

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7226095号
(P7226095)

(45)発行日 令和5年2月21日(2023.2.21)

(24)登録日 令和5年2月13日(2023.2.13)

(51)国際特許分類

C 0 7 C 309/12 (2006.01)	C 0 7 C 309/12	C S P
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
G 0 3 F 7/038(2006.01)	G 0 3 F 7/038	6 0 1
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/039	6 0 1
C 0 9 K 3/00 (2006.01)	C 0 9 K 3/00	K

請求項の数 8 (全101頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-97582(P2019-97582)
 (22)出願日 令和1年5月24日(2019.5.24)
 (65)公開番号 特開2020-193151(P2020-193151)
 A)
 (43)公開日 令和2年12月3日(2020.12.3)
 審査請求日 令和3年5月21日(2021.5.21)
 前置審査

(73)特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
 (74)代理人 110002240
 弁理士法人英明国際特許事務所
 提箸 正義
 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 藤原 敬之
 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 福島 将大
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1
 最終頁に続く

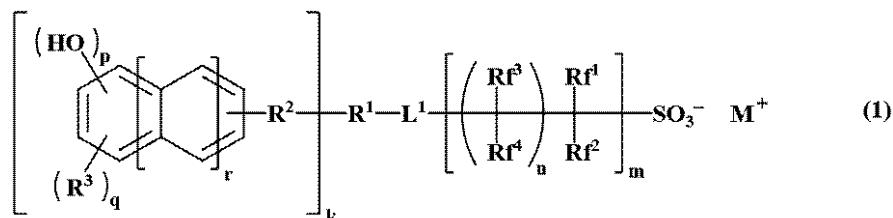
(54)【発明の名称】 オニウム塩化合物、化学增幅レジスト組成物、及びパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表されるオニウム塩化合物。

【化1】



10

[式中、R¹は、炭素数2～20の2～4価の炭化水素基である。]R²は、単結合又は炭素数1～20の2価炭化水素基である。R³は、フッ素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、ニトロ基又は炭素数1～10の1価炭化水素基である。Rf¹及びRf²は、フッ素原子である。Rf³は、トリフルオロメチル基である。Rf⁴は、水素原子である。L¹は、-CO-O-である。

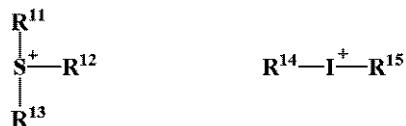
mは、1である。nは、1である。kは、1、2又は3である。

pは、1～3である。qは、0～3である。rは、0である。

20

M^+ は、下記式(1A)で表されるスルホニウムカチオン又は下記式(1B)で表されるヨードニウムカチオンである。)

【化2】



(1A)

(1B)

(式中、 $R^{11} \sim R^{15}$ 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1価炭化水素基であり、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。)]

10

【請求項2】

請求項1記載の塩化合物からなる光酸発生剤。

【請求項3】

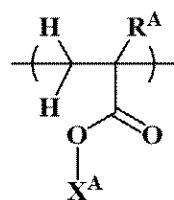
請求項2記載の光酸発生剤を含む化学增幅レジスト組成物。

【請求項4】

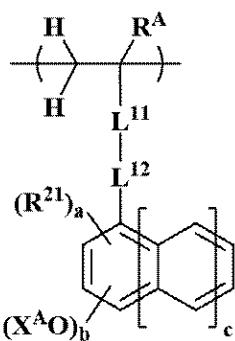
下記式(A1)で表される繰り返し単位及び下記式(A2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の酸の作用により極性が変化する繰り返し単位、並びに下記式(B)~(E)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含むベースポリマーを含む請求項3記載の化学增幅レジスト組成物。

20

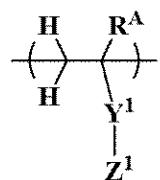
【化3】



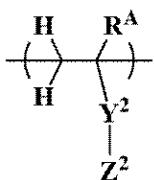
(A1)



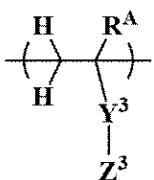
(A2)



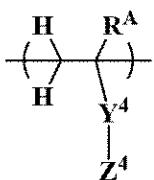
(B)



(C)



(D)



(E)

30

40

(式中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子、又はエーテル結合若しくはカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~6のアルキル基である。

L^{11} は、単結合、カルボニルオキシ基又はアミド基である。

L^{12} は、単結合、又はエーテル結合若しくはカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~7のアルカンジイル基である。

a は、 $a = 5 + 2c - b$ を満たす整数である。 b は、1~5の整数である。 c は、0~2の整数である。

50

X^A は、酸不安定基である。

$Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、ナフチレン基、 $-O-Y^5-$ 、 $-C(=O)-O-Y^5-$ 又は $-C(=O)-NH-L^{21A}-$ であり、 Y^5 は、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基、フェニレン基、又はナフチレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z^1 は、炭素数1～20のフルオロアルコール含有置換基である。

Z^2 は、炭素数1～20のフェノール性ヒドロキシ基含有置換基である。

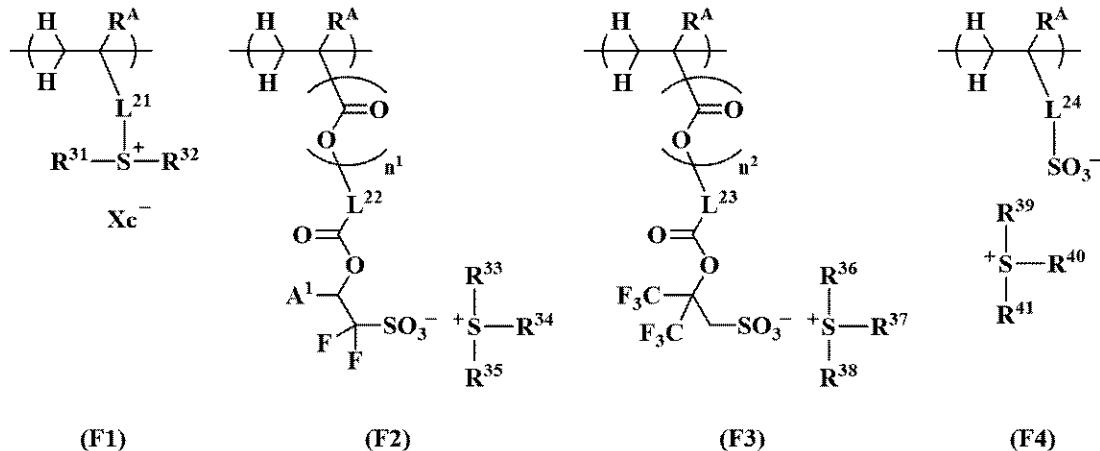
Z^3 は、炭素数1～20のカルボキシ基含有置換基である。

Z^4 は、ラクトン骨格、スルトン骨格、カーボネート骨格、環状エーテル骨格、酸無水物骨格、アルコール性ヒドロキシ基、アルコキカルボニル基、スルホニアミド基又はカルバモイル基を含む置換基である。)

【請求項5】

前記ベースポリマーが、更に、下記式(F1)～(F4)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含む請求項4記載のレジスト組成物。

【化4】



(式中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

L^{21} は、単結合、フェニレン基、 $-O-L^{21A}-$ 、 $-C(=O)-O-L^{21A}-$ 又は $-C(=O)-NH-L^{21A}-$ であり、 L^{21A} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、炭素数1～20のアルカンジイル基、炭素数2～20のアルケンジイル基、又はフェニレン基である。

L^{22} 及び L^{23} は、それぞれ独立に、単結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。

L^{24} は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-L^{24A}-$ 、 $-C(=O)-O-L^{24A}-$ 又は $-C(=O)-NH-L^{24A}-$ である。 L^{24A} は、置換されていてもよいフェニレン基である。

$R^{31} \sim R^{41}$ 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1価炭化水素基である。また、 L^{21} 、 R^{31} 及び R^{32} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 R^{33} 、 R^{34} 及び R^{35} のうちのいずれか2つ、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} のうちのいずれか2つ、又は R^{39} 、 R^{40} 及び R^{41} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

Xc^- は非求核性対向イオンである。

A^1 は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

n^1 は、0又は1であるが、 L^{22} が単結合のときは0である。 n^2 は、0又は1であるが、 L^{23} が単結合のときは0である。)

【請求項6】

請求項3～5のいずれか1項記載のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線で前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光したレジスト

膜を、現像液を用いて現像し、パターンを得る工程を含むパターン形成方法。

【請求項 7】

現像液としてアルカリ水溶液の現像液を用いて露光部を溶解させ、未露光部が溶解しないポジ型パターンを得る請求項6記載のパターン形成方法。

【請求項 8】

現像液として有機溶剤現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得る請求項6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、新規のオニウム塩化合物、化学增幅レジスト組成物、及びパターン形成方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。特に、フラッシュメモリー市場の拡大と記憶容量の増大化が微細化を牽引している。最先端の微細化技術としては、A r F リソグラフィーによる 6 5 nm ノードのデバイスの量産が行われており、次世代の A r F 液浸リソグラフィーによる 4 5 nm ノードの量産準備が進行中である。次世代の 3 2 nm ノードとしては、水よりも高屈折率の液体と高屈折率レンズと高屈折率レジスト材料とを組み合わせた超高 N A レンズによる液浸リソグラフィー、波長 1 3 . 5 nm の極端紫外線(E U V)リソグラフィー、A r F リソグラフィーの二重露光(ダブルパターニングリソグラフィー)等が候補であり、検討が進められている。

20

【0003】

微細化が進行し、光の回折限界に近づくにつれて、光のコントラストが低下してくる。光のコントラストの低下によって、ポジ型レジスト膜においてはホールパターンやトレンチパターンの解像性や、フォーカスマージンの低下が生じる。

【0004】

パターンの微細化と共にラインパターンのエッジラフネス(L W R)及びホールパターンの寸法均一性(C D U)が問題視されている。ベースポリマーや酸発生剤の偏在や凝集の影響や、酸拡散の影響が指摘されている。更に、レジスト膜の薄膜化にしたがって L W R が大きくなる傾向があり、微細化の進行に伴う薄膜化による L W R の劣化は深刻な問題になっている。

30

【0005】

E U V レジスト組成物においては、高感度化、高解像度化及び低 L W R 化を同時に達成する必要がある。酸拡散距離を短くすると L W R は小さくなるが、低感度化する。例えば、ポストエクスピージャーベーク(P E B)温度を低くすることによって L W R は小さくなるが、低感度化する。クエンチャーの添加量を増やしても L W R が小さくなるが、低感度化する。感度と L W R のトレードオフの関係を打ち破ることが必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

酸を触媒とする化学增幅レジスト組成物において、高感度で、かつ L W R やホールパターンの C D U を低減させることが可能な酸発生剤の開発が望まれている。

【0007】

本発明は前記事情に鑑みなされたもので、ポジ型レジスト組成物においてもネガ型レジスト組成物においても、高感度かつ L W R や C D U が小さいレジスト組成物、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】

【0008】

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、フェノール性ヒドロキ

50

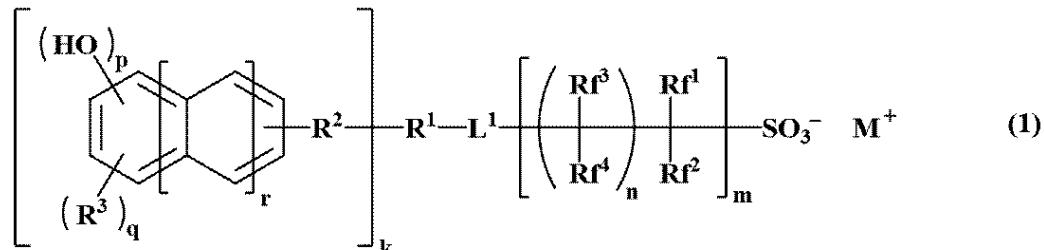
シ基を有するスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を酸発生剤として用いることによって、LWR及びCDUが小さく、コントラストが高く解像性に優れ、プロセスマージンが広いレジスト組成物を得ることを見出しうることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

すなわち、本発明は、下記オニウム塩化合物、化学增幅レジスト組成物、及びパターン形成方法を提供する。

1. 下記式(1)で表されるオニウム塩化合物。

【化1】



[式中、R¹は、単結合又は炭素数1～20の2～4価の炭化水素基である。

R²は、単結合又は炭素数1～20の2価炭化水素基であり、該2価炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよい。

R³は、フッ素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、ニトロ基又は炭素数1～10の1価炭化水素基であり、該1価炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよい。

R_f¹、R_f²、R_f³及びR_f⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

L¹は、単結合、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-又は-O-である。

mは、0又は1である。nは、0又は1である。kは、1、2又は3である。

pは、1～3である。qは、0～3である。rは、0又は1である。

M⁺は、下記式(1A)で表されるスルホニウムカチオン又は下記式(1B)で表されるヨードニウムカチオンである。)

【化2】



(1A)

(1B)

(式中、R¹¹～R¹⁵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1価炭化水素基であり、R¹¹、R¹²及びR¹³のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。)]

2. L¹が-CO-O-であり、m及びnが1であり、R_f¹及びR_f²がフッ素原子であり、R_f³及びR_f⁴が水素原子である1のオニウム塩化合物。

3. L¹が-CO-O-であり、m及びnが1であり、R_f¹及びR_f²がフッ素原子であり、R_f³がトリフルオロメチル基であり、R_f⁴が水素原子である1のオニウム塩化合物。

4. 1～3のいずれかの塩化合物からなる光酸発生剤。

5. 4の光酸発生剤を含む化学增幅レジスト組成物。

6. 下記式(A1)で表される繰り返し単位及び下記式(A2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の酸の作用により極性が変化する繰り返し単位、並びに下記式(B)～(E)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1つを含むベースポリマーを含む5の化学增幅レジスト組成物。

10

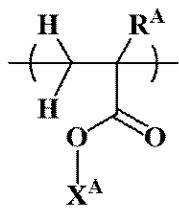
20

30

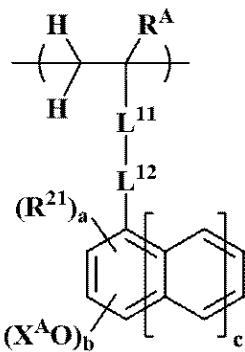
40

50

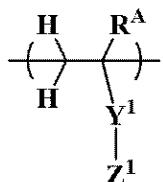
【化3】



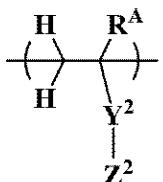
(A1)



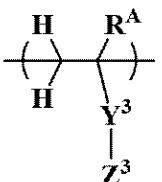
(A2)



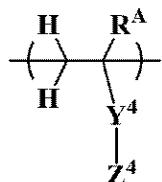
(B)



(C)



(D)



(E)

10

20

30

40

(式中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子、又はエーテル結合若しくはカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~6のアルキル基である。

L^{11} は、単結合、カルボニルオキシ基又はアミド基である。

L^{12} は、単結合、又はエーテル結合若しくはカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~7のアルカンジイル基である。

a は、 $a = 5 + 2c - b$ を満たす整数である。 b は、1~5の整数である。 c は、0~2の整数である。

X^A は、酸不安定基である。

$Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、ナフチレン基、 $-O-Y^5-$ 、 $-C(=O)-O-Y^5-$ 又は $-C(=O)-NH-Y^5-$ であり、 Y^5 は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基、フェニレン基、又はナフチレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z^1 は、炭素数1~20のフルオロアルコール含有置換基である。

Z^2 は、炭素数1~20のフェノール性ヒドロキシ基含有置換基である。

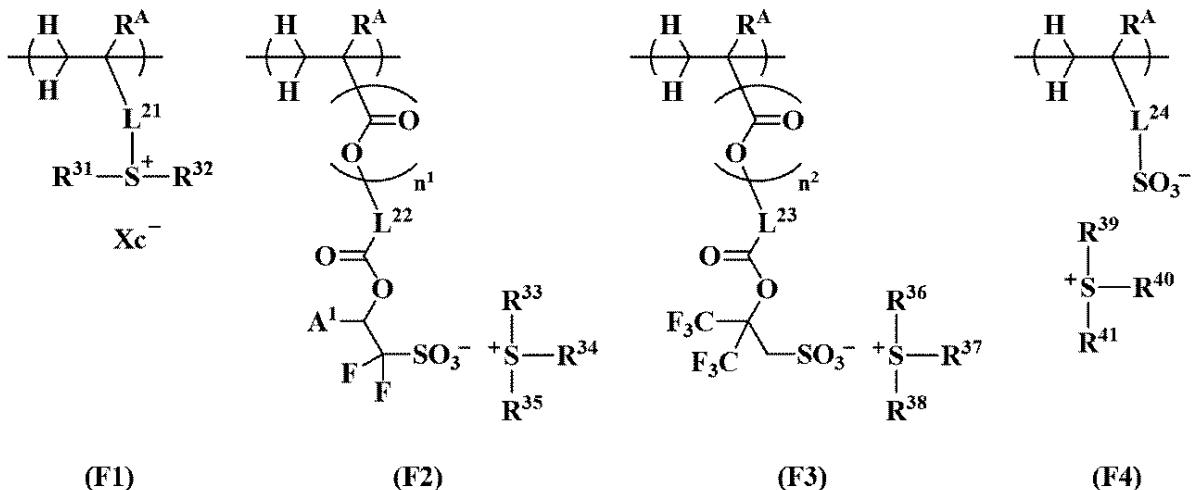
Z^3 は、炭素数1~20のカルボキシ基含有置換基である。

Z^4 は、ラクトン骨格、スルトン骨格、カーボネート骨格、環状エーテル骨格、酸無水物骨格、アルコール性ヒドロキシ基、アルコキカルボニル基、スルホンアミド基又はカルバモイル基を含む置換基である。)

7. 前記ベースポリマーが、更に、下記式(F1)~(F4)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含む6のレジスト組成物。

50

【化4】



(式中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

L^{21} は、単結合、フェニレン基、 $-O-L^{21A}-$ 、 $-C(=O)-O-L^{21A}-$ 又は $-C(=O)-NH-L^{21A}-$ であり、 L^{21A} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、炭素数1~20のアルカンジイル基、炭素数2~20のアルケンジイル基、又はフェニレン基である。

L^{22} 及び L^{23} は、それぞれ独立に、単結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の2価炭化水素基である。

L^{24} は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-L^{24A}-$ 、 $-C(=O)-O-L^{24A}$ 又は $-C(=O)-NH-L^{24A}-$ である。 L^{24A} は、置換されていてもよいフェニレン基である。

$R^{31} \sim R^{41}$ 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1価炭化水素基である。また、 L^{21} 、 R^{31} 及び R^{32} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 R^{33} 、 R^{34} 及び R^{35} のうちのいずれか2つ、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} のうちのいずれか2つ、又は R^{39} 、 R^{40} 及び R^{41} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

Xc^- は非求核性対向イオンである。

A^1 は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。

n^1 は、0又は1であるが、 L^{22} が単結合のときは0である。 n^2 は、0又は1であるが、 L^{23} が単結合のときは0である。)

8. 5~7のいずれかのレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線で前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像し、パターンを得る工程を含むパターン形成方法。

9. 現像液としてアルカリ水溶液の現像液を用いて露光部を溶解させ、未露光部が溶解しないポジ型パターンを得る8のパターン形成方法。

10. 現像液として有機溶剤現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得る8のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明のオニウム塩化合物は、フェノール性ヒドロキシ基を有する特定構造のスルホン酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩である。詳細な機構は定かではないが、特に、電子線(EB)レジスト組成物やEUVレジスト組成物の光酸発生剤として用いると、高感度化、高解像度化に有效地に作用しうる。また、高感度化と高解像度化と同時に、酸拡散長が適度に制御でき、低LWR化及び低CDU化を同時に達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1-1で得られたスルホニウム塩(PAG-1)の ^1H-NMR スペクトル

10

20

30

40

50

である。

【図2】実施例1-1で得られたスルホニウム塩(PAG-1)の¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図3】実施例1-2で得られたスルホニウム塩(PAG-2)の¹H-NMRスペクトルである。

【図4】実施例1-2で得られたスルホニウム塩(PAG-2)の¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図5】実施例1-3で得られたスルホニウム塩(PAG-3)の¹H-NMRスペクトルである。

【図6】実施例1-3で得られたスルホニウム塩(PAG-3)の¹⁹F-NMRスペクトルである。 10

【図7】実施例1-4で得られたスルホニウム塩(PAG-4)の¹H-NMRスペクトルである。

【図8】実施例1-4で得られたスルホニウム塩(PAG-4)の¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図9】実施例1-5で得られたスルホニウム塩(PAG-5)の¹H-NMRスペクトルである。

【図10】実施例1-5で得られたスルホニウム塩(PAG-5)の¹⁹F-NMRスペクトルである。 20

【図11】実施例1-6で得られたスルホニウム塩(PAG-6)の¹H-NMRスペクトルである。

【図12】実施例1-6で得られたスルホニウム塩(PAG-6)の¹⁹F-NMRスペクトルである。

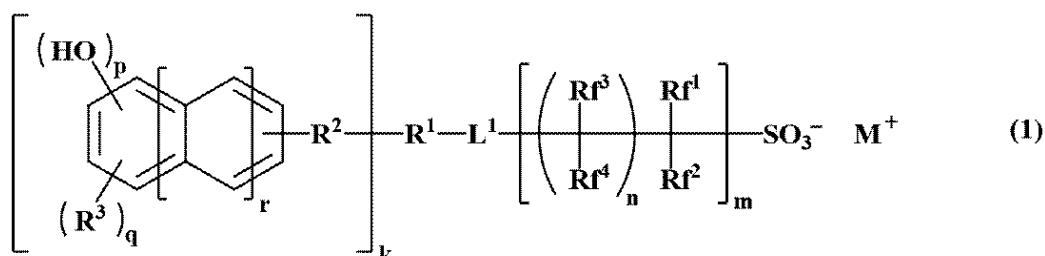
【発明を実施するための形態】

【0012】

【オニウム塩化合物】

本発明のオニウム塩化合物は、下記式(1)で表されるものである。

【化5】



【0013】

式(1)中、R¹は、単結合又は炭素数1～20の2～4価の炭化水素基である。R²は、単結合又は炭素数1～20の2価炭化水素基であり、該炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよい。R³は、フッ素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、ニトロ基又は炭素数1～10の1価炭化水素基であり、該1価炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよい。R_f¹、R_f²、R_f³及びR_f⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。L¹は、単結合、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-又は-O-である。mは、0又は1である。nは、0又は1である。kは、1、2又は3である。pは、1～3である。qは、0～3である。rは、0又は1である。 40

【0014】

R¹で表される炭素数1～20の2～4価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素から2～4個の水素原子が脱離して得られる基である。前記脂肪族炭化水素は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、シクロヘキサン等のアルカン；エチレン、プロペン、1- 50

ブテン、2-ブテン、2-メチルプロパン、シクロヘキセン等のアルケン等が挙げられる。前記芳香族炭化水素としては、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、キシレン、アントラセン等が挙げられる。これらのうち、R¹としては、単結合又は炭素数1~6の2価脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0015】

R²で表されるヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の2価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン基、エタン-1,1-ジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、2-メチルプロパン-1,1-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘptaデカン-1,17-ジイル基等の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基；シクロペニantanジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の飽和環状2価炭化水素基等の2価脂肪族炭化水素基；フェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基等の2価芳香族炭化水素基が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基で置換されていてもよい。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物(-C(=O)-O-C(=O)-)、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。前記ヘテロ原子としては、酸素原子が好ましい。これらのうち、R²としては、単結合、又は炭素数1~6の2価脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0016】

R³で表される炭素数1~10のアルコキシ基は、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、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、ビニルオキシカルボニル基、1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基等が挙げられる。

【0017】

R³で表されるヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~10の1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、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、シクロペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、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、ジシクロヘキシルメチル基等のアルキル基；アリル基、3-シクロヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、ジフェニルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、あるいはこれらの基の炭素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合

10

20

30

40

50

、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よい。

【0018】

これらのうち、R³としては、フッ素原子、炭素数1～4のアルコキシ基、ニトロ基、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

【0019】

式(1)で表される化合物は、スルホン酸のオニウム塩化合物である。化学增幅レジスト組成物の光酸発生剤として使用する場合、露光により発生するスルホン酸の酸性度は任意に選択すればよい。なお、光酸発生剤とは、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物を意味する。

10

【0020】

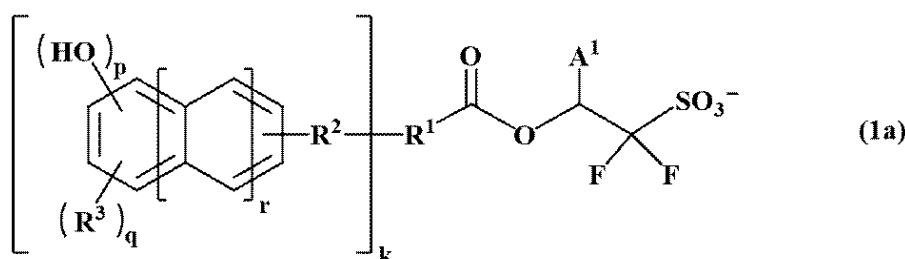
本発明の化学增幅レジスト組成物に用いるベースポリマーの酸不安定基含有単位が、第3級エステルで構成される場合には、高感度化に適した酸性度を満足するため、前記オニウム塩化合物から発生するスルホン酸は、1位がフッ素化された構造のもの（すなわち、式(1)において、mが1であり、R_{f1}¹、R_{f2}²の少なくとも一方がフッ素原子であり、nが0又は1のもの）が好適である。

【0021】

その中でも、1位がフッ素化されたスルホン酸を発生し得るスルホン酸アニオンとしては、特に下記式(1a)で表されるものが好ましい。

【化6】

20



(式中、R¹、R²、R³、p～r及びkは、前記と同じ。A¹は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。)

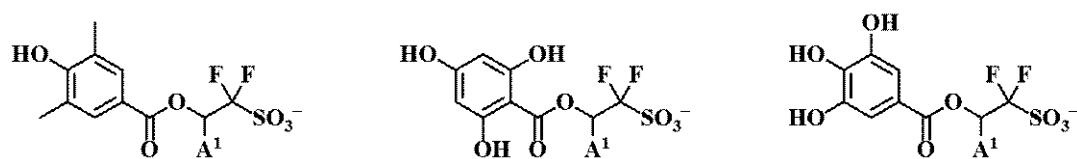
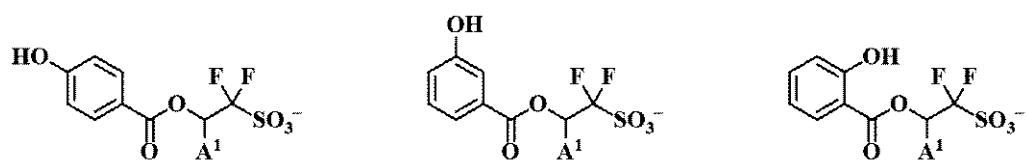
30

【0022】

本発明のオニウム塩化合物を構成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、A¹は前記と同じであり、Meはメチル基である。

【化7】

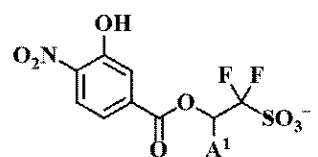
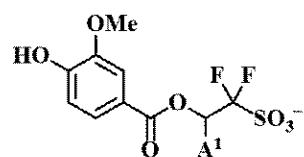
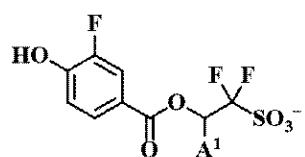
40



【0023】

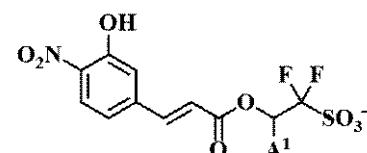
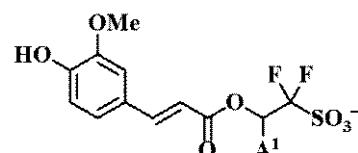
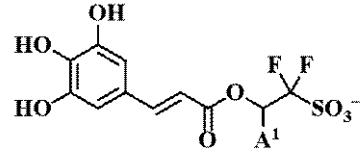
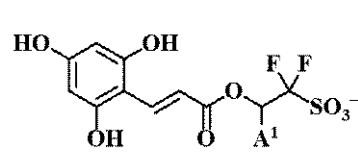
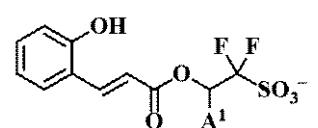
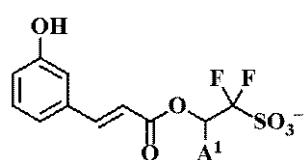
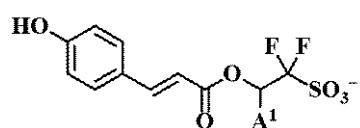
50

【化 8】

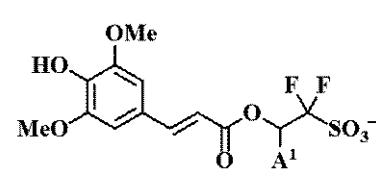
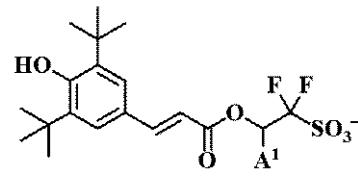


[0 0 2 4]

【化 9】



$$\text{Chemical Structure: } \text{A benzene ring substituted with a 4-fluorophenoxy group, a hydroxyl group, and a vinyl group at the para position. The 4-fluorophenoxy group is linked via an oxygen atom to a carbonyl group, which is further linked to an acetyl group (CH}_3\text{CO}-\text{). The acetyl group is also linked to a fluorine atom and a sulfonate group (-SO}_3^-\text{).}$$

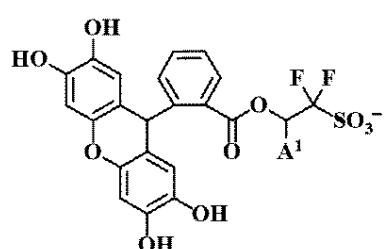
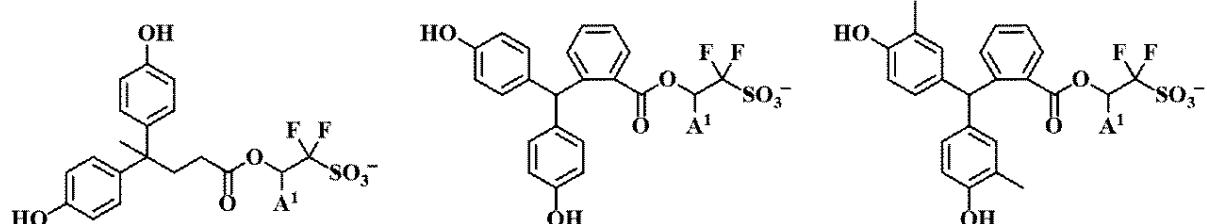


【 0 0 2 5 】

40

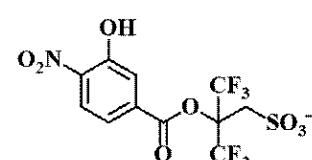
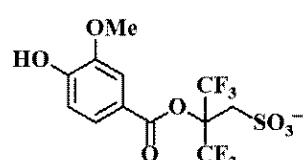
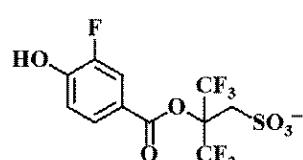
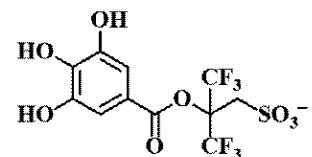
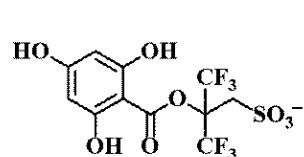
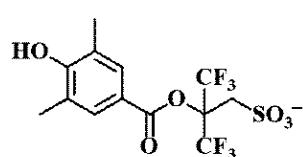
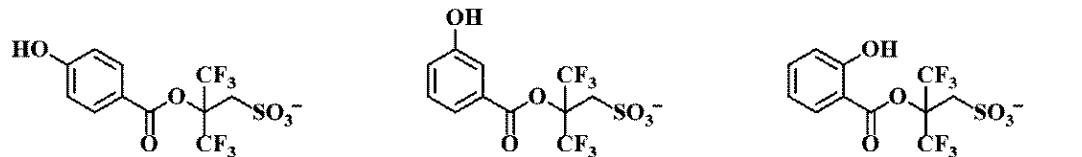
50

【化 1 0】

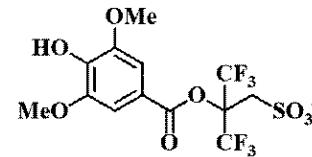
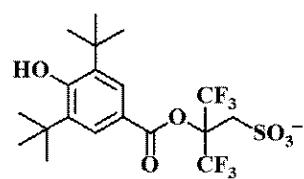
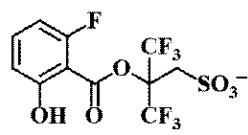


【0 0 2 6】

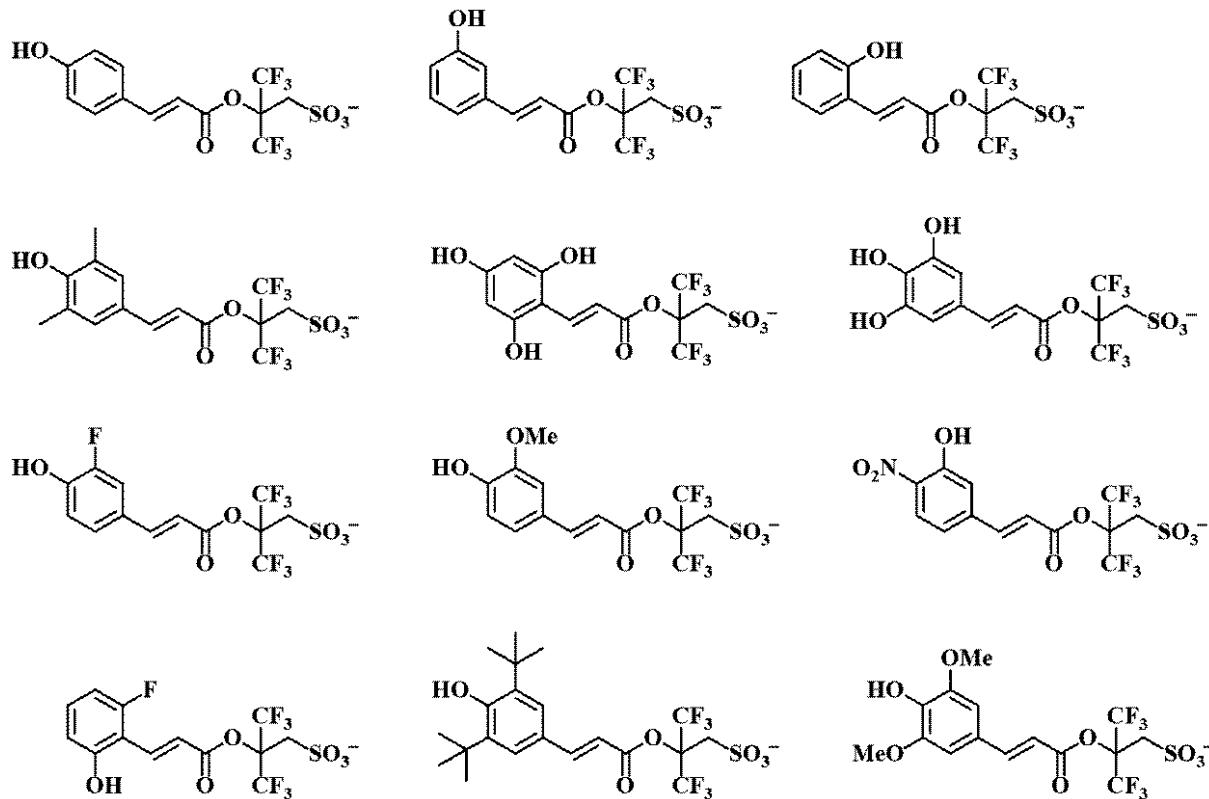
【化 1 1】



【0 0 2 7】

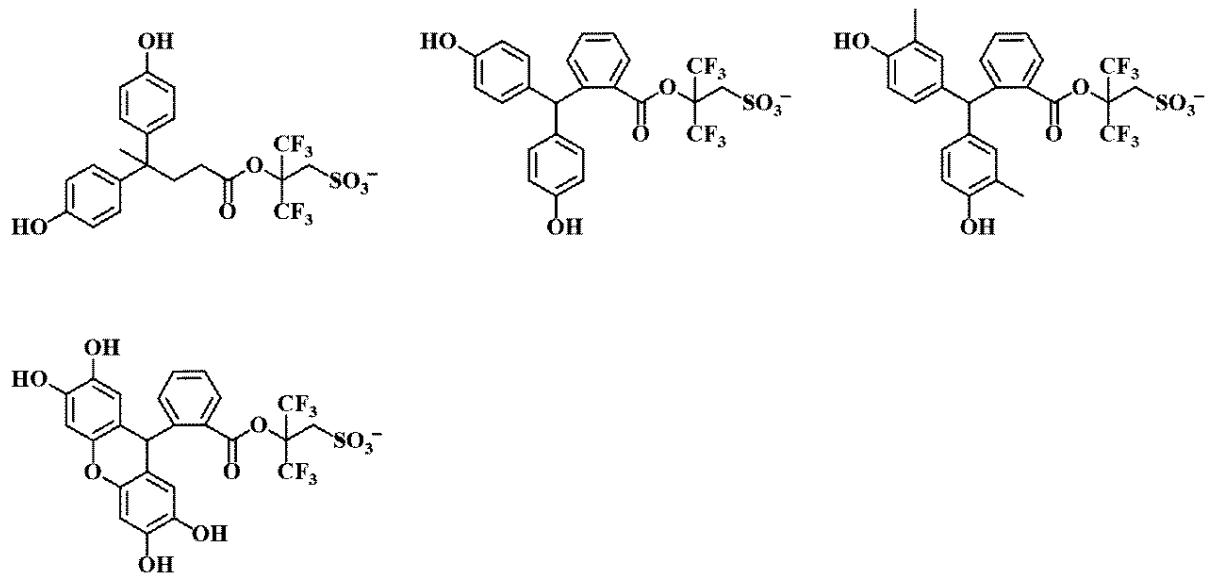


【化 1 2】



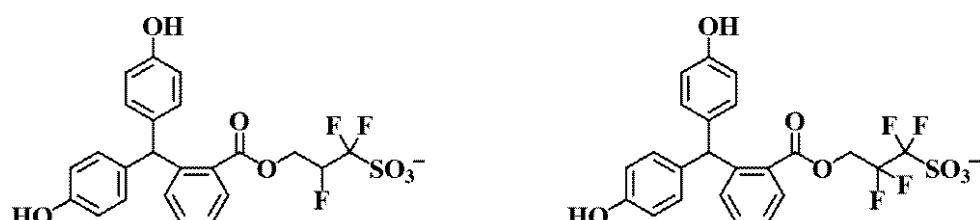
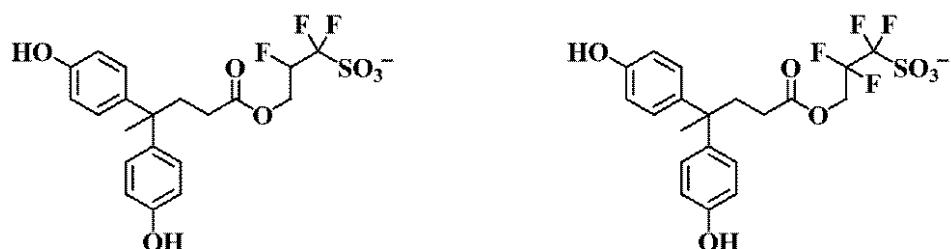
【0 0 2 8】

【化 1 3】



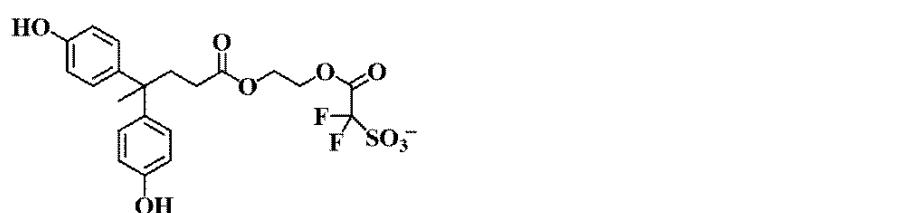
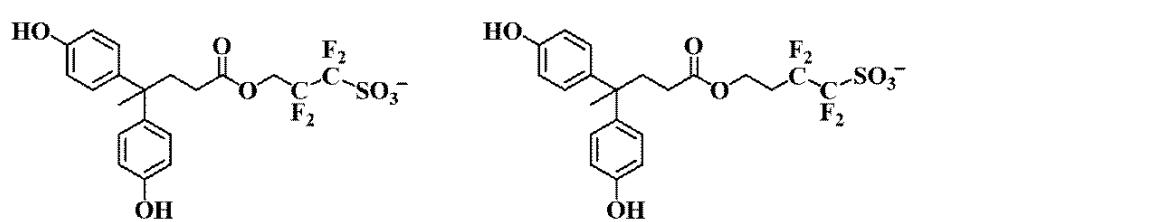
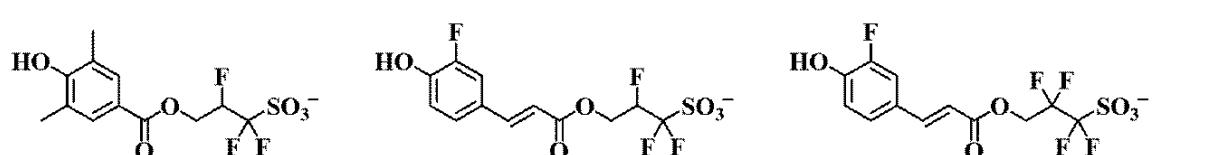
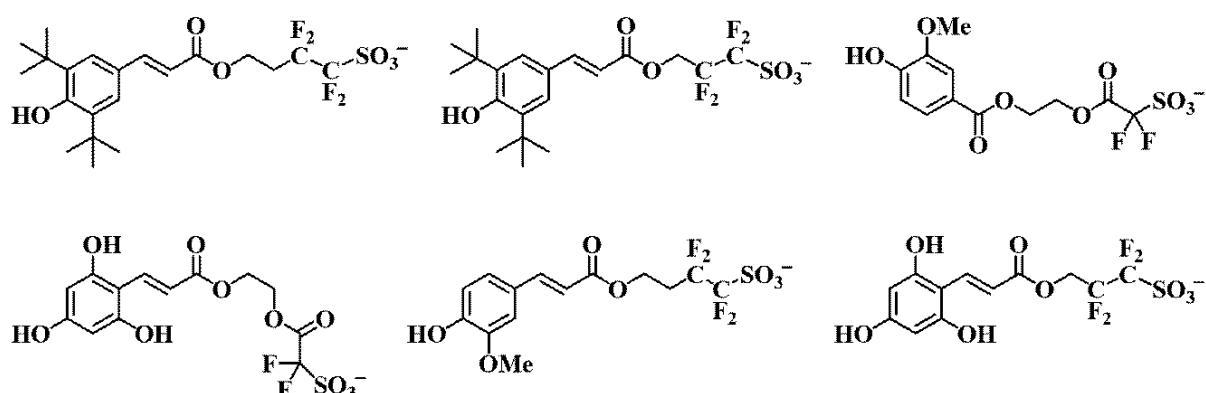
【0 0 2 9】

