

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7677240号
(P7677240)

(45)発行日 令和7年5月15日(2025.5.15)

(24)登録日 令和7年5月7日(2025.5.7)

(51)国際特許分類	F I
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 1
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
C 0 7 C 381/12 (2006.01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1
C 0 7 C 31/40 (2006.01)	C 0 7 C 381/12
C 0 7 D 307/00 (2006.01)	C 0 7 C 31/40
請求項の数 10 (全133頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願2022-92165(P2022-92165)	(73)特許権者 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(22)出願日 令和4年6月7日(2022.6.7)	(74)代理人 110002240 弁理士法人英明国際特許事務所
(65)公開番号 特開2023-2465(P2023-2465A)	(72)発明者 畠山 潤 新潟県上越市頸城区西福島2 8番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
(43)公開日 令和5年1月10日(2023.1.10)	(72)発明者 藤原 敬之 新潟県上越市頸城区西福島2 8番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
審査請求日 令和6年5月24日(2024.5.24)	審査官 塚田 剛士
(31)優先権主張番号 特願2021-102960(P2021-102960)	
(32)優先日 令和3年6月22日(2021.6.22)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
最終頁に続く	

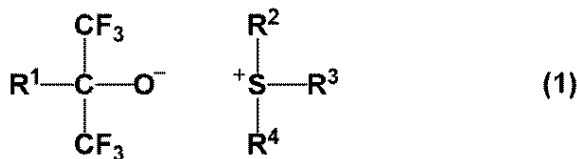
(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記式(1)で表されるスルホニウム塩であるクエンチャー、
 (B) スルホ基の位及び/又は位の炭素原子上にフッ素原子を有するスルホン酸アニオンとスルホニウムカチオンとからなるスルホニウム塩である酸発生剤、並びに
 (C) 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a1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a2から選ばれる少なくとも1種を含むベースポリマー
 を含むポジ型レジスト材料。

【化1】



(式中、R¹は、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルキルオキシ基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数2~4のアルキニル基、フェニル基、炭素数1~20のヒドロカルビルオキシカルボニル基であり、該アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、トリ

フルオロメトキシ基、トリフルオロチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基又はスルホニル基で置換されていてもよく、該アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基の -CH₂- の一部が、エステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよく、該フェニル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルオキシ基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基で置換されていてもよい。

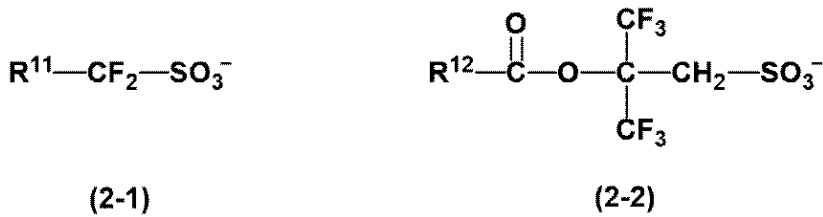
R² ~ R⁴ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びハロゲン原子から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよい。また、R² と R³ とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。)

10

【請求項 2】

(B) 成分のスルホニウム塩に含まれるスルホン酸アニオンが、下記式 (2-1) 又は (2-2) で表されるものである請求項 1 記載のポジ型レジスト材料。

【化 2】



20

(式中、R¹¹ は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 40 のヒドロカルビル基である。R¹² 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。)

【請求項 3】

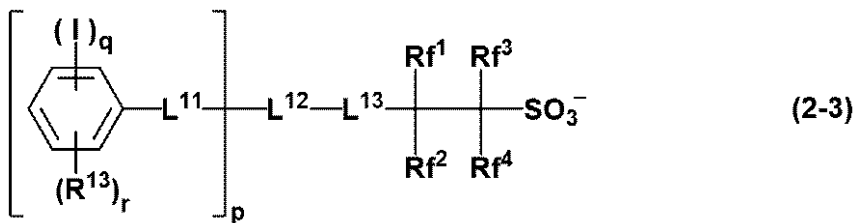
(B) 成分のスルホニウム塩に含まれるスルホン酸アニオンが、ヨウ素原子を含むスルホン酸アニオンである請求項 1 記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 4】

前記ヨウ素原子を含むスルホン酸アニオンが、下記式 (2-3) で表されるものである請求項 3 記載のポジ型レジスト材料。

30

【化 3】



(式中、p は、1 ~ 3 を満たす整数である。q 及び r は、1 ~ 5、0 ~ 3 及び 1 ~ q + r ~ 5 を満たす整数である。)

40

L¹¹ は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、イミド結合又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基中の -CH₂- 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。

L¹² は、p が 1 のときは単結合又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビレン基であり、p が 2 又は 3 のときは炭素数 1 ~ 20 の (p + 1) 価炭化水素基であり、該ヒドロカルビレン基及び (p + 1) 価炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよい。

L¹³ は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

R¹³ 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

50

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 のヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルカルボニル基、炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルオキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 20 の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 のヒドロカルビルスルホニルオキシ基、又は $-N(R^{13A})(R^{13B})$ 、 $-N(R^{13C})-C(=O)-R^{13D}$ 若しくは $-N(R^{13C})-C(=O)-O-R^{13D}$ である。 R^{13A} 及び R^{13B} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基である。 R^{13C} 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、該飽和ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、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で置換されていてもよい。 R^{13D} は、炭素数 1 ~ 16 の脂肪族ヒドロカルビル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又は炭素数 7 ~ 15 のアラルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、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で置換されていてもよい。

10

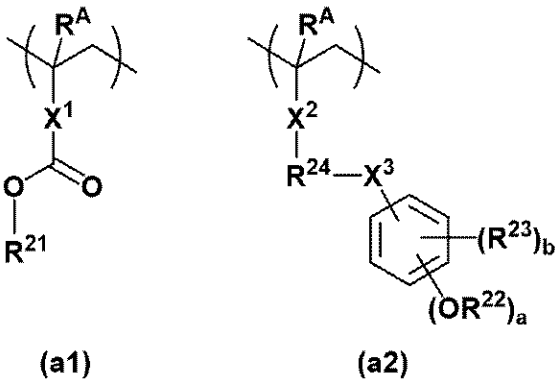
$Rf^1 \sim Rf^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも 1 つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。また、 Rf^1 と Rf^2 とが合わさってカルボニル基を形成してもよい。)

【請求項 5】

20

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

【化 4】



30

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

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

X^2 は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。

X^3 は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、酸不安定基である。

40

R^{23} 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^{24} は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。

a は、1 又は 2 である。b は、0 ~ 4 の整数である。ただし、 $1 \leq a + b \leq 5$ である。)

【請求項 6】

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を含むものである請求項 1

50

記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 7】

更に、(D)有機溶剤を含む請求項 1 記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 8】

更に、(E)界面活性剤を含む請求項 1 記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 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。

【請求項 10】

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 ~ 15 nm の極端紫外線である請求項 9 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、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。特に、スマートフォンの普及によるロジックメモリー市場の拡大が微細化を牽引しており、人工知能(AI)や高速通信の5Gの利用によって高性能な半導体が必要となり、微細化の進行が加速している。最先端の微細化技術としては、ArF液浸リソグラフィーのダブルパターンニングによる7nmノードのデバイス、極端紫外線(EUV)リソグラフィーによる5nmノードのデバイスの量産が進行中である。次世代の3nmノード、次々世代の2nmノードとしても、EUVリソグラフィーが候補に挙げられている。

【0003】

EUVの波長13.5nmは、ArFエキシマレーザーの193nmの1/14.3分の1の波長であり、これによる微細パターンの形成が可能になる。しかしながら、EUV光のフォトン数はArFエキシマレーザー光の1/14.3になるため、フォトン数のばらつきによってエッジラフネス(LWR)が大きくなり、寸法均一性(CDU)が低下するといったショットノイズの問題が生じている(非特許文献1)。

【0004】

ショットノイズによるばらつきに加えてレジスト膜内における酸発生剤やクエンチャー成分のばらつきによって寸法がばらつくことが指摘されている(非特許文献2)。非常に微細な寸法を形成するEUVリソグラフィーにおいては、均一分散系のレジスト材料が求められている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【文献】SPIE Vol. 3331 p531 (1998)

【文献】SPIE Vol. 9776 p97760V-1 (2016)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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、LWR及びCDUが改善され、プロセスウィンドウが広く、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】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明者らは、近年要望される高感度かつ高解像度であり、LWRやCDUが改善され、ラインパターンが太くなった時にライン間が糸を引くようにつながるブリッジ現象や、ラインが細くなった時にパターンが倒れたり膜減りが生じたりすることがなく、プロセスウィンドウが広がるように改善されたポジ型レジスト材料を得るためには、レジスト材料の成分であるクエンチャーの凝集を防ぎ、それぞれが均一分散し、アルカリ現像液中での膨潤が小さく、リンス液の乾燥時にパターン倒れを発生しにくくする必要があると考えた。そこで、クエンチャーの凝集防止には、フッ素原子の電気的な反発力を用いてそれぞれの成分が凝集しないようにすることが効果的であると考え、クエンチャーとしてアニオンに特定の構造のヘキサフルオロアルコキシドアニオンを含むスルホニウム塩と、酸発生剤としてスルホ基の位及び/又は位の炭素原子上にフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを含むスルホニウム塩とを組み合わせることで、CDU及びLWRが改善され、プロセスウィンドウが広いレジストパターンを得ることができることを知見し、本発明を完成させた。

10

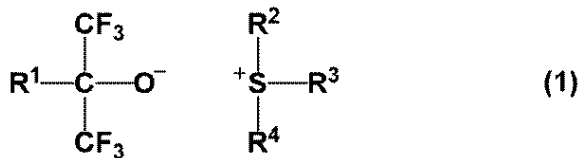
【0008】

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. (A) 下記式(1)で表されるスルホニウム塩であるクエンチャー、
- (B) スルホ基の位及び/又は位の炭素原子上にフッ素原子を有するスルホン酸アニオンとスルホニウムカチオンとからなるスルホニウム塩である酸発生剤、並びに
- (C) 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a1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a2から選ばれる少なくとも1種を含むベースポリマーを含むポジ型レジスト材料。

20

【化1】



(式中、R¹は、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルキルオキシ基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数2~4のアルキニル基、フェニル基、炭素数1~20のヒドロカルビルオキシカルボニル基であり、該アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基又はスルホニル基で置換されていてもよく、該アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基の-CH₂-の一部が、エステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよく、該フェニル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、炭素数1~4のフッ素化アルキル基、炭素数1~4のフッ素化アルキルオキシ基、炭素数1~4のフッ素化アルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基で置換されていてもよい。

30

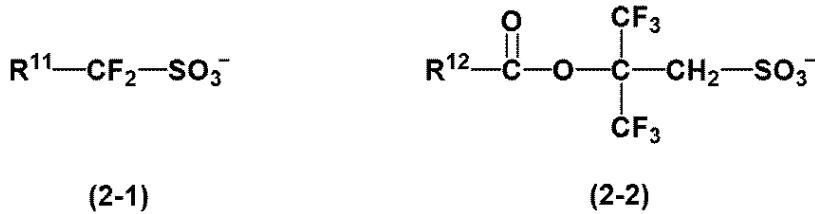
R²~R⁴は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又は炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。また、R²とR³とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。)

40

2. (B) 成分のスルホニウム塩に含まれるスルホン酸アニオンが、下記式(2-1)又は(2-2)で表されるものである1のポジ型レジスト材料。

50

【化2】



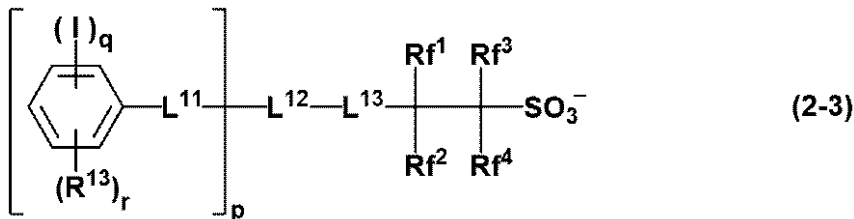
(式中、 R^{11} は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40のヒドロカルビル基である。 R^{12} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40のヒドロカルビル基である。)

10

3. (B)成分のスルホニウム塩に含まれるスルホン酸アニオンが、ヨウ素原子を含むスルホン酸アニオンである1のポジ型レジスト材料。

4. 前記ヨウ素原子を含むスルホン酸アニオンが、下記式(2-3)で表されるものである3のポジ型レジスト材料。

【化3】



20

(式中、 p は、1～3を満たす整数である。 q 及び r は、1～5、0～3及び1～ $q+r$ ～5を満たす整数である。

L^{11} は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、イミド結合又は炭素数1～6の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基中の $-\text{CH}_2-$ 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。

L^{12} は、 p が1のときは単結合又は炭素数1～20のヒドロカルビレン基であり、 p が2又は3のときは炭素数1～20の $(p+1)$ 価炭化水素基であり、該ヒドロカルビレン基及び $(p+1)$ 価炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

30

L^{13} は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

R^{13} 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のヒドロカルビル基、炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、炭素数2～20のヒドロカルビルカルボニル基、炭素数2～20のヒドロカルビルオキシカルボニル基、炭素数2～20の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のヒドロカルビルスルホニルオキシ基、又は $-\text{N}(\text{R}^{13\text{A}})(\text{R}^{13\text{B}})$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{13\text{C}})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{13\text{D}}$ 若しくは $-\text{N}(\text{R}^{13\text{C}})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{13\text{D}}$ である。

40

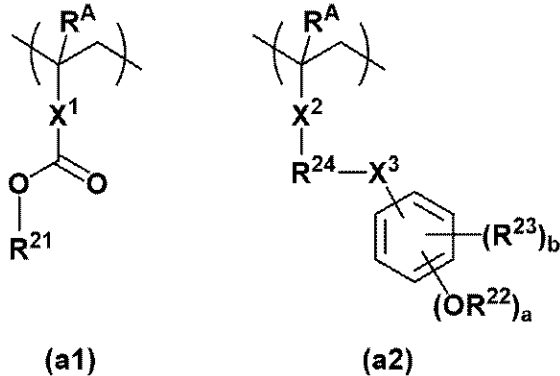
$\text{R}^{13\text{A}}$ 及び $\text{R}^{13\text{B}}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基である。 $\text{R}^{13\text{C}}$ は、水素原子又は炭素数1～6の飽和ヒドロカルビル基であり、該飽和ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数2～6の飽和ヒドロカルビルカルボニル基又は炭素数2～6の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。 $\text{R}^{13\text{D}}$ は、炭素数1～16の脂肪族ヒドロカルビル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～15のアラルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、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で置換されていてもよい。

50

$Rf^1 \sim Rf^4$ 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^1 と Rf^2 とが合わさってカルボニル基を形成してもよい。

5. 繰り返し単位 a 1 が下記式 (a 1) で表されるものであり、繰り返し単位 a 2 が下記式 (a 2) で表されるものである 1 ~ 4 のいずれかのポジ型レジスト材料。

【化 4】



10

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

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

20

X^2 は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。

X^3 は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、酸不安定基である。

R^{23} 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^{24} は、単結合又は炭素数1~6のアルカンジイル基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。

aは、1又は2である。bは、0~4の整数である。ただし、 $1 \leq a + b \leq 5$ である。)

6. 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を含むものである 1 ~ 5 のいずれかのポジ型レジスト材料。

30

7. 更に、(D)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、(E)界面活性剤を含む1~7のいずれかのポジ型レジスト材料。

9. 1~8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。

10. 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9のパターン形成方法。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明のポジ型レジスト材料は、酸発生剤とクエンチャーとがレジスト膜内に均一に分散することによって、高感度であり、LWR及びCDUに優れ、プロセスウィンドウが広いものとなる。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又はEUVリソグラフィー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、マイクロマシン、薄膜磁気ヘッド回路形成にも応用することができる。

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

[ポジ型レジスト材料]

本発明のポジ型レジスト材料は、(A)特定の構造のヘキサフルオロアルコキシドアニオンを含むスルホニウム塩であるクエンチャー、(B)スルホ基の位及び/又は位の炭素原子上にフッ素原子を有するスルホン酸アニオンとスルホニウムカチオンとからなるスルホニウム塩である酸発生剤、並びに(C)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a1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a2から選ばれる少なくとも1種を含むベースポリマーを含むものである。(A)成分のクエンチャーであるスルホニウム塩のフッ素原子の電気的な反発によりクエンチャー同士が凝集することがなく、これによってCDUやLWRが向上し、露光により発生したフルオロアルコールのアルカリ現像液への膨潤が小さいこと及び水への接触角が高いことによるキャピラリー力が低いことによって、アルカリ現像後の純水リンスの乾燥時にパターンにかかる応力を低減することによって、パターン倒れを防止することができる。

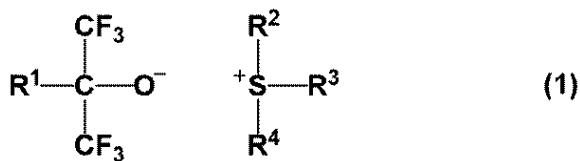
10

【0011】

[(A)クエンチャー]

(A)成分のクエンチャーは、下記式(1)で表されるスルホニウム塩である。

【化5】



20

【0012】

式(1)中、R¹は、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルキルオキシ基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数2~4のアルキニル基、フェニル基、炭素数1~20のヒドロカルビルオキシカルボニル基であり、該アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基又はスルホニル基で置換されていてもよく、該アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基及びヒドロカルビルオキシカルボニル基の-CH₂-の一部が、エステル結合又はエーテル結合で置換されていてもよく、該フェニル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、炭素数1~4のフッ素化アルキル基、炭素数1~4のフッ素化アルキルオキシ基、炭素数1~4のフッ素化アルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基で置換されていてもよい。

30

【0013】

前記炭素数1~4のアルキル基及び炭素数1~4のアルキルオキシ基のアルキル部の具体例としては、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-ブチル基及びtert-ブチル基が挙げられる。前記炭素数2~4のアルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基等が挙げられる。前記炭素数2~4のアルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基等が挙げられる。

40

【0014】

前記炭素数1~20のヒドロカルビルオキシカルボニル基のヒドロカルビル部は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、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-ブチル基等の炭素数1~20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、ノルボルニル基、アダマン

50

チル基等の炭素数 3 ~ 20 の環式飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、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。

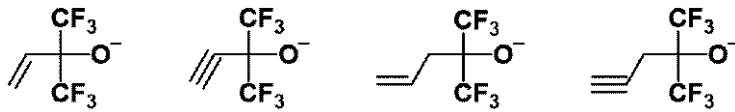
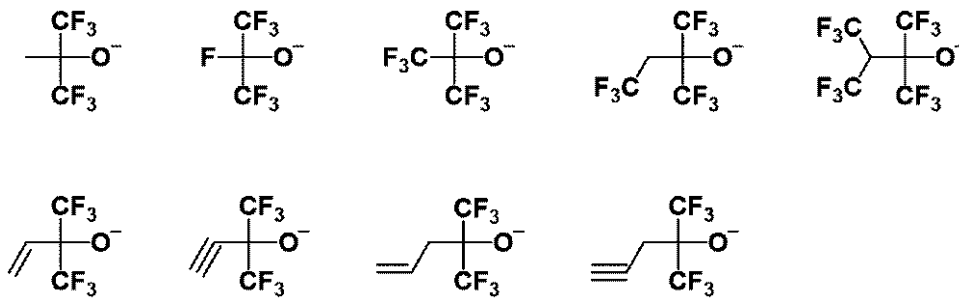
【 0 0 1 5 】

前記炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルオキシ基及び炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルチオ基のアルキル部は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基であり、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2 - トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、1,1,1,3,3,3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル基等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

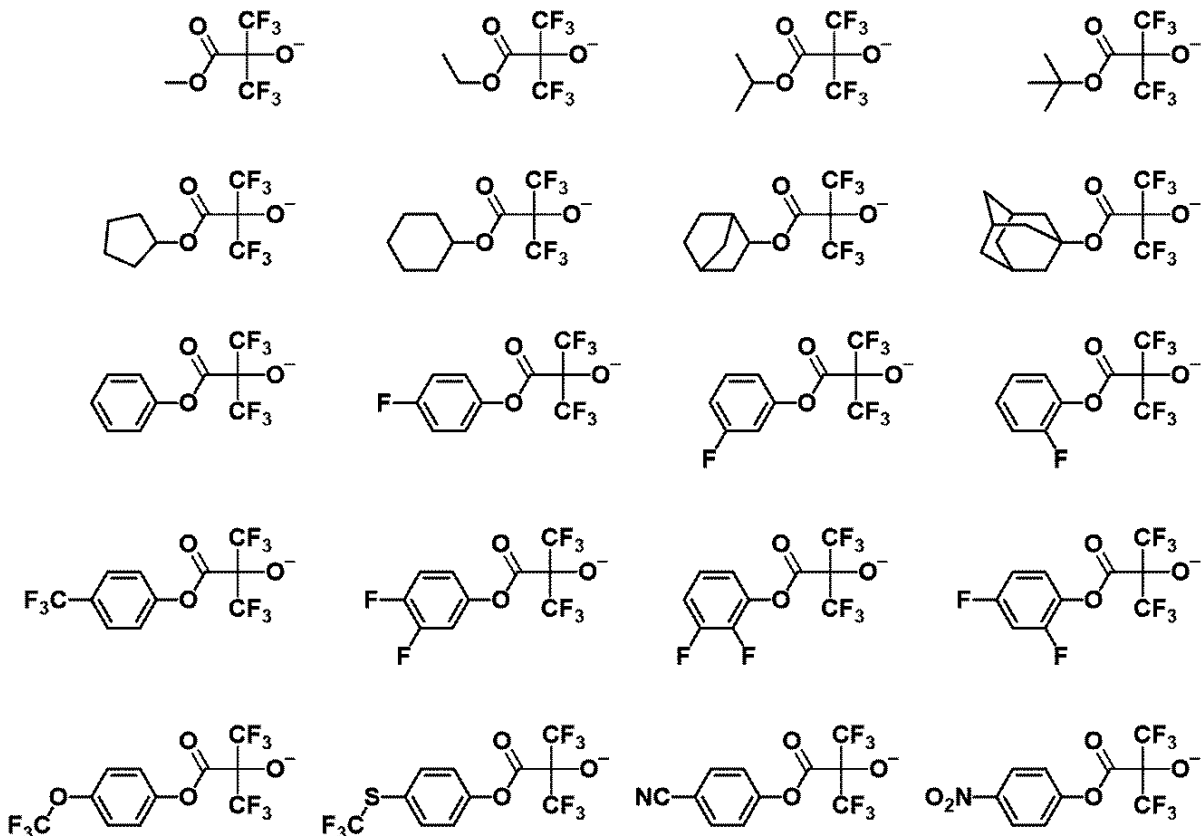
式 (1) で表されるスルホニウム塩のアルコキシドアニオンの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【 化 6 】



【 0 0 1 7 】

【 化 7 】



【 0 0 1 8 】

10

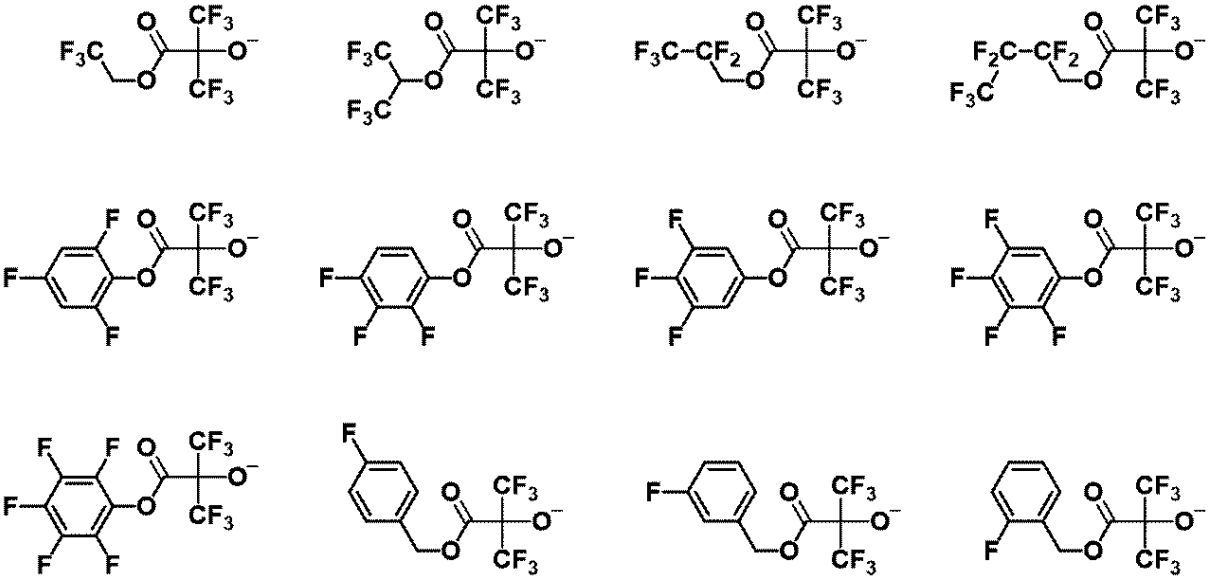
20

30

40

50

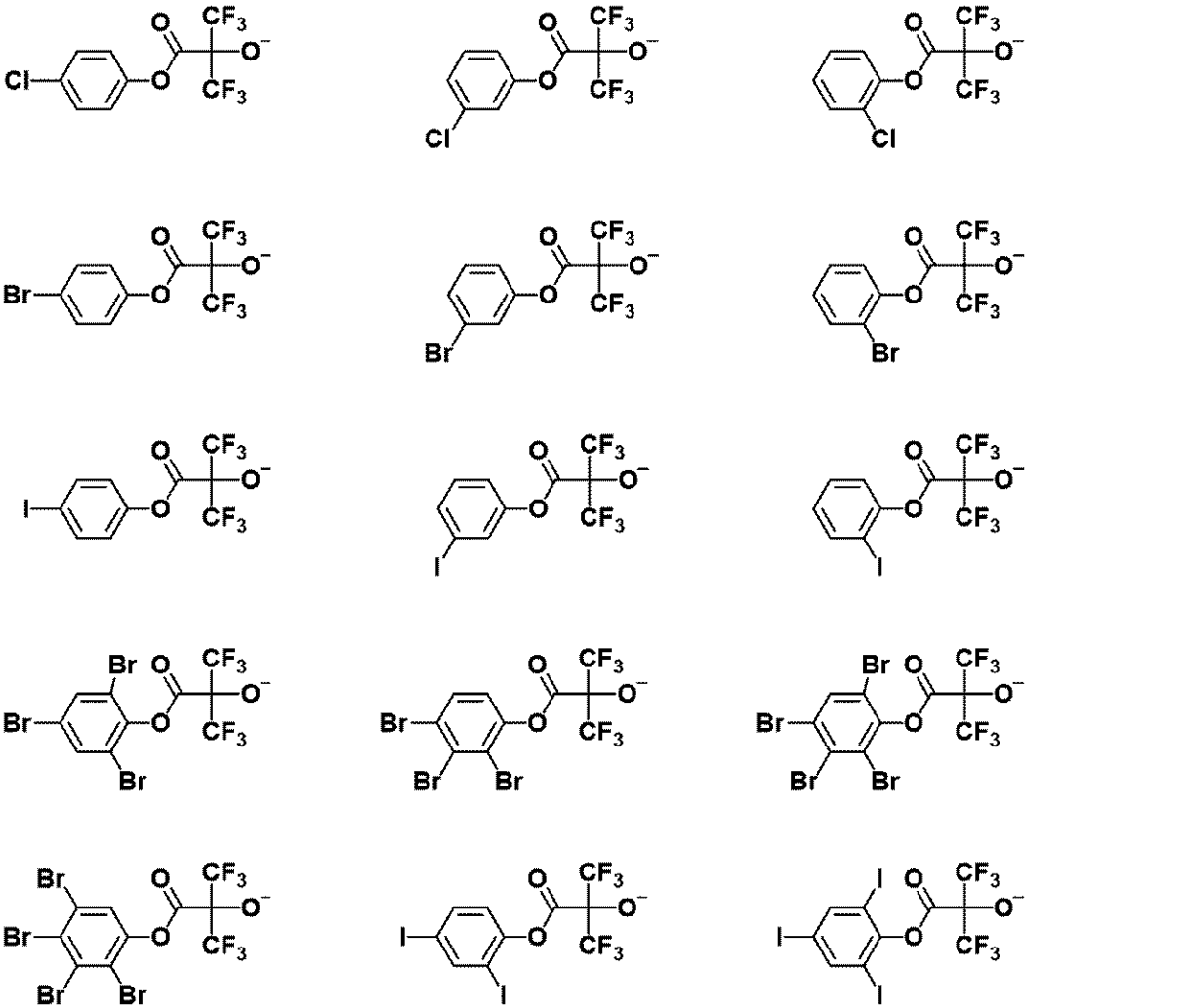
【化 8】



10

【 0 0 1 9 】

【化 9】



20

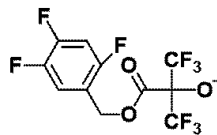
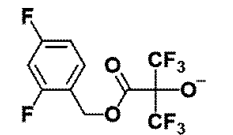
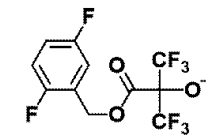
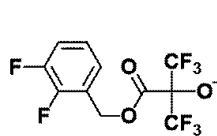
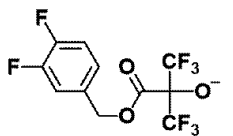
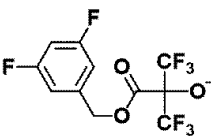
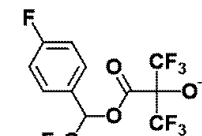
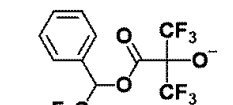
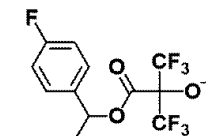
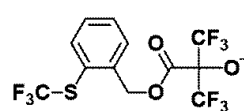
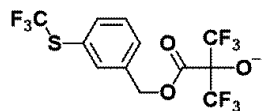
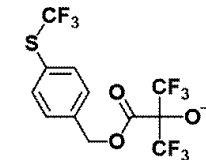
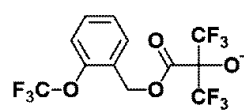
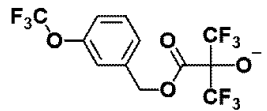
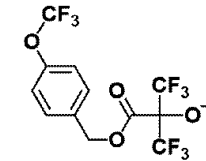
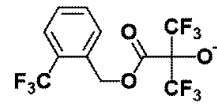
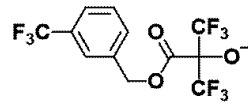
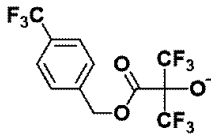
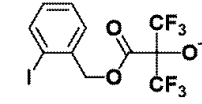
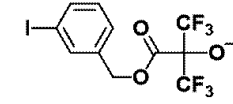
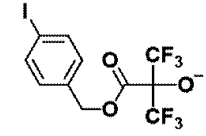
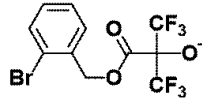
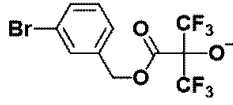
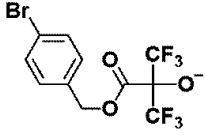
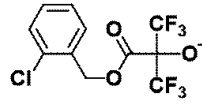
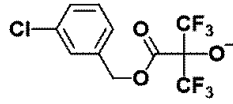
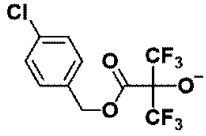
30

40

【 0 0 2 0 】

50

【化 1 0】



【 0 0 2 1】

10

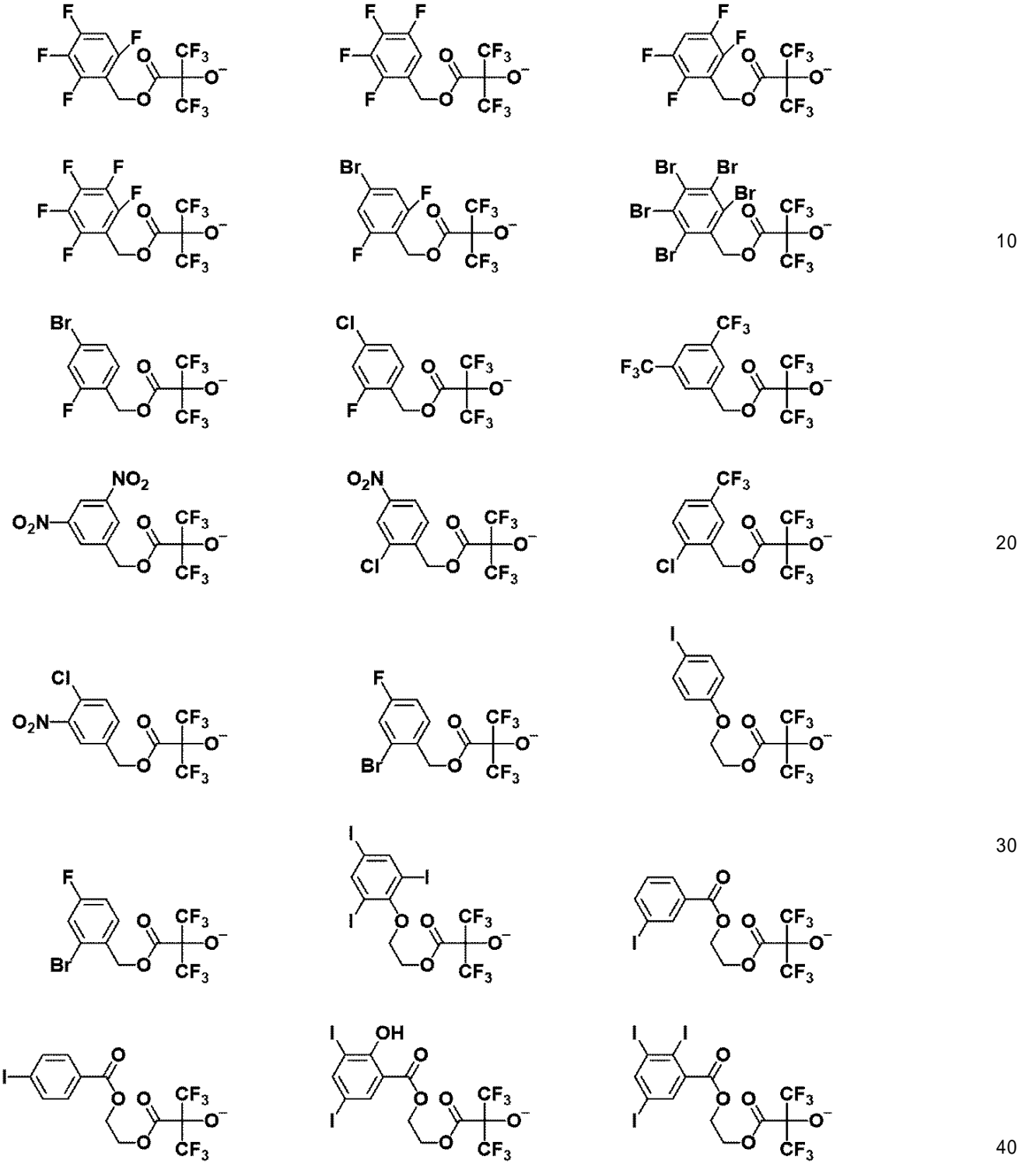
20

30

40

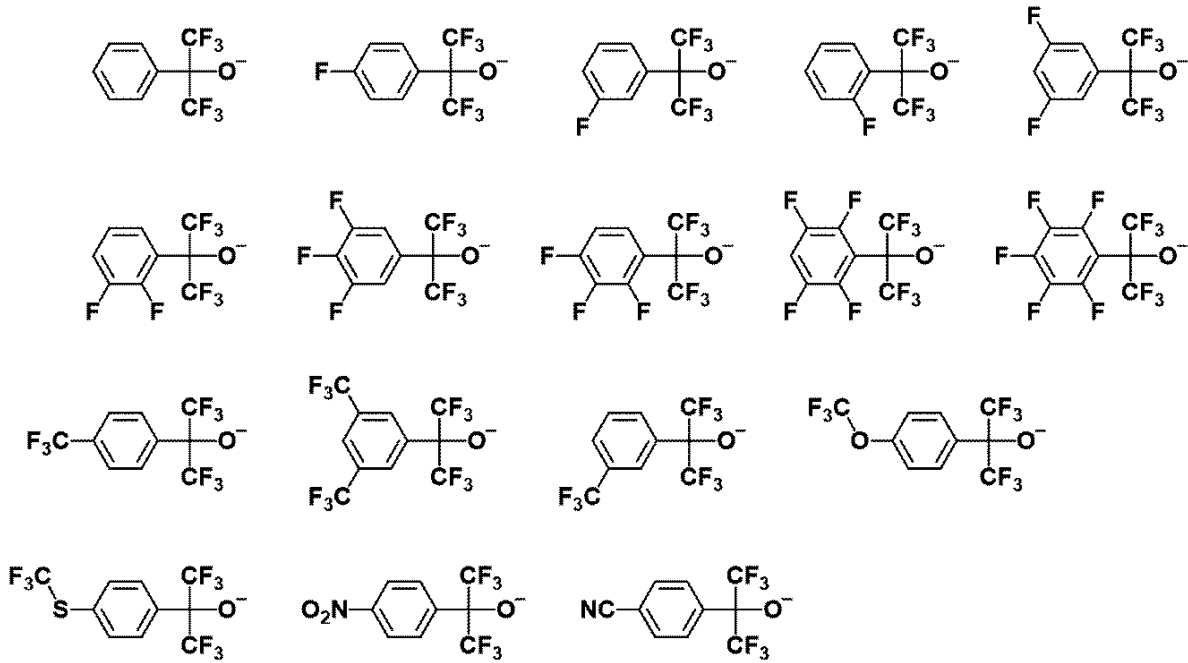
50

【化 1 1】



【 0 0 2 2 】

【化 1 2】



10

【0023】

式(1)中、 $R^2 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又は炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

20

【0024】

$R^2 \sim R^4$ で表されるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0025】

$R^2 \sim R^4$ 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、アダマンチル基等の炭素数3~20の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数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；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、前記ヒドロカルビル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を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基中の-C₂H₂-の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホ

30

40

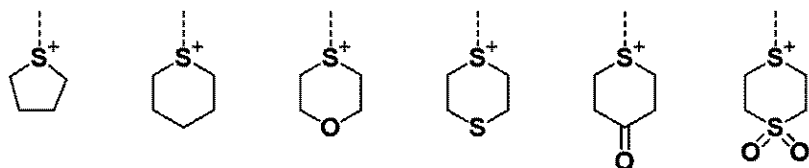
50

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 (- C(=O) - O - C(=O) -)、ハロアルキル基等を含んでもよい。

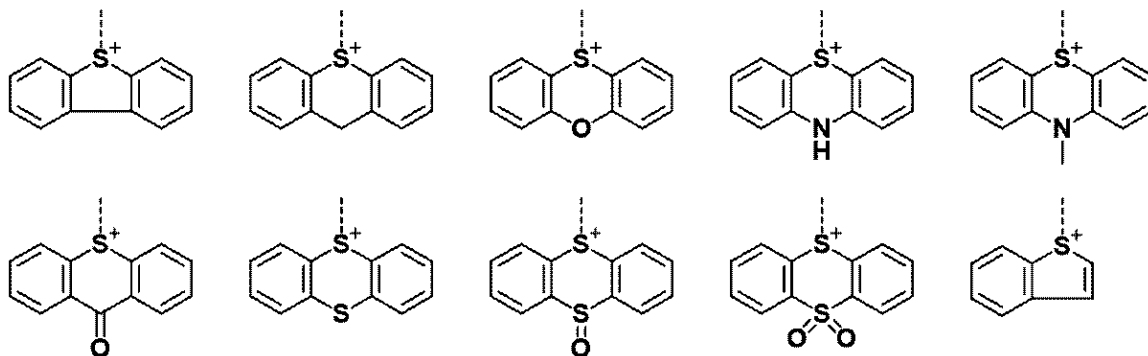
【0026】

また、 R^2 及び R^3 が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき、前記環としては、以下に示す構造のものが好ましい。

【化13】



10



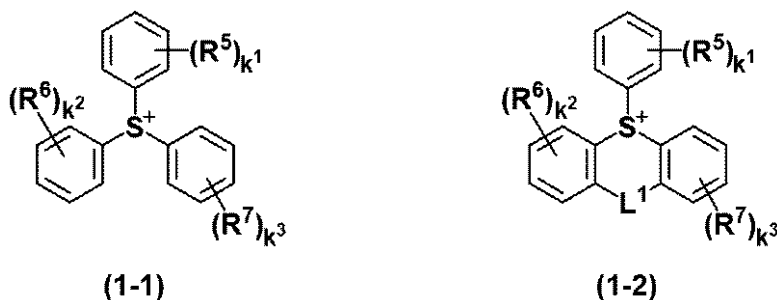
20

(式中、破線は、 R^4 との結合手である。)

【0027】

式(1)で表されるスルホニウム塩のカチオンとしては、下記式(1-1)又は(1-2)で表されるものが好ましい。

【化14】



30

【0028】

式(1-1)及び(1-2)中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素数1~14のヒドロカルビル基、炭素数1~14のヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~14のヒドロカルビルカルボニル基、炭素数2~14のヒドロカルビルカルボニルオキシ基、炭素数2~14のヒドロカルビルオキシカルボニル基、炭素数1~14のヒドロカルビルチオ基である。

40

【0029】

前記ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。前記炭素数1~14のヒドロカルビル基並びに炭素数1~14のヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~14のヒドロカルビルカルボニル基、炭素数2~14のヒドロカルビルカルボニルオキシ基、炭素数2~14のヒドロカルビルオキシカルボニル基及び炭素数1~14のヒドロカルビルチオ基のヒドロカルビル部は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-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、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル

50

基、 n -デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、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、チエニル基、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、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、 n -プロポキシナフチル基、 n -ブトキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基、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。

10

【0030】

また、前記ヒドロカルビル基中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を含む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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。また、前記ヒドロカルビル基中の-CH₂-が、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)-、-S(=O)₂-又は-N(R^{N1})-で置換されていてもよい。R^{N1}は、水素原子又は炭素数1~10のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基中の水素原子が、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を含む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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ハロアルキル基等を含んでいてもよく、また、該ヒドロカルビル基中の-CH₂-が、-O-、-C(=O)-又は-S(=O)₂-で置換されていてもよい。

20

【0031】

式(1-2)中、L¹は、単結合、-CH₂-、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)-、-S(=O)₂-又は-N(R^{N1})-である。R^{N1}は、前記と同じである。

30

【0032】

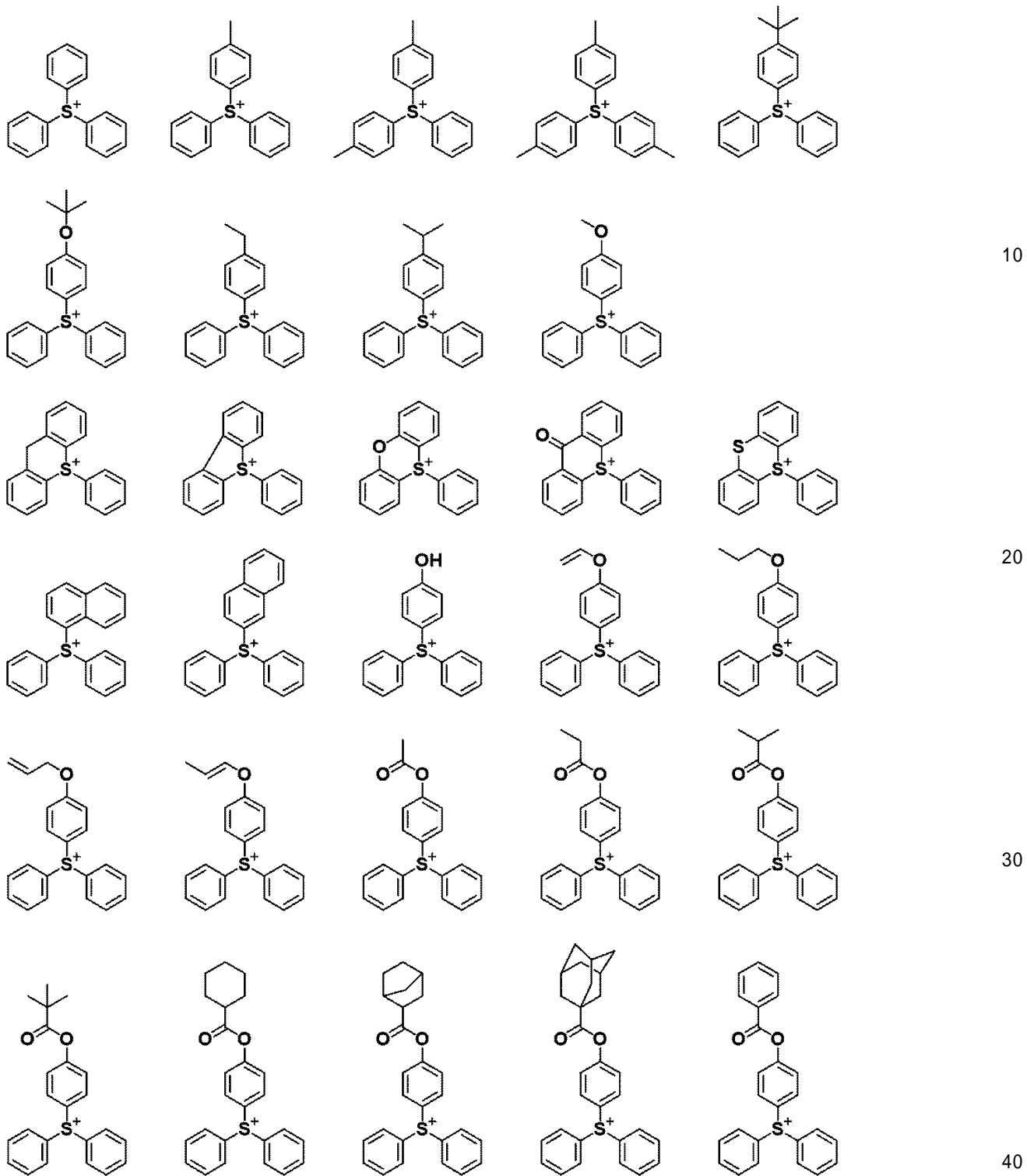
式(1-1)及び(1-2)中、 k^1 、 k^2 及び k^3 は、それぞれ独立に、0~5の整数である。 k^1 が2以上のとき、各R⁵は互いに同一でも異なってもよく、2つのR⁵が互いに結合してこれらが結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成してもよい。 k^2 が2以上のとき、各R⁶は互いに同一でも異なってもよく、2つのR⁶が互いに結合してこれらが結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成してもよい。 k^3 が2以上のとき、各R⁷は互いに同一でも異なってもよく、2つのR⁷が互いに結合してこれらが結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成してもよい。

【0033】

式(1)で表されるスルホニウム塩のカチオンの具体例としては、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

【化 1 5】



【 0 0 3 4】

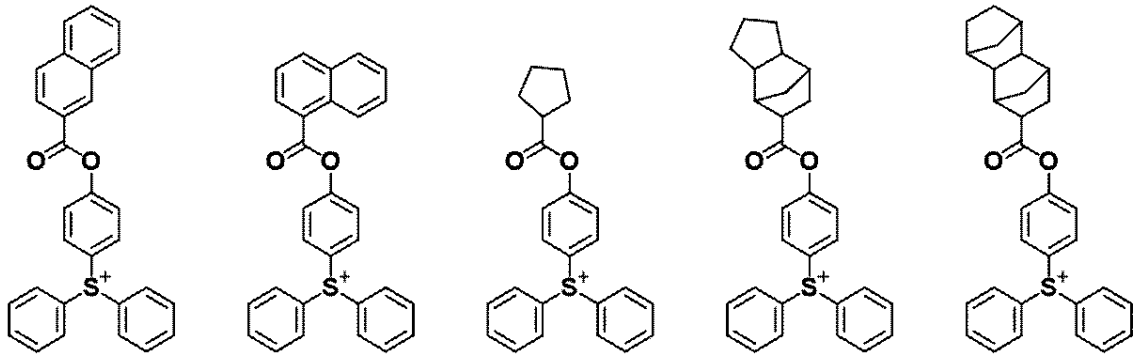
10

20

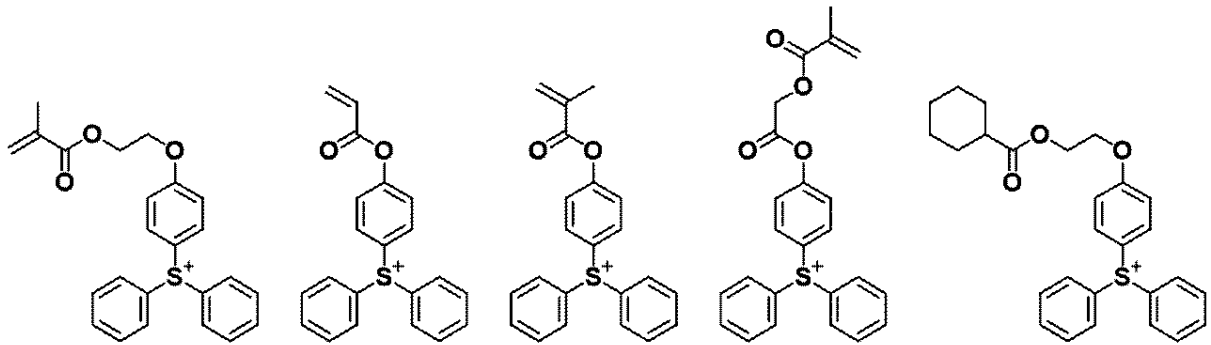
30

40

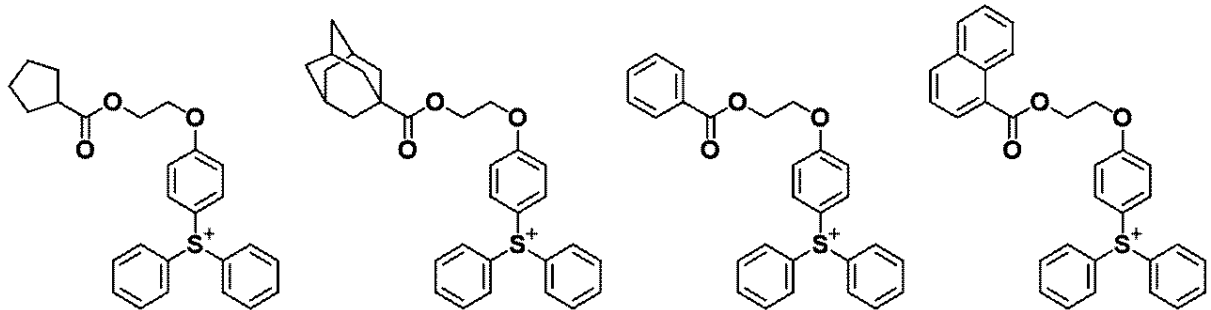
【化 1 6】



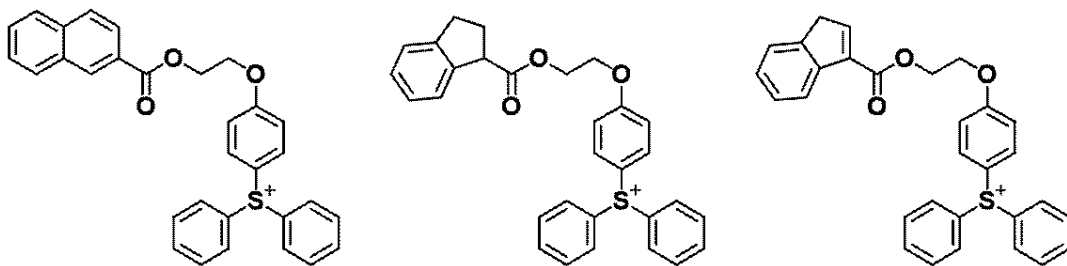
10



20



30

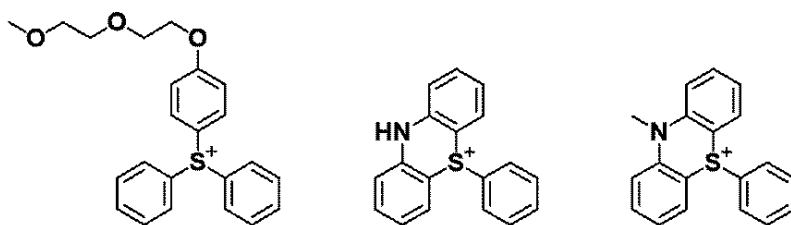
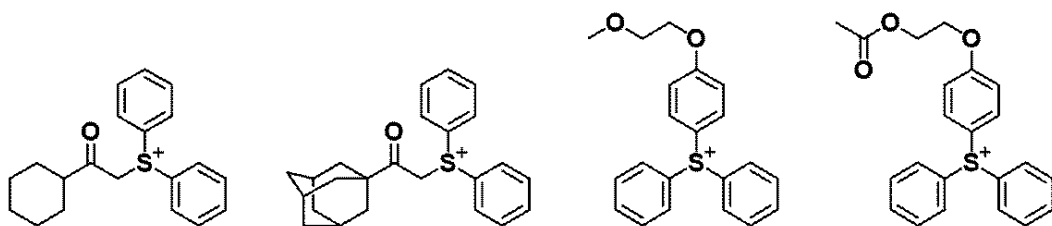
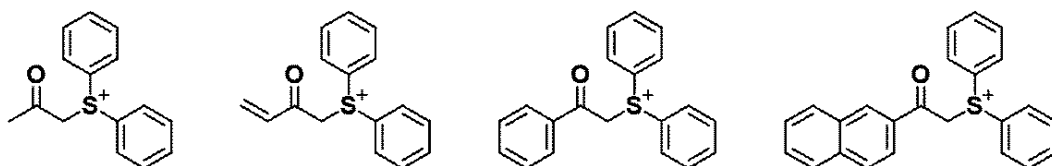
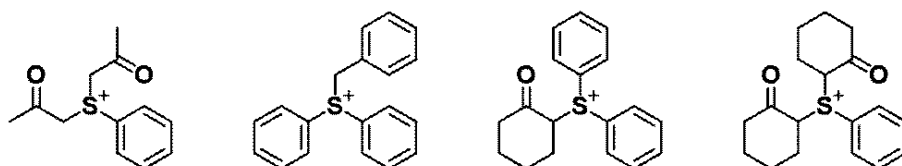
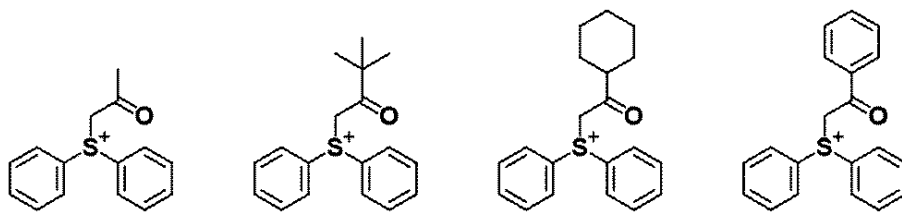
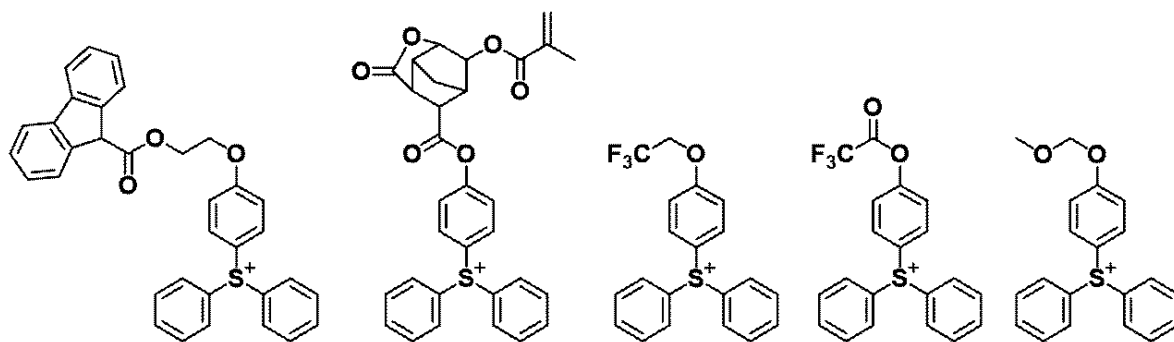


