

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7334684号
(P7334684)

(45)発行日 令和5年8月29日(2023.8.29)

(24)登録日 令和5年8月21日(2023.8.21)

(51)国際特許分類	F I	
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 1
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F	7/039 6 0 1
G 0 3 F 7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/038 6 0 1
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 3 A
	G 0 3 F	7/004 5 0 4
請求項の数 11 (全115頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2020-107831(P2020-107831)	(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2年6月23日(2020.6.23)	(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2021-26227(P2021-26227A)	(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2月22日(2021.2.22)	(72)発明者	藤原 敬之 新潟県上越市頸城区西福島2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
審査請求日	令和4年6月23日(2022.6.23)	審査官	川口 真隆
(31)優先権主張番号	特願2019-142948(P2019-142948)		
(32)優先日	令和1年8月2日(2019.8.2)		
(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】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

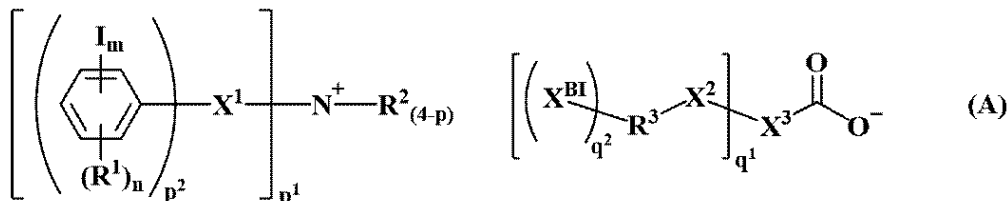
【請求項 1】

ベースポリマー及びクエンチャーを含むレジスト材料であって、
前記クエンチャーが、ヨウ素原子で置換された芳香環がエステル結合及びエーテル結合から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基を介して窒素原子に結合しているアンモニウムカチオンと、ヨウ素原子又は臭素原子で置換されたヒドロカルビル基(ただし、該基中にヨウ素原子又は臭素原子で置換された芳香環を含まない。)を有するカルボン酸アニオンとからなるアンモニウム塩化合物であるレジスト材料。

【請求項 2】

前記アンモニウム塩化合物が、下記式(A)で表される化合物である請求項1記載のレジスト材料。

【化 1】



(式中、 m 及び n は、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 4$ 及び $1 \leq m+n \leq 5$ を満たす整数である。 p^1 は、 $1 \sim 3$ の整数である。 p^2 は、 1 又は 2 である。 q^1 は、 $1 \sim 3$ の整数である。 q^2 は、 $1 \sim 3$ の整数である。

X^1 は、炭素数 $1 \sim 20$ の($p^2 + 1$)価の炭化水素基であり、エステル結合及びエーテル結合から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

R^1 は、ヒドロキシ基、炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 $2 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 又は $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ である。 R^{1A} は、水素原子又は炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビル基である。 R^{1B} は、炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 $2 \sim 8$ の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基、炭素数 $6 \sim 12$ のアリール基又は炭素数 $7 \sim 13$ のアラルキル基である。

R^2 は、水素原子、ニトロ基又は炭素数 $1 \sim 20$ のヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビル基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、チオール基、エーテル結合、エステル結合、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。 p^1 が 1 又は 2 のとき、2つの R^2 が互いに結合して、これらが結合する窒素原子と共に環を形成していてもよく、このとき該環の中に、二重結合、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい。または、 R^2 と X^1 とが互いに結合して、これらが結合する窒素原子と共に環を形成していてもよく、このとき該環の中に、二重結合、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい。

X^{B1} は、ヨウ素原子又は臭素原子である。

X^2 は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、カルボニル基又はカーボネート基である。

X^3 は、単結合、又はヨウ素原子及び臭素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 $1 \sim 20$ の($q^1 + 1$)価の炭化水素基である。

R^3 は、炭素数 $1 \sim 20$ の($q^2 + 1$)価の脂肪族炭化水素基であり、フッ素原子、塩素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 $6 \sim 12$ のアリール基、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、ウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。)

【請求項3】

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

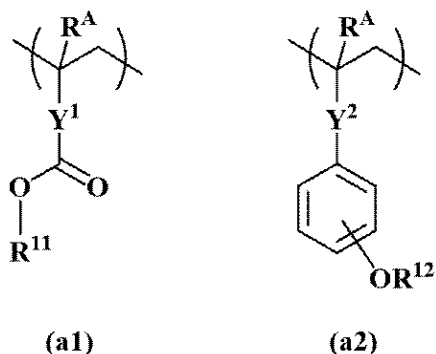
【請求項4】

更に、有機溶剤を含む請求項1～3のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項5】

前記ベースポリマーが、下記式(a1)で表される繰り返し単位、又は下記式(a2)で表される繰り返し単位を含むものである請求項1～4のいずれか1項記載のレジスト材料。

【化2】



(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^{11} 及び R^{12} は、酸不安定基である。 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。)

【請求項6】

化学増幅ポジ型レジスト材料である請求項5記載のレジスト材料。

【請求項7】

前記ベースポリマーが、酸不安定基を含まないものである請求項1~4のいずれか1項記載のレジスト材料。

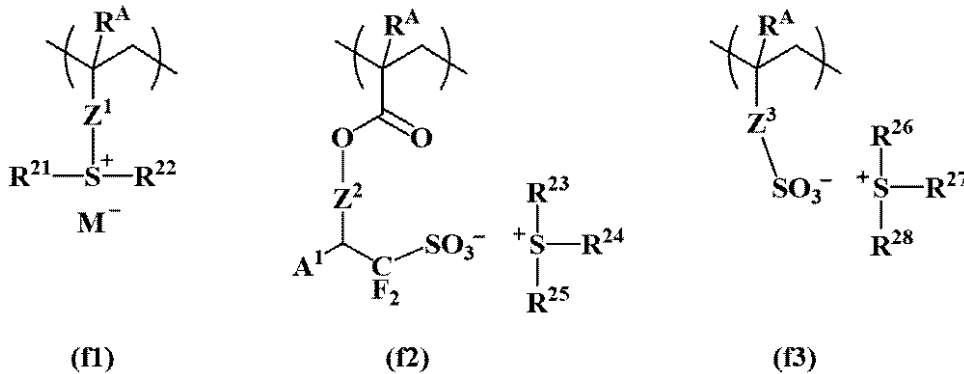
【請求項8】

化学増幅ネガ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、下記式(f1)~(f3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1~8のいずれか1項記載のレジスト材料。

【化3】



(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ であり、 Z^{11} は、炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z^2 は、単結合、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 又は $-Z^{21}-O-C(=O)-$ であり、 Z^{21} は、炭素数1~12の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 $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ であり、 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、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} 、 R^{24} 及び R^{25} のいずれか2つ又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

A^1 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10】

更に、界面活性剤を含む請求項1~9のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項11】

請求項1~10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、前記レジスト膜を電子線又は波長3~15nmの極端紫外線である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。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

L S Iの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。特に、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、A r F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。次次世代の5nmノードとしては、極端紫外線（E U V）リソグラフィーが候補に挙がっている。

10

【0003】

微細化が進行し、光の回折限界に近づくにつれて、光のコントラストが低下してくる。光のコントラストの低下によって、ポジ型レジスト膜においてはホールパターンやトレンチパターンの解像性や、フォーカスマージンの低下が生じる。光のコントラスト低下によるレジストパターンの解像性低下の影響を防ぐために、レジスト膜の溶解コントラストを向上させる試みが行われている。

【0004】

酸発生剤を添加し、光あるいは電子線（E B）の照射によって酸を発生させて脱保護反応を起こす化学増幅ポジ型レジスト材料、及び酸による極性変化反応又は架橋反応を起こす化学増幅ネガ型レジスト材料にとって、酸の未露光部分への拡散を制御してコントラストを向上させる目的でのクエンチャーの添加は、非常に効果的であった。そのため、多くのアミンクエンチャーが提案された（特許文献1～3）。

20

【0005】

A r Fレジスト材料用の(メタ)アクリレートポリマーに用いられる酸不安定基は、位がフッ素で置換されたスルホン酸が発生する光酸発生剤を使うことによって脱保護反応が進行するが、位がフッ素で置換されていないスルホン酸やカルボン酸が発生する酸発生剤では脱保護反応が進行しない。位がフッ素で置換されたスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩に、位がフッ素で置換されていないスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩を混合すると、位がフッ素で置換されていないスルホン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩は、位がフッ素で置換されたスルホン酸とイオン交換を起こす。光によって発生した位がフッ素で置換されたスルホン酸は、イオン交換によってスルホニウム塩やヨードニウム塩に逆戻りするために、位がフッ素で置換されていないスルホン酸やカルボン酸のスルホニウム塩やヨードニウム塩はクエンチャーとして機能する。カルボン酸が発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩をクエンチャーとして用いるレジスト組成物が提案されている（特許文献4）。

30

【0006】

スルホニウム塩やヨードニウム塩型クエンチャーは、光酸発生剤と同様に光分解性である。つまり、露光部分は、クエンチャーの量が少なくなる。露光部分には酸が発生するので、クエンチャーの量が減ると、相対的に酸の濃度が高くなり、これによってコントラストが向上する。しかしながら、露光部分の酸拡散を抑えることができないため、酸拡散制御が困難になる。

40

【0007】

ヨウ素原子で置換されたアニリン化合物を含むレジスト材料が提案されている（特許文献5、6）。アニリン化合物は塩基性度が低く、酸の捕獲性能が低いために酸拡散性能が高くないという問題点がある。酸拡散制御能に優れ、高吸収で増感効果も高いクエンチャーの開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 8 】

【文献】特開 2 0 0 1 - 1 9 4 7 7 6 号公報

特開 2 0 0 2 - 2 2 6 4 7 0 号公報

特開 2 0 0 2 - 3 6 3 1 4 8 号公報

国際公開第 2 0 0 8 / 0 6 6 0 1 1 号

特開 2 0 1 3 - 8 3 9 5 7 号公報

特開 2 0 1 8 - 9 7 3 5 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

酸を触媒とする化学増幅レジスト材料において、ラインパターンのエッジラフネス（LWR）やホールパターンの寸法均一性（CDU）を低減させることが可能で、かつ感度も向上させることができるクエンチャーの開発が望まれている。

【 0 0 1 0 】

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LWRやCDUが小さいレジスト材料、及びこれを用いるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

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、ヨウ素原子で置換された芳香環を有するアンモニウムカチオンと、ヨウ素原子又は臭素原子で置換されたヒドロカルビル基（ただし、該基中にヨウ素原子又は臭素原子で置換された芳香環を含まない。）を有するカルボン酸アニオンとからなるアンモニウム塩化合物（以下、ヨウ素化芳香環含有アンモニウム塩化合物ともいう。）をクエンチャーとして用いることで、LWR及びCDUが小さく、コントラストが高く、解像性に優れ、プロセスマージンが広いレジスト材料を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 2 】

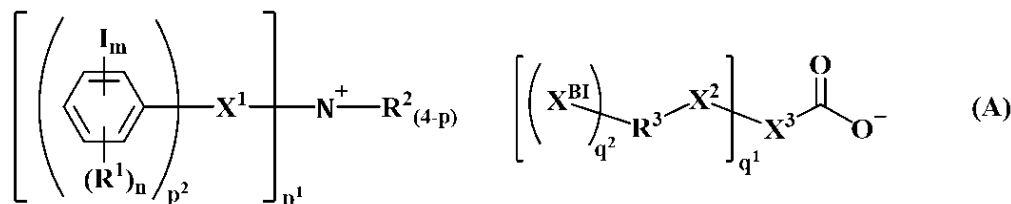
すなわち、本発明は、下記レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

1. ベースポリマー及びクエンチャーを含むレジスト材料であって、

前記クエンチャーが、ヨウ素原子で置換された芳香環がエステル結合及びエーテル結合から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基を介して窒素原子に結合しているアンモニウムカチオンと、ヨウ素原子又は臭素原子で置換されたヒドロカルビル基（ただし、該基中にヨウ素原子又は臭素原子で置換された芳香環を含まない。）を有するカルボン酸アニオンとからなるアンモニウム塩化合物であるレジスト材料。

2. 前記アンモニウム塩化合物が、下記式（A）で表される化合物である1のレジスト材料。

【化1】



（式中、 m 及び n は、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 4$ 及び $1 \leq m+n \leq 5$ を満たす整数である。 p^1 は、 $1 \sim 3$ の整数である。 p^2 は、 1 又は 2 である。 q^1 は、 $1 \sim 3$ の整数である。 q^2 は、 $1 \sim 3$ の整数である。

X^1 は、炭素数 $1 \sim 20$ の $(p^2 + 1)$ 価の炭化水素基であり、エステル結合及びエーテル結合から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

R^1 は、ヒドロキシ基、炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 $1 \sim 6$ の飽和ヒド

10

20

30

40

50

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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 又は $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ である。 R^{1A} 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^{1B} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 2 ~ 8 の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又は炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基である。

R^2 は、水素原子、ニトロ基又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビル基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、チオール基、エーテル結合、エステル結合、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子及びアミノ基から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよい。 p^1 が 1 又は 2 のとき、2 つの R^2 が互いに結合して、これらが結合する窒素原子と共に環を形成していてもよく、このとき該環の中に、二重結合、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい。 または、 R^2 と X^1 とが互いに結合して、これらが結合する窒素原子と共に環を形成していてもよく、このとき該環の中に、二重結合、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい。

10

X^{B1} は、ヨウ素原子又は臭素原子である。

X^2 は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、カルボニル基又はカーボネート基である。

X^3 は、単結合、又はヨウ素原子及び臭素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の ($q^1 + 1$) 価の炭化水素基である。

R^3 は、炭素数 1 ~ 20 の ($q^2 + 1$) 価の脂肪族炭化水素基であり、フッ素原子、塩素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、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、ウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよい。)

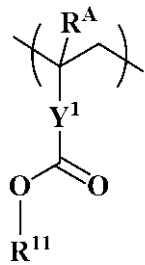
20

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

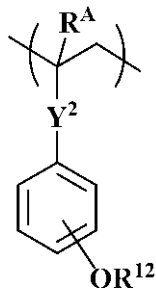
4 . 更に、有機溶剤を含む 1 ~ 3 のいずれかのレジスト材料。

5 . 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 1 ~ 4 のいずれかのレジスト材料。

【化 2】



(a1)



(a2)

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。 R^{11} 及び R^{12} は、酸不安定基である。 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。)

40

6 . 化学増幅ポジ型レジスト材料である 5 のレジスト材料。

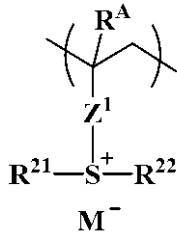
7 . 前記ベースポリマーが、酸不安定基を含まないものである 1 ~ 4 のいずれかのレジスト材料。

8 . 化学増幅ネガ型レジスト材料である 7 のレジスト材料。

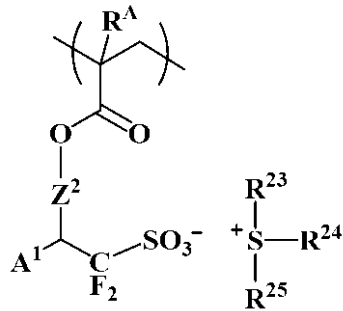
9 . 前記ベースポリマーが、下記式 (f 1) ~ (f 3) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む 1 ~ 8 のいずれかのレジスト材料。

50

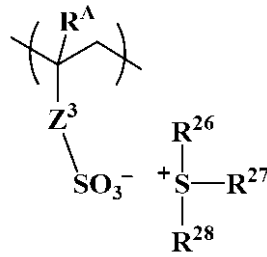
【化 3】



(f1)



(f2)



(f3)

(式中、 R^{A} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ であり、 Z^{11} は、炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z^2 は、単結合、 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-$ 又は $-\text{Z}^{21}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ であり、 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、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{31}-$ であり、 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、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} 、 R^{24} 及び R^{25} のいずれか2つ又は R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

A^1 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。))

10. 更に、界面活性剤を含む1~9のいずれかのレジスト材料。

11. 1~10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。

12. 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11のパターン形成方法。

13. 前記高エネルギー線が、EB又は波長3~15nmのEUVである11のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0013】

式(A)で表される化合物は、ヨウ素原子を有するためEUVの吸収が大きく、そのため増感効果があり、また、ヨウ素原子の原子量が大きいため、酸拡散を抑える効果も高い。更に、感光性がなく露光部分においてもこれが分解することがないため、露光領域の酸拡散制御能も高く、アルカリ現像液によってパターンの膜減りを抑えることもできる。これらによって、高感度、低LWRかつ低CDUのレジスト材料を構築することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

[レジスト材料]

10

20

30

40

50

本発明のレジスト材料は、ベースポリマー及びヨウ素化芳香環含有アンモニウム塩化合物からなるクエンチャーを含むものである。

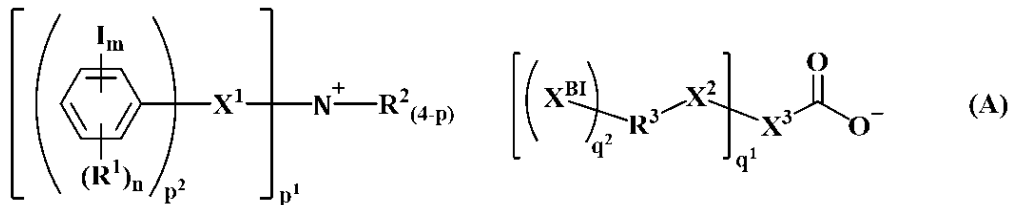
【0015】

[ヨウ素化芳香環含有アンモニウム塩化合物]

前記ヨウ素化芳香環含有アンモニウム塩化合物は、ヨウ素原子で置換された芳香環がエステル結合及びエーテル結合から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビレン基を介して窒素原子に結合しているアンモニウムカチオンと、ヨウ素原子又は臭素原子で置換されたヒドロカルビル基(ただし、該基中にヨウ素原子又は臭素原子で置換された芳香環を含まない。)を有するカルボン酸アニオンとからなる化合物である。このようなアンモニウム塩化合物としては、下記式(A)で表されるものが好ましい。

10

【化4】



【0016】

20

式(A)中、 m 及び n は、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 4$ 及び $1 \leq m+n \leq 5$ を満たす整数である。 m は $2 \leq m \leq 4$ を満たす整数が好ましく、 n は0又は1が好ましい。 p^1 は、1～3の整数である。 p^2 は、1又は2である。 q^1 は、1～3の整数である。 q^2 は、1～3の整数である。

【0017】

式(A)中、 X^1 は、炭素数1～20の(p^2+1)価の炭化水素基であり、エステル結合及びエーテル結合から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。前記炭化水素基は、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のヒドロカルビレン基及び前記ヒドロカルビレン基から更に水素原子が1個脱離して得られる3価の基が挙げられる。前記ヒドロカルビレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-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-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基等のアルカンジイル基；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3～20の飽和環式ヒドロカルビレン基；ビニレン基、プロペン-1,3-ジイル基等の炭素数2～20の不飽和脂肪族ヒドロカルビレン基；フェニレン基、ナフチレン基等の炭素数6～20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。

30

【0018】

40

式(A)中、 R^1 は、ヒドロキシ基、炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基、炭素数1～6の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2～6の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、 $-\text{NR}^{1\text{A}}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{1\text{B}}$ 又は $-\text{NR}^{1\text{A}}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{1\text{B}}$ である。 $\text{R}^{1\text{A}}$ 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。 $\text{R}^{1\text{B}}$ は、炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基、炭素数2～8の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～13のアラルキル基である。

【0019】

前記炭素数1～6の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、シクロ

50

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、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルオキシ基及び炭素数2~6の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基の飽和ヒドロカルビル部としては、前述した飽和ヒドロカルビル基の具体例と同様のものが挙げられる。

【0020】

前記炭素数2~8の不飽和脂肪族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、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【0021】

前記炭素数6~12のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。前記炭素数7~13のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0022】

これらのうち、 R^1 としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数1~3の飽和ヒドロカルビル基、炭素数1~3の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~4の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 又は $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 等が好ましい。なお、*n*が2以上のとき、各 R^1 は同一でも異なってもよい。

【0023】

式(A)中、 R^2 は、水素原子、ニトロ基又は炭素数1~20のヒドロカルビル基である。前記炭素数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、アダマンチル基の炭素数3~20の飽和環式ヒドロカルビル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~20のアルケニル基；シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基等の炭素数2~20の不飽和環式脂肪族ヒドロカルビル基；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；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；2-シクロヘキシルエチニル基、2-フェニルエチニル基等のこれらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。前記ヒドロカルビル基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、チオール基、エーテル結合、エステル結合、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

【0024】

p^1 が1又は2のとき、各 R^2 は同一でも異なってもよい。また、 p^1 が1又は2のとき、2つの R^2 が互いに結合して、これらが結合する窒素原子と共に環を形成していてもよく、このとき該環の中に、二重結合、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでもよい。または、 R^2 と X^1 とが互いに結合して、これらが結合する窒素原子と共に環を形成していてもよく、このとき該環の中に、二重結合、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

式 (A) 中、 X^{B1} は、ヨウ素原子又は臭素原子である。

【 0 0 2 6 】

式 (A) 中、 X^2 は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、カルボニル基又はカーボネート基である。

【 0 0 2 7 】

式 (A) 中、 X^3 は、単結合、又はヨウ素原子及び臭素原子以外のヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 2 0 の ($q^1 + 1$) 価の炭化水素基である。

【 0 0 2 8 】

式 (A) 中、 R^3 は、炭素数 1 ~ 2 0 の ($q^2 + 1$) 価の脂肪族炭化水素基である。前記脂肪族炭化水素基は、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, 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, 1 0 - ジイル基、ウンデカン - 1, 1 1 - ジイル基、ドデカン - 1, 1 2 - 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 - 2, 3 - ジイル基、ノルボルナン - 2, 6 - ジイル基等の 2 価多環式飽和炭化水素基；2 - プロペン - 1, 1 - ジイル基等のアルケンジイル基；2 - プロピン - 1, 1 - ジイル基等のアルキンジイル基；2 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジイル基、2 - シクロヘキセン - 1, 3 - ジイル基、3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジイル基等のシクロアルケンジイル基；5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジイル基等の 2 価多環式不飽和炭化水素基；シクロペンチルメタンジイル基、シクロヘキシルメタンジイル基、2 - シクロペンテニルメタンジイル基、3 - シクロペンテニルメタンジイル基、2 - シクロヘキセニルメタンジイル基、3 - シクロヘキセニルメタンジイル基等の環式脂肪族炭化水素基で置換されたアルカンジイル基；これらの基から更に 1 又は 2 個の水素原子が脱離して得られる 3 価又は 4 価の基が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、塩素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基で置換されていてもよく、これらの基の炭素 - 炭素結合間にエーテル結合、エステル結合、カルボニル基、アミド結合、カーボネート基が介在していてもよい。前記炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基としては、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、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、フルオレニル基等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

式 (A) で表される化合物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

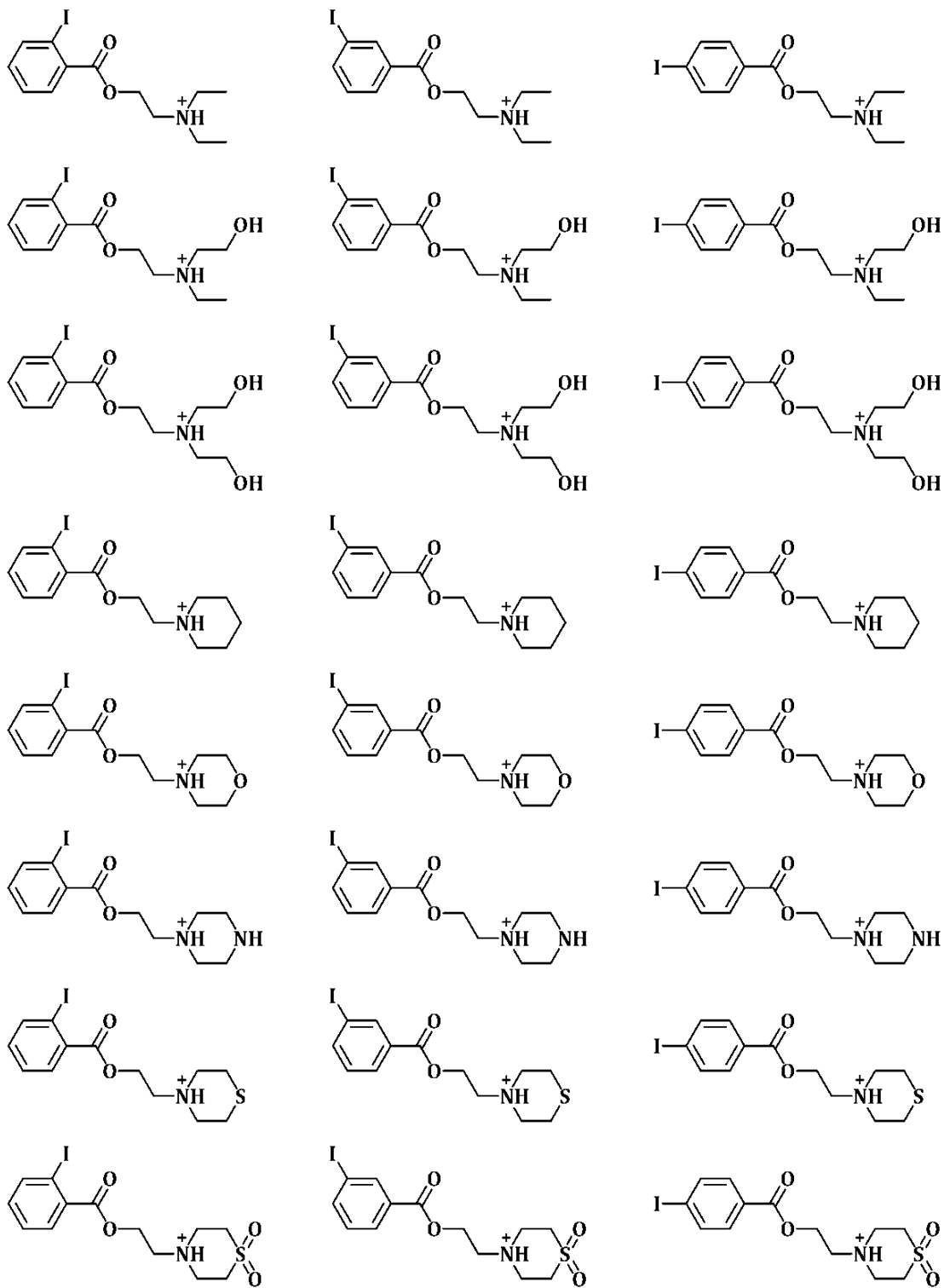
20

30

40

50

【化 5】



10

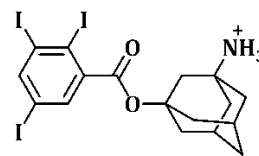
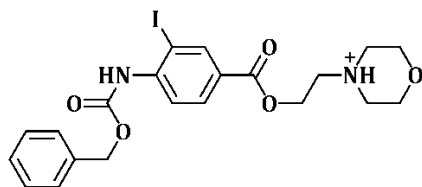
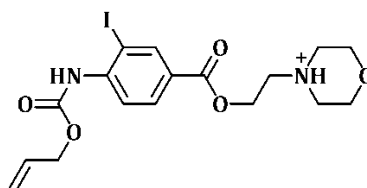
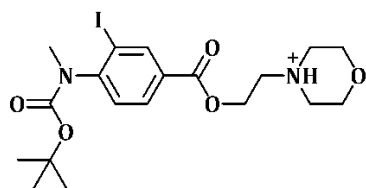
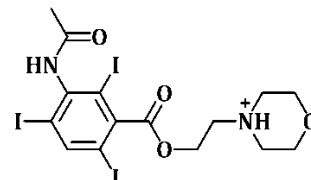
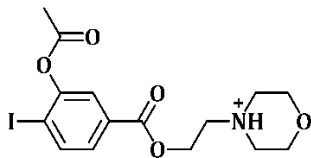
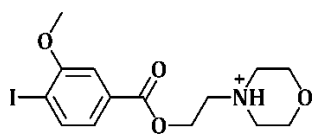
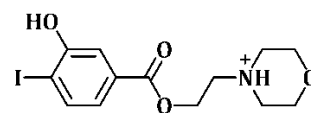
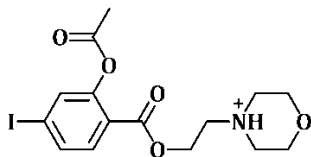
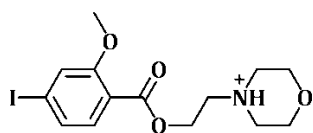
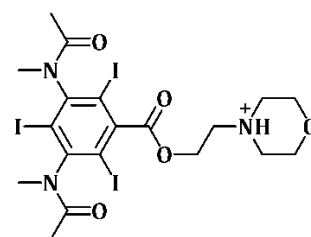
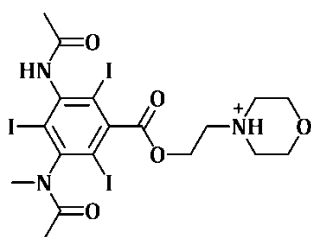
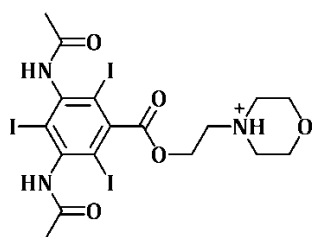
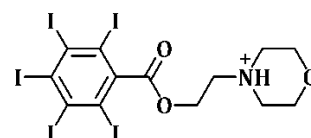
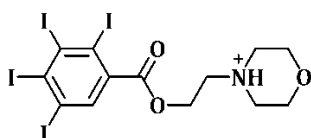
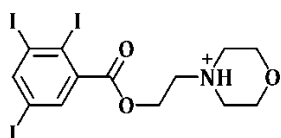
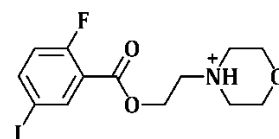
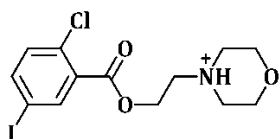
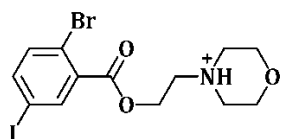
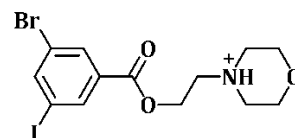
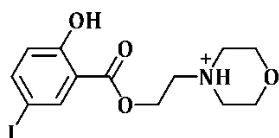
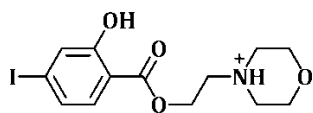
20

30

40

【 0 0 3 1 】

【化6】



【0032】

10

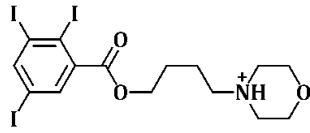
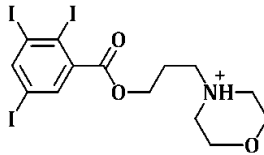
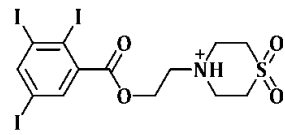
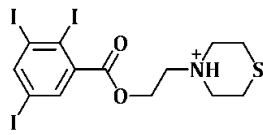
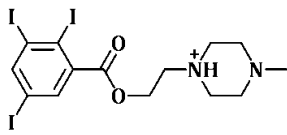
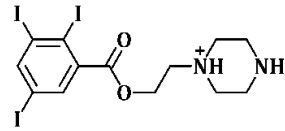
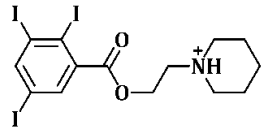
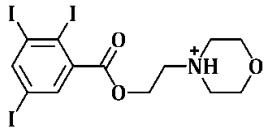
20

30

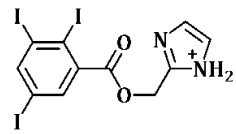
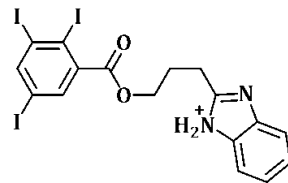
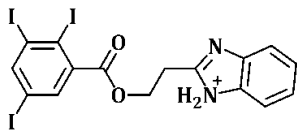
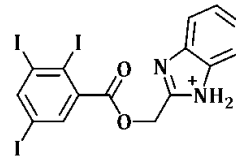
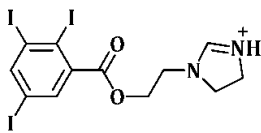
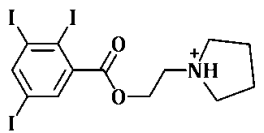
40

50

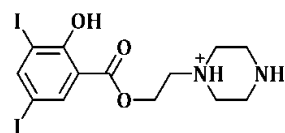
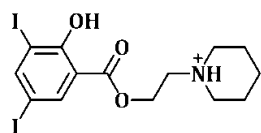
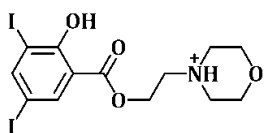
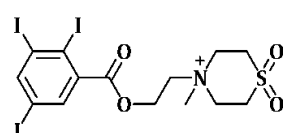
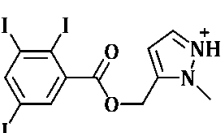
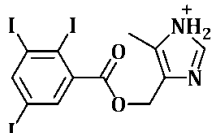
【化7】



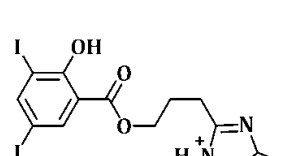
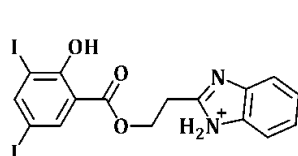
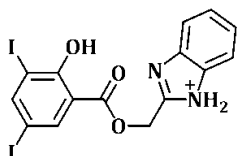
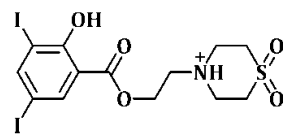
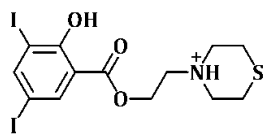
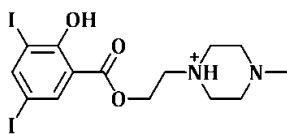
10



20



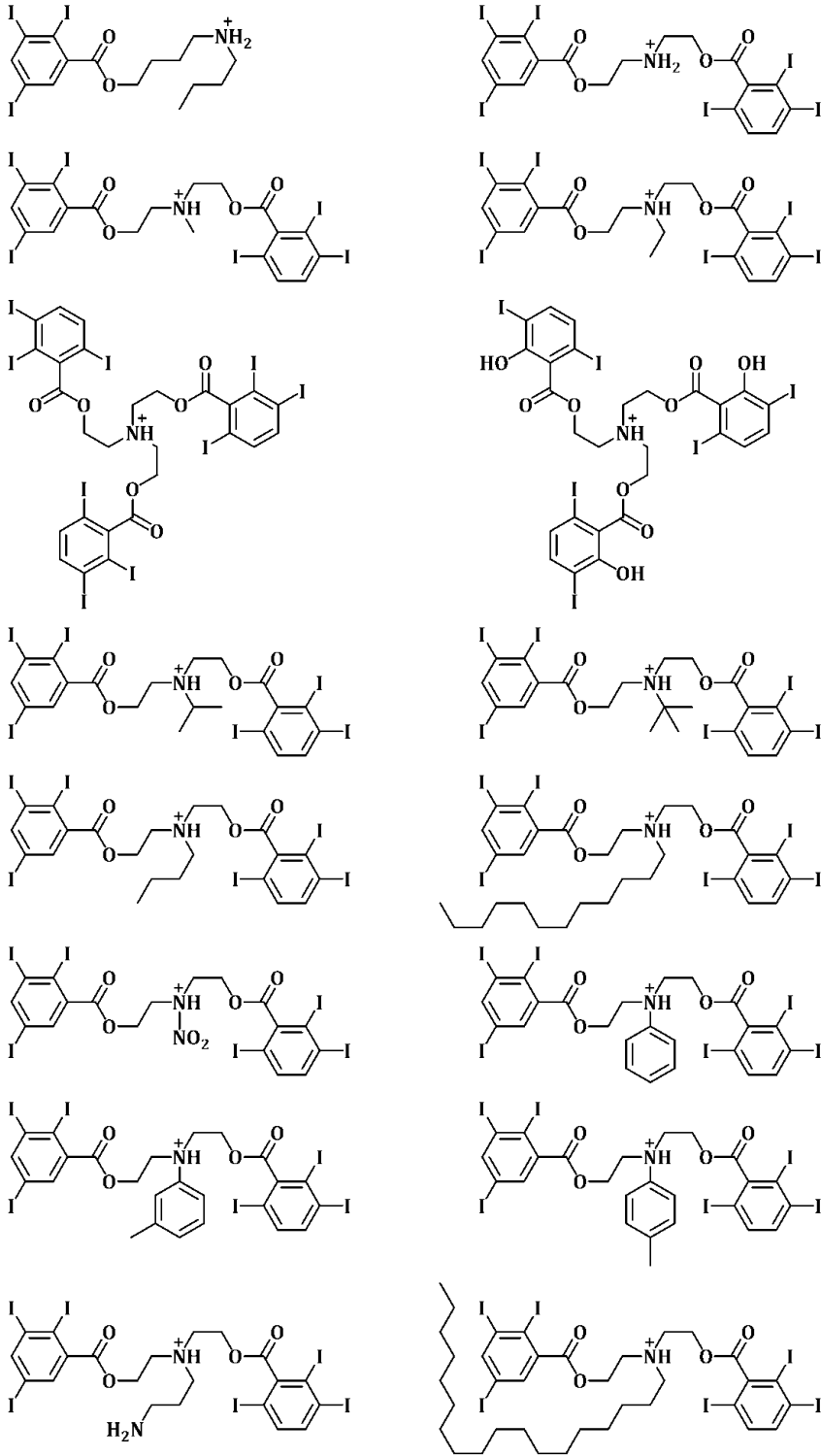
30



40

【0033】

【化 8】



10

20

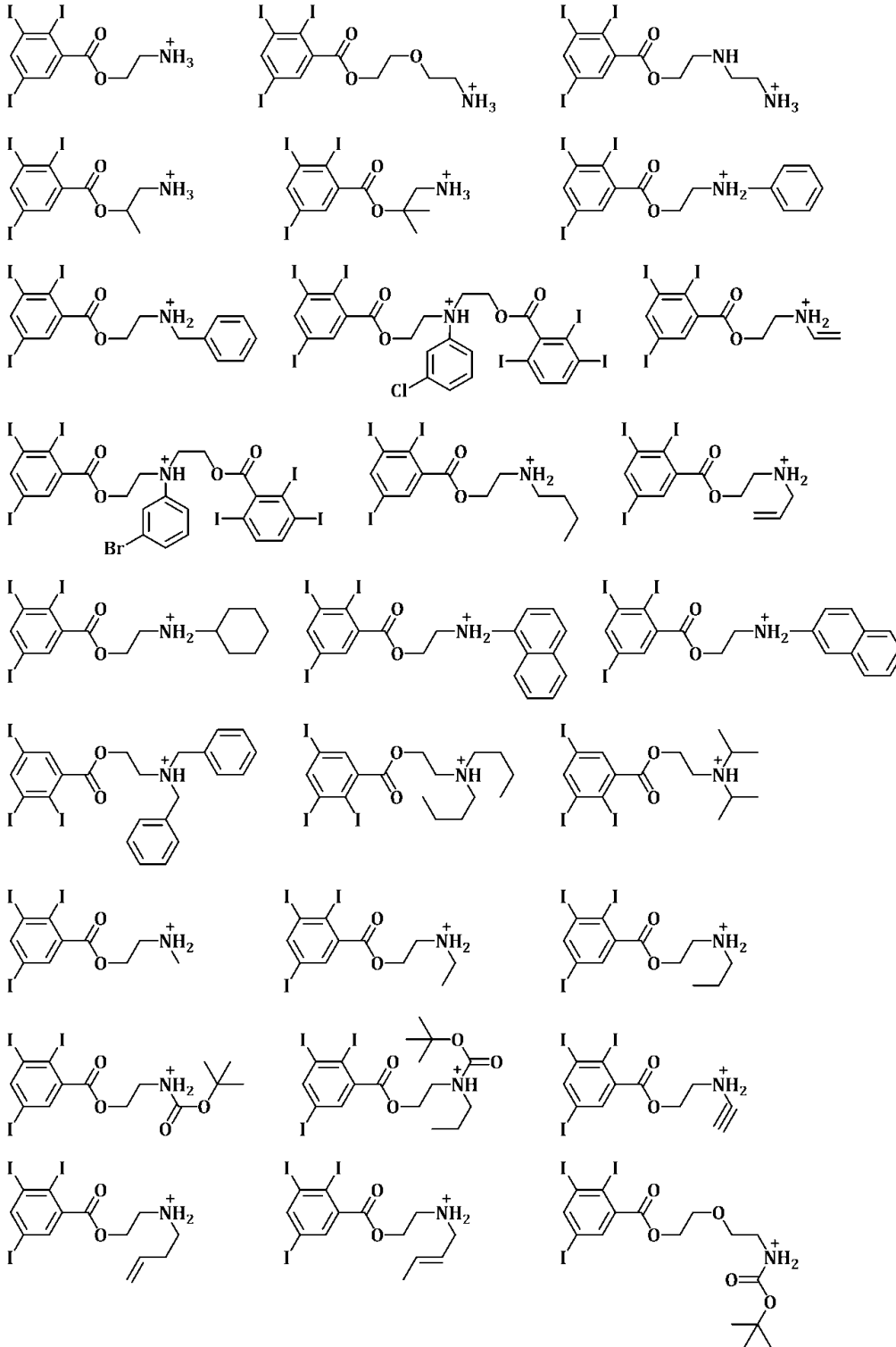
30

40

【 0 0 3 4 】

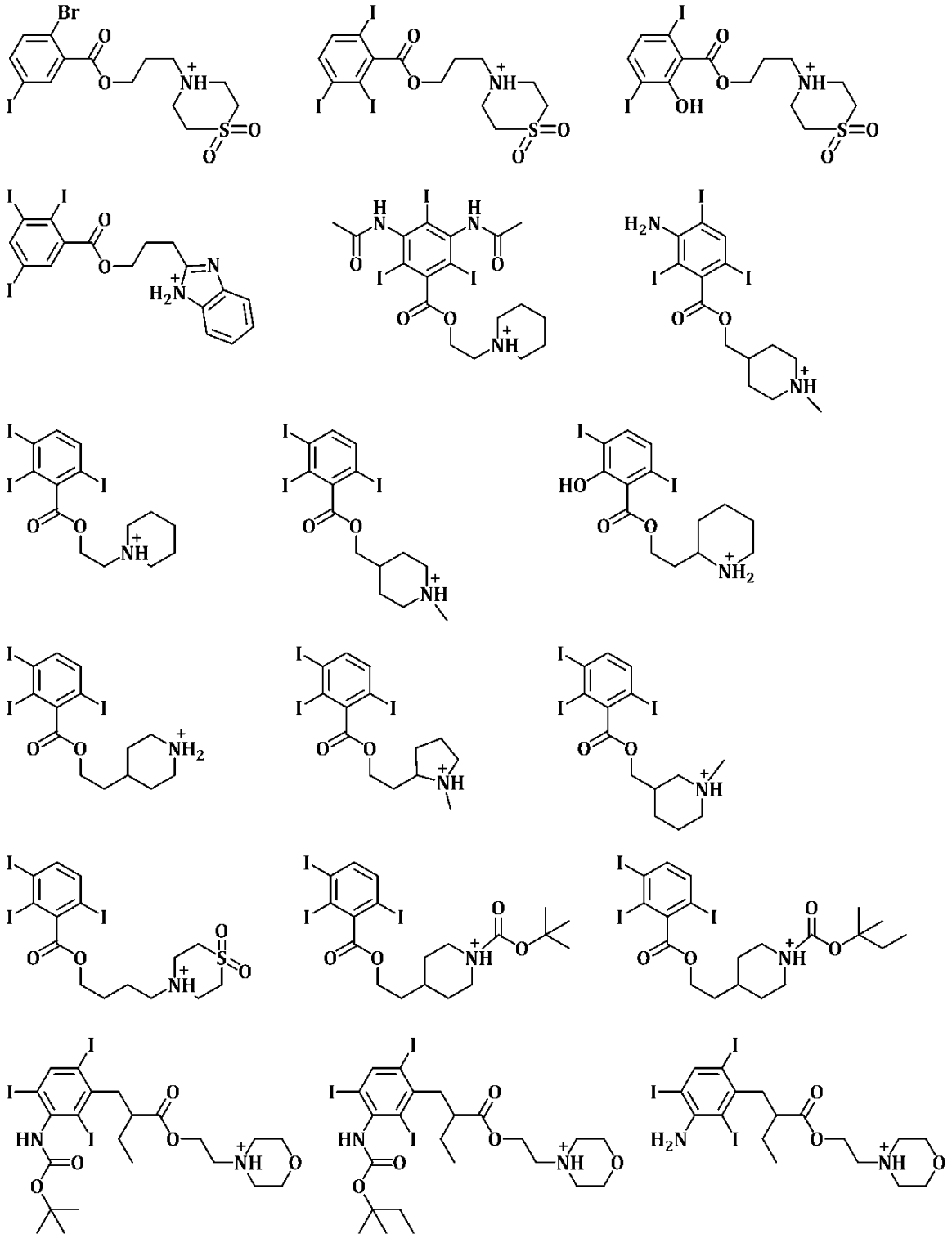
50

【化9】



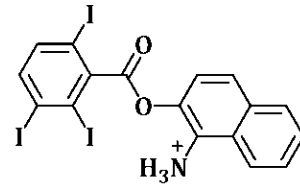
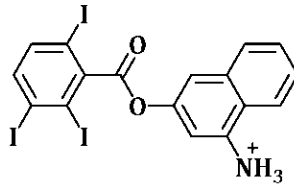
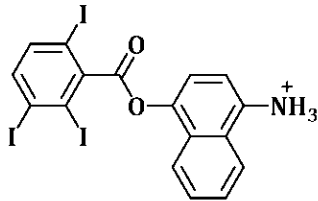
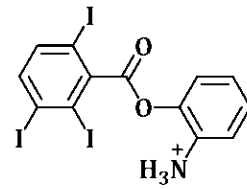
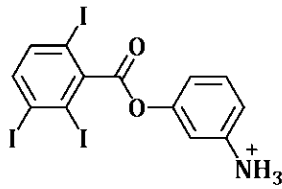
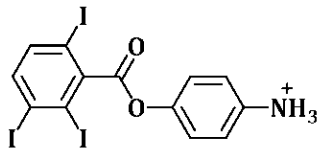
【0035】

