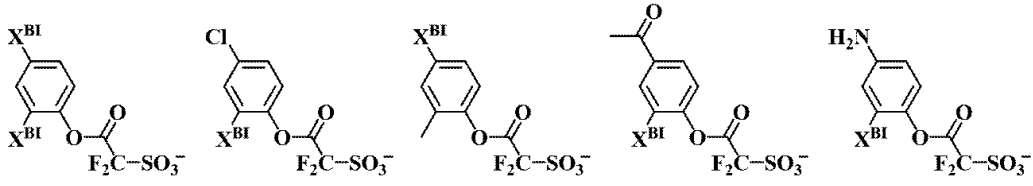
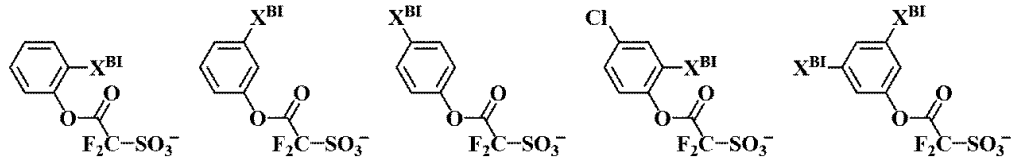
30

【 0 1 6 6】

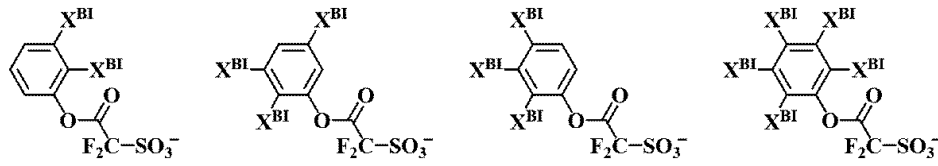
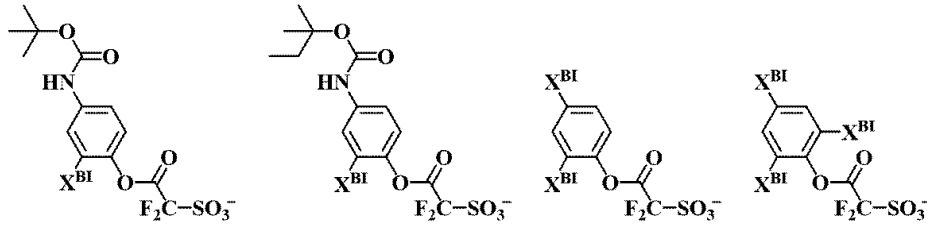
40

50

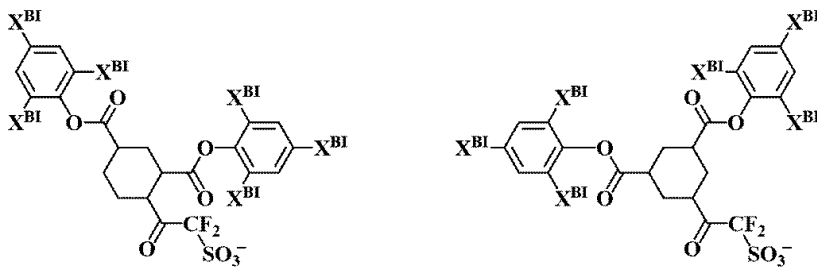
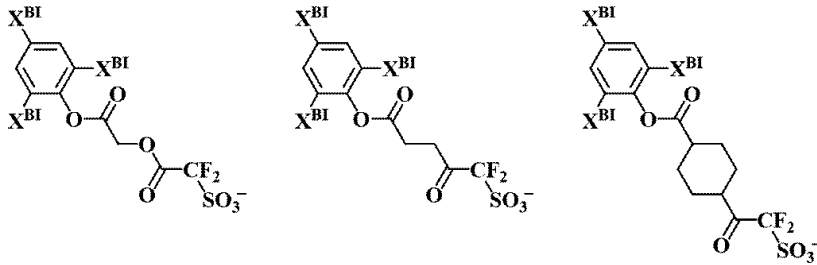
【化 8 0】



