

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6022788号
(P6022788)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int. Cl.		F I			
G03F 7/004 (2006.01)		G03F 7/004		503A	
G03F 7/039 (2006.01)		G03F 7/039		601	
		G03F 7/004		501	

請求項の数 3 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2012-71500 (P2012-71500)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成24年3月27日(2012.3.27)	(74) 代理人	110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(65) 公開番号	特開2012-226327 (P2012-226327A)	(72) 発明者	市川 幸司 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
(43) 公開日	平成24年11月15日(2012.11.15)	(72) 発明者	安江 崇裕 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
審査請求日	平成27年2月12日(2015.2.12)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2011-85015 (P2011-85015)		
(32) 優先日	平成23年4月7日(2011.4.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

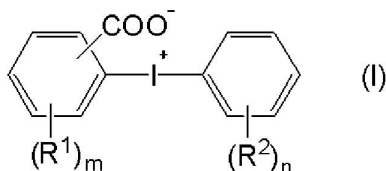
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂、

(B) 式(II)で表される酸発生剤、

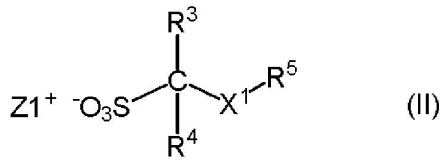
(D) 式(I)で表される化合物及び(E) 溶剤を含有するレジスト組成物。



[式(I)中、

R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~7のアシル基、炭素数2~7のアシルオキシ基、炭素数2~7のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。

m及びnは、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。]



[式 (I I) 中、

R^3 及び R^4 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。

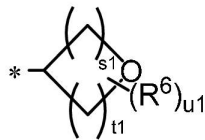
X^1 は、2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

R^5 は、3 員又は 4 員の環状エーテル構造を含む基を表す。

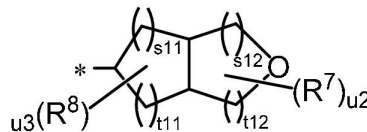
Z1^+ は、有機カチオンを表す。]

【請求項 2】

R^5 が、式 (I I A) で表される基又は式 (I I E) で表される基である請求項 1 記載のレジスト組成物。



(IIA)



(IIE)

[式 (I I A) 及び式 (I I E) 中、

s_1 は、1 を表す。 t_1 は、0 又は 1 を表す。

s_{11} は、1 ~ 4 の整数を表す。 t_{11} は、0 ~ 2 の整数を表す。

s_{12} は、0 を表す。 t_{12} は、0 又は 1 を表す。 $s_{12} + t_{12}$ は、0 又は 1 である。

R^6 は、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、 R^6 の 2 つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基及び環に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はニトロ基で置換されていてもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ で置き換わっていてもよい。

u_1 は、0 又は 2 の整数を表し、 u_1 が 2 以上である場合、複数の R^6 は同一又は相異なる。

u_2 及び u_3 は、それぞれ独立に、0 ~ 16 の整数を表し、

* は X^1 との結合手である。]

【請求項 3】

(1) 請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層を露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、樹脂と、酸発生剤と、2, 6 - ジイソプロピルアニリンからなるクエ

10

20

30

40

50

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】

【0003】

【特許文献1】特開2006-257078号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のレジスト組成物から製造されるレジストパターンは、パターン倒れが発生する場合があった。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

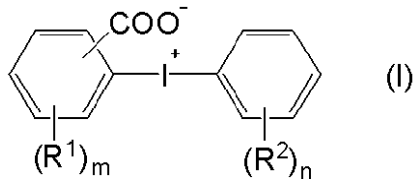
本発明は、以下の発明を含む。

[1] (A) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂、

(B) 式(I I)で表される酸発生剤、

(D) 式(I)で表される化合物及び

(E) 溶剤を含有するレジスト組成物。

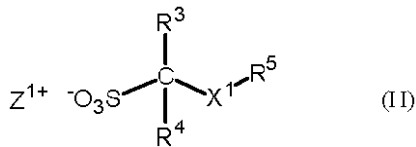


20

[式(I)中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。

m 及び n は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、 m が 2 以上の場合、複数の R^1 は同一又は相異なり、 n が 2 以上の場合、複数の R^2 は同一又は相異なる。]



30

[式(II)中、

R^3 及び R^4 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。

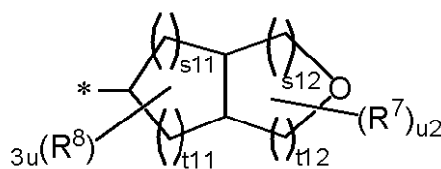
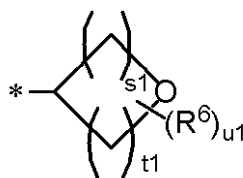
X^1 は、2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

R^5 は、3員又は4員の環状エーテル構造を含む基を表す。

40

Z^{1+} は、有機カチオンを表す。]

[2] R^5 が、式(I I A)で表される基又は式(I I E)で表される基である [1] 記載のレジスト組成物。



50

[式 (I I A) 及び式 (I I E) 中、

s_1 は、1 ~ 4 の整数を表す。 t_1 は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、 $s_1 + t_1$ は、1 ~ 4 である。

s_{11} は、1 ~ 4 の整数を表す。 t_{11} は、0 ~ 2 の整数を表す。

s_{12} は、0 ~ 4 の整数を表す。 t_{12} は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、 $s_{12} + t_{12}$ は、0 ~ 4 である。

R^6 は、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、 R^6 の 2 つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基及び環に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はニトロ基で置換されていてもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換わっていてもよい。

10

u_1 は、0 ~ 8 の整数を表し、 u_1 が 2 以上である場合、複数の R^6 は同一又は相異なる。

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン基、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 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基又は炭素数 2 ~ 7 のアシルアミノ基を表し、 R^7 及び R^8 の 2 つが互いに結合して単結合又は環を形成してもよい。

u_2 及び u_3 は、それぞれ独立に、0 ~ 16 の整数を表す。

* は X^1 との結合手である。]

[3] 1) [1] 又は [2] 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、 (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、 (3) 組成物層を露光する工程、 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び (5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

20

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明のレジスト組成物によれば、パターン倒れを抑えた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】

【 0 0 0 7 】

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

30

【 0 0 0 8 】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、

(A) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂 (以下「樹脂 (A) 」という場合がある)、

(B) 式 (I I) で表される酸発生剤、

40

(D) 式 (I) で表される化合物及び溶剤 (E) を含有する。

【 0 0 0 9 】

樹脂 (A)

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

従って、樹脂 (A) は、後述する酸に不安定な基を有するモノマー (以下「酸不安定モノマー (a 1) 」という場合がある。) の 1 種又は 2 種以上を重合することによって得ることができる。また、樹脂 (A) は、上述した性質を備える限り、後述する酸安定モノマ

50

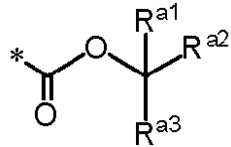
ーに由来する構造単位及びノ又は当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位等を含んでいてもよい。

【0010】

酸不安定モノマー(a1)

「酸に不安定な基」とは、脱離基を有し、酸と接触すると脱離基が脱離して、親水性基(例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基)を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、式(1)で表される基、式(2)で表される基などが挙げられる。

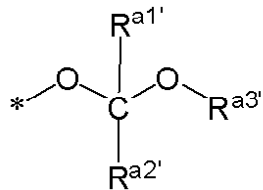
【0011】



(1)

10

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



(2)

20

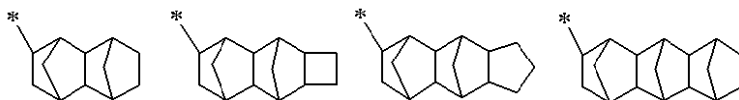
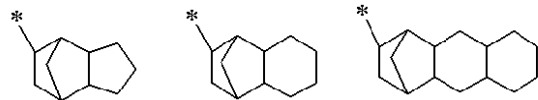
[式(2)中、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1 ~ 12の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$ は、炭素数1 ~ 20の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合して炭素数2 ~ 20の2価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該2価の炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ で置き換わってもよい。]

【0012】

R^{a1} ~ R^{a3} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

30

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。

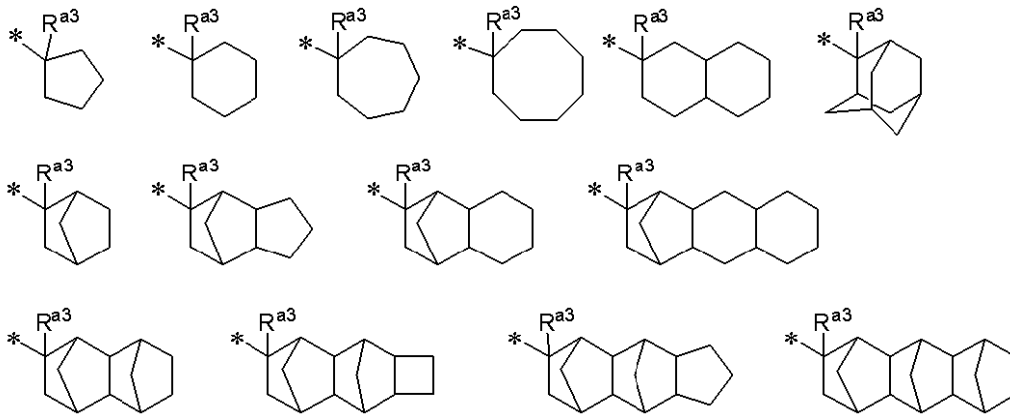


40

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

【0013】

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



10

【0014】

式(1)で表される酸に不安定な基としては、例えば、1,1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ がアルキル基である基、好ましくはtert-ブトキシカルボニル基)、2-ア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} 、 R^{a2} 及び炭素原子がアダマンチル基を形成し、 R^{a3} がアルキル基である基)及び1-(アダマンタン-1-イル)-1-ア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。

【0015】

$R^{a1'}$ ~ $R^{a3'}$ の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

20

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

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

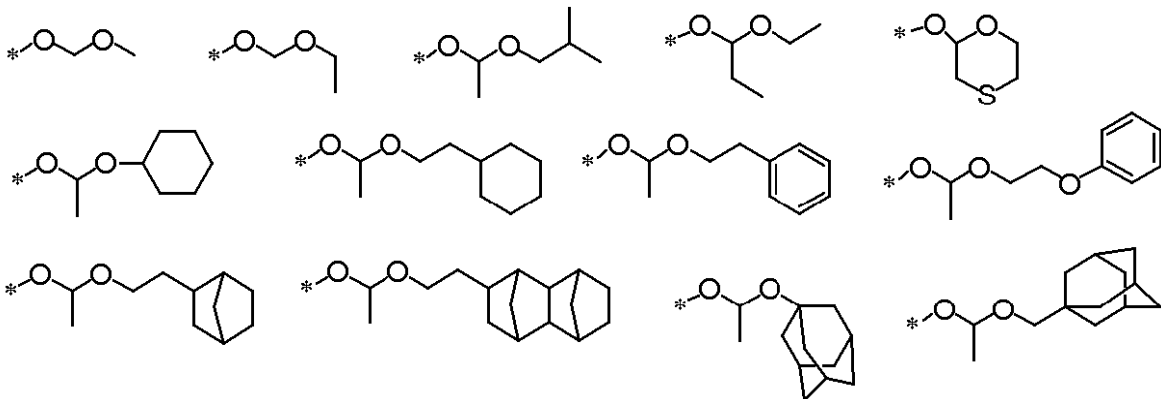
2価の炭化水素基としては、 R^{a1} 及び R^{a2} で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0016】

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

30

式(2)で表される基の具体例としては、以下の基が挙げられる。



40

【0017】

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

【0018】

酸に不安定な基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5 ~

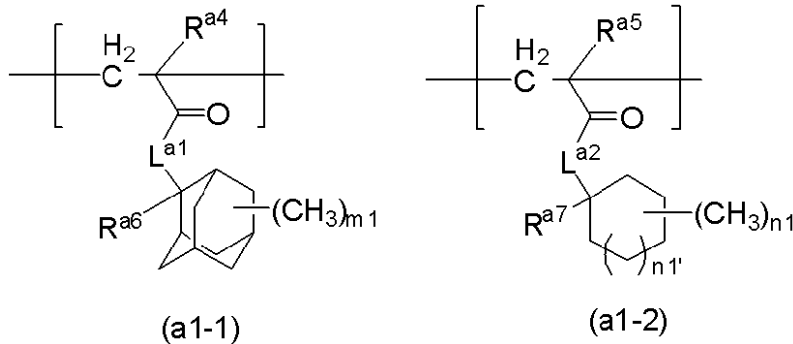
50

20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有する酸不安定モノマー(a1)を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストの解像度を向上させることができる。

【0019】

酸に不安定な基と脂環式炭化水素基とを有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは式(a1-1)で表される構造単位又は式(a1-2)で表される構造単位が挙げられる。これらは単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

【0020】



10

[式(a1-1)及び式(a1-2)中、

L^{a1}及びL^{a2}は、それぞれ独立に、-O-又は*-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-を表し、k1は1~7の整数を表し、*は-CO-との結合手を表す。

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又は1の整数を表す。]

【0021】

L^{a1}及びL^{a2}は、好ましくは、-O-又は*-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-であり、より好ましくは-O-である。k1は、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1である。

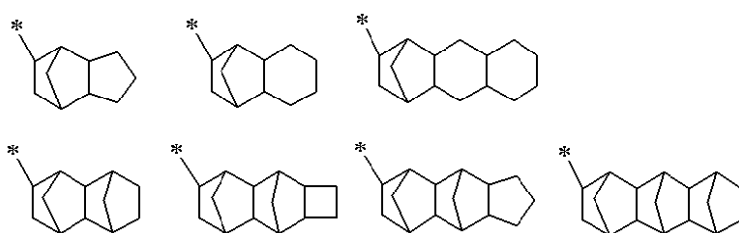
30

R^{a4}及びR^{a5}は、好ましくはメチル基である。

R^{a6}及びR^{a7}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。R^{a6}及びR^{a7}のアルキル基は、好ましくは炭素数6以下である。

R^{a6}及びR^{a7}の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等

40



脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下、より好ましくは6以下である。

m1は、好ましくは0~3の整数、より好ましくは0又は1である。

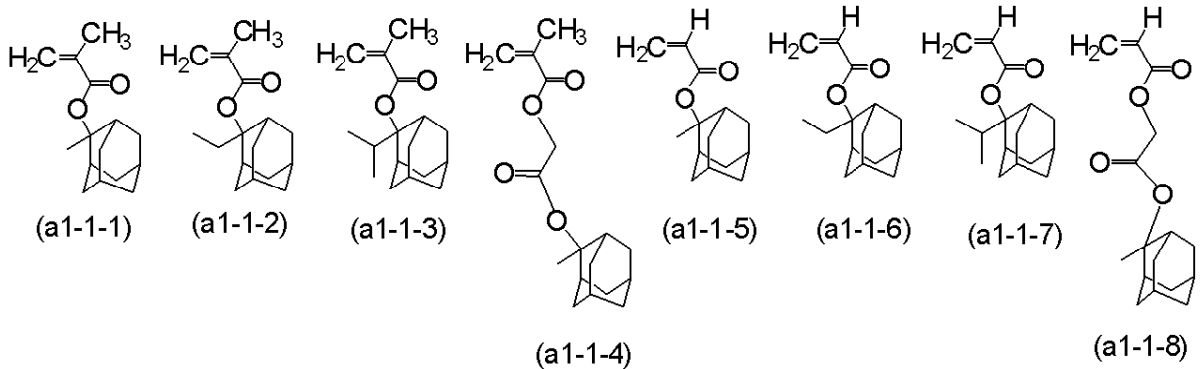
50

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。

n_1' は好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 0 2 2 】

式 (a 1 - 1) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 8) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 4) で表されるモノマーがより好ましい。

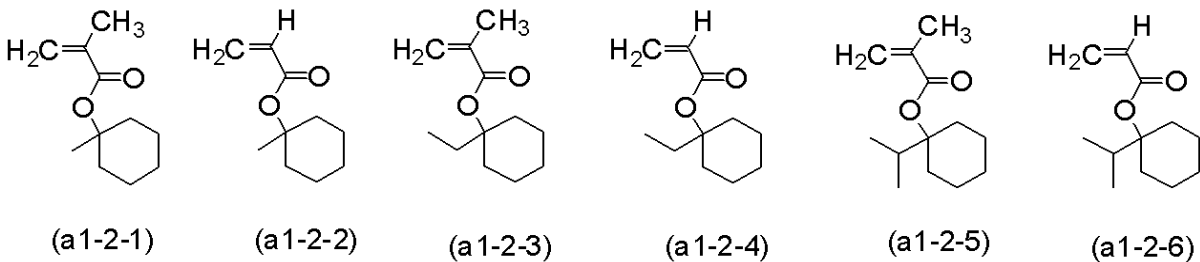


10

【 0 0 2 3 】

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

20



30

【 0 0 2 4 】

樹脂 (A) が式 (a 1 - 1) で表される構造単位及び / 又は式 (a 1 - 2) で表される構造単位を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 0 2 5 】

酸安定モノマー

40

酸安定モノマーとしては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するモノマーが挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (以下「ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 」という場合がある) 又はラクトン環を含有する酸安定モノマー (以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) 」という場合がある) に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

【 0 0 2 6 】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2)

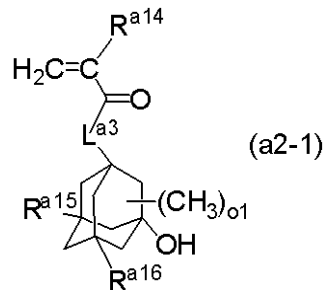
レジスト組成物を KrF エキシマレーザ露光 (2 4 8 n m)、電子線又は EUV 光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) とし

50

て、好ましくは、ヒドロキシステレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマーを使用する。短波長のArFエキシマレーザ露光(193nm)などを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー(a2)として、好ましくは、式(a2-1)で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用する。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー(a2)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】

