

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7400677号

(P7400677)

(45)発行日 令和5年12月19日(2023.12.19)

(24)登録日 令和5年12月11日(2023.12.11)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/039(2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 4

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/20 5 0 1

請求項の数 11 (全111頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-159191(P2020-159191)

(22)出願日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(65)公開番号 特開2021-67934(P2021-67934A)

(43)公開日 令和3年4月30日(2021.4.30)

審査請求日 令和4年8月24日(2022.8.24)

(31)優先権主張番号 特願2019-191782(P2019-191782)

(32)優先日 令和1年10月21日(2019.10.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

(73)特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目4番1号

(74)代理人 110002240

弁理士法人英明国際特許事務所

(72)発明者 畠山 潤

新潟県上越市頸城区西福島2番地1

信越化学工業株式会社 新機能材料技術  
研究所内

(72)発明者 福島 将大

新潟県上越市頸城区西福島2番地1

信越化学工業株式会社 新機能材料技術  
研究所内

審査官 長田 守夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法

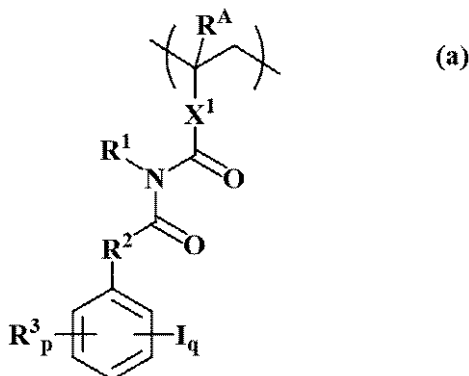
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヨウ素原子で置換された芳香族基が結合しているイミド基を有する繰り返し単位 a、並びにカルボキシ基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位 b 1 及びフェノール性ヒドロキシ基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位 b 2 から選ばれる少なくとも1つを含むベースポリマーを含むポジ型レジスト材料であって、

ヨウ素原子で置換された芳香族基が結合しているイミド基を有する繰り返し単位 a が、下記式 ( a ) で表されるものであるポジ型レジスト材料。

【化1】



10

20

(式中、 $R^A$ は、水素原子又はメチル基である。

$X^1$ は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合若しくはラクトン環を有する炭素数1～12の連結基である。

$R^1$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。

$R^2$ は、単結合又は炭素数1～6のアルカンジイル基である。

$R^3$ は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6の飽和ヒドロカルビルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～6の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4の飽和ヒドロカルビルスルホニルオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、  
 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 、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又は炭素数2～8の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基である。

$p$ 及び $q$ は、 $1 \leq p \leq 4$ 、 $1 \leq q \leq 4$ 、 $2 \leq p+q \leq 5$ を満たす整数である。)

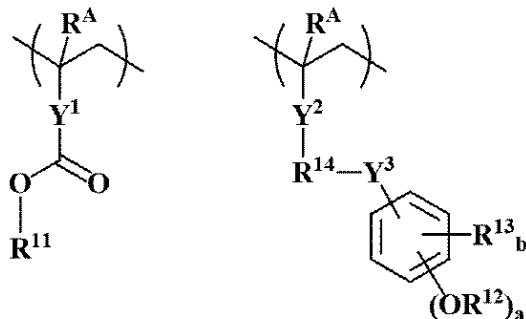
【請求項2】

$R^3$ が、ヒドロキシ基である請求項1記載のポジ型レジスト材料。

【請求項3】

繰り返し単位b1が下記式(b1)で表されるものであり、繰り返し単位b2が下記式(b2)で表されるものである請求項1又は2記載のポジ型レジスト材料。

【化2】



(b1)

(b2)

(式中、 $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

$Y^1$ は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合若しくはラクトン環を含む炭素数1～12の連結基である。

$Y^2$ は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。

$Y^3$ は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

$R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、酸不安定基である。

$R^{13}$ は、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基又は炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基である。

$R^{14}$ は、単結合、又は炭素数1～6の飽和ヒドロカルビレン基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。

$a$ は、1又は2である。 $b$ は、0～4の整数である。)

【請求項4】

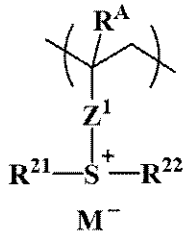
前記ベースポリマーが、更に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、シアノ基、アミド結合、 $-O-C(=O)-S-$ 及び $-O-C(=O)-NH-$ から選ばれる密着性基を含む繰り返し単位cを含むものである請求項1～3のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

【請求項5】

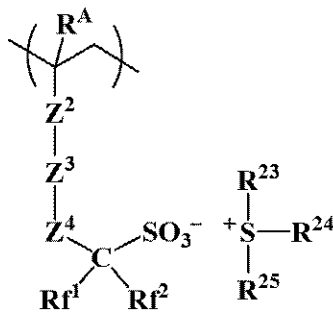
前記ベースポリマーが、更に、下記式(d1)～(d3)で表される繰り返し単位から

選ばれる少なくとも1種を含むものである請求項1～4のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

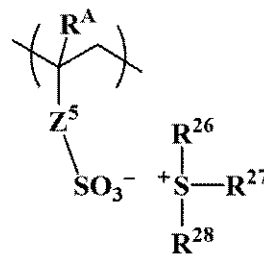
【化3】



(d1)



(d2)



(d3)

(式中、 $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

$Z^1$ は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 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、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7～18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

$Z^2$ は、単結合又はエステル結合である。

$Z^3$ は、単結合、 $-Z^{31}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{31}-O-$ 又は $-Z^{31}-O-C(=O)-$ である。 $Z^{31}$ は、炭素数1～12のヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7～18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合、ヨウ素原子又は臭素原子を含んでいてもよい。

$Z^4$ は、単結合、メチレン基又は2,2,2-トリフルオロ-1,1-エタンジイル基である。

$Z^5$ 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、 $-O-Z^{51}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{51}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ である。 $Z^{51}$ は、炭素数1～6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7～18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

$Rf^1$ 及び $Rf^2$ 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、少なくとも1つはフッ素原子である。

$R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基である。また、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ 又は $R^{26}$ 及び $R^{27}$ が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。

$M^-$ は、非求核性対向イオンである。)

【請求項6】

更に、酸発生剤を含む請求項1～5のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

【請求項7】

更に、有機溶剤を含む請求項1～6のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

【請求項8】

更に、クエンチャーを含む請求項1～7のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

【請求項9】

更に、界面活性剤を含む請求項1～8のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項記載のポジ型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。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 1】

前記高エネルギー線が、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又は波長3～15nmの極端紫外線である請求項10記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールを微細化が急速に進んでいる。特に、スマートフォンなどに使われるロジックデバイスが微細化を牽引しており、ArFリソグラフィーによる複数露光（マルチパターンングリソグラフィー）プロセスを用いて10nmノードのロジックデバイスが量産されている。

10

## 【0003】

その次の7nmノードや5nmノードのリソグラフィーは、複数露光によるコスト高や、複数露光における重ね合わせ精度の問題が顕在化しており、露光回数を減らすことができる極端紫外線（EUV）リソグラフィーの到来が期待されている。

## 【0004】

波長13.5nmのEUVは、波長193nmのArFリソグラフィーに比べて波長が1/10以下と短いために、光のコントラストが高く、高解像が期待される。EUVは短波長でエネルギー密度が高いために、少量のフォトンに酸発生剤が感光してしまう。EUV露光におけるフォトンの数は、ArF露光の1/14とされている。EUV露光では、フォトンのバラツキによってラインのエッジラフネス（LER、LWR）やホール寸法均一性（CDU）が劣化してしまう現象が問題視されている。

20

## 【0005】

フォトンのバラツキを小さくするためには、レジスト材料の光の吸収を上げてレジスト膜内に吸収されるフォトンの数を多くすることが提案されている。例えば、ハロゲン原子の中でもヨウ素原子は波長13.5nmのEUVに高い吸収を有するため、EUVレジスト材料としてヨウ素原子を有する樹脂を用いることが提案されている（特許文献1～3）。特許文献1～3に記載されたヨウ素原子を有するポリマーを用いた場合は、EUVの吸収の増加によって膜中に吸収されるフォトン数が増えると同時に酸の発生量が増大し、感度が上昇し、LWR及びCDUが小さくなることが期待される。しかし、実際は、ヨウ素原子を有するポリマーの現像液であるアルカリ水溶液への溶解性が極めて低いため、溶解コントラストが低下してLWR及びCDUが劣化する。光の吸収及び溶解コントラストが大きなレジスト材料が求められている。

30

## 【0006】

酸拡散による像のぼけを防ぐため、酸の未露光部分への拡散を制御することは有効である。酸拡散を抑えるために、イミノ基及びその両隣の方にカルボニル基と他方にカルボニル基又はチオカルボニル基とを有する繰り返し単位を含むポリマーを用いたレジスト材料が提案されている（特許文献4）。このような基は、酸拡散を抑える効果が高いという特徴がある。しかし、EUVの吸収は大きくないため、フォトンの吸収によってLWRやCDUを改善する効果はなかった。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【文献】特開2015-161823号公報

【文献】国際公開第2013/24777号

【文献】特開2018-4812号公報

【文献】特開2016-84350号公報

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、従来のポジ型レジスト材料を上回る感度及び解像度を有し、エッジラフネスや寸法バラツキが小さく、露光後のパターン形状が良好であるポジ型レジスト材料、及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、近年要望される、高解像度であり、エッジラフネスや寸法バラツキが小さいポジ型レジスト材料を得るべく鋭意検討を重ねた結果、これには酸拡散距離を極限まで短くする必要があること、このとき感度が低下すると同時に溶解コントラストの低下によってホールパターン等の二次元パターンの解像性が低下する問題が生じるが、ヨウ素原子で置換された芳香族基が結合しているイミド基を有する繰り返し単位を含むポリマーをベースポリマーとして用いることで、露光光の吸収を高めて酸の発生効率を高めつつ、同時に酸拡散距離を極限まで抑えることができることを知見し、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして用いれば極めて有効であることを知見した。

【0010】

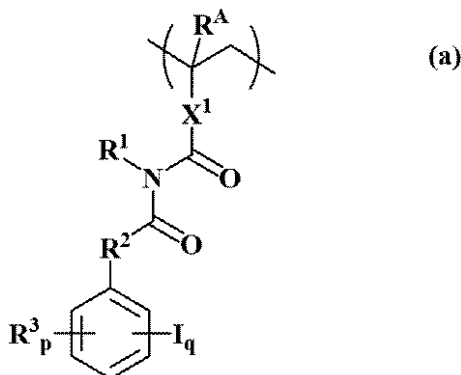
更に、溶解コントラストを向上させるため、前記ベースポリマーにカルボキシ基又はフェノール性ヒドロキシ基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位を導入することで、高感度で、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とエッジラフネスや寸法バラツキが良好である、特に超LSI製造用あるいはフォトマスクの微細パターン形成材料として好適なポジ型レジスト材料が得られることを知見し、本発明を完成させた。

【0011】

すなわち、本発明は、下記ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

1. ヨウ素原子で置換された芳香族基が結合しているイミド基を有する繰り返し単位 a、並びにカルボキシ基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位 b 1 及びフェノール性ヒドロキシ基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位 b 2 から選ばれる少なくとも 1 つを含むベースポリマーを含むポジ型レジスト材料。
2. ヨウ素原子で置換された芳香族基が結合しているイミド基を有する繰り返し単位 a が、下記式 (a) で表されるものである 1 のポジ型レジスト材料。

【化 1】



(式中、 $R^A$ は、水素原子又はメチル基である。

$X^1$ は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合若しくはラクトン環を有する炭素数 1 ~ 12 の連結基である。

$R^1$ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。

$R^2$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基である。

$R^3$ は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボ

10

20

30

40

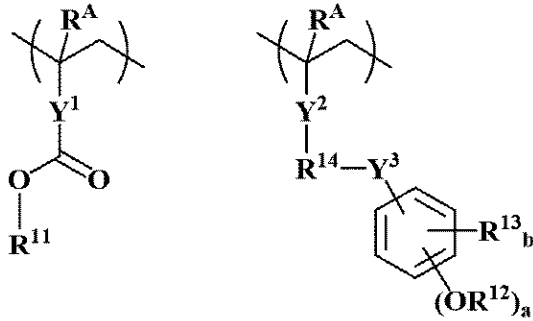
50

ニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 の飽和ヒドロカルビルスルホニルオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 、又は $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ である。R<sup>1A</sup>は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基である。R<sup>1B</sup>は、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数 2 ~ 8 の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基である。

p 及び q は、0 ≤ p ≤ 5、0 ≤ q ≤ 5、0 ≤ p + q ≤ 5 を満たす整数である。)

3. 繰り返し単位 b<sub>1</sub> が下記式 (b<sub>1</sub>) で表されるものであり、繰り返し単位 b<sub>2</sub> が下記式 (b<sub>2</sub>) で表されるものである 1 又は 2 のポジ型レジスト材料。

【化 2】



(b1)

(b2)

(式中、R<sup>A</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。)

Y<sup>1</sup>は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合若しくはラクトン環を含む炭素数 1 ~ 12 の連結基である。

Y<sup>2</sup>は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。

Y<sup>3</sup>は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、酸不安定基である。

R<sup>13</sup>は、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基である。

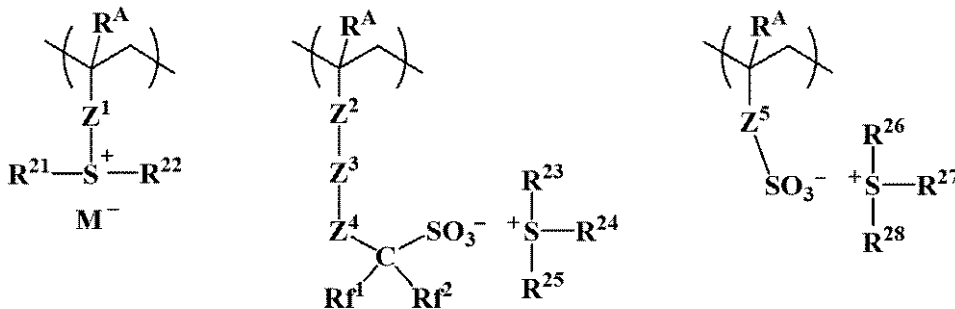
R<sup>14</sup>は、単結合、又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビレン基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。

a は、1 又は 2 である。b は、0 ~ 4 の整数である。)

4. 前記ベースポリマーが、更に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、シアノ基、アミド結合、 $-O-C(=O)-S-$  及び  $-O-C(=O)-NH-$  から選ばれる密着性基を含む繰り返し単位 c を含むものである 1 ~ 3 のいずれかのポジ型レジスト材料。

5. 前記ベースポリマーが、更に、下記式 (d<sub>1</sub>) ~ (d<sub>3</sub>) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含むものである 1 ~ 4 のいずれかのポジ型レジスト材料。

【化 3】



(d1)

(d2)

(d3)

10

20

30

40

50

(式中、 $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

$Z^1$ は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 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、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

$Z^2$ は、単結合又はエステル結合である。

$Z^3$ は、単結合、 $-Z^{31}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{31}-O-$ 又は $-Z^{31}-O-C(=O)-$ である。 $Z^{31}$ は、炭素数1~12のヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合、ヨウ素原子又は臭素原子を含んでいてもよい。

$Z^4$ は、単結合、メチレン基又は2,2,2-トリフルオロ-1,1-エタンジイル基である。

$Z^5$ 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、 $-O-Z^{51}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{51}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ である。 $Z^{51}$ は、炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

$Rf^1$ 及び $Rf^2$ 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、少なくとも1つはフッ素原子である。

$R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。また、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ 又は $R^{26}$ 及び $R^{27}$ が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。

$M^-$ は、非求核性対向イオンである。)

6. 更に、酸発生剤を含む1~5のいずれかのポジ型レジスト材料。

7. 更に、有機溶剤を含む1~6のいずれかのポジ型レジスト材料。

8. 更に、クエンチャーを含む1~7のいずれかのポジ型レジスト材料。

9. 更に、界面活性剤を含む1~8のいずれかのポジ型レジスト材料。

10. 1~9のいずれかのポジ型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。

11. 前記高エネルギー線が、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線(EB)又は波長3~15nmのEUVである10のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明のポジ型レジスト材料は、酸発生剤の分解効率を高めることができるため、酸の拡散を抑える効果が高く、高感度で、高解像性を有し、露光後のパターン形状、エッジラフネス、寸法バラツキが良好である。したがって、これらの優れた特性を有することから実用性が極めて高く、特に超LSI製造用あるいはEB描画によるフォトマスクの微細パターン形成材料、EBあるいはEUV露光用のパターン形成材料として非常に有用である。本発明のポジ型レジスト材料は、例えば、半導体回路形成におけるリソグラフィーだけでなく、マスク回路パターンの形成、マイクロマシーン、薄膜磁気ヘッド回路形成にも応用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

[ポジ型レジスト材料]

本発明のポジ型レジスト材料は、ヨウ素原子で置換された芳香族基が結合しているイミド基を有する繰り返し単位a、並びにカルボキシ基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位b1及びフェノール性ヒドロキシ基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位b2から選ばれる少なくとも1つを含むベースポリマーを含むことを特徴とす

10

20

30

40

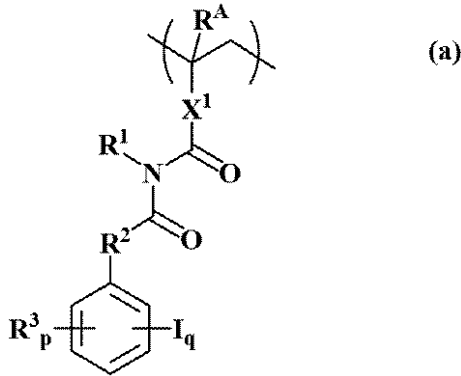
50

る。

【0014】

繰り返し単位 a としては、下記式 (a) で表されるものが好ましい。

【化4】



10

【0015】

式 (a) 中、 $R^A$  は、水素原子又はメチル基である。 $X^1$  は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合若しくはラクトン環を有する炭素数 1 ~ 12 の連結基である。 $R^1$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 $R^2$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基である。 $R^3$  は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 の飽和ヒドロカルビルスルホニルオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 、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又は炭素数 2 ~ 8 の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基である。 $p$  及び  $q$  は、 $0 \leq p \leq 5$ 、 $1 \leq q \leq 5$ 、 $1 \leq p+q \leq 5$  を満たす整数である。

20

【0016】

$R^1$  で表される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基及び  $tert$ -ブチル基が挙げられる。 $R^1$  としては、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましい。

30

【0017】

$R^2$  で表される炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基としては、メチレン基、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-1,4-ジイル基、ブタン-2,2-ジイル基、ブタン-2,3-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基等が挙げられる。 $R^2$  としては、単結合又はメチレン基が好ましい。

40

【0018】

$R^3$  で表される炭素数 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、 $n$ -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、 $n$ -ヘキシル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環式飽和ヒドロカルビル基が挙げられる。また、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基及び炭素数 1 ~ 4 の飽和ヒドロカルビルスルホ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。

50



## 【 0 0 1 9 】

R<sup>1A</sup>及びR<sup>1B</sup>で表される炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基としては、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。R<sup>1B</sup>で表される炭素数 2 ~ 8 の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、ビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の環式不飽和ヒドロカルビル基が挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

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

10

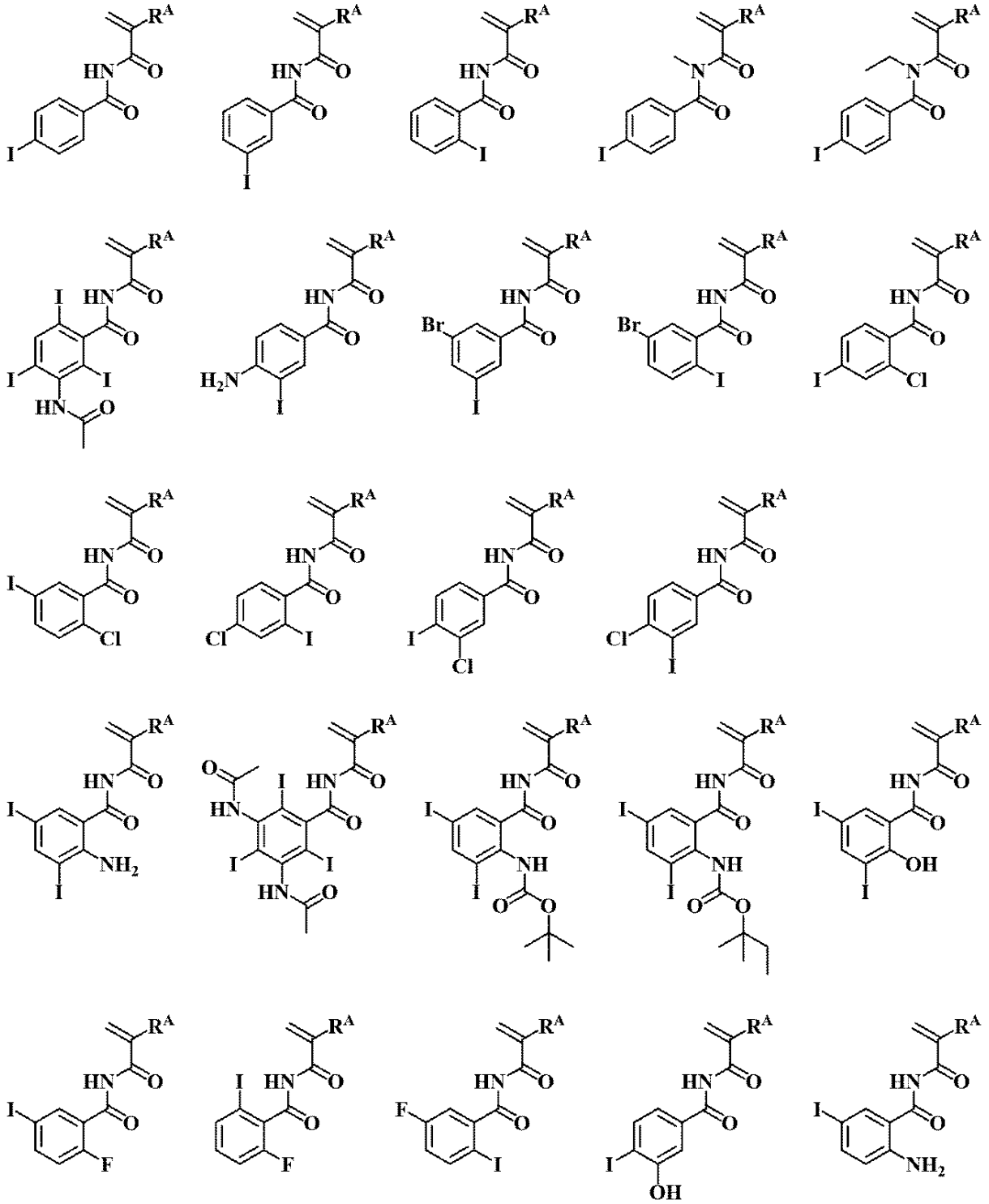
20

30

40

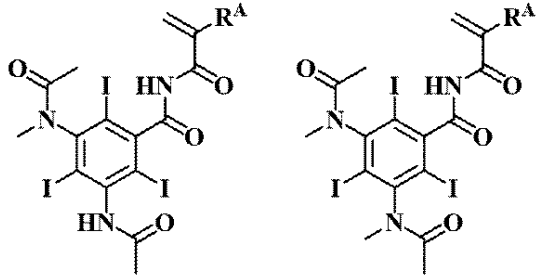
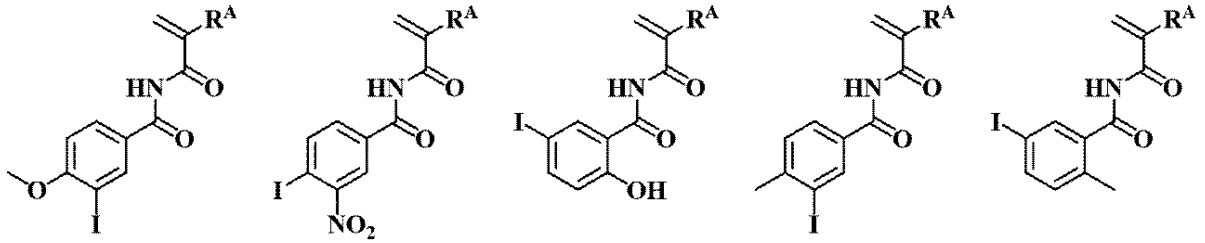
50

【化 5】

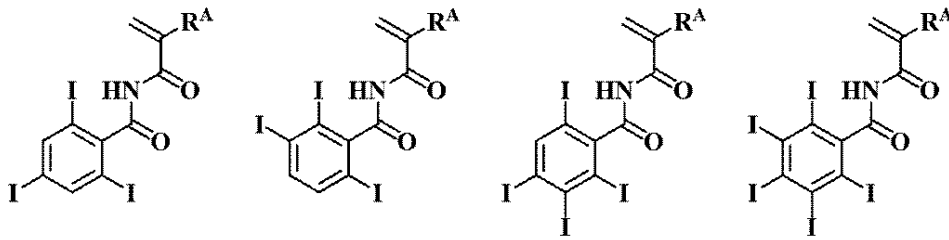


【 0 0 2 1 】

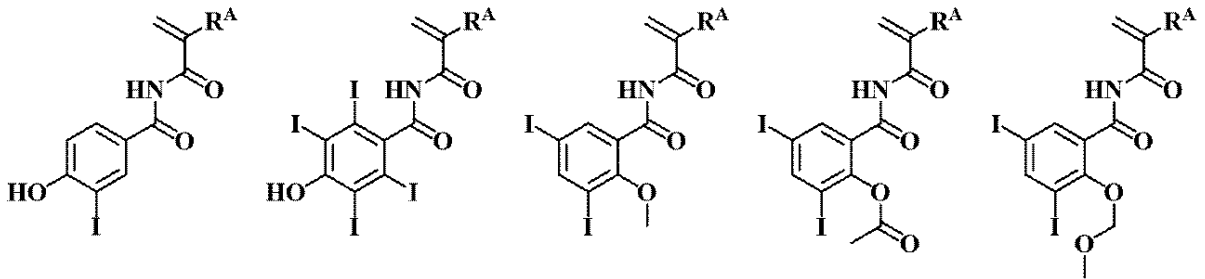
## 【化 6】



10



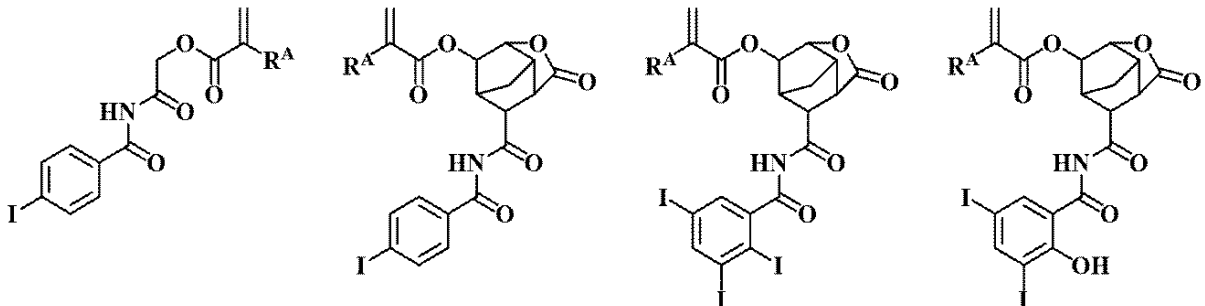
20



30

## 【 0 0 2 2 】

## 【化 7】

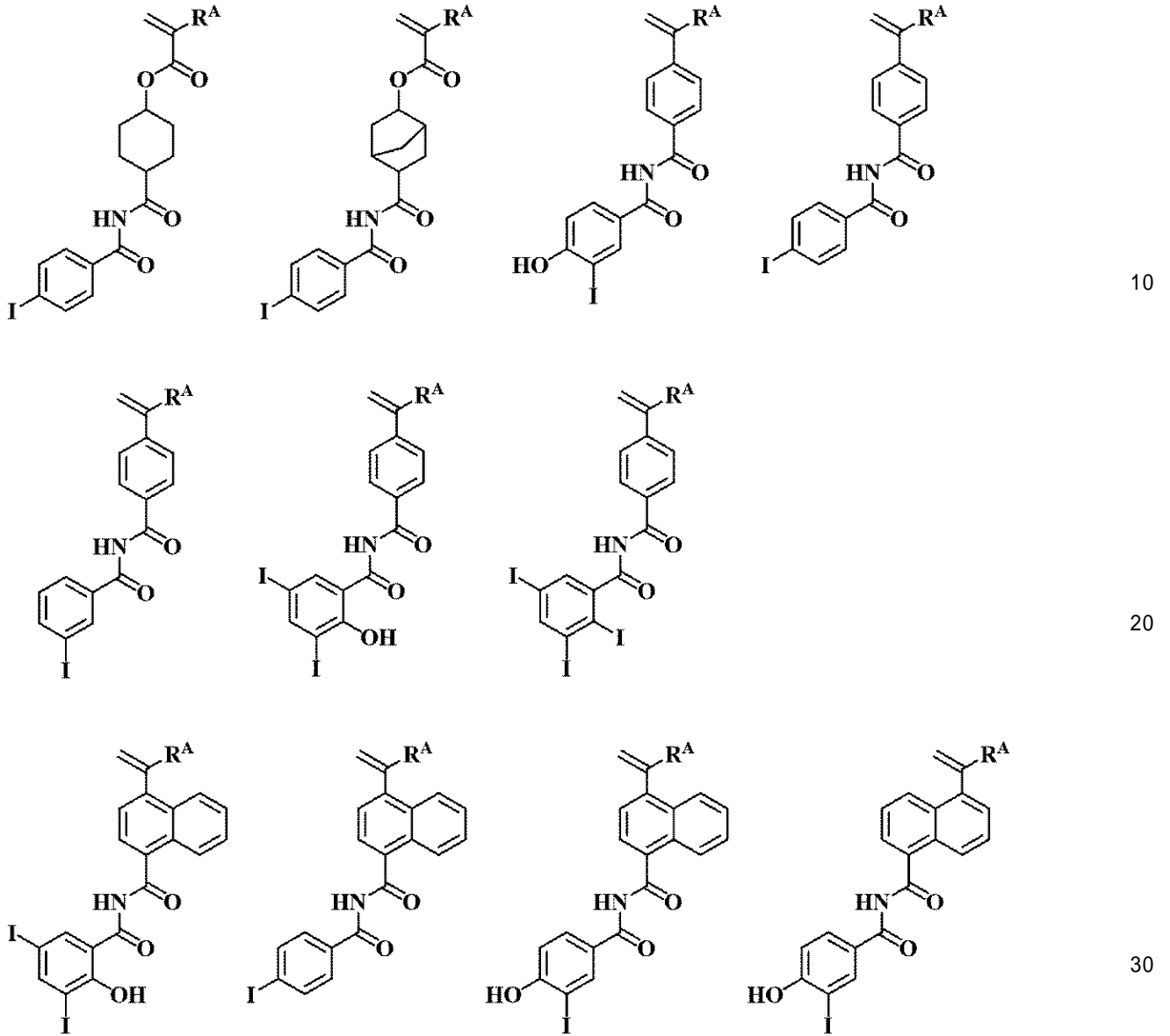


40

## 【 0 0 2 3 】

50

## 【化 8】



## 【0024】

繰返し単位 a は、ヨウ素原子で置換された芳香族基が結合しているイミド基を有しており、酸拡散制御能を有する。繰返し単位 a は、更に高吸収なヨウ素原子を有しているので、露光中に二次電子が発生し、酸発生剤の分解を促進することによって高感度化する。これによって、高感度、高解像、低 LWR / CDU を同時に達成することができる。

## 【0025】

繰返し単位 b 1 及び b 2 としては、それぞれ下記式 (b 1) 及び (b 2) で表されるものが挙げられる。

10

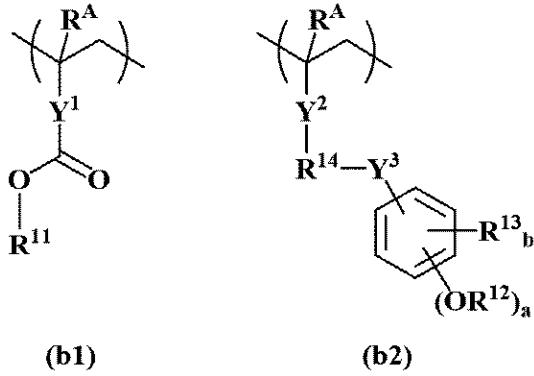
20

30

40

50

## 【化 9】



10

## 【 0 0 2 6】

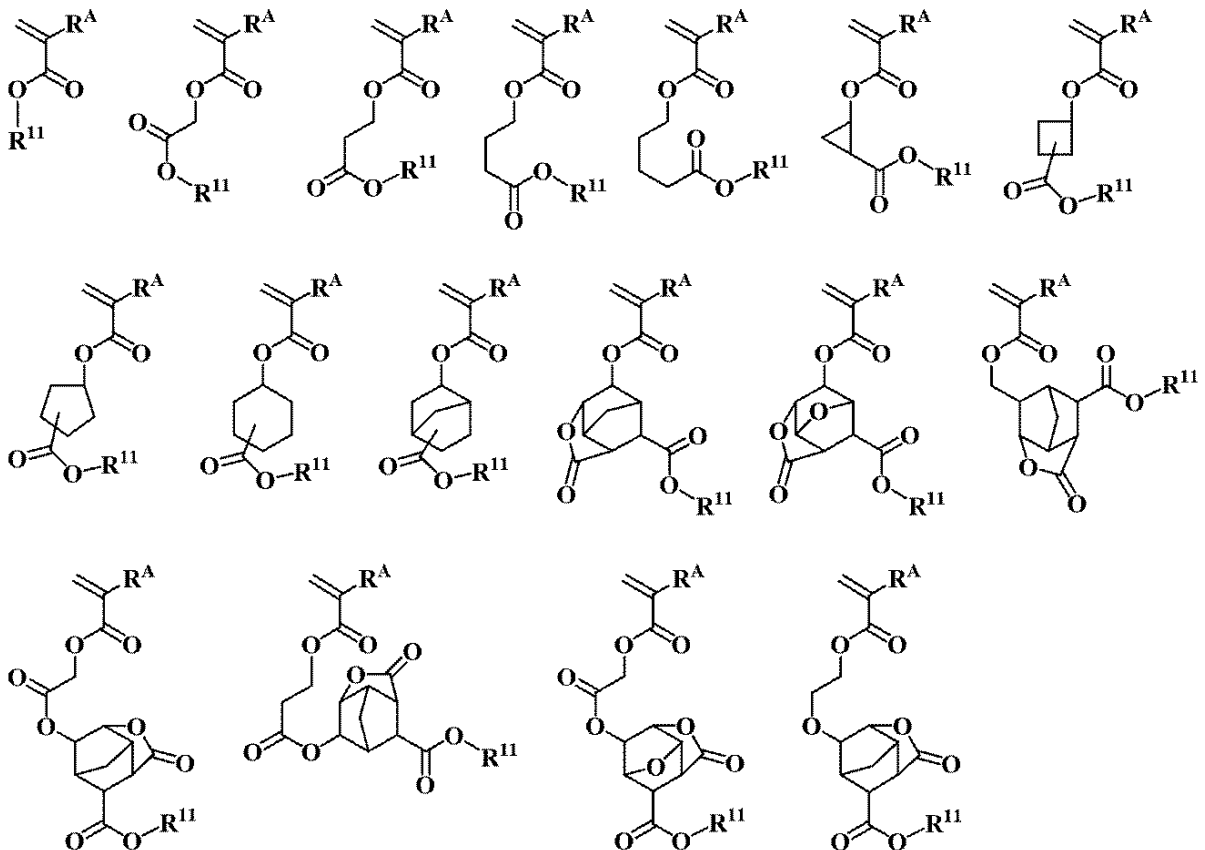
式 (b1) 及び (b2) 中、 $\text{R}^{\text{A}}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $\text{Y}^1$  は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合若しくはラクトン環を含む炭素数 1 ~ 12 の連結基である。 $\text{Y}^2$  は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。 $\text{Y}^3$  は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。 $\text{R}^{11}$  及び  $\text{R}^{12}$  は、酸不安定基である。 $\text{R}^{13}$  は、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基である。 $\text{R}^{14}$  は、単結合、又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビレン基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されているとしてもよい。 $a$  は、1 又は 2 である。 $b$  は、0 ~ 4 の整数である。

20

## 【 0 0 2 7】

繰り返し単位 b1 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 $\text{R}^{\text{A}}$  及び  $\text{R}^{11}$  は、前記と同じである。

## 【化 10】



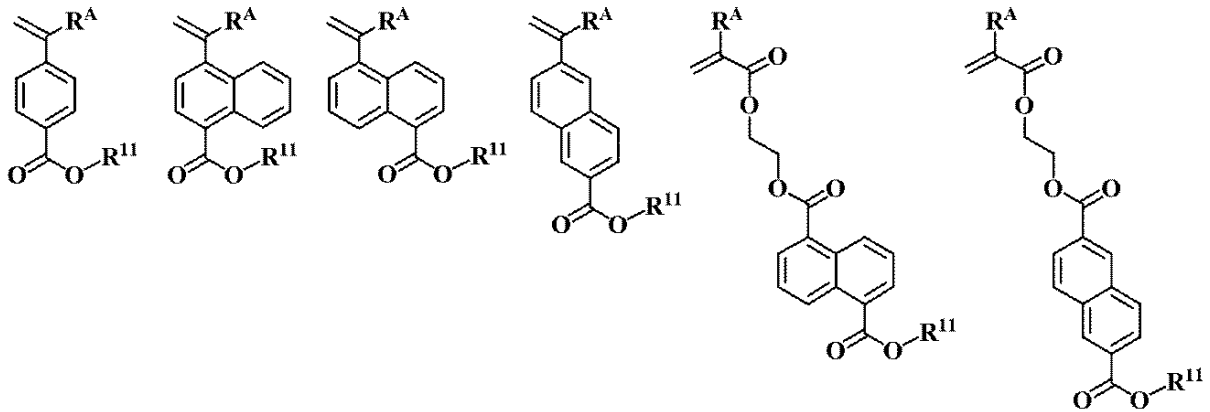
30

40

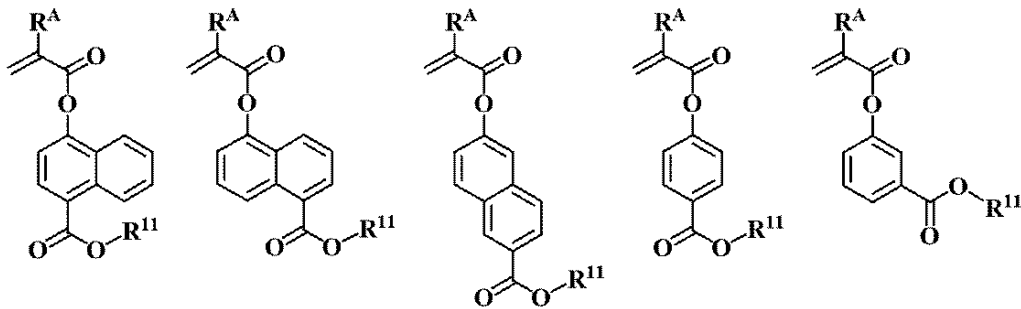
## 【 0 0 2 8】

50

## 【化 1 1】



10

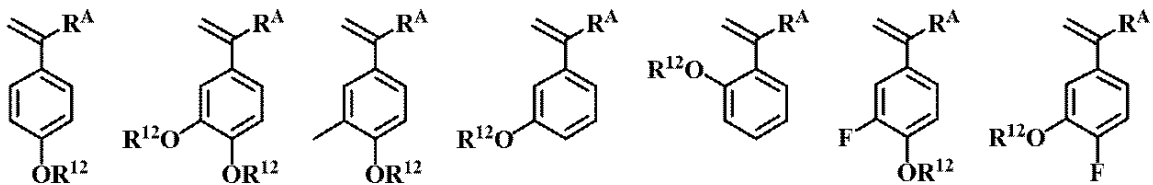


20

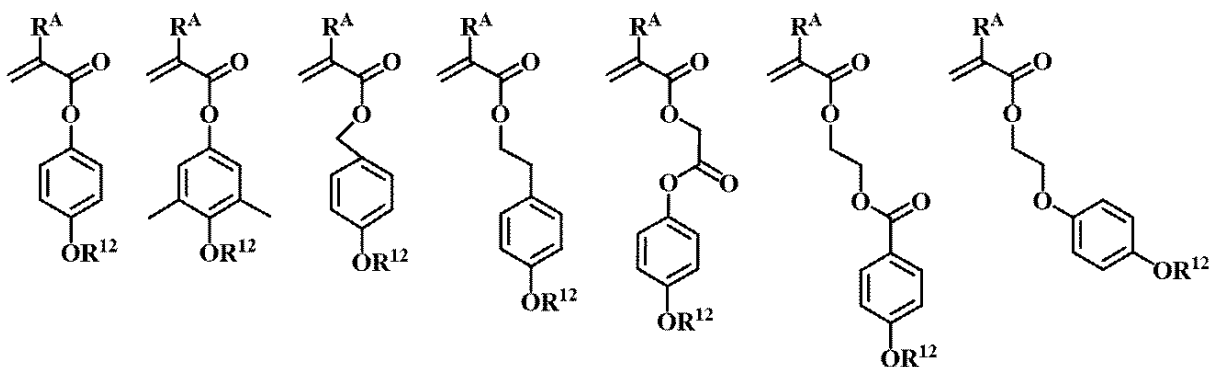
## 【 0 0 2 9】

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

## 【化 1 2】



30

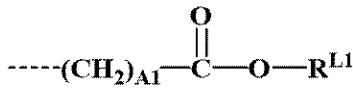


40

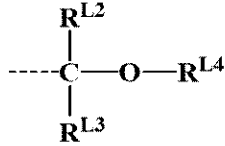
## 【 0 0 3 0】

$R^{11}$  又は  $R^{12}$  で表される酸不安定基としては、種々選定されるが、例えば、下記式 (AL-1) ~ (AL-3) で表されるものが挙げられる。

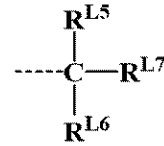
## 【化 1 3】



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

(式中、破線は結合手である。)

## 【0031】

式(A L - 1)中、 $\text{R}^{L1}$ は、炭素数4～20、好ましくは4～15の第3級ヒドロカルビル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のアルキル基であるトリアルキルシリル基、カルボニル基、エーテル結合若しくはエステル結合を含む炭素数4～20の飽和ヒドロカルビル基、又は式(A L - 3)で表される基である。A 1は、0～6の整数である。なお、第3級ヒドロカルビル基とは、炭化水素の第3級炭素原子から水素原子が取り除かれて得られる基を意味する。

