

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5677673号
(P5677673)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 319/08 (2006. 01)
G O 3 F 7/004 (2006. 01)
G O 3 F 7/039 (2006. 01)
H O 1 L 21/027 (2006. 01)
C O 7 C 381/12 (2006. 01)

C O 7 D 319/08
 G O 3 F 7/004 5 O 3 A
 G O 3 F 7/039 6 O 1
 H O 1 L 21/30 5 O 2 R
 C O 7 C 381/12 C S P

請求項の数 6 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2011-43573 (P2011-43573)
 (22) 出願日 平成23年3月1日 (2011. 3. 1)
 (65) 公開番号 特開2011-201866 (P2011-201866A)
 (43) 公開日 平成23年10月13日 (2011. 10. 13)
 審査請求日 平成26年2月4日 (2014. 2. 4)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-45213 (P2010-45213)
 (32) 優先日 平成22年3月2日 (2010. 3. 2)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
 (74) 代理人 110000202
 新樹グローバル・アイビー特許業務法人
 (72) 発明者 市川 幸司
 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9
 8 号 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 坂本 宏
 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9
 8 号 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 畑 光宏
 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9
 8 号 住友化学株式会社内

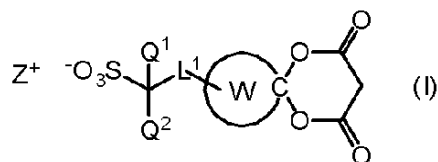
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表される塩。



〔式 (I) 中、

Wは、式 (a 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 3) のいずれかで表される環であり、該環に含まれる -CH₂- は、-O-、-SO₂- 又は -CO- で置き換わっていてもよく、L¹ との結
合手は、いずれの位置であってもよい。



(a1-1)



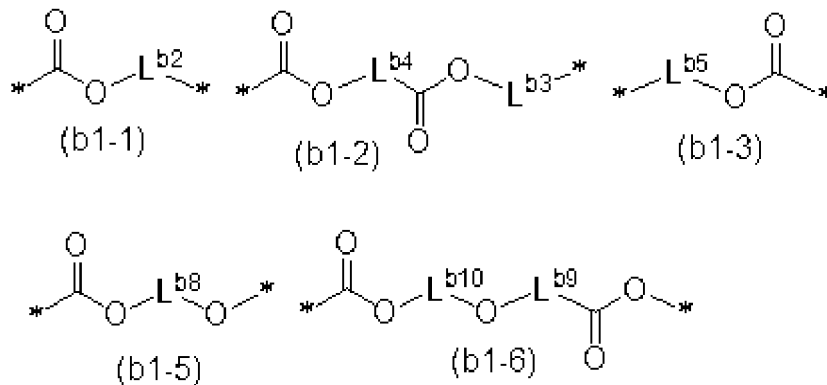
(a1-2)



(a1-3)

L¹は、式 (b 1 - 1)、式 (b 1 - 2)、式 (b 1 - 3)、式 (b 1 - 5) 及び式 (

b 1 - 6) のいずれかで表される 2 価の基であり、該 2 価の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い。



10

式中、

L^{b2} は、単結合又は炭素数 1 ～ 15 の飽和炭化水素基を表す。

L^{b3} は、単結合又は炭素数 1 ～ 12 の飽和炭化水素基を表す。

L^{b4} は、炭素数 1 ～ 13 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 の飽和炭化水素基を表す。

L^{b8} は、炭素数 1 ～ 14 の飽和炭化水素基を表す。

L^{b9} は、炭素数 1 ～ 11 の飽和炭化水素基を表す。

L^{b10} は、炭素数 1 ～ 11 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。

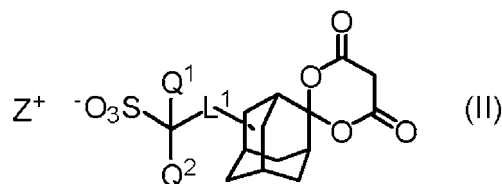
20

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。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【請求項 2】

式 (I I) で表される請求項 1 記載の塩。



30

[式 (I I) 中、 L^1 、 Q^1 、 Q^2 及び Z^+ は、上記と同じ意味を表す。]

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の塩を含有する酸発生剤。

【請求項 4】

請求項 3 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な樹脂であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であるレジスト組成物。

40

【請求項 5】

さらに塩基性化合物を含有する請求項 4 記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

(1) 請求項 4 又は 5 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、現像装置を用いて現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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し、より詳細には、酸発生剤用に好適に使用される塩、該塩を酸発生剤として含有する化学増幅型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】

10

【0002】

リソグラフィ技術を用いた半導体の微細加工に用いられるレジスト組成物は、酸発生剤を含有してなる。

特許文献1には、酸発生剤用の塩として、トリフェニルスルホニウム 4-オキソ-1-アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナートが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-224008号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

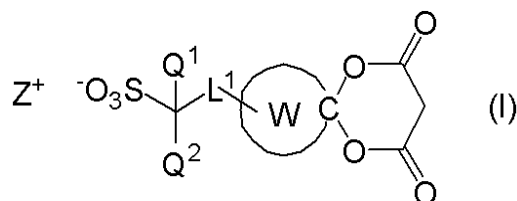
従来の酸発生剤を含むレジスト組成物では、得られるパターンのラインエッジラフネスが必ずしも満足できない場合があった。

【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。



30

〔式(I)中、

Wは、炭素数3～36の飽和炭化水素環を表し、該飽和炭化水素環に含まれる-CH₂-は、-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

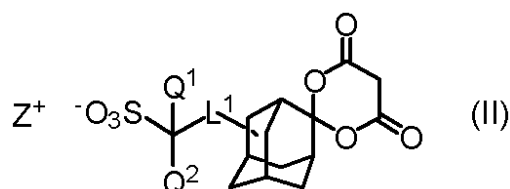
L¹は、単結合又は2価の炭素数1～17の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、該2価の飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

40

Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

〔2〕式(II)で表される〔1〕記載の塩。



50

〔式（I I）中、 L^1 、 Q^1 、 Q^2 及び Z^+ は、上記と同じ意味を表す。〕

【0006】

〔3〕上記〔1〕又は〔2〕記載の塩を含有する酸発生剤。

〔4〕上記〔3〕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な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂であるレジスト組成物。

〔5〕塩基性化合物を含有する〔4〕記載のレジスト組成物。

【0007】

〔6〕（1）上記〔4〕又は〔5〕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、現像装置を用いて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】

【0008】

本発明のレジスト組成物によれば、優れたラインエッジラフネスを有するパターンを得ることができる。

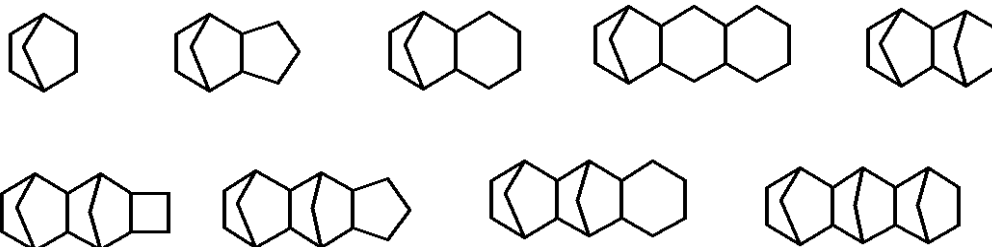
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

〈塩〉

本発明の塩（以下「塩（I）」という場合がある）は、式（I）で表される。

式（I）においては、飽和炭化水素環としては、単環又は多環のいずれでもよい。例えば、シクロアルカン（例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン）などの単環の飽和炭化水素環が挙げられる。縮合した芳香族炭化水素を水素化して得られる環（例えば、ヒドロナフタレン）、橋かけ環状炭化水素（例えば、アダマンタン、ノルボルナン、メチルノルボルナン）などの多環の飽和炭化水素環が挙げられる。さらに下記のような、橋かけ環（例えばノルボルナン）と単環（例えばシクロヘプタン、シクロヘキサン）又は多環（例えば、デカヒドロナフタレン）とが縮合した環又は橋かけ環同士が縮合した環；これらが組み合わされた環（メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、メチルノルボルナン）等が挙げられる。



ここで、芳香族炭化水素としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、p-トルエン、p-tert-ブチルベンゼン、p-アダマンチルベンゼン、1,2-ジメチルベンゼン、1,3-ジメチルベンゼン、1,4-ジメチルベンゼン、（1-メチルエチル）ベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、ジフェニル、フェナントレン、2,6-ジエチルベンゼン、2-メチル-6-エチルベンゼン等が挙げられる。

【0010】

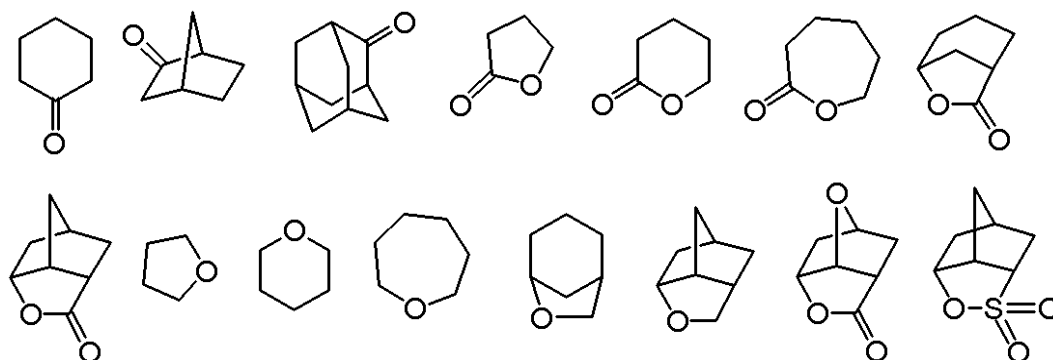
飽和炭化水素環に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、以下の基が挙げられる。

10

20

30

40



10

【0011】

飽和炭化水素環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、水酸基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

炭素数3～12の脂環式炭化水素基としては、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、アダマンチル基、ノルボルニル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば、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、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

20

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、アントリル基等が挙げられる。

【0012】

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、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、2-プロピリデン基等の直鎖状アルカンジイル基；

30

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、例えば、1-メチル-1, 3-プロピレン基、2-メチル-1, 3-プロピレン基、2-メチル-1, 2-プロピレン基、1-メチル-1, 4-ブチレン基、2-メチル-1, 4-ブチレン基等の分岐状アルカンジイル；

40

1, 3-シクロブチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 5-シクロオクチレン基等のシクロアルキレン基である単環式の飽和炭化水素基；

1, 4-ノルボルニレン基、2, 5-ノルボルニレン基、1, 5-アダマンチレン基、2, 6-アダマンチレン基等の多環式の飽和炭化水素基等が挙げられる。

【0013】

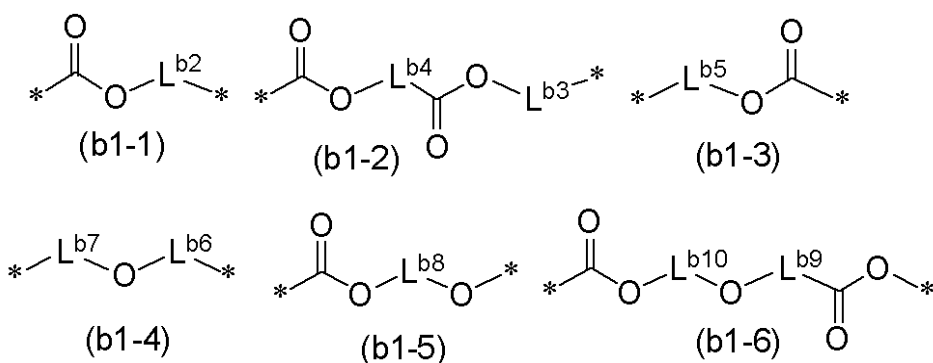
飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、式(b1-1)～式(b1-6)が挙げられる。

なお、式(b1-1)～式(b1-6)は、その左右を式(I)に合わせて記載しており、左側でC(Q¹)(Q²)-と結合し、右側で環Wと結合する。以下の式(b1-1)

50

～式 (b 1 - 6) の具体例も同様である。

【 0 0 1 4 】



10

式 (b 1 - 1) ～式 (b 1 - 6) 中、

$\text{L}^{\text{b}2}$ は、単結合又は炭素数 1 ～ 1 5 の飽和炭化水素基を表す。

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

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

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

$\text{L}^{\text{b}6}$ 及び $\text{L}^{\text{b}7}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 1 5 の飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}6}$ 及び $\text{L}^{\text{b}7}$ の炭素数上限は 1 6 である。

20

$\text{L}^{\text{b}8}$ は、炭素数 1 ～ 1 4 の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}9}$ は、炭素数 1 ～ 1 1 の飽和炭化水素基を表す。

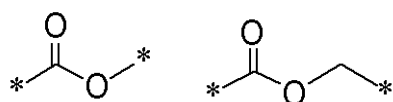
$\text{L}^{\text{b}10}$ は、炭素数 1 ～ 1 1 の飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}9}$ 及び $\text{L}^{\text{b}10}$ の炭素数上限は 1 2 である。

【 0 0 1 5 】

$\text{L}^{\text{b}2} \sim \text{L}^{\text{b}9}$ における飽和炭化水素基としては、アルカンジイル基が好ましく、 $\text{L}^{\text{b}10}$ における飽和炭化水素基としては、アルカンジイル基及び炭素数 3 ～ 1 0 の脂環式炭化水素基が好ましく、アルカンジイル基、シクロヘキシル基及びアダマンチル基がより好ましい。

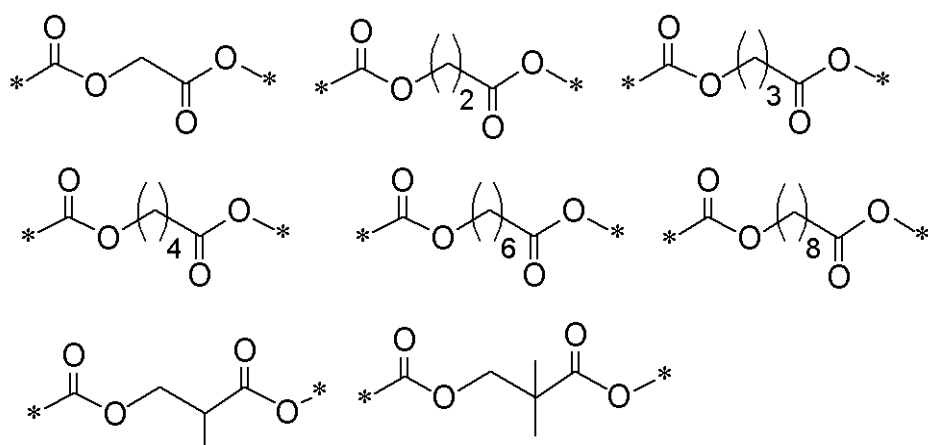
【 0 0 1 6 】

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



【 0 0 1 7 】

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。

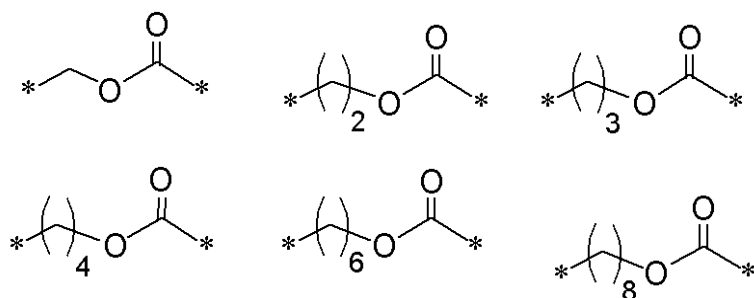


40

【 0 0 1 8 】

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。

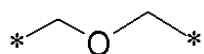
50



【0019】

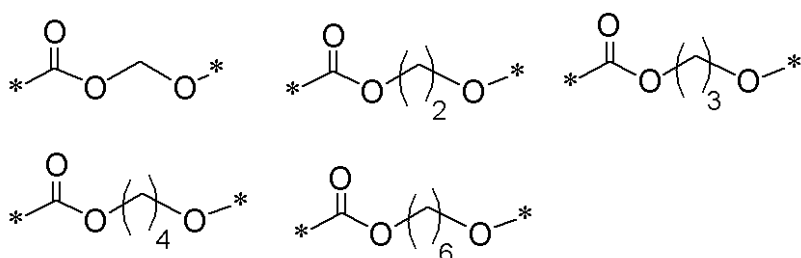
式 (b1-4) で表される 2 価の基としては、例えば、以下のものが挙げられる。

10



【0020】

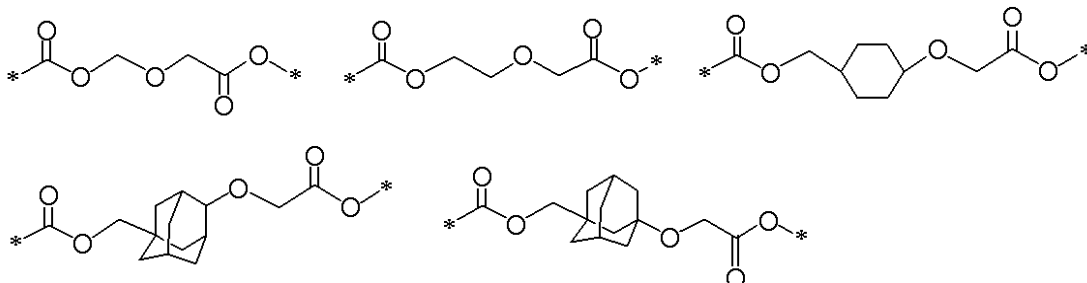
式 (b1-5) で表される 2 価の基としては、例えば、以下のものが挙げられる。



20

【0021】

式 (b1-6) で表される 2 価の基としては、例えば、以下のものが挙げられる。



30

【0022】

ペルフルオロアルキル基としては、例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、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。

【0023】

なお、本明細書では、特に断りのない限り、同様の置換基を有するいずれの化学構造式も、炭素数を適宜選択しながら、上述した又は後述する具体的な各置換基を適用することができる。直鎖状、分岐状又は環状いずれかをとることができるものは、特記ない限りそのいずれをも含み、また、同一の基において、直鎖状、分岐状及び／又は環状の部分構造が混在していてもよい。立体異性体が存在する場合は、それらの立体異性体の全てを包含する。さらに、各置換基は、結合部位及び結合態様によって一価又は二価以上の置換基となり得る。

40

【0024】

Wは、式 (a1-1) ~ 式 (a1-3) で表される環が好ましい。なお、L¹ との結合手は、いずれの位置であってもよい。



(a1-1)



(a1-2)



(a1-3)

【0025】

L^1 は、好ましくは式(b1-1)～式(b1-4)のいずれか、さらに好ましくは式(b1-1)又は式(b1-2)が挙げられる。中でも、式(b1-1)で表される2価の基が好ましく、 L^{b2} が単結合又は $-CH_2-$ である式(b1-1)で表される2価の基がより好ましい。

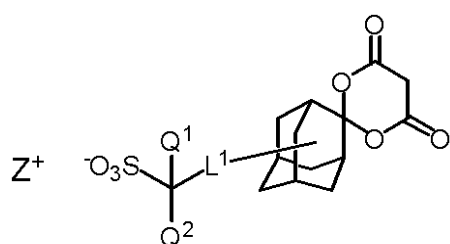
10

なお、 L^1 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。

また、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、好ましくはペル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。

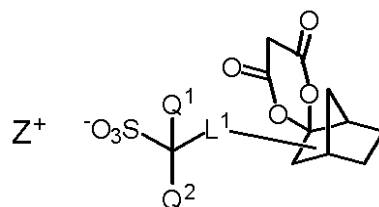
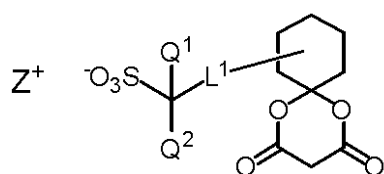
【0026】

塩(I)としては、例えば、以下の塩が挙げられる。



(II)

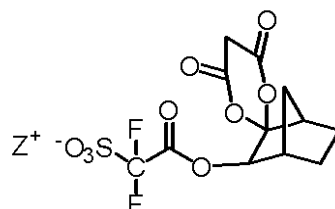
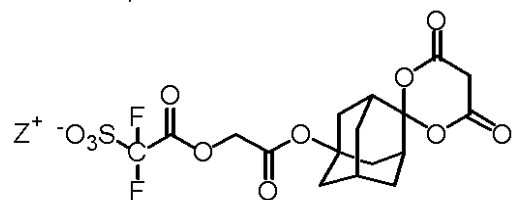
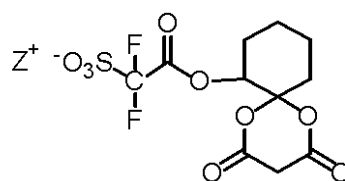
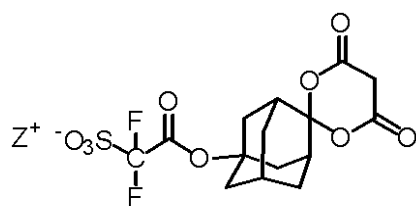
20



【0027】

なかでも、式(b1-1)、式(b1-2)で表される2価の基を有するものが好ましく、例えば、以下の塩が挙げられる。

30



40

【0028】

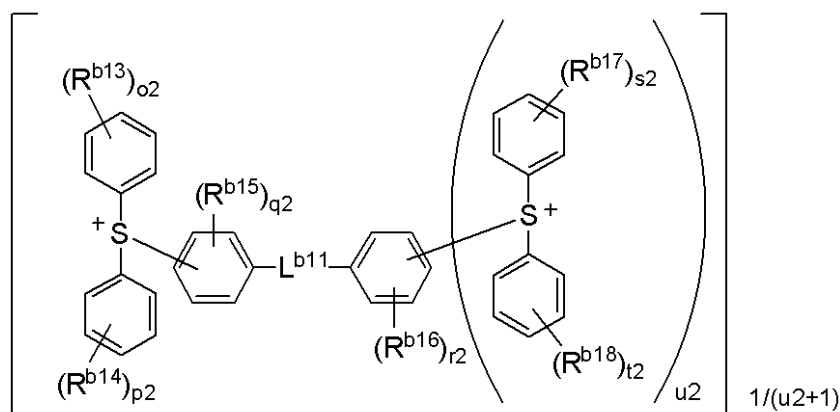
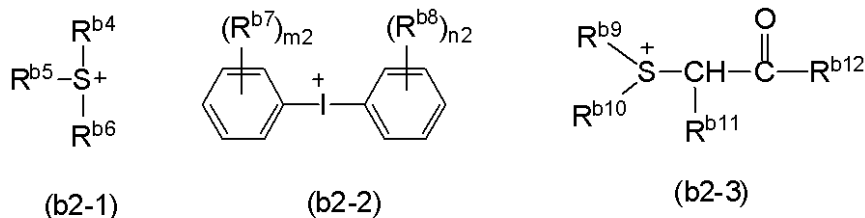
Z^+ としては、オニウムカチオン、例えばスルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