【 0 0 3 5】

40

50

【化 1 7】



10

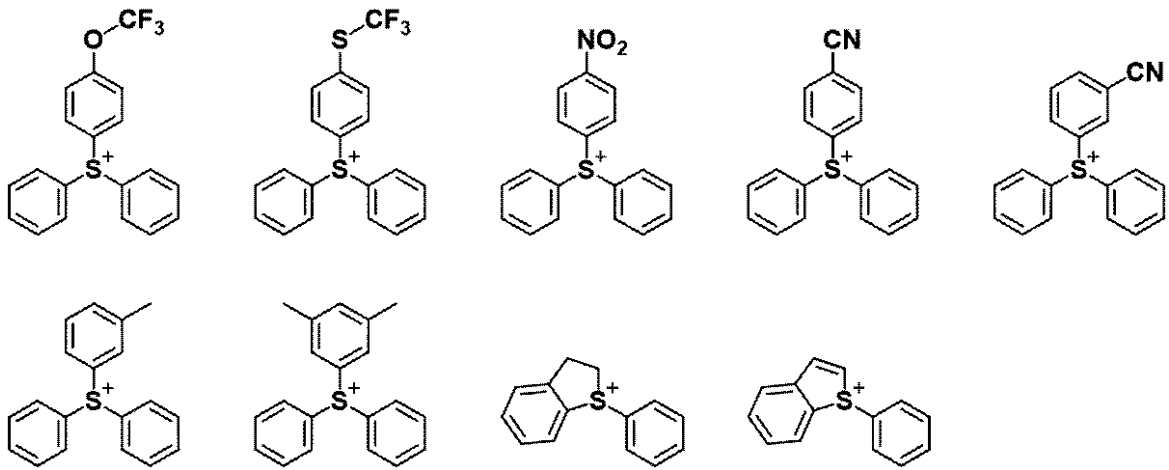
20

30

40

50

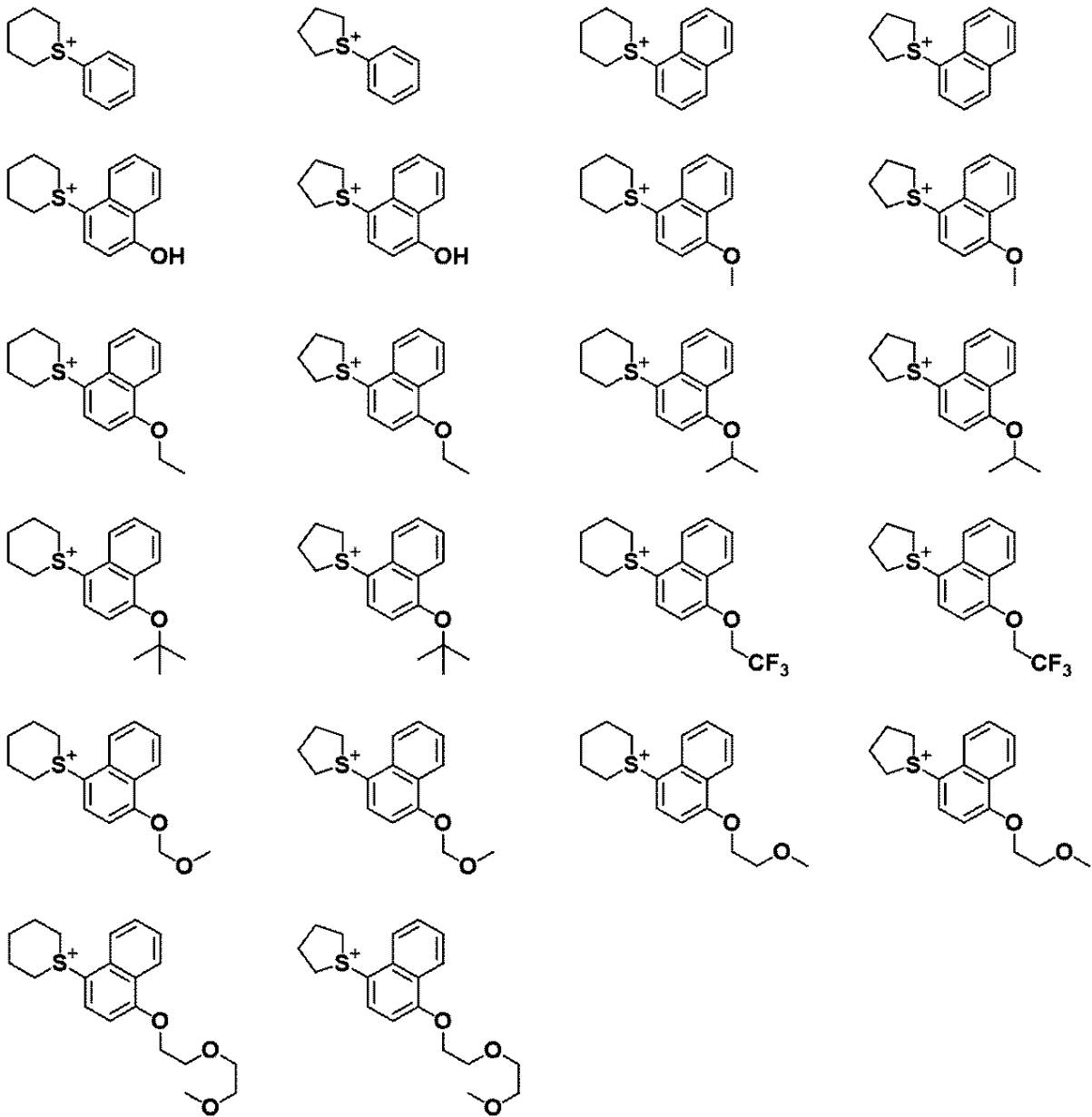
【化 1 8】



10

【 0 0 3 7】

【化 1 9】



20

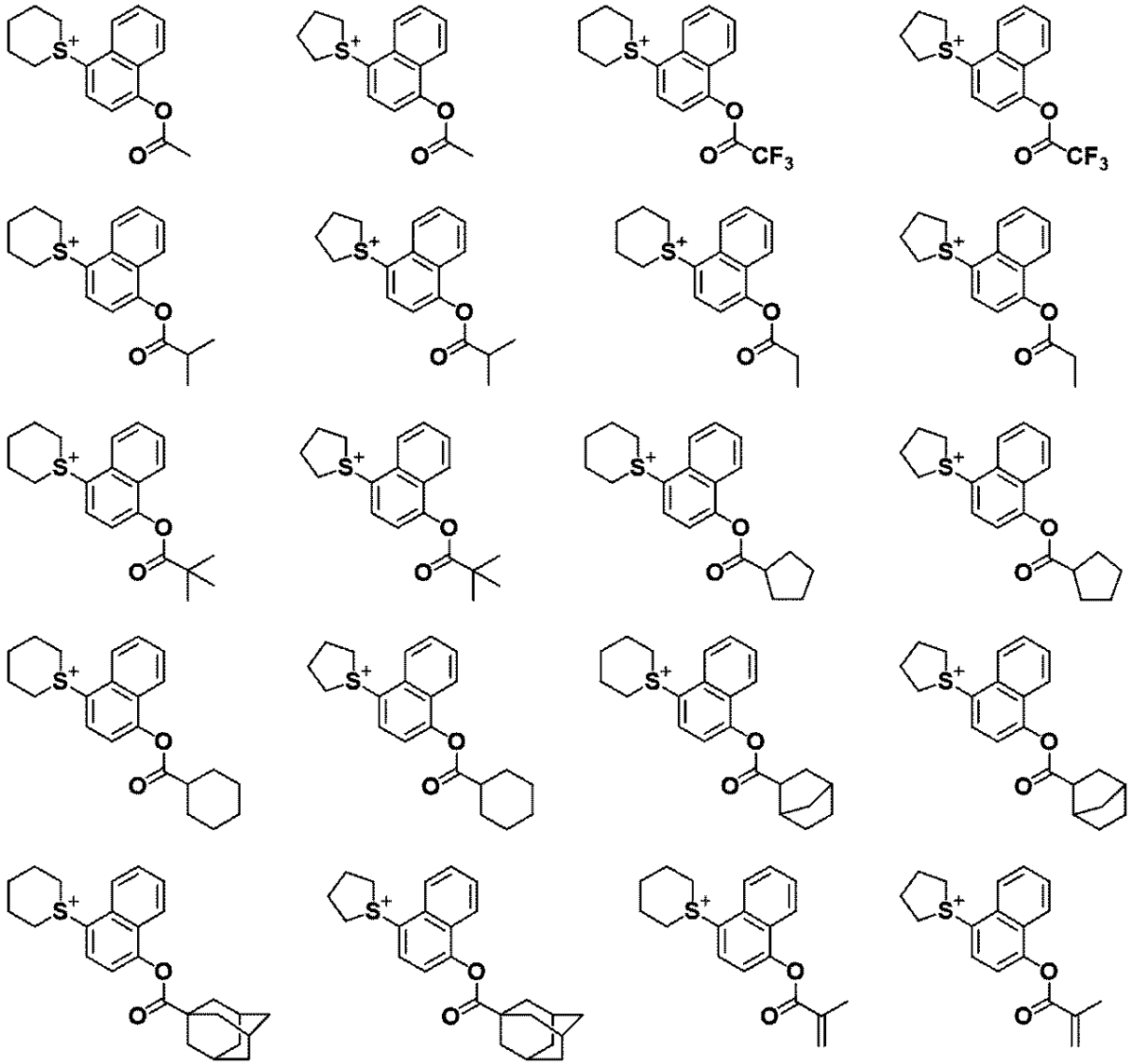
30

40

【 0 0 3 8】

50

【化 2 0】



10

20

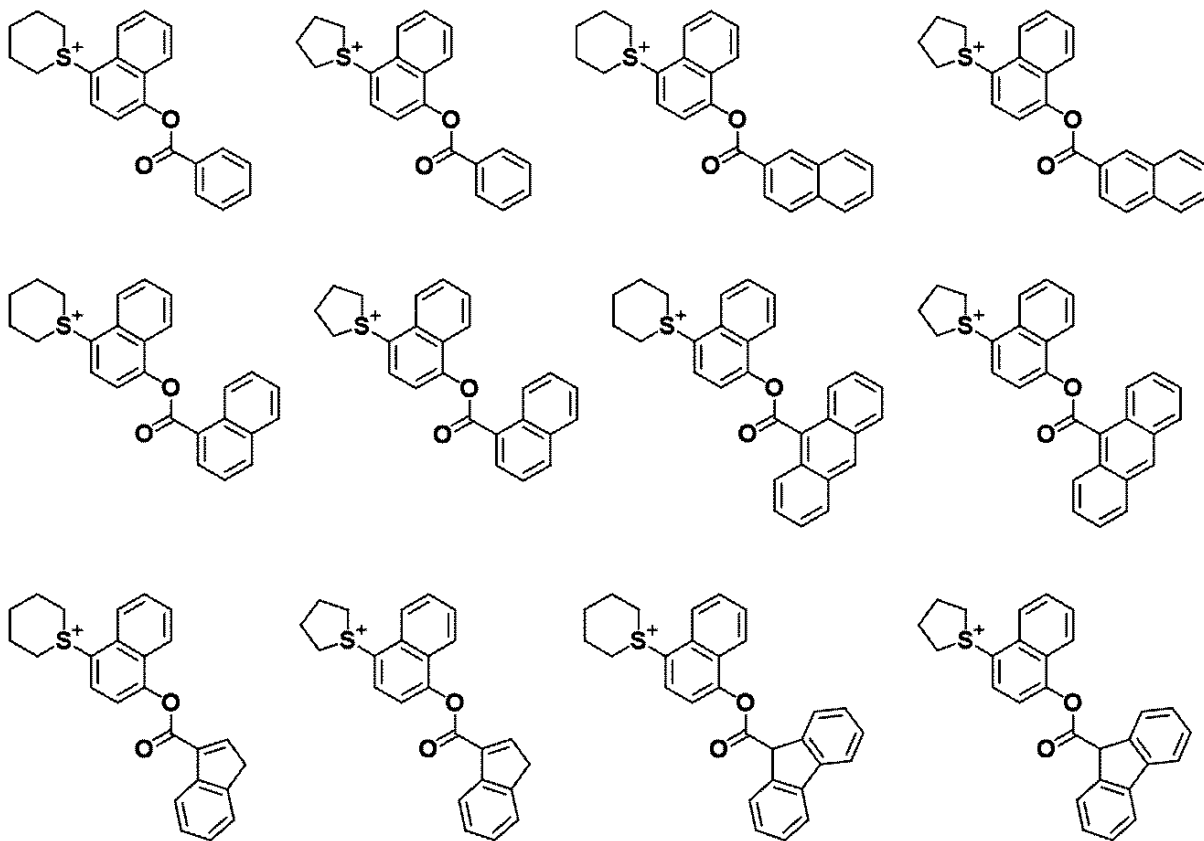
30

【 0 0 3 9 】

40

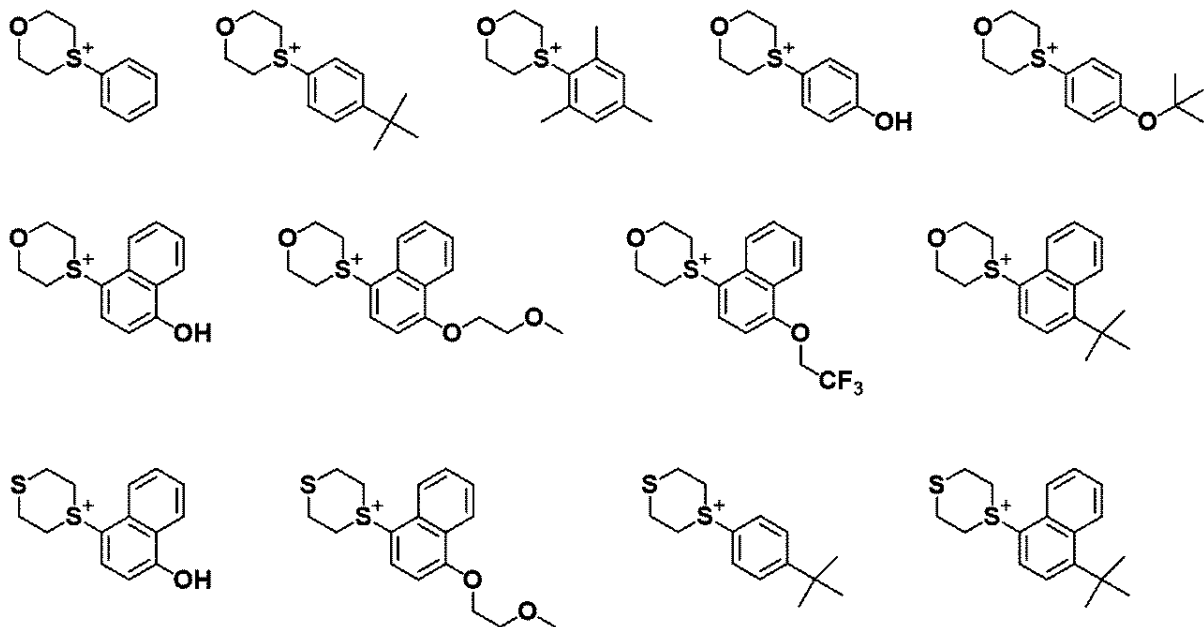
50

【化 2 1】



【 0 0 4 0】

【化 2 2】



【 0 0 4 1】

10

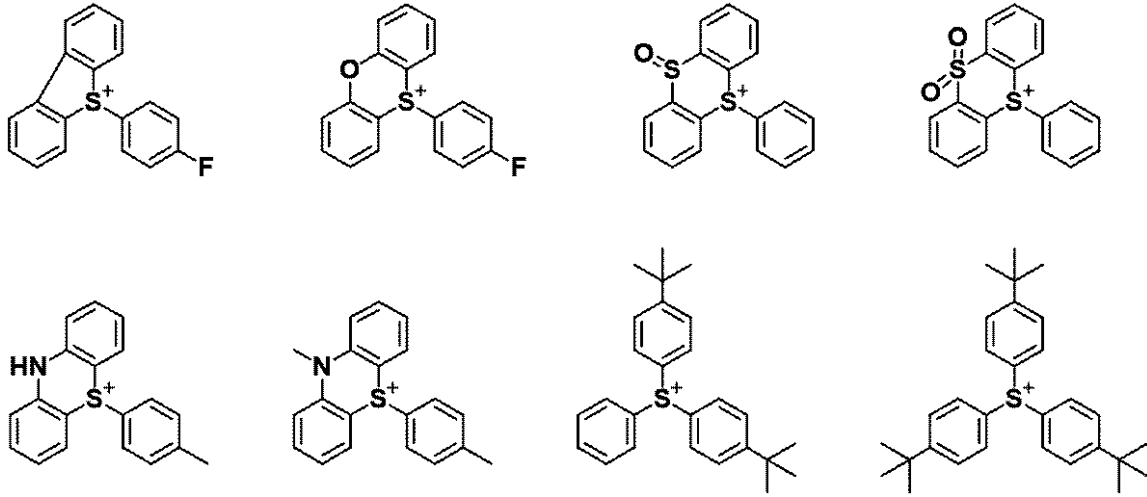
20

30

40

50

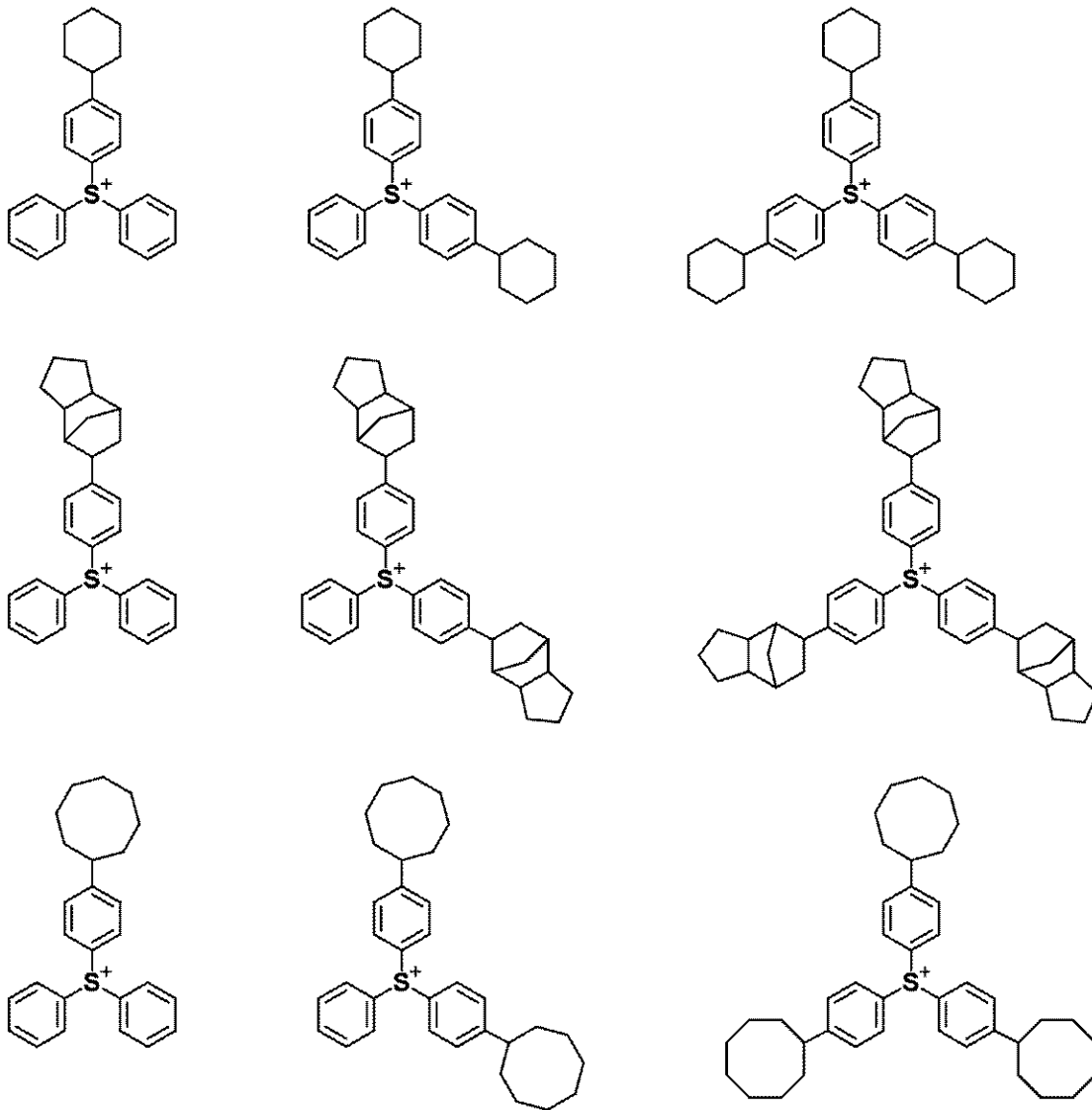
【化 2 3】



10

【 0 0 4 2】

【化 2 4】



20

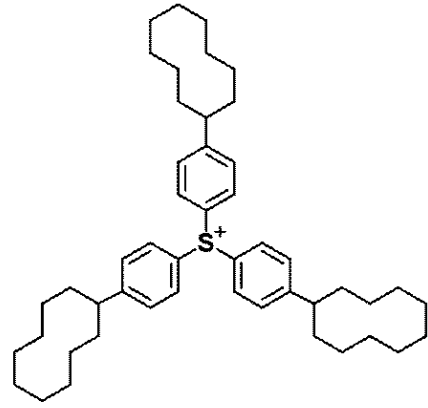
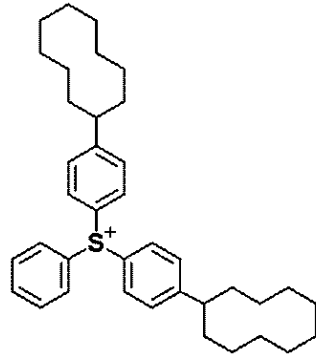
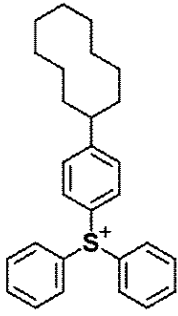
30

40

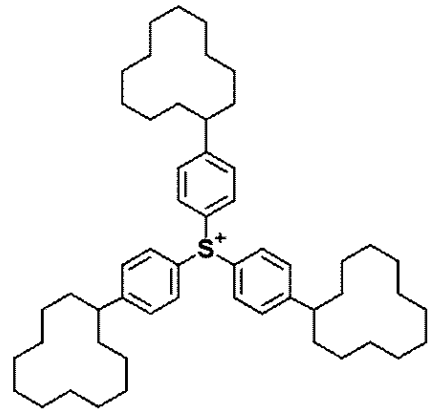
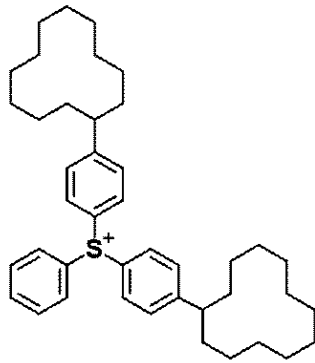
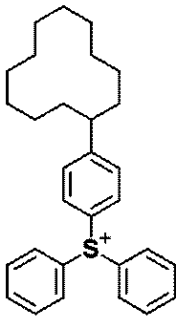
【 0 0 4 3】

50

【化 2 5】



10



20

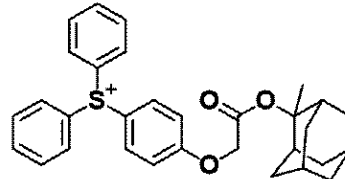
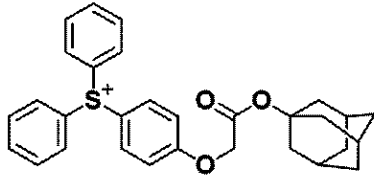
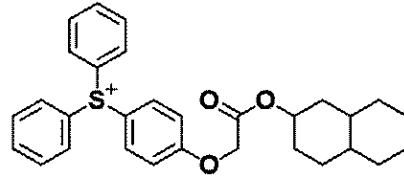
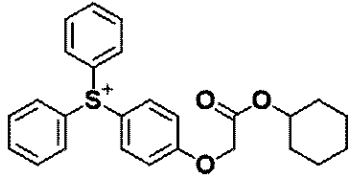
【 0 0 4 4】

30

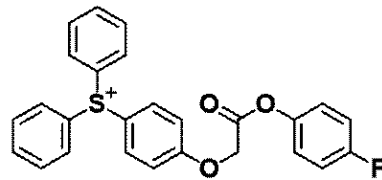
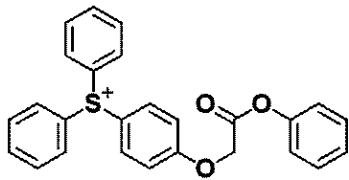
40

50

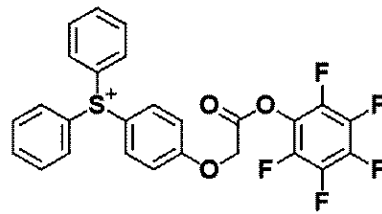
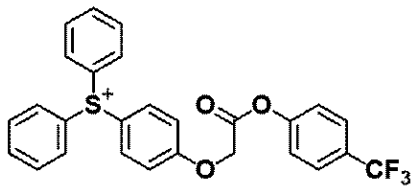
【化 2 6】



10



20



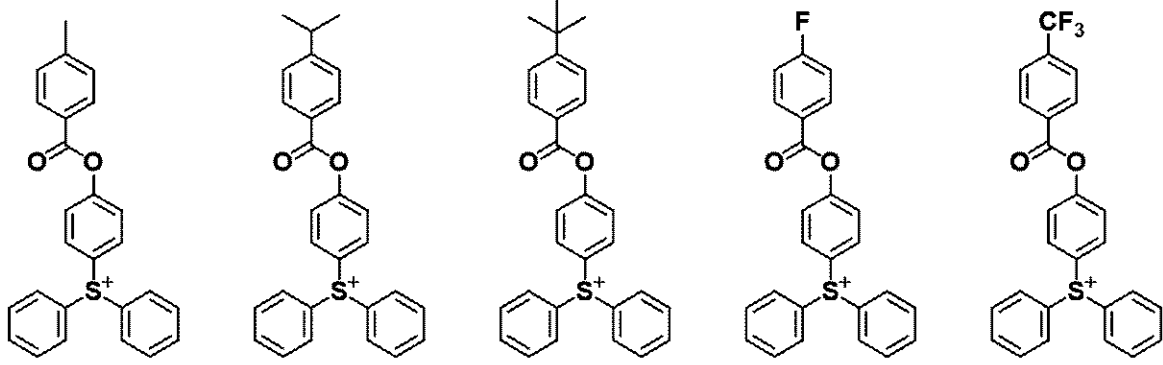
【 0 0 4 5】

30

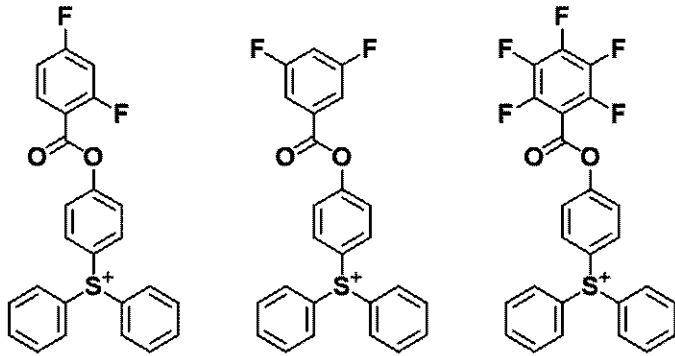
40

50

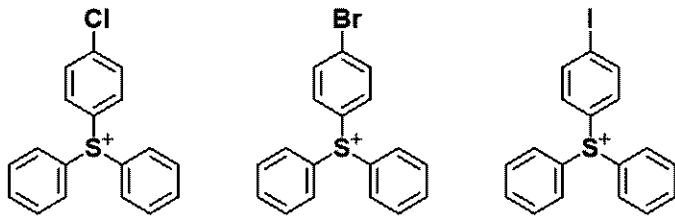
【化 2 7】



10



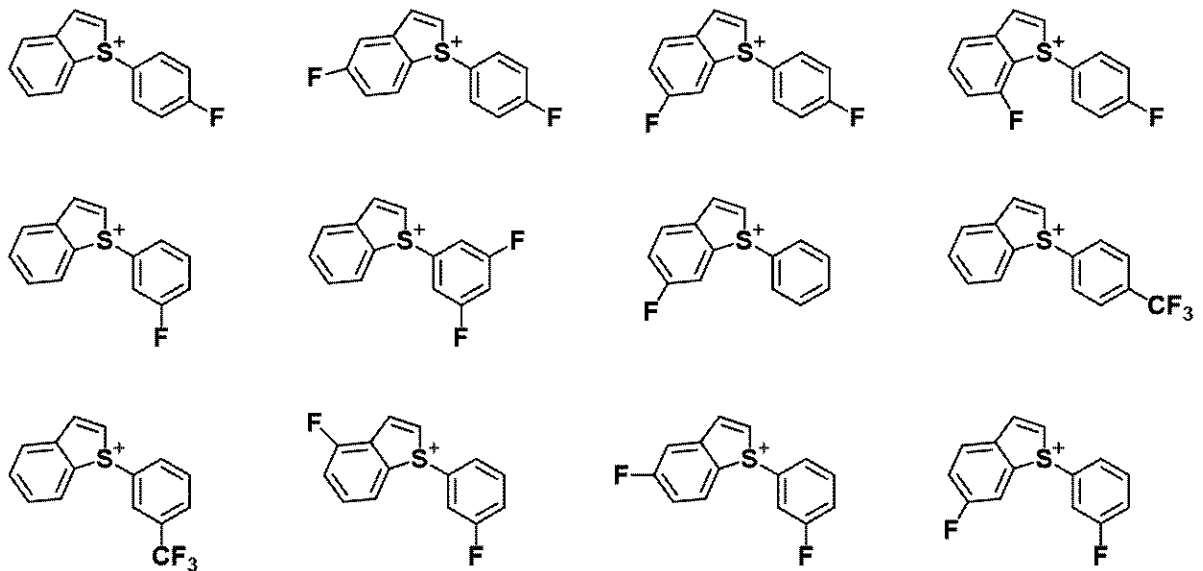
20



30

【 0 0 4 6】

【化 2 8】

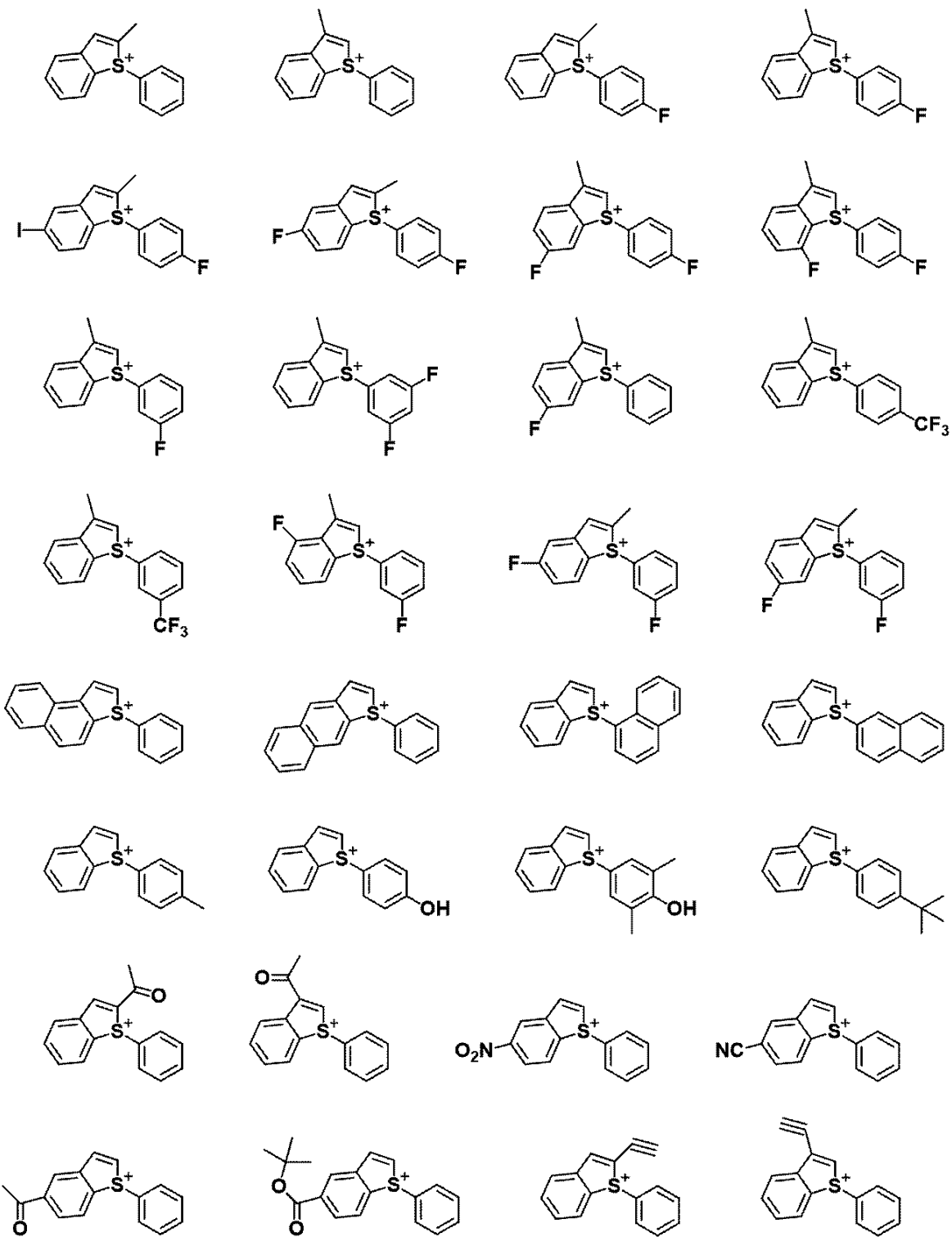


40

【 0 0 4 7】

50

【化 2 9】



10

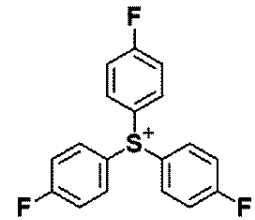
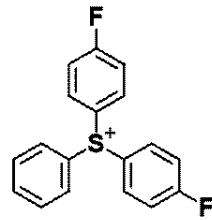
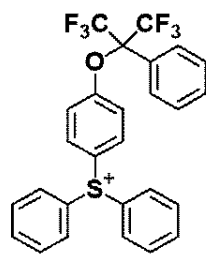
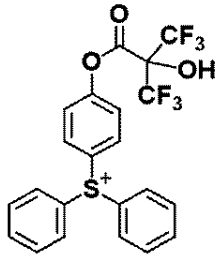
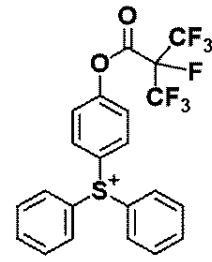
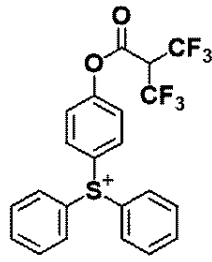
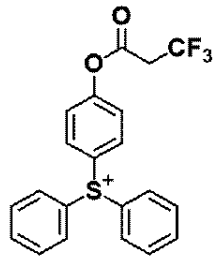
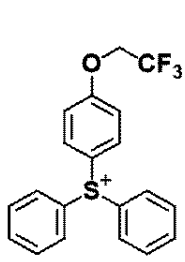
20

30

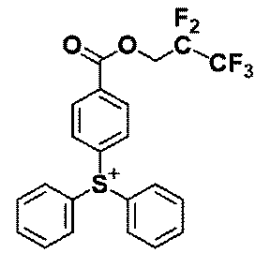
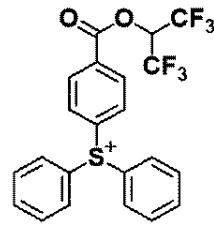
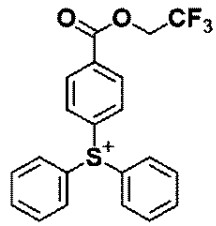
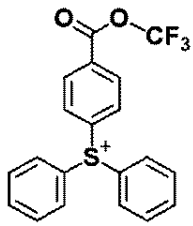
40

【 0 0 4 8 】

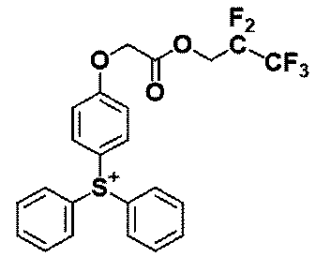
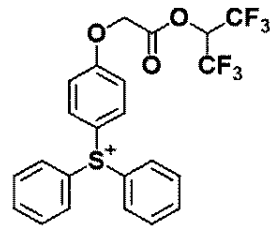
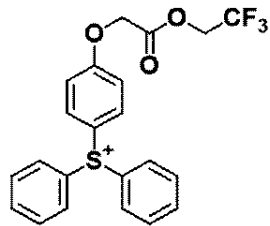
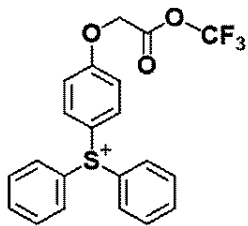
【化 3 0】



10



20



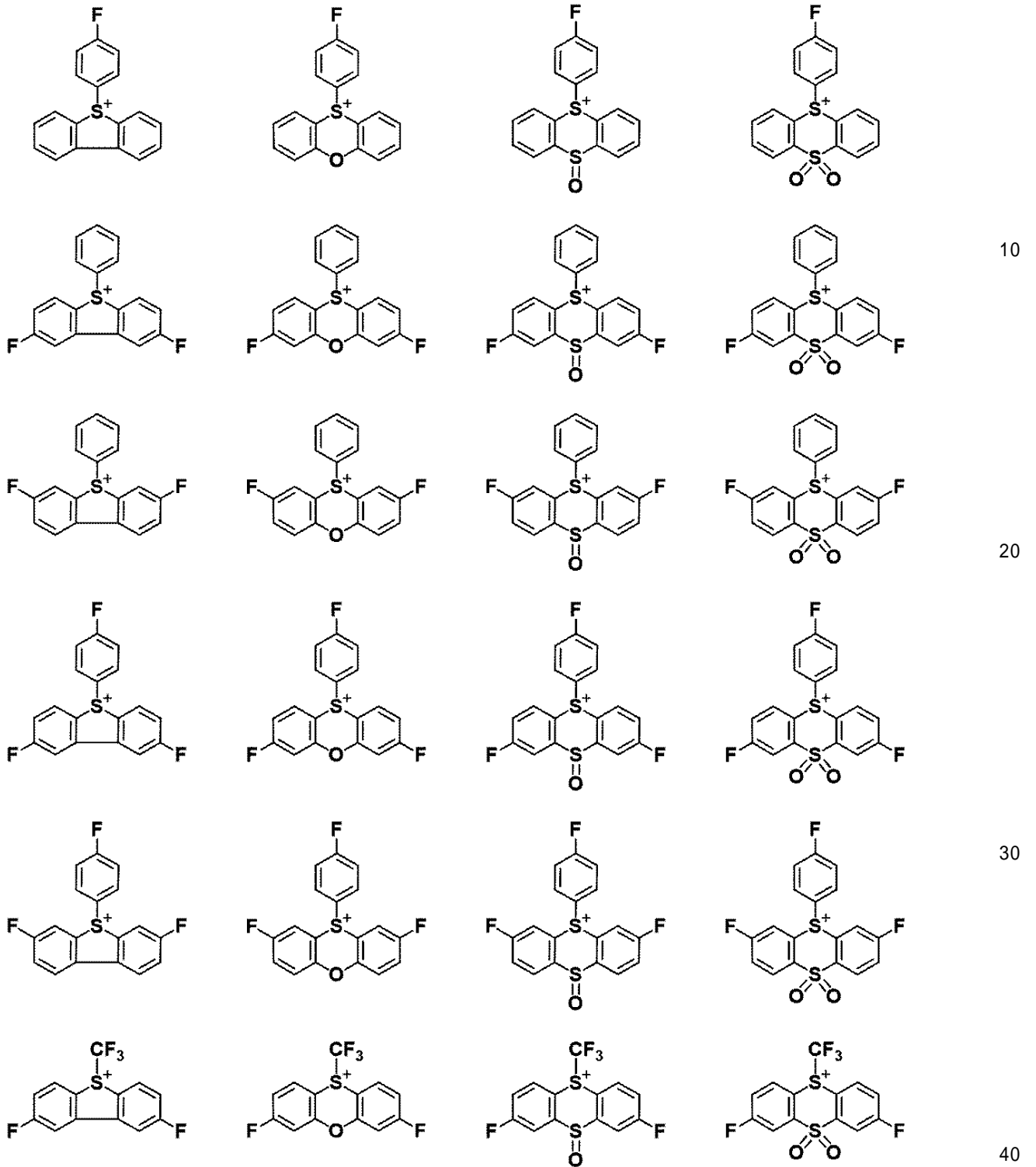
30

【 0 0 4 9】

40

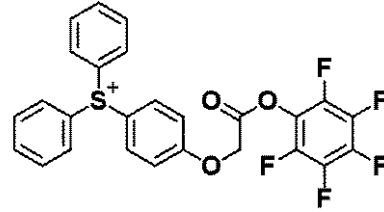
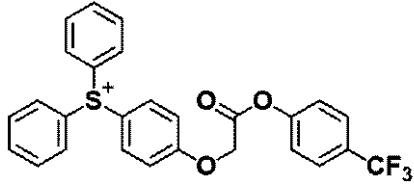
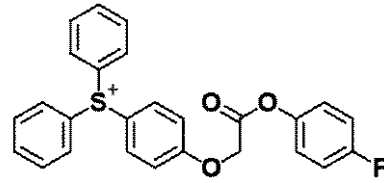
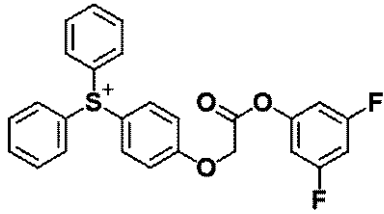
50

【化 3 1】

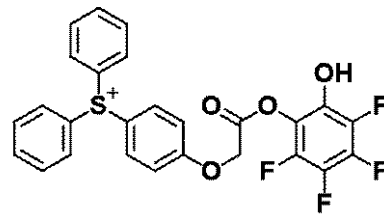
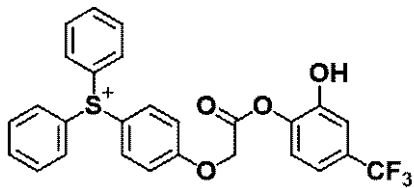


【 0 0 5 0】

【化 3 2】



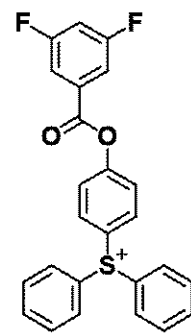
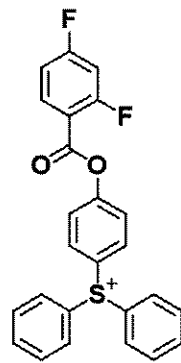
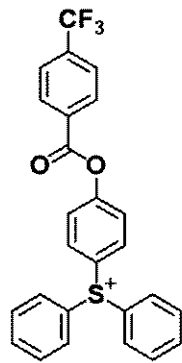
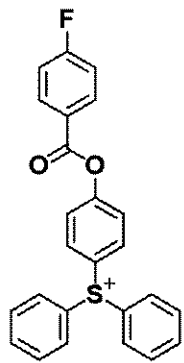
10



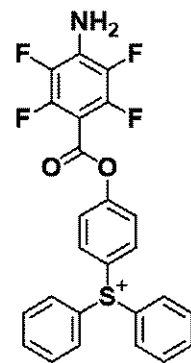
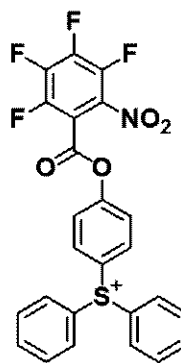
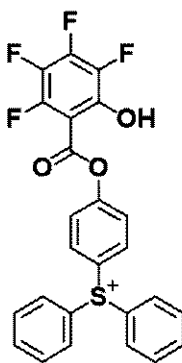
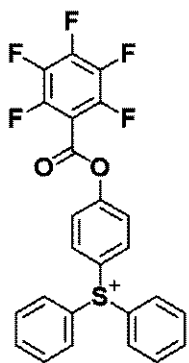
20

【 0 0 5 1】

【化 3 3】



30

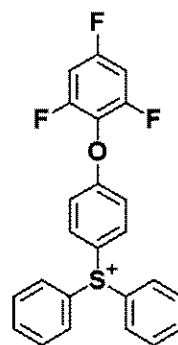
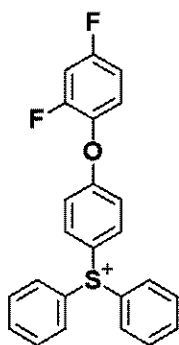
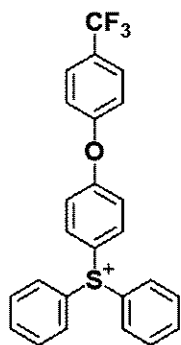
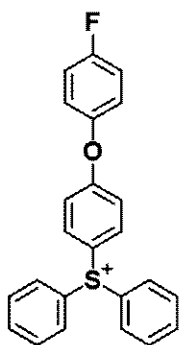


40

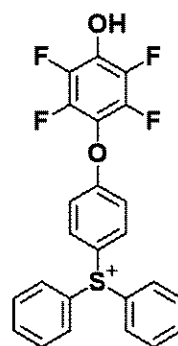
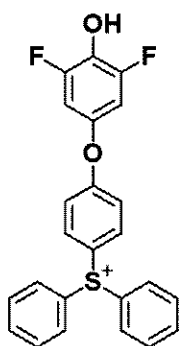
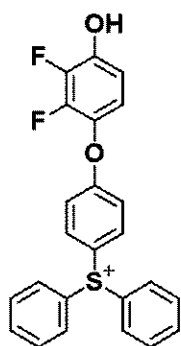
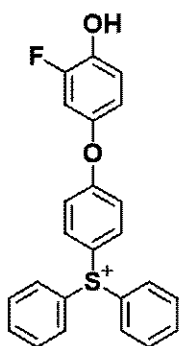
【 0 0 5 2】

50

【化 3 4】



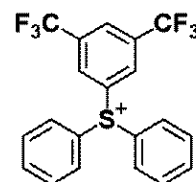
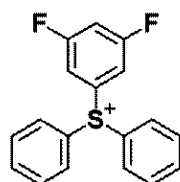
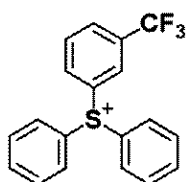
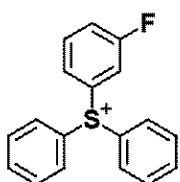
10



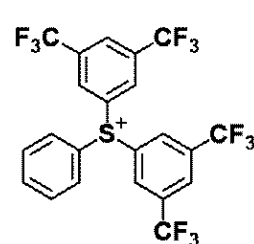
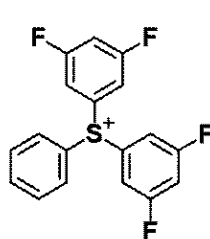
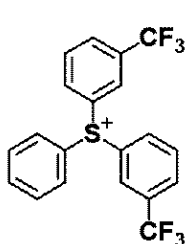
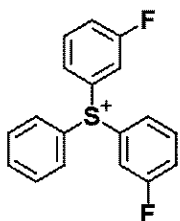
20

【 0 0 5 3】

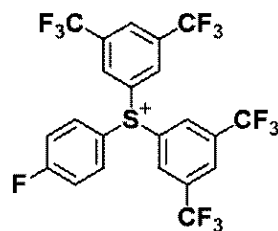
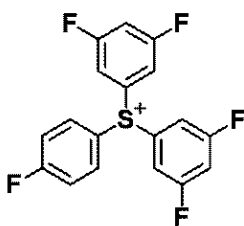
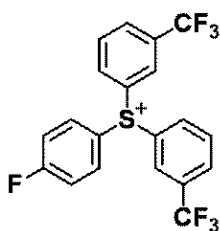
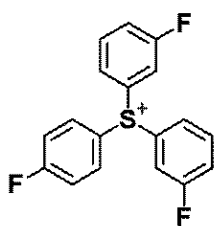
【化 3 5】



30



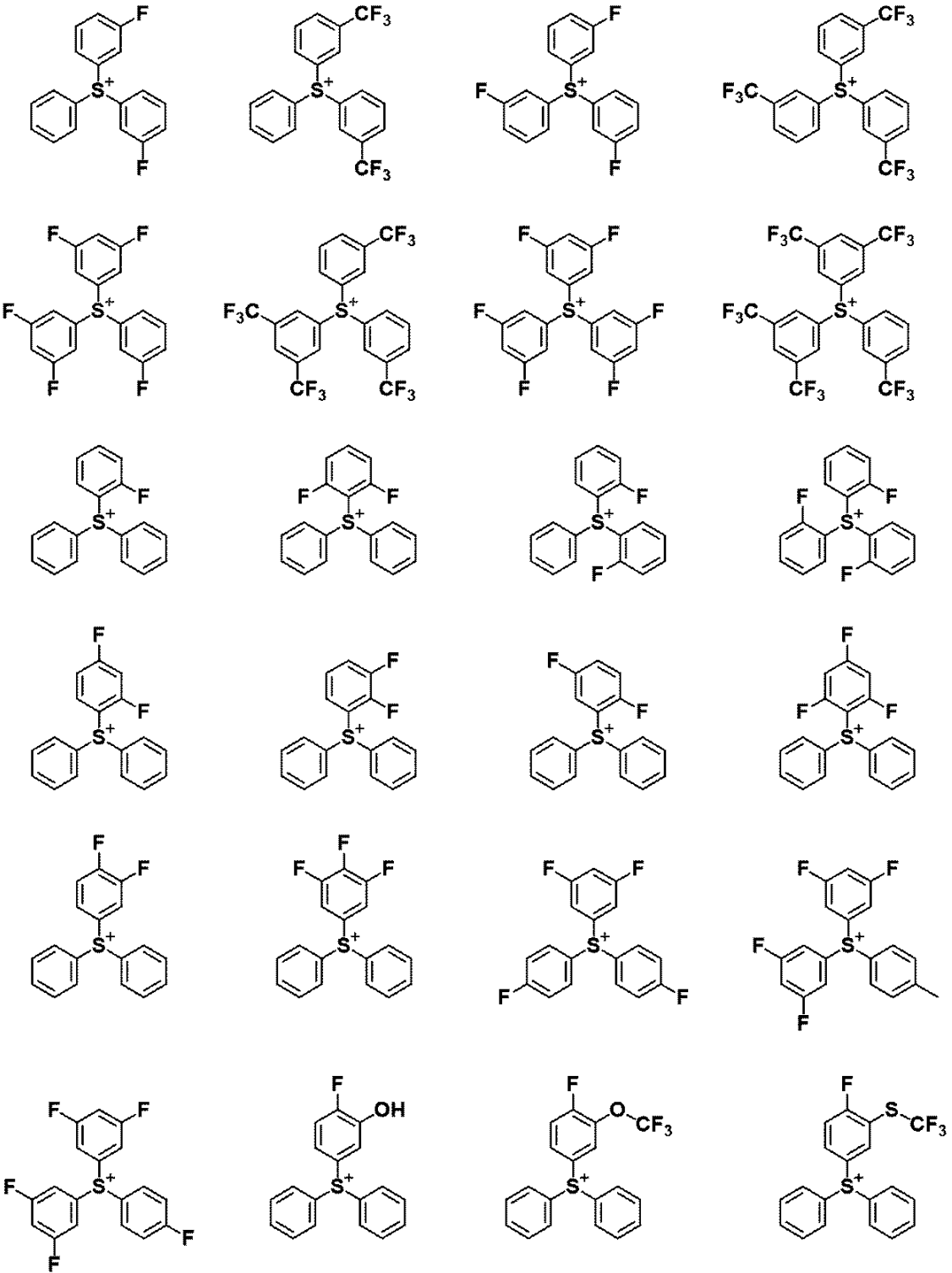
40



【 0 0 5 4】

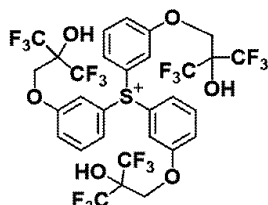
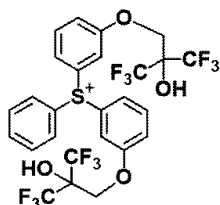
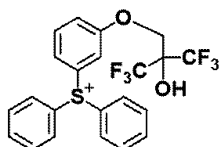
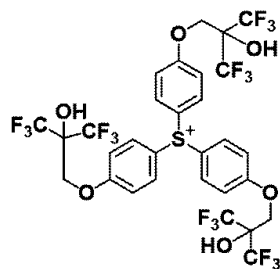
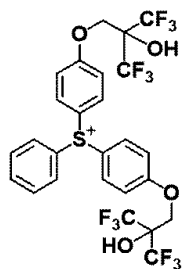
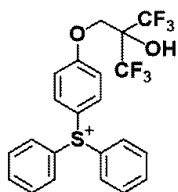
50

【化 3 6】

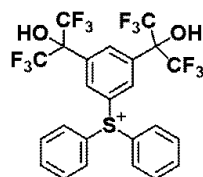
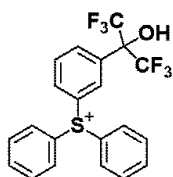
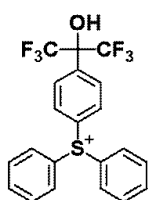