【化14】



【0030】

【化15】



【0031】

式(1)中、M⁺は、下記式(1A)で表されるスルホニウムカチオン又は下記式(1B)で表されるヨードニウムカチオンである。

10

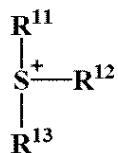
20

30

40

50

【化16】



(1A)



(1B)

【0032】

式(1A)及び(1B)中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ 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1価炭化水素基であり、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

10

【0033】

式(1A)で表され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。

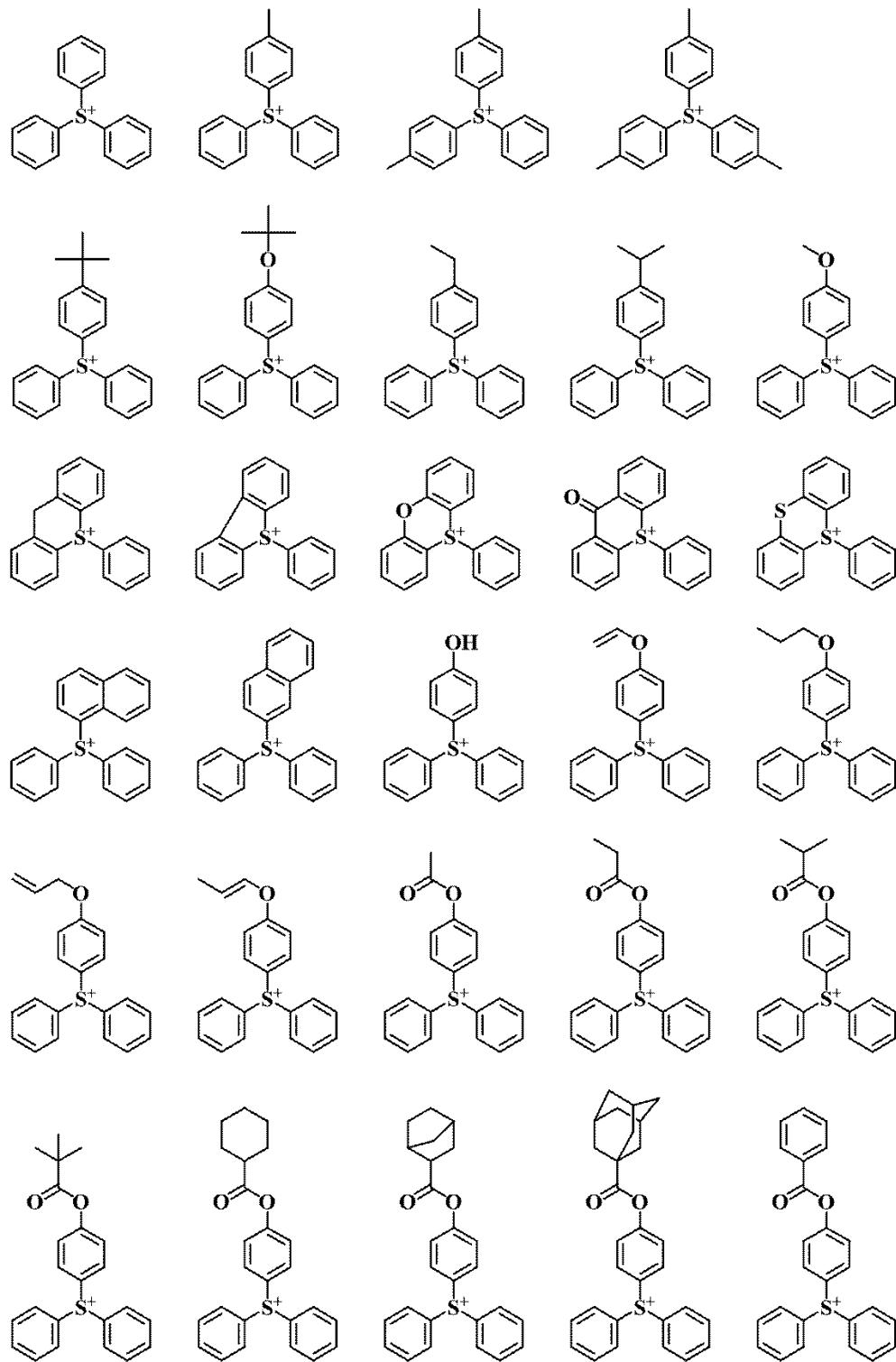
20

30

40

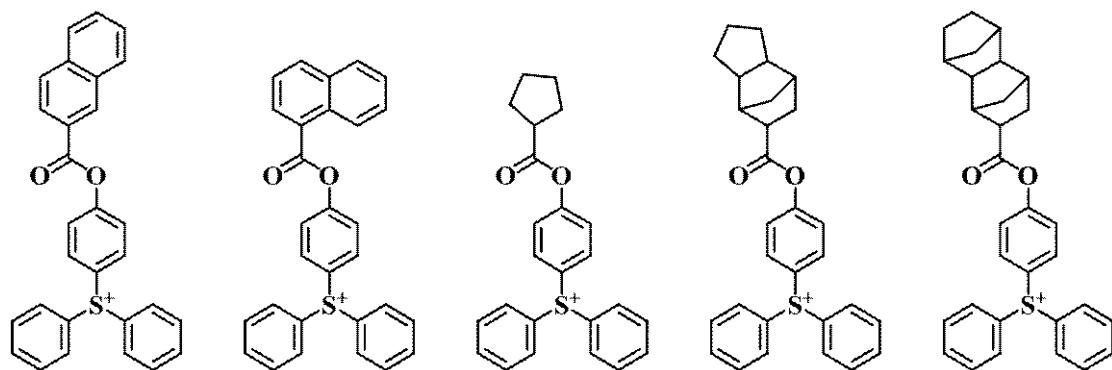
50

【化 1 7】

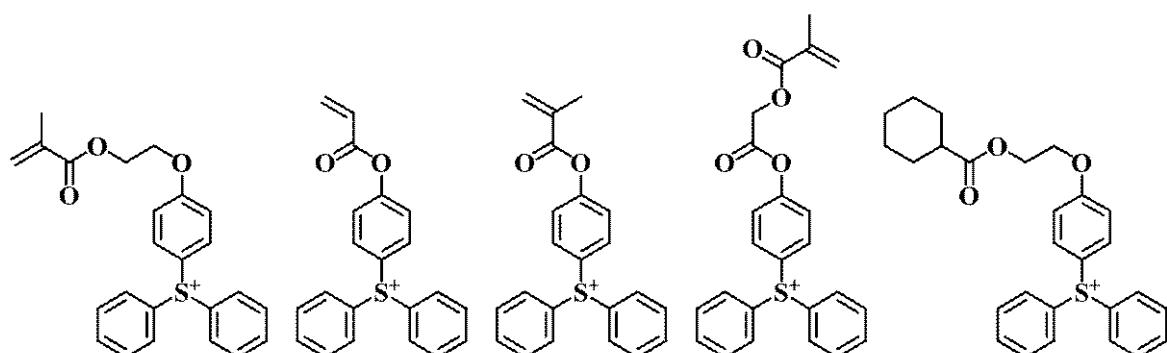


【 0 0 3 4 】

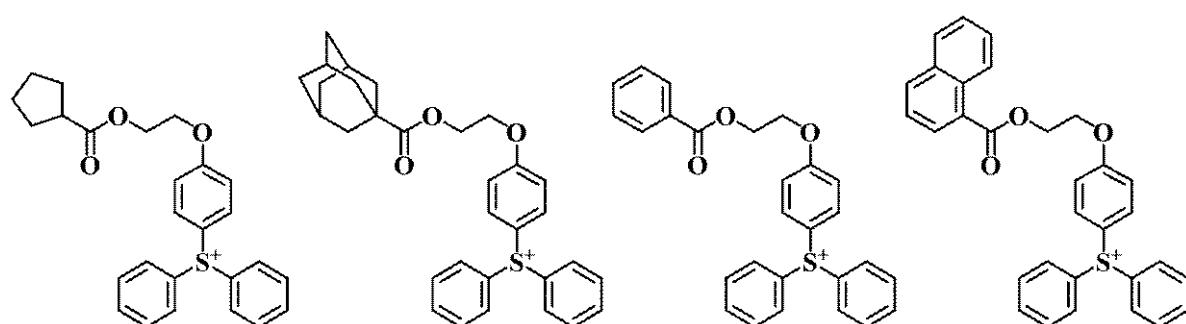
【化 18】



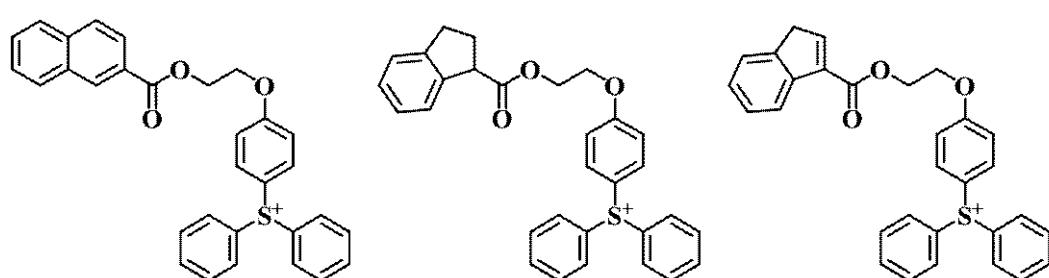
10



20



30

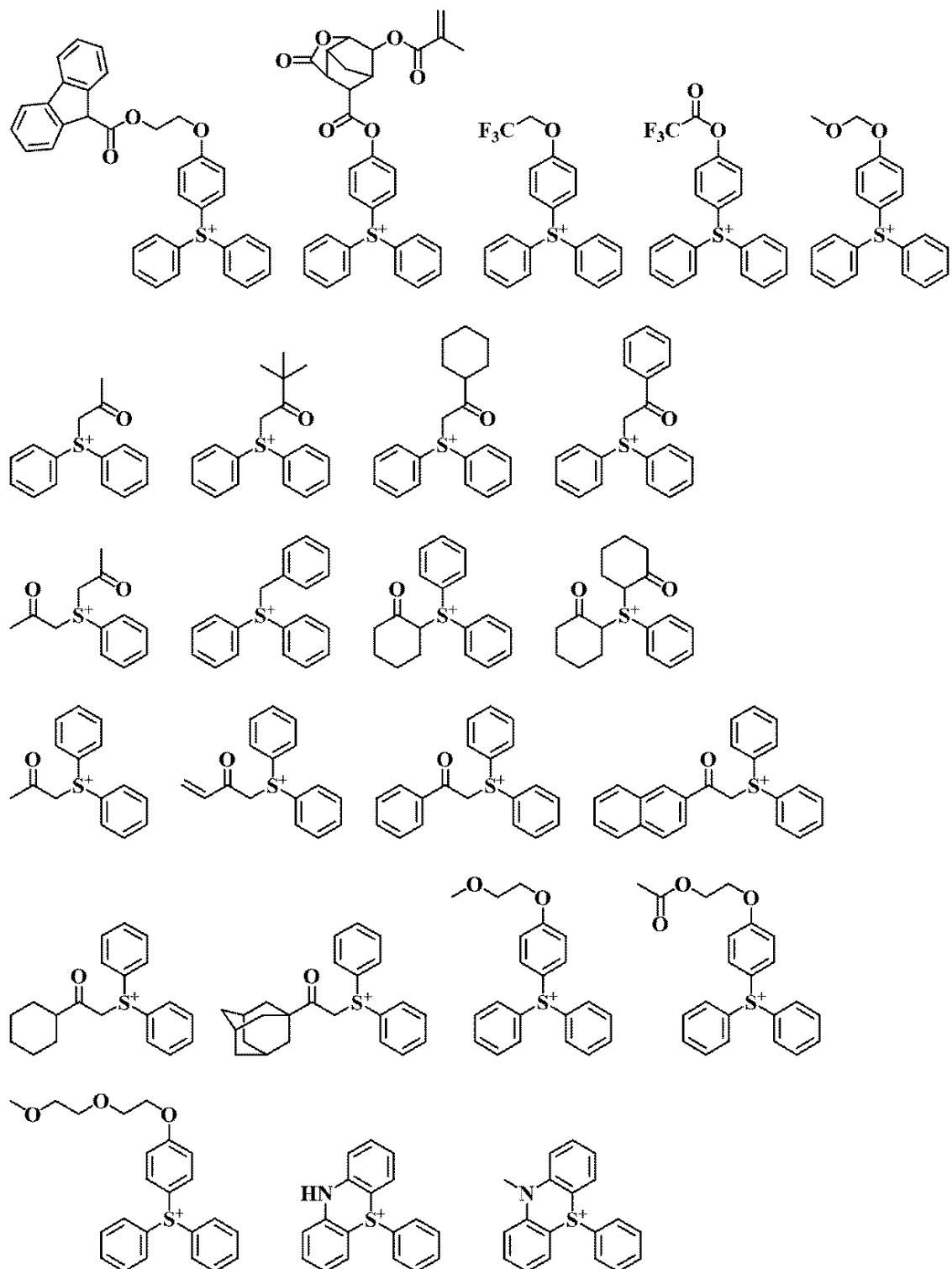


40

【 0 0 3 5 】

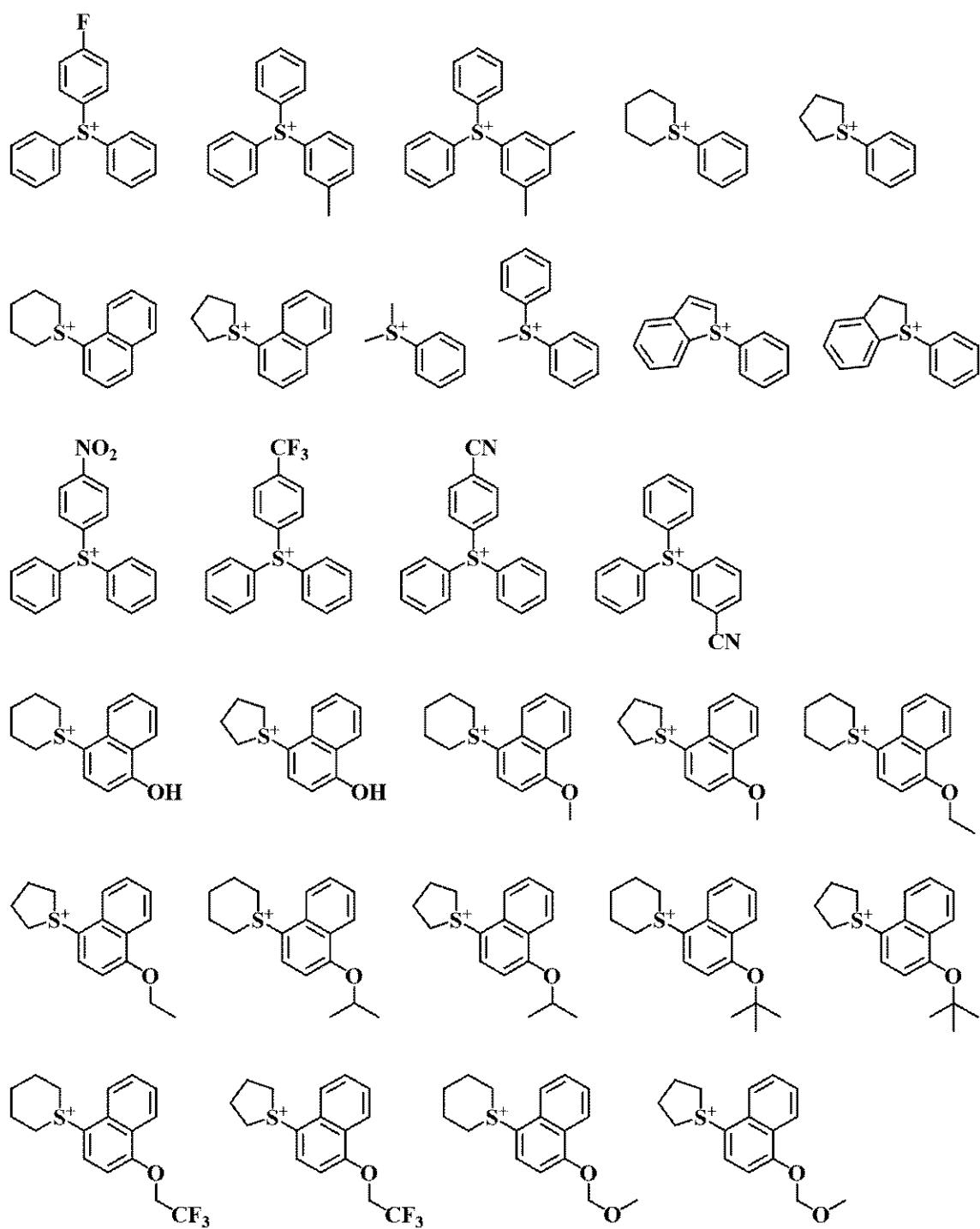
50

【化 19】



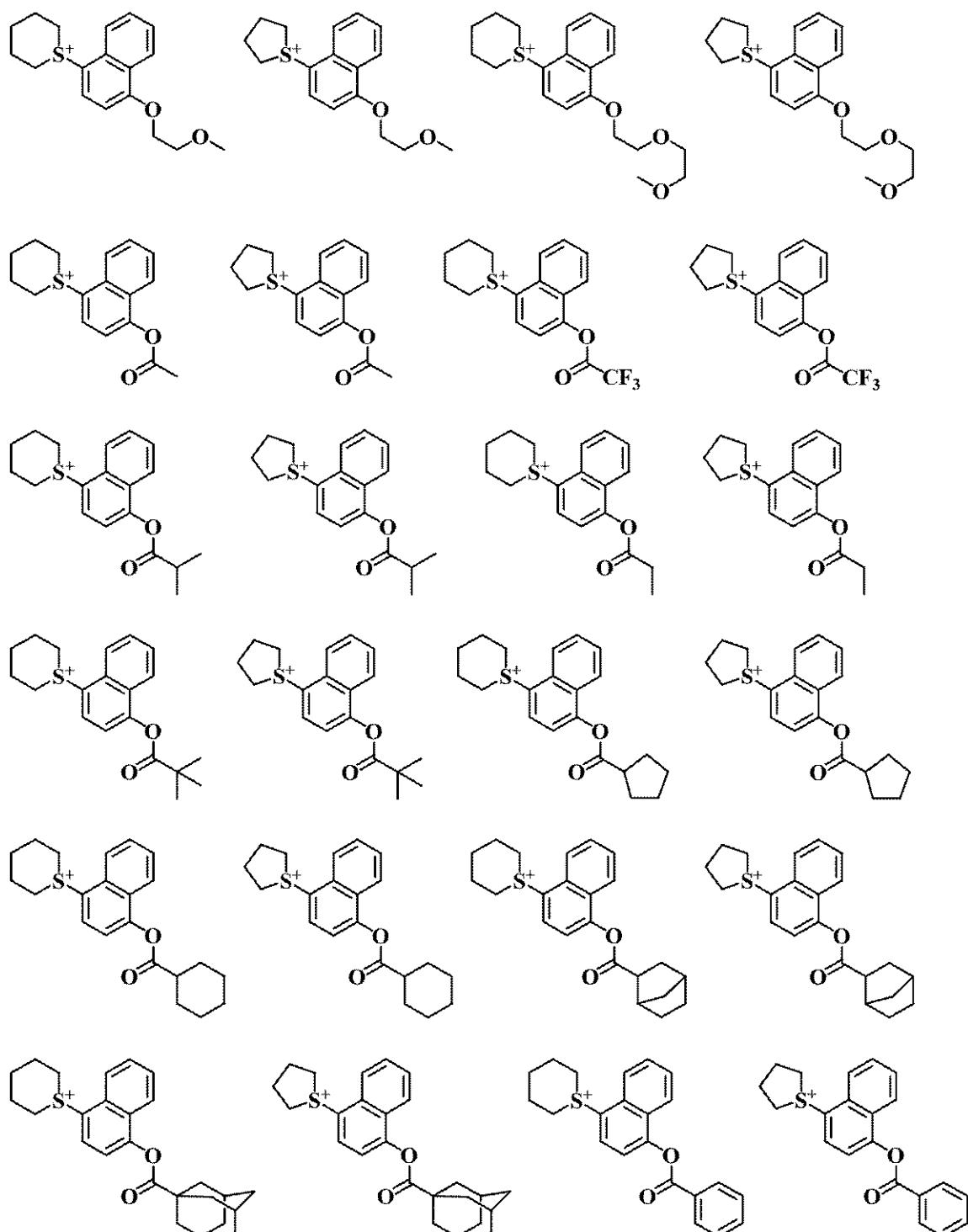
【 0 0 3 6 】

【化 2 0】



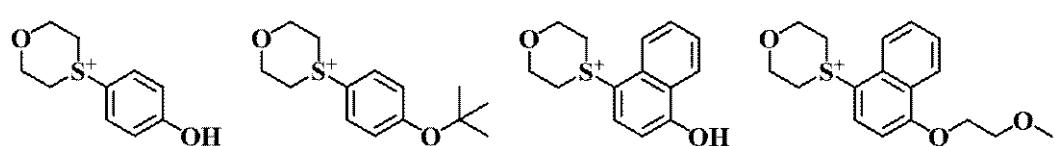
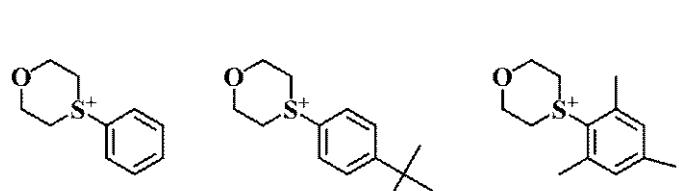
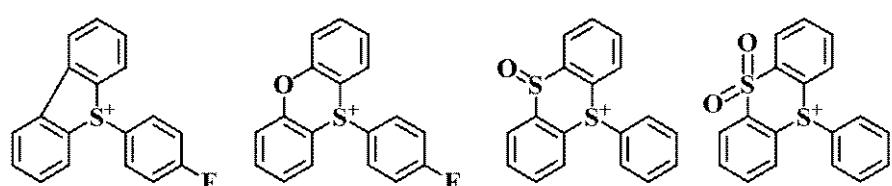
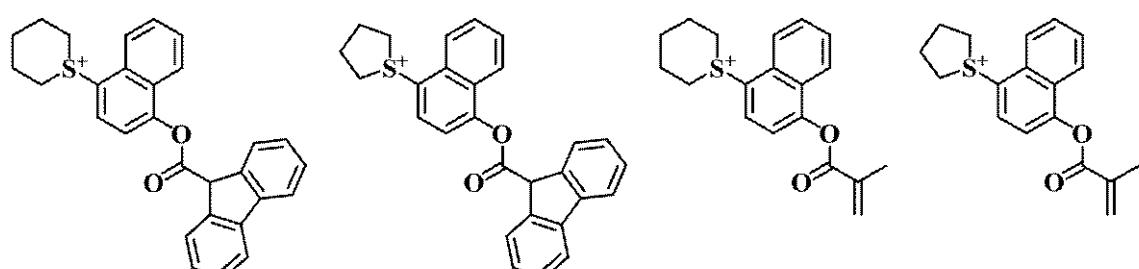
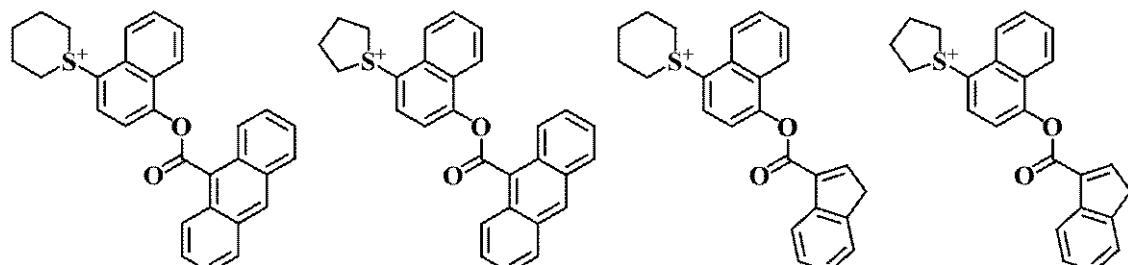
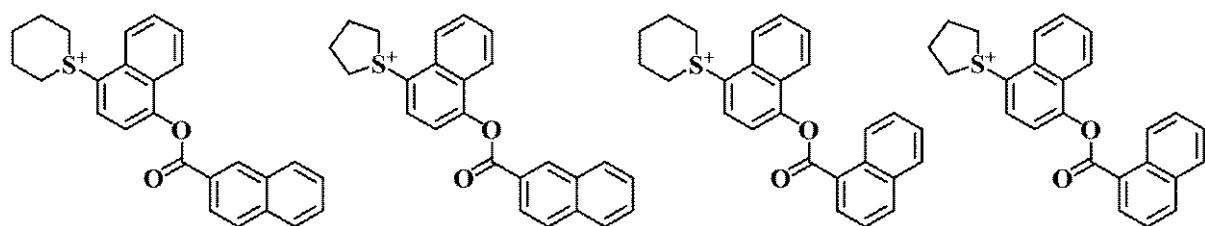
【 0 0 3 7 】

【化 2 1】



【0038】

【化 2 2】



【 0 0 3 9 】

10

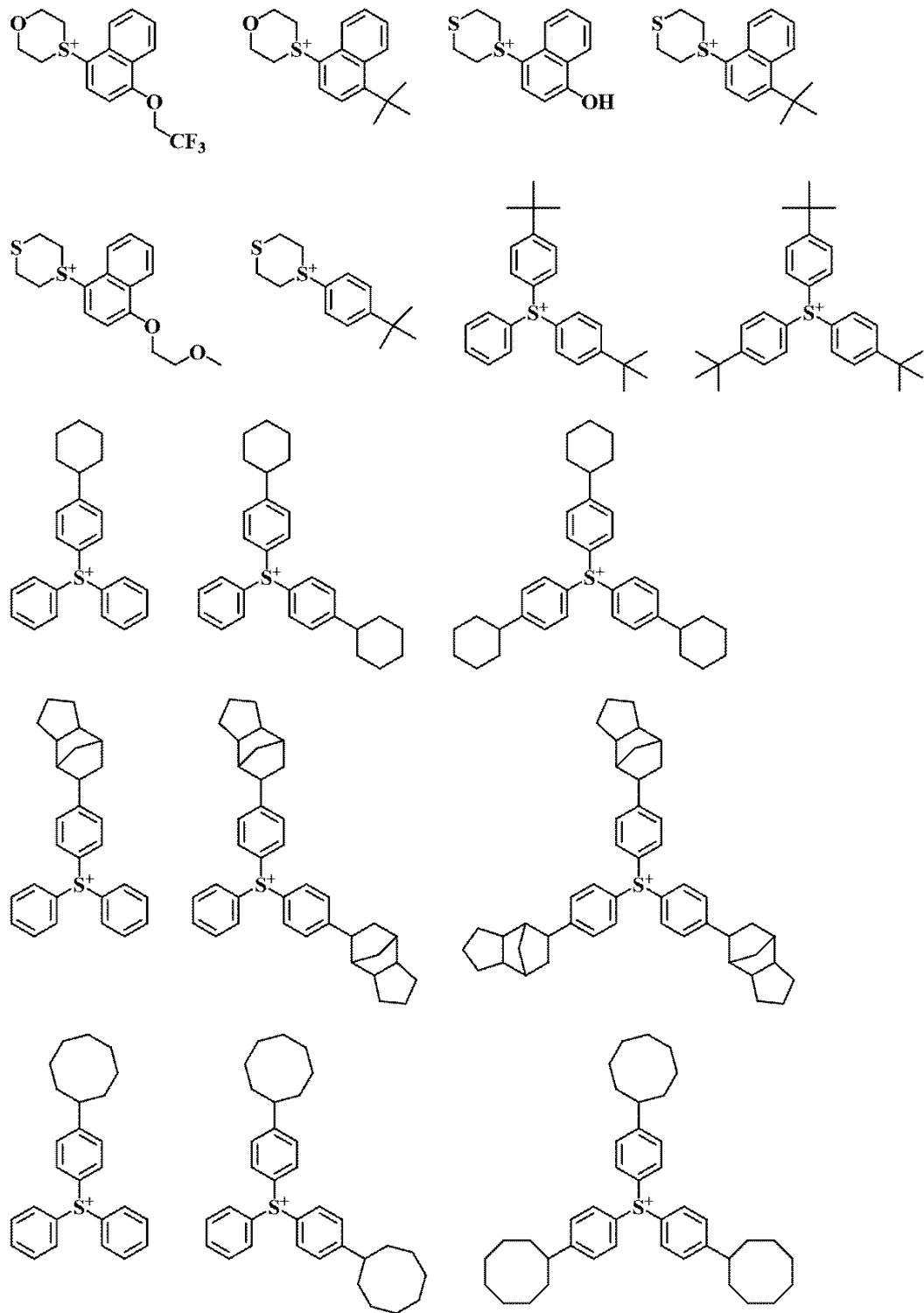
20

30

40

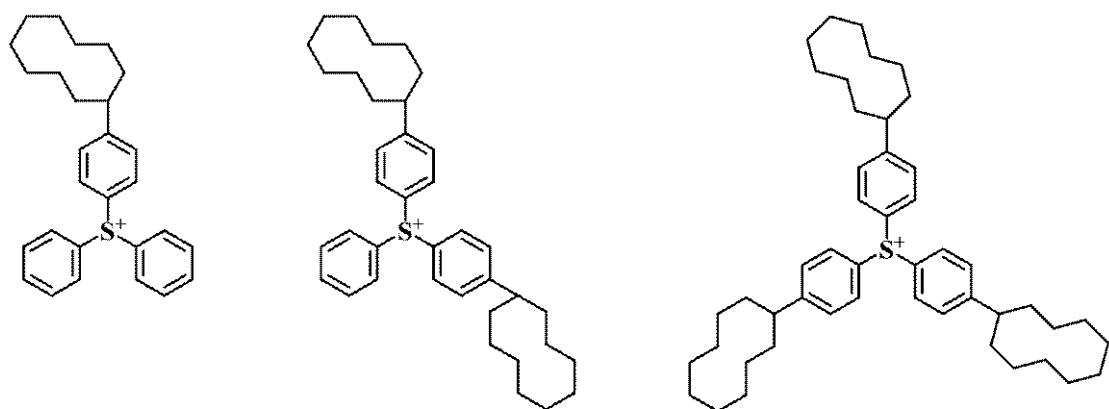
50

【化 2 3】

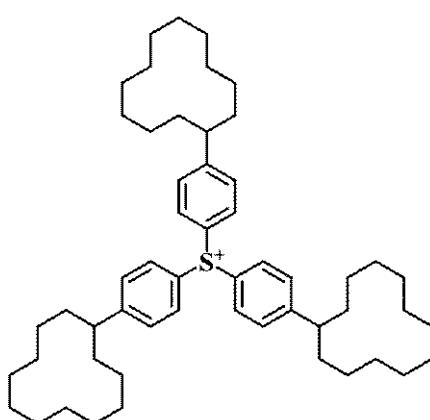
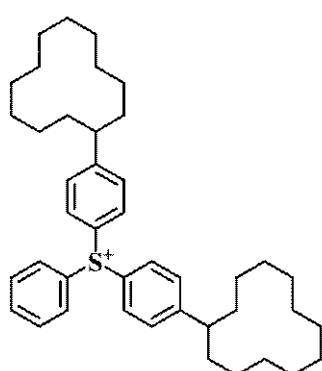
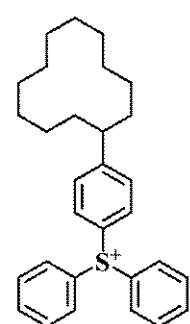


【0 0 4 0】

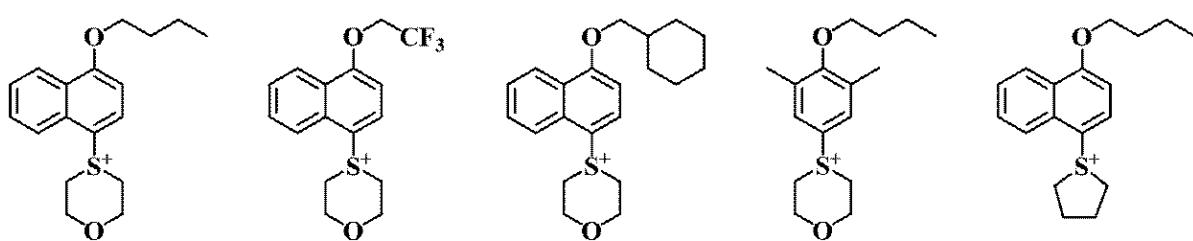
【化 2 4】



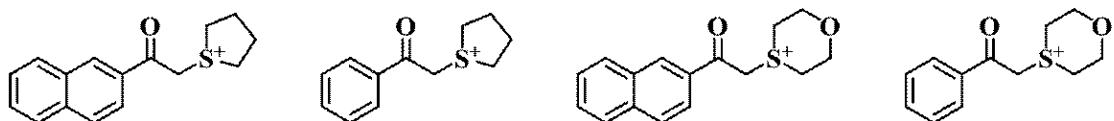
10



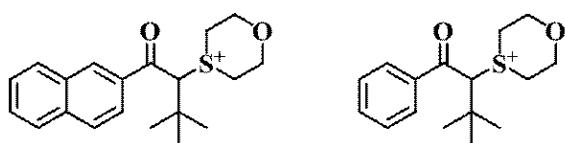
20

【0 0 4 1】
【化 2 5】

30



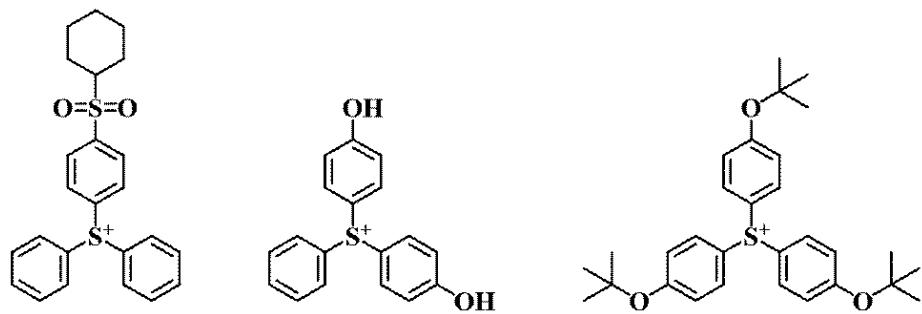
40



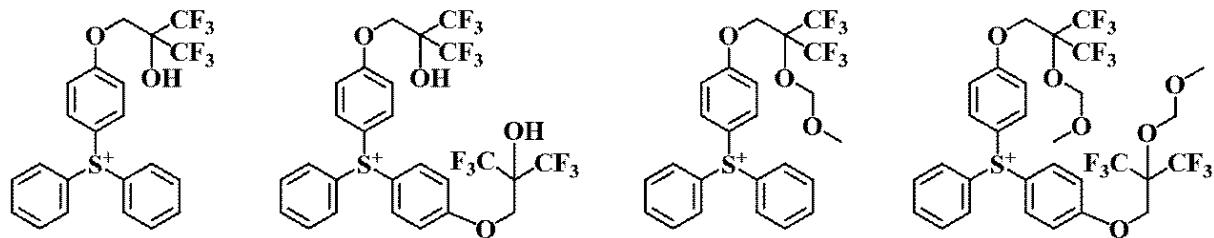
【0 0 4 2】

50

【化 2 6】



10

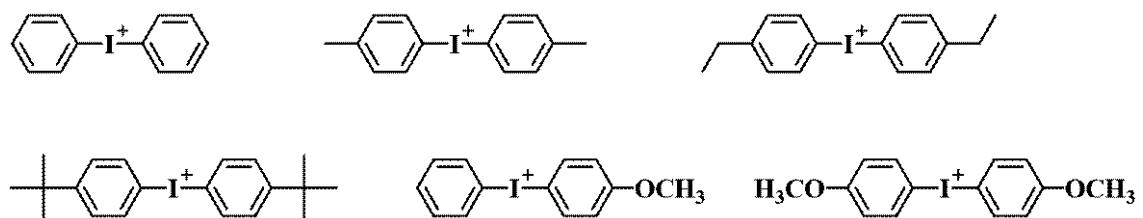


【0 0 4 3】

式(1B)で表されるヨード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。

20

【化 2 7】



30

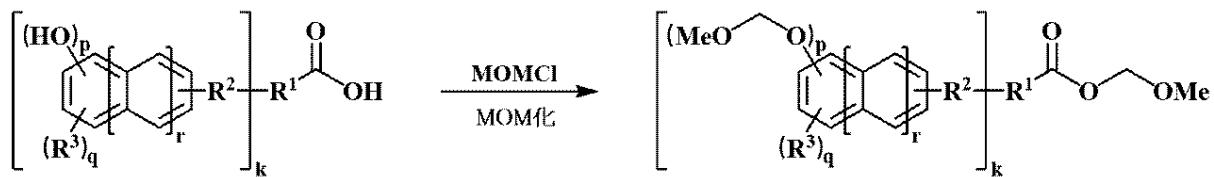
【0 0 4 4】

本発明のオニウム塩化合物の製造方法について、スルホン酸アニオンが、前記式(1a)で表されるものを例として以下に詳細を説明するが、この方法に限定されない。

40

50

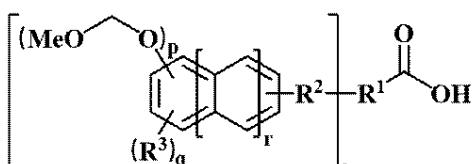
【化 2 8】



化合物A

化合物B

1) NaOH aq.
2) NH₄Cl aq.
加水分解

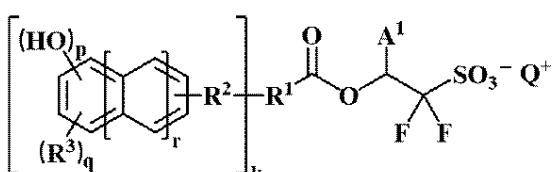


化合物C

$\begin{array}{c} \text{A}^1 \\ | \\ \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{F} \\ | \\ \text{F} \end{array}$
 $\text{SO}_3^- \text{Q}^+$

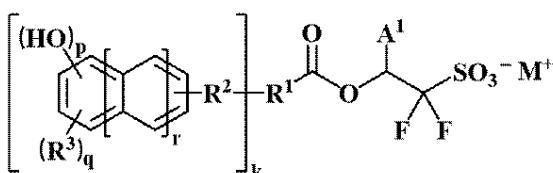
スルホン酸化合物A

2) HCl aq.