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



式(a2-1)中、

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

$k2$ は1~7の整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0~10の整数を表す。

【0028】

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

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

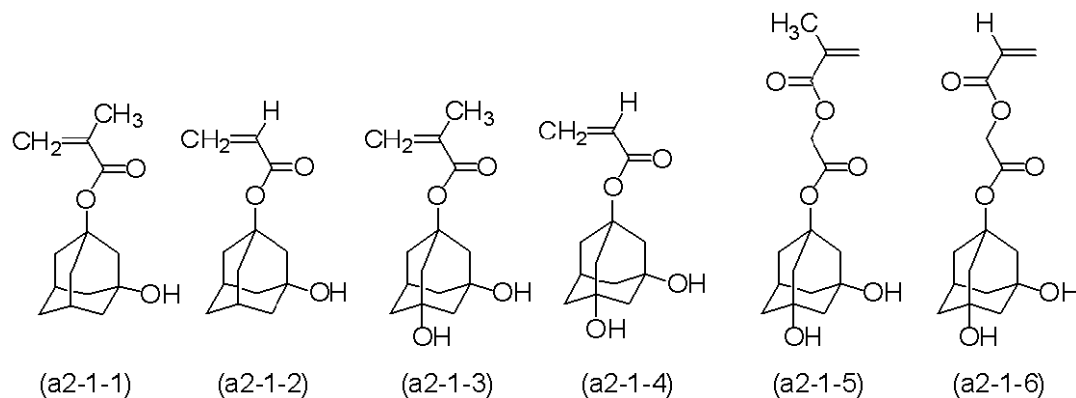
R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ は、好ましくは0~3の整数、より好ましくは0又は1である。

【0029】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー(a2-1)としては、例えば、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(a2-1-1)~(a2-1-6)で表されるモノマーが好ましく、下式(a2-1-1)~(a2-1-4)で表されるモノマーがより好ましく、下式(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。



【0030】

樹脂(A)が式(a2-1)で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常3~45モル%であり、好ましくは5

10

20

30

40

50

～40モル%であり、より好ましくは5～35モル%であり、さらに好ましくは5～20モル%である。

【0031】

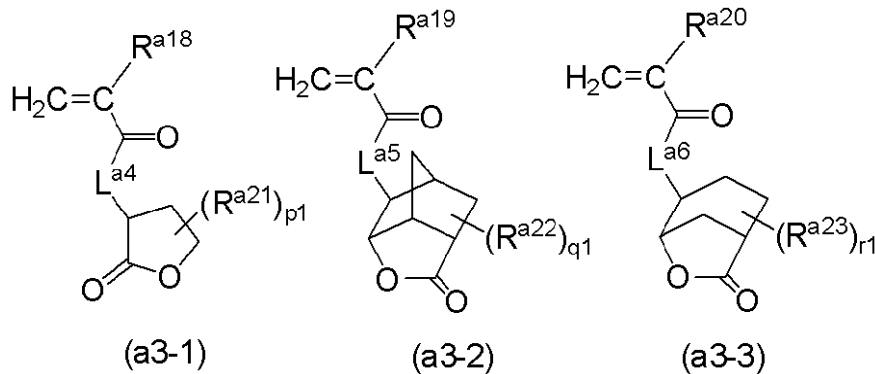
ラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)

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

【0032】

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

【0033】



式(a3-1)～式(a3-3)中、

L^{a4}～L^{a6}は、それぞれ独立に、-O-又は*-O-(CH₂)_{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}～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。

q₁及びr₁は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。p₁、q₁又はr₁が2以上のとき、それぞれ複数のR^{a21}、R^{a22}又はR^{a23}は、同一又は相異なる。

【0034】

R^{a21}～R^{a23}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基等が挙げられる。

【0035】

式(a3-1)～式(a3-3)では、L^{a4}～L^{a6}は、それぞれ独立に、-O-又は*-O-(CH₂)_{k3}-CO-O-であることが好ましく、より好ましくは-O-である。

k₃は、好ましくは1～4の整数であり、より好ましくは1である。

R^{a18}～R^{a21}は、好ましくはメチル基である。

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

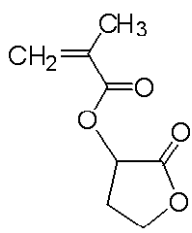
p₁～r₁は、それぞれ独立に、好ましくは0～2、より好ましくは0又は1である。

【0036】

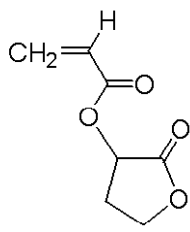
ラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)としては、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式(a3-1-1)～(a3-1-4)、(a3-2-1)～(a3-2-4)、(a3-3-1)～(a3-3-4)で表されるモノマーが好ましく、下式(a3-1-1)～(a3-1-2)、(a3-2-3)～(a

3 - 2 - 4) で表されるモノマーがより好ましく、下式 (a 3 - 1 - 1) 又は (a 3 - 2 - 3) で表されるモノマーがさらに好ましい。

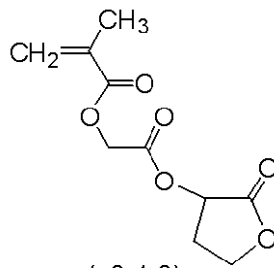
【 0 0 3 7 】



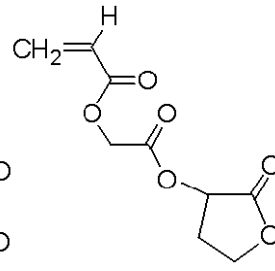
(a3-1-1)



(a3-1-2)



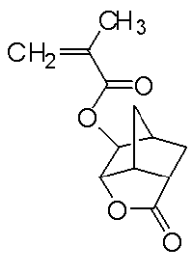
(a3-1-3)



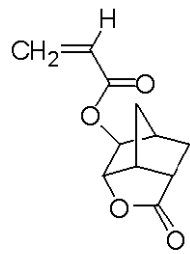
(a3-1-4)

10

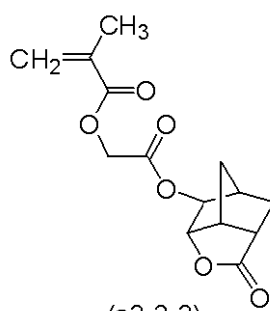
【 0 0 3 8 】



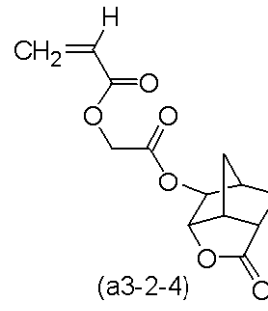
(a3-2-1)



(a3-2-2)

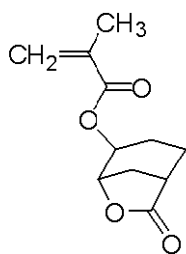


(a3-2-3)

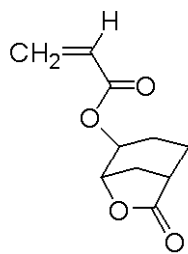


(a3-2-4)

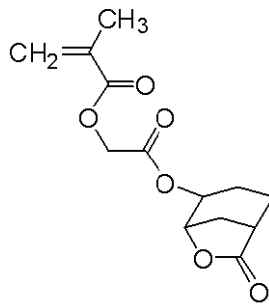
20



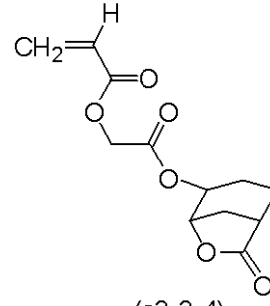
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

30

【 0 0 3 9 】

樹脂 (A) がラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) に由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 7 0 モル % であり、好ましくは 1 0 ~ 6 5 モル % であり、より好ましくは 1 0 ~ 6 0 モル % である。

【 0 0 4 0 】

樹脂 (A) は、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) に由来する構造単位は、全構造単位 1 0 0 モル % に対して、好ましくは 1 0 ~ 8 0 モル %、より好ましくは 2 0 ~ 6 0 モル % である。

40

アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位 (特に、式 (a 1 - 1) で表される構造単位) の含有率は、好ましくは酸不安定基モノマー (a 1) に由来する構造単位の合計量に対して 1 5 モル % 以上である。アダマンチル基を有する構造単位の比率が増えると、レジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。

【 0 0 4 1 】

樹脂 (A) は、好ましくは、酸不安定モノマー (a 1) と、酸安定モノマーとの共重合体である。この共重合体において、酸不安定モノマー (a 1) は、好ましくは式 (a 1 - 1) で表される構造単位を誘導するモノマー及び式 (a 1 - 2) で表される構造単位を誘導するモノマー (好ましくはシクロヘキシル基又はシクロペンチル基を有する該モノマー) の少なくとも 1 種、より好ましくは式 (a 1 - 1) で表される構造単位を誘導するモノ

50

マーである。また、酸安定モノマーは、好ましくは、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）及びノ又はラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）である。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）は、より好ましくは - ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a3-1）及び - ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）の少なくとも1種である。

【0042】

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

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

【0043】

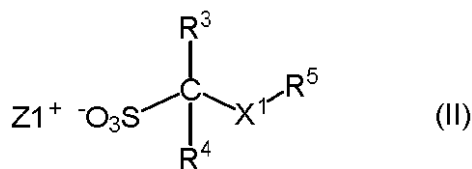
本発明のレジスト組成物においては、樹脂は、上述した樹脂（A）以外の樹脂、例えば、上述した酸不安定モノマー（a1）に由来する構造単位を含有せず、酸安定モノマーに由来する構造単位及びノ又は当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位からなる樹脂等が含有されていてもよい。

【0044】

本発明のレジスト組成物においては、樹脂の含有率は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中80質量%以上である。本明細書において「レジスト組成物の固形分」とは、後述する溶剤（E）を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。レジスト組成物の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

【0045】

式（II）で表される酸発生剤



[式（II）中、

R³及びR⁴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。

X¹は、2価の炭素数1～17の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基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く、該2価の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。

R⁵は、環状エーテル構造を含む基を表す。

Z1⁺は、有機カチオンを表す。]

【0046】

式（II）におけるR³及びR⁴のペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

式（II）においては、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0047】

X¹の2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

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

直鎖状アルカンジイルに、アルキル基（特に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等）の側鎖を有したものの、例えば、1 - メチルブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

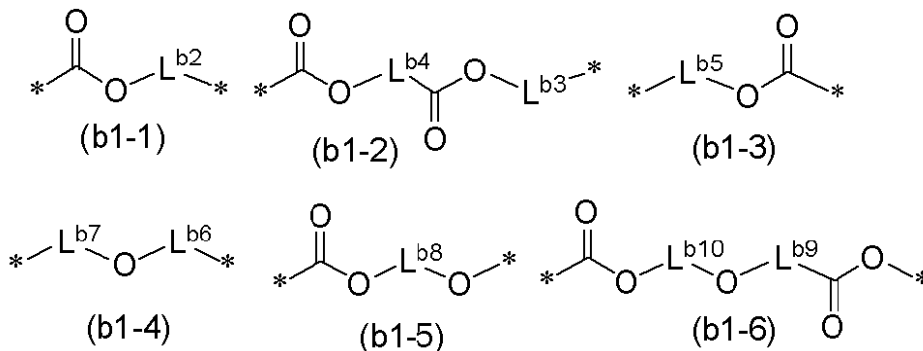
シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基；

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

【 0 0 4 8 】

X¹ の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - が - O - 又は - CO - で置き換わった基としては、例えば、式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) で表される 2 価の基が挙げられる。式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基 ~ 式 (b 1 - 6) で表される 2 価の基は、その左右を式 (I I) に合わせて記載しており、* で表される結合手のうち、左側で C (R³) (R⁴) - と結合する。以下の式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基 ~ 式 (b 1 - 6) で表される 2 価の基の具体例も同様である。

【 0 0 4 9 】



式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) 中、

L^{b2} は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b3} は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b4} は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b3} 及び L^{b4} の炭素数上限は 13 である。

L^{b5} は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b6} 及び L^{b7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b6} 及び L^{b7} の炭素数上限は 16 である。

L^{b8} は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

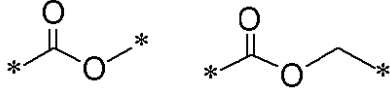
L^{b9} 及び L^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b9} 及び L^{b10} の炭素数上限は 12 である。

【 0 0 5 0 】

中でも、 X^1 は、好ましくは式 (b 1 - 1) で表される基 ~ 式 (b 1 - 4) で表される基のいずれか、より好ましくは式 (b 1 - 1) で表される基又は式 (b 1 - 2) で表される基、さらに好ましくは式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基である。特に L^{b2} が単結合又は $-CH_2-$ である式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基が好ましい。

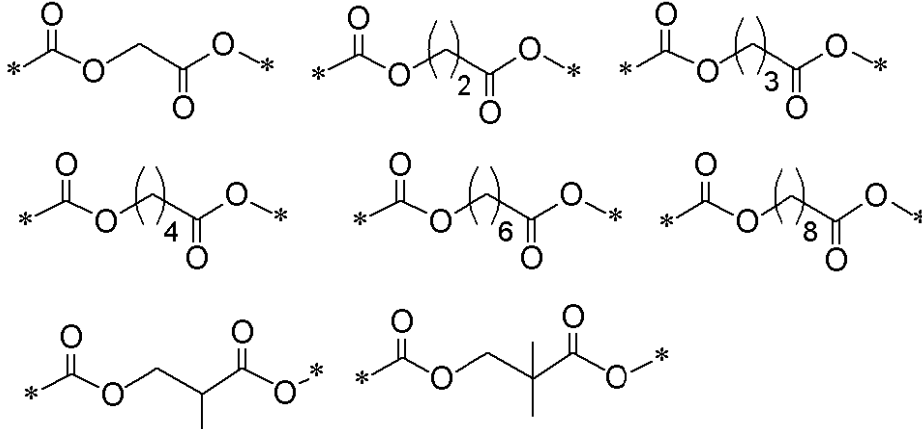
【0051】

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



【0052】

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

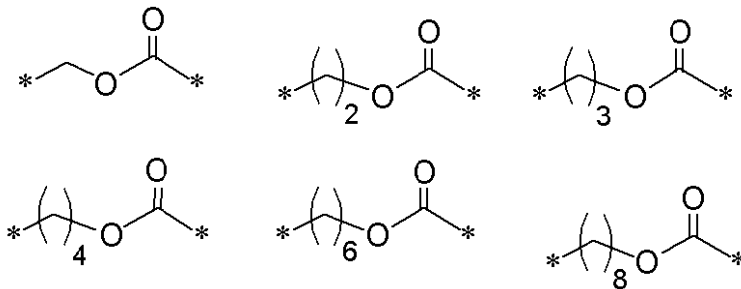


10

20

【0053】

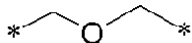
式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

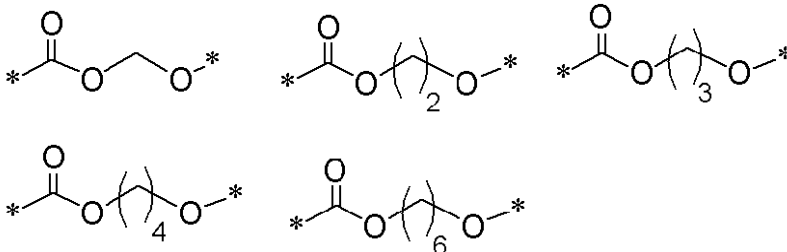
【0054】

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。



【0055】

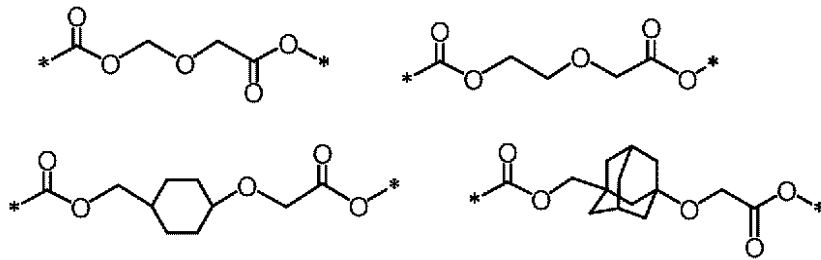
式 (b 1 - 5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【0056】

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。



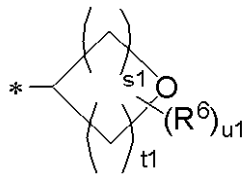
【 0 0 5 7 】

R⁵の環状エーテル構造を含む基としては、単環式又は多環式の環状エーテル構造を含む基が挙げられる。従って、環状エーテル構造を含む基は、置換基を有していてもよい。単環式の環状エーテル構造及び多環式の場合の酸素原子を含む環構造は、例えば、炭素数2～5であることが適している。

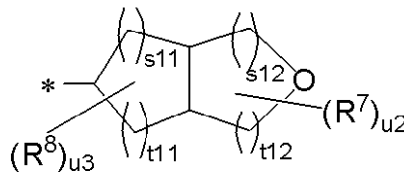
10

【 0 0 5 8 】

環状エーテル構造を含む基としては、例えば、式(I I A)で表される基及び式(I I E)で表される基などが挙げられる。



(IIA)



(IIE)

20

[式 (I I A) 及び式 (I I E) 中、

s 1 は、1 ~ 4 の整数を表す。t 1 は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、s 1 + t 1 は、1 ~ 4 である。

s 1 1 は、1 ~ 4 の整数を表す。t 1 1 は、0 ~ 2 の整数を表す。

s 1 2 は、0 ~ 4 の整数を表す。t 1 2 は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、s 1 2 + t 1 2 は、0 ~ 4 である。

R⁶は、炭素数1～12の飽和炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表し、R⁶の2つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基及び環に含まれる水素原子は、炭素数1～6のアルキル基又はニトロ基で置換されていてもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれる - C H₂ - は、- O - で置き換わっていてもよい。

30

u 1 は、0 ~ 8 の整数を表し、u 1 が2以上である場合、複数のR⁶は同一又は相異なる。

R⁷及びR⁸は、互いに独立して、ヒドロキシ基、ハロゲン基、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1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数2～7のアシル基、炭素数2～7のアシルオキシ基又は炭素数2～7のアシルアミノ基を表し、R⁷及びR⁸の2つが互いに結合して単結合又は環を形成してもよい。

