

(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2012-252124

(P2012-252124A)

(43) 公開日 平成24年12月20日(2012.12.20)

(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 7/004 503A	4H006
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/039 601	
C07C 219/12 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
	C07C 219/12	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 48 頁)		

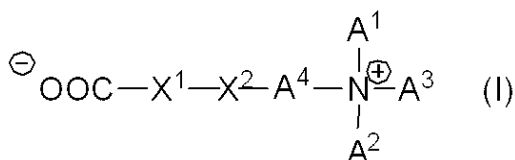
(21) 出願番号	特願2011-124086 (P2011-124086)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成23年6月2日 (2011.6.2)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	増山 達郎
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		(72) 発明者	向井 優一
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

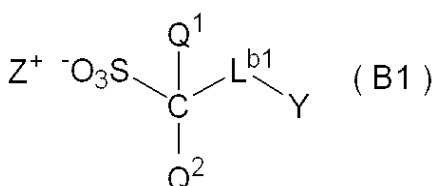
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 パターンコラプスマージン (PCM) の優れたパターンが製造できるレジスト組成物の提供。

【解決手段】 式 (I)



で表される化合物 (I) と、式 (B1)

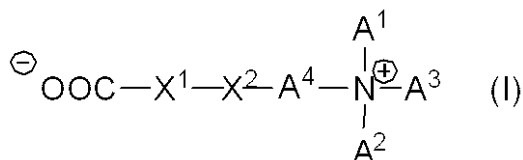


で表される塩 (B1) と、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液に溶解し得る樹脂と、溶剤とを含有するレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)



[式 (I) 中、

A¹、A² 及び A³ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 18 の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基を表し、

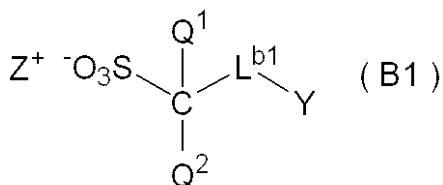
A⁴ は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 2 価の芳香族炭化水素基を表す。A² と、A³ 又は A⁴ とが互いに結合し、これらが結合する窒素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の複素環を形成していてもよい。該 1 価の脂肪族炭化水素基及び該 2 価の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよく、該 1 価の芳香族炭化水素基、該 2 価の芳香族炭化水素基及び該複素環に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。また、該 1 価の脂肪族炭化水素基及び該 2 価の脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

X¹ は、炭素数 1 ~ 10 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

X² は、単結合、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基又は酸素原子を表す。]

で表される化合物 (I) と、

式 (B1)



[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、単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に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、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わっていてもよい。

Z⁺ は、有機カチオンを表す。]

で表される塩 (B1) と、

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に溶解し得る樹脂 (A) と、

溶剤とを含有するレジスト組成物。

【請求項 2】

前記化合物 (I) は、

前記式 (I) の A¹ が水素原子又はメチル基の化合物である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

前記化合物 (I) は、

10

20

30

40

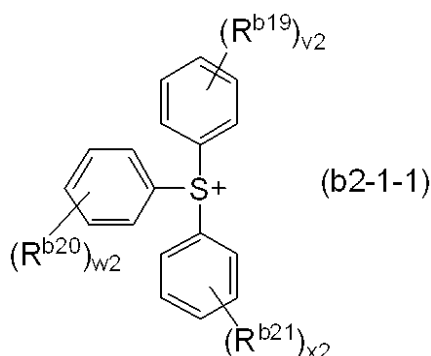
50

前記式 (I) の A^2 及び A^3 がそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基の化合物である請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

前記塩 (B1) は、

前記式 (B1) の Z^+ が、以下の式 (b2-1-1) で表される有機カチオンの塩である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載のレジスト組成物。



10

[式 (b2-1-1) 中、

R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} ($R^{b19} \sim R^{b21}$) は、それぞれ独立に、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 のアルコキシ基を表す。

20

$v2$ 、 $w2$ 及び $x2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。 $v2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b19} は互いに同一でも異なってもよく、 $w2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b20} は互いに同一でも異なってもよく、 $x2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b21} は互いに同一でも異なってもよい。]

【請求項 5】

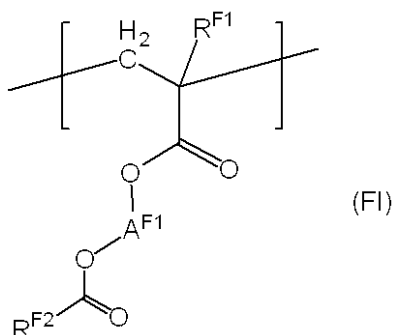
前記塩 (B1) は、

前記式 (B1) の L^{b1} が、カルボニルオキシ基又はカルボニルオキシメチル基の塩である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

30

式 (FI) で表される構造単位を有する樹脂 (F) を、さらに含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか記載のレジスト組成物。



40

[式 (FI) 中、

R^{F1} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{F1} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R^{F2} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。]

【請求項 7】

- (1) 請求項 1 ~ 6 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) 組成物層を露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

50

(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、レジスト組成物などに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体微細加工用に活発に開発が進められているA r F露光用レジスト組成物（以下、
場合により「レジスト組成物」という。）には、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に溶解し得る樹脂と、酸発生剤と、溶剤とが含有されてい
る。また、レジスト組成物の特性を調節するために、当該レジスト組成物には、樹脂、酸
発生剤及び溶剤以外に、塩基性化合物などの添加剤が含有されることもある。このような
塩基性化合物は、当技術分野では、「クエンチャー」と呼ばれている。

10

【0003】

このようなレジスト組成物として、特許文献1には、

特許文献1には、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒド
ロキシ-1-アダマンチル、メタクリル酸=2-(5-オキソ-4-オキサトリシクロ[
4.2.1.0³,7]ノナン-2-イルオキシ)-2-オキソエチル及びα-メタクリ
ロイロキシ-γ-ブチロラクトンから製造される樹脂と、

20

トリフェニルスルホニウム=4-オキソアダマンタン-1-イル-オキシカルボニル(
ジフルオロ)メタンスルホナートからなる酸発生剤と、

2,6-ジイソプロピルアニリンからなるクエンチャーと、

溶剤とからなる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】

【0004】

【特許文献1】特開2008-170983号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

レジスト組成物を用いる半導体微細加工の設計寸法が、ますます微細化していくことに
従い、露光量の変動に伴う製造されるレジストパターンの線幅の変動をより小さくするこ
とが求められている。すなわち、より優れたパターンコラプスマージン(P C M)で、レ
ジストパターンが製造できるレジスト組成物が求められるようになってきている。優れたパ
ターンコラプスマージン(P C M)でレジストパターンを製造する点では、特許文献1記載
のレジスト組成物は、いまだ改善の余地があった。

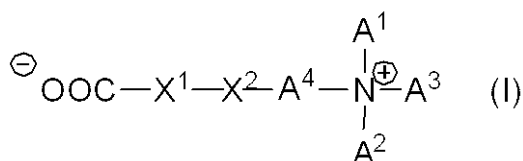
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の発明を含む。

40

〔1〕式(I)



〔式(I)中、

A¹、A²及びA³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18の1価の脂肪族炭
化水素基又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基を表し、

A⁴は、炭素数1～18の2価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の2価の芳香族

50

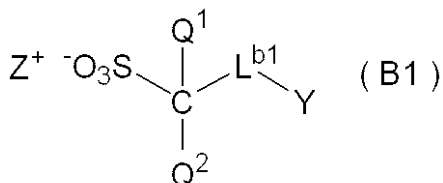
炭化水素基を表す。A²と、A³又はA⁴とが互いに結合し、これらが結合する窒素原子とともに炭素数3～20の複素環を形成していてもよい。該1価の脂肪族炭化水素基及び該2価の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよく、該1価の芳香族炭化水素基、該2価の芳香族炭化水素基及び該複素環に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基又は炭素数1～12のアルコキシ基で置換されていてもよい。また、該1価の脂肪族炭化水素基及び該2価の脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

X¹は、炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基を表す。

X²は、単結合、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基又は酸素原子を表す。]

で表される化合物(Ⅰ)と、

式(B1)



[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、単結合又は炭素数1～17の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該2価の脂肪族飽和炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に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、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わっていてもよい。

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

で表される塩(B1)と、

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に溶解し得る樹脂(A)と、

溶剤とを含有するレジスト組成物。

[2]前記化合物(Ⅰ)は、

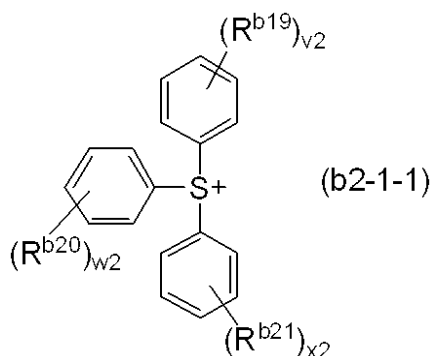
前記式(Ⅰ)のA¹が水素原子又はメチル基の化合物である、前記[1]記載のレジスト組成物。

[3]前記化合物(Ⅰ)は、

前記式(Ⅰ)のA²及びA³がそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基の化合物である、前記[1]又は[2]記載のレジスト組成物。

[4]前記塩(B1)は、

前記式(B1)のZ⁺が、以下の式(b2-1-1)で表される有機カチオンの塩である、前記[1]～[3]のいずれか記載のレジスト組成物。



10

[式 (b2-1-1) 中、

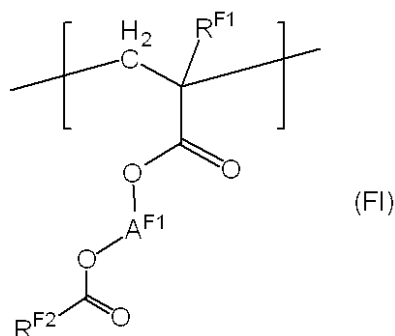
R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} ($R^{b19} \sim R^{b21}$) は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

$v2$ 、 $w2$ 及び $x2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。 $v2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b1} は互いに同一でも異なってもよく、 $w2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b20} は互いに同一でも異なってもよく、 $x2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b21} は互いに同一でも異なってもよい。]

〔5〕前記塩 (B1) は、

前記式 (B1) の L^{b1} が、カルボニルオキシ基又はカルボニルオキシメチル基の塩である、前記〔1〕~〔4〕のいずれか記載のレジスト組成物。

〔6〕式 (FI) で表される構造単位を有する樹脂 (F) を、さらに含有する、前記〔1〕~〔5〕のいずれか記載のレジスト組成物。



30

[式 (FI) 中、

R^{F1} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{F1} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R^{F2} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。]

〔7〕(1) 前記〔1〕~〔6〕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) 組成物層を露光する工程、

(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する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明のレジスト組成物によれば、優れたパターンコラプスマージン (PCM) でレジストパターンを製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

40

50

本発明のレジスト組成物（以下、場合により「本レジスト組成物」という。）は、
前記式（I）で表される化合物（I）と、
前記式（B1）で表される塩（B1）と、

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に溶解し得る樹脂（A）と、

溶剤（以下、場合により「溶剤（D）」という。）とを含有する。以下、本レジスト組成物を構成する各構成成分、及びこれらを用いる本レジスト組成物の調製方法について説明し、さらに本レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法を説明する。

【0009】

本明細書では、特に断りのない限り、炭素数を適宜選択しながら、以下の置換基の例示は、同様の置換基を有するいずれの化学構造式においても適用される。脂肪族炭化水素基のうち、アルキル基のように直鎖状又は分岐状をとることができるものは、そのいずれをも含む。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を包含する。以下の置換基の例示において、「C」に付して記載した数値は、各々の基の炭素数を示すものである。

さらに、本明細書において、「（メタ）アクリル系モノマー」とは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」又は「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」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」並びに「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。

【0010】

本明細書において、炭化水素基とは、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する。

脂肪族炭化水素基は、鎖式及び環式の双方を含み、特に定義しない限り、鎖式及び脂環式の脂肪族炭化水素基が組み合わされたものをも包含する。また、これら脂肪族炭化水素基は、その一部に炭素-炭素二重結合を含んでいてもよいが、飽和の基（脂肪族飽和炭化水素基）が好ましい。

【0011】

鎖式の脂肪族炭化水素基のうち1価のものとしては、典型的にはアルキル基が挙げられる。

アルキル基としては、メチル基（ C_1 ）、エチル基（ C_2 ）、プロピル基（ C_3 ）、ブチル基（ C_4 ）、ペンチル基（ C_5 ）、ヘキシル基（ C_6 ）、ヘプチル基（ C_7 ）、オクチル基（ C_8 ）、デシル基（ C_{10} ）、ドデシル基（ C_{12} ）、ヘキサデシル基（ C_{14} ）、ペンタデシル基（ C_{15} ）、ヘキシルデシル基（ C_{16} ）、ヘプタデシル基（ C_{17} ）及びオクタデシル基（ C_{18} ）などが挙げられる。

鎖式の脂肪族炭化水素基のうち2価のものとしては、アルキル基から水素原子を1個取り去ったアルカンジイル基が挙げられる。

該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、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、2-プロピリデン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基及び2-メチル-1,4-ブチレン基などが挙げられる。

【0012】

環式の脂肪族炭化水素基（以下、場合により「脂環式炭化水素基」という。）は、典型的には、シクロアルキル基を意味し、以下に示す単環式及び多環式のいずれをも包含する。

。

10

20

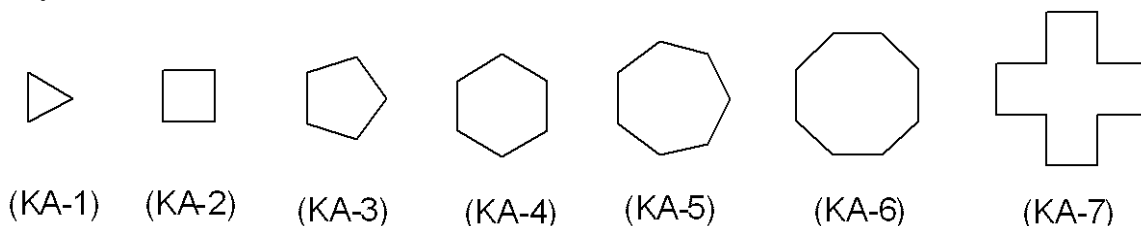
30

40

50

【 0 0 1 3 】

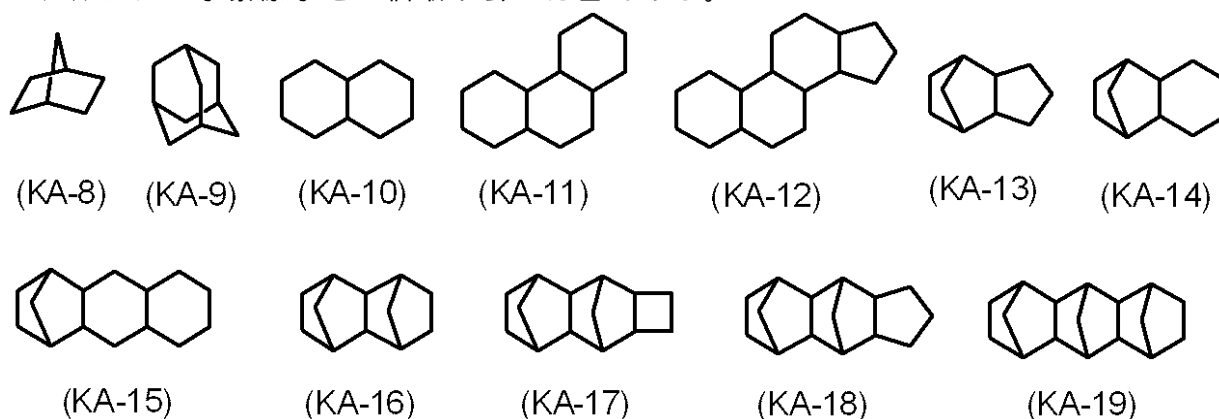
脂環式炭化水素基のうち 1 価のものとして、単環式の脂肪族炭化水素基は、以下の式 (K A - 1) ~ (K A - 7) で表されるシクロアルカンの水素原子を 1 個取り去った基である。



10

【 0 0 1 4 】

多環式の脂肪族炭化水素基は、以下の式 (K A - 8) ~ (K A - 1 9) で表されるシクロアルカンの水素原子を 1 個取り去った基である。



20

【 0 0 1 5 】

脂環式炭化水素基のうち 2 価のものとしては、式 (K A - 1) ~ 式 (K A - 1 9) の脂環式炭化水素から水素原子を 2 個取り去った基が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、そのつど定義するが、該置換基は例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アラルキル基及びアリールオキシ基が挙げられる。

30

アルコキシ基としては、メトキシ基 (C_1)、エトキシ基 (C_2)、プロポキシ基 (C_3)、ブトキシ基 (C_4)、ペンチルオキシ基 (C_5)、ヘキシルオキシ基 (C_6)、ヘプチルオキシ基 (C_7)、オクチルオキシ基 (C_8)、デシルオキシ基 (C_{10}) 及びドデシルオキシ基 (C_{12}) などが挙げられる。

アシル基としては、アセチル基 (C_2)、プロピオニル基 (C_3)、ブチリル基 (C_4)、パレイル基 (C_5)、ヘキシルカルボニル基 (C_6)、ヘプチルカルボニル基 (C_7)、オクチルカルボニル基 (C_8)、デシルカルボニル基 (C_{10}) 及びドデシルカルボニル基 (C_{12}) などのアルキル基とカルボニル基とが結合したもの並びにベンゾイル基 (C_7) などのアリール基とカルボニル基とが結合したものが包含される。

40

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

アラルキル基としては、ベンジル基 (C_7)、フェネチル基 (C_8)、フェニルプロピル基 (C_9)、ナフチルメチル基 (C_{11}) 及びナフチルエチル基 (C_{12}) などが挙げられる。

アリールオキシ基としては、フェニルオキシ基 (C_6)、ナフチルオキシ基 (C_{10})、アントニルオキシ基 (C_{14})、ピフェニルオキシ基 (C_{12})、フェナントリルオキシ基 (C_{14}) 及びフルオレニルオキシ基 (C_{13}) などのアリール基と酸素原子とが結合したものが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

