

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5571334号  
(P5571334)

(45) 発行日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日 (2014. 7. 4)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F 7/004 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 4

G 0 3 F 7/039 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

G 0 3 F 7/039 6 0 1

請求項の数 5 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2009-184075 (P2009-184075)  
 (22) 出願日 平成21年8月7日 (2009. 8. 7)  
 (65) 公開番号 特開2011-39128 (P2011-39128A)  
 (43) 公開日 平成23年2月24日 (2011. 2. 24)  
 審査請求日 平成24年6月21日 (2012. 6. 21)

(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 110000202  
 新樹グローバル・アイビー特許業務法人  
 (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 杉原 昌子  
 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

審査官 倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸発生剤、樹脂及び界面活性剤を含有し、  
 前記樹脂が、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な樹脂であり、  
 酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であり、  
 前記酸発生剤が、フッ素原子を含有し、  
 前記酸発生剤の含有量が、樹脂 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 2 0 質量部であり、  
 前記酸発生剤中に含まれる前記フッ素原子の濃度は1 0 質量%以下であり、  
 前記界面活性剤がポリエーテル変性シリコン化合物を含む界面活性剤である化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

ポリエーテル変性シリコン化合物の含有量が、レジスト組成物に対して、0 . 0 0 0 5 質量%以上 0 . 2 0 質量%以下である請求項 1 記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 3】

ポリエーテル変性シリコン化合物の含有量が、レジスト組成物に対して、0 . 0 0 2 6 質量%以上 0 . 1 0 質量%以下である請求項 1 又は 2 記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 4】

さらに塩基性化合物を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の化学増幅型フォトレジス

ト組成物。

【請求項 5】

(1) 請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の化学増幅型フォトリソ組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

(5) 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パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、半導体の微細加工に用いられるレジスト組成物、レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体の微細加工においては、優れたパターンを形成することが望ましく、レジスト組成物としては、例えば、異物の発生が少なく、良好なパターンを形成できる組成物が求められている（非特許文献 1 等参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

20

【0003】

【非特許文献 1】光・電子機能有機材料ハンドブック，444～458 ページ（朝倉書店発行 1997 年 10 月 15 日 初版第 2 刷）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、異物の発生が少なく、良好なパターンを形成できるレジスト組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

本発明の化学増幅型フォトリソ組成物は、  
酸発生剤、樹脂及び界面活性剤を含有し、  
界面活性剤がポリエーテル変性シリコン化合物を含む界面活性剤であることを特徴とする。

このような化学増幅型フォトリソ組成物では、以下の 1 以上の要件を備えることが好ましい。

ポリエーテル変性シリコン化合物の含有量が、レジスト組成物に対して、0.0005 質量%以上 0.20 質量%以下である。

ポリエーテル変性シリコン化合物の含有量が、レジスト組成物に対して、0.0026 質量%以上 0.10 質量%以下である。

40

酸発生剤が、フッ素原子を含有する酸発生剤である。

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。

樹脂は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な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂である。

さらに塩基性化合物を含有する。

【0006】

本発明のパターン形成方法は、

(1) 請求項 1～7 のいずれか記載の化学増幅型フォトリソ組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、

50

- (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、  
(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、  
(5) 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ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明のレジスト組成物によれば、発生する異物の量が少なく、良好なパターンを形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明のレジスト組成物は、主として、酸発生剤、樹脂及び界面活性剤を含有する。

このようなレジスト組成物においては、界面活性剤は、ポリエーテル変性シリコーン化合物を含む界面活性剤であることが適している。

ポリエーテル変性シリコーン化合物の含有量は、レジスト組成物に対して、0.0005質量%以上0.20質量%以下であることが適しており、好ましくは0.0026質量%以上0.10質量%以下であり、さらに好ましくは0.0030質量%以上0.05質量%以下である。

ポリエーテル変性シリコーン化合物の含有量が前記の範囲にあると、得られる塗膜の平坦性が良好で、さらに液浸露光時の異物発生レベルが良好となる傾向があるため、好ましい。

【0009】

ポリエーテル変性シリコーン化合物としては、例えば、BY16-201(商品名)、SF8427(商品名)、SF8428(商品名)、FZ-2162(商品名)、SH3749(商品名)、FZ-77(商品名)、FZ-2110(商品名)、SH8400(商品名)(東レ・ダウコーニング(株)製)、TSF410(商品名)、TSF4440(商品名)、TSF4445(商品名)、TSF-4446(商品名)、TSF4452(商品名)、TSF4460(商品名)(ジーイー東芝シリコーン(株)製)などが挙げられる。

【0010】

これらのポリエーテル変性シリコーン化合物は、単独でも2種類以上を組合せて用いてもよい。

【0011】

本発明のレジスト組成物は、ポリエーテル変性シリコーン化合物以外の界面活性剤を併用してもよい。例えば、ケイ素原子を有さずフッ素原子を有する界面活性剤、ケイ素原子及びフッ素原子を有する界面活性剤、ポリエーテル変性されていないシリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

【0012】

ケイ素原子を有さずフッ素原子を有する系界面活性剤としては、例えば、フルオロカーボン鎖を有する界面活性剤などが挙げられる。具体的には、フロリナートFC430(商品名)、フロリナートFC431(商品名)(住友スリーエム(株)製)、メガファックF142D(商品名)、メガファックF171(商品名)、メガファックF172(商品名)、メガファックF173(商品名)、メガファックF177(商品名)、メガファックF183(商品名)、メガファックR30(商品名)(大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301(商品名)、エフトップEF303(商品名)、エフトップEF351(商品名)、エフトップEF352(商品名)(新秋田化成(株)製)、サーフロンS381(商品名)、サーフロンS382(商品名)、サーフロンSC101(商品名)、サーフロンSC105(商品名)(旭硝子(株)製)、E5844(商品名)((株)ダイキンファインケミカル研究所製)、BM-1000(商品名)、BM-1100(商品名)(BM Chemie社製)などが挙げられる。

【0013】

ケイ素原子及びフッ素原子を有する界面活性剤としては、例えば、メガファックR08

10

20

30

40

50

(商品名)、メガファックBL20(商品名)、メガファックF475(商品名)、メガファックF477(商品名)、メガファックF443(商品名)(大日本インキ化学工業(株)製)などが挙げられる。

#### 【0014】

ポリエーテル変性されていないシリコン系界面活性剤としては、トーレシリコンDC3PA(商品名)、トーレシリコンSH7PA(商品名)、トーレシリコンDC11PA(商品名)、トーレシリコンSH21PA(商品名)、トーレシリコンSH28PA(商品名)、トーレシリコン29SHPA(商品名)、トーレシリコンSH30PA(商品名)などが挙げられる。

#### 【0015】

ポリエーテル変性シリコン化合物以外の界面活性剤は、単独でも2種類以上を組合せて用いてもよい。

ポリエーテル変性シリコン化合物以外の界面活性剤の含有量は、レジスト組成物に対して質量分率で、好ましくは0.0005質量%以上0.10質量%以下、より好ましくは0.0010質量%以上0.05質量%以下、特に好ましくは0.0015質量%以上0.03質量%以下である。

#### 【0016】

本発明のレジスト組成物は、酸発生剤(以下「酸発生剤(A)」という場合がある)を含有する。

酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

#### 【0017】

酸発生剤は、本発明のレジスト組成物において、露光により酸を発生し、樹脂中の基であって酸に不安定な基に対して触媒的に作用して開裂させ、樹脂をアルカリ水溶液に可溶なものとする役割を果たす。この酸発生剤によって、本発明のレジスト組成物は、化学増幅型レジスト組成物として有用である。

#### 【0018】

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、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

#### 【0019】

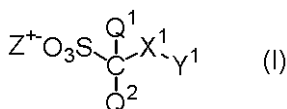
また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

#### 【0020】

酸発生剤としては、なかでも、フッ素原子を含有するものが好ましい。この場合、酸発生剤中に含まれるフッ素濃度は、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは8質量%以下であり、さらに好ましくは7.5質量%以下である。

酸発生剤としては、例えば、式(I)で表される塩が挙げられる。



【式(I)中、

10

20

30

40

50

$Q^1$  及び  $Q^2$  は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

$X^1$  は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

$Y^1$  は、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基あるいは炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基であり、該脂肪族炭化水素基、脂環式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。

$Z^+$  は、有機対カチオンを表す。]

#### 【0021】

なお、本明細書では、特に断りのない限り、同様の置換基を有するいずれの化学構造式においても、炭素数を適宜選択しながら、後述する具体的な各置換基を適用することができる。直鎖状、分岐状又は環状いずれかをとり得るものは、特記ない限り、そのいずれをも含み、同一の基において、直鎖状、分岐状又は環状の部分構造が混在していてもよい。また、各置換基は、結合部位によって一価又は二価の置換基となり得る。

#### 【0022】

ペルフルオロアルキル基としては、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 - *n* - プロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロ - *n* - 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 - *n* - ペンチル基、ペルフルオロ - *n* - ヘキシル基などが挙げられる。なかでも、ペルフルオロメチル基が好ましい。

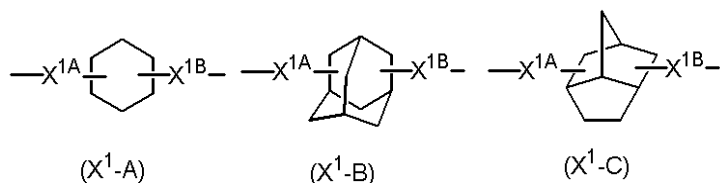
#### 【0023】

飽和炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基を含む 2 価の基が挙げられる。

アルキレン基としては、例えば、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*sec* - ブチレン基及び *tert* - ブチレン基などが挙げられる。

#### 【0024】

シクロアルキレン基を含む 2 価の基としては、上述した脂環式炭化水素の 2 価の基に加え、例えば、式 ( $X^1 - A$ ) ~ 式 ( $X^1 - C$ ) で表される基が挙げられる。



[ 式 ( $X^1 - A$ ) ~ 式 ( $X^1 - C$ ) 中、

$X^{1A}$  及び  $X^{1B}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す。ただし、式 ( $X^1 - A$ ) ~ 式 ( $X^1 - C$ ) で表される基の炭素数は 1 ~ 17 である。]

$X^{1A}$  及び  $X^{1B}$  における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、水酸基が置換されていてもよい直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 12 のアラール基、グリシジルオキシ基あるいは炭素数 2 ~ 4 のアシル基等が挙げられる。

#### 【0025】

脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、ジメチル基、トリメチル基、テトラメチル基、ペンタメチル基、ヘキサメチル基、ヘプタメチル基、オクタメチル基、ノナメチル基、デカメチル基、ウンデカメチル基、ドデカメチル基、トリデカメチル基、テトラデ

10

20

30

40

50

カメチル基、ペンタデカメチル基、ヘキサデカメチル基、ヘプタデカメチル基等のアルキル基等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

脂環式炭化水素基としては、例えば、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、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、イソボルニル基などのシクロアルキル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、例えば、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 - t e r t - 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。

10

【 0 0 2 7 】

また、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

アルコキシ基としては、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、s e c - ブトキシ基、t e r t - ブトキシ基、n - ペントキシ基、n - ヘキトキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、2 - エチルヘキトキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

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。

20

アシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブチリル等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

式 ( I ) で表される塩 ( 以下、塩 ( I ) と記載することがある ) のアニオンにおいて、 $Q^1$ および $Q^2$ は、それぞれ独立にフッ素原子または  $-CF_3$  であることが好ましく、両方ともフッ素原子がより好ましい。

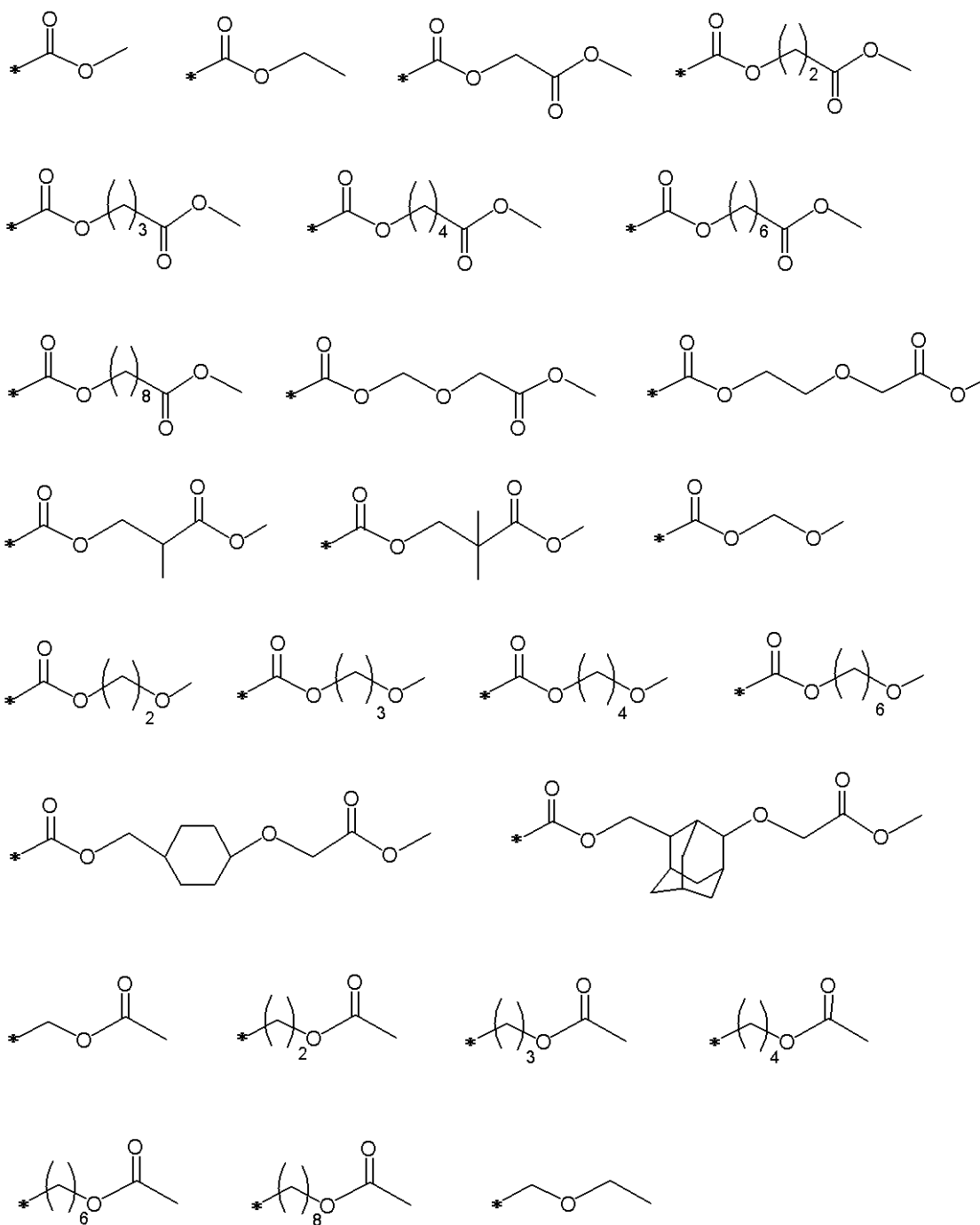
【 0 0 2 9 】

$X^1$  における置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、水酸基が置換されていてもよい直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、グリシジルオキシ基あるいは炭素数 2 ~ 4 のアシル基等が挙げられる。

30

【 0 0 3 0 】

$X^1$  としては、具体的には、下記の基が挙げられる。



10

20

30

## 【0031】

$X^1$  は、 $-CO-O-X^{10}-$ 、 $-CO-O-X^{11}-CO-O-$ 、 $-X^{11}-O-CO-$ 、 $-X^{11}-O-X^{12}-$  であることが適しており、 $-CO-O-X^{10}-$ 、 $-CO-O-X^{11}-CO-O-$  が好ましい。ただし、 $X^{10}$  は、単結合あるいは直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基を表す。

40

## 【0032】

$Y^1$  は、置換基を有してもよい炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素基が適している。

また、 $Y^1$  の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基に置換されていてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、グリシジルオキシ基及び炭素数 2 ~ 4 のアシル基からなる群から選択される 1 以上が挙げられる。

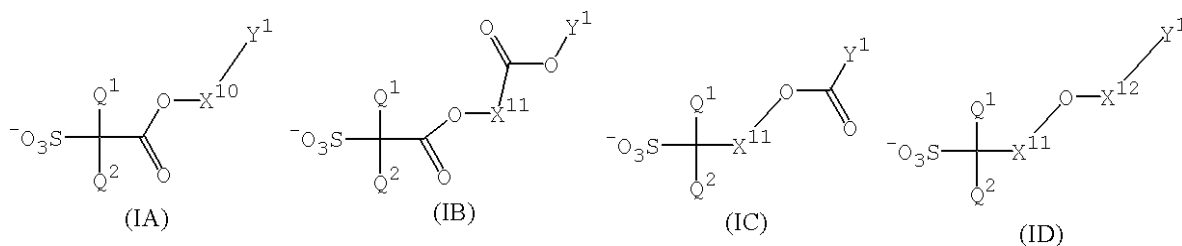
## 【0033】

式 (I) で表される塩のアニオンとしては、以下の式 (IA)、式 (IB)、式 (IC)

50

)、式(ⅠD)等が挙げられる。なかでも、式(ⅠA)及び式(ⅠB)で表されるアニオン等が適している。

【0034】



10

[式(ⅠA)、式(ⅠB)、式(ⅠC)及び式(ⅠD)中、

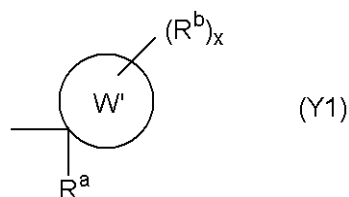
$\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$ 及び $\text{Y}^1$ は、式(Ⅰ)における定義と同じである。

$\text{X}^{10}$ は、単結合あるいは直鎖状又は分岐状の炭素数1～15のアルキレン基を表す。

$\text{X}^{11}$ 及び $\text{X}^{12}$ は、互いに独立に、単結合、直鎖状又は分岐状の炭素数1～15のアルキレン基を表す。]