40

u 2 及び u 3 は、互いに独立して、0 ~ 1 6 の整数を表す。

* は X¹ との結合手である。]

【 0 0 5 9 】

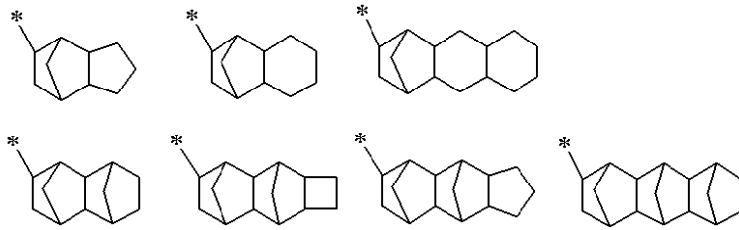
式 (I I A) 及び式 (I I E) において、R⁶の飽和炭化水素基としては、アルキル基、飽和環状炭化水素基(スピロ環基等を含む)が挙げられる。

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

飽和環状炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の飽和環状炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロ

50

アルキル基が挙げられる。多環式の飽和環状炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。



10

なかでも、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、アダマンチル基等が好ましい。

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

R^6 の2つが互いに結合して環を形成する場合、この環は、不飽和及び飽和の環のいずれであってもよい。また、環を形成する R^6 は、異なる炭素原子に結合する2つの R^6 であってもよいし、同じ炭素原子に結合する2つの R^6 であってもよい。

【0060】

20

R^7 及び R^8 のアルキル基としては、 R^6 で例示したものと同様のものが挙げられる。

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

ヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

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

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

30

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

R^7 及び R^8 の2つが互いに結合して単結合又は環を形成する場合、2つの R^7 が、2つの R^8 が又は2つの R^7 と R^8 とが、それぞれ結合して単結合又は環を形成してもよいが、単結合を形成する場合は、2つの R^8 で形成することが好ましい。

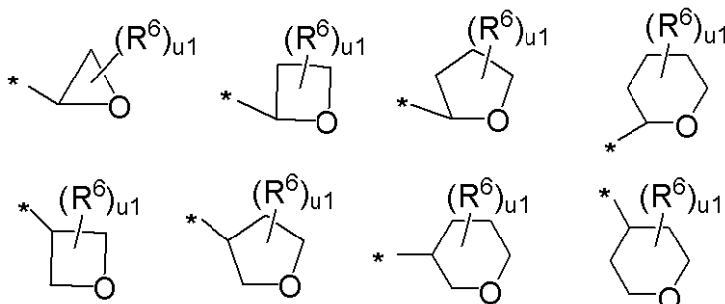
s_1 は、1であることが好ましく、 t_1 は0又は1であることが好ましく、 $s_1 + t_1$ は、1又は2であることが好ましい。

$s_{12} + t_{12}$ は、1又は2であることが好ましい。

【0061】

式(IIA)で表される基としては、以下の基が挙げられる。

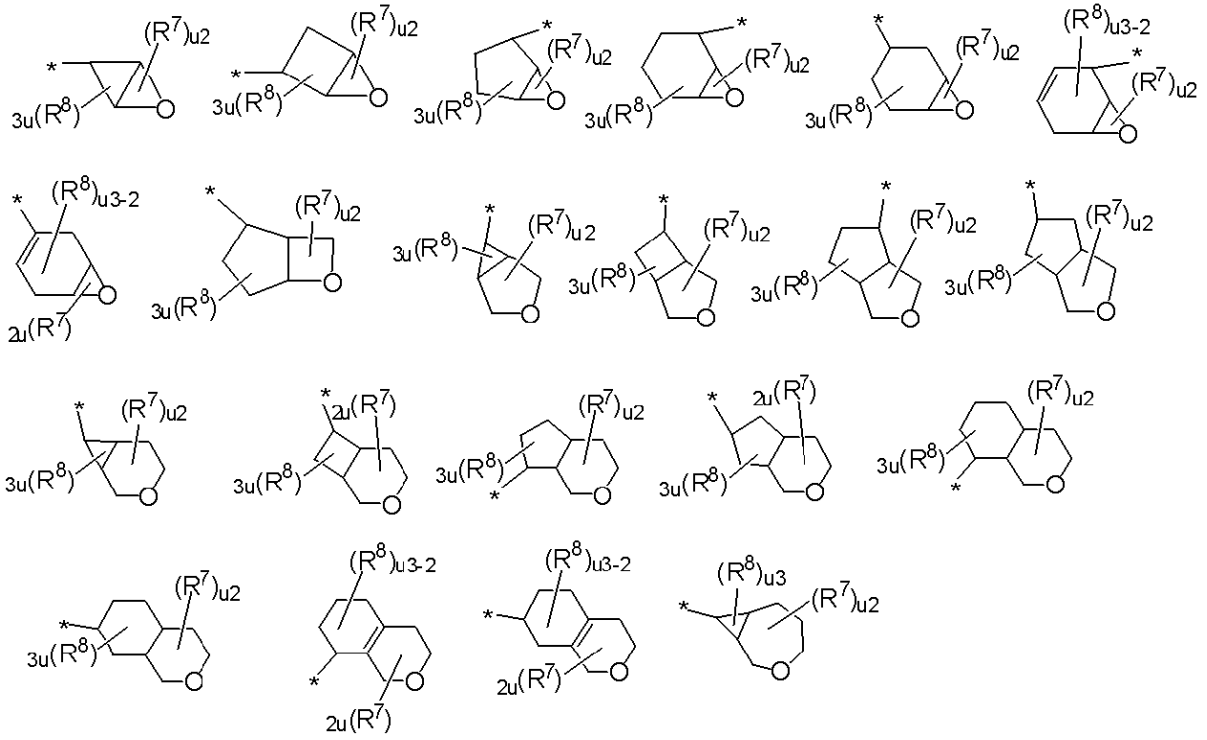
40



【0062】

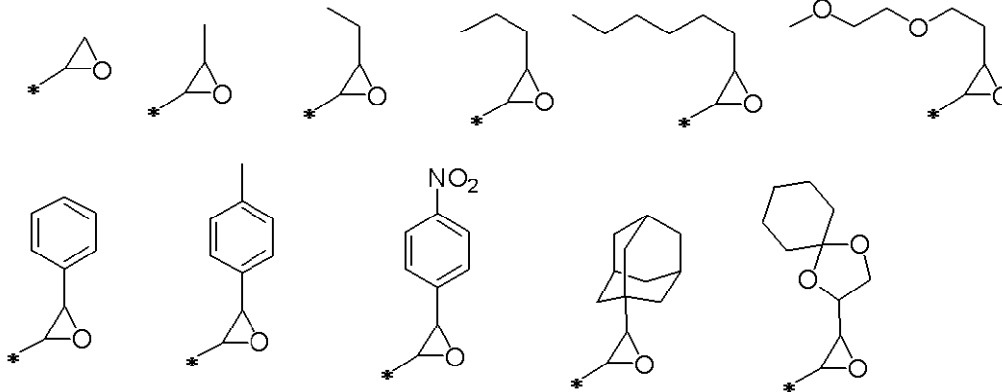
50

式 (I I E) で表される基としては、以下の基が挙げられる。

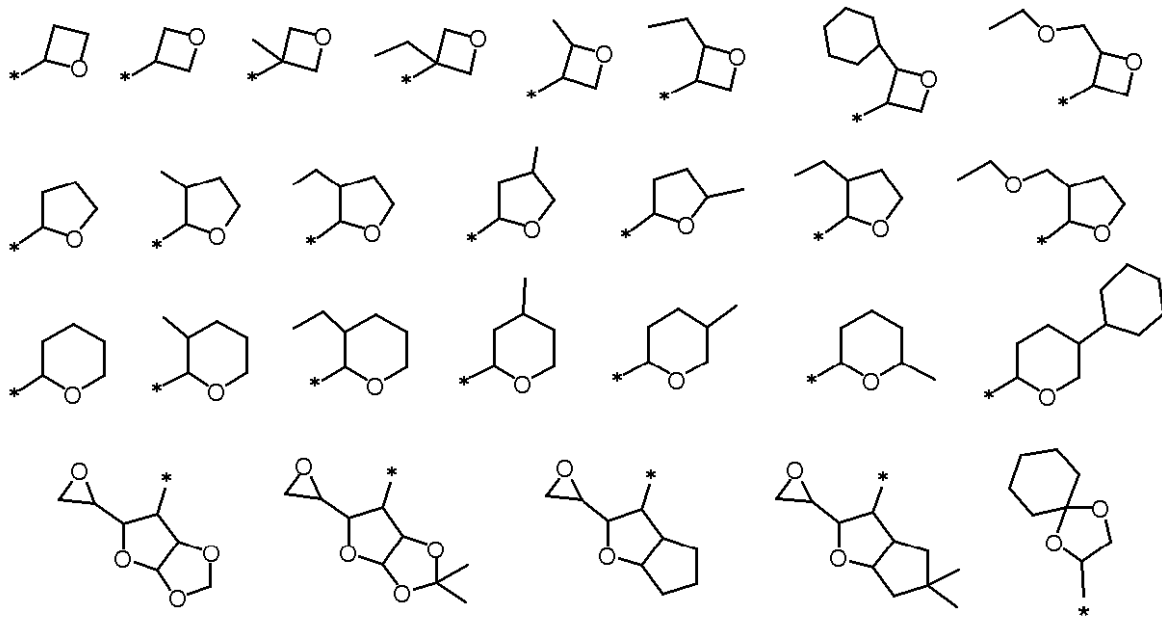


【 0 0 6 3 】

式 (I I A) で表される基は、具体的には、以下の基が挙げられる。



【 0 0 6 4 】



10

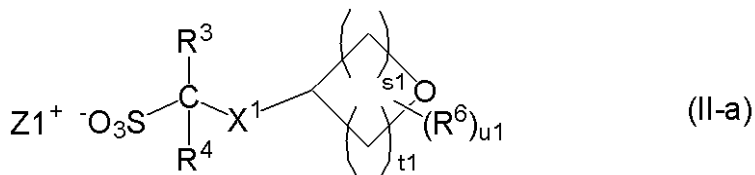
【 0 0 6 5 】

式 (I I) における R^5 としては、好ましくは炭素数 2 ~ 5 の環状エーテル構造を含むものが挙げられる。具体的には、オキシラン環を含む構造、オキセタン環を含む構造、炭素数 4 の 5 員環エーテル構造 (テトラヒドロフラン環) を含む構造、炭素数 5 の 6 員環エーテル構造 (テトラヒドロピラン環) を含む構造等が挙げられる。なかでも、炭素数 2 又は 3 の環状エーテル構造が好ましく、例えば、炭素数 2 の 3 員環エーテル構造 (オキシラン環) 又は炭素数 3 の 4 員環エーテル構造 (オキセタン環) が好ましく、炭素数 2 の 3 員環エーテル構造 (オキシラン環) がより好ましい。

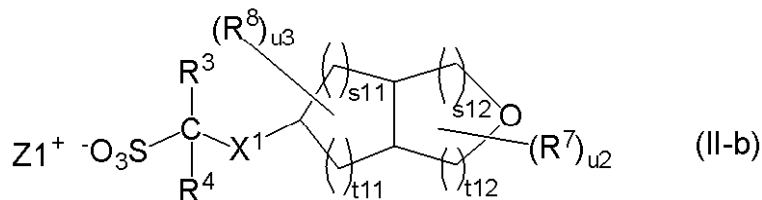
20

【 0 0 6 6 】

式 (I I) で表される酸発生剤は、例えば、式 (I I - a) で表される酸発生剤又は式 (I I - b) で表される酸発生剤であることが好ましく、式 (I I - a) で表される酸発生剤であることがより好ましい。



30

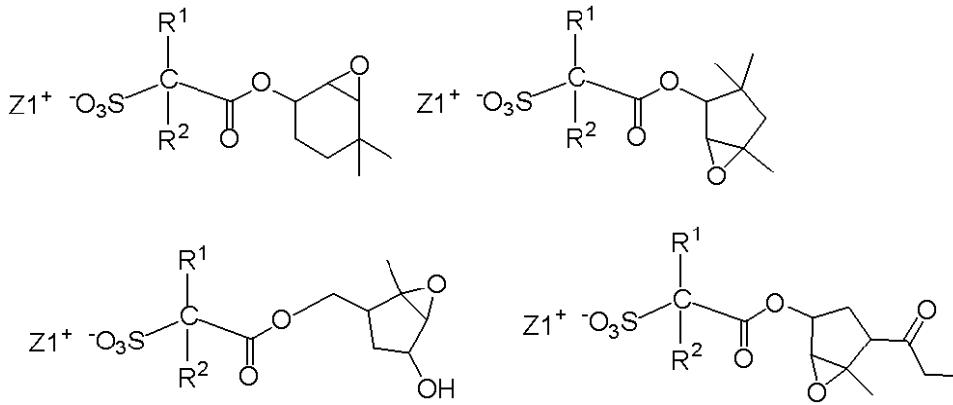


40

[式中、 R^3 及び R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、 $Z1^+$ 、 X^1 、 $s1$ 、 $t1$ 、 $s11$ 、 $t11$ 、 $s12$ 、 $t12$ 、 $u1$ 、 $u2$ 並びに $u3$ は上記と同義である。]

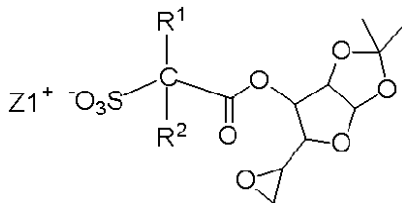
【 0 0 6 7 】

式 (I I) で表される塩としては、例えば以下の塩が挙げられる。



10

【0071】



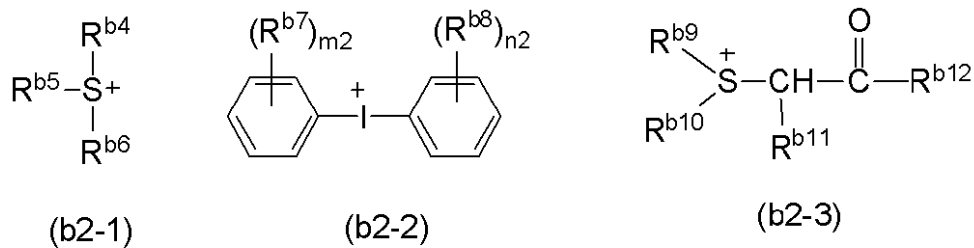
【0072】

Z1⁺は、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。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。

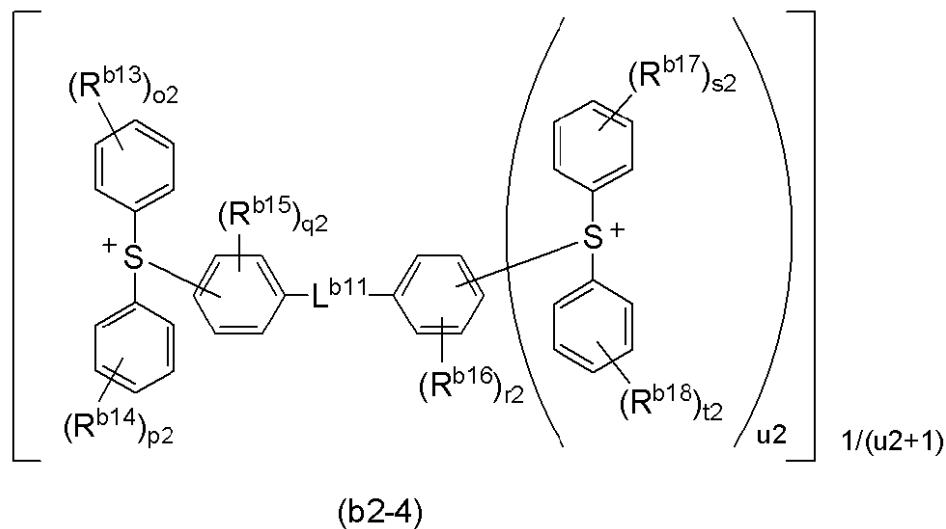
20

【0073】

Z1⁺は、好ましくは式(b2-1)～式(b2-4)のいずれかで表される。



30



40

【0074】

式(b2-1)～式(b2-4)において、

R^{b4}～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

50

は、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基及び炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基が好ましい。前記アルキル基は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を有していてもよく、前記脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基を有していてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を有していてもよい。また、 R^{b4} と R^{b5} が一緒になってヘテロ原子を有してもよい環を形成してもよい。

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か、 R^{b9} 及び R^{b10} は、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して 3 員環 ~ 12 員環（好ましくは 3 員環 ~ 7 員環）を形成する。

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^{b11} と R^{b12} は、それらが結合する -CH-CO- とともに 3 員環 ~ 12 員環（好ましくは 3 員環 ~ 7 員環）を形成していてもよい。

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。

【0075】

R^{b13} ~ 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。

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

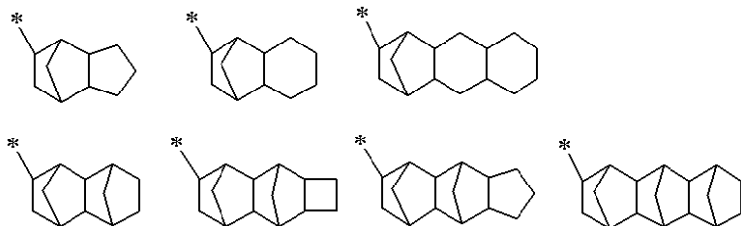
$q2$ 及び $r2$ は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

$u2$ は 0 又は 1 を表す。

【0076】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の飽和炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。* 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。



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

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

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

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

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

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

10

【 0 0 7 8 】

R^{b4} と R^{b5} が一緒になって形成してもよいイオウ原子を含む環としては、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いてもよい。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。

【 0 0 7 9 】

R^{b9} ~ R^{b12} のアルキル基は、好ましくは炭素数1~12であり、特に、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が好ましい。

