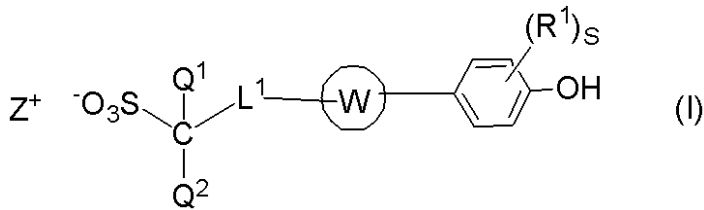


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表される塩。



〔式 (I) 中、

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

L^1 は、炭素数 1～17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

環 W は、炭素数 3～36 の 2 価の脂肪族環を表す。該脂肪族環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、該脂肪族環に含まれる水素原子は、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、炭素数 3～12 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。

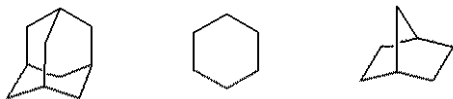
s は、0～3 の整数を表す。

R^1 は、炭素数 1～18 の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。 R^1 が複数存在する場合は、互いに同一でも異なってもよい。

Z^+ は、有機対イオンを表す。]

【請求項 2】

前記環 W が、式 (Ia1-1) で表される環、式 (Ia1-2) で表される環又は式 (Ia1-3) で表される環である請求項 1 記載の塩。



(Ia1-1)

(Ia1-2)

(Ia1-3)

〔式 (Ia1-1)、式 (Ia1-2) 及び式 (Ia1-3) 中、

環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、環に含まれる水素原子は、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、炭素数 3～12 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。]

【請求項 3】

前記 L^1 が、 $*-CO-O-(CH_2)_t-$ (t は 0～6 の整数を表す。 $*$ は、 $-C(Q^1)(Q^2)-$ との結合手を表す。) である請求項 1 又は 2 記載の塩。

【請求項 4】

前記 Z^+ が、アリアルスルホニウムカチオンである請求項 1～3 のいずれか記載の塩。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか記載の塩を有効成分として含有する酸発生剤。

【請求項 6】

請求項 5 記載の酸発生剤と樹脂とを含有し、該樹脂は酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であるレジスト組成物。

【請求項 7】

さらに塩基性化合物を含有する請求項 6 記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

- (1) 請求項 6 又は 7 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) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び
 (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】

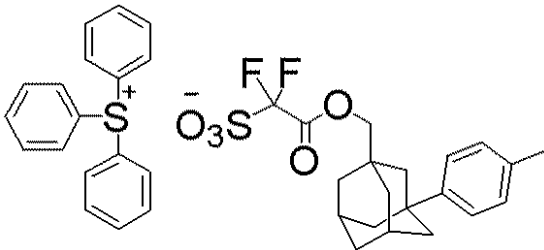
10

本発明は、酸発生剤用の塩、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、特許文献 1 には、酸発生剤用の塩として、下記式で表される塩を酸発生剤として含有するレジスト組成物が記載されている。



20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008-74843 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

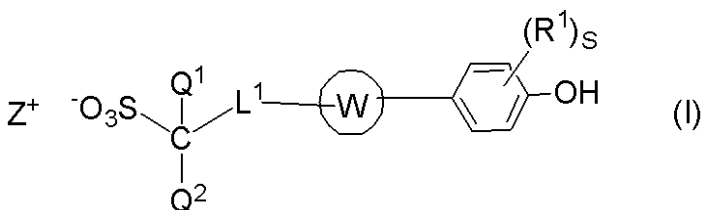
従来から知られる上記酸発生剤を含むレジスト組成物を電子線用及び EUV 用レジスト組成物として用いても、得られるレジストパターンのラインエッジラフネス (LER) が必ずしも十分に満足できない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕式 (I) で表される塩。



40

〔式 (I) 中、

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

L^1 は、炭素数 1～17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

環 W は、炭素数 3～36 の 2 価の脂肪族環を表す。該脂肪族環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、該脂

50

肪族環に含まれる水素原子は、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、炭素数 3 ～ 12 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。

s は、0 ～ 3 の整数を表す。

R^1 は、炭素数 1 ～ 18 の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。 R^1 が複数存在する場合は、互いに同一でも異なってもよい。

Z^+ は、有機対イオンを表す。]

〔2〕前記環 W が、式 (I a 1-1) で表される環、式 (I a 1-2) で表される環又は式 (I a 1-3) で表される環である〔1〕記載の塩。



(Ia1-1)

(Ia1-2)

(Ia1-3)

〔式 (I a 1-1)、式 (I a 1-2) 及び式 (I a 1-3) 中、

環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、環に含まれる水素原子は、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、炭素数 3 ～ 12 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。]

〔3〕前記 L^1 が、 $*-CO-O-(CH_2)_t-$ (t は 0 ～ 6 の整数を表す。 $*$ は、 $-C(Q^1)(Q^2)-$ との結合手を表す。) である〔1〕又は〔2〕記載の塩。

〔4〕前記 Z^+ が、アリールスルホニウムカチオンである〔1〕～〔3〕のいずれか記載の塩。

〔5〕上記〔1〕～〔4〕のいずれか記載の塩を有効成分として含有する酸発生剤。

〔6〕上記〔5〕記載の酸発生剤と樹脂とを含有し、該樹脂は酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であるレジスト組成物。

〔7〕さらに塩基性化合物を含有する〔6〕記載のレジスト組成物。

〔8〕(1) 上記〔6〕又は〔7〕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) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明の塩は、レジスト組成物の酸発生剤として用いることにより、電子線用及び EUV 用レジスト組成物として、優れたラインエッジラフネス (LER) を有する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】

【0007】

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。直鎖状、分岐状又は環状をとることができるものは、そのいずれをも含み、かつそれらが混在していてもよい。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。また、 $*$ は結合手を表す。

【0008】

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

10

20

30

40

50

式の脂肪族炭化水素基が組み合わせら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、飽和の基が好ましい。

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。

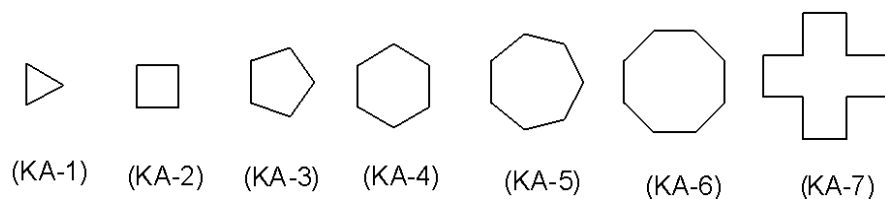
アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン－1, 3－ジイル基、プロパン－1, 2－ジイル基、ブタン－1, 4－ジイル基、ペンタン－1, 5－ジイル基、ヘキサン－1, 6－ジイル基、ヘプタン－1, 7－ジイル基、オクタン－1, 8－ジイル基、ノナン－1, 9－ジイル基、デカン－1, 10－ジイル基、ウンデカン－1, 11－ジイル基、ドデカン－1, 12－ジイル基、トリデカン－1, 13－ジイル基、テトラデカン－1, 14－ジイル基、ペンタデカン－1, 15－ジイル基、ヘキサデカン－1, 16－ジイル基、ヘプタデカン－1, 17－ジイル基、エタン－1, 1－ジイル基、プロパン－1, 1－ジイル基及びプロパン－2, 2－ジイル基、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－ジイル基等が挙げられる。

【0009】

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。

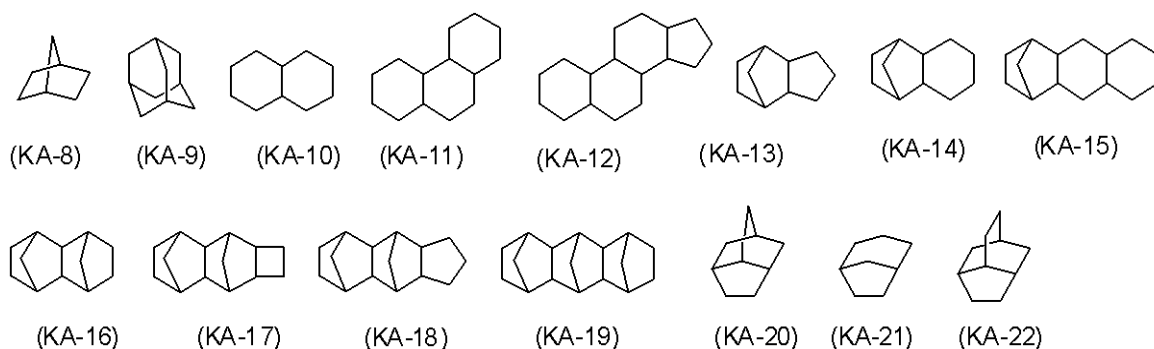
【0010】

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 (KA-1) ～ (KA-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。



【0011】

多環式の脂肪族炭化水素基は、以下の式 (KA-8) ～ (KA-22) 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。



【0012】

脂環式炭化水素基のうち 2 価のものとしては、式 (KA-1) ～ 式 (KA-22) 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。

【0013】

脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アラールキル基及びアリールオキシ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が挙げられる。

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。

アルキルチオ基としては、アルコキシ基の酸素原子が硫黄原子に置き換わったものが挙げられ、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基及びドデシルチオ基などが挙げられる。

10

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)、バレイル基 (C_5)、ヘキサノイル基 (C_6)、ヘプタノイル基 (C_7)、オクタノイル基 (C_8)、デカノイル基 (C_{10}) 及びドデカノイル基 (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、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挙げられる。

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。

20

アラールキル基としては、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})、アントリルオキシ基 (C_{14})、ビフェニルオキシ基 (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。

【0014】

芳香族炭化水素基としては、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 (C_6)、ナフチル基 (C_{10})、アントリル基 (C_{14})、ビフェニル基 (C_{12})、フェナントリル基 (C_{14}) 及びフルオレニル基 (C_{13}) などが挙げられる。

30

芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、特に限定されない限り、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、アルキル基及びアリールオキシ基が挙げられる。

【0015】

飽和炭化水素基とは、上述した脂肪族炭化水素基のうち飽和のもの、つまり、上述した鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基のうち飽和のものを意味する。また、飽和炭化水素基も、脂肪族炭化水素基と同様の置換基を有していてもよい。

【0016】

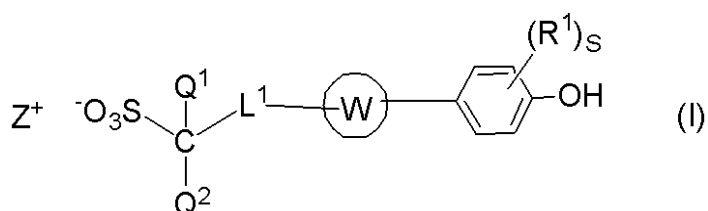
40

また、「(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。

【0017】

〈式 (I) で表される塩〉

本発明の塩は、式 (I) で表される (以下「塩 (I)」という場合がある)。



〔式 (I) 中、

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

L^1 は、炭素数 1～17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

環 W は、炭素数 3～36 の 2 価の脂肪族環を表す。該脂肪族環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、該脂肪族環に含まれる水素原子は、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、炭素数 3～12 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。

s は、0～3 の整数を表す。

R^1 は、炭素数 1～18 の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。 R^1 が複数存在する場合は、互いに同一でも異なってもよい。

Z^+ は、有機対イオンを表す。]

以下の説明において、塩 (I) のうち、正電荷を有する Z^+ で示される有機カチオンを除去してなる負電荷を有するものを「スルホン酸アニオン」ということがある。

【0018】

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。

2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖及び分岐のアルカンジイル基、単環式又は多環式の 2 価の脂環式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。

式 (I) において、 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ことが好ましく、ともにフッ素原子であることがより好ましい。

【0019】

L^1 で表される炭素数 1～17 の 2 価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、以下の式 (b1-1)～式 (b1-7) のいずれかで示される基が挙げられる。なお、式 (b1-1)～式 (b1-7) は、その左右を式 (I) に合わせて記載しており、それぞれ*で示される 2 つの結合手のうち、左側の結合手は C (Q^1) (Q^2) の炭素原子と結合している。以下の式 (b1-1)～式 (b1-7) の具体例も同様である。

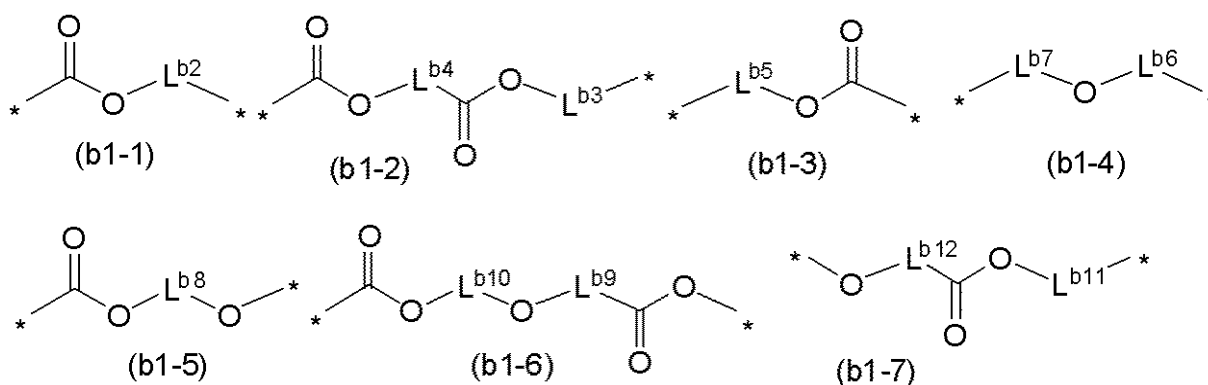
【0020】

10

20

30

40



10

式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 7) 中、

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

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

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

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

$\text{L}^{\text{b}6}$ は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}7}$ は、2 価の炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}6}$ 及び $\text{L}^{\text{b}7}$ の合計炭素数の上限は 16 である。

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

20

$\text{L}^{\text{b}9}$ は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 11 の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}10}$ は、2 価の炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}9}$ 及び $\text{L}^{\text{b}10}$ の合計炭素数の上限は 12 である。

$\text{L}^{\text{b}11}$ は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 13 の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}12}$ は、炭素数 1 ~ 14 の飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}11}$ 及び $\text{L}^{\text{b}12}$ の合計炭素数の上限は 14 である。

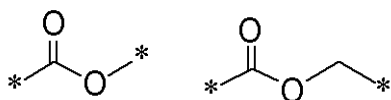
【0021】

L^1 は、好ましくは式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 4) のいずれかで示される基であり、さらに好ましくは式 (b 1 - 1) 又は式 (b 1 - 3) で示される基であり、より一層好ましくは、式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基である。なかでも、 $\text{L}^{\text{b}2}$ が単結合又は炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基である式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基、即ち $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{(CH}_2\text{)}_t-\text{*}$ (t は 0 ~ 6 の整数を表し、 * は、 $-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-$ との結合手を表す) であることが好ましく、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、即ち $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-$ がより好ましい。

30

【0022】

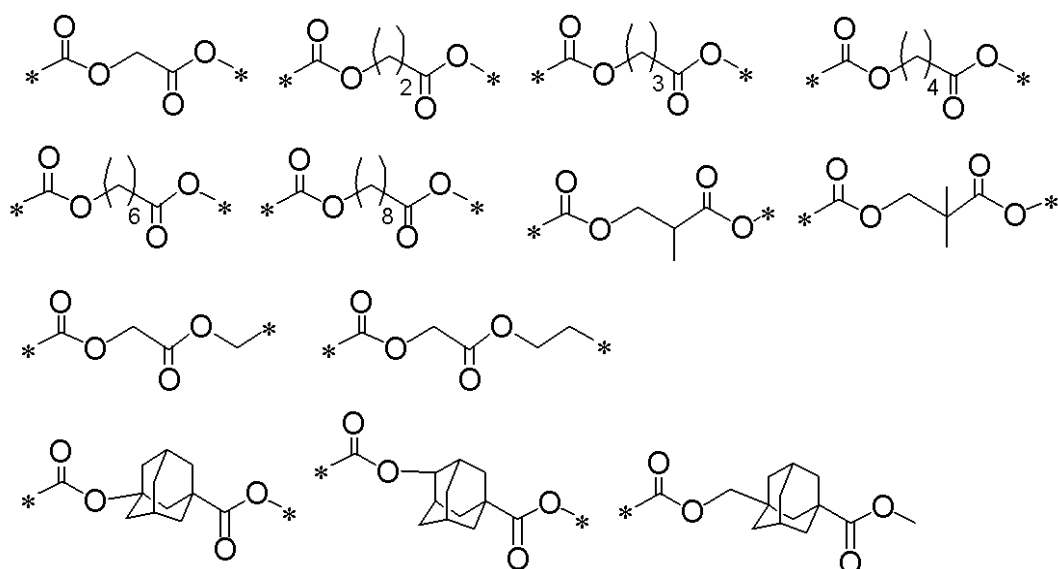
式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0023】

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。

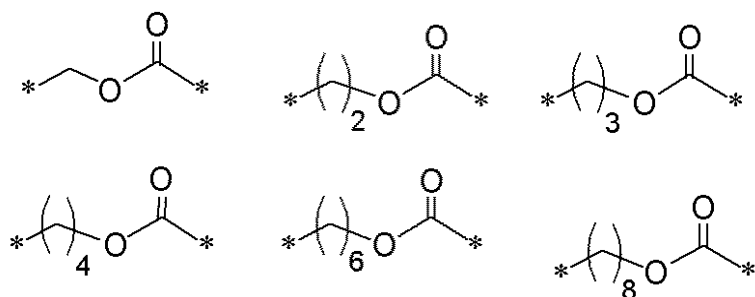
40



10

【0024】

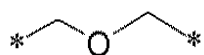
式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【0025】

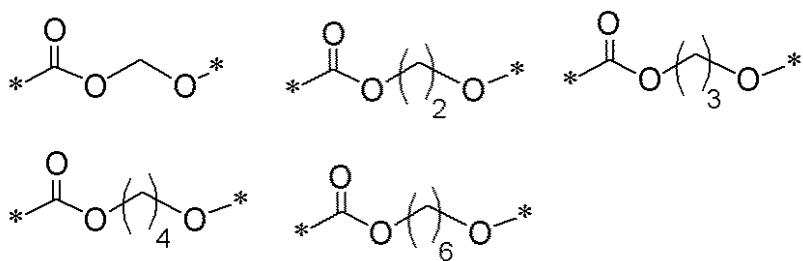
式 (b 1 - 4) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0026】

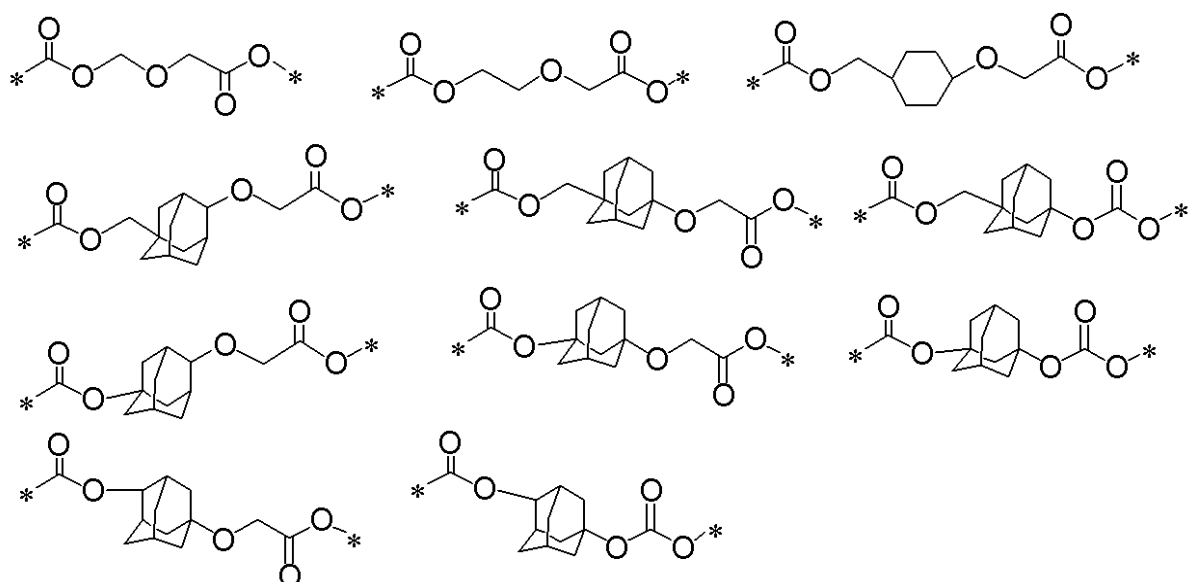
式 (b 1 - 5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0027】

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。

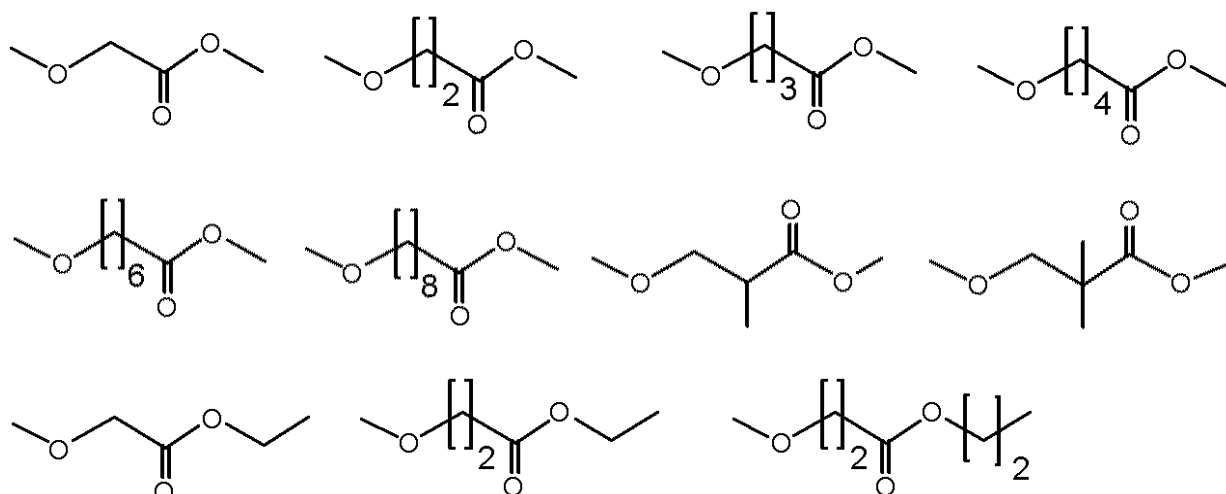
40



10

【0028】

式(b1-7)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。

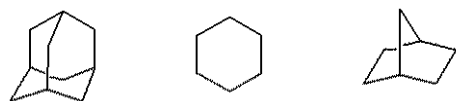


20

30

【0029】

環Wで表される脂肪族環としては、式(Ia1-1)で表される環、式(Ia1-2)で表される環又は式(Ia1-3)で表される環が好ましい。



(Ia1-1)

(Ia1-2)

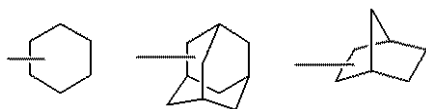
(Ia1-3)

[式(Ia1-1)、式(Ia1-2)及び式(Ia1-3)中、各環を構成しているメチレン基は酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、環に含まれる水素原子は、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、炭素数3～12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。]

40

【0030】

式(Ia1-1)、式(Ia1-2)及び式(Ia1-3)でそれぞれ表される環において、各環に含まれる水素原子が置換されていてもよい炭素数3～12の脂環式炭化水素基としては、下記に示す基等が好ましい。



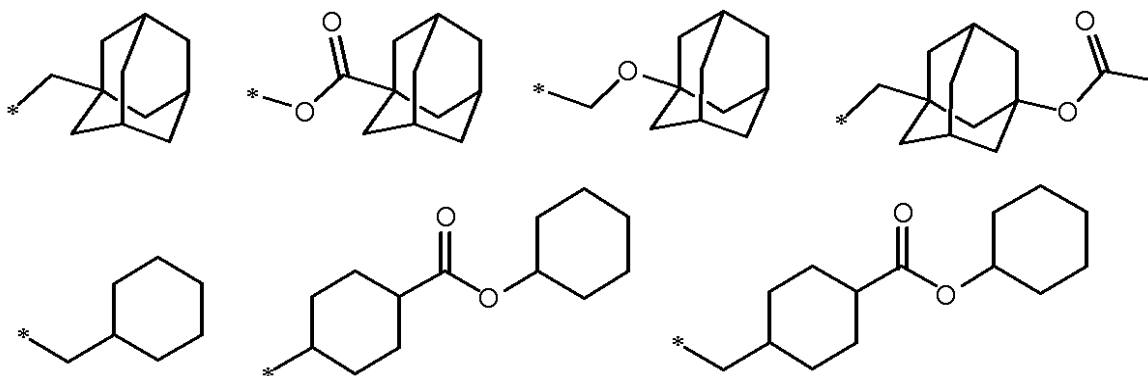
【0031】

式 (I a 1-1)、式 (I a 1-2) 及び式 (I a 1-3) でそれぞれ表される環において、各環に含まれる水素原子が置換されていてもよい炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基等が好ましい。

【0032】

R¹ の脂肪族炭化水素基としては、好ましくはアルキル基及び脂環式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脂肪族炭化水素基でもよい。例えば、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせた脂肪族炭化水素基としては、以下に示す基などが好ましい。

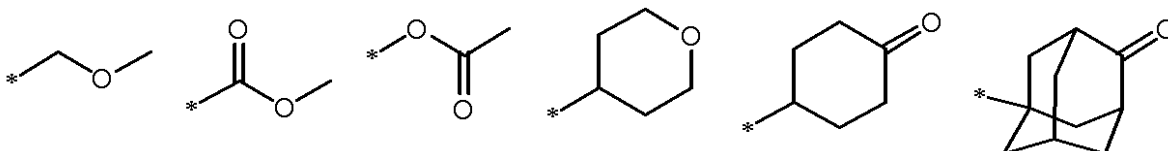
10



20

【0033】

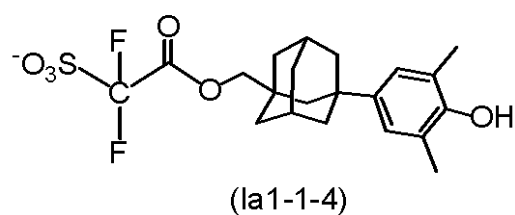
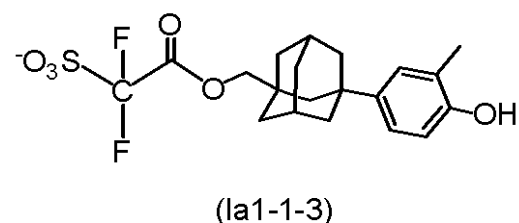
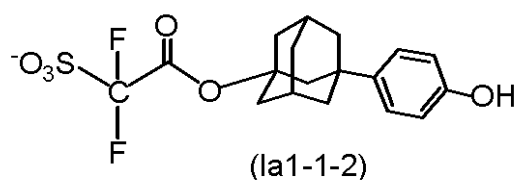
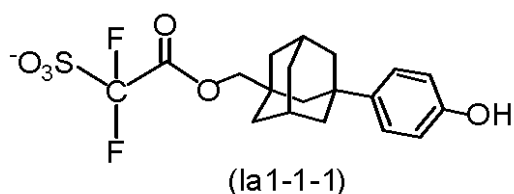
R¹ の脂肪族炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換えられる場合、その個数は最大 2 個程度である。例えば、下記に示す基などが挙げられる。



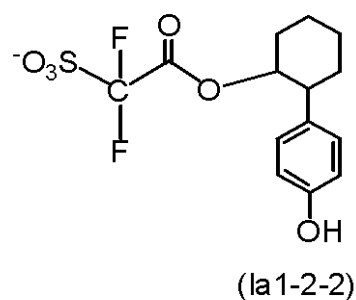
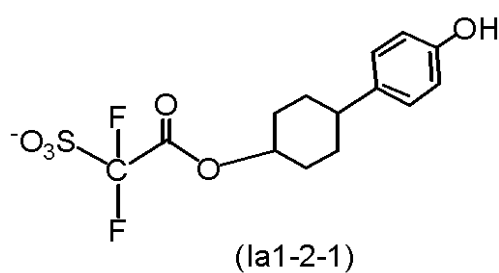
30

【0034】

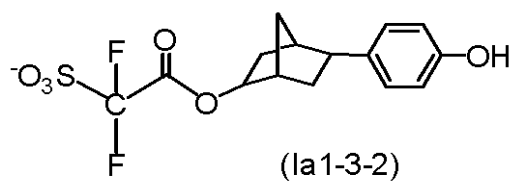
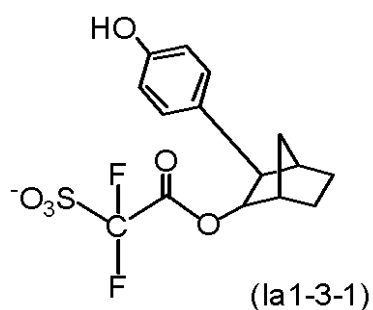
塩 (I) を構成するスルホン酸アニオンとしては、以下のものが挙げられる。