【化 1 0】

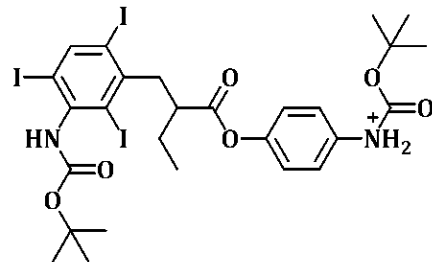
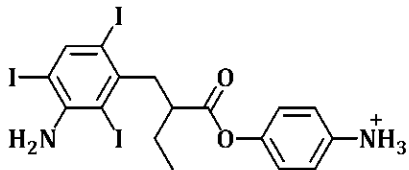
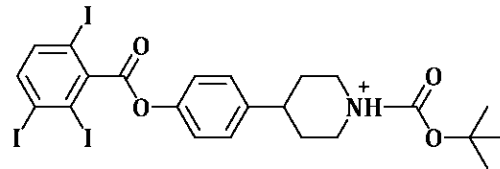
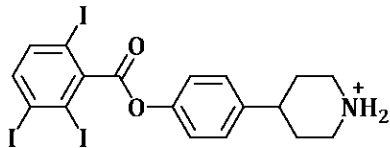


【 0 0 3 6】

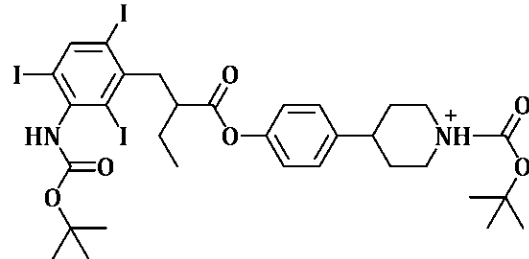
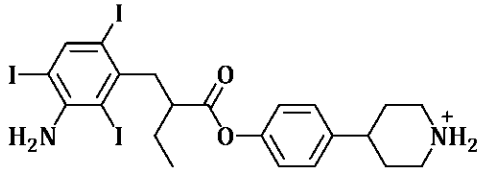
【化 1 1】



10



20



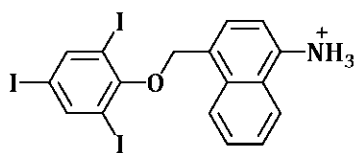
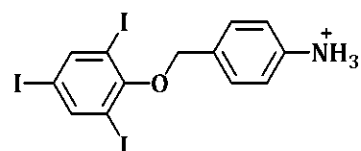
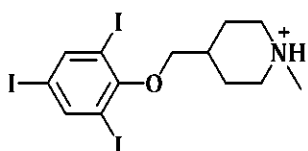
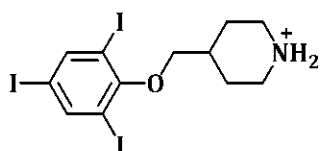
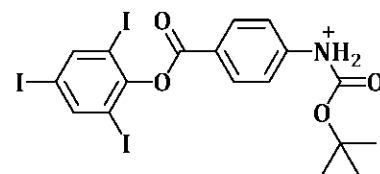
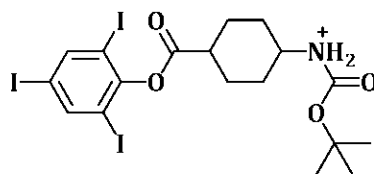
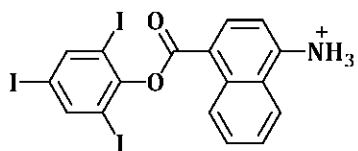
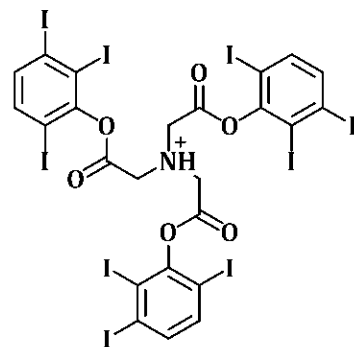
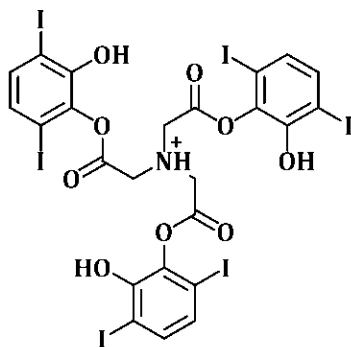
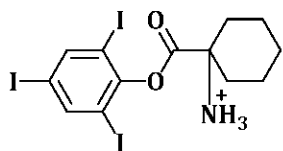
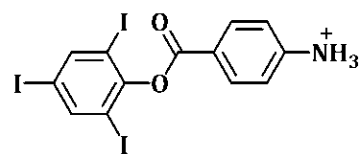
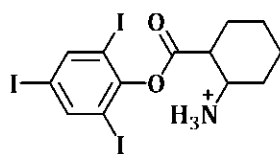
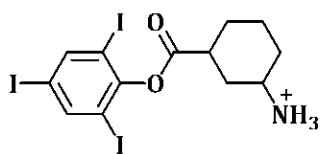
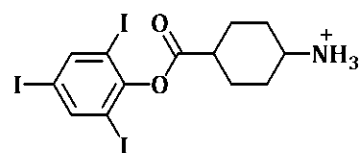
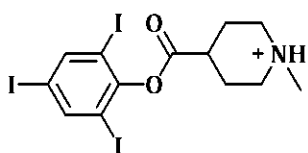
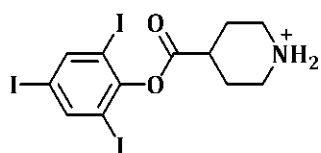
30

【 0 0 3 7 】

40

50

【化 1 2】



【 0 0 3 8 】

10

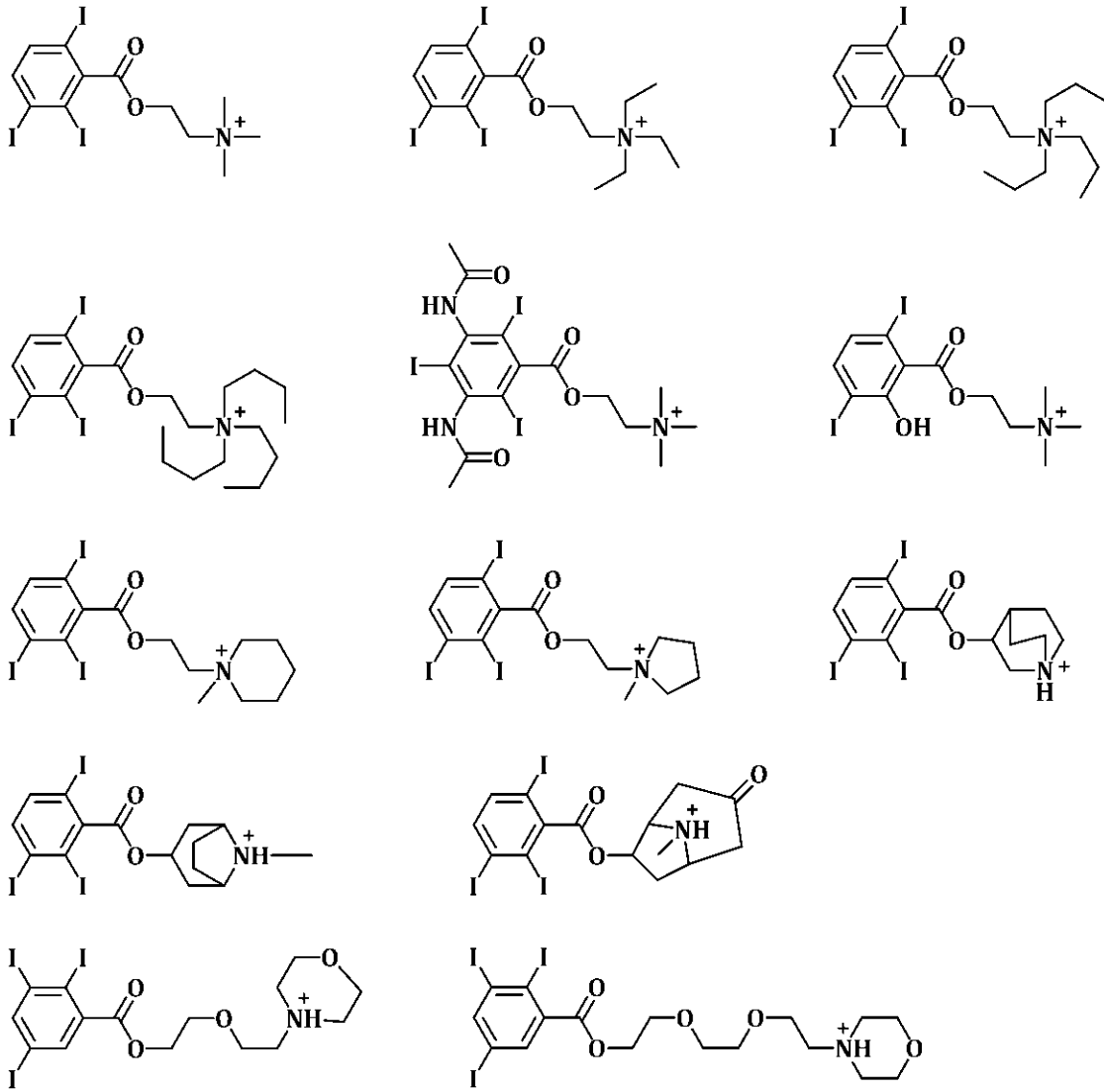
20

30

40

50

【化 1 3】



10

20

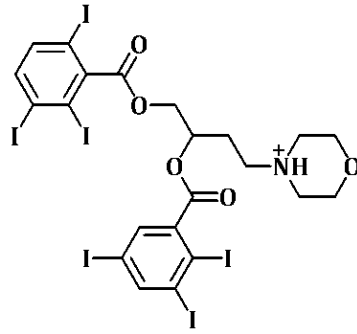
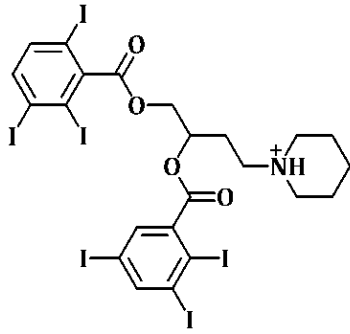
30

【 0 0 3 9】

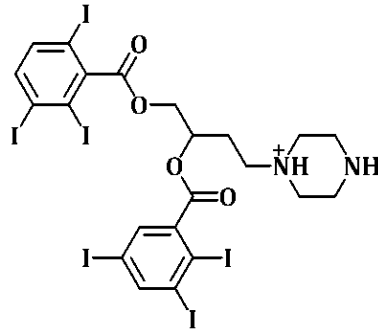
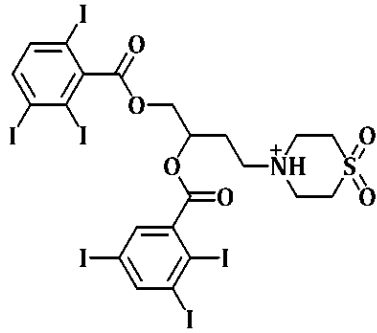
40

50

【化 1 4】



10



20

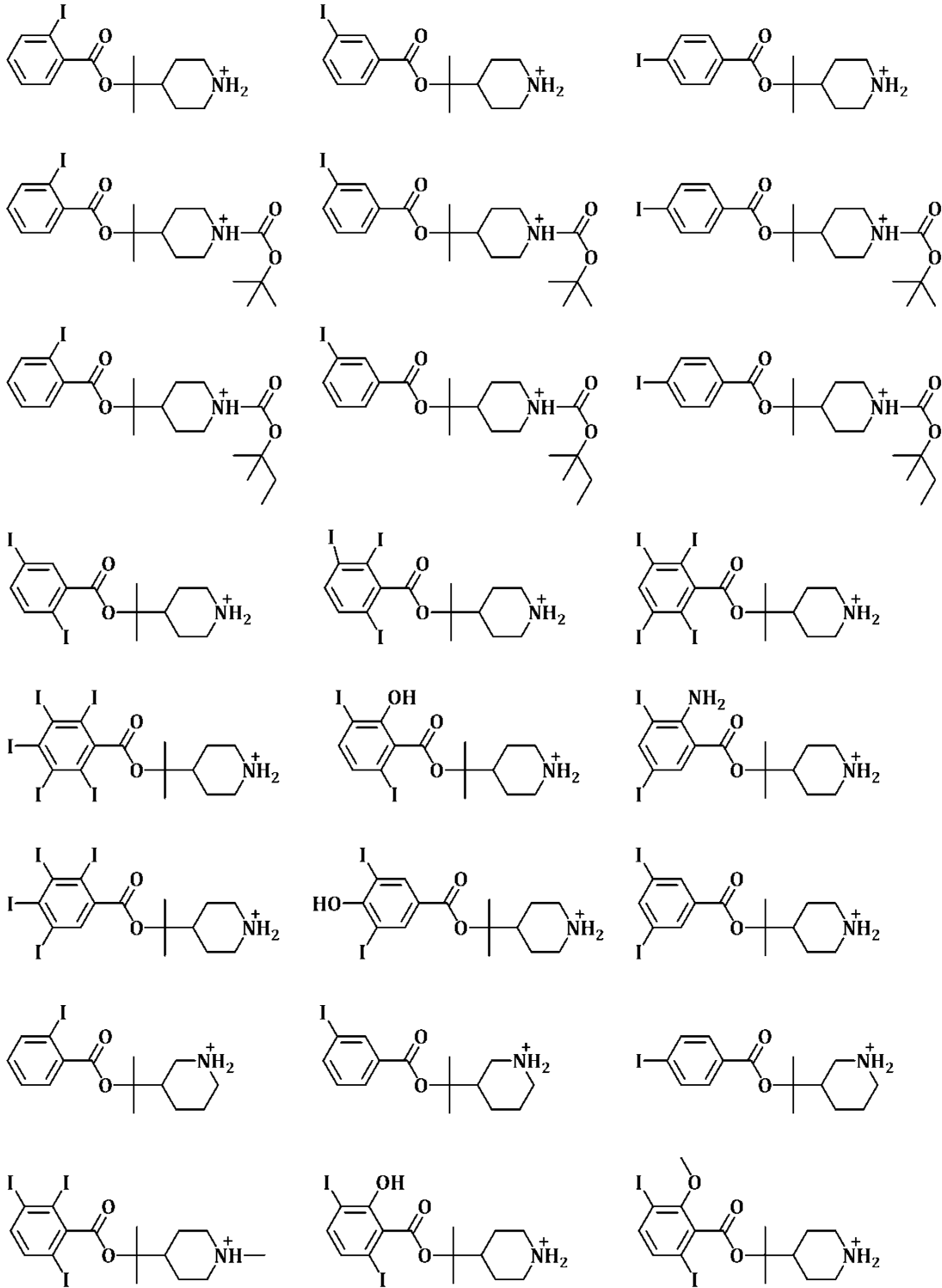
【 0 0 4 0】

30

40

50

【化 1 5】



10

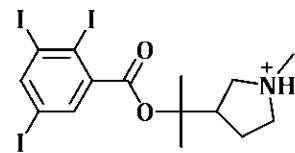
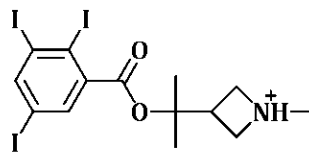
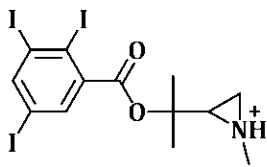
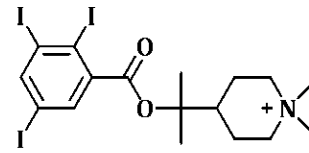
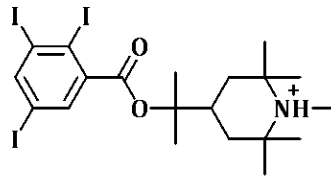
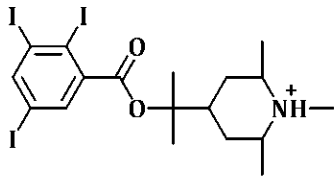
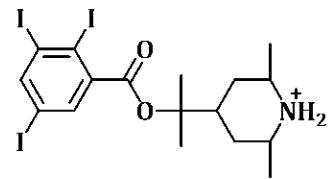
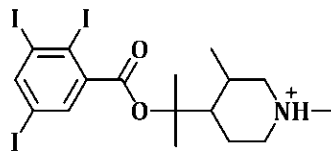
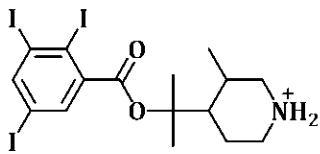
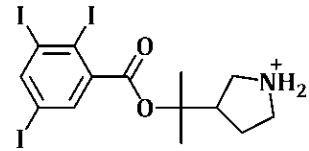
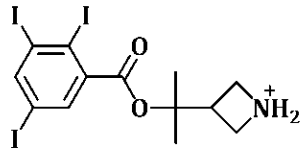
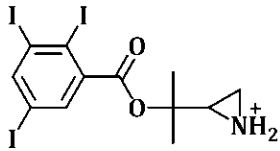
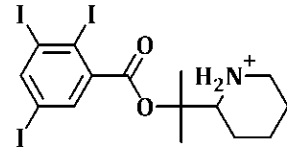
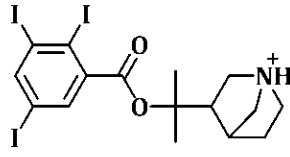
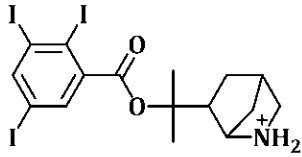
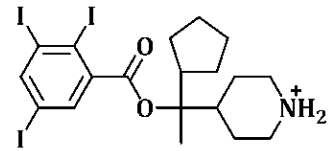
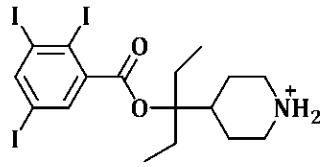
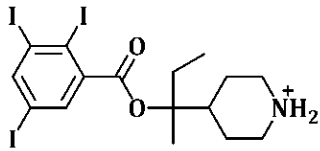
20

30

40

【 0 0 4 1】

【化 1 7】



【 0 0 4 3 】

10

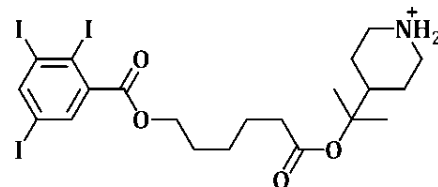
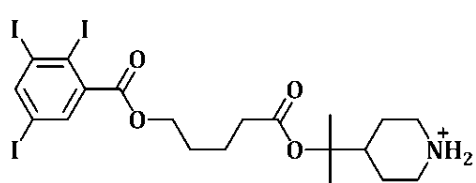
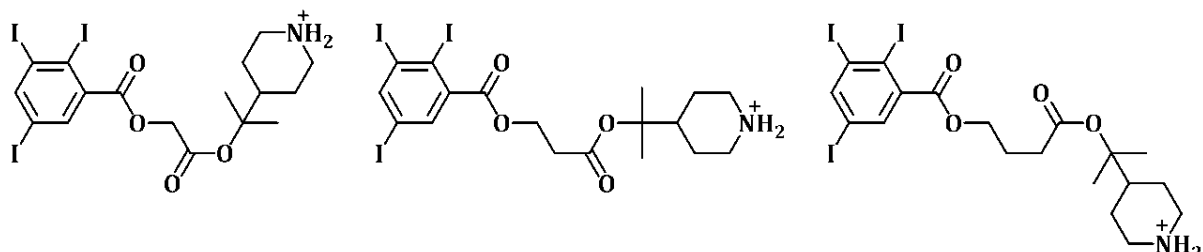
20

30

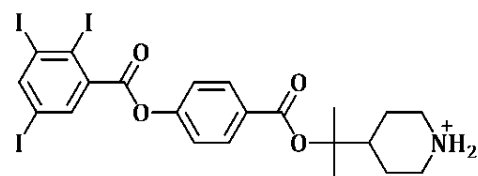
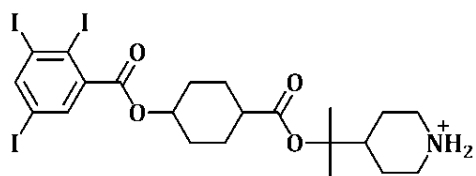
40

50

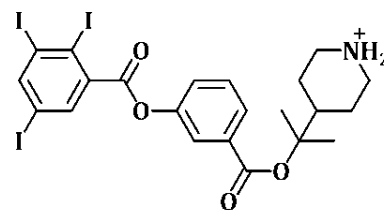
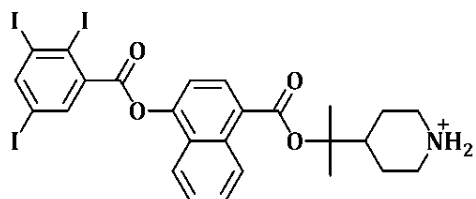
【化 1 8】



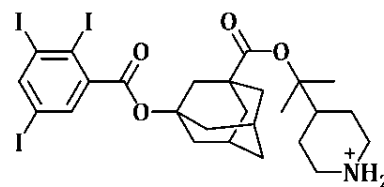
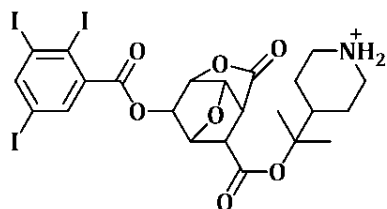
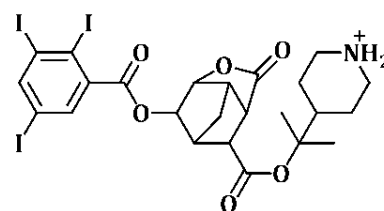
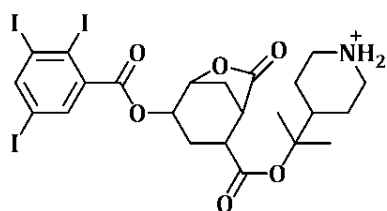
10



20



30

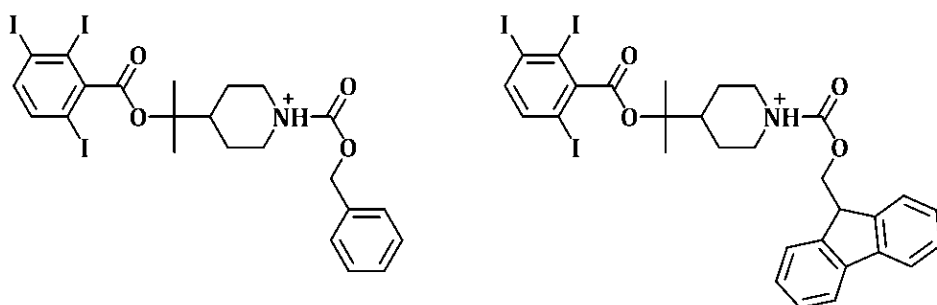
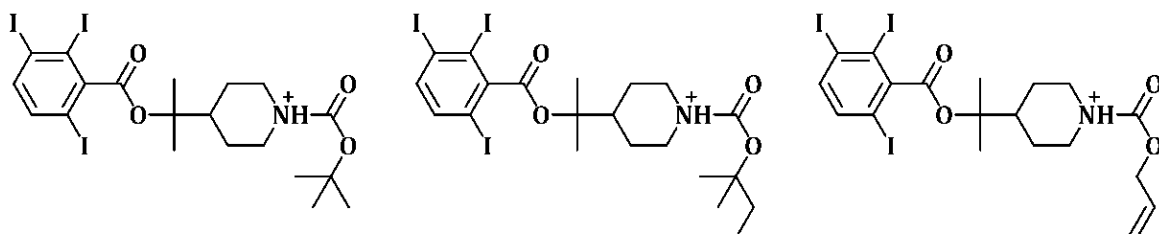


【 0 0 4 4 】

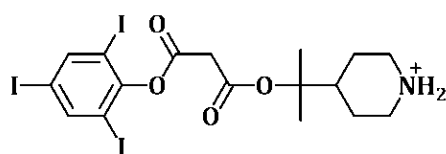
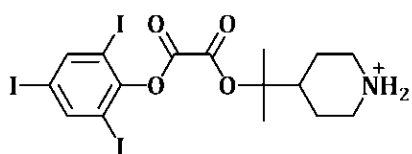
40

50

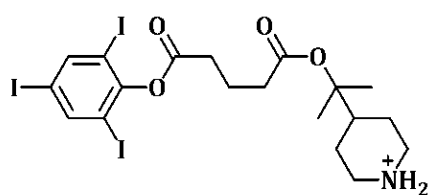
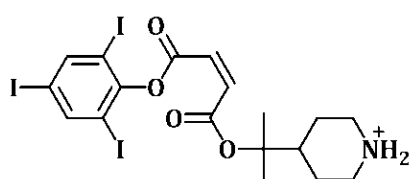
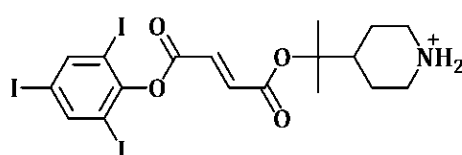
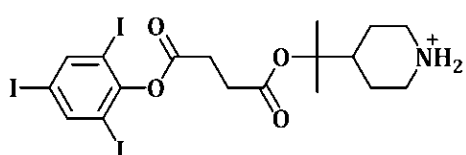
【化 19】



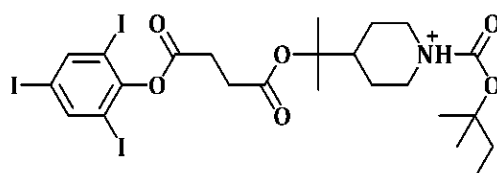
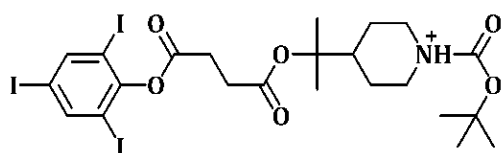
10



20



30

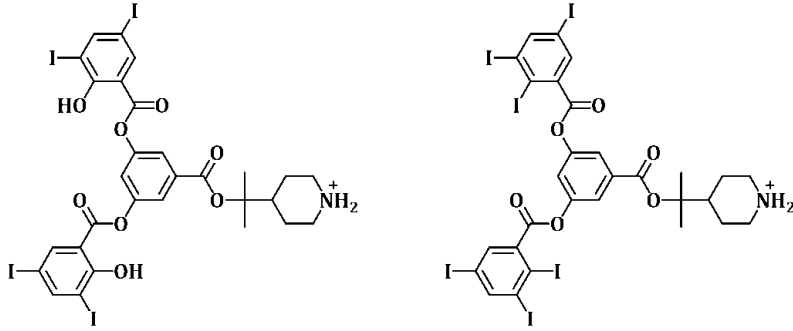


【 0 0 4 5 】

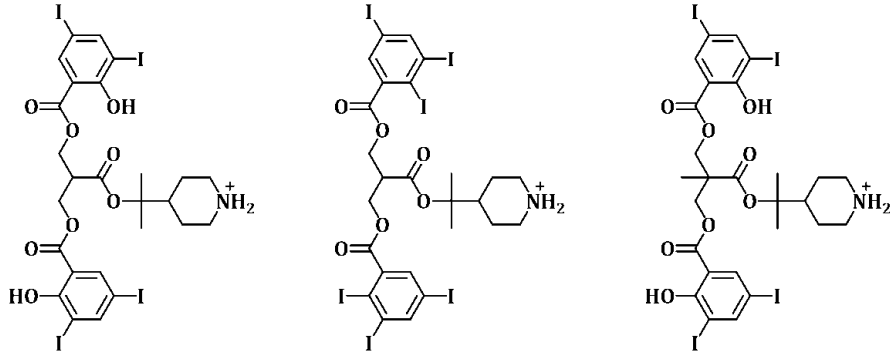
40

50

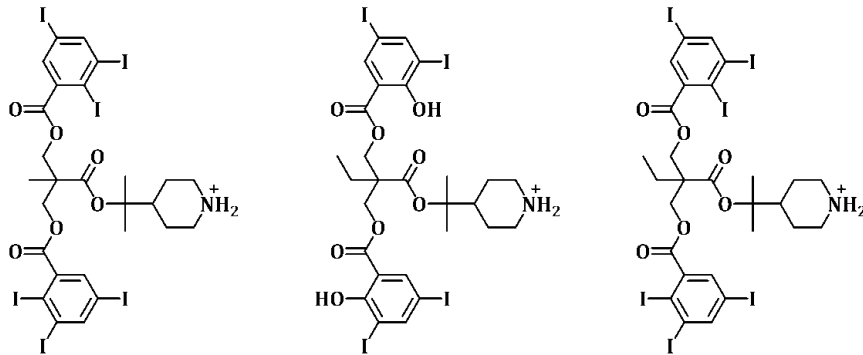
【化 2 0】



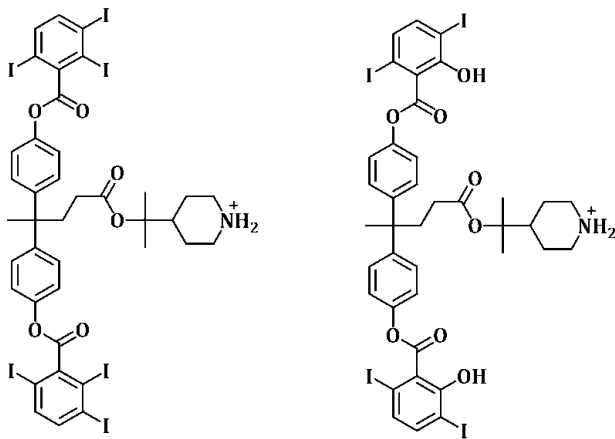
10



20



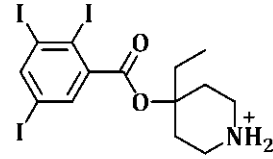
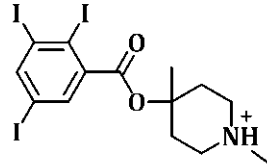
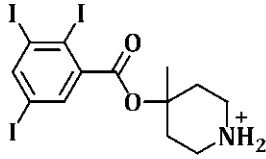
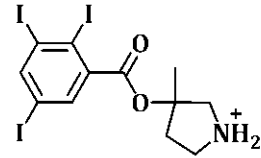
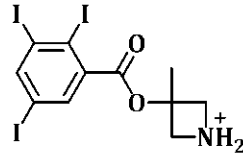
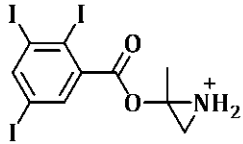
30



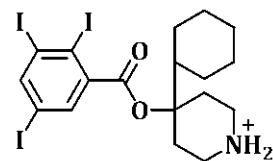
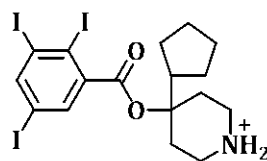
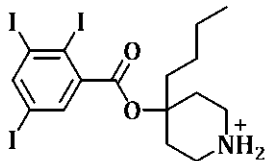
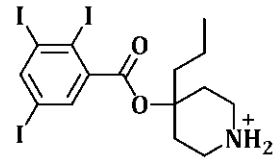
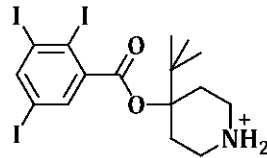
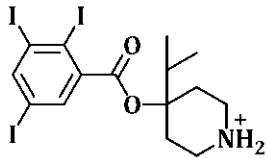
40

【 0 0 4 6】

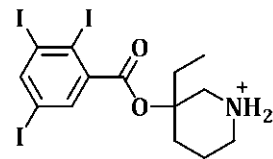
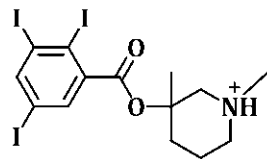
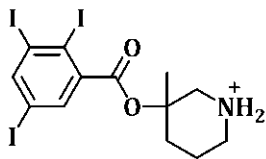
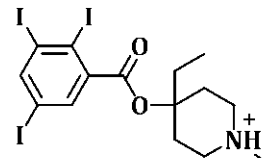
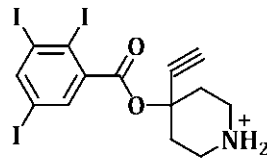
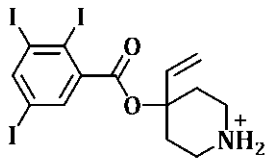
【化 2 1】



10



20



30

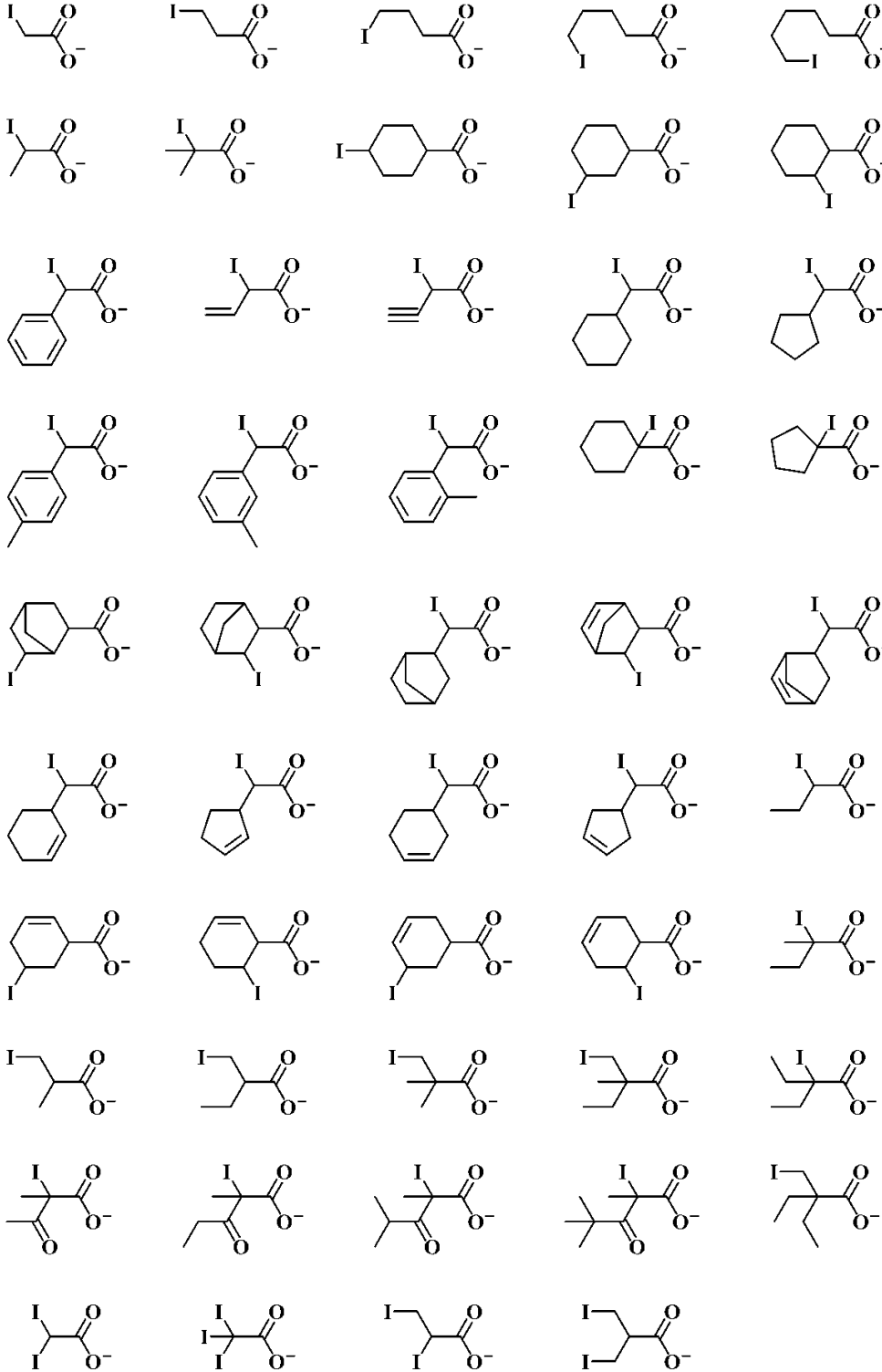
【 0 0 4 7】

式(A)で表される化合物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。

40

50

【化 2 2】



10

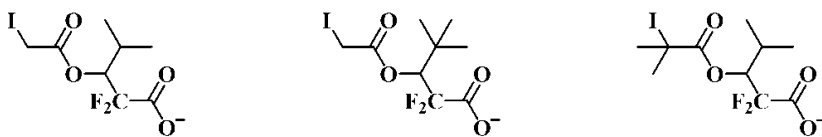
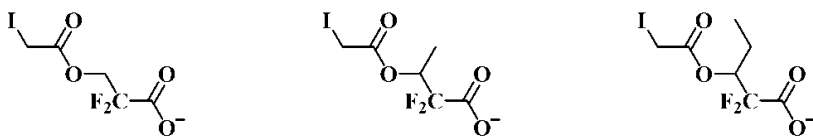
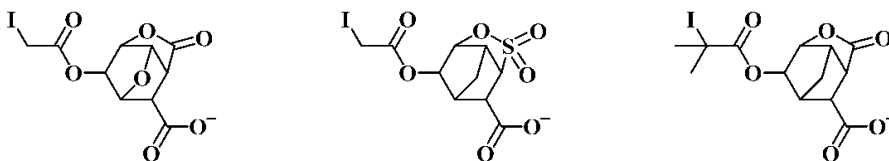
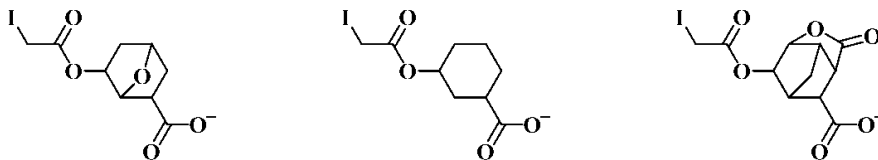
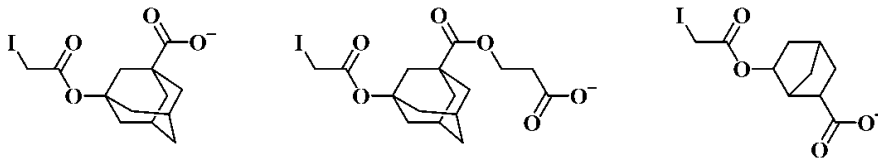
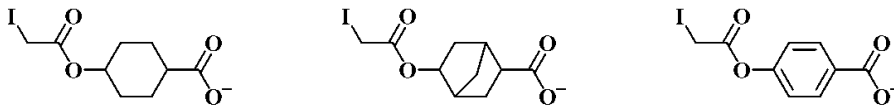
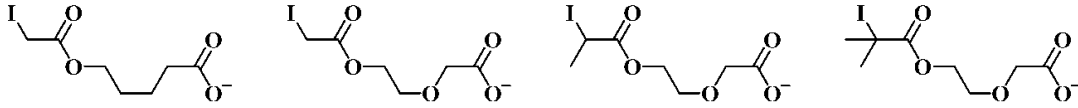
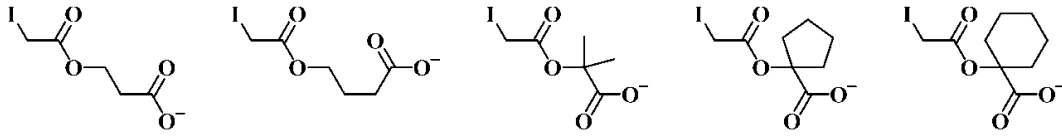
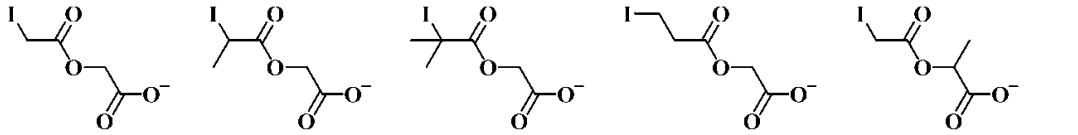
20