【0029】

Z^+ は、好ましくは式(b2-1)～式(b2-4)のいずれかで表される。

【0030】

50



10

20

【0031】

これらの式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 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す。前記脂肪族炭化水素基は、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で置換されていてもよく、前記飽和炭化水素基は、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で置換されていてもよく、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 ~ 36 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の飽和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。

【0032】

30

R^{b7} 及び R^{b8} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 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。

【0033】

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 36 の飽和炭化水素基を表す。

R^{b11} は、水素原子、炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 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す。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、飽和炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 36、より好ましくは炭素数 4 ~ 12 である。

40

R^{b12} は、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 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す。前記芳香族炭化水素基は、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 18 の飽和炭化水素基又は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} 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) を形成していてもよく、 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。

【0034】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基

50

又は炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基を表す。

L^{b11} は、 $-S-$ 又は $-O-$ を表す。

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。

$o_2 \sim t_2$ のいずれかが 2 であるとき、それぞれ、複数の $R^{b13} \sim R^{b18}$ のいずれかは互いに同一又は相異なる。

【0035】

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、1-メチルエチル基（イソプロピル基）、 n -ブチル基、1, 1-ジメチルエチル基（*tert*-ブチル基）、2, 2-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、 n -ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、 n -ヘキシル基、1-プロピルブチル基、ペンチル基、1-メチルペンチル基、1, 4-ジメチルヘキシル基、ヘプチル基、1-メチルヘプチル基、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る。

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

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

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

飽和炭化水素としては、1, 3-シクロブチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 5-シクロオクチレン基等のシクロアルキレン基である単環式の脂環式炭化水素基；1, 4-ノルボルニレン基、2, 5-ノルボルニレン基、1, 5-アダマンチレン基、2, 6-アダマンチレン基等の多環式の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

【0036】

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。

【0037】

式 (b2-1) ～ 式 (b2-4) において、好ましい脂肪族炭化水素基は、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。

好ましい飽和炭化水素基は、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-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、ビフェニル基、ナフチル基である。

置換基が芳香族炭化水素基である脂肪族炭化水素基（アラルキル基）としては、ベンジル基などが挙げられる。

R^{b9} 及び R^{b10} が形成する環としては、例えば、チオラン-1-イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン-1-イウム環、1, 4-オキサチアン-4-イウム環などが挙げられる。

R^{b11} 及び R^{b12} が形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシク

10

20

30

40

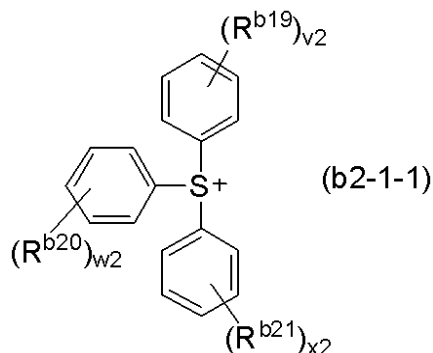
50

ロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0038】

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、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$) がさらに好ましい。

【0039】



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 ~ 36 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の飽和炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

20

脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、飽和炭化水素基は、好ましくは炭素数 4 ~ 36 である。

前記脂肪族炭化水素基は、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で置換されていてもよい。

前記飽和炭化水素基は、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で置換されていてもよい。

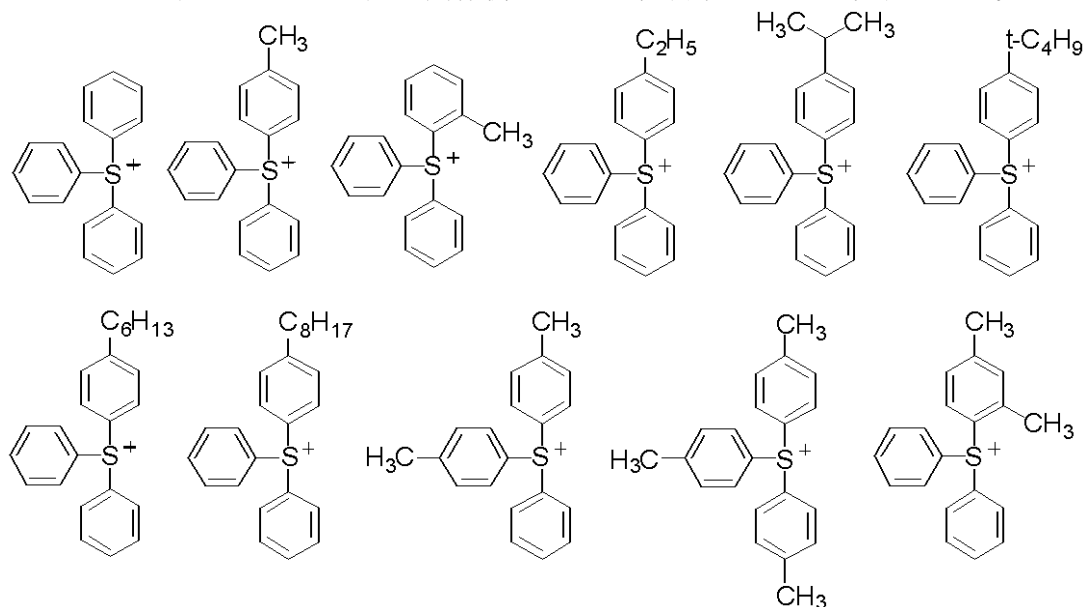
$v_2 \sim x_2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数 (好ましくは 0 又は 1) を表す。 $v_2 \sim x_2$ のいずれかが 2 以上のとき、それぞれ、複数の $R^{b19} \sim R^{b21}$ のいずれかは、互いに同一又は相異なる。

なかでも、 $R^{b19} \sim R^{b21}$ 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。

30

【0040】

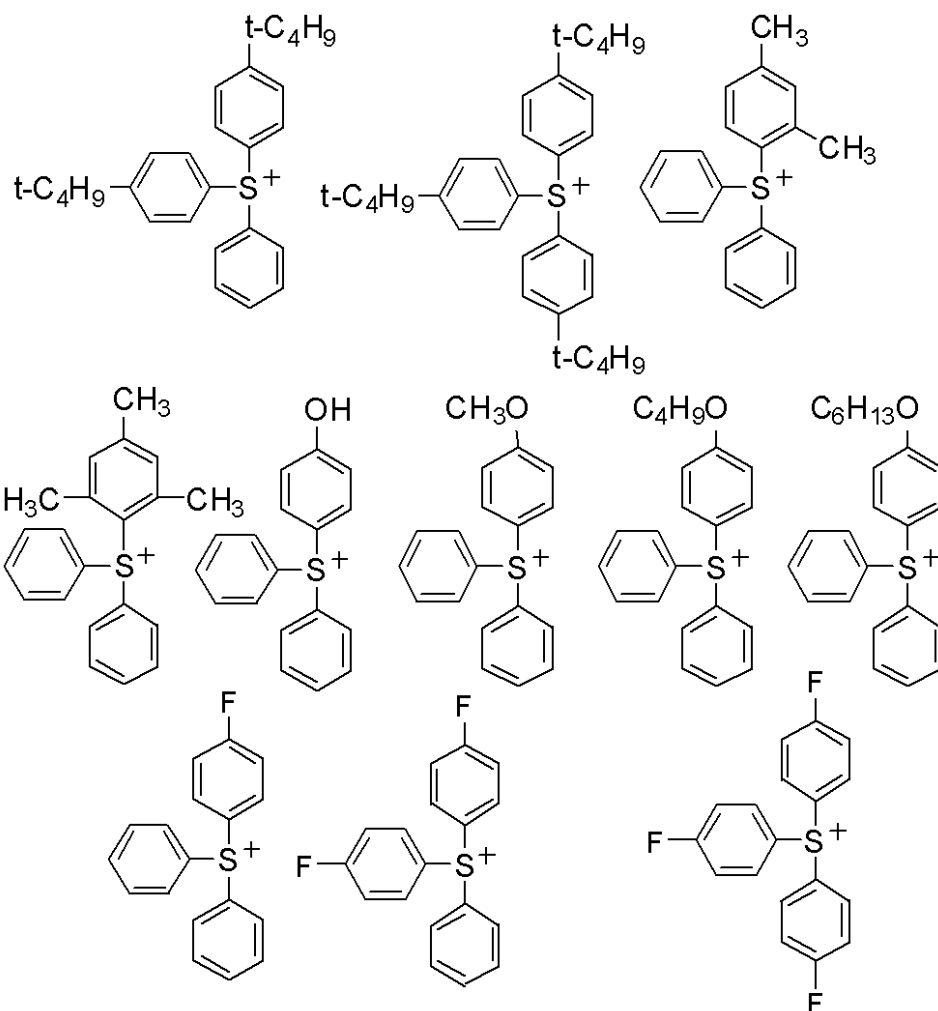
カチオン (b2-1-1) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



40

50

【 0 0 4 1 】



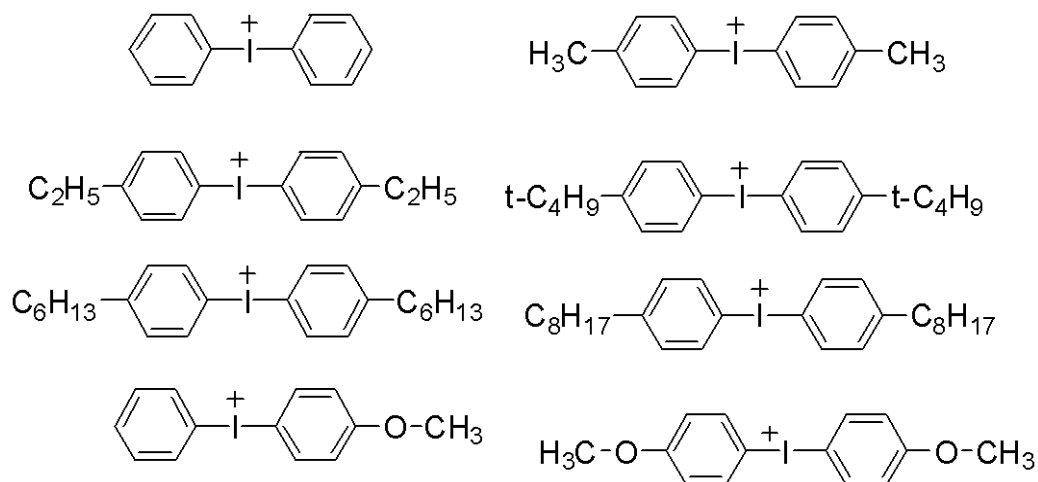
10

20

【 0 0 4 2 】

カチオン (b 2 - 2) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

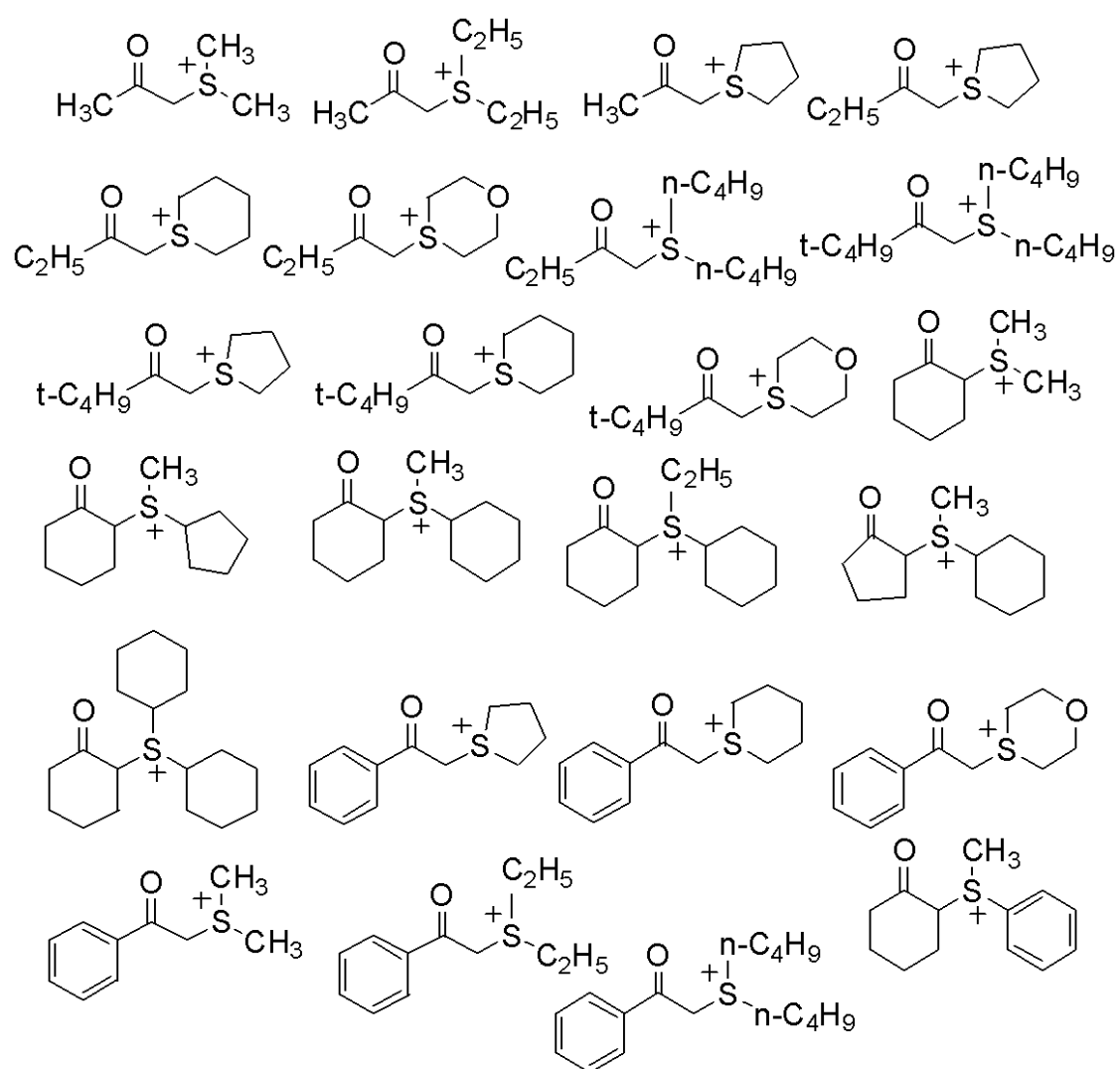
30



40

【 0 0 4 3 】

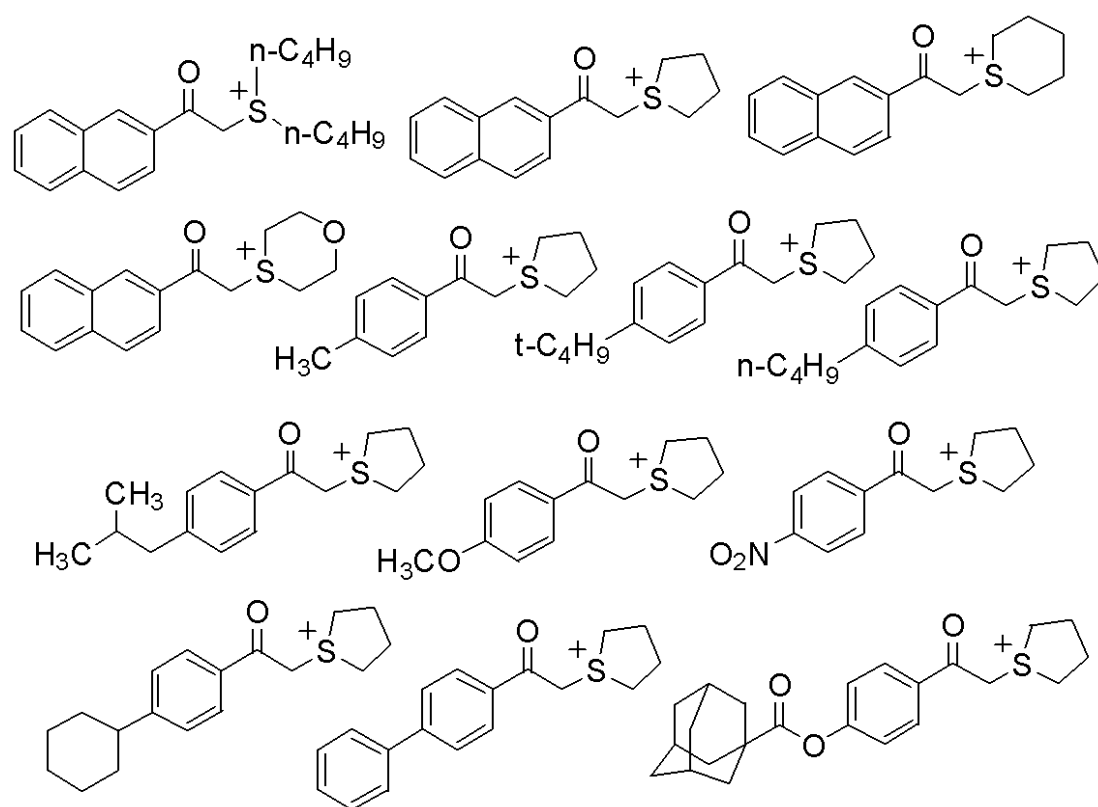
カチオン (b 2 - 3) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



