

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5521999号  
(P5521999)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 12 (全 91 頁)

(21) 出願番号 特願2010-259844 (P2010-259844)  
 (22) 出願日 平成22年11月22日 (2010. 11. 22)  
 (65) 公開番号 特開2011-175237 (P2011-175237A)  
 (43) 公開日 平成23年9月8日 (2011. 9. 8)  
 審査請求日 平成25年6月21日 (2013. 6. 21)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-269036 (P2009-269036)  
 (32) 優先日 平成21年11月26日 (2009. 11. 26)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-15145 (P2010-15145)  
 (32) 優先日 平成22年1月27日 (2010. 1. 27)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002093  
 住友化学株式会社  
 東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号  
 (74) 代理人 100113000  
 弁理士 中山 亨  
 (74) 代理人 100151909  
 弁理士 坂元 徹  
 (72) 発明者 市川 幸司  
 大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9 8 号  
 住友化学株式会社内  
 (72) 発明者 宮川 貴行  
 大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9 8 号  
 住友化学株式会社内

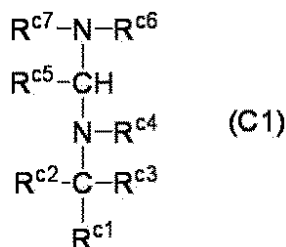
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型フォトレジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂、酸発生剤及び式 (C 1) で表される化合物を含有することを特徴とする化学増幅型フォトレジスト組成物。

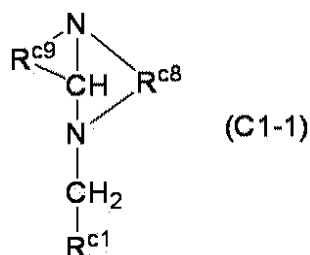


[式 (C 1) 中、 $R^{c1}$ は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。 $R^{c2}$ 及び $R^{c3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。 $R^{c4}$ 及び $R^{c6}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表すか、 $R^{c4}$ 及び $R^{c6}$ が互いに結合して環を形成する。 $R^{c5}$ は、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアミノ基を表し、 $R^{c7}$ は、水素原子、又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表すか、 $R^{c5}$ 及び $R^{c7}$ が互いに結合して環を形成する。]

【請求項 2】

式 (C 1) で表される化合物が、式 (C 1-1) で表される化合物である請求項 1 に記

載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

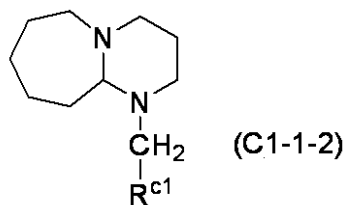
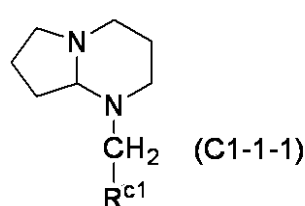


[式 (C 1 - 1) 中、 $R^{c8}$  及び  $R^{c9}$  は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい  $C_{1-18}$  アルカンジイル基を表す。  $R^{c1}$  は前記と同じ意味を表す。]

10

【請求項 3】

式 (C 1) で表される化合物が、式 (C 1 - 1 - 1) で表される化合物及び式 (C 1 - 1 - 2) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。



20

[式 (C 1 - 1 - 1) 及び式 (C 1 - 1 - 2) 中、 $R^{c1}$  は前記と同じ意味を表す。]

【請求項 4】

式 (C 1) で表される化合物の含有量が、樹脂 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

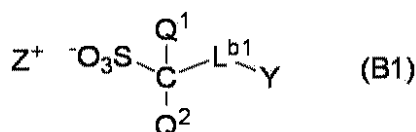
【請求項 5】

酸発生剤が、フッ素含有酸発生剤である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 6】

酸発生剤が、式 (B 1) で表される塩である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

30



[式 (B 1) 中、

$Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に、フッ素原子又は  $C_1 \sim C_6$  ペルフルオロアルキル基を表す。

$L^{b1}$  は、単結合又は 2 価の  $C_1 \sim C_{17}$  飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる  $-CH_2-$  は、 $-O-$  又は  $-CO-$  で置き換わっていてもよい。

$Y$  は、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{18}$  脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい  $C_3 \sim C_{18}$  飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基に含まれる  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-SO_2-$  又は  $-CO-$  で置き換わっていてもよい。

40

$Z^+$  は、有機カチオンを表す。]

【請求項 7】

$Z^+$  が、トリアリールスルホニウムカチオンである請求項 6 に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 8】

$Y$  が、置換基を有していてもよいアダマンチル基又は置換基を有していてもよいオキソアダマンチル基である請求項 6 又は 7 に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

50

## 【請求項 9】

酸発生剤の含有量が、樹脂 100 質量部に対して、1～20 質量部である請求項 1～8 のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

## 【請求項 10】

樹脂が、酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂である請求項 1～9 のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

## 【請求項 11】

ジイソプロピルアニリンをさらに含有する請求項 1～10 のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

## 【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

組成物層に露光機を用いて露光する工程、

露光後の組成物層を加熱する工程、

加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

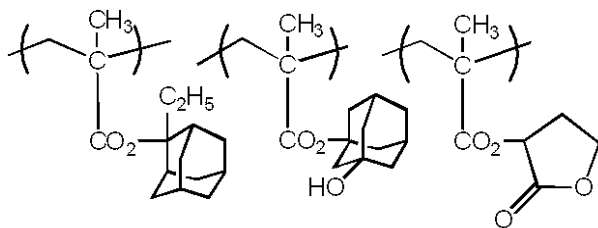
## 【0001】

本発明は、化学増幅型フォトレジスト組成物（以下「レジスト組成物」と略称することがある）に関する。また本発明は、前記レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法にも関する。

## 【背景技術】

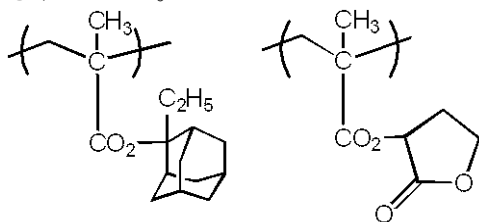
## 【0002】

特許文献 1 には、下記の構造単位からなる樹脂と、トリフェニルスルホニウム 1-（（3-ヒドロキシー-1-アダマンチル）メトキシカルボニル）ジフルオロメタンスルホネートからなる酸発生剤と、2，6-ジイソプロピルアニリンからなるクエンチャーと、溶剤とからなる化学増幅型フォトレジスト組成物が記載されている。



## 【0003】

特許文献 2 には、下記の構造単位からなる樹脂と、トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート及びフェナシルテトラヒドロチオフェニウム パーフルオロメタンスルホネートからなる酸発生剤と、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エンからなるクエンチャーと、溶剤とからなる化学増幅型フォトレジスト組成物が記載されている。



## 【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-257078号公報

【特許文献2】特開2002-323767号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来の化学増幅型フォトレジスト組成物では、得られるレジストパターンの形状等が、十分には満足できるものではない場合があった。

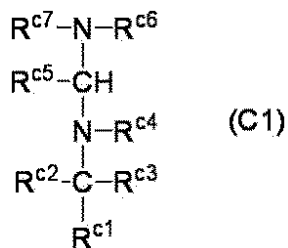
【課題を解決するための手段】

10

【0006】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕 樹脂、酸発生剤及び式(C1)で表される化合物を含有することを特徴とする化学増幅型フォトレジスト組成物。



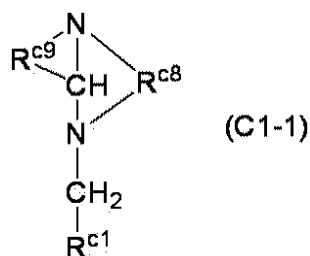
20

〔式(C1)中、 $R^{c1}$ は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。 $R^{c2}$ 及び $R^{c3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。 $R^{c4}$ 及び $R^{c6}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表すか、 $R^{c4}$ 及び $R^{c6}$ が互いに結合して環を形成する。 $R^{c5}$ は、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアミノ基を表し、 $R^{c7}$ は、水素原子、又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表すか、 $R^{c5}$ 及び $R^{c7}$ が互いに結合して環を形成する。〕

【0007】

〔2〕 式(C1)で表される化合物が、式(C1-1)で表される化合物である〔1〕

30

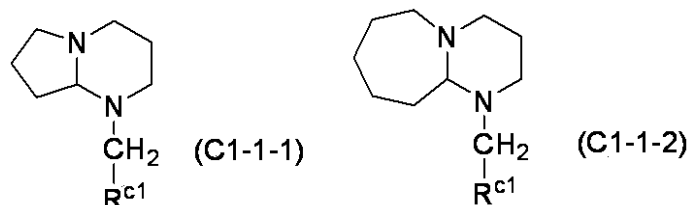


〔式(C1-1)中、 $R^{c8}$ 及び $R^{c9}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-18}$ アルカンジイル基を表す。 $R^{c1}$ は前記と同じ意味を表す。〕

40

【0008】

〔3〕 式(C1)で表される化合物が、式(C1-1-1)で表される化合物及び式(C1-1-2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である〔1〕又は〔2〕に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。



50

[式 (C 1 - 1 - 1) 及び式 (C 1 - 1 - 2) 中、 $R^{c1}$  は前記と同じ意味を表す。]

【0009】

[4] 式 (C 1) で表される化合物の含有量が、樹脂 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部である [1] ~ [3] のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

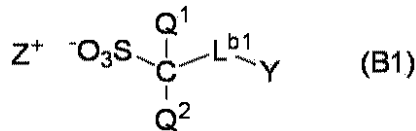
【0010】

[5] 酸発生剤が、フッ素含有酸発生剤である [1] ~ [4] のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【0011】

[6] 酸発生剤が、式 (B 1) で表される塩である [1] ~ [5] のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

10



[式 (B 1) 中、

$\text{Q}^1$  及び  $\text{Q}^2$  は、それぞれ独立に、フッ素原子又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  ペルフルオロアルキル基を表す。

$\text{L}^{b1}$  は、単結合又は 2 価の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{17}$  飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる  $-\text{CH}_2-$  は、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{CO}-$  で置き換わっていてもよい。

$\text{Y}$  は、置換基を有していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$  脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$  飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基に含まれる  $-\text{CH}_2-$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  又は  $-\text{CO}-$  で置き換わっていてもよい。

20

$\text{Z}^+$  は、有機カチオンを表す。]

【0012】

[7]  $\text{Z}^+$  が、トリアリールスルホニウムカチオンである [6] に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【0013】

[8]  $\text{Y}$  が、置換基を有していてもよいアダマンチル基又は置換基を有していてもよいオキソアダマンチル基である [6] 又は [7] に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

30

【0014】

[9] 酸発生剤の含有量が、樹脂 100 質量部に対して、1 ~ 20 質量部である [1] ~ [8] のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【0015】

[10] 樹脂が、酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂である [1] ~ [9] のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【0016】

[11] ジイソプロピルアニリンをさらに含有する [1] ~ [10] のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

40

【0017】

[12] [1] ~ [11] のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

組成物層に露光機を用いて露光する工程、

露光後の組成物層を加熱する工程、

加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程、を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0018】

50

本発明のレジスト組成物によれば、優れた形状等を有するレジストパターンを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の化学増幅型フォトリソレジスト組成物は、樹脂（以下「樹脂（A）」という場合がある）、酸発生剤（以下「酸発生剤（B）」という場合がある）及び式（C1）で表される化合物（以下「化合物（C1）」という場合がある）を含有することを特徴とする。

【0020】

〈樹脂（以下「樹脂（A）」という場合がある）。〉

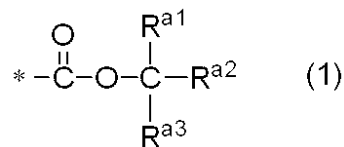
樹脂（A）は、酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂である。酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂は、酸に不安定な基を有するモノマー（以下「酸に不安定な基を有するモノマー（a1）」という場合がある）を重合することによって製造でき、酸の作用によりアルカリ可溶となる。「酸の作用によりアルカリ可溶となる」とは、「酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となる」ことを意味する。酸に不安定な基を有するモノマー（a1）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0021】

〈酸に不安定な基を有するモノマー（a1）〉

「酸に不安定な基」とは、酸と接触すると脱離基が開裂して、親水性基（例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基）を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、 $-O-$ が3級炭素原子（但し橋かけ環状炭化水素基の橋頭炭素原子を除く）と結合した式（1）で表されるアルコキシカルボニル基（即ち、3級アルコール残基を有するエステル結合）が挙げられる。なお以下では、式（1）で表される基を「酸に不安定な基（1）」という場合がある。

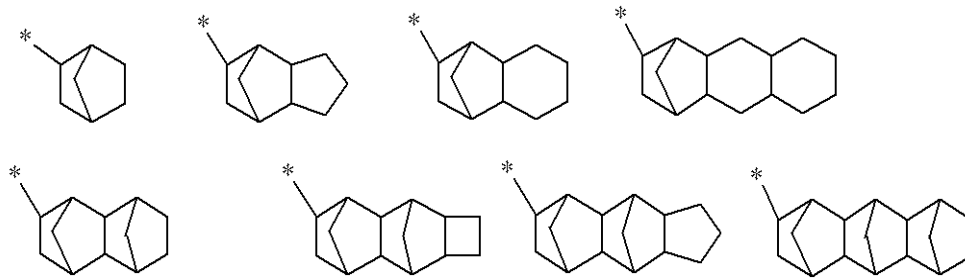
【0022】



式（1）中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基又は飽和環状炭化水素基を表すか或いは $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は互いに結合して炭素原子とともに環を形成していてもよい。＊は結合手を表す（以下同じ）。

【0023】

飽和環状炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、例えば、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基）などの単環式の飽和環状炭化水素基；縮合芳香族炭化水素基を水素化して得られる基（例えば、ヒドロナフチル基）、橋かけ環状炭化水素基（例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基）などが挙げられる。さらに下記のような、橋かけ環（例えばノルボルナン環）と単環（例えばシクロヘプタン環、シクロヘキサン環）又は多環（例えば、デカヒドロナフタレン環）とが縮合した基又は橋かけ環同士が縮合した基；これらが組み合わせられた基（メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基）等が挙げられる。



式(1)では、飽和環状炭化水素基は、好ましくは $C_3 \sim C_{20}$ であり、より好ましくは $C_3 \sim C_{12}$ である。

#### 【0024】

$R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ が互いに結合して形成する環としては、飽和環状炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。このような環は、好ましくは $C_3 \sim C_{20}$ であり、より好ましくは $C_3 \sim C_{12}$ である。

#### 【0025】

酸に不安定な基(1)としては、例えば、1, 1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(基(1)中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ がアルキル基であるもの、好ましくはtert-ブトキシカルボニル基)、2-アルキル-2-アダマンチルオキシカルボニル基(式(1)中、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 及び炭素原子がアダマンチル基を形成し、 $R^{a3}$ がアルキル基であるもの)及び1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ がアルキル基であり、 $R^{a3}$ がアダマンチル基であるもの)などが挙げられる。

#### 【0026】

酸に不安定な基を有するモノマー(a1)は、好ましくは、酸に不安定な基(1)と炭素-炭素二重結合とを有するモノマー、より好ましくは酸に不安定な基(1)を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

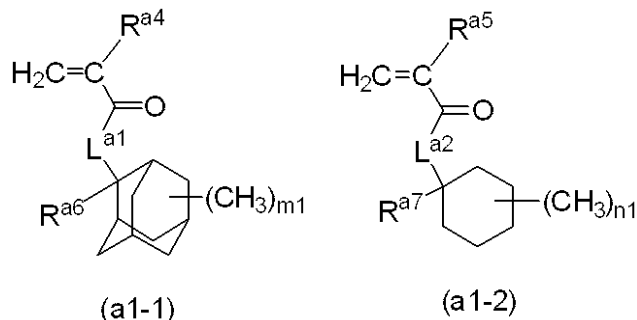
#### 【0027】

酸に不安定な基(1)を有する(メタ)アクリル系モノマーの中でも、 $C_5 \sim C_{20}$ 飽和環状炭化水素基を有するものが好ましい。飽和環状炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー(a1)を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストの解像度を向上させることができる。

#### 【0028】

酸に不安定な基(1)と飽和環状炭化水素基とを有する(メタ)アクリル系モノマーの中でも、式(a1-1)又は式(a1-2)で表される酸に不安定な基を有するモノマーが好ましい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0029】



式(a1-1)及び式(a1-2)中、

$L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表し、 $k1$ は1~7の整数を表す。但し $L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ で列挙した $-O-$ 等は、それぞれ、左側で式(a1-1)及び式(a1-2)の $-CO-$ と結合し、右側でアダマンチル基又はシクロヘキシル基と結合することを意味する。

$R^{a4}$ 及び $R^{a5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_8$  脂肪族炭化水素基又は  $C_3 \sim C_{10}$  飽和環状炭化水素基を表す。

$m_1$  は 0 ～ 14 の整数を表す。

$n_1$  は 0 ～ 10 の整数を表す。

#### 【0030】

式 (a1-1) 及び式 (a1-2) においては、 $L^{a1}$  及び  $L^{a2}$  は、好ましくは、 $-O-$  又は  $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$  であり（前記  $f_1$  は、1 ～ 4 の整数である）、より好ましくは  $-O-$  である。

$R^{a4}$  及び  $R^{a5}$  は、好ましくはメチル基である。

$R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  の脂肪族炭化水素基は、好ましくは  $C_6$  以下である。飽和環状炭化水素基は、好ましくは  $C_8$  以下、より好ましくは  $C_6$  以下である。

$m_1$  は、好ましくは 0 ～ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

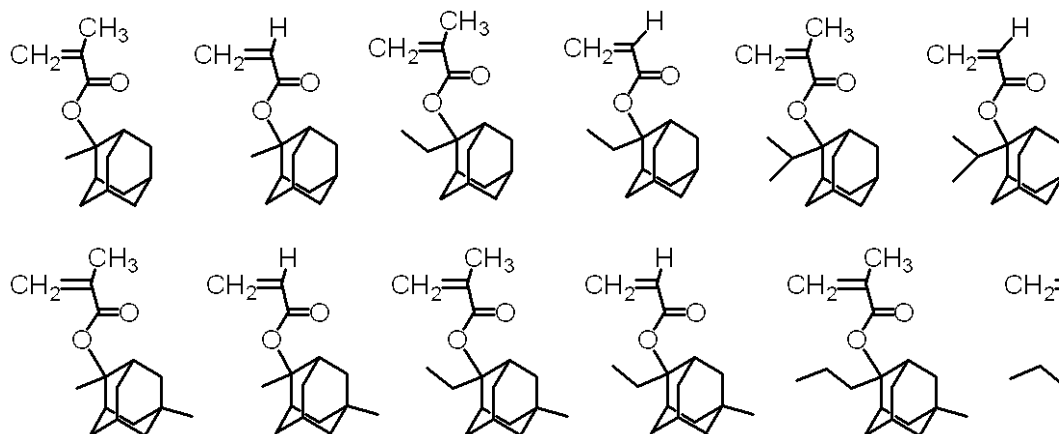
$n_1$  は、好ましくは 0 ～ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

$k_1$  は、好ましくは 1 ～ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

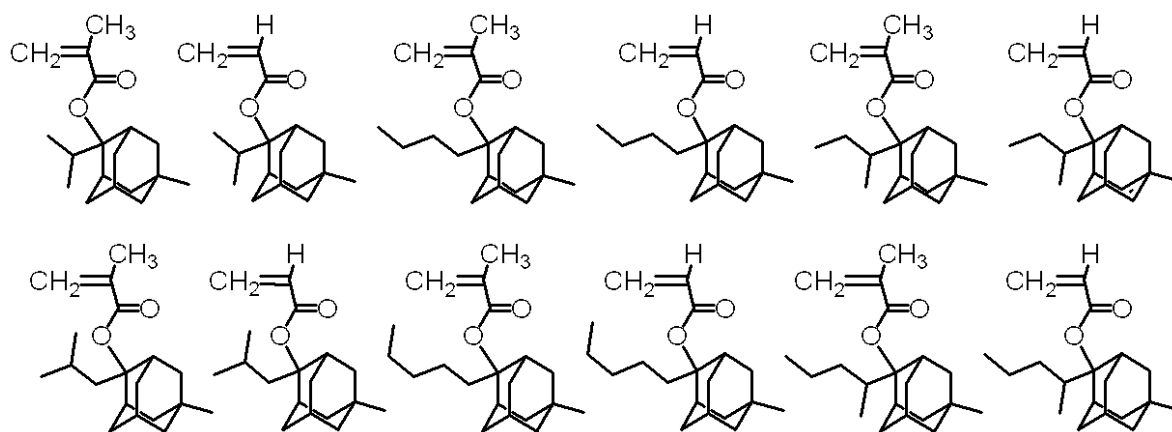
#### 【0031】

アダマンチル基を有するモノマー (a1-1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及び2-イソプロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートが好ましく、メタアクリレート形態のものがより好ましい。

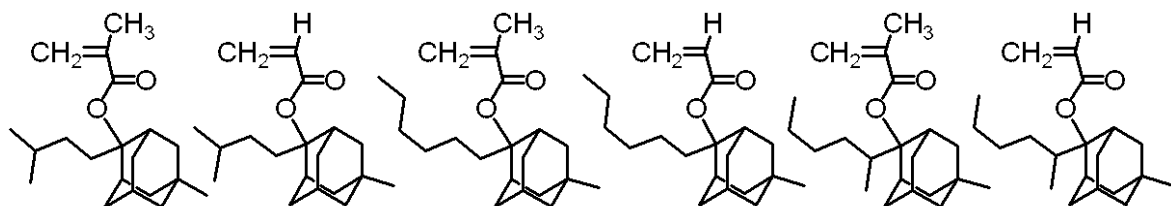
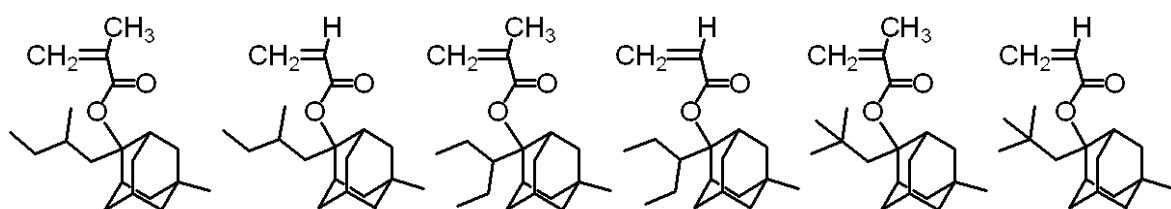
#### 【0032】



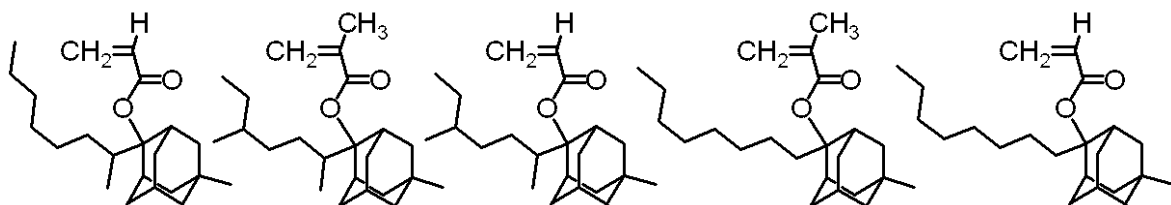
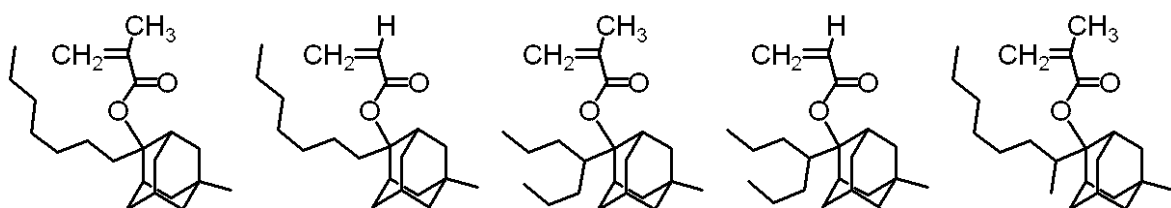
#### 【0033】



#### 【0034】

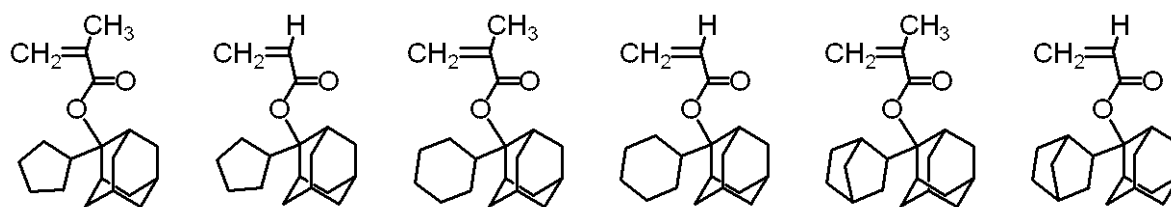


10

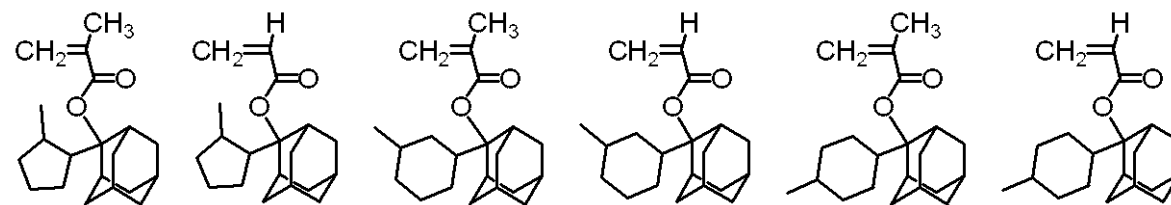


20

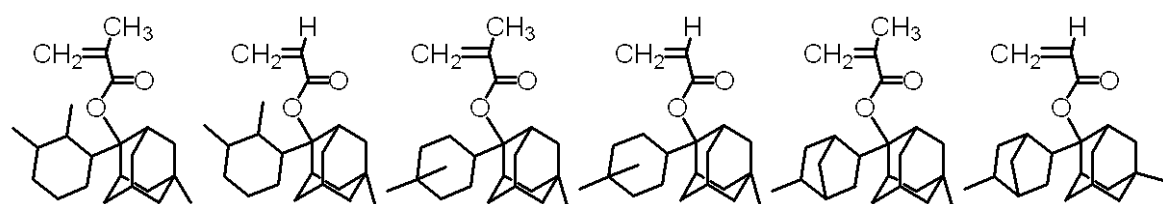
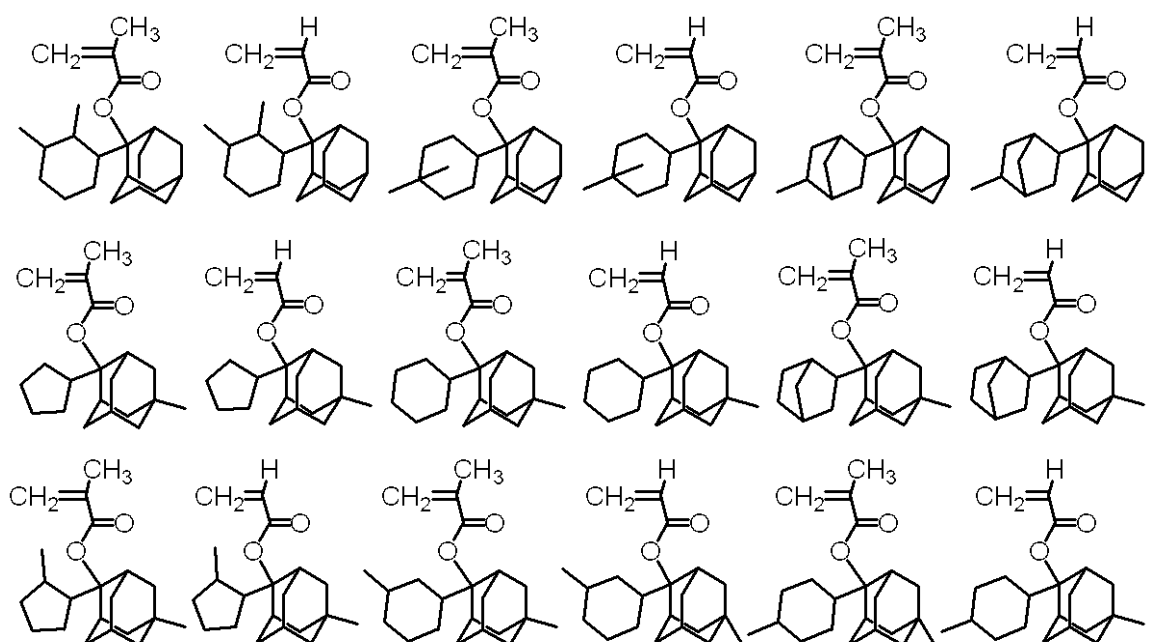
【 0 0 3 5 】



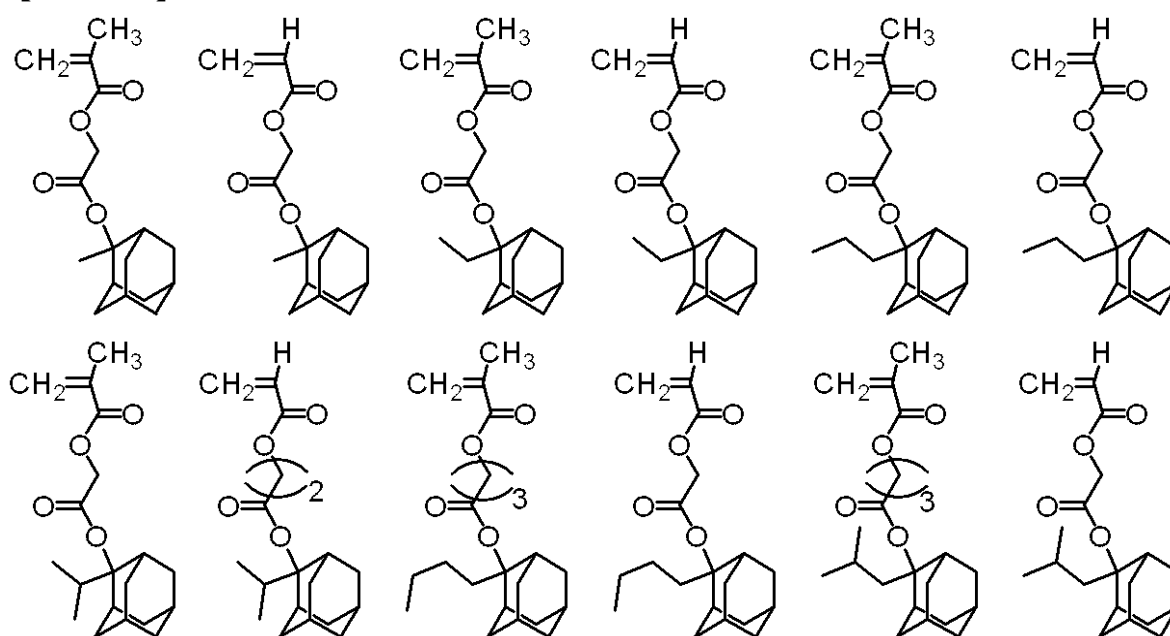
30



【 0 0 3 6 】



【 0 0 3 7 】



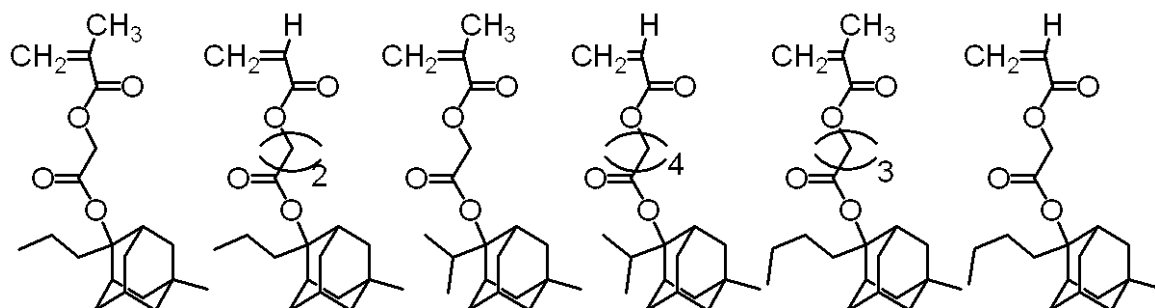
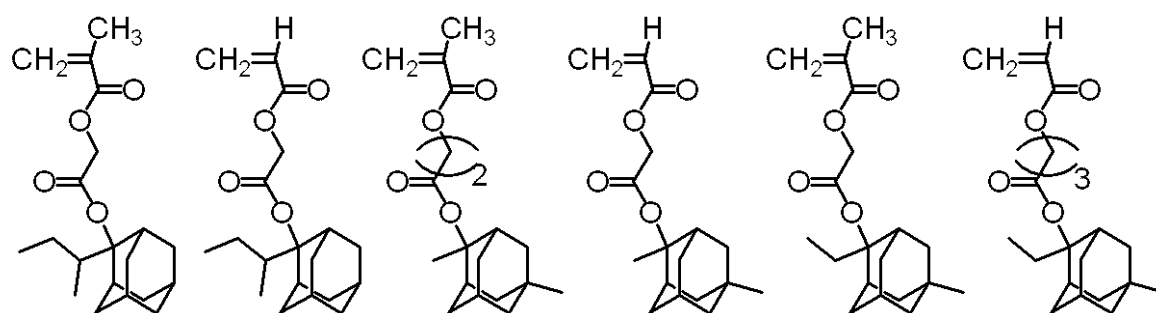
【 0 0 3 8 】

10

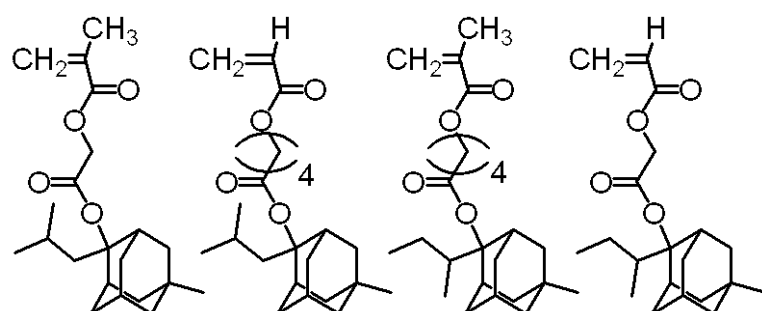
20

30

40

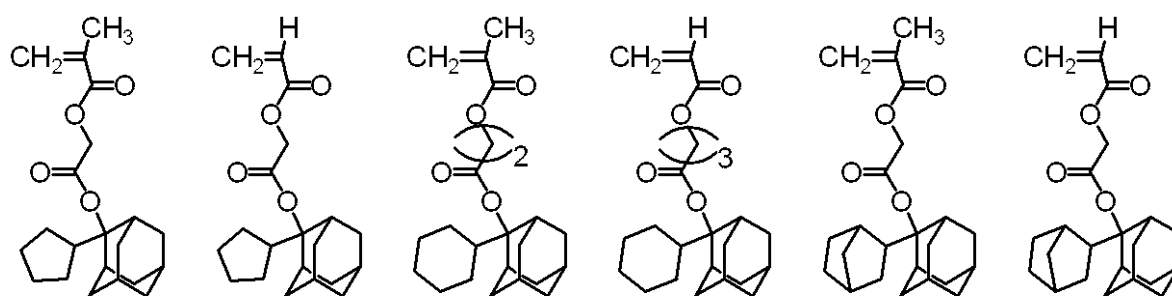


10

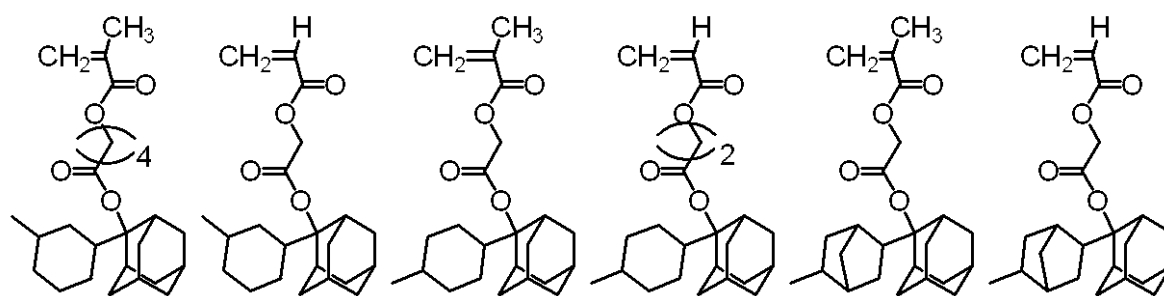


20

【 0 0 3 9 】

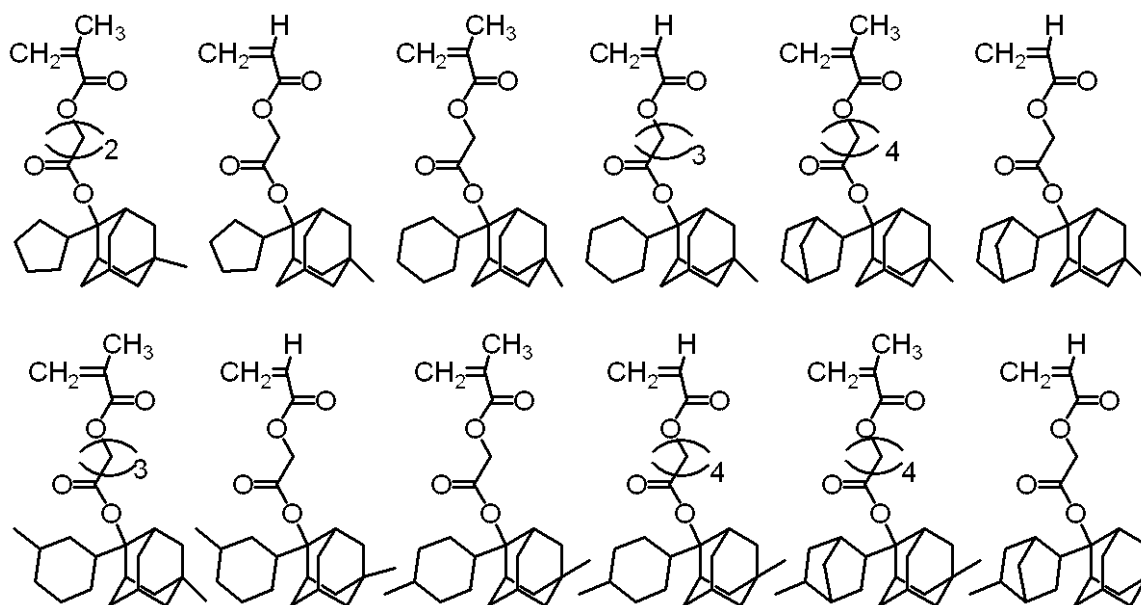


30



40

【 0 0 4 0 】



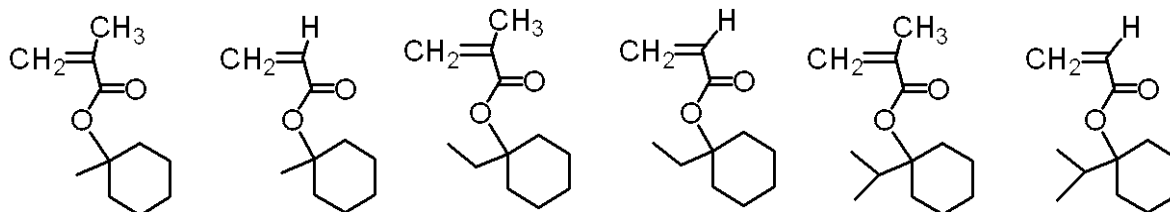
10

## 【0041】

シクロヘキシル基を有するモノマー（a1-2）としては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、1-エチル-1-シクロヘキシル（メタ）アクリレートが好ましく、1-エチル-1-シクロヘキシルメタクリレートがより好ましい。

20

## 【0042】



## 【0043】

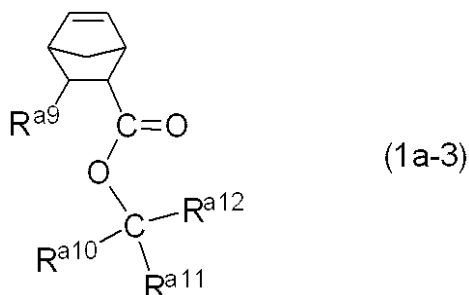
樹脂における式（a1-1）又は式（a1-2）で表されるモノマーに由来する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常10～95モル%であり、好ましくは15～90モル%であり、より好ましくは20～85モル%である。