10

## 【0032】

$\text{R}^{L1}$ で表される第3級ヒドロカルビル基は、分岐状でも環状でもよく、その具体例としては、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。前記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。前記カルボニル基、エーテル結合又はエステル結合を含む飽和ヒドロカルビル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、環状のものが好ましく、その具体例としては、3-オキシシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサラン-5-イル基、2-テトラヒドロピラニル基、2-テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

20

## 【0033】

式(A L - 1)で表される酸不安定基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

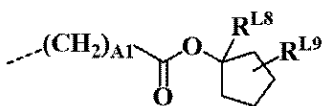
30

## 【0034】

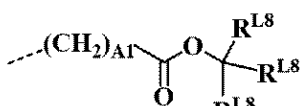
更に、式(A L - 1)で表される酸不安定基として、下記式(A L - 1) - 1～(A L - 1) - 10で表される基も挙げられる。

40

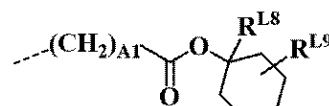
## 【化 1 4】



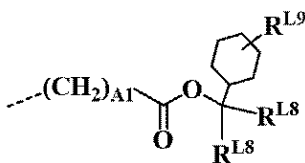
(AL-1)-1



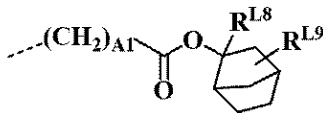
(AL-1)-2



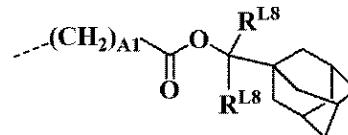
(AL-1)-3



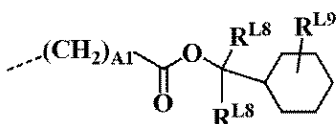
(AL-1)-4



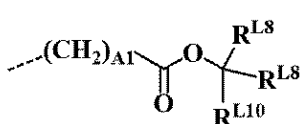
(AL-1)-5



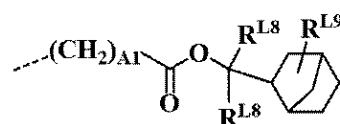
(AL-1)-6



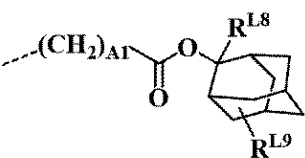
(AL-1)-7



(AL-1)-8



(AL-1)-9



(AL-1)-10

(式中、破線は結合手である。)

## 【0035】

式(A L - 1) - 1 ~ (A L - 1) - 10中、A 1は、前記と同じである。R<sup>L8</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 10の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数6 ~ 20のアリール基である。R<sup>L9</sup>は、水素原子又は炭素数1 ~ 10の飽和ヒドロカルビル基である。R<sup>L10</sup>は、炭素数2 ~ 10の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数6 ~ 20のアリール基である。前記飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

## 【0036】

式(A L - 2)中、R<sup>L2</sup>及びR<sup>L3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1 ~ 18、好ましくは1 ~ 10の飽和ヒドロカルビル基である。前記飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、n - オクチル基等が挙げられる。

## 【0037】

式(A L - 2)中、R<sup>L4</sup>は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1 ~ 18、好ましくは1 ~ 10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。前記ヒドロカルビル基としては、炭素数1 ~ 18の飽和ヒドロカルビル基等が挙げられ、これらの水素原子の一部が、ヒドロキシ基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等で置換されていてもよい。このような置換された飽和ヒドロカルビル基としては、以下に示すもの等が挙げられる。

10

20

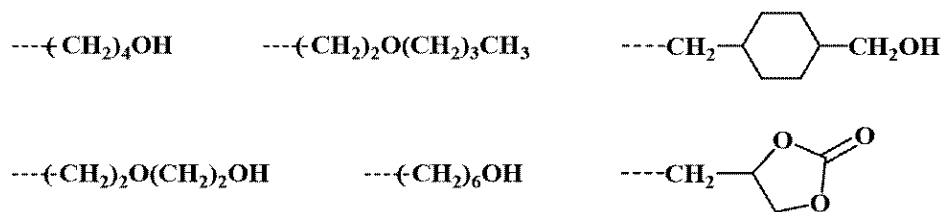
30

40

50



## 【化 1 5】



(式中、破線は結合手である。)

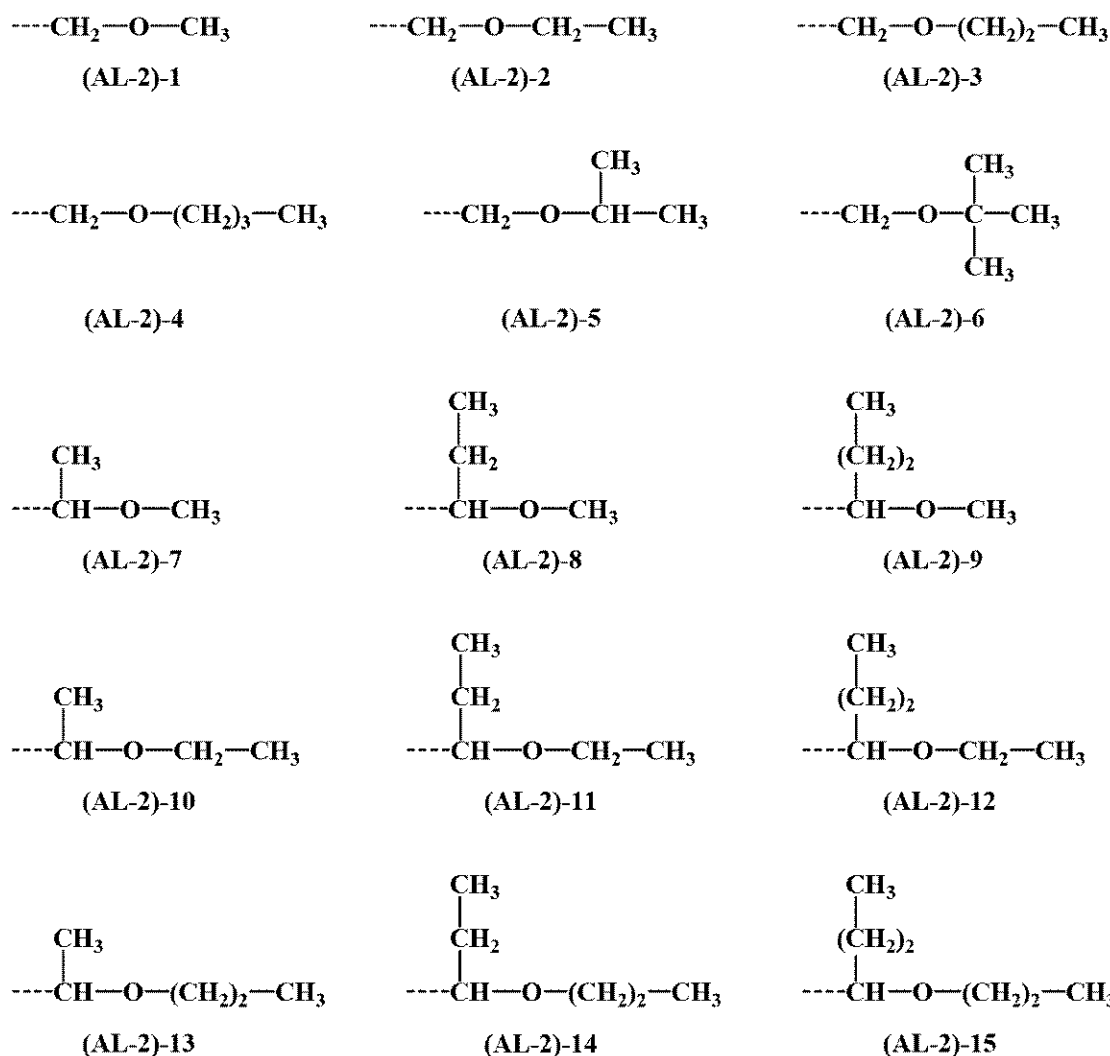
## 【0038】

$R^{L2}$ と $R^{L3}$ と、 $R^{L2}$ と $R^{L4}$ と、又は $R^{L3}$ と $R^{L4}$ とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、又は炭素原子と酸素原子と共に環を形成してもよく、この場合、環の形成に關与する $R^{L2}$ 及び $R^{L3}$ 、 $R^{L2}$ 及び $R^{L4}$ 、又は $R^{L3}$ 及び $R^{L4}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~18、好ましくは1~10のアルカンジイル基である。これらが結合して得られる環の炭素数は、好ましくは3~10、より好ましくは4~10である。

## 【0039】

式(AL-2)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式(AL-2)-1~(AL-2)-69で表される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、破線は結合手である。

## 【化 1 6】



## 【0040】

10

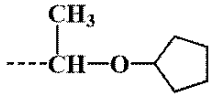
20

30

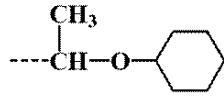
40

50

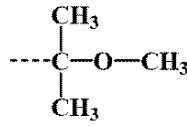
## 【化 1 7】



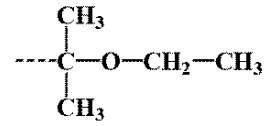
(AL-2)-16



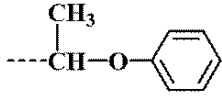
(AL-2)-17



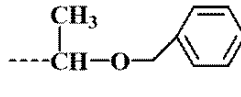
(AL-2)-18



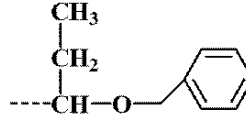
(AL-2)-19



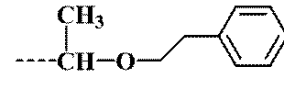
(AL-2)-20



(AL-2)-21

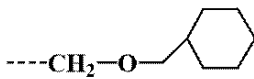


(AL-2)-22

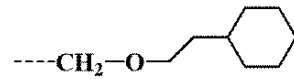


(AL-2)-23

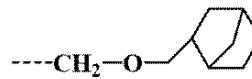
10



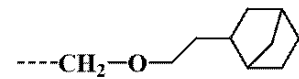
(AL-2)-24



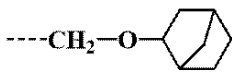
(AL-2)-25



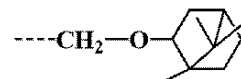
(AL-2)-26



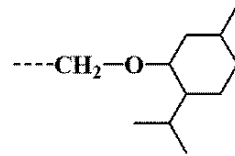
(AL-2)-27



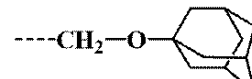
(AL-2)-28



(AL-2)-29

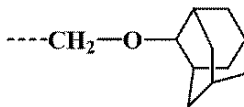


(AL-2)-30

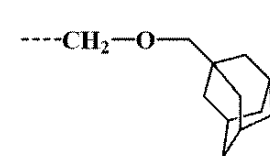


(AL-2)-31

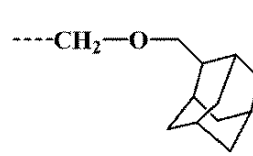
20



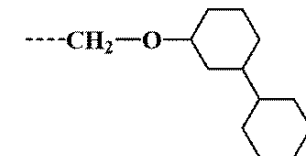
(AL-2)-32



(AL-2)-33

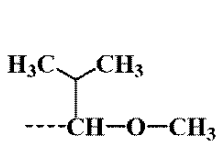


(AL-2)-34

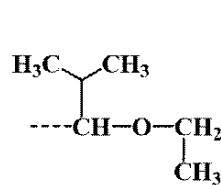


(AL-2)-35

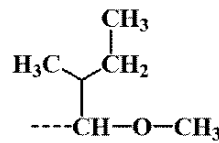
30



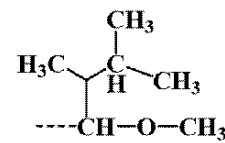
(AL-2)-36



(AL-2)-37



(AL-2)-38

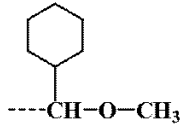


(AL-2)-39

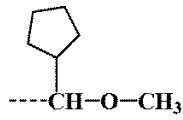
40

## 【 0 0 4 1】

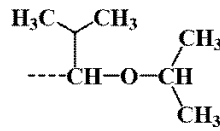
【化 1 8】



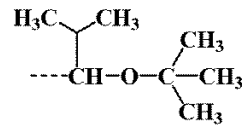
(AL-2)-40



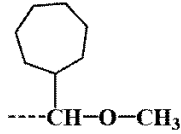
(AL-2)-41



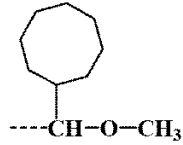
(AL-2)-42



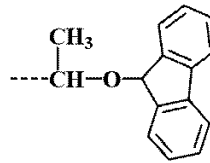
(AL-2)-43



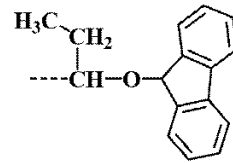
(AL-2)-44



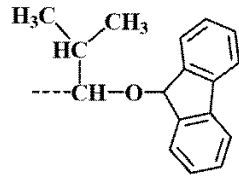
(AL-2)-45



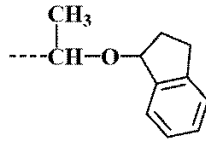
(AL-2)-46



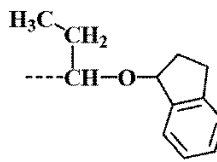
(AL-2)-47



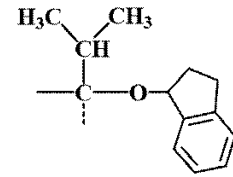
(AL-2)-48



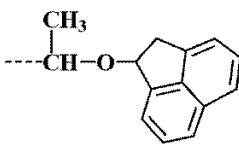
(AL-2)-49



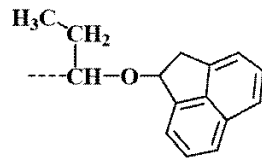
(AL-2)-50



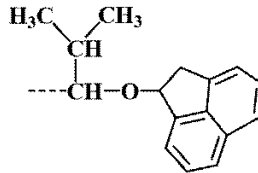
(AL-2)-51



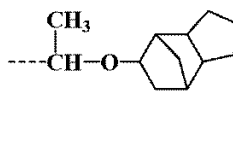
(AL-2)-52



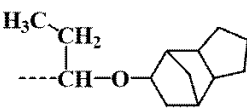
(AL-2)-53



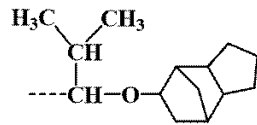
(AL-2)-54



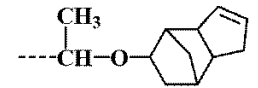
(AL-2)-55



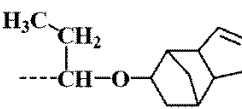
(AL-2)-56



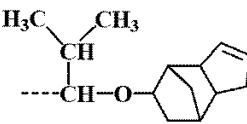
(AL-2)-57



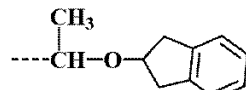
(AL-2)-58



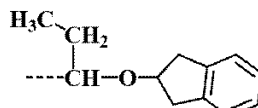
(AL-2)-59



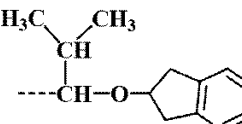
(AL-2)-60



(AL-2)-61



(AL-2)-62



(AL-2)-63

【 0 0 4 2】

10

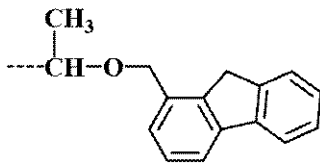
20

30

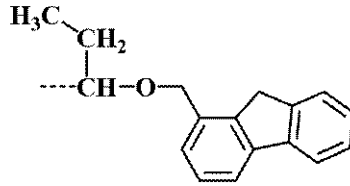
40

50

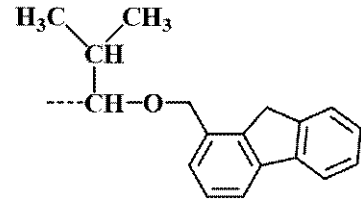
## 【化19】



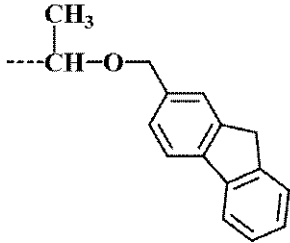
(AL-2)-64



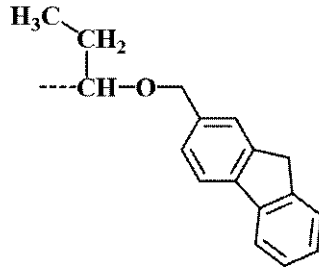
(AL-2)-65



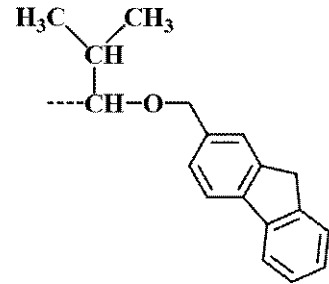
(AL-2)-66



(AL-2)-67



(AL-2)-68



(AL-2)-69

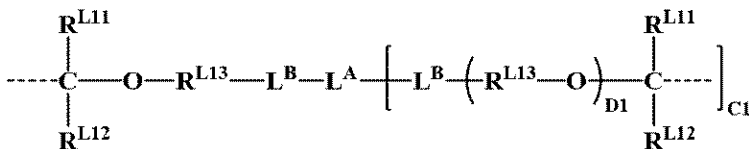
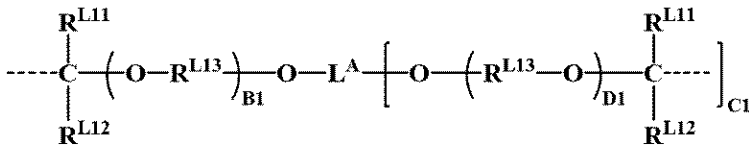
## 【0043】

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

## 【0044】

また、酸不安定基として、下記式(A L - 2 a)又は(A L - 2 b)で表される基が挙げられる。前記酸不安定基によって、ベースポリマーが分子間又は分子内架橋されていてもよい。

## 【化20】



(式中、破線は結合手である。)

## 【0045】

式(A L - 2 a)又は(A L - 2 b)中、 $\text{R}^{\text{L11}}$ 及び $\text{R}^{\text{L12}}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~8の飽和ヒドロカルビル基である。前記飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。また、 $\text{R}^{\text{L11}}$ と $\text{R}^{\text{L12}}$ とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、この場合、 $\text{R}^{\text{L11}}$ 及び $\text{R}^{\text{L12}}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルカンジイル基である。 $\text{R}^{\text{L13}}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~10の飽和ヒドロカルビレン基であり、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。B1及びD1は、それぞれ独立に、0~10の整数、好ましくは0~5の整数であり、C1は、1~7の整数、好ましくは1~3の整数である。

## 【0046】

式(A L - 2 a)又は(A L - 2 b)中、 $\text{L}^{\text{A}}$ は、(C1 + 1)価の炭素数1~50の脂肪

10

20

30

40

50

族若しくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基である。また、これらの基の炭素原子の一部がヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、又はこれらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。L<sup>A</sup>としては、炭素数1～20の飽和ヒドロカルビレン基、3価飽和炭化水素基、4価飽和炭化水素基等の飽和炭化水素基、炭素数6～30のアリーレン基等が好ましい。前記飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。L<sup>B</sup>は、-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-である。

【0047】

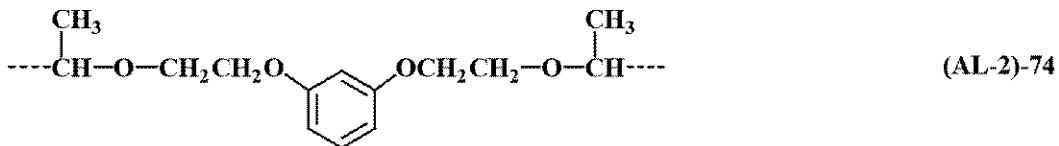
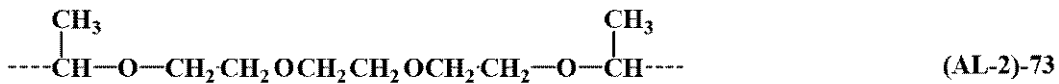
式(AL-2a)又は(AL-2b)で表される架橋型アセタール基としては、下記式(AL-2)-70～(AL-2)-77で表される基等が挙げられる。

10

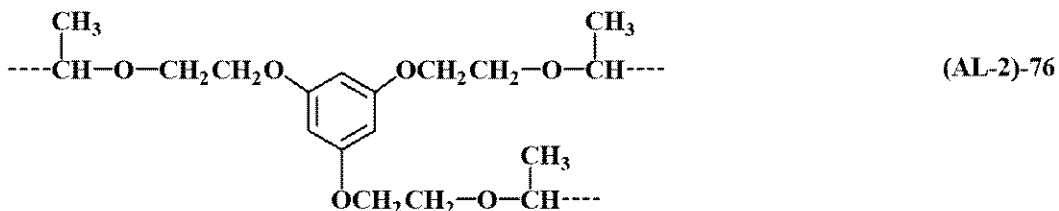
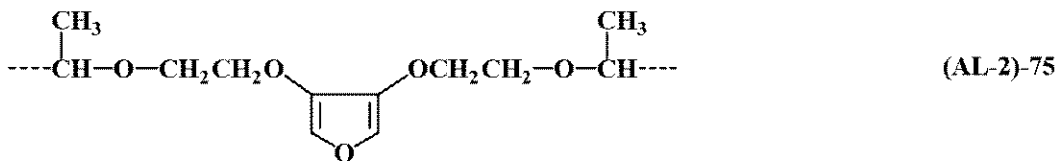
【化21】



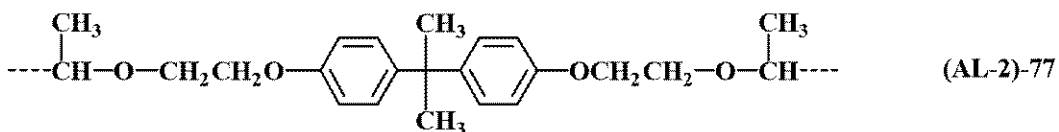
20



30



40



(式中、破線は結合手である。)

【0048】

式(AL-3)中、R<sup>L5</sup>、R<sup>L6</sup>及びR<sup>L7</sup>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

50

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、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環式飽和ヒドロカルビル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 20 の環式不飽和ヒドロカルビル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基等が挙げられる。また、 $R^{L5}$ と $R^{L6}$ と、 $R^{L5}$ と $R^{L7}$ と、又は $R^{L6}$ と $R^{L7}$ とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 20 の脂環を形成してもよい。

## 【0049】

式 (AL-3) で表される基としては、tert-ブチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-ペンチル基等が挙げられる。

10

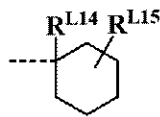
## 【0050】

また、式 (AL-3) で表される基として、下記式 (AL-3) - 1 ~ (AL-3) - 19 で表される基も挙げられる。

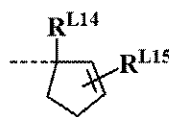
## 【化22】



(AL-3)-1



(AL-3)-2



(AL-3)-3

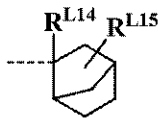


(AL-3)-4

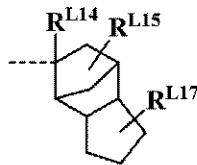


(AL-3)-5

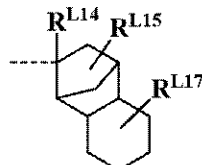
20



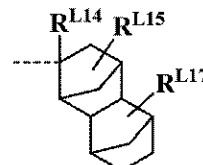
(AL-3)-6



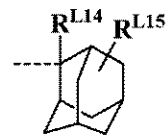
(AL-3)-7



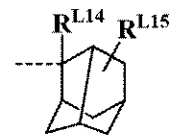
(AL-3)-8



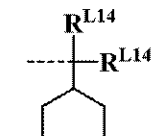
(AL-3)-9



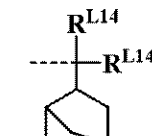
(AL-3)-10



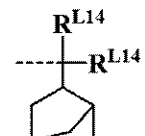
(AL-3)-11



(AL-3)-12

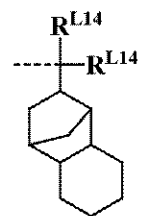


(AL-3)-13

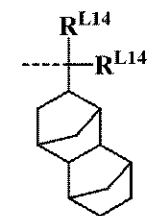


(AL-3)-14

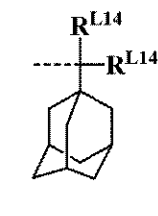
30



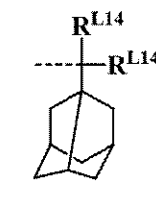
(AL-3)-15



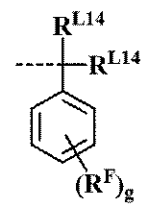
(AL-3)-16



(AL-3)-17



(AL-3)-18



(AL-3)-19

40

(式中、破線は結合手である。)

## 【0051】

式 (AL-3) - 1 ~ (AL-3) - 19 中、 $R^{L14}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。 $R^{L15}$  及び  $R^{L17}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビル基である。 $R^{L16}$  は、炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。前記飽和ヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。また、前記アリール基としては、フェニル基等が好ましい。 $R^F$  は

50

、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。gは、1～5の整数である。

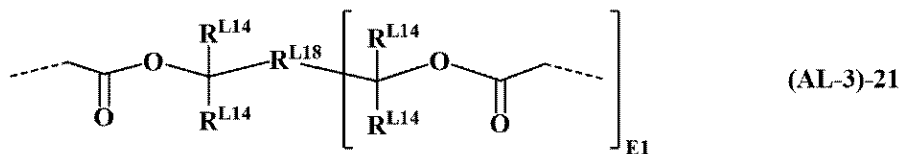
【0052】

更に、酸不安定基として、下記式(AL-3)-20又は(AL-3)-21で表される基が挙げられる。前記酸不安定基によって、ポリマーが分子内あるいは分子間架橋されていてもよい。

【化23】



10



(式中、破線は結合手である。)

【0053】

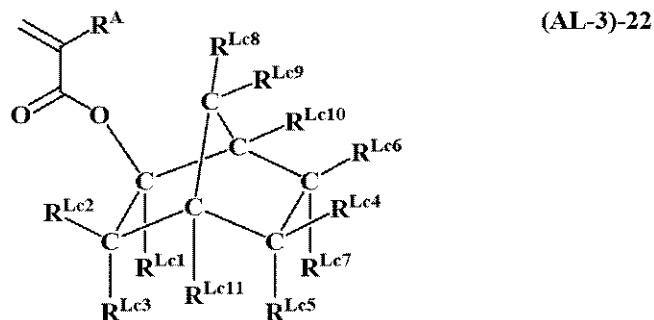
式(AL-3)-20及び(AL-3)-21中、R<sup>L14</sup>は、前記と同じ。R<sup>L18</sup>は、炭素数1～20の(E1+1)価の飽和ヒドロカルビルン基、又は炭素数6～20の(E1+1)価のアリーレン基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。前記飽和ヒドロカルビルン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。E1は、1～3の整数である。

20

【0054】

式(AL-3)で表される酸不安定基を含む繰り返し単位を与えるモノマーとしては、下記式(AL-3)-22で表されるエキソ体構造を含む(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【化24】



30

【0055】

式(AL-3)-22中、R<sup>A</sup>は、前記と同じ。R<sup>Lc1</sup>は、炭素数1～8の飽和ヒドロカルビルン基又は置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基である。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。R<sup>Lc2</sup>～R<sup>Lc11</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～15のヒドロカルビルン基である。前記ヘテロ原子としては、酸素原子等が挙げられる。前記ヒドロカルビルン基としては、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～15のアリール基等が挙げられる。R<sup>Lc2</sup>とR<sup>Lc3</sup>と、R<sup>Lc4</sup>とR<sup>Lc6</sup>と、R<sup>Lc4</sup>とR<sup>Lc7</sup>と、R<sup>Lc5</sup>とR<sup>Lc7</sup>と、R<sup>Lc5</sup>とR<sup>Lc11</sup>と、R<sup>Lc6</sup>とR<sup>Lc10</sup>と、R<sup>Lc8</sup>とR<sup>Lc9</sup>と又はR<sup>Lc9</sup>とR<sup>Lc10</sup>とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、この場合、結合に関与する基は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよいヒドロカルビルン基である。また、R<sup>Lc2</sup>とR<sup>Lc11</sup>と、R

40

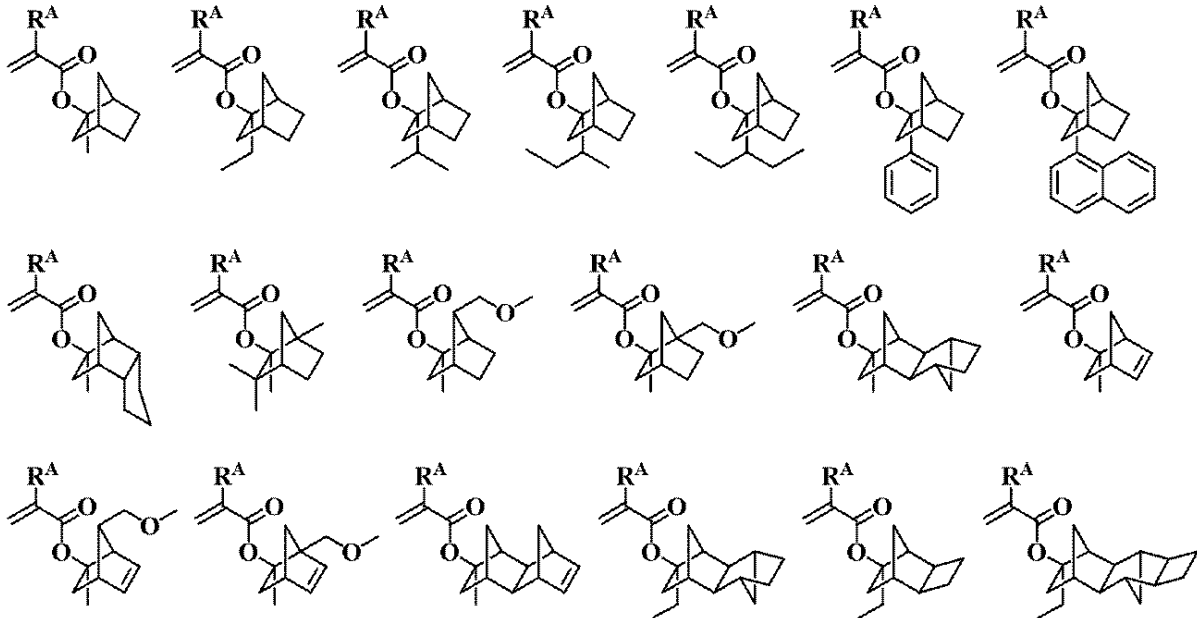
50

Lc<sup>8</sup>とR<sup>Lc11</sup>と、又はR<sup>Lc4</sup>とR<sup>Lc6</sup>とは、隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。なお、本式により、鏡像体も表す。

【0056】

ここで、式(AL-3)-22で表される繰り返し単位を与えるモノマーとしては、特開2000-327633号公報に記載されたもの等が挙げられる。具体的には、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R<sup>A</sup>は、前記と同じである。

【化25】



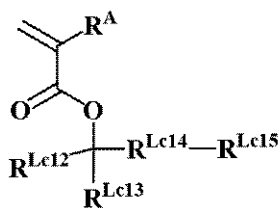
10

20

【0057】

式(AL-3)で表される酸不安定基を含む繰り返し単位を与えるモノマーとしては、下記式(AL-3)-23で表される、フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を含む(メタ)アクリル酸エステルも挙げられる。

【化26】



30

【0058】

式(AL-3)-23中、R<sup>A</sup>は、前記と同じ。R<sup>Lc12</sup>及びR<sup>Lc13</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~10のヒドロカルビル基である。R<sup>Lc12</sup>とR<sup>Lc13</sup>とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂環を形成してもよい。R<sup>Lc14</sup>は、フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基である。R<sup>Lc15</sup>は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~10のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、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1~10の飽和ヒドロカルビル基等が挙げられる。

40

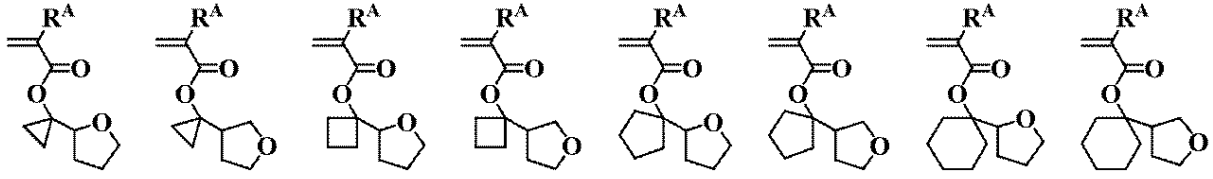
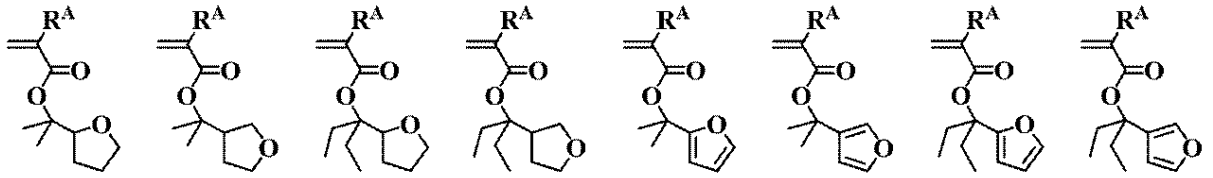
【0059】

式(AL-3)-23で表される繰り返し単位を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R<sup>A</sup>は、前記と同じであり、Acはアセチル基であり、Meはメチル基である。

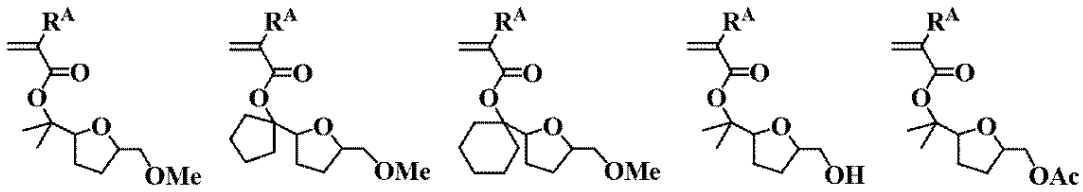
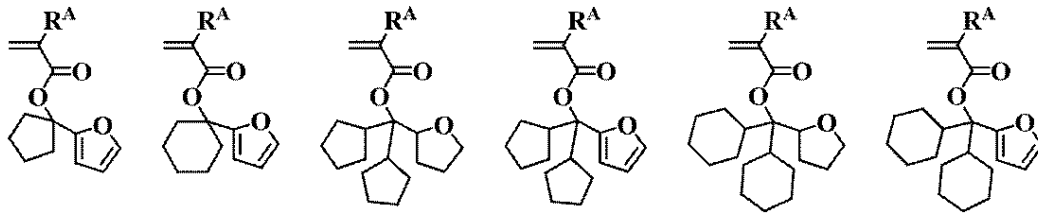
50



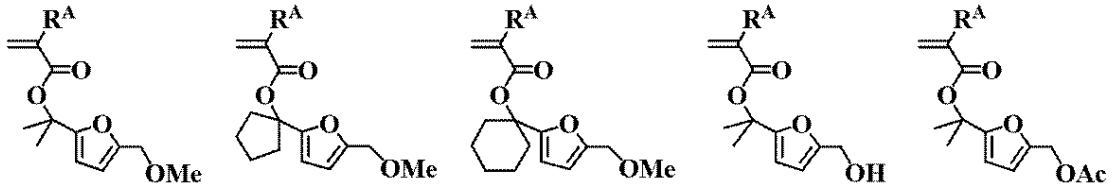
【化 2 7】



10



20



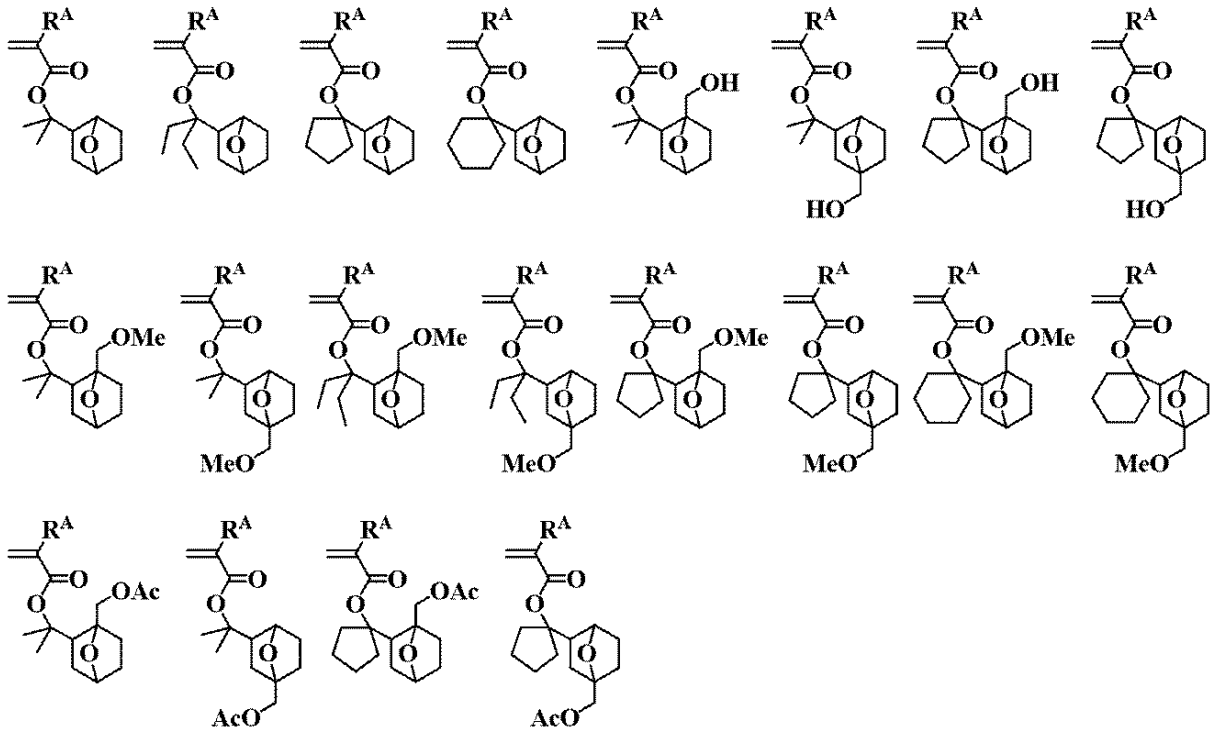
【 0 0 6 0】

30

40

50

## 【化 2 8】



10

20

## 【0061】

前記ベースポリマーは、更に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、シアノ基、アミド結合、 $-O-C(=O)-S-$ 及び $-O-C(=O)-NH-$ から選ばれる密着性基を含む繰り返し単位  $c$  を含んでもよい。

## 【0062】

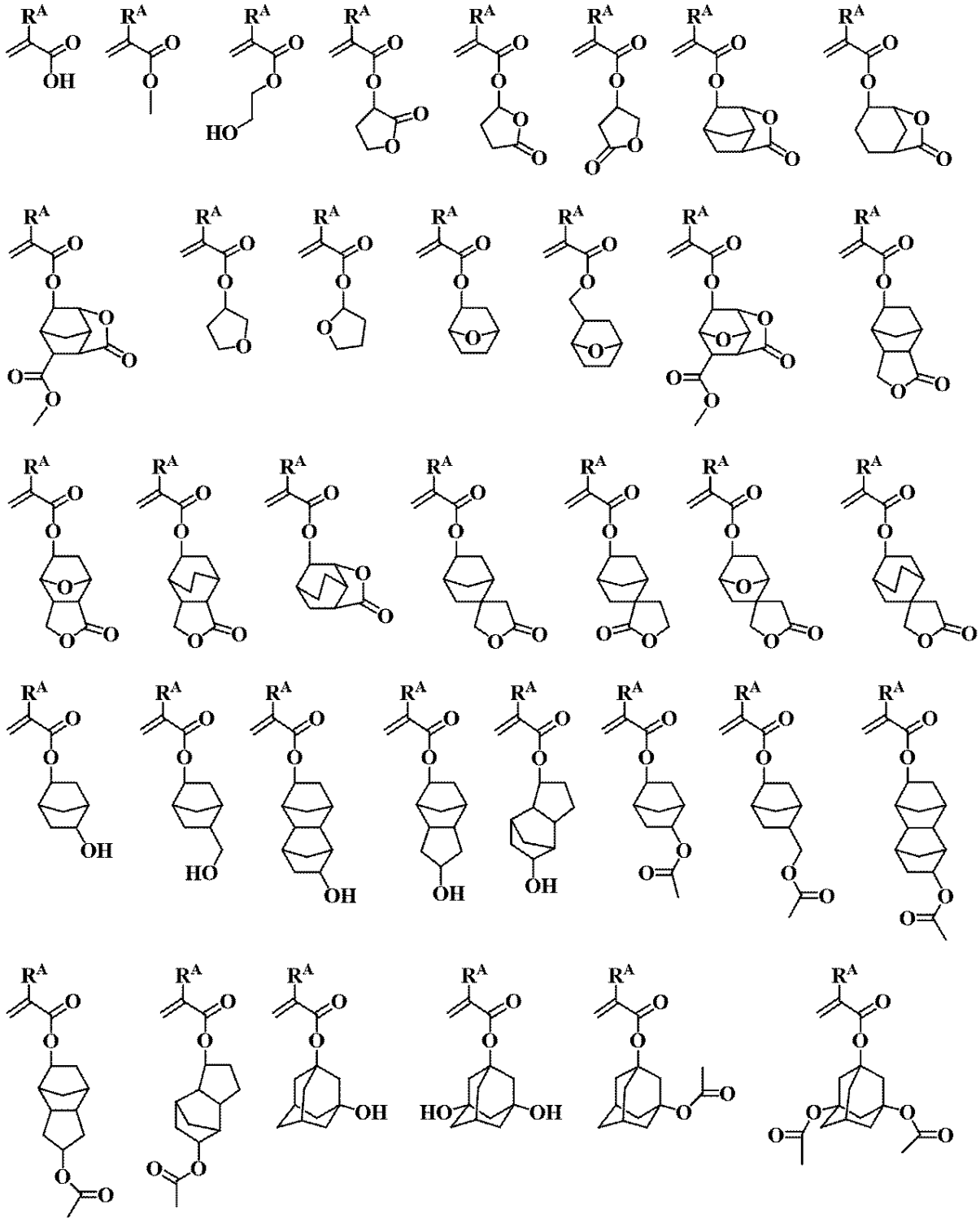
繰り返し単位  $c$  を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 $R^A$ は、前記と同じである。