10



20



30

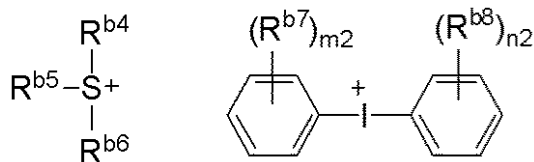
【0035】

Z⁺で表される有機対イオンとしては、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、有機ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等の有機オニウムカチオン等が挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

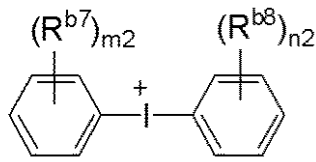
【0036】

Z⁺で表される有機対イオンとしては、以下の式(b2-1)～式(b2-4)のいずれかで表される有機対イオン〔以下、それぞれ「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)」という場合がある。〕である。

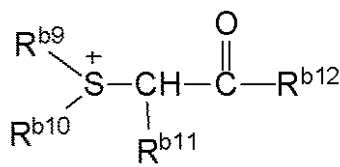
40



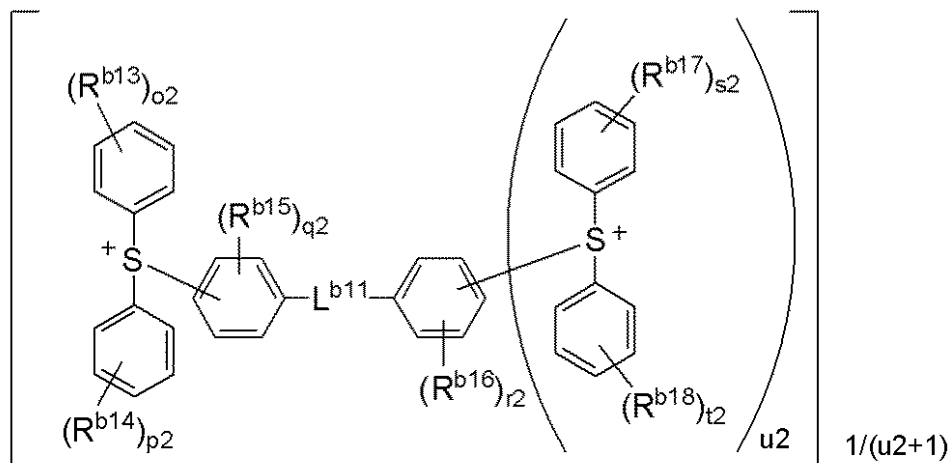
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

【0037】

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。該アルキル基に含まれる水素原子は、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で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、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く、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。 R^{b4} 、 R^{b5} 及び R^{b6} から選ばれる 2 つが一緒になって、イオウ原子を含む環を形成してもよい。

【0038】

R^{b4} 、 R^{b5} 及び R^{b6} から選ばれる 2 つが一緒になって形成してもよい環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよく、イオウ原子を 1 以上含むものであれば、さらに、1 以上のイオウ原子及び／又は 1 以上の酸素原子を含んでもよい。該環としては、炭素数 3 ~ 18 の環が好ましく、炭素数 4 ~ 13 の環がより好ましい。

【0039】

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 以上である場合、複数の R^{b7} は互いに同一であっても異なってもよく、 $n2$ が 2 以上である場合、複数の R^{b8} は互いに同一であっても異なってもよい。

【0040】

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。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 18 のアルキル又は炭素数 3 ～ 18 の脂環式炭化水素基が好ましく、該アルキル基の炭素数は 1 ～ 12 がより好ましく、該脂環式炭化水素基の炭素数は 4 ～ 12 がより好ましい。

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し、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、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^{b9} と R^{b10} 及び／又は R^{b11} と R^{b12} は、それぞれ独立に、互いに結合して、それらが結合している原子とともに 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く、これらの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で置き換わっていてもよい。

10

【0041】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ 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} は互いに同一であっても異なってもよく、 p_2 が 2 以上であるとき、複数の R^{b14} は互いに同一であっても異なってもよく、 s_2 が 2 以上であるとき、複数の R^{b15} は互いに同一であっても異なってもよく、 t_2 が 2 以上であるとき、複数の R^{b18} は互いに同一であっても異なってもよい。

20

【0042】

アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、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。

【0043】

好ましいアルキル基は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基である。

30

好ましい脂環式炭化水素基は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2-アルキルアダマンタン-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である。

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

水素原子が芳香族炭化水素基で置換されたアルキル基としては、例えばベンジル基等のアルキル基等が挙げられる。

40

【0044】

R^{b9} と R^{b10} とが互いに結合して、それらが結合する硫黄原子とともに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-イウム環等が挙げられる。

R^{b11} と R^{b12} とが互いに結合して、それらが結合するメチン基及びカルボニル基それぞれの炭素原子とともに形成する環としては、例えば、オキシシクロヘプタン環、オキシシクロヘキサン環、オキシノルボルナン環及びオキソアダマンタン環等が挙げられる。

【0045】

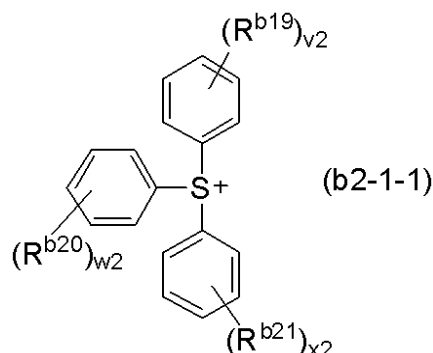
式 (b2-1) ～ 式 (b2-4) でそれぞれ表される有機対イオンとしては、具体的に

50

は、特開 2010-204646 号公報に記載されたカチオンが挙げられる。

上述の有機対イオンの中でも、カチオン (b2-1) が好ましく、以下の式 (b2-1-1) で表される有機対イオン〔以下、「カチオン (b2-1-1)」という場合がある〕がより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v2 = w2 = x2 = 0$ である。) 又はトリトリルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v2 = w2 = x2 = 1$ 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。

【0046】



10

式 (b2-1-1) 中、

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 1~18 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し、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} から選ばれる 2 つが一緒になって単結合、 $-O-$ 又は炭素数 1~4 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表し、イオウ原子を含む環を形成してもよい。

20

$v2$ 、 $w2$ 及び $x2$ は、それぞれ独立に 0~5 の整数 (好ましくは 0 又は 1) を表す。

$v2$ 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。

【0047】

式 (b2-1-1) では、アルキル基は、炭素数 1~12 が好ましく、アルキル基に含まれる水素原子は、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で置換されていてもよい。

30

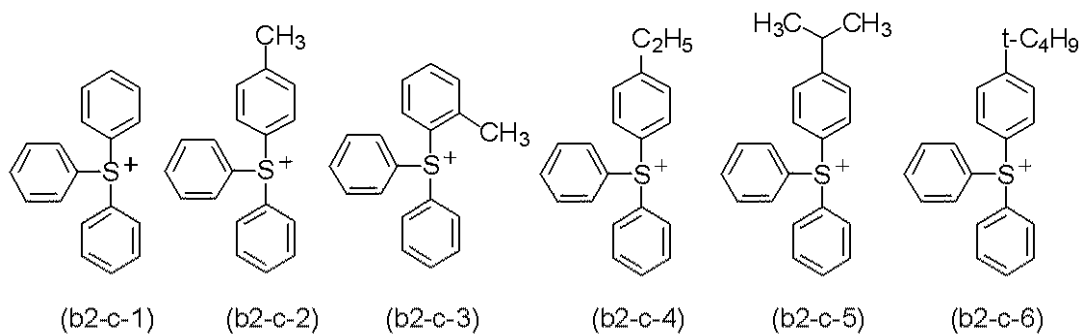
また、脂環式炭化水素基は、炭素数 4~18 が好ましく、脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 2~4 のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよい。

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。

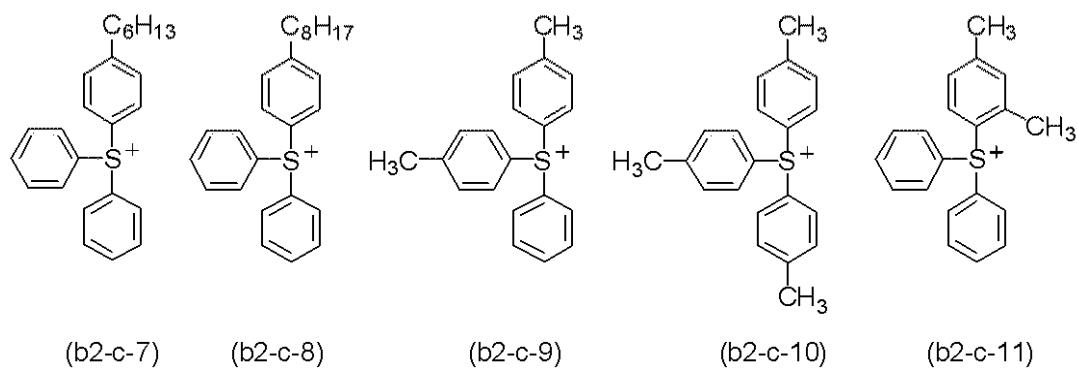
【0048】

カチオン (b2-1-1) としては、以下のカチオンが挙げられる。

40

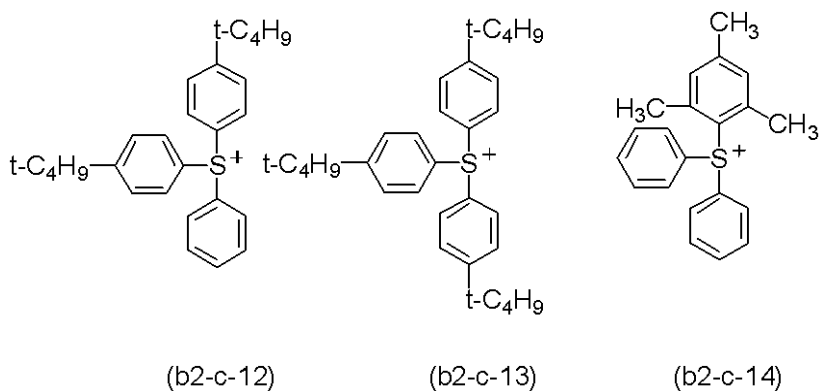


10



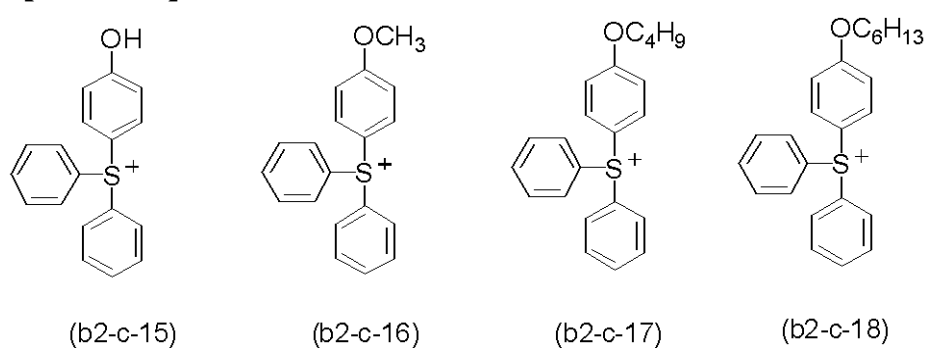
20

【 0 0 4 9 】



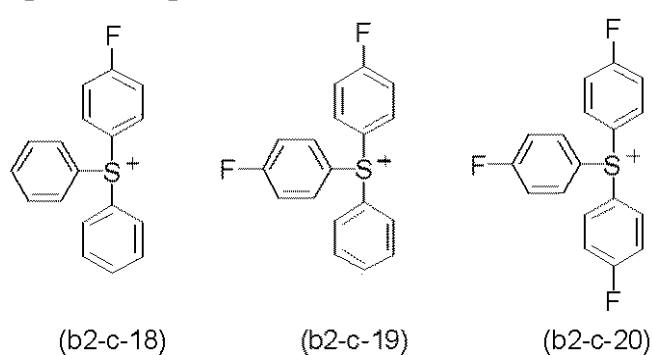
30

【 0 0 5 0 】



40

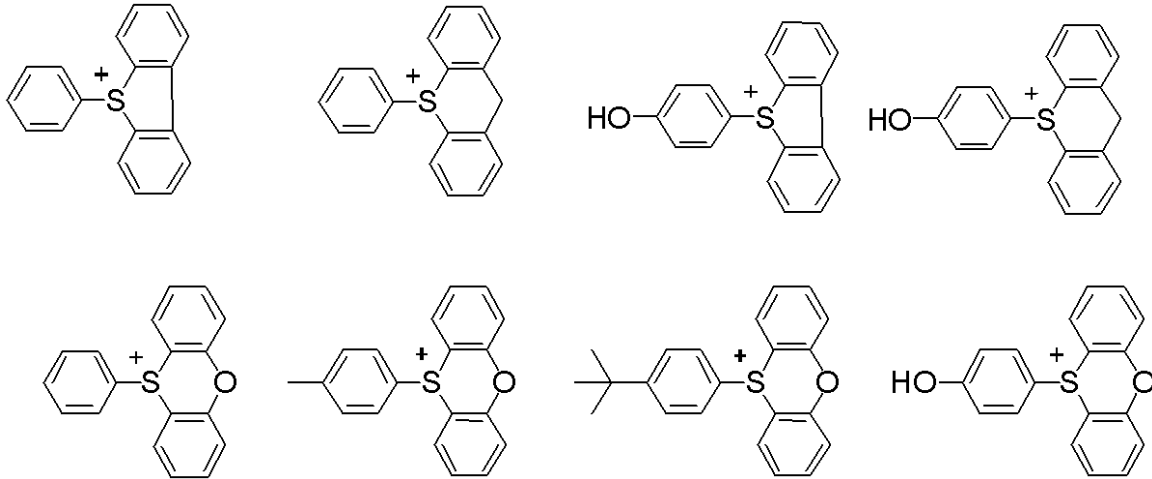
【 0 0 5 1 】



50

【0052】

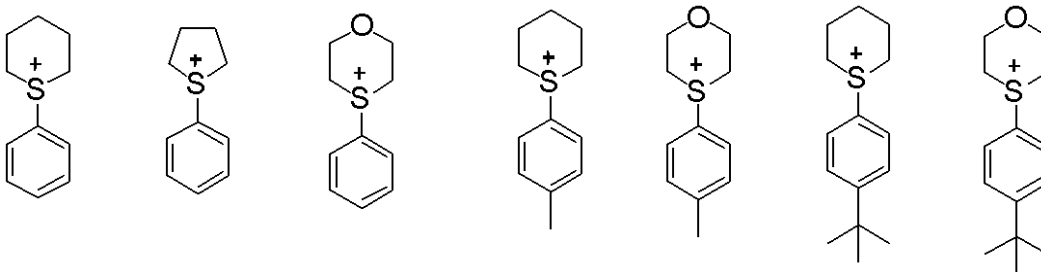
カチオン（b2-1-1）のうち、イオウ原子を含む環が形成されたカチオンの具体例としては、以下のものが挙げられる。



10

【0053】

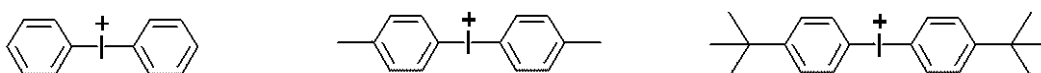
カチオン（b2-1）のうち、イオウ原子を含む環が形成されたカチオンの具体例としては、以下のものが挙げられる。



20

【0054】

カチオン（b2-2）としては、以下のカチオンが挙げられる。



30

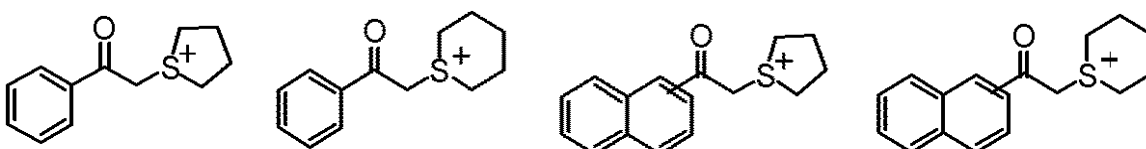
(b2-c-21)

(b2-c-22)

(b2-c-23)

【0055】

カチオン（b2-3）としては、以下のカチオンが挙げられる。



40

(b2-c-24)

(b2-c-25)

(b2-c-26)

(b2-c-27)

【0056】

塩（I）は、スルホン酸アニオン及び有機対イオンの組合せであり、これらスルホン酸アニオンと有機対イオンとは任意に組み合わせることができる。

塩（I）としては、例えば、表1～3に記載の塩が挙げられる。

【0057】

【表 1】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機対イオン
(I-1)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-1)
(I-2)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-1)
(I-3)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-1)
(I-4)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-1)
(I-5)	(I a 1-2-1)	(b 2-c-1)
(I-6)	(I a 1-2-2)	(b 2-c-1)
(I-7)	(I a 1-3-1)	(b 2-c-1)
(I-8)	(I a 1-3-2)	(b 2-c-1)
(I-9)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-1 0)
(I-10)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-1 0)
(I-11)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-1 0)
(I-12)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-1 0)
(I-13)	(I a 1-2-1)	(b 2-c-1 0)
(I-14)	(I a 1-2-2)	(b 2-c-1 0)
(I-15)	(I a 1-3-1)	(b 2-c-1 0)
(I-16)	(I a 1-3-2)	(b 2-c-1 0)

10

20

【0058】

【表 2】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機対イオン
(I-17)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-21)
(I-18)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-21)
(I-19)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-21)
(I-20)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-21)
(I-21)	(I a 1-2-1)	(b 2-c-21)
(I-22)	(I a 1-2-2)	(b 2-c-21)
(I-23)	(I a 1-3-1)	(b 2-c-21)
(I-24)	(I a 1-3-2)	(b 2-c-21)
(I-25)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-24)
(I-26)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-24)
(I-27)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-24)
(I-28)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-24)
(I-29)	(I a 1-2-1)	(b 2-c-24)
(I-30)	(I a 1-2-2)	(b 2-c-24)
(I-31)	(I a 1-3-1)	(b 2-c-24)
(I-32)	(I a 1-3-2)	(b 2-c-24)
(I-33)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-2)
(I-34)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-2)
(I-35)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-2)
(I-36)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-2)
(I-37)	(I a 1-2-1)	(b 2-c-2)
(I-38)	(I a 1-2-2)	(b 2-c-2)
(I-39)	(I a 1-3-1)	(b 2-c-2)
(I-40)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-21)
(I-41)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-21)
(I-42)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-21)
(I-43)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-21)
(I-44)	(I a 1-2-1)	(b 2-c-21)
(I-45)	(I a 1-2-2)	(b 2-c-21)
(I-46)	(I a 1-3-1)	(b 2-c-21)
(I-47)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-23)
(I-48)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-23)
(I-49)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-23)
(I-50)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-23)
(I-51)	(I a 1-2-1)	(b 2-c-23)
(I-52)	(I a 1-2-2)	(b 2-c-23)
(I-53)	(I a 1-3-1)	(b 2-c-23)

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

【 表 3 】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機対イオン
(I-54)	(Ia1-1-1)	(b2-c-26)
(I-55)	(Ia1-1-2)	(b2-c-26)
(I-56)	(Ia1-1-3)	(b2-c-26)
(I-57)	(Ia1-1-4)	(b2-c-26)
(I-58)	(Ia1-2-1)	(b2-c-26)
(I-59)	(Ia1-2-2)	(b2-c-26)
(I-60)	(Ia1-3-1)	(b2-c-26)
(I-61)	(Ia1-1-1)	(b2-c-6)
(I-62)	(Ia1-1-2)	(b2-c-6)
(I-63)	(Ia1-1-3)	(b2-c-6)
(I-64)	(Ia1-1-4)	(b2-c-6)
(I-65)	(Ia1-2-1)	(b2-c-6)
(I-66)	(Ia1-2-2)	(b2-c-6)
(I-67)	(Ia1-3-1)	(b2-c-6)
(I-68)	(Ia1-1-1)	(b2-c-15)
(I-69)	(Ia1-1-2)	(b2-c-15)
(I-70)	(Ia1-1-3)	(b2-c-15)
(I-71)	(Ia1-1-4)	(b2-c-15)
(I-72)	(Ia1-2-1)	(b2-c-15)
(I-73)	(Ia1-2-2)	(b2-c-15)
(I-74)	(Ia1-3-1)	(b2-c-15)

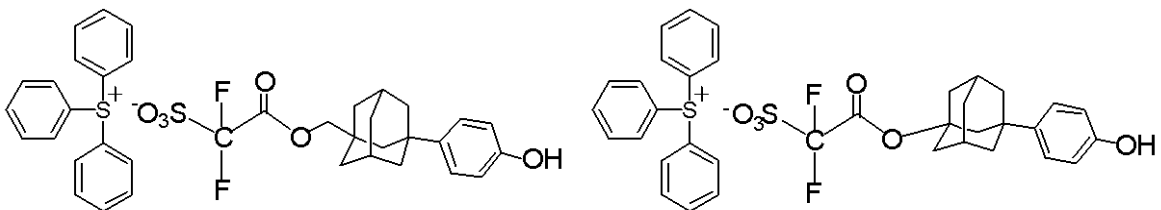
10

20

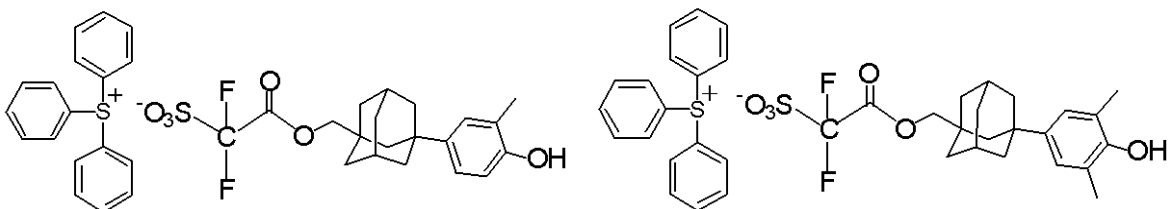
【 0 0 6 0 】

なかでも、以下に示す塩が好ましい。

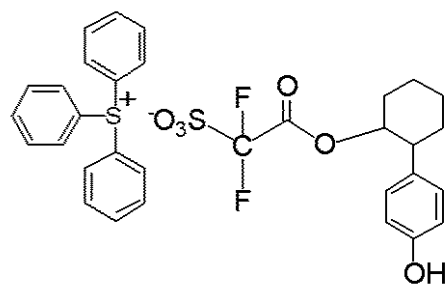
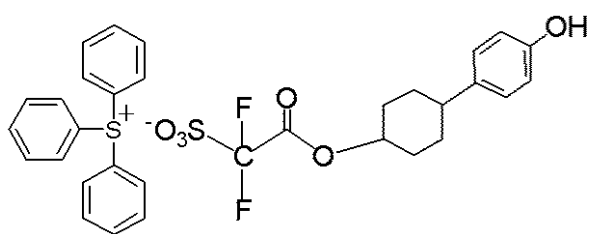
30



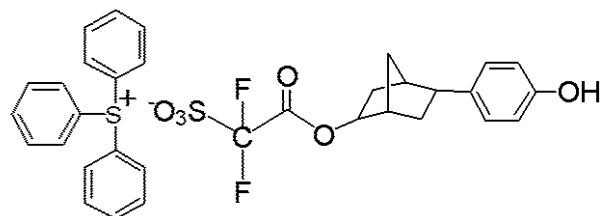
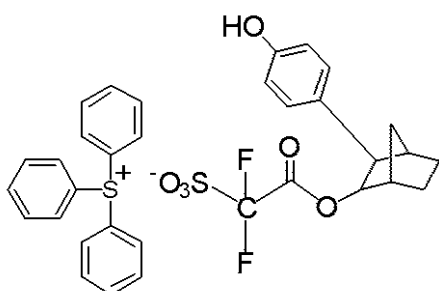
40



【 0 0 6 1 】

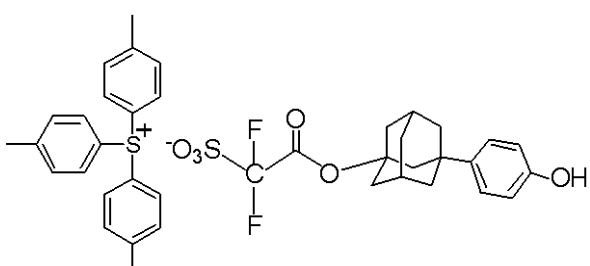
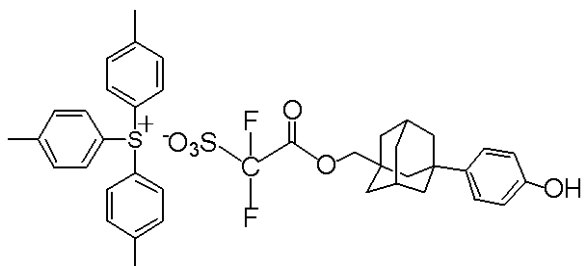


10



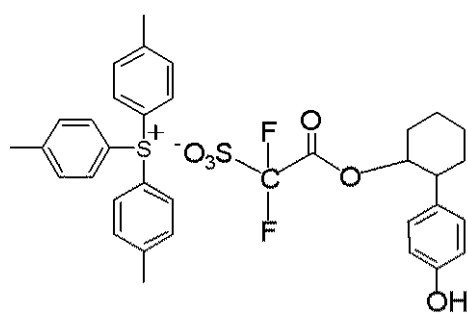
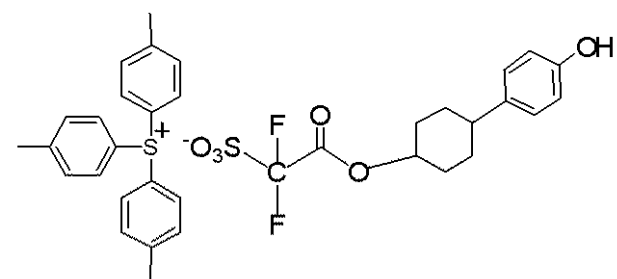
20

【0062】

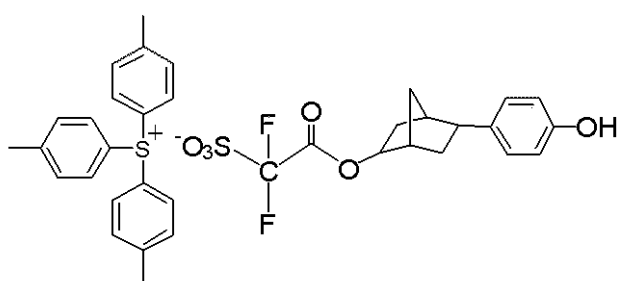
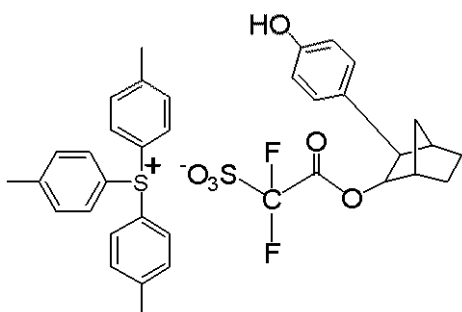


30

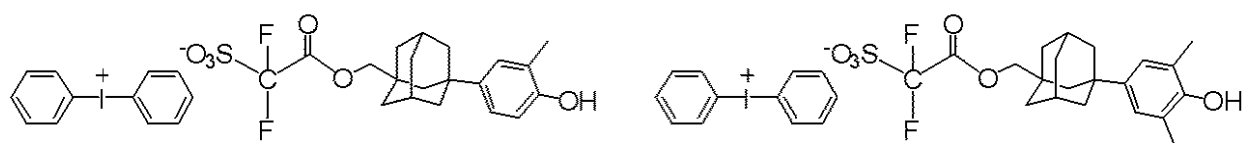
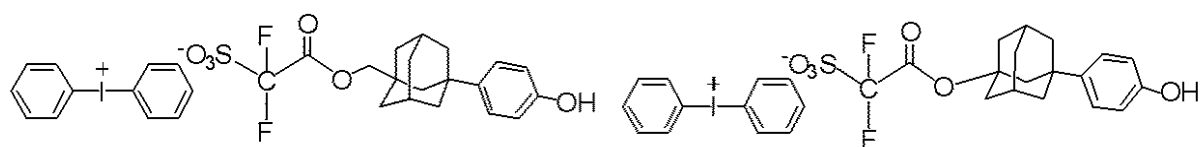
【0063】