30

40

【 0 0 4 8 】

【化 2 3】



【 0 0 4 9 】

10

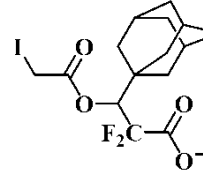
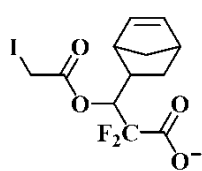
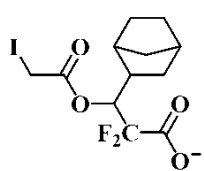
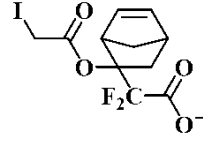
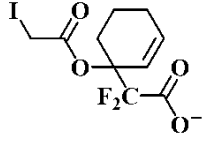
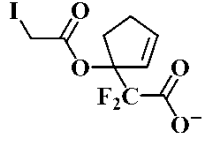
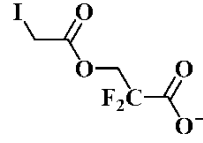
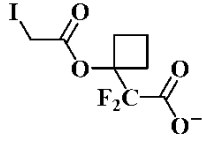
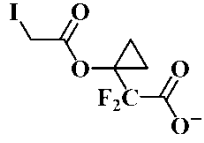
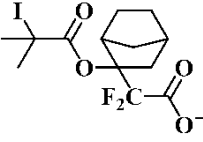
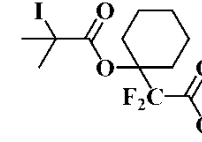
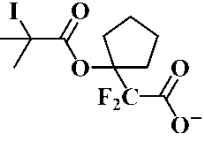
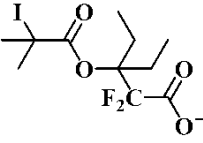
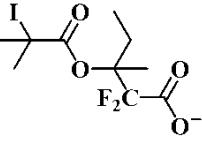
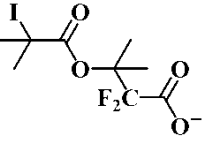
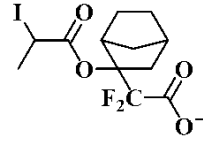
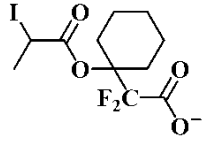
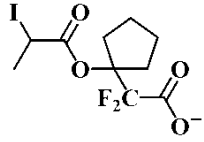
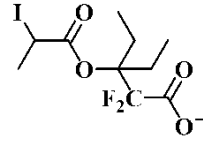
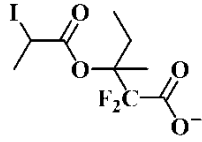
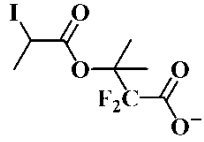
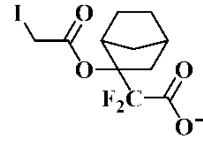
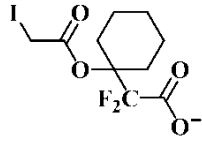
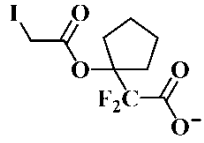
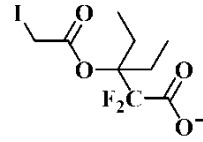
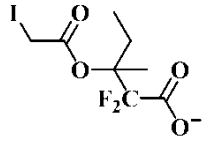
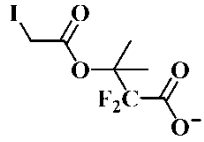
20

30

40

50

【化 2 4】



【 0 0 5 0 】

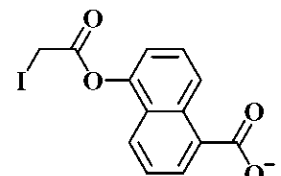
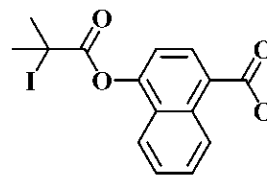
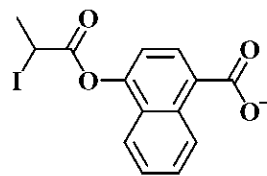
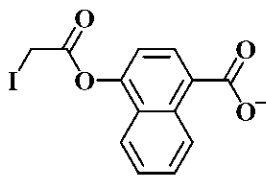
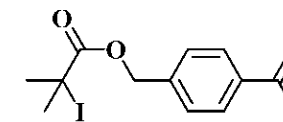
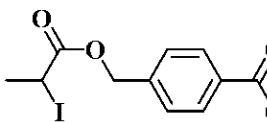
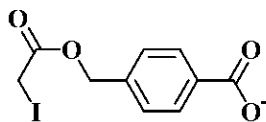
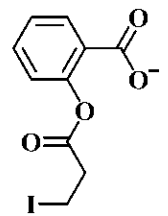
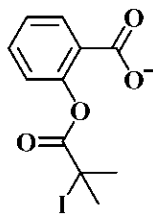
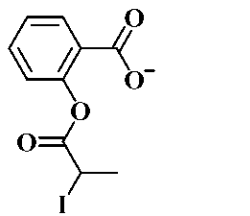
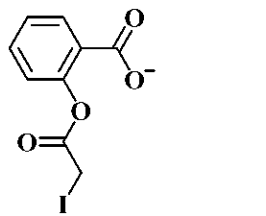
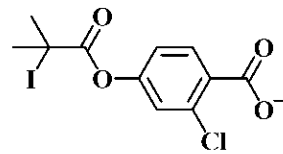
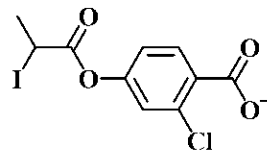
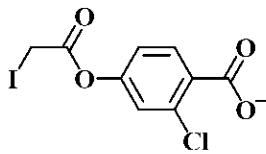
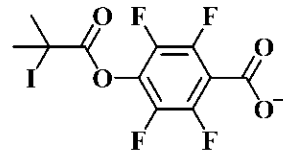
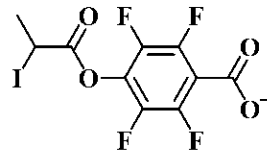
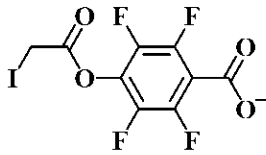
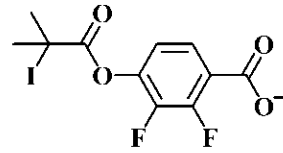
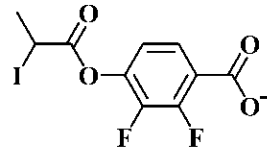
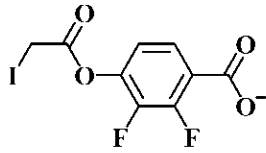
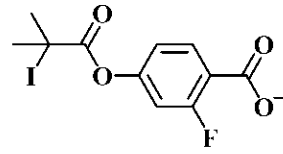
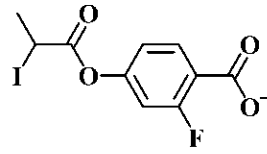
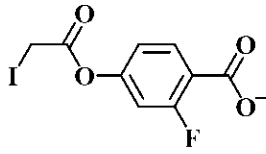
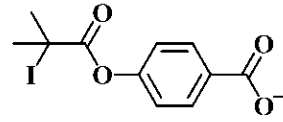
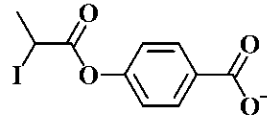
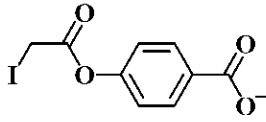
10

20

30

40

【化 2 5】



【 0 0 5 1】

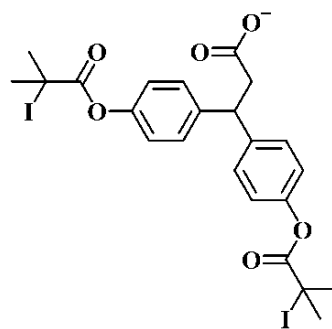
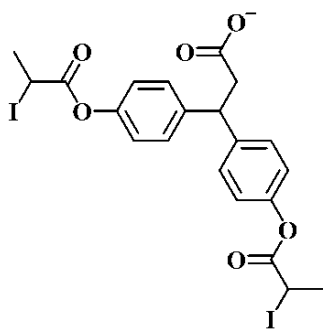
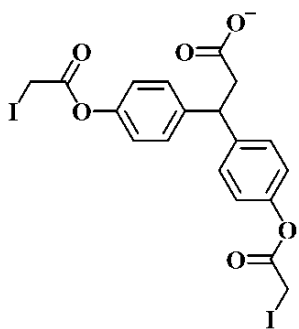
10

20

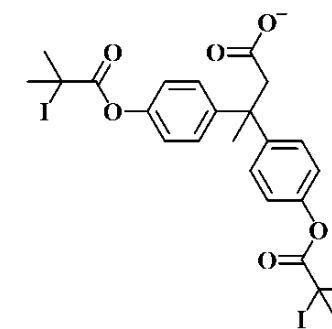
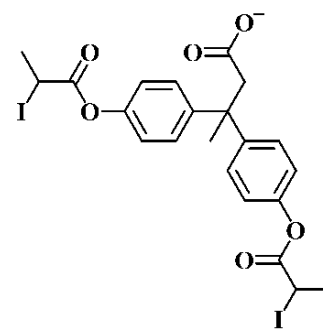
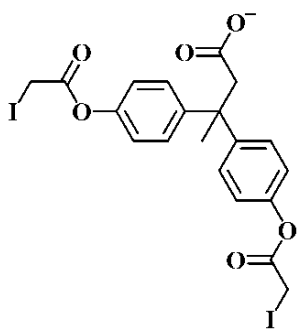
30

40

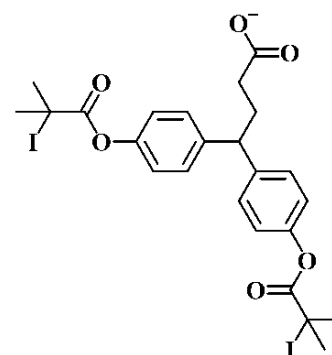
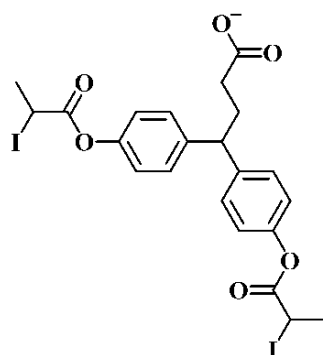
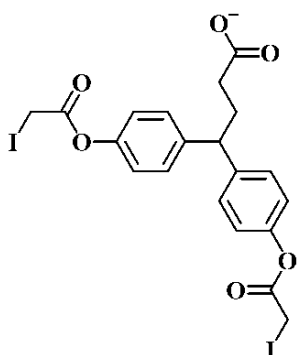
【化 2 6】



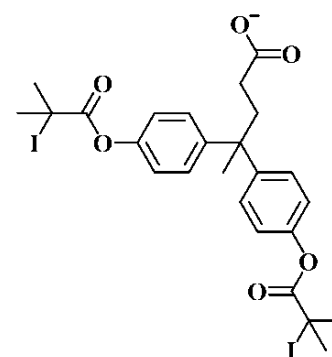
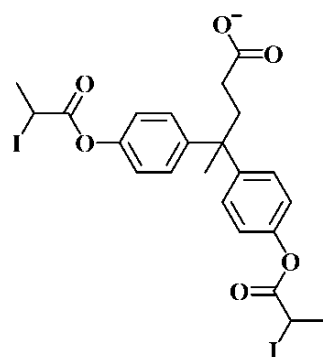
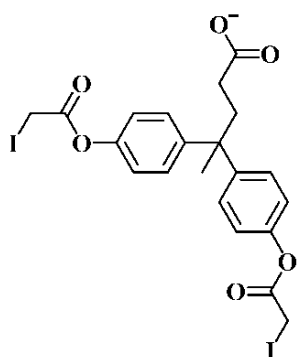
10



20



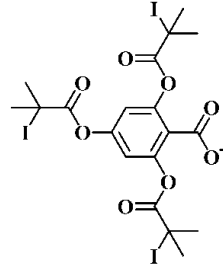
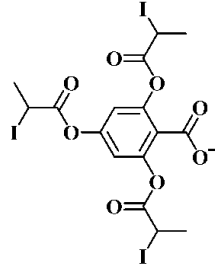
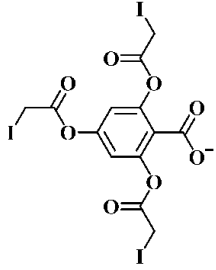
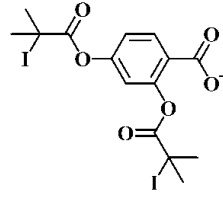
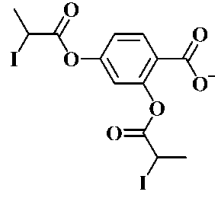
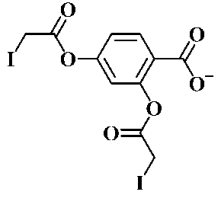
30



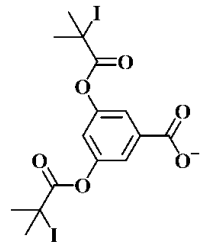
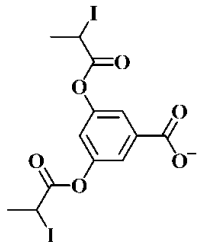
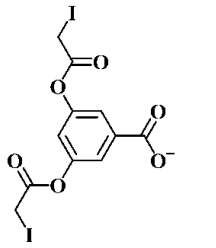
40

【 0 0 5 2】

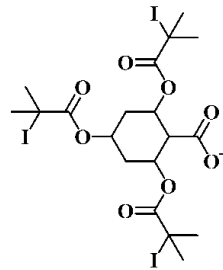
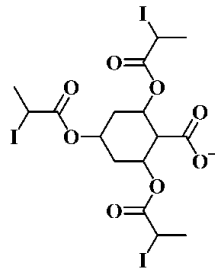
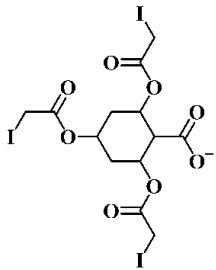
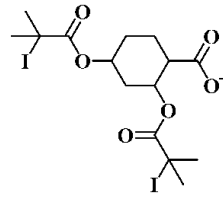
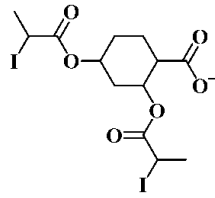
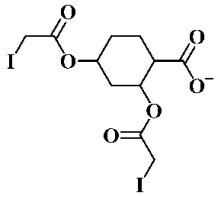
【化 2 7】



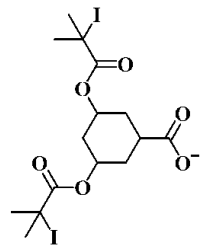
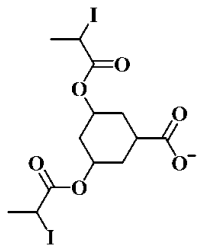
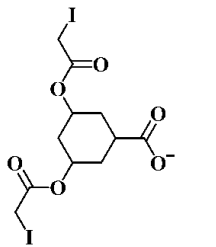
10



20



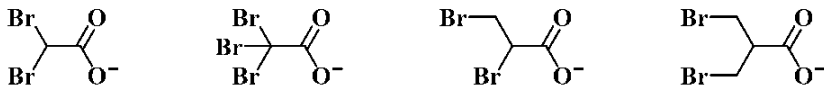
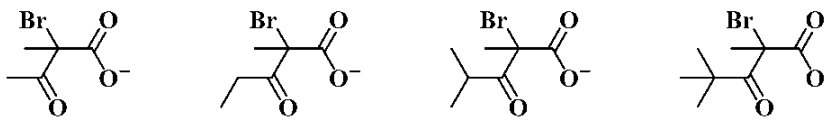
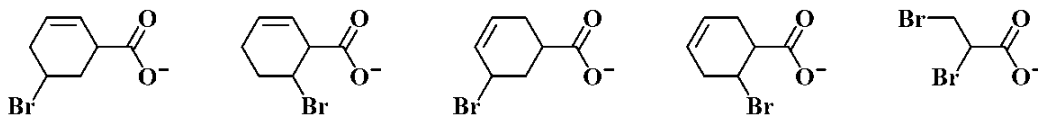
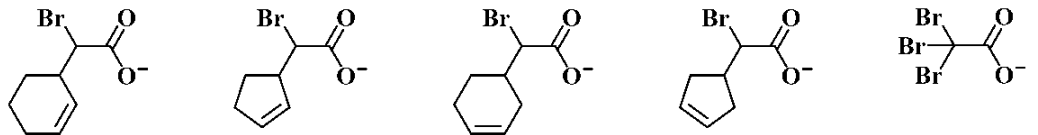
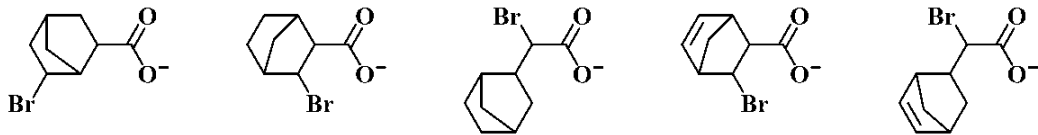
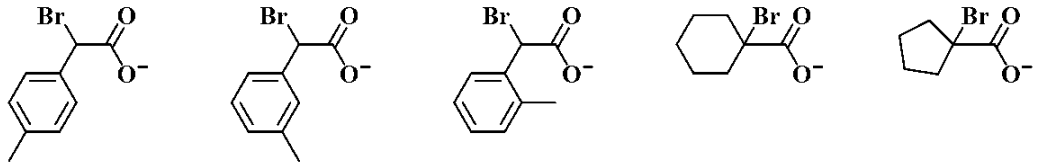
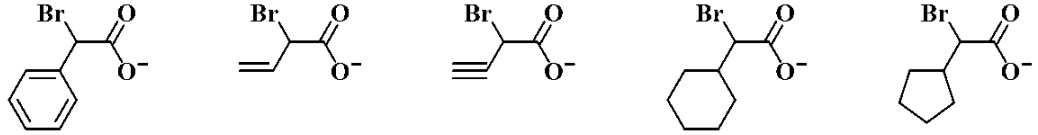
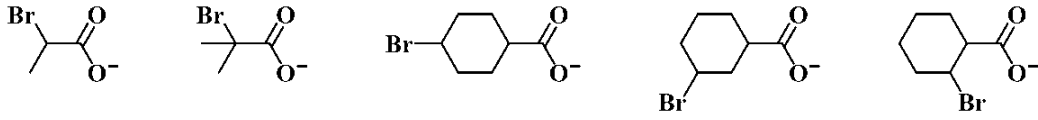
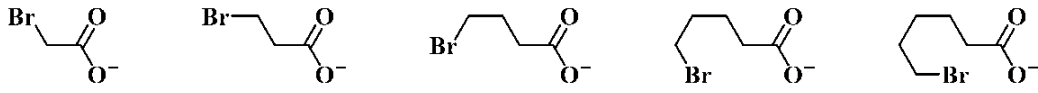
30



40

【 0 0 5 3】

【化 2 8】



【 0 0 5 4】

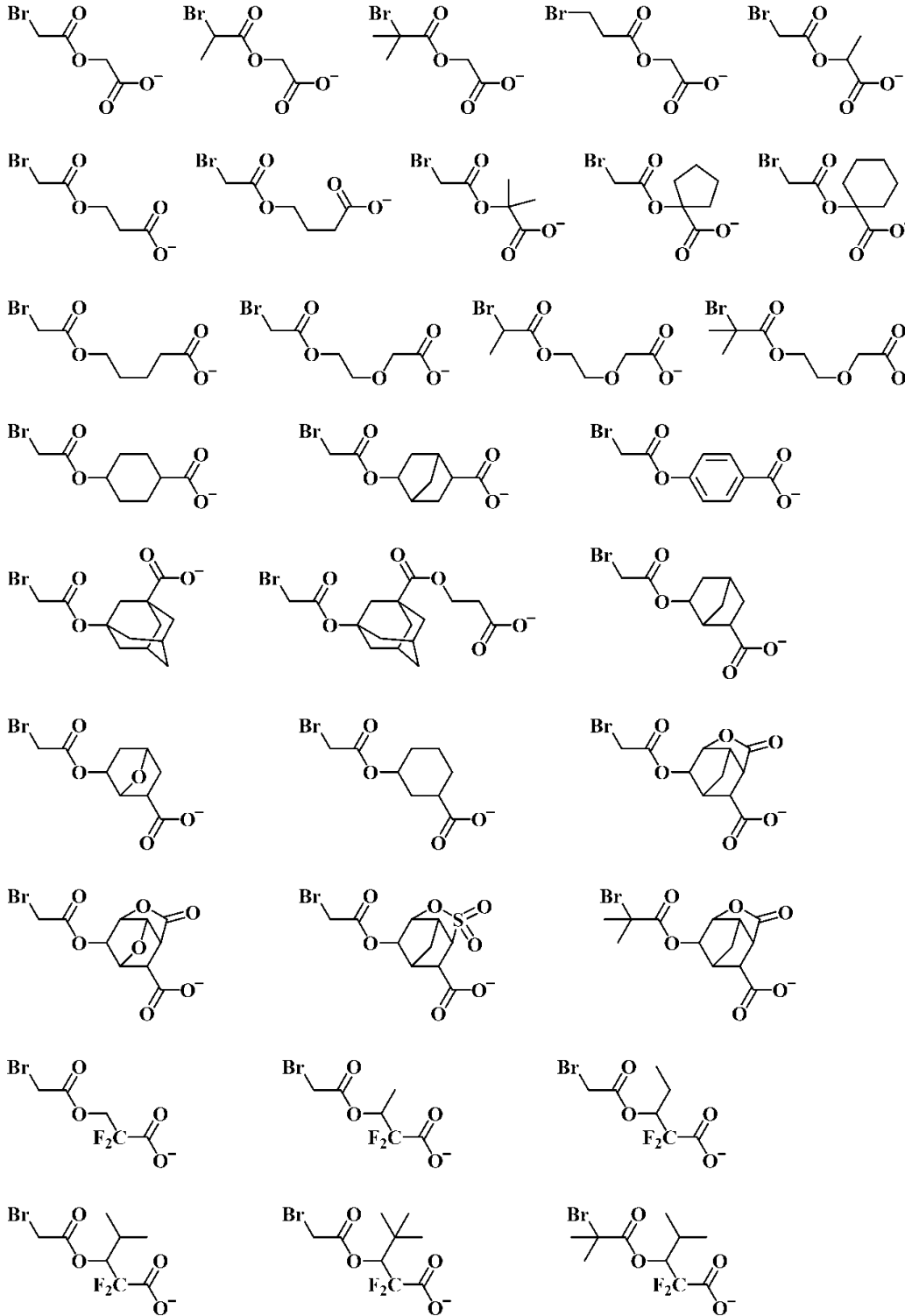
10

20

30

40

【化 2 9】



10

20

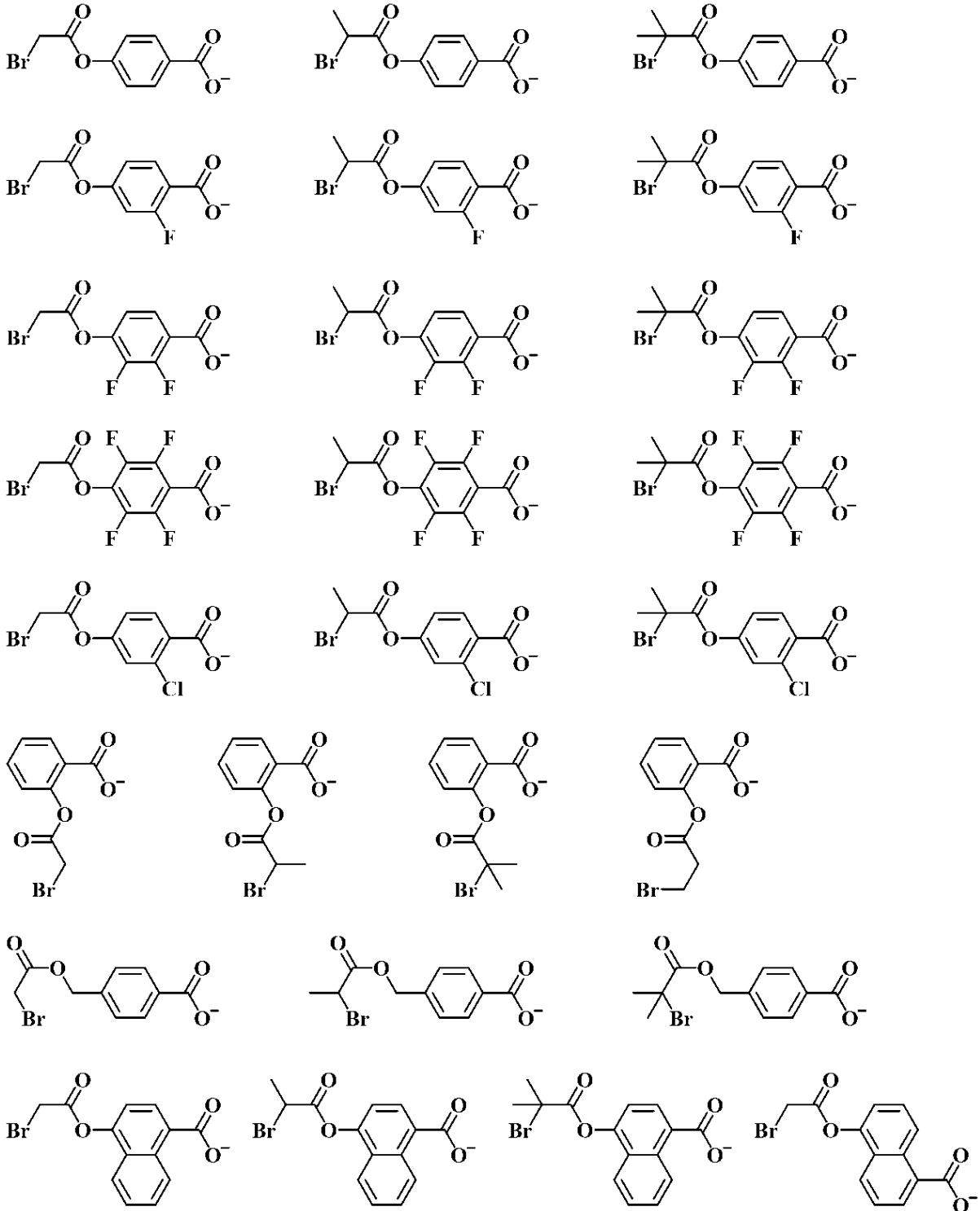
30

40

【 0 0 5 5】

50

【化 3 0】



10

20

30

40

【 0 0 5 6】

式 (A) で表されるアンモニウム塩化合物は、例えば、前記アンモニウム塩化合物のカチオンを与え得るヨウ素化芳香環含有アミン化合物と前記アニオンを与え得るカルボン酸との中和反応によって合成することができる。

【 0 0 5 7】

前記アンモニウム塩化合物は、レジスト材料において増感効果を有するクエンチャーとして機能する。通常のクエンチャーは、添加によって酸拡散を制御し低感度化することによってLWRやCDUが低減するが、前記アンモニウム塩化合物は、そのカチオンに窒素原子と原子量の大きいヨウ素原子とを有し、これらが酸拡散制御効果を有するとともに、

50

そのアニオンにEUVの吸収が大きいヨウ素原子又は臭素原子を有しているために、これによる増感効果によって感度を向上させる機能も有する。

【0058】

前記アンモニウム塩化合物は、ヨウ素化又は臭素化された飽和ヒドロカルビル基を有している。ヨウ素化又は臭素化飽和ヒドロカルビル基は、これが乖離してラジカルを発生する。発生したラジカルはスルホニウム塩やヨードニウム塩の分解を促進し、これによってレジスト材料が高感度化する。

【0059】

本発明のレジスト材料中、式(A)で表される化合物の含有量は、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0.001~50質量部が好ましく、0.01~40質量部がより好ましい。

10

【0060】

前記アンモニウム塩化合物は、感光性がないので露光によって分解することがなく、露光部分の酸の拡散を抑えることができる。また、アルカリ現像液中では、ヨウ素化又は臭素化カルボン酸が現像液に溶解し、溶解コントラストを高めることができる。

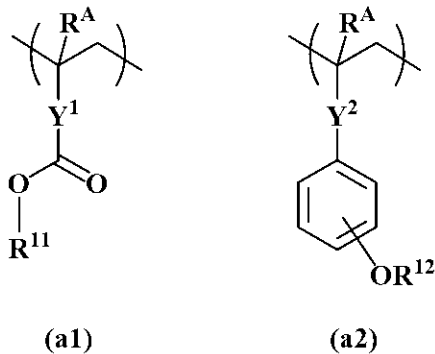
【0061】

[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。

20

【化31】



30

【0062】

式(a1)及び(a2)中、RAは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。R¹¹及びR¹²は、酸不安定基である。Y¹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。Y²は、単結合又はエステル結合である。なお、前記ベースポリマーが繰り返し単位a1及び繰り返し単位a2を共に含む場合、R¹¹及びR¹²は、互いに同一であっても異なってもよい。

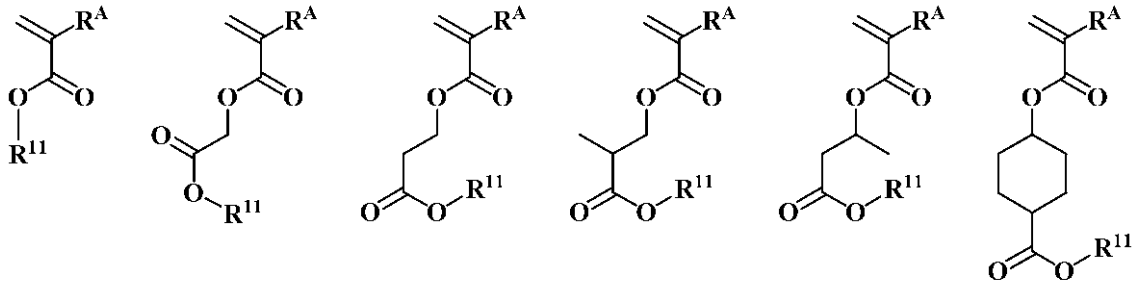
【0063】

繰り返し単位a1を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、RA及びR¹¹は、前記と同じである。

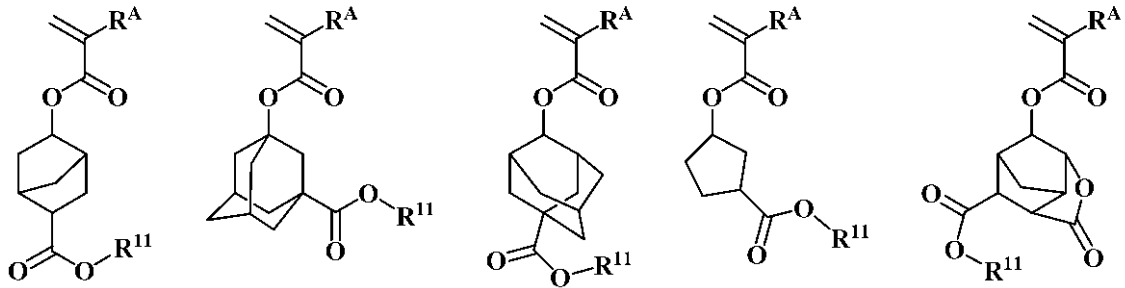
40

50

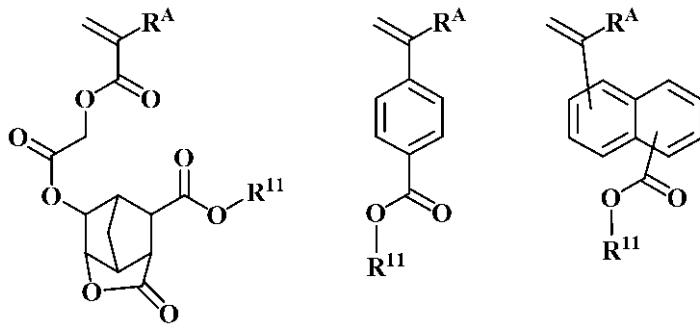
【化32】



10



20

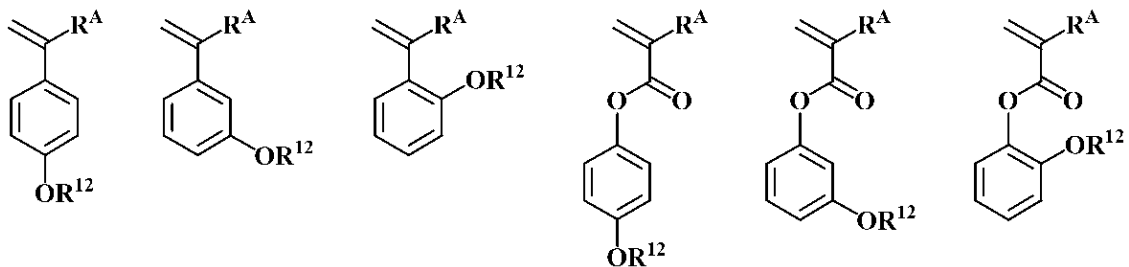


【0064】

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

30

【化33】



40

【0065】

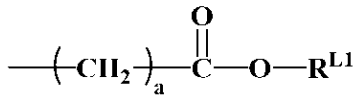
式 (a 1) 及び (a 2) 中、 R^{11} 及び R^{12} で表される酸不安定基としては、例えば、特開 2013-80033 号公報、特開 2013-83821 号公報に記載のものが挙げられる。

【0066】

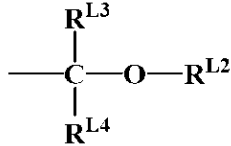
典型的には、前記酸不安定基としては、下記式 (AL-1) ~ (AL-3) で表されるものが挙げられる。

50

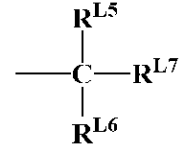
【化 3 4】



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

【 0 0 6 7】

式 (AL-1) 及び (AL-2) 中、 R^{L1} 及び R^{L2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 40 の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 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基がより好ましい。式 (AL-1) 中、 a は、0 ~ 10 の整数であり、1 ~ 5 の整数が好ましい。

10

【 0 0 6 8】

式 (AL-2) 中、 R^{L3} 及び R^{L4} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の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 のアルキル基が好ましい。また、 R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数 4 ~ 16 の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

20

【 0 0 6 9】

式 (AL-3) 中、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の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 のアルキル基が好ましい。また、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数 4 ~ 16 の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

30

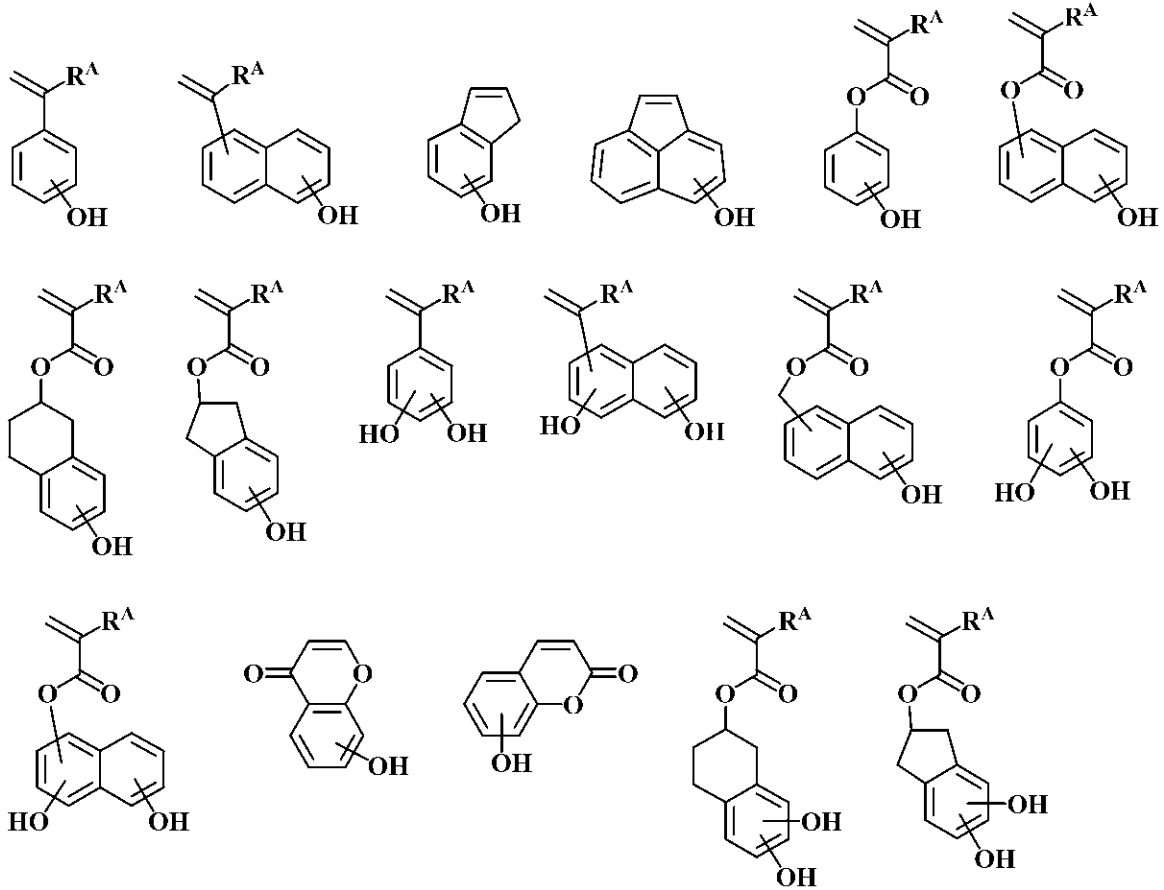
【 0 0 7 0】

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

40

50

【化 3 5】



10

20

【0071】

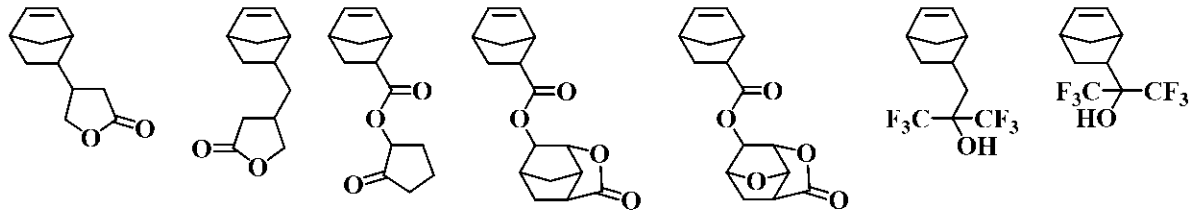
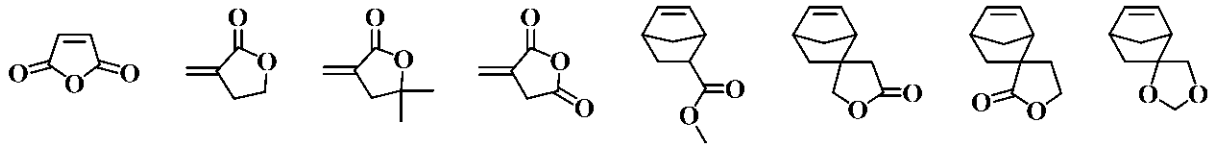
前記ベースポリマーは、更に、他の密着性基として、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、ラクトン環、スルトン環、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カルボニル基、スルホニル基、シアノ基又はカルボキシ基を含む繰り返し単位 c を含んでもよい。繰り返し単位 c を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^Aは、前記と同じである。

30

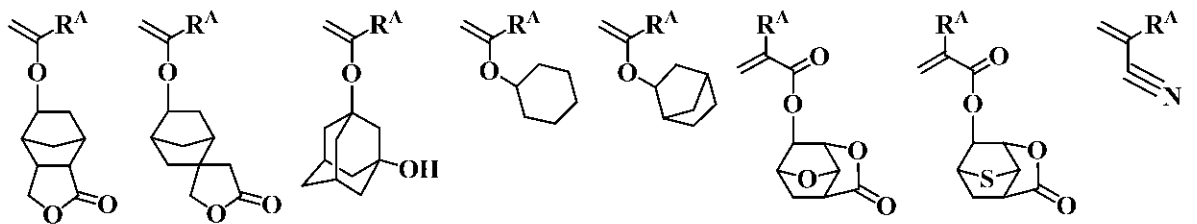
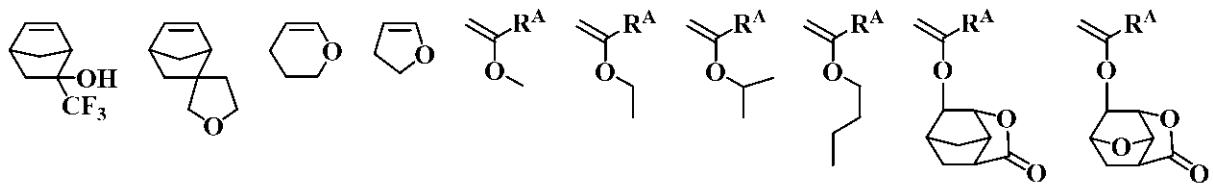
40