20

R^{b9} ~ R^{b11} の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3~18、より好ましくは炭素数4~12であり、特に、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などが好ましい。

R^{b12} の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などが好ましい。

30

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。

【 0 0 8 0 】

R^{b9} と R^{b10} と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-イウム環などが挙げられる。

R^{b11} と R^{b12} とが結合する-C₂H-CO-とともに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。

40

【 0 0 8 1 】

式(b2-1)~式(b2-4)で表される有機カチオンの具体例は、特開2010-204646号公報に記載されたものを挙げるができる。

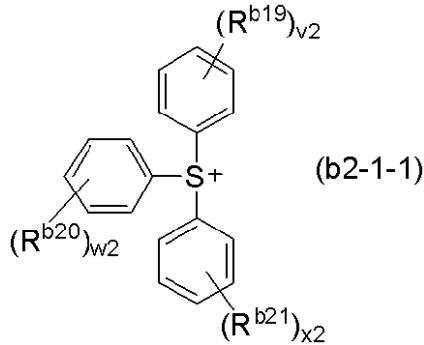
【 0 0 8 2 】

カチオン(b2-1)~カチオン(b2-4)の中でも、カチオン(b2-1)が好ましく、式(b2-1-1)で表されるカチオンがより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$)、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = 0$ 、 $x_2 = 1$ であり、 R^{b21} がメチル基である。)又はトリトリルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 =$

50

$w_2 = x_2 = 1$ 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。

【0083】



10

式 (b2-1-1) 中、

$R^{b19} \sim R^{b21}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子 (より好ましくはフッ素原子) ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表す。また、 $R^{b19} \sim R^{b21}$ から選ばれる 2 つが一緒になってヘテロ原子を有してもよい環を形成してもよい。

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。

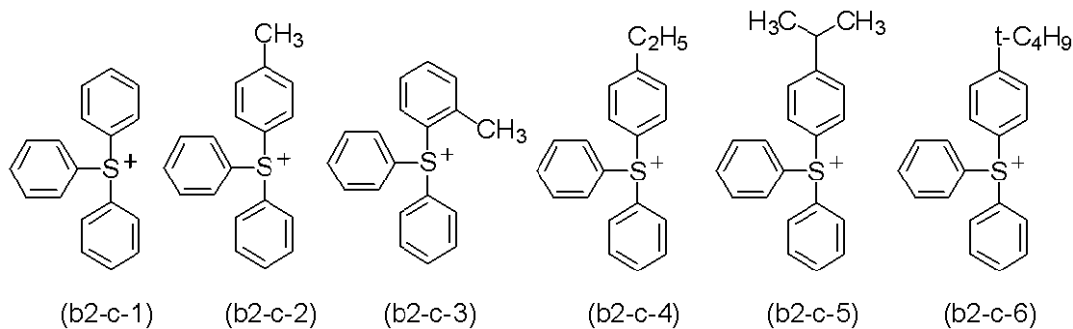
v_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b19} は同一又は相異なり、 w_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b20} は同一又は相異なり、 x_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b21} は同一又は相異なる。

20

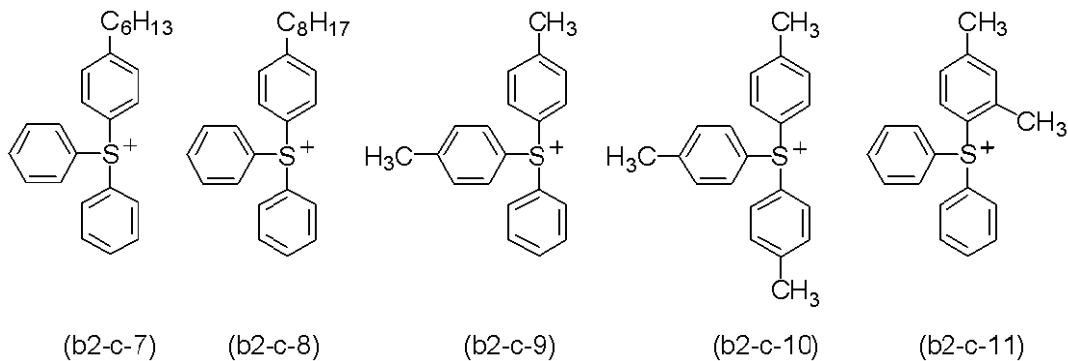
なかでも、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子 (より好ましくはフッ素原子)、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基である。

【0084】

カチオン (b2-1-1) としては、以下のカチオンが挙げられる。

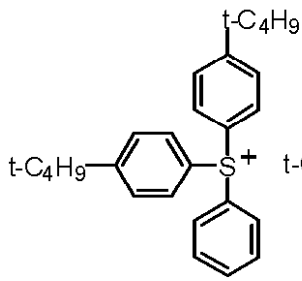


30

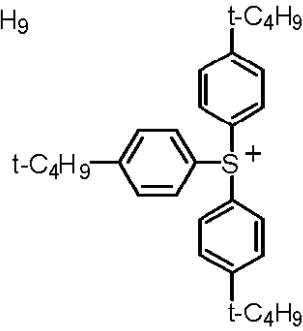


40

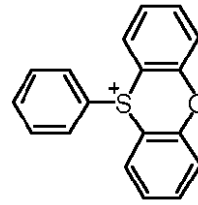
【0085】



(b2-c-12)



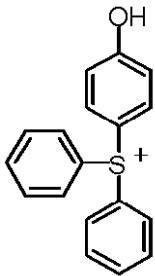
(b2-c-13)



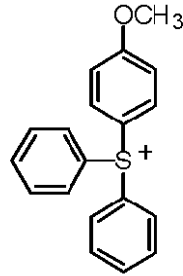
(b2-c-14)

10

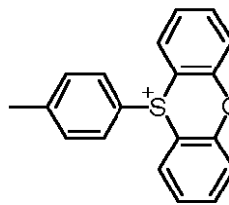
【 0 0 8 6 】



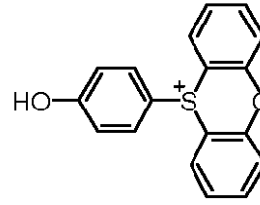
(b2-c-15)



(b2-c-16)



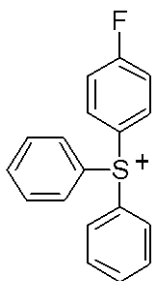
(b2-c-17)



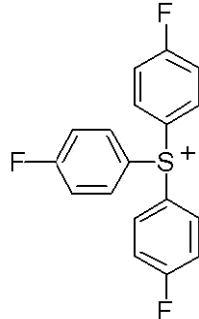
(b2-c-18)

20

【 0 0 8 7 】



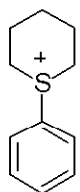
(b2-c-19)



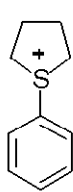
(b2-c-20)

30

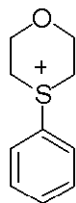
【 0 0 8 8 】



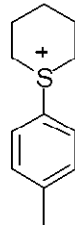
(b2-c-21)



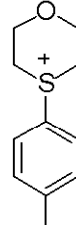
(b2-c-22)



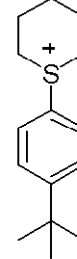
(b2-c-23)



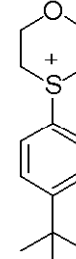
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)

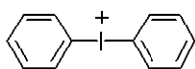


(b2-c-27)

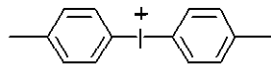
40

【 0 0 8 9 】

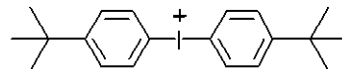
カチオン (b 2 - 2) としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)



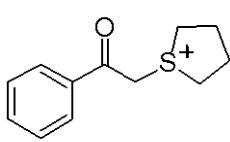
(b2-c-29)



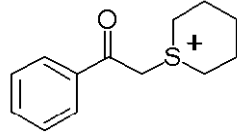
(b2-c-30)

カチオン (b 2 - 3) としては、以下のカチオンが挙げられる。

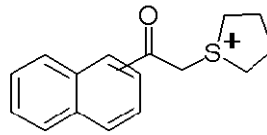
50



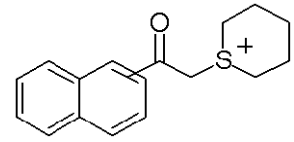
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)

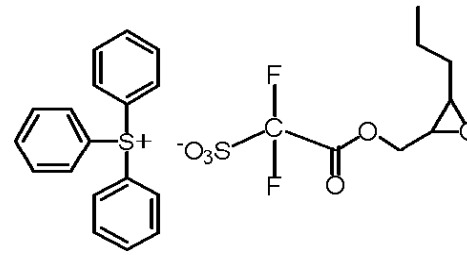
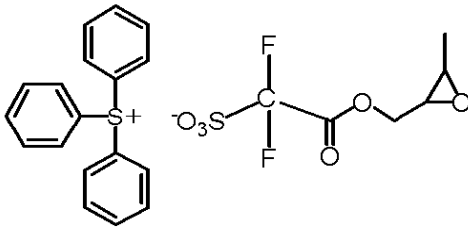
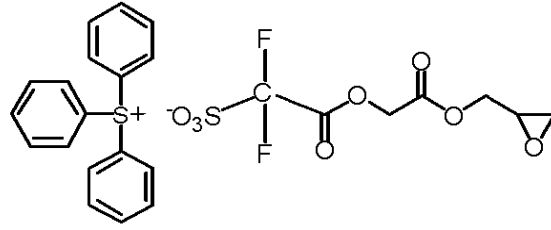
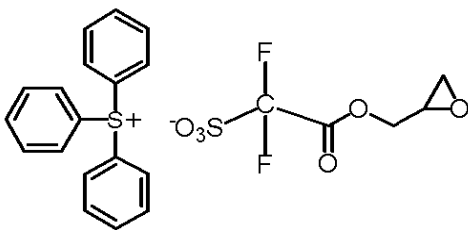


(b2-c-34)

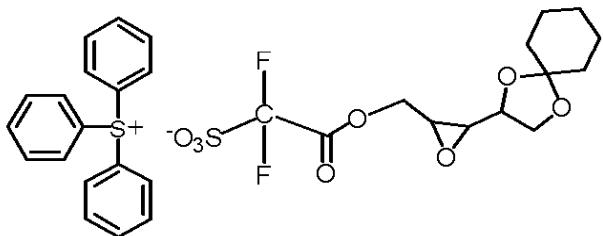
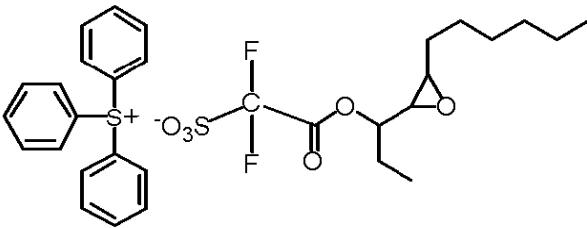
【 0 0 9 0 】

式 (I I) で表される酸発生剤は、上述のアニオン及びカチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができるが、以下で表される塩が好ましい。

10

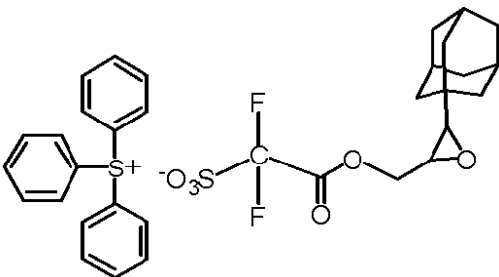


20



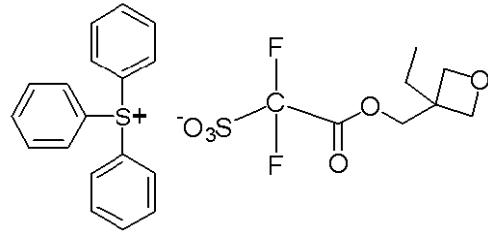
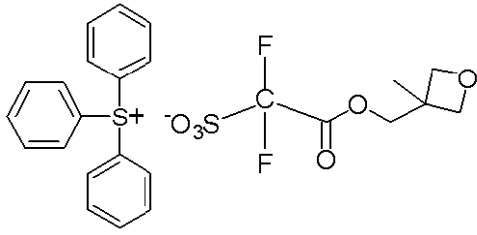
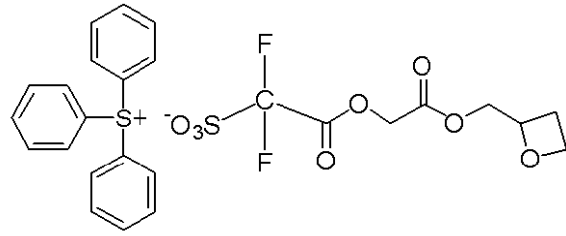
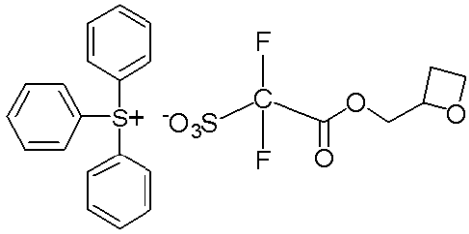
30

【 0 0 9 1 】



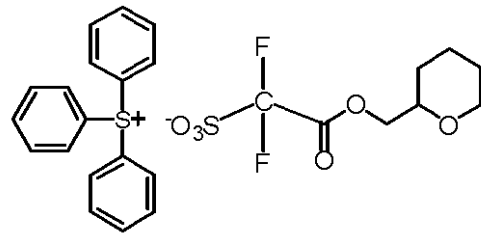
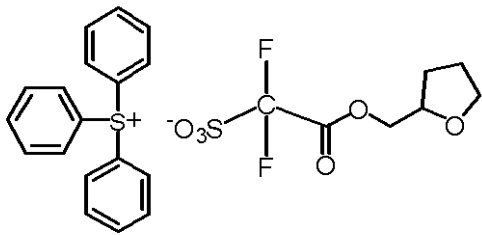
【 0 0 9 2 】

40

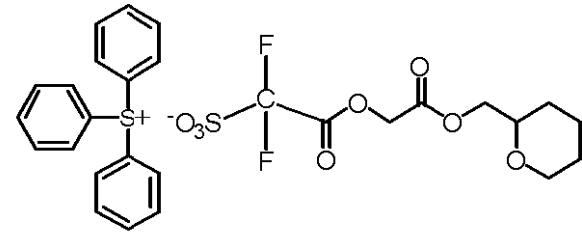
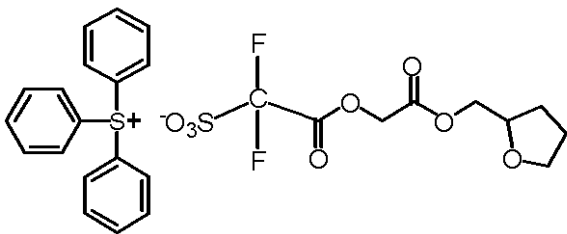


10

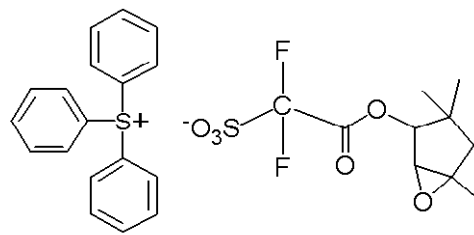
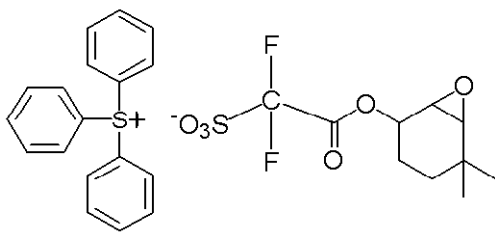
【 0 0 9 3 】



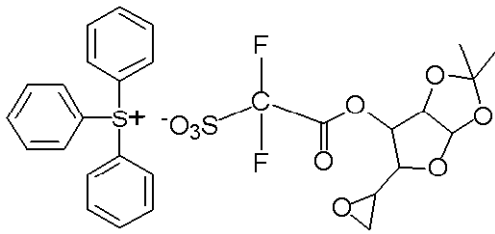
20



【 0 0 9 4 】

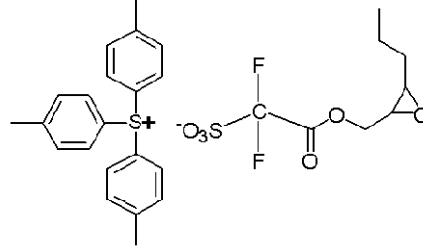
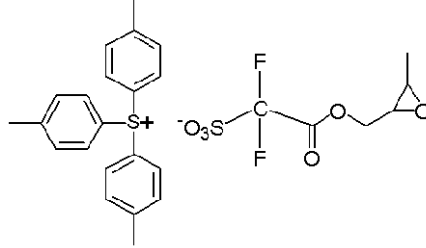
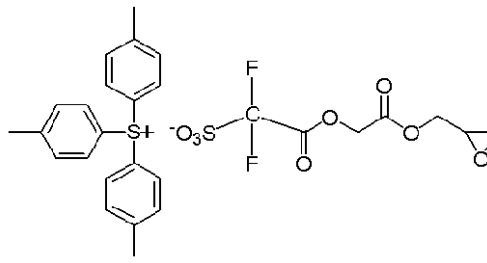
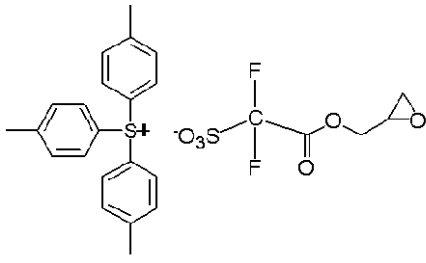