50

芳香族炭化水素基のうち 1 価のものは、典型的には、アリール基が挙げられる。

アリール基としては、フェニル基 (C₆)、ナフチル基 (C₁₀)、アントニル基 (C₁₄)、ピフェニル基 (C₁₂)、フェナントリル基 (C₁₄) 及びフルオレニル基 (C₁₃) などが挙げられる。ここに示すアリール基から、さらに水素原子を 1 個取り去ったアリーレン基が、2 価の芳香族炭化水素基に該当する。

【0018】

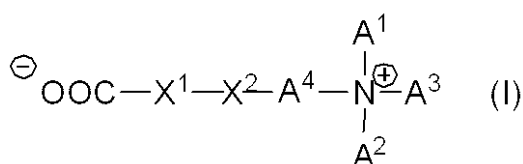
芳香族炭化水素基も置換基を有することがある。このような置換基はそのつど定義するが、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、アルキル基及びアリールオキシ基を挙げることができる。これらのうち、アルキル基は、鎖式脂肪族炭化水素基として例示したものと同一であり、芳香族炭化水素基に任意に有する置換基のうち、アルキル基以外のものは、脂肪族炭化水素基の置換基として例示したものと同一ものを含む。

10

【0019】

<化合物 (I)>

化合物 (I) は上述のとおり、式 (I) で表される。繰り返しになるが、式 (I) を以下に示す。



20

[式 (I) 中、

A¹、A² 及び A³ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 18 の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基を表し、

A⁴ は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 2 価の芳香族炭化水素基を表す。A² と、A³ 又は A⁴ とが互いに結合し、これらが結合する窒素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の複素環を形成していてもよい。該 1 価の脂肪族炭化水素基及び該 2 価の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよく、該 1 価の芳香族炭化水素基、該 2 価の芳香族炭化水素基及び該複素環に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。また、該 1 価の脂肪族炭化水素基及び該 2 価の脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

30

X¹ は、炭素数 1 ~ 10 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

X² は、単結合、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基又は酸素原子を表す。]

【0020】

A¹、A² 及び A³ の 1 価の脂肪族炭化水素基は、典型的にはアルキル基又は脂環式炭化水素基であり、これらの具体例は、炭素数 18 以下の範囲ですでに例示したものを含む。中でも、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0021】

A¹、A² 及び A³ の 1 価の芳香族炭化水素基の具体例は、炭素数 6 ~ 18 の範囲ですでに例示したものを含む。この 1 価の芳香族炭化水素基は例えば、アルキル基を有しているものでもよく、当該アルキル基の炭素数を含めて、この芳香族炭化水素基の炭素数とする。具体的に、芳香族炭化水素基及びアルキル基を有する芳香族炭化水素基を例示すると、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基及び 2-メチル-6-エチルフェニルなどが挙げられる。

40

【0022】

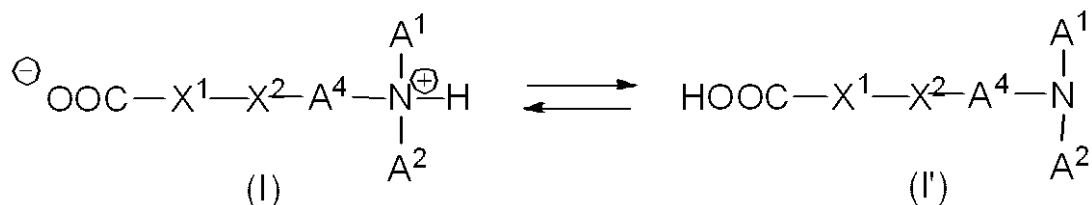
A⁴ は、2 価の脂肪族炭化水素基又は 2 価の芳香族炭化水素基を表す。当該 2 価の脂肪族炭化水素基及び当該 2 価の芳香族炭化水素基の具体例は、それぞれの炭素数の範囲において、すでに例示したものを含む。なお、A³ の 2 価の脂肪族炭化水素基を構成するメチ

50

レン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わることもある。この場合の具体例は、後述する塩 (B 1) の L^{b1} の具体例と同じである。

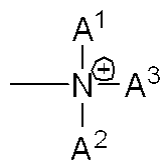
【 0 0 2 3 】

A¹、A² 及び A³ [A¹ ~ A³] は水素原子であってもよいが、これらのうち少なくとも 1 つは水素原子以外であると好ましく、これらのうち 2 つが水素原子以外であることがさらに好ましい。A¹、A² 及び A³ のうち 1 つが水素原子であるとき、化合物 (I) は以下に示す平衡反応により、式 (I') で示される化合物 [以下、場合により「化合物 (I')」という。] になることもある。ここでは、A³ が水素原子である場合について、化合物 (I) の平衡式 (当該平衡式中の符号はいずれも前記と同じ意味である。) を示す。

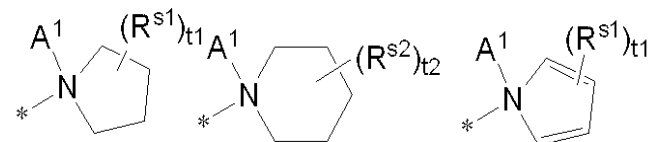


【 0 0 2 4 】

また、A² と A³ とが互いに結合し、これらが結合する窒素原子とともに複素環を形成している場合の具体例は、化合物 (I) に含まれる

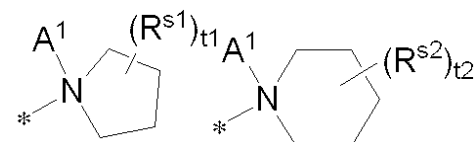


で示される部分構造が、以下のいずれかの構造となった場合を挙げることができる。



これらの式においては、

R^{s1} 及び R^{s2} 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、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素基を表す。また、t₁ は 0 ~ 4 の整数、t₂ は 0 ~ 5 の整数をそれぞれ表す。なお、ここでいうアルキル基、アルコキシ基及び脂環式炭化水素基のそれぞれの具体例は、炭素数が各々の範囲において、すでに例示したものを含む。また、これらのうちの



は、環を構成するメチレン基の 1 つ乃至 2 つが、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

なお、A² と A³ とが互いに結合して形成される複素環は、その炭素数が 4 ~ 6 の範囲であるとさらに好ましい。

【 0 0 2 5 】

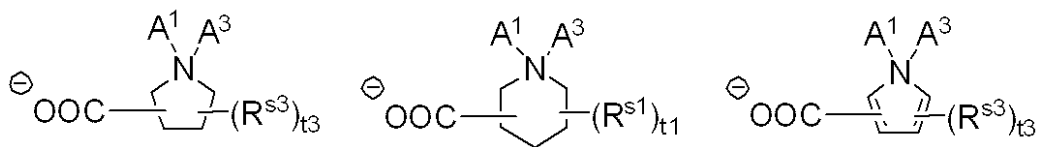
一方、A² と A⁴ とが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子とともに複素環を形成している場合の具体例は、以下のいずれかの構造となった場合を挙げることができる。

10

20

30

40



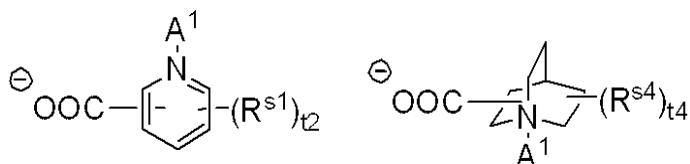
これらの式において、

R^{s1} 、及び $t1$ は前記と同じ意味を表す。 R^{s3} はヒドロキシ基、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 ~ 12 の脂環式炭化水素基を表す。また、 $t3$ は 0 ~ 2 の整数を表す。

【0026】

10

一方、 A^2 と A^3 及び A^4 とが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子とともに複素環を形成している場合の具体例は、以下のいずれかの構造となった場合を挙げることができる。



これらの式において、

20

R^{s1} 、 $t2$ 及び $t4$ は上記と同じ意味を表す。 R^{s4} はヒドロキシ基、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 ~ 12 の脂環式炭化水素基を表す。また、 $t4$ は、0 ~ 6 の整数をそれぞれ表す。

【0027】

A^1 及び A^2 の 1 価の芳香族炭化水素基、 A^3 の 2 価の芳香族炭化水素基、或いは、 A^1 と、 A^2 又は A^3 とが結合して形成される複素環は、上述のとおり、アルキル基及び脂環式炭化水素基といった脂肪族炭化水素基、又はアルコキシ基を有していてもよい。ここでいう脂肪族炭化水素基及びアルコキシ基各々の具体例は、それぞれの炭素数の範囲ですでに例示したものを含み、このような置換基のある炭素原子の数も含めて、芳香族炭化水素基及び複素環の炭素数とする。

30

【0028】

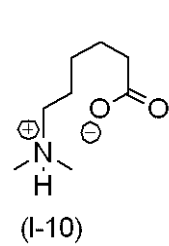
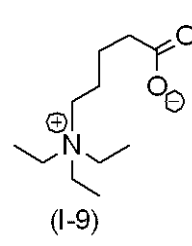
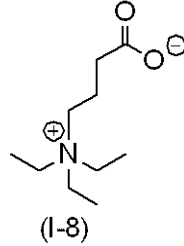
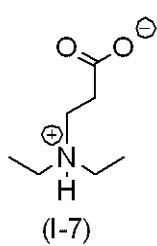
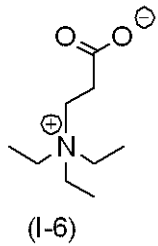
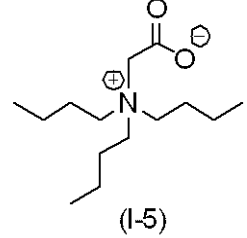
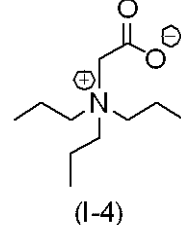
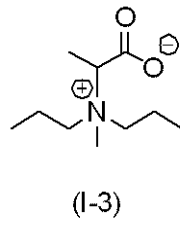
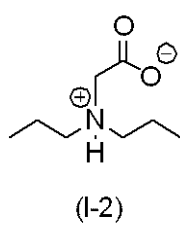
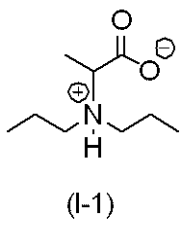
以上、化合物 (I) の A^1 ~ A^3 について具体例を示しつつ説明したが、

A^1 は、水素原子又はメチル基であると好ましい。

A^2 及び A^3 は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であると好ましく、メチル基、エチル基又はプロピル基であるとより好ましい。

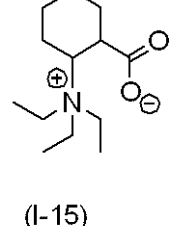
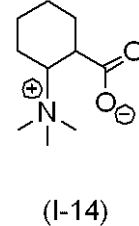
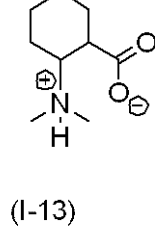
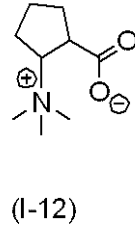
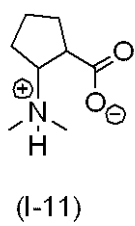
【0029】

化合物 (I) の具体例を以下に示す。なお、この具体例では式 (I) で表されるものの形式で示すが、上述のとおり、 A^1 ~ A^3 のうちの 1 つが水素原子である場合、その化合物 (I) に対応した化合物 (I') となることもある。

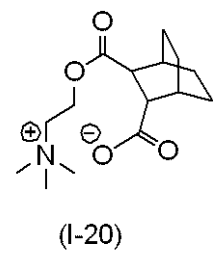
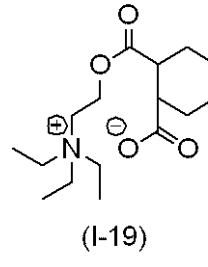
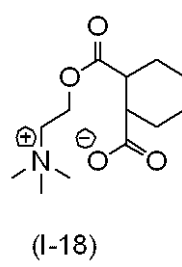
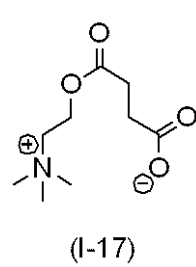
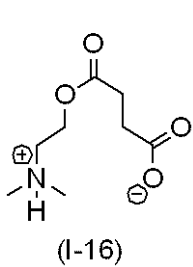


10

【 0 0 3 0 】

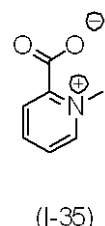
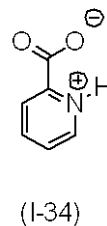
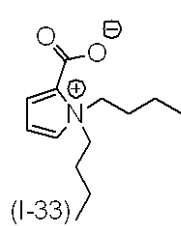
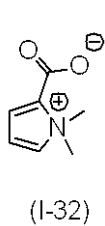
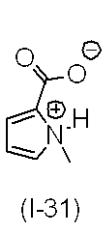
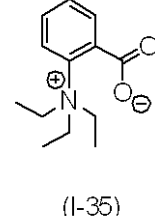
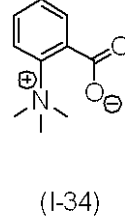
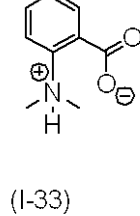
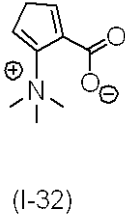
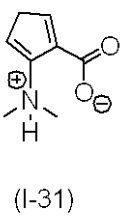


20



30

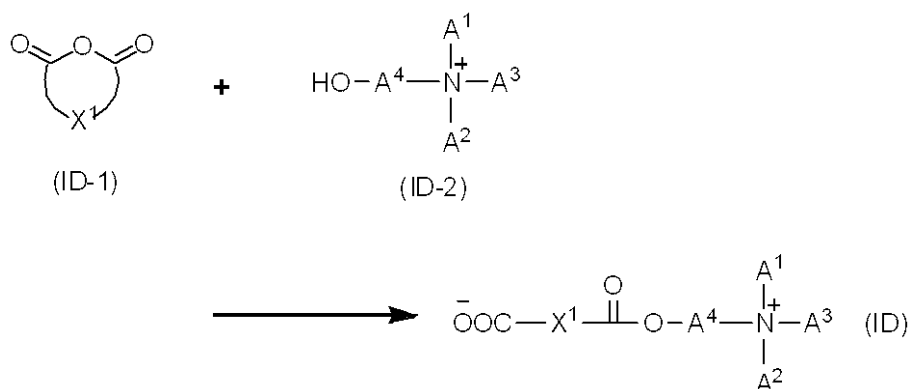
【 0 0 3 1 】



40

【 0 0 3 2 】

次に、化合物 (I) の製造方法を、 X^2 がカルボニルオキシ基である化合物 (I) [式 (I D) で表される化合物 (I)] の製造方法を例にとり、簡単に説明する。この製造方法を反応形式の形で示すと、以下のとおりである。



10

[上式中の全ての符号は、いずれも前記と同義である。]

【 0 0 3 3 】

式 (I D - 1) で表される化合物と、式 (I D - 2) で表される塩とを、溶媒中、塩基性条件で反応させることにより、式 (I D) で表される塩 (I) を得ることができる。溶媒としてはアセトニトリル、ジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランなどが用いられる。塩基性条件にするためには、反応系中に適当な塩基を共存させればよい。当該塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム及び水素化ナトリウムなどの無機塩基、並びに、トリエチルアミン、D B U、ジメチルアミノピリジン及びピリジンなどの有機塩基が挙げられる。

20

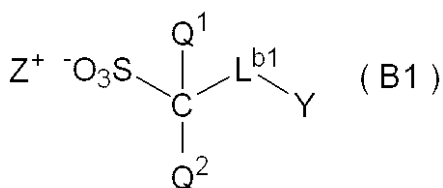
【 0 0 3 4 】

また、化合物 (I) は市場から容易に入手できるものを用いることもできる。このような市販品としては例えば、2 - (ジプロピルアンモニオ) プロピオネートなどがある。

【 0 0 3 5 】

< 塩 (B 1) >

上述のとおり、塩 (B 1) は式 (B 1) で表される。繰り返しになるが、式 (B 1) を以下に示す。



30

[式 (B 1) 中、

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

L^{b1} は、単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

40

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、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わっていてもよい。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【 0 0 3 6 】

Q^1 及び Q^2 のペルフルオロアルキル基の具体例は、すでに例示したアルキル基のうち、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基において、該アルキル基を構成する水素原子の全部がフッ素原子に置き換わったものが該当する。具体的にいうと、例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフル

50

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及びペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

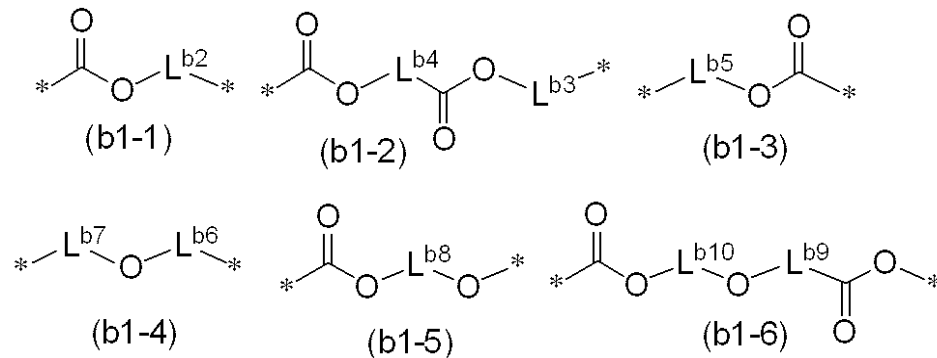
塩 (B 1) としては、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、トリフルオロメチル基又はフッ素原子であると好ましく、 Q^1 及び Q^2 がともにフッ素原子であると、さらに好ましい。

【 0 0 3 7 】

L^{b1} の脂肪族炭化水素基の具体例は、すでに例示したアルカンジイル基、及び、上述の式 (K A - 1) ~ 式 (K A - 19) の脂環式炭化水素から水素原子を 2 個取り去った基などである。

【 0 0 3 8 】

L^{b1} の脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基に置き換わったものとしては、例えば、以下の式 (b 1 - 1)、式 (b 1 - 2)、式 (b 1 - 3)、式 (b 1 - 4)、式 (b 1 - 5) 及び式 (b 1 - 6) [式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6)] のいずれかで表される基が挙げられる。なお、式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) における結合手を示す * は、その左右を式 (B 1) に合わせて記載しており、左側の結合手は、 $C(Q^1)(Q^2)$ の炭素原子と結合し、右側の結合手は Y と結合している。以下の式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) の具体例も同様である。