50

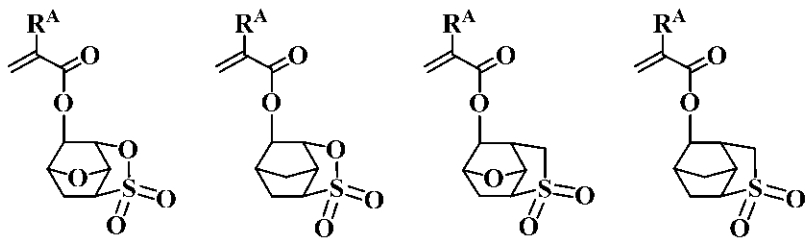
【化 3 7】



10



20



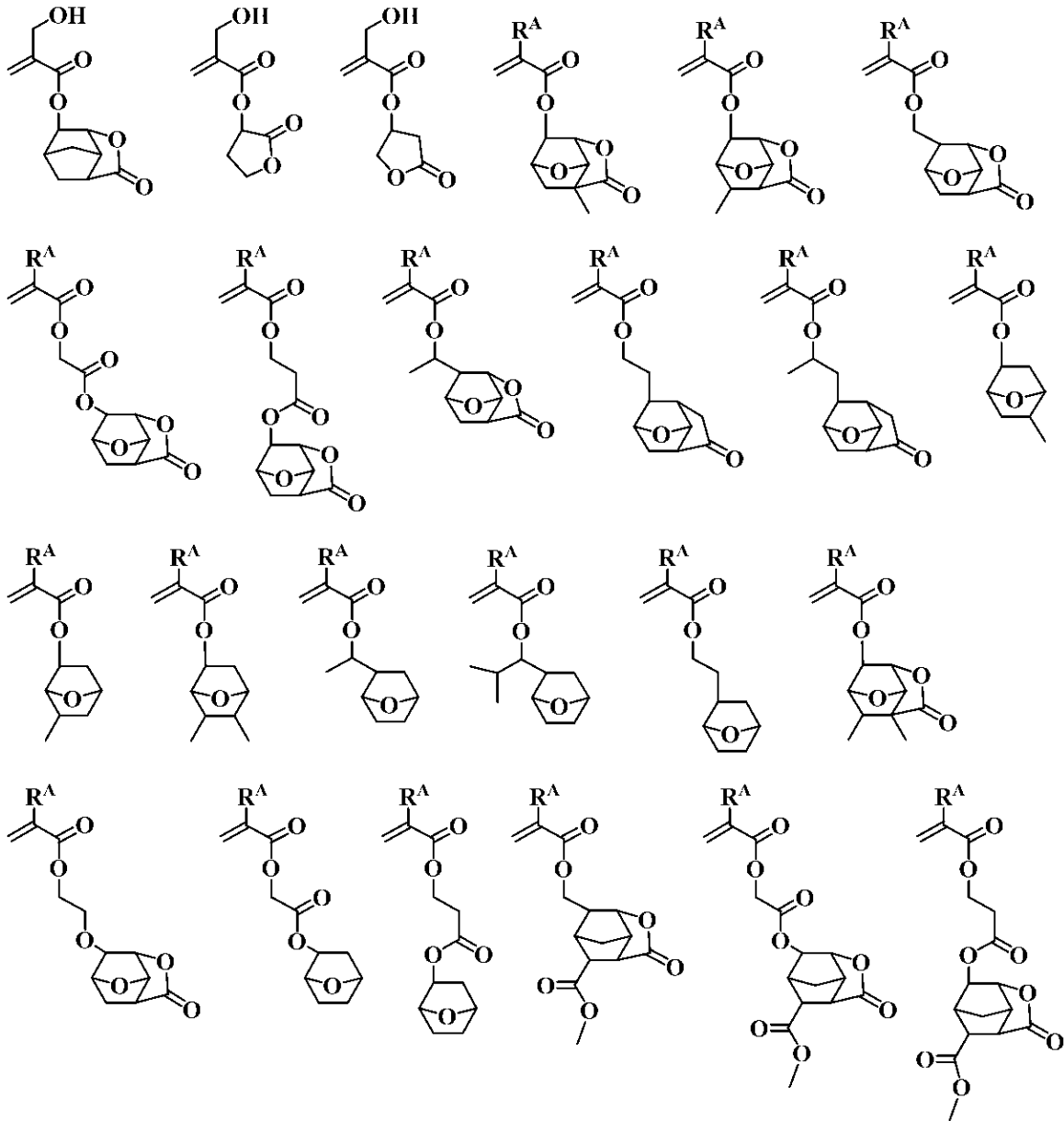
30

【 0 0 7 3 】

40

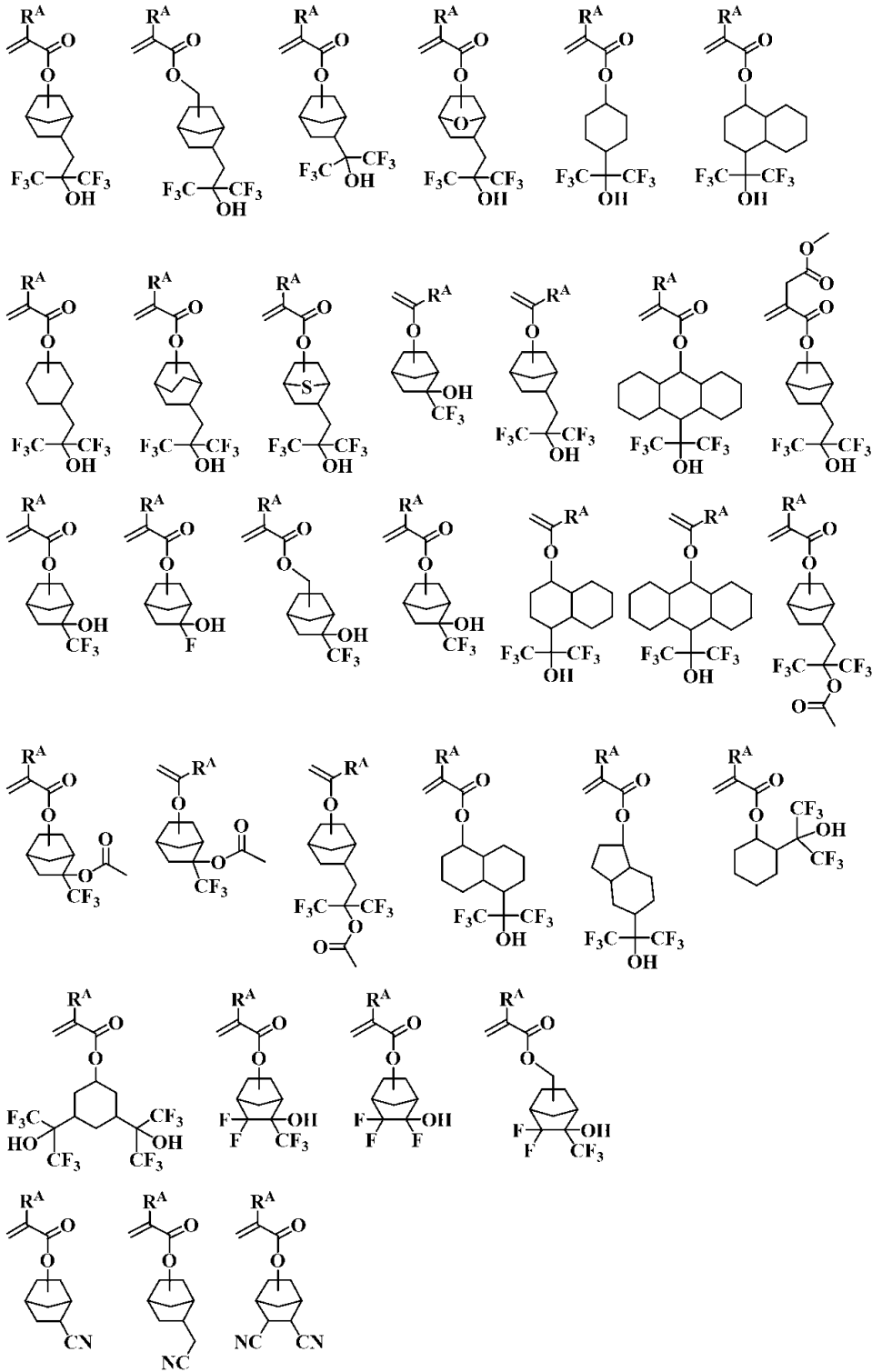
50

【化 3 8】



【 0 0 7 4】

【化 3 9】



【 0 0 7 5】

10

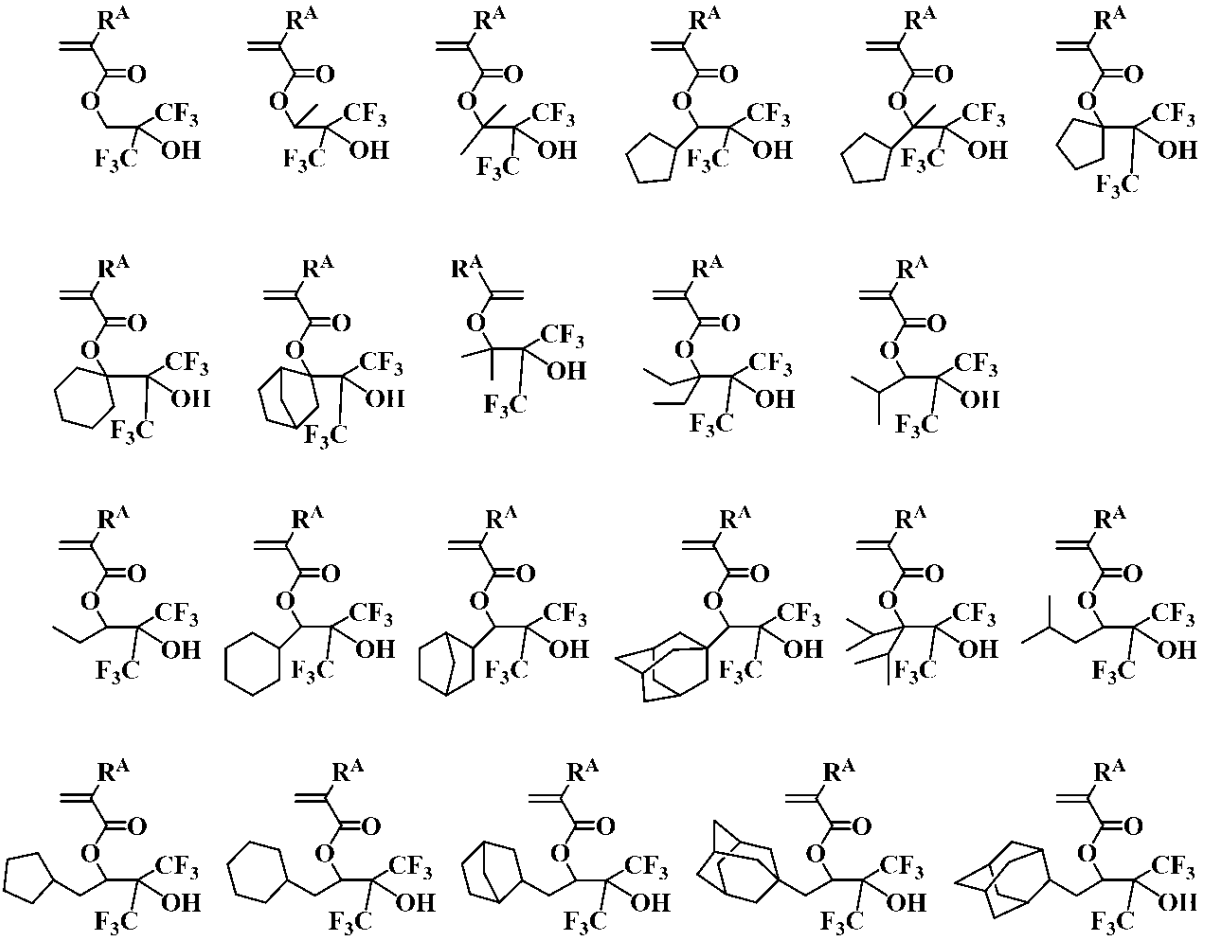
20

30

40

50

【化 4 0】



【 0 0 7 6】

10

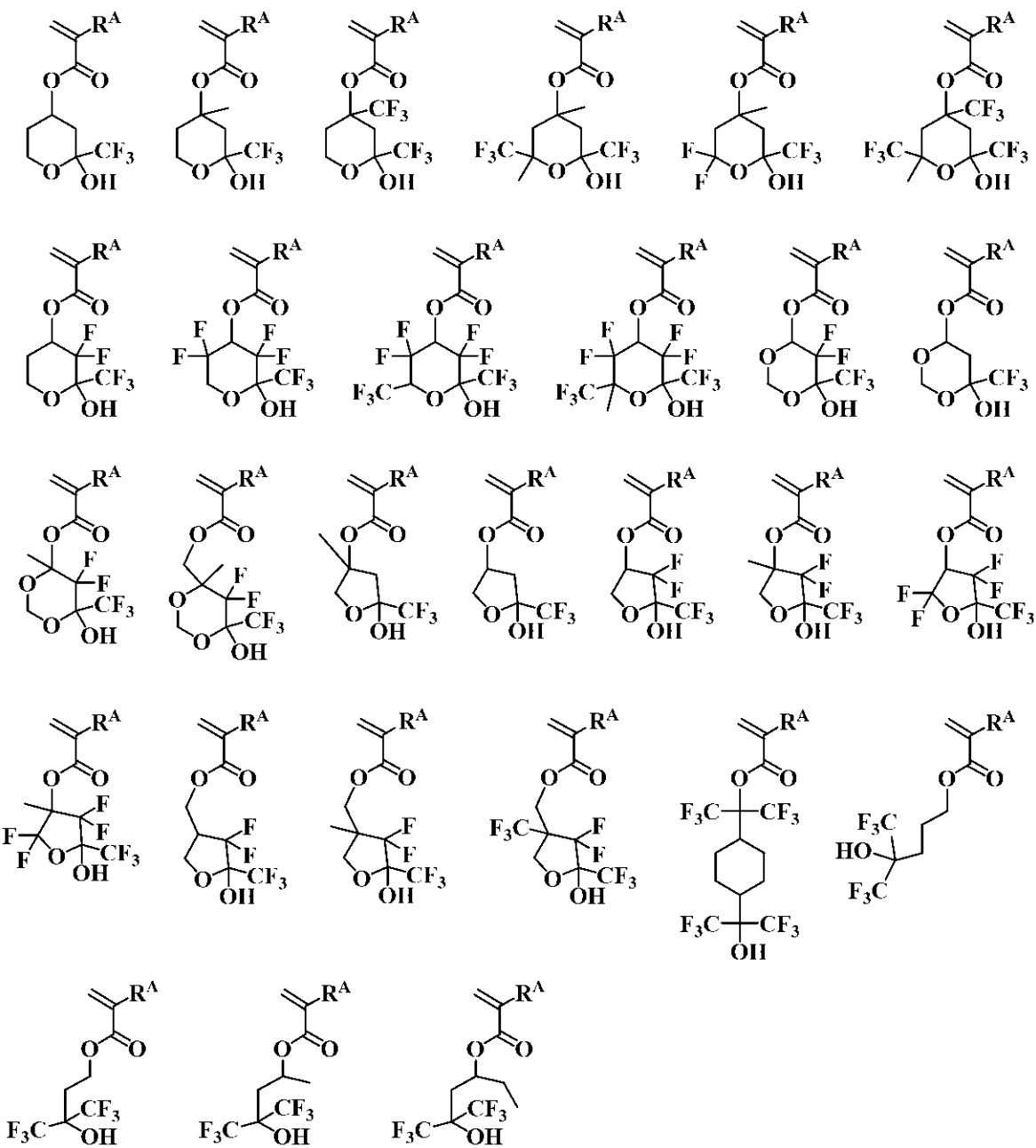
20

30

40

50

【化 4 1】



【 0 0 7 7 】

10

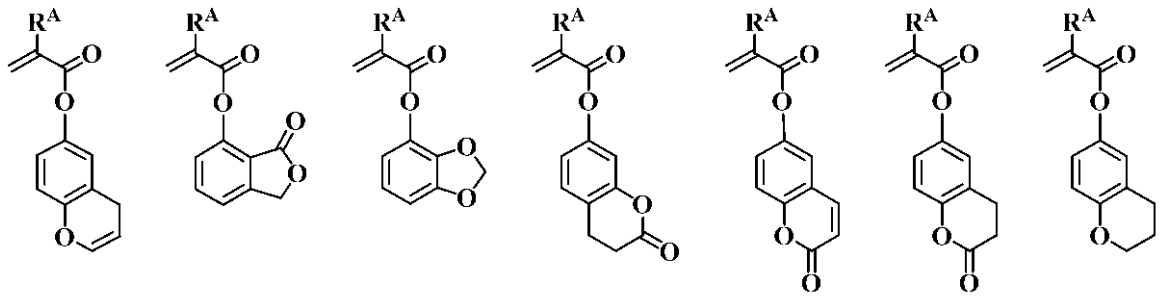
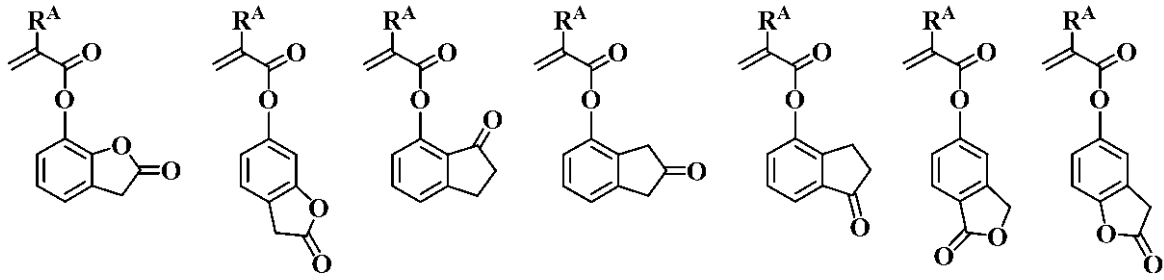
20

30

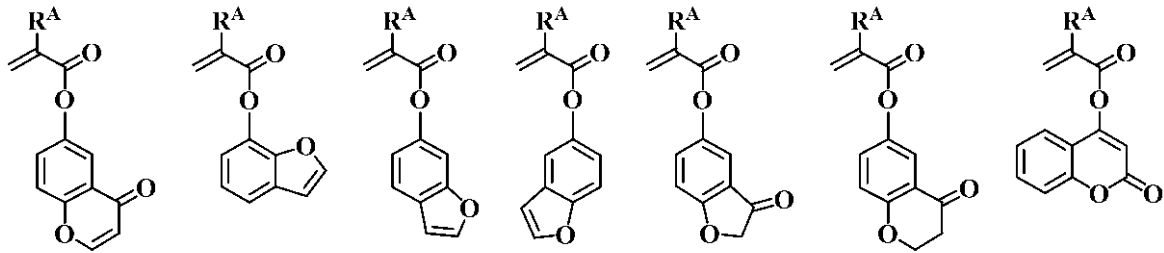
40

50

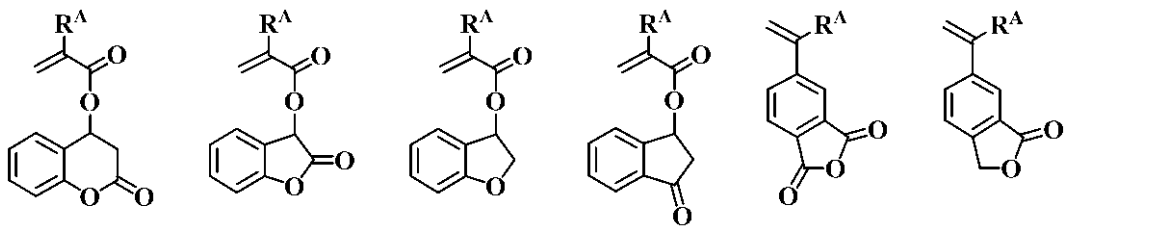
【化 4 2】



10



20



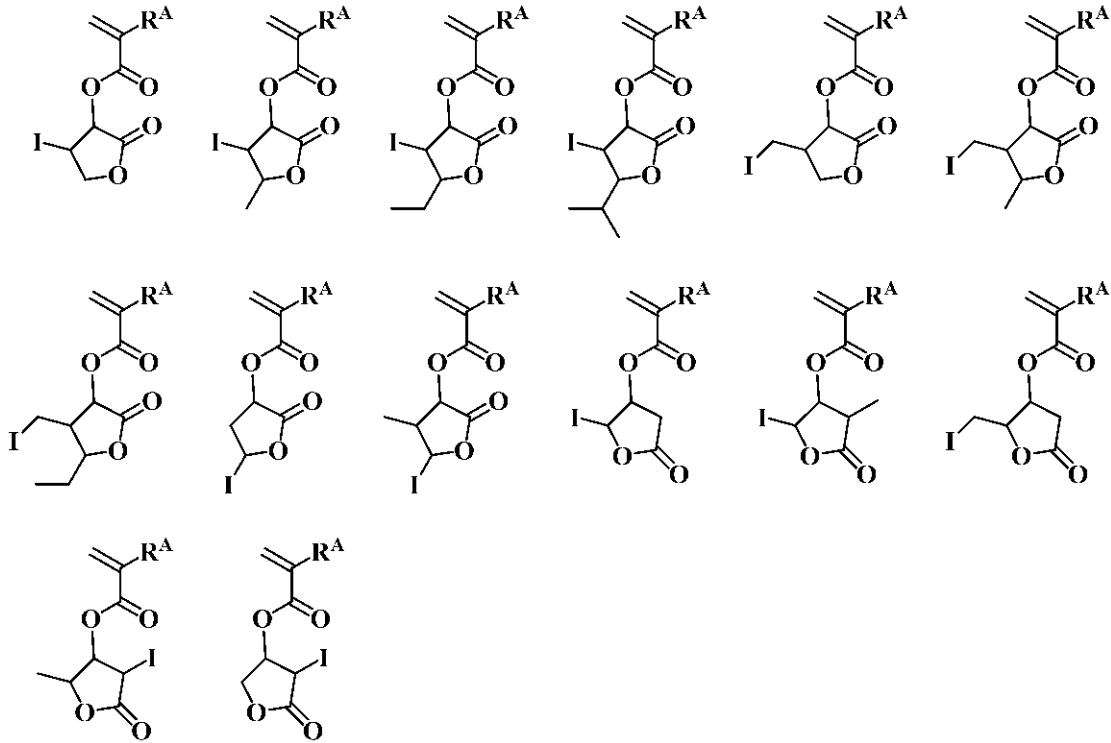
30

【 0 0 7 8 】

40

50

【化 4 4】



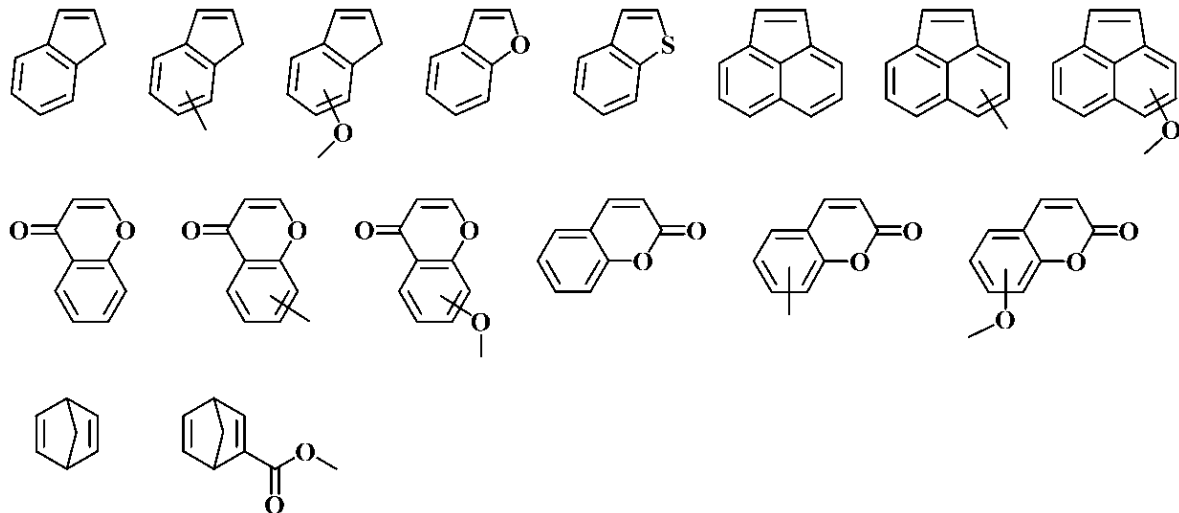
10

20

【0080】

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

【化 4 5】



30

40

【0081】

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

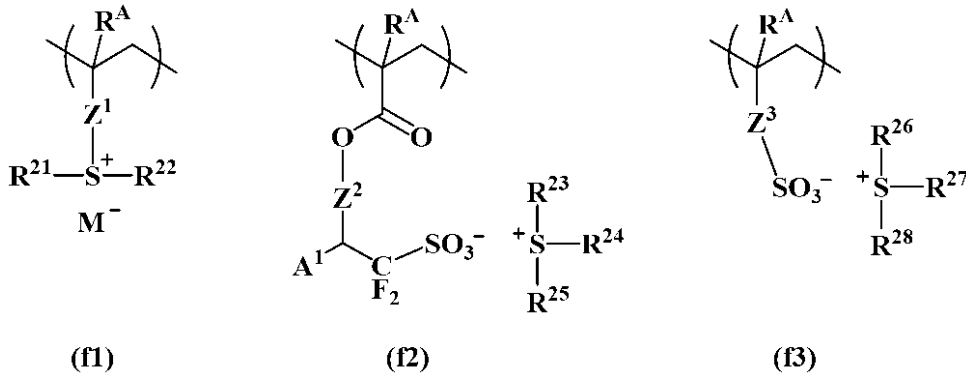
【0082】

前記ベースポリマーは、更に、重合性不飽和結合を含むオニウム塩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 (以下、繰り返し単位 f 2 ともいう。) 及び下記式 (f 3) で表される繰り返し単位

50

(以下、繰り返し単位 f 3 ともいう。) が挙げられる。なお、繰り返し単位 f 1 ~ f 3 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。

【化 4 6】



10

【0083】

式 (f 1) ~ (f 3) 中、R^Aは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。Z¹は、単結合、フェニレン基、- O - Z¹¹ -、- C(=O) - O - Z¹¹ - 又は - C(=O) - N H - Z¹¹ - であり、Z¹¹は、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族ヒドロカルビレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。Z²は、単結合、- Z²¹ - C(=O) - O -、- Z²¹ - O - 又は - Z²¹ - O - C(=O) - であり、Z²¹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。Z³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 - Z³¹ -、- C(=O) - O - Z³¹ - 又は - C(=O) - N H - Z³¹ - であり、Z³¹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、前記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。前記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

【0084】

式 (f 1) ~ (f 3) 中、R²¹ ~ R²⁸は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の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 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、炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 10 の飽和ヒドロカルビルオキシカルボニル基又は炭素数 2 ~ 10 のヒドロカルビルカルボニルオキシ基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、カルボニル基、エーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。また、R²³、R²⁴及びR²⁵のいずれか 2 つ又はR²⁶、R²⁷及びR²⁸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よい。このとき、前記環としては、式 (1 - 1) の説明において、R¹⁰¹とR¹⁰²とが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後述するものと同様のものが挙げられる。

30

40

【0085】

式 (f 2) 中、A¹は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

【0086】

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ズルホネートイオン等のフ

50

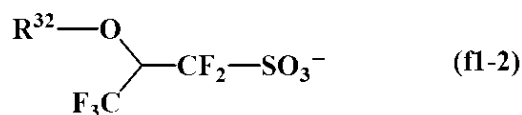
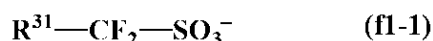
ルオロアルキルスルホネートイオン、トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリールスルホネートイオン、メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルキルスルホネートイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミドイオン等のイミドイオン、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドイオン、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドイオン等のメチドイオンが挙げられる。

【0087】

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47】



20

【0088】

式(f1-1)中、 R^{31} は、水素原子、炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、ラクトン環又はフッ素原子を含んでいてもよい。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^{107} で表されるヒドロカルビル基として後述するものと同様のものが挙げられる。

【0089】

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、炭素数2~30のヒドロカルビルカルボニル基又はアリールオキシ基であり、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。前記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、式(1A')中の R^{107} で表されるヒドロカルビル基として後述するものと同様のものが挙げられる。

30

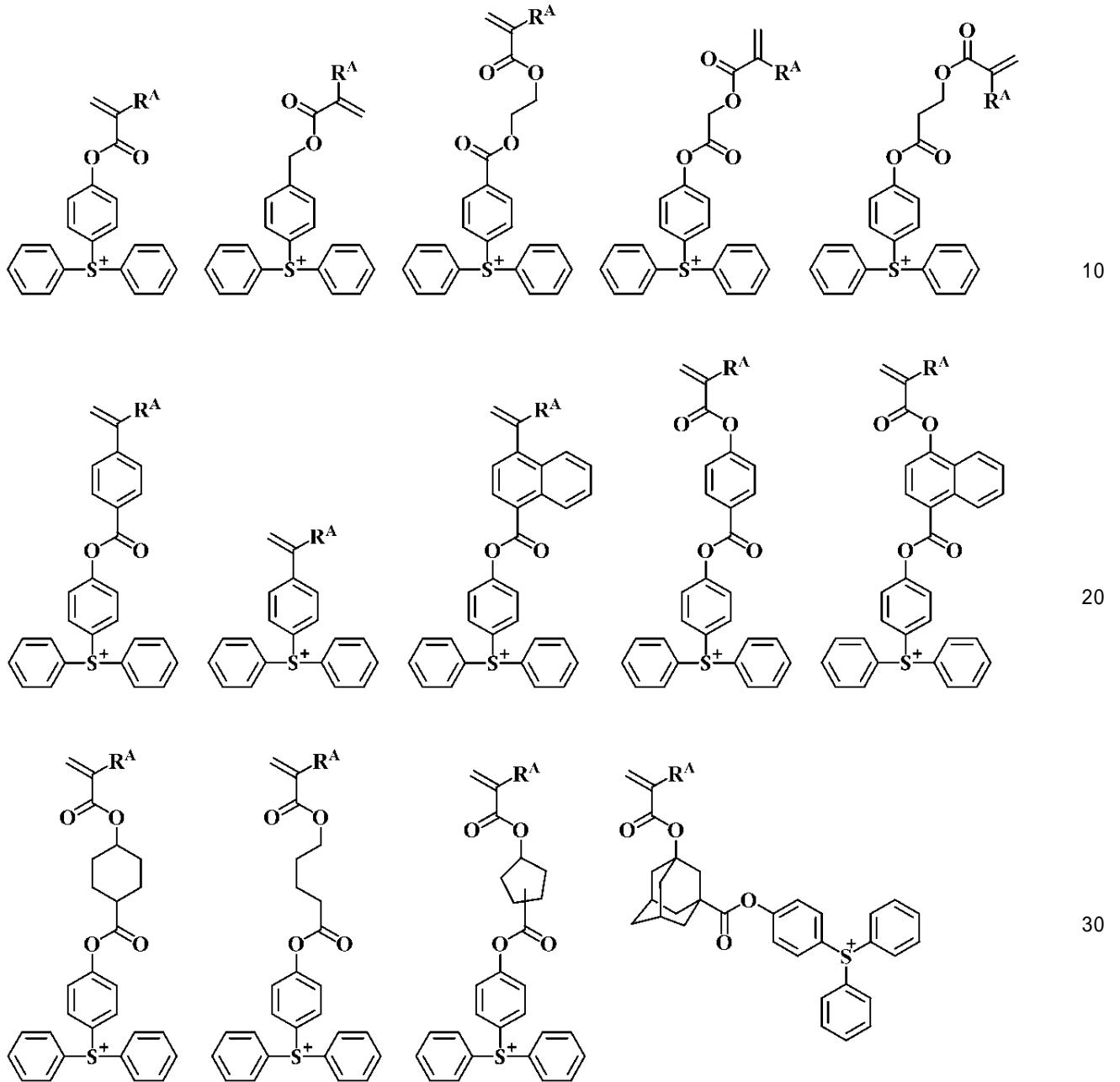
【0090】

繰り返し単位f1を与えるモノマーのカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

40

50

【化 4 8】



【0091】

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

【0092】

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^Aは、前記と同じである。

10

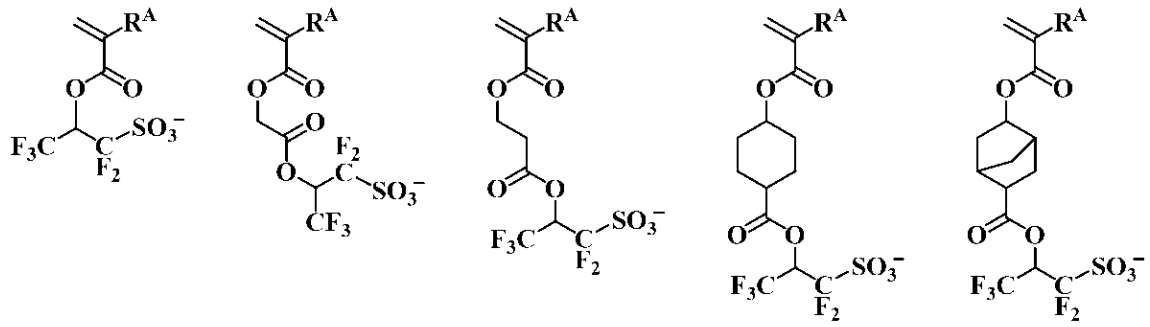
20

30

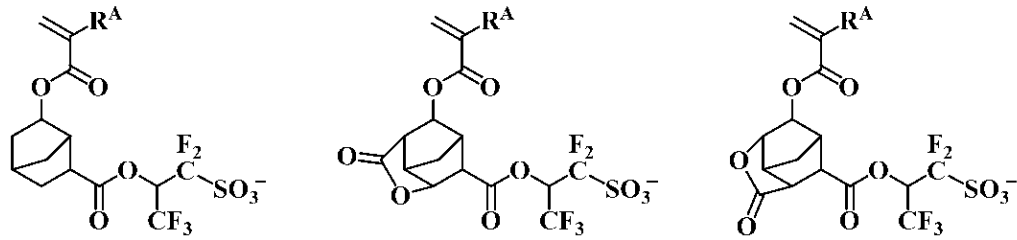
40

50

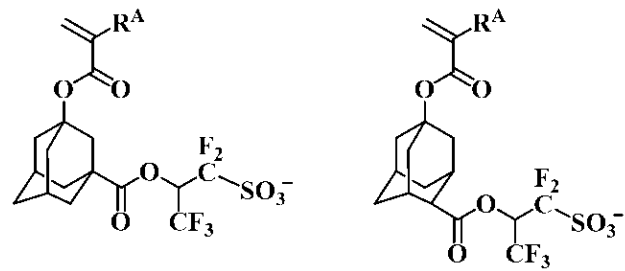
【化 4 9】



10



20



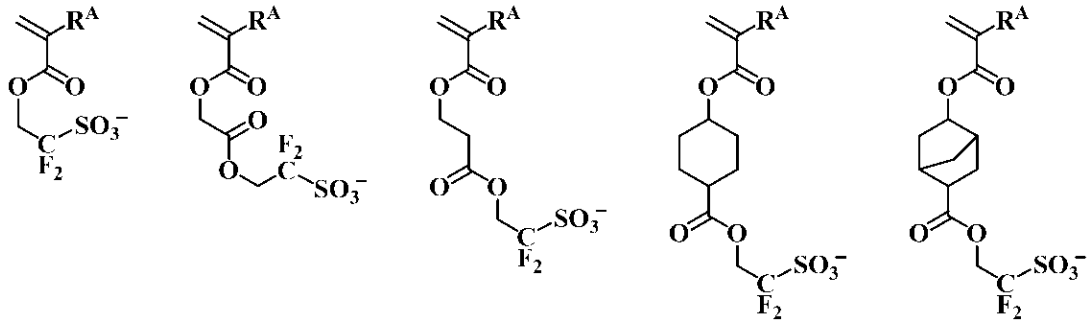
【 0 0 9 3 】

30

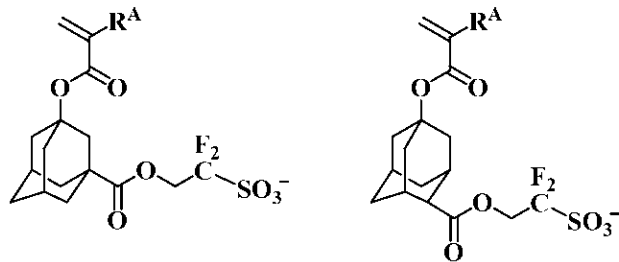
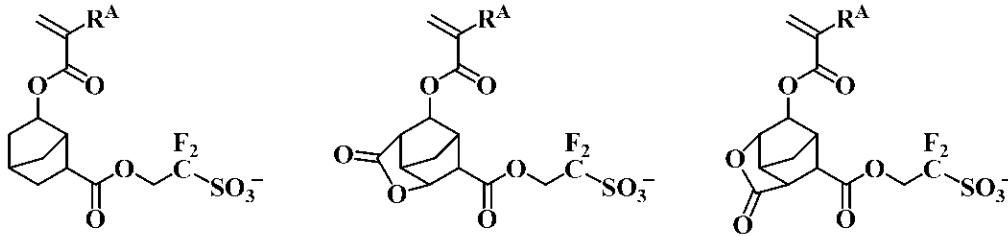
40

50

【化50】



10

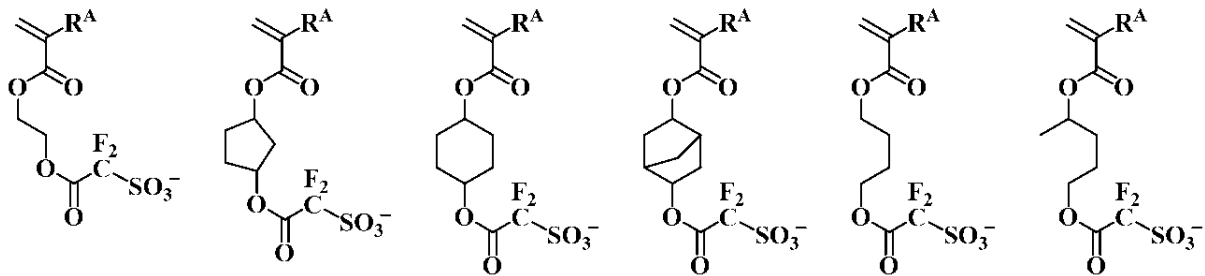


20

【0094】

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^A は、前記と同じである。

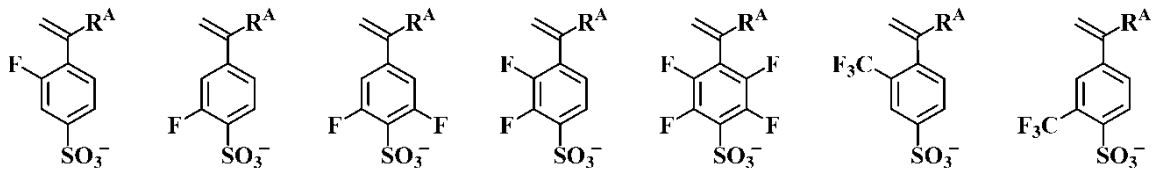
【化51】



30

【0095】

【化52】

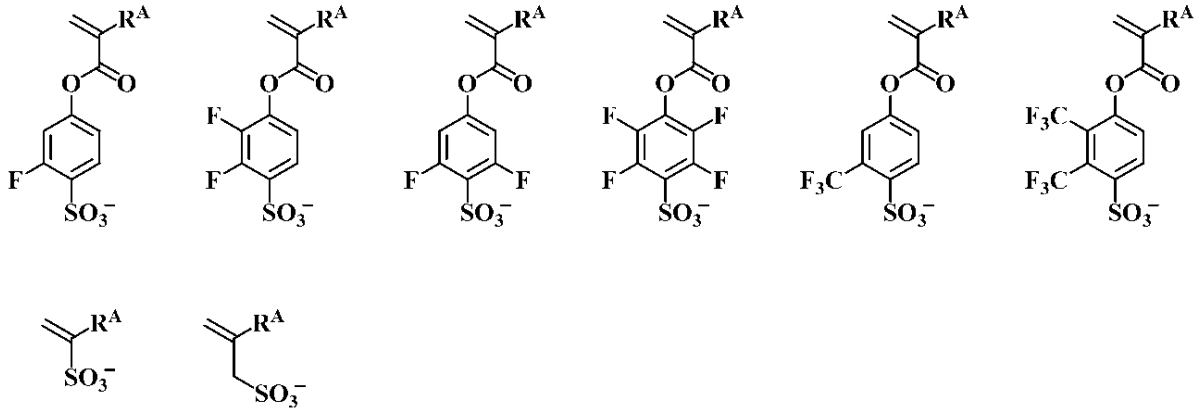


40

【0096】

50

【化53】



10

【0097】

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又は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。

【0098】

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

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

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。

【0103】

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。

【0104】

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 ~ 100、より好ましくは 0 ~ 60 である。反応時間は、好ましくは 0.2 ~ 100 時間、より好ましくは 0.5 ~ 20 時間である。

【0105】

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

【0106】

更に、前記ベースポリマーにおいて分子量分布 (Mw / Mn) が広い場合は、低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。パターンルールが微細化するに従って、Mw 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 ~ 2.0、特に 1.0 ~ 1.5 と狭分散であることが好ましい。

【0107】

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。

【0108】

[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、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、式 (A) で表される化合物がクエンチャーとして機能し、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。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。

【0109】

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

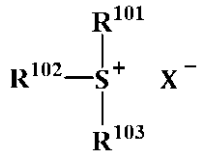
20

30

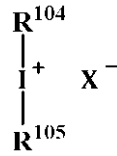
40

50

【化54】



(1-1)



(1-2)

【0110】

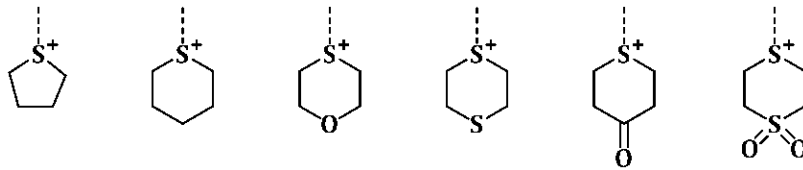
式(1-1)及び(1-2)中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{104} 及び R^{105} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、式(f1)~(f3)中の R^{21} ~ R^{28} の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

10

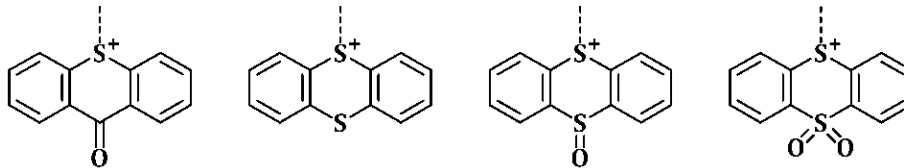
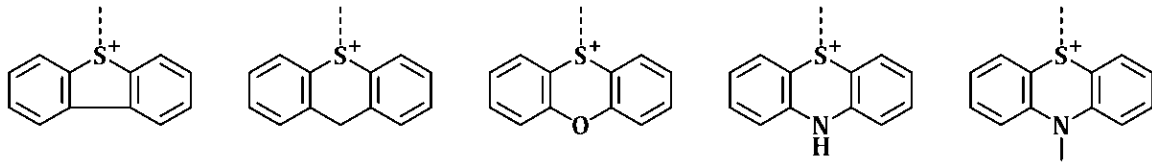
【0111】

また、 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環を形成してもよい。このとき、前記環としては、以下に示す構造のものが好ましい。

【化55】



20



30

(式中、破線は、 R^{103} との結合手である。)

