

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-10602
(P2023-10602A)

(43)公開日 令和5年1月20日(2023.1.20)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A	2 H 1 9 6
G 0 3 F 7/32 (2006.01)	G 0 3 F 7/32	2 H 1 9 7
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1	2 H 2 2 5
G 0 3 F 7/038(2006.01)	G 0 3 F 7/038 6 0 1	
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 0 1	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全112頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2022-96939(P2022-96939)	(71)出願人 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16日(2022.6.16)	
(31)優先権主張番号 特願2021-113212(P2021-113212)	(74)代理人 110002240 弁理士法人英明国際特許事務所
(32)優先日 令和3年7月8日(2021.7.8)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 畠山 潤 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
	(72)発明者 野中 宏起 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
	(72)発明者 渡邊 朝美 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】高解像度であり、LWRやCDUが改善された有機溶剤現像用ネガ型レジスト材料、及びこれを用いるパターン形成方法を提供する。

【解決手段】ベースポリマー、及び重合性二重結合を分子内に2個以上有するスルホニウム塩である酸発生剤を含むネガ型レジスト材料。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

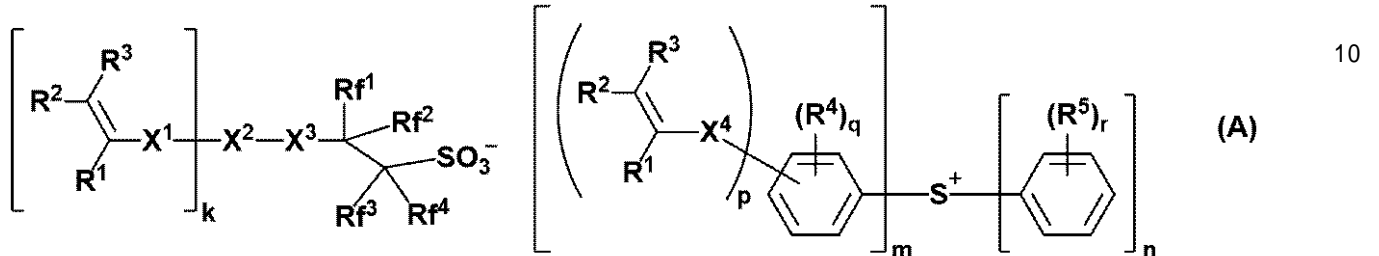
【請求項 1】

ベースポリマー、及び重合性二重結合を分子内に 2 個以上有するスルホニウム塩である酸発生剤を含むネガ型レジスト材料。

【請求項 2】

前記スルホニウム塩が、下記式 (A) で表されるものである請求項 1 記載のネガ型レジスト材料。

【化 1】



(式中、 k 、 m 及び n は、 $0 \leq k \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 2$ 、 $2 \leq k + m \leq 7$ 及び $m + n = 3$ を満たす整数である。 p は、1又は2であり、 q は、0～4の整数であり、 r は、0～5の整数である。

X^1 は、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合又はウレタン結合である。

X^2 は、 k が0のとき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り、 k が1のときは単結合又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40のヒドロカルビレン基であり、 k が2、3又は4のときはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40の $(k + 1)$ 価炭化水素基である。

X^3 は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

X^4 は、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合又は炭素数1～10のアルキレン基であり、該アルキレン基の $-CH_2-$ の一部が、エステル結合、エーテル結合、アミド結合又はウレタン結合で置換されていてもよい。

$R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～40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、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

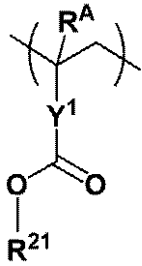
R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、スルホ基、炭素数1～10の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数7～20のアラルキル基であり、該飽和ヒドロカルビル基及びアラルキル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はハロゲン原子を含んでいてもよい。また、2つの R^4 又は2つの R^5 が互いに結合して、これらが結合するベンゼン環と共に環を形成してもよく、 R^4 と R^5 とが互いに結合して、これらが結合するベンゼン環及びその間の硫黄原子と共に環を形成してもよい。

$Rf^1 \sim Rf^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子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 3】

前記ベースポリマーが、下記式 (a 1) で表される繰り返し単位を含むものである請求項 1 又は 2 記載のネガ型レジスト材料。

【化 2】



(a1)

(式中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。

Y^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合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。

R^{21} は、酸不安定基である。)

【請求項 4】

更に、有機溶剤を含む請求項1～3のいずれか1項記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 5】

更に、クエンチャーを含む請求項1～4のいずれか1項記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 6】

更に、架橋剤を含む請求項1～5のいずれか1項記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 7】

更に、界面活性剤を含む請求項1～6のいずれか1項記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項記載のネガ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、前記ネガ型レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、前記露光したネガ型レジスト膜を、有機溶剤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 9】

前記有機溶剤現像液が、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、酢酸イソペンチル、酢酸2 - メチルブチル、酢酸ヘキシル、酢酸ブテニル、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及び酢酸2 - フェニルエチルから選ばれる1種以上である請求項8記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

前記高エネルギー線が、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又は波長3～15nmの極端紫外線である請求項8又は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、ネガ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。5

10

20

30

40

50

Gの高速通信と人工知能(AI)の普及が進み、これを処理するための高性能デバイスが必要とされているためである。最先端の微細化技術としては、波長13.5nmの極端紫外線(EUV)リソグラフィーによる5nmノードのデバイスの量産が行われている。更には、次世代の3nmノード、次次世代の2nmノードデバイスにおいてもEUVリソグラフィーを用いた検討が進められている。

【0003】

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

10

【0004】

波長よりも狭ピッチのパターンを形成する場合、干渉露光を用いることが効果的である。特に、X方向のラインとY方向のラインとの高コントラストな光の干渉によって、高コントラストな黒点が発生する。これを、ネガ型レジスト材料と組み合わせることによって、寸法均一性(CDU)が大きいホールパターンを形成することができる(非特許文献2)。非特許文献2では、酸によってポリマー間が反応する架橋剤を用いたネガ型レジスト材料を用いている。このような化学増幅ネガ型レジスト材料は、前述した酸拡散による像ぼけの問題、部分架橋したポリマー間に現像液が染みこんで膨潤が発生し、これによるパターン倒れやCDU及びエッジラフネス(LWR)の劣化の問題を有している。

20

【0005】

ここで、有機溶剤現像によるネガ型パターンの作製は、古くから用いられている方法である。環化ゴム系のレジスト材料は、キシレン等のアルケンを現像液として用いており、ポリ-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンベースの初期の化学増幅レジスト材料は、アニソールを現像液として用いてネガ型パターンを得ていた(非特許文献3)。

【0006】

カルボキシ基が酸不安定基で置換されたポリメタクリレートをベースポリマーとする化学増幅レジスト材料を用いて、ArFエキシマレーザー光による露光と有機溶剤現像とによってネガ型パターンを形成することができる(特許文献1)。この有機溶剤現像プロセスは、NAが1を超える光学系を用いた液浸露光やダブルパターンニングと併用されて20nmノード以降のデバイス製造に用いられている。

30

【0007】

EUVリソグラフィーにおいては、露光波長以下のピッチのパターンを形成することはない。それは、EUV露光のNAが0.33であり、ArF液浸の1.35に比べて格段に低く、干渉露光による効果が低いためである。EUVリソグラフィーの次のNAは0.55であるが、この世代においてもホールパターンの形成においてネガ型レジスト材料の方が有利になることはない。

【0008】

EUVリソグラフィーにおいてネガ型パターンが必要になるのは、ピラーパターンを形成する場合である。この場合、マスクは遮光部分の割合が高くなるので、マスクブランク中の欠陥の影響を受けづらいメリットがある。

40

【0009】

有機溶剤現像は、アルカリ水溶液現像に比べて膨潤が少なく、これによってCDUやLWRに優れる場合がある。ところが、アルカリ現像に比べて溶解コントラストが低いため、解像度が低いという問題を有している。有機溶剤現像の溶解コントラストを上げるために、レジスト材料中に酸によって反応する架橋剤を添加すると、有機溶剤現像においても前述の膨潤の問題が生じる。膨潤せずに溶解コントラストを向上させることが必要である。

【0010】

50

また、電子線（EB）描画によるマスクパターンの形成においてネガ型パターンを形成する場合、ネガ型レジスト材料が好ましく用いられる。これは、ネガ型レジスト材料の方がEB描画面積が小さいためである。EBリソグラフィー用ネガ型レジスト材料においても、解像度が高いことが必要とされる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2008-281974号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】SPIE Vol. 6520 65203L-1 (2007)

【非特許文献2】IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1996)

【非特許文献3】VLSI. Technol. Symp. p86-87 (1982)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

ラインパターンのLWRやホールパターンのCDUを低減させることが可能で、かつ解像度が高い有機溶剤プロセス対応のネガ型レジスト材料の開発が望まれている。このためには、有機溶剤現像中に低膨潤かつ高コントラストな特性にする必要がある。

【0014】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、高解像度であり、LWRやCDUが改善された有機溶剤現像用ネガ型レジスト材料、及びこれを用いるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ベースポリマー、及び重合性二重結合を分子内に2個以上有するスルホニウム塩である酸発生剤を含むレジスト材料が、露光によって前記スルホニウム塩が架橋し、酸拡散を抑える効果が高くなるとともに、有機溶剤への溶解性が低下し、溶解コントラストが向上することによって、LWR及びCDUが小さく解像性に優れ、プロセスマージンが広いレジスト材料を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

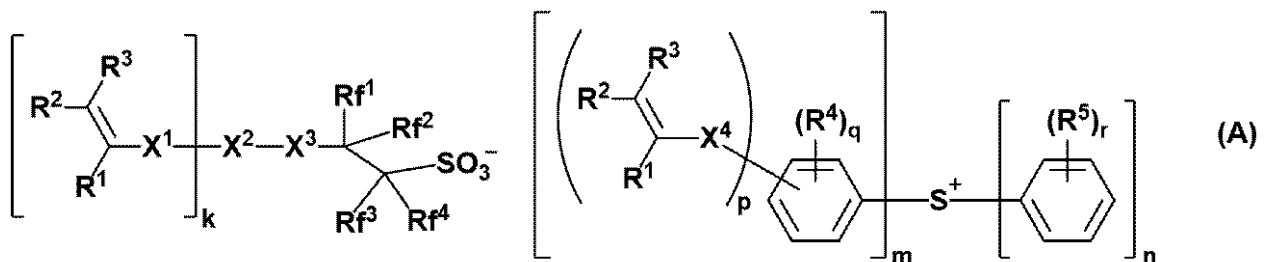
【0016】

すなわち、本発明は、下記ネガ型レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

1. ベースポリマー、及び重合性二重結合を分子内に2個以上有するスルホニウム塩である酸発生剤を含むネガ型レジスト材料。

2. 前記スルホニウム塩が、下記式(A)で表されるものである1のネガ型レジスト材料。

【化1】



(式中、k、m及びnは、0 ≤ k ≤ 4、1 ≤ m ≤ 3、0 ≤ n ≤ 2、2 ≤ k + m ≤ 7及びm + n = 3を満たす整数である。pは、1又は2であり、qは、0 ~ 4の整数であり、rは、0 ~ 5の整数である。

X¹は、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合又はウレタン結合である。

10

20

30

40

50

X^2 は、 k が0のとき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り、 k が1のときは単結合又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40のヒドロカルビレン基であり、 k が2、3又は4のときはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の $(k+1)$ 価炭化水素基である。

X^3 は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

X^4 は、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合又は炭素数1~10のアルキレン基であり、該アルキレン基の $-CH_2-$ の一部が、エステル結合、エーテル結合、アミド結合又はウレタン結合で置換されていてもよい。

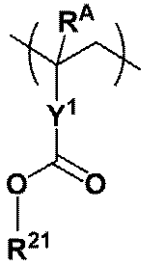
$R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~40の飽和ヒドロカルビル基であり、該飽和ヒドロカルビル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。 10

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、スルホ基、炭素数1~10の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数7~20のアラルキル基であり、該飽和ヒドロカルビル基及びアラルキル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はハロゲン原子を含んでいてもよい。また、2つの R^4 又は2つの R^5 が互いに結合して、これらが結合するベンゼン環と共に環を形成してもよく、 R^4 と R^5 とが互いに結合して、これらが結合するベンゼン環及びその間の硫黄原子と共に環を形成してもよい。

$Rf^1 \sim Rf^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子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。) 20

3. 前記ベースポリマーが、下記式(a1)で表される繰り返し単位を含むものである1又は2のネガ型レジスト材料。

【化2】



(a1)

(式中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。

Y^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合及びラク톤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。

R^{21} は、酸不安定基である。)

4. 更に、有機溶剤を含む1~3のいずれかのネガ型レジスト材料。

5. 更に、クエンチャーを含む1~4のいずれかのネガ型レジスト材料。

6. 更に、架橋剤を含む1~5のいずれかのネガ型レジスト材料。

7. 更に、界面活性剤を含む1~6のいずれかのネガ型レジスト材料。

8. 1~7のいずれかのネガ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、前記ネガ型レジスト膜を高エネルギー線で露光する工程と、前記露光したネガ型レジスト膜を、有機溶剤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。 40

9. 前記有機溶剤現像液が、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、酢酸イソペンチル、酢酸2-メチルブチル、酢酸ヘキシル、酢酸ブテニル、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 50

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及び酢酸2-フェニルエチルから選ばれる1種以上である8のパターン形成方法。

10. 前記高エネルギー線が、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、EB又は波長3~15nmのEUVである8又は9のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0017】

前記ベースポリマー、及び重合性二重結合を分子内に2個以上有するスルホニウム塩を含むレジスト材料は、露光によって架橋反応が進行することによって低酸拡散となり、架橋反応によって現像液に対する不溶化が促進される。これらによって、高解像度であり、LWR及びCDUが改善されたレジスト材料を構築することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

[ネガ型レジスト材料]

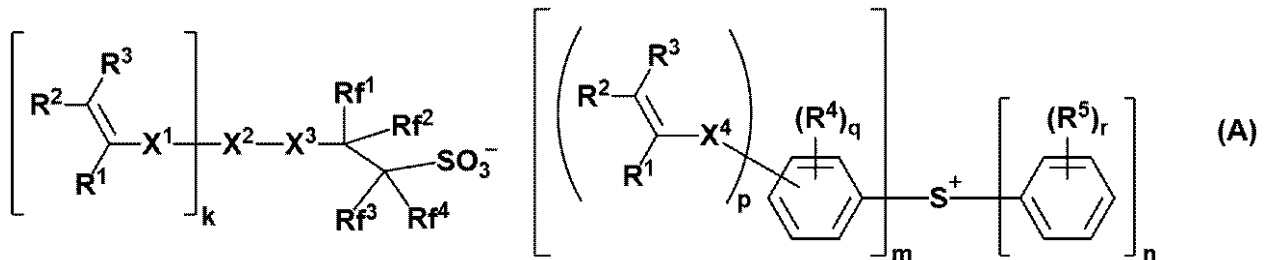
本発明のネガ型レジスト材料は、ベースポリマー、及び重合性二重結合を分子内に2個以上有するスルホニウム塩である酸発生剤を含む。

【0019】

[重合性二重結合を分子内に2個以上有するスルホニウム塩]

前記重合性二重結合を分子内に2個以上有するスルホニウム塩は、酸発生剤として機能するものであり、下記式(A)で表されるものが好ましい。

【化3】



【0020】

式(A)中、k、m及びnは、0 ≤ k ≤ 4、1 ≤ m ≤ 3、0 ≤ n ≤ 2、2 ≤ k + m ≤ 7及びm + n = 3を満たす整数である。pは、1又は2であり、qは、0~4の整数であり、rは、0~5の整数である。

【0021】

式(A)中、X¹は、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合又はウレタン結合である。

【0022】

式(A)中、X²は、kが0のときはヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40のヒドロカルビル基であり、kが1のときは単結合又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40のヒドロカルビレン基であり、kが2、3又は4のときはヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40の(k+1)価炭化水素基である。

【0023】

X²で表される炭素数1~40のヒドロカルビル基、炭素数1~40のヒドロカルビレン基及び炭素数1~40の(k+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。前記炭素数1~40のヒドロカルビル基の具体例としては、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 ~ 40 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 ~ 40 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 ~ 40 の不飽和ヒドロカルビル基；フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基等の炭素数 6 ~ 40 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 ~ 40 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 ~ 40 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。また、前記炭素数 1 ~ 40 のヒドロカルビレン基の具体例としては、前述したヒドロカルビル基の具体例から、更に水素原子を 1 個除いて得られる基が挙げられ、前記炭素数 1 ~ 40 の (k + 1) 価炭化水素基の具体例としては、前述したヒドロカルビル基の具体例から、さらに水素原子を k 個除いて得られる基が挙げられる。

10

【0024】

また、前記ヒドロカルビル基、ヒドロカルビレン基及び (k + 1) 価炭化水素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、ヒドロカルビレン基及び (k + 1) 価炭化水素基の - 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、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(=O) - O - C(=O) -)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

20

【0025】

式 (A) 中、X³ は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

【0026】

式 (A) 中、X⁴ は、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合又は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、該アルキレン基の - CH₂ - の一部が、エステル結合、エーテル結合、アミド結合又はウレタン結合で置換されていてもよい。前記アルキレン基としては、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 - ジイル基等が挙げられる。

30

【0027】

式 (A) 中、R¹ ~ R³ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 40 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、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

【0028】

R¹ ~ R³ で表される炭素数 1 ~ 40 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、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 ~ 40 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 6 ~ 40 の環式飽和ヒドロカルビル基が挙げられる。

40

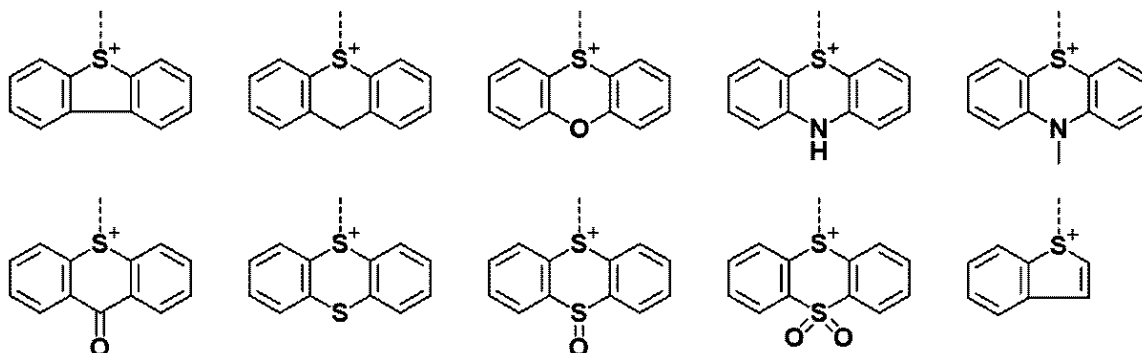
【0029】

式 (A) 中、R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、スルホ基、炭素数 1 ~ 10 の飽和ヒドロカルビル基又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、該飽和ヒドロカルビル基及びアラルキル基は、酸素原子、硫黄原子

50

、窒素原子又はハロゲン原子を含んでいてもよい。また、2つの R^4 又は2つの R^5 が互いに結合して、これらが結合するベンゼン環と共に環を形成してもよく、 R^4 と R^5 とが互いに結合して、これらが結合するベンゼン環及びその間の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。ただし、芳香環上の置換基を省略して示す。

【化4】



10

(式中、破線は、結合手である。)

【0030】

式(A)中、 $Rf^1 \sim Rf^4$ 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。

20

【0031】

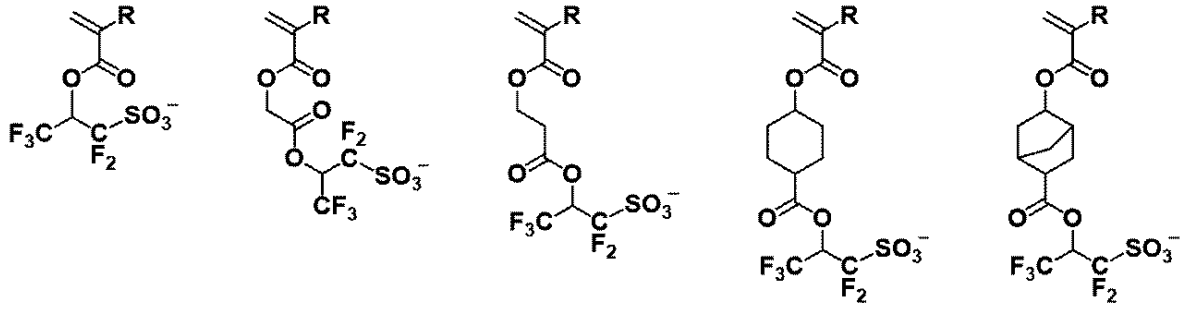
k が1以上のとき、式(A)で表されるスルホニウム塩の重合性二重結合を有するスルホン酸アニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R は、 $R^1 \sim R^3$ との定義と同じである。

30

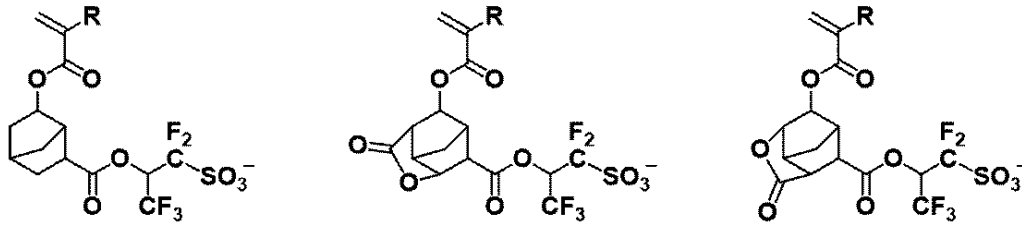
40

50

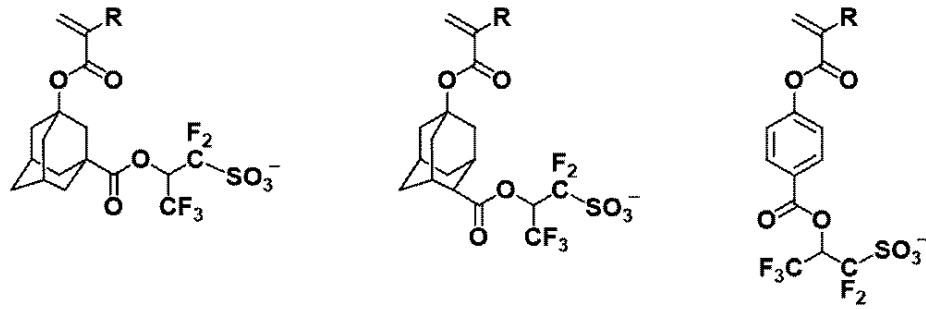
【化 5】



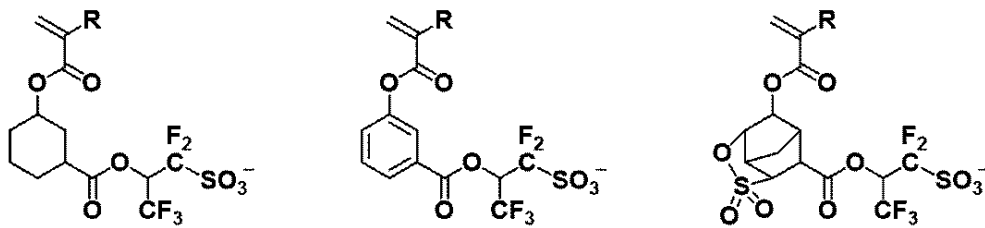
10



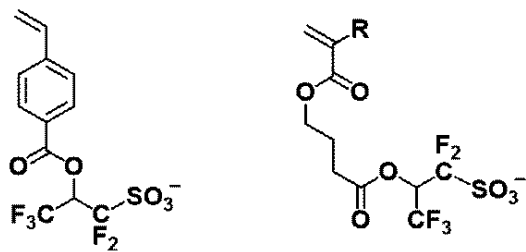
20



30

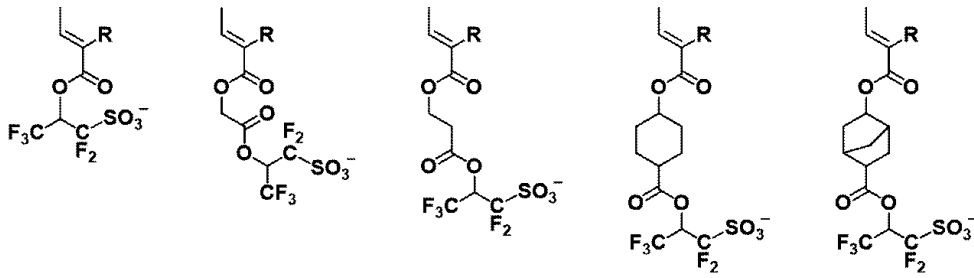


40

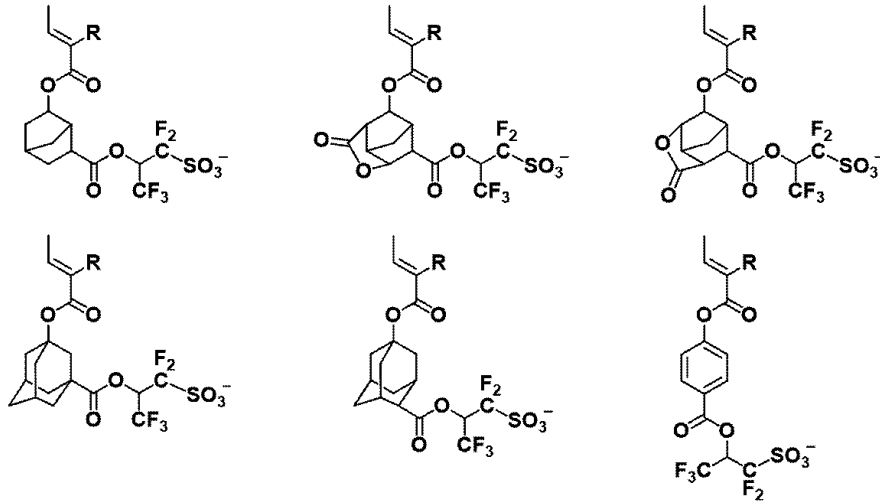


【 0 0 3 2 】

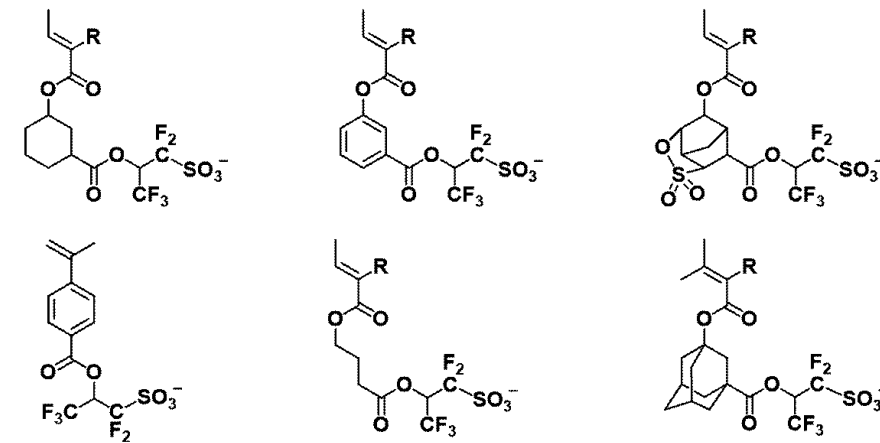
【化 6】



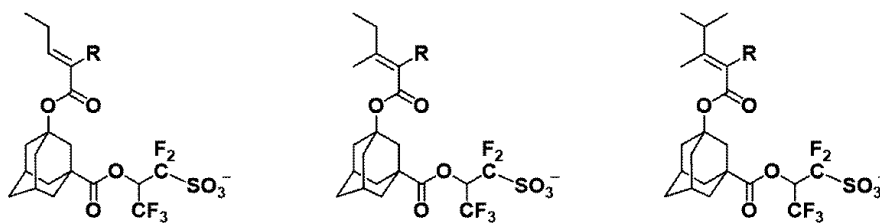
10



20



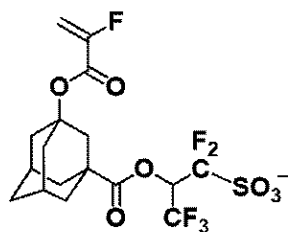
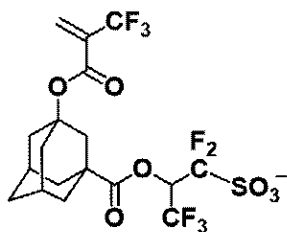
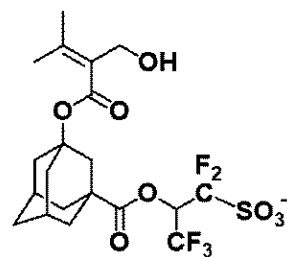
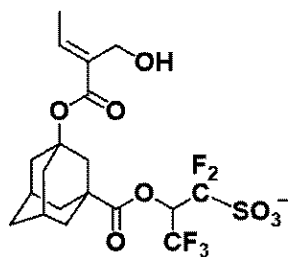
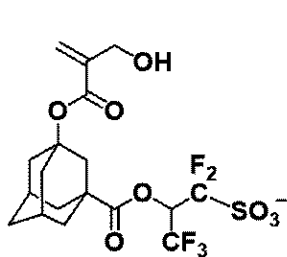
30



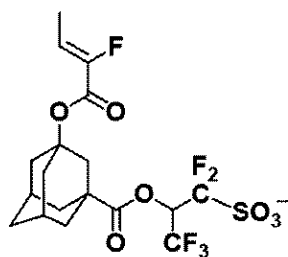
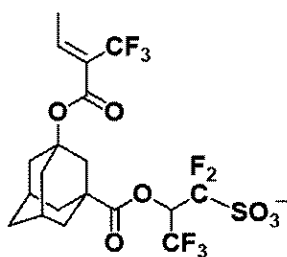
40

【 0 0 3 3 】

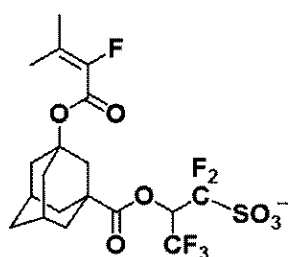
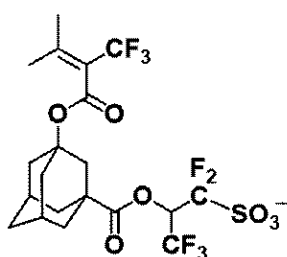
【化 7】



10



20



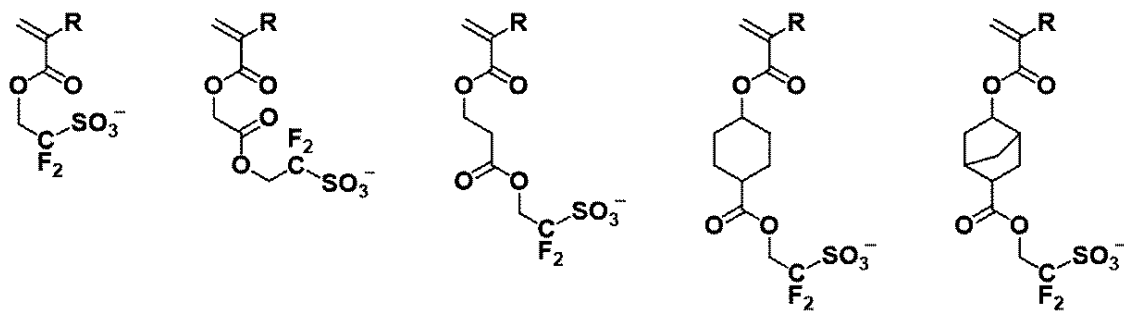
30

【 0 0 3 4 】

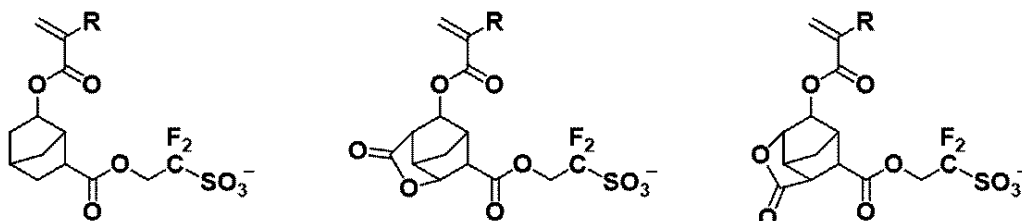
40

50

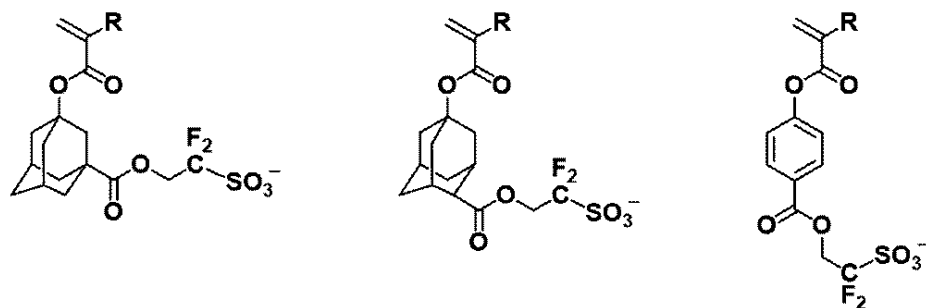
【化 1 0】



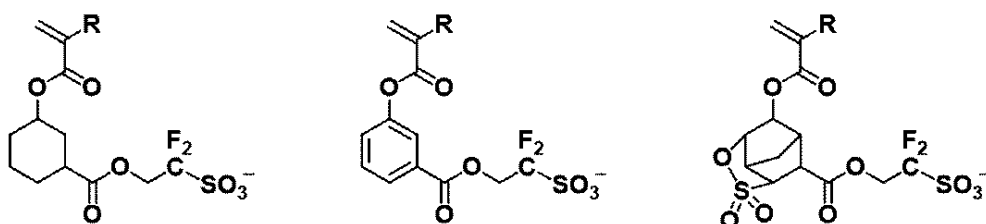
10



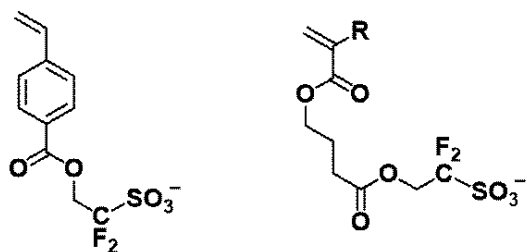
20



30



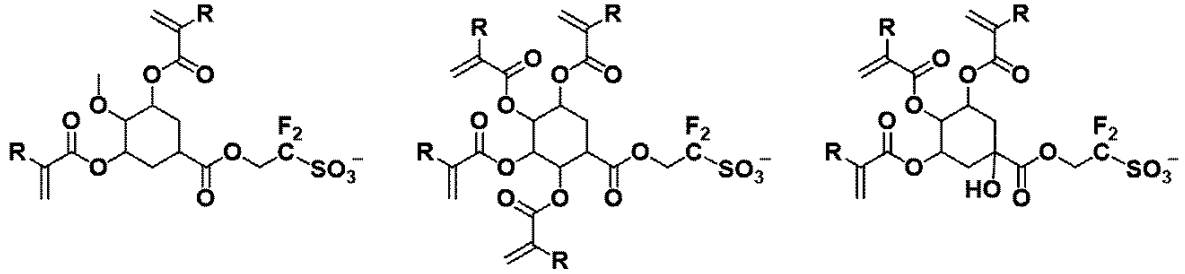
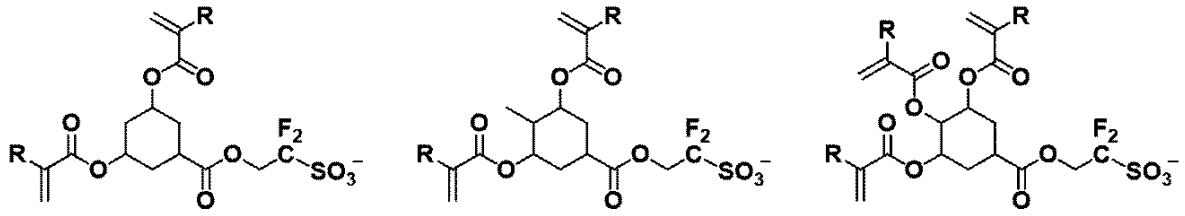
40



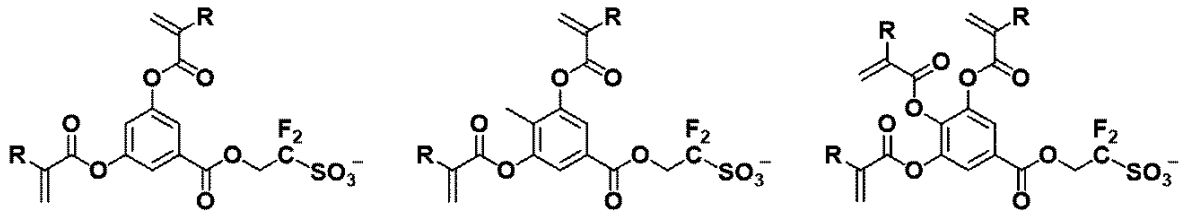
【 0 0 3 7】

50

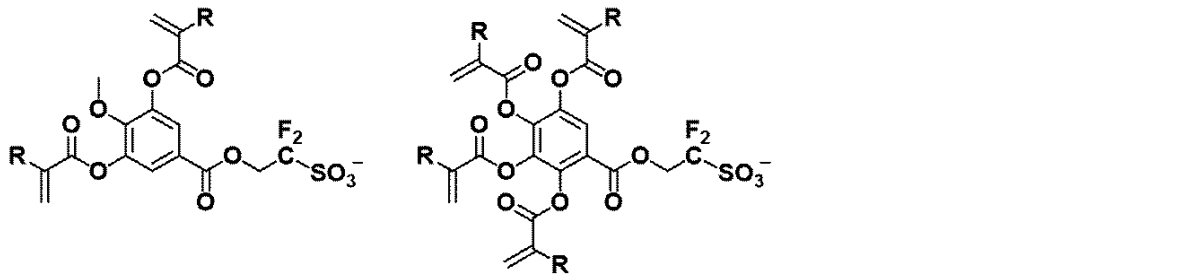
【化 1 1】



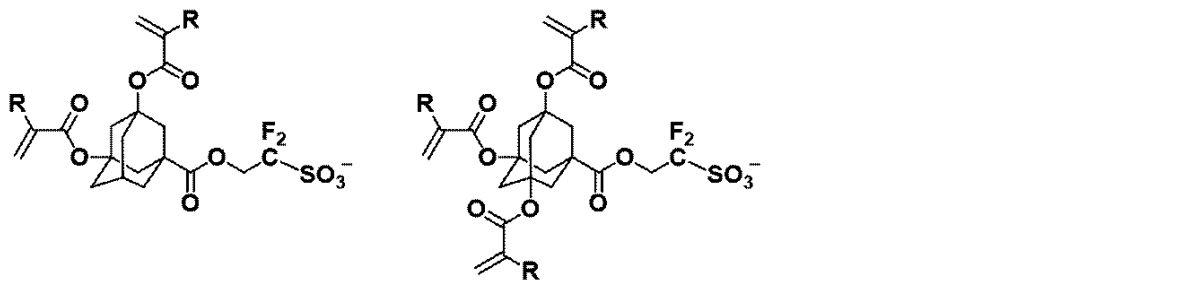
10



20



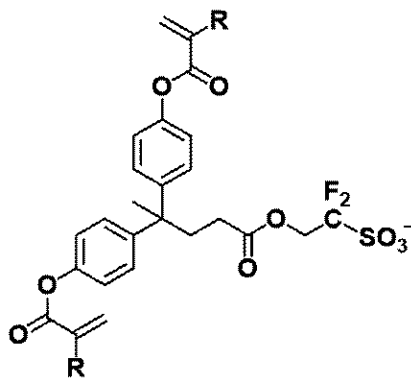
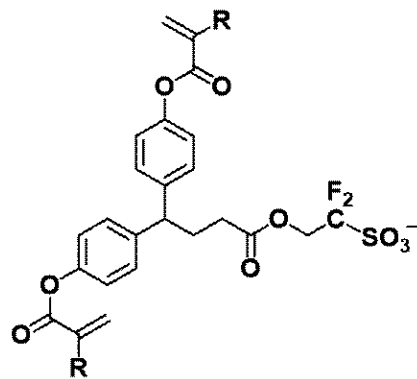
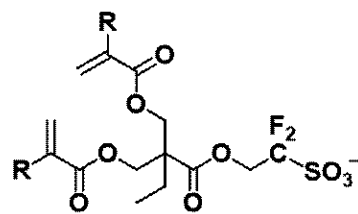
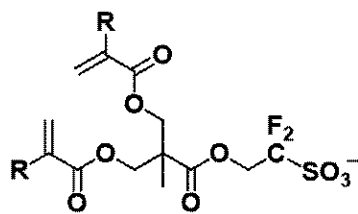
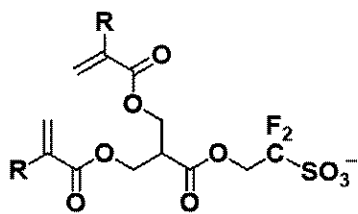
30