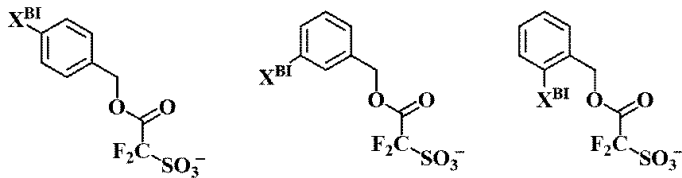
10



20



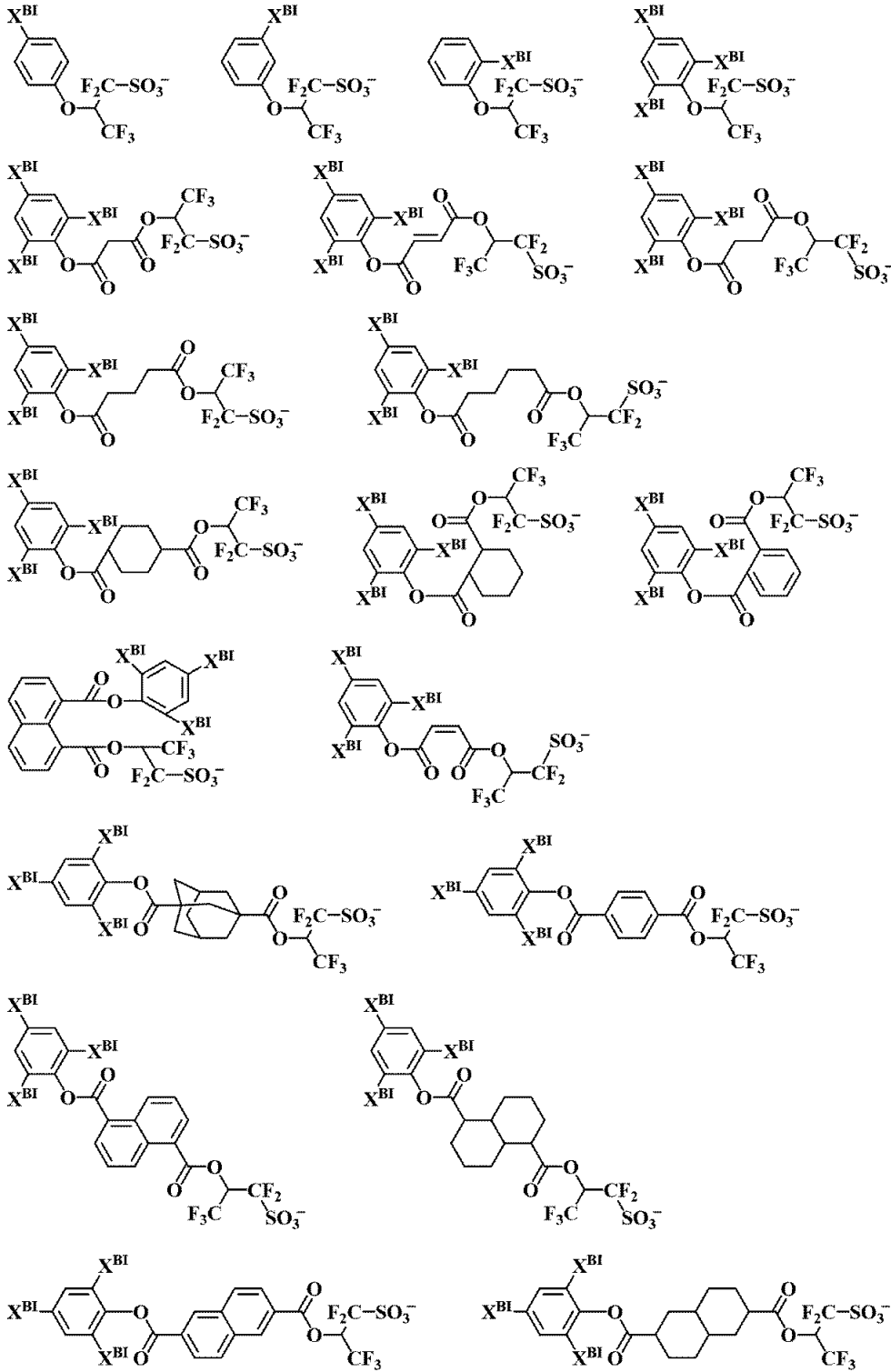
30



40

【 0 1 6 7】

【化 8 1】



【 0 1 6 8 】

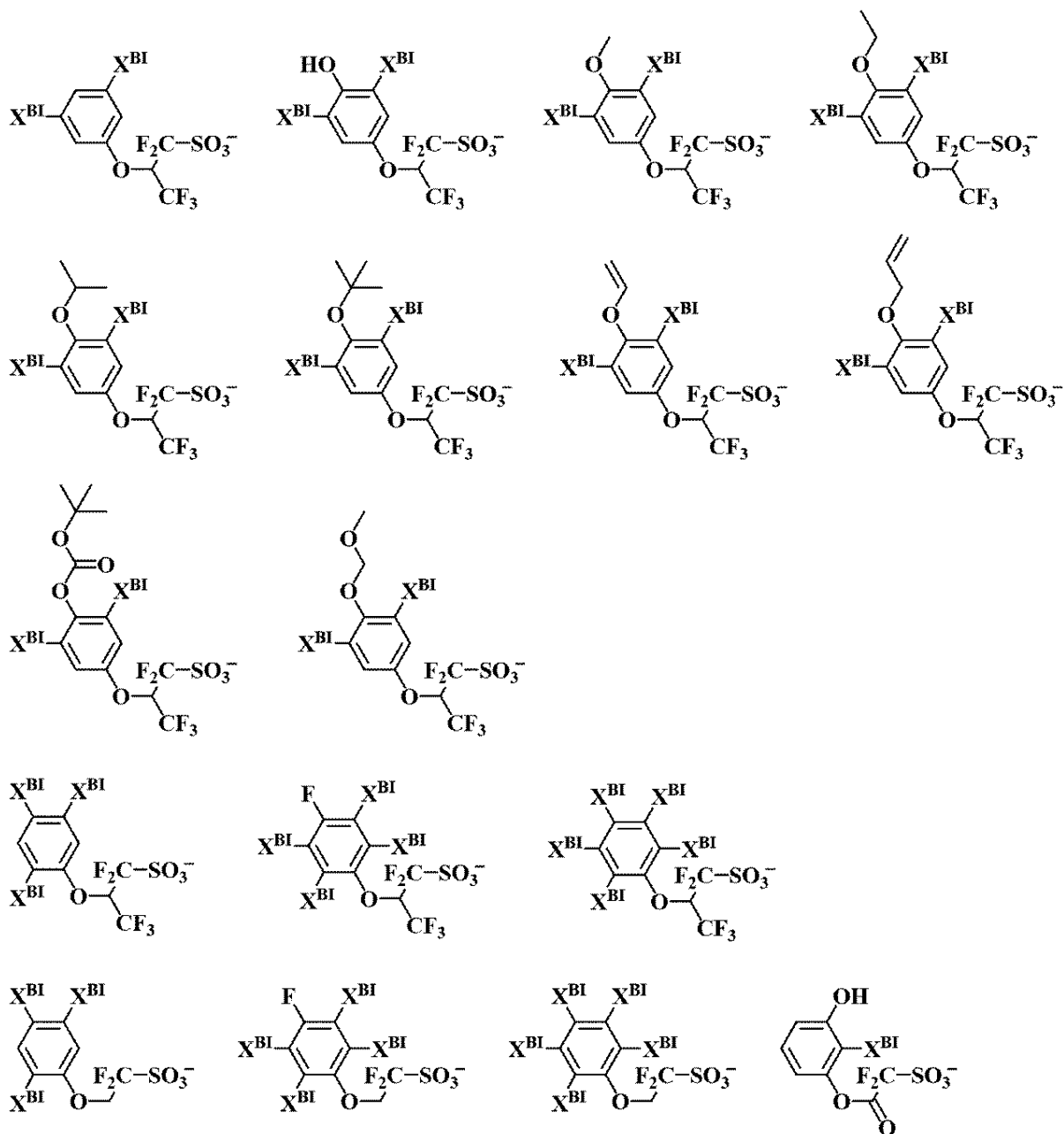
10

20

30

40

【化 8 2】



10

20

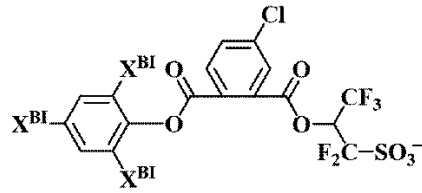
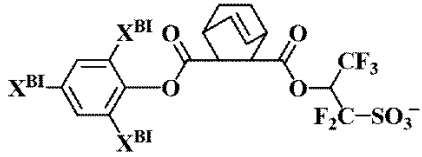
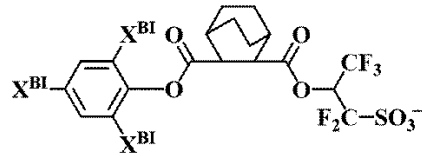
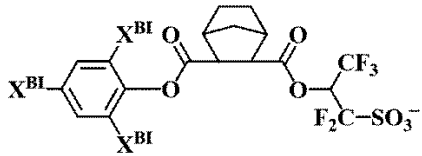
30

【 0 1 6 9 】

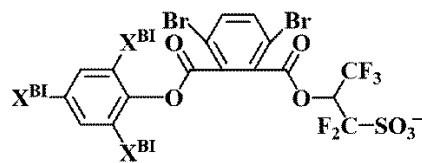
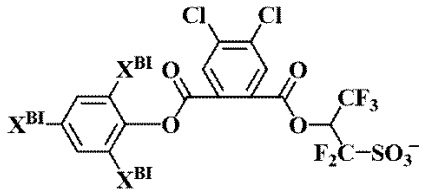
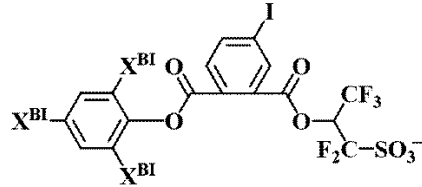
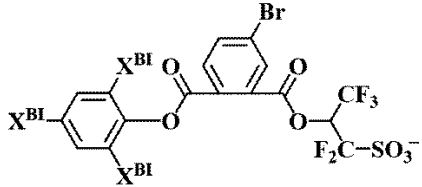
40

50

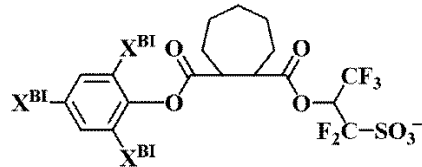
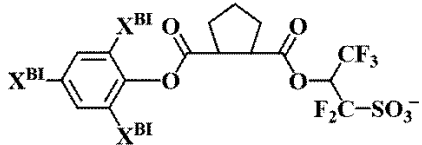
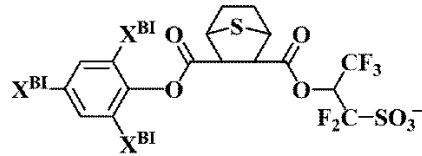
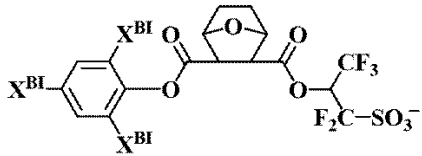
【化 8 3】



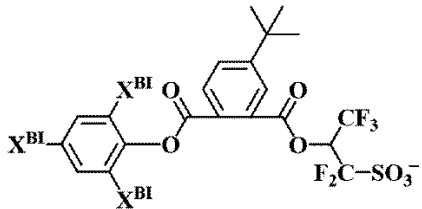
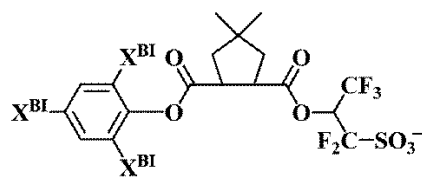
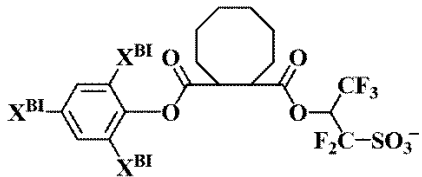
10