30

## 【0044】

酸に不安定な基（1）と炭素-炭素二重結合とを有するモノマーとしては、例えば、式（a1-3）で表されるノルボルネン環を有するモノマーが挙げられる。酸に不安定な基を有するモノマー（a1-3）に由来する構造単位を有する樹脂は、嵩高い構造を有するので、レジストの解像度を向上させることができる。さらに酸に不安定な基を有するモノマー（a1-3）は、樹脂の主鎖に剛直なノルボルナン環を導入してレジストのドライエッチング耐性を向上させることができる。

## 【0045】



40

式（a1-3）中、

$R^{a9}$ は、水素原子、置換基（例えば、ヒドロキシ基）を有していてもよい $C_1 \sim C_3$ 脂肪族炭化水素基、カルボキシ基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基（ $-COOR^{a13}$ ）

50

を表し、 $R^{a13}$ は、 $C_1 \sim C_8$ 脂肪族炭化水素基又は $C_3 \sim C_8$ 飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基の水素原子はヒドロキシ基で置換されていてもよく、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

$R^{a10} \sim R^{a12}$ は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_3 \sim C_{12}$ 飽和環状炭化水素基を表すか、或いは $R^{a10}$ 及び $R^{a11}$ は互いに結合して炭素原子とともに環を形成していてもよく、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基の水素原子はヒドロキシ基等で置換されていてもよく、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

#### 【0046】

10

ここで、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシ基にカルボニル基が結合した基が挙げられる。

#### 【0047】

$R^a$ の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシアチル基などが挙げられる。

$R^{a13}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基、又は2-オキソ-オキソラン-4-イル基などが挙げられる。

$R^{a10} \sim R^{a12}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、オキソシクロヘキシル基、アダマンチル基などが挙げられる。

20

$R^{a10}$ 、 $R^{a11}$ 及びこれらが結合する炭素が形成する環としては、例えば、飽和環状炭化水素基が挙げられ、具体的には、シクロヘキシル基、アダマンチル基などが挙げられる。

#### 【0048】

ノルボルネン環を有するモノマー (a1-3) としては、例えば、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-tert-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチルなどが挙げられる。

30

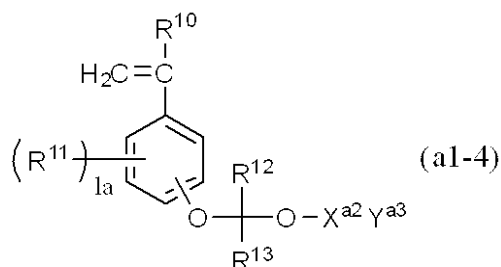
#### 【0049】

樹脂における式 (a1-3) で表されるモノマーに由来する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常10～95モル%であり、好ましくは15～90モル%であり、より好ましくは20～85モル%である。

#### 【0050】

酸に不安定な基 (1) と炭素-炭素二重結合とを有するモノマーとしては、式 (a1-4) で表されるモノマー (a1-4) が挙げられる。

40



[式 (a1-4) 中、

$R^{10}$ は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す。

50

$R^{11}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_4$ アシル基、 $C_2 \sim C_4$ アシルオキシ基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

$1a$ は0～4の整数を表す。 $1a$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{11}$ は同一であっても異なってもよい。

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基を表す。

$X^{a2}$ は、単結合又は置換基を有していてもよい2価の $C_1 \sim C_{17}$ 飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-N(R^c)-$ で置き換わっていてもよい。 $R^c$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す。

10

$Y^{a3}$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基又は $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基であり、該脂肪族炭化水素基、飽和環状炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。]

#### 【0051】

ハロゲン原子を有してもよいアルキル基としては、例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルクロロメチル基、ペルプロモメチル基、ペルヨードメチル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキトキシ基等が挙げられる。

20

アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ等が挙げられる。

炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、飽和環状炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

30

#### 【0052】

式(a1-4)では、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ のアルキル基としては、 $C_1 \sim C_4$ が好ましく、 $C_1 \sim C_2$ がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

$R^{11}$ のアルコキシ基としては、 $C_1 \sim C_2$ がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ の炭化水素基としては、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキル基、イソボルニル基等が好ましい。

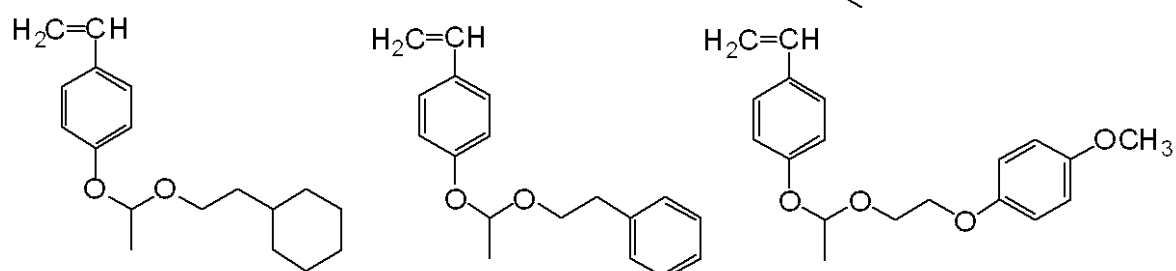
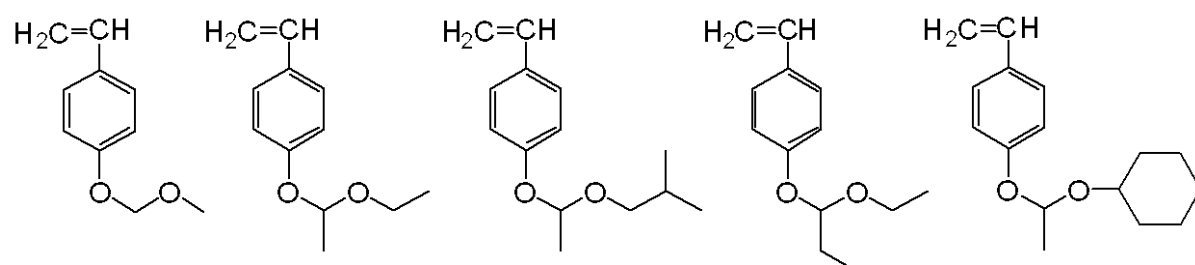
40

$X^{a2}$ 及び $Y^{a3}$ の基に置換されていてもよい基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_4$ アシル基、 $C_2 \sim C_4$ アシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、好ましくはヒドロキシ基である。

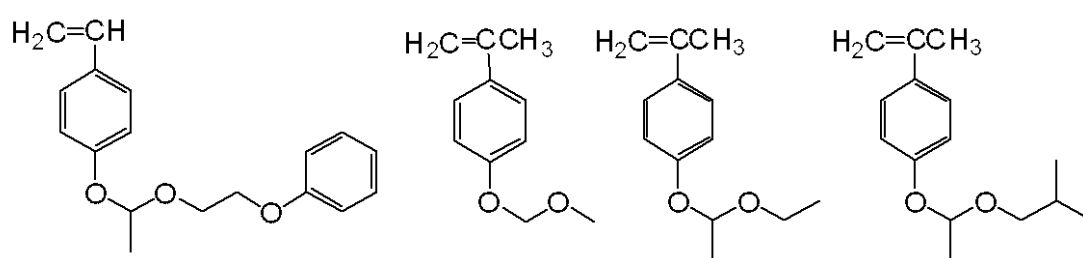
#### 【0053】

モノマー(a1-4)としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

#### 【0054】

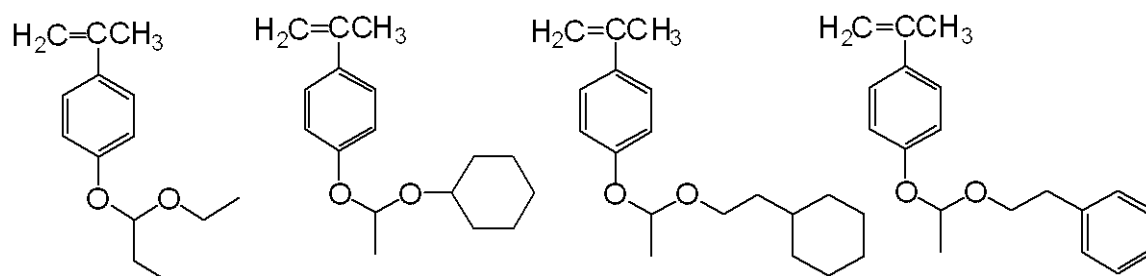


10

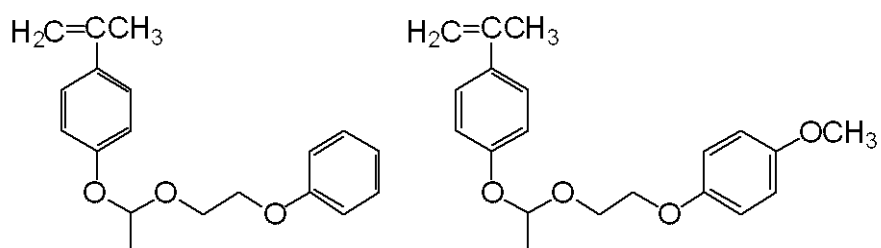


20

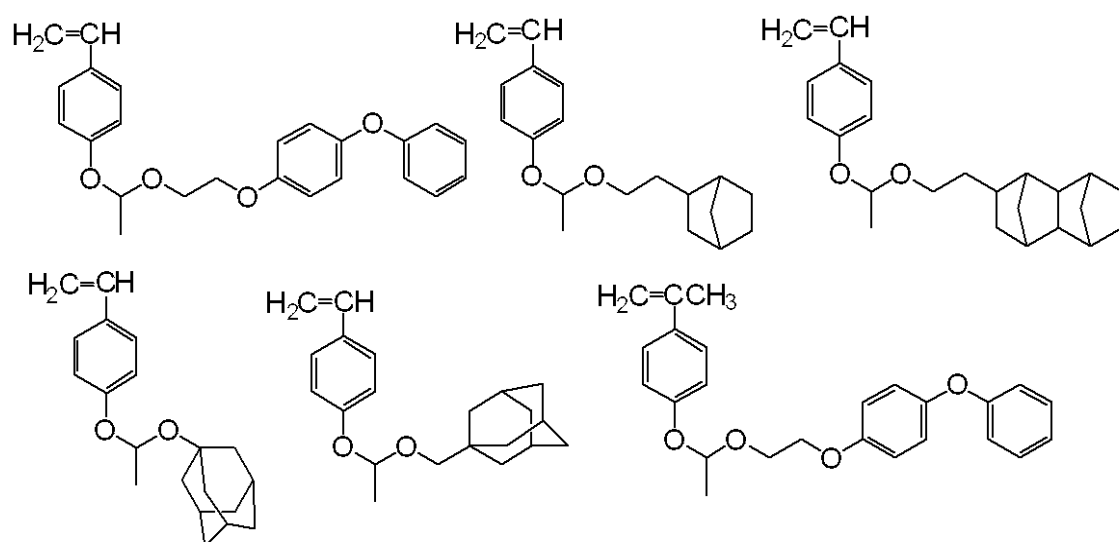
【 0 0 5 5 】



30

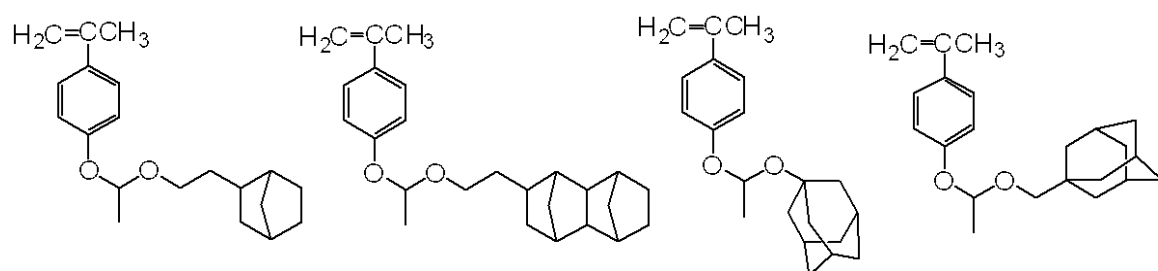


【 0 0 5 6 】



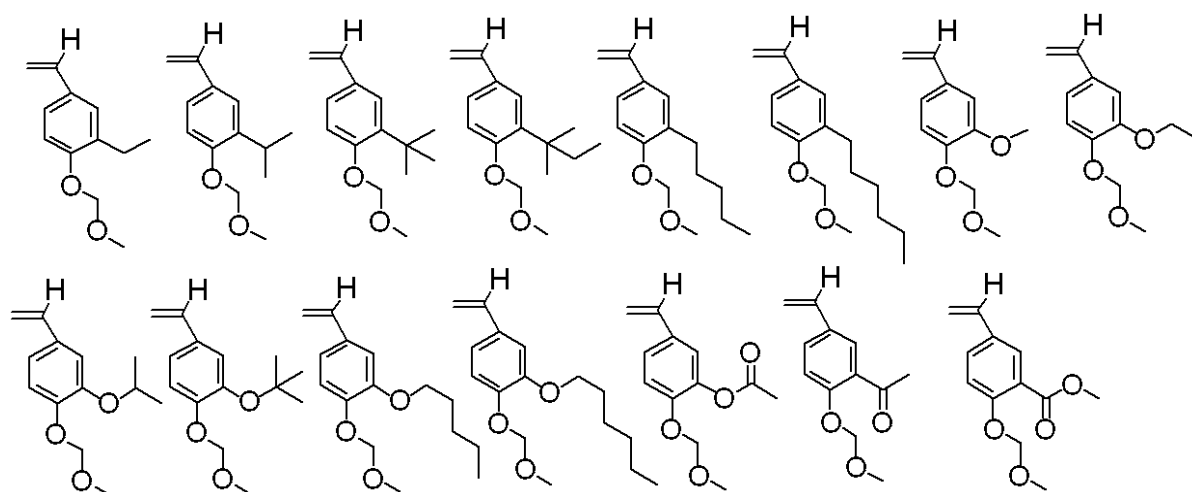
10

【 0 0 5 7 】



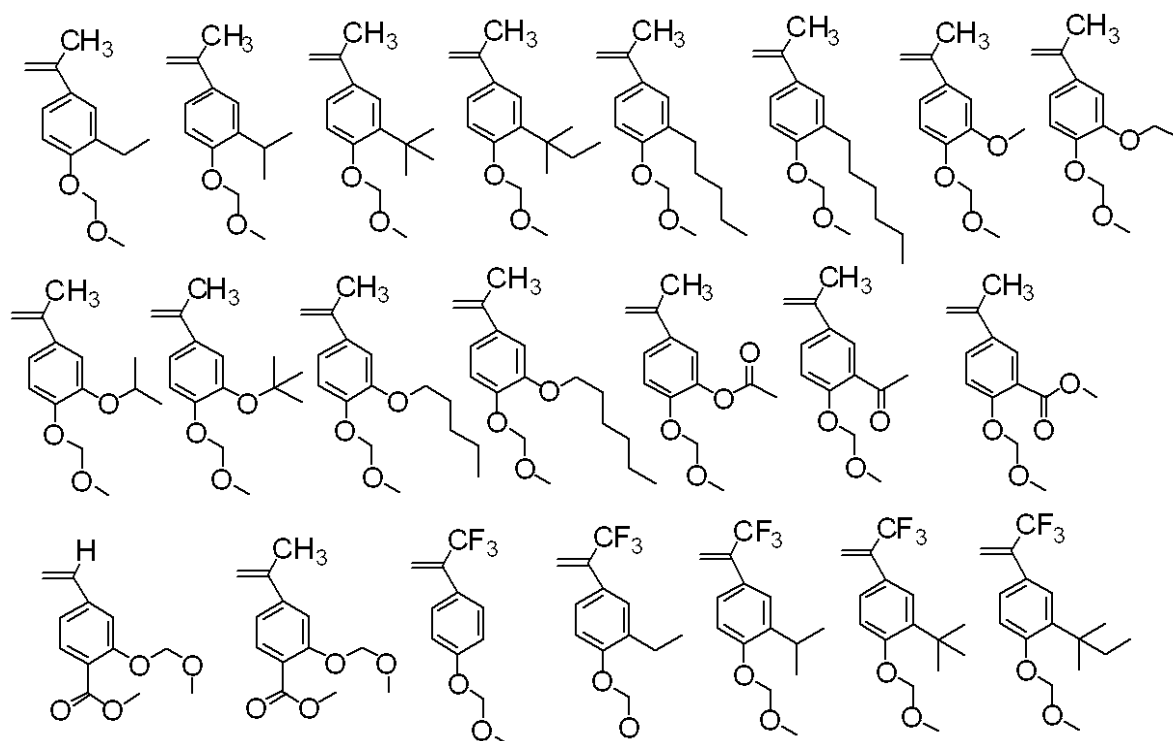
20

【 0 0 5 8 】



30

【 0 0 5 9 】



10

20

## 【0060】

樹脂における式（a1-4）で表されるモノマーに由来する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常10～95モル％であり、好ましくは15～90モル％であり、より好ましくは20～85モル％である。

## 【0061】

樹脂（A）は、好ましくは、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）と、酸に不安定な基を有さないモノマー（以下「酸安定モノマー」という場合がある）との共重合体である。酸安定モノマーは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

樹脂（A）が酸に不安定な基を有するモノマー（a1）と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）に由来する構造単位は、全構造単位100モル％に対して、好ましくは10～80モル％、より好ましくは20～60モル％である。また、アダマンチル基を有するモノマー（特に酸に不安定な基を有するモノマー（a1-1））に由来する構造単位を、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）100モル％に対して15モル％以上とすることが好ましい。アダマンチル基を有するモノマーの比率が増えると、レジストのドライエッチング耐性が向上する。

30

## 【0062】

酸安定モノマーとしては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するものが好ましい。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（以下「ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）」という）又はラクトン環を含有する酸安定モノマー（以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）」という）に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストの解像度及び基板への密着性を向上させることができる。

40

## 【0063】

〈ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）〉

レジスト組成物をKrFエキシマレーザ露光（248nm）、電子線あるいはEUV光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）として、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性水酸基を有する酸安定モノマー（a2-0）を使用することが好ましい。短波長のArFエキシマレーザ露光（193nm）などを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）として、式（a2-1）で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用することが好ましい。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、1種を単独で使用してもよく、2

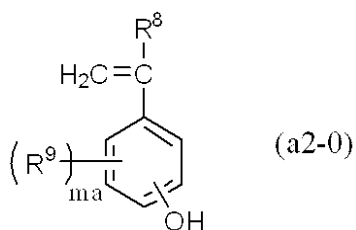
50

種以上を併用してもよい。

【0064】

フェノール性水酸基を有するモノマー（a2-0）として、式（a2-0）で表されるp-又はm-ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーが挙げられる。

【0065】



10

〔式（a2-0）中、

$R^8$  は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい  $C_1 \sim C_6$  アルキル基を表す。

$R^9$  は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルコキシ基、 $C_2 \sim C_4$  アシル基、 $C_2 \sim C_4$  アシルオキシ基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

$ma$  は0～4の整数を表す。 $ma$  が2以上の整数である場合、複数の  $R^9$  は同一であっても異なってもよい。]

20

【0066】

$R^8$  におけるアルキル基としては、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基が好ましく、 $C_1 \sim C_2$  アルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

また、アルコキシ基としては、 $C_1 \sim C_4$  アルコキシ基が好ましく、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

$ma$  は0～2が好ましく、0又は1がより好ましく、0が特に好ましい。

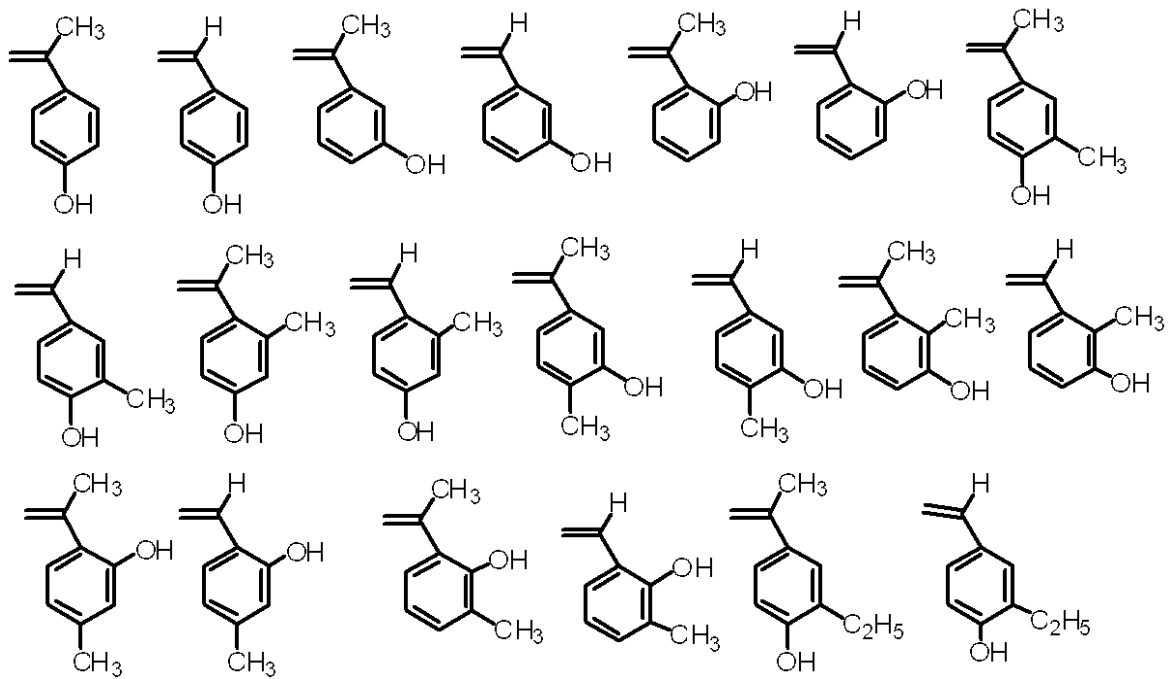
【0067】

このようなフェノール性水酸基を有するモノマーに由来する構造単位を有する共重合樹脂を得る場合は、該当する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

30

フェノール性水酸基を有するモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

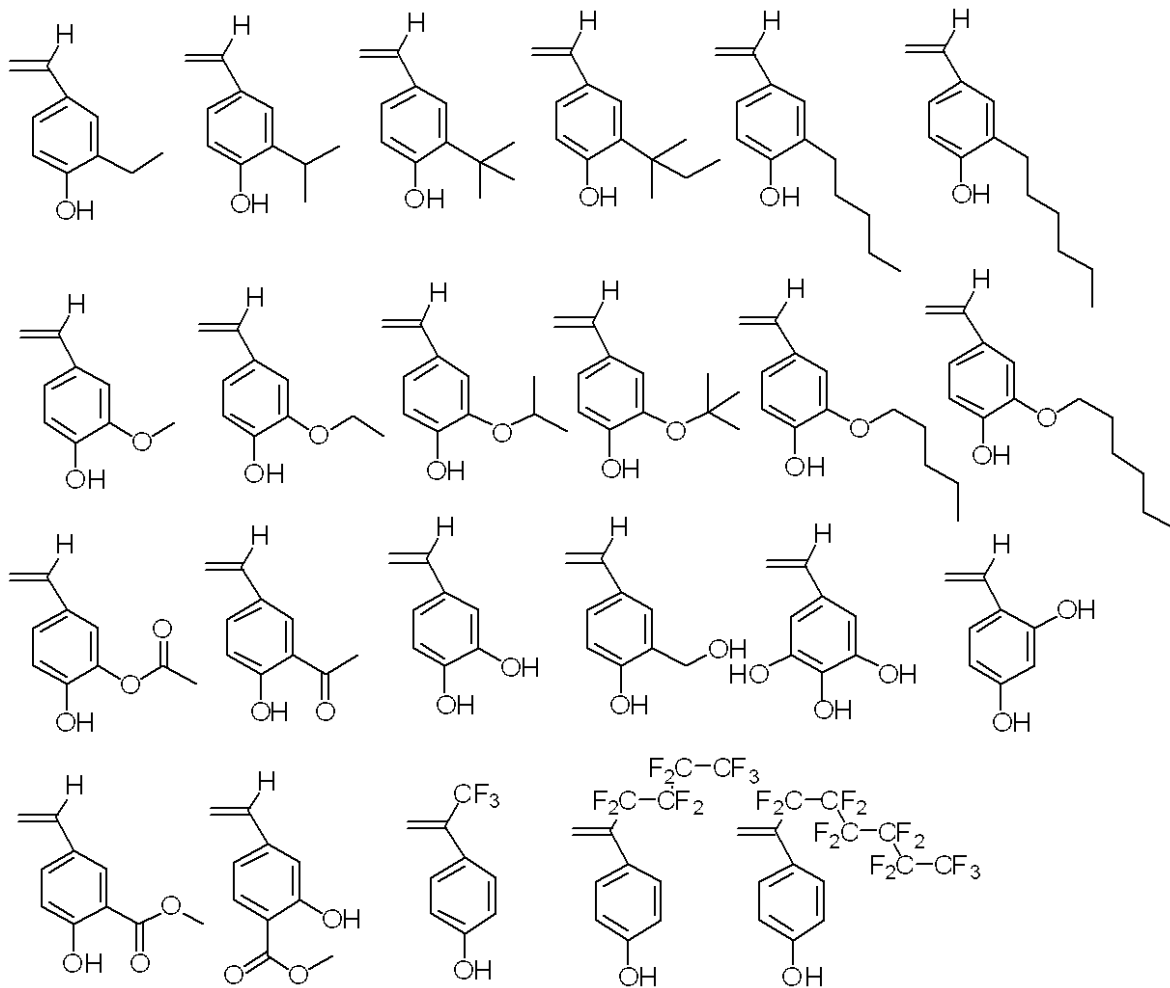
【0068】



10

【0069】

20



30

40

【0070】

以上のモノマーのうち、4-ヒドロキシスチレン又は4-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンが特に好ましい。

【0071】

樹脂における式(a2-0)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位の含有量は、

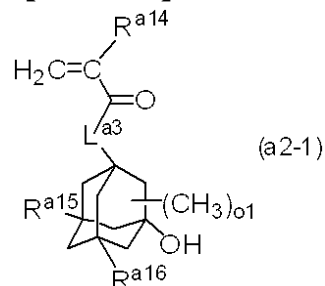
50

樹脂の全単位において、通常 5～90 モル%であり、好ましくは 10～85 モル%であり、より好ましくは 15～80 モル%である。

【0072】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーとして、式 (a2-1) で表されるモノマーが挙げられる。

【0073】



10

式 (a2-1) 中、

$L^{a3}$  は、 $-O-$  又は  $-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$  を表し、

$k2$  は 1～7 の整数を表す。

$R^{a14}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a15}$  及び  $R^{a16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシ基を表す。

$o1$  は、0～10 の整数を表す。

20

【0074】

式 (a2-1) では、 $L^{a3}$  は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$  であり（前記  $f1$  は、1～4 の整数である）、より好ましくは  $-O-$  である。

$R^{a14}$  は、好ましくはメチル基である。

$R^{a15}$  は、好ましくは水素原子である。

$R^{a16}$  は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

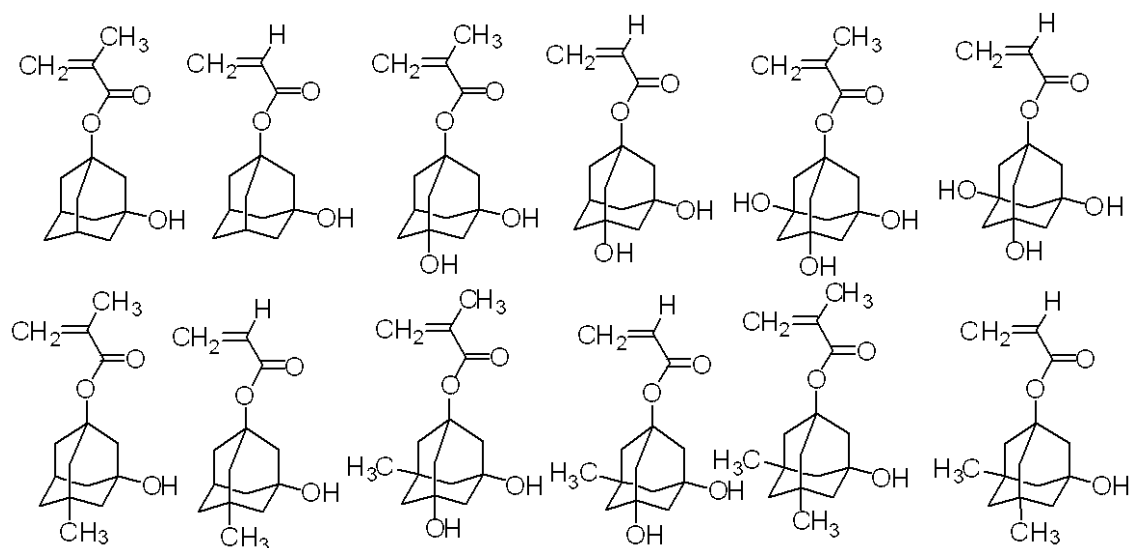
$o1$  は、好ましくは 0～3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0075】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー (a2-1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル (メタ) アクリレート、3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル (メタ) アクリレート及び (メタ) アクリル酸 1- (3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルオキシカルボニル) メチルが好ましく、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル (メタ) アクリレート及び 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル (メタ) アクリレートがより好ましく、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート及び 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートがさらに好ましい。

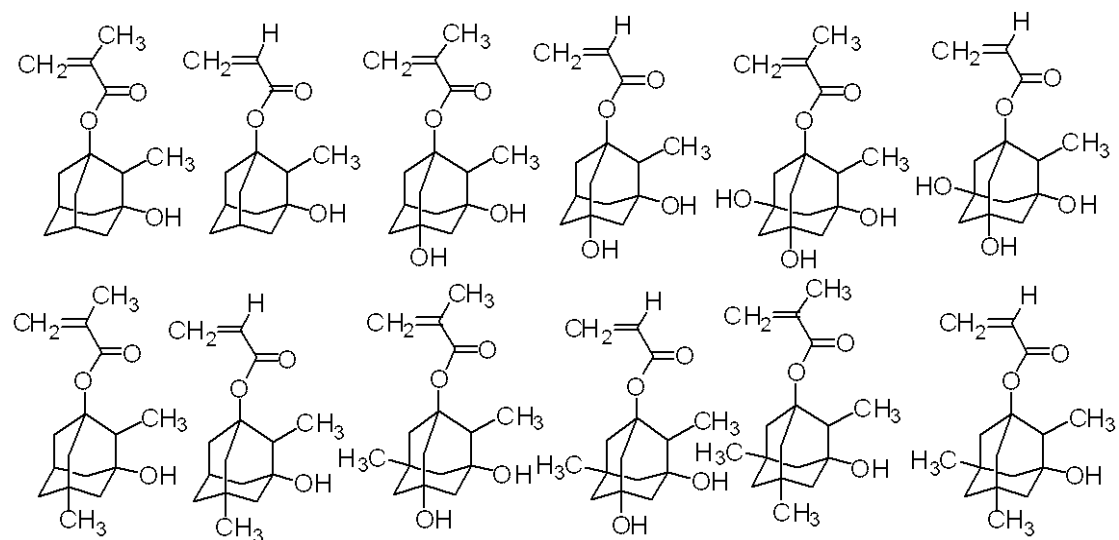
30

【0076】



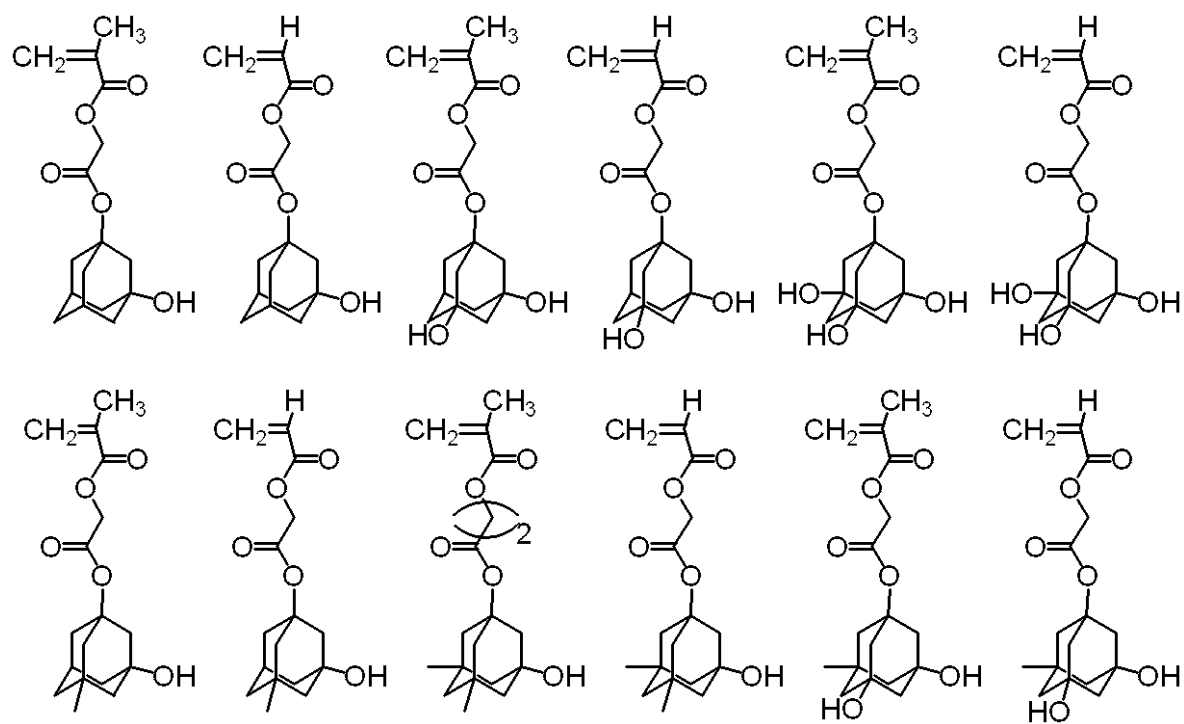
10

【 0 0 7 7 】



20

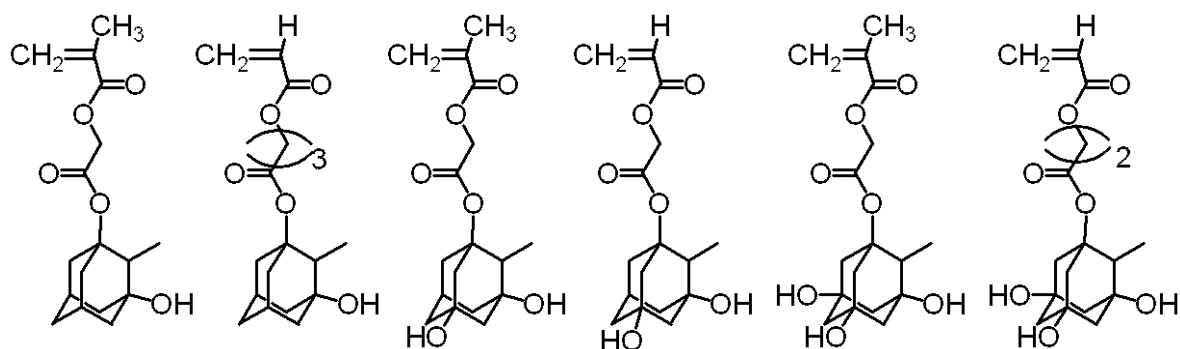
【 0 0 7 8 】



40

50

【0079】



10

【0080】

樹脂における式 (a2-1) で表されるモノマーに由来する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常3～40モル%であり、好ましくは5～35モル%であり、より好ましくは5～30モル%である。

【0081】

〈ラクトン環を有する酸安定モノマー (a3)〉

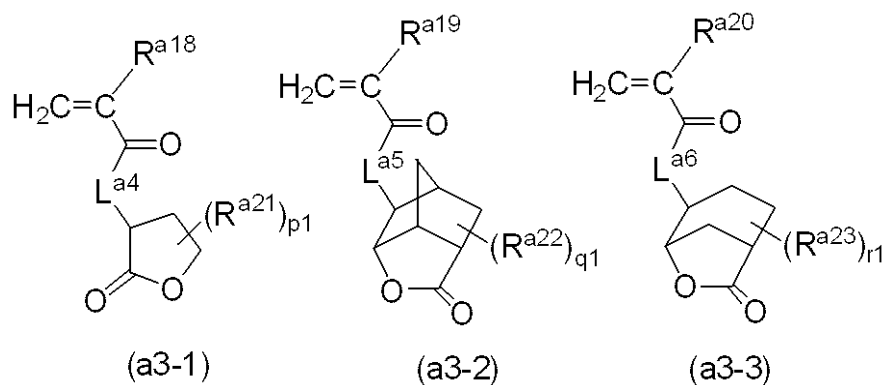
酸安定モノマー (a3) が有するラクトン環は、例えば、β-プロピオラクトン環、γ-ブチロラクトン環、δ-バレロラクトン環のような単環でもよく又は単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、γ-ブチロラクトン環及びγ-ブチロラクトン環と他の環との縮合環が好ましい。

20

【0082】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a3) は、好ましくは、式 (a3-1)、式 (a3-2) 又は式 (a3-3) で表される。これらの1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0083】



30

式 (a3-1) ～式 (a3-3) 中、

$L^{a4} \sim L^{a6}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$  又は  $-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$  を表す。

$k3$  は1～7の整数を表す。

$R^{a18} \sim R^{a20}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a21}$  は、 $C_1 \sim C_4$  脂肪族炭化水素基を表す。

40

$p1$  は0～5の整数を表す。

$R^{a22}$  及び  $R^{a23}$  は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は  $C_1 \sim C_4$  脂肪族炭化水素基を表す。

$q1$  及び  $r1$  は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。 $p1$ 、 $q1$  又は  $r1$  が2以上のとき、それぞれ、複数の  $R^{a21}$ 、 $R^{a22}$  又は  $R^{a23}$  は、互いに同一でも異なってもよい。

【0084】

式 (a3-1) ～式 (a3-3) では、 $L^{a4} \sim L^{a6}$  としては、 $L^{a3}$  で説明したものが挙げられる。

$L^{a4} \sim L^{a6}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{d1}-CO-O-$  であることが好ましく (前記  $d1$  は、1～4の整数である)、より好ましくは  $-O-$  である。但し  $L$

50

$a^4 \sim L^{a6}$ で列挙した $-O-$ 等は、それぞれ、左側で式(a3-1)～式(a3-3)の $-CO-$ と結合し、右側でラクトン環と結合することを意味する。

$R^{a18} \sim R^{a21}$ は、好ましくはメチル基である。

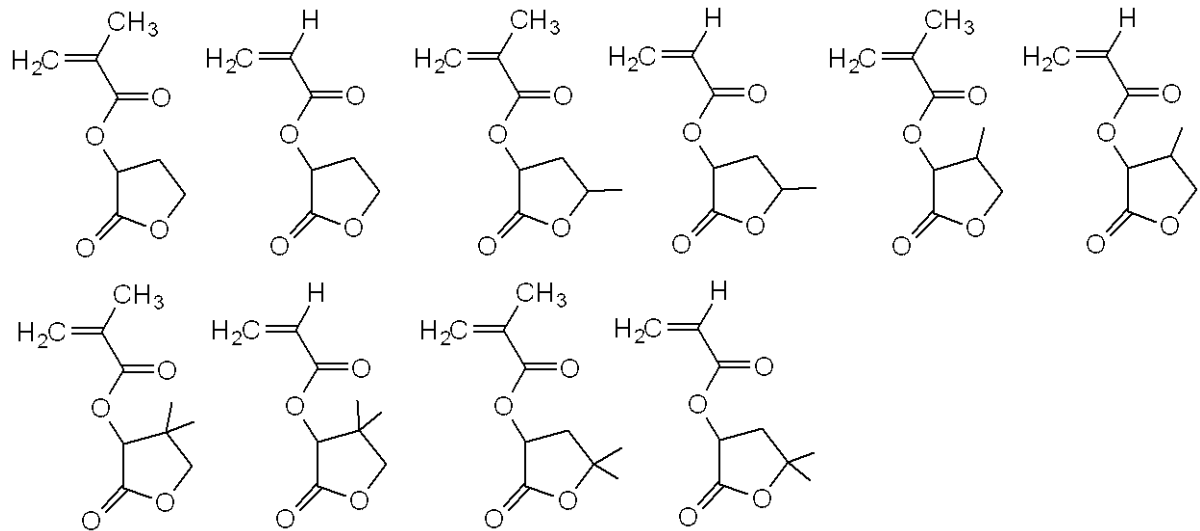
$R^{a22}$ 及び $R^{a23}$ は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