化合物D

$$\text{M}^+ \text{Y}^-$$

オニウム塩化合物

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^1 、 M^+ 、 $p \sim r$ 及び k は、前記と同じ。 Q^+ は対カチオンである。 Y^- は対アニオンである。 Me はメチル基である。)

【 0 0 4 5 】

第1の工程は、フェノール性ヒドロキシ基を有するカルボン酸（以下、化合物Aという。）を原料とし、まず全てのフェノール性ヒドロキシ基とカルボキシ基をメトキシメチル化（以下、MOM化という。）し、保護する工程である。反応は、公知の条件で行うことができるが、例えば、メトキシメチルクロリド（MOMCl）と有機塩基（アミン類）を反応試剤としてMOM化を行うことが好ましい。有機塩基としては、公知の条件として知られるとおり、N,N-ジイソプロピルエチルアミン（DIPEA）を用いることが好ましい。反応は、無溶剤又は塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ヘキサン等の溶剤中、化合物Aと、MOMCl、DIPEAを順次又は同時に加え、必要に応じ冷却又は加熱する等して行うのがよい。MOMClの使用量は、条件により種々異なるが、例えば、原料の化合物Aのフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシ基各々1モルに対し、1~5モルが好ましく、1~2モルがより好ましい。塩基の使用量は、条件により種々異なるが、例えば、使用するMOMCl 1モルに対し、1~5モルが好ましく、特に1~2モルがより好ましい。反応時間は、ガスクロマトグラフィー（GC）やシリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で好ましいが、通常0.5~24時間程度である。反応混合物から通常の水系処理（aqueous work-up）により全てのフェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基がMOM保護された化合物（以下、化合物Bという。）を得ることができ、必要があれば、蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製すること

30

40

50

ができる。あるいは水系処理 (aqueous work-up) を行わず、反応で生じた塩を濾別後又は反応液を直接精製にかけることが可能な場合もある。

【 0 0 4 6 】

第2の工程は、化合物BのMOM保護されたカルボキシ基を強塩基で加水分解を行い、脱保護してカルボキシ基にする工程である。反応は、無溶剤又はメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶剤中、化合物Bと、1 mol / L 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液を順次又は同時に加え、必要に応じ冷却又は加熱する等して行うのがよい。使用するアルカリの量は、例えば、MOM保護されたカルボキシ基1モルに対し、1~10モルが好ましく、1~5モルがより好ましい。反応時間は、GCやTLCで反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で好ましいが、通常0.5~24時間程度である。反応を停止させるには、弱酸性の塩化アンモニウム水溶液で中和を行うことが好ましいが、これに限定されない。その後、通常の水系処理 (aqueous work-up) によりMOMエーテルカルボン酸化合物(以下、化合物Cという。)を得ることができ、必要があれば、蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。あるいは水系処理 (aqueous work-up) を行わず、反応で生じた塩を濾別後又は反応液を直接精製にかけることが可能な場合もある。

【 0 0 4 7 】

第3の工程は、第2の工程で得られた化合物C及びスルホン酸化合物Aのアルコールを縮合するエステル化反応と、酸処理によるMOM基の脱保護反応とを連続して行い、スルホン酸塩化合物(以下、化合物Dという。)を得る工程である。反応は、公知の条件、具体的には、種々の縮合剤を用いることで縮合反応を行うことができる。使用する縮合剤としては、N,N'-ジシクロヘキシリカルボジイミド、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカルボジイミド、塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド等が挙げられるが、反応後に副生成物として生成する尿素化合物の除去のしやすさの観点から、塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドを使用することが好ましい。反応は、塩化メチレン等のハロゲン系溶剤中、カルボン酸とアルカンスルホン酸のアルコール、縮合剤を順次又は同時に加え、必要に応じ冷却あるいは加熱するなどして行うのがよい。反応の触媒として、4-ジメチルアミノピリジンを添加すると反応速度を向上させることができる。反応時間は、TLC等で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で好ましいが、通常12~24時間程度である。反応を停止後、反応液を通常の水系処理 (aqueous work-up) することで化合物Dを得ることができる。得られた化合物Dは、必要があれば、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。なお、前記合成スキーム中、Q⁺で表される対カチオンとしては、アンモニウムカチオンが好ましく、具体的には、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、ピリジニウム、ルチジニウム、4-ジメチルアミノピリジニウム、アニリニウム等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

第4の工程は、第3の工程で得られた化合物Dを、スルホニウム塩又はヨードニウム塩と塩交換させることで、本発明のオニウム塩化合物を合成する工程である。なお、前記合成スキーム中、対アニオンY⁻としては、塩化物イオン、臭化物イオン、メチル硫酸アニオン等が、交換反応が定量的に進行しやすく好ましい。前記塩交換反応は、公知の方法で容易に行うことができ、例えば特開2007-145797号公報を参考にすることができる。反応の進行は、TLC、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)等で確認することができる。反応混合物から通常の水系処理 (aqueous work-up) によりオニウム塩化合物を得ることができる。必要があれば、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

[化学增幅レジスト組成物]

本発明の化学增幅レジスト組成物は、(A)式(1)で表されるオニウム塩化合物からなる光酸発生剤を必須成分とし、その他の材料として

(B)ベースポリマー、及び

(C)有機溶剤

を含み、更に必要に応じて

(D)クエンチャー、及び

(E)式(1)で表されるオニウム塩化合物以外の光酸発生剤を含むことができる。

【 0 0 5 0 】

10

(A)成分の光酸発生剤の含有量は、後述する(B)ベースポリマー-80質量部に対し、0.1~40質量部が好ましく、1~30質量部がより好ましい。(A)成分の配合量が前記範囲であれば、光酸発生剤として十分に機能し、感度低下や溶解性不足で異物が発生したりする等の性能劣化を起こすおそれがない。(A)光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

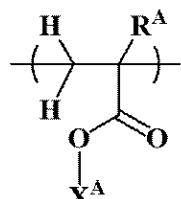
【 0 0 5 1 】

20

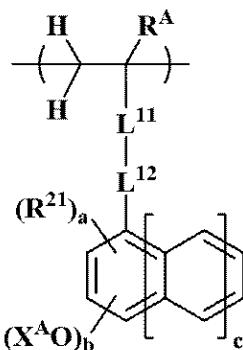
[(B)ベースポリマー]

(B)成分のベースポリマーは、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。)及び下記式(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。)から選ばれる少なくとも1種の酸の作用により極性が変化する繰り返し単位を必須の構成単位として含み、更に下記式(B)~(E)で表される繰り返し単位(以下、それぞれ繰り返し単位B~Eともいう。)から選ばれる少なくとも1つを含むものである。

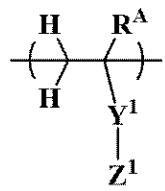
【 化 2 9 】



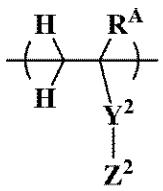
(A1)



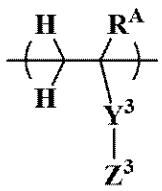
(A2)



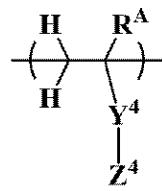
(B)



(C)



(D)



(E)

【 0 0 5 2 】

40

式(A1)、(A2)及び(B)~(E)中、R^Aは、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R²¹は、それぞれ独立に、水素原子、又はエーテル結合若しくはカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~6のアルキル基である。L¹¹は、単結合、カルボニルオキシ基又はアミド基である。L¹²は、単結合、又はエーテル結合若

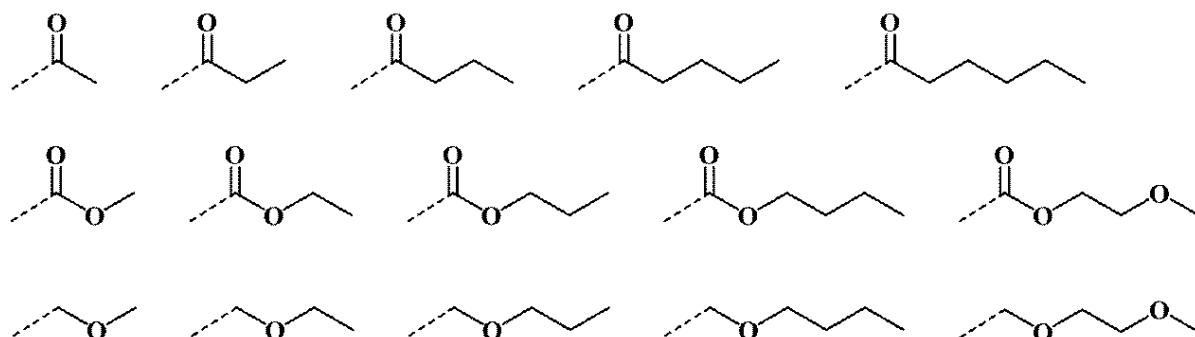
50

しくはカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～7のアルカンジイル基である。aは、
 a = 5 + 2c - bを満たす整数である。bは、1～5の整数である。cは、0～2の整数
 である。X^Aは、酸不安定基である。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、単結合、メチレン基
 、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、ナフチレン基、-O-Y⁵-
 、-C(=O)-O-Y⁵-又は-C(=O)-NH-Y⁵-であり、Y⁵は、炭素数1～6のアル
 カンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基、フェニレン基、又はナフチレン基で
 あり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい
 。Z¹は、炭素数1～20のフルオロアルコール含有置換基である。Z²は、炭素数1～2
 0のフェノール性ヒドロキシ基含有置換基である。Z³は、炭素数1～20のカルボキシ基
 含有置換基である。Z⁴は、ラクトン骨格、スルトン骨格、カーボネート骨格、環状エーテ
 ル骨格、酸無水物骨格、アルコール性ヒドロキシ基、アルコキカルボニル基、スルホン
 アミド基又はカルバモイル基を含む置換基である。

【0053】

R²¹で表されるエーテル結合又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～6のアル
 キル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s
 ec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル
 基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基や、以下のものが挙げられるが、これらに限定
 されない。

【化30】

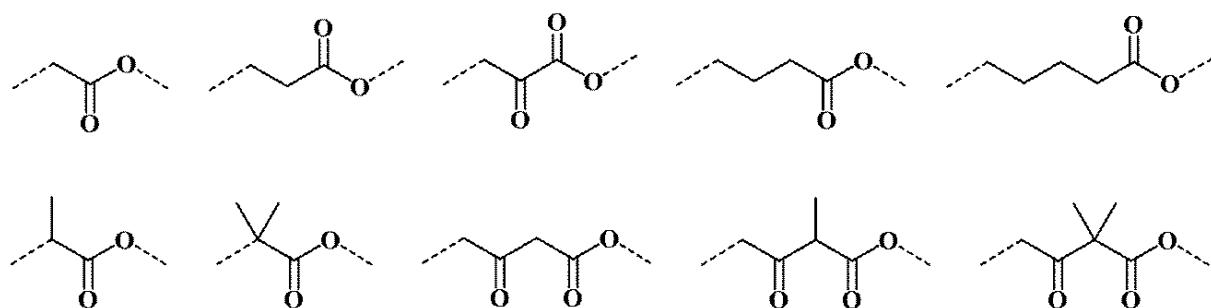


(式中、破線は、結合手である。)

【0054】

L¹²で表されるエーテル結合又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～7のアル
 カンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-
 1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-
 1,7-ジイル基や、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化31】



(式中、破線は、結合手である。)

【0055】

繰り返し単位A1及び/又は繰り返し単位A2を含むポリマーは、酸の作用で分解して
 カルボキシ基又はフェノール性ヒドロキシ基を発生し、アルカリ可溶性となる。酸不安定
 基X^Aとしては種々用いることができるが、具体的には下記式(L1)～(L9)で表され

【0058】

R^{L01} と R^{L02} と、 R^{L01} と R^{L03} と又は R^{L02} と R^{L03} とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子や酸素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には、これらが結合して形成される基は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～18、好ましくは1～10のアルカンジイル基である。

【0059】

式(L2)中、 R^{L04} は、炭素数4～20、好ましくは4～15の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のアルキル基であるトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は式(L1)で表される基である。 x は、0～6の整数である。

10

【0060】

前記3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシリルプロパン-2-イル基、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシリル基、1-ブチルシクロヘキシリル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。前記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。前記オキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシリル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。

20

【0061】

式(L3)中、 R^{L05} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～8のアルキル基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数6～20のアリール基である。前記アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、tert-ペニル基、n-ヘキシリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基等が挙げられ、これらの水素原子の一部が、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等で置換されていてもよい。前記アリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビレニル基等が挙げられる。式(L3)中、 y は0又は1であり、 z は0～3の整数であり、 $2y+z=2$ 又は3である。

30

【0062】

式(L4)中、 R^{L06} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキル基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数6～20のアリール基である。前記アルキル基及びアリール基の具体例としては、 R^{L05} の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。

40

【0063】

式(L4)中、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～15の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、tert-ペニル基、n-ヘキシリル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、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、シクロヘキシリルメチル基、シクロヘキシリルエチル基、シクロヘキシリルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等が挙げられ、これらの水素原子の一部が、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等で置換されてい

50

てもよい。R^{L07}～R^{L16}は、これらから選ばれる2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく（例えば、R^{L07}とR^{L08}、R^{L07}とR^{L09}、R^{L08}とR^{L10}、R^{L09}とR^{L10}、R^{L11}とR^{L12}、R^{L13}とR^{L14}等）、その場合には、環の形成に関与する基は炭素数1～15の2価炭化水素基である。前記2価炭化水素基としては、前記1価炭化水素基として挙げたものから水素原子を1個除いたもの等が挙げられる。また、R^{L07}～R^{L16}は、隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい（例えば、R^{L07}とR^{L09}、R^{L09}とR^{L15}、R^{L13}とR^{L15}等）。

【0064】

式（L5）中、R^{L17}～R^{L19}は、それぞれ独立に、炭素数1～15のアルキル基である。前記アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基等が挙げられる。10

【0065】

式（L6）中、R^{L20}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキル基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数6～20のアリール基である。前記アルキル基及びアリール基の具体例としては、R^{L05}の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。

【0066】

式（L7）中、R^{L21}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキル基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数6～20のアリール基である。前記アルキル基及びアリール基の具体例としては、R^{L05}の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。R^{L22}及びR^{L23}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、R^{L07}～R^{L16}の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。また、R^{L22}とR^{L23}とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に置換若しくは非置換のシクロペンタン環又は置換若しくは非置換のシクロヘキサン環を形成してもよい。R^{L24}は、これが結合する炭素原子と共に置換若しくは非置換のシクロペンタン環、置換若しくは非置換のシクロヘキサン環又は置換若しくは非置換のノルボルナン環を形成する2価の基である。sは、1又は2である。20

【0067】

式（L8）中、R^{L25}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキル基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数6～20のアリール基である。前記アルキル基及びアリール基の具体例としては、R^{L05}の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。R^{L26}及びR^{L27}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、R^{L07}～R^{L16}の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。また、R^{L26}とR^{L27}とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に置換若しくは非置換のシクロペンタン環又は置換若しくは非置換のシクロヘキサン環を形成してもよい。R^{L28}は、これが結合する炭素原子と共に置換若しくは非置換のシクロペンタン環、置換若しくは非置換のシクロヘキサン環又は置換若しくは非置換のノルボルナン環を形成する2価の基である。tは、1又は2である。30

【0068】

式（L9）中、R^{L29}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキル基又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数6～20のアリール基である。前記アルキル基及びアリール基の具体例としては、R^{L05}の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。R^{L30}及びR^{L31}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、R^{L07}～R^{L16}の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。また、R^{L30}とR^{L31}とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に置換若しくは非置換

10

20

30

40

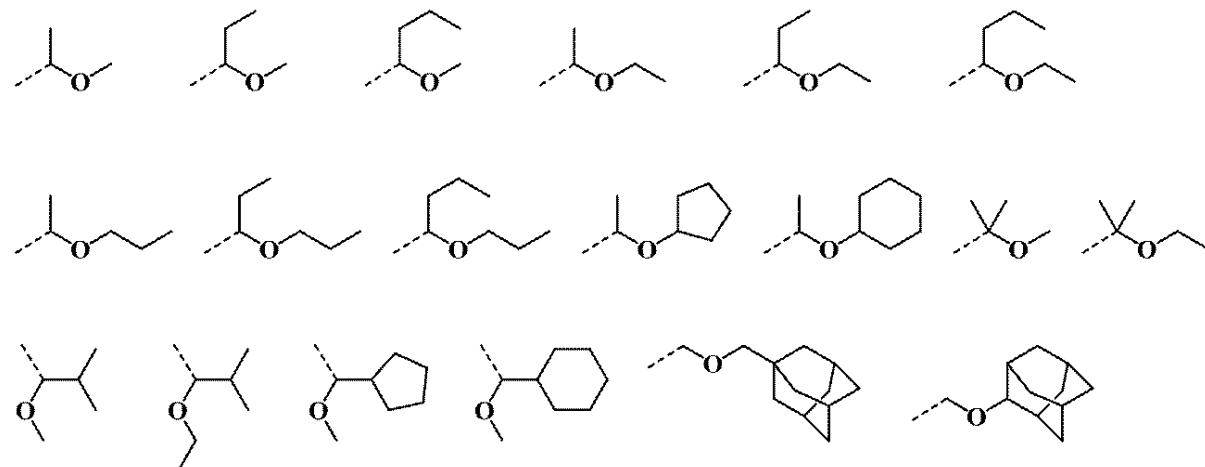
50

のシクロペンタン環又は置換若しくは非置換のシクロヘキサン環を形成してもよい。R^{L32}は、これが結合する炭素原子と共に置換若しくは非置換のシクロペンタン環、置換若しくは非置換のシクロヘキサン環又は置換若しくは非置換のノルボルナン環を形成する2価の基である。

【0069】

式(L1)で表される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化34】



10

20

(式中、破線は、結合手である。)

【0070】

式(L1)で表される酸不安定基のうち環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0071】

式(L2)で表される酸不安定基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

30

【0072】

式(L3)で表される酸不安定基としては、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-n-プロピルシクロペンチル基、1-イソプロピルシクロペンチル基、1-n-ブチルシクロペンチル基、1-sec-ブチルシクロペンチル基、1-t
e
r
t-ブチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシリシクロペンチル基、1-(4-メトキシ-n-ブチル)シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシリ基、1-エチルシクロヘキシリ基、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル基、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル基、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル基、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル基等が挙げられる。

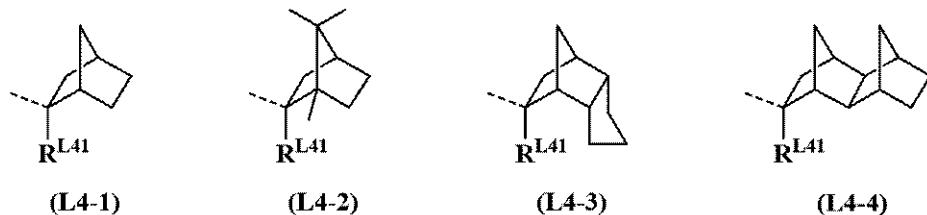
40

【0073】

式(L4)で表される酸不安定基としては、下記式(L4-1)～(L4-4)で表される基が特に好ましい。

50

【化35】



【0074】

式(L4-1)～(L4-4)中、破線は、結合位置及び結合方向を表す。R^{L41}は、それぞれ独立に、炭素数1～10の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等が挙げられる。

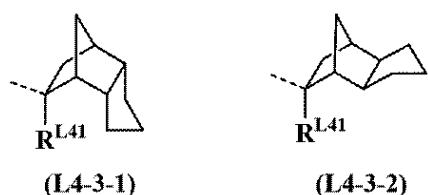
【0075】

式(L4-1)～(L4-4)で表される基には、立体異性体(エナンチオマー又はジアステレオマー)が存在し得るが、式(L4-1)～(L4-4)をもってこれらの立体異性体の全てを代表して表す。酸不安定基X^Aが式(L4)で表される基である場合は、複数の立体異性体が含まれていてもよい。

【0076】

例えば、式(L4-3)は、下記式(L4-3-1)及び(L4-3-2)で表される基から選ばれる1種又は2種の混合物を代表して表すものとする。

【化36】

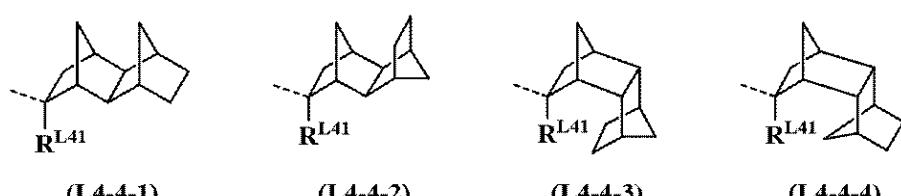


(式中、R^{L41}は、前記と同じ。破線は、結合位置及び結合方向を表す。)

【0077】

また、式(L4-4)は、下記式(L4-4-1)～(L4-4-4)で表される基から選ばれる1種又は2種以上の混合物を代表して表すものとする。

【化37】



(式中、R^{L41}は、前記と同じ。破線は、結合位置及び結合方向を表す。)

【0078】

式(L4-1)～(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)～(L4-4-4)は、それらのエナンチオマー及びエナンチオマーの混合物をも代表して表すものとする。

【0079】

なお、式(L4-1)～(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)～(L4-4-4)の結合方向が、それぞれビシクロ[2.2.1]ヘプタン環に対してexo側であることによって、酸触媒脱離反応における高反応性が実現される

10

20

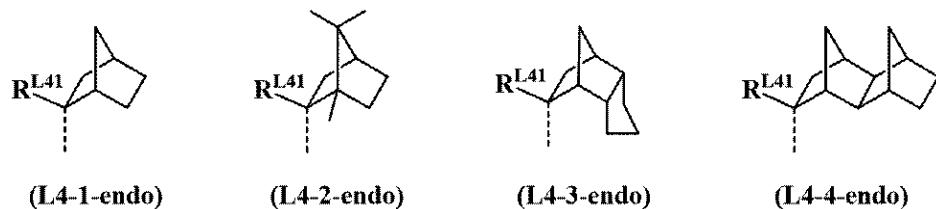
30

40

50

(特開2000-336121号公報参照)。ビシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有する3級exo-アルキル基を置換基とするモノマーの製造において、下記式(L4-1-endo)～(L4-4-endο)で表されるendo-アルキル基で置換されたモノマーを含む場合があるが、良好な反応性の実現のためにはexo比率が50モル%以上であることが好ましく、exo比率が80モル%以上であることが更に好ましい。

【化38】

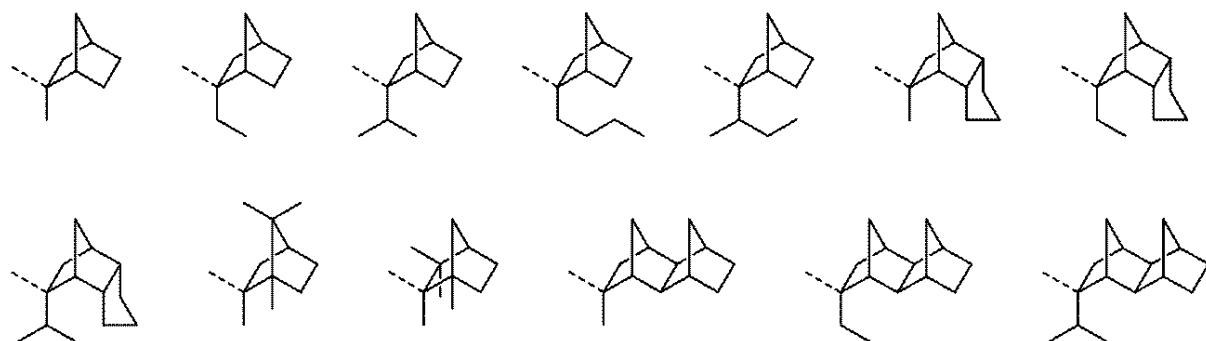


(式中、R^{L41}は、前記と同じ。破線は、結合位置及び結合方向を表す。)

【0080】

式(L4)で表される酸不安定基としては、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

【化39】

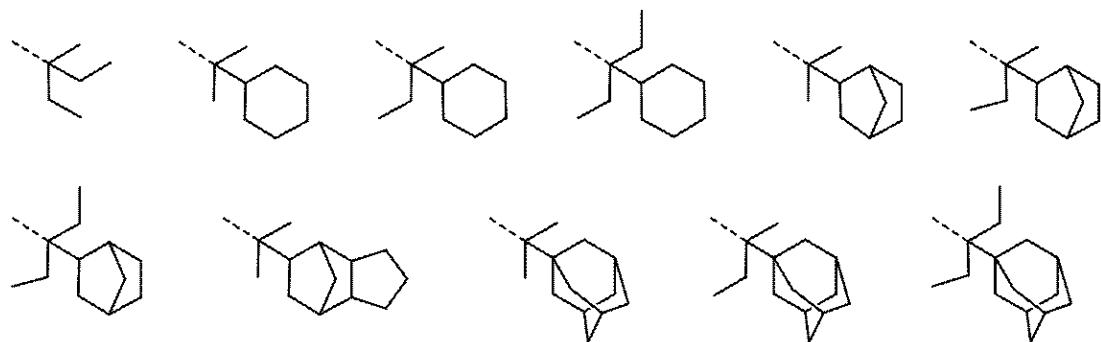


(式中、破線は、結合位置及び結合方向を表す。)

【0081】

式(L5)で表される酸不安定基としては、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

【化40】

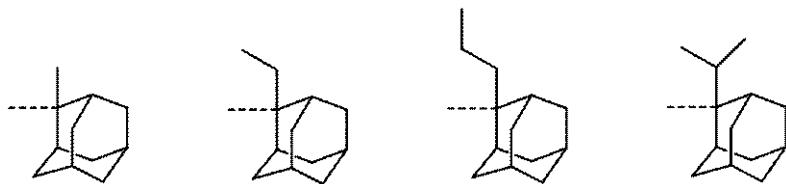


(式中、破線は、結合手である。)

【0082】

式(L6)で表される酸不安定基としては、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

【化41】



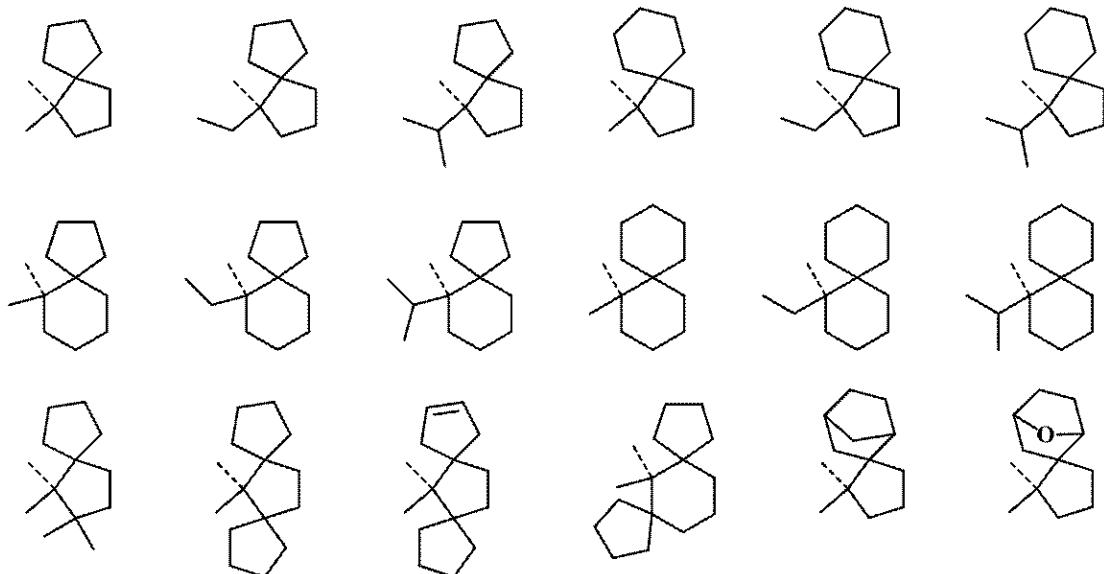
(式中、破線は、結合手である。)

【0083】

式(L7)で表される酸不安定基としては、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【化42】



20

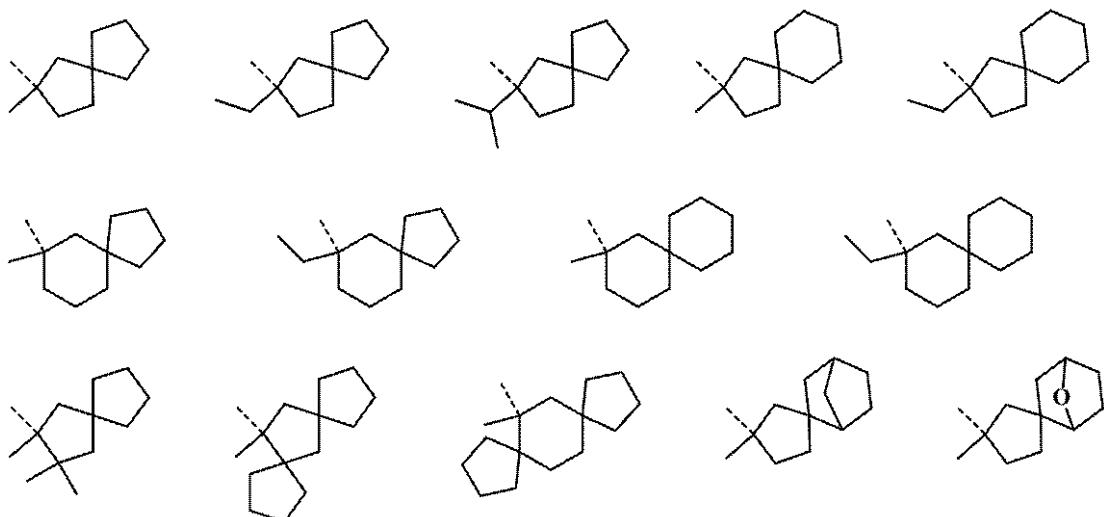
(式中、破線は、結合手である。)

【0084】

式(L8)で表される酸不安定基としては、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【化43】



40

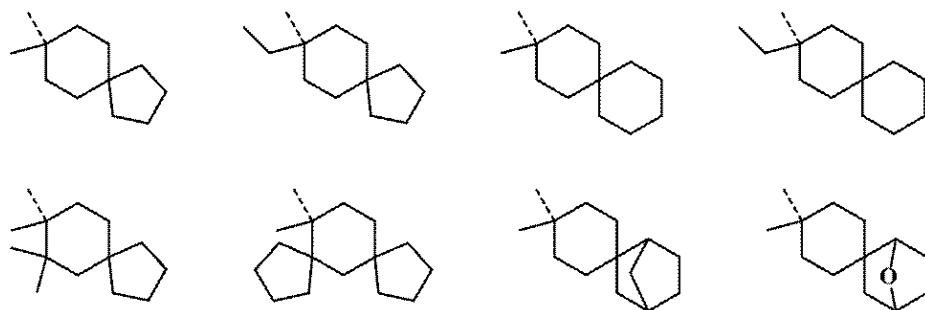
(式中、破線は、結合手である。)

【0085】

50

式(L9)で表される酸不安定基としては、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

【化44】



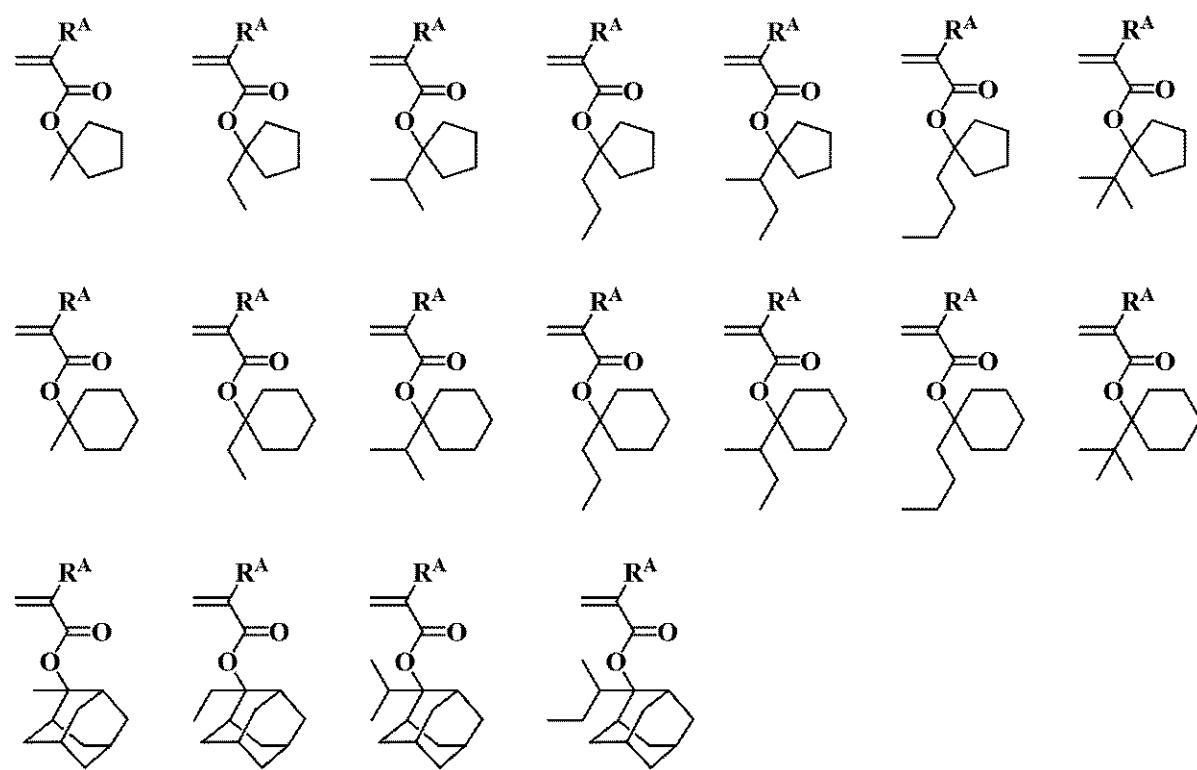
10

(式中、破線は、結合手である。)

【0086】

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は前記と同じである。

【化45】



20

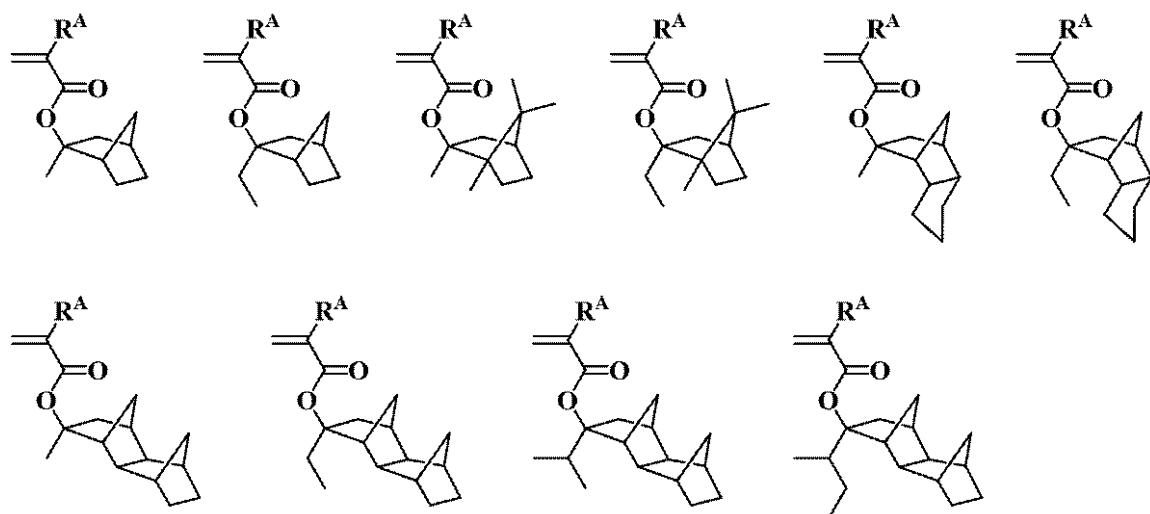
30

40

【0087】

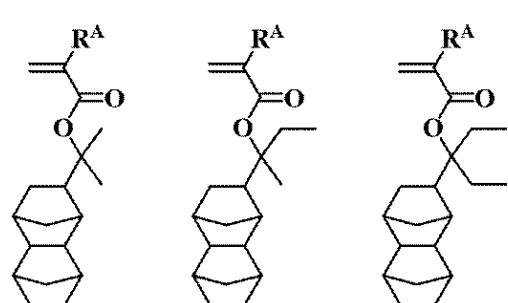
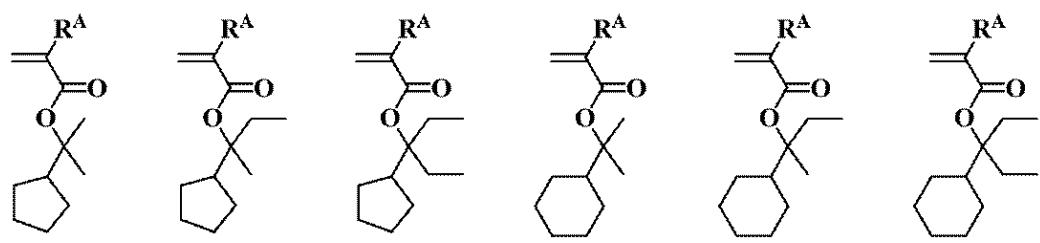
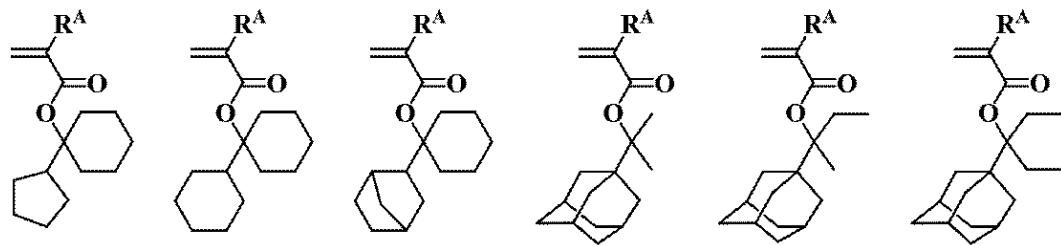
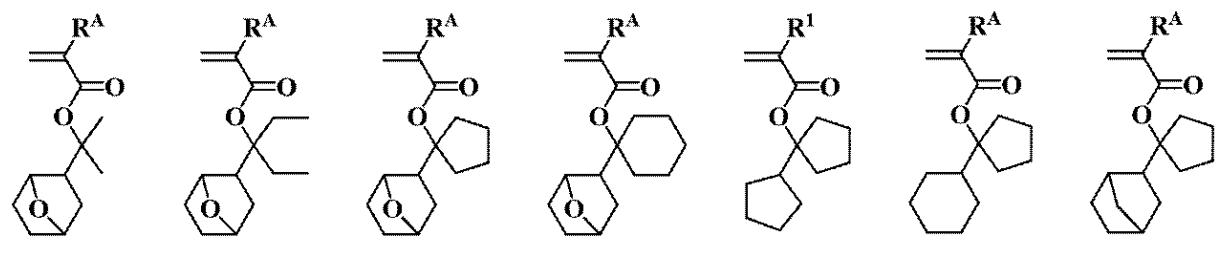
50

【化 4 6】



【0 0 8 8】

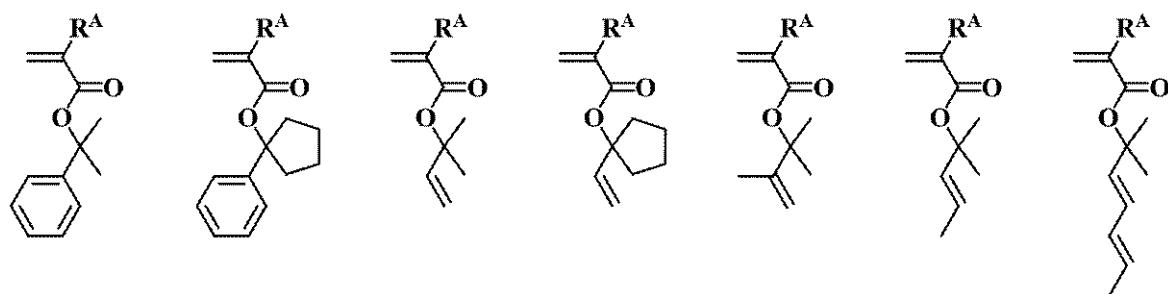
【化 4 7】



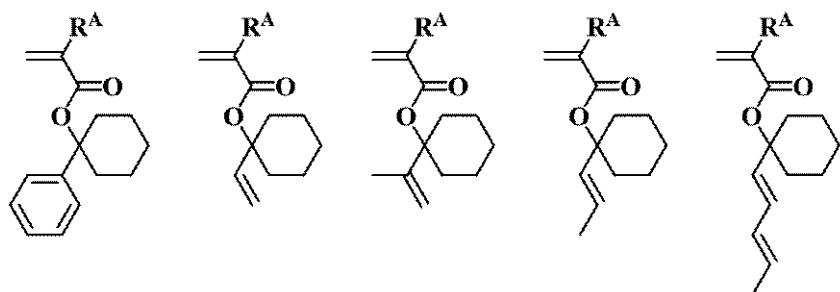
【0 0 8 9】

50

【化48】



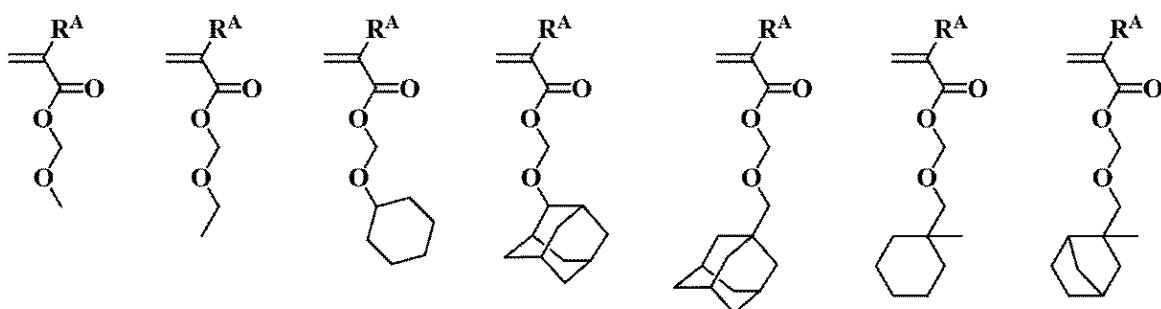
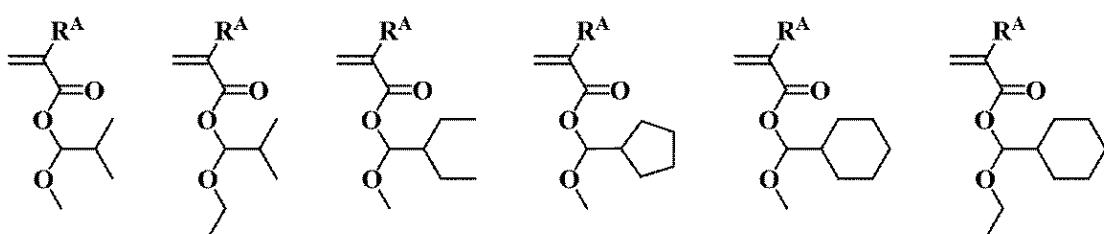
10



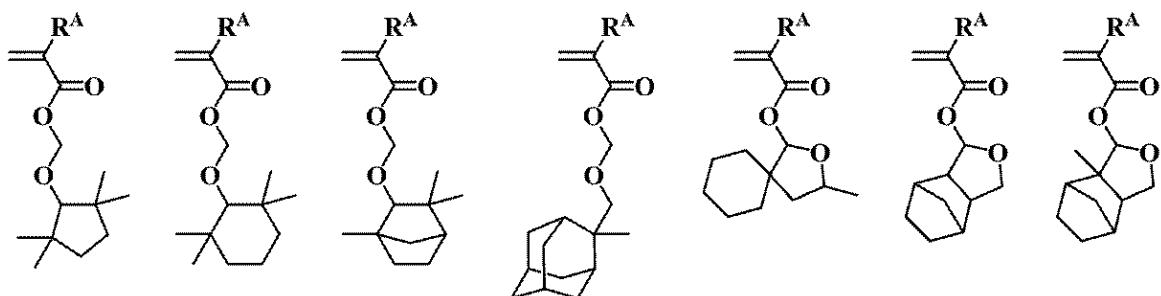
【0090】

【化49】

20



30



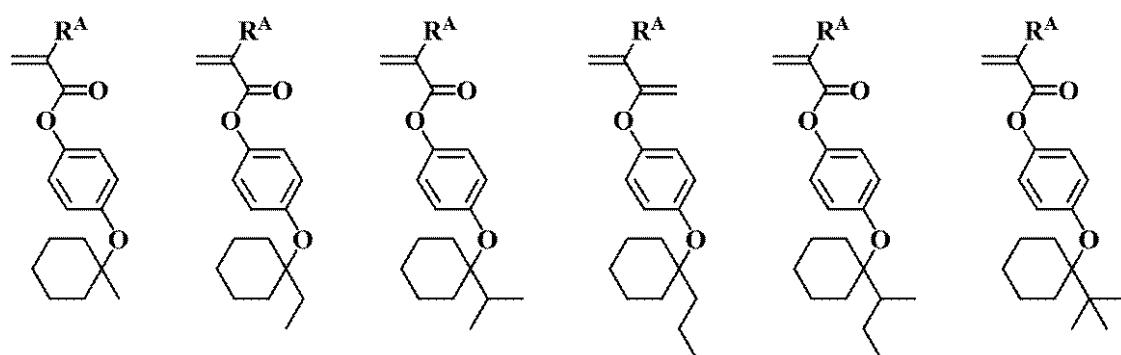
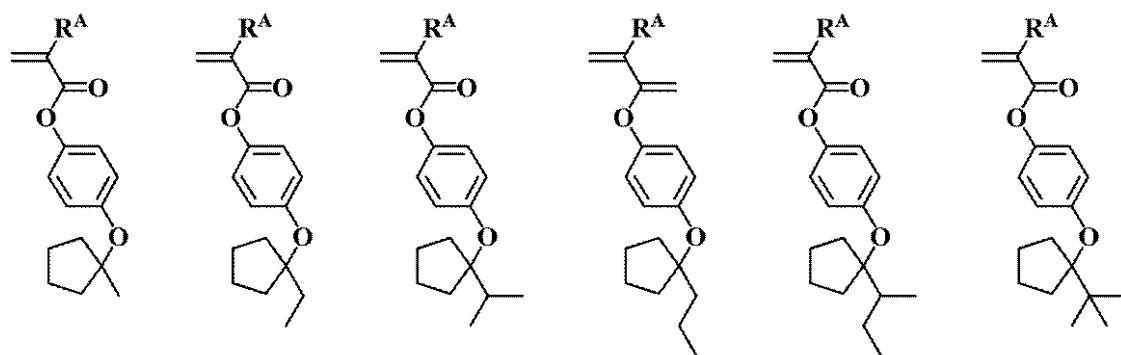
40