20



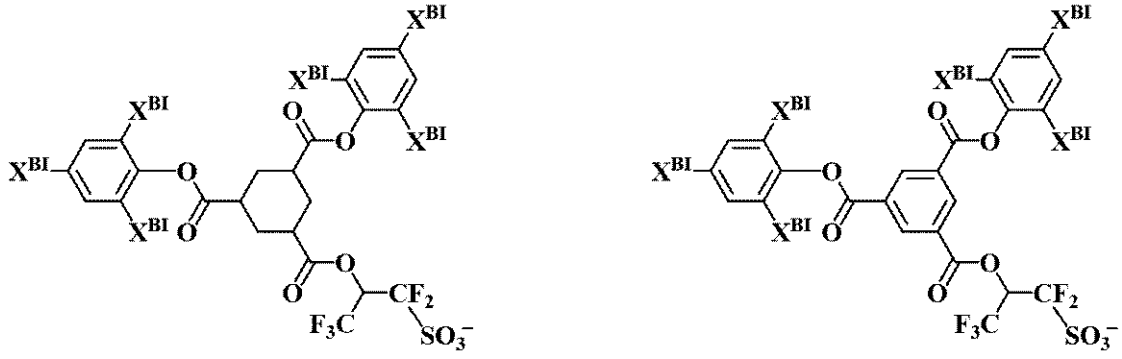
30



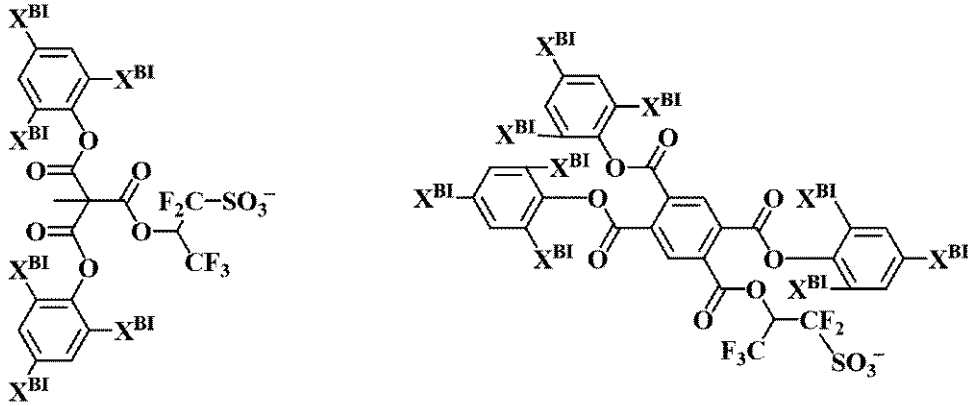
40

【 0 1 7 0】

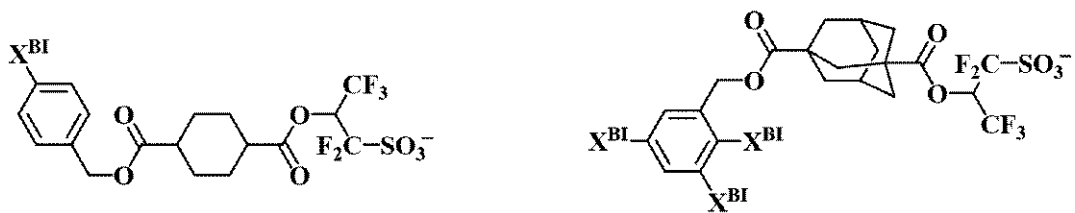
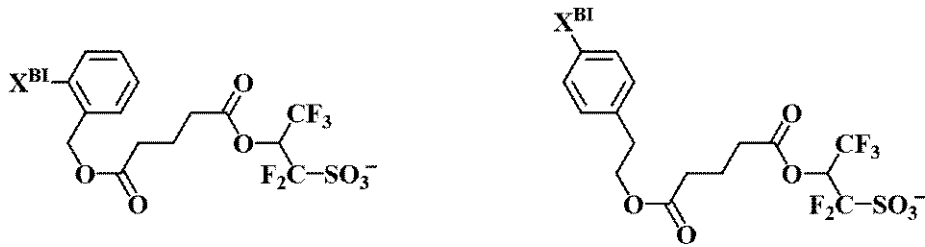
【化 8 4】