$p1 \sim r1$ は、それぞれ独立に、好ましくは0～2、より好ましくは0又は1である。

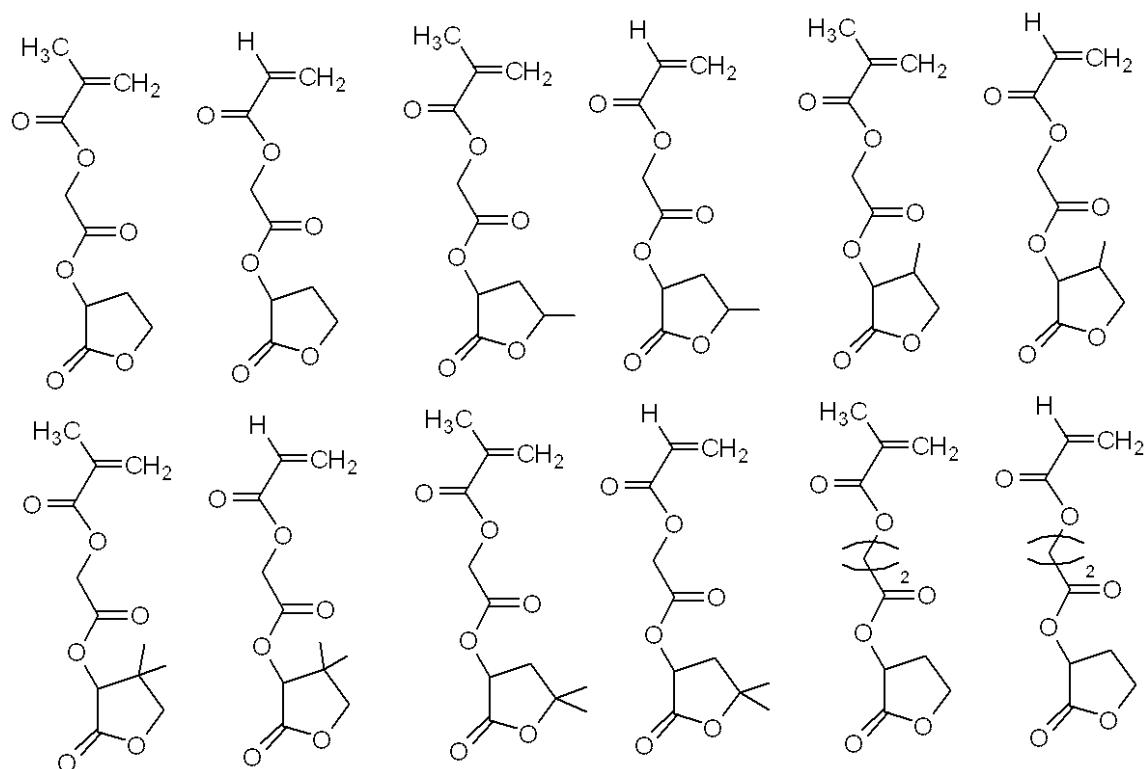
【0085】

$\gamma$ -ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー(a3-1)としては、例えば、以下のものが挙げられる。

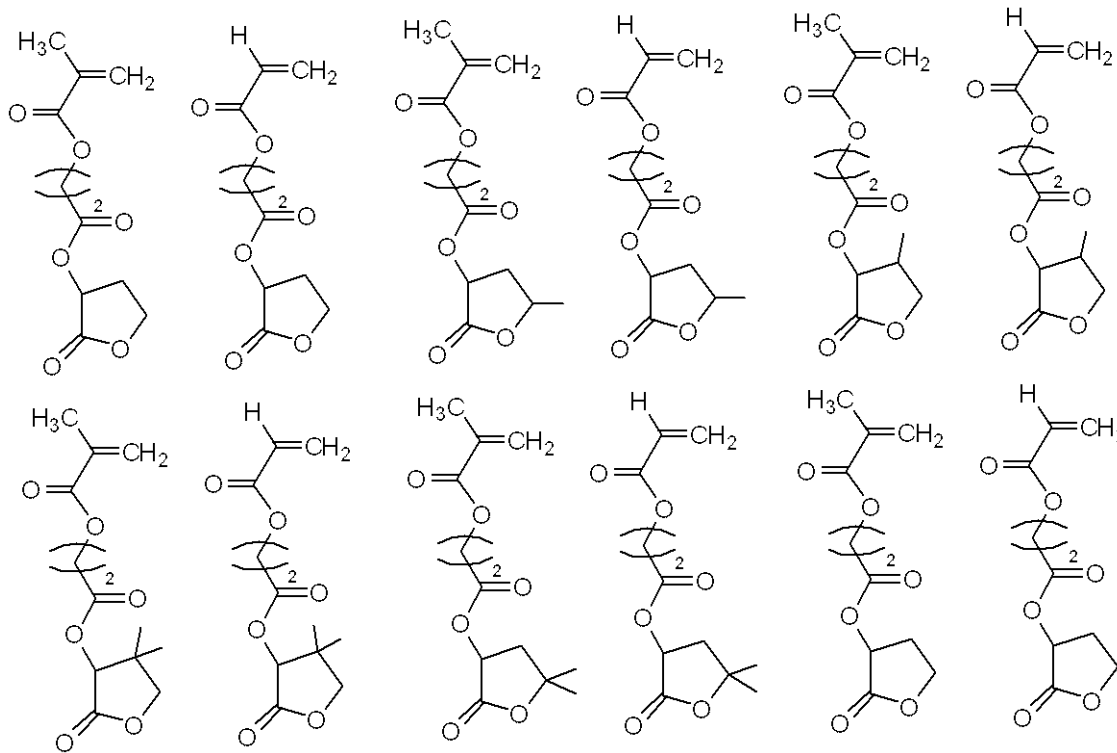
【0086】



【0087】



【0088】

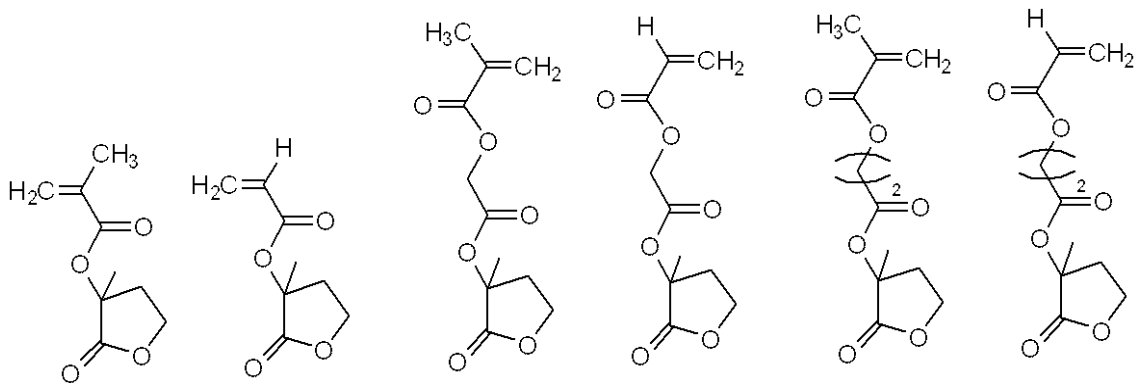


10

【0089】

γ-ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a3-1）として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

【0090】

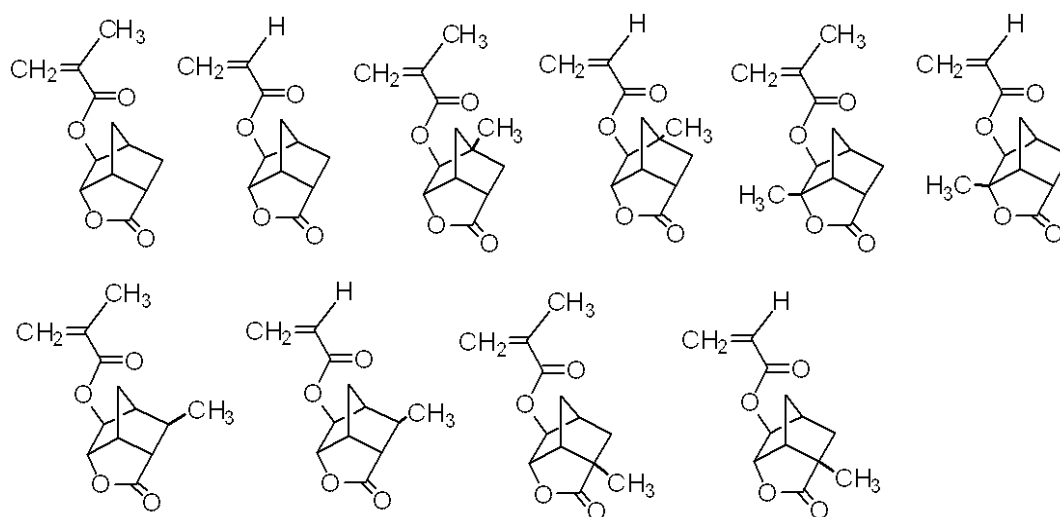


30

【0091】

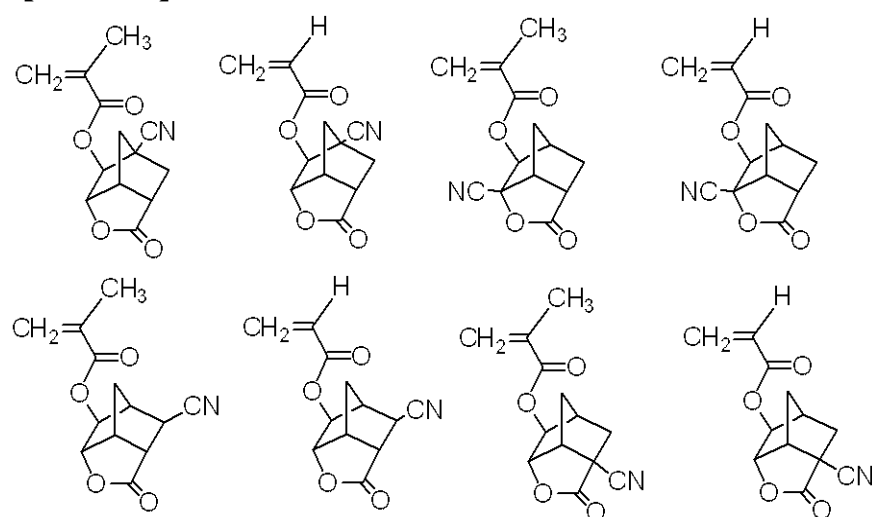
γ-ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0092】



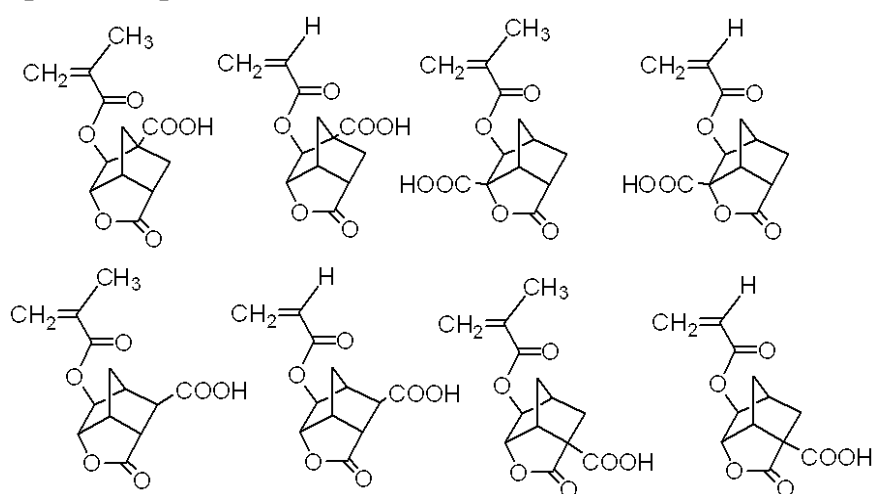
10

【0093】



20

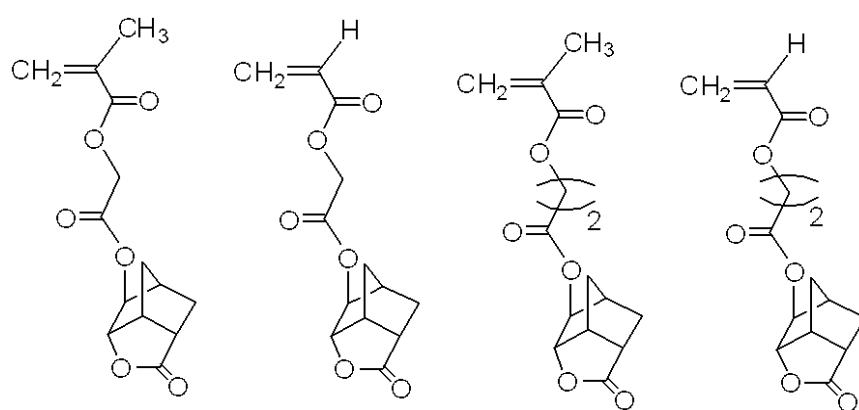
【0094】



30

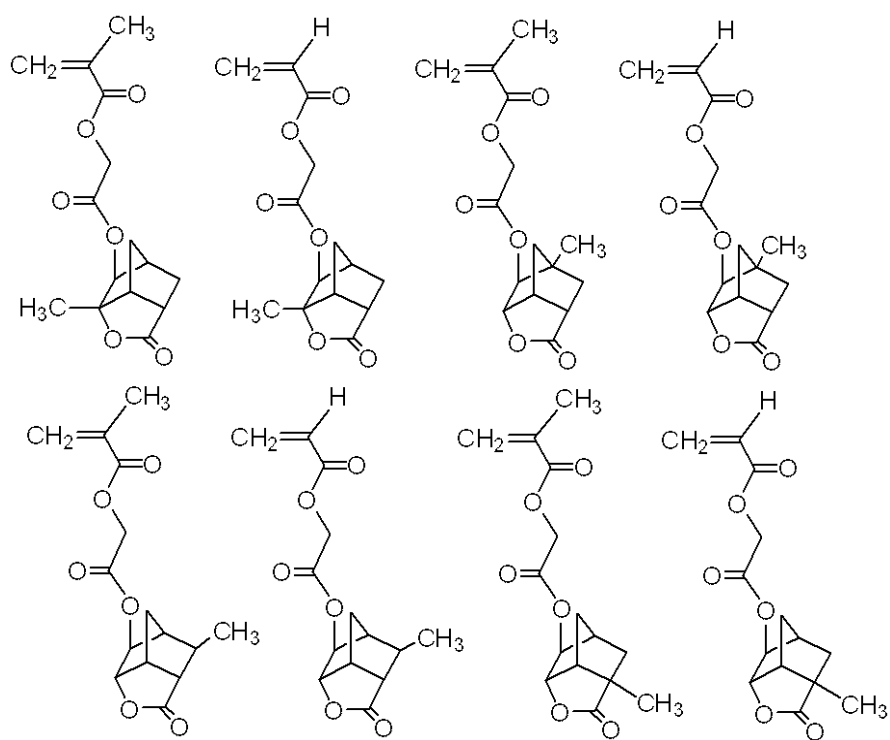
【0095】

40



10

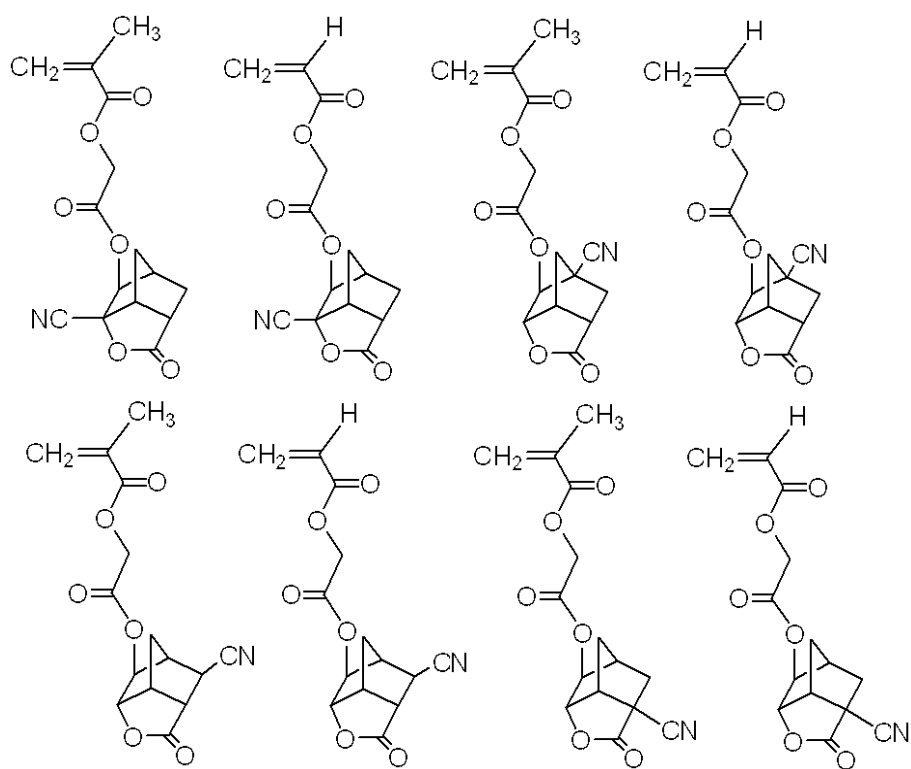
【0096】



20

【0097】

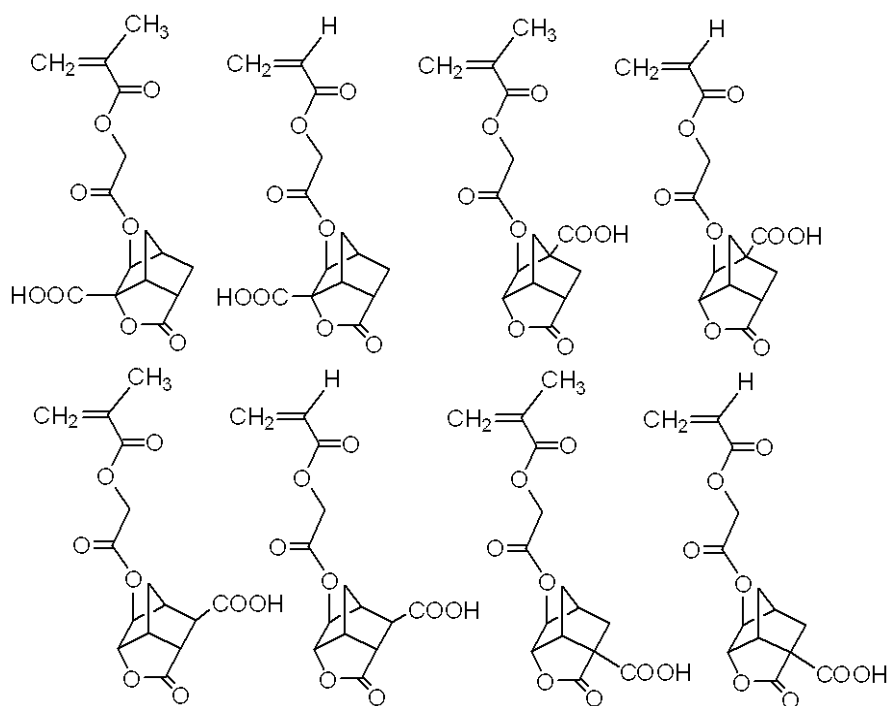
30



10

20

【0098】



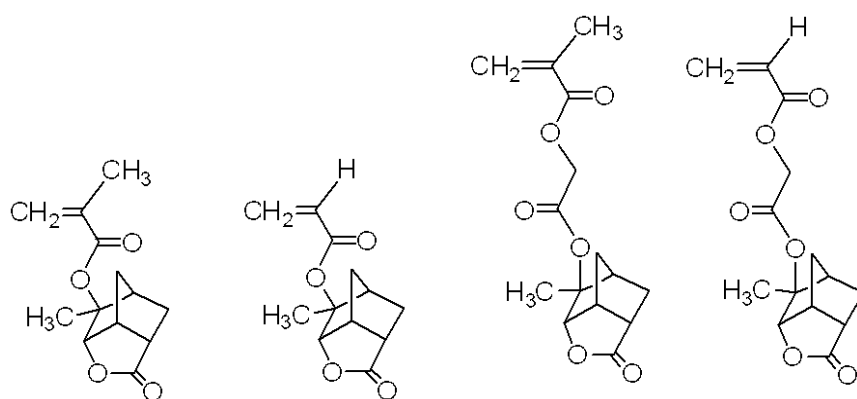
30

40

【0099】

γ-ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

【0100】

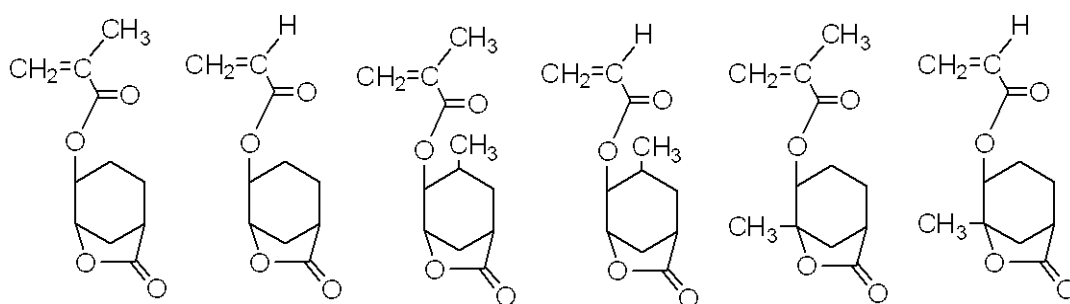


10

## 【0101】

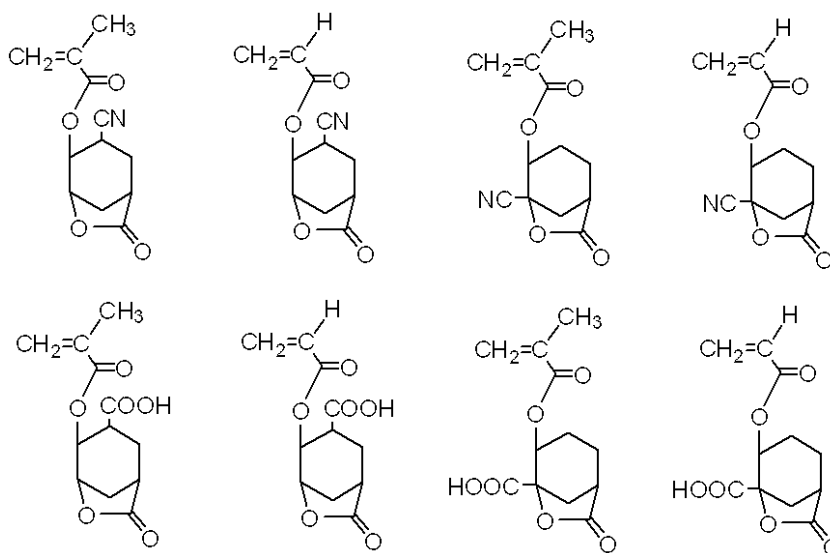
γ-ブチロラクトン環とシクロヘキサン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-3）としては、例えば以下のものが挙げられる。

## 【0102】



20

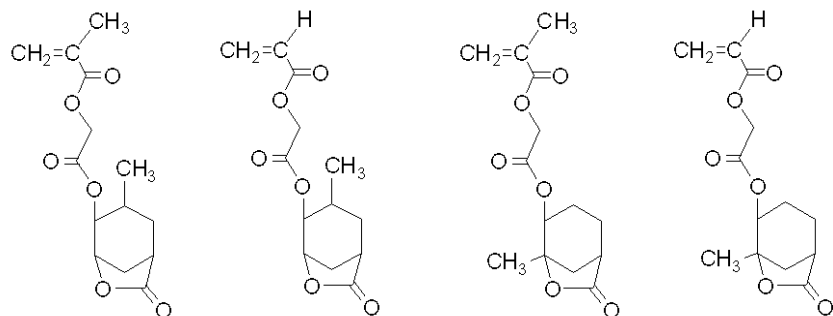
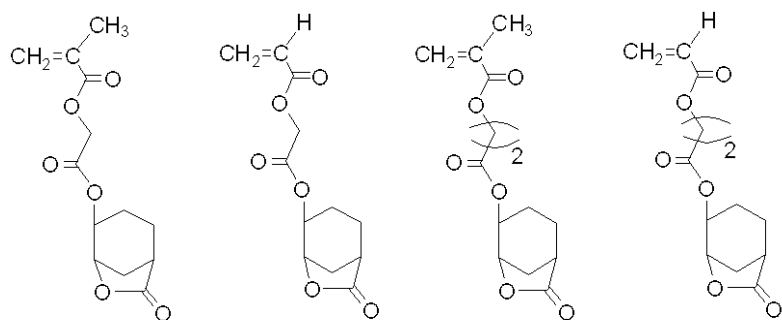
## 【0103】



30

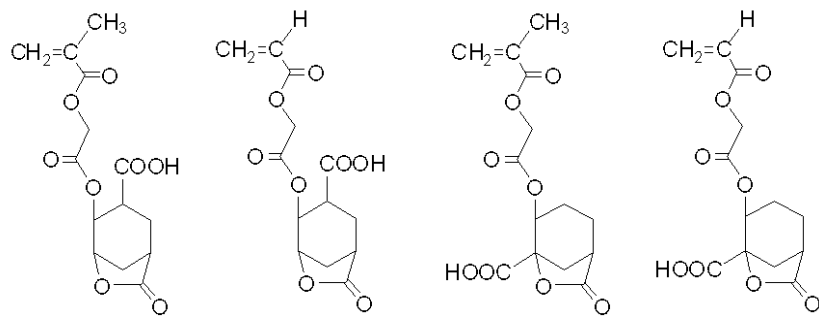
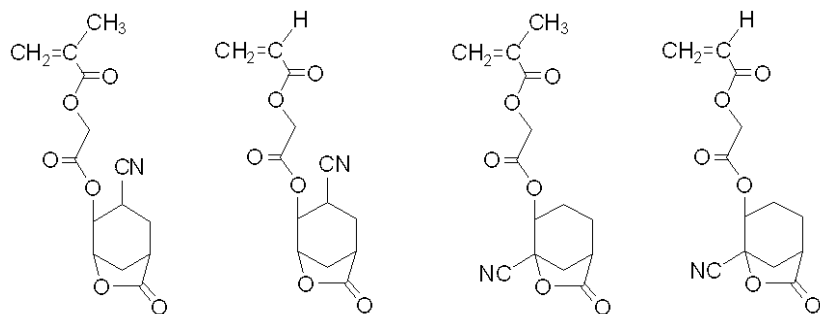
## 【0104】

40



10

## 【0105】



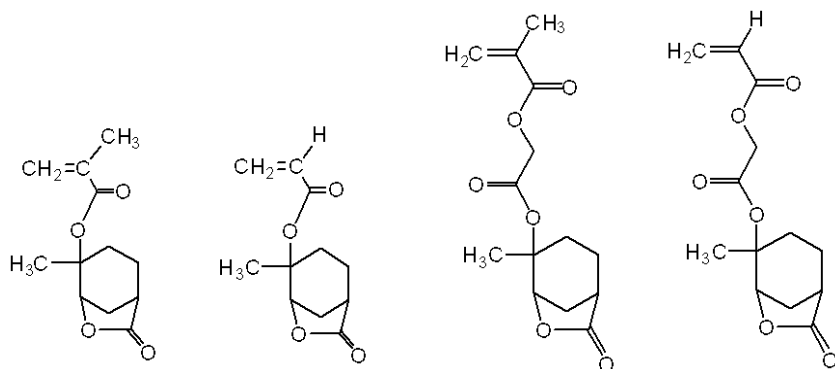
30

## 【0106】

γ-ブチロラクトン環とシクロヘキサン環との縮合環を有するモノマー（a 3-3）として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

40

## 【0107】



10

## 【0108】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a3) の中でも、(メタ) アクリル酸 (5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0<sup>3,7</sup>] ノナン-2-イル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロ-2-オキソ-3-フリル、(メタ) アクリル酸2-(5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0<sup>3,7</sup>] ノナン-2-イルオキシ)-2-オキソエチルが好ましく、メタクリレート形態のものがより好ましい。

## 【0109】

樹脂における式 (a3-1)、式 (a3-2) 又は式 (a3-3) で表されるモノマーに由来する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常5~50モル%であり、好ましくは10~45モル%であり、より好ましくは15~40モル%である。

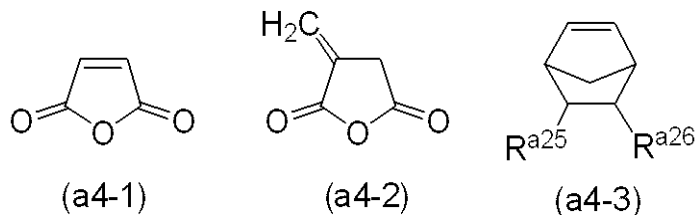
20

## 【0110】

〈その他の酸安定モノマー (a4) 〉

その他の酸安定モノマー (a4) としては、例えば、式 (a4-1) で表される無水マレイン酸、式 (a4-2) で表される無水イタコン酸又は式 (a4-3) で表されるノルボルネン環を有する酸安定モノマーなどが挙げられる。

## 【0111】



30

式 (a4-3) 中、

$R^{a25}$  及び  $R^{a26}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換基 (例えば、ヒドロキシ基) を有していてもよい  $C_1 \sim C_3$  脂肪族炭化水素基、シアノ基、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基 ( $-COOR^{a27}$ ) を表すか、或いは  $R^{a25}$  及び  $R^{a26}$  は互いに結合して  $-CO-O-CO-$  を形成し、

$R^{a27}$  は、 $C_1 \sim C_{36}$  脂肪族炭化水素基又は  $C_3 \sim C_{36}$  飽和環状炭化水素基を表し、脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基の  $-CH_2-$  は、 $-O-$  又は  $-CO-$  で置き換わっていてもよい。但し  $-COOR^{a27}$  が酸不安定基となるものは除く (即ち  $R^{a27}$  は、3級炭素原子が  $-O-$  と結合するものを含まない)。

40

## 【0112】

$R^{a25}$  及び  $R^{a26}$  の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

$R^{a27}$  の脂肪族炭化水素基は、好ましくは  $C_1 \sim C_8$ 、より好ましくは  $C_1 \sim C_6$  である。飽和環状炭化水素基は、好ましくは  $C_4 \sim C_{36}$ 、より好ましくは  $C_4 \sim C_{12}$  である。

$R^{a27}$  としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基、2-オキソ-オキソラン-4-イル基などが挙げられる。

50

## 【0113】

ノルボルネン環を有する酸安定モノマー（a4-3）としては、例えば、2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

## 【0114】

樹脂における式（a4-1）、式（a4-2）又は式（a4-3）で表されるモノマーに由来する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常2～40モル%であり、好ましくは3～30モル%であり、より好ましくは5～20モル%である。

10

## 【0115】

好ましい樹脂（A）は、少なくとも、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）及び／又はラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）を重合させた共重合体である。この好ましい共重合体において、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1）及びシクロヘキシル基を有するモノマー（a1-2）の少なくとも1種（さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1））であり、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）は、より好ましくはγ-ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a3-1）及びγ-ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）の少なくとも1種である。樹脂（A）は、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造できる。

20

## 【0116】

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは、2,500以上（より好ましくは3,000以上）、50,000以下（より好ましくは30,000以下）である。

樹脂（A）の含有量は、組成物の固形分中80質量%以上であることが好ましい。

なお本明細書において「組成物中の固形分」とは、後述する溶剤（E）を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂（A）の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

30

## 【0117】

〈酸発生剤（以下「酸発生剤（B）」という場合がある）〉

酸発生剤（B）は、非イオン系とイオン系とに分類される。非イオン系酸発生剤には、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類（例えば2-ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N-スルホニルオキシイミド、N-スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、DNQ 4-スルホネート）、スルホン類（例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン）等が含まれる。イオン系酸発生剤は、オニウムカチオンを含むオニウム塩（例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩）が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等がある。

40

## 【0118】

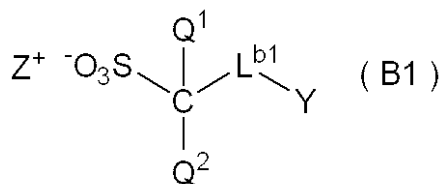
酸発生剤（B）としては、レジスト分野で使用される酸発生剤（特に光酸発生剤）だけでなく、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、又は光変色剤等の放射線（光）によって酸を発生する公知化合物及びそれらの混合物も、適宜、使用できる。例えば特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号や、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用できる。

## 【0119】

50

酸発生剤（B）は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式（B1）で表されるスルホン酸塩である。

【0120】



〔式（B1）中、

$\text{Q}^1$ 及び $\text{Q}^2$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ペルフルオロアルキル基を表す。

$\text{L}^{b1}$ は、単結合又は2価の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{17}$ 飽和炭化水素基を表し、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

$\text{Y}$ は、置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ 飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

$\text{Z}^+$ は、有機カチオンを表す。]

【0121】

ペルフルオロアルキル基としては、例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

式（B1）では、 $\text{Q}^1$ 及び $\text{Q}^2$ は、それぞれ独立に、好ましくはペルフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0122】

2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルキレン基、分岐状アルキレン基、単環式又は多環式の飽和環状炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、ウンデカン-1, 11-ジイル基、ドデカン-1, 12-ジイル基、トリデカン-1, 13-ジイル基、テトラデカン-1, 14-ジイル基、ペンタデカン-1, 15-ジイル基、ヘキサデカン-1, 16-ジイル基、ヘプタデカン-1, 17-ジイル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、2-プロピリデン基等の直鎖状アルキレン基；

直鎖状アルキレンに、アルキル基（特に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等）の側鎖を有したもの、例えば、1-メチル-1, 3-プロピレン基、2-メチル-1, 3-プロピレン基、2-メチル-1, 2-プロピレン基、1-メチル-1, 4-ブチレン基、2-メチル-1, 4-ブチレン基等の分岐状アルキレン；

1, 3-シクロブチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 5-シクロオクチレン基等のシクロアルキレン基である単環式の飽和環状炭化水素基；

1, 4-ノルボルニレン基、2, 5-ノルボルニレン基、1, 5-アダマンチレン基、2, 6-アダマンチレン基等の多環式の飽和環状炭化水素基等が挙げられる。

【0123】

$\text{L}^{b1}$ の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わった基と

10

20

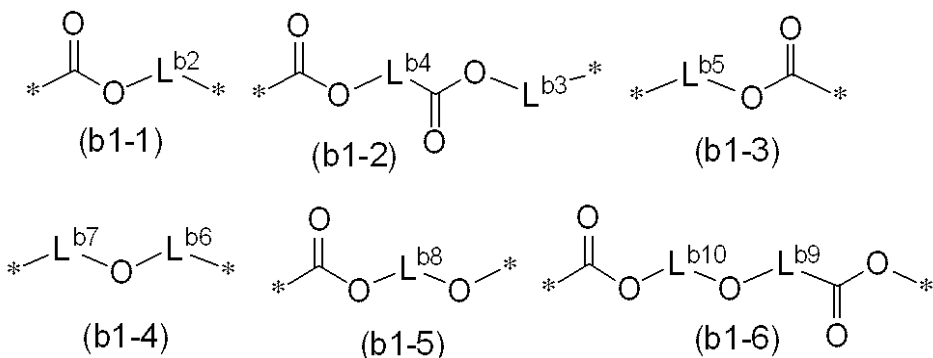
30

40

50

しては、例えば、式 (b 1-1) ~ 式 (b 1-6) が挙げられる。L<sup>b1</sup> は、好ましくは式 (b 1-1) ~ 式 (b 1-4) のいずれか、さらに好ましくは式 (b 1-1) 又は式 (b 1-2) が挙げられる。なお、式 (b 1-1) ~ 式 (b 1-6) は、その左右を式 (B 1) に合わせて記載しており、左側で C (Q<sup>1</sup>) (Q<sup>2</sup>) - と結合し、右側で -Y と結合する。以下の式 (b 1-1) ~ 式 (b 1-6) の具体例も同様である。

## 【0124】



10

式 (b 1-1) ~ 式 (b 1-6) 中、

L<sup>b2</sup> は、単結合又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキレン基を表す。

L<sup>b3</sup> は、単結合又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキレン基を表す。

L<sup>b4</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>13</sub> アルキレン基を表す。但し L<sup>b3</sup> 及び L<sup>b4</sup> の炭素数上限は 13 である

20

。

L<sup>b5</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキレン基を表す。

L<sup>b6</sup> 及び L<sup>b7</sup> は、それぞれ独立に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキレン基を表す。但し L<sup>b6</sup> 及び L<sup>b7</sup> の炭素数上限は 16 である。

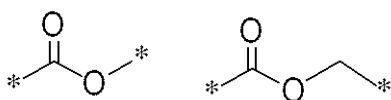
L<sup>b8</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>14</sub> アルキレン基を表す。

L<sup>b9</sup> 及び L<sup>b10</sup> は、それぞれ独立に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>11</sub> アルキレン基を表す。但し L<sup>b9</sup> 及び L<sup>b10</sup> の炭素数上限は 12 である。

中でも、式 (b 1-1) で表される 2 価の基が好ましく、L<sup>b2</sup> が単結合又は -CH<sub>2</sub>- である式 (b 1-1) で表される 2 価の基がより好ましい。

## 【0125】

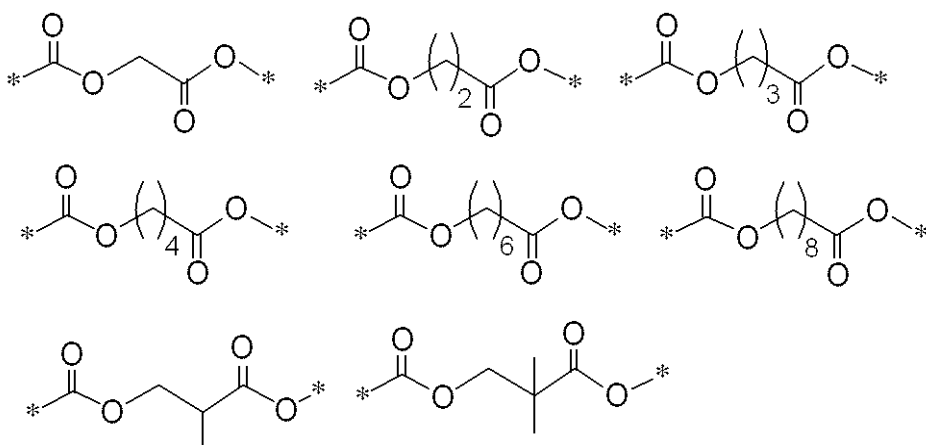
式 (b 1-1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

## 【0126】

式 (b 1-2) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

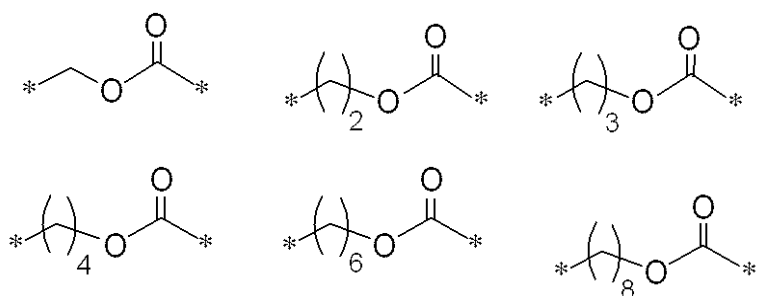


40

## 【0127】

式 (b 1-3) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

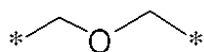
50



## 【0128】

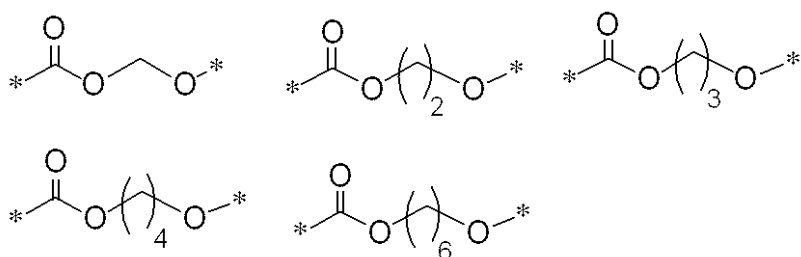
式 (b1-4) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10



## 【0129】

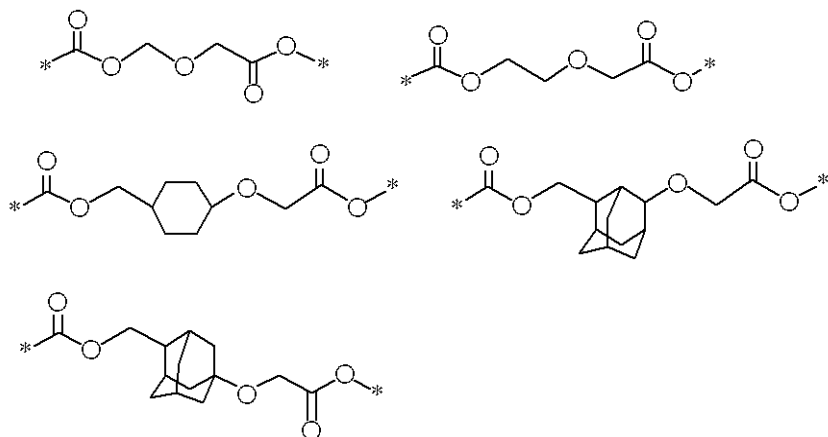
式 (b1-5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