10

20

【 0 0 4 4 】



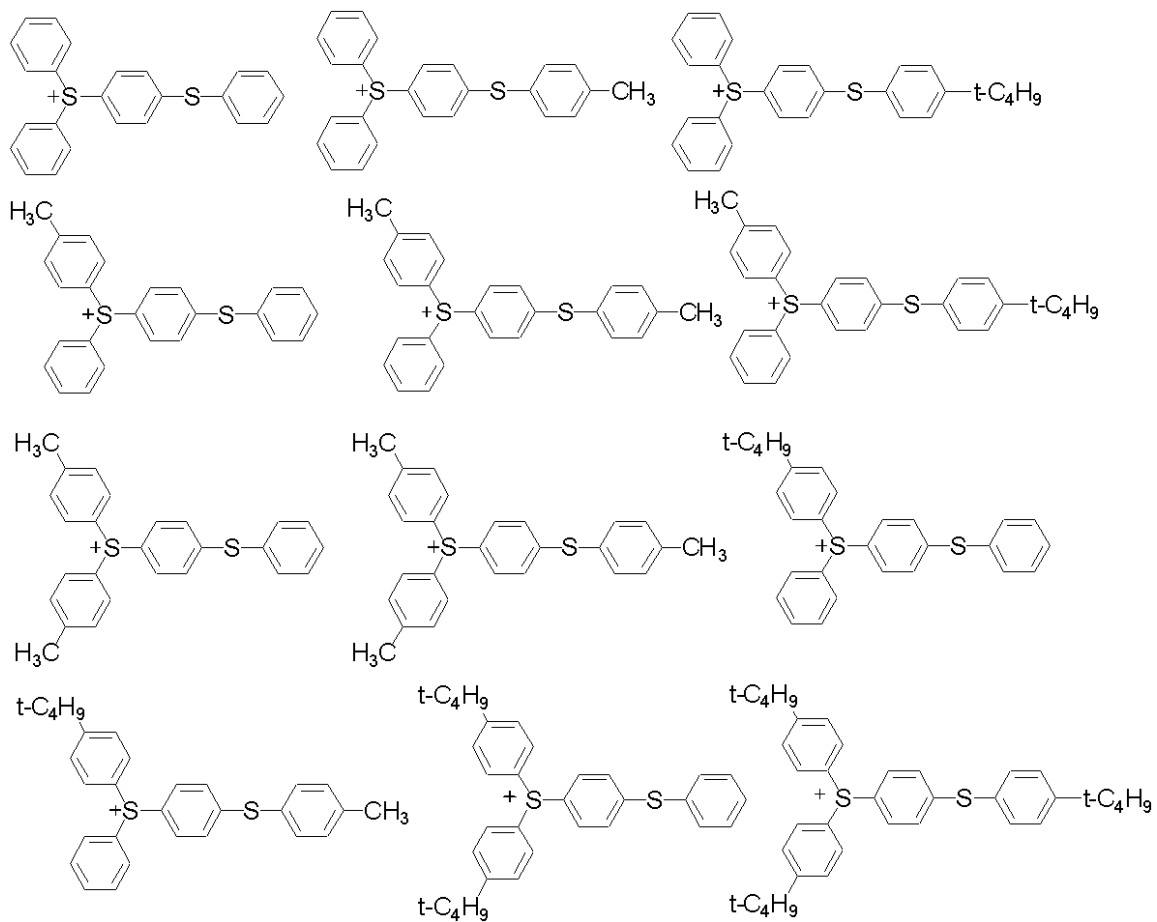
30

40

50

【 0 0 4 5 】

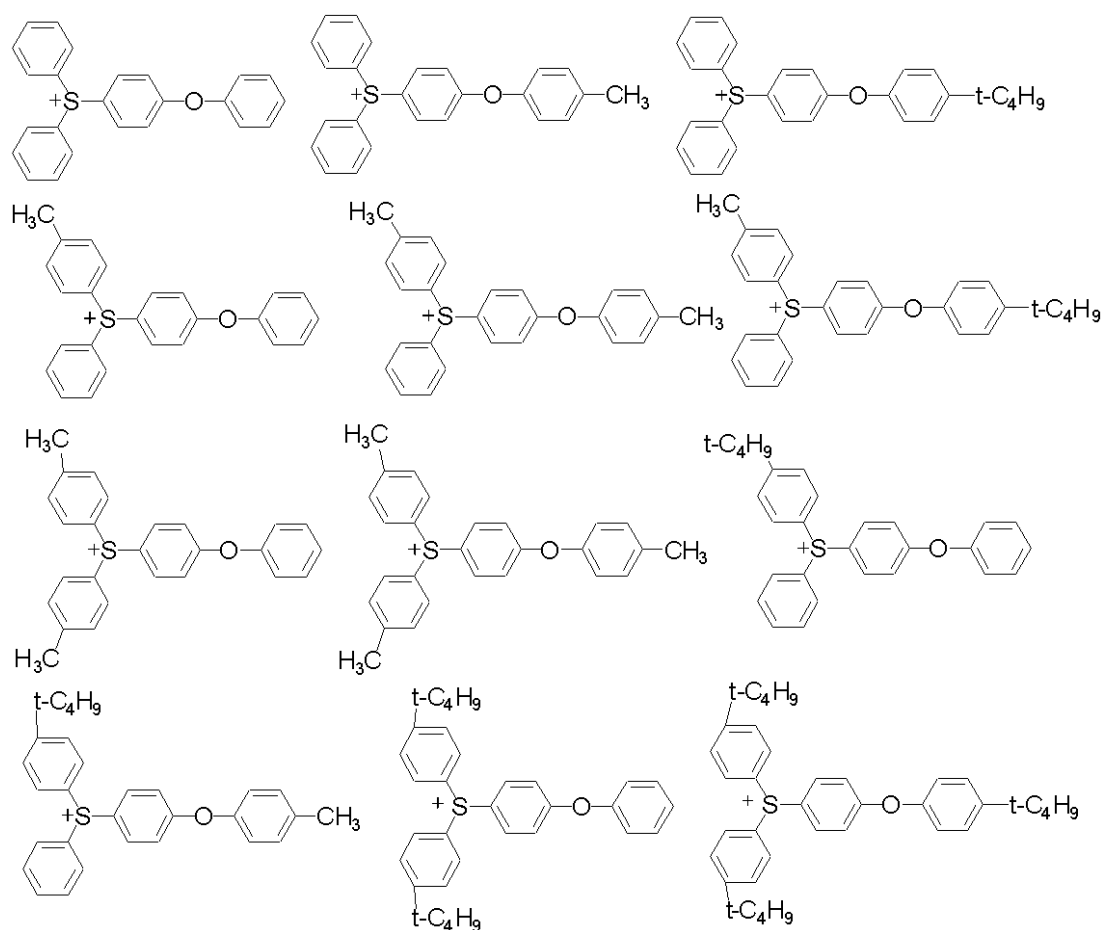
カチオン（b 2 - 4）の具体例としては、以下のものが挙げられる。



10

20

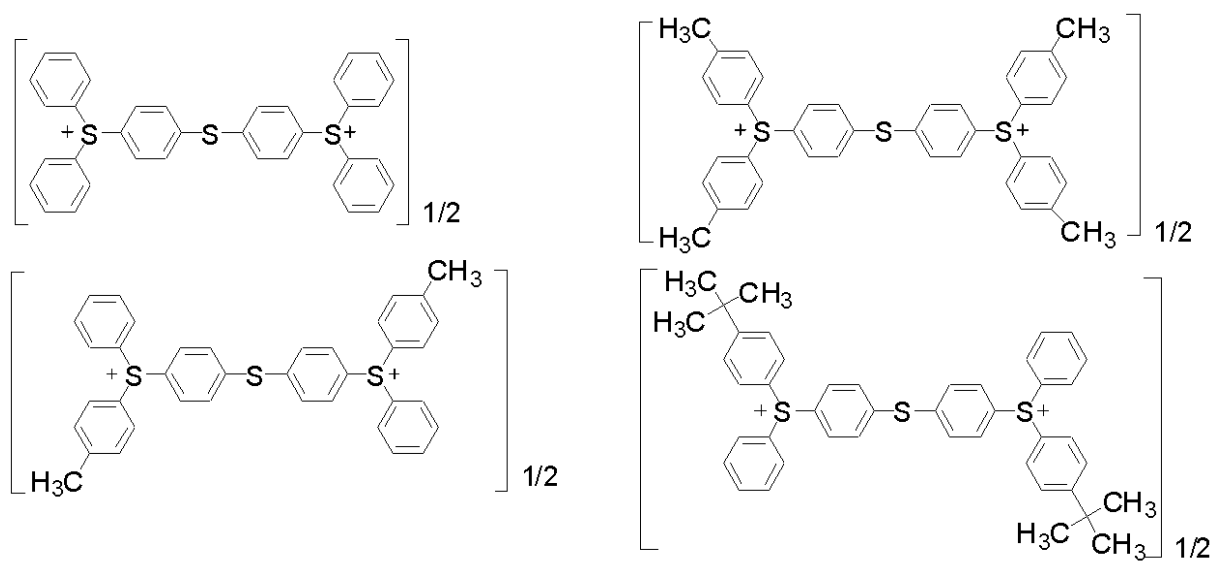
【 0 0 4 6 】



10

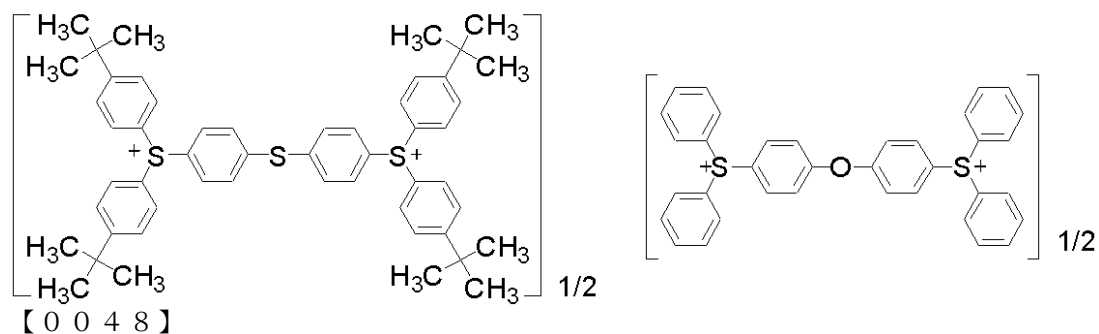
20

【 0 0 4 7 】

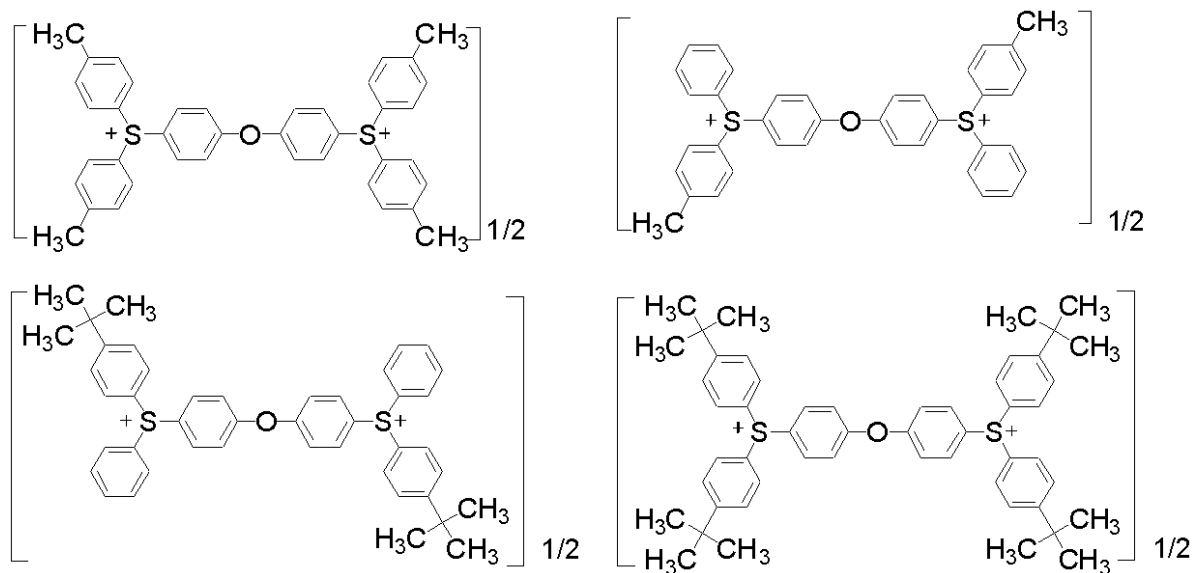


30

40



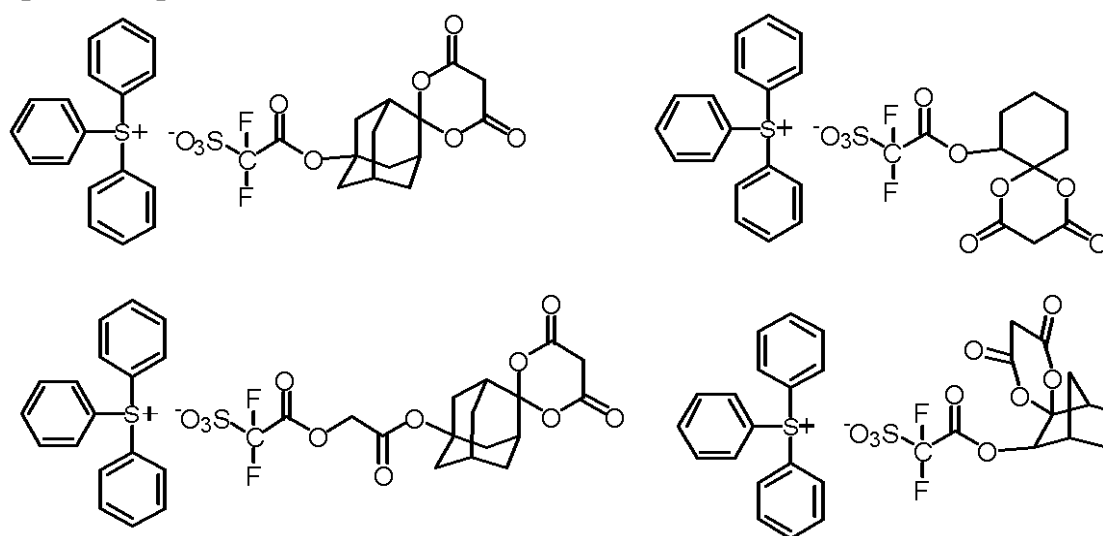
【 0 0 4 8 】



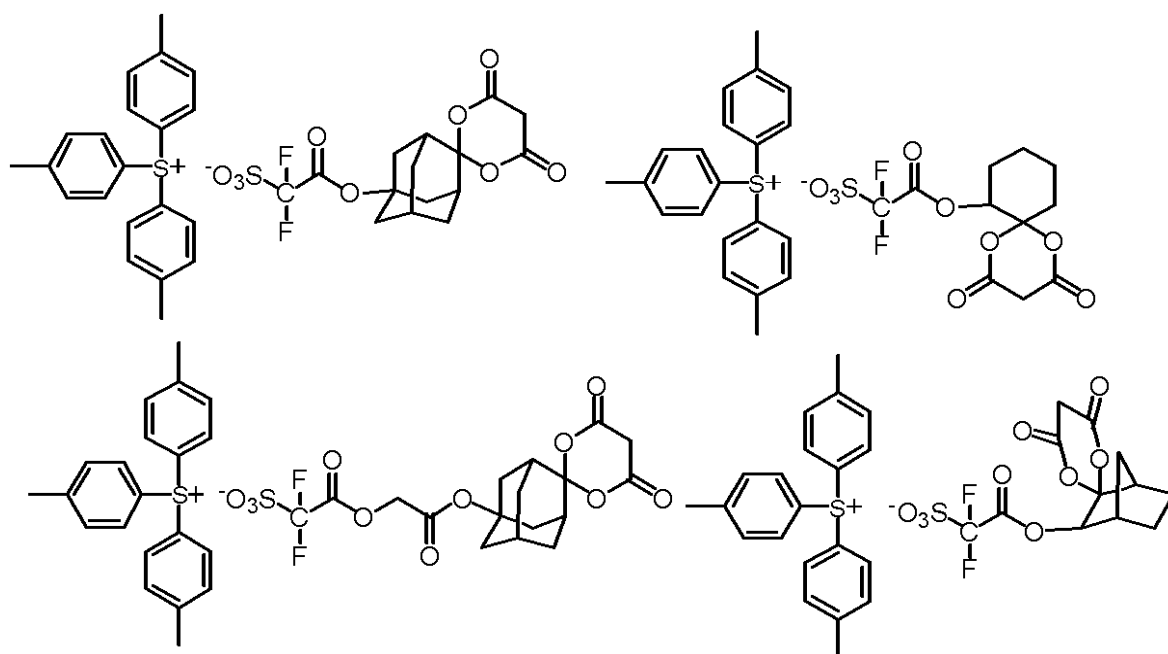
【 0 0 4 9 】

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

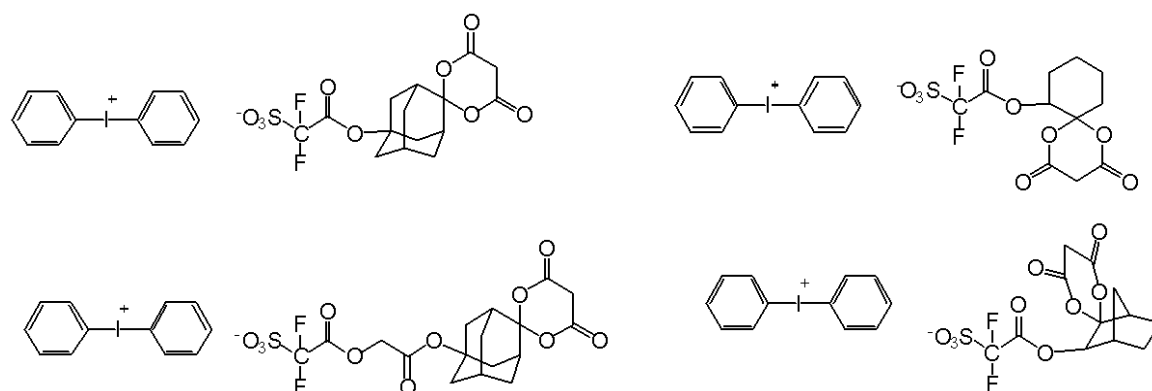
【 0 0 5 0 】



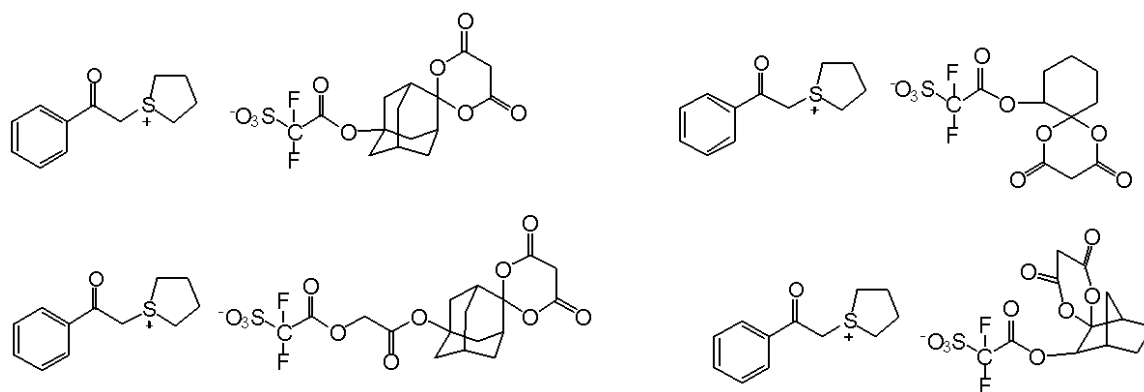
【 0 0 5 1 】



【0052】

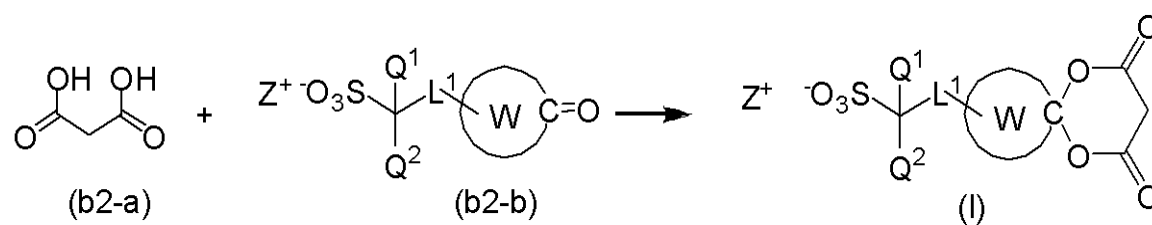


【0053】



【0054】

塩 (I) は、例えば、式 (b2-a) で表される化合物と式 (b2-b) で表される塩とを酸触媒下で反応させることにより、塩 (I) を得ることができる。



ここで用いる溶媒としては、無水酢酸等が挙げられる。

触媒としては、硫酸等が挙げられる。

式 (b 2-b) で表される塩としては、トリフェニルスルホニウム 4-オキソ-1-アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナートが好ましい。

【0055】

〈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) 以外の公知の塩、塩 (I) に含まれるカチオン及び公知のアニオンからなる塩並びに塩 (I) に含まれるアニオン及び公知のカチオンからなる塩等を含んでいてもよい。

10

【0056】

〈レジスト組成物〉

本発明のレジスト組成物は、塩 (I) を含有する酸発生剤と、樹脂を含む。

塩 (I) を含有する酸発生剤の含有量は、後述する樹脂 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 質量部以下 (より好ましくは 35 質量部以下) である。

【0057】

〈樹脂 (以下「樹脂 (A)」という場合がある。〉

樹脂 (A) は、酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂である。酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂は、酸に不安定な基を有するモノマー (以下「酸に不安定な基を有するモノマー (a 1)」という場合がある) を重合することによって製造でき、酸の作用によりアルカリ可溶となる。「酸の作用によりアルカリ可溶となる」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。酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) 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。

20

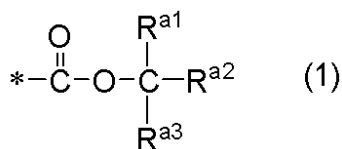
【0058】

〈酸に不安定な基を有するモノマー (a 1)〉

「酸に不安定な基」とは、酸と接触すると脱離基が開裂して、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、-O- が 3 級炭素原子 (但し橋かけ環状炭化水素基の橋頭炭素原子を除く) と結合した式 (1) で表されるアルコキシカルボニル基 (即ち、3 級アルコール残基を有するエステル結合) が挙げられる。なお以下では、式 (1) で表される基を「酸に不安定な基 (1)」という場合がある。

30

【0059】



式 (1) 中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基又は飽和炭化水素基を表すか或いは $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。* は結合手を表す (以下同じ)。

40

【0060】

式 (1) では、飽和炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 20 であり、より好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。

$\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ が互いに結合して形成する環としては、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。このような環は、好ましくは炭素数 3 ~ 20 であり、より好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。

【0061】

酸に不安定な基 (1) としては、例えば、1, 1-ジアルキルアルコキシカルボニル基 (基 (1) 中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ がアルキル基であるもの、好ましくは tert-ブトキシカル

50

ボニル基)、2-アルキル-2-アダマンチルオキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 、 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もの)及び1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} がアルキル基であり、 R^{a3} がアダマンチル基であるもの)などが挙げられる。

【0062】

酸に不安定な基を有するモノマー(a1)は、好ましくは、酸に不安定な基(1)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(1)を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

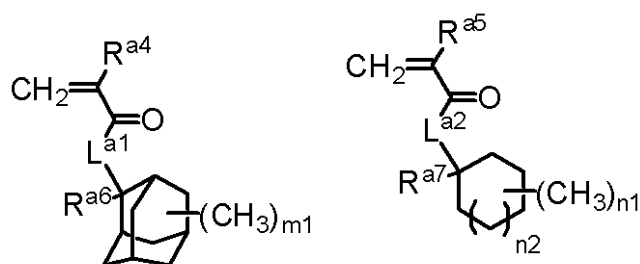
酸に不安定な基(1)を有する(メタ)アクリル系モノマーの中でも、炭素数5~20の飽和炭化水素基を有するものが好ましい。飽和炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー(a1)を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストの解像度を向上させることができる。

10

【0063】

酸に不安定な基(1)と飽和炭化水素基とを有する(メタ)アクリル系モノマーの中でも、式(a1-1)又は式(a1-2)で表される酸に不安定な基を有するモノマーが好ましい。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。

【0064】



20

(a1-1)

(a1-2)

式(a1-1)及び式(a1-2)中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表し、 $k1$ は1~7の整数を表す。但し L^{a1} 及び L^{a2} で列挙した $-O-$ 等は、それぞれ、左側で式(a1-1)及び式(a1-2)の $-CO-$ と結合し、右側でアダマンチル基又はシクロヘキシル基と結合することを意味する。

30

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の脂肪族炭化水素基又は炭素数3~10の飽和炭化水素基を表す。

$m1$ は0~14の整数を表す。

$n1$ は0~10の整数を表す。

$n2$ は0又は1の整数を表す。

【0065】

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、 $-O-$ 又は $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ 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。

40

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は、好ましくは炭素数6以下である。飽和炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下、より好ましくは炭素数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。