30

40

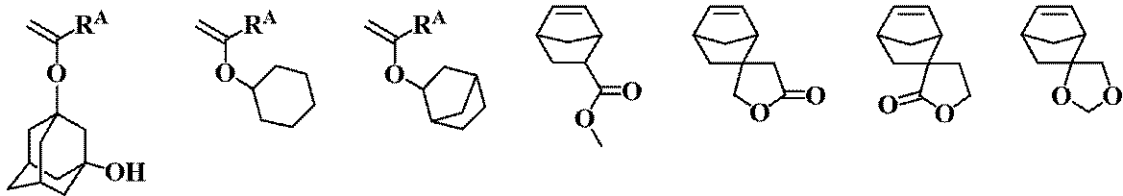
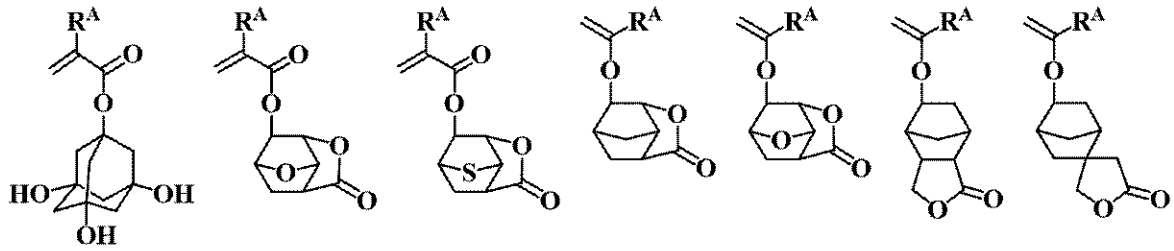
50

【化 2 9】

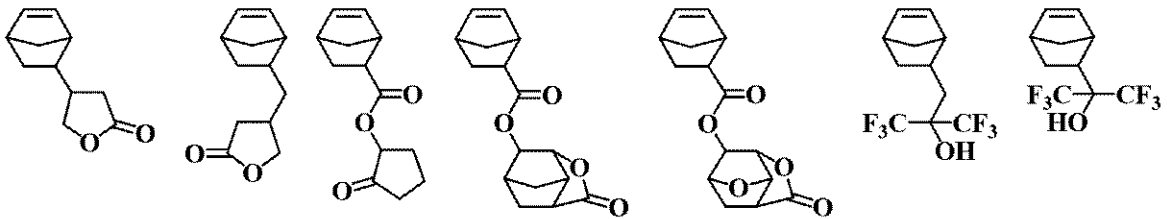


【 0 0 6 3】

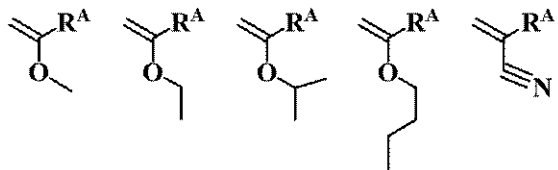
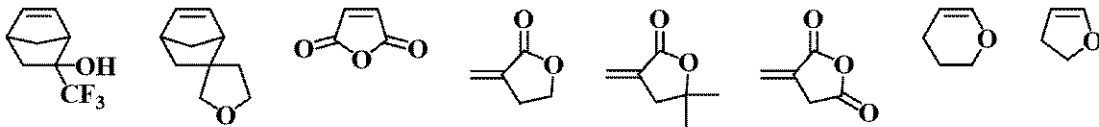
【化 3 0】



10



20



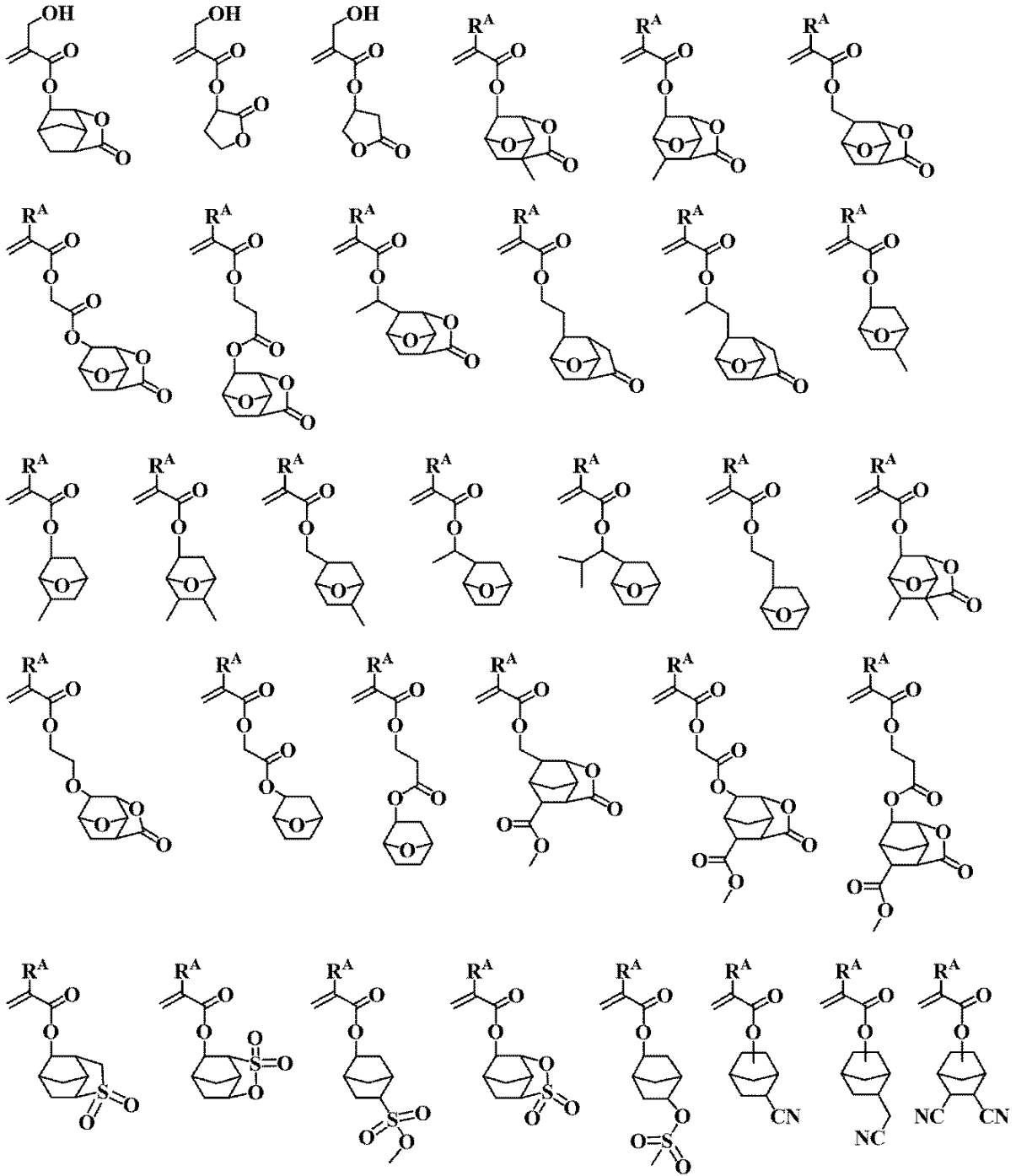
30

【 0 0 6 4】

40

50

【化 3 1】



【 0 0 6 5 】

10

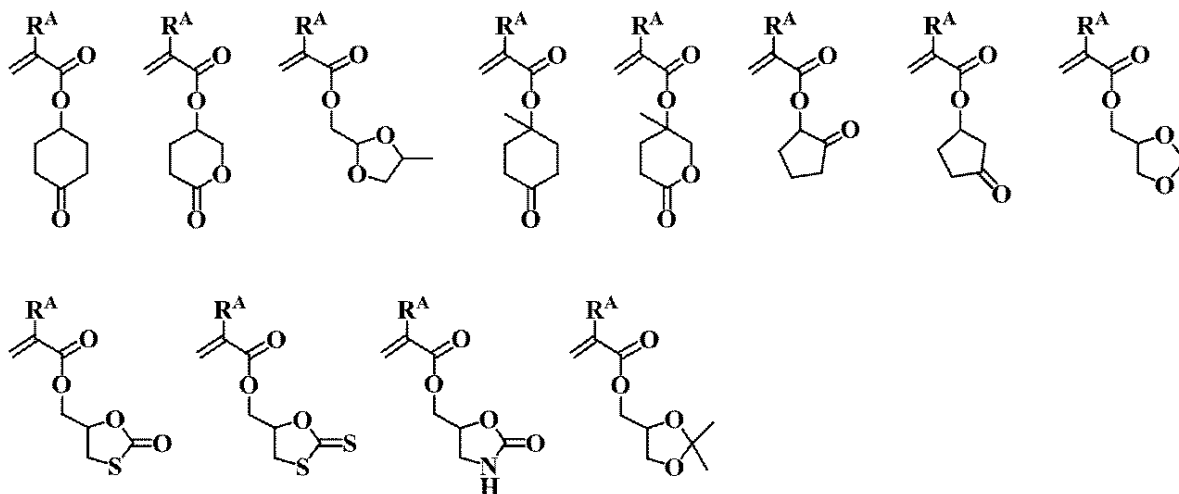
20

30

40

50

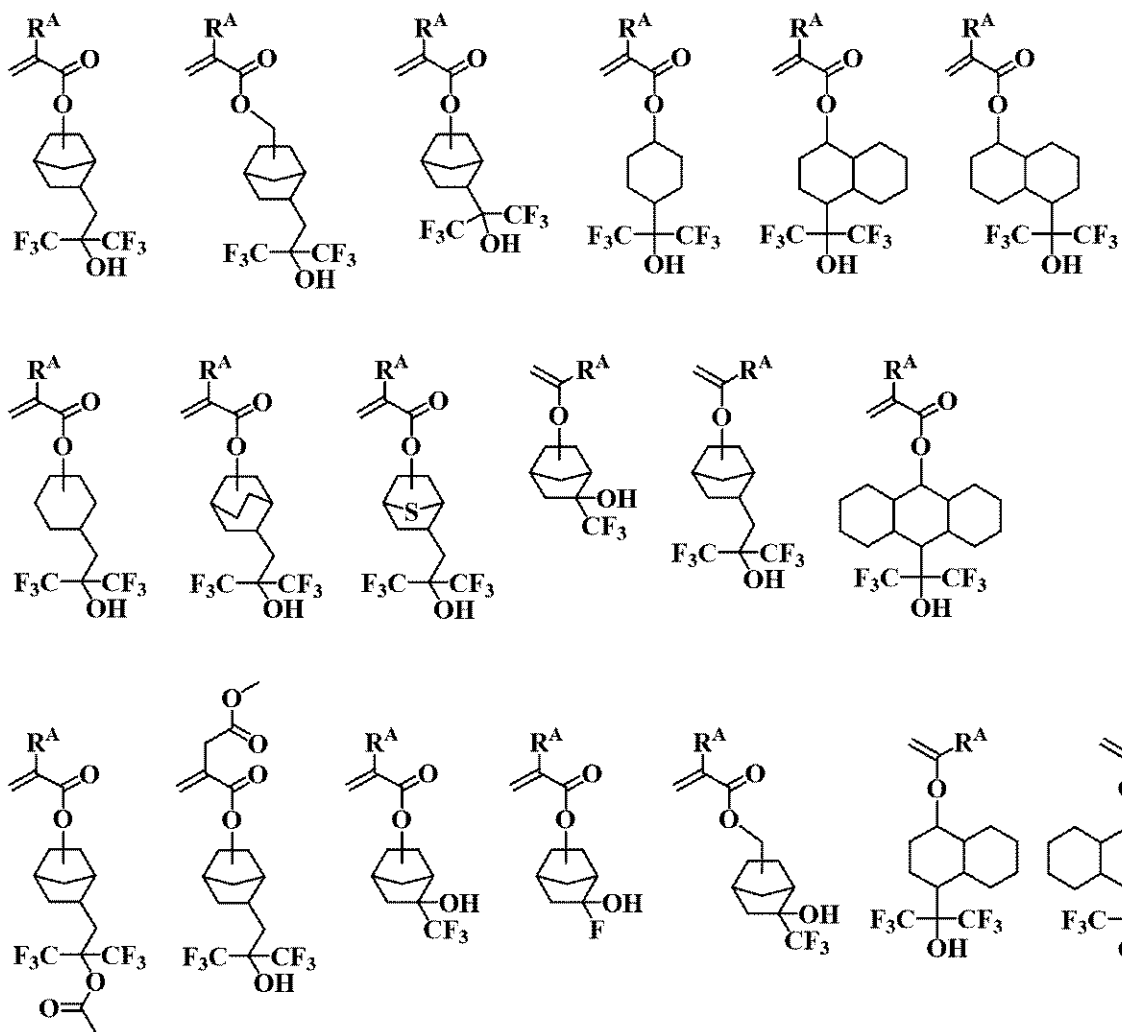
## 【化 3 2】



10

## 【 0 0 6 6】

## 【化 3 3】



20

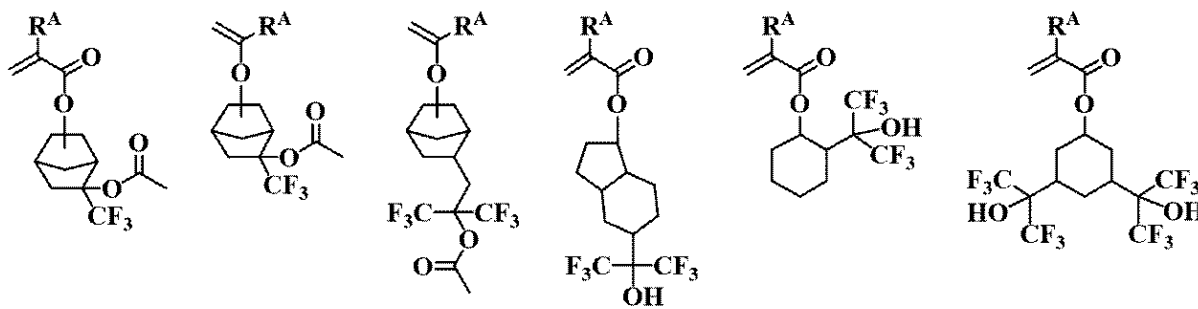
30

40

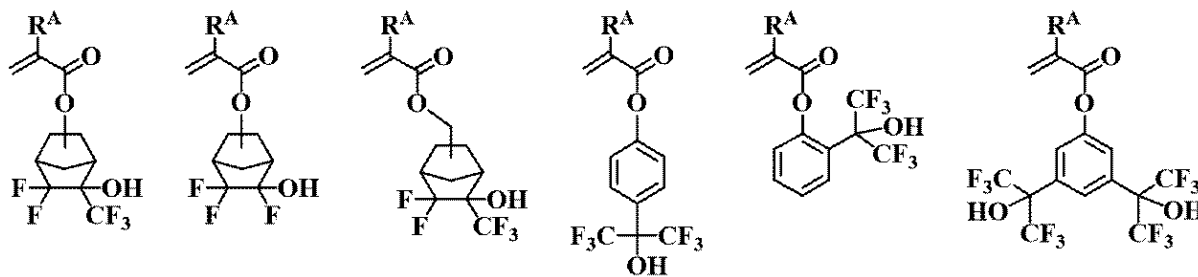
## 【 0 0 6 7】

50

【化 3 4】



10



【 0 0 6 8 】

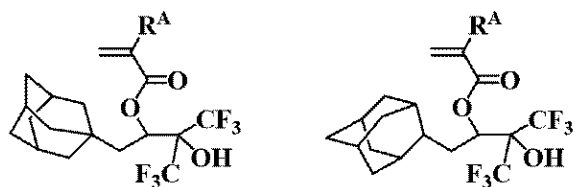
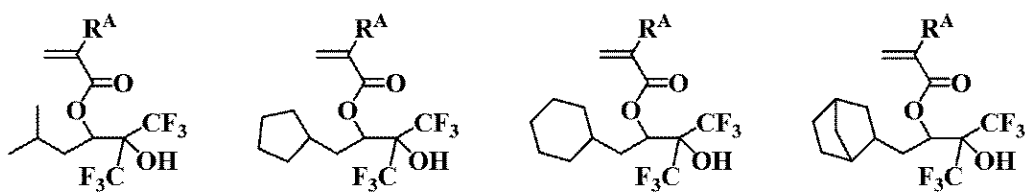
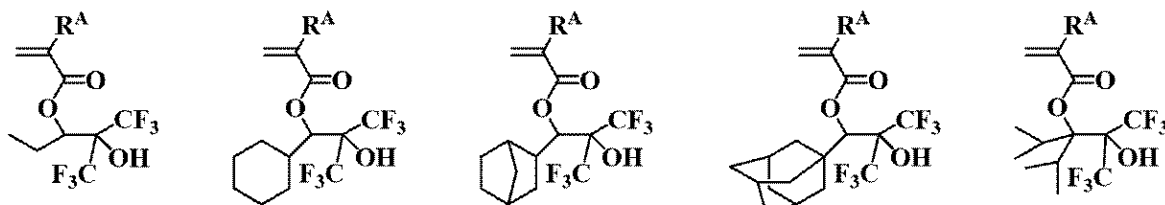
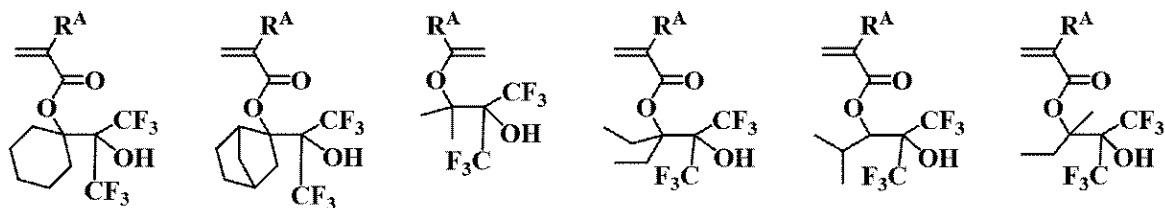
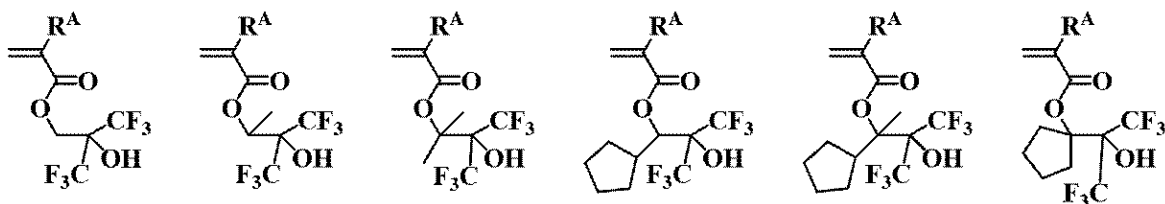
20

30

40

50

【化 3 5】



【 0 0 6 9 】

10

20

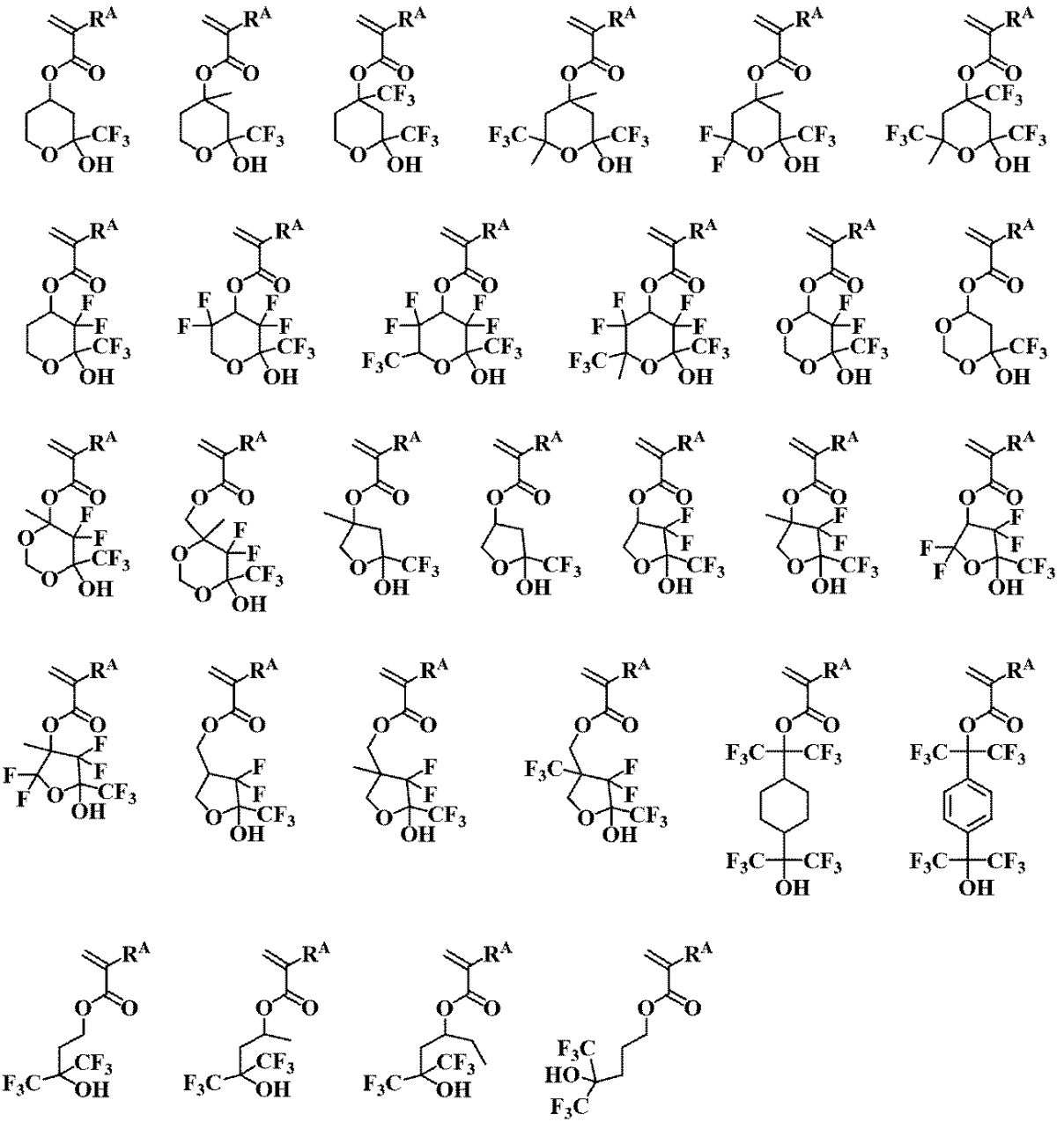
30

40

50



【化 3 6】



10

20

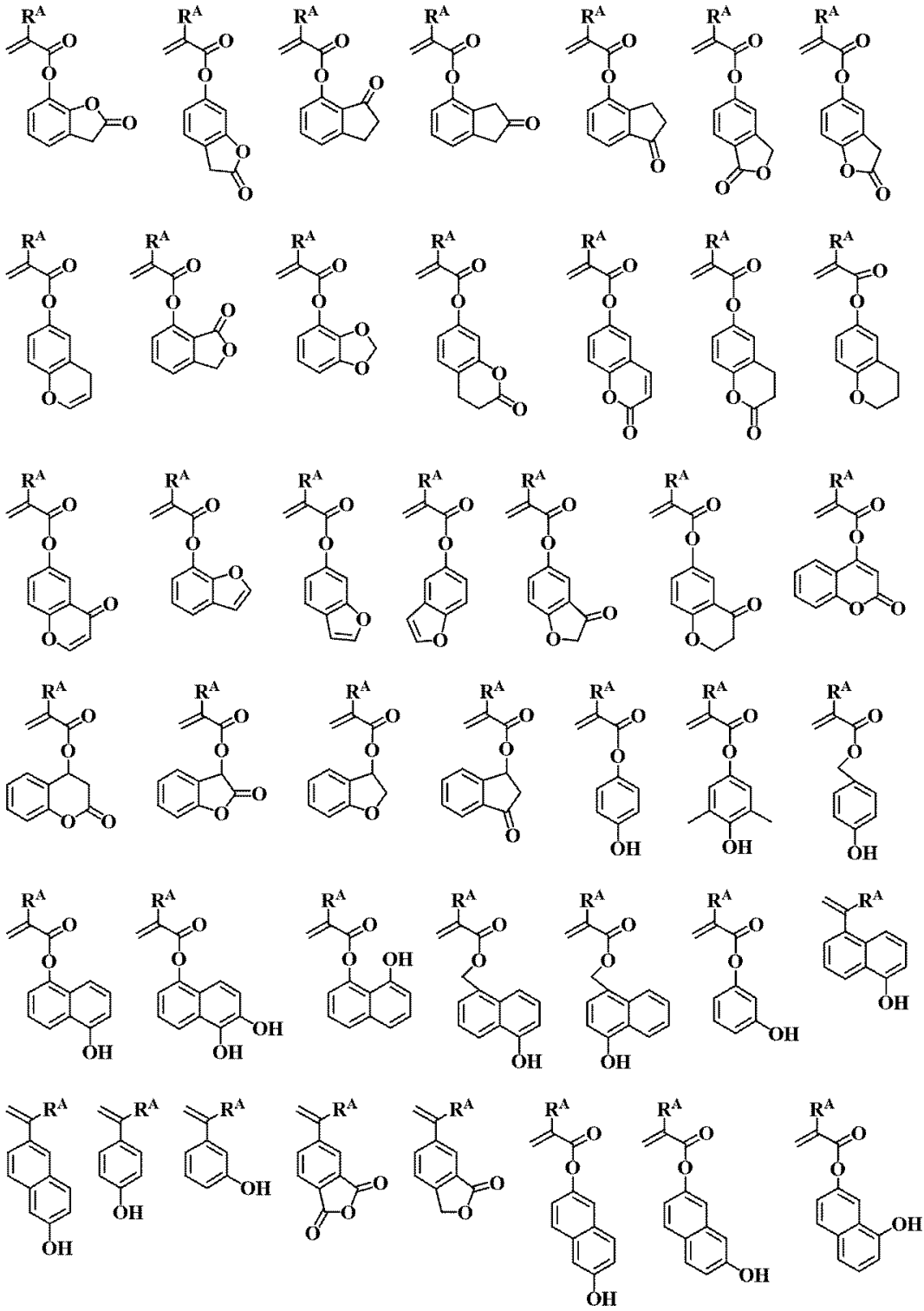
30

【 0 0 7 0 】

40

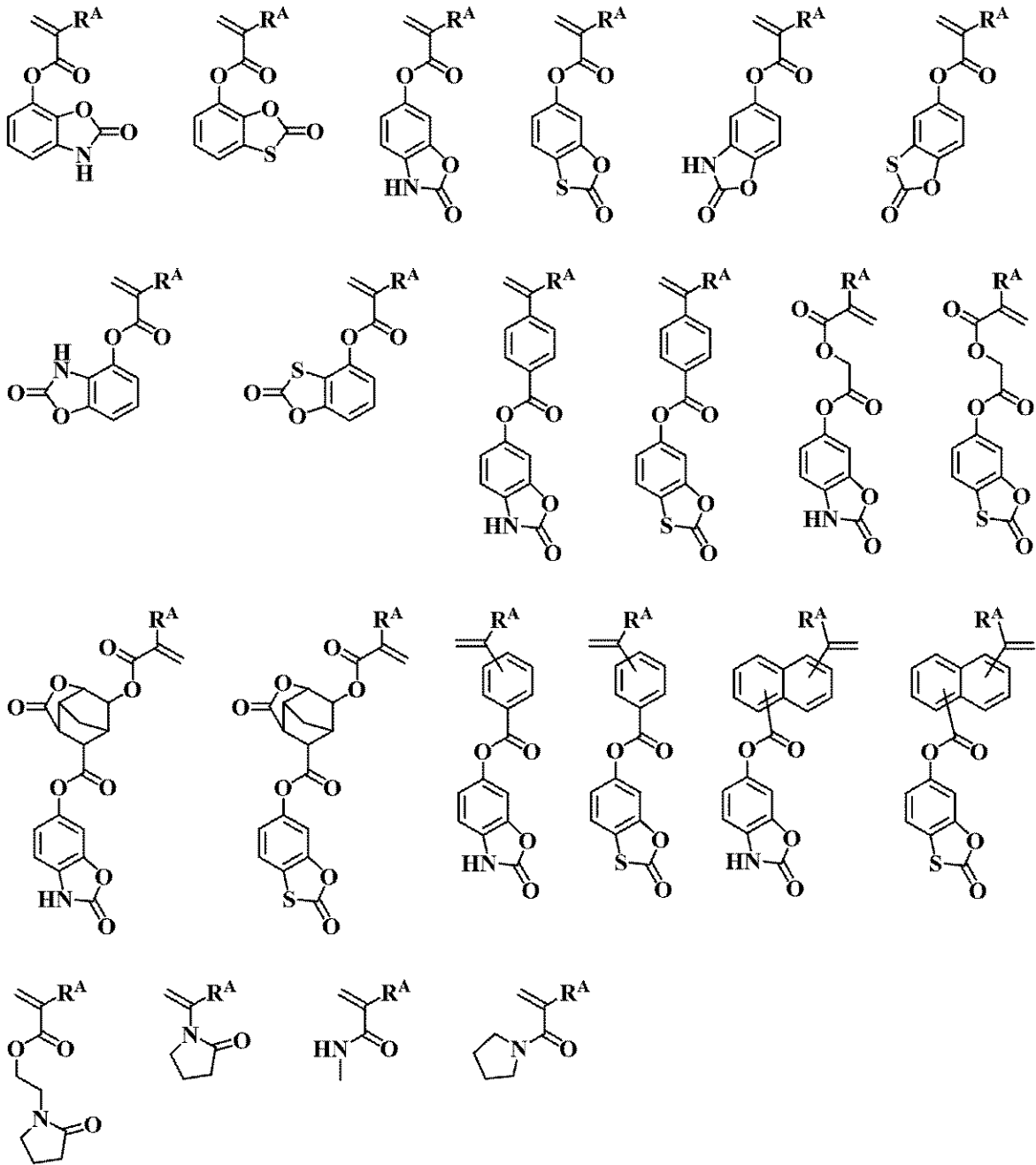
50

【化 3 7】



【 0 0 7 1】

## 【化 3 8】



## 【0072】

前記ベースポリマーは、更に、重合性不飽和結合を含むオニウム塩に由来する繰り返し単位  $d$  を含んでもよい。好ましい繰り返し単位  $d$  としては、下記式 (  $d 1$  ) で表される繰り返し単位 ( 以下、繰り返し単位  $d 1$  ともいう。 )、下記式 (  $d 2$  ) で表される繰り返し単位 ( 以下、繰り返し単位  $d 2$  ともいう。 ) 及び下記式 (  $d 3$  ) で表される繰り返し単位 ( 以下、繰り返し単位  $d 3$  ともいう。 ) が挙げられる。なお、繰り返し単位  $d 1 \sim d 3$  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。

10

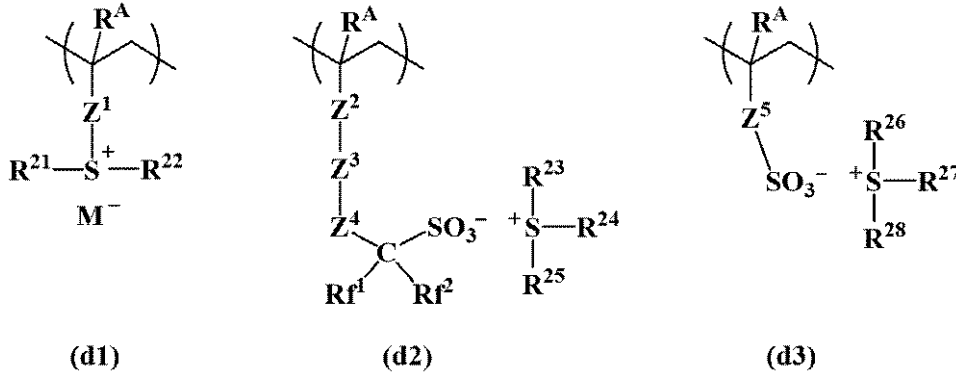
20

30

40

50

## 【化 3 9】



10

## 【0073】

式(d1)~(d3)中、 $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 $Z^1$ は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 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、フェニレン基、ナフチレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 $Z^2$ は、単結合又はエステル結合である。 $Z^3$ は、単結合、 $-Z^{31}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{31}-O-$ 又は $-Z^{31}-O-C(=O)-$ である。 $Z^{31}$ は、炭素数1~12のヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合、ヨウ素原子又は臭素原子を含んでいてもよい。 $Z^4$ は、単結合、メチレン基又は2,2,2-トリフルオロ-1,1-エタンジイル基である。 $Z^5$ 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、 $-O-Z^{51}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{51}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ である。 $Z^{51}$ は、炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基又はこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

20

## 【0074】

式(d2)中、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ 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、少なくとも1つはフッ素原子である。特に、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ がともにフッ素原子であることが好ましい。

30

## 【0075】

式(d1)~(d3)中、 $R^{21}$ ~ $R^{28}$ 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。前記ヒドロカルビル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、後述する式(1-1)及び(1-2)中の $R^{101}$ ~ $R^{105}$ の説明において例示するものと同様のものが挙げられる。

## 【0076】

また、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ 又は $R^{26}$ 及び $R^{27}$ が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。このとき、前記環としては、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後述するものと同様のものが挙げられる。

40

## 【0077】

式(d1)中、 $M^-$ は、非求核性対向イオンである。前記非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン、トリフレートイオン、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネートイオン、ノナフルオロブタンスルホネートイオン等のフルオロアルキルスルホネートイオン、トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、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

50

イオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミドイオン等のイミド酸イオン、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドイオン、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドイオン等のメチド酸イオンが挙げられる。

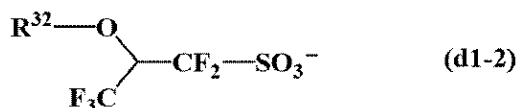
【0078】

前記非求核性対向イオンとしては、更に、下記式(d1-1)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(d1-2)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。

【化40】



10



【0079】

式(d1-1)中、 $R^{31}$ は、水素原子、又は炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、ラクトン環又はフッ素原子を含んでいてもよい。前記ヒドロカルビル基は、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。

20

【0080】

式(d1-2)中、 $R^{32}$ は、水素原子、炭素数1~30のヒドロカルビル基又は炭素数2~30のヒドロカルビルカルボニル基であり、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。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。前記ヒドロカルビル基の具体例としては、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。

【0081】

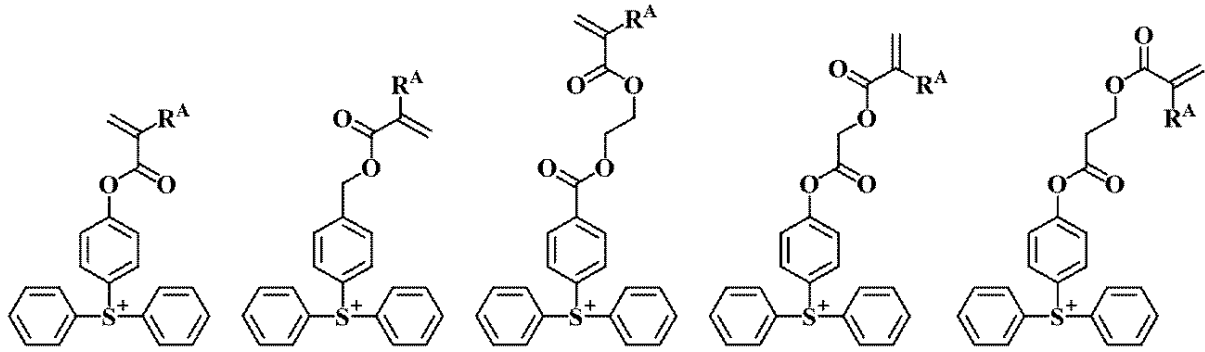
30

繰り返し単位d1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。

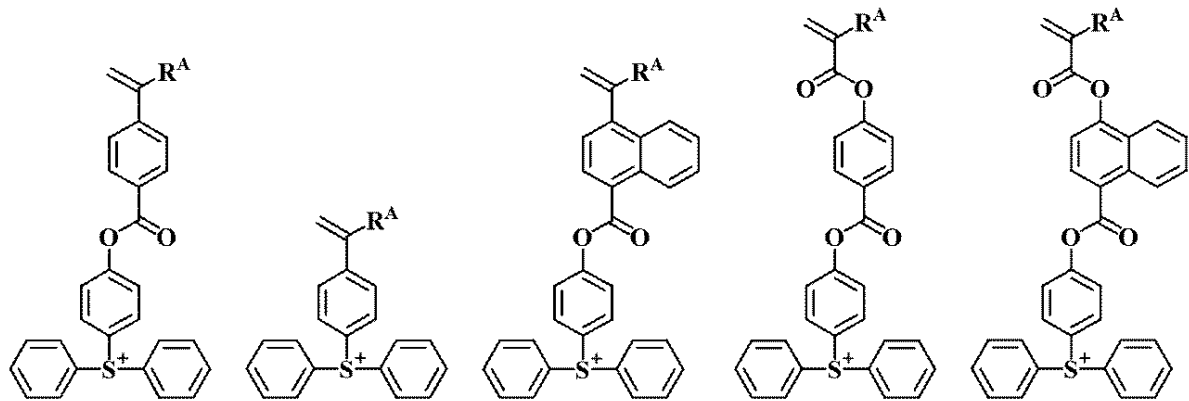
40

50

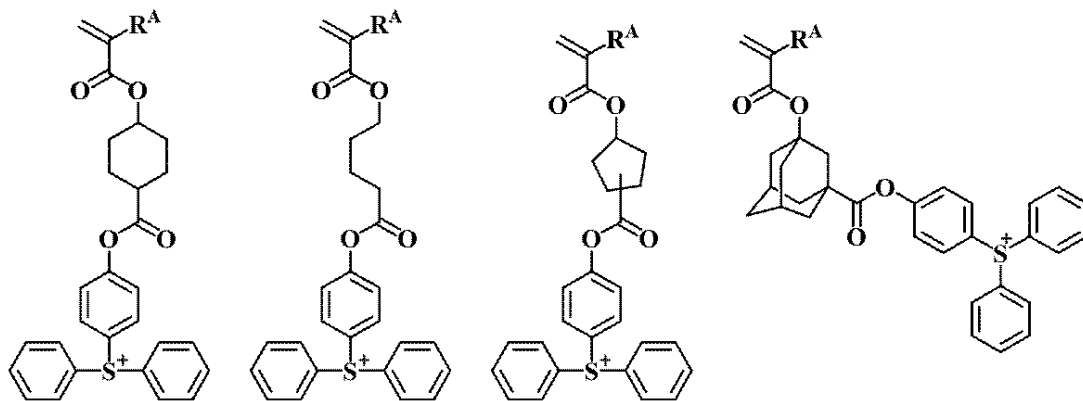
## 【化 4 1】



10



20



30

## 【0082】

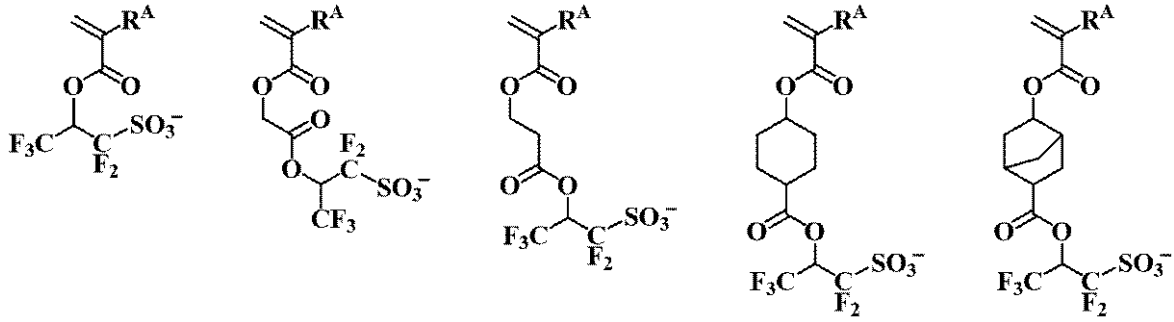
繰返し単位 d 2 又 d 3 を与えるモノマーのカチオンの具体例としては、式 (1 - 1) で表されるスルホニウム塩のカチオンとして後述するものと同様のものが挙げられる。

## 【0083】

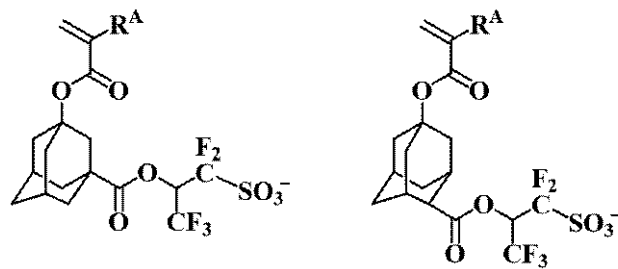
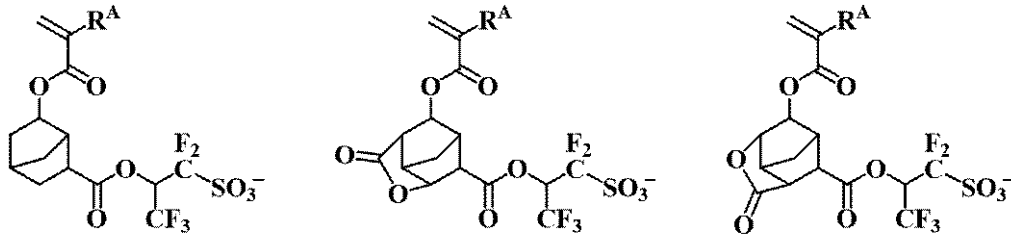
繰返し単位 d 2 を与えるモノマーのアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R<sup>A</sup>は、前記と同じである。