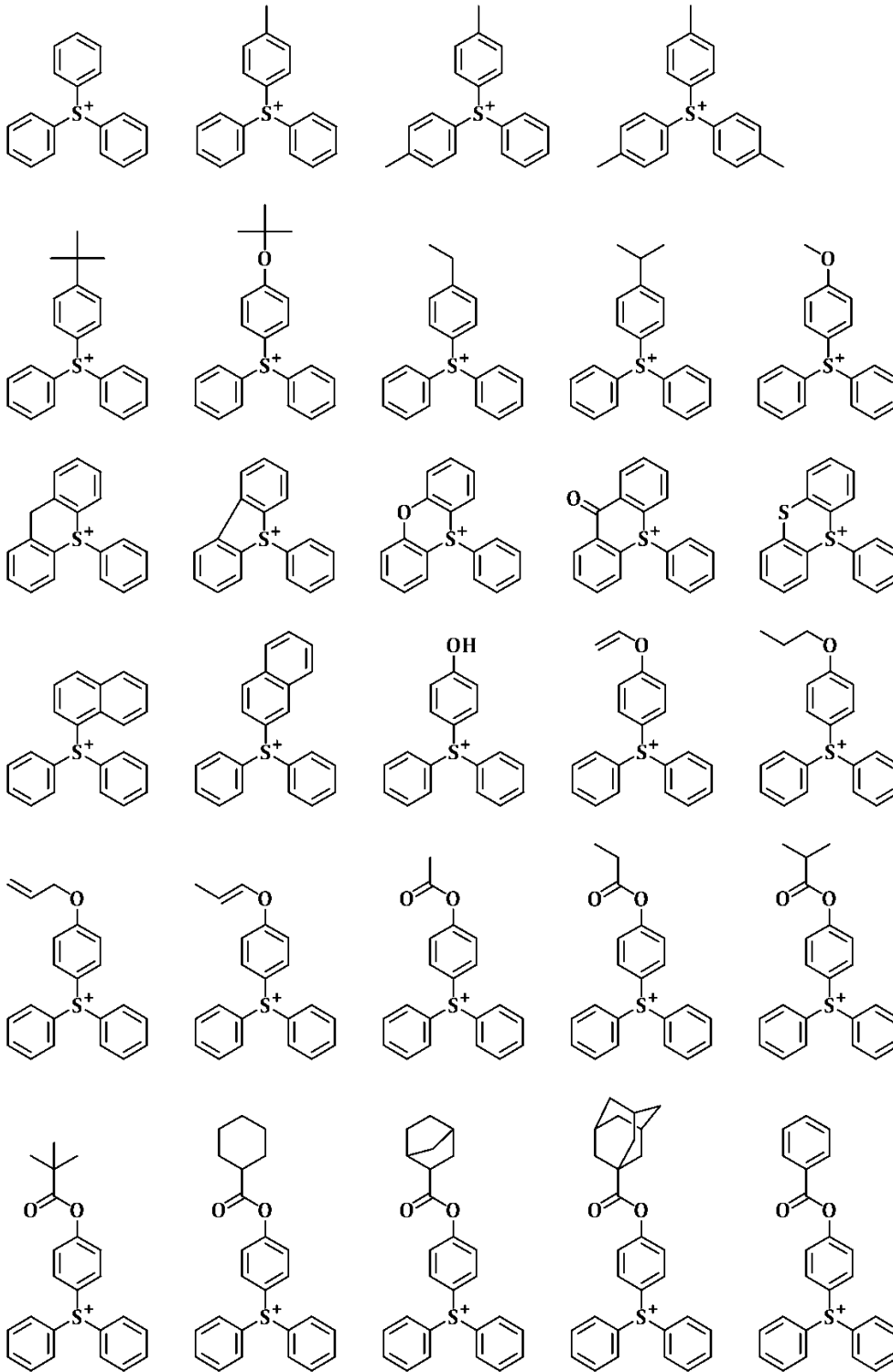
【0112】

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。

40

50

【化 5 6】



10

20

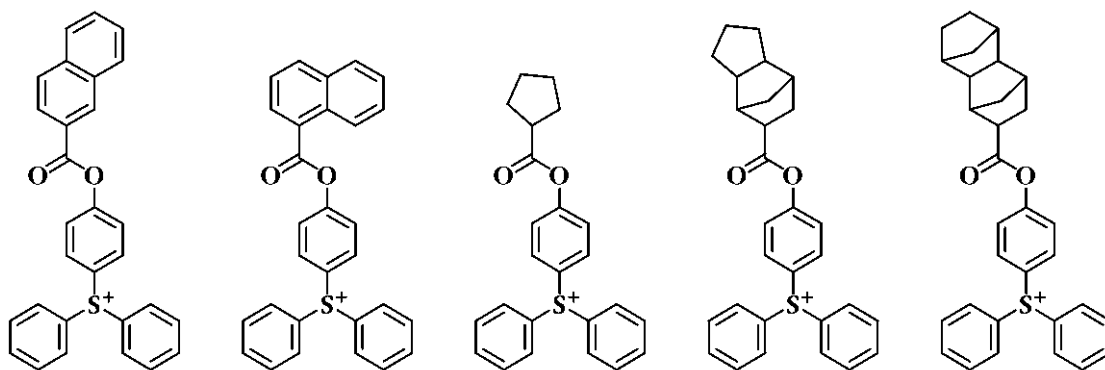
30

40

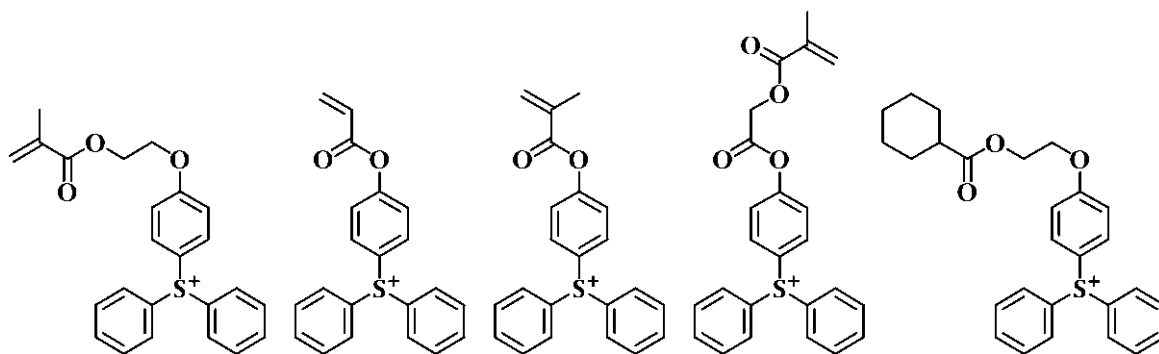
【 0 1 1 3 】

50

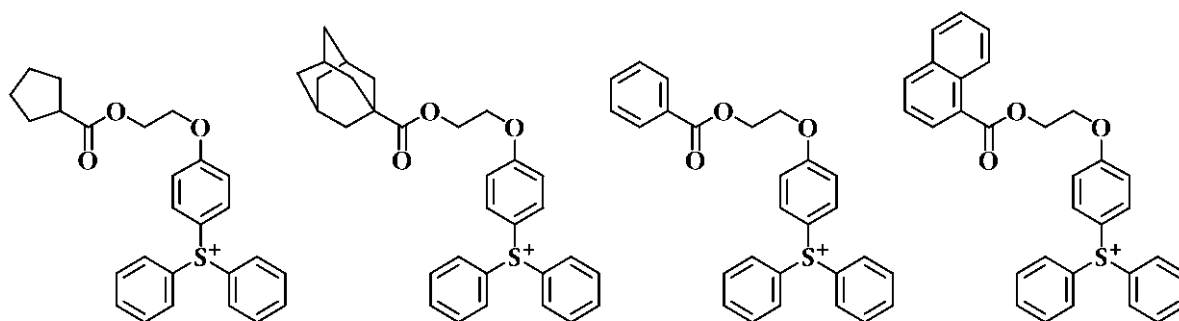
【化 5 7】



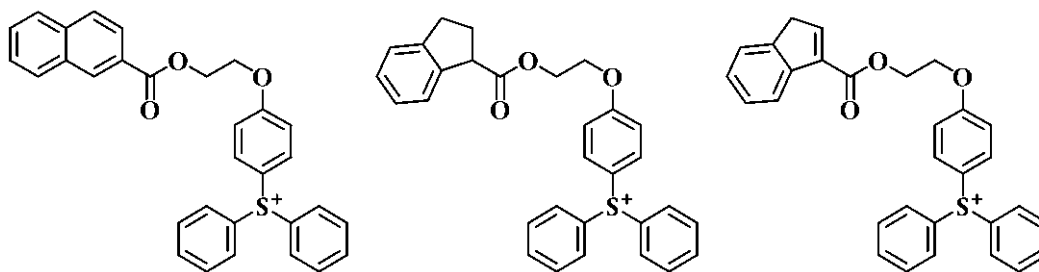
10



20



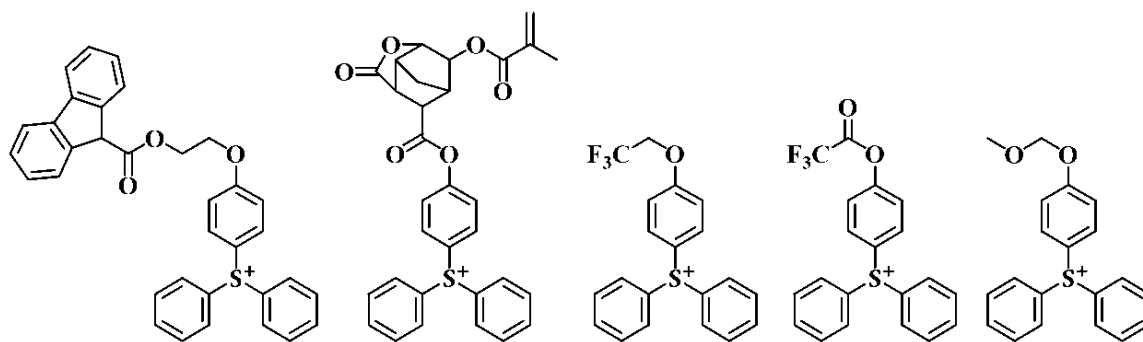
30



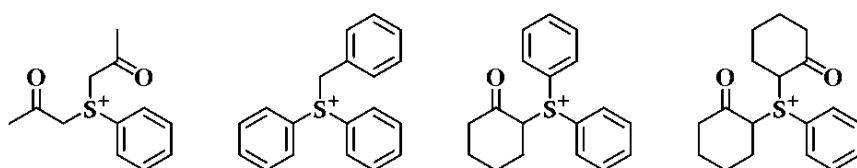
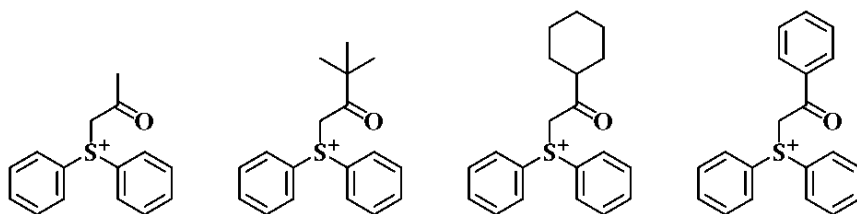
【 0 1 1 4 】

40

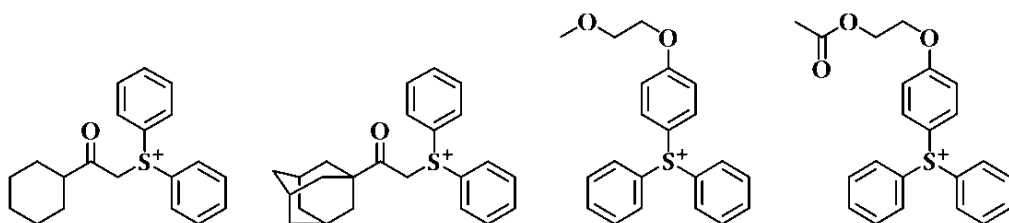
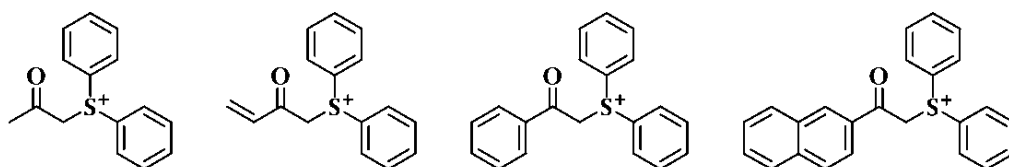
【化 5 8】



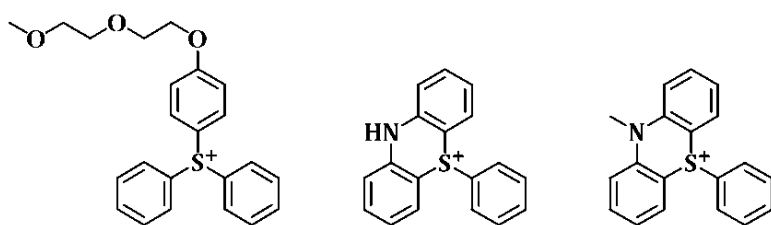
10



20



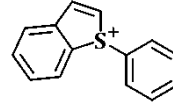
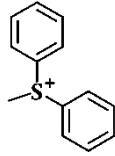
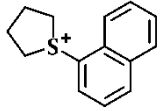
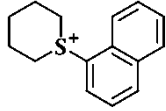
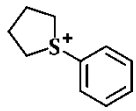
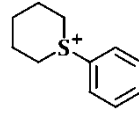
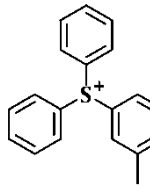
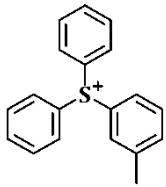
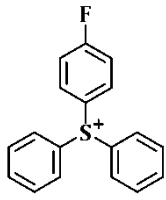
30



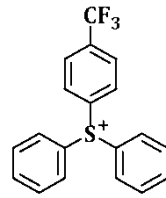
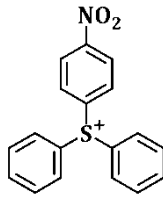
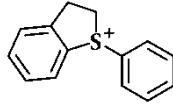
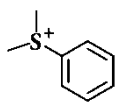
40

【 0 1 1 5】

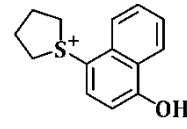
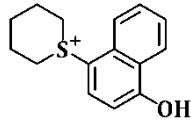
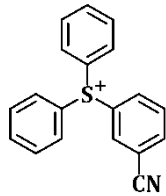
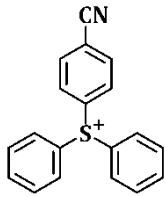
【化 5 9】



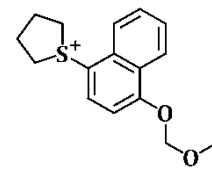
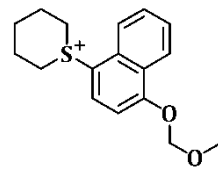
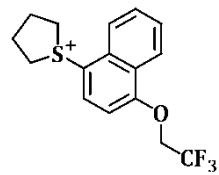
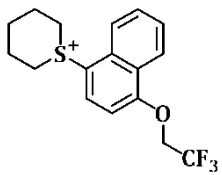
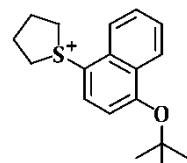
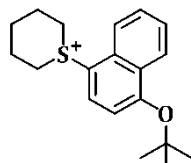
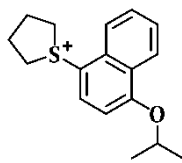
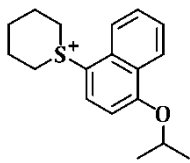
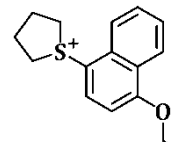
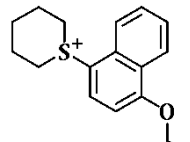
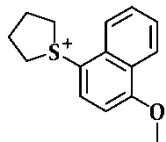
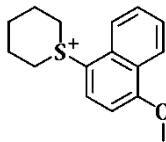
10



20



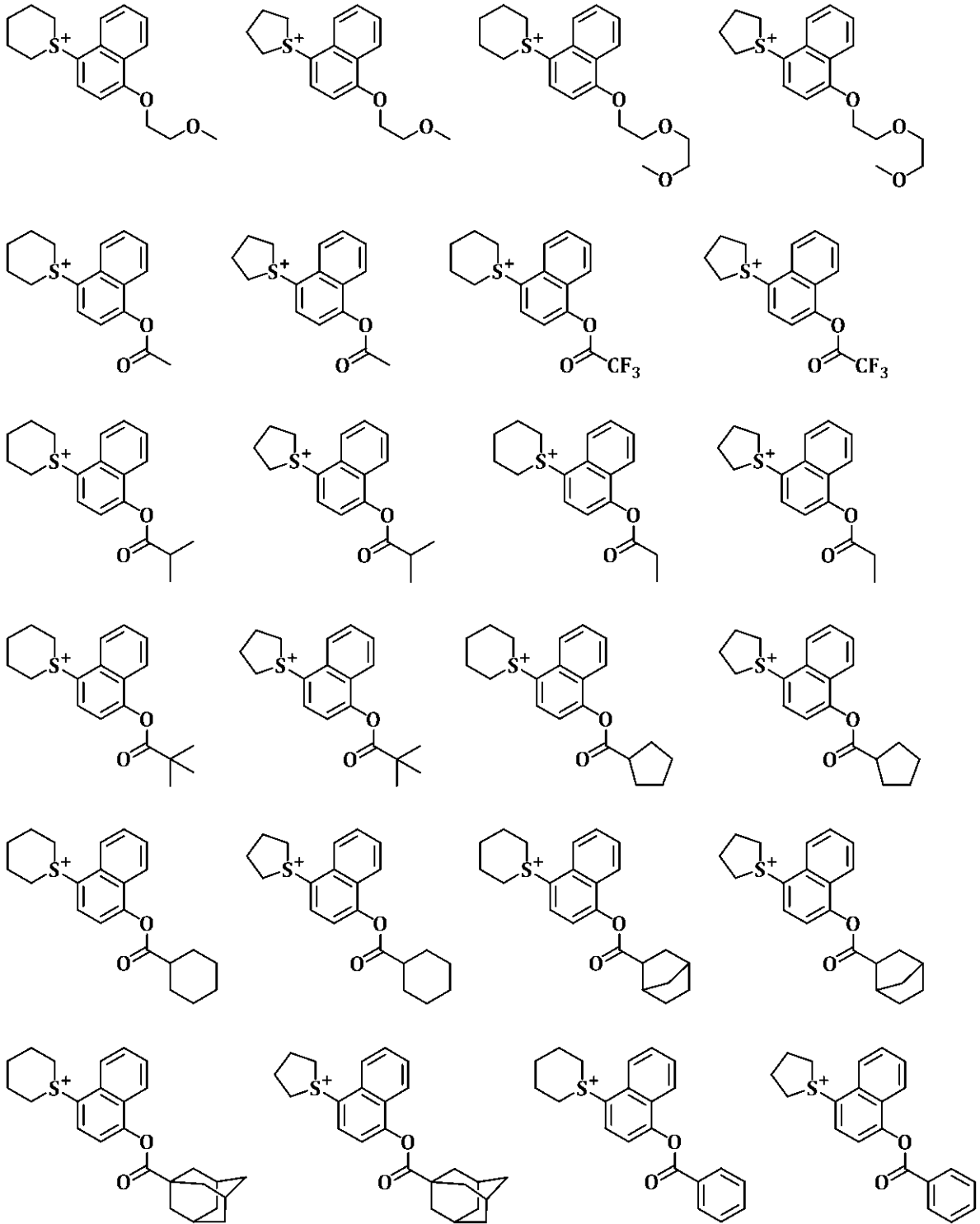
30



40

【 0 1 1 6 】

【化 6 0】



【 0 1 1 7】

10

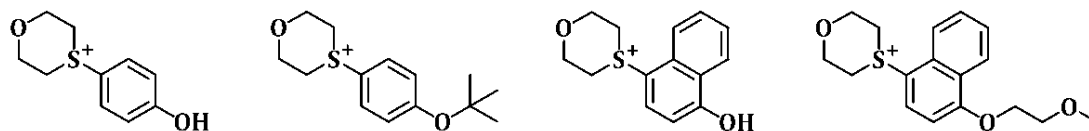
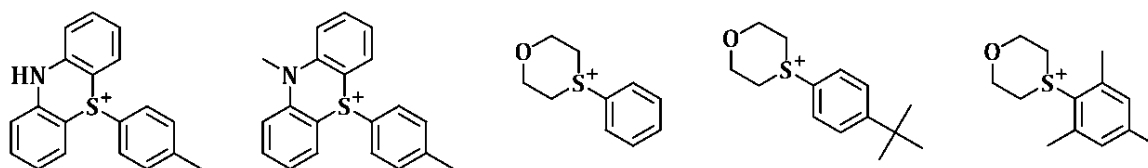
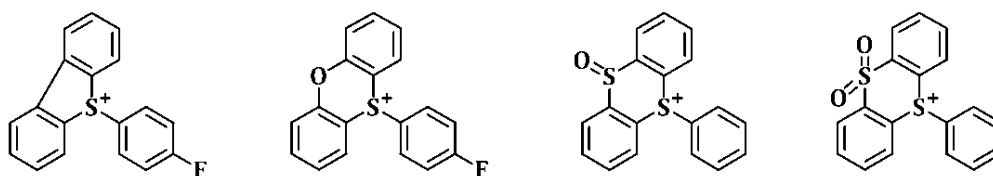
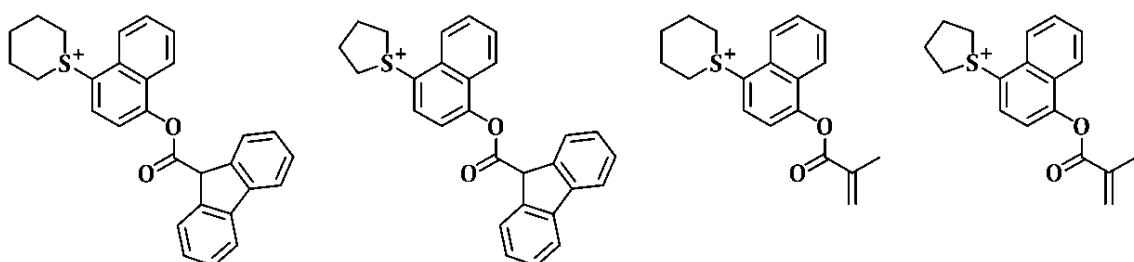
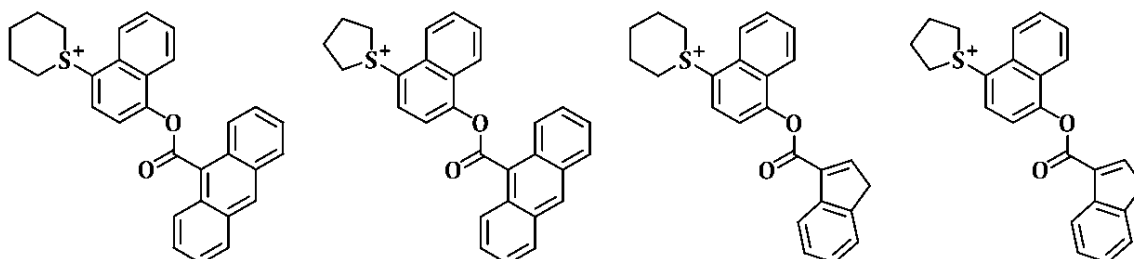
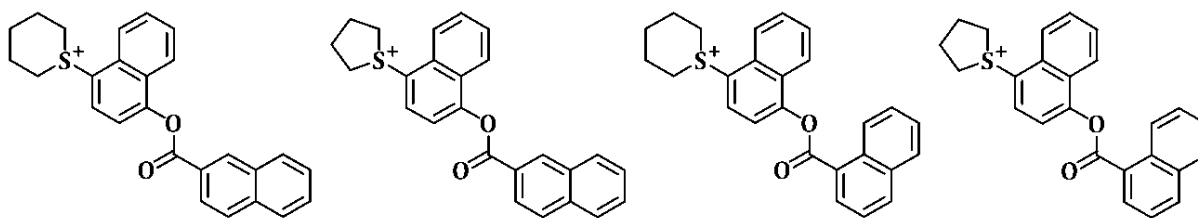
20

30

40

50

【化 6 1】



【 0 1 1 8 】

10

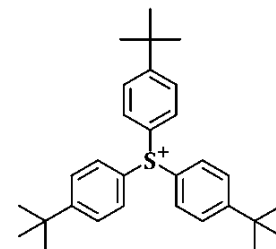
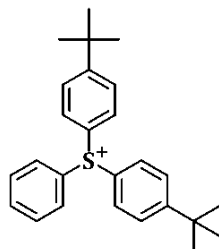
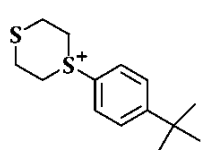
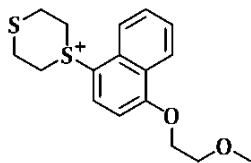
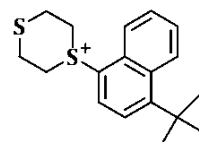
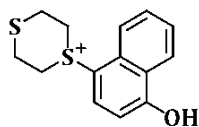
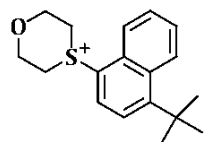
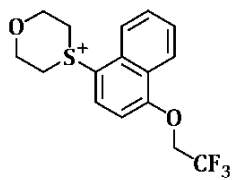
20

30

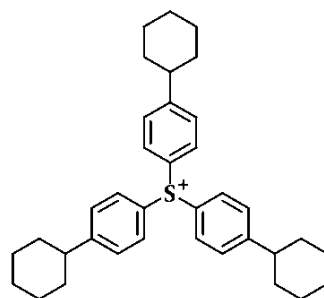
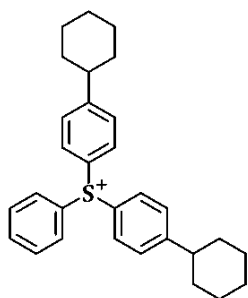
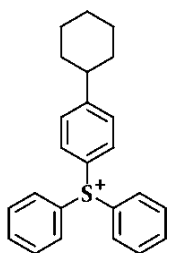
40

50

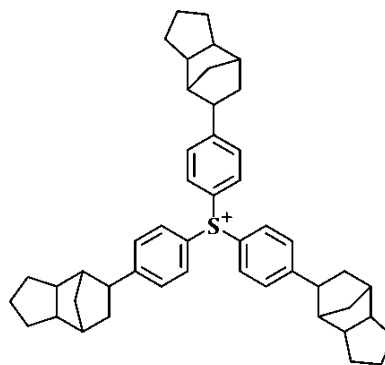
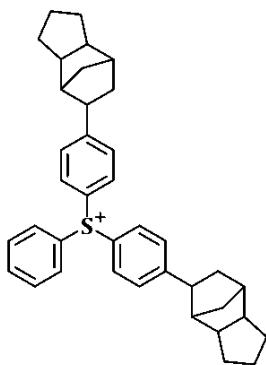
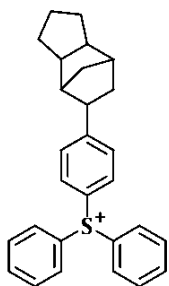
【化 6 2】



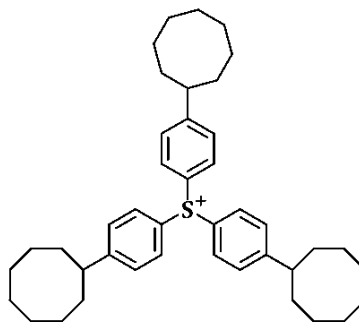
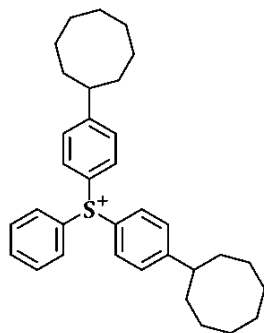
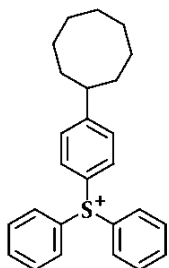
10



20



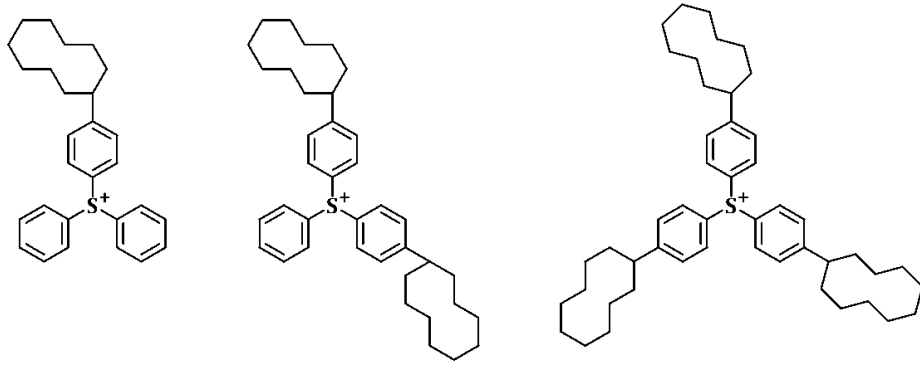
30



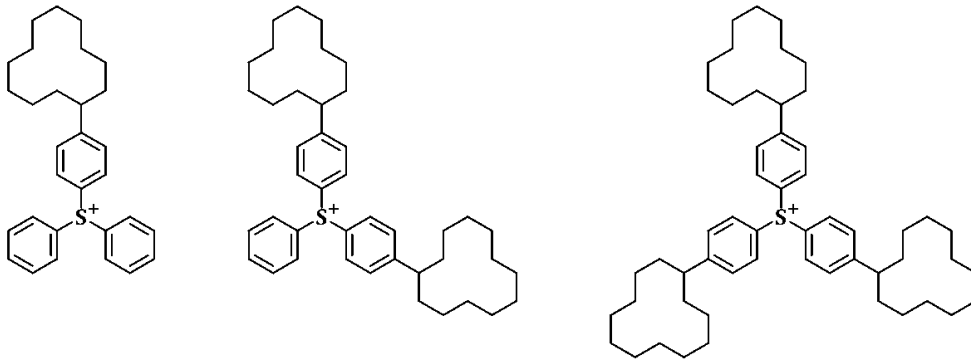
40

【 0 1 1 9 】

【化 6 3】



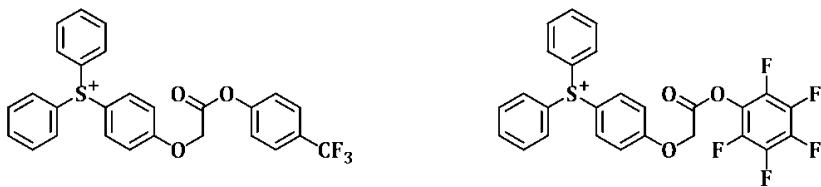
10



20



30

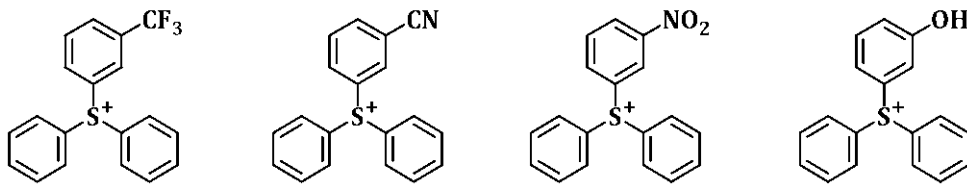
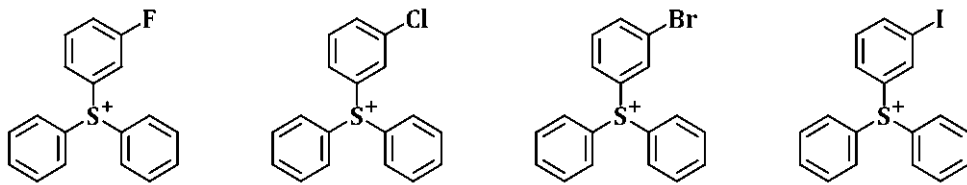
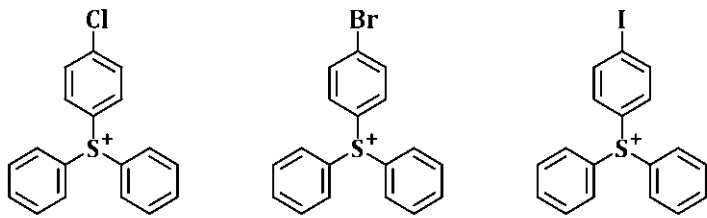
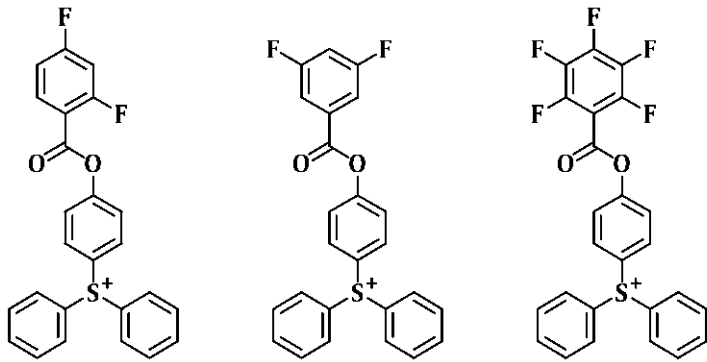
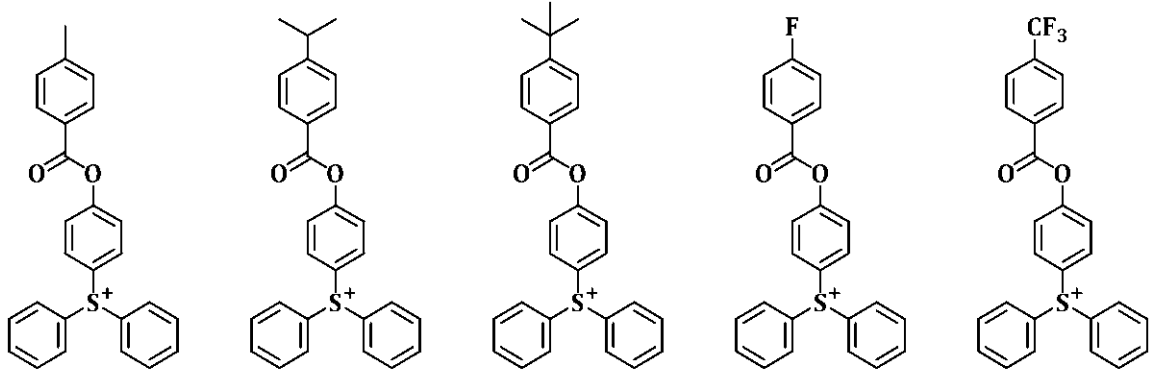


40

【 0 1 2 0】

50

【化 6 4】



【 0 1 2 1 】

10

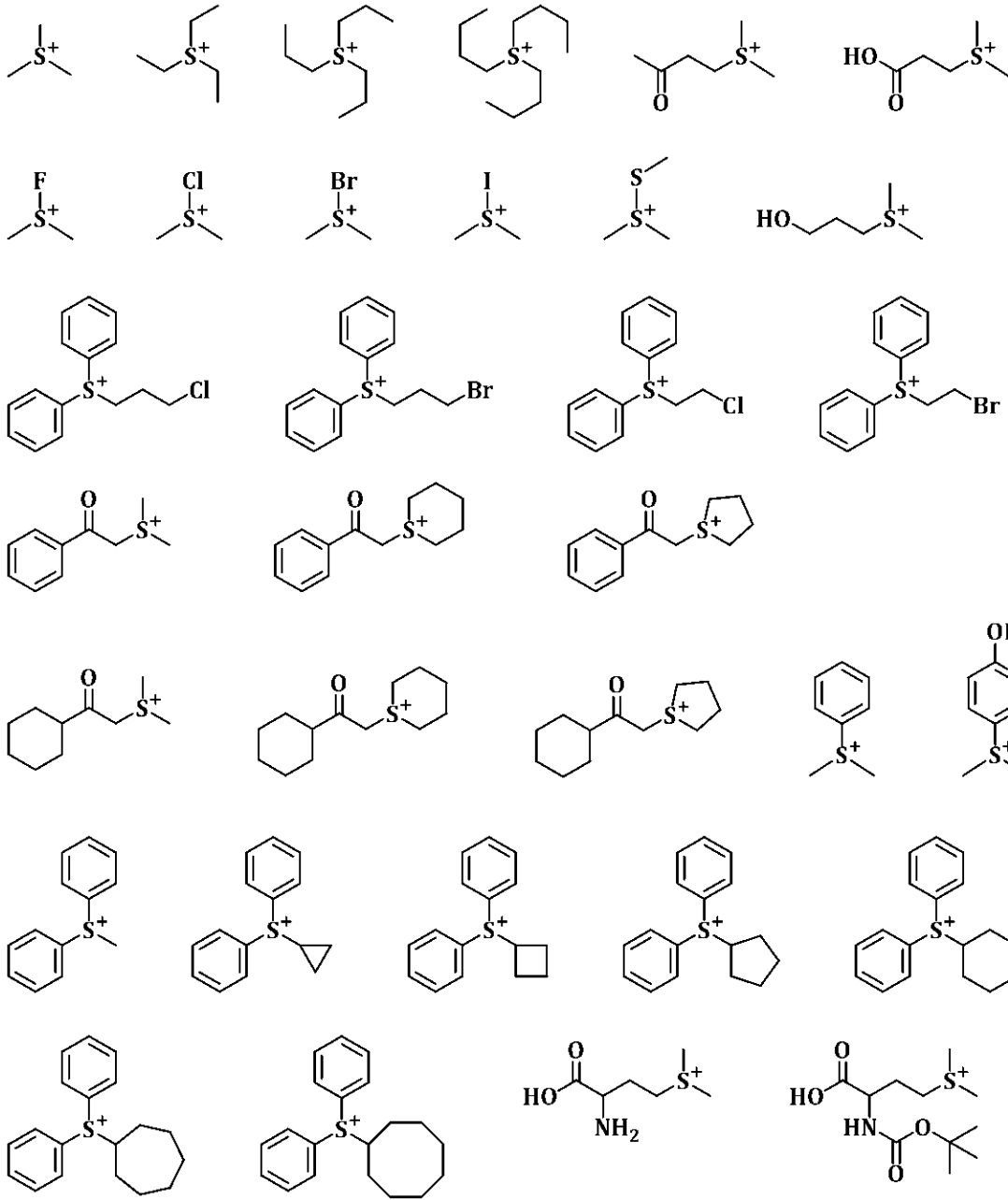
20

30

40

50

【化65】



10

20

30

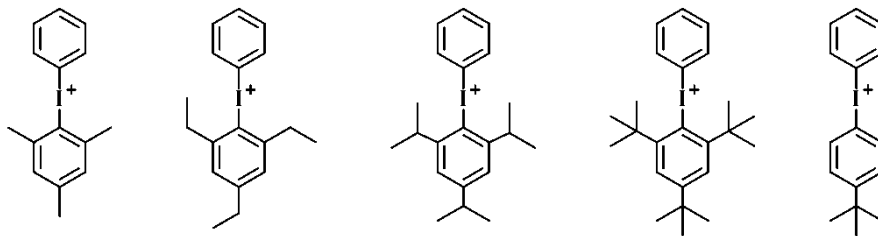
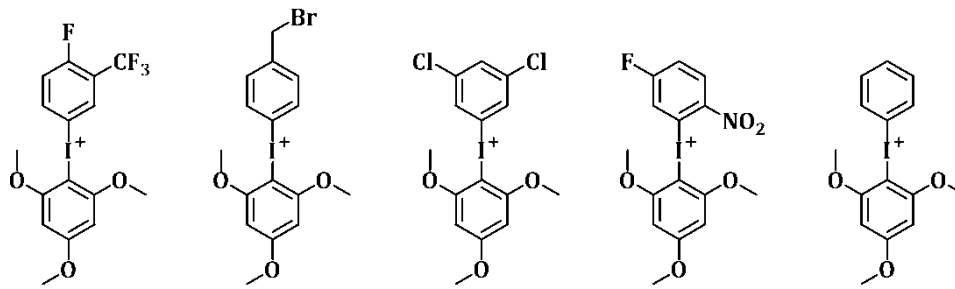
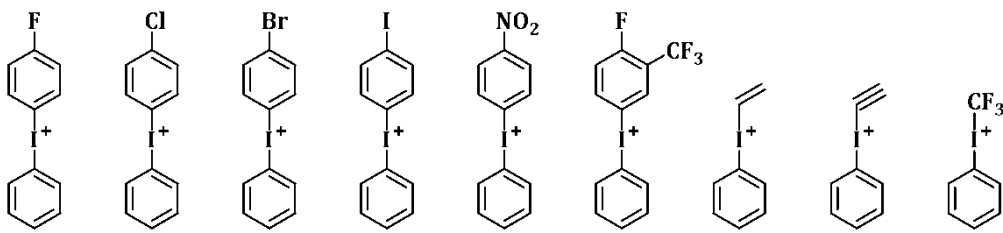
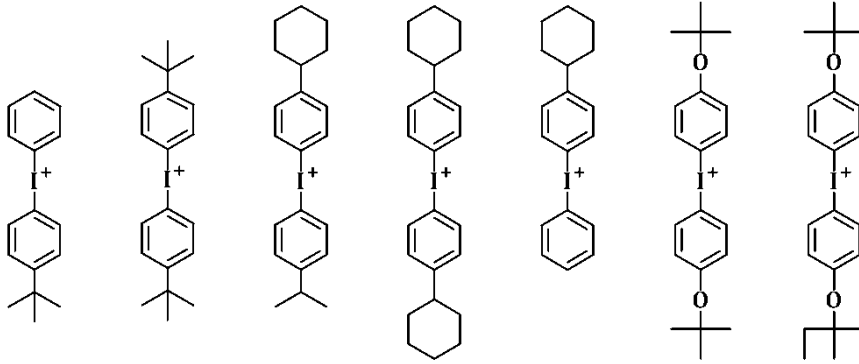
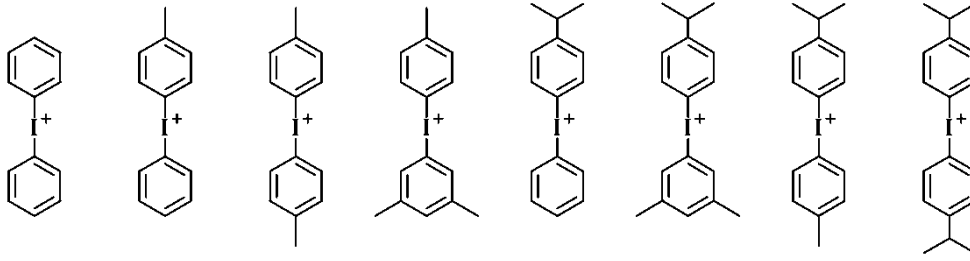
【0122】

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。

40

50

【化 6 6】



【 0 1 2 3】

式(1-1)及び(1-2)中、 X^- は、下記式(1A)~(1D)から選ばれるアニオンである。

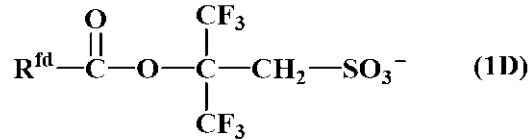
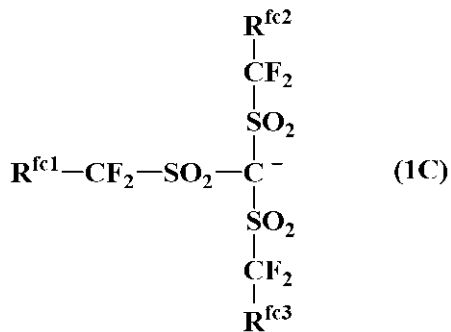
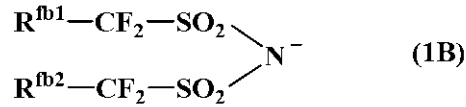
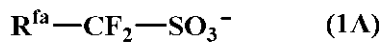
10

20

30

40

【化67】



10

【0124】

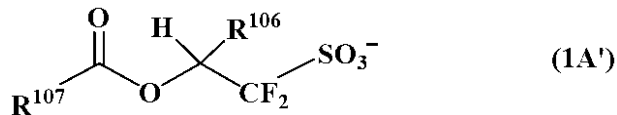
式(1A)中、 R^{fa} は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(1A')中の R^{107} の説明において後述するものと同様のものが挙げられる。

20

【0125】

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68】



【0126】

式(1A')中、 R^{106} 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^{107} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数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解像性を得る点から、特に炭素数6~30であるものが好ましい。

30

【0127】

R^{107} 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-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ジフェニルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。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も