式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) 中、

L^{b2} は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の脂肪族炭化水素基を表し、この脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

L^{b3} は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基を表し、この脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

L^{b4} は、炭素数 1 ~ 13 の脂肪族炭化水素基を表し、この脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。但し L^{b3} 及び L^{b4} の合計炭素数の上限は 13 である。

L^{b5} は、炭素数 1 ~ 15 の脂肪族炭化水素基を表し、この脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

L^{b6} 及び L^{b7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の脂肪族炭化水素基を表し、これらの脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。但し L^{b6} 及び L^{b7} の合計炭素数の上限は 16 である。

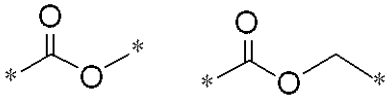
L^{b8} は、炭素数 1 ~ 14 の脂肪族炭化水素基を表し、この脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

L^{b9} 及び L^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の脂肪族炭化水素基を表し、これらの脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。但し L^{b9} 及び L^{b10} の合計炭素数の上限は 12 である。

本レジスト組成物に用いる塩 (B 1) としては、これらの中でも、式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基を L^{b1} として有する塩 (B 1) が好ましく、 L^{b2} が単結合又はメチレン基である式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基を、 L^{b1} として有する塩 (B 1) がより好ましい。

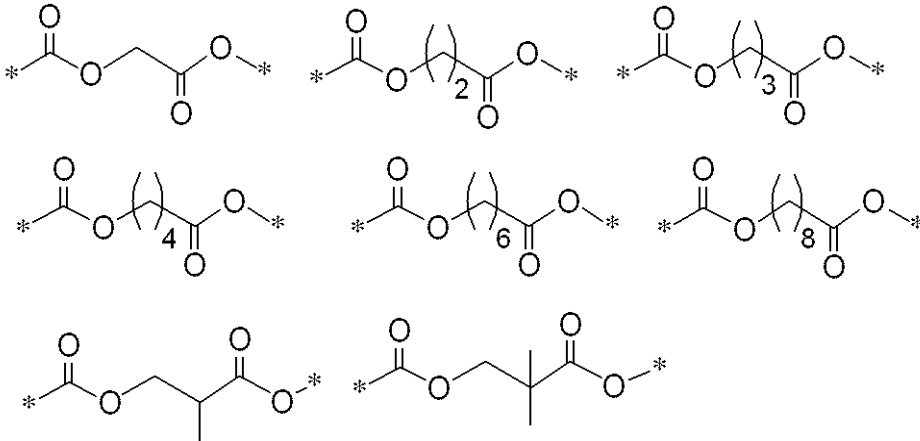
【 0 0 3 9 】

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。



【 0 0 4 0 】

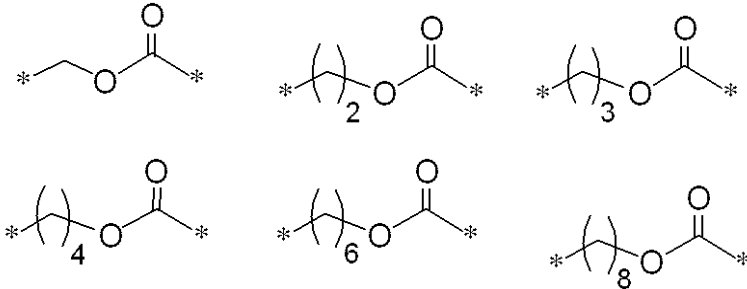
式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【 0 0 4 1 】

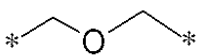
式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【 0 0 4 2 】

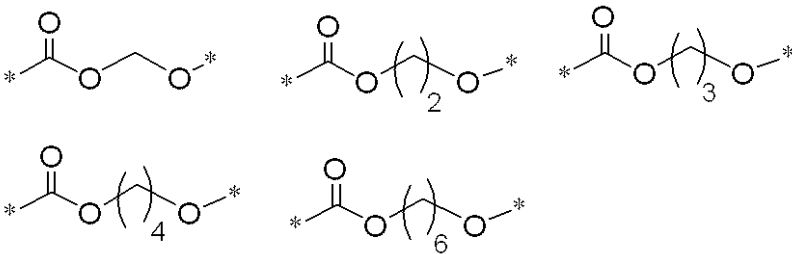
式 (b 1 - 4) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【 0 0 4 3 】

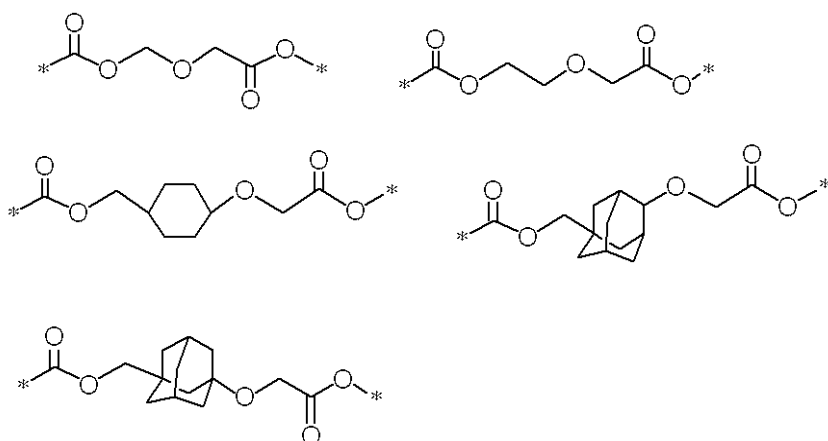
式 (b 1 - 5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【 0 0 4 4 】

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。



10

【 0 0 4 5 】

Yは置換基を有していてもよい炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基を表す。この脂肪族炭化水素基のうち、Yはアルキル基又は脂環式炭化水素基であると好ましく、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～12の脂環式炭化水素基であると、さらに好ましく、炭素数3～12の脂環式炭化水素基であると特に好ましい。

Yの脂肪族炭化水素基が置換基を有する場合、この置換基は例えば、ハロゲン原子（但し、フッ素原子を除く）、ヒドロキシ基、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、 $-(CH_2)_j-O-CO-R^{b1}$ で表される基（式中、 R^{b1} は、炭素数1～16の炭化水素基を表す。 j は、0～4の整数を表す。）及びオキシ基などが挙げられる。ここでいう芳香族炭化水素基及びアラルキル基には、例えば、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基をさらに有していてもよい。

20

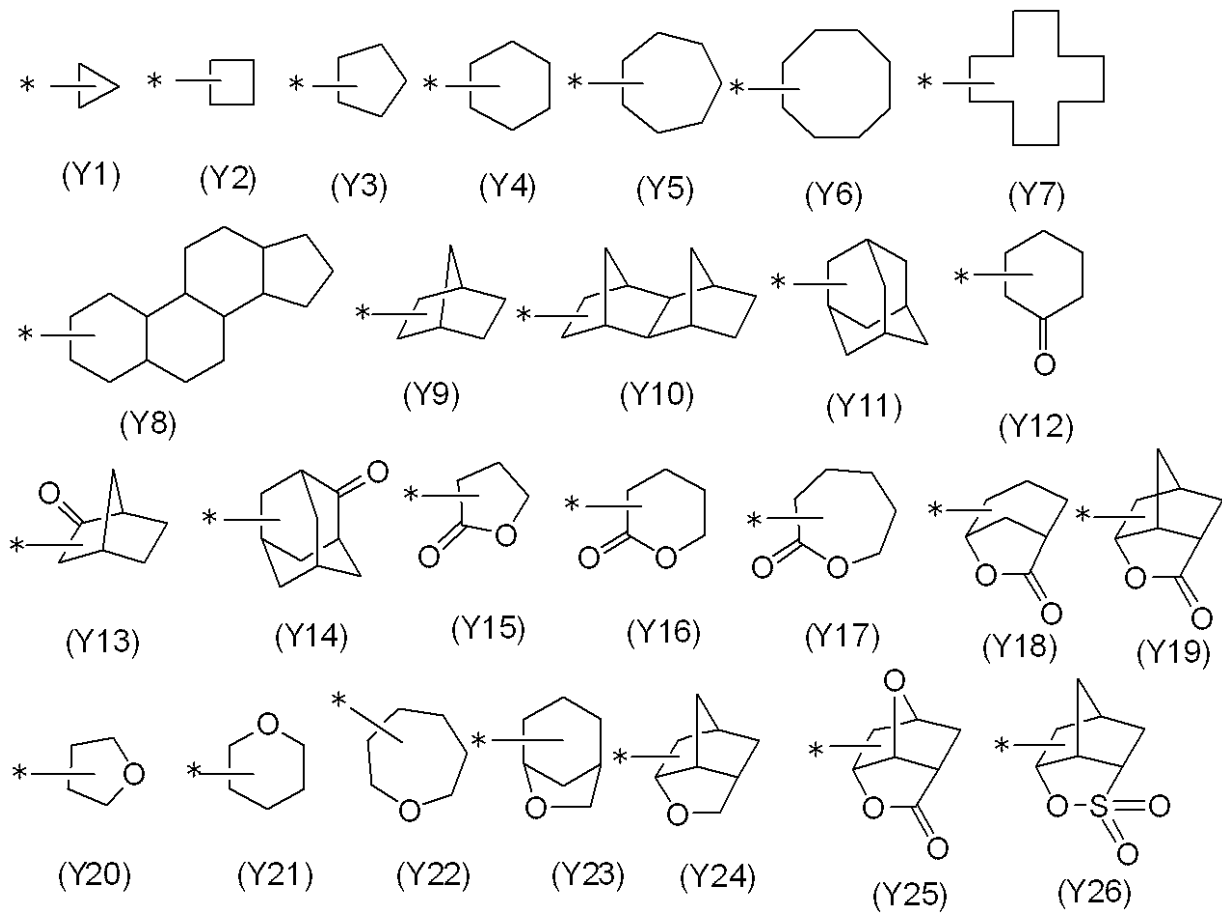
【 0 0 4 6 】

Yの脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、スルホニル基及びカルボニル基からなる群より選ばれる基（2価の基）に置き換わっていてもよい。脂環式炭化水素基を構成するメチレン基が、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わった基としては例えば、環状エーテル基（脂環式炭化水素基を構成するメチレン基の1つ又は2つが酸素原子に置き換わった基）、環状ケトン基（脂環式炭化水素基を構成するメチレン基の1つ又は2つがカルボニル基に置き換わった基）、スルトン環基（脂環式炭化水素基を構成するメチレン基のうち隣り合う2つのメチレン基が、それぞれ、酸素原子及びスルホニル基に置き換わった基）及びラクトン環基（脂環式炭化水素基を構成するメチレン基のうち隣り合う2つのメチレン基が、それぞれ、酸素原子及びカルボニル基に置き換わった基）などが挙げられる。

30

【 0 0 4 7 】

特に好ましい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

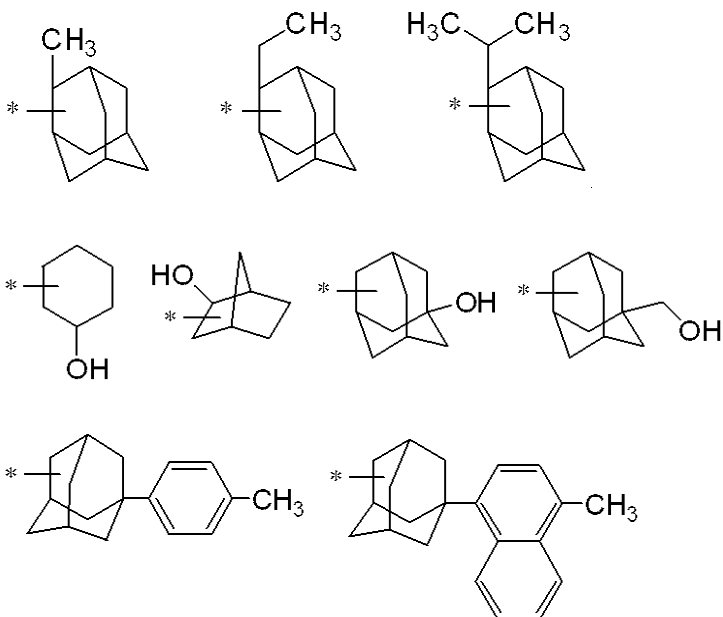
20

これらの中でも、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。

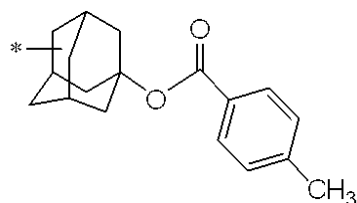
【0048】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。

30



40



【 0 0 4 9 】

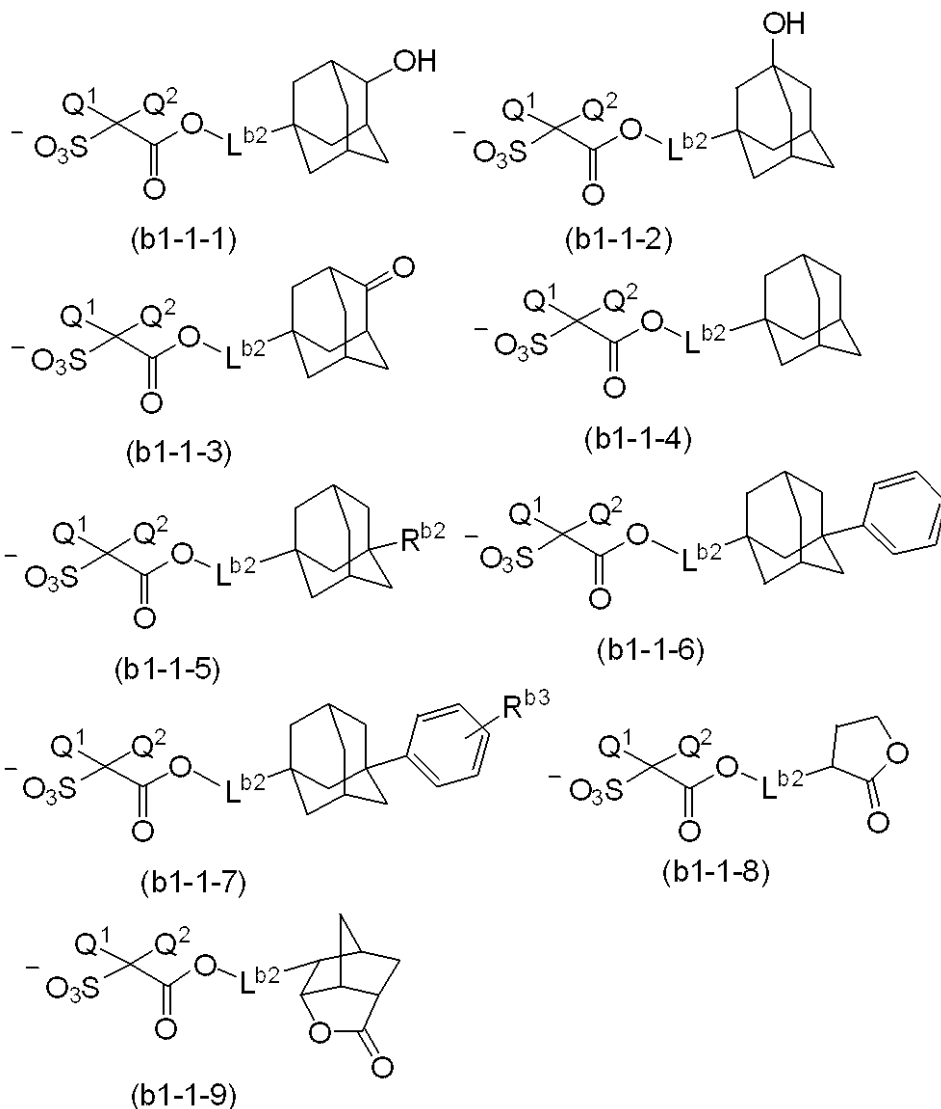
すでに説明したとおり、Yの脂環式炭化水素基は、式(Y 1 1)及び式(Y 1 4)で示したようにアダマンタン環を有する基であると好ましく、これらが置換基を有する場合、その置換基はヒドロキシ基又はオキソ基が好ましい。すなわち、置換基を有する脂環式炭化水素基としては、ヒドロキシアダマンチル基及びオキソアダマンチル基がYとして特に好ましい。

10

【 0 0 5 0 】

スルホン酸アニオンの好適例を具体的に示すと、式(b 1 - 1 - 1)、式(b 1 - 1 - 2)、式(b 1 - 1 - 3)、式(b 1 - 1 - 4)、式(b 1 - 1 - 5)、式(b 1 - 1 - 6)、式(b 1 - 1 - 7)、式(b 1 - 1 - 8)及び式(b 1 - 1 - 9)〔式(b 1 - 1 - 1)～式(b 1 - 1 - 1 - 9)〕で表されるスルホン酸アニオンを挙げることができる。この式(b 1 - 1 - 1)～式(b 1 - 1 - 1 - 9)のいずれかで表されるスルホン酸アニオンにおいて、 L^{b1} は式(b 1 - 1)で表される基が好ましい。以下、これらのスルホン酸アニオンを、その式番号に応じて、「アニオン(b 1 - 1 - 1)」などという。