10



20



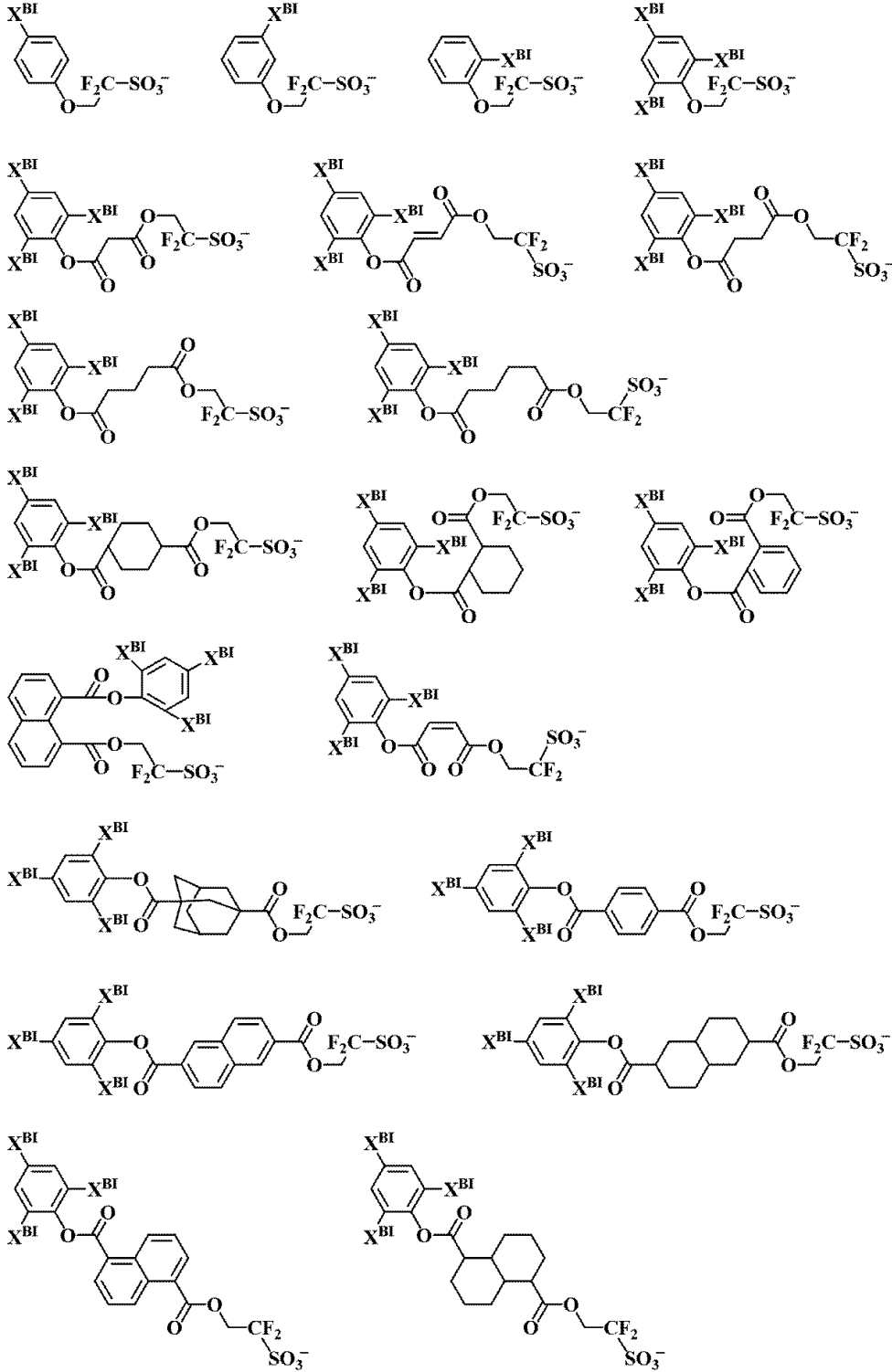
30

【 0 1 7 1 】

40

50

【化 8 5】



【 0 1 7 2 】

10

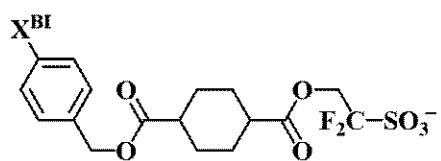
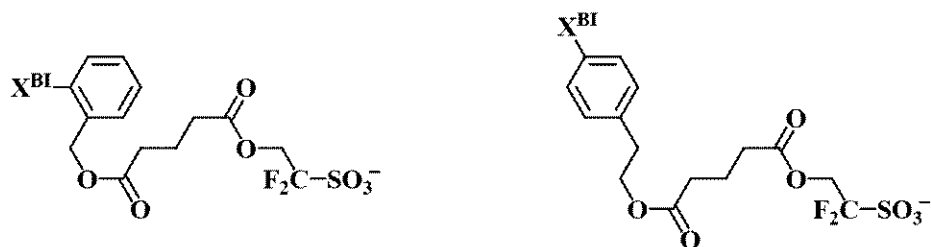
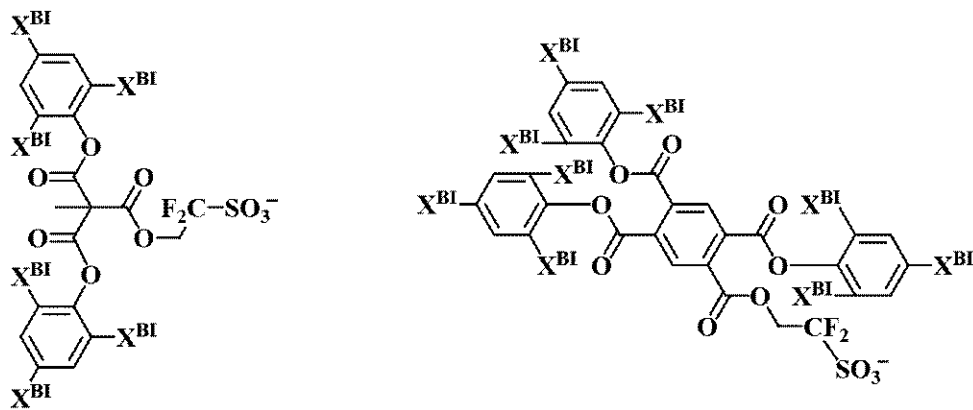
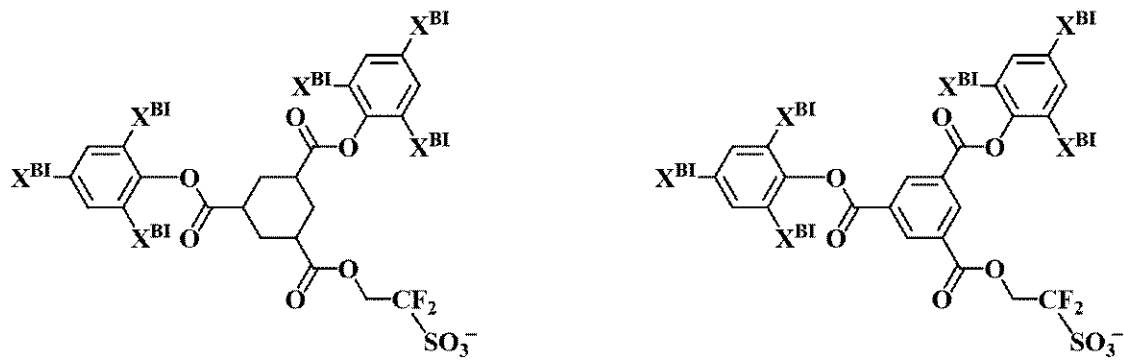
20

