

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-190012

(P2012-190012A)

(43) 公開日 平成24年10月4日 (2012. 10. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H125
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	4J100
C08F 20/10 (2006.01)	C08F 20/10	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2012-33546 (P2012-33546)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成24年2月20日 (2012. 2. 20)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-39444 (P2011-39444)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(32) 優先日	平成23年2月25日 (2011. 2. 25)	(74) 代理人	110000202
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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98号
			住友化学株式会社内
		(72) 発明者	嶋田 雅彦
			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
		(72) 発明者	西村 崇
			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

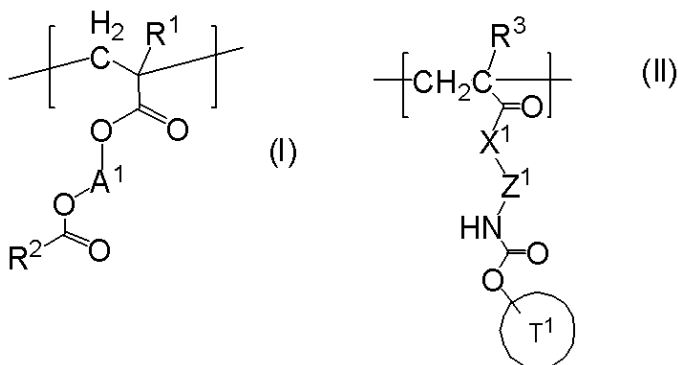
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 パターン倒れ及び欠陥が少ないレジストパターンを製造することができるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 式 (I) で表される構造単位を有する樹脂、式 (II) で表される構造単位を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び酸発生剤を含有するレジスト組成物。



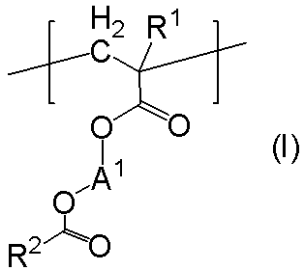
[式中、 R^2 は、フッ素原子を有する炭化水素基；環 T^1 は置換基を有していてもよいスルホン環を表す。]

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

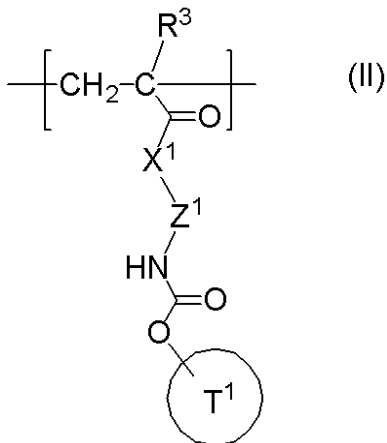
【請求項 1】

(A 1) 式 (I) で表される構造単位を有する樹脂、
 (A 2) 式 (I I) で表される構造単位を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、
 酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び、
 (B) 酸発生剤を含有するレジスト組成物。



10

[式 (I) 中、
 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。
 A^1 は、炭素数 1～6 のアルカンジイル基を表す。
 R^2 は、フッ素原子を有する炭素数 1～10 の炭化水素基を表す。]



20

30

[式 (I I) 中、
 環 T^1 は置換基を有していてもよい炭素数 3～34 のスルトン環を表す。
 X^1 は、酸素原子又は $-N(R^c)-$ (但し、 R^c は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。) を表す。
 Z^1 は、 $*-X^2-$ 、 $*-X^2-X^4-CO-X^3-$ 又は $*-X^2-CO-X^4-X^3-$ (但し、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に炭素数 1～6 のアルカンジイル基を表す。 X^4 は酸素原子又は $-N(R^c)-$ を表す。 R^c は前記と同義である。 $*$ は X^1 との結合手を表す。) で表される基を表す。
 R^3 は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。]

40

【請求項 2】

式 (I) において、 R^2 が、炭素数 1～6 のフッ化アルキル基である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

式 (I) において、 A^1 が、炭素数 2～4 のアルカンジイル基である請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物。

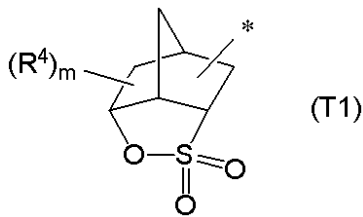
【請求項 4】

式 (I I) において、環 T^1 が、多環式のスルトン環である請求項 1～3 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

50

式 (I I) において、環 T^1 が、式 (T 1) で表される環である請求項 1 ～ 4 のいずれか記載のレジスト組成物。



[式 (T 1) 中、

R^4 は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基、シアノ基、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、炭素数 2 ～ 12 のアルコシカルボニル基あるいは炭素数 2 ～ 4 のアシル基を表す。

m は、0 ～ 11 である。

* は、酸素原子との結合手を表す。]

【請求項 6】

Z^1 が、 $*-X^2-$ で表される基（但し、 X^2 は前記と同義である。）である請求項 1 ～ 5 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

さらに溶剤を含有する請求項 1 ～ 6 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

- (1) 請求項 1 ～ 7 のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層を露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

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】

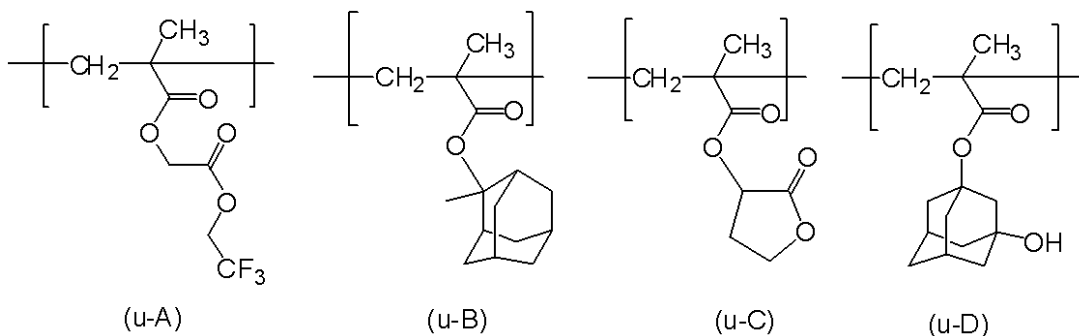
【0001】

本発明は、レジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、式 (u-A) で表される構造単位及び式 (u-B) で表される構造単位からなる樹脂と、式 (u-C) で表される構造単位、式 (u-D) で表される構造単位及び式 (u-B) で表される構造単位からなる樹脂と、酸発生剤と、溶剤とを含有するレジスト組成物が記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

20

30

40

50

【特許文献１】特開２０１０－１９７４１３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

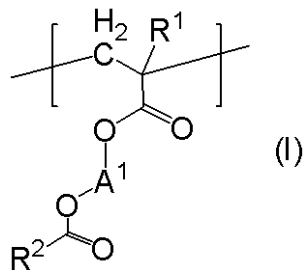
【０００４】

従来のレジスト組成物によって形成したレジストパターンにおいては、パターン倒れが発生する場合や、欠陥の発生数が極めて多い場合があった。

【０００５】

本発明は、以下の発明を含む。

〔１〕（Ａ１）式（Ｉ）で表される構造単位を有する樹脂、
（Ａ２）式（ＩＩ）で表される構造単位を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、
酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び、
（Ｂ）酸発生剤を含有するレジスト組成物。

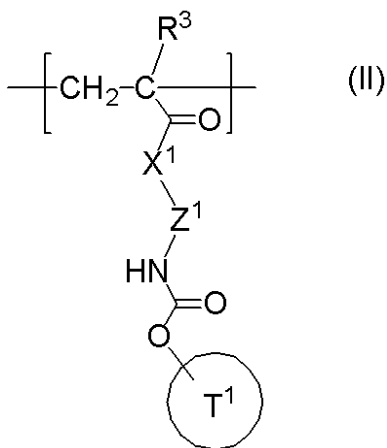


〔式（Ｉ）中、

R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

A^1 は、炭素数１～６のアルカンジイル基を表す。

R^2 は、フッ素原子を有する炭素数１～１０の炭化水素基を表す。〕



〔式（ＩＩ）中、

環 T^1 は置換基を有していてもよい炭素数３～３４のスルトン環を表す。

X^1 は、酸素原子又は $-N(R^c)-$ （但し、 R^c は水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表す。）を表す。

Z^1 は、 $*-X^2-$ 、 $*-X^2-X^4-CO-X^3-$ 又は $*-X^2-CO-X^4-X^3-$ （但し、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に炭素数１～６のアルカンジイル基を表す。 X^4 は酸素原子又は $-N(R^c)-$ を表す。 R^c は前記と同義である。 $*$ は X^1 との結合手を表す。）で表される基を表す。

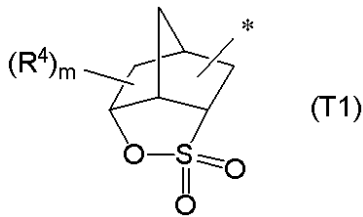
R^3 は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数１～６のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。〕

〔２〕式（Ｉ）において、 R^2 が、炭素数１～６のフッ化アルキル基である〔１〕記載のレジスト組成物。

〔３〕式（Ｉ）において、 A^1 が、炭素数２～４のアルカンジイル基である〔１〕又は〔２〕記載のレジスト組成物。

〔４〕式（ⅠⅠ）において、環 T^1 が、多環式のスルトン環である〔１〕～〔３〕のいずれか記載のレジスト組成物。

〔５〕式（ⅠⅠ）において、環 T^1 が、式（Ｔ１）で表される環である〔１〕～〔４〕のいずれか記載のレジスト組成物。



10

〔式（Ｔ１）中、

R^4 は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基、シアノ基、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、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基あるいは炭素数 2～4 のアシル基を表す。

m は、0～11 である。

* は、酸素原子との結合手を表す。]

〔６〕 Z^1 が、 $*-X^2-$ で表される基（但し、 X^2 は前記と同義である。）である〔１〕～〔５〕のいずれか記載のレジスト組成物。

〔７〕さらに溶剤を含有する上記〔１〕～〔６〕のいずれか記載のレジスト組成物。

〔８〕（１）上記〔１〕～〔７〕のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

20

（２）塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

（３）組成物層を露光する工程、

（４）露光後の組成物層を加熱する工程及び

（５）加熱後の組成物層を現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

【０００６】

本発明は、さらに以下の発明を含む。

〔９〕式（Ⅰ）において、 A^1 が、エチレン基である〔１〕又は〔２〕記載のレジスト組成物。

30

【発明の効果】

【０００７】

本発明のレジスト組成物によれば、パターン倒れ及び欠陥が少ないレジストパターンを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

本明細書では、「（メタ）アクリル系モノマー」とは、「 $CH_2=CH-CO-$ 」又は「 $CH_2=C(CH_3)-CO-$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも 1 種を意味する。同様に「（メタ）アクリレート」及び「（メタ）アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも 1 種」及び「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも 1 種」を意味する。

40

【０００９】

〈レジスト組成物〉

本発明のレジスト組成物は、

（Ａ）樹脂（以下「樹脂（Ａ）」という場合がある）及び、

（Ｂ）酸発生剤（以下「酸発生剤（Ｂ）」という場合がある」を含有する。

ここで、樹脂（Ａ）は以下の樹脂を含む。

（Ａ１）式（Ⅰ）で表される構造単位を有する樹脂、

（Ａ２）式（ⅠⅠ）で表される構造単位を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂。

50

本発明のレジスト組成物は、さらに（E）溶剤（以下「溶剤（E）」という場合がある）を含有していることが好ましい。

本発明のレジスト組成物は、さらに、塩基性化合物（C）を含有していることが好ましい。

【0010】

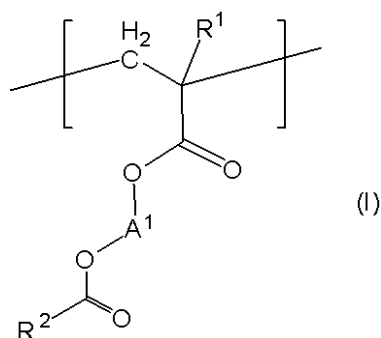
〈樹脂（A）〉

本発明のレジスト組成物に含有されている樹脂（A）は、上述した樹脂（A1）及び（A2）を含み、後述するような、樹脂（A1）及び（A2）以外の樹脂が含まれていてもよい。

【0011】

〈樹脂（A1）〉

樹脂（A1）は、式（I）で表される構造単位（以下「構造単位（I）」という場合がある）を有する。



〔式（I）中、

R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

A^1 は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

R^2 は、フッ素原子を有する炭素数1～10の炭化水素基を表す。〕

【0012】

式（I）において、 A^1 のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、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-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；1-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、1-メチルブタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

【0013】

R^2 の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせを含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*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-エチルヘキシル基が挙げられる。

脂環式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、単環式の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、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、シクロデシル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-（アダマンタン-1-イル）アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基が挙げられる。

【0014】

R^2 のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が挙げられる。

具体的には、フッ素原子を有するアルキル基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1-(トリフルオロメチル)-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1, 1-ビス(トリフルオロ)メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-(ペルフルオロプロピル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロペンチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、ペルフルオロペンチル基、2-(ペルフルオロブチル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロヘキシル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及びペルフルオロヘキシル基等のフッ化アルキル基が挙げられる。

10

フッ素原子を有する脂環式炭化水素基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロアダマンチル基等のフッ化シクロアルキル基が挙げられる。

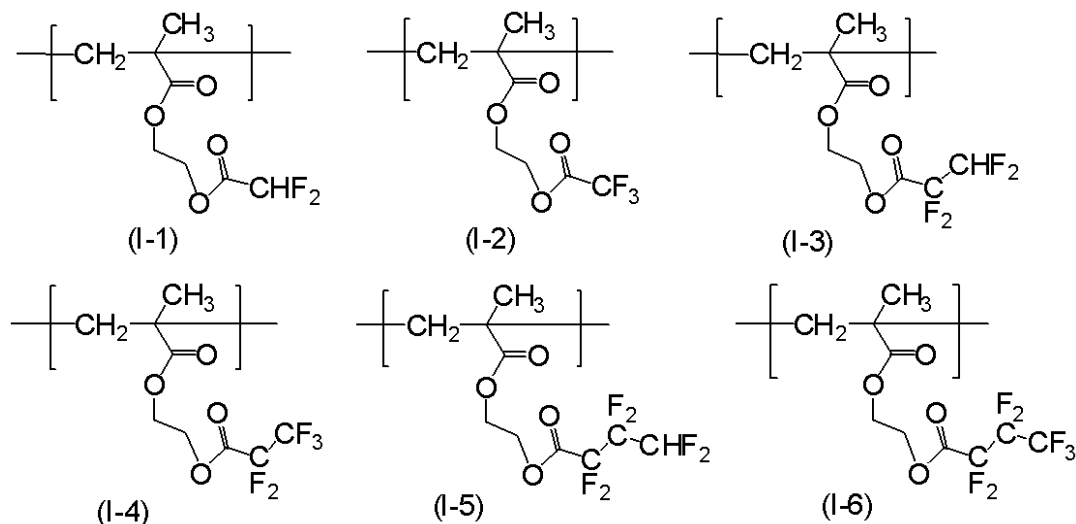
【0015】

式(I)においては、 A^1 としては、炭素数2～4のアルカンジイル基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

20

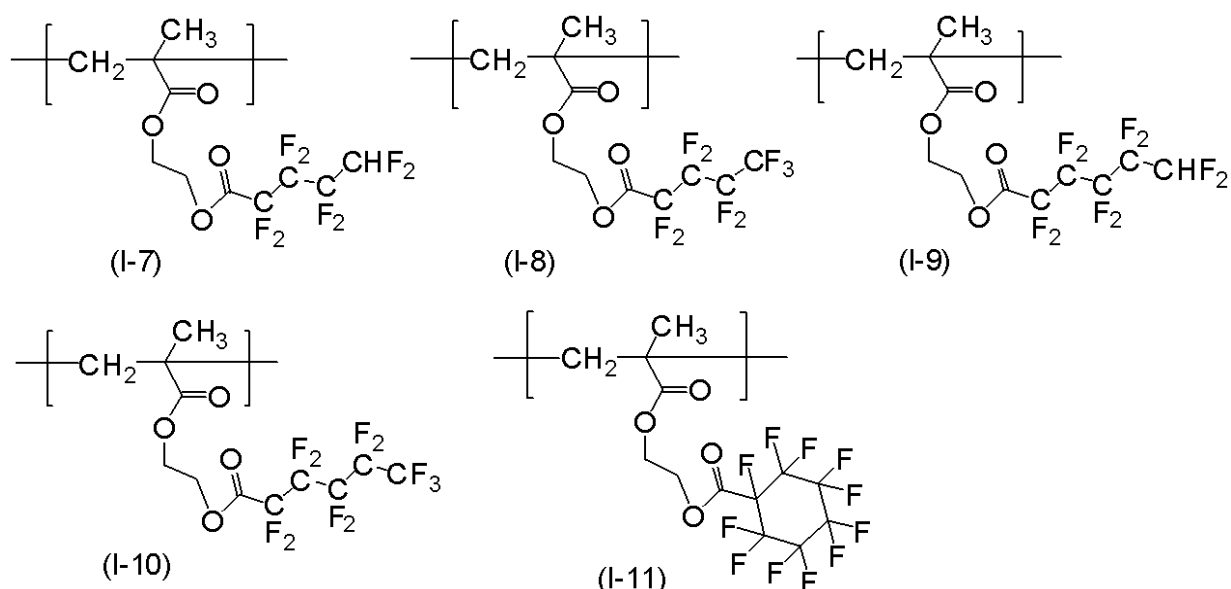
R^2 としては、炭素数1～6のフッ化アルキル基が好ましい。

構造単位(I)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



30

【0016】

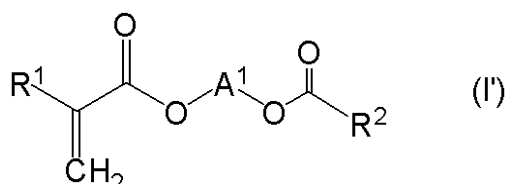


【 0 0 1 7 】

上記の構造単位において、R¹に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位（I）の具体例として挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

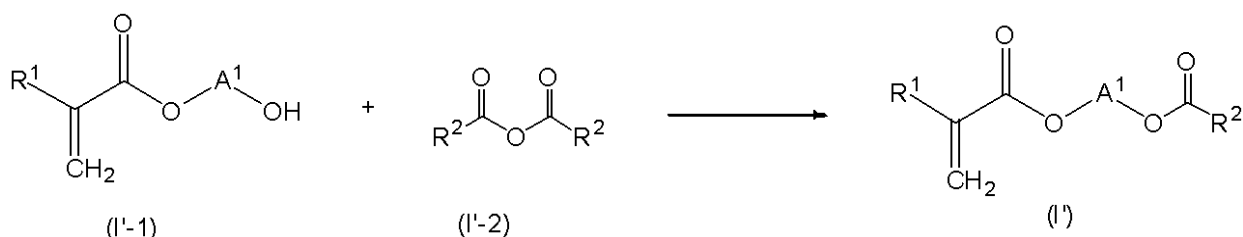
構造単位 (I) は、式 (I') で表される化合物 (以下、「化合物 (I') 」という場合がある) から誘導される。