20



30

40

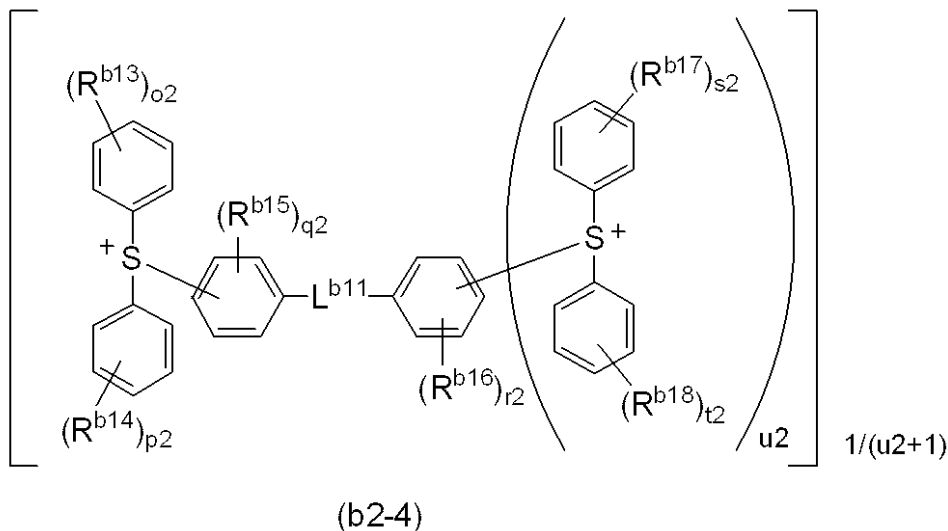
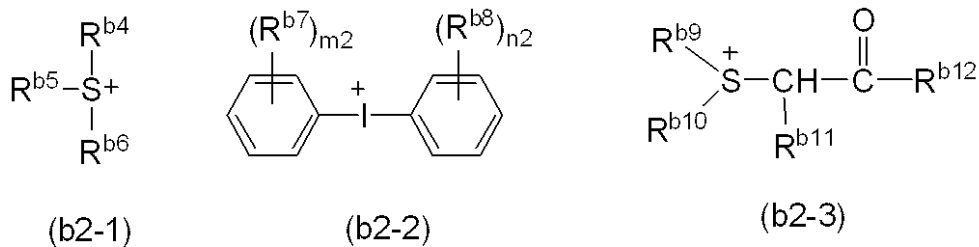
【 0 0 5 1 】

50

式 (b1-1-1) ~ 式 (b1-1-9) のいずれかで表されるスルホン酸アニオンの具体例は例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されているスルホン酸アニオンを挙げることができる。

【0052】

塩 (B1) に含まれる有機カチオン (Z^+) は例えば、オニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及びホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが好ましく、さらに好ましくは、以下の式 (b2-1)、式 (b2-2)、式 (b2-3) 及び式 (b2-4) [式 (b2-1) ~ 式 (b2-4)] のいずれかで表される有機カチオン〔以下、場合により、各式の番号に応じて「カチオン (b2-1)」、「カチオン (b2-2)」、「カチオン (b2-3)」及び「カチオン (b2-4)」という。〕である。



【0053】

式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) において、

R^{b4} 、 R^{b5} 及び 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 の飽和環状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。

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。

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。

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} 、 R^{b10} 及び R^{b11} ($R^{b9} \sim R^{b11}$) は、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基であり、この脂肪族炭化水素基がアルキル基である場合、その炭素数は 1 ~ 12 の範囲であると好ましく、この脂肪族炭化水素基が脂環式炭化水素基である場合、その炭素数は 3 ~ 18 の範囲であると好ましく、4 ~ 12 の範囲であるとさらに好ましい。

R^{b12} は、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。この炭化水素基のうち、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を有していてもよい。

R^{b9} と R^{b10} との組み合わせ、及び / 又は、 R^{b11} と R^{b12} との組み合わせは、それぞれ独立に、互いに結合して 3 員環 ~ 12 員環 (好ましくは 3 員環 ~ 7 員環) を形成していてもよく、これらの 3 員環 ~ 12 員環 (好ましくは 3 員環 ~ 7 員環) は脂肪族環又は、該脂肪族環を構成するメチレン基が、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わっている環である。

【0054】

R^{b13} 、 R^{b14} 、 R^{b15} 、 R^{b16} 、 R^{b17} 及び R^{b18} ($R^{b13} \sim R^{b18}$) 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、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

u_2 は 0 又は 1 を表す。

o_2 が 2 以上であるとき、複数の R^{b13} は同一でも異なってもよく、 p_2 が 2 以上であるとき、複数の R^{b14} はそれぞれ独立であり、 s_2 が 2 以上であるとき、複数の R^{b15} は同一でも異なってもよく、 t_2 が 2 以上であるとき、複数の R^{b18} は同一でも異なってもよい。

【0055】

R^{b12} のアルキルカルボニルオキシ基としては、すでに例示したアシル基と酸素原子とが結合したものである。

【0056】

$R^{b9} \sim R^{b12}$ のアルキル基の好適例は、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-エチルヘキシル基などである。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ の脂環式炭化水素基の好適例は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキル基及びイソボルニル基などである。

R^{b12} の芳香族炭化水素基の好適例は、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、ピフェニル基及びナフチル基などである。

R^{b12} の芳香族炭化水素基とアルキル基が結合したものは、典型的にはアラルキル基である。

R^{b9} と R^{b10} との組み合わせが結合して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-イウム環及び 1,4-オキサチアン-4-イウム環などが挙げられる。

R^{b11} と R^{b12} との組み合わせが結合して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及びオキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0057】

カチオン ($b_2 - 1$)、カチオン ($b_2 - 2$)、カチオン ($b_2 - 3$) 及びカチオン ($b_2 - 4$) の具体例は、特開 2010-204646 号公報に記載されたものを挙げるこ

10

20

30

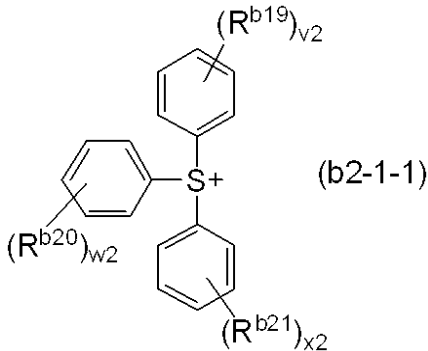
40

50

とができる。

【 0 0 5 8 】

例示した有機カチオンの中でも、式 (b 2 - 1) で表されるものが好ましく、以下の式 (b 2 - 1 - 1) で表される有機カチオン〔以下、「カチオン (b 2 - 1 - 1) 」という。〕がより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン (式 (b 2 - 1 - 1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$ である。) 又はトリトリルスルホニウムカチオン (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。) がさらに好ましい。



10

式 (b 2 - 1 - 1) 中、

20

R^{b19} 、 R^{b20} 及び 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 ~ 1 8 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基を表す。

この脂肪族炭化水素基の炭素数は 1 ~ 1 2 の範囲であると好ましく、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基及び炭素数 4 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基がより好ましく、さらには置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 1 8 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を有していてもよい。

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。

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} は同一でも異なってもよく、 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。

30

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 ~ 1 2 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基である。

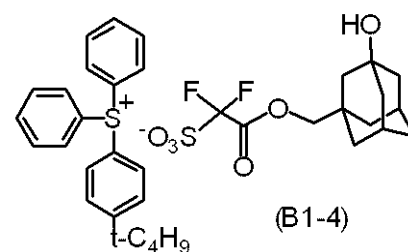
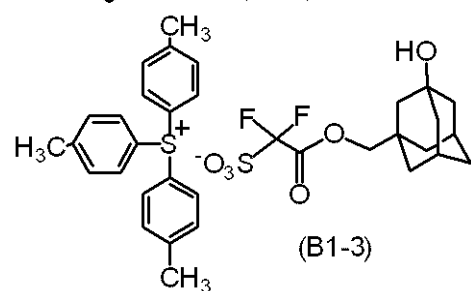
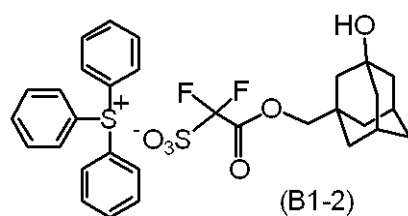
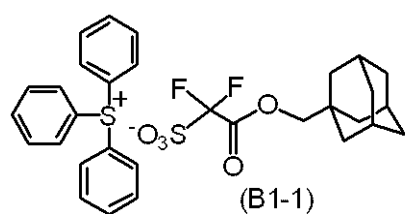
【 0 0 5 9 】

塩 (B 1) 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 (b 1 - 1 - 1) ~ アニオン (b 1 - 1 - 9) のいずれかとカチオン (b 2 - 1 - 1) との組合せ、並びにアニオン (b 1 - 1 - 3) ~ (b 1 - 1 - 5) のいずれかとカチオン (b 2 - 3) との組合せが挙げられる。

40

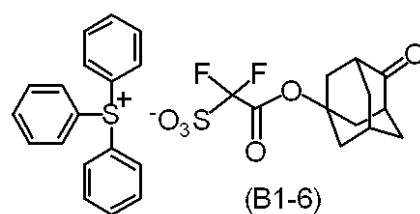
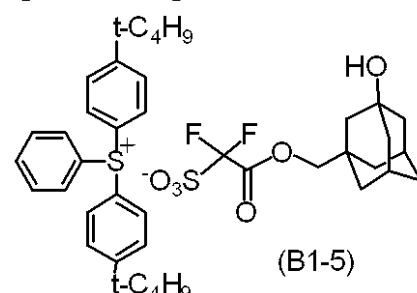
【 0 0 6 0 】

さらに好ましい塩 (B 1) を具体的に示す。このような塩 (B 1) は、以下の式 (B 1 - 1)、式 (B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 4)、式 (B 1 - 5)、式 (B 1 - 6)、式 (B 1 - 7)、式 (B 1 - 8)、式 (B 1 - 9)、式 (B 1 - 1 0)、式 (B 1 - 1 1)、式 (B 1 - 1 2)、式 (B 1 - 1 3)、式 (B 1 - 1 4)、式 (B 1 - 1 5)、式 (B 1 - 1 6) 及び式 (B 1 - 1 7) のいずれかで表されるものである。中でも、式 (B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 6)、式 (B 1 - 7)、式 (B 1 - 1 1)、式 (B 1 - 1 2)、式 (B 1 - 1 3) 及び (B 1 - 1 4) のいずれかで表されるものがより好ましい。

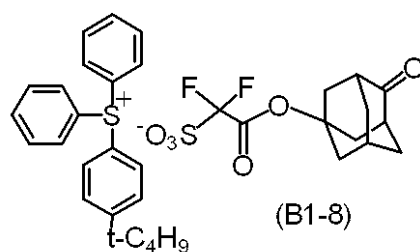
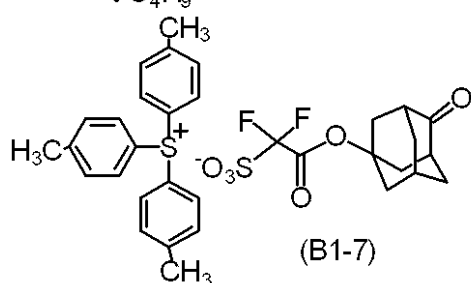


10

【 0 0 6 1 】

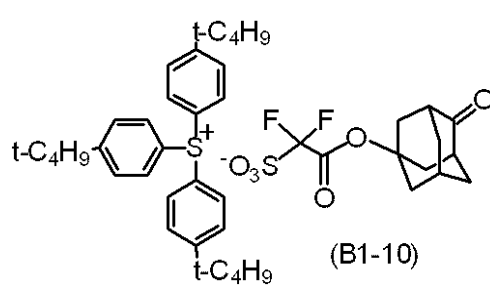
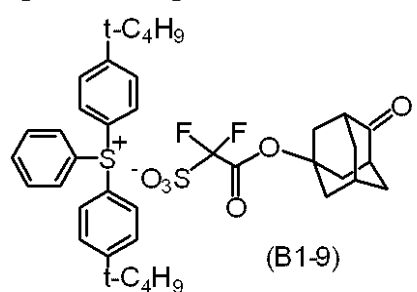


20

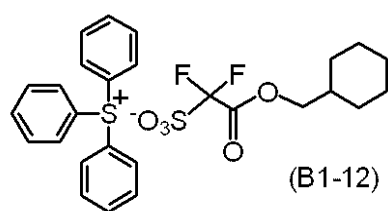
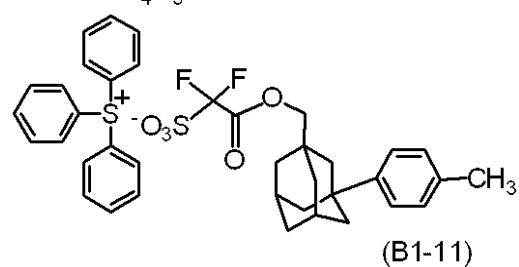


30

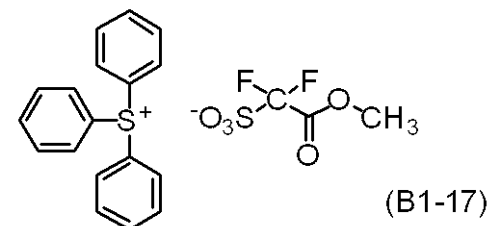
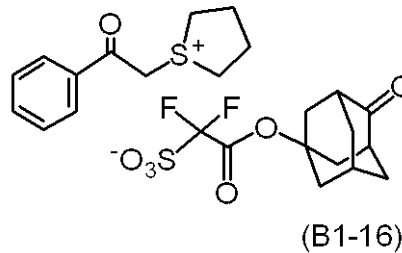
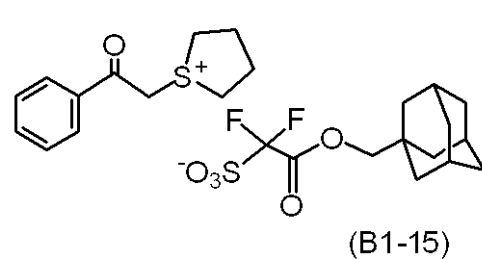
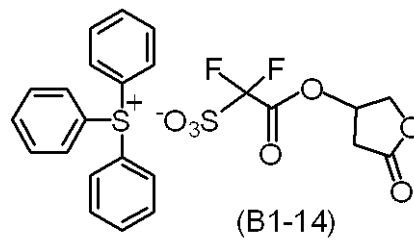
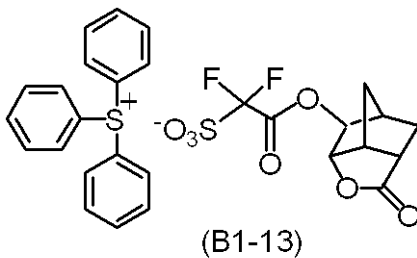
【 0 0 6 2 】



40



【 0 0 6 3 】



10

20

【 0 0 6 4 】

< 樹脂 (A) >

本レジスト組成物に含有される樹脂 (A) は上述のとおり、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特性 (以下、場合により「酸作用特性」という。) を有する。かかる樹脂 (A) を含有することにより、本レジスト組成物は、後述する酸発生剤 (B) から発生される酸の作用により、レジストパターンを製造することができる。なお、「酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る」とは、「酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となる」ことを意味する。

【 0 0 6 5 】

酸作用特性を有する樹脂 (A) は、その分子内に酸に不安定な基 (以下、場合により「酸不安定基」という。) を有する。このような樹脂 (A) は、酸不安定基を有するモノマー (以下、このモノマーを場合により「モノマー (a 1) 」といい、該モノマー (a 1) 由来の構造単位を「構造単位 (a 1) 」という。) を重合することによって製造できる。樹脂 (A) を製造する際には、モノマー (a 1) を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

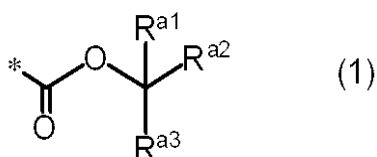
【 0 0 6 6 】

< 酸不安定基 >

「酸不安定基」とは、酸と接触すると脱離基が解離して、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。酸不安定基としては、例えば、式 (1) で表される基 (酸不安定基 (1)) 、式 (2) で表される基 (酸不安定基 (2)) などが挙げられる。

30

40

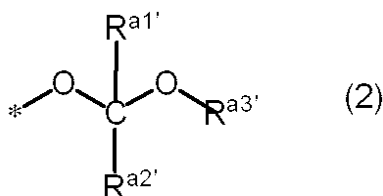


[式 (1) 中、

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} ($R^{a1} \sim R^{a3}$) は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基

50

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、これらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の環を形成する。* は結合手を表す。]



[式 (2) 中、

10

$R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の 1 価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、これらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の環を形成する。該 1 価の炭化水素基及び該 2 価の炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又は硫黄原子に置き換わってもよい。* は結合手を表す。]

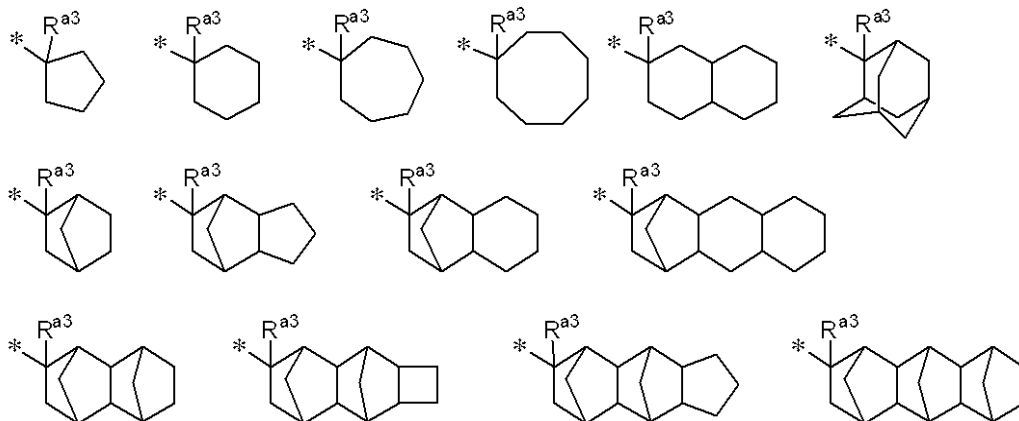
【 0 0 6 7 】

酸不安定基 (1) の R^{a1} ~ R^{a3} のアルキル基及び脂環式炭化水素基の具体例は、その炭素数がそれぞれ前記の範囲において、すでに例示したものを含む。該脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 5 ~ 16 の範囲である。

【 0 0 6 8 】

20

R^{a1} 及び R^{a2} が、互いに結合して環を形成する場合とは、 $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ で表される基が、以下のいずれかの基となる場合である。 R^{a1} 及び R^{a2} が結合して形成される環の炭素数は、好ましくは 3 ~ 12 の範囲である。



30

【 0 0 6 9 】

酸不安定基 (1) としては、例えば、1, 1 - ジアルキルアルコキシカルボニル基 (式 (1) 中、 R^{a1} ~ R^{a3} がアルキル基である基、好ましくは *tert* - ブチル基)、2 - アルキル - 2 - アダマンチルオキシカルボニル基 (式 (1) 中、 R^{a1} 及び R^{a2} が結合することで、アダマンチル環を形成し、 R^{a3} がアルキル基である基) 及び 1 - (1 - アダマンチル) - 1 - アルキルアルコキシカルボニル基 (式 (1) 中、 R^{a1} 及び R^{a2} がアルキル基であり、 R^{a3} がアダマンチル基である基) などが挙げられる。