30

40

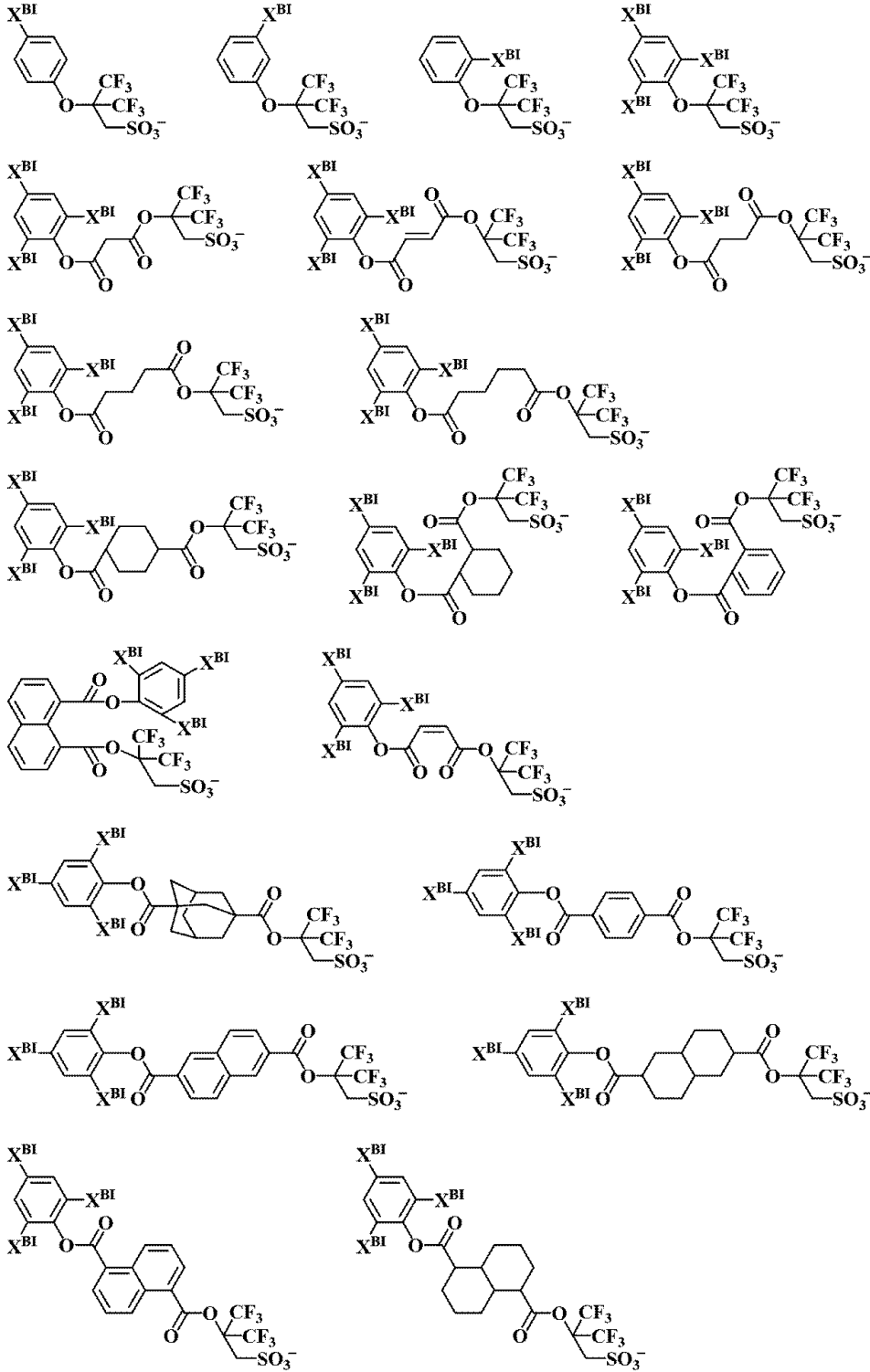


【化 8 6】



【 0 1 7 3】

【化 8 7】



10

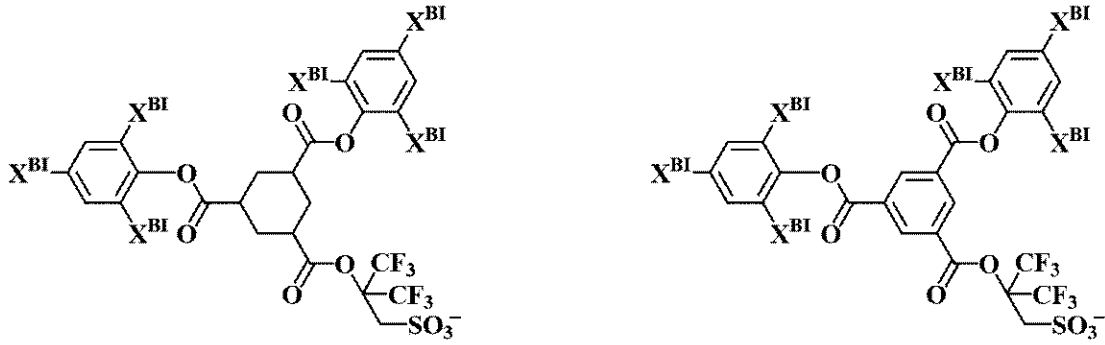
20

30

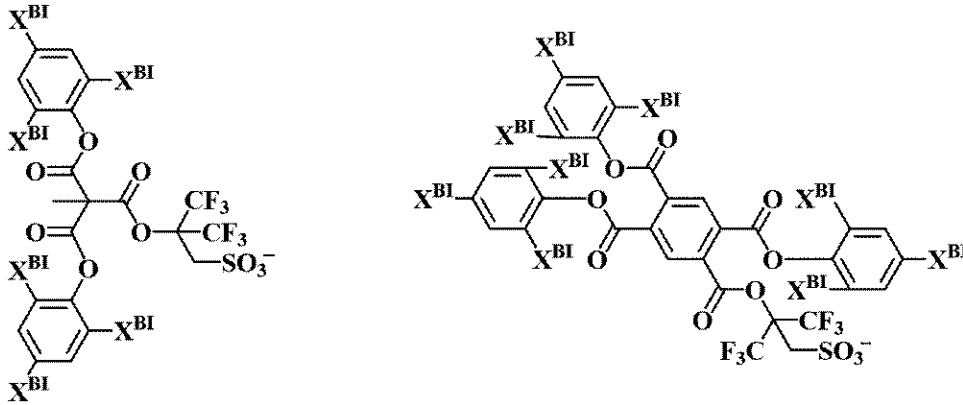
40

【 0 1 7 4 】

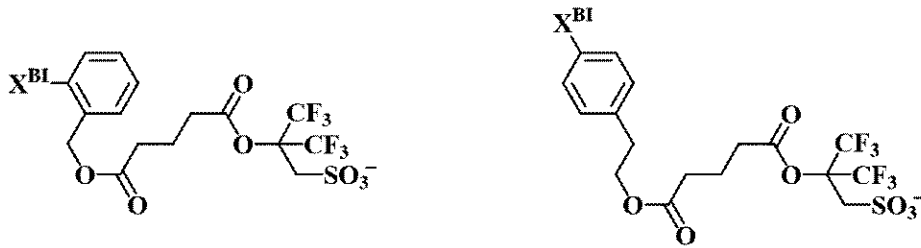
## 【化 8 8】



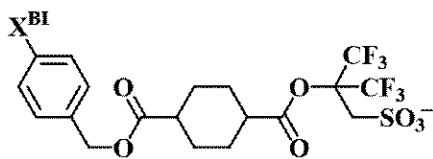
10



20



30



## 【 0 1 7 5】

本発明のレジスト材料中、添加型酸発生剤の含有量は、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。本発明のレジスト材料は、前記ベースポリマーが繰り返し単位 f を含むことで、及び/又は添加型酸発生剤を含むことで、化学増幅レジスト材料として機能することができる。

## 【 0 1 7 6】

## 〔有機溶剤〕

本発明のレジスト材料は、有機溶剤を含んでもよい。前記有機溶剤は、前述した各成分及び後述する各成分が溶解可能なものであれば、特に限定されない。前記有機溶剤としては、特開 2008-111103 号公報の段落 [0144] ~ [0145] に記載の、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル-2-n-ペンチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；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

40

50

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； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類等が挙げられる。  
【0177】

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

【0178】

[その他の成分]

前述した成分に加えて、クエンチャー、界面活性剤、溶解阻止剤、架橋剤等を目的に応じて適宜組み合わせ合わせて配合してポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料を構成することによって、露光部では前記ベースポリマーが触媒反応により現像液に対する溶解速度が加速されるので、極めて高感度のポジ型レジスト材料及びネガ型レジスト材料とすることができる。この場合、レジスト膜の溶解コントラスト及び解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好でありながら、特に酸拡散を抑制できることから粗密寸法差が小さく、これらのことから実用性が高く、超LSI用レジスト材料として非常に有効なものとすることができる。

【0179】

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

【0180】

前記クエンチャーとして、特開2020-027297号公報に記載されたヨウ素原子で置換された芳香族基を有するアミン化合物を使用することもできる。これは、EUVの吸収が大きいため増感効果があり、分子量が大きいため酸拡散制御効果が高い。

【0181】

前記クエンチャーとして、特開2008-158339号公報に記載の $\alpha$ 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。 $\alpha$ 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のに必要であるが、 $\alpha$ 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 $\alpha$ 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。 $\alpha$ 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。

【0182】

このようなクエンチャーとしては、例えば、下記式(4)で表される化合物( $\alpha$ 位がフッ素化されていないスルホン酸のオニウム塩)及び下記式(5)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。

10

20

30

40

50

【化 8 9】



(4)



(5)

【0183】

式(4)中、 $R^{501}$ 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。

【0184】

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。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[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]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；ビニル基、アリル基、プロベニル基、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。

【0185】

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。

【0186】

式(5)中、 $R^{502}$ 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。 $R^{502}$ で表されるヒドロカルビル基としては、 $R^{501}$ 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、4-トリフルオロメチルフェニル基等の含フッ素アリール基等も挙げられる。

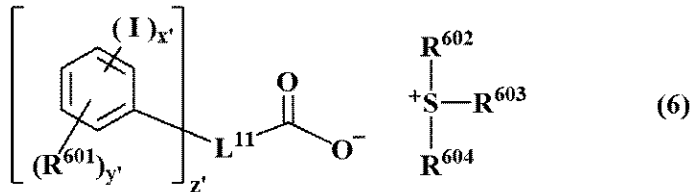
## 【0187】

式(4)及び(5)中、 $Mq^+$ は、オニウムカチオンである。前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。前記スルホニウムカチオンとしては、式(1-1)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。また、前記ヨードニウムカチオンとしては、式(1-2)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。

## 【0188】

クエンチャーとして、下記式(6)で表されるヨウ素化ベンゼン環含有カルボン酸のスルホニウム塩も好適に使用できる。

## 【化90】



## 【0189】

式(6)中、 $R^{601}$ は、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、若しくは水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1~6の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2~6の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基若しくは炭素数1~4の飽和ヒドロカルビルスルホニルオキシ基、又は $-N(R^{601A})-C(=O)-R^{601B}$ 若しくは $-N(R^{601A})-C(=O)-O-R^{601B}$ である。 $R^{601A}$ は、水素原子又は炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基である。 $R^{601B}$ は、炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数2~8の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基である。

## 【0190】

式(6)中、 $x'$ は、1~5の整数である。 $y'$ は、0~3の整数である。 $z'$ は、1~3の整数である。 $L^{11}$ は、単結合又は炭素数1~20の( $z'+1$ )価の連結基であり、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、スルトン環、ラクタム環、カーボネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。前記飽和ヒドロカルビル基、飽和ヒドロカルビルオキシ基、飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基及び飽和ヒドロカルビルスルホニルオキシ基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。 $y'$ 及び/ $z'$ が2以上のとき、各 $R^{601}$ は互いに同一であっても異なってもよい。

## 【0191】

式(6)中、 $R^{602}$ 、 $R^{603}$ 及び $R^{604}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20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。その具体例としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキシ基、シアノ基、ニトロ基、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、 $R^{602}$ 及び $R^{603}$ 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。

## 【0192】

式(6)で表される化合物の具体例としては、特開2017-219836号公報に記載されたものが挙げられる。これも高吸収で増感効果が高く、酸拡散制御効果も高い。

## 【0193】

10

20

30

40

50

前記クエンチャーとして、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、レジスト膜表面に配向することによってレジストパターンの矩形性を高める。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。

【0194】

本発明のレジスト材料がクエンチャーを含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0～5質量部が好ましく、0～4質量部がより好ましい。前記クエンチャーは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0195】

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

10

【0196】

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

20

【0197】

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

30

【0198】

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。前記架橋剤としては、メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換された、エポキシ化合物、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルオキシ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ド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。

40

【0199】

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

【0200】

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

50

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。

【 0 2 0 1 】

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。

【 0 2 0 2 】

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

【 0 2 0 3 】

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。

【 0 2 0 4 】

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。

【 0 2 0 5 】

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

【 0 2 0 6 】

本発明のレジスト材料がネガ型レジスト材料であって架橋剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対し、0.1 ~ 50 質量部が好ましく、1 ~ 40 質量部がより好ましい。前記架橋剤は、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。

【 0 2 0 7 】

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

【 0 2 0 8 】

[ 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。例えば、パターン形成方法としては、前述した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、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、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方法が挙げら

10

20

30

40

50



れる。

【0209】

まず、本発明のレジスト材料を、集積回路製造用の基板（Si、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等）あるいはマスク回路製造用の基板（Cr、CrO、CrON、MoSi<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等）上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.01～2μm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。

【0210】

次いで、高エネルギー線を用いて、前記レジスト膜を露光する。前記高エネルギー線としては、紫外線、遠紫外線、EB、波長3～15nmのEUV、X線、軟X線、エキシマレーザー光、γ線、シンクロトロン放射線等が挙げられる。前記高エネルギー線として紫外線、遠紫外線、EUV、X線、軟X線、エキシマレーザー光、γ線、シンクロトロン放射線等を用いる場合は、直接又は目的のパターンを形成するためのマスクを用いて、露光量が好ましくは1～200mJ/cm<sup>2</sup>程度、より好ましくは10～100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射する。高エネルギー線としてEBを用いる場合は、露光量が好ましくは0.1～100μC/cm<sup>2</sup>程度、より好ましくは0.5～50μC/cm<sup>2</sup>程度で直接又は目的のパターンを形成するためのマスクを用いて描画する。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、EB、EUV、X線、軟X線、γ線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに好適であり、特にEB又はEUVによる微細パターンニングに好適である。