[式 (I') 中、 R^1 、 A^1 及び R^2 は、上記と同じ意味を表す。]

【 0 0 1 9 】

化合物 (I') は、例えば以下の反応により製造することができる。



[式中、 R^1 、 A^1 及び R^2 は、上記と同じ意味を表す。]

式（I' - 1）で表される化合物と式（I' - 2）で表される化合物とを、塩基性触媒の存在下で反応させることにより、化合物（I'）が得られる。この反応は、通常、溶媒の存在下で行われ、溶媒としては、テトラヒドロフランなどが用いられる。塩基性触媒としては、ピリジンなどを用いればよい。

式 (I' - 1) で表される化合物としては、市販品が挙げられる。市販品としては、ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

式 (I' - 2) で表される化合物は、 R^2 の種類に応じて、対応するカルボン酸を無水物へと変換することで得ることができる。市販品としては、ヘプタフルオロ酪酸無水物などが挙げられる。

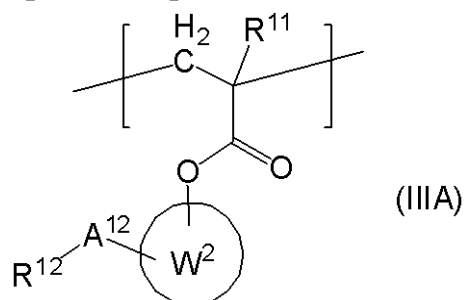
【 0 0 2 0 】

樹脂 (A 1) は、構造単位 (I) と異なる構造単位を有していてもよい。

構造単位（I）とは異なる構造単位としては、後述する酸不安定構造単位（a1）、後

述する酸安定モノマーに由来する構造単位、式 (I I I A) で表される構造単位、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位、後述する式 (I I) で表される構造単位等が挙げられる。好ましくは式 (I I I A) で表される構造単位である。

【0021】



10

〔式 (I I I A) 中、

R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。

環 W^2 は、炭素数 6 ~ 10 の炭化水素環を表す。

A^{12} は、 $-O-$ 、 $*-CO-O-$ 又は $*-O-CO-$ ($*$ は環 W^1 との結合手を表す) を表す。

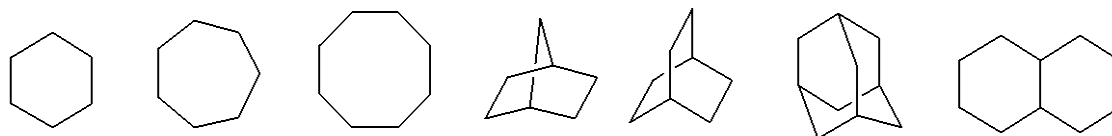
R^{12} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。]

【0022】

環 W^2 の炭化水素環としては、例えば、脂環式炭化水素環が挙げられ、好ましくは、飽和の脂環式炭化水素環である。

20

飽和の脂環式炭化水素環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

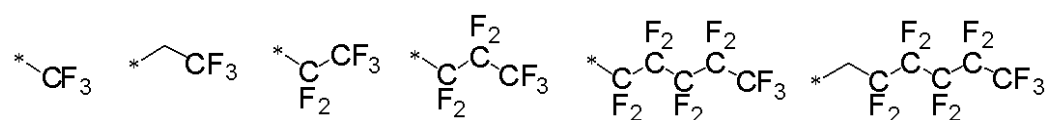


【0023】

環 W^2 としては、例えば、アダマンタン環又はシクロヘキサン環が好ましく、アダマンタン環がより好ましい。

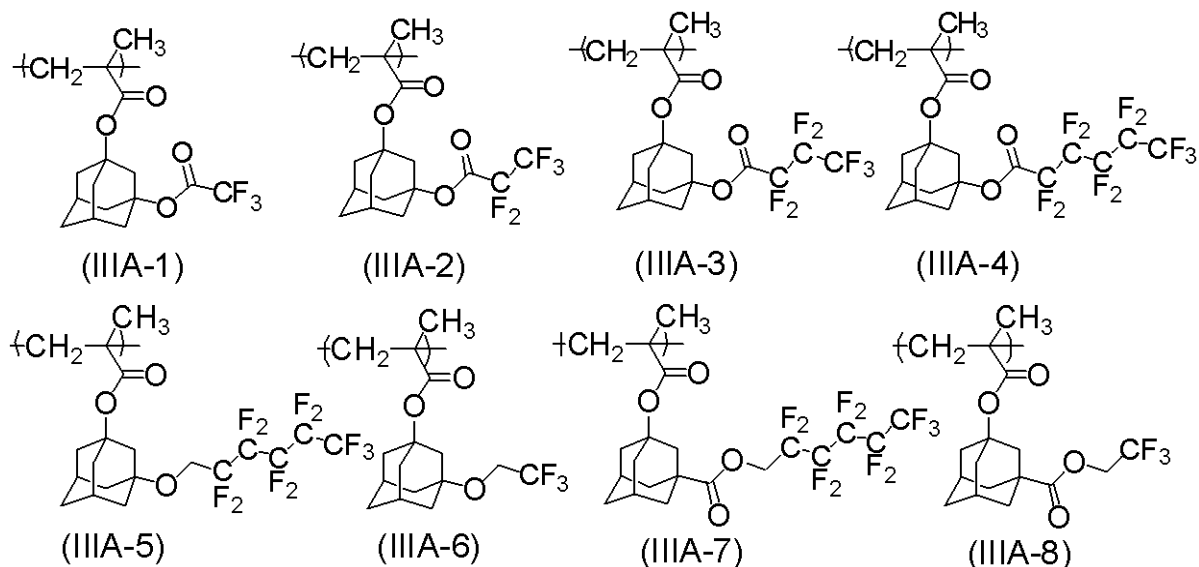
R^{12} のフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えば、上述したフッ化アルキル基及び下記の基が挙げられる。

30



【0024】

式 (I I I A) で表される構造単位としては、例えば、以下で表される構造単位が好ましい。



10

上記の構造単位において、 R^{11} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(IIIA)の具体例として挙げることができる。

中でも、式(IIIA-1)で表される構造単位又は R^{11} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が特に好ましい。

【0025】

20

樹脂(A1)中の構造単位(I)の含有割合は、樹脂(A1)の全構造単位に対して、5~100モル%の範囲が好ましく、10~100モル%の範囲がより好ましく、50~100モル%の範囲がさらに好ましく、80~100モル%の範囲がとりわけ好ましく、実質的に構造単位(I)のみであることが特に好ましい。構造単位(I)の含有割合が前記の範囲内であると、パターン倒れが少ないレジストパターンを製造できるとともに、特に、欠陥の発生が少ないレジストパターンを製造できる。

樹脂(A1)が構造単位(IIIA)を有する場合、樹脂(A1)中の構造単位(IIIA)の含有割合は、樹脂(A1)の全構造単位に対して、1~95モル%の範囲が好ましく、2~80モル%の範囲がより好ましく、5~70モル%の範囲がさらに好ましく、5~50モル%の範囲がとりわけ好ましく、5~30モル%の範囲が特に好ましい。

30

このような含有割合で構造単位(I)及び/又は(IIIA)を有する樹脂(A1)は、樹脂(A1)製造時に用いる全モノマーの総モル量に対する化合物(I')、構造単位(IIIA)を誘導するモノマーの使用モル量を調節することにより製造することができる。

樹脂(A1)を構成する各構造単位(I)及び/又は(IIIA)は、1種のみ又は2種以上を組み合わせ、さらに、任意に、後述する酸不安定構造単位(a1)、酸安定モノマー及び当該分野で公知のモノマーから誘導される構造単位の1種以上を組み合わせ、公知の重合法(例えばラジカル重合法)によって製造することができる。

【0026】

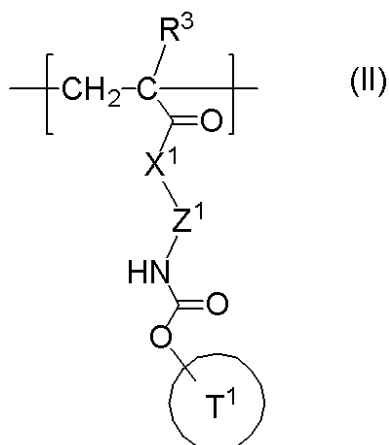
樹脂(A1)の重量平均分子量は、好ましくは、5,000以上(より好ましくは7,000以上、さらに好ましくは10,000以上)、80,000以下(より好ましくは50,000以下、さらに好ましくは30,000以下)である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものであり、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

40

【0027】

〈樹脂(A2)〉

樹脂(A2)は、式(II)で表される構造単位(以下「構造単位(II)」という場合がある)を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る。



10

〔式（I I）中、

環 T^1 は置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 34 のスルトン環を表す。

X^1 は、酸素原子又は $-\text{N}(\text{R}^c)-$ （但し、 R^c は水素原子又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。）を表す。

Z^1 は、 $*-\text{X}^2-$ 、 $*-\text{X}^2-\text{X}^4-\text{CO}-\text{X}^3-$ 又は $*-\text{X}^2-\text{CO}-\text{X}^4-\text{X}^3-$ （但し、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルカンジイル基を表す。 X^4 は酸素原子又は $-\text{N}(\text{R}^c)-$ を表す。 R^c は前記と同義である。 $*$ は X^1 との結合手を表す。）で表される基を表す。

20

R^3 は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。]

【0028】

ここで、「酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る」とは、樹脂（A 2）が、酸に不安定な基（以下「酸不安定基」という場合がある）を有し、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、酸との接触後にアルカリ水溶液に可溶となることを意味する。

樹脂（A 2）は、さらに、構造単位（I I）とは異なる構造単位を有し、この異なる構造単位が酸不安定基を有する。つまり、樹脂（A 2）は、構造単位（I I）に加えて、酸不安定基を有するモノマー（以下「酸不安定モノマー（a 1）」という場合がある）に由来する構造単位（以下「酸不安定構造単位（a 1）」という場合がある）を有する。

30

また、樹脂（A 2）は、上述した性質を備える限り、酸不安定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）に由来する構造単位、当該分野で公知のモノマーから誘導される構造単位、上述した構造単位（I）及び式（I I I A）で表される構造単位を含んでいてもよい。

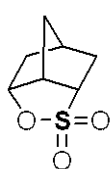
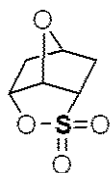
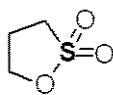
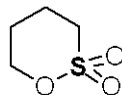
樹脂（A 2）は、樹脂（A 1）と互いに異なる別個の樹脂であってもよいし、式（I）で表される構造単位及び式（I I）で表される構造単位を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であってもよい。

【0029】

式（I I）の環 T^1 におけるスルトン環とは、環を構成する原子団として、 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ を含む環をいう。

40

スルトン環としては、例えば、以下の式（ T^1-1 ）、式（ T^1-2 ）、式（ T^1-3 ）及び式（ T^1-4 ）のいずれかで表される環が挙げられる。スルトン環は、単環式であってもよいが、多環式であることが好ましい。多環式のスルトン環とは、環を構成する原子団として $-\text{SO}_2-\text{O}-$ を含む縮合環をいい、例えば、式（ T^1-1 ）又は式（ T^1-2 ）で表される環が挙げられる。なお、スルトン環は、式（ T^1-2 ）で表される環のように、環を構成する原子団として、 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 以外に、さらにヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が挙げられ、なかでも、好ましくは酸素原子である。

(T¹-1)(T¹-2)(T¹-3)(T¹-4)

スルトン環が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、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、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基あるいは炭素数 2～4 のアシル基等が挙げられる。

10

【0030】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

ハロゲン原子を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基、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、トリクロロメチル基、トリブromoメチル基及びトリヨードメチル基等が挙げられる。

20

ヒドロキシ基を有するアルキル基は、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、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、ビフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等が挙げられる。

30

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基及びナフチルエチル基などが挙げられる。

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さらに結合した基が挙げられる。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などが挙げられる。

【0031】

式 (T¹-1)～式 (T¹-4) においては、アルキル基としては、炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく、メチル基が好ましい。

ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有するアルキル基としては、好ましくは、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基及びトリフルオロメチル基等である。

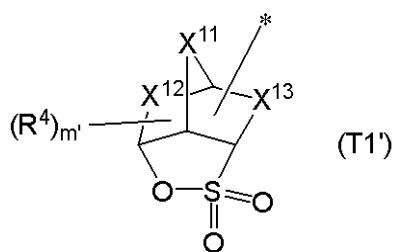
40

アルコキシカルボニル基としては、炭素数 6 以下が好ましく、メトキシカルボニル基がさらに好ましい。

なお、スルトン環としては、構造単位 (I I) を誘導し得る化合物の製造が容易であるという観点から、上述した置換基を有さないスルトン環が好ましい。

【0032】

環 T¹としては、以下の式 (T¹′) で表される環が好ましい。



〔式 (T1') 中、

X^{11} 、 X^{12} 及び X^{13} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又はメチレン基を表す。

R^4 は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基、シアノ基、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、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基あるいは炭素数 2～4 のアシル基を表す。

m' は、0～10 である。

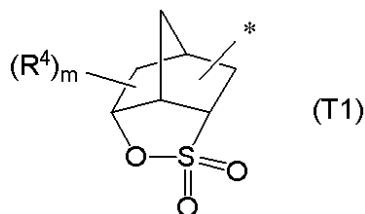
* は、酸素原子との結合手を表す。〕

【0033】

X^{11} 、 X^{12} 及び X^{13} は、それぞれ独立に、好ましくは酸素原子又はメチレン基であり、 X^{11} 、 X^{12} 及び X^{13} のうち、1 つが酸素原子である場合、残りの 2 つはメチレン基であるものが好ましい。1 つが酸素原子である場合は、 X^{11} が酸素原子であるものが好ましい。

【0034】

さらに、環 T^1 としては、式 (T1) で表される基がより好ましい。



〔式 (T1) 中、

R^4 は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基、シアノ基、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、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基あるいは炭素数 2～4 のアシル基を表す。

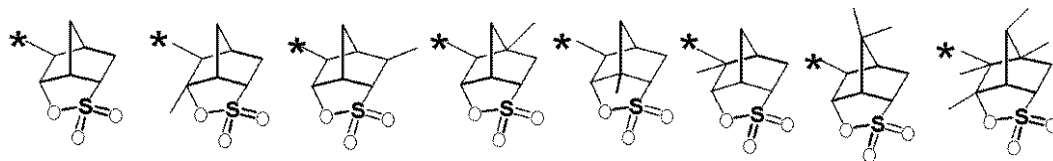
m は、0～11 である。

* は、酸素原子との結合手を表す。〕

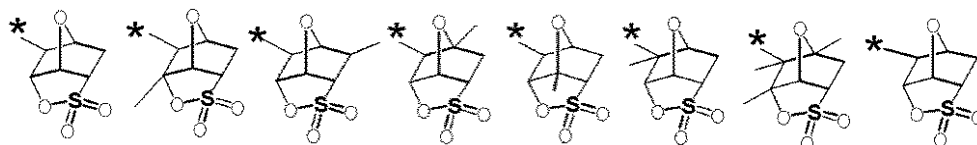
式 (T1') 及び式 (T1) においては、 m 及び m' は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

【0035】

式 (T1') 及び式 (T1) としては、例えば、以下の基が挙げられる。



【0036】



【0037】

X^1 は、酸素原子又は $-NH-$ が好ましい。すなわち、 $-X^1-Z^1-$ で表される部分

構造は、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であるものが特に好ましい。

【0038】

アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、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-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

X^2 及び X^3 のアルカンジイル基は、それぞれ独立に分岐していてもよいが、ともに直鎖のアルカンジイル基であることが好ましい。

10

【0039】

Z^1 が、 $*-\text{X}^2-$ で表される基、すなわちアルカンジイル基である場合、その炭素数は1～4の範囲が好ましく、1～3の範囲がより好ましい。

Z^1 が、 $*-\text{X}^2-\text{X}^4-\text{CO}-\text{X}^3-$ 又は $*-\text{X}^2-\text{CO}-\text{X}^4-\text{X}^3-$ で表される基の場合、 X^2 と X^3 との合計炭素数は4以下であるものが好ましく、3以下であるものがより好ましい。

X^4 は、酸素原子又は $-\text{NH}-$ が好ましく、酸素原子がさらに好ましい。

Z^1 としては、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。中でも、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ が好ましくい。

20

特に、 Z^1 は、 $*-\text{X}^2-$ で表される基、すなわちアルカンジイル基が好ましく、エチレン基が特に好ましい。

【0040】

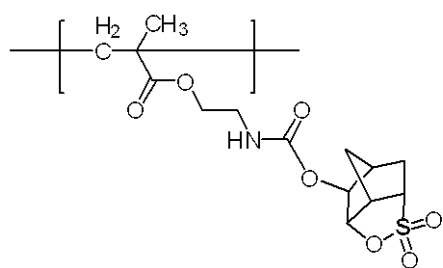
ハロゲン原子を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基及びトリオードメチル基等が挙げられる。

30

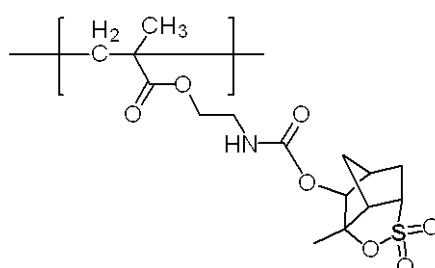
R^3 は、ハロゲン原子を有さないアルキル基又は水素原子であることが好ましく、炭素数1～3のアルキル基又は水素原子であることがより好ましく、メチル基又は水素原子であるとさらに好ましい。

【0041】

構造単位 (I I) の具体例を以下に示す。

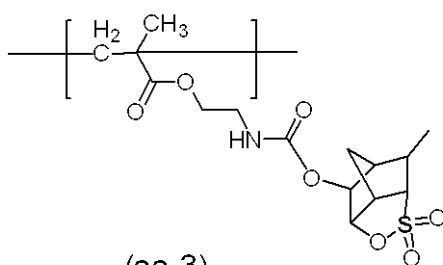


(aa-1)

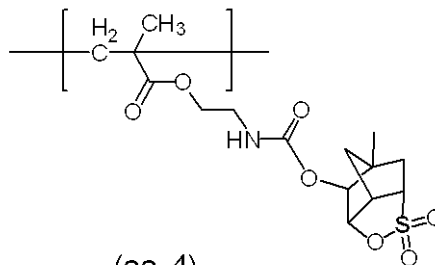


(aa-2)

10

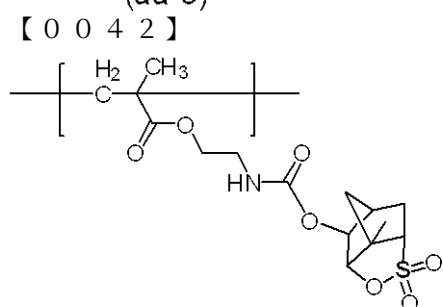


(aa-3)

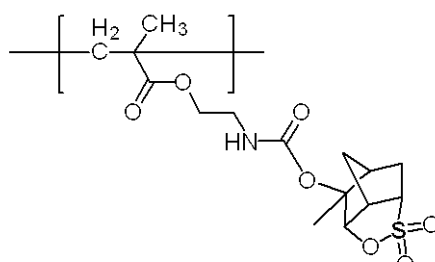


(aa-4)