30

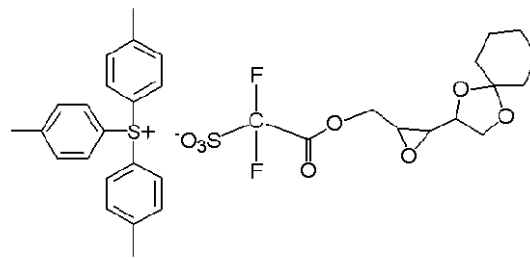
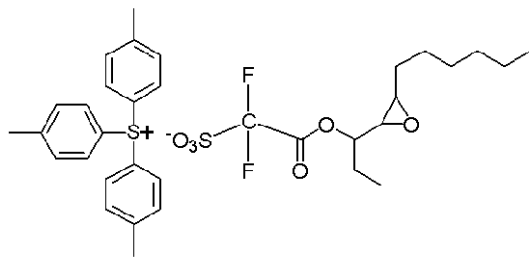


【 0 0 9 5 】

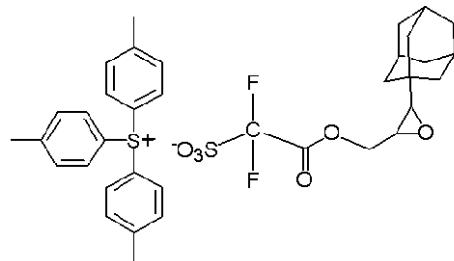
40



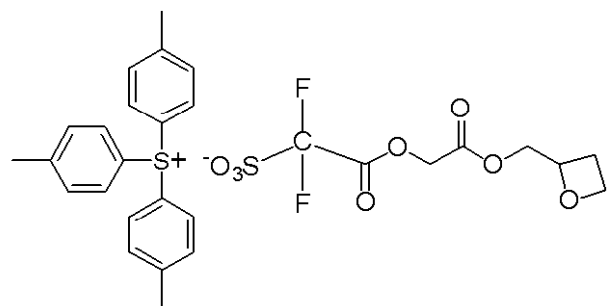
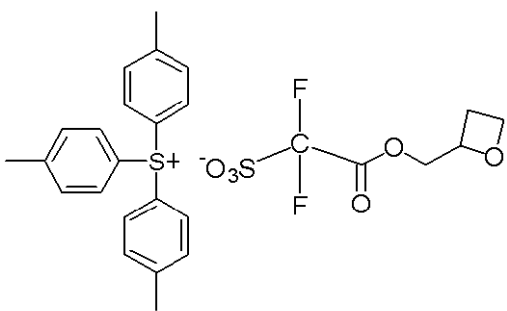
10



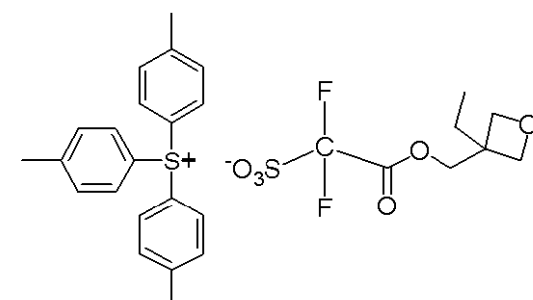
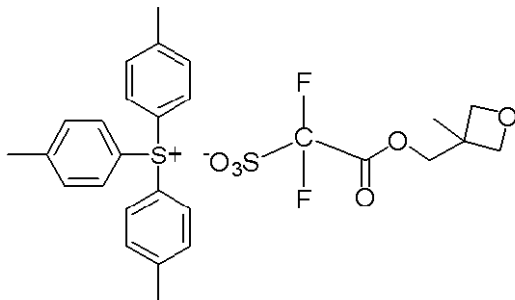
20



【 0 0 9 6 】

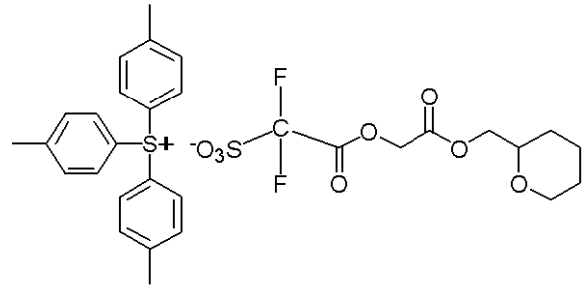
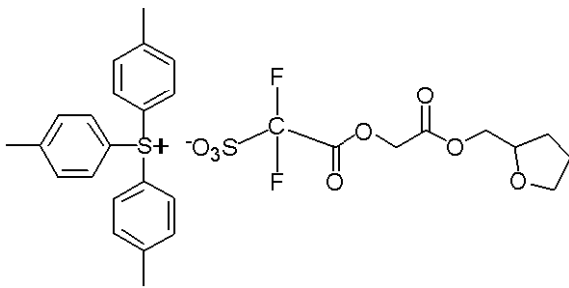
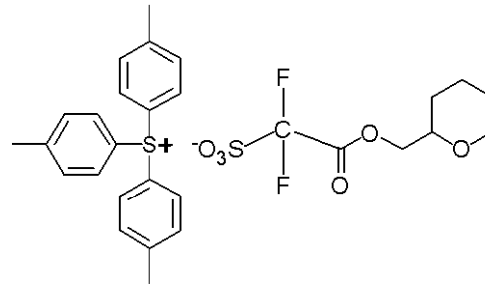
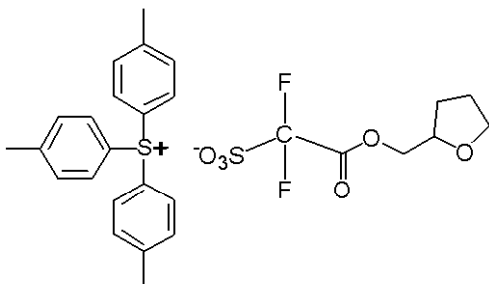


30



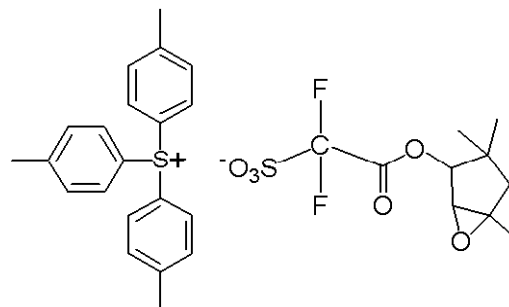
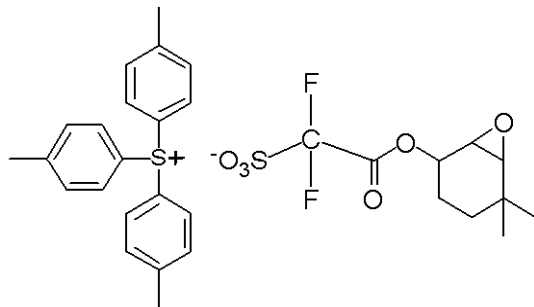
40

【 0 0 9 7 】

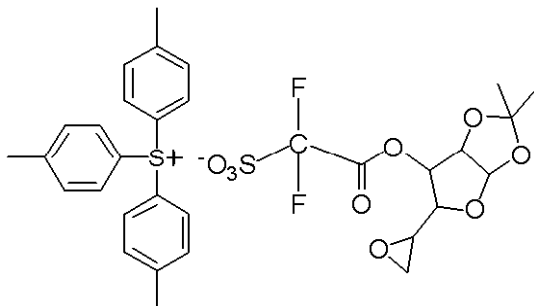


10

【 0 0 9 8 】

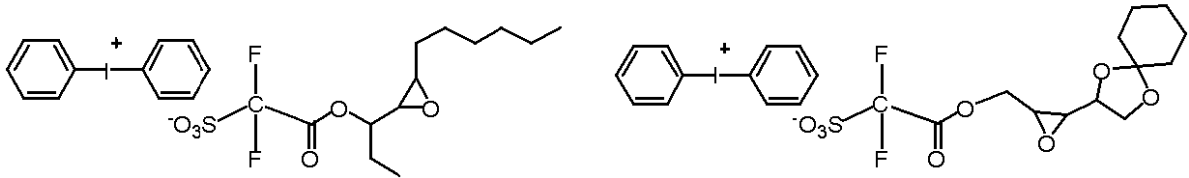
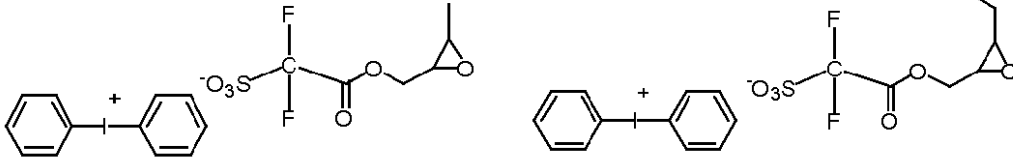
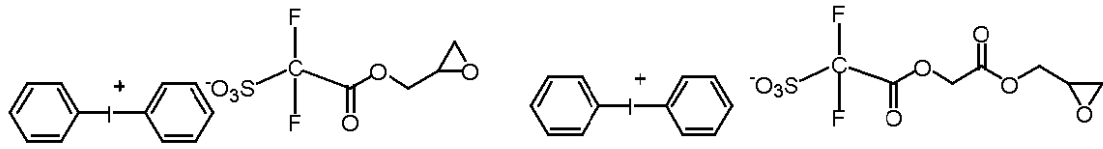


20

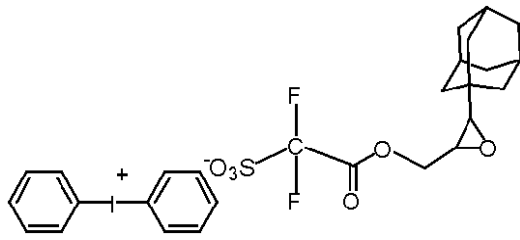


30

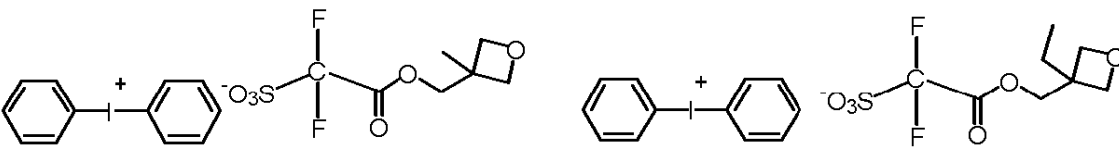
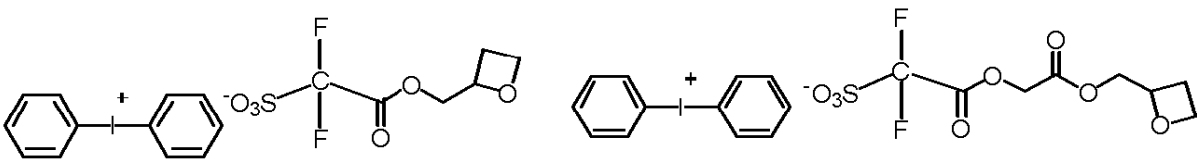
【 0 0 9 9 】



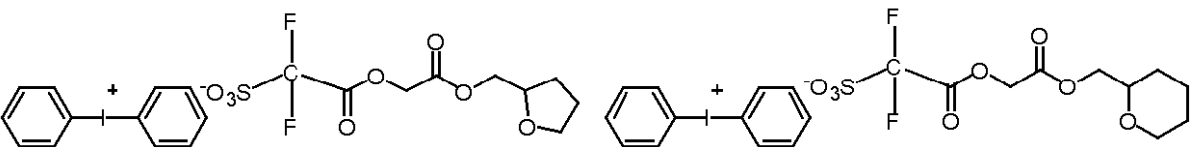
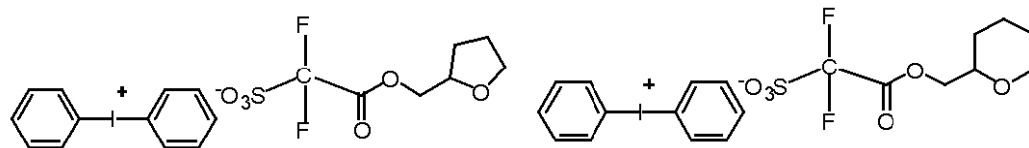
【 0 1 0 0 】