40

50

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。

【0128】

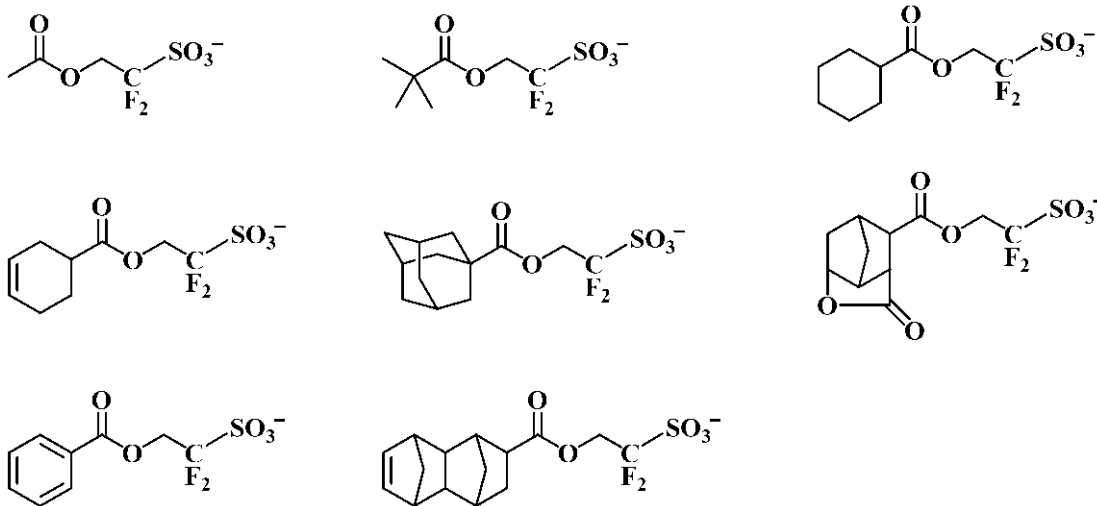
式(1A')で表されるアニオンを含むスルホニウム塩の合成に関しては、特開2007-145797号公報、特開2008-106045号公報、特開2009-7327号公報、特開2009-258695号公報等に詳しい。また、特開2010-215608号公報、特開2012-41320号公報、特開2012-106986号公報、特開2012-153644号公報等に記載のスルホニウム塩も好適に用いられる。

10

【0129】

式(1A)で表されるアニオンとしては、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、Acはアセチル基である。

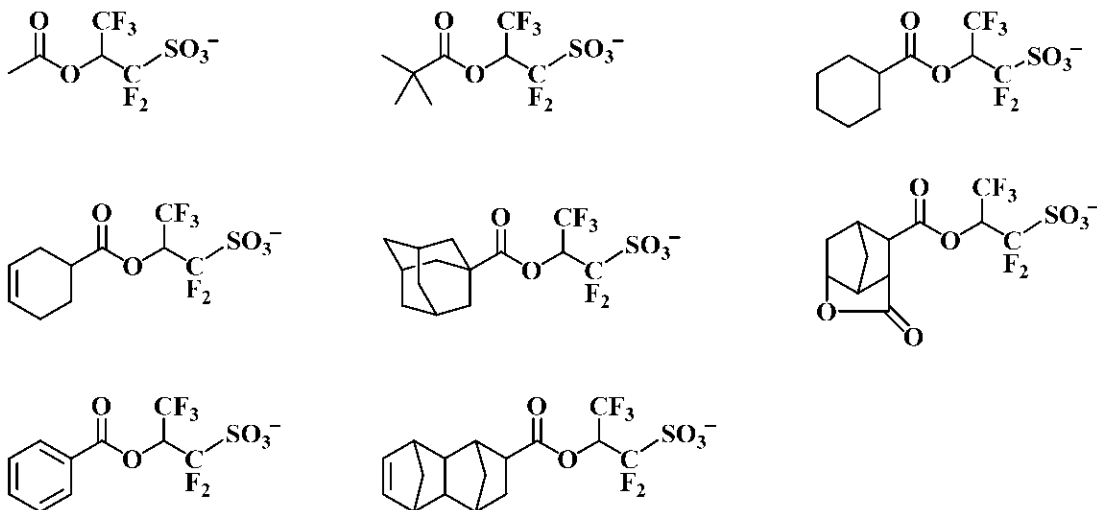
【化69】



20

【0130】

【化70】

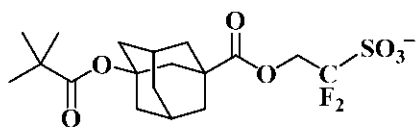
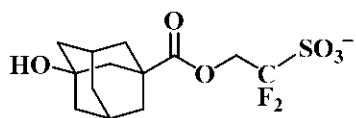
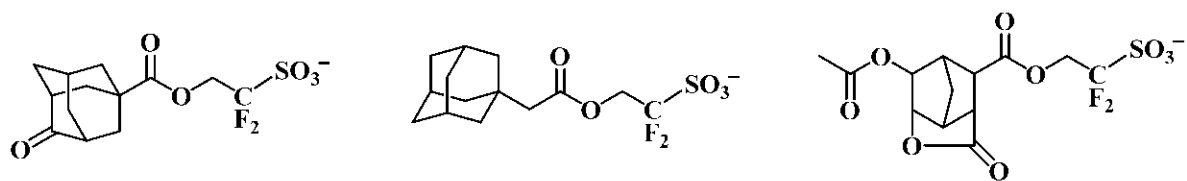


40

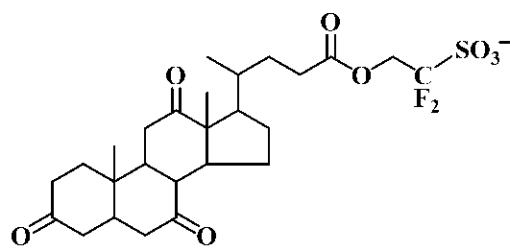
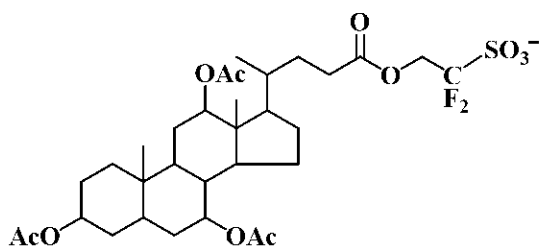
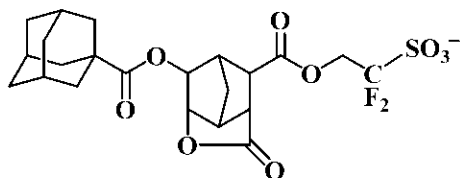
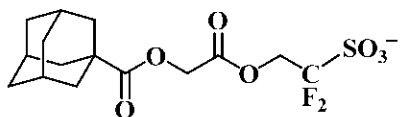
【0131】

50

【化 7 1】



10



20

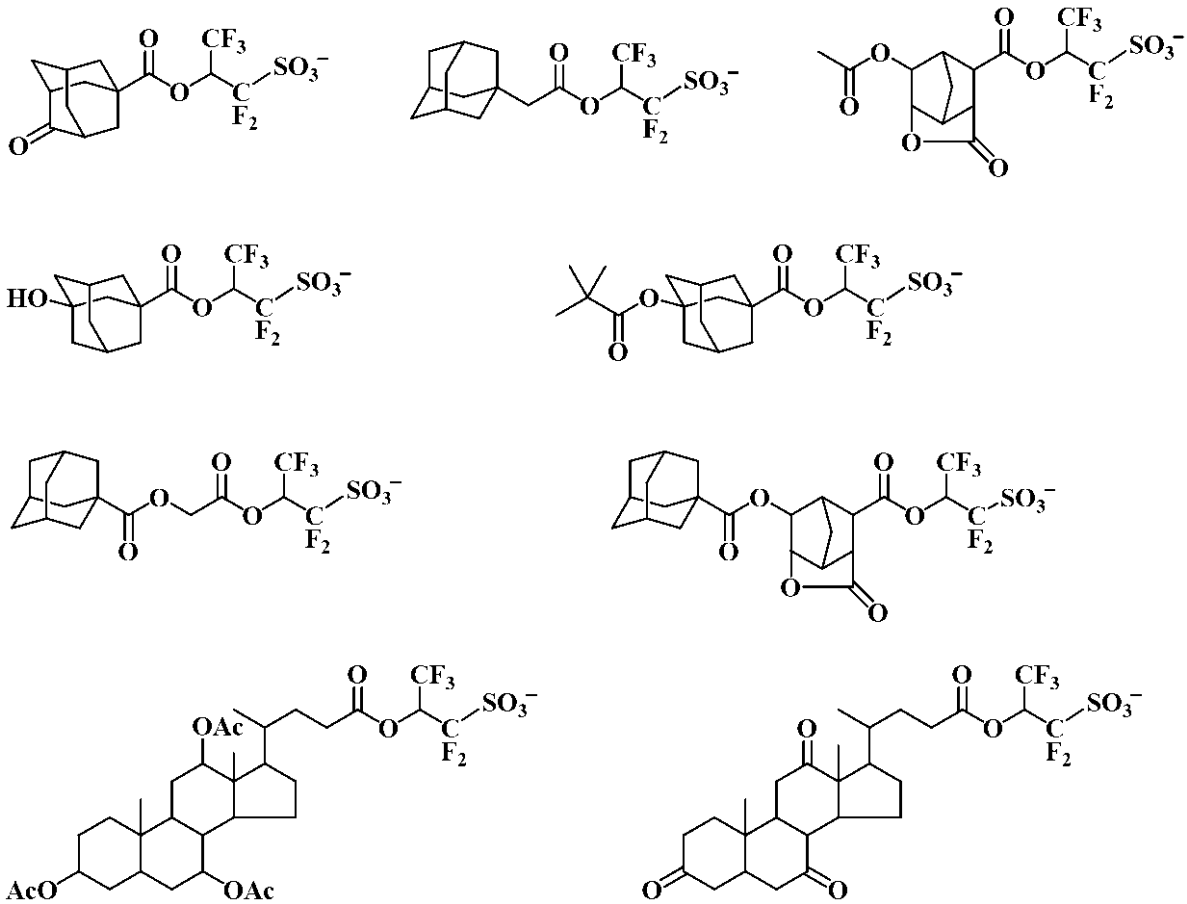
【 0 1 3 2】

30

40

50

【化 7 2】



【0133】

式(1B)中、 R^{fb1} 及び R^{fb2} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40の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^{107} の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。 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(-CF₂-SO₂-N⁻-SO₂-CF₂-)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。

【0134】

式(1C)中、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40の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^{107} の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。 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(-CF₂-SO₂-C⁻-SO₂-CF₂-)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。

【0135】

式(1D)中、 R^{fd} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数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^{107} の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

【0136】

10

20

30

40

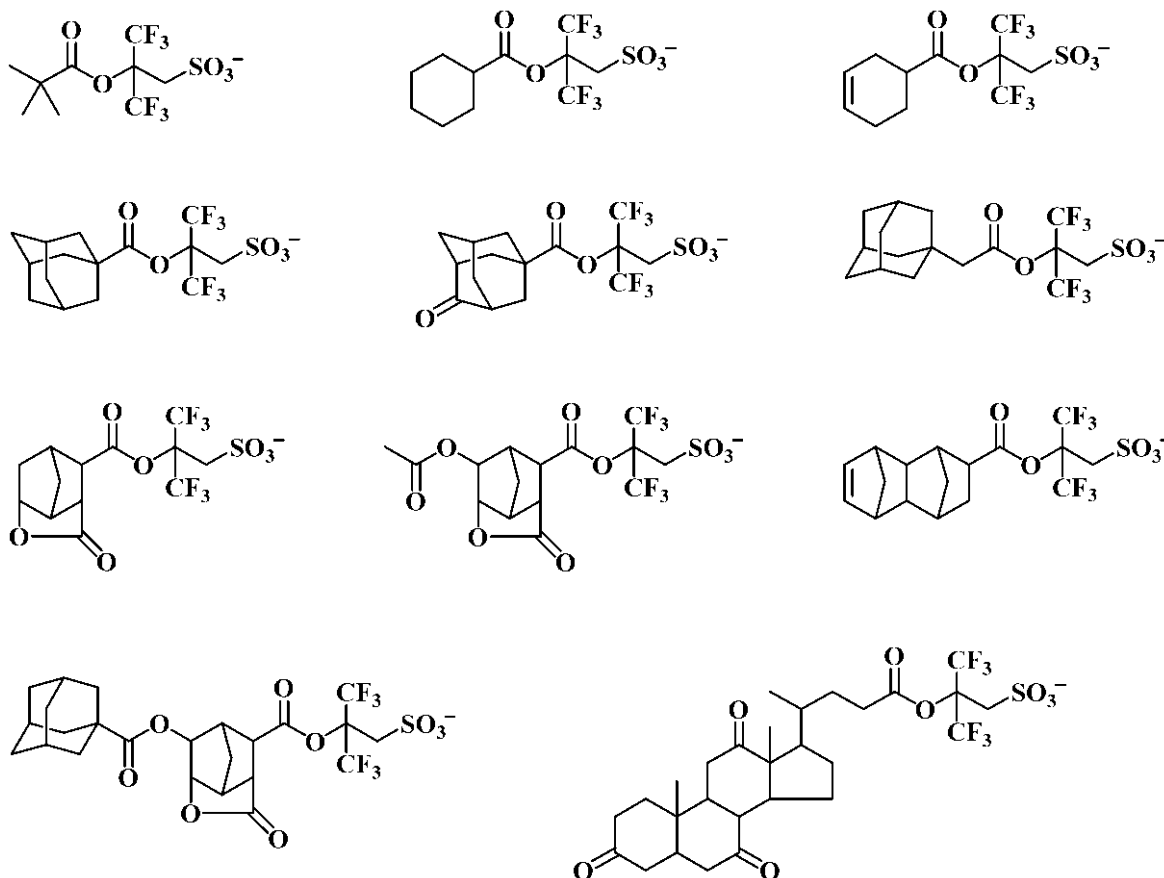
50

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。

【0137】

式(1D)で表されるアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化73】



10

20

30

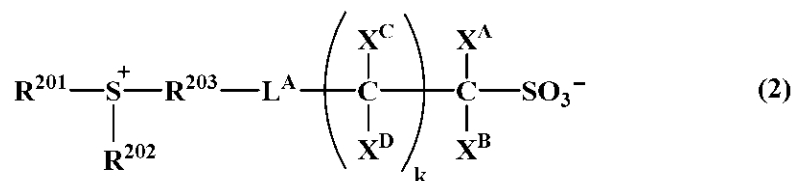
【0138】

なお、式(1D)で表されるアニオンを含む光酸発生剤は、スルホ基の 位にフッ素は有していないが、 位に2つのトリフルオロメチル基を有していることに起因して、ベースポリマー中の酸不安定基を切断するには十分な酸性度を有している。そのため、光酸発生剤として使用することができる。

【0139】

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74】



40

【0140】

式(2)中、 R^{201} 及び R^{202} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~30のヒドロカルビル基である。 R^{203} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~30のヒドロカルビレン基である。また、 R^{201} 、 R^{202} 及び 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、 R^{101} と R^{102} とが結合してこれらが結

50

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。

【0141】

R^{201} 及び 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^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基等の環式飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、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。

10

【0142】

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、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基等のアルカンジイル基；シクロペンタンジイル基、シクロヘキサジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の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アリーレン基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、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。

20

30

【0143】

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。

40

【0144】

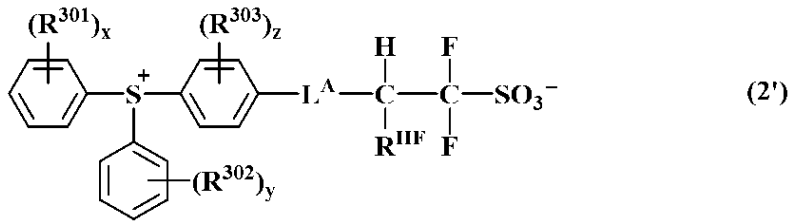
式(2)中、 X^A 、 X^B 、 X^C 及び X^D は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。ただし、 X^A 、 X^B 、 X^C 及び X^D のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。 k は、0~3の整数である。

【0145】

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。

50

【化75】



【0146】

式(2')中、L^Aは、前記と同じ。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。R³⁰¹、R³⁰²及びR³⁰³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R¹⁰⁷の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。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。

10

【0147】

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。

【0148】

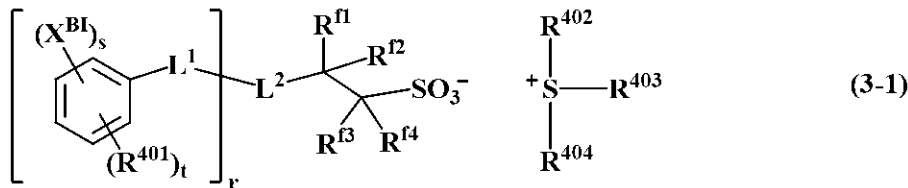
前記光酸発生剤のうち、式(1A')又は(1D)で表されるアニオンを含むものは、酸拡散が小さく、かつ溶剤への溶解性にも優れており、特に好ましい。また、式(2')で表されるものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

20

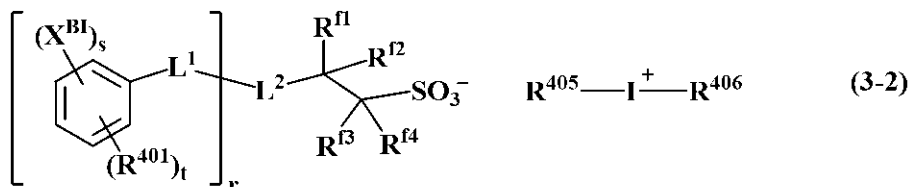
【0149】

更に、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76】



30



40

【0150】

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

【0151】

式(3-1)及び(3-2)中、X^{BI}は、ヨウ素原子又は臭素原子であり、r及び/又はs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。

50

【 0 1 5 2 】

式(3-1)及び(3-2)中、 L^1 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。

【 0 1 5 3 】

式(3-1)及び(3-2)中、 L^2 は、 r 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、 r が2又は3のときは炭素数1~20の $(r+1)$ 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。

【 0 1 5 4 】

式(3-1)及び(3-2)中、 R^{401} 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2~10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 $-NR^{401A}-C(=O)-R^{401B}$ 若しくは $-NR^{401A}-C(=O)-O-R^{401B}$ である。 R^{401A} 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^{401B} は、炭素数1~16の脂肪族ヒドロカルビル基又は炭素数6~12のアリール基であり、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。 r 及び t 又は t が2以上のとき、各 R^{401} は互いに同一であっても異なってもよい。

【 0 1 5 5 】

これらのうち、 R^{401} としては、ヒドロキシ基、 $-NR^{401A}-C(=O)-R^{401B}$ 、 $-NR^{401A}-C(=O)-O-R^{401B}$ 、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。

【 0 1 5 6 】

式(3-1)及び(3-2)中、 $R^{f1} \sim R^{f4}$ 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^{f1} と R^{f2} とが合わさって、カルボニル基を形成してもよい。特に、 R^{f3} 及び R^{f4} がともにフッ素原子であることが好ましい。

【 0 1 5 7 】

式(3-1)及び(3-2)中、 R^{402} 、 R^{403} 、 R^{404} 、 R^{405} 及び R^{406} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の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3~20のシクロアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、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^{402} 、 R^{403} 及び R^{404} 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

10

20

30

40

50

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^{101} と R^{102} とが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。

【0158】

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。

【0159】

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^{B1} は前記と同じである。

10

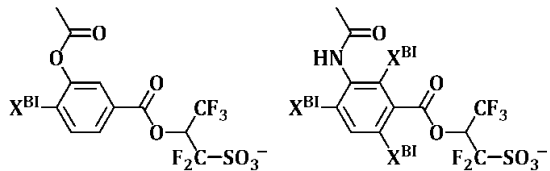
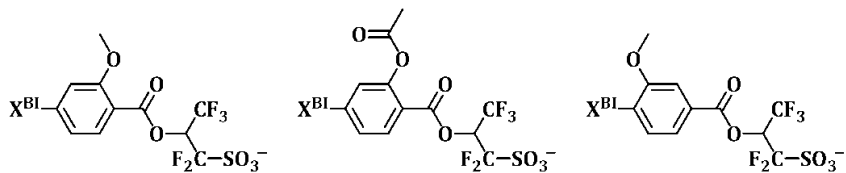
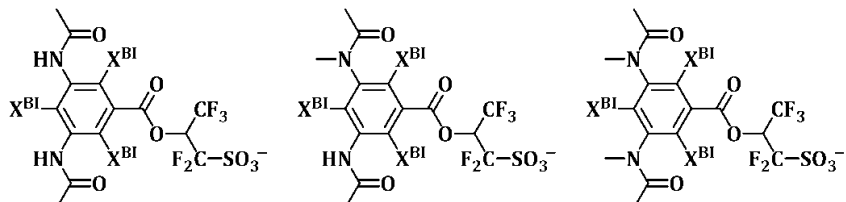
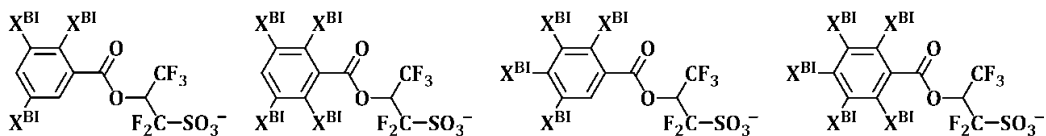
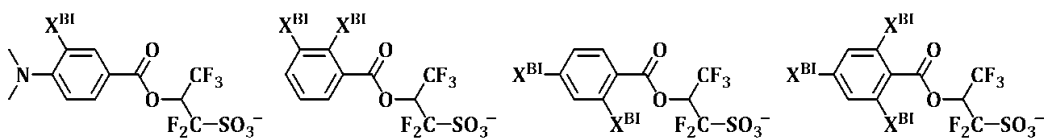
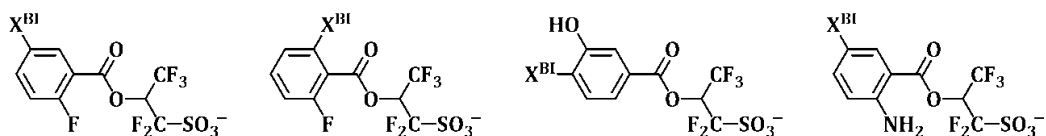
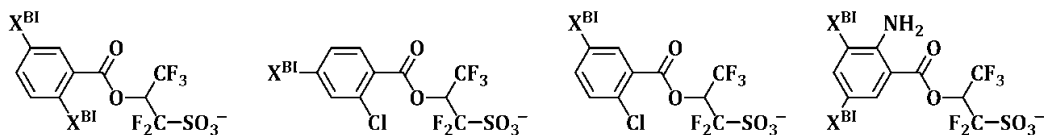
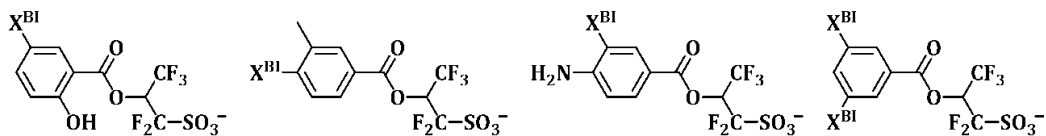
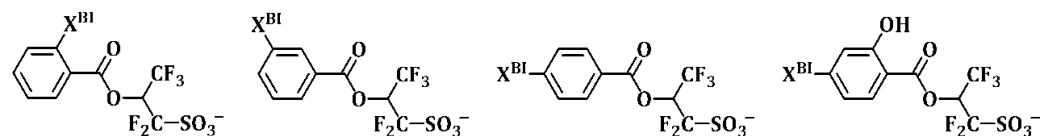
20

30

40

50

【化 7 7】



【 0 1 6 0】

10

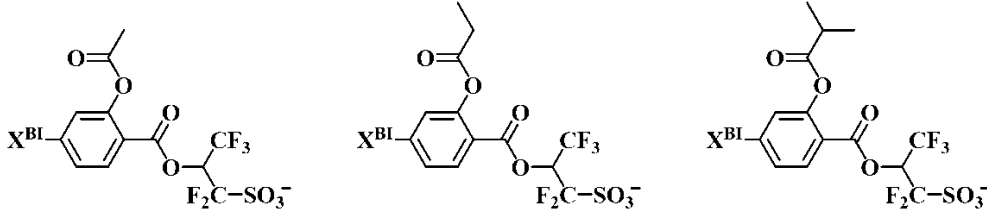
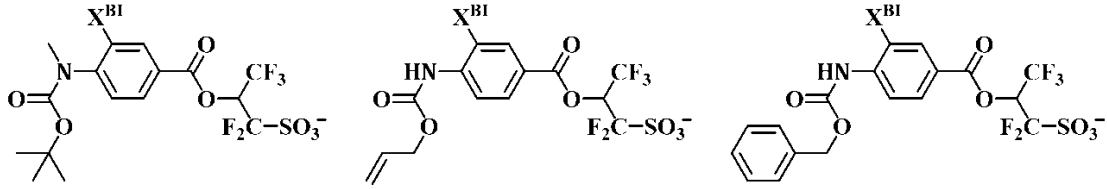
20

30

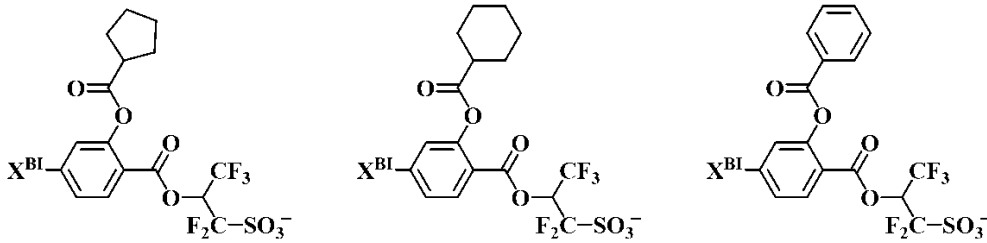
40

50

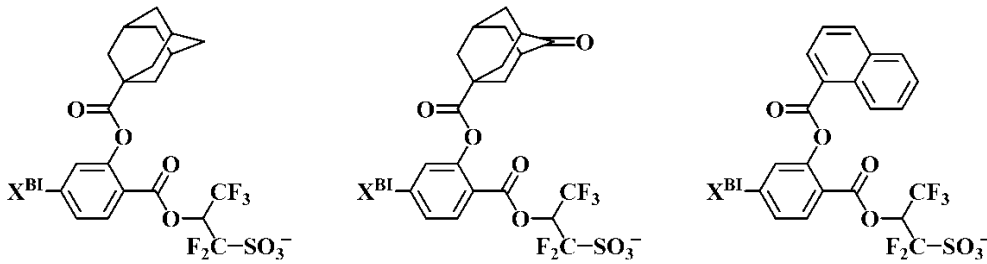
【化 7 8】



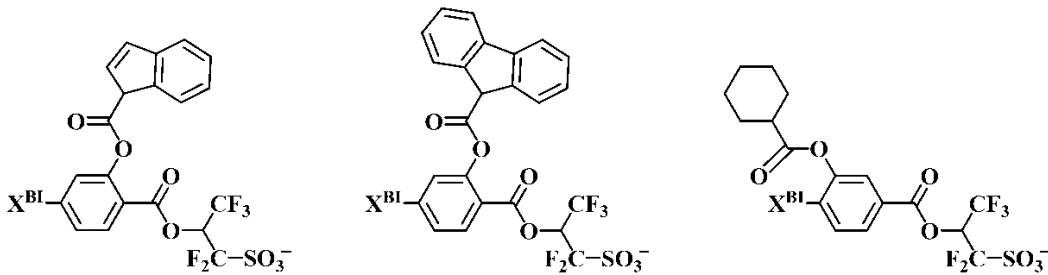
10



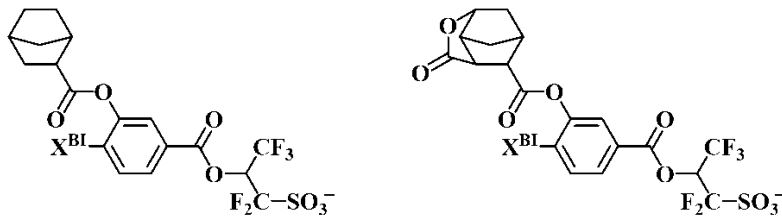
20



30



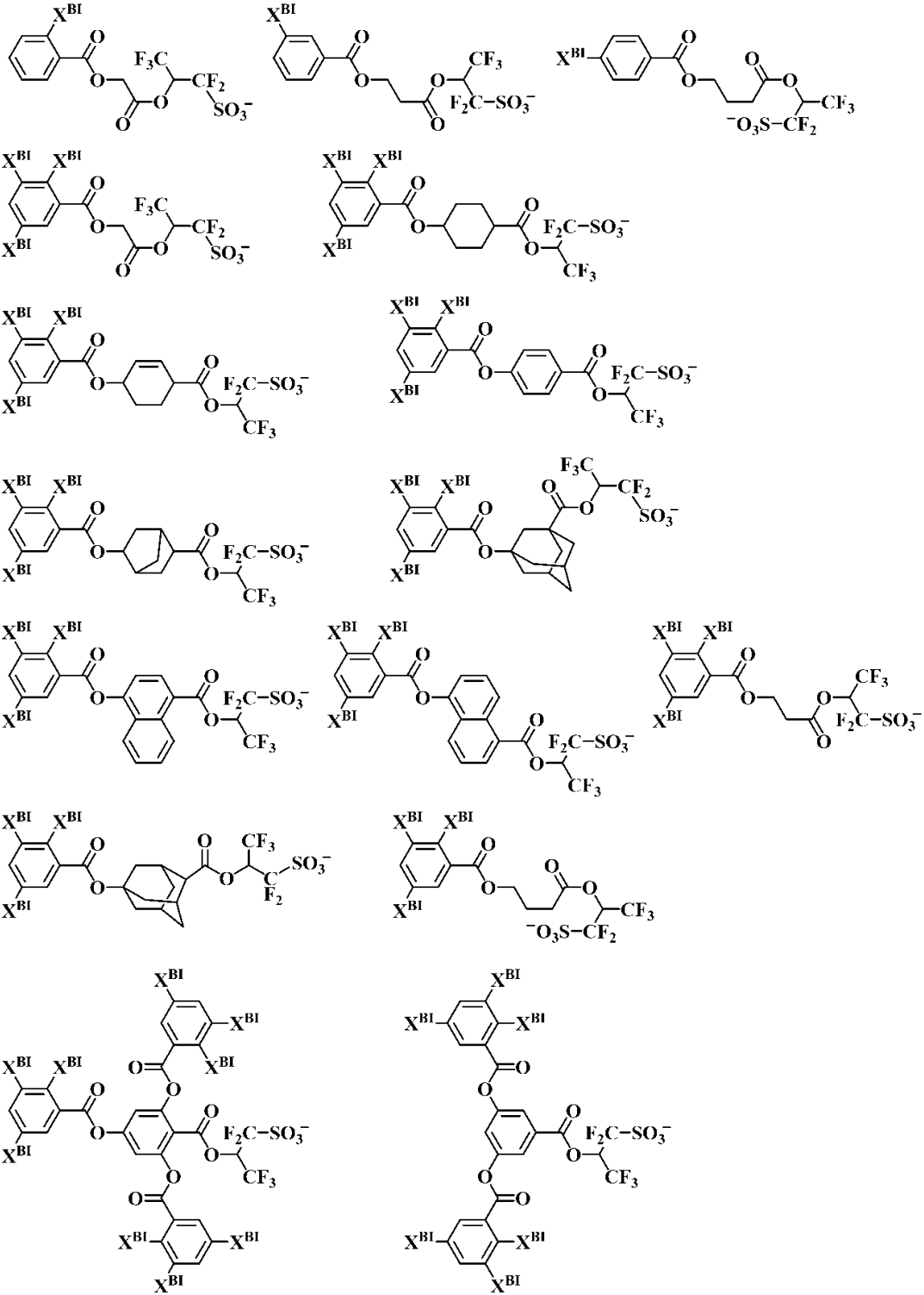
40



【 0 1 6 1】

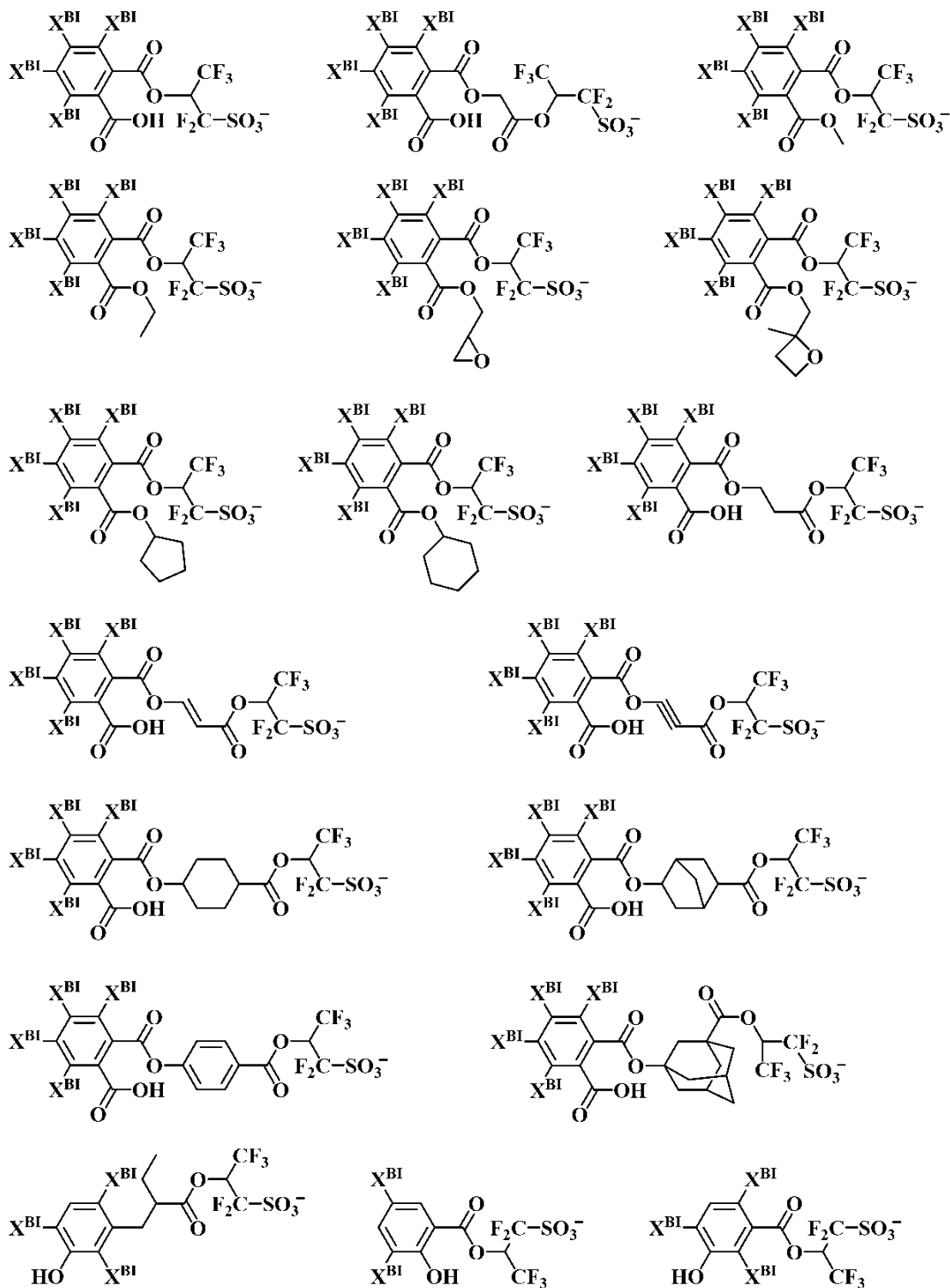
50

【化 7 9】



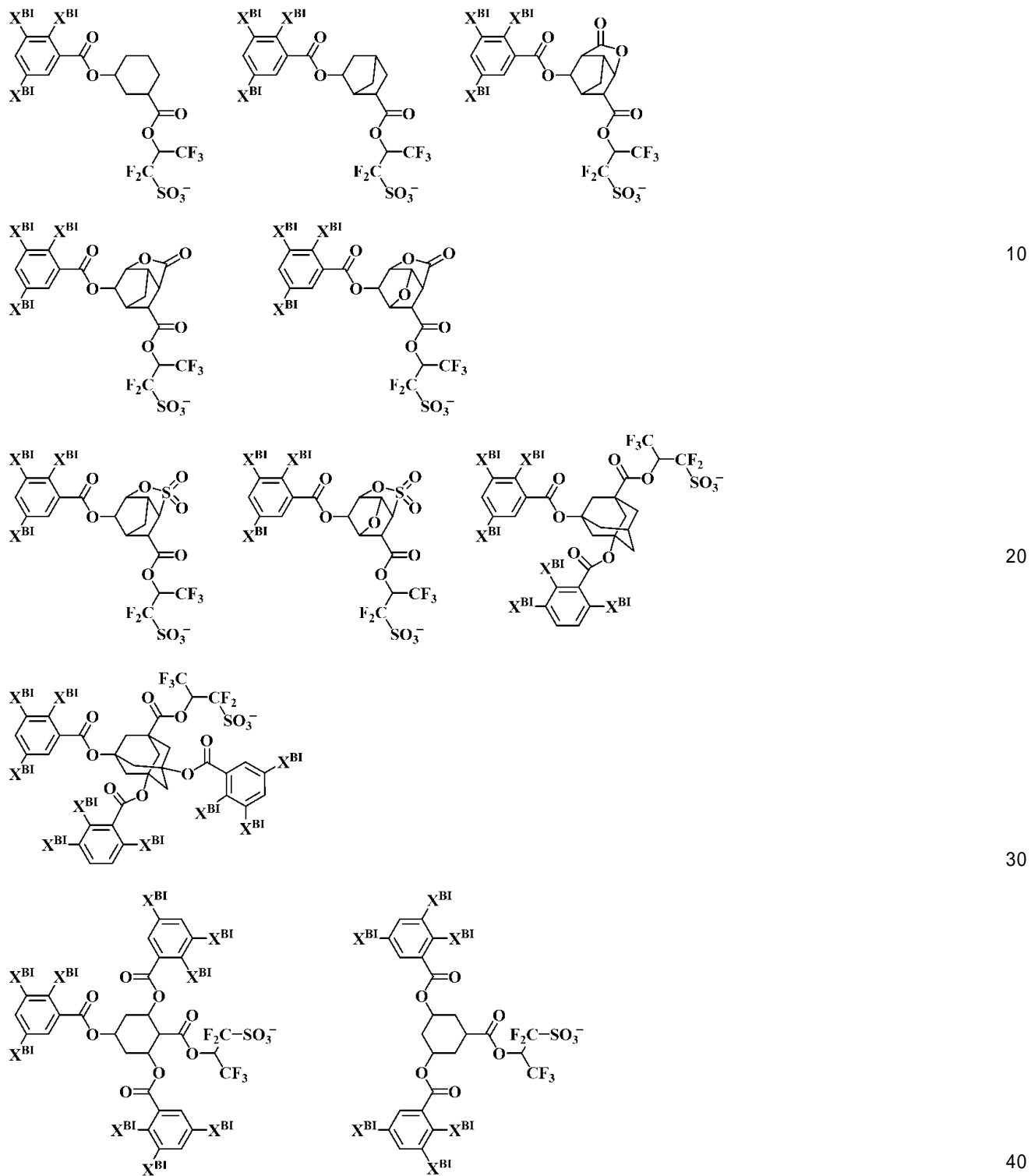
【 0 1 6 2】

【化 8 0】



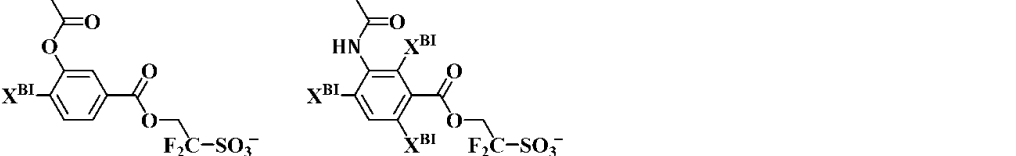
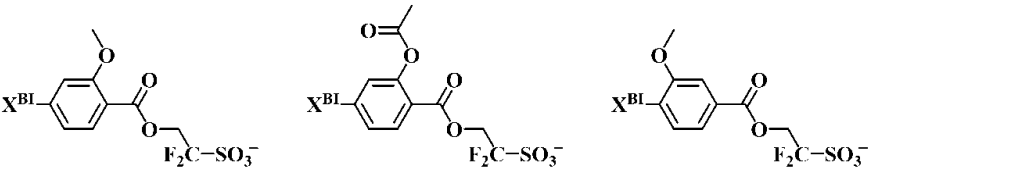
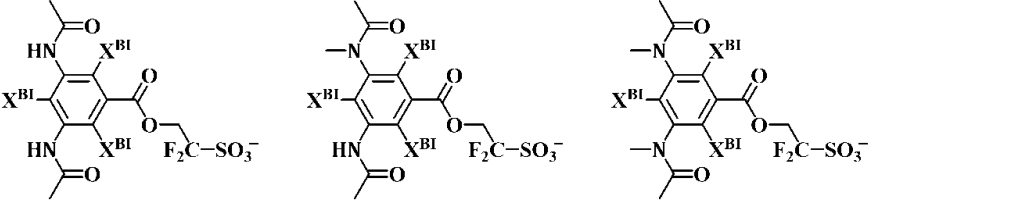
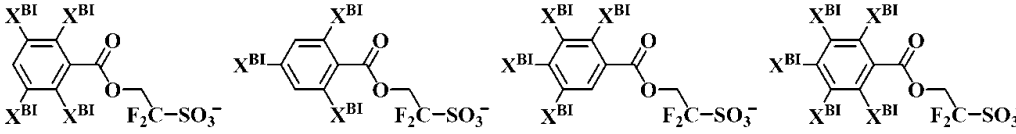
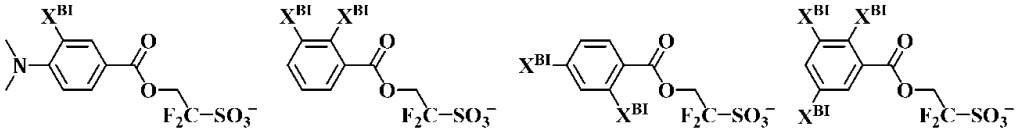
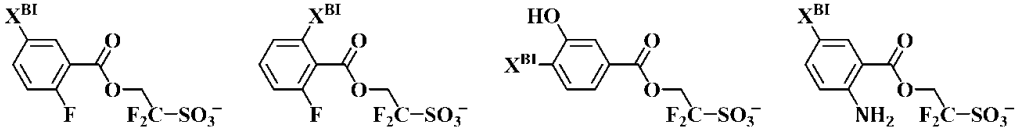
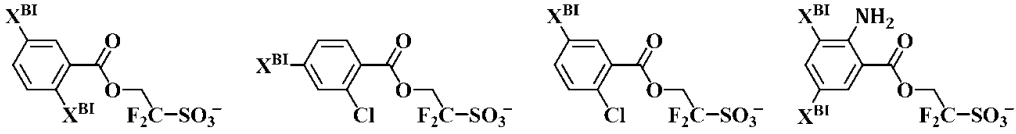
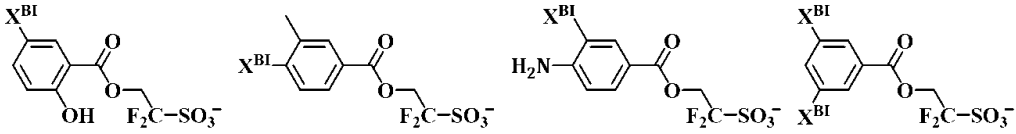
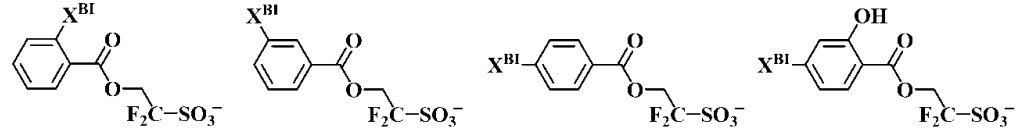
【 0 1 6 3】