【 0 0 5 5 】

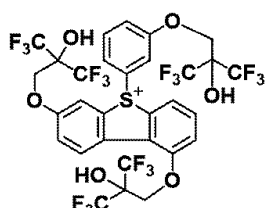
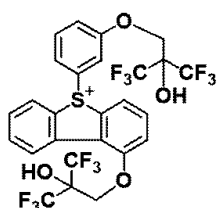
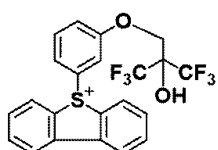
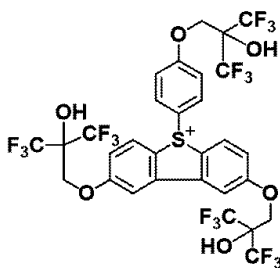
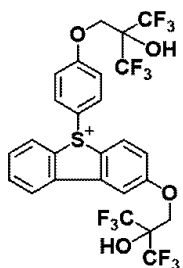
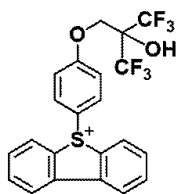
【化 3 7】



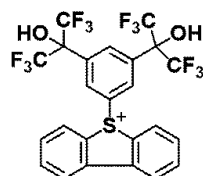
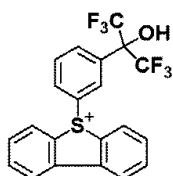
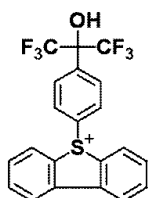
10



20



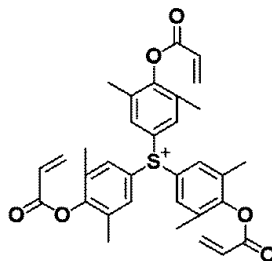
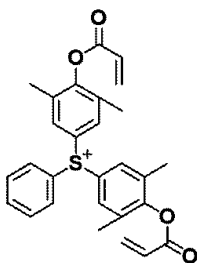
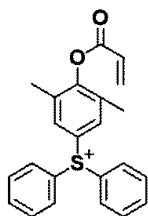
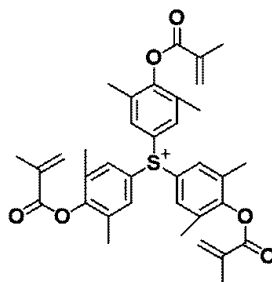
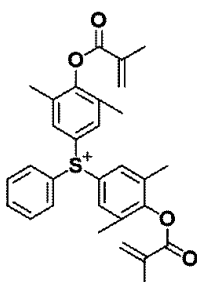
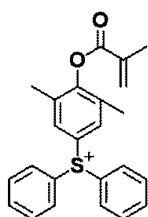
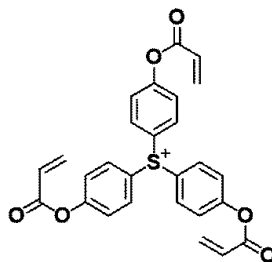
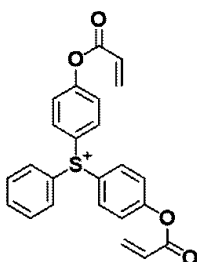
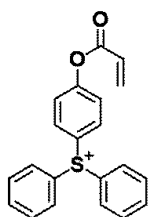
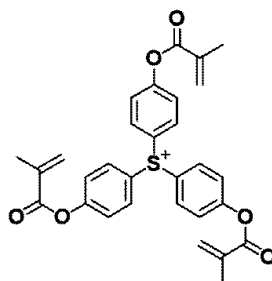
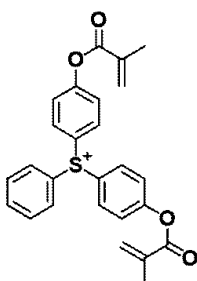
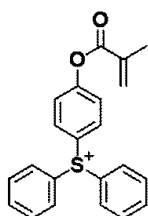
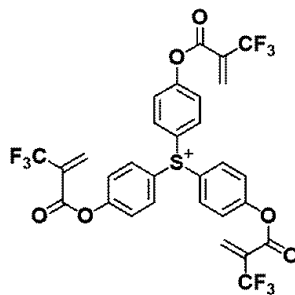
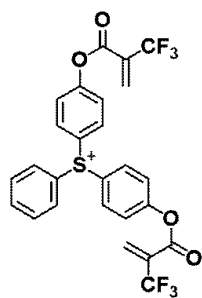
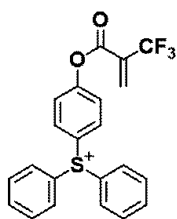
30



40

【 0 0 5 6 】

【化 3 8】



【 0 0 5 7】

10

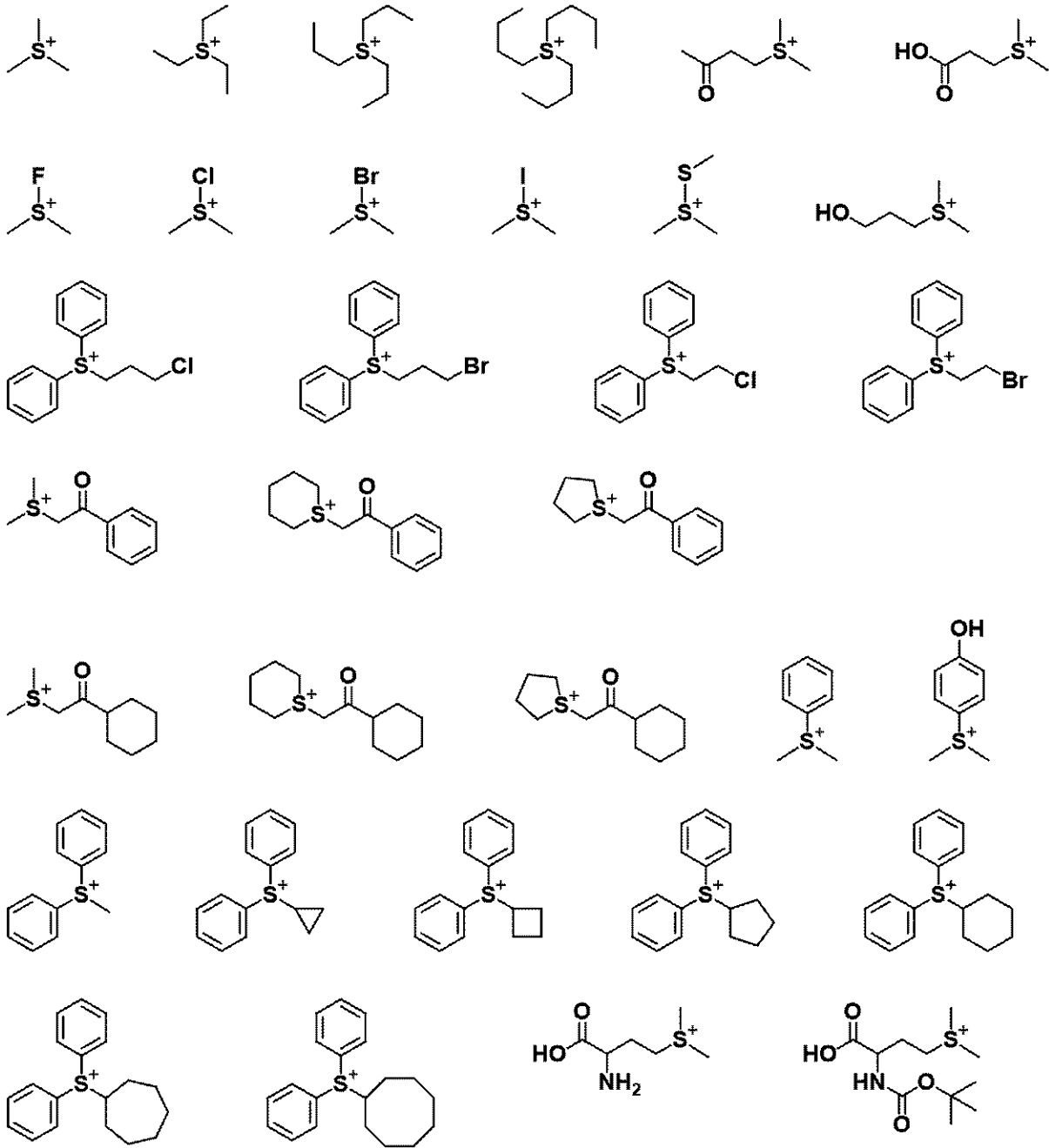
20

30

40

50

【化 3 9】



10

20

30

【0058】

本発明のポジ型レジスト材料中、(A)クエンチャーの含有量は、後述する(C)ベースポリマー100質量部に対し、0.01~30質量部が好ましく、0.02~20質量部がより好ましい。

40

【0059】

[(B)酸発生剤]

(B)成分の酸発生剤は、スルホ基の位及び/又は位の炭素原子上にフッ素原子を有するスルホン酸アニオン(以下、フッ素原子含有スルホン酸アニオンともいう。)とスルホニウムカチオンとからなるスルホニウム塩である。

【0060】

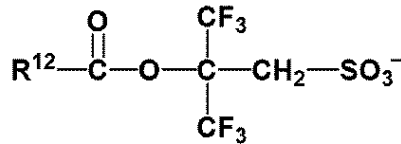
前記フッ素原子含有スルホン酸アニオンの具体例としては、下記式(2-1)又は(2-2)で表されるものが挙げられる。

50

【化40】



(2-1)



(2-2)

【0061】

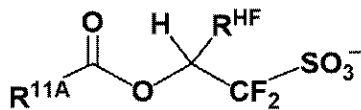
式(2-1)中、 R^{11} は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、後述する式(2-1-1)中の R^{11A} で表されるヒドロカルビル基として例示するものと同様のものが挙げられる。

10

【0062】

式(2-1)で表されるアニオンの具体例としては、下記式(2-1-1)で表されるものが好ましい。

【化41】



(2-1-1)

20

【0063】

式(2-1-1)中、 R^{HF} は、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。 R^{11A} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~38のヒドロカルビル基である。前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が好ましく、酸素原子がより好ましい。前記ヒドロカルビル基としては、微細パターン形成において高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。

【0064】

R^{11A} で表されるヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、イコサニル基等の炭素数1~38のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-アダマンチルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、テトラシクロドデカニルメチル基、ジシクロヘキシルメチル基等の炭素数3~38の環式飽和ヒドロカルビル基；アリル基、3-シクロヘキセニル基、テトラシクロドデセニル基等の炭素数2~38の不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の炭素数6~38のアリール基；ベンジル基、ジフェニルメチル基等の炭素数7~38のアラルキル基；ステロイド骨格を有し、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数20~38のヒドロカルビル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。

30

40

【0065】

また、前記ヒドロカルビル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を含む基で置換されていてもよく、前記ヒドロカルビル基中の-CH₂-の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、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(-C(=

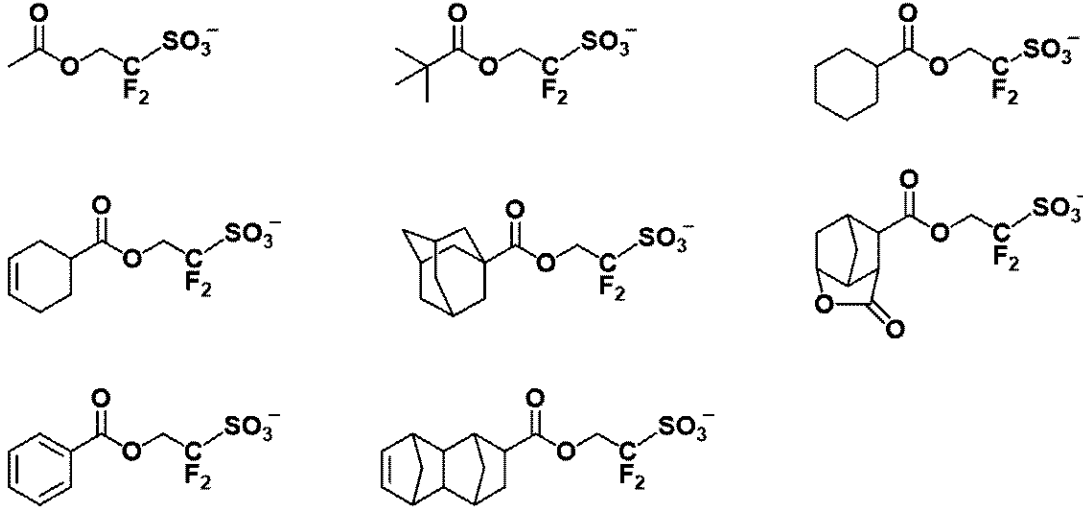
50

O) - O - C(=O) -)、ハロアルキル基等を含んでもよい。ヘテロ原子を含むヒドロカルビル基の具体例としては、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。

【 0 0 6 6 】

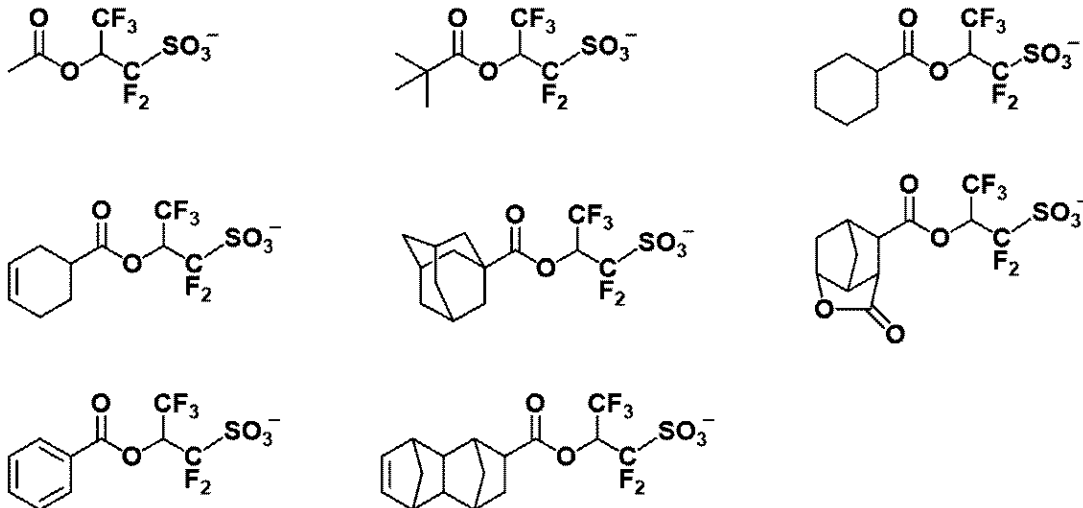
式(2-1)で表されるアニオンの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Acはアセチル基である。

【化42】



【 0 0 6 7 】

【化43】



【 0 0 6 8 】

10

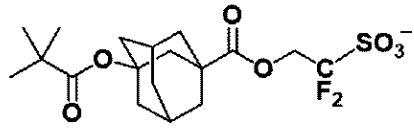
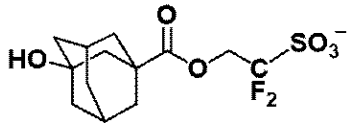
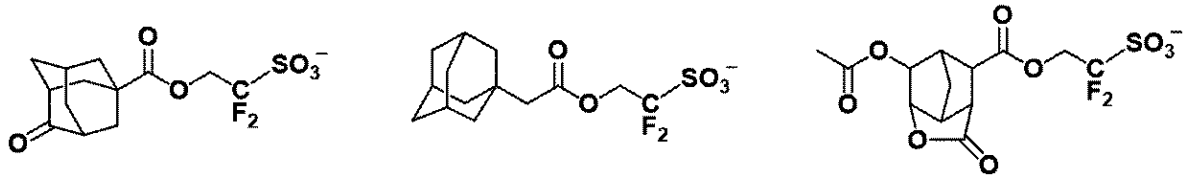
20

30

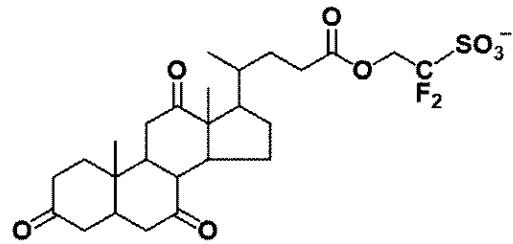
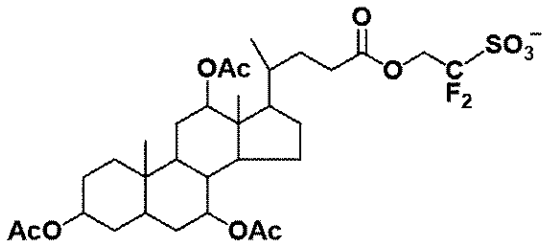
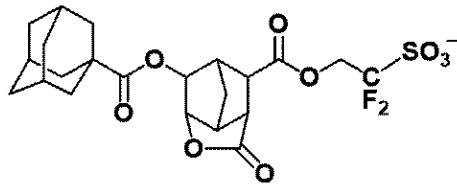
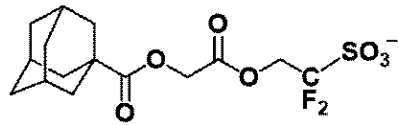
40

50

【化 4 4】



10



20

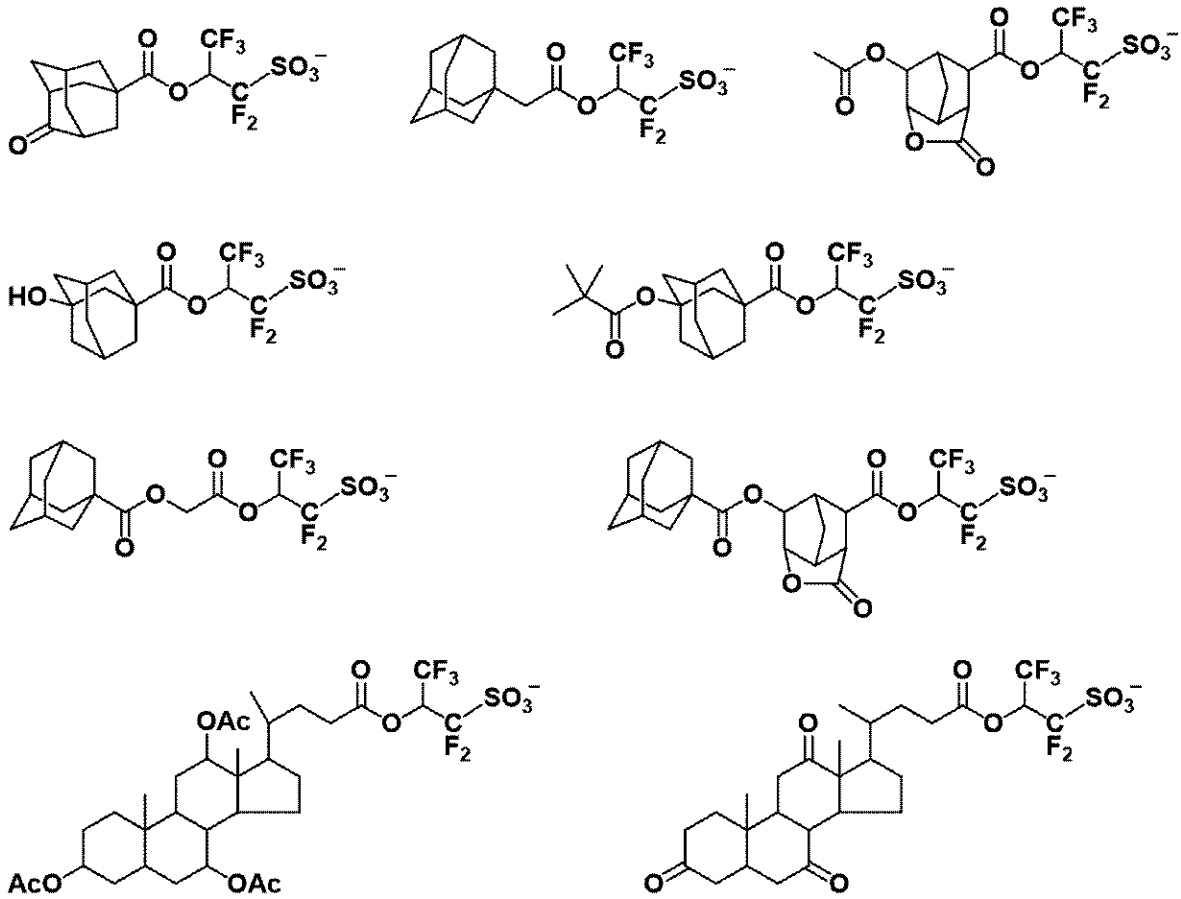
【 0 0 6 9 】

30

40

50

【化 4 5】

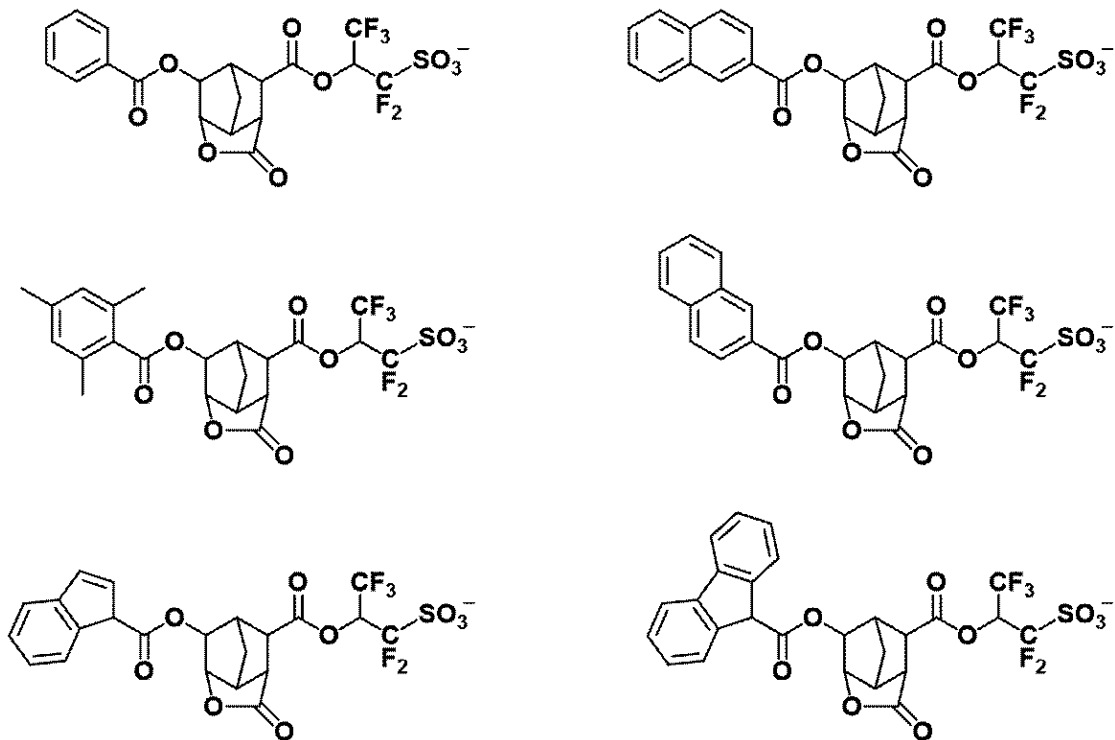


10

20

【 0 0 7 0】

【化 4 6】



30

40

【 0 0 7 1】

式(2-2)中、 R^{12} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環

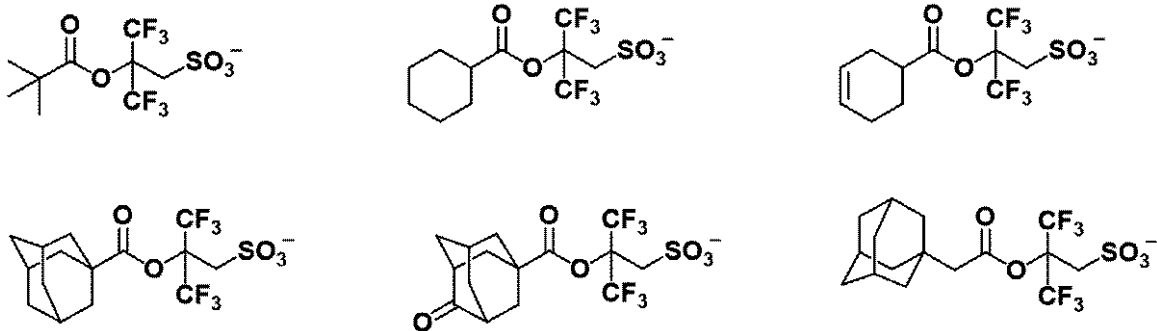
50

状のいずれでもよい。その具体例としては、式(2-1-1)の説明において R^{11A} 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。

【0072】

式(2-2)で表されるアニオンの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

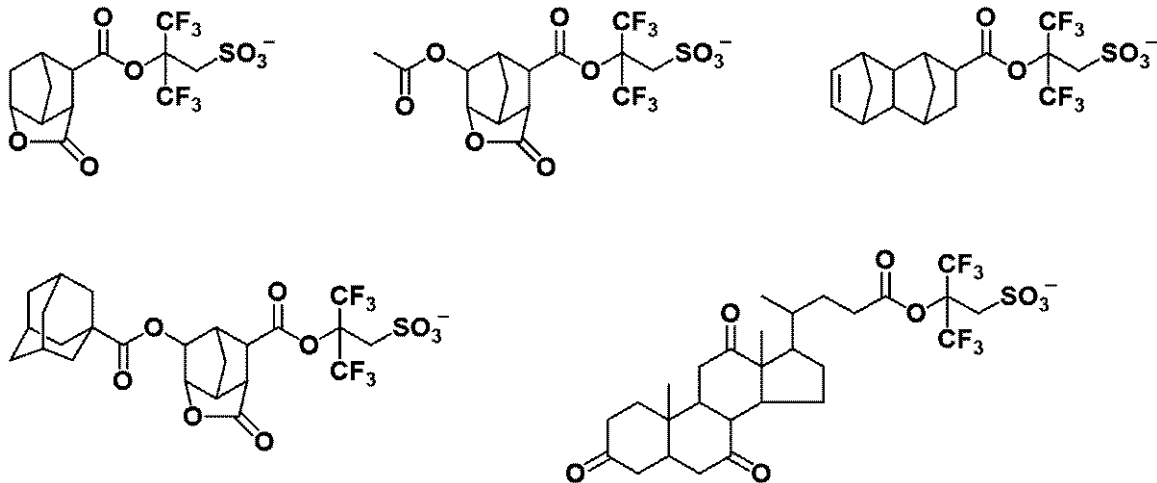
【化47】



10

【0073】

【化48】



20

30

【0074】

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

【0075】

前記フッ素原子含有スルホン酸アニオンとしては、更にヨウ素原子を含むものが好ましい。アニオンにヨウ素原子を含むことによって、ヨウ素原子はEUVの吸収が大きいため露光時にEUVの吸収が増大する。したがって、露光中に酸発生剤に吸収されるフォトン数が増加し、物理的なコントラストが向上することによって、高感度かつ高コントラストなレジスト材料となり、CDUやLWRをより改善し、プロセスウィンドウをより広げることができる。

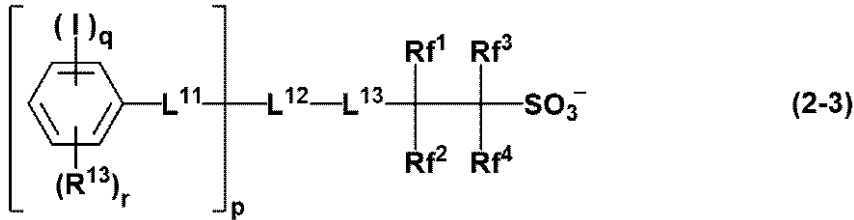
40

【0076】

前記ヨウ素原子を含み、スルホ基の 位及び / 又は 位の炭素原子上にフッ素原子を有するスルホン酸アニオンの具体例としては、下記式(2-3)で表されるものが挙げられる。

50

【化 4 9】



【0077】

式(2-3)中、 p は、 $1 \leq p \leq 3$ を満たす整数である。 q 及び r は、 $1 \leq q \leq 5$ 、 $0 \leq r \leq 3$ 及び $1 \leq q + r \leq 5$ を満たす整数である。

10

【0078】

式(2-3)中、 L^{11} は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、イミド結合又は炭素数1~6の飽和ヒドロカルビレン基であり、該飽和ヒドロカルビレン基中の $-\text{CH}_2-$ 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。なお、前記飽和ヒドロカルビレン基中の $-\text{CH}_2-$ は、その末端に位置するものであってもよい。

【0079】

L^{11} で表される炭素数1~6の飽和ヒドロカルビレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メタンジイル基、エタン-1,1-ジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-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-ジイル基等の炭素数1~6のアルカンジイル基；シクロプロパンジイル基、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサジイル基等の炭素数3~6の環式飽和ヒドロカルビレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。

20

【0080】

式(2-3)中、 L^{12} は、 p が1のときは単結合又は炭素数1~20のヒドロカルビレン基であり、 p が2又は3のときは炭素数1~20の $(p+1)$ 価炭化水素基であり、該ヒドロカルビレン基及び $(p+1)$ 価炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種を含んでいてもよい。

【0081】

L^{12} で表される炭素数1~20のヒドロカルビレン基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メタンジイル基、エタン-1,1-ジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基等の炭素数1~20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炭素数3~20の環式飽和ヒドロカルビレン基；ビニレン基、プロペン-1,3-ジイル基等の炭素数2~20の不飽和脂肪族ヒドロカルビレン基；フェニレン基、ナフチレン基等の炭素数6~20のアリーレン基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。また、 L^{12} で表される炭素数1~20の $(p+1)$ 価炭化水素基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、前述した炭素数1~20のヒドロカルビレン基の具体例から更に水素原子を1個又は2個取り除いて得られる基が挙げられる。

30

40

【0082】

式(2-3)中、 L^{13} は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

【0083】

式(2-3)中、 R^{13} 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のヒドロカルビル基、炭

50

素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルカルボニル基、炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルオキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 20 の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 のヒドロカルビルスルホニルオキシ基、又は $-N(R^{13A})(R^{13B})$ 、 $-N(R^{13C})-C(=O)-R^{13D}$ 若しくは $-N(R^{13C})-C(=O)-O-R^{13D}$ である。R^{13A} 及び R^{13B} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基である。R^{13C} 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、該飽和ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、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で置換されていてもよい。R^{13D} は、炭素数 1 ~ 16 の脂肪族ヒドロカルビル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又は炭素数 7 ~ 15 のアラルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、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で置換されていてもよい。p 及び / 又は r が 2 以上のとき、各 R¹³ は互いに同一であっても異なってもよい。

【0084】

R¹³ で表される炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基並びに炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルカルボニル基、炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルオキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 20 のヒドロカルビルカルボニルオキシ基及び炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルスルホニルオキシ基のヒドロカルビル部は、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、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数 3 ~ 20 の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 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；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。

【0085】

R^{13A}、R^{13B} 及び R^{13C} 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-ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 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炭素数 3 ~ 6 の環式飽和ヒドロカルビル基が挙げられる。また、R^{13C} に含まれ得る炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビ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、R^{13C} に含まれ得る炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニル基及び炭素数 2 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基の飽和ヒドロカルビル部としては、前述した炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基の具体例のうち炭素数 1 ~ 5 のものが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

R^{13D}で表される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。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、ペンタデシル基等の炭素数1~16のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数3~16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2~16のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等の炭素数2~20のアルキニル基；シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基等の炭素数3~16の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；これらを組み合わせて得られる基等が挙げられる。R^{13D}で表される炭素数6~12のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。R^{13D}で表される炭素数7~15のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。R^{13D}に含まれ得る炭素数1~6の飽和ヒドロカルビルオキシ基のヒドロカルビル部としては、R^{13A}、R^{13B}及びR^{13C}で表される炭素数1~6の飽和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、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の飽和ヒドロカルビル部としては、前述した炭素数1~6の飽和ヒドロカルビル基の具体例のうち炭素数1~5のものが挙げられる。

10

20

【 0 0 8 7 】

式(2-3)中、R^{f1}~R^{f4}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。また、R^{f1}とR^{f2}とが合わさってカルボニル基を形成してもよい。R^{f1}~R^{f4}に含まれるフッ素原子の合計は、2以上が好ましく、3以上がより好ましい。

【 0 0 8 8 】

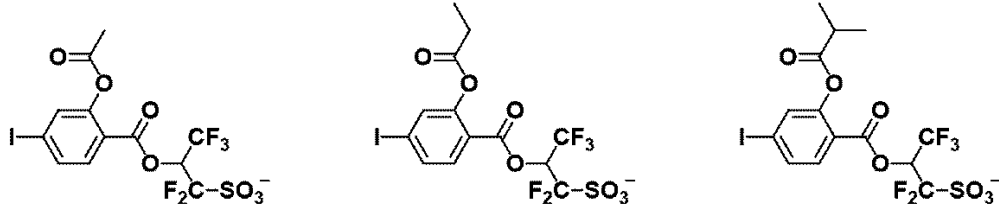
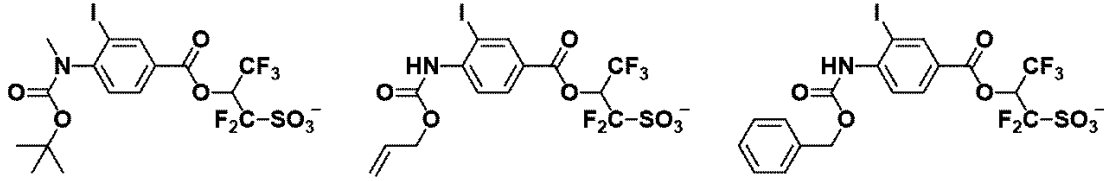
式(2-3)で表されるアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

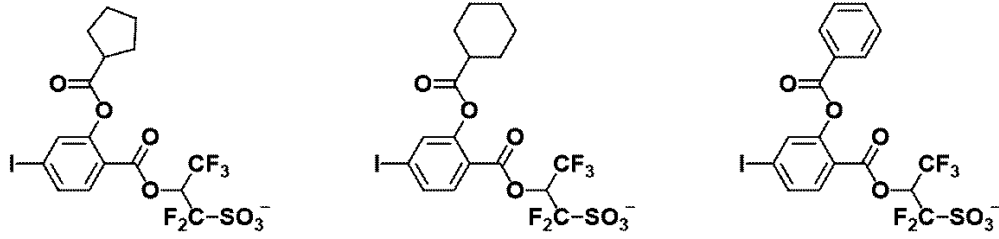
40

50

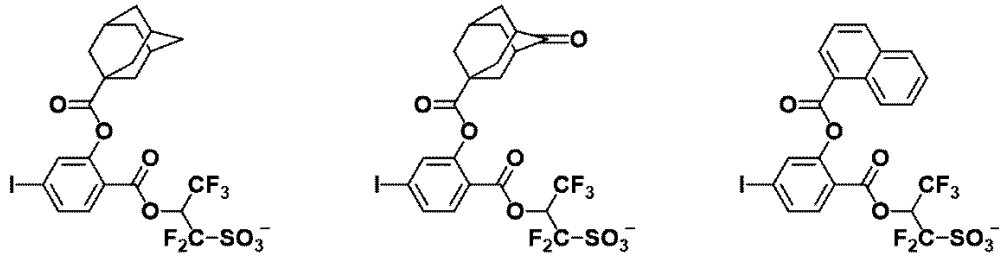
【化 5 1】



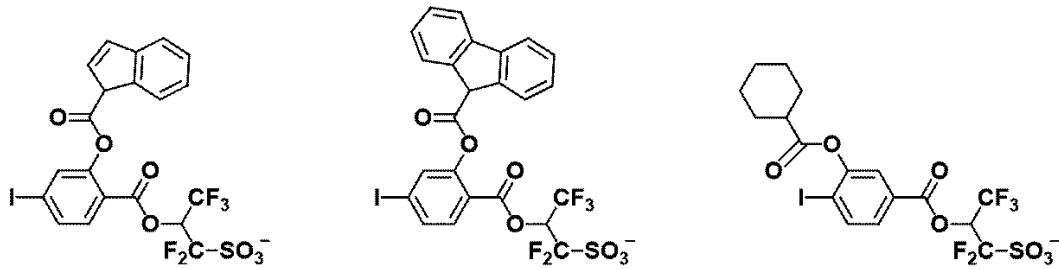
10



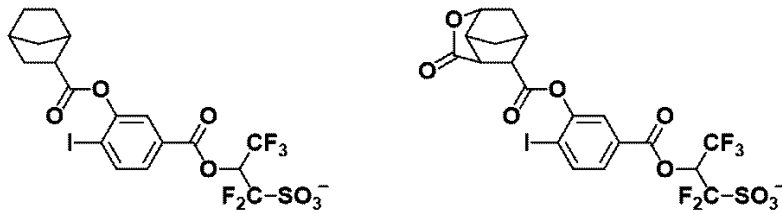
20



30

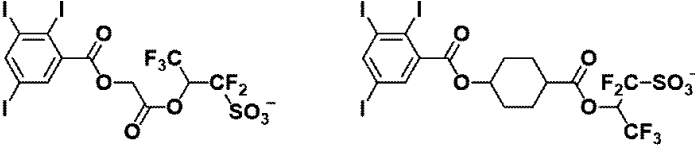
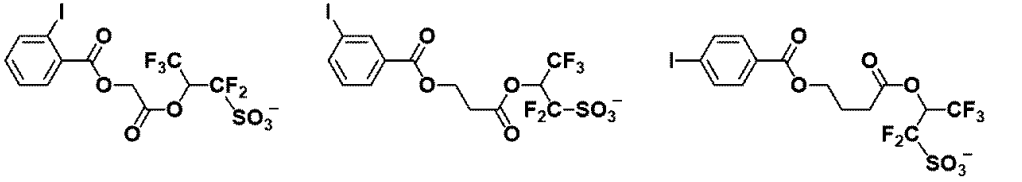


40

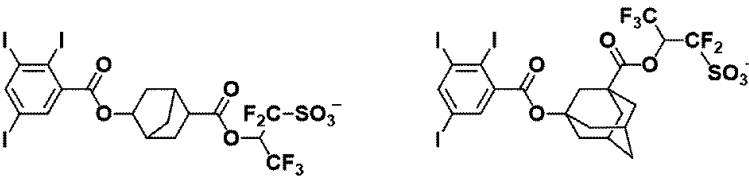
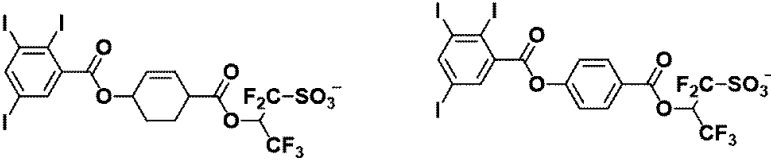


【 0 0 9 0 】

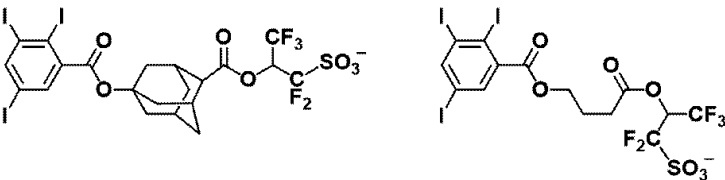
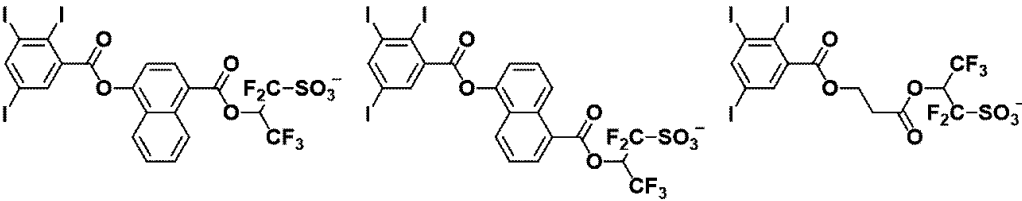
【化 5 2】



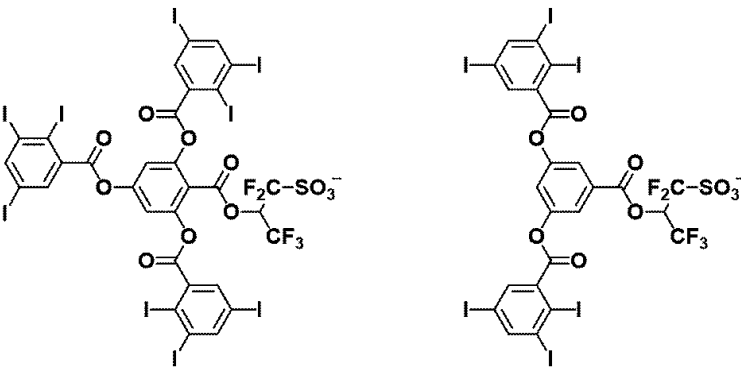
10



20



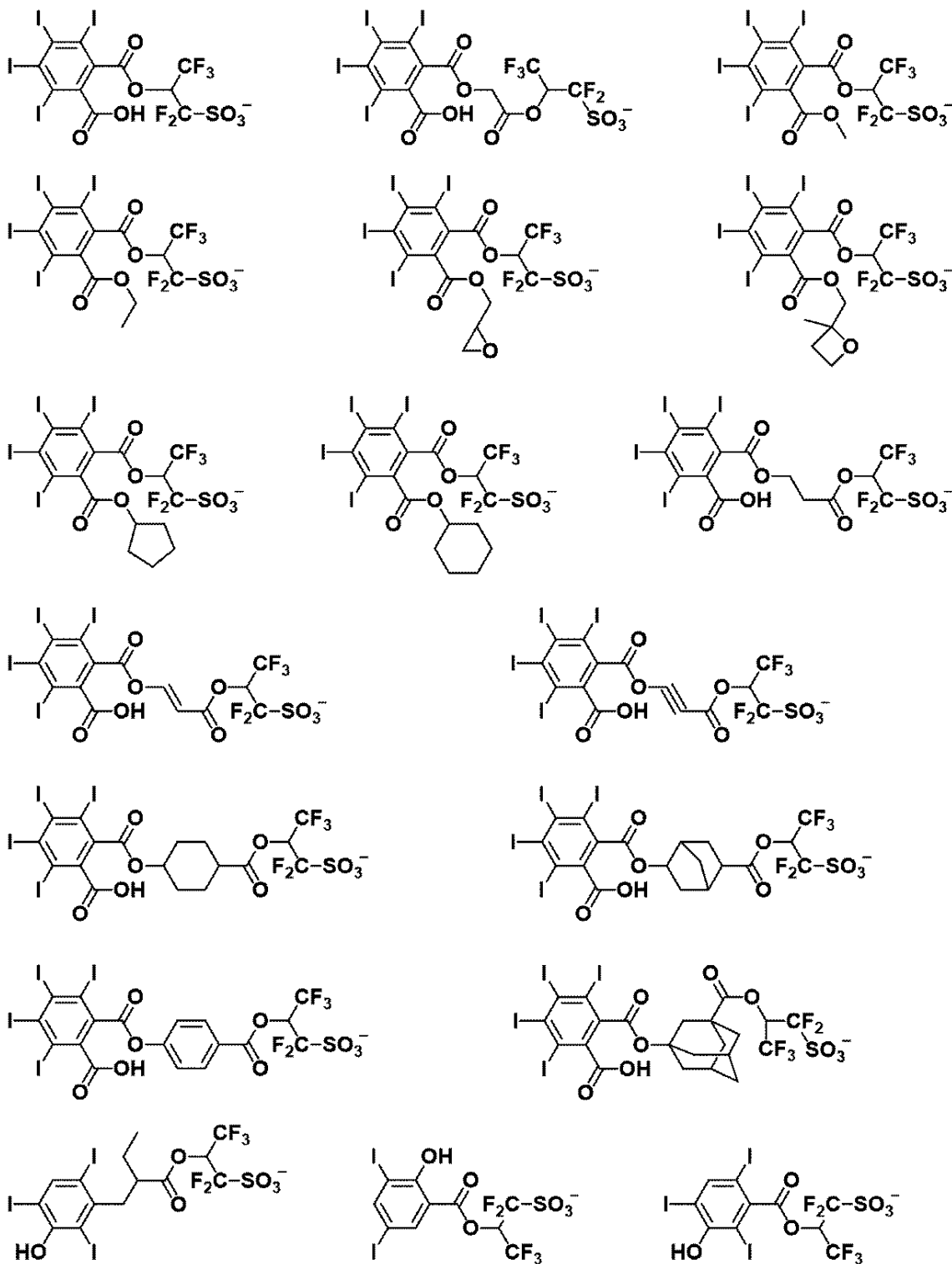
30



40

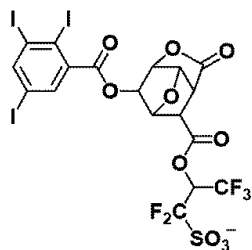
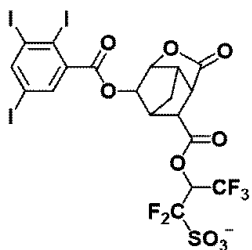
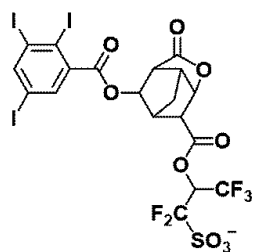
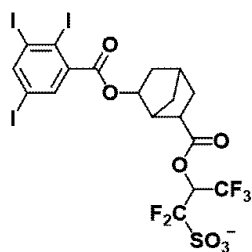
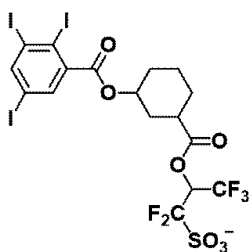
【 0 0 9 1】

【化 5 3】

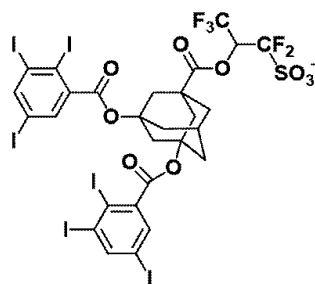
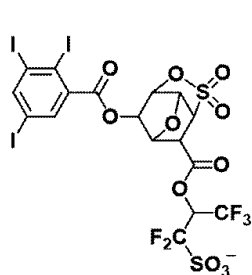
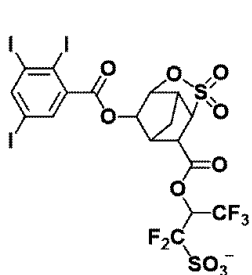


【 0 0 9 2 】

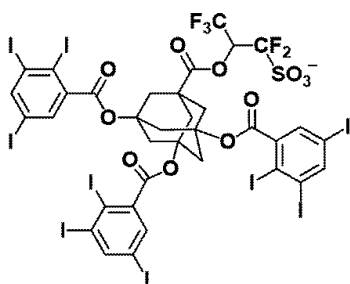
【化 5 4】



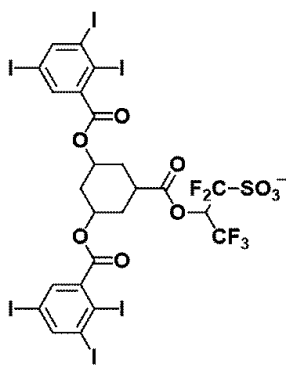
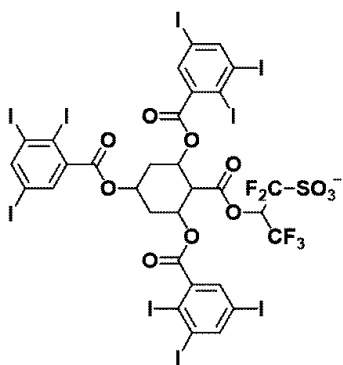
10



20



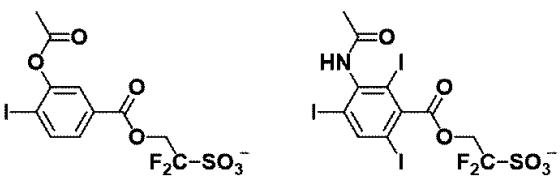
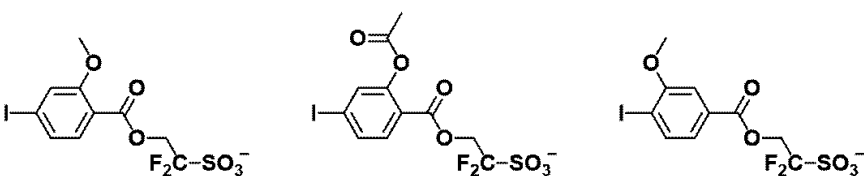
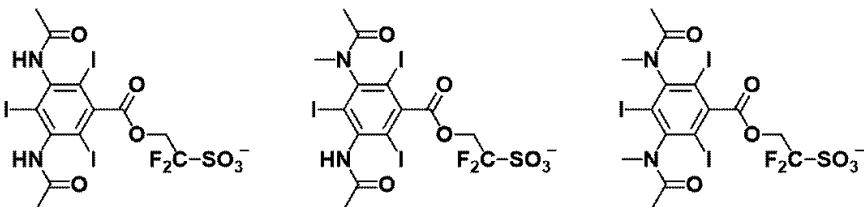
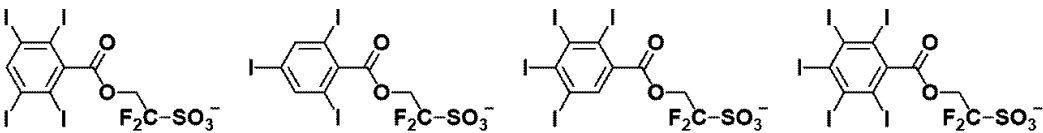
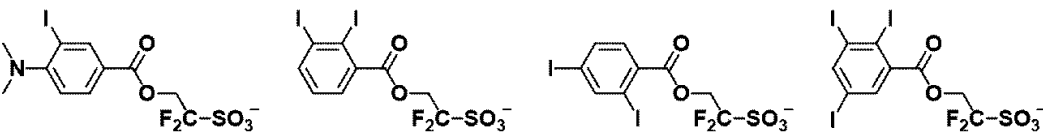
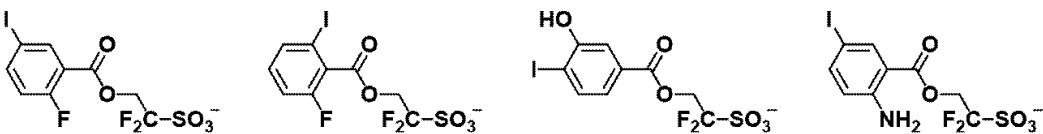
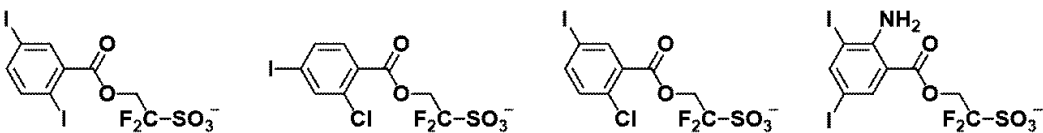
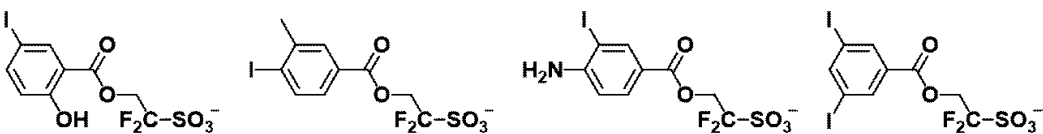
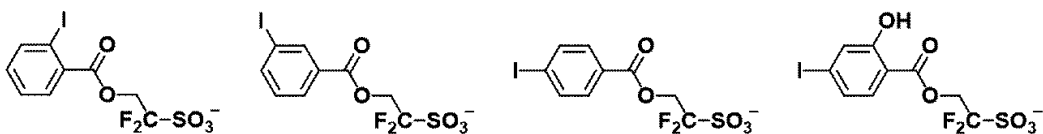
30



40

【 0 0 9 3 】

【化 5 5】



【 0 0 9 4】

10

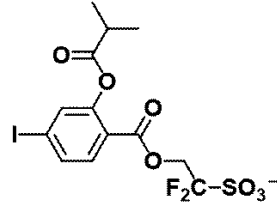
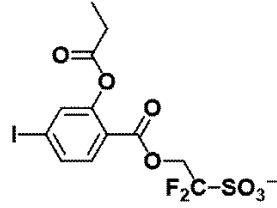
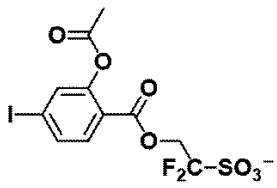
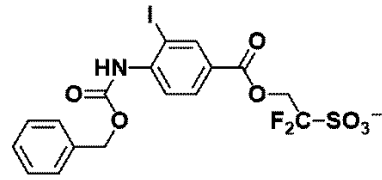
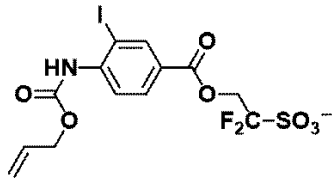
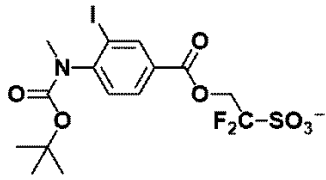
20

30

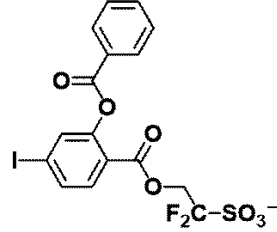
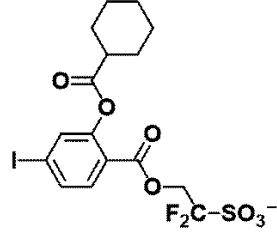
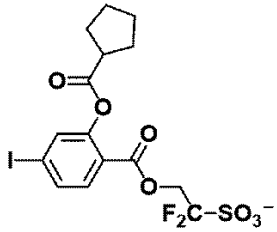
40

50

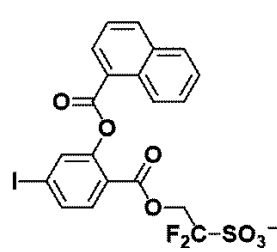
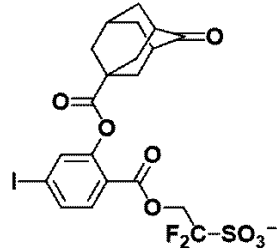
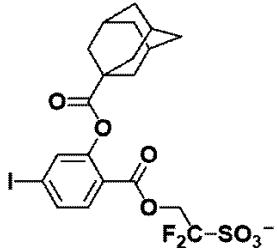
【化 5 6】



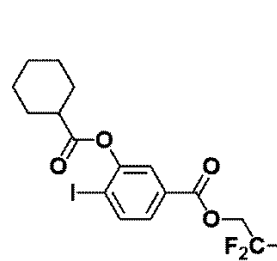
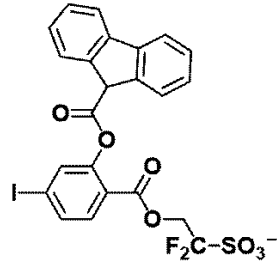
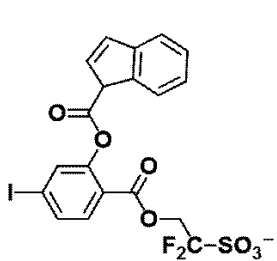
10



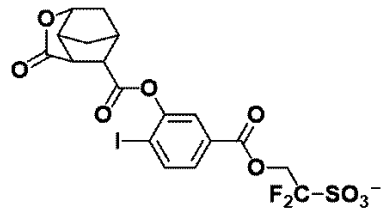
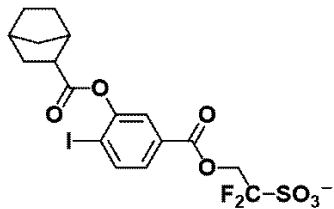
20