【0091】

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は前記と同じである。

50

【化 5 0】



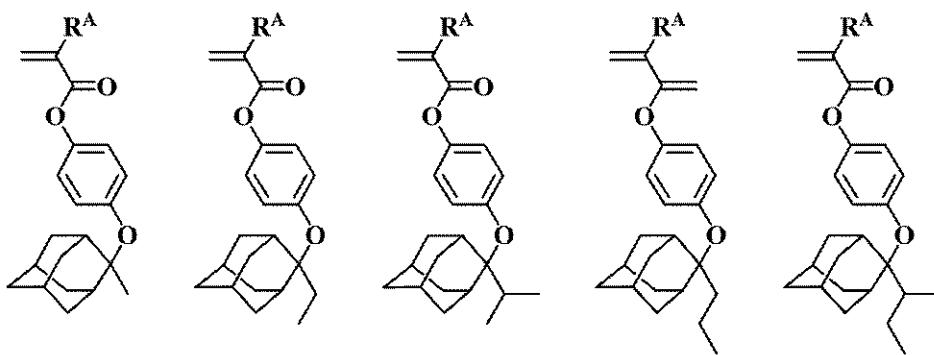
【0 0 9 2】

30

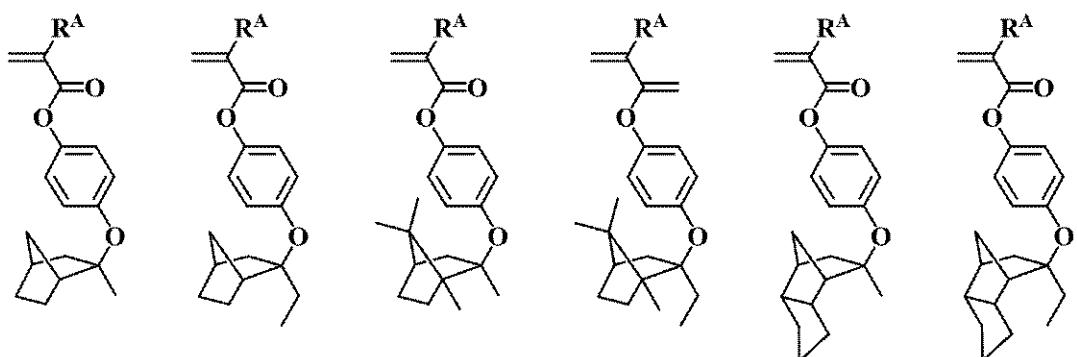
40

50

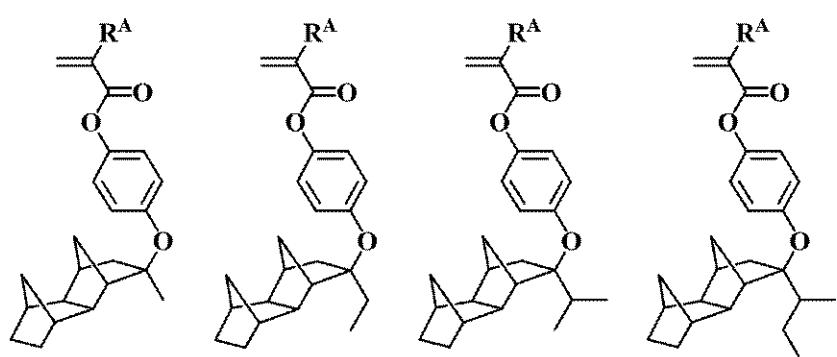
【化 5 1】



10



20



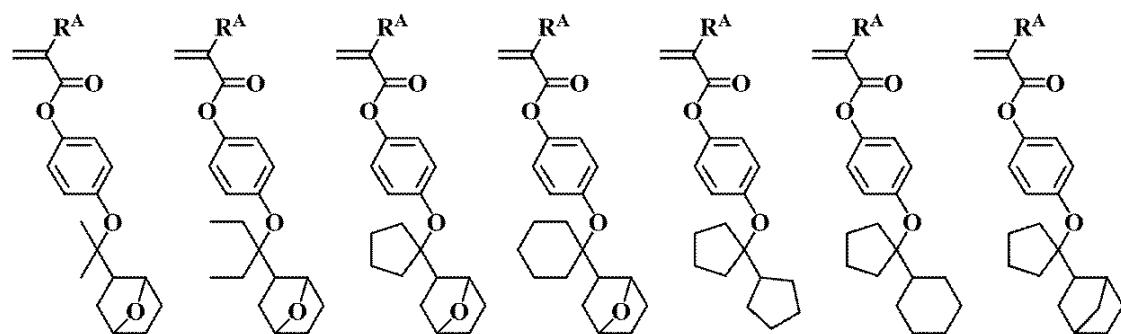
30

【0093】

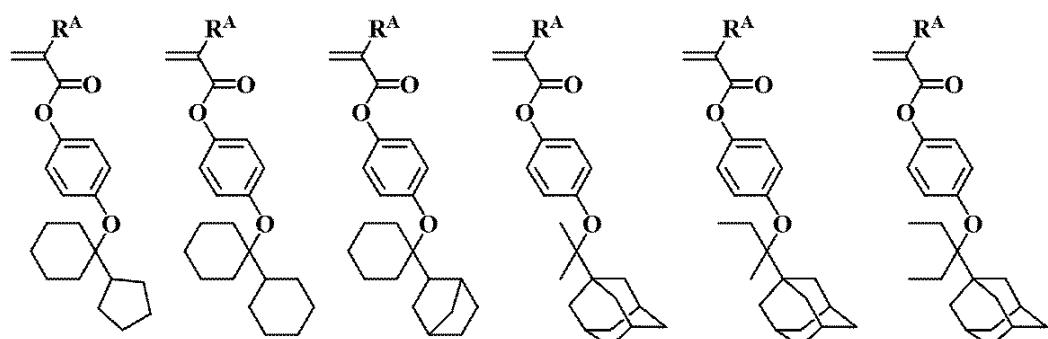
40

50

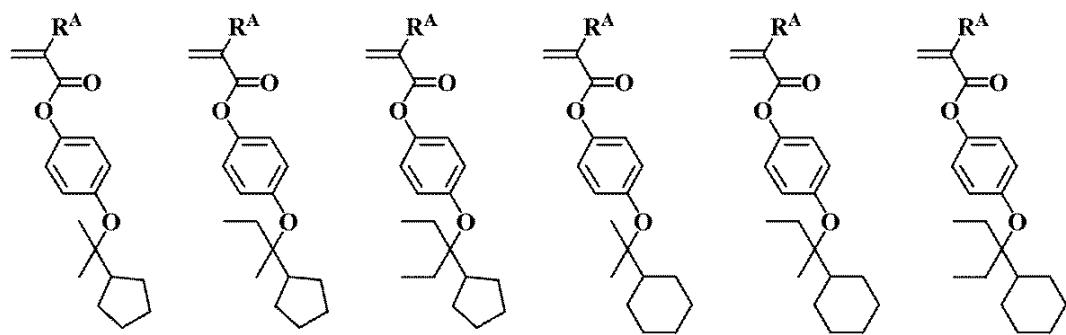
【化 5 2】



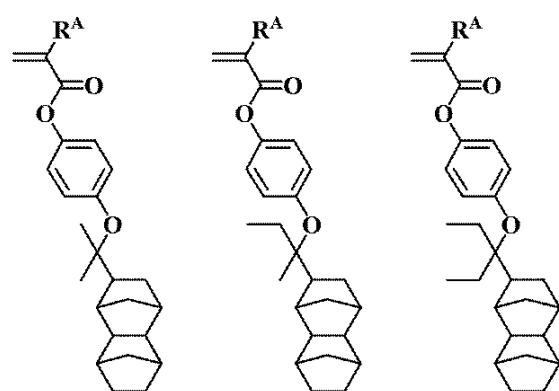
10



20



30

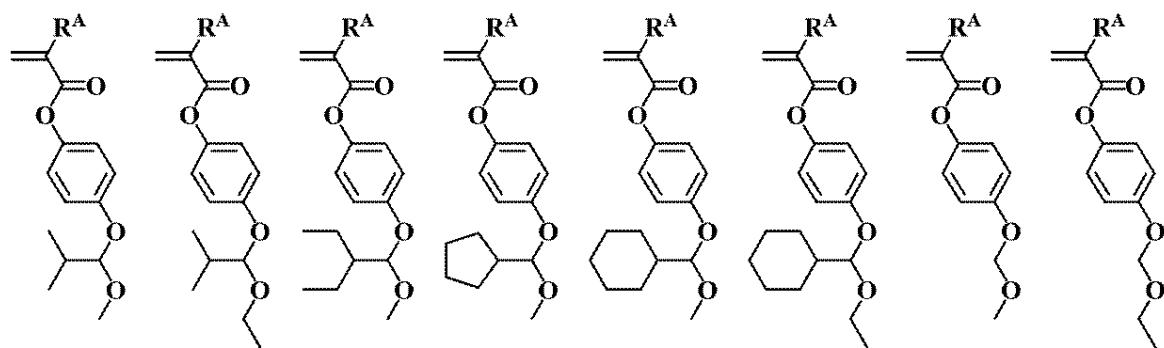


40

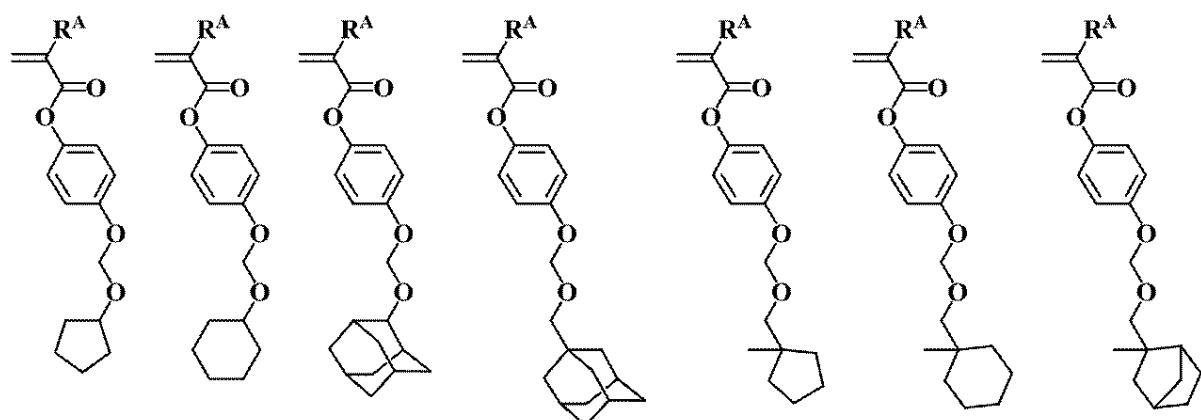
【 0 0 9 4 】

50

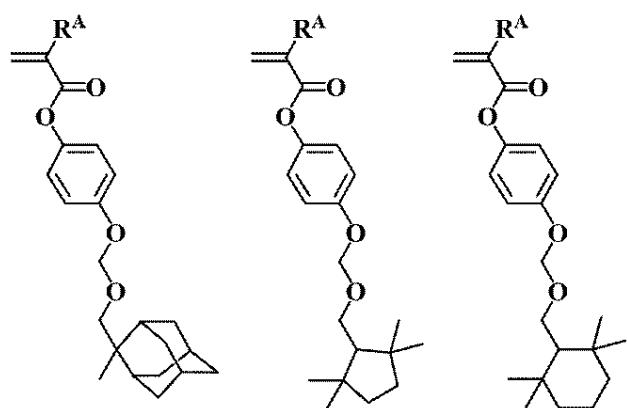
【化 5 3】



10



20



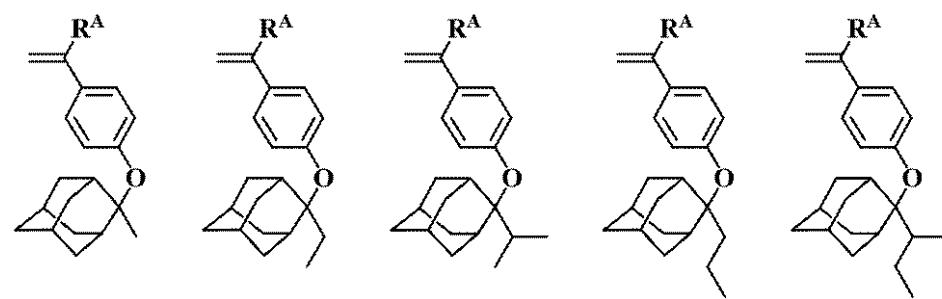
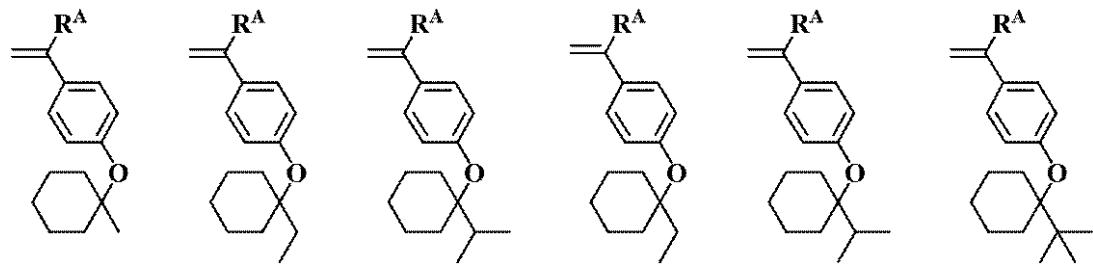
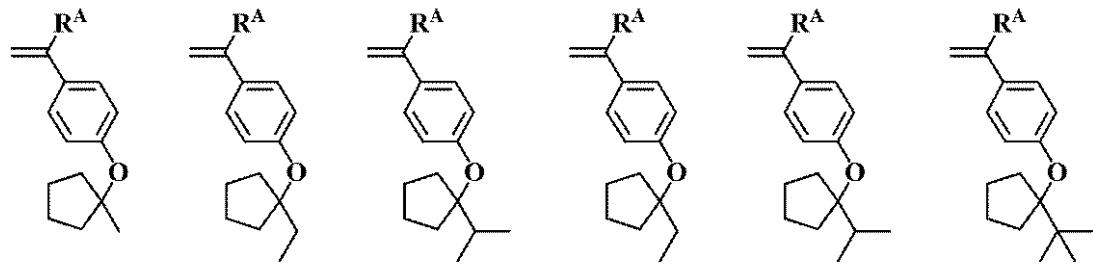
30

【0095】

40

50

【化 5 4】

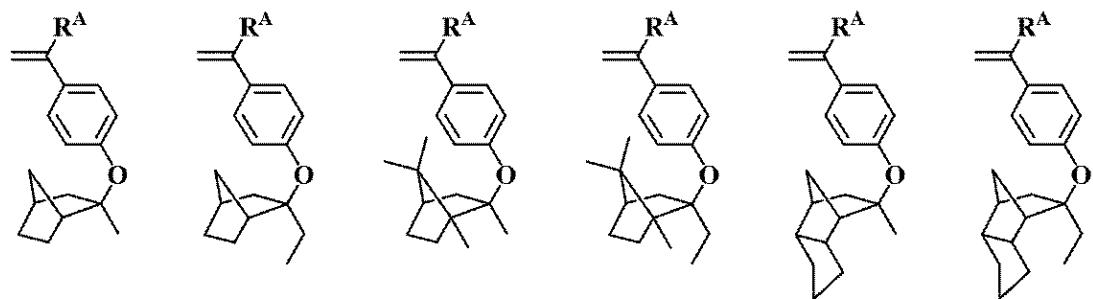


10

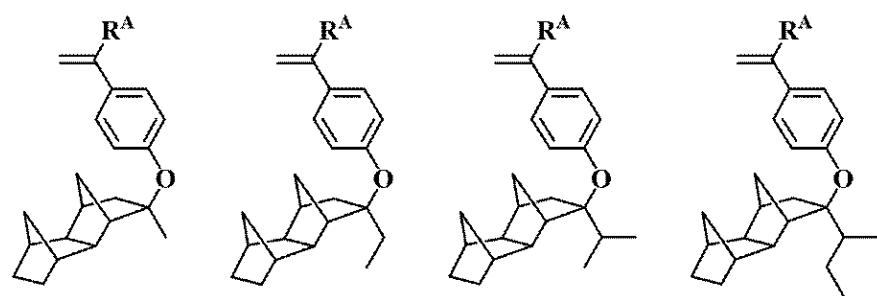
20

【0 0 9 6】

【化 5 5】



30

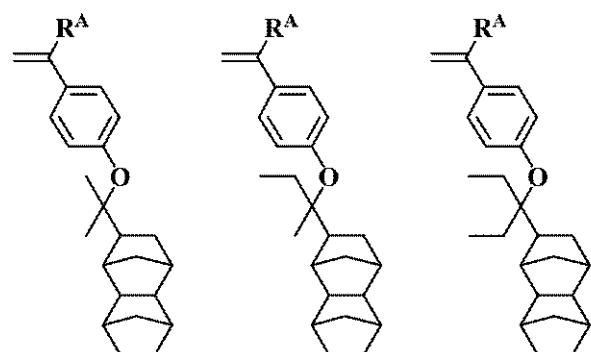
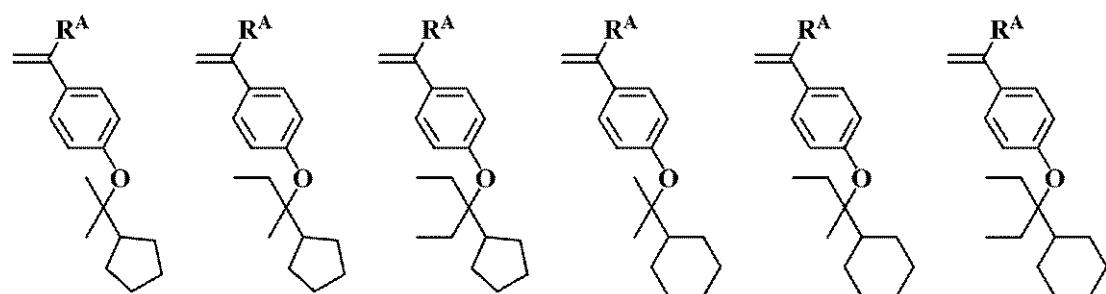
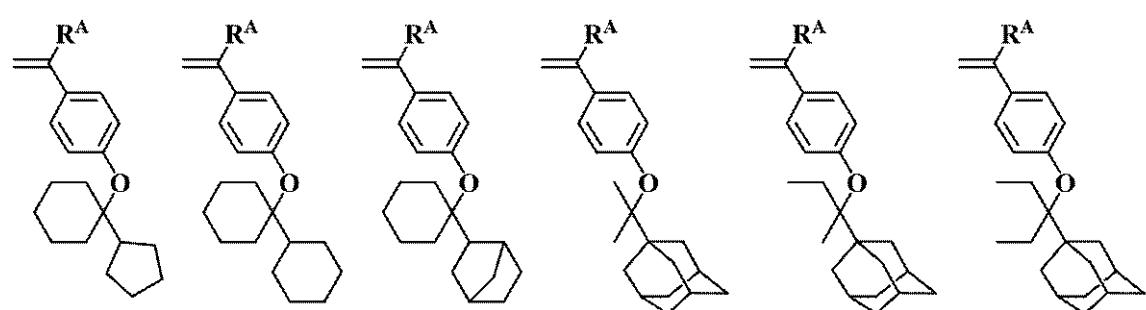
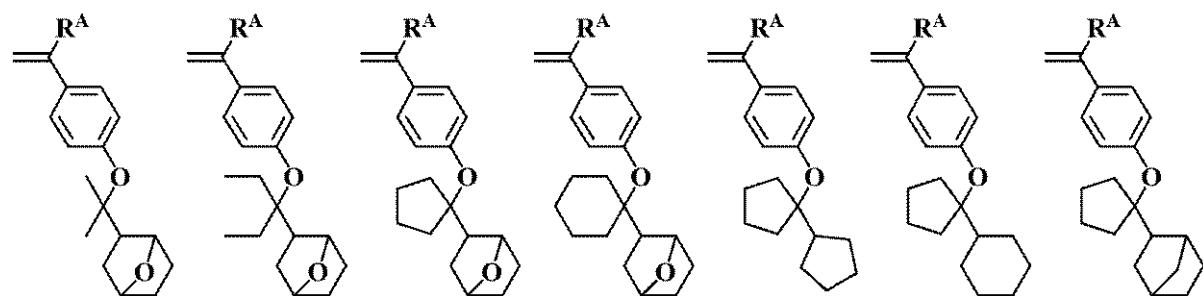


40

【0 0 9 7】

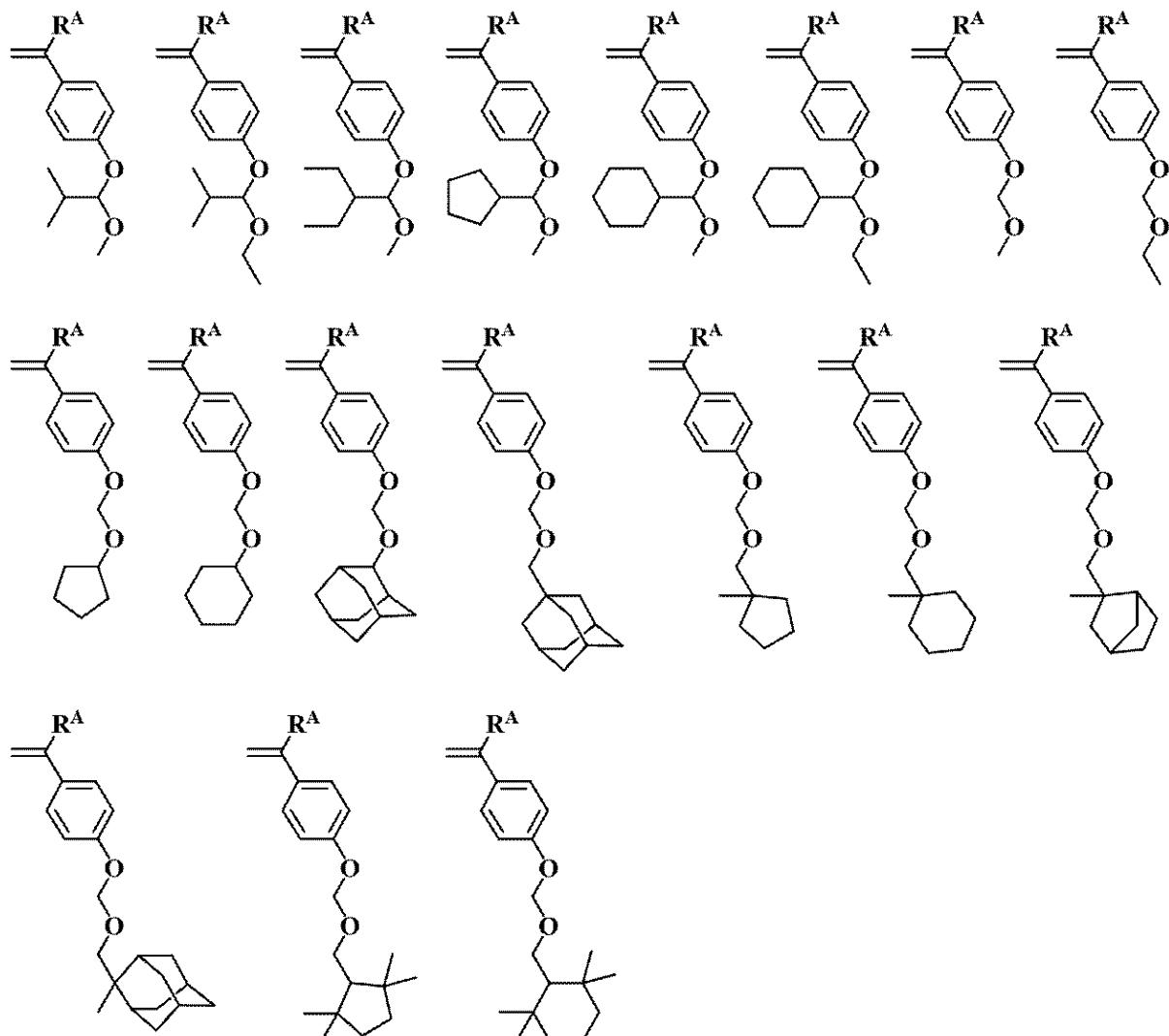
50

【化 5 6】



【0098】

【化 5 7】



【0099】

また、 X^A で表される酸不安定基のうち、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、及び炭素数4～20のオキソアルキル基としては、それぞれ R^{L04} の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。

【0100】

繰り返し単位Bは、アルカリ水溶液との親和性が高い炭素数1～20のフルオロアルコール含有置換基を有する。これらフルオロアルコール含有単位の好適な例として、特開2007-297590号公報、特開2008-1111103号公報、特開2008-122932号公報及び特開2012-128067号公報に記載されている、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基、2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルオキソラン構造等を含む繰り返し単位が挙げられる。

【0101】

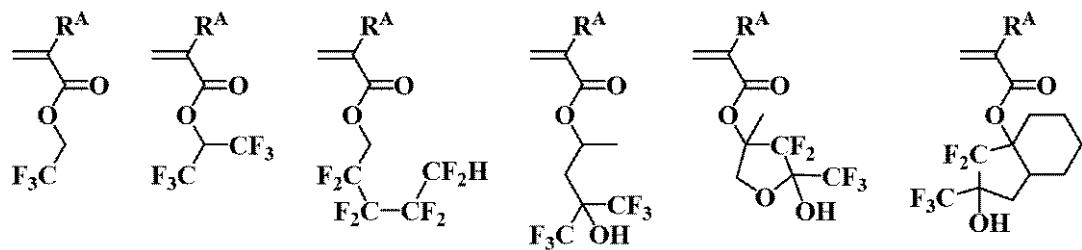
また、フルオロアルコールをアシリル基や酸不安定基で保護しておき、アルカリ水溶液の現像液による加水分解や、露光後の酸による脱保護によって式(B)に対応するフルオロアルコール含有単位を発生させることもできる。この場合、好適な繰り返し単位としては、特開2012-128067号公報の段落[0036]～[0040]に記載されたものや、同公報の段落[0041]中の式(2a)、(2b)及び(2f)で表されるもの等が挙げられる。

【0102】

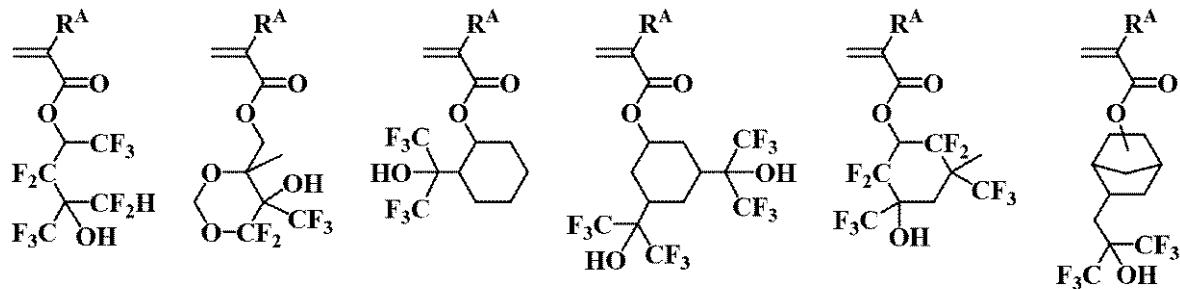
繰り返し単位Bを与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに

限定されない。なお、下記式中、R^Aは前記と同じである。

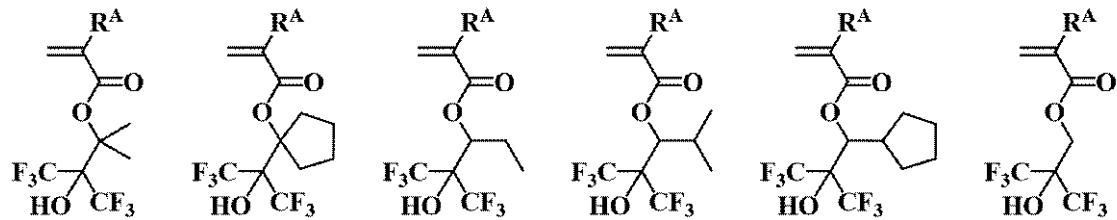
【化58】



10



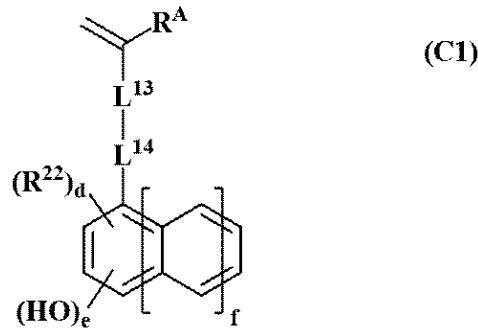
20



【0103】

繰り返し単位Cはフェノール性ヒドロキシ基を有する単位であって、例えば、下記式(C1)で表されるモノマーに由来するものが挙げられる。

【化59】



30

【0104】

式(C1)中、R^Aは、前記と同じである。R²²は、それぞれ独立に、水素原子、又はエーテル結合若しくはカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～6のアルキル基である。L¹³は、単結合、カルボニルオキシ基又はアミド基である。L¹⁴は、単結合、又はエーテル結合若しくはカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～7のアルカンジイル基である。dは、d = 5 + 2f - eを満たす整数である。eは、1～5の整数である。fは、0～2の整数である。

【0105】

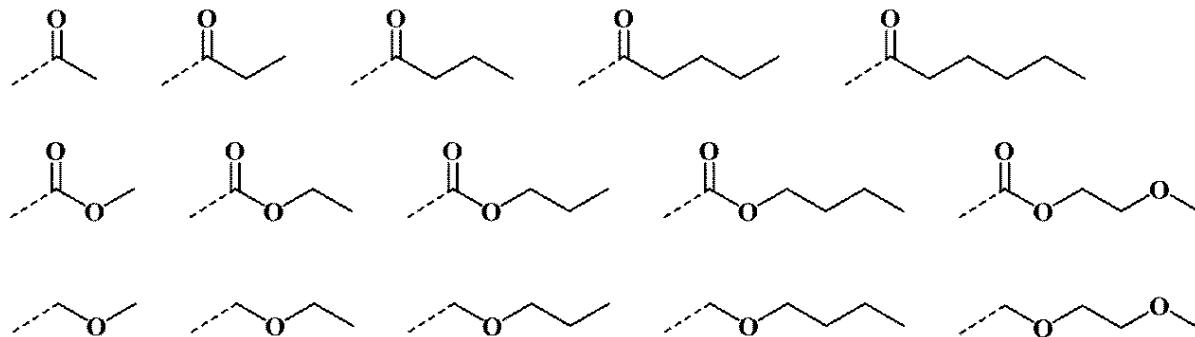
R²²で表されるエーテル結合又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s

40

50

e c - プチル基、t e r t - プチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基や、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 6 0】



10

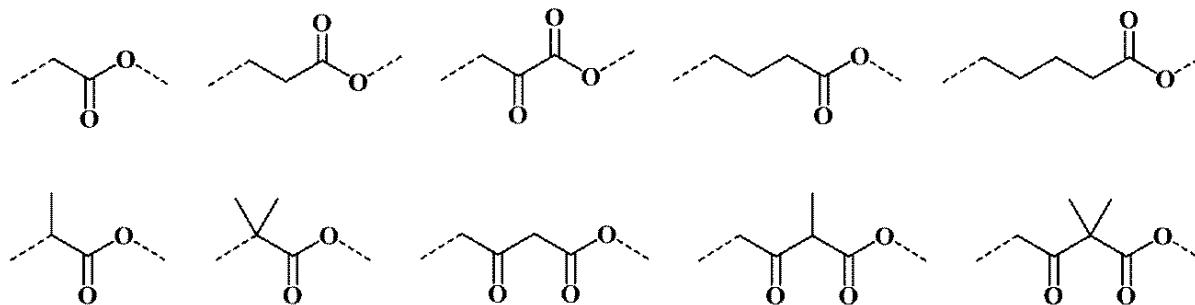
(式中、破線は、結合手である。)

【0 1 0 6】

L^{14} で表されるエーテル結合又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～7のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基や、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【化 6 1】



30

(式中、破線は、結合手である。)

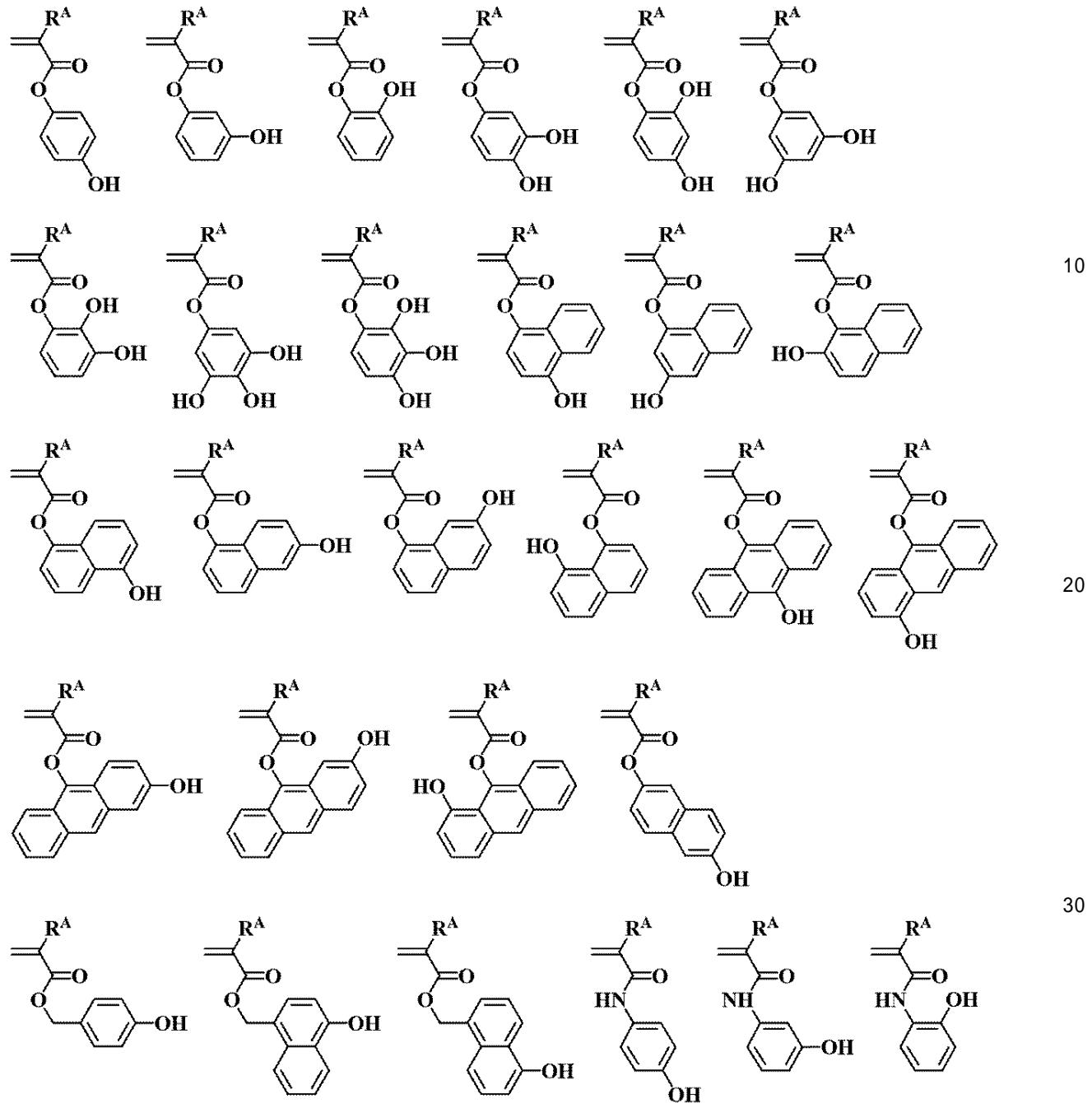
【0 1 0 7】

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。

40

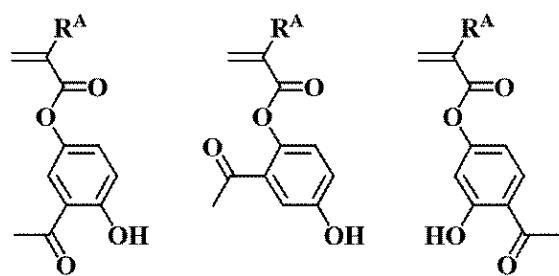
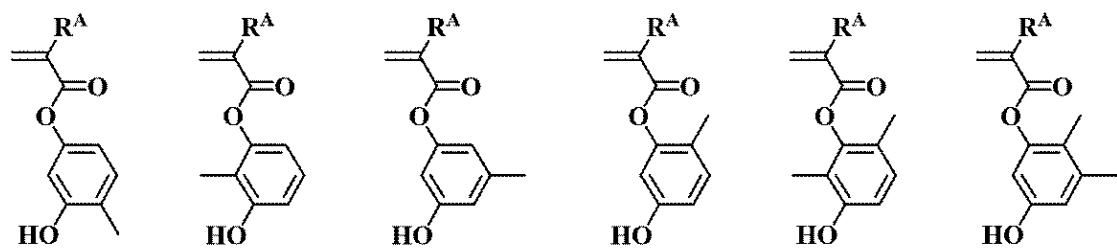
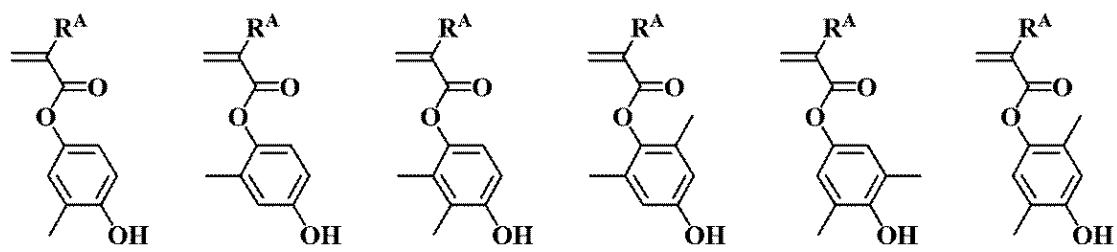
50

【化 6 2】



【0 1 0 8】

【化 6 3】

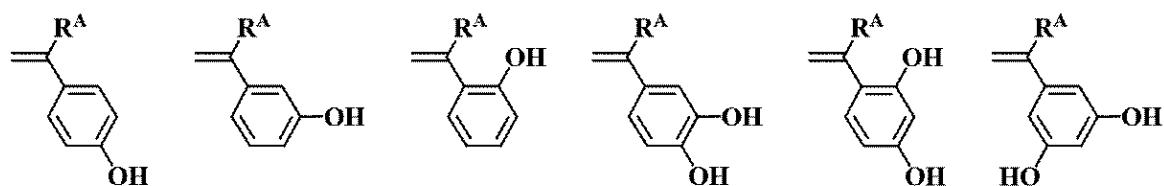


10

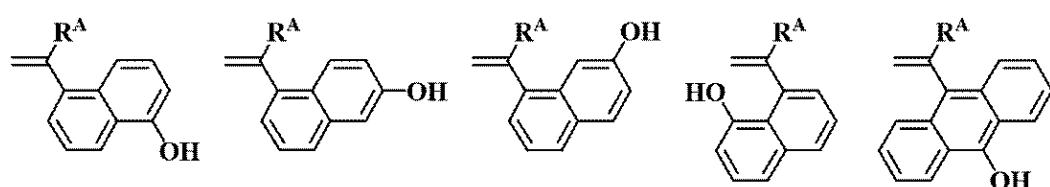
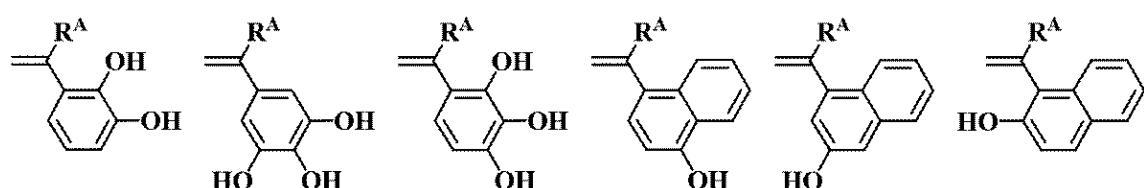
20

【0 1 0 9】

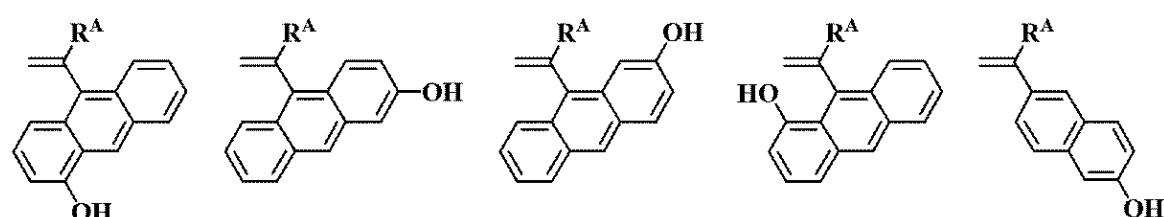
【化 6 4】



30



40

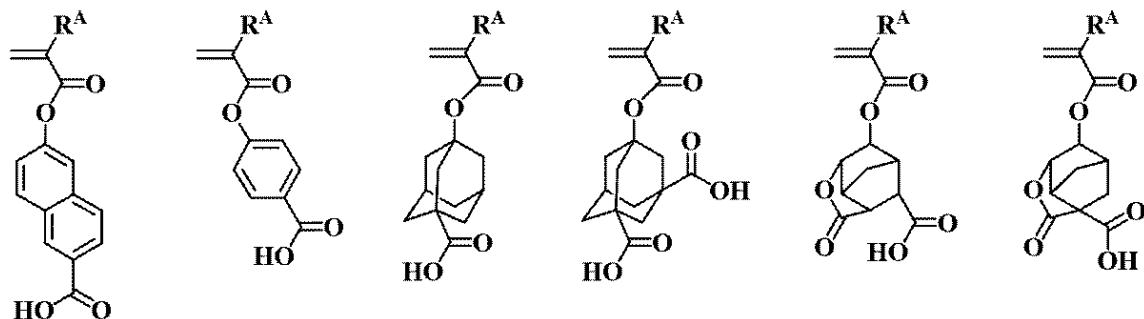


50

【0110】

繰り返し単位Dはカルボキシ基を有する単位であって、例えば、下記式で表されるモノマーに由来するものが挙げられる。なお、下記式中、R^Aは前記と同じである。

【化65】



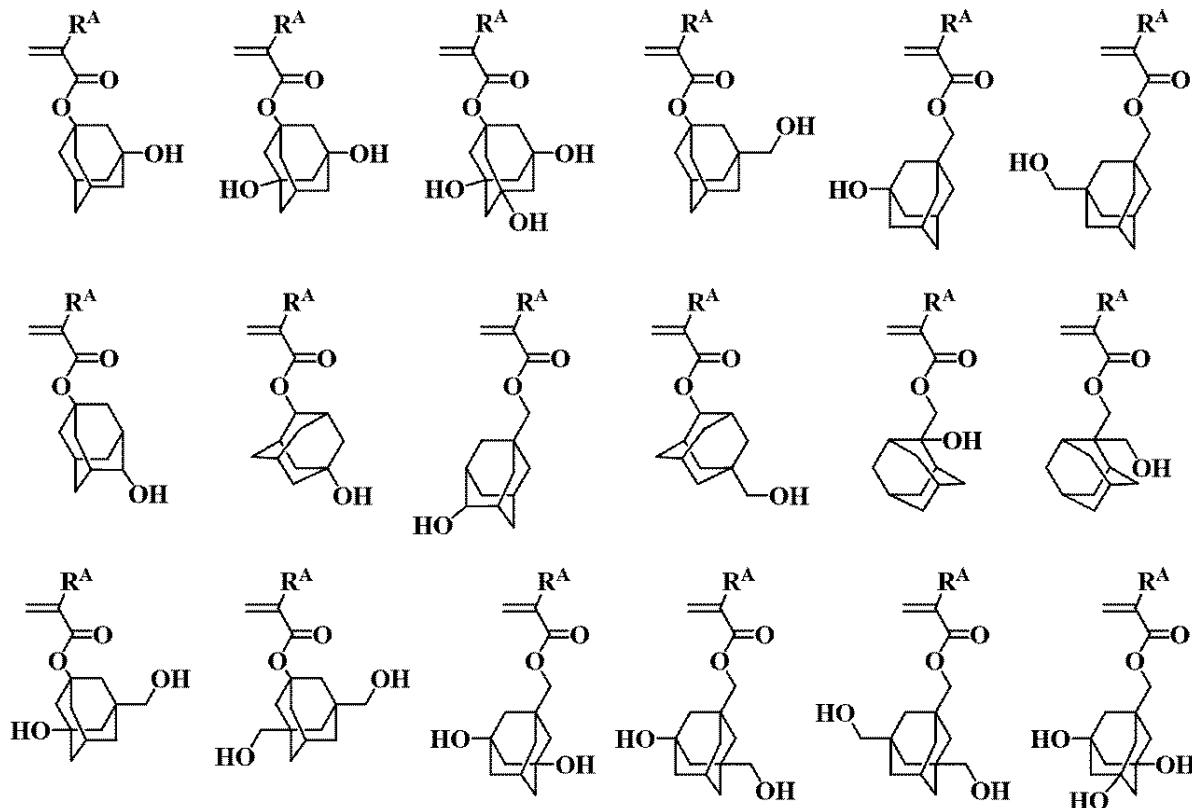
10

【0111】

繰り返し単位Eは、ラクトン骨格、スルトン骨格、カーボネート骨格、環状エーテル骨格、酸無水物骨格、アルコール性ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホンアミド基又はカルバモイル基を含む単位である。繰り返し単位Eを与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^Aは前記と同じであり、Meはメチル基である。