40

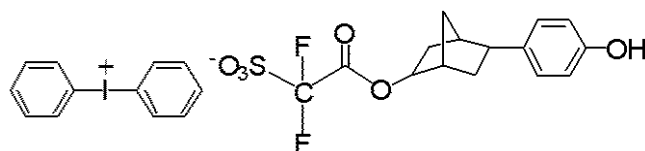
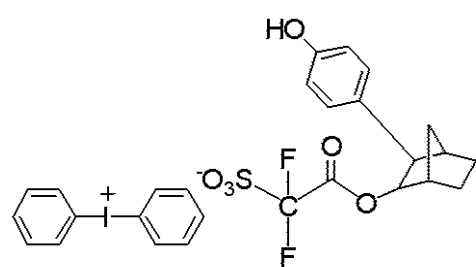
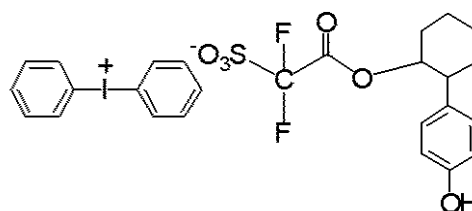
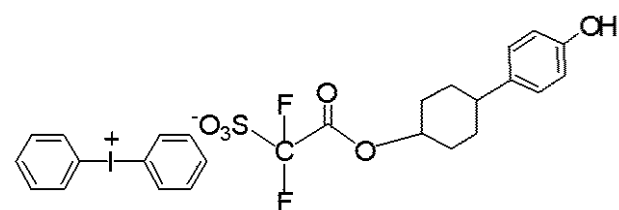


【0064】



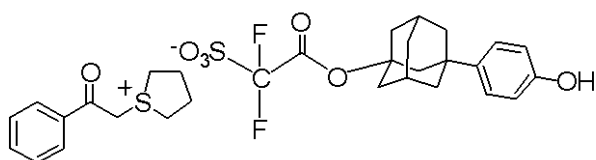
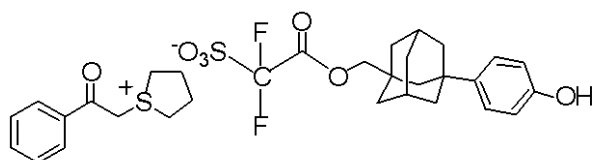
【 0 0 6 5 】

10

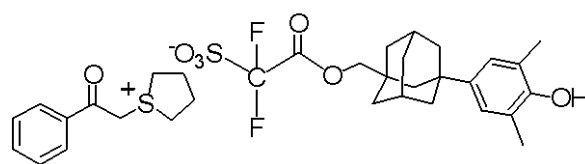
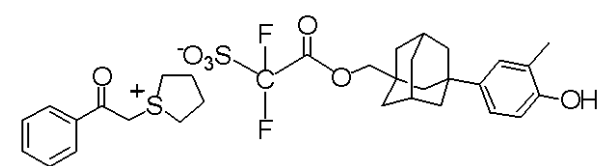


20

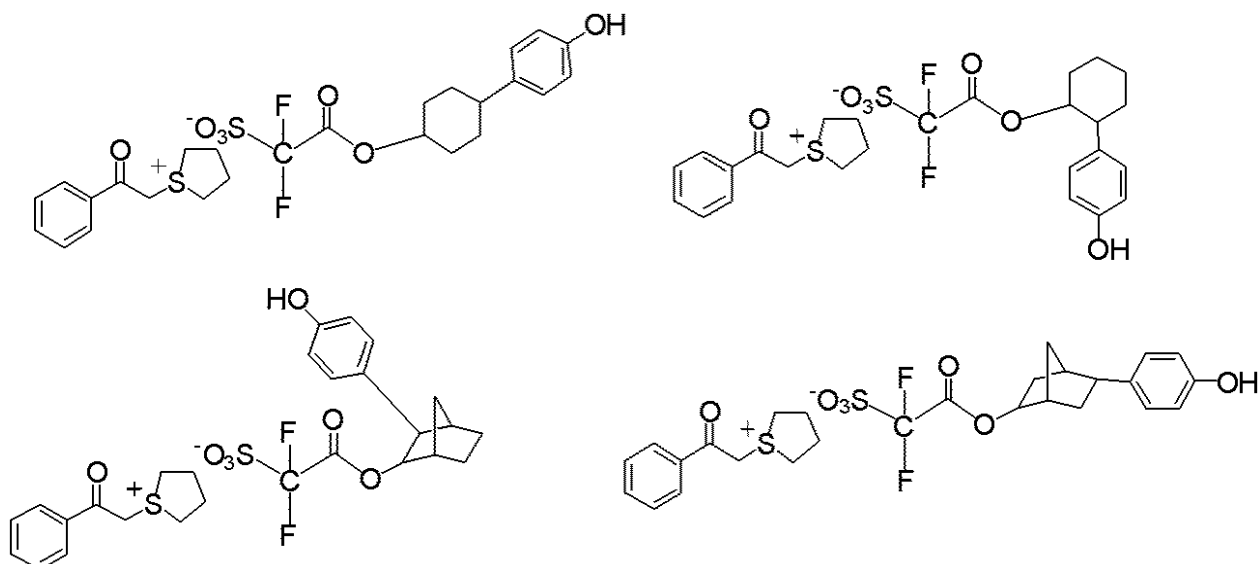
【 0 0 6 6 】



30



【 0 0 6 7 】

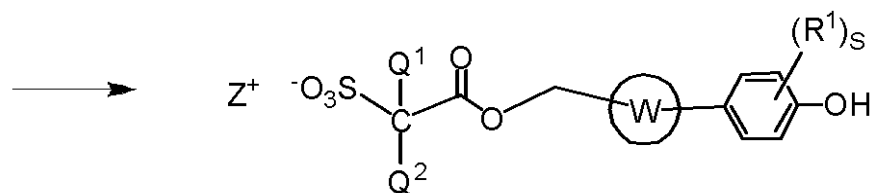
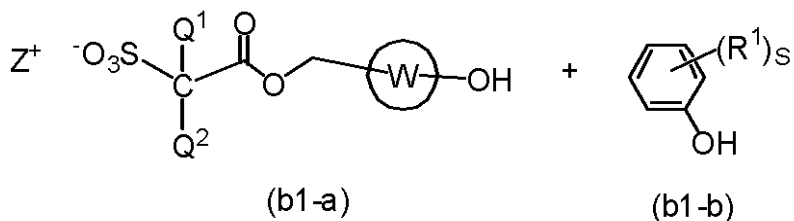


10

【0068】

塩 (I) が、例えば、式 (b1) で表される塩 (式 (I) における L^1 が $*-CO-O-CH_2-$ (*は、 $-C(Q^1)(Q^2)-$ との結合手を表す。) である塩) である場合、式 (b1-a) で表される塩と、式 (b1-b) で表される化合物とを、溶剤中、酸触媒存在下で反応させることにより製造することができる。溶媒としては、モノクロロベンゼンなどが挙げられる。触媒として、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。

20



(b1)

30

(式中、 Q^1 、 Q^2 、 W 、 R^1 、 R^2 、 s 及び Z^+ は、それぞれ上記と同じ意味を表す。)

【0069】

式 (b1-a) で表される塩は、例えば、特開 2006-257078 号公報に記載された方法で合成することができる。

40

式 (b1-b) で表される化合物としては、フェノール、2,6-キシレノール等が挙げられる。

【0070】

〈酸発生剤〉

本発明の酸発生剤は、塩 (I) を含有する。塩 (I) は、酸発生剤として使用する時、単独でも複数種を同時に用いてもよい。また、本発明の酸発生剤は、さらに、塩 (I) 以外の、酸発生剤として公知の塩 (例えば、塩 (I) に含まれる有機対イオン及び公知のアニオン (塩 (I) に含まれるスルホン酸アニオン以外のアニオン) からなる塩並びに塩 (I) に含まれるスルホン酸アニオン及び公知のカチオン (塩 (I) に含まれる有機対イオン以外のカチオン) からなる塩等) を含んでもよい。以下、本発明の酸発生剤に含ま

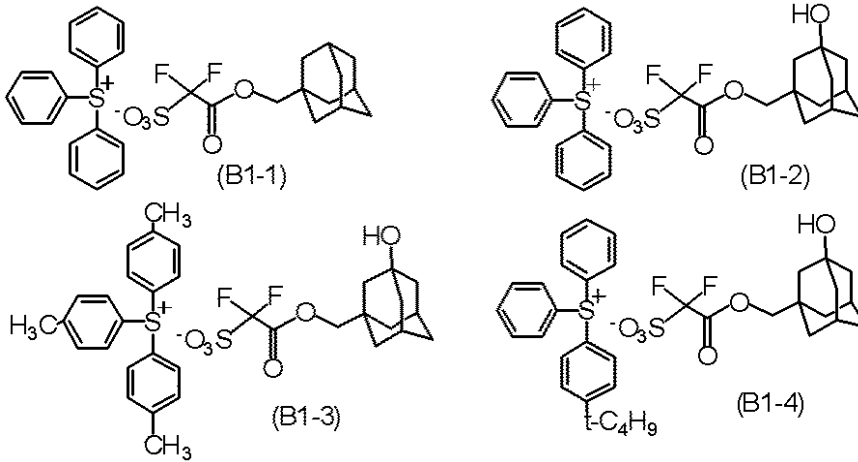
50

れる塩 (I) 以外の塩を「酸発生剤 (B)」という場合がある。

【0071】

塩 (I) と併用する酸発生剤 (B) としては、例えば、それぞれ式 (B1-1) ~ 式 (B1-17) で表される塩が挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオン、トリトリルスルホニウムカチオンを含む塩が好ましく、式 (B1-1)、式 (B1-2)、式 (B1-3)、式 (B1-6)、式 (B1-7)、式 (B1-11)、式 (B1-12)、式 (B1-13) 及び式 (B1-14) でそれぞれ表される塩がさらに好ましい。

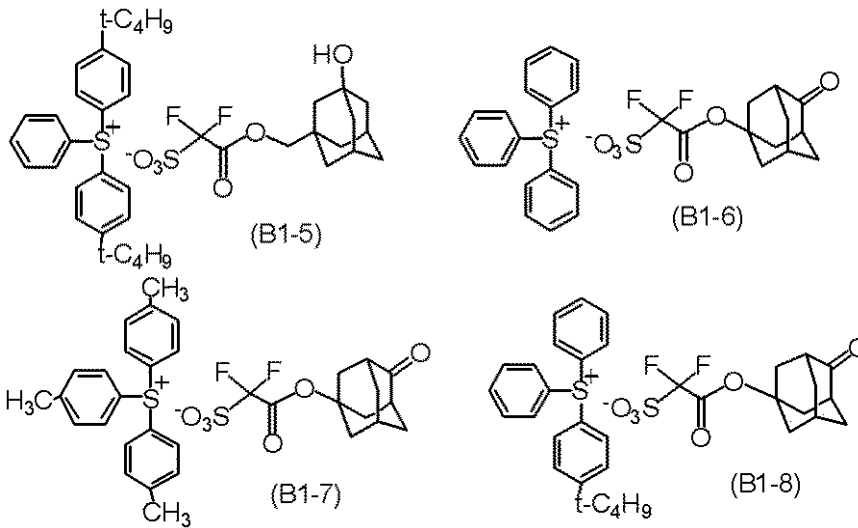
【0072】



10

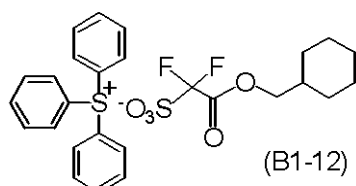
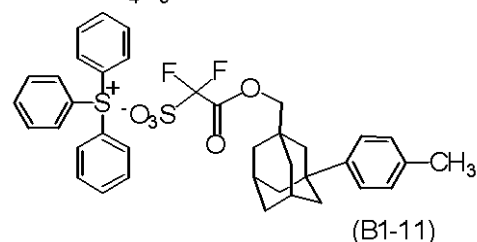
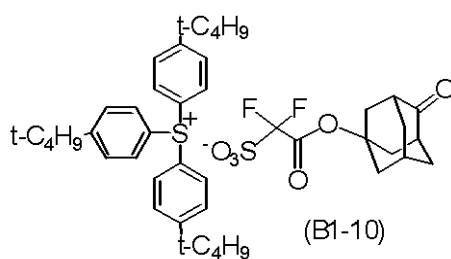
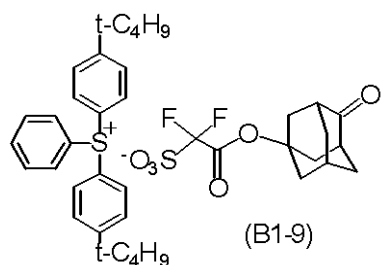
20

【0073】



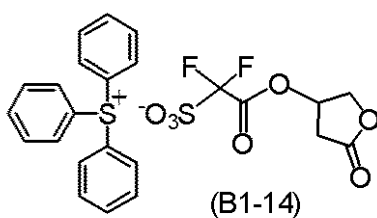
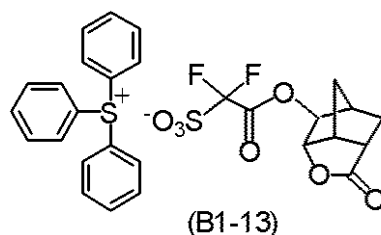
30

【0074】

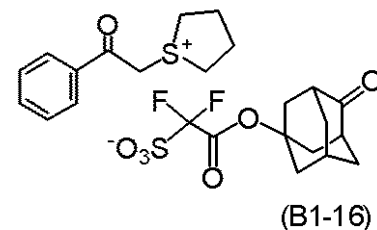
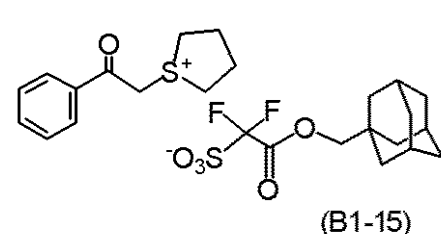


10

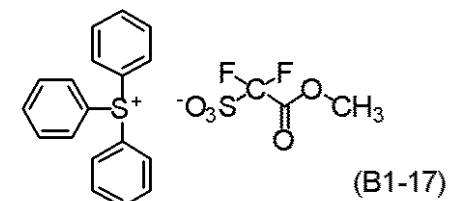
【0075】



20



30



【0076】

本発明の酸発生剤が塩（I）と酸発生剤（B）とを含む場合、塩（I）の含有量は、酸発生剤全量100質量部に対して、好ましくは10質量部以上（より好ましくは30質量部以上）、好ましくは90質量部以下（より好ましくは70質量部以下）である。

【0077】

<レジスト組成物>

本発明のレジスト組成物は、上述した本発明の酸発生剤と樹脂とを含む。さらに、本発明のレジスト組成物は、溶剤及び／又は塩基性化合物を含有することが好ましい。

40

【0078】

<樹脂（（以下、「樹脂（A）」という場合がある）>

樹脂（A）は、酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸との作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂である。「酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる」とは、酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となることを意味する。

このような樹脂（A）は、分子内にある親水性基の一部又は全部が、酸との接触により脱離し得る保護基により保護されているものであり、樹脂（A）が酸と接触すると該保護基が脱離して、親水性基が生成することにより、樹脂（A）はアルカリ水溶液に可溶な樹

50

脂となる。該保護基により保護されている親水性基を、以下「酸不安定基」という場合がある。親水性基としては、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が挙げられ、カルボキシ基がより好ましい。

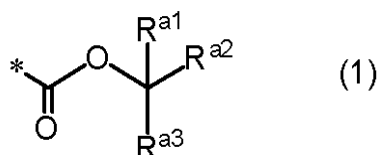
【0079】

<モノマー (a1)>

樹脂 (A) は、酸不安定基を有するモノマー (以下、「モノマー (a1)」という場合がある) を重合することによって製造できる。かかる重合の際には、モノマー (a1) を1種のみ使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

親水性基がカルボキシ基である場合の酸不安定基は、カルボキシ基の水素原子が、有機残基に置き換わり、オキシ基と結合する有機残基の炭素原子が第三級炭素原子である基 (すなわち第三アルコールのエステル) が挙げられる。このような酸不安定基のうち、好ましい酸不安定基は、例えば、以下の式 (1) で表されるもの (以下、場合により「酸不安定基 (1)」という) である。

10



式 (1) 中、

$R^{a1} \sim R^{a3}$ 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、或いは、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して、そ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。 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して形成される環、該アルキル基又は該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

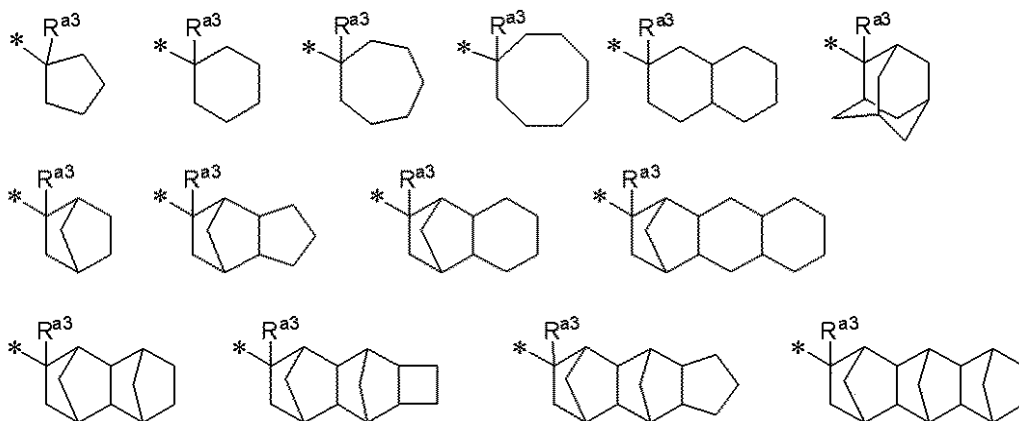
20

【0080】

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

—C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3}) における R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して形成する環としては、下記に示すものが挙げられる。このような環は、好ましくは炭素数 3～12 である。

30



40

【0081】

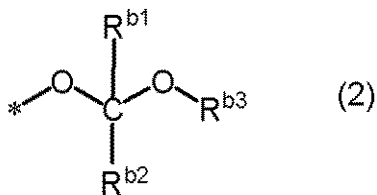
酸不安定基 (1) の具体例は、

1, 1-ジアルキルアルコキシカルボニル基 (式 (1) 中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ が全てアルキル基である基、このアルキル基のうち、1つは tert-ブトキシカルボニル基であると好ましい。)、2-アルキルアダマンタン-2-イルオキシカルボニル基 (式 (1) 中、 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともに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-(アダマンタン-1-イル)-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。

【0082】

50

親水性基がヒドロキシ基である場合の酸不安定基は、ヒドロキシ基の水素原子が、有機残基に置き換わり、アセタール構造又はケタール構造を含む基となったものが挙げられる。このような酸不安定基のうち、好ましい酸不安定基は、例えば、以下の式(2)で表されるもの(以下、場合により「酸不安定基(2)」という)である。



10

式(2)中、

R^{b1} 及び R^{b2} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、 R^{b3} は、炭素数1～20の炭化水素基を表すか、或いは、 R^{b2} 及び R^{b3} は互いに結合して、それらが各々結合する炭素原子及び酸素原子とともに炭素数3～20の環を形成する。 R^{b2} 及び R^{b3} は互いに結合して形成される環又は該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。*は結合手を表す。

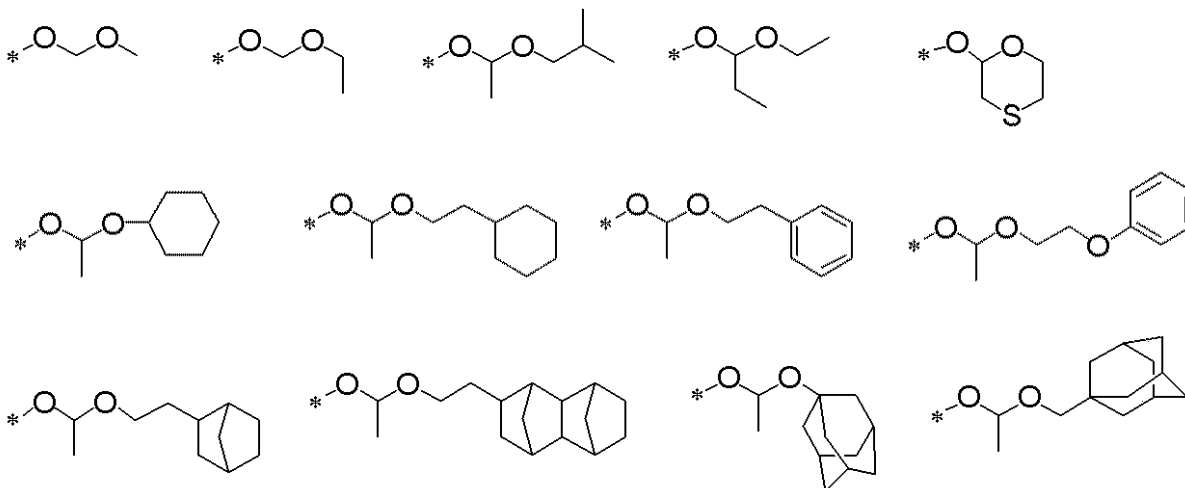
【0083】

式(2)においては、 R^{b1} 及び R^{b2} 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。

【0084】

酸不安定基(2)の具体例としては、以下の基が挙げられる。

20



30

【0085】

酸不安定基を有するモノマー(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、より好ましくは酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

【0086】

モノマー(a1)は、好ましくは、酸不安定基(1)及び/又は酸不安定基(2)と、炭素-炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーであり、酸不安定基(1)及び/又は酸不安定基(2)と(メタ)アクリル基とをともに分子内に有するモノマーであり、さらに好ましくは、より好ましくは酸不安定基(1)を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

40

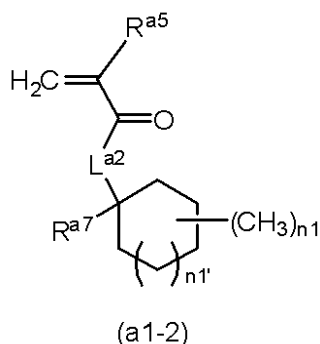
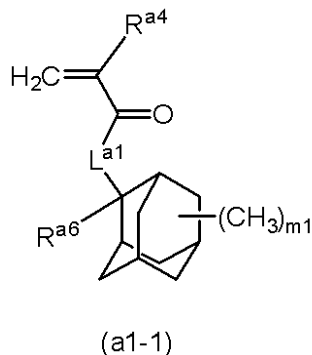
【0087】

酸不安定基(1)を有する(メタ)アクリル系モノマーの中でも、酸不安定基(1)が、炭素数5～20の脂肪族環を有するものが好ましい。このような立体的に嵩高い脂肪族環を有するモノマー(a1)を重合して得られる樹脂(A)を含むレジスト組成物を用いてレジストパターンを製造すれば、より良好なラインエッジラフネス(LER)でレジストパターンを製造することができる。

50

【0088】

脂肪族環を部分構造とする酸不安定基（１）を有する（メタ）アクリル系モノマーの中でも、式（a1-1）で表されるモノマー（以下、「モノマー（a1-1）」という場合がある。）及び式（a1-2）で表されるモノマー（以下、「モノマー（a1-2）」という場合がある。）が好ましい。樹脂（A）を製造する際、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。



10

式（a1-1）及び式（a1-2）中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ 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。

20

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。

なお、式（a1-1）においてアダマンタン環にある「 $-(CH_3)_{m1}$ 」の表記は、アダマンタン環に含まれるメチレン基及び／又はメチン基の水素原子が、メチル基に置き換わっており、アダマンタン環に結合しているメチル基の個数が $m1$ 個であることを意味する。

30

【0089】

式（a1-1）及び式（a1-2）においては、 L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ （但し、 $f1$ は１～４の整数を表し、 $*$ はカルボニル基（ $-CO-$ ）との結合手である。）で表される基であり、より好ましくは酸素原子である。 $f1$ は、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} の脂肪族炭化水素基としては、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、ヘプチル基及びオクチル基等が好ましい。これらのアルキル基は、好ましくは炭素数６以下の基である。 R^{a6} 又は R^{a7} の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数８以下であり、より好ましくは６以下である。

40

$m1$ 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。

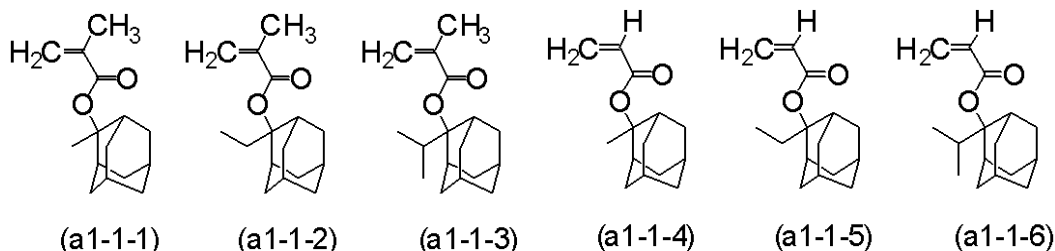
$n1$ は、好ましくは０～３の整数、より好ましくは０又は１である。

$n1'$ は好ましくは０又は１である。

$*$ は、アダマンタン環又はシクロヘキサン環との結合手を表す。

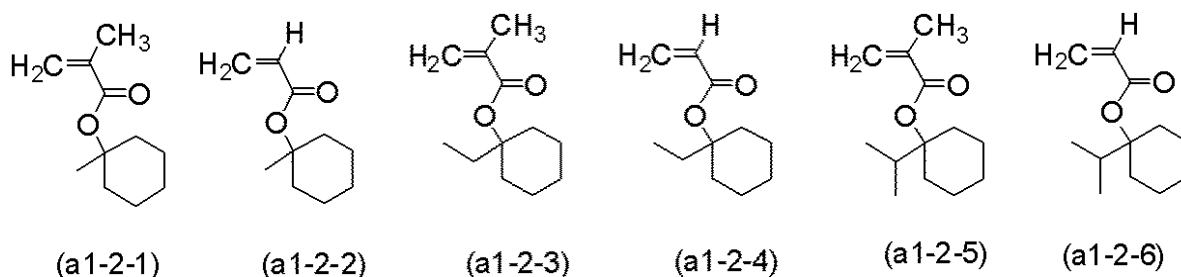
【0090】

式（a1-1）で表され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）～（a1-1-6）で表されるモノマーが好ましく、下式（a1-1-1）～（a1-1-3）で表されるモノマーがより好ましい。



【0091】

式(a1-2)で表され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。

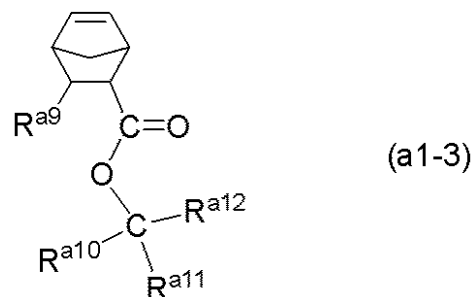


【0092】

樹脂(A)をモノマー(a1-1)及び/又はモノマー(a1-2)を用いて製造する場合、得られる樹脂(A)の全構造単位を100モル%としたとき、これらモノマーに由来する構造単位の含有量の合計は、10~95モル%の範囲が好ましく、15~90モル%の範囲がより好ましく、20~85モル%の範囲が一層好ましい。モノマー(a1-1)に由来する構造単位及び/又はモノマー(a1-2)に由来する構造単位の含有量の合計を、このような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モノマー(a1-1)及び/又はモノマー(a1-2)の使用量を調整すればよい。

【0093】

さらに、酸不安定基(1)と炭素-炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーとしては、例えば、以下の式(a1-3)で表されるノルボルネン環を有するモノマー(以下、「モノマー(a1-3)」という場合がある。)が挙げられる。



R^{a9} は、水素原子、ヒドロキシ基を有してもよい炭素数1~3のアルキル基、カルボキシ基、シアノ基又は $-COOR^{a13}$ を表す。

R^{a13} は、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~20の脂環式炭化水素基又は炭素数1~8のアルキル基と炭素数3~20の脂環式炭化水素基とからなる基を表し、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、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボ

ニル基で置き換わっていてもよい。

$R^{a10} \sim R^{a12}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～12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、或いは、 R^{a10} 及び R^{a11} が互いに結合して、これらが結合している炭素原子とともに、炭素数3～20の環を形成しており、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、ヒドロキシ基等で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

【0094】

ヒドロキシ基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基及び2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

10

【0095】

式(a1-3)においては、 R^{a9} は、好ましくは水素原子である。

R^{a10} 及び R^{a11} が互いに結合して形成される環として、好ましくは、脂肪族環であり、具体的には、シクロヘキサン環及びアダマンタン環等がより好ましい。

【0096】

モノマー(a1-3)としては、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-tert-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル及び5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル等が挙げられる。

20

【0097】

モノマー(a1-3)を用いて樹脂(A)を製造した場合、樹脂(A)にはモノマー(a1-3)に由来し、立体的に嵩高い構造単位が含まれることになる。この構造単位を有する樹脂(A)を含むレジスト組成物を用いてレジストパターンを製造することにより、より良好なラインエッジラフネス(LER)でレジストパターンを得ることができる。さらにモノマー(a1-3)を用いることにより、樹脂(A)の主鎖に剛直なノルボルナン環を導入できるため、樹脂(A)を含むレジスト組成物から得られるレジストパターンは、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られ易いという傾向がある。

30

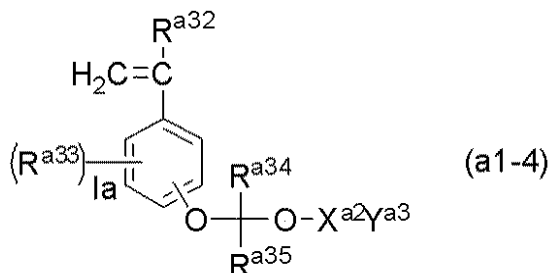
【0098】

良好なラインエッジラフネス(LER)でレジストパターンを製造でき、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られ易いという観点から、樹脂(A)の全構造単位(100モル%)に対する、モノマー(a1-3)に由来する構造単位の含有量は10～95モル%の範囲が好ましく、15～90モル%の範囲がより好ましく、20～85モル%の範囲がさらに好ましい。