40

【 0 0 3 8 】

【化 1 2】



10

20

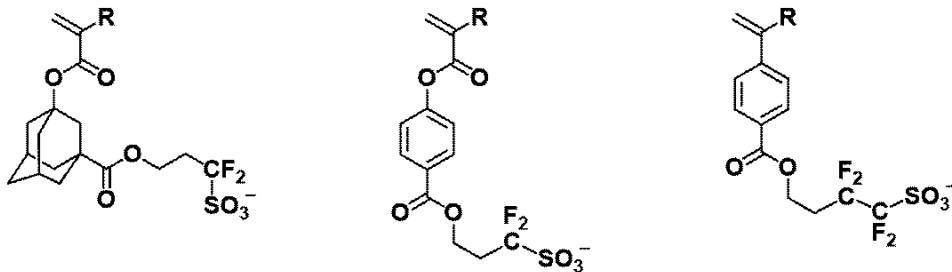
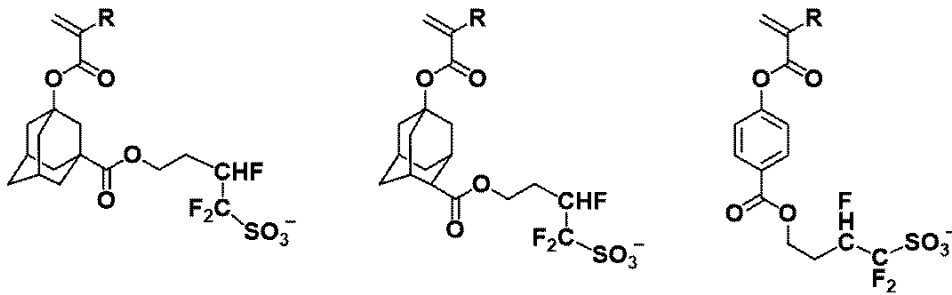
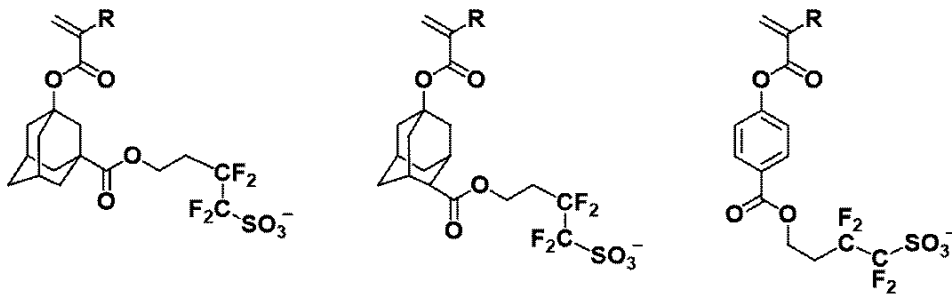
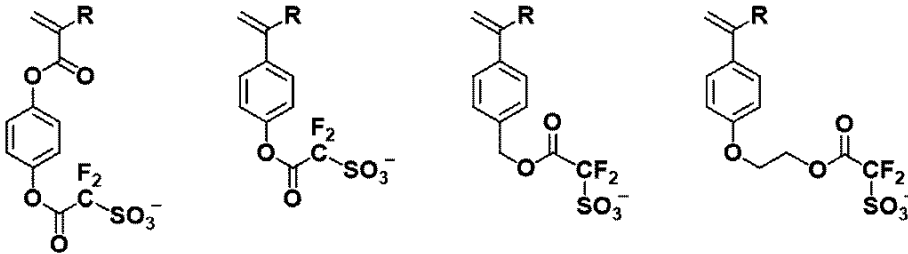
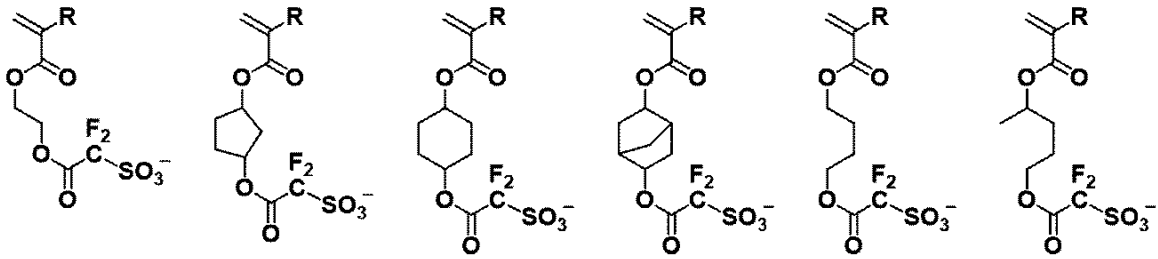
【 0 0 3 9】

30

40

50

【化 1 3】



【 0 0 4 0 】

10

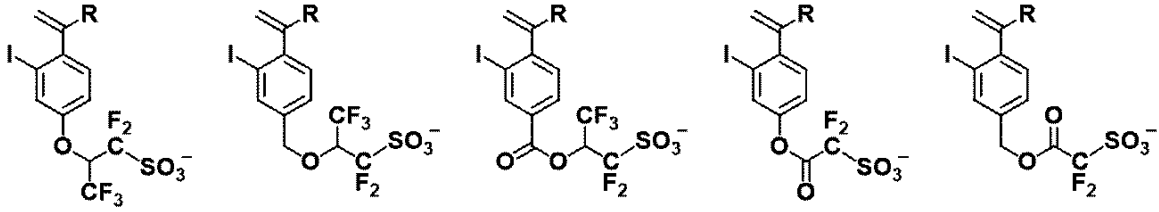
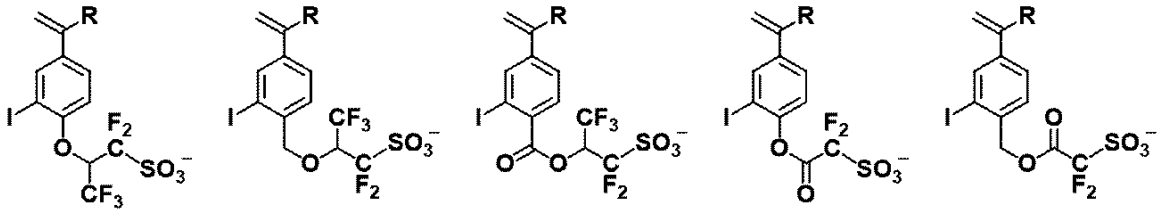
20

30

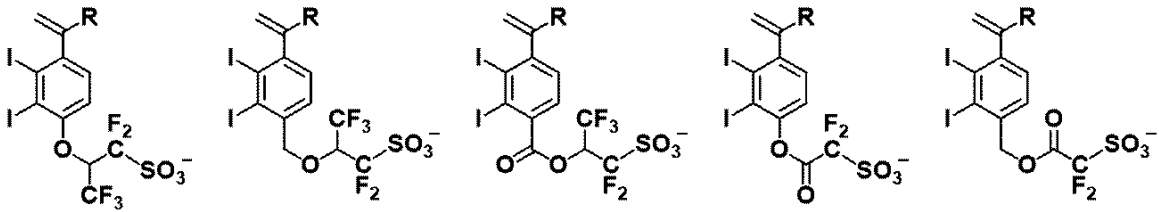
40

50

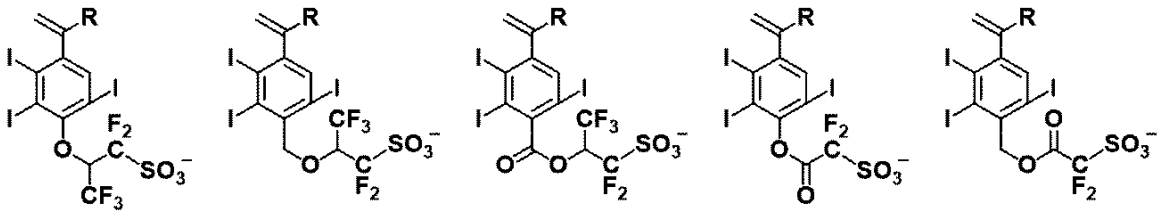
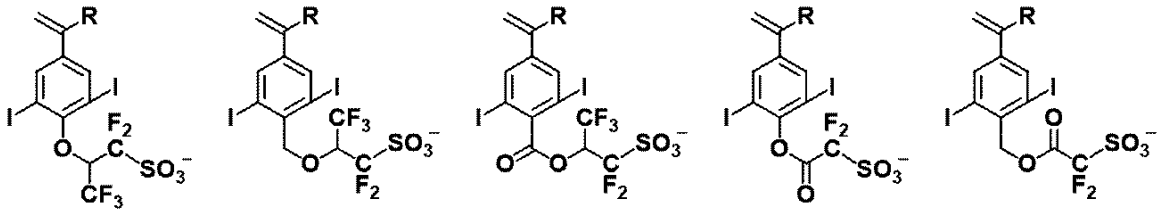
【化 1 4】



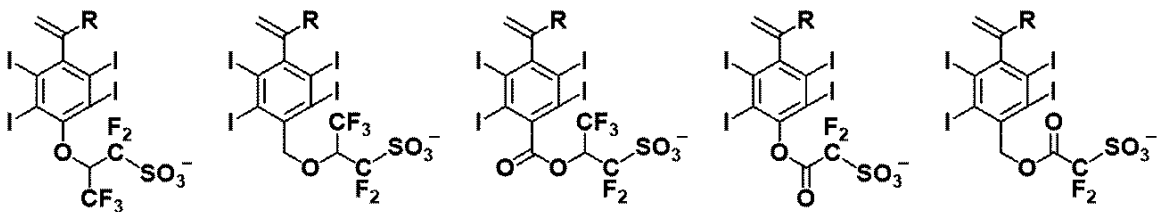
10



20



30

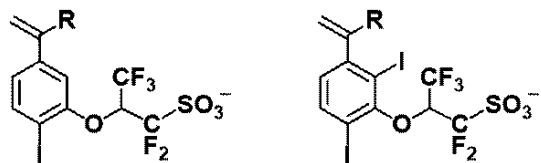
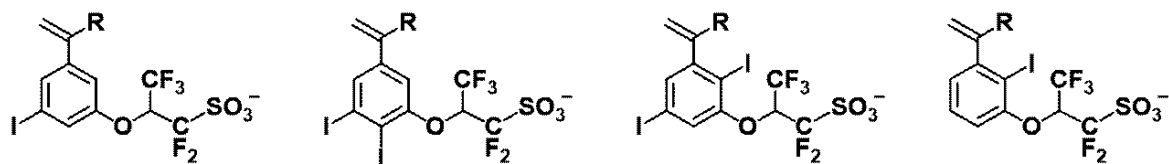


40

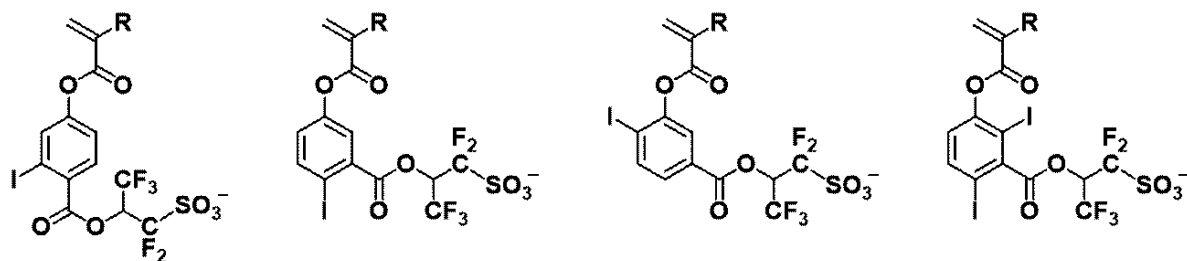
【 0 0 4 1】

50

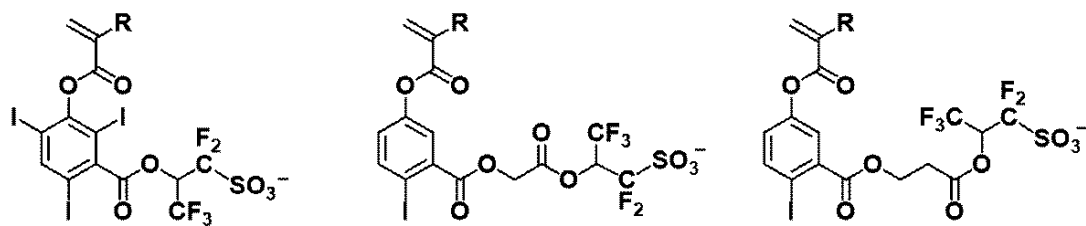
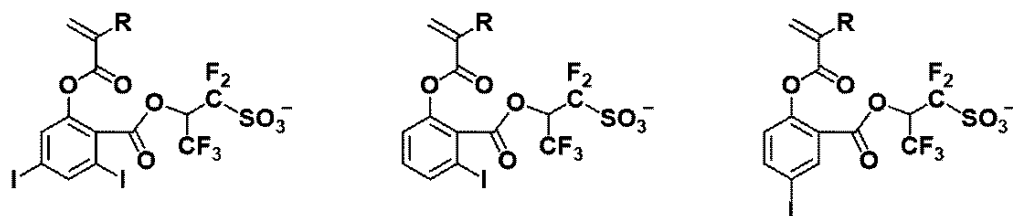
【化 1 5】



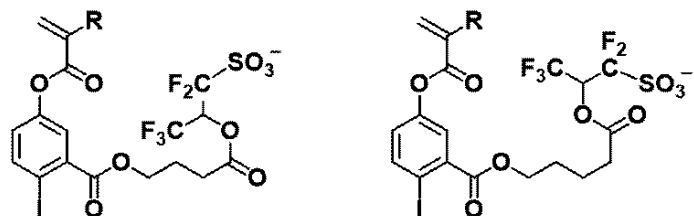
10



20



30

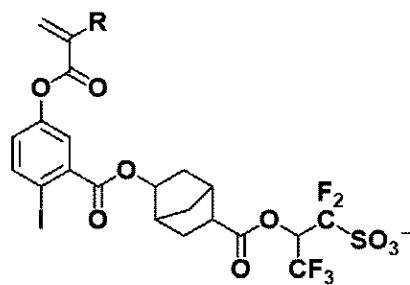
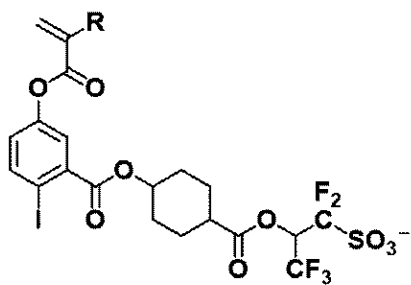


40

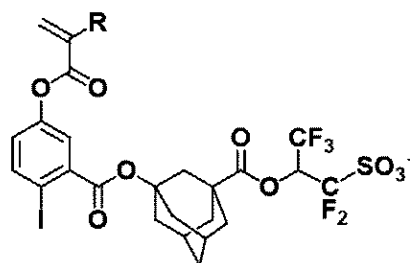
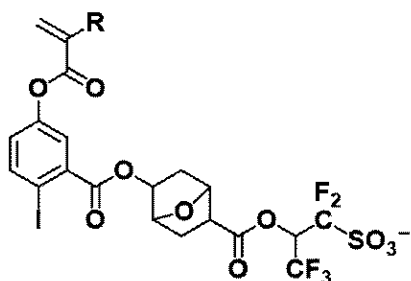
【 0 0 4 2 】

50

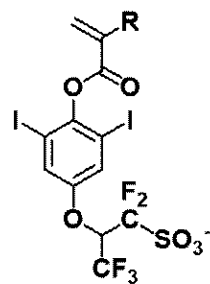
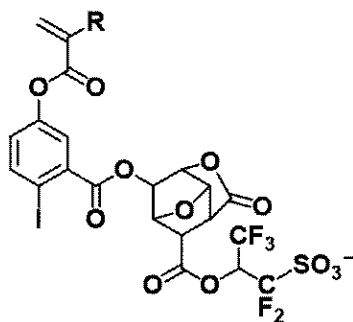
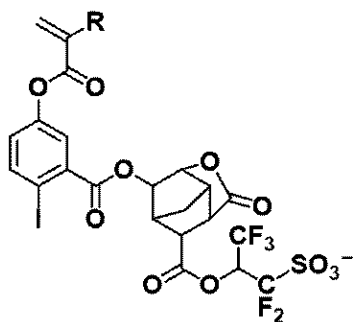
【化 1 6】



10



20



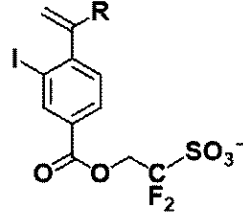
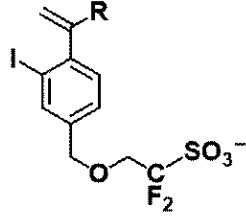
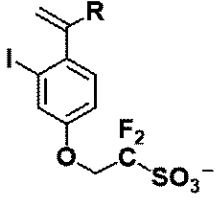
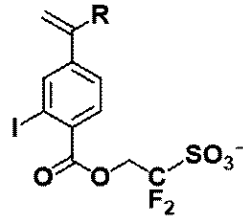
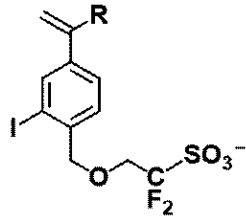
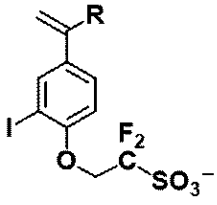
30

【 0 0 4 3】

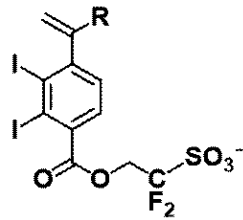
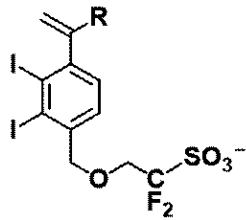
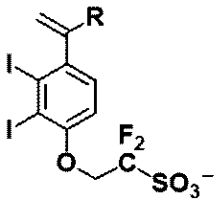
40

50

【化 1 7】



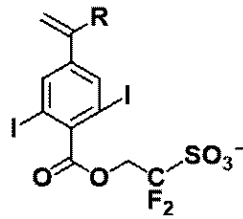
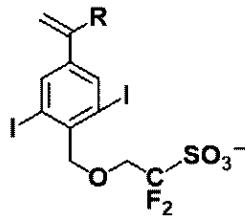
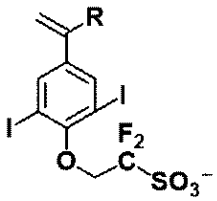
10



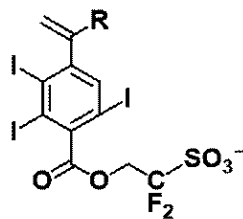
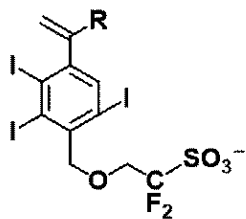
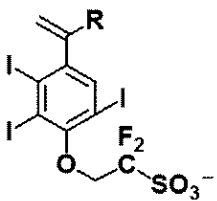
20

【 0 0 4 4】

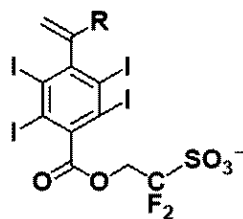
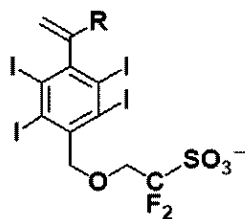
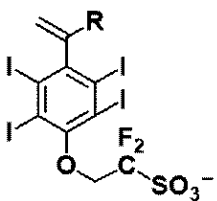
【化 1 8】



30



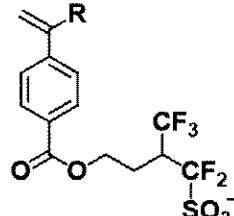
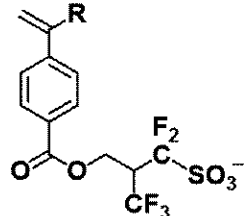
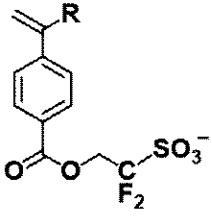
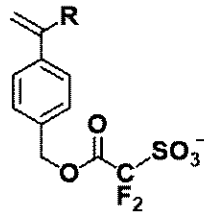
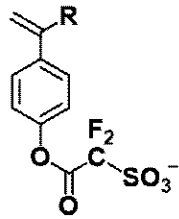
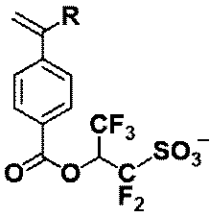
40



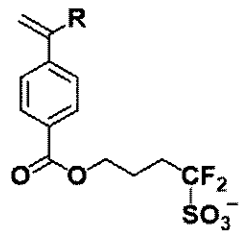
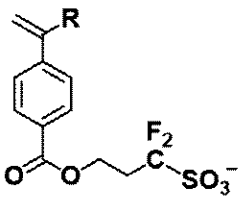
【 0 0 4 5】

50

【化 1 9】



10



20

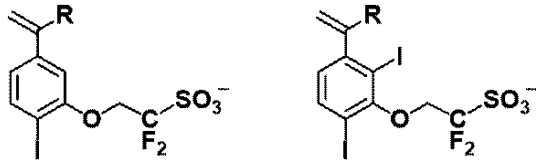
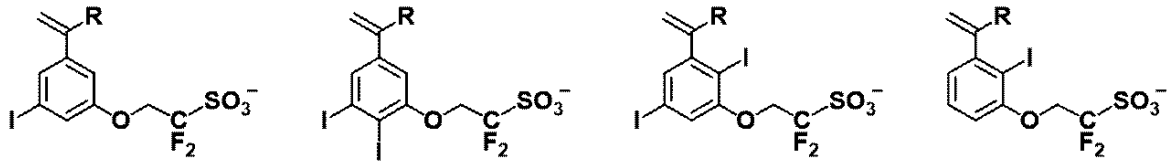
【 0 0 4 6】

30

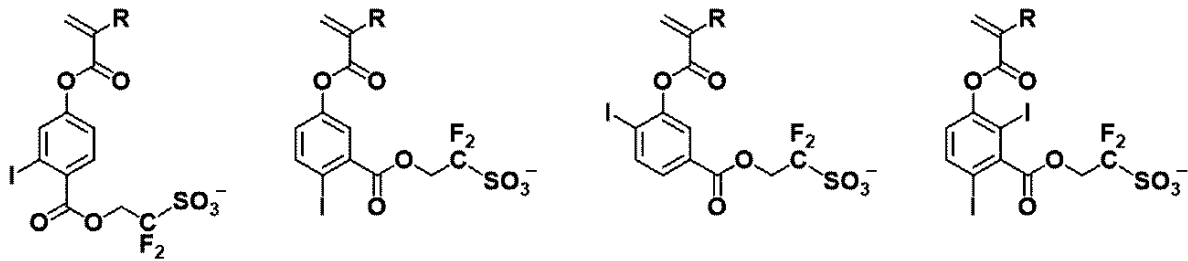
40

50

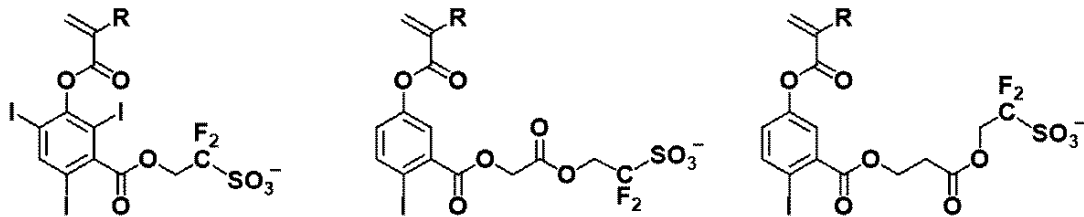
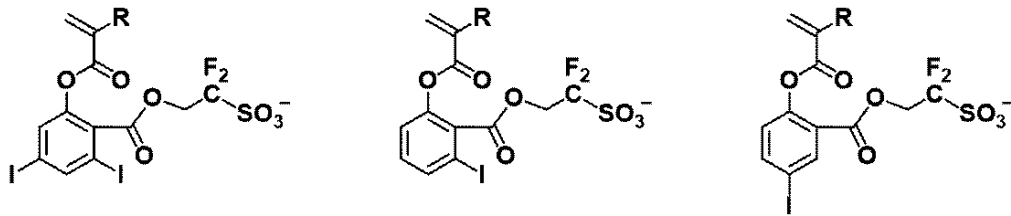
【化 2 0】



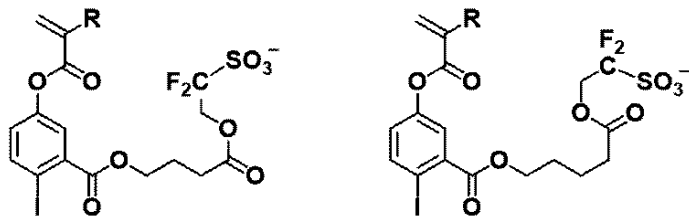
10



20



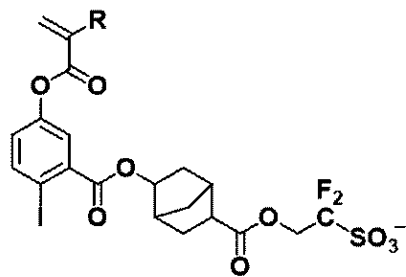
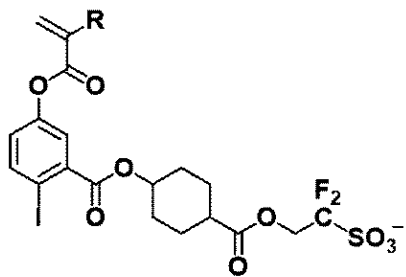
30



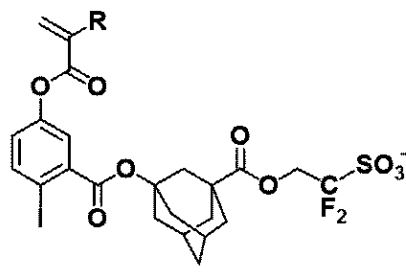
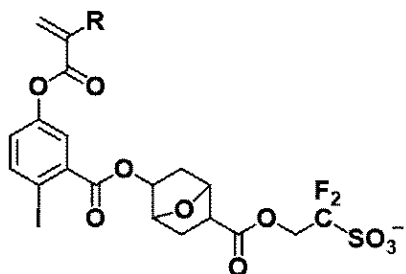
40

【 0 0 4 7 】

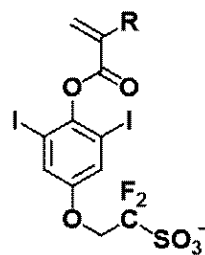
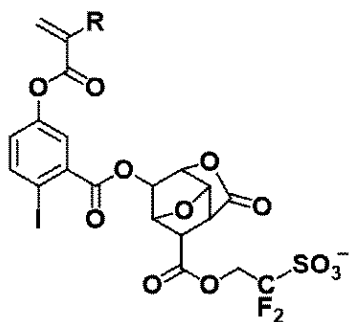
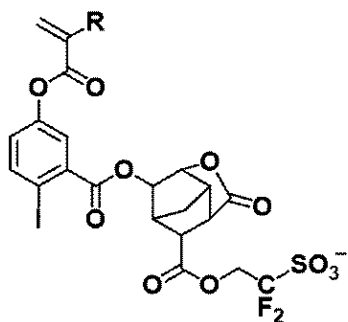
【化 2 1】



10



20



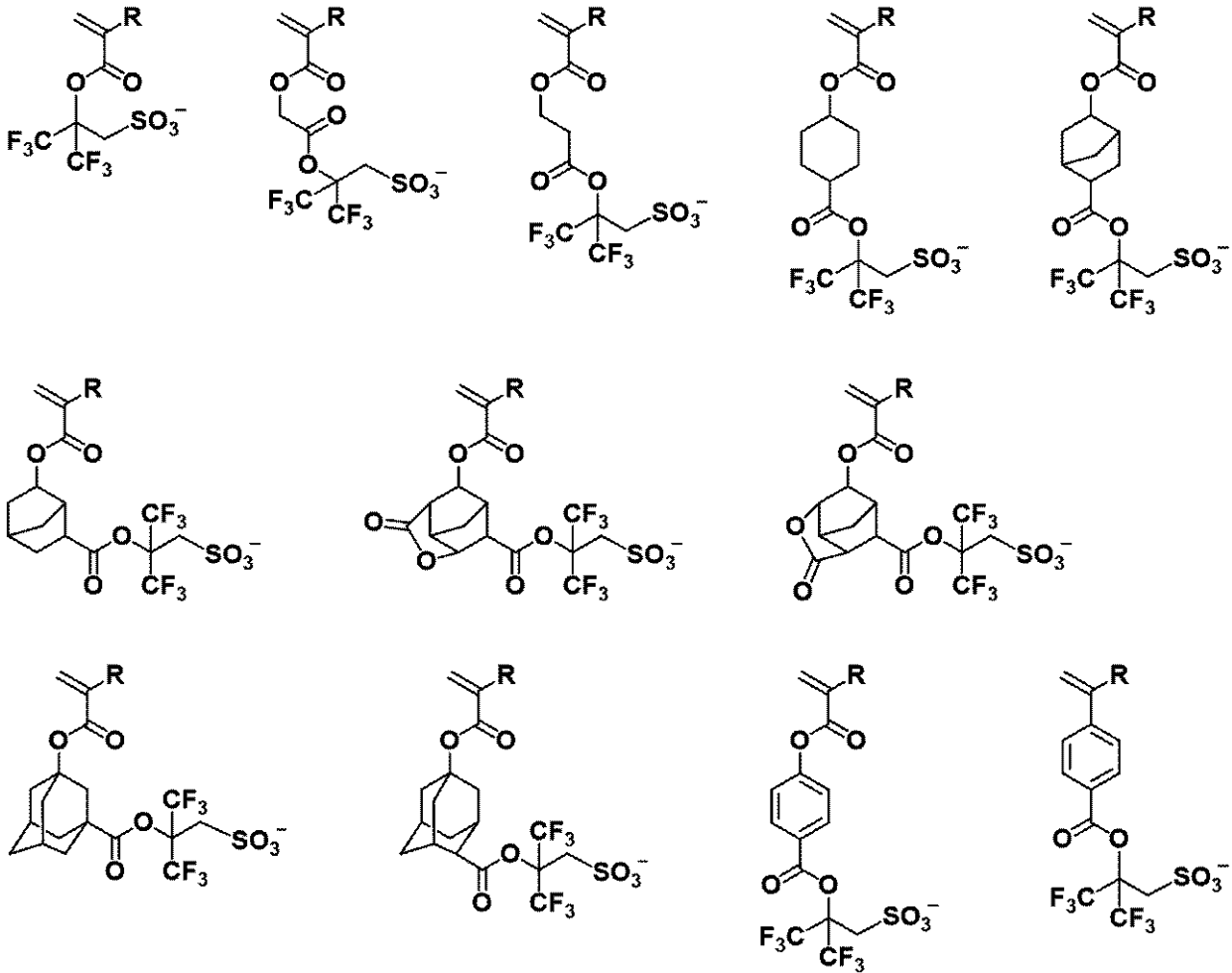
【 0 0 4 8 】

30

40

50

【化 2 2】



10

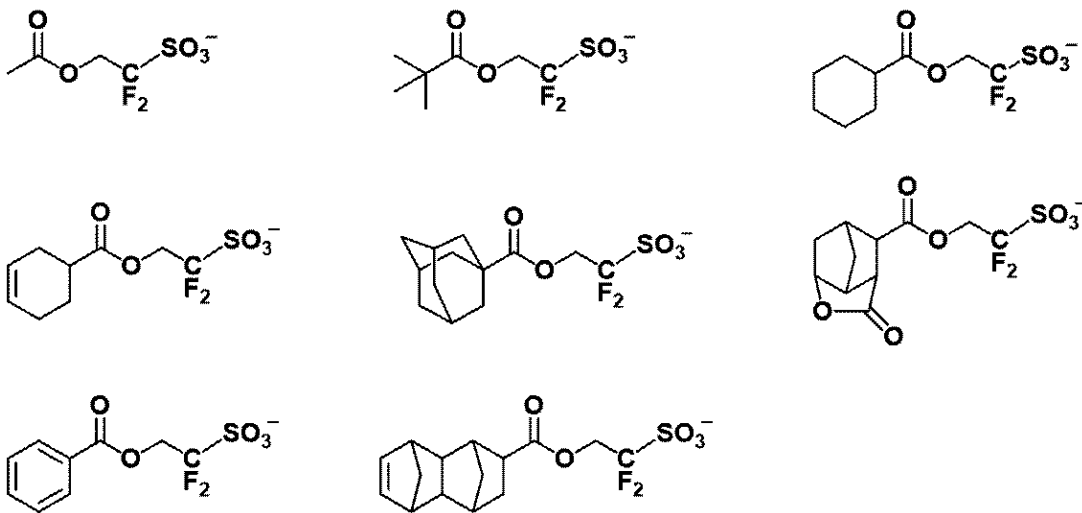
20

【0049】

k が 0 のとき、式 (A) で表されるスルホニウム塩の重合性二重結合を有しないアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Ac はアセチル基である。

30

【化 2 3】

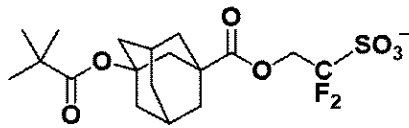
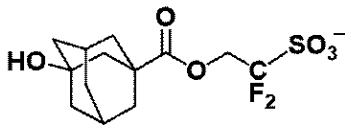
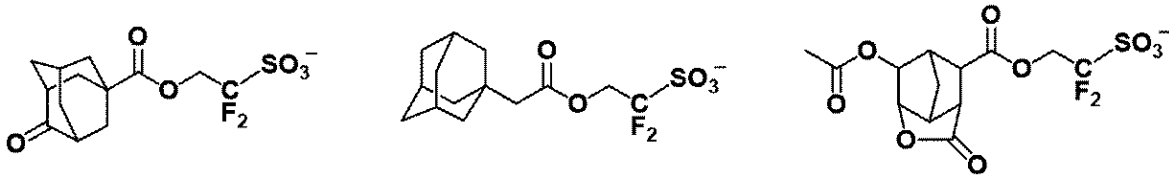


40

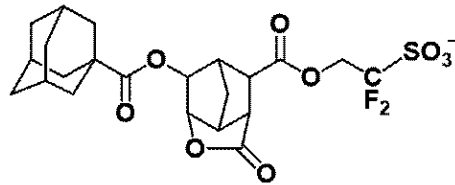
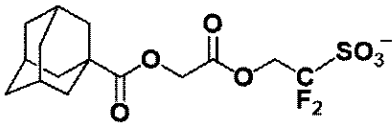
【0050】

50

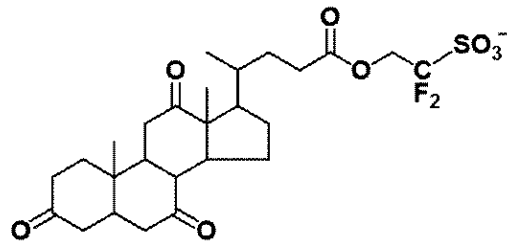
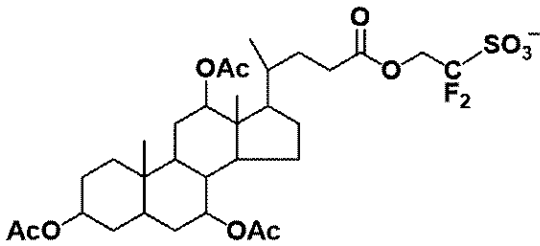
【化 2 4】



10

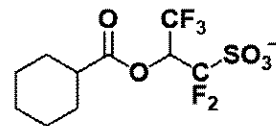
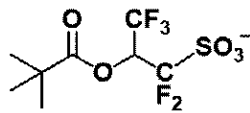
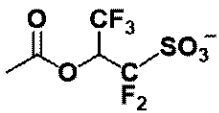


20

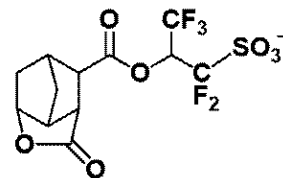
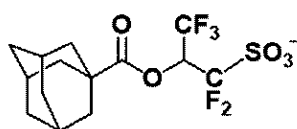
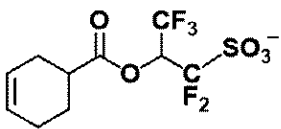


【 0 0 5 1】

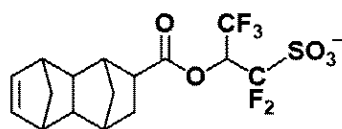
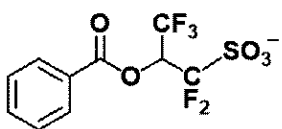
【化 2 5】



30



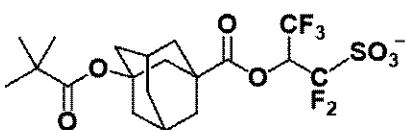
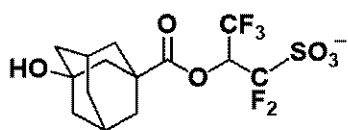
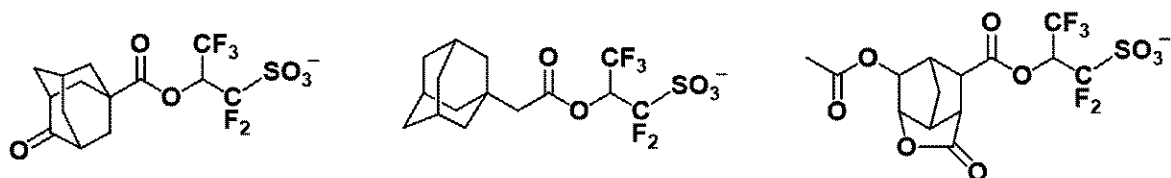
40



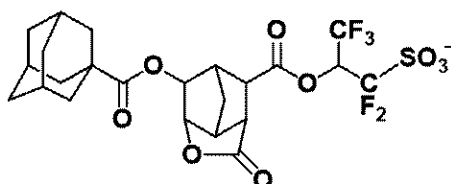
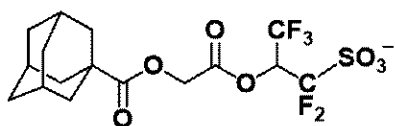
【 0 0 5 2】

50

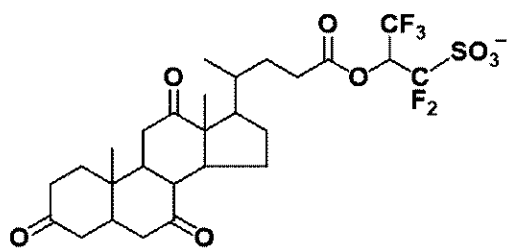
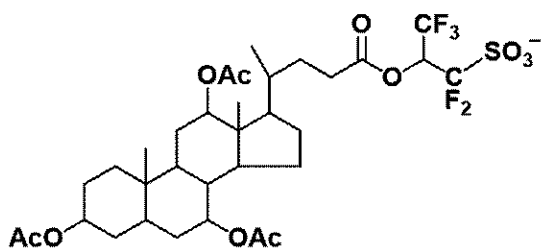
【化 2 6】



10

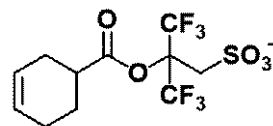
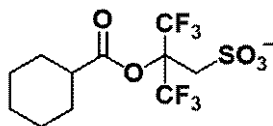
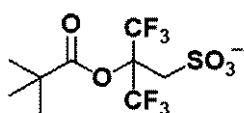


20

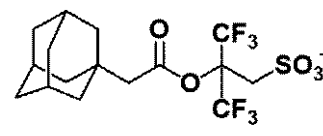
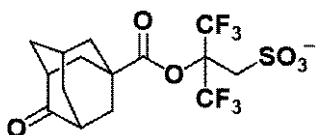
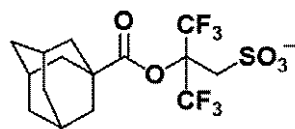


【 0 0 5 3】

【化 2 7】



30

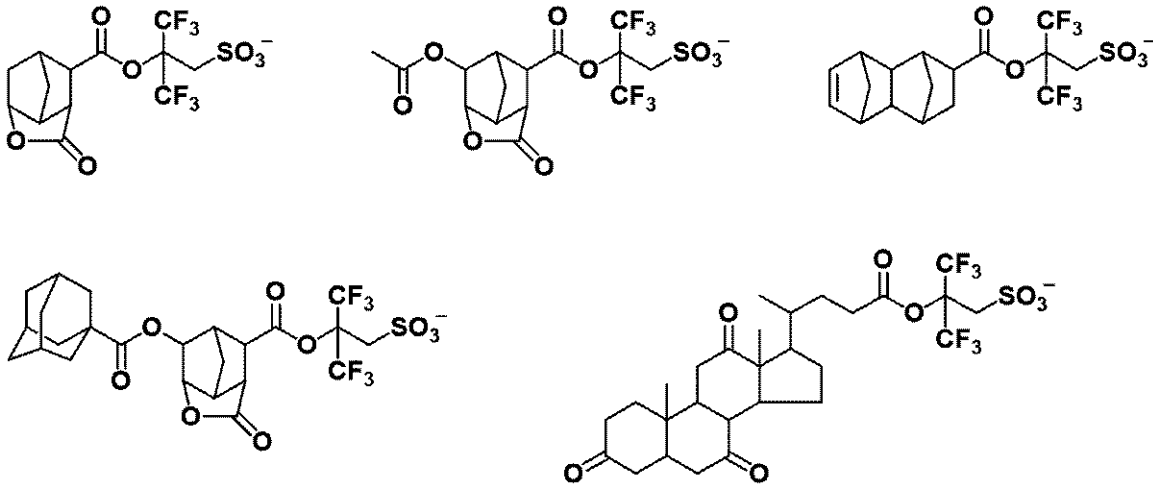


【 0 0 5 4】

40

50

【化 2 8】

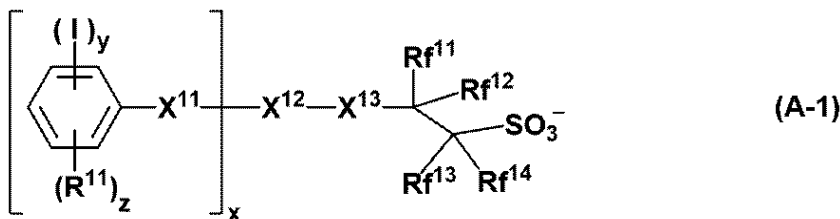


10

【0055】

式(A)で表されるスルホニウム塩のスルホン酸アニオンとして、下記式(A-1)で表されるヨウ素原子で置換されたベンゼン環を含むスルホン酸アニオンも好ましい。

【化 2 9】



20

【0056】

式(A-1)中、 x は、 $1 \leq x \leq 3$ を満たす整数である。 y 及び z は、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $0 \leq z \leq 3$ 及び $1 \leq y + z \leq 5$ を満たす整数である。

【0057】

式(A-1)中、 X^{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 $-CH_2-$ 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 $-CH_2-$ は、その末端に位置するものであってもよい。

30

【0058】

X^{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、シクロヘキサン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得られる基等が挙げられる。

40

【0059】

式(A-1)中、 X^{12} は、 x が1のときは単結合又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20のヒドロカルビレン基であり、 x が2又は3のときはヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の $(x+1)$ 価炭化水素基である。

【0060】

X^{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

50

- 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、 X^{12} で表される炭素数 1 ~ 20 の $(x + 1)$ 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。

【0061】

X^{13} は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。

【0062】

式 (A - 1) 中、 R^{11} 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 $-N(R^{11A})(R^{11B})$ 、 $-N(R^{11C})-C(=O)-R^{11D}$ 若しくは $-N(R^{11C})-C(=O)-O-R^{11D}$ である。 R^{11A} 及び R^{11B} 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^{11C} 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^{11D} 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。 x 及び z が 2 以上のとき、各 R^{11} は互いに同一であっても異なってもよい。

【0063】

R^{11} 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、プロベニル基、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

エニル基、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。

【0064】

R^{11A} 、 R^{11B} 及び R^{11C} 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^{11C} 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^{11C} 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。

10

【0065】

R^{11D} 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、プロビニル基、ブチニル基等の炭素数2~16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^{11D} 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^{11D} 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^{11D} 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^{11A} 、 R^{11B} 及び R^{11C} 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。