20

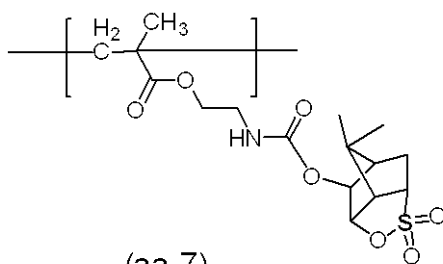


(aa-5)

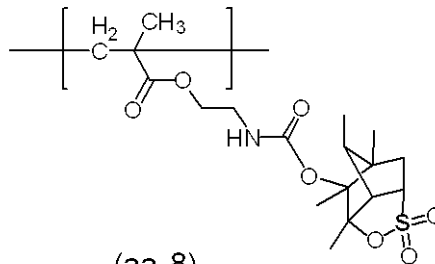


(aa-6)

30

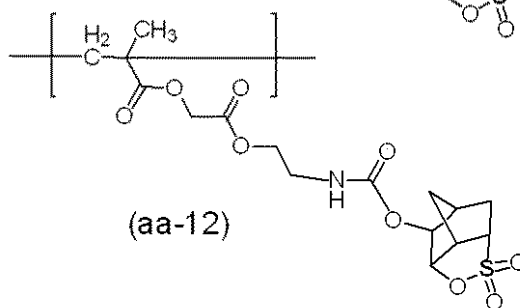
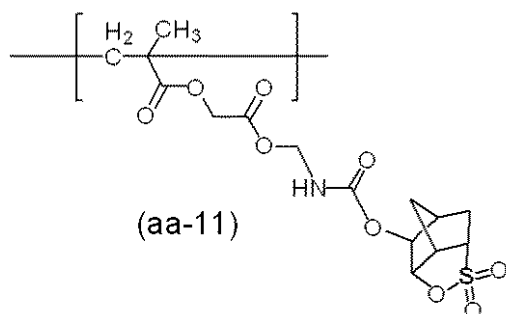
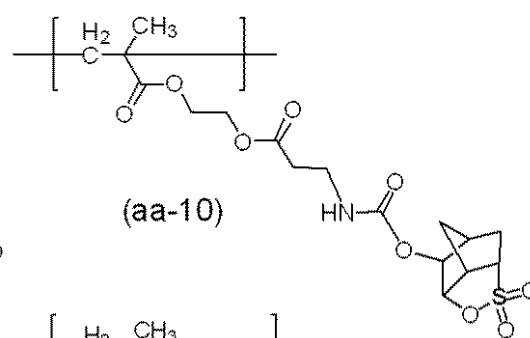
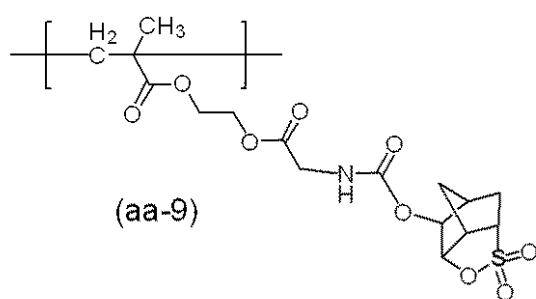


(aa-7)



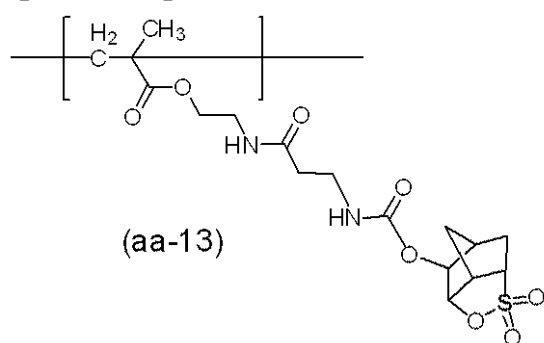
(aa-8)

【 0 0 4 3 】

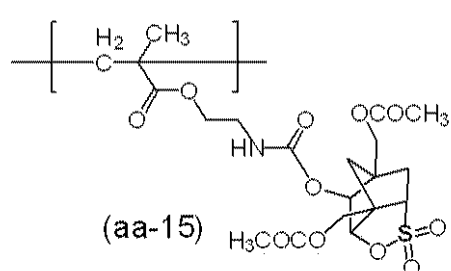
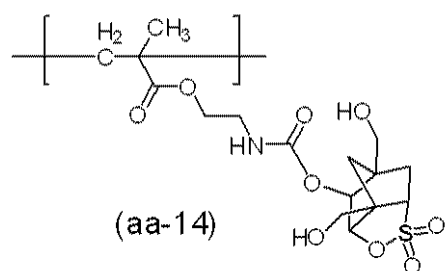


10

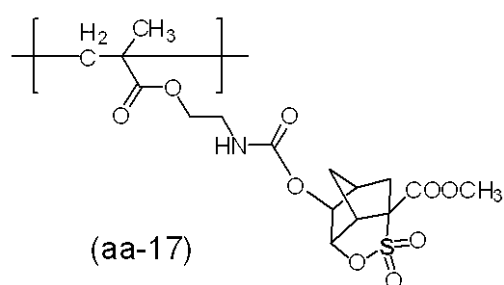
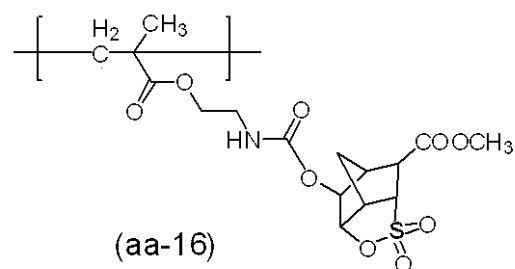
【 0 0 4 4 】



20

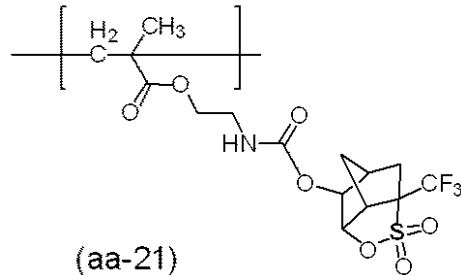
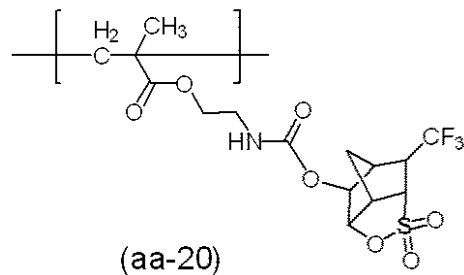
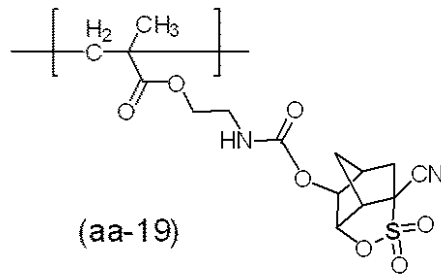
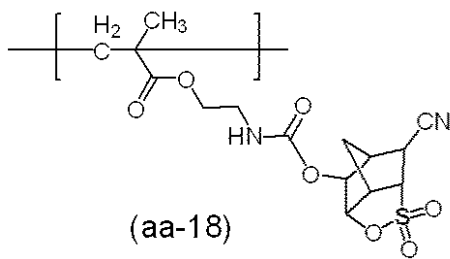


30



40

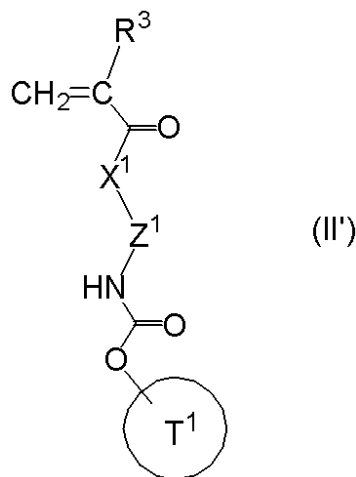
【 0 0 4 5 】



式 (aa-1) ~ 式 (aa-21) のいずれかで表される構造単位 (II) の具体例において、 R^3 に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位 (II) の具体例として挙げることができる。

【0046】

構造単位 (II) は、以下の式 (II') で表される化合物 (以下「化合物 (II') という」から誘導される。

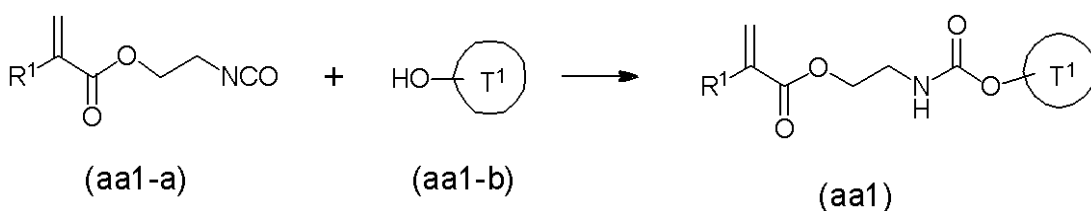


[式 (II') 中の符号はいずれも、前記と同義である。]

【0047】

化合物 (II') は、以下の製造方法又はこれに準じた方法によって製造することができる。

Z^1 が $-CH_2-CH_2-$ (エチレン基) である化合物 (aa1) は、式 (aa1-a) で表される化合物と式 (aa1-b) で表される化合物とを、溶剤中で反応させることにより製造することができる。ここで用いる溶剤としては、アセトニトリルが好ましい。

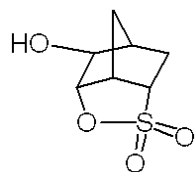


典型的な化合物 (aa1-a) としては、メタクリル酸 2-イソシアナトエチルなどが

挙げられる。このメタクリル酸 2-イソシアナトエチルは市場から容易に入手できる。

化合物 (aa1-b) としては、上述の式 (T¹-1) ~ 式 (T¹-4) のいずれかで表される環において、これらの環を構成する水素原子の 1 つがヒドロキシ基に置換された化合物などが挙げられる。このように化合物 (aa1-b) を選択すれば、種々のスルホン環を有する化合物 (aa1) を製造することができる。

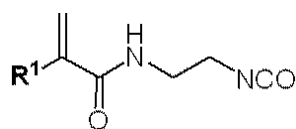
化合物 (aa1-b) の代表例として、市場から容易に入手できるものを例示すると、以下に示すものが挙げられる。



10

【0048】

また、化合物 (aa1-a) を、以下の式 (aa1-a1) で表される化合物に置き換えれば、X² が -NH- である化合物 (II') を製造することができる。



(aa1-a1)

20

(式 (aa1-a1) 中の符号はいずれも、前記と同義である。)

式 (aa1-a1) で表される化合物は、公知の方法により製造することができる。

【0049】

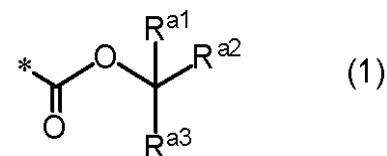
構造単位 (II) の含有割合は、樹脂 (A2) の全構造単位 (100 モル%) に対して通常 2 ~ 40 モル% の範囲であり、3 ~ 35 モル% の範囲が好ましく、5 ~ 30 モル% の範囲がさらに好ましい。このような含有割合で構造単位 (II) を有する樹脂 (A2) は、樹脂 (A2) 製造時に用いる全モノマーの総モル量に対する化合物 (II') の使用モル量を調節することにより製造することができる。

【0050】

〈酸不安定構造単位 (a1)〉

「酸に不安定な基」とは、脱離基を有し、酸と接触すると脱離基が脱離して、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、式 (1) で表される基、式 (2) で表される基などが挙げられる。

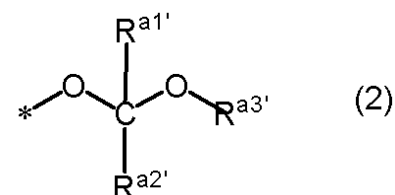
【0051】



(1)

40

[式 (1) 中、R^{a1} ~ R^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基を表すか、R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を形成する。* は結合手を表す。]



(2)

[式 (2) 中、R^{a1'} 及び R^{a2'} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 1

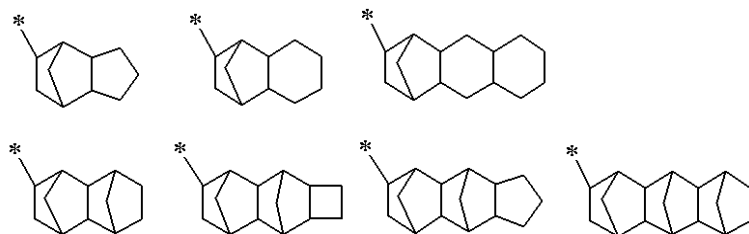
50

2の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$ は、炭素数1～20の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合して炭素数2～20の2価の炭化水素基を形成し、前記炭化水素基及び前記2価の炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ で置き換わってもよい。

【0052】

脂環式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、単環式の脂環式炭化水素基としては、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シクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。

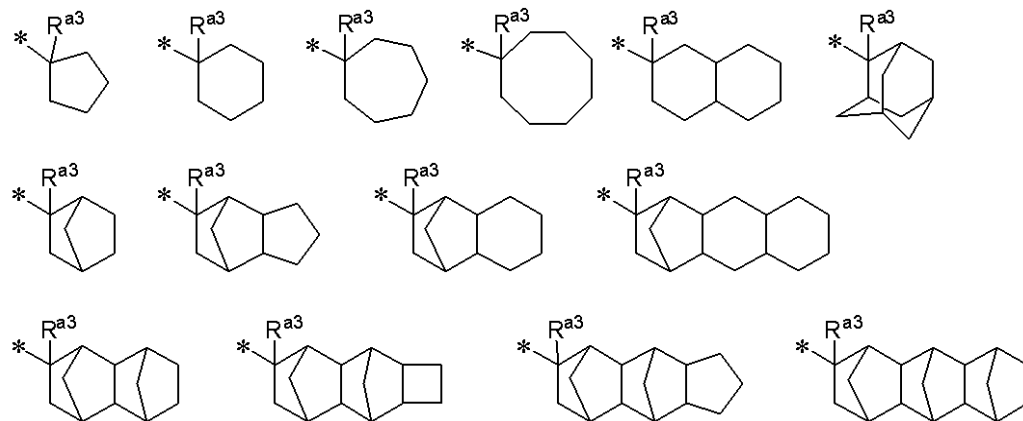
10



【0053】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して2価の炭化水素基を形成する場合の $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ としては、例えば、下記の基が挙げられる。2価の炭化水素基は、好ましくは炭素数3～12である。

20



30

【0054】

式(1)においては、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3～16である。

式(1)で表される酸に不安定な基としては、例えば、1,1-ジアシルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ がアルキル基である基、好ましくはtert-ブトキシカルボニル基)、2-アシルアダマンタン-2-イ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基)及び1-(アダマンタン-1-イル)-1-アシ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基)などが挙げられる。

40

【0055】

炭化水素基としては、上述したように、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

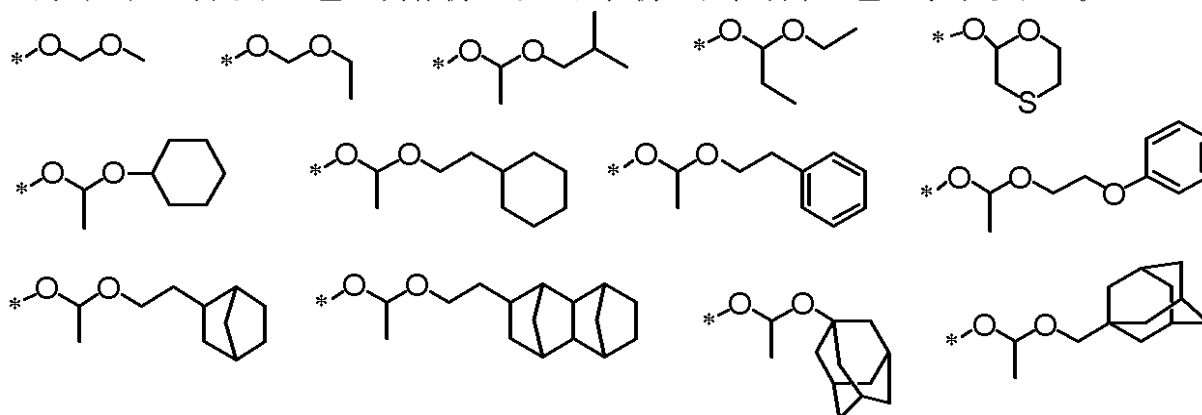
芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

50

$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が互いに結合して形成する 2 価の炭化水素基としては、例えば、式 (I) における R^2 の炭化水素基から水素原子を 1 個取り去った基が挙げられる。

式 (2) においては、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ のうち、少なくとも 1 つは水素原子であることが好ましい。

式 (2) で表される基の具体例としては、例えば、以下の基が挙げられる。



10

【0056】

酸不安定モノマー (a1) は、好ましくは、酸不安定基と炭素-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を有する (メタ) アクリル系モノマーである。

20

【0057】

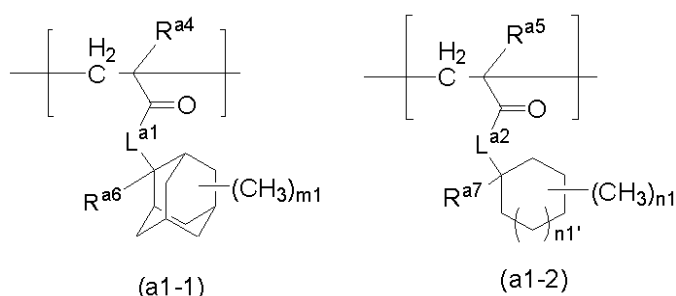
酸不安定基を有する (メタ) アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数 5 ~ 20 の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有する酸不安定モノマー (a1) を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

【0058】

酸不安定基と脂環式炭化水素基とを有する (メタ) アクリル系モノマーから誘導される構造単位 (a1) として、好ましくは式 (a1-1) で表される構造単位又は式 (a1-2) で表される構造単位が挙げられる。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。以下、これら構造単位を、それぞれ、構造単位 (a1-1) 及び構造単位 (a1-2) という場合がある。

30

【0059】



(a1-1)

(a1-2)

40

[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 の整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

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、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基を表す。

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。

$n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。

$n1'$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【0060】

50

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ であり、より好ましくは $-O-$ である。 $k1$ は、好ましくは 1～4 の整数、より好ましくは 1 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} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。 R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基は、好ましくは炭素数 6 以下である。

R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式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、上記と同様のものが挙げられる。