【0099】

酸不安定基(2)と炭素-炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーとしては、以下の式(a1-4)で表されるモノマー(以下、「モノマー(a1-4)」という場合がある。)用いてもよい。

40



50

[式 (a 1-4) 中、

R^{a32} は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

R^{a33} 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。

1 a は 0～4 の整数を表す。1 a が 2 以上である場合、複数の R^{a33} は互いに同一であっても異なってもよい。

R^{a34} 及び R^{a35} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。

X^{a2} 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、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、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 のアルコキシ基、炭素数 2～4 のアシル基又は炭素数 2～4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基 ($-SO_2-$) 又は $-N(R^c)-$ で表される基で置き換わっていてもよい。ここで、 R^c は、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

Y^{a3} 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し、該アルキル基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基の各々に含まれる水素原子は、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 のアルコキシ基、炭素数 2～4 のアシル基又は炭素数 2～4 のアシルオキシ基で置換されていてもよい。]

【0100】

ハロゲン原子を有してもよいアルキル基としては、例えば、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ヨードメチル基などが挙げられる。

【0101】

式 (a 1-4) においては、アルキル基としては、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基が好ましい。脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、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-イル基及びイソボルニル基等が好ましい。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、ピフェニル基、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-エチルフェニル等が好ましい。

【0102】

特に、 R^{a32} 及び R^{a33} としては、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

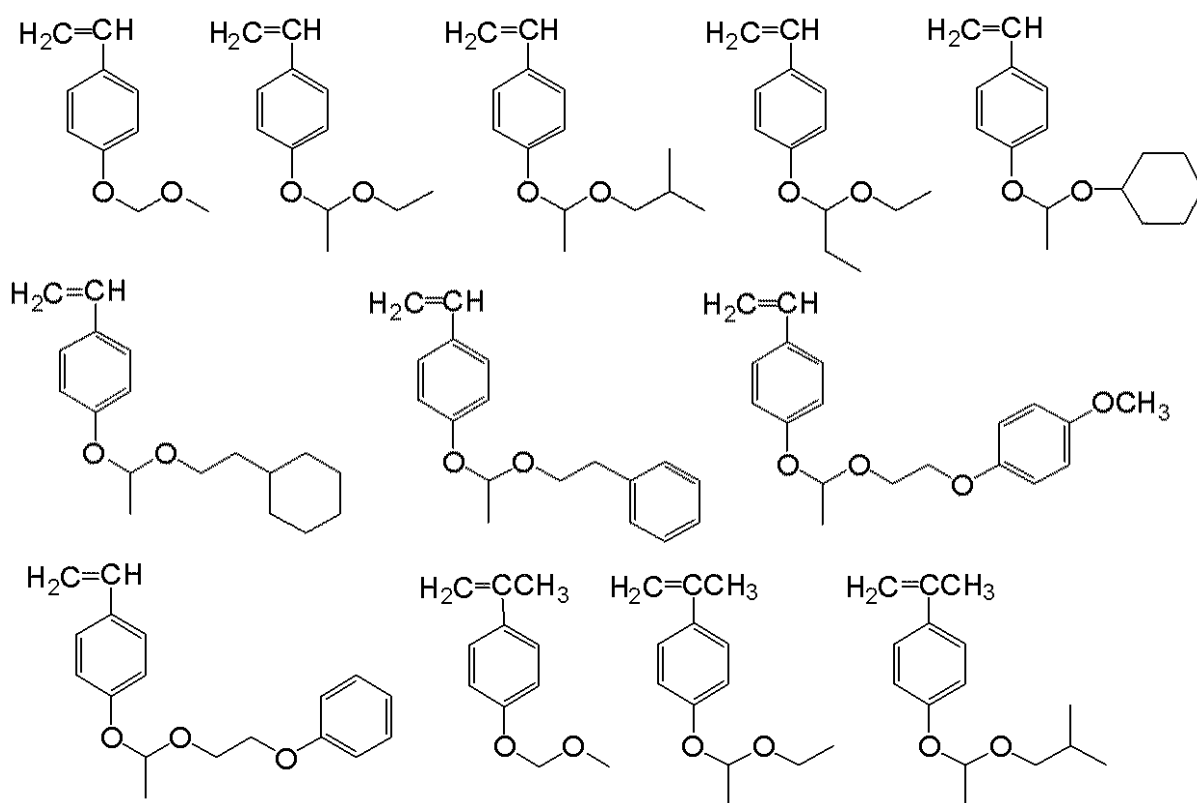
R^{a33} としては、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

R^{a34} 及び R^{a35} としては、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキル基及びイソボルニル基等が好ましい。

X^{a2} 及び Y^{a3} の置換基としては、好ましくはヒドロキシ基である。

【0103】

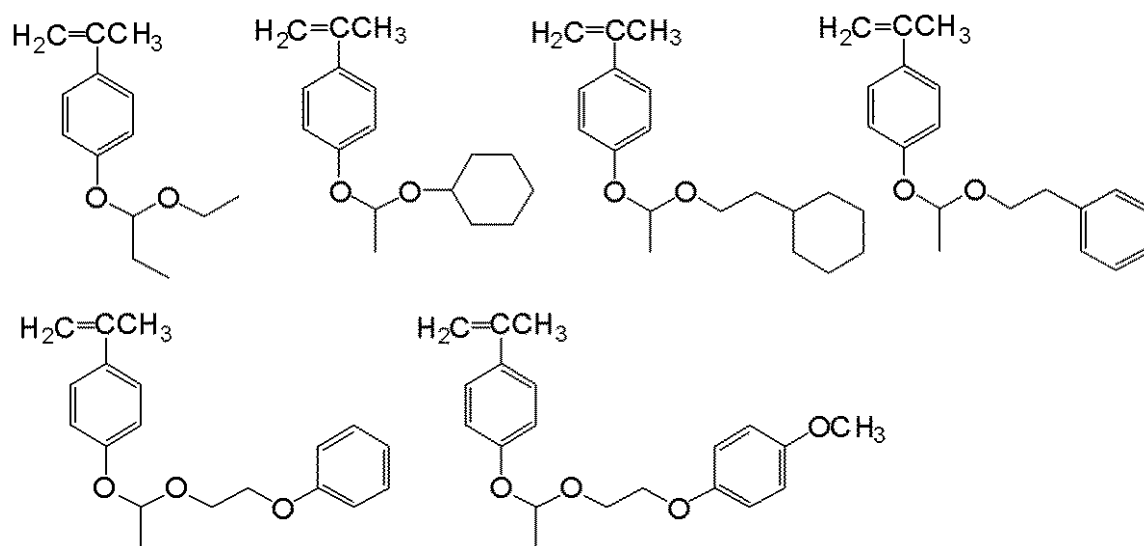
モノマー (a 1-4) としては、以下のモノマーが挙げられる。



10

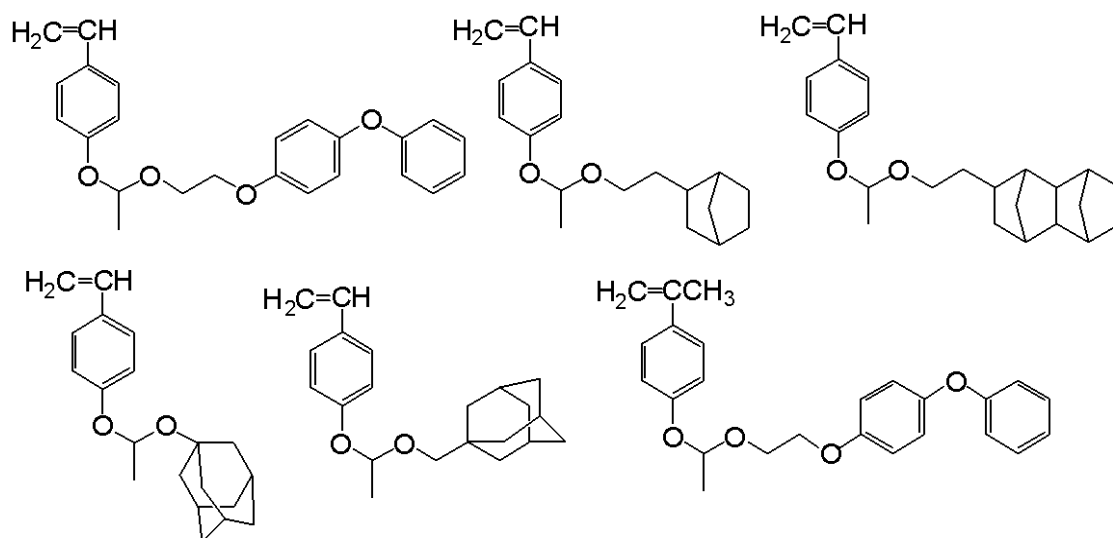
20

【 0 1 0 4 】



30

【 0 1 0 5 】

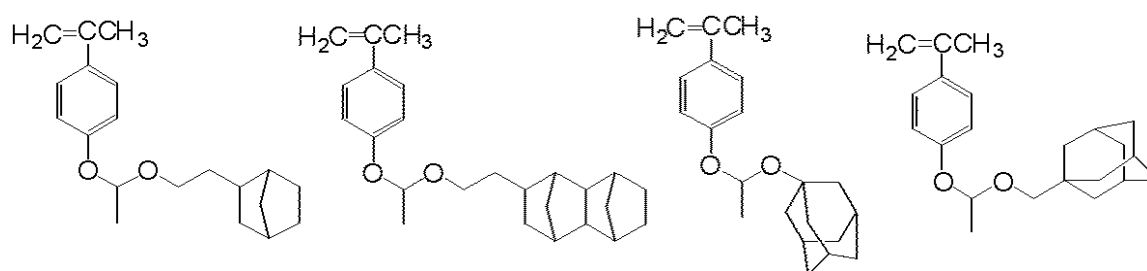


10

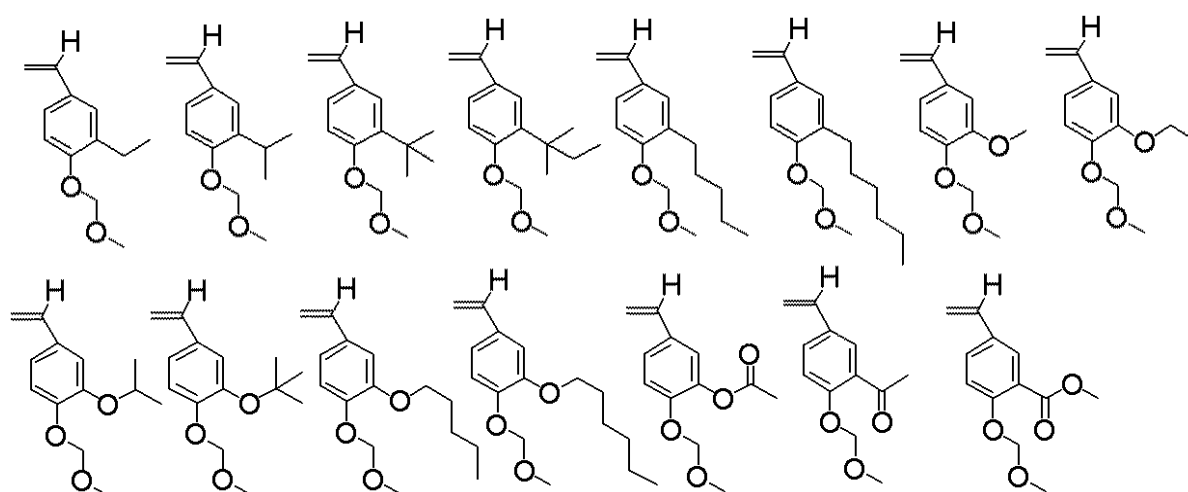
20

30

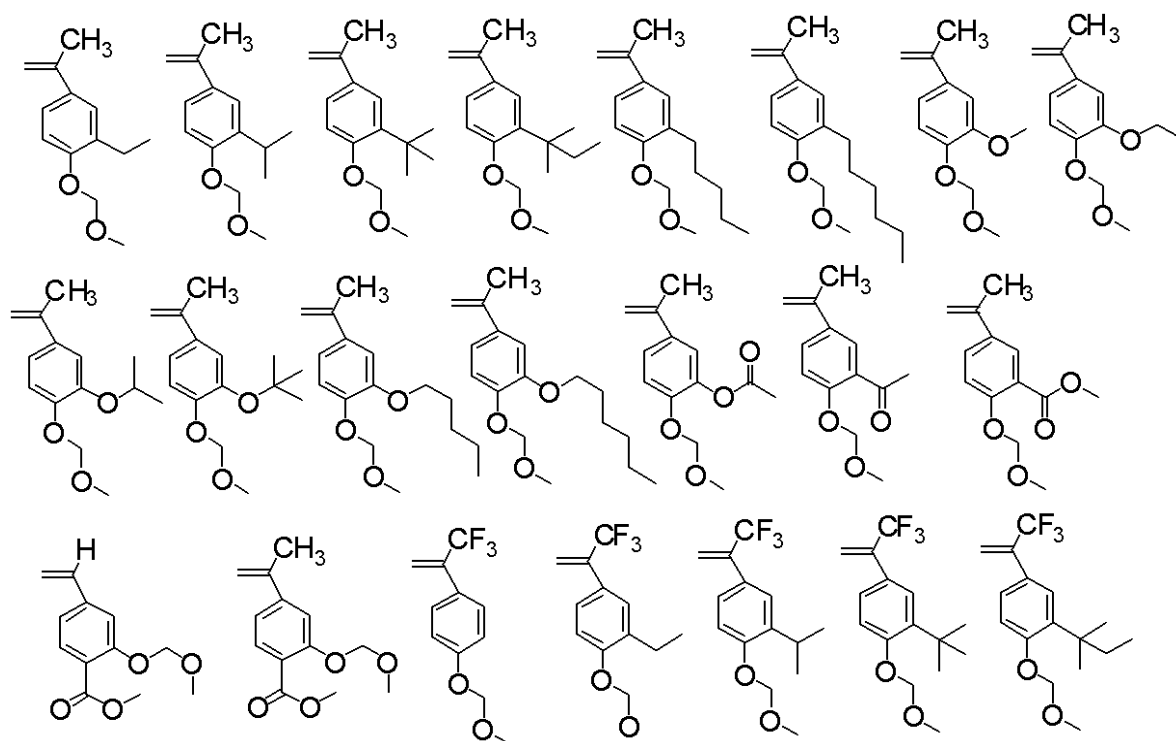
【 0 1 0 6 】



【 0 1 0 7 】



【 0 1 0 8 】



10

20

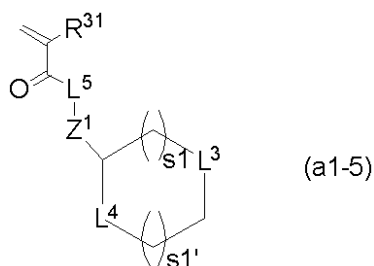
【0109】

樹脂（A）が、モノマー（a1-4）に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、10～95モル％の範囲が好ましく、15～90モル％の範囲がより好ましく、20～85モル％の範囲がさらに好ましい。

【0110】

さらに、酸不安定基（2）と炭素－炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーとしては、式（a1-5）で表されるモノマー（以下、「モノマー（a1-5）」という場合がある。）が挙げられる。

30



式（a1-5）中、

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

40

$L^3 \sim L^5$ は、酸素原子又は硫黄原子又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ 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 $*-(CH_2)_{n4}-O-$ 又は $*-(CH_2)_{n4}-CO-O-$ （各 $n4$ は1～4の整数であり、1が好ましい。各 $*$ は、 L^5 との結合手を表す）である。

$s1$ 及び $s1'$ は、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。

【0111】

式（a1-5）においては、 R^{31} は、好ましくは、水素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基であり、より好ましくは水素原子及びメチル基である。

L^3 及び L^4 は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子であることが好ましい。

50

L^5 は、酸素原子又は硫黄原子であり、酸素原子が好ましい。

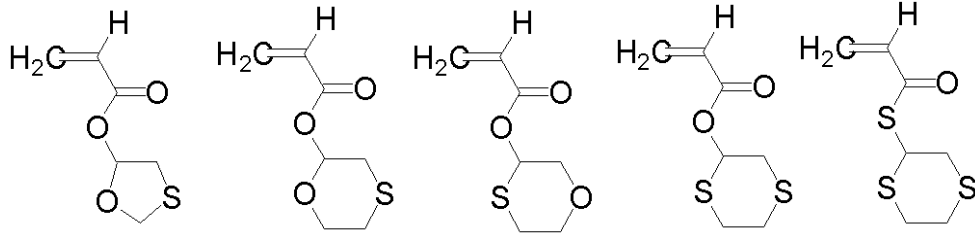
s_1 は、1 が好ましい。

s_1' は、0～2 の整数が好ましい。

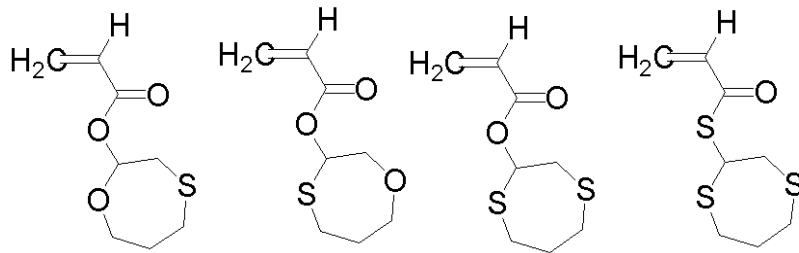
Z^1 は、単結合又は $-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

【0112】

モノマー (a1-5) としては、以下のモノマーが挙げられる。

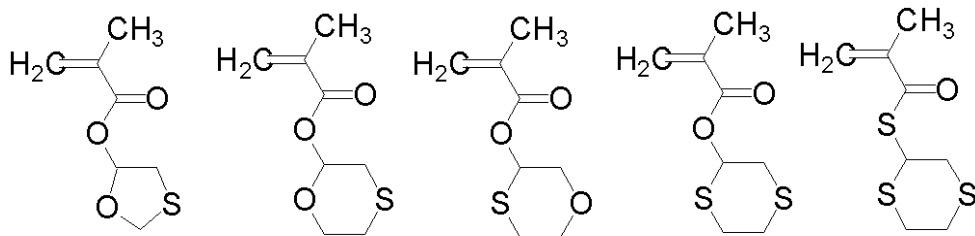


10

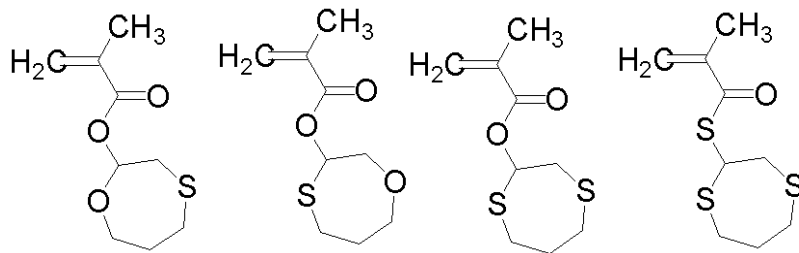


20

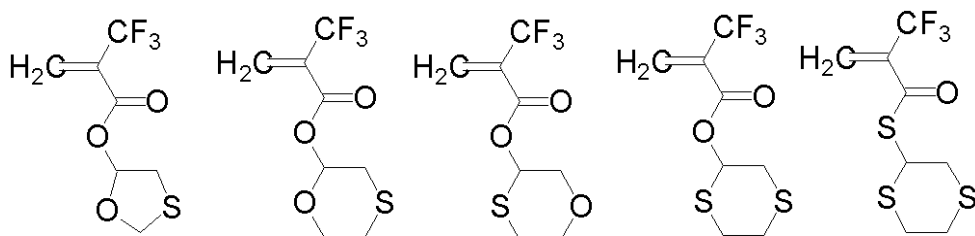
【0113】



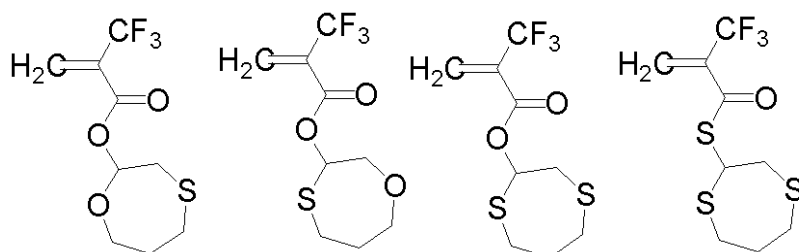
30



【0114】

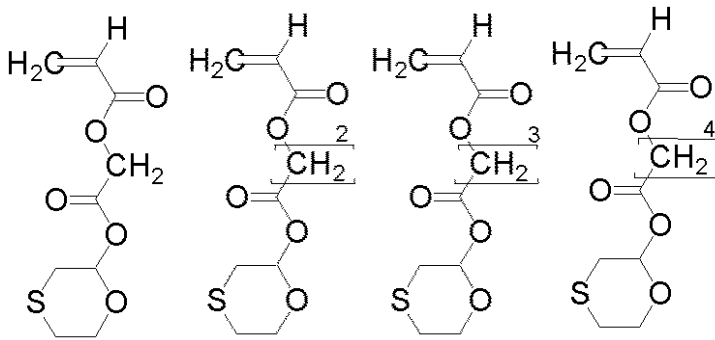


40



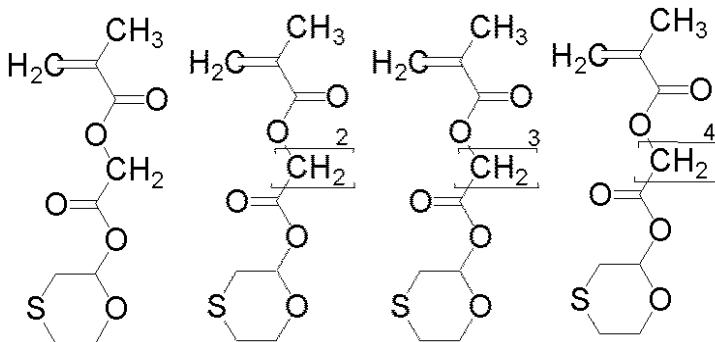
50

【0115】



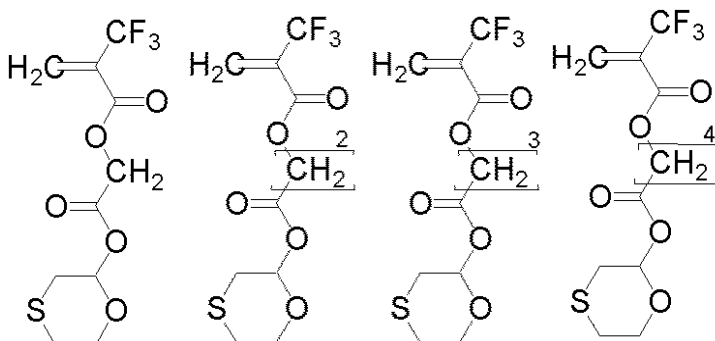
10

【0116】



20

【0117】



30

【0118】

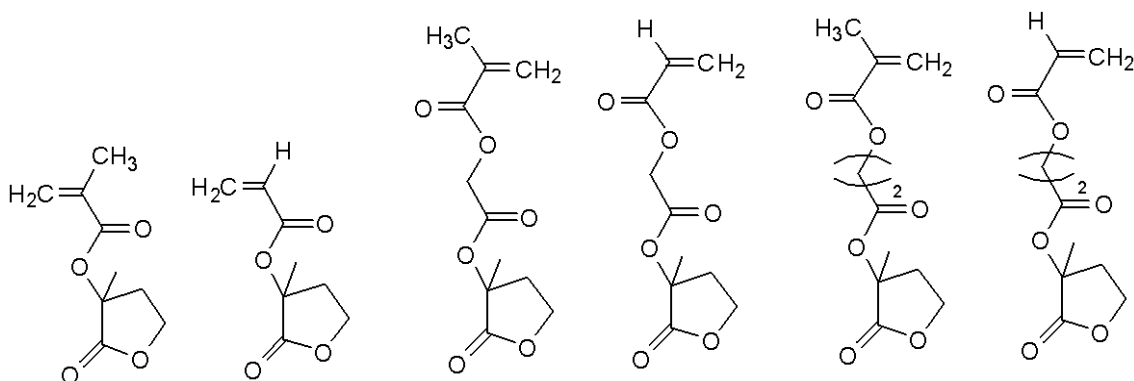
樹脂（A）が、モノマー（a1-5）に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、10～95モル％の範囲が好ましく、15～90モル％の範囲がより好ましく、20～85モル％の範囲がさらに好ましい。

【0119】

さらに、酸不安定基（1）と炭素-炭素二重結合とを分子内に有する他の構造単位を誘導するモノマーを用いてもよい。

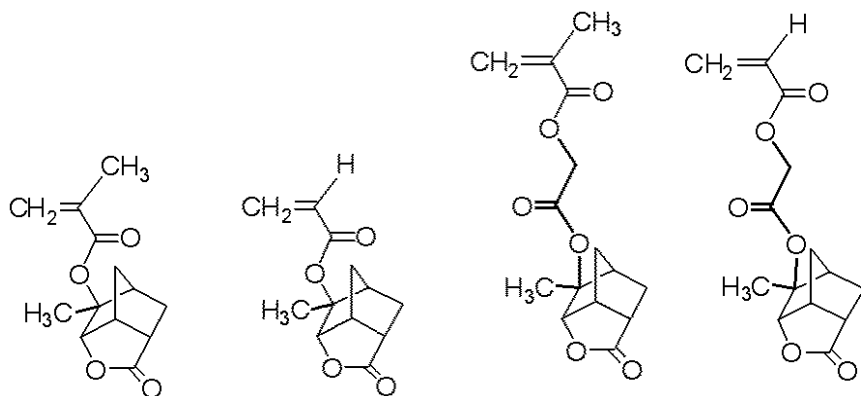
このようなその他の酸不安定モノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

40



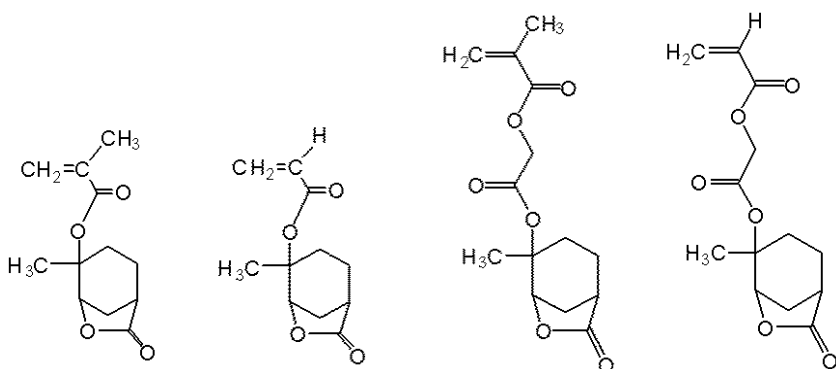
50

【0120】



10

【0121】



20

【0122】

樹脂（Ａ）が、その他の酸不安定モノマーに由来する構造単位を有する場合、その含有割合は、樹脂（Ａ）の全構造単位（１００モル％）に対して、好ましくは１０～９５モル％の範囲であり、より好ましくは１５～９０モル％であり、さらに好ましくは２０～８５モル％である。

【0123】

<酸安定モノマー>

30

樹脂（Ａ）としては、モノマー（ａ１）に加えて、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）を用いて得られる共重合体であることが好ましい。また、レジスト組成物に用いる添加物として、酸安定モノマーから得られる樹脂を用いてもよい。

【0124】

酸安定モノマーを併用して樹脂（Ａ）を製造する場合、モノマー（ａ１）の使用量を基準にして、酸安定性モノマーの使用量を定めることが適している。モノマー（ａ１）の使用量と酸安定モノマーの使用量の割合は、〔モノマー（ａ１）〕／〔酸安定モノマー〕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。また、アダマンチル基を有するモノマー（特に、モノマー（ａ１－１））を、モノマー（ａ１）に用いる場合、モノマー（ａ１）の使用量の総量（１００モル％）に対して、アダマンチル基を有するモノマーの使用量を１５モル％以上とすることが好ましい。これにより、樹脂（Ａ）を含む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良好になる傾向がある。

40

【0125】

酸安定モノマーとしては、ヒドロキシ基又はラクトン環を分子内に有するものが好ましい。

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（以下、「酸安定モノマー（ａ２）」という場合がある。）及び／又はラクトン環を含有する酸安定モノマー（以下、「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（Ａ）は、樹脂（Ａ）を

50

含む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と基板との間の密着性に優れる。また、このレジスト組成物を用いることにより、良好なラインエッジラフネス（LER）で、レジストパターンを製造することができる。