40

【化 4 2】



10



20

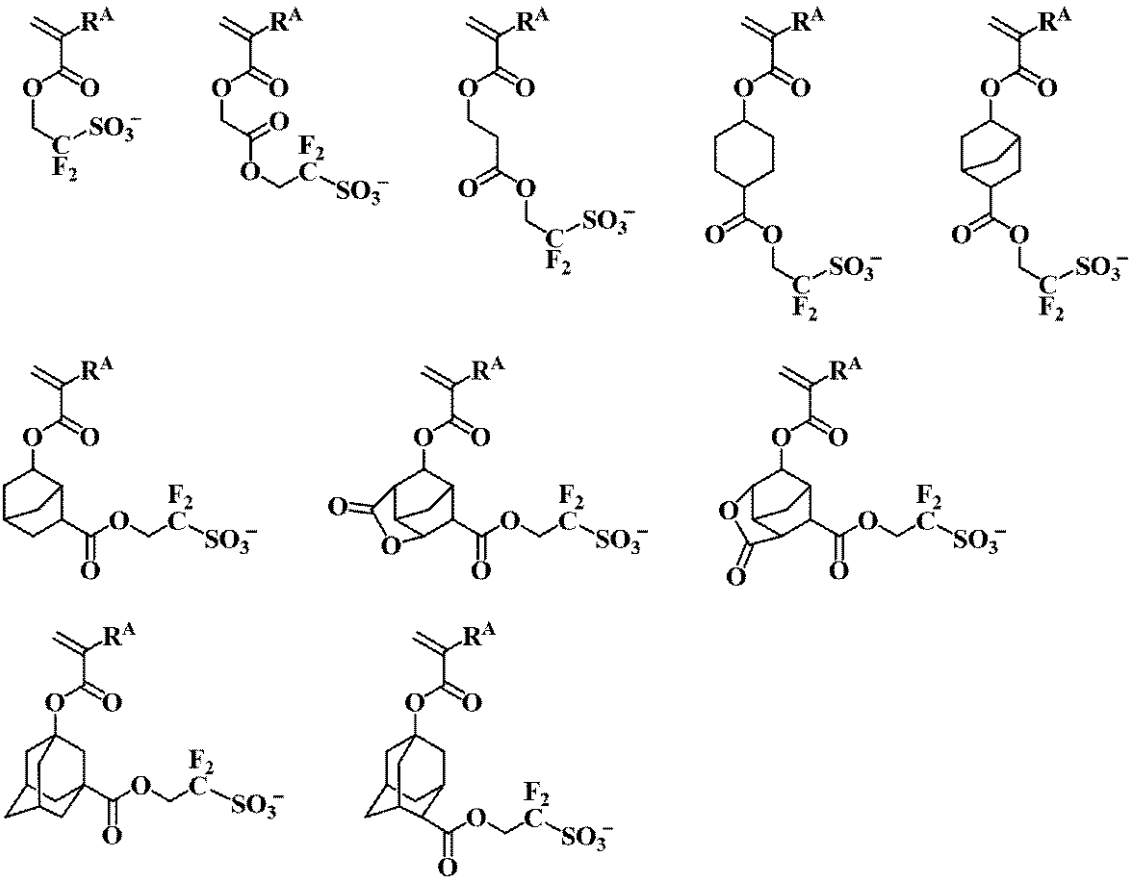
【 0 0 8 4 】

30

40

50

【化 4 3】

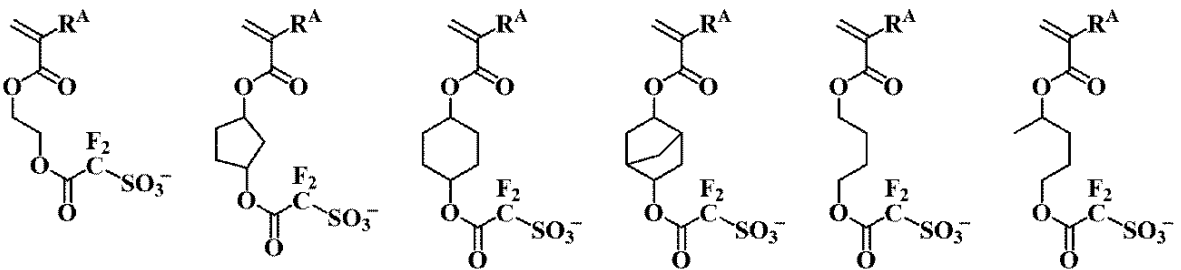


10

20

【 0 0 8 5】

【化 4 4】



30

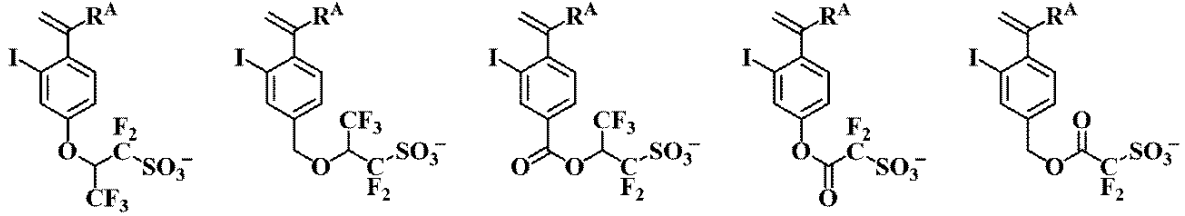
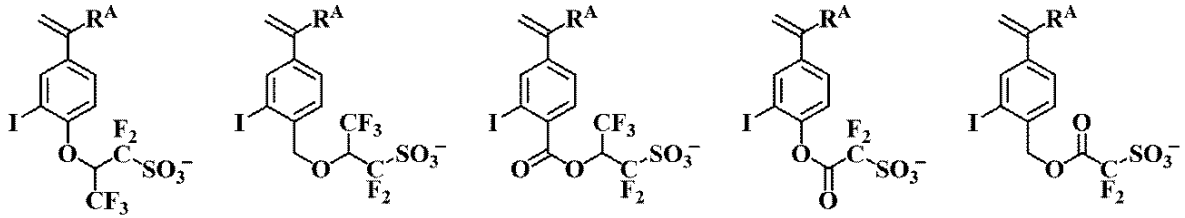
【 0 0 8 6】

40

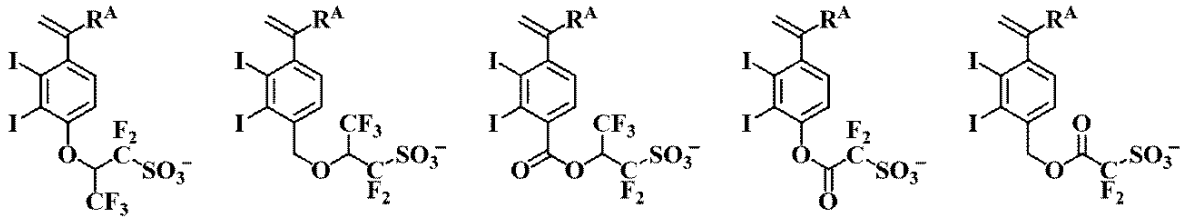
50



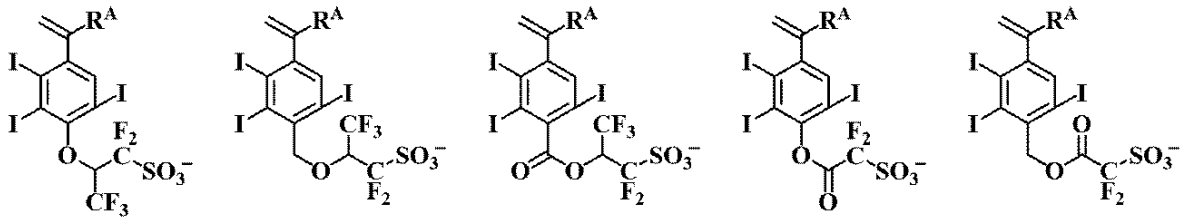
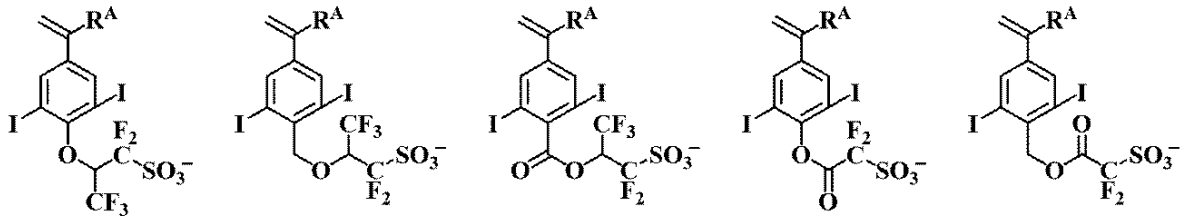
【化 4 5】



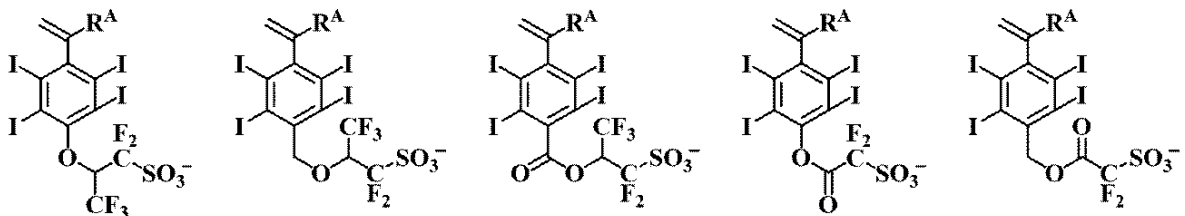
10



20



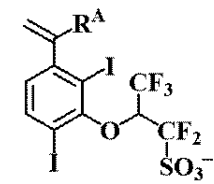
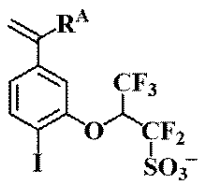
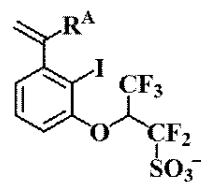
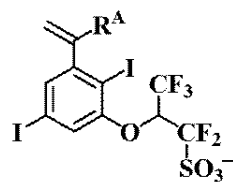
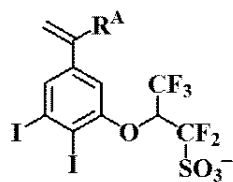
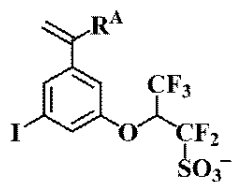
30



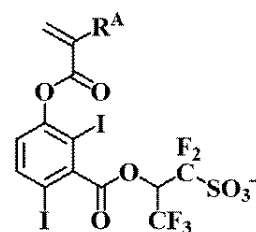
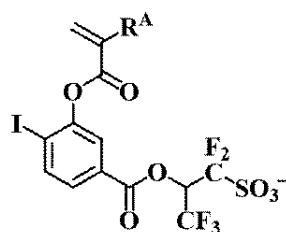
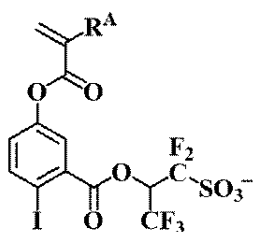
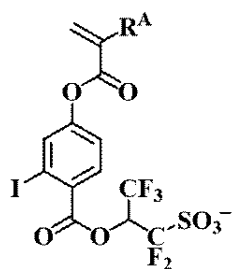
40

【 0 0 8 7 】

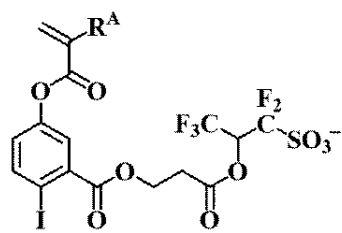
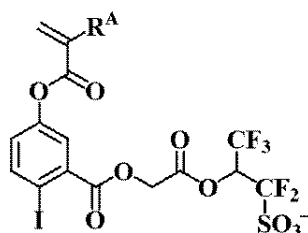
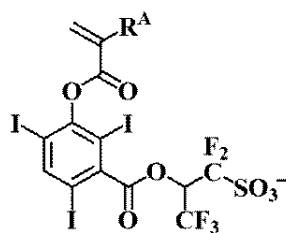
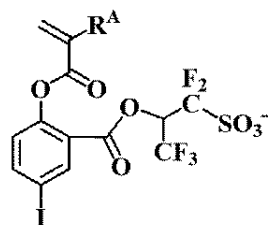
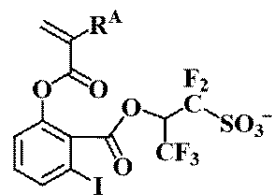
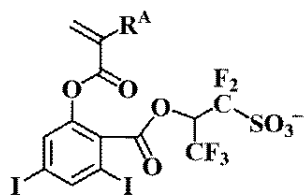
【化 4 6】



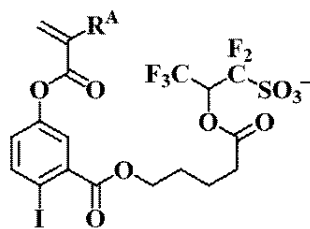
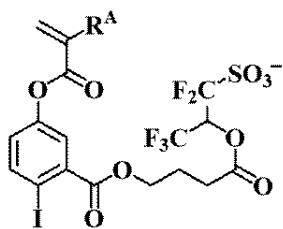
10



20



30

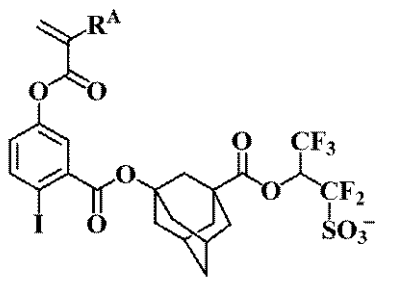
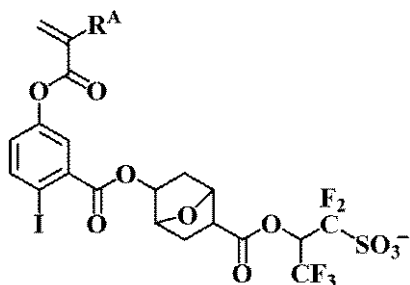
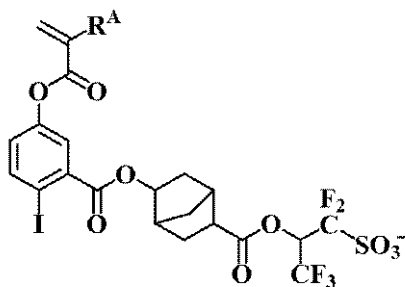
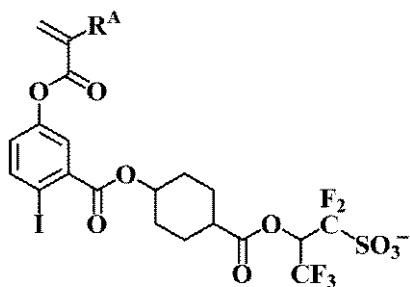


40

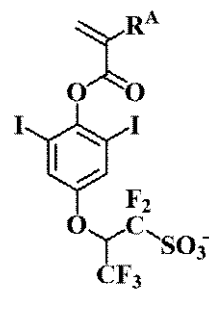
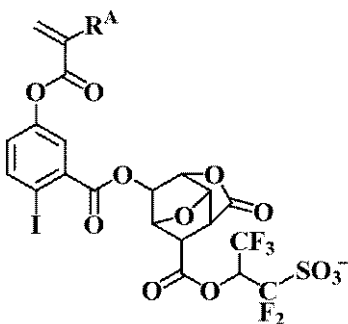
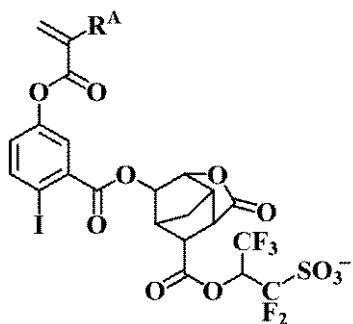
【 0 0 8 8 】

50

## 【化 4 7】



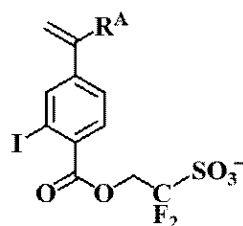
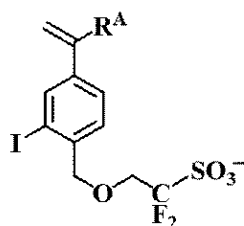
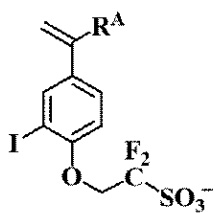
10



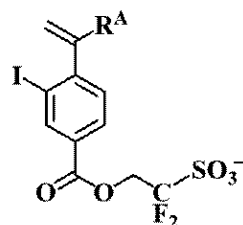
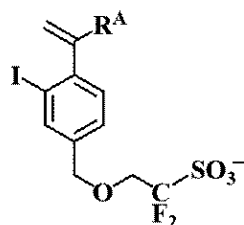
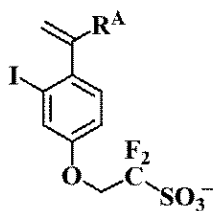
20

## 【 0 0 8 9】

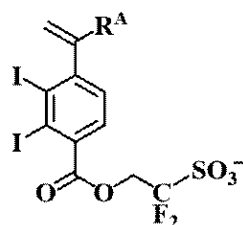
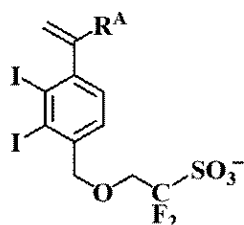
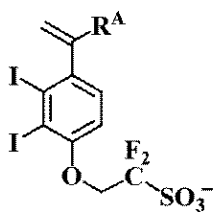
## 【化 4 8】



30



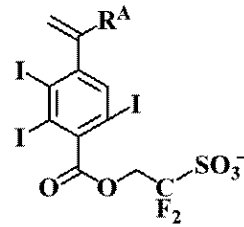
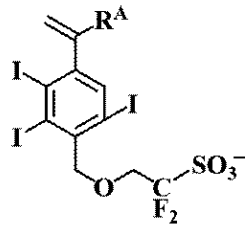
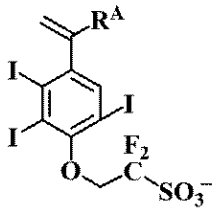
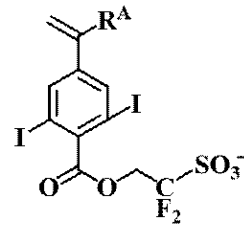
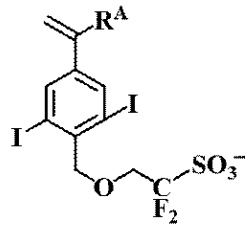
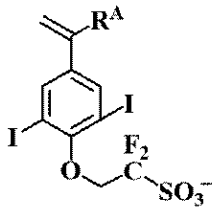
40



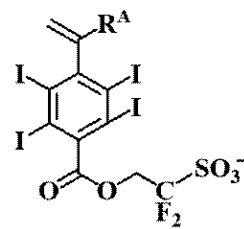
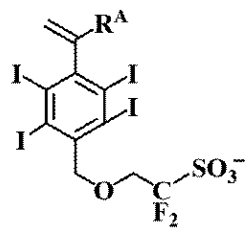
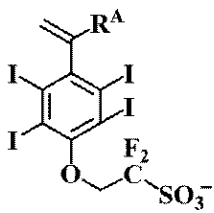
50

【 0 0 9 0 】

【 化 4 9 】



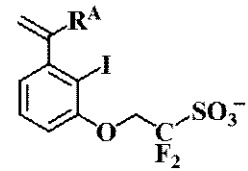
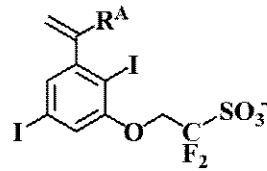
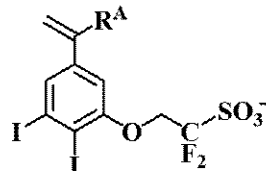
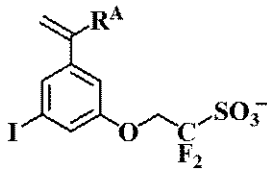
10



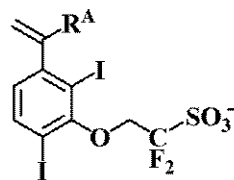
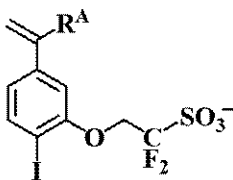
20

【 0 0 9 1 】

【 化 5 0 】



30

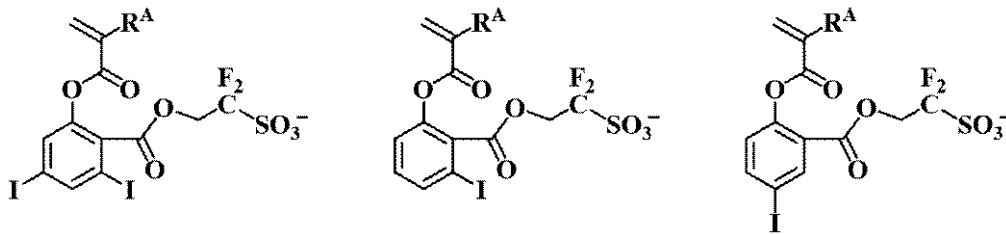
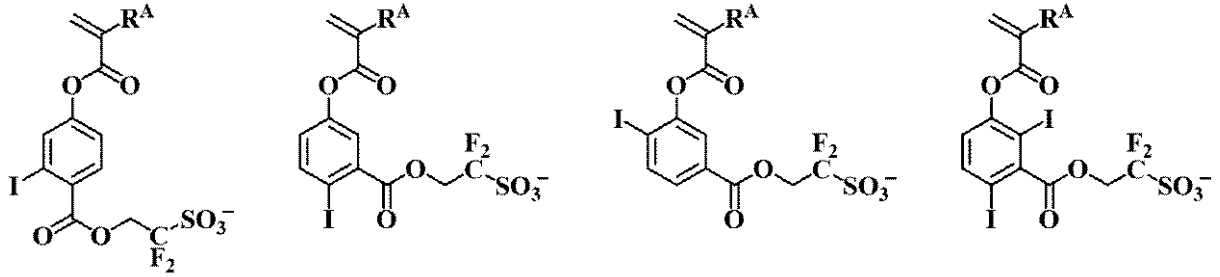


【 0 0 9 2 】

40

50

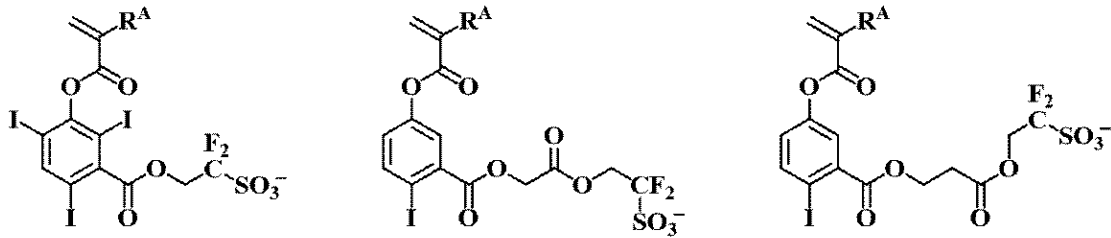
【化 5 1】



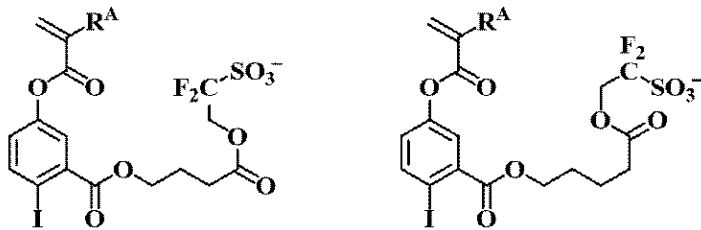
10

【 0 0 9 3】

【化 5 2】



20



30

【 0 0 9 4】

40

50

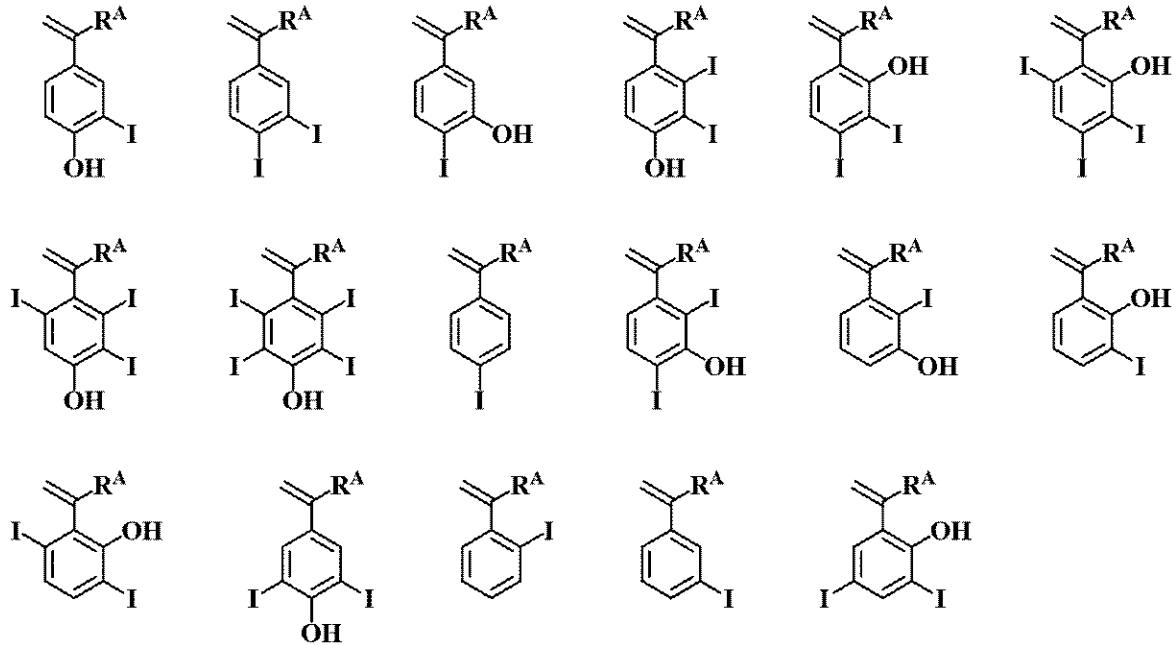


させることによって酸拡散を小さくし、酸拡散のぼけによる解像性の低下を防止できる。また、酸発生剤が均一に分散することによってLWRが改善される。なお、繰り返し単位dを含むベースポリマーを用いる場合、後述する添加型酸発生剤の配合を省略し得る。

【0097】

前記ベースポリマーは、更に、アミノ基を含まず、ヨウ素原子を含む繰り返し単位eを含んでもよい。繰り返し単位eを与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 $R^A$ は、前記と同じである。

【化55】

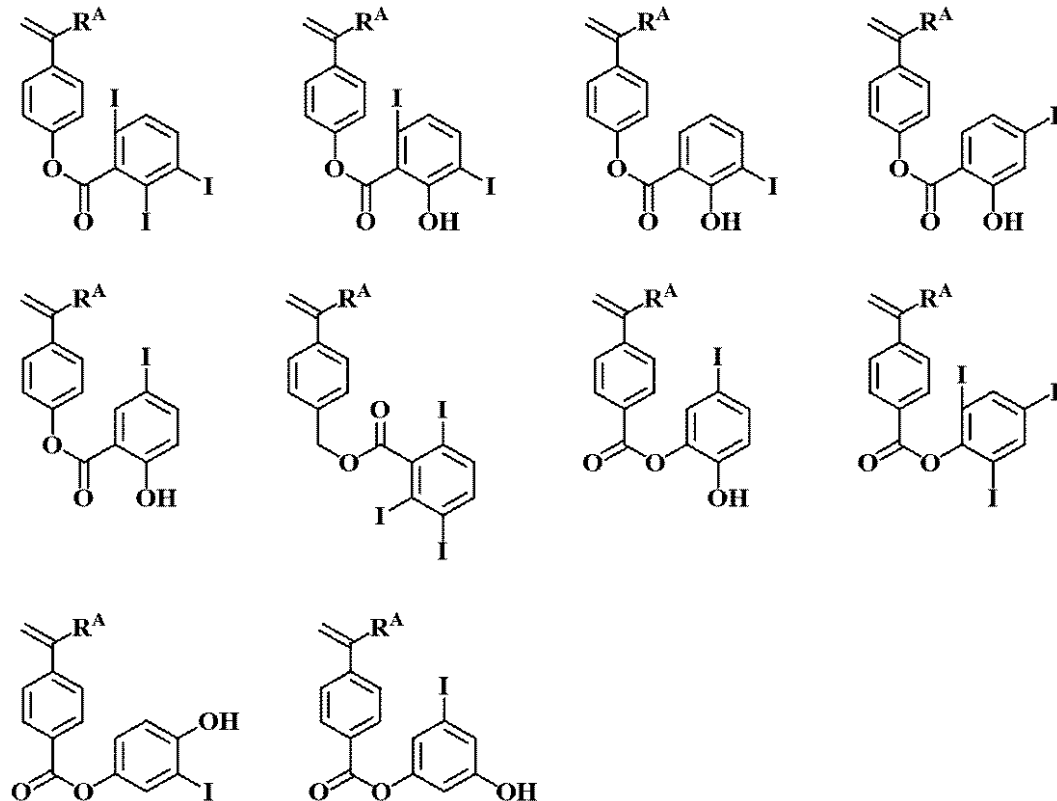


10

20

【0098】

【化56】



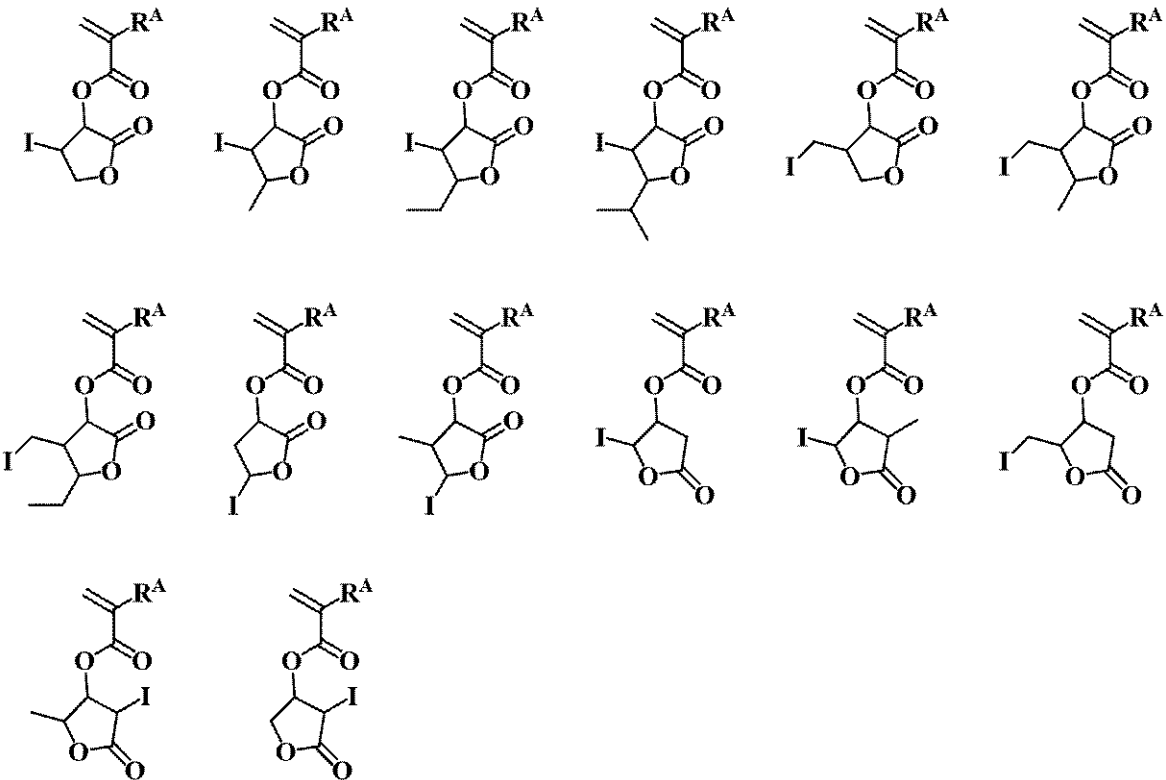
30

40

50

【 0 0 9 9 】

【 化 5 7 】



10

20

【 0 1 0 0 】

前記ベースポリマーは、前述した繰り返し単位以外の繰り返し単位  $f$  を含んでもよい。繰り返し単位  $f$  としては、スチレン、アセナフチレン、インデン、クマリン、クマロン等に由来するものが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

前記ベースポリマーにおいて、繰り返し単位  $a$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $c$ 、 $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $e$  及び  $f$  の含有比率は、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq b_1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.9$ 、 $0 < b_1 + b_2 \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d_1 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d_2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d_3 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d_1 + d_2 + d_3 \leq 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$  及び  $0 \leq f \leq 0.5$  が好ましく、 $0.01 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 \leq b_1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq b_1 + b_2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d_1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq d_2 \leq 0.4$ 、 $0 \leq d_3 \leq 0.4$ 、 $0 \leq d_1 + d_2 + d_3 \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.4$  及び  $0 \leq f \leq 0.4$  がより好ましく、 $0.02 \leq a \leq 0.7$ 、 $0 \leq b_1 \leq 0.7$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.7$ 、 $0 \leq b_1 + b_2 \leq 0.7$ 、 $0 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d_2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d_3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d_1 + d_2 + d_3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.3$  及び  $0 \leq f \leq 0.3$  が更に好ましい。ただし、 $a + b_1 + b_2 + c + d_1 + d_2 + d_3 + e + f = 1.0$  である。

30

【 0 1 0 2 】

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

【 0 1 0 3 】

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

【 0 1 0 4 】

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。

【0105】

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。

【0106】

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

【0107】

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

【0108】

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、 $1.0 \sim 2.0$ 、特に $1.0 \sim 1.5$ と狭分散であることが好ましい。

【0109】

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。また、繰り返し単位aを含むポリマーと、繰り返し単位aを含まないポリマーとをブレンドしてもよい。

【0110】

[酸発生剤]

本発明のポジ型レジスト材料は、更に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、ベースポリマーの酸不安定基の脱保護反応を起こすのに十分な酸性度を有している化合物を意味する。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。

【0111】

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

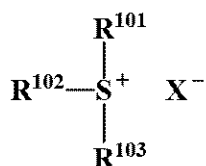
20

30

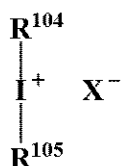
40

50

## 【化 5 8】



(1-1)



(1-2)

## 【0 1 1 2】

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

10

## 【0 1 1 3】

$\text{R}^{101} \sim \text{R}^{105}$ 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、*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の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数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3~20の環式不飽和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。

20

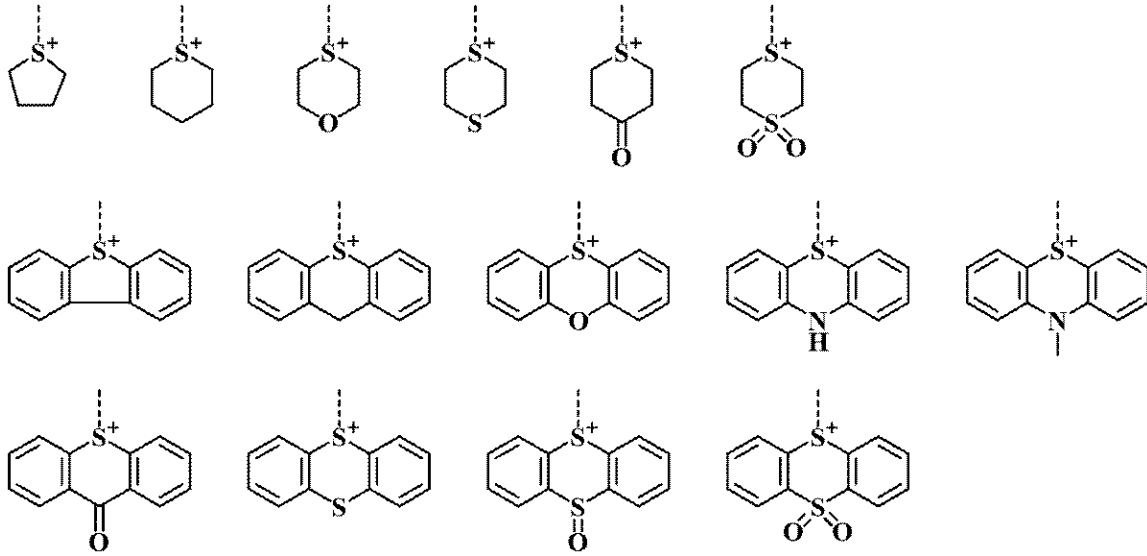
30

## 【0 1 1 4】

また、 $\text{R}^{101}$ と $\text{R}^{102}$ とが結合して、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。

40

## 【化 5 9】



10

(式中、破線は、 $R^{103}$ との結合手である。)

## 【0 1 1 5】

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

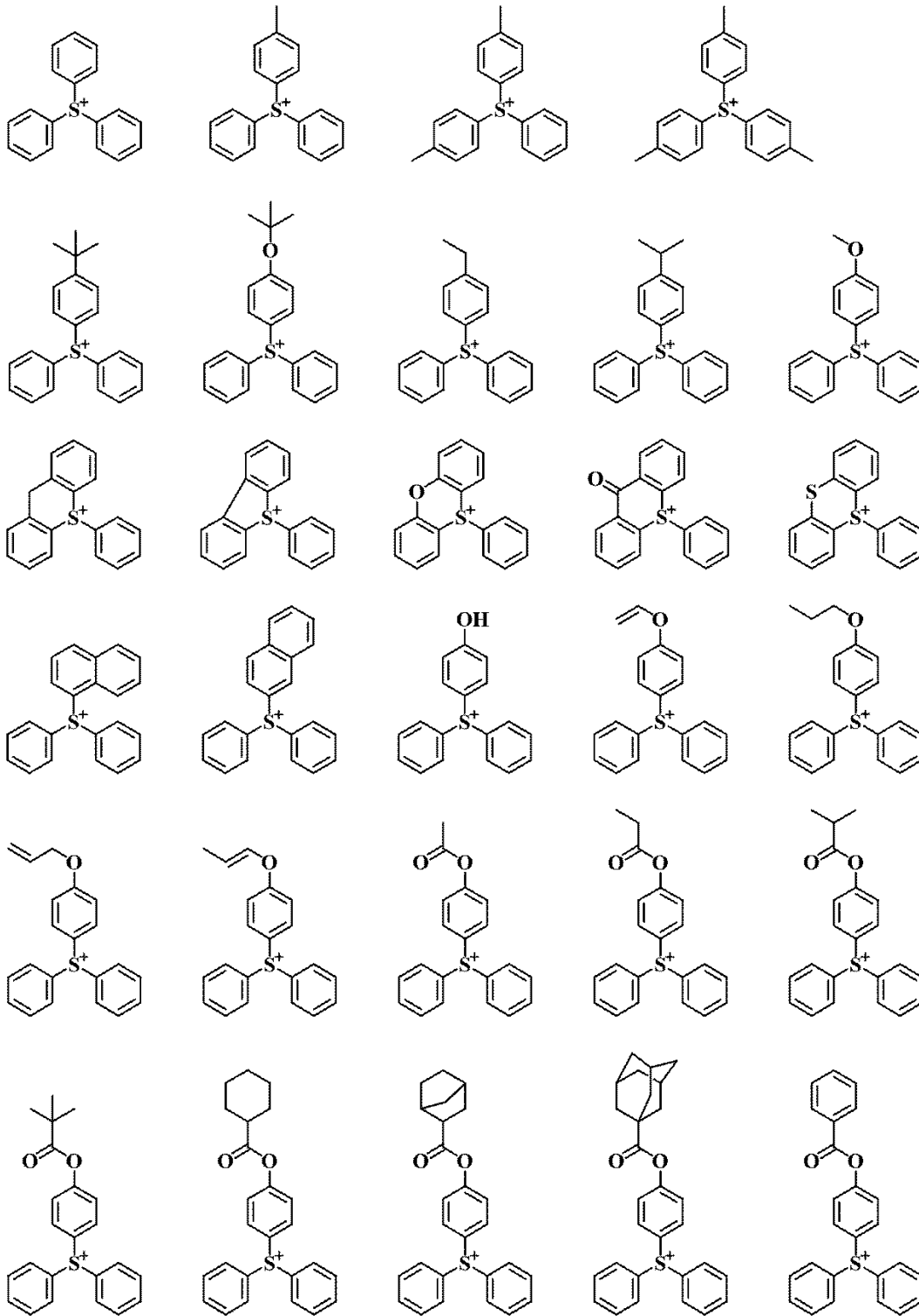
20

30

40

50

【化 6 0】



【 0 1 1 6】

10

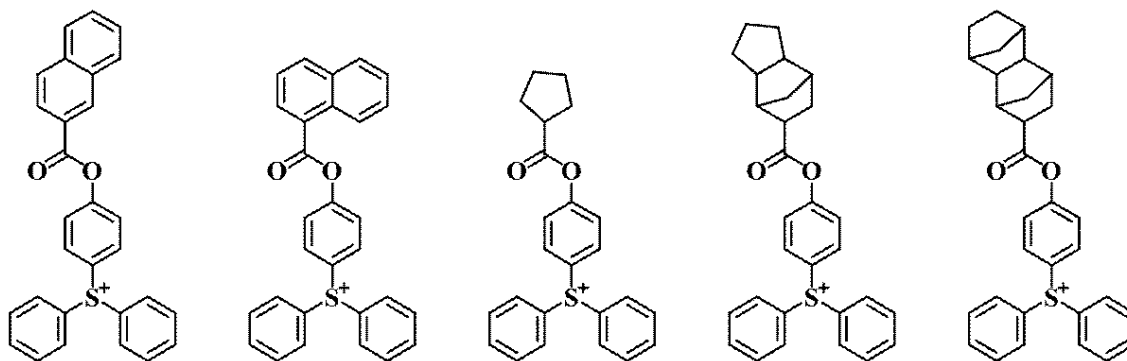
20

30

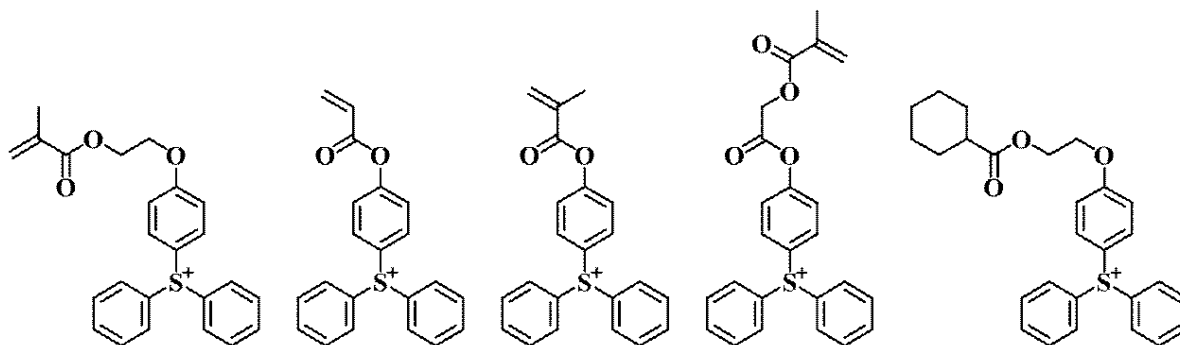
40

50

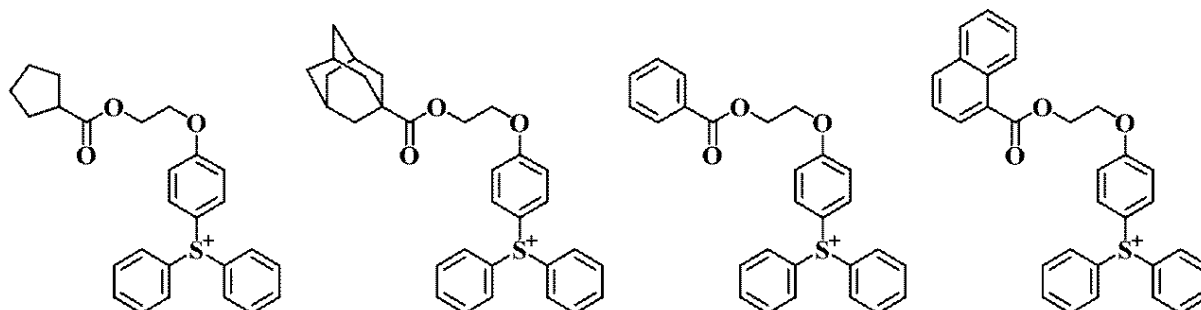
【化 6 1】



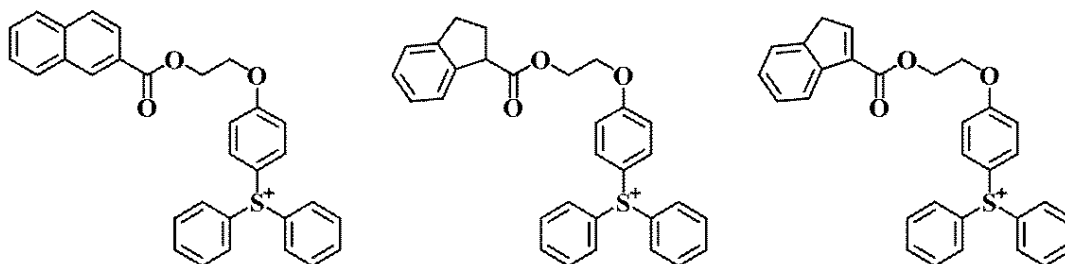
10



20



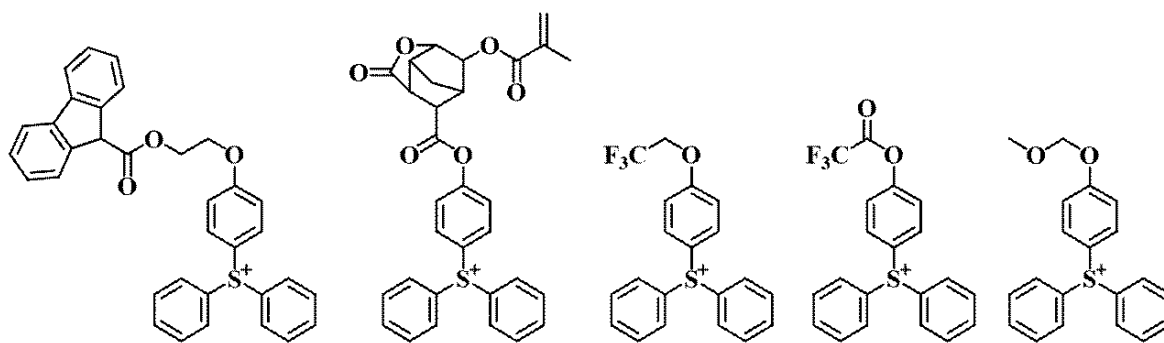
30



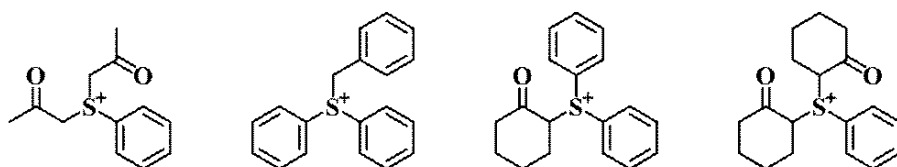
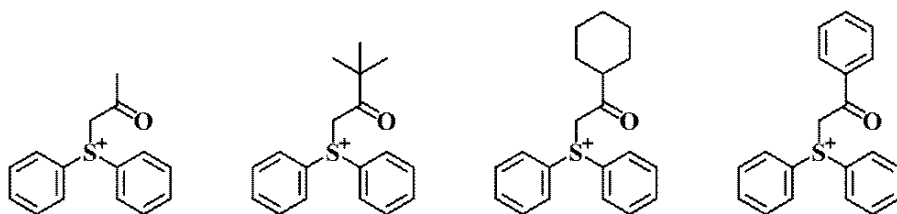
【 0 1 1 7 】