【0035】

$\text{Y}^1$ は、式(Ⅰ)で表される基が好ましい。



20

[式(Ⅰ)中、

環 $\text{W}'$ は、炭素数3～36の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

$\text{R}^b$ は、互いに独立に、ハロゲン原子、直鎖状又は分岐状の炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、グリシジルオキシ基あるいは炭素数2～4のアシル基を表す。

$x$ は、0～8の整数を表す。 $x$ が2以上の場合、複数の $\text{R}^b$ は、同一でも異なってもよい。

30

$\text{R}^a$ は、水素原子あるいは直鎖状又は分岐状の炭素数1～6の炭化水素基を表すか、環 $\text{W}'$ に含まれる炭素原子と互いに結合して環を形成していてもよい。]

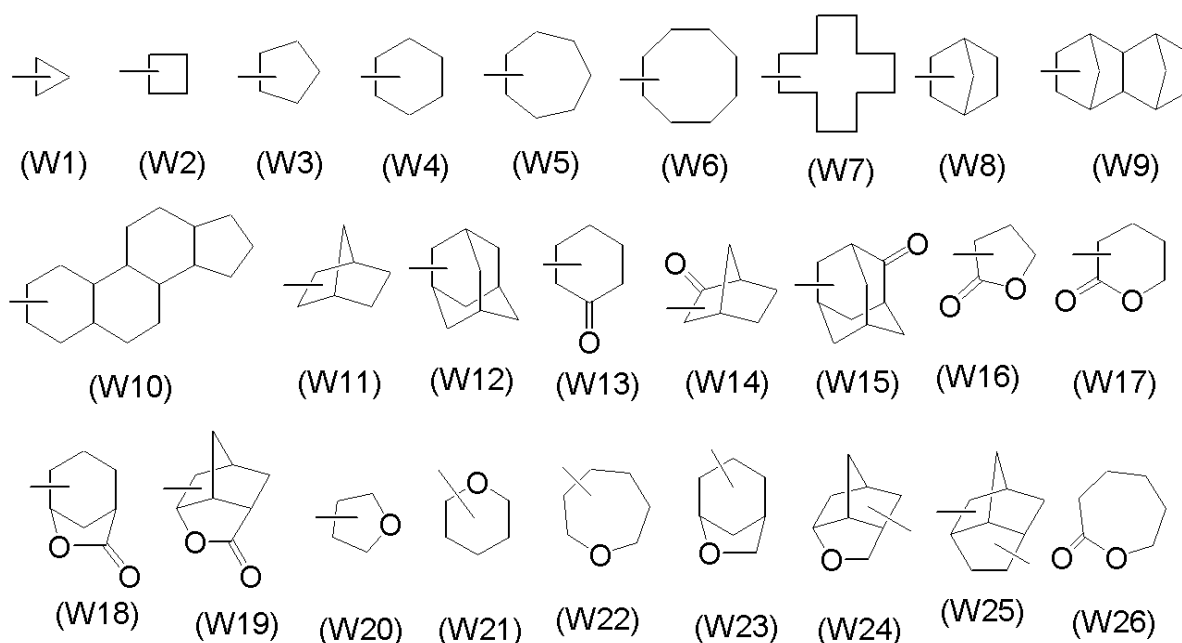
【0036】

$x$ は、好ましくは0～6の整数、より好ましくは0～4の整数を表す。

環 $\text{W}'$ として、式(W1)～式(W26)などが挙げられる。なかでも、式(W1)～式(W19)で表される基などが好ましく、より好ましくは式(W12)、式(W15)、式(W16)及び式(W19)で表される基である。

【0037】





10

## 【 0 0 3 8 】

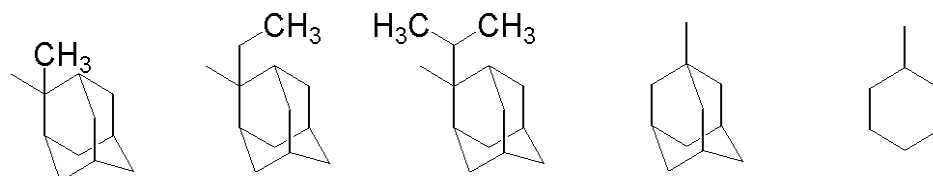
Y<sup>1</sup>としては、さらに、環W'に含まれる水素原子が置換されていないか又は炭化水素基のみで置換された基（ただし、該環W'に含まれるメチレン基は、酸素原子で置換されていてもよい。）及び水酸基又は水酸基を含む基で置換された基（ただし、ラクトン構造を有するものを除く）並びに環W'に含まれる隣接する2つのメチレン基が酸素原子とカルボニル基とで置換されたラクトン構造を有する基及び環W'に含まれる1つのメチレン基がカルボニル基で置換されたケトン構造を有する基、環W'に含まれる水素原子が芳香族炭化水素基又は芳香環を有する基で置換された基、環W'に含まれる1つのメチレン基が酸素原子で置換されたエーテル構造を有する基などが挙げられる。

20

## 【 0 0 3 9 】

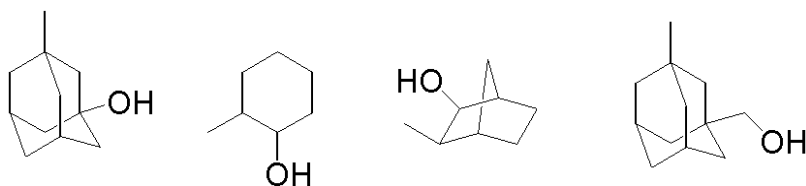
環W'に含まれる水素原子が置換されていないか又は炭化水素基のみで置換された（該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子で置換されていてもよい。）Y<sup>1</sup>としては、例えば、以下の基が挙げられる。

30



## 【 0 0 4 0 】

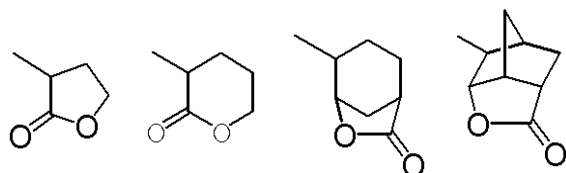
環W'に含まれる水素原子が水酸基又は水酸基を含む基で置換されたY<sup>1</sup>（ただし、ラクトン構造を有さない。）としては、例えば、以下の基が挙げられる。



40

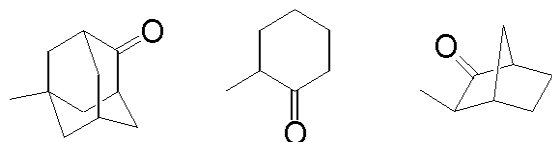
## 【 0 0 4 1 】

環W'に含まれる隣接する2つのメチレン基がカルボニル基と酸素原子とで置換されたラクトン構造を有するY<sup>1</sup>としては、例えば、以下の基が挙げられる。



## 【 0 0 4 2 】

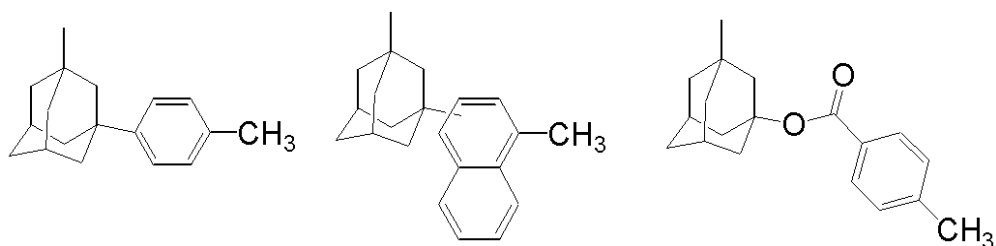
環 W ' に含まれる 1 つのメチレン基がカルボニル基で置換されたケトン構造を有する Y<sup>1</sup> としては、例えば、以下の基が挙げられる。



10

## 【 0 0 4 3 】

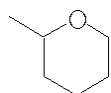
環 W ' に含まれる水素原子が芳香族炭化水素基又は芳香環を有する基で置換された Y<sup>1</sup> としては、例えば、以下の基が挙げられる。



20

## 【 0 0 4 4 】

環 W ' に含まれる 1 つのメチレン基が酸素原子で置換されたエーテル構造を有する Y<sup>1</sup> としては、例えば、以下の基が挙げられる。

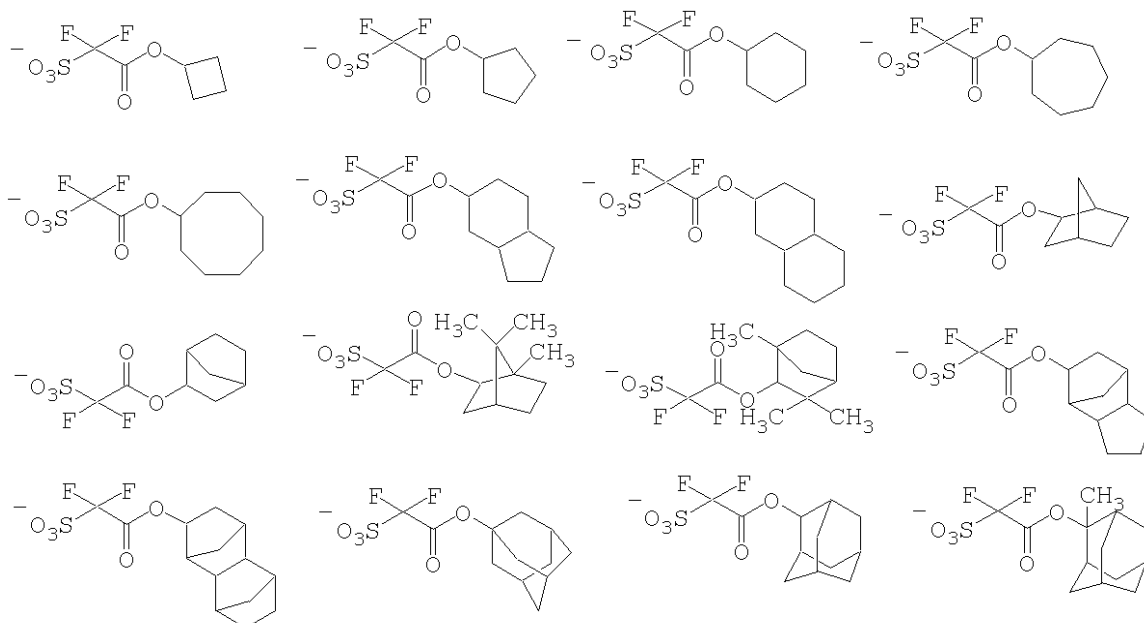


## 【 0 0 4 5 】

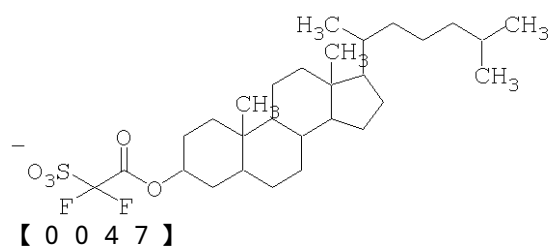
式 ( I A ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が炭化水素基のみで置換された ( 該炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子で置換されていてもよい。 ) アニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

30

## 【 0 0 4 6 】

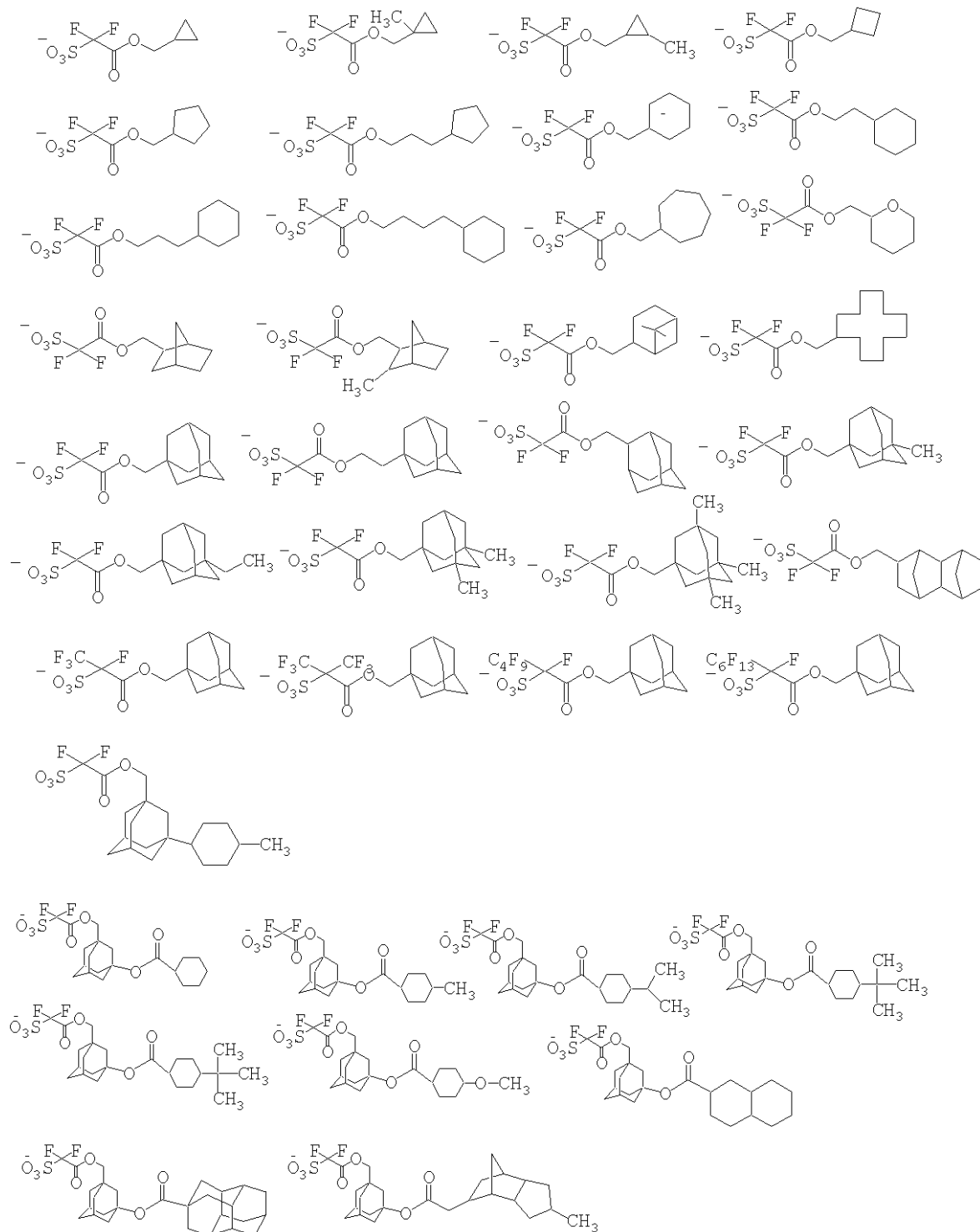


10



20

【 0 0 4 7 】



【 0 0 4 8 】

式 ( I A ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が水酸基又は水酸基を含む基で置換されたアニオン (ただし、ラクトン構造を有さない。 ) としては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