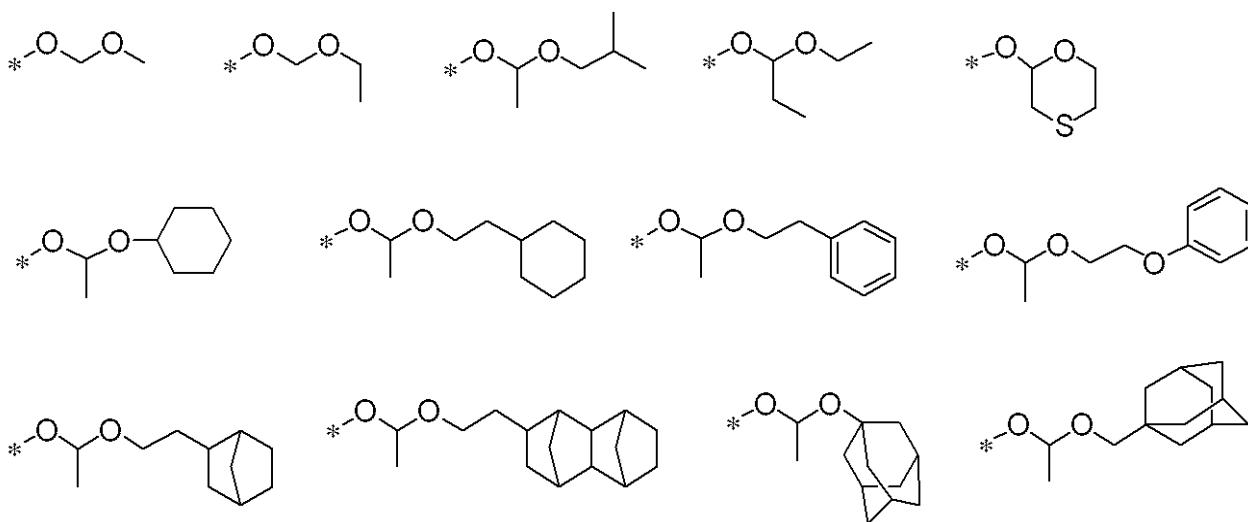
40

【 0 0 7 0 】

酸不安定基 (2) の $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ の炭化水素基は、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基などである。これらの基もすでに例示したもののうち、炭素数 20 以下の範囲で同じものを含む。ただし、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ のうち少なくとも 1 つは水素原子であると好ましい。

【 0 0 7 1 】

酸不安定基 (2) の具体例としては、以下の基が挙げられる。



10

【 0 0 7 2 】

酸不安定基〔好ましくは、酸不安定基（１）及び／又は酸不安定基（２）〕を有するモノマー（a 1）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であり、より好ましくは酸不安定基を有する（メタ）アクリル系モノマーである。

【 0 0 7 3 】

酸不安定基を有する（メタ）アクリル系モノマーのうち、炭素数 5 ～ 20 の脂環式炭化水素基を有するモノマー（a 1）が好ましい。このようなモノマー（a 1）を用いて得られる樹脂（A）は、脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するものとなるので、該樹脂（A）を含有する本レジスト組成物の解像度が一層良好となる傾向がある。

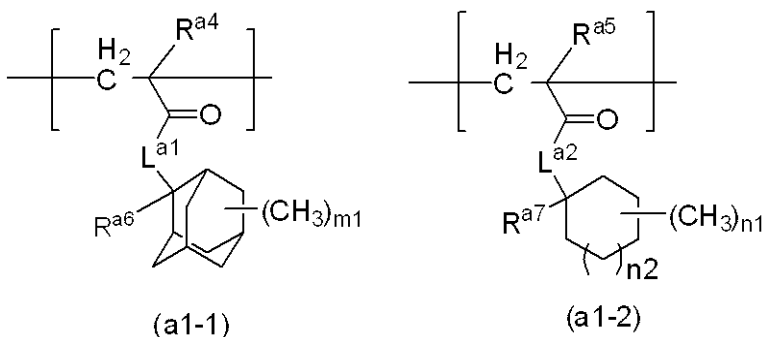
20

【 0 0 7 4 】

< 好適な構造単位（a 1） >

かかる脂環式炭化水素基を有するモノマー（a 1）を用いて得られる好適な樹脂（A）について、さらに詳述する。該樹脂（A）の中でも、式（a 1 - 1）で表される構造単位（以下、場合により「構造単位（a 1 - 1）」という。）又は式（a 1 - 2）で表される構造単位（以下、場合により「構造単位（a 1 - 2）」という。）を有する樹脂が好ましい。かかる樹脂（A）には、構造単位（a 1 - 1）を単独種有していてもよく、複数種有していてもよく、構造単位（a 1 - 2）を単独種で有していてもよく、複数種有していてもよく、構造単位（a 1 - 1）と構造単位（a 1 - 2）とを合わせて有していてもよい。

30



40

[式（a 1 - 1）中、

L^{a1} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ （ $k1$ は 1 ～ 7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。）で表される基を表す。

R^{a4} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a6} は、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基を表す。

$m1$ は 0 ～ 14 の整数を表す。

式（a 1 - 2）中、

L^{a2} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ （ $k1$ は前記と同義である。

50

) で表される基を表す。

R^{a5} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a7} は、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基を表す。

n_1 は 0 ~ 10 の整数を表す。

n_2 は 0 又は 1 の整数を表す。]

【0075】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、酸素原子又は、 k_1 が 1 ~ 4 の整数である $* - O - (CH_2)_{k_1} - CO - O -$ で表される基であり、より好ましくは酸素原子又は $* - O - CH_2 - CO - O -$ であり、さらに好ましくは酸素原子である。

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

10

R^{a6} 及び R^{a7} の脂肪族炭化水素基のうち、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基であり、この炭素数の上限以下の範囲で、すでに例示したものと同一ものを含む。 R^{a6} 及び R^{a7} の脂肪族炭化水素基はそれぞれ独立に、好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基又は炭素数 8 以下の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは炭素数 6 以下のアルキル基又は炭素数 6 以下の脂環式炭化水素基である。

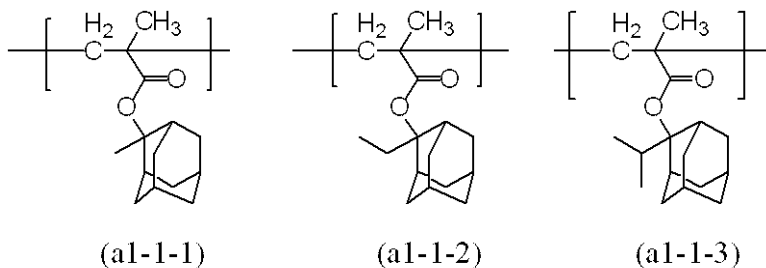
m_1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

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

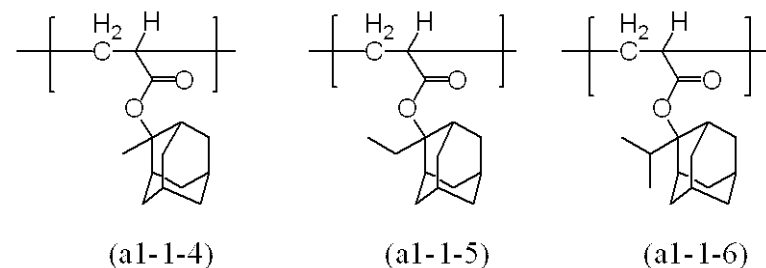
【0076】

構造単位 (a1-1) を誘導し得るモノマー (a1) は、例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されたものなどが挙げられる。これらに由来する構造単位 (a1-1) のうち、以下の式 (a1-1-1)、式 (a1-1-2)、式 (a1-1-3)、式 (a1-1-4)、式 (a1-1-5)、式 (a1-1-6)、式 (a1-1-7) 及び式 (a1-1-8) [式 (a1-1-1) ~ 式 (a1-1-8)] のいずれかで表される構造単位 (a1-1) が好ましく、式 (a1-1-1) ~ 式 (a1-1-3) のいずれかで表される構造単位 (a1-1) がより好ましい。

20

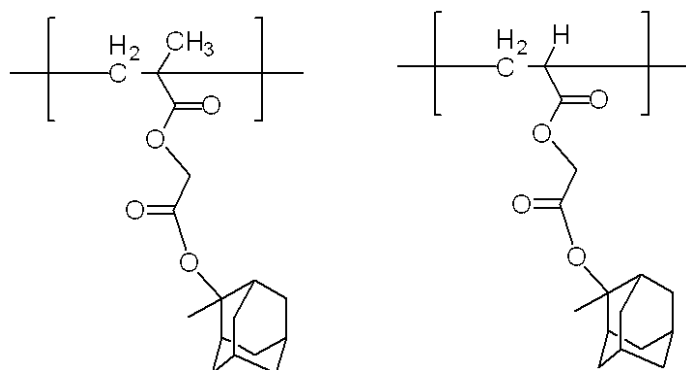


30



40

【0077】



(a1-1-7)

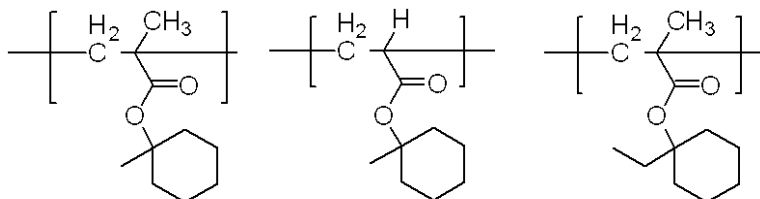
(a1-1-8)

【 0 0 7 8 】

一方、構造単位 (a 1 - 2) を誘導し得るモノマー (a 1) としては、例えば、1 - エチル - 1 - シクロペンチル (メタ) アクリレート、1 - エチル - 1 - シクロヘキシル (メタ) アクリレート、1 - エチル - 1 - シクロヘプチル (メタ) アクリレート、1 - メチル - 1 - シクロペンチル (メタ) アクリレート及び 1 - イソプロピル - 1 - シクロペンチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【 0 0 7 9 】

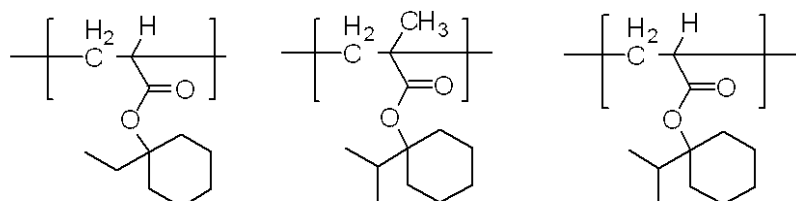
構造単位 (a 1 - 2) としては、以下の式 (a 1 - 2 - 1)、式 (a 1 - 2 - 2) 式 (a 1 - 2 - 3)、式 (a 1 - 2 - 4)、式 (a 1 - 2 - 5) 及び式 (a 1 - 2 - 6) [式 (a 1 - 2 - 1) ~ 式 (a 1 - 2 - 6)] のいずれかで表されるものが好ましい。これらのなかでも、式 (a 1 - 2 - 3) 又は (a 1 - 2 - 4) で表される構造単位 (a 1 - 2) がより好ましく、式 (a 1 - 2 - 3) で表される構造単位 (a 1 - 2) がさらに好ましい。



(a1-2-1)

(a1-2-2)

(a1-2-3)



(a1-2-4)

(a1-2-5)

(a1-2-6)

【 0 0 8 0 】

樹脂 (A) が構造単位 (a 1 - 1) 及び / 又は構造単位 (a 1 - 2) を有する場合、これらの合計含有割合は、該樹脂 (A) の全構造単位 (1 0 0 モル %) に対して、通常、1 0 ~ 9 5 モル % の範囲であり、1 5 ~ 9 0 モル % の範囲が好ましく、2 0 ~ 8 5 モル % の範囲がより好ましく、2 0 ~ 6 0 モル % の範囲がさらに好ましい。また、構造単位 (a 1) として、アダマンチル基を有する構造単位 (a 1) (特に好ましくは、構造単位 (a 1

10

20

30

40

50

- 1))を有する場合には、樹脂(A)中の構造単位(a 1)の合計(100モル%)に対して、アダマンチル基を有する構造単位(a 1)が15モル%以上であることが好ましい。このような含有割合で、アダマンチル基を有する構造単位(a 1)を有する樹脂(A)は、該樹脂(A)を含有するレジスト組成物から製造されるレジストパターンのドライエッチング耐性が良好となる傾向がある。なお、構造単位(a 1 - 1)及び/又は構造単位(a 1 - 2)の合計含有割合を、上述の範囲にするためには、樹脂(A)を製造する際に、全モノマーの使用量に対する、構造単位(a 1 - 1)及び/又は構造単位(a 1 - 2)を誘導するモノマーの使用量を調整すればよい。

【0081】

以上、好適な構造単位(a 1)である、構造単位(a 1 - 1)及び構造単位(a 1 - 2)について説明したが、樹脂(A)はこれらの以外の酸不安定基を有する構造単位(a 1)〔他の構造単位(a 1)〕を有していてもよい。この場合は、すでに述べた樹脂(A)中の構造単位(a 1 - 1)及び/又は構造単位(a 1 - 2)の合計含有割合を、構造単位(a 1 - 1)、構造単位(a 1 - 2)及び/又は他の構造単位(a 1)の合計含有割合に読み替えればよい。

【0082】

< 酸安定構造単位 >

樹脂(A)は、酸不安定基を有する構造単位(a 1)に加え、酸不安定基を有さない構造単位(以下、場合により「酸安定構造単位」といい、該酸安定構造単位を誘導し得るモノマーを、「酸安定モノマー」という。)を有していると好ましい。該樹脂(A)中、酸安定構造単位は1種のみを有していてもよく、複数種を有していてもよい。樹脂(A)中の酸安定構造単位は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

樹脂(A)が構造単位(a 1)と酸安定構造単位とを有する場合、当該酸安定構造単位は100モル%から酸安定構造単位の含有割合を引いたものである。なお、構造単位(a 1)の含有割合と酸安定性構造単位の含有割合との比は、〔構造単位(a 1)〕/〔酸安定構造単位〕で表して、好ましくは10~80モル%/90~20モル%であり、より好ましくは20~60モル%/80~40モル%である。このようにすると、樹脂(A)を含有する本レジスト組成物から得られるレジストパターンのドライエッチング耐性がより一層良好となる傾向がある。

【0083】

次に、酸安定構造単位のうち、好ましいものを説明する。

酸安定構造単位は、ヒドロキシ基又はラクトン環を有する構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有する酸安定構造単位(以下、「酸安定構造単位(a 2)」という。)及び/又はラクトン環を有する酸安定構造単位(以下、「酸安定構造単位(a 3)」という。)を有する樹脂(A)は、当該樹脂(A)を含有する本レジスト組成物を基板に塗布したとき、基板上に形成される塗布膜、又は塗布膜から得られる組成物層が基板との間に優れた密着性を発現し易くなり、この本レジスト組成物は良好な解像度で、レジストパターンを製造することができる。なお、ここでいう本レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法に関しては後述する。まず、酸安定構造単位として好適な、酸安定構造単位(a 2)及び酸安定構造単位(a 3)に関して具体例を挙げつつ説明する。

【0084】

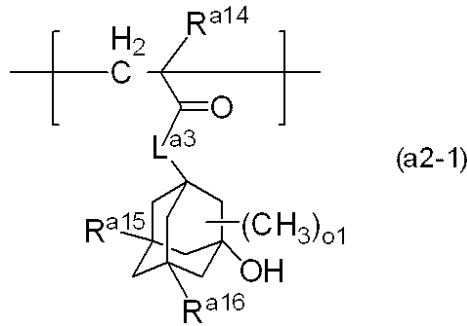
< 酸安定構造単位(a 2) >

酸安定構造単位(a 2)を樹脂(A)に導入する場合、当該樹脂(A)を含有する本レジスト組成物からレジストパターンを製造する際の露光源の種類によって、各々、好適な酸安定構造単位(a 2)を選択することができる。すなわち、本レジスト組成物を、KrFエキシマレーザ(波長: 248nm)を露光源とする露光、電子線あるいはEUV光などの高エネルギー線を露光源とする露光に用いる場合には、酸安定構造単位(a 2)として、フェノール性水酸基を有する酸安定構造単位(a 2 - 0)を樹脂(A)に導入することが好ましい。短波長のArFエキシマレーザ(波長: 193nm)を露光源とする露光を用いる場合は、酸安定構造単位(a 2)として、後述の式(a 2 - 1)で表される酸安

定構造単位を樹脂（Ａ）に導入することが好ましい。このように、樹脂（Ａ）が有する酸安定構造単位（a 2）は各々、レジストパターンを製造する際の露光源によって好ましいものを選ぶことができるが、樹脂（Ａ）が有する酸安定構造単位（a 2）は、露光源の種類に応じて好適な酸安定構造単位（a 2）１種のみを有していてもよく、露光源の種類に応じて好適な酸安定構造単位（a 2）２種以上を有していてもよく、或いは、露光源の種類に応じて好適な酸安定構造単位（a 2）と、それ以外の酸安定構造単位（a 2）とを組み合わせ有していてもよい。

【 0 0 8 5 】

酸安定構造単位（a 2）の具体例の１つは、以下の式（a 2 - 1）で表されるもの（以下、場合により「酸安定構造単位（a 2 - 1）」という。）である。



式（a 2 - 1）中、

L^{a3} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k2} - CO - O -$ （ $k2$ は１～７の整数を表す。）を表し、 $*$ はカルボニル基（ $-CO-$ ）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。

【 0 0 8 6 】

L^{a3} は、好ましくは、酸素原子又は、 $k2$ が１～４の整数である $-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ で表される基であり、より好ましくは、酸素原子又は、 $-O-CH_2-CO-O-$ であり、さらに好ましくは酸素原子である。