【化 8 1】



【 0 1 6 4 】

【化 8 2】



【 0 1 6 5 】

10

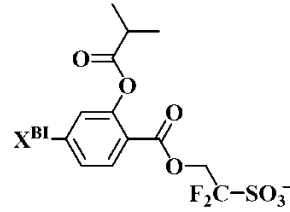
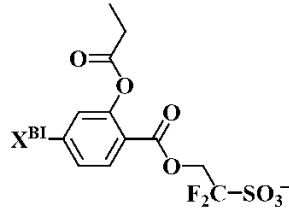
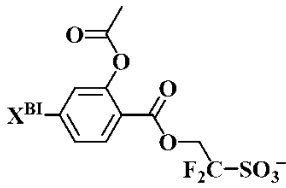
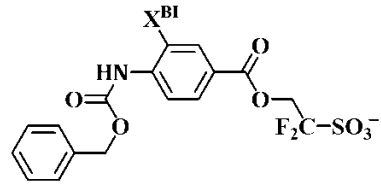
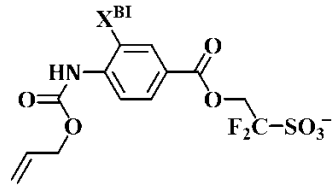
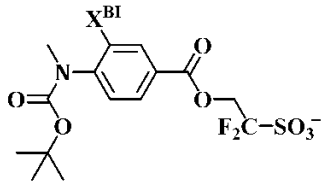
20

30

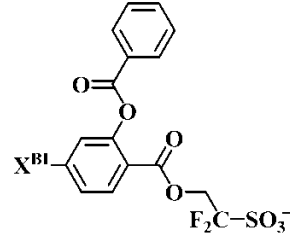
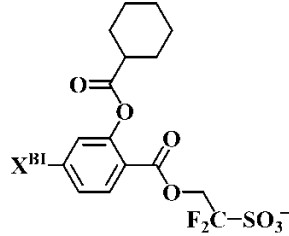
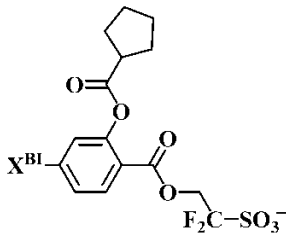
40

50

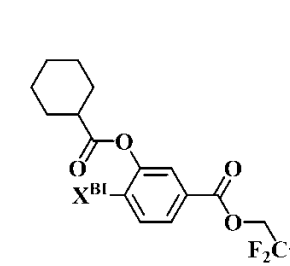
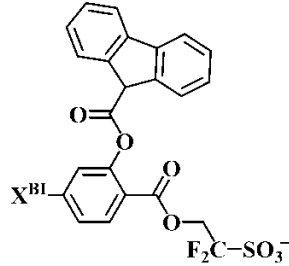
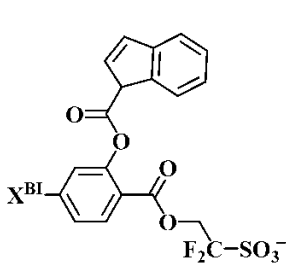
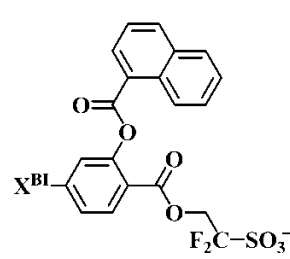
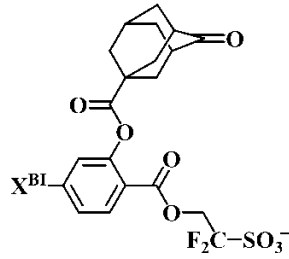
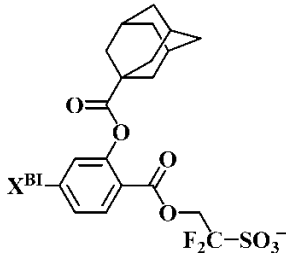
【化 8 3】



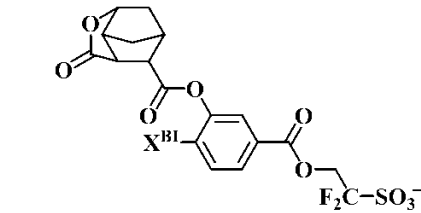
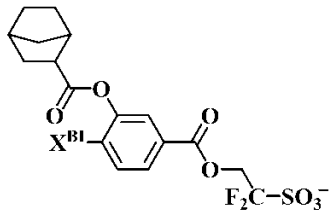
10



20



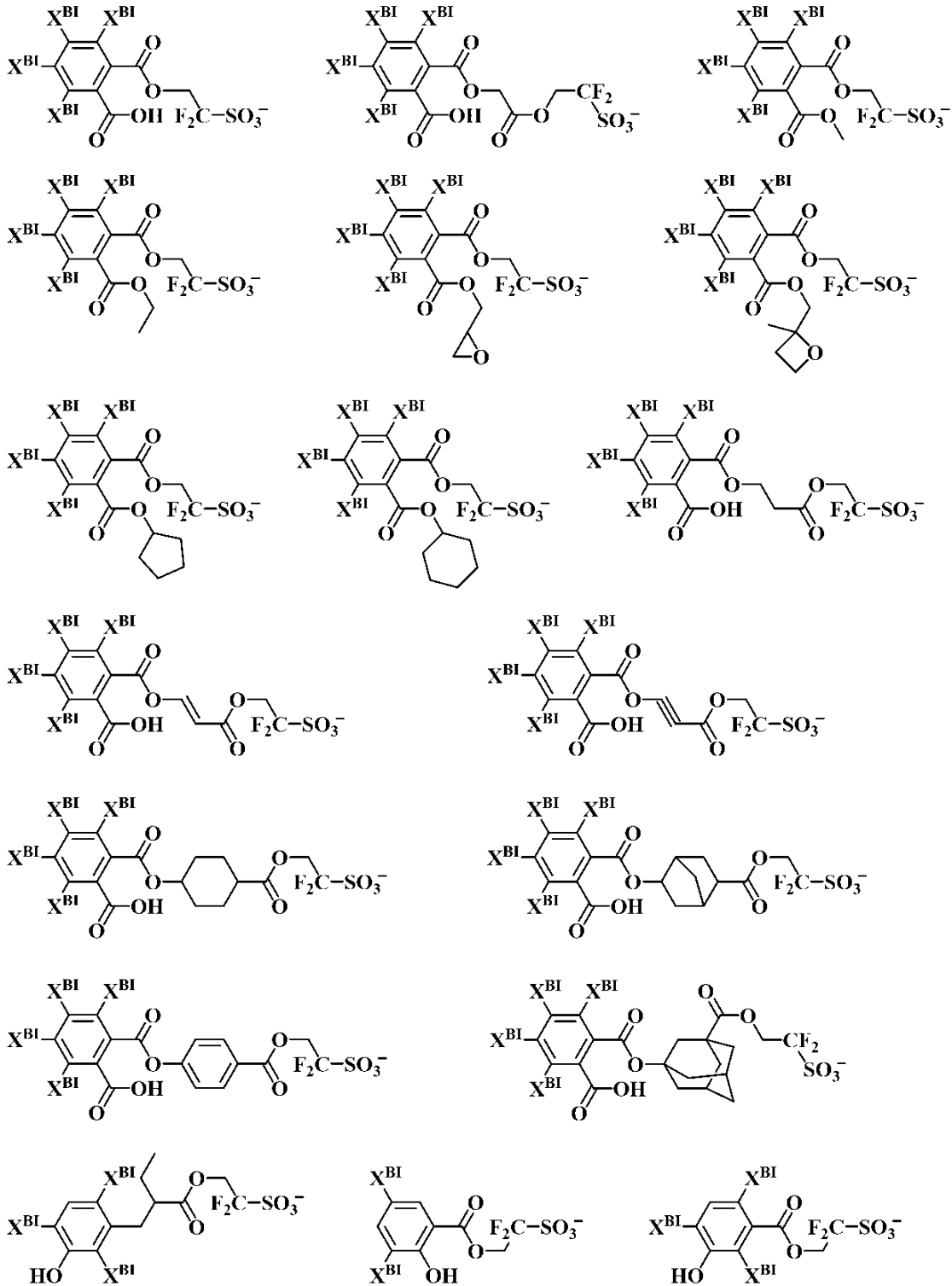
30



40

【 0 1 6 6 】

【化 8 4】



10

20

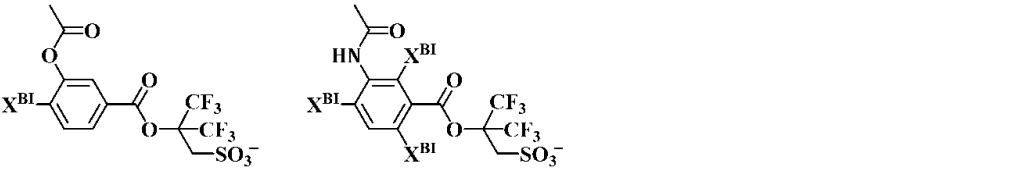
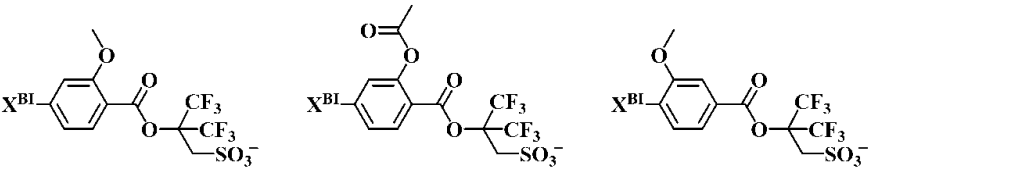
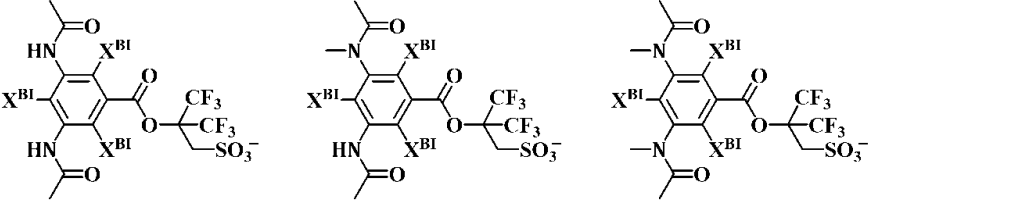
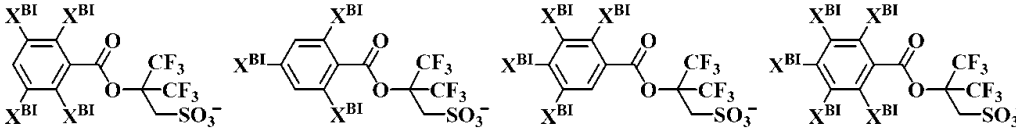
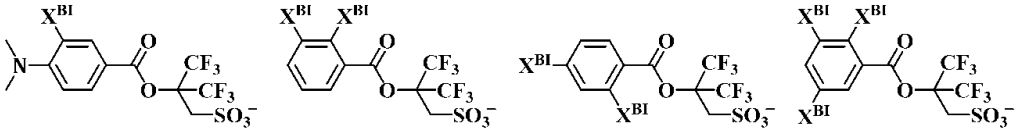
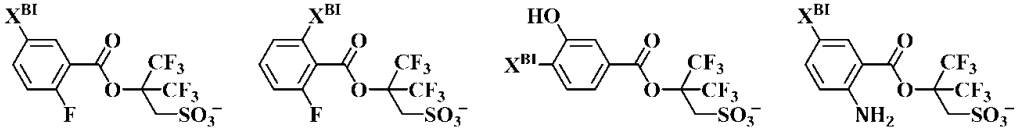
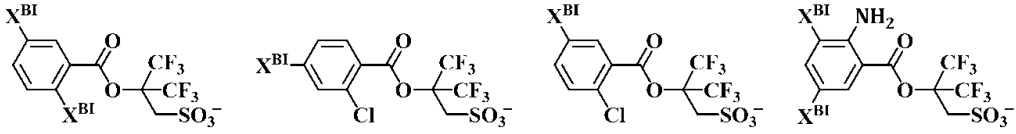
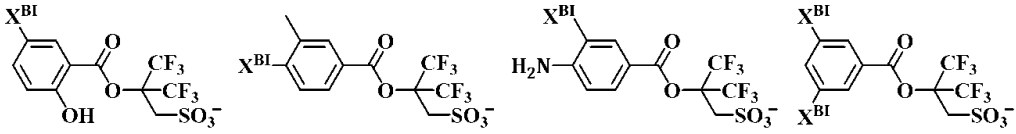
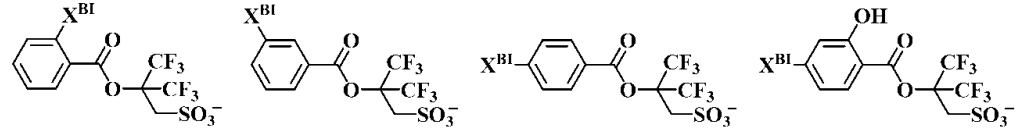
30

40

【 0 1 6 7 】

50

【化 8 5】



【 0 1 6 8 】

10

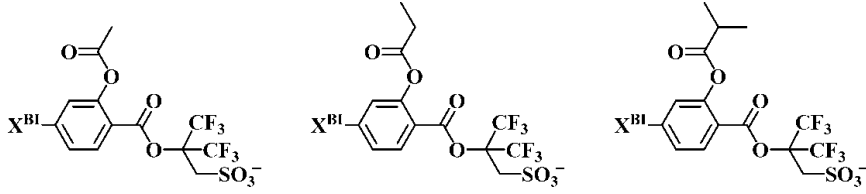
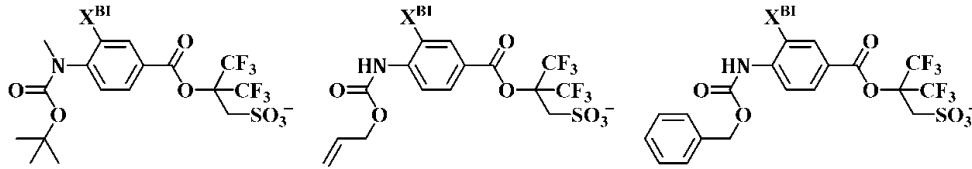
20

30

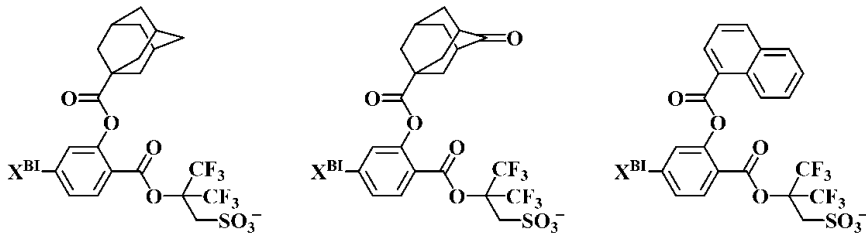
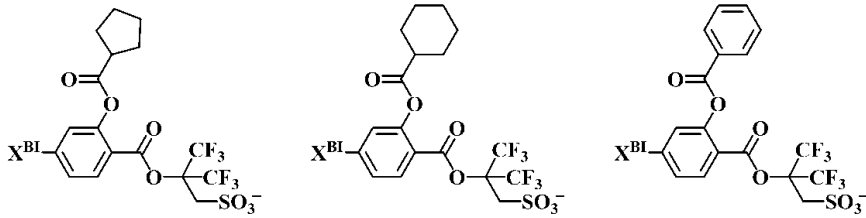
40

50

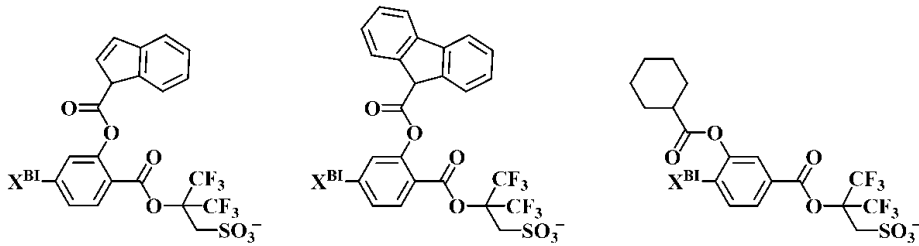
【化 8 6】



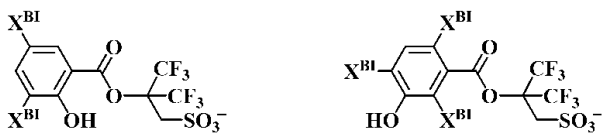
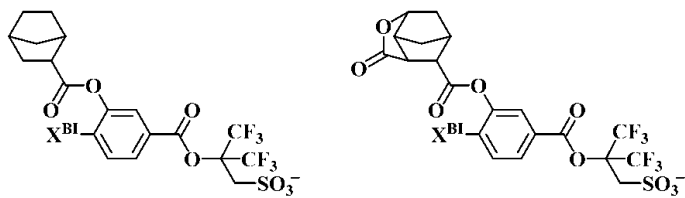
10



20



30

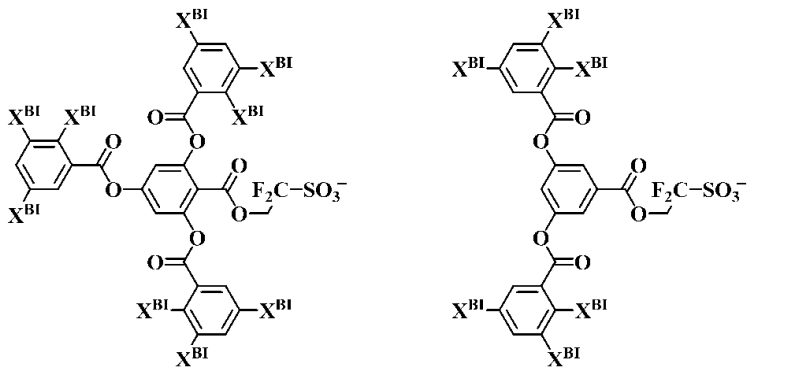
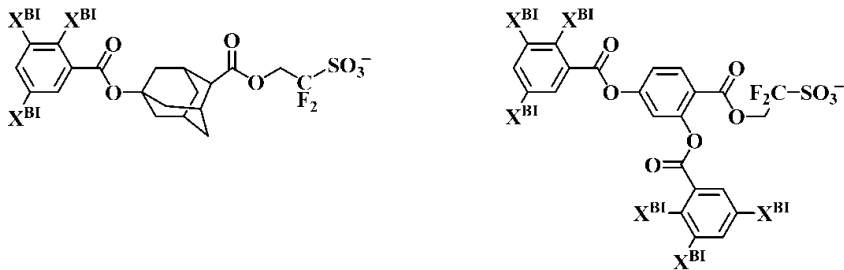
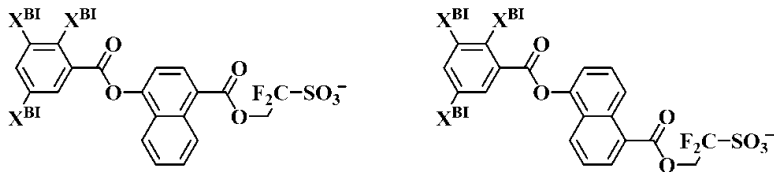
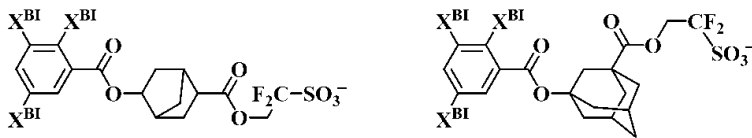
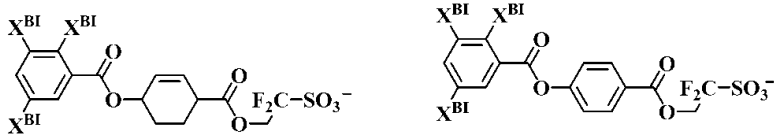
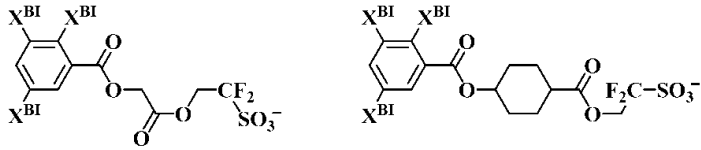
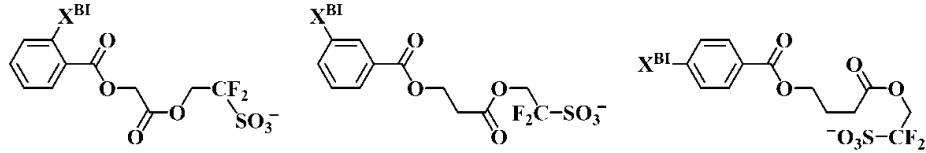


40

【 0 1 6 9】

50

【化 8 7】



【 0 1 7 0 】

10

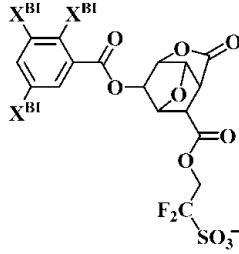
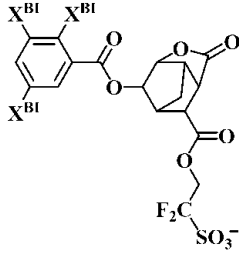
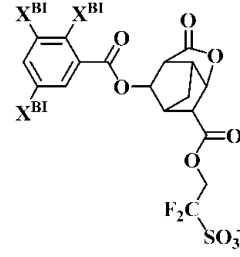
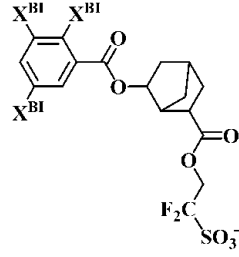
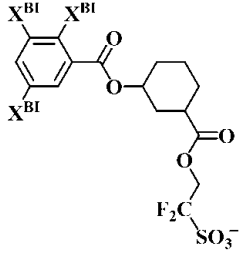
20

30

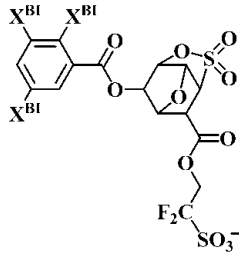
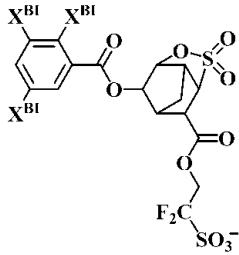
40

50

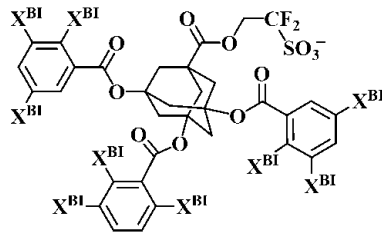
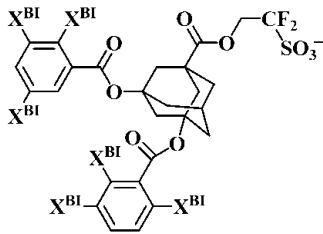
【化 8 8】



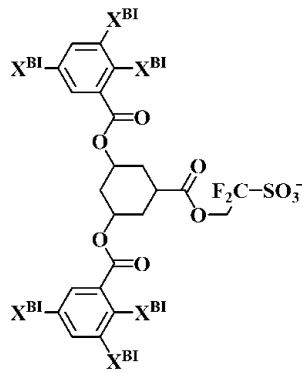
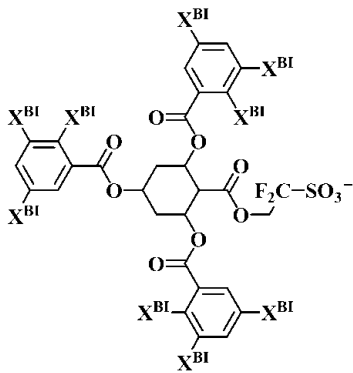
10



20



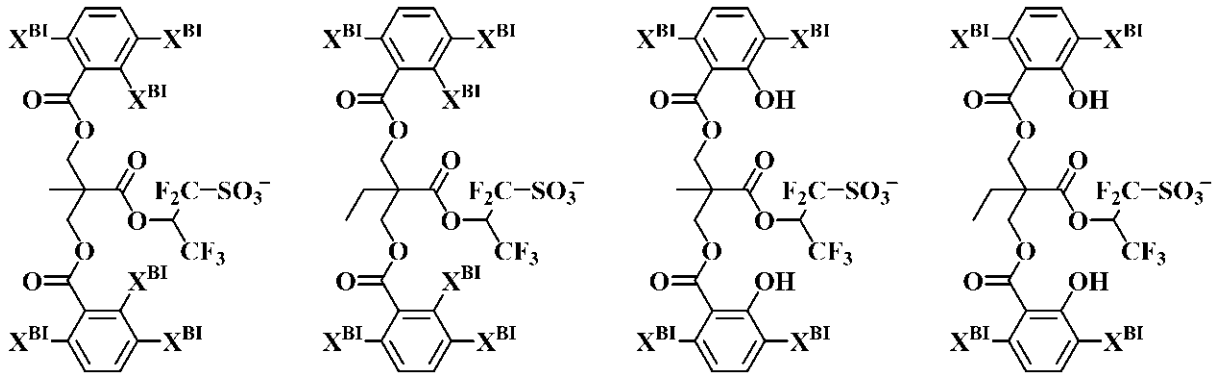
30



40

【 0 1 7 1】

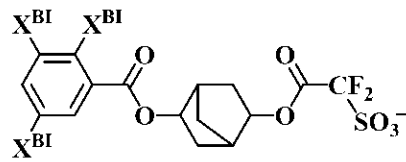
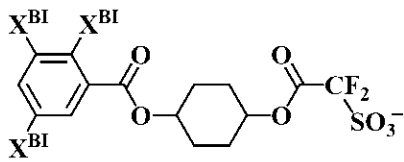
【化 8 9】



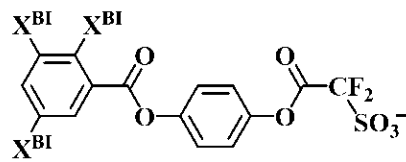
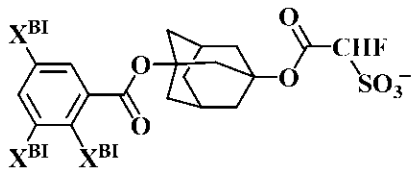
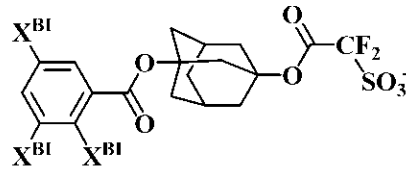
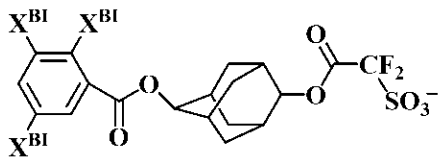
10

【 0 1 7 2】

【化 9 0】



20



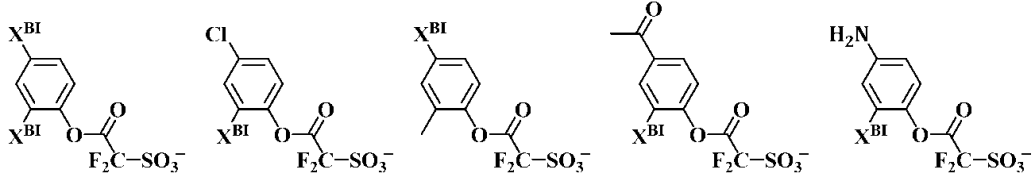
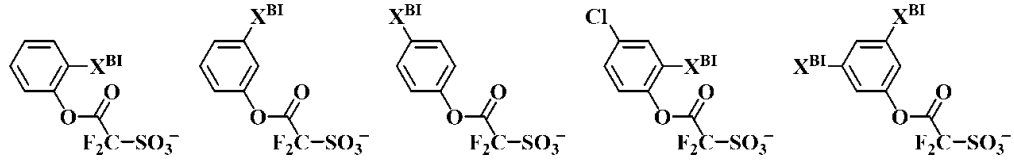
30

【 0 1 7 3】

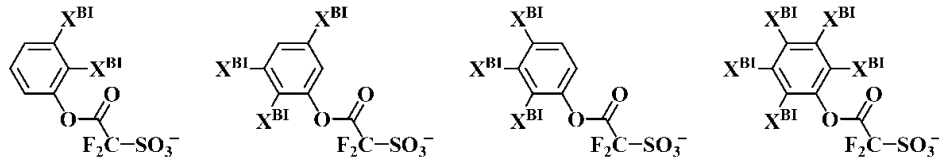
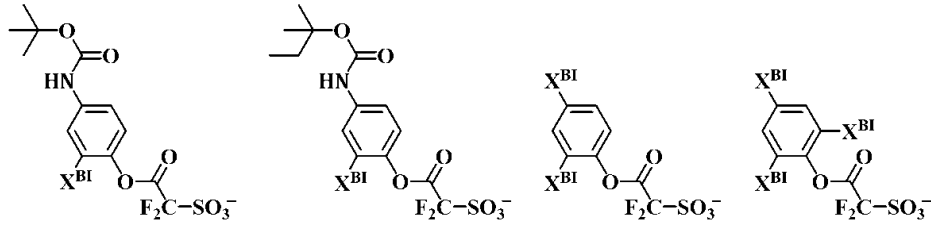
40

50

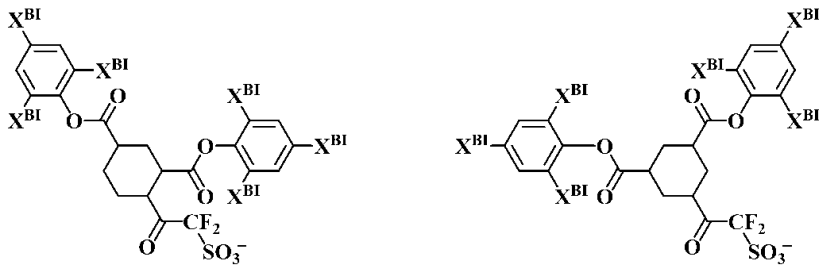
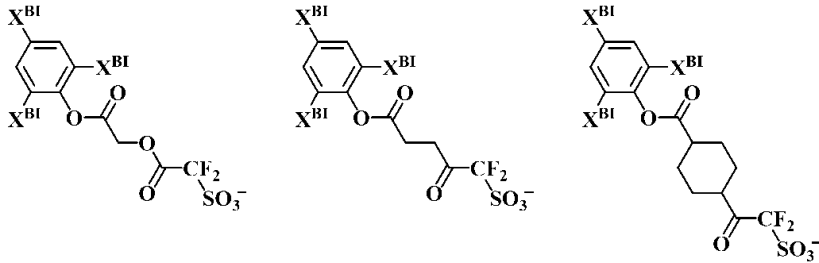
【化 9 1】



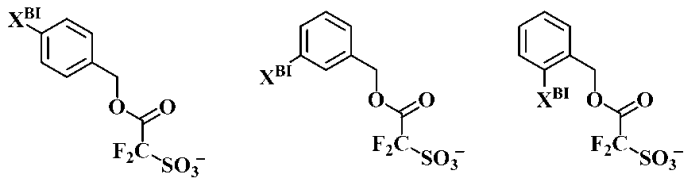
10



20



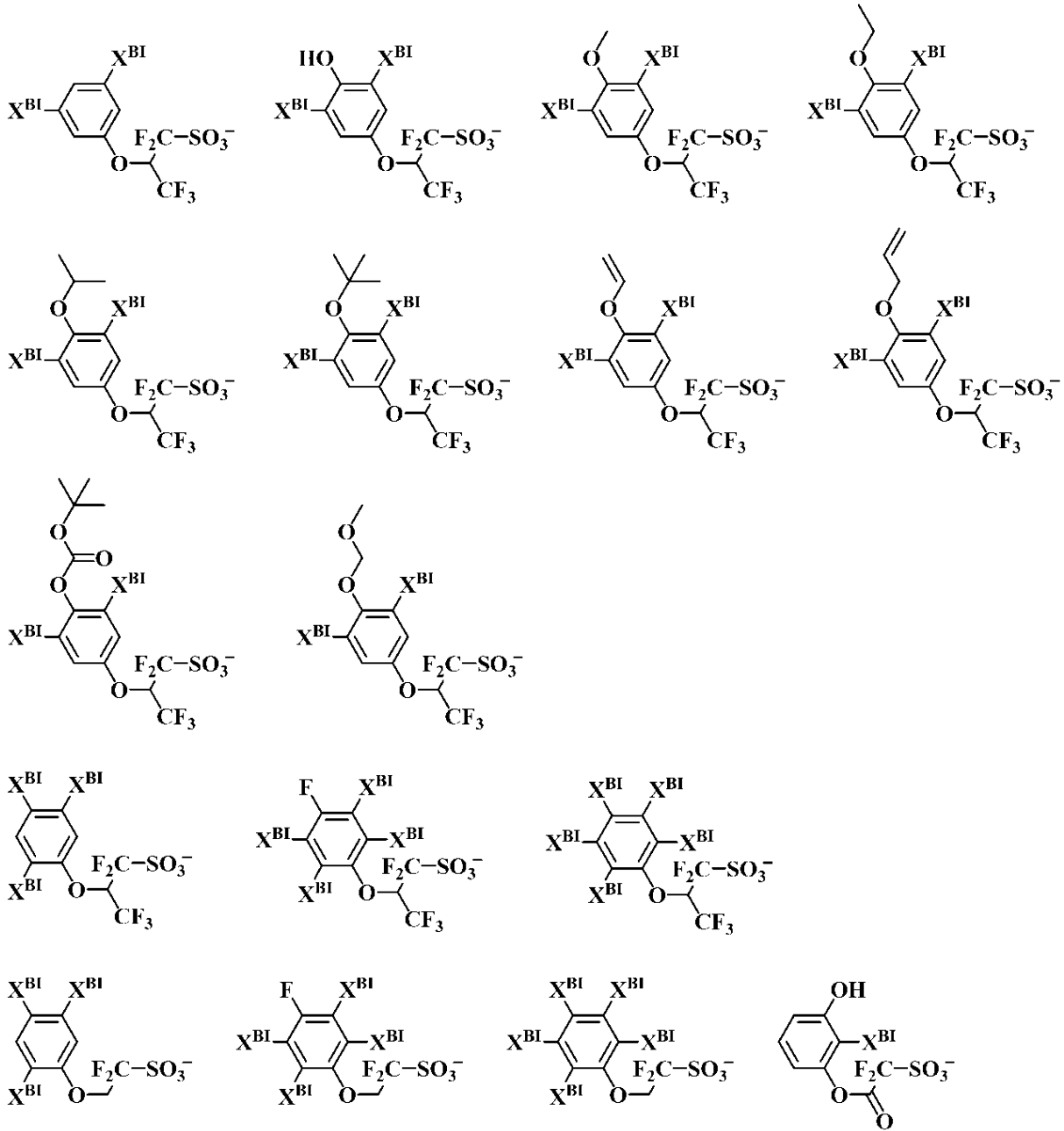
30



40

【 0 1 7 4 】

【化 9 3】



10

20

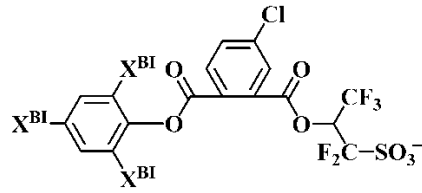
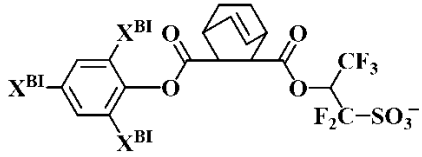
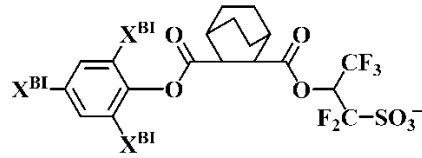
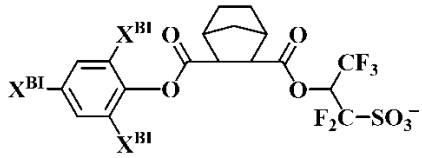
30

【 0 1 7 6】

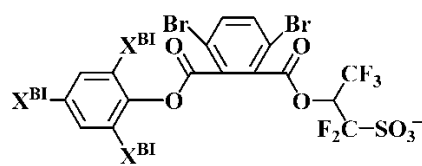
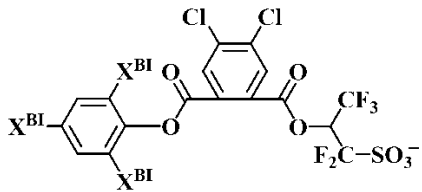
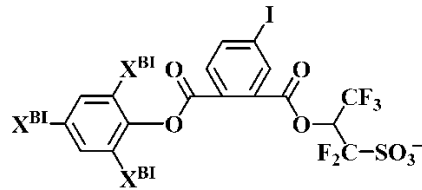
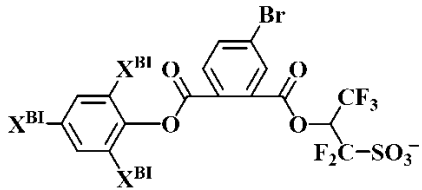
40

50

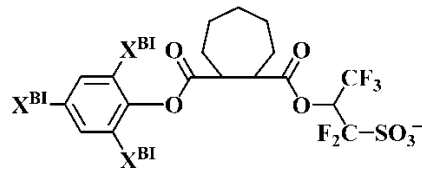
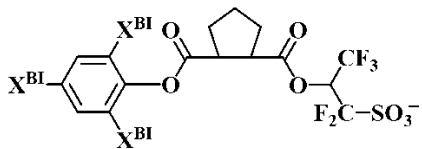
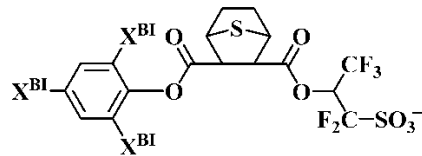
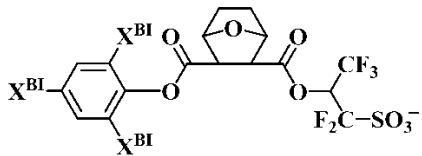
【化 9 4】



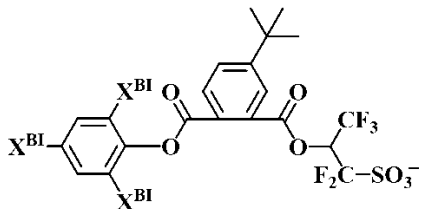
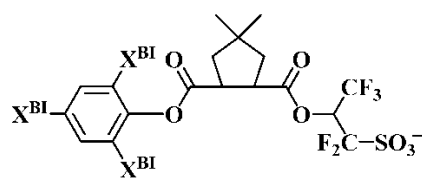
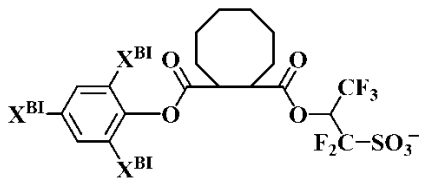
10