20

30

【0066】

式(A-1)中、 R^{f11} ~ R^{f14} 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^{f11} と R^{f12} とが合わさってカルボニル基を形成してもよい。 R^{f11} ~ R^{f14} 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。

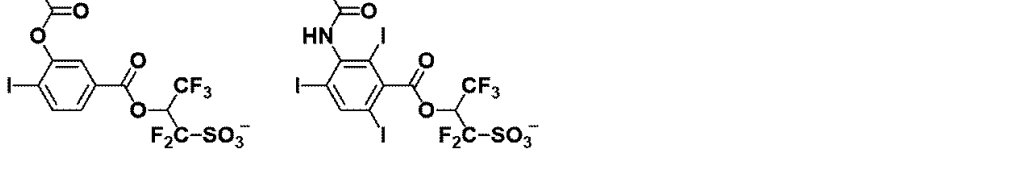
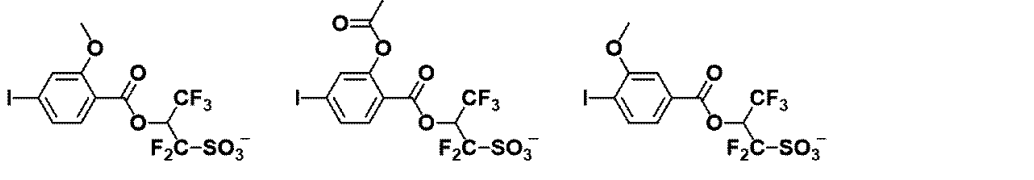
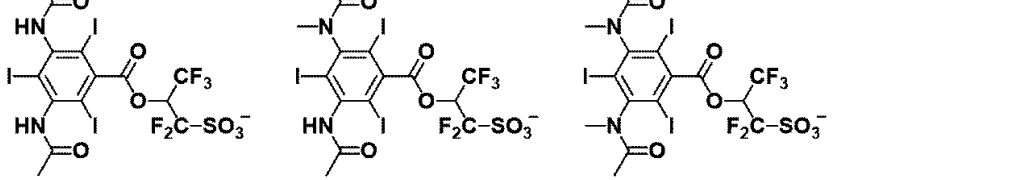
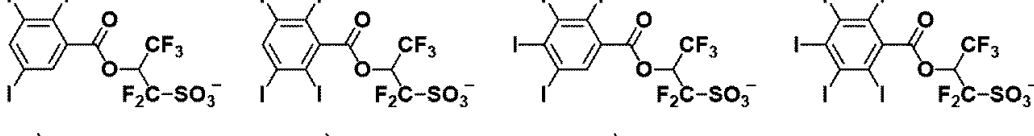
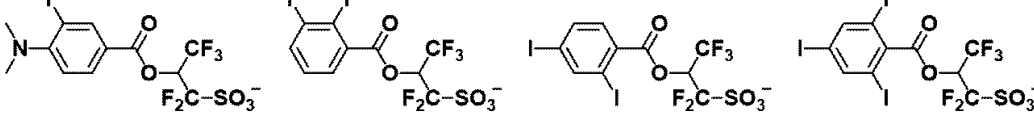
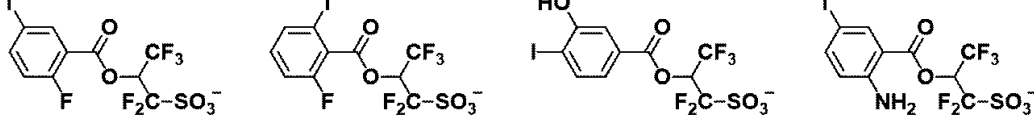
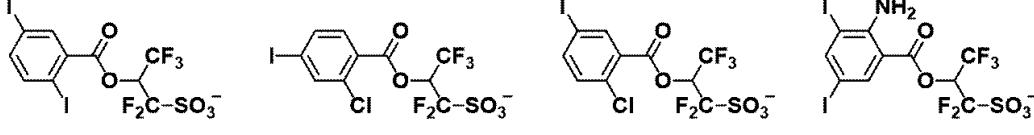
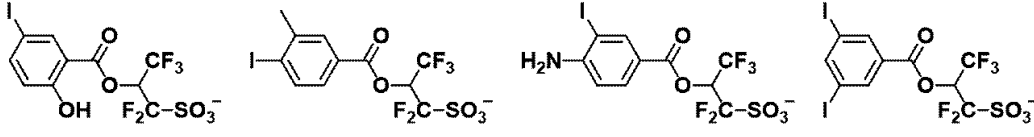
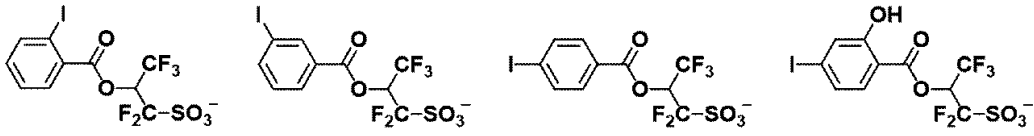
40

【0067】

式(A-1)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。

50

【化 3 0】



【 0 0 6 8 】

10

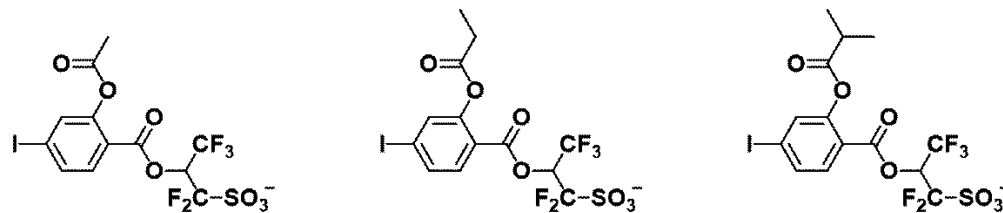
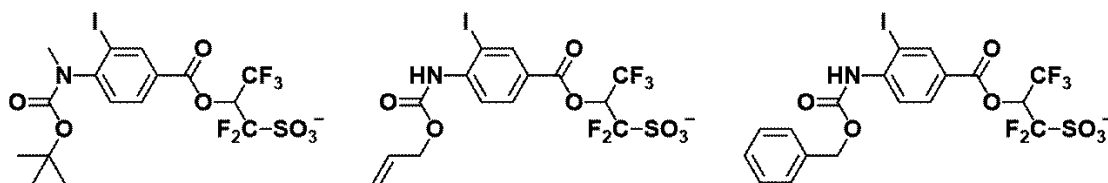
20

30

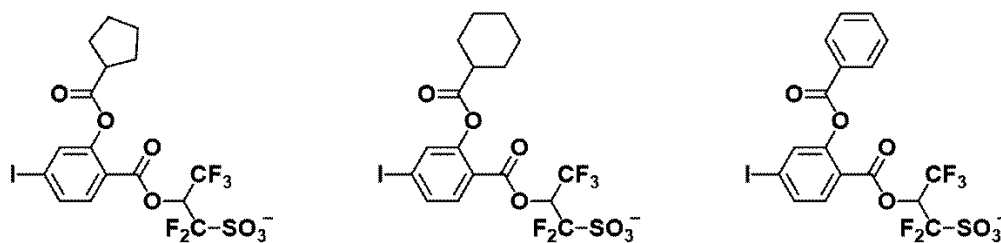
40

50

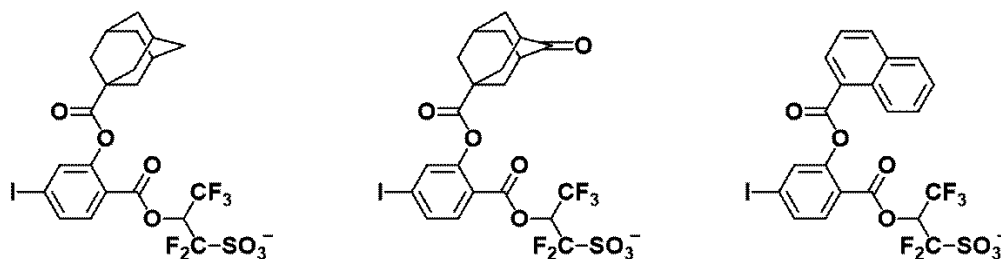
【化 3 1】



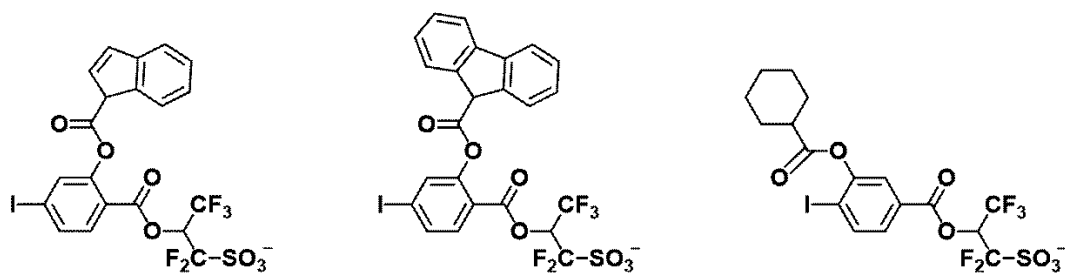
10



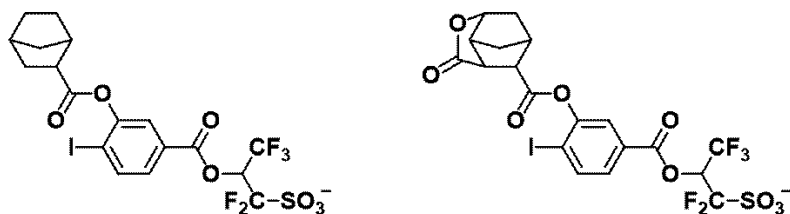
20



30



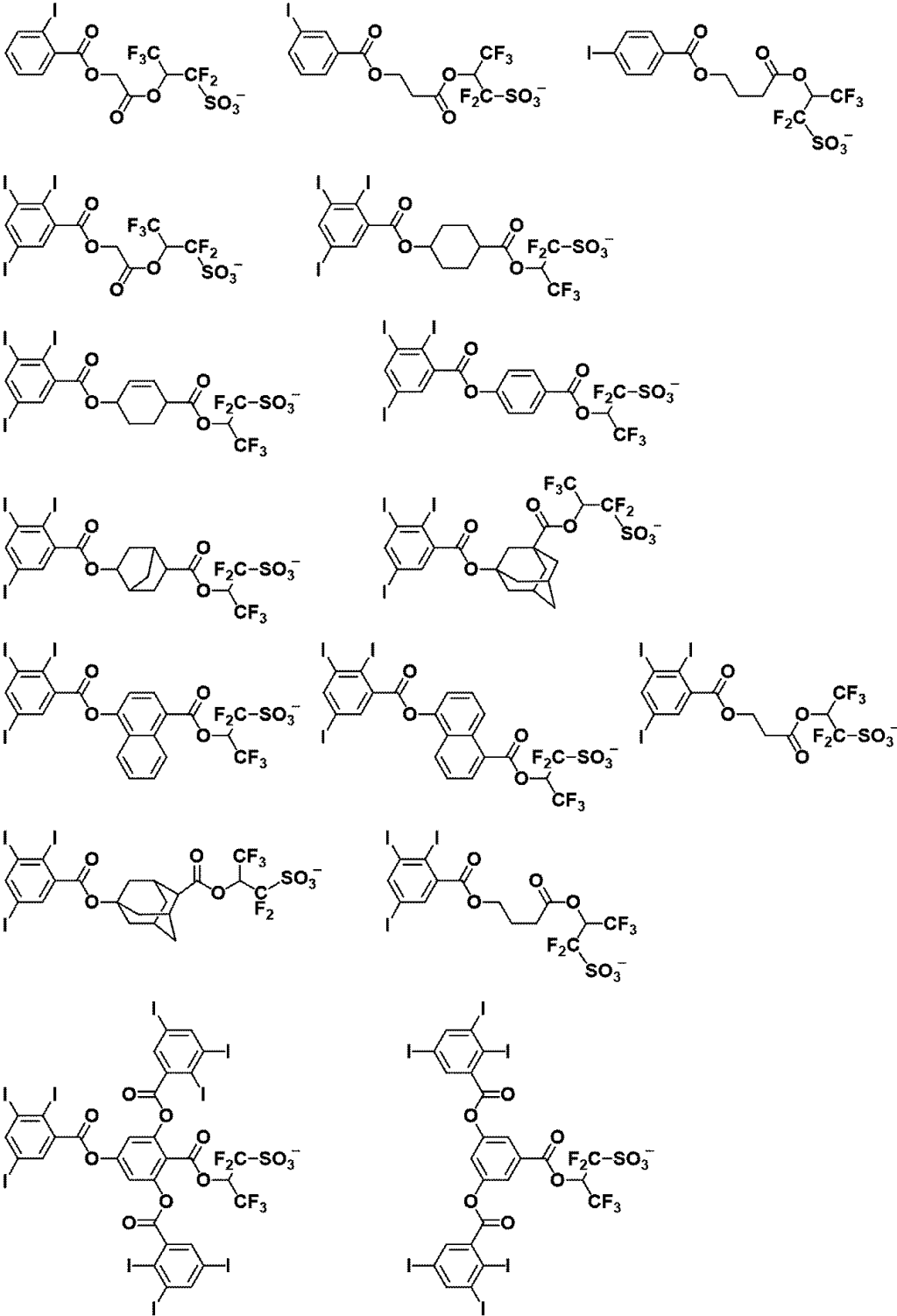
40



【 0 0 6 9 】

50

【化 3 2】



10

20

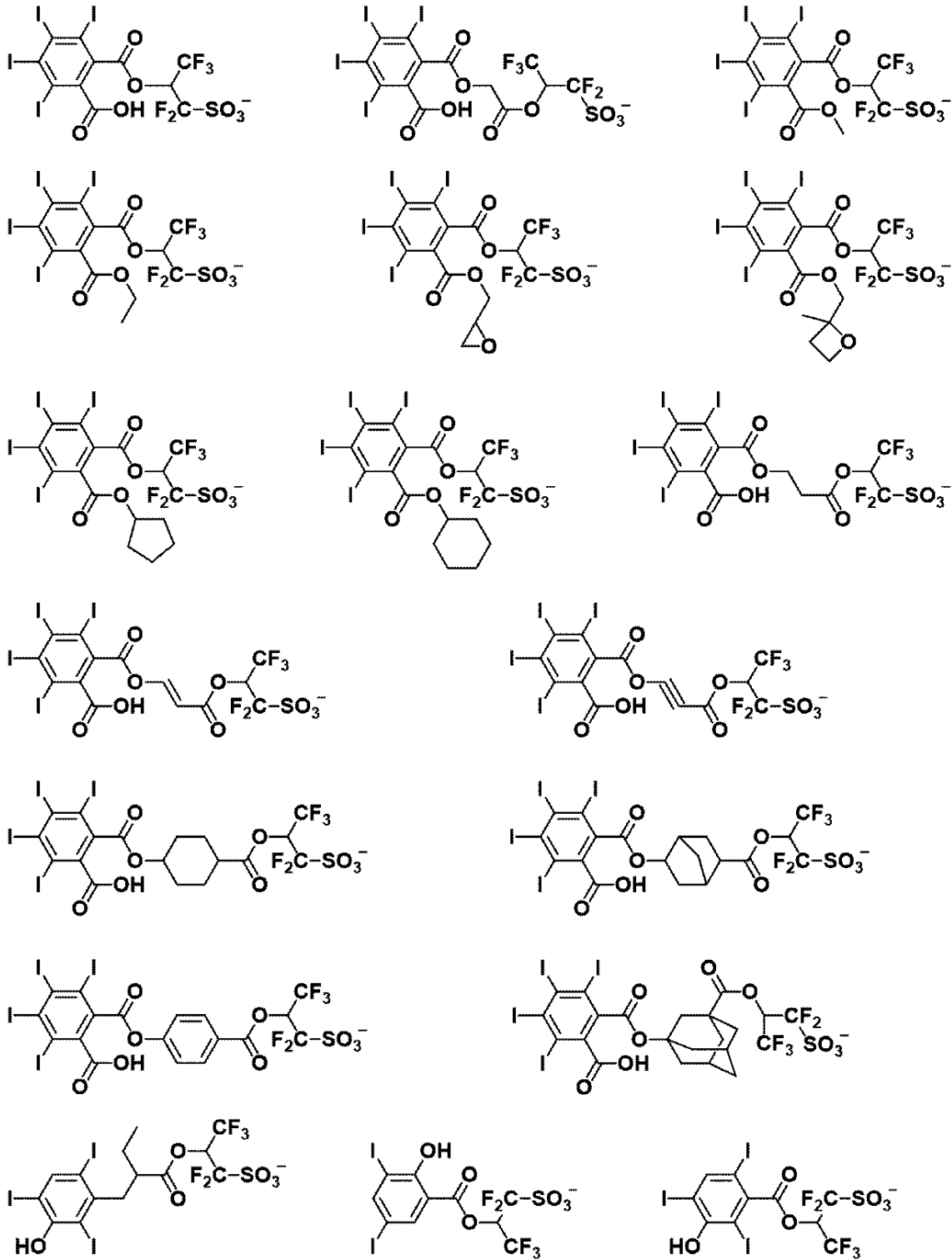
30

40

【 0 0 7 0 】

50

【化 3 3】



【 0 0 7 1】

10

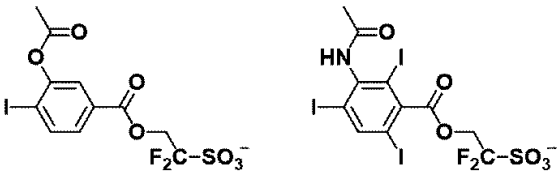
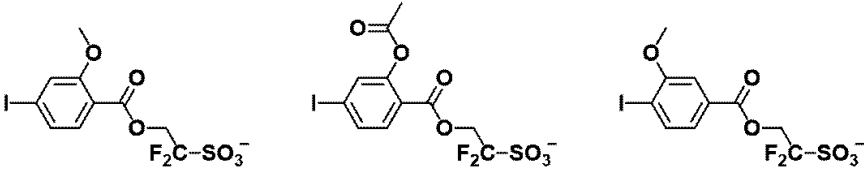
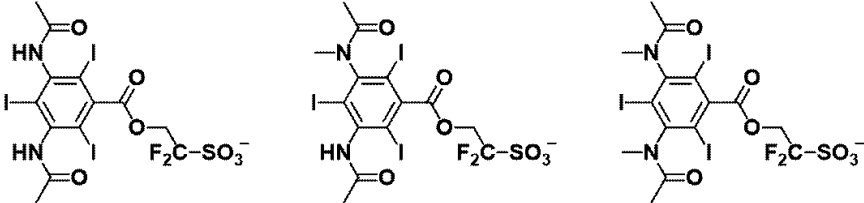
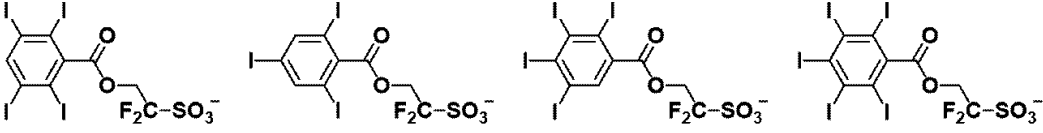
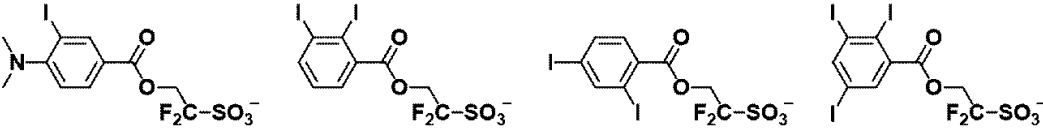
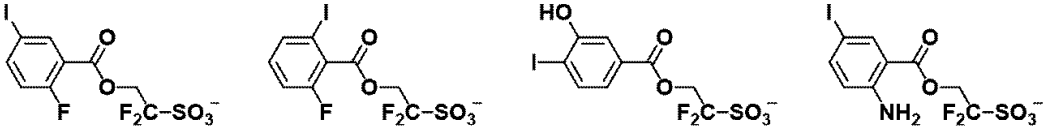
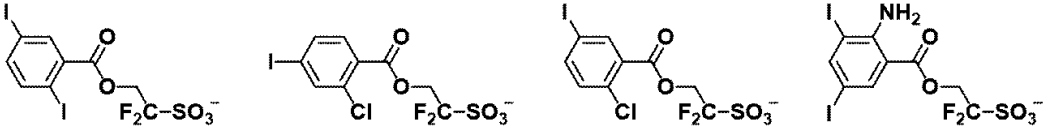
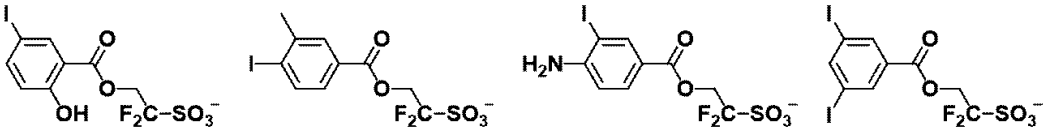
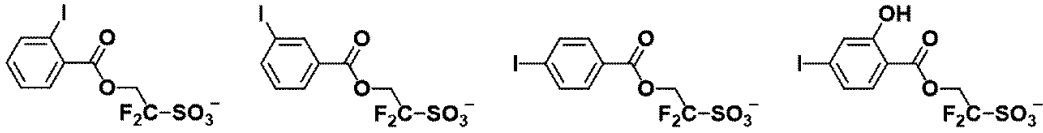
20

30

40

50

【化 3 5】



【 0 0 7 3 】

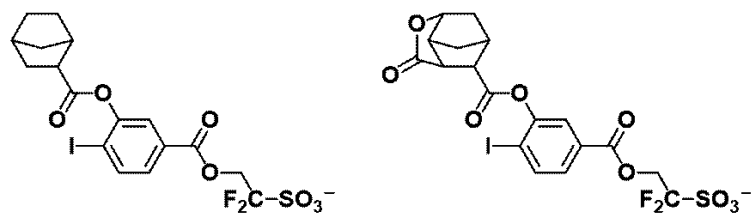
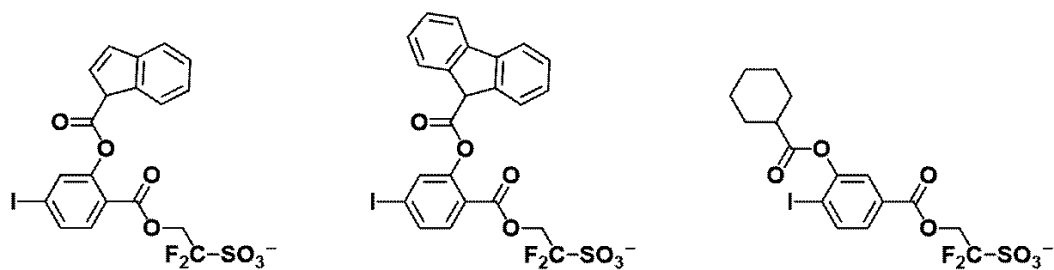
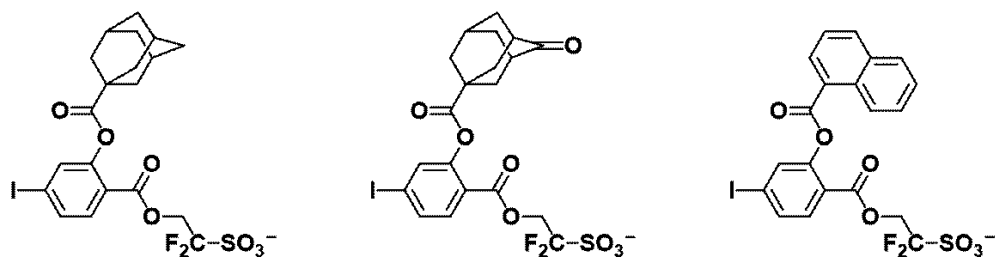
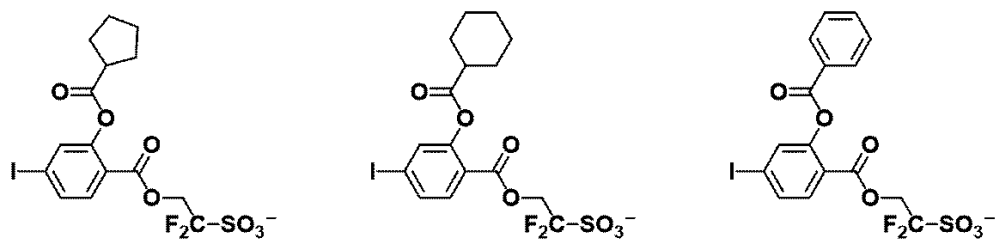
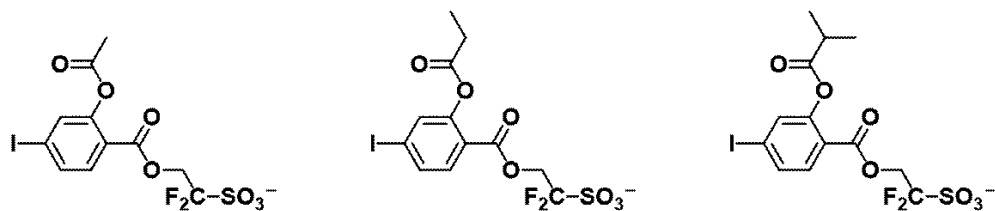
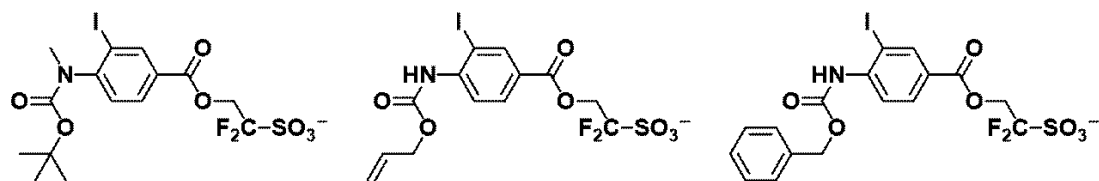
10

20

30

40

【化 3 6】



【 0 0 7 4 】

10

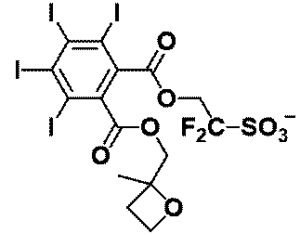
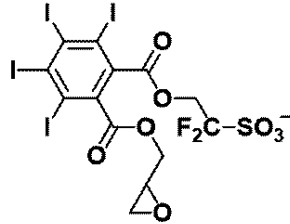
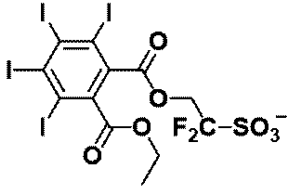
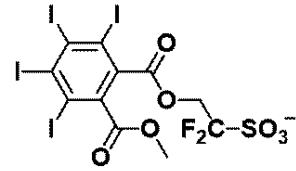
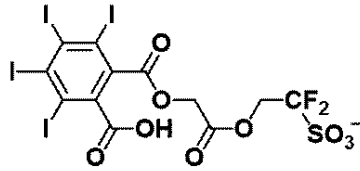
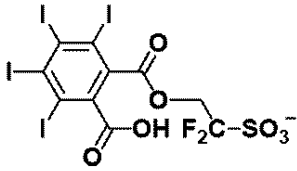
20

30

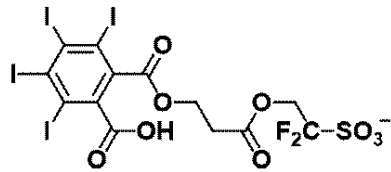
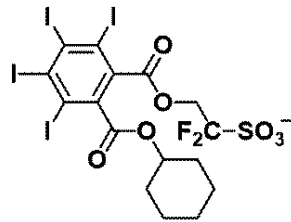
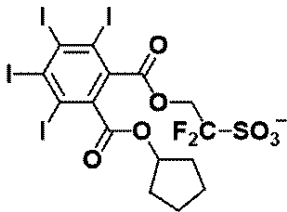
40

50

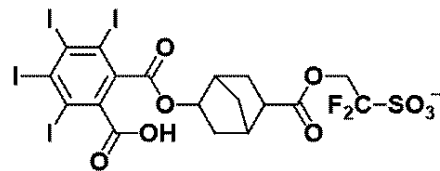
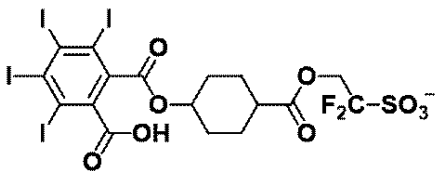
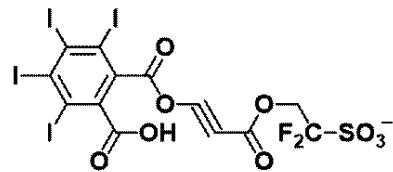
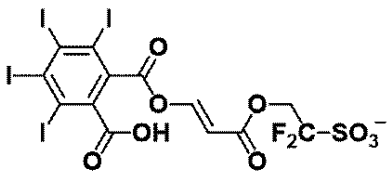
【化 3 7】



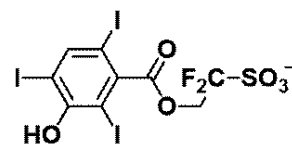
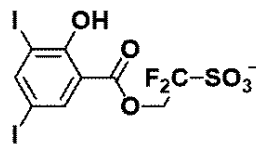
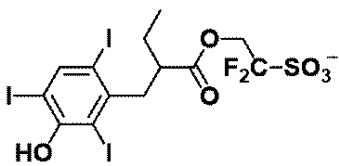
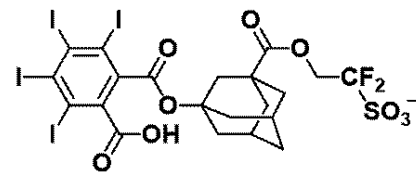
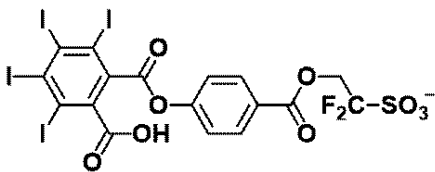
10



20



30

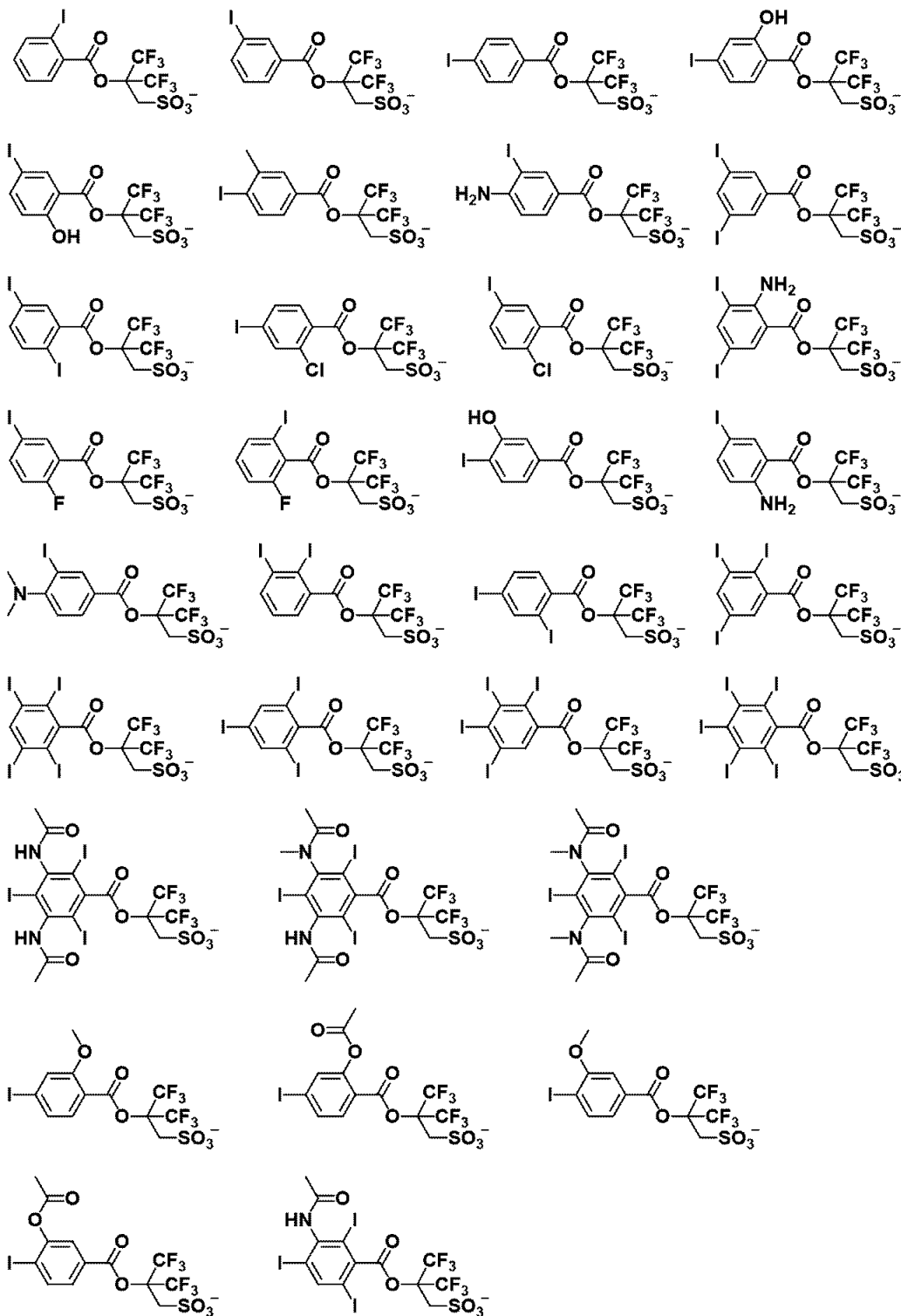


40

【 0 0 7 5 】

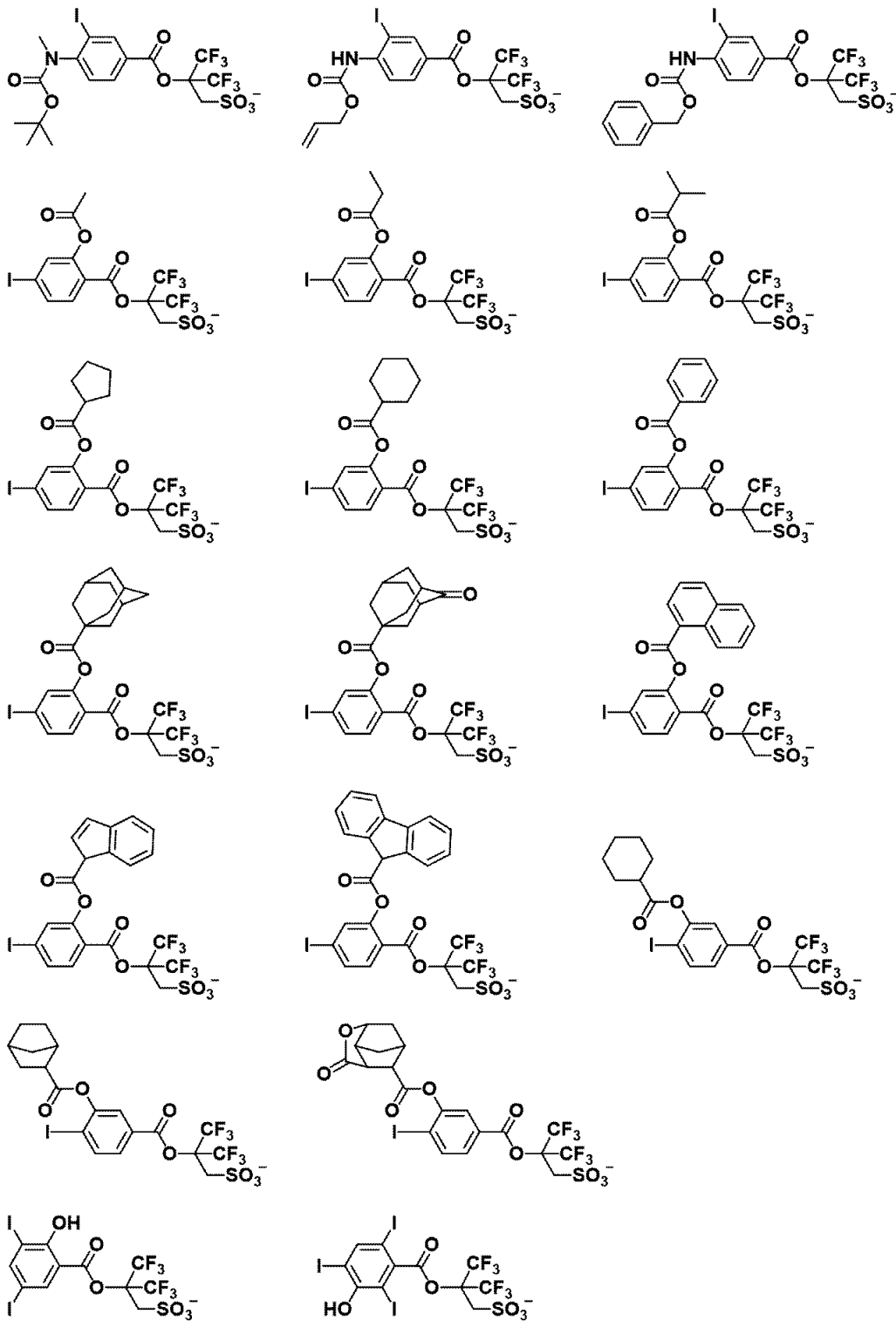
50

【化 3 8】



【 0 0 7 6】

【化 3 9】



【 0 0 7 7 】

10

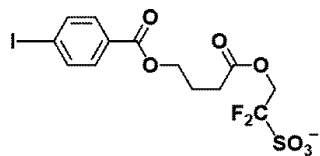
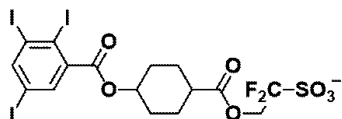
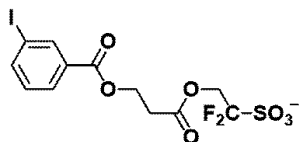
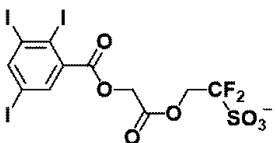
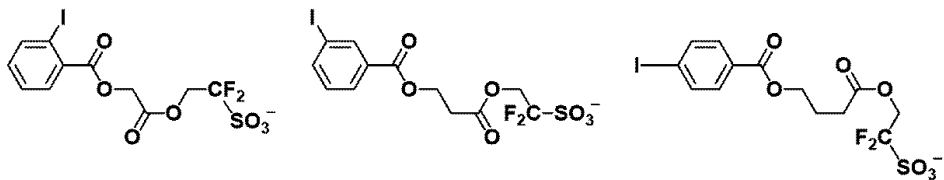
20

30

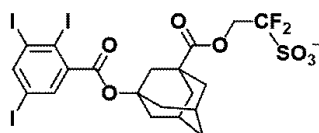
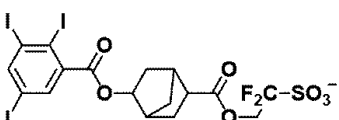
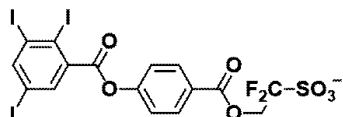
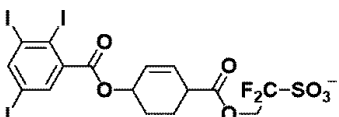
40

50

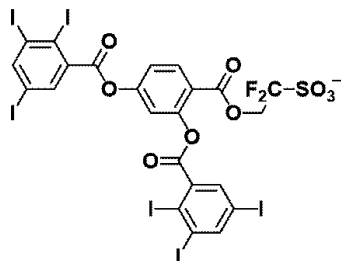
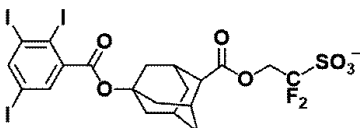
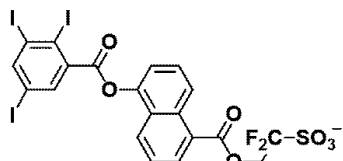
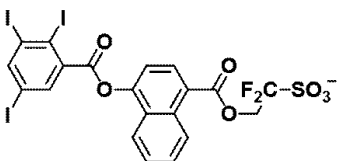
【化 4 0】



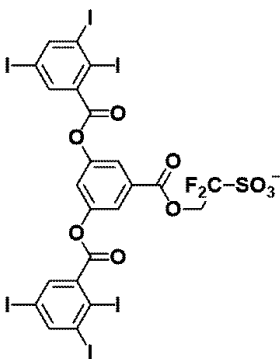
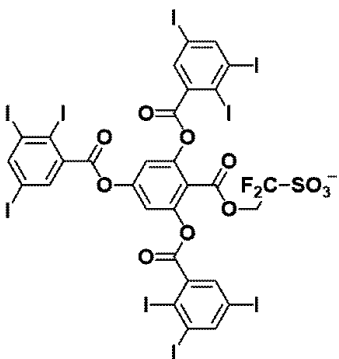
10