30

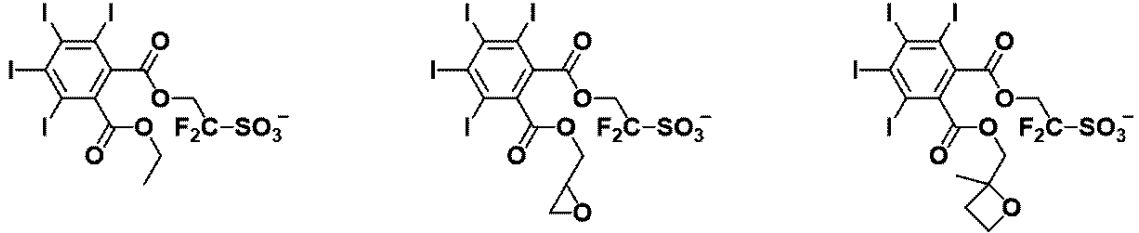
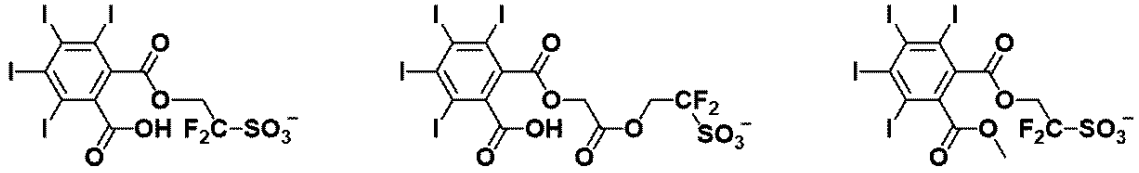


40

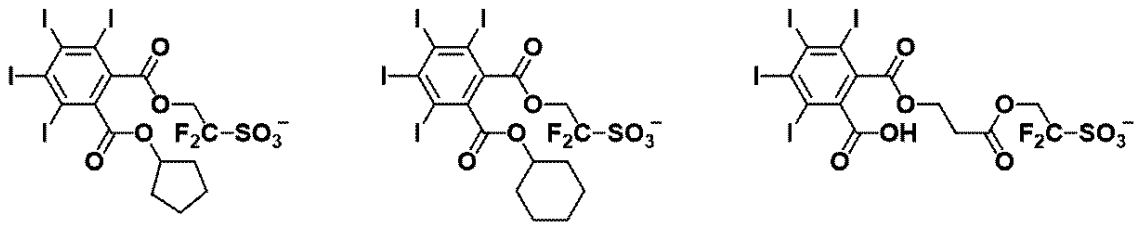


【 0 0 9 5 】

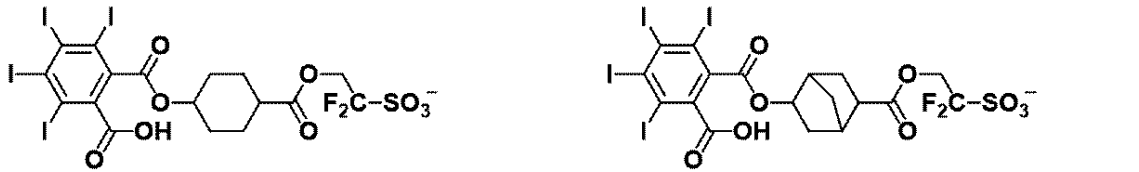
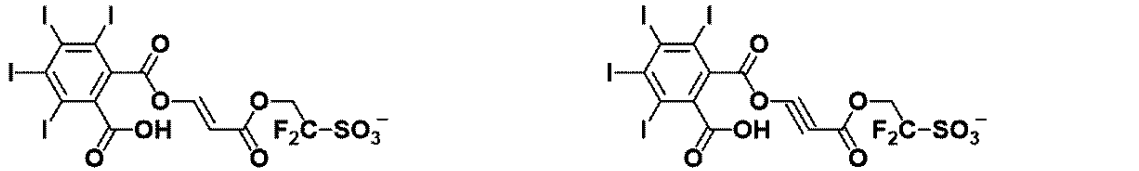
【化 5 7】



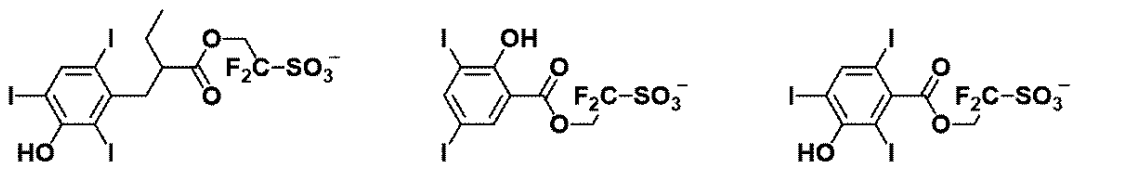
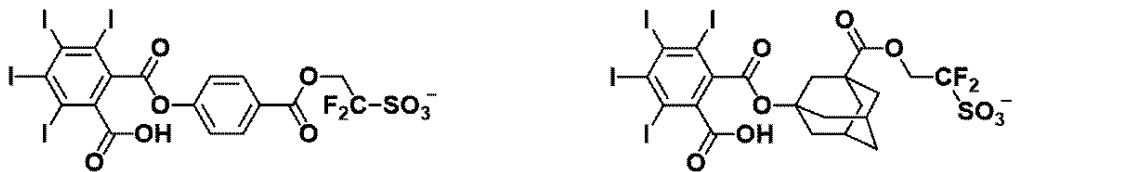
10



20



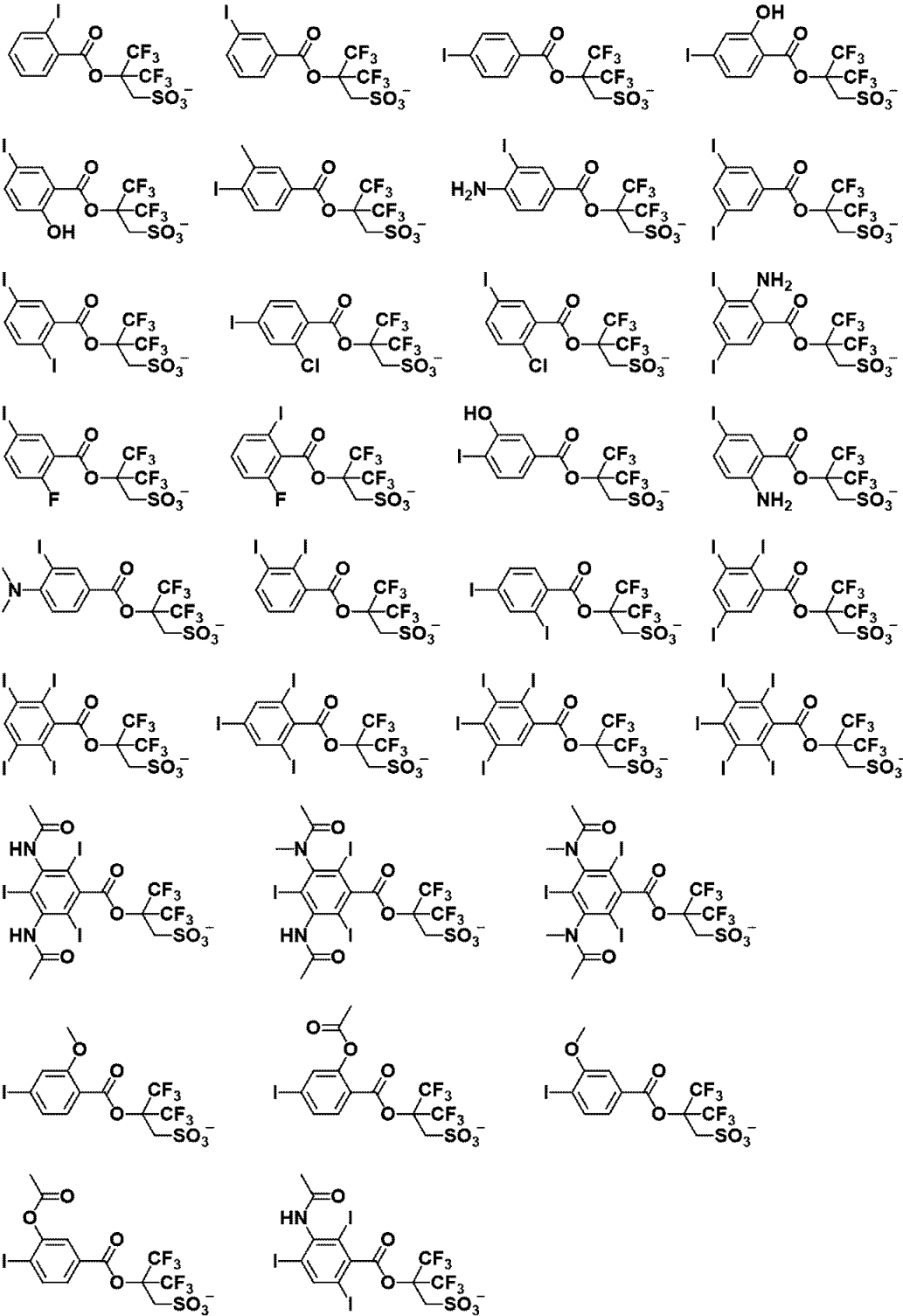
30



40

【 0 0 9 6 】

【化 5 8】



【 0 0 9 7 】

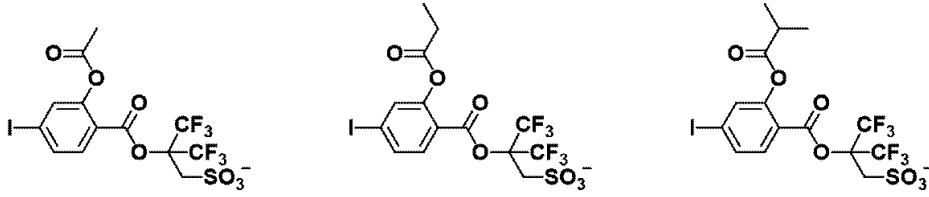
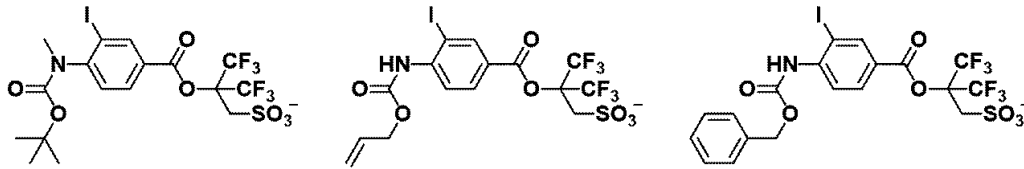
10

20

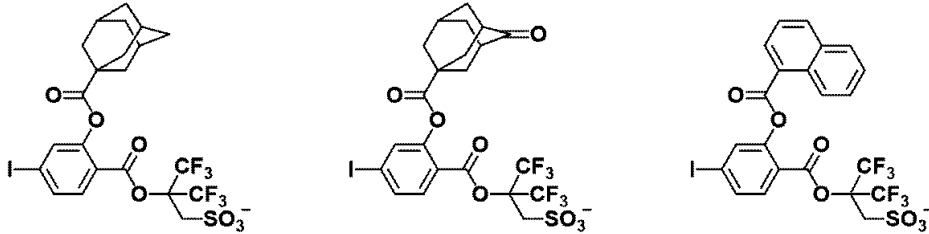
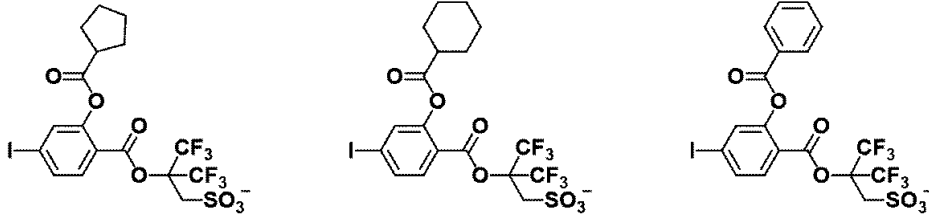
30

40

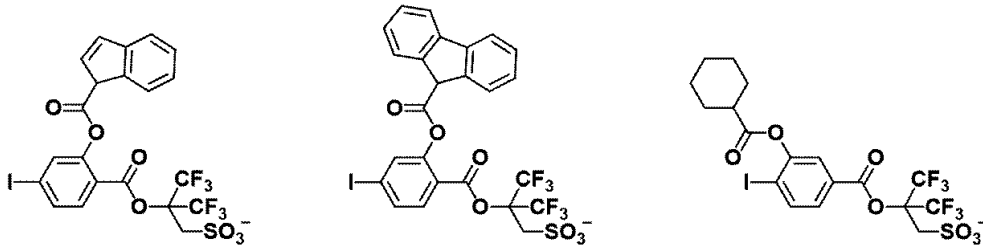
【化 5 9】



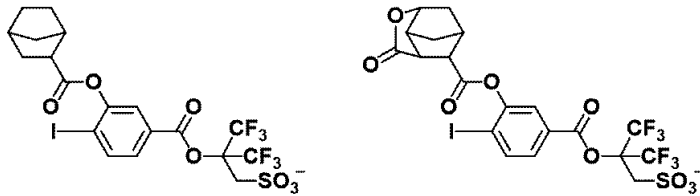
10



20



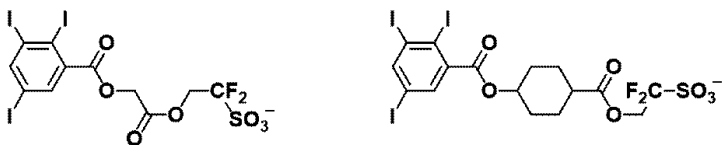
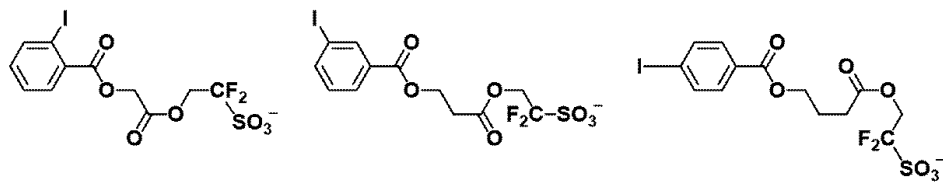
30



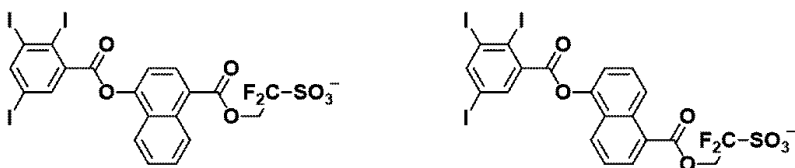
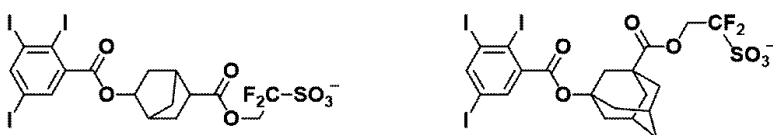
40

【 0 0 9 8 】

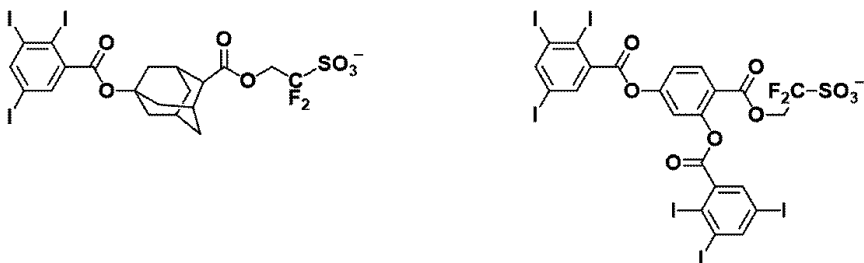
【化 6 0】



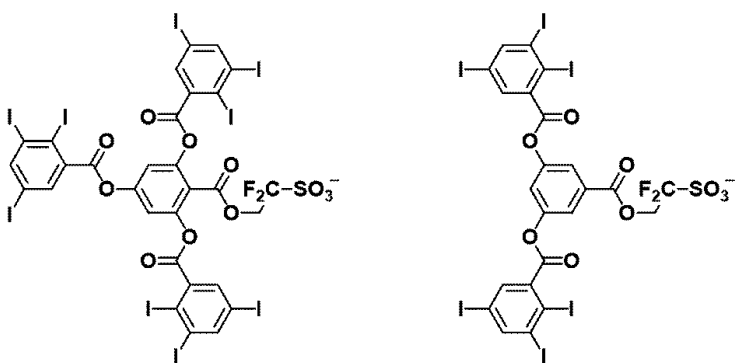
10



20



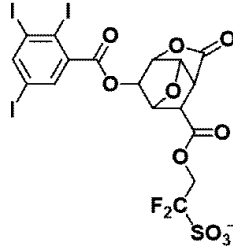
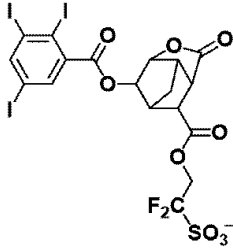
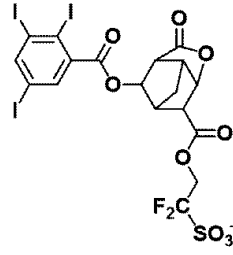
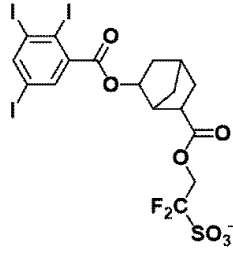
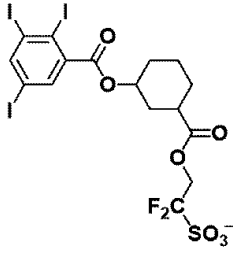
30



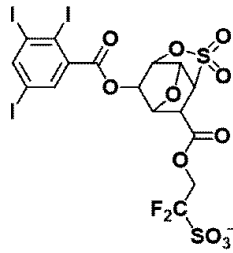
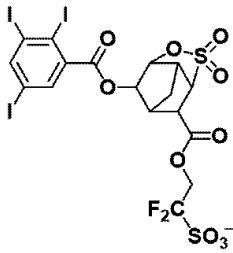
40

【 0 0 9 9】

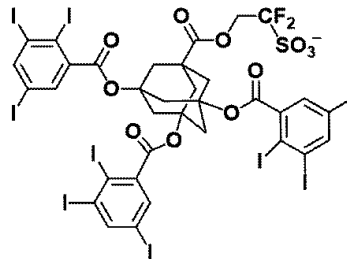
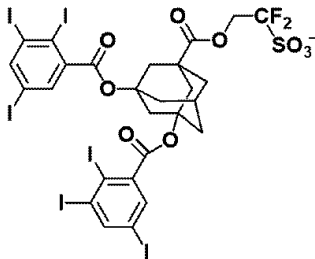
【化 6 1】



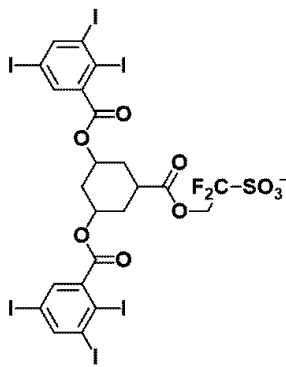
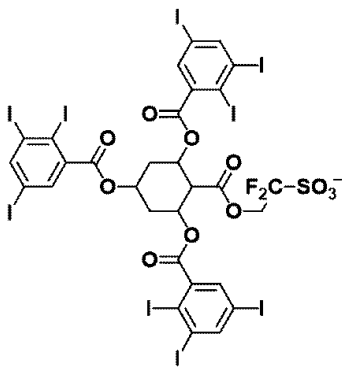
10



20



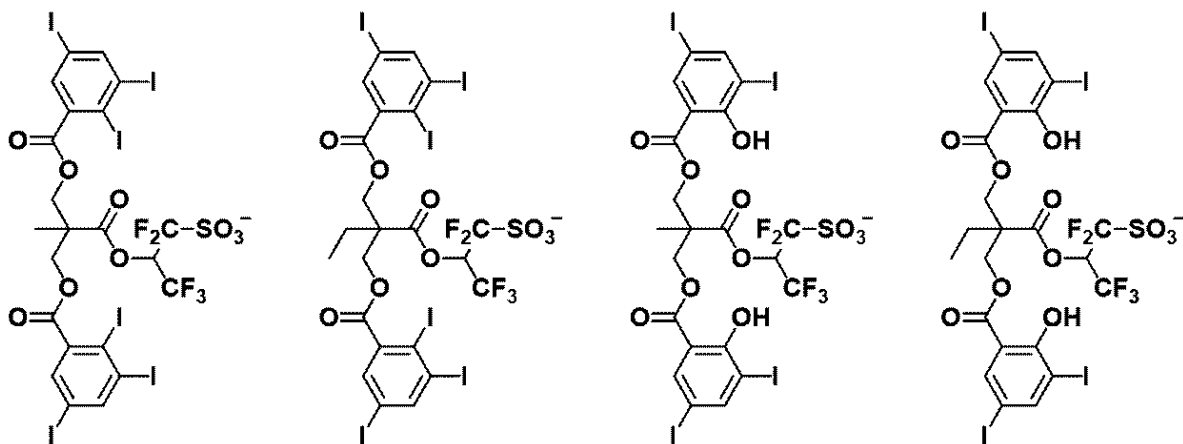
30



40

【 0 1 0 0 】

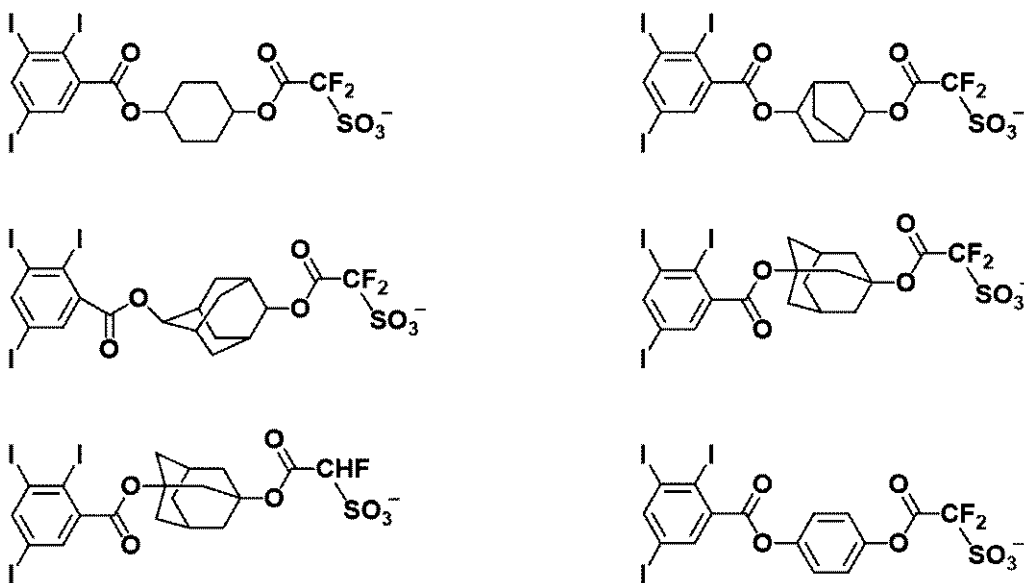
【化 6 2】



10

【 0 1 0 1】

【化 6 3】



20

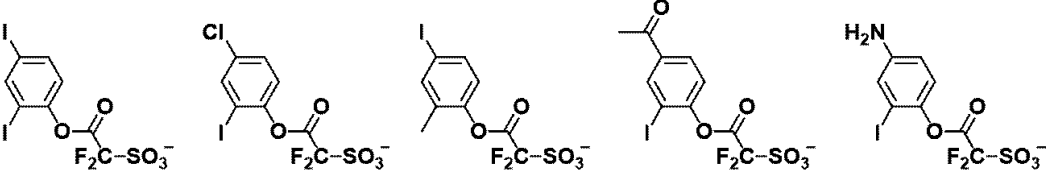
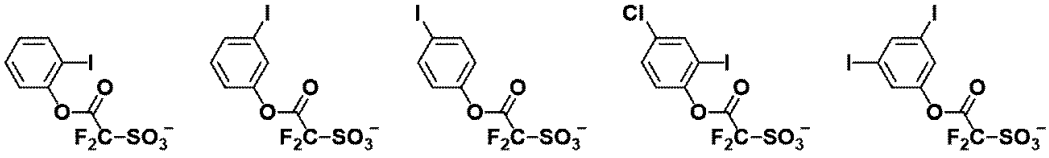
30

【 0 1 0 2】

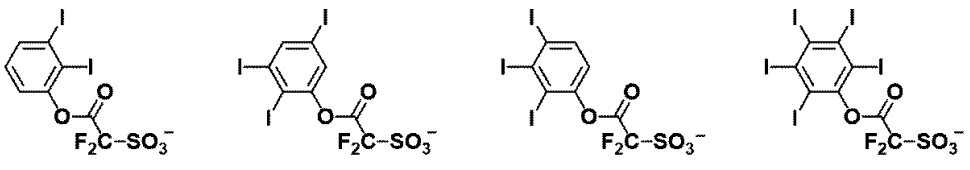
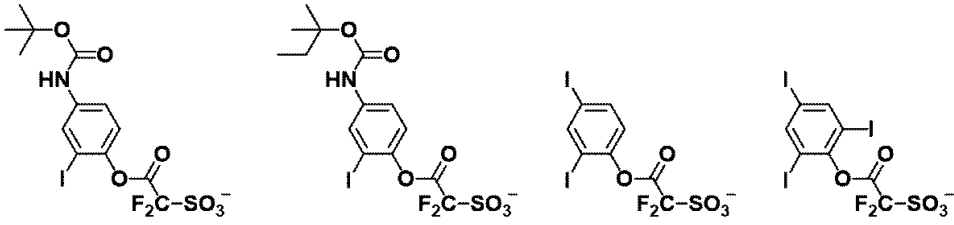
40

50

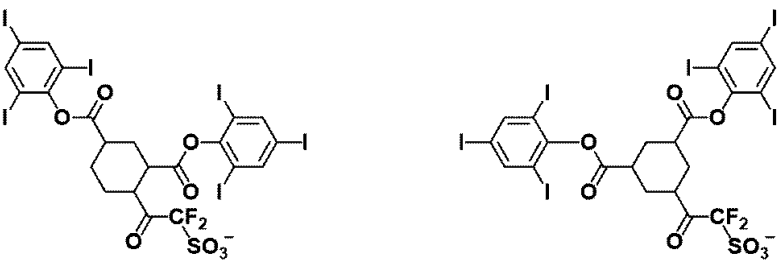
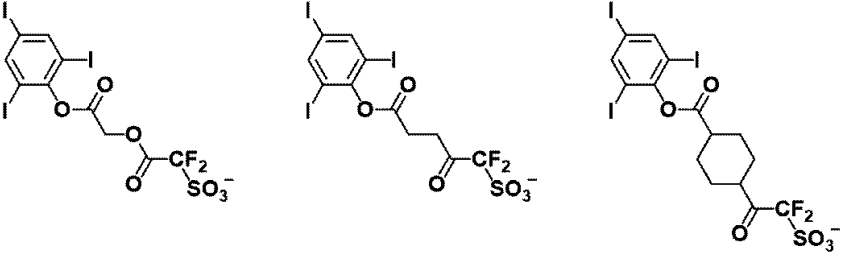
【化 6 4】



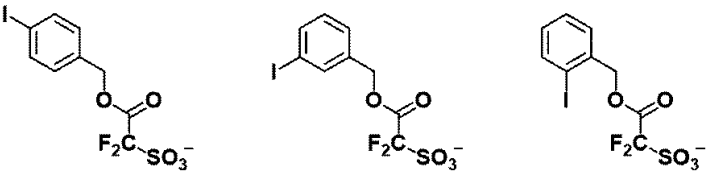
10



20



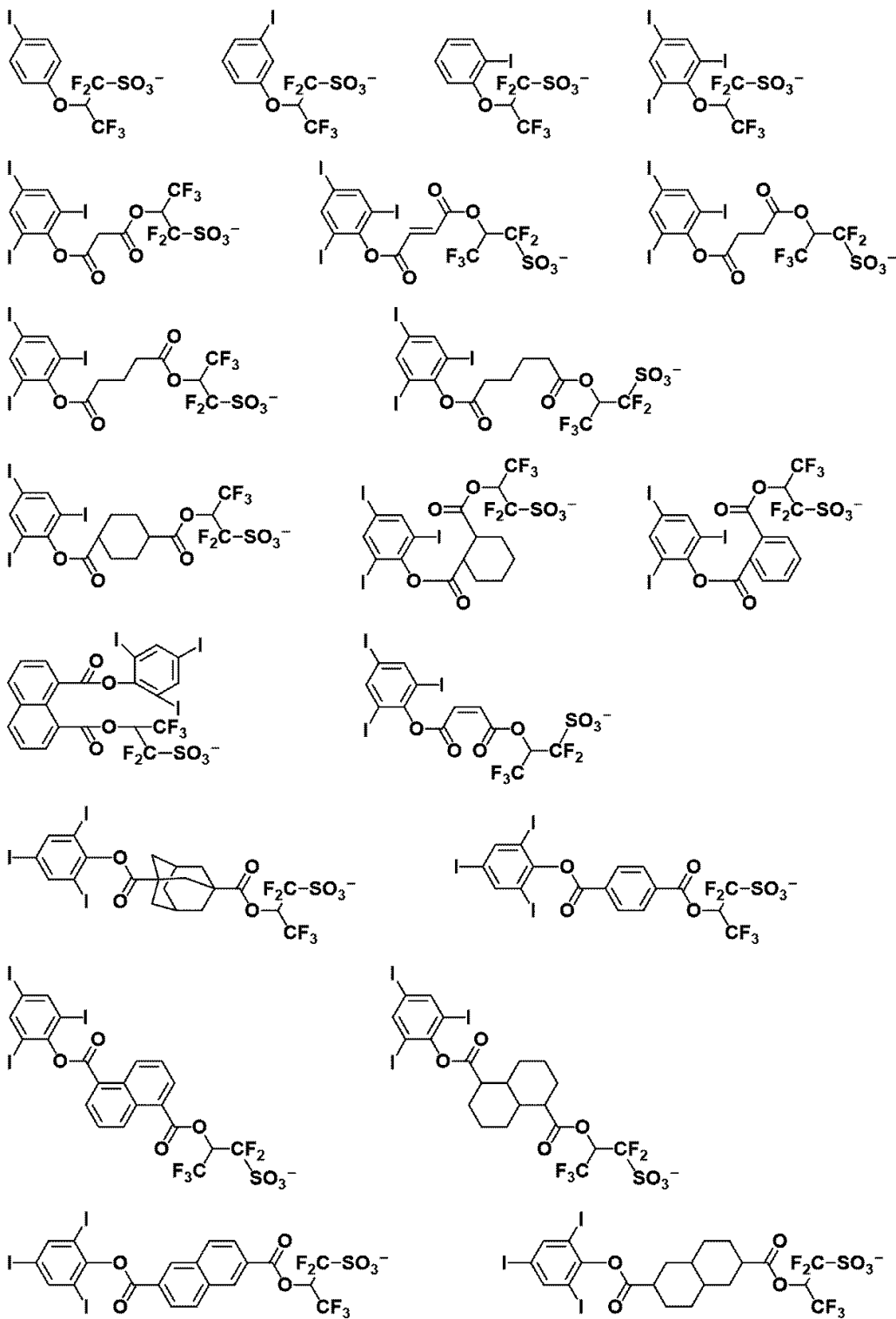
30



40

【 0 1 0 3】

【化 6 5】



【 0 1 0 4】

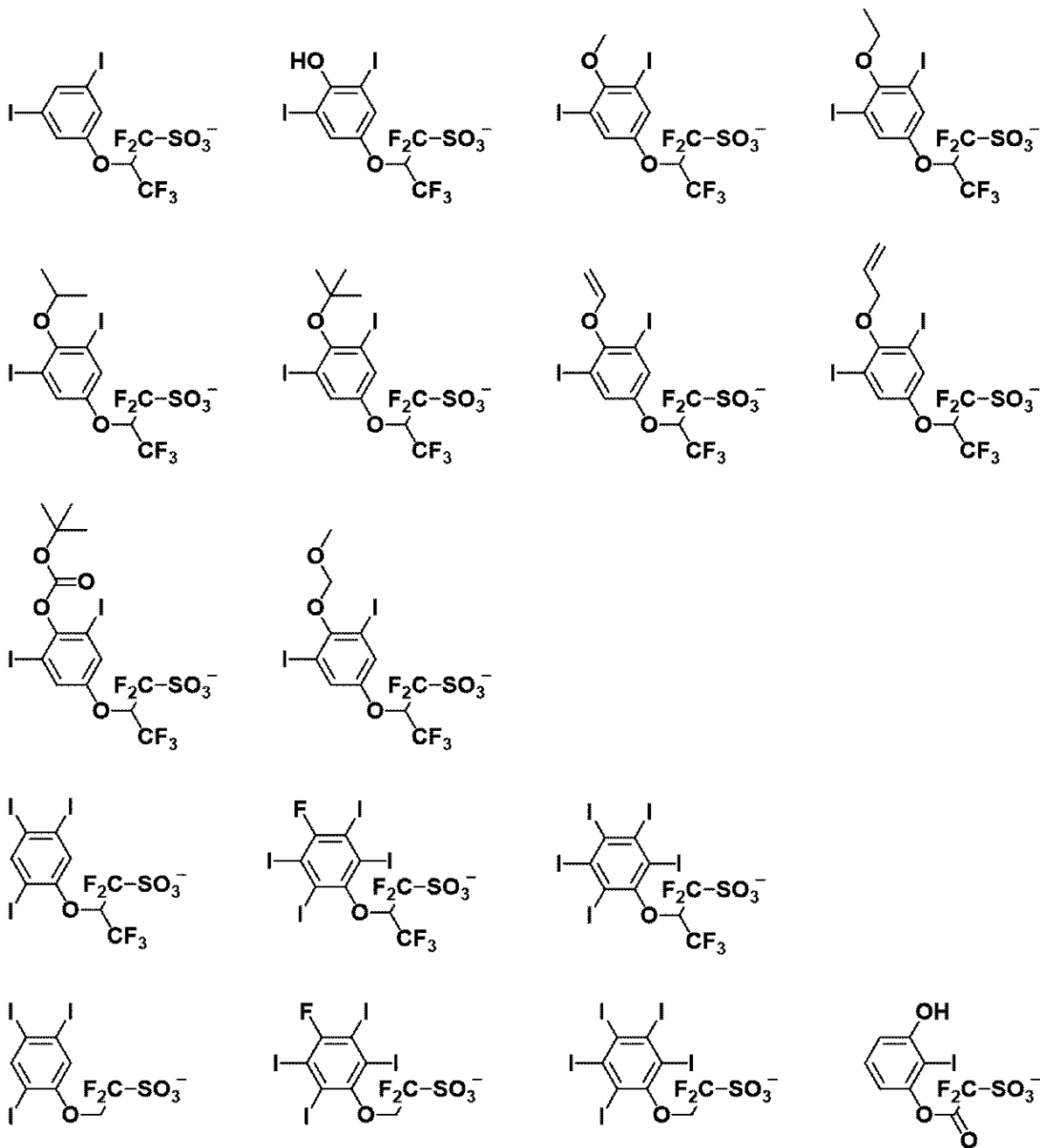
10

20

30

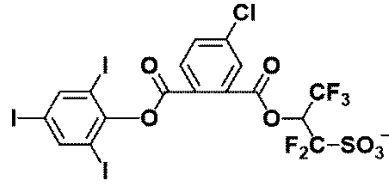
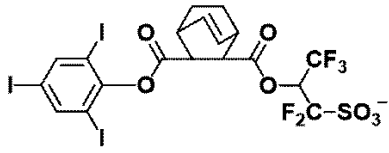
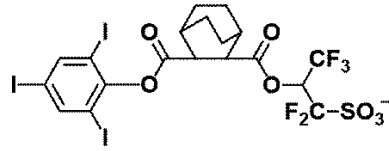
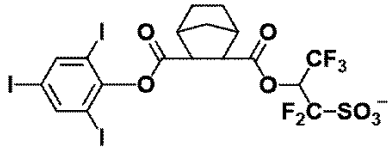
40

【化 6 6】

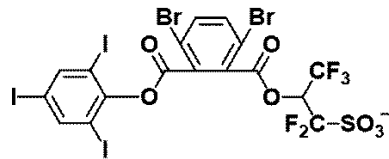
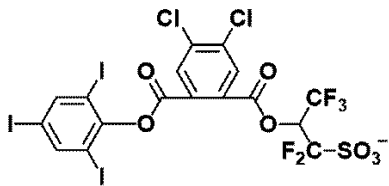
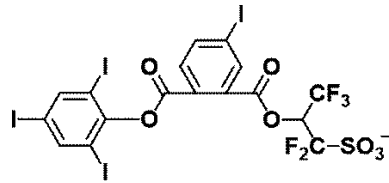
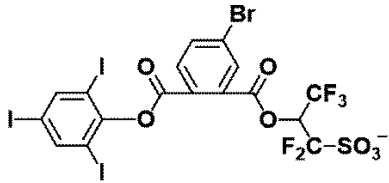


【 0 1 0 5 】

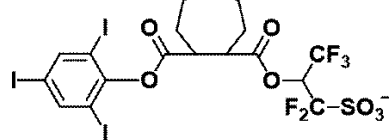
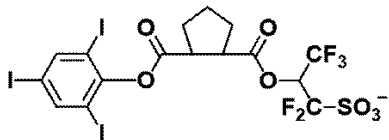
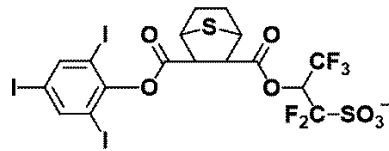
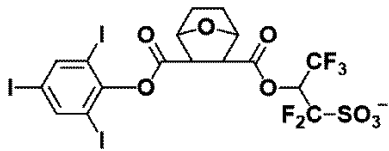
【化 6 7】



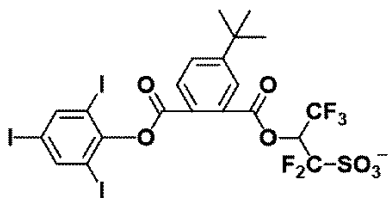
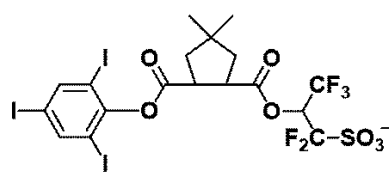
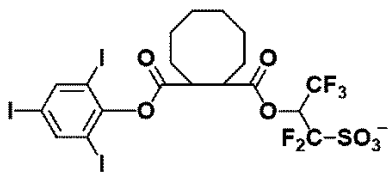
10



20



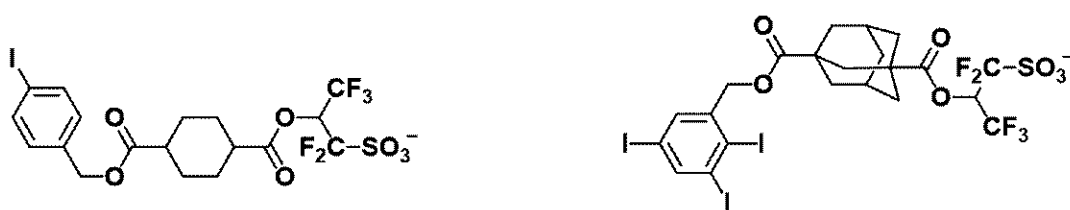
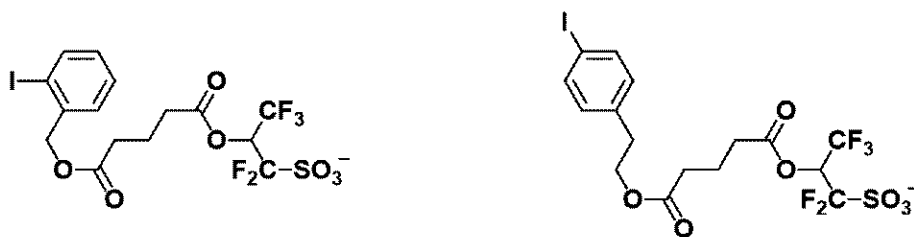
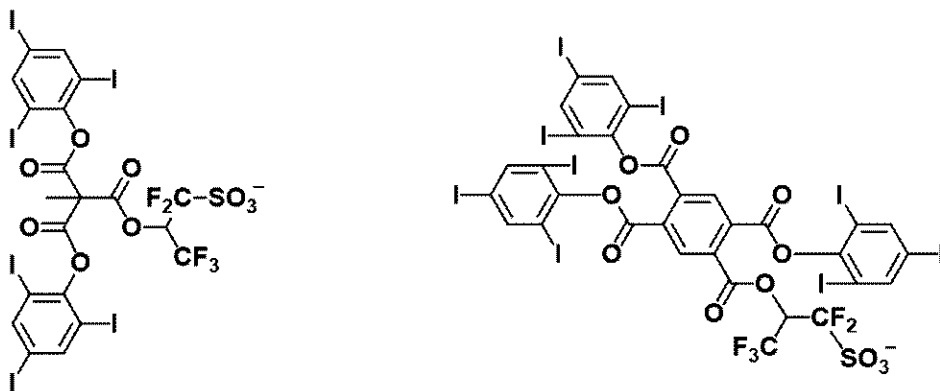
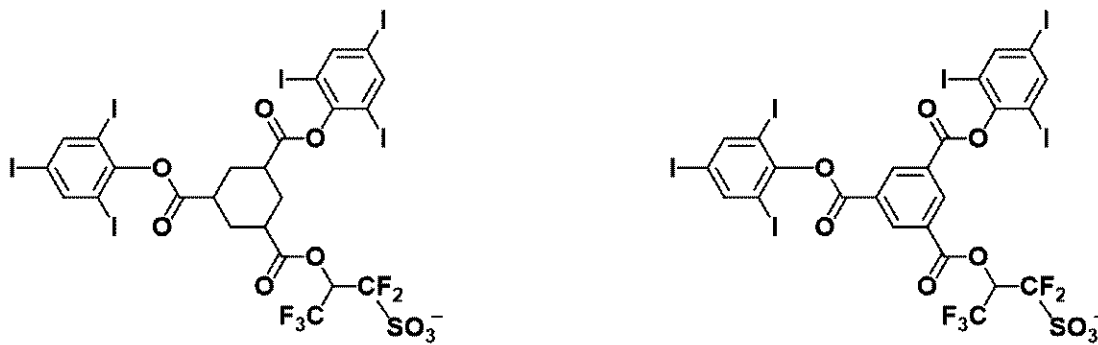
30



40

【 0 1 0 6】

【化68】



【0107】

10

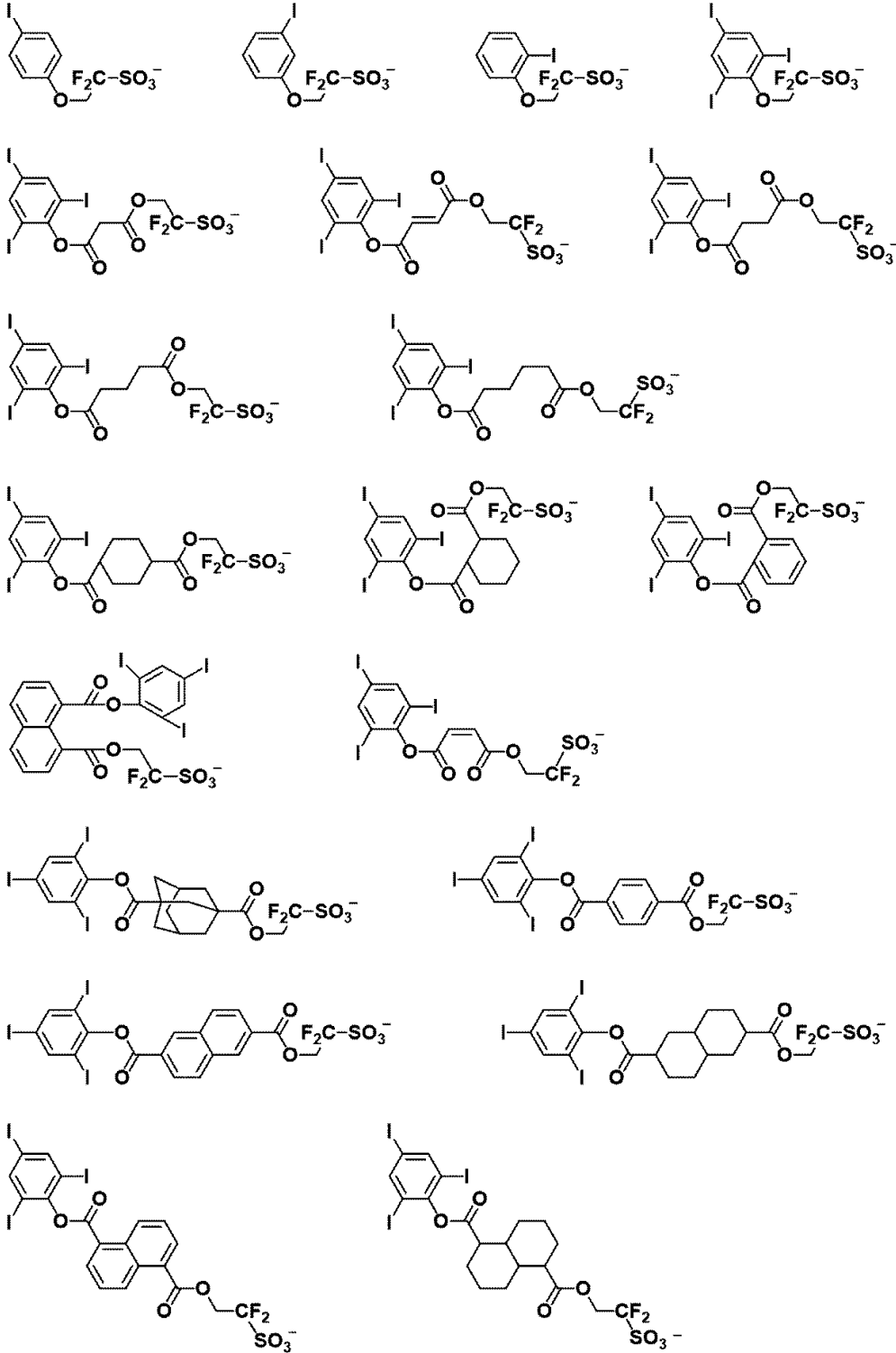
20

30

40

50

【化 6 9】



10

20

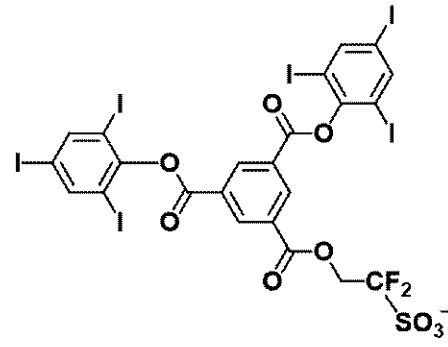
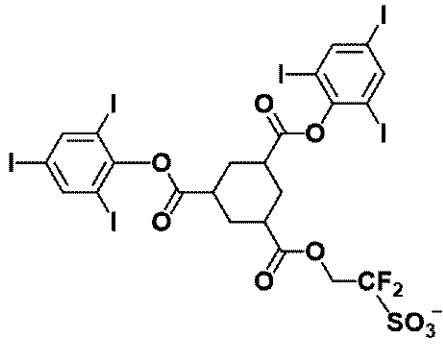
30

40

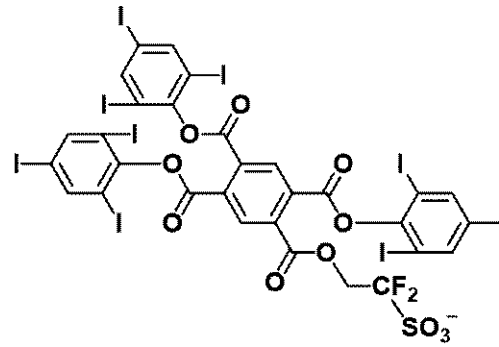
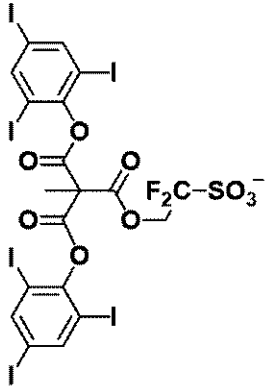
【 0 1 0 8 】

50

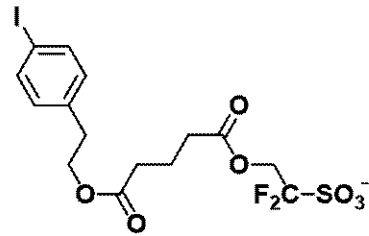
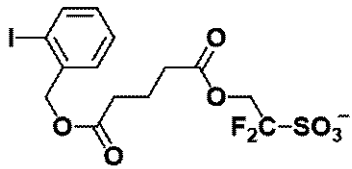
【化 7 0】



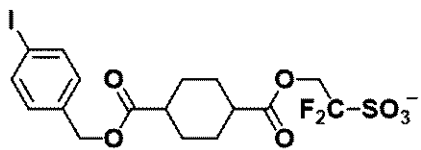
10



20



30

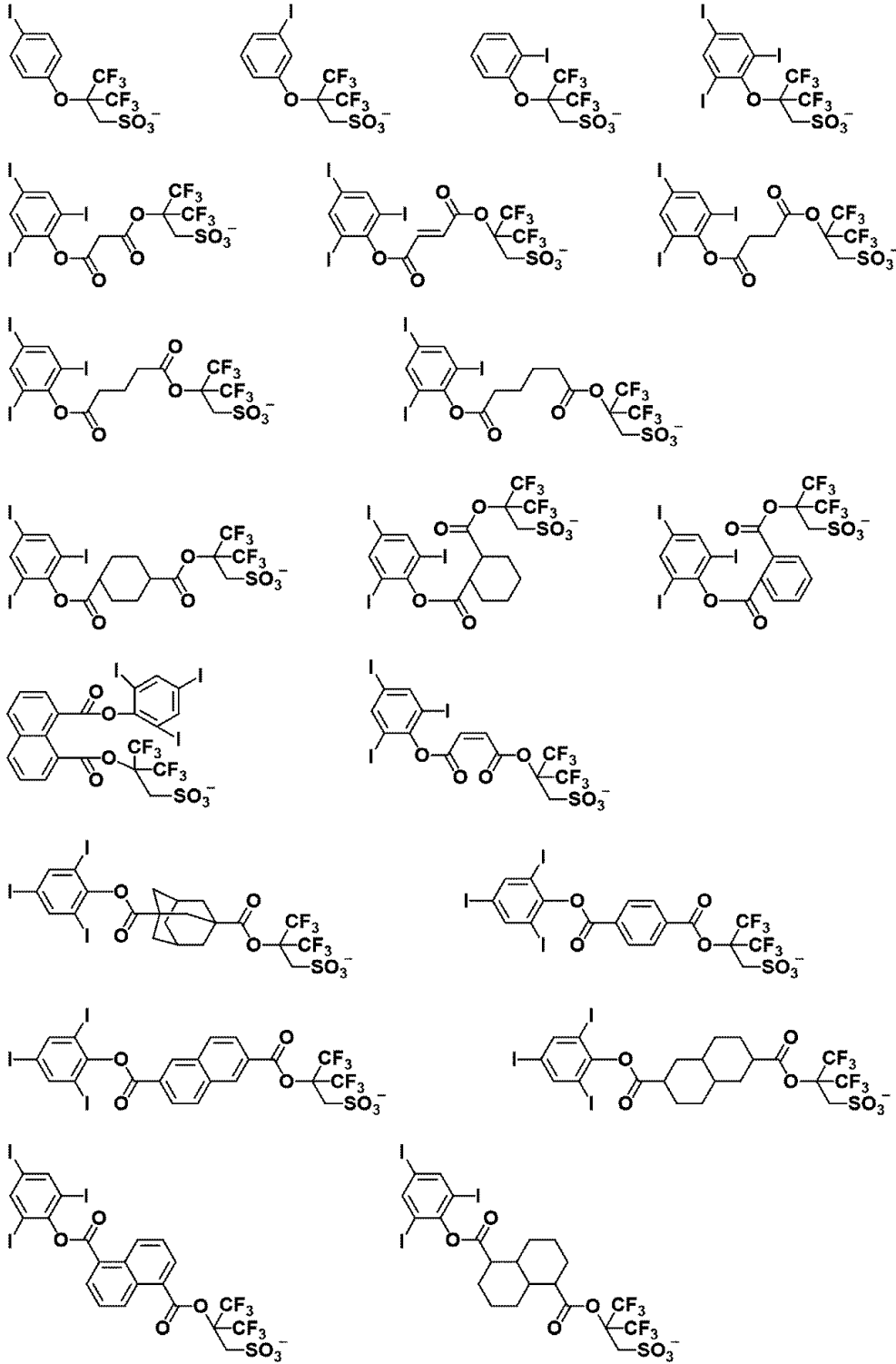


【 0 1 0 9】

40

50

【化 7 1】



10

20

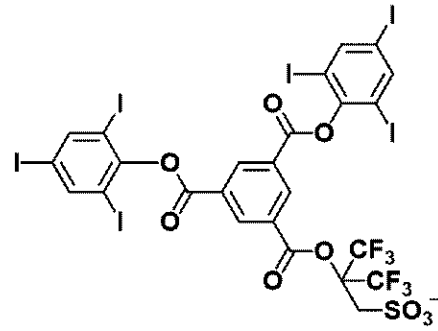
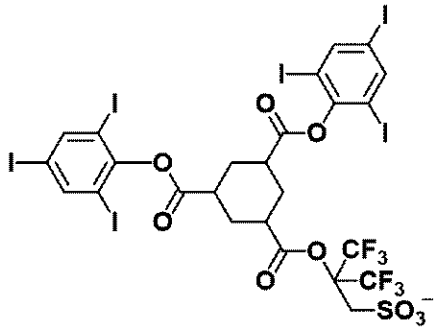
30

40

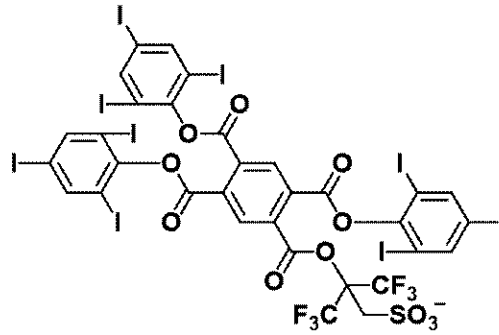
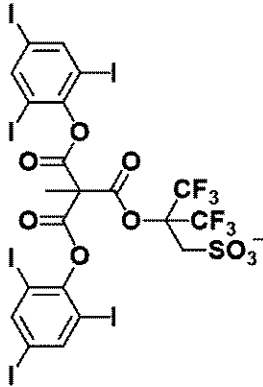
【 0 1 1 0 】