## 【0130】

式 (b1-6) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

## 【0131】

$L^{b1}$  の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $C_6 \sim C_{18}$  芳香族炭化水素基、 $C_7 \sim C_{21}$  アラルキル基、 $C_2 \sim C_4$  アシル基又はグリシジルオキシ基などが挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、トリチル、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

40

## 【0132】

Y の脂肪族炭化水素基としては、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基が好ましい。

脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（但しフッ素原子を除く）、ヒドロキシ基、オキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  脂肪族炭化水素基、ヒドロキシ基含有  $C_1 \sim C_{12}$  脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{16}$  飽和環状炭化水素基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{18}$  芳香族炭化水素基、 $C_7 \sim C_{21}$  アラルキル基、 $C_2 \sim C_4$  アシル基、グリシジルオキシ基又は  $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$  基（式中、 $R^{b1}$  は、 $C_1 \sim C_{16}$  脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{16}$  飽和環状炭化水素基或いは  $C_6 \sim C_{18}$  芳香族炭化水素基を表す。 $j2$  は、0 ～ 4 の整数を表す。）などが挙げられる。Y の置換基である脂肪族炭化水素

50

基、飽和環状炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基等が挙げられる。

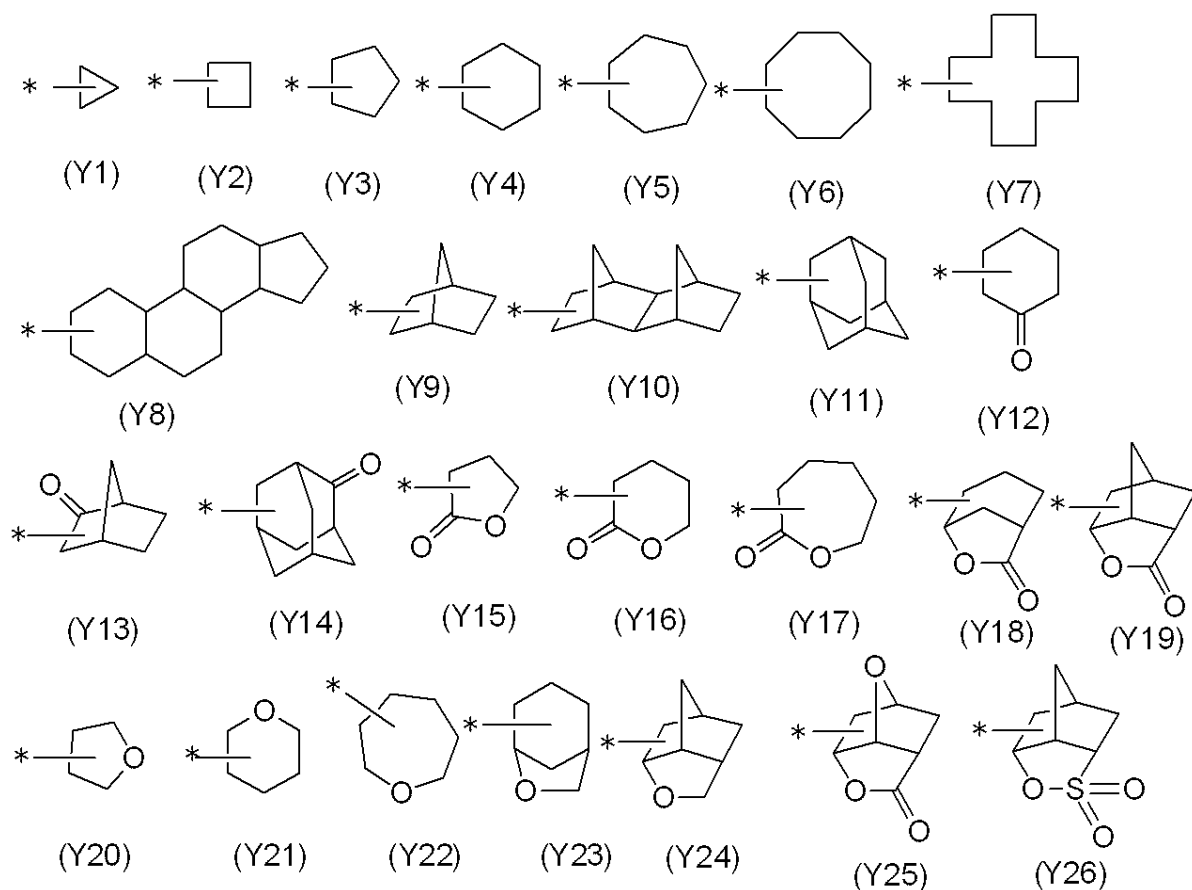
ヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

Yの脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基における $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、環状エーテル基( $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換わった基)、オキシ基を有する飽和環状炭化水素基( $-CH_2-$ が $-CO-$ で置き換わった基)、スルトン環基(隣り合う2つの $-CH_2-$ が、それぞれ、 $-O-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わった基)又はラクトン環基(隣り合う2つの $-CH_2-$ が、それぞれ、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基)等が挙げられる。

10

### 【0133】

特に、Yの飽和環状炭化水素基としては、式(Y1)～式(Y26)で表される基が挙げられる。



20

30

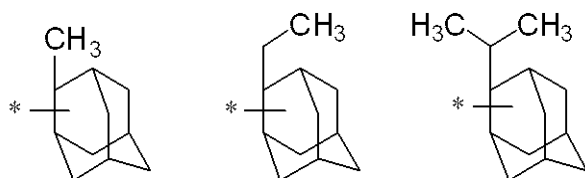
### 【0134】

なかでも、好ましくは式(Y1)～式(Y19)のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y11)、式(Y14)、式(Y15)又は式(Y19)で表される基であり、さらに好ましくは式(Y11)又は式(Y14)で表される基である。

40

### 【0135】

脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。

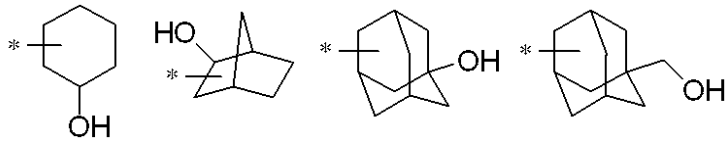


### 【0136】

50

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。

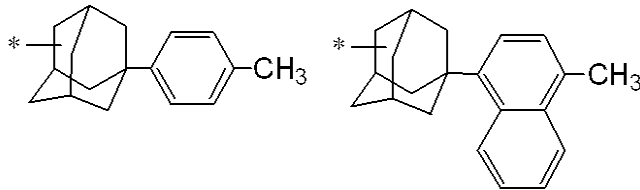
【0137】



【0138】

芳香族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。

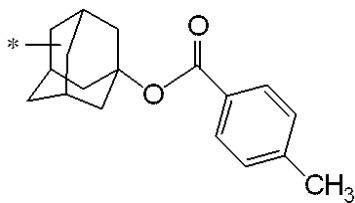
【0139】



【0140】

—(CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>—O—CO—R<sup>b1</sup>基が置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0141】



【0142】

Yは、好ましくは置換基（例えば、オキシ基等）を有していてもよいアダマンチル基であり、より好ましくはアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

【0143】

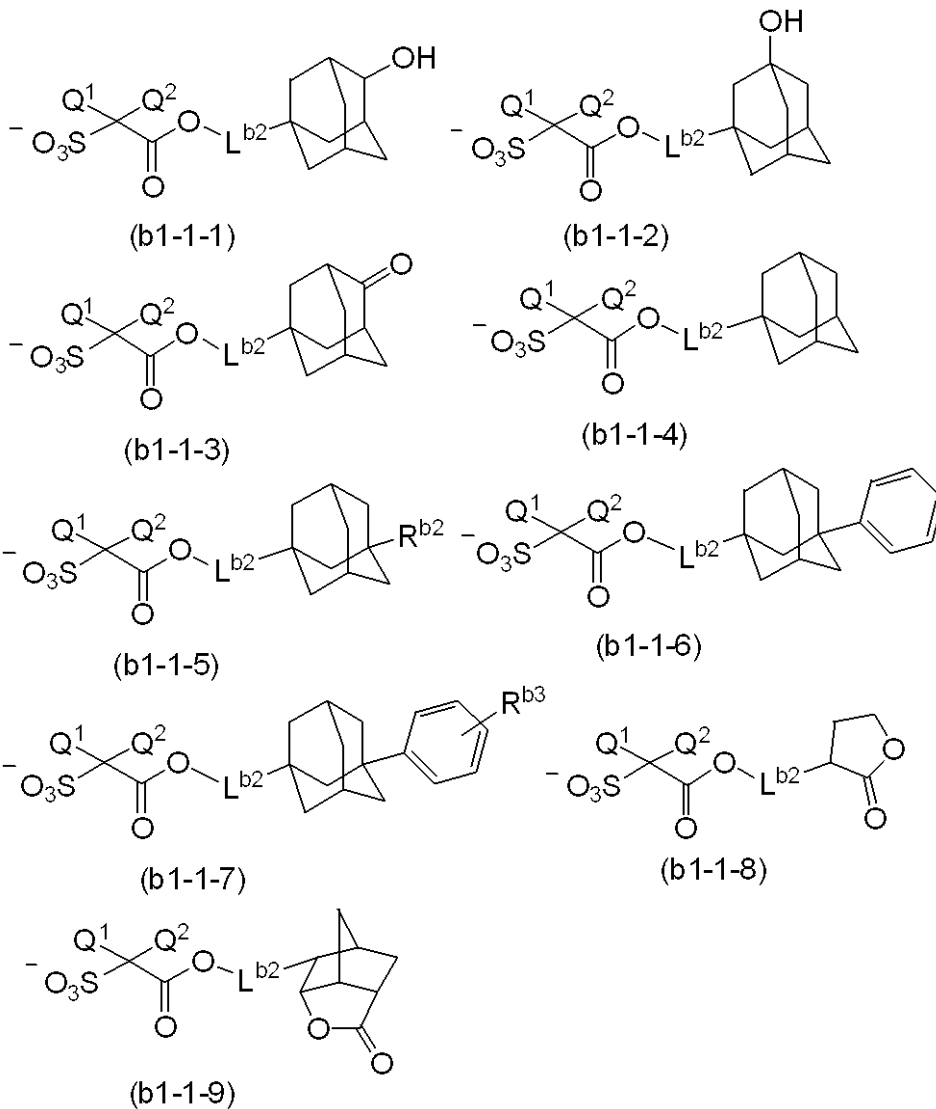
式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、例えば、置換基L<sup>b1</sup>が式(b1-1)である以下の式(b1-1-1)～式(b1-1-9)で表されるアニオンが好ましい。以下の式においては、置換基の定義は上記と同じ意味であり、置換基R<sup>b2</sup>及びR<sup>b3</sup>は、それぞれ独立にC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族炭化水素基（好ましくは、メチル基）を表す。

【0144】

10

20

30



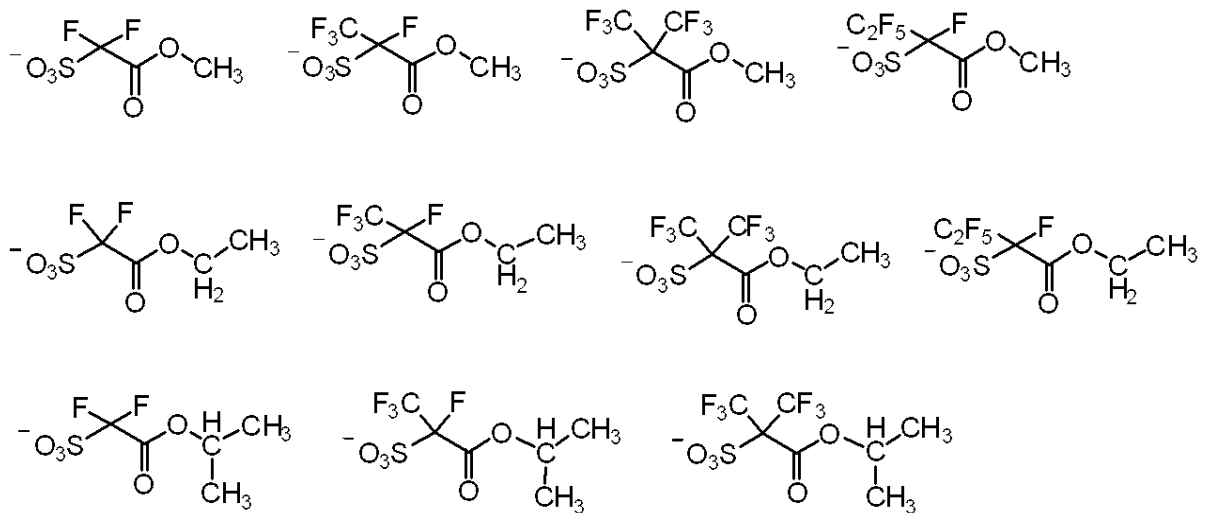
10

20

## 【 0 1 4 5 】

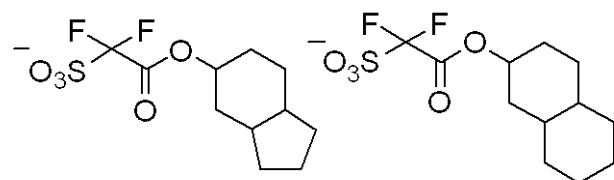
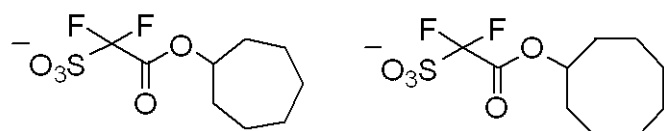
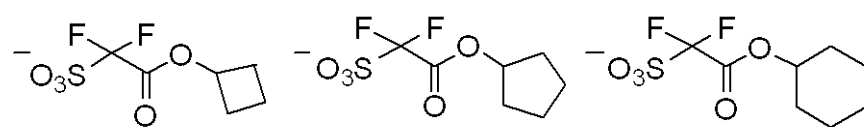
30

脂肪族炭化水素基又は無置換の飽和環状炭化水素基である Y と式 (b1-1) で表される 2 価の基を含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b1-1) で表される 2 価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

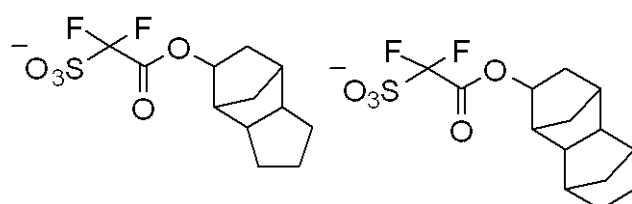
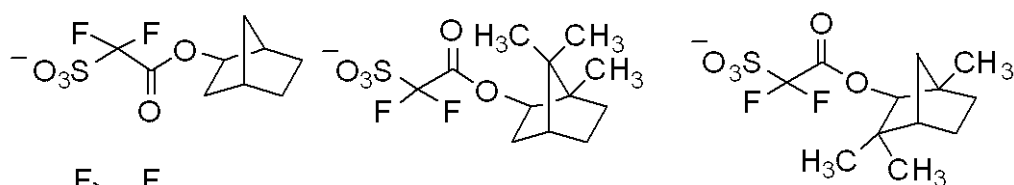


40

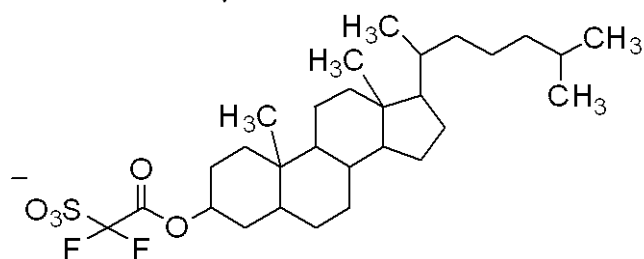
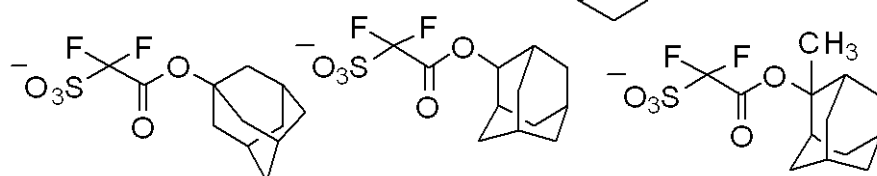
## 【 0 1 4 6 】



10

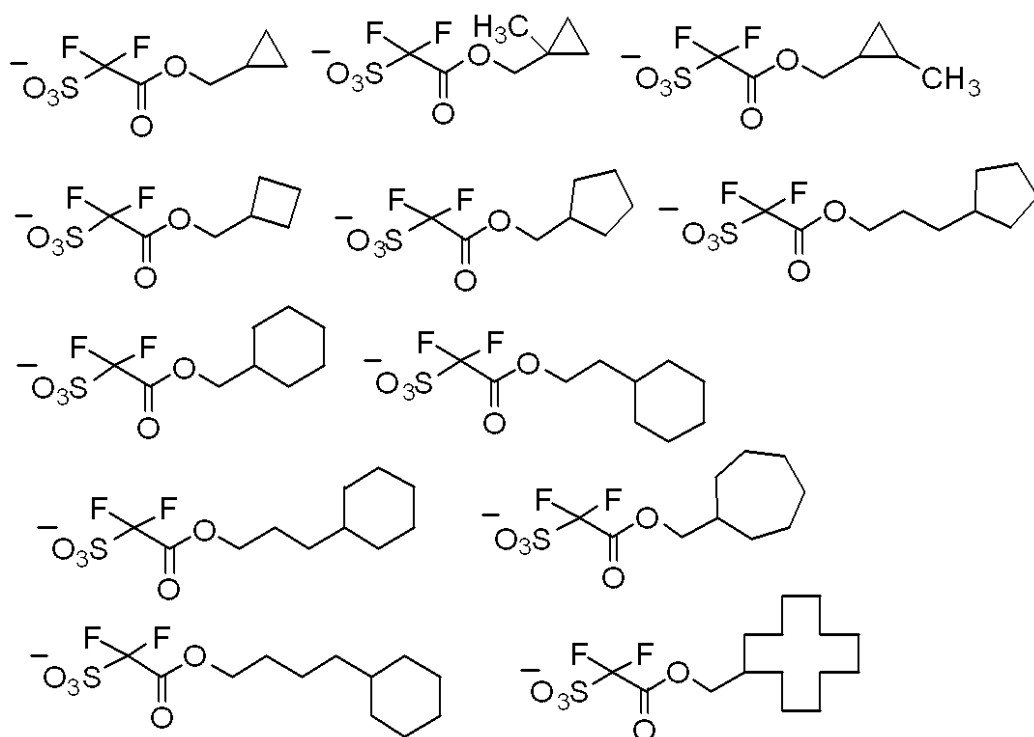


20



30

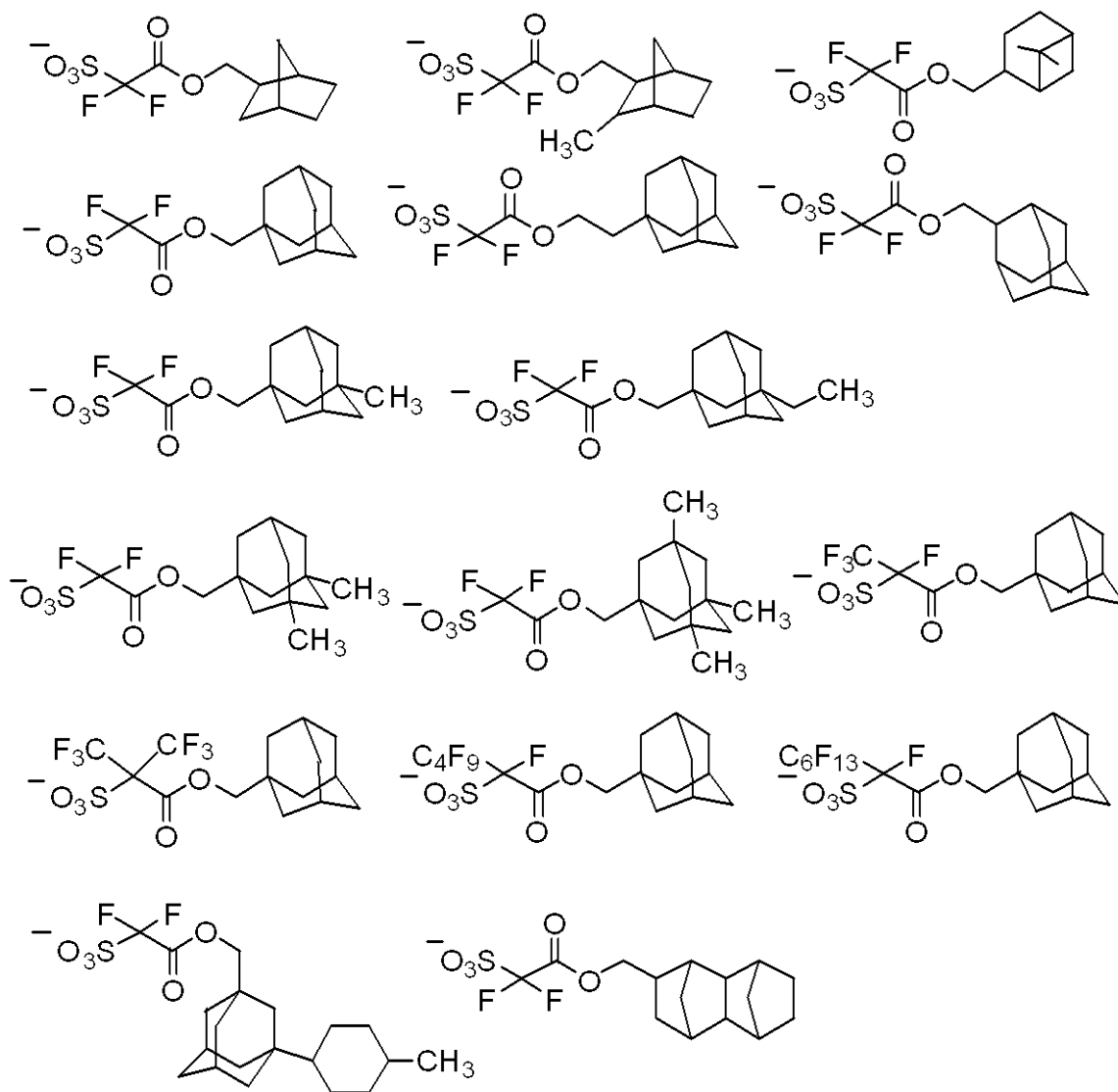
【 0 1 4 7 】



10

20

【 0 1 4 8 】



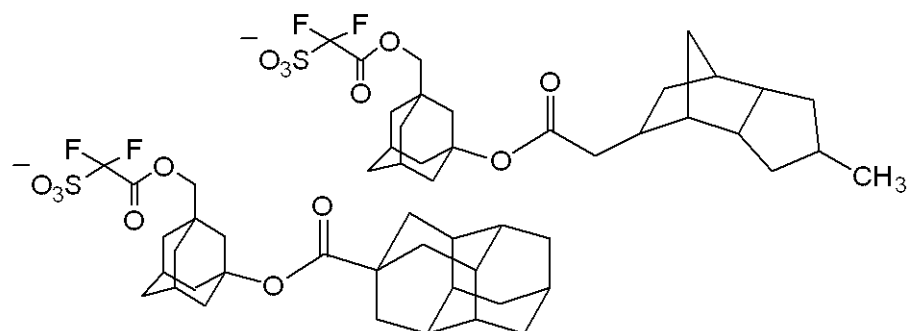
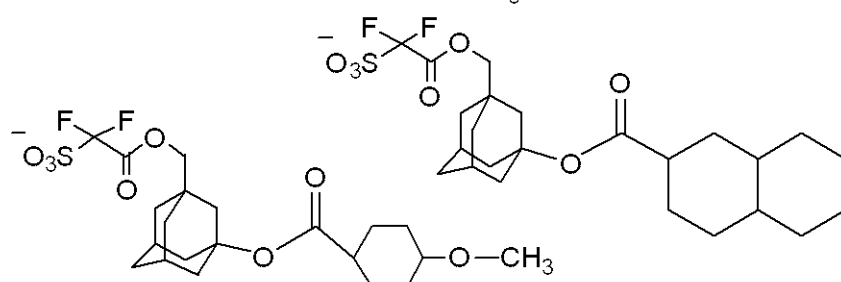
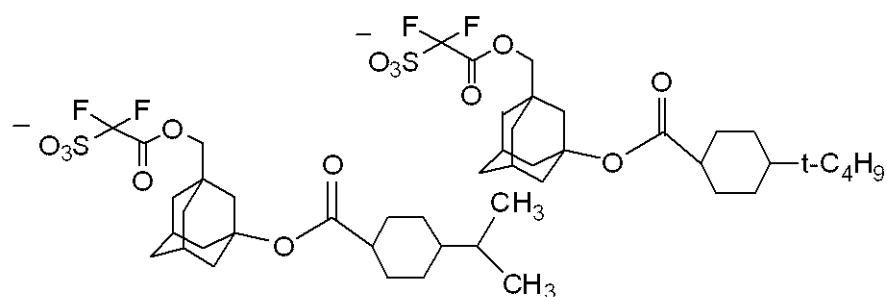
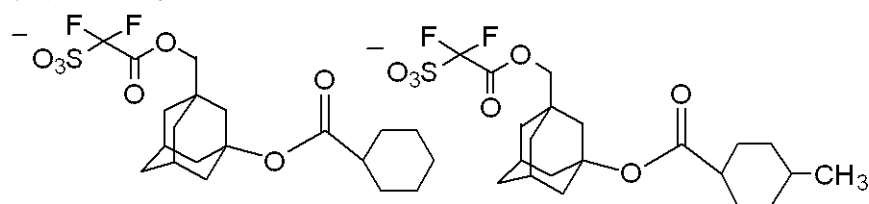
30

40

50

## 【0149】

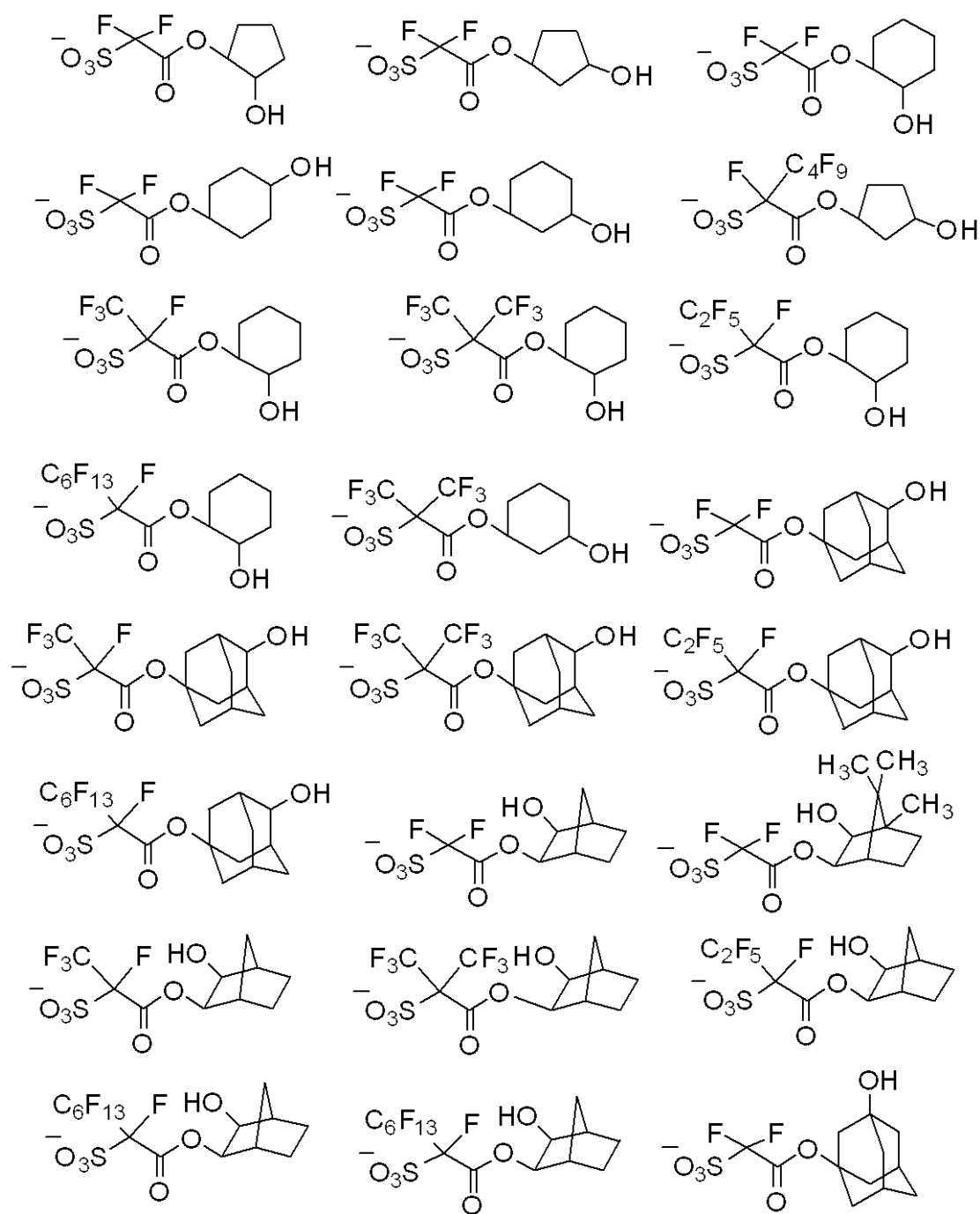
—(CH<sub>2</sub>)<sub>j2</sub>—O—CO—R<sup>b1</sup>基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



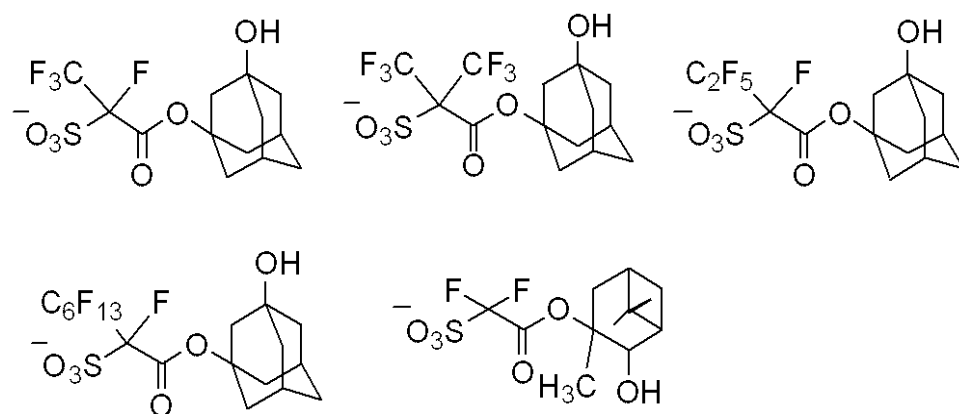
## 【0150】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

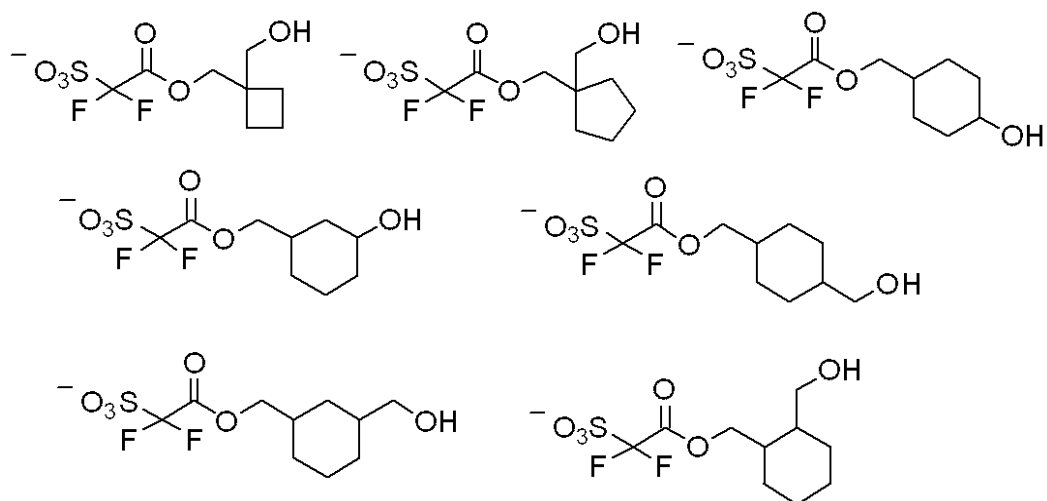
## 【0151】



【 0 1 5 2 】

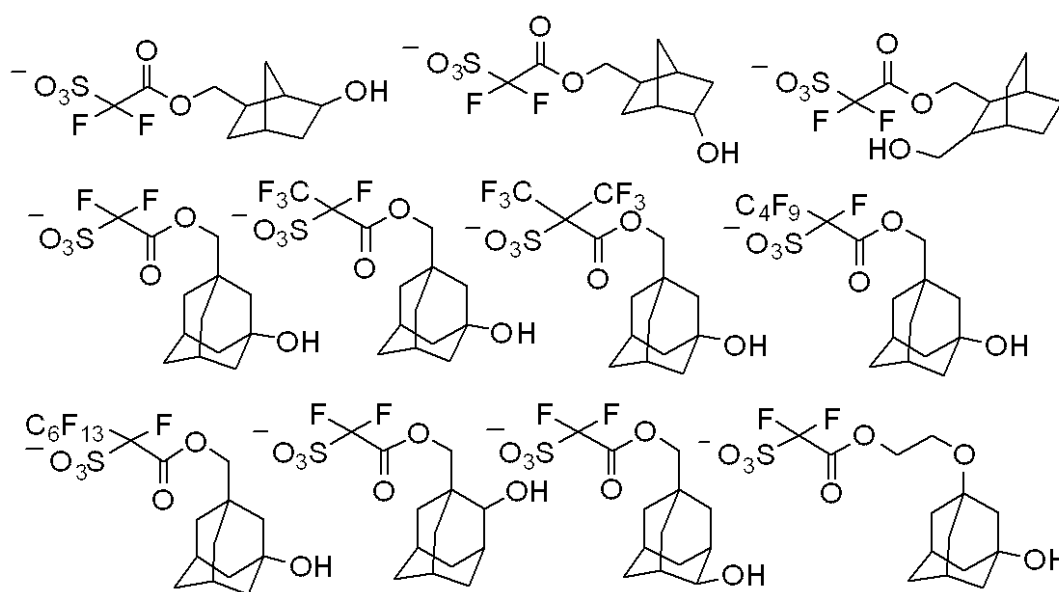


【 0 1 5 3 】

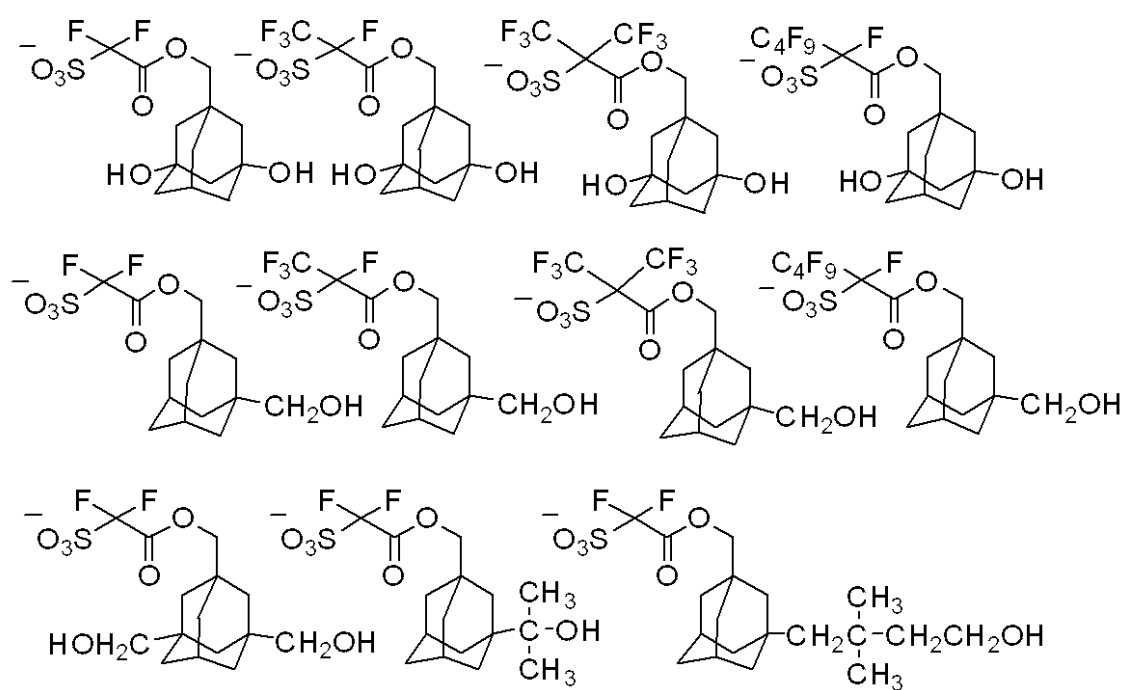


10

【 0 1 5 4 】



20



30

40

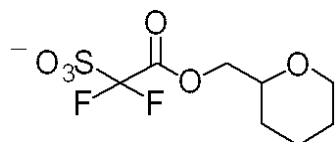
50

芳香族炭化水素基又はアラルキル基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b1-1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

The image displays 15 chemical structures of 11 fluorosulfonate-1,2,3,4,5,6-hexafluorocyclohexylidene derivatives. Each structure consists of a central 1,2,3,4,5,6-hexafluorocyclohexylidene moiety, which is a cyclohexane ring with fluorine atoms at positions 1, 2, 3, 4, 5, and 6, and a double bond at position 1. This moiety is connected via an oxygen atom to a carbonyl group, which is further connected to a fluorosulfonate group ( $\text{F}_2\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3^-$ ). The substituents on the cyclohexylidene moiety are as follows:

- Structure 1: 4-methylphenyl group.
- Structure 2: 4-(benzyl)phenyl group.
- Structure 3: 4-(n-propyl)phenyl group.
- Structure 4: 2-methylphenyl group.
- Structure 5: 4-(n-butyl)phenyl group.
- Structure 6: 4-(tert-butyl)phenyl group.
- Structure 7: 2,4,6-trimethylphenyl group.
- Structure 8: 1-methyl-2-naphthyl group.
- Structure 9: 1-methyl-2-quinolyl group.
- Structure 10: 1-methyl-2-benzofulvenyl group.
- Structure 11: 4-(benzyl)phenyl group.
- Structure 12: 4-(methoxy)phenyl group.
- Structure 13: 4-(p-tolyl)cyclohexyl group.
- Structure 14: 4-(p-tolyl)octahydroindane group.