20



30

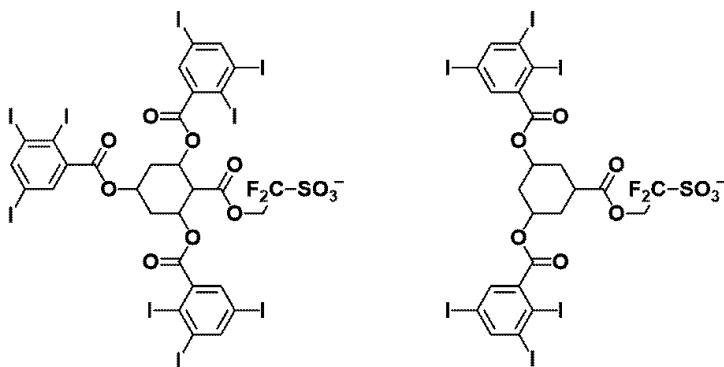
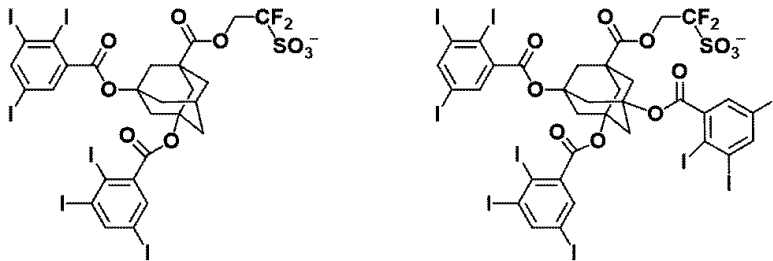
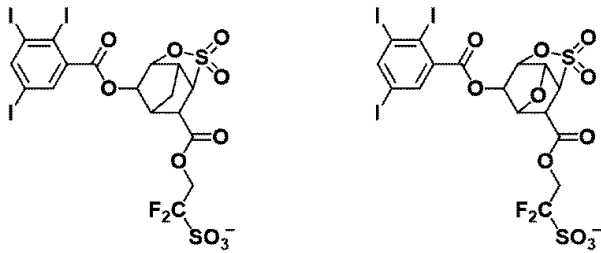
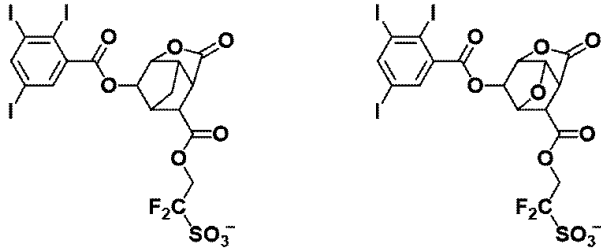
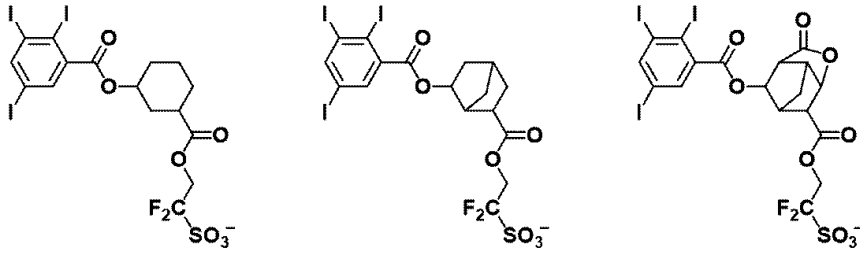


40

【 0 0 7 8】

50

【化 4 1】



【 0 0 7 9 】

10

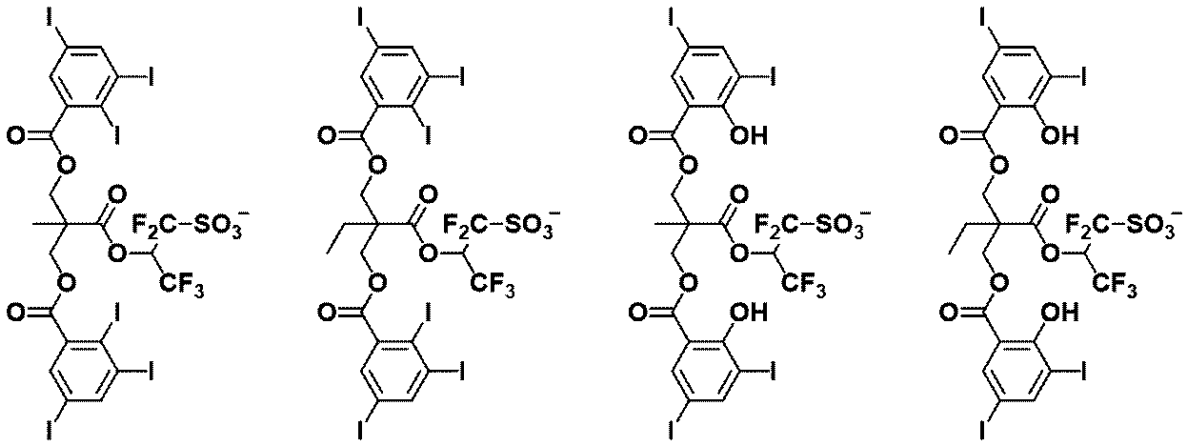
20

30

40

50

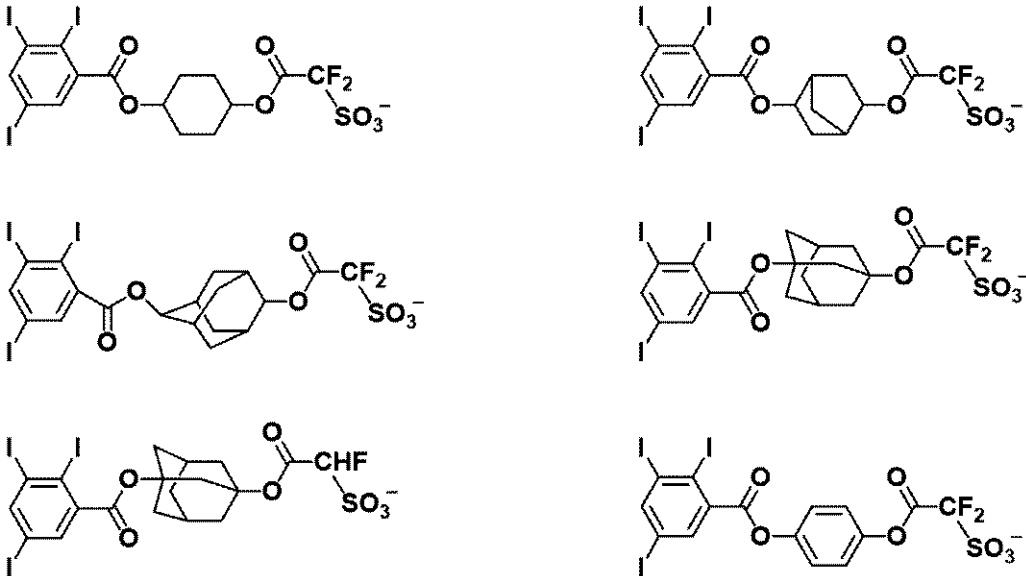
【化 4 2】



10

【 0 0 8 0】

【化 4 3】



20

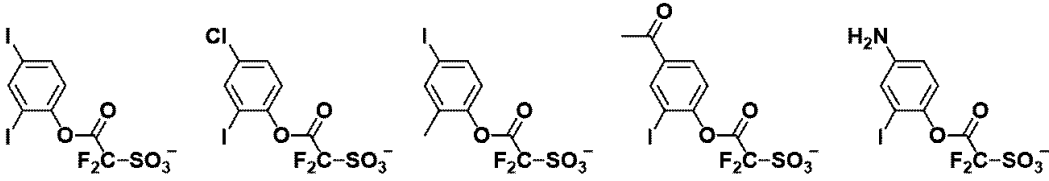
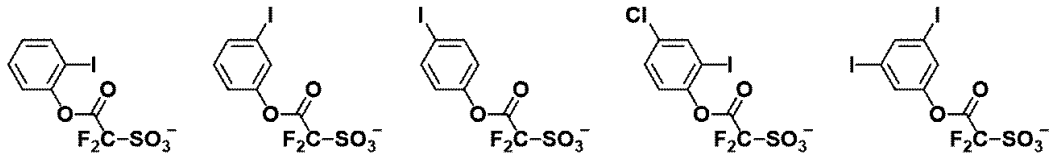
30

【 0 0 8 1】

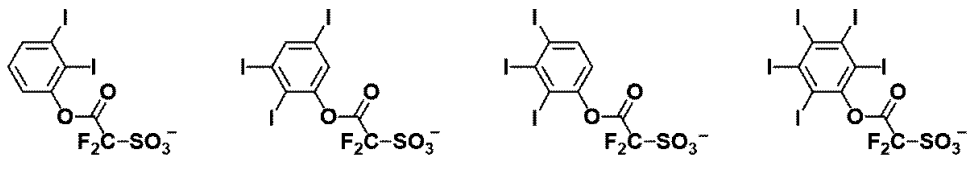
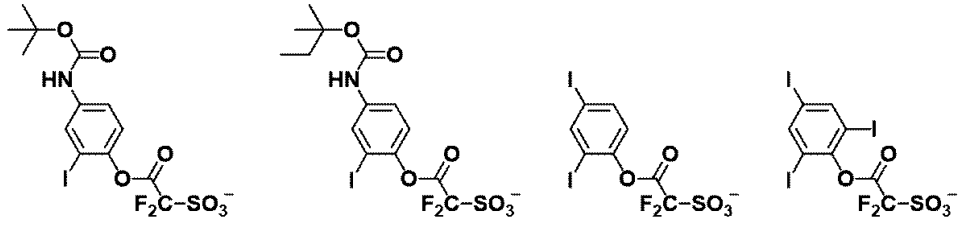
40

50

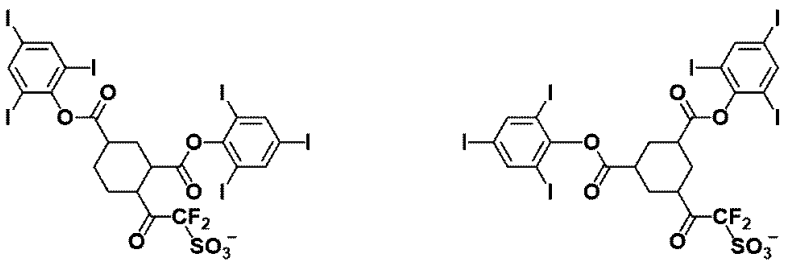
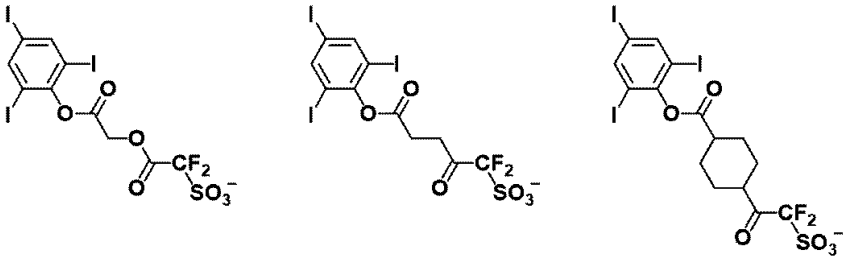
【化 4 4】



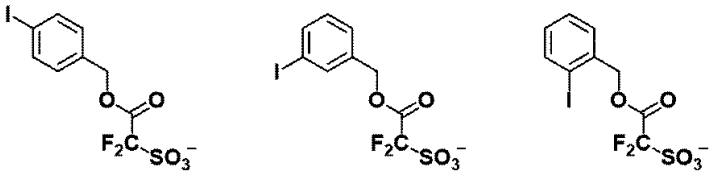
10



20



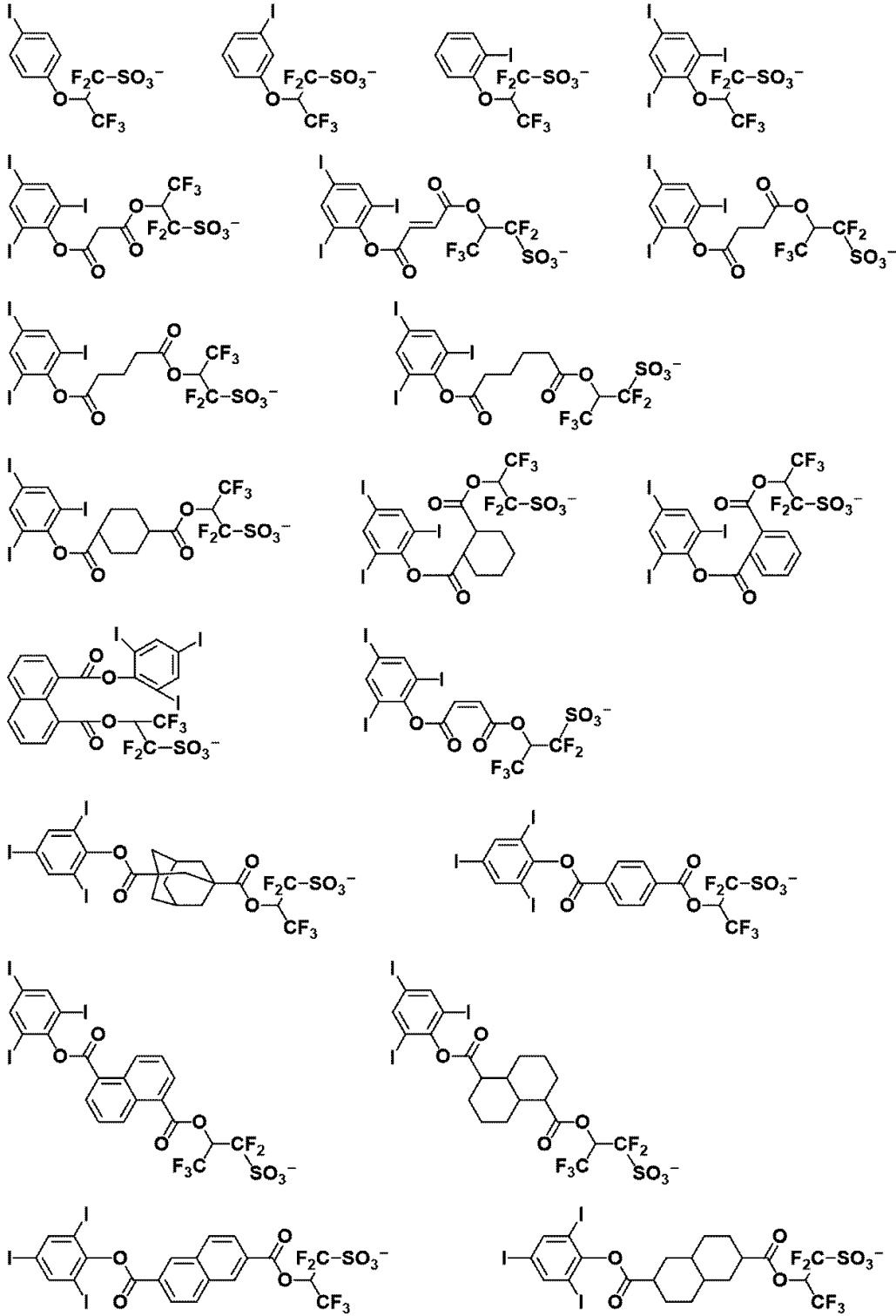
30



40

【 0 0 8 2 】

【化 4 5】



10

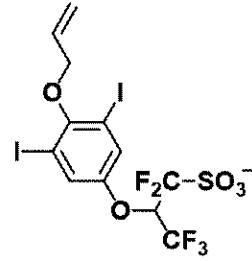
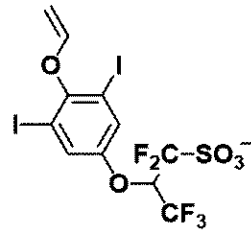
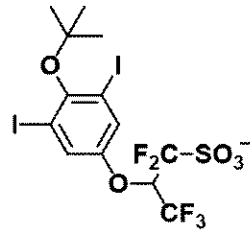
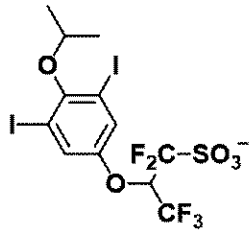
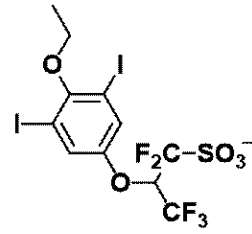
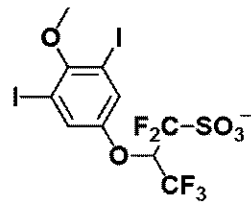
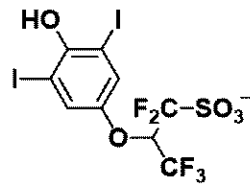
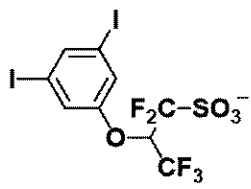
20

30

40

【 0 0 8 3 】

【化 4 6】



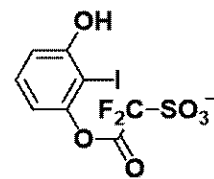
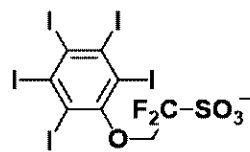
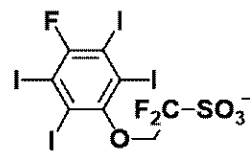
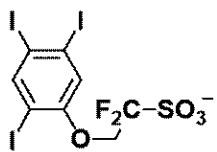
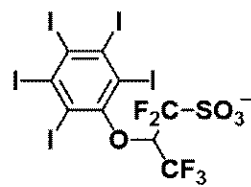
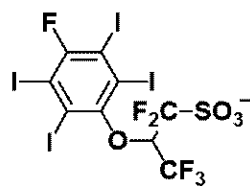
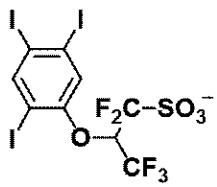
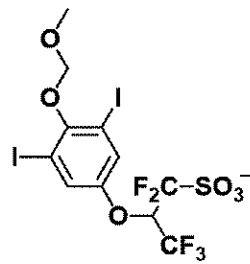
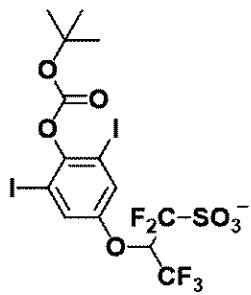
10

20

30

40

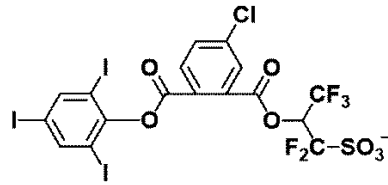
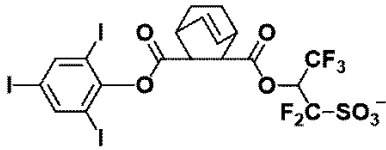
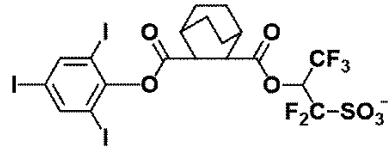
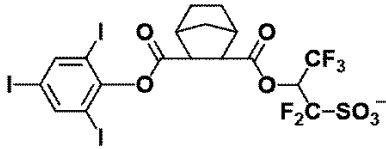
50



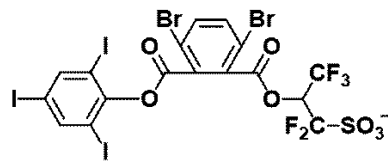
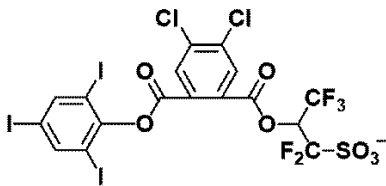
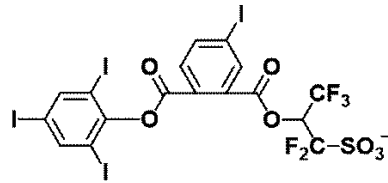
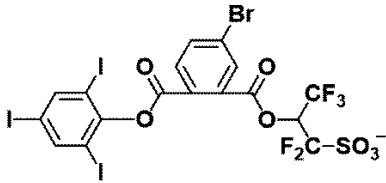
【 0 0 8 4 】

50

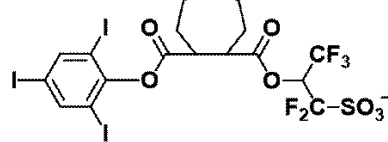
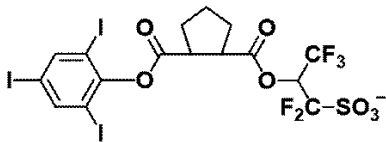
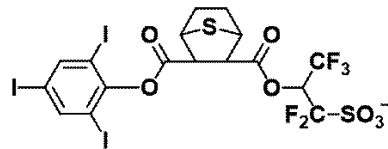
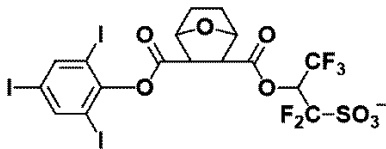
【化 4 7】



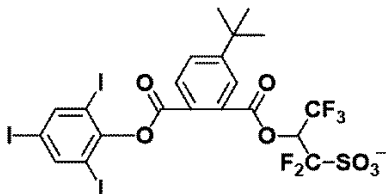
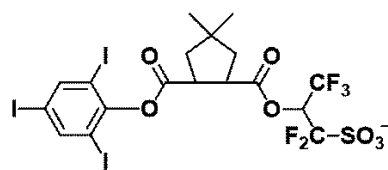
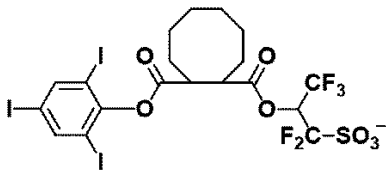
10



20



30

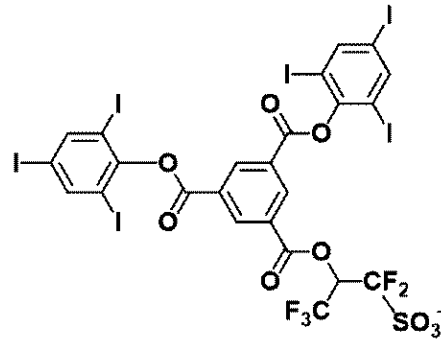
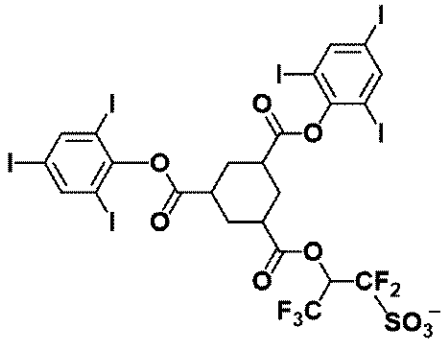


40

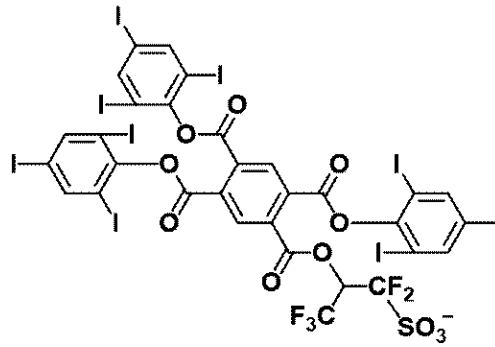
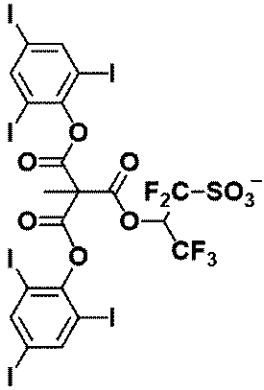
【 0 0 8 5 】

50

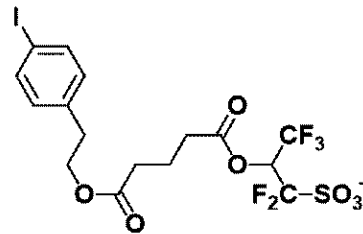
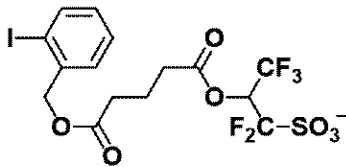
【化 4 8】



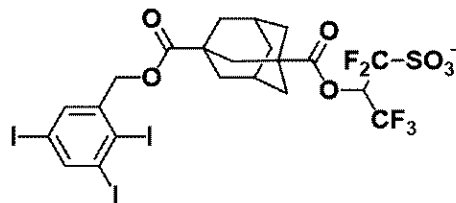
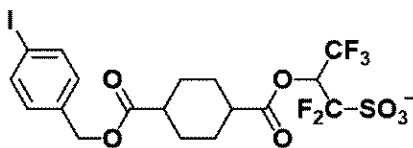
10



20



30

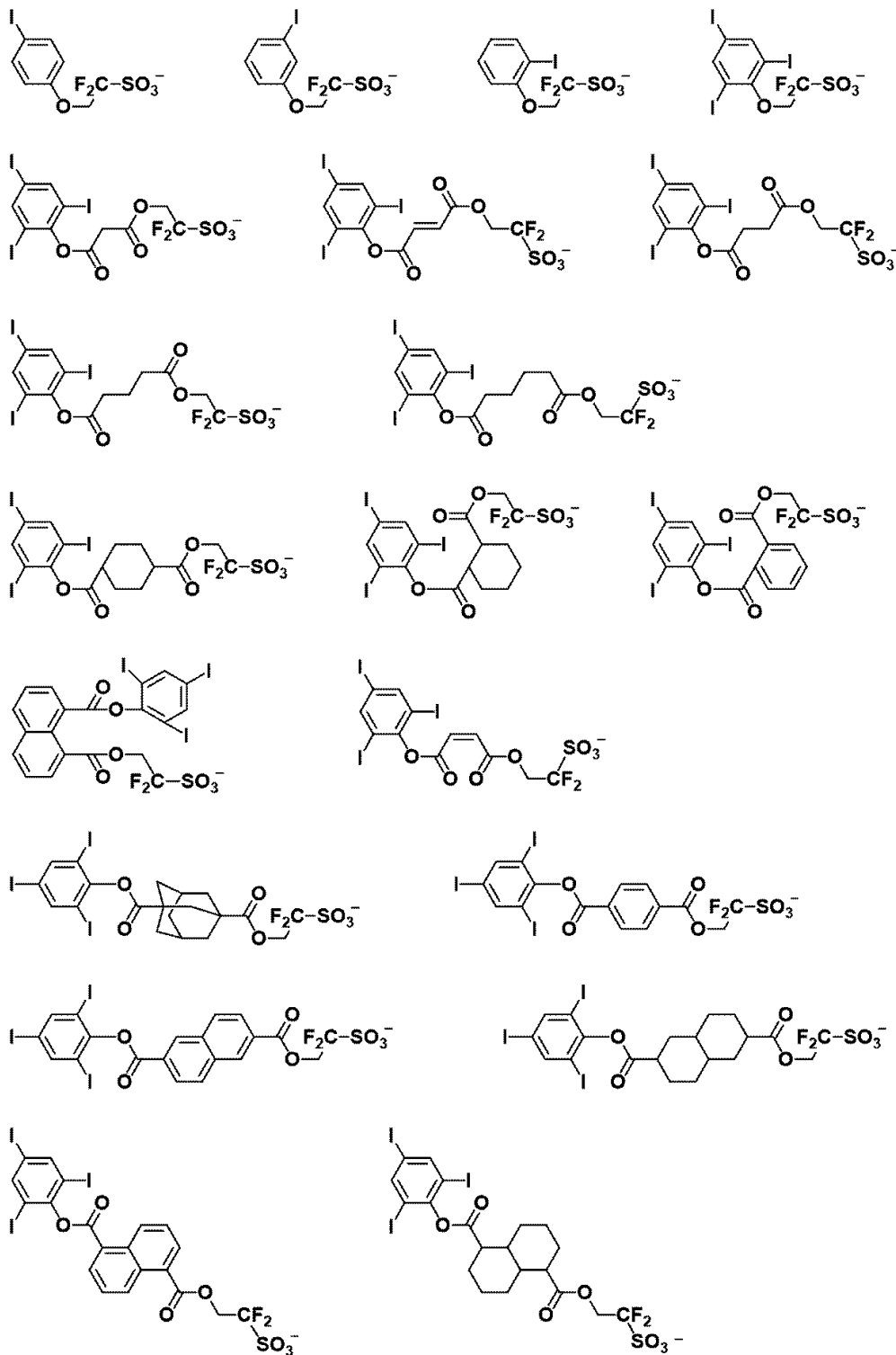


40

【 0 0 8 6】

50

【化 4 9】



10

20

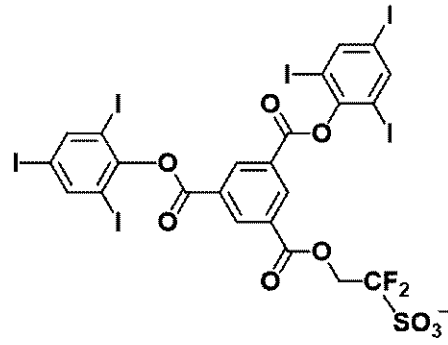
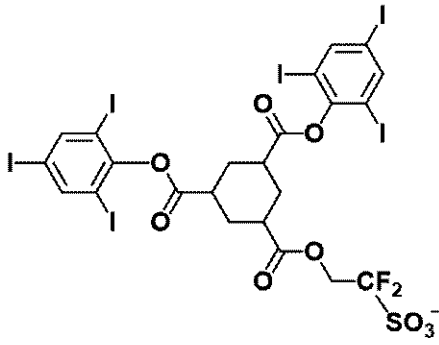
30

40

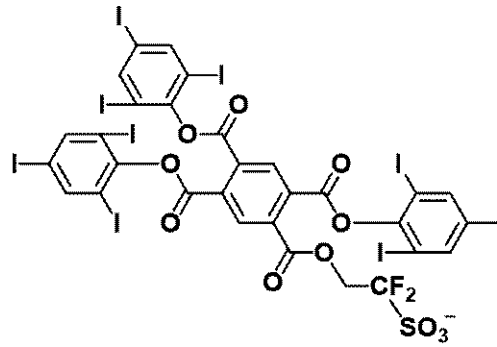
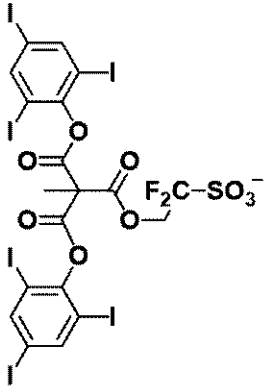
【 0 0 8 7 】

50

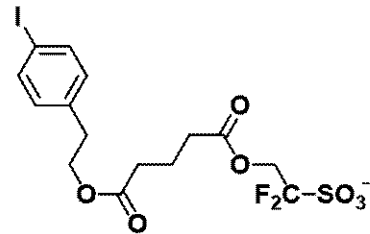
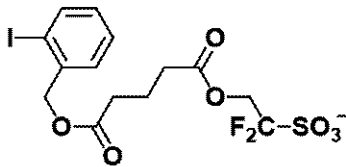
【化 5 0】



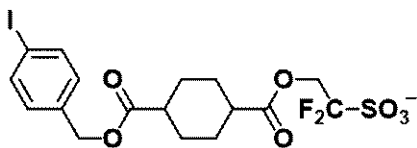
10



20



30

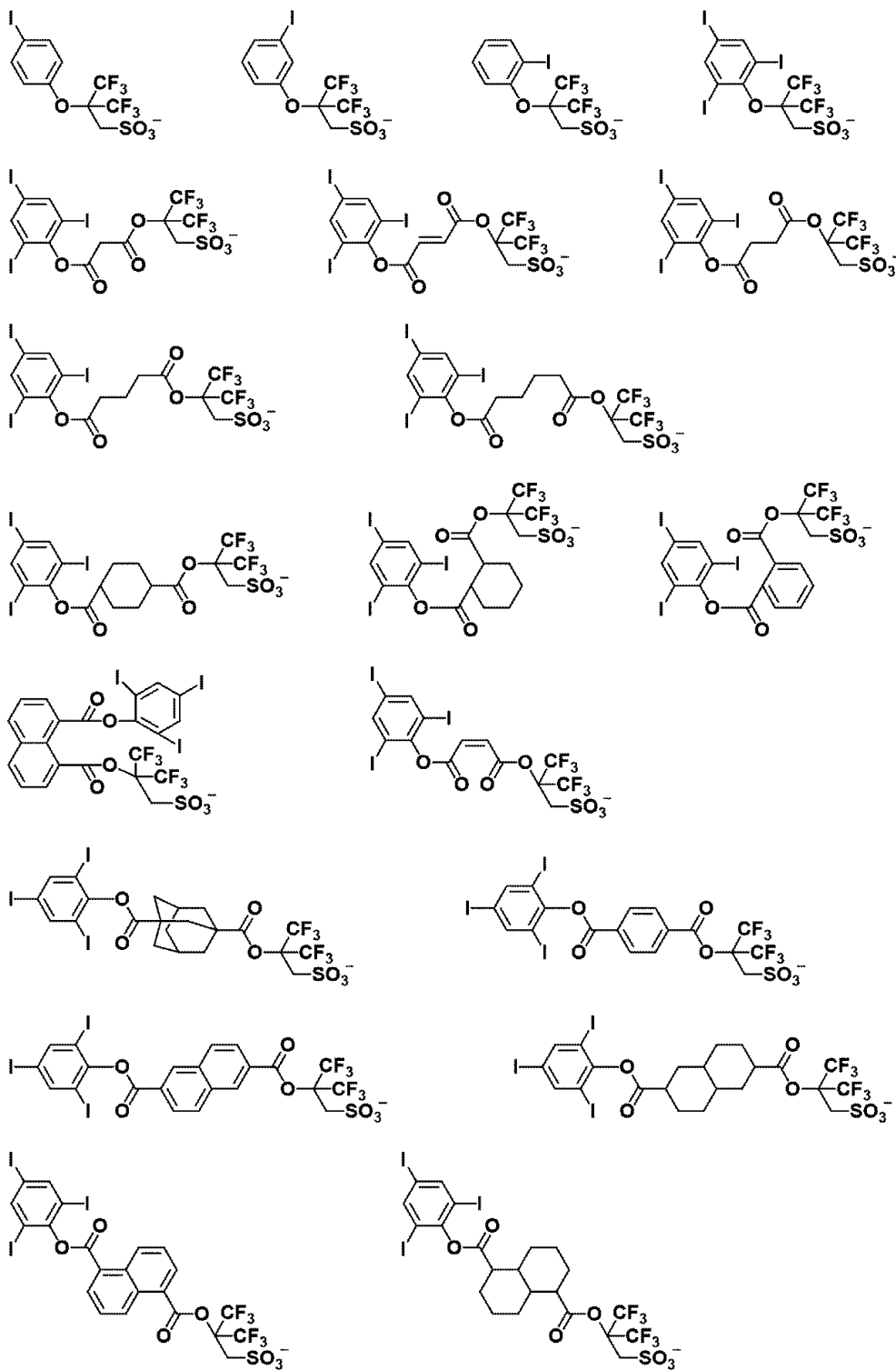


【 0 0 8 8 】

40

50

【化 5 1】



10

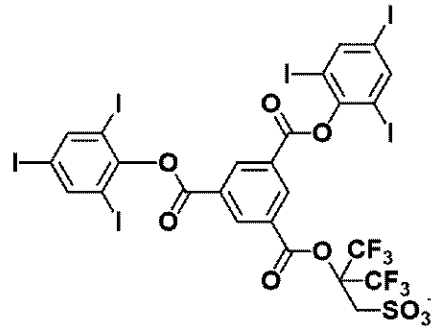
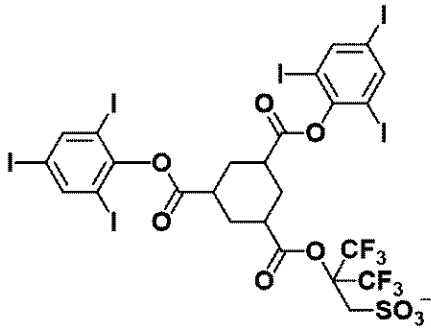
20

30

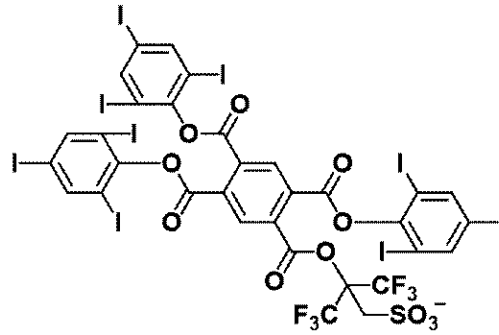
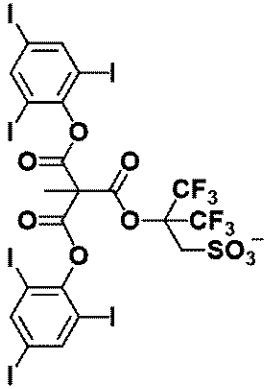
40

【 0 0 8 9 】

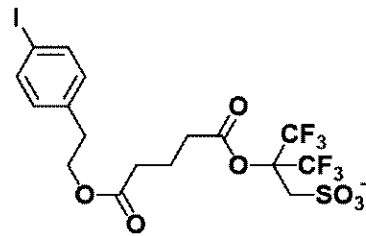
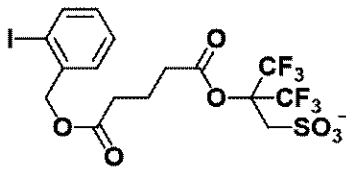
【化 5 2】



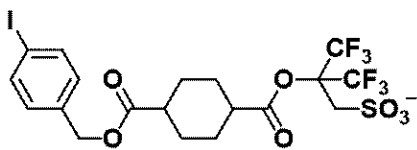
10



20



30

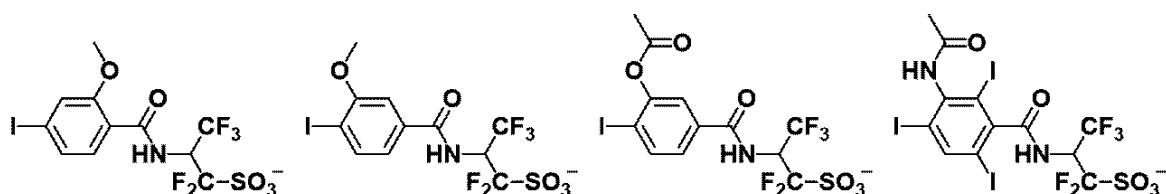
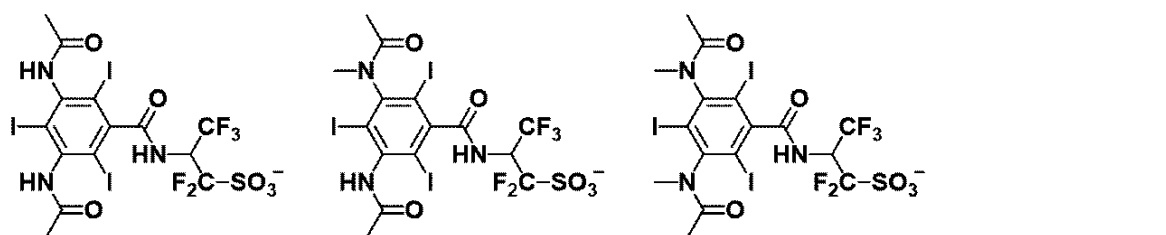
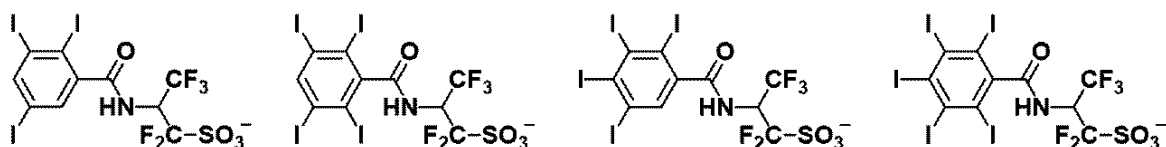
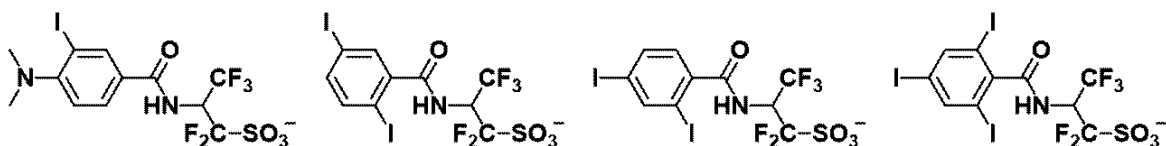
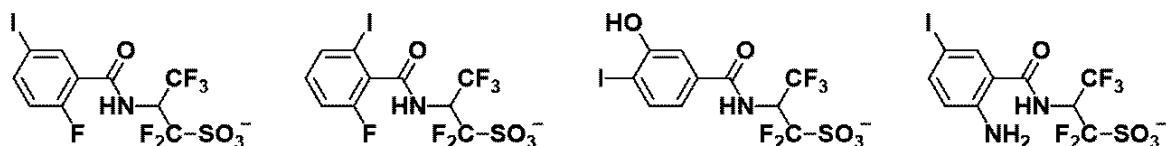
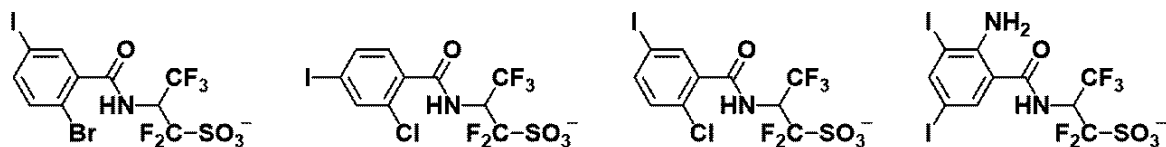
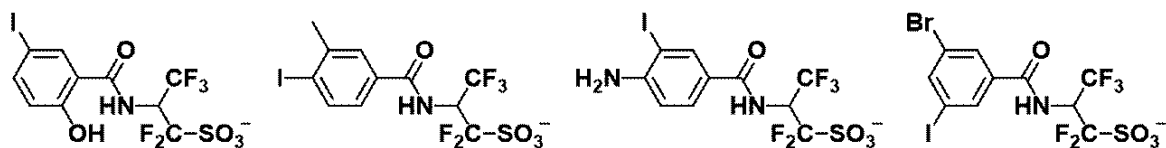
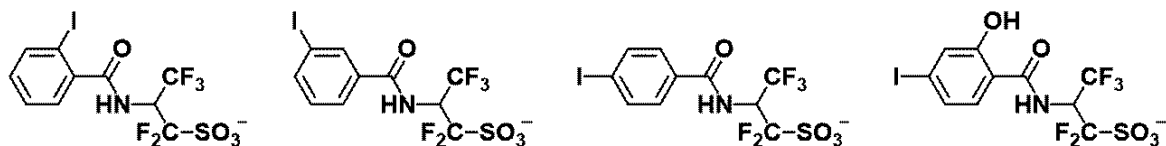


【 0 0 9 0 】

40

50

【化 5 3】



【 0 0 9 1 】

10

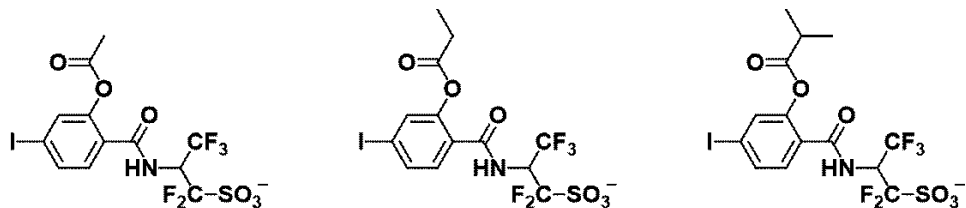
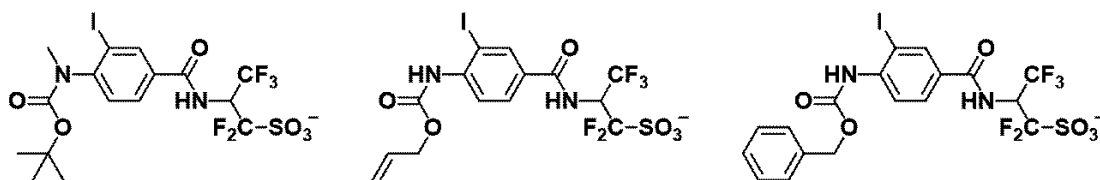
20