50

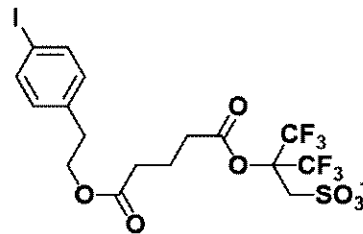
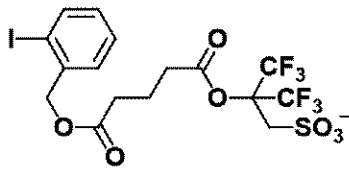
【化 7 2】



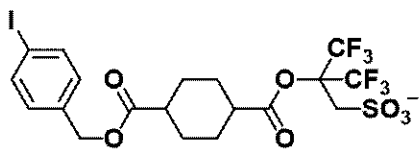
10



20



30

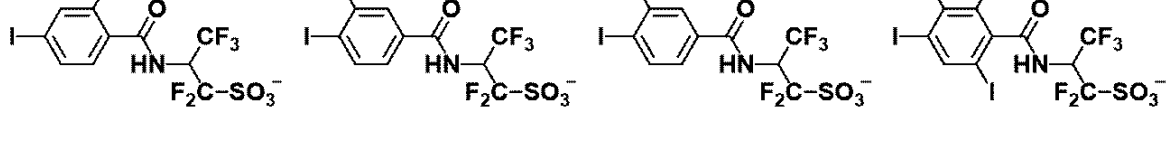
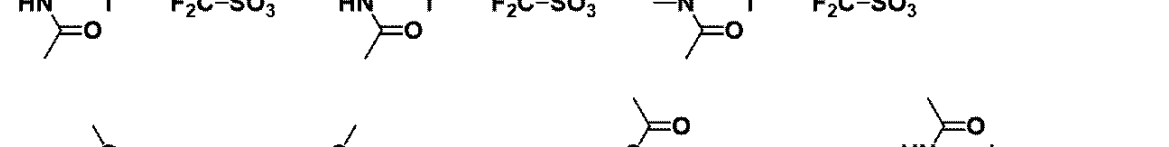
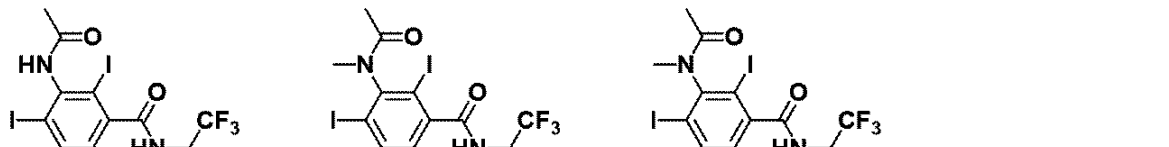
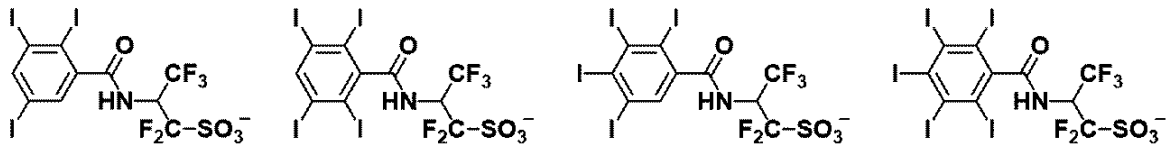
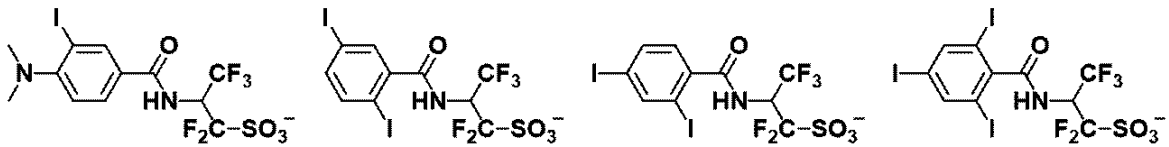
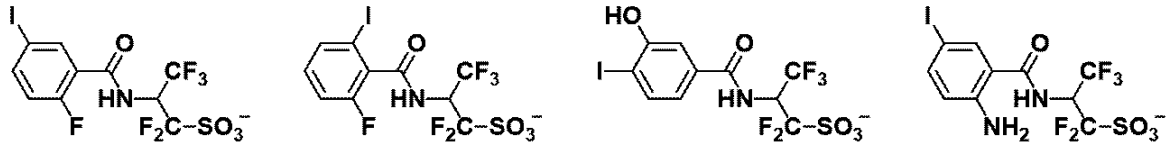
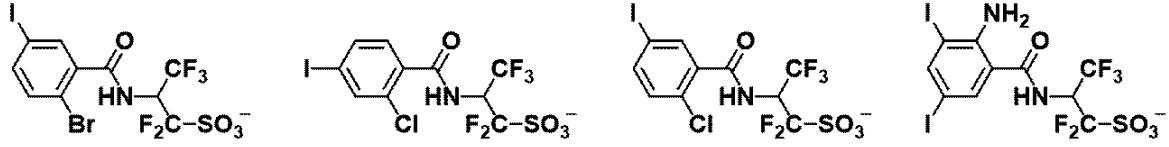
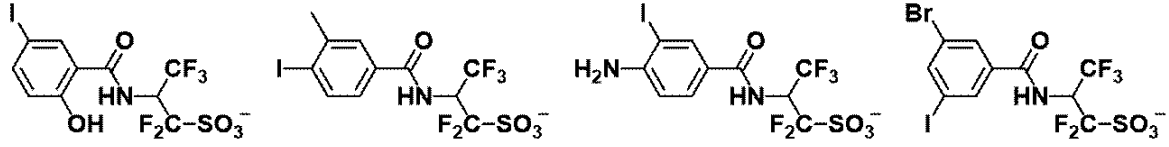
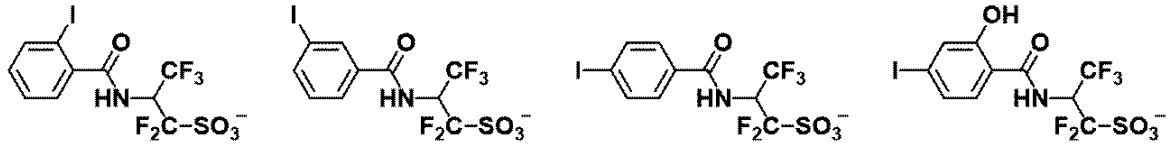


【 0 1 1 1】

40

50

【化 7 3】



【 0 1 1 2 】

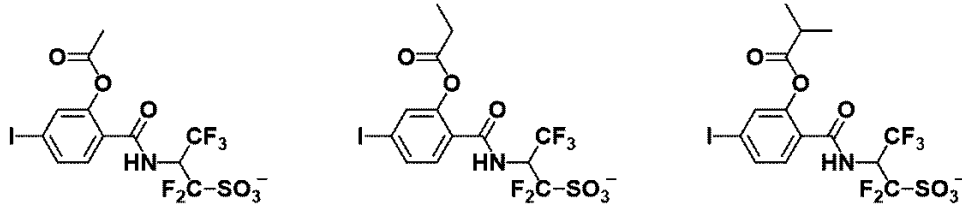
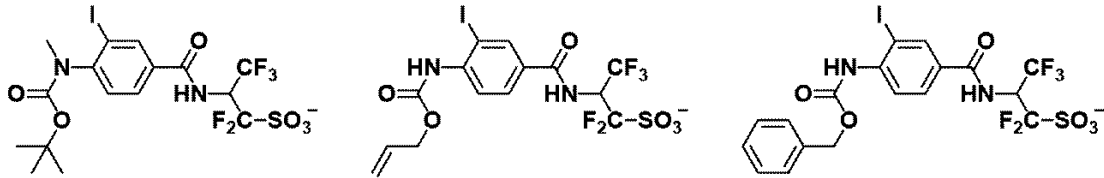
10

20

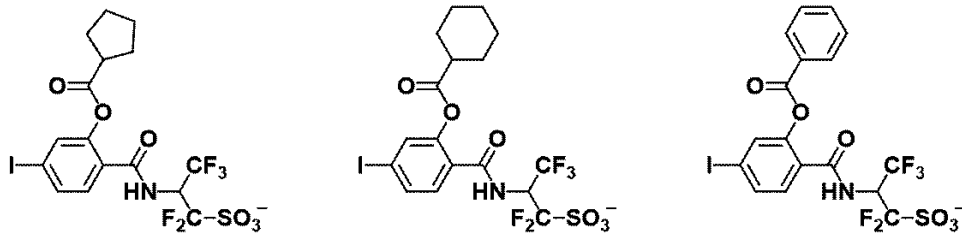
30

40

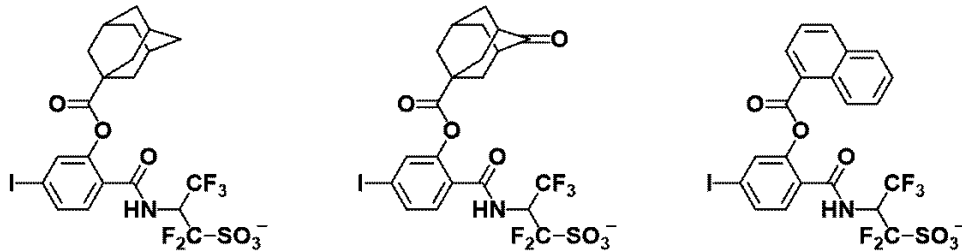
【化 7 4】



10



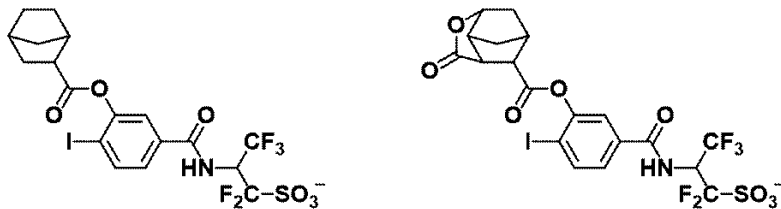
20



30



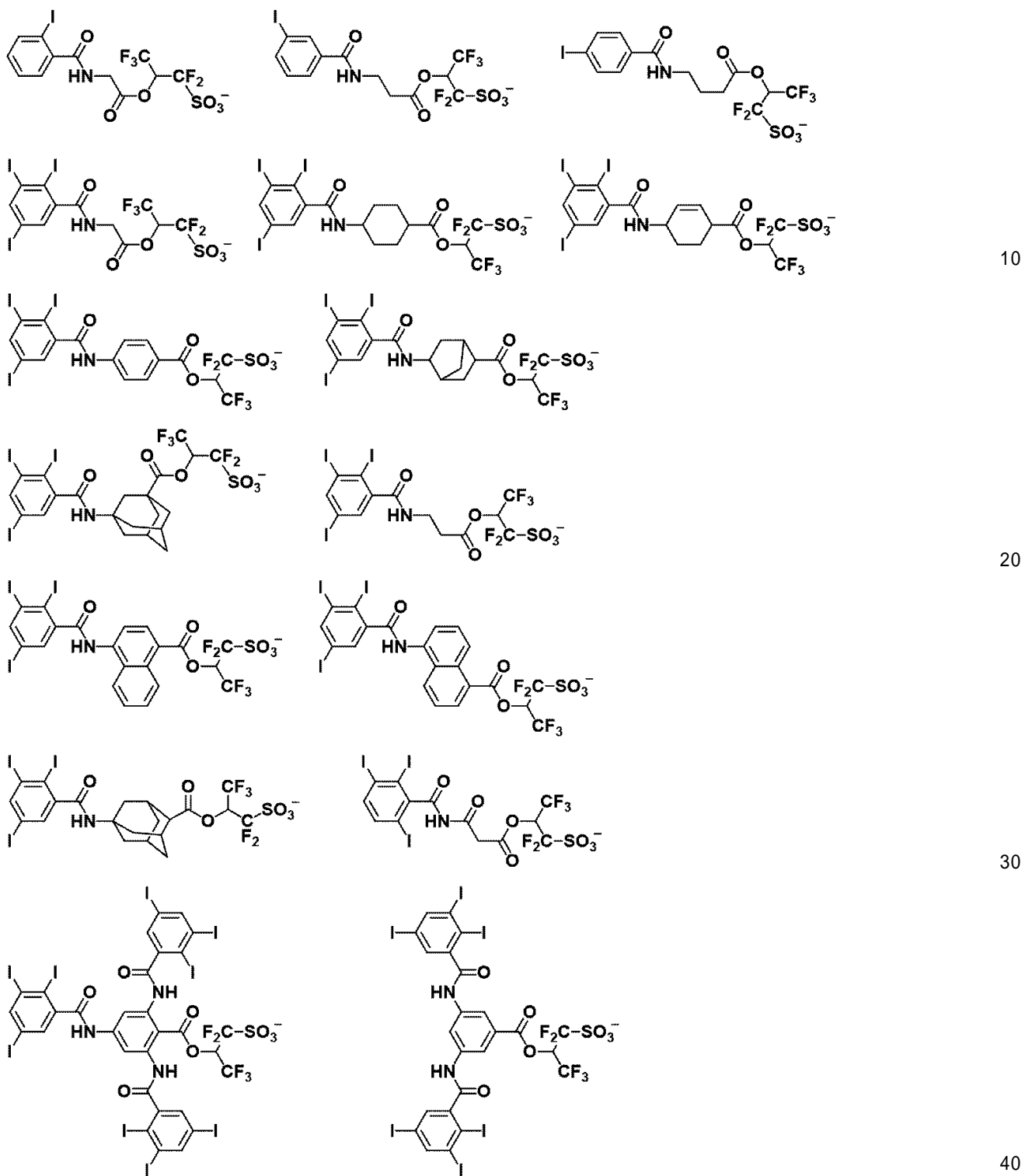
40



【 0 1 1 3 】

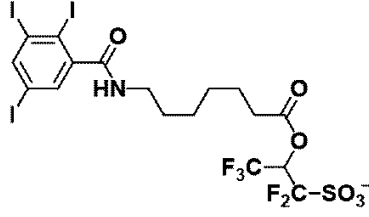
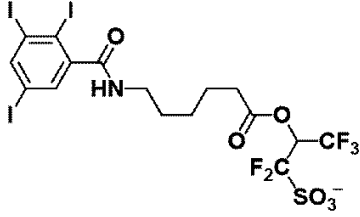
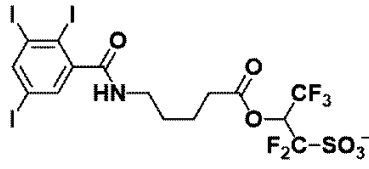
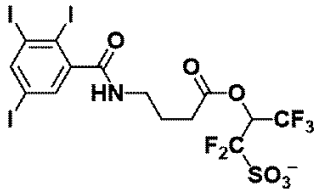
50

【化 7 5】

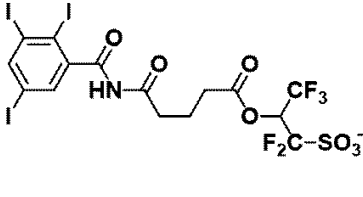
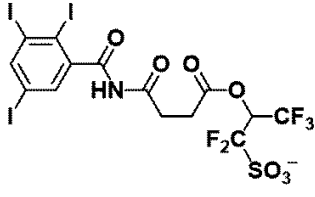
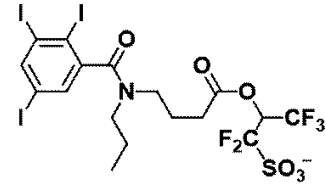
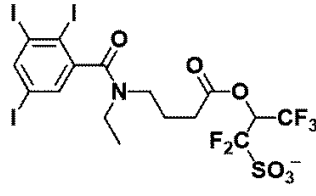
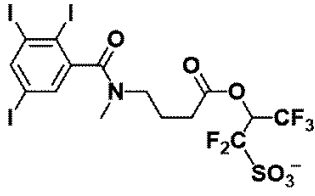


【 0 1 1 4】

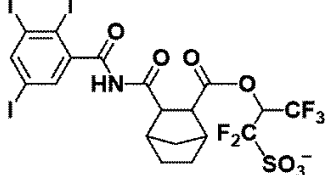
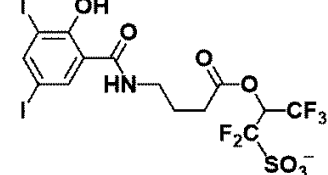
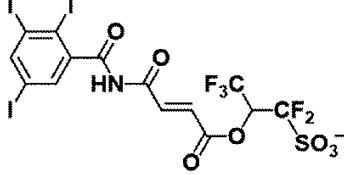
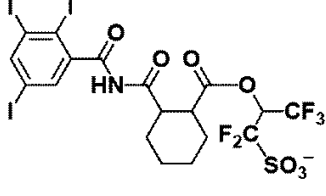
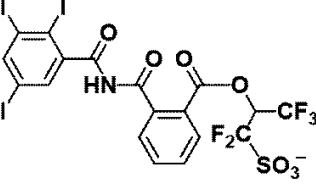
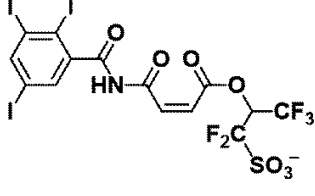
【化 7 6】



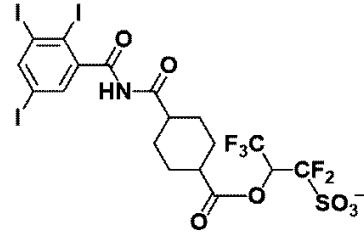
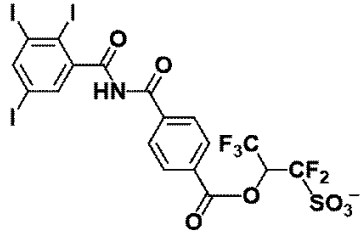
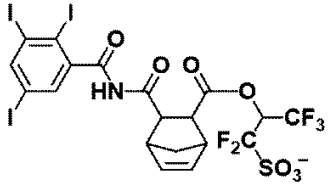
10



20



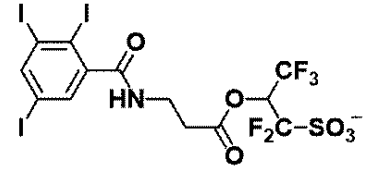
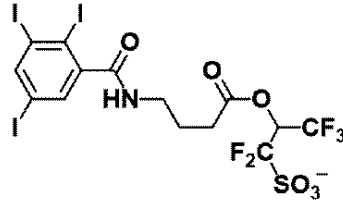
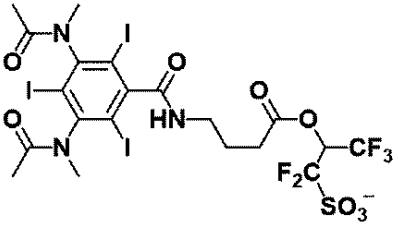
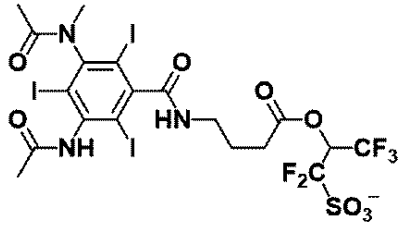
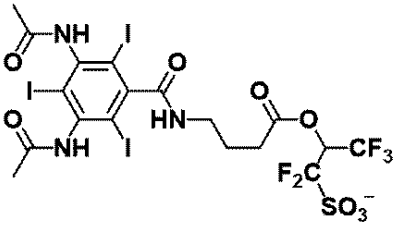
30



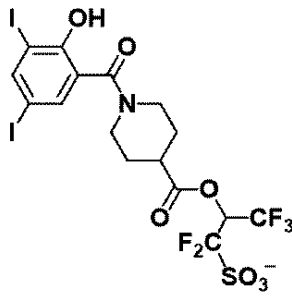
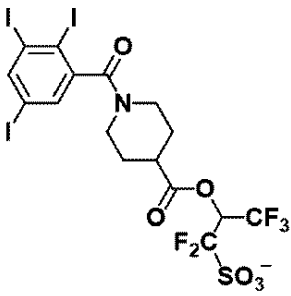
40

【 0 1 1 5】

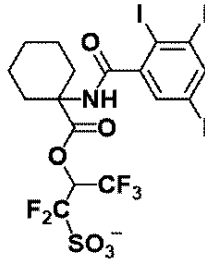
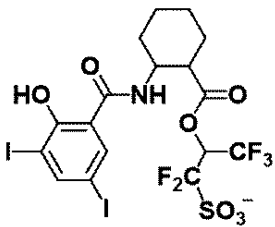
【化 7 7】



10



20



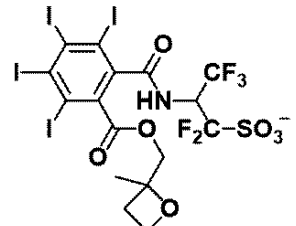
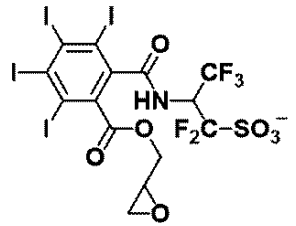
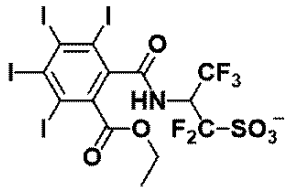
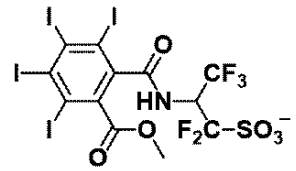
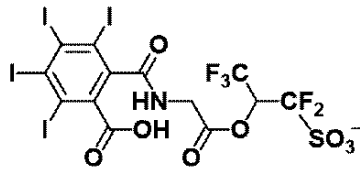
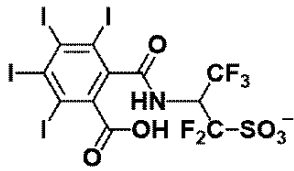
30

【 0 1 1 6 】

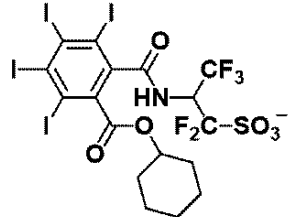
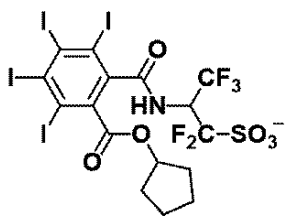
40

50

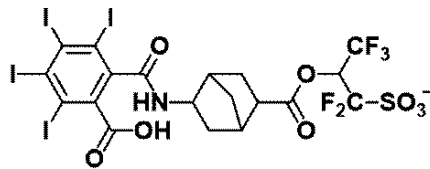
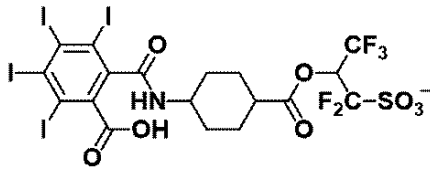
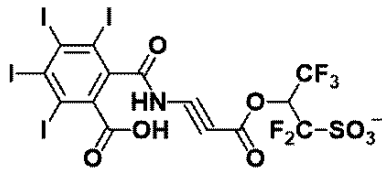
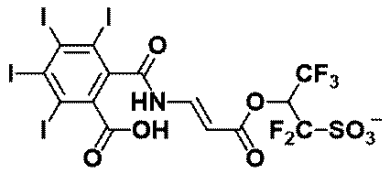
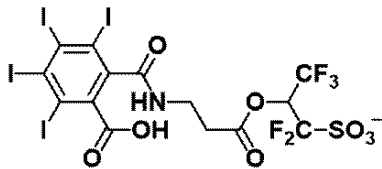
【化 7 8】



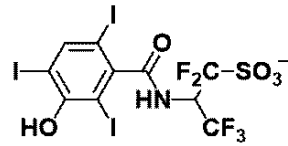
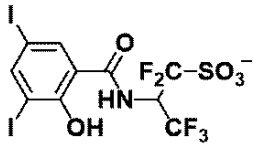
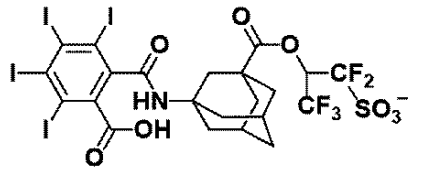
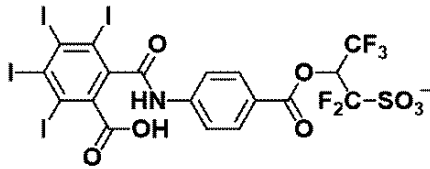
10



20



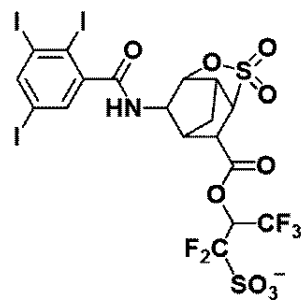
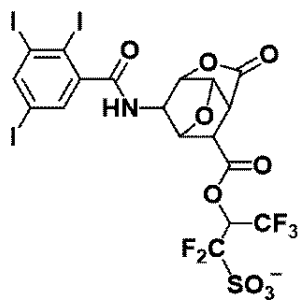
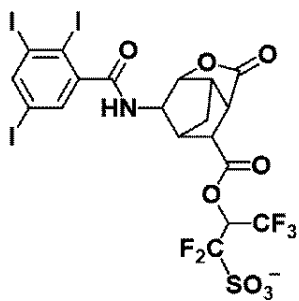
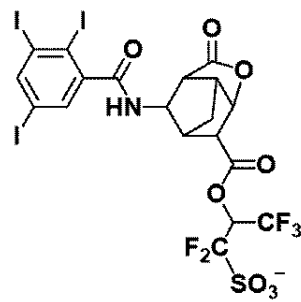
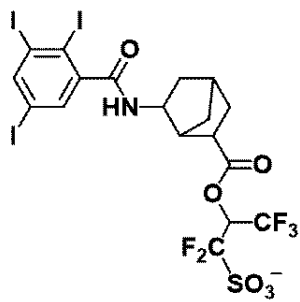
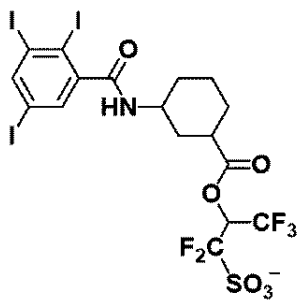
30



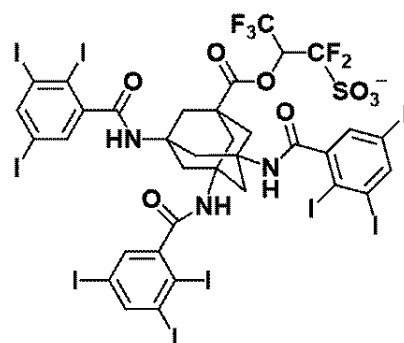
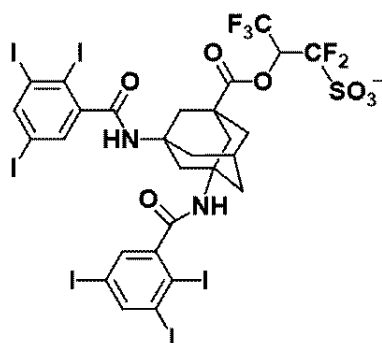
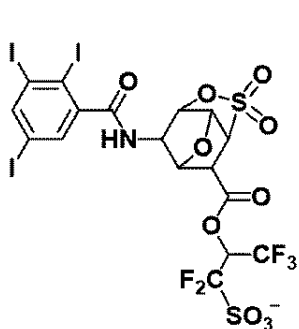
40

【 0 1 1 7】

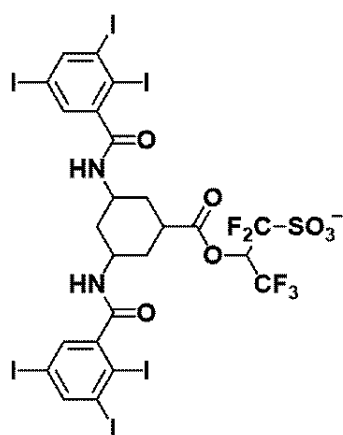
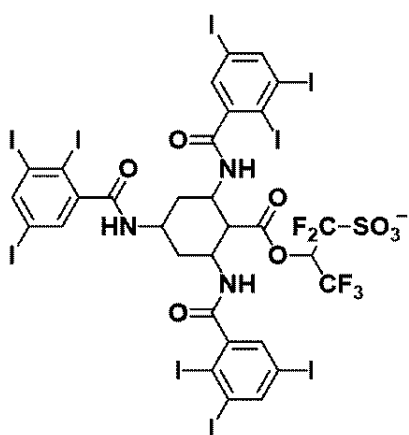
【化 7 9】



10



20



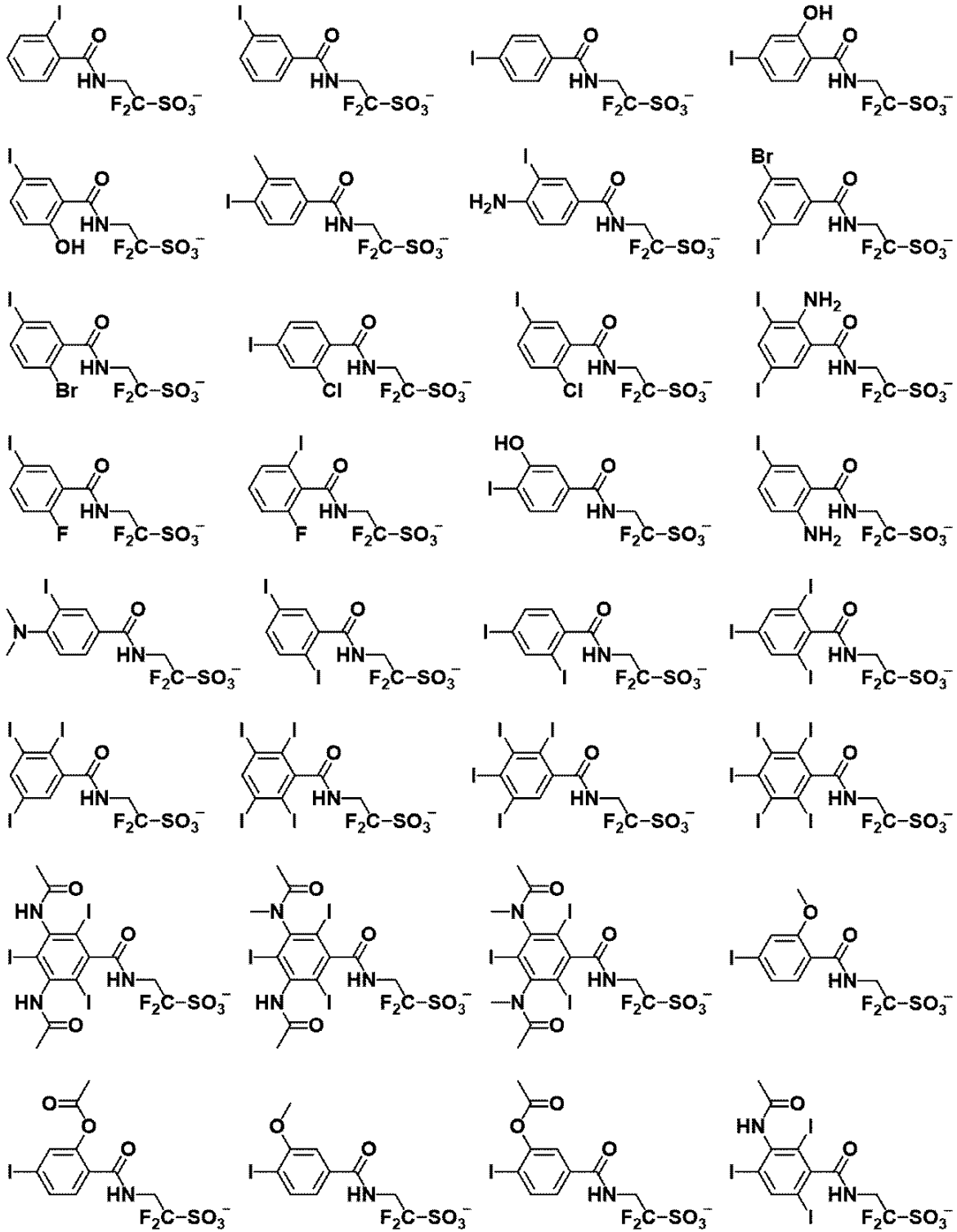
30

【 0 1 1 8 】

40

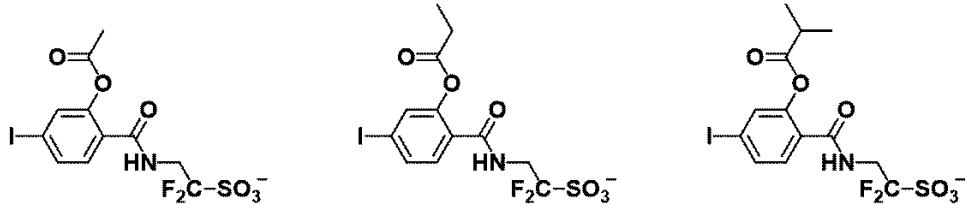
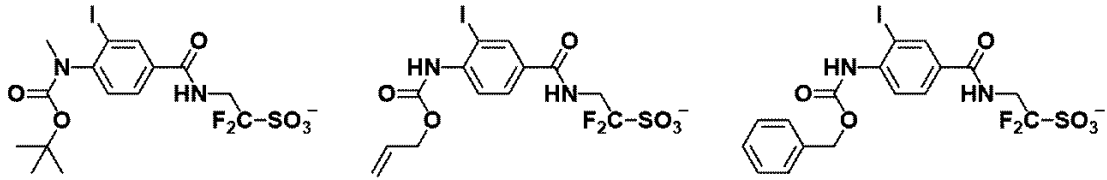
50

【化 8 0】

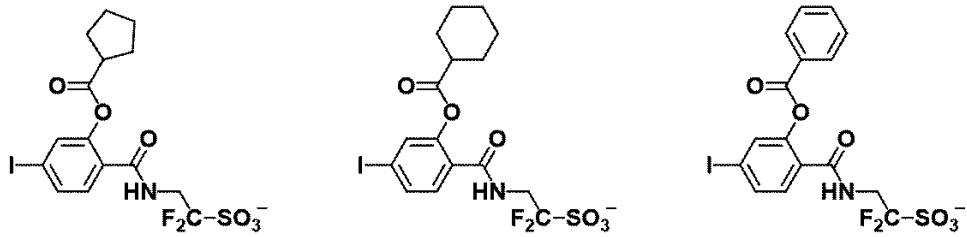


【 0 1 1 9】

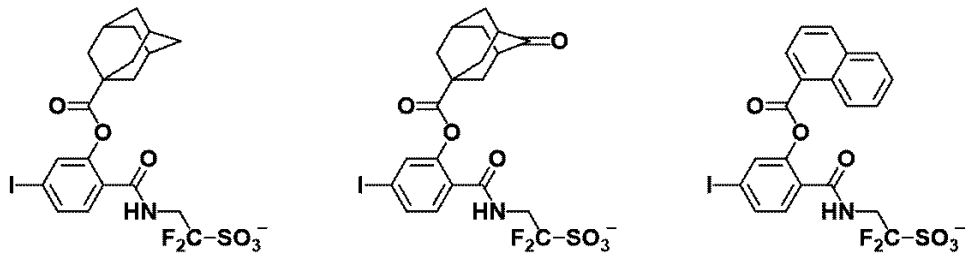
【化 8 1】



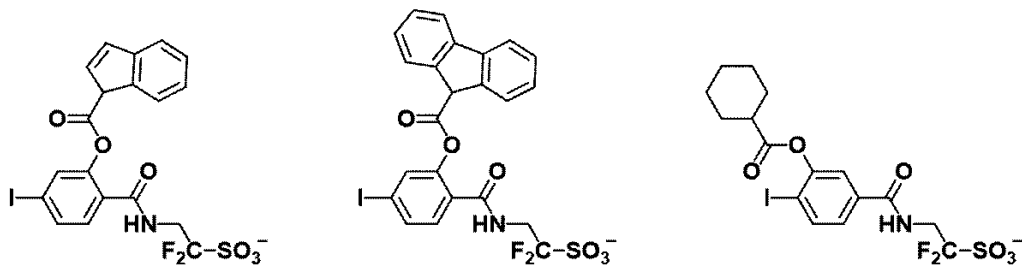
10



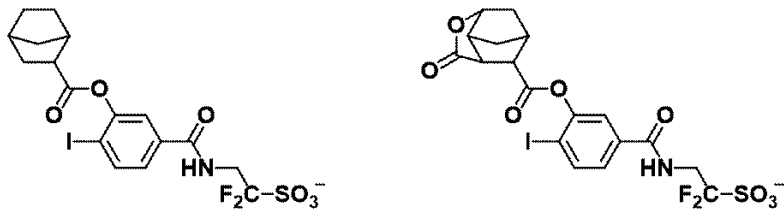
20



30

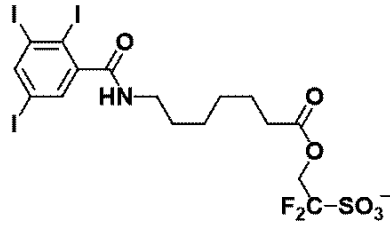
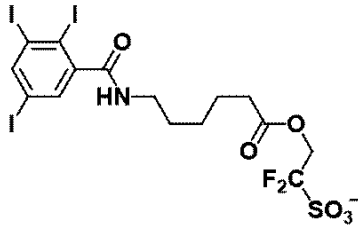
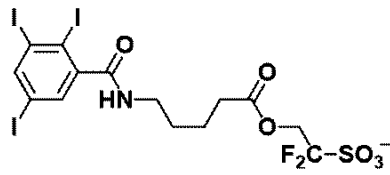
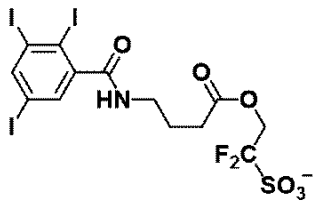


40

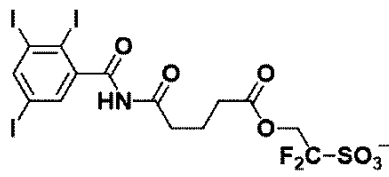
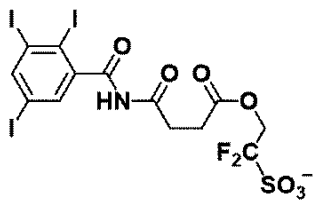
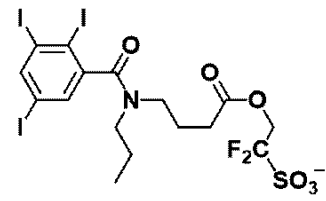
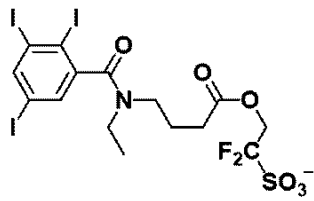
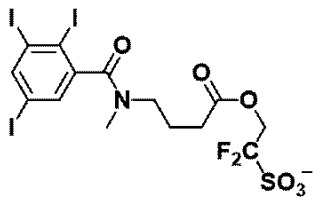


【 0 1 2 0 】

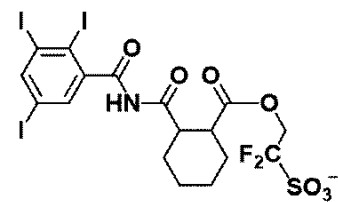
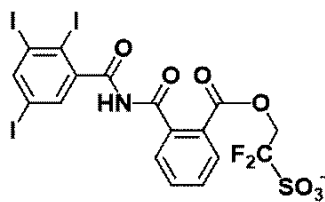
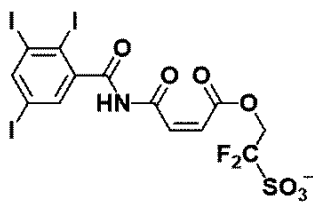
【化 8 3】



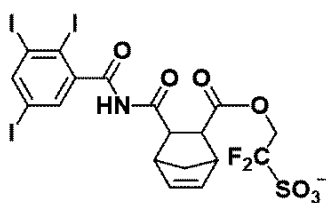
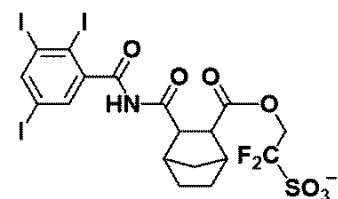
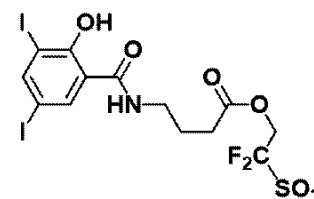
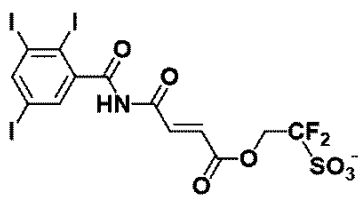
10



20



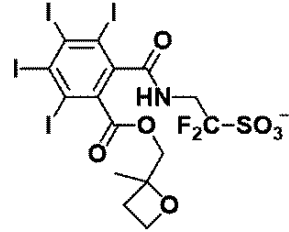
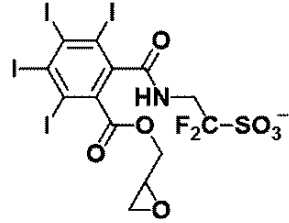
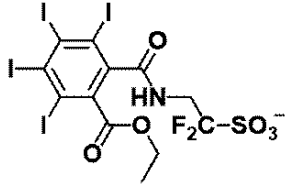
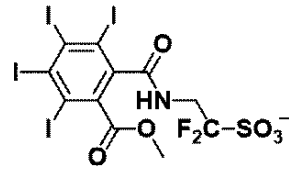
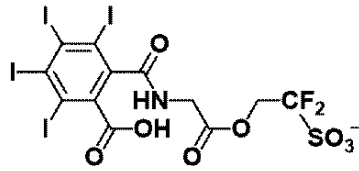
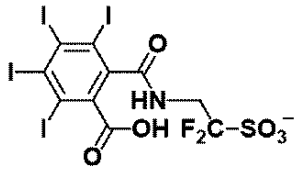
30



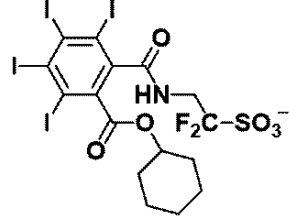
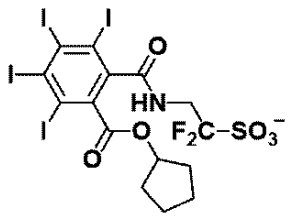
40

【 0 1 2 2】

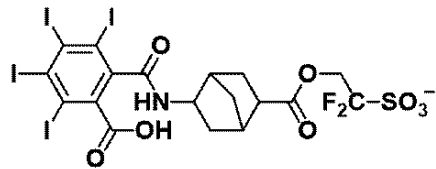
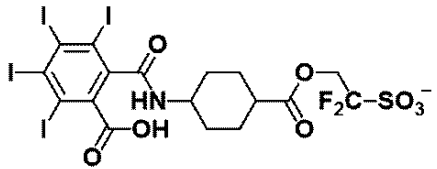
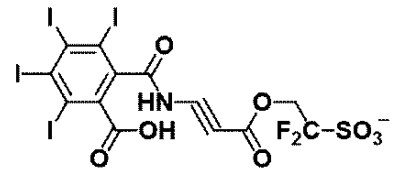
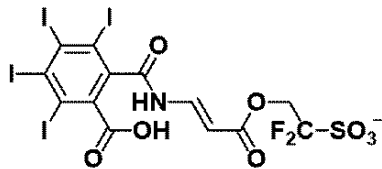
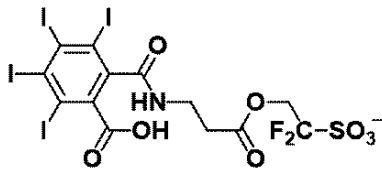
【化 8 4】



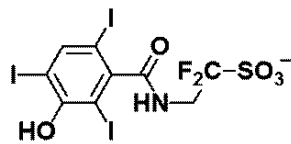
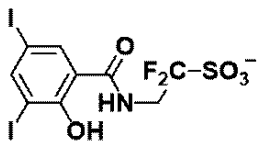
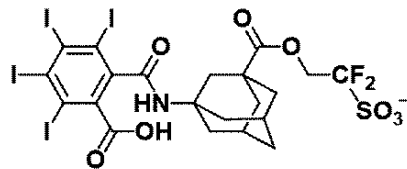
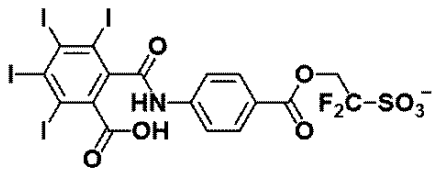
10



20



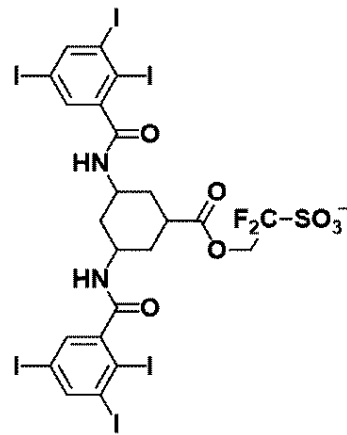
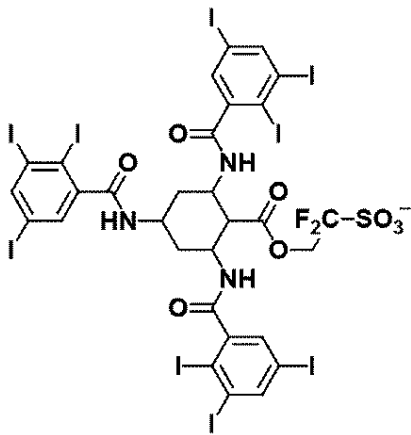
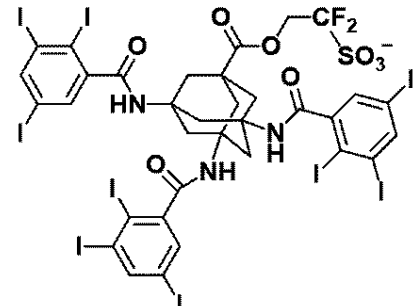
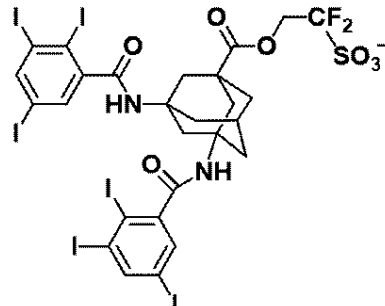
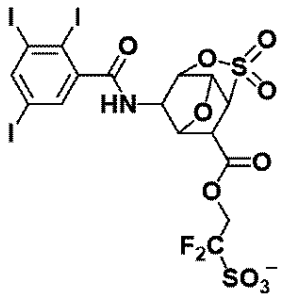
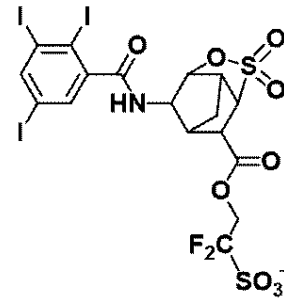
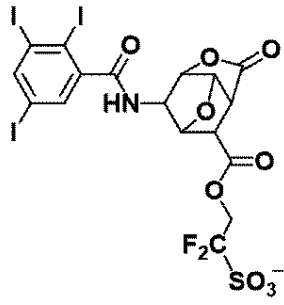
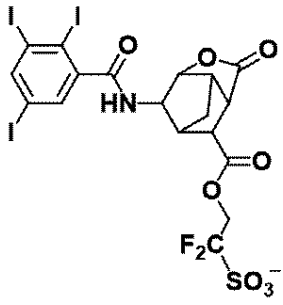
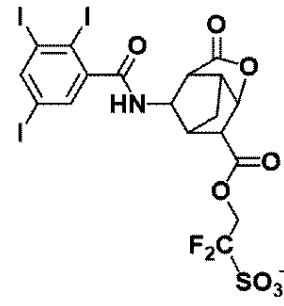
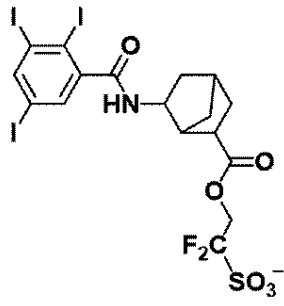
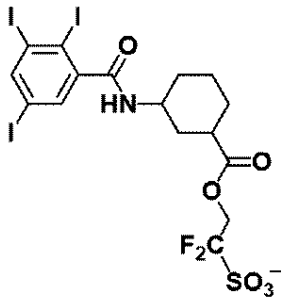
30



40

【 0 1 2 3 】

【化 8 5】



【 0 1 2 4 】

10

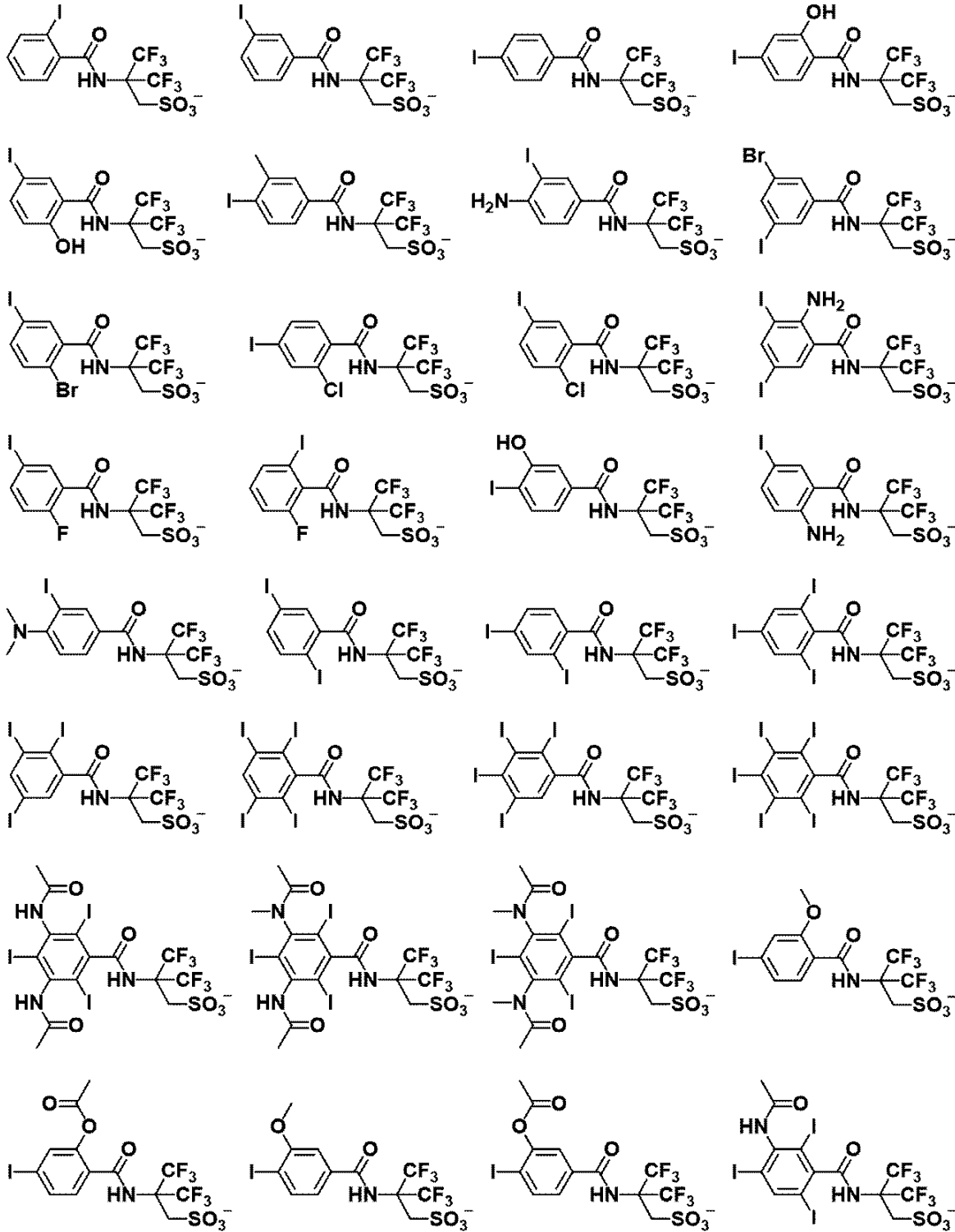
20

30

40

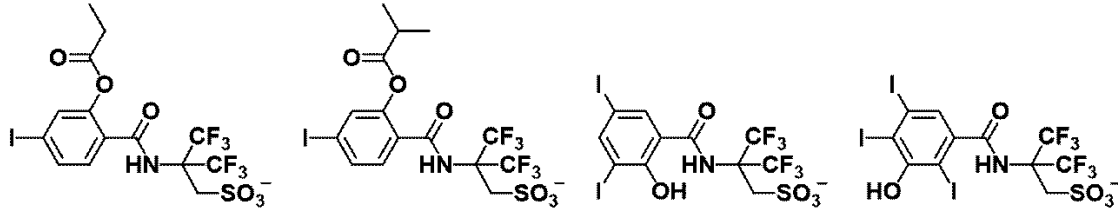
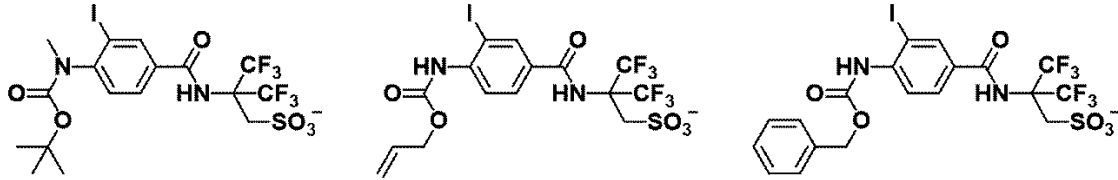
50