40

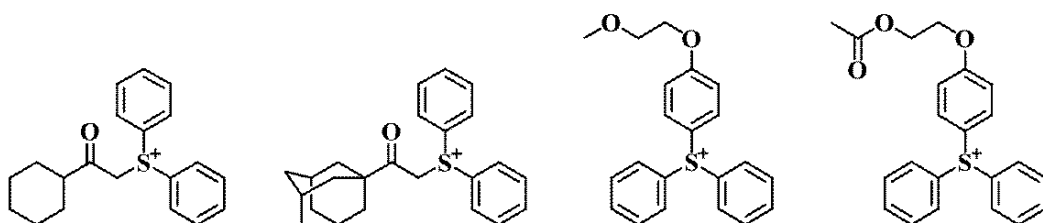
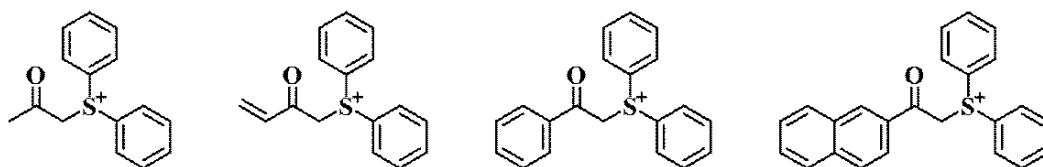
【化 6 2】



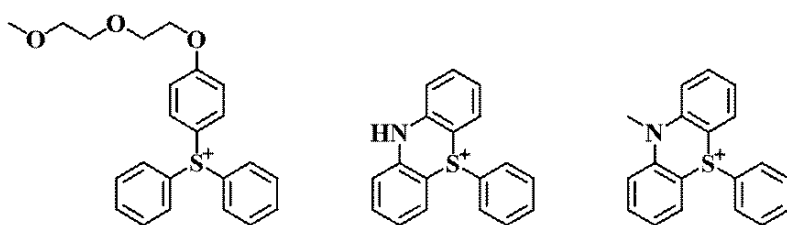
10



20



30

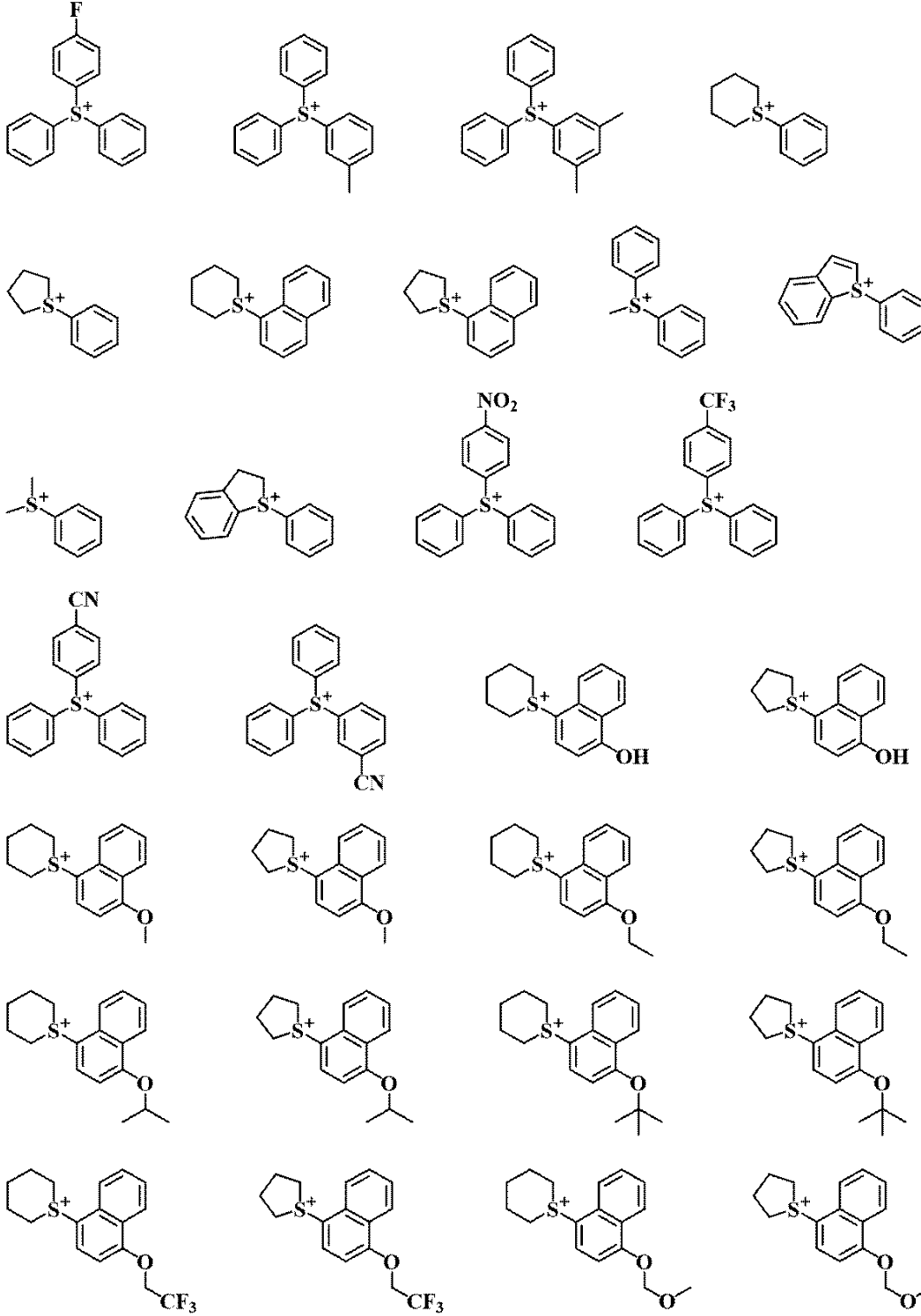


40

【 0 1 1 8 】

50

【化 6 3】



10

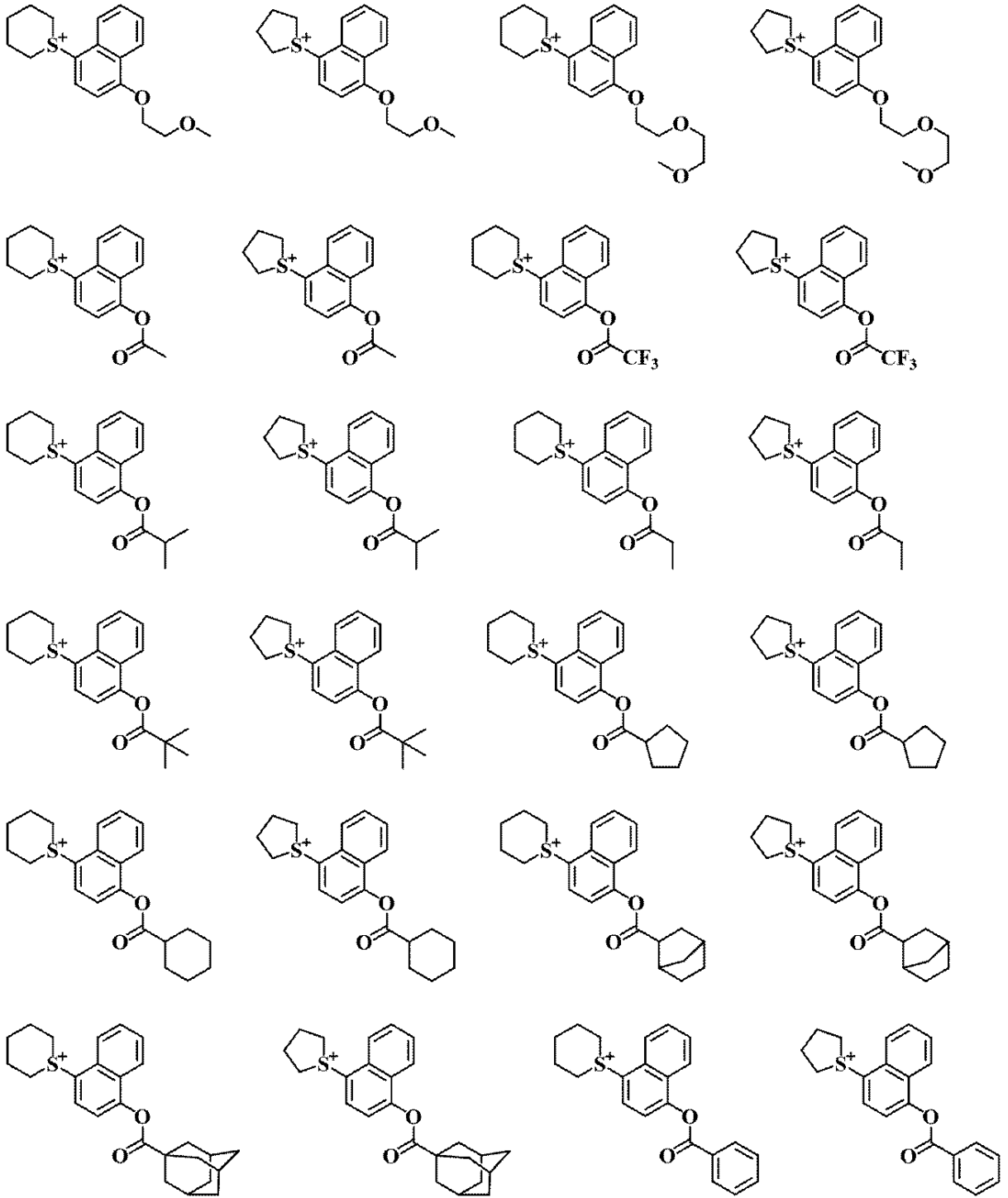
20

30

40

【 0 1 1 9】

【化 6 4】



10

20

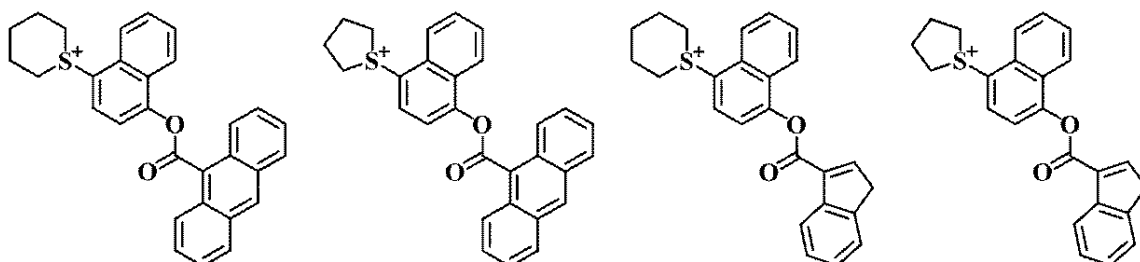
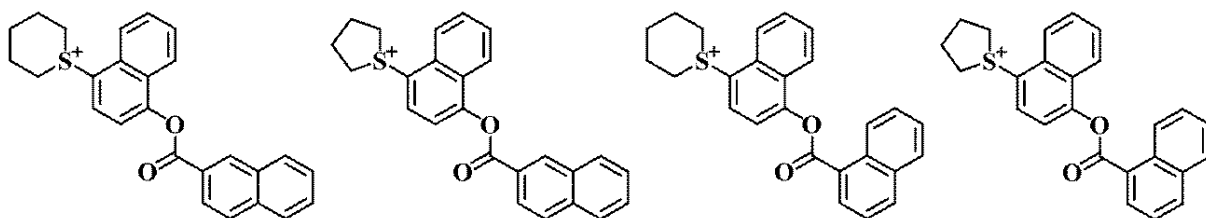
30

40

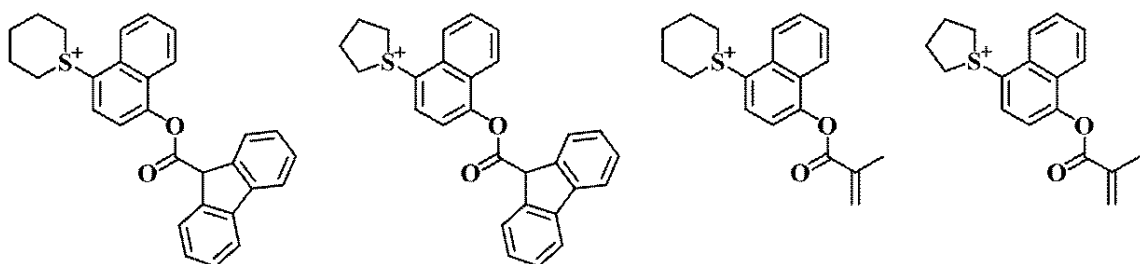
【 0 1 2 0 】



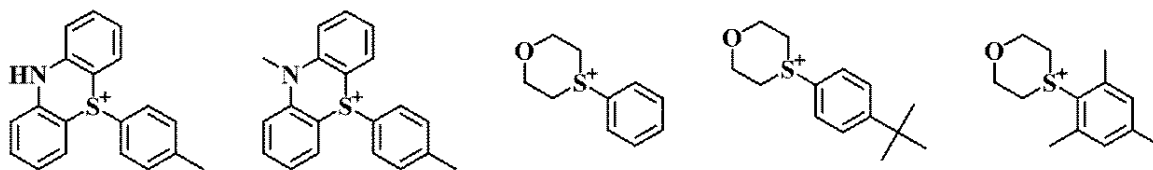
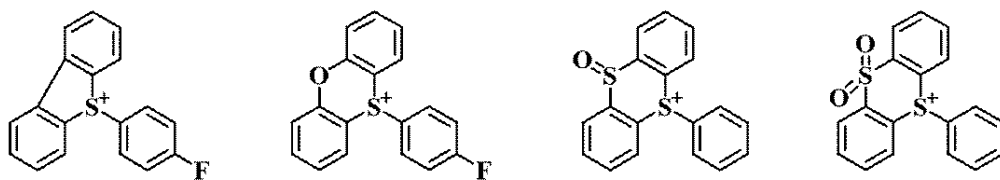
## 【化 6 5】



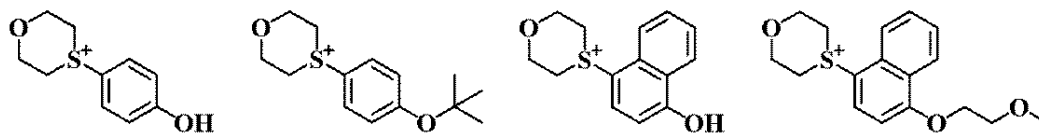
10



20



30

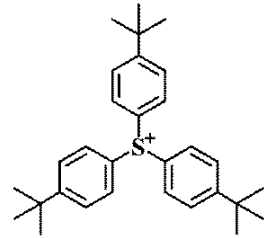
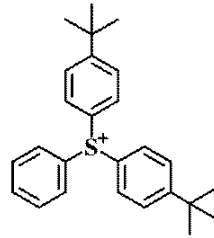
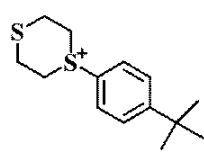
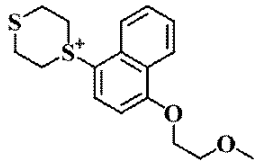
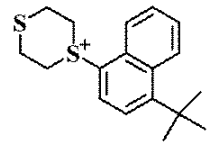
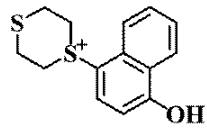
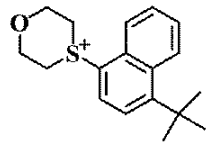
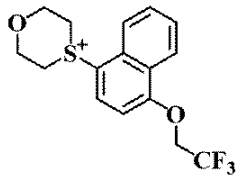


## 【 0 1 2 1】

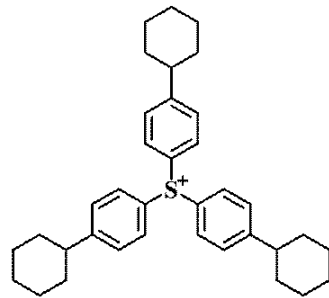
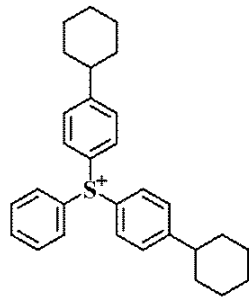
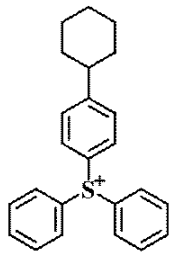
40

50

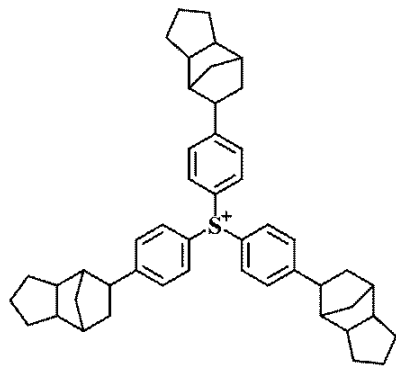
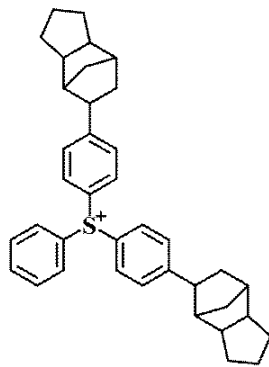
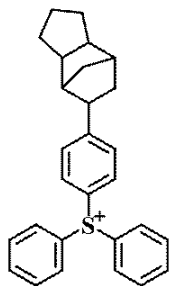
【化 6 6】



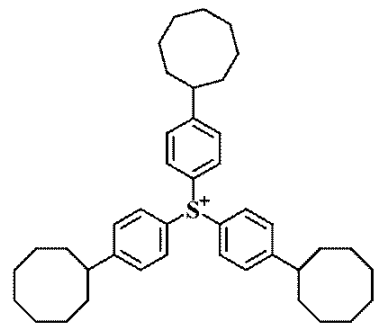
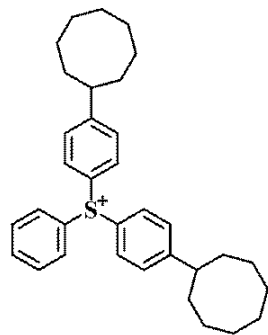
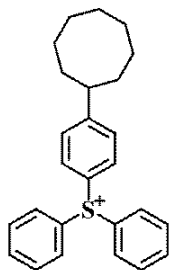
10



20



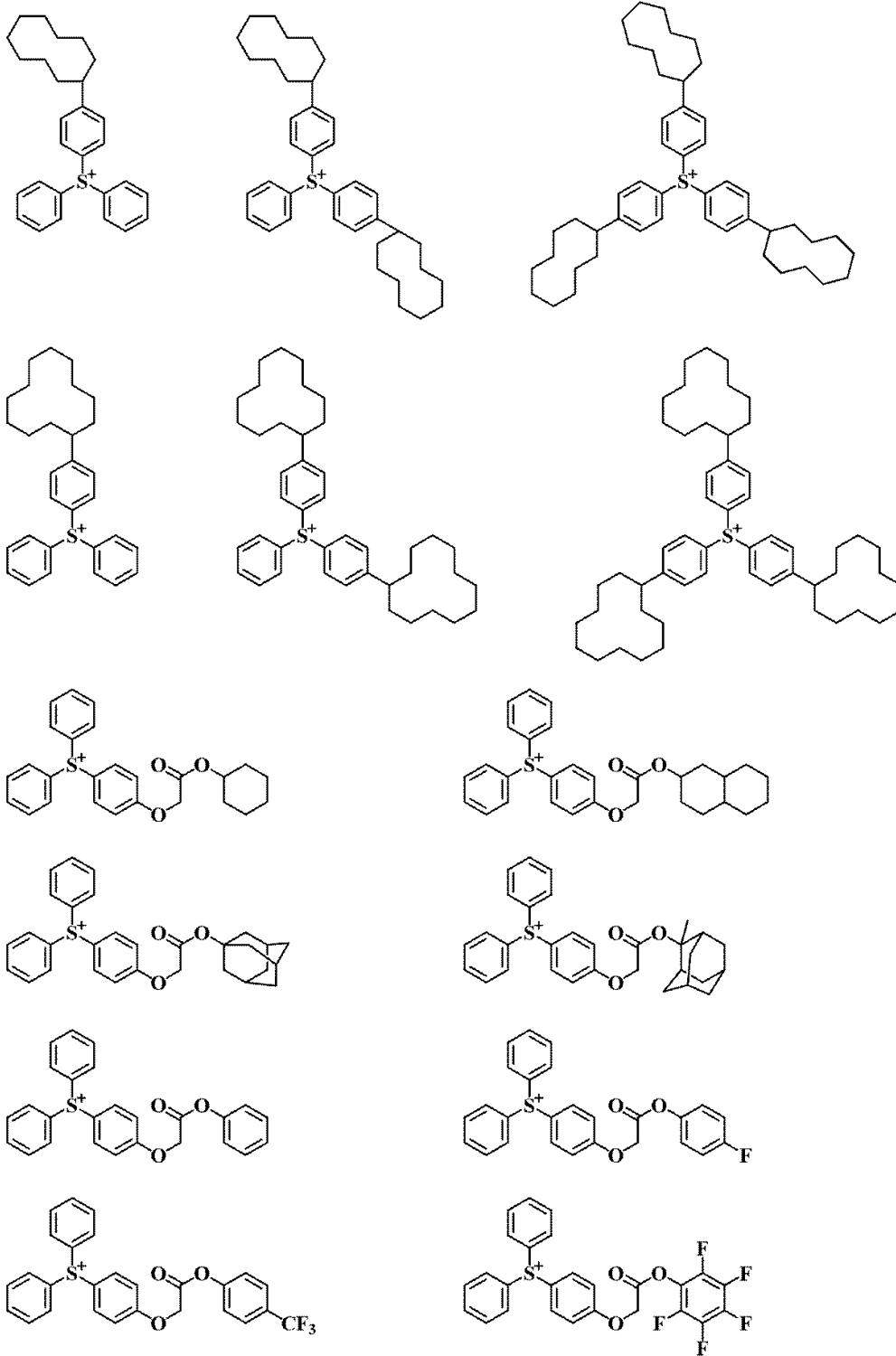
30



40

【 0 1 2 2】

## 【化 6 7】



## 【 0 1 2 3 】

10

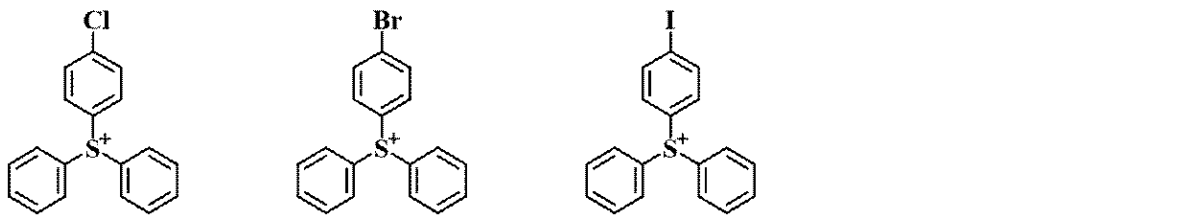
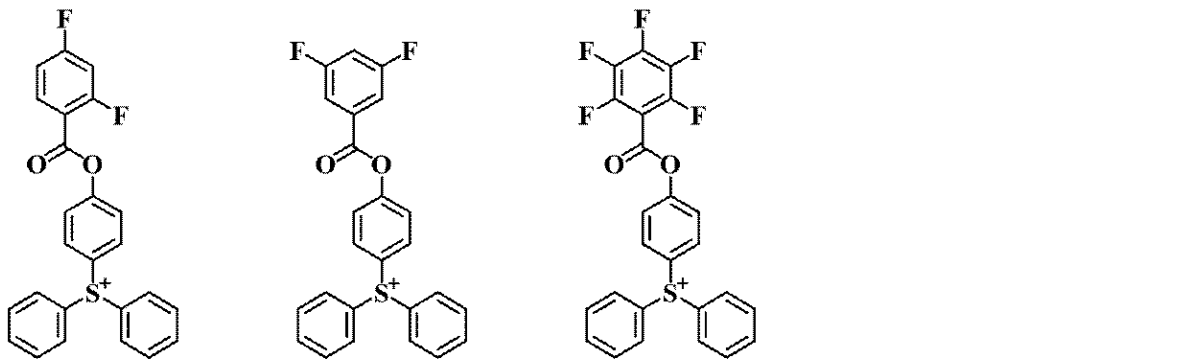
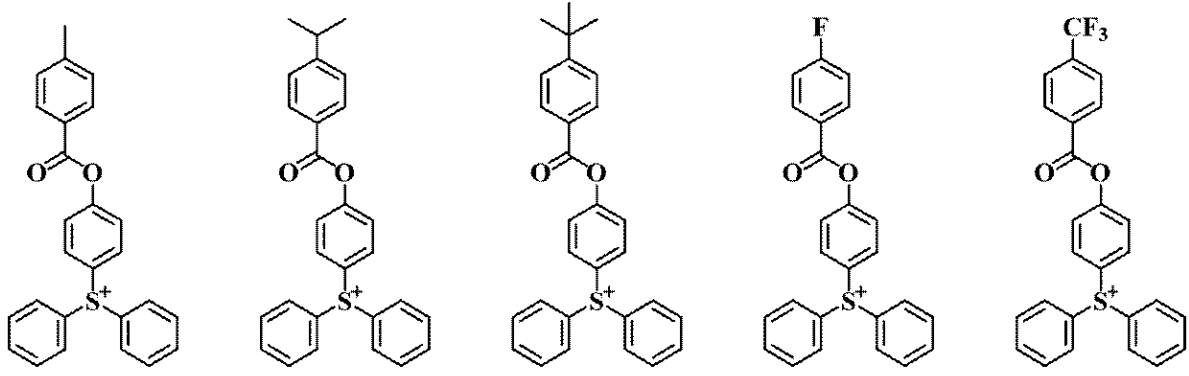
20

30

40

50

【化 6 8】



【 0 1 2 4】

10

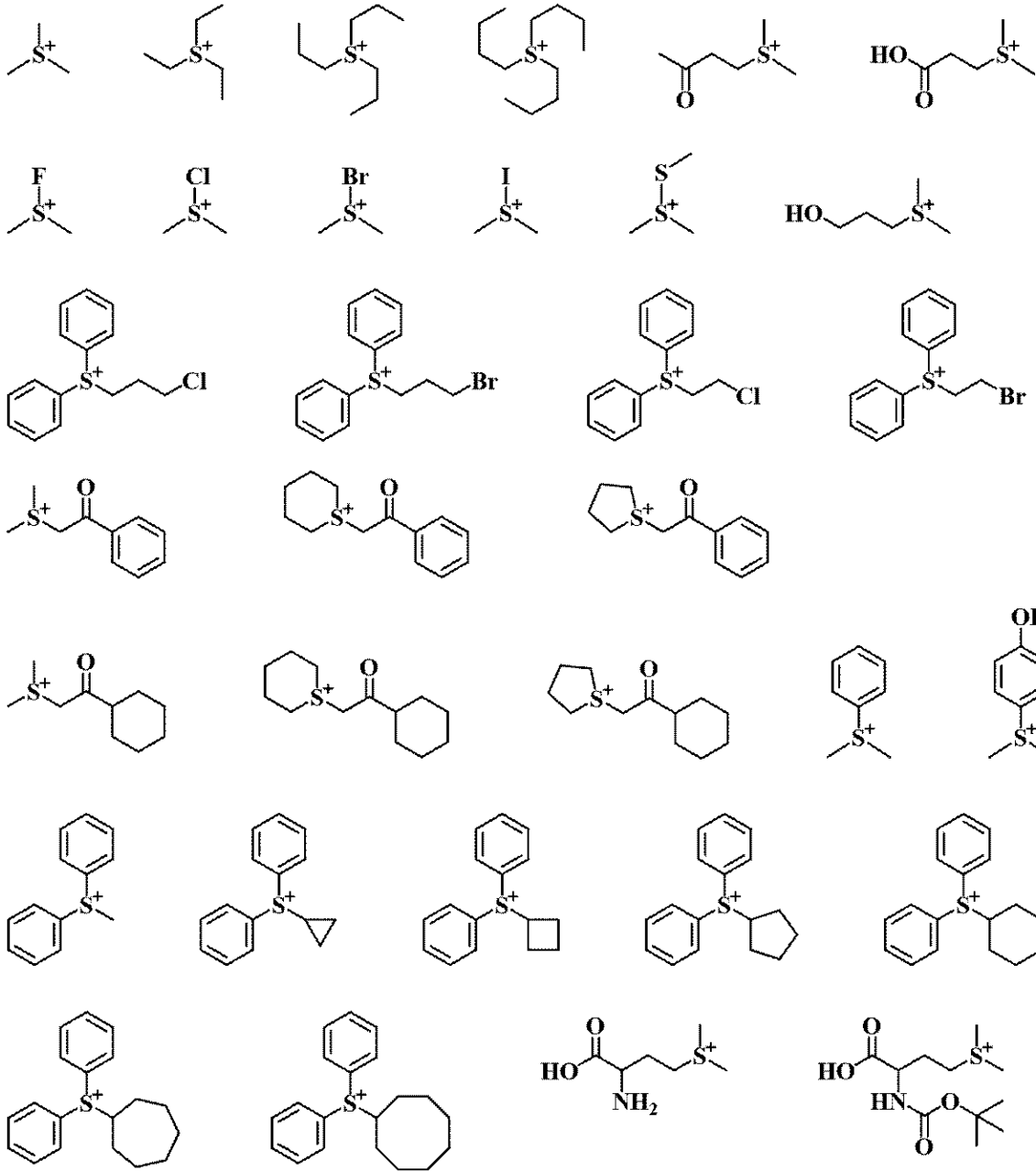
20

30

40

50

## 【化 6 9】



10

20

30

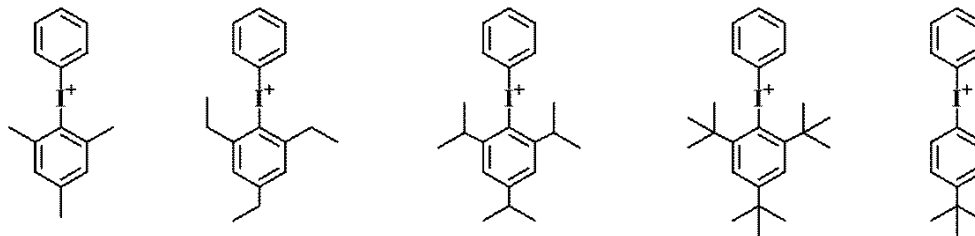
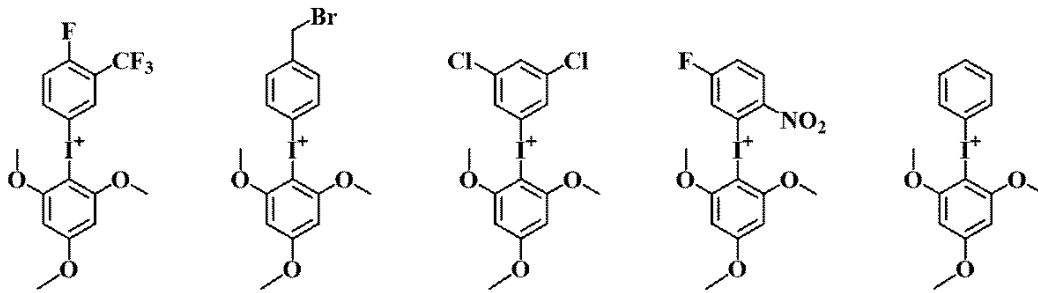
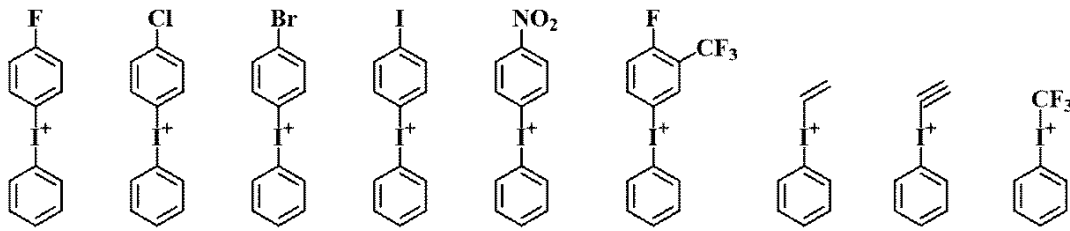
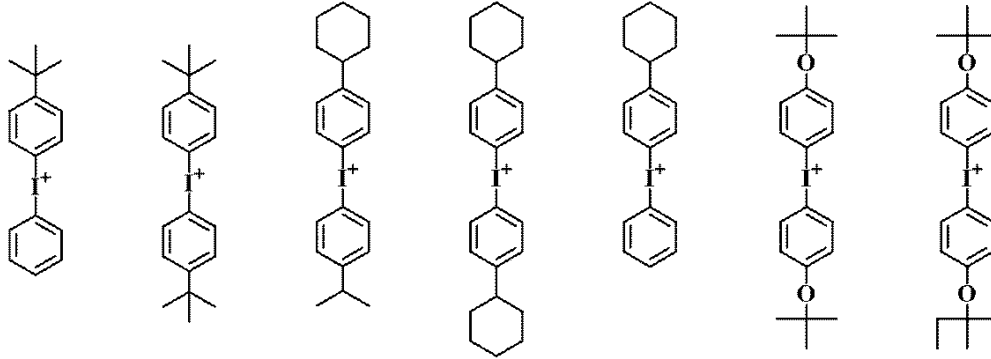
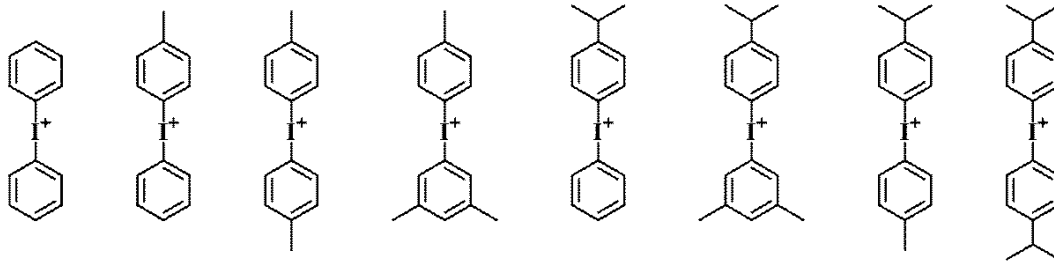
## 【 0 1 2 5】

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 7 0】



## 【 0 1 2 6】

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

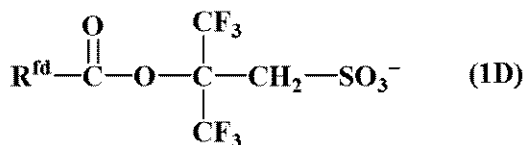
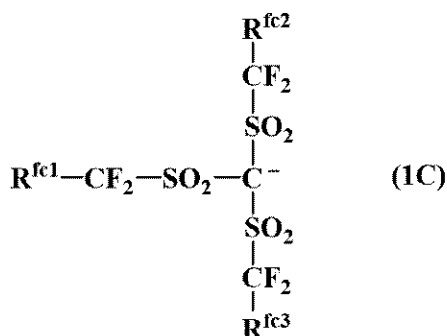
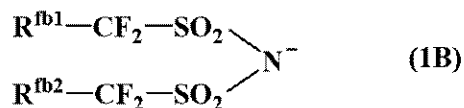
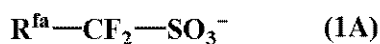
10

20

30

40

【化 7 1】



10

【 0 1 2 7】

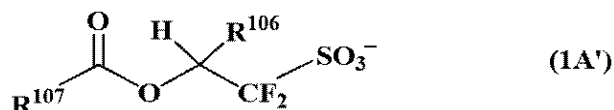
式(1A)中、 $R^{fa}$ は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、後述する $R^{107}$ の説明において述べるものと同様のものが挙げられる。

20

【 0 1 2 8】

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 7 2】



【 0 1 2 9】

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

【 0 1 3 0】

$R^{107}$ 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。

40

【 0 1 3 1】

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、スルホン酸工

50

ステル結合、カーボネート基、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含むヒドロカルビル基としては、テトラヒドロフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メチルチオメチル基、アセトアミドメチル基、トリフルオロエチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、アセトキシメチル基、2-カルボキシ-1-シクロヘキシル基、2-オキソプロピル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、3-オキソシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0132】

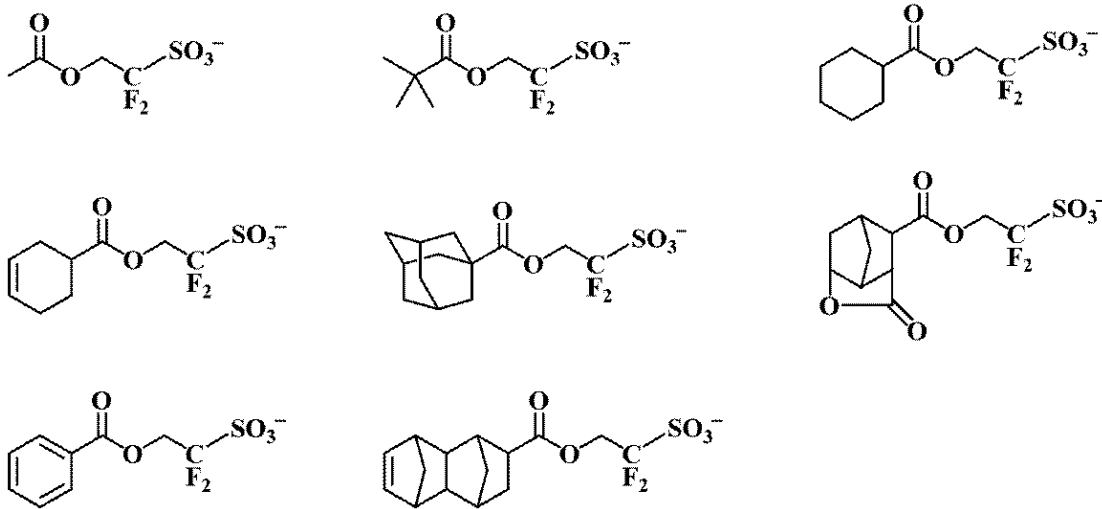
式(1A')で表されるアニオンを含むスルホニウム塩の合成に関しては、特開2007-145797号公報、特開2008-106045号公報、特開2009-7327号公報、特開2009-258695号公報等に詳しい。また、特開2010-215608号公報、特開2012-41320号公報、特開2012-106986号公報、特開2012-153644号公報等に記載のスルホニウム塩も好適に用いられる。