【0211】

露光後、ホットプレート上又はオープン中で、好ましくは60～150℃、10秒～30分間、より好ましくは80～120℃、30秒～20分間ポストエクスポージャベーク（PEB）を行ってもよい。

【0212】

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

【0213】

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

10

20

30

40

50

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。

【0214】

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。

【0215】

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。

【0216】

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。

【0217】

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。

【0218】

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。

【0219】

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。

【0220】

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、RELACS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膜からの酸触媒の拡散によってレジスト膜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、ベーク時間は、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。

【実施例】

【0221】

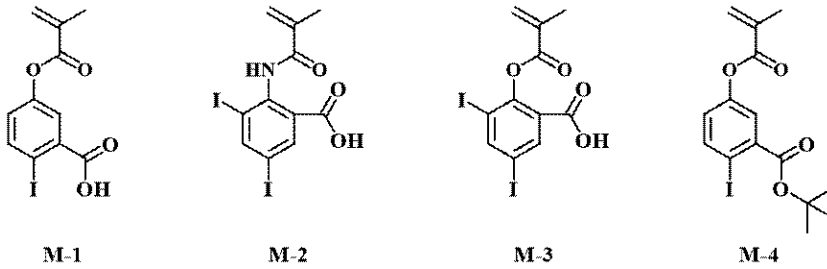
以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記

の実施例に限定されない。

【0222】

[1] ヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーの合成  
ポリマーの合成に用いたモノマーM-1～M-4の構造を以下に示す。

【化91】

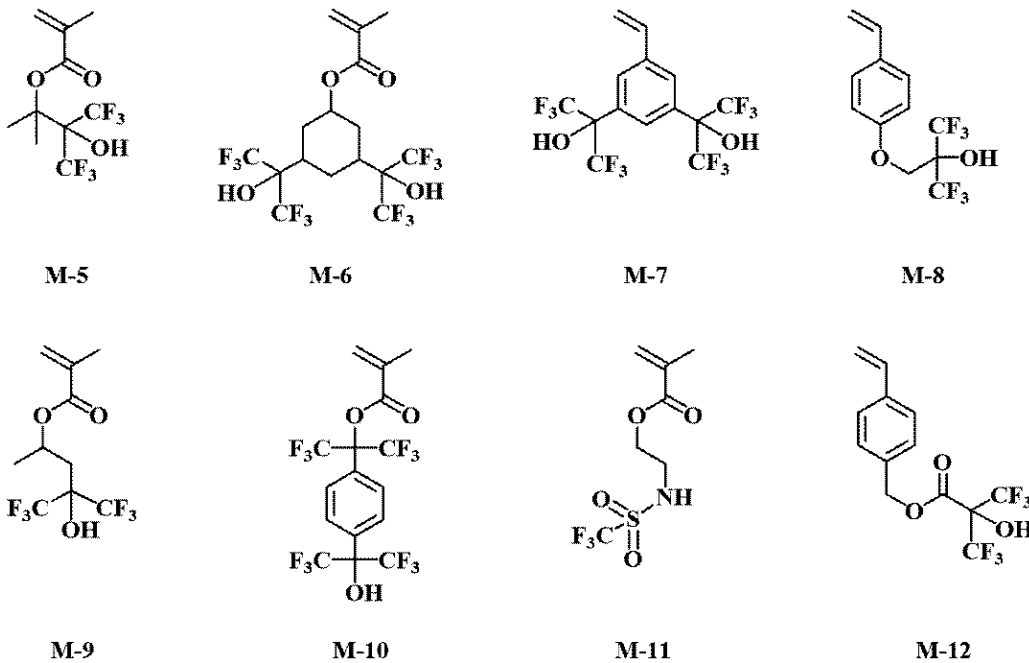


10

【0223】

ポリマーの合成に用いたモノマーM-5～M-12の構造を以下に示す。

【化92】



20

30

【0224】

[実施例1-1] ポリマーAP-1の合成

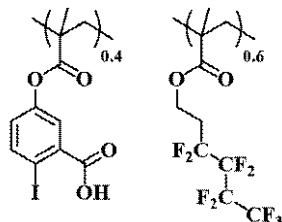
2 Lフラスコに、M-1を6.7 g、メタクリル酸3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルを10.0 g及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60℃で減圧乾燥し、ポリマーAP-1を得た。AP-1の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、M<sub>w</sub>及びM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>はGPCにより確認した。

40

【化93】

AP-1

M<sub>w</sub>=7,300  
M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.55



50

## 【 0 2 2 5 】

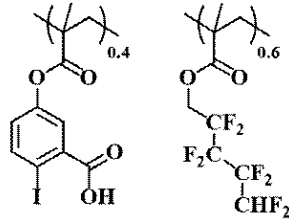
## [ 実施例 1 - 2 ] ポリマー A P - 2 の合成

2 L フラスコに、M - 1 を 6.7 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチルを 9.0 g 及び溶剤として T H F を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として A I B N を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー A P - 2 を得た。A P - 2 の組成は  $^{13}\text{C}$  - N M R 及び  $^1\text{H}$  - N M R により、M w 及び M w / M n は G P C により確認した。

## 【 化 9 4 】

AP-2

Mw=8,100  
Mw/Mn=1.65



10

## 【 0 2 2 6 】

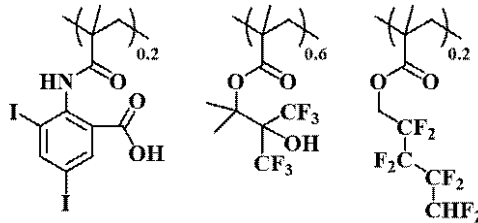
## [ 実施例 1 - 3 ] ポリマー A P - 3 の合成

2 L フラスコに、M - 2 を 4.6 g、M - 5 を 8.8 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチルを 3.0 g 及び溶剤として T H F を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として A I B N を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー A P - 3 を得た。A P - 3 の組成は  $^{13}\text{C}$  - N M R 及び  $^1\text{H}$  - N M R により、M w 及び M w / M n は G P C により確認した。

## 【 化 9 5 】

AP-3

Mw=9,200  
Mw/Mn=1.71



20

30

## 【 0 2 2 7 】

## [ 実施例 1 - 4 ] ポリマー A P - 4 の合成

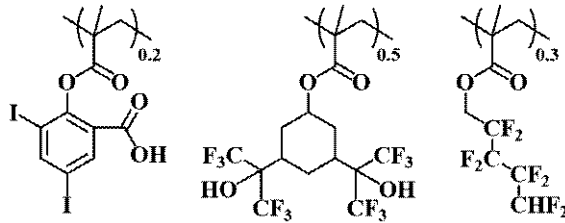
2 L フラスコに、M - 3 を 4.6 g、M - 6 を 12.5 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチルを 4.5 g 及び溶剤として T H F を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として A I B N を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー A P - 4 を得た。A P - 4 の組成は  $^{13}\text{C}$  - N M R 及び  $^1\text{H}$  - N M R により、M w 及び M w / M n は G P C により確認した。

40

50

## 【化96】

AP-4

Mw=9,100  
Mw/Mn=1.88

## 【0228】

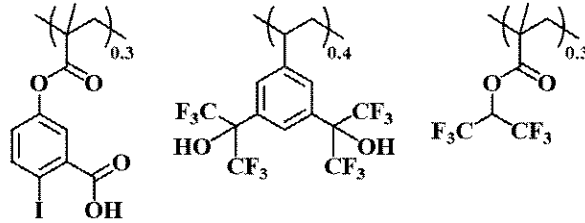
[実施例1-5] ポリマーAP-5の合成

2 Lフラスコに、M-1を5.0 g、M-7を8.7 g、メタクリル酸1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルを3.5 g及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60℃で減圧乾燥し、ポリマーAP-5を得た。AP-5の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