30

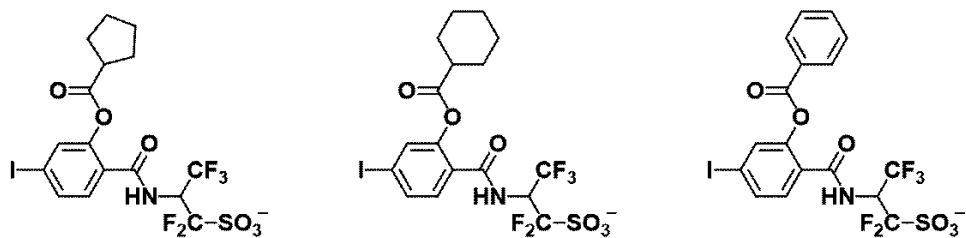
40

50

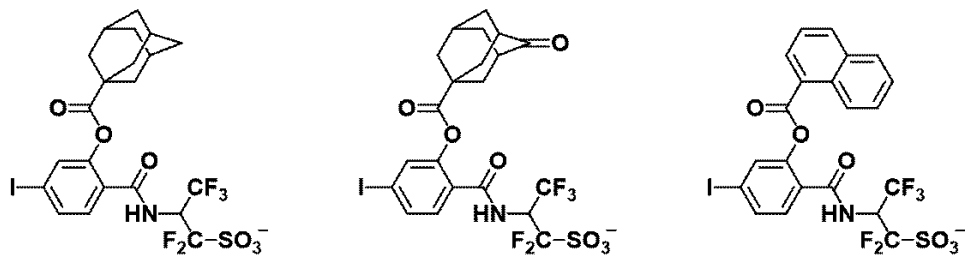
【化 5 4】



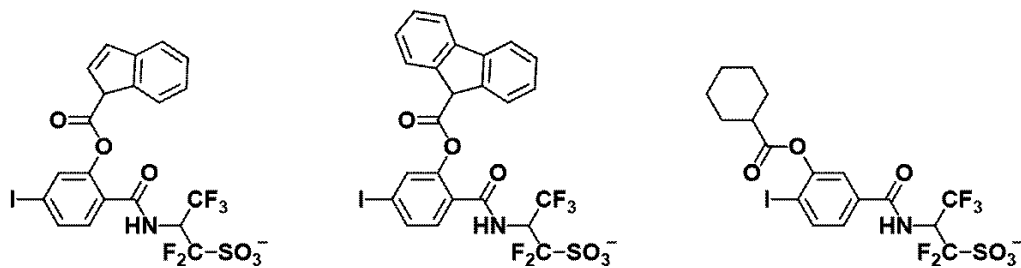
10



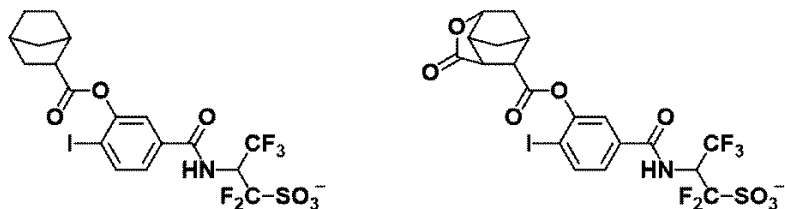
20



30

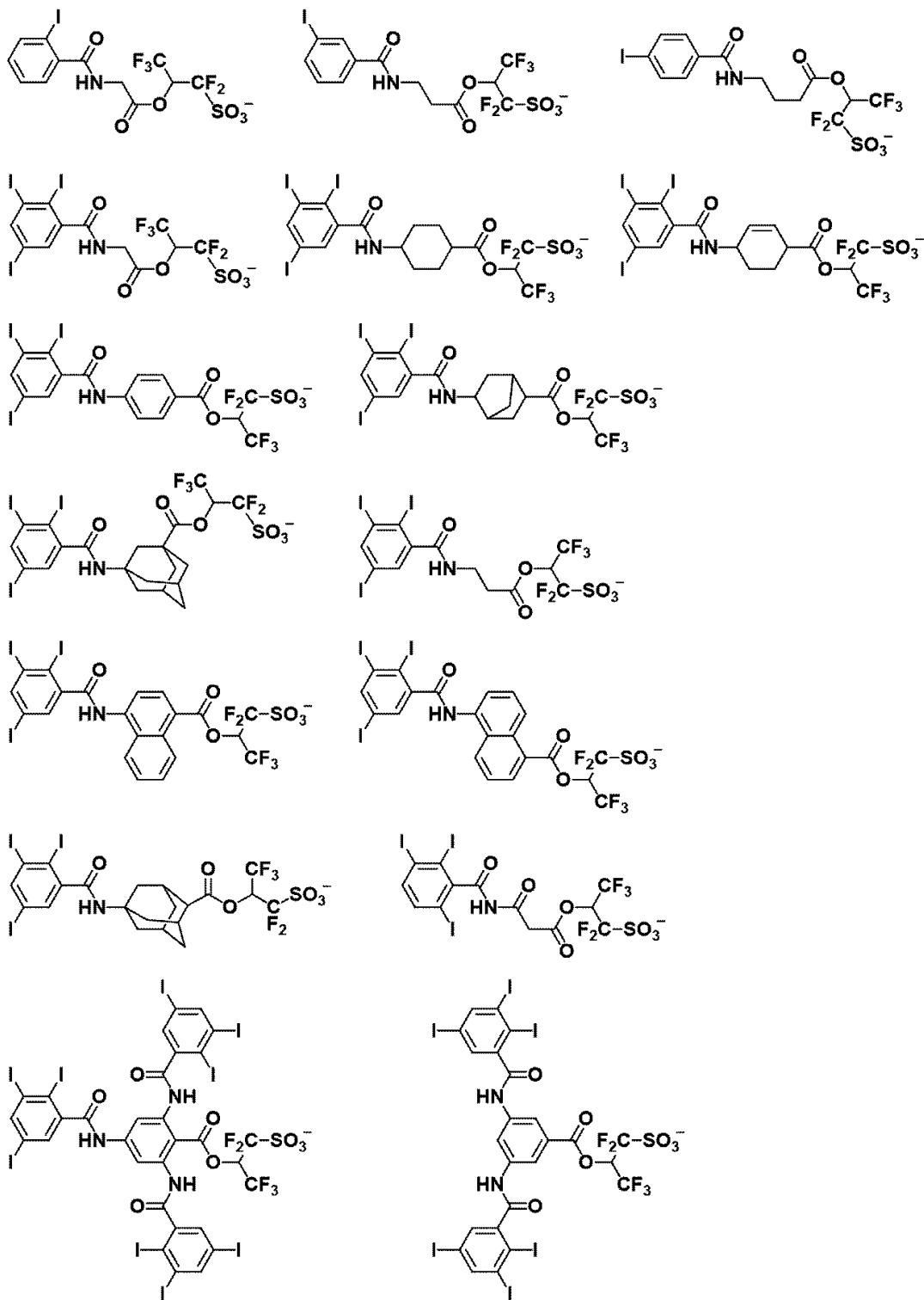


40



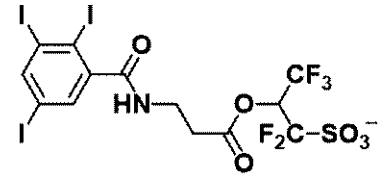
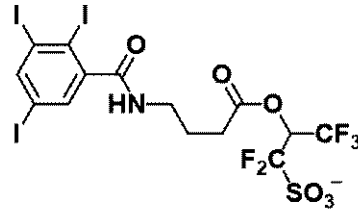
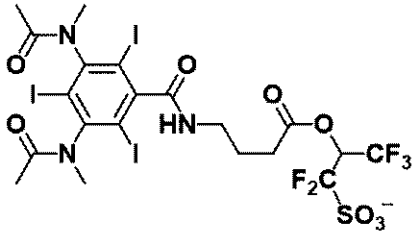
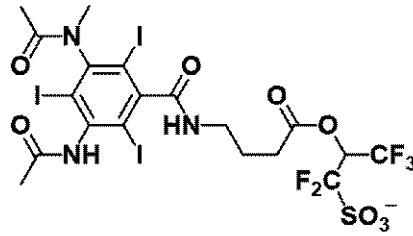
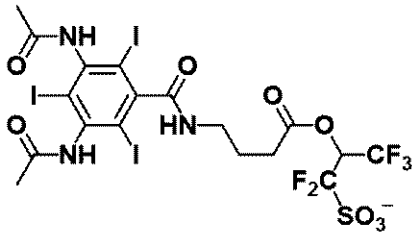
【 0 0 9 2 】

【化 5 5】

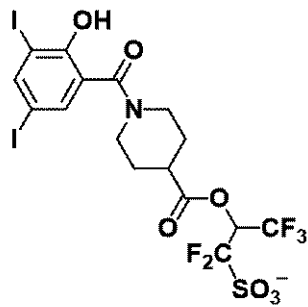
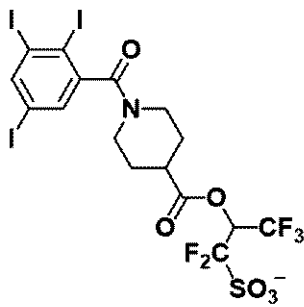


【0093】

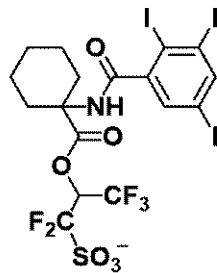
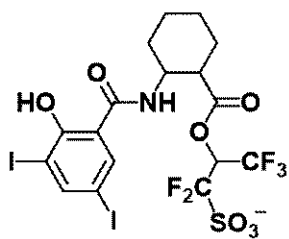
【化 5 7】



10



20



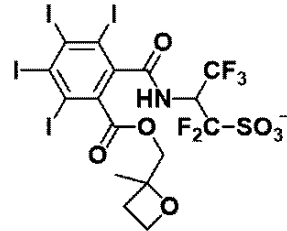
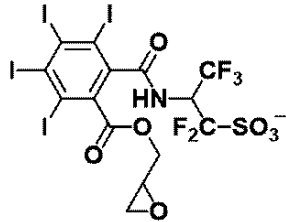
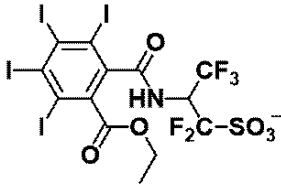
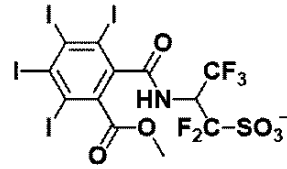
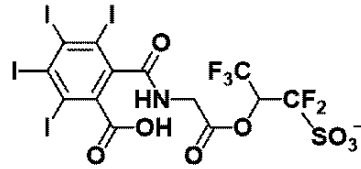
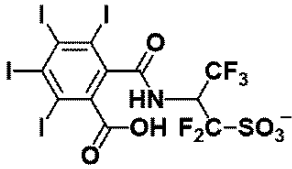
30

【 0 0 9 5 】

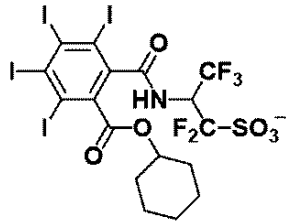
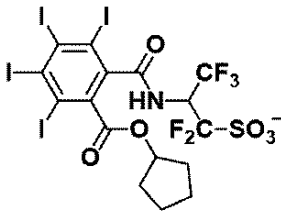
40

50

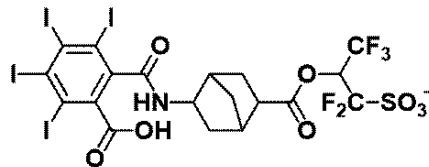
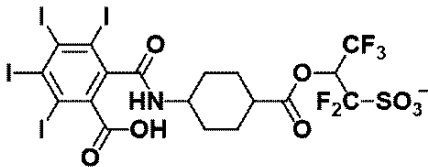
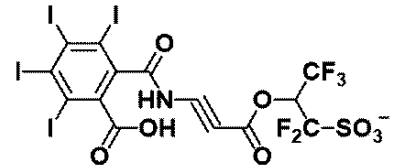
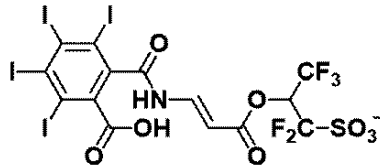
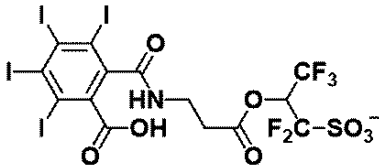
【化 5 8】



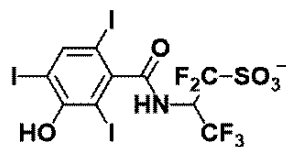
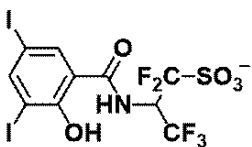
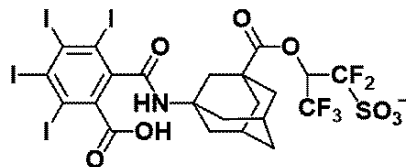
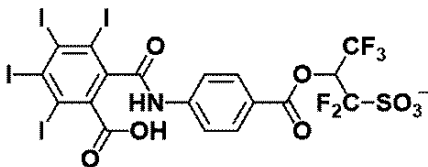
10



20



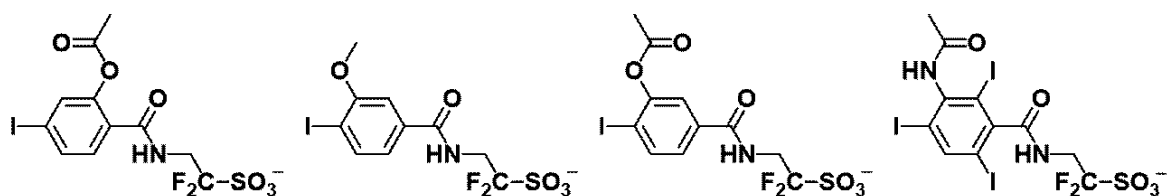
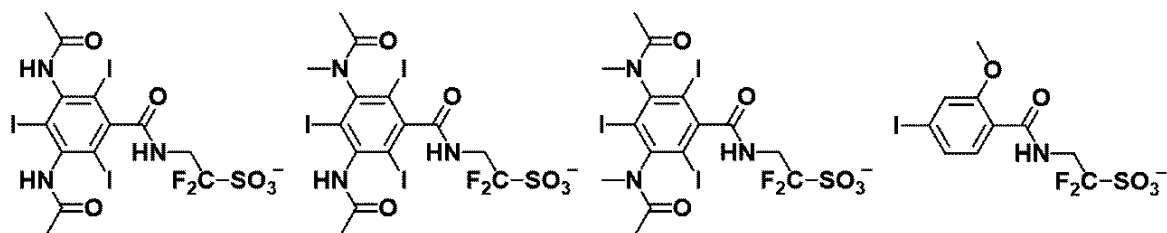
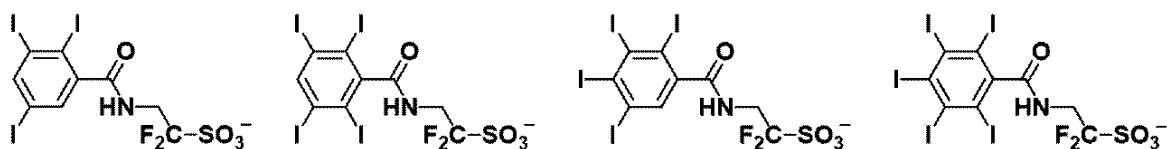
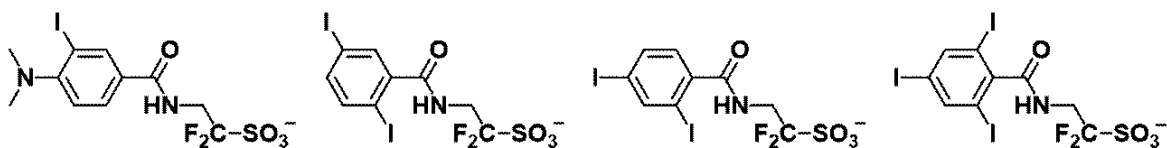
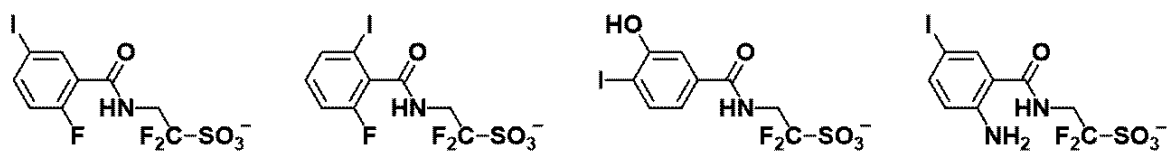
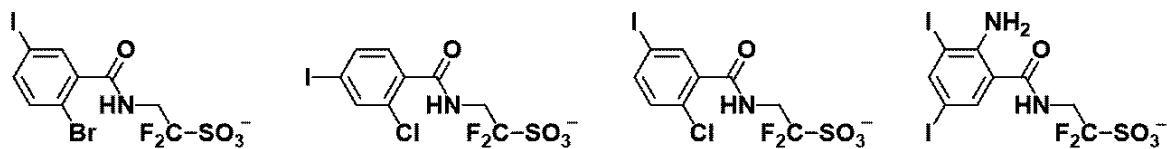
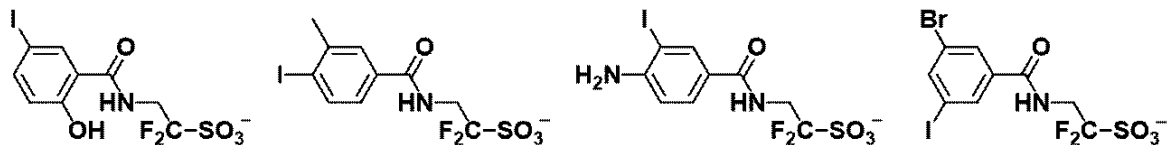
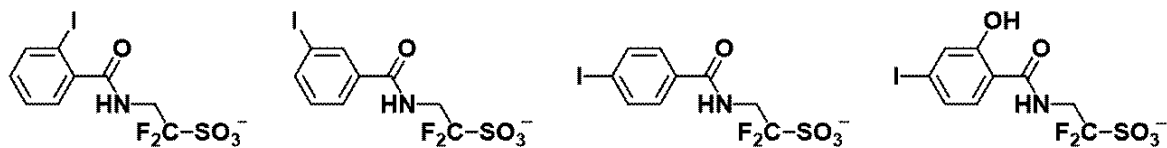
30



40

【 0 0 9 6 】

【化 6 0】



【 0 0 9 8 】

10

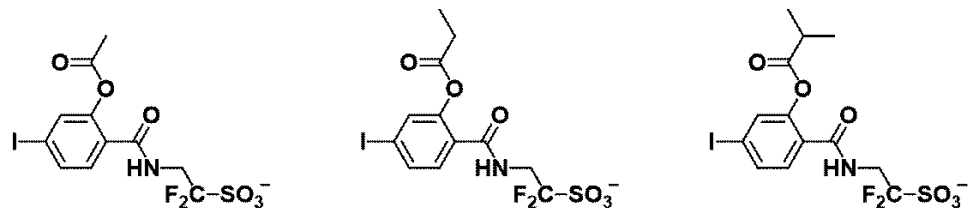
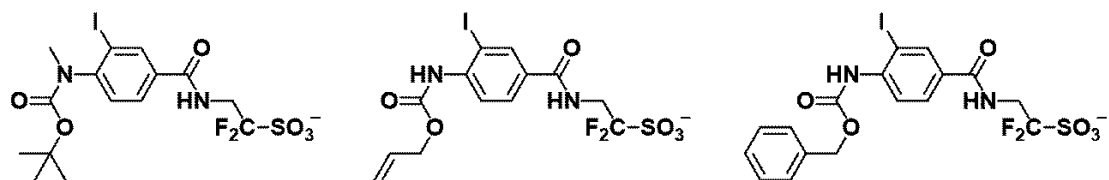
20

30

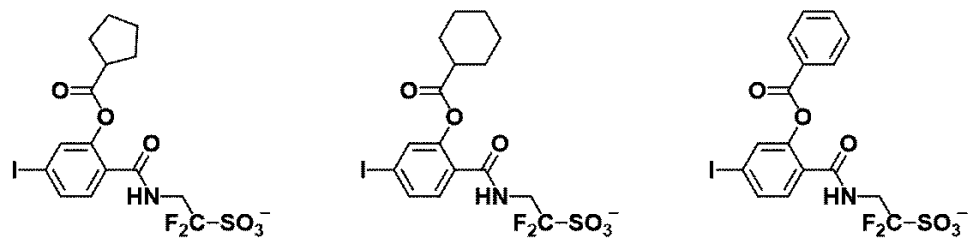
40

50

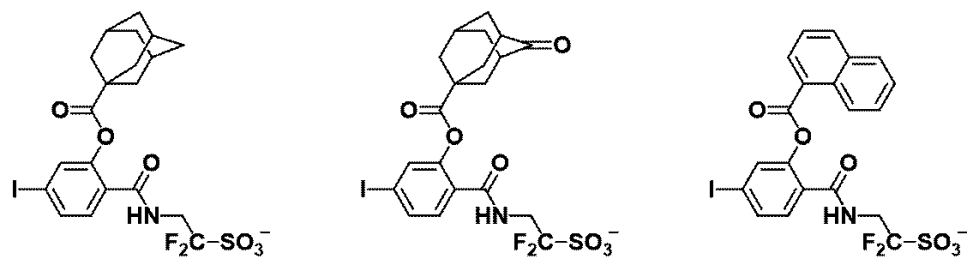
【化 6 1】



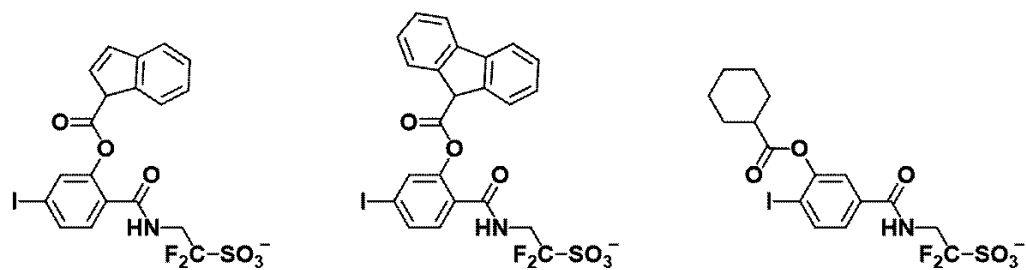
10



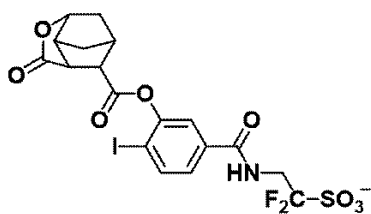
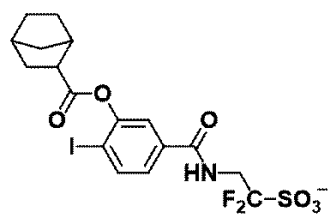
20



30



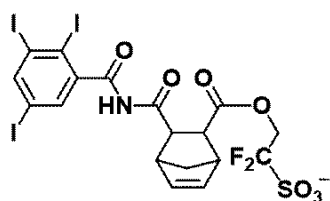
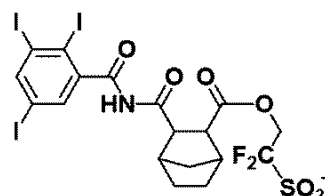
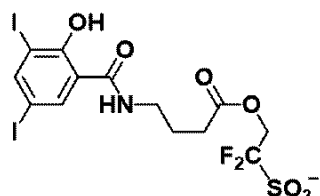
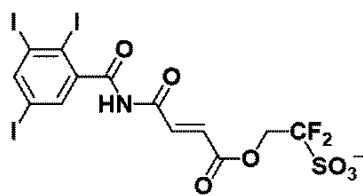
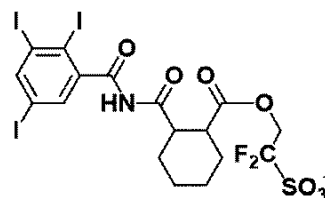
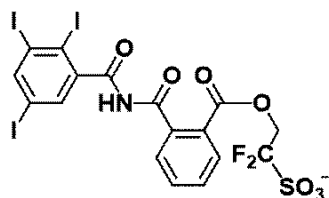
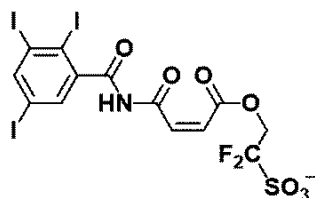
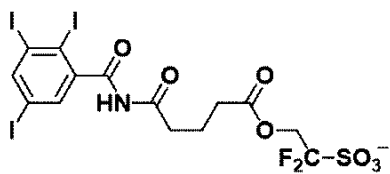
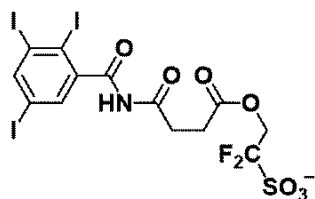
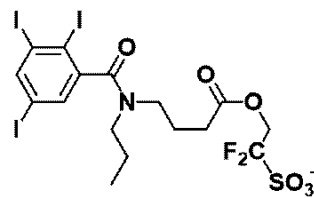
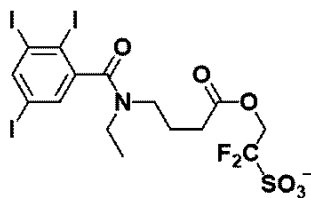
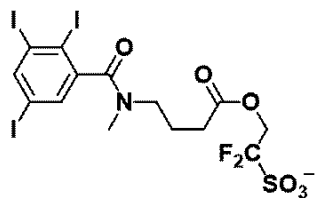
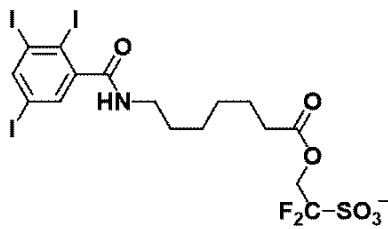
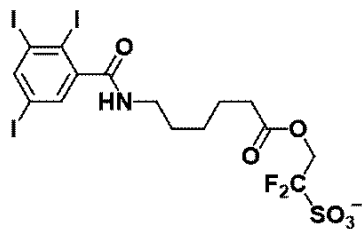
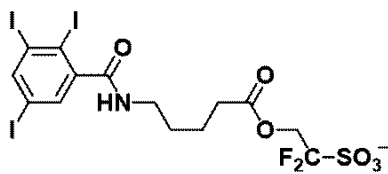
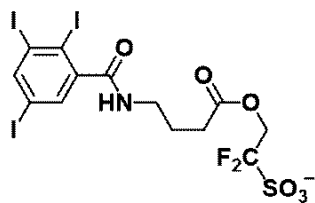
40



【 0 0 9 9 】

50

【化 6 3】



【 0 1 0 1】

10

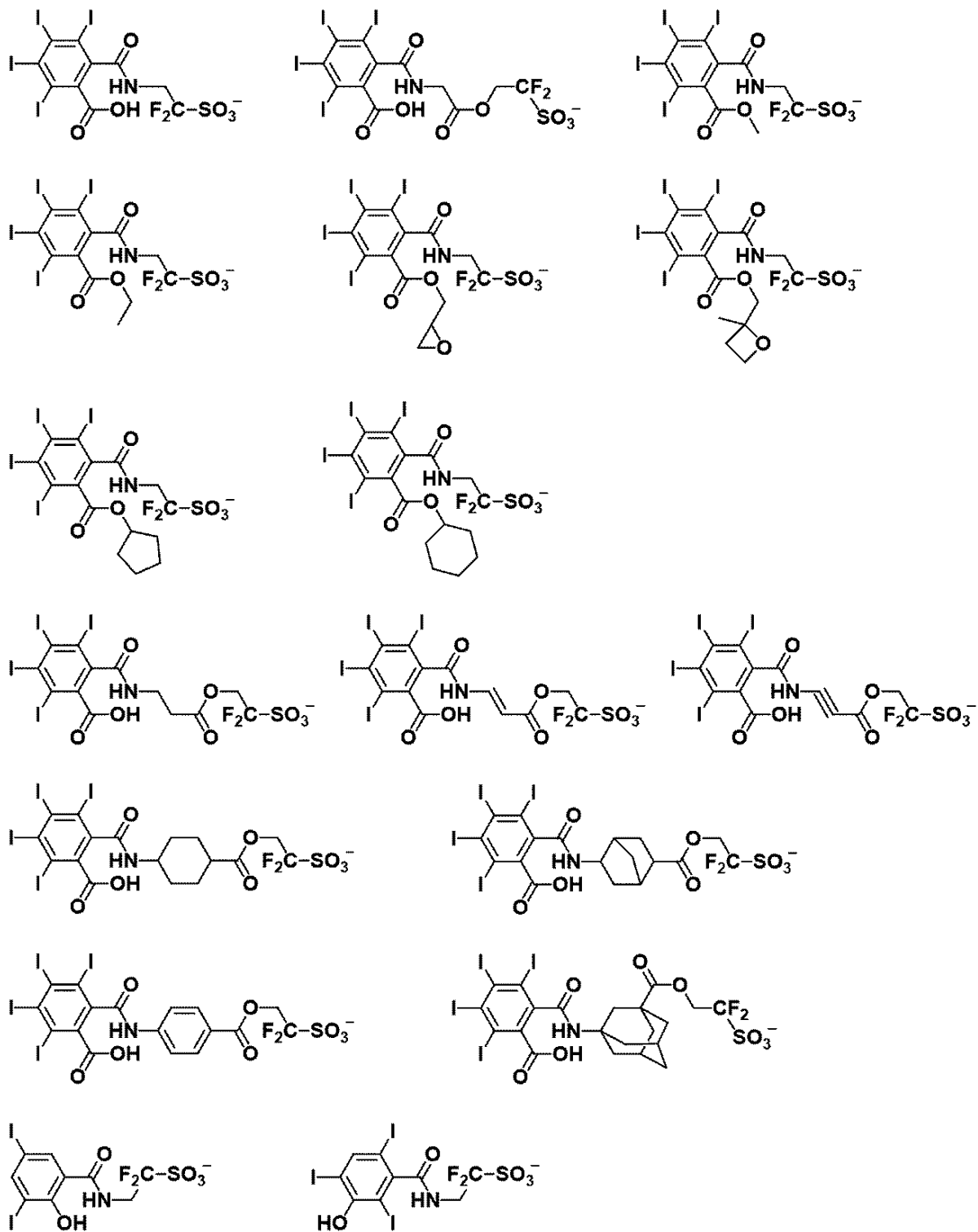
20

30

40

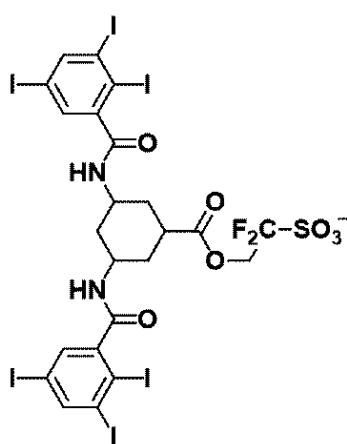
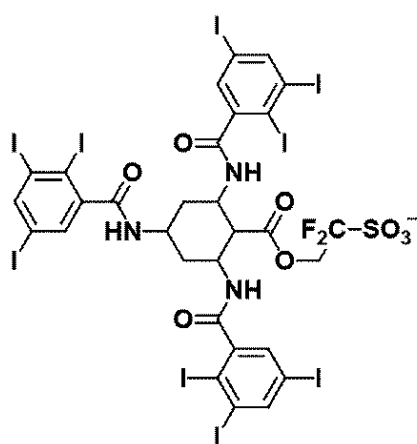
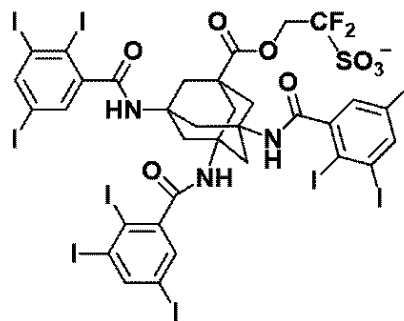
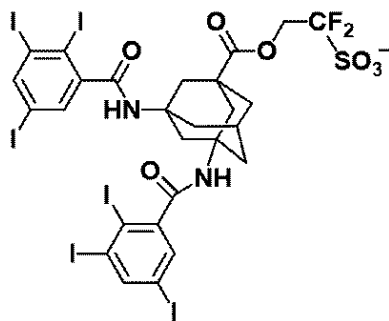
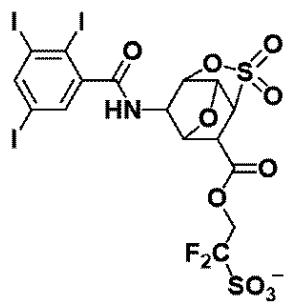
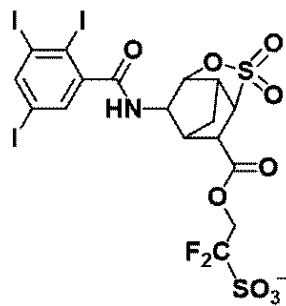
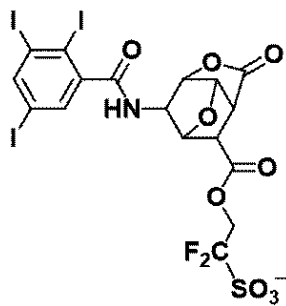
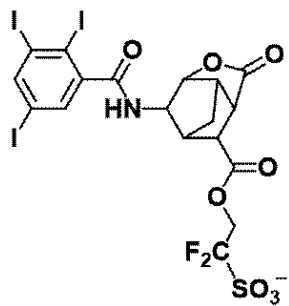
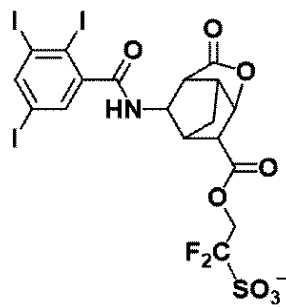
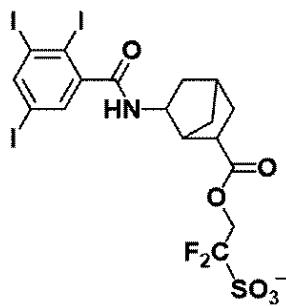
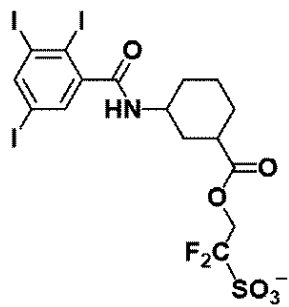
50

【化 6 4】



【 0 1 0 2】

【化 6 5】



【 0 1 0 3 】

10

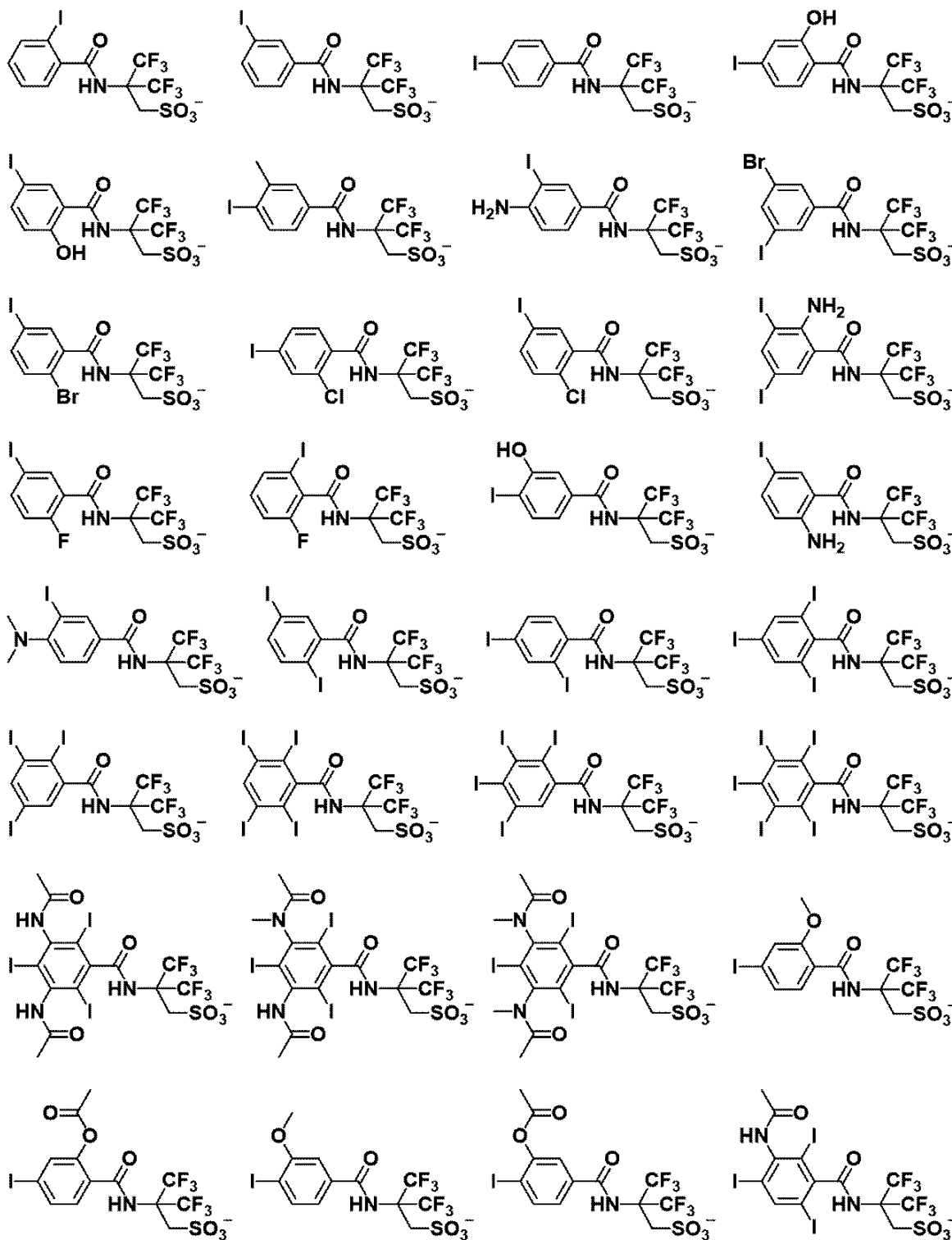
20

30

40

50

【化 6 6】



10

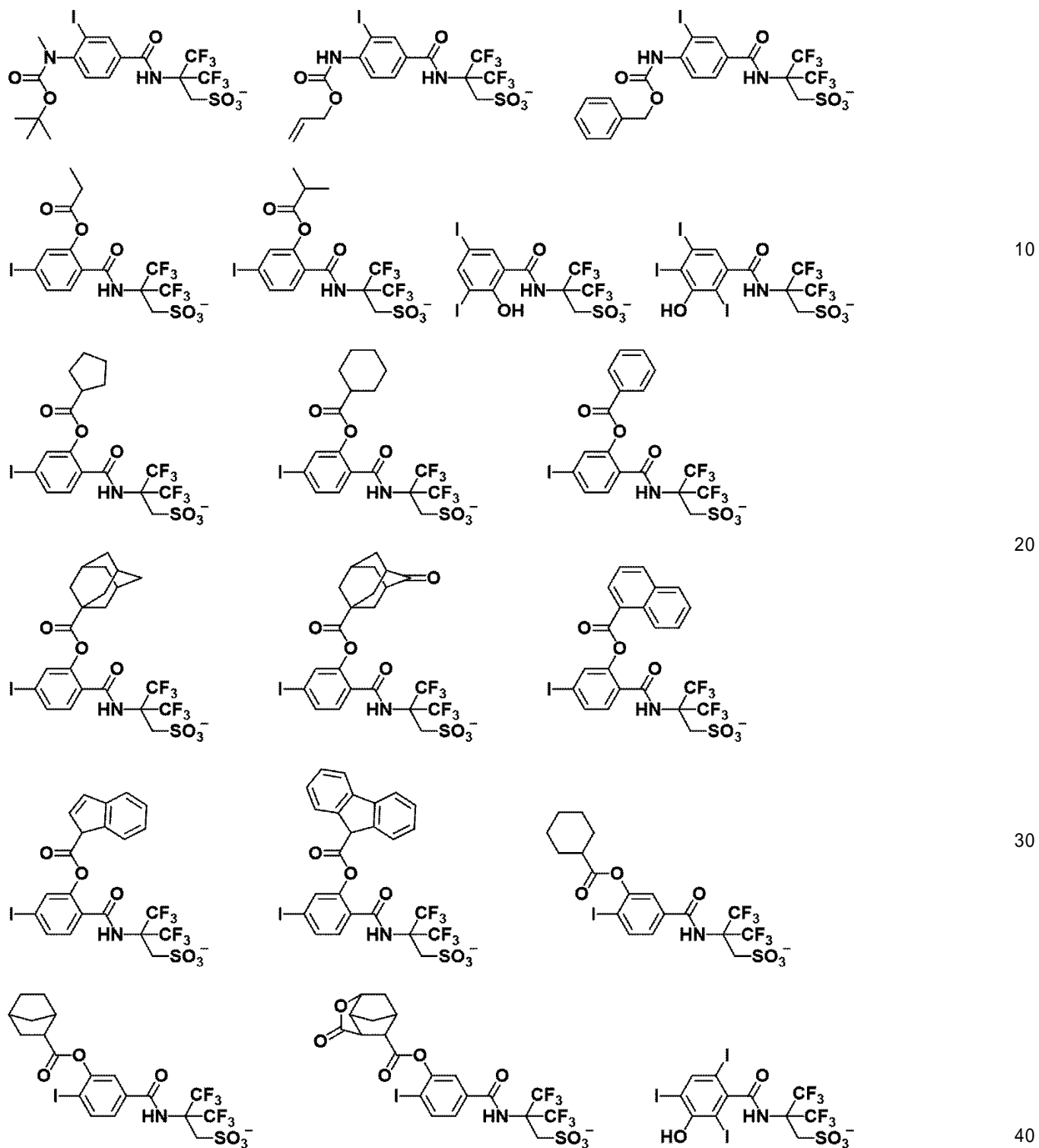
20

30

40

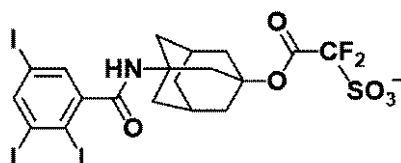
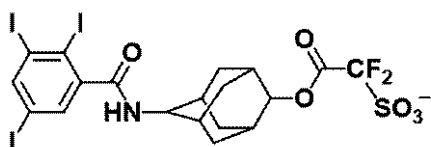
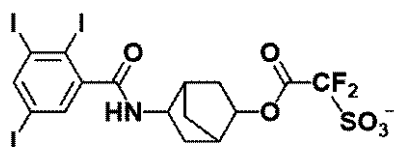
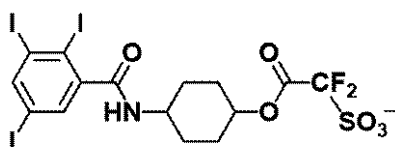
【 0 1 0 4】