【化 8 6】

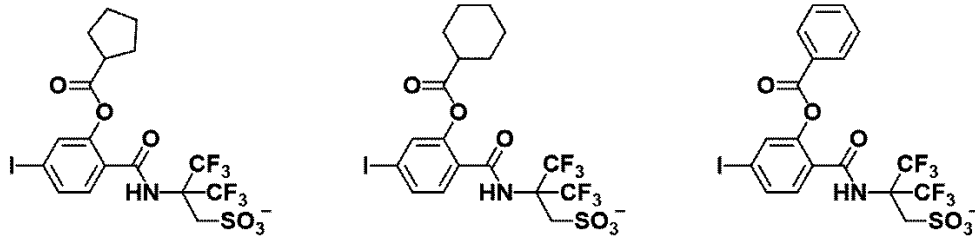


【 0 1 2 5】

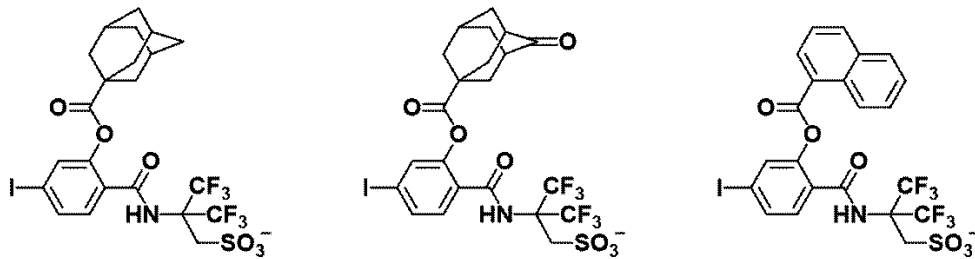
【化 8 7】



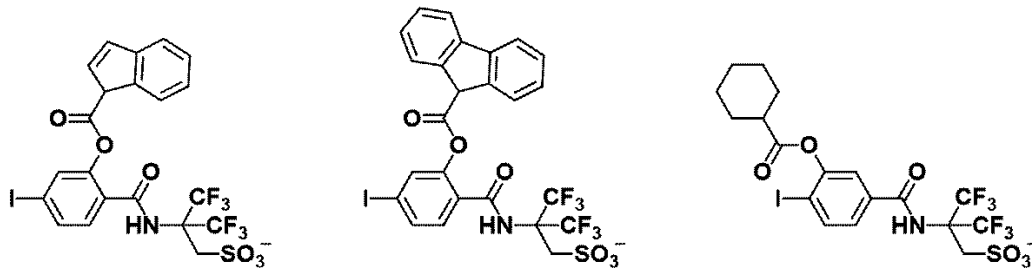
10



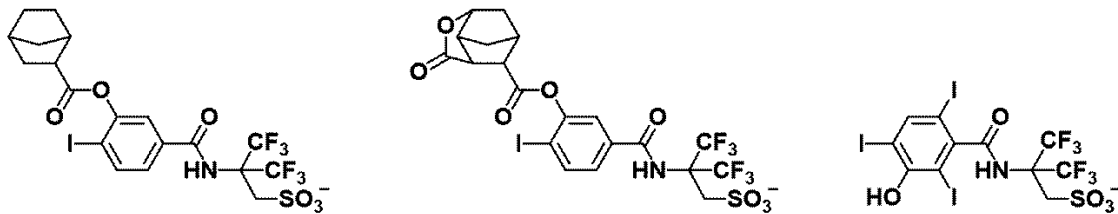
20



30

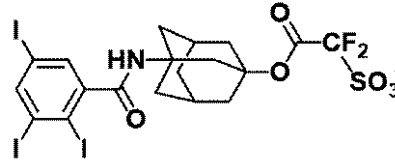
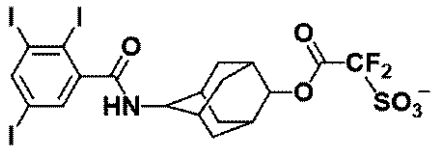
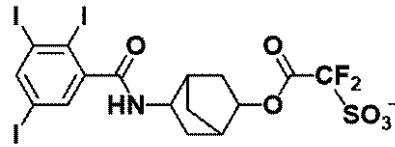
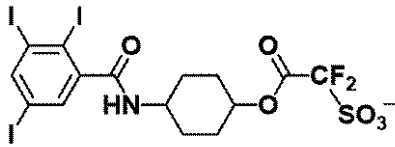


40

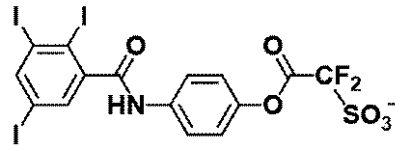
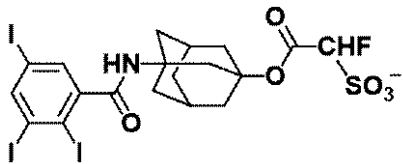


【 0 1 2 6】

【化 8 8】

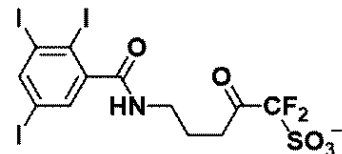
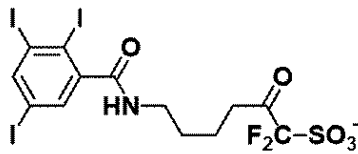
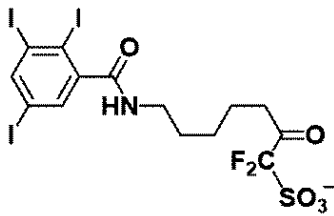


10

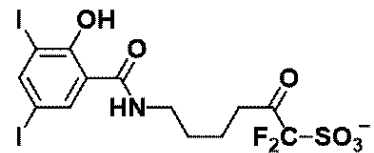
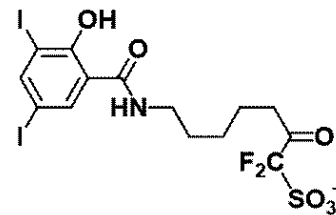
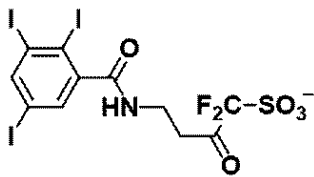


【 0 1 2 7】

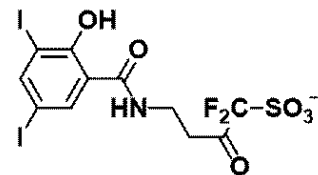
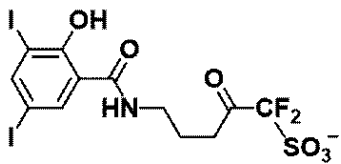
【化 8 9】



20



30

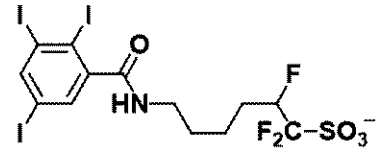
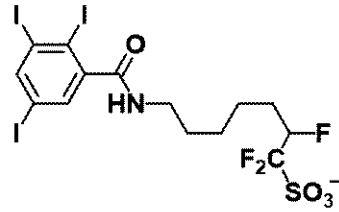
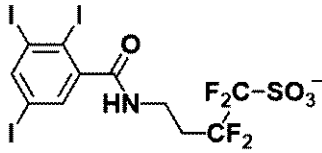
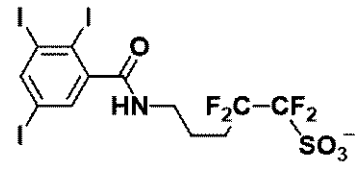
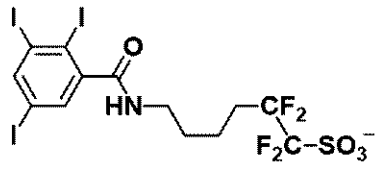
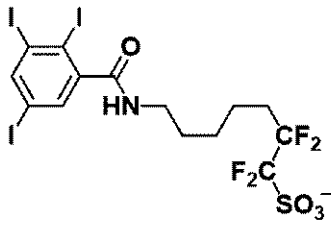


【 0 1 2 8】

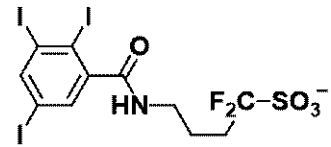
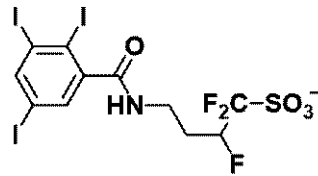
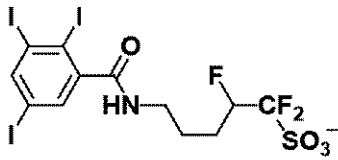
40

50

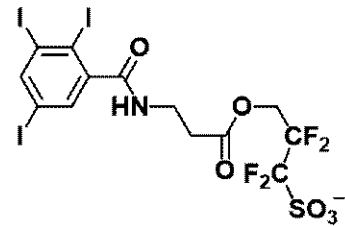
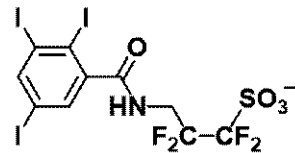
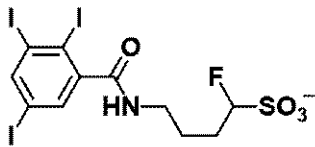
【化 9 0】



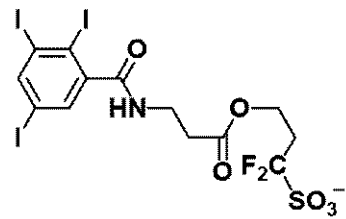
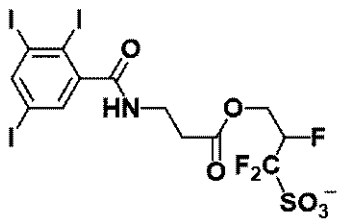
10



20



30

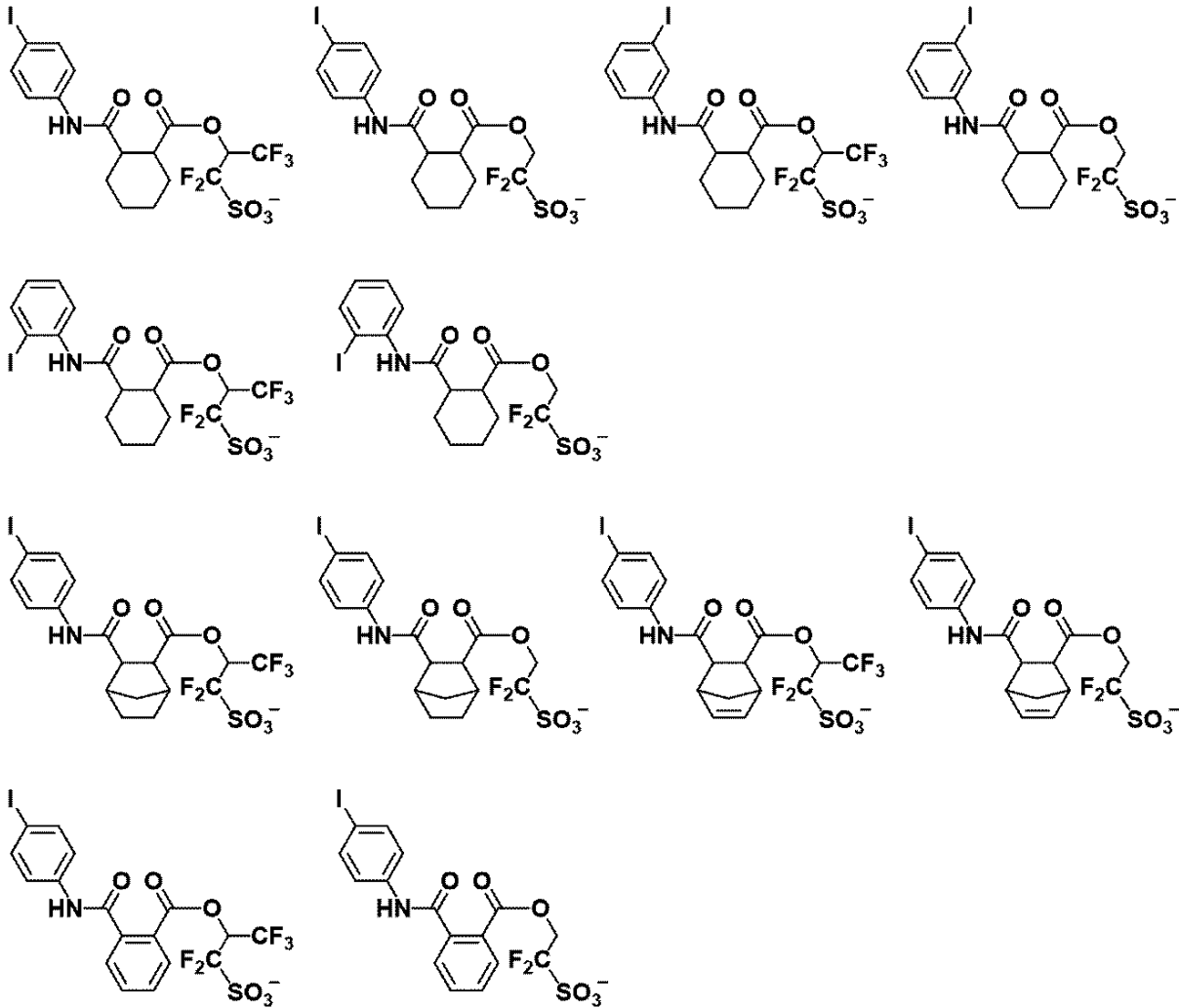


【 0 1 2 9】

40

50

【化 9 1】



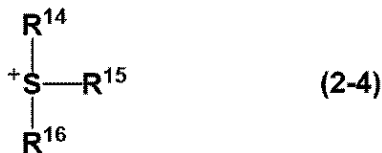
10

20

【 0 1 3 0】

(B) 成分のスルホニウム塩に含まれるスルホニウムカチオンとしては、下記式(2-4)で表されるものが好ましい。

【化 9 2】



30

【 0 1 3 1】

式(2-4)中、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子以外のハロゲン原子、又は炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びフッ素原子以外のハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。また、 R^{14} と R^{15} とが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成していてもよい。 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ の具体例としては、式(1)中の $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ で表される基として例示したものと同様のものが挙げられる(ただし、フッ素原子を含む基を除く。)

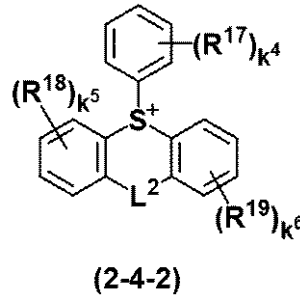
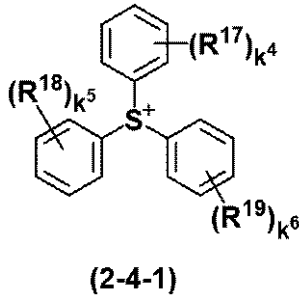
40

【 0 1 3 2】

式(2-4)で表されるスルホニウムカチオンとして、下記式(2-4-1)又は(2-4-2)で表されるものが好ましい。

50

【化 9 3】



【 0 1 3 3】

式(2-4-1)及び(2-4-2)中、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素数1~14のヒドロカルビル基、炭素数1~14のヒドロカルビルオキシ基、炭素数2~14のヒドロカルビルカルボニル基、炭素数2~14のヒドロカルビルカルボニルオキシ基、炭素数2~14のヒドロカルビルオキシカルボニル基、炭素数1~14のヒドロカルビルチオ基である。

【 0 1 3 4】

また、前記ヒドロカルビル基中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を含む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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。また、前記ヒドロカルビル基中の $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 又は $-N(R^{N2})-$ で置換されていてもよい。 R^{N2} は、水素原子又は炭素数1~10のヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基中の水素原子が、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を含む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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ハロアルキル基等を含んでいてもよく、また、該ヒドロカルビル基中の $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 又は $-S(=O)_2-$ で置換されていてもよい。

【 0 1 3 5】

式(2-4-2)中、 L^2 は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 又は $-N(R^{N2})-$ である。 R^{N2} は、前記と同じである。

【 0 1 3 6】

式(2-4-1)及び(2-4-2)中、 k^4 、 k^5 及び k^6 は、それぞれ独立に、0~5の整数である。 k^4 が2以上のとき、各 R^{17} は互いに同一でも異なってもよく、2つの R^{17} が互いに結合してこれらが結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成してもよい。 k^5 が2以上のとき、各 R^{18} は互いに同一でも異なってもよく、2つの R^{18} が互いに結合してこれらが結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成してもよい。 k^6 が2以上のとき、各 R^{19} は互いに同一でも異なってもよく、2つの R^{19} が互いに結合してこれらが結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成してもよい。

【 0 1 3 7】

式(2-4)で表されるスルホニウムカチオンの具体例としては、式(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のうち、フッ素原子を含まないものが挙げられる。

【 0 1 3 8】

本発明のポジ型レジスト材料中、(B)酸発生剤の含有量は、後述する(C)ベースポリマー100質量部に対し、0.1~100質量部が好ましく、1~50質量部がより好ましい。

【 0 1 3 9】

[(C)ベースポリマー]

(C)成分のベースポリマーは、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a1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

10

20

30

40

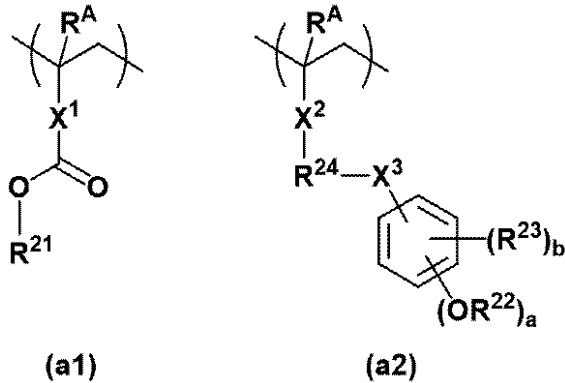
50

返し単位 a 2 から選ばれる少なくとも 1 種を含むものである。

【 0 1 4 0 】

繰り返し単位 a 1 としては、下記式 (a 1) で表されるものが挙げられ、繰り返し単位 a 2 としては、下記式 (a 2) で表されるものが挙げられる。

【化 9 4】



10

【 0 1 4 1 】

式 (a 1) 及び (a 2) 中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 X^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエーテル結合、エステル結合及びラクトン環から選ばれる少なくとも 1 種を含む炭素数 1 ~ 12 の連結基である。 X^2 は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。 X^3 は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、酸不安定基である。 R^{23} 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^{24} は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基であり、その炭素原子の一部がエーテル結合又はエステル結合で置換されていてもよい。 a は、1 又は 2 である。 b は、0 ~ 4 の整数である。ただし、 $1 \leq a + b \leq 5$ である。

20

【 0 1 4 2 】

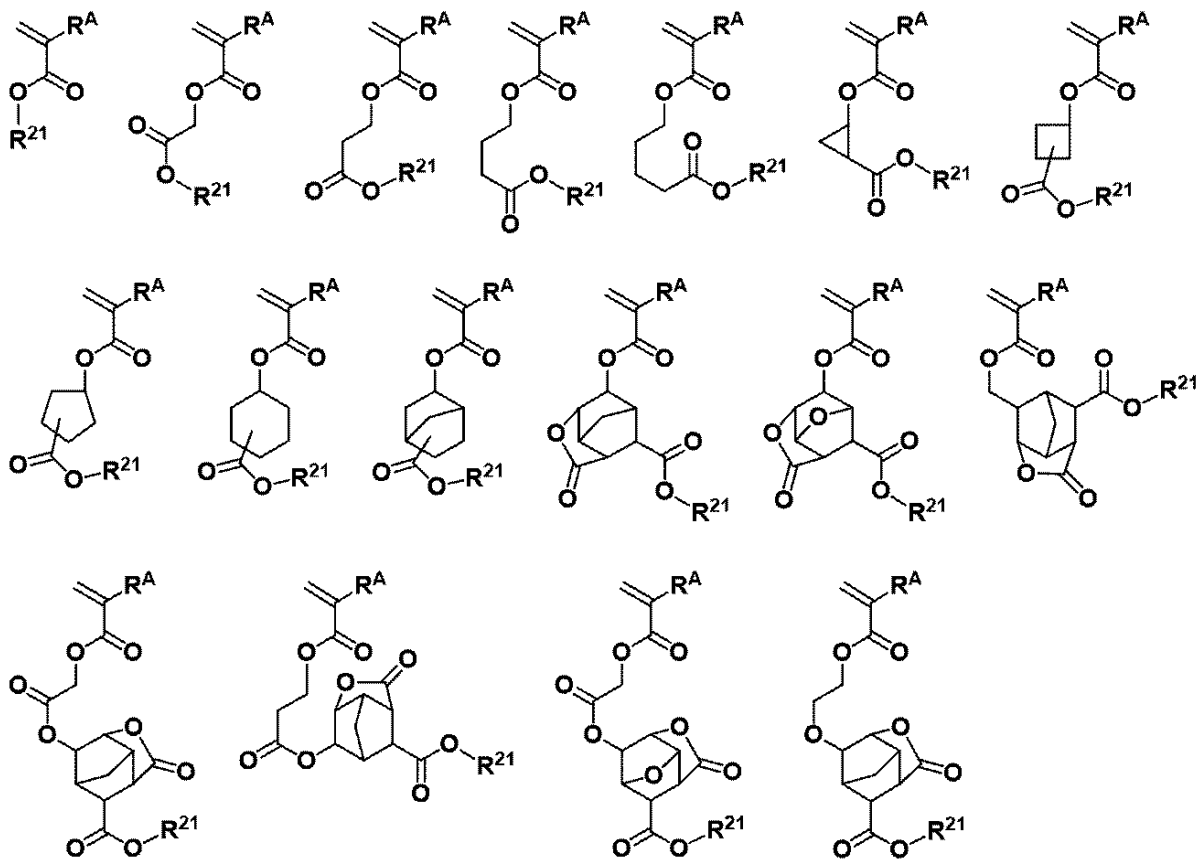
繰り返し単位 a 1 を与えるモノマーの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び R^{21} は、前記と同じである。

30

40

50

【化 9 5】



10

20

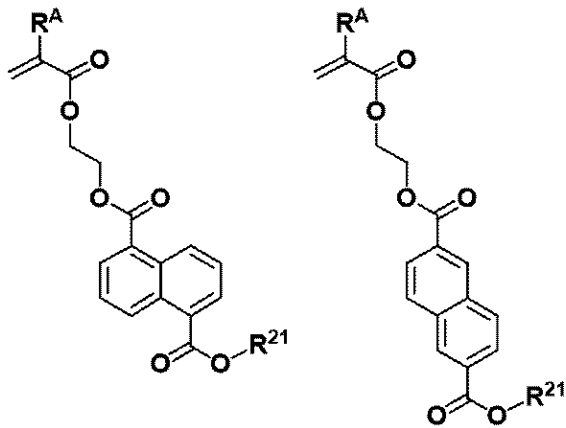
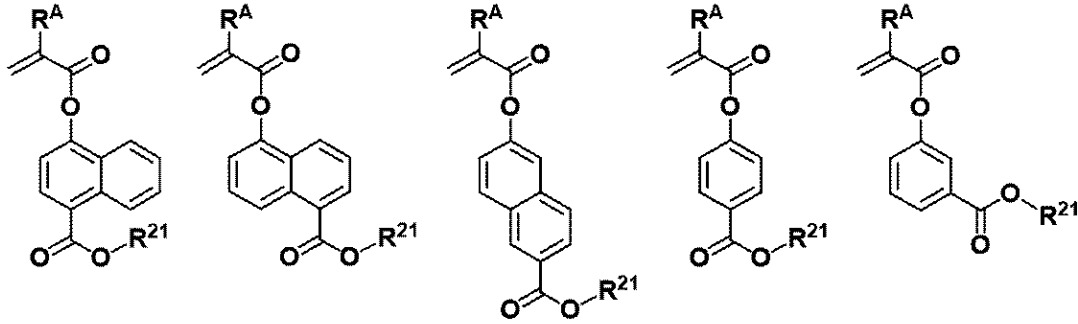
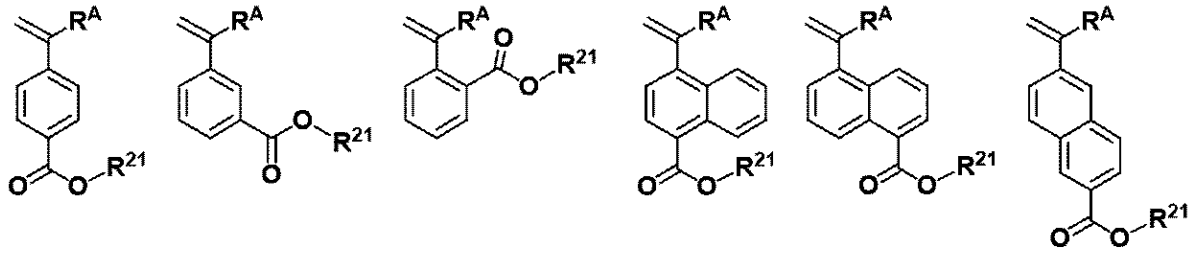
【 0 1 4 3】

30

40

50

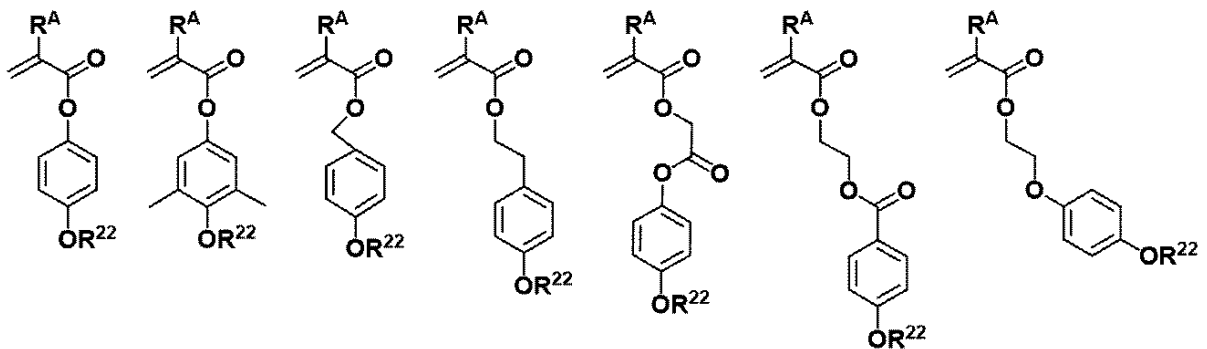
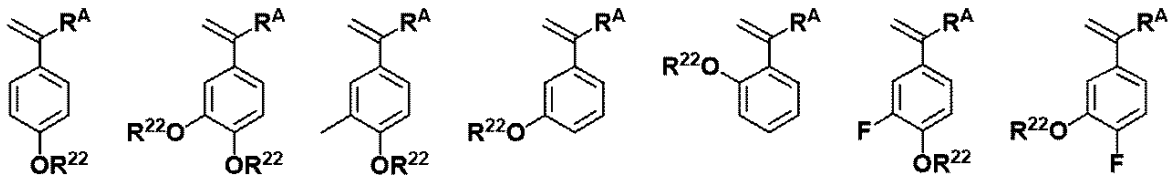
【化96】



【0144】

繰り返し単位 a 2 を与えるモノマーの具体例としては、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R²²は、前記と同じである。

【化97】



10

20

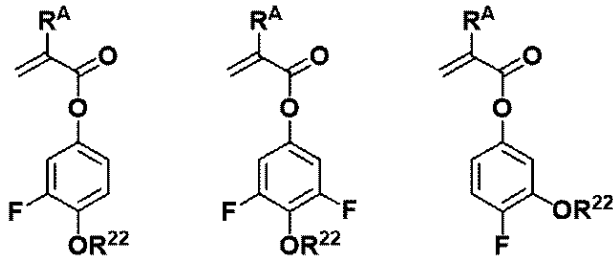
30

40

50

【 0 1 4 5 】

【 化 9 8 】

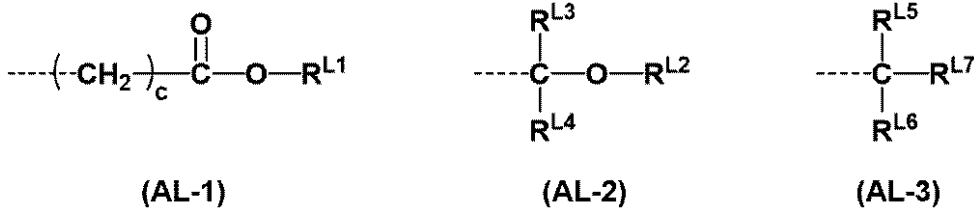


10

【 0 1 4 6 】

R²¹及びR²²で表される酸不安定基の具体例としては、下記式(A L - 1) ~ (A L - 3)で表されるものが挙げられる。

【 化 9 9 】



20

(式中、破線は、結合手である。)

【 0 1 4 7 】

式(A L - 1)中、cは、0 ~ 6の整数である。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、各ヒドロカルビル基がそれぞれ炭素数1 ~ 6の飽和ヒドロカルビル基であるトリヒドロカルビルシリル基、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。

【 0 1 4 8 】

R^{L1}で表される第3級ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、分岐状でも環状でもよい。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。前記トリヒドロカルビルシリル基の具体例としては、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の具体例としては、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-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソラン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソラン-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。

30

40

【 0 1 4 9 】

式(A L - 1)で表される酸不安定基の具体例としては、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

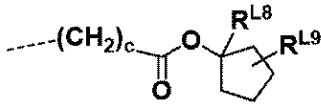
50

が挙げられる。

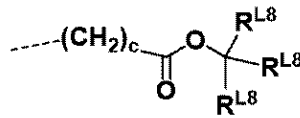
【0150】

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。

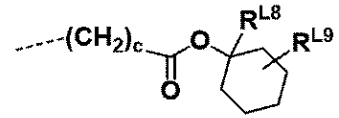
【化100】



(AL-1)-1

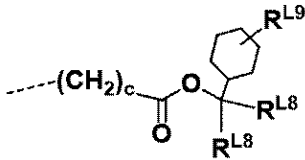


(AL-1)-2

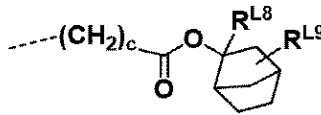


(AL-1)-3

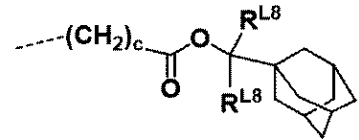
10



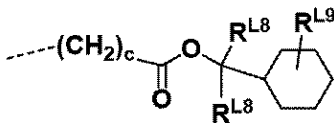
(AL-1)-4



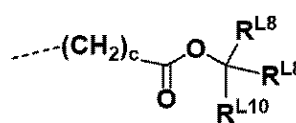
(AL-1)-5



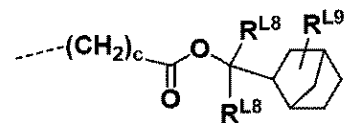
(AL-1)-6



(AL-1)-7

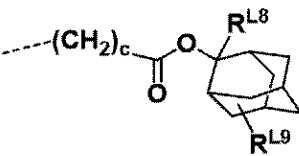


(AL-1)-8



(AL-1)-9

20



(AL-1)-10

30

(式中、破線は、結合手である。)

【0151】

式(A L - 1) - 1 ~ (A L - 1) - 10中、cは、前記と同じである。RL⁸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。RL⁹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。RL¹⁰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。

【0152】

式(A L - 2)中、RL²及びRL³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。

40

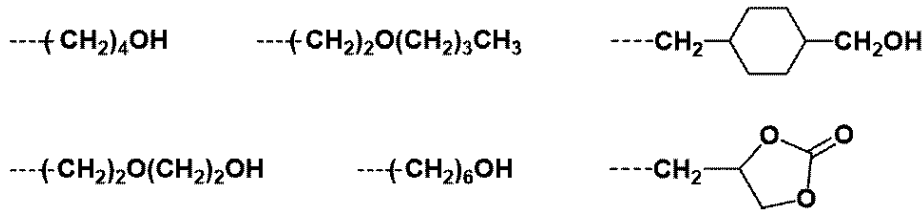
【0153】

式(A L - 2)中、RL⁴は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数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の具体例としては、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、アルキルオキシ基、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の具体例としては、以下に示すも

50

の等が挙げられる。

【化101】



(式中、破線は、結合手である。)

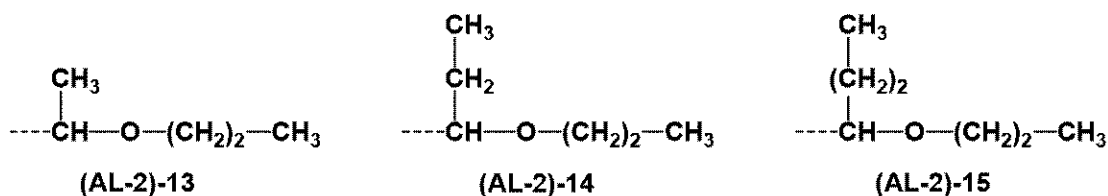
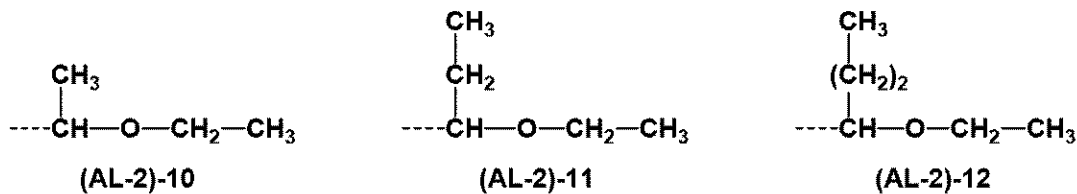
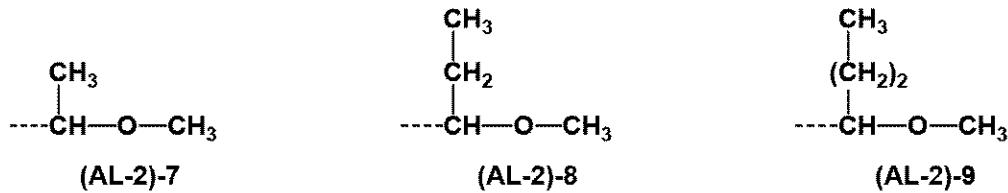
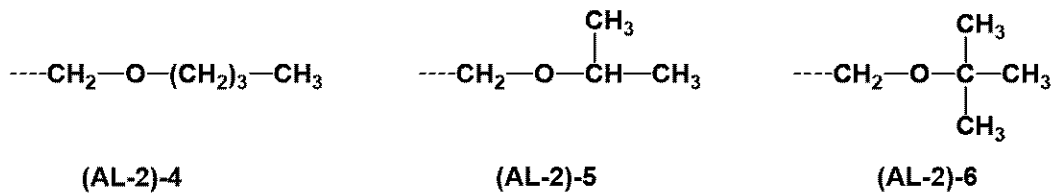
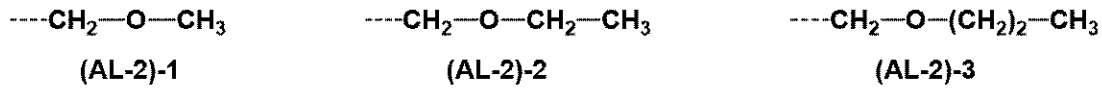
【0154】

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、環の形成に参与する 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。

【0155】

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具体例としては、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102】



【0156】

10

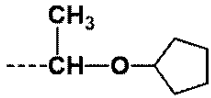
20

30

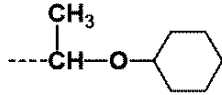
40

50

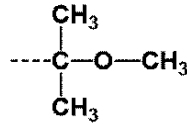
【化 1 0 3】



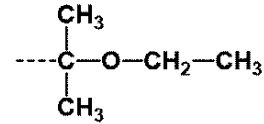
(AL-2)-16



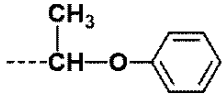
(AL-2)-17



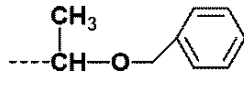
(AL-2)-18



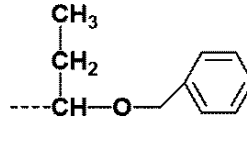
(AL-2)-19



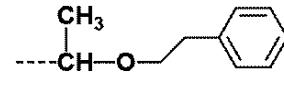
(AL-2)-20



(AL-2)-21

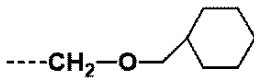


(AL-2)-22

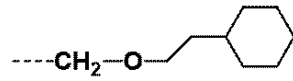


(AL-2)-23

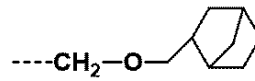
10



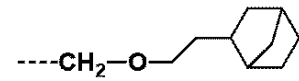
(AL-2)-24



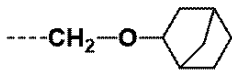
(AL-2)-25



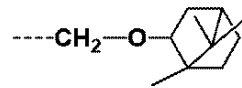
(AL-2)-26



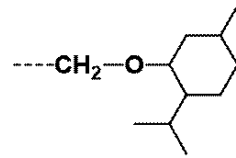
(AL-2)-27



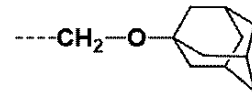
(AL-2)-28



(AL-2)-29

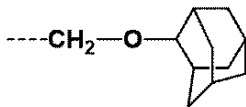


(AL-2)-30

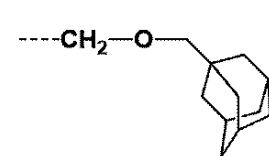


(AL-2)-31

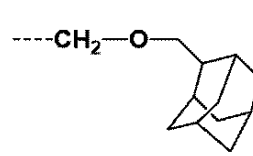
20



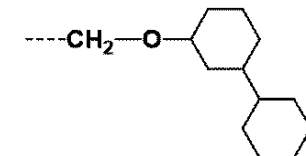
(AL-2)-32



(AL-2)-33

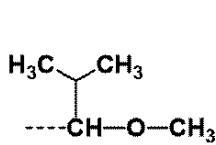


(AL-2)-34

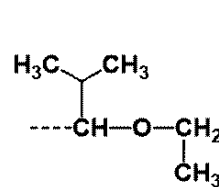


(AL-2)-35

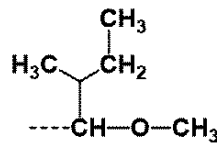
30



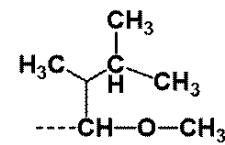
(AL-2)-36



(AL-2)-37



(AL-2)-38

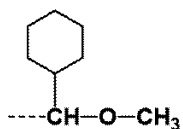


(AL-2)-39

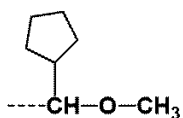
40

【 0 1 5 7 】

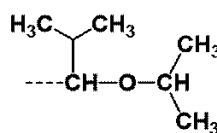
【化 1 0 4】



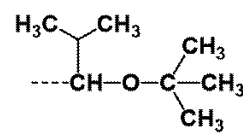
(AL-2)-40



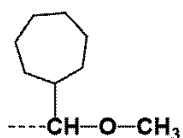
(AL-2)-41



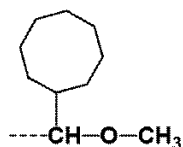
(AL-2)-42



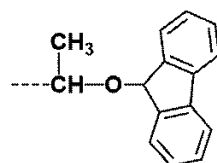
(AL-2)-43



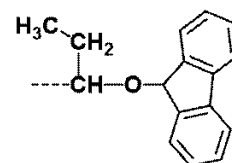
(AL-2)-44



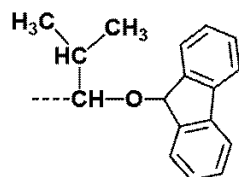
(AL-2)-45



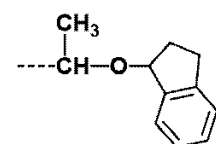
(AL-2)-46



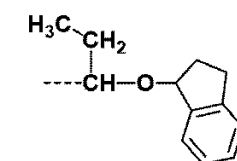
(AL-2)-47



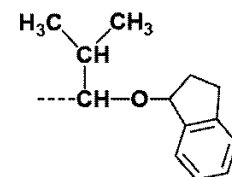
(AL-2)-48



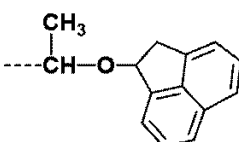
(AL-2)-49



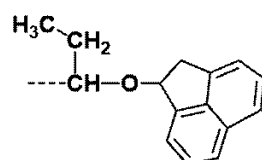
(AL-2)-50



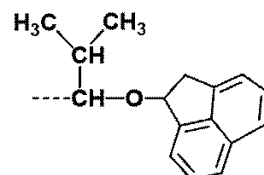
(AL-2)-51



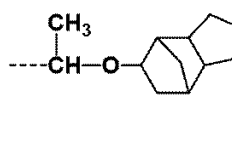
(AL-2)-52



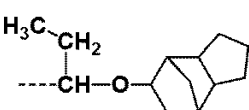
(AL-2)-53



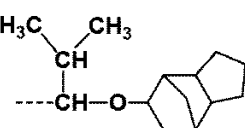
(AL-2)-54



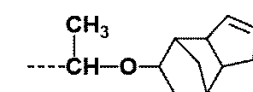
(AL-2)-55



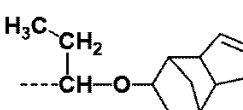
(AL-2)-56



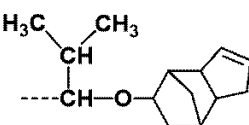
(AL-2)-57



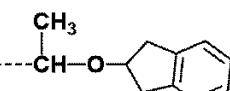
(AL-2)-58



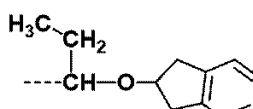
(AL-2)-59



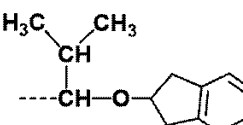
(AL-2)-60



(AL-2)-61



(AL-2)-62



(AL-2)-63

【 0 1 5 8】

10

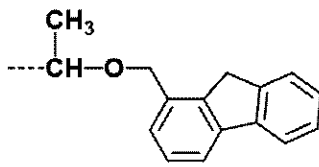
20

30

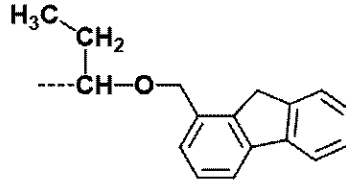
40

50

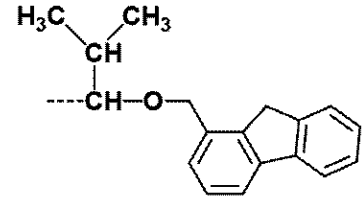
【化105】



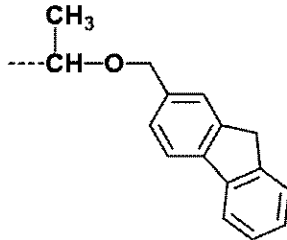
(AL-2)-64



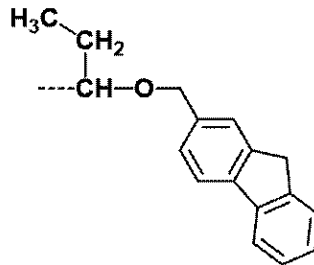
(AL-2)-65



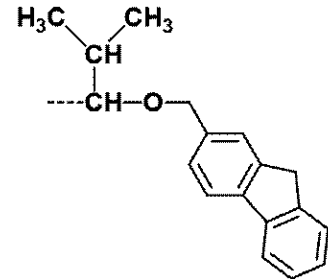
(AL-2)-66



(AL-2)-67



(AL-2)-68



(AL-2)-69

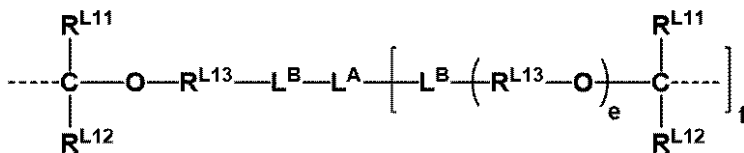
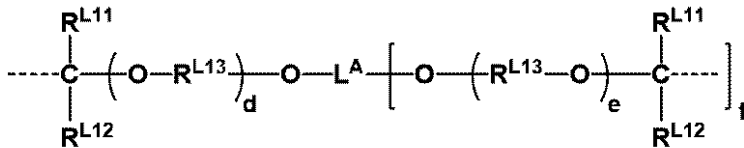
【0159】

式(A L - 2)で表される酸不安定基のうち、環状のもの具体例としては、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。

【0160】

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106】



(式中、破線は、結合手である。)

【0161】

式(A L - 2 a)又は(A L - 2 b)中、 R^{L11} 及び R^{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、 R^{L11} と R^{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、 R^{L11} 及び R^{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。 R^{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る。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。d及びe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、fは、1~7の整数、好ましくは1~3の整数である。

【0162】

10

20

30

40

50

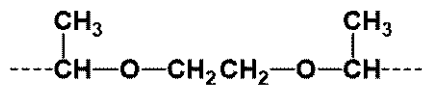
式 (AL-2a) 又は (AL-2b) 中、 L^A は、 $(f+1)$ 価の炭素数 1 ~ 50 の脂肪族飽和炭化水素基、 $(f+1)$ 価の炭素数 3 ~ 50 の脂環式飽和炭化水素基、 $(f+1)$ 価の炭素数 6 ~ 50 の芳香族炭化水素基又は $(f+1)$ 価の炭素数 3 ~ 50 のヘテロ環基である。また、これらの基の $-CH_2-$ の一部がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。 L^A としては、炭素数 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビルエン基、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^B は、 $-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 又は $-NH-C(=O)-NH-$ である。

10

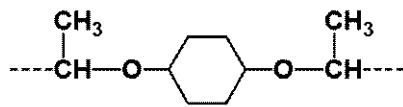
【0163】

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

【化107】

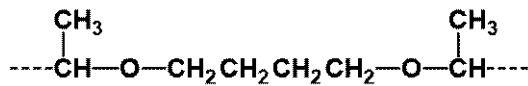


(AL-2)-70

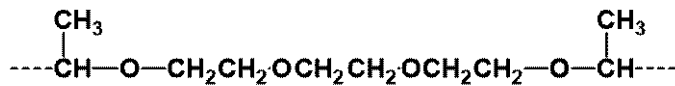


(AL-2)-71

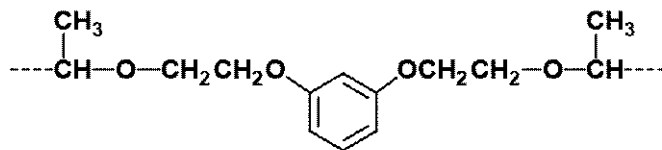
20



(AL-2)-72

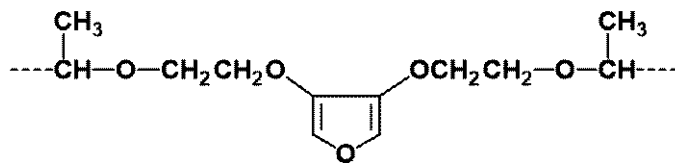


(AL-2)-73

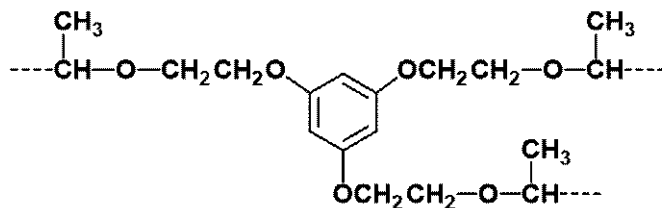


(AL-2)-74

30

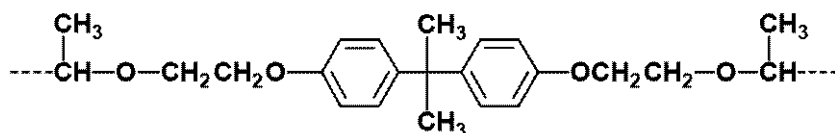


(AL-2)-75



(AL-2)-76

40



(AL-2)-77

(式中、破線は、結合手である。)

50

【0164】

式(A L - 3)中、 R^{L5} 、 R^{L6} 及び R^{L7} は、それぞれ独立に、炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。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の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基、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。

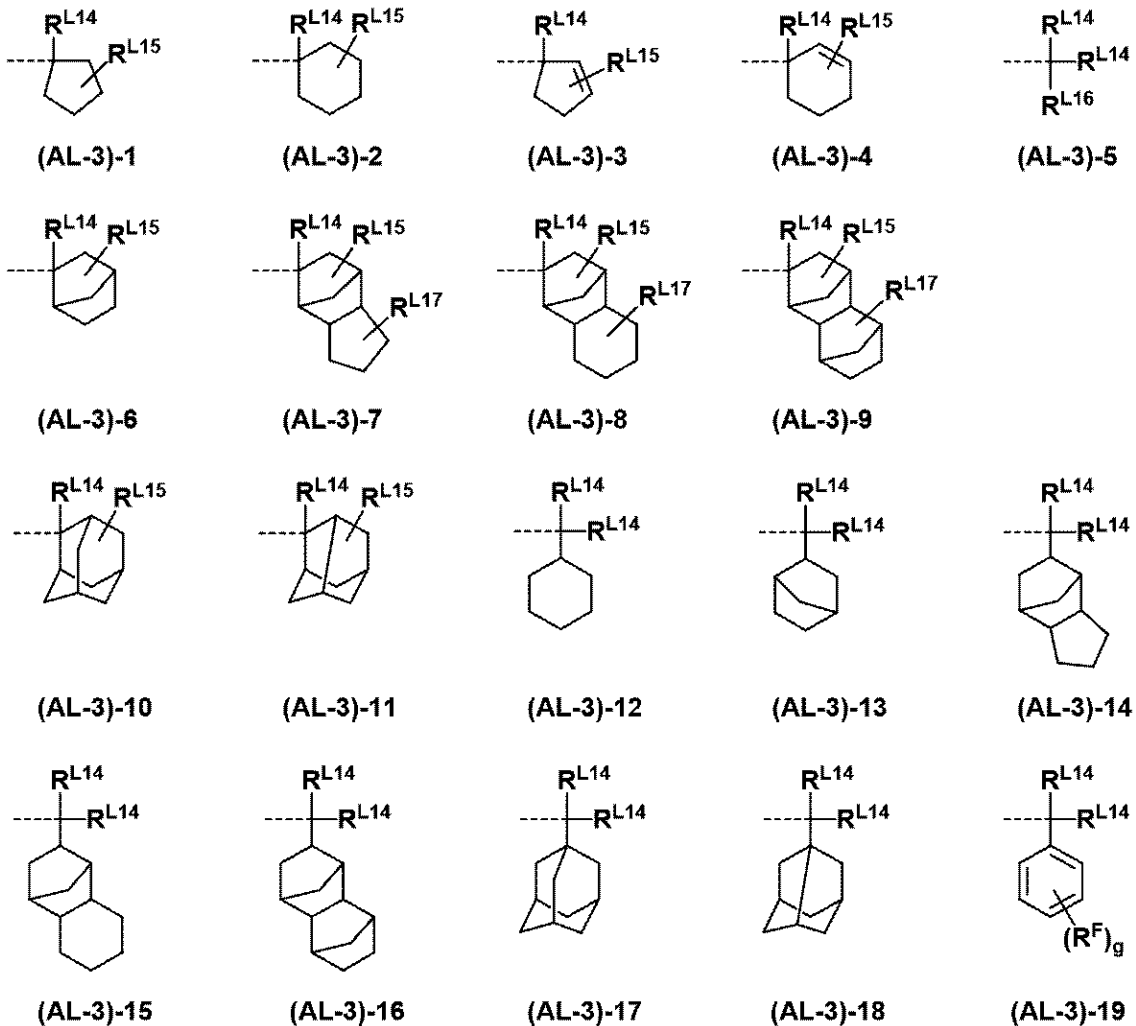
【0165】

式(A L - 3)で表される基の具体例としては、tert-ブチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-イソプロピルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、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。

【0166】

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

【化108】



(式中、破線は、結合手である。)

【0167】

式(A L - 3) - 1 ~ (A L - 3) - 19中、 R^{L14} は、それぞれ独立に、炭素数1~

10

20

30

40

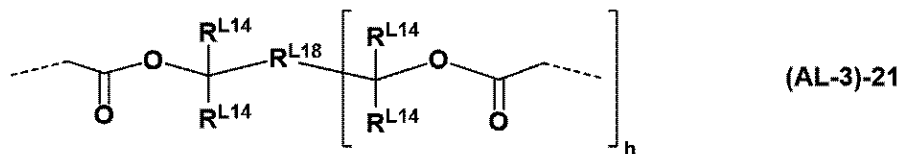
50

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、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。

【0168】

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109】



(式中、破線は、結合手である。)

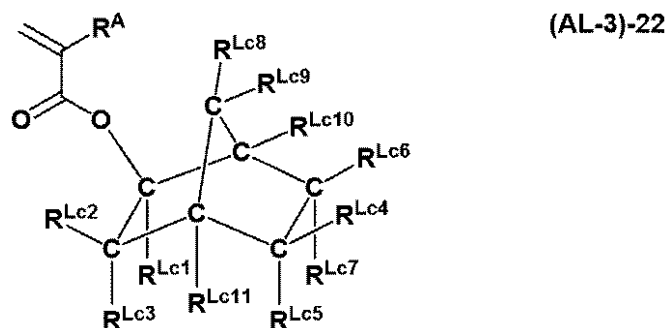
【0169】

式(AL-3)-20及び(AL-3)-21中、R^{L14}は、前記と同じ。R^{L18}は、炭素数1～20の(h+1)価の飽和ヒドロカルビレン基又は炭素数6～20の(h+1)価のアリール基であり、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レン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。hは、1～3の整数である。

【0170】

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の具体例としては、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110】



【0171】

式(AL-3)-22中、R^Aは、前記と同じ。R^{Lc1}は、炭素数1～8の飽和ヒドロカルビル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基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。R^{Lc2}～R^{Lc11}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のヒドロカルビル基である。前記ヘテロ原子の具体例としては、酸素原子等が挙げられる。前記ヒドロカルビル基の具体例としては、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

10

20

30

40

50

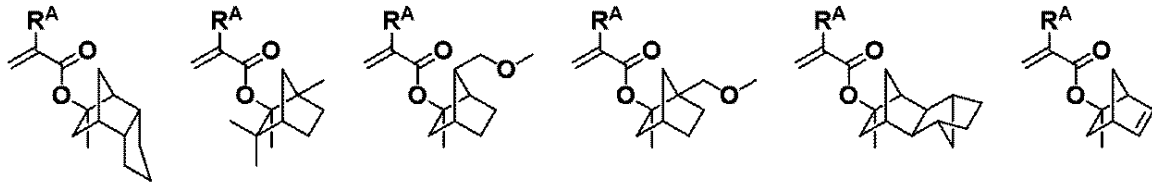
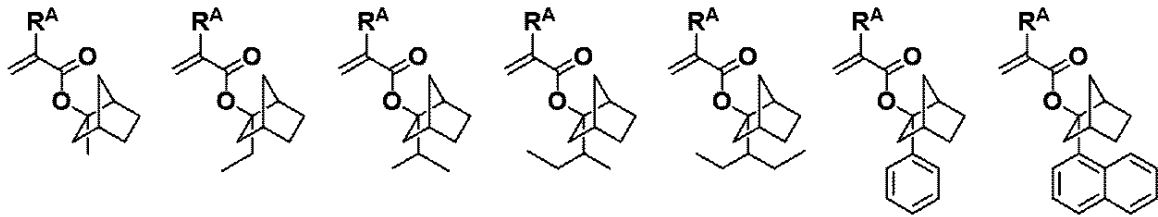
げられる。R^{Lc2}とR^{Lc3}と、R^{Lc4}とR^{Lc6}と、R^{Lc4}とR^{Lc7}と、R^{Lc5}とR^{Lc7}と、R^{Lc5}とR^{Lc11}と、R^{Lc6}とR^{Lc10}と、R^{Lc8}とR^{Lc9}と、又はR^{Lc9}とR^{Lc10}とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、この場合、結合に關与する基は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでいてもよいヒドロカルビルン基である。また、R^{Lc2}とR^{Lc11}と、R^{Lc8}とR^{Lc11}と、又はR^{Lc4}とR^{Lc6}とは、隣接する炭素原子に結合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。