$n1$ 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。

$k1$ は、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1である。

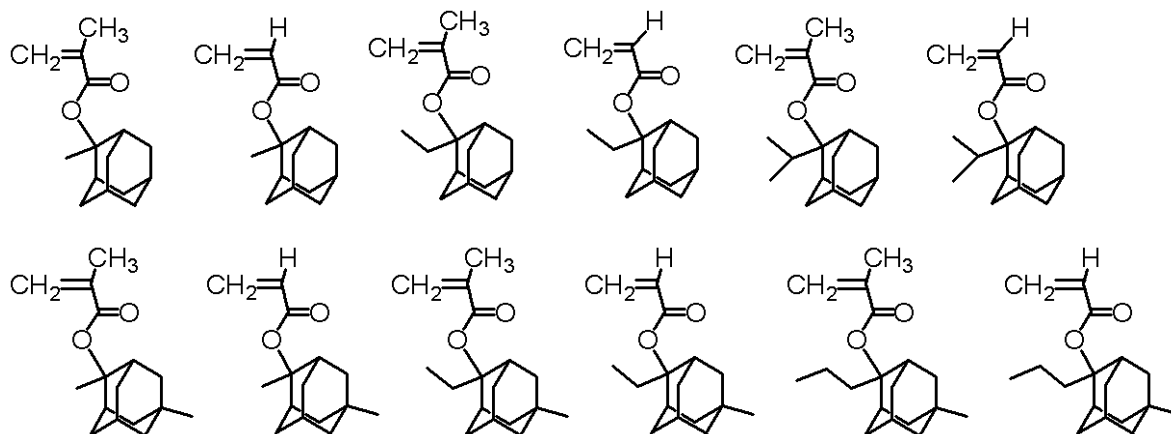
【0066】

アダマンチル基を有するモノマー(a1-1)としては、例えば、以下のものが挙げら

50

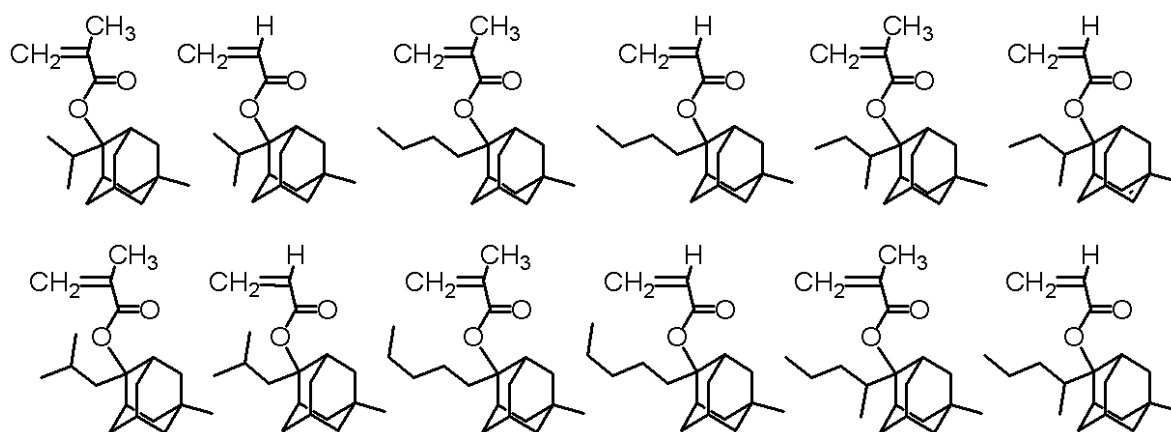
れる。中でも、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及び2-イソプロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートが好ましく、メタクリレート形態のものがより好ましい。

【0067】



10

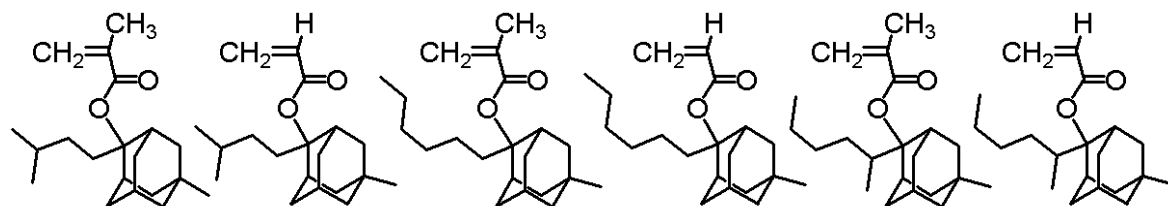
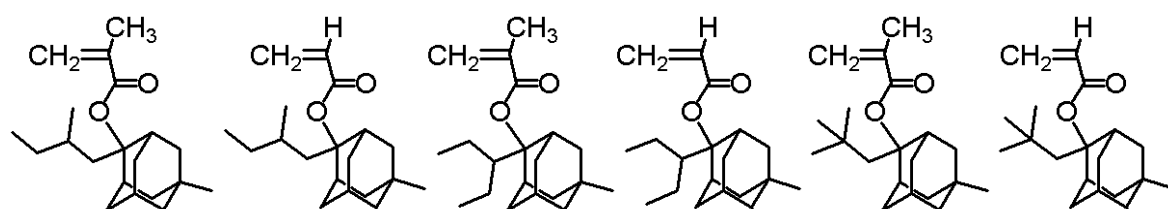
【0068】



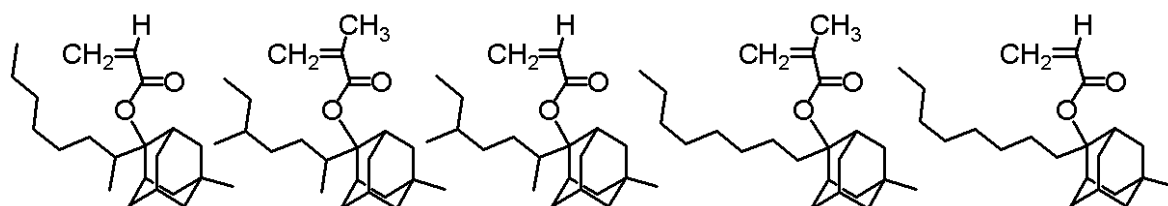
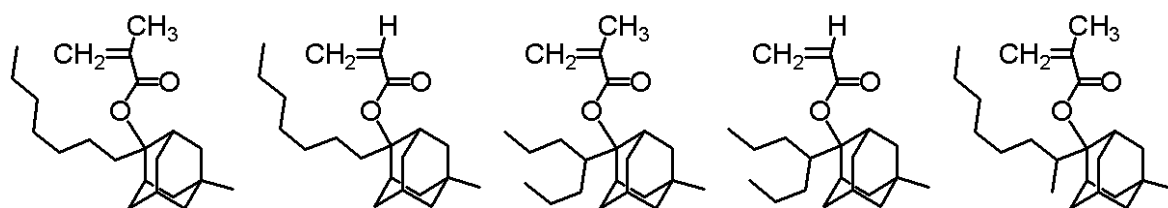
20

【0069】

30

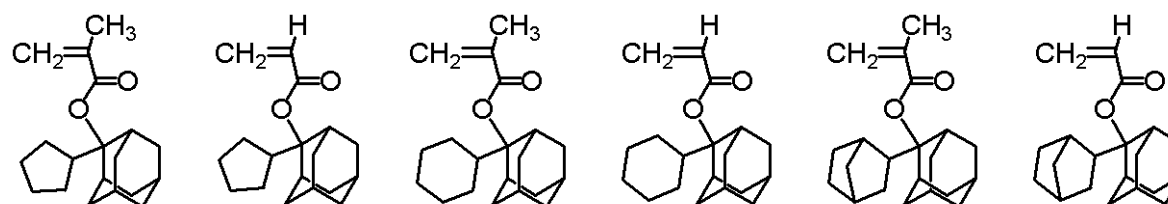


10

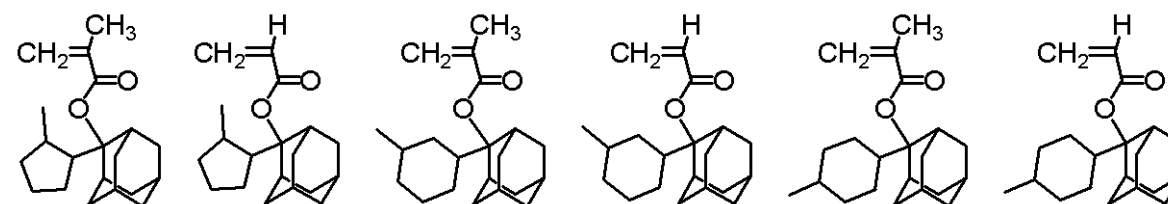


20

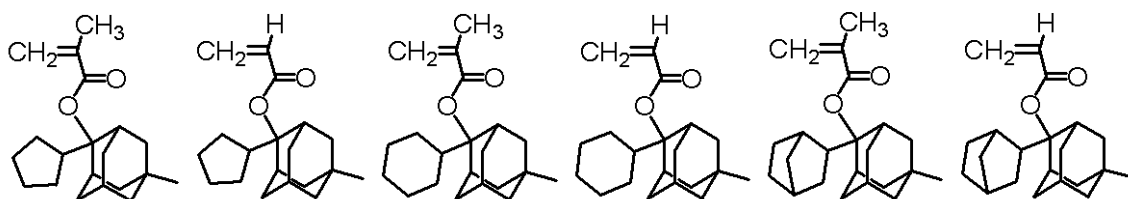
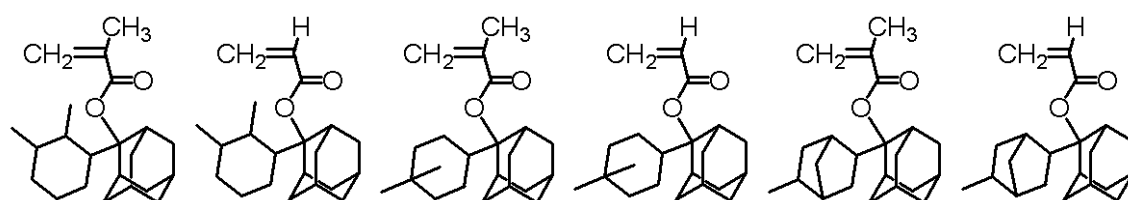
【0070】



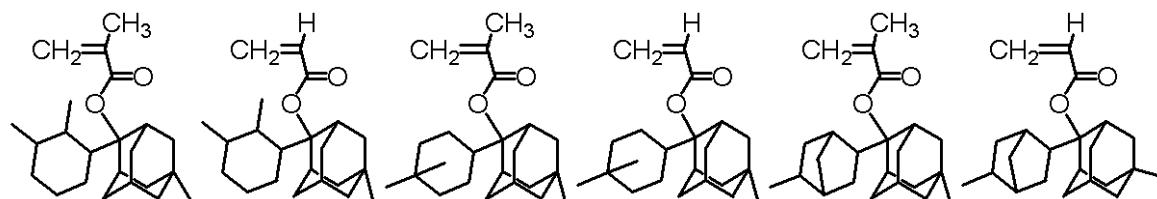
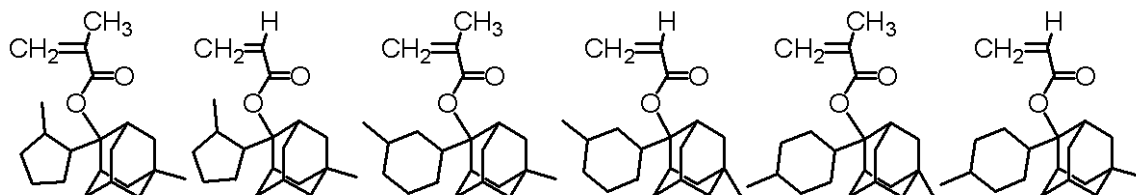
30



【0071】

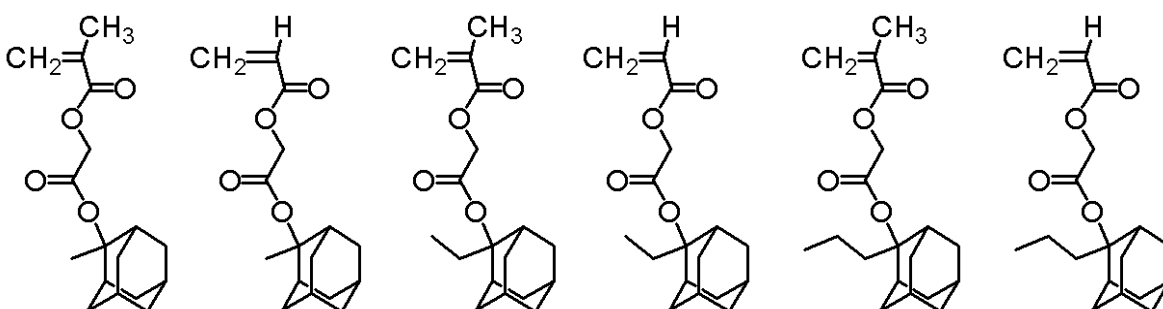


10

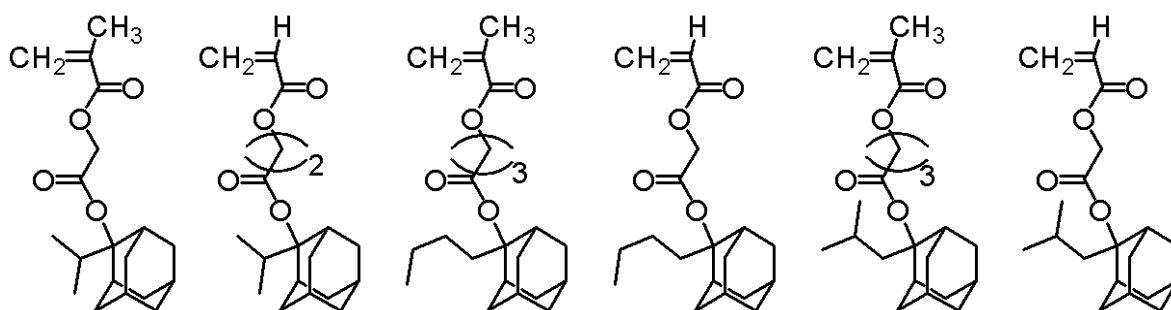


20

【 0 0 7 2 】

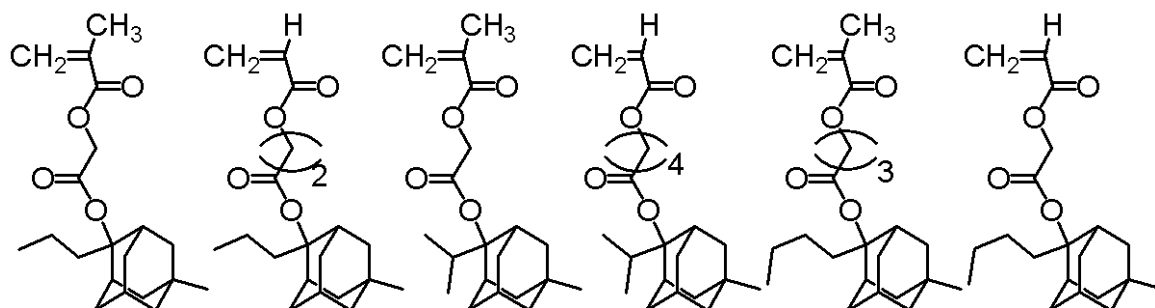
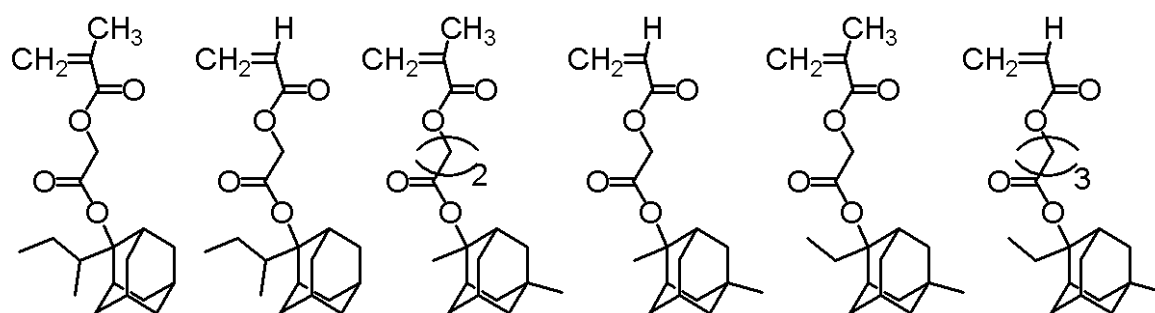


30

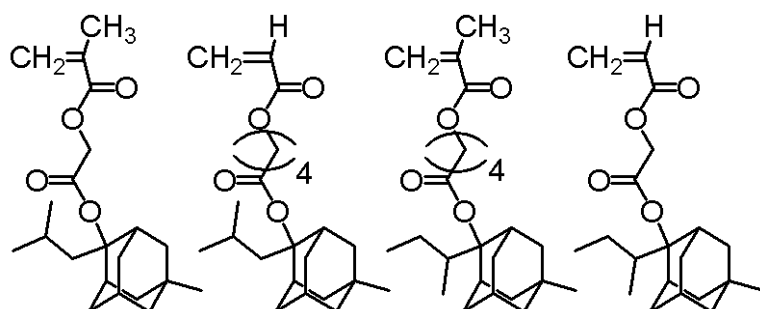


40

【 0 0 7 3 】

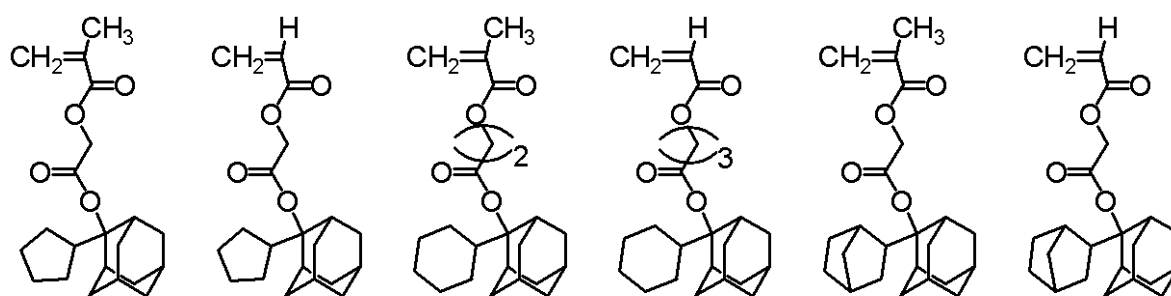


10

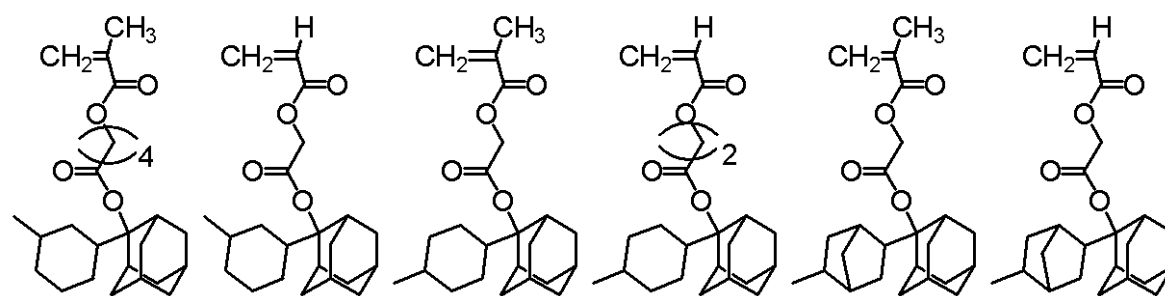


20

【0074】

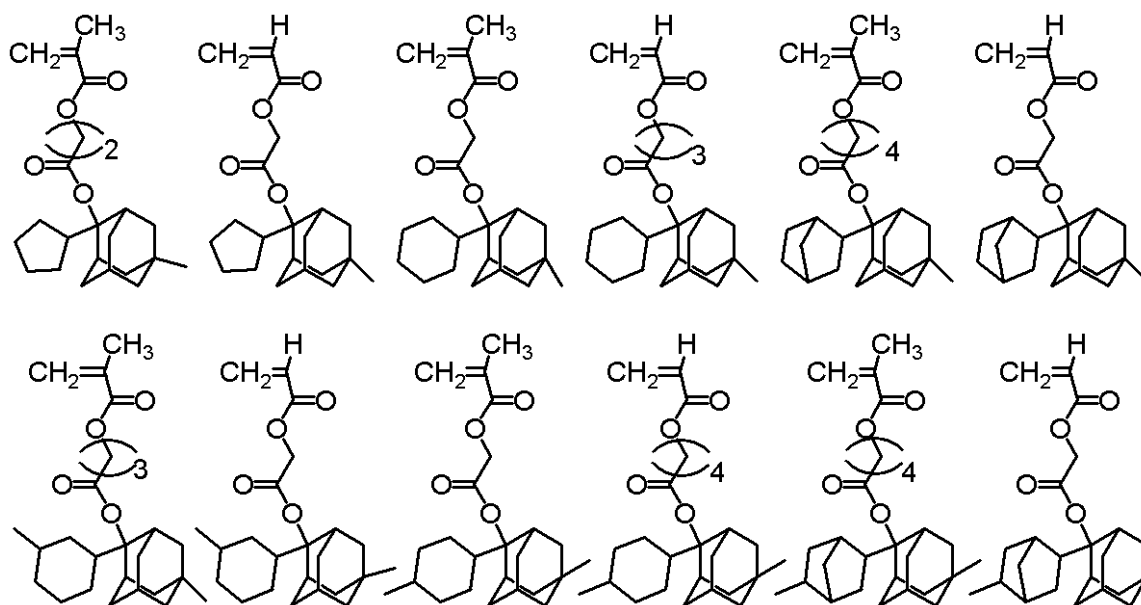


30



40

【0075】



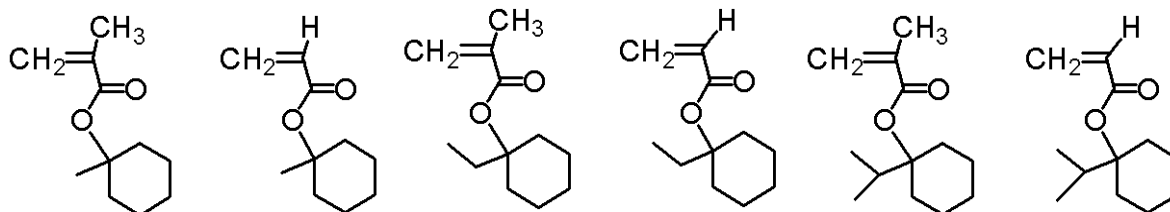
10

【0076】

シクロヘキシル基を有するモノマー（a1-2）としては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、1-エチル-1-シクロヘキシル（メタ）アクリレートが好ましく、1-エチル-1-シクロヘキシルメタクリレートがより好ましい。