10

【0133】

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73】

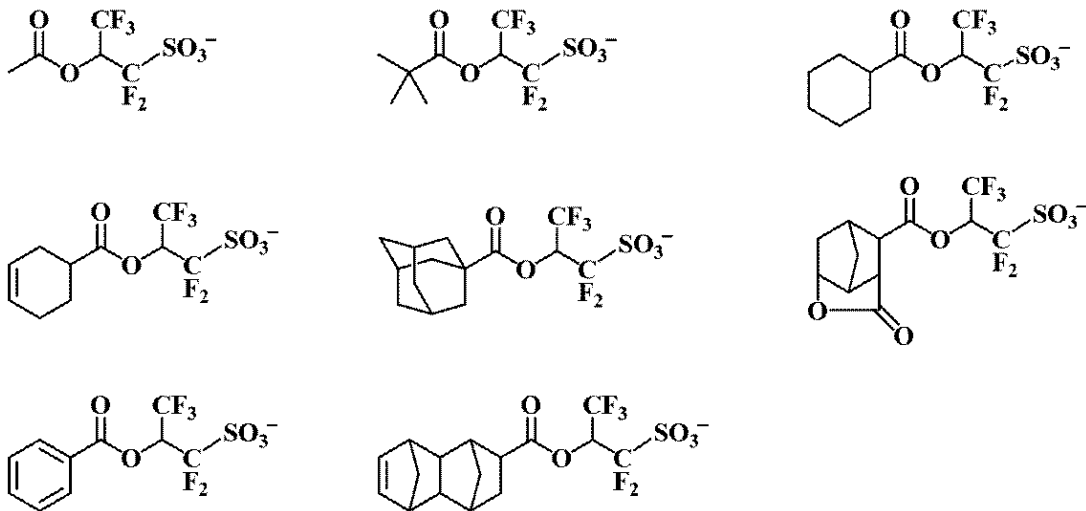


20

30

【0134】

【化74】



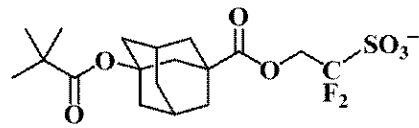
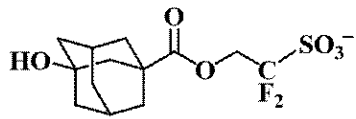
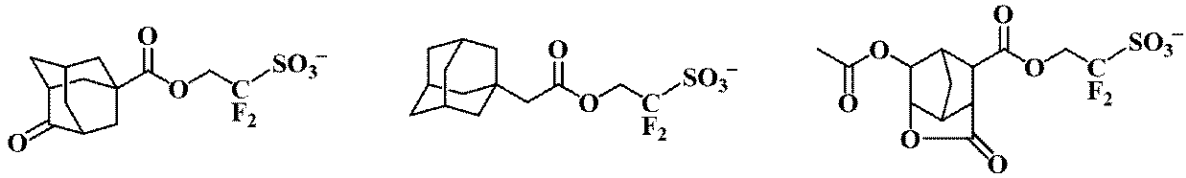
40

【0135】

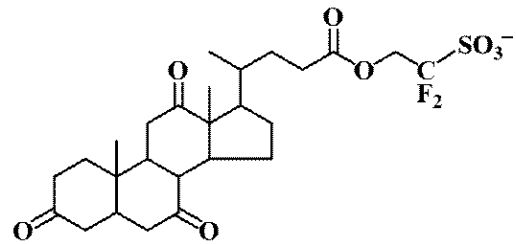
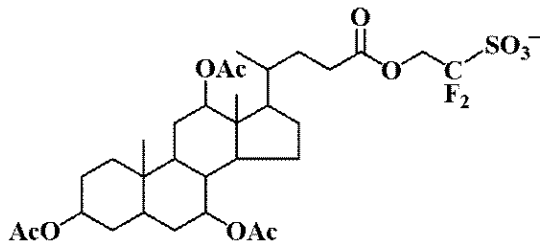
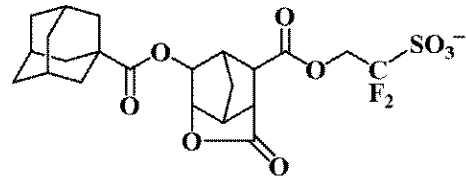
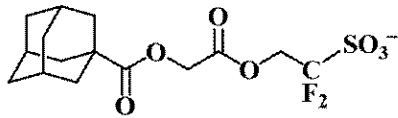
50



【化 7 5】



10



20

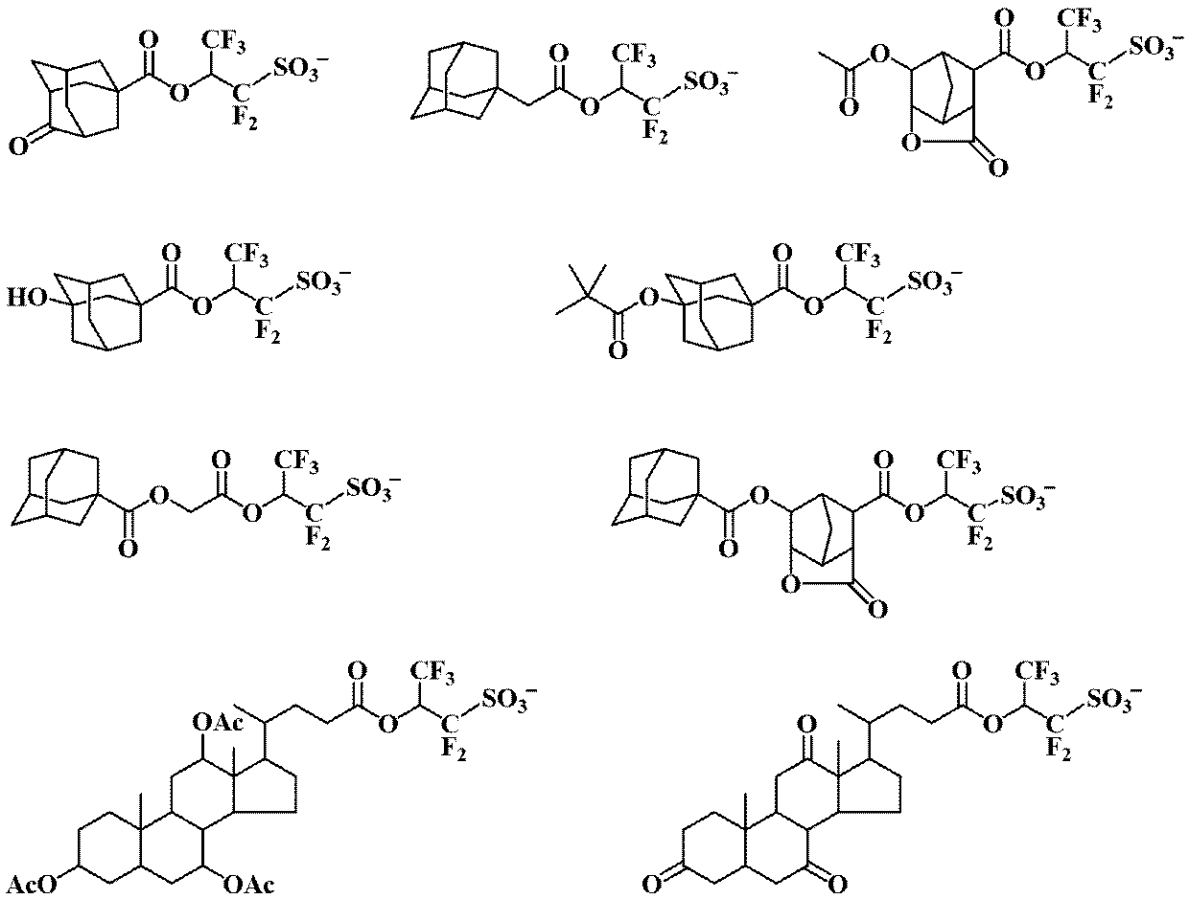
【 0 1 3 6 】

30

40

50

## 【化 7 6】



10

20

## 【0137】

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( $-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{N}^-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{CF}_2-$ )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。

30

## 【0138】

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( $-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{C}^-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{CF}_2-$ )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。

40

## 【0139】

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。

## 【0140】

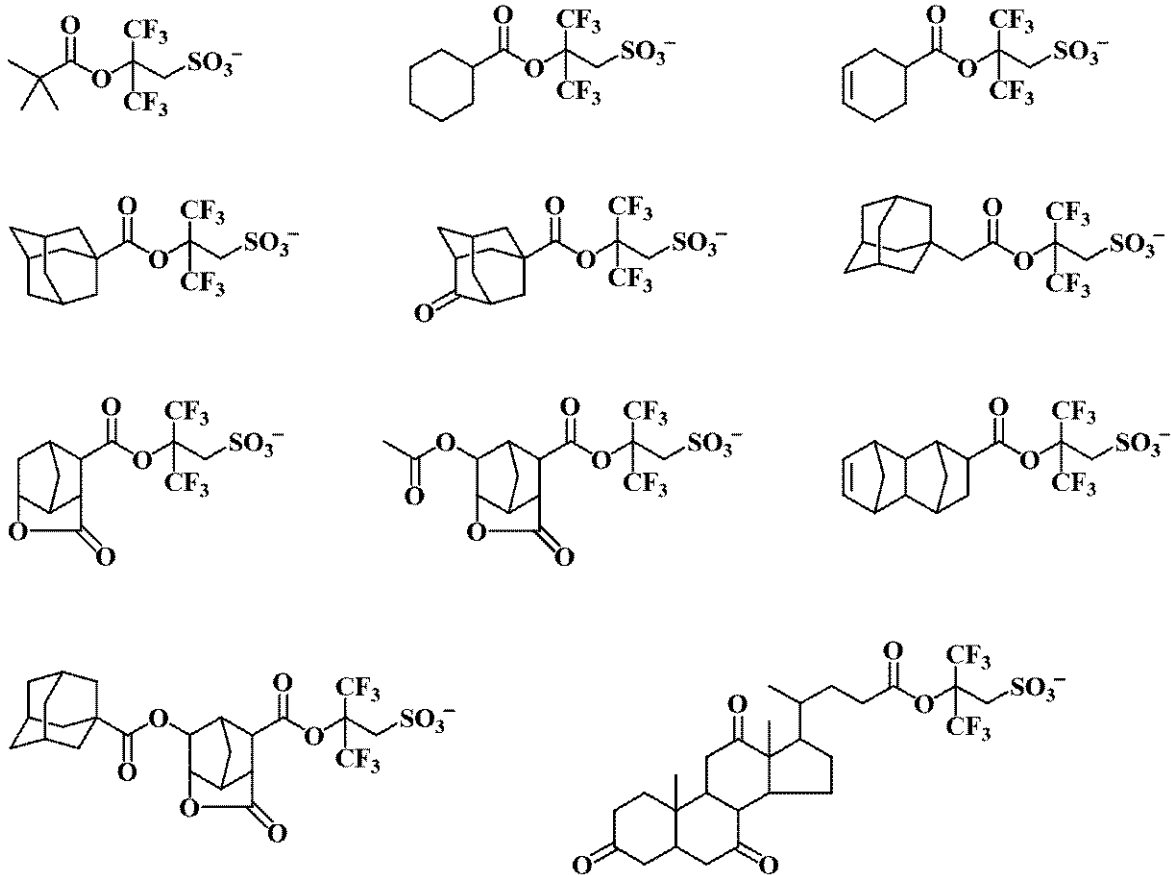
50

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。

【0141】

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77】



10

20

30

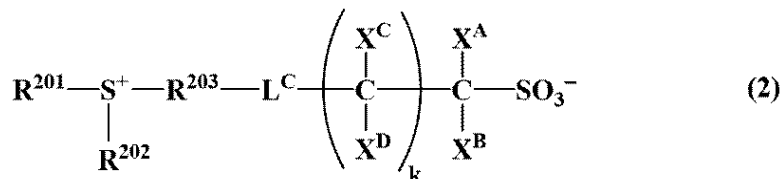
【0142】

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のに十分な酸性度を有している。そのため、光酸発生剤として使用することができる。

【0143】

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78】



40

【0144】

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いてもよい炭素数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いてもよい炭素数1~30のヒドロカルビレン基である。また、 $R^{201}$ 及び $R^{202}$ 又は $R^{201}$ 及び $R^{203}$ 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合する硫

50

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。

【0145】

$R^{201}$ 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<sup>2,6</sup>]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、メチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、*n*-プロピルナフチル基、イソプロピルナフチル基、*n*-ブチルナフチル基、イソブチルナフチル基、*sec*-ブチルナフチル基、*tert*-ブチルナフチル基、アントラセニル基等の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。

【0146】

$R^{203}$ 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、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基で置換されていてもよく、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、又はこれらの基の炭素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート基、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。前記ヘテロ原子としては、酸素原子が好ましい。

【0147】

式(2)中、 $L^C$ 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。

## 【0148】

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。

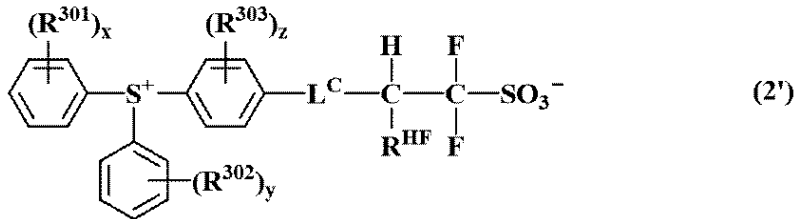
## 【0149】

式(2)中、 $k$ は、0～3の整数である。

## 【0150】

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

## 【化79】



10

## 【0151】

式(2')中、 $L^C$ 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。 $R^{301}$ 、 $R^{302}$ 及び $R^{303}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(1A')中の $R^{107}$ 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。 $x$ 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。

20

## 【0152】

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。

## 【0153】

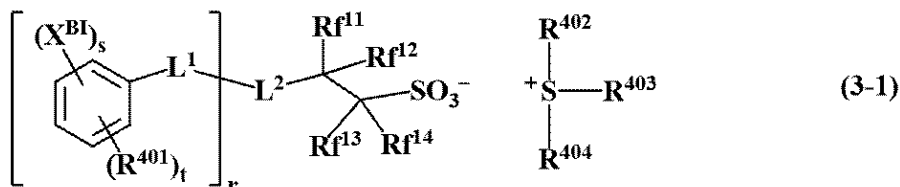
前記光酸発生剤のうち、式(1A')又は(1D)で表されるアニオンを含むものは、酸拡散が小さく、かつレジスト溶剤への溶解性にも優れており、特に好ましい。また、式(2')で表されるものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

30

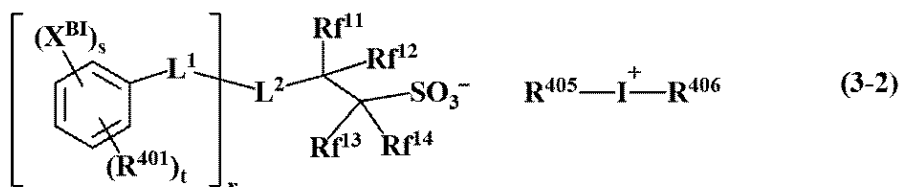
## 【0154】

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80】



40



50

## 【0155】

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

## 【0156】

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 $\nu$ 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。

## 【0157】

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レン基である。前記飽和ヒドロカルビルレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

10

## 【0158】

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。

## 【0159】

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のアルコキシ基、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 $\nu$ 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いてもよい。

20

30

## 【0160】

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。

40

## 【0161】

$Rf^{11} \sim Rf^{14}$ 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、 $Rf^{11}$ と $Rf^{12}$ とが合わさってカルボニル基を形成してもよい。特に、 $Rf^{13}$ 及び $Rf^{14}$ がともにフッ素原子であることが好ましい。

## 【0162】

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

50

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、 $R^{402}$ 及び $R^{403}$ 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。

10

## 【0163】

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。

## 【0164】

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。

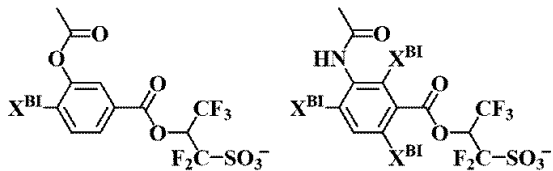
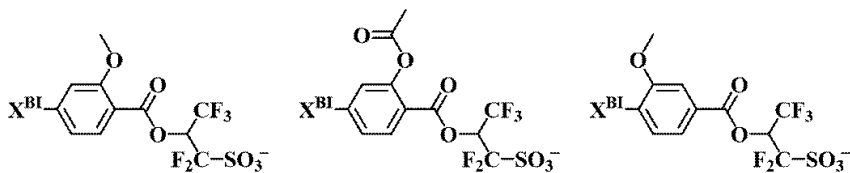
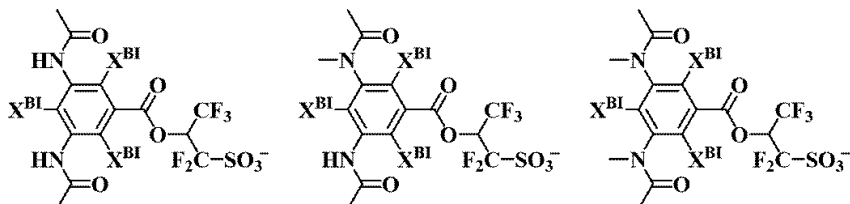
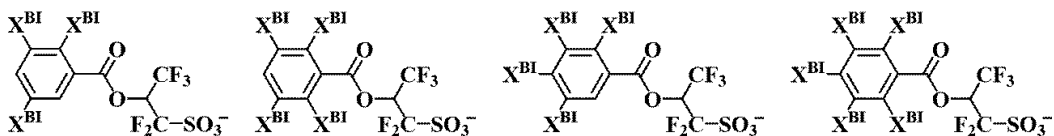
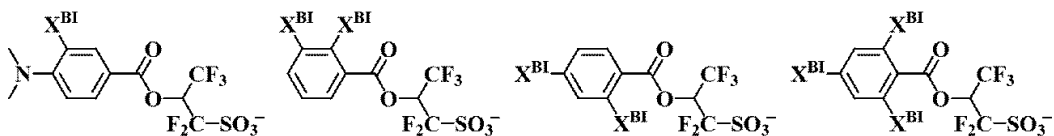
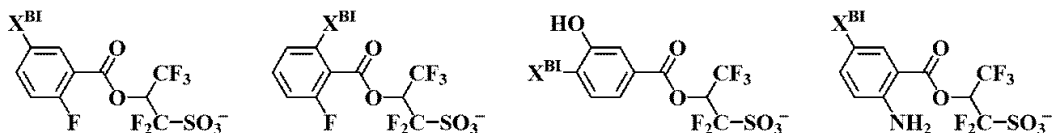
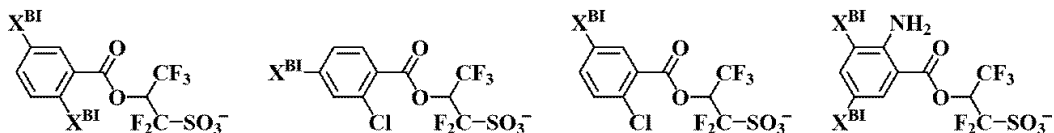
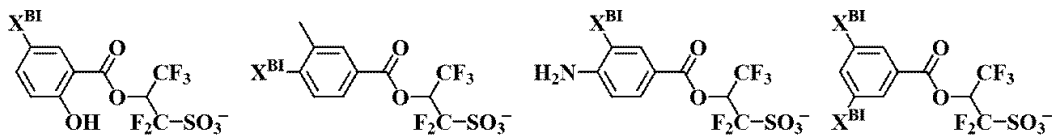
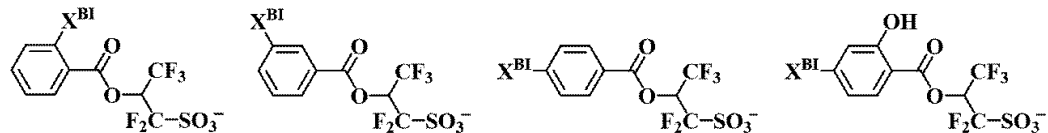
20

30

40

50

【化 8 1】



【 0 1 6 5】

10

20

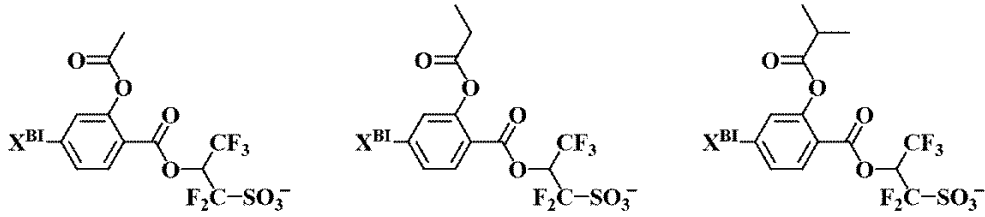
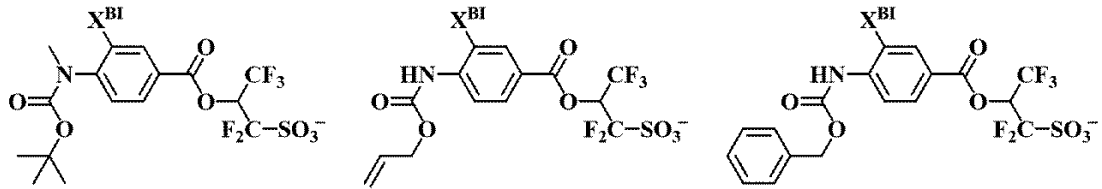
30

40

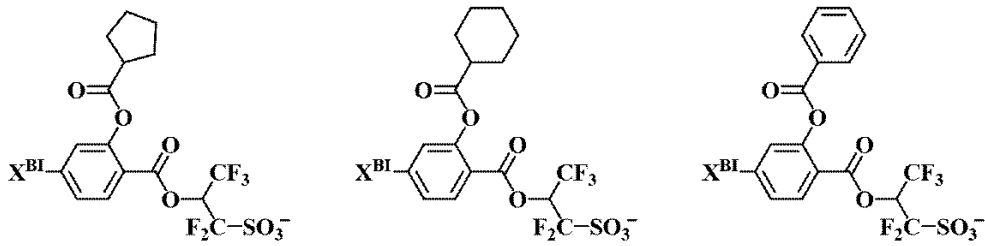
50



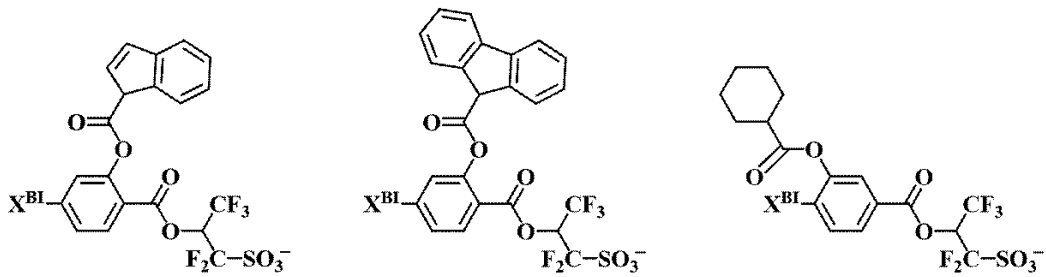
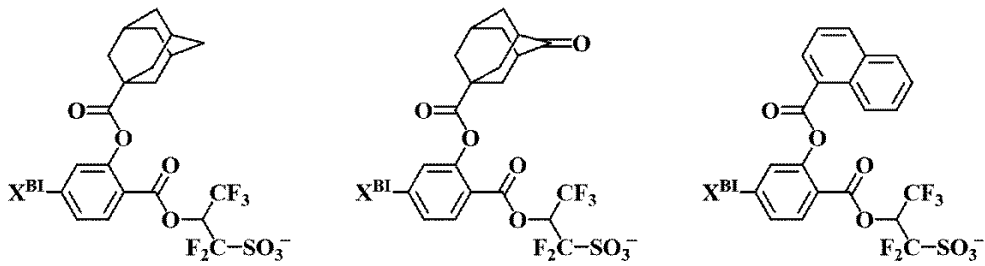
## 【化 8 2】



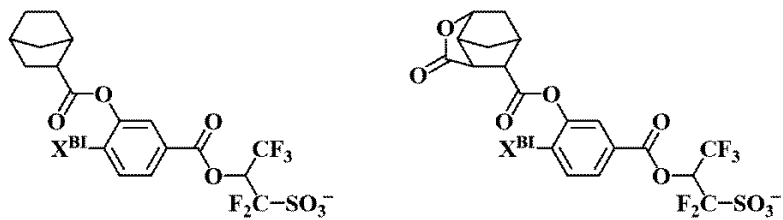
10



20



30

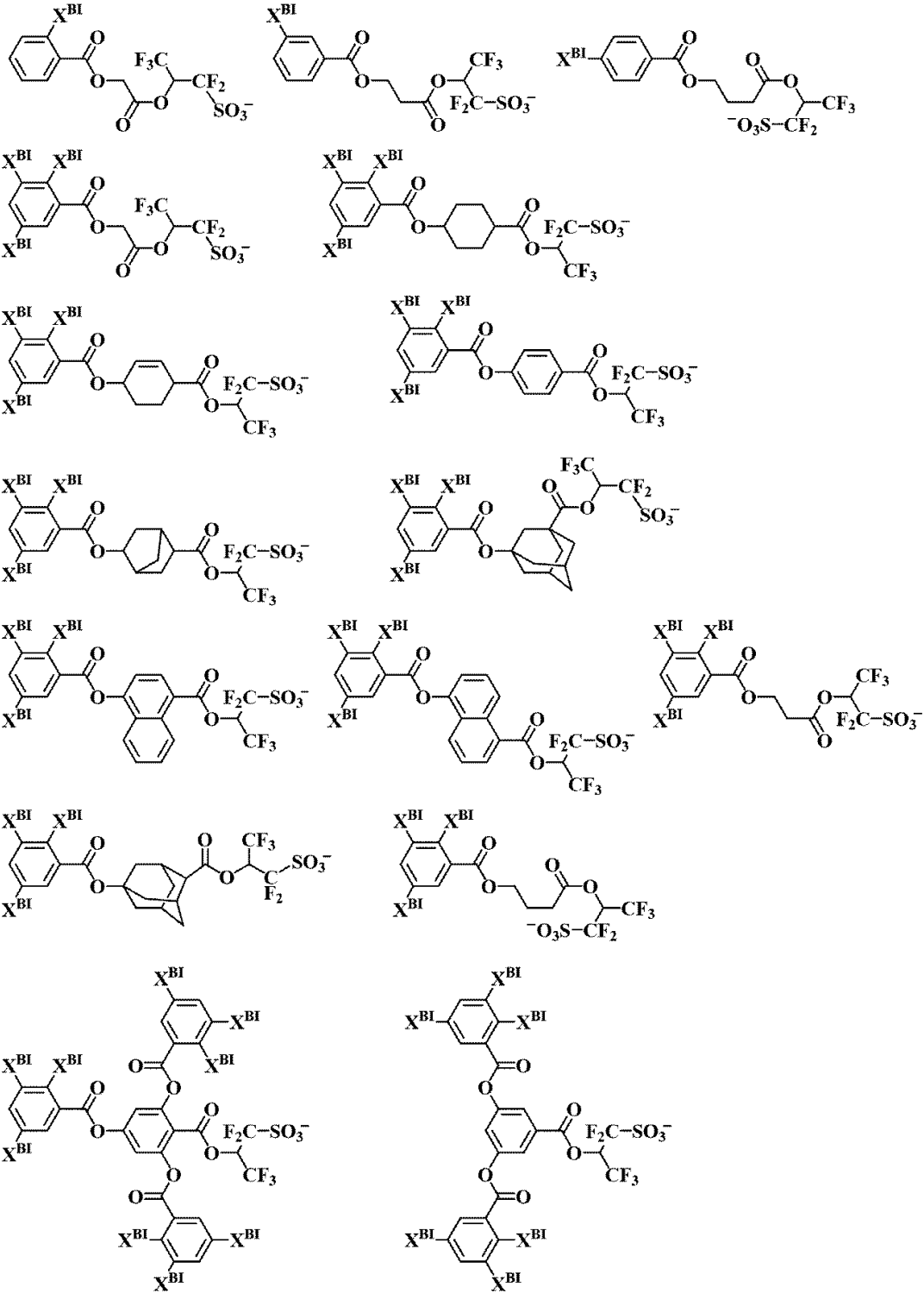


40

## 【 0 1 6 6 】

50

【化 8 3】



10

20

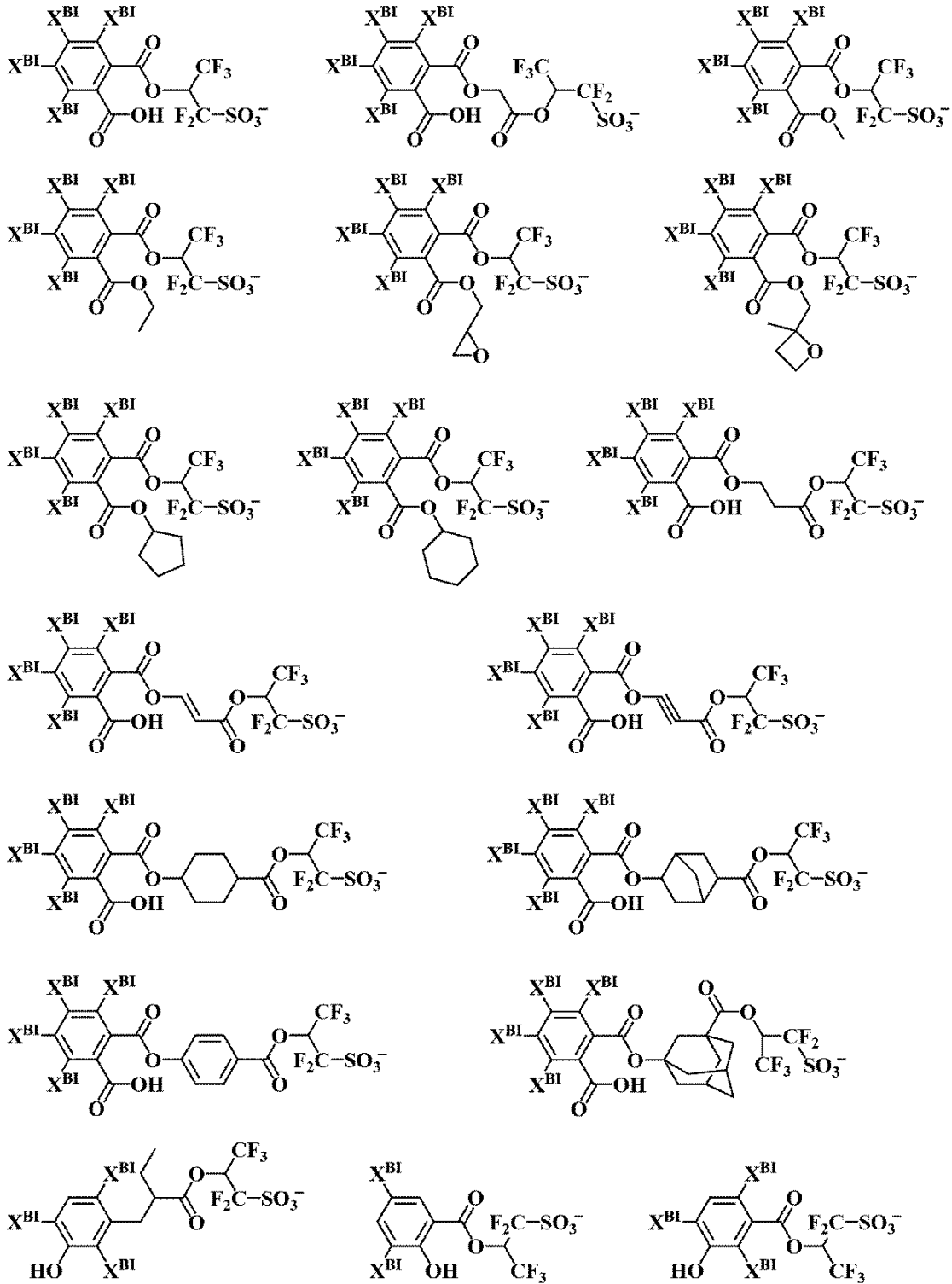
30

40

【 0 1 6 7】

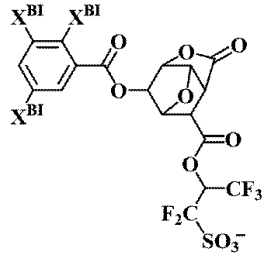
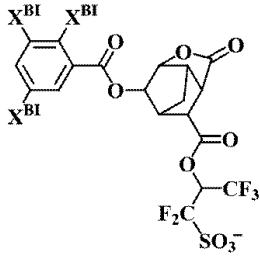
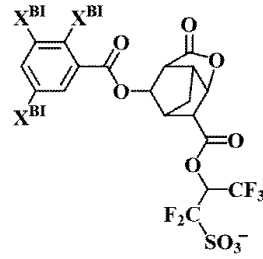
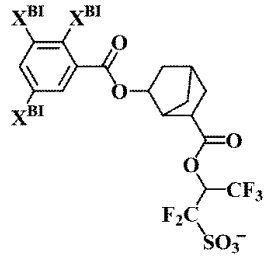
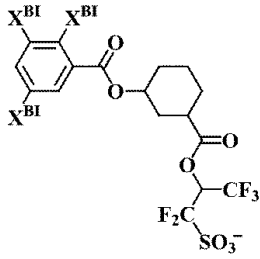
50

【化 8 4】

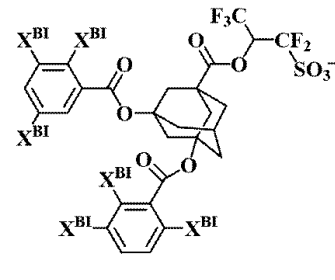
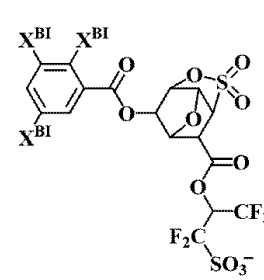
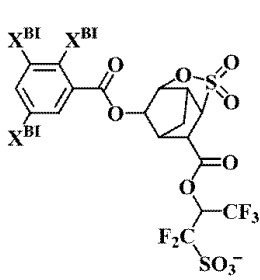


【 0 1 6 8 】

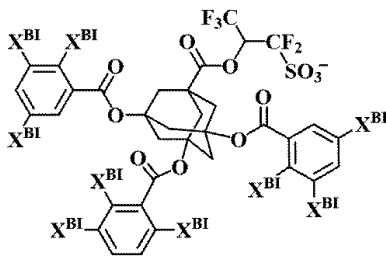
【化 8 5】



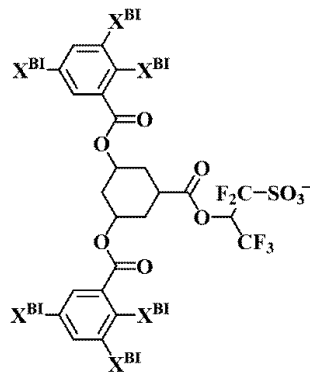
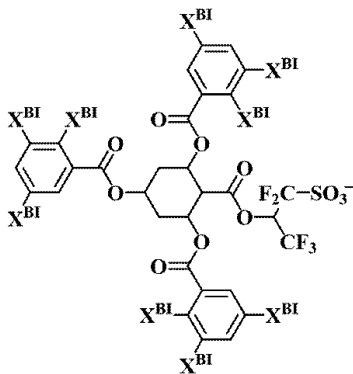
10



20



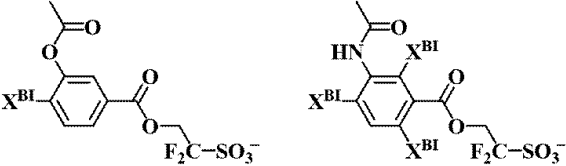
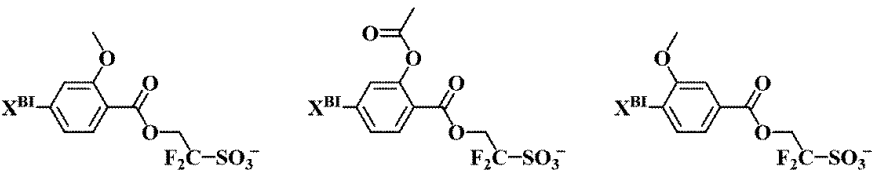
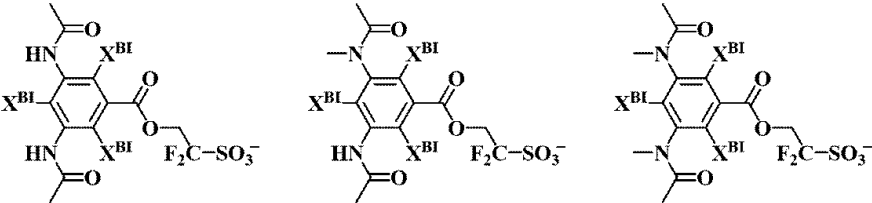
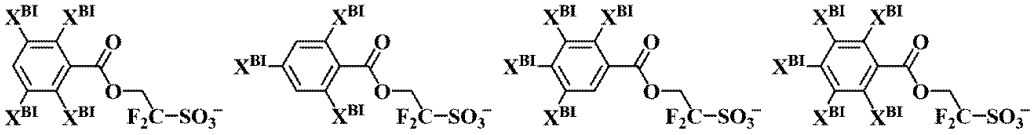
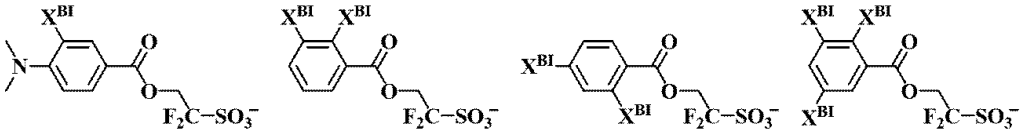
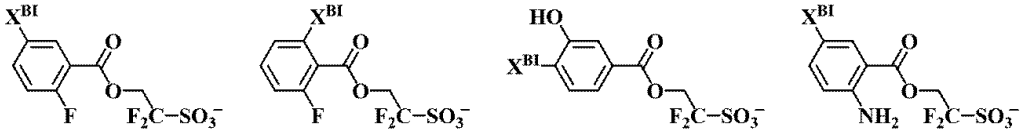
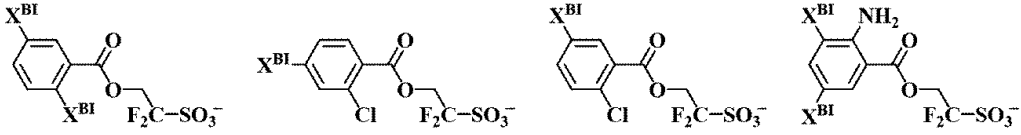
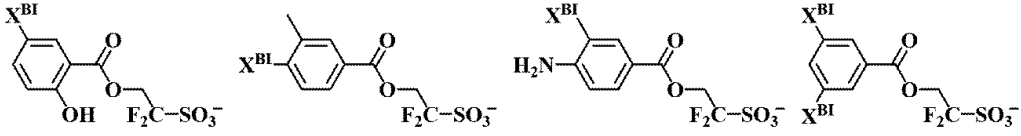
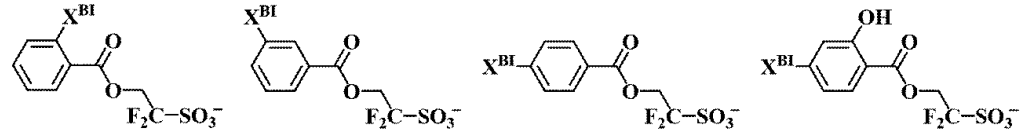
30