【0126】

＜酸安定モノマー（a2）＞

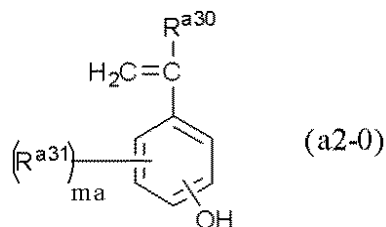
酸安定モノマー（a2）を樹脂（A）の製造に用いる場合、樹脂（A）を含むレジスト組成物からレジストパターンを得る際の露光源の種類によって、各々、好適な酸安定モノマー（a2）を1種又は2種以上用いることができる。

例えば、レジスト組成物を、KrFエキシマレーザ露光（波長：248nm）、電子線あるいはEUV光などの高エネルギー線露光に用いる場合には、酸安定モノマー（a2）として、フェノール性ヒドロキシ基を有し、式（a2-0）で表される酸安定モノマー〔例えば、ヒドロキシスチレン類等〕を樹脂（A）の製造に用いることが好ましい。

一方、短波長のArFエキシマレーザ露光（波長：193nm）を用いる場合は、酸安定モノマー（a2）として、後述の式（a2-1）で表される酸安定モノマーを樹脂（A）の製造に用いることが好ましい。

【0127】

酸安定モノマー（a2）としては、式（a2-0）で表されるp-又はm-ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマー（以下、「酸安定モノマー（a2-0）」という場合がある。）が挙げられる。



〔式（a2-0）中、

R^{a30} は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

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。

ma は0～4の整数を表す。 ma が2以上の整数である場合、複数の R^{a31} は互いに同一であっても異なってもよい。]

【0128】

式（a2-0）においては、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

アルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

ma は0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

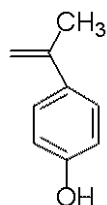
【0129】

このような酸安定モノマー（a2-0）に由来する構造単位を有する共重合樹脂は、該当する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン及び又は他の重合性モノマーとをラジカル重合した後、塩基によって脱アセチルすることによって得ることができる。

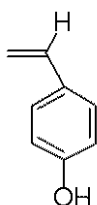
【0130】

酸安定モノマー（a2-0）としては、例えば、特開2010-204634号公報に記載されたモノマーが挙げられる。なかでも、式（a2-0-1）及び（a2-0-2）

で表されるモノマーが好ましい。樹脂（A）を製造する際には、これらにあるフェノール性ヒドロキシ基が適当な保護基で保護したものを用いてもよい。



(a2-0-1)



(a2-0-2)

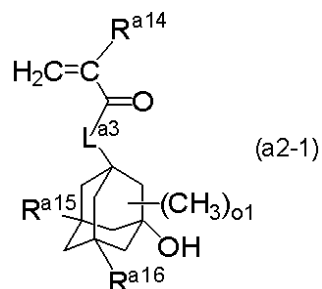
10

【0131】

樹脂（A）が、酸安定モノマー（a2-0）に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル%）に対して、5～95モル%の範囲が好ましく、10～80モル%の範囲がより好ましく、15～80モル%の範囲がさらに好ましい。

【0132】

酸安定モノマー（a2）としては、以下の式（a2-1）で表されるモノマーを用いることもできる。



(a2-1)

20

式（a2-1）中、

L^{a3} は、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ を表し、

$k2$ は1～7の整数を表す。 $*$ 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。

30

【0133】

式（a2-1）では、 L^{a3} は、好ましくは、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{f2}-CO-O-$ （ここで $f2$ は、1～4の整数である）であり、より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。

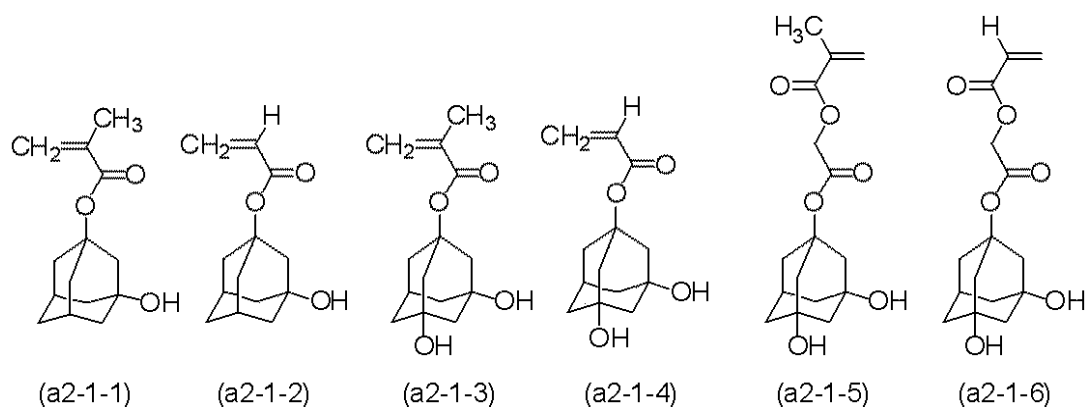
R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ 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。

【0134】

酸安定モノマー（a2-1）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。なかでも、それぞれ式（a2-1-1）～（a2-1-6）で表されるモノマーが好ましく、それぞれ式（a2-1-1）～（a2-1-4）で表されるモノマーがより好ましく、それぞれ式（a2-1-1）又は（a2-1-3）で表されるモノマーがさらに好ましい。

40



10

【0135】

樹脂（A）が、酸安定モノマー（a2-1）に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、3～45モル％の範囲が好ましく、5～40モル％の範囲がより好ましく、5～35モル％の範囲がさらに好ましく、5～20モル％の範囲がさらに好ましい。

【0136】

<酸安定モノマー（a3）>

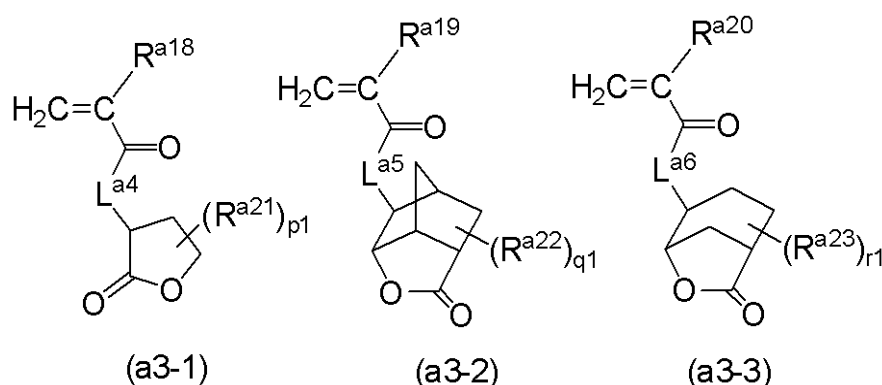
酸安定モノマー（a3）は、ラクトン環を含有する酸安定モノマーである。ラクトン環は、例えば、β-プロピオラクトン環、γ-ブチロラクトン環及びδ-バレロラクトン環のような単環式でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、γ-ブチロラクトン環及びγ-ブチロラクトン環と他の環との縮合環が好ましい。

20

【0137】

酸安定モノマー（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）の製造においては、これらのうち1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。以下の説明においては、式（a3-1）で示される酸安定モノマー（a3）を「酸安定モノマー（a3-1）」という場合があり、式（a3-2）で示される酸安定モノマー（a3）を「酸安定モノマー（a3-2）」という場合があり、式（a3-3）で示される酸安定モノマー（a3）を「酸安定モノマー（a3-3）」という場合がある。

30



40

式（a3-1）、式（a3-2）及び式（a3-3）中、

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

。

$k3$ は1～7の整数を表す。 $*$ 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。

$p1$ は0～5の整数を表す。

R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

50

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、互いに同一であっても異なってもよい。

q 1 が 2 以上のとき、複数の R^{a22} は、互いに同一であっても異なってもよい。

r 1 が 2 以上のとき、複数の R^{a23} は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0138】

式 (a 3 - 1) ～ 式 (a 3 - 3) において、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{d1}-CO-O-$ であることが好ましく (ここで $d1$ は、1 ～ 4 の整数である)、より好ましくは $-O-$ である。

$R^{a18} \sim R^{a21}$ は、それぞれ独立に、メチル基であることが好ましい。

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。

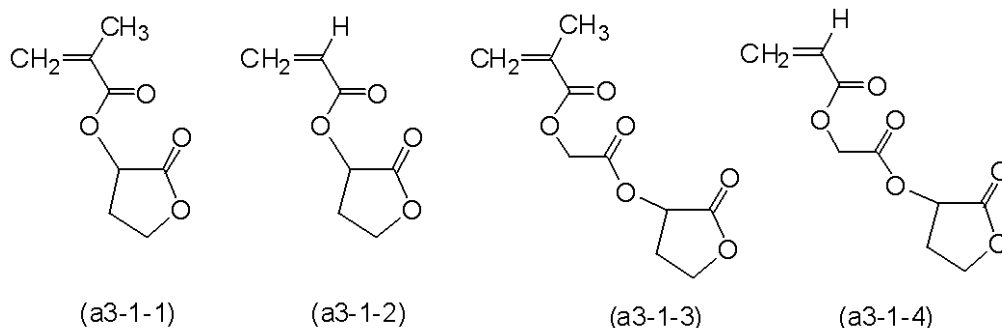
10

p 1、q 1 及び r 1 は、それぞれ独立に、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。

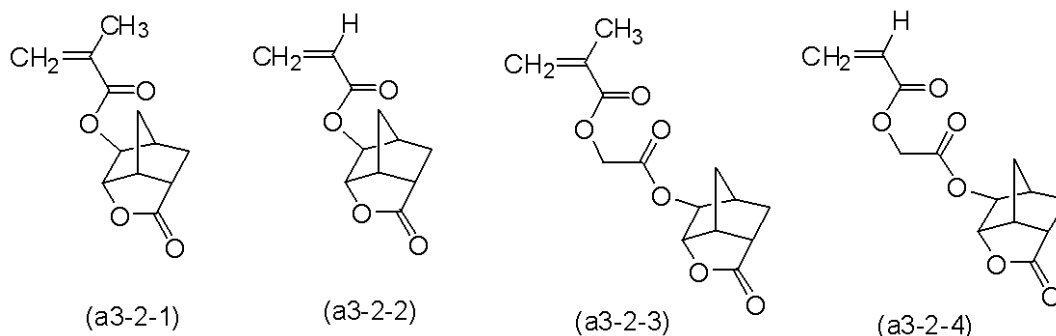
【0139】

酸安定モノマー (a 3 - 1) 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。なかでも、それぞれ式 (a 3 - 1 - 1) ～ 式 (a 3 - 1 - 4)、式 (a 3 - 2 - 1) ～ 式 (a 3 - 2 - 4)、式 (a 3 - 3 - 1) ～ 式 (a 3 - 3 - 4) で表されるモノマーが好ましく、それぞれ式 (a 3 - 1 - 1) ～ 式 (a 3 - 1 - 2)、式 (a 3 - 2 - 3) ～ 式 (a 3 - 2 - 4) で表されるモノマーがより好ましく、それぞれ式 (a 3 - 1 - 1) 又は式 (a 3 - 2 - 3) で表されるモノマーがさらに好ましい。

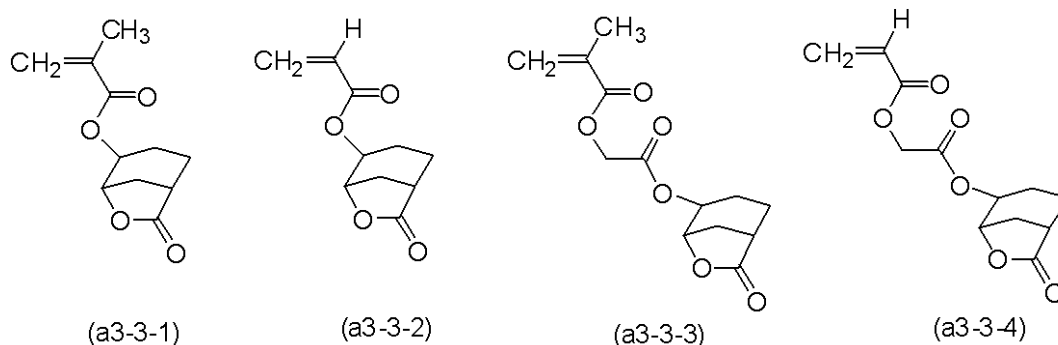
20



30



40



【0140】

50

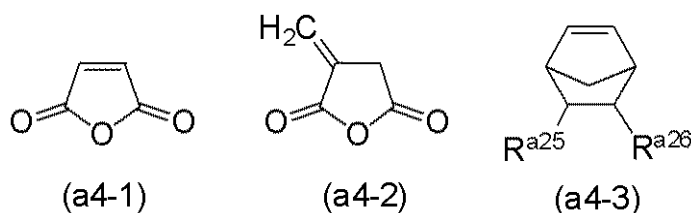
樹脂（Ａ）が、モノマー（ａ３－１）に由来する構造単位、モノマー（ａ３－２）に由来する構造単位及びモノマー（ａ３－３）に由来する構造単位からなる群より選ばれる構造単位〔酸安定モノマー（ａ３）に由来する構造単位〕を有する場合、その合計含有量は、樹脂（Ａ）の全構造単位（１００モル％）に対して、５～７０モル％の範囲が好ましく、１０～６５モル％の範囲がより好ましく、１０～６０モル％の範囲がさらに好ましい。

また、モノマー（ａ３－１）に由来する構造単位、モノマー（ａ３－２）に由来する構造単位及びモノマー（ａ３－３）に由来する構造単位それぞれの含有量は、樹脂（Ａ）の全構造単位（１００モル％）に対して、５～６０モル％が好ましく、１０～５５モル％がより好ましく、１０～５０モル％がさらに好ましい。

【０１４１】

<酸安定モノマー（ａ４）>

上述した酸安定モノマー以外の酸安定モノマーとして、式（ａ４－１）で表される無水マレイン酸、式（ａ４－２）で表される無水イタコン酸及び式（ａ４－３）で表されるノルボルネン環を有する酸安定モノマー（以下、「酸安定モノマー（ａ４－３）」という場合がある。）などを用いてもよい。



式（ａ４－３）中、

R^{a25} 及び R^{a26} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基、シアノ基、カルボキシ基又は $-COOR^{a27}$ を表すか、或いは R^{a25} 及び R^{a26} は互いに結合して $-CO-O-CO-$ を形成する。

R^{a27} は、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数３～２０の脂環式炭化水素基又は炭素数１～８のアルキル基と炭素数３～２０の脂環式炭化水素基とからなる基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基を構成しているメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。但し $-COOR^{a27}$ が酸不安定基となるものは除く（例えば、 R^{a27} は、第三級炭素原子が $-O-$ と結合するものを含まない）

【０１４２】

式（ａ４－３）においては、アルキル基は、好ましくは炭素数１～８、より好ましくは炭素数１～６の基である。脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数４～１８、より好ましくは炭素数４～１２の基である。

【０１４３】

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

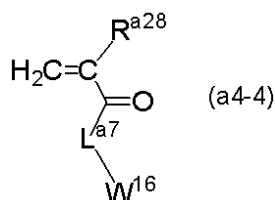
【０１４４】

樹脂（Ａ）が、式（ａ４－１）で表される無水マレイン酸に由来する構造単位、式（ａ４－２）で表される無水イタコン酸に由来する構造単位及びモノマー（ａ４－３）に由来する構造単位からなる群より選ばれる構造単位〔酸安定モノマー（ａ４）に由来する構造単位〕を有する場合、その合計含有量は、樹脂（Ａ）の全構造単位（１００モル％）に対して、２～４０モル％の範囲が好ましく、３～３０モル％の範囲がより好ましく、５～２０モル％の範囲がさらに好ましい。

【０１４５】

酸安定モノマー（ａ４）として、例えば、式（ａ４－４）で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー（以下、「酸安定モノマー（ａ４－４）」という場合がある）を用いて

もよい。



式 (a 4 - 4) 中、

$\text{L}^{\text{a}7}$ は、酸素原子又は $*-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k4}-\text{CO}-\text{O}-$ を表し、

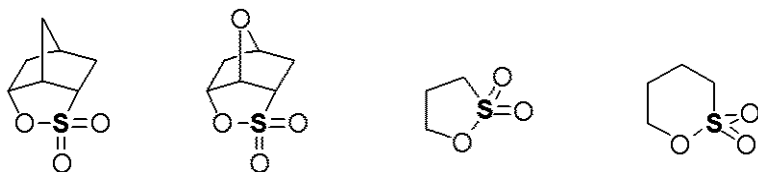
$k4$ は 1 ~ 7 の整数を表す。* はカルボニル基 ($-\text{CO}-$) との結合手を表す。

$\text{R}^{\text{a}28}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

W^{16} は、置換基を有していてもよいスルトン環を含む残基を表す。

【0146】

スルトン環としては、下記に示すものが挙げられる。スルトン環を含む残基は、下記スルトン環にある水素原子の 1 つが、結合手に置き換わったものである。



スルトン環を含む残基の置換基としては、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 7 のアシル基及び炭素数 1 ~ 8 のアシルオキシ基が挙げられる。

【0147】

フッ化アルキルとしては、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が挙げられる。

アルコキシカルボニル基は、例えば、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基等のアルコキシ基にカルボニル基が結合した基が挙げられる。

【0148】

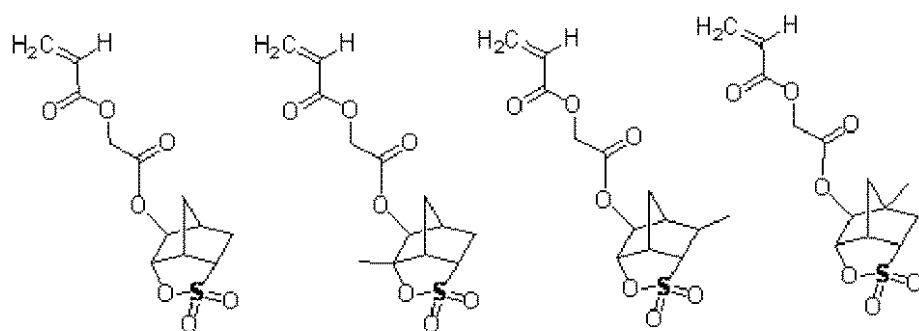
式 (a 4 - 4) で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー (a 4) としては、以下のモノマーが挙げられる。

10

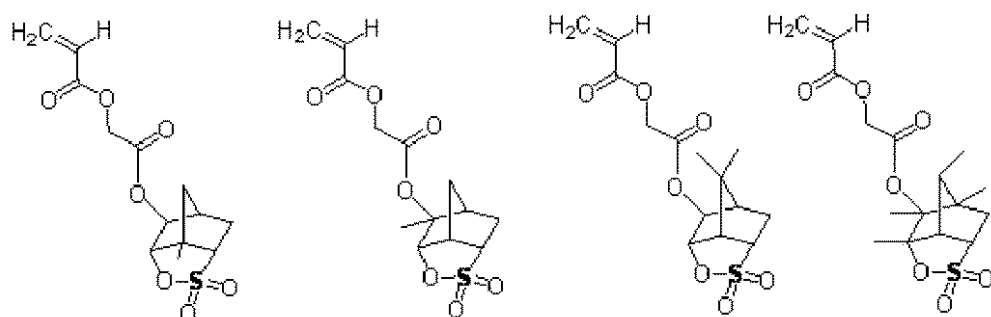
20

30

40

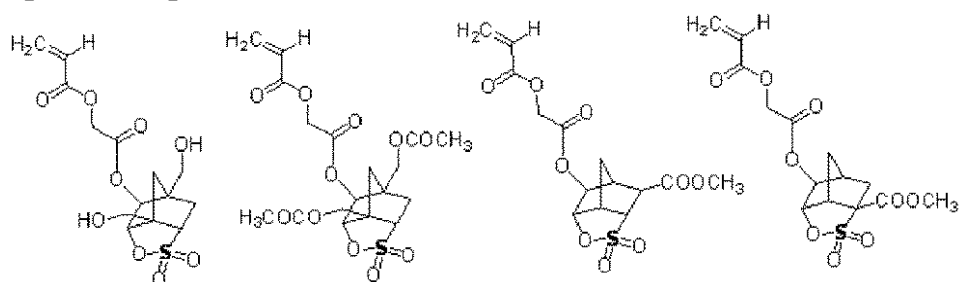


10

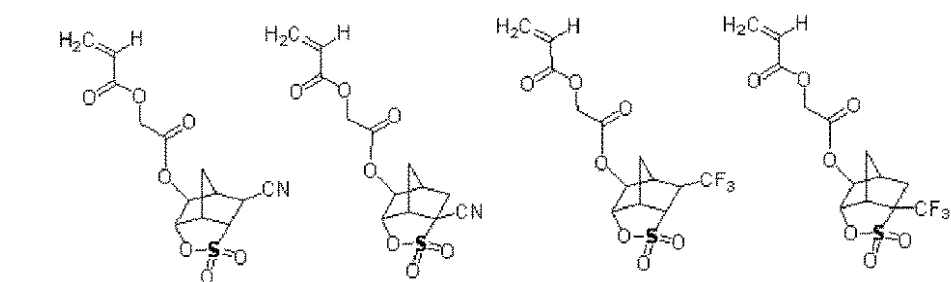


20

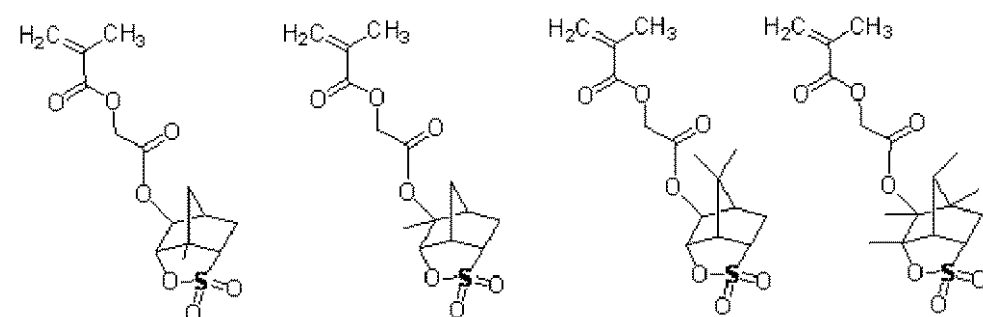
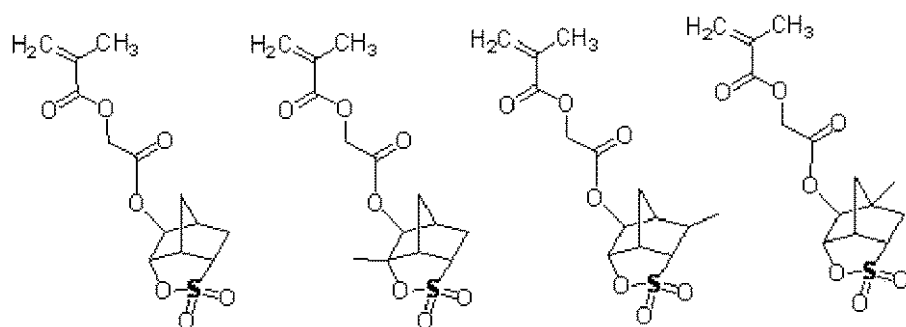
【 0 1 4 9 】



30

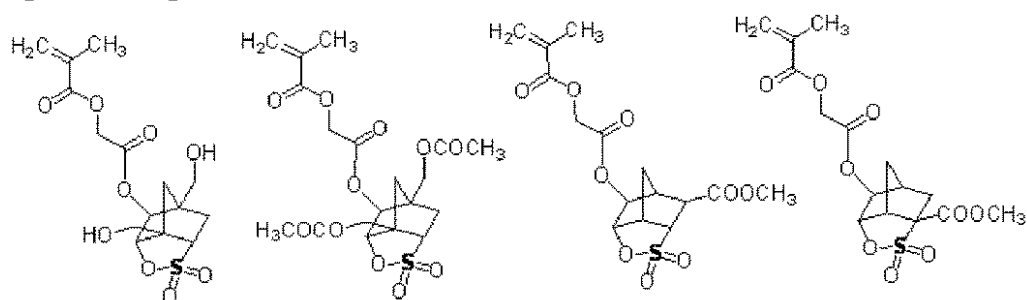


【 0 1 5 0 】

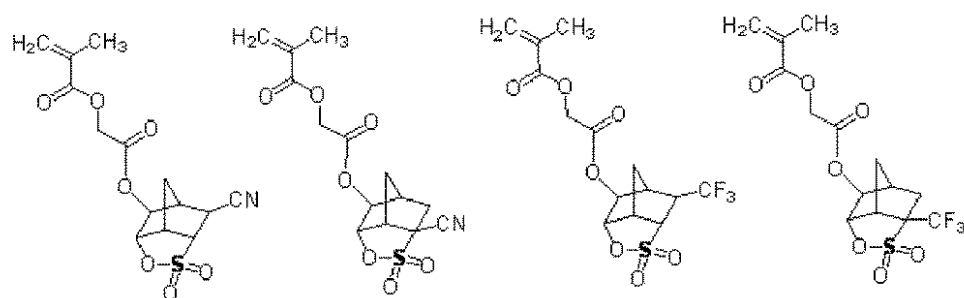


10

【 0 1 5 1 】

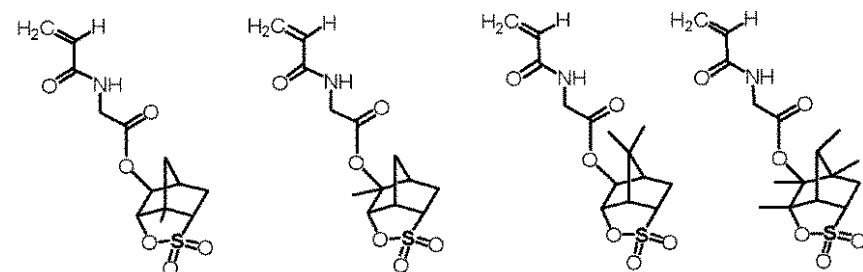
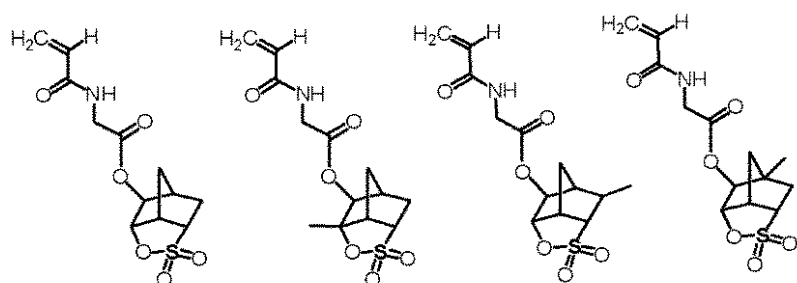