【化 6 7】

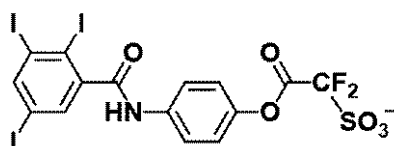
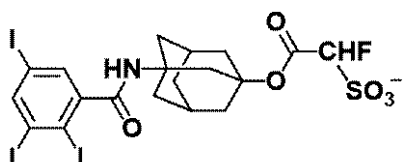


【 0 1 0 5】

【化 6 8】



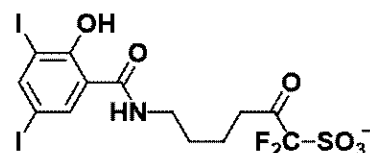
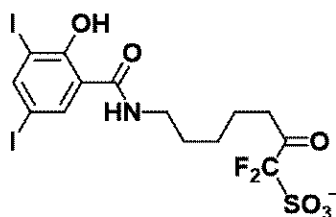
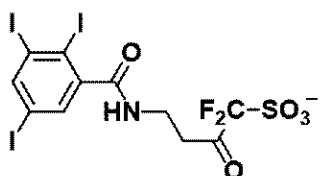
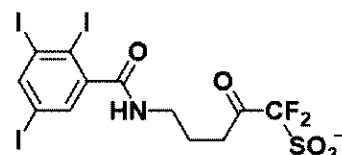
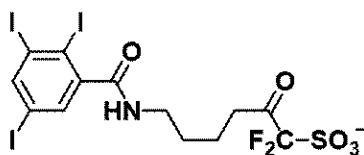
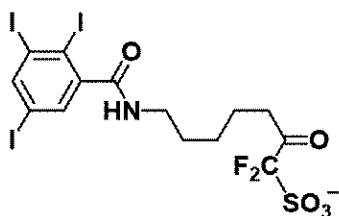
10



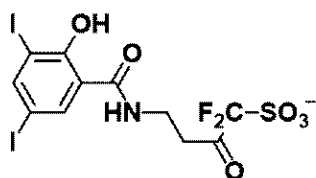
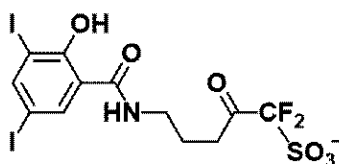
【 0 1 0 6】

【化 6 9】

20



30

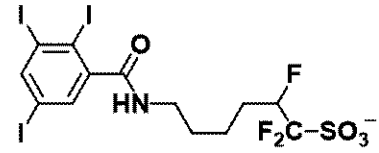
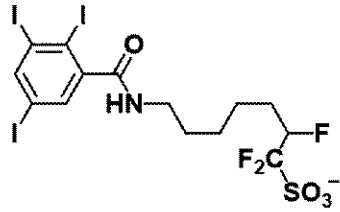
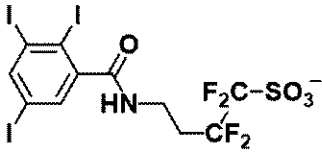
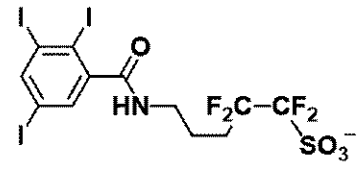
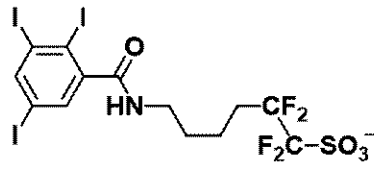
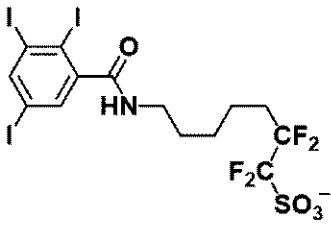


【 0 1 0 7】

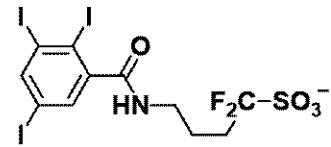
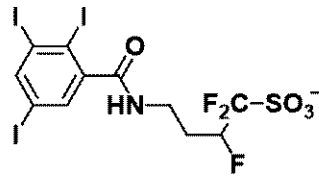
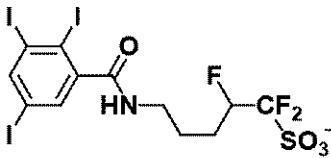
40

50

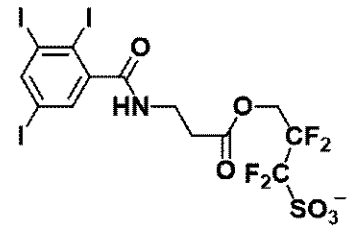
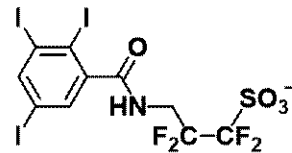
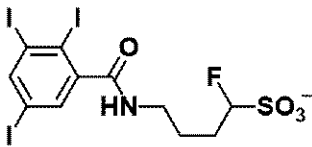
【化 7 0】



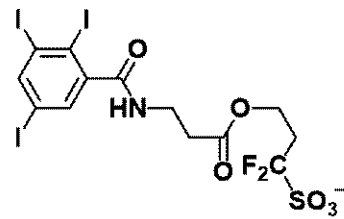
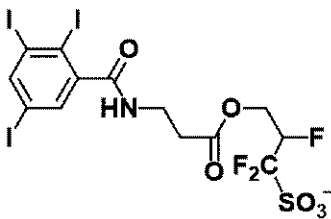
10



20



30

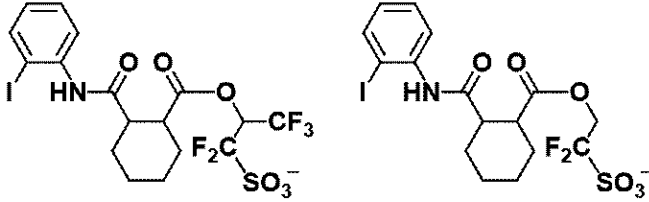
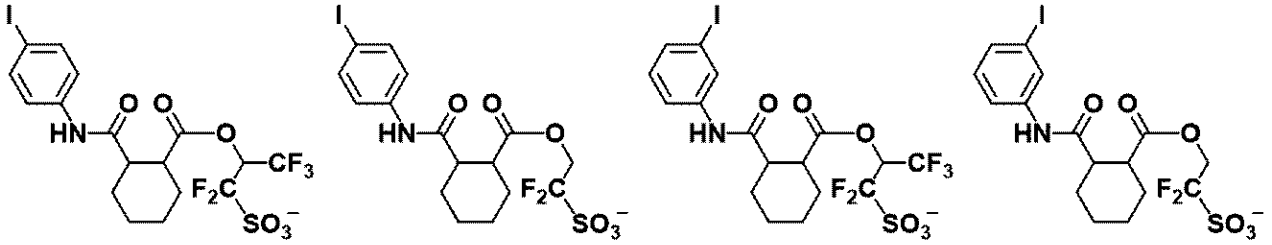


【 0 1 0 8】

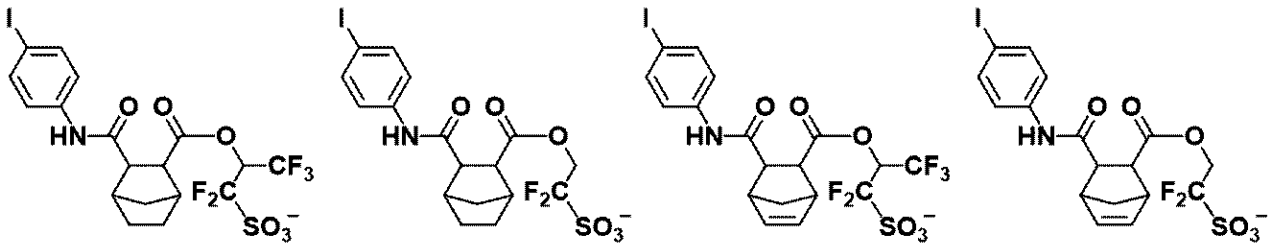
40

50

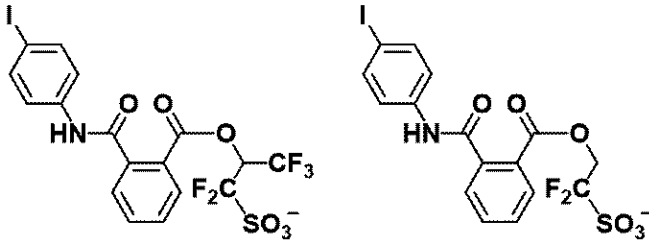
【化 7 1】



10



20



30

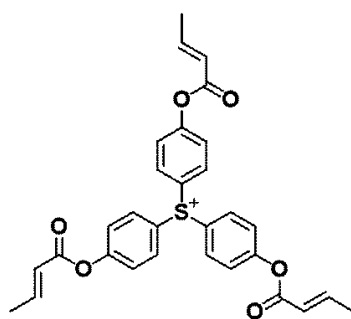
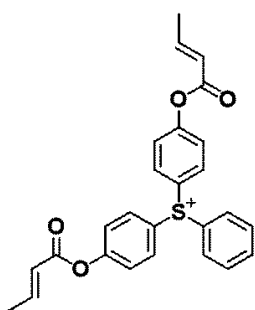
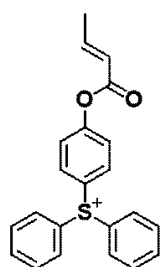
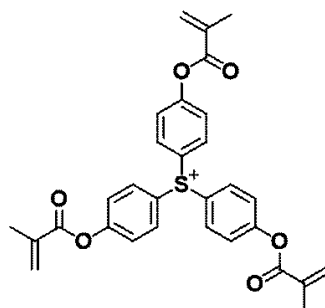
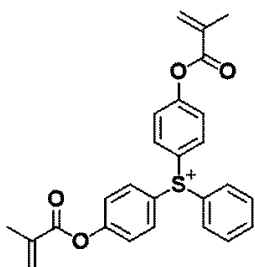
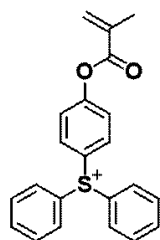
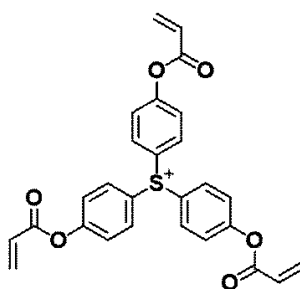
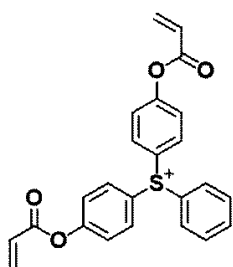
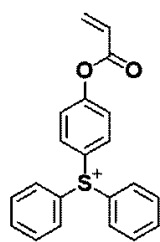
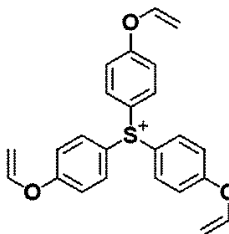
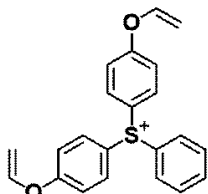
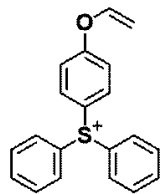
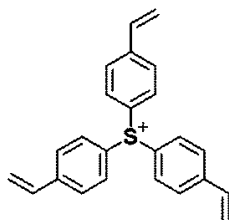
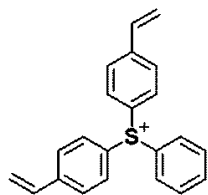
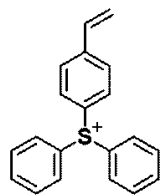
【 0 1 0 9】

式 (A) で表されるスルホニウム塩の重合性二重結合を有するスルホニウムカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

50

【化 7 2】



【 0 1 1 0 】

10

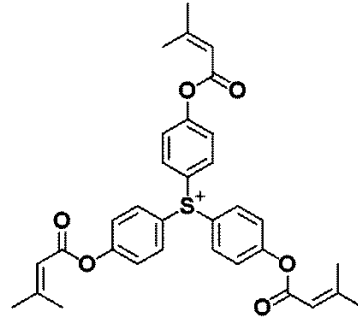
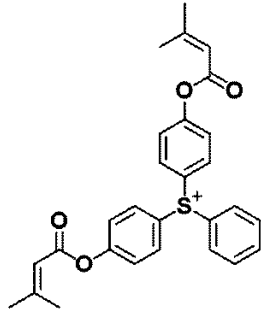
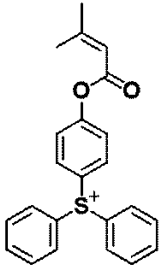
20

30

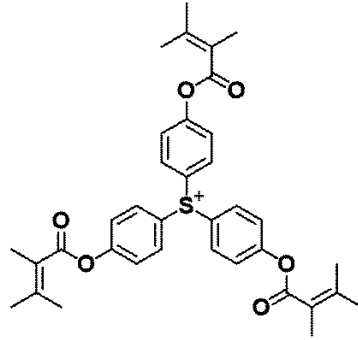
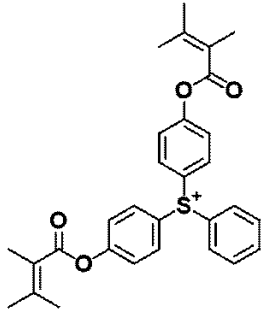
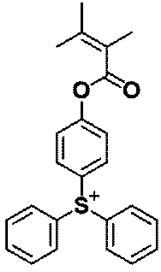
40

50

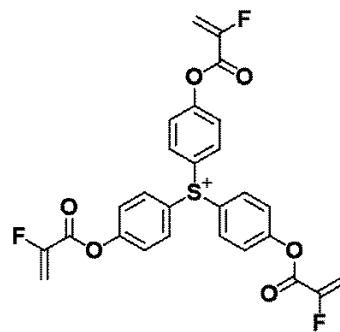
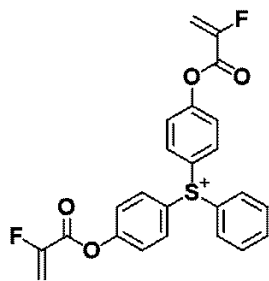
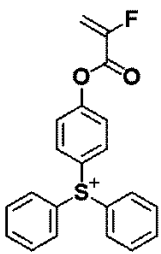
【化 7 3】



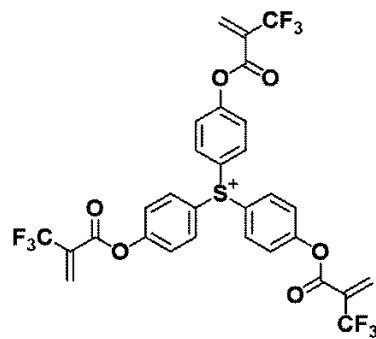
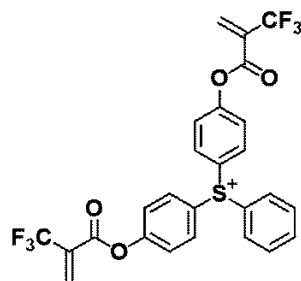
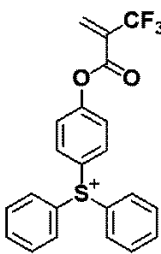
10



20



30

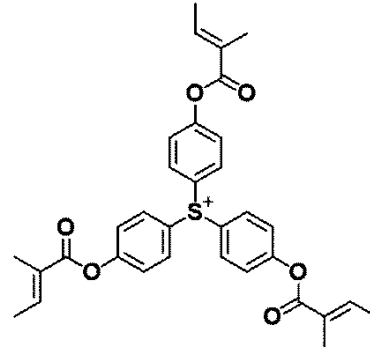
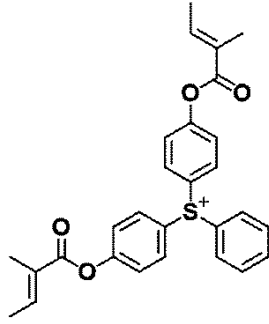
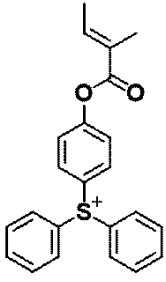


40

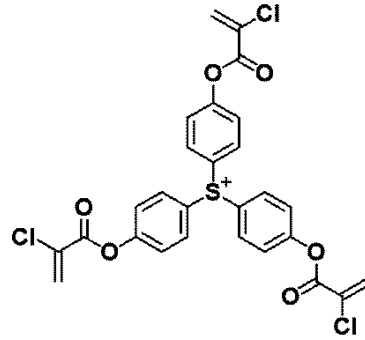
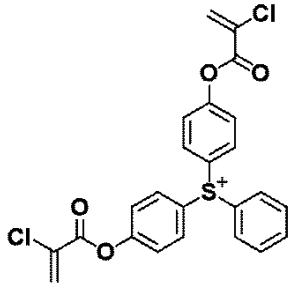
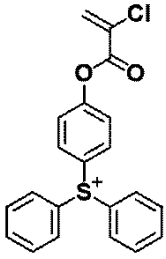
【 0 1 1 1】

50

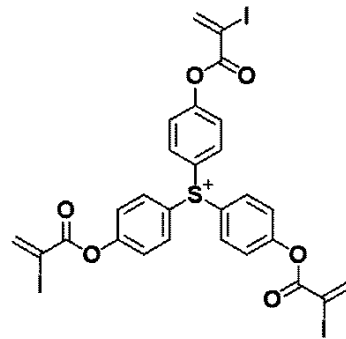
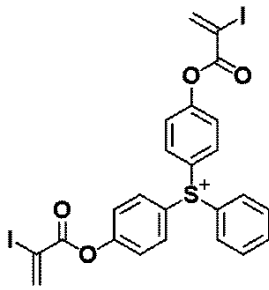
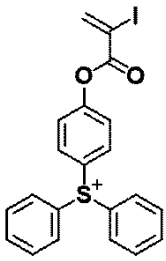
【化 7 4】



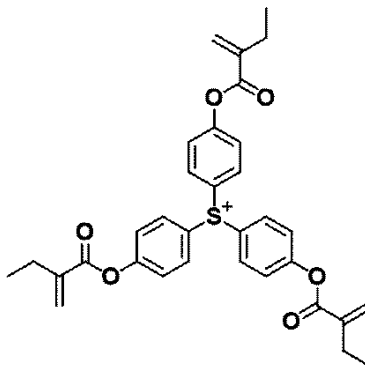
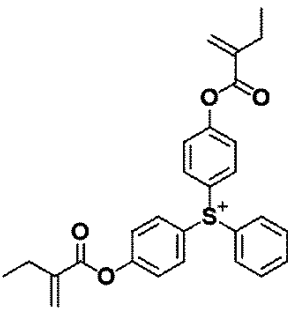
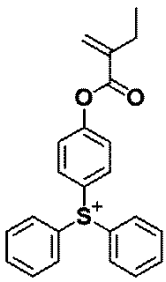
10



20



30

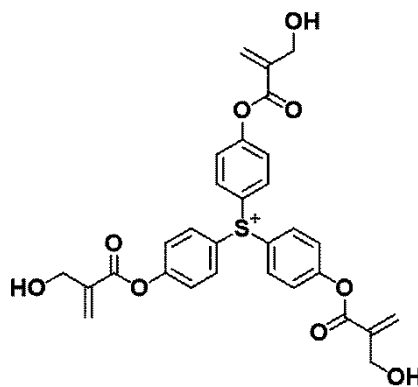
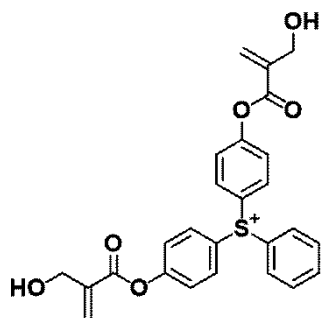
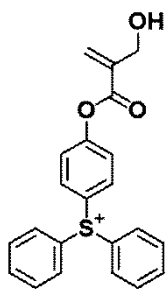


40

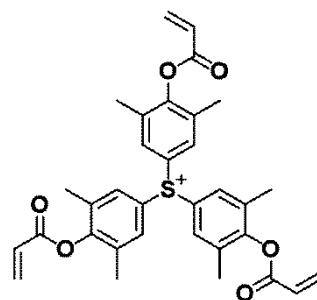
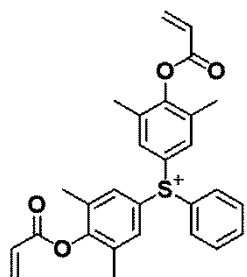
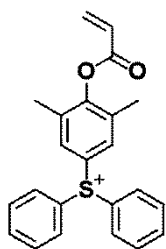
【 0 1 1 2 】

50

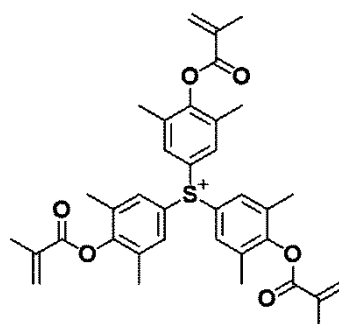
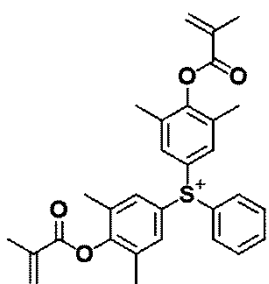
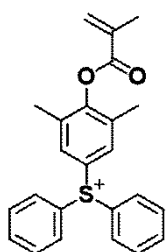
【化 7 5】



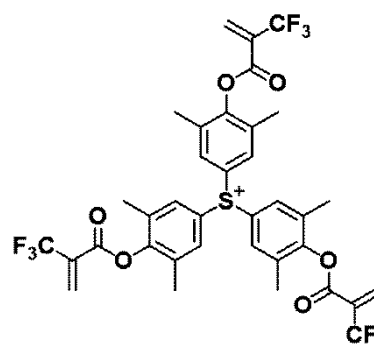
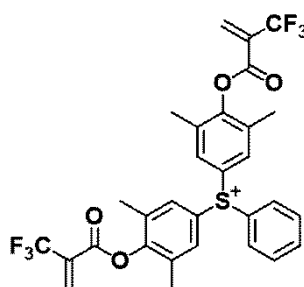
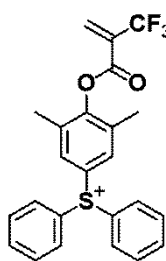
10



20



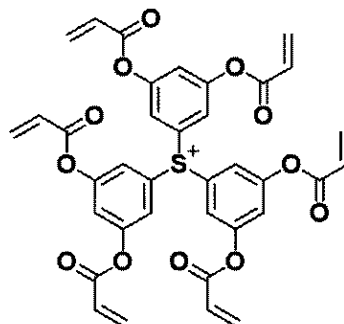
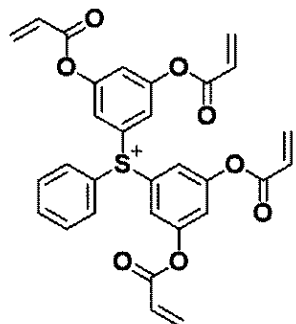
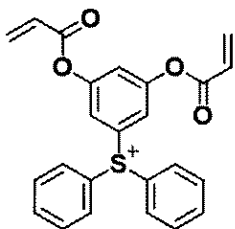
30



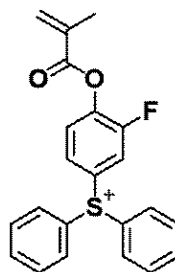
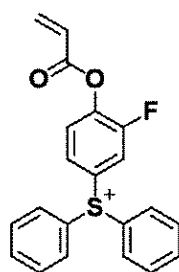
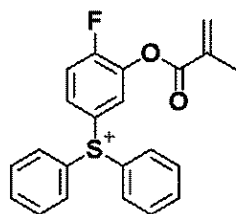
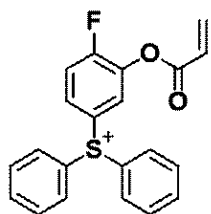
40

【 0 1 1 3 】

【化 7 6】



10



20

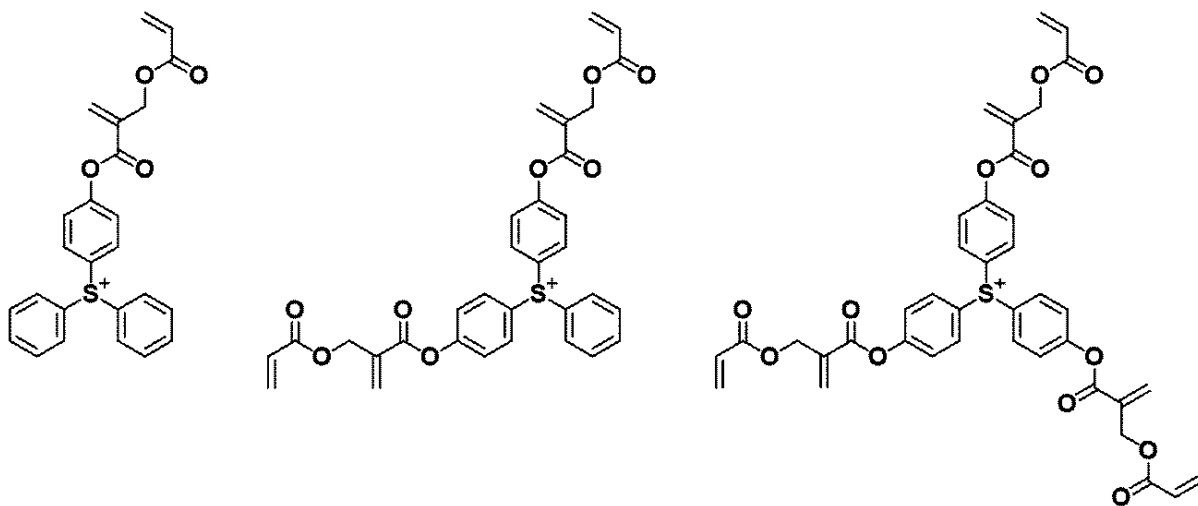
【 0 1 1 4】

30

40

50

【化 7 7】

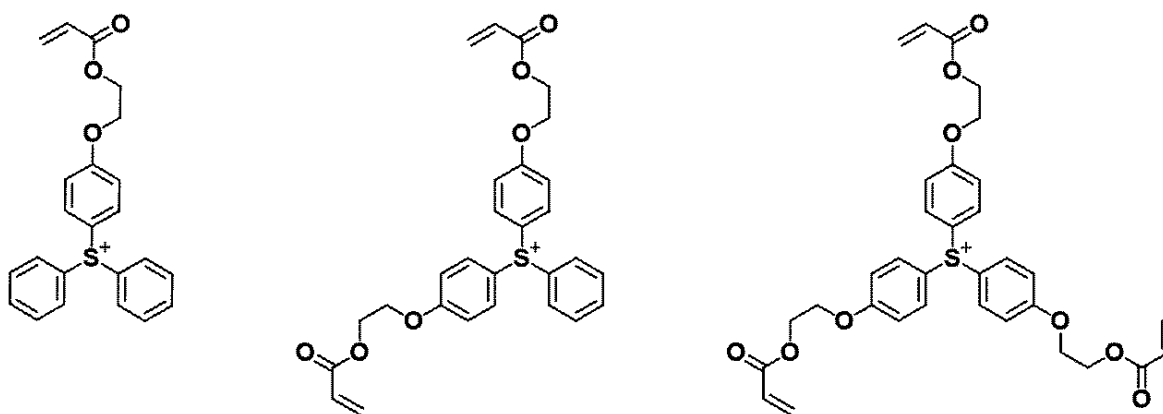
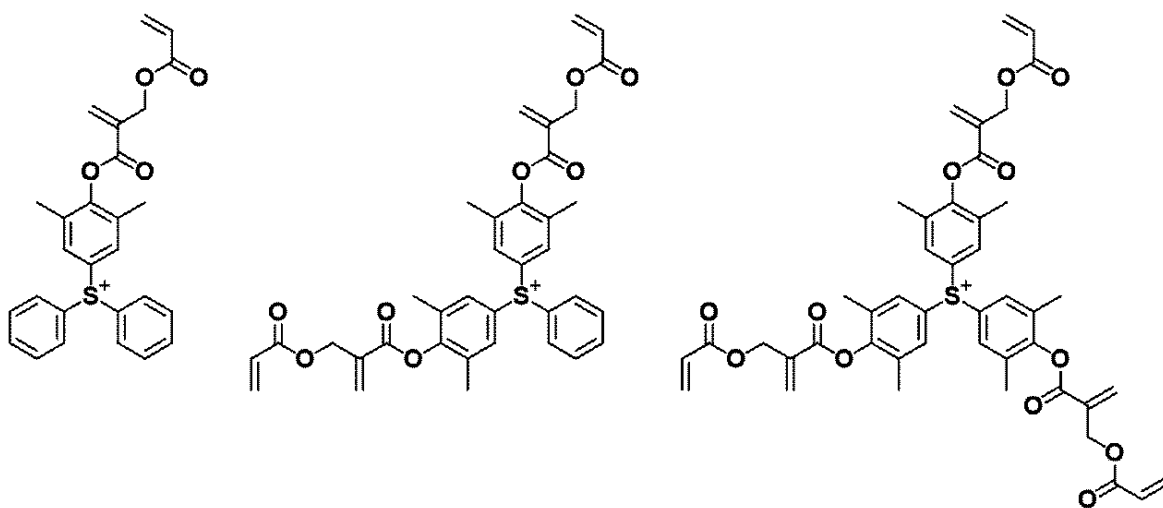


10

20

30

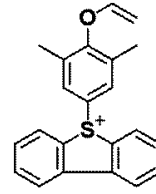
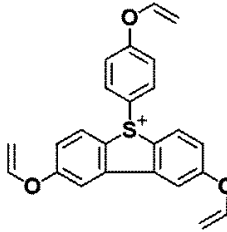
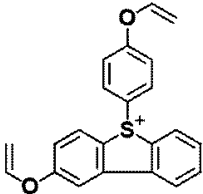
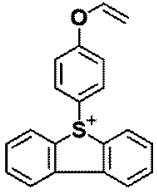
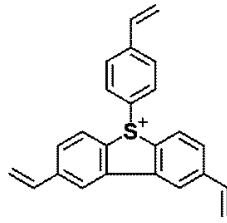
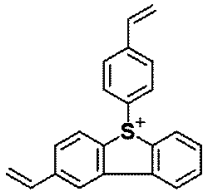
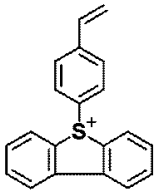
40



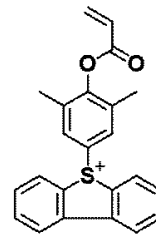
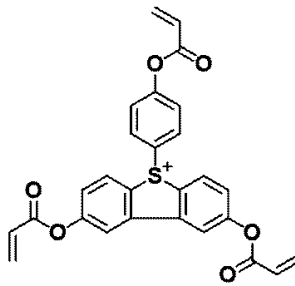
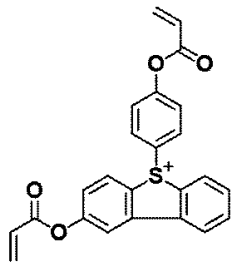
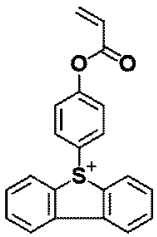
【 0 1 1 5 】

50

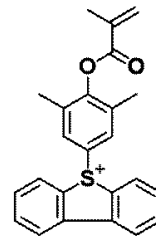
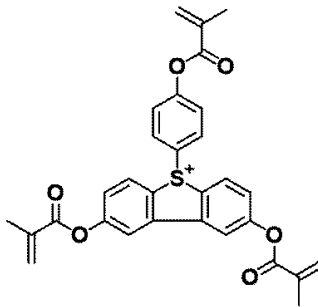
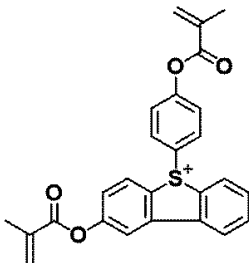
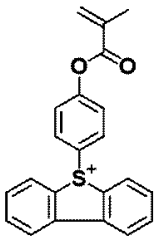
【化 7 8】



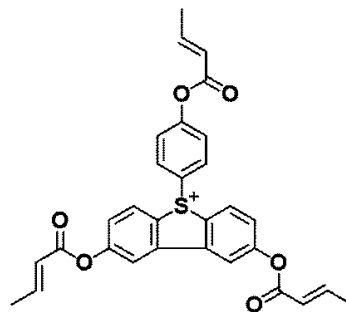
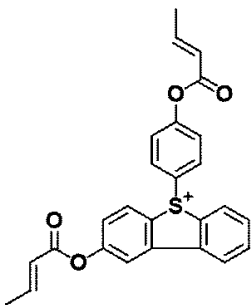
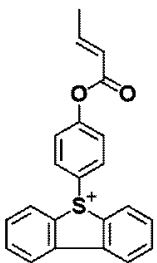
10



20



30

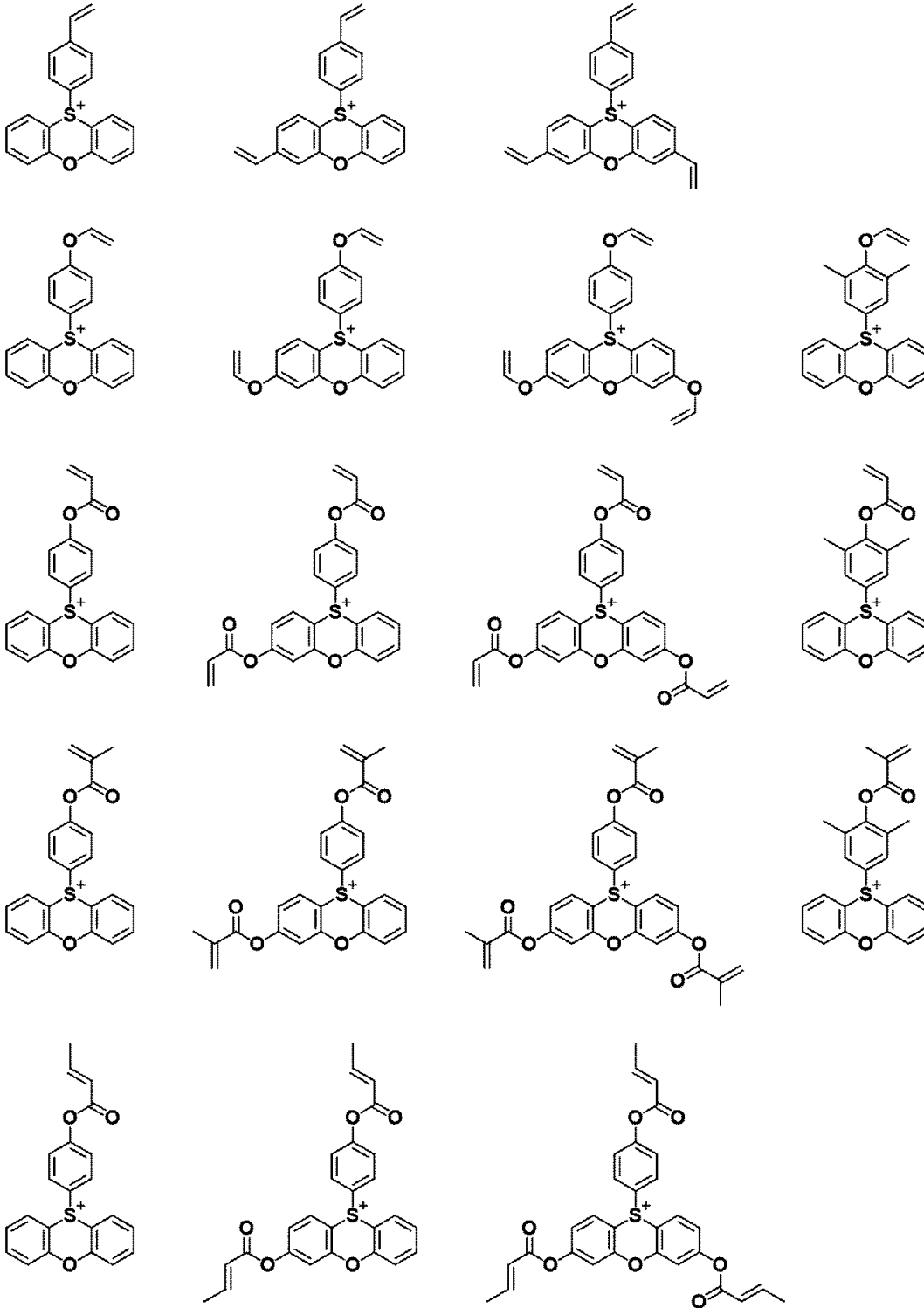


40

【 0 1 1 6】

50

【化 7 9】



【0117】

式(A)で表されるスルホニウム塩の合成方法としては、前記アニオンを与えるフルオロスルホン酸と、前記フルオロスルホン酸よりも弱酸のスルホニウム塩であって前記スルホニウムカチオンを含むものとをイオン交換をする方法が挙げられる。前記弱酸としては、炭酸、ハロゲン等が挙げられる。また、前記アニオンを与えるフルオロスルホン酸のナトリウム塩やアンモニウム塩と、前記スルホニウムカチオンを含むスルホニウムクロリドとをイオン交換して合成することもできる。

【0118】

本発明のネガ型レジスト材料中、式(A)で表されるスルホニウム塩の含有量は、後述

10

20

30

40

50

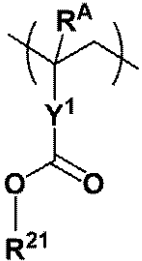
するベースポリマー 100 質量部に対し、感度と酸拡散抑制効果の点から 0.01 ~ 1,000 質量部が好ましく、0.05 ~ 500 質量部がより好ましい。

【0119】

[ベースポリマー]

本発明のネガ型レジスト材料に含まれるベースポリマーは、下記式 (a1) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 a1 ともいう。) を含むものが好ましい。

【化80】



10

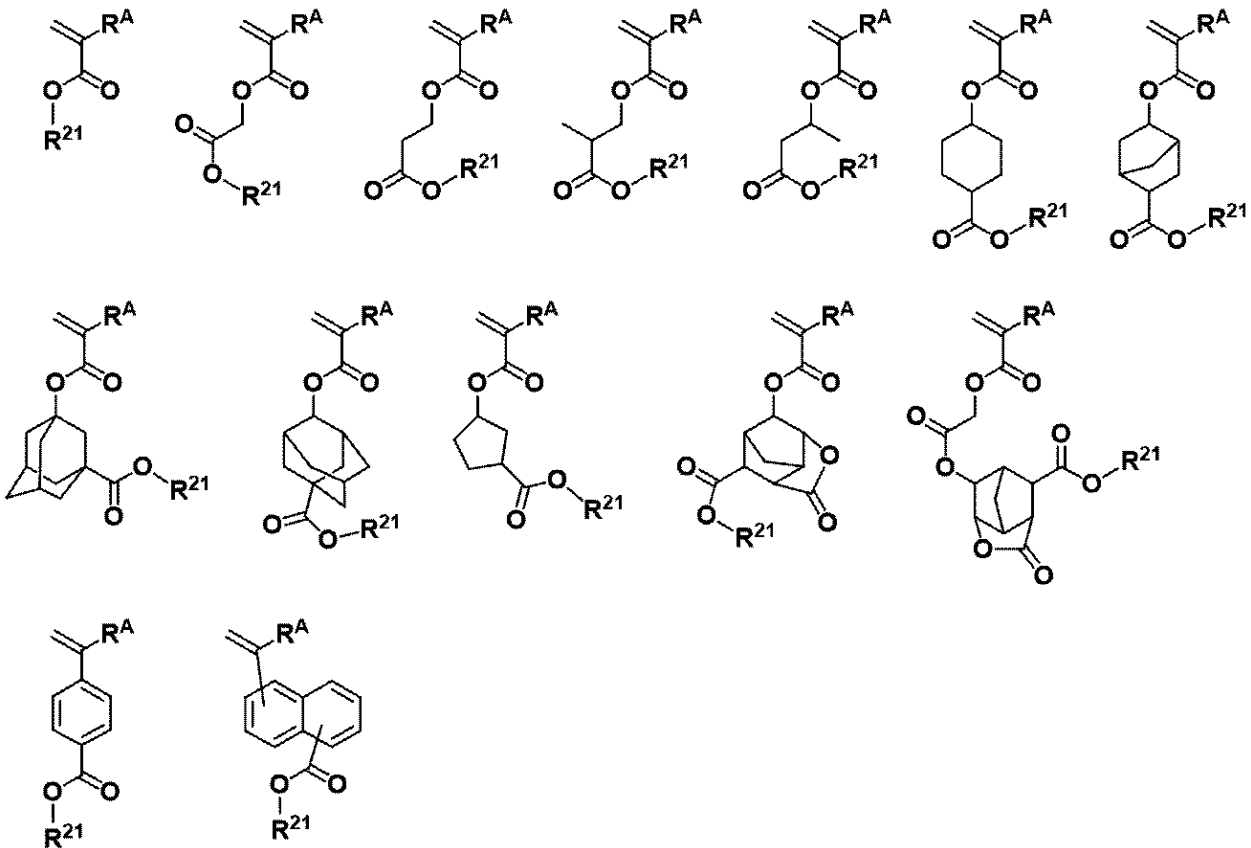
【0120】

式 (a1) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、エーテル結合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。 R^{21} は、酸不安定基である。

【0121】

繰り返し単位 a1 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び R^{21} は、前記と同じである。

【化81】



30

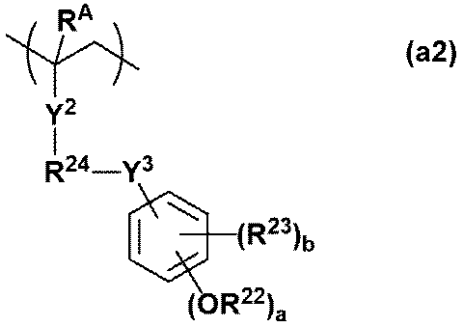
40

【0122】

前記ベースポリマーは、下記式 (a2) で表される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 a2 ともいう。) を含んでもよい。