10

## 【化97】

AP-5

Mw=7,600  
Mw/Mn=1.69

20

## 【0229】

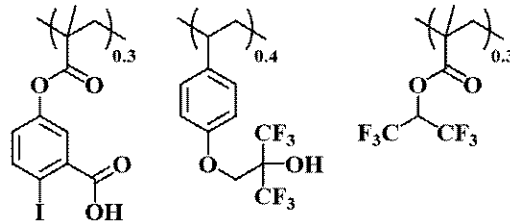
[実施例1-6] ポリマーAP-6の合成

2 Lフラスコに、M-1を5.0 g、M-8を6.0 g、メタクリル酸1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルを3.5 g及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60℃で減圧乾燥し、ポリマーAP-6を得た。AP-6の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

30

## 【化98】

AP-6

Mw=7,200  
Mw/Mn=1.72

40

## 【0230】

[実施例1-7] ポリマーAP-7の合成

2 Lフラスコに、M-1を5.0 g、M-9を10.3 g及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え

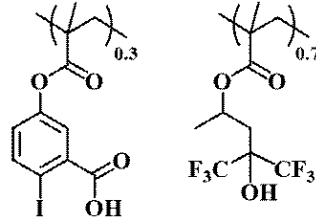
50

、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60で減圧乾燥し、ポリマーAP-7を得た。AP-7の組成は $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^1\text{H}$ -NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

## 【化99】

AP-7

Mw=8,100  
Mw/Mn=1.59



10

## 【0231】

[実施例1-8] ポリマーAP-8の合成

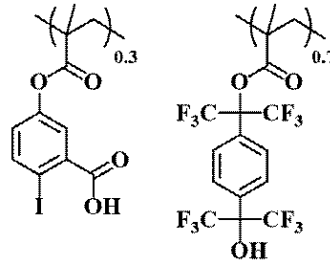
2Lフラスコに、M-1を5.0g、M-10を16.7g及び溶剤としてTHFを40g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2g加え、60まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60で減圧乾燥し、ポリマーAP-8を得た。AP-8の組成は $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^1\text{H}$ -NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

20

## 【化100】

AP-8

Mw=8,100  
Mw/Mn=1.69



## 【0232】

[実施例1-9] ポリマーAP-9の合成

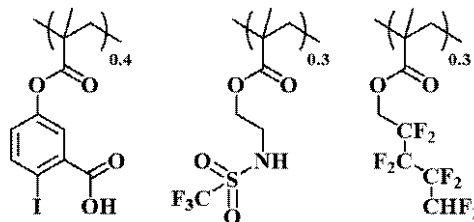
2Lフラスコに、M-1を6.6g、M-11を3.9g、メタクリル酸1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルを4.5g及び溶剤としてTHFを40g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2g加え、60まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60で減圧乾燥し、ポリマーAP-9を得た。AP-9の組成は $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^1\text{H}$ -NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

30

## 【化101】

AP-9

Mw=7,800  
Mw/Mn=1.63



40

## 【0233】

[実施例1-10] ポリマーAP-10の合成

2Lフラスコに、M-1を6.6g、M-12を4.9g、メタクリル酸1H,1H,5H-

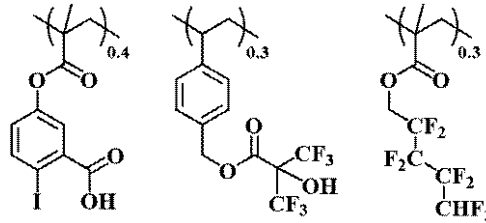
50

オクタフルオロペンチルを 4.5 g 及び溶剤として T H F を 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として A I B N を 1.2 g 加え、6 0 °C まで昇温し、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 6 0 °C で減圧乾燥し、ポリマー A P - 1 0 を得た。A P - 1 0 の組成は  $^{13}\text{C}$  - N M R 及び  $^1\text{H}$  - N M R により、M w 及び M w / M n は G P C により確認した。

【化 1 0 2】

AP-10

Mw=7,100  
Mw/Mn=1.97



10

【 0 2 3 4】

[ 実施例 1 - 1 1 ] ポリマー A P - 1 1 の合成

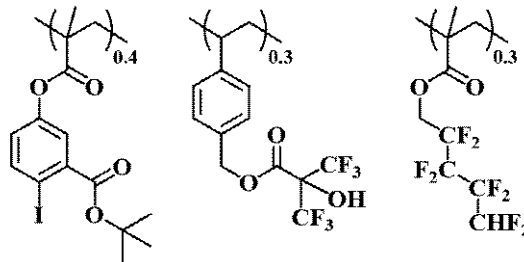
2 L フラスコに、M - 4 を 7.8 g、M - 1 2 を 4.9 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチルを 4.5 g 及び溶剤として T H F を 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として A I B N を 1.2 g 加え、6 0 °C まで昇温し、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 6 0 °C で減圧乾燥し、ポリマー A P - 1 1 を得た。A P - 1 1 の組成は  $^{13}\text{C}$  - N M R 及び  $^1\text{H}$  - N M R により、M w 及び M w / M n は G P C により確認した。

20

【化 1 0 3】

AP-11

Mw=7,900  
Mw/Mn=1.93



30

【 0 2 3 5】

[ 実施例 1 - 1 2 ] ポリマー A P - 1 2 の合成

2 L フラスコに、M - 1 を 6.6 g、ペンタフルオロスチレンを 5.8 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチルを 4.5 g 及び溶剤として T H F を 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として A I B N を 1.2 g 加え、6 0 °C まで昇温し、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 6 0 °C で減圧乾燥し、ポリマー A P - 1 2 を得た。A P - 1 2 の組成は  $^{13}\text{C}$  - N M R 及び  $^1\text{H}$  - N M R により、M w 及び M w / M n は G P C により確認した。

40

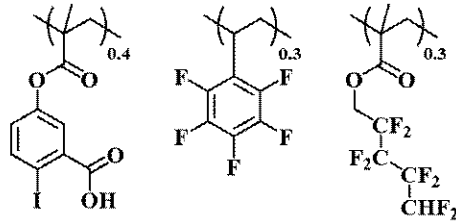
50

## 【化104】

AP-12

Mw=7,500

Mw/Mn=1.69



## 【0236】

[実施例1-13] ポリマーAP-13の合成

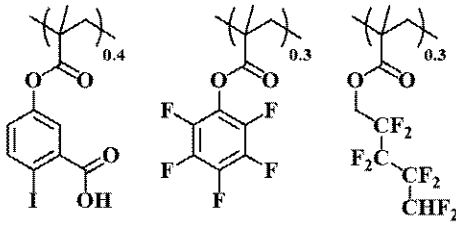
2 Lフラスコに、M-1を6.6 g、メタクリル酸ペンタフルオロフェニルエステルを7.6 g、メタクリル酸1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルを4.5 g及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60℃で減圧乾燥し、ポリマーAP-13を得た。AP-13の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

## 【化105】

AP-13

Mw=8,600

Mw/Mn=1.74



## 【0237】

[比較例1-1] 比較ポリマーcP-1の合成

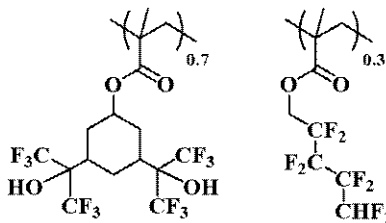
2 Lフラスコに、M-6を17.5 g、メタクリル酸1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルを4.5 g及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60℃で減圧乾燥し、比較ポリマーcP-1を得た。cP-1の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

## 【化106】

cP-1

Mw=9,300

Mw/Mn=1.85



## 【0238】

[比較例1-2] 比較ポリマーcP-2の合成

2 Lフラスコに、メタクリル酸を1.3 g、M-6を10.0 g、メタクリル酸1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルを4.5 g及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え、析出した白色固

10

20

30

40

50

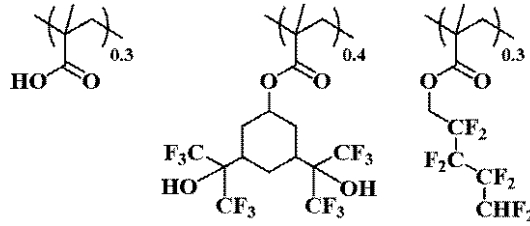


体を濾別した。得られた白色固体を60℃で減圧乾燥し、比較ポリマーcP-2を得た。cP-2の組成は $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^1\text{H}$ -NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