環状エーテルである Y と式 (b 1-1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10

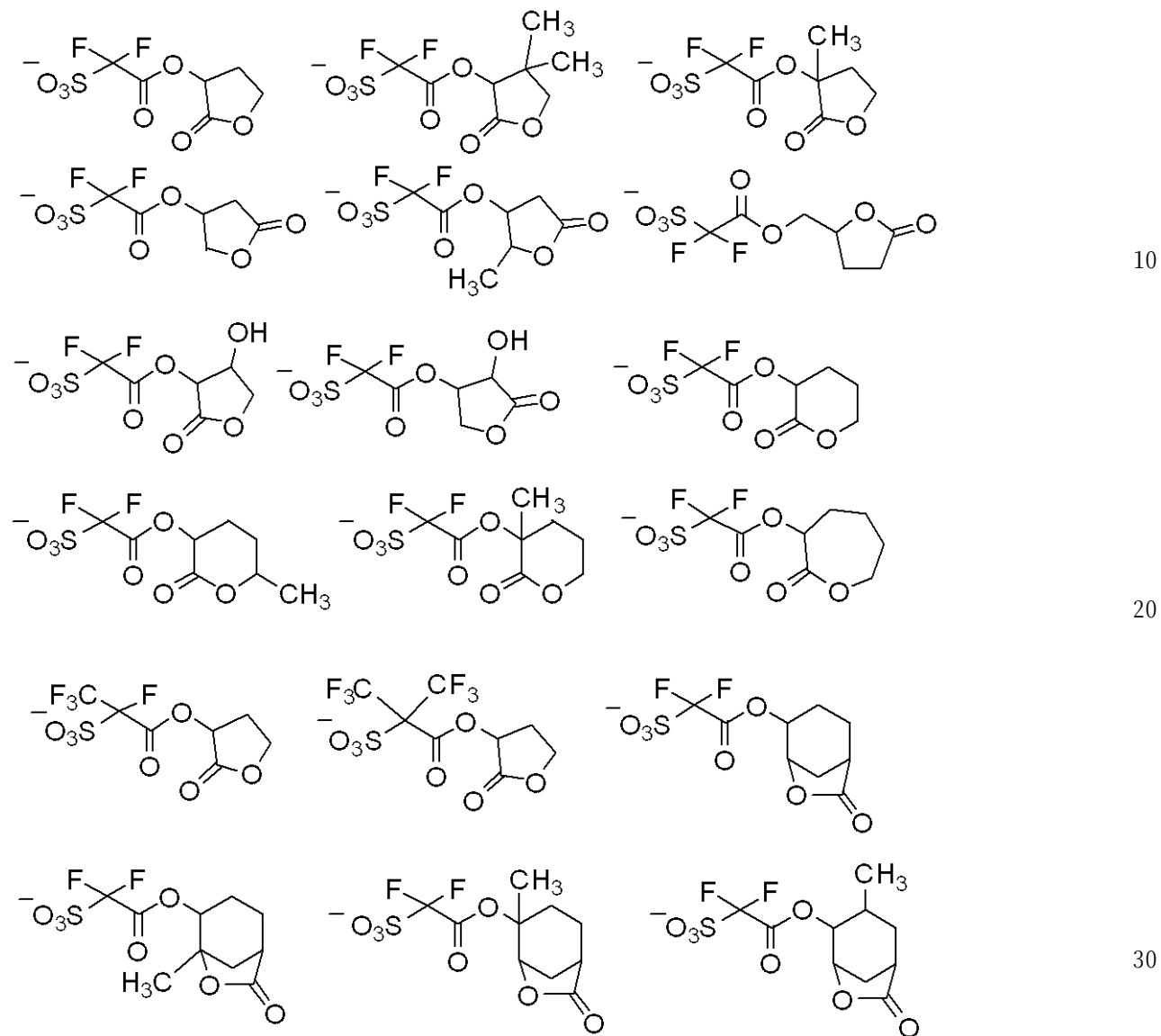
20

30

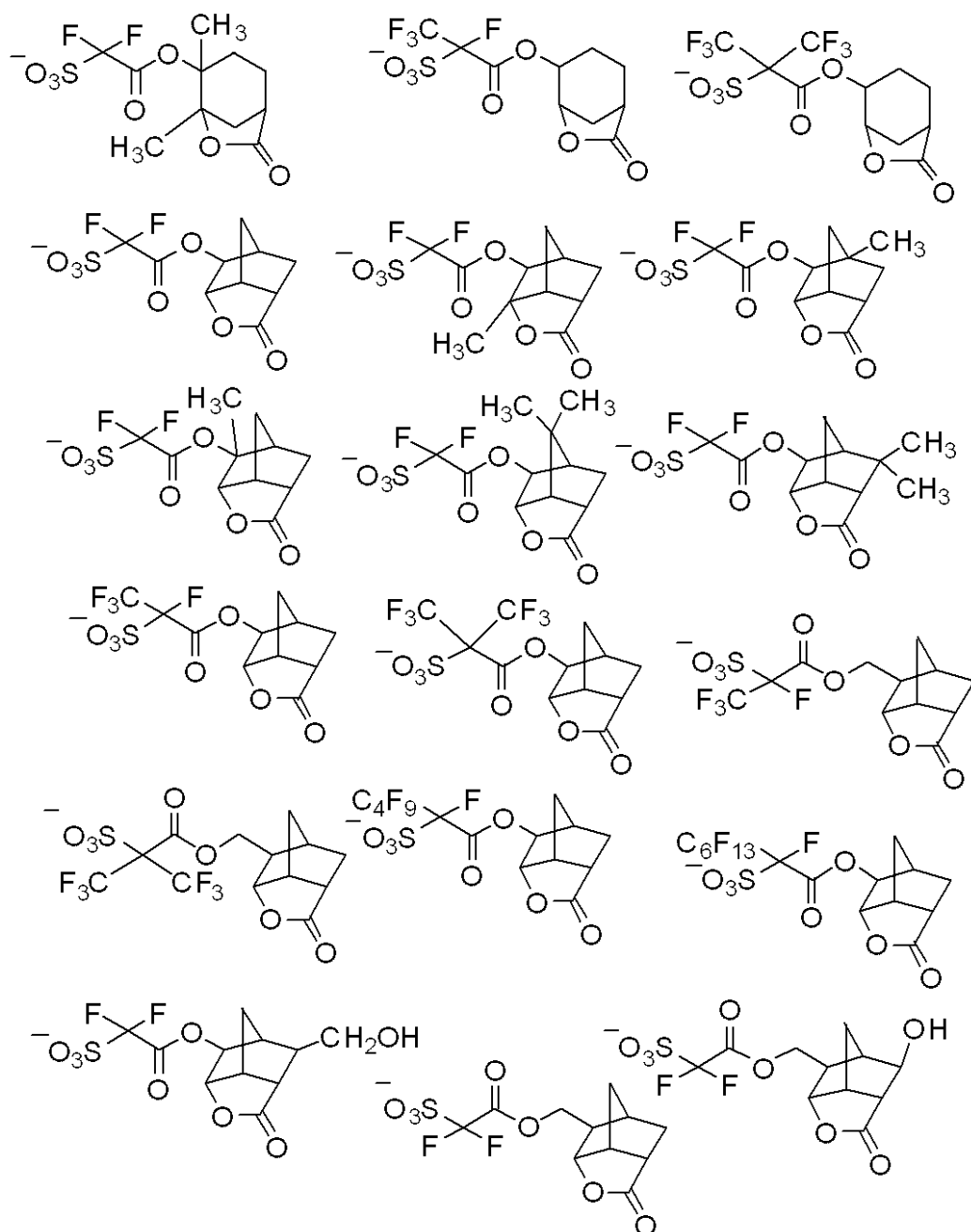
40

50

ラクトン環であるYと式(b 1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【0159】



10

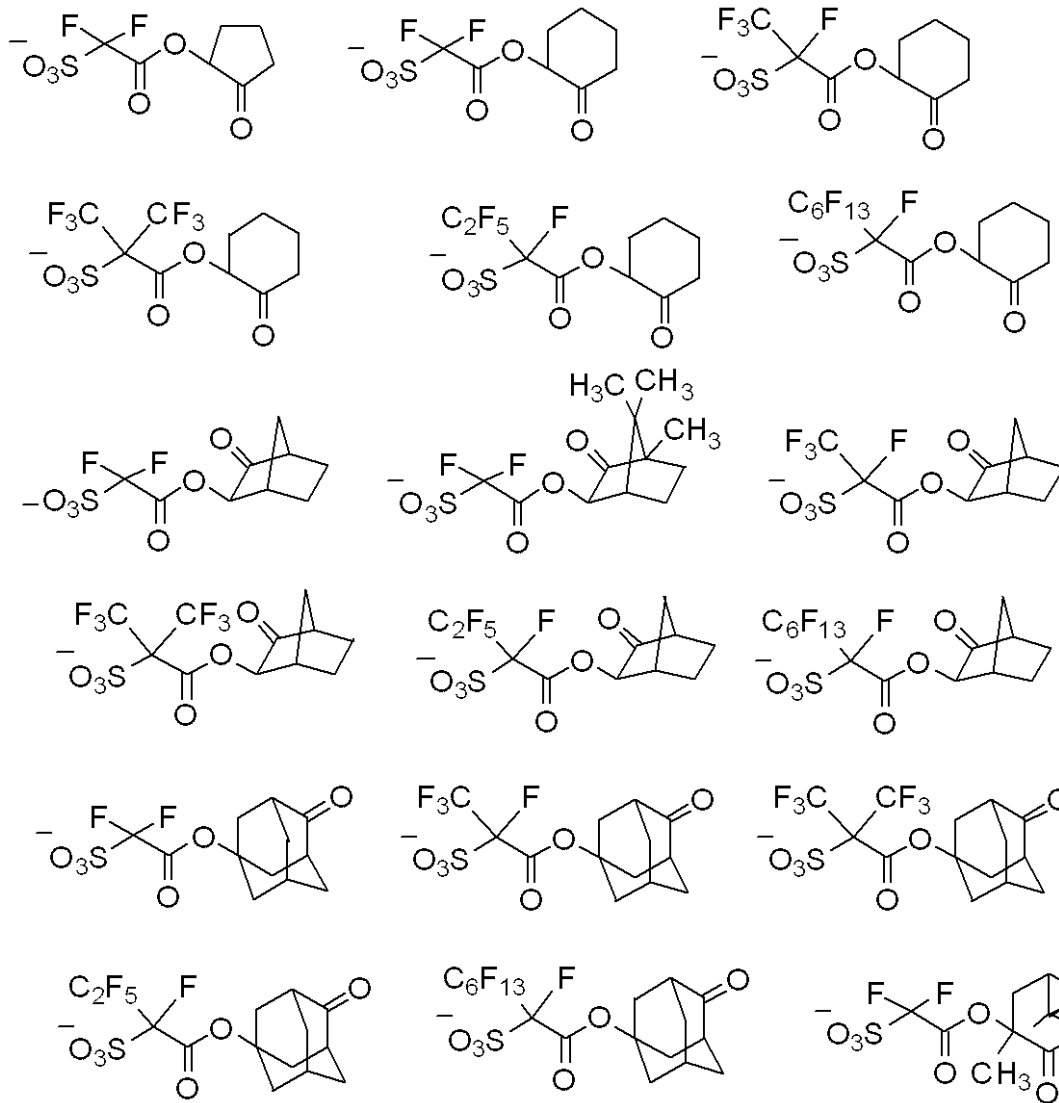
20

30

## 【0160】

オキソ基を有する飽和環状炭化水素であるYと式(b1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

## 【0161】

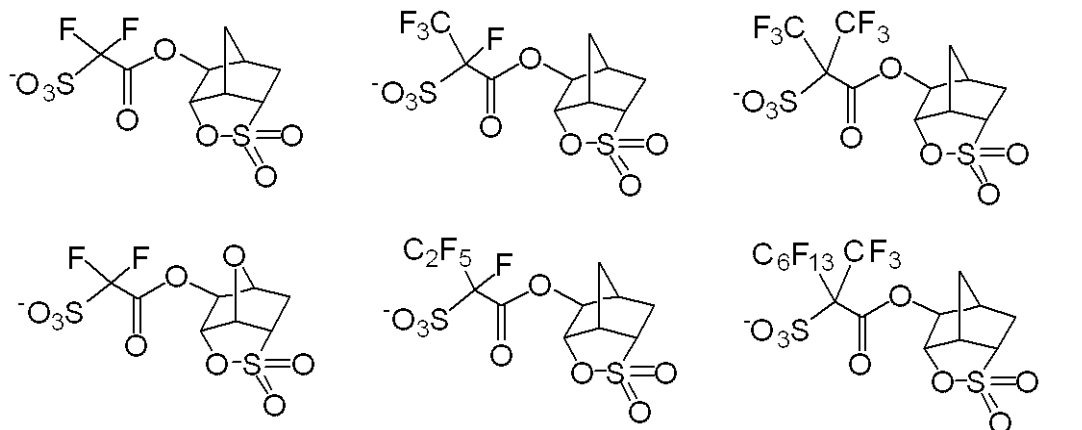


10

20

## 【0162】

スルオン環であるYと式(b1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

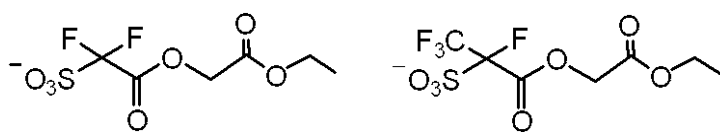
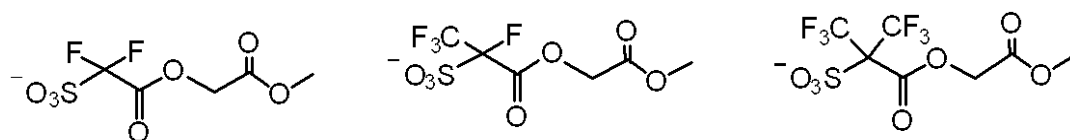


30

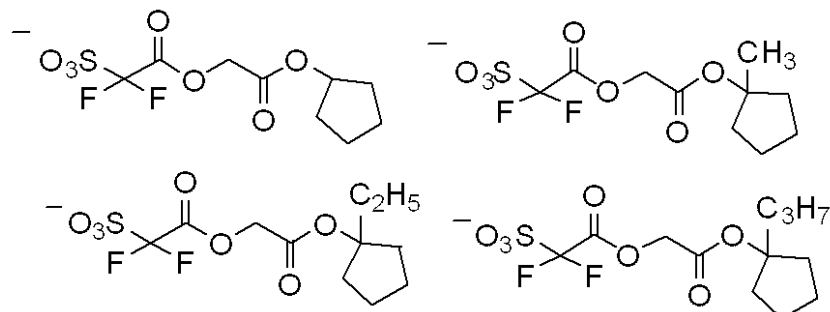
40

## 【0163】

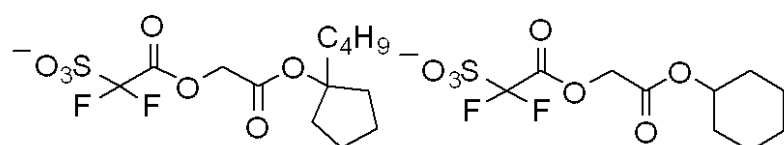
脂肪族炭化水素基又は無置換の飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



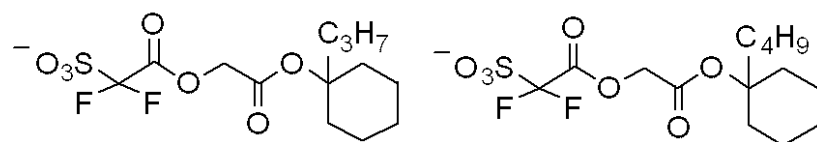
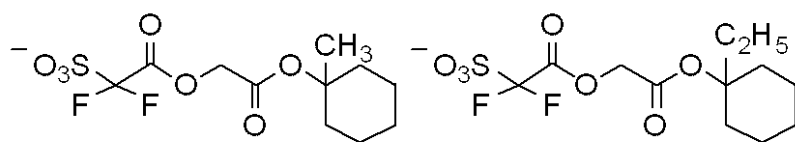
【 0 1 6 4 】



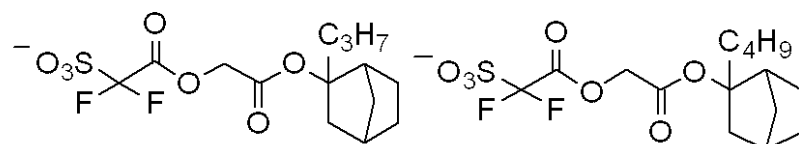
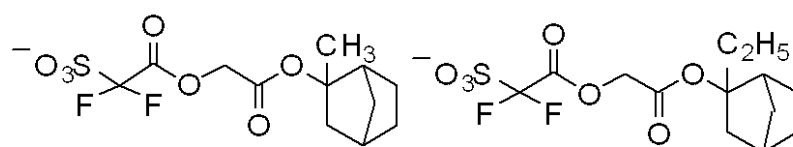
10



20

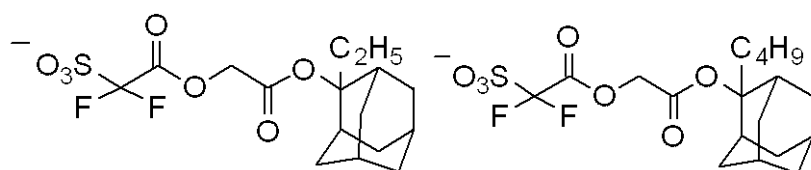
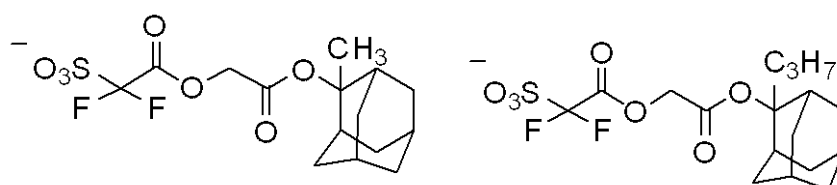


30

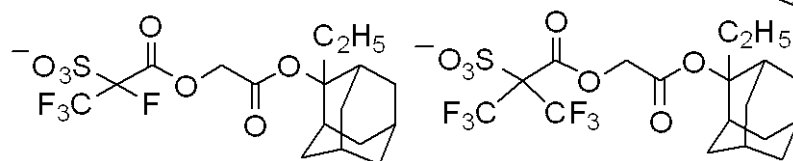
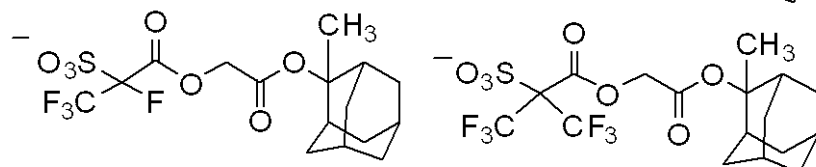
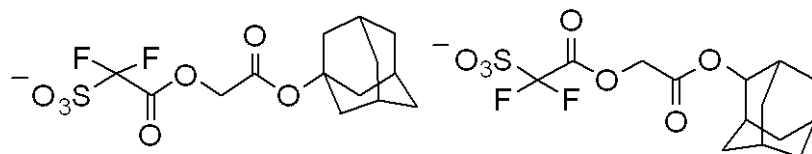


【 0 1 6 5 】

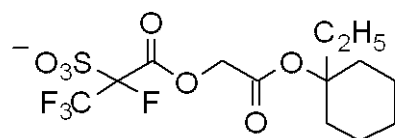
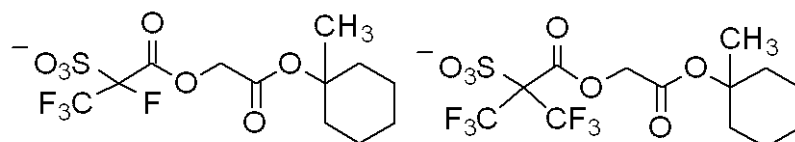
40



10

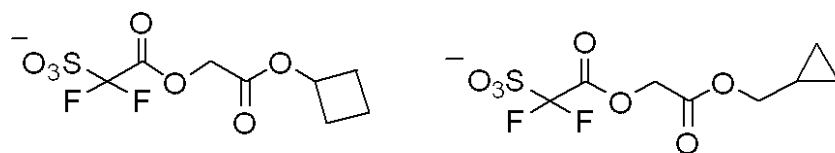
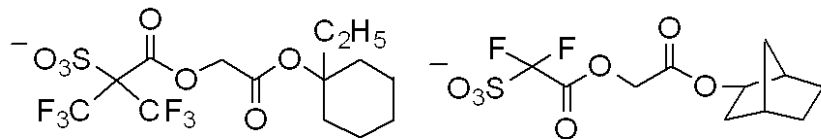


20

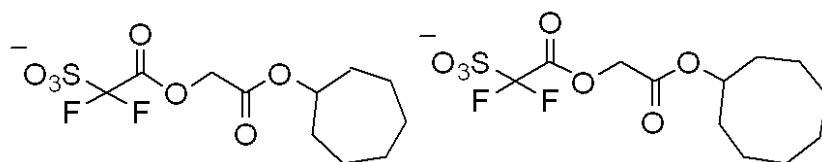


30

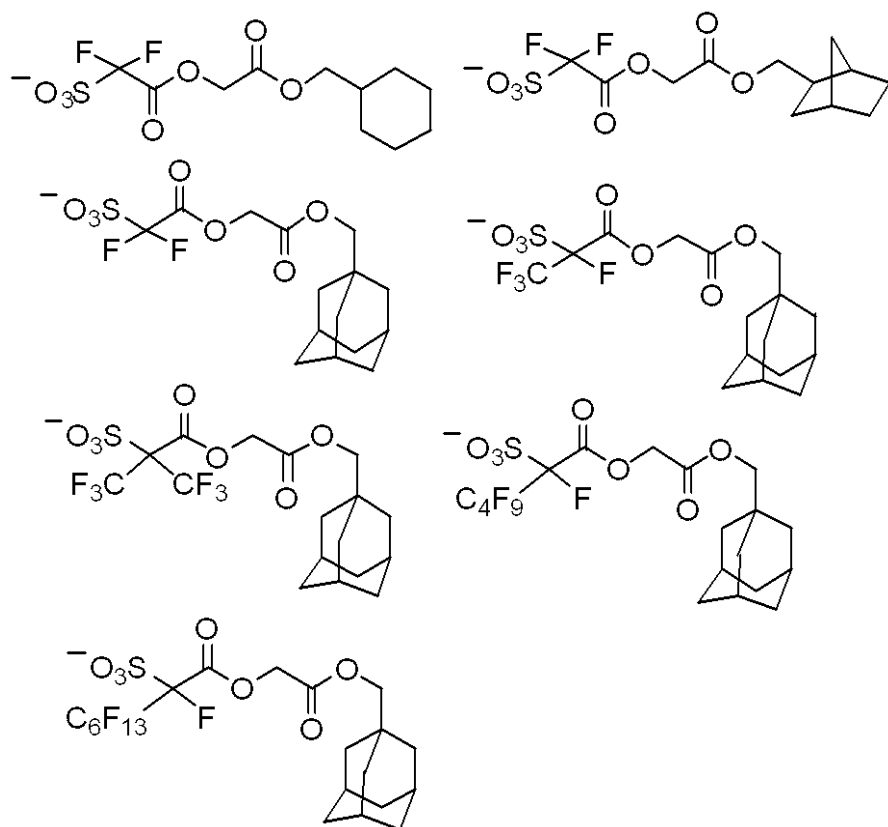
【 0 1 6 6 】



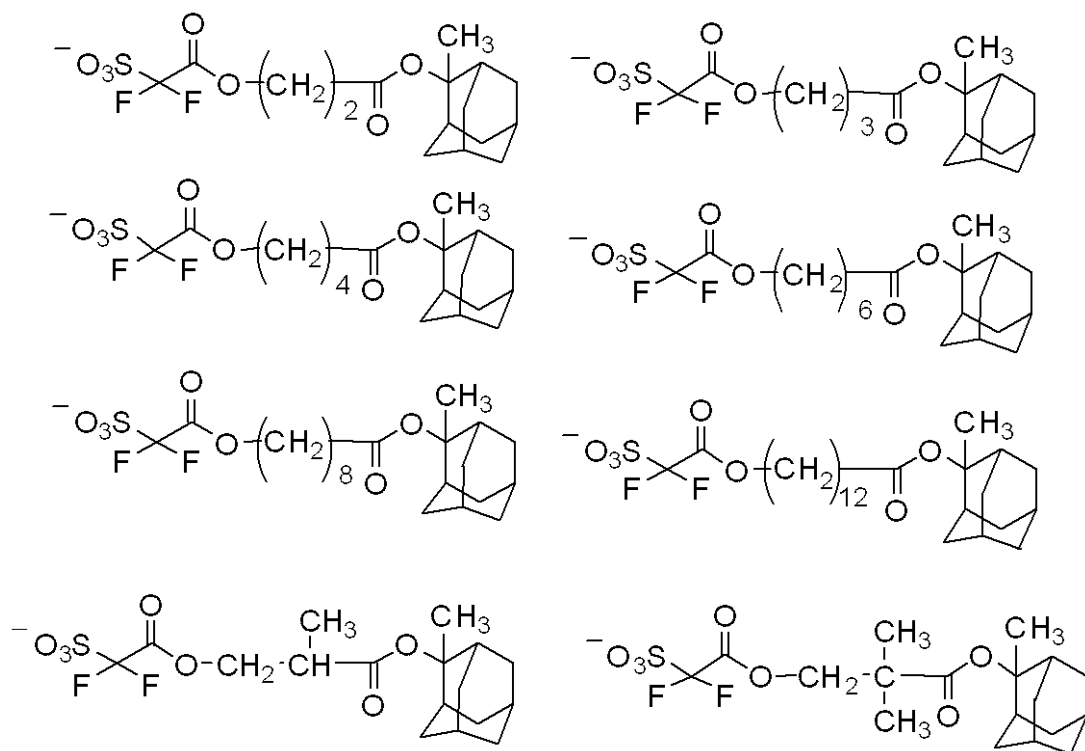
40



【 0 1 6 7 】



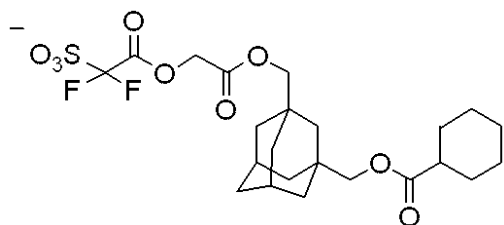
【0168】



【0169】

—(CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>—O—CO—R<sup>b1</sup>基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0170】

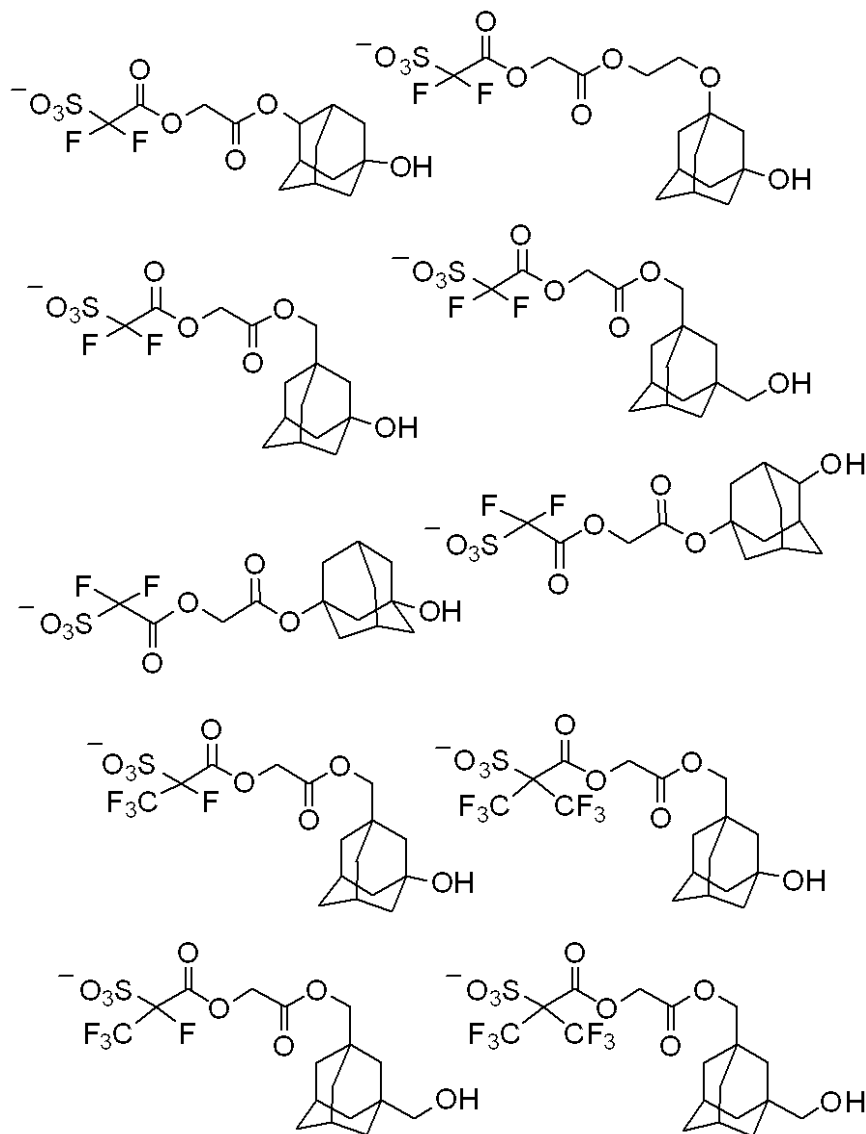


【0171】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b1-2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