50

【化 8 2】



10

【0 1 2 3】

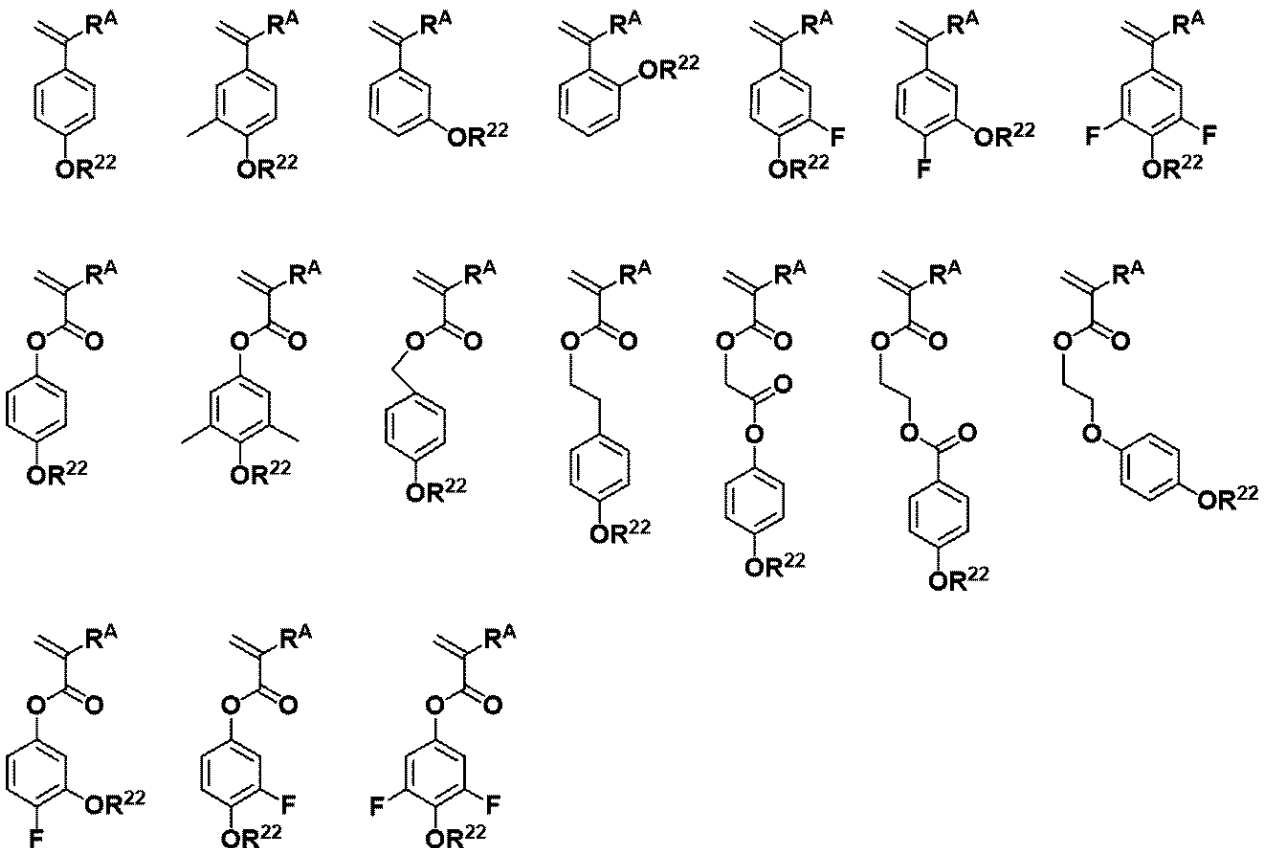
式 (a 2) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 Y^2 は、単結合又はエステル結合である。 Y^3 は、単結合、エーテル結合又はエステル結合である。 R^{22} は、酸不安定基である。 R^{23} は、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 6 の飽和ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 2 ~ 7 の飽和ヒドロカルビルカルボニル基、炭素数 2 ~ 7 の飽和ヒドロカルビルカルボニルオキシ基又は炭素数 2 ~ 7 の飽和ヒドロカルビルオキシカルボニル基である。 R^{24} は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基であり、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。

20

【0 1 2 4】

繰り返し単位 a 2 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A 及び R^{22} は、前記と同じである。

【化 8 3】



30

40

【0 1 2 5】

繰り返し単位 a 1 及び a 2 中の、 R^{21} 及び R^{22} で表される酸不安定基としては、例えば、特開 2013 - 80033 号公報、特開 2013 - 83821 号公報に記載のものが

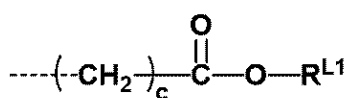
50

挙げられる。

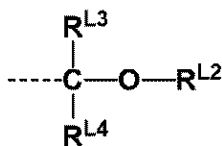
【0126】

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

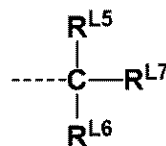
【化84】



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

10

(式中、破線は、結合手である。)

【0127】

式 (AL-1) 及び (AL-2) 中、 R^{L1} 及び R^{L2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 40 のヒドロカルビル基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。前記ヒドロカルビル基としては、炭素数 1 ~ 40 の飽和ヒドロカルビル基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビル基がより好ましい。

【0128】

20

式 (AL-1) 中、 c は、0 ~ 10 の整数であり、1 ~ 5 の整数が好ましい。

【0129】

式 (AL-2) 中、 R^{L3} 及び R^{L4} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。前記ヒドロカルビル基としては、炭素数 1 ~ 20 の飽和ヒドロカルビル基が好ましい。また、 R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。前記環としては、炭素数 4 ~ 16 の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

【0130】

30

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

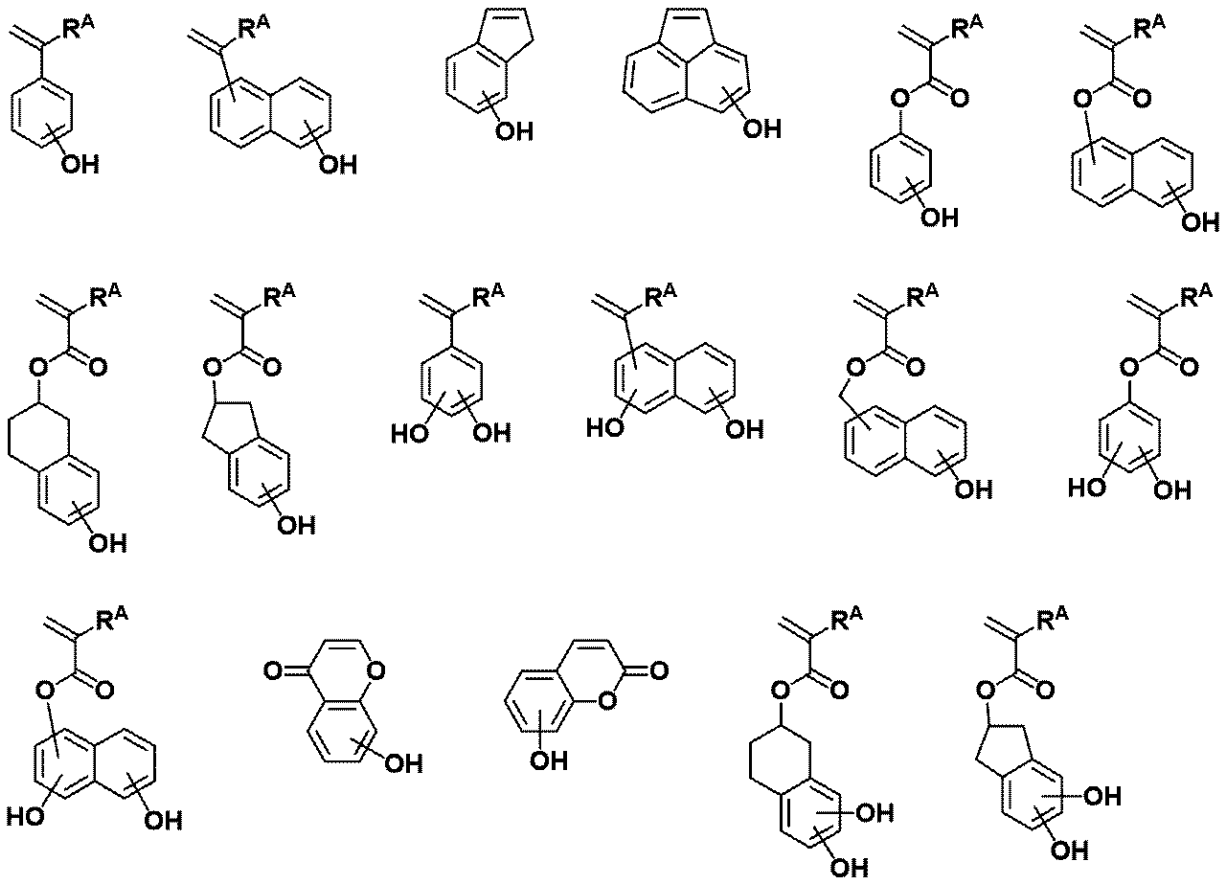
【0131】

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

40

50

【化 8 5】



10

20

【0 1 3 2】

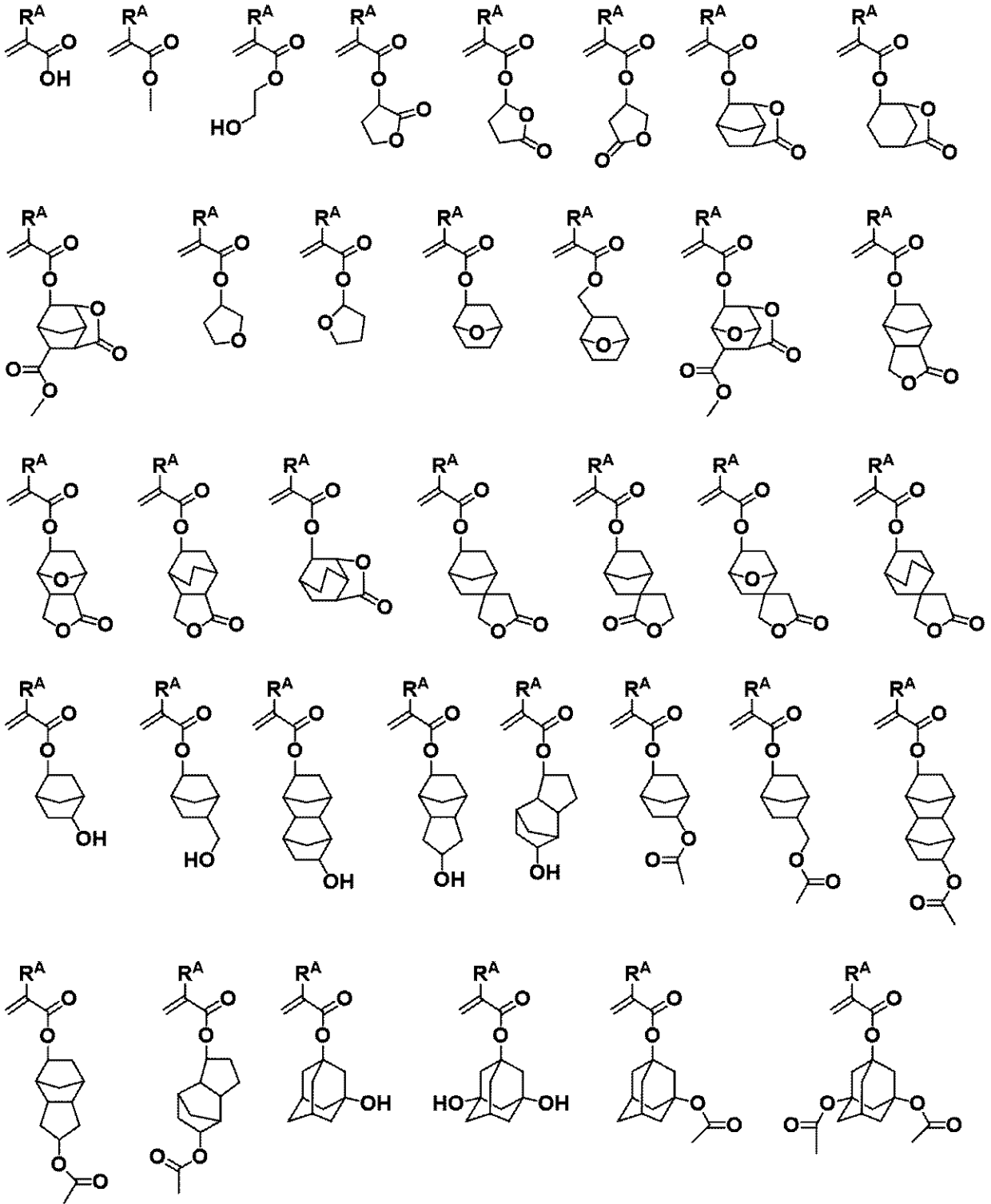
前記ベースポリマーは、更に、他の密着性基として、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、ラクトン環、スルトン環、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カルボニル基、スルホニル基、シアノ基又はカルボキシ基を含む繰り返し単位 c を含んでもよい。繰り返し単位 c を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^Aは、前記と同じである。

30

40

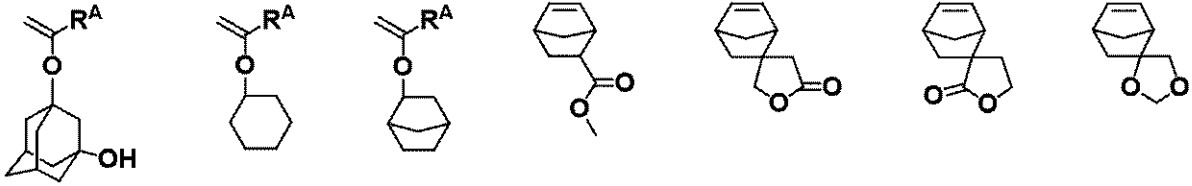
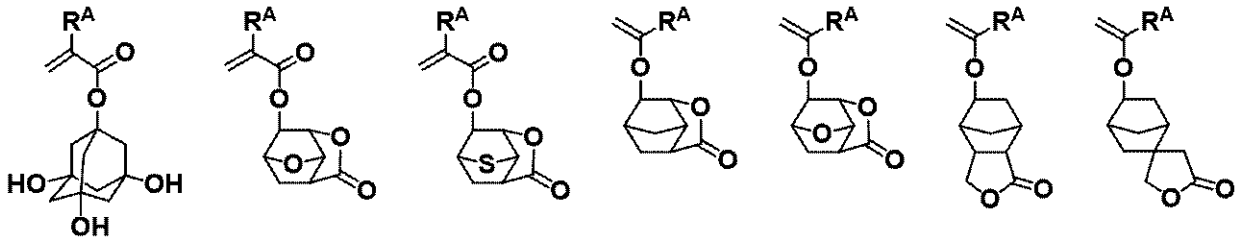
50

【化 8 6】

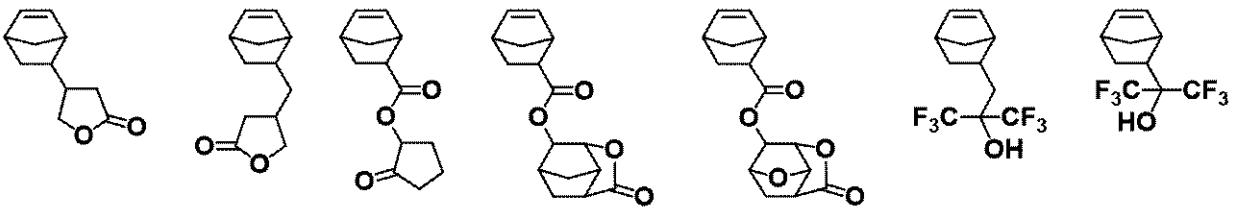


【 0 1 3 3 】

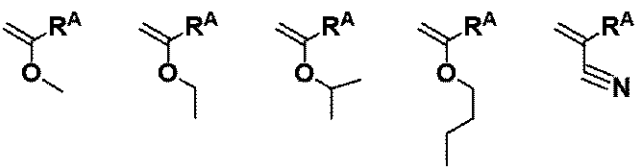
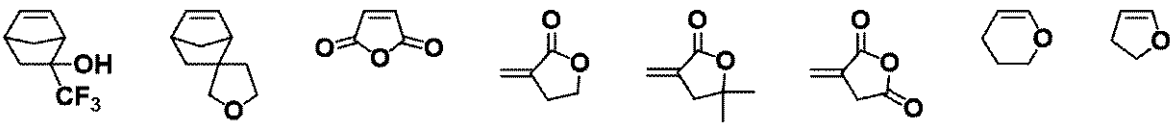
【化 8 7】



10



20



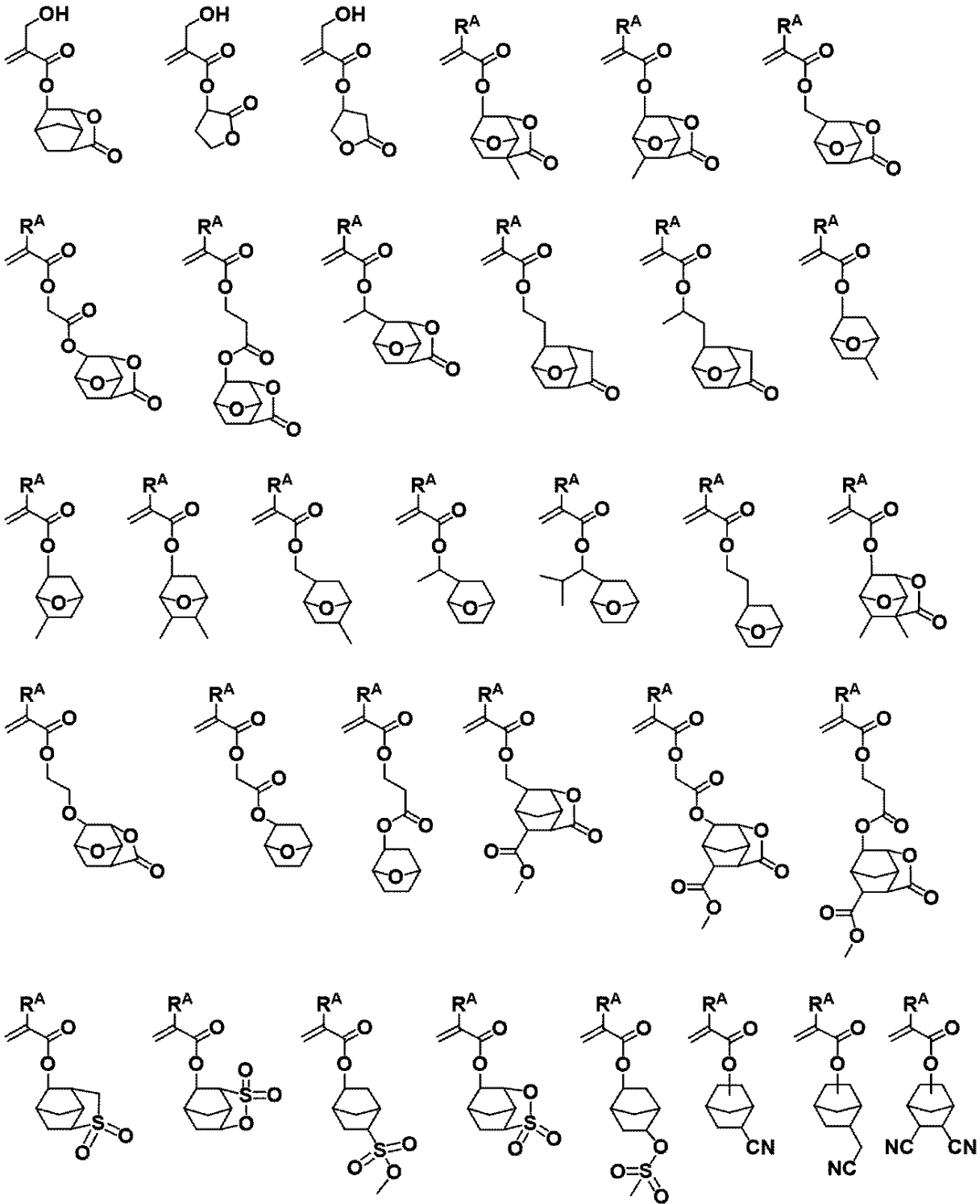
30

【 0 1 3 4 】

40

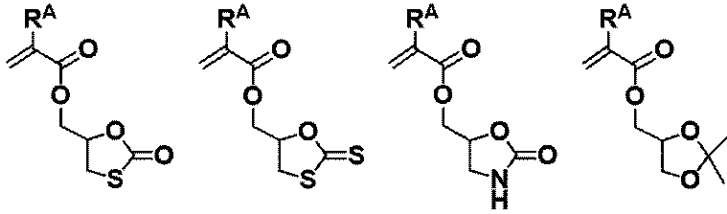
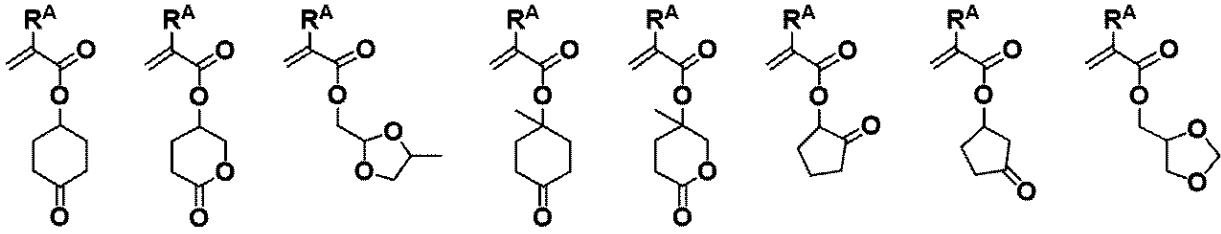
50

【化 8 8】



【 0 1 3 5 】

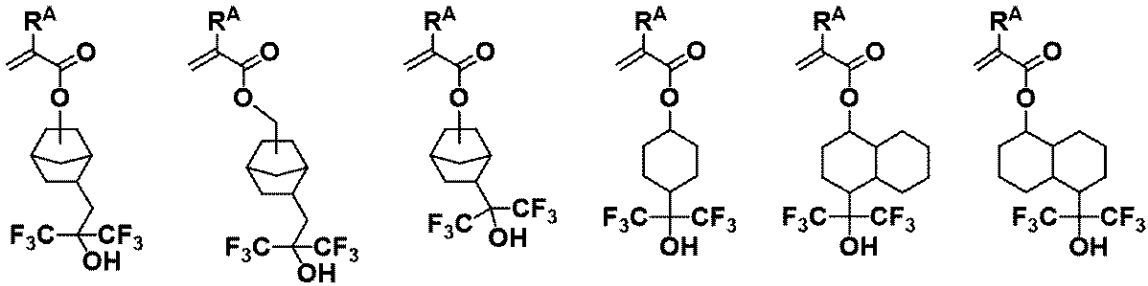
【化 8 9】



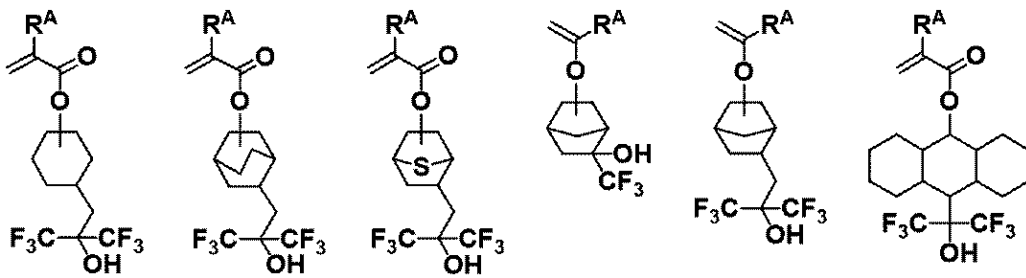
10

【 0 1 3 6】

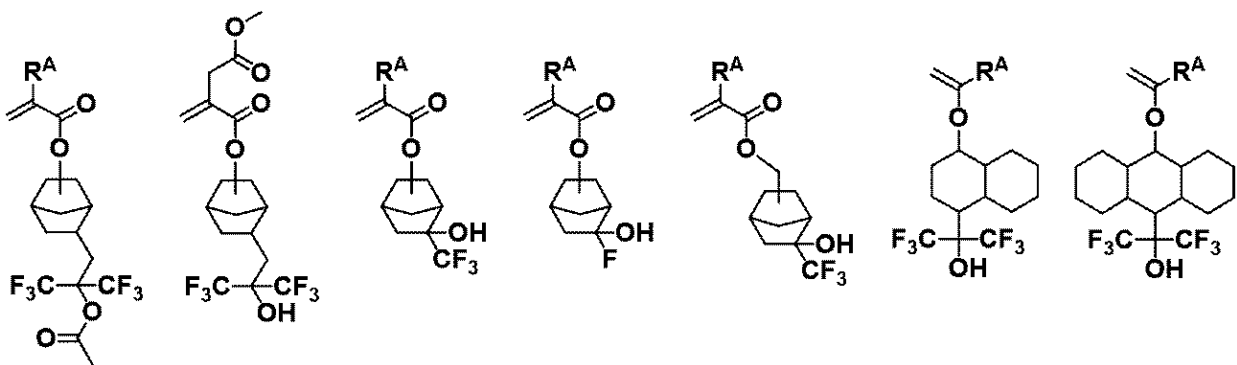
【化 9 0】



20



30

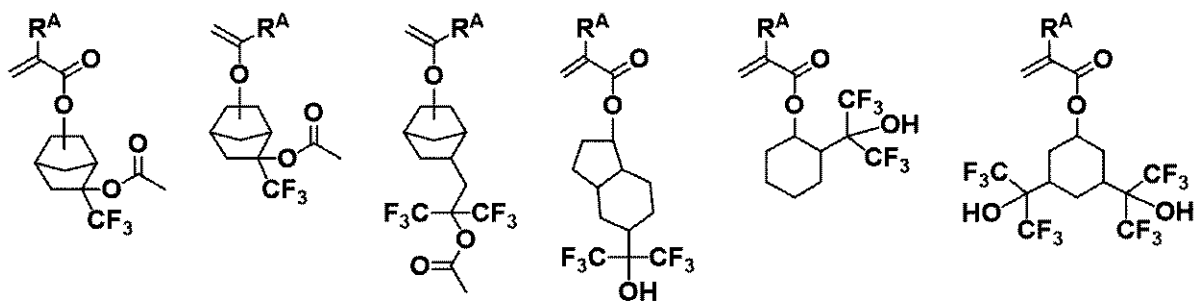


40

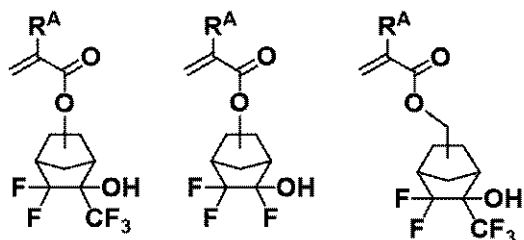
【 0 1 3 7】

50

【化 9 1】



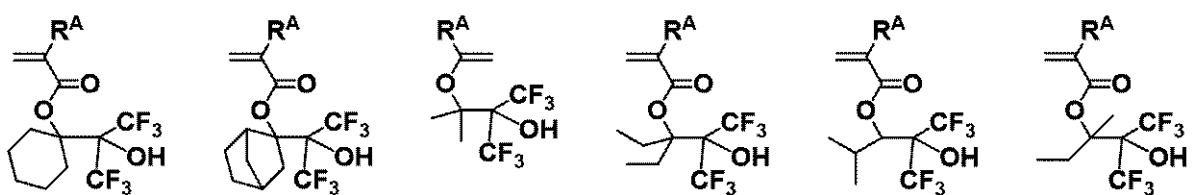
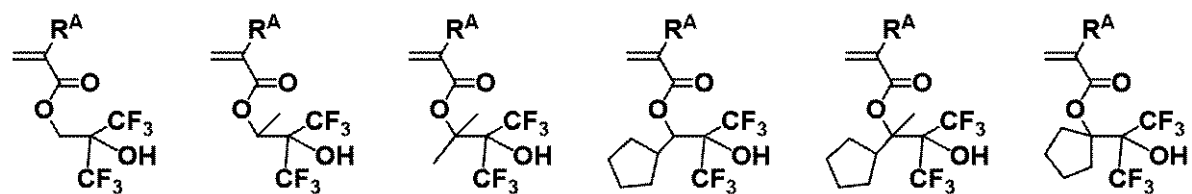
10



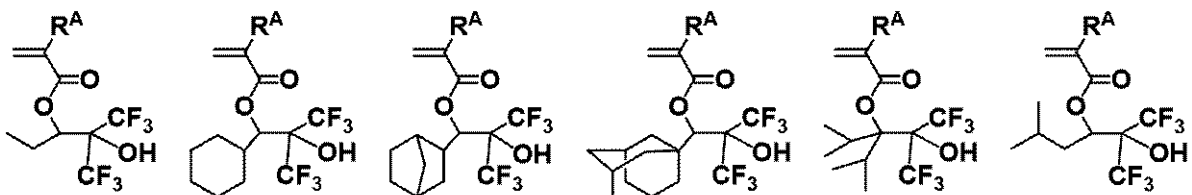
【 0 1 3 8 】

【化 9 2】

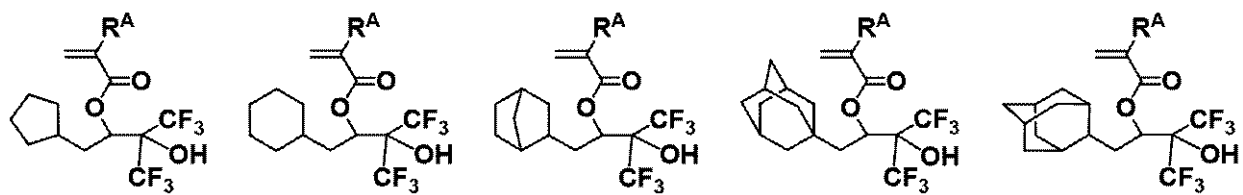
20



30



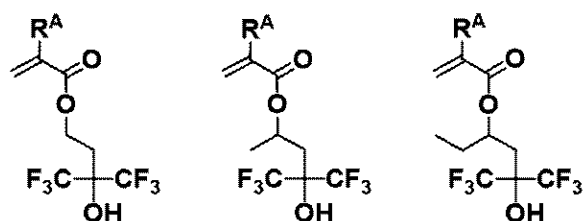
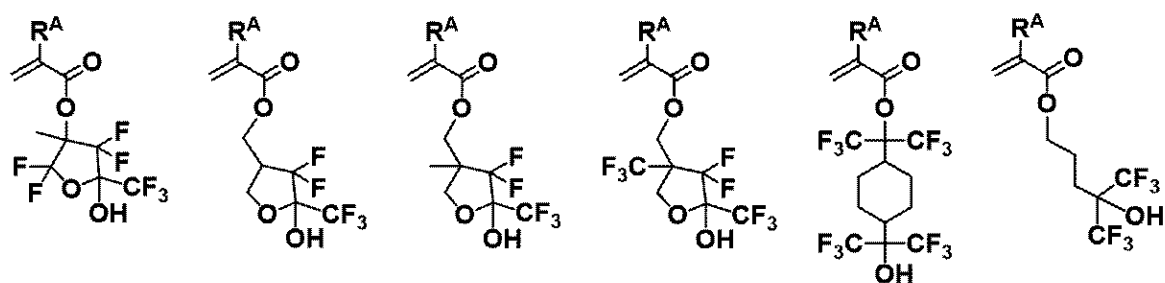
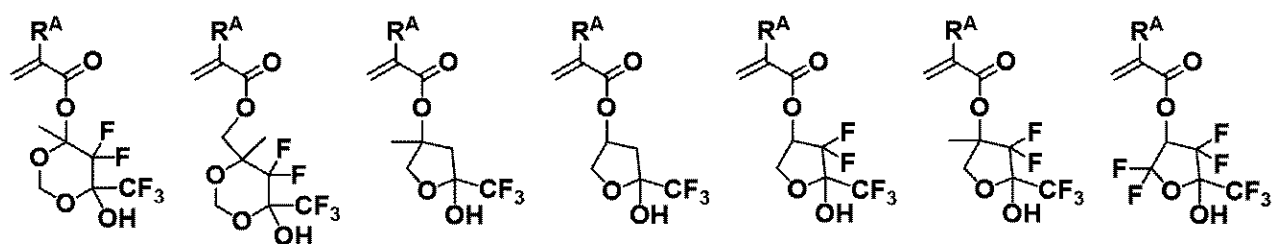
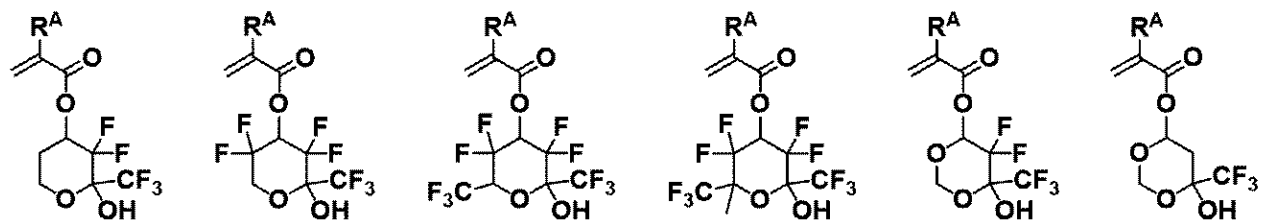
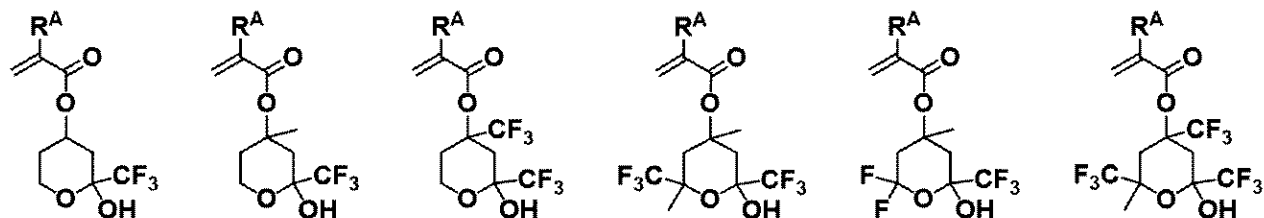
40



【 0 1 3 9 】

50

【化 9 3】



【 0 1 4 0 】

10

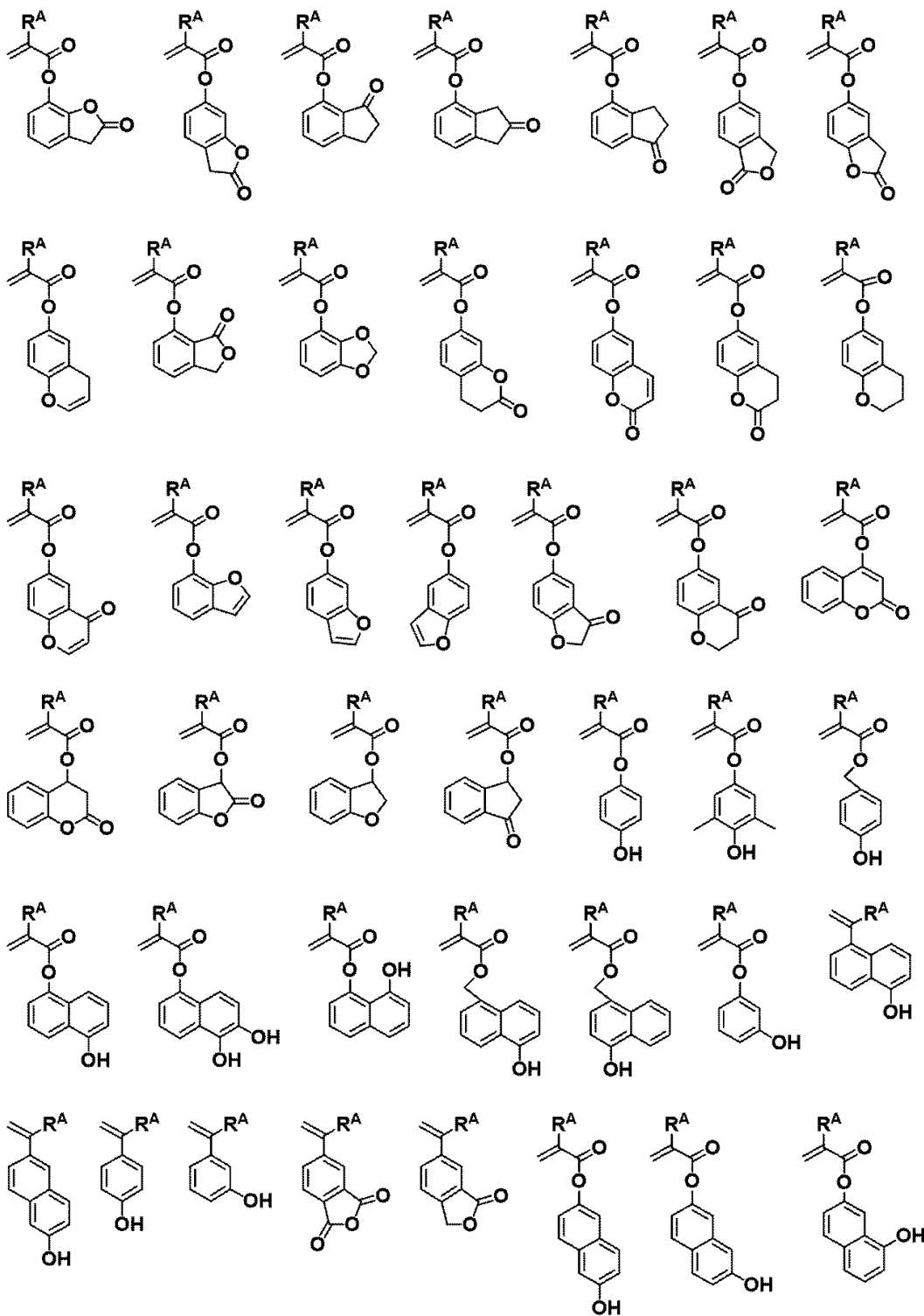
20

30

40

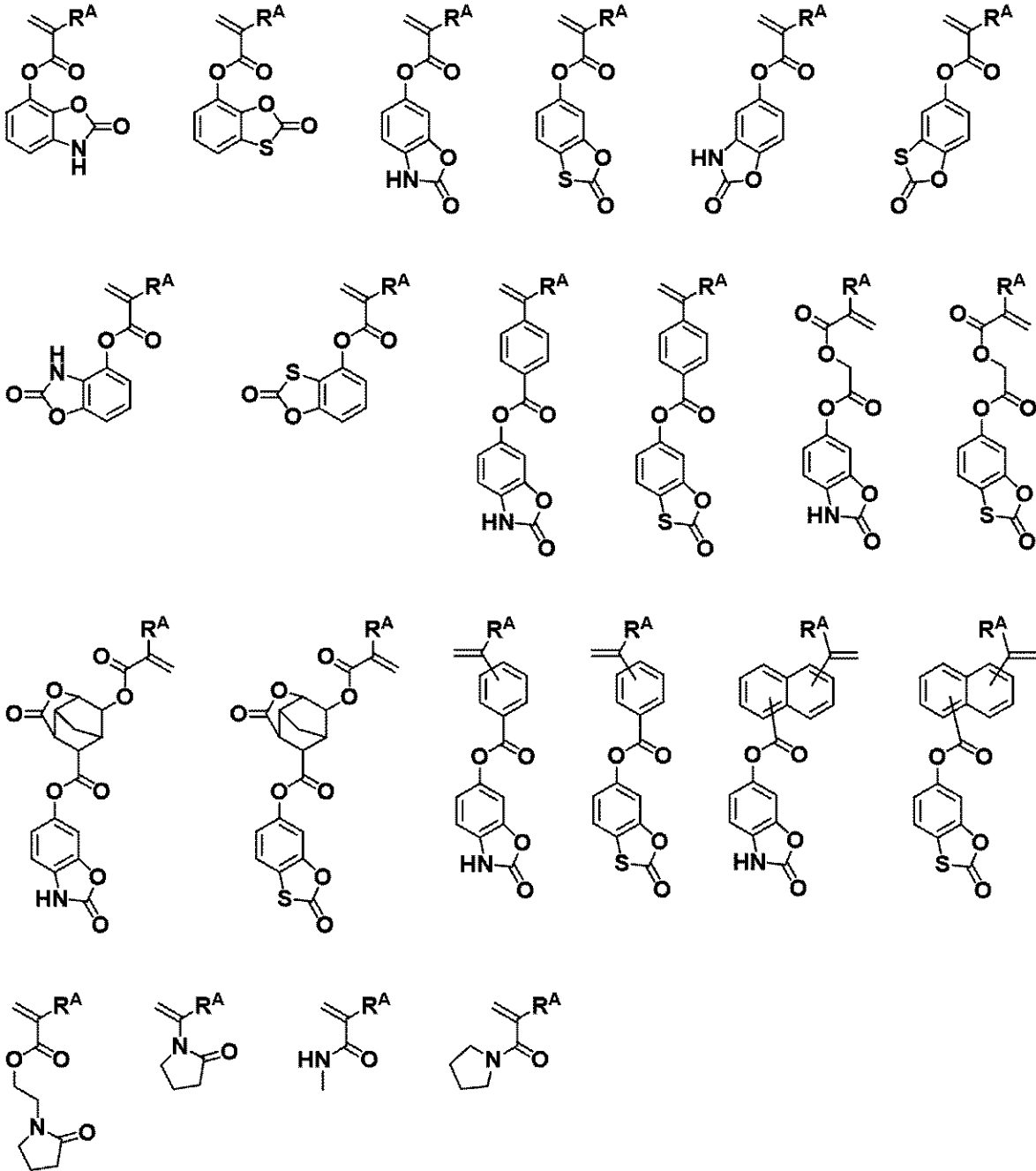
50

【化 9 4】



【 0 1 4 1 】

【化 9 5】



10

20

30

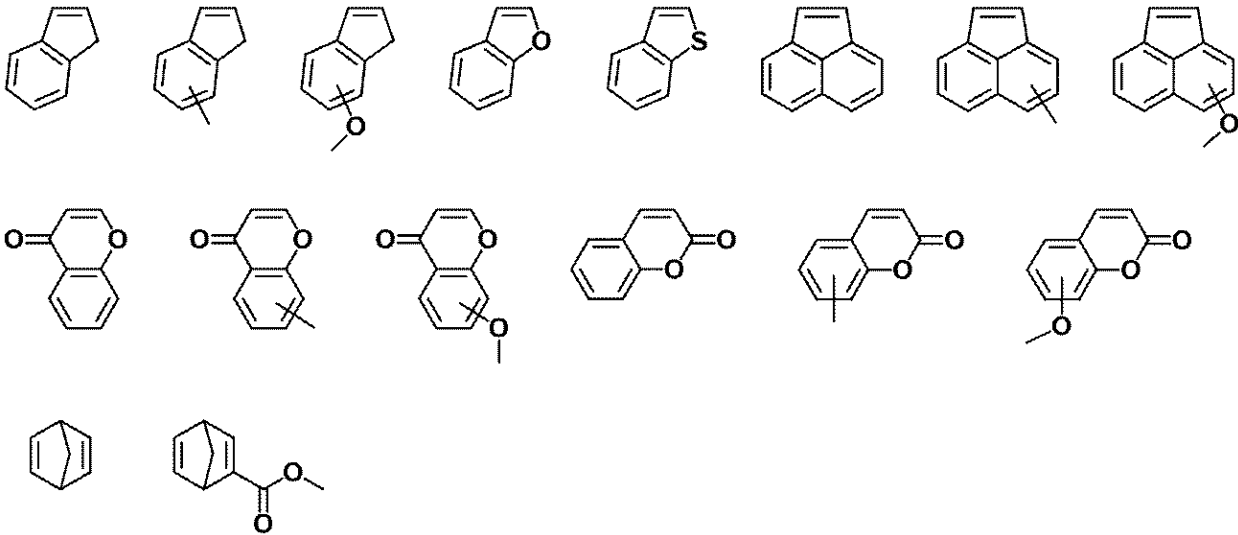
【0142】

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

40

50

【化 9 6】



10

【0 1 4 3】

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

20

【0 1 4 4】

有機溶剤現像用ネガ型レジスト材料用のベースポリマーは、酸不安定基を含む繰り返し単位 a 1 を必須とする。この場合、繰り返し単位 a 1、a 2、b、c、d 及び e の含有率は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1.0$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.8$ が好ましく、 $0.1 < a_1 < 0.9$ 、 $0 < a_2 < 0.9$ 、 $0.1 < a_1 + a_2 < 0.9$ 、 $0 < b < 0.8$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.7$ がより好ましく、 $0.2 < a_1 < 0.8$ 、 $0 < a_2 < 0.8$ 、 $0.2 < a_1 + a_2 < 0.8$ 、 $0 < b < 0.75$ 、 $0 < c < 0.75$ 、 $0 < d < 0.6$ 、 $0 < e < 0.6$ が更に好ましい。また、 $a_1 + a_2 + b + c + d + e = 1.0$ である。