20



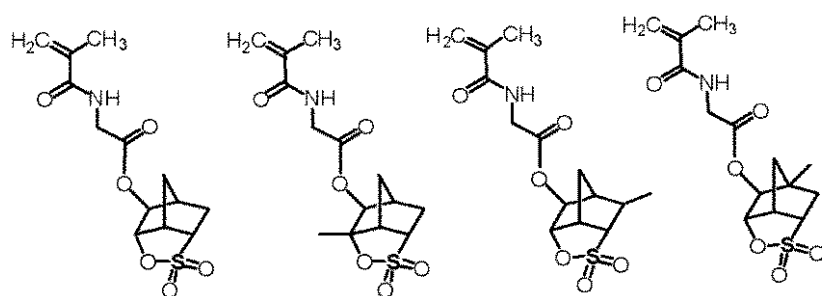
30

【 0 1 5 2 】

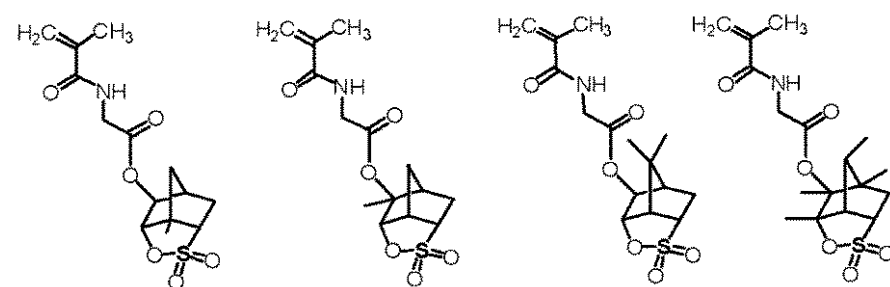


10

【 0 1 5 3 】

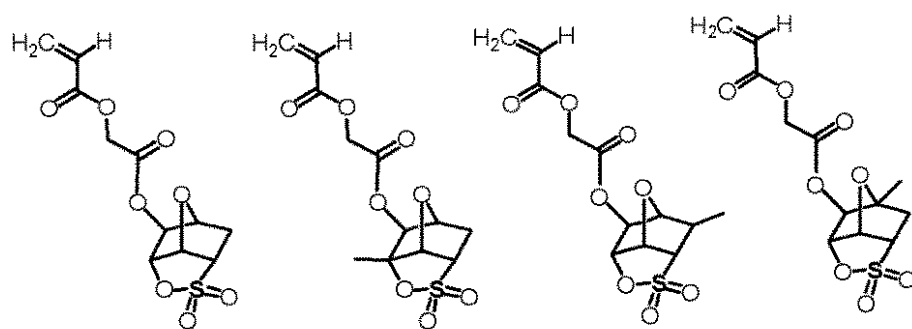


20

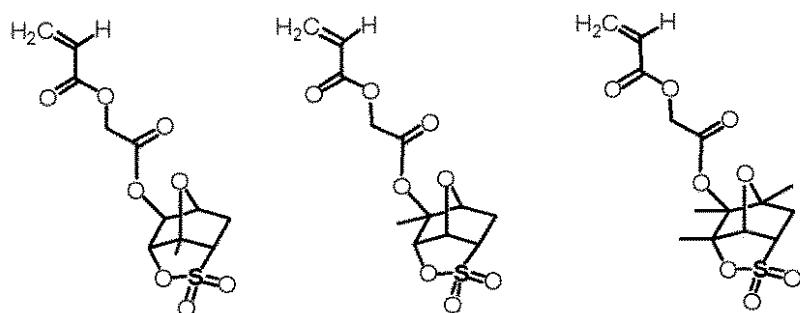


30

【 0 1 5 4 】

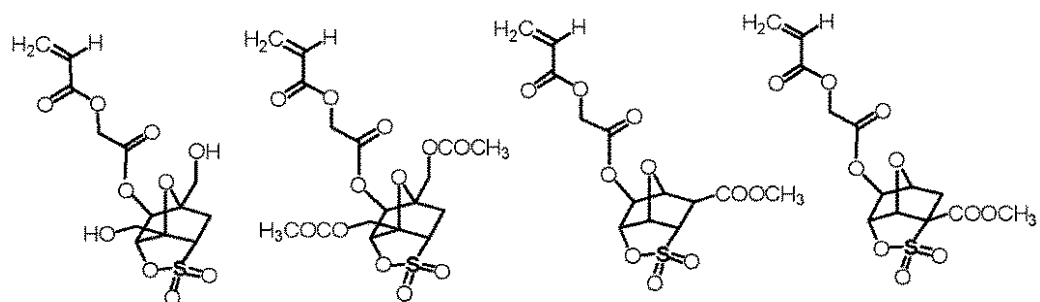


10

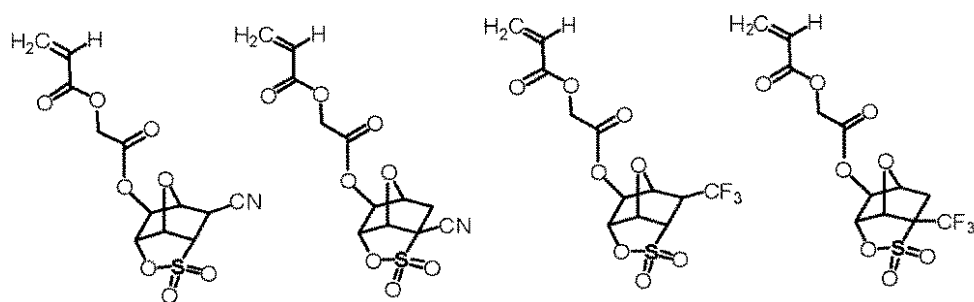


【 0 1 5 5 】

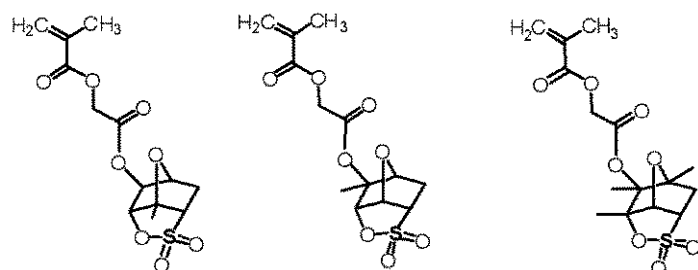
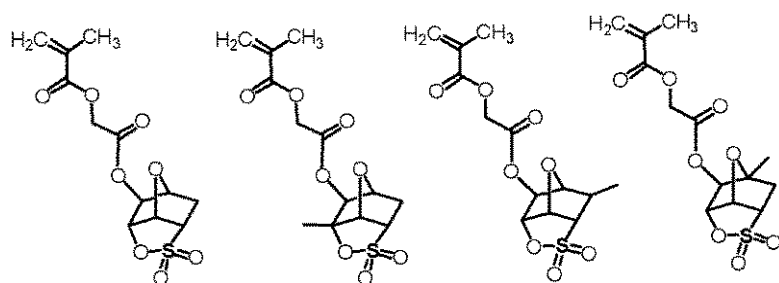
20



30

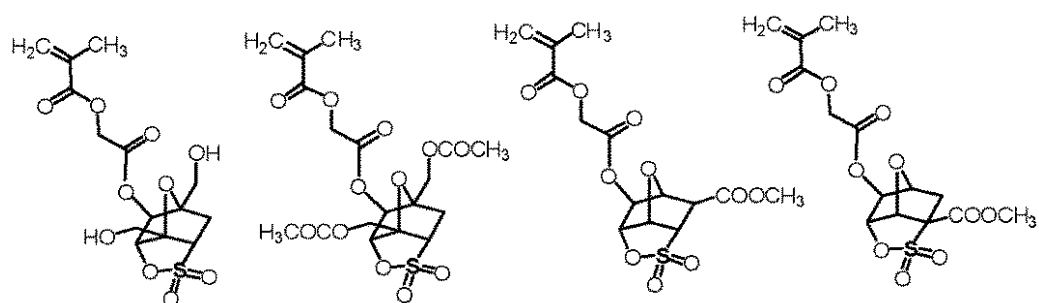


【 0 1 5 6 】

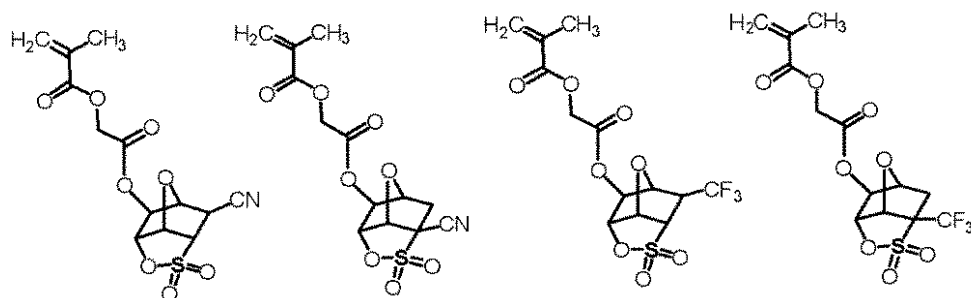


10

【 0 1 5 7 】

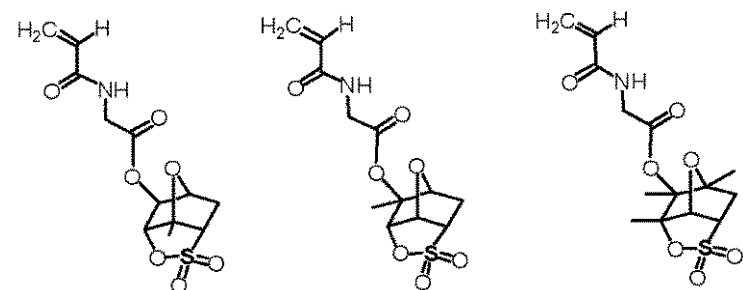
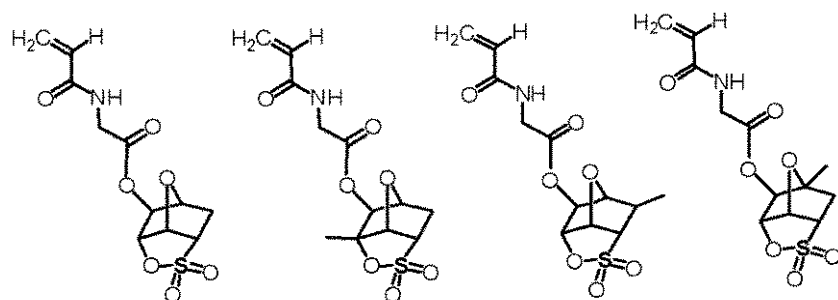


20



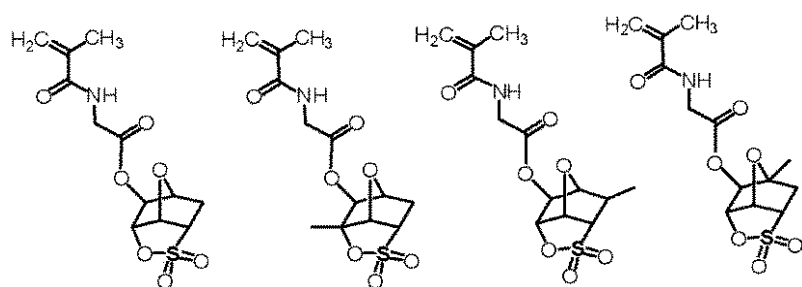
30

【 0 1 5 8 】

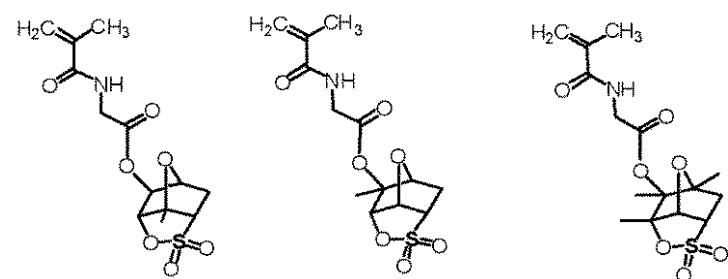


10

【 0 1 5 9 】

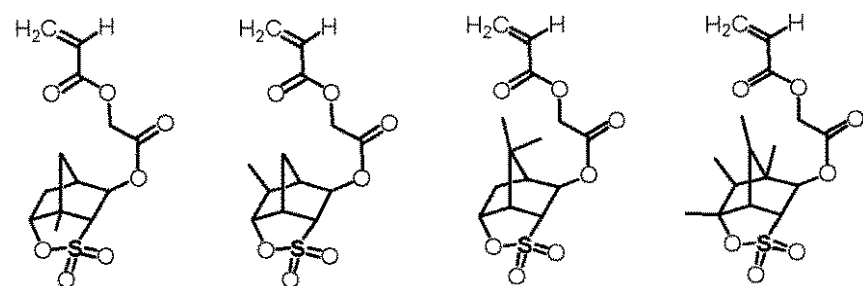
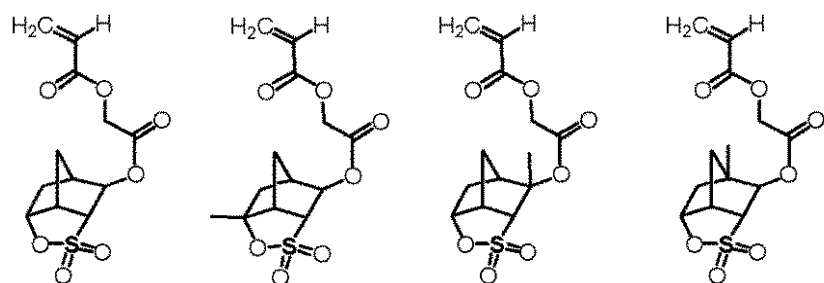


20



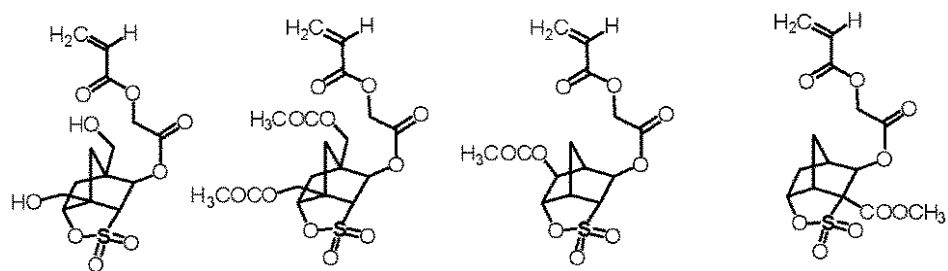
30

【 0 1 6 0 】

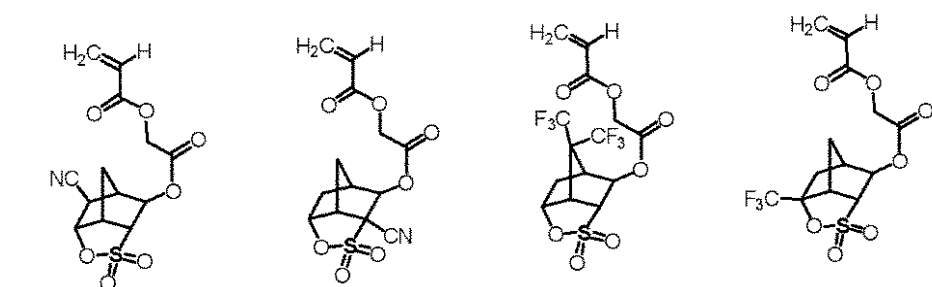


10

【 0 1 6 1 】

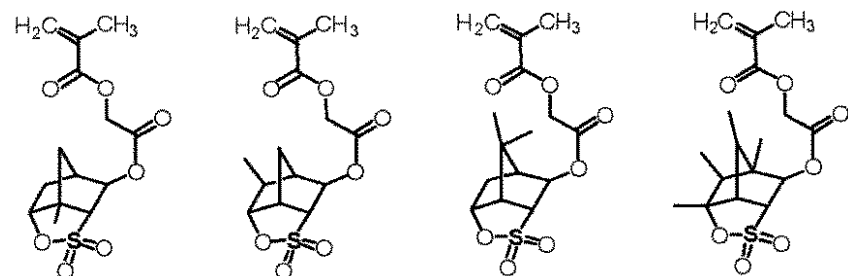
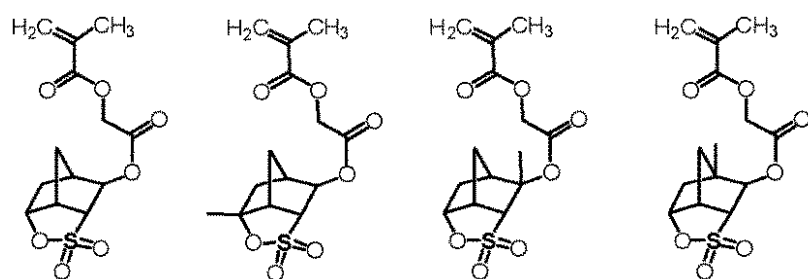


20



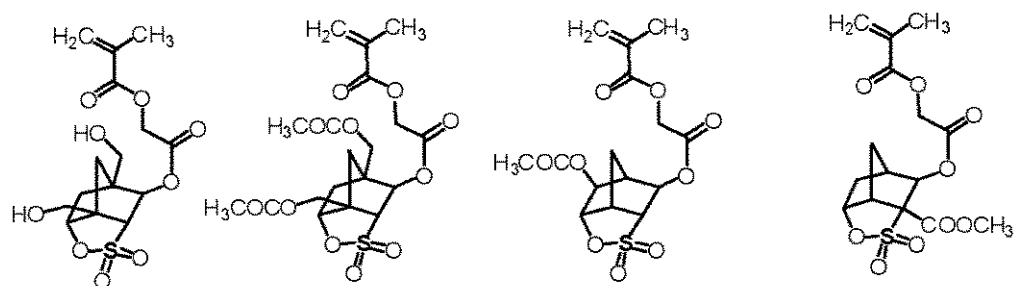
30

【 0 1 6 2 】

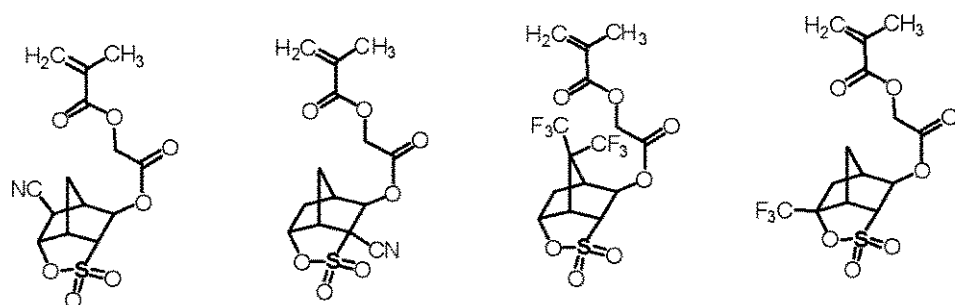


10

【 0 1 6 3 】

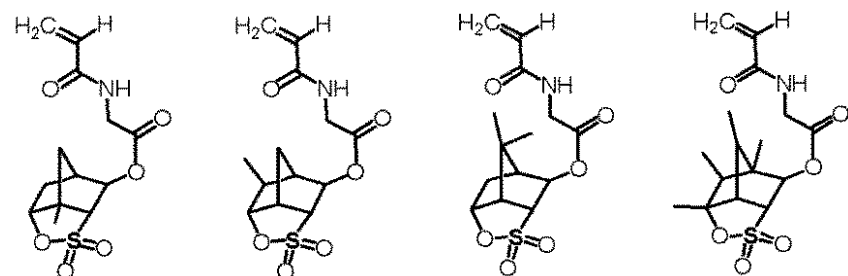
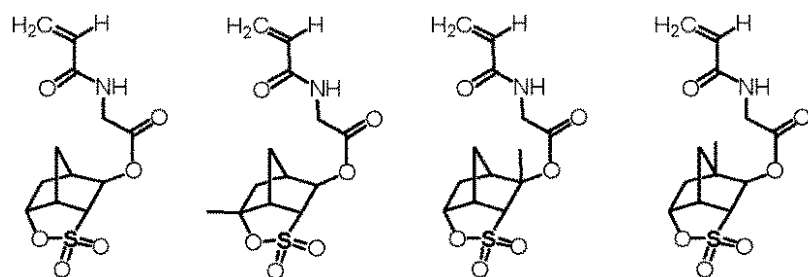


20



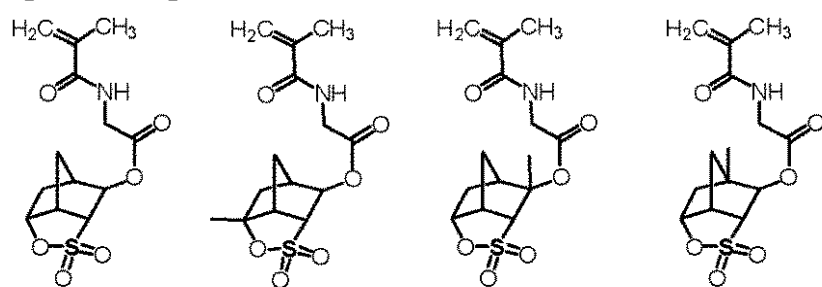
30

【 0 1 6 4 】

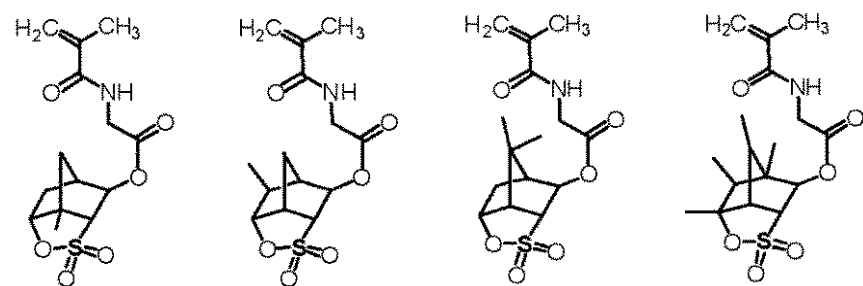


10

【 0 1 6 5 】

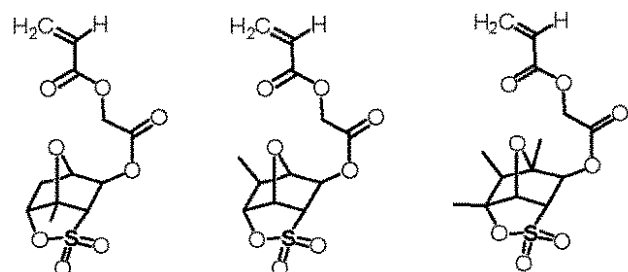
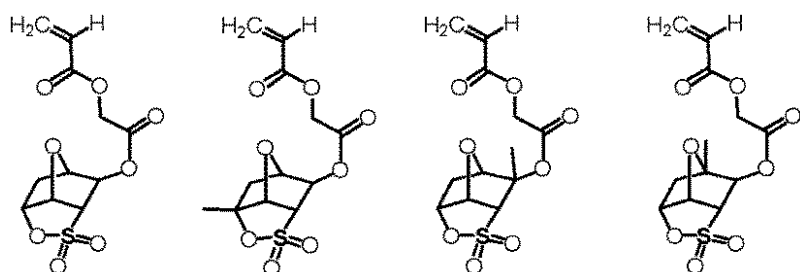


20



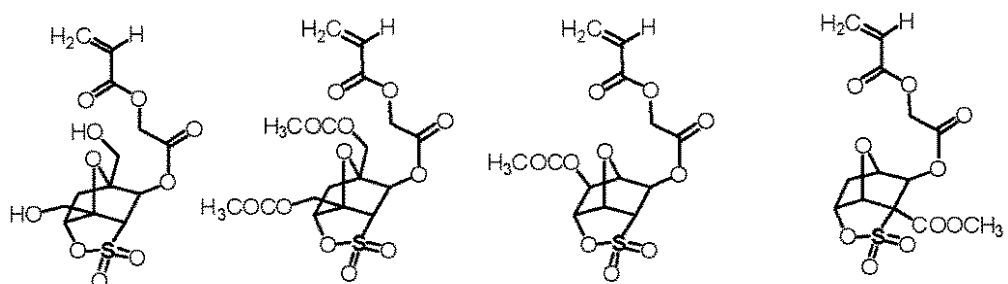
30

【 0 1 6 6 】

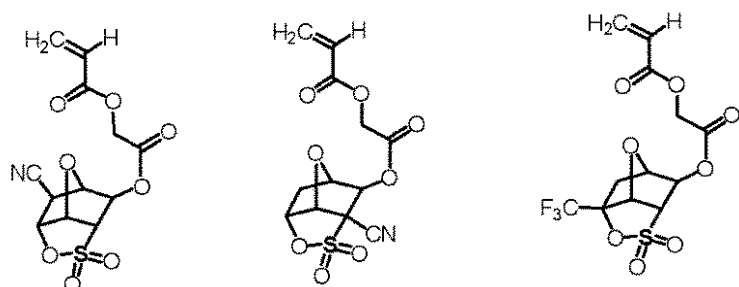


10

【 0 1 6 7 】

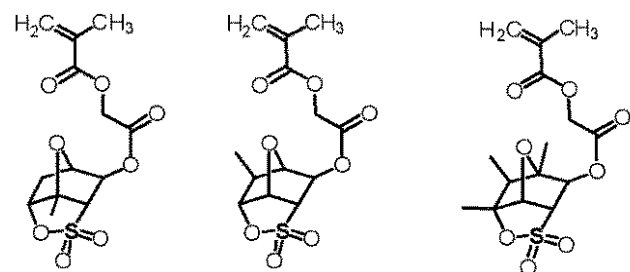
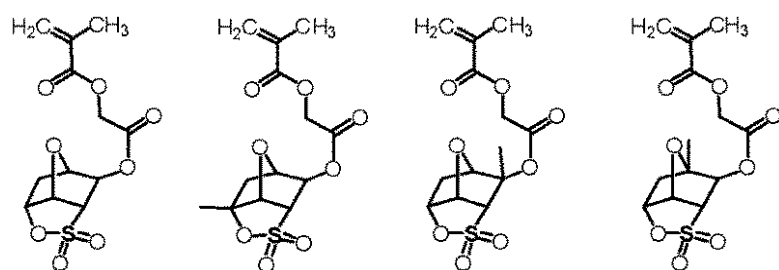


20



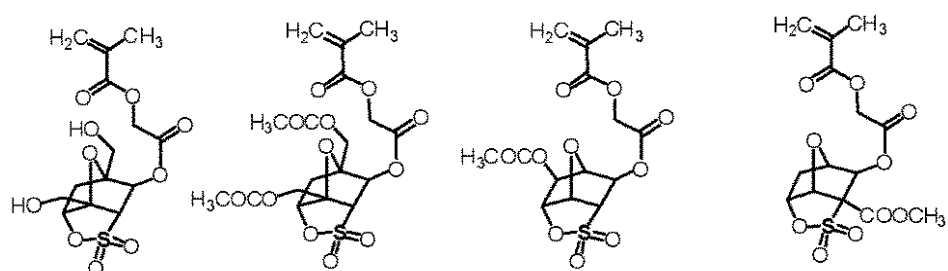
30

【 0 1 6 8 】

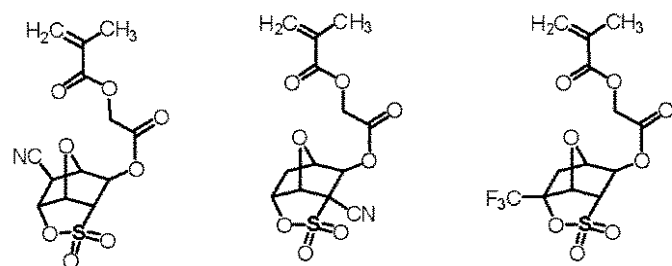


10

【 0 1 6 9 】

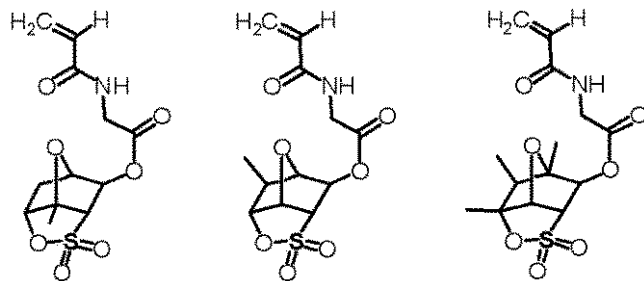
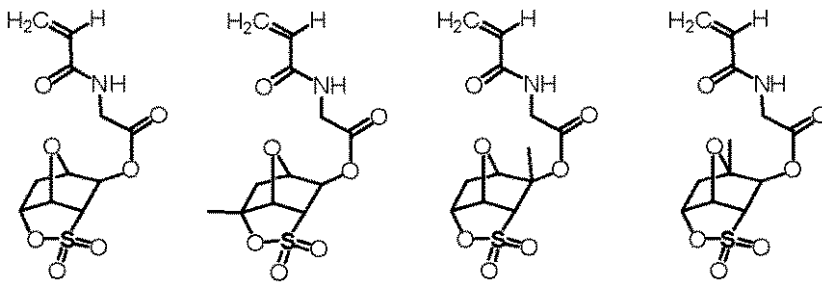