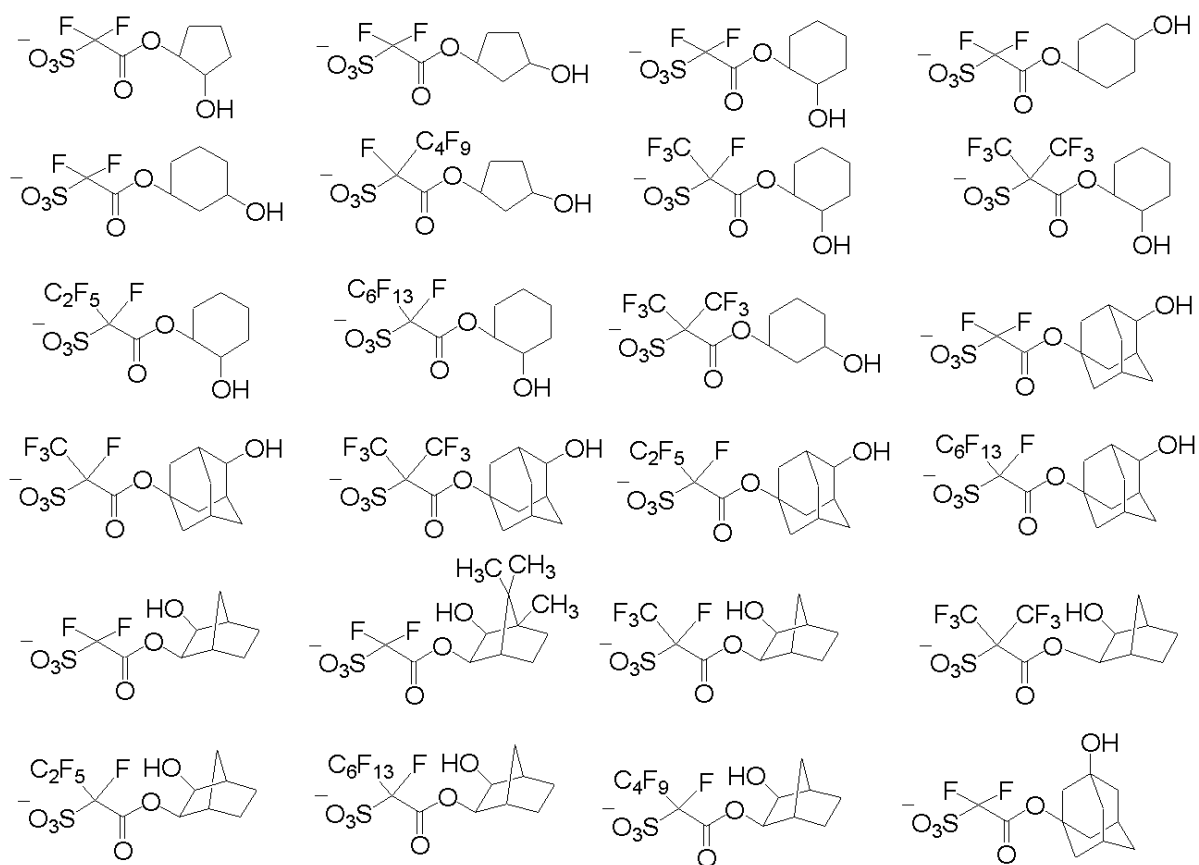
【 0 0 4 9 】

10

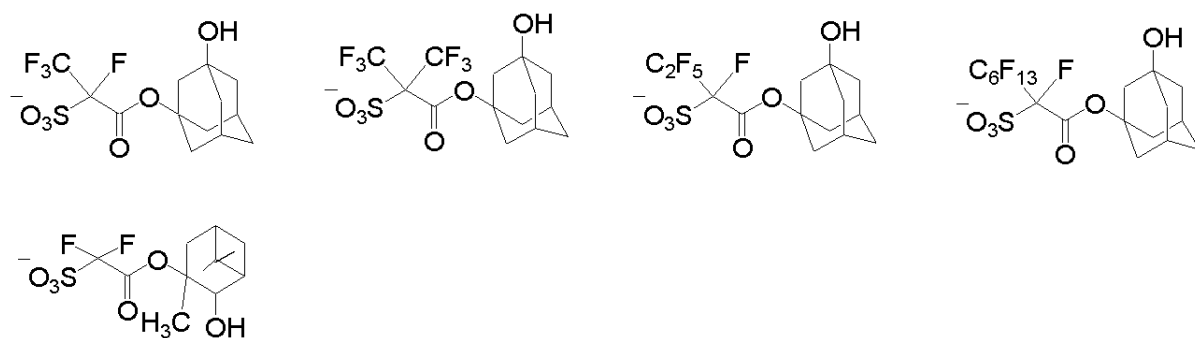
20

30

40



【 0 0 5 0 】



【 0 0 5 1 】

10

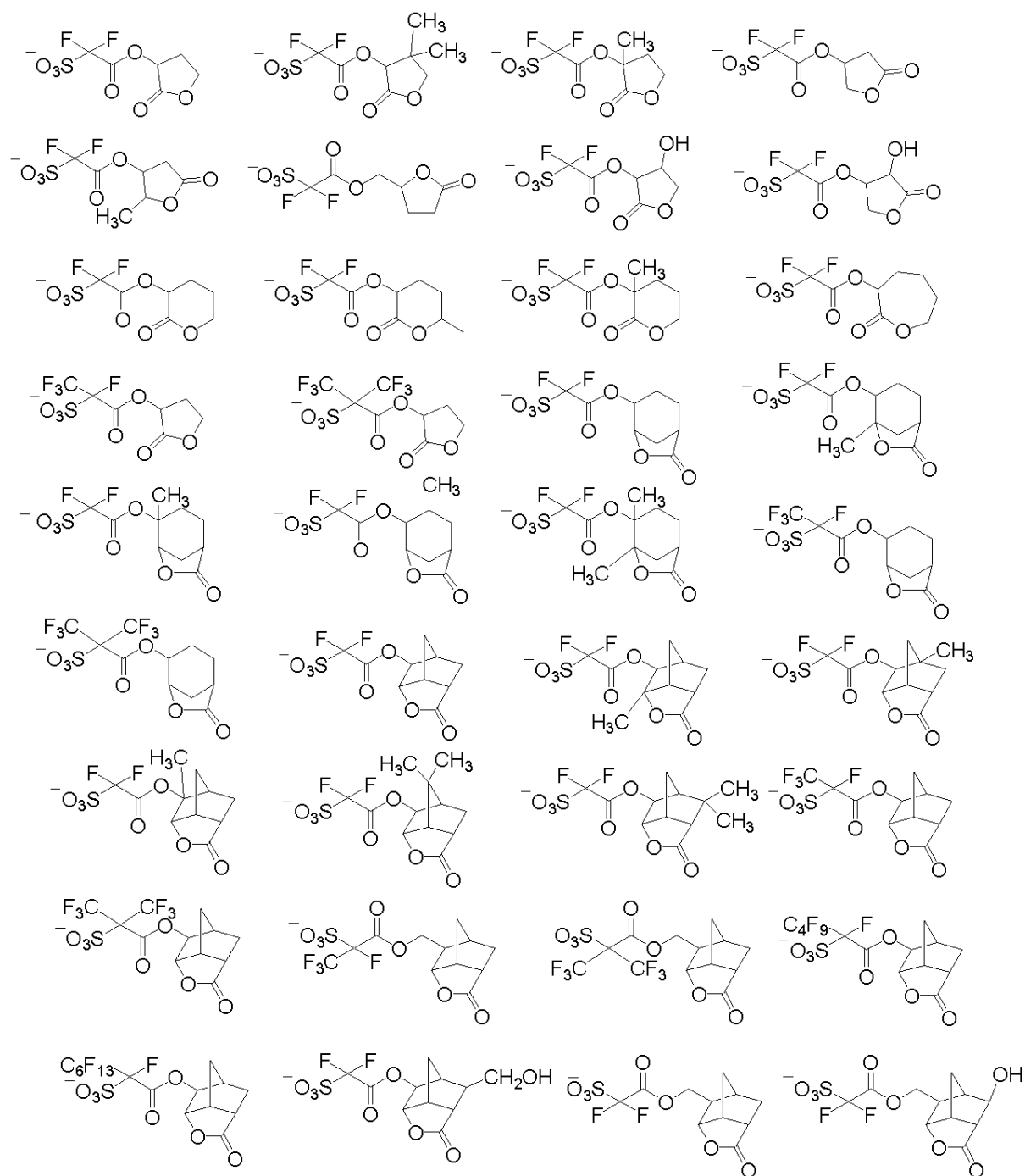
20

30



式 ( I A ) 中、環 W ' に含まれる隣接する 2 つのメチレン基が酸素原子とカルボニル基とで置換されたラクトン構造を有するアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

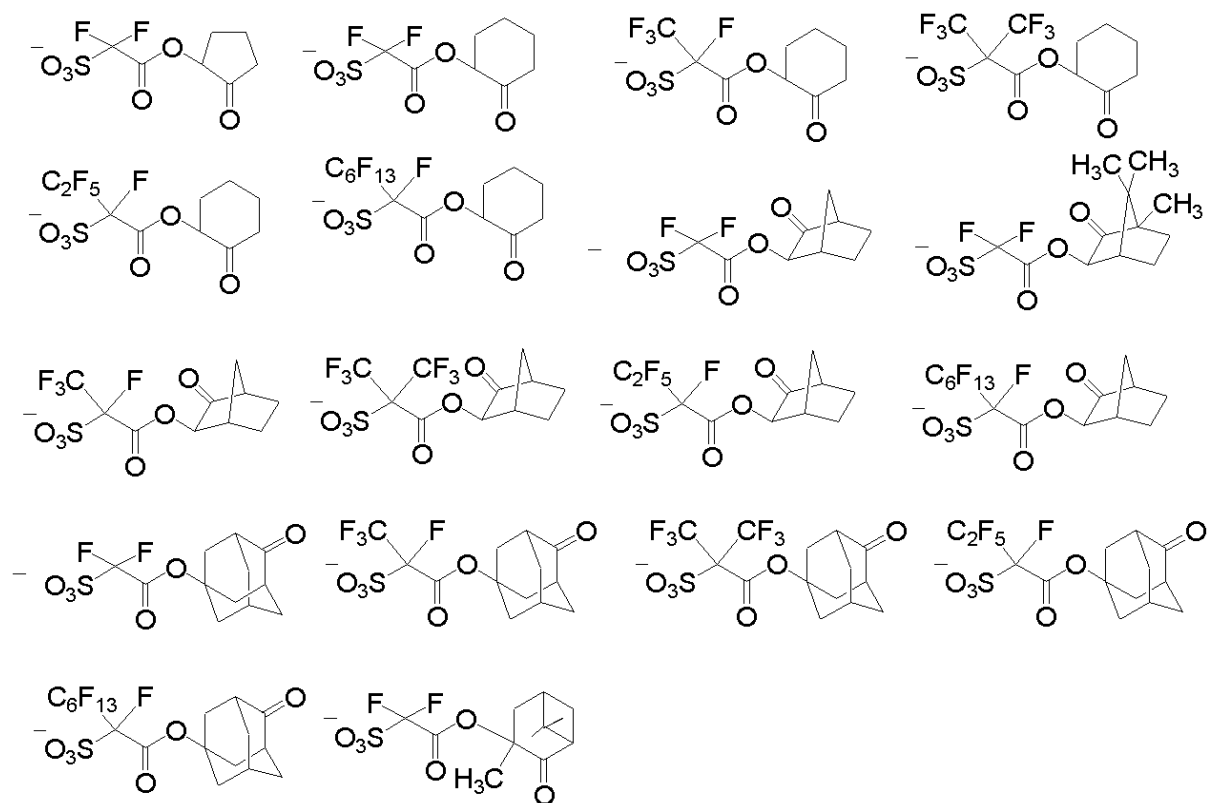
40



【 0 0 5 4 】

式 ( I A ) 中、環 W ' に含まれるメチレン基がカルボニル基で置換されたケトン構造を有するアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】



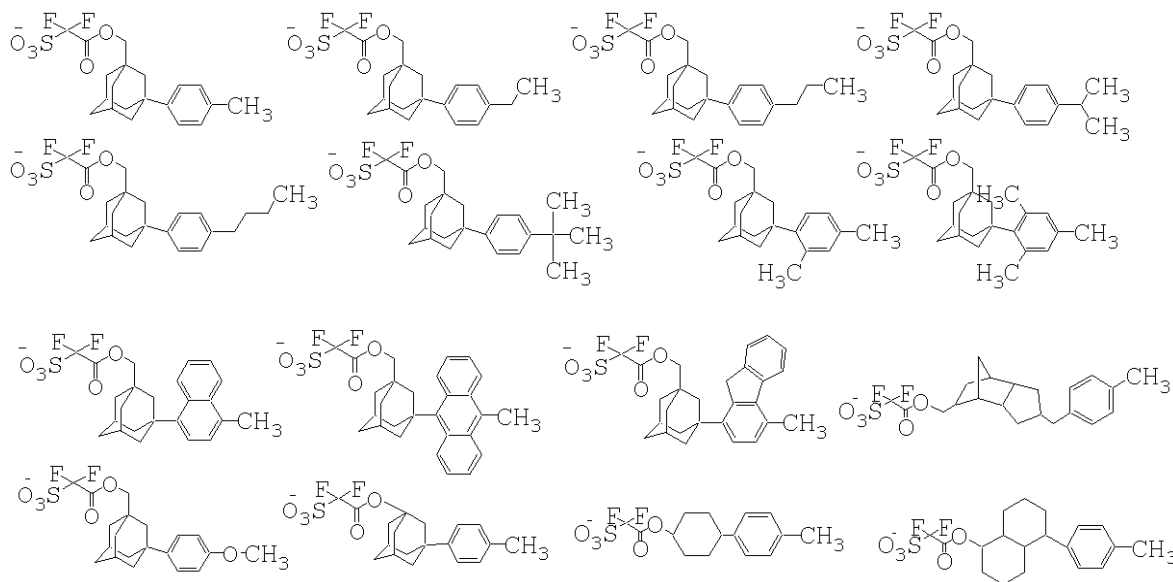
10

20

## 【 0 0 5 6 】

式 ( I A ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が芳香族炭化水素基又は芳香環を有する基で置換されたアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】



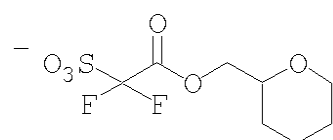
30

40

## 【 0 0 5 8 】

式 ( I A ) 中、環 W ' に含まれるメチレン基が酸素原子で置換されたエーテル構造を有するアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】



## 【 0 0 6 0 】

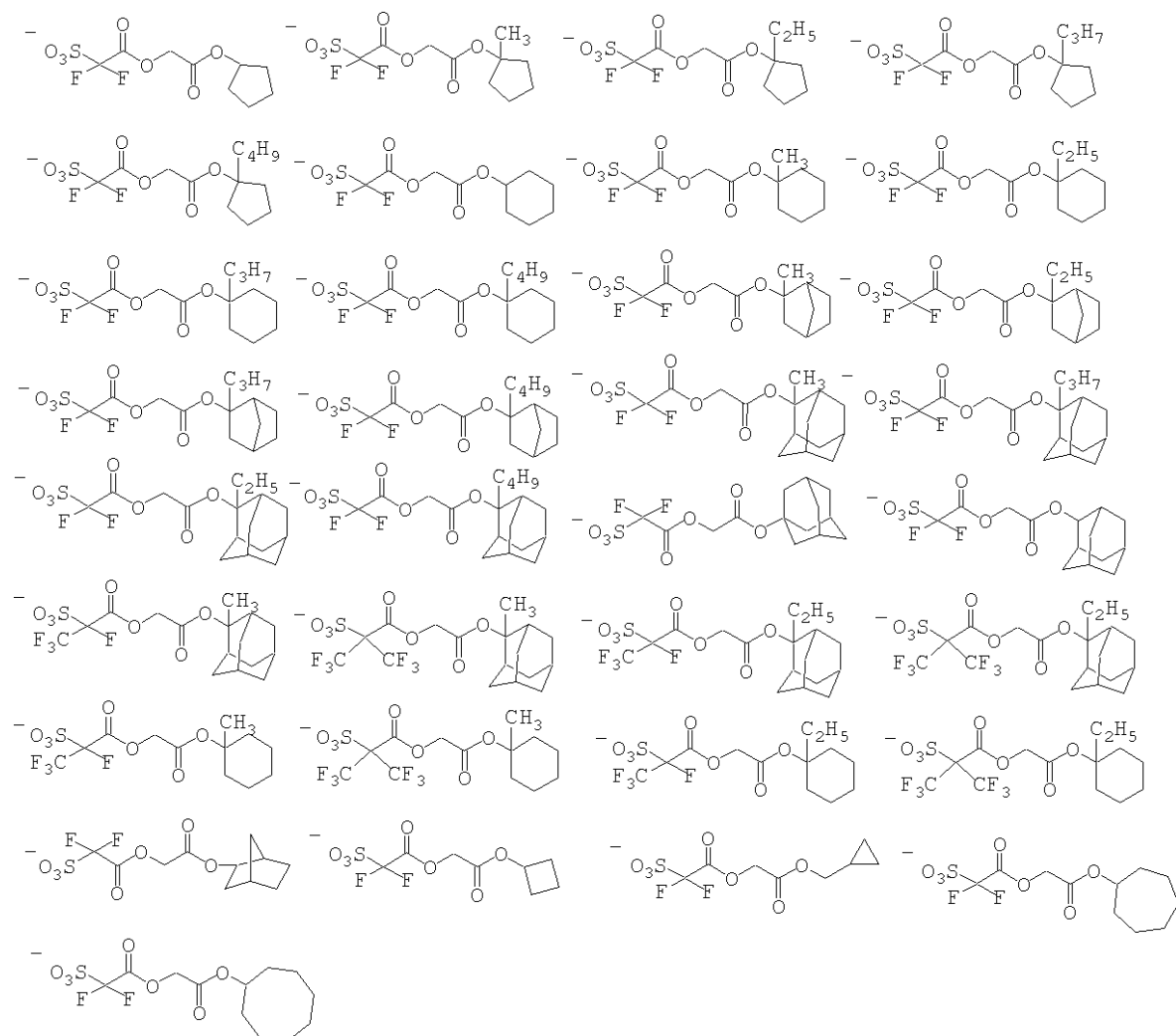
式 ( I B ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が置換されていないか又は炭化水素基のみで

50

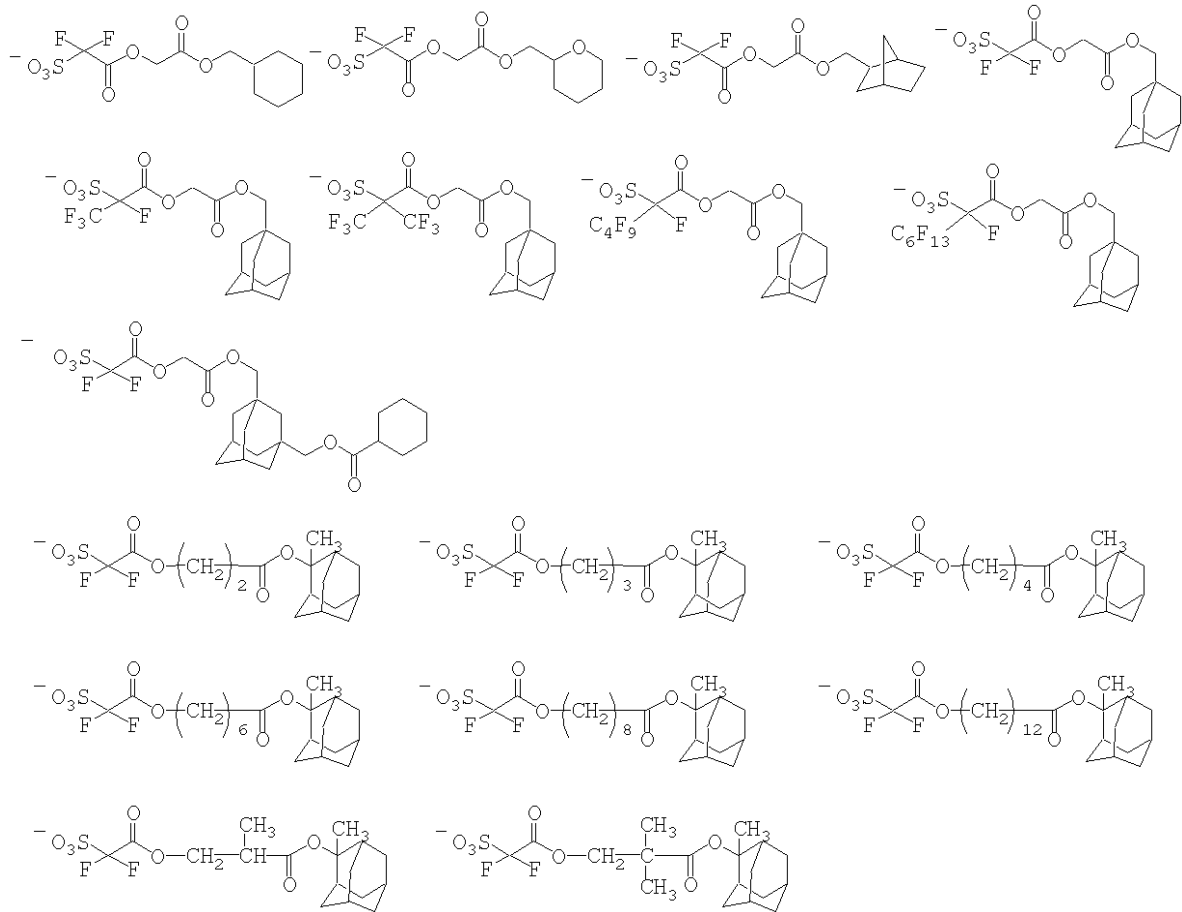


置換された（環W'に含まれるメチレン基は酸素原子で置換されていてもよい。）アニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 6 1 】