20

【0077】



【0078】

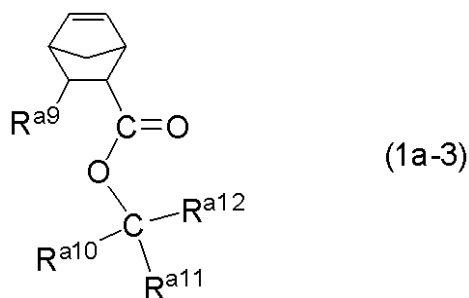
樹脂における式（a1-1）又は式（a1-2）で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常10～95モル％であり、好ましくは15～90モル％であり、より好ましくは20～85モル％である。

30

【0079】

酸に不安定な基（1）と炭素-炭素二重結合とを有するモノマーとしては、例えば、式（a1-3）で表されるノルボルネン環を有するモノマーが挙げられる。酸に不安定な基を有するモノマー（a1-3）に由来する構造単位を有する樹脂は、嵩高い構造を有するので、レジストの解像度を向上させることができる。さらに酸に不安定な基を有するモノマー（a1-3）は、樹脂の主鎖に剛直なノルボルナン環を導入してレジストのドライエッチング耐性を向上させることができる。

【0080】



40

式（a1-3）中、

R^{a9} は、水素原子、置換基（例えば、ヒドロキシ基）を有していてもよい炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、カルボキシ基、シアノ基又は基- $COOR^{a13}$ （ R^{a13} は、炭素数1

50

～8の脂肪族炭化水素基又は炭素数3～8の飽和炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和炭化水素基の水素原子はヒドロキシ基で置換されていてもよく、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和炭化水素基の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい)を表す。

$\text{R}^{\text{a}10} \sim \text{R}^{\text{a}12}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基又は炭素数3～12の飽和炭化水素基を表すか、或いは $\text{R}^{\text{a}10}$ 及び $\text{R}^{\text{a}11}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和炭化水素基の水素原子はヒドロキシ基等で置換されていてもよく、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和炭化水素基の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

【0081】

$\text{R}^{\text{a}9}$ の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

$\text{R}^{\text{a}13}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基、又は2-オキソ-オキソラン-4-イル基などが挙げられる。

$\text{R}^{\text{a}10} \sim \text{R}^{\text{a}12}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、オキソシクロヘキシル基、アダマンチル基などが挙げられる。

$\text{R}^{\text{a}10}$ 、 $\text{R}^{\text{a}11}$ 及びこれらが結合する炭素が形成する環としては、例えば、飽和炭化水素基が挙げられる。具体的には、シクロヘキシル基、アダマンチル基などが挙げられる。

【0082】

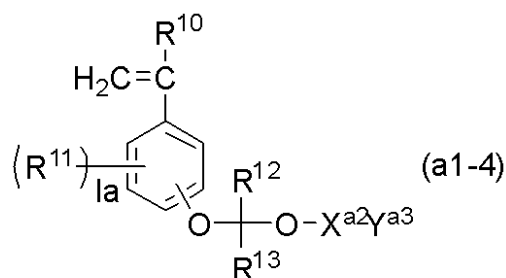
ノルボルネン環を有するモノマー(a1-3)としては、例えば、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-tert-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチルなどが挙げられる。

【0083】

樹脂における式(a1-3)で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常10～95モル%であり、好ましくは15～90モル%であり、より好ましくは20～85モル%である。

【0084】

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としては、式(a1-4)で表されるモノマー(a1-4)が挙げられる。



[式(a1-4)中、

R^{10} 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^{11} は、それぞれ独立に、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。

$1a$ は 0 ～ 4 の整数を表す。 $1a$ が 2 以上の整数である場合、複数の R^{11} は同一又は相異なる。

R^{12} 及び R^{13} 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、単結合又は置換基を有していてもよい 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 $-CH_2-$ は $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-N(R^c)-$ で置き換わっていてもよい。 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 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 18 の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ～ 18 の芳香族炭化水素基であり、該脂肪族炭化水素基、飽和炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。]

10

【0085】

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、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、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、ペルクロロメチル基、ペルブロモメチル基、ペルヨードメ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、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ等が挙げられる。

20

炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【0086】

式 (a1-4) では、 R^{10} 及び R^{11} のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 4 が好ましく、炭素数 1 又は 2 がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{11} のアルコキシ基としては、炭素数 1 又は 2 がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

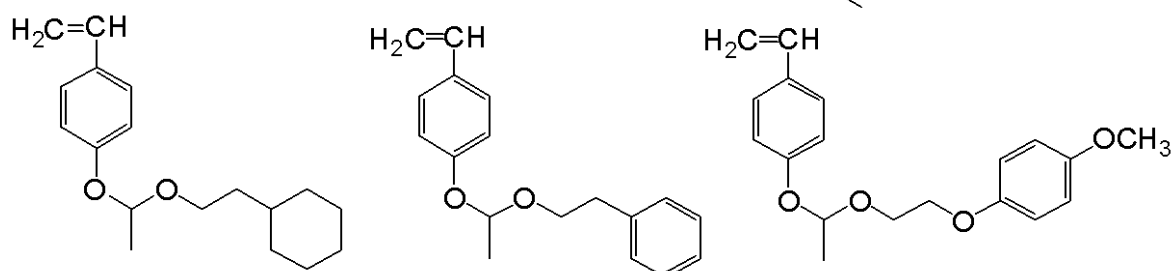
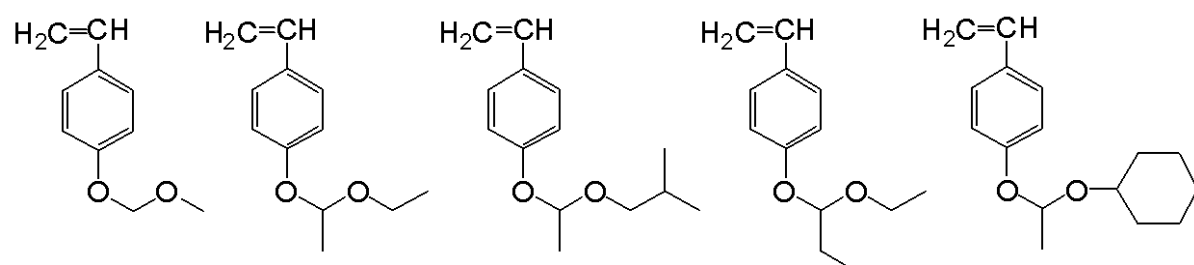
R^{12} 及び R^{13} の炭化水素基としては、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキル基、イソボルニル基等が好ましい。

30

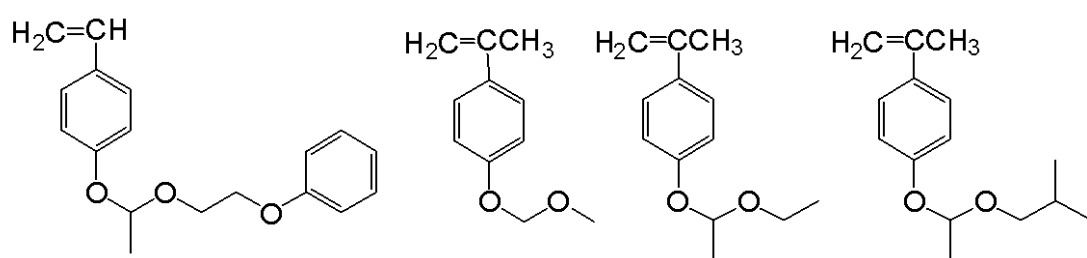
X^{a2} 及び Y^{a3} の基に置換されていてもよい基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 4 のアシル基、炭素数 2 ～ 4 のアシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、好ましくはヒドロキシ基である。

【0087】

モノマー (a1-4) としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

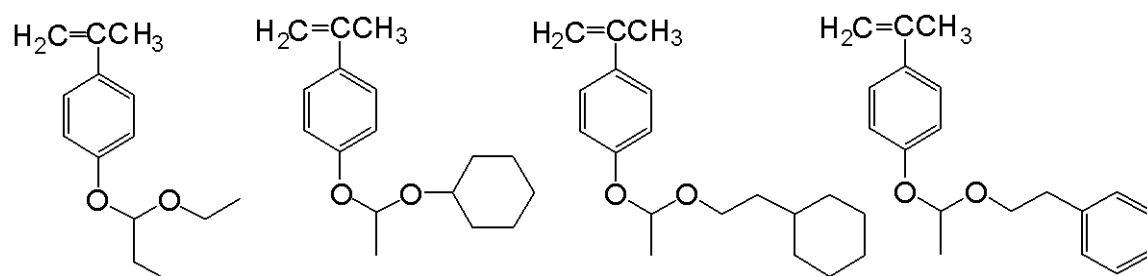


10

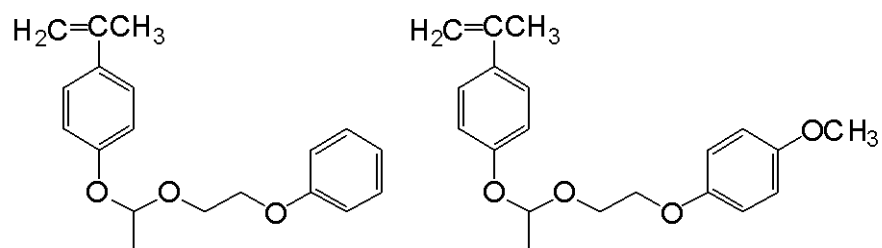


20

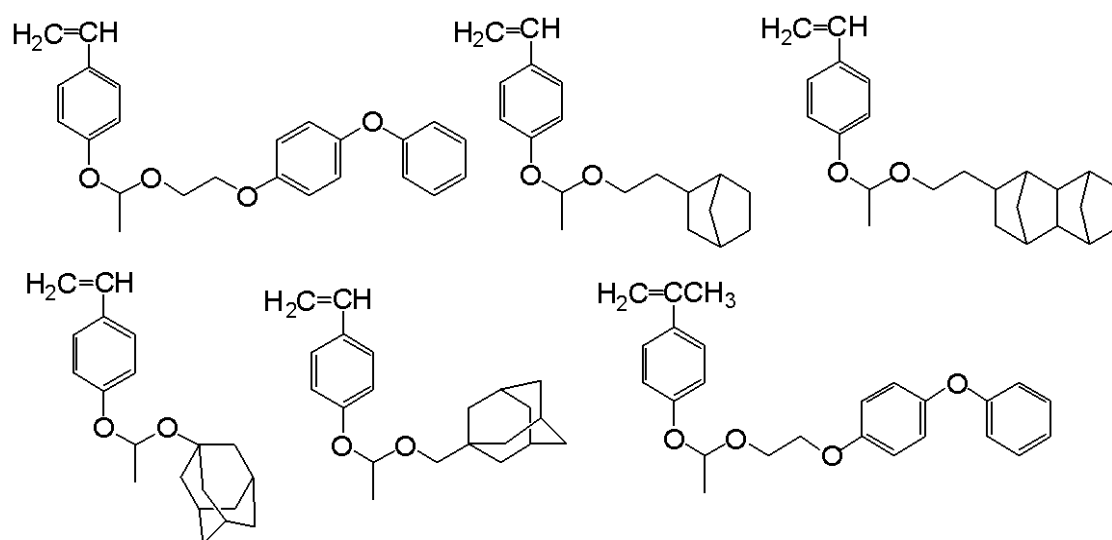
【 0 0 8 8 】



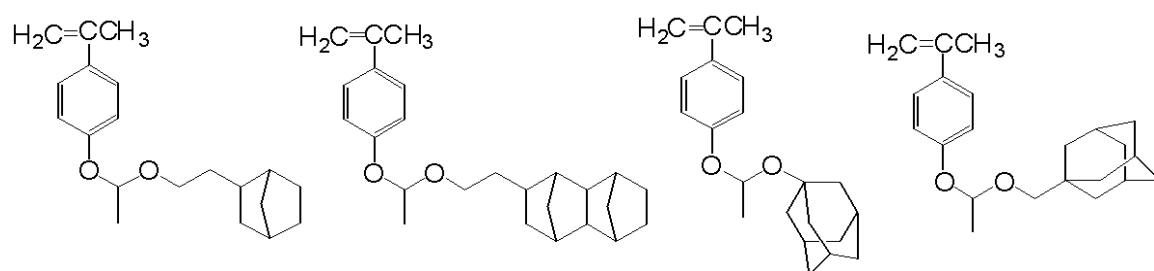
30



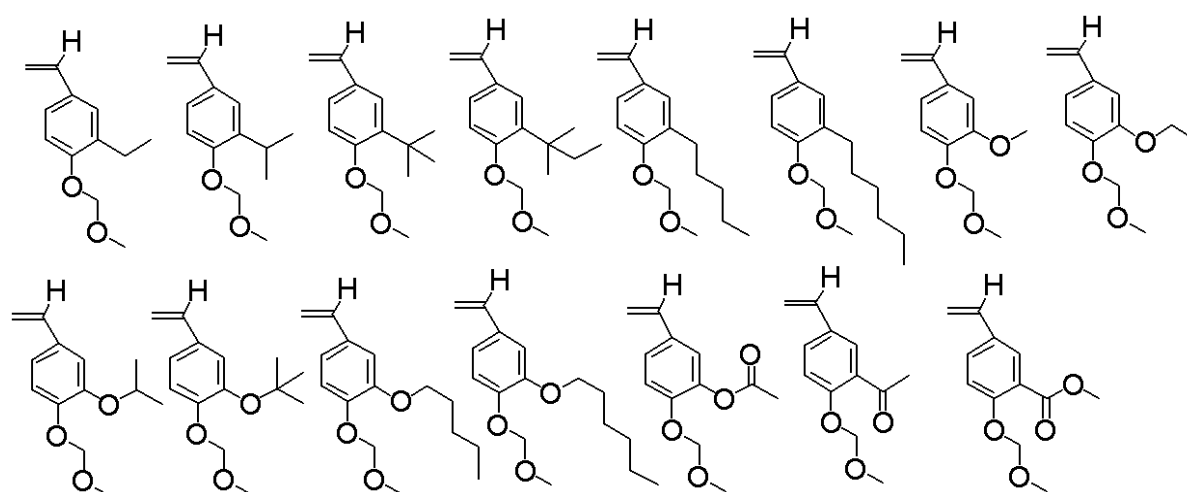
【 0 0 8 9 】



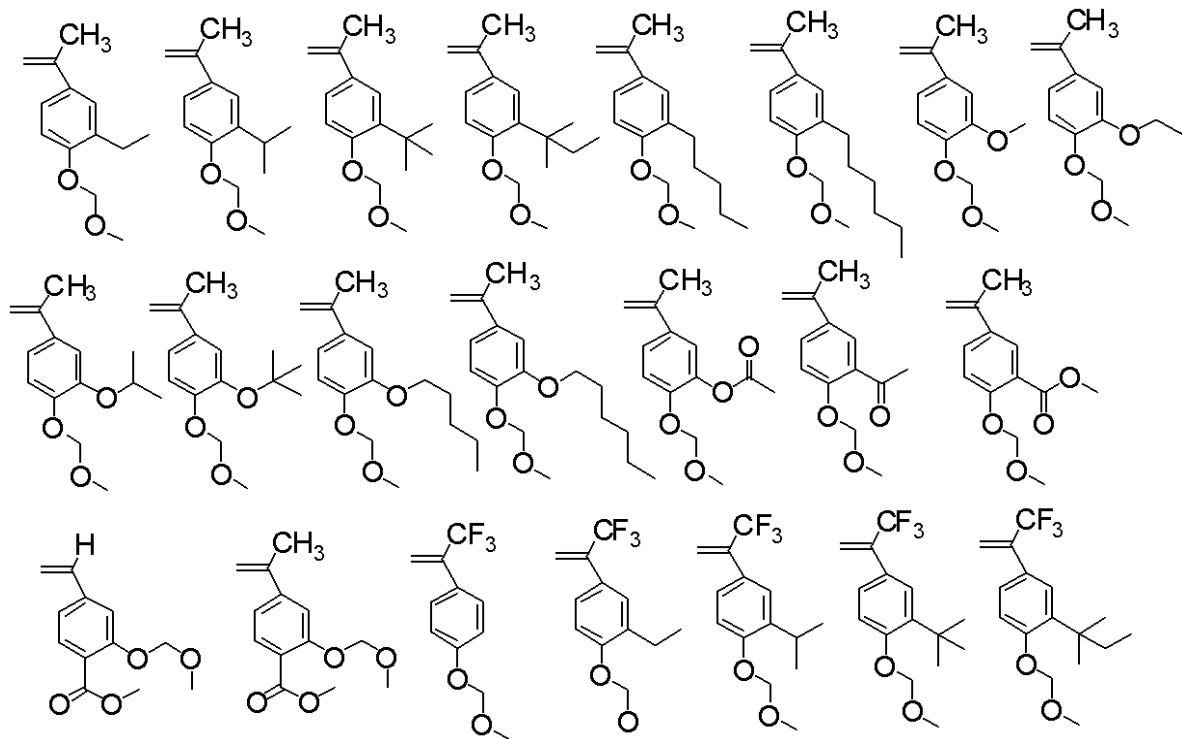
【 0 0 9 0 】



【 0 0 9 1 】



【 0 0 9 2 】



10

20

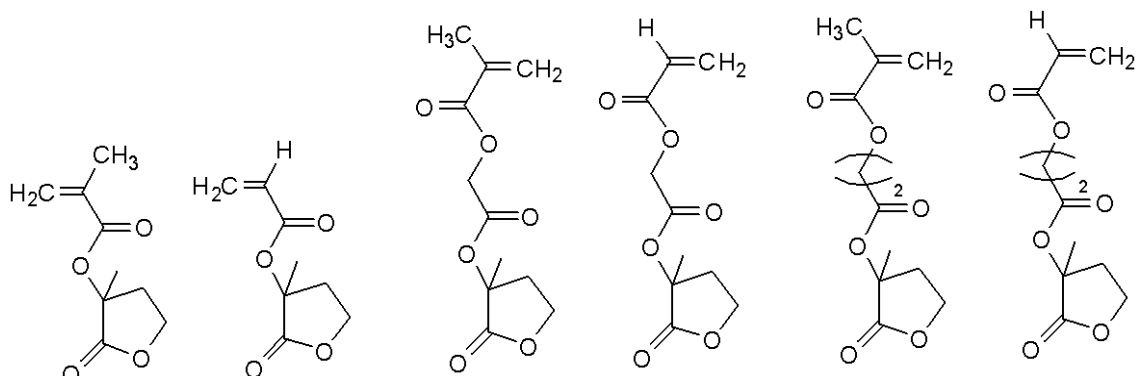
【0093】

樹脂における式（a1-4）で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常10～95モル％であり、好ましくは15～90モル％であり、より好ましくは20～85モル％である。

【0094】

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。

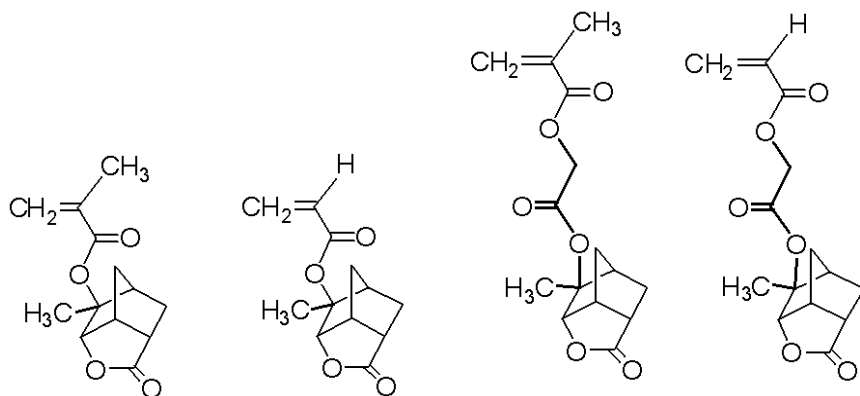
このようなその他の酸不安定モノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。



30

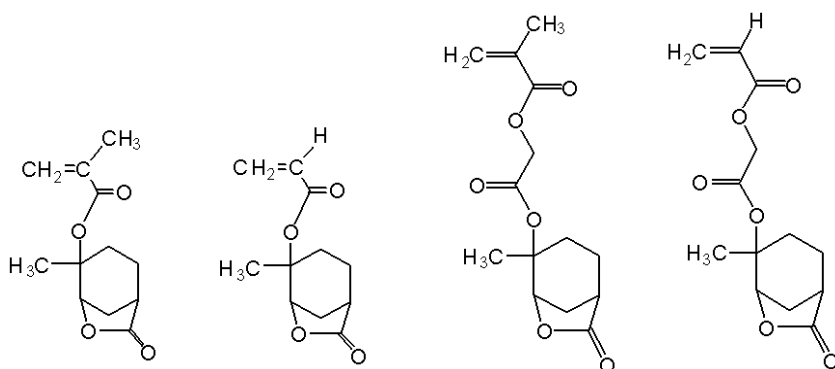
【0095】

40



10

【0096】



20

【0097】

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。

【0098】

樹脂（Ａ）は、好ましくは、酸に不安定な基を有するモノマー（ａ１）と、酸に不安定な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）との共重合体である。

30

樹脂（Ａ）が酸に不安定な基を有するモノマー（ａ１）と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー（ａ１）に由来する構造単位は、全構造単位１００モル％に対して、好ましくは１０～８０モル％、より好ましくは２０～６０モル％である。また、アダマンチル基を有するモノマー（特に酸に不安定な基を有するモノマー（ａ１－１））に由来する構造単位を、酸に不安定な基を有するモノマー（ａ１）１００モル％に対して１５モル％以上とすることが好ましい。アダマンチル基を有するモノマーの比率が増えると、レジストのドライエッチング耐性が向上する。

【0099】

<酸安定モノマー>

40

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「ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（ａ２）」という）又はラクトン環を含有する酸安定モノマー（以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー（ａ３）」という）に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストの解像度及び基板への密着性を向上させることができる。

【0100】

<ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（ａ２）>

レジスト組成物をＫｒＦエキシマレーザ露光（２４８ｎｍ）、電子線あるいはＥＵＶ光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（ａ２）として、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性水酸基を有する酸安定モノマー（ａ２

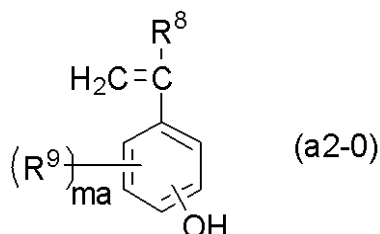
50

ー 0) を使用することが好ましい。短波長の A r F エキシマレーザ露光 (193 nm) 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、式 (a2-1) で表されるヒドロシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用することが好ましい。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。