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。

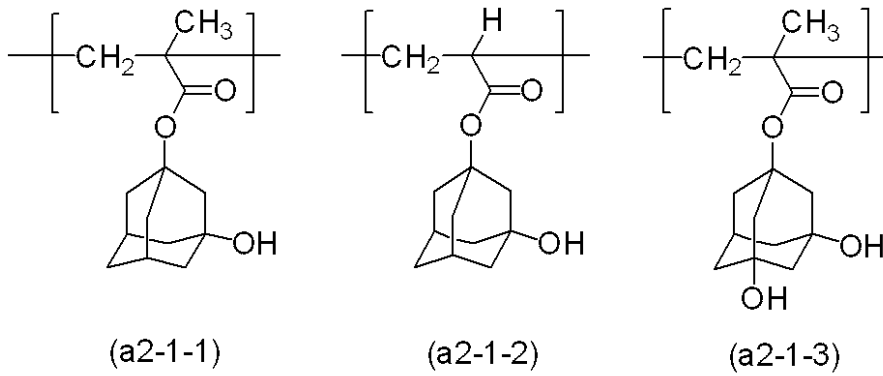
【 0 0 8 7 】

酸安定構造単位（a 2 - 1）としては、例えば、以下のものが挙げられる。

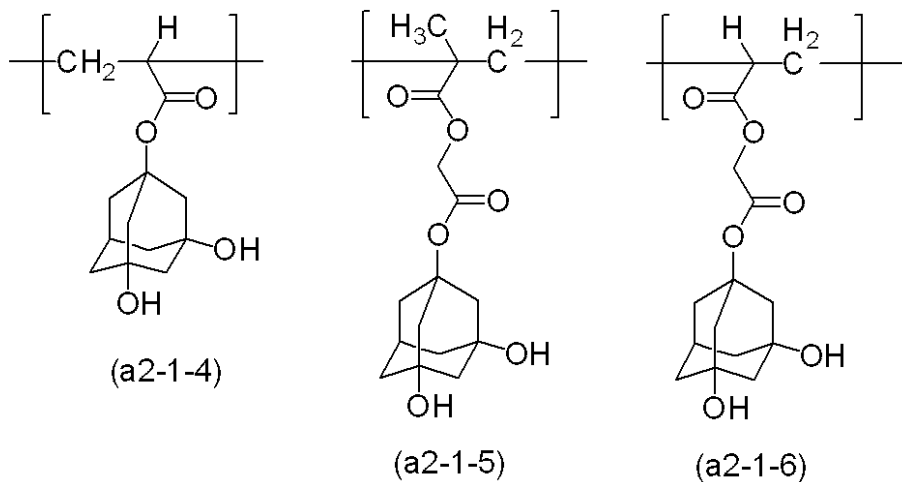
10

20

30



10



20

【 0 0 8 8 】

以上、例示した酸安定構造単位 (a 2 - 1) は、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載された酸安定モノマーから誘導される。これらの中でも、式 (a 2 - 1 - 1)、式 (a 2 - 1 - 2)、式 (a 2 - 1 - 3) 及び式 (a 2 - 1 - 4) のいずれかで表される酸安定構造単位 (a 2 - 1) がより好ましく、式 (a 2 - 1 - 1) 又は (a 2 - 1 - 3) で表される酸安定構造単位 (a 2 - 1) がさらに好ましい。

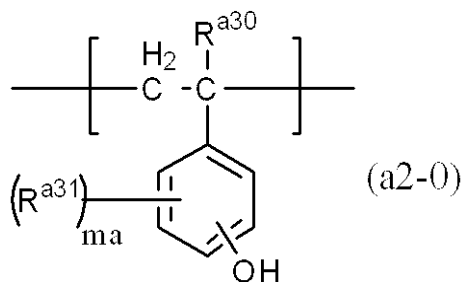
30

【 0 0 8 9 】

樹脂 (A) が、酸安定構造単位 (a 2 - 1) を有する場合、その含有割合は、該樹脂 (A) の全構造単位に対して、3 ~ 4 0 モル % の範囲が好ましく、5 ~ 3 5 モル % の範囲がより好ましく、5 ~ 3 0 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 9 0 】

次に、ヒドロキシ基を有する酸安定構造単位のうち、フェノール性水酸基を有する酸安定構造単位について説明する。該酸安定構造単位は、以下の式 (a 2 - 0) で表されるもの (以下、場合により「酸安定構造単位 (a 2 - 0) 」という。) が好ましい。



40

式 (a 2 - 0) 中、

R^{a30} 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。

R^{a31} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の

50

アルコキシ基、炭素数 2 ～ 4 のアシル基、炭素数 2 ～ 4 のアシルオキシ基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

$m a$ は 0 ～ 4 の整数を表す。 $m a$ が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a31} は同一でも異なってもよい。

【 0 0 9 1 】

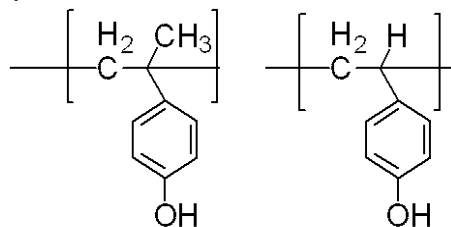
R^{a30} の「ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基」における「炭素数 1 ～ 6 のアルキル基」の具体例は、炭素数がこの範囲において、すでに例示したものを含む。「ハロゲン原子を有する炭素数 1 ～ 6 のアルキル基」とは、該炭素数 1 ～ 6 のアルキル基に含まれる水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子に置換されたものである。なお、ハロゲン原子の具体例もすでに説明したとおりである。これらのうち、 R^{a30} は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基及びエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{a31} のアルコキシ基の具体例は、炭素数 1 ～ 6 の範囲で、すでに例示したものを含む。これらのうち、 R^{a31} は、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

$m a$ は 0、1 又は 2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、0 が特に好ましい。

【 0 0 9 2 】

酸安定構造単位 ($a 2 - 0$) の中でも、以下の式 ($a 2 - 0 - 1$) 及び式 ($a 2 - 0 - 2$) のいずれかで表されるものが好ましい。かかる構造単位を誘導し得るモノマー ($a 1$) は、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 3 4 号公報に記載されている。



(a2-0-1)

(a2-0-2)

【 0 0 9 3 】

p - ヒドロキシスチレンや p - ヒドロキシ - α - メチルスチレンといった酸安定構造単位 ($a 2 - 0$) を誘導し得る酸安定モノマー [以下、場合により「酸安定モノマー ($a 2$) 」という。] を、樹脂 (A) 製造に用いることにより、式 ($a 2 - 0 - 1$) 又は式 ($a 2 - 0 - 2$) で表される酸安定構造単位 ($a 2 - 0$) を、樹脂 (A) に導入することができるが、該酸安定モノマー ($a 2$) にあるフェノール性水酸基を例えば、アセチル基のような保護基で保護し、保護化酸安定モノマー ($a 2$) とした後、この保護化酸安定モノマー ($a 2$) を用いて樹脂 (A) を製造することもできる。保護化酸安定モノマー ($a 2$) に由来する構造単位を有する樹脂を脱保護処理して、保護基を脱離することにより、酸安定構造単位 ($a 2 - 0$) を有する樹脂 (A) を製造できる。ただし、脱保護処理を実施する際には、他の構造単位 ($a 1$) を著しく損なわないようにして、該脱保護処理を実施する必要がある。

【 0 0 9 4 】

樹脂 (A) が、酸安定構造単位 ($a 2 - 0$) を有する場合、その含有割合は、該樹脂 (A) の全構造単位に対して、90 モル % 以下の範囲であればよく、好ましくは 10 ～ 85 モル % の範囲であり、さらに好ましくは、15 ～ 80 モル % の範囲である。

【 0 0 9 5 】

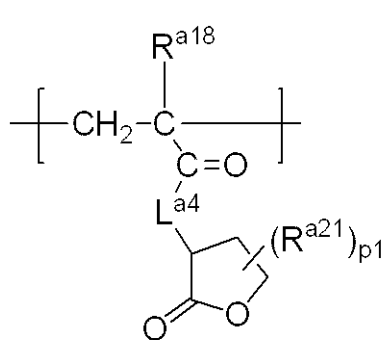
< 酸安定構造単位 ($a 3$) >

酸安定構造単位 ($a 3$) が有するラクトン環は例えば、 β - プロピオラクトン環、 γ - ブチロラクトン環及び δ - パレロラクトン環のような単環式でもよく、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、 γ - ブチロラクトン環及び γ

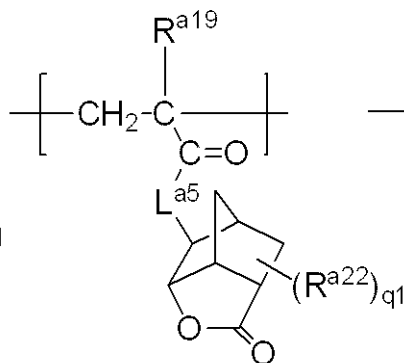
- ブチロラクトン環と他の環との縮合環が好ましい。

【0096】

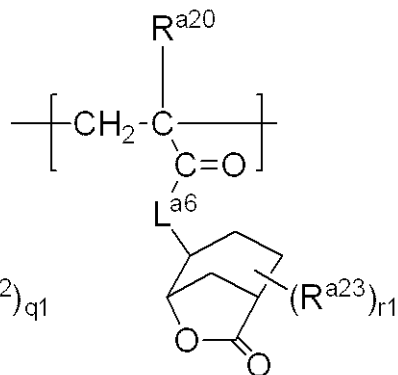
酸安定構造単位 (a3) は好ましくは、以下の式 (a3-1)、式 (a3-2) 又は式 (a3-3) で表されるものである。樹脂 (A) は、これらのうち1種のみを有していてもよく、2種以上を有していてもよい。なお、以下の説明においては、式 (a3-1) で示されるものを「酸安定構造単位 (a3-1)」といい、式 (a3-2) で示されるものを「酸安定構造単位 (a3-2)」といい、式 (a3-3) で示されるものを「酸安定構造単位 (a3-3)」という。



(a3-1)



(a3-2)



(a3-3)

10

20

[式 (a3-1) 中、

L^{a4} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ ($k3$ は 1 ~ 7 の整数を表す) を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a18} は、水素原子又はメチル基を表す。

$p1$ は 0 ~ 5 の整数を表す。

R^{a21} は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表し、 $p1$ が 2 以上の場合、複数の R^{a21} は同一でも異なってもよい。

式 (a3-2) 中、

L^{a5} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ ($k3$ は 1 ~ 7 の整数を表す) を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

$q1$ は、0 ~ 3 の整数を表す。

R^{a22} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表し、 $q1$ が 2 以上の場合、複数の R^{a22} は同一でも異なってもよい。

式 (a3-3) 中、

L^{a6} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ ($k3$ は 1 ~ 7 の整数を表す) を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a20} は、水素原子又はメチル基を表す。

$r1$ は、0 ~ 3 の整数を表す。

R^{a23} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表し、 $r1$ が 2 以上の場合、複数の R^{a23} は同一でも異なってもよい。]

30

40

【0097】

式 (a3-1) ~ 式 (a3-3) において、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ は、式 (a2-1) の L^{a3} で説明したものと同一ものが挙げられる。

$L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、酸素原子又は、 $k3$ が 1 ~ 4 の整数である $* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ で表される基が好ましく、酸素原子及び、 $* - O - CH_2 - CO - O -$ がより好ましく、さらに好ましくは酸素原子である。

$R^{a18} \sim R^{a21}$ 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。

50

p 1、q 1 及び r 1 は、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。なお、p 1 が 2 である場合、2 つの R^{a21} は互いに同一でも異なってもよく、q 1 が 2 である場合、2 つの R^{a22} は互いに同一でも異なってもよく、r 1 が 2 である場合、2 つの R^{a23} は互いに同一でも異なってもよい。

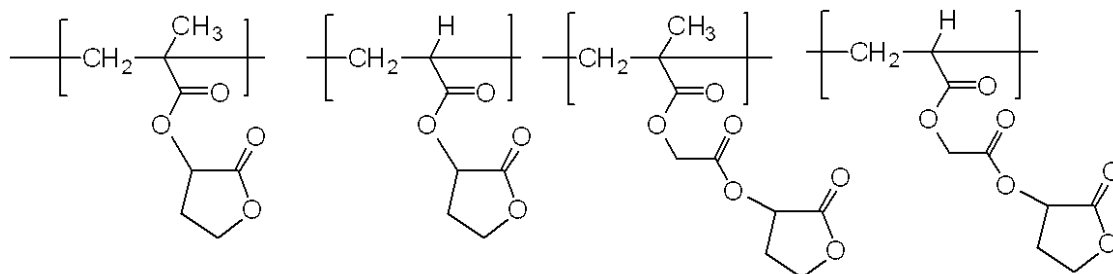
【0098】

以下、酸安定構造単位 (a 3 - 1)、酸安定構造単位 (a 3 - 2) 及び酸安定構造単位 (a 3 - 3) の各々の好適例を示す。

【0099】

酸安定構造単位 (a 3 - 1) の好適例は、以下の式 (a 3 - 1 - 1)、式 (a 3 - 1 - 2)、式 (a 3 - 1 - 3) 及び式 (a 3 - 1 - 4) のいずれかで表されるものである。

10



(a3-1-1)

(a3-1-2)

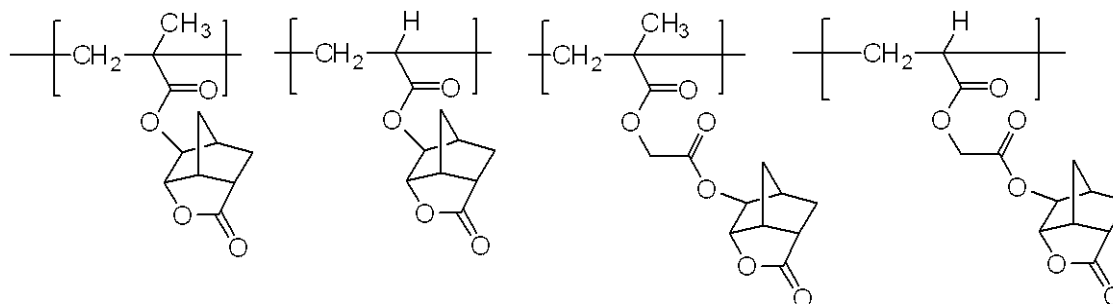
(a3-1-3)

(a3-1-4)

20

【0100】

酸安定構造単位 (a 3 - 2) の好適例は、以下の式 (a 3 - 2 - 1)、式 (a 3 - 2 - 2)、式 (a 3 - 2 - 3) 及び式 (a 3 - 2 - 4) のいずれかで表されるものである。



(a3-2-1)

(a3-2-2)

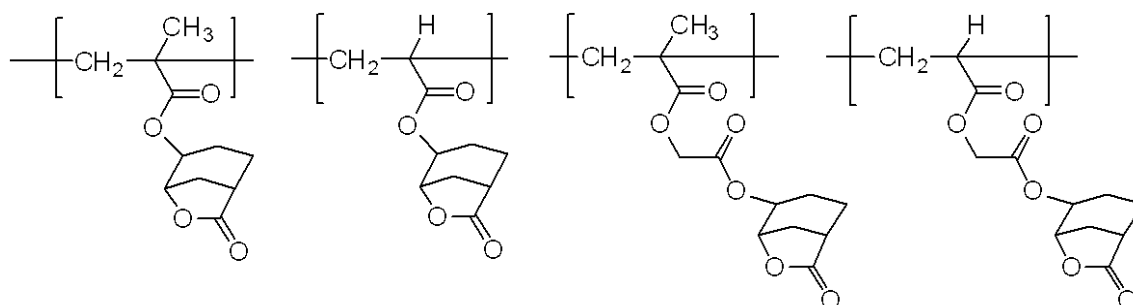
(a3-2-3)

(a3-2-4)

30

【0101】

酸安定構造単位 (a 3 - 3) の好適例は、以下の式 (a 3 - 3 - 1)、式 (a 3 - 3 - 2)、式 (a 3 - 3 - 3) 及び式 (a 3 - 3 - 4) のいずれかで表されるものである。



(a3-3-1)

(a3-3-2)

(a3-3-3)

(a3-3-4)

40

【0102】

酸安定構造単位 (a 3 - 3) を誘導し得る酸安定モノマーとしては、例えば、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたものを挙げることができる。

50

【 0 1 0 3 】

樹脂 (A) が、酸安定構造単位 (a 3 - 3) を有する場合、その含有割合は、該樹脂 (A) の全構造単位に対して、 5 ~ 5 0 モル % の範囲が好ましく、 1 0 ~ 4 5 モル % の範囲がより好ましく、 1 5 ~ 4 0 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 1 0 4 】

以上、樹脂 (A) が有する構造単位 (a 1) として好適な構造単位 (a 1 - 1) 又は構造単位 (a 1 - 2)、酸安定構造単位として好適な酸安定構造単位 (a 2) 及び酸安定構造単位 (a 3) について詳述したが、これら以外の構造単位を当該樹脂 (A) は有していてもよく、かかる構造単位としては、当技術分野で周知の構造単位を挙げることができる。

10

【 0 1 0 5 】

< 樹脂 (A) の製造方法 >

樹脂 (A) は、構造単位 (a 1) を誘導するモノマー (a 1) を、さらに好ましくは、該モノマー (a 1) と、酸安定構造単位を誘導する酸安定モノマーとを共重合させたものであり、より好ましくは、構造単位 (a 1 - 1) 及び / 又は構造単位 (a 1 - 2) を誘導するモノマー (a 1)、酸安定構造単位 (a 2) 及び / 又は酸安定構造単位 (a 3) を誘導する酸安定モノマーとを共重合させたものである。

樹脂 (A) は、構造単位 (a 1) として、アダマンチル基を有する構造単位 (a 1 - 1) を有することがさらに好ましい。酸安定構造単位 (a 2) としては、ヒドロキシアダマンチル基を有する構造単位 (a 2 - 1) を用いることが好ましい。酸安定構造単位 (a 3) としては、 γ -ブチロラクトン環を有する酸安定構造単位 (a 3 - 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構造単位 (a 3 - 2) の少なくとも 1 種を有することが好ましい。樹脂 (A) は、上述したようなモノマーを公知の重合法 (例えばラジカル重合法) に供し、重合 (共重合) することにより製造できる。