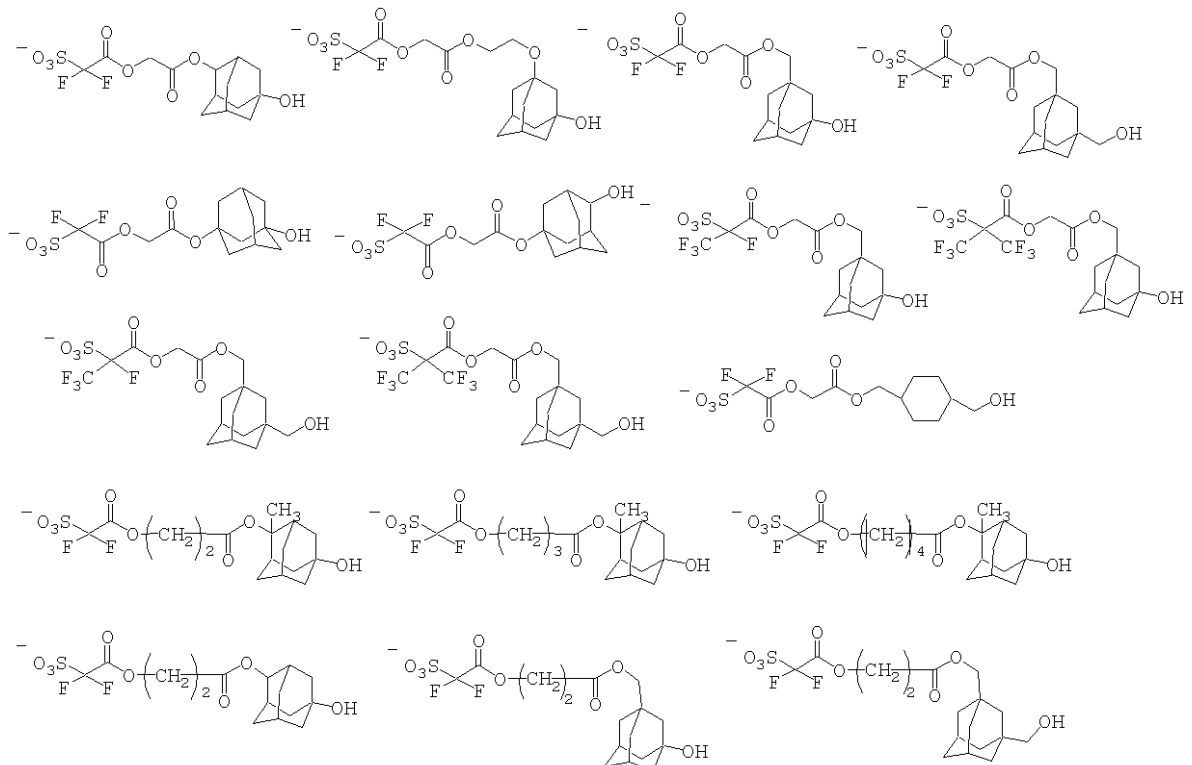
## 【 0 0 6 2 】



## 【 0 0 6 3 】

式 ( I B ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が水酸基又は水酸基を含む基で置換されたアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

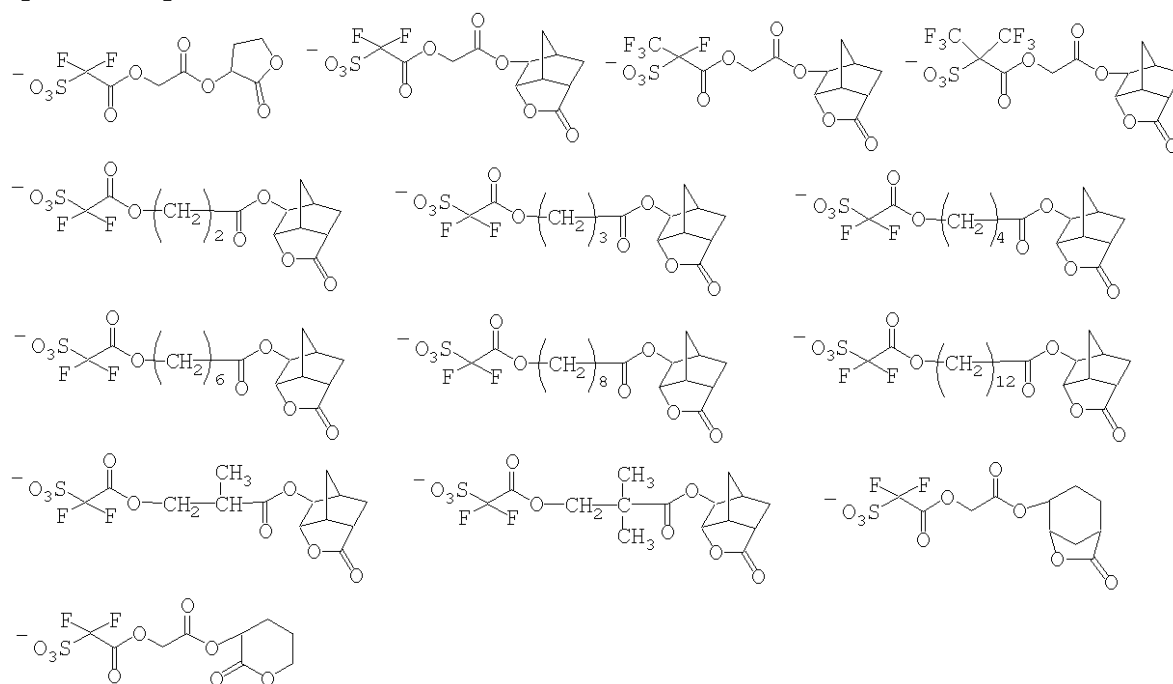


## 【 0 0 6 5 】

式 ( I B ) 中、環 W ' に含まれる隣接する 2 つのメチレン基が酸素原子とカルボニル基

とで置換されたラクトン構造を有するアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

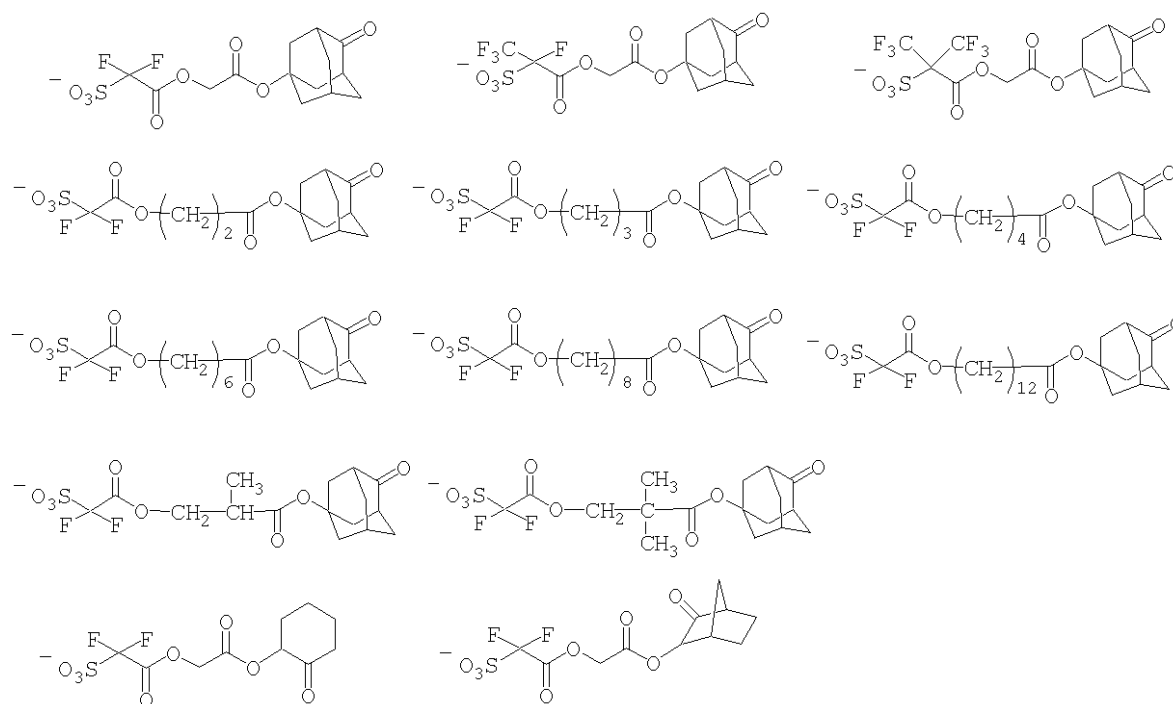
【 0 0 6 6 】



【 0 0 6 7 】

式 ( I B ) 中、環 W ' に含まれる 1 つのメチレン基がカルボニル基で置換されたケトン構造を有するアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

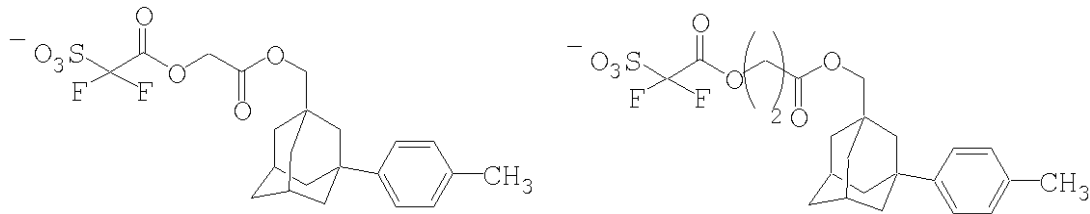
【 0 0 6 8 】



【 0 0 6 9 】

式 ( I B ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が芳香族炭化水素基で置換されたアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

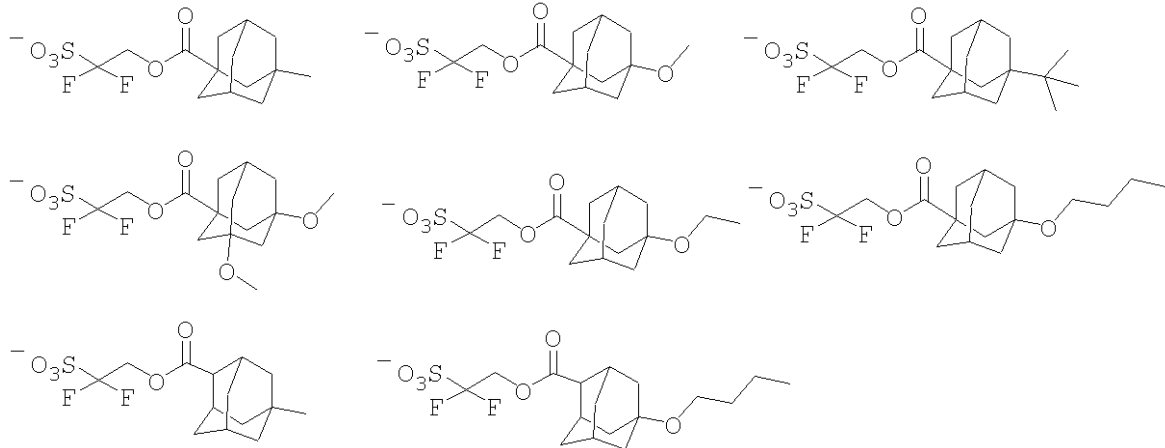


## 【 0 0 7 1 】

式 ( I C ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が置換されていないか又は炭化水素基のみで置換された ( 環 W ' に含まれるメチレン基は酸素原子で置換されていてもよい。 ) アニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 2 】

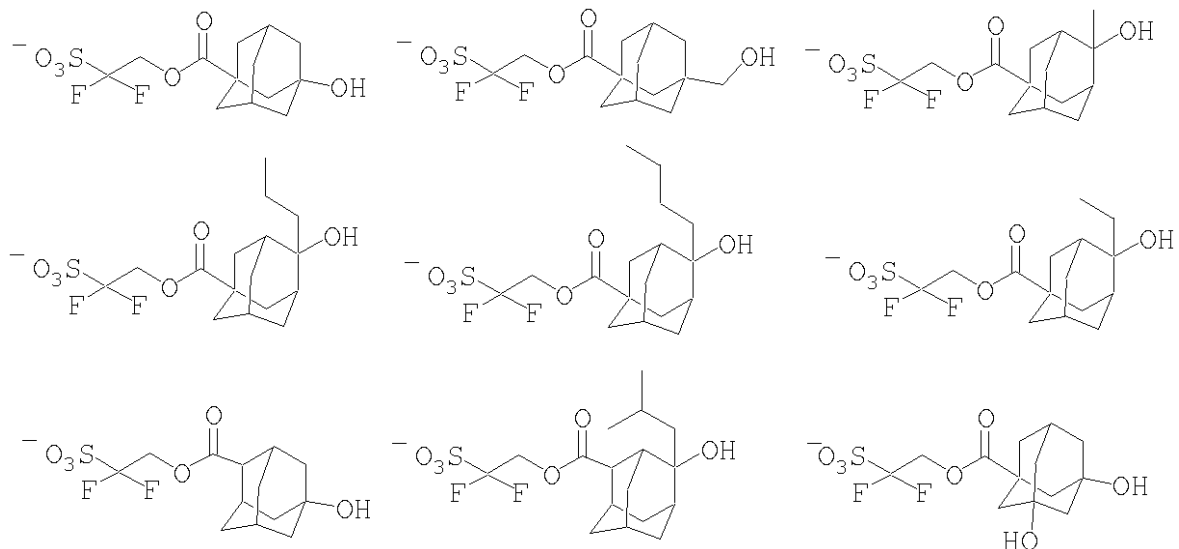


20

## 【 0 0 7 3 】

式 ( I C ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が水酸基又は水酸基を含む基で置換されたアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 7 4 】

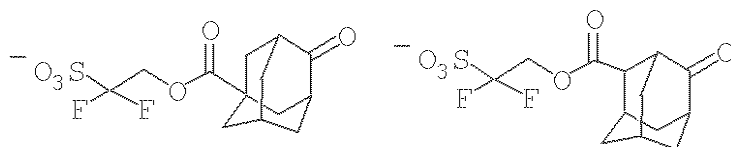


30

## 【 0 0 7 5 】

式 ( I C ) 中、環 W ' に含まれる 1 つのメチレン基がカルボニル基で置換されたケトン構造を有するアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 7 6 】

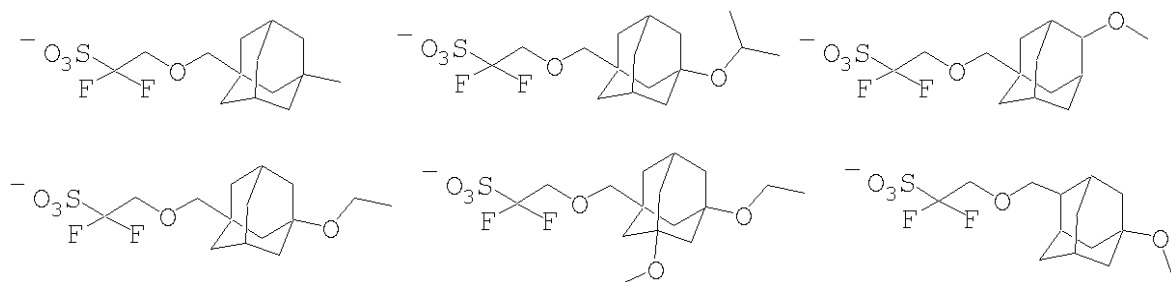


50

## 【 0 0 7 7 】

式 ( I D ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が置換されていないか又は炭化水素基のみで置換された ( 環 W ' に含まれるメチレン基は酸素原子で置換されていてもよい。 ) アニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 7 8 】