【0 1 4 5】

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。

30

【0 1 4 6】

重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。重合時の温度は、好ましくは $50 \sim 80$ である。反応時間は、好ましくは $2 \sim 100$ 時間、より好ましくは $5 \sim 20$ 時間である。

【0 1 4 7】

ヒドロキシ基を含むモノマーを共重合する場合は、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。

40

【0 1 4 8】

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単位やヒドロキシビニルナフタレン単位にしてもよい。

【0 1 4 9】

50

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

【0150】

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（Mw）が、好ましくは 1,000 ~ 500,000、より好ましくは 2,000 ~ 30,000 である。Mw が前記範囲であれば、レジスト膜の耐熱性や有機溶剤現像液への溶解性が良好である。

【0151】

また、前記ベースポリマーにおいて分子量分布（Mw / Mn）が広い場合は、低分子量や高分子量のポリマーが存在するため、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。パターンルールが微細化するに従って、Mw や Mw / Mn の影響が大きくなりやすいことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、前記ベースポリマーの Mw / Mn は、1.0 ~ 2.0、特に 1.0 ~ 1.5 と狭分散であることが好ましい。

10

【0152】

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

【0153】

[有機溶剤]

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

20

30

【0154】

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

40

【0155】

[クエンチャー]

本発明のネガ型レジスト材料は、クエンチャーを含んでもよい。なお、クエンチャーとは、レジスト材料中の酸発生剤より発生した酸をトラップすることで未露光部への拡散を防ぐことができる化合物を意味する。

【0156】

前記クエンチャーとしては、従来型の塩基性化合物が挙げられる。従来型の塩基性化合物としては、第 1 級、第 2 級、第 3 級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物

50

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

【0157】

また、前記クエンチャーとして、 α 位がフッ素化されていないスルホン酸、カルボン酸又はフッ素化されたアルコキシドのスルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。 α 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、前記オニウム塩との塩交換によって α 位がフッ素化されていないスルホン酸、カルボン酸又はフッ素化アルコールが放出される。 α 位がフッ素化されていないスルホン酸、カルボン酸及びフッ素化アルコール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。

10

【0158】

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

20

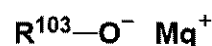
【化 97】



(B)



(C)



(D)

【0159】

式 (B) 中、 R^{101} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 40 のヒドロカルビル基であるが、スルホ基の α 位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。

【0160】

前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数 1 ~ 40 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炭素数 3 ~ 40 の環式飽和ヒドロカルビル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の炭素数 3 ~ 40 の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アルキルフェニル基 (2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-*n*-ブチルフェニル基等)、ジアルキルフェニル基 (2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基等)、アルキルナフチル基 (メチルナフチル基、エチルナフチル基等)、ジアルキルナフチル基 (ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等) 等の炭素数 6 ~ 40 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炭素数 7 ~ 40 のアラルキル基等が挙げられる。

30

40

【0161】

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

50

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、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含むヒドロカルビル基としては、チエニル基等のヘテロアリール基；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等のアルコキシフェニル基；メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、n-プロポキシナフチル基、n-ブトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基；ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基；2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等のアリールオキソアルキル基等が挙げられる。

10

【0162】

式(C)中、R¹⁰²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。R¹⁰²で表されるヒドロカルビル基としては、R¹⁰¹で表されるヒドロカルビル基として例示したものと同様のものが挙げられる。また、その他の具体例として、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシエチル基等の含フッ素アルキル基；ペンタフルオロフェニル基や4-トリフルオロメチルフェニル基等の含フッ素アリール基等も挙げられる。

20

【0163】

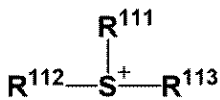
式(D)中、R¹⁰³は、少なくとも3つのフッ素原子を有する炭素数1~8の飽和ヒドロカルビル基又は少なくとも3つのフッ素原子を有する炭素数6~10のアリール基であり、該飽和ヒドロカルビル基及びアリール基は、ニトロ基を含んでいてもよい。

【0164】

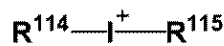
式(B)、(C)及び(D)中、M^{q+}は、オニウムカチオンである。前記オニウムカチオンとしては、下記式(B-1)で表されるスルホニウムカチオン、下記式(C-1)で表されるヨードニウムカチオン又は下記式(D-1)で表されるアンモニウムカチオンが好ましい。

30

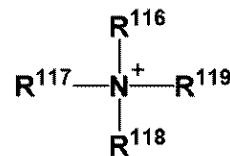
【化98】



(B-1)



(C-1)



(D-1)

【0165】

式(B-1)、(C-1)及び(D-1)中、R¹¹¹~R¹¹⁹は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。また、R¹¹¹及びR¹¹²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く、R¹¹⁶及びR¹¹⁷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。

40

【0166】

R¹¹¹~R¹¹⁹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

50

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

10

20

【0167】

また、Mq⁺で表されるオニウムカチオンとして、式(A)で表されるスルホニウム塩のスルホニウムカチオンも好ましく使用することができる。

【0168】

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

【0169】

本発明のネガ型レジスト材料が前記クエンチャーを含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0 ~ 5質量部が好ましく、0 ~ 4質量部がより好ましい。前記クエンチャーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

30

【0170】

[その他の成分]

本発明のネガ型レジスト材料は、前述した成分に加えて、式(A)で表されるスルホニウム塩以外の酸発生剤(以下、その他の酸発生剤という。)、界面活性剤、架橋剤、ラジカル発生剤、ラジカル捕捉剤、撥水性向上剤、アセチレンアルコール類等を含んでもよい。

【0171】

前記その他の酸発生剤としては、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)が挙げられる。光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいかなるものでも構わないが、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生するものが好ましい。好適な光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N - スルホニルオキシイミド、オキシム - O - スルホネート型酸発生剤等が挙げられる。酸発生剤の具体例としては、特開2008 - 111103号公報の段落[0122] ~ [0142]、特開2018 - 5224号公報、特開2018 - 25789号公報に記載されているものが挙げられる。本発明のネガ型レジスト材料がその他の酸発生剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0 ~ 200質量部が好ましく、0.1 ~ 100質量部が好ましい。前記その他の酸発生剤は、1

40

50

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。

【0172】

前記界面活性剤としては、特開2008-111103号公報の段落[0165]～[0166]に記載されたものが挙げられる。界面活性剤を添加することによって、レジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。本発明のネガ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、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。

【0173】

本発明のネガ型レジスト材料に架橋剤を添加することによって、露光部の溶解速度を更に低下させることによりネガ型パターンの矩形性を向上させることができる。前記架橋剤としては、メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換された、エポキシ化合物、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルオキシ基、アクリル基、メタクリル基、スチリル基等の二重結合を含む化合物等が挙げられる。これらは、添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

10

【0174】

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

20

【0175】

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

【0176】

グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等が挙げられる。

30

【0177】

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

【0178】

ウレア化合物としては、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレア等が挙げられる。

40

【0179】

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0180】

アジド化合物としては、1,1'-ビフェニル-4,4'-ビスアジド、4,4'-メチリデンビスアジド、4,4'-オキシビスアジド等が挙げられる。

50

【0181】

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

【0182】

本発明のネガ型レジスト材料が前記架橋剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.1~50質量部が好ましく、1~40質量部がより好ましい。前記架橋剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0183】

本発明のネガ型レジスト材料は、酸発生剤中の二重結合の反応性を上げるために、ラジカル発生剤を含んでもよい。前記ラジカル発生剤としては、光ラジカル発生剤が好ましく、その具体例としては、アセトフェノン、4,4'-ジメトキシベンジル、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、4-ベンゾイル安息香酸、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビミダゾール、2-ベンゾイル安息香酸メチル、2-(1,3-ベンゾジオキソール-5-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-4'-ホルホリノブチロフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,4-ジエチルチオキサンテン-9-オン、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、1,4-ジベンゾイルベンゼン、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノン、2-イソニトロプロピオフェノン、2-フェニル-2-(p-トルエンスルホニルオキシ)アセトフェノン(BAPO)、カンファーキノン等が挙げられる。

【0184】

本発明のネガ型レジスト材料が前記ラジカル発生剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0.1~50質量部が好ましい。前記ラジカル発生剤は、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。

【0185】

本発明のネガ型レジスト材料は、ラジカルの拡散を抑えるために、ラジカル捕捉剤を含んでもよい。前記ラジカル捕捉剤としては、ヒンダードフェノール化合物、キノン化合物、ヒンダードアミン化合物、チオール化合物、TEMPO化合物等が挙げられる。具体的には、ヒンダードフェノール化合物としては、ジブチルヒドロキシルエン(BHT)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(アンテージW-400)等が挙げられる。キノン化合物としては、4-メトキシフェノール(メトキノン)、ヒドロキノン等が挙げられる。ヒンダードアミン化合物としては2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。チオール化合物としてはドデカンチオールやヘキサデカンチオール等が挙げられる。TEMPO化合物としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジンN-オキシラジカル等が挙げられる。

【0186】

本発明のネガ型レジスト材料が前記ラジカル捕捉剤を含む場合、その含有量は、ベースポリマー100質量部に対し、0~5質量部が好ましく、0~4質量部がより好ましい。

10

20

30

40

50

前記ラジカル捕捉剤は、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。

【0187】

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、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、PEB中の酸の蒸発を防いで現像後のホールパターンの開口不良を防止する効果が高い。本発明のネガ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、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。

10

【0188】

前記アセチレンアルコール類としては、特開2008-122932号公報の段落[0179]~[0182]に記載されたものが挙げられる。本発明のネガ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、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。

20

【0189】

[パターン形成方法]

本発明のネガ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、前述したネガ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方法が挙げられる。

【0190】

まず、本発明のネガ型レジスト材料を、集積回路製造用の基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等)あるいはマスク回路製造用の基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.01~2μmとなるように塗布する。これをホットプレート上で、好ましくは60~150℃、10秒~30分間、より好ましくは80~120℃、30秒~20分間プリベークし、レジスト膜を形成する。

30

【0191】

次いで、高エネルギー線を用いて、前記レジスト膜を露光する。前記高エネルギー線としては、紫外線、遠紫外線、EB、波長3~15nmのEUV、X線、軟X線、エキシマレーザー光、γ線、シンクロトロン放射線等が挙げられる。前記高エネルギー線として紫外線、遠紫外線、EUV、X線、軟X線、エキシマレーザー光、γ線、シンクロトロン放射線等を用いる場合は、直接又は目的のパターンを形成するためのマスクを用いて、露光量が好ましくは1~200mJ/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0.1~500μC/cm²程度、より好ましくは0.5~400μC/cm²程度となるように、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、本発明のネガ型レジスト材料は、特に高エネルギー線の中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、EB、EUV、X線、軟X線、γ線、シンクロトロン放射線による微細パターンングに好適であり、特にEB又はEUVによる微細パターンングに好適である。

40

50

【0192】

高エネルギー線露光中に、レジスト膜の露光部の式(A)で表される酸発生剤の二重結合が重合し、架橋反応が進行する。架橋反応が進行することによって、露光部の残膜が増加し、溶解コントラストが向上するとともに、露光部の膜の機械的強度が増加することによってパターン倒れが生じにくくなる。

【0193】

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

【0194】

次いで、有機溶剤現像によってネガ型パターンを得る。このときに用いる現像液としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸2-メチルブチル、酢酸ヘキシル、酢酸ブテニル、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種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0195】

現像の終了時には、リンスを行う。リンス液としては、現像液と混溶し、レジスト膜を溶解させない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、炭素数3～10のアルコール、炭素数8～12のエーテル化合物、炭素数6～12のアルカン、アルケン、アルキン、芳香族系の溶剤が好ましく用いられる。

【0196】

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

【0197】

炭素数8～12のエーテル化合物としては、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-tert-ペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル等が挙げられる。

【0198】

炭素数6～12のアルカンとしては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、シクロヘキ

10

20

30

40

50

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

【0199】

芳香族系の溶剤としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、メシチレン等が挙げられる。

【0200】

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。

10

【0201】

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

【実施例】

20

【0202】

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。

【0203】

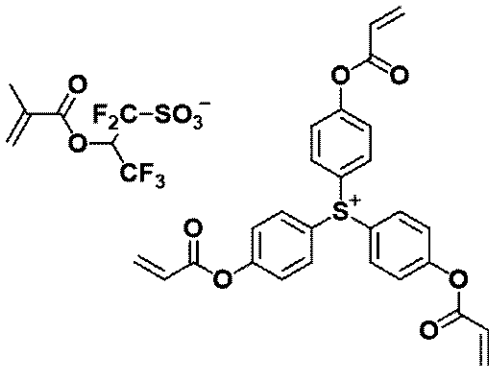
レジスト材料に用いた酸発生剤PAG-1～PAG-15の構造を以下に示す。

30

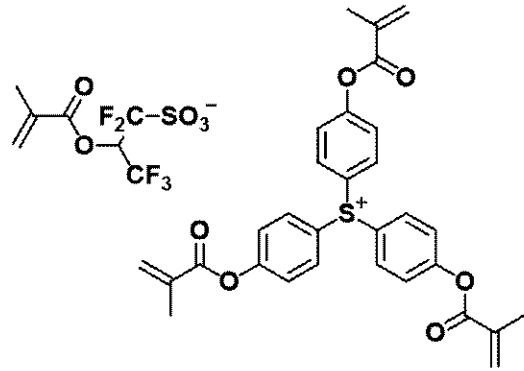
40

50

【化 9 9】

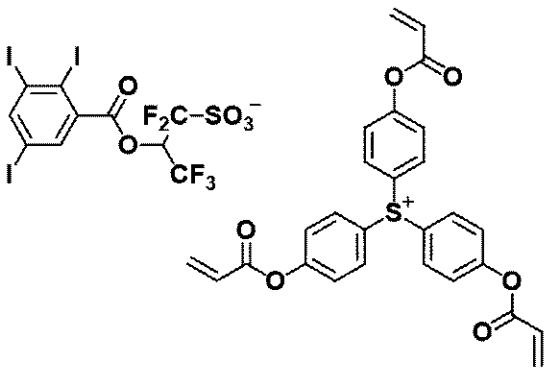


PAG-1

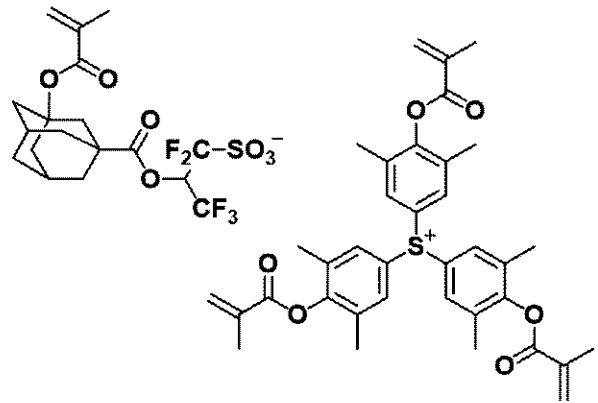


PAG-2

10

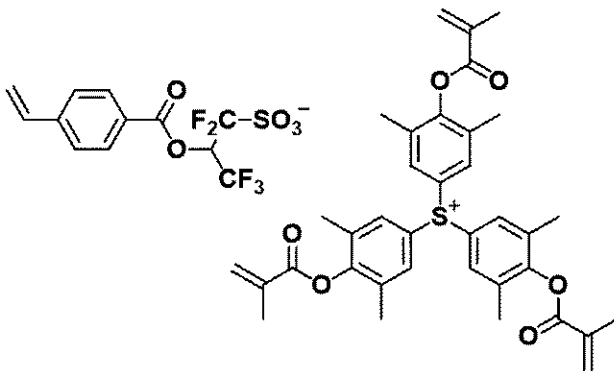


PAG-3

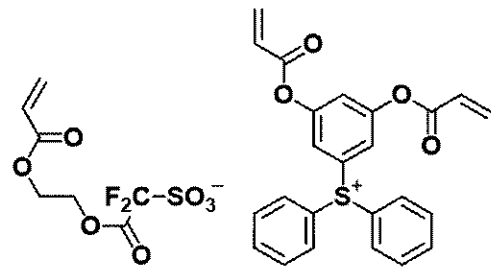


PAG-4

20



PAG-5



PAG-6

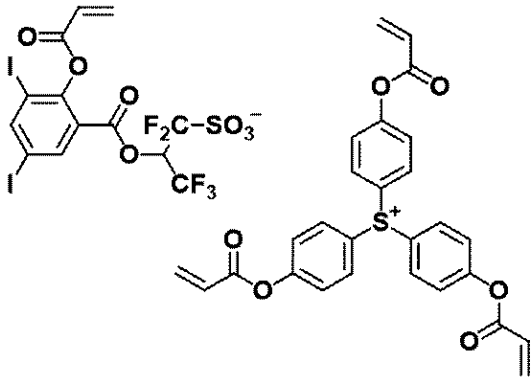
30

【 0 2 0 4】

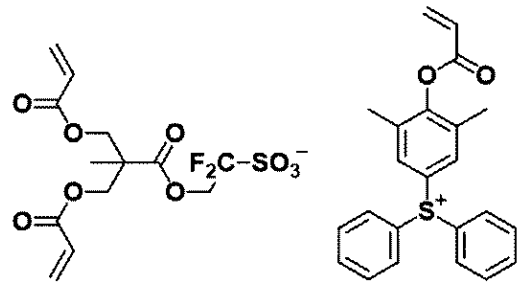
40

50

【化 1 0 0】

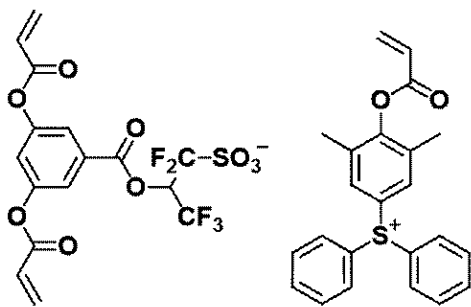


PAG-7

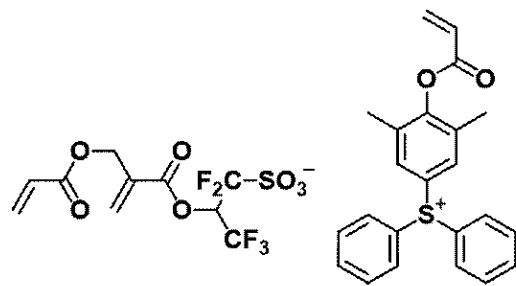


PAG-8

10

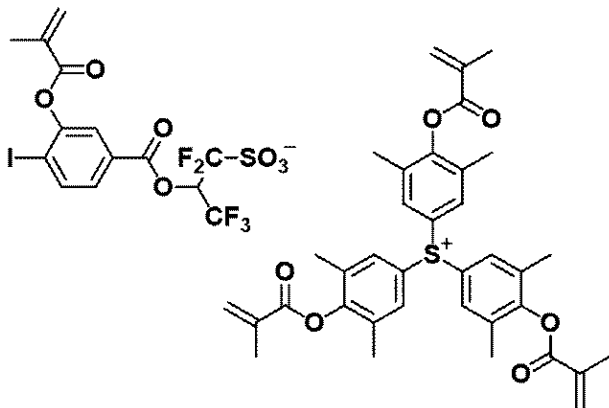


PAG-9

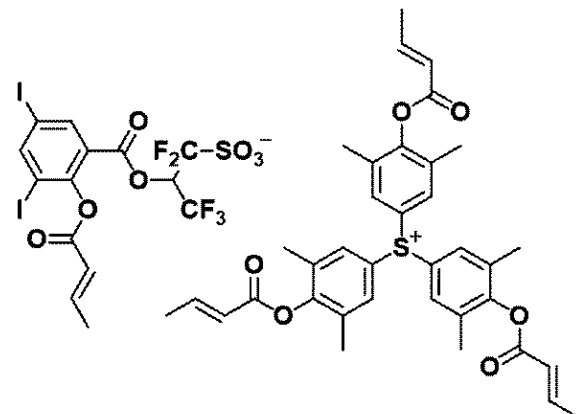


PAG-10

20



PAG-11



PAG-12

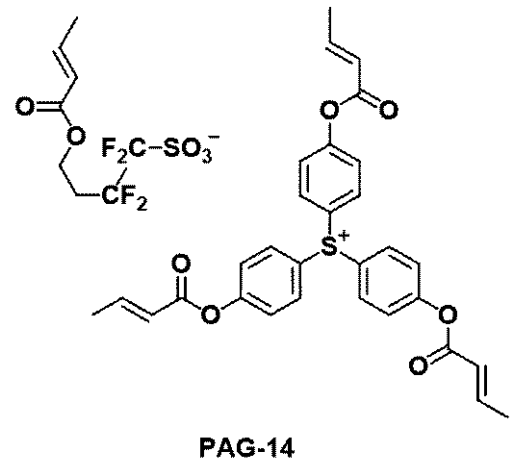
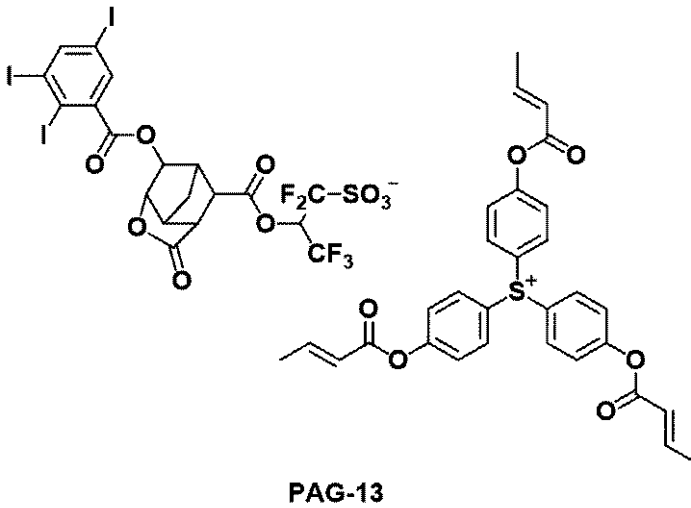
30

【 0 2 0 5】

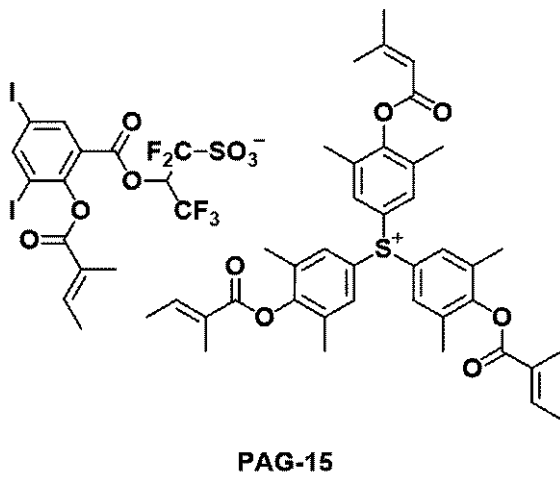
40

50

【化 1 0 1】



10



20

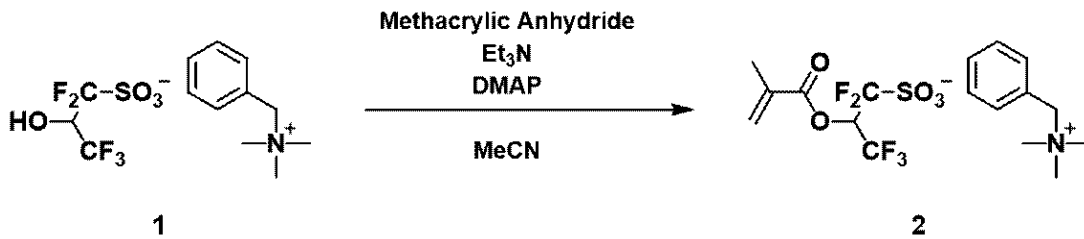
【 0 2 0 6】

30

[合成例 1 - 1] 酸発生剤 P A G - 1 の合成

(1) 化合物 2 の合成

【化 1 0 2】



40

【 0 2 0 7】

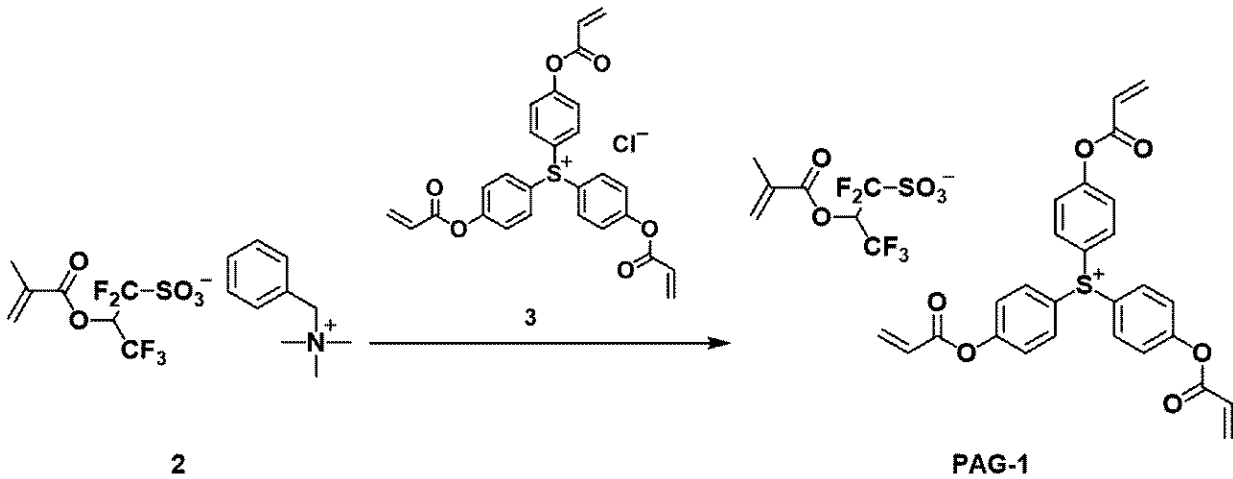
化合物 1 (4 0 g)、トリエチルアミン (1 1 . 6 g)、4 - ジメチルアミノピリジン (D M A P) (1 . 3 g)、アセトニトリル (2 5 0 g)、重合禁止剤として 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール (1 0 0 0 p p m / 理論収量) を溶解し、氷冷下でメタクリル酸無水物 (1 9 . 5 g) を滴下した後、室温で 1 4 時間攪拌した。反応終了後、氷冷し、5 質量 % 炭酸水素ナトリウム水溶液 (5 0 g) を加えて 1 時間攪拌した。有機層を分取した後、通常の水系処理 (aqueous work-up) を行い、溶剤を留去し、ヘキサン (2 5 0 g) を加えて 2 時間攪拌した後、濾別し、化合物 2 を白色固体として得た (収量 4 2 . 2 g)。

【 0 2 0 8】

50

(2) PAG-1の合成

【化103】



10

【0209】

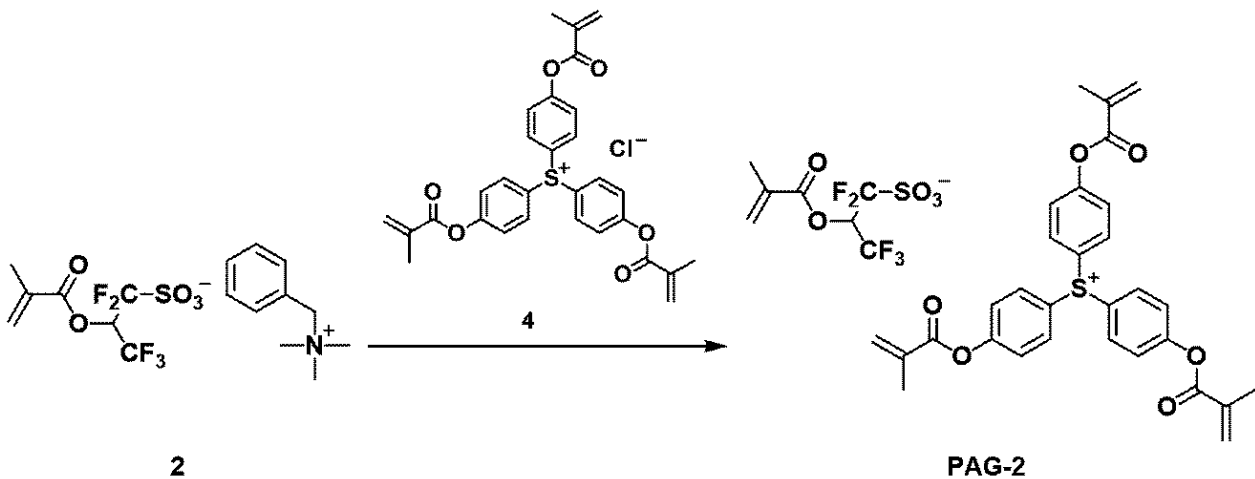
化合物2 (20.0 g)、化合物3 (23.9 g)、塩化メチレン (200 g) 及び純水 (100 g) をフラスコに入れて1時間攪拌した。有機層を分取した後、通常の水系処理 (aqueous work-up) を行った。溶剤を留去し、ヘキサン (150 g) を加えて1時間攪拌した後、濾別し、PAG-1を白色固体として得た (収量33.1 g)。

20

【0210】

[合成例1-2] 酸発生剤PAG-2の合成

【化104】



30

【0211】

化合物2 (20.0 g)、化合物4 (25.9 g)、塩化メチレン (200 g) 及び純水 (100 g) をフラスコに入れて1時間攪拌した。有機層を分取した後、通常の水系処理 (aqueous work-up) を行った。溶剤を留去し、ヘキサン (150 g) を加えて1時間攪拌した後、濾別し、PAG-2を白色固体として得た (収量31.9 g)。

40

【0212】

[合成例1-3 ~ 1-15] 酸発生剤PAG-3 ~ PAG-15の合成

合成例1-1や1-2と同様に、それぞれ前記アニオンを与えるフッ素化スルホン酸のアンモニウム塩と、前記カチオンを与えるスルホニウムクロリドとのイオン交換によって、酸発生剤PAG-3 ~ PAG-15を合成した。

【0213】

[合成例2-1 ~ 2-4] ベースポリマー (ポリマーP-1 ~ P-4) の合成

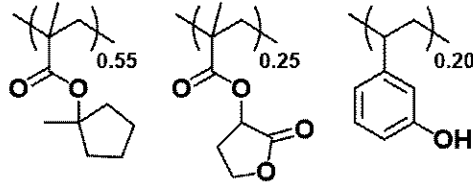
50

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、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（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、Mw及びMw/MnはGPC（溶剤：THF、標準：ポリスチレン）により確認した。

【化105】

P-1

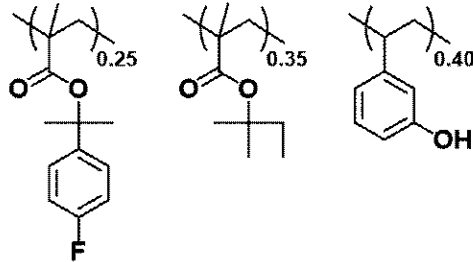
Mw=7,200
Mw/Mn=1.65



10

P-2

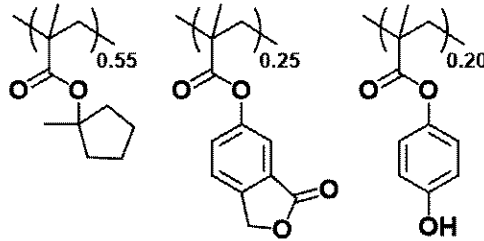
Mw=7,600
Mw/Mn=1.63



20

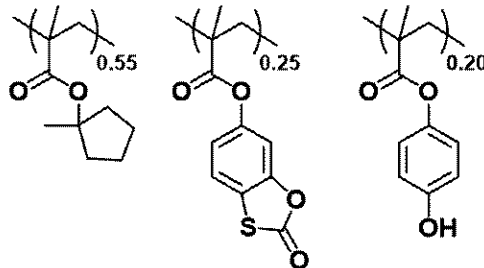
P-3

Mw=6,200
Mw/Mn=1.65



P-4

Mw=7,100
Mw/Mn=1.69



30

【0214】

[実施例1～23、比較例1～3]ネガ型レジスト材料の調製及びその評価

(1)ネガ型レジスト材料の調製

界面活性剤としてオムノバ社製Polyfox PF-636を100ppm溶解させた溶剤に表1に示す組成で各成分を溶解させた溶液を、0.2μmサイズのフィルターで濾過してネガ型レジスト材料を調製した。

40

【0215】

表1中、各成分は、以下のとおりである。

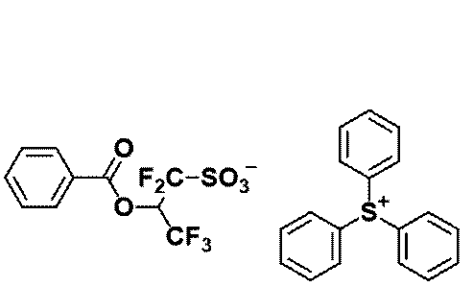
- ・有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）
- PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）
- EL（乳酸エチル）
- DA A（ジアセトンアルコール）

【0216】

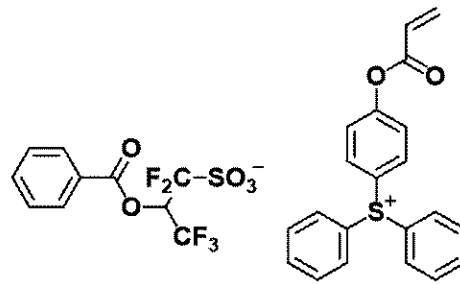
50

・比較酸発生剤：cPAG-1～cPAG-3

【化106】

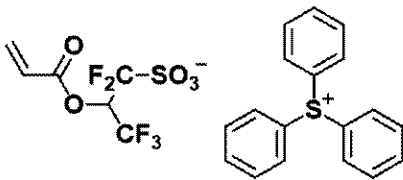


cPAG-1



cPAG-2

10



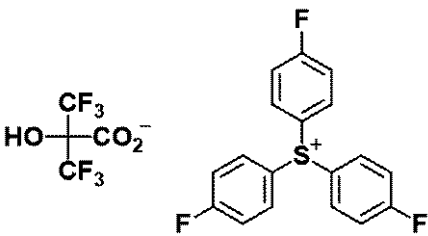
cPAG-3

20

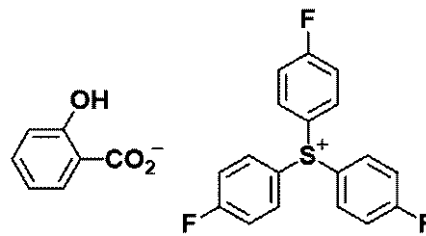
【0217】

・クエンチャー：Q-1～Q-4

【化107】

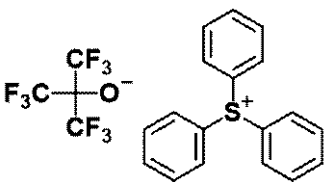


Q-1

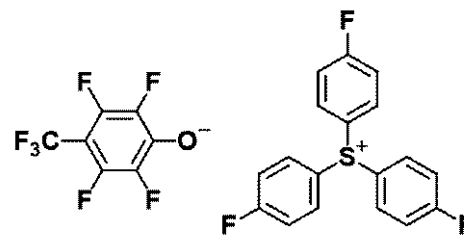


Q-2

30



Q-3



Q-4

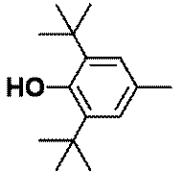
40

【0218】

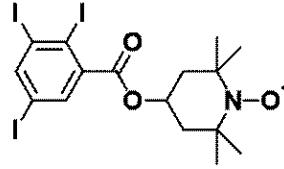
・ラジカル捕捉剤：RC-1、RC-2

50

【化 1 0 8】



RC-1



RC-2

【 0 2 1 9】

10

(2) E B リソグラフィ ー 評価

シリコン基板上に日産化学(株)製DUV-42を塗布し、200 で60秒間ベークして反射防止膜(膜厚60nm)を形成した。その反射防止膜上に表1に示す各ネガ型レジスト材料をスピコートし、ホットプレートを用いて105 で60秒間プリベークして膜厚35nmのレジスト膜を作製した。これに対し、エリオニクス社製EB描画装置ELS-F125を用いて加速電圧125kV、電流50pAで描画し、ホットプレート上で表1記載の温度で60秒間PEBを行い、酢酸2-メチルブチルで30秒間現像を行い、30nmラインアンドスペース1:1パターンを得た。

形成されたパターンを(株)日立ハイテク製測長SEM(CG5000)を用いて観察し、30nmラインアンドスペース1:1パターンが得られる露光量を感度とし、前記露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅(nm)を求め、限界解像度とした。結果を表1に示す。

20

【 0 2 2 0】

30

40

50

【表 1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー、 添加剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	限界解像度 (nm)
実施例 1	P-1 (100)	PAG-1 (15.4)	Q-1 (7.92)	PGMEA(1,500) EL(3,000)	80	230	20
実施例 2	P-1 (100)	PAG-2 (26.1)	Q-1 (7.92)	PGMEA(500) EL(4,000)	80	220	19
実施例 3	P-1 (100)	PAG-3 (29.6)	Q-1 (7.92)	PGMEA(500) EL(4,000)	80	210	19
実施例 4	P-1 (100)	PAG-4 (24.8)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	230	19
実施例 5	P-1 (100)	PAG-5 (22.9)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	210	18
実施例 6	P-1 (100)	PAG-6 (16.9)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	230	19
実施例 7	P-1 (100)	PAG-7 (28.2)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	200	17
実施例 8	P-1 (100)	PAG-8 (18.6)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	230	18
実施例 9	P-1 (100)	PAG-9 (20.9)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	18
実施例 10	P-1 (100)	PAG-10 (18.2)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	240	19
実施例 11	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	210	17
実施例 12	P-1 (100)	PAG-12 (34.1)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	200	18
実施例 13	P-1 (100)	PAG-13 (18.8)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	260	20
実施例 14	P-1 (100)	PAG-14 (20.2)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	260	22
実施例 15	P-1 (100)	PAG-15 (33.1)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	270	20
実施例 16	P-2 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	19
実施例 17	P-3 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	240	20
実施例 18	P-4 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	20
実施例 19	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-2 (6.81)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	220	18
実施例 20	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-3 (7.47)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	17
実施例 21	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-4 (8.25)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	220	18
実施例 22	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-4(8.25) RC-1(1.0)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	240	17
実施例 23	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-4(8.25) RC-2(2.0)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	17
比較例 1	P-1 (100)	cPAG-1 (14.9)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	340	25
比較例 2	P-1 (100)	cPAG-2 (16.7)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	310	24
比較例 3	P-1 (100)	cPAG-3 (13.7)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	300	24

10

20

30

40

【0221】

表 1 に示した結果より、重合性二重結合を分子内に 2 個以上有するスルホニウム塩を酸発生剤として含む本発明のネガ型レジスト材料は、限界解像度に優れることがわかった。

50

【手続補正書】

【提出日】令和4年11月14日(2022.11.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

R^{11D}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2~16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^{11D}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^{11D}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^{11D}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^{11A}、R^{11B}及びR^{11C}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。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0160

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0160】

前記ヒドロカルビル基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等の炭素数1~40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炭素数3~40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、ヘキセニル基等の炭素数2~40のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の炭素数3~40の環式不飽和脂肪族ヒドロカルビル基；フェニル基、ナフチル基、アルキルフェニル基(2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基等)、ジアルキルフェニル基(2,4-ジメチルフェニル基等)、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基、アルキルナフチル基(メチルナフチル基、エチルナフチル基等)、ジアルキルナフチル基(ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等)等の炭素数6~40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炭素数7~40のアラル

キル基等が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0165

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0165】

式(B-1)、(C-1)及び(D-1)中、 $R^{111} \sim R^{119}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20のヒドロカルビル基である。また、 R^{111} 及び R^{112} 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く、 R^{116} 及び R^{117} が、互いに結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

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

テーマコード (参考)

信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

F ターム (参考) 2H196 AA25 BA06 EA05 EA06 EA07 GA03
2H197 AA12 CA03 CA06 CA08 CA09 CA10 CE01 GA01 HA03 JA22
2H225 AC11 AC31 AC79 AF23P AF24P AF28P AF41P AF42P AF53P AF54P
AF56P AF68P AF71P AF73P AF99P AH11 AH14 AH19 AH34 AH38 AH41
AJ13 AJ47 AJ54 AJ60 AM66P AN11P AN23P AN38P AN39P AN41P AN49P
AN51P AN57P AN61P BA01P BA26P BA32P CA12 CB18 CC01 CC15 CD05