20

【化66】



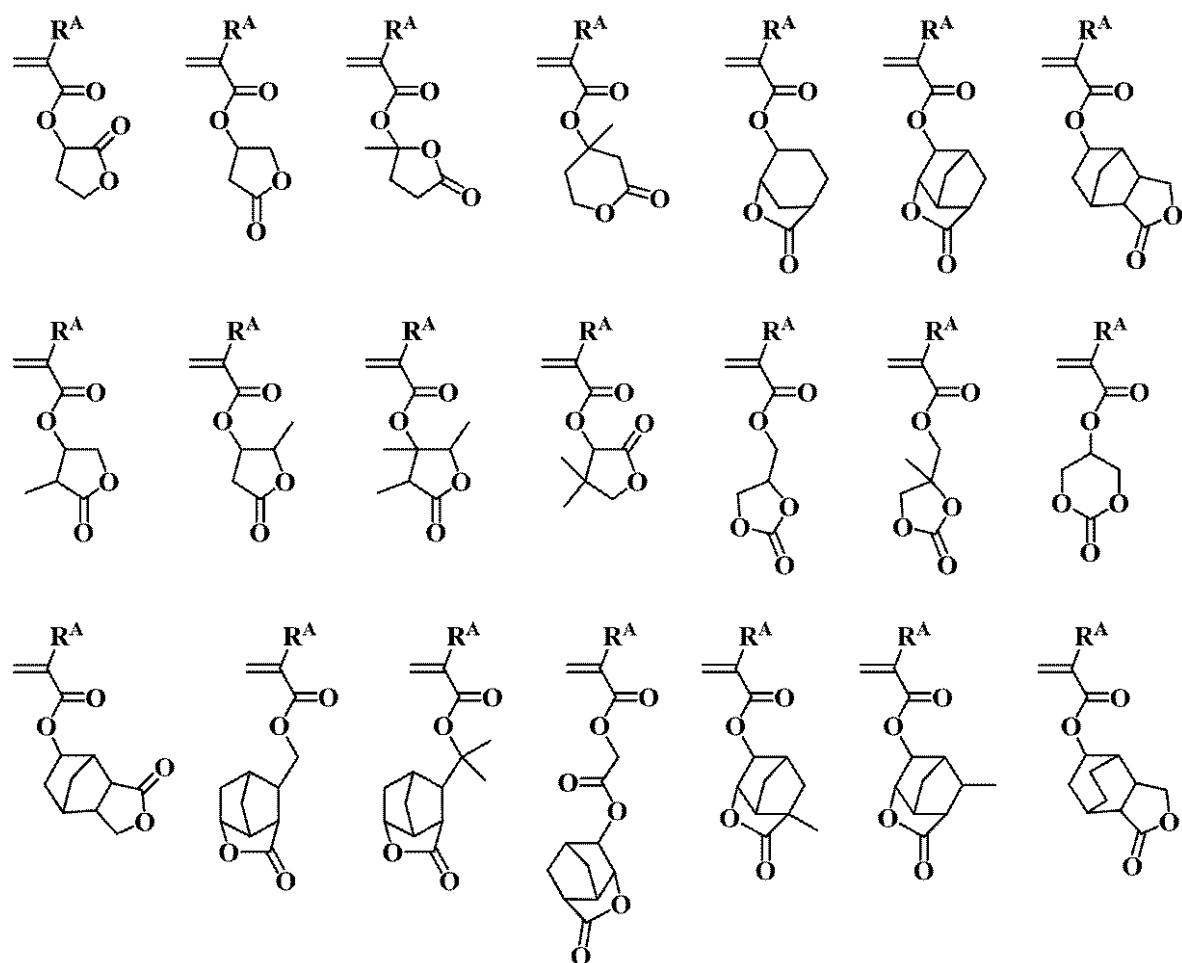
30

40

【0112】

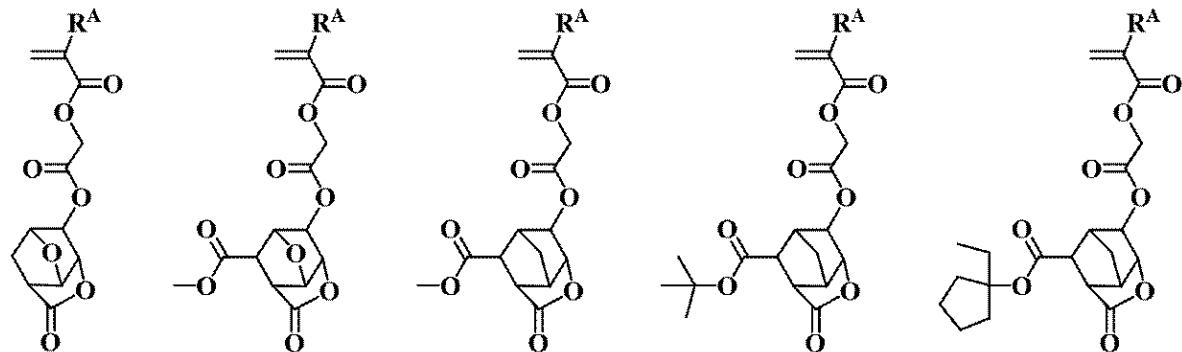
50

【化 6 7】

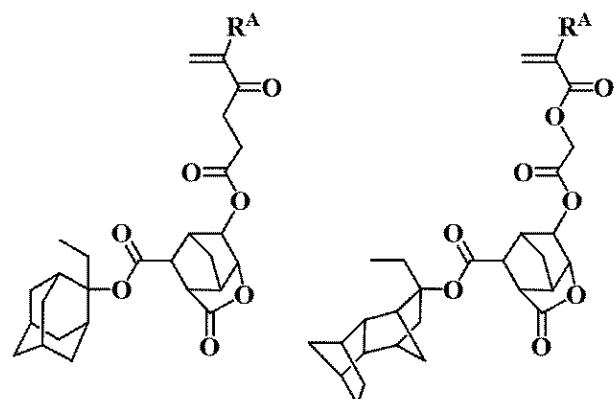


【0 1 1 3】

【化 6 8】



10



20

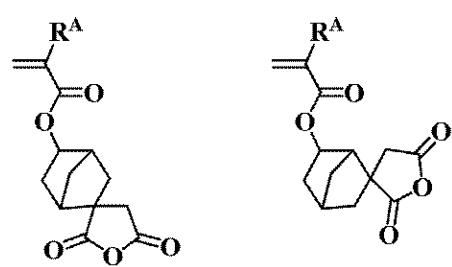
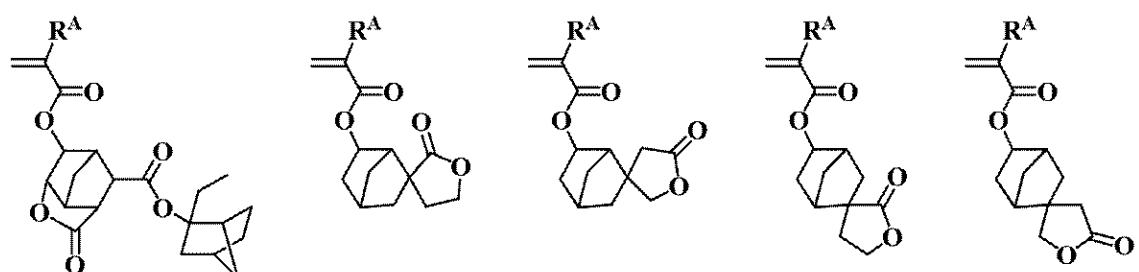
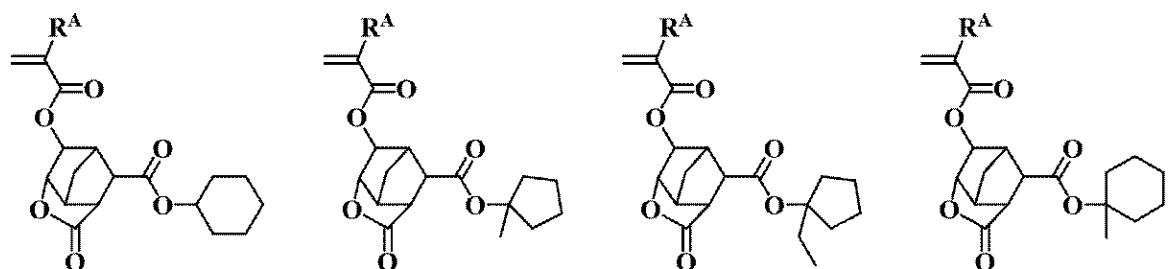
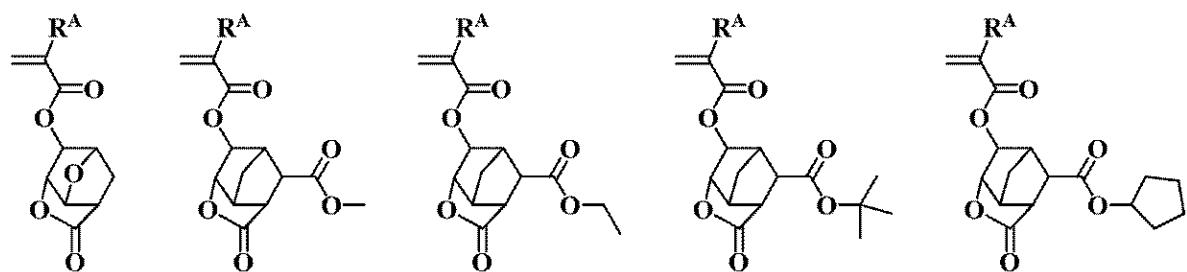
【 0 1 1 4 】

30

40

50

【化 6 9】



【 0 1 1 5 】

10

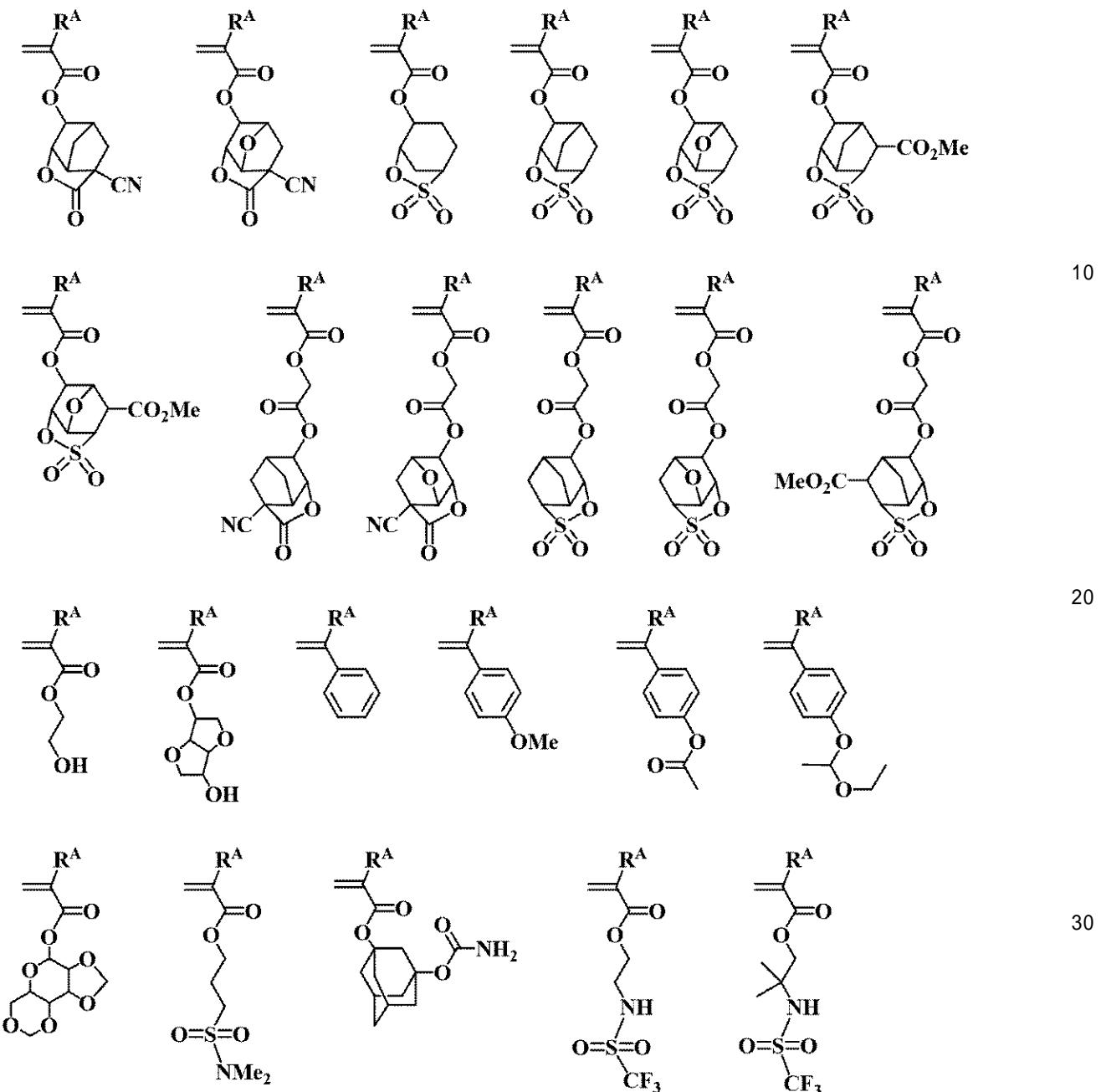
20

30

40

50

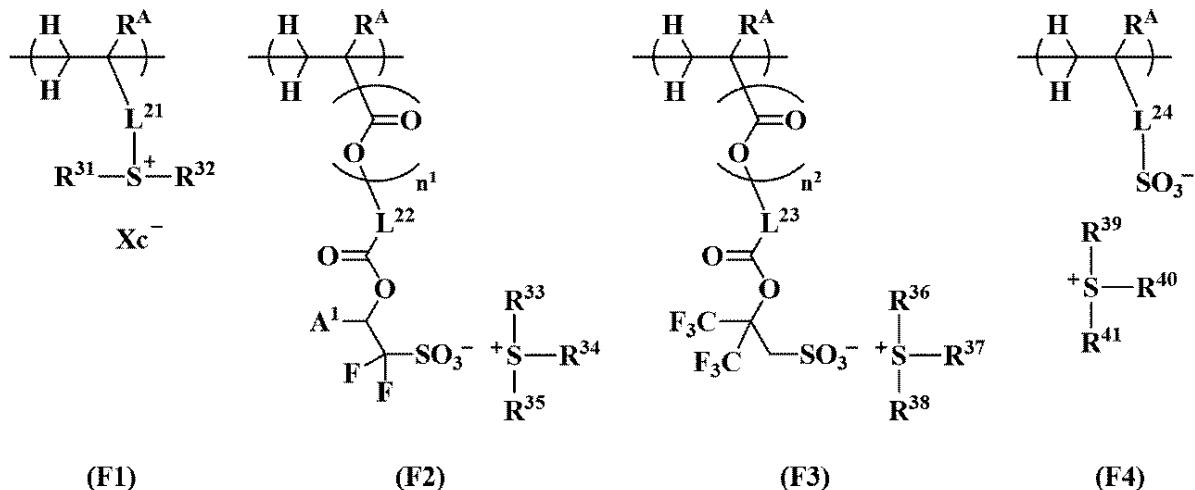
【化70】



【0116】

前記ベースポリマーは、更に、下記式(F1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位F1ともいう。)、下記式(F2)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位F2ともいう。)、下記式(F3)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位F3ともいう。)、及び下記式(F4)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位F4ともいう。)から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

【化 7 1】



10

【 0 1 1 7 】

式(F1)～(F4)中、R^Aは、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。L²¹は、単結合、フェニレン基、-O-L^{21A}-、-C(=O)-O-L^{21A}-又は-C(=O)-NH-L^{21A}-である。L^{21A}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、炭素数1～20のアルカンジイル基、炭素数2～20のアルケンジイル基、又はフェニレン基である。L²²及びL²³は、それぞれ独立に、単結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。L²⁴は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-L^{24A}-、-C(=O)-O-L^{24A}又は-C(=O)-NH-L^{24A}-である。L^{24A}は、置換されていてもよいフェニレン基である。

20

【 0 1 1 8 】

L^{21A} で表されるアルカンジイル基は、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、メチレン基、エタン-1,1-ジイル基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-2,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,3-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、シクロヘンタン-1,2-ジイル基、シクロヘンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基等が挙げられる。また、 L^{21A} で表されるアルケンジイル基は、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、エテン-1,2-ジイル基、1-プロパン-1,3-ジイル基、2-ブテン-1,4-ジイル基、1-メチル-1-ブテン-1,4-ジイル基、2-シクロヘキセン-1,4-ジイル基等が挙げられる。

30

〔 0 1 1 9 〕

L^{22} 及び L^{23} で表される2価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、前述したアルカンジイル基やアルケンジイル基が挙げられる。

40

【 0 1 2 0 】

式(F1)～(F4)中、R³¹～R⁴¹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1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシリル基、シクロヘキシリルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の1価飽和環式脂肪族炭化水素基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；シクロヘキセニル基等の1価不飽和環式脂肪族炭化水素基、フェニル基、ナ

50

フチル基等のアリール基；チエニル基等のヘテロアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらのうち、アリール基が好ましい。また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が酸素原子、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、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。

【0121】

L²¹、R³¹及びR³²のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、R³³、R³⁴及びR³⁵のうちのいずれか2つ、R³⁶、R³⁷及びR³⁸のうちのいずれか2つ、又はR³⁹、R⁴⁰及びR⁴¹のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

10

【0122】

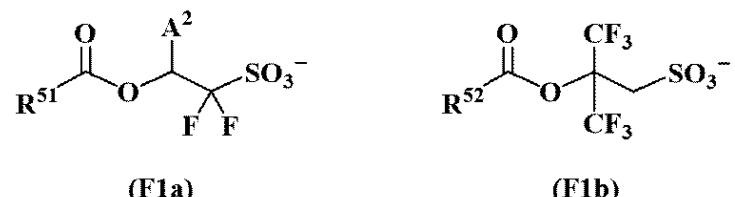
式(F1)中、Xc⁻は、非求核性対向イオンである。前記非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン；トリフレートイオン、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネートイオン、ノナフルオロブタンスルホネートイオン等のフルオロアルキルスルホネートイオン；トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリールスルホネートイオン；メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルキルスルホネートイオン；ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パフルオロブチルスルホニル)イミドイオン等のイミド酸イオン；トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドイオン、トリス(パフルオロエチルスルホニル)メチドイオン等のメチド酸イオン等が挙げられる。

20

【0123】

更に、Xc⁻で表される非求核性対向イオンとして、下記式(F1a)又は(F1b)で表されるアニオンが挙げられる。

【化72】



30

【0124】

式(F1a)及び(F1b)中、R⁵¹及びR⁵²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1~40の1価炭化水素基である。A²は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。前記炭素数1~40の1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

40

【0125】

式(F2)中、A¹は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。式(F2)中のアニオンの具体的な構造としては、特開2014-177407号公報の段落[0021]~[0026]に記載のものが挙げられる。また、A¹が水素原子の場合のアニオンの具体的な構造としては、特開2010-116550号公報の段落[0021]~[0028]に記載のもの、A¹がトリフルオロメチル基の場合のアニオンの具体的な構造としては、特開2010-77404号公報の段落[0021]~[0027]に記載のものが挙げられる。

【0126】

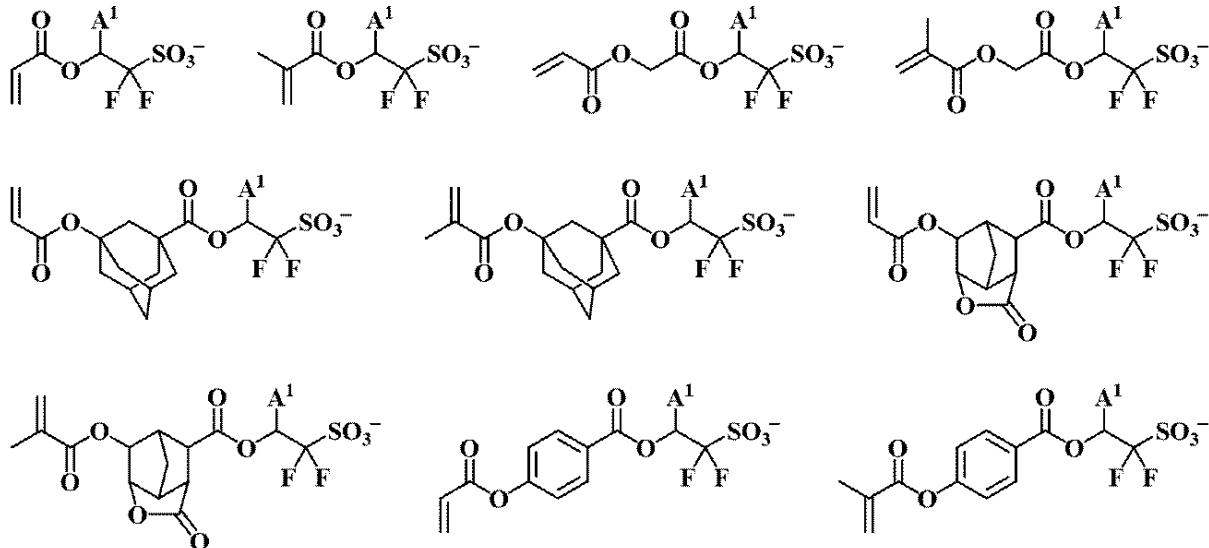
50

式(F3)中のアニオンの具体的な構造としては、式(F2)の具体例において、 $-C(H(A^1)CF_2SO_3^-$ の部分を $-C(CF_3)_2CH_2SO_3^-$ に置き換えた構造が挙げられる。

【0127】

繰り返し単位F2を与えるモノマーのアニオンの好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、A¹は、前記と同じである。

【化73】

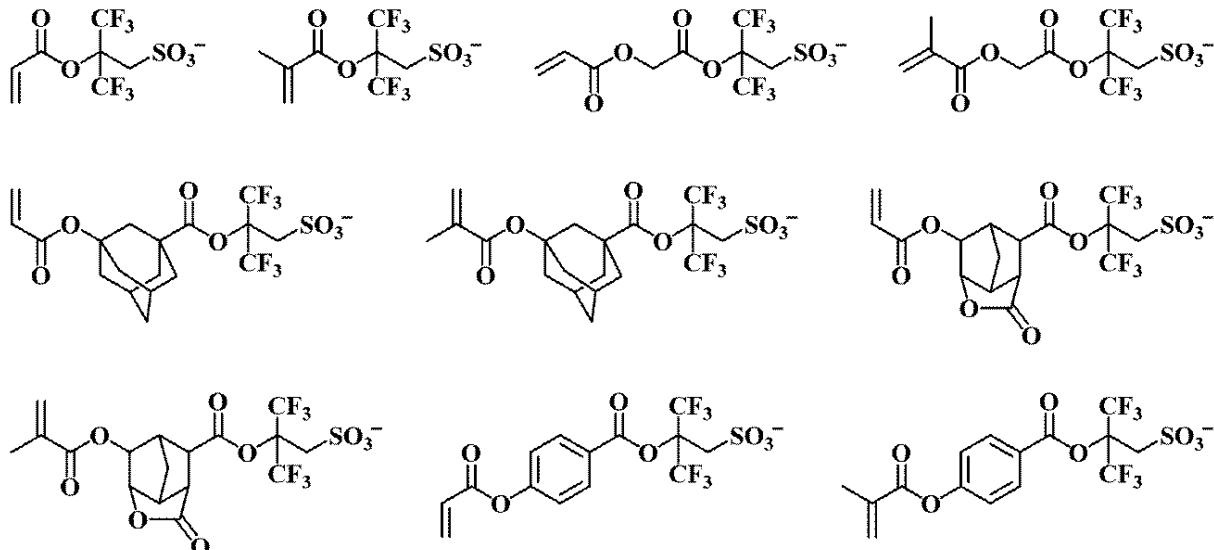


10

【0128】

繰り返し単位F3を与えるモノマーのアニオンの好ましい例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化74】



30

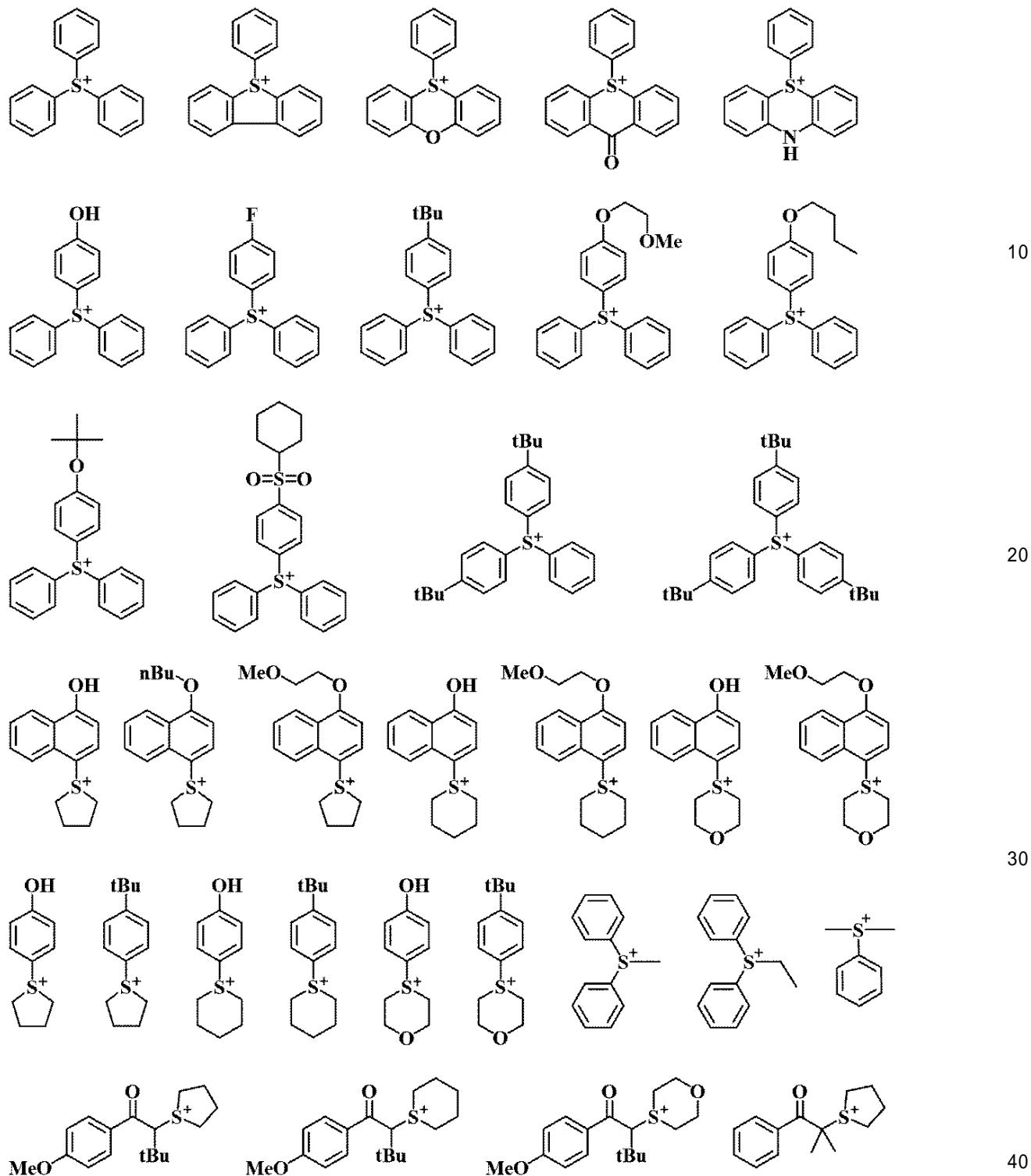
【0129】

式(F2)～(F4)中の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。なお、下記式中、Meはメチル基であり、nBuはn-ブチル基であり、tBuはtert-ブチル基である。

40

50

【化 7 5】



【0130】

繰り返し単位 F 1 ~ F 4 は、酸発生剤の機能を有する。このとき、前記ベースポリマーは、酸発生剤としても機能する。

【0131】

前記ベースポリマーは、前述したもの以外の炭素 - 炭素二重結合を有するモノマー、例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；ノルボルネン、ノルボルネン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,7,10}]ドデセン誘導体等の環状オレフィン類；無水イタコン酸等の不飽和酸無水物； - メチレン -

- プチロラクトン類；インデン、アセナフチレン等のモノマーに由来する繰り返し単位を含んでもよい。

【0132】

前記ベースポリマーにおいて、各繰り返し単位の好ましい含有割合は、例えば以下に示す範囲（モル%）とすることができますが、これに限定されない。

(I) 繰り返し単位 A 1 及び A 2 から選ばれる 1 種又は 2 種以上を 1 ~ 9 8 モル%、好ましくは 1 ~ 8 0 モル%、より好ましくは 1 0 ~ 7 0 モル%。

(II) 繰り返し単位 B ~ E から選ばれる 1 種又は 2 種以上を 2 ~ 9 9 モル%、好ましくは 1 ~ 8 0 モル%、より好ましくは 1 ~ 7 0 モル%。

(III) 繰り返し単位 F 1 ~ F 4 から選ばれる 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 5 0 モル%、好ましくは 0 ~ 3 0 モル%、より好ましくは 0 ~ 2 0 モル%。

(IV) その他の繰り返し単位から選ばれる 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 9 7 モル%、好ましくは 0 ~ 7 0 モル%、より好ましくは 0 ~ 5 0 モル%。

【0133】

前記ベースポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、1,000 ~ 500,000 が好ましく、3,000 ~ 100,000 がより好ましい。 M_w が前記範囲であれば、エッチング耐性が良好であり、露光前後のコントラストが確保され、解像性も良好である。なお、本発明において M_w は、溶剤としてテトラヒドロフラン又は N,N - ジメチルホルムアミドを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算測定値である。

【0134】

更に、前記ベースポリマーの分子量分布 (M_w / M_n) が極端に広い場合は、低分子量や高分子量のポリマーが存在するために露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。それゆえ、パターンが微細化するに従ってこのような M_w や M_w / M_n の影響が大きくなりやすいことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト組成物を得るには、前記ベースポリマーの M_w / M_n は、1 ~ 3 が好ましく、1 ~ 2.5 がより好ましい。前記ベースポリマーは、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

【0135】

前記ベースポリマーの製造方法は、前述した繰り返し単位を与えるモノマーを含むモノマー溶液を反応釜に供給する工程、及び前記反応釜内で重合反応を行う工程を含むものである。

【0136】

各種モノマーを溶剤に溶解し、得られたモノマー溶液に重合開始剤を加えて加熱し、重合を行う。重合時に使用する溶剤としては、トルエン、ベンゼン、THF、ジエチルエーテル、ジオキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、メチルエチルエトロン (MEEK)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、-ブチロラクトン (GBL) 等が挙げられる。前記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)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、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。これらの開始剤の添加量は、重合させるモノマーの合計に対し、0.01 ~ 2.5 モル% であることが好ましい。反応温度は、50 ~ 150 が好ましく、60 ~ 100 がより好ましい。反応時間は 2 ~ 24 時間が好ましく、生産効率の観点から 2 ~ 12 時間がより好ましい。

【0137】

前記重合開始剤は、前記モノマー溶液へ添加して反応釜へ供給してもよいし、前記モノマー溶液とは別に開始剤溶液を調製し、それぞれを独立に反応釜へ供給してもよい。待機時間中に開始剤から生じたラジカルによって重合反応が進み超高分子体が生成する可能性があることから、品質管理の観点からモノマー溶液と開始剤溶液とは、それぞれ独立に調製して滴下することが好ましい。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用

10

20

30

40

50

いてもよいし、重合後保護化あるいは部分保護化してもよい。また、分子量の調整のためにドデシルメルカプタンや2-メルカプトエタノールのような公知の連鎖移動剤を併用してもよい。この場合、これらの連鎖移動剤の添加量は、重合させるモノマーの合計に対し、0.01～20モル%であることが好ましい。

【0138】

ヒドロキシスチレン又は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又はヒドロキシビニルナフタレンとその他のモノマーとを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加えて加熱重合してもよいが、アセトキシスチレン又はアセトキシビニルナフタレンを用い、重合後にアルカリ加水分解によってアセトキシ基を脱保護してポリヒドロキシスチレン又はヒドロキシポリビニルナフタレンにしてもよい。

10

【0139】

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。

【0140】

なお、前記モノマー溶液中の各モノマーの量は、例えば、前述した繰り返し単位の好ましい含有割合となるように適宜設定すればよい。

【0141】

前記製造方法で得られたポリマーは、重合反応によって得られた反応溶液を最終製品としてもよいし、重合液を貧溶剤へ添加し、粉体を得る再沈殿法等の精製工程を経て得た粉体を最終製品として取り扱ってもよいが、作業効率や品質安定化の観点から精製工程によって得た粉体を溶剤へ溶かしたポリマー溶液を最終製品として取り扱うことが好ましい。その際に用いる溶剤の具体例としては、特開2008-111110号公報の段落【0144】～【0145】に記載の、シクロヘキサン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類；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(PGME)、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；PGMEA、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；GBL等のラクトン類；ジアセトンアルコール等のアルコール類；ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等の高沸点のアルコール系溶剤；及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

20

30

【0142】

前記ポリマー溶液中、ポリマーの濃度は、0.01～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましい。

【0143】

前記反応溶液やポリマー溶液は、フィルター濾過を行うことが好ましい。フィルター濾過を行うことによって、欠陥の原因となり得る異物やゲルを除去することができ、品質安定化の面で有効である。

40

【0144】

前記フィルター濾過に用いるフィルターの材質としては、フルオロカーボン系、セルロース系、ナイロン系、ポリエステル系、炭化水素系等の材質のものが挙げられるが、レジスト組成物の濾過工程では、いわゆるテフロン(登録商標)と呼ばれるフルオロカーボン系やポリエチレンやポリプロピレン等の炭化水素系又はナイロンで形成されているフィルターが好ましい。フィルターの孔径は、目標とする清浄度に合わせて適宜選択できるが、好ましくは100nm以下であり、より好ましくは20nm以下である。また、これらの

50

フィルターを1種単独で使ってもよいし、複数のフィルターを組み合わせて使用してもよい。濾過方法は、溶液を1回のみ通過されるだけでもよいが、溶液を循環させ複数回濾過を行うことがより好ましい。濾過工程は、ポリマーの製造工程において任意の順番、回数で行うことができるが、重合反応後の反応溶液、ポリマー溶液又はその両方を濾過することが好ましい。

【0145】

【(C)有機溶剤】

(C)成分の有機溶剤としては、シクロヘキサン、シクロペンタノン、メチル-2-n-ペンチルケトン、ジアセトンアルコール等のケトン類；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；PGMEA、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、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、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル、2-ヒドロキシイソ酪酸イソブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸n-ブチル等のエステル類；GBL等のラクトン類；及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

10

20

30

【0146】

本発明のレジスト組成物中、(C)成分の有機溶剤の含有量は、(B)ベースポリマー80質量部に対し、50～10,000質量部が好ましく、100～5,000質量部がより好ましい。(C)有機溶剤は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0147】

【(D)クエンチャー】

本発明のレジスト組成物は、更にクエンチャー（酸拡散制御剤）を含んでもよい。なお、本発明においてクエンチャーとは、レジスト組成物中の光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ぎ、所望のパターンを形成するための成分のことである。

30

【0148】

前記クエンチャーとしては、特開2008-111103号公報の段落【0146】～【0164】に記載の1級、2級又は3級アミン化合物、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挙げられる。

【0149】

前記クエンチャーとしては、下記式(xa)又は(xb)で表されるオニウム塩を使用することもできる。

40

【化76】



【0150】

式(xa)中、R^{q1}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1価炭化水素基である。ただし、スルホ基の1位及び2位の炭素原子に結合した水素原子は、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されない。式(xb)中、R^{q2}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1価炭化水素基である。

50

【0151】

R^{q1} で表される1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、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、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、オキサノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、あるいはこれらの基の炭素-炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

【0152】

R^{q2} で表される1価炭化水素基として具体的には、 R^{q1} の具体例として例示した置換基のほか、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基等の含フッ素アルキル基や、ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基等の含フッ素アリール基も挙げられる。

【0153】

式($\times a$)中、アニオンの具体的な構造としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

10

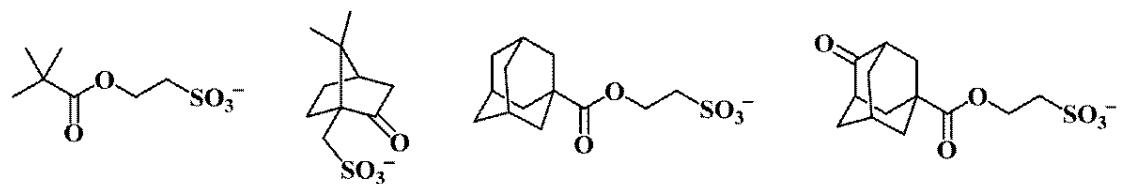
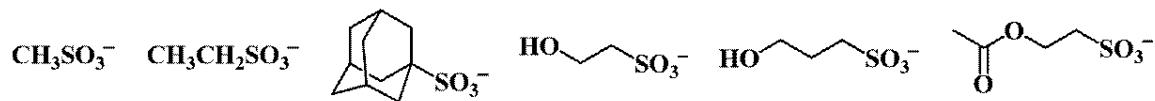
20

30

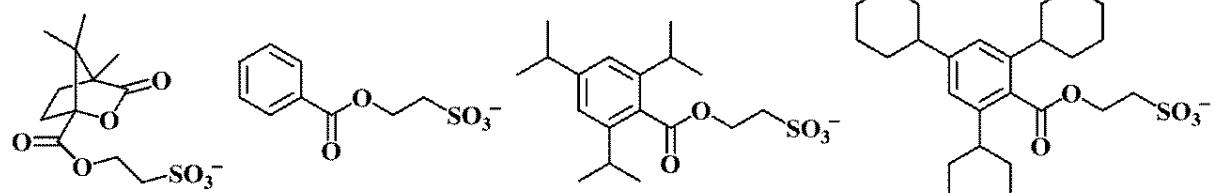
40

50

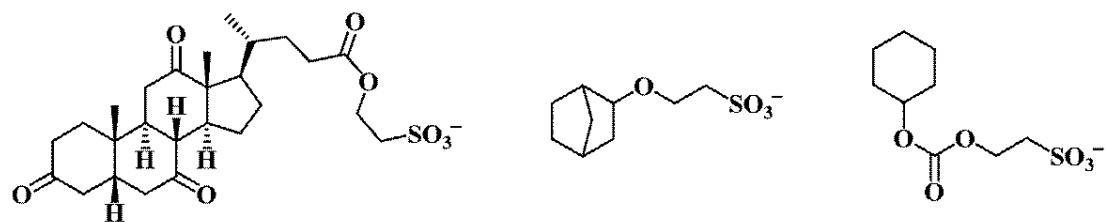
【化 7 7】



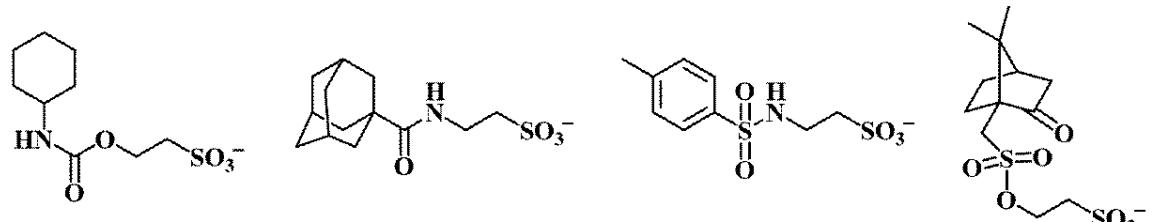
10



20



30

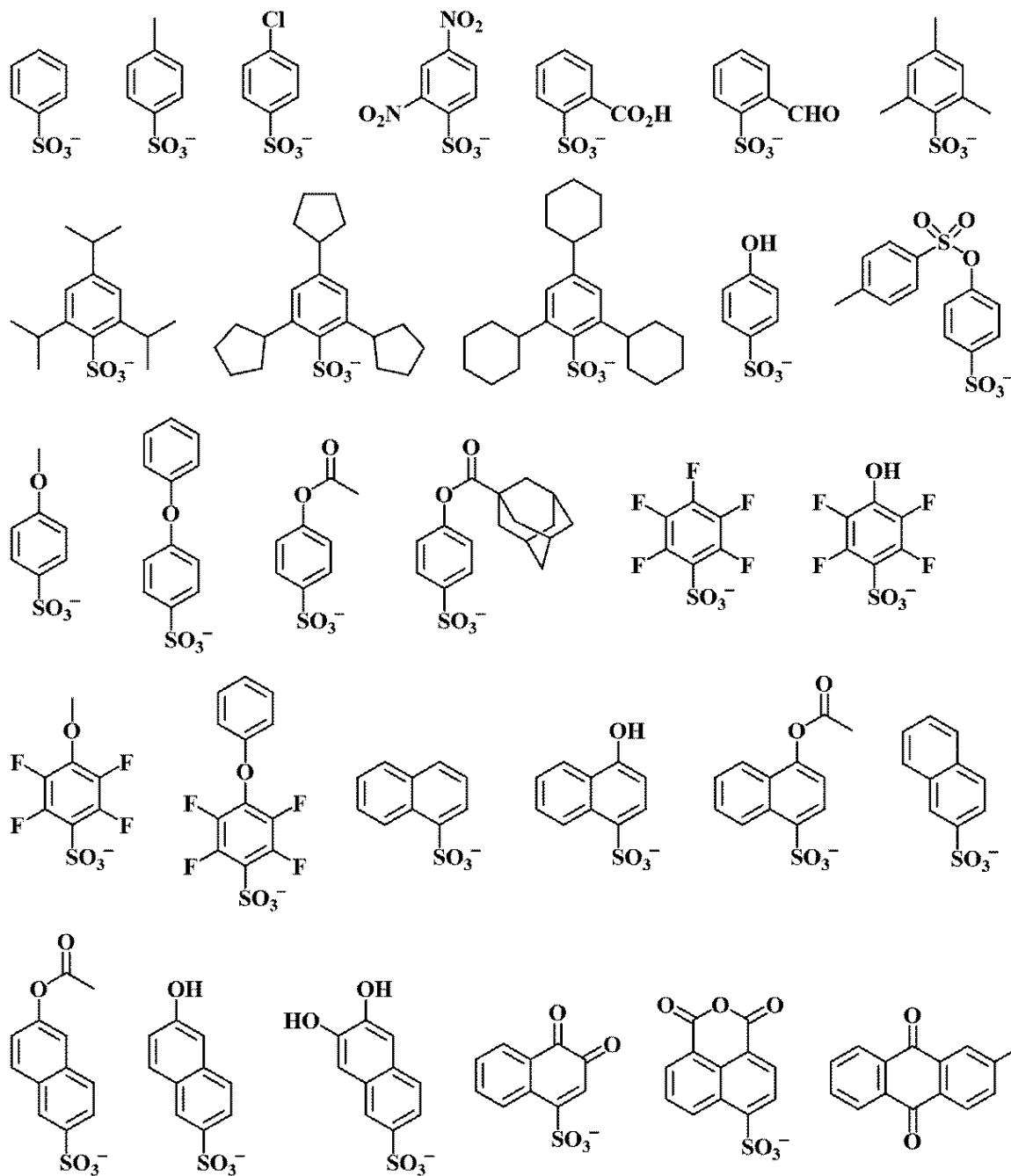


40

【 0 1 5 4 】

50

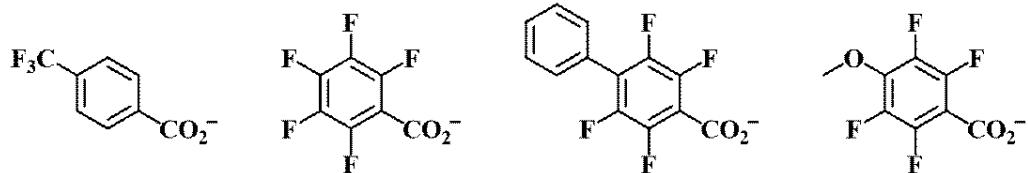
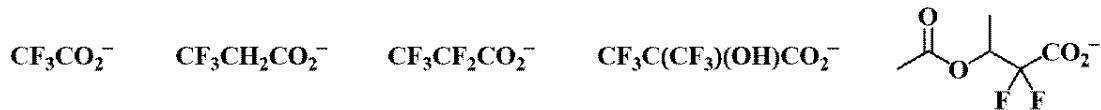
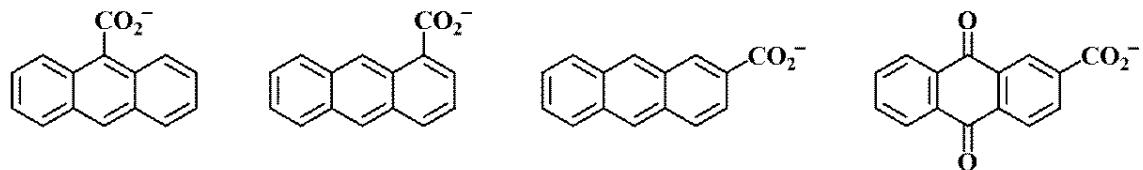
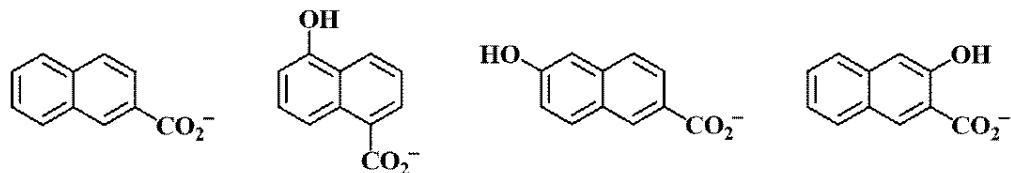
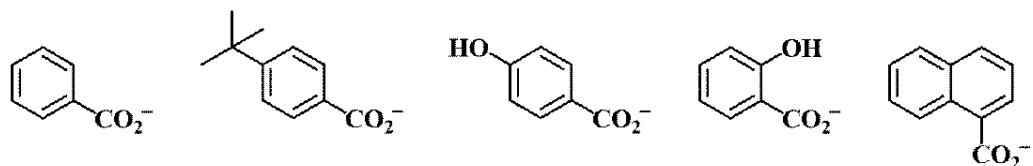
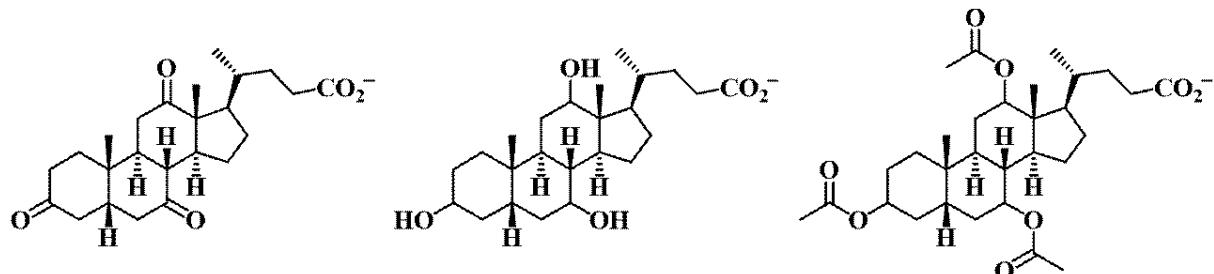
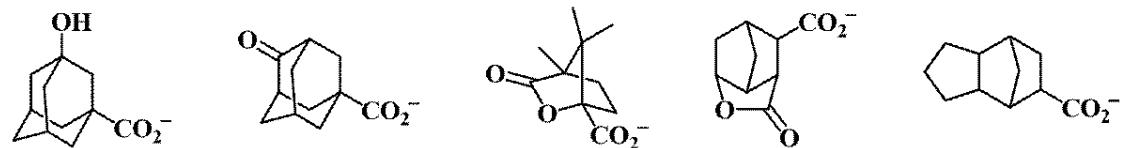
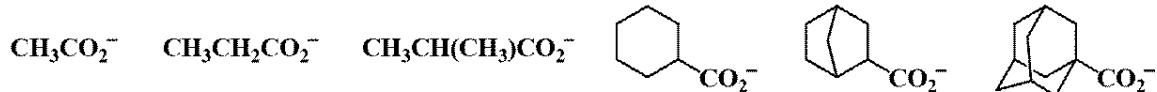
【化 7 8】