## 【化107】

## cP-2

Mw=9,200  
Mw/Mn=1.74



10

## 【0239】

## [2] ベースポリマーの合成

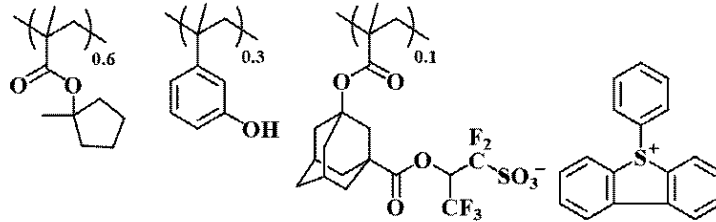
## [合成例1、2] ベースポリマーBP-1、BP-2の合成

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、反応溶液をメタノールに入れ、析出した固体をヘキサンで繰り返し洗浄した後、単離し、乾燥して、以下に示す組成のベースポリマー(BP-1、BP-2)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、Mw及びMw/MnはGPC(溶剤:THF、標準:ポリスチレン)により確認した。

## 【化108】

## BP-1

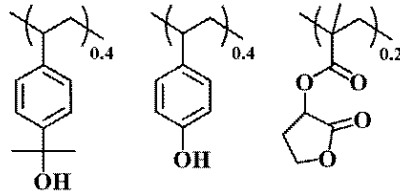
Mw=8,300  
Mw/Mn=1.75



20

## BP-2

Mw=6,900  
Mw/Mn=1.62



30

## 【0240】

## [3] レジスト材料の調製及びその評価

## [実施例2-1~2-17、比較例2-1~2-4]

## (1) レジスト材料の調製

界面活性剤としてオムノバ社製Polyfox PF-636を100ppm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、0.2µmサイズのフィルターで濾過してレジスト材料を調製した。実施例2-1~2-14、2-16、2-17及び比較例2-1~2-3のレジスト材料はポジ型であり、実施例2-15及び比較例2-4のレジスト材料はネガ型である。

40

## 【0241】

表1中、各成分は、以下のとおりである。

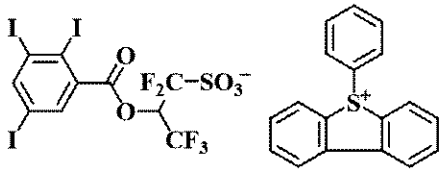
- ・有機溶剤：PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)  
DAA(ジアセトンアルコール)

## 【0242】

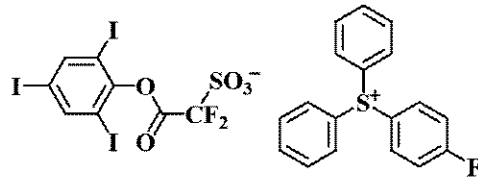
- ・酸発生剤：PAG-1~PAG-4

50

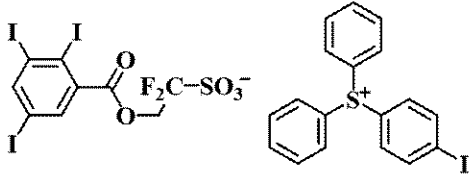
【化109】



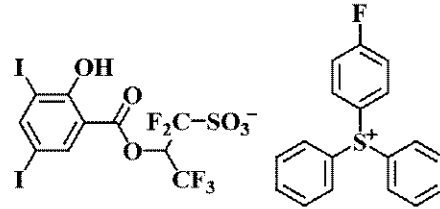
PAG-1



PAG-2



PAG-3



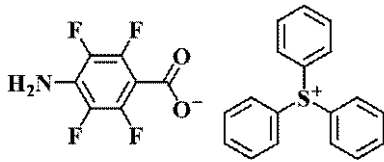
PAG-4

10

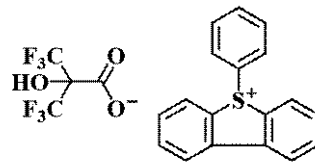
【0243】

・クエンチャー：Q-1～Q-4

【化110】

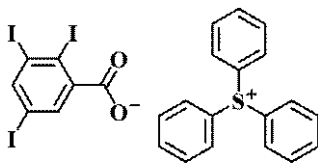


Q-1

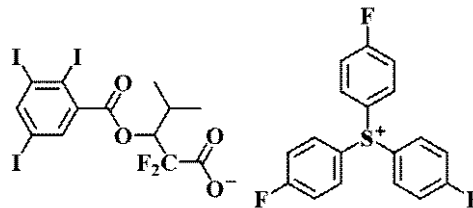


Q-2

20



Q-3



Q-4

30

【0244】

(2) EUVリソグラフィー評価

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S HB-A940(ケイ素の含有量が43質量%)を膜厚20nmで形成したSi基板の上にスピコンコートし、ホットプレートを用いて100℃で60秒間プリバークして膜厚40nmのレジスト膜を作製した。ASML社製EUVスキャナーNXE3300(NA0.33、0.9、90度ダイポール照明)を用いて、ポジ型レジスト膜には18nmラインアンドスペース(LS)1:1のパターンを露光し、ネガ型レジスト膜には22nmLS1:1のパターンを露光し、ホットプレート上で表1に記載の温度で60秒間PEBを行い、2.38質量%TMAH水溶液で30秒間現像を行って、実施例2-1~2-14、2-16、2-17及び比較例2-1~2-3では寸法18nmのLSパターンを、実施例2-15及び比較例2-4では寸法22nmのLSパターンを得た。

40

(株)日立ハイテクノロジーズ製の測長SEM(CG5000)を用いて、LSパターンが1:1で形成されるとき露光量を測定してこれを感度とし、このときのLWRを測定した。また、露光量が少ない領域でライン間が糸引き状のブリッジが発生しない最も太いラインの寸法から、露光量が多い領域でラインが倒れてしまわない最も細いラインの寸法を引

50

いた数値をウィンドウとした。結果を表 1 に併記する。

【 0 2 4 5 】

【 表 1 】

	添加ポリマー (質量部)	ベースポリマー (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温度 (℃)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	ウィンドウ (nm)	LWR (nm)
実施例 2-1	AP-1 (2)	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	31	6	2.4
実施例 2-2	AP-2 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	34	6	2.6
実施例 2-3	AP-3 (2.5)	BP-1 (100)	-	Q-3 (7.61)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	33	5	2.6
実施例 2-4	AP-4 (3)	BP-1 (100)	-	Q-4 (9.66)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	33	5	2.6
実施例 2-5	AP-5 (3.5)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	30	6	2.8
実施例 2-6	AP-6 (3)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	36	6	2.5
実施例 2-7	AP-7 (2.5)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	35	5	2.4
実施例 2-8	AP-8 (2.5)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	36	6	2.5
実施例 2-9	AP-9 (3)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	34	4	2.6
実施例 2-10	AP-10 (3)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	34	4	2.7
実施例 2-11	AP-10 (2)	BP-1 (100)	PAG-1 (3.23)	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	80	27	4	2.6
実施例 2-12	AP-10 (2)	BP-1 (100)	PAG-2 (3.03)	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	80	27	7	2.6
実施例 2-13	AP-10 (2)	BP-1 (100)	PAG-3 (3.44)	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	80	26	6	2.6
実施例 2-14	AP-11 (2)	BP-1 (100)	PAG-3 (3.44)	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	80	27	5	2.5
実施例 2-15	AP-10 (2)	BP-2 (100)	PAG-4 (19)	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	120	45	5	3.8
実施例 2-16	AP-12 (3)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	36	3	2.6
実施例 2-17	AP-13 (3)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	35	3	2.6
比較例 2-1	cP-1 (2)	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	34	2	2.8
比較例 2-2	cP-2 (2)	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	34	1	2.9
比較例 2-3	-	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA(3,500) DAA(500)	85	36	0	2.8
比較例 2-4	-	BP-2 (100)	PAG-4 (19)	Q-2 (4.79)	PGMEA(3,500) DAA(500)	120	52	2	4.7

【 0 2 4 6 】

表 1 に示したように、特定のヨウ素化芳香族カルボン酸型ペンダント基含有ポリマーを添加したレジスト材料は、高感度で LWR が小さく、ウィンドウが広い結果となった。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

**G 0 3 F 7/20 (2006.01)**

F I

G 0 3 F 7/20 5 0 1

G 0 3 F 7/20 5 2 1

## (56)参考文献

特開 2 0 1 8 - 0 9 5 8 5 1 ( J P , A )

特開 2 0 1 8 - 0 2 2 1 0 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 8 - 0 2 5 7 8 9 ( J P , A )

特開 2 0 1 9 - 1 9 1 2 9 8 ( J P , A )

特開 2 0 1 8 - 1 7 2 6 4 0 ( J P , A )

国際公開第 2 0 2 0 / 1 3 7 9 3 5 ( W O , A 1 )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 F

C 0 8 L

C 0 8 K

G 0 3 F 7 / 0 0 4

G 0 3 F 7 / 0 3 8

G 0 3 F 7 / 0 3 9

G 0 3 F 7 / 2 0