【 0 1 0 1 】



【 0 1 0 2 】



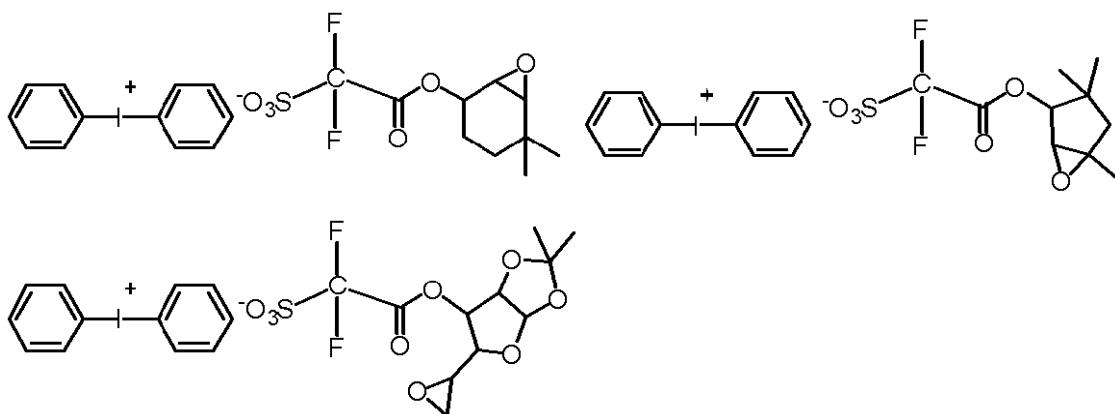
【 0 1 0 3 】

10

20

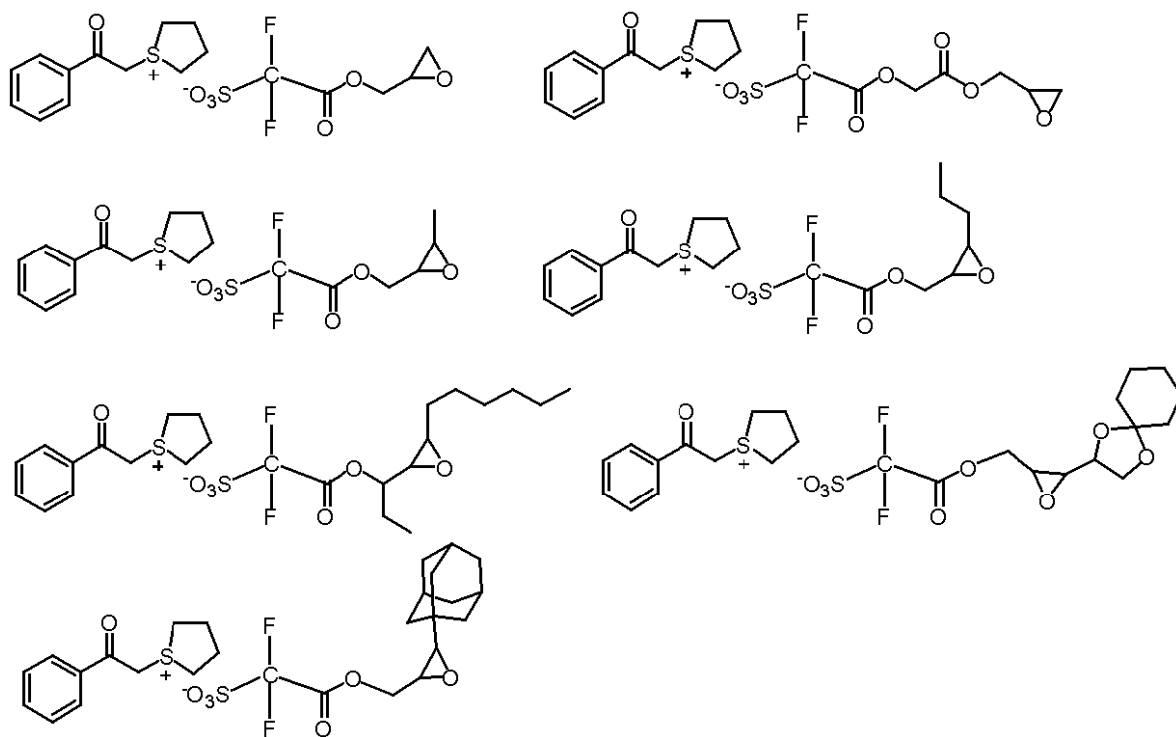
30

40



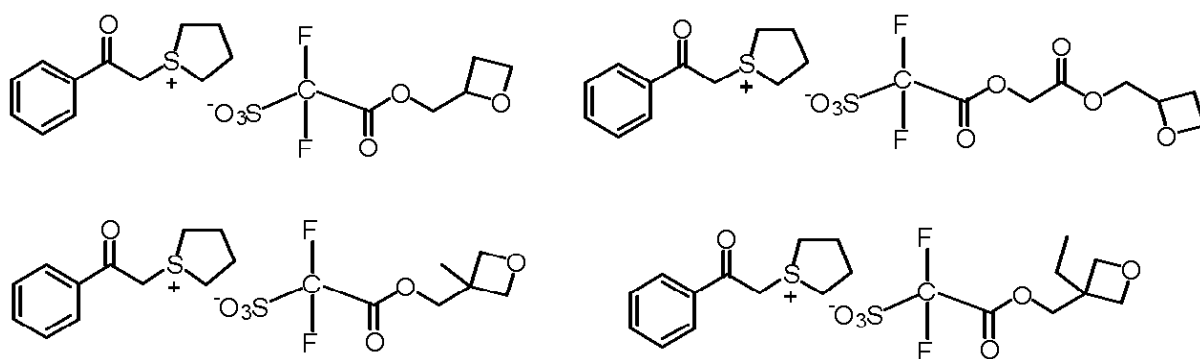
10

【 0 1 0 4 】



20

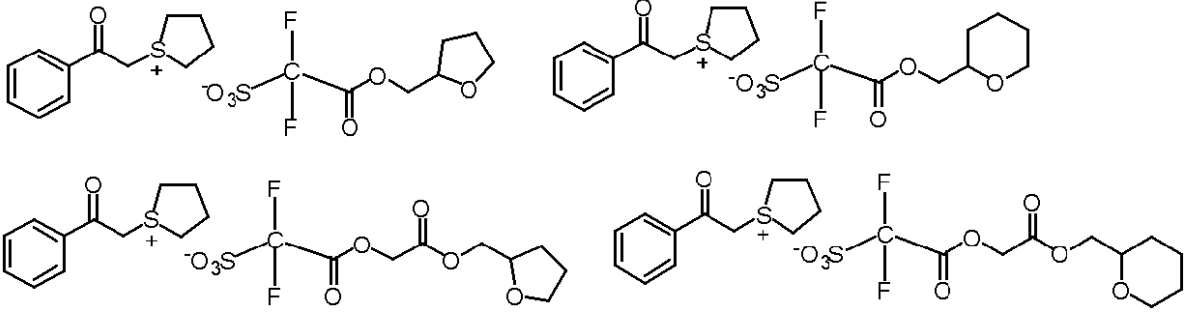
【 0 1 0 5 】



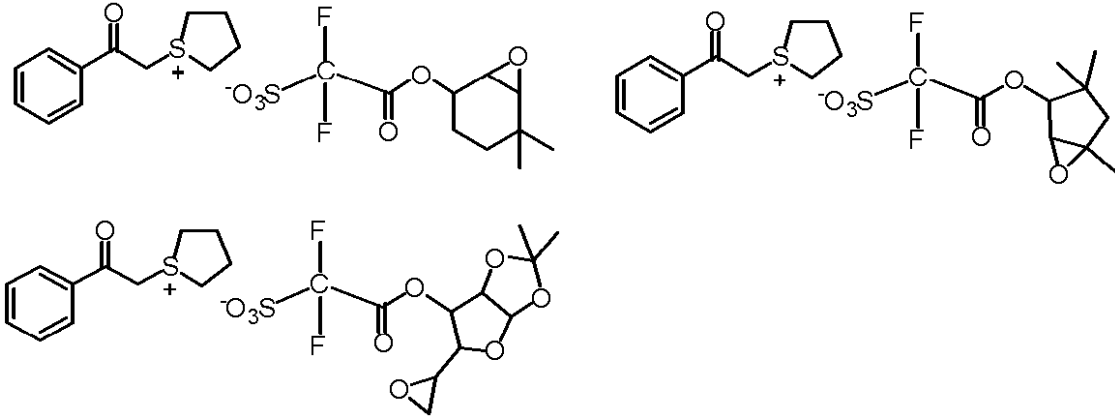
30

【 0 1 0 6 】

40



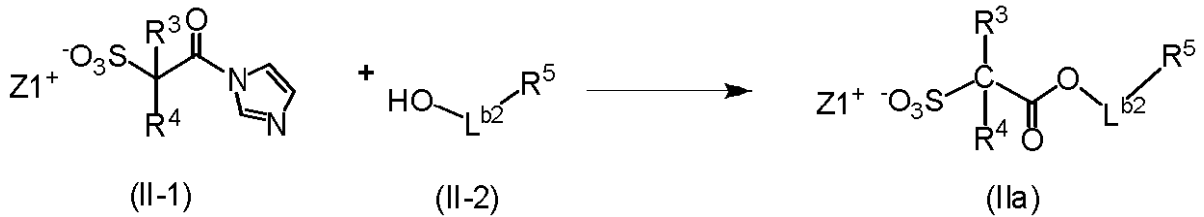
【 0 1 0 7 】



【 0 1 0 8 】

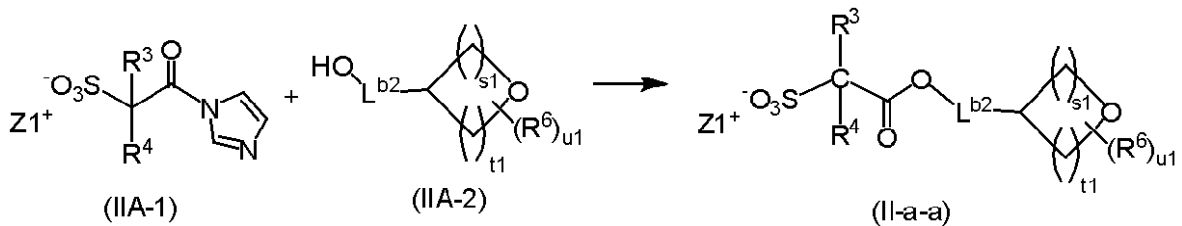
式 (I I) で表される酸発生剤は、以下の方法 (1) ~ (3) 又はそれに準じた方法によって製造することができる。以下の式においては、符号の定義は上記と同じ意味である。

(1) X^1 が式 (b 1 - 1) で表される基 (- C O - O - L^{b2} -) である式 (I I a) で表される酸発生剤は、式 (I I - 1) で表される塩と式 (I I - 2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。



【 0 1 0 9 】

(2) X^1 が式 (b 1 - 1) で表される基 (- C O - O - L^{b2} -) である式 (I I - a - a) で表される酸発生剤は、式 (I I A - 1) で表される塩と式 (I I A - 2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。



式 (I I A - 2) で表される化合物としては、グリシドール、2 - ヒドロキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - オキセタンメタノールなどが挙げられる。

式 (I I A - 1) で表される塩は、式 (I I A - 3) で表される塩と式 (I I A - 4)

10

20

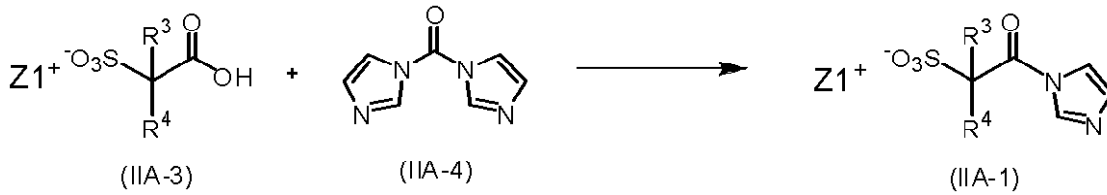
30

40

50

で表される化合物（カルボニルジイミダゾール）とを溶剤中で反応させることにより製造することができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。

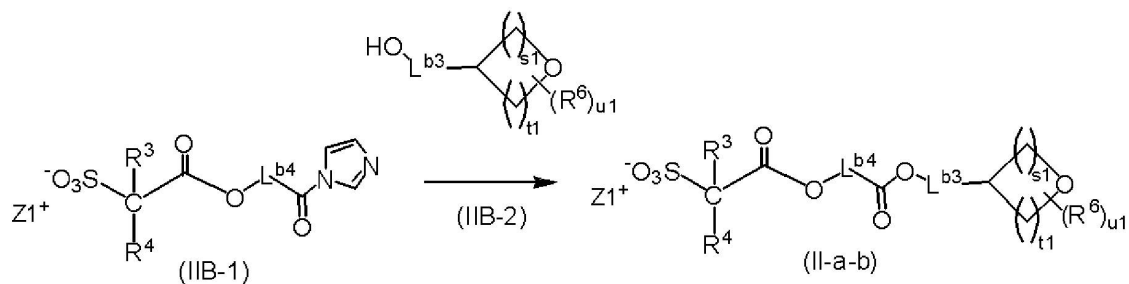
式（IIA-3）で表される塩は、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成することができる。



10

【0110】

（3） X^1 が式（b1-2）で表される基（ $-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b4}-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b3}-$ ）である式（II-a-b）で表される塩は、式（IIB-1）で表される塩と式（IIB-2）で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。

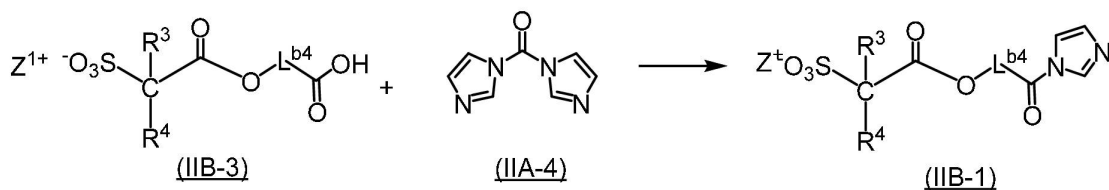


20

式（IIB-1）で表される塩は、例えば、式（IIB-3）で表される塩と式（IIA-4）で表される化合物（カルボニルジイミダゾール）とを溶剤中で反応させることにより製造することができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。

式（IIB-3）で表される化合物としては、グリシドール、2-ヒドロキシメチルオキセタンなどが挙げられる。

【0111】

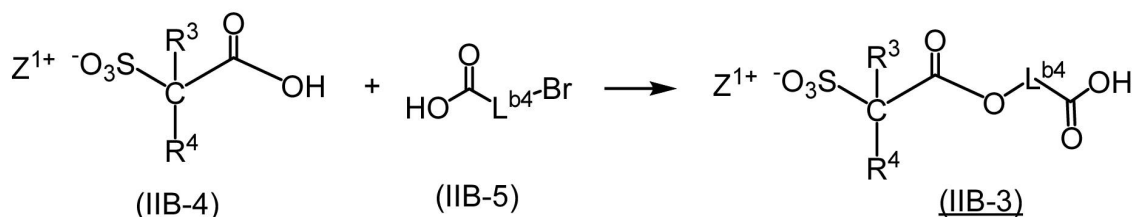


30

【0112】

式（IIB-3）で表される塩は、式（IIB-4）で表される塩と式（IIB-5）で表される化合物とを触媒下で反応させることにより得ることができる。ここで、触媒としては、ヨウ化カリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。溶剤としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

40



式（IIB-4）で表される塩は、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成することができる。

式（IIB-5）で表される化合物としては、プロモ酢酸等が挙げられる。

50

【 0 1 1 3 】

式 (I I) で表される酸発生剤は、単独でも複数種を併用してもよい。

また、酸発生剤は、上述した式 (I I) で表される酸発生剤以外の酸発生剤を含有していてもよい。つまり、本発明のレジスト組成物は、式 (I I) で表される酸発生剤のほかに、公知の酸発生剤を含んでいてもよい。以下、酸発生剤 (I I) 以外の酸発生剤を「酸発生剤 (B) 」という場合がある。

【 0 1 1 4 】

酸発生剤 (B)

酸発生剤 (B) は、酸発生剤 (I I) とは異なる構造であれば特に限定されない。このような酸発生剤は、非イオン系とイオン系とに分類されるが、本発明のレジスト組成物においては、いずれを用いてもよい。

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

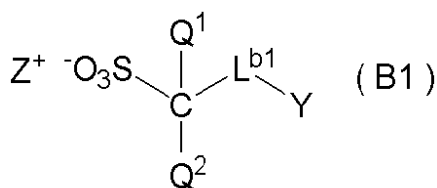
【 0 1 1 5 】

酸発生剤としては、例えば特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号、米国特許第 3 , 7 7 9 , 7 7 8 号、米国特許第 3 , 8 4 9 , 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、欧州特許第 1 2 6 , 7 1 2 号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。また、公知の方法によって製造される酸発生剤を用いてもよい。

【 0 1 1 6 】

酸発生剤 (B) は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式 (B 1) で表されるスルホン酸塩である。

【 0 1 1 7 】



[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。

$\text{L}^{\text{b}1}$ は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 1 7 の飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 1 8 の脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 1 8 の飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 1 8 】

Q^1 及び Q^2 のペルフルオロアルキル基は、式 (I I) における R^3 及び R^4 のペルフルオロアルキル基と同様のもの挙げられる。

式 (B 1) では、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又

10

20

30

40

50

はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0119】

L^{b1}の2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の脂環式炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

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

直鎖状アルカンジイル基に、アルキル基（特に、炭素数1~4のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等）の側鎖を有したものの、例えば、1-メチルブタン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基、2-メチルブタン-1,4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

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

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

【0120】

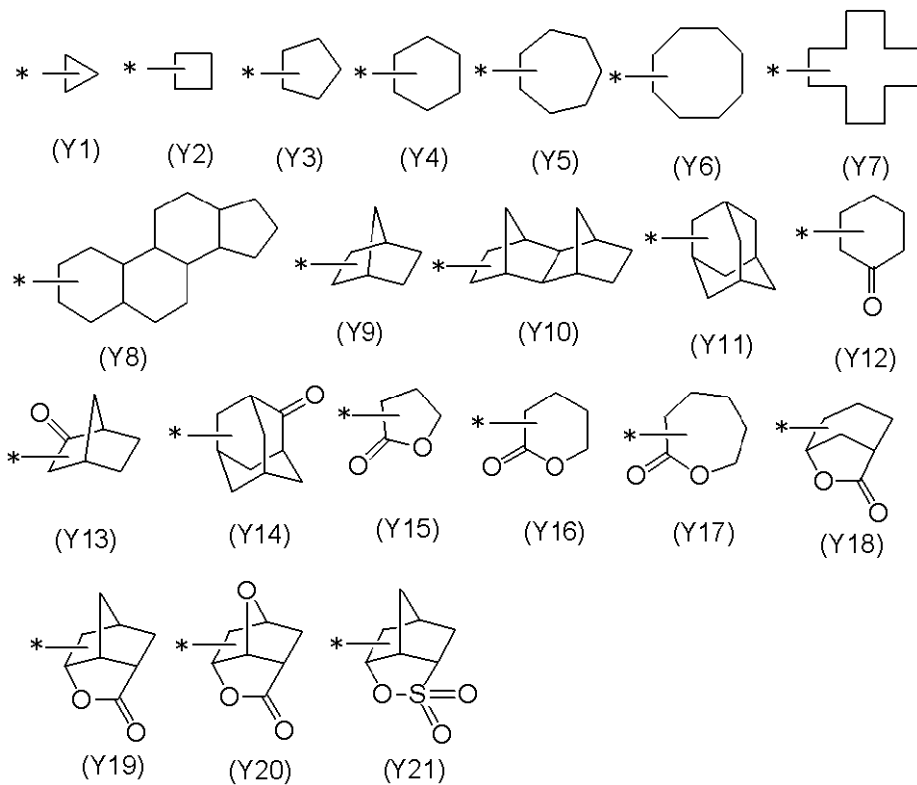
L^{b1}の2価の飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-又は-CO-で置き換わった基としては、上述した式(b1-1)~式(b1-6)と同様のものが挙げられる。

【0121】

Yの脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などのアルキル基が挙げられ、好ましくは、炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

飽和環状炭化水素基としては、例えば、以下の式(Y1)~(Y11)に示す基が挙げられる。

Yの飽和環状炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、式(Y12)~式(Y21)で表される基が挙げられる。Yは、飽和環状炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-に置き換わっている場合、ラクトン構造を有することが好ましい。



10

20

【 0 1 2 2 】

なかでも、好ましくは式 (Y 1) ~ 式 (Y 1 9) のいずれかで表される基であり、より好ましくは式 (Y 1 1)、式 (Y 1 4)、式 (Y 1 5) 又は式 (Y 1 9) で表される基であり、さらに好ましくは式 (Y 1 1) 又は式 (Y 1 4) で表される基である。

【 0 1 2 3 】

Y における脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_j-O-CO-R^{b1}$ 基 (式中、 R^{b1} は、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。j は、0 ~ 4 の整数を表す) などが挙げられる。Y の置換基であるアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基等が挙げられる。

30

【 0 1 2 4 】

アルキル基及び脂環式炭化水素基としては、上記と同様のものが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

ヒドロキシ基含有アルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

40

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

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

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメ

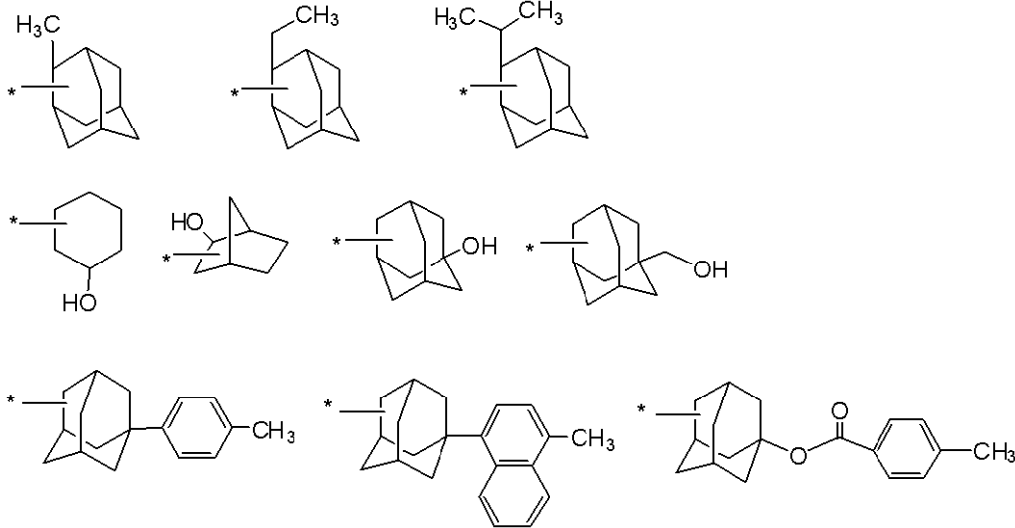
50

チル基及びナフチルエチル基などが挙げられる。

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

【 0 1 2 5 】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【 0 1 2 6 】

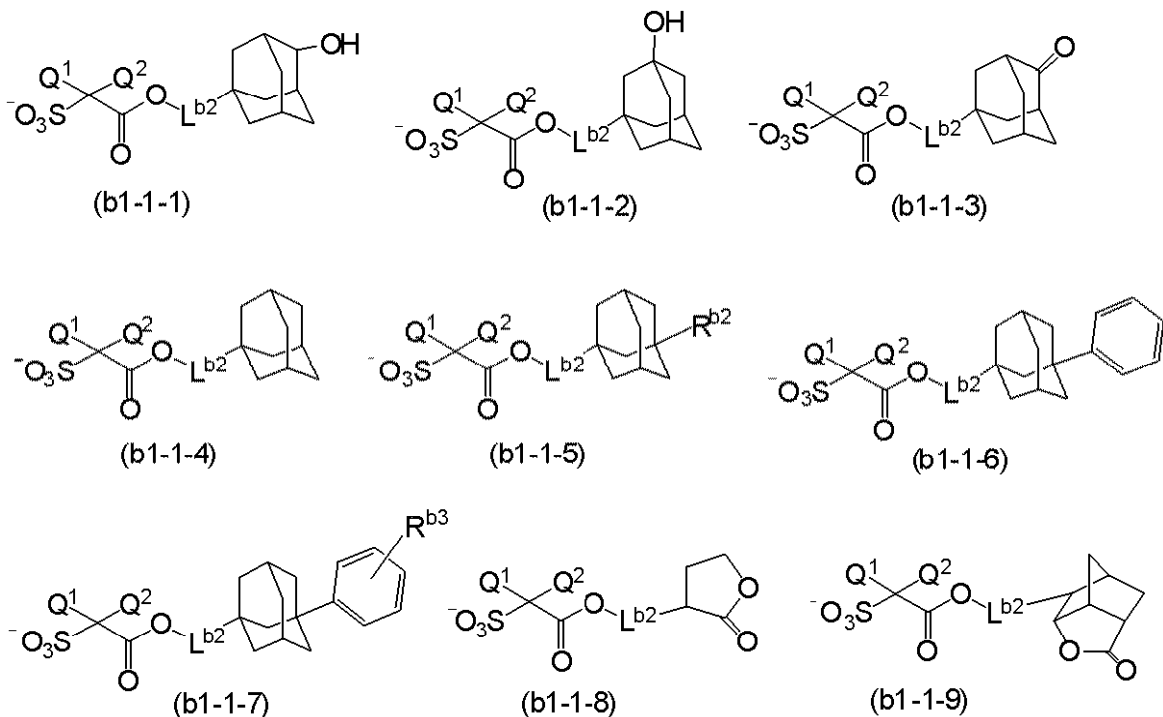
Yは、好ましくは置換基（例えば、オキシ基、ヒドロキシ基等）を有していてもよいアダマンチル基であり、より好ましくはアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