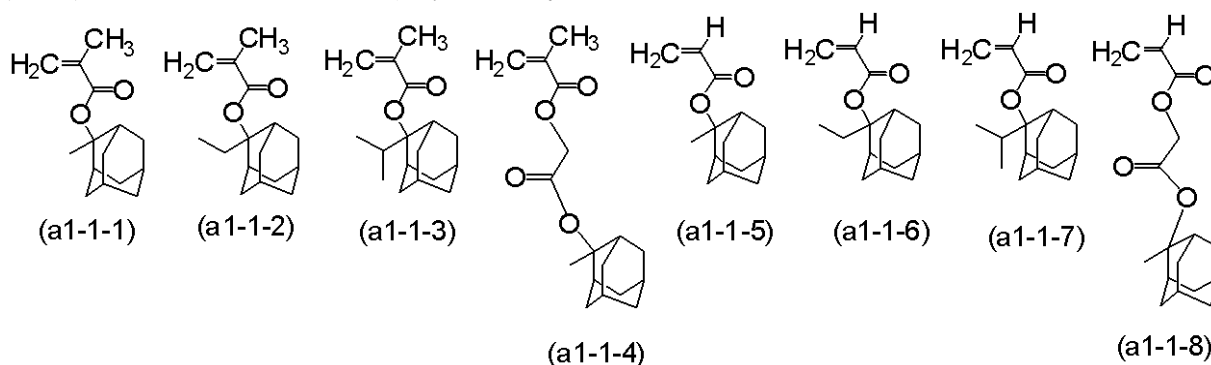
$m1$ は、好ましくは 0～3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

$n1$ 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。

$n1'$ は好ましくは 0 又は 1 である。

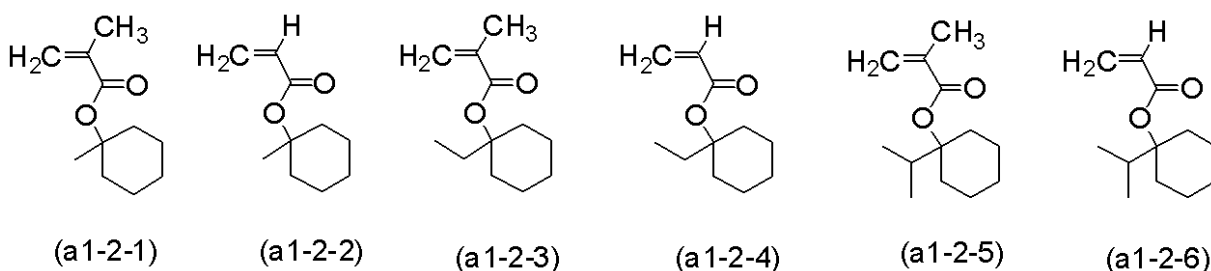
【0061】

式 (a1-1) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式 (a1-1-1)～(a1-1-8) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a1-1-1)～(a1-1-4) で表されるモノマーがより好ましい。



【0062】

式 (a1-2) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、1-エチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘプタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-メチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-イソプロピルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。下式 (a1-2-1)～(a1-2-6) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a1-2-3)～(a1-2-4) で表されるモノマーがより好ましく、下式 (a1-2-3) で表されるモノマーがさらに好ましい。



【0063】

樹脂 (A2) が式 (a1-1) で表される構造単位及び／又は式 (a1-2) で表される構造単位を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂 (A2) の全構造単位に対して、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。

【0064】

10

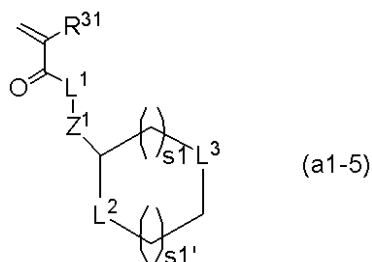
20

30

40

50

他の構造単位 (a 1) を誘導するモノマーとしては、例えば、酸不安定基 (2) を有する (メタ) アクリル系モノマーである式 (a 1-5) で表されるモノマー (以下「モノマー (a 1-5)」という場合がある) を用いてもよい。本発明のレジスト組成物に、モノマー (a 1-5) に由来する構造単位を有する樹脂 (A 2) を用いると、得られるレジストパターンは、欠陥の発生が少ない傾向がある。



10

式 (a 1-5) 中、

R^{31} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1~6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

$L^1 \sim L^3$ は、酸素原子、硫黄原子又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ は 1~7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基 ($-CO-$) との結合手である。

Z^1 は、単結合又は炭素数 1~6 のアルカンジイル基であり、該アルカンジイル基中に含まれるメチレン基は、オキシ基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

20

$s1$ 及び $s1'$ は、それぞれ独立して、0~4 の整数を表す。

【0065】

式 (a 1-5) においては、 R^{31} は、水素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましい。

L^1 は、酸素原子が好ましい。

L^2 及び L^3 は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子であると好ましい。

$s1$ は、1 が好ましい。

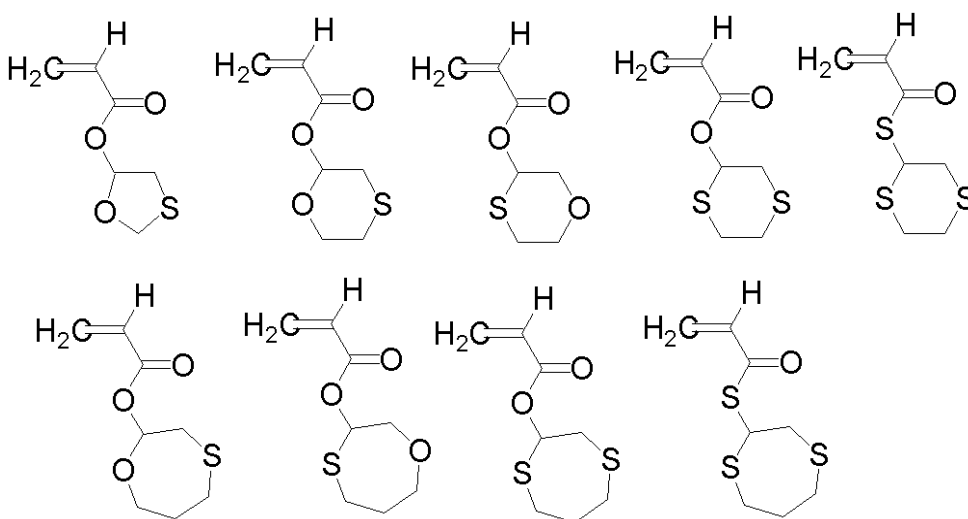
$s1'$ は、0~2 の整数が好ましい。

Z^1 は、単結合又は $-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

30

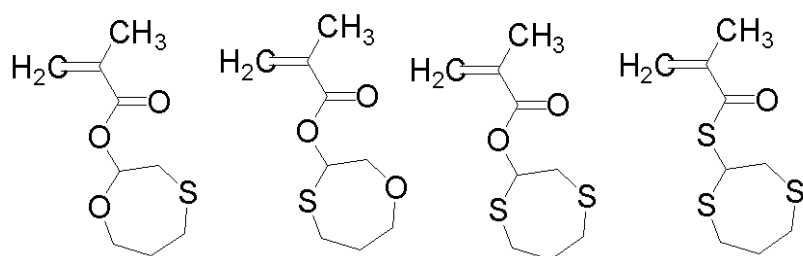
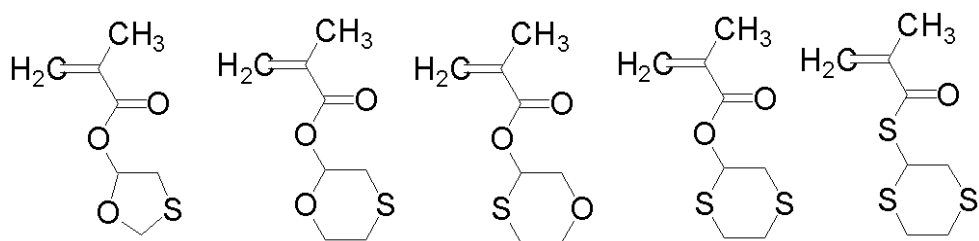
【0066】

モノマー (a 1-5) としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。



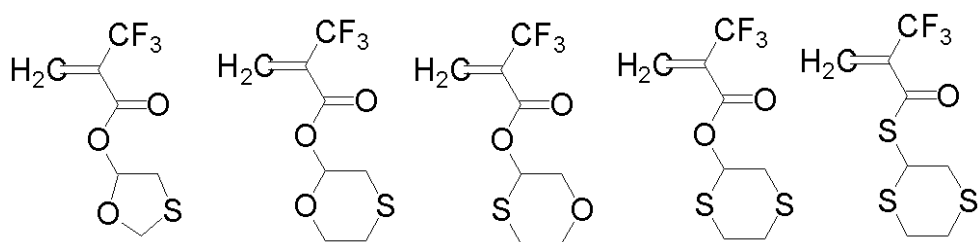
40

【0067】

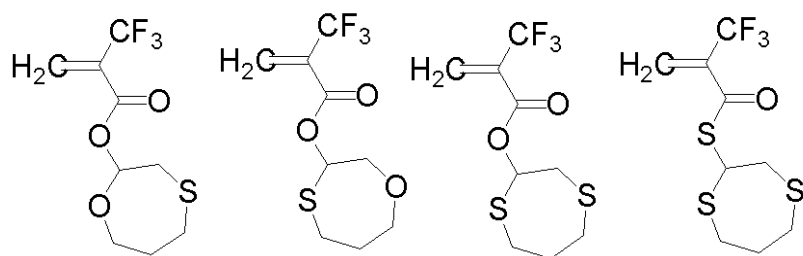


10

【 0 0 6 8 】

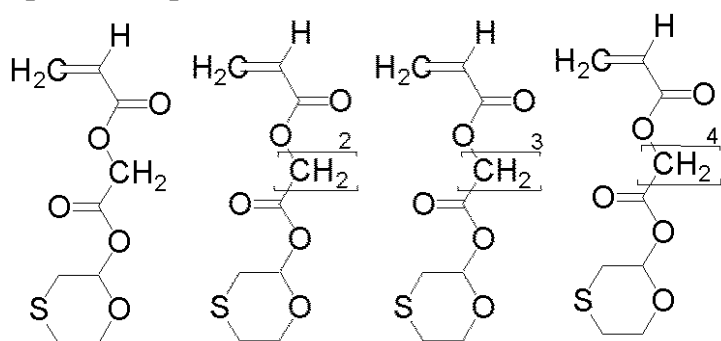


20



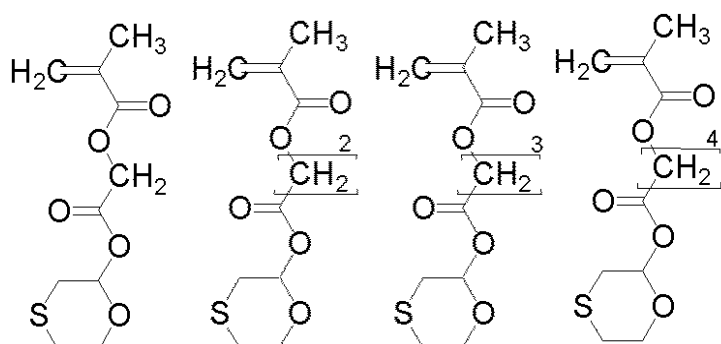
【 0 0 6 9 】

30



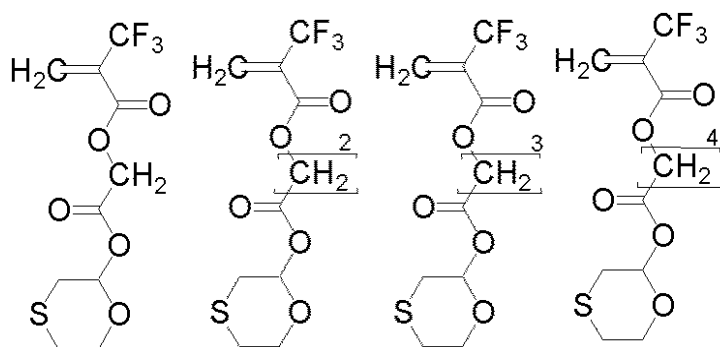
【 0 0 7 0 】

40



【 0 0 7 1 】

50



【0072】

10

樹脂（A2）が、モノマー（a1-5）に由来する構造単位を有する場合、その含有割合は、樹脂（A2）の全構造単位（100モル%）に対して、1～50モル%の範囲が好ましく、3～45モル%の範囲がより好ましく、5～40モル%の範囲がさらに好ましい。

【0073】

〈酸安定モノマー〉

酸安定モノマーとしては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するモノマーが挙げられる。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）」という場合がある）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）」という場合がある）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。

20

【0074】

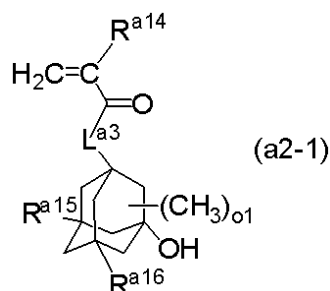
〈ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）〉

レジスト組成物をKrFエキシマレーザ露光（248nm）、電子線又は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、好ましくは、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマーを使用する。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、好ましくは、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。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種以上を併用してもよい。

30

【0075】

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。



40

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。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

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。

【0076】

50

式 (a 2-1) 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。

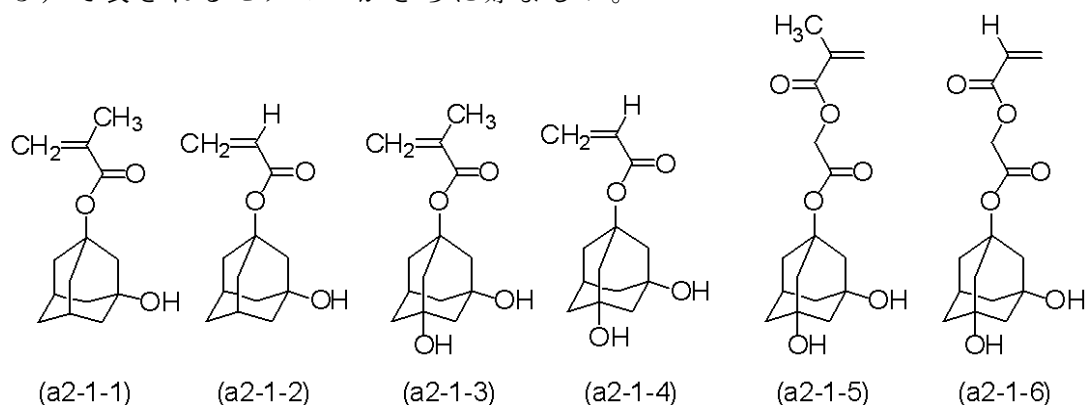
R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

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。

【0077】

ヒドロシアダマンチル基を有する酸安定モノマー (a 2-1) としては、例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式 (a 2-1-1) ~ (a 2-1-6) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a 2-1-1) ~ (a 2-1-4) で表されるモノマーがより好ましく、下式 (a 2-1-1) 又は (a 2-1-3) で表されるモノマーがさらに好ましい。



【0078】

樹脂 (A 2) が式 (a 2-1) で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂 (A 2) の全構造単位に対して、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。

【0079】

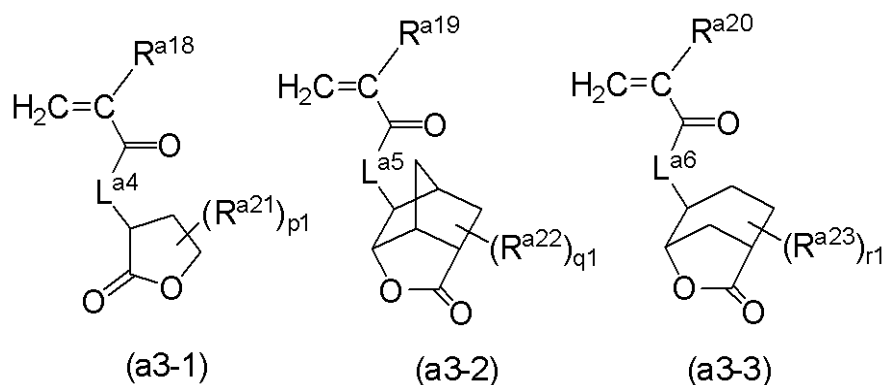
〈ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3)〉

酸安定モノマー (a 3) 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、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、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、又は、 γ -ブチロラクトン環と他の環との縮合環が挙げられる。

【0080】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) は、好ましくは、式 (a 3-1)、式 (a 3-2) 又は式 (a 3-3) 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。

【0081】



式 (a 3-1) ~ 式 (a 3-3) 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

。

k_3 は 1 ～ 7 の整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

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

R^{a21} は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

p_1 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、シアノ基又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

q_1 及び r_1 は、それぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を表す。

p_1 が 2 以上のとき、複数の R^{a21} は、同一でも異なってもよく、 q_1 が 2 以上のとき、複数の R^{a22} は、同一でも異なってもよく、 r_1 が 2 以上のとき、複数の R^{a23} は、同一でも異なってもよい。

10

【0082】

式 (a3-1) ～ 式 (a3-3) では、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ であることが好ましく、より好ましくは $-O-$ である。

k_3 は、好ましくは 1 ～ 4 の整数であり、より好ましくは 1 である。

$R^{a18} \sim R^{a21}$ 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。

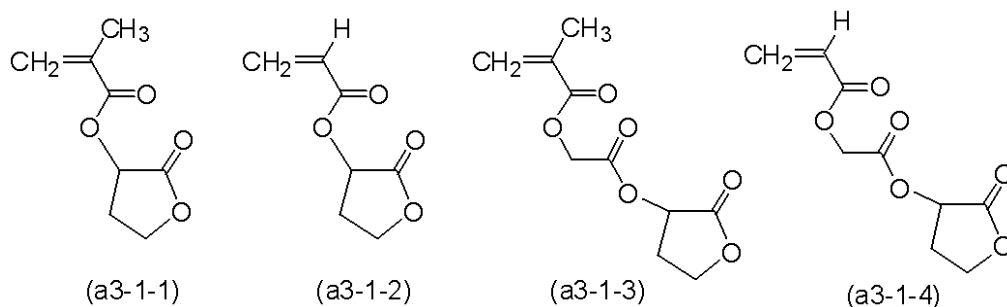
$p_1 \sim r_1$ は、それぞれ独立に、好ましくは 0 ～ 2、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0083】

20

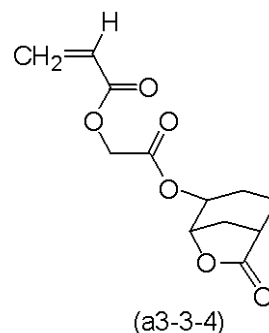
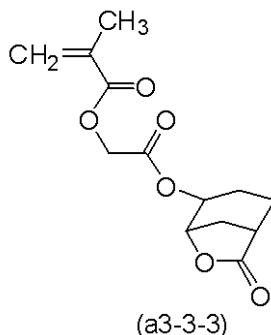
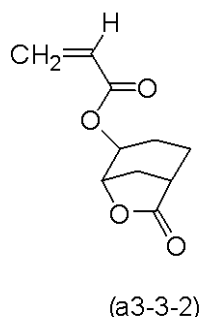
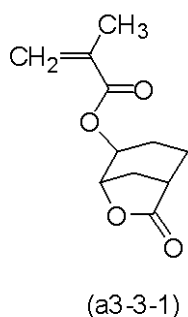
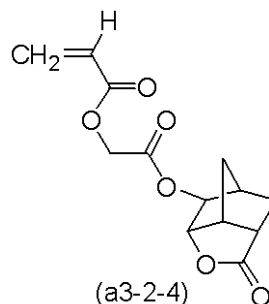
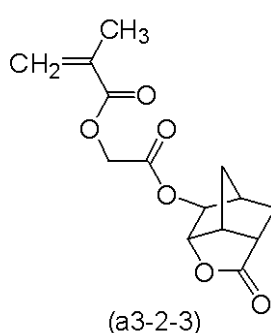
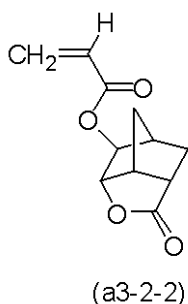
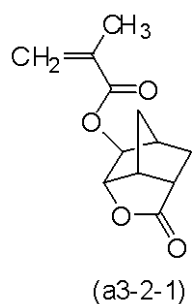
ラクトン環を有する酸安定モノマー (a3) としては、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式 (a3-1-1) ～ (a3-1-4)、(a3-2-1) ～ (a3-2-4)、(a3-3-1) ～ (a3-3-4) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a3-1-1) ～ (a3-1-2)、(a3-2-3) ～ (a3-2-4) で表されるモノマーがより好ましく、下式 (a3-1-1) 又は (a3-2-3) で表されるモノマーがさらに好ましい。