【0155】

式 (x b) 中、アニオンの具体的な構造としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 7 9】



【0 1 5 6】

式 (× a) 及び (× b) 中、 M^+ は、下記式 (× c) 、(× d) 又は (× e) で表されるオニウムカチオンである。

10

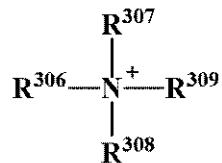
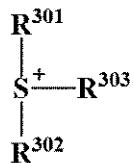
20

30

40

50

【化 8 0】



(xc)

(xd)

(xe)

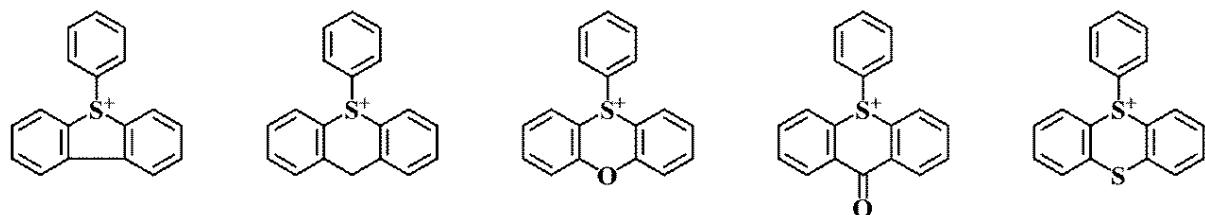
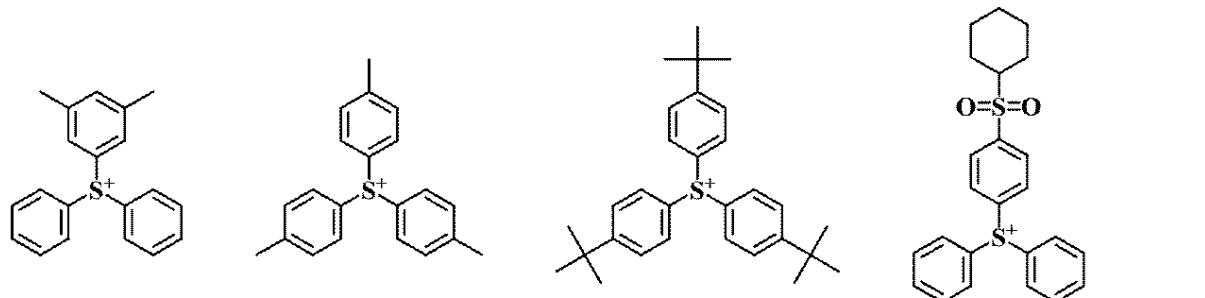
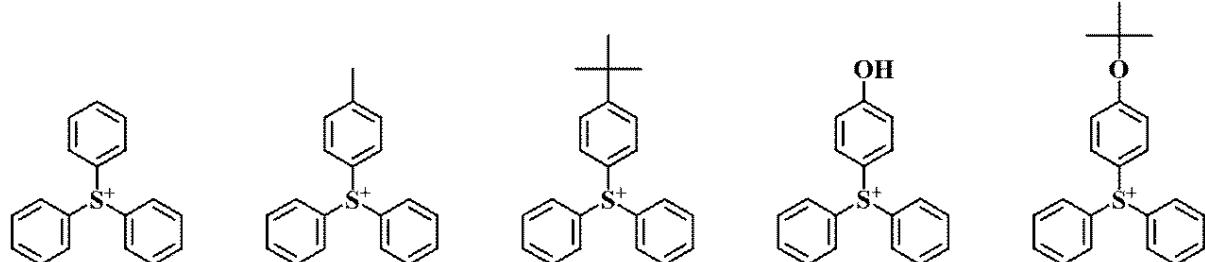
【0 1 5 7】

式 (xc) ~ (xe) 中、 $\text{R}^{301} \sim \text{R}^{309}$ 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 ~ 40 の 1 値炭化水素基である。また、 R^{301} と R^{302} と、又は R^{306} と R^{307} とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子とそれらの間の炭素原子と共に環を形成してもよい。 $\text{R}^{301} \sim \text{R}^{309}$ で表される 1 値炭化水素基として具体的には、式 (xa) 中の R^{q1} で表される基と同様のものが挙げられる。

【0 1 5 8】

M^q として具体的には、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 Me はメチル基である。

【化 8 1】



【0 1 5 9】

10

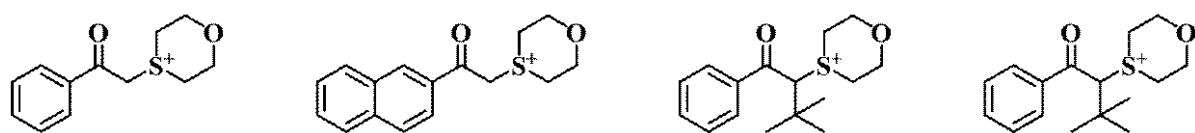
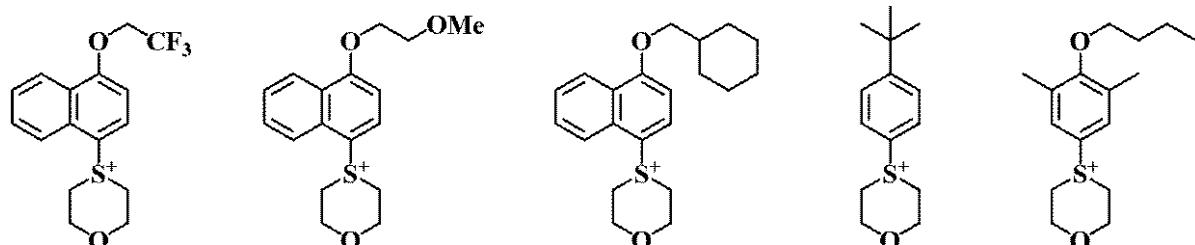
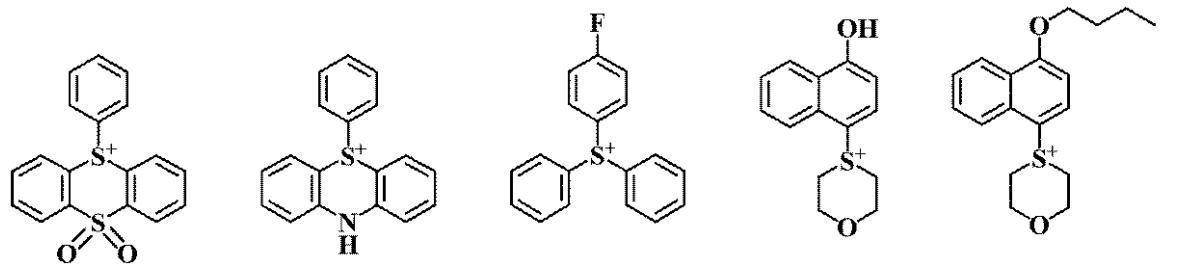
20

30

40

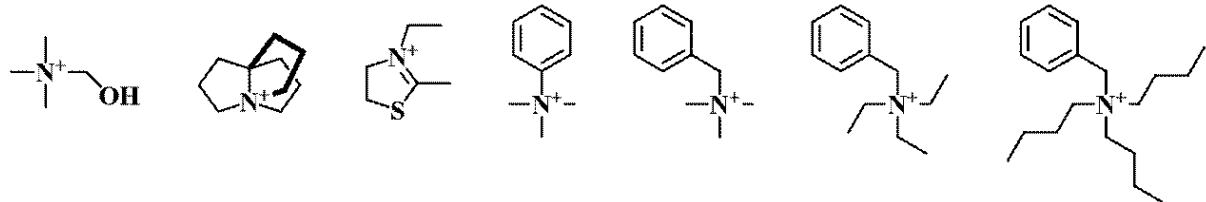
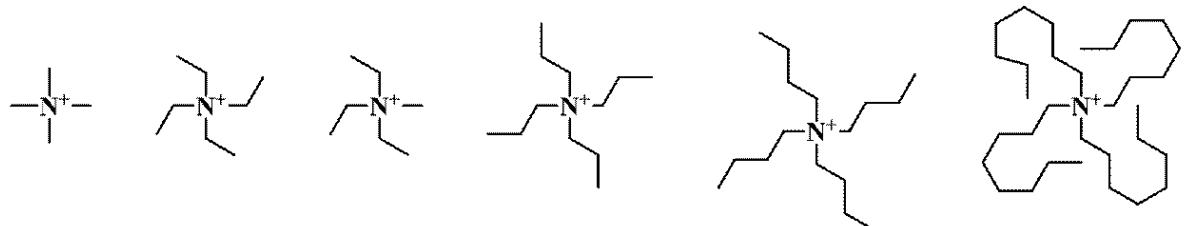
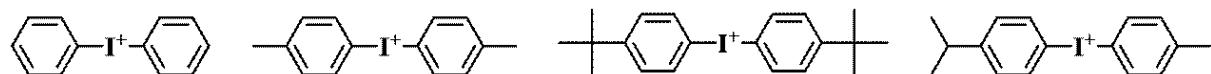
50

【化 8 2】



【0 1 6 0】

【化 8 3】



【0 1 6 1】

式 (x a) 又は (x b) で表されるオニウム塩の具体例としては、前述したアニオン及びカチオンの任意の組み合わせが挙げられる。なお、これらのオニウム塩は、既知の有機化学的方法を用いたイオン交換反応によって容易に調製される。イオン交換反応については、例えば特開 2007-145797 号公報を参考にすることができる。

【0 1 6 2】

式 (x a) 又は (x b) で表されるオニウム塩は、本発明のレジスト組成物においてはクエンチャーとして作用する。これは、前記オニウム塩の各カウンターアニオンが、弱酸の共役塩基であることに起因する。ここでいう弱酸とは、ベースポリマーに使用する酸不安定基含有単位の酸不安定基を脱保護させることのできない酸性度を示すものを指す。式

10

20

30

40

50

(x a) 又は (x b) で表されるオニウム塩は、1位がフッ素化されているスルホン酸のような強酸の共役塩基をカウンターアニオンとして有するオニウム塩型光酸発生剤と併用させたときに、クエンチャーとして機能する。すなわち、1位がフッ素化されているスルホン酸のような強酸を発生するオニウム塩と、フッ素置換されていないスルホン酸やカルボン酸のような弱酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、高エネルギー線照射により光酸発生剤から生じた強酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出し、強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

【0163】

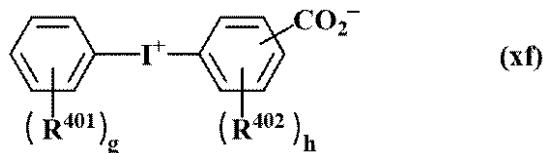
10

ここで、強酸を発生する光酸発生剤がオニウム塩である場合には、前述したように高エネルギー線照射により生じた強酸が弱酸に交換することはできるが、一方で、高エネルギー線照射により生じた弱酸は未反応の強酸を発生するオニウム塩と衝突して塩交換を行うことはしにくいと考えられる。これは、オニウムカチオンがより強酸のアニオンとイオン対を形成しやすいという現象に起因する。

【0164】

また、弱酸のオニウム塩型のクエンチャーとして、下記式 (x f) で表される化合物を用いることもできる。

【化84】



20

【0165】

式 (x f) 中、R⁴⁰¹及びR⁴⁰²は、それぞれ独立に、炭素数1～12の1価炭化水素基、ニトロ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～12のアシリル基又は炭素数2～12のアシロキシ基である。g及びmは、それぞれ独立に、0～4の整数である。

【0166】

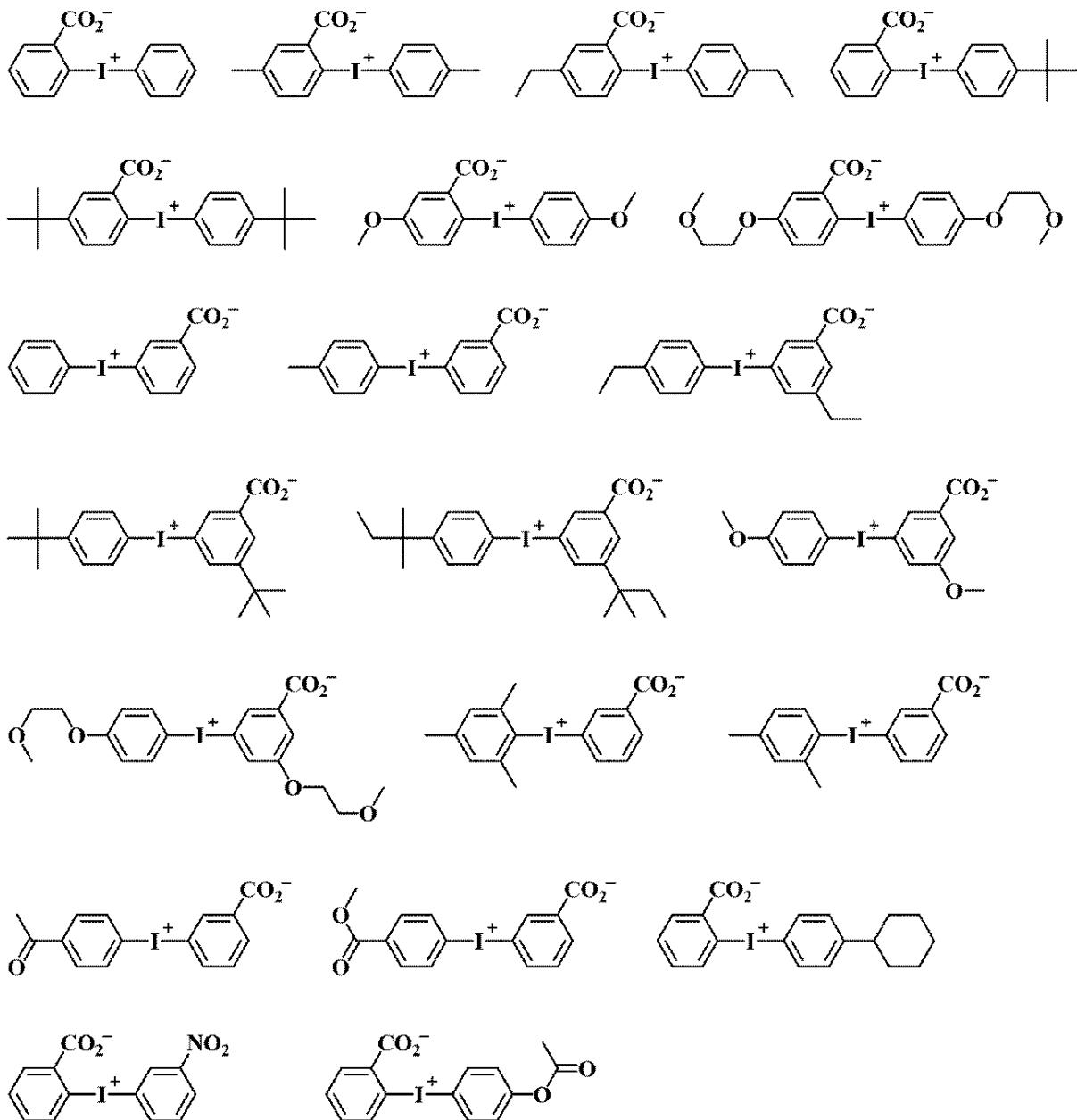
式 (x f) で表される化合物としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

50

【化 8 5】



【0167】

本発明のレジスト組成物中、(D)成分のクエンチャーの含有量は、(B)ベースポリマー-80質量部に対し、0~100質量部であるが、含む場合は、0.001~50質量部が好ましい。(D)クエンチャーは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0168】

[(E) その他の光酸発生剤]

本発明のレジスト組成物は、更に、(E)成分として(A)成分以外の光酸発生剤(以下、その他の光酸発生剤という。)を含んでもよい。その他の光酸発生剤として具体例には、特開2008-111110号公報の段落[0122]~[0142]に記載の化合物が挙げられ、特に好ましい構造としては、特開2014-1259号公報の段落[0088]~[0092]に記載の化合物、特開2012-41320号公報の段落[0015]~[0017]に記載の化合物、特開2012-106986号公報の段落[0015]~[0029]に記載の化合物等が挙げられる。前記公報に記載の部分フッ素化スルホン酸発生型の光酸発生剤は、特にArFリソグラフィーにおいて、発生酸の強度や拡散長が適度であり好ましく使用され得る。

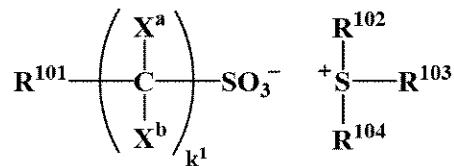
【0169】

その他の光酸発生剤から発生してくる酸としては、スルホン酸、イミド酸、メチド酸等の強酸が挙げられる。ここでいう強酸とは、ベースポリマーの酸不安定基の脱保護反応を起こすのに十分な酸性度を有している化合物を意味する。これらのうち、1位がフッ素化されたスルホン酸が最も一般的に用いられるが、酸不安定基が脱保護しやすいアセタールの場合は必ずしも1位がフッ素化されている必要はない。

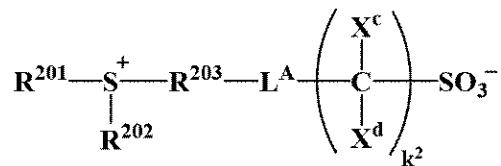
【0170】

その他の光酸発生剤としては、下記式(AG1)又は(AG2)で表されるものが好ましい。

【化86】



(AG1)



(AG2)

【0171】

式(AG1)中、R¹⁰¹は、水素原子、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～35の1価炭化水素基である。R¹⁰²、R¹⁰³及びR¹⁰⁴は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の1価炭化水素基である。また、R¹⁰²、R¹⁰³及びR¹⁰⁴のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

【0172】

R¹⁰¹で表される1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、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、シクロペニチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、3-シクロヘキセニル基、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、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、イコサニル基、アリル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、テトラヒドロフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メチルチオメチル基、アセトアミドメチル基、トリフルオロエチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、アセトキシメチル基、2-カルボキシ-1-シクロヘキシル基、2-オキソプロピル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、3-オキソシクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、あるいはこれらの基の一部の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在してもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

【0173】

式(AG2)中、R²⁰¹及びR²⁰²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1価炭化水素基である。R²⁰³は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。また、R²⁰¹、R²⁰²及びR²⁰³のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。L^Aは、単結合、エーテル結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。

10

20

30

40

50

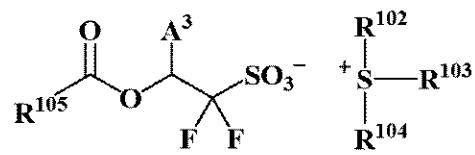
【0174】

式(AG1)及び(AG2)中、X^a、X^b、X^c及びX^dは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。k¹及びk²は、それぞれ独立に、1～4の整数である。

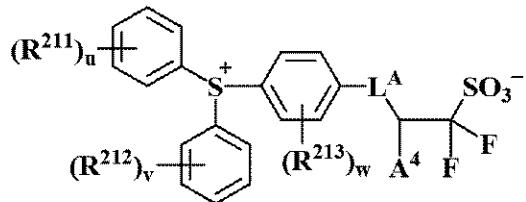
【0175】

また、式(AG1)で表される光酸発生剤としては、下記式(AG1')で表されるものが好ましく、式(AG2)で表される光酸発生剤としては、下記式(AG2')で表されるものが好ましい。

【化87】



(AG1')



(AG2')

10

【0176】

式(AG1')及び(AG2')中、R¹⁰²、R¹⁰³、R¹⁰⁴及びL^Aは、前記と同じ。A³及びA⁴は、それぞれ独立に、水素原子又はトリフルオロメチル基である。R¹⁰⁵は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～35の1価炭化水素基である。R²¹¹、R²¹²及びR²¹³は、それぞれ独立に、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基である。u及びvは、それぞれ独立に、0～5の整数である。wは、0～4の整数である。

20

【0177】

その他の光酸発生剤が、式(AG1')又は(AG2')で表される光酸発生剤であること、好ましくは式(AG1')又は(AG2')においてA³又はA⁴がトリフルオロメチル基である光酸発生剤であることで、例えば、ラインアンドスペースパターンであれば低LWRで酸拡散長制御が向上したパターンを、また、ホールパターンであれば真円性や寸法制御が向上したパターンを形成することが可能となる。

30

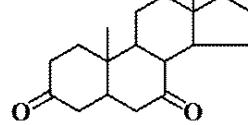
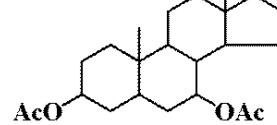
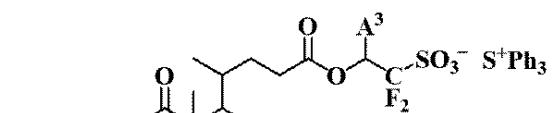
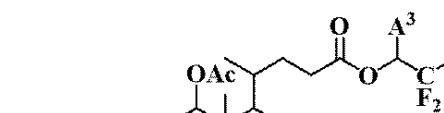
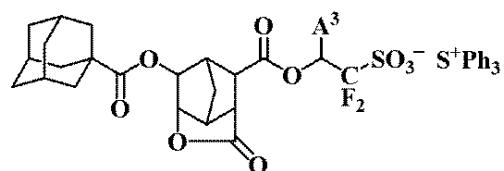
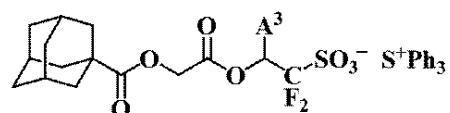
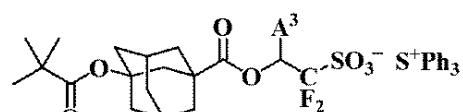
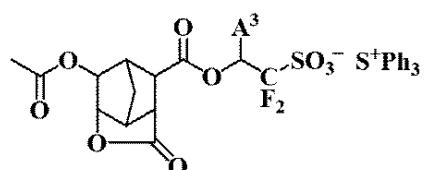
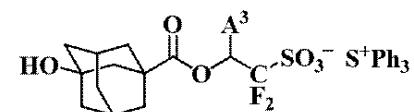
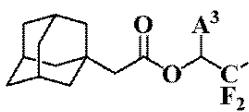
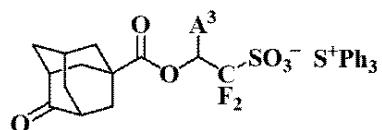
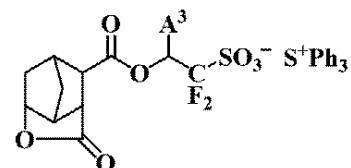
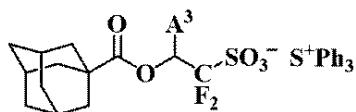
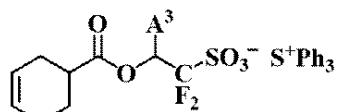
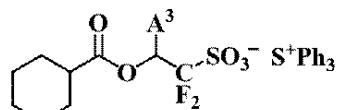
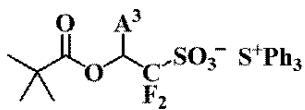
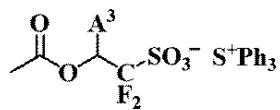
【0178】

式(AG1)で表される光酸発生剤としては、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、A³は前記と同じであり、A^cはアセチル基であり、Phはフェニル基である。

40

50

【化 8 8】



【 0 1 7 9 】

10

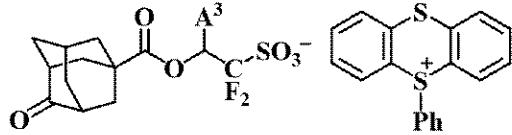
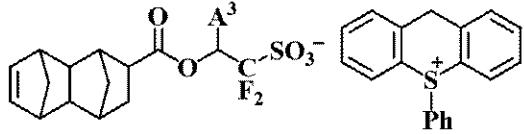
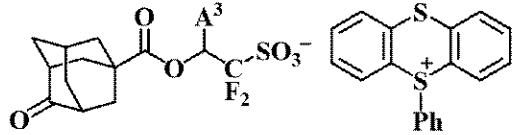
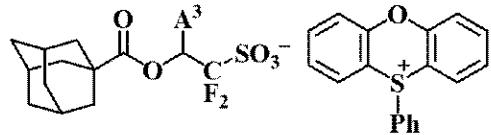
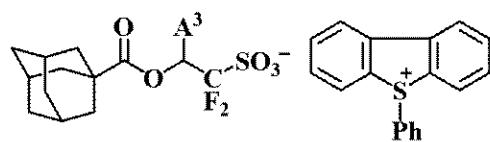
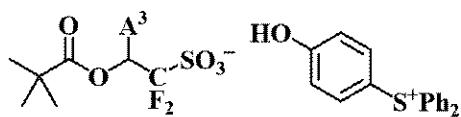
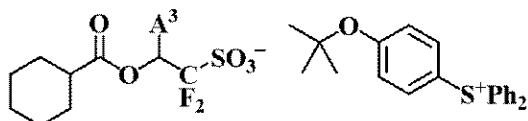
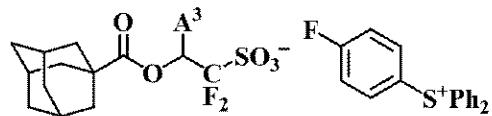
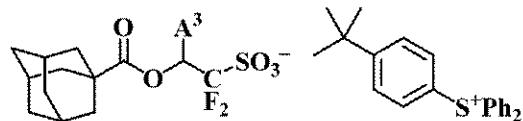
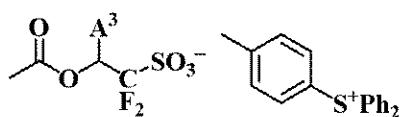
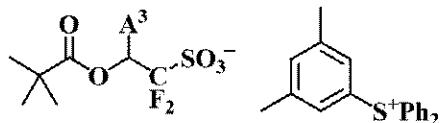
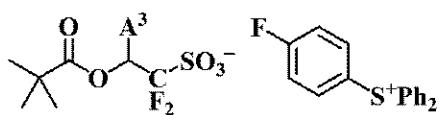
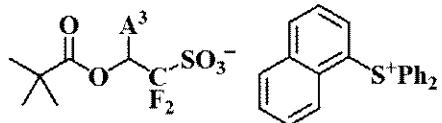
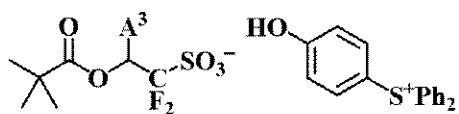
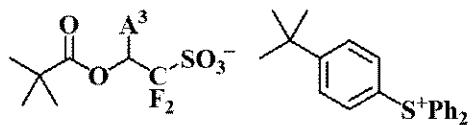
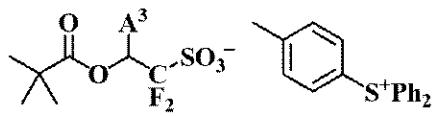
20

30

40

50

【化 8 9】



【0180】

10

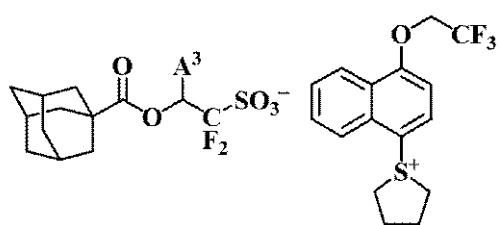
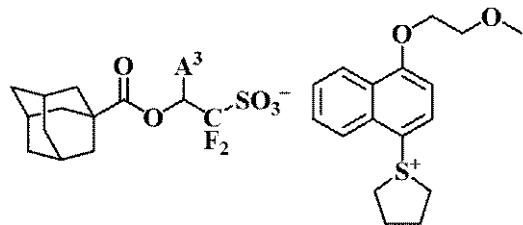
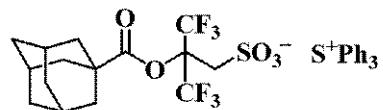
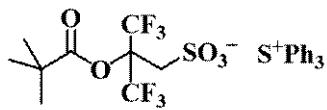
20

30

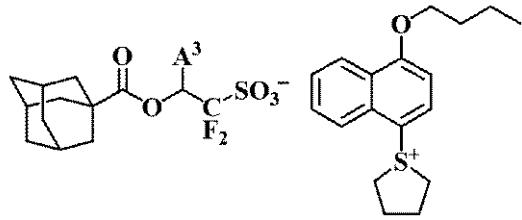
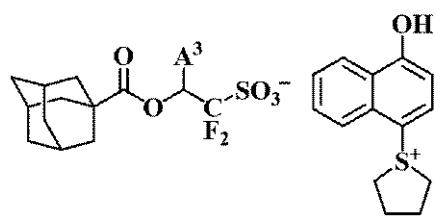
40

50

【化 9 0】



10



20

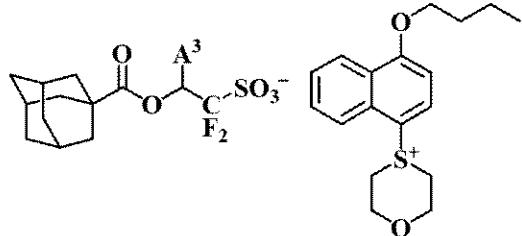
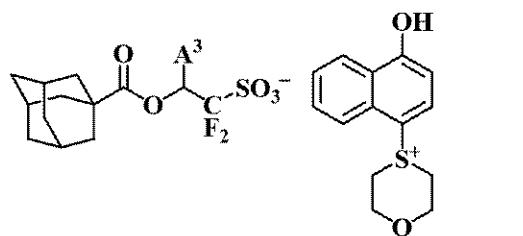
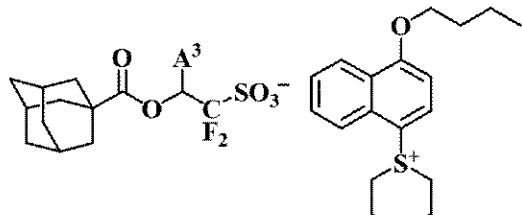
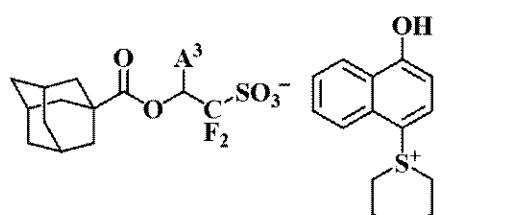
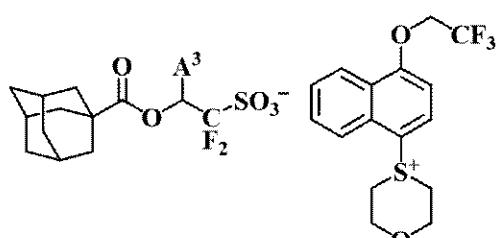
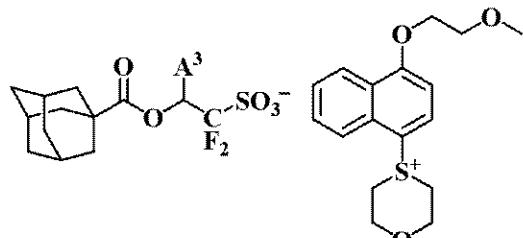
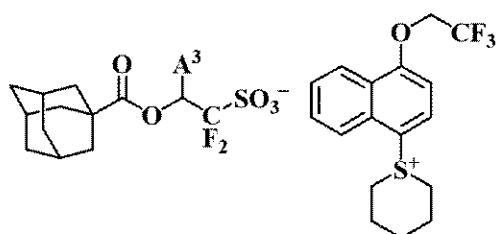
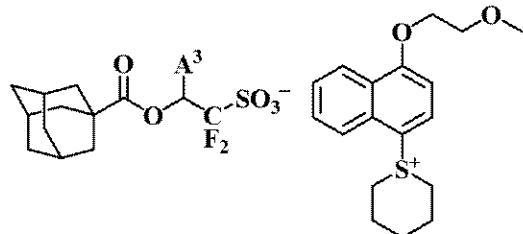
【0 1 8 1】

30

40

50

【化 9 1】



【0 1 8 2】

10

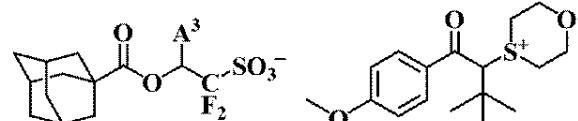
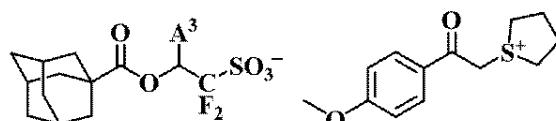
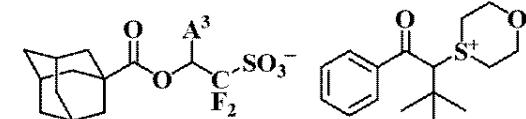
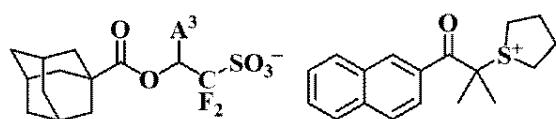
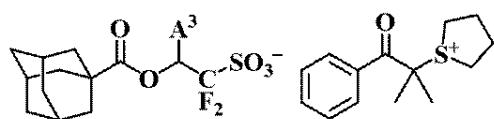
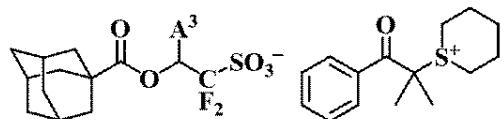
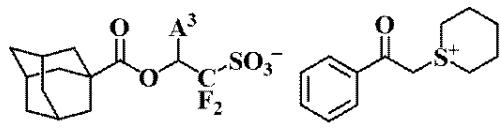
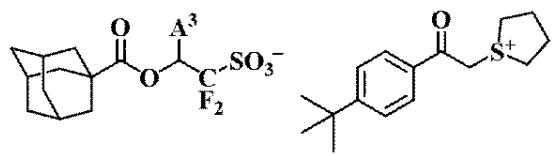
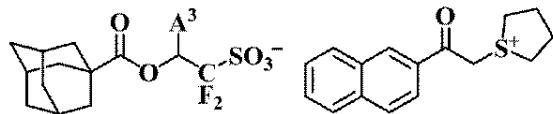
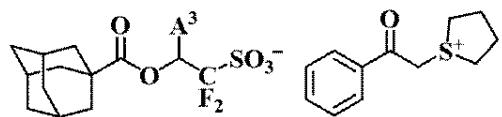
20