【0101】

フェノール性水酸基を有するモノマー (a2-0) として、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が挙げられる。

【0102】



10

[式 (a2-0) 中、

R^8 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^9 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。

20

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^9 は同一又は相異なる。]

【0103】

R^8 におけるアルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1又は2のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

また、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、炭素数 1又は2のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

ma は 0～2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、0 が特に好ましい。

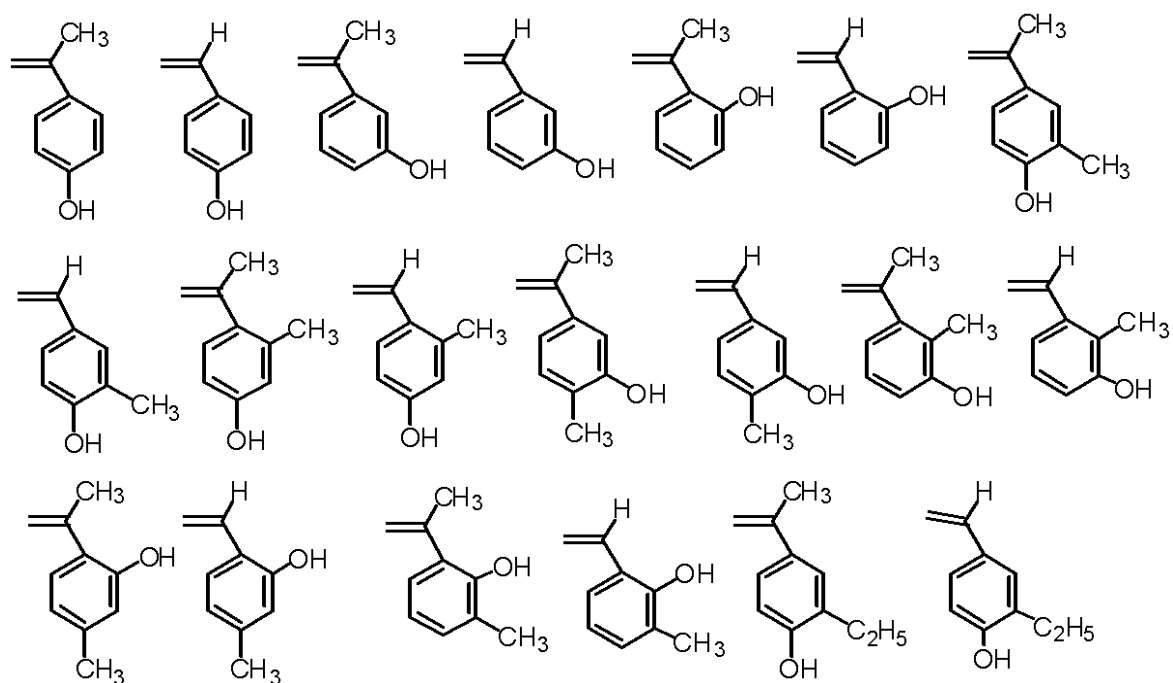
30

【0104】

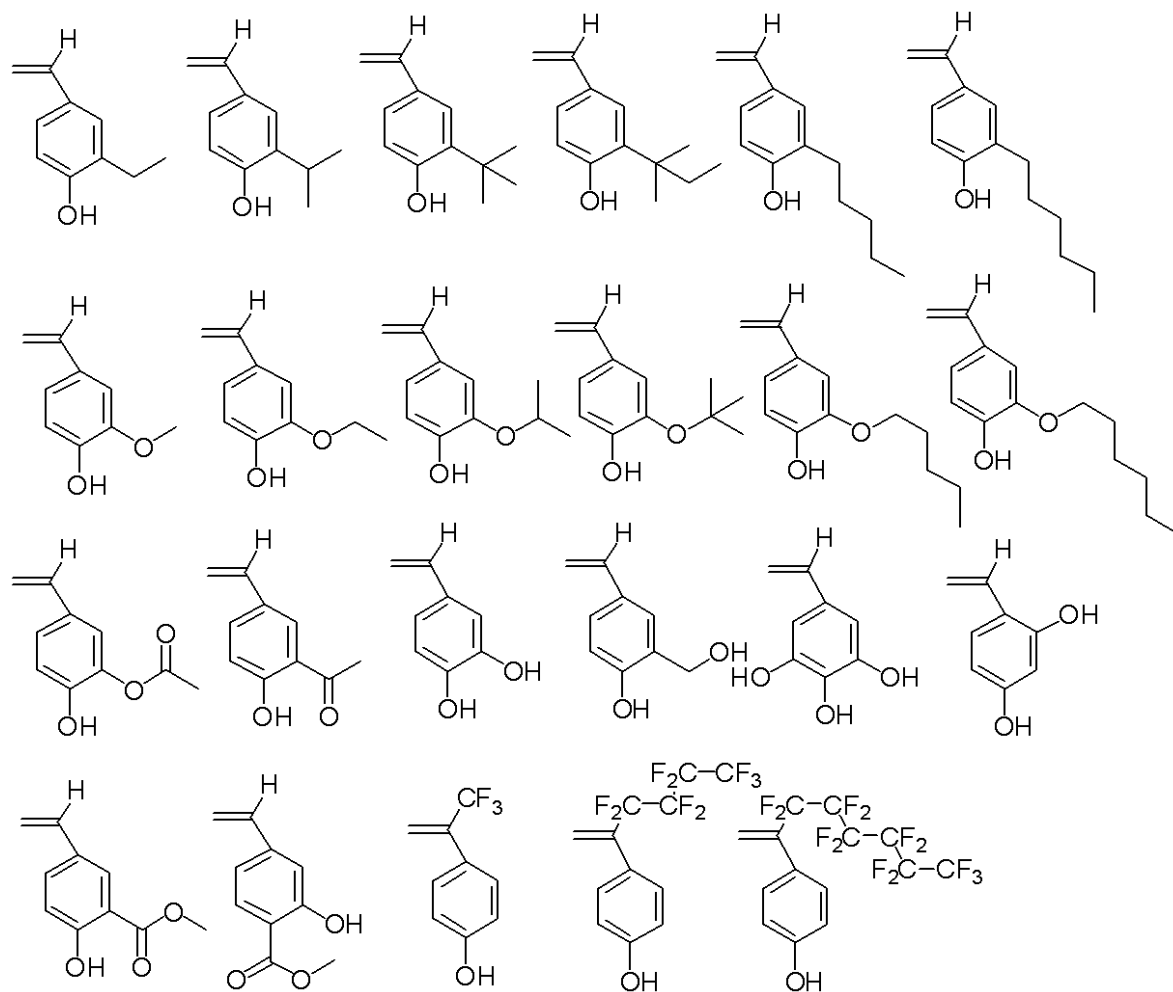
このようなフェノール性水酸基を有するモノマーに由来する構造単位を有する共重合樹脂を得る場合は、該当する (メタ) アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

フェノール性水酸基を有す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。

【0105】



【 0 1 0 6 】



【 0 1 0 7 】

以上のモノマーのうち、4-ヒドロキシスチレン又は4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンが特に好ましい。

【 0 1 0 8 】

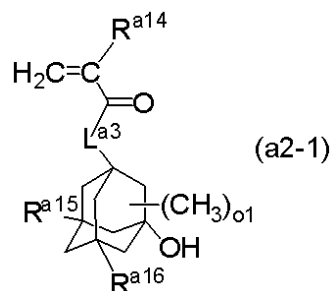
樹脂における式 (a 2-0) で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂

の全単位において、通常 5～90 モル%であり、好ましくは 10～85 モル%であり、より好ましくは 15～80 モル%である。

【0109】

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。

【0110】



10

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。

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。

20

【0111】

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。

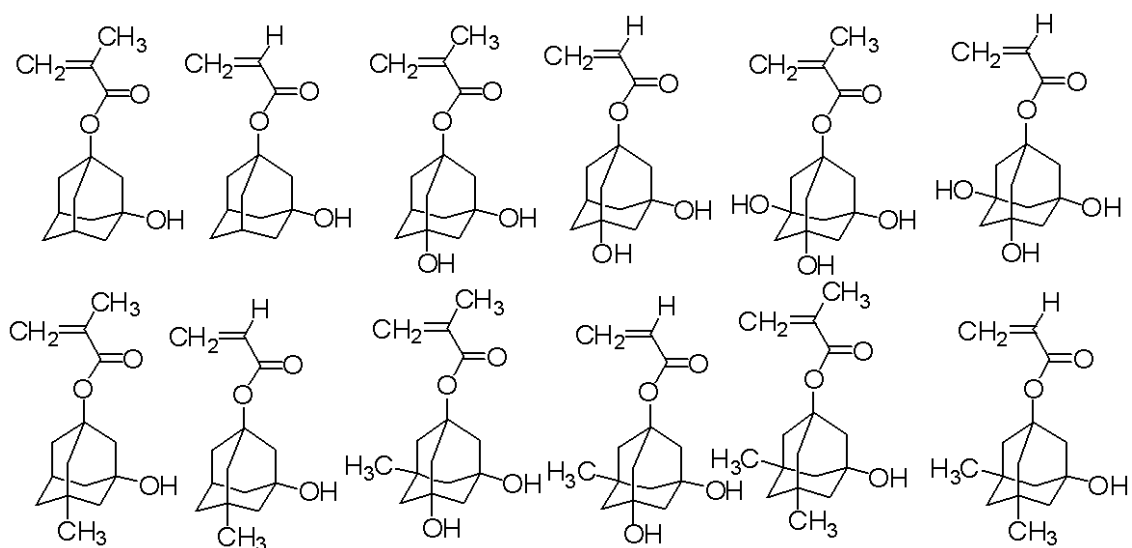
$o1$ は、好ましくは 0～3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0112】

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、以下のものが挙げられる。中でも、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート、3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリル酸 1-(3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルオキシカルボニル)メチルが好ましく、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート及び 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレートがより好ましく、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート及び 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートがさらに好ましい。

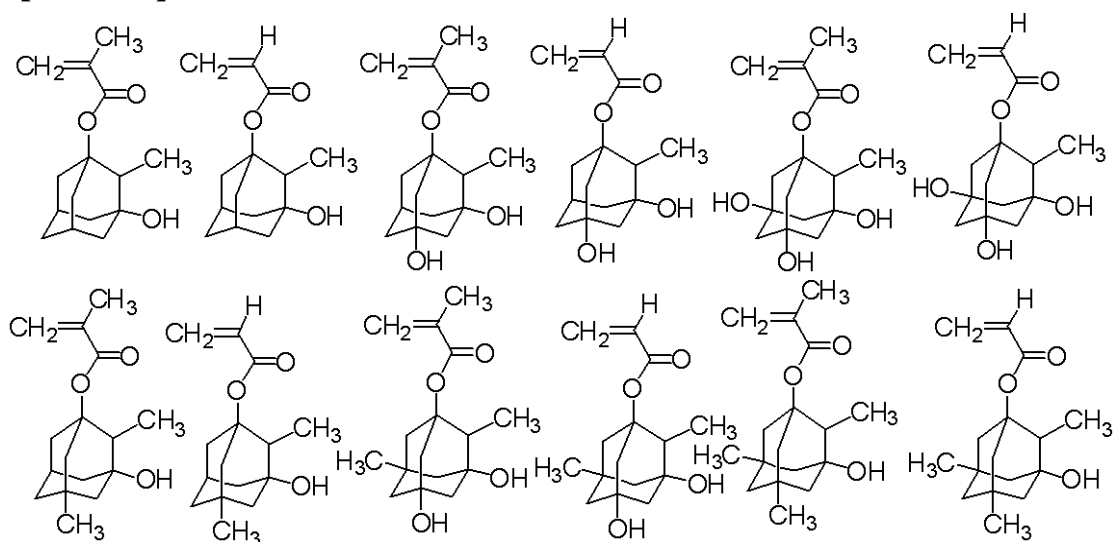
30

【0113】



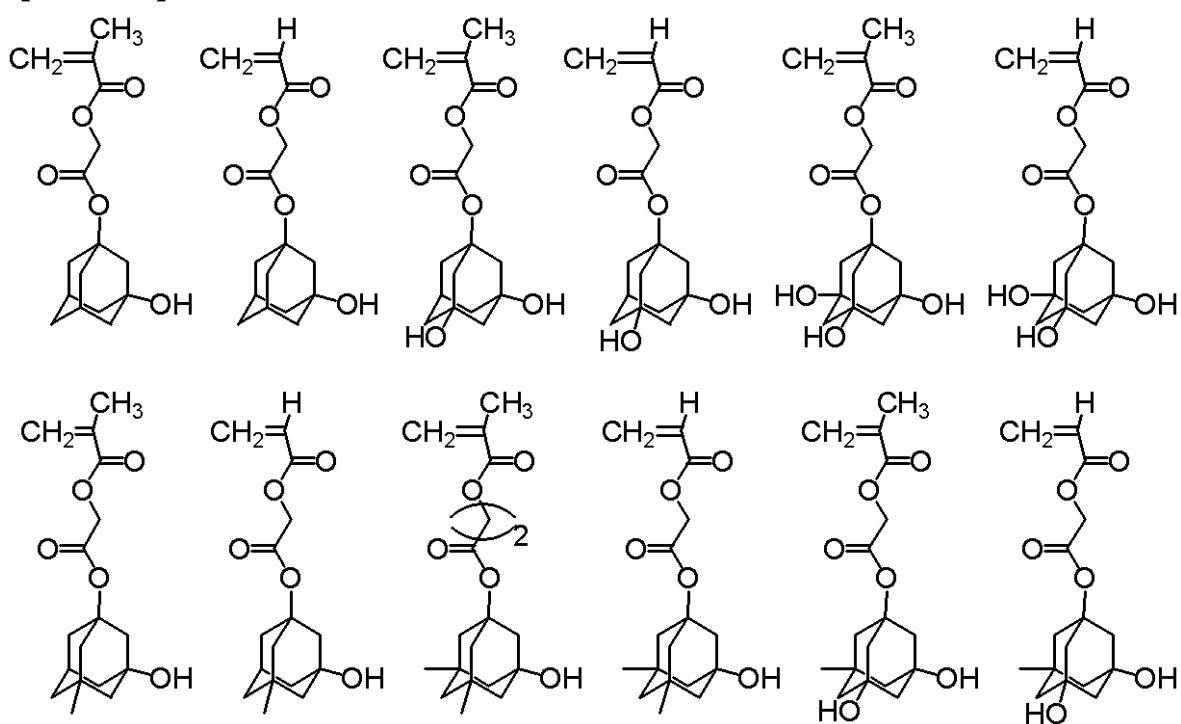
10

【 0 1 1 4 】



20

【 0 1 1 5 】



40

50

[illegible]

樹脂における式(a2-1)で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常3~45モル%であり、好ましくは5~40モル%であり、より好ましくは5~35モル%である。

酸安定モノマー（a3）が有するラクトン環は、例えば、 β -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 δ -バレロラクトン環のような単環でもよく又は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。

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

Chemical structures (a3-1), (a3-2), and (a3-3) are shown, representing various substituted cyclopentane derivatives. Each structure features a cyclopentane ring with a vinyl group ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$) and a lactone ring. The substituents are labeled as Ra^{18} , Ra^{19} , Ra^{20} , Ra^{21} , Ra^{22} , and Ra^{23} , and the ring positions are labeled as La^4 , La^5 , and La^6 .

(a3-1) (a3-2) (a3-3)

$L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{d1}-CO-O-$ であることが好ましく（前記 $d1$ は、 $1 \sim 4$ の整数である）、より好ましくは $-O-$ である。但し L

$a^4 \sim L^{a6}$ で列挙した $-O-$ 等は、それぞれ、左側で式(a3-1)～式(a3-3)の $-CO-$ と結合し、右側でラクトン環と結合することを意味する。

$R^{a18} \sim R^{a21}$ は、好ましくはメチル基である。

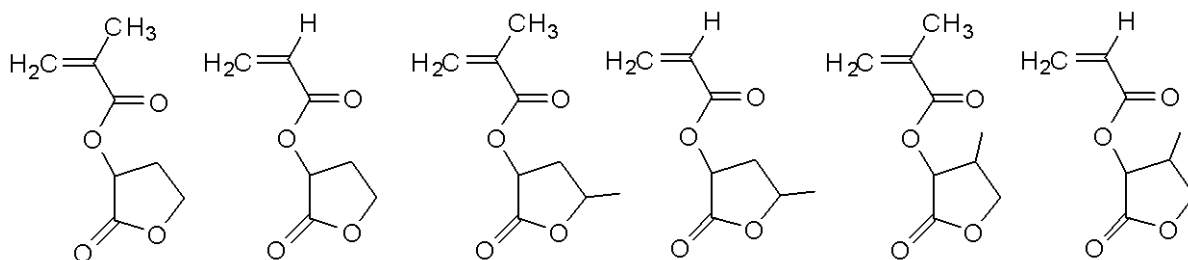
R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

$p1 \sim r1$ 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。

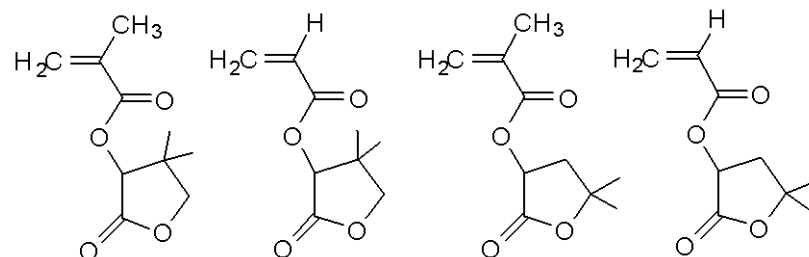
【0122】

γ -ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー(a3-1)としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0123】