【0172】

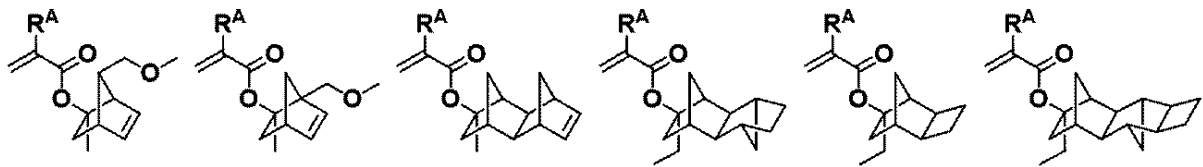
ここで、式(AL-3)-22で表されるモノマーの具体例としては、特開2000-327633号公報に記載されたもの等が挙げられる。具体的には、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^Aは、前記と同じである。

10

【化111】



20

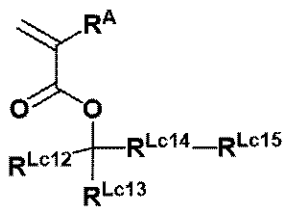


【0173】

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の具体例としては、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。

30

【化112】



40

【0174】

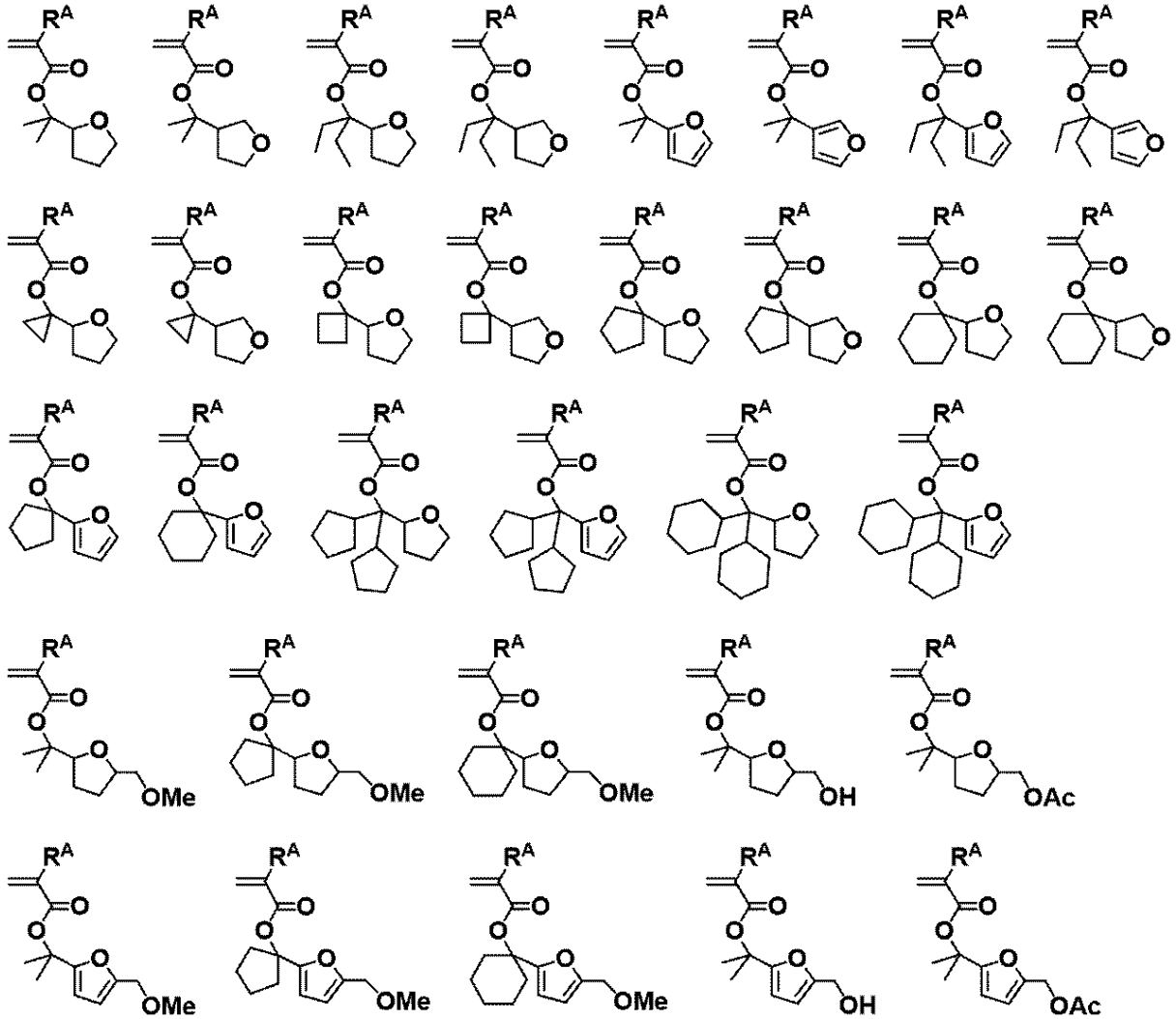
式(AL-3)-23中、R^Aは、前記と同じ。R^{Lc12}及びR^{Lc13}は、それぞれ独立に、炭素数1～10のヒドロカルビルン基である。R^{Lc12}とR^{Lc13}とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂環を形成してもよい。R^{Lc14}は、フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基である。R^{Lc15}は、水素原子又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のヒドロカルビルン基である。前記ヒドロカルビルン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、炭素数1～10の飽和ヒドロカルビルン基等が挙げられる。

【0175】

50

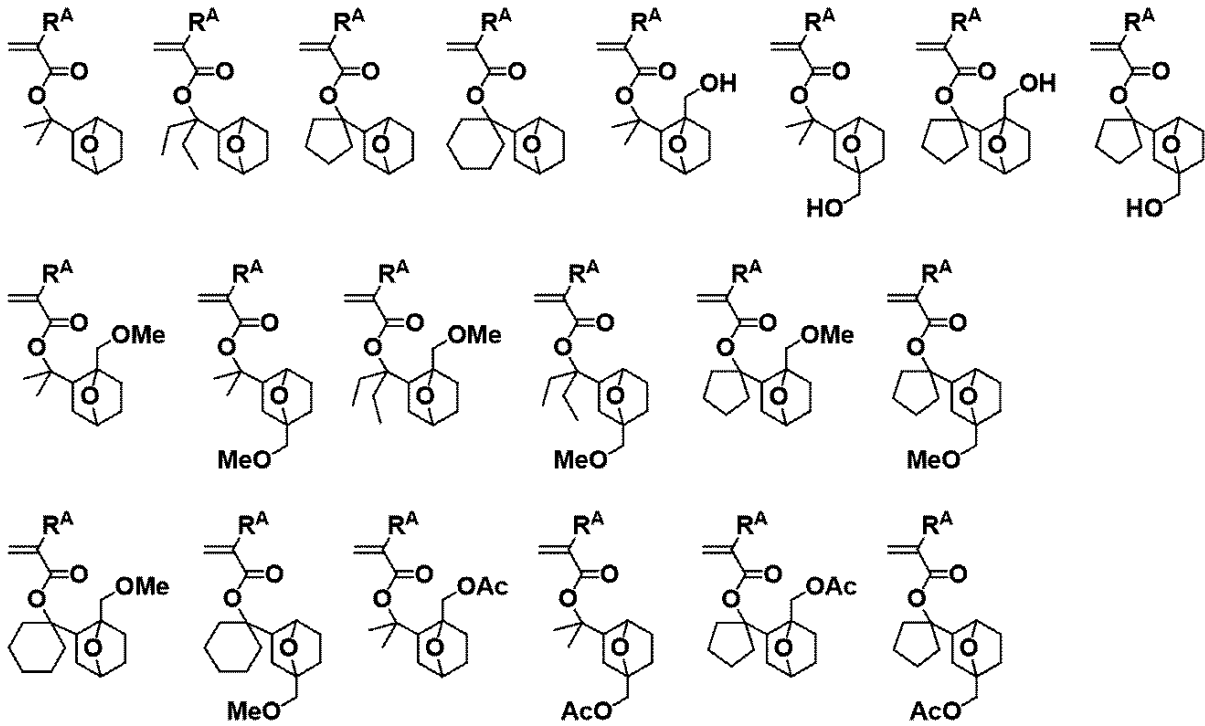
式 (AL-3) - 23 で表されるモノマーの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じであり、Ac はアセチル基であり、Me はメチル基である。

【化113】



【0176】

【化 1 1 4】



10

20

【0 1 7 7】

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、カーボネート結合、チオカーボネート結合、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 b を含んでもよい。

【0 1 7 8】

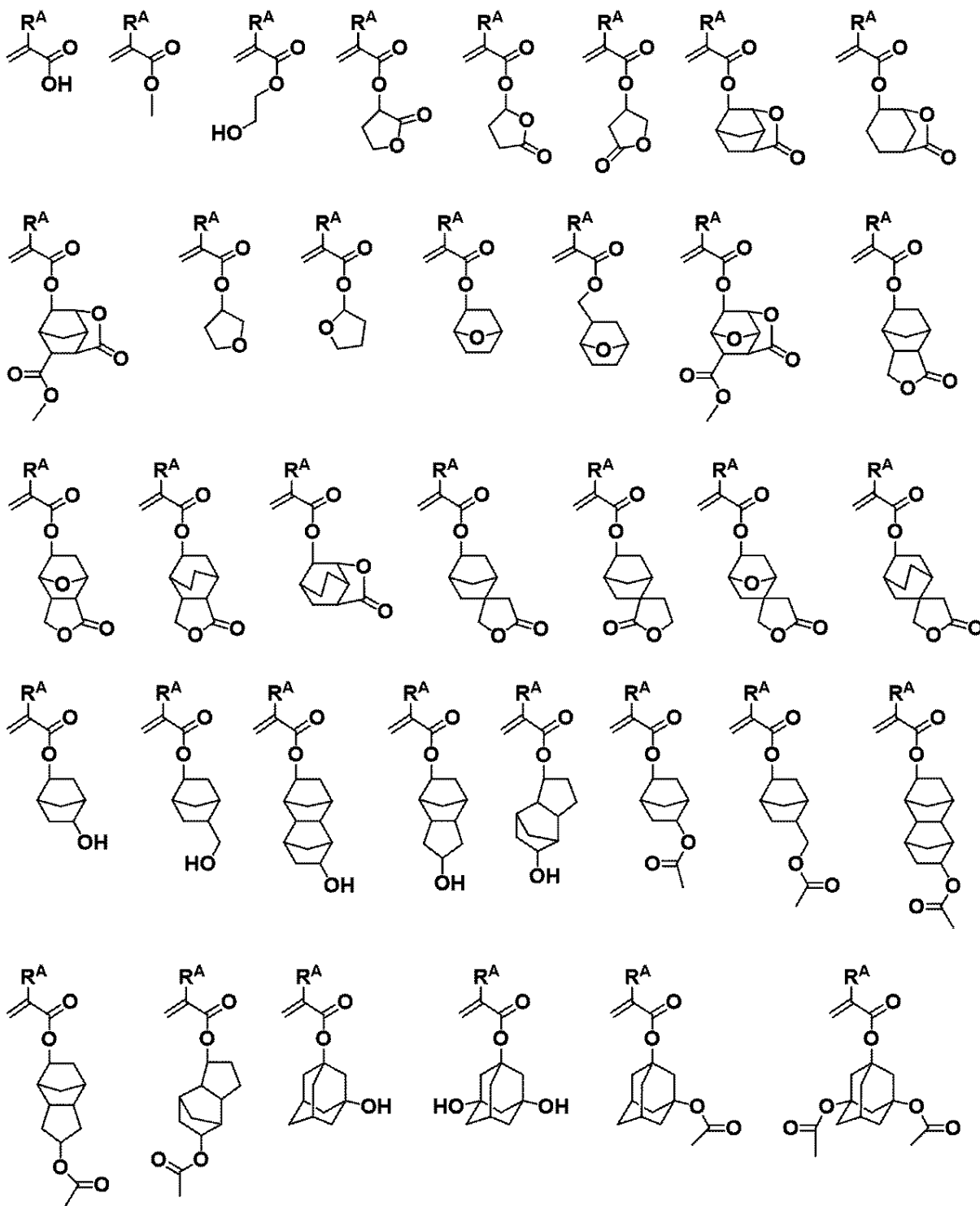
繰り返し単位 b を与えるモノマーの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

30

40

50

【化 1 1 5】



【 0 1 7 9】

10

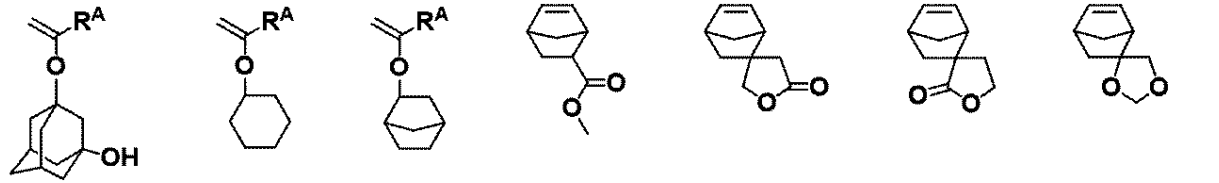
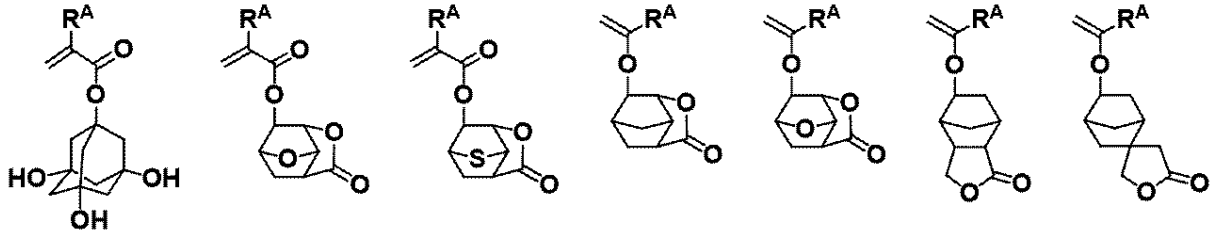
20

30

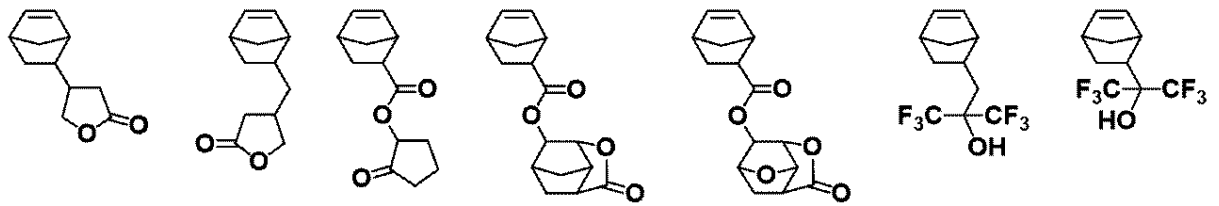
40

50

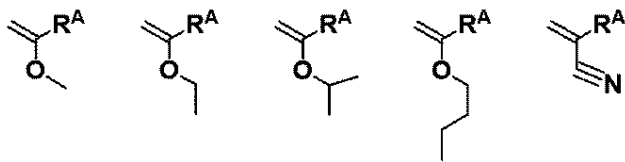
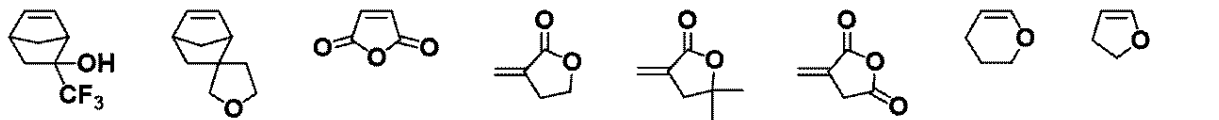
【化 1 1 6】



10



20



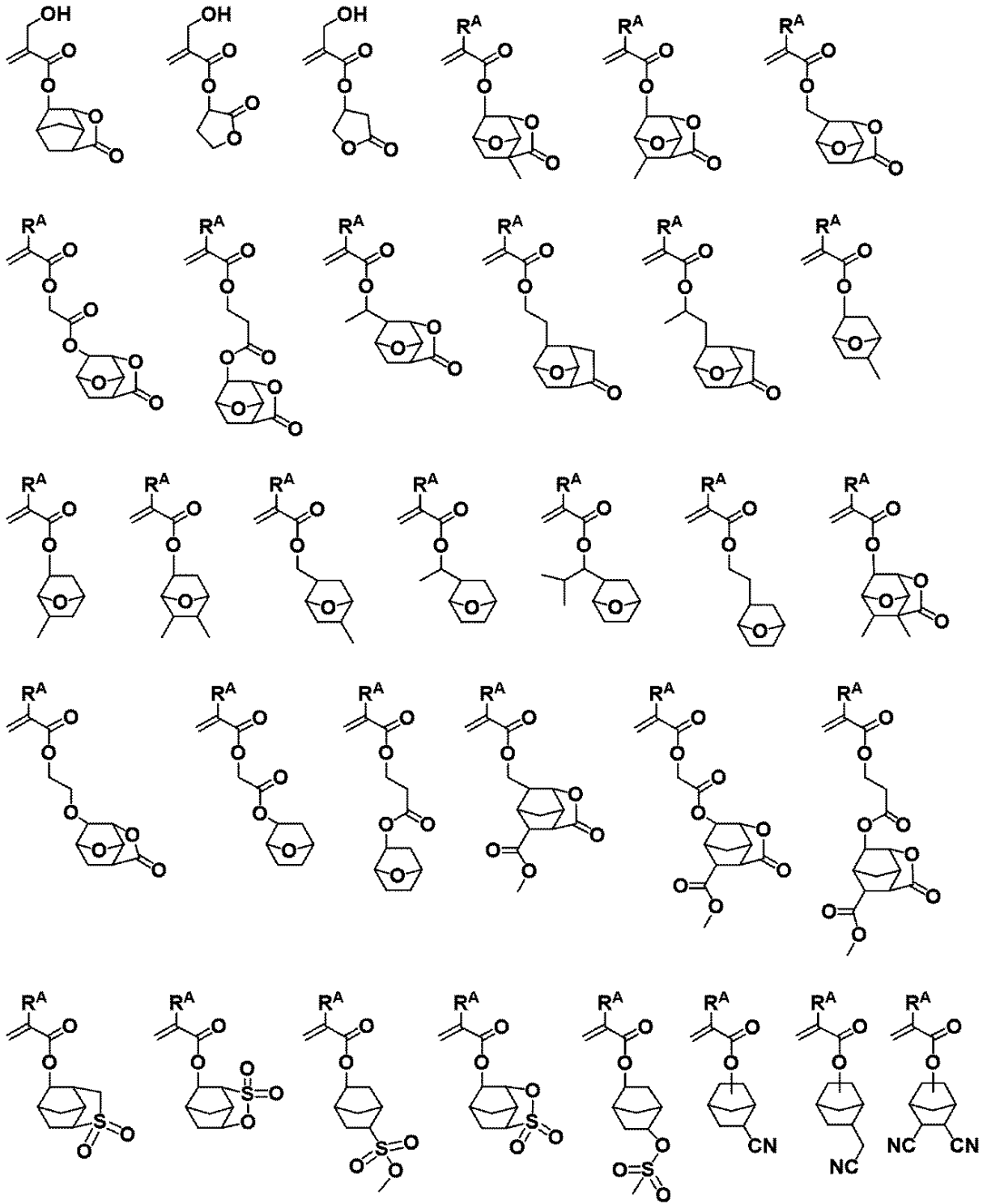
30

【 0 1 8 0 】

40

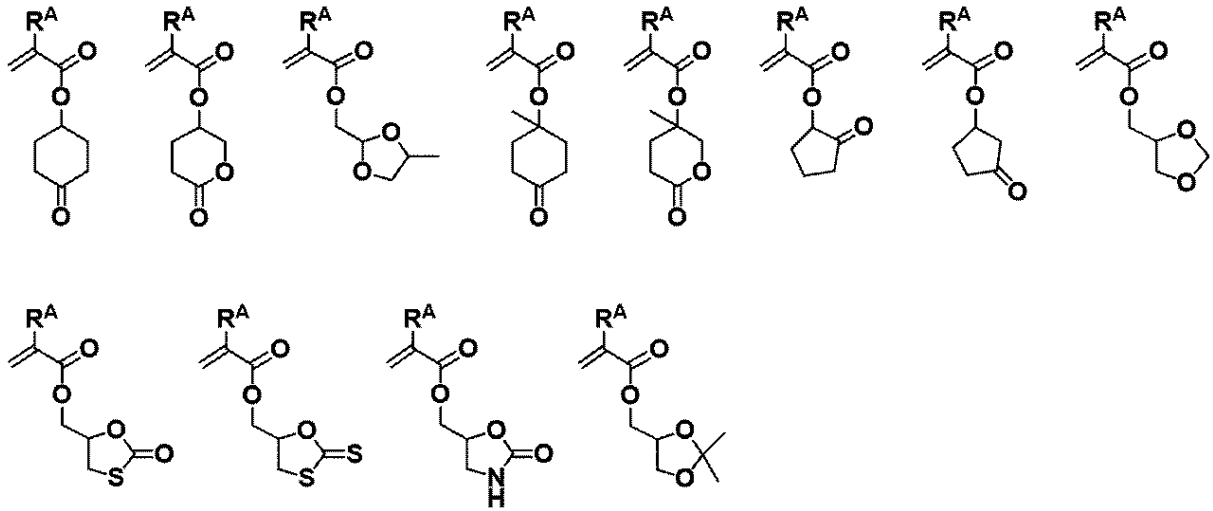
50

【化 1 1 7】



【 0 1 8 1】

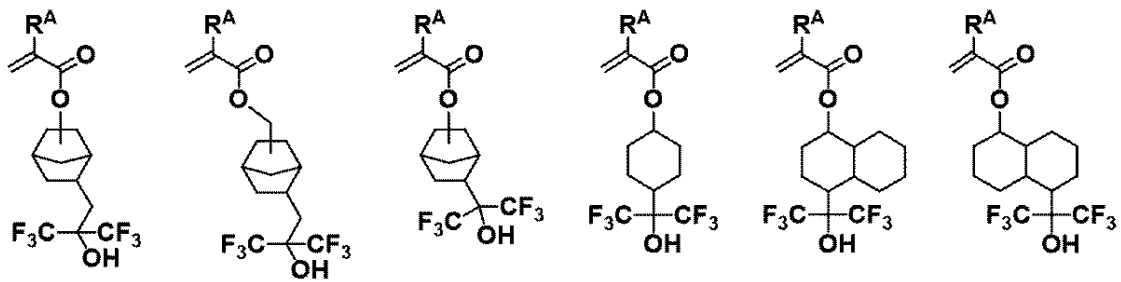
【化 1 1 8】



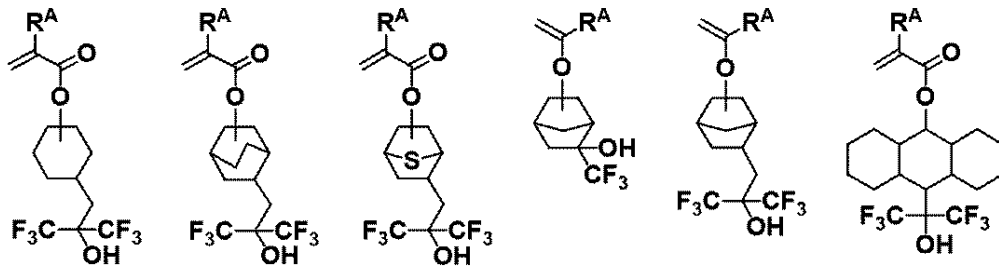
10

【 0 1 8 2】

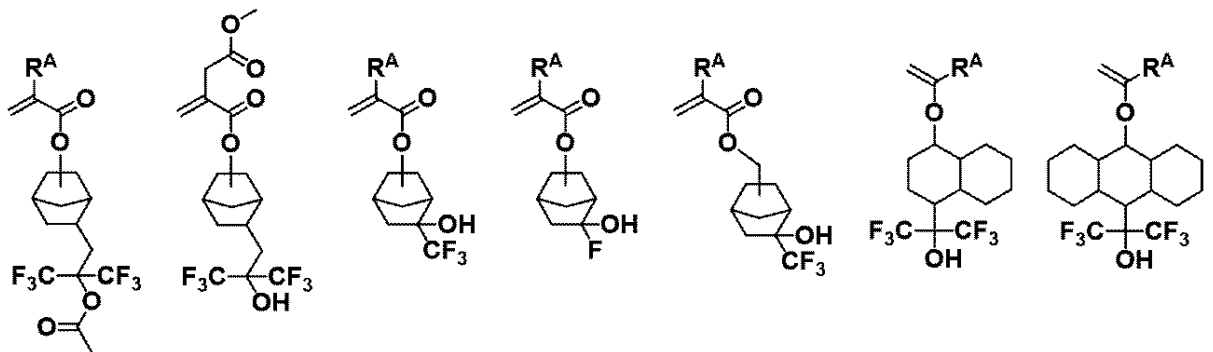
【化 1 1 9】



20



30

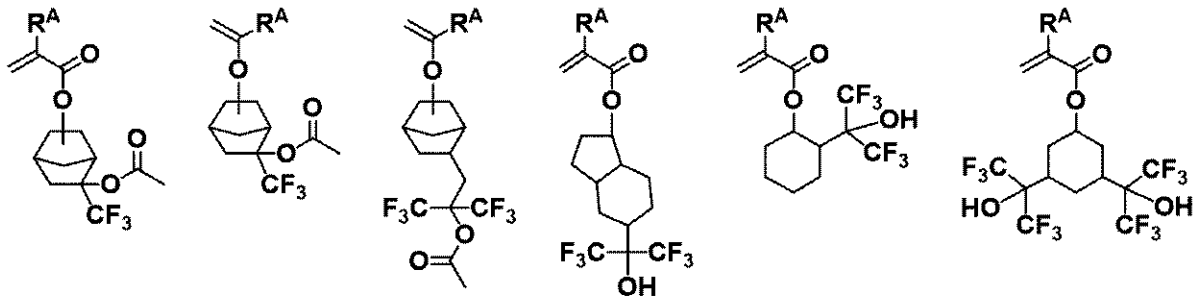


40

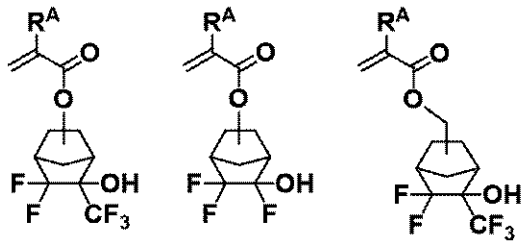
【 0 1 8 3】

50

【化120】

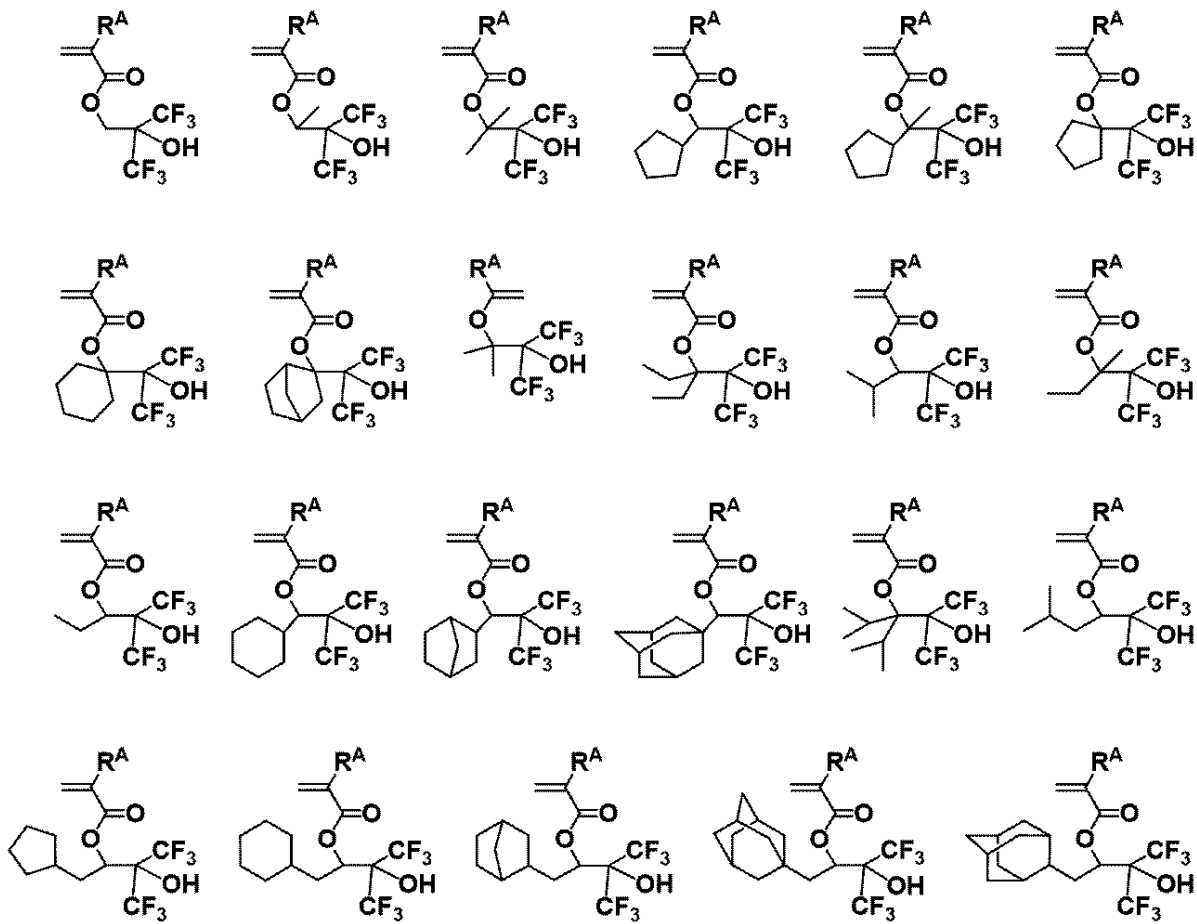


10



【0184】

【化121】



20

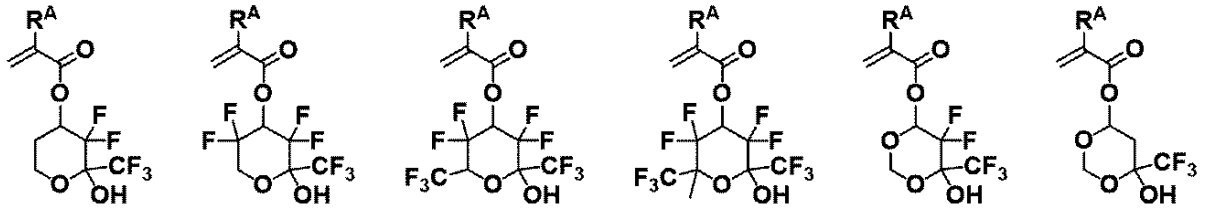
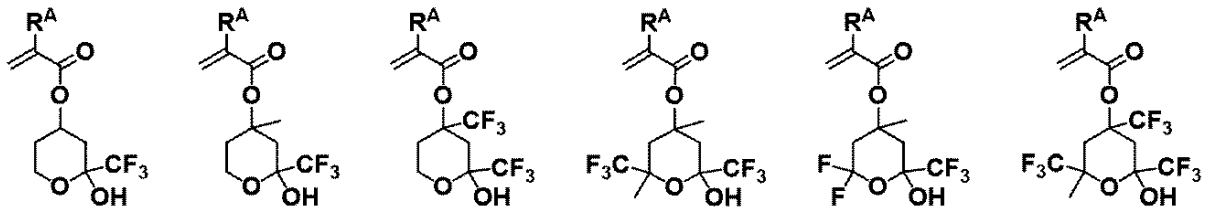
30

40

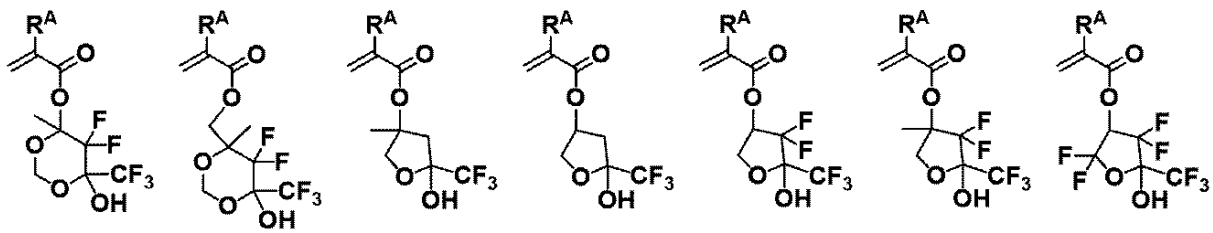
【0185】

50

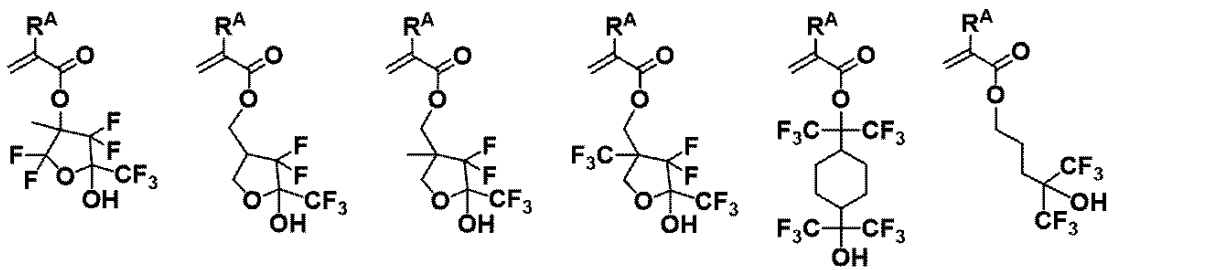
【化 1 2 2】



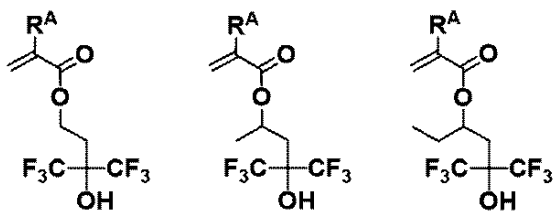
10



20



30

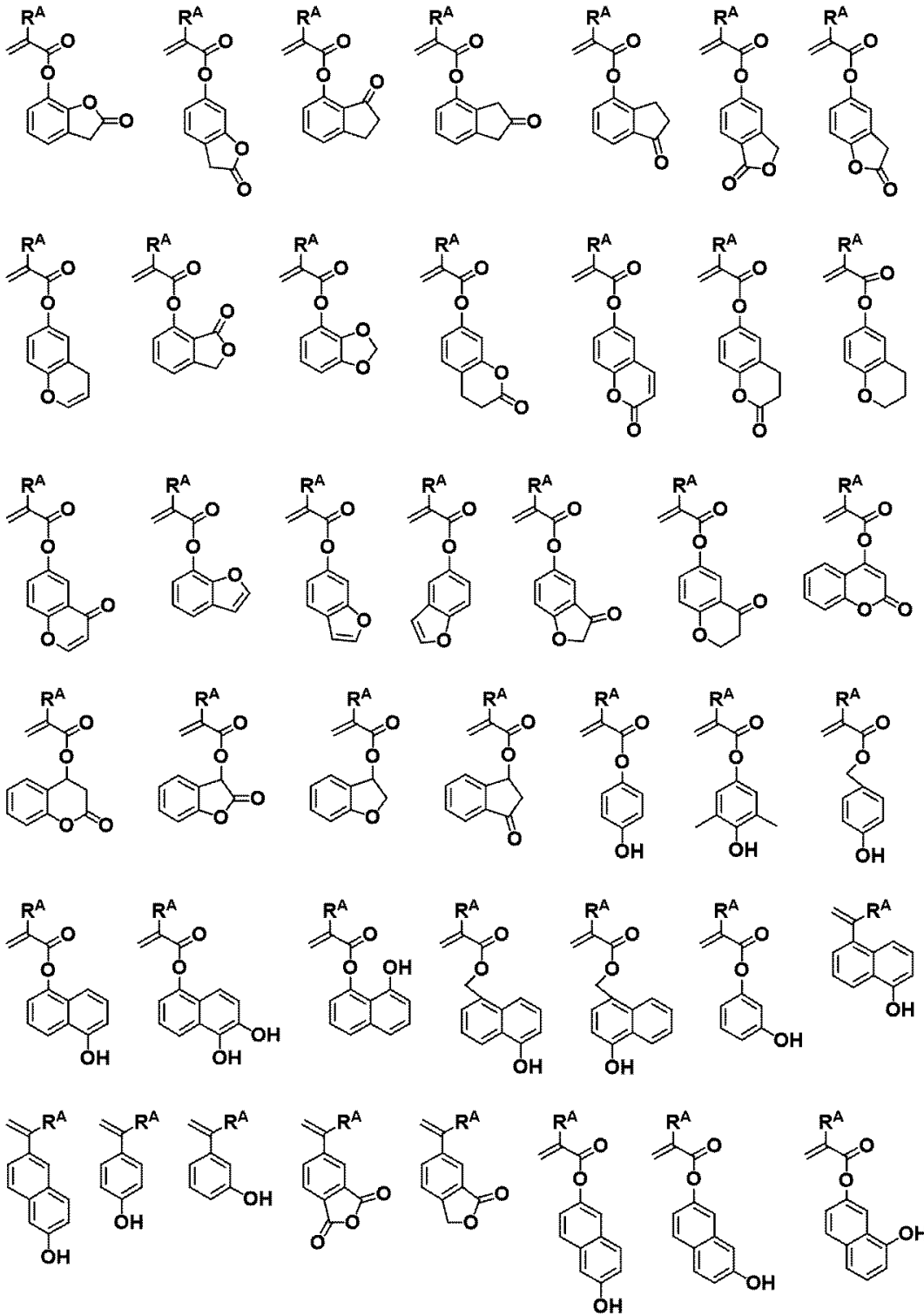


【 0 1 8 6 】

40

50

【化 1 2 3】



【 0 1 8 7 】

10

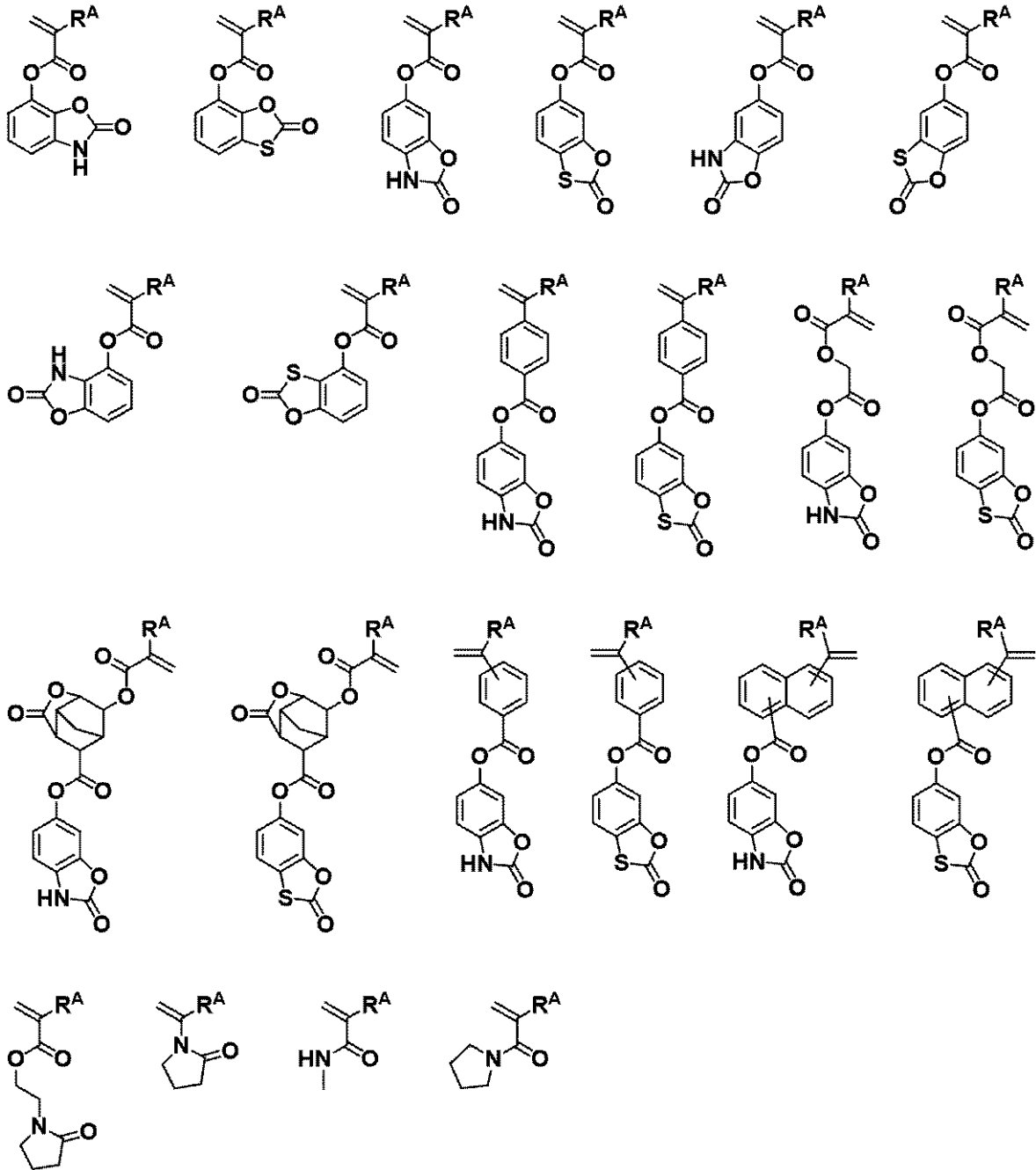
20

30

40

50

【化 1 2 4】



10

20

30

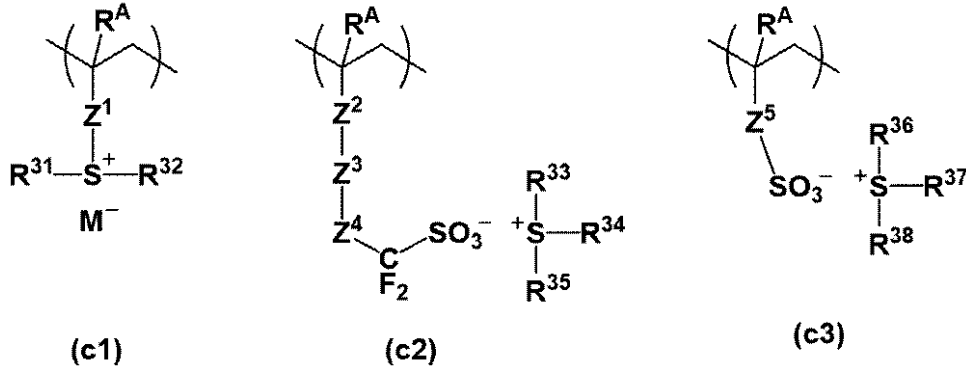
【0188】

前記ベースポリマーは、更に、下記式(c1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位c1ともいう。)、下記式(c2)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位c2ともいう。)及び下記式(c3)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位c3ともいう。)から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

40

50

【化 1 2 5】



10

【0 1 8 9】

式(c1)~(c3)中、R^Aは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。Z¹は、単結合、若しくは炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、ナフチレン基若しくはこれらを組み合わせて得られる炭素数7~18の基、又は-O-Z¹¹-、-C(=O)-O-Z¹¹-若しくは-C(=O)-NH-Z¹¹-である。Z¹¹は、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。Z²は、単結合又はエステル結合である。Z³は、単結合、-Z³¹-C(=O)-O-、-Z³¹-O-又は-Z³¹-O-C(=O)-である。Z³¹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、臭素原子又はヨウ素原子を含んでいてもよい。Z⁴は、メチレン基、2,2,2-トリフルオロ-1,1-エタンジイル基又はカルボニル基である。Z⁵は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基、-O-Z⁵¹-、-C(=O)-O-Z⁵¹-又は-C(=O)-NH-Z⁵¹-である。Z⁵¹は、炭素数1~6の脂肪族ヒドロカルビレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

20

30

【0 1 9 0】

式(c1)~(c3)中、R³¹~R³⁸は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、式(1)の説明において、R²~R⁴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。

【0 1 9 1】

式(c1)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の具体例としては、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アルスルホネートイオン；メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルキルスルホネートイオン；ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミドイオン等のイミドイオン；トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドイオン、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドイオン等のメチドイオンが挙げられる。

40

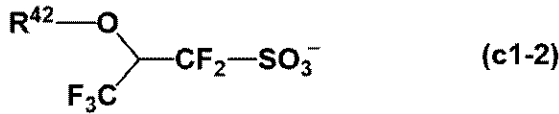
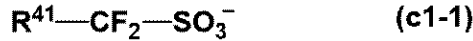
【0 1 9 2】

前記非求核性対向イオンの具体例としては、更に、下記式(c1-1)で表される位

50

がフッ素原子で置換されたスルホン酸イオン、下記式(c1-2)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126】



10

【0193】

式(c1-1)中、 R^{41} 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、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(2-1-1)の説明において $\text{R}^{11\text{A}}$ 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。

【0194】

式(c1-2)中、 R^{42} 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。その具体例としては、式(2-1-1)の説明において $\text{R}^{11\text{A}}$ 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。

20

【0195】

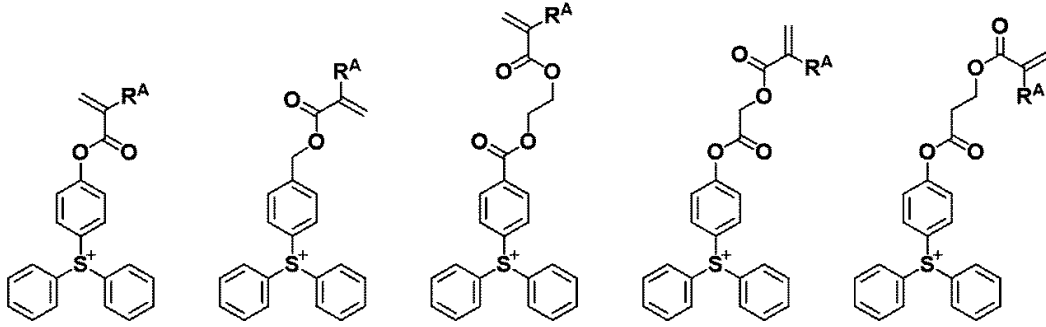
繰り返し単位c1を与えるモノマーのカチオンの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^{A} は、前記と同じである。

30

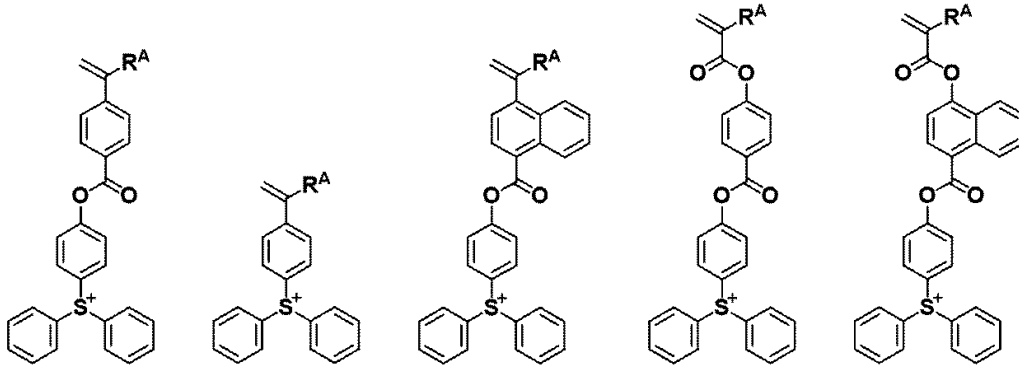
40

50

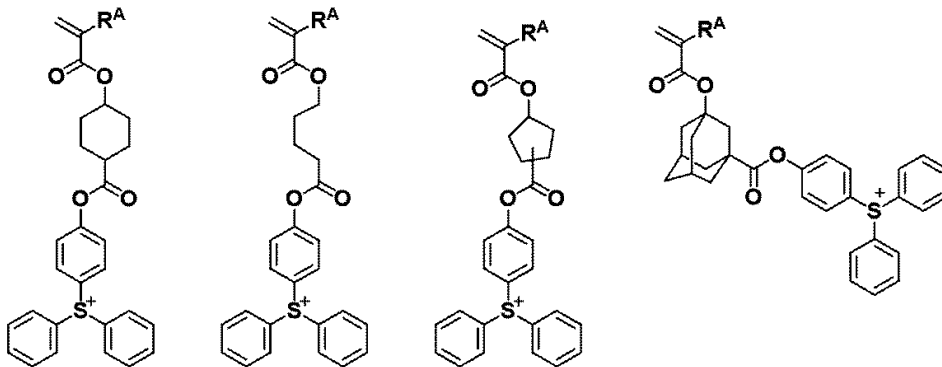
【化 1 2 7】



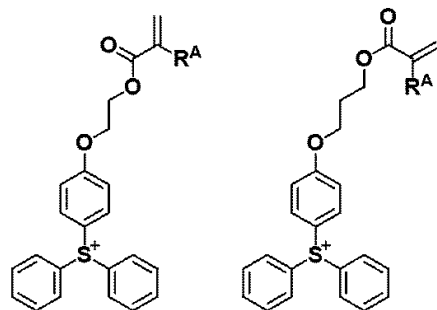
10



20



30



40

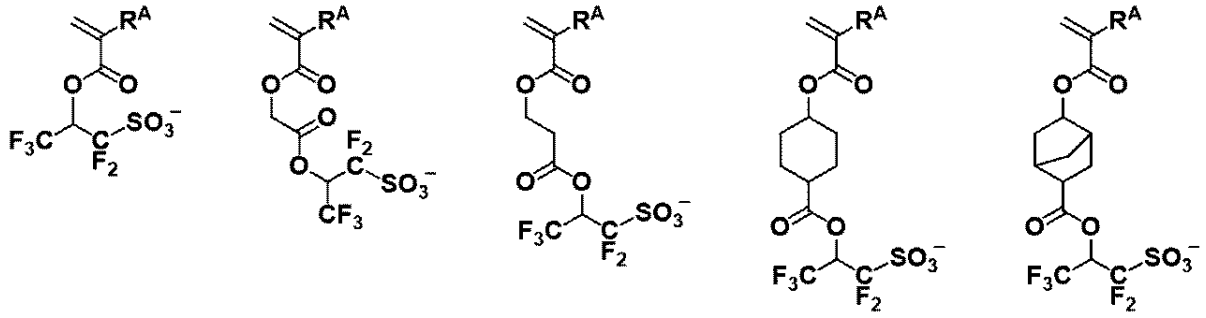
【 0 1 9 6 】

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

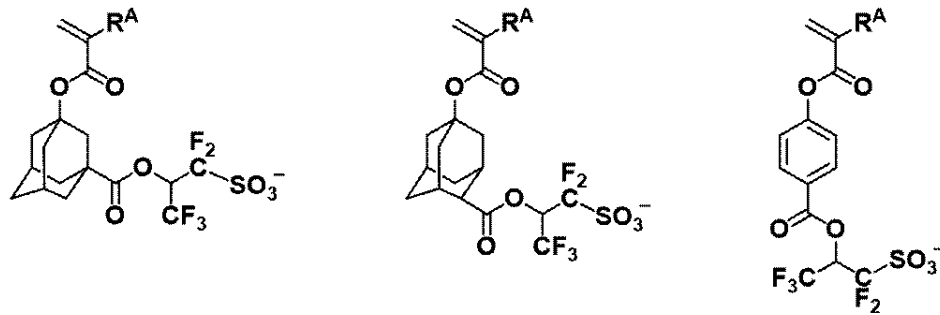
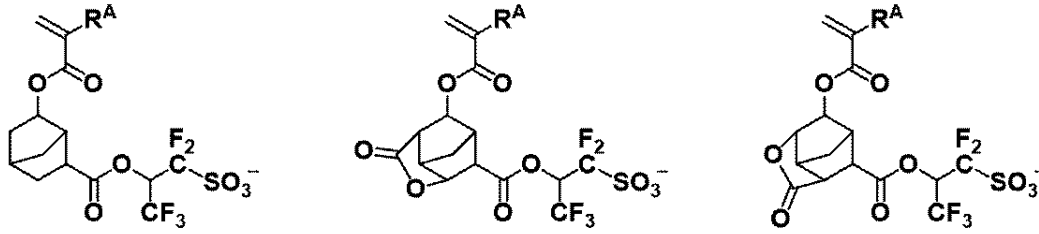
【 0 1 9 7 】

繰り返し単位 c 2 を与えるモノマーのアニオンの具体例としては、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。