20

【 0 1 0 6 】

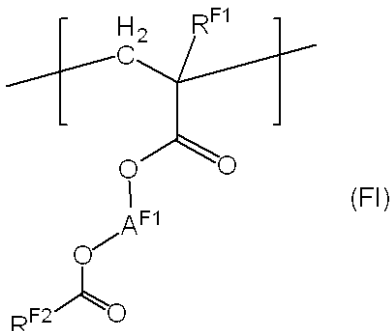
樹脂 (A) の重量平均分子量は、好ましくは、 2 , 5 0 0 以上 (より好ましくは 3 , 0 0 0 以上)、 5 0 , 0 0 0 以下 (より好ましくは 3 0 , 0 0 0 以下) である。なお、ここでいう重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものである。この分析の詳細な分析条件は、本願の実施例に記載する。

30

【 0 1 0 7 】

< 樹脂 (F) >

本レジスト組成物を例えば、液浸露光によるレジストパターンの製造に用いる場合、該本レジスト組成物は、式 (F I) で表される構造単位 (以下、場合により「構造単位 (F I) 」という。) を有する樹脂 (F) を含有していると好ましい。



40

[式 (F I) 中、

R^{F1} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{F1} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R^{F2} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表す。]

【 0 1 0 8 】

A^{F1} のアルカンジイル基の具体例は、炭素数が 1 ~ 6 の範囲ですでに例示したものを

50

含む。A^{F1}のアルカンジイル基は、その炭素数が1～4の範囲であると好ましく、エチレン基であるとさらに好ましい。

【0109】

R^{F2}はフッ素原子を有する炭化水素基であるが、中でも、フッ素原子を有するアルキル基（フッ化アルキル基）及びフッ素原子を有する脂環式炭化水素基が好ましい。

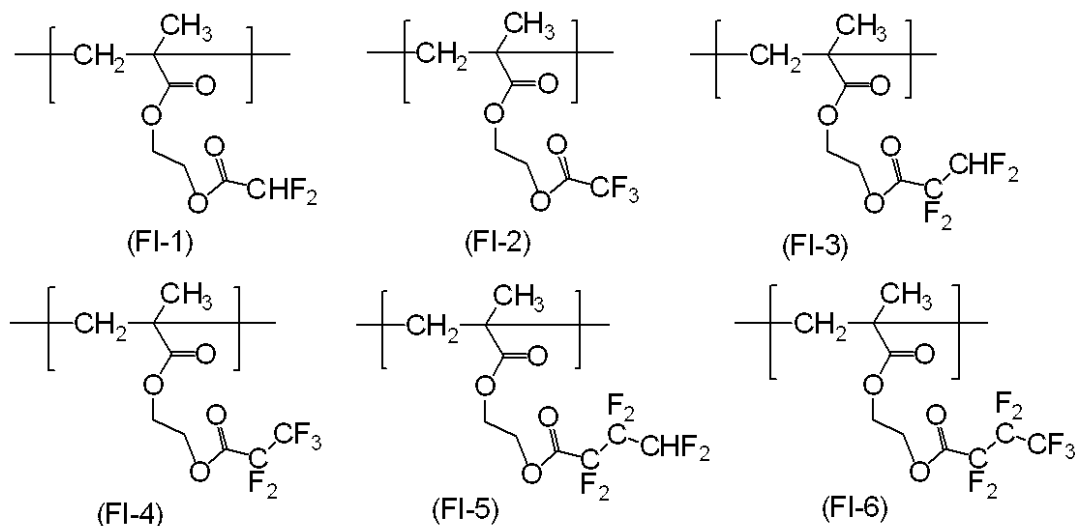
このフッ素原子を有するアルキル基とは、アルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換されたものであり、その具体例としては、ジフルオロメチル基、ペルフルオロメチル基、1,1-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1-(トリフルオロメチル)-1,2,2,2-テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,2,2-テトラフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-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-(パーフルオロブチル)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などが挙げられる。

フッ素原子を有する脂環式炭化水素基とは、脂環式炭化水素基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換されたものであり、典型的にはフッ化シクロアルキル基である。該フッ化シクロアルキル基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基及びペルフルオロアダマンチル基などが挙げられる。

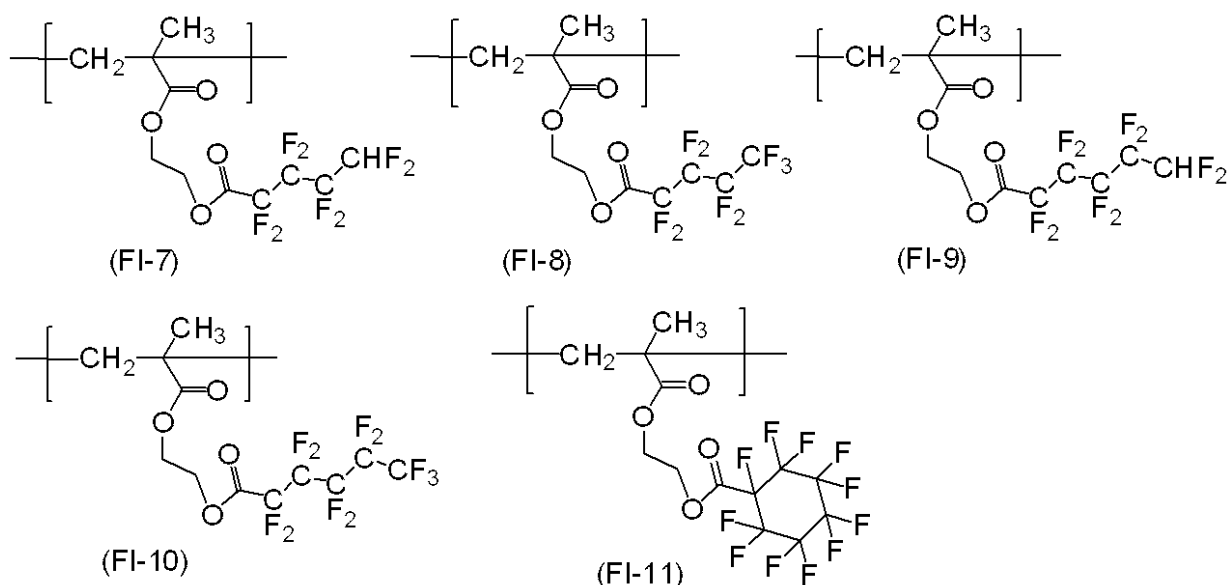
以上のように、R^{F2}はフッ素原子を有する炭化水素基を、その具体例を示して説明したが、これらの中でも、R^{F2}はフッ化アルキル基が好ましく、炭素数1～6のフッ化アルキル基がさらに好ましい。

【0110】

構造単位(FI)を、A^{F1}が特に好ましいエチレン基であり、R^{F1}がメチル基である場合で例示すると、以下のとおりである。



【0111】



10

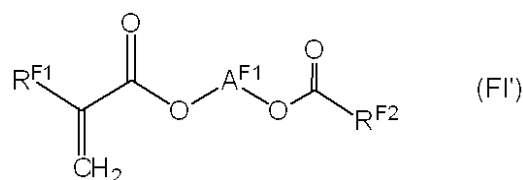
【 0 1 1 2 】

前記式 (F I - 1) ~ 前記 (F I - 1 1) で示した構造単位 (F I) の具体例において、 R^{F1} をメチル基から水素原子に置き換えたものも、構造単位 (F I) の具体例として挙げることができる。

20

【 0 1 1 3 】

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



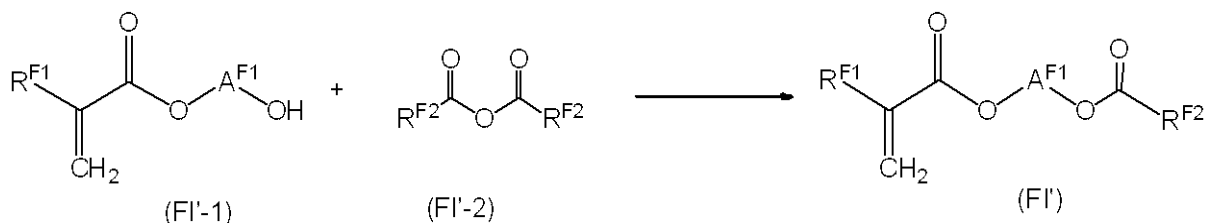
30

[式 (F I ') 中、

R^{F1} 、 A^{F1} 及び R^{F2} は、前記と同義である。]

【 0 1 1 4 】

化合物 (F I ') は例えば、式 (F I ' - 1) で表される化合物と式 (F 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製造できる。この反応を反応式の形式で示すと以下のとおりである。



40

この反応は、通常、テトラヒドロフランなどの溶媒中で行われる。塩基性触媒としては、ピリジンなどを用いればよい。

式 (F I ' - 1) で表される化合物は、市場から容易に入手できるものとして、ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

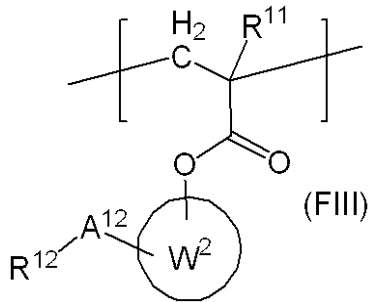
式 (F I ' - 2) で表される化合物は、 R^{F2} の種類に応じて、対応するカルボン酸を無水物へと変換することで得ることができる。市場から容易に入手できるものとしては、ヘプタフルオロ酪酸無水物などが挙げられる。

【 0 1 1 5 】

50

樹脂 (F) は、構造単位 (F I) を単独種又は複数種を有していればよいが、構造単位 (F I) とは異なる構造単位を有していてもよい。

構造単位 (F I) とは異なる構造単位としては、前述の酸安定モノマーに由来する構造単位〔酸安定構造単位 (a 2) 及び酸安定構造単位 (a 3) 〕に加え、式 (F I I I) で表される構造単位などを挙げるができる。



10

〔式 (F I I I) 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 の脂肪族環を表す。

A^{12} は、酸素原子、カルボニルオキシ基 ($*-CO-O-$) 又はオキシカルボニル基 ($*-O-CO-$) [$*$ 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。]

20

【0116】

R^{12} のフッ素原子を有するアルキル基の具体例は、炭素数が異なる以外は、前記式 (F I) の R^F のフッ素原子を有するアルキル基として例示したものと同一である。中でも、 R^{12} は、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロ - n - プロピル基、ペルフルオロ - n - ブチル基及び 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - フルオロ - n - ヘキシル基などが好ましい。

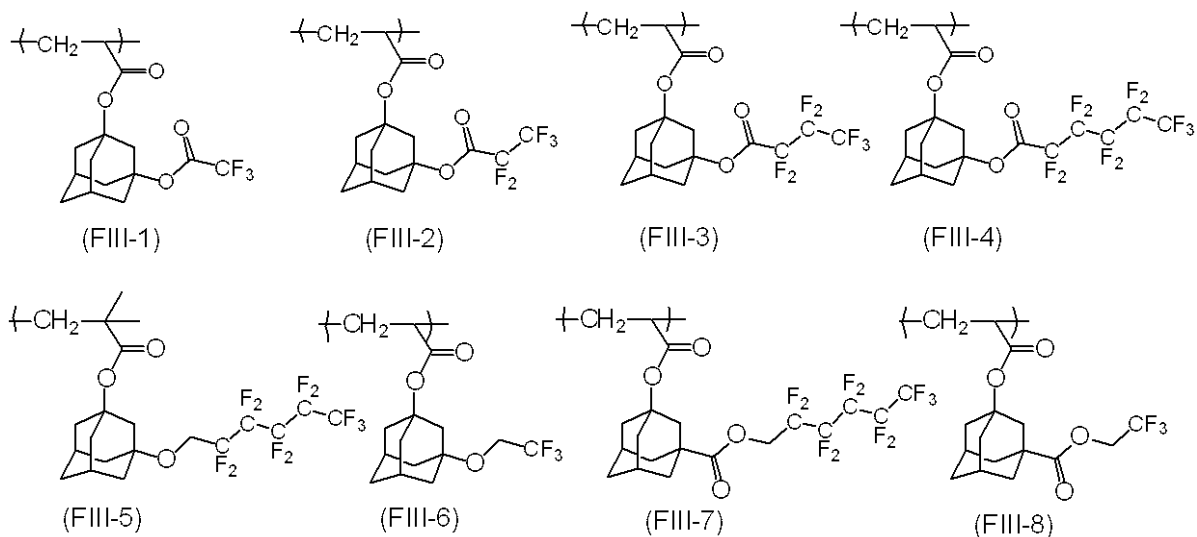
【0117】

環 W^2 の脂肪族環は、炭素炭素不飽和結合を有しない飽和の脂肪族環が好ましく、具体的には、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、ノルボルネン環、アダマンタン環及びペルヒドロナフタレン環などが挙げられ、アダマンタン環及び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。

30

【0118】

式 (F I I I) で表される構造単位 (以下、場合により「構造単位 (F I I I)」という。) としては、以下で表される構造単位などが挙げられる。



40

式 (F I I I - 1) ~ 式 (F I I I - 8) で示される構造単位 (F I I I) の具体例に

50

において、 R^{11} の水素原子をメチル基に置き換えたものも、構造単位(F I I I)の具体例として挙げられるが、 R^{11} が水素原子である構造単位(F I I I)、すなわち、式(F I I I - 1) ~ 式(F I I I - 8)のいずれかで示される構造単位(F I I I)が特に好ましい。

【0119】

以上のとおり、樹脂(F)は構造単位(F I)を有していればよく、該構造単位(F I)の含有割合は、樹脂(F)の全構造単位(100モル%)に対して、5モル%以上であれば好ましく、樹脂(F)が有する構造単位(F I)以外のものは、構造単位(F I I I)が好ましい。また、樹脂(F)は構造単位(F I)からなるものであってもよい。

【0120】

樹脂(F)は、構造単位(F I)を誘導するモノマーと、必要に応じて他の構造単位(例えば、構造単位(F I I I))を誘導するモノマーとを、樹脂(A)の製造と同様の公知の重合方法に供することにより製造できる。その際、構造単位(F I)を誘導するモノマーと他の構造単位を誘導するモノマーとの使用量比を調節することで、該樹脂(F)の構造単位(F I)の含有割合はコントロールできる。

【0121】

樹脂(F)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)、80,000以下(より好ましくは50,000以下)である。この重量平均分子量の測定手段は、樹脂(A)の重量平均分子量の測定手段として説明したものと同一である。

【0122】

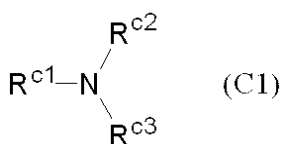
<塩基性化合物(C)>

本レジスト組成物は塩基性化合物(C)を含有していてもよい。

【0123】

塩基性化合物(C)は、好ましくは塩基性のアミン、アンモニウム塩又はこれらの組み合わせであり、該アミン及び該アンモニウム塩はその分子内に硫黄原子を有さないものが好ましい。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、1級アミン、2級アミン及び3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) ~ 式(C8)のいずれか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。

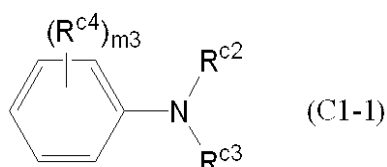
【0124】



[式(C1)中、

R^{c1} 、 R^{c2} 及び R^{c3} 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の脂環式炭化水素基又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

【0125】



10

20

30

40

50

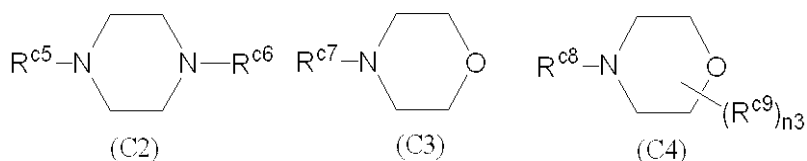
[式 (C 1 - 1) 中、

R^{c2} 及び R^{c3} は、前記と同義である。

R^{c4} 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。

$m3$ は 0 ~ 3 の整数を表し、 $m3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c4} は、互いに同一でも異なってもよい。]

【 0 1 2 6 】



10

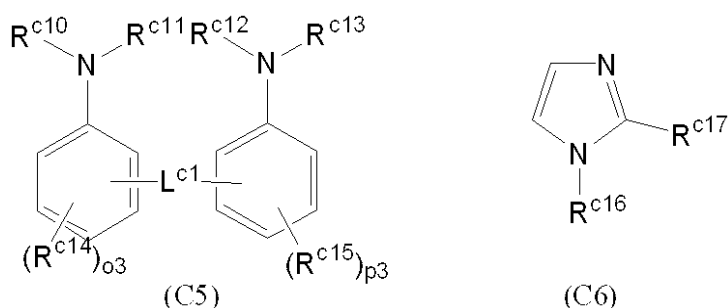
[式 (C 2)、式 (C 3) 及び式 (C 4) 中、

R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同義である。

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、互いに同一でも異なってもよい。]

【 0 1 2 7 】



20

[式 (C 5) 及び式 (C 6) 中、

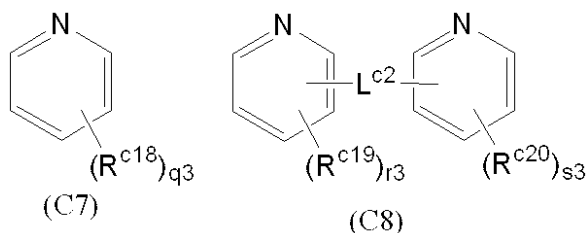
R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 及び R^{c16} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同義である。

R^{c14} 、 R^{c15} 及び R^{c17} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同義である。

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

【 0 1 2 8 】



40

[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} と同義である。

$q3$ 、 $r3$ 及び $s3$ は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $q3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c18} は互いに同一でも異なってもよい。 $r3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c19}

50

は互いに同一でも異なってもよい。s 3 が 2 以上であるとき、複数の R^{c20} は互いに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。]

【0129】

式 (C1) 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、トリエ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、及び 4 , 4' - ジアミノ - 3 , 3' - ジエチルジフェニルメタンなどが挙げられ、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。

10

20

【0130】

式 (C2) で表される化合物としては、ピペラジンなどが挙げられる。

式 (C3) で表される化合物としては、モルホリンなどが挙げられる。

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などが挙げられる。

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などが挙げられる。

30

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

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

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 - ピリジロキシ) エタン、ジ (2 - ピリジル) ケトン、4 , 4' - ジピリジルスルフィド、4 , 4' - ジピリジルスルフィド、2 , 2' - ジピリジルアミン及び 2 , 2' - ジピコリルアミン、ピピリジンなどが挙げられる。