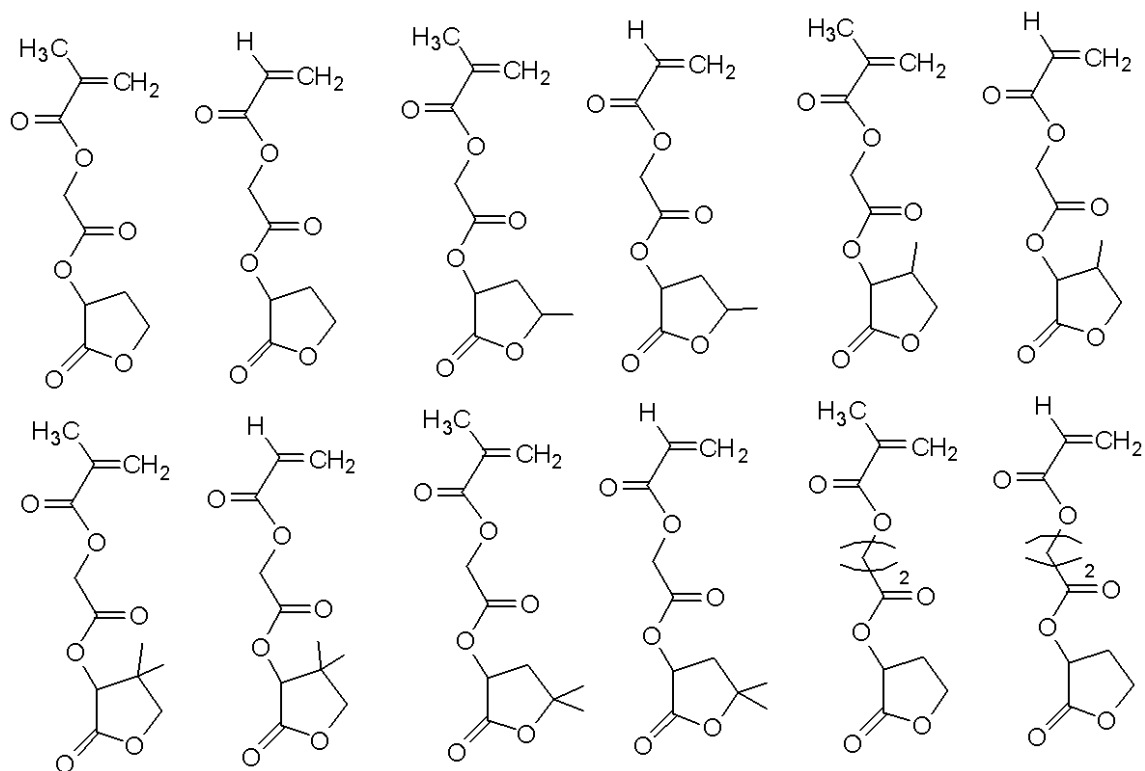


10



20

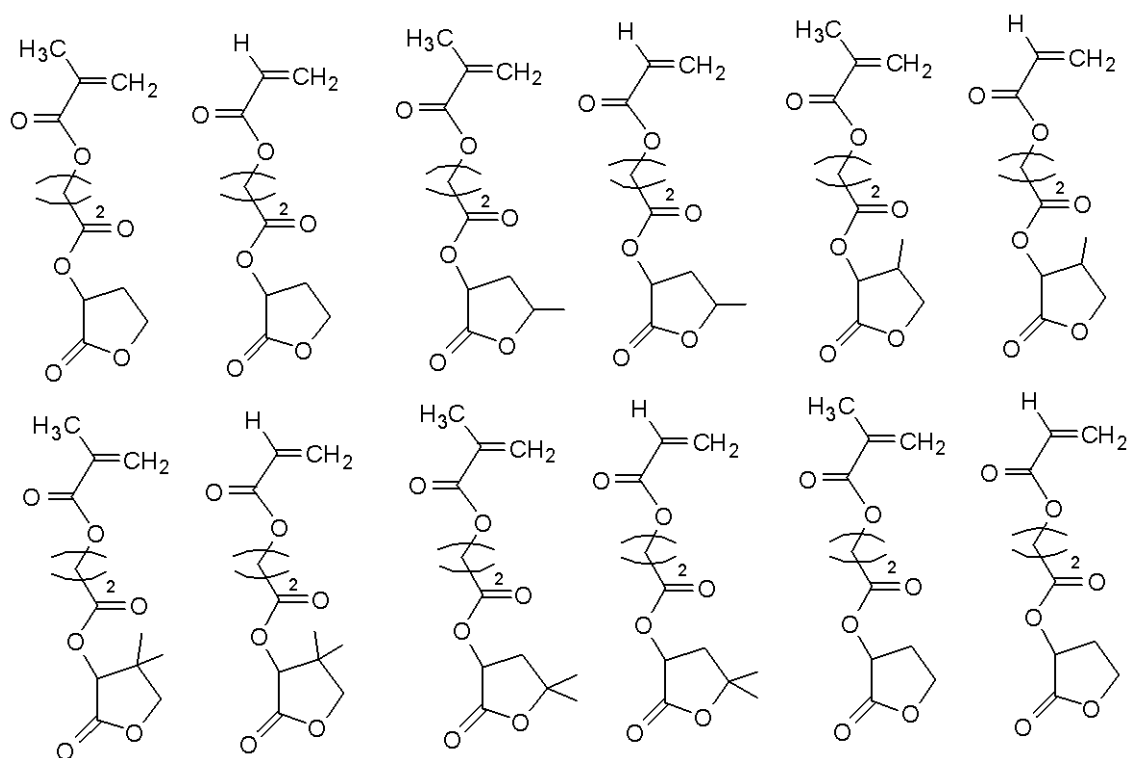
【0124】



30

40

【0125】



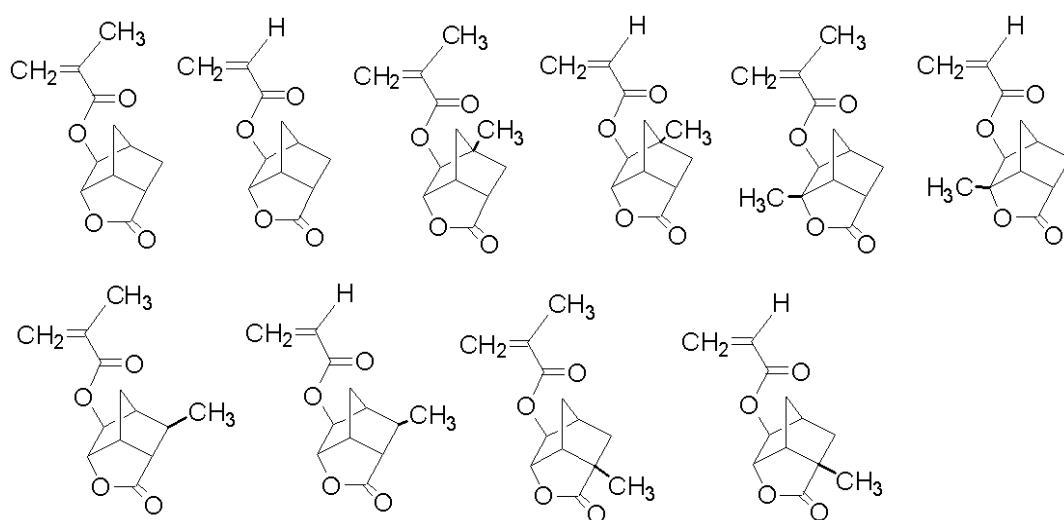
10

20

【0126】

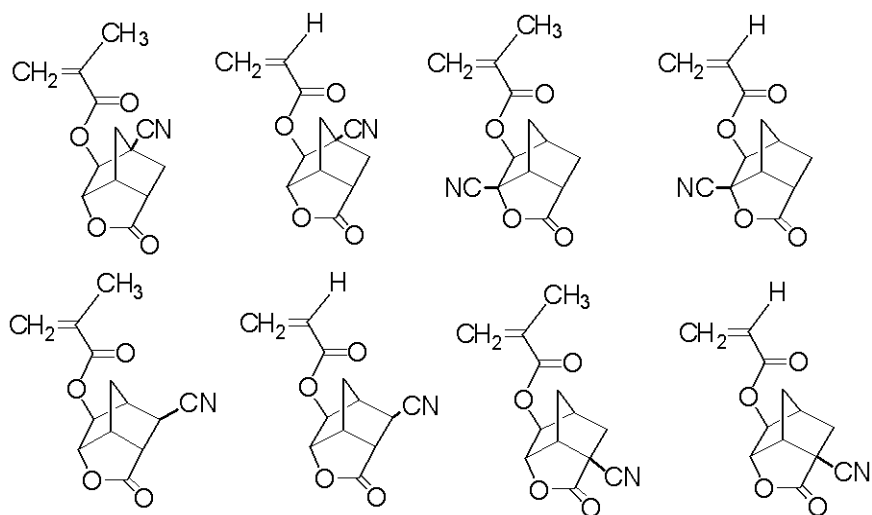
γ-ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0127】



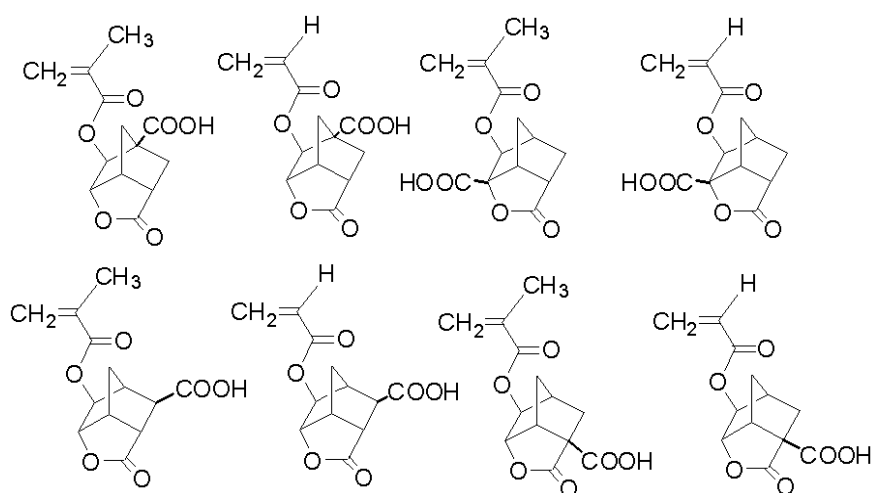
30

【0128】



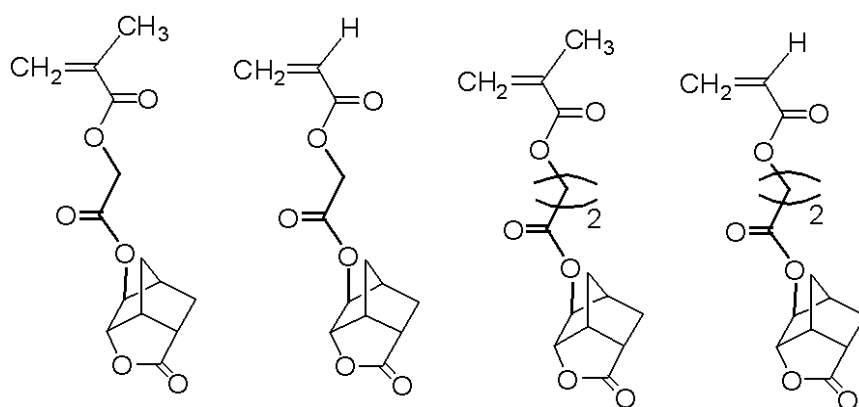
10

【 0 1 2 9 】



20

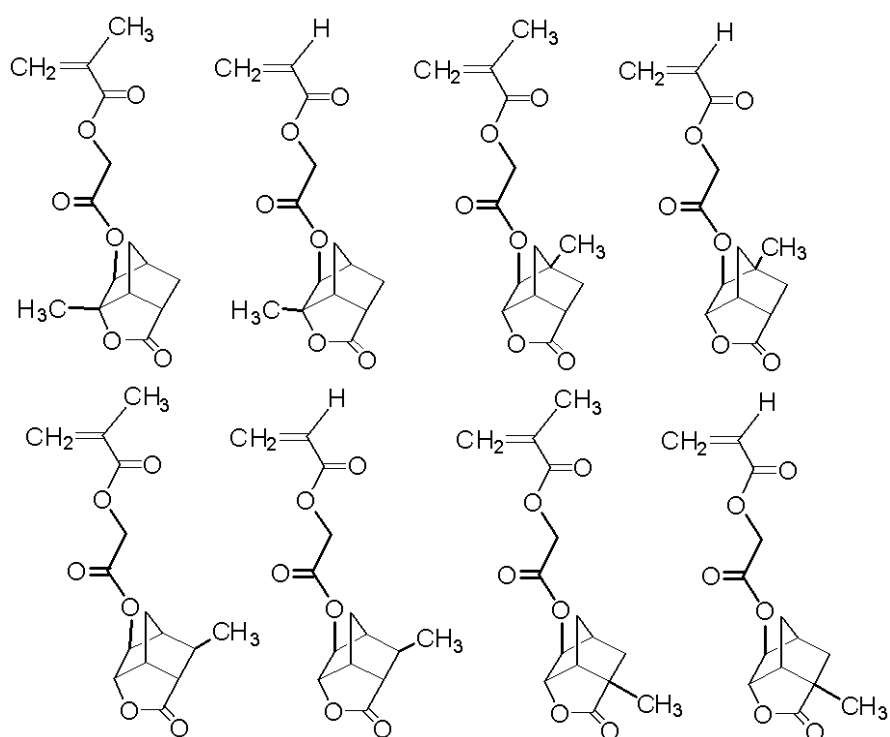
【 0 1 3 0 】



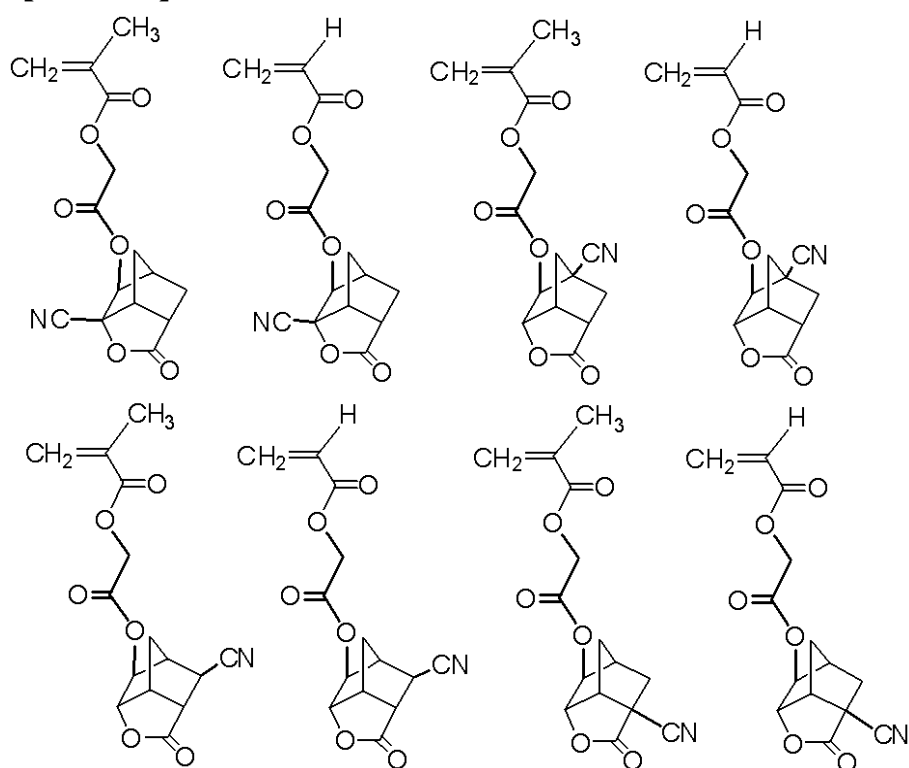
30

【 0 1 3 1 】

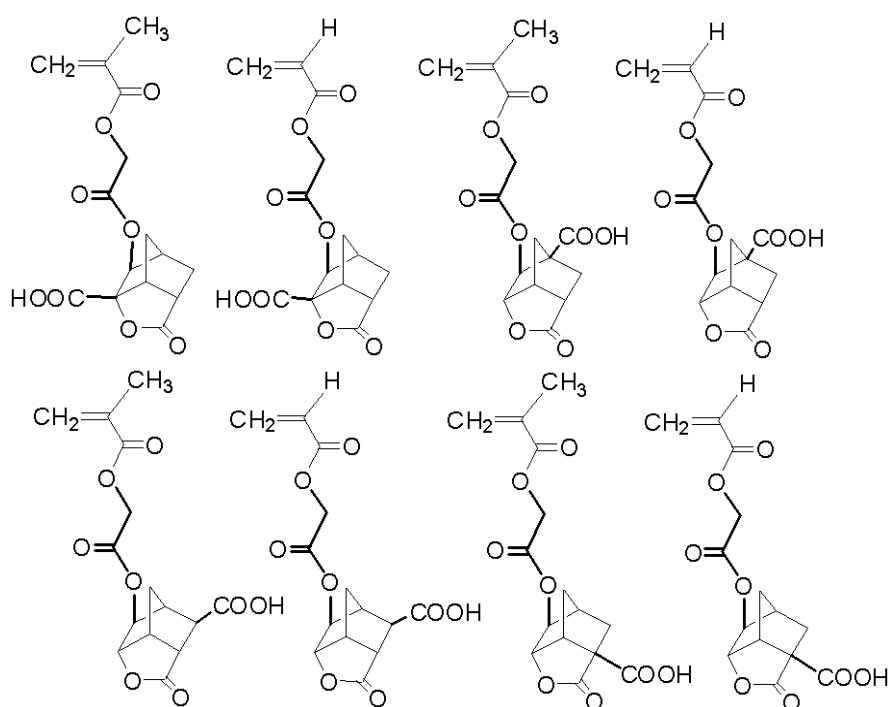
40



【 0 1 3 2 】



【 0 1 3 3 】



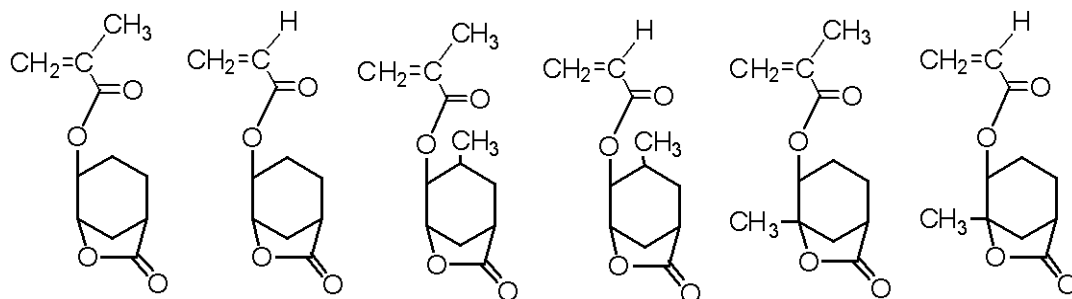
10

【0134】

20

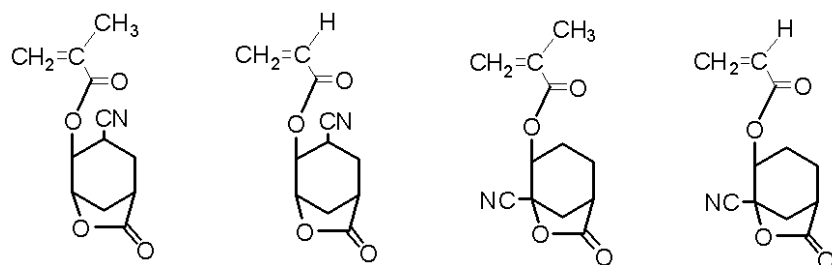
γ -ブチロラクトン環とシクロヘキサン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-3）としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0135】

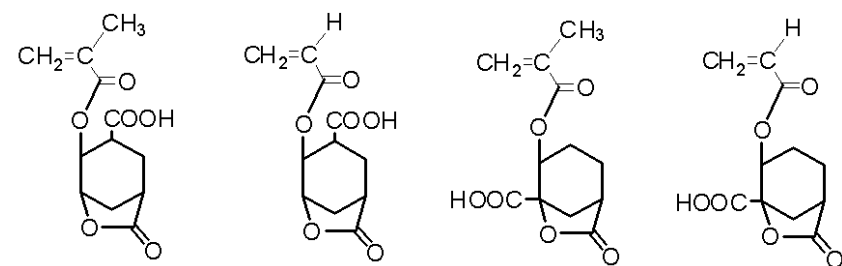


30

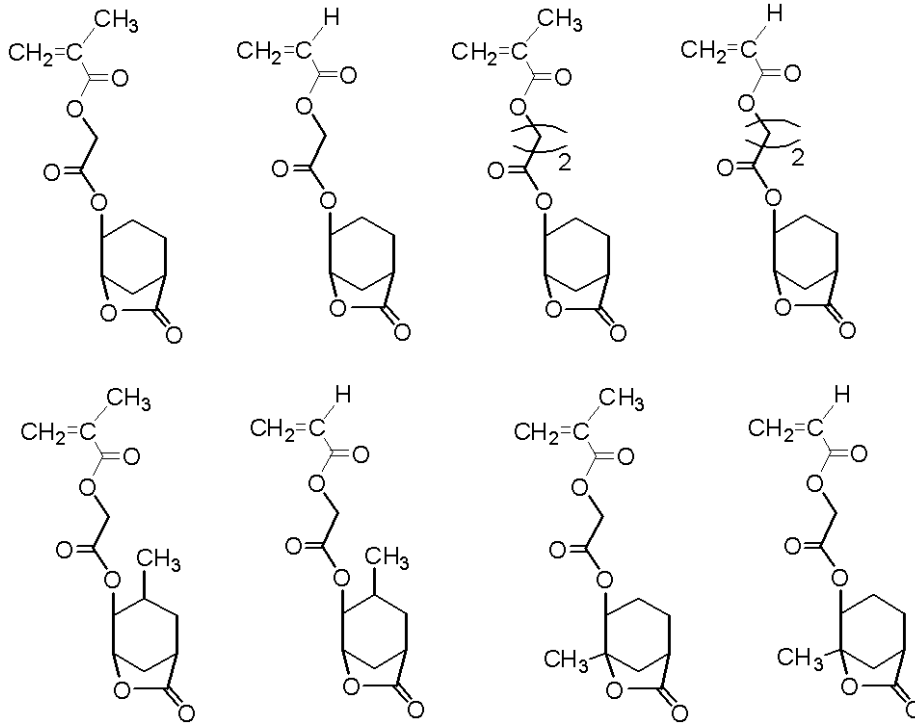
【0136】



40



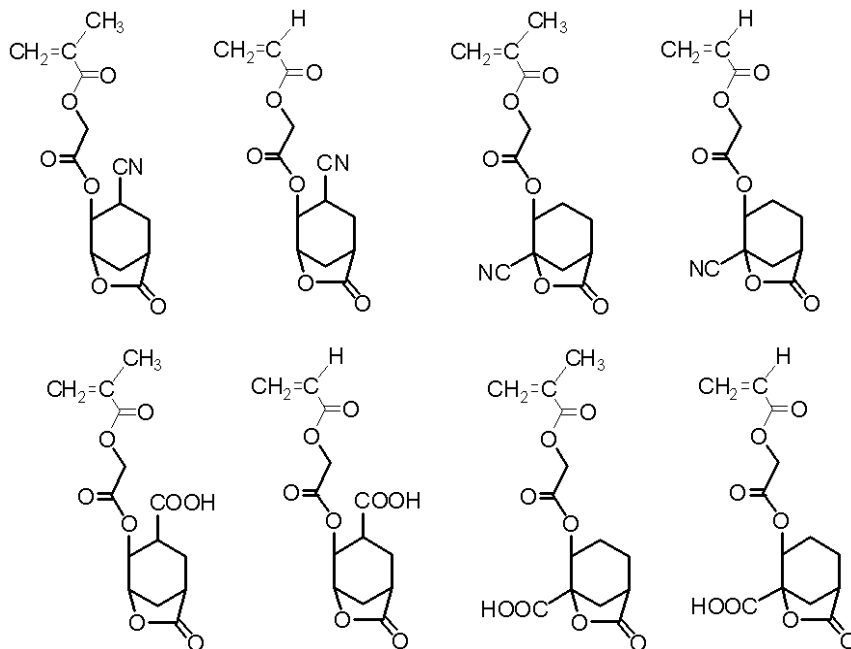
【0137】



10

20

【0138】



30

【0139】

ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）の中でも、（メタ）アクリル酸（5-オキソ-4-オキサトリシクロ〔4.2.1.0^{3,7}〕ノナン-2-イル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロ-2-オキソ-3-フリル、（メタ）アクリル酸2-（5-オキソ-4-オキサトリシクロ〔4.2.1.0^{3,7}〕ノナン-2-イルオキシ）-2-オキソエチルが好ましく、メタクリレート形態のものがより好ましい。

【0140】

樹脂における式（a3-1）、式（a3-2）又は式（a3-3）で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常5～70モル％であり、好ましくは10～65モル％であり、より好ましくは10～60モル％である。

【0141】

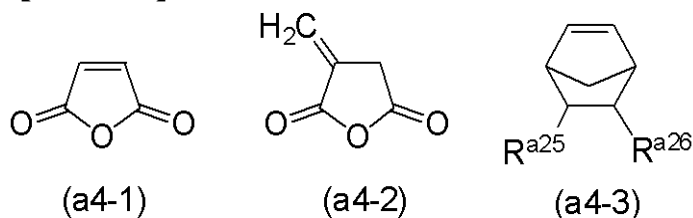
40

50

〈その他の酸安定モノマー (a 4)〉

その他の酸安定モノマー (a 4) としては、例えば、式 (a 4-1) で表される無水マレイン酸、式 (a 4-2) で表される無水イタコン酸又は式 (a 4-3) で表されるノルボルネン環を有する酸安定モノマーなどが挙げられる。

【0142】



10

式 (a 4-3) 中、

R^{a25} 及び R^{a26} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基（例えば、ヒドロキシ基）を有していてもよい炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基、シアノ基、カルボキシ基又は基 $-COOR^{a27}$ を表すか、或いは R^{a25} 及び R^{a26} は互いに結合して $-CO-O-CO-$ を形成し

、
 R^{a27} は、炭素数 1～36 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3～36 の飽和炭化水素基を表し、脂肪族炭化水素基及び飽和炭化水素基の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ 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（即ち R^{a27} は、3 級炭素原子が $-O-$ と結合するものを含まない）。