40

【 0 1 6 9 】

【化 8 6】



【 0 1 7 0】

10

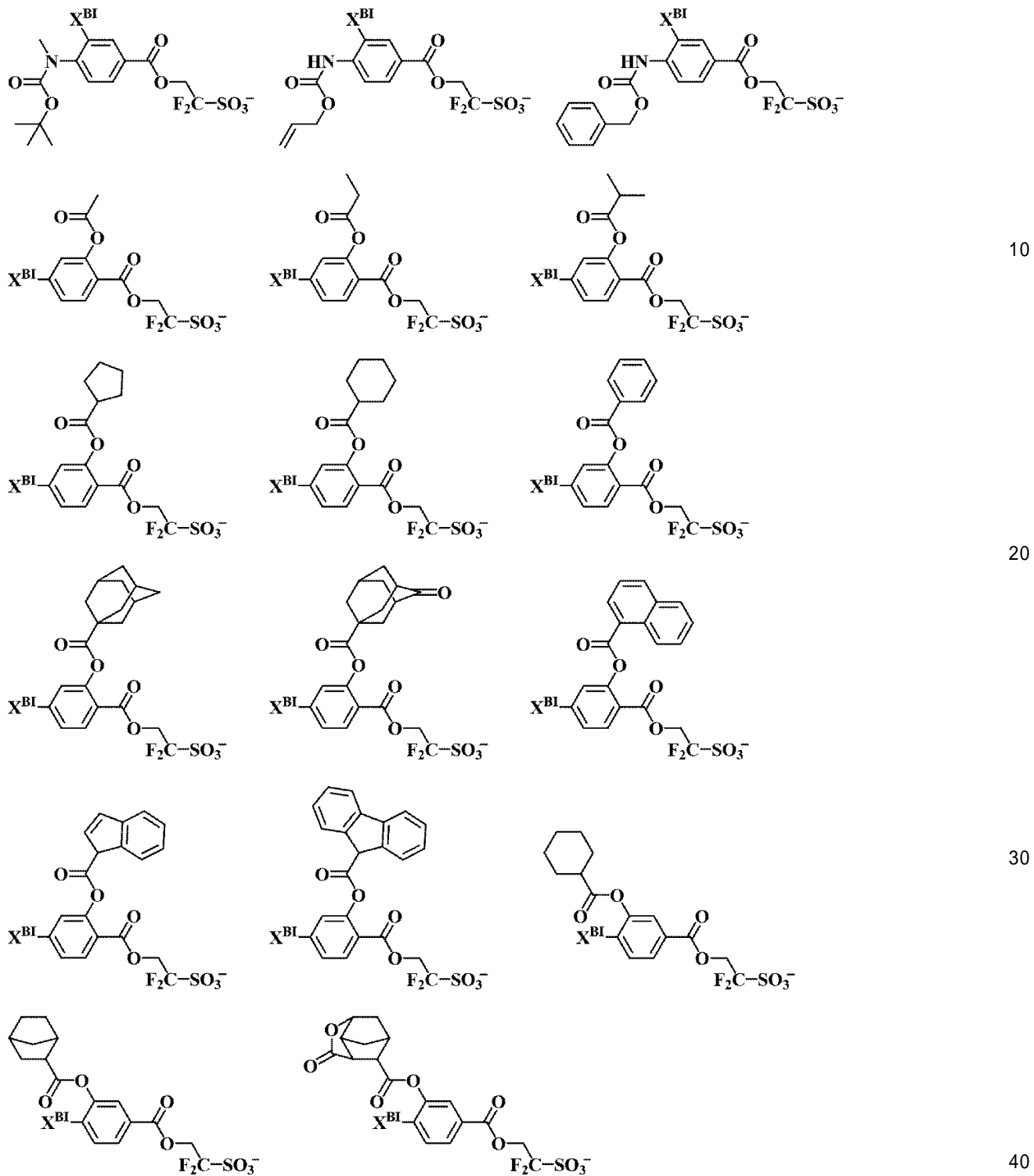
20

30

40

50

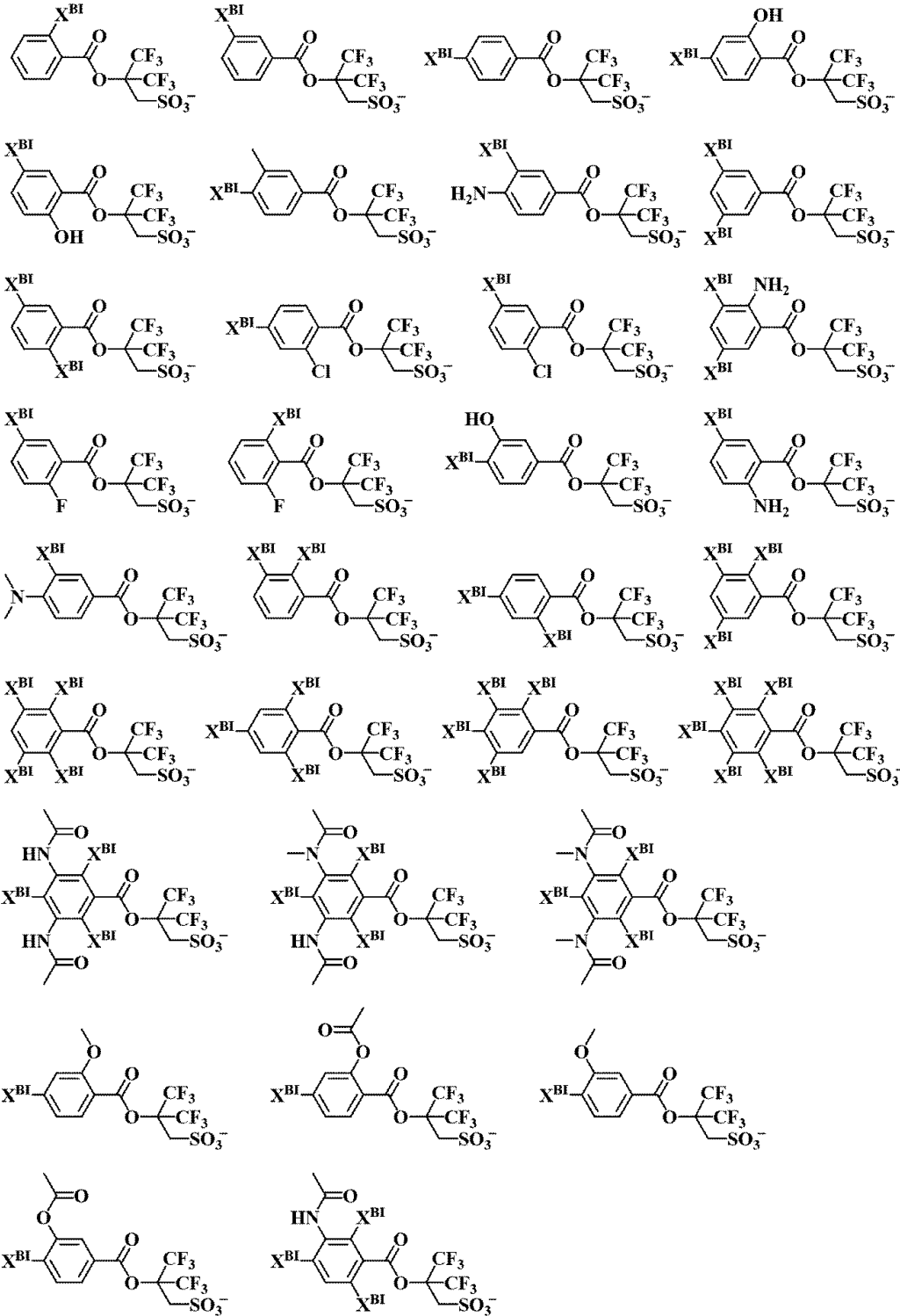
## 【化 8 7】



## 【 0 1 7 1 】



【化 8 9】



10

20

30

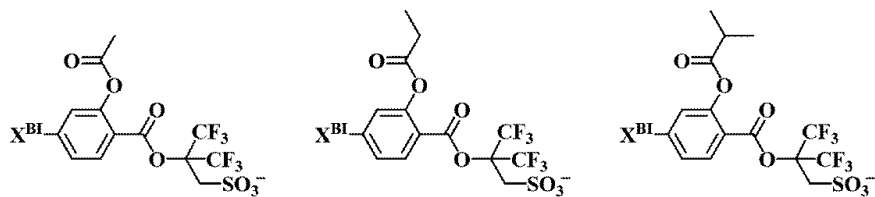
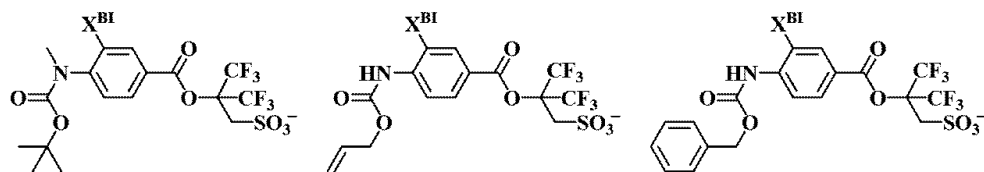
40

【 0 1 7 3】

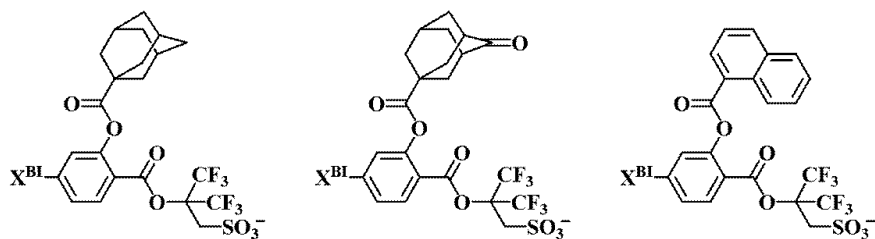
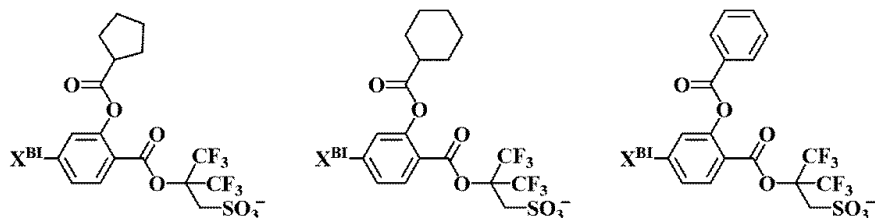
50



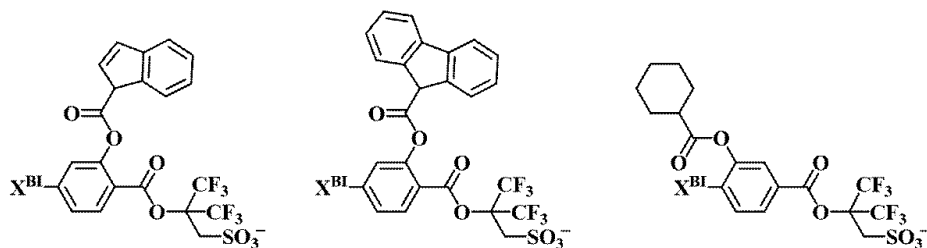
## 【化 9 0】



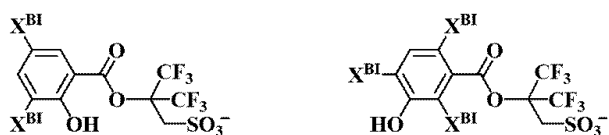
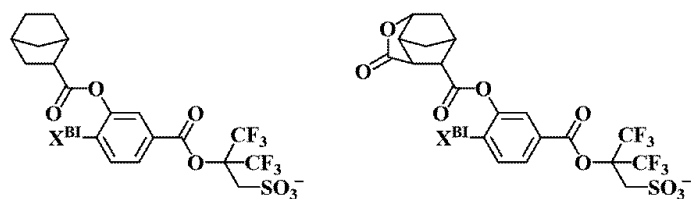
10



20



30

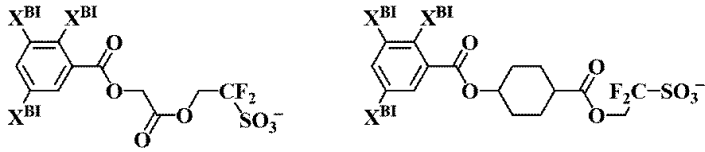
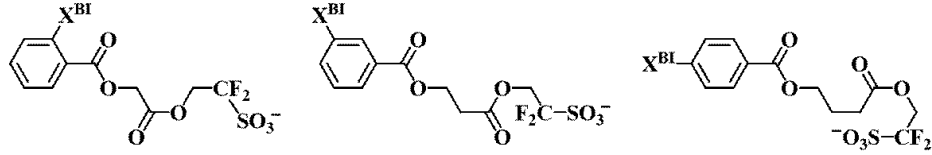


40

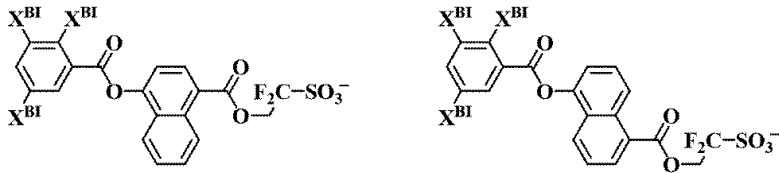
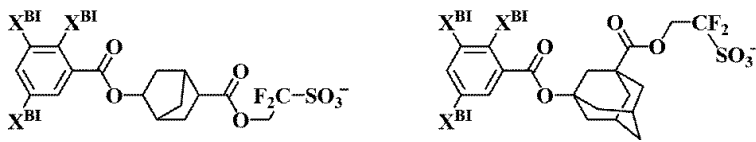
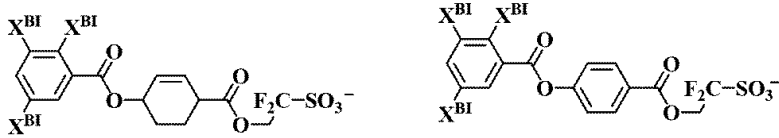
## 【 0 1 7 4】

50

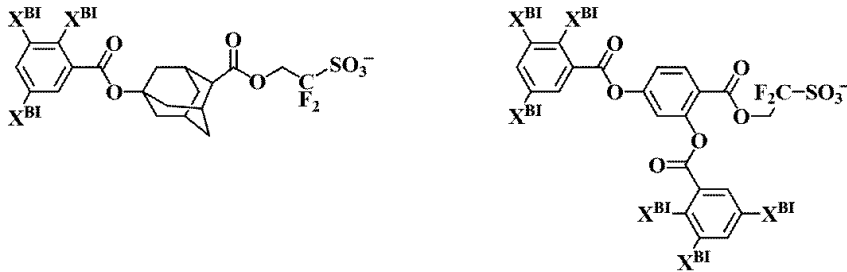
【化 9 1】



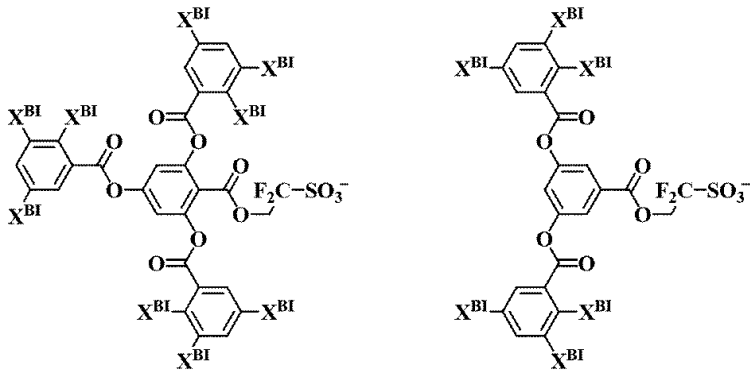
10



20



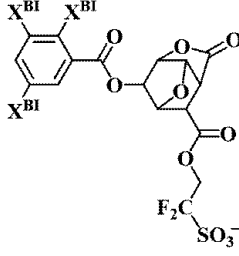
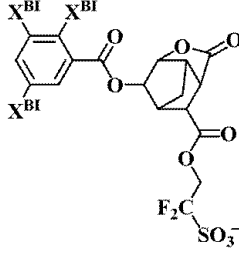
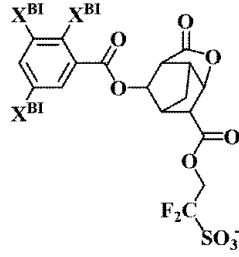
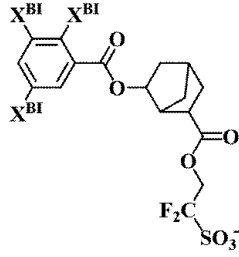
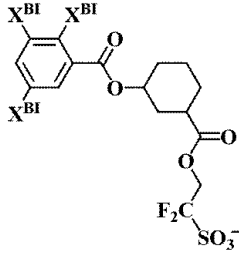
30



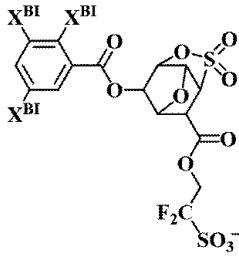
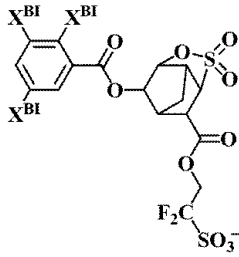
40

【 0 1 7 5】

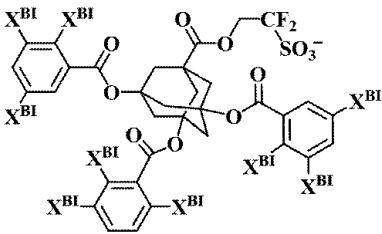
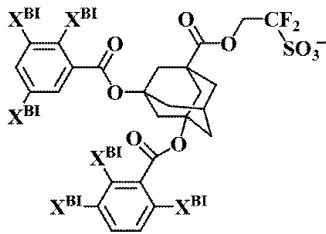
【化 9 2】



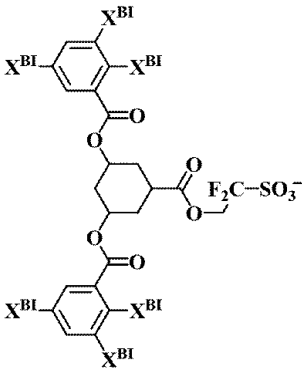
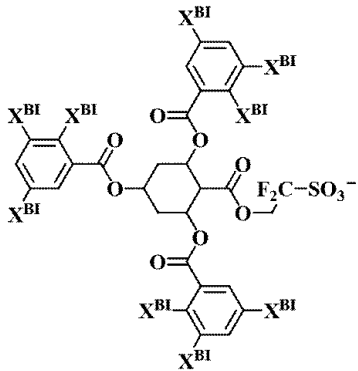
10



20



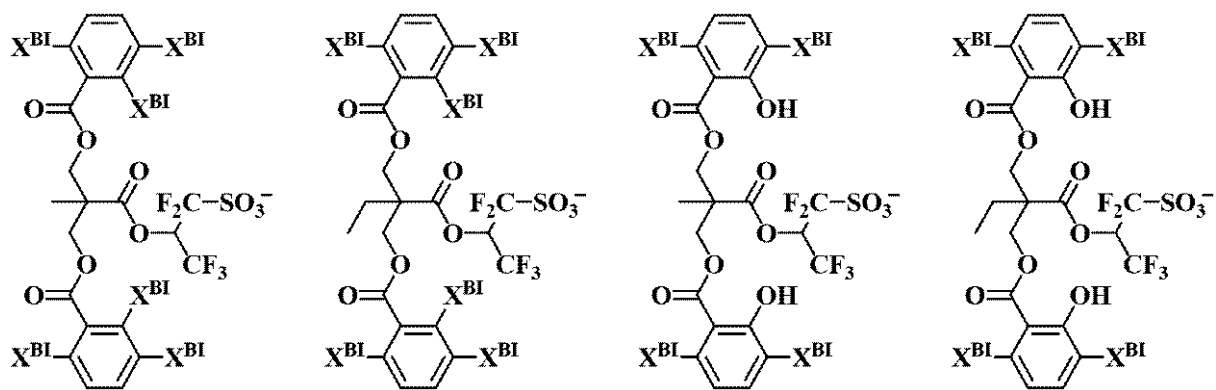
30



40

【 0 1 7 6】

【化 9 3】



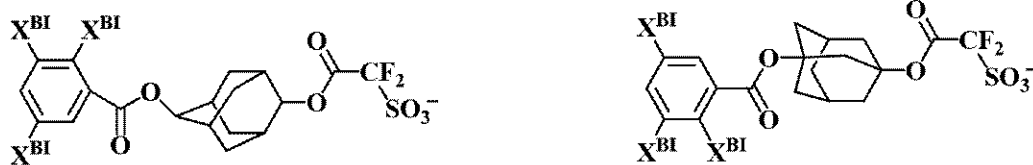
10

【 0 1 7 7】

【化 9 4】



20



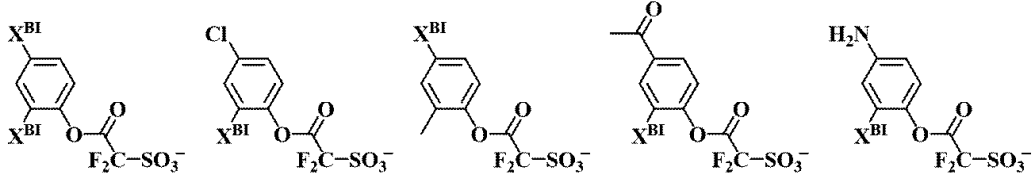
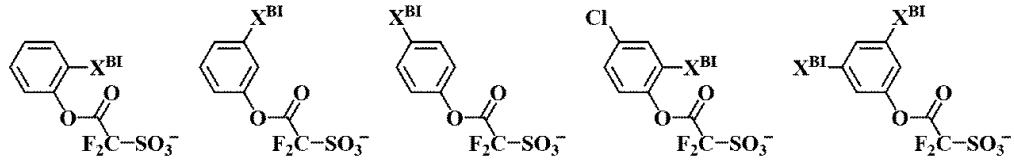
30

【 0 1 7 8】

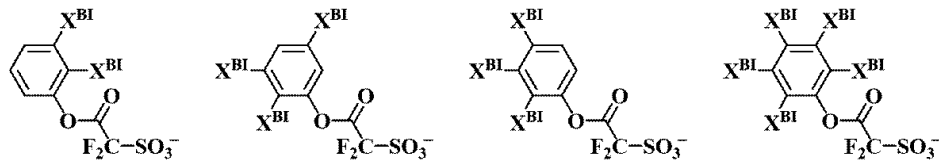
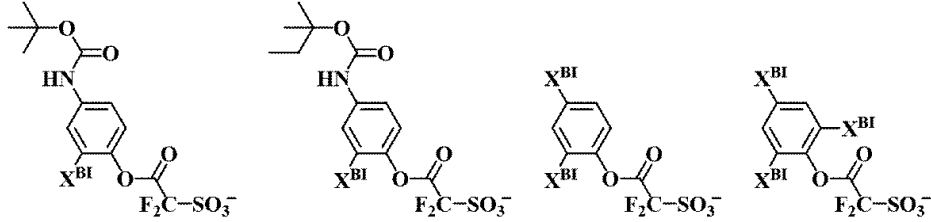
40

50

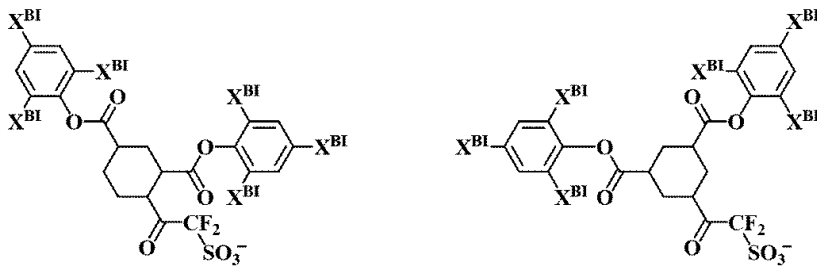
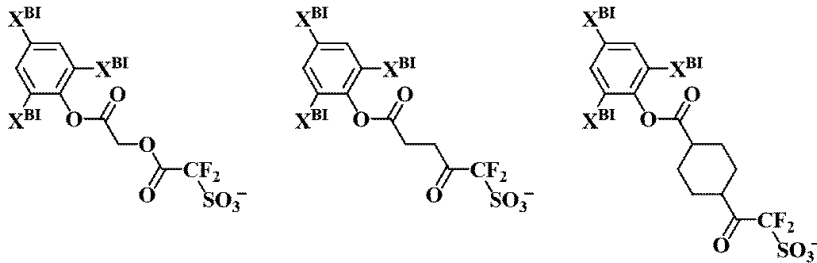
【化 9 5】



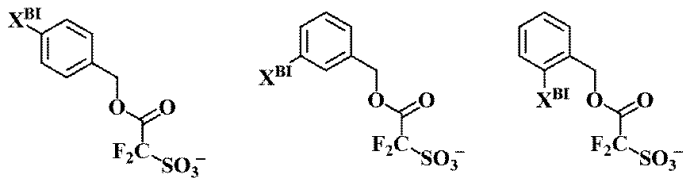
10



20



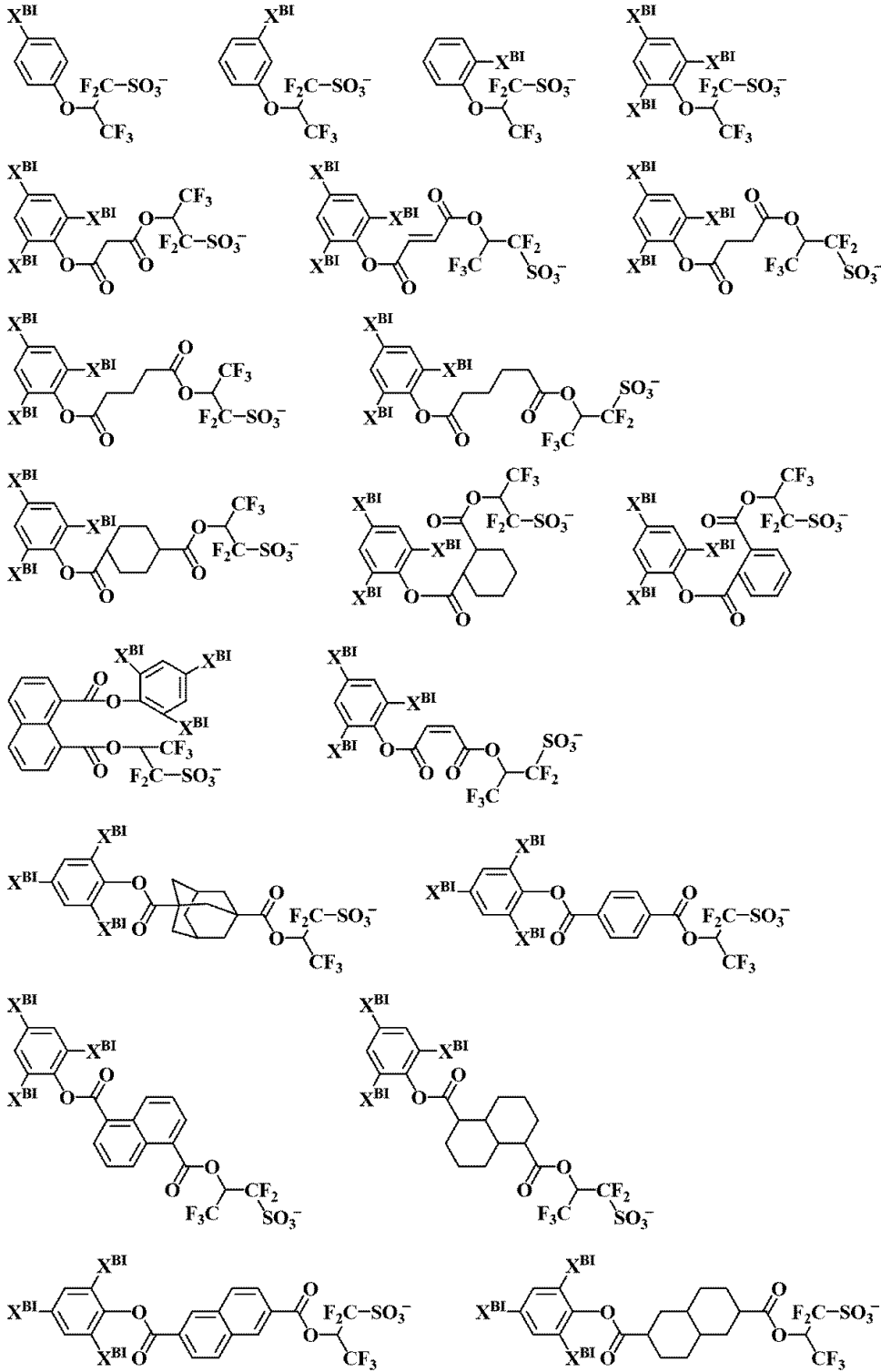
30



40

【 0 1 7 9】

【化 9 6】



10

20

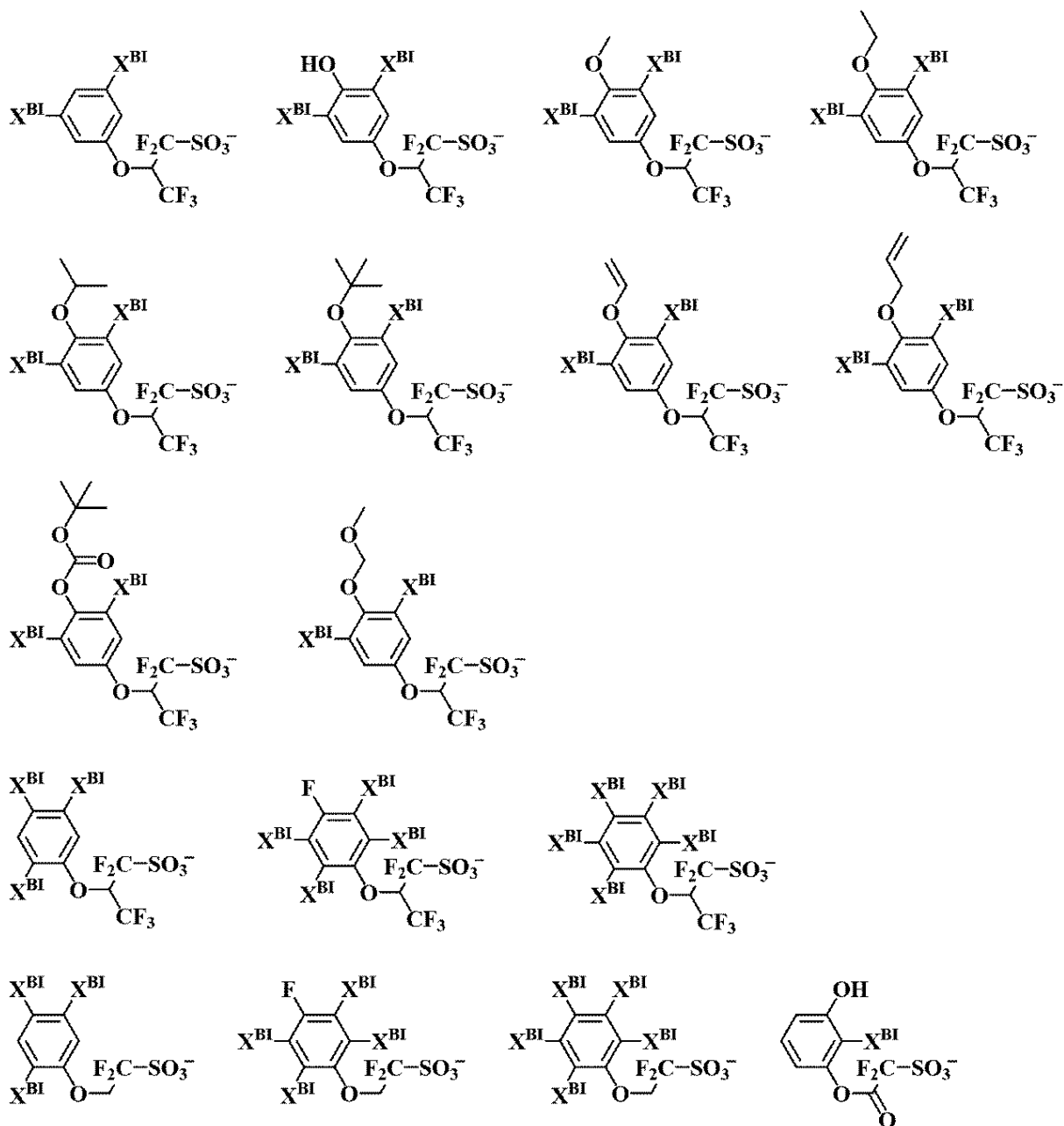
30

40

【 0 1 8 0】

50

【化 9 7】



【 0 1 8 1 】

10

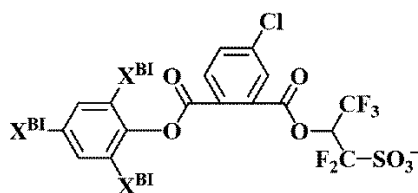
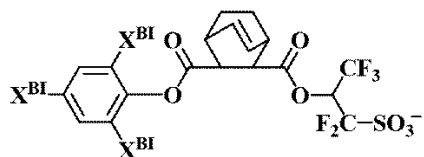
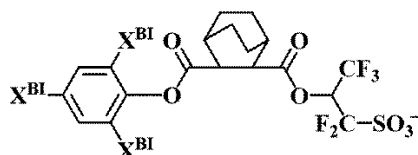
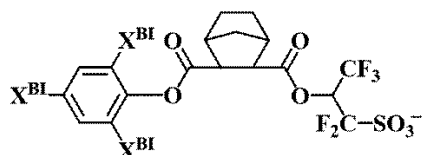
20

30

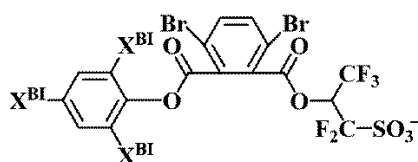
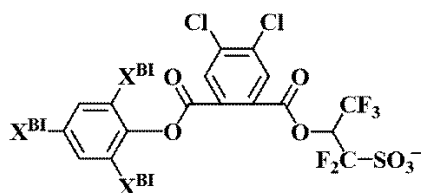
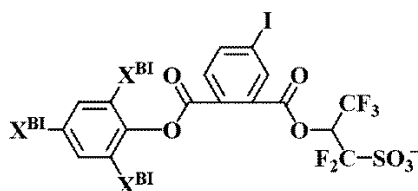
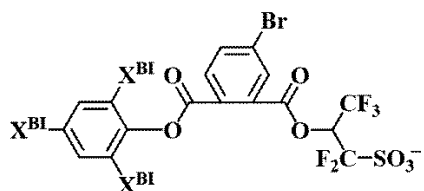
40

50

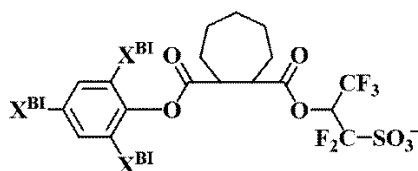
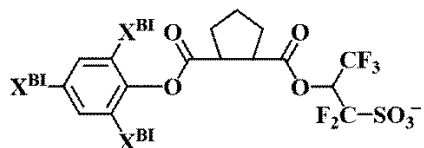
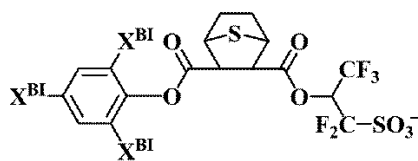
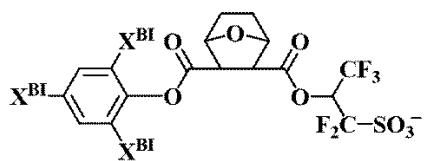
【化 9 8】



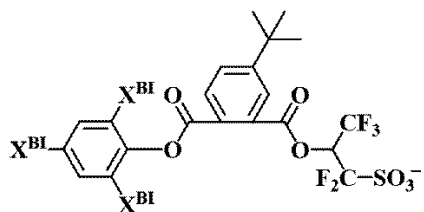
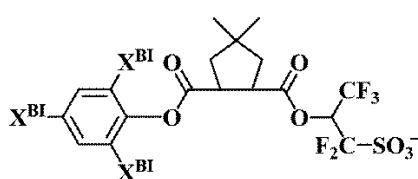
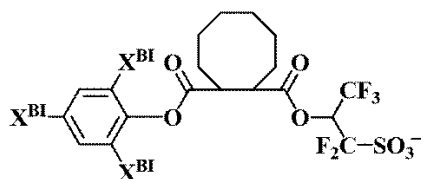
10



20



30



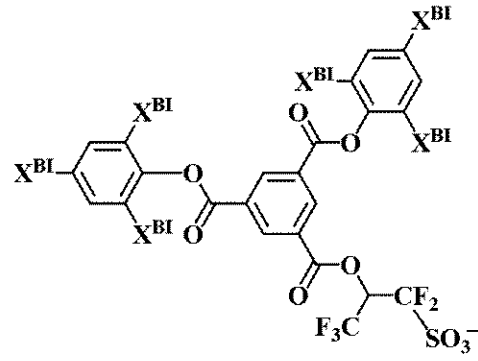
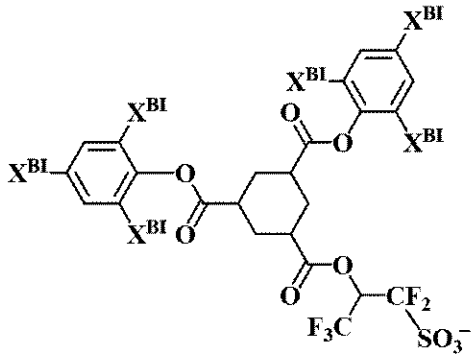
40

【 0 1 8 2】

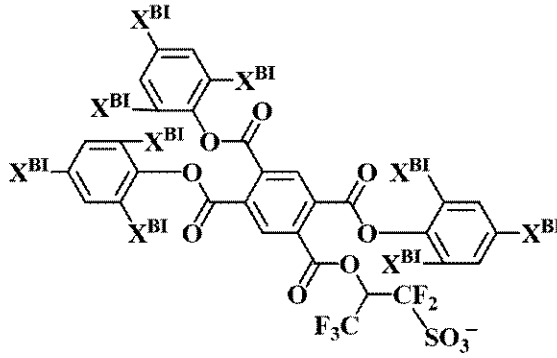
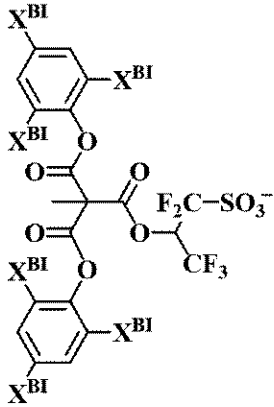
50



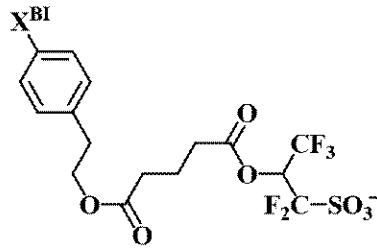
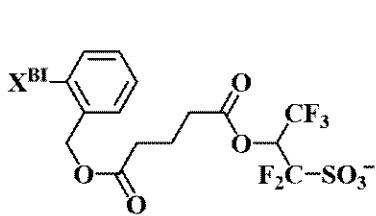
【化 9 9】



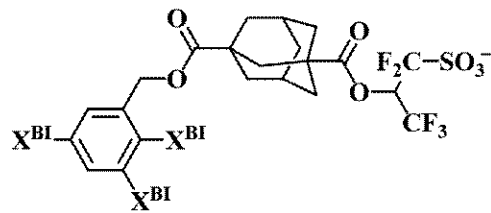
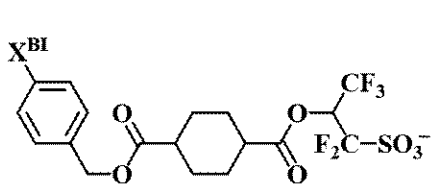
10



20



30

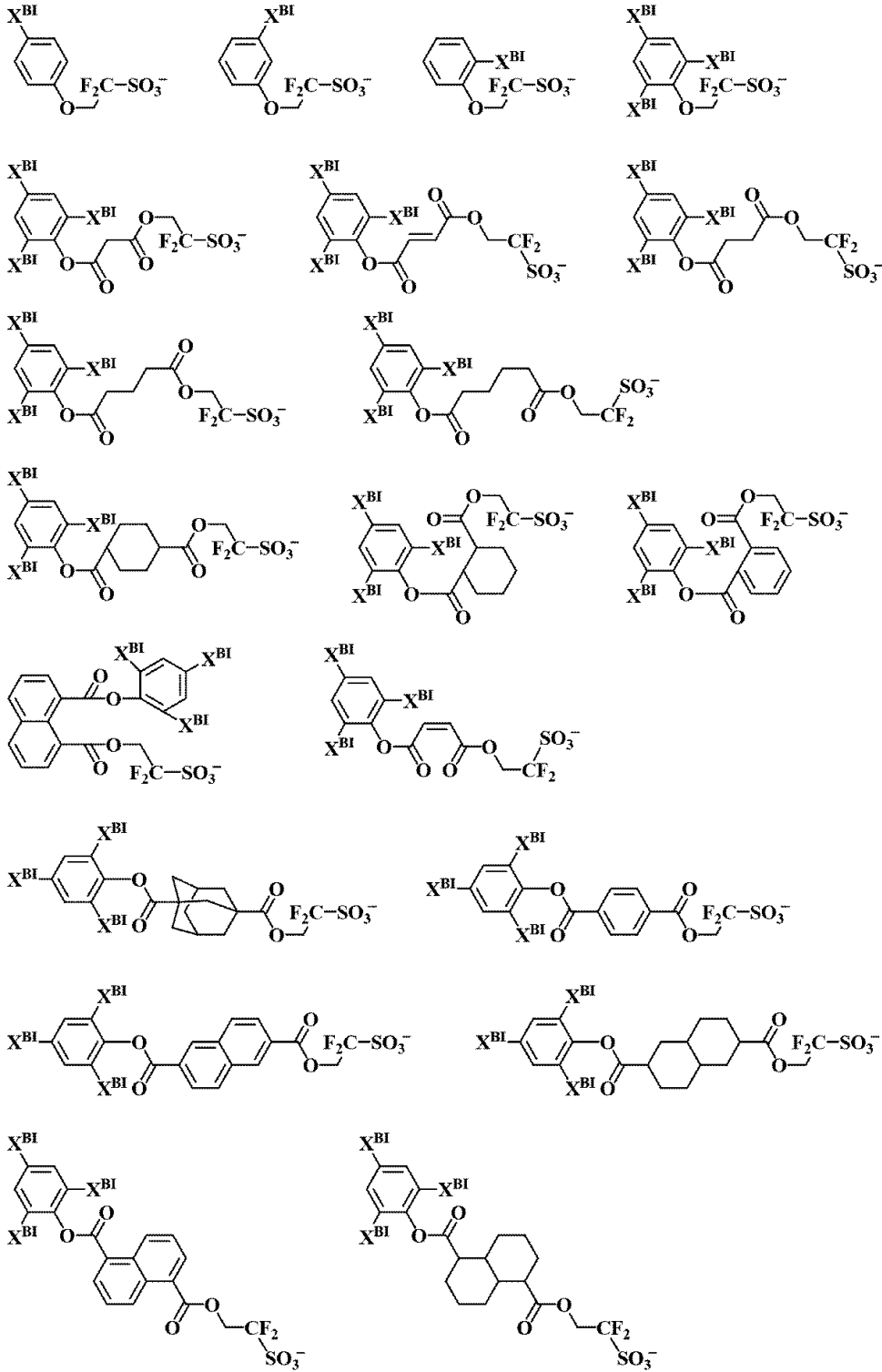


【 0 1 8 3 】

40

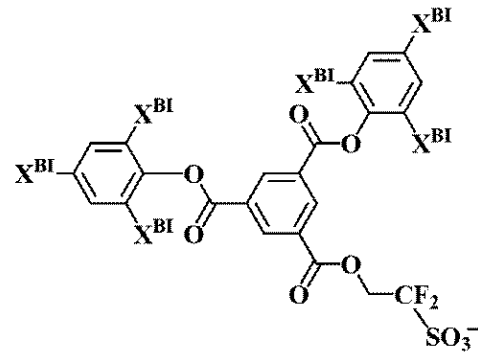
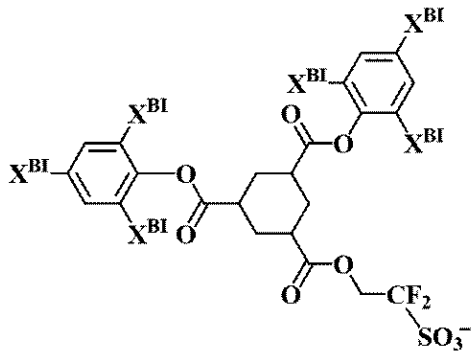
50

【化100】

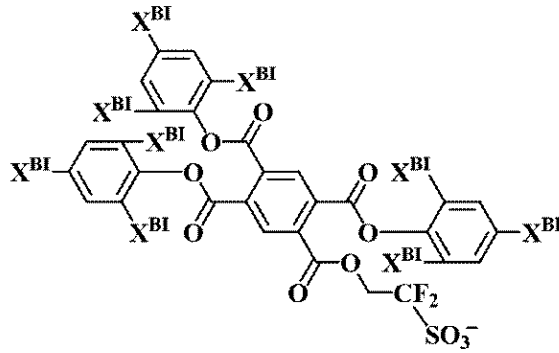
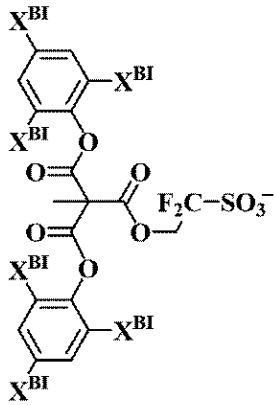