30

40

50

【化 9 2】



【0 1 8 3】

10

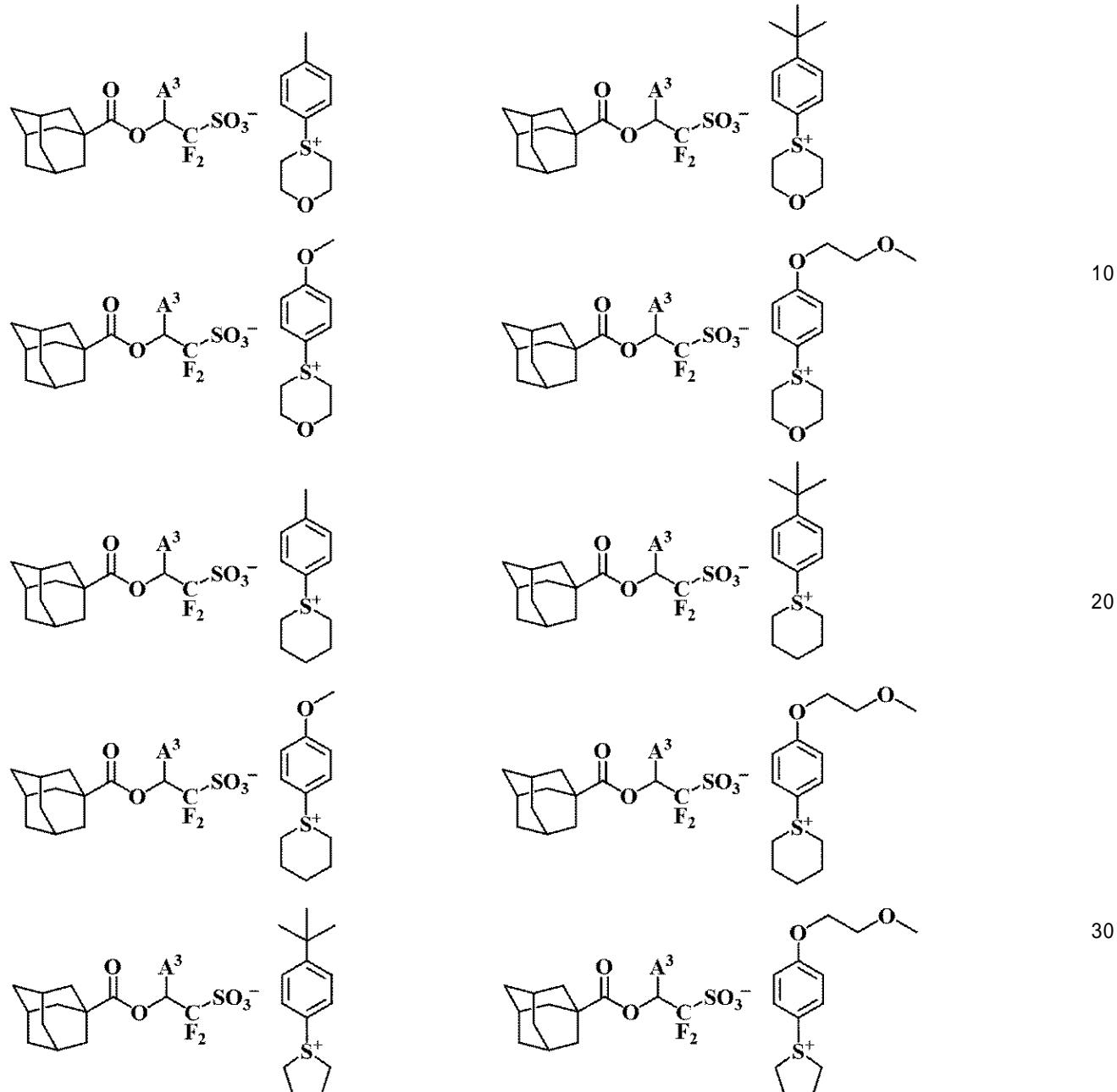
20

30

40

50

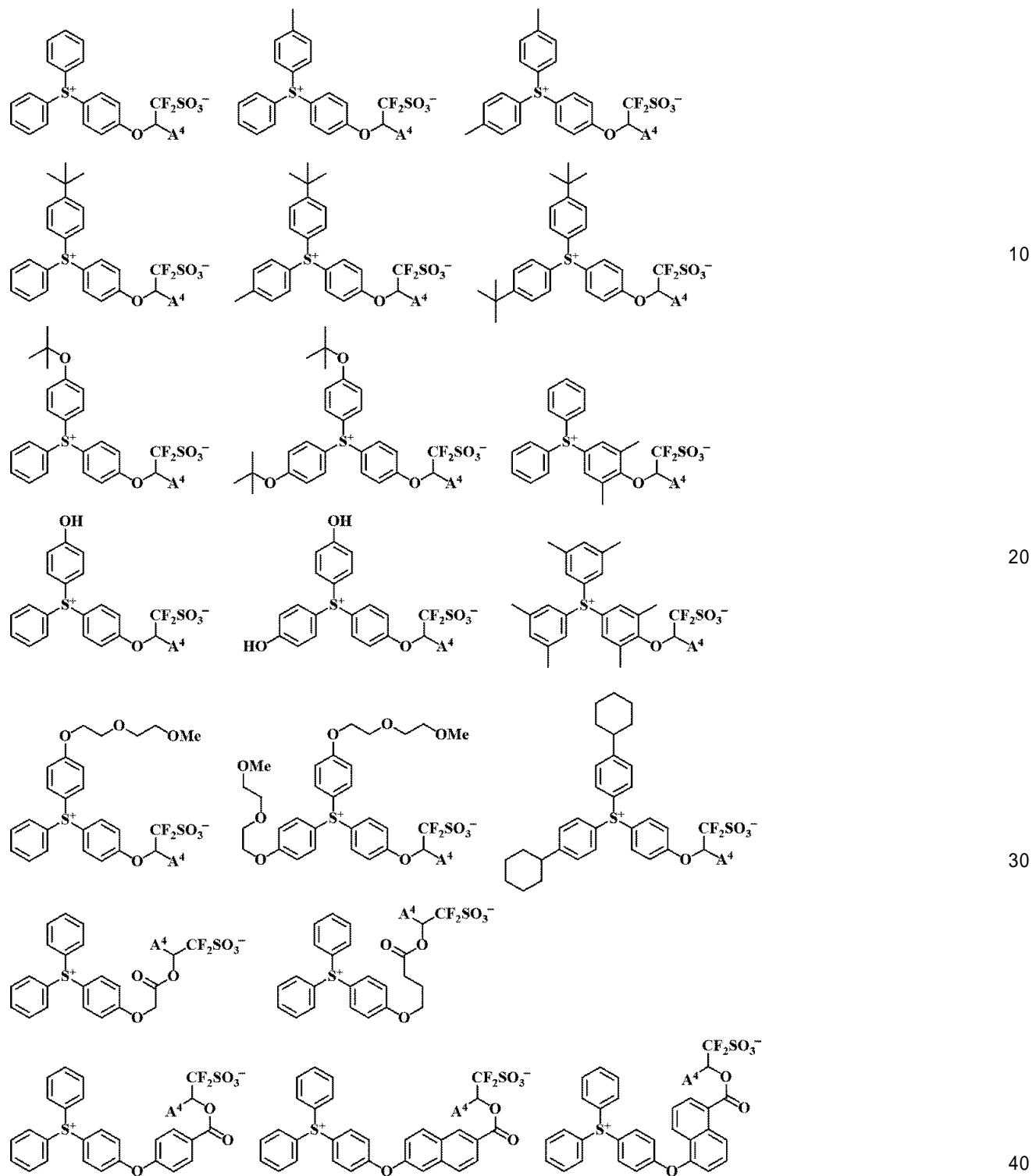
【化 9 3】



【0184】

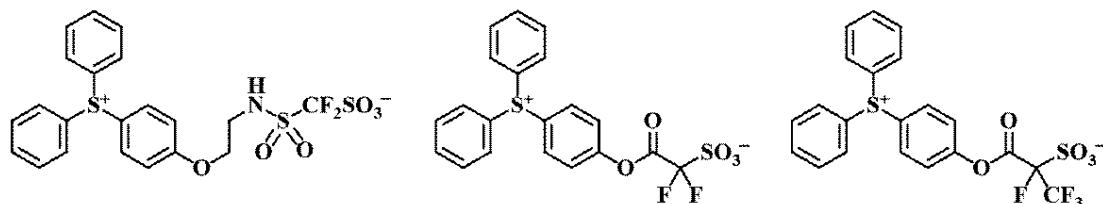
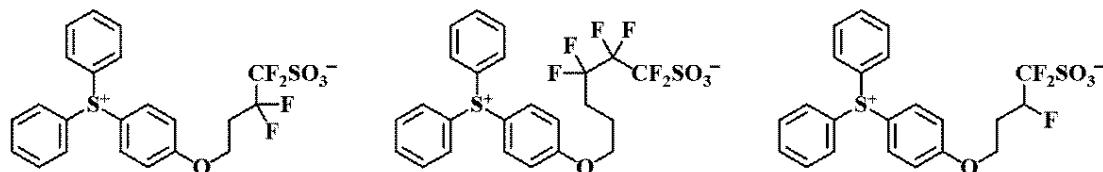
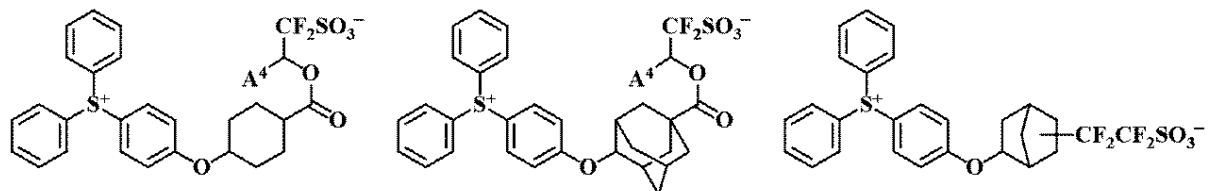
式 (AG2) で表される光酸発生剤の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。なお、下記式中、 A^4 は前記と同じであり、Meはメチル基である。

【化 9 4】



【 0 1 8 5 】

【化95】



10

20

【0186】

本発明のレジスト組成物が(E)成分のその他の光酸発生剤を含む場合、その含有量は、(B)ベースポリマー 80 質量部に対し、0.5 ~ 30 質量部が好ましく、1 ~ 20 質量部がより好ましい。(E)その他の光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0187】

[その他の成分]

本発明のレジスト組成物には、前述した成分に加えて、界面活性剤、溶解制御剤、アセチレンアルコール類、撥水性向上剤等を目的に応じて適宜組み合わせて配合してもよい。前記界面活性剤としては、特開 2008 - 111103 号公報の段落 [0165] ~ [0166] に記載のものを用いることができる。前記溶解制御剤としては、特開 2008 - 122932 号公報の段落 [0155] ~ [0178] に記載のものを用いることができる。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] に記載のものを用いることができる。

30

【0188】

溶解制御剤の含有量は、(B)ベースポリマー 80 質量部に対し、0 ~ 50 質量部が好ましく、0 ~ 40 質量部がより好ましい。界面活性剤、アセチレンアルコール類の含有量は、その配合目的に応じて適宜選定し得る。

【0189】

本発明のレジスト組成物は、スピンドルコート後のレジスト表面の撥水性を向上させるために撥水性向上剤を含んでもよい。この撥水性向上剤はトップコートを用いない液浸リソグラフィーに用いることができる。このような撥水性向上剤としては、特定構造の 1,1,1,3,3,3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパンノール残基を有するものが好ましく、特開 2007 - 297590 号公報、特開 2008 - 111103 号公報、特開 2008 - 122932 号公報、特開 2012 - 128067 号公報、特開 2013 - 57836 号公報に記載されているものがより好ましい。

40

【0190】

撥水性向上剤として具体的には、撥水性を向上させるためのポリマーが挙げられ、1種のフッ素原子含有単位からなるポリマー、2種以上のフッ素原子含有単位からなるコポリマー、又はフッ素原子含有単位及びフッ素原子を含まない単位からなるコポリマーが好ま

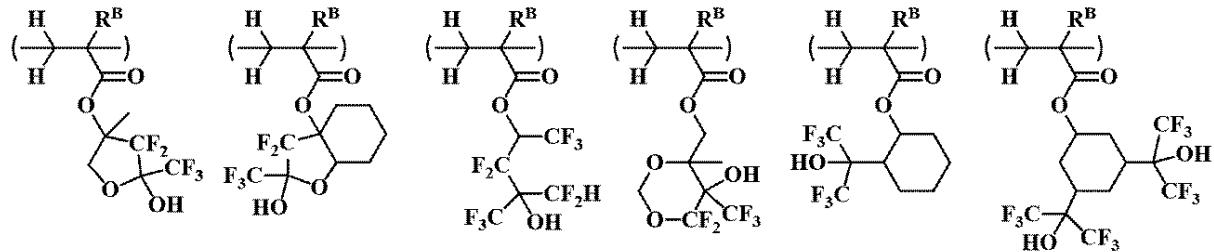
50

しい。

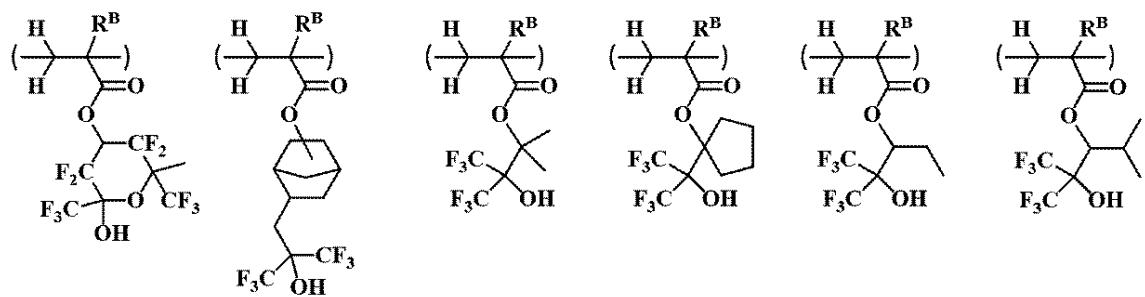
【0191】

前記フッ素原子含有単位及びその他の単位としては以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^Bは、水素原子又はメチル基である。

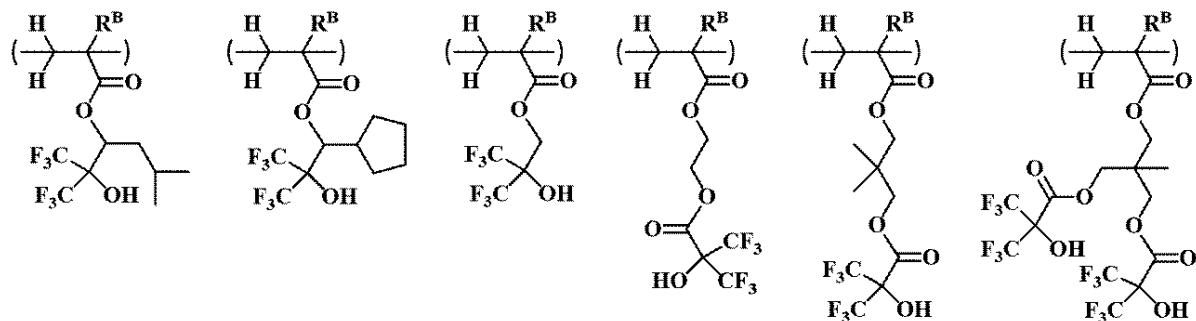
【化96】



10



20



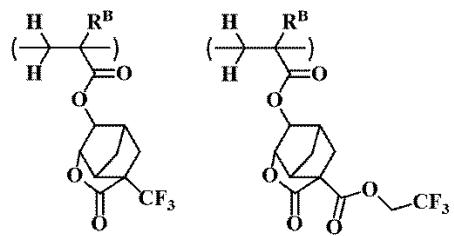
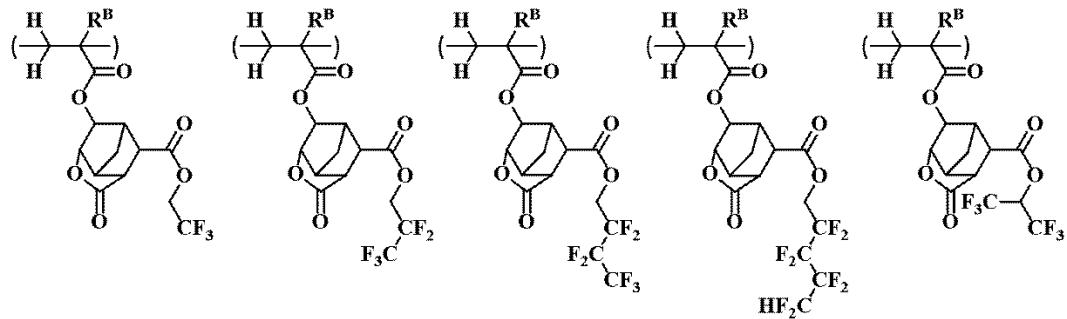
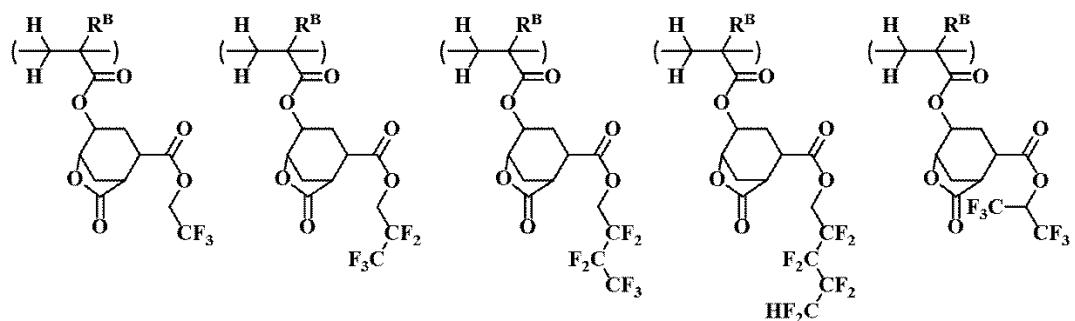
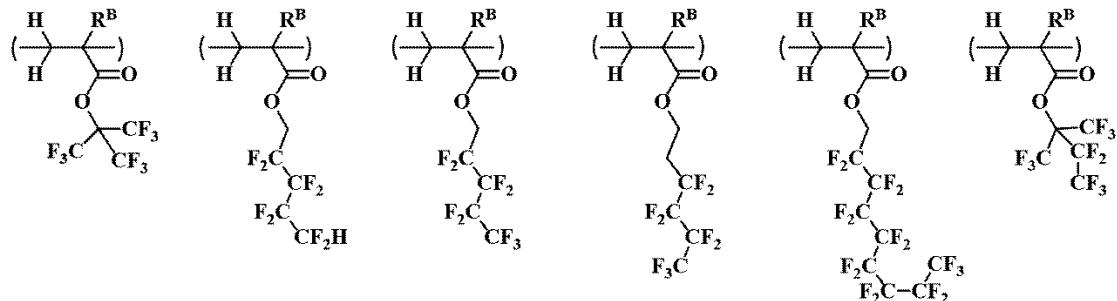
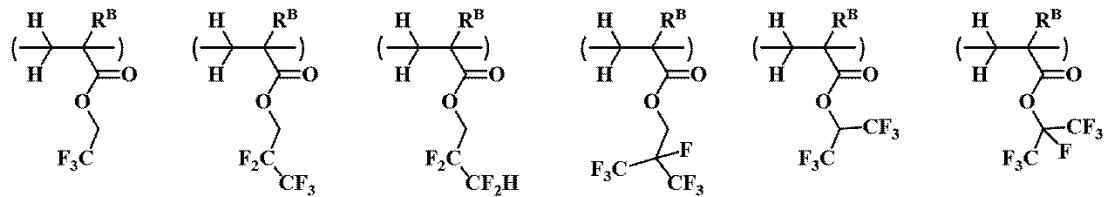
30

【0192】

40

50

【化 9 7】



【 0 1 9 3 】

10

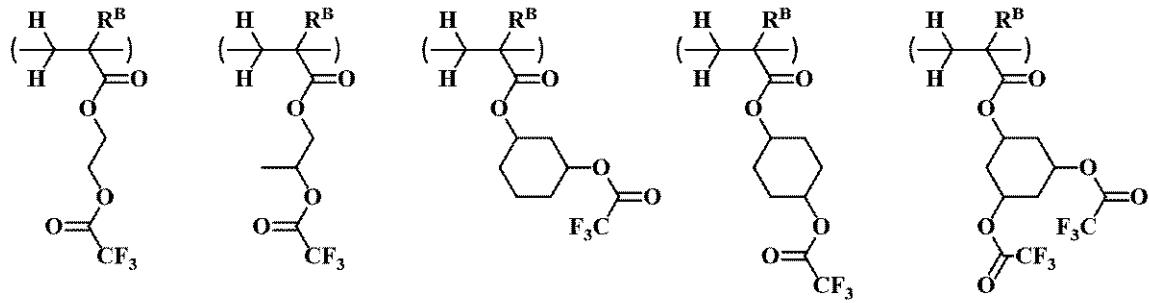
20

30

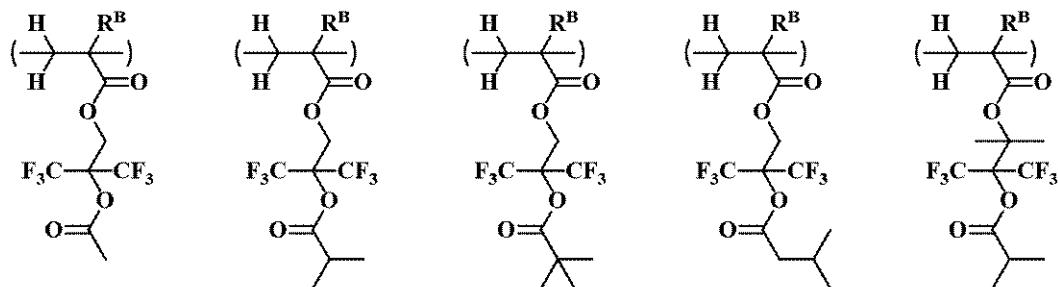
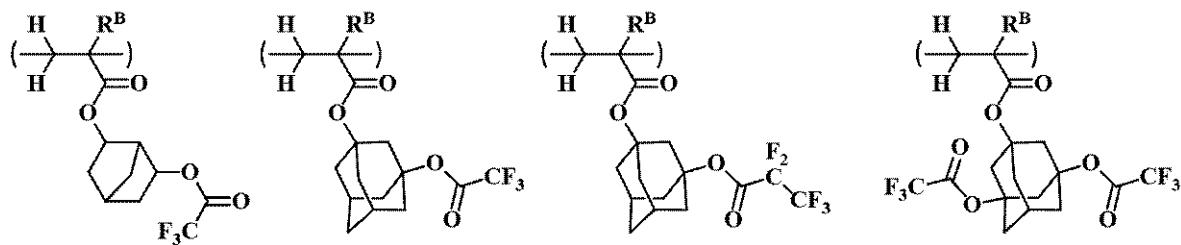
40

50

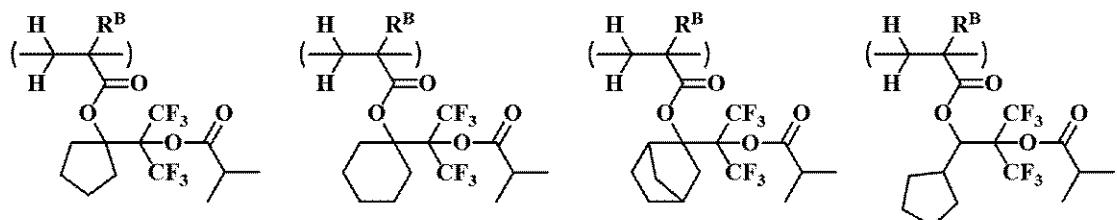
【化 9 8】



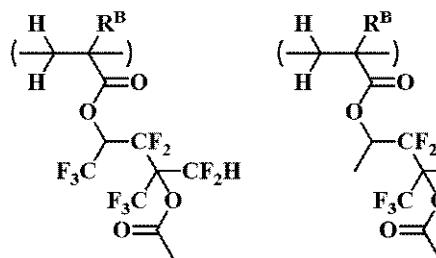
10



20



30

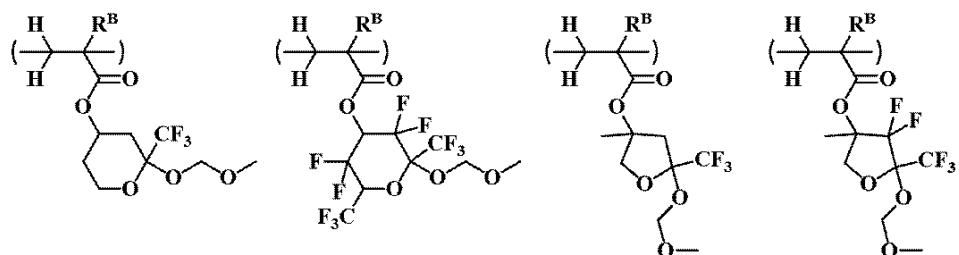
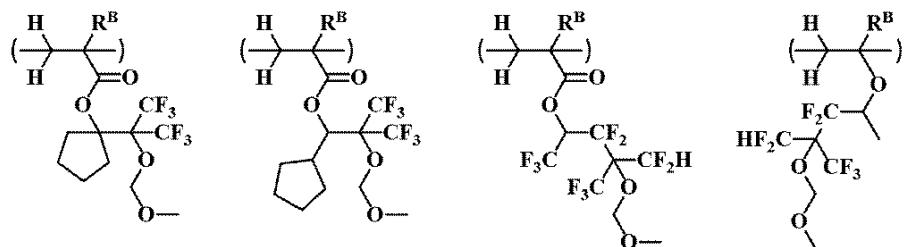
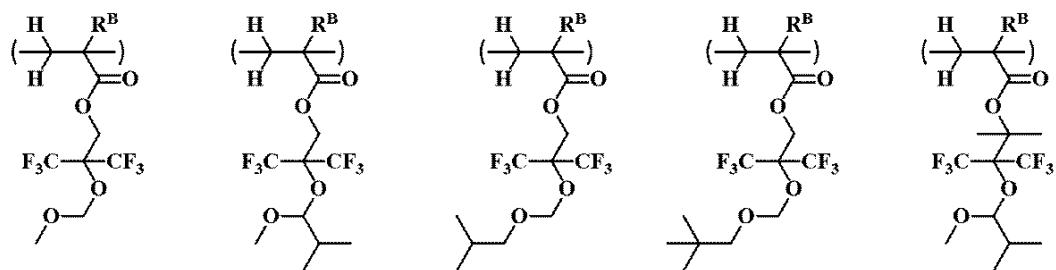
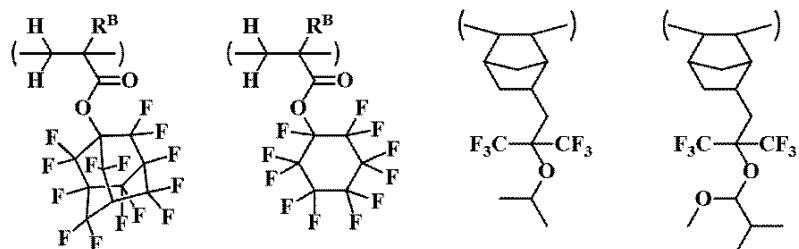
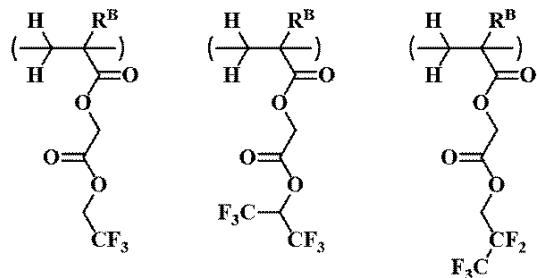


40

【0 1 9 4】

50

【化 9 9】



10

20

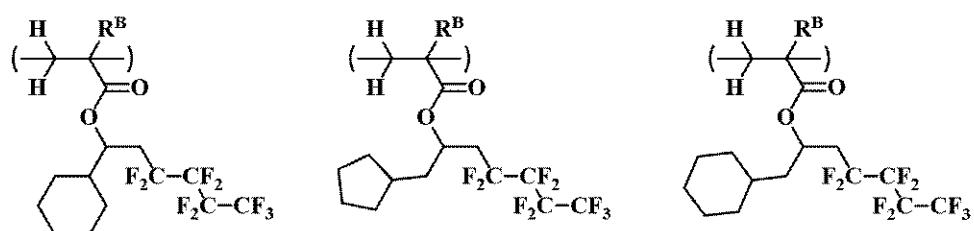
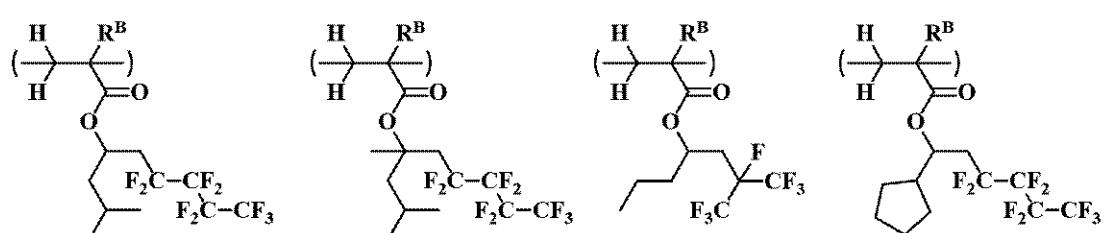
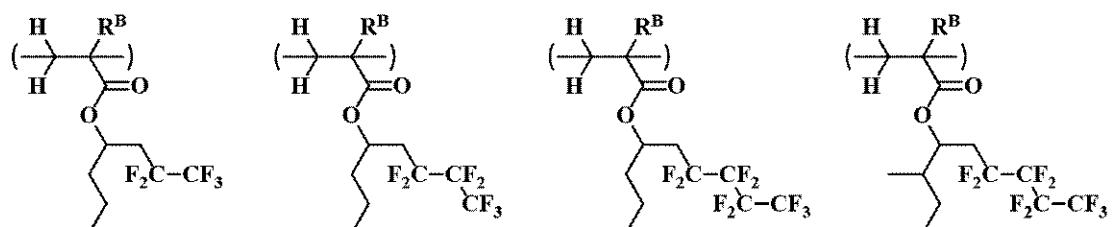
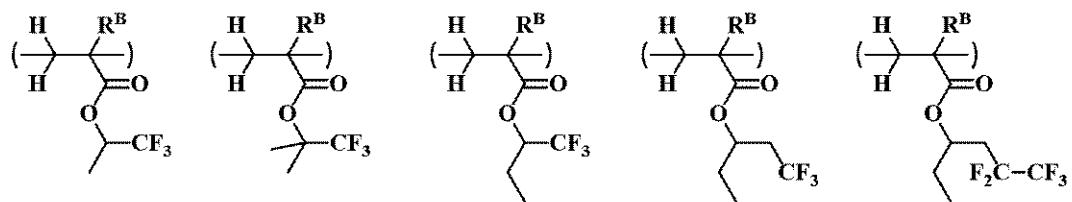
30

40

【0 1 9 5】

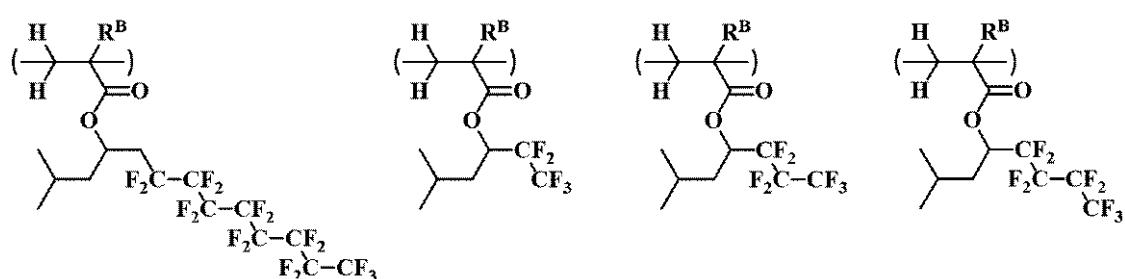
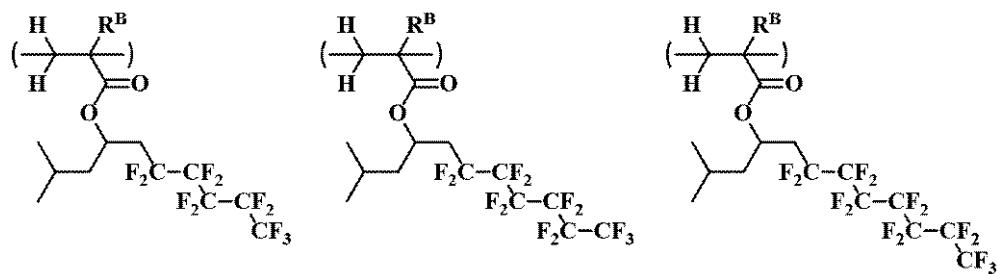
50

【化100】



【0196】

【化101】



【0197】

10

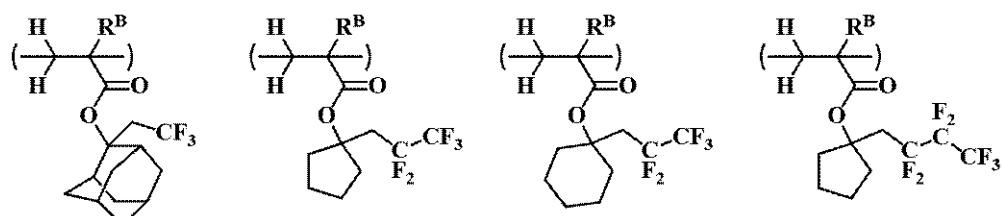
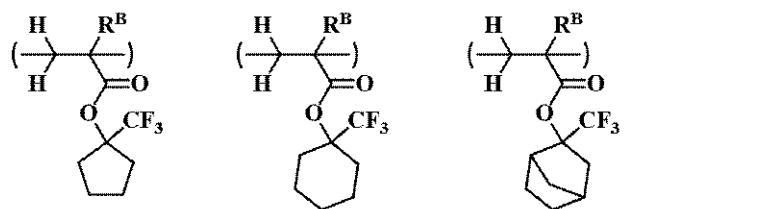
20

30

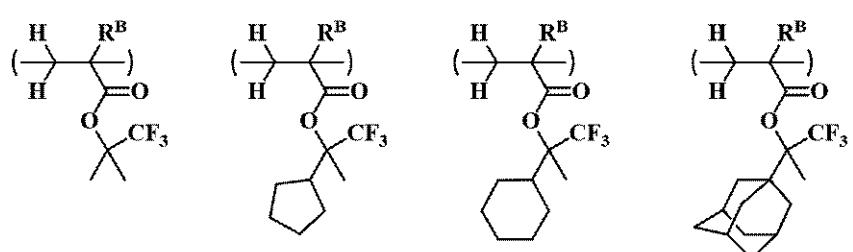
40

50

【化102】



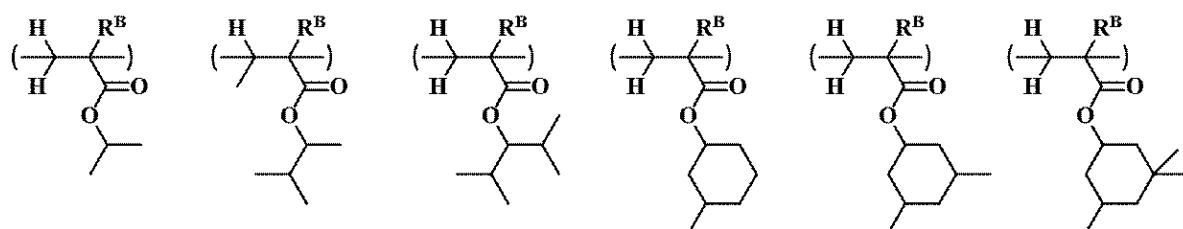
10



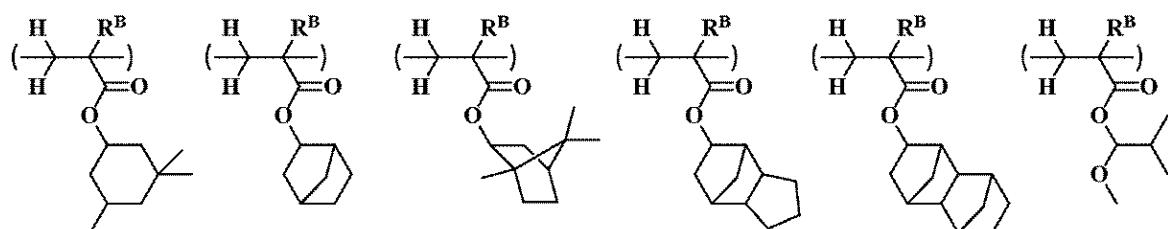
20

【0198】

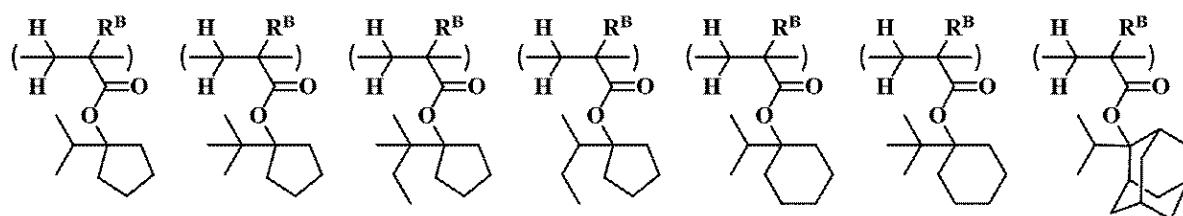
【化103】



30



40



【0199】

前記撥水性向上剤は、現像液のアルカリ水溶液に溶解する必要がある。前述の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有する繰り返し単位を

50

含む高分子化合物は、P E B 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やラインアンドスペースパターンのブリッジを防止する効果が高い。撥水性向上剤の含有量は、(B)ベースポリマー 80 質量部に対し、0 ~ 20 質量部が好ましく、0.1 ~ 20 質量部がより好ましく、0.5 ~ 10 質量部が更に好ましい。前記撥水性向上剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0200】

[パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、前記レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、高エネルギー線で前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像し、パターンを得る工程を含む。必要に応じて、更にいくつかの工程を追加してもよい。

10

【0201】

例えば、本発明のレジスト組成物を、集積回路製造用の基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、ケイ素含有反射防止膜又は有機炭化水素膜のマルチレイヤー膜)あるいはマスク回路製造用の基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)上に、スピンドルコート、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 ~ 2 μm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分間プリベークする。

20

【0202】

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、X線、エキシマレーザー光、線、シンクロトロン放射線、EUV、軟X線等が挙げられる。高エネルギー線として紫外線、遠紫外線、X線、エキシマレーザー光、線、シンクロトロン放射線、EUV、軟X線を用いる場合は、目的とするパターン形成するためのマスクを用いて、露光量が好ましくは1 ~ 200 mJ/cm²程度、より好ましくは10 ~ 100 mJ/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 ~ 100 μC/cm²程度、より好ましくは0.5 ~ 50 μC/cm²程度で直接又は目的のパターンを形成するためのマスクを用いて描画する。なお、本発明のレジスト組成物は、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、軟X線、X線、線、シンクロトロン放射線等による微細パターンングに最適である。

30

【0203】

なお、露光は、通常の露光法のほか、水等の屈折率1.0以上の液体をレジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸法を用いることも可能である。その場合には、水に不溶な保護膜を用いることも可能である。

【0204】

前記水に不溶な保護膜は、レジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために用いられ、大きく分けて2種類ある。1つはレジスト膜を溶解しない有機溶剤によってアルカリ水溶液現像前に剥離が必要な有機溶剤剥離型と、もう1つはアルカリ現像液に可溶でレジスト膜可溶部の除去とともに保護膜を除去するアルカリ水溶液可溶型である。後者は特に水に不溶でアルカリ現像液に溶解する1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパンオール残基を有するポリマーをベースとし、炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8 ~ 12のエーテル系溶剤、及びこれらの混合溶剤に溶解させた材料が好ましい。前述した水に不溶でアルカリ現像液に可溶な界面活性剤を炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8 ~ 12のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させた材料とともにできる。

40

【0205】

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

【0206】

50

露光後又はP E B後、現像を行う。現像は、例えば、0.1～10質量%、好ましくは2～5質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAH)、テトラブロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、好ましくは3秒～3分間、より好ましくは5秒～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより、光を照射した部分は現像液に溶解し、露光されなかった部分は溶解せず、基板上に目的のポジ型のパターンが形成される。

【0207】

本発明のレジスト組成物を用いて、有機溶剤現像によってネガティブパターンを得るネガティブ現像を行うこともできる。このときに用いる現像液としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチル等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

10

20

【0208】

更に、現像工程後に水を用いて、好ましくは3秒～3分間、より好ましくは5秒～2分間、浸漬法、パドル法、スプレー法等の常法によりリーンスを行ってもよい。

【0209】

現像後のホールパターンやトレーナーパターンを、サーマルフロー、R E L A C S技術、D S A技術等でシュリンクすることもできる。ホールパターン上にシュリンク剤を塗布し、ベーク中のレジスト層からの酸触媒の拡散によってレジストの表面でシュリンク剤の架橋が起こり、シュリンク剤がホールパターンの側壁に付着する。ベーク温度は、好ましくは70～180、より好ましくは80～170で、ベーク時間は10～300秒である。最後に、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。

30

【実施例】

【0210】

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。なお、M_wは、テトラヒドロフラン(THF)又はN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶剤として用いたゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。また、下記化学式中、M_eはメチル基である。

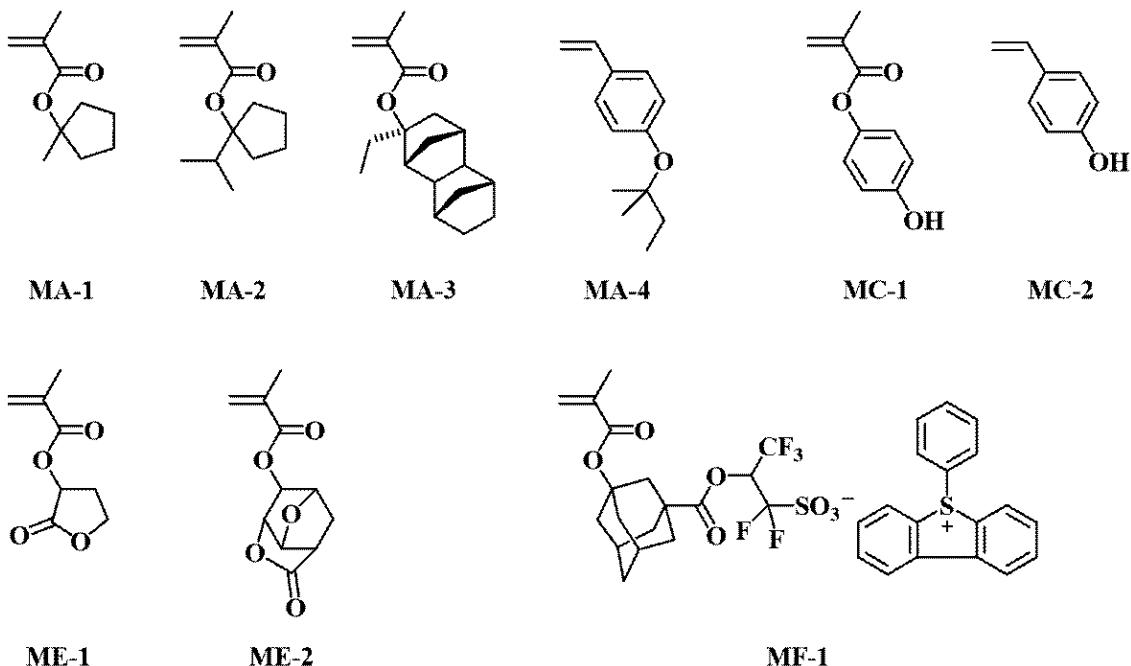
40

【0211】

なお、合成例においてポリマーを製造する際に使用した各モノマーは、以下のとおりである。

50

【化104】



【0212】

[1] ポリマーの合成

[合成例1-1] ポリマーP-1の合成

窒素雰囲気下、M E K 1 4 0 g に M A - 2 を 6 2 . 8 g 、 M E - 1 を 1 8 . 2 g 、 M C - 1 を 1 9 g 及び 2 , 2 ' - アゾビスイソ酪酸ジメチルを 6 . 1 g 溶解させ、溶液を調製した。その溶液を、窒素雰囲気下 8 0 °C で攪拌した M E K 4 7 g に 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、8 0 °C を保ったまま重合液を 2 時間攪拌し、室温まで冷却し、その後、ヘキサン 1 , 5 0 0 g に滴下した。析出した固体状のポリマー P - 1 を得た。収量は 9 2 g 、収率は 9 2 % であり、¹³C-NMRによる組成比算出結果は、M A - 2 / M E - 1 / M C - 1 = 6 0 / 2 0 / 2 0 (モル比) であった。溶剤として T H F を用いた G P C 測定におけるポリスチレン換算の M w は 8 , 4 0 0 、 M w / M n は 1 . 6 4 であった。

【0213】

[合成例1-2～1～4] ポリマーP-2～P-4の合成

各モノマーの種類、配合比を適宜変更した以外は、合成例1-1と同様の方法で、ポリマーP-2～P-4を製造した。ポリマーP-2は、溶剤としてT H F を用いたG P C 測定によって、M w 及びM w / M n を求めた。ポリマーP-3～P-4は、溶剤としてD M F を用いたG P C 測定によって、M w 及びM w / M n を求めた。製造したポリマーP-1～P-4について、下記表1にまとめて示す。

【0214】

【表1】

ポリマー	単位1	導入比 (mol%)	単位2	導入比 (mol%)	単位3	導入比 (mol%)	単位4	導入比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
P-1	MA-2	60.0	ME-1	20.0	MC-1	20.0	-	-	8,400	1.64
P-2	MA-1	30.0	MA-4	30.0	MC-2	40.0	-	-	9,000	1.62
P-3	MF-1	15.0	MA-1	55.0	MC-2	30.0	-	-	10,000	1.60
P-4	MF-1	20.0	MA-3	30.0	ME-2	30.0	MC-1	20.0	11,000	1.60