20



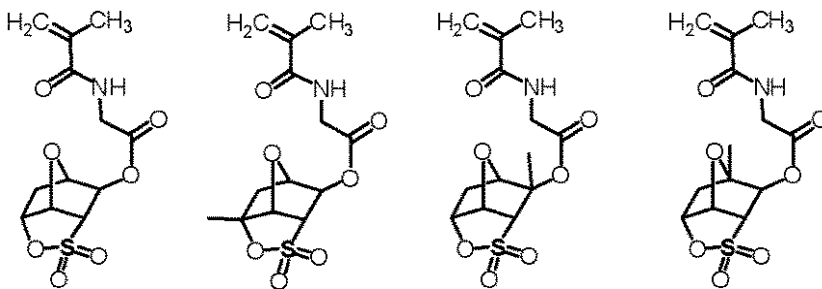
30

【 0 1 7 0 】

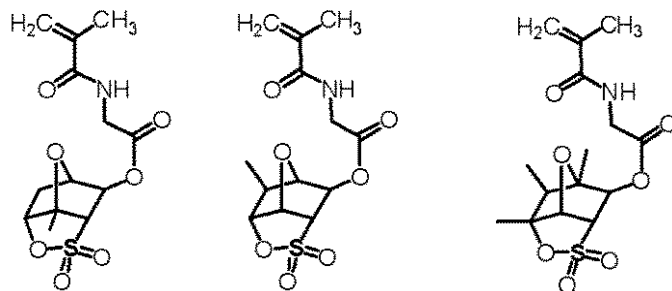


10

【0171】



20



30

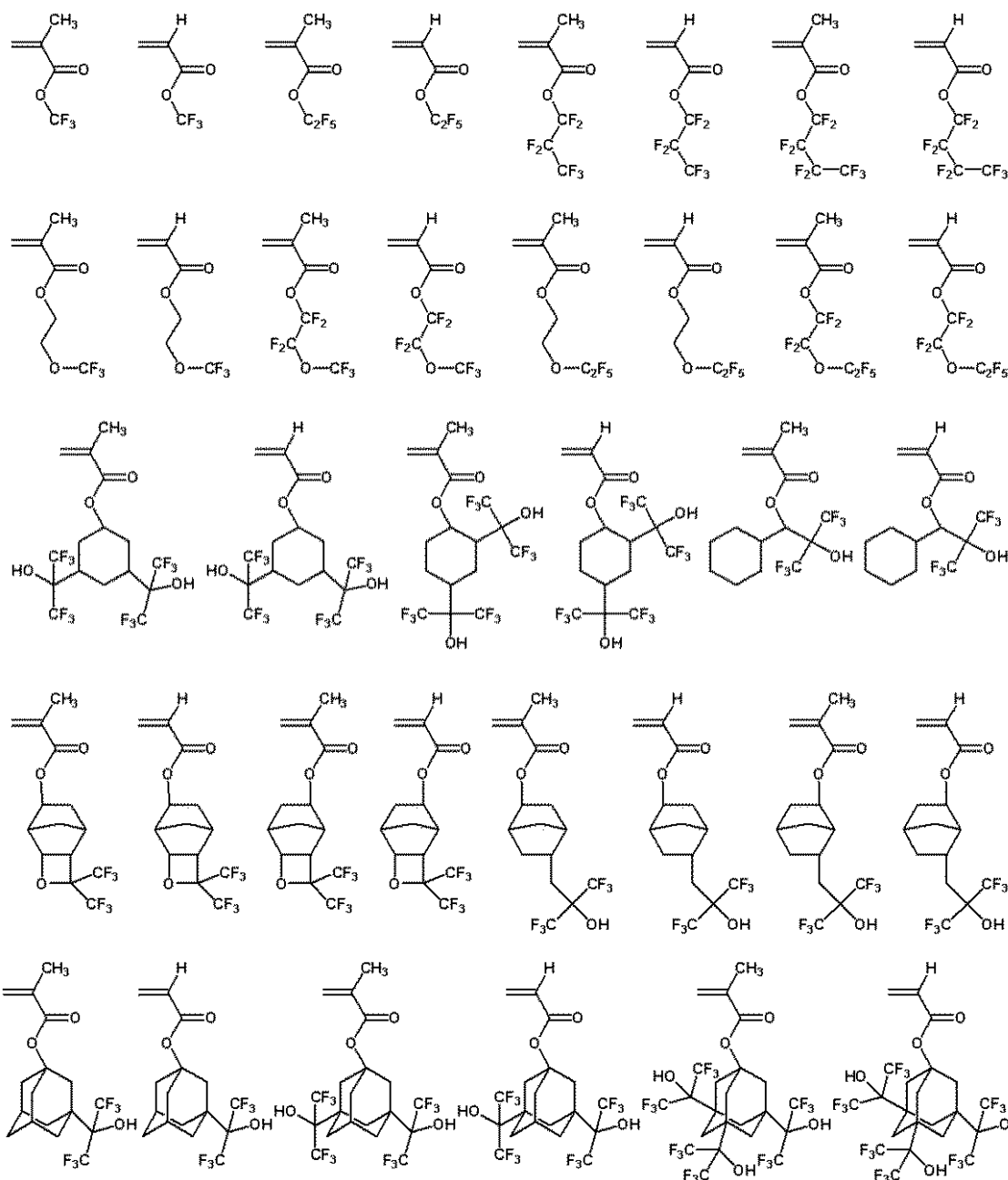
【0172】

樹脂（A）が、式（a4-4）で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー（a4）に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、2～40モル％の範囲が好ましく、3～35モル％の範囲がより好ましく、5～30モル％の範囲がさらに好ましい。

40

【0173】

酸安定モノマー（a4）として、例えば、以下に示すようなフッ素原子を有するモノマー〔以下、「モノマー（a4-5）」という場合がある。〕も挙げられる。



10

20

30

【0174】

モノマー（a4-5）の中でも、単環式又は多環式の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸 5-（3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-〔トリフルオロメチル〕プロピル）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル、（メタ）アクリル酸 6-（3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-〔トリフルオロメチル〕プロピル）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル、（メタ）アクリル酸 4, 4-ビス（トリフルオロメチル）-3-オキサトリシクロ〔4. 2. 1. 0^{2, 5}〕ノニルが好ましい。

40

【0175】

樹脂（A）が、モノマー（a4-5）に由来する構造単位を有する場合、その合計含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、1～20モル％の範囲が好ましく、2～15モル％の範囲がより好ましく、3～10モル％の範囲がさらに好ましい。

【0176】

<特定の基を有するその他の酸安定モノマー>

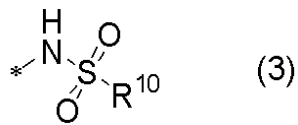
酸安定モノマーとしては、式（3）で表される基を有する酸安定モノマー〔以下「モノマー（a5）」という場合がある〕が挙げられる。

【0177】

50

<モノマー (a5)>

モノマー (a5) は、式 (3) で表される基を有する。



[式 (3) 中、 R^{10} は、炭素数 1～6 のフッ化アルキル基を表す。]

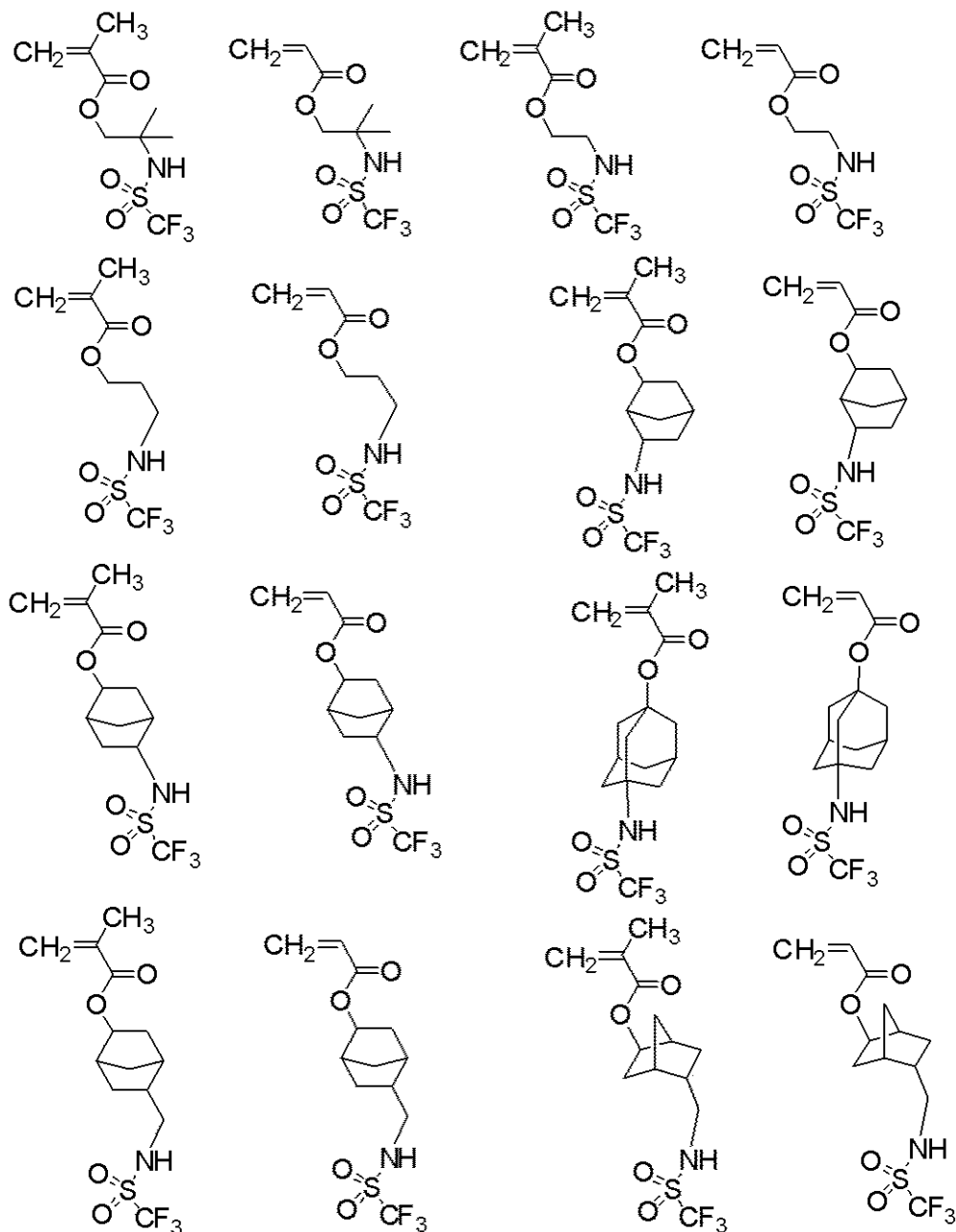
【0178】

式 (3) においては、フッ化アルキル基は、その炭素数が 1～4 であると好ましく、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基及びペルフルオロプロピル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

10

【0179】

式 (3) で表される基を有するモノマー (a5) としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

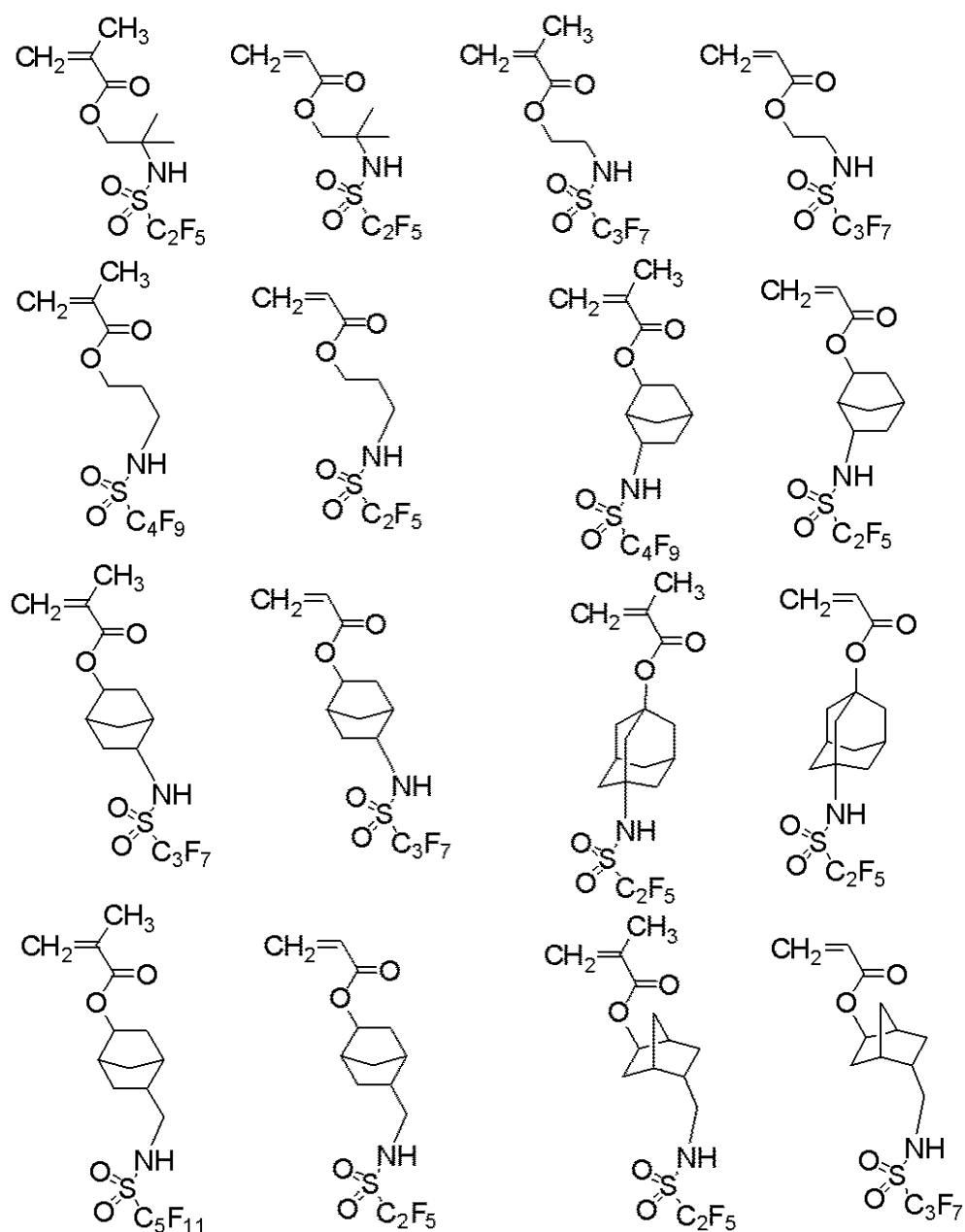


20

30

40

【0180】

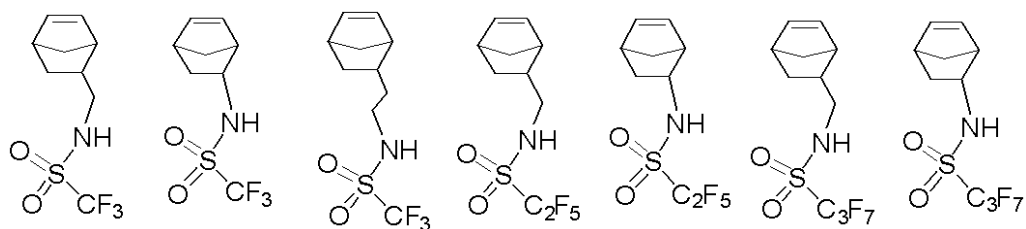


10

20

30

【0181】



40

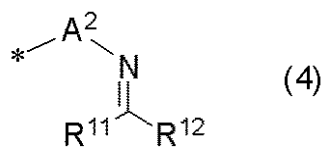
【0182】

樹脂 (A) が、モノマー (a 5) に由来する構造単位に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂 (A) の全構造単位 (100 モル%) に対して、5～90 モル%の範囲が好ましく、10～80 モル%の範囲がより好ましく、20～70 モル%の範囲がさらに好ましい。

【0183】

<モノマー (a 6)>

酸安定モノマーとしては、さらに、式 (4) で表される基を有するモノマー (以下「モノマー (a 6)」という場合がある) が挙げられる。



〔式(4)中、

R^{11} は置換基を有してもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表す。

R^{12} は、シアノ基又は置換基を有してもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく、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。

A^2 は、単結合、 $*-(CH_2)_m-SO_2-O-$ 又は $*-(CH_2)_m-CO-O-$ を表し、該 $[-(CH_2)_m-]$ に含まれるメチレン基は、オキシ基、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、該 $[-(CH_2)_m-]$ に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。ここで、各*は式(4)中の*に対応し、モノマー(a6)の他の部分との結合手を表す。

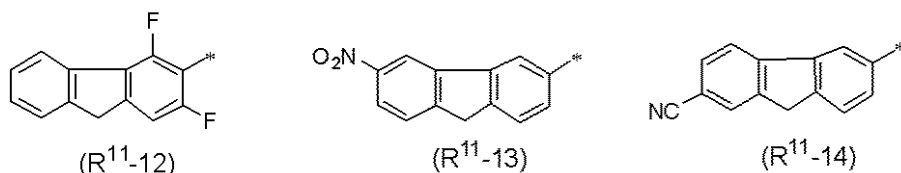
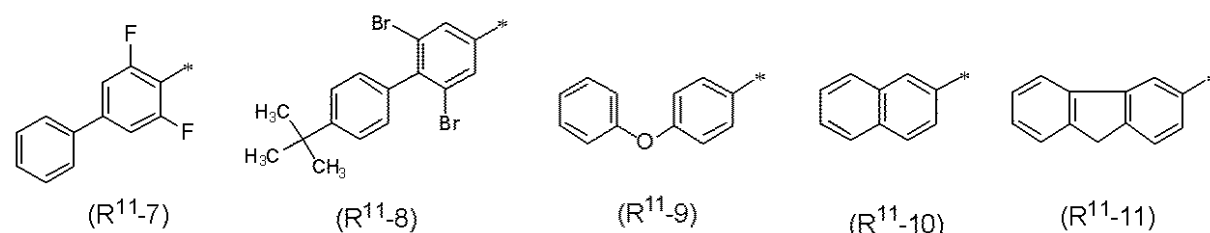
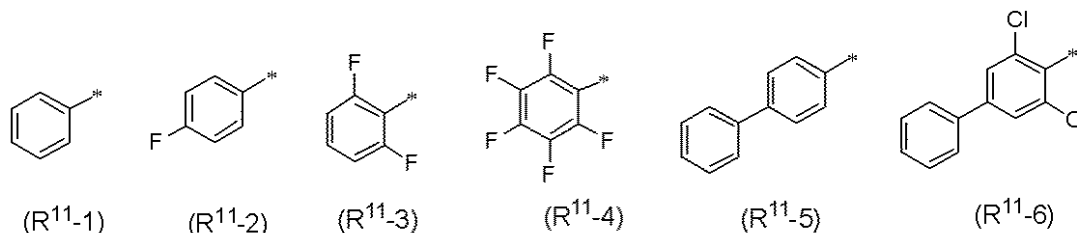
m は、1～12の整数を表す。]

【0184】

芳香族炭化水素基の置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、フェニルオキシ基及びtert-ブチルフェニル基などが好ましい。

【0185】

式(4)においては、 R^{11} としては、以下の基が好ましい。なお、*は炭素原子との結合手である。



【0186】

アルキル基としては、好ましくはイソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基及びエチルヘキシル基である。

【0187】

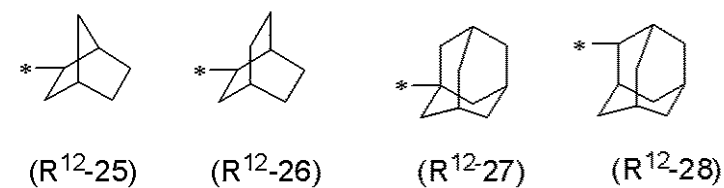
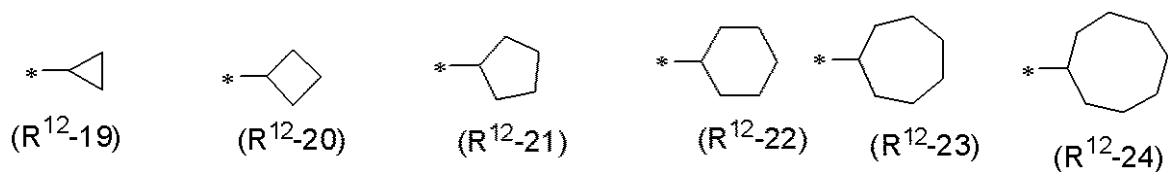
脂環式炭化水素基としては、以下に表される基が好ましい。

10

20

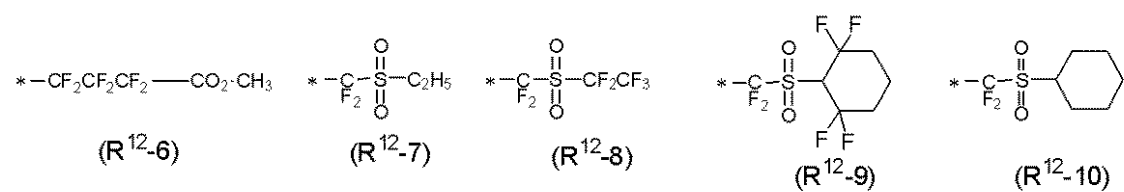
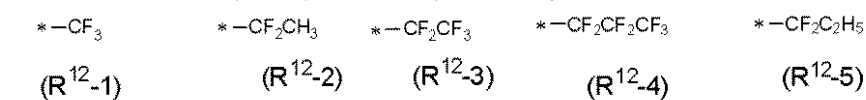
30

40

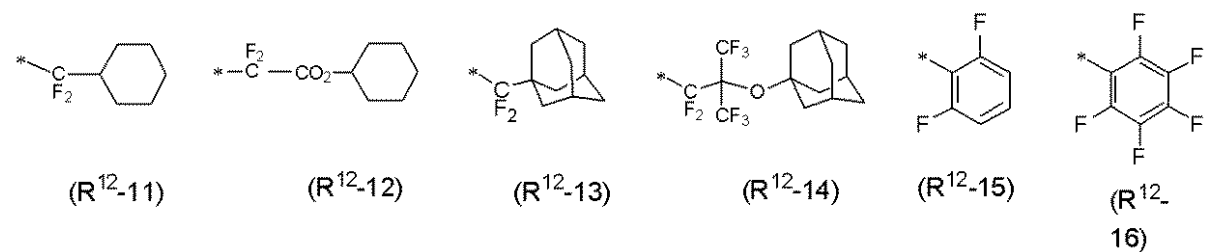


10

【0188】

R¹²としては、以下の基が好ましい。

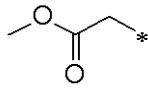
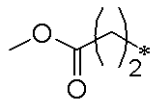
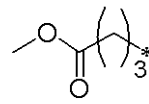
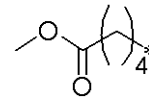
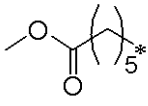
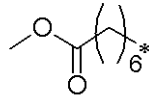
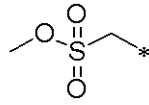
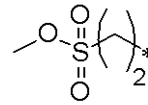
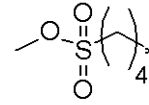
20



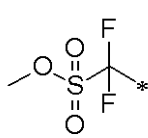
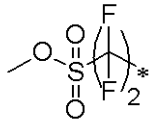
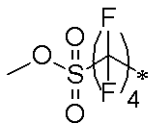
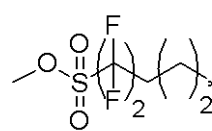
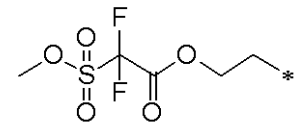
【0189】

A²としては、以下の基が好ましい。

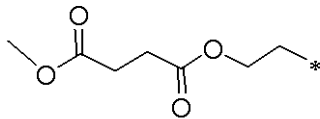
30

(A²-1)(A²-2)(A²-3)(A²-4)(A²-5)(A²-6)(A²-7)(A²-8)(A²-9)(A²-10)

10

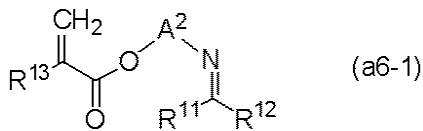
(A²-11)(A²-12)(A²-13)(A²-14)(A²-15)

20

(A²-16)

【0190】

式(3)で表される基を含むモノマー(a6)としては、例えば、式(a6-1)で表されるモノマーが挙げられる。



30

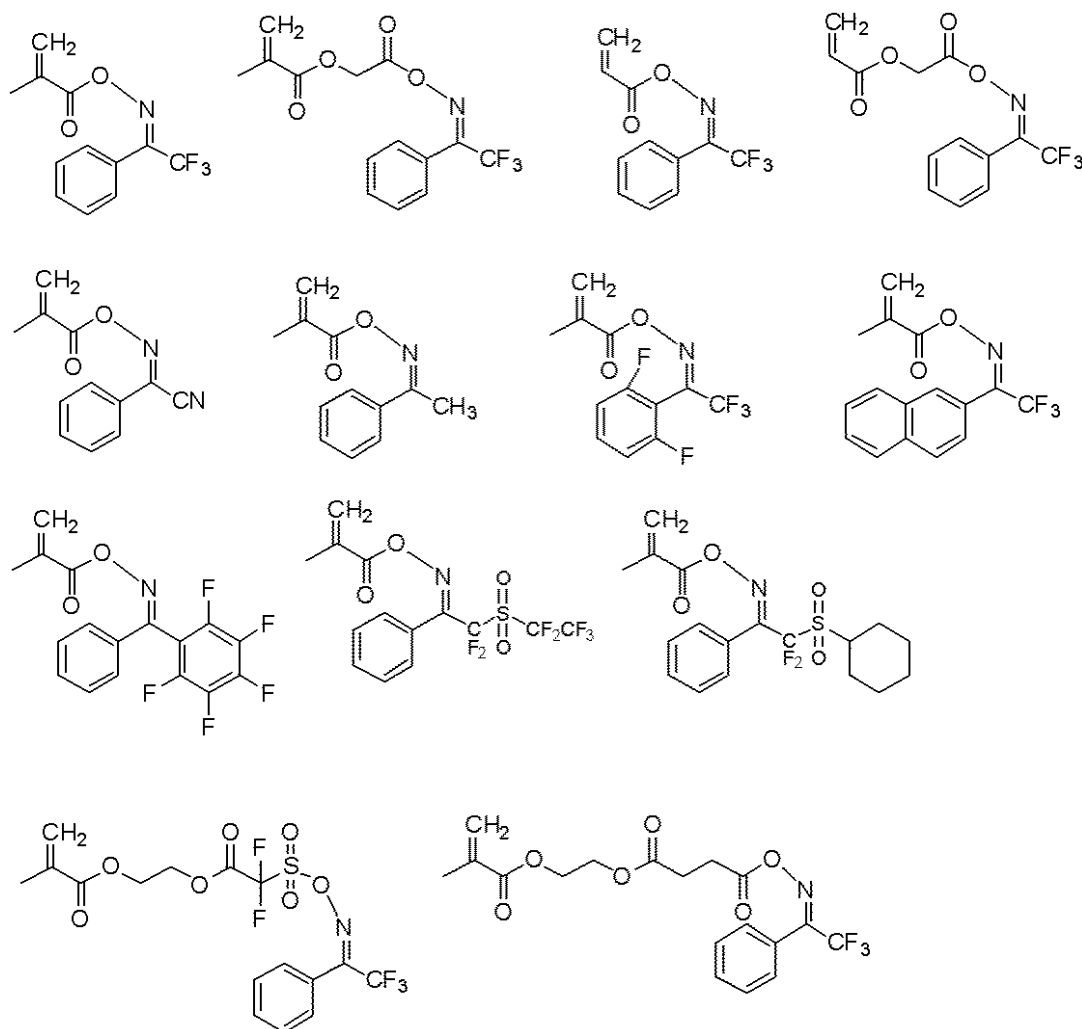
[式(a6-1)中、

R¹³は、水素原子又はメチル基を表す。

R¹¹、R¹²及びA²は、上記と同じ意味を表す。]

【0191】

式(a6-1)で表されるモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。
で表される化合物が挙げられる。



10

20

【0192】

樹脂（A）が、モノマー（a6）に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、5～90モル％の範囲が好ましく、10～80モル％の範囲がより好ましく、20～70モル％の範囲がさらに好ましい。

30

【0193】

好ましい樹脂（A）は、モノマー（a1）と、酸安定モノマー（a2）及び／又は酸安定モノマー（a3）とを重合させて得られる共重合体である。この好ましい共重合体において、モノマー（a1）として、上述のモノマー（a1-1）及びモノマー（a1-2）の少なくとも1種を用いることが好ましく、モノマー（a1-1）を用いることがさらに好ましい。酸安定モノマー（a2）としては、酸安定モノマー（a2-1）が好ましく、酸安定モノマー（a3）としては、酸安定モノマー（a3-1）及び酸安定モノマー（a3-2）の少なくとも1種が好ましい。

【0194】

樹脂（A）は、モノマー（a1）と、必要に応じて、酸安定モノマー（a2）、酸安定モノマー（a3）及び酸安定モノマー（a4）からなる群より選ばれる酸安定モノマーとを用い、これらが上述のとおり樹脂（A）の全構造単位に対する好適な含有量になるようにして使用量を調節した後、公知の重合法（例えばラジカル重合法）により製造することができる。

40

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは2,500以上であり、より好ましくは3,000以上である。該重量平均分子量の上限は50,000以下が好ましく、30,000以下がさらに好ましい。なお、ここでの重量平均分子量は、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り、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

50

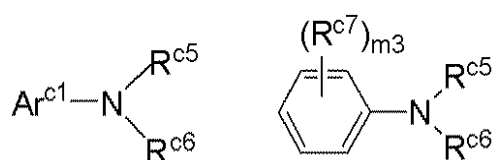
【0195】

＜塩基性化合物（以下、「塩基性化合物（C）」という場合がある）＞

本発明のレジスト組成物は、さらに、塩基性化合物（C）を含有していてもよい。「塩基性化合物」とは、酸を捕捉するという特性を有する化合物（以下、「クエンチャー」という場合がある）、特に、酸発生剤から発生する酸を捕捉するという特性を有する化合物を意味する。

【0196】

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を挙げることができる。アミンは、脂肪族アミンでも、芳香族アミンでもよい。脂肪族アミンは、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンのいずれでもよい。芳香族アミンは、アニリンのような芳香環にアミノ基が結合したものの、ピリジンのような複素芳香族アミンのいずれでもよい。好ましい塩基性化合物（C）として、以下の式（C2）で表される芳香族アミン、より好ましい塩基性化合物（C）として、以下の式（C2-1）で表されるアニリン類が挙げられる。



(C2)

(C2-1)

式（C2）及び式（C2-1）中、
Ar^{c1}は、芳香族炭化水素基を表す。

R^{c5}及びR^{c6}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

R^{c7}は、アルキル基、アルコキシ基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はニトロ基を表す。

これらアルキル基、アルコキシ基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基にある水素原子は、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、該アミノ基はさらに、炭素数1～4のアルキル基を有していてもよい。

m3は0～3の整数を表す。m3が2以上のとき、複数のR^{c7}は、互いに同一でも異なってもよい。

【0197】

式（C2）及び式（C2-1）において、

アルキル基及びアルコキシ基は、好ましくは、炭素数1～6である。

脂環式炭化水素基は、好ましくは、炭素数5～10であり、さらに好ましくは、炭素数5～10のシクロアルキル基である。

芳香族炭化水素基は、好ましくは、炭素数6～10である。

【0198】

式（C2）で表される芳香族アミンは、例えば、1-ナフチルアミン及び2-ナフチルアミン等が挙げられる。

式（C2-1）で表されるアニリン類は、例えば、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N-, N-ジメチルアニリン及びジフェニルアミン等が挙げられる。