40

【0131】

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及びテトラ - n - ブチルアンモニウムサリチラート及びコリンなどが挙げられる。

【0132】

< 溶剤 (D) >

本レジスト組成物に含有される溶剤 (D) は、化合物 (I) や樹脂 (A) などの種類及

50

びその量に応じた溶解性、さらに後述するレジストパターンの製造において、基板上に本レジスト組成物を塗布する際の塗布性が良好となるという点から適宜、最適なものを選ぶことができる。

【0133】

溶剤(D)としては、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；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、酢酸アミル及びビ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などを挙げることができる。溶剤(D)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。

10

【0134】

本レジスト組成物は、化合物(I)、塩(B1)、樹脂(A)及び溶剤(D)を含有する。また、必要に応じて塩基性化合物(C)を含有することもある。本レジスト組成物において、本レジスト組成物は、酸発生剤として塩(B1)を含有するが、本レジスト組成物は、その特性を著しく損なわない範囲で、塩(B1)以外の酸発生剤を含有していてもよい。このような酸発生剤としては、

有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類(例えば2-ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N-スルホニルオキシイミド、N-スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、DNQ 4-スルホネート)及びスルホン類(例えばジスルホン、ケツスルホン、スルホニルジアゾメタン)などの非イオン系酸発生剤；

20

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、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号及び欧州特許第126,712号などに記載の放射線によって酸を発生する化合物

を挙げることができる。また、同様に本レジスト組成物の特性を著しく損なわない範囲で、本技術分野で広く用いられている添加剤を含有することもできる。かかる添加剤としては、例えば、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤及び染料などが挙げられる。以下、これらの添加剤を総じて、「成分(F)」という。

30

【0135】

<本レジスト組成物の調製方法>

続いて、化合物(I)、塩(B1)、樹脂(A)及び溶剤(D)を含有する本レジスト組成物の調製方法を説明する。

本レジスト組成物は、化合物(I)、塩(B1)、樹脂(A)及び溶剤(D)を混合することで、

又は、

化合物(I)、塩(B1)、樹脂(A)、塩基性化合物(C)や成分(F)などの添加剤及び溶剤(D)を混合することで調製することができる。かかる混合において、その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(A)などの種類や樹脂(A)などの溶剤(D)に対する溶解度など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、攪拌混合などを用いることができる。

40

【0136】

本レジスト組成物における化合物(I)の含有量は、塩(B1)の含有量を基準として好ましい範囲が定められる。具体的には、化合物(I)及び塩(B1)の合計含有量が、本レジスト組成物の固形分の質量に対して、0.1~35質量%程度が好ましく、1~30質量%程度がより好ましく、10~25質量%程度がさらに好ましい。なお、化合物(I)

50

I)と、塩(B1)との含有量の比(重量比)は、〔化合物(I)〕/〔塩(B1)〕で表して、5/95~95/5の範囲が好ましく、10/90~90/10の範囲が、より好ましく、15/85~85/15の範囲がさらに好ましい。なお、ここでいう「固形分」の質量とは、本レジスト組成物から溶剤(D)を除いた成分の合計を意味する。当該固形分は、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。

【0137】

本レジスト組成物における樹脂(A)の含有割合は、本レジスト組成物の固形分を基準に好ましい範囲が定められる。具体的は、該固形分の質量を基準として、樹脂(A)は80質量%以上であることが好ましい。

10

【0138】

本レジスト組成物に塩基性化合物(C)を含有させる場合、その含有割合は、本レジスト組成物の固形分に対して、好ましくは、0.01~5質量%程度であり、より好ましく0.01~3質量%程度であり、特に好ましく0.01~1質量%程度である。

【0139】

本レジスト組成物中の溶剤(D)の含有割合は、本レジスト組成物の総質量に対して、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。

【0140】

本レジスト組成物に成分(F)を含有させる場合、該成分(F)の種類に応じて、適切な含有量を定めることができる。

20

【0141】

このように、化合物(I)、塩(B1)、樹脂(A)及び溶剤(D)、並びに必要に応じて用いられる、塩基性化合物(C)又は成分(F)の各々を好ましい含有量で混合した後は、孔径0.2μm程度のフィルターを用いてろ過などすることにより、本レジスト組成物は調製できる。

【0142】

<レジストパターンの製造方法>

本レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法を具体的に示すと、

- (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、
- (5)加熱後の組成物層を現像する工程

30

を含むものが挙げられる。以下、ここに示す工程の各々を、「工程(1)」~「工程(5)」のようにつづく。

【0143】

工程(1)における本レジスト組成物の基板上への塗布は、スピンコーターなど、半導体の微細加工のレジスト組成物塗布用として広く用いられている塗布装置によって行うことができる。かくして基板上に、本レジスト組成物からなる塗布膜が形成される。当該塗布装置の条件(塗布条件)を種々調節することで、該塗布膜の膜厚は調整可能であり、適切な予備実験などを行うことにより、所望の膜厚の塗布膜になるように塗布条件を選ぶことができる。本レジスト組成物を塗布する前の基板は、微細加工を実施しようとする種々のものを選ぶことができる。なお、本レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄したり、反射防止膜を形成しておいたりすることもできる。この反射防止膜の形成には例えば、市販の有機反射防止膜用組成物を用いることができる。

40

【0144】

工程(2)においては、基板上に塗布された本レジスト組成物、すなわち塗布膜から溶剤〔溶剤(D)〕を除去する。このような溶剤除去は、例えば、ホットプレートなどの加熱装置を用いた加熱手段、又は減圧装置を用いた減圧手段により、或いはこれらの手段を

50

組み合わせて、該塗布膜から溶剤（D）を蒸発させることにより行われる。加熱手段や減圧手段の条件は、本レジスト組成物に含有される溶剤（D）の種類などに応じて調整されるが、例えばホットプレートを用いる加熱手段（ホットプレート加熱）では、該ホットプレートの表面温度を50～200 程度の範囲にしておけばよい。また、減圧手段では、適当な減圧機の中に、塗布膜が形成された基板を封入した後、該減圧機の内部圧力を1～ 1.0×10^5 Pa程度にすればよい。かくして塗布膜から溶剤（D）を除去することにより、該基板上には組成物層が形成される。

【0145】

工程（3）は該組成物層を露光する工程であり、好ましくは、露光機を用いて該組成物層を露光するものである。この際には、微細加工を実施しようとする所望のパターンに応じたマスクを介して露光が行われる。露光機の露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂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など、種々のものを用いることができる。また、該露光機は液浸露光機であってもよい。

上述のとおり、マスクを介して露光することにより、該組成物層には露光された部分（露光部）及び露光されていない部分（未露光部）が生じる。露光部の組成物層では該組成物層に含まれる酸発生剤（塩（B1））が露光エネルギーを受けて酸を発生し、さらに発生した酸の作用により、樹脂（A）にある酸不安定基が脱保護反応を生じ、結果として露光部の組成物層にある樹脂（A）はアルカリ水溶液に可溶なものとなる。一方、未露光部では露光エネルギーを受けていないため、樹脂（A）はアルカリ水溶液に対して不溶又は難溶のままとなる。かくして、露光部にある組成物層と未露光部にある組成物層とは、アルカリ水溶液に対する溶解性が著しく相違することとなる。

【0146】

工程（4）においては、露光部で生じうる脱保護基反応を、さらにその進行を促進するための加熱処理が行われる。かかる加熱処理は前記工程（2）で示したホットプレートを用いる加熱手段などが採用される。なお、工程（4）におけるホットプレート加熱では、該ホットプレートの表面温度は50～200 程度が好ましく、70～150 程度がさらに好ましい。

【0147】

工程（5）は、加熱後の組成物層を現像する工程であり、好ましくは、加熱後の組成物層を現像装置により現像するものである。加熱後の組成物層をアルカリ水溶液と接触させることにより、露光部の組成物層を該アルカリ水溶液に溶解させ、未露光部の組成物層を基板上に残すことにより、当該基板上にレジストパターンが製造される。

ここで用いられるアルカリ水溶液は、「アルカリ現像液」と称されて、本技術分野で用いられるものを用いることができる。該アルカリ水溶液としては例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液や（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）の水溶液などが挙げられる。

【0148】

以上のような工程（1）～工程（5）を含むレジストパターン製造方法によれば、本レジスト組成物は、優れたパターンコラプスマージン（PCM）でレジストパターンを製造できる。（LWR）を有するレジストパターンを製造することができる。

【0149】

<用途>

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

【実施例】

【0150】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例及び比較例中、含有量ないし使用量を表す「%」及び「部」は、特記ないかぎり質量基準である。

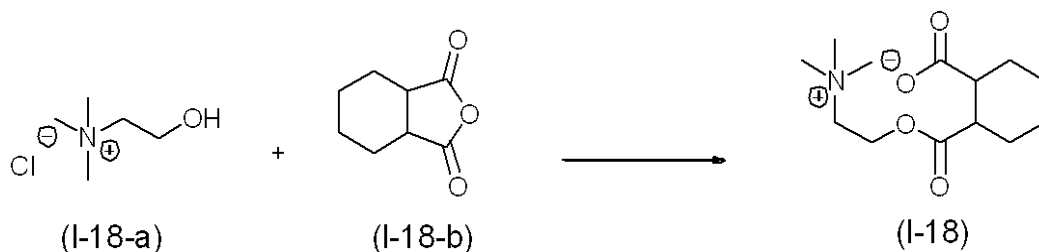
また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（東ソー株式会社製 HLC-8120GPC 型、カラムは TSK gel Multipore HXL-M3 本、溶媒はテトラヒドロフラン）により求めた値である。

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

10

【0151】

合成例 1：式（I-2）で表される化合物（I）の合成



式（I-18-a）で表される塩 4.53 部と、クロロホルム 13.6 部とを混合した溶液に、式（I-18-b）で表される化合物 5.00 部と N-メチルピロリジン 3.31 部とを加え、その混合物を 5 程度の温度条件下、1 時間攪拌した。反応混合溶液にイオン交換水を加え、クロロホルムにより抽出した。抽出した有機層を減圧濃縮し、得られた残渣にアセトニトリルと 2-メトキシ-2-メチルプロパンとを加えて攪拌した後、上澄みを除去し、残渣を乾燥することで、式（I-18）で表される化合物 4.7 部を得た。

20

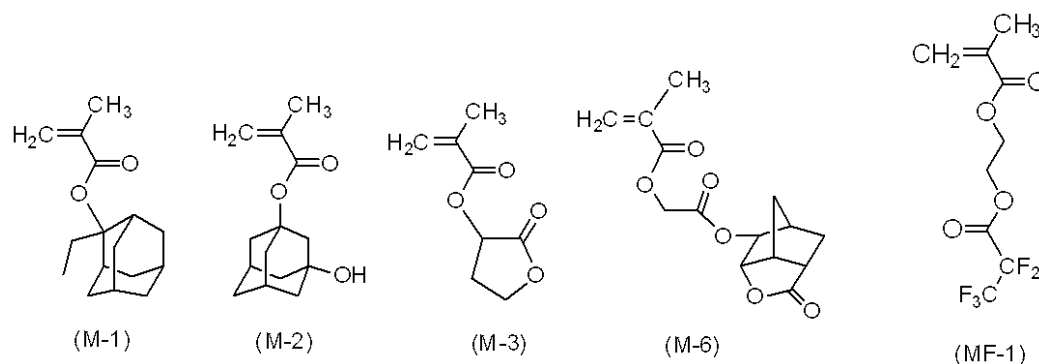
【0152】

MS (ESI(+)) Spectrum) : $[M+H]^+ = 258.2$ ($C_{13}H_{23}NO_4$ = 257.2)

【0153】

樹脂（A）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。



40

以下、これらのモノマーを、その式番号に応じて、「モノマー（M-2）」などという。

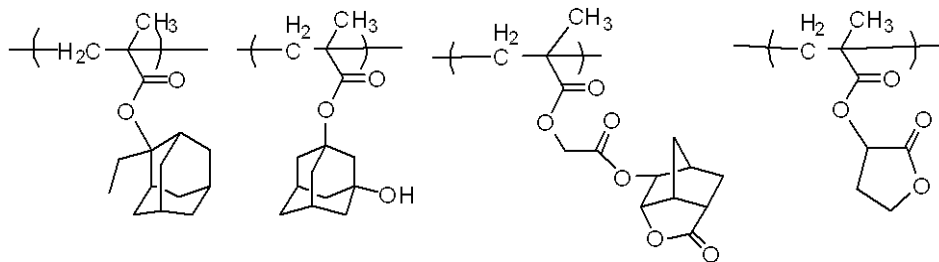
【0154】

合成例 2：樹脂 A1 の合成

モノマー（M-1）15.00 部、モノマー（M-2）4.89 部、モノマー（M-6）11.12 部及びモノマー（M-3）8.81 部を反応器に仕込み（モル比 モノマー（M-1）：モノマー（M-2）：モノマー（M-6）：モノマー（M-3）= 35 : 1

50

2 : 2 3 : 3 0)、全モノマー量の 1 . 5 重量倍のジオキサンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 m o l %、3 m o l % 添加し、7 7 程度で約 5 時間保温した。その後、反応液を、大量のメタノールと水の混合溶媒に注いで沈殿させる動作を 3 回行い、重量平均分子量が約 $8 . 1 \times 10^3$ の樹脂 (共重合体) を収率 7 8 % で得た。この樹脂は、次式の各構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。



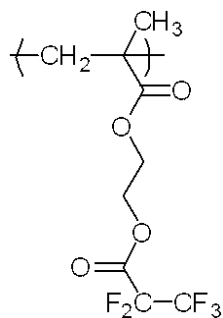
10

【 0 1 5 5 】

合成例 3 : 樹脂 (F) の合成

モノマー (M F - 1) に、該モノマー (M F - 1) の質量に対し、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、モノマー (M F - 1) の物質量に対して、各々、0 . 7 m o l % 及び 2 . 1 m o l % 添加し、この混合物を 7 5 程度で約 5 時間保温した。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 $1 . 8 \times 10^4$ の樹脂 (共重合体) を収率 7 7 % で得た。この樹脂は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 F 1 とする。

20



30

【 0 1 5 6 】

実施例及び比較例

[レジスト組成物の調製]

表 1 に示す各成分を混合して溶解することにより得られた混合物を孔径 0 . 2 μ m のフッ素樹脂製フィルタで濾過し、レジスト組成物を調製した。表中「 - 」は含有量が 0 であることを表す。

40

【 0 1 5 7 】

【 表 1 】

	樹脂 (A)	樹脂 (F)	塩 (B 1)	化合物 (I)	塩基性化合物	溶剤
実施例 1	A1=10部	F 1=0.7部	B1=1.0部	I 1=0.07部	—	D1
実施例 2	A1=10部	F 1=0.7部	B1=1.0部	I 2=0.07部	—	D1
比較例 1	A1=10部	F 1=0.7部	B1=1.0部	—	C1=0.100部	D1

【 0 1 5 8 】

50

< 樹脂 (A) >

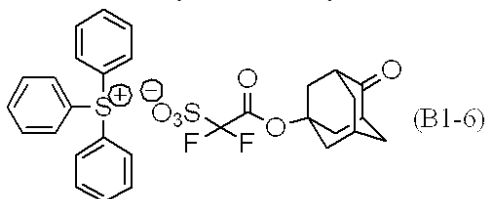
A 1 : 樹脂 A 1

< 樹脂 (F) >

F 1 : 樹脂 F 1

< 塩 (B 1) >

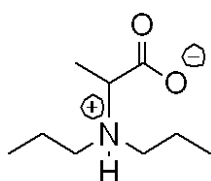
B 1 : 式 (B 1 - 6) で表される酸発生剤



10

< 化合物 (I) >

I 1 : 式 (I - 1) で表される化合物

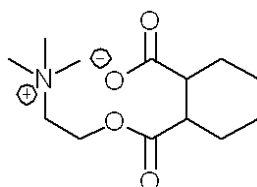


(I-1)

20

(東京化成 (株) から購入)

I 2 : 式 (I - 18) で表される化合物



(I-18)

30

< 塩基性化合物 : クエンチャー >

C 1 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

< 溶剤 (D) >

D 1 :

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 270 . 0 部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 . 0 部

γ - ブチロラクトン

3 . 0

部

2 - ヘプタノン

20 . 0 部

【 0 1 5 9 】

40

[レジスト組成物の評価]

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 [AR-26N-510 ; Rohm and Hass 製] を塗布して、205 、 60 秒の条件でバークし厚さ 48 nm の反射防止膜を形成し、さらにその上に有機反射防止膜用組成物 [XB-080957CA ; Rohm and Hass 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 40 nm の反射防止膜を形成し、合計で厚さ 88 nm の有機反射防止膜を形成した。

次いで、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 90 nm となるようにスピコートした。

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、100 で 50 秒間プリバーク (PB) した。得られたウェハに、液浸露光用 ArF エキシマスキャナー [XT :

50

1900Gi; ASML社製、NA=1.30、Dipole35、 $\sigma_{out/in}=0.97/0.82$ 、Y偏向]を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。

露光後、ホットプレート上にて、95度で50秒間ポストエクスポージャーベーク(PEB)を行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

【0160】

リソグラフィプロセス後の線幅がピッチ80nmライン40nmのレジストパターンとなるマスクを用いた。

【0161】

パターンコラプスマージン(PCM): 露光量を変えて露光して得られたレジストパターンの線幅を走査型電子顕微鏡で観察し、パターンの倒れが起きないときのレジストパターンの最小の線幅が30nm未満であるものを「g」(good)、30nm以上のものを「b」(bad)とした。結果を表2に示す。

【0162】

【表2】

	PCM/nm
実施例1	g (31)
実施例2	g (29)
比較例1	b (29)

10

20

【産業上の利用可能性】

【0163】

本レジスト組成物によれば、優れたパターンコラプスマージン(PCM)でレジストパターンを製造できる。そのため、本レジスト組成物は、産業上、極めて有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H125 AF17P AF38P AH17 AJ14X AJ65X AJ69X AM22P AM99P AN38P AN39P
AN45P AN54P AN65P AN67P BA02P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15
FA03
4H006 AA03 AB78 BT22 BU50

【要約の続き】

【選択図】なし