20



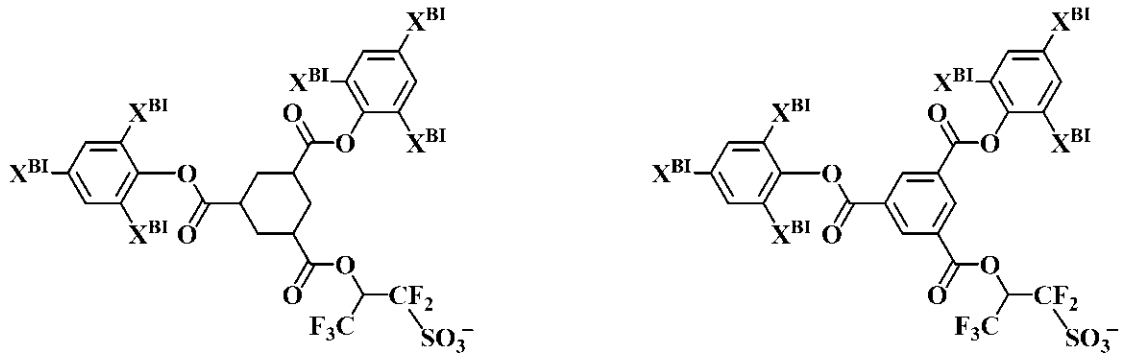
30



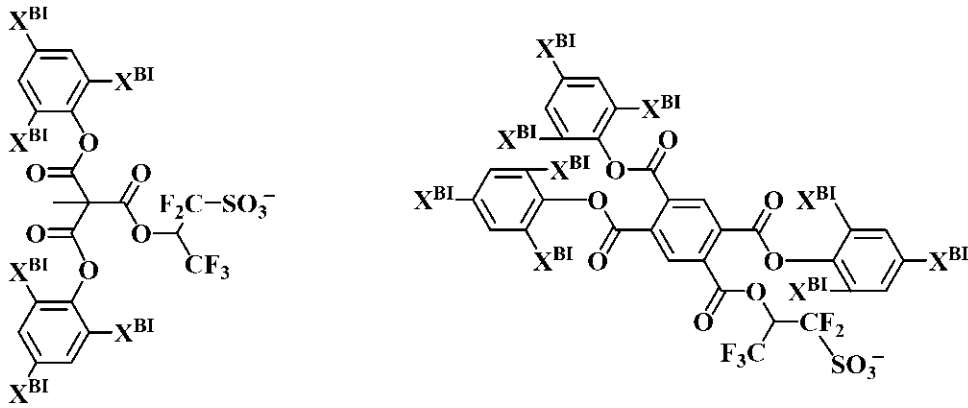
40

【 0 1 7 7 】

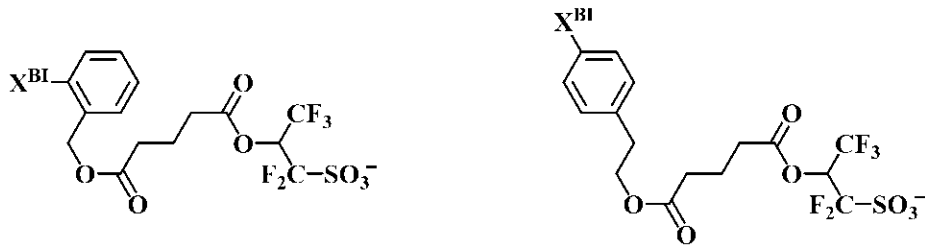
【化 9 5】



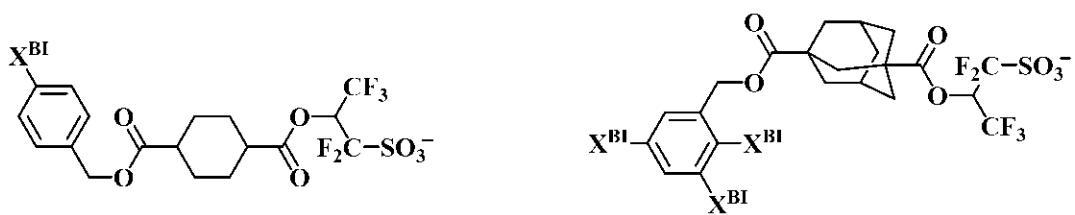
10



20



30

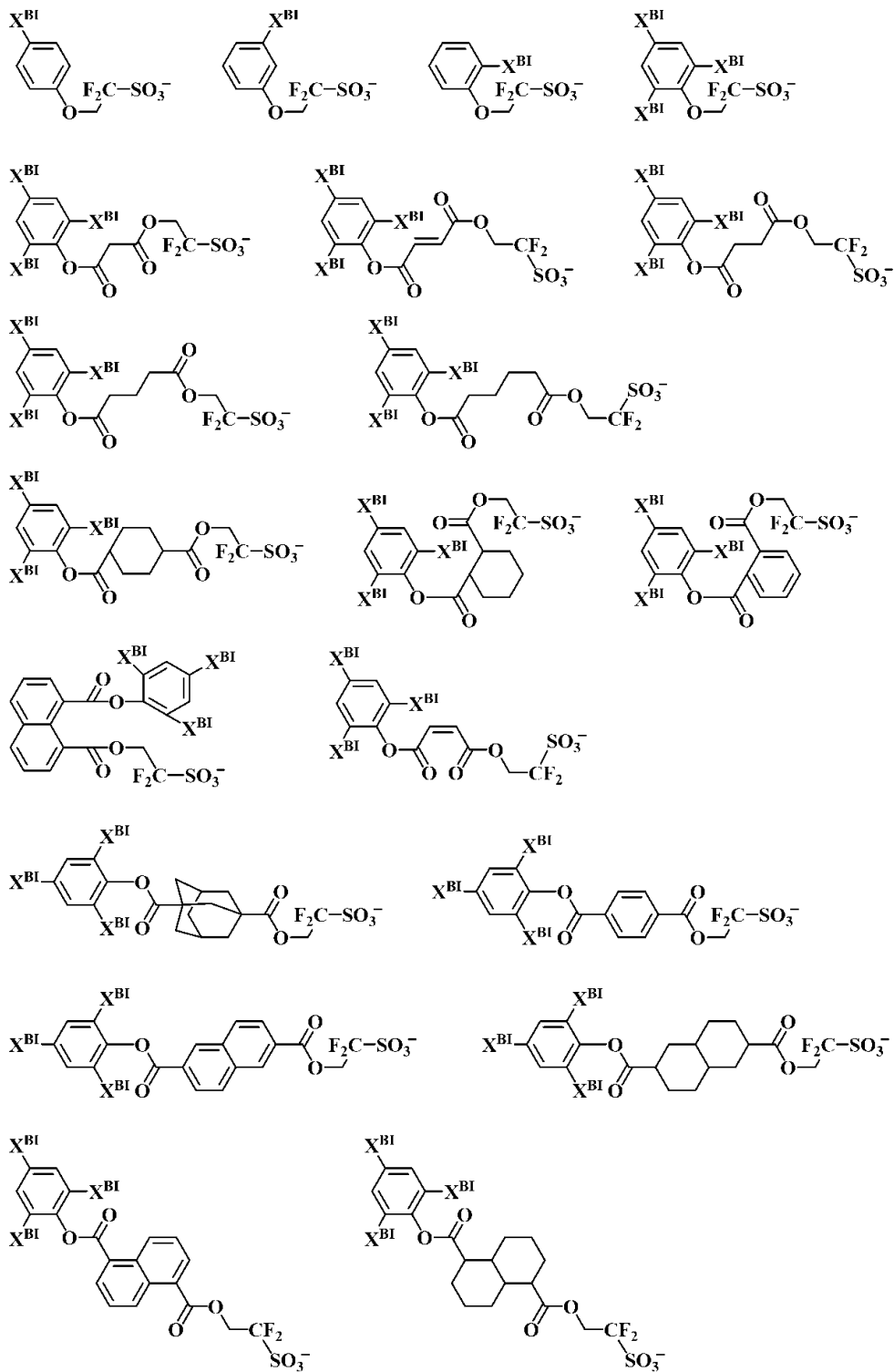


40

【 0 1 7 8】

50

【化 9 6】



【 0 1 7 9】

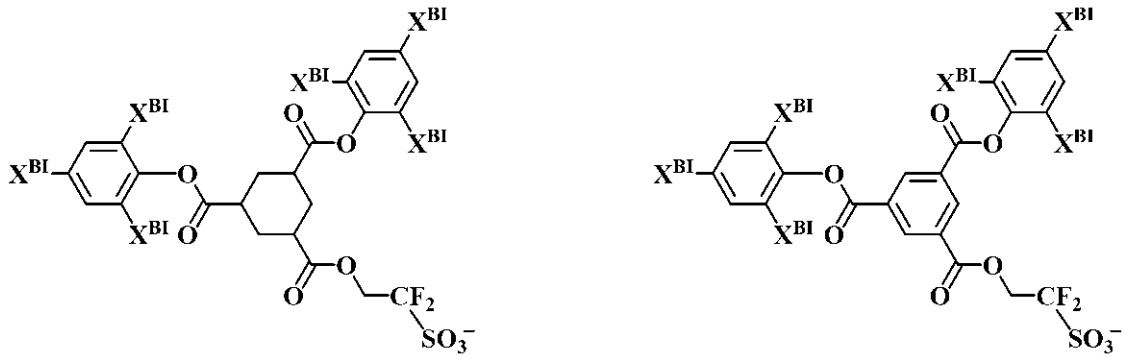
10

20

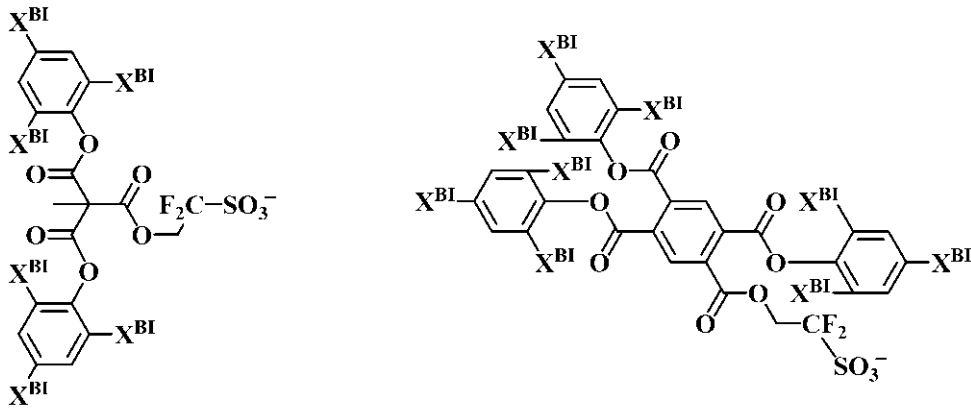
30

40

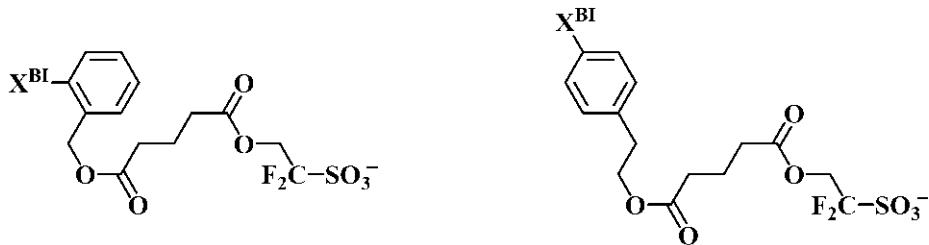
【化 9 7】



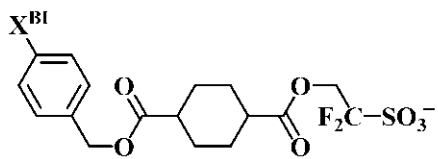
10



20



30

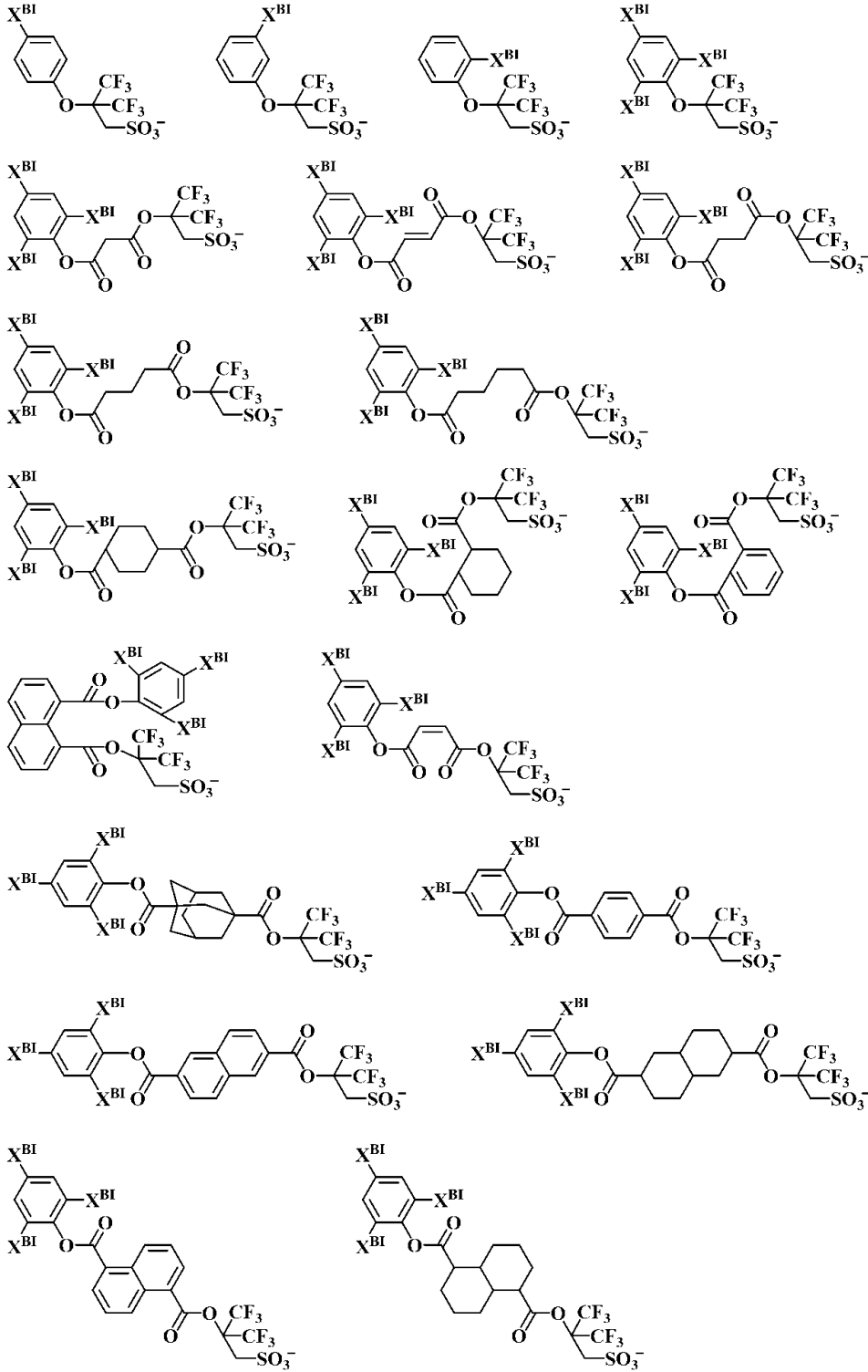


【 0 1 8 0 】

40

50

【化 9 8】



【 0 1 8 1】

10

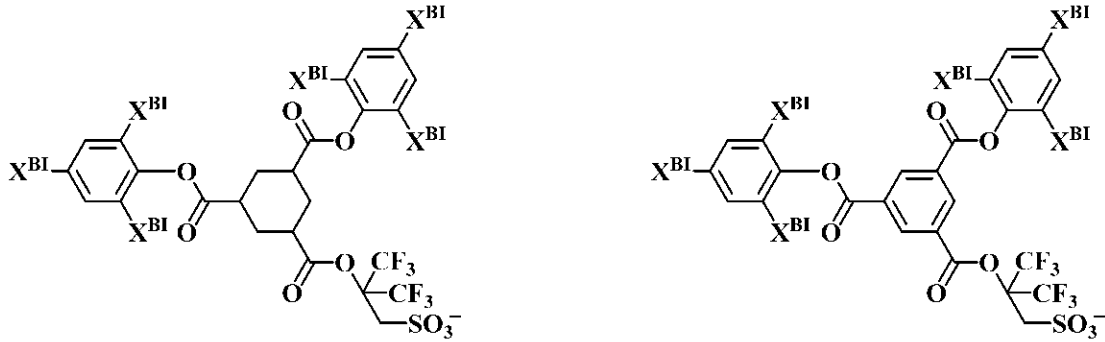
20

30

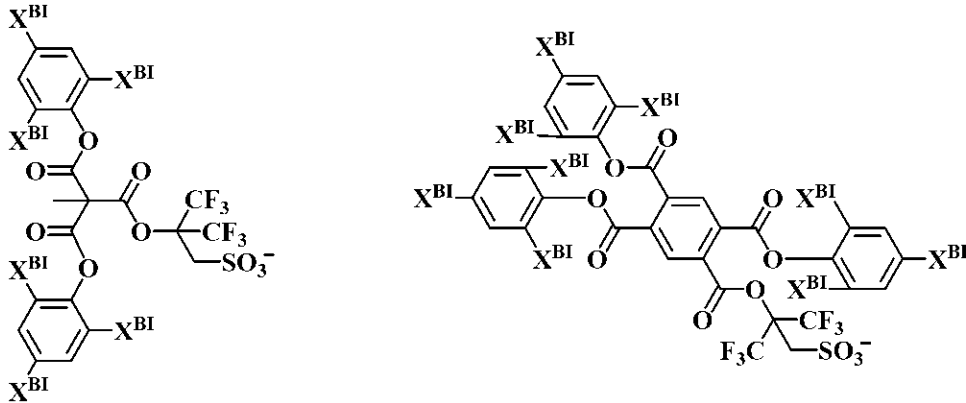
40

50

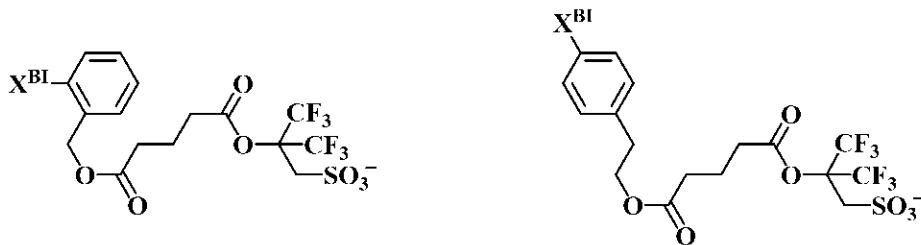
【化 9 9】



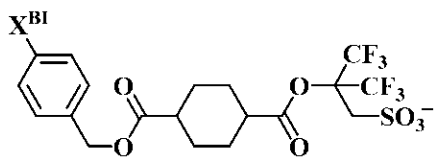
10



20



30



【 0 1 8 2】

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。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、本発明のレジスト材料は、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 8 3】

[有機溶剤]

本発明のレジスト材料には、有機溶剤を配合してもよい。前記有機溶剤としては、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。このような有機溶剤としては、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

40

50

コールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

【0184】

本発明のレジスト材料中、有機溶剤の含有量は、ベースポリマー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。

【0185】

[その他の成分]

前述した成分に加えて、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。

【0186】

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

【0187】

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。

【0188】

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

【0189】

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、アルケニルエーテル基等の二重結合を含む化合物等が挙げられる。これらは、添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキ

10

20

30

40

50

シ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

【0190】

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。

【0191】

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

10

【0192】

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。

【0193】

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。

20

【0194】

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、シクロヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0195】

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。

30

【0196】

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

40

【0197】

本発明のレジスト材料がネガ型レジスト材料の場合、架橋剤の含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.1~50質量部が好ましく、1~40質量部がより好ましい。架橋剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0198】

本発明のレジスト材料には、式(A)で表される化合物以外のクエンチャー(以下、その他のクエンチャーという。)を配合してもよい。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

50

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。

【0199】

また、その他のクエンチャーとして、特開2008-158339号公報に記載されている位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸の、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸又はメチド酸は、カルボン酸エステルの酸不安定基を脱保護させるために必要であるが、位がフッ素化されていないオニウム塩との塩交換によって位がフッ素化されていないスルホン酸又はカルボン酸が放出される。位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸は脱保護反応を起こさないために、クエンチャーとして機能する。スルホニウム塩、ヨードニウム塩型のクエンチャーは光分解性によって露光領域ではクエンチャー性能が低下して酸の活性が向上する。これによってコントラストが向上する。

【0200】

前記ヨウ素化芳香環含有アンモニウム塩化合物は、未露光部だけでなく露光部においても酸拡散を抑える効果が非常に高い。露光領域では、ヨウ素化又は臭素化カルボン酸が、ヨウ素化された芳香族基に結合するアミン化合物と乖離してアルカリ現像液と塩を形成しながら溶解する。すなわち、過露光部の溶解速度の低下を防ぐことができる。更に、前記スルホニウム塩又はヨードニウム塩型のクエンチャーと併用することによって、低酸拡散かつ高コントラストな特性をバランスよく実現することもできる。

【0201】

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

【0202】

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

【0203】

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

10

20

30

40

50

がより好ましい。

【0204】

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

【0205】

[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。

【0206】

例えば、本発明のポジ型レジスト材料を、集積回路製造用の基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等)あるいはマスク回路製造用の基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)上にスピコート、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。

【0207】

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

【0208】

露光後、ホットプレート上で、好ましくは60～150、10秒～30分間、より好ましくは80～120、30秒～20分間PEBを行ってもよい。

【0209】

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(TEAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、3秒～3分間、好ましくは5秒～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により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。

【0210】

酸不安定基を含むベースポリマーを含むポジ型レジスト材料を用いて、有機溶剤現像によってネガティブパターンを得るネガティブ現像を行うこともできる。このときに用いる現像液としては、2-オクタノン、2-ノナン、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

10

20

30

40

50

キサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチル等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

10

【0211】

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。

【0212】

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。

20

【0213】

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。

30

【0214】

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

40

【0215】

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。

【0216】

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。

【0217】

50

現像後のホールパターンやトレッチパターンを、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層からの酸触媒の拡散によってレジストの表面でシュリンク剤の架橋が起こり、シュリンク剤がホールパターンの側壁に付着する。ベーク温度は、好ましくは70~180、より好ましくは80~170であり、時間は、好ましくは10~300秒であり、余分なシュリンク剤を除去し、ホールパターンを縮小させる。

【実施例】

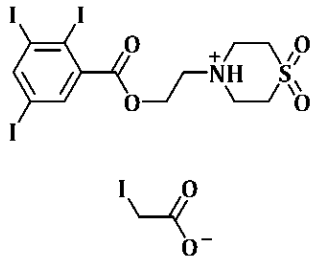
【0218】

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。

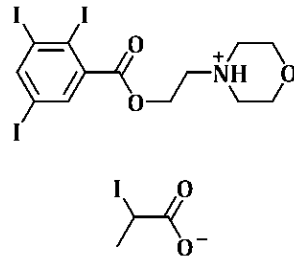
【0219】

レジスト材料に用いたクエンチャー1~35の構造を以下に示す。

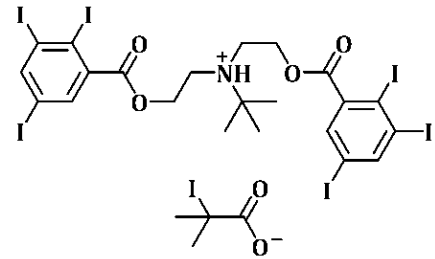
【化100】



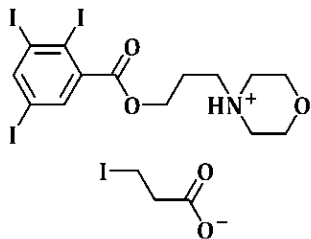
クエンチャー1



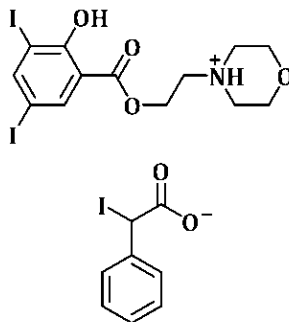
クエンチャー2



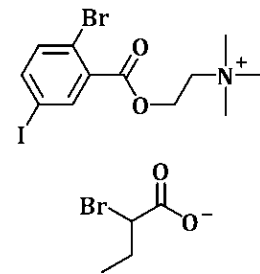
クエンチャー3



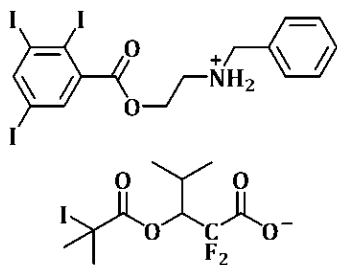
クエンチャー4



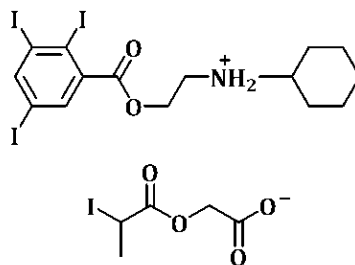
クエンチャー5



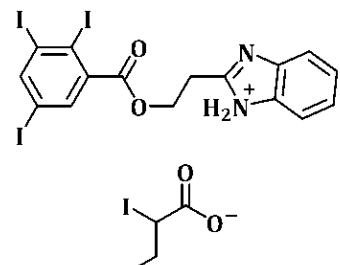
クエンチャー6



クエンチャー7



クエンチャー8



クエンチャー9

【0220】

10

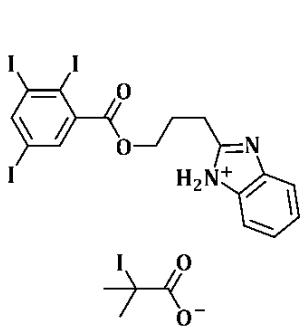
20

30

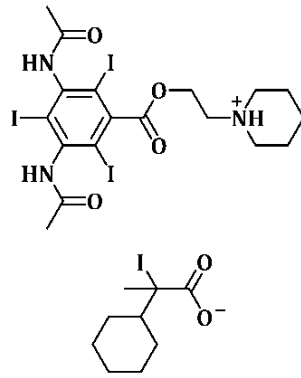
40

50

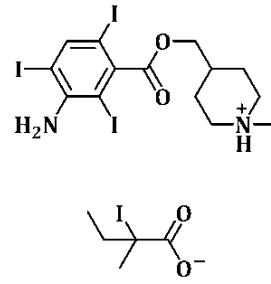
【化 1 0 1】



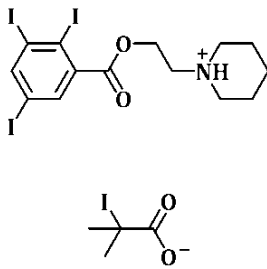
クエンチャー10



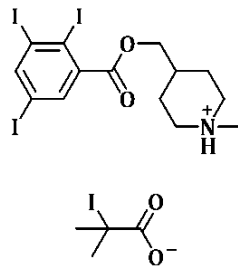
クエンチャー11



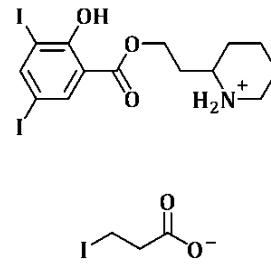
クエンチャー12



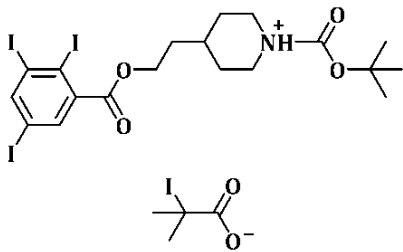
クエンチャー13



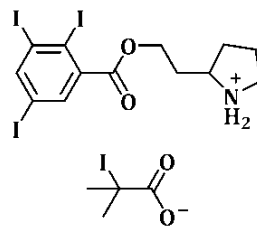
クエンチャー14



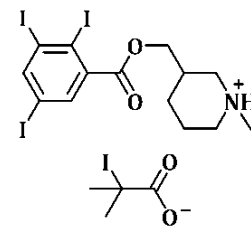
クエンチャー15



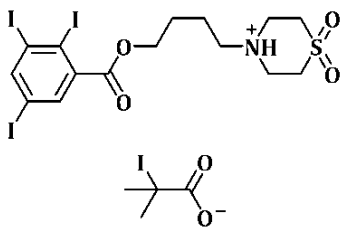
クエンチャー16



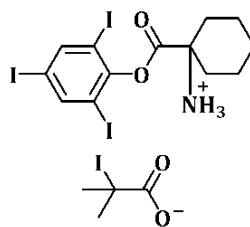
クエンチャー17



クエンチャー18



クエンチャー19



クエンチャー20

【 0 2 2 1】

10

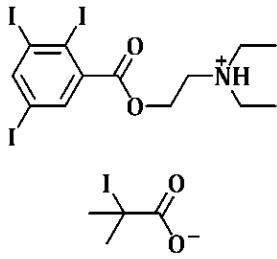
20

30

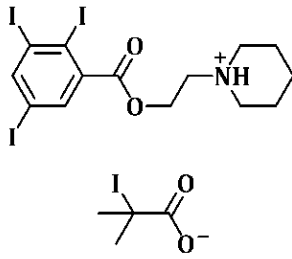
40

50

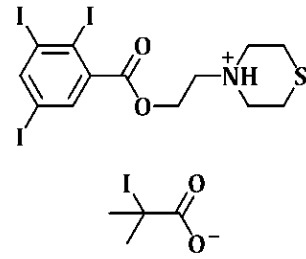
【化102】



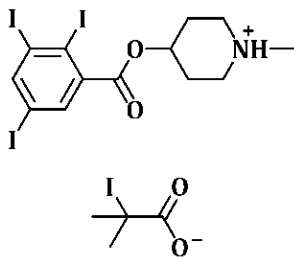
クエンチャー21



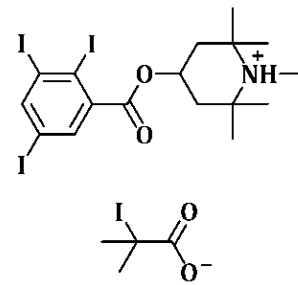
クエンチャー22



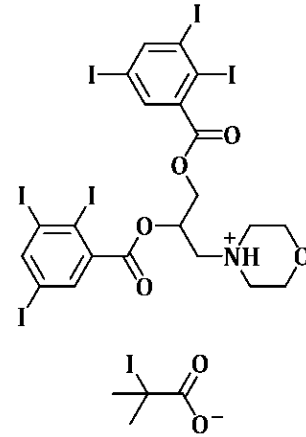
クエンチャー23



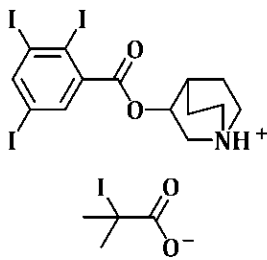
クエンチャー24



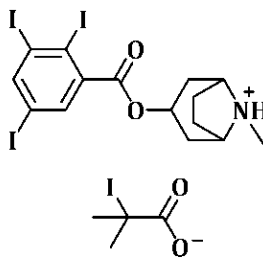
クエンチャー25



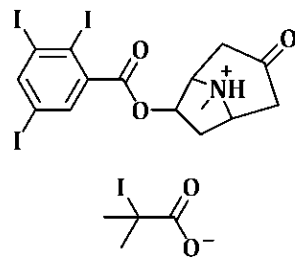
クエンチャー26



クエンチャー27



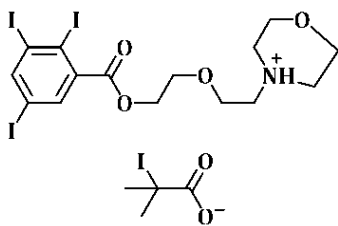
クエンチャー28



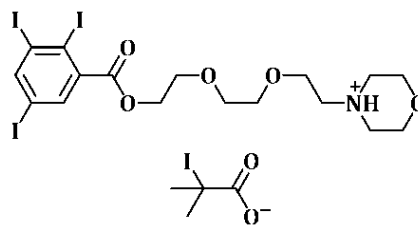
クエンチャー29

【0222】

【化103】



クエンチャー30



クエンチャー31

【0223】

10

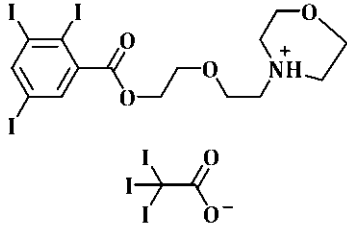
20

30

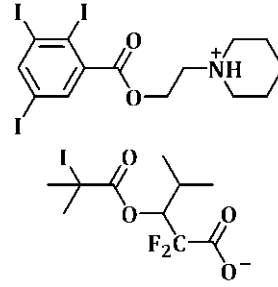
40

50

【化104】

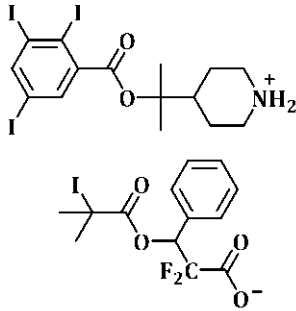


クエンチャー-32

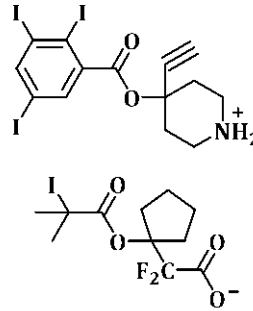


クエンチャー-33

10



クエンチャー-34



クエンチャー-35

20

【0224】

[合成例] ベースポリマー（ポリマー1～4）の合成

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

【0225】

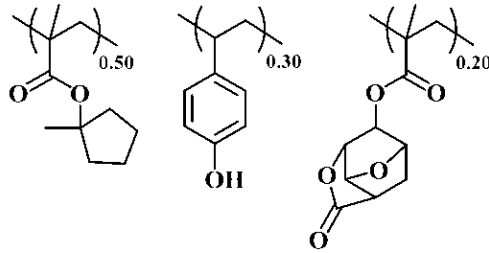
30

40

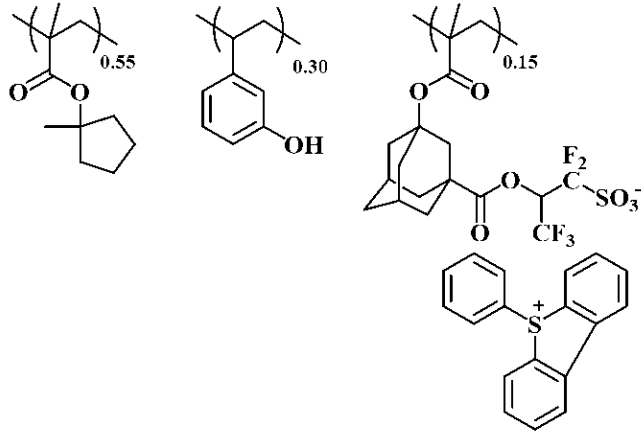
50

【化105】

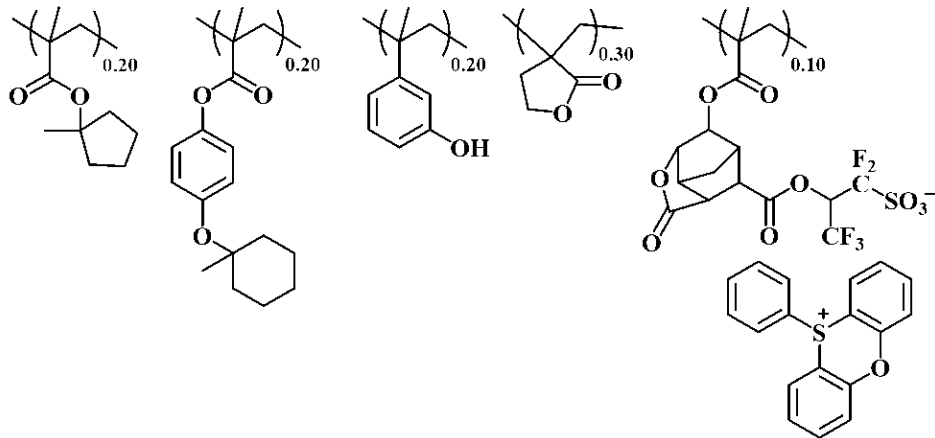
ポリマー1

Mw=8,600
Mw/Mn=1.73

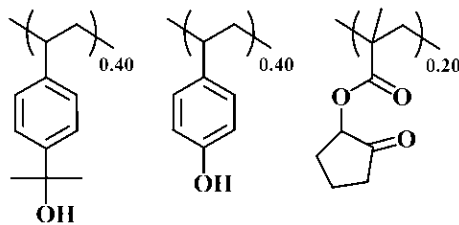
ポリマー2

Mw=8,900
Mw/Mn=1.89

ポリマー3

Mw=7,600
Mw/Mn=1.73

ポリマー4

Mw=6,900
Mw/Mn=1.62

【0226】

[実施例1～43、比較例1～7]レジスト材料の調製及びその評価

(1)レジスト材料の調製

波長400nm以下の紫外線をカットしたLED照明下、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1～4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1～23、実施例25～43及び比較例1～6のレジスト材料はポジ型であり、実施例24及び比較例7のレジスト材料はネガ型である。

【0227】

表1～4中、各成分は、以下のとおりである。

10

20

30

40

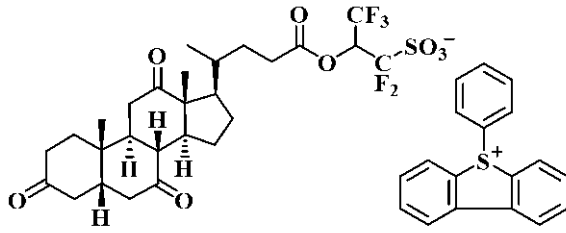
50

- ・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）
CyH（シクロヘキサノン）
PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）
DAA（ジアセトンアルコール）

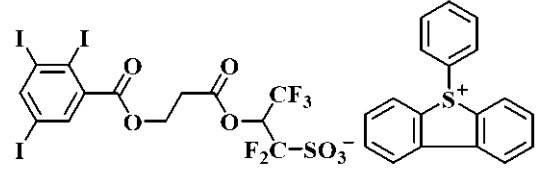
【0228】

- ・酸発生剤：PAG1～PAG6

【化106】

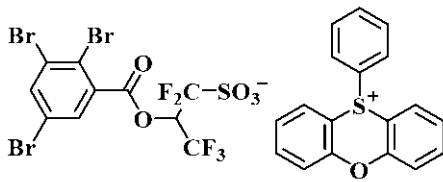


PAG 1

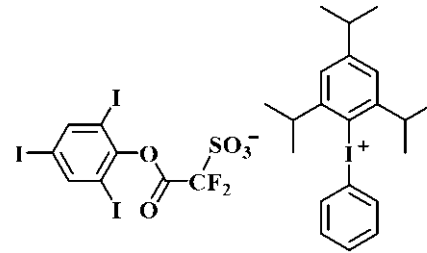


PAG 2

10

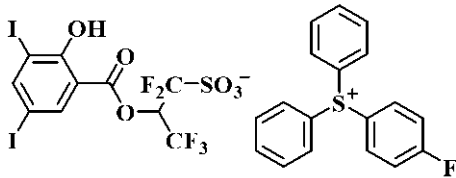


PAG 3

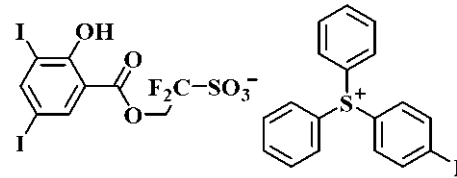


PAG 4

20



PAG 5



PAG 6

30

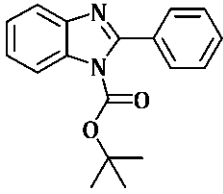
【0229】

- ・比較クエンチャー 1～7

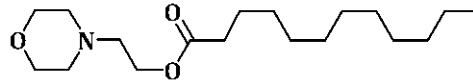
40

50

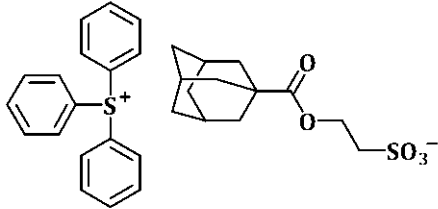
【化107】



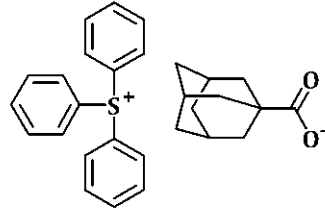
比較クエンチャー-1



比較クエンチャー-2

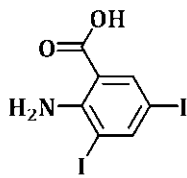


比較クエンチャー-3

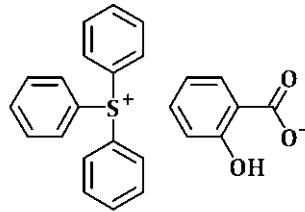


比較クエンチャー-4

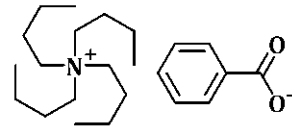
10



比較クエンチャー-5



比較クエンチャー-6

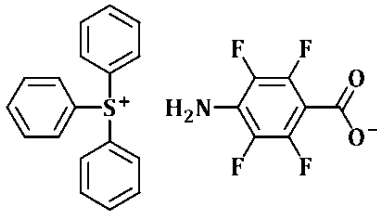


比較クエンチャー-7

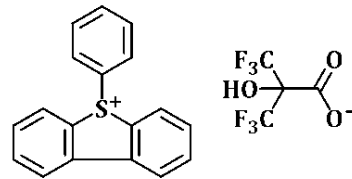
20

【0230】

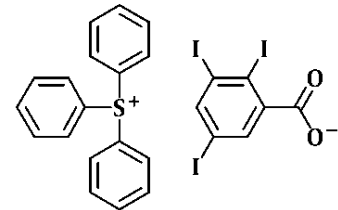
・ブレンドクエンチャー 1 ~ 3



ブレンドクエンチャー-1



ブレンドクエンチャー-2



ブレンドクエンチャー-3

30

【0231】

(2) EUVリソグラフィ評価

表1~4に示す各レジスト材料を、信越化学工業(株)製ケイ素含有スピノンハードマスクSHB-A940(ケイ素の含有量が43質量%)を膜厚20nmで形成したSi基板上にスピコートし、ホットプレートを用いて105℃で60秒間プリベークして膜厚60nmのレジスト膜を作製した。これに、ASML社製EUVスキャナーNXE3300(NA0.33、0.9/0.6、クアドルポール照明、ウエハー寸法がピッチ46nm、+20%バイアスのホールパターンマスク)を用いて露光し、ホットプレート上で表1~4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1~23、実施例25~43及び比較例1~6では寸法23nmのホールパターンを、実施例24及び比較例7では寸法23nmのドットパターンを得た。

40

(株)日立ハイテクノロジーズ製の測長SEM(CG5000)を用いて、ホール又はドット寸法が23nmで形成されるとき露光量を測定してこれを感度とし、また、このときのホール又はドット50個の寸法を測定し、寸法バラツキ(CDU、3%)を求めた。結果

50

を表 1 ~ 4 に併記する。

【 0 2 3 2 】

【 表 1 】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
実施例 1	ポリマー1 (100)	PAG1 (30)	クエンチャー1 (8.46)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.5
実施例 2	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー2 (8.12)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.4
実施例 3	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー3 (13.38)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.4
実施例 4	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー4 (8.27)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.6
実施例 5	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー5 (7.65)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	2.7
実施例 6	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー6 (5.59)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	21	2.5
実施例 7	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー7 (9.97)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	2.6
実施例 8	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー8 (8.83)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.3
実施例 9	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー9 (8.58)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	2.6
実施例 10	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー10 (8.72)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.4
実施例 11	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー11 (10.07)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	2.8
実施例 12	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー12 (8.54)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.4
実施例 13	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー13 (8.25)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.4
実施例 14	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー14 (8.25)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.3
実施例 15	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー15 (7.01)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.4
実施例 16	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー16 (9.25)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.4
実施例 17	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー17 (8.10)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.4
実施例 18	ポリマー2 (100)	-	クエンチャー7 (9.97)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.1
実施例 19	ポリマー3 (100)	-	クエンチャー7 (9.97)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	1.8

【 0 2 3 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (℃)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
実施例 20	ポリマー3 (100)	PAG3 (8)	クエンチャー7 (9.97)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	21	2.4
実施例 21	ポリマー3 (100)	PAG4 (8)	クエンチャー7 (9.97)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	2.5
実施例 22	ポリマー3 (100)	PAG5 (8)	クエンチャー7 (9.97)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	20	2.6
実施例 23	ポリマー3 (100)	PAG6 (8)	クエンチャー7 (9.97)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	21	2.5
実施例 24	ポリマー4 (100)	PAG1 (20)	クエンチャー7 (9.97)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	120	28	3.3
実施例 25	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー18 (8.25)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.4
実施例 26	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー19 (9.03)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.5
実施例 27	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー20 (8.10)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.4
実施例 28	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー21 (8.12)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	21	2.6
実施例 29	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー22 (8.25)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	2.2
実施例 30	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー23 (8.43)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	20	2.1
実施例 31	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー24 (8.11)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.5
実施例 32	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー25 (8.67)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.4
実施例 33	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー26 (13.38)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	26	2.6
実施例 34	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー27 (8.23)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.6
実施例 35	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー28 (8.37)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.7
実施例 36	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー29 (8.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.2
実施例 37	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー30(4.36) プレトクエンチャー1 (2.36)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	2.3
実施例 38	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー31(4.57) プレトクエンチャー2 (2.36)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	23	2.1

【 0 2 3 4 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	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 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
実施例 39	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー32 (10.90)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	21	2.2
実施例 40	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	ブレンドクエンチャー3 (3.82) クエンチャー32 (5.45)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	19	2.3
実施例 41	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー33 (9.75)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	23	2.1
実施例 42	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー34 (10.23)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	24	2.3
実施例 43	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	クエンチャー35 (9.83)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	24	2.2

【 0 2 3 5 】

【表 4】

	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 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
比較例 1	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	比較クエンチャー1 (1.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	3.5
比較例 2	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	比較クエンチャー2 (1.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	3.2
比較例 3	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	比較クエンチャー3 (3.89)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	26	3.1
比較例 4	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	比較クエンチャー4 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	2.8
比較例 5	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	比較クエンチャー5 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	38	3.0
比較例 6	ポリマー1 (100)	PAG2 (30)	比較クエンチャー6 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	30	3.0
比較例 7	ポリマー4 (100)	PAG1 (20)	比較クエンチャー7 (3.65)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	120	30	4.9

【 0 2 3 6 】

表 1 ~ 4 に示した結果より、ヨウ素原子で置換された芳香環を有するアンモニウムカチオンと、ヨウ素原子又は臭素原子で置換されたヒドロカルビル基（ただし、該基中にヨウ素原子又は臭素原子で置換された芳香環を含まない。）を有するカルボン酸アニオンとからなるアンモニウム塩化合物を含む本発明のレジスト材料は、高感度で、かつ CDU が小さいことがわかった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/20 5 0 1

G 0 3 F 7/20 5 2 1

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

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4

G 0 3 F 7 / 0 3 9

G 0 3 F 7 / 0 3 8

G 0 3 F 7 / 2 0