【0199】

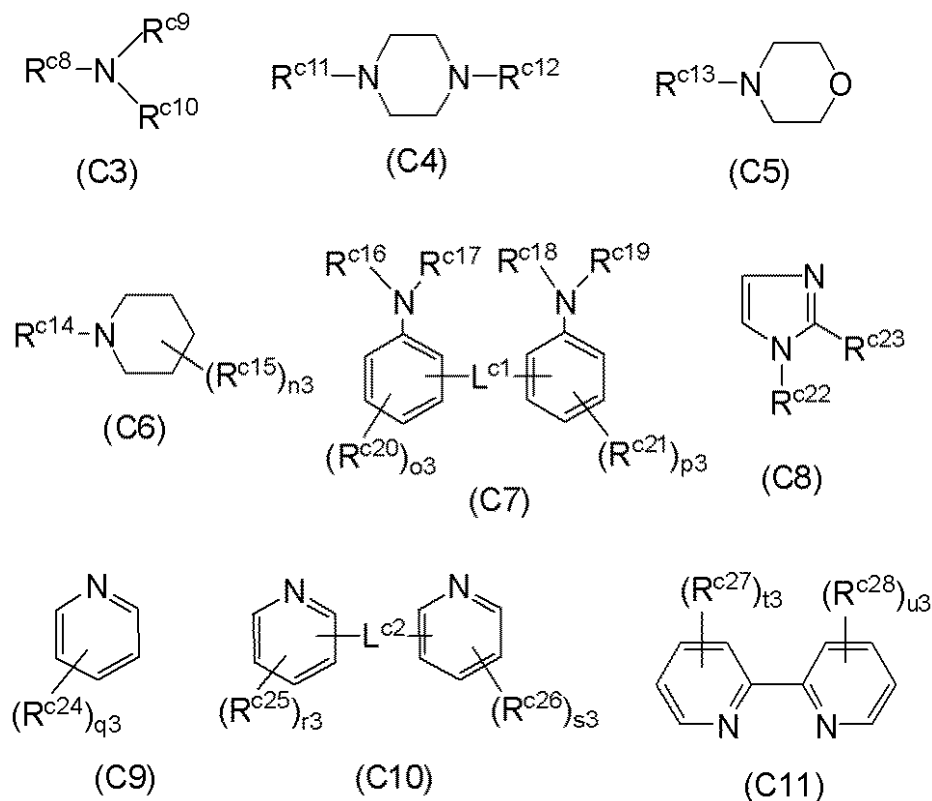
また、以下の式（C3）～式（C11）のいずれかで表される化合物（以下、式番号に応じて、「化合物（C3）」～「化合物（C11）」という場合がある）も用いることができる。

10

20

30

40



10

20

式 (C 3) ~ 式 (C 1 1) 中、

R^{c8} 、 R^{c20} 、 R^{c21} 、 $R^{c23} \sim R^{c28}$ は、互いに独立に、 R^{c7} で説明したいずれかの基を表す。

$R^{c9} \sim R^{c14}$ 、 $R^{c16} \sim R^{c19}$ 及び R^{c22} は、互いに同一でも異なってもよく、 R^{c5} 及び R^{c6} で説明したいずれかの基を表す。

$o3$ 、 $p3$ 、 $q3$ 、 $r3$ 、 $s3$ 、 $t3$ 及び $u3$ は、それぞれ独立に0~3の整数を表す。
 $o3$ 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く、 $p3$ が2以上であるとき、複数の R^{c21} は互いに同一でも異なってもよく、 $q3$ が2以上であるとき、複数の R^{c24} は互いに同一でも異なってもよく、 $r3$ が2以上であるとき、複数の R^{c25} は互いに同一でも異なってもよく、 $s3$ が2以上であるとき、複数の R^{c26} は互いに同一でも異なってもよく、 $t3$ が2以上であるとき、複数の R^{c27} は互いに同一でも異なってもよく、 $u3$ が2以上であるとき、複数の R^{c28} は互いに同一でも異なってもよい。

30

R^{c15} は、アルキル基（好ましくは、炭素数1~6のアルキル基である）、脂環式炭化水素基（好ましくは、炭素数3~6の脂環式炭化水素基である）又はアルカノイル基（好ましくは、炭素数2~6のアルカノイル基である）を表す。

$n3$ は0~8の整数を表す。 $n3$ が2以上のとき、複数の R^{c15} は、互いに同一でも異なってもよい。

L^{c1} 及び L^{c2} は、それぞれ独立に、アルカンジイル基（好ましくは、炭素数1~6のアルキレン基である）、カルボニル基、 $-C(=NH)-$ 、 $-C(=NR^{c3})-$ （但し、 R^{c3} は、炭素数1~4のアルキル基を表す）、チオキシ基、ジスルフィド結合（ $-S-S-$ ）又はこれらの組合せを表す。

40

【0200】

式 (C 3) ~ 式 (C 1 1) においては、アルキル基は、好ましくは、炭素数1~6である。脂環式炭化水素基は、好ましくは、炭素数3~6である。アルカノイル基は、好ましくは、炭素数2~6である。

アルカンジイル基は、好ましくは、炭素数1~6のアルキレン基である。

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、好ましくは炭素数2~6程度である。

50

【0201】

塩基性化合物（C3）としては、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4，4'-ジアミノ-1，2-ジフェニルエタン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジメチルジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジエチルジフェニルメタン等も用いることができる。

10

【0202】

化合物（C4）としては、例えば、ピペラジン等が挙げられる。

化合物（C5）としては、例えば、モルホリン等が挙げられる。

化合物（C6）としては、例えば、ペリジン及び特開平11-52575号公報に記載されているペ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。

20

化合物（C7）としては、例えば、2，2'-メチレンビスアニリン等が挙げられる。

化合物（C8）としては、例えば、イミダゾール及び4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

化合物（C9）としては、例えば、ピリジン、4-メチルピリジン等が挙げられる。

化合物（C10）としては、例えば、1，2-ジ（2-ピリジル）エタン、1，2-ジ（4-ピリジル）エタン、1，2-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'-ジピリジルアミン及び2，2'-ジピコリルアミン等が挙げられる。

30

化合物（C11）としては、例えば、ビピリジン等が挙げられる。

【0203】

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。

【0204】

本発明のレジスト組成物に用いる塩基性化合物（C）としては、これらの中でもジイソプロピルアニリン、テトラブ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が好ましく、2，6-ジイソプロピルアニリン、テトラブ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がより好ましい。

40

【0205】

<溶剤（以下、「溶剤（D）」という場合がある）>

本発明のレジスト組成物は、溶剤（D）を含むことが好ましい。溶剤（D）は、用いる塩（I）の種類及びその量、樹脂（A）の種類及びその量、酸発生剤（B）の種類及びその量、さらに後述するレジストパターンの製造方法に応じて、基板上にレジスト組成物を

50

塗布する際の塗布性を考慮して、適宜選択することができる。

【0206】

溶剤（D）としては、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等の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等の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等のエステル類；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等のケトン類； γ -ブチロラクトン等の環状エステル類を挙げることができる。溶剤（D）は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0207】

<その他の成分（以下、「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、塩（I）及び樹脂（A）並びに必要に応じて用いられる溶剤（D）、酸発生剤（B）及び塩基性化合物（C）以外のその他の成分（F）を含んでいてもよい。成分（F）としては、本技術分野で公知の添加剤、例えば、樹脂（A）以外的高分子化合物、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤及び染料等が挙げられる。

【0208】

<レジスト組成物の調製>

本発明のレジスト組成物は、通常、溶剤（D）の存在下で、塩（I）及び樹脂（A）を混合することにより調製することができる。さらに、上述のとおり必要に応じて酸発生剤（B）、塩基性化合物（C）及び／又は成分（F）を混合してもよい。塩基性化合物（C）を混合することが好ましい。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、用いる塩（I）等の種類や塩（I）等の溶剤（D）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、攪拌混合等を用いることができる。

本発明のレジスト組成物を調製する際に用いる各成分の使用量を選択することにより、本発明のレジスト組成物中の各成分の含有量を調節することができる。

【0209】

溶剤（D）の含有量は、レジスト組成物総質量に対して90質量%以上が好ましく、より好ましくは92質量%以上であり、さらに好ましくは94質量%以上であり、99.9質量%以下が好ましく、より好ましくは99質量%以下である。このような含有量で溶剤（D）を含むレジスト組成物は、レジストパターンの製造方法において、厚み30～300nm程度の組成物層を形成しやすい。

【0210】

レジスト組成物に対する樹脂（A）の含有量は、レジスト組成物の固形分の総質量に対して、80質量%以上99質量%以下であることが好ましい。

なお本明細書において「組成物の固形分」とは、後述する溶剤（D）を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。例えば、溶剤（D）の含有量が90質量%である本発明のレジスト組成物において、レジスト組成物の固形分は10質量%に相当する。組成物の固形分及びこれに対する各成分の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

【0211】

レジスト組成物に対する塩（I）の含有量は、レジスト組成物に含まれる樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以上であり、より好ましくは3質量部以上である。また、好ましくは30質量部以下であり、より好ましくは25質量部以下である。

【0212】

レジスト組成物に酸発生剤（B）を用いる場合、その含有量は、レジスト組成物に含まれる樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以上であり、より好ましくは3質量部以上であり、好ましくは30質量部以下であり、より好ましくは25質量部以下

である。

【0213】

レジスト組成物に塩基性化合物（C）を用いる場合、その含有量は、レジスト組成物の固形分の総質量に対して、好ましくは0.01～1質量%である。なお、塩基性化合物（C）の含有量は、塩（I）及び酸発生剤（B）の合計含有量よりも低いことが好ましい。

【0214】

なお、成分（F）を本レジスト組成物に用いる場合には、成分（F）の種類に応じて、適切な含有量を調節可能である。

このように各成分を好ましい含有量で混合した後は、孔径0.01～0.2μm程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

【0215】

＜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）組成物層に露光機を用いて露光する工程、
- （4）露光後の組成物層を加熱する工程及び
- （5）加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

【0216】

工程（1）におけるレジスト組成物の基板上への塗布は、スピンコーター等、半導体の微細加工のレジスト材料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。これにより基板上にレジスト組成物からなる塗布膜を形成することができる。塗布装置の条件（塗布条件）を種々調節することにより、塗布膜の膜厚を調整することができる。適切な予備実験等を行うことにより、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。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。レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄し、反射防止膜を形成するなどしてもよい。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。

【0217】

工程（2）においては、基板上に塗布されたレジスト組成物、すなわち塗布膜を乾燥させて、溶剤（D）を除去する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いた加熱手段（いわゆるプリバーク）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組み合わせ、塗布膜から溶剤を蒸発させることにより行われる。乾燥条件は、レジスト組成物に含まれる溶剤（D）の種類等に応じて選択でき、例えば、ホットプレートを用いる加熱手段では、該ホットプレートの表面温度を50～200℃程度の範囲にして行うことが好ましい。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、減圧機の内部圧力を1～1.0×10⁻⁵Pa程度にすればよい。これにより、基板上に組成物層を形成することができる。

【0218】

工程（3）は、組成物層を露光する工程である。好ましくは、露光機を用いて組成物層を露光する工程である。露光には、微細加工を実施しようとする所望のパターンが形成されたマスク（フォトマスク）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エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの等、種々のものを用いることができる。また、該露光機は液浸露光機であってもよい。また、露光機は、電子線、超紫外光（EUV）を照射するものであってもよい。本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。

マスクを介して露光することにより、組成物層には露光された部分（露光部）及び露光

10

20

30

40

50

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組成物層に含まれる塩（I）及び酸発生剤（B）が露光エネルギーを受けて酸を発生し、さらに発生した酸との作用により、樹脂（A）にある酸不安定基が脱保護反応により親水性基を生じるため、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。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。

【0219】

工程（4）において、露光後の組成物層に加熱処理（いわゆるポストエキスポージャーベーク）を行う。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等が好ましい。工程（4）において、ホットプレートを用いる加熱手段を行う場合、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℃程度がより好ましい。当該加熱処理により、上記脱保護反応が促進される。

10

【0220】

工程（5）は、加熱後の組成物層を現像する工程である。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。現像する工程で、加熱後の組成物層をアルカリ水溶液と接触させると、露光部の組成物層は該アルカリ水溶液に溶解して除去され、未露光部の組成物層は基板上に残るため、基板上にレジストパターンを製造することができる。

前記アルカリ水溶液としては、「アルカリ現像液」と称される本技術分野で公知のものをを用いることができる。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、（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。

20

【0221】

現像後、レジストパターンは、好ましくは超純水等でリンス処理を行うことが好ましい。さらに基板及びレジストパターン上に残存している水分を除去することが好ましい。

【0222】

<用途>

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、ArFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、電子線（EB）照射用のレジスト組成物又はEUV露光機用のレジスト組成物、さらに液浸露光用のレジスト組成物として好適である。

30

【実施例】

【0223】

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。

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）

40

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：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

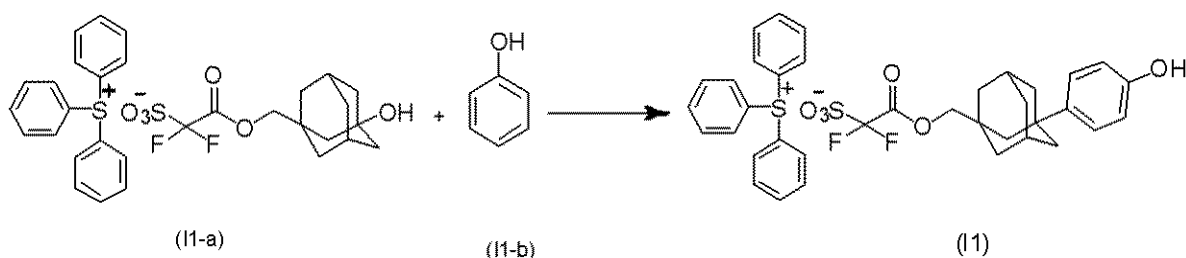
【0224】

化合物の構造は、質量分析（LCはAgilent製1100型、MASSはAgilent製LC/MSD型）を用い、分子ピークを測定することで確認した。以下の実施例ではこの分子ピークの値を「MASS」で示す。

50

【0225】

実施例1：式(I1)で表される塩の合成



式(I1-a)で表される塩19.92部、式(I1-b)で表される化合物15.5部及びモノクロロベンゼン100部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。その後、トリフルオロ酢酸1.49部を添加し、125℃で、3時間還流した。得られた反応物を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム215.10部及びイオン交換水71.70部を加え、23℃で30分間攪拌した。その後、静置し、分液し、有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水71.70部を仕込み23℃で30分間攪拌した。分液することにより有機層を回収した。この水洗の操作をさらに4回行った。得られた有機層に活性炭1.00部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、活性炭1.00部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル50部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル162.35部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた濃縮物に、アセトニトリル40部を添加して溶解し、濃縮し、tert-ブチルメチルエーテル81.60部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた濃縮物に、アセトニトリル40部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル76.95部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた濃縮物に、アセトニトリル30部を添加して溶解し、濃縮し、tert-ブチルメチルエーテル59.10部を加えて攪拌し、ろ過することにより、式(I1)で表される塩11.23部を得た。

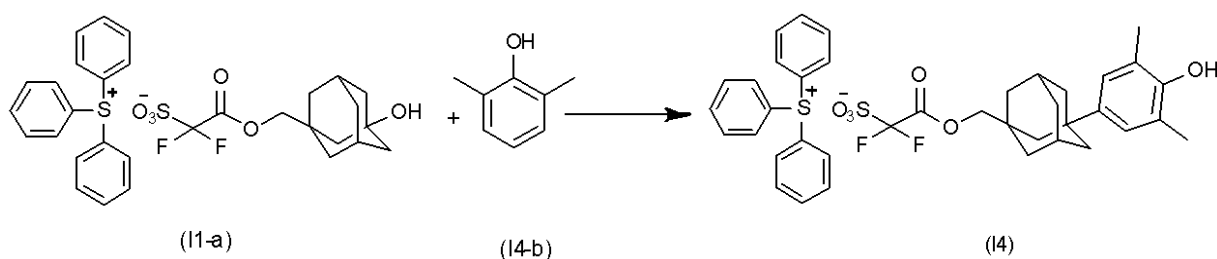
【0226】

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 415.1

【0227】

実施例2：式(I4)で表される塩の合成



式(I1-a)で表される塩19.92部、式(I4-b)で表される化合物6.06部及びモノクロロベンゼン100部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。その後、トリフルオロ酢酸1.49部を添加し、125℃で、2時間還流した。得られた反応物を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム200部及びイオン交換水75部を加え、23℃で30分間攪拌した。その後、静置し、分液し、有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水75部を仕込み23℃で30分間攪拌した。分液することにより有機層を回収した。この水洗の操作をさらに6回行った。得られた有機層に活性炭2.45部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル50部を添加して溶解し、濃縮し、tert-ブチルメチルエーテル130部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた濃縮物に、アセトニトリル50部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル130部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた濃縮物に、アセトニトリル40部を添加して溶解し、濃縮し、tert-ブチルメチルエー

ル 80 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 30 部を添加して溶解し、濃縮し、tert-ブチルメチルエーテル 80 部を加えて攪拌し、ろ過することにより、式 (I 4) で表される塩 15.26 部を得た。

【0228】

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

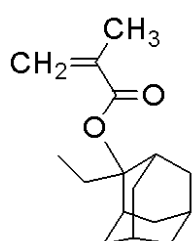
MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 443.1

【0229】

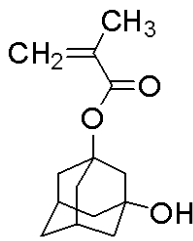
合成例 (樹脂 (A) の合成)

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。

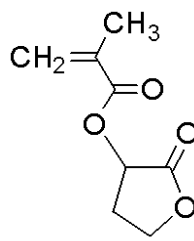
以下、これらのモノマーをそれぞれ「モノマー (a1-1-2)」「モノマー (a2-1-1)」「モノマー (a3-1-1)」という。



(a1-1-2)



(a2-1-1)



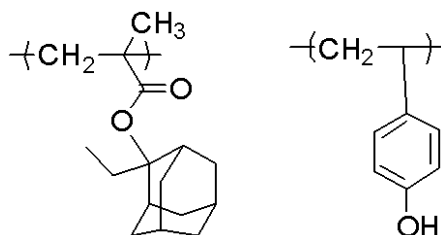
(a3-1-1)

【0230】

[樹脂 A1 の合成]

モノマー (a1-1-2) 39.7 g (0.16 モル) と p-アセトキシスチレン 103.8 g (0.64 モル) とをイソプロパノール 265 g に溶解して、溶液を窒素雰囲気下で 75℃ まで昇温した。この溶液に、ラジカル開始剤としてジメチル 2,2-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 11.05 g (0.048 モル) をイソプロパノール 22.11 g に溶解した液を滴下した。得られた反応液を 12 時間加熱還流した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで重合物を沈殿ろ過した。得られたモノマー (a1-1-2) と p-アセトキシスチレンとの共重合体は 250 g (メタノール含有) であった。

得られた共重合体 250 g と 4-ジメチルアミノピリジン 10.3 g (0.084 モル) とをメタノール 202 g に加えて 20 時間加熱還流し、冷却した。その後、反応液を氷酢酸 7.6 g (0.126 モル) で中和して、大量の水に注いで沈殿させた。析出した重合物をろ別し、アセトンに溶解させ、大量の水に注いで沈殿させる操作を 3 回繰り返して精製、ろ過した。得られたメタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと p-ヒドロキシスチレンの共重合体は 95.9 g であった。重量平均分子量は約 8.6×10^3 (GPC ポリスチレン換算) であり、共重合比は約 20:80 であった。この樹脂は、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂 A1 とする。

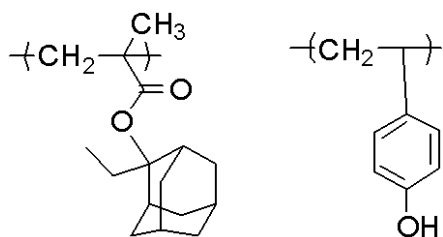


【0231】

[樹脂 A2 の合成]

モノマー (a1-1-2) 及び p-アセトキシスチレンの使用量を 59.6 g (0.24 モル) 及び 90.8 g (0.56 モル) に変更したこと以外は、樹脂 A1 の合成と同様の操作を行って、モノマー (a1-1-2) と p-ヒドロキシスチレンとの共重合体 102.8 g を得た。重量平均分子量は約 8.2×10^3 (GPC ポリスチレン換算) であり

、共重合比は約 30 : 70 であった。この樹脂は、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 とする。



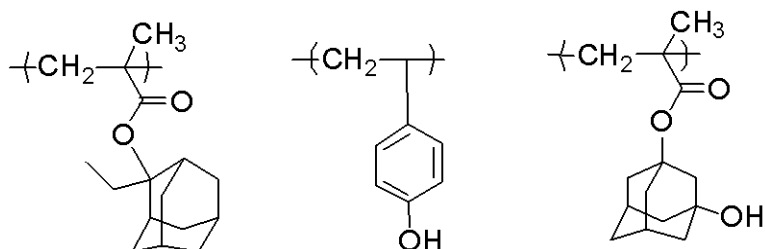
【0232】

10

〔樹脂 A 3 の合成〕

モノマー (a1-1-2) 11.18 部、p-アセトキシスチレン 14.60 部、モノマー (a2-1-1) 3.55 部に 1,4-ジオキサン 29.32 部を加えて溶液とし、87℃まで昇温した。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 2.96 部を添加し、87℃で6時間保温した。冷却後反応液をメタノール 304.97 部とイオン交換水 76.24 部の混合液に注いで重合物を沈殿ろ過した。得られたろ過物及び 4-ジメチルアミノピリジン 2.93 部を、得られたろ過物と同量のメタノールに加えて 15 時間加熱還流した。冷却後、得られた反応液に氷酢酸 2.09 部を加え中和し、大量の水に注いで沈殿させた。析出した重合物をろ別し、アセトンに溶解させ、大量の水に注いで沈殿させる操作を 3 回繰り返して精製し、重量平均分子量が約 3.5×10^3 の共重合体 27.82 部を得た。この共重合体は、モノマー (a1-1-2)、p-ヒドロキシスチレン及びモノマー (a2-1-1) に各々由来する、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 3 とする。

20



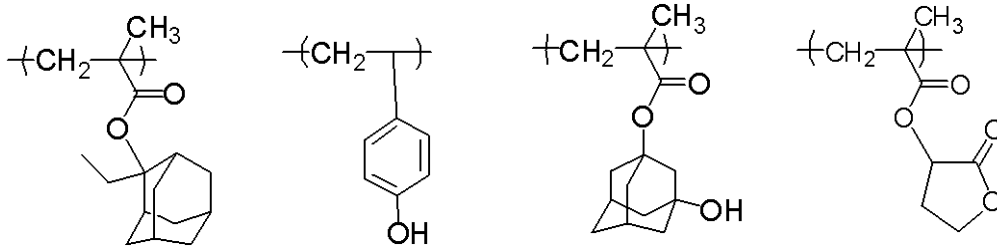
30

【0233】

〔樹脂 A 4 の合成〕

モノマー (a1-1-2) 11.18 部、p-アセトキシスチレン 14.60 部、モノマー (a2-1-1) 1.77 部、モノマー (a3-1-1) 1.28 部に 1,4-ジオキサン 28.83 部を加えて溶液とし、87℃まで昇温した。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 2.96 部を添加し、87℃で6時間保温した。冷却後反応液をメタノール 299.81 部とイオン交換水 74.95 部の混合液に注いで重合物を沈殿ろ過した。得られたろ過物及び 4-ジメチルアミノピリジン 2.88 部を、得られたろ過物と同量のメタノールに加えて 15 時間加熱還流した。冷却後、得られた反応液に氷酢酸 2.05 部を加え中和し、大量の水に注いで沈殿させた。析出した重合物をろ別し、アセトンに溶解させ、大量の水に注いで沈殿させる操作を 3 回繰り返して精製し、重量平均分子量が約 3.8×10^3 の共重合体 26.91 部を得た。この共重合体は、モノマー (a1-1-2)、p-ヒドロキシスチレン、モノマー (a2-1-1) 及びモノマー (a3-1-1) に各々由来する、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 4 とする。

40



【0234】

(レジスト組成物の調製)

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。 10

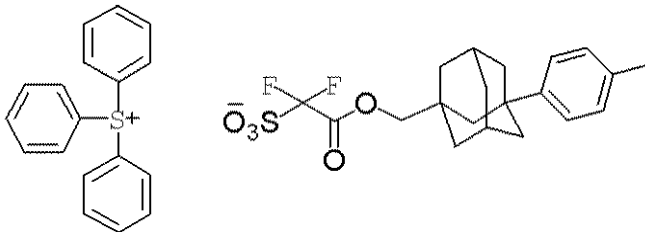
【0235】

<酸発生剤>

I-1：式(I1)で表される塩

I-4：式(I4)で表される塩

B1-11：特開2008-74843号公報の実施例に従って合成



20

<樹脂>

A1：樹脂A1

A2：樹脂A2

A3：樹脂A3

A4：樹脂A4

<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） 30

C2：テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（東京化成工業（株）製）

C3：テトラ-n-ブチルアンモニウムサリチラート（東京化成工業（株）製）

<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 400.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 100.0部

γ-ブチロラクトン 5.0部

【0236】

【表4】

	酸発生剤	樹脂	クエンチャー	PB/PEB
実施例3	I1=1.2部	A1/A2=6.75/6.75部	C1/C2=0.03/0.03部	110℃/110℃
実施例4	I1/B1-I1=1.0/0.2部	A1/A2=6.75/6.75部	C1/C2=0.03/0.03部	110℃/110℃
実施例5	I1/B1-I1=0.6/0.6部	A1/A2=6.75/6.75部	C1/C2=0.03/0.03部	110℃/110℃
実施例6	I4=1.2部	A1/A2=6.75/6.75部	C1/C2=0.03/0.03部	110℃/110℃
実施例7	I4=3.0部	A3=10部	C3=0.3部	120℃/120℃
実施例8	I4=3.0部	A4=10部	C3=0.3部	120℃/120℃
比較例1	B1-I1=1.2部	A1/A2=6.75/6.75部	C1/C2=0.03/0.03部	110℃/110℃

40

【0237】

(電子線用レジスト組成物としての評価)

シリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上にて、ヘキサメチルジシラザンを用い 50

て90℃で60秒処理し、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.06μmとなるようにスピンコートした。その後、ダイレクトホットプレート上にて、表4の「PB」欄に示す温度で60秒間プリベークした。レジスト膜を形成したそれぞれのウェハに、電子線描画機〔（株）日立製作所製の「HL-800D 50keV」を用い、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露光した。

露光後、ホットプレート上にて表4の「PEB」欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38重量%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。

シリコン基板上のもので現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表6に示した。

【0238】

ラインエッジラフネス評価（LER）：80nmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で露光したリソグラフィプロセス後のレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察した。側壁の凹凸の触れ幅が5nm以下であるものを○、5nmを超えるものを×とした。その結果を表5に示す。

【0239】

【表5】

	LER
実施例3	○ (4.43)
実施例4	○ (4.68)
実施例5	○ (4.88)
実施例6	○ (4.52)
実施例7	○ (4.21)
実施例8	○ (4.08)
比較例1	× (5.12)

【0240】

（EUV用レジスト組成物としての評価）

シリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上にて、ヘキサメチルジシラザンを用いて90℃で60秒処理した上で、表4のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.05μmとなるようにスピンコートした。

その後、ダイレクトホットプレート上にて、表4の「PB」欄に示す温度で60秒間プリベークした。レジスト膜を形成したウェハに、EUV露光機を用い、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露光した。

露光後、ホットプレート上にて表5の「PEB」欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38重量%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。

シリコン基板上のもので現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表7に示した。

【0241】

ラインエッジラフネス評価（LER）：50nmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で露光したリソグラフィプロセス後のレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察した。側壁の凹凸の触れ幅が5nm以下であるものを○、5nmを超えるものを×とした。その結果を表6に示す。

【0242】

10

20

30

40

【表 6】

	L E R
実施例 3	○ (4.12)
実施例 8	○ (4.01)

【産業上の利用可能性】

【0243】

本発明の塩を、酸発生剤として、レジスト組成物に用いることにより、電子線用及び E U V 用等のレジスト組成物として、優れたラインエッジラフネス (L E R) を有するレジストパターンを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 F 212/14	(2006.01)	C 0 9 K	3/00	K
H 0 1 L 21/027	(2006.01)	C 0 8 F	212/14	
		H 0 1 L	21/30	5 0 2 R

F ターム (参考) 2H125 AF17P AF38P AF70P AH17 AH29 AJ14Y AJ48Y AJ65Y AJ69Y AN38P
AN39P AN54P AN65P AN67P BA02P BA26P CA12 CB12 CB16 CC03
CC15
4H006 AA01 AA03 AB76 AB80 BN30
4J100 AB07P AL08Q AL08R AL08S BA03P BA03R BC09Q BC09R BC53S CA04
CA05 CA06 DA28 DA39 JA38