【0215】

[2] オニウム塩化合物の合成

10

20

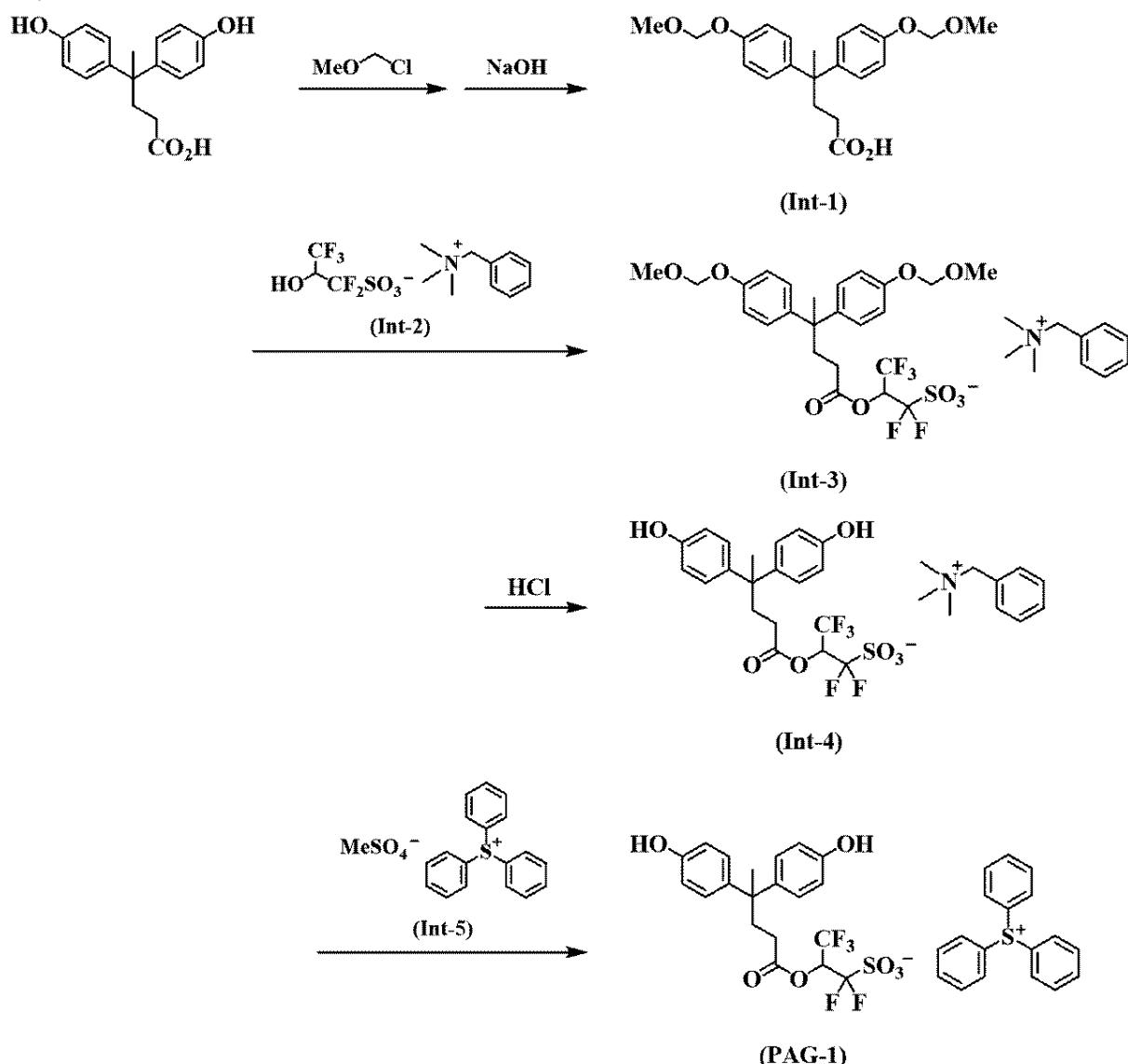
30

40

50

【実施例 1 - 1】スルホニウム塩 (PAG-1) の合成

【化 1 0 5】



【0216】

4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸 100 g、ジイソプロピルエチルアミン 270.8 g 及び塩化メチレン 300 g の混合溶液に、氷冷下、クロロメチルメチルエーテル 154.6 g を滴下した。40℃で2日間攪拌した後、反応液を氷冷し、純水 40 g を加えた。塩化メチレン 150 g を加えて攪拌後、有機層を分取した。得られた有機層を、純水 150 g、希塩酸 150 g、純水 150 g、5.0 質量%炭酸水素ナトリウム水溶液 150 g、純水 150 g の順で分液洗浄した。得られた有機層を減圧濃縮することで褐色の油状物 139.7 gを得た。得られた油状物に対して、THF 150 g 及び純水 50 g を加えて攪拌したところに、25 質量%水酸化ナトリウム水溶液 106.3 g を滴下した後、40℃で終夜攪拌した。その後、反応液を氷冷し、10 質量%塩酸 250 g を滴下して反応をクエンチした。酢酸エチル 200 g を加えて攪拌後、有機層を分取した。有機層を 5 質量%食塩水 100 g、純水 100 g で洗浄した後、得られた有機層を減圧濃縮した。濃縮液に対してヘキサン 700 g を加えて攪拌後上澄み液を除去し、残った油状部分を減圧濃縮し、褐色の油状物としてカルボン酸 (Int-1) 116.6 gを得た (2 工程收率: 82%)。

【0217】

カルボン酸 (Int-1) 12 g、ベンジルトリメチルアンモニウム 2-ヒドロキシ-

1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート(Int - 2) 13.7 g、N,N-ジメチルアミノピリジン0.4 g、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩7.5 g及び塩化メチレン55 gを混合した後、室温にて終夜攪拌した。その後、10質量%ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液40 gを加えて攪拌した後、有機層を分取した。有機層を純水30 g、希塩酸30 g及び純水30 gの順で洗浄した後、減圧濃縮した。濃縮液にジイソプロピルエーテルを加えて攪拌後上澄み液を除去し、残った油状物を減圧濃縮し、褐色の油状物としてアンモニウム塩(Int - 3) 22.1 gを得た。

【0218】

アンモニウム塩(Int - 3) 22.1 g、THF 21.9 g及び5質量%塩酸21.9 gを混合し、40で終夜攪拌した。その後、10質量%炭酸水素ナトリウム水溶液27.8 gを加え、反応をクエンチした。塩化メチレン100 g及び1-ペンタノール20 gを加えて攪拌後、有機層を分取した。得られた有機層を純水30 g、10質量%ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液30 g及び純水30 gの順で洗浄した後、減圧濃縮した。濃縮液にジイソプロピルエーテルを加え、攪拌後上澄み液を除去した後、残った油状物を減圧濃縮して溶剤を除去することで固体を析出させた。析出物を取り出し、減圧乾燥することで、淡褐色の固体としてアンモニウム塩(Int - 4) 17 gを得た(2工程収率: 86%)。

【0219】

アンモニウム塩(Int - 4) 7 g、トリフェニルスルホニウムメチルスルファート(Int - 5) 4.6 g、1-ペンタノール10 g、塩化メチレン60 g及び純水20 gを混合し、室温で30分攪拌後、有機層を分取した。有機層を純水30 g、5.0質量%炭酸水素ナトリウム水溶液30 g、純水30 g、希塩酸30 g及び純水30 gの順で洗浄した後、減圧濃縮した。濃縮液にメチルイソブチルケトンを加えて溶解させた後、再度減圧濃縮し、ジイソプロピルエーテルを加えて攪拌後上澄み液を除去した。残った油状物に対しメタノール5 gを加えて希釈、攪拌した後、ジイソプロピルエーテルを加えて2日間攪拌し、固体を析出させた。析出した固体を濾別し、ジイソプロピルエーテルで洗浄後、減圧乾燥することで、目的のスルホニウム塩(PAG - 1) 8 gを得た(収率: 90%)。

【0220】

得られたスルホニウム塩(PAG - 1)の赤外吸収スペクトルデータを以下に示す。また、核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR, ¹⁹F-NMR / DMSO-d₆)を図1及び図2に示す。なお、¹H-NMRにおいて微量の残溶剤(塩化メチレン、メチルイソブチルケトン、水)が観測された。

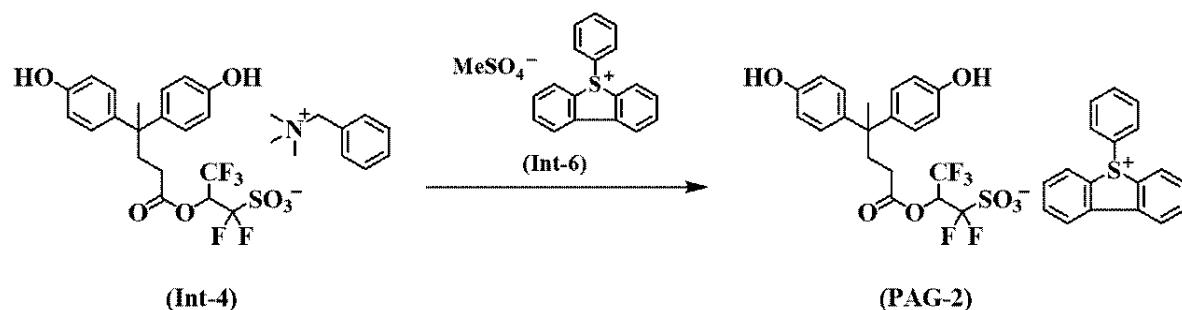
赤外吸収スペクトル(D-ATR; cm⁻¹)

3333, 3066, 2969, 1770, 1614, 1593, 1513, 1477, 1448, 1372, 1272, 1227, 1179, 1127, 1092, 1075, 996, 917, 836, 748, 683, 641, 579, 561 cm⁻¹

【0221】

[実施例1-2]スルホニウム塩(PAG - 2)の合成

【化106】



【0222】

アンモニウム塩(Int - 4) 7 g、5-フェニルジベンゾチオフェニウムメチルスル

10

20

30

40

50

ファート (Int-6) 4.7 g、1-ペンタノール 10 g、塩化メチレン 60 g 及び純水 20 g を混合し、室温で 1 時間攪拌した後、有機層を分取した。有機層を純水 30 g、5.0 質量% 炭酸水素ナトリウム水溶液 30 g、純水 30 g、希塩酸 30 g 及び純水 30 g の順で洗浄した。得られた有機層に活性炭素 0.7 g を加えて終夜攪拌した後、濾過により活性炭を除去し、濾液を減圧濃縮した。濃縮液にメチルイソブチルケトンを加えて溶解した後、再度減圧濃縮し、tert-ブチルメチルエーテルを加えて攪拌後上澄み液を除去した。残った油状物に対し塩化メチレンを加えて希釈、攪拌した後、tert-ブチルメチルエーテルを加えて攪拌し、固体を析出させた。析出した固体を濾別し、tert-ブチルメチルエーテルで洗浄後、減圧乾燥することで、目的のスルホニウム塩 (PAG-2) 5.9 gを得た (収率: 71%)。

10

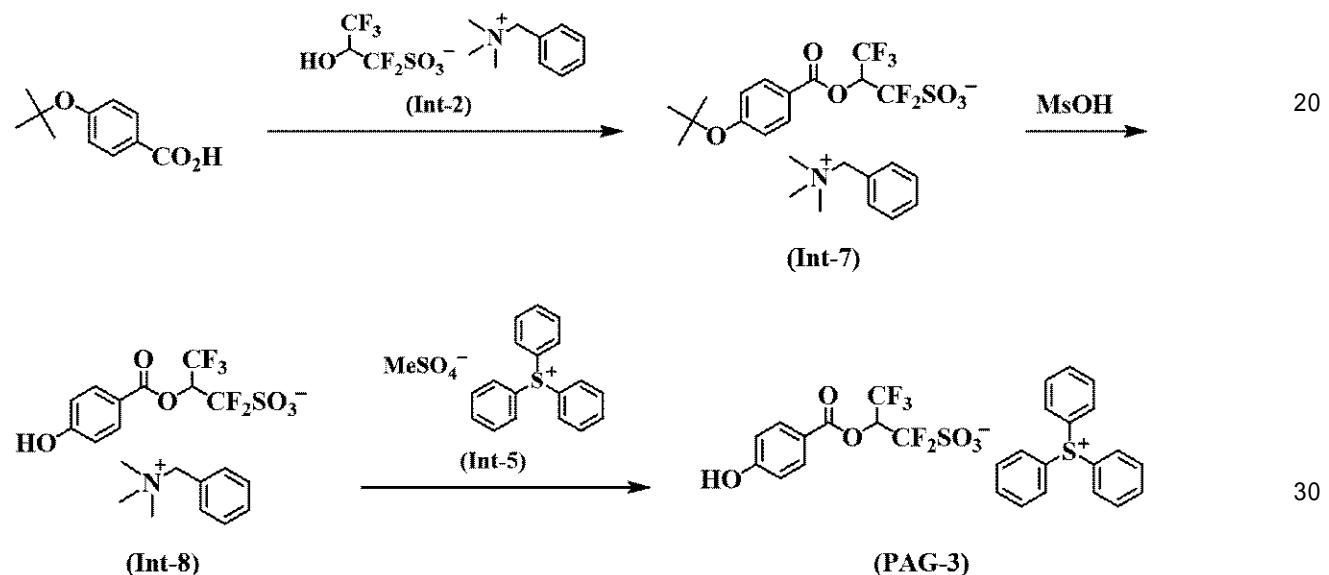
【0223】

得られたスルホニウム塩 (PAG-2) の核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR, ^{19}F -NMR / DMSO-d₆) を図 3 及び図 4 に示す。なお、 ^1H -NMRにおいて微量の残溶剤 (tert-ブチルメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、水) が観測された。

【0224】

[実施例 1-3] スルホニウム塩 (PAG-3) の合成

【化107】



【0225】

4-tert-ブトキシ安息香酸 100 g、ベンジルトリメチルアンモニウム 2-ヒドロキシ-1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート (Int-2) 177.5 g、N,N-ジメチルアミノピリジン 5.7 g、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 107.7 g 及び塩化メチレン 1,000 g を混合した後、室温にて終夜攪拌した。その後、10 質量% 炭酸水素ナトリウム水溶液 400 g を加えて攪拌後、有機層を分取した。有機層を 20 質量% ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 200 g、純水 200 g で洗浄した後、減圧濃縮した。濃縮液にジイソプロピルエーテル 1,400 g を加えて晶析を行い、析出した固体を濾別し、ジイソプロピルエーテルで洗浄後、減圧乾燥することで、白色固体としてアンモニウム塩 (Int-7) 235.1 gを得た (収率: 90%)。

40

【0226】

アンモニウム塩 (Int-7) 235.1 g、メタノール 1175 g 及びメタンスルホン酸 0.8 g を混合した後、還流下で 25 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、減圧濃縮した。濃縮液にメタノールを加えて濃度を 30 質量% となるように調整した後、純水 1,266 g を加えて晶析した。析出した固体を濾別し、純水及びメタノールの順で洗浄後、減圧乾燥することで、白色固体としてアンモニウム塩 (Int-8) 200 gを得た (収率

50

: 94 %) .

【 0 2 2 7 】

アンモニウム塩 (Int-8) 5 g、トリフェニルスルホニウムメチルスルファート (Int-5) 5.2 g、塩化メチレン 50 g 及び純水 30 g を混合し、室温で 1 時間攪拌後、有機層を分取した。有機層を純水 20 g、20 質量% メタノール水溶液 20 g で洗浄した後、減圧濃縮した。濃縮液にジイソプロピルエーテル 70 g を加えて攪拌し、固体を析出させた。析出した固体を濾別し、ジイソプロピルエーテルで洗浄後、減圧乾燥することで、目的のスルホニウム塩 (PAG-3) 5.3 g を得た (収率: 86 %)。

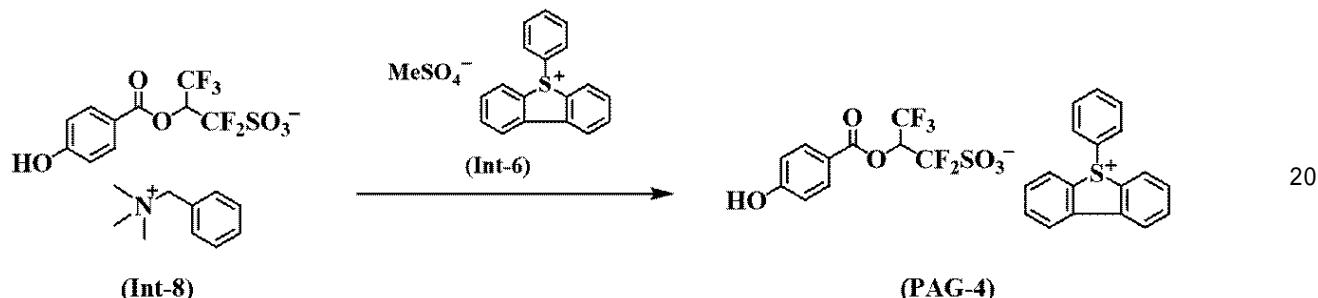
[0 2 2 8]

得られたスルホニウム塩（PAG-3）の核磁気共鳴スペクトル（ ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR / DMSO-d₆）を図5及び図6に示す。なお、 ^1H -NMRにおいて微量の残溶剤（ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、水）が観測された。

[0 2 2 9]

[実施例 1 - 4] スルホニウム塩 (P A G - 4) の合成

【化 1 0 8 】



[0 2 3 0]

アンモニウム塩 (Int-8) 99.9 g 及びメタノール 350 g を混合した後、50で攪拌した。5-フェニルジベンゾチオフェニウムメチルスルファート (Int-6) の16質量%水溶液 558.7 g を徐々に加え、50°で10分攪拌した。その後、純水 350 g を加えて 50° で 10 分攪拌し、更に室温で 6 時間攪拌した。析出している固体を濾別し、純水で洗浄後、減圧乾燥した。得られた固体にメタノール 730 g を加えて、60°で攪拌し、再溶解させた後、活性炭素 6 g を加えて 60° で 5 時間攪拌した。濾過により活性炭を除去した後、濾液に純水 1,500 g を加えて晶析を行った。析出した固体を濾別し、純水で洗浄後、減圧乾燥することで、目的のスルホニウム塩 (PAG-4) 110.6 g を得た。

〔 0 2 3 1 〕

得られたスルホニウム塩（PAG-4）の赤外吸収スペクトルデータを以下に示す。また、核磁気共鳴スペクトル（ ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR / DMSO-d₆）を図7及び図8に示す。なお、 ^1H -NMRにおいて微量の残溶剤（水）が観測された。

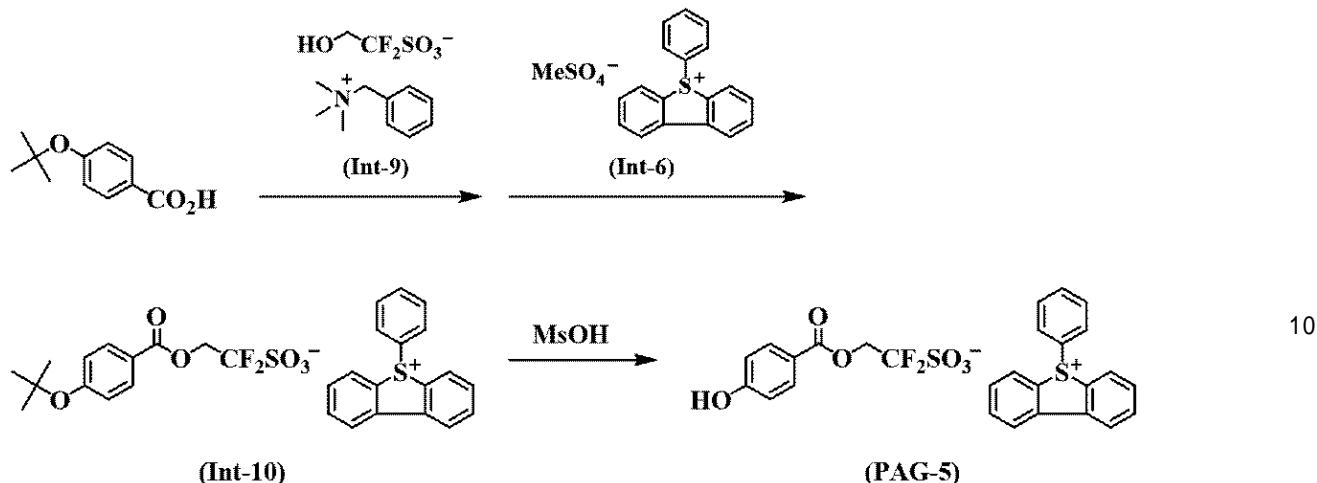
赤外吸収スペクトル (D-ATR; cm⁻¹)

3375, 3231, 3079, 2979, 1721, 1606, 1588, 1517, 1477, 1450, 1376, 1323,
 1284, 1259, 1187, 1161, 1117, 1103, 1078, 1039, 991, 900, 858, 845, 781,
 761, 750, 736, 706, 679, 644, 606, 575, 555cm⁻¹

【 0 2 3 2 】

[実施例 1 - 5] スルホニウム塩 (PAG-5) の合成

【化109】



【0233】

4 - t e r t - プトキシ安息香酸 6 . 4 g、ベンジルトリメチルアンモニウム 2 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート (I n t - 9) 9 . 3 g、N , N - ジメチルアミノピリジン 0 . 4 g、1 - エチル - 3 - (3 - ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド塩酸塩 6 . 9 g 及び塩化メチレン 7 0 g を混合した後、室温にて終夜攪拌した。その後、10 質量 % 炭酸水素ナトリウム水溶液 6 0 g を加えて攪拌後、有機層を分取した。有機層を純水 3 0 g で洗浄した後、5 - フェニルジベンゾチオフェニウムメチルスルファート (I n t - 6) の 3 0 質量 % 水溶液 4 5 g を加えて 3 0 分攪拌し、有機層を分取した。有機層を純水 3 0 g 及び 2 0 質量 % メタノール水溶液の順で洗浄した後、減圧濃縮し、ジイソプロピルエーテルを加えて晶析を行った。析出した固体を濾別し、ジイソプロピルエーテルで洗浄後、減圧乾燥することで、スルホニウム塩 (I n t - 1 0) 1 7 . 1 g を得た (収率 : 9 4 %)。スルホニウム塩 (I n t - 1 0) 9 . 6 g、2 - プロパンオール 4 8 g 及びメタンスルホン酸 0 . 0 3 g を混合した後、7 0 °C で 2 2 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、析出している固体を濾別し、純水及びジイソプロピルエーテルの順で洗浄後、減圧乾燥することで、白色固体として目的のスルホニウム塩 (P A G - 5) 7 g を得た (収率 : 8 0 %)。

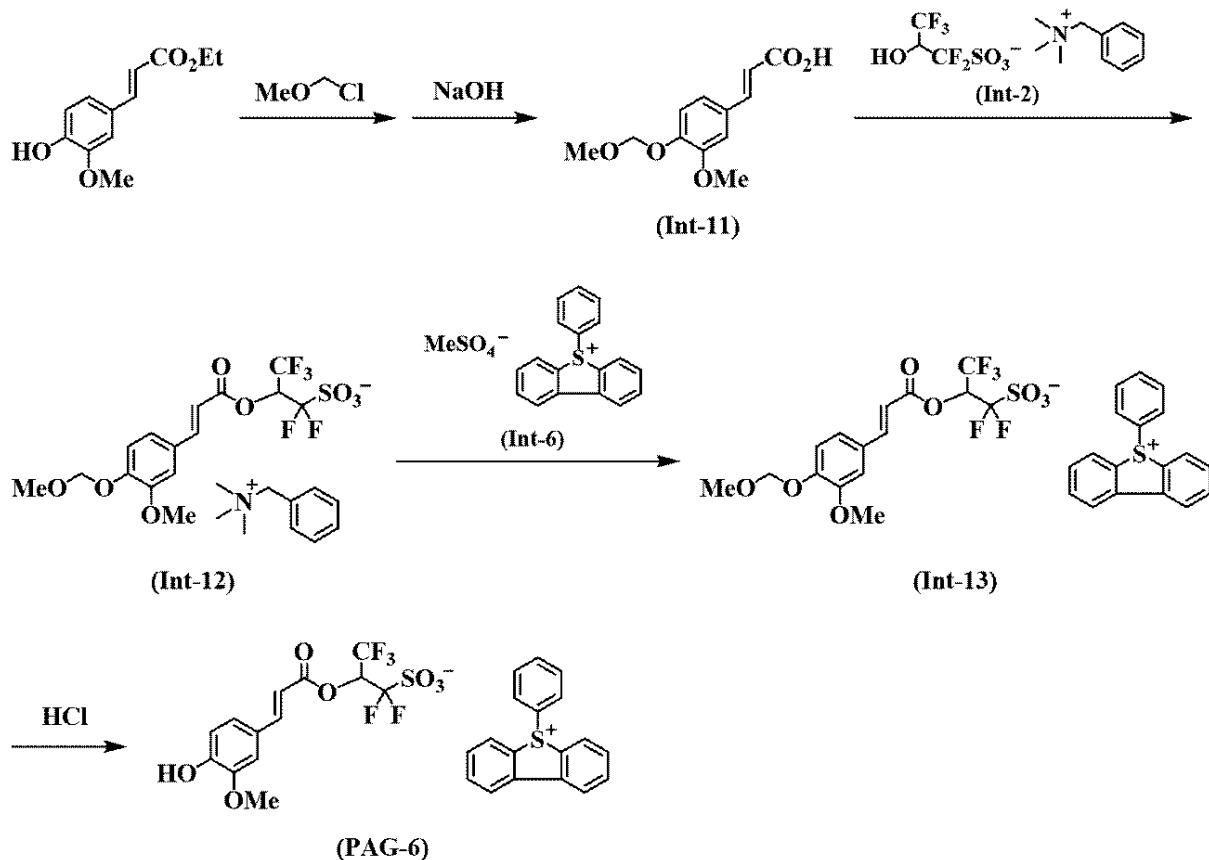
【0234】

得られたスルホニウム塩 (P A G - 5) の核磁気共鳴スペクトル (^1H - N M R 、 ^{19}F - N M R / D M S O - d ₆) を図 9 及び図 1 0 に示す。なお、 ^1H - N M R において微量の残溶剤 (デイソプロピルエーテル、水) が観測された。

【0235】

[実施例 1 - 6] スルホニウム塩 (P A G - 6) の合成

【化110】



【0236】

フェルラ酸エチル 111.1 g、ジイソプロピルエチルアミン 90.5 g 及び塩化メチレン 600 g の混合溶液に、氷冷下、クロロメチルメチルエーテル 483 g を滴下した。40 で 2 日間攪拌した後、反応液を氷冷し、純水 500 g を加えた。塩化メチレン 150 g を加えて攪拌した後、有機層を分取した。得られた有機層を、純水 150 g、希塩酸 50.0 g、純水 500 g、5.0 質量%炭酸水素ナトリウム水溶液 500 g 及び純水 500 g の順で分液洗浄した。得られた有機層を減圧濃縮することで、褐色の油状物 122 g を得た。得られた油状物に、THF 500 g 及び純水 500 g を加え、攪拌したところに、2.5 質量%水酸化ナトリウム水溶液 320 g を滴下し、40 で終夜攪拌した。その後、反応液を氷冷し、1.0 質量%塩酸 360 g を滴下して反応をクエンチした。酢酸エチル 500 g を加えて攪拌後、有機層を分取した。有機層を 5 質量%食塩水 500 g 及び純水 500 g の順で洗浄した後、得られた有機層を 900 g 溶液になるまで減圧濃縮した。得られた濃縮液にヘキサン 1,500 g を加えて再結晶を行い、10 以下で 1 時間攪拌した。減圧濾過を行い、得られた湿結晶を減圧乾燥し、カルボン酸 (Int-11) 96 g を得た（2工程収率：80%）。

【0237】

カルボン酸 (Int-11) 23.8 g、ベンジルトリメチルアンモニウム 2-ヒドロキシ - 1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート (Int-2) 27.5 g、N,N-ジメチルアミノピリジン 0.12 g、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 23 g 及び塩化メチレン 100 g を混合した後、室温にて終夜攪拌した。その後、2.0 質量%ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 230 g を加えて攪拌した後、有機層を分取した。有機層を純水 100 g、希塩酸 100 g 及び純水 100 g の順で洗浄した後、減圧濃縮を行い、アンモニウム塩 (Int-12) 62 g を得た。

【0238】

アンモニウム塩 (Int-12) 62 g に、5-フェニルジベンゾチオフェニウムメチ

ルスルファート (Int - 6) の 30 質量% 水溶液 149 g を加えて 30 分攪拌し、有機層を分取した。有機層を純水 100 g で 2 回洗浄した後、減圧濃縮し、スルホニウム塩 (Int - 13) 66.2 g を得た。

【0239】

スルホニウム塩 (Int - 13) 66.2 g、THF 150 g 及び 5 質量% 塩酸 60 g を混合し、40 で終夜攪拌した。その後、10 質量% 炭酸水素ナトリウム水溶液 70 g を加え、反応をクエンチした。塩化メチレン 200 g を加えて攪拌した後、有機層を分取した。得られた有機層を純水 60 g で 2 回洗浄した後、減圧濃縮し、目的のスルホニウム塩 (PAG - 6) 56.6 g を得た (3 工程収率 : 85 %)。

【0240】

得られたスルホニウム塩 (PAG - 6) の核磁気共鳴スペクトル (¹H - NMR, ¹⁹F - NMR / DMSO - d₆) を図 11 及び図 12 に示す。なお、¹H - NMR において微量の残溶剤 (ジイソプロピルエーテル、水) が観測された。

【0241】

[3] レジスト組成物の調製

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 10、比較例 1 - 1 ~ 1 - 2]

下記表 2 に示す組成で、ポリマー P - 1 ~ P - 4、オニウム塩 PAG - 1 ~ PAG - 6、比較例用の光酸発生剤 PAG - X、PAG - Y、及びクエンチャ - Q - 1 を溶剤に溶解し、溶解後にテフロン (登録商標) 製フィルター (孔径 0.2 μm) を用いて濾過し、レジスト組成物を調製した。

【0242】

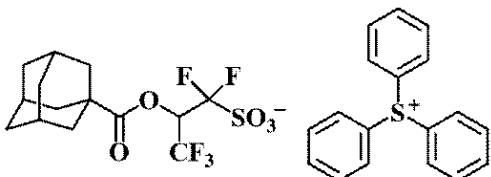
表 2 中、溶剤、PAG - X、PAG - Y 及び Q - 1 は、以下のとおりである。

- ・ 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
- ・ GBL : - ブチロラクトン

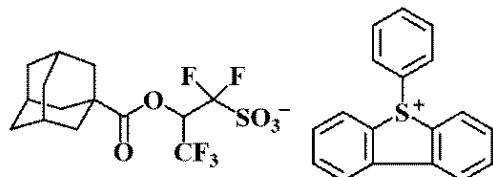
【0243】

- ・ PAG - X、PAG - Y

【化 111】



PAG-X

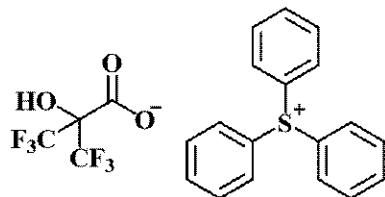


PAG-Y

【0244】

- ・ Q - 1

【化 112】



Q-1

【0245】

10

20

30

40

50

【表2】

	レジスト 組成物	ポリマー (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)
実施例 2-1	R-01	P-1 (80)	PAG-3 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (2,328)	GBL (449)
実施例 2-2	R-02	P-1 (80)	PAG-5 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
実施例 2-3	R-03	P-2 (80)	PAG-4 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
実施例 2-4	R-04	P-2 (80)	PAG-1 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
実施例 2-5	R-05	P-2 (80)	PAG-2 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
実施例 2-6	R-06	P-3 (80)	PAG-4 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
実施例 2-7	R-07	P-3 (80)	PAG-2 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
実施例 2-8	R-08	P-4 (80)	PAG-4 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
実施例 2-9	R-09	P-4 (80)	PAG-2 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
実施例 2-10	R-10	P-3 (80)	PAG-6 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
比較例 1-1	CR-01	P-1 (80)	PAG-X (16.9)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
比較例 1-2	CR-02	P-4 (80)	PAG-Y (9.8)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)

【0246】

[4] E B 露光評価

[実施例3-1~3-10、比較例2-1~2-2]

シリコン基板上に反射防止膜溶液(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(61nm膜厚)を形成した。前記反射防止膜上に各レジスト組成物(R-01~R-10、CR-01~CR-02)をスピンドローティングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、膜厚45nmのレジスト膜を形成した。これに、エリオニクス社製電子線描画装置(ELS-F125、加速電圧125kV)を用いて、ウェハー寸法が24nm、ピッチ48nmのコンタクトホールパターン(CHパターン)を、露光量50μC/cm²からステップ1μC/cm²で変化させながら描画を行い、露光後、表3に示す温度で60秒間ベーク(PEB)した。その後、2.38質量%TM A H水溶液で30秒間パドル現像を行い、純水でリノス、スピンドライを行い、ポジ型パターンを形成した。

得られたCHパターンを(株)日立ハイテクノロジーズ製測長SEM(S9380)で観察し、感度、CDUを以下の方法に従い評価した。感度として、ホール寸法24nm、ピッチ48nmのCHパターンが得られる最適露光量Eop(μC/cm²)を求めた。この値が小さいほど感度が高い。また、前記Eopで照射して得たCHパターンについて、同一露光量ショット内10箇所(1箇所につき9個のCHパターン)の寸法を測定し、その結果から標準偏差()の3倍値(3)をCDUとして求めた。この値が小さいほど、CHパターンの寸法均一性が優れる。結果を表3に示す。

【0247】

10

20

30

40

50

【表3】

	レジスト組成物	PEB温度(℃)	感度(μC/cm ²)	CDU(nm)
実施例3-1	R-01	95	230	4.2
実施例3-2	R-02	95	235	4.1
実施例3-3	R-03	95	212	3.8
実施例3-4	R-04	100	202	3.6
実施例3-5	R-05	100	190	3.6
実施例3-6	R-06	95	204	3.4
実施例3-7	R-07	100	182	3.2
実施例3-8	R-08	105	205	3.5
実施例3-9	R-09	105	185	3.4
実施例3-10	R-10	105	185	3.2
比較例2-1	CR-01	95	251	4.8
比較例2-2	CR-02	105	233	4.4

【0248】

表3に示した結果より、本発明のオニウム塩化合物を用いたレジスト組成物は、感度とCDUとのバランスに優れることが確認された。

10

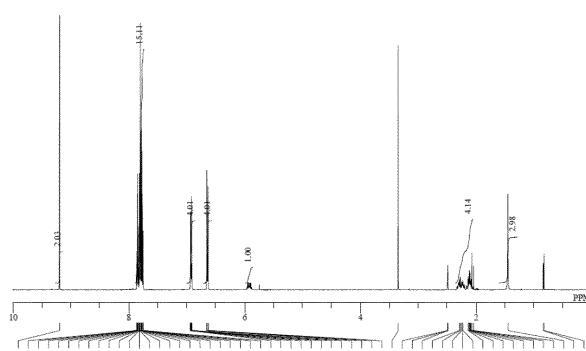
20

30

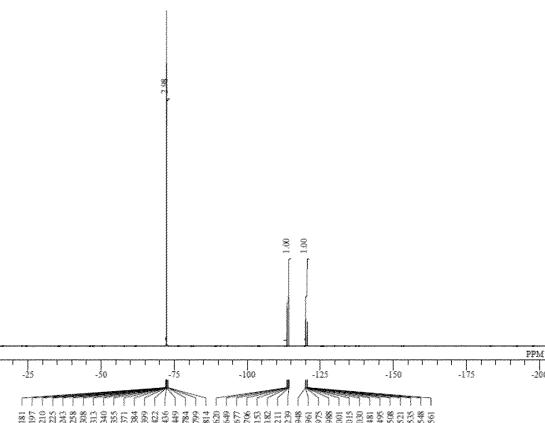
40

50

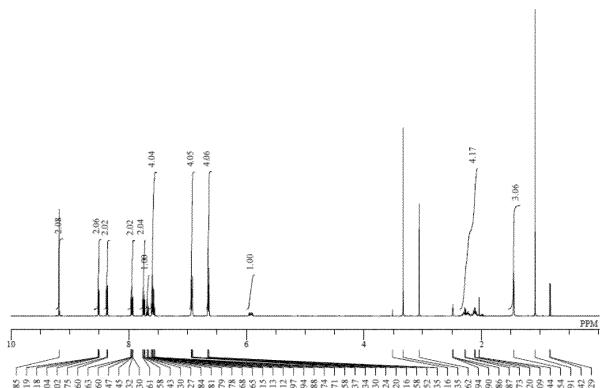
【四面】



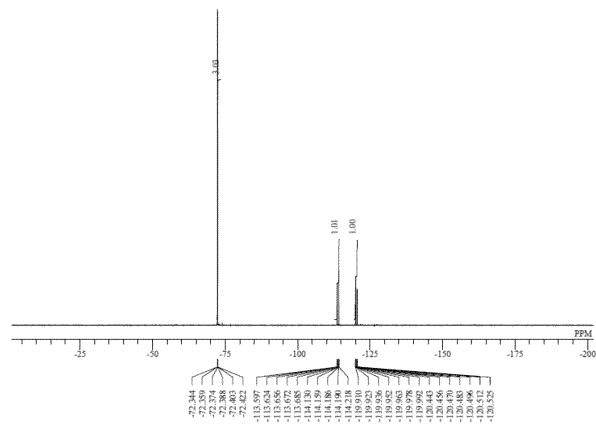
【 囮 2 】



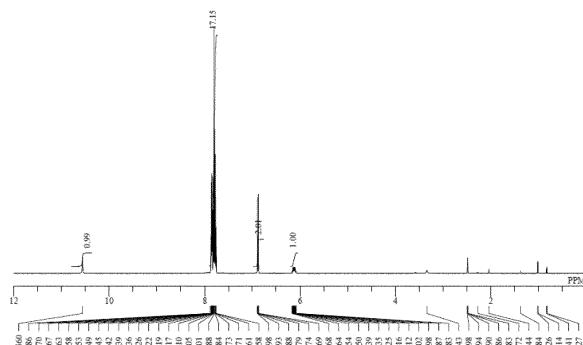
【図3】



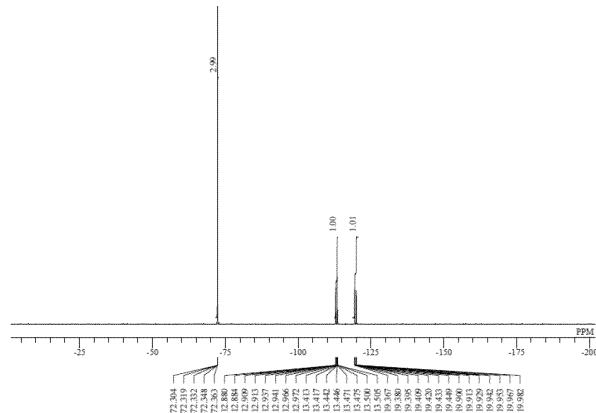
【図4】



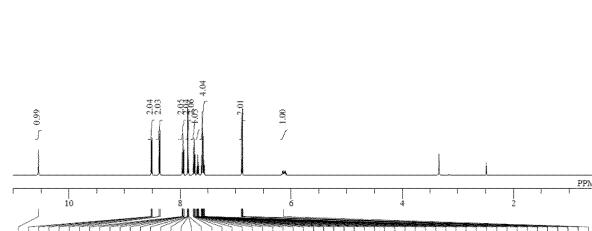
【 四 5 】



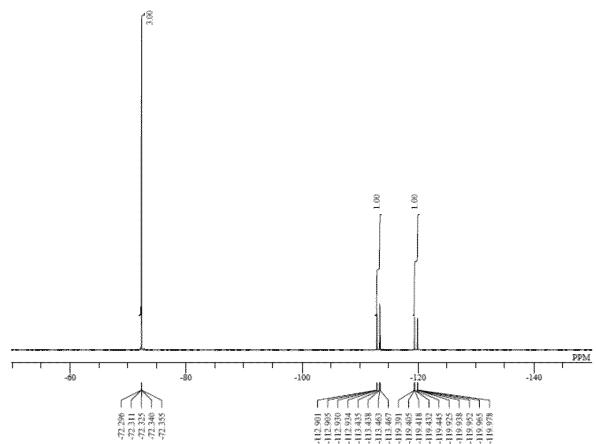
【図6】



【図7】



【図8】



10

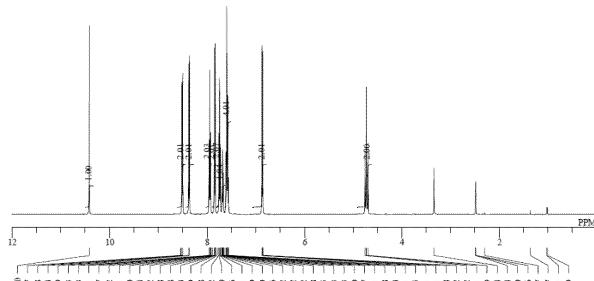
20

30

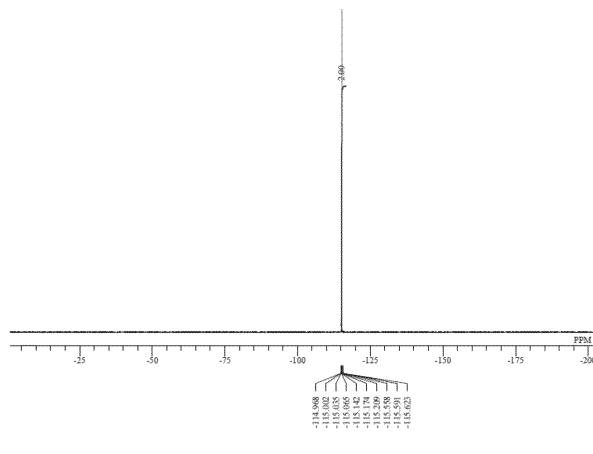
40

50

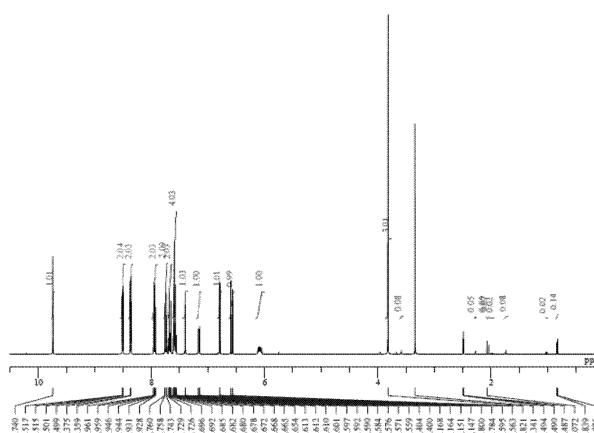
【 四 9 】



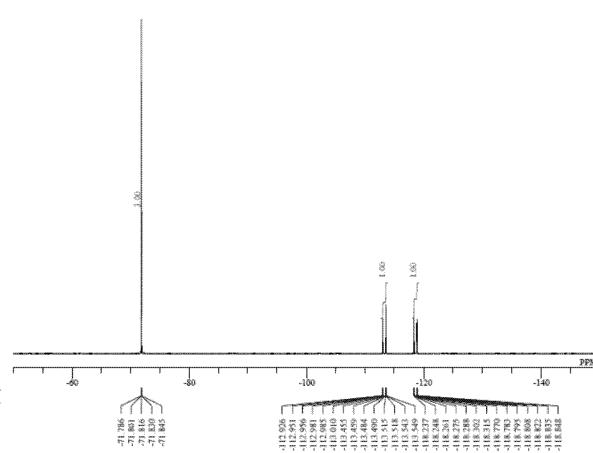
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 C 381/12 (2006.01)	F I	C 0 7 C 381/12
C 0 8 L 33/06 (2006.01)		C 0 8 L 33/06
C 0 8 K 5/42 (2006.01)		C 0 8 K 5/42
C 0 8 F 220/12 (2006.01)		C 0 8 F 220/12

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 大橋 正樹

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 片山 和弘

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

審査官 三須 大樹

(56)参考文献 特開 2014 - 016478 (JP, A)

特開 2011 - 191753 (JP, A)

特開 2018 - 004778 (JP, A)

国際公開第 2010 / 007910 (WO, A1)

特開 2018 - 197226 (JP, A)

特開 2007 - 197432 (JP, A)

特開 2013 - 040164 (JP, A)

特開 2001 - 100402 (JP, A)

特開 2007 - 103372 (JP, A)

特開 2001 - 192573 (JP, A)

特開 2006 - 220843 (JP, A)

国際公開第 2013 / 140969 (WO, A1)

国際公開第 2013 / 111667 (WO, A1)

特開 2013 - 133281 (JP, A)

特開 2020 - 173437 (JP, A)

特開 2020 - 075910 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 C

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