【0084】



30

【0085】



10

【0086】

20

樹脂（A2）がラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）に由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂（A2）の全構造単位に対して、通常5～70モル％であり、好ましくは10～65モル％であり、より好ましくは15～60モル％である。

【0087】

樹脂（A2）が、酸不安定モノマー（a1）と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸不安定モノマー（a1）に由来する構造単位（a1）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。

アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位（特に酸不安定構造単位（a1-1））の含有率は、好ましくは酸不安定構造単位（a1）に対して15モル％以上である。アダマンチル基を有する構造単位の比率が増えると、レジストのドライエッチング耐性が向上する。

30

【0088】

樹脂（A2）は、好ましくは、式（II'）で表されるモノマーと、酸不安定モノマー（a1）と、酸安定モノマーとの共重合体である。この共重合体において、酸不安定構造単位（a1）を誘導するモノマー（a1）は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（構造単位（a1-1）を誘導するモノマー）及びシクロヘキシル基を有するモノマー（構造単位（a1-2）を誘導するモノマー）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構造単位を誘導するモノマー（a1-1））である。また、酸安定モノマーは、好ましくは、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）である。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。

40

【0089】

樹脂（A2）を構成する各構造単位は、1種のみ又は2種以上を組み合わせて用いてもよく、これら構造単位を誘導するモノマーを用いて、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造することができる。

樹脂（A2）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、さらに好ましくは4,000以上）、50,000以下（より好ましくは3

50

0, 000以下、さらに好ましくは15, 000以下)である。

樹脂(A1)及び樹脂(A2)は、樹脂(A)において、例えば、0.01:10~5:10、好ましくは0.05:10~3:10、より好ましくは0.1:10~2:10、特に好ましくは0.2:10~1:10(質量比)で含有されている。

【0090】

〈樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂〉

本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂、例えば、上述した酸不安定モノマー(a1)に由来する構造単位(a1)、酸安定モノマーに由来する構造単位その他、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位からなる樹脂が含有されていてもよい。

本発明のレジスト組成物が、樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂を含む場合、これらの含有率は、本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂(A)の合計量に対して、通常0.1~50質量%であり、好ましくは0.5~30質量%であり、より好ましくは1~20質量%である。

本発明のレジスト組成物においては、樹脂の含有率は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中80質量%以上である。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)の含有率は、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。

【0091】

〈酸発生剤(B)〉

酸発生剤(B)は、非イオン系とイオン系とに分類されるが、本発明のレジスト組成物においては、いずれを用いてもよい。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、ジアゾナフトキノン 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。

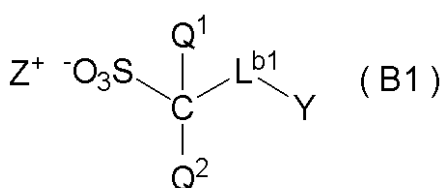
【0092】

酸発生剤(B)としては、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することができる。

【0093】

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。

【0094】



[式(B1)中、

Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、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。

L^{b1} は、単結合又は2価の炭素数1～17の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炭素数1～18のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、前記アルキル基及び前記脂環式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。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【0095】

ペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、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、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、好ましくはトリ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。

【0096】

2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の脂環式飽和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、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基及びプロパン-2, 2-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

直鎖状アルカンジイルに、アルキル基（特に、炭素数1～4のアルキル基、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の、例えば、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルブタン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

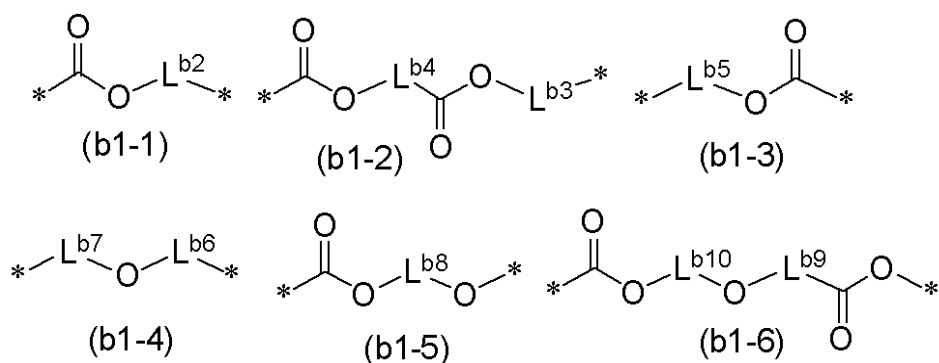
シクロブタン-1, 3-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、シクロオクタン-1, 5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

ノルボルナン-1, 4-ジイル基、ノルボルナン-2, 5-ジイル基、アダマンタン-1, 5-ジイル基、アダマンタン-2, 6-ジイル基等の多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

【0097】

L^{b1} の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、式(b1-1)～式(b1-6)が挙げられる。なお、式(b1-1)～式(b1-6)は、その左右を式(B1)に合わせて記載しており、左側でC(Q^1)(Q^2)-と結合し、右側で-Yと結合する。以下の式(b1-1)～式(b1-6)の具体例も同様である。

【0098】



10

式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) 中、

$\text{L}^{\text{b}2}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}3}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}4}$ は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}3}$ 及び $\text{L}^{\text{b}4}$ の炭素数上限は 13 である。

$\text{L}^{\text{b}5}$ は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}6}$ 及び $\text{L}^{\text{b}7}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}6}$ 及び $\text{L}^{\text{b}7}$ の炭素数上限は 16 である。

$\text{L}^{\text{b}8}$ は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

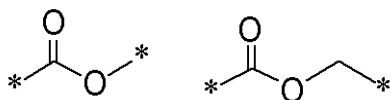
$\text{L}^{\text{b}9}$ 及び $\text{L}^{\text{b}10}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}9}$ 及び $\text{L}^{\text{b}10}$ の炭素数上限は 12 である。

20

中でも、 $\text{L}^{\text{b}1}$ は、好ましくは式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 4) のいずれか、より好ましくは式 (b 1 - 1) 又は式 (b 1 - 2)、さらに好ましくは式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基であり、特に好ましくは、 $\text{L}^{\text{b}2}$ が単結合又は $-\text{CH}_2-$ である式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基である。

【0099】

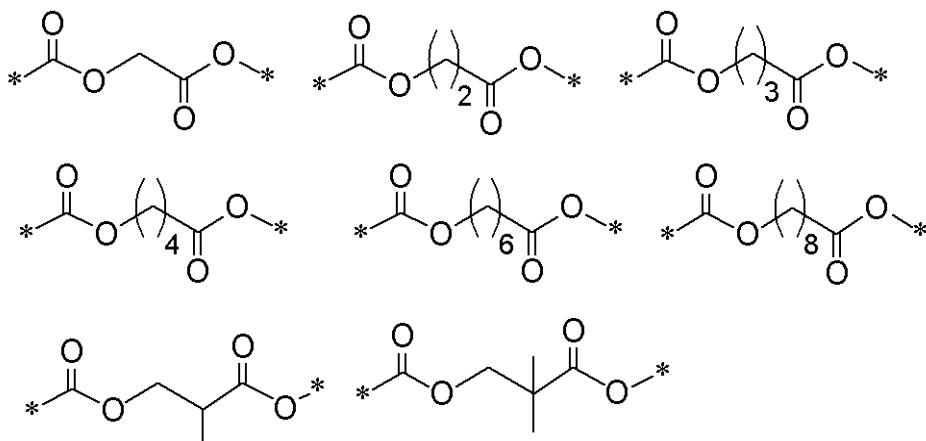
式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0100】

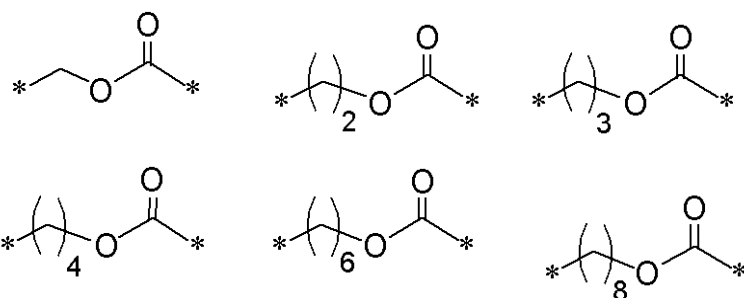
式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【0101】

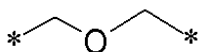
式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0102】

式 (b 1-4) 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。

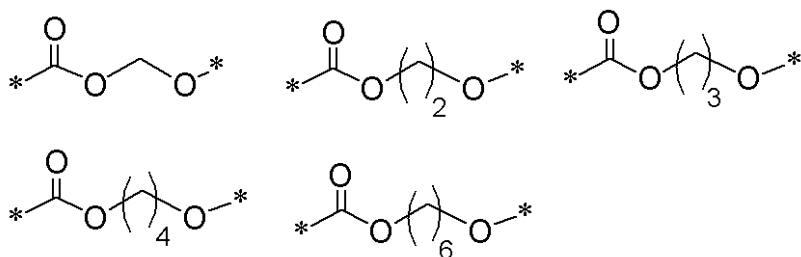
10



【0103】

式 (b 1-5) 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。

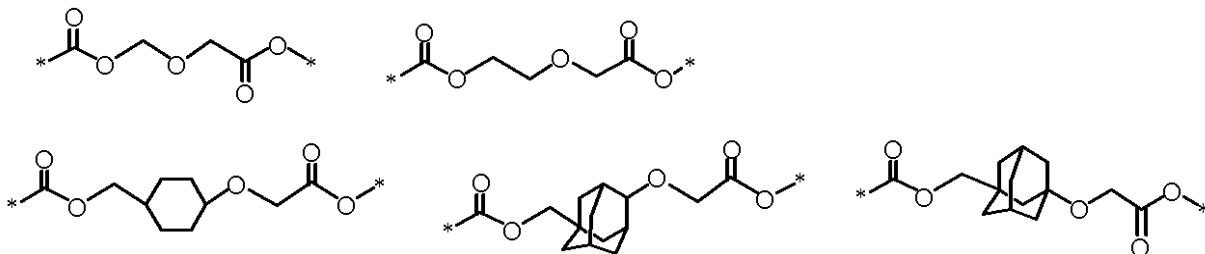
20



【0104】

式 (b 1-6) 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



【0105】

Y のアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1~6 のアルキル基が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基、炭素数 1~12 のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 3~16 の脂環式炭化水素基、炭素数 1~12 のアルコキシ基、炭素数 6~18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7~21 のアラルキル基、炭素数 2~4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は $\text{---}(\text{CH}_2)_{j2}\text{---O---CO---R}^{b1}$ 基 (式中、 R^{b1} は、炭素数 1~16 のアルキル基、炭素数 3~16 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6~18 の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。

40

Y の置換基であるアルキル基、脂環式炭化水素基、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。

【0106】

ヒドロキシ基含有アルキル基としては、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。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられる。

アラルキル基としては、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。

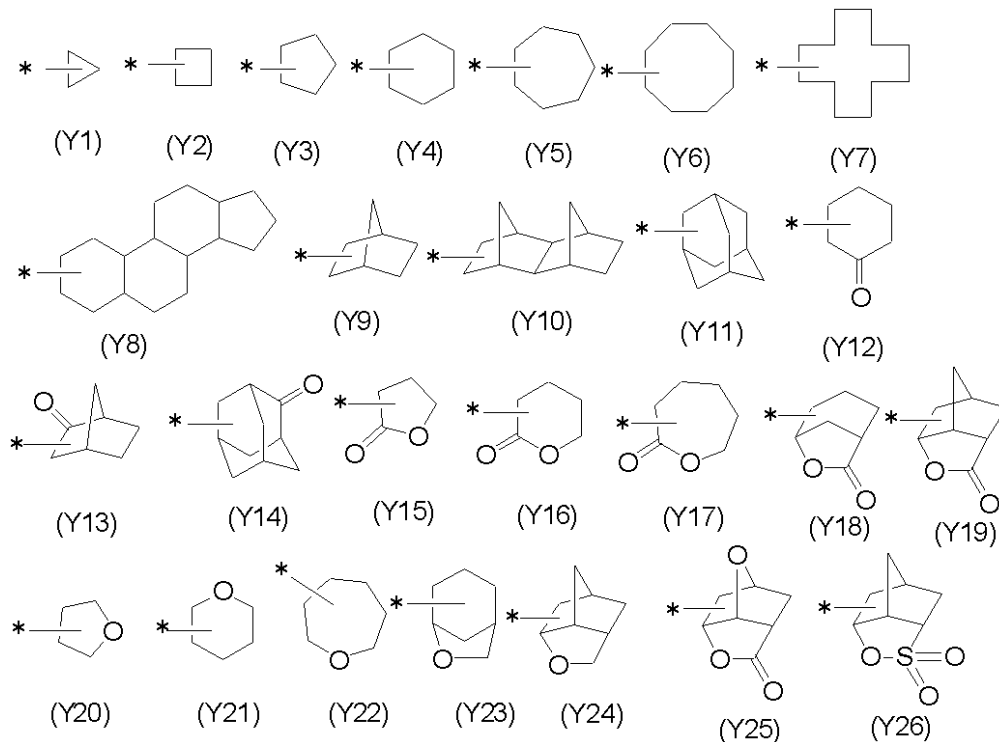
50

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

【0107】

Yの脂環式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。



10

20

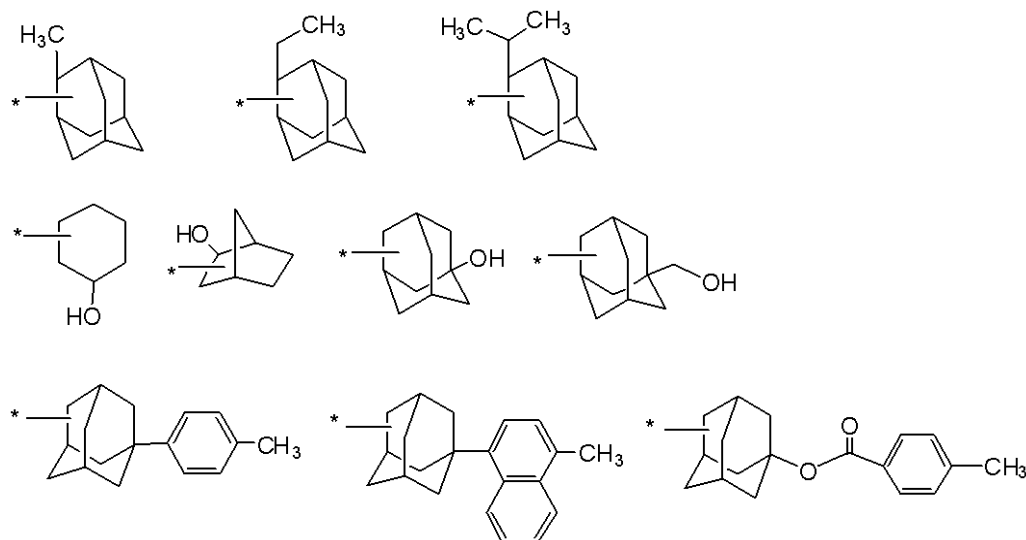
【0108】

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。

30

【0109】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【0110】

なお、Yがアルキル基であり、かつL^{b1}が炭素数1～17の2価の脂肪族炭化水素基

50

である場合、Yと結合する該2価の脂肪族炭化水素基のメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていることが好ましい。この場合、Yのアルキル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わらない。

【0111】

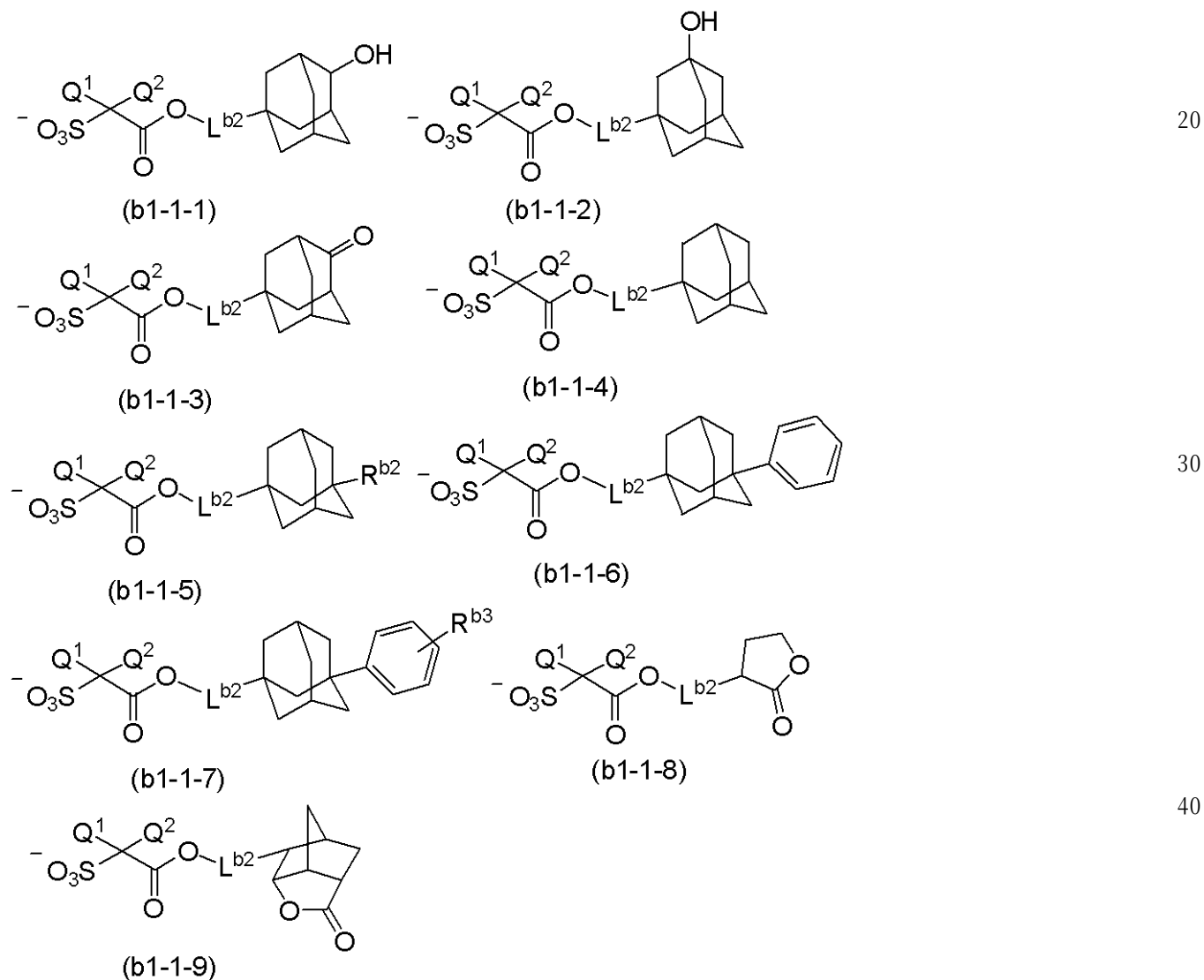
Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基（例えば、オキシ基、ヒドロキシ基等）を有していてもよいアダマンチル基であり、さらに好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