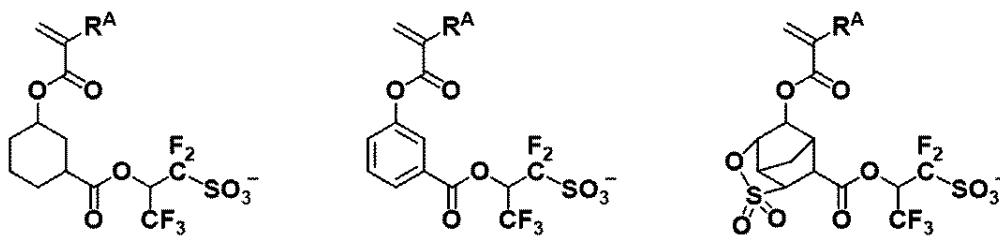
【化 1 2 8】



10



20



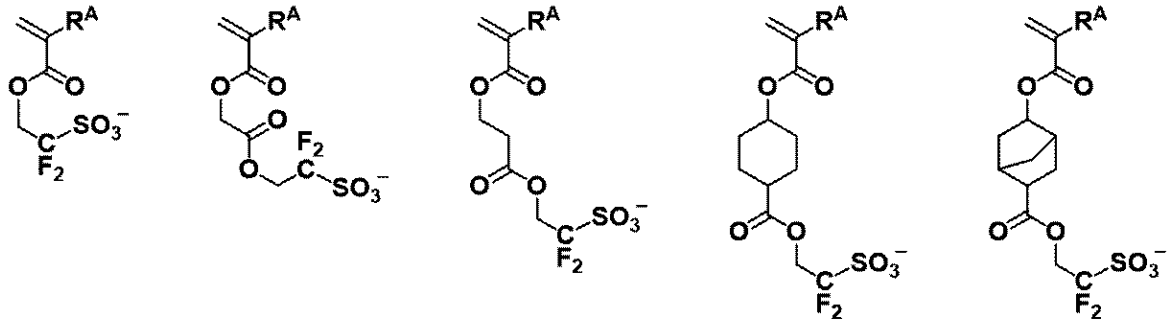
30

【 0 1 9 8】

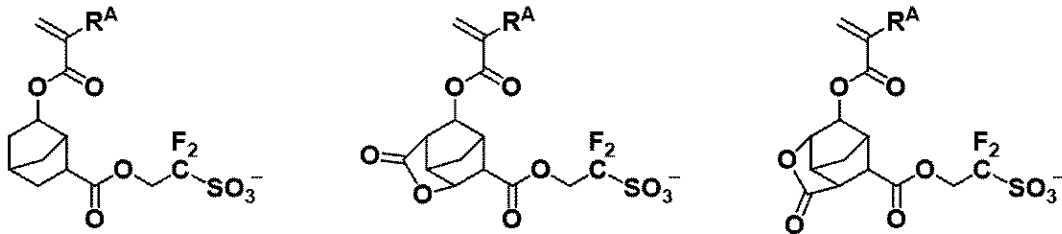
40

50

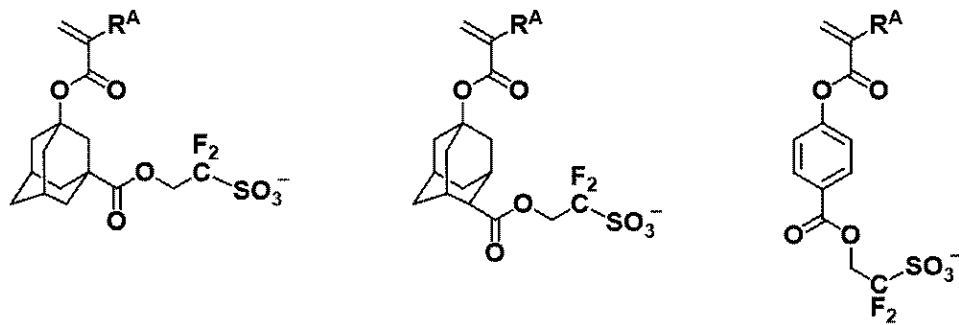
【化 1 2 9】



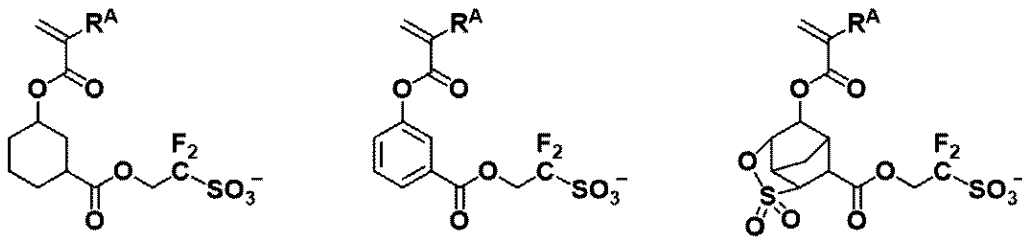
10



20



30

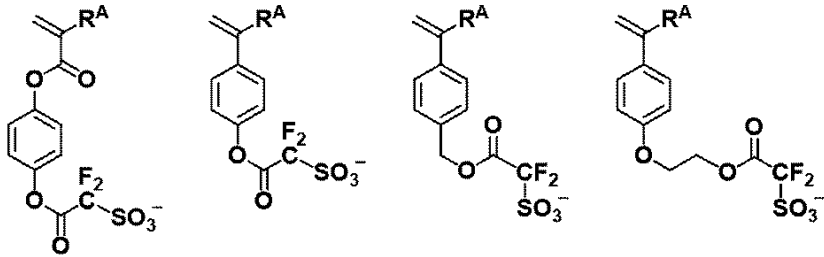
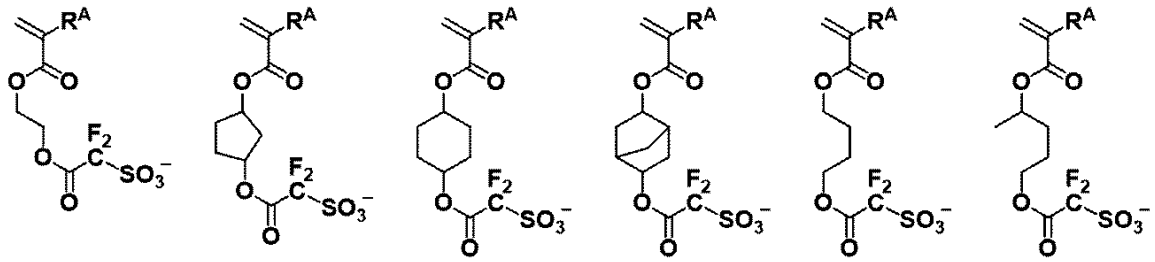


【 0 1 9 9】

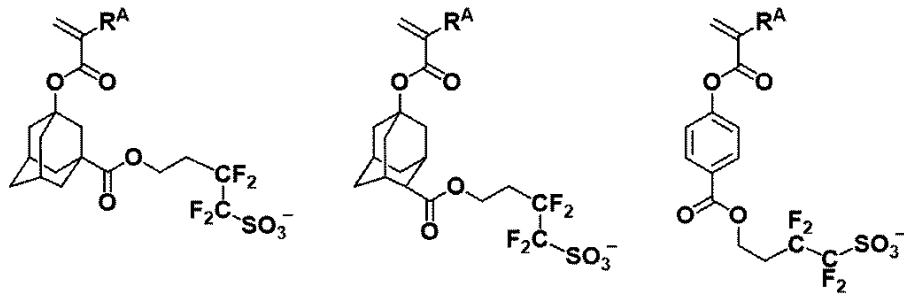
40

50

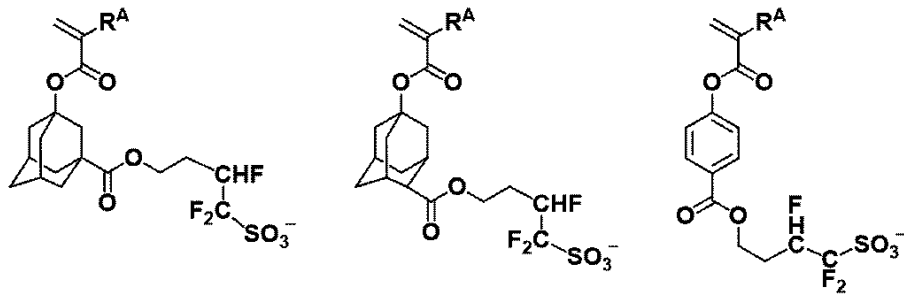
【化 1 3 0】



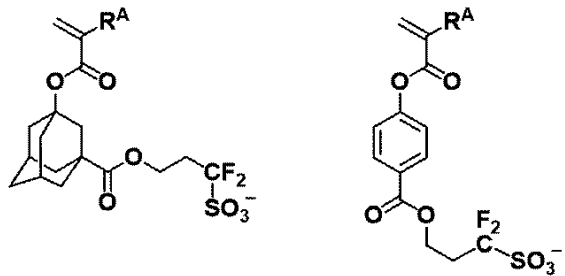
10



20



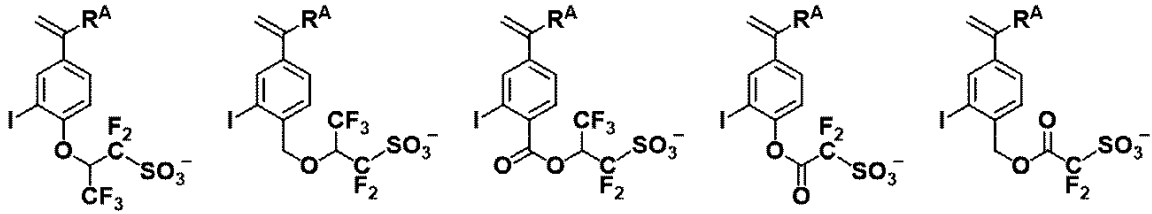
30



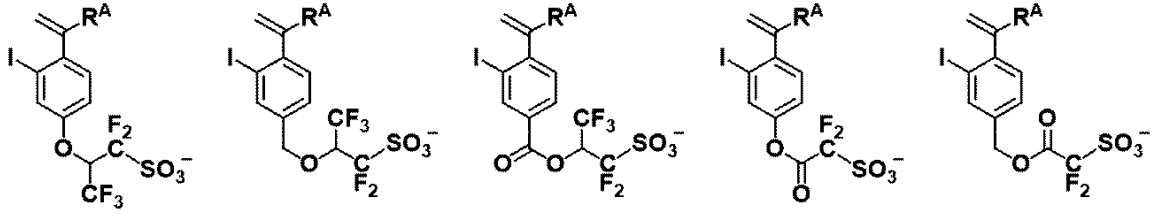
40

【 0 2 0 0】

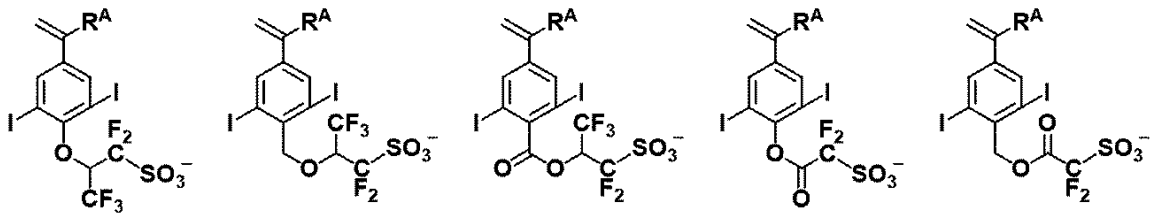
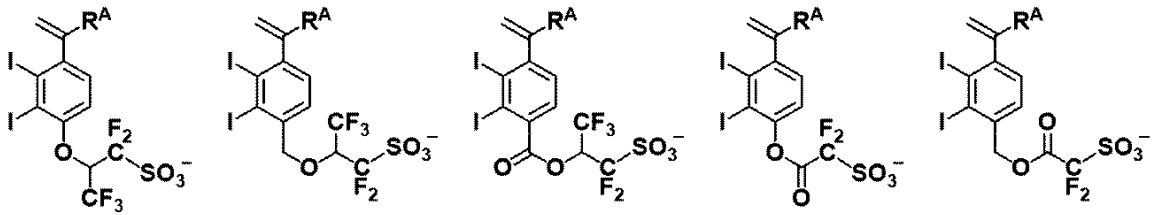
【化 1 3 1】



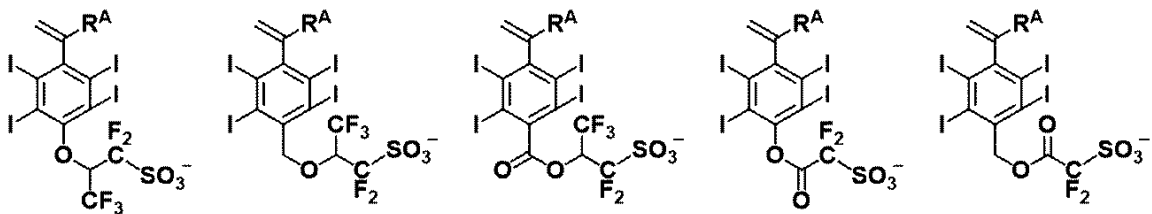
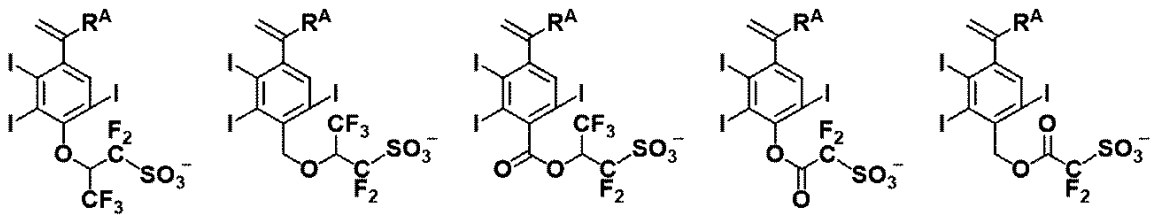
10



20



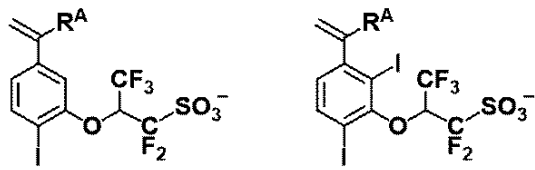
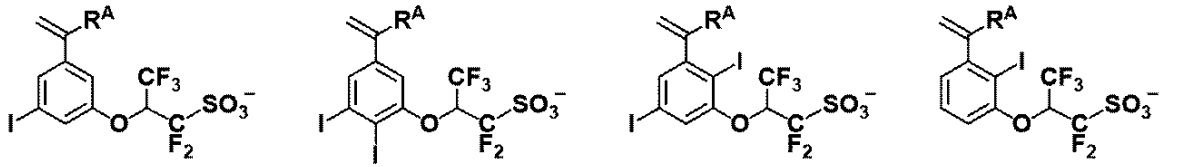
30



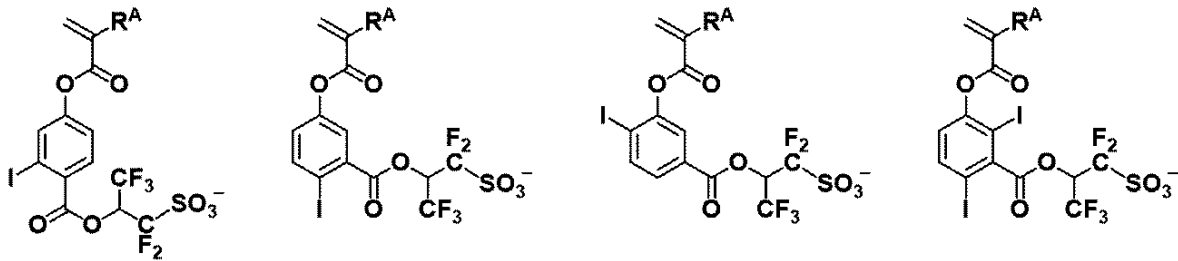
40

【 0 2 0 1】

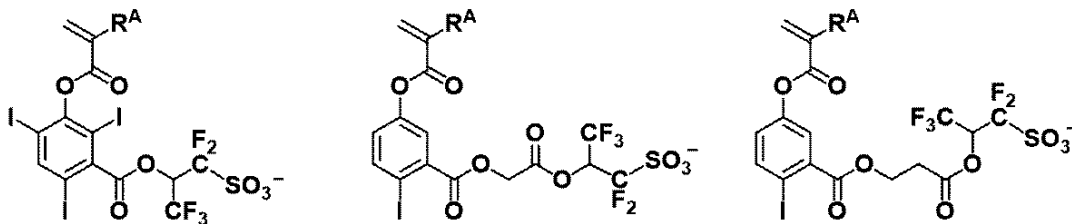
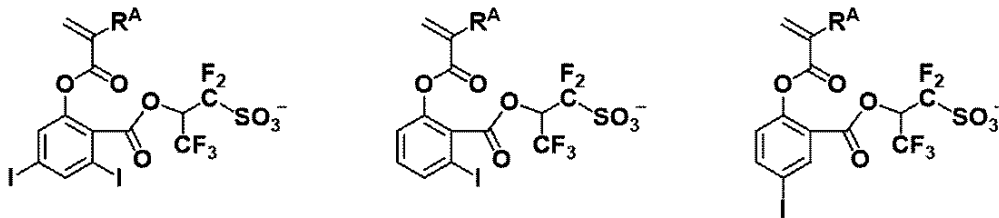
【化 1 3 2】



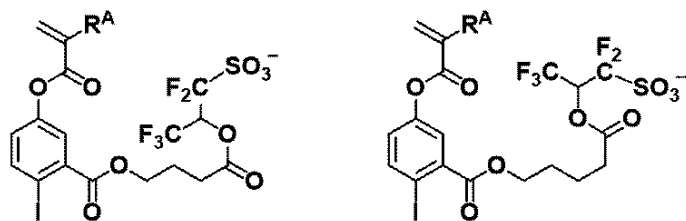
10



20



30

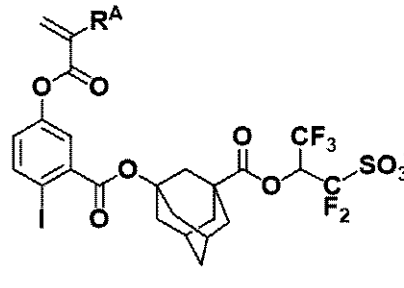
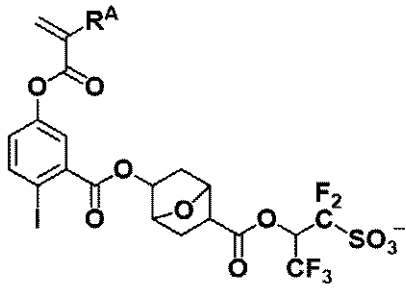
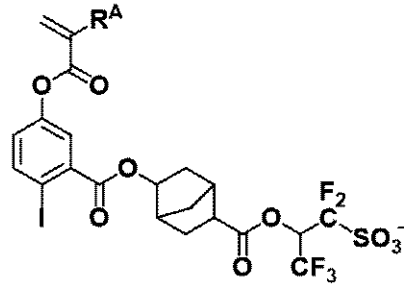
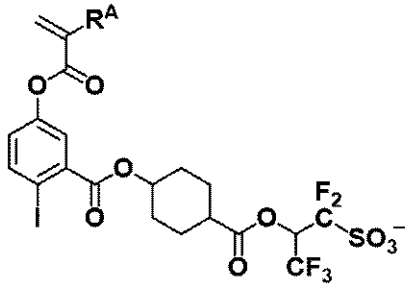


40

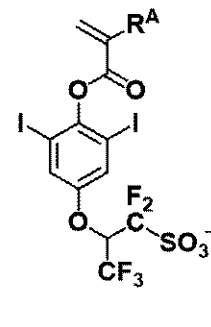
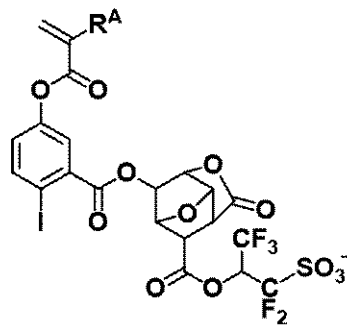
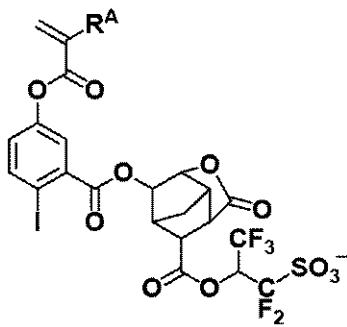
【 0 2 0 2】

50

【化 1 3 3】



10



20

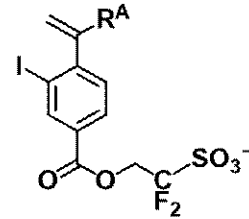
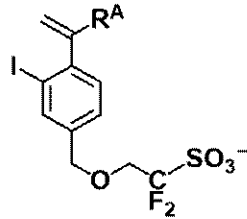
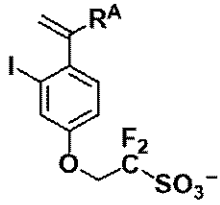
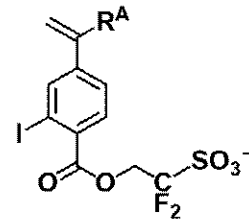
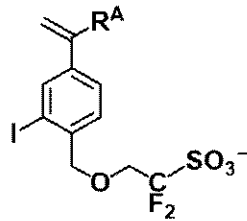
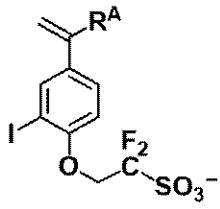
【 0 2 0 3】

30

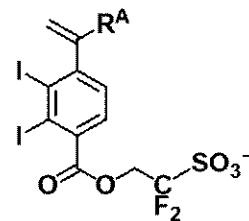
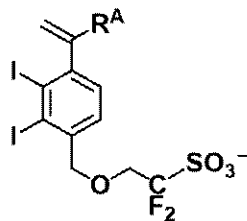
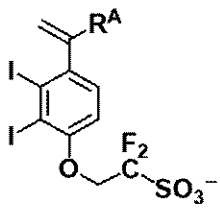
40

50

【化 1 3 4】



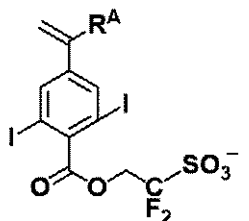
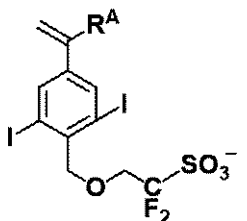
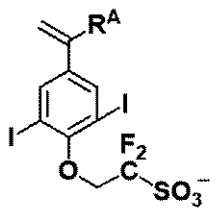
10



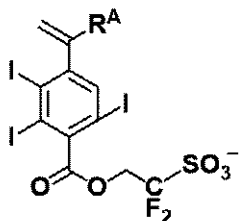
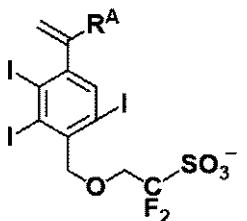
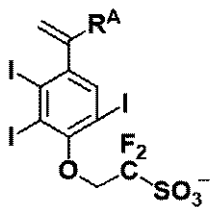
20

【 0 2 0 4】

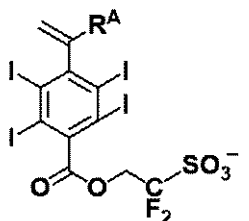
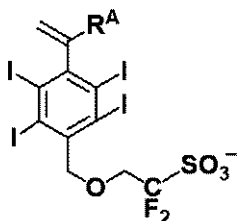
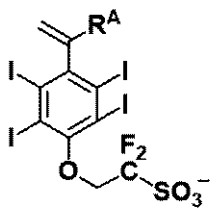
【化 1 3 5】



30



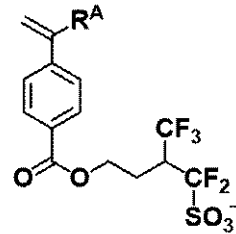
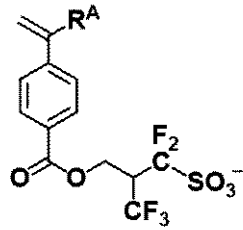
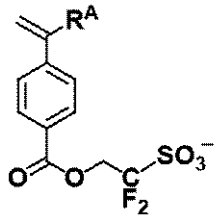
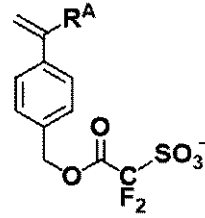
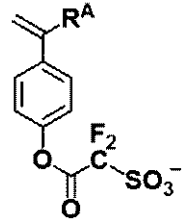
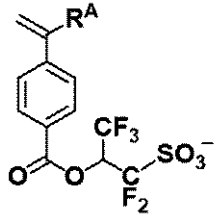
40



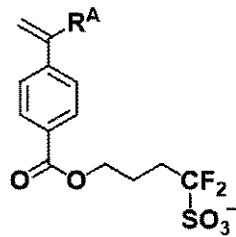
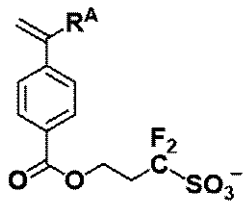
【 0 2 0 5】

50

【化 1 3 6】



10



20

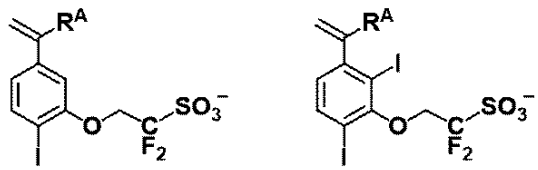
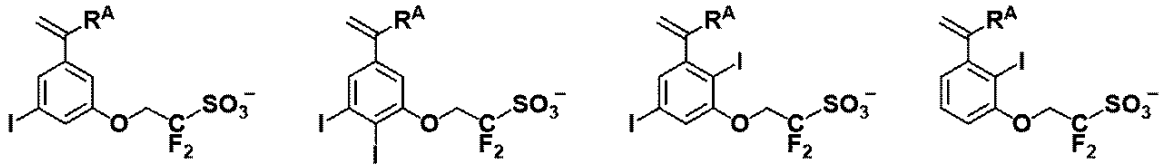
【 0 2 0 6】

30

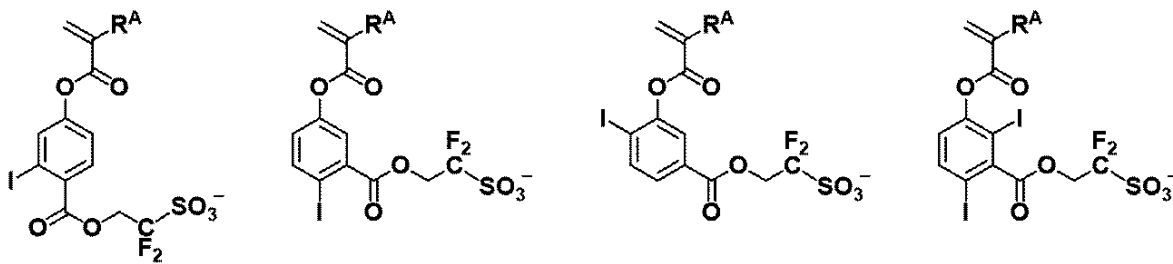
40

50

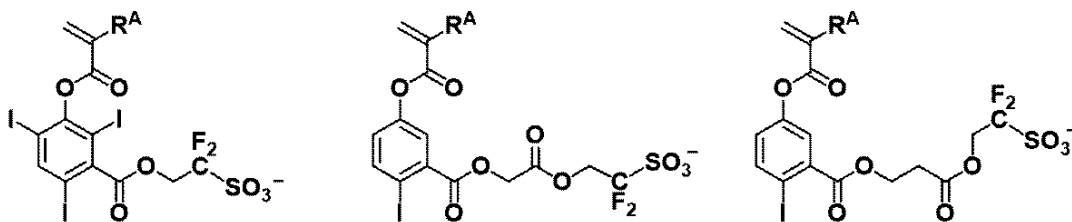
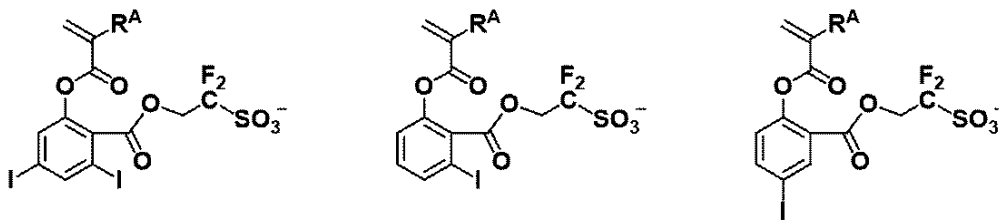
【化 1 3 7】



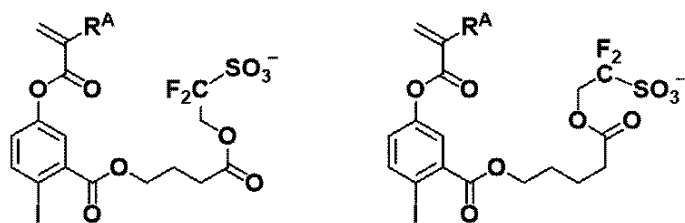
10



20



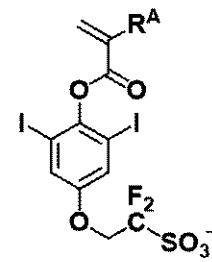
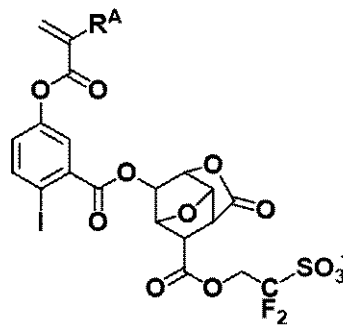
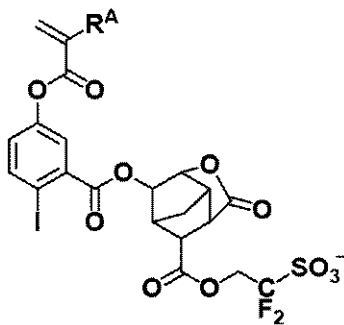
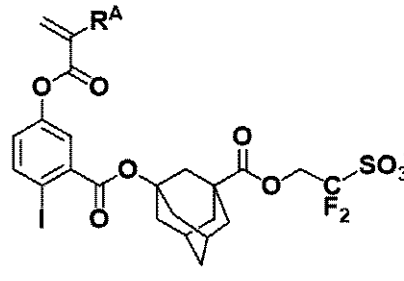
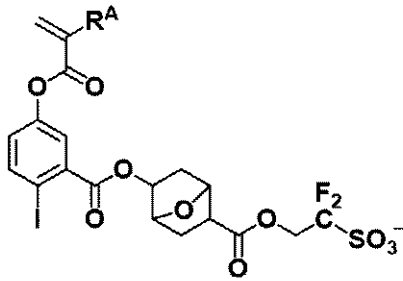
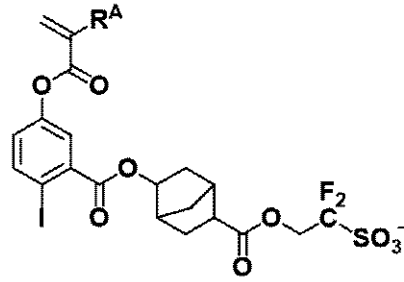
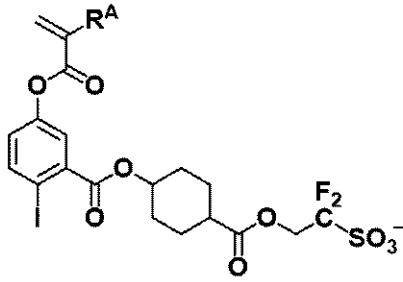
30



40

【 0 2 0 7】

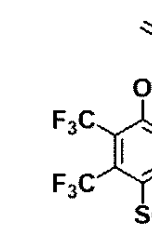
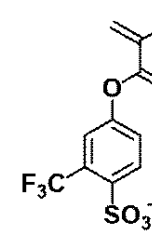
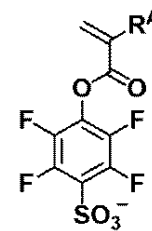
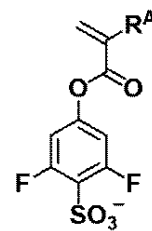
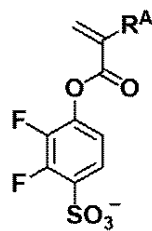
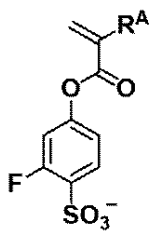
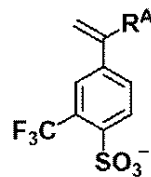
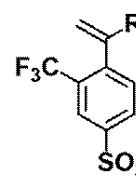
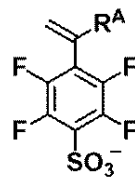
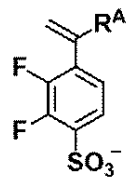
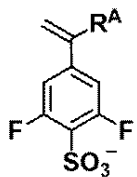
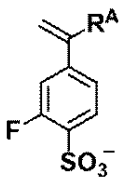
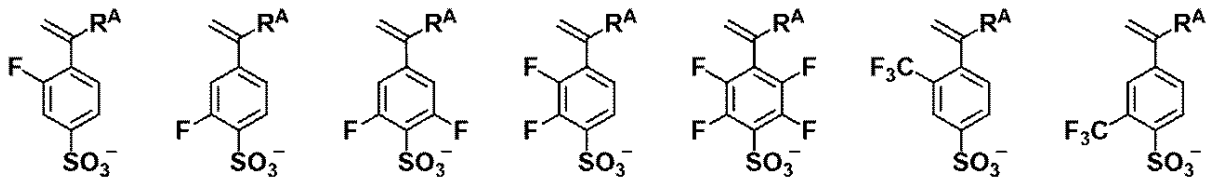
【化138】



【0208】

繰り返し単位 c 3 を与えるモノマーのアニオンの具体例としては、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139】



【0209】

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 d を含んでもよい。繰り返し単位 d の具体例としては、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。

10

20

30

40

50

【0210】

前記ベースポリマーにおいて、繰り返し単位 a_1 、 a_2 、 b 、 c_1 、 c_2 、 c_3 及び d の含有比率は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0.1 < a_1 + a_2 < 1.0$ 、 $0.1 < b < 0.9$ 、 $0 < c_1 < 0.6$ 、 $0 < c_2 < 0.6$ 、 $0 < c_3 < 0.6$ 、 $0 < c_1 + c_2 + c_3 < 0.6$ 及び $0 < d < 0.5$ が好ましく、 $0 < a_1 < 0.8$ 、 $0 < a_2 < 0.8$ 、 $0.2 < a_1 + a_2 < 0.8$ 、 $0.2 < b < 0.8$ 、 $0 < c_1 < 0.5$ 、 $0 < c_2 < 0.5$ 、 $0 < c_3 < 0.5$ 、 $0 < c_1 + c_2 + c_3 < 0.5$ 及び $0 < d < 0.4$ がより好ましく、 $0 < a_1 < 0.7$ 、 $0 < a_2 < 0.7$ 、 $0.3 < a_1 + a_2 < 0.7$ 、 $0.25 < b < 0.7$ 、 $0 < c_1 < 0.4$ 、 $0 < c_2 < 0.4$ 、 $0 < c_3 < 0.4$ 、 $0 < c_1 + c_2 + c_3 < 0.4$ 及び $0 < d < 0.3$ が更に好ましい。ただし、 $a_1 + a_2 + b + c_1 + c_2 + c_3 + d = 1.0$ である。

10

【0211】

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。

【0212】

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

20

【0213】

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。

【0214】

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。

30

【0215】

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。

【0216】

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 (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が、好ましくは $1,000 \sim 500,000$ 、より好ましくは $2,000 \sim 30,000$ である。 M_w 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。

40

【0217】

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

【0218】

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

50

んでもよい。

【0219】

〔(D)有機溶剤〕

本発明のポジ型レジスト材料は、(D)成分として有機溶剤を含んでもよい。(D)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の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0144]～[0145]に記載の、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル-2-n-ペンチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエ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；-ブチロラクトン等のラクトン類等が挙げられる。

10

【0220】

本発明のポジ型レジスト材料中、前記有機溶剤の含有量は、(C)ベースポリマー100質量部に対し、100～10,000質量部が好ましく、200～8,000質量部がより好ましい。前記有機溶剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

20

【0221】

〔(E)界面活性剤〕

本発明のポジ型レジスト材料は、(E)成分として界面活性剤を含んでもよい。前記界面活性剤の具体例としては、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が前記界面活性剤を含む場合、その含有量は、(C)ベースポリマー100質量部に対し、0.0001～10質量部が好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0222】

〔(F)その他の酸発生剤〕

本発明のポジ型レジスト材料は、更に、(F)成分として(B)成分以外の酸発生剤(以下、その他の酸発生剤ともいう。)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。前記その他の酸発生剤の具体例としては、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特に限定されないが、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。

40

【0223】

本発明のポジ型レジスト材料が(F)その他の酸発生剤を含む場合、その含有量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、(C)ベースポリマー100質量部に対し、0.1～30質量部が好ましく、0.2～20質量部がより好ましい。

【0224】

〔(G)その他のクエンチャー〕

50

本発明のポジ型レジスト材料は、(G)成分として、(A)成分以外のクエンチャー(以下、その他のクエンチャーともいう。)を含んでもよい。

【0225】

前記その他のクエンチャーの具体例としては、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の具体例としては、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、レジスト膜中の酸の拡散速度を更に抑制したり、形状を補正したりすることができる。

10

【0226】

また、前記その他のクエンチャーとして、特開2008-158339号公報に記載されている位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸の、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩(ただし、アニオン及びカチオンの両方にフッ素原子を有するスルホニウム塩を除く。)が挙げられる。位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸又はメチド酸は、カルボン酸エステルの酸不安定基を脱保護させるために必要であるが、位がフッ素化されていないオニウム塩との塩交換によって位がフッ素化されていないスルホン酸又はカルボン酸が放出される。位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸は脱保護反応を起こさないため、クエンチャーとして機能する。

20

【0227】

前記その他のクエンチャーの他の例としては、特開2017-219836号公報に記載された、ヨウ素原子で置換されたフェニル基を有するスルホニウム塩(ただし、アニオン及びカチオンの両方にフッ素原子を有するものを除く。)が挙げられる。ヨウ素原子は、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酸発生剤の分解が促進され、これによって感度を向上させることができる。

30

【0228】

その他のクエンチャーとして、特開2008-239918号公報に記載のポリマー型のクエンチャーを使用することもできる。これは、レジスト膜の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。

【0229】

本発明のポジ型レジスト材料が(G)その他のクエンチャーを含む場合、その含有量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、(C)ベースポリマー100質量部に対し、0.001~20質量部が好ましく、0.01~10質量部がより好ましい。その他のクエンチャーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

【0230】

[その他の成分]

本発明のポジ型レジスト材料は、更に必要に応じて、溶解阻止剤、撥水性向上剤、アセチレンアルコール類等のその他の成分を含んでもよい。

【0231】

前記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。前記溶解阻止剤の具体例としては、分子量が好ましくは100~1,000、より好ましくは150~800で、かつ

50

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。

【0232】

本発明のポジ型レジスト材料が前記溶解阻止剤を含む場合、その含有量は、(C)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種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【0233】

前記撥水性向上剤は、レジスト膜表面の撥水性を向上させるものであり、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、特定の構造の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。

20

【0234】

また、前記撥水性向上剤は、撥水性を高める必要がある液浸リソグラフィだけでなく、真空環境下のEBやEUV露光においてレジスト膜からのアウトガスを低減する効果や、微細なホールやトレンチパターンを解像する効果、アルカリ現像液によって親水性に変化することによってプロブ欠陥を低減する効果がある。

【0235】

本発明のポジ型レジスト材料が撥水性向上剤を含む場合、その含有量は、(C)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種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0236】

前記アセチレンアルコール類の具体例としては、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がアセチレンアルコール類を含む場合、その含有量は、(C)ベースポリマー100質量部に対し、0～5質量部が好ましい。前記アセチレンアルコール類は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

【0237】

[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、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方法が挙げられる。

【0238】

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、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等)あるいはマスク回

50

路製造用の基板（Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等）上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.01～2μmとなるように塗布する。これをホットプレート上で、好ましくは60～150、10秒～30分間、より好ましくは80～120、30秒～20分間プリバークし、レジスト膜を形成する。

【0239】

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

【0240】

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。

【0241】

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で、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。

【0242】

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の具体例としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチル等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0243】

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。このような溶剤の具体例としては、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。

【0244】

具体的に、炭素数3～10のアルコールの具体例としては、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。

10

【0245】

炭素数8～12のエーテル化合物の具体例としては、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。

【0246】

炭素数6～12のアルカンの具体例としては、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のアルケンの具体例としては、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のアルキンの具体例としては、ヘキシンの、ヘプチン、オクチン等が挙げられる。

20

【0247】

芳香族系の溶剤の具体例としては、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。

【0248】

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。

30

【0249】

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

40

【実施例】

【0250】

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。

【0251】

[合成例] ベースポリマー(P-1～P-4)の合成

各モノマーを組み合わせ、溶剤であるTHF中で共重合反応を行い、反応溶液をメタノールに入れ、析出した固体をヘキサンで洗浄した後、単離し、乾燥して、以下に示す組成のベースポリマー(P-1～P-4)を得た。得られたベースポリマーの組成は¹H-NMRにより、M_w及びM_w/M_nはGPC(溶剤:THF、標準:ポリスチレン)により

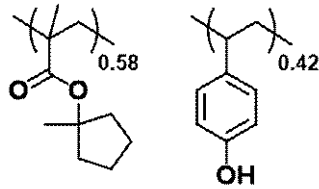
50

確認した。

【化 1 4 0】

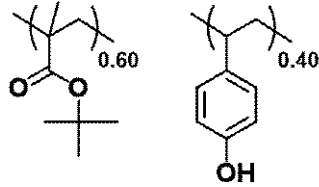
P-1

Mw=5,200
Mw/Mn=1.43



P-2

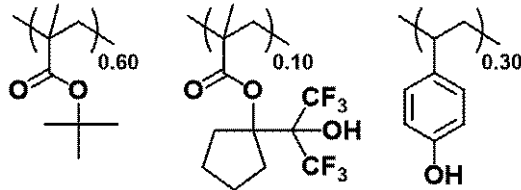
Mw=4,600
Mw/Mn=1.41



10

P-3

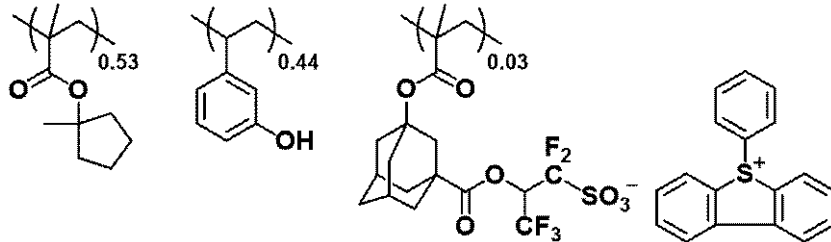
Mw=4,900
Mw/Mn=1.44



20

P-4

Mw=6,600
Mw/Mn=1.71



30

【 0 2 5 2】

[実施例 1 ~ 2 9、比較例 1 ~ 3] ポジ型レジスト材料の調製及びその評価

(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PolyFox PF-636を50ppm溶解させた溶剤に表1~3に示す組成で各成分を溶解させた溶液を、0.2μmサイズのフィルターで濾過して、ポジ型レジスト材料を調製した。

【 0 2 5 3】

表1~3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）
- EL（乳酸エチル）

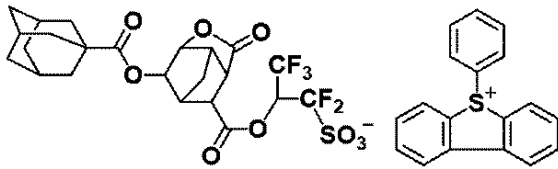
40

【 0 2 5 4】

- ・酸発生剤：PAG-1~PAG-8

50

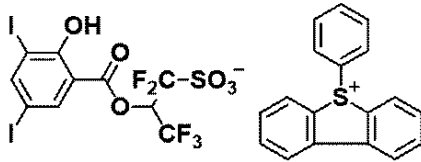
【化 1 4 1】



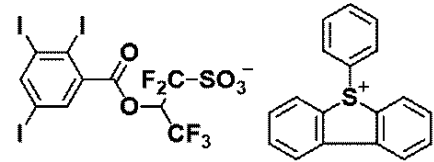
PAG-1



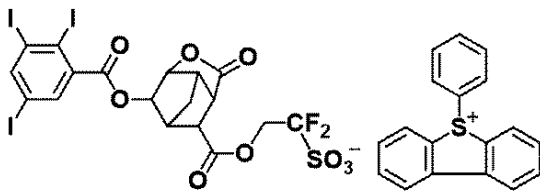
PAG-2



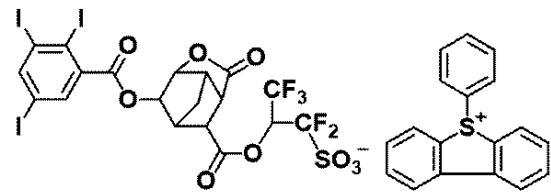
PAG-3



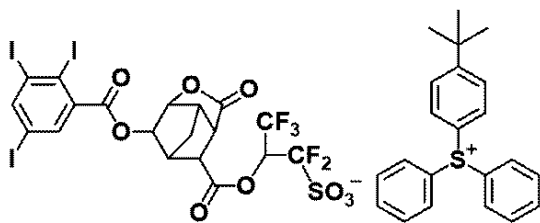
PAG-4



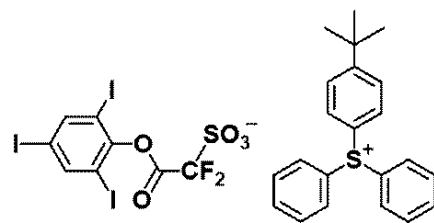
PAG-5



PAG-6



PAG-7



PAG-8

【 0 2 5 5 】

・クエンチャー：Q - 1 ~ Q - 19

10

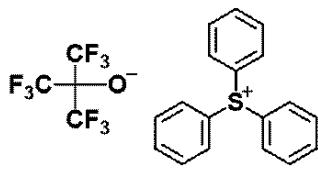
20

30

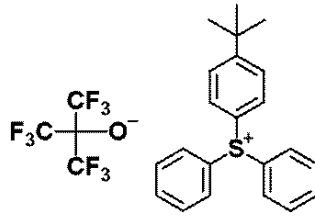
40

50

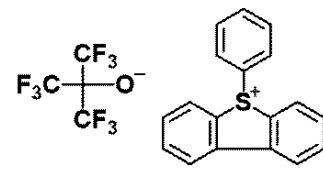
【化 1 4 2】



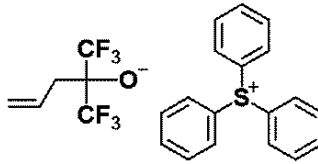
Q-1



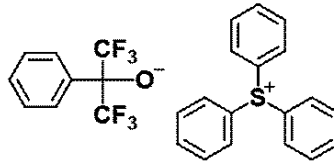
Q-2



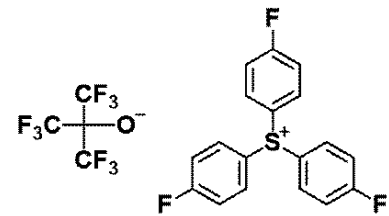
Q-3



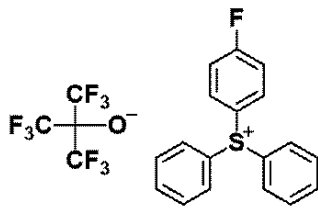
Q-4



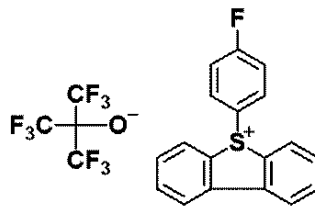
Q-5



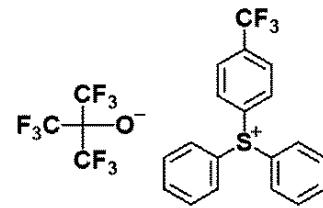
Q-6



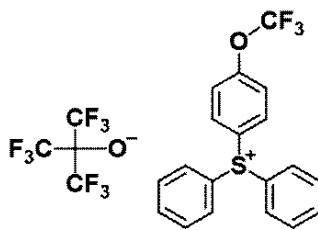
Q-7



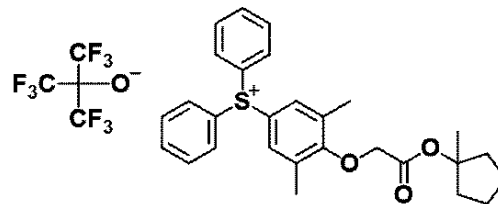
Q-8



Q-9



Q-10



Q-11

【 0 2 5 6 】

10

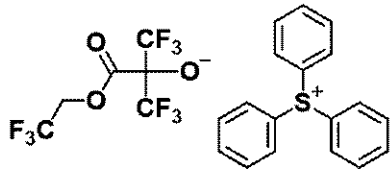
20

30

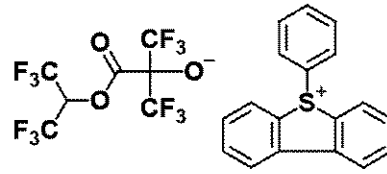
40

50

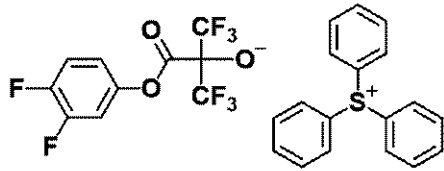
【化 1 4 3】



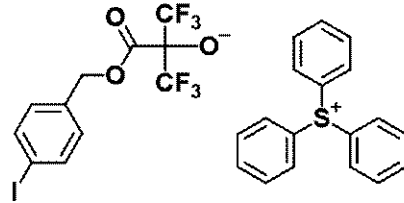
Q-12



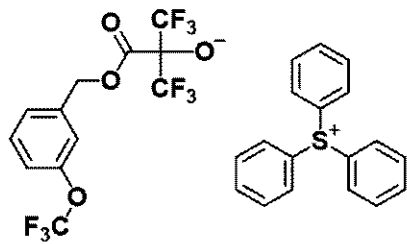
Q-13



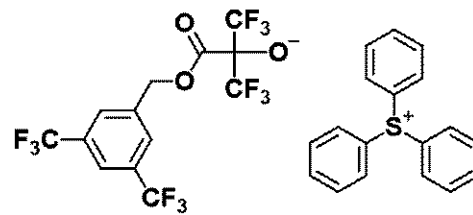
Q-14



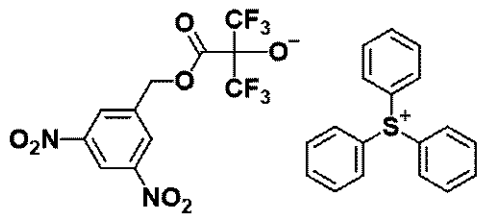
Q-15



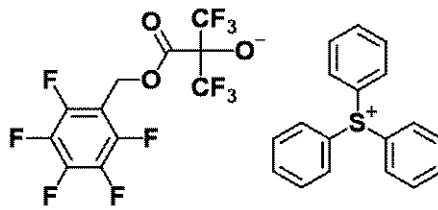
Q-16



Q-17



Q-18

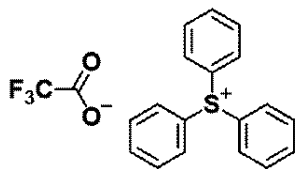


Q-19

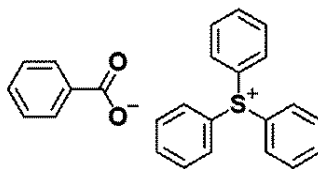
【 0 2 5 7】

・比較クエンチャー：cQ-1 ~ cQ-3

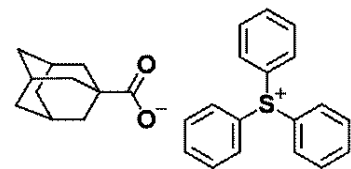
【化 1 4 4】



cQ-1



cQ-2



cQ-3

【 0 2 5 8】

・撥水性向上剤：ポリマーFP-1

10

20

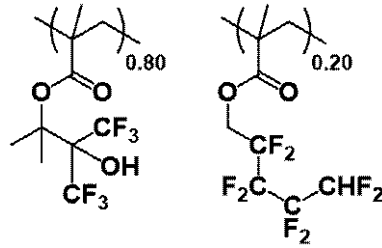
30

40

50

【化145】

FP-1

Mw=11,200
Mw/Mn=1.65

【0259】

10

(2) EUVリソグラフィ評価

表1～3に示す各レジスト材料を、信越化学工業(株)製ケイ素含有スピコンハードマスクSHB-A940(ケイ素の含有量が43質量%)を膜厚20nmで形成したSi基板上にスピコートし、ホットプレートを用いて105℃で60秒間プリバークして膜厚35nmのレジスト膜を作製した。ASML社製EUVスキャナーNXE3400(NA0.33、0.9/0.6、90度ダイポール照明、ウェハー上寸法がピッチ32nmのラインアンドスペース1:1パターンのマスク)を用いて前記レジスト膜を露光し、ホットプレート上で表1～3記載の温度で60秒間PEBを行い、2.38質量%のTMAH水溶液で30秒間現像を行ってライン寸法16nmのラインアンドスペースパターンを得た。

【0260】

20

ライン寸法が16nm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)日立ハイテク製測長SEM(CG6300)を用いてLWRを測定した。さらに、レジスト膜の感度よりも少ない露光量でライン間が糸引き状のブリッジが発生しない最も太いラインの寸法から、レジスト膜の感度よりも多い露光量でレジストパターンが倒れたり膜減りが生じたりしない最も細い寸法を引いた数値をプロセスウィンドウ(PW)として求めた。結果を表1～3に併記する。

【0261】

30

40

50

【表 1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	PW (nm)
実施例 1	P-1 (100)	PAG-1 (16.64)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	59	2.93	3.3
実施例 2	P-1 (100)	PAG-2 (18.08)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	50	2.31	4.2
実施例 3	P-1 (100)	PAG-3 (17.24)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	55	2.16	4.2
実施例 4	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	52	2.41	4.4
実施例 5	P-1 (100)	PAG-5 (21.68)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	54	2.31	4.5
実施例 6	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	55	2.16	4.6
実施例 7	P-1 (100)	PAG-7 (24.09)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.08	4.5
実施例 8	P-1 (100)	PAG-8 (18.96)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.28	3.9
実施例 9	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-2 (13.85)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.2	4.5
実施例 10	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-3 (12.40)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.19	4.4
実施例 11	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-4 (11.75)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.29	4.0
実施例 12	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-5 (12.65)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.30	4.0
実施例 13	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-6 (13.80)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.07	4.8
実施例 14	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-7 (12.90)	PGMEA(3,500) DAA(500) EL(1,000)	80	54	2.18	4.6
実施例 15	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-8 (12.85)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.17	4.5
実施例 16	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-9 (14.15)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	52	2.37	4.3
実施例 17	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-10 (14.55)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.27	4.2
実施例 18	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-11 (17.05)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	54	2.31	3.8
実施例 19	P-2 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	EL(4,000) DAA(1,000)	90	55	2.03	4.5
実施例 20	P-3 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	EL(4,000) DAA(1,000)	85	56	2.07	4.7
実施例 21	P-4 (100)	PAG-6 (12.04)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	58	2.17	4.3

【 0 2 6 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	PW (nm)
実施例 22	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-12 (13.90)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.21	4.1
実施例 23	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-13 (15.60)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.26	4.0
実施例 24	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-14 (14.65)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	58	2.30	3.8
実施例 25	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-15 (17.25)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.27	3.9
実施例 26	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-16 (16.20)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	51	2.22	3.6
実施例 27	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-17 (17.50)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	58	2.10	3.8
実施例 28	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-18 (16.35)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	57	2.28	3.7
実施例 29	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-19 (13.10) cQ-1 (3.20)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.17	4.0

10

【 0 2 6 3 】

【表 3】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	PW (nm)
比較例 1	P-1 (100)	PAG-2 (18.08)	FP-1 (3.0)	cQ-1 (9.40)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	63	2.61	0.3
比較例 2	P-1 (100)	PAG-2 (18.08)	FP-1 (3.0)	cQ-2 (9.60)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	62	2.81	0.6
比較例 3	P-1 (100)	PAG-2 (18.08)	FP-1 (3.0)	cQ-3 (11.05)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	65	2.96	0.8

20

30

【 0 2 6 4 】

表 1 ~ 3 に示した結果より、特定の構造のヘキサフルオロアルコキシドアニオンを含むスルホニウム塩であるクエンチャー、並びにスルホ基の 位及びノ又は 位の炭素原子上にフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを含むスルホニウム塩である酸発生剤を含むポジ型レジスト材料は、高感度であり、LWR が小さく、プロセスウィンドウが広い結果となった。

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 D 333/76 (2006.01)
G 0 3 F 7/20 (2006.01)

F I

C 0 7 D 307/00
 C 0 7 D 333/76
 G 0 3 F 7/20 5 0 2
 G 0 3 F 7/20 5 0 3
 G 0 3 F 7/20 5 0 4
 G 0 3 F 7/20 5 2 1

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 7 / 0 9 2 1 6 5 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 2 0 / 1 7 5 4 9 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 8 - 0 0 5 2 2 4 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 3 8 4 1 7 3 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4
 G 0 3 F 7 / 0 3 9
 C 0 7 C 3 8 1 / 1 2
 C 0 7 C 3 1 / 4 0
 C 0 7 D 3 0 7 / 0 0
 C 0 7 D 3 3 3 / 7 6
 G 0 3 F 7 / 2 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)