20

【0143】

R^{a25} 及び R^{a26} の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

R^{a27} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1～8、より好ましくは炭素数 1～6 である。飽和炭化水素基は、好ましくは炭素数 4～36、より好ましくは炭素数 4～12 である。

R^{a27} としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基、2-オキソ-オキソラン-4-イル基などが挙げられる。

【0144】

30

ノルボルネン環を有する酸安定モノマー (a 4-3) 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。

【0145】

樹脂における式 (a 4-1)、式 (a 4-2) 又は式 (a 4-3) で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常 2～40 モル%であり、好ましくは 3～30 モル%であり、より好ましくは 5～20 モル%である。

【0146】

40

好ましい樹脂 (A) は、少なくとも、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1)、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 及び／又はラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) を重合させた共重合体である。この好ましい共重合体において、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1-1) 及びシクロヘキシル基を有するモノマー (a 1-2) の少なくとも 1 種（さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1-1)）であり、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 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 (a 2-1) であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) は、より好ましくは γ -ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3-1) 及び γ -ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3-2) の少なくとも 1 種である。

50

樹脂（Ａ）は、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。

【０１４７】

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。

樹脂（Ａ）の含有量は、組成物の固形分中８０質量％以上であることが好ましい。ここで「組成物中の固形分」とは、後述する溶剤（Ｅ）を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂（Ａ）の含有量は、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。

【０１４８】

＜塩基性化合物（以下「塩基性化合物（Ｃ）」という場合がある）＞

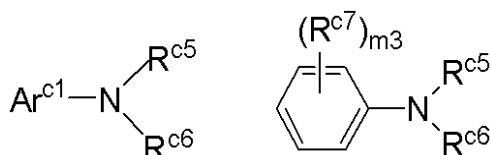
本発明のレジスト組成物は、塩基性化合物（Ｃ）を含有していることが適している。

塩基性化合物（Ｃ）の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、０．０１～１質量％程度であることが好ましい。

【０１４９】

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（例えば、アミン、アンモニウム塩）である。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、１級アミン、２級アミン及び３級アミンのいずれも使用できる。芳香族アミンは、アニリンのような芳香族環にアミノ基が結合したものや、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、式（Ｃ２）で表される芳香族アミン、特に式（Ｃ２－１）で表されるアニリンが挙げられる。

【０１５０】



(C2)

(C2-1)

ここで、 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、脂肪族炭化水素基（好ましくはアルキル基又はシクロアルキル基）、飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

R^{c7} は、脂肪族炭化水素基（好ましくはアルキル基又はシクロアルキル基）、アルコキシ基、飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

但し脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、飽和炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子は、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、前記アミノ基は、炭素数１～４のアルキル基で置換されていてもよい。

脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数１～６程度である。アルコキシ基は、好ましくは炭素数１～６程度である。飽和炭化水素基は、好ましくは炭素数５～１０程度である。芳香族炭化水素基は、好ましくは炭素数６～１０程度である。

$m3$ は０～３の整数を表す。 $m3$ が２以上のとき、複数の R^{c7} は、互いに同一又は相異なる。

【０１５１】

芳香族アミン（Ｃ２）としては、例えば、１－ナフチルアミン及び２－ナフチルアミンなどが挙げられる。

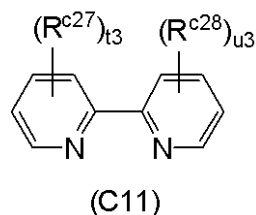
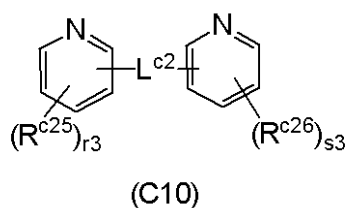
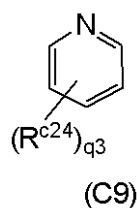
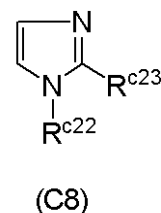
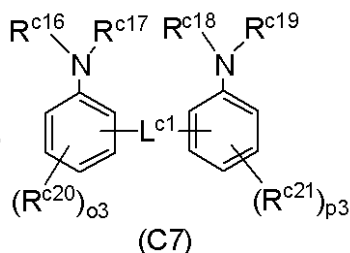
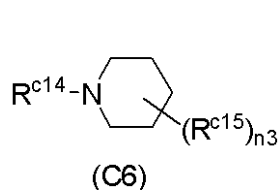
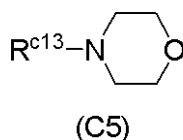
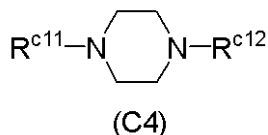
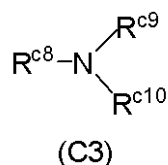
アニリン（Ｃ２－１）としては、例えば、アニリン、ジイソプロピルアニリン、２－，３－又は４－メチルアニリン、４－ニトロアニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

中でもジイソプロピルアニリン（特に２，６－ジイソプロピルアニリン）が好ましい。

【０１５２】

塩基性化合物（Ｃ）としては、式（Ｃ３）～式（Ｃ１１）で表される化合物が挙げられ

る。



ここで、

R^{c8} 、 R^{c20} 、 R^{c21} 、 $R^{c23} \sim R^{c28}$ は、それぞれ独立に、上記 R^{c7} で説明したいずれかの基を表す。

R^{c9} 、 R^{c10} 、 $R^{c11} \sim R^{c14}$ 、 $R^{c16} \sim R^{c19}$ 及び R^{c22} は、それぞれ独立に、 R^{c5} 及び R^{c6} で説明したいずれかの基を表す。

R^{c15} は、脂肪族炭化水素基、飽和炭化水素基又はアルカノイル基を表す。

$n3$ は 0 ～ 8 の整数を表す。 $n3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c15} は、互いに同一又は相異なる。

$o3 \sim u3$ は、それぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を表す。 $o3 \sim u3$ のいずれかが 2 以上であるとき、それぞれ、複数の $R^{c20} \sim R^{c28}$ のいずれかは互いに同一又は相異なる。

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。

R^{c15} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ～ 6 程度であり、飽和炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ～ 6 程度であり、アルカノイル基は、好ましくは炭素数 2 ～ 6 程度である。

L^{c1} 及び L^{c2} は、それぞれ独立に、2 価の脂肪族炭化水素基（好ましくはアルキレン基）、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-C(=NR^{c3})-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 又はこれらの組合せを表す。前記 2 価の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ～ 6 程度である。

R^{c3} は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

【0153】

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

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などが挙げられる。

【0154】

化合物（C4）としては、例えば、ピペラジンなどが挙げられる。

化合物（C5）としては、例えば、モルホリンなどが挙げられる。

化合物（C6）としては、例えば、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などが挙げられる。

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

化合物（C8）としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。

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

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'-ジピコリルアミンなどが挙げられる。

化合物（C11）としては、例えば、ビピリジンなどが挙げられる。

【0155】

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。

【0156】

〈溶剤（以下「溶剤（E）」という場合がある〉

本発明のレジスト組成物は、溶剤（E）を、組成物中90質量%以上の量で含有していてもよい。溶剤（E）を含有する本発明のレジスト組成物は、薄膜レジストを製造するために適している。溶剤（E）の含有量は、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）、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できる。

【0157】

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；など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。

【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

10

20

30

40

50

。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、溶解抑制剤、界面活性剤、安定剤、染料などを利用できる。

【0159】

〈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）上述した本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- （２）塗布後の組成物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、現像装置を用いて現像する工程を含む。

10

【0160】

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

【0161】

塗布後の組成物を乾燥させて溶剤を除去する。溶剤の除去は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させることにより行われるか、あるいは減圧装置を用いて行われ、溶剤が除去された組成物層が形成される。この場合の温度は、例えば、50～200℃程度が例示される。また、圧力は、1～1.0×10⁵Pa程度が例示される。

【0162】

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248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂レーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの等、種々のものを用いることができる。

20

【0163】

露光後の組成物層は、脱保護基反応を促進するための加熱処理が行われる。加熱温度としては、通常50～200℃程度、好ましくは70～150℃程度である。

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

30

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。

【0164】

〈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、EB用のレジスト組成物又はEUV露光機用のレジスト組成物として好適である。

40

【実施例】

【0165】

以下に、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例および比較例中、含有量ないし使用量を表す％及び部は、特記しないかぎり重量基準である。

【0166】

樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

装置；HLC-8120GPC（東ソー（株）製）

カラム：TSKgel Multipore HXL-M 3本+ guardcol

50

umn (東ソー (株) 製)

溶離液: テトラヒドロフラン

流量: 1.0 mL/min

検出器: RI 検出器

カラム温度: 40 °C

注入量: 100 µL

分子量標準: 標準ポリスチレン (東ソー (株) 製)

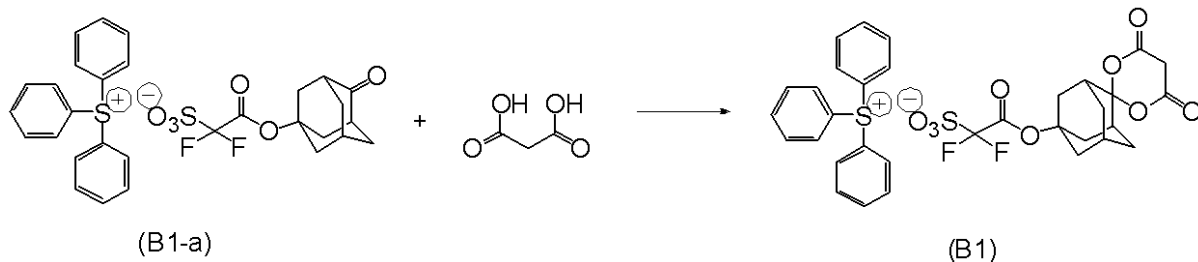
【0167】

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

10

【0168】

実施例 1: 塩 B1 の合成



20

【0169】

無水酢酸 20.00 部及びマロン酸 5.00 部を仕込み、23 °C で 30 分間攪拌した。その後、得られた混合物に硫酸 0.24 部を仕込み、23 °C で 30 分間攪拌し、(B1-a) 28.19 部を添加した。得られた混合物を 23 °C で 30 分間攪拌し、80 °C まで昇温し、更に 3 時間攪拌した。23 °C まで冷却し、得られた混合物に酢酸エチル 100 部を加えて 23 °C で 30 分間攪拌した。その後、上澄液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 90 部及びイオン交換水 50 部を仕込み 23 °C で 30 分間攪拌し、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 5 回行った。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル 100 部を加えて 23 °C で 30 分間攪拌し、濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 15 部及び酢酸エチル 100 部を加えて 23 °C で 3 時間攪拌し、ろ過することにより、固体として (B1) 18.90 部を得た。

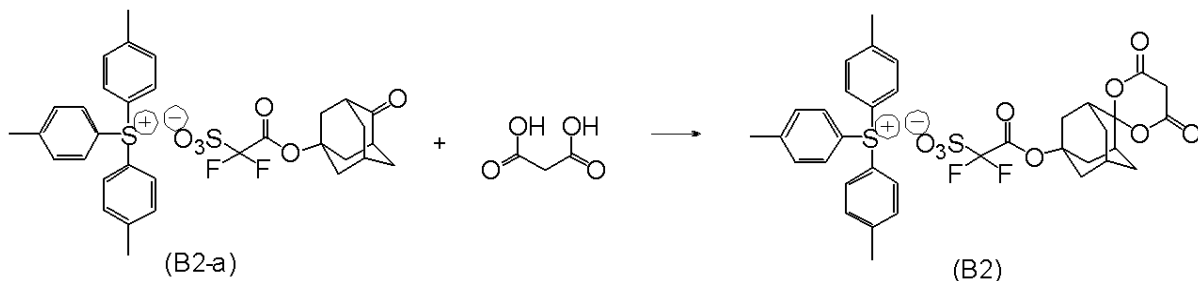
30

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

MS (ESI (-) Spectrum): M^- 409.0

【0170】

実施例 2: 塩 B2 の合成



40

【0171】

無水酢酸 20.00 部及びマロン酸 5.00 部を仕込み、23 °C で 30 分間攪拌した。その後、得られた混合物に硫酸 0.24 部を仕込み、23 °C で 30 分間攪拌し、(B2-a) 30.21 部を添加した。得られた混合物を 23 °C で 30 分間攪拌し、80 °C まで昇温し、更に 3 時間攪拌した。23 °C まで冷却し、得られた混合物に酢酸エチル 100 部を加えて 23 °C で 30 分間攪拌した。その後、上澄液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 100 部及びイオン交換水 50 部を仕込み 23 °C で 30 分間攪拌し、分

50

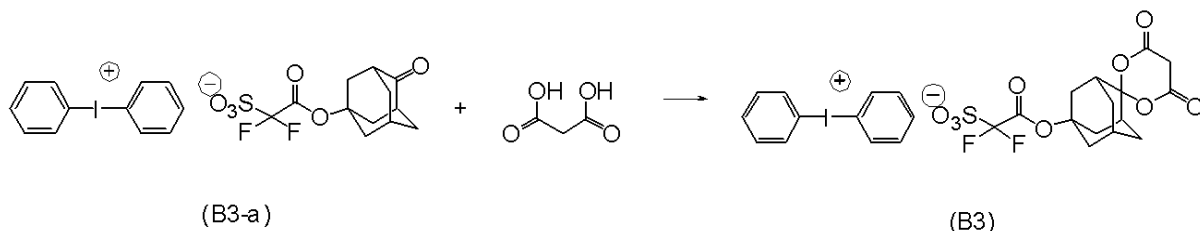
液することにより有機層を回収した。この水洗の操作を5回行った。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル100部を加えて23℃で30分間攪拌し、濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル100部及び酢酸エチル100部を加えて23℃で5時間攪拌し、ろ過することにより、(B2)19.42部を得た。

MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 305.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 409.0

【0172】

実施例3：塩B3の合成



【0173】

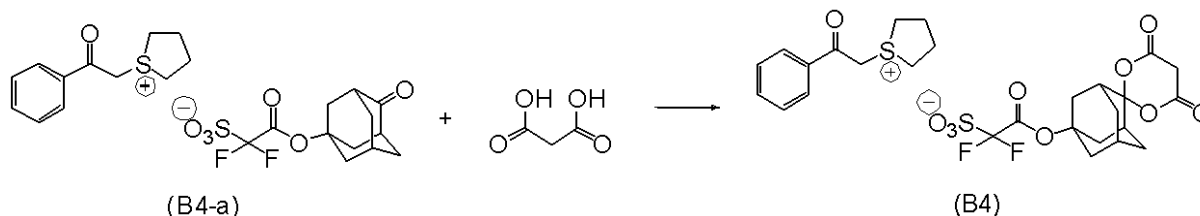
無水酢酸20.00部及びマロン酸5.00部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。その後、得られた混合物に硫酸0.24部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、(B3-a)29.04部を添加した。得られた混合物を23℃で30分間攪拌し、80℃まで昇温し、更に3時間攪拌した。23℃まで冷却し、得られた混合物に酢酸エチル100部を加えて23℃で30分間攪拌した。その後、上澄液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水50部を仕込み23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を回収した。この水洗の操作を5回行った。得られた有機層に活性炭1.00部を仕込み、23℃で30分間攪拌した後、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル20部を添加して溶解した。これを濃縮し、酢酸エチル40部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣にtert-ブチルメチルエーテル40部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、(B3)14.81部を得た。

MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 281.0

MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 409.0

【0174】

実施例4：塩B4の合成



【0175】

無水酢酸20.00部及びマロン酸5.00部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。その後、得られた混合物に硫酸0.24部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、(B4-a)25.49部を添加した。得られた混合物を23℃で30分間攪拌し、80℃まで昇温し、更に3時間攪拌した。23℃まで冷却し、得られた混合物に酢酸エチル100部を加えて23℃で30分間攪拌した。その後、上澄液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム80部及びイオン交換水40部を仕込み23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を回収した。この水洗の操作を5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分間攪拌した後、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル20部を添加して溶解した。これを濃縮し、酢酸エチル30部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣にtert-ブチルメチルエーテル30部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮

することにより、(B4) 9.84部を得た。

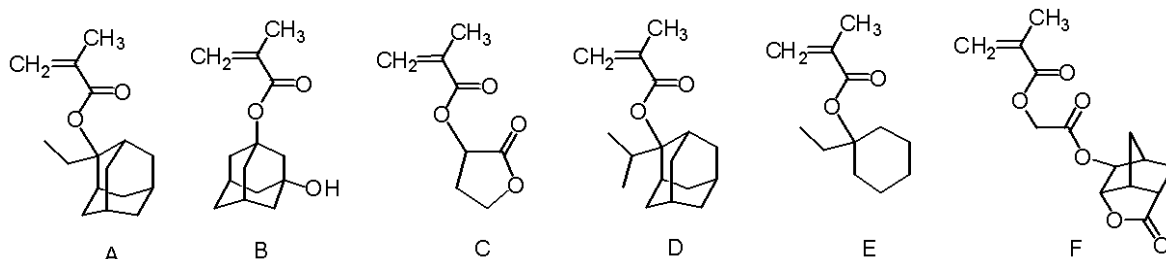
MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 207.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 409.0

【0176】

樹脂の合成

樹脂の合成に使用したモノマーを下記に示す。



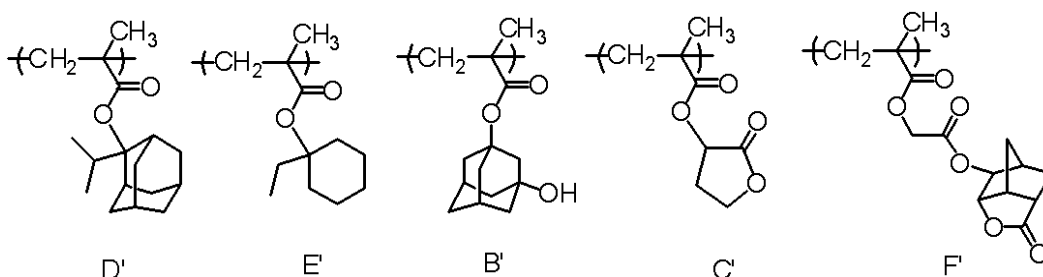
10

【0177】

〔樹脂A1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、モル比30:14:6:20:30の割合で仕込んだ。次いで、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを加えた。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%との割合で添加し、これを73℃で約5時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(4:1)に注いで沈殿させる操作を3回行うことにより精製し、重量平均分子量が約 8.1×10^3 である共重合体を収率65%で得た。この共重合体は、次式の構造単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。

20



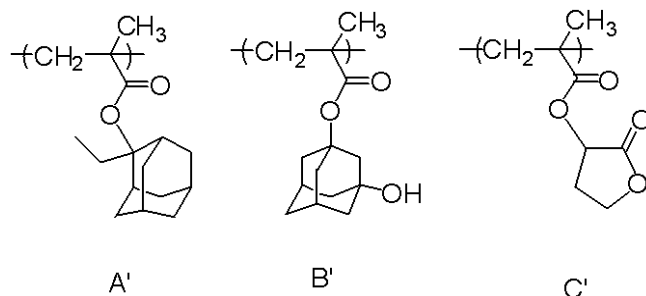
30

【0178】

〔樹脂A2の合成〕

モノマーA、モノマーB及びモノマーCを、モル比50:25:25の割合で仕込み、次いで、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを加えた。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加した。これを77℃で約5時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(3:1)に注いで沈殿させる操作を3回行うことにより精製し、重量平均分子量が約 8.0×10^3 である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、次式の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2とする。

40



50

【0179】

実施例及び比較例

表1に示すように、上述した成分及び以下の各成分を混合して溶解することにより得られた混合物を孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルタで濾過することにより、化学増幅型フォトリソ組成物を調製した。

【0180】

【表1】

例No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	PB/PEB
実施例5	A1=10部	B1=0.7部	C1/0.065部	100°C/100°C
実施例6	A2=10部	B1=0.7部	C1/0.065部	110°C/110°C
実施例7	A1=10部	B2=0.7部	C1/0.065部	100°C/100°C
実施例8	A1=10部	B3=0.7部	C1/0.065部	100°C/100°C
実施例9	A1=10部	B2/B4=0.4/0.3部	C1/0.065部	100°C/100°C
比較例1	A2=10部	H1=0.7部	C1/0.065部	110°C/110°C

10

【0181】

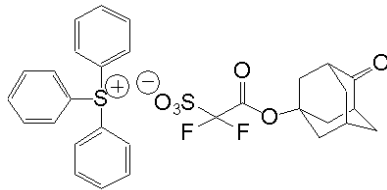
<樹脂>

上述した合成例で合成した樹脂A1及びA2

<酸発生剤>

上述した合成例で合成した塩B1～B4及び
酸発生剤H1：

20



【0182】

<塩基性化合物：クエンチャー>

クエンチャーC1：2,6-ジイソプロピルアニリン

30

<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部

2-ヘプタノン 20.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0部

γ-ブチロラクトン 3.5部

【0183】

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°C、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78 nm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後の膜厚が85 nmとなるようにスピコートした。

40

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）した。このようにして得られたレジスト組成物膜を形成したウェハに、液浸露光用ArFエキシマステッパー〔XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、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。

その後、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秒間ポストエキスポージャーベーク（PEB）を行った。

さらに、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

【0184】

50

各レジスト膜において、50 nmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量となる露光量を実効感度とした。

ラインエッジラフネス評価（LER）：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、レジストパターンの側壁の凹凸の触れ幅が4.5 nm以下であるものを○、4.5 nmを超えるものを×とした。

この結果を表2に示す。括弧内の数値は側壁の凹凸の触れ幅（nm）を示す。

【0185】

【表2】

	LER
実施例5	○(3.94)
実施例6	○(4.28)
実施例7	○(3.52)
実施例8	○(4.12)
実施例9	○(3.68)
比較例1	×(4.56)

10

【産業上の利用可能性】

【0186】

本発明の塩によれば、該塩を含むレジスト組成物を用いて、優れたラインエッジラフネスを有するパターンを形成することができる。

20

フロントページの続き

審査官 吉田 直裕

- (56)参考文献 特開2007-161707 (JP, A)
特開2008-074843 (JP, A)
特開2010-140014 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
CAplus/REGISTRY (STN)