10

【0172】

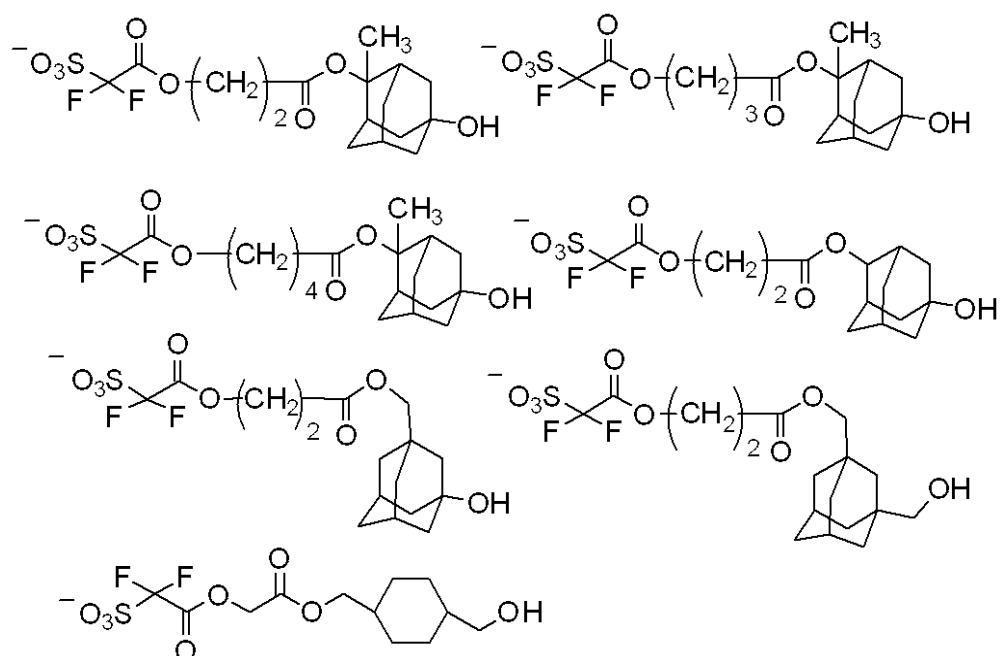


20

30

40

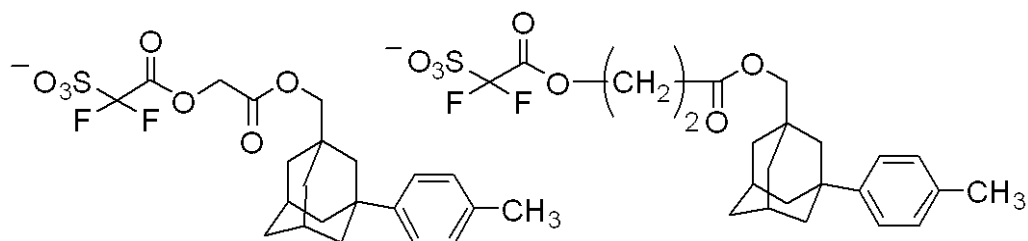
【0173】



【 0 1 7 4 】

芳香族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

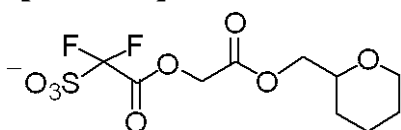
【 0 1 7 5 】



【 0 1 7 6 】

環状エーテルである Y と式 (b 1-2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

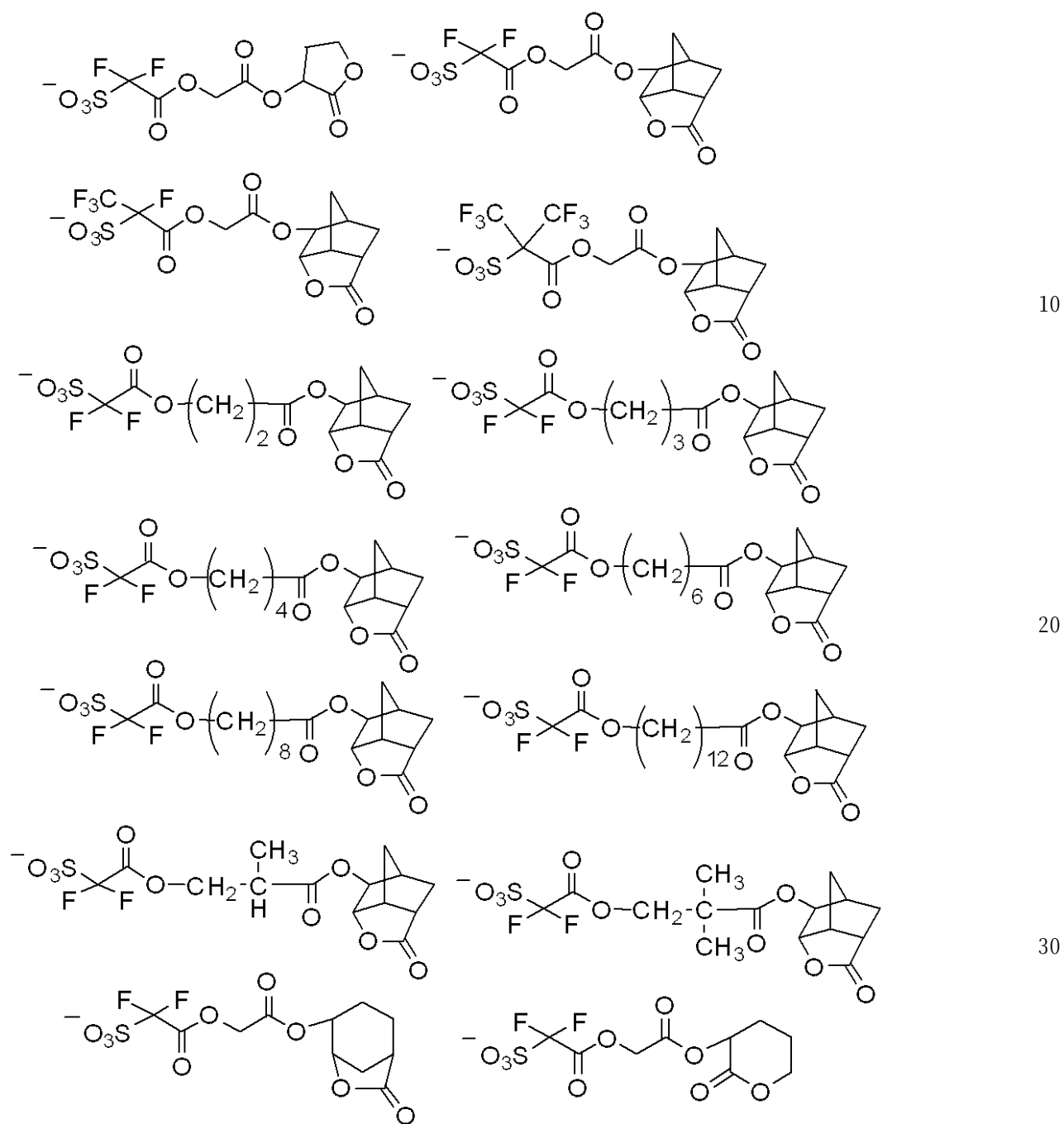
【 0 1 7 7 】



【 0 1 7 8 】

ラクトン環である Y と式 (b 1-2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

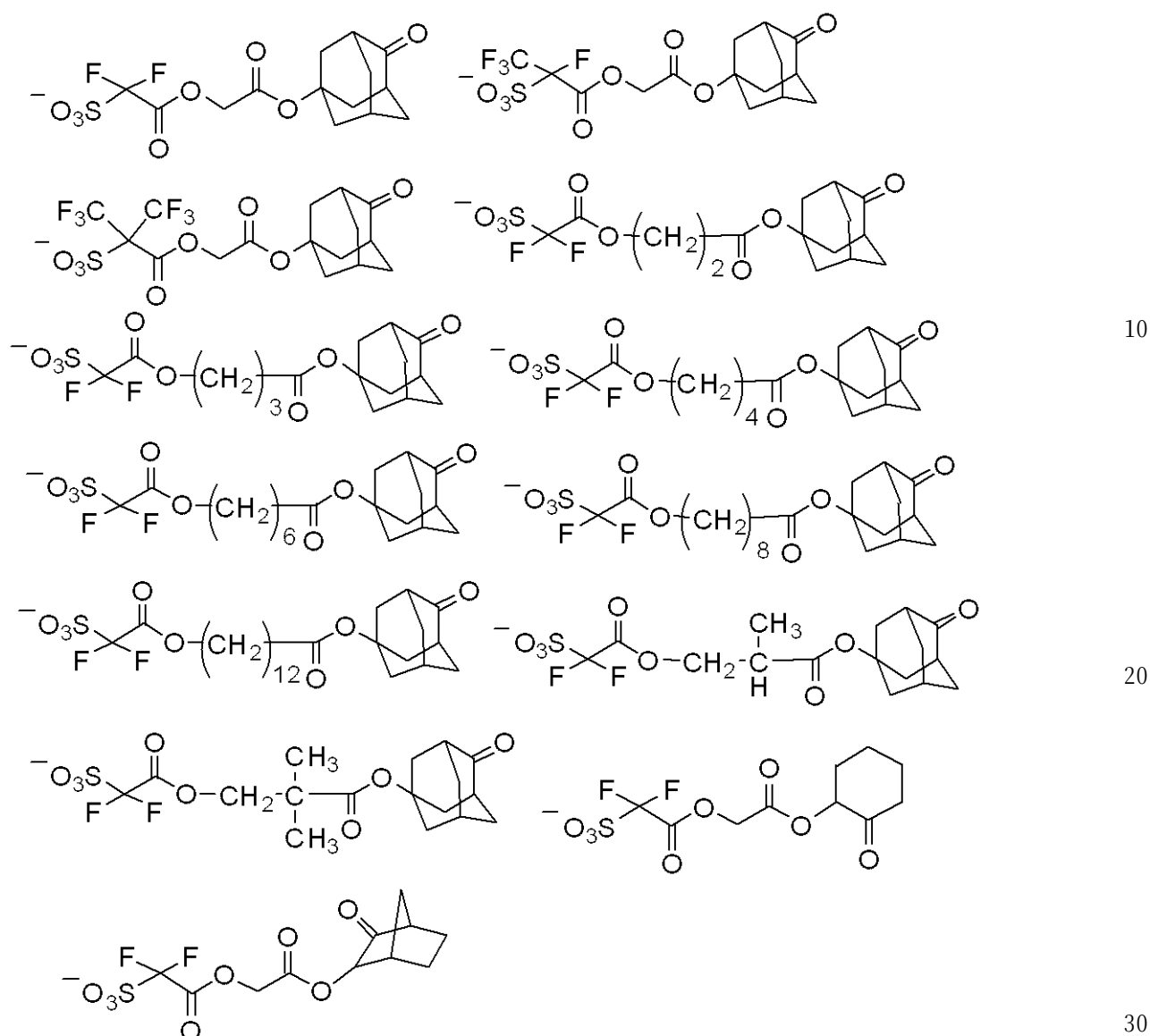
【 0 1 7 9 】



## 【0180】

オキソ基を有するYと式(b1-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

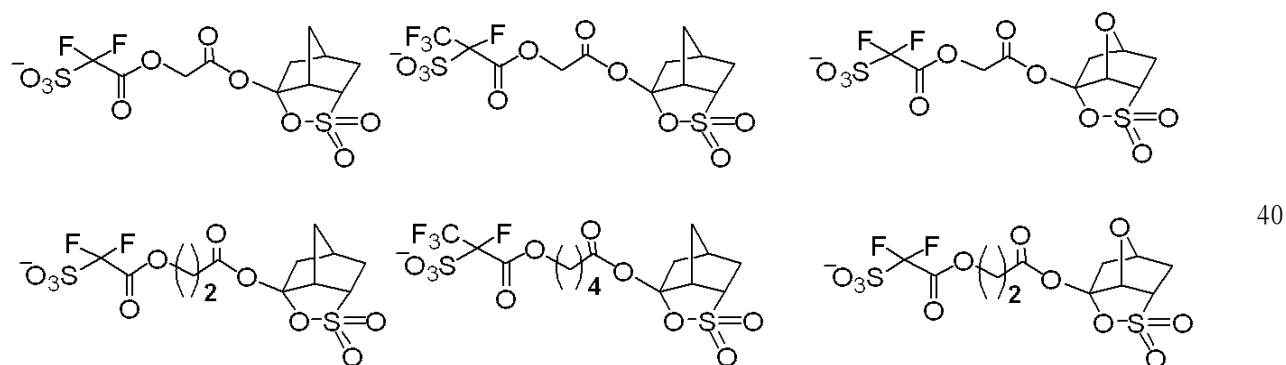
## 【0181】



## 【0182】

スルトン環であるYと式(b1-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

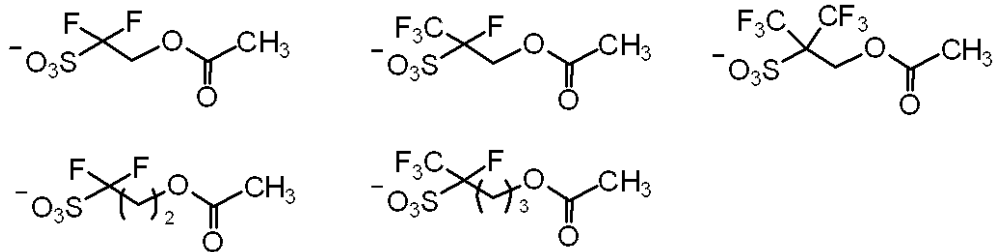
## 【0183】



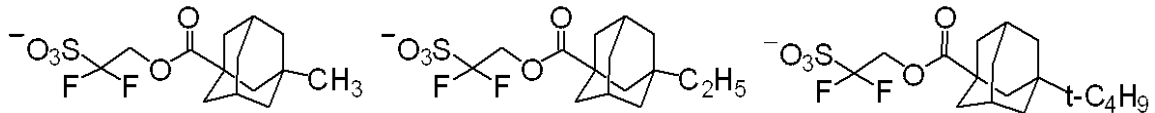
## 【0184】

脂肪族炭化水素基又は無置換のYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

## 【0185】



【0186】

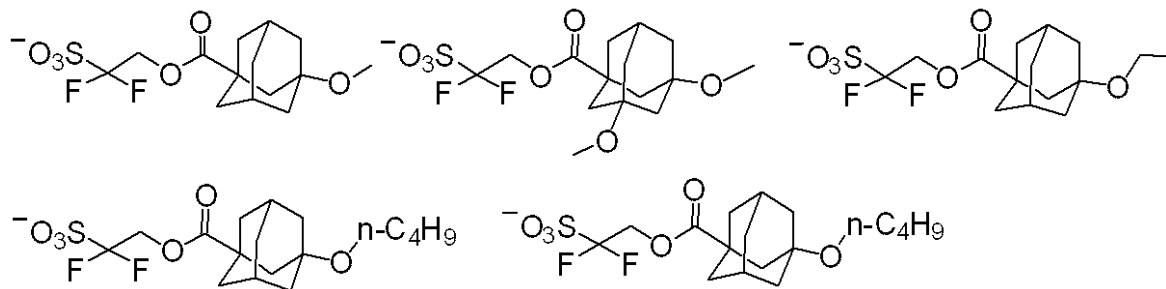


10

【0187】

アルコキシ基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0188】

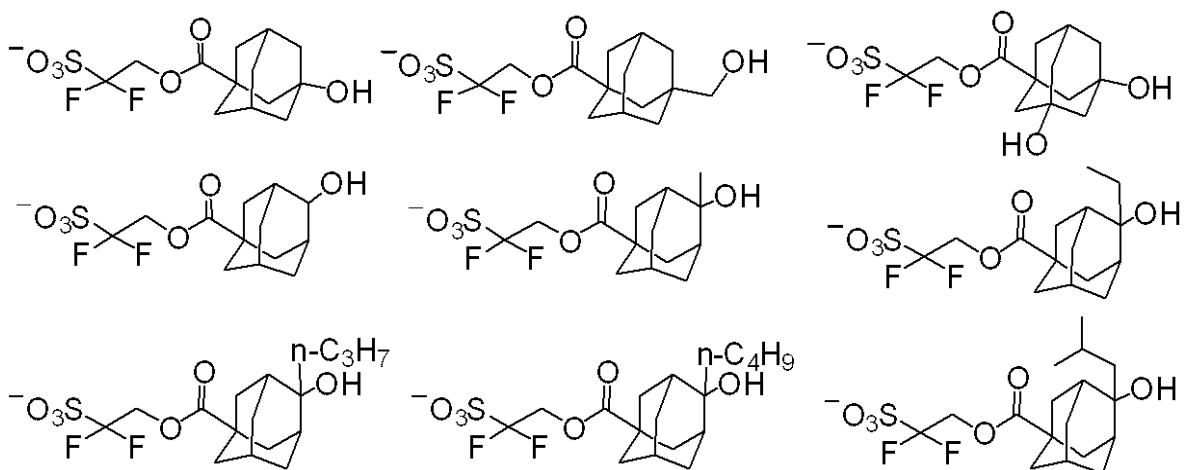


20

【0189】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0190】



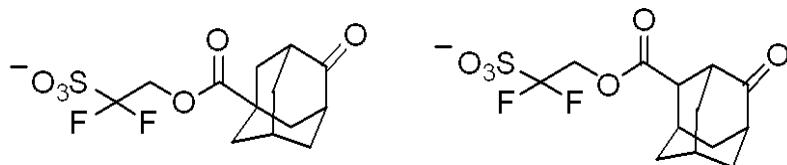
30

【0191】

オキソ基を有するYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0192】

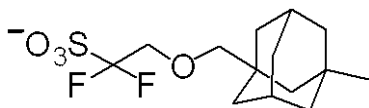
40



## 【0193】

脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

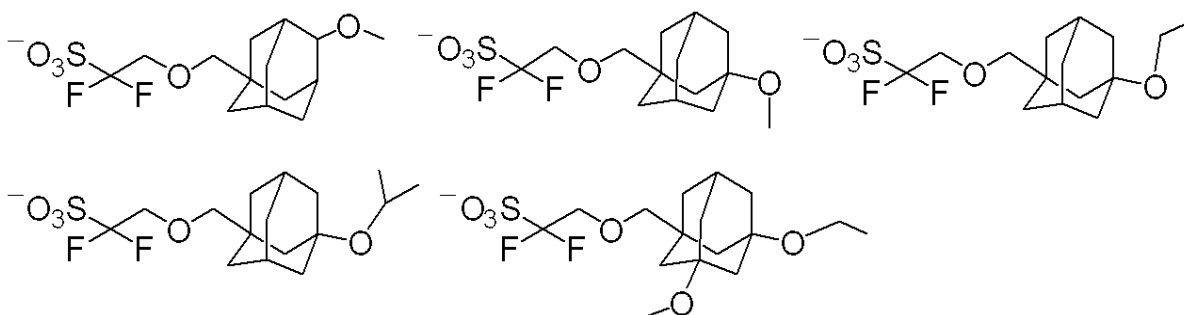
## 【0194】



## 【0195】

アルコキシ基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

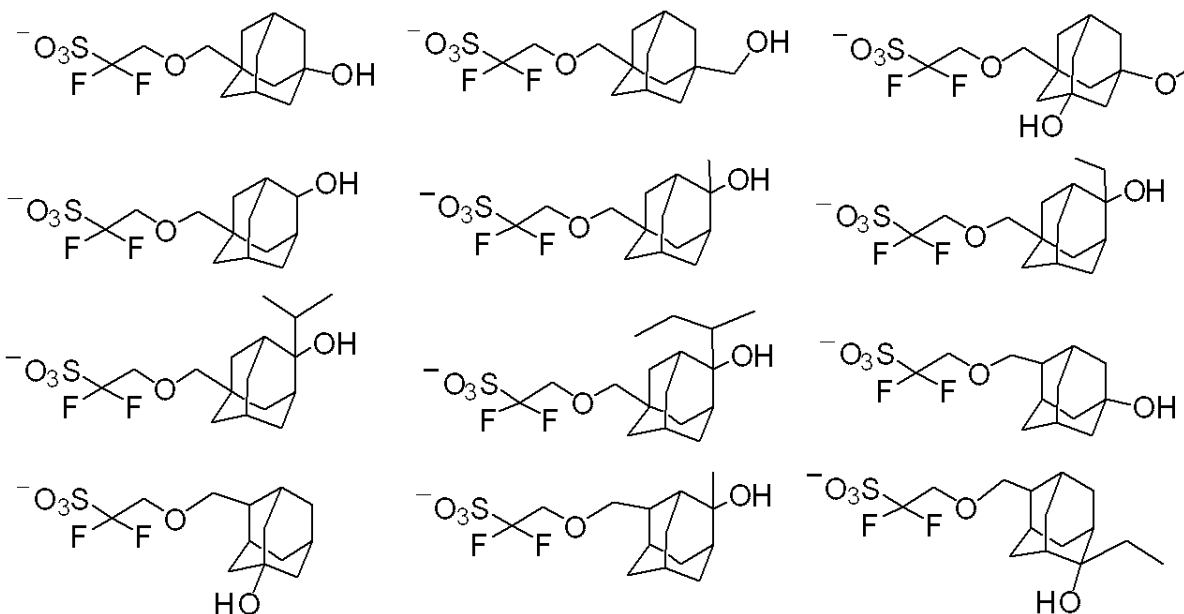
## 【0196】



## 【0197】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

## 【0198】



## 【0199】

オキソ基を有する飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

## 【0200】

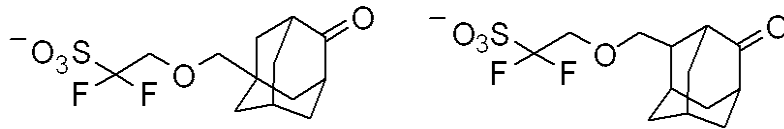
10

20

30

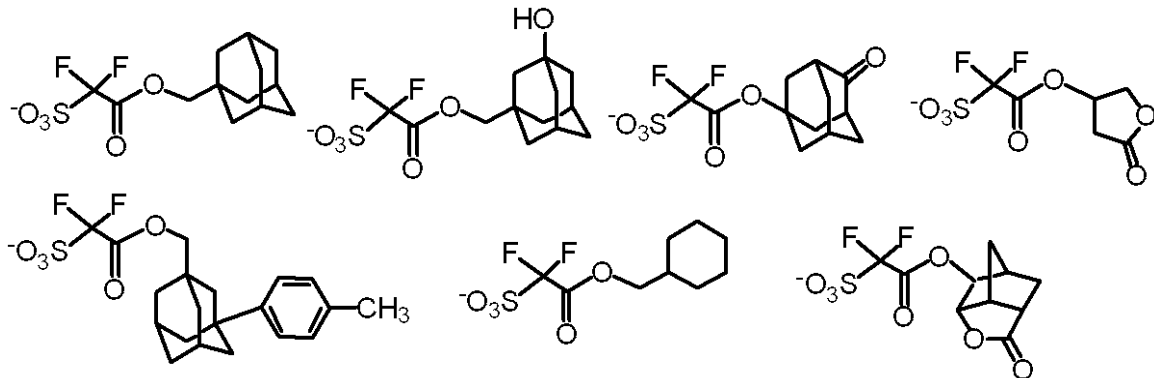
40

50



## 【0201】

なかでも、式 (b1-1) で表される 2 価の基を有する以下のスルホン酸アニオンがより好ましい。



10

## 【0202】

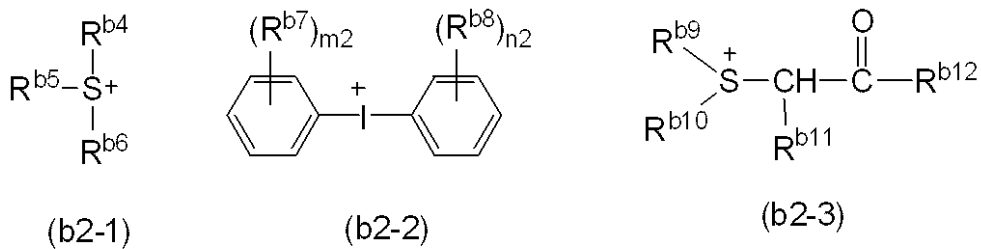
酸発生剤 (B) に含まれるカチオンは、オニウムカチオン、例えば、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

20

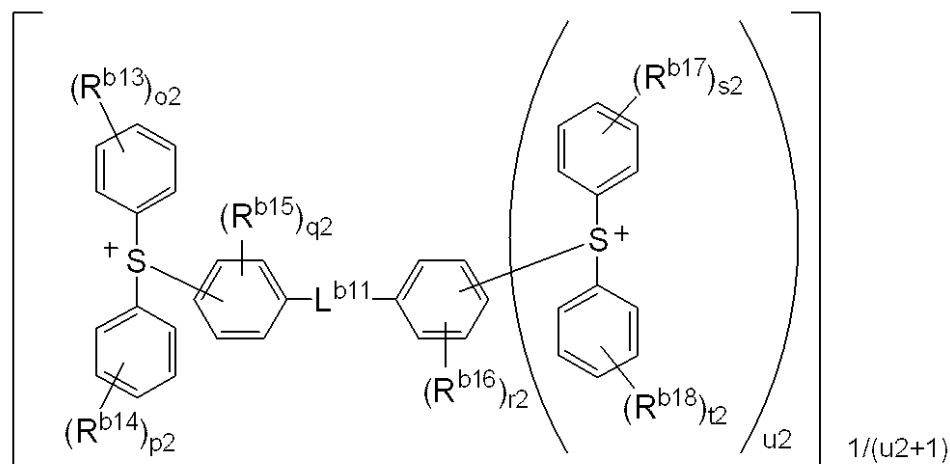
## 【0203】

式 (B1) 中の  $Z^+$  は、好ましくは式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) のいずれかで表される。

## 【0204】



30



40

## (b2-4)

## 【0205】

これらの式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) において、

50

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{36}$ 飽和環状炭化水素基又は $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基を表す。前記脂肪族炭化水素基は、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基又は $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、前記飽和環状炭化水素基は、ハロゲン原子、 $C_2 \sim C_4$ アシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{36}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{36}$ 飽和環状炭化水素基又は $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基で置換されていてもよい。

#### 【0206】

$R^{b7}$ 及び $R^{b8}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基を表す。

$m_2$ 及び $n_2$ は、それぞれ独立に0～5の整数を表す。

#### 【0207】

$R^{b9}$ 及び $R^{b10}$ は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{36}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_3 \sim C_{36}$ 飽和環状炭化水素基を表す。

$R^{b11}$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_{36}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{36}$ 飽和環状炭化水素基或いは $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基を表す。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ の脂肪族炭化水素基は、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ であり、飽和環状炭化水素基は、好ましくは $C_3 \sim C_{36}$ 、より好ましくは $C_4 \sim C_{12}$ である。

$R^{b12}$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基或いは $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基を表す。前記芳香族炭化水素基は、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基又はアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

$R^{b9}$ と $R^{b10}$ と、及び $R^{b11}$ と $R^{b12}$ とは、それぞれ独立に、互いに結合して3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成していてもよく、これらの環の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

#### 【0208】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基を表す。

$L^{b11}$ は、 $-S-$ 又は $-O-$ を表す。

$o_2$ 、 $p_2$ 、 $s_2$ 、及び $t_2$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。

$q_2$ 及び $r_2$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

$u_2$ は0又は1を表す。

$o_2 \sim t_2$ のいずれかが2であるとき、それぞれ、複数の $R^{b13} \sim R^{b18}$ のいずれかは互いに同一でも異なってもよい。

#### 【0209】

アルキルカルボニルオキシ基としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、 $n$ -プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、 $n$ -ブチルカルボニルオキシ基、 $sec$ -ブチルカルボニルオキシ基、 $tert$ -ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基及び2-エチルヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0210】

好ましい脂肪族炭化水素基は、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、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基である。

好ましい飽和環状炭化水素基は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキル基、及びイソボルニル基である。

好ましい芳香族炭化水素基は、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4- $tert$ -ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基である。

置換基が芳香族炭化水素基である脂肪族炭化水素基（アラルキル基）としては、ベンジル基などが挙げられる。

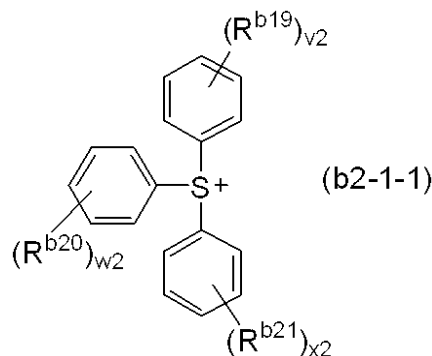
$R^{b9}$  及び  $R^{b10}$  が形成する環としては、例えば、チオラン-1-イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン-1-イウム環、1, 4-オキサチアン-4-イウム環などが挙げられる。

$R^{b11}$  及び  $R^{b12}$  が形成する環としては、例えば、オキシシクロヘプタン環、オキシシクロヘキサン環、オキシノルボルナン環、オキソアダマンタン環などが挙げられる。

#### 【0211】

カチオン（b2-1）～カチオン（b2-4）の中でも、カチオン（b2-1）が好ましく、式（b2-1-1）で表されるカチオンがより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン（式（b2-1-1）中、 $v2 = w2 = x2 = 0$ ）がさらに好ましい。

#### 【0212】



式（b2-1-1）中、

$R^{b19} \sim R^{b21}$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{36}$  脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{36}$  飽和環状炭化水素基又は  $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基を表す。

脂肪族炭化水素基は、好ましくは  $C_1 \sim C_{12}$  であり、飽和環状炭化水素基は、好ましくは  $C_4 \sim C_{36}$  である。

前記脂肪族炭化水素基は、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基又は  $C_6 \sim C_{18}$  芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。

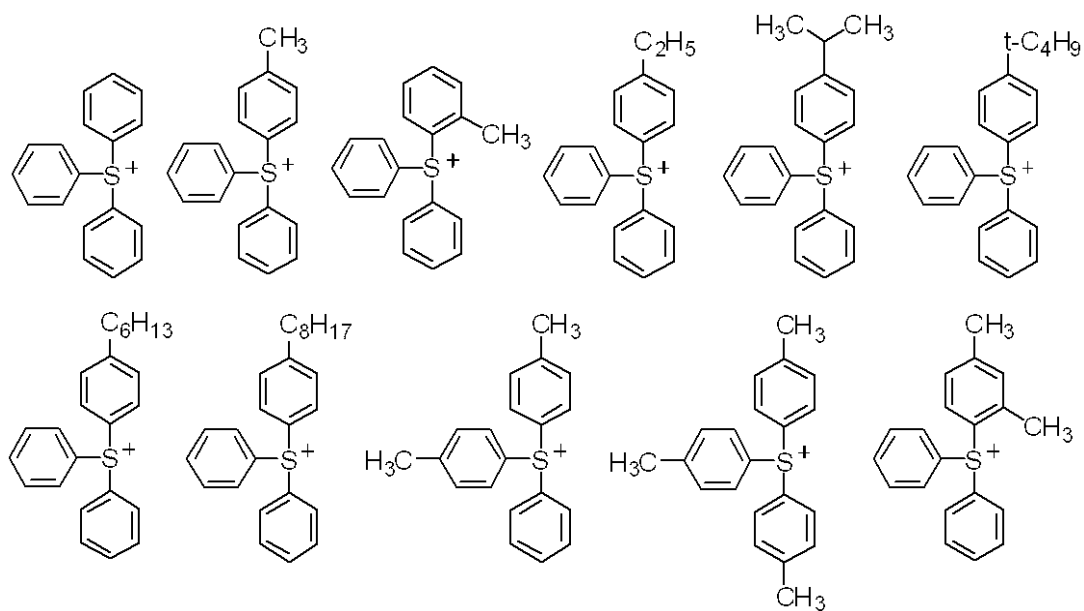
前記飽和環状炭化水素基は、ハロゲン原子、 $C_2 \sim C_4$  アシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよい。

$v2 \sim x2$  は、それぞれ独立に 0～5 の整数（好ましくは 0 又は 1）を表す。 $v2 \sim x2$  のいずれかが 2 以上のとき、それぞれ、複数の  $R^{b19} \sim R^{b21}$  のいずれかは、互いに同一でも異なってもよい。

なかでも、 $R^{b19} \sim R^{b21}$  は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、又は  $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基である。

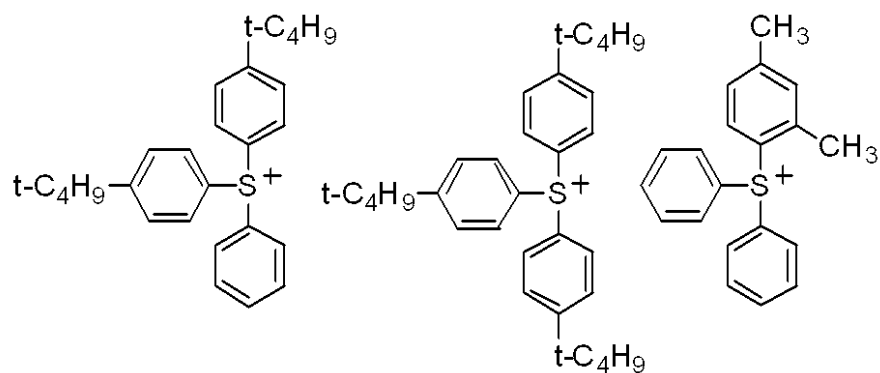
#### 【0213】

カチオン（b2-1-1）の具体例としては、以下のものが挙げられる。

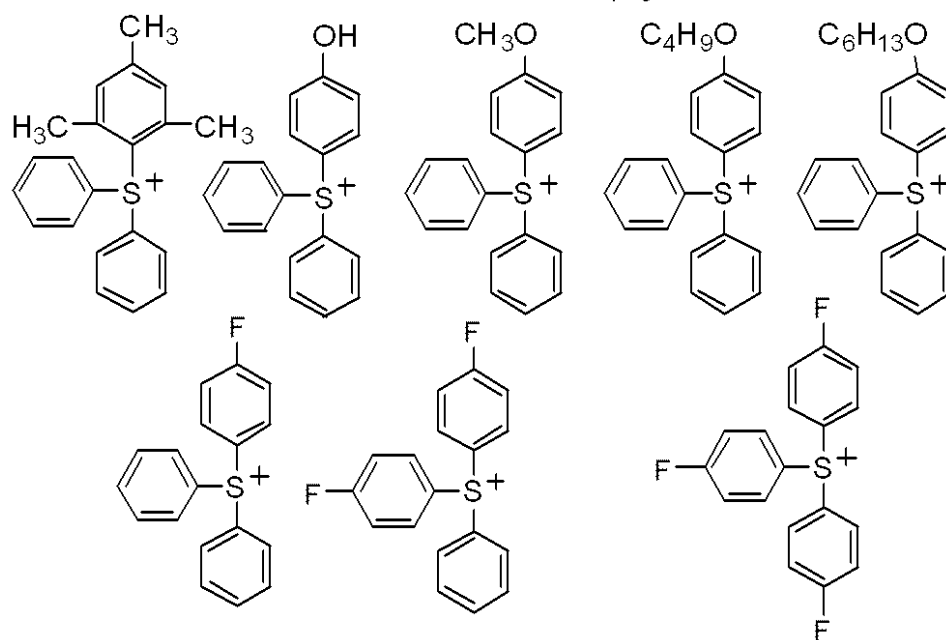


10

【 0 2 1 4 】



20

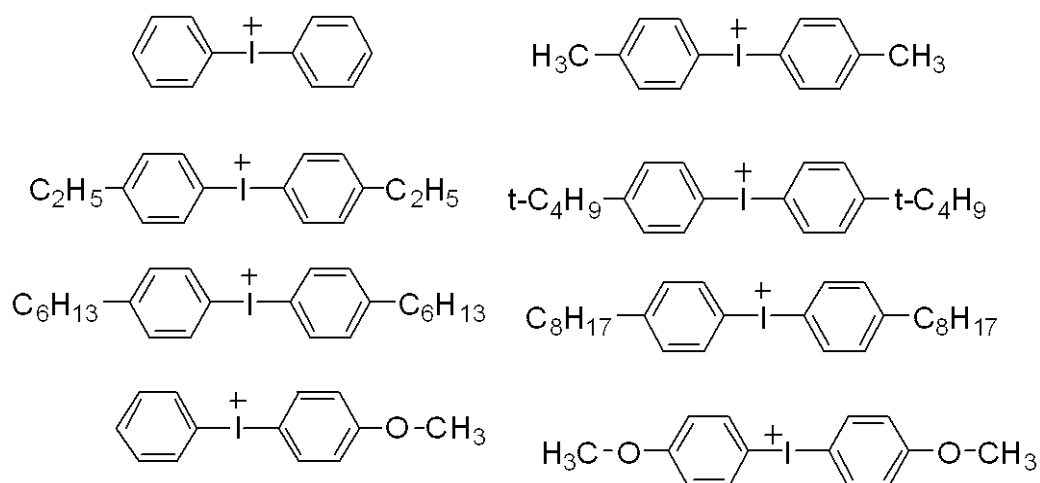


30

40

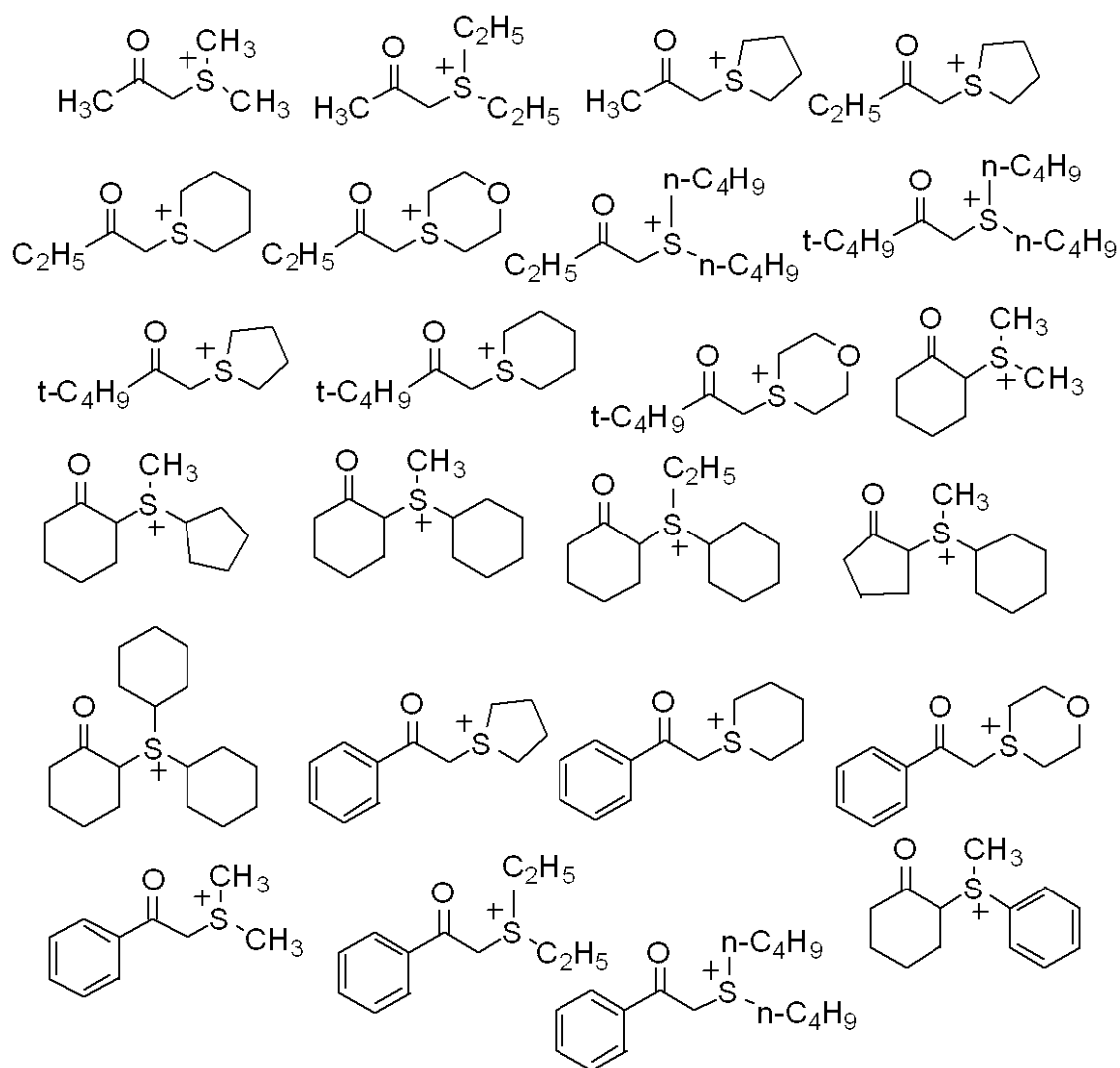
【 0 2 1 5 】

カチオン (b 2 - 2) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

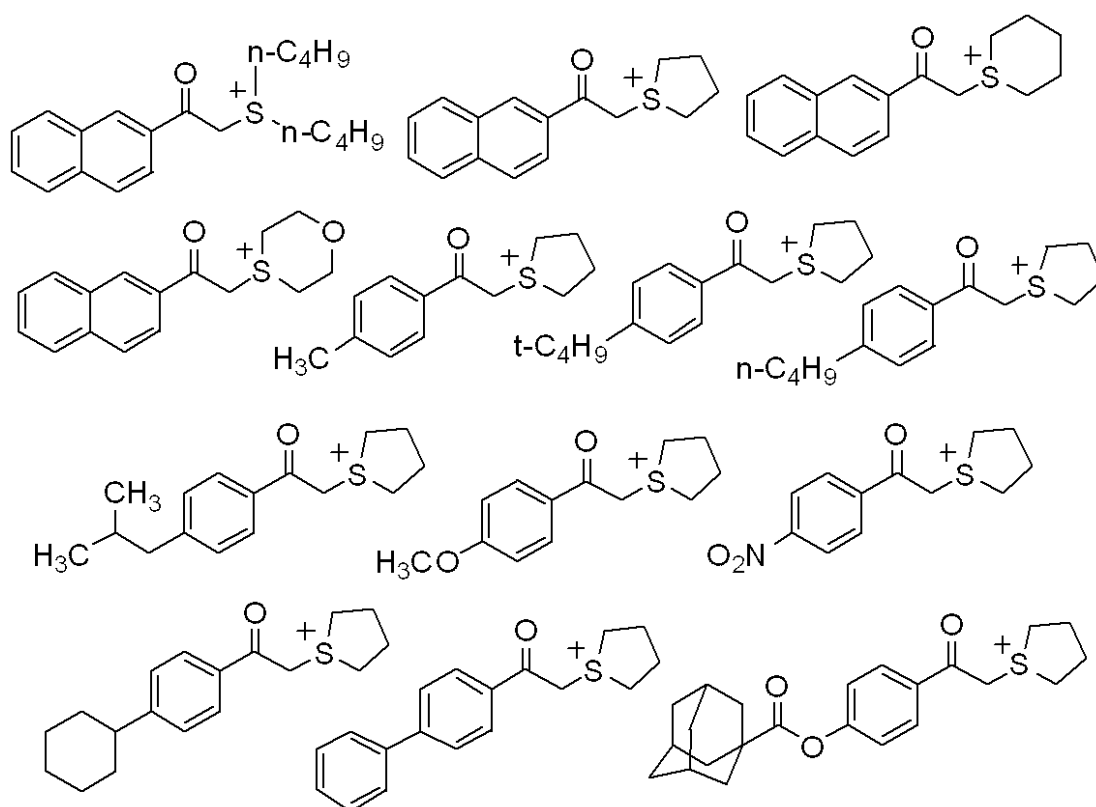


【 0 2 1 6 】

カチオン（b 2－3）の具体例としては、以下のものが挙げられる。



【 0 2 1 7 】

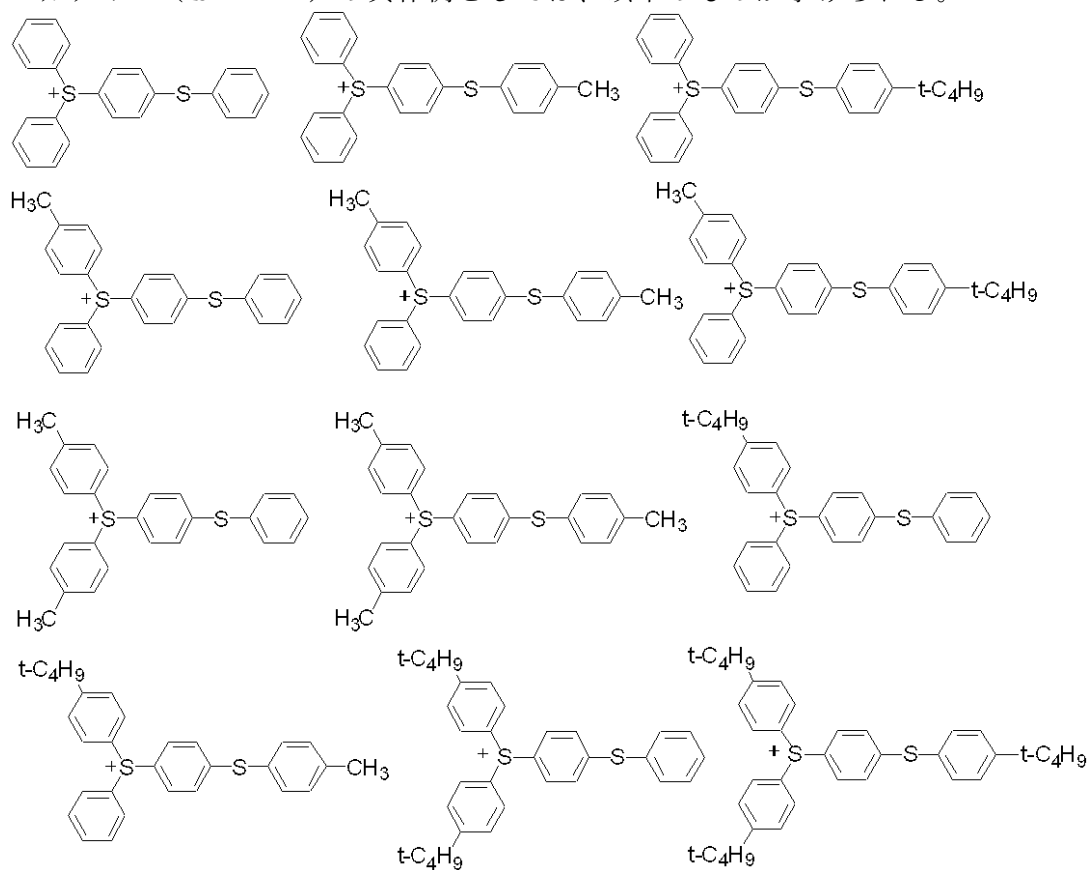


10

20

## 【0218】

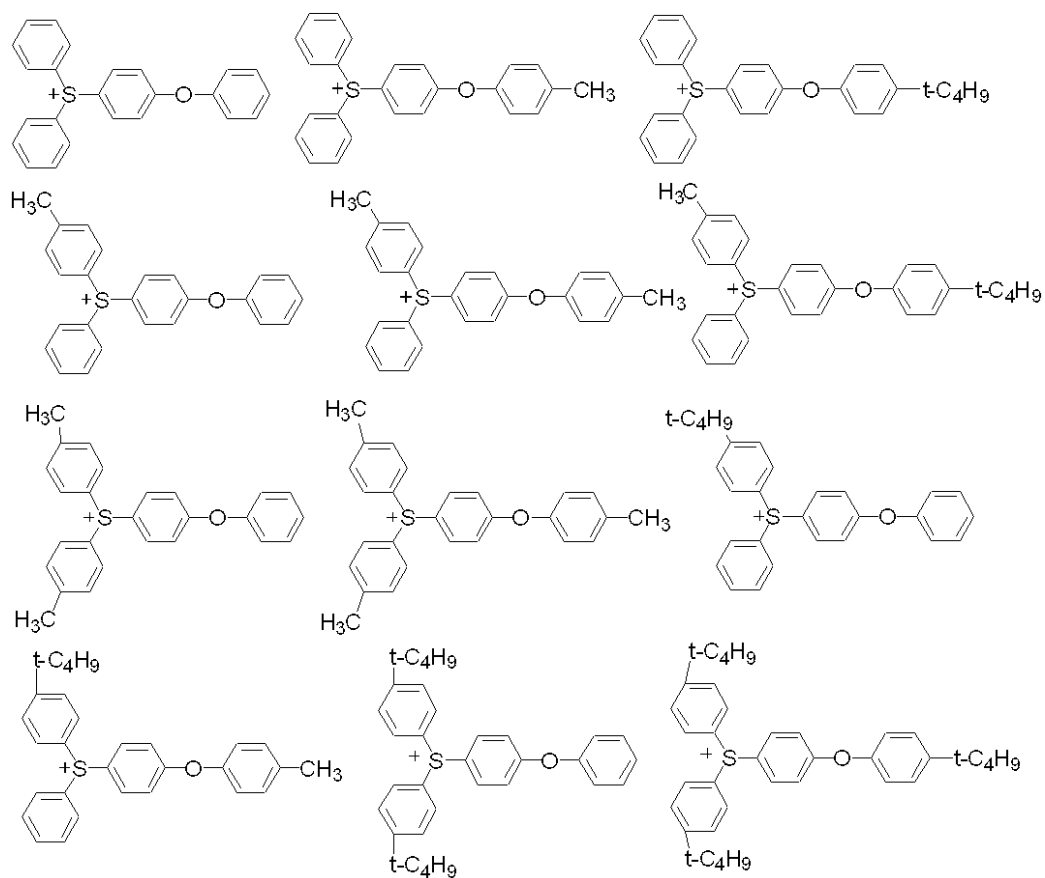
カチオン (b2-4) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