【 0 1 2 7 】

式 (B 1) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、式 (b 1 - 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 1 - 9) で表されるアニオンが挙げられる。以下の式においては、符号の定義は上記と同じ意味であり、置換基 R^{b 2} 及び R^{b 3} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基（好ましくは、メチル基）を表す。

式 (B 1) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、具体的には、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたアニオンが挙げられる。

【 0 1 2 8 】



30

40

【 0 1 2 9 】

50

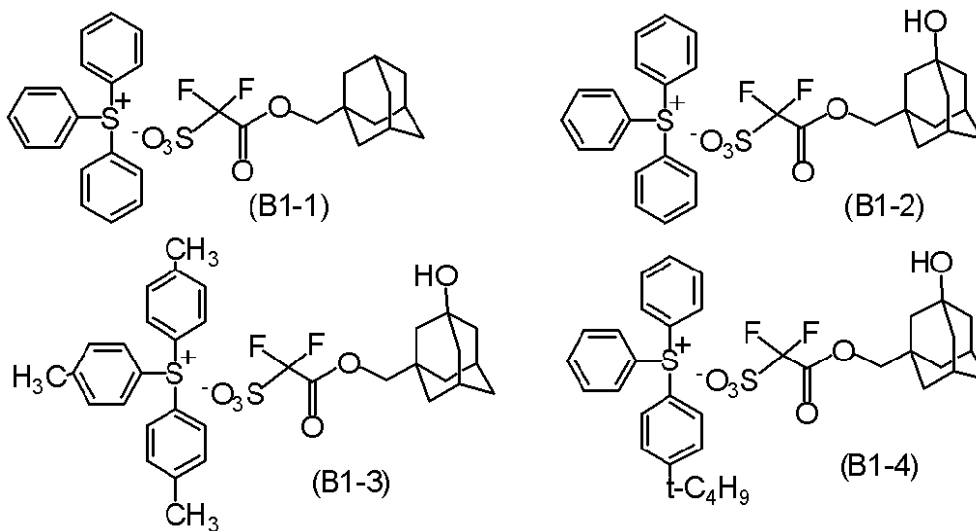
酸発生剤 (B) に含まれるカチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、アリールスルホニウムカチオンである。

式 (B1) 中の Z^+ は、好ましくは、上述した式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) のいずれかで表されるカチオンと同様のものが挙げられる。

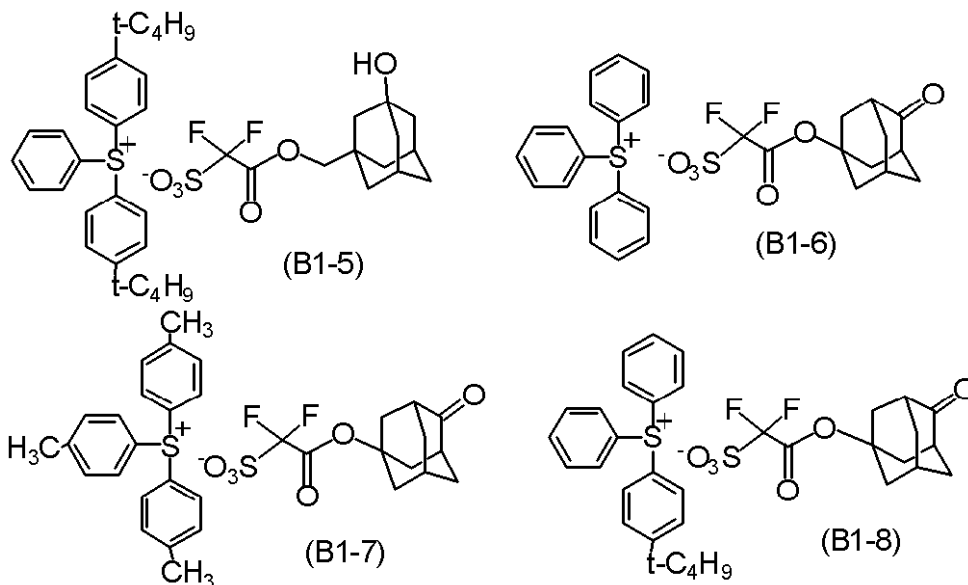
【0130】

酸発生剤 (B1) としては、例えば、式 (B1-1) ~ 式 (B1-20) で表されるものが挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオン又はトリトリルスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、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。

【0131】



【0132】



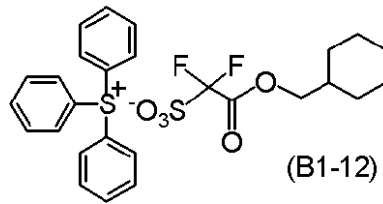
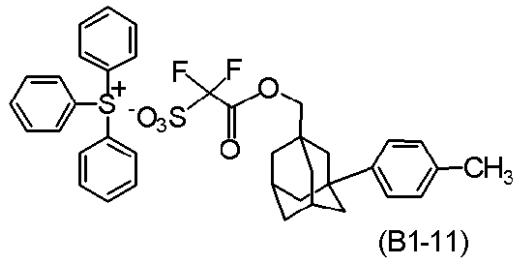
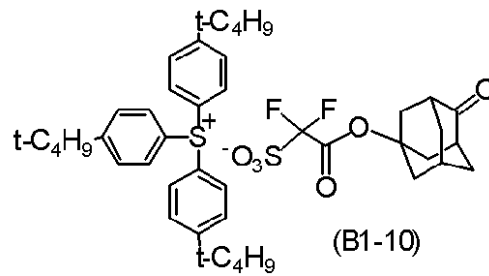
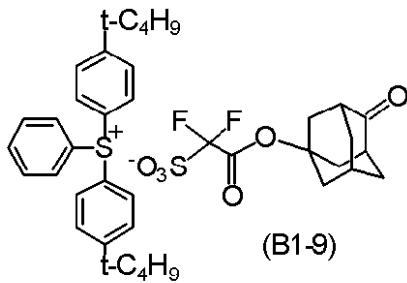
【0133】

10

20

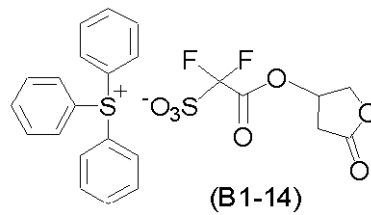
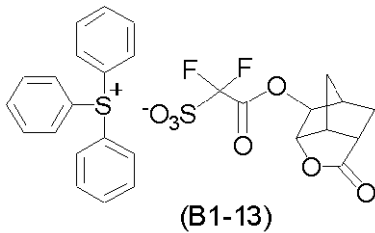
30

40

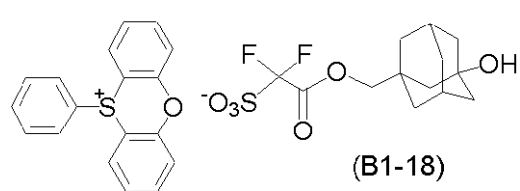
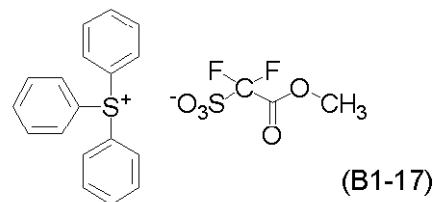
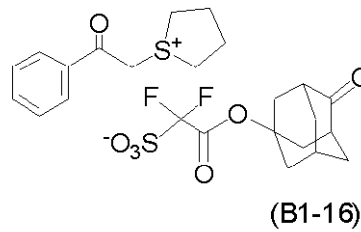
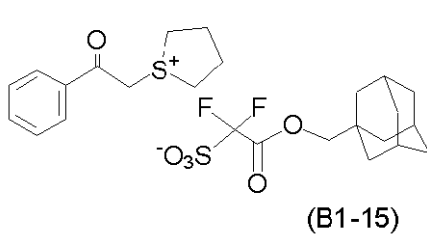


10

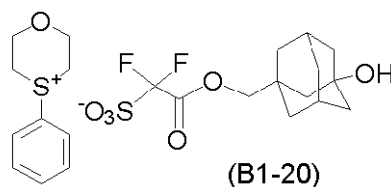
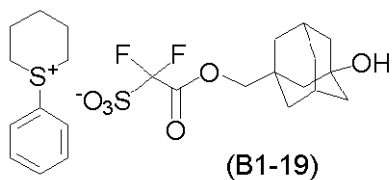
【 0 1 3 4 】



20



30



40

【 0 1 3 5 】

本発明のレジスト組成物が酸発生剤 (B) を含有する場合、酸発生剤 (B) は、単独でも複数種を併用してもよい。

【 0 1 3 6 】

本発明のレジスト組成物においては、式 (I I) で表される酸発生剤の含有率は、樹脂 (A) 100質量部に対して、好ましくは1質量部以上 (より好ましくは3質量部以上)、好ましくは30質量部以下 (より好ましくは25質量部以下) である。

レジスト組成物が、式 (I I) で表される酸発生剤と酸発生剤 (B) とを含有する場合、式 (I I) で表される酸発生剤と酸発生剤 (B) との合計量は、樹脂 (A) 100質量部に対して、好ましくは1質量部以上 (より好ましくは3質量部以上)、好ましくは40

50

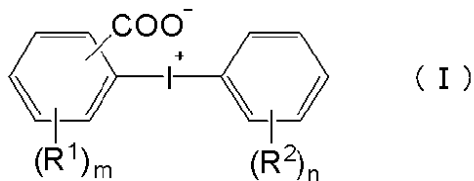
質量部以下（より好ましくは35質量部以下）である。

また、式（I）で表される酸発生剤と酸発生剤（B）との含有量の比（質量）は、例えば、5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは15：85～85：15である。

【0137】

式（I）で表される化合物

式（I）で表される化合物（以下「化合物（I）」という場合がある）を以下に示す。



10

[式（I）中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～7のアシル基、炭素数2～7のアシルオキシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。

m 及び n は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、 m が2以上の場合、複数の R^1 は同一又は相異なり、 n が2以上の場合、複数の R^2 は同一又は相異なる。]

【0138】

式（I）で表される化合物においては、 R^1 及び R^2 の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

20

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、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基等のアルキル基が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、単環式及び多環式のいずれでもよく、飽和及び不飽和のいずれでもよい。例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロノニル基、シクロドデシル基等のシクロアルキル基、ノルボニル基、アダマンチル基等が挙げられる。特に、脂環式炭化水素が好ましい。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、アントリル基、*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、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

30

これらの組み合わせとしては、アルキル-シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アラルキル基（例えば、フェニルメチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニル-1-プロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニル-1-プロピル基、4-フェニル-1-ブチル基、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基等）等が挙げられる。

40

【0139】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、シクロヘキサカルボニル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、上記アシル基にオキシ基（-O-）が結合した基等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、上記アルコキシ基にカルボニル基（-CO-）が結合した基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

50

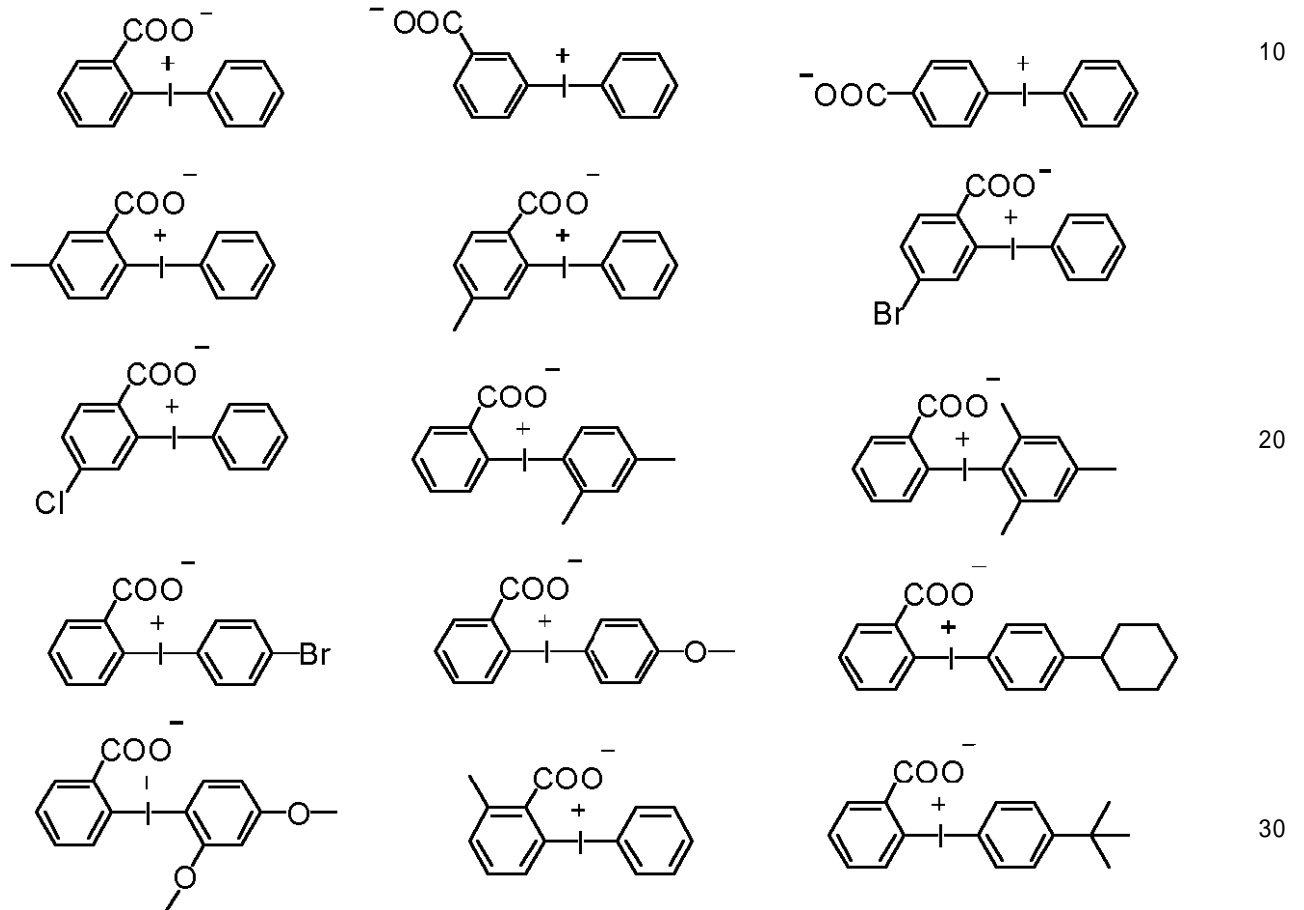
【0140】

式(I)においては、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基炭素数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、炭素数2~4のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子が好ましい。

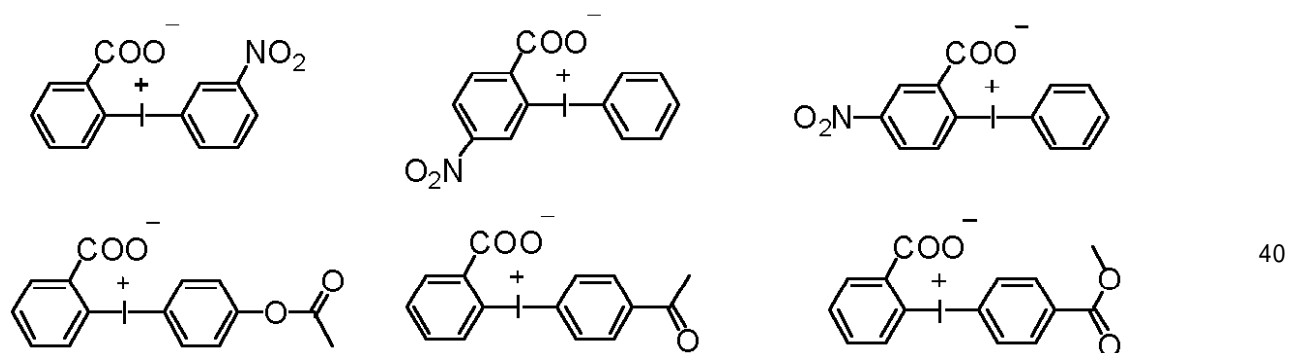
m 及び n は、それぞれ独立に、0~3の整数が好ましい。

【0141】

化合物(I)としては、以下の化合物が挙げられる。



【0142】



【0143】

化合物(I)は、「Tetrahedron Vol. 45, No. 19, p6281-6296」に記載の方法で製造することができる。また、化合物(I)は、市販されている化合物を用いることができる。

【0144】

化合物(I)の含有率は、レジスト組成物の固形分量を基準に、好ましくは、0.01~5質量%程度であり、より好ましく0.01~3質量%程度であり、特に好ましく0.