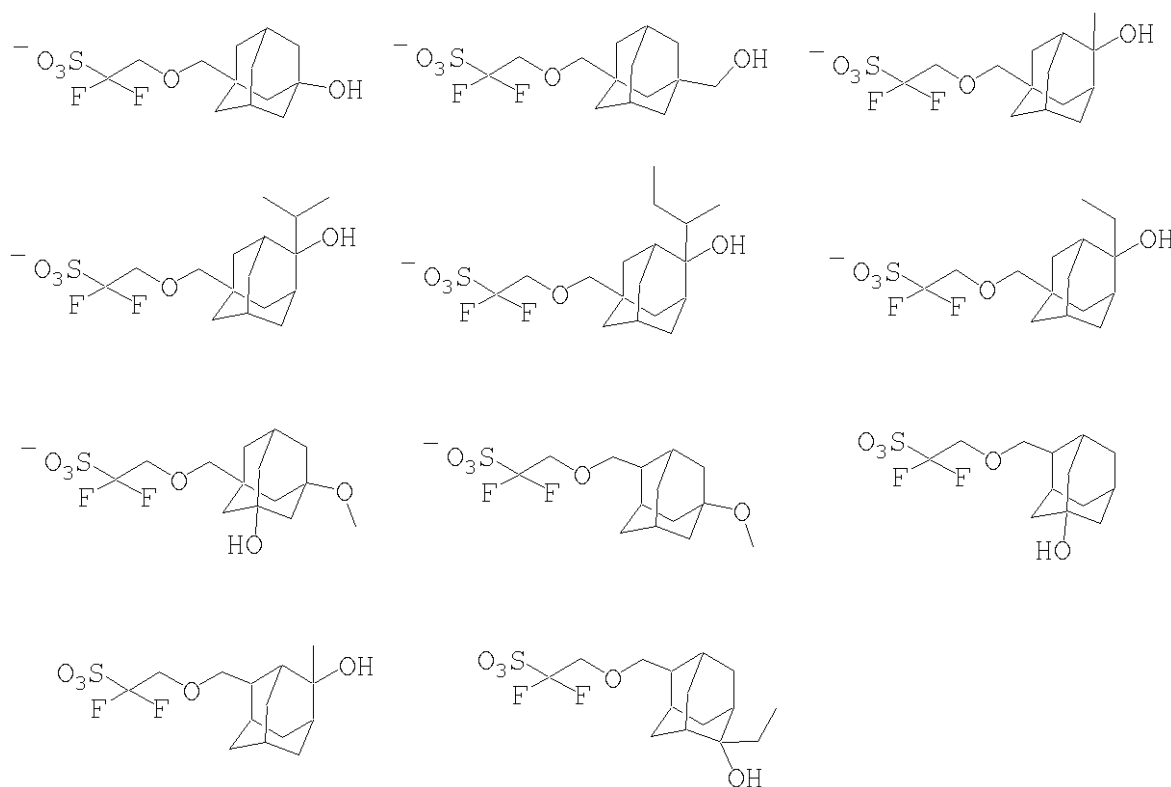


10

## 【 0 0 7 9 】

式 ( I D ) 中、環 W ' に含まれる水素原子が水酸基又は水酸基を含む基で置換されたアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 8 0 】



20

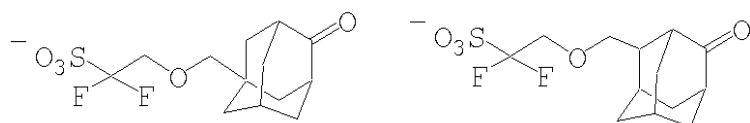
30

## 【 0 0 8 1 】

式 ( I D ) 中、環 W ' に含まれる 1 つのメチレン基がカルボニル基で置換されたケトン構造を有するアニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

40

## 【 0 0 8 2 】

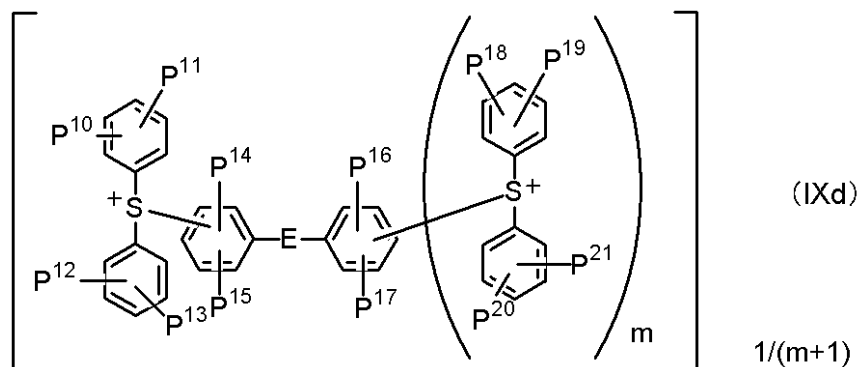
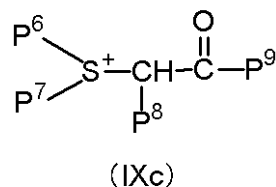
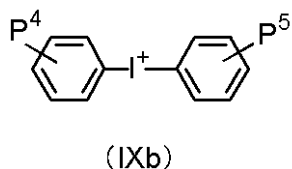
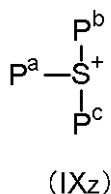


## 【 0 0 8 3 】

式 ( I ) で表される塩における Z<sup>+</sup> としては、例えば、式 ( I X z )、式 ( I X b )、式 ( I X c ) 又は式 ( I X d ) などのカチオン等が挙げられる。

## 【 0 0 8 4 】

50



10

[ 式 ( I X z ) 中、

$P^a$ 、 $P^b$  及び  $P^c$  は、互いに独立に、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 3 ~ 30 の脂環式炭化水素基あるいは炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表す。

20

$P^a$ 、 $P^b$  及び  $P^c$  のいずれかがアルキル基である場合、該アルキル基は、水酸基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基あるいは炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基で置換されていてもよく、

$P^a$ 、 $P^b$  及び  $P^c$  のいずれかが脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素である場合には、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基あるいは炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、グリシジルオキシ基あるいは炭素数 2 ~ 4 のアシル基で置換されていてもよい。

30

式 ( I X b ) 中、 $P^4$  及び  $P^5$  は、互いに独立に、水素原子、水酸基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基あるいは炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

【 0 0 8 5 】

式 ( I X c ) 中、

$P^6$  及び  $P^7$  は、互いに独立に、直鎖状又は分岐状炭素数 1 ~ 12 のアルキル基あるいは炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基を表すか、 $P^6$  と  $P^7$  とが一緒になって、炭素数 3 ~ 12 の環を形成してもよい。

$P^8$  は、水素原子を表し、 $P^9$  は、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表すか、 $P^8$  と  $P^9$  とが一緒になって、炭素数 3 ~ 12 の環を形成してもよい。

40

【 0 0 8 6 】

式 ( I X d ) 中、

$P^{10}$  ~  $P^{21}$  は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

E は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

m は、0 又は 1 を表す。]

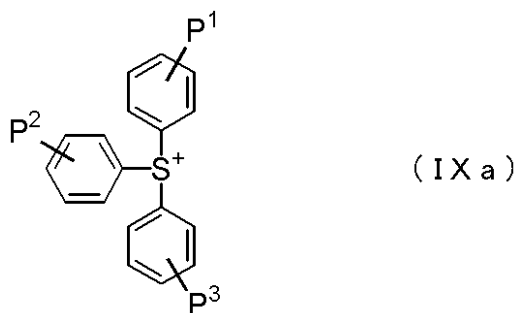
【 0 0 8 7 】

アルキル基、脂環式炭化水素基、アルコキシ基、環式炭化水素基、シクロアルキル基、環、芳香族炭化水素基等は、上記と同様である。

50

## 【 0 0 8 8 】

前記の式 ( I X z ) で表されるカチオンの中でも、例えば、式 ( I X a ) で表されるカチオン等が好ましい。



10

## 【 0 0 8 9 】

[ 式 ( I X a ) 中、 $P^1 \sim P^3$  は、互いに独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基あるいは炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、グリシジルオキシ基あるいは炭素数 2 ~ 4 のアシル基で置換されていてもよい。 ]

20

## 【 0 0 9 0 】

特に、脂環式炭化水素基として、アダマンチル骨格、イソボルニル骨格を含むものが適しており、好ましくは 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等が挙げられる。

## 【 0 0 9 1 】

式 ( I X a ) で表されるカチオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。



30

(IXe)

40

前記式（Ⅰ×b）で表されるカチオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

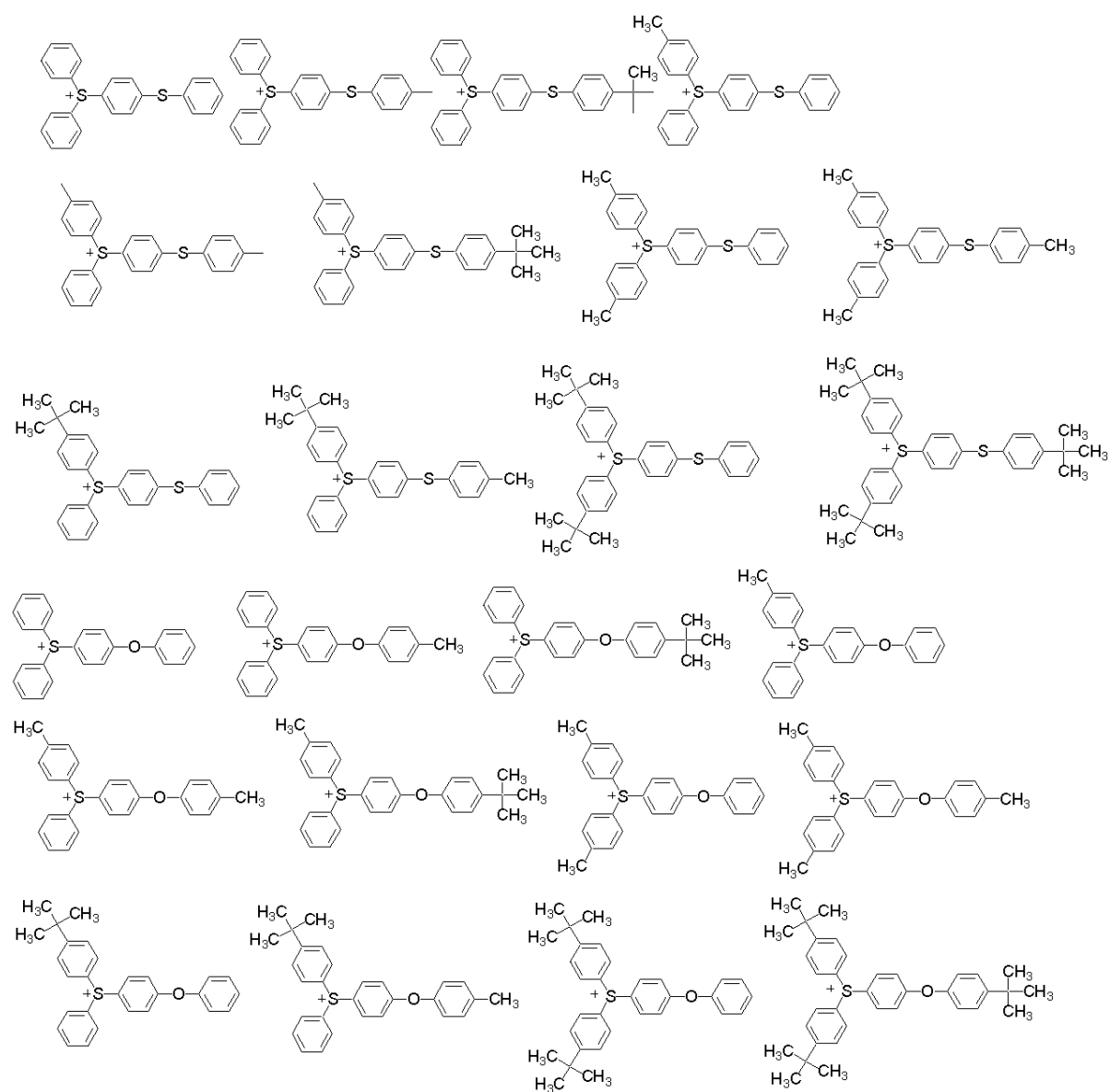




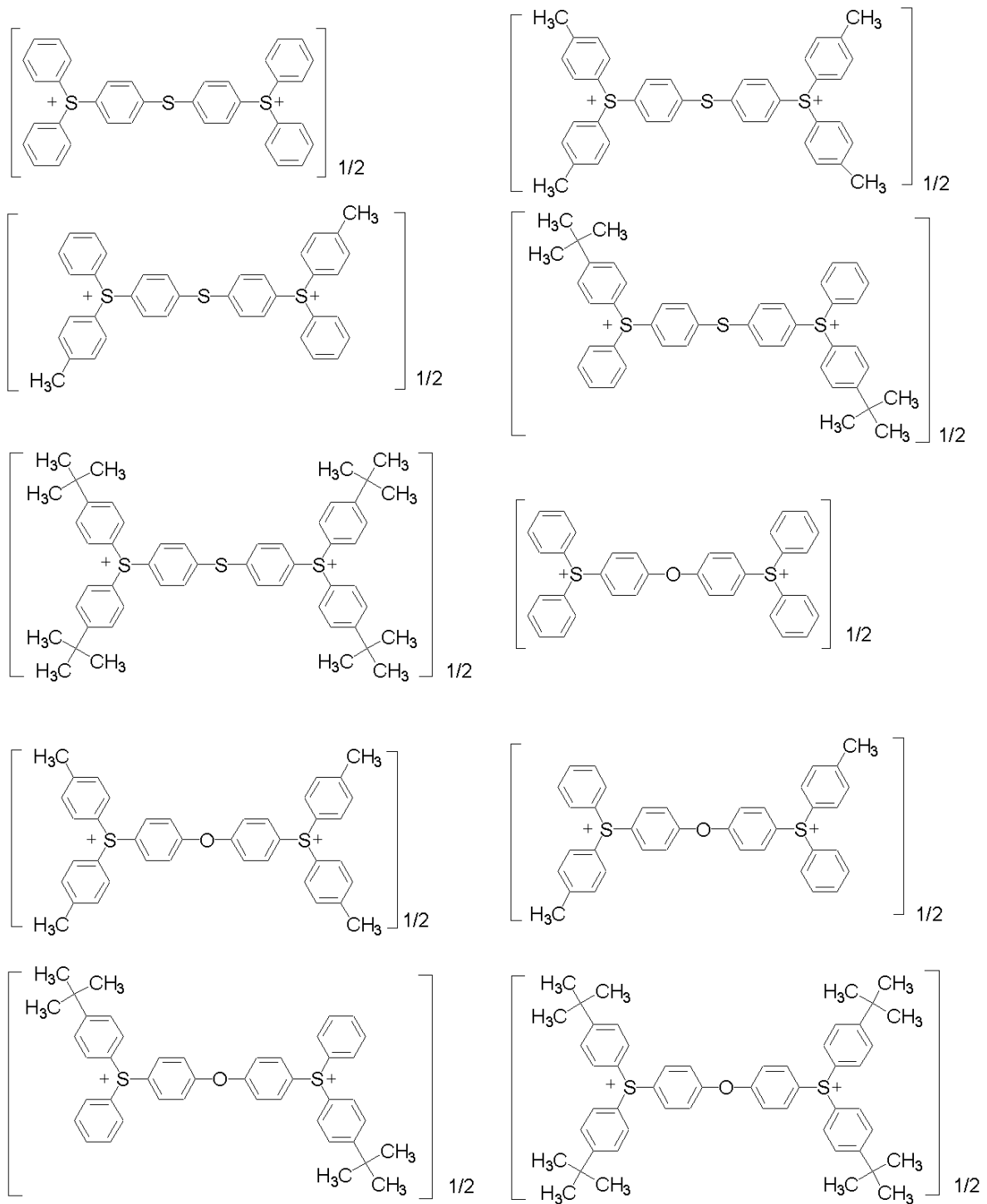
前記式 ( I X c ) で表されるカチオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。



前記式 ( I X d ) で表されるカチオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。



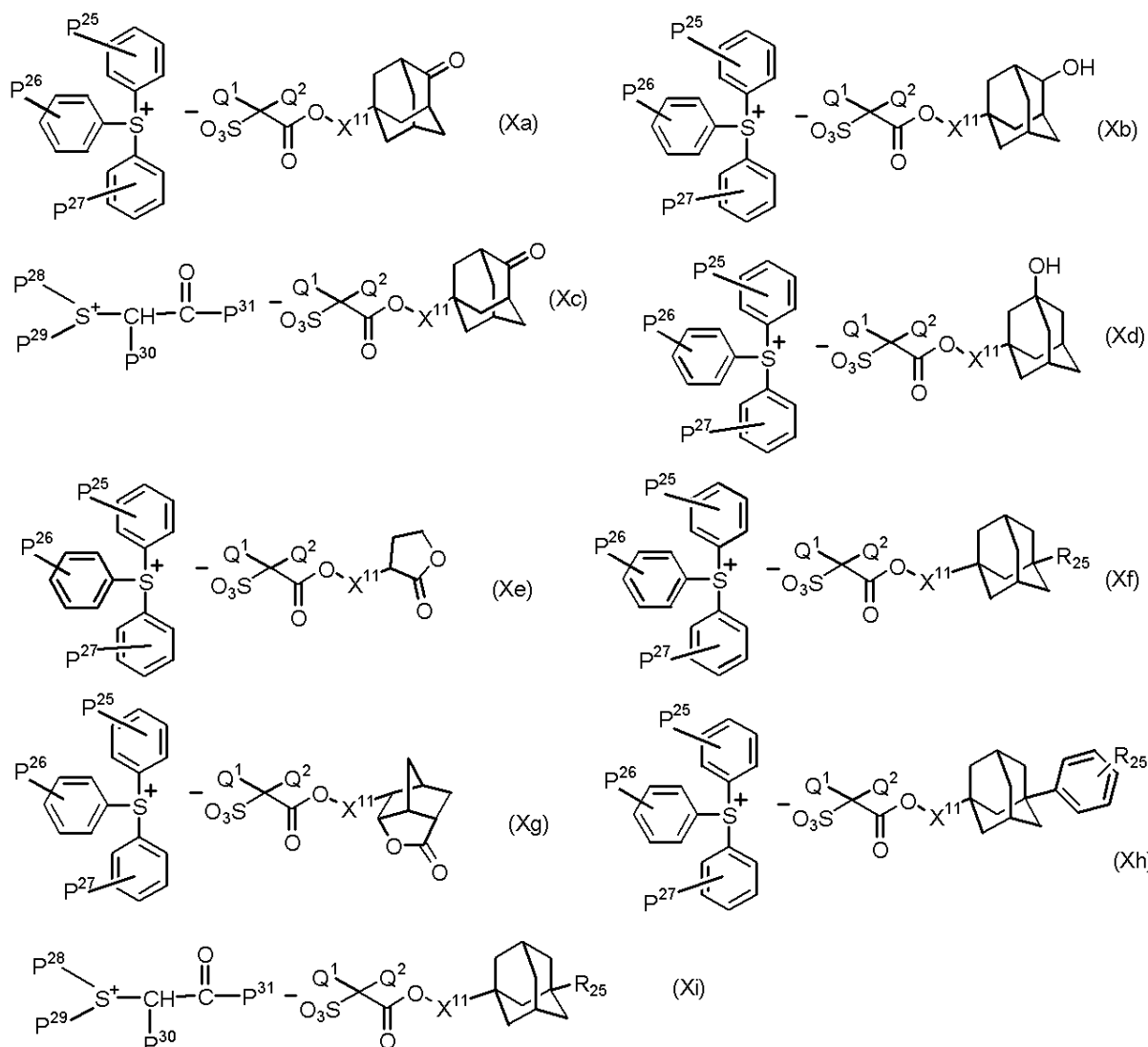
【 0 0 9 7 】



## 【 0 0 9 8 】

上述したアニオン及びカチオンは、任意に組合せることができる。

例えば、式(Ⅰ)で表される塩としては、式(Xa)～式(Xi)で表される化合物が挙げられる。



10

20

30

[ 式 ( X a ) ~ ( X i ) 中、

$P^{25}$ 、 $P^{26}$  及び  $P^{27}$  は、互いに独立に、水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素基を表す。