【0112】

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、好ましくは、式(b1-1-1)～式(b1-1-9)で表されるアニオンが挙げられる。以下の式においては、符号の定義は上記と同じ意味であり、置換基 R^{b2} 及び R^{b3} は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基（好ましくは、メチル基）を表す。

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、具体的には、特開2010-204646号公報に記載されたアニオンが挙げられる。

【0113】



【0114】

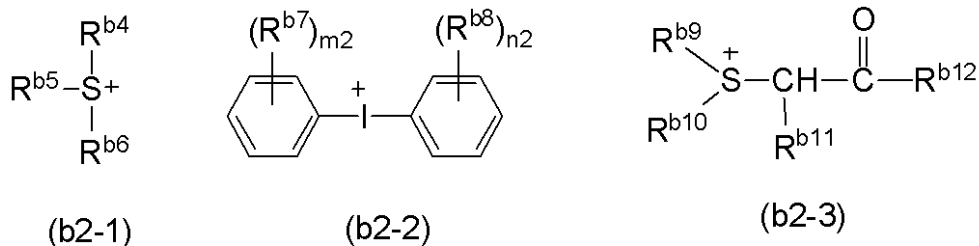
酸発生剤(B)に含まれるカチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、アリールスルホニウ

ムカチオンである。

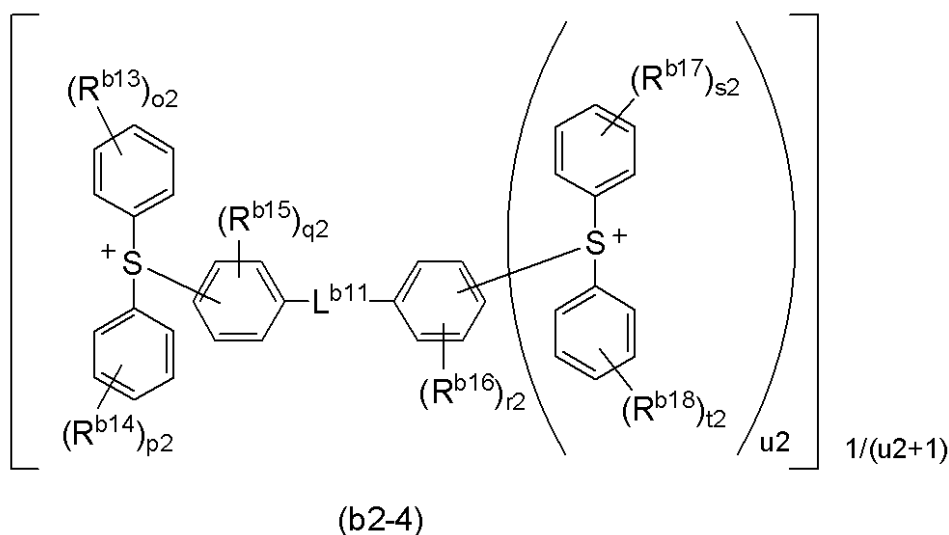
【0115】

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。

【0116】



10



20

【0117】

式(b2-1)～式(b2-4)において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基を表し、この炭化水素基のうちでは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基及び炭素数6～18の芳香族炭化水素基が好ましい。前記アルキル基は、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を有していてもよく、前記脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数2～4のアシル基又はグリシジルオキシ基を有していてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数1～12のアルコキシ基を有していてもよい。

30

R^{b7} 及び R^{b8} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、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。

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に0～5の整数を表す。 $m2$ が2以上のとき、複数の R^{b7} は同一でも異なってもよく、 $n2$ が2以上のとき、複数の R^{b8} は同一でも異なってもよい。

40

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表すか、 R^{b9} と R^{b10} とは、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成する。該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

R^{b11} は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表す。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ のアルキル基は、好ましくは炭素数1～12であり、脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3～18、より好ましくは炭素数4～12である。

50

R^{b12} は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表す。該芳香族炭化水素基は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数1～12の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^{b11} と R^{b12} は、それらが結合する $-CH-CO-$ とともに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い。該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

【0118】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、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。

L^{b11} は、 $-S-$ 又は $-O-$ を表す。

$o2$ 、 $p2$ 、 $s2$ 、及び $t2$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。

$q2$ 及び $r2$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

$u2$ は0又は1を表す。

$o2$ が2以上のとき、複数の R^{b13} は同一でも異なってもよく、 $p2$ が2以上のとき、複数の R^{b14} は同一でも異なってもよく、 $q2$ が2以上のとき、複数の R^{b15} は同一でも異なってもよく、 $r2$ が2以上のとき、複数の R^{b16} は同一でも異なってもよく、 $s2$ が2以上のとき、複数の R^{b17} は同一でも異なってもよく、 $t2$ が2以上のとき、複数の R^{b18} は、同一でも異なってもよい。

【0119】

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。

【0120】

式(b2-1)～式(b2-4)では、アルキル基としては、好ましくは、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-エチルヘキシル基が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、好ましくは、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-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、及びイソボルニル基が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、好ましくは、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、ピフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

置換基が芳香族炭化水素基であるアルキル基（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、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0121】

カチオン(b2-1)～カチオン(b2-4)の中でも、好ましくは、カチオン(b2-1)であり、より好ましくは、式(b2-1-1)で表されるカチオンであり、特に好ましくは、トリフェニルスルホニウムカチオン（式(b2-1-1)中、 $v2 = w2 = x2 = 0$ ）、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン（式(b2-1-1)中、 $v2 = w2 = 0$ 、 $x2 = 1$ ）であり、 R^{b21} がメチル基である。）又はトリトリルスルホニウムカチオ

10

20

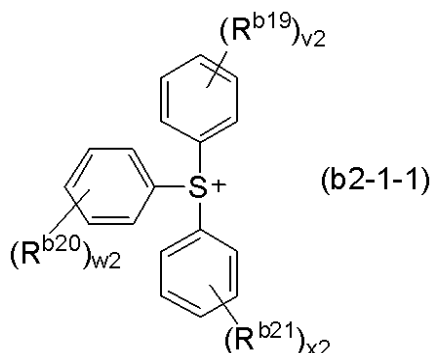
30

40

50

ン（式（b 2－1－1）中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもメチル基である。）である。

【0122】



10

式（b 2－1－1）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、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基、アルコキシ基及び脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数2～4の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。

v_2 、 w_2 及び x_2 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。

20

v_2 が2以上のとき、複数の R^{b19} は同一でも異なってもよく、 w_2 が2以上のとき、複数の R^{b20} は同一又は相異なり、 x_2 が2以上のとき、複数の R^{b21} は同一でも異なってもよい。

なかでも、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び 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、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基である。

【0123】

カチオンとしては、具体的には、特開2010-204646号公報に記載されたカチオンが挙げられる。

【0124】

30

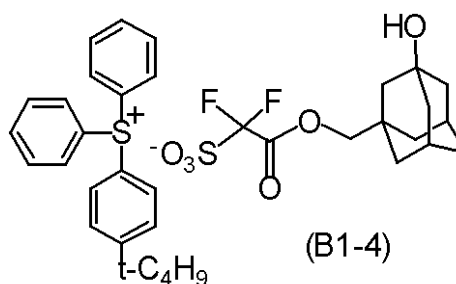
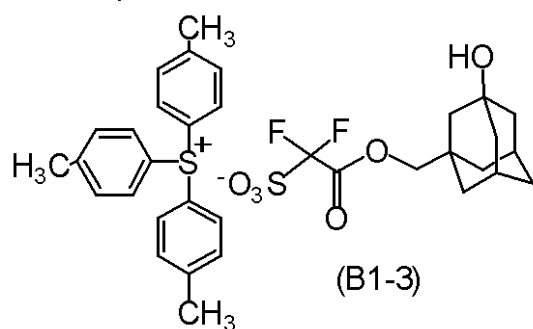
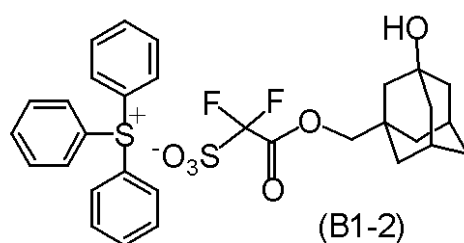
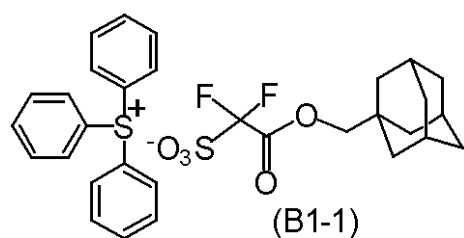
酸発生剤（B1）は、上述のスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができ、好ましくは、アニオン（b1-1-1）～アニオン（b1-1-9）のいずれかとカチオン（b2-1-1）との組合せ、並びにアニオン（b1-1-3）～（b1-1-5）のいずれかとカチオン（b2-3）との組合せが挙げられる。

【0125】

酸発生剤（B1）としては、好ましくは、式（B1-1）～式（B1-17）で表される塩が挙げられ、より好ましくは、トリフェニルスルホニウムカチオン又はトリトリルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤（B1-1）、（B1-2）、式（B1-3）、（B1-6）、式（B1-7）、（B1-11）、（B1-12）、（B1-13）及び（B1-14）が挙げられる。

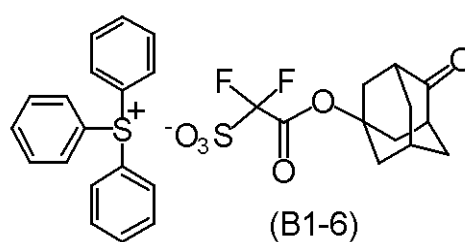
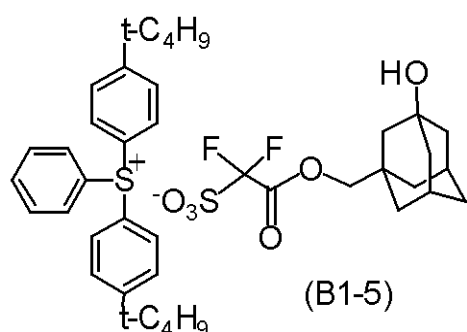
40

【0126】

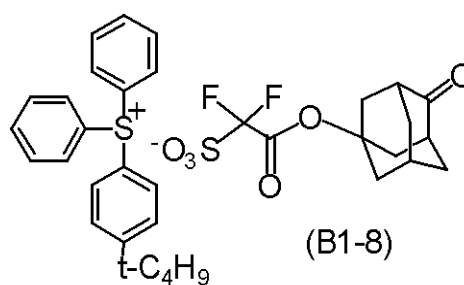
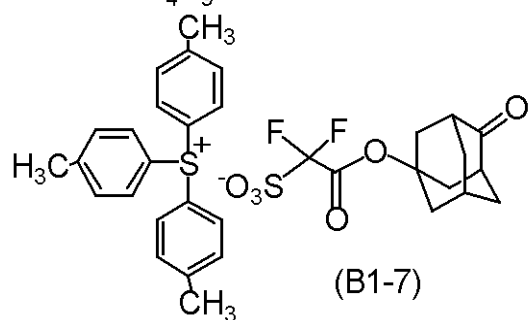


10

【 0 1 2 7 】

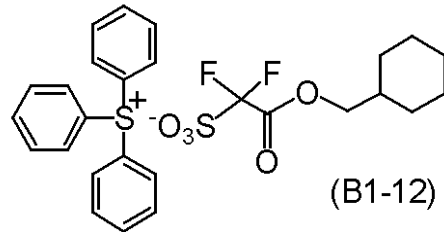
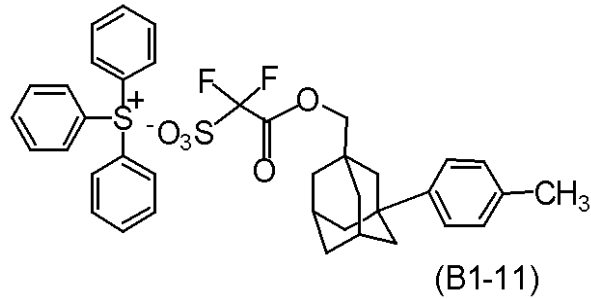
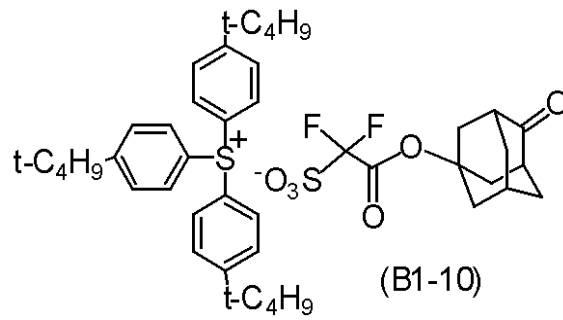
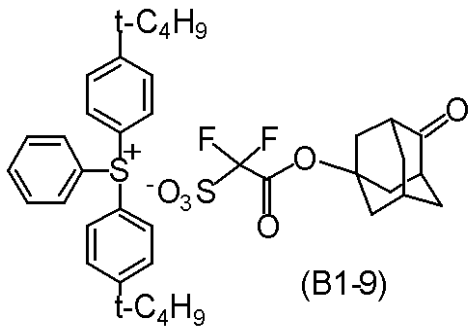


20

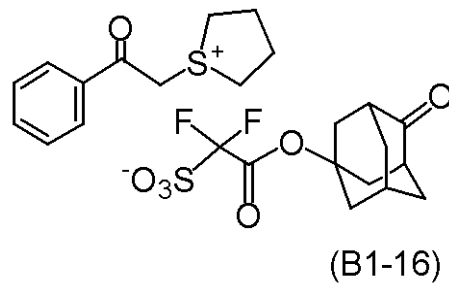
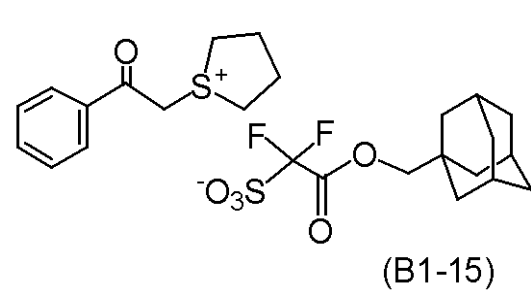
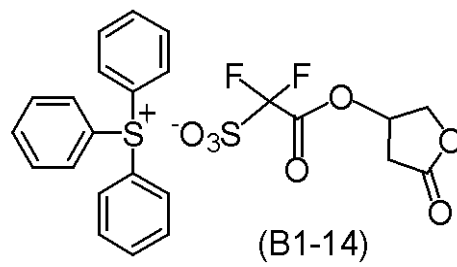
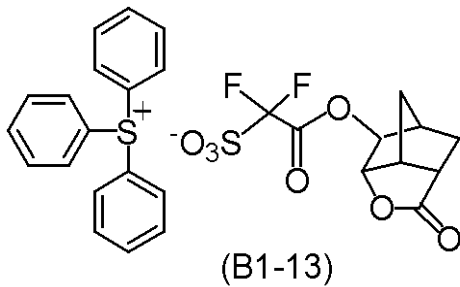


30

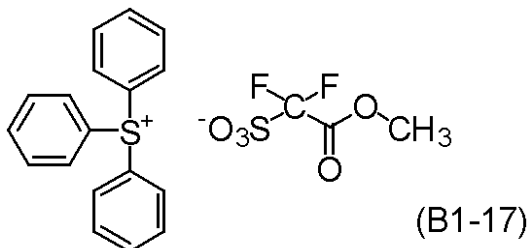
【 0 1 2 8 】



【 0 1 2 9 】



【 0 1 3 0 】



【 0 1 3 1 】

酸発生剤（B）の含有量は、樹脂（A）の含有量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。

本発明のレジスト組成物においては、酸発生剤（B）は、単独でも複数種の酸発生剤を含有していてもよい。

【 0 1 3 2 】

< 溶剤（E） >

10

20

30

40

50

本発明のレジスト組成物に含有される溶剤（E）の含有率は、例えばレジスト組成物中90質量%以上、好ましくは92質量%以上、より好ましくは94質量%以上であり、例えば99.9質量%以下、好ましくは99質量%以下である。溶剤（E）の含有率は、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等の公知の分析手段で測定できる。

【0133】

溶剤（E）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；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；γ-ブチロラクトンのような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤（E）は、1種を含有で使用してもよく、2種以上を含有してもよい。

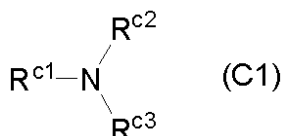
【0134】

〈塩基性化合物（C）〉

塩基性化合物（C）はクエンチャーとして作用する化合物である。

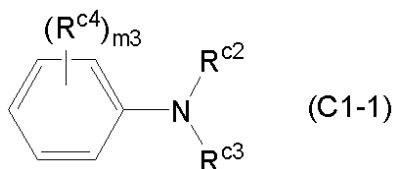
塩基性化合物（C）は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えばアミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。塩基性化合物（C）として、好ましくは、式（C1）で表される化合物～式（C8）で表される化合物が挙げられ、より好ましくは式（C1-1）で表される化合物が挙げられる。

【0135】



〔式（C1）中、 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 及び $\text{R}^{\text{c}3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～10の脂環式炭化水素又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。〕

【0136】

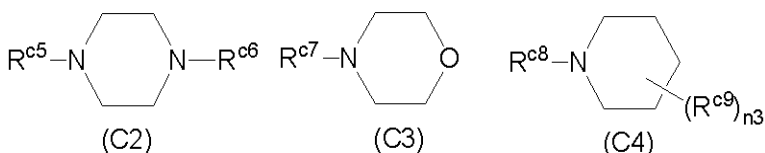


〔式（C1-1）中、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 及び $\text{R}^{\text{c}3}$ は、上記と同じ意味を表す。〕

$\text{R}^{\text{c}4}$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～10の脂環式炭化水素又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。

$\text{m}3$ は0～3の整数を表し、 $\text{m}3$ が2以上のとき、複数の $\text{R}^{\text{c}4}$ は同一でも異なってもよい。〕