0.1 ~ 1 質量% 程度である。

【0145】

溶剤 (E)

本発明のレジスト組成物に含有される溶剤 (E) の含有率は、例えばレジスト組成物中 90 質量% 以上、好ましくは 92 質量% 以上、より好ましくは 94 質量% 以上であり、例えば 99.9 質量% 以下、好ましくは 99 質量% 以下である。溶剤 (E) の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

【0146】

溶剤 (E) としては、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤 (E) は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

10

【0147】

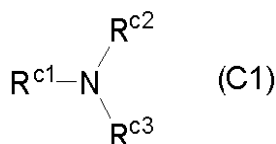
塩基性化合物 (以下「塩基性化合物 (C)」という場合がある)

塩基性化合物 (C) はクエンチャーとして作用する化合物である。

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

20

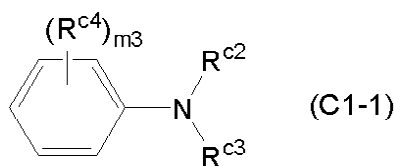
【0148】



30

[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。]

【0149】



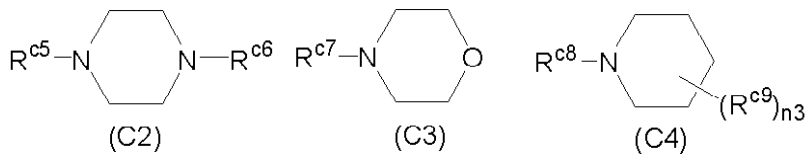
40

[式 (C1-1) 中、 R^{c2} 及び R^{c3} は、上記と同じ意味を表す。

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} は同一又は相異なる。]

【0150】

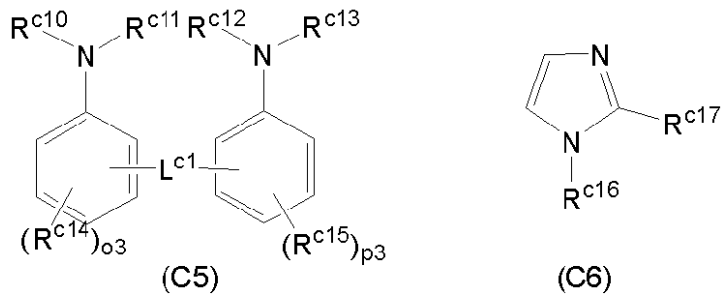


〔式(C2)、式(C3)及び式(C4)中、 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

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

$n3$ は0～8の整数を表し、 $n3$ が2以上のとき、複数の R^{c9} は同一又は相異なる。]

【0151】



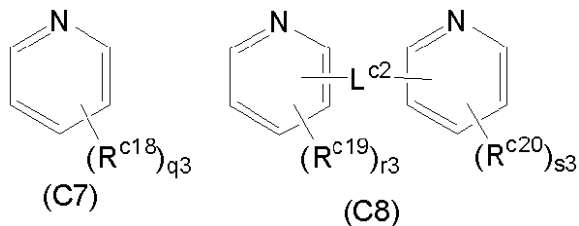
〔式(C5)及び式(C6)中、 R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 及び R^{c16} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

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

$o3$ 及び $p3$ は、それぞれ独立に0～3の整数を表し、 $o3$ が2以上であるとき、複数の R^{c14} は同一又は相異なり、 $p3$ が2以上であるとき、複数の R^{c15} は、同一又は相異なる。

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。]

【0152】



〔式(C7)及び式(C8)中、 R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c20} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。

$q3$ 、 $r3$ 及び $s3$ は、それぞれ独立に0～3の整数を表し、 $q3$ が2以上であるとき、複数の R^{c18} は同一又は相異なり、 $r3$ が2以上であるとき、複数の R^{c19} は同一又は相異なり、及び $s3$ が2以上であるとき、複数の R^{c20} は同一又は相異なる。

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。]

【0153】

式(C1)～式(C8)においては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アルカンジイル基は、上述したものと同様のものが挙げられる。

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る。

【0154】

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

10

20

30

40

50

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、トリスプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2,6-ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

10

【0155】

式(C2)で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式(C3)で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

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

20

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

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

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

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

30

【0156】

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。

【0157】

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

40

【0158】

その他の成分(以下「その他の成分(F)」という場合がある)

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、その他の成分(F)を含有していてもよい。その他成分(F)に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤、染料等を利用できる。

【0159】

<レジスト組成物の調製>

50

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

各成分を混合した後は、孔径 $0.003 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

【0160】

レジストパターンの製造方法

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

【0161】

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

【0162】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるプリベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行い、溶剤が除去された組成物層を形成する。この場合の温度は、例えば、 $50 \sim 200$ 程度が好ましい。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度が好ましい。

【0163】

得られた組成物層は、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長 248 nm ）、ArFエキシマレーザ（波長 193 nm ）、 F_2 エキシマレーザ（波長 157 nm ）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、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、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。

【0164】

露光後の組成物層を、脱保護基反応を促進するために加熱処理（いわゆるポストエキスポージャーベーク）する。加熱温度としては、通常 $50 \sim 200$ 程度、好ましくは $70 \sim 150$ 程度である。

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

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

【0165】

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）露光用のレジスト組成物又はEUV露光用のレジスト組成物、特に液浸露光用のレジスト組成物として好適であり、半導体の微細加工に有用である。

【実施例】

【0166】

10

20

30

40

50

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。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。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

装置：HLC-8120GPC型（東ソー社製）

カラム：TSKgel Multipore HXL-M x 3+guardcolumn（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

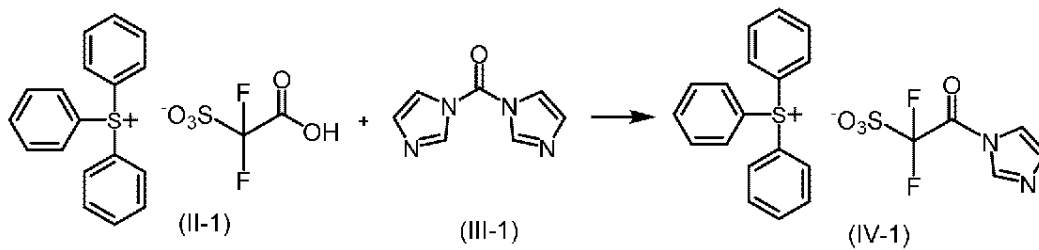
注入量：100 μ l

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

10

【0167】

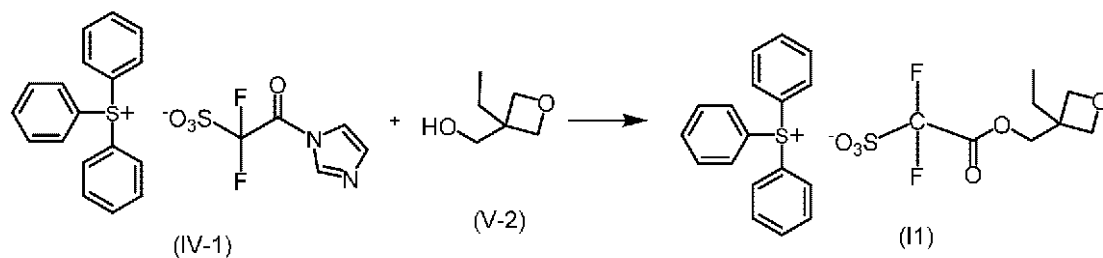
合成例1：[式(Ⅰ1)で表される塩の合成]



20

式(Ⅰ1)で表される塩を、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成した。式(Ⅰ1)で表される塩10.00部、アセトニトリル50.00部、式(Ⅰ1b)で表される化合物（商品名：カルボニルジイミダゾール 東京化成製）4.44部を仕込み、80 $^{\circ}$ Cで30分間攪拌した。その後、得られた反応物を23 $^{\circ}$ Cまで冷却し、ろ過して、式(Ⅰ1)で表される塩を含有する溶液59.48部を得た。

【0168】



30

式(Ⅰ1)で表される塩を含有する溶液59.48部、式(V-2)で表される化合物（商品名：3-エチル-オキセタンメタノール 東京化成製）2.57部を仕込み、23 $^{\circ}$ Cで1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式(Ⅰ1)で表される塩8.73部を得た。

40

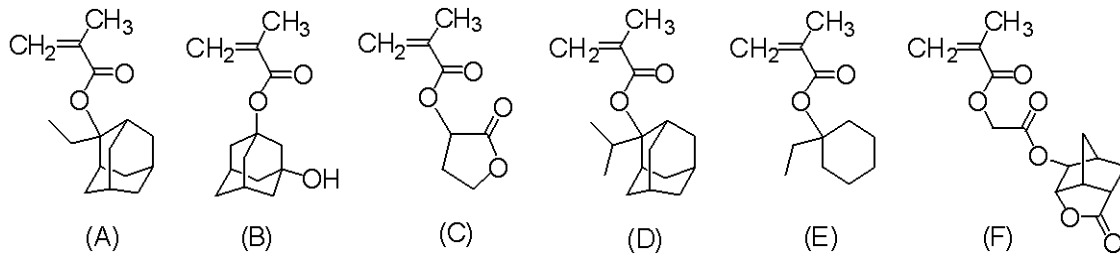
MS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 263.1

MS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 273.0

【0169】

樹脂の合成

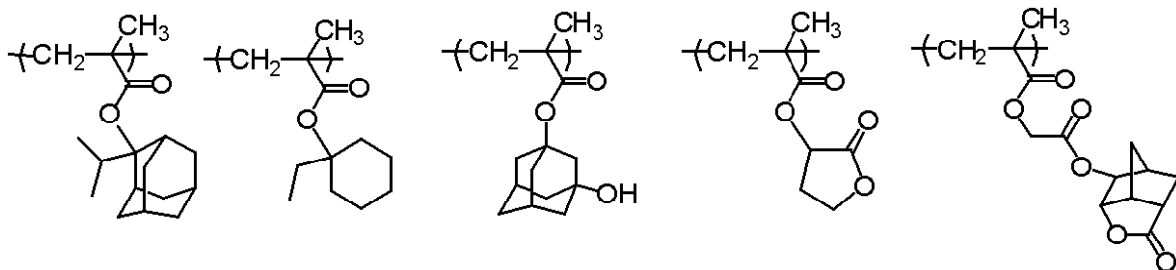
樹脂の合成において使用したモノマーを下記に示す。



【 0 1 7 0 】

〔 樹脂 A 1 の合成 〕

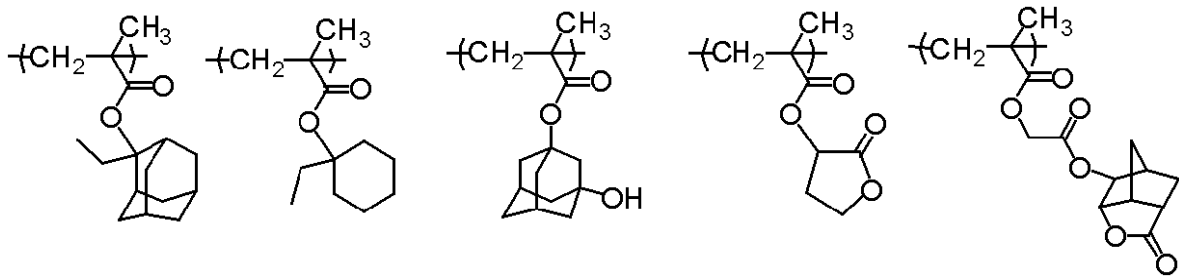
モノマー (D)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (C) 及びモノマー (F) を、そのモル比〔モノマー (D) : モノマー (E) : モノマー (B) : モノマー (C) : モノマー (F)〕が、30 : 14 : 6 : 20 : 30 の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00 mol % と 3.00 mol % となるように添加し、これを 73 で約 5 時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール : 水 = 4 : 1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンを溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 2 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 8.1×10^3 である共重合体を収率 65 % で得た。この共重合体は、モノマー (D)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (C) 及びモノマーに各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。



【 0 1 7 1 】

〔 樹脂 A 2 の合成 〕

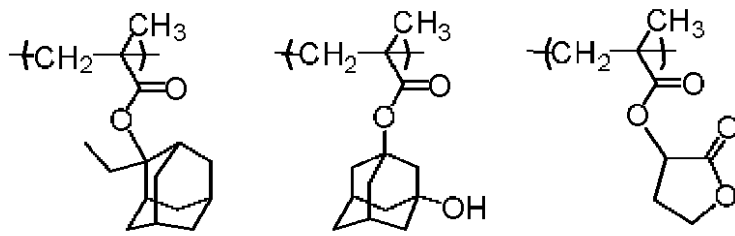
モノマー (A)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (C) 及びモノマー (F) を、そのモル比〔モノマー (A) : モノマー (E) : モノマー (B) : モノマー (C) : モノマー (F)〕が、30 : 14 : 6 : 20 : 30 の割合となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00 mol % と 3.00 mol % との割合で添加し、これを 73 で約 5 時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール : 水 = 4 : 1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンを溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 3 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 7.8×10^3 である共重合体を収率 68 % で得た。この共重合体は、モノマー (A)、モノマー (E)、モノマー (B) 及びモノマー (C) に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 とする。



【 0 1 7 2 】

〔樹脂 A 3 の合成〕

モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（C）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（B）：モノマー（C）〕が、50：25：25となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2，4 - ジメチルパレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを80 で約8時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水 = 4：1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンを溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 9.2×10^3 である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（C）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。



【 0 1 7 3 】

<レジスト組成物の調製>

以下の表に示す成分を、表1に示す質量部で、以下に示す溶剤に溶解し、さらに孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

【 0 1 7 4 】

【表1】

	樹脂	酸発生剤	(I)化合物	塩基性化合物	PB/PEB
実施例1	A1=10部	I1=1.4部	D1=0.1部	—	95°C/85°C
実施例2	A2=10部	I1=1.4部	D1=0.1部	—	110°C/105°C
実施例3	A2=10部	I1/B1=0.7/0.7部	D1=0.1部	—	110°C/105°C
実施例4	A2=10部	I1/B1=1.0/0.4部	D1=0.1部	—	110°C/105°C
実施例5	A3=10部	I1=1.4部	D1=0.1部	—	110°C/105°C
比較例1	A3=10部	B2=1.4部	—	C1=0.1部	110°C/105°C

【 0 1 7 5 】

<樹脂>

上述した合成例で合成した樹脂 A 1 ~ A 3

<酸発生剤>

10

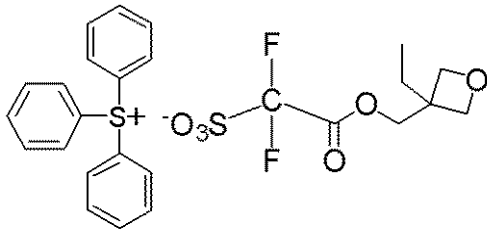
20

30

40

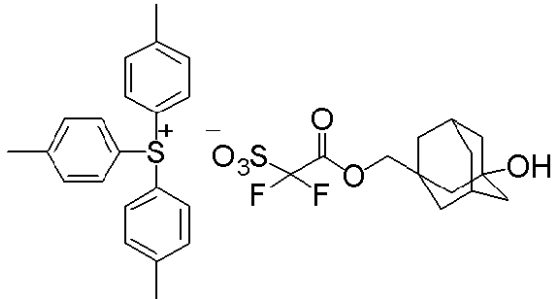
50

I 1 : 上述した合成例 1 で合成した塩

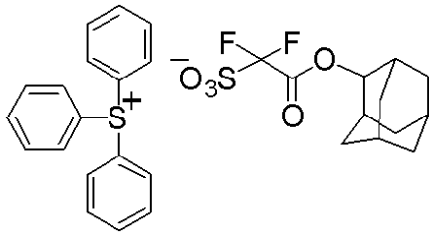


10

B 1 : 特開 2010 - 152341 号公報の実施例に従って合成



B 2 : 特開 2007 - 161707 号公報の実施例に従って合成



20

【 0 1 7 6 】

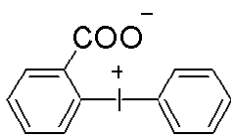
< 塩基性化合物 : クエンチャー >

C 1 : 2, 6 - ジイソプロピルアニリン (東京化成工業 (株) 製)

30

< 式 (I) で表される化合物 >

D 1 : (東京化成工業 (株) 製)



【 0 1 7 7 】

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	265.0部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0部	40
2 - ヘプタノン	20.0部	
- ブチロラクトン	3.5部	

【 0 1 7 8 】

< レジストパターンの製造及びその評価 >

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 [ARC - 29 ; 日産化学 (株) 製] を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 (プリベーク) 後の膜厚が85nmとなるようにスピンコートした。

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

50

た。こうしてレジスト組成物膜（組成物層）が形成されたウェハに、液浸露光用ArFエキシマレーザステッパー〔XT：1900Gi；ASML社製、NA＝1.35、3/4 Annular X-Y偏光〕を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

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

【0179】

得られたレジストパターンにおいて、50nmのラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが1：1となる露光量を実効感度とした。

10

【0180】

<パターン倒れ評価（PCM）>

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

【0181】

【表2】

20

	PCM
実施例1	○(32)
実施例2	○(31)
実施例3	○(33)
実施例4	○(32)
実施例5	○(36)
比較例1	×(43)

30

【産業上の利用可能性】

【0182】

本発明のレジスト組成物によれば、パターン倒れの少ないレジストパターンを得ることができる。

フロントページの続き

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0028188 (US, A1)

特開2011-246439 (JP, A)

特開平07-333844 (JP, A)

特開2002-221795 (JP, A)

特開2010-262258 (JP, A)

特開2010-250063 (JP, A)

特開2010-150234 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18