$P^{28}$  及び  $P^{29}$  は、互いに独立に、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素基を表すか、あるいは  $P^{28}$  と  $P^{29}$  とが一緒になって  $S^+$  を含んで炭素数 2 ~ 6 の環を形成してもよい。

$P^{30}$  は、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素基あるいは置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表すか、あるいは  $P^{30}$  と  $P^{31}$  とが一緒になって炭素数 3 ~ 12 の環を形成してもよい。ここで、該環に含まれるメチレン基は、任意に、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

40

$Q^1$  及び  $Q^2$  は、上記と同義である。

$X^{13}$  は、単結合またはメチレン基を表す。]

#### 【 0 0 9 9 】

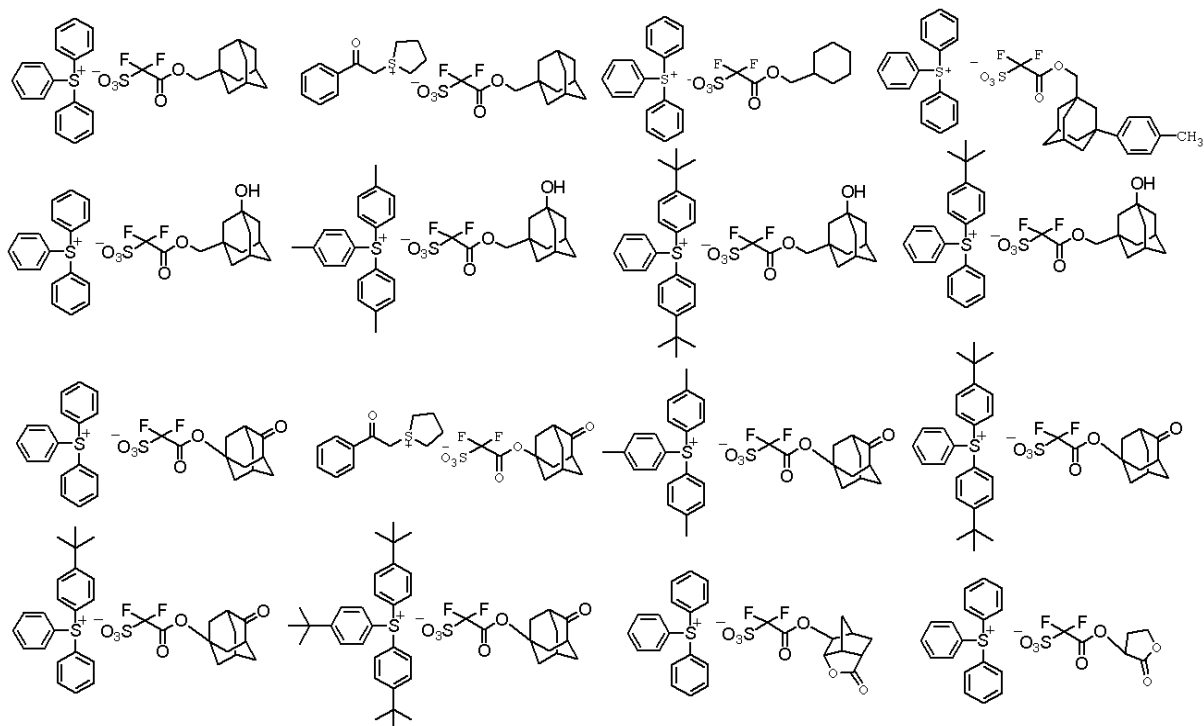
$P^{28}$  と  $P^{29}$  とが一緒になって形成する環としては、テトラヒドロチオフェニウム基などが挙げられる。

$P^{30}$  と  $P^{31}$  とが一緒になって形成する環としては、上述した式 ( W 1 3 ) ~ 式 ( W 1 5 ) の基などが挙げられる。

#### 【 0 1 0 0 】

上記の組合せのうち、以下の塩が好ましい。

50



10

## 【 0 1 0 1 】

20

式 ( I ) で表される酸発生剤は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

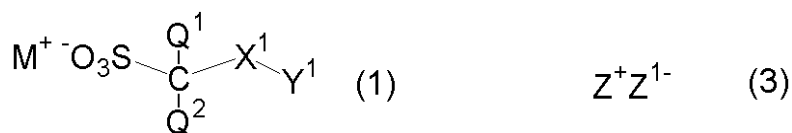
式 ( I ) で表される酸発生剤は、以下の製造方法によって形成することができる。なお、以下の酸発生剤の製造方法で示される式においては、特記しないかぎり、各置換基の定義は、上記したものと同じ意味を示す。

## 【 0 1 0 2 】

例えば、式 ( 1 ) で表される塩と、式 ( 3 ) で表されるオニウム塩とを、例えば、アセトニトリル、水、メタノール、クロロホルム、塩化メチレン又は非プロトン性溶媒等の不活性溶媒中にて、0 ~ 150 程度の温度範囲、好ましくは 0 ~ 100 程度の温度範囲で攪拌して反応させる方法などにより製造することができる。ここで、非プロトン性溶媒中とは、例えば、ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

30

## 【 0 1 0 3 】



[ 式中、 $M^+$  は、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  又は  $Ag^+$  を表す。

$Z^{1-}$  は、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $PF_6^-$  又は  $ClO_4^-$  を表す。 ]

## 【 0 1 0 4 】

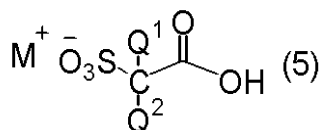
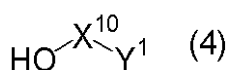
40

式 ( 3 ) のオニウム塩の使用量は、通常、式 ( 1 ) で表される塩 1 モルに対して、0 . 5 ~ 2 モル程度である。該塩は再結晶で取り出してもよいし、水洗して精製してもよい。

## 【 0 1 0 5 】

式 ( 1 ) で表される塩のうち、前記式 ( I A ) で表されるアニオンを有する塩は、例えば、先ず、式 ( 4 ) で表されるアルコールと、式 ( 5 ) で表されるカルボン酸とをエステル化反応させて得ることができる。

## 【 0 1 0 6 】

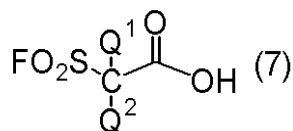
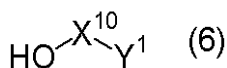


## 【 0 1 0 7 】

エステル化反応における式(5)で表されるカルボン酸の使用量は、通常、式(4)で表されるアルコール1モルに対して、0.2～3モル程度、好ましくは0.5～2モル程度である。エステル化反応における酸触媒の使用量は、触媒量でも溶媒に相当する量でもよく、通常、0.001～5モル程度である。

## 【 0 1 0 8 】

また、式(1)で表される塩のうち、前記式(IA)で表されるアニオンを有する塩は、例えば、式(6)で表されるアルコールと式(7)で表されるカルボン酸とをエステル化反応した後、MOHで加水分解するなどによっても製造することができる。



## 【 0 1 0 9 】

MOHで表されるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどが挙げられ、好ましくは水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムが挙げられる。

## 【 0 1 1 0 】

前記エステル化反応は、通常、上記と同様の非プロトン性溶媒中にて、20～200程度の温度範囲、好ましくは、50～150程度の温度範囲で攪拌して行えばよい。

エステル化反応は、通常、酸触媒としてp-トルエンスルホン酸などの有機酸及び/又は硫酸等の無機酸を添加してもよい。

さらに、前記のエステル化反応においては、脱水剤を添加してもよい。

脱水剤として、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-アルキル-2-ハロピリジニウム塩、1,1-カルボニルジイミダゾール、ビス(2-オキソ-3-オキサゾリジニル)ホスフィン酸塩化物、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、ジ-2-ピリジル炭酸塩、ジ-2-ピリジルチオノ炭酸塩、4-(ジメチルアミノ)ピリジン存在下での6-メチル-2-ニトロ安息香酸無水物等が挙げられる。

酸触媒を用いたエステル化反応は、ディーンスターク装置を用いるなどして、脱水しながら実施すると、反応時間が短縮化される傾向があることから好ましい。

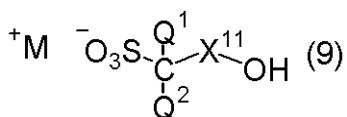
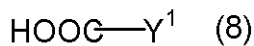
## 【 0 1 1 1 】

式(IA)で表されるアニオンを有する塩の製造方法は、式(IB)で表されるアニオンを有する塩の製造においても、同様に適用できる。

## 【 0 1 1 2 】

さらに、式(1)で表される塩のうち、式(IC)で表されるアニオンを有する塩は、例えば、先ず、式(8)で表されるカルボン酸と、式(9)で表されるアルコールとをエステル化反応させて得ることができる。

## 【 0 1 1 3 】



## 【 0 1 1 4 】

エステル化反応における式(9)で表されるアルコールの使用量としては、式(8)で表されるカルボン酸1モルに対して、0.5～3モル程度、好ましくは1～2モル程度である。エステル化反応における酸触媒は式(8)で表されるカルボン酸1モルに対して、

10

20

30

40

50

触媒量でも溶媒に相当する量でもよく、通常、0.001～5モル程度である。エステル化反応における脱水剤は式(8)で表されるカルボン酸1モルに対して、0.5～5モル程度、好ましくは1～3モル程度である。

【0115】

式(8)で表されるカルボン酸と式(9)で表されるアルコールとのエステル化反応は、式(8)で表されるカルボン酸を対応する酸ハライドに変換して、式(9)で表されるアルコールと反応させることにより行うこともできる。

【0116】

酸ハライドに変換する試薬としては、塩化チオニル、臭化チオニル、三塩化リン、五塩化リン、三臭化リン等が挙げられる。酸ハライド化反応に用いられる溶媒としては、上記と同様の非プロトン性溶媒が挙げられる。反応は、20～200程度の温度範囲、好ましくは、50～150程度の温度範囲で、攪拌して行えばよい。

前記の反応において、触媒として、アミン化合物を添加することも可能である。

【0117】

得られた酸ハライドを、式(9)で表されるアルコールと不活性溶媒(例えば、非プロトン性溶媒等)中で反応させることにより、式(IC)で表されるアニオンを有する塩を得ることができる。反応は、20～200程度の温度範囲、さらに50～150程度の温度範囲で行うことが好ましい。また、脱酸剤を用いることが適している。

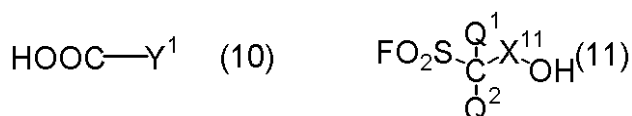
脱酸剤としては、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基あるいは水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。

用いる塩基の量は、酸ハライド1モルに対して、溶媒に相当する量でもよく、通常、0.001～5モル程度で、好ましくは1～3モル程度である。

【0118】

前記(IC)で表されるアニオンを有する塩の製造方法としては、式(10)で表されるカルボン酸と式(11)で表されるアルコールとをエステル化反応した後、MOHで表されるアルカリ金属水酸化物で加水分解して塩を得る方法もある。M<sup>+</sup>は、上記と同じ意味を表す。

【0119】



【0120】

式(10)で表されるカルボン酸と式(11)で表されるアルコールとのエステル化反応は、通常、上記と同様の非プロトン性溶媒中にて、20～200程度の温度範囲、好ましくは、50～150程度の温度範囲で攪拌して行えばよい。

エステル化反応においては、通常、上記と同様の酸触媒が添加される。

さらに、このエステル化反応では、上述したように脱水剤を添加してもよい。

【0121】

式(ID)で表されるアニオンを有する塩の製造方法としては、例えば、先ず、式(12)で表されるアルコールと式(13)で表されるアルコールとを脱水縮合させる方法などが挙げられる。

【0122】

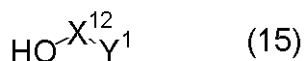
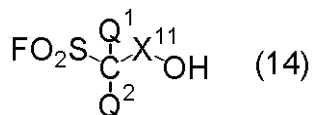


【0123】

また、式(ID)で表されるアニオンを有する塩の製造方法としては、式(14)で表されるアルコールと式(15)で表されるアルコールとを反応させた後、MOHで表され

るアルカリ金属水酸化物で脱水縮合させる方法もある。

【 0 1 2 4 】



【 0 1 2 5 】

式 ( 1 4 ) で表されるアルコールと式 ( 1 5 ) で表されるアルコールとの反応は、通常、非プロトン性溶媒中にて、20 ~ 200 程度の温度範囲、好ましくは、50 ~ 150 程度の温度範囲で攪拌して行えばよい。

前記反応においては、通常は、酸触媒が用いられる。

さらに、前記反応においては、上述した脱水剤を添加してもよい。

酸触媒を用いた反応は、ディーンスターク装置を用いるなどして、脱水しながら実施すると、反応時間が短縮化される傾向があることから好ましい。

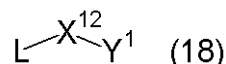
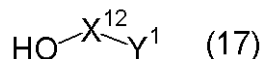
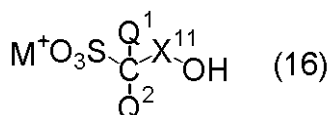
【 0 1 2 6 】

前記反応における式 ( 1 4 ) で表されるアルコールの使用量としては、式 ( 1 5 ) で表されるアルコール 1 モルに対して、0.5 ~ 3 モル程度、好ましくは 1 ~ 2 モル程度である。エーテル化反応における酸触媒は、式 ( 1 5 ) で表されるアルコール 1 モルに対して、触媒量でも溶媒に相当する量でもよく、通常、0.001 ~ 5 モル程度である。エーテル化反応における脱水剤は式 ( 1 5 ) で表されるアルコール 1 モルに対して、0.5 ~ 5

【 0 1 2 7 】

式 ( 1 6 ) で表されるアルコールと式 ( 1 7 ) で表されるアルコールとの反応は、式 ( 1 7 ) で表されるアルコールを式 ( 1 8 ) で表される化合物に変換して、得られた式 ( 1 8 ) で表される化合物と式 ( 1 6 ) で表されるアルコールとを反応させることにより行うこともできる。

【 0 1 2 8 】



[ 式中、L は、塩素、臭素、ヨウ素、メシルオキシ基、トシルオキシ基又はトリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す。 ]

【 0 1 2 9 】

式 ( 1 7 ) で表されるアルコールを式 ( 1 8 ) で表される化合物に変換させるには、例えば、塩化チオニル、臭化チオニル、三塩化リン、五塩化リン、三臭化リン、メシルクロリド、トシルクロリド、トリフルオロメタンスルホン酸無水物等を、式 ( 1 7 ) で表されるアルコールと反応させることが行われる。

前記の反応は、上述した不活性溶媒中で行われる。また前記の反応は、-70 ~ 200 程度の温度範囲、好ましくは、-50 ~ 150 程度の温度範囲で攪拌して行われる。

また、上述したような脱酸剤を用いることが適している。

用いる塩基の量は、式 ( 1 7 ) で表されるアルコール 1 モルに対して、溶媒に相当する量でもよく、通常、0.001 ~ 5 モル程度で、好ましくは 1 ~ 3 モル程度である。

【 0 1 3 0 】

得られた式 ( 1 8 ) で表される化合物を、式 ( 1 6 ) で表されるアルコールと不活性溶媒中で反応させることにより、式 ( I D ) で表されるアニオンを有する塩を得ることができる。反応は、20 ~ 200 程度の温度範囲、好ましくは、50 ~ 150 程度の温度範囲で行われる。

前記の反応は、脱酸剤を用いることが適している。

脱酸剤を用いる場合、その量は、式 ( 1 8 ) で表される化合物 1 モルに対して、溶媒に

10

20

30

40

50



相当する量でもよく、通常、0.001～5モル程度で、好ましくは1～3モル程度である。

【0131】

なお、式(I)で表される酸発生剤における、カチオンの製造方法は、当該分野で公知のいずれかの方法を利用して製造することができる。

【0132】

本発明のレジスト組成物における樹脂は、例えば、酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であることが適している。

【0133】

酸に不安定な基としては、酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子であるアルキルエステルを有する基、脂環式エステルなどのカルボン酸エステルを有する基、酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子であるラクトン環を有する基などが挙げられる。

ここで、4級炭素原子とは、水素原子以外の置換基と結合して水素とは結合していない炭素原子を意味し、酸に不安定な基としては、エーテル結合の酸素原子に隣接する炭素原子が3つの炭素原子と結合した4級炭素原子であることが好ましい。

【0134】

酸に不安定な基の1種であるカルボン酸エステルを有する基を-COORのRエステルとして例示すると、(-COO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をtert-ブチルエステルという形式で称する。)、tert-ブチルエステルに代表される酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子であるアルキルエステル；メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルなどのアセタール型エステル；イソボルニルエステル及び1-アルキルシクロアルキルエステル、2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルなどの酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子である脂環式エステルなどが挙げられる。

【0135】

このようなカルボン酸エステルを有する基としては、(メタ)アクリル酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルを有する基が挙げられる。

【0136】

樹脂は、酸に不安定な基とオレフィン性二重結合とを有するモノマーを付加重合して製造することができる。

かかるモノマーとしては、酸に不安定な基として、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル基などのような脂環式構造などの嵩高い基を含むモノマーが、得られるレジストの解像度が優れる傾向があることから好ましい。