【0137】



10

20

30

40

50

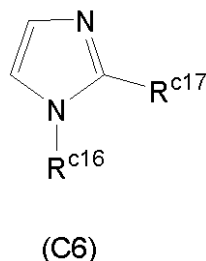
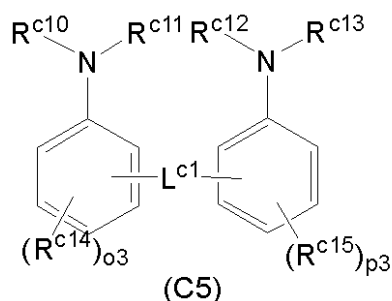
〔式 (C 2)、式 (C 3) 及び式 (C 4) 中、 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

R^{c9} は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基又は炭素数 2～6 のアルカノイル基を表す。

$n3$ は 0～8 の整数を表し、 $n3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c9} は同一でも異なってもよい。]

アルカノイル基としては、アセチル基、2-メチルアセチル基、2, 2-ジメチルアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ペンタノイル基、2, 2-ジメチルプロピオニル基等が挙げられる。

【0138】



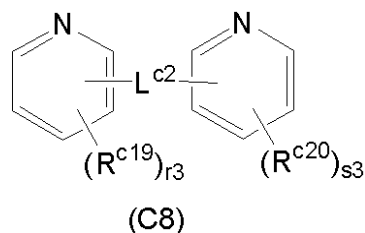
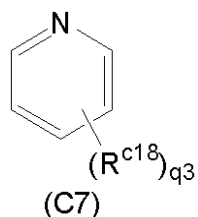
〔式 (C 5) 及び式 (C 6) 中、 R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 及び R^{c16} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

R^{c14} 、 R^{c15} 及び R^{c17} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。

$o3$ 及び $p3$ は、それぞれ独立に 0～3 の整数を表し、 $o3$ 又は $p3$ が 2 以上であるとき、それぞれ、複数の R^{c14} 及び R^{c15} は同一でも異なってもよい。

L^{c1} は、炭素数 1～6 のアルカンジイル基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$ 又はこれらを組合せた 2 価の基を表す。]

【0139】



〔式 (C 7) 及び式 (C 8) 中、 R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c20} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。

$q3$ 、 $r3$ 及び $s3$ は、それぞれ独立に 0～3 の整数を表す。

$q3$ 、 $r3$ 及び $s3$ が 2 以上であるとき、それぞれ、複数の R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c20} は同一でも異なってもよい。

L^{c2} は、単結合又は炭素数 1～6 のアルカンジイル基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$ 又はこれらを組合せた 2 価の基を表す。]

【0140】

式 (C 1) で表される化合物としては、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、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、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等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2, 6-ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

【0141】

式（C2）で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式（C3）で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

式（C4）で表される化合物としては、ペリリジン及び特開平11-52575号公報に記載されているペリリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

式（C5）で表される化合物としては、2, 2'-メチレンビスアニリン等が挙げられる。

式（C6）で表される化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

式（C7）で表される化合物としては、ピリジン、4-メチルピリジン等が挙げられる。

式（C8）で表される化合物としては、1, 2-ジ（2-ピリジル）エタン、1, 2-ジ（4-ピリジル）エタン、1, 2-ジ（2-ピリジル）エテン、1, 2-ジ（4-ピリジル）エテン、1, 3-ジ（4-ピリジル）プロパン、1, 2-ジ（4-ピリジリオキシ）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'-ジピリジルジスルフィド、2, 2'-ジピリジルアミン、2, 2'-ジピコリルアミン、ピピリジン等が挙げられる。

【0142】

アンモニウム塩としては、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、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、テトラ-n-ブチルアンモニウムサリチラート及びコリン等が挙げられる。

【0143】

塩基性化合物（C）の含有率は、レジスト組成物の固形分量を基準に、好ましくは、0.01～5質量％程度であり、より好ましくは0.01～3質量％程度であり、特に好ましくは0.01～1質量％程度である。

【0144】

＜その他の成分（以下「その他の成分（F）」という場合がある）＞

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、その他の成分（F）を含有していてもよい。その他の成分（F）に特に限定はなく、レジスト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、染料等を利用できる。

【0145】

＜レジスト組成物の調製＞

本発明のレジスト組成物は、樹脂（A）及び酸発生剤（B）、並びに必要に応じて用いられる溶剤（E）、塩基性化合物（C）及びその他の成分（F）を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10～40℃の範囲から、樹脂などの種類や樹脂等の溶剤（E）に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5～24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、

10

20

30

40

50

攪拌混合などを用いることができる。

各成分を混合した後は、孔径0.003～0.2 μm程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

【0146】

〈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、

- (1) 本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層を露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

10

【0147】

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

【0148】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、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（いわゆるブリーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行い、溶剤が除去された組成物層を形成する。この場合の温度は、例えば、50～200℃程度が好ましい。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ Pa程度が好ましい。

20

【0149】

得られた組成物層は、通常、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248 nm）、ArFエキシマレーザ（波長193 nm）、F₂エキシマレーザ（波長157 nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、電子線や超紫外光（EUV）を照射するもの、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。

【0150】

露光後の組成物層を、脱保護基反応を促進するために加熱処理（いわゆるポストエキスポージャーベーク）する。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。

30

加熱後の組成物層を、通常、現像装置を用いて、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。

【0151】

〈用途〉

40

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、電子線（EB）露光用のレジスト組成物又はEUV露光用のレジスト組成物、特に液浸露光用のレジスト組成物として好適である。

【実施例】

【0152】

実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。例中、含有量ないし使用量を表す「%」及び「部」は、特記しないかぎり質量基準である。樹脂（A）の組成比（樹脂（A）製造に用いた各モノマーに由来する構造単位の、樹脂（A）に対する共重合比）は、重合終了後の反応液における未反応モノマー量を、液体クロマトグラフィーを用いて測定し、得られた結果から重合に用いられたモノマー量を求めることにより算出した。また重量

50

平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

カラム：TSKgel Multipore HXL-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

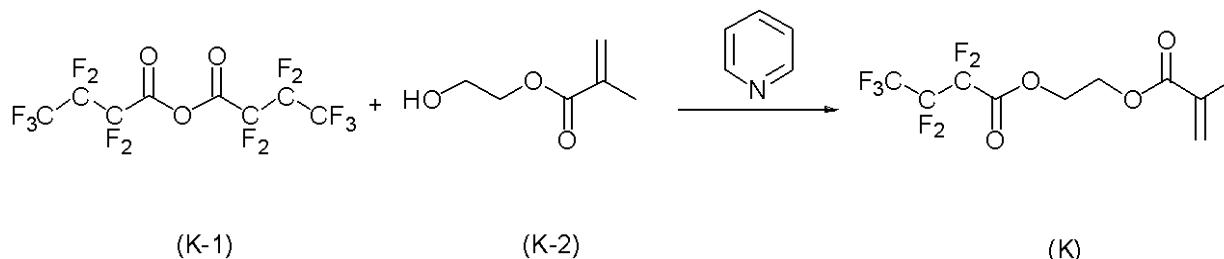
カラム温度：40℃

注入量：100 μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

【0153】

合成例1〔式（K）で表される化合物の合成〕

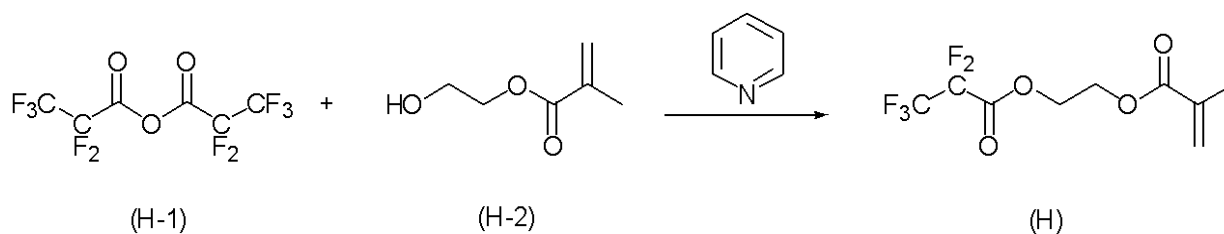


式（K-2）で表される化合物10.00部、テトラヒドロフラン40.00部及びピリジン7.29部を反応器に仕込み、23℃で30分間攪拌した後、0℃まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式（K-1）で表される化合物33.08部を、1時間かけて添加した後、更に、温度を上げ、23℃に到達した時点で、同温度で3時間攪拌した。得られた反応物に、酢酸エチル361.51部及び5%塩酸水溶液20.19部を加え、23℃で30分間攪拌した。攪拌後、静置し、分液した。回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液81.42部を加え、23℃で30分間攪拌した後、静置、分液することにより有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水90.38部を加え、23℃で30分間攪拌した後、静置、分液することにより有機層を水洗した。この水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮し、式（K）で表される化合物23.40部を得た。

MS（質量分析）：326.0（分子イオンピーク）

【0154】

合成例2〔式（H）で表される化合物の合成〕



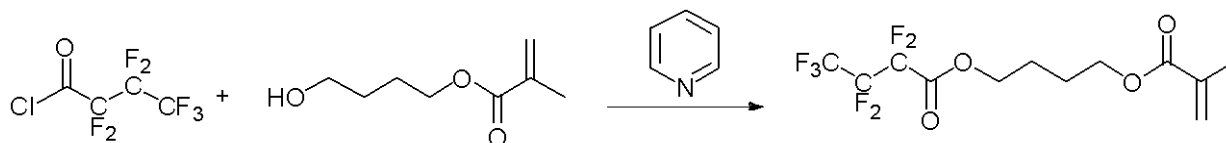
式（H-2）で表される化合物88.00部、メチルイソブチルケトン616.00部及びピリジン60.98部を、23℃で30分間攪拌混合し、0℃まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式（H-1）で表される化合物199.17部を、1時間かけて添加した後、更に、10℃程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物に、n-ヘプタン1446.22部及び2%塩酸水溶液703.41部を加え、23℃で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、2%塩酸水溶液337.64部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水361.56部を仕込み23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液443.92部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収され

た有機層に、イオン交換水 361.56 部を仕込み、23℃で30分間攪拌、静置した後、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。回収された有機層を濃縮し式(H)で表される化合物163.65部を得た。

MS(質量分析): 276.0(分子イオンピーク)

【0155】

合成例3〔式(O)で表される化合物の合成〕



(O-1)

(O-2)

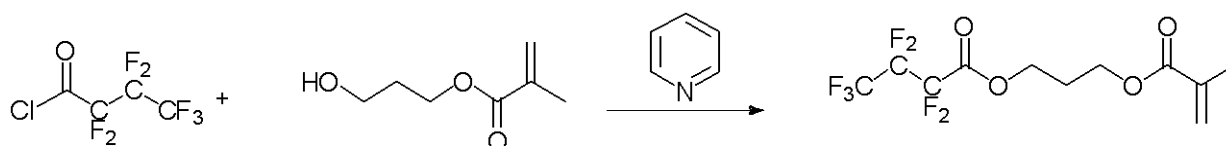
(O)

式(O-2)で表される化合物30.00部、メチルイソブチルケトン210.00部及びピリジン18.00部を、23℃で30分間攪拌混合した後、0℃まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(O-1)で表される化合物48.50部を、1時間かけて添加した後、更に、5℃程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物を、酢酸エチル630部、5%塩酸水溶液99.68部及びイオン交換水126部に添加し、23℃で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液86.50部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水157.50部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮し式(O)で表される化合物27.61部を得た。

MS(質量分析): 354.1(分子イオンピーク)

【0156】

合成例4〔式(P)で表される化合物の合成〕



(P-1)

(P-2)

(P)

式(P-2)で表される化合物27.34部、メチルイソブチルケトン190.00部及びピリジン18.00部を、23℃で30分間攪拌混合した後、0℃まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(P-1)で表される化合物48.50部を、1時間かけて添加した後、更に、5℃程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物を、酢酸エチル570部、5%塩酸水溶液99.68部及びイオン交換水126部に添加し、23℃で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液86.50部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水150部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮し式(P)で表される化合物23.89部を得た。

MS(質量分析): 340.1(分子イオンピーク)

【0157】

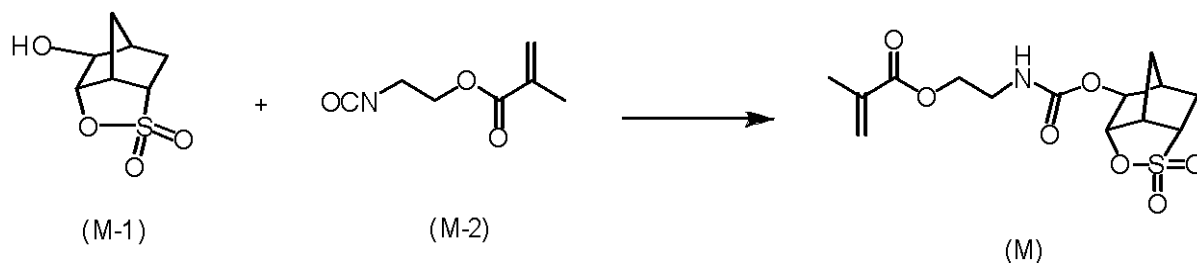
合成例5〔式(M)で表される化合物の合成〕

10

20

30

40



式 (M-1) で表される化合物 25.74 部及びアセトニトリル 77.22 部を反応器に仕込み、23℃で30分間攪拌し、0℃まで冷却した。得られた混合物に、同温度を保持したまま、式 (M-2) で表される化合物 20.00 部を、1時間かけて添加した。その後、さらにクロロホルム 77.50 部を加えた。23℃まで昇温し、同温度で3時間攪拌した。得られた反応混合物に、クロロホルム 250 部、5%塩酸水溶液 9.88 部及びイオン交換水 56.98 部を加え、23℃で30分間攪拌した。攪拌後、静置・分液した。回収された有機層に、イオン交換水 120 部を仕込み 23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を水洗した。この水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮した後、得られた濃縮物をカラム分取（固定床：メルク製シリカゲル 60-200 メッシュ、展開溶媒：酢酸エチル）することにより、式 (M) で表される化合物 21.98 部を得た。

MS（質量分析）：345.1（分子イオンピーク）

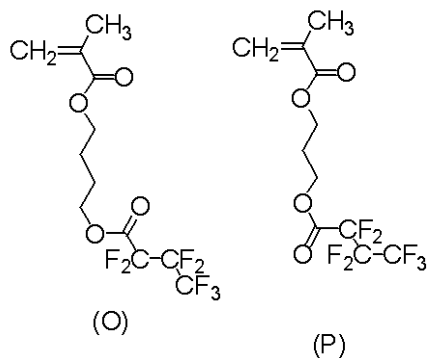
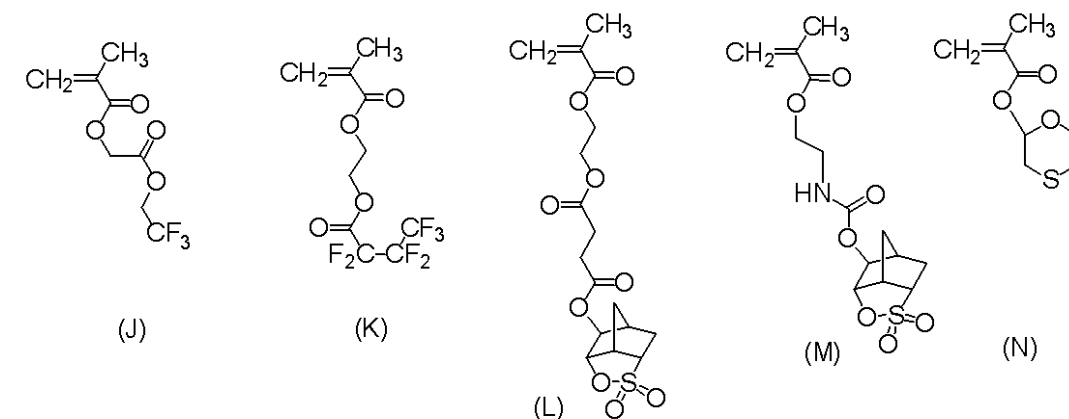
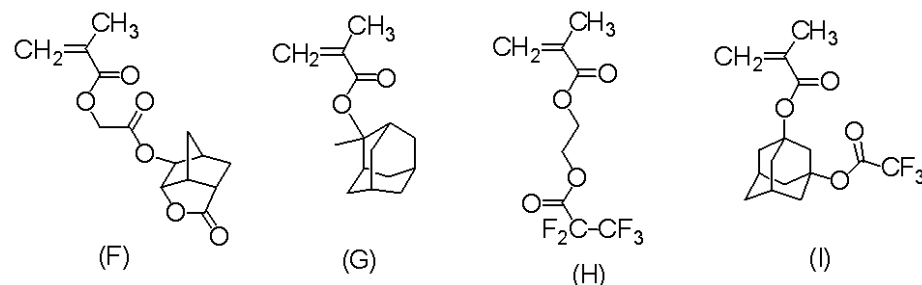
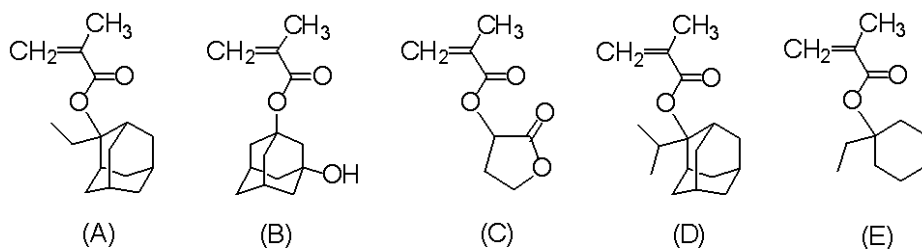
【0158】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物（モノマー）を下記に示す。以下、これらのモノマーを「モノマー（A）」～「モノマー（P）」という。

10

20



10

20

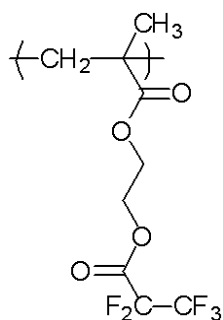
30

【0159】

合成例6〔樹脂A1-1の合成〕

モノマーとして、モノマー(H)を用い、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。この溶液に、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各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 1.8×10^4 の樹脂A1-1(共重合体)を収率77%で得た。この樹脂A1-1は、以下の構造単位を有するものである。

40



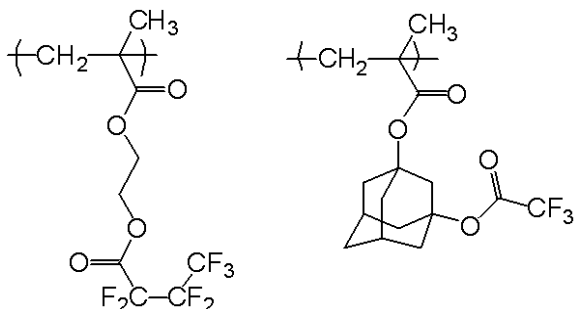
【0160】

10

合成例7〔樹脂A1-2の合成〕

モノマーとして、モノマー（K）及びモノマー（I）を用い、そのモル比（モノマー（H）：モノマー（I））が90：10となるように混合し、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。この溶液に、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各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを72℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のn-ヘプタンに注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 1.3×10^4 の樹脂A1-2（共重合体）を収率70%で得た。この樹脂A1-2は、以下の構造単位を有するものである。