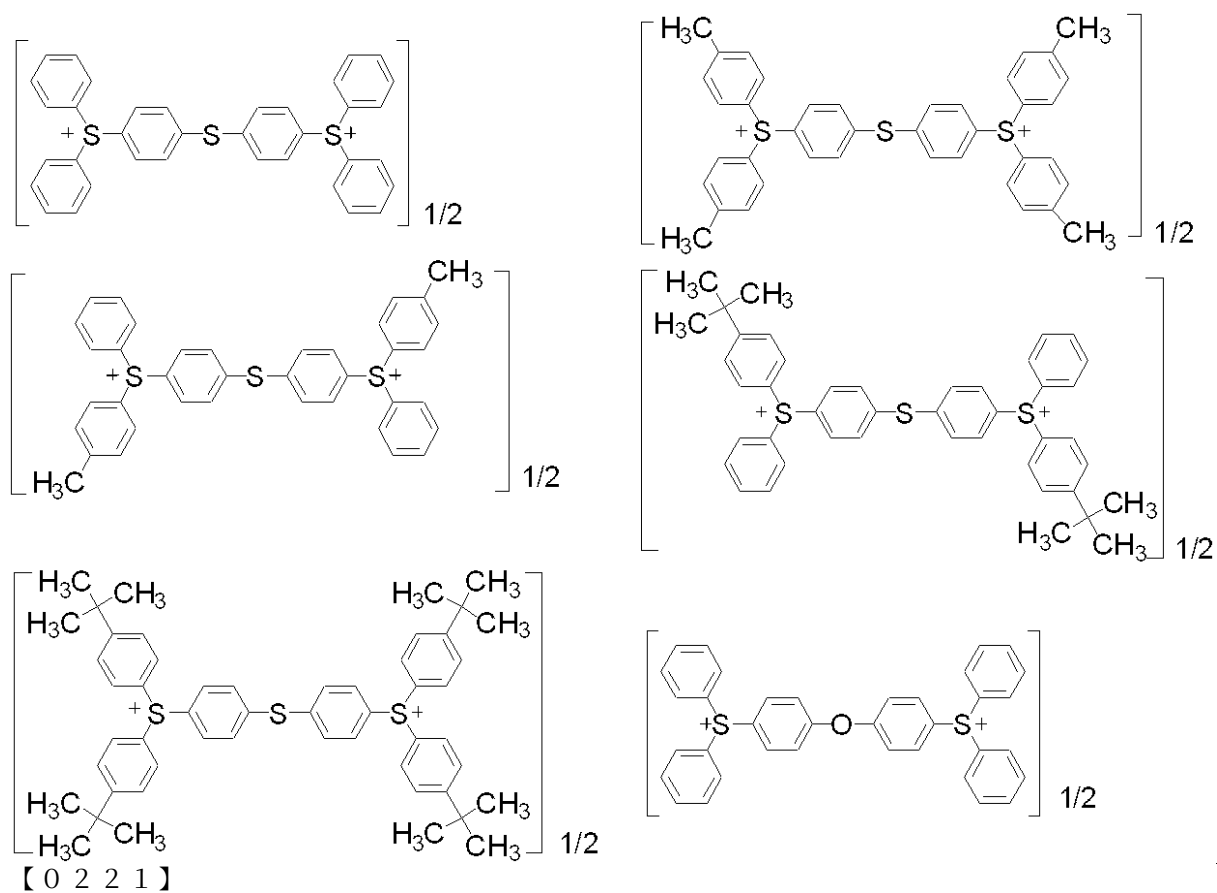
30

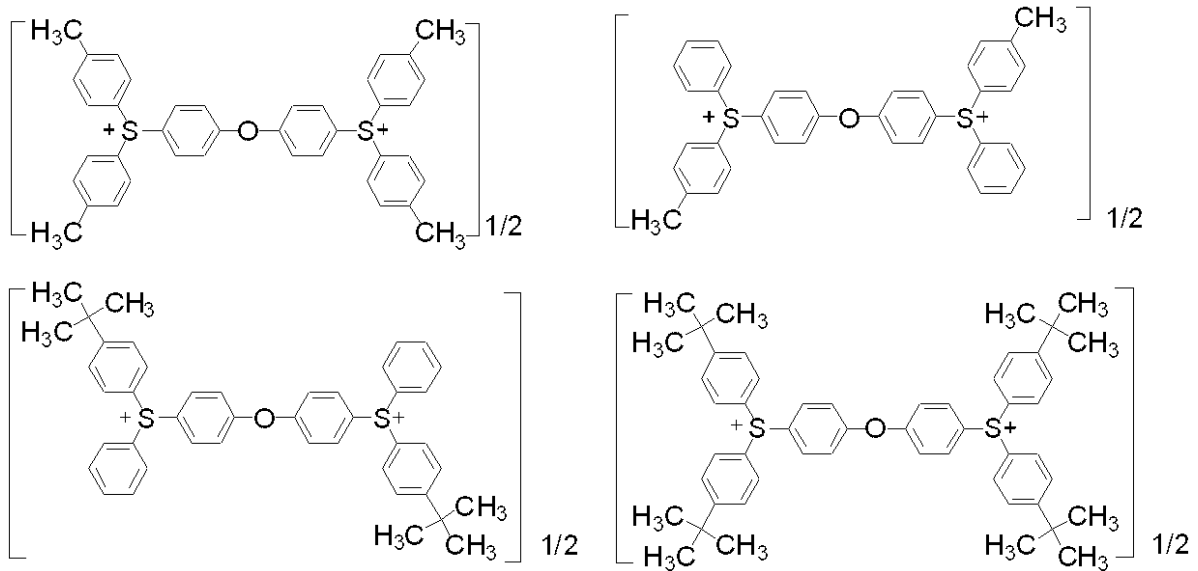
40

## 【0219】



【 0 2 2 0 】





10

## 【0222】

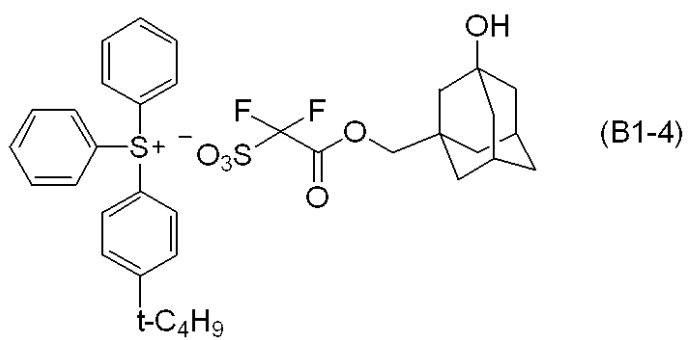
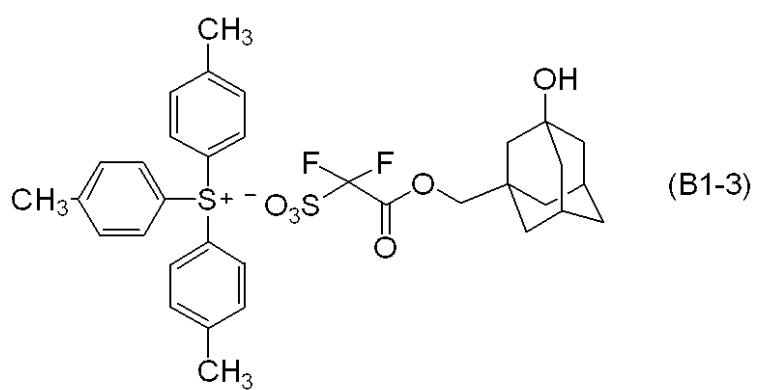
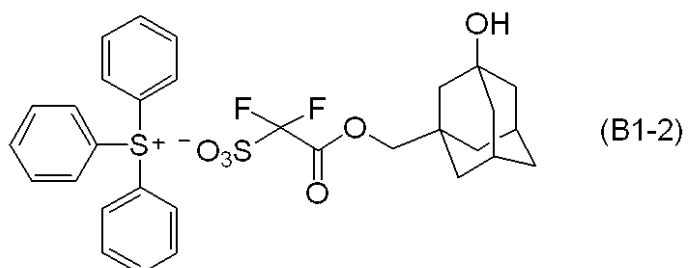
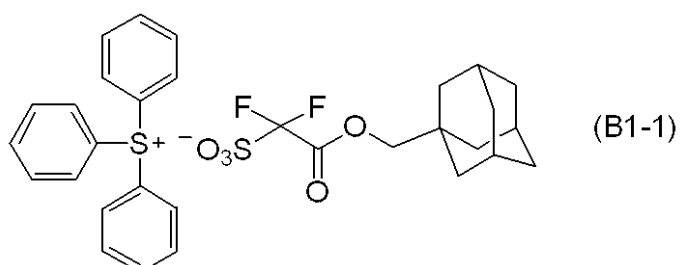
酸発生剤（B1）は、上述のスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができるが、アニオン（b1-1-1）～アニオン（b1-1-9）のいずれかとカチオン（b2-1-1）との組合せ、並びにアニオン（b1-1-3）～（b1-1-5）のいずれかとカチオン（b2-3）との組合せが好ましい。

20

## 【0223】

好ましい酸発生剤（B1）は、式（B1-1）～式（B1-17）で表されるものである。中でもトリフェニルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤（B1-1）、（B1-2）、（B1-6）、（B1-11）、（B1-12）、（B1-13）及び（B1-14）がより好ましい。

## 【0224】

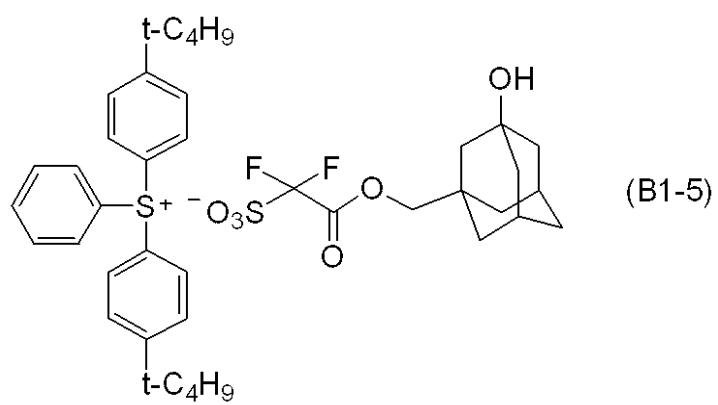


【 0 2 2 5 】

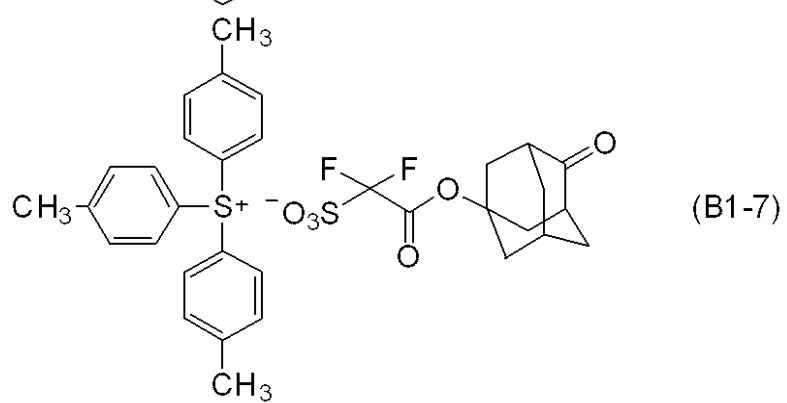
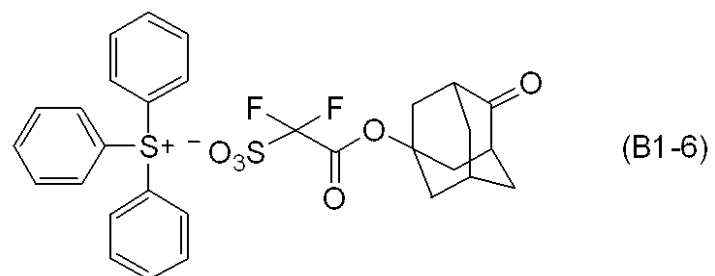
10

20

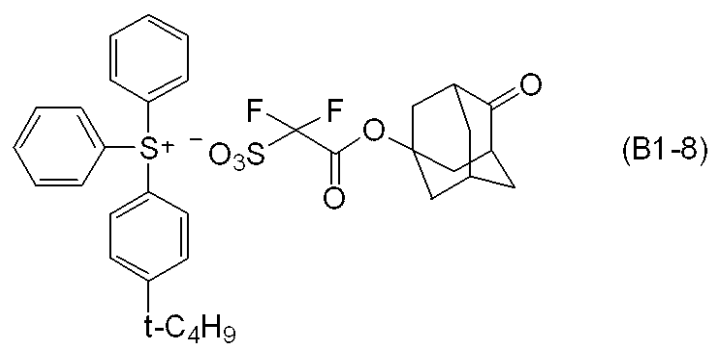
30



10

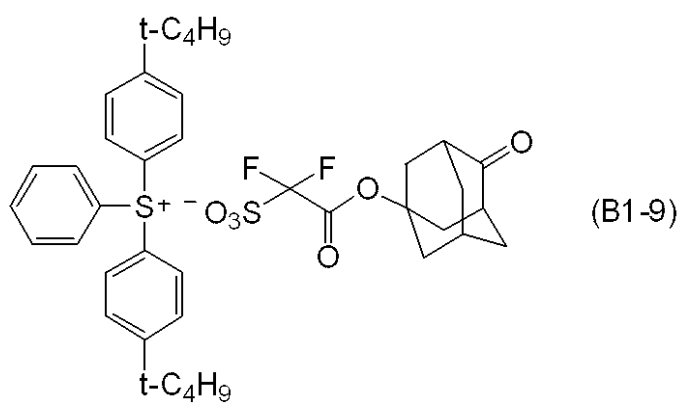


20

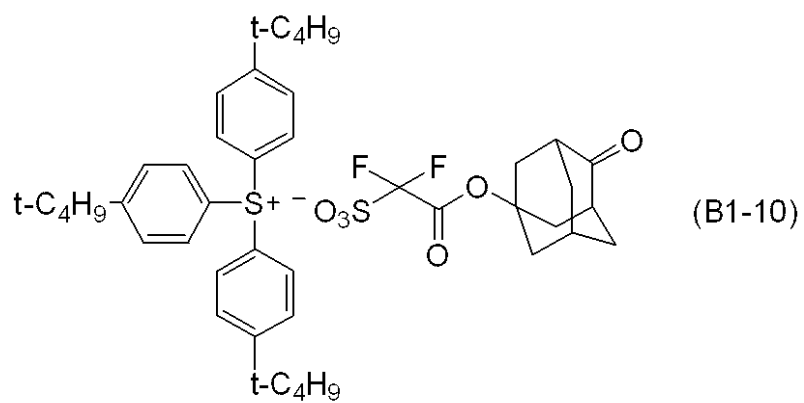


30

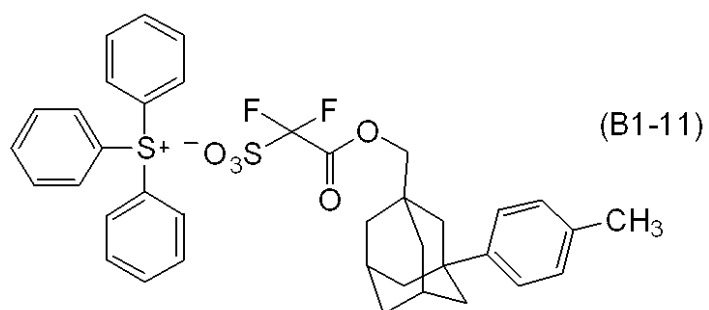
【 0 2 2 6 】



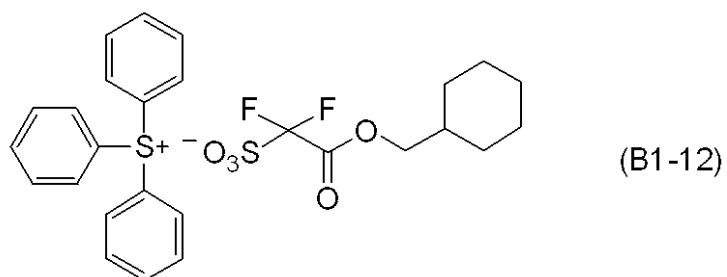
10



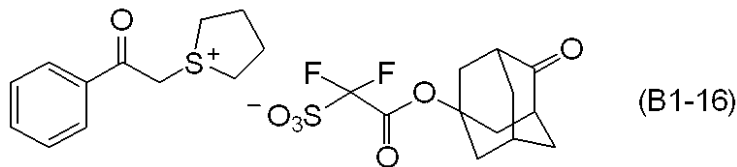
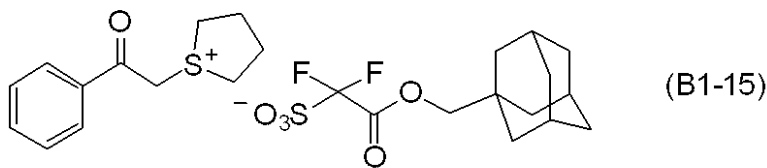
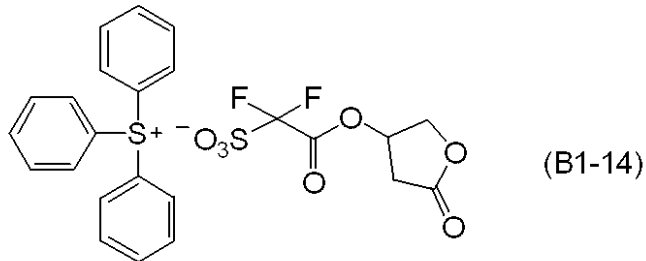
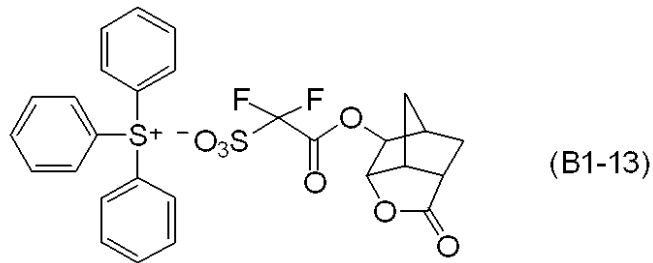
20



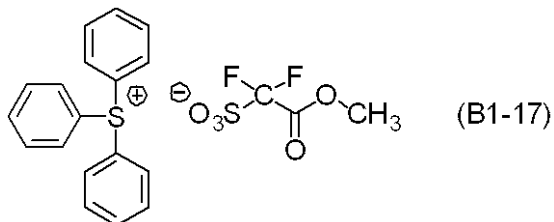
30



【 0 2 2 7 】



【0228】



【0229】

酸発生剤（Ｂ）の含有量は、樹脂（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上（より好ましくは３質量部以上）、好ましくは３０質量部以下（より好ましくは２５質量部以下）である。

【0230】

＜化合物（Ｃ１）＞

化合物（Ｃ１）を含むレジスト組成物を使用すると、現像後のレジストパターンの断面形状をさらに矩形に近づけることができる。化合物（Ｃ１）は、レジスト組成物用のクエンチャーとして用いることができる。

【0231】

化合物（Ｃ１）は式（Ｉ）を満たすクエンチャーであることが好ましい。

$$0.2 \leq (\Delta D^a - \Delta D^b) / (\Delta D^c - \Delta D^d) \leq 0.9 \quad (I)$$

〔式（Ｉ）中、

$\Delta D^a$  は、 $d^1$  及び  $d^a$  の差の絶対値を表し、

$\Delta D^b$  は、 $d^1$  及び  $d^b$  の差の絶対値を表し、

$\Delta D^c$  は、 $d^1$  及び  $d^c$  の差の絶対値を表し、

$\Delta D^d$  は、 $d^1$  及び  $d^d$  の差の絶対値を表す。

$d^1$ 、 $d^a$ 、 $d^b$ 、 $d^c$  及び  $d^d$  は、（１）～（３）に記載する方法で測定する。

(1) 酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂と、化合物(C1)と、からなる第1の膜を形成し、第1の膜の膜厚 $d^1$ を測定する。

(2) 第1の膜の上に、アルカリ可溶性樹脂と、 $-C(Q^3)(Q^4)-SO_3H$ 基( $Q^3$ 及び $Q^4$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は $C_1\sim C_6$ ペルフルオロアルキル基を表す。)を有する酸と、からなる第2の膜を形成する。

(3)

(3-a) 第2の膜を形成した後、第1の膜及び第2の膜を $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、熱処理し、アルカリ水溶液で現像し、現像後の第1の膜の膜厚 $d^a$ を測定する。

(3-b) 第2の膜を形成した後、第1の膜及び第2の膜を $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、アルカリ水溶液で現像し、現像後の第1の膜の膜厚 $d^b$ を測定する。

(3-c) 第2の膜を形成した後、第1の膜及び第2の膜を熱処理し、アルカリ水溶液で現像し、現像後の第1の膜の膜厚 $d^c$ を測定する。

(3-d) 第2の膜を形成した後、第1の膜及び第2の膜をアルカリ水溶液で現像し、現像後の第1の膜の膜厚 $d^d$ を測定する。]

#### 【0232】

以下、膜厚 $d^1$ 、 $d^a$ 、 $d^b$ 、 $d^c$ 、 $d^d$ 、 $d^e$ 及び $d^f$ の測定方法について、説明する。

膜厚 $d^1$ 、 $d^a$ 、 $d^b$ 、 $d^c$ 、 $d^d$ 、 $d^e$ 及び $d^f$ は、大日本スクリーン製の非接触式膜厚測定装置「ラムダエース」等を用いて、測定することができる。

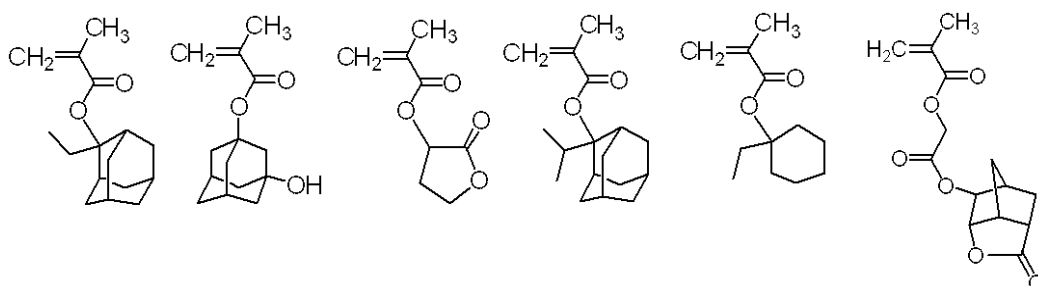
#### 【0233】

〔(1) 酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂と、化合物(C1)と、からなる第1の膜を形成し、第1の膜の膜厚 $d^1$ を測定する。〕

酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂とは、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基を有する樹脂である。アルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、水酸基、スルホン酸基などが挙げられる。酸の作用で分解し得る基としては、 $-COOH$ 基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基が挙げられる。

#### 【0234】

酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂としては、公知の樹脂が挙げられ、例えば特開2006-257078号公報に記載された樹脂等が挙げられ、例えば下記のモノマーに由来する構造単位を有する樹脂等が挙げられる。



#### 【0235】

シリコン製ウエハ上に、酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂と、化合物(C1)と、溶剤と、からなる組成物をスピコートにより塗布後、乾燥させて溶媒を除去することにより第1の膜を得ることができる。

溶剤の除去は、例えばホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させることによ

10

20

30

40

50

り行うか、又は減圧装置を用いて行う。この場合の温度は、例えば50～200℃である。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$  Paである。

溶剤としては、レジスト組成物に用いられる公知の溶媒が挙げられ、例えば特開2006-257078号公報に記載された溶媒等が挙げられ、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びγ-ブチロラクトン等が挙げられる。溶剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

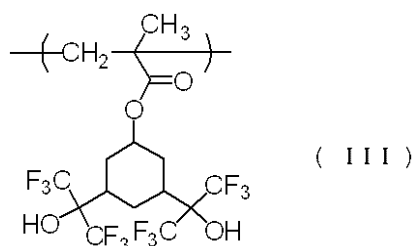
#### 【0236】

〔(2) 第1の膜の上に、アルカリ可溶性樹脂と、 $-C(Q^1)(Q^2)-SO_3H$ 基( $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル基を表す。)を有する酸と、からなる第2の膜を形成する。〕

10

アルカリ可溶性樹脂とは、酸性基を含有する樹脂であり、アルカリ現像液に接触すると溶解する特性を有する樹脂である。

アルカリ可溶性樹脂としては、レジスト組成物に用いられる公知のアルカリ可溶性樹脂が挙げられ、例えば式(III)で表される構造単位からなる樹脂等が挙げられる。



20

#### 【0237】

$Q^1$ 及び $Q^2$ のペルフルオロアルキル基としては、例えばペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

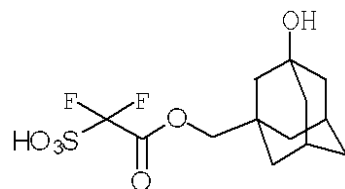
$Q^1$ 及び $Q^2$ は、ペルフルオロメチル基又はフッ素原子であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

#### 【0238】

30

$-C(Q^1)(Q^2)-SO_3H$ 基( $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル基を表す。)を有する酸としては、公知の酸が挙げられ、例えば特開2006-257078号公報に記載された酸発生剤から発生する酸等が挙げられ、例えば下記の酸等が挙げられる。

#### 【0239】



40

#### 【0240】

第1の膜上に、アルカリ可溶性樹脂と、 $-C(Q^1)(Q^2)-SO_3H$ 基を有する酸と、溶剤と、からなる組成物をスピンコーターにより塗布後、溶剤を除去することにより第2の膜を得ることができる。

溶剤の除去は、例えばホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させることにより行うか、又は減圧装置を用いて行う。この場合の温度は、例えば50～200℃である。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$  Paである。

溶剤としては、レジスト組成物に用いられる公知の溶媒が挙げられ、例えば特開2006-257078号公報に記載された溶剤等が挙げられ、例えばイソブチルアルコール等

50

が挙げられる。

#### 【0241】

〔(3-a) 第2の膜を形成した後、第1の膜及び第2の膜を  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光し、熱処理し、アルカリ水溶液で現像し、現像後の第1の膜の膜厚  $d^a$  を測定する。〕

露光は露光機を用いて行う。露光機は、液浸露光機であってもよい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長  $248 \text{ nm}$ ）、ArFエキシマレーザ（波長  $193 \text{ nm}$ ）、F<sub>2</sub>レーザ（波長  $157 \text{ nm}$ ）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域又は真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの等、種々のものを用いることができる。

10

熱処理の加熱温度としては、通常  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  程度、好ましくは  $70 \sim 150^\circ\text{C}$  程度である。

現像は、現像装置を用いて行われ、通常、アルカリ現像液を利用して現像する。ここで用いられるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であればよい。例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液等が挙げられる。

#### 【0242】

第2の膜に含まれる  $-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-\text{SO}_3\text{H}$  基を有する酸は、露光により動く。

その後、第2の膜に含まれる  $-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-\text{SO}_3\text{H}$  基を有する酸は、熱処理により動く。

20

露光及び熱処理により  $-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-\text{SO}_3\text{H}$  基を有する酸が動き、第1の膜に含まれる酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂に作用して該樹脂の一部がアルカリ可溶になり、現像時にアルカリ現像液に溶けるので、膜厚  $d^a$  は、膜厚  $d^1$  よりも小さくなる。

現像時に、第2の膜はすべてアルカリ現像液に溶ける。

#### 【0243】

〔 $\Delta D^a$ 〕

$\Delta D^a$  は、 $d^1$  及び  $d^a$  の差の絶対値を表す。

つまり、 $\Delta D^a$  は、第1の膜及び第2の膜を  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光したときの、露光及び熱処理による第1の膜厚の減少量を示す。

30

#### 【0244】

〔(3-b) 第2の膜を形成した後、第1の膜及び第2の膜を  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光し、アルカリ水溶液で現像し、現像後の第1の膜の膜厚  $d^b$  を測定する。〕

(3-b) における露光及び現像は、(3-a) と同じ条件で行われる。

#### 【0245】

第2の膜に含まれる  $-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-\text{SO}_3\text{H}$  基を有する酸は、露光により動く。

露光により  $-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-\text{SO}_3\text{H}$  基を有する酸が動き、第1の膜に含まれる酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂に作用して該樹脂の一部がアルカリ可溶になり、現像時にアルカリ現像液に溶けるので、膜厚  $d^b$  は、膜厚  $d^1$  よりも小さくなる。

40

現像時に、第2の膜はすべてアルカリ現像液に溶ける。

#### 【0246】

〔 $\Delta D^b$ 〕

$\Delta D^b$  は、 $d^1$  及び  $d^b$  の差の絶対値を表す。

つまり、 $\Delta D^b$  は、第1の膜及び第2の膜を  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光したときの、露光による第1の膜厚の減少量を示す。

#### 【0247】

〔 $\Delta D^a - \Delta D^b$ 〕

50

$\Delta D^a - \Delta D^b$  は、第 1 の膜及び第 2 の膜を  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光したときの、熱処理による第 1 の膜厚の減少量を示す。

【0248】

〔(3-c) 第 2 の膜を形成した後、第 1 の膜及び第 2 の膜を熱処理し、アルカリ水溶液で現像し、現像後の第 1 の膜の膜厚  $d^c$  を測定する。〕

(3-c) における熱処理及び現像は、(3-a) と同じ条件で行われる。

【0249】

第 2 の膜に含まれる  $-C(Q^1)(Q^2)-SO_3H$  基を有する酸は、熱処理により動く。

熱処理により  $-C(Q^1)(Q^2)-SO_3H$  基を有する酸が動き、第 1 の膜に含まれる酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂に作用して該樹脂の一部がアルカリ可溶になり、現像時にアルカリ現像液に溶けるので、膜厚  $d^c$  は、膜厚  $d^1$  よりも小さくなる。

現像時に、第 2 の膜はすべてアルカリ現像液に溶ける。

【0250】

〔 $\Delta D^c$ 〕

$\Delta D^c$  は、 $d^1$  及び  $d^c$  の差の絶対値を表す。

つまり、 $\Delta D^c$  は、第 1 の膜及び第 2 の膜を露光しなかったときの、熱処理による第 1 の膜厚の減少量を示す。

【0251】

〔(3-d) 第 2 の膜を形成した後、第 1 の膜及び第 2 の膜をアルカリ水溶液で現像し、現像後の第 1 の膜の膜厚  $d^d$  を測定する。〕

(3-d) における現像は、(3-a) と同じ条件で行われる。

【0252】

第 2 の膜に含まれる  $-C(Q^1)(Q^2)-SO_3H$  基を有する酸が、第 1 の膜に含まれる酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂に作用して該樹脂の一部がアルカリ可溶になり、現像時にアルカリ現像液に溶けるので、膜厚  $d^d$  は、膜厚  $d^1$  よりも小さくなる。

現像時に、第 2 の膜はすべてアルカリ現像液に溶ける。

【0253】

〔 $\Delta D^d$ 〕

$\Delta D^d$  は、 $d^1$  及び  $d^d$  の差の絶対値を表す。

つまり、 $\Delta D^d$  は、第 1 の膜及び第 2 の膜を現像したときの第 1 の膜厚の減少量を示す。

【0254】

〔 $\Delta D^c - \Delta D^d$ 〕

$\Delta D^c - \Delta D^d$  は、第 1 の膜及び第 2 の膜を露光しなかったときの、熱処理による第 1 の膜厚の減少量を示す。

【0255】

〔 $0.2 \leq (\Delta D^a - \Delta D^b) / (\Delta D^c - \Delta D^d) \leq 0.9$  (I)〕

「第 1 の膜及び第 2 の膜を露光しなかったときの、熱処理により受けたエネルギーによる第 1 の膜厚の減少量」に対する「第 1 の膜及び第 2 の膜を  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光したときの、熱処理により受けたエネルギーによる第 1 の膜厚の減少量」の割合が、 $0.2 \sim 0.9$  であるとは、 $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光すると、露光しないときに比べて、クエンチャーが酸を捕捉する機能が向上し、酸がより動きにくくなるということを表す。

化合物(C1)を含むレジスト組成物を用いれば、レジスト組成物塗膜をマスクを介して露光する際、露光部においては、クエンチャーが酸を捕捉する機能が向上し、酸がより動きにくくなるため、得られるパターンの解像度及びラインエッジラフネスが良好になる。

10

20

30

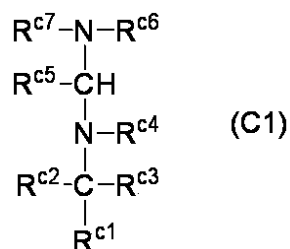
40

50

$(\Delta D^a - \Delta D^b) / (\Delta D^c - \Delta D^d)$  が 0.2 未満である場合は、露光部においてクエンチャーが酸を捕捉する機能が向上し過ぎて、酸が動かなくなるため、パターンを解像することができない。

$(\Delta D^a - \Delta D^b) / (\Delta D^c - \Delta D^d)$  が 0.9 を超える場合は、露光部及び未露光部において、クエンチャーの機能に差がないため、得られるパターンの解像度及びラインエッジラフネスが十分ではない。

【0256】



10

【0257】

[式 (C1) 中、 $R^{c1}$  は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。 $R^{c2}$  及び  $R^{c3}$  は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。 $R^{c4}$  及び  $R^{c6}$  は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表すか、 $R^{c4}$  及び  $R^{c6}$  が互いに結合して環を形成する。 $R^{c5}$  は、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアミノ基を表し、 $R^{c7}$  は、水素原子、又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表すか、 $R^{c5}$  及び  $R^{c7}$  が互いに結合して環を形成する。]

20

【0258】

$R^{c1} \sim R^{c3}$  の芳香族基は、芳香族性炭化水素基及び複素環式芳香族基のいずれであってもよい。芳香族性炭化水素基には、

フェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、スチルベニル基などの非縮合環式（単環式、環集合式など）の基；

ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基などの芳香族環同士が縮合した全芳香族環—縮合環式の基；

5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフチル基（5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフチル基、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ナフチル基）、9, 10-ジヒドロアントラセニル基（9, 10-ジヒドロ-1-アントラセニル基、9, 10-ジヒドロ-2-アントラセニル基）、フルオレニル基（1-フルオレニル基など）などの芳香族環と非芳香族環とが縮合した部分芳香族環—縮合環式の基；

などが挙げられる。

30

【0259】

複素環式芳香族基も非縮合環式（単環式、環集合式）、縮合環式のいずれであってもよく、例えば、チエニル基、ベンゾ〔b〕チエニル基、ナフト〔2, 3-b〕チエニル基、チアントレニル基、チオキサントニル基などの S 含有芳香族基；フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、クロメニル基、キサントニル基などの O 含有芳香族基；ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、 $\beta$ -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基などの N 含有芳香族基；フェノキサチイニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基などの環内に種類が異なる複数のヘテロ元素を含有する芳香族基などが例示できる。

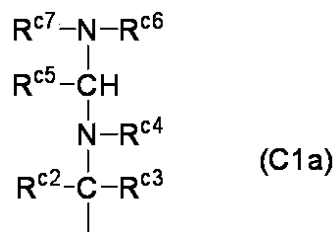
40

【0260】

50

$R^{c1} \sim R^{c3}$ の芳香族基の置換基としては、ヒドロキシ基；アルコキシ基（メトキシ基など）；アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基など）；ニトロ基；シアノ基；ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子など）；アミノ基；アルキル基及び／又はアリール基が置換したアミノ基（ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基などのアリールアミノ基など）；オキシ結合；メチルチオ基；及び式（C1a）で表される基（式中、 $R^{c2} \sim R^{c7}$ は前記と同じ意味を表す）などが挙げられる。これら置換基は、単独で置換していてもよく、2種以上が置換していてもよい。

【0261】



10

【0262】

置換基及び／又は置換位置を明示した具体的な芳香族基としては、例えば、メトキシフェニル基、2，4-ジメトキシフェニル基、2，4，6-トリメトキシフェニル基、3，4，5-トリメトキシフェニル基、プロモフェニル基、2-クロロフェニル基、2，6-ジクロロフェニル基、3-シアノフェニル基、4-シアノフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、トルイル基、キシリル基、メシチル基、ニトロフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、アミノフェニル基、ジアミノフェニル基など；

20

メチルチオフェニル基など；

1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-フェニルアミノ-4-ナフチル基、1-メチルナフチル基、2-メチルナフチル基、1-メトキシ-2-ナフチル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、1-ジメチルアミノ-2-ナフチル基、1，2-ジメチル-4-ナフチル基、1，2-ジメチル-6-ナフチル基、1，2-ジメチル-7-ナフチル基、1，3-ジメチル-6-ナフチル基、1，4-ジメチル-6-ナフチル基、1，5-ジメチル-2-ナフチル基、1，6-ジメチル-2-ナフチル基、1-ヒドロキシ-2-ナフチル基、2-ヒドロキシ-1-ナフチル基、1，4-ジヒドロキシ-2-ナフチル基など；

30

7-フェナントリル基など；

1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基など；アントラキノ-2-イル基（＝9，10-ジオキソ-9，10-ジヒドロアントラセン-2-イル基）など；

3-ベンゾ〔b〕チエニル基、5-ベンゾ〔b〕チエニル基、2-ベンゾ〔b〕チエニル基など；

4-ジベンゾフリル基、4-メチル-7-ジベンゾフリル基など；

2-キサンテニル基、3-キサンテニル基、8-メチル-2-キサンテニル基など；

2-フェノキサチエニル基、2，7-フェノキサチエニル基など；2-ピロリル基、3-ピロリル基、5-メチル-3-ピロリル基など；

40

2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、5-イミダゾリル基、2-メチル-4-イミダゾリル基、2-エチル-4-イミダゾリル基、2-エチル-5-イミダゾリル基など；

3-ピラゾリル基、1-メチル-3-ピラゾリル基、1-プロピル-4-ピラゾリル基など；

2-ピラジニル基、5，6-ジメチル-2-ピラジニル基など；

2-インドリジニル基など；

2-メチル-3-イソインドリル基、2-メチル-1-イソインドリル基など；

1-メチル-2-インドリル基、1-メチル-3-インドリル基、1，5-ジメチル-2-インドリル基など；

50

1-メチル-3-インダゾリル基など；  
 2, 7-ジメチル-8-プリニル基、2-メトキシ-7-メチル-8-プリニル基など；  
 ；  
 2-キノリジニル基など；  
 3-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、3-メトキシ-6-イソキノリル基など；  
 2-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、2-メトキシ-3-キノリル基、2-メトキシ-6-キノリル基など；  
 6-フタラジニル基、7-フタラジニル基、1-メトキシ-6-フタラジニル基、1, 4-ジメトキシ-6-フタラジニル基など；  
 1, 8-ナフチリジン-2-イル基など；  
 2-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、2, 3-ジメチル-6-キノキサリニル基、2, 3-ジメトキシ-6-キノキサリニル基など；  
 2-キナゾリニル基、7-キナゾリニル基、2-ジメチルアミノ-6-キナゾリニル基など；  
 3-シンノリニル基、6-シンノリニル基、7-シンノリニル基、3-メトキシ-7-シンノリニル基など；  
 2-プテリジニル基、6-プテリジニル基、7-プテリジニル基、6, 7-ジメトキシ-プテリジニル基など；  
 2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、9-メチル-2-カルバゾリル基、9-メチル-3-カルバゾリル基など；  
 β-カルボリン-3-イル基、1-メチル-β-カルボリン-3-イル基、1-メチル-β-カルボリン-6-イル基など；  
 3-フェナントリジニル基など；  
 2-アクリジニル基、3-アクリジニル基など；  
 2-ペリミジニル基、1-メチル-5-ペリミジニル基、5-フェナントロリニル基、6-フェナントロリニル基など；  
 1-フェナジニル基、2-フェナジニル基など；  
 3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基、5-イソチアゾリル基など；  
 2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、10-メチル-3-フェノチアジニル基など；  
 3-イソキサゾリル基、4-イソキサゾリル基、5-イソキサゾリル基など；  
 4-メチル-フラザニル基など；  
 2-フェノキサジニル基、10-メチル-2-フェノキサジニル基など；  
 などが挙げられる。

### 【0263】

好ましい芳香族基は、芳香族性炭化水素基（特に非縮合環式の芳香族炭化水素基）であり、好ましい置換基はアルキル基（特にC<sub>1-4</sub>アルキル基）及びハロゲン原子である。

### 【0264】

R<sup>c2</sup>~R<sup>c7</sup>の脂肪族炭化水素基は、例えば、C<sub>1-18</sub>飽和炭化水素基（好ましくはC<sub>1-6</sub>飽和炭化水素基）、C<sub>2-18</sub>不飽和炭化水素基（好ましくはC<sub>2-6</sub>不飽和炭化水素基）である。C<sub>1-18</sub>飽和炭化水素基には、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、イソブチル基、tert-ブチル基；n-ペンチル基、イソペンチル基；n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基；n-ヘプチル基、イソヘプチル基、1-メチルヘキシル基；n-オクチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基；ノニル基、1, 1, 3-トリメチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルペンチル基；デシル基；ウンデシル基；ドデシル基、1-メチルウンデシル基、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルヘキシル基；トリデシル基；テトラデシル基；ペンタデシル基；ヘキサデシル基；ヘプタデシル基；オクタデシル基な

10

20

30

40

50

どが含まれる。

#### 【0265】

$C_{1-18}$ 不飽和炭化水素基は、二重結合を有する基、三重結合を有する基、二重結合と三重結合の両方を有する基のいずれであってもよい。二重結合を有する基には、例えば、エテニル基；プロペニル基；2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基；3-メチル-2-ブテニル基、 $n-2$ ，4-ペンタジエニル基； $n-2$ -オクテニル基、 $n-2$ -ドデセニル基、イソドデセニル基；オレイル基； $n-2$ -オクタデセニル基、4-オクタデセニル基などが含まれる。三重結合を有する基は、例えば、エチニル基（ $-C\equiv CH$ ）；プロピニル基（ $-CH_2-C\equiv CH$ ）；2-ブチニル基、3-ブチニル基； $n-2$ -オクチニル基； $n-2$ -オクタデシニル基などである。

10

#### 【0266】

$R^{c4}$ と $R^{c6}$ が結合して環を形成していてもよい。この場合、 $R^{c4}$ 、N、CH、N及び $R^{c6}$ が形成する環は、好ましくは4～21員環、さらに好ましくは5～15員環、特に好ましくは5～9員環である。 $R^{c4}$ 、N、CH、N及び $R^{c6}$ が形成する環は、例えば、1,3-ジアザシクロブタン環、1,3-ジアザシクロペンタン環、1,3-ジアザシクロヘキサン環、1,3-ジアザシクロヘプタン環、1,3-ジアザシクロオクタン環、1,3-ジアザシクロノナン環、1,3-ジアザシクロデカン環、1,3-ジアザシクロウンデカン環、1,3-ジアザシクロドデカン環、1,3-ジアザシクロトリデカン環、1,3-ジアザシクロテトラデカン環又は1,3-ジアザシクロペンタデカン環などである。前記環は、必要に応じて側鎖の炭化水素基を有していてもよい。側鎖の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、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基などの $C_{1-4}$ アルキル基が例示できる。

20

#### 【0267】

$R^{c5}$ と $R^{c7}$ が結合して環を形成していてもよい。この場合、 $R^{c5}$ 、CH、N及び $R^{c7}$ が形成する環は、好ましくは3～20員環、さらに好ましくは4～14員環、特に好ましくは4～8員環である。 $R^{c5}$ 、CH、N及び $R^{c7}$ が形成する環は、例えば、アザシクロプロパン環、アザシクロブタン環、アザシクロペンタン環、アザシクロヘキサン環、アザシクロヘプタン環、アザシクロオクタン環、アザシクロノナン環、アザシクロデカン環、アザシクロウンデカン環、アザシクロドデカン環、アザシクロトリデカン環又はアザシクロテトラデカン環などである。前記環は、必要に応じて側鎖の炭化水素基を有していてもよい。側鎖の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、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基などの $C_{1-4}$ アルキル基が例示できる。

30

#### 【0268】

$R^{c2}\sim R^{c7}$ の脂肪族炭化水素基の置換基としては、前記 $R^{c1}\sim R^{c3}$ の芳香族基の置換基と同様の基（ただし、アルキル基を除く）が例示できる。好ましい置換基は、ハロゲン原子である。

#### 【0269】

$R^{c5}$ のアミノ基は、無置換アミノ基であってもよく、置換アミノ基であってもよい。置換アミノ基としては、アルキルアミノ基（モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基など）が好ましい。モノアルキルアミノ基には、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクタデシルアミノ基などの $C_{1-18}$ アルキル（好ましくは $C_{1-6}$ アルキル）アミノ基が含まれる。ジアルキルアミノ基は、例えば、ジメチルアミノ基；メチルエチルアミノ基；ジエチルアミノ基、メチル- $n$ -プロピルアミノ基、メチルイソプロピルアミノ基；メチル- $n$ -ブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基；ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、エチル- $n$ -ブチルアミノ基、エチルイソブチルアミノ基、エチル- $tert$ -ブチルアミノ基；イソプロピル- $n$ -ブチルアミノ基、イソプロピルイソブチルアミノ基；ジ- $n$ -ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基；ジペンチルアミノ基；ジヘキシルアミノ基；ジオクタデシルアミノ基などの炭素数2～36（好

40

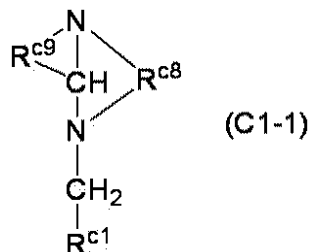
50

ましくは炭素数2～12、さらに好ましくは炭素数2～8)のジアルキルアミノ基が挙げられる。

# 【0270】

好ましい化合物(C1)は、前記式(C1)で、 $R^{c2}$ 及び $R^{c3}$ が水素原子又は $C_{1-6}$ 飽和炭化水素基であり、 $R^{c4}$ と $R^{c6}$ の組合せ及び $R^{c5}$ と $R^{c7}$ の組合せの少なくとも一方が、環を形成する場合である。より好ましい化合物(C1)は、例えば、式(C1-1)で表される(式(C1-1)中、 $R^{c8}$ 及び $R^{c9}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-18}$ アルカンジイル基を表す。 $R^{c1}$ は前記と同じ意味を表す。))。

# 【0271】



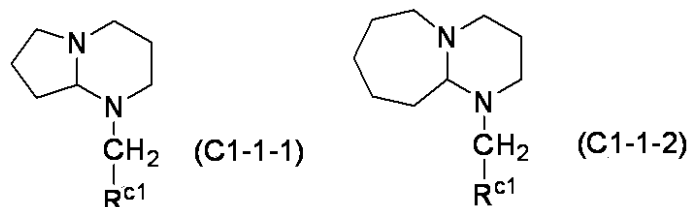
10

# 【0272】

化合物(C1-1)は、好ましくは $R^{c8}$ 及び $R^{c9}$ が無置換の $C_{1-18}$ アルカンジイル基(より好ましくは $C_{2-12}$ アルカンジイル基、特に好ましくは $C_{2-6}$ アルカンジイル基)であり、より好ましくは $R^{c8}$ が無置換プロピレン基であり、特に好ましくは式(C1-1-1)及び式(C1-1-2)で表される(下記式中、 $R^{c1}$ は前記と同じ意味を表す。))。

20

# 【0273】



# 【0274】

化合物(C1)としては、5-ベンジル-1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(2'-クロロベンジル)-1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(4'-メチルベンジル)-1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、8-(2'-クロロベンジル)-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、5-(2'-ニトロベンジル)-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、5-(4'-メトキシカルボニルベンジル)-1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナンなどが挙げられる。

30

# 【0275】

化合物(C1)の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上(より好ましくは0.05質量部以上)、好ましくは5質量部以下(より好ましくは3質量部以下)である。

40

# 【0276】

〈クエンチャー(Q)〉

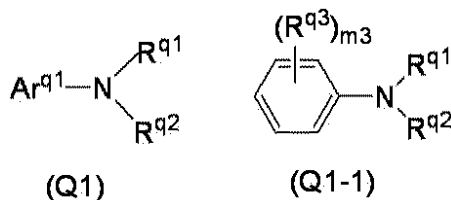
本発明のレジスト組成物は、化合物(C1)以外のクエンチャー(Q)を含有していてもよい。クエンチャー(Q)には、アミン及びアンモニウムヒドロキッドが含まれる。アミンは、脂肪族アミンでも、芳香族アミンでもよい。脂肪族アミンは、1級アミン～3級アミンのいずれも使用できる。芳香族アミンは、アニリンのような芳香族環にアミノ基が結合したものや、ピリジンのような複素芳香族アミンのいずれでもよい。

# 【0277】

クエンチャー(Q)として好ましいものは、式(Q1)で表される芳香族アミン、特に式(Q1-1)で表されるアニリンである。

50

【0278】



【0279】

式(Q1)中、 $\text{Ar}^{\text{q1}}$ は、 $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表す。 $\text{R}^{\text{q1}}$ 及び $\text{R}^{\text{q2}}$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $\text{C}_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、 $\text{C}_{5-10}$ 脂環式炭化水素基、又は $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表す。但し脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、ヒドロキシ基、アミノ基、又は $\text{C}_{1-6}$ アルコキシ基で置換されていてもよい。さらに脂肪族炭化水素基は $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、芳香族炭化水素基は $\text{C}_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基又は $\text{C}_{5-10}$ 脂環式炭化水素基で置換されていてもよい。またアルコキシ基は、ヒドロキシ基、アミノ基又は $\text{C}_{1-6}$ アルコキシ基で置換されていてもよく、アミノ基は、 $\text{C}_{1-4}$ 脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい。

【0280】

式(Q1-1)中、 $\text{R}^{\text{q1}}$ 及び $\text{R}^{\text{q2}}$ は、前記と同じ意味を表す。 $\text{R}^{\text{q3}}$ は、 $\text{C}_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、 $\text{C}_{5-10}$ 脂環式炭化水素基、 $\text{C}_{1-6}$ アルコキシ基、又は $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表す。但し脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基は、式(Q1)で説明した置換基を有していてもよい。 $\text{m3}$ は0~3の整数を表す。但し $\text{m3}$ が0であるとは、 $\text{R}^{\text{q3}}$ が存在しないことを意味し、 $\text{m3}$ が2以上のとき、複数の $\text{R}^{\text{q3}}$ は、互いに同一でも異なってもよい。

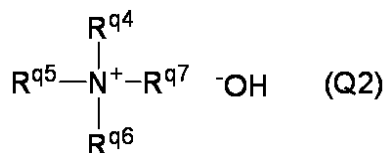
【0281】

芳香族アミン(Q1)としては、例えば1-ナフチルアミン及び2-ナフチルアミンなどが挙げられる。アニリン(Q1-1)としては、例えばアニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。これらの中でもジイソプロピルアニリン(特に2-, 6-ジイソプロピルアニリン)が好ましい。

【0282】

式(Q2)で表される4級アンモニウムヒドロキシドも、クエンチャー(Q)として好ましい。

【0283】



【0284】

式(Q2)中、 $\text{R}^{\text{q4}} \sim \text{R}^{\text{q6}}$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $\text{C}_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、 $\text{C}_{5-10}$ 脂環式炭化水素基、又は $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表す。 $\text{R}^{\text{q7}}$ は、 $\text{C}_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、又は $\text{C}_{5-10}$ 脂環式炭化水素基を表す。但し脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、式(Q1)で説明した置換基を有していてもよい。

【0285】

4級アンモニウムヒドロキシド(Q2)としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド(例えばテトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド)、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド(例えばテトラ-n-オクチルアンモニウムヒドロキシド)、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリ

10

20

30

40

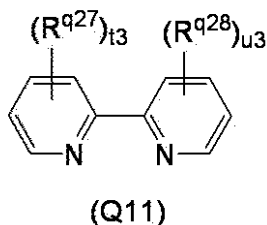
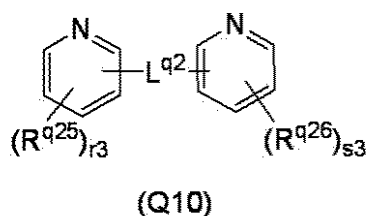
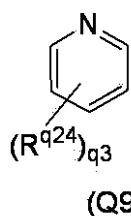
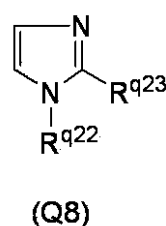
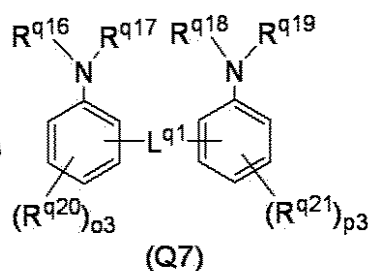
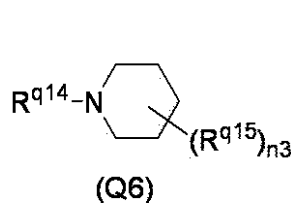
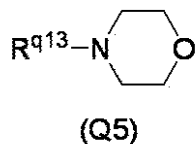
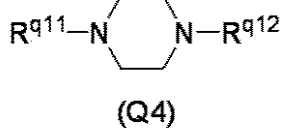
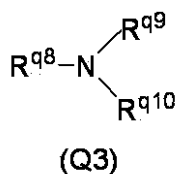
50

ンなどが挙げられる。これらの中でも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

【0286】

式(Q3)～式(Q11)で表される化合物も、クエンチャー(Q)として例示できる。

【0287】



【0288】

式(Q3)中の $R^{q8}$ は、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、又は $C_{5-10}$ 脂環式炭化水素基を表し、 $R^{q9}$ 及び $R^{q10}$ は、水素原子、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、又は $C_{5-10}$ 脂環式炭化水素基を表す。式(Q4)～式(Q8)中の窒素原子と結合する $R^{q11} \sim R^{q14}$ 、 $R^{q16} \sim R^{q19}$ 及び $R^{q22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_{5-10}$ 脂環式炭化水素基、又は $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表す。式(Q6)中の $R^{q15}$ は、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_{3-6}$ 脂環式炭化水素基、又は $C_{2-6}$ アルカノイル基を表し、 $n3$ は0～8の整数を表す。但し $n3$ が0であるとは、 $R^{q15}$ が存在しないことを意味し、 $n3$ が2以上のとき、複数の $R^{q15}$ は、互いに同一でも異なってもよい。式(Q8)中の芳香族炭素と結合する $R^{q23}$ は、水素原子、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_{5-10}$ 脂環式炭化水素基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、又は $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表す。式(Q7)及び式(Q9)～式(Q11)中の芳香族炭素と結合する $R^{q20}$ 、 $R^{q21}$ 及び $R^{q24} \sim R^{q28}$ は、それぞれ独立に、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_{5-10}$ 脂環式炭化水素基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、又は $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表し、 $o3 \sim u3$ は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。但し $o3 \sim u3$ のいずれかが0であるとは、それぞれの置換基が存在しないことを意味し、 $o3 \sim u3$ のいずれかが2以上であるとき、それぞれ、複数の $R^{q20} \sim R^{q28}$ のいずれかは互いに同一でも異なってもよい。式(Q7)及び式(Q10)の $L^{q1}$ 及び $L^{q2}$ は、それぞれ独立に、 $C_{2-6}$ アルカンジイル基、カルボニル基( $-\text{CO}-$ )、 $-\text{N}(R^{q29})-$ 、スルファンジイル基( $-\text{S}-$ )、ジスルファンジイル基( $-\text{S}-\text{S}-$ )、又はこれらの組合せを表し、 $R^{q29}$ は、水素原子、又は $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基を表す。また式(Q3)～式(Q11)中の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基は、式(Q1)で説明した置換基を有していてもよい。

## 【0289】

クエンチャー（Q3）としては、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミンエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタンなどが挙げられる。

10

## 【0290】

クエンチャー（Q4）としては、例えばピペラジンなどが挙げられる。クエンチャー（Q5）としては、例えばモルホリンなどが挙げられる。クエンチャー（Q6）としては、例えばピペリジン、及び特開平11-52575号公報に記載されているピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物などが挙げられる。クエンチャー（Q7）としては、例えば2, 2'-メチレンビスアニリンなどが挙げられる。

20

## 【0291】

クエンチャー（Q8）としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。クエンチャー（Q9）としては、例えば、ピリジン、4-メチルピリジンなどが挙げられる。クエンチャー（Q10）としては、例えば、1, 2-ジ（2-ピリジル）エタン、1, 2-ジ（4-ピリジル）エタン、1, 3-ジ（4-ピリジル）プロパン、1, 2-ジ（4-ピリジルオキシ）エタン、ジ（2-ピリジル）ケトン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルスルフィド、2, 2'-ジピリジルアミン、2, 2'-ジピコリルアミンなどが挙げられる。クエンチャー（Q11）としては、例えばビピリジンなどが挙げられる。

30

## 【0292】

クエンチャー（Q）を使用する場合、クエンチャー（Q）と化合物（C1）との合計量を、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下に抑えることが推奨される。クエンチャー（Q）を使用する場合、その下限量は、樹脂（A）100質量部に対して、例えば0.01質量部、好ましくは0.05質量部である。

## 【0293】

## 〈溶剤（D）〉

溶剤（D）としては、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類；γ-ブチロラクトンのような環状エステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルなどを挙げることができる。

40

## 【0294】

溶剤（D）の含有量は、レジスト組成物全体に対して、通常、50質量%以上（好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上）、99質量%以下（好ましくは97質量%以下）である。

## 【0295】

50

〈その他〉

レジスト組成物は、必要に応じて、該分野で公知の添加剤、例えば増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤、染料などを含んでもよい。

【0296】

〈レジストパターンの製造方法〉

本発明のレジストパターンの製造方法は、  
上述した本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、  
塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、  
組成物層に露光機を用いて露光する工程、  
露光後の組成物層を加熱する工程、  
加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程を含む。

10

【0297】

レジスト組成物の基体上への塗布は、スピンコーターなど、通常、用いられる装置によって行うことができる。

【0298】

塗布後の組成物を乾燥させて溶剤を除去する。溶剤の除去は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させることにより行われるか、あるいは減圧装置を用いて行われ、溶剤が除去された組成物層が形成される。この場合の温度は、例えば、50～200℃程度が例示される。また、圧力は、1～1.0×10<sup>5</sup> Pa程度が例示される。

【0299】

得られた組成物層は、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F<sub>2</sub>レーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域又は真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの等、種々のものを用いることができる。

20

【0300】

露光後の組成物層は、脱保護基反応を促進するための加熱処理が行われる。加熱温度としては、通常50～200℃程度、好ましくは70～150℃程度である。

加熱後の組成物層を、現像装置を用いて、通常、アルカリ現像液を利用して現像する。ここで用いられるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であればよい。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液等が挙げられる。

30

現像後、超純水でリンスし、基板及びパターン上に残った水を除去することが好ましい。

【0301】

〈用途〉

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、ArFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、EB用のレジスト組成物又はEUV露光機用のレジスト組成物として好適である。

40

【実施例】

【0302】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0303】

以下において、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記がないかぎり質量基準である。

【0304】

重量平均分子量（以下「Mw」と略称する）は、ポリスチレンを標準品として用いるゲ

50

ルパーミュエーションクロマトグラフィー（東ソー株式会社製：HLC-8120GPC型、カラム：「TSKgel Multipore H<sub>XL</sub>-M」3本、溶離液：テトラヒドロフラン）により求めた値である。詳しい条件を以下に列挙する。

カラム：「TSKgel Multipore H<sub>XL</sub>-M」3本+guardcolumn（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40℃

注入量：100 μL

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

10

### 【0305】

化合物の構造はNMR（日本電子製GX-270型又はEX-270型）、質量分析（LCはAgilent製1100型、MASSはAgilent製LC/MSD型又はLC/MSD TOF型）で確認した。

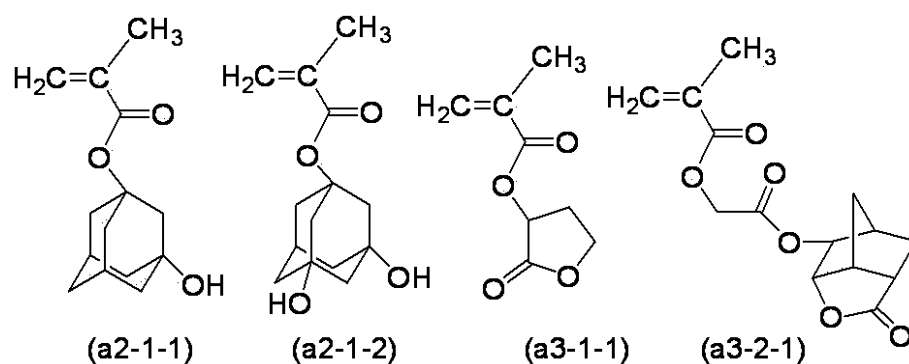
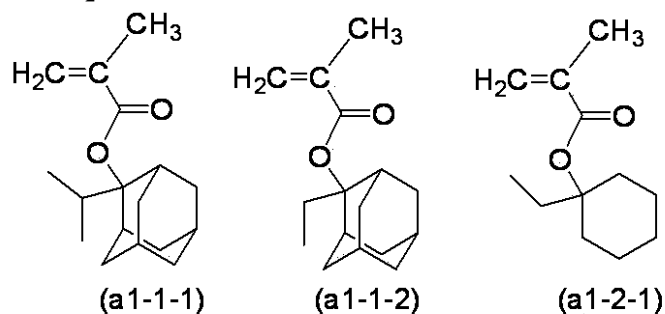
### 【0306】

#### 1. 樹脂(A)

下記モノマーを用いて樹脂A-1～樹脂A-4を合成し、これらを実施例、比較例及び参考例に使用した。表1に、樹脂A-1～樹脂A-4のモノマーのモル比及びMw示す。

### 【0307】

20



30

### 【0308】

40

【表 1】

|          |           | 樹脂   |      |       |      |
|----------|-----------|------|------|-------|------|
|          |           | A-1  | A-2  | A-3   | A-4  |
| モノマーのモル比 | (a 1-1-1) | 40   | —    | —     | 30   |
|          | (a 1-1-2) | —    | 50   | 55    | —    |
|          | (a 1-2-1) | 10   | —    | —     | 14   |
|          | (a 2-1-1) | —    | 25   | —     | 6    |
|          | (a 2-1-2) | 10   | —    | —     | —    |
|          | (a 3-1-1) | —    | 25   | 45    | 30   |
|          | (a 3-2-1) | 40   | —    | —     | 20   |
| Mw       |           | 7402 | 8112 | 11000 | 8100 |

10

## 【0309】

## (1) 樹脂 A-1 の合成

モノマー (a 1-1-1)、モノマー (a 1-2-1)、モノマー (a 2-1-2)、モノマー (a 3-2-1) をモル比 40 : 10 : 10 : 40 で仕込み、全モノマー量の 1.2 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 mol % 及び 3 mol % で添加し、75℃で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノール及び水の混合溶媒に注いで沈殿させる操作を 3 回行って精製し、Mw が 7402 の共重合体を収率 74% で得た。この共重合体は、各モノマーに対応する構造単位を有するものであり、これを樹脂 A-1 とする。

20

## 【0310】

## (2) 樹脂 A-2 の合成

モノマー (a 1-1-2)、モノマー (a 2-1-1)、モノマー (a 3-1-1) をモル比 50 : 25 : 25 で仕込み、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 mol % 及び 3 mol % 添加し、77℃で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノール及び水の混合溶媒に注いで沈殿させる操作を 3 回行って精製し、Mw が 8112 の共重合体を収率 55% で得た。この共重合体は、各モノマーに対応する構造単位を有するものであり、これを樹脂 A-2 とする。

30

## 【0311】

## (3) 樹脂 A-3 の合成

モノマー (a 1-1-2)、モノマー (a 3-1-1) をモル比 55 : 45 で仕込み、特許文献 2・段落 [0236] の「＜樹脂の合成例＞ 合成例 (1) 樹脂 (1) の合成 (側鎖型)」に記載されている方法と同様にして、共重合体を合成した。この共重合体は、各モノマーに対応する構造単位を有するものであり、これを樹脂 A-3 とする。樹脂 A-3 の上記 GPC 条件で測定した Mw は 11000 であった。

## 【0312】

## (4) 樹脂 A-4 の合成

モノマー (a 1-1-1)、モノマー (a 1-2-1)、モノマー (a 2-1-1)、モノマー (a 3-1-1) 及びモノマー (a 3-2-1) を、モル比 30 : 14 : 6 : 30 : 20 の割合で仕込んだ。次いで、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のジオキサンを加えた。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00 mol % と 3.00 mol % との割合で添加し、これを 73℃で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 (4 : 1) に注いで沈殿させる操作を 3 回行うことにより精製し、Mw が 8100 である共重合体を収率 65% で得た。得られた共重合体は、次式の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり

40

50

、これを樹脂 A-4 とした。

### 【0313】

#### 2. 酸発生剤 (B)

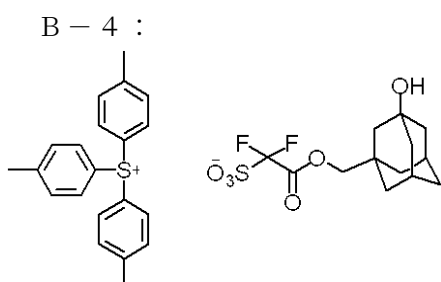
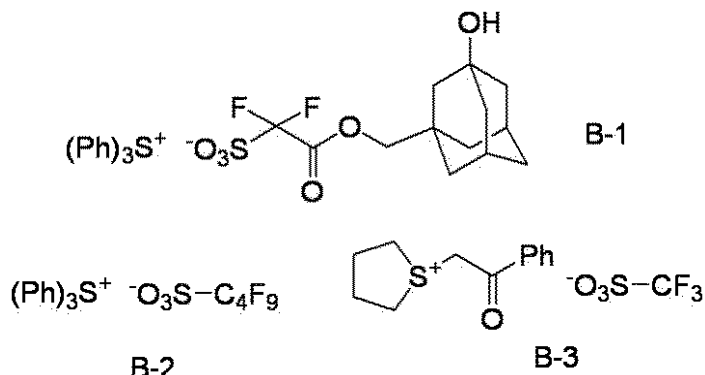
##### (1) 使用した酸発生剤

B-1: トリフェニルスルホニウム 1-((3-ヒドロキシ-1-アダマンチル)メトキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート {即ち酸発生剤 (B1-2)}

B-2: トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート

B-3: フェナシルテトラヒドロチオフフェニウム パーフルオロメタンスルホナート

### 【0314】



### 【0315】

酸発生剤 B-1 は、下記の方法によって合成した。酸発生剤 B-2 は、和光純薬から入手した。酸発生剤 B-3 は、特許文献 2・段落 [0235] の「合成例 (5): フェナシルテトラヒドロチオフフェニウム トリフルオロメタンスルホネート (III-2) の合成」に記載されている方法と同様にして合成した。

### 【0316】

#### (2) 酸発生剤 B-1 の合成

ジフルオロ (フルオロスルホニル) 酢酸メチルエステル 100 部、イオン交換水 150 部に、氷浴下、30% 水酸化ナトリウム水溶液 230 部を滴下した。100℃で3時間還流し、冷却後、濃塩酸 88 部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩 164.4 部を得た (無機塩含有、純度 62.7%)。得られたジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩 1.9 部 (純度 62.7%)、N,N-ジメチルホルムアミド 9.5 部に、1,1'-カルボニルジイミダゾール 1.0 部を添加し 2 時間攪拌した。この溶液を、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタノール 1.1 部、N,N-ジメチルホルムアミド 5.5 部に、水素化ナトリウム 0.2 部を添加し、2 時間攪拌した溶液に添加した。15 時間攪拌後、生成したジフルオロスルホ酢酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメチルエステルナトリウム塩をそのまま次の反応に用いた。

### 【0317】

得られたジフルオロスルホ酢酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメチルエステルナトリウム塩の溶液に、クロロホルム 17.2 部、14.8% トリフェニルスルホニウムクロライド水溶液 2.9 部を添加した。15 時間攪拌後、分液し、水層をクロロホルム 6.5 部で抽出した。有機層を合せてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液に tert-ブチルメチルエーテル 5.0 部を添加し、攪拌後に濾過することによって

30

40

50

白色固体として酸発生剤 B-1 : 0.2 部を得た。

【0318】

3. 化合物 (C1)

C-1 : 5-ベンジル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナン (特表 2005-511536 号公報・実施例 1)

C-2 : 5-(2'-クロロベンジル)-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナン (特表 2005-511536 号公報・実施例 7)

C-3 : 5-(4'-メチルベンジル)-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナン (特表 2005-511536 号公報・実施例 8)

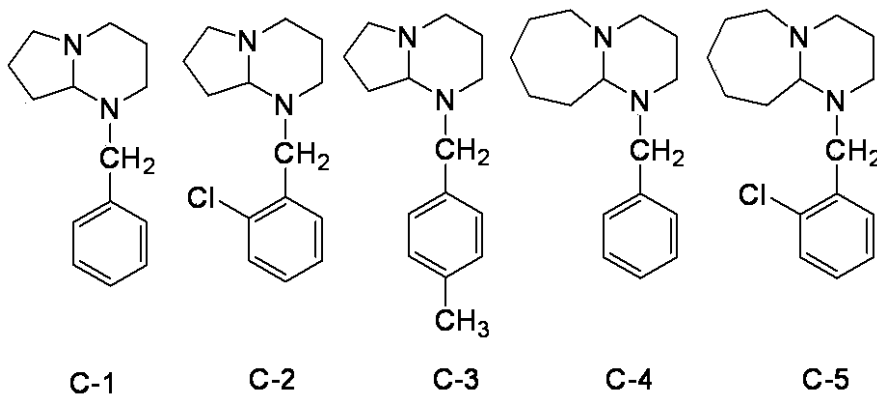
C-4 : 8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカン (特表 2005-511536 号公報・実施例 15)

C-5 : 8-(2'-クロロベンジル)-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカン (特表 2005-511536 号公報・実施例 16)

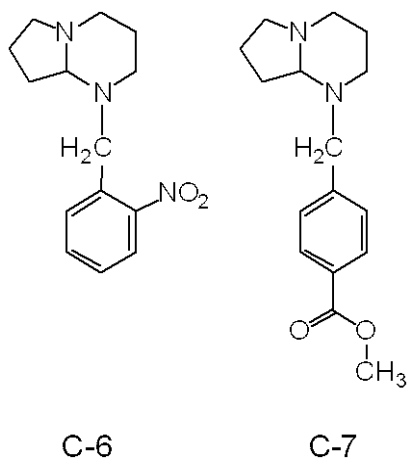
C-6 : 5-(2'-ニトロベンジル)-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカン (特表 2005-511536 号公報・実施例 3)

C-7 : 5-(4'-メトキシカルボニルベンジル)-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナン (WO 2008/119688 号パンフレット・Example 1)

【0319】



【0320】



【0321】

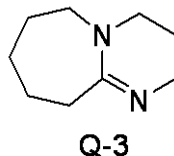
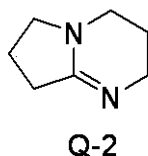
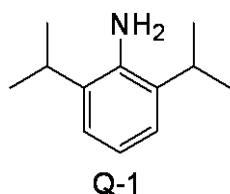
4. クエンチャー (Q)

Q-1 : 2, 6-ジイソプロピルアニリン

Q-2 : 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノン-5-エン (DBN)

Q-3 : 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー-7-エン (DBU)

【0322】

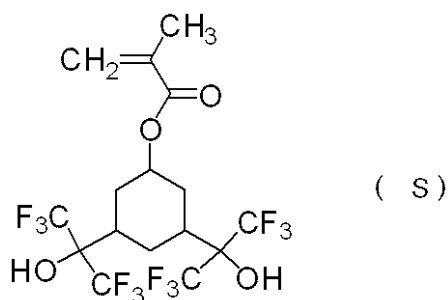


## 【0323】

## 5. 式(I)について

〔アルカリ可溶性樹脂(樹脂(S1))の合成〕

モノマー(S)を仕込み、次いで、全モノマーの合計質量に対して、2.0質量倍のジ  
 オキサンを加えた。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾ  
 ビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞ  
 れ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを73℃で約5時間加熱した。その  
 後、反応液を、大量のn-ヘプタンに注いで沈殿させる操作を行うことにより精製した。  
 更に、大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を3回行うことにより精製し、重量平均  
 分子量が約 $2.2 \times 10^4$ である共重合体を収率95%で得た。この共重合体は、次式の  
 各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂S1とした。



## 【0324】

$d^1$ 、 $d^a$ 、 $d^b$ 、 $d^c$ 及び $d^d$ を以下のようにして測定した。

まず、組成物(1)及び組成物(2)を調整した。

## 【0325】

〔組成物(1)〕

樹脂(A-4) 10質量部、化合物(C-6) 0.05質量部、プロピレングリコ  
 ールモノメチルエーテルアセテート42質量部、2-ヘプタノン10質量部、プロピレン  
 グリコールモノメチルエーテル30質量部及びγ-ブチロラクトン1.5部を混合して溶  
 解し、得られた溶液を孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、組成物(1)  
 )を得た。

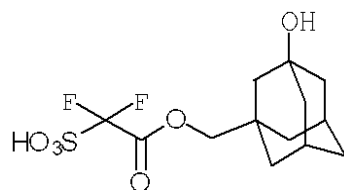
## 【0326】

〔組成物(2)〕

樹脂(S1) 10質量部、酸(1) 0.5質量部及びイソブチルアルコール200質量  
 部を混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、組  
 成物(2)を得た。

## 【0327】

酸(1)



## 【0328】

〔1： $d^1$ の測定〕

10

20

30

40

50

12インチのシリコンウエハ上に、組成物(1)を乾燥後の膜厚が300nmとなるようにスピコートした。組成物(1)を塗布後、得られたシリコンウエハをダイレクトホットプレート上にて、85℃で60秒間プリベーク(PB)して第1の膜を形成した。第1の膜の膜厚 $d^1$ を大日本スクリーン製の非接触式膜厚測定装置「ラムダエース」によって測定した。

### 【0329】

[2]

第1の膜の上に、組成物(2)をスピコートした。組成物(2)を塗布後、得られたシリコンウエハをダイレクトホットプレート上にて、85℃で60秒間プリベーク(PB)して、第2の膜を形成した。

10

### 【0330】

[3-a:  $d^a$  の測定]

第2の膜を形成した後、液浸露光用ArFエキシマステッパー[XT: 1900Gi; ASML社製、NA=1.35, 3/4 Annular X-Y偏光]を用いて、露光量 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。

その後、シリコンウエハをホットプレート上にて、85℃で60秒間熱処理(PEB)を行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

現像後の第1の膜の膜厚 $d^a$ を $d^1$ と同様の方法で測定した。

### 【0331】

20

[3-b:  $d^b$  の測定]

第2の膜を形成した後、液浸露光用ArFエキシマステッパー[XT: 1900Gi; ASML社製、NA=1.35, 3/4 Annular X-Y偏光]を用いて、露光量 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。

その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

現像後の第1の膜の膜厚 $d^b$ を $d^1$ と同様の方法で測定した。

### 【0332】

[3-c:  $d^c$  の測定]

第2の膜を形成した後、シリコンウエハをホットプレート上にて、85℃で60秒間熱処理(PEB)を行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

30

現像後の第1の膜の膜厚 $d^c$ を $d^1$ と同様の方法で測定した。

### 【0333】

[3-d:  $d^d$  の測定]

第2の膜を形成した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

現像後の第1の膜の膜厚 $d^d$ を $d^1$ と同様の方法で測定した。

### 【0334】

測定した $d^1$ 、 $d^a$ 、 $d^b$ 、 $d^c$ 及び $d^d$ の値から、 $\Delta D^a$ 、 $\Delta D^b$ 、 $\Delta D^c$ 及び $\Delta D^d$ を算出した。結果を表2～表4に示す。

40

### 【0335】

クエンチャー(Q-1)についても、 $d^1$ 、 $d^a$ 、 $d^b$ 、 $d^c$ 及び $d^d$ を化合物(C-6)と同様の方法で測定し、 $\Delta D^a$ 、 $\Delta D^b$ 、 $\Delta D^c$ 及び $\Delta D^d$ を算出した。結果を表2～表4に示す。

クエンチャー(Q-1): 2, 6-ジイソプロピルアニリン

### 【0336】

【表 2】

|              | d <sup>1</sup> | d <sup>a</sup> | d <sup>b</sup> | d <sup>c</sup> | d <sup>d</sup> |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 化合物 (C-6)    | 304.8          | 269.2          | 299.6          | 264.6          | 300.6          |
| 化合物 (C-7)    | 304.6          | 268.1          | 297.3          | 262.5          | 299.8          |
| クエンチャー (Q-1) | 311.0          | 272.3          | 305.6          | 271.1          | 306.9          |

【0337】

【表 3】

|              | $\Delta D^a$ | $\Delta D^b$ | $\Delta D^c$ | $\Delta D^d$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 化合物 (C-6)    | 35.6         | 5.2          | 40.2         | 4.2          |
| 化合物 (C-7)    | 36.5         | 7.3          | 42.1         | 4.8          |
| クエンチャー (Q-1) | 38.7         | 5.4          | 39.9         | 4.1          |

10

【0338】

【表 4】

|              | $\Delta D^a - \Delta D^b$ | $\Delta D^c - \Delta D^d$ |
|--------------|---------------------------|---------------------------|
| 化合物 (C-6)    | 30.4                      | 36.0                      |
| 化合物 (C-7)    | 29.2                      | 37.3                      |
| クエンチャー (Q-1) | 33.3                      | 35.8                      |

20

【0339】

## 6. 実施例、比較例及び参考例

表5に記載の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2  $\mu$ mのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、液状のレジスト組成物を調製した。

【0340】

【表 5】

|      | 樹脂      | 酸発生剤                   | 化合物(C1)   | クエンチャー      | 溶剤 | T <sub>PB</sub> /T <sub>PBB</sub> (<br>°C) |
|------|---------|------------------------|-----------|-------------|----|--------------------------------------------|
| 実施例1 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | C-1=0.01部 | -           | D1 | 95/95                                      |
| 実施例2 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | C-2=0.01部 | -           | D1 | 95/95                                      |
| 実施例3 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | C-3=0.01部 | -           | D1 | 95/95                                      |
| 実施例4 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | C-4=0.01部 | -           | D1 | 95/95                                      |
| 実施例5 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | C-5=0.01部 | -           | D1 | 95/95                                      |
| 実施例6 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | C-3=0.01部 | Q-1=0.06部   | D1 | 95/95                                      |
| 実施例7 | A-4=10部 | B-4=1.5部               | C-6=0.05部 | -           | D1 | 85/85                                      |
| 実施例8 | A-4=10部 | B-4=1.5部               | C-7=0.05部 | -           | D1 | 85/85                                      |
| 比較例1 | A-2=10部 | B-1=0.27部              | -         | Q-1=0.0325部 | D1 | 130/130                                    |
| 比較例2 | A-3=10部 | B-2=0.10部<br>B-3=0.50部 | -         | Q-2=0.02部   | D1 | 140/140                                    |
| 参考例1 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | -         | Q-1=0.07部   | D1 | 95/95                                      |
| 参考例2 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | -         | Q-3=0.01部   | D1 | 95/95                                      |
| 参考例3 | A-1=10部 | B-1=0.50部              | -         | Q-2=0.01部   | D1 | 95/95                                      |

30

40

【0341】

溶剤 (D) 308.5部

D1:

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート:265部

50

2-ヘプタノン：20.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル：20.0部

$\gamma$ -ブチロラクトン：3.5部

#### 【0342】

シリコンウエハに、有機反射防止膜用組成物（ARC-29；日産化学（株）製）を塗布して、205℃、60秒の条件でベークすることによって、厚さ780 Åの有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥後の膜厚が85 nmとなるようにスピコートした。レジスト組成物を塗布したシリコンウエハをダイレクトホットプレート上にて、表5に記載の温度（ $T_{PB}$ ）で60秒間プリベークし、レジスト膜を形成した。レジスト膜が形成されたシリコンウエハに、液浸露光用ArFエキシマステッパー（XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35）で、コンタクトホールパターン（ホールピッチ100 nm／ホール径40～72 nm）を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。

10

#### 【0343】

露光後、前記シリコンウエハを、ホットプレート上にて、表5に記載の温度（ $T_{PEB}$ ）で60秒間ポストエクスポージャーベーク処理した。次いでこのシリコンウエハを、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

#### 【0344】

シリコンウエハに形成された現像後のコンタクトホールパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の条件でCD均一性、フォーカスマージン、マクスエラーファクター及びパターン形状の評価した。これらの結果を表6に示す。なお各レジスト膜において、ホール径70 nmのマスクで形成したパターンのホール径が55 nmとなる露光量を実効感度とした。この実効感度も表6に示す。

20

#### 【0345】

##### （1）CD均一性（CDU）

実効感度において、ホール径70 nmのマスクで形成したパターンのホール径を、一つのホールにつき24回測定し、その平均値を一つのホールの平均ホール径とした。同一ウエハ内の、ホール径70 nmのマスクで形成したパターンの平均ホール径を400箇所測定したものを母集団として標準偏差を求め、標準偏差が1.80 nm以上2.00 nm以下を基準（△と表記）とし、標準偏差が1.80 nm未満の場合CDUが良好（○）と、標準偏差が2.00 nmより大きい場合CDUが不良（×）と判断した。

30

#### 【0346】

##### （2）フォーカスマージン（DOF）

実効感度において、ホール径が52.2 nm以上57.7 nm以下を保持するフォーカス範囲をDOFとし、DOFが0.16  $\mu$ m以上0.20  $\mu$ m以下を基準（△で表記）とし、DOFが0.20  $\mu$ mより大きい場合を良好（○）と、DOFが0.16  $\mu$ m未満の場合を不良（×）と判断した。

#### 【0347】

##### （3）マスクエラーファクター（MEF）

ホール径がそれぞれ72 nm、71 nm、70 nm、69 nm、68 nm、67 nmのマスクを用い、これらマスクホール径を横軸に、実効感度でこれらマスクを用いて形成したパターンのホール径を縦軸にプロットして、その直線の傾きをMEFとして算出した。傾きが2.8以上3.1以下を基準（△で表記）とし、傾きが2.8未満のものを良好（○）と、3.1より大きいものを不良（×）と判断した。

40

#### 【0348】

##### （4）ホールパターンの形状

実効感度において、パターンの断面形状が矩形であるものを良好（○）と、下部が広がったテーパ形状であるか、又はトップが張ったT字形状であるものを不良（×）と判断した。

#### 【0349】

50

12インチのシリコン製ウエハ上に、有機反射防止膜用組成物〔ARC-29；日産化学（株）製〕を塗布して、205℃、60秒の条件でベークすることによって、厚さ780Åの有機反射防止膜を形成させた。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥後の膜厚が85nmとなるようにスピコートした。

レジスト組成物塗布後、得られたシリコンウエハをダイレクトホットプレート上にて、表5の「T<sub>PB</sub>」欄に記載された温度で60秒間プリベーク（PB）した。こうしてレジスト組成物膜を形成したウエハに、液浸露光用ArFエキシマステッパー〔XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、3/4 Annular X-Y偏光〕を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。

露光後、ホットプレート上にて、表5の「T<sub>PEB</sub>」欄に記載された温度で60秒間ポストエクスポージャーベーク（PEB）を行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

#### 【0350】

各レジスト膜において、50nmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量となる露光量を実効感度とした。

#### 【0351】

##### （5）解像度

実効感度において、レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、45nmを解像しているものを○、45nmを解像していないものを×とした。

#### 【0352】

##### （6）ラインエッジラフネス（LER）

リソグラフィプロセス後のレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの側壁の凹凸の触れ幅が5nm以下であるものを○、5nmを超えるものを×とした。

#### 【0353】

【表6】

|      | 実効感度(<br>mJ/cm <sup>2</sup> ) | CDU | DOF | MEF | 形状 | 解像度 | LER |
|------|-------------------------------|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| 実施例1 | 34                            | ○   | ○   | ○   | ○  | ○   | ○   |
| 実施例2 | 30                            | ○   | ○   | ○   | ○  | ○   | ○   |
| 実施例3 | 32                            | ○   | ○   | ○   | ○  | ○   | ○   |
| 実施例4 | 35                            | ○   | ○   | ○   | ○  | ○   | ○   |
| 実施例5 | 32                            | ○   | ○   | ○   | ○  | ○   | ○   |
| 実施例6 | 39                            | ○   | ○   | ○   | ○  | ○   | ○   |
| 実施例7 | 39                            | ○   | ○   | ○   | ○  | ○   | ○   |
| 実施例8 | 37                            | ○   | ○   | ○   | ○  | ○   | ○   |
| 比較例1 | 42                            | ×   | ×   | ×   | ×  | ×   | ×   |
| 比較例2 | 34                            | ×   | △   | ×   | ×  | ×   | ×   |
| 参考例1 | 33                            | △   | △   | △   | ×  | ○   | ○   |
| 参考例2 | 38                            | ○   | ○   | ○   | ×  | ○   | ×   |
| 参考例3 | 36                            | ○   | ○   | ○   | ×  | ○   | ×   |

#### 【0354】

結果から、化合物（C1）を用いた実施例は、比較例及び参考例と比べて、パターン形状が優れていることが分かる。

また実施例6の結果から、化合物（C1）はクエンチャー（Q）と併用しても、パターン形状を良好に維持することができる。さらに実施例のCDU、DOF及びMEFは、いずれも良好（○）である。

#### 【産業上の利用可能性】

## 【0355】

本発明のレジスト組成物によれば、優れた形状のレジストパターンを製造できる。また本発明のレジスト組成物は、良好なCDU、DOF及びMEFも示し、工業的に有用である。本発明のレジスト組成物は、ドライ露光、液浸露光、ダブルイメージングなどを用いる様々なリソグラフィ（例えばArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィ、ArF液浸露光リソグラフィ、EUV露光リソグラフィ）に適用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 畑 光宏

大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特表2005-511536 (JP, A)

特開2002-351062 (JP, A)

特開2003-107704 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18