【0137】

具体的な嵩高い基を含むモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、-クロロアクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、-クロロアクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。

【0138】

とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、-クロロアクリル酸

10

20

30

40

50

2 - アルキル - 2 - アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、得られるレジストの解像度が優れる傾向があることから好ましい。

【0139】

具体的には、(メタ)アクリル酸2 - アルキル - 2 - アダマンチルとしては、例えば、アクリル酸2 - メチル - 2 - アダマンチル、メタクリル酸2 - メチル - 2 - アダマンチル、アクリル酸2 - エチル - 2 - アダマンチル、メタクリル酸2 - エチル - 2 - アダマンチル、アクリル酸2 - n - ブチル - 2 - アダマンチルなどが挙げられる。 - クロロアクリル酸2 - アルキル - 2 - アダマンチルとしては、例えば、 - クロロアクリル酸2 - メチル - 2 - アダマンチル、 - クロロアクリル酸2 - エチル - 2 - アダマンチルなどが挙げられる。

10

【0140】

これらの中でも(メタ)アクリル酸2 - エチル - 2 - アダマンチル又は(メタ)アクリル酸2 - イソプロピル - 2 - アダマンチルを用いた場合、得られるレジストの感度が優れ、耐熱性にも優れる傾向があることから好ましい。

【0141】

(メタ)アクリル酸2 - アルキル - 2 - アダマンチルは、通常、2 - アルキル - 2 - アダマンタノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0142】

樹脂は、酸に安定なモノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。ここで、酸に安定なモノマーに由来する構造とは、本発明の酸発生剤によって開裂しない構造を意味する。

20

具体的には、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーに由来する繰り返し単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物に由来する繰り返し単位、2 - ノルボルネンに由来する繰り返し単位、(メタ)アクリロニトリルに由来する繰り返し単位、酸素原子に隣接する炭素原子が2級炭素原子または3級炭素原子のアルキルエステル、1 - アダマンチルエステルである(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰り返し単位、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に由来する繰り返し単位、ラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ - - ブチロラクトンに由来する繰り返し単位などを挙げることができる。なお、1 - アダマンチルエステルは、酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子であるが、酸に安定な基であり、1 - アダマンチルエステルには水酸基などが結合していてもよい。

30

【0143】

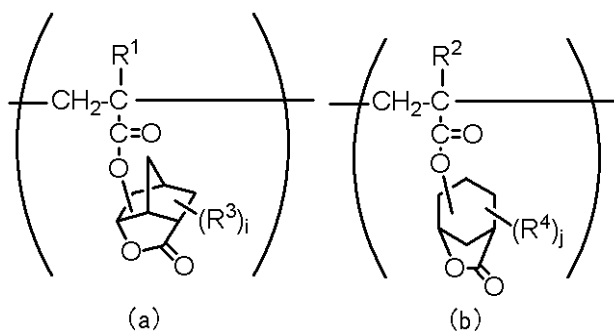
具体的な酸に安定なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸3, 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチル、 - (メタ)アクリロイロキシ - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイロキシ - - ブチロラクトン、式(a)で示される繰り返し単位を与えるモノマー、式(b)で示される繰り返し単位を与えるモノマー、ヒドロキシスチレン、ノルボルネンなどの分子内にオレフィン性二重結合を有する脂環式化合物、無水マレイン酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸などが例示される。

40

【0144】

なかでも、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に由来する繰り返し単位、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルに由来する繰り返し単位、(メタ)アクリル酸3, 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチルに由来する繰り返し単位、式(a)で示される繰り返し単位、式(b)で示される繰り返し単位のいずれかを含む樹脂から得られるレジストは、基板への接着性及びレジストの解像性が向上する傾向にあることから好ましい。

【0145】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、 $R^3$ 及び $R^4$ は、互いに独立に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表し、 $i$ 及び $j$ は、1～3の整数を表す。 $i$ が2または3のときには、 $R^3$ は互いに異なる基であってもよく、 $j$ が2または3のときには、 $R^4$ は互いに異なる基であってもよい。)

#### 【0146】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルなどのモノマーは、市販されている。例えば、対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。

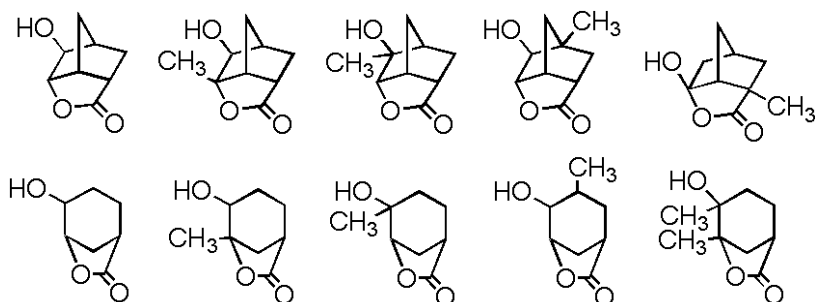
#### 【0147】

また、(メタ)アクリロイロキシ- -ブチロラクトンなどのモノマーは、ラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい - もしくは - プロモ- - ブチロラクトンにアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させるか、又はラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい - もしくは - ヒドロキシ- - ブチロラクトンにアクリル酸ハライドもしくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。

#### 【0148】

式(a)、式(b)で示される繰り返し単位を与えるモノマーは、例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば、対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造することができる(例えば、特開2000-26446号公報参照)。

#### 【0149】



#### 【0150】

ここで、(メタ)アクリロイロキシ- -ブチロラクトンとしては、例えば、 - アクリロイロキシ- - ブチロラクトン、 - メタクリロイロキシ- - ブチロラクトン、 - アクリロイロキシ- , - ジメチル- - ブチロラクトン、 - メタクリロイロキシ- , - ジメチル- - ブチロラクトン、 - アクリロイロキシ- - メチル- - ブチロラクトン、 - メタクリロイロキシ- - メチル- - ブチロラクトン、 - アクリロイロキシ- - ブチロラクトン、 - メタクリロイロキシ- - ブチロラクトン、 - メタクリロイロキシ- - メチル- - ブチロラクトンなどが挙げられる。

#### 【0151】

KrFエキシマレーザ露光、EUV露光の場合は、樹脂の繰り返し単位として、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に由来する繰り返し単位を用いても

10

20

30

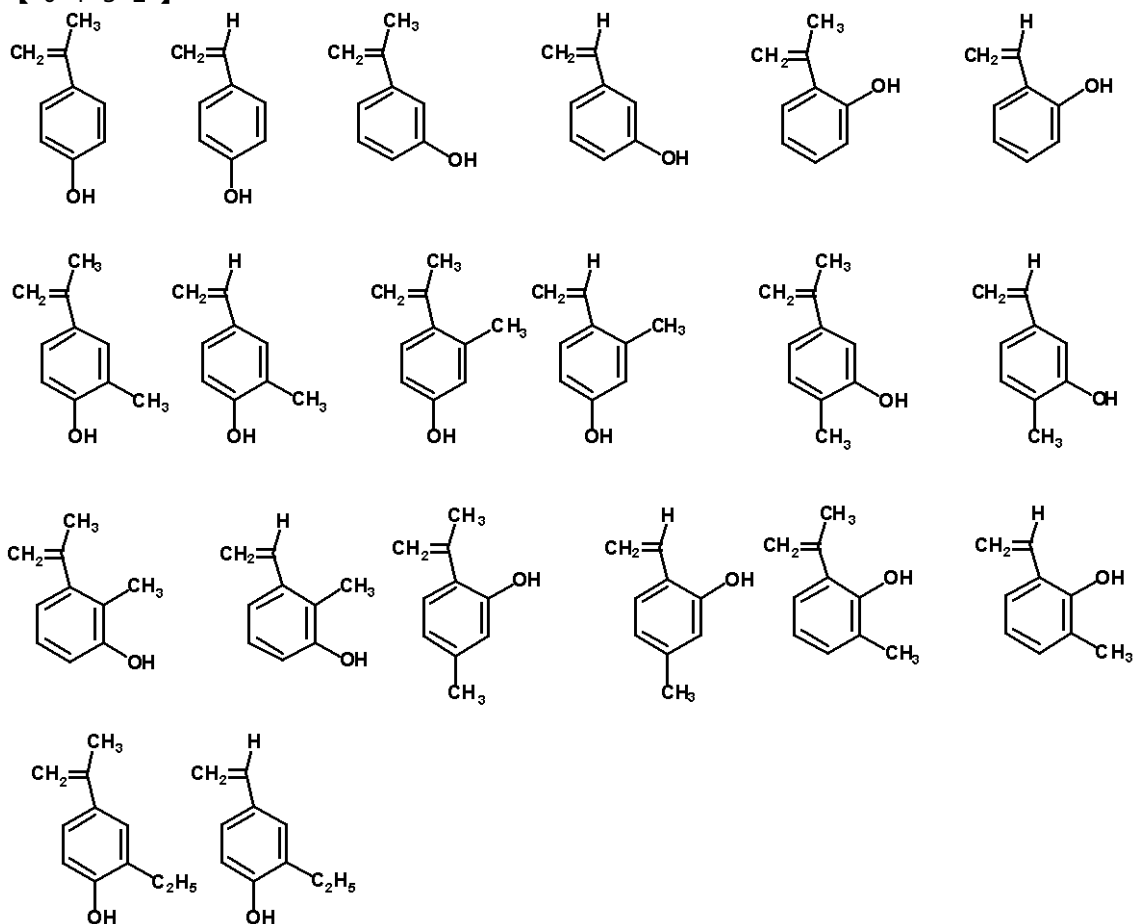
40

50

十分な透過率を得ることができる。このような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。

スチレン系モノマーに由来する繰り返し単位を与えるモノマーとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

【 0 1 5 2 】



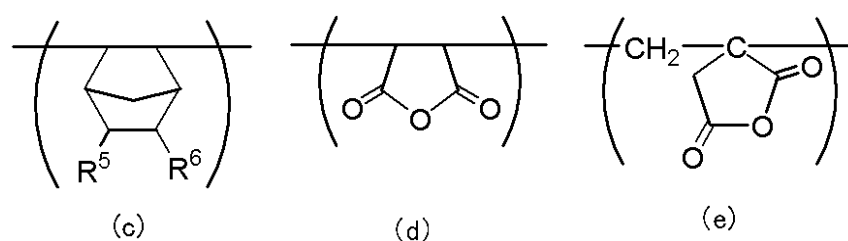
【 0 1 5 3 】

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 - - メチルスチレンが特に好ましい。

【 0 1 5 4 】

また、2 - ノルボルネンに由来する繰り返し単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環式骨格を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2 - ノルボルネンに由来する繰り返し単位は、例えば対応する2 - ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、ノルボルネン構造の二重結合が開いて形成されるものは式（c）で表すことができ、無水マレイン酸無水物及び無水イタコン酸無水物の二重結合が開いて形成されるものはそれぞれ式（d）及び式（e）で表すことができる。

【 0 1 5 5 】



10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 6 】

ここで、式 ( c ) 中の  $R^5$  及び  $R^6$  は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、カルボキシ基、シアノ基もしくは  $-COO U$  (  $U$  はアルコール残基である ) を表すか、あるいは、 $R^5$  及び  $R^6$  が結合して、 $-C(=O)OC(=O)-$  で示されるカルボン酸無水物残基を表す。

$R^5$  及び  $R^6$  が基  $-COO U$  である場合は、カルボキシ基がエステル基となったものであり、 $U$  に相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 程度のアルキル基、2 - オキソオキソラン - 3 - 又は - 4 - イル基などを挙げることができる。ここで、該アルキル基は、水酸基や脂環式炭化水素残基などが置換基として結合していてもよい。

$R^5$  及び  $R^6$  がアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、水酸基が結合したアルキル基の具体例としては、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。

## 【 0 1 5 7 】

このように、酸に安定な繰り返し単位を与えるモノマーである、式 ( c ) で示されるノルボルネン構造の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

- 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。

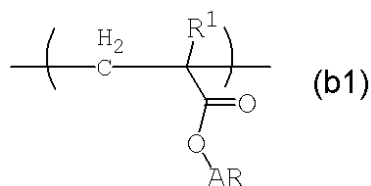
## 【 0 1 5 8 】

なお、式 ( c ) 中の  $R^5$  及び  $R^6$  の  $-COO U$  の  $U$  が、酸素原子に隣接する炭素原子が 4 級炭素原子である脂環式エステルなどの酸に不安定な基であれば、ノルボルネン構造を有するといえども、酸に不安定な基を有する繰り返し単位である。ノルボルネン構造と酸に不安定な基を含むモノマーとしては、例えば、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 - *t* - 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例示される。

## 【 0 1 5 9 】

さらに、酸に安定な基として、式 ( b 1 ) で表される繰り返し単位及びフッ素原子を含む繰り返し単位を含有していてもよい。

## 【 0 1 6 0 】



[ 式 ( b 1 ) 中、

$R^1$  は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

$AR$  は、炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子の少なくとも 1 個以上がフッ素原子に置換されている。該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又は  $-N(R^c)-$  で置換されていてもよ

10

20

30

40

50

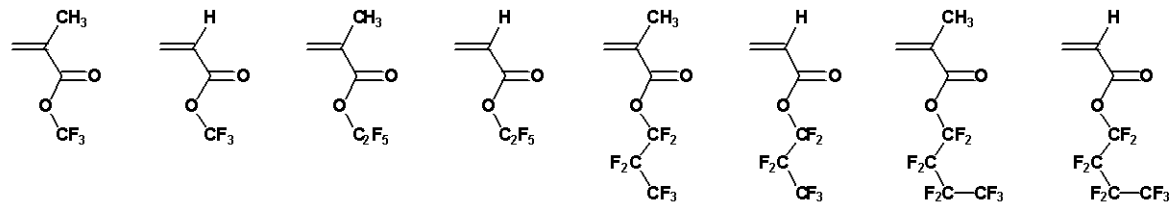
く、該炭化水素基に含まれる水素原子は、水酸基あるいは直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 6 の脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい。

R<sup>c</sup> は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。]

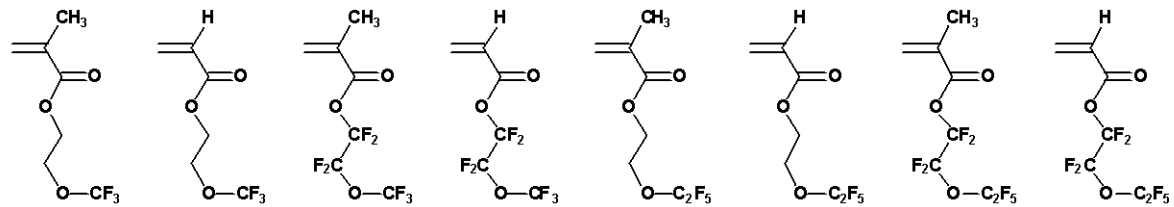
【 0 1 6 1 】

式 (b 1) で表される繰り返し単位を与えるモノマーとしては、具体的には、以下のモノマーを挙げることができる。

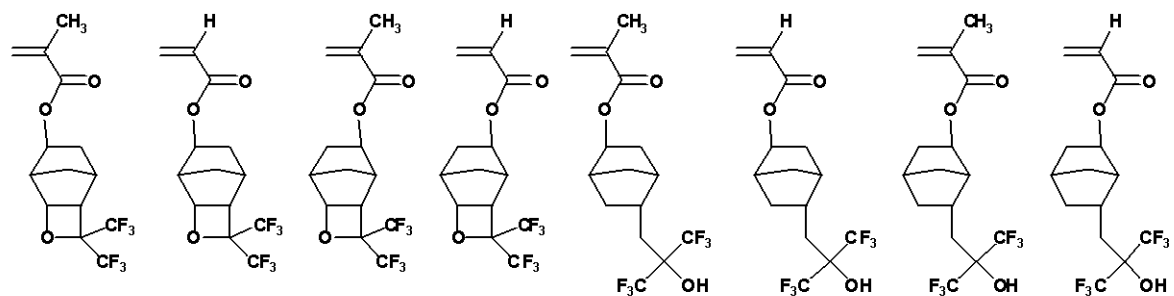
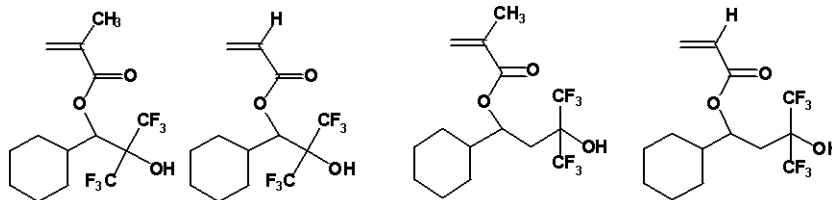
【 0 1 6 2 】



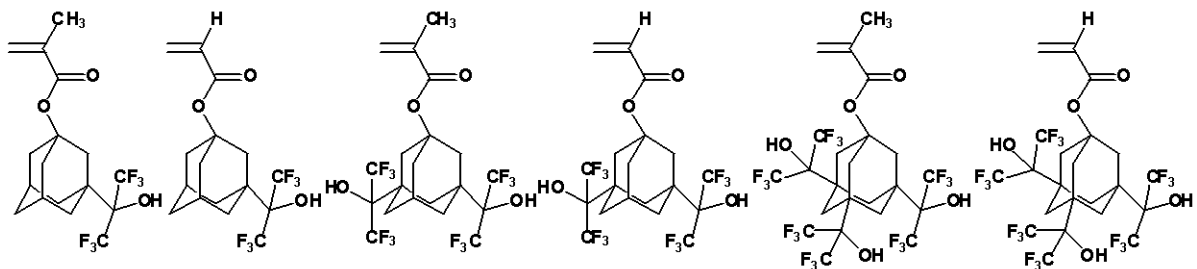
10



20

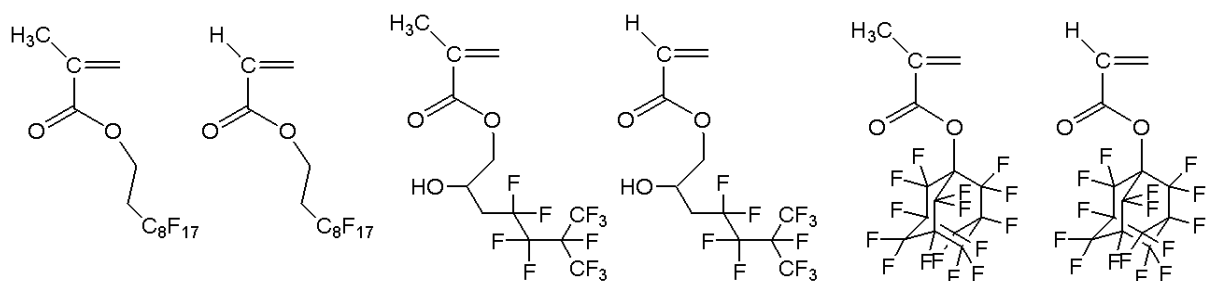


30



40

【 0 1 6 3 】



## 【 0 1 6 4 】

樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類、酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、通常、樹脂における酸に不安定な基を有するモノマーに由来する繰り返し単位の含有量を 10 ～ 80 モル%の範囲に調整する。

10

## 【 0 1 6 5 】

酸に不安定な基を有するモノマーに由来する繰り返し単位として、特に、メタクリル酸 2 - アルキル - 2 - アダマンチル、アクリル酸 2 - アルキル - 2 - アダマンチルメタクリル酸 1 - ( 1 - アダマンチル ) - 1 - アルキルアルキル、アクリル酸 2 - アルキル - 2 - アダマンチルメタアクリル酸 1 - ( 1 - アダマンチル ) - 1 - アルキルアルキルに由来する繰り返し単位を含む場合は、該繰り返し単位が樹脂を構成する全繰り返し単位のうち 15 モル%以上となると、樹脂が脂環基を有するために頑丈な構造となり、与えるレジストのドライエッチング耐性の面で有利である。

20

## 【 0 1 6 6 】

分子内にオレフィン性二重結合を有する脂環式化合物及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物をモノマーとする場合には、これらは付加重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

## 【 0 1 6 7 】

用いられるモノマーとしてはオレフィン性二重結合が同じでも酸に不安定な基が異なるモノマーを併用してもよいし、酸に不安定な基が同じでもオレフィン性二重結合が異なるモノマーを併用してもよいし、酸に不安定な基とオレフィン性二重結合との組合せが異なるモノマーを併用してもよい。

## 【 0 1 6 8 】

樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 2,500 以上 100,000 以下であり、より好ましくは 2,700 以上 50,000 以下であり、さらに好ましくは 3,000 以上 40,000 以下である。

30

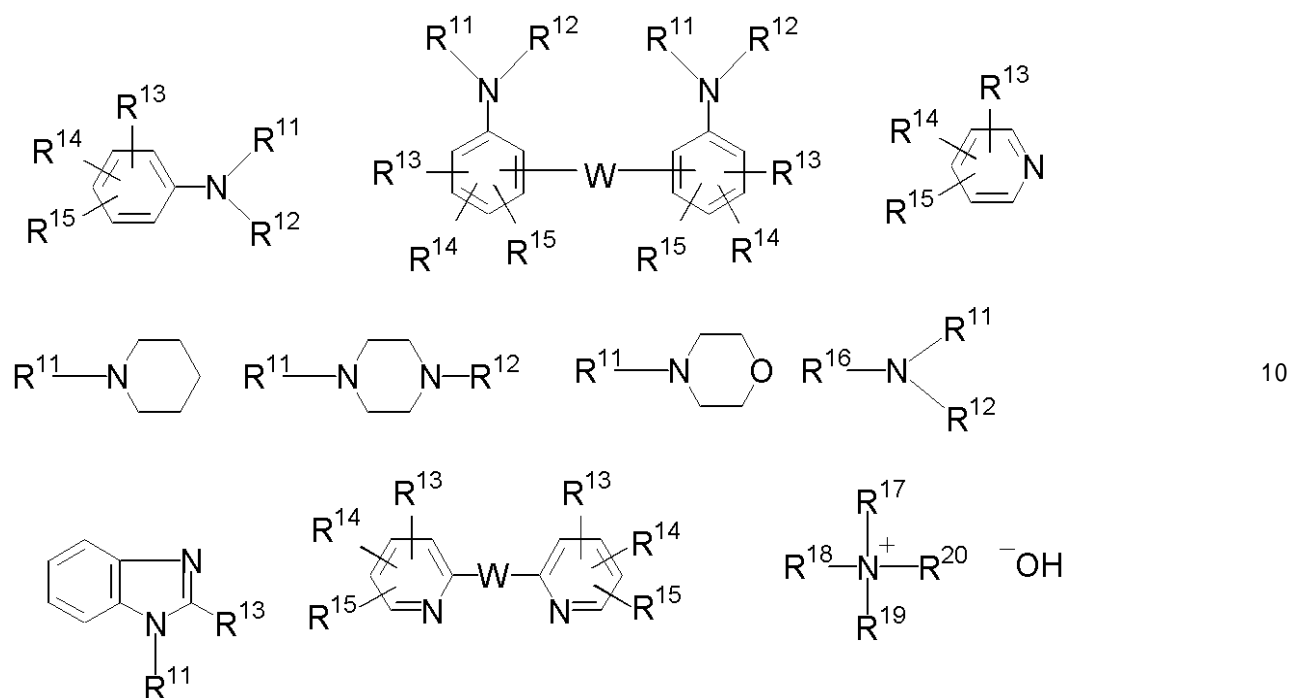
## 【 0 1 6 9 】

酸発生剤、樹脂及び界面活性剤を含有するレジスト組成物には、塩基性化合物、好ましくは、塩基性含窒素有機化合物、より好ましくはアミン又はアンモニウム塩を含有させる。塩基性化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良することができる。

## 【 0 1 7 0 】

クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

40



## 【 0 1 7 1 】

式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有する。更に、該アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、又は1～6個の炭素数を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に1～4個の炭素数を有するアルキル基で置換されていてもよい。

## 【 0 1 7 2 】

$R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有し、該アルコキシ基は、好ましくは1～6個の炭素原子を有する。又は、 $R^{13}$ と $R^{14}$ とが結合して芳香環を形成していてもよい。

さらに、該アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、又は1～6個程度の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

## 【 0 1 7 3 】

$R^{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はニトロ基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有し、該アルコキシ基は、好ましくは1～6個の炭素原子を有する。

さらに、該アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、又は1～6個程度の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

## 【 0 1 7 4 】

$R^{16}$ は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子



を有する。さらに該アルキル基又はシクロアルキル基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

# 【0175】

R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有する。さらに、該アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

# 【0176】

Wは、アルキレン基、カルボニル基、イミノ基、スルフィド基又はジスルフィド基を表す。該アルキレン基は、好ましくは2～6程度の炭素原子を有する。

また、R<sup>11</sup>～R<sup>20</sup>において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

# 【0177】

このような化合物として、具体的には、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、アニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジイソプロピルアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、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、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、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、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、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、メチルジベンチルアミン、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、エチルジベンチルアミン、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、トリエイソプロパノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ピピリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、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-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジルオキシ)エタン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルジスルフィド、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2, 2'-ジピコリルアミン、3, 3'-ジピコリルアミン、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-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、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、(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)などを挙げることができる。なかでも、ジイソプロピルアニリンが好ましい。

# 【0178】

さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

## 【0179】

本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80～99.9質量%程度、酸発生剤を0.1～20質量%程度の範囲で含有することが好ましい。

また、化学増幅型レジスト組成物としてクエンチャーである塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1質量%程度の範囲で含有するのが好ましい。

特に、本発明のレジスト組成物では、上述したように酸発生剤及び／又は樹脂及び／又は界面活性剤にフッ素原子を含有しているものが好ましく、その場合には、レジスト組成物に対して、0.50質量%以下、特に、0.05～0.45質量%程度の質量分率で含有されていることが適している。

10

レジスト組成物としては、さらに、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有してもよい。

## 【0180】

本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハなどの基体上に、スピニングなどの通常工業的に用いられている方法によって塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で通常工業的に用いられている溶剤が使用できる。

## 【0181】

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、プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類、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、 $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

20

## 【0182】

本発明のパターン形成方法は、

- (1) 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、
- (2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
- (5) 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。

30

## 【0183】

レジスト組成物の基体上への塗布は、スピニングなど、通常、用いられる装置によって行うことができる。

## 【0184】

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～ $1.0 \times 10^{-5}$  Pa 程度が例示される。

40

## 【0185】

得られた組成物層は、露光機を用いて露光する。この露光は、液浸露光機を用いて行ってもよい。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また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。

## 【0186】

50

露光後の組成物層は、通常、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。

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。

#### 【実施例】

##### 【0187】

10

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例及び比較例中、含有量及び使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり質量基準である。

重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲ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、カラムはTSKgel Multipore HXL-M3本、溶媒はテトラヒドロフラン)により求めた値である。

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

20

##### 【0188】

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

溶離液: テトラヒドロフラン

流量: 1.0mL/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)

##### 【0189】

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。

30

##### 【0190】

合成例1: 酸発生剤(A1)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部及びイオン交換水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。これを100で3時間還流し、冷却し、これを濃塩酸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%)及び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時間攪拌して混合物を得た。

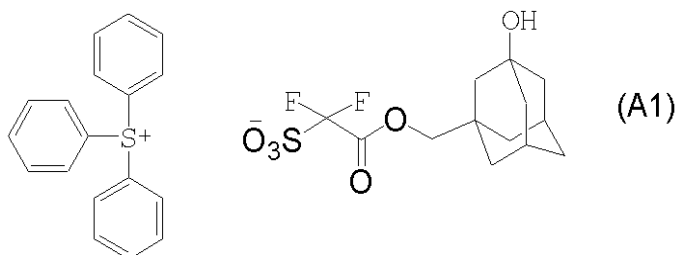
40

一方、3-ヒドロキシアダマンチルメタノール1.1部及び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時間攪拌して溶液を調製した。この溶液に、前記の混合物を添加した。得られた混合物を15時間攪拌し、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・ナトリウム塩を含む溶液をそのまま次の反応に用いた。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・ナトリウム塩を含む溶液に、クロロホルム17.2部及び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時間攪拌し、分液して有機層を回収した。次いで、残った水層をクロロホルム6.5部で抽出することにより有機層を回収した。前記の各有機層を合せ、イオン交換水で洗浄し

50

た。その後、得られた有機層を濃縮した。濃縮物に *tert*-ブチルメチルエーテル 5.0 部を添加し、攪拌し、濾過することにより白色固体としてトリフェニルスルホニウム 1 - ( ( 3 - ヒドロキシアダマンチル ) メトキシカルボニル ) ジフルオロメタンスルホネート ( A 1 ) 0.2 部 ( 純度 100% ) を得た。酸発生剤 ( A 1 ) 中のフッ素濃度は 6.30 質量%であった。

【 0 1 9 1 】



10

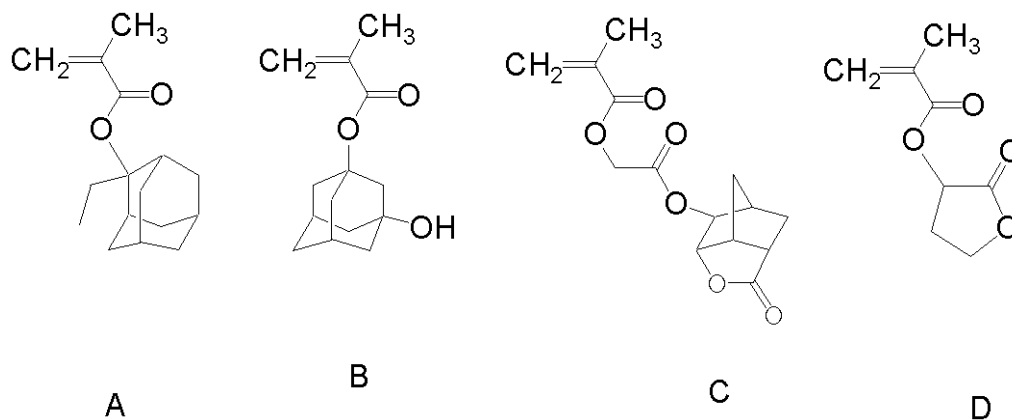
【 0 1 9 2 】

合成例 2 : 樹脂 ( B 1 ) の合成

モノマー A、モノマー B、モノマー C 及びモノマー D を、モル比 35 : 15 : 20 : 30 の割合で仕込み、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 mol% と 3 mol% との割合で添加し、これを 77 ° で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒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  $8.1 \times 10^3$  である共重合体を収率 78% で得た。得られた共重合体は、次式の各モノマーに由来する構造単位を有するものであり、これを樹脂 B 1 とした。

20

【 0 1 9 3 】



30

【 0 1 9 4 】

実施例 1 ~ 11

表 1 に示す各成分を混合して溶解し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

40

【 0 1 9 5 】

【表 1】

| 実施例 | 樹脂     | 酸発生剤     | 界面活性剤          | 塩基性化合物    | PB/PEB      | F濃度   |
|-----|--------|----------|----------------|-----------|-------------|-------|
| 1   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.0005% | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 2   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.0010% | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 3   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.0020% | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 4   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.0026% | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 5   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.0050% | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 6   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.010%  | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 7   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.025%  | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 8   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.050%  | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 9   | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.10%   | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 10  | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.15%   | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |
| 11  | B1=10部 | A1=0.70部 | SH8400=0.20%   | Q1=0.065部 | 100°C/100°C | 0.41% |

10

## 【0196】

&lt;塩基性化合物：クエンチャー&gt;

Q1：2，6-ジイソプロピルアニリン

&lt;溶剤&gt;

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 145部

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

-ブチロラクトン 3.5部

&lt;界面活性剤&gt;

SH8400

20

## 【0197】

&lt;面内均一性評価&gt;

12インチのシリコン製ウェハに、前記のレジスト組成物を、その乾燥後の膜厚が0.15μmとなるようにスピンコートした。レジスト組成物塗布後、ダイレクトホットプレート上にて、表1のPB欄に示す温度で60秒間プリベーク(PB)した。

このようにレジスト組成物膜を形成したウェハ上のレジスト組成物膜の膜厚を、[光干涉式膜厚測定装置ラムダエース；大日本スクリーン製]を用いて測定した。

30

基板センター、基板エッジから25mm内側の点及び基板センターと基板エッジの間点を測定し、膜厚の振れが20を超え、50未満をとし、20以下を、50以上を×として評価した。結果を表2に示す。

## 【0198】

&lt;異物評価&gt;

12インチのシリコン製ウェハに、前記のレジスト組成物を、その乾燥後の膜厚が0.15μmとなるようにスピンコートした。レジスト組成物塗布後、ダイレクトホットプレート上にて、表1のPB欄に示す温度で60秒間プリベーク(PB)した。

このようにしてレジスト組成物膜を形成したウェハに、現像機[ACT-12；東京エレクトロン(株)製]を用いて、水リンスを60秒間行った。

40

その後、欠陥検査装置[KLA-2360；KLAテンコール製]を用いて、ウェハ上の欠陥数を測定した。

欠陥数が1000以下を、10000以上を×とし、1000を超え、10000未満をとして評価した。結果を表2に示す。

## 【0199】

&lt;パターン評価&gt;

12インチのシリコン製ウェハ上に、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780の有機反射防止膜を形成した。

次いで、こ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0.15

50

μmとなるようにスピコートした。レジスト組成物塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、表1のPB欄に示す温度で60秒間プリベーク(PB)した。

このようにしてレジスト組成物膜を形成したウェハに、液浸露光用ArFエキシマステッパー[XT:1900Gi;ASML社製、NA=1.35]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、パターンが形成されたウェハは、ホットプレート上にて、表1のPEB欄に示す温度で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、パドル現像した。さらに、現像後のウェハを、超純水でリンスした。

ウェハ上に形成されたパターンのうち、70nmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で露光されたレジストパターンを欠陥検査装置[KL A-810;KL Aテンコール製]で観察し、パターンに異物が付着したものを不良として判断して×で表記し、パターンが正常に形成されたものを良好と判断して○で表記した。

結果を表2に示す。

【0200】

【表2】

|       | 面内均一性 | 異物評価 | パターン評価 |
|-------|-------|------|--------|
| 実施例1  | △     | △    | ○      |
| 実施例2  | ○     | △    | ○      |
| 実施例3  | ○     | △    | ○      |
| 実施例4  | ○     | ○    | ○      |
| 実施例5  | ○     | ○    | ○      |
| 実施例6  | ○     | ○    | ○      |
| 実施例7  | ○     | ○    | ○      |
| 実施例8  | ○     | ○    | ○      |
| 実施例9  | ○     | ○    | ○      |
| 実施例10 | △     | ○    | ○      |
| 実施例11 | △     | △    | ○      |

【0201】

実施例12

実施例1のレジスト組成物において、界面活性剤をSH3749に代えた以外、実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、実施例1と同様に評価したところ、面内均一性、異物評価、パターン評価のいずれにおいても、同様の結果が得られる。

【0202】

実施例13

実施例1のレジスト組成物において、界面活性剤をFZ-77に代えた以外、実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、実施例1と同様に評価したところ、面内均一性、異物評価、パターン評価のいずれにおいても、同様の結果が得られる。

【0203】

本発明のレジスト組成物によれば、発生する異物の量が少なく、良好なパターンを形成できる。

【産業上の利用可能性】

【0204】

本発明のレジスト組成物は、良好な異物発生レベルを示すため、ArFエキシマレーザを光源とする液浸露光及びEUV露光等のリソグラフィに好適なレジスト組成として用いることができる。また、液浸露光のほか、ドライ露光などにも用いることができる。さらに、ダブルイメージング用にも用いることができ、工業的に有用である。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-098155(JP,A)  
特開2008-233613(JP,A)  
特開2009-007327(JP,A)  
特開2005-152736(JP,A)  
特開平07-244378(JP,A)  
特開2009-173623(JP,A)  
特開2007-148000(JP,A)  
特開2007-057651(JP,A)  
特開2005-158907(JP,A)  
特開2003-255523(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18