20

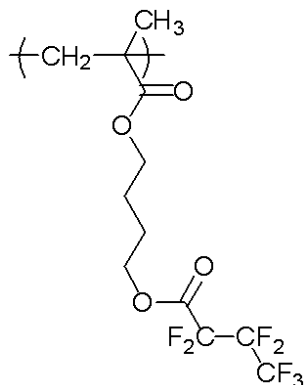


【0161】

合成例8〔樹脂A1-3の合成〕

モノマーとして、モノマー（L）を用い、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。この溶液に、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各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 1.9×10^4 の樹脂A1-3（共重合体）を収率73%で得た。この樹脂A1-3は、以下の構造単位を有するものである。

30



40

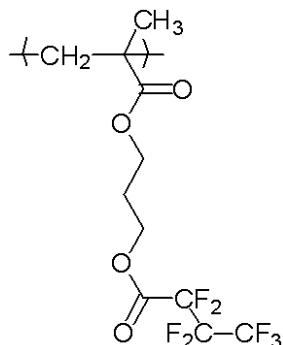
【0162】

合成例9〔樹脂A1-4の合成〕

50

モノマーとして、モノマー（M）を用い、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。この溶液に、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各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 1.8×10^4 の樹脂A1-4（共重合体）を収率76%で得た。この樹脂A1-4は、以下の構造単位を有するものである。

10



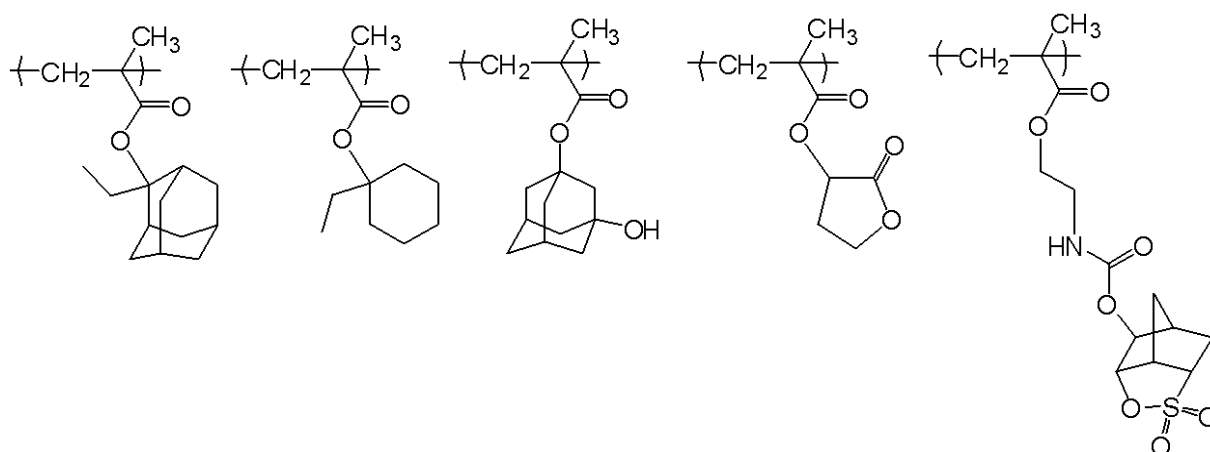
【0163】

合成例10〔樹脂A2-1の合成〕

20

モノマーとして、モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）、モノマー（M）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（M）〕が32：7：8：43：10となるように混合し、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。この溶液に、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各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 8.6×10^3 の樹脂A2-1（共重合体）を収率82%で得た。この樹脂A2-1は、以下の構造単位を有するものである。

30



40

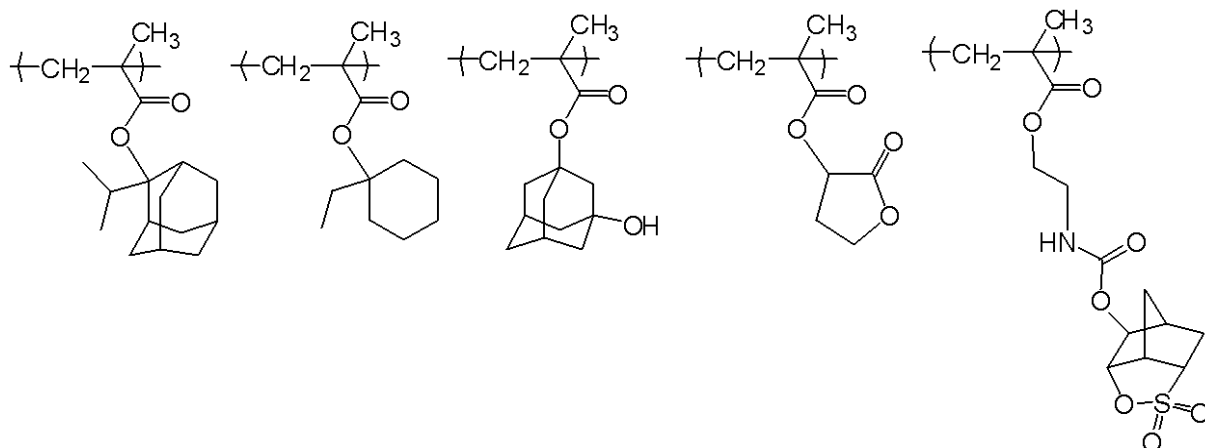
【0164】

合成例11〔樹脂A2-2の合成〕

モノマーとして、モノマー（D）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）、モノマー（M）を、そのモル比〔モノマー（D）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（M）〕が35：10：6：37：12となるように混合し、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。この溶液に、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

50

ノマー量に対して各々、1 mol % 及び 3 mol % 添加し、これらを 73 °C で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 8.1×10^3 の樹脂 A 2-2 (共重合体) を収率 71 % で得た。この樹脂 A 2-2 は、以下の構造単位を有するものである。



10

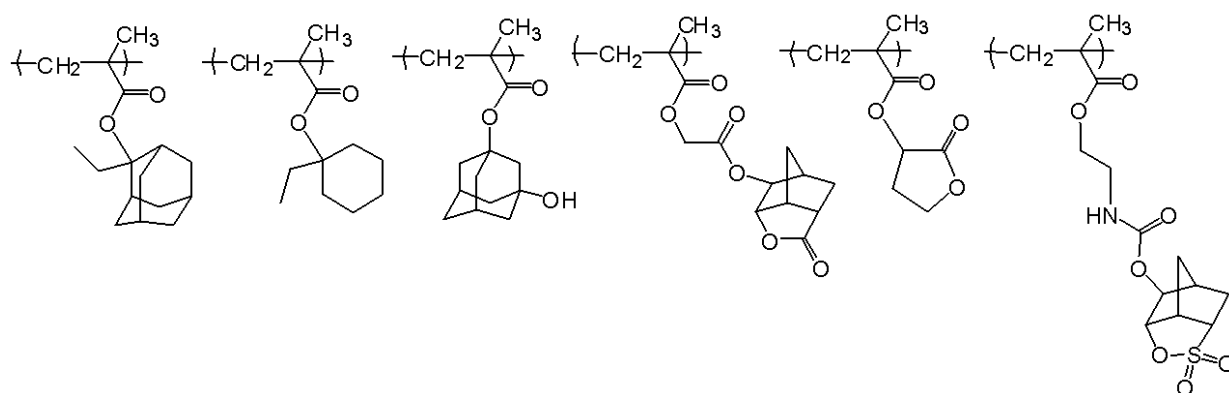
【0165】

合成例 12 [樹脂 A 2-3 の合成]

モノマーとして、モノマー (A)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (C)、モノマー (F)、モノマー (M) を、そのモル比 [モノマー (A) : モノマー (E) : モノマー (B) : モノマー (C) : モノマー (F) : モノマー (M)] が 32 : 7 : 8 : 10 : 33 : 10 となるように混合し、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。この溶液に、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各々、1 mol % 及び 3 mol % 添加し、これらを 73 °C で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 7.9×10^3 の樹脂 A 2-3 (共重合体) を収率 78 % で得た。この樹脂 A 2-3 は、以下の構造単位を有するものである。

20

30



40

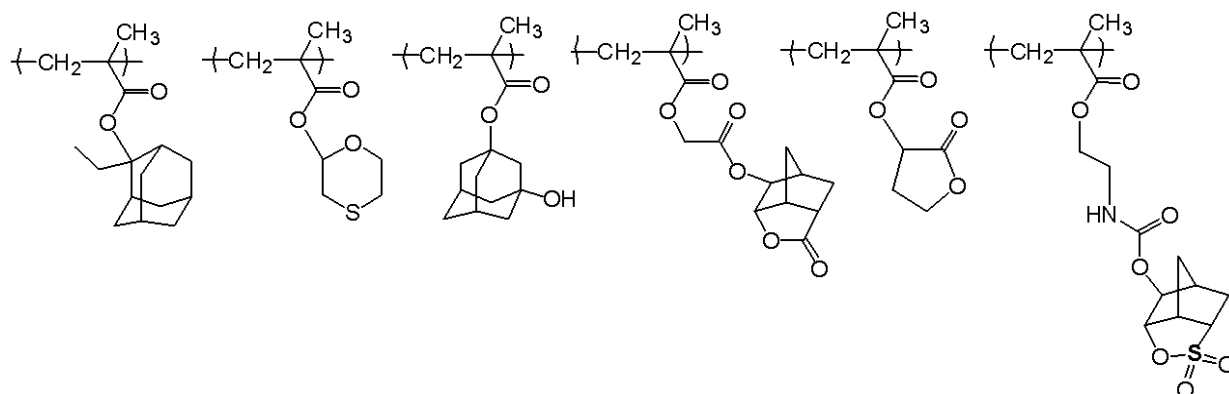
【0166】

合成例 13 [樹脂 A 2-4 の合成]

モノマーとして、モノマー (A)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (C)、モノマー (F)、モノマー (M) を、そのモル比 [モノマー (A) : モノマー (E) : モノマー (B) : モノマー (C) : モノマー (F) : モノマー (M)] が 30 : 14 : 6 : 10 : 30 : 10 となるように混合し、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。当該溶液に、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 (

50

2, 4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1 mol %及び3 mol %添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.6×10^3 の樹脂A2-4(共重合体)を収率80%で得た。この樹脂A2-4は、以下の構造単位を有するものである。



10

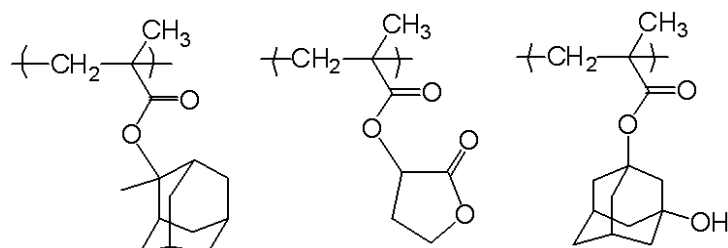
【0167】

合成例14〔樹脂X1の合成〕

モノマーとして、モノマー(G)、モノマー(C)及びモノマー(B)を用い、そのモル比(モノマー(G):モノマー(C):モノマー(B))が35:45:20となるように混合し、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。この溶液に、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各々、1.0 mol %及び3.0 mol %添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.0×10^3 の樹脂X1(共重合体)を収率75%で得た。この樹脂X1は、以下の構造単位を有するものである。

20

30

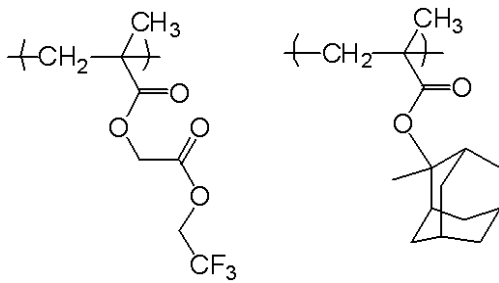


【0168】

合成例15〔樹脂X2の合成〕

モノマーとして、モノマー(J)及びモノマー(G)を用い、そのモル比(モノマー(J):モノマー(G))が80:20となるように混合し、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。この溶液に、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各々、0.5 mol %及び1.5 mol %添加し、これらを70℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 2.8×10^4 の樹脂X2(共重合体)を収率70%で得た。この樹脂X2は、以下の構造単位を有するものである。

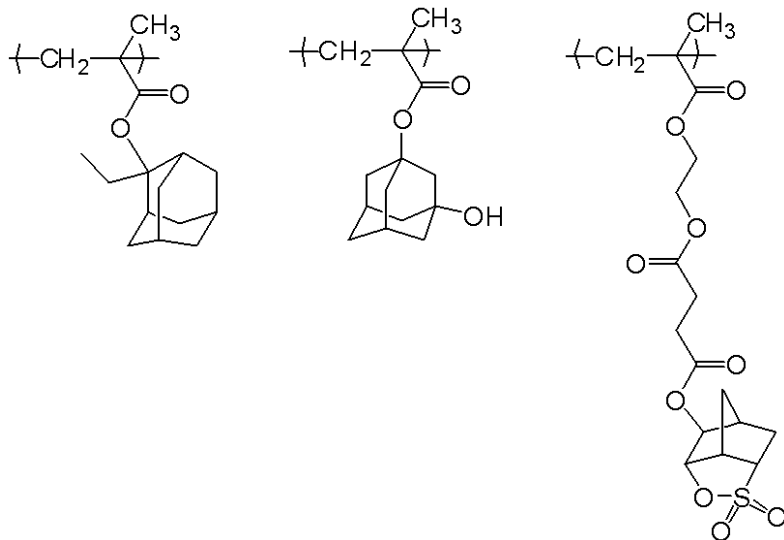
40



【0169】

合成例16〔樹脂X3の合成〕

モノマーとして、モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（L）を用い、そのモル比（モノマー（A）：モノマー（B）：モノマー（L））が53：17：30となるように混合し、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。この溶液に、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各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを80℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.0×10^3 の樹脂X3（共重合体）を収率80%で得た。この樹脂X3は、以下の構造単位を有するものである。



【0170】

＜レジスト組成物の調製＞

以下に示す成分の各々を表1に示す質量部で溶剤に溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

【0171】

10

20

30

40

【表 1】

	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	P B / P E B
実施例 1	A1-1/A2-1=0.7/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 2	A1-1/A2-2=0.7/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例 3	A1-1/A2-3=0.7/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 4	A1-2/A2-1=0.3/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 5	A1-2/A2-2=0.3/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例 6	A1-2/A2-3=0.3/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 7	A1-1/A2-1=0.7/10部	B2/B3=1.0/0.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 8	A1-1/A2-4=0.7/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 9	A1-3/A2-4=0.7/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 10	A1-4/A2-4=0.7/10部	B1=1.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
比較例 1	X2/X1=0.3/10部	B2/B3=1.0/0.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
比較例 2	X3=10部	B4=1.10部	C1=0.07部	100°C/100°C

10

【0172】

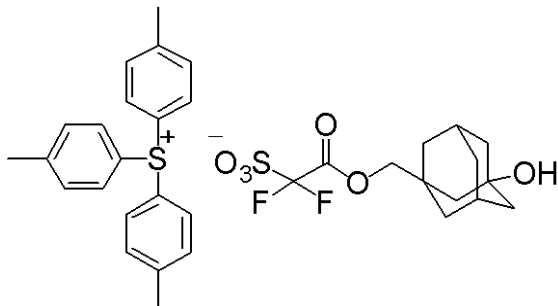
<樹脂>

上述した合成例で合成した樹脂 A1-1、A1-2、A2-1~A2-3、X1~X3

<酸発生剤>

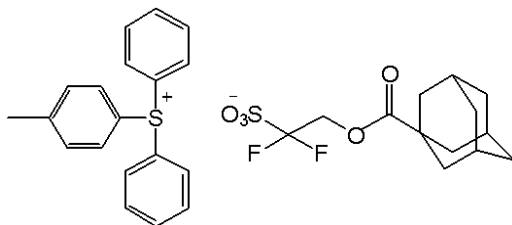
20

B1：特開2010-152341号公報の実施例に従って合成

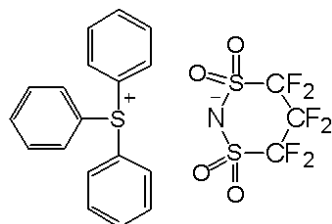


B2：WO2008/99869号の実施例及び、特開2010-26478の実施例に従って合成

30

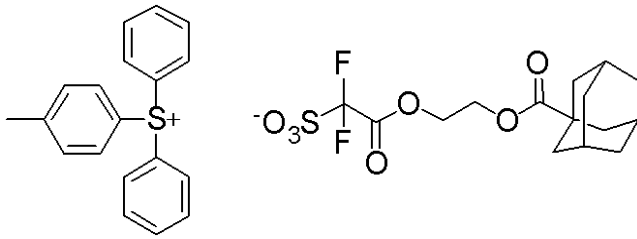


B3：特開2005-221721の実施例に従って合成



40

B4：特開2010-164712の実施例に従って合成



【0173】

<塩基性化合物：クエンチャー>

C1：2，6-ジイソプロピルアニリン（東京化成工業（株）製）

10

【0174】

<溶剤>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 265.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0部

2-ヘプタノン 20.0部

γ-ブチロラクトン 3.5部

【0175】

<レジスト組成物の液浸露光評価>

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秒の条件でバークすることによって、厚さ78nm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（プリバーク）後の膜厚が85nmとなるようにスピコートした。

20

得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリバーク（PB）して組成物層を形成した。

このようにしてレジスト組成物膜（組成物層）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、3/4Annular 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。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表1の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエクスポージャーバーク（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い、レジストパターンを得た。

30

【0176】

<パターン倒れ評価（PCM）評価>

線幅45nmの1：1ラインアンドスペースパターンを形成するためのマスクを用いて、実効感度よりも高い露光量で形成されたラインパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、線幅が38nmより細くなっても倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察されない場合を○、線幅が38nm以上でも倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察される場合を×とした。その結果を表2に示す。括弧内の数字は、パターン消失が観察されなかったレジストパターンの最小線幅（nm）を示す。

【0177】

<欠陥評価>

12インチのシリコン製ウェハ（基板）に、レジスト組成物を、乾燥後の膜厚が0.15μmとなるように塗布（スピコート）した。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秒間プリバーク（PB）し、ウェハ上に組成物層を形成した。

40

このようにして組成物層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、60秒間、水リンスを行った。

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。その結果を表2に示す。

【0178】

50

【表 2】

	P C M	欠陥
実施例 1	○(32)	200
実施例 2	○(35)	160
実施例 3	○(31)	210
実施例 4	○(33)	230
実施例 5	○(36)	220
実施例 6	○(31)	210
実施例 7	○(37)	290
実施例 8	○(31)	240
実施例 9	○(34)	150
実施例 10	○(33)	190
比較例 1	×(44)	720
比較例 2	×(40)	8800

10

【産業上の利用可能性】

【0179】

本発明のレジスト組成物によれば、パターン倒れ及び欠陥が少ないレジストパターンを製造することができる。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF38P AF45P AF70P AH04 AH17 AH19 AH22 AH23
AH24 AH29 AJ14X AJ64X AJ65X AJ68X AJ69X AM22P AM99P AN38P
AN39P AN45P AN54P AN65P BA02P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15
FA03
4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S AL08T BA03S BA15P BA15Q BA38R BC04T
BC09Q BC09S BC53P BC84R BC84T CA03 JA38