【0184】

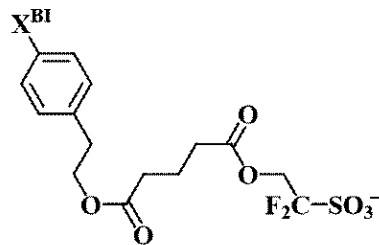
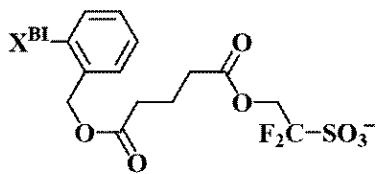
【化 1 0 1】



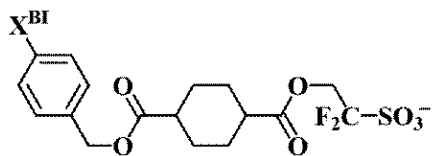
10



20



30

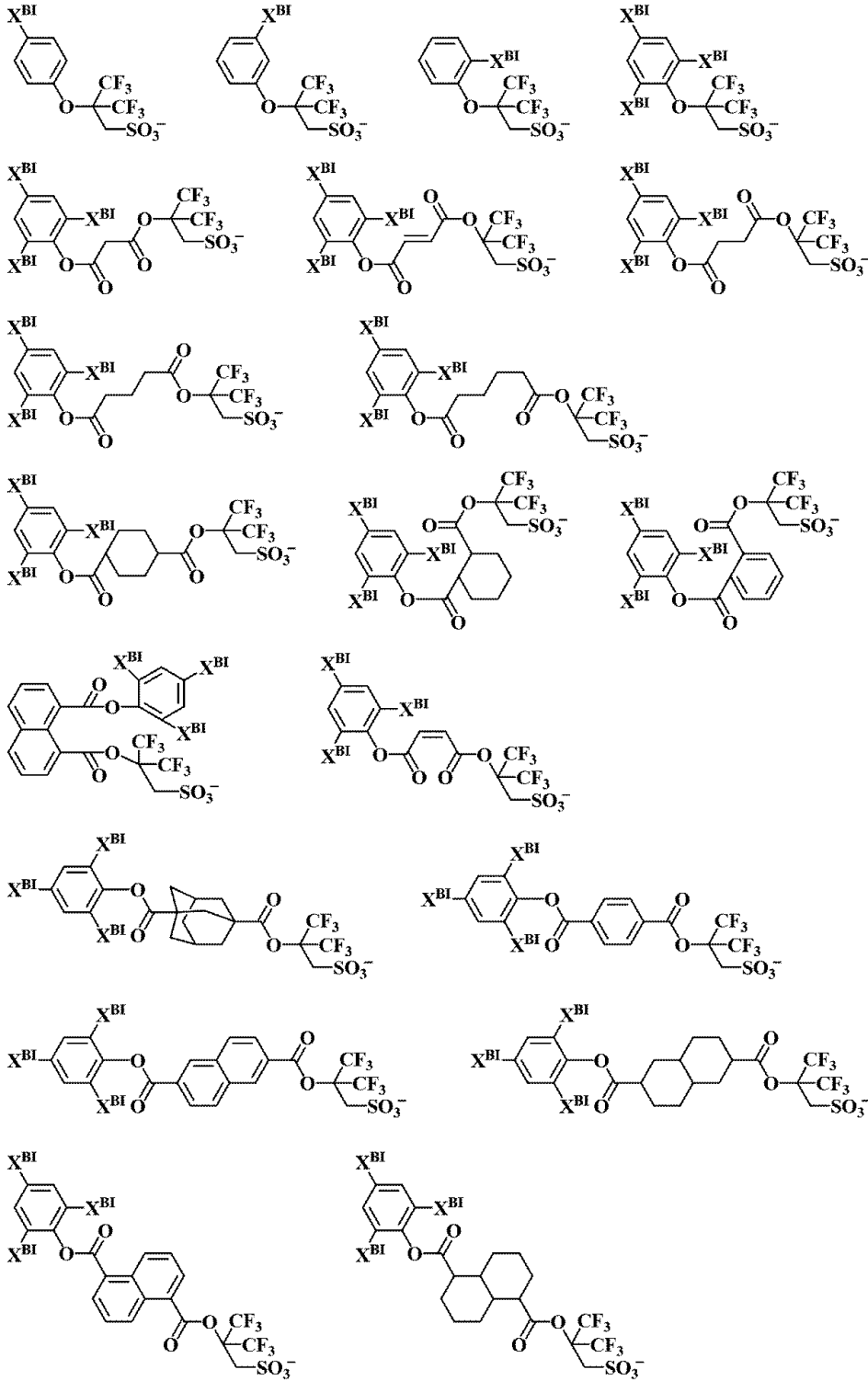


【 0 1 8 5】

40

50

【化 1 0 2】



10

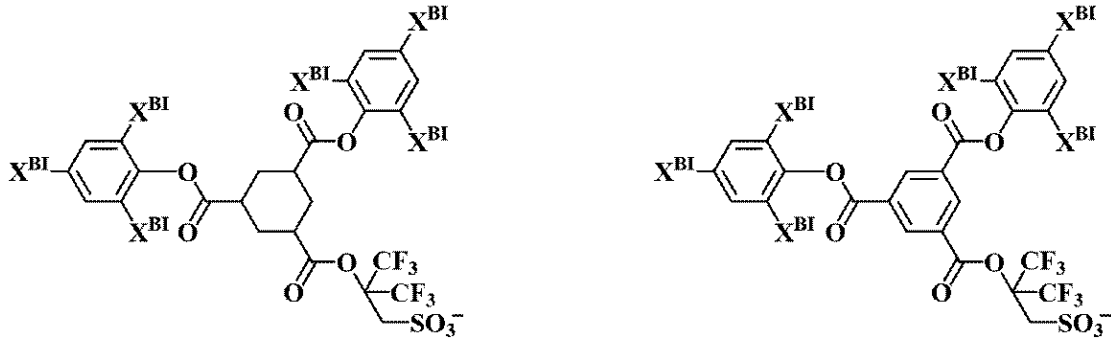
20

30

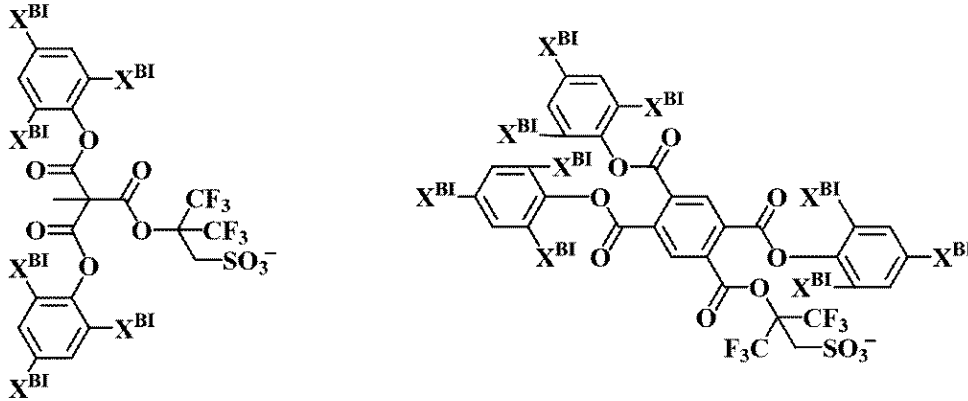
40

【 0 1 8 6】

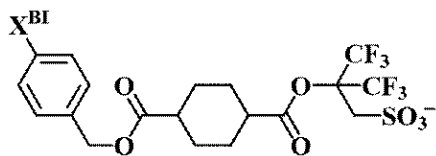
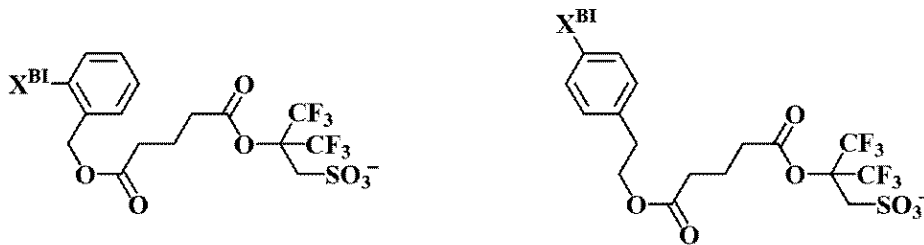
## 【化 1 0 3】



10



20



30

## 【 0 1 8 7】

本発明のポジ型レジスト材料において、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 d 1 ~ d 3 を含むことで、及び/又は添加型酸発生剤を含むことで、本発明のポジ型レジスト材料は、化学増幅ポジ型レジスト材料として機能することができる。

40

## 【 0 1 8 8】

## 〔有機溶剤〕

本発明のポジ型レジスト材料には、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

50

レングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 $\gamma$ -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。

【0189】

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

10

【0190】

[クエンチャー]

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

20

【0191】

また、前記クエンチャーとして、特開2008-158339号公報に記載され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。

30

【0192】

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

【化104】



(4)



(5)

40

【0193】

式(4)中、 $R^{501}$ は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基であるが、スルホ基の位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。

【0194】

前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチ

50

ル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アルキルフェニル基（2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基等）、ジアルキルフェニル基（2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基等）、アルキルナフチル基（メチルナフチル基、エチルナフチル基等）、ジアルキルナフチル基（ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等）等のアリール基；チエニル基等のヘテロアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

【0195】

また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含むヒドロカルビル基としては、4-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基；メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、*n*-プロポキシナフチル基、*n*-ブトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基；ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基；2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等のアリールオキソアルキル基等が挙げられる。

【0196】

式(5)中、R<sup>502</sup>は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。R<sup>502</sup>で表されるヒドロカルビル基としては、R<sup>501</sup>で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。また、その他の具体例として、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシエチル基等の含フッ素アルキル基；ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基等の含フッ素アリール基等も挙げられる。

【0197】

式(4)及び(5)中、Mq<sup>+</sup>は、オニウムカチオンである。前記オニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン又はアンモニウムカチオンが好ましく、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンがより好ましい。前記スルホニウムカチオンとしては、式(1-1)で表されるスルホニウム塩のカチオンとして例示したものと同様のものが挙げられる。また、前記ヨードニウムカチオンとしては、式(1-2)で表されるヨードニウム塩のカチオンとして例示したものと同様のものが挙げられる。

【0198】

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

10

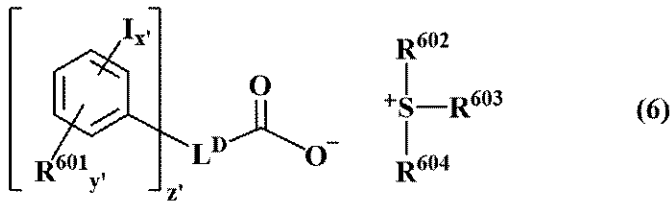
20

30

40

50

【化105】



【0199】

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

10

【0200】

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

20

【0201】

式(6)中、 $\text{R}^{602}$ 、 $\text{R}^{603}$ 及び $\text{R}^{604}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、アミド結合、カーボネート基又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。また、 $\text{R}^{602}$ 及び $\text{R}^{603}$ が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

30

【0202】

式(6)で表される化合物の具体例としては、特開2017-219836号公報に記載されたものが挙げられる。ヨウ素は、波長13.5nmのEUVの吸収が大きいので、これによって露光中に二次電子が発生し、酸発生剤に二次電子のエネルギーが移動することによってクエンチャーの分解が促進され、これによって感度を向上させることができる。

40

【0203】

前記クエンチャーとしては、更に、特開2008-239918号公報に記載のポリマー型のクエンチャーが挙げられる。これは、コート後のレジスト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。

【0204】

50



本発明のポジ型レジスト材料において、前記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。クエンチャーは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

**【0205】****[その他の成分]**

前述した成分に加えて、界面活性剤、溶解阻止剤等を目的に応じて適宜組み合わせることで配合してポジ型レジスト材料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することができる。

10

**【0206】**

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。本発明のポジ型レジスト材料中、前記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て使用することができる。

**【0207】**

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。前記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。前記溶解阻止剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

20

30

**【0208】**

本発明のポジ型レジスト材料には、レジスト膜表面の撥水性を向上させるため撥水性向上剤を配合してもよい。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ポリマー、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ポリマー等が好ましく、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ポリマーは、ポストエクスポージャーバーク(PEB)中の酸の蒸発を防いで現像後のホールパターンの開口不良を防止する効果が高い。本発明のポジ型レジスト材料中、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質量部がより好ましい。前記撥水性向上剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

40

**【0209】**

本発明のポジ型レジスト材料には、アセチレンアルコール類を配合してもよい。前記ア

50

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。本発明のポジ型レジスト材料中、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。

#### 【0210】

##### [パターン形成方法]

本発明のポジ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、公知のリソグラフィ技術を適用することができる。例えば、パターン形成方法としては、前述したレジスト材料を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程とを含む方法が

10

#### 【0211】

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

#### 【0212】

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/cm<sup>2</sup>程度、より好ましくは10～100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射する。高エネルギー線としてEBを用いる場合は、露光量が好ましくは0.1～100μC/cm<sup>2</sup>程度、より好ましくは0.5～50μC/cm<sup>2</sup>程度で直接又は目的のパターンを形成するためのマスクを用いて描画する。なお、本発明のポジ型レジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも、波長365nmのi線、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ニングに好適であり、特にEB又はEUVによる微細パターニングに好適である。

20

#### 【0213】

露光後、ホットプレート上又はオープン中で、好ましくは50～150、10秒～30分間、より好ましくは60～120、30秒～20分間PEBを行ってもよい。

#### 【0214】

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)法等の常法により現像することにより、光を照射した部分は現像液に溶解し、露光されなかった部分は溶解せず、基板上に目的のポジ型のパターンが形成される。

30

40

#### 【0215】

前記ポジ型レジスト材料を用いて、有機溶剤現像によってネガティブパターンを得るネガティブ現像を行うこともできる。このときに用いる現像液としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブチル、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、

50

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。

【0216】

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。

10

【0217】

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

【0218】

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

【0219】

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。

【0220】

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。

40

【0221】

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。

【0222】

現像後のホールパターンやトレンチパターンを、サーマルフロー、RELACS技術又はDSA技術でシュリンクすることもできる。ホールパターン上にシュリンク剤を塗布し、ベーク中のレジスト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

50

橋が起こり、シュリンク剤がホールパターンの側壁に付着する。バーク温度は、好ましくは70～180、より好ましくは80～170であり、バーク時間は、好ましくは10～300秒であり、余分なシュリンク剤を除去し、ホールパターンを縮小させる。

【実施例】

【0223】

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

【0224】

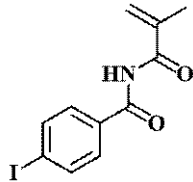
[1]モノマーの合成

[合成例1-1]モノマー1の合成

4-ヨード安息香酸クロリドとメタクリルアミドを反応させ、モノマー1を得た。

【化106】

モノマー1

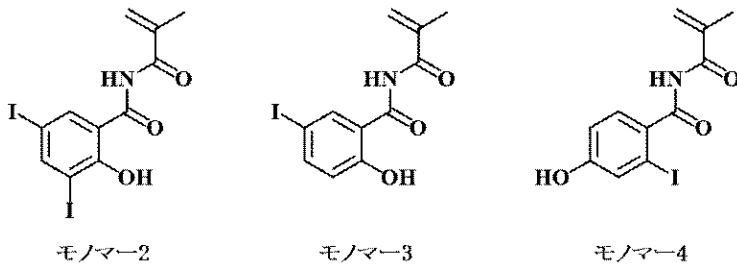


【0225】

[合成例1-2～1-4]モノマー2～4の合成

4-ヨード安息香酸クロリドのかわりに、それぞれ2-ヒドロキシ-3,5-ジヨード安息香酸クロリド、2-ヒドロキシ-5-ヨード安息香酸クロリド、4-ヒドロキシ-2-ヨード安息香酸クロリドを用いて同様の反応でモノマー2～4を得た。

【化107】



【0226】

[2]ポリマーの合成

ポリマーの合成に用いたPAGモノマー1～3及びALGモノマー1～9は、以下のとおりである。また、ポリマーのMwは、溶剤としてTHFを用いたGPCによるポリスチレン換算測定値である。

10

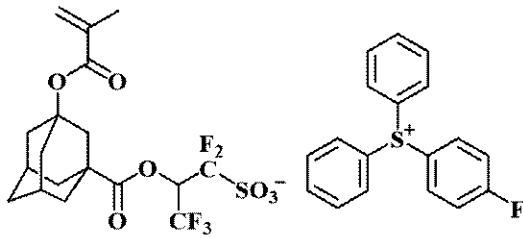
20

30

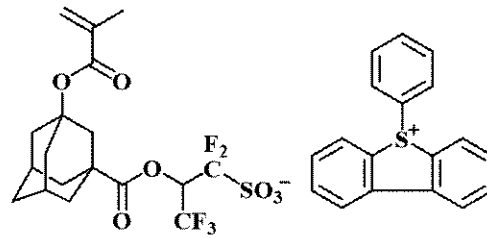
40

50

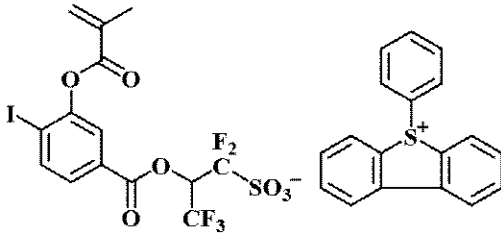
## 【化108】



PAGモノマー1



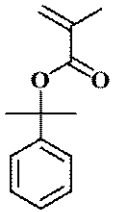
PAGモノマー2



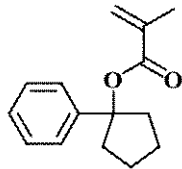
PAGモノマー3

## 【0227】

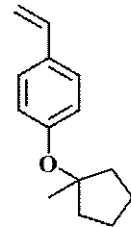
## 【化109】



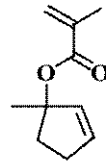
ALGモノマー1



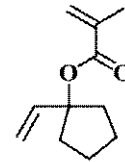
ALGモノマー2



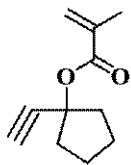
ALGモノマー3



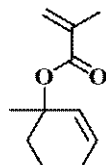
ALGモノマー4



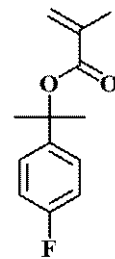
ALGモノマー5



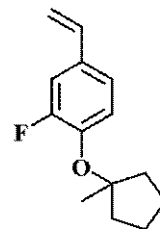
ALGモノマー6



ALGモノマー7



ALGモノマー8



ALGモノマー9

## 【0228】

## 【合成例2-1】ポリマー1の合成

2 Lのフラスコに、モノマー1を3.2 g、メタクリル酸1-イソプロピル-1-シクロペンチルを9.8 g、4-ヒドロキシスチレンを4.8 g、及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60℃で減圧乾燥し、ポリマー1を得た。ポリマー1の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、M<sub>w</sub>及びM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>はGPCにより確認した。

10

20

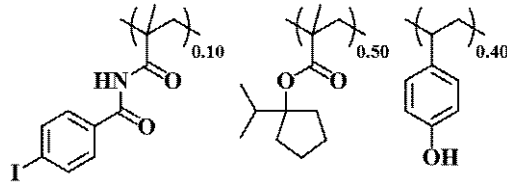
30

40

50

## 【化 1 1 0】

ポリマー1

Mw=7,500  
Mw/Mn=1.61

## 【 0 2 2 9】

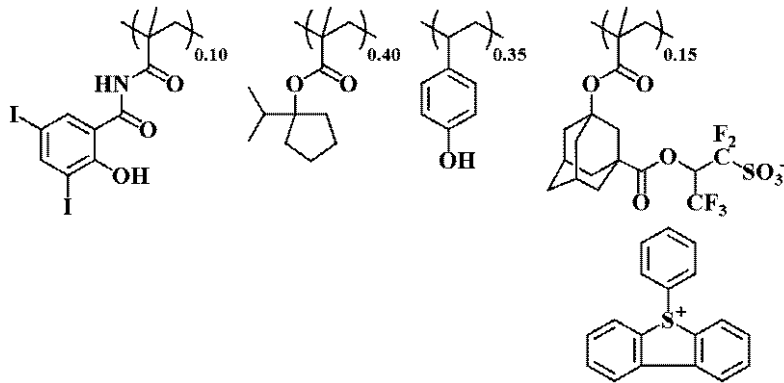
[合成例 2 - 2] ポリマー 2 の合成

2 L のフラスコに、モノマー 2 を 4.6 g、メタクリル酸 1 - イソプロピル - 1 - シクロペンチルを 7.8 g、4 - ヒドロキシスチレンを 4.2 g、PAGモノマー 2 を 11.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 2 を得た。ポリマー 2 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

10

## 【化 1 1 1】

ポリマー2

Mw=9,800  
Mw/Mn=1.79

20

## 【 0 2 3 0】

[合成例 2 - 3] ポリマー 3 の合成

2 L のフラスコに、モノマー 3 を 5.0 g、メタクリル酸 1 - メチル - 1 - シクロペンチルを 8.4 g、3 - ヒドロキシスチレンを 2.4 g、PAGモノマー 1 を 11.4 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 3 を得た。ポリマー 3 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

30

40

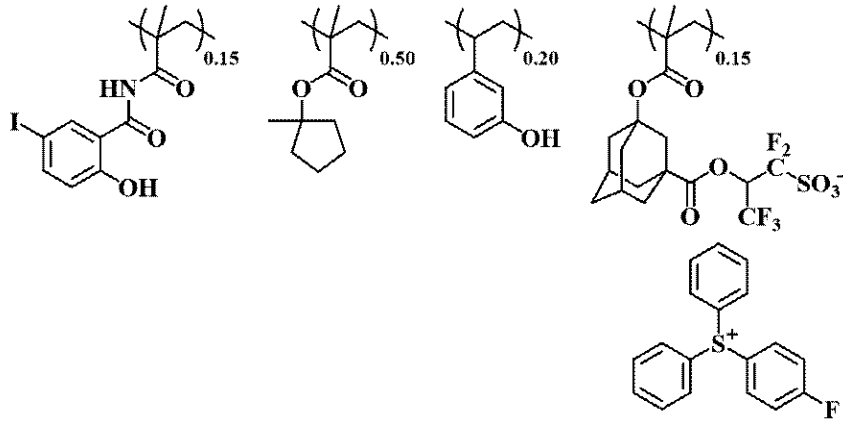
50

## 【化 1 1 2】

ポリマー3

Mw=9,900

Mw/Mn=1.59



10

## 【0 2 3 1】

[合成例 2 - 4] ポリマー 4 の合成

2 L のフラスコに、モノマー 4 を 6.6 g、メタクリル酸 1 - メチル - 1 - シクロペンチルを 8.4 g、3 - ヒドロキシシスチレンを 2.4 g、PAGモノマー 3 を 8.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 4 を得た。ポリマー 4 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

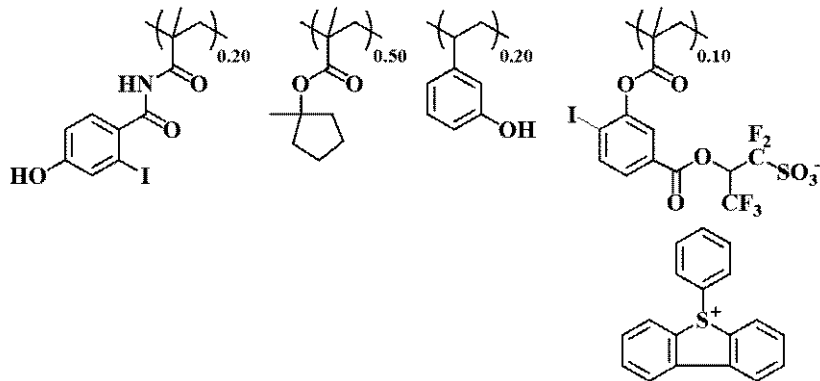
20

## 【化 1 1 3】

ポリマー4

Mw=10,900

Mw/Mn=1.68



30

## 【0 2 3 2】

[合成例 2 - 5] ポリマー 5 の合成

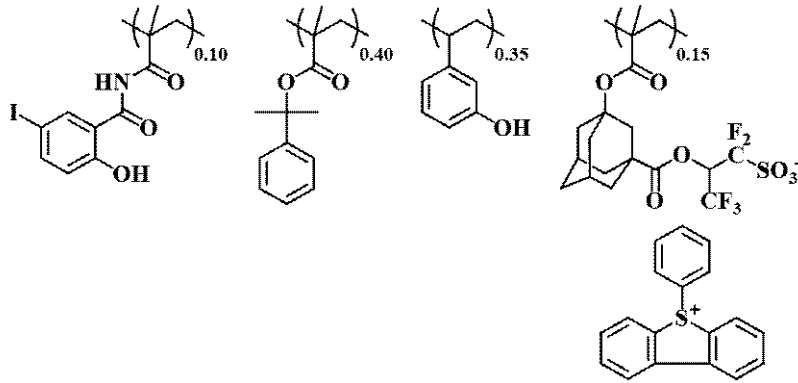
2 L のフラスコに、モノマー 3 を 3.3 g、ALGモノマー 1 を 8.2 g、3 - ヒドロキシシスチレンを 4.2 g、PAGモノマー 2 を 11.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 5 を得た。ポリマー 5 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

40

50

## 【化 1 1 4】

ポリマー5

Mw=9,600  
Mw/Mn=1.75

10

## 【 0 2 3 3】

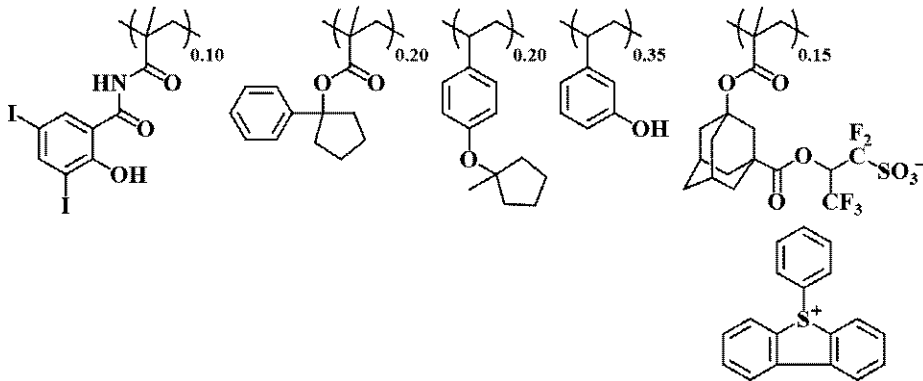
[合成例 2 - 6] ポリマー 6 の合成

2 L のフラスコに、モノマー 2 を 3.3 g、ALGモノマー 2 を 4.6 g、ALGモノマー 3 を 4.0 g、3 - ヒドロキシシスチレンを 4.2 g、PAGモノマー 2 を 11.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 6 を得た。ポリマー 6 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

20

## 【化 1 1 5】

ポリマー6

Mw=9,600  
Mw/Mn=1.81

30

## 【 0 2 3 4】

[合成例 2 - 7] ポリマー 7 の合成

2 L のフラスコに、モノマー 3 を 3.3 g、ALGモノマー 4 を 6.6 g、3 - ヒドロキシシスチレンを 4.2 g、PAGモノマー 2 を 11.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 7 を得た。ポリマー 7 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

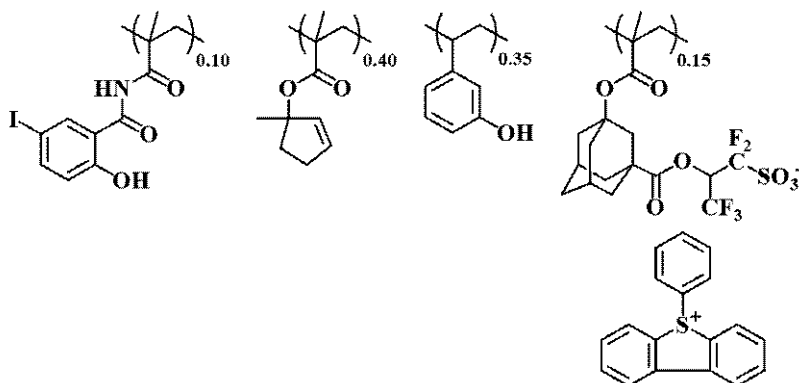
40

50



## 【化 1 1 6】

ポリマー7

Mw=9,700  
Mw/Mn=1.77

10

## 【 0 2 3 5】

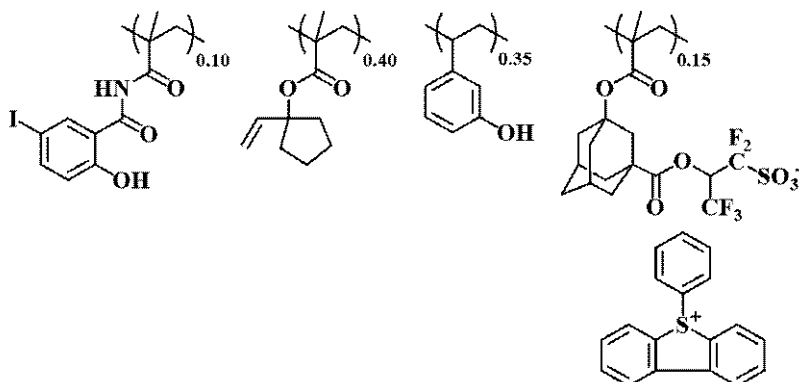
[合成例 2 - 8] ポリマー 8 の合成

2 L のフラスコに、モノマー 3 を 3.3 g、ALGモノマー 5 を 7.2 g、3 - ヒドロキシシスチレンを 4.2 g、PAGモノマー 2 を 11.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 8 を得た。ポリマー 8 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

20

## 【化 1 1 7】

ポリマー8

Mw=9,200  
Mw/Mn=1.76

30

## 【 0 2 3 6】

[合成例 2 - 9] ポリマー 9 の合成

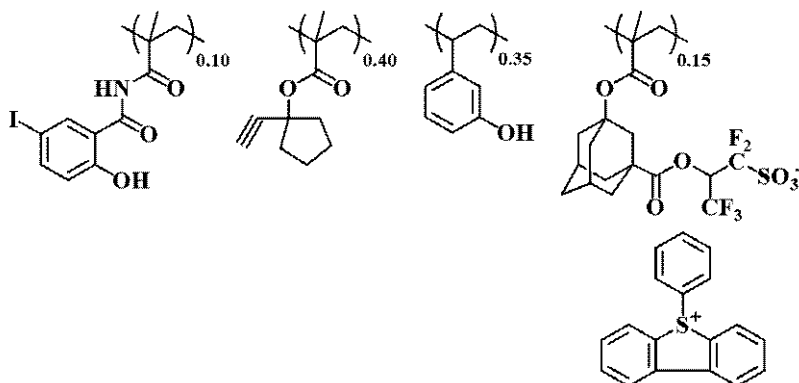
2 L のフラスコに、モノマー 3 を 3.3 g、ALGモノマー 6 を 7.1 g、3 - ヒドロキシシスチレンを 4.2 g、PAGモノマー 2 を 11.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 9 を得た。ポリマー 9 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

40

50

## 【化 1 1 8】

ポリマー 9

Mw=9,100  
Mw/Mn=1.69

10

## 【 0 2 3 7】

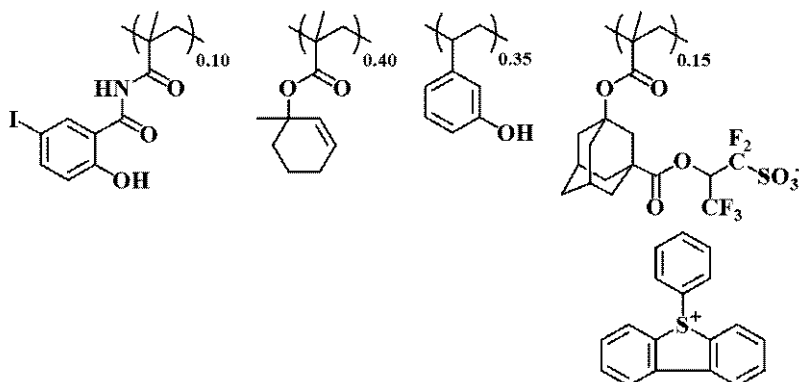
[合成例 2 - 1 0] ポリマー 1 0 の合成

2 L のフラスコに、モノマー 3 を 3.3 g、ALG モノマー 7 を 7.2 g、3 - ヒドロキシシスチレンを 4.2 g、PAG モノマー 2 を 11.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 1 0 を得た。ポリマー 1 0 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

20

## 【化 1 1 9】

ポリマー 10

Mw=9,300  
Mw/Mn=1.77

30

## 【 0 2 3 8】

[合成例 2 - 1 1] ポリマー 1 1 の合成

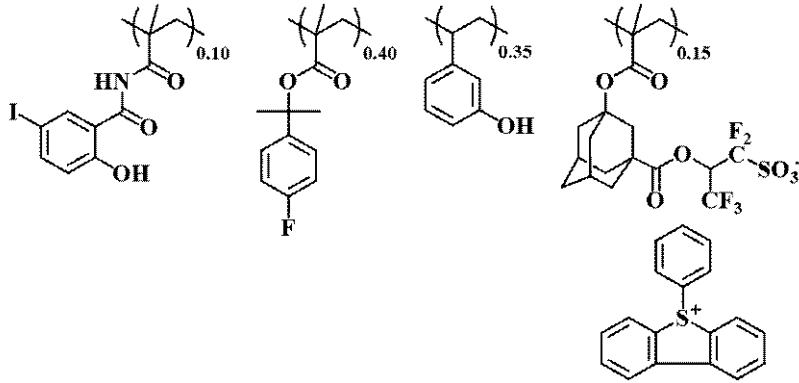
2 L のフラスコに、モノマー 3 を 3.3 g、ALG モノマー 8 を 8.8 g、3 - ヒドロキシシスチレンを 4.2 g、PAG モノマー 2 を 11.0 g、及び溶剤として THF を 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下 - 70 °C まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤として AIBN を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温し、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を 60 °C で減圧乾燥し、ポリマー 1 1 を得た。ポリマー 1 1 の組成は  $^{13}\text{C}$  - NMR 及び  $^1\text{H}$  - NMR により、Mw 及び Mw / Mn は GPC により確認した。

40

50

## 【化120】

ポリマー11

Mw=9,600  
Mw/Mn=1.75

10

## 【0239】

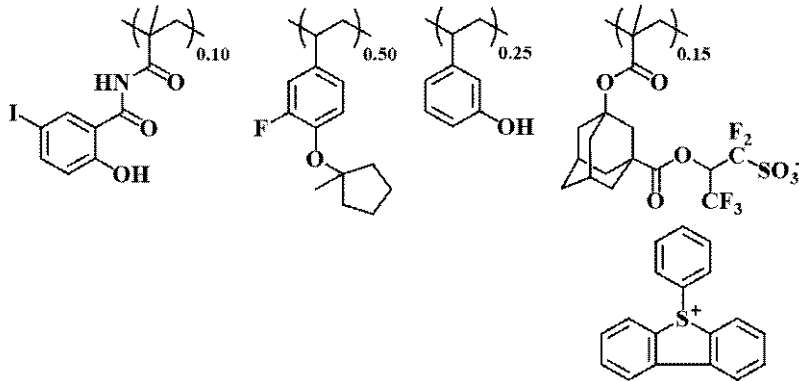
[合成例2-12] ポリマー12の合成

2 Lのフラスコに、モノマー3を3.3 g、ALGモノマー9を11.0 g、3-ヒドロキシスチレンを3.0 g、PAGモノマー2を11.0 g、及び溶剤としてTHFを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気及び窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温した後、重合開始剤としてAIBNを1.2 g加え、60℃まで昇温し、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L中に加え、析出した白色固体を濾別した。得られた白色固体を60℃で減圧乾燥し、ポリマー12を得た。ポリマー12の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

20

## 【化121】

ポリマー12

Mw=9,900  
Mw/Mn=1.71

30

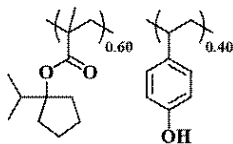
## 【0240】

[比較合成例1] 比較ポリマー1の合成

モノマー1を用いなかったこと以外は、合成例2-1と同様の方法で比較ポリマー1を得た。比較ポリマー1の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

## 【化122】

比較ポリマー1

Mw=9,600  
Mw/Mn=1.92

40

## 【0241】

[比較合成例2] 比較ポリマー2の合成

モノマー1のかわりにメタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチルを用いた以外は、合成例2-1と同様の方法で比較ポリマー2を得た。比較ポリマー2の組成は<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

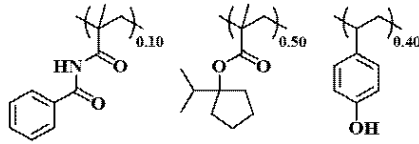
50

## 【化 1 2 3】

比較ポリマー-2

Mw=9,500

Mw/Mn=1.93



## 【 0 2 4 2】

[ 比較合成例 3 ] 比較ポリマー-3の合成

モノマー-2を用いなかったこと以外は、合成例 2 - 2と同様の方法で比較ポリマー-3を得た。比較ポリマー-3の組成は $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^1\text{H}$ -NMRにより、Mw及びMw/MnはGPCにより確認した。

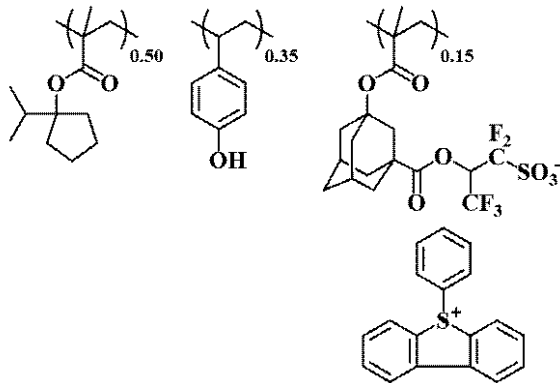
10

## 【化 1 2 4】

比較ポリマー-3

Mw=9,700

Mw/Mn=1.70



20

## 【 0 2 4 3】

[ 3 ] ポジ型レジスト材料の調製及びその評価

[ 実施例 1 ~ 1 2、比較例 1 ~ 3 ]

( 1 ) ポジ型レジスト材料の調製

界面活性剤としてオムノバ社製界面活性剤Polyfox636を100ppm溶解させた溶剤に、表1に示す組成で各成分を溶解させた溶液を、 $0.2\ \mu\text{m}$ サイズのフィルターで濾過して、ポジ型レジスト材料を調製した。

30

## 【 0 2 4 4】

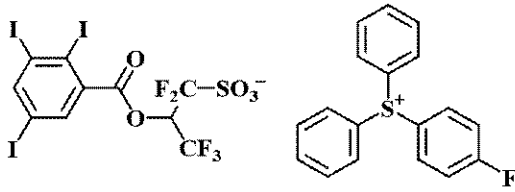
表1中、各成分は以下のとおりである。

- ・有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）  
DAA（ジアセトンアルコール）
- ・酸発生剤：PAG-1（下記構造式参照）
- ・クエンチャー：Q-1、Q-2（下記構造式参照）

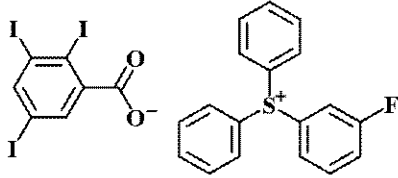
40

50

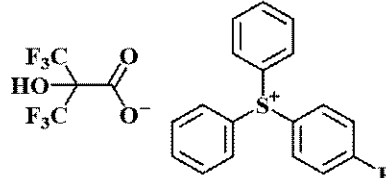
## 【化 1 2 5】



PAG-1



Q-1



Q-2

10

## 【 0 2 4 5】

## ( 2 ) E U V リソグラフィ ー 評価

表 1 に示す各レジスト材料を、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 4.3 質量%) を膜厚 20 nm で形成した Si 基板の上にスピノコートし、ホットプレートを用いて 100 °C で 60 秒間プリベークして膜厚 50 nm のレジスト膜を作製した。これを、ASML 社製 E U V スキャナー NXE3300 (NA0.33、0.9/0.6、クアドルポール照明、ウェハー上寸法がピッチ 46 nm、+20% バイアスのホールパターンのマスク) を用いて露光し、ホットプレート上で表 1 記載の温度で 60 秒間 P E B を行い、2.38 質量% の T M A H 水溶液で 30 秒間現像を行って寸法 23 nm のホールパターンを得た。

20

ホール寸法がそれぞれ 23 nm で形成されるとき露光量を測定して、これを感度とした。また、(株)日立ハイテクノロジーズ製測長 S E M (CG5000) を用いてホール 50 個の寸法を測定し、C D U (寸法バラツキ 3%) を求めた。

結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 2 4 6】

40

50

【表 1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (°C)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	CDU (nm)
実施例1	ポリマー1 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	28	3.0
実施例2	ポリマー2 (100)	-	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	24	2.7
実施例3	ポリマー3 (100)	-	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	25	2.6
実施例4	ポリマー4 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	26	2.4
実施例5	ポリマー5 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	26	2.3
実施例6	ポリマー6 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	24	2.6
実施例7	ポリマー7 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	24	2.4
実施例8	ポリマー8 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	26	2.5
実施例9	ポリマー9 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	25	2.6
実施例10	ポリマー10 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	24	2.5
実施例11	ポリマー11 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	23	2.5
実施例12	ポリマー12 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	26	2.4
比較例1	比較ポリマー1 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	23	5.9
比較例2	比較ポリマー2 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	29	4.9
比較例3	比較ポリマー3 (100)	-	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	32	3.9

## 【0247】

表 1 に示したように、ヨウ素原子で置換された芳香族基が結合しているイミド基を有する繰り返し単位を含むベースポリマーを用いる本発明のポジ型レジスト材料は、高感度であり、CDUが良好であった。

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 2 1

(56)参考文献

特開 2 0 1 3 - 1 0 1 2 7 7 ( J P , A )

特開 2 0 1 3 - 1 1 3 9 1 5 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 8 / 1 8 0 0 4 9 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 0 4

G 0 3 F 7 / 0 6

G 0 3 F 7 / 0 7 5 - 7 / 1 1 5

G 0 3 F 7 / 1 6 - 7 / 1 8

G 0 3 F 7 / 2 0

G 0 3 C 3 / 0 0

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )