

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6287499号
(P6287499)

(45) 発行日 平成30年3月7日 (2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日 (2018.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 8 F 20/36 (2006.01)	C O 8 F 20/36	
C O 8 F 12/32 (2006.01)	C O 8 F 12/32	
C O 7 C 251/44 (2006.01)	C O 7 C 251/44	
C O 7 C 309/17 (2006.01)	C O 7 C 309/17	
G O 3 F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004	5 O 3 A
請求項の数 9 (全 55 頁) 最終頁に続く		

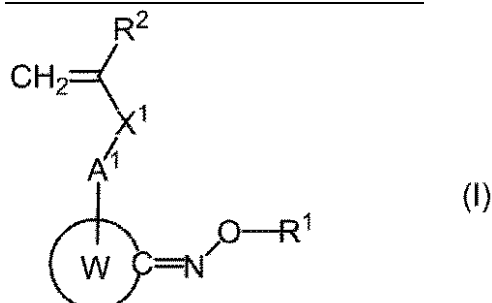
(21) 出願番号	特願2014-75971 (P2014-75971)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成26年4月2日 (2014.4.2)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2015-196781 (P2015-196781A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成27年11月9日 (2015.11.9)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成29年2月3日 (2017.2.3)		弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	増山 達郎
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		(72) 発明者	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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 重合性モノマー、樹脂、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) で表される化合物。



〔式 (I) 中、

R^1 は、水素原子又は炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

環 W は、式 (W-1) で表される環、式 (W-2) で表される環又は式 (W-3) で表される環を表す。

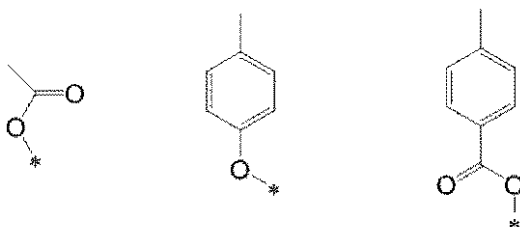


(W-1) (W-2) (W-3)

[式(W-1)、式(W-2)及び式(W-3)中、
環に含まれるメチレン基は酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置換されていてもよく、環に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

R^2 は、水素原子又はメチル基を表す。

X^1 は、式(X^1-1)～式(X^1-3)のいずれかで表される基を表す。

(X¹-1) (X¹-2) (X¹-3)

(式(X^1-1)～式(X^1-3)中、*は A^1 との結合手を表す。)

A^1 は、単結合又は炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]

【請求項2】

X^1 が、式(X^1-1)で表される基である請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

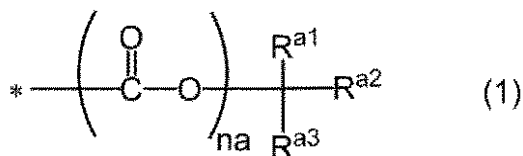
A^1 が、単結合である請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか記載の化合物に由来する構造単位を有する樹脂。

【請求項5】

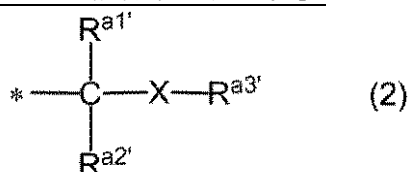
式(1)で表される基及び／又は式(2)で表される基を有するモノマーに由来する構造単位を、さらに有する請求項4記載の樹脂。



[式(1)中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～20の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表すか、 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。

na は、0又は1を表す。

*は結合手を表す。]



[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。

X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

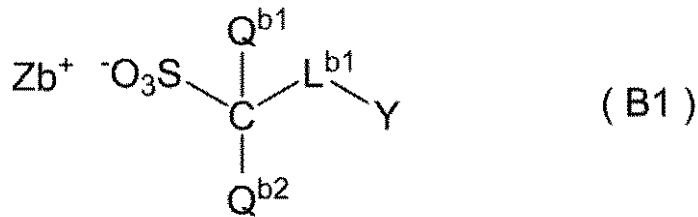
* は結合手を表す。]

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の樹脂と酸発生剤とを含有するレジスト組成物。

【請求項 7】

酸発生剤が、式 (B1) で表される酸発生剤である請求項 6 記載のレジスト組成物。



10

[式 (B1) 中、

Q^{b1} 及び Q^{b2} は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1～6 のペルフルオロアルキル基を表す。

L^{b1} は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1～17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

20

Y は、置換基を有していてもよい炭素数 1～18 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Zb^+ は、有機カチオンを表す。]

【請求項 8】

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い塩をさらに含有する請求項 6 又は 7 に記載のレジスト組成物。

【請求項 9】

(1) 請求項 6～8 のいずれかに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。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

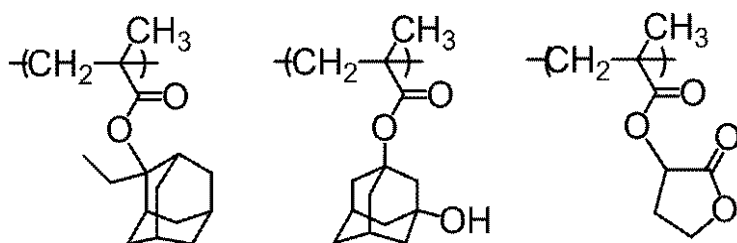
本発明は、重合性モノマー、該重合性モノマーに由来する構成単位を有する樹脂、該樹脂を含むレジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、下記の構造単位を有する樹脂が記載されている。



50

【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】

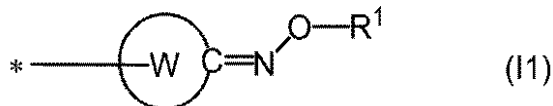
上記の樹脂を含むレジスト組成物では、得られるレジストパターンのマスクエラーファクター（MEF）が必ずしも満足できない場合があった。

【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（I1）で表される基を有する重合性モノマー。



〔式（I1）中、

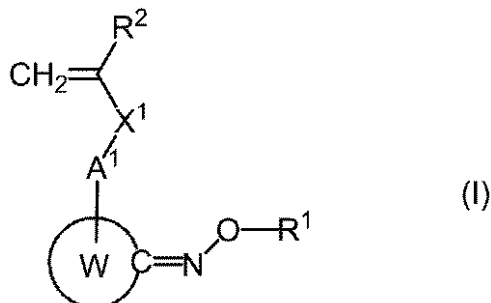
R^1 は、水素原子又は炭素数1～24の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

環Wは、炭素数3～36の脂環式炭化水素環を表し、該脂環式炭化水素環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素環に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基で置換されていてもよい。]

〔2〕ビニリデン基と、式（I1）で表される基とを有する〔1〕に記載の重合性モノマー。

〔3〕ビニル基、アクリロイル基及びメタアクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基と、式（I1）で表される基とを有する〔1〕又は〔2〕に記載の重合性モノマー。

〔4〕式（I1）で表される基を有する重合性モノマーが、式（I）で表される化合物である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の重合性モノマー。

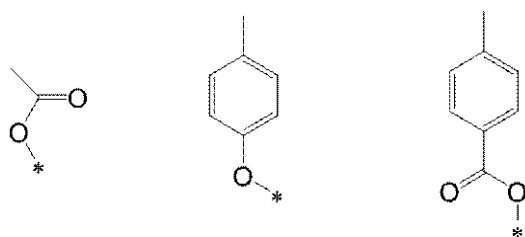


〔式（I）中、

R^1 及びWは、上記と同じ意味を表す。

R^2 は、水素原子又はメチル基を表す。

X^1 は、式（ X^1-1 ）～式（ X^1-3 ）のいずれかで表される基を表す。

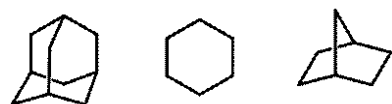
(X¹-1)(X¹-2)(X¹-3)

(式 (X¹-1) ~ 式 (X¹-3) 中、*はA¹との結合手を表す。)

A¹は、単結合又は炭素数1~24の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]

10

[5] 環Wが、式(W-1)で表される環、式(W-2)で表される環又は式(W-3)で表される環である[1]~[4]のいずれかに記載の重合性モノマー。



(W-1)

(W-2)

(W-3)

[式(W-1)、式(W-2)及び式(W-3)中、

環に含まれるメチレン基は酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置換されていてもよく、環に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数3~12の脂環式炭化水素基又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

20

[6] X¹が、式(X¹-1)で表される基である[4]又は[5]に記載の重合性モノマー。

[7] A¹が、単結合である[4]~[6]のいずれかに記載の重合性モノマー。

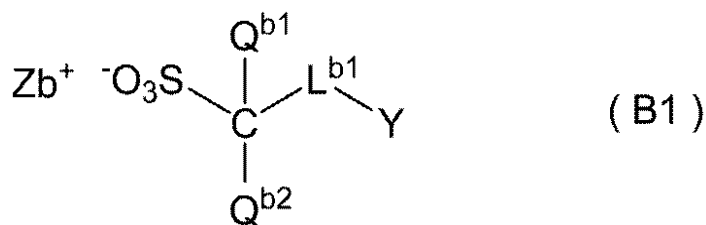
[8] [1]~[7]のいずれか記載の化合物に由来する構造単位を有する樹脂。

[9] 酸不安定基を有するモノマーに由来する構造単位を、さらに有する[8]記載の樹脂。

[10] [8]又は[9]に記載の樹脂と酸発生剤とを含有するレジスト組成物。

30

[11] 酸発生剤が、式(B1)で表される酸発生剤である[10]記載のレジスト組成物。



(B1)

[式(B1)中、

40

Q^{b1}及びQ^{b2}は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表す。

L^{b1}は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1~17の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Yは、置換基を有していてもよい炭素数1~18のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3~18の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Z^{b+}は、有機カチオンを表す。]

50

[12] 酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い塩をさらに含有する[10]又は[11]に記載のレジスト組成物。

[13] (1) [10]～[12]のいずれかに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。

【発明の効果】

10

【0006】

良好なマスクエラーファクター(MEF)のレジストパターンを製造することができる重合モノマー、該重合モノマーに由来する構造単位を含む樹脂及び該樹脂を含むレジスト組成物を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」又は「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも1種を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」及び「アクリル酸及びメタクリル酸の少

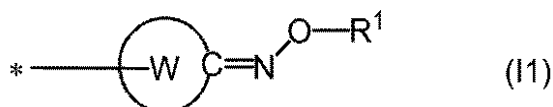
20

なくとも1種」を意味する。本明細書において、重合モノマーとは、重合反応が起きる部位(以下、重合性基という場合がある。)を少なくとも1つ有するモノマーを意味する。

重合性基としては、ビニリデン基を含む基が挙げられ、ビニル基、アクリロイル基、及びメタアクリロイル基が好ましい。

【0008】

本発明は、式(I1)で表される基を少なくとも1つ有する重合性モノマー(以下、モノマー(I1))という場合がある)である。



30

〔式(I1)中、

R^1 は、水素原子又は炭素数1～24の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

環Wは、炭素数3～36の脂環式炭化水素環を表し、該脂環式炭化水素環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素環に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基で置換されていてもよい。]

40

【0009】

炭化水素基としては、アルキル基、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ることにより形成される基が挙げられる。

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、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基及びn-ドデシル基が挙げられる。好ましくは、炭素数1～12のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。

脂環式炭化水素基としては、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

50

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、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘプチル基及びシクロデシル基等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、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12の脂環式炭化水素基である。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トシル基、ナフチル基、ビフェニル基、キシリル基、アントラセニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数6～18の芳香族炭化水素基が好ましく、より好ましくはフェニル基又はナフチル基である。

10

組み合わせることにより形成される基としては、例えばアラルキル基が挙げられ、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

脂肪族炭化水素基に含まれるメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基に置き換わったものとしては、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

【0010】

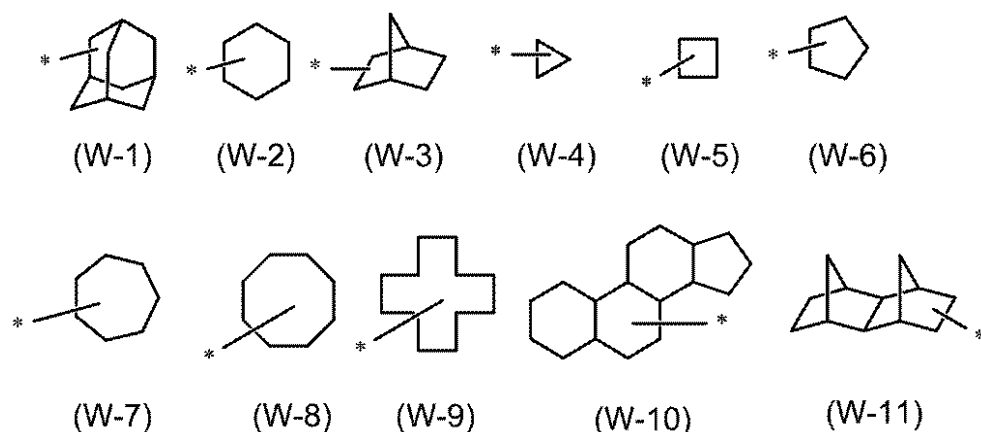
R¹としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基及びこれらの組み合わせることにより形成される基（但し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。）が好ましく、炭素数1～12のアルキル基がより好ましい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。好ましくはフッ素原子である。

20

【0011】

環Wにおける炭素数3～36の脂環式炭化水素環としては、式(W-1)～式(W-11)で表される環が挙げられ、炭素数3～18の脂環式炭化水素環が好ましく、なかでも、式(W-1)で表される環、式(W-2)で表される環又は式(W-3)で表される環が好ましい。



30

[式(W-1)～式(W-11)で表される環中、環に含まれるメチレン基は酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置換されていてもよく、環に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。*は、結合手を表す。]

40

【0012】

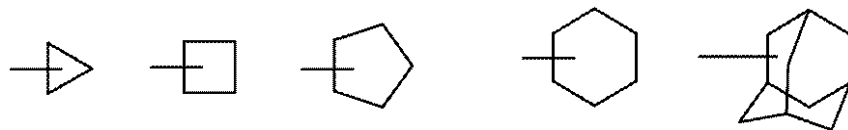
炭素数3～36の脂環式炭化水素基が有していてもよい炭素数1～12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。

炭素数3～36の脂環式炭化水素基が有していてもよい炭素数1～12のアルコキシ基

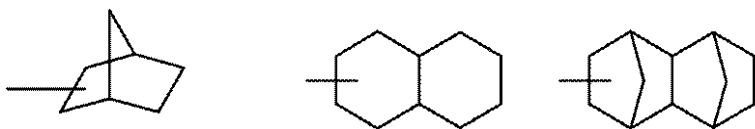
50

としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基及び*n*-ドデシルオキシ基が挙げられる。

炭素数3～36の脂環式炭化水素基が有していてもよい炭素数3～12の脂環式炭化水素基としては、下記に示す基が挙げられる。



10

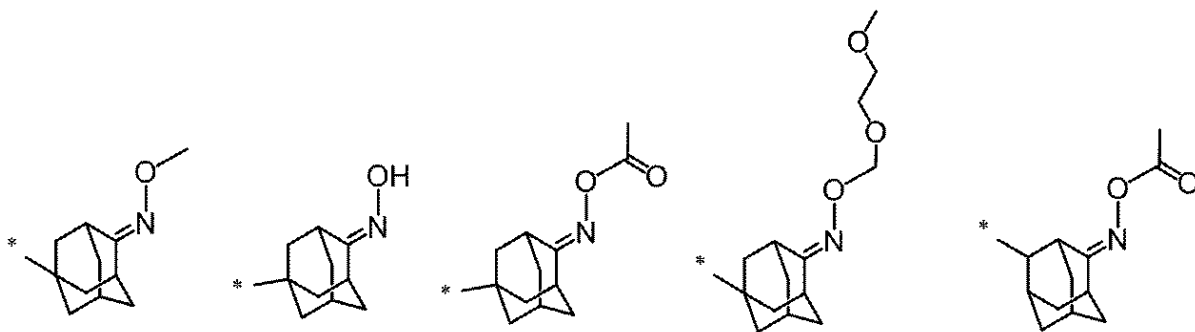


式(W-1)～式(W-11)における炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

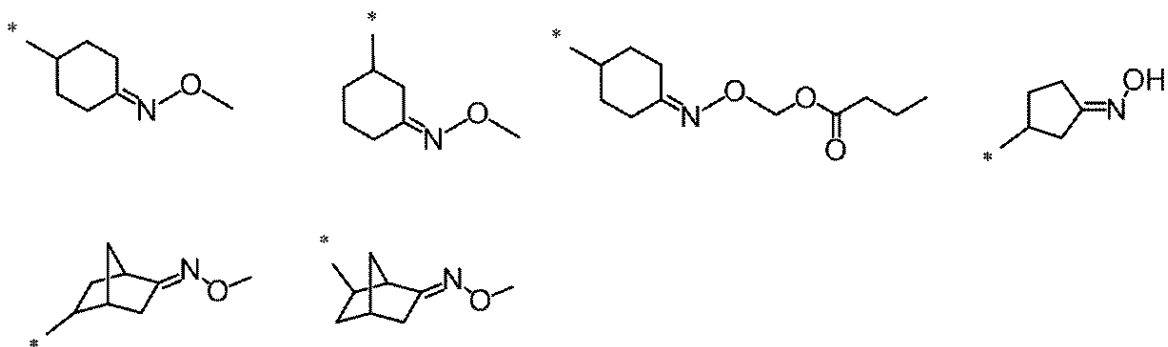
【0013】

式(I1)で表される基としては、下記構造のものが挙げられる。下記構造における*は結合手を表す。

20



30

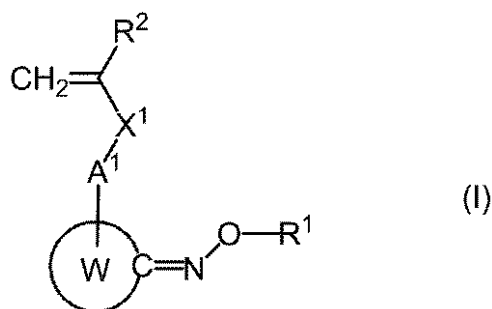


40

【0014】

モノマー(I1)は、式(I1)で表される基を複数有していてもよい。モノマー(I1)が、複数の式(I1)で表される基を有する場合、複数の式(I1)で表される基はそれぞれ異なってもよい。

モノマー(I1)は、ビニル基、アクリロイル基及びメタアクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基と、式(I1)で表される基とを有するモノマーであることが好ましく、式(I)で表される化合物であることがより好ましい。

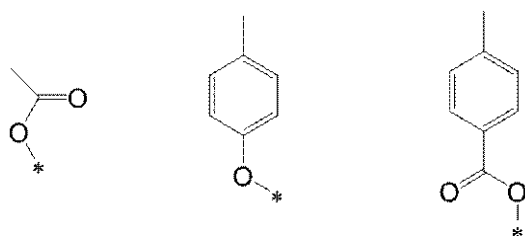


[式 (I) 中、

R^1 及び W は、上記と同じ意味を表す。

R^2 は、水素原子又はメチル基を表す。

X^1 は、式 (X^1-1) ~ 式 (X^1-3) のいずれかで表される基を表す。



(X^1-1)

(X^1-2)

(X^1-3)

(式 (X^1-1) ~ 式 (X^1-3) 中、* は A^1 との結合手を表す。)

A^1 は、単結合又は炭素数 1 ~ 24 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]

【0015】

A^1 で表される 2 価の飽和炭化水素基としては、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だのもよい。

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、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-ジイル基及びヘプタデカン-1, 17-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

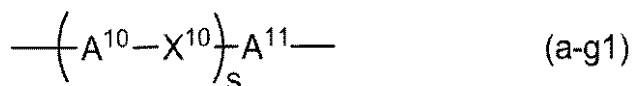
エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ペンタン-2, 4-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

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。

【0016】

A^1 で表される 2 価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基で置き換わった基としては、式 (a-g1) で表される基などが挙げられる。



10

20

30

40

50

(式(a-g1)中、

sは0～2の整数を表す。

A¹⁰は、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基を表す。

A¹¹は、単結合又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基を表す。

sが2のとき、複数存在するA¹⁰は、互いに同一であるか相異なる。

X¹⁰は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

sが2のとき、複数存在するX¹⁰は、互いに同一であるか相異なる。)

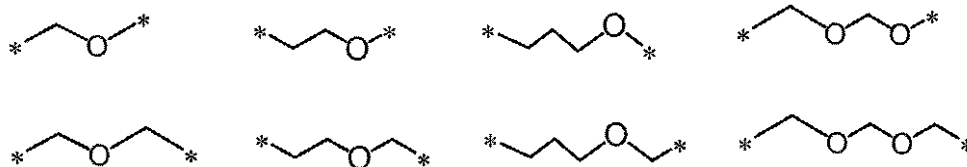
【0017】

式(a-g1)において、A¹⁰及びA¹¹で表される脂肪族炭化水素基は2価の脂肪族炭化水素基であり、アルカンジイル基が好ましい。アルカンジイル基は、直鎖状であっても、分岐していてもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、1,2-プロパンジイル基、1,3-プロパンジイル基、1,4-ブタンジイル基、1,5-ペンタンジイル基及び1,3-ペンタンジイル基等が挙げられ、好ましくはメチレン基及びエチレン基である。

10

【0018】

また、式(a-g1)で表される基(以下「基(a-g1)」という場合がある)の具体例を以下に示す。各具体例において、*は結合手を表す。sが1又は2であって、酸素原子を有する基(a-g1)としては、

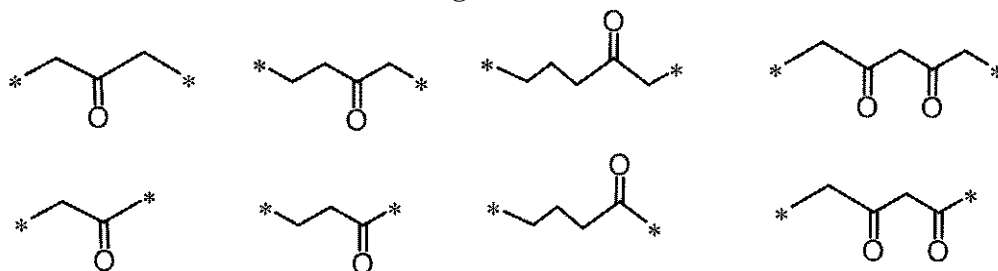


20

等が挙げられる。

【0019】

カルボニル基を有する基(a-g1)としては、

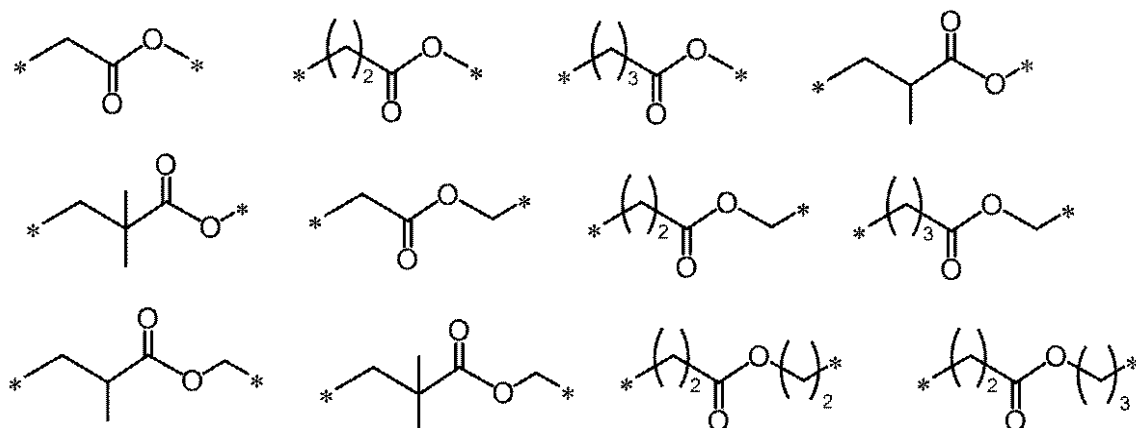


30

等が挙げられる。

【0020】

カルボニルオキシ基を有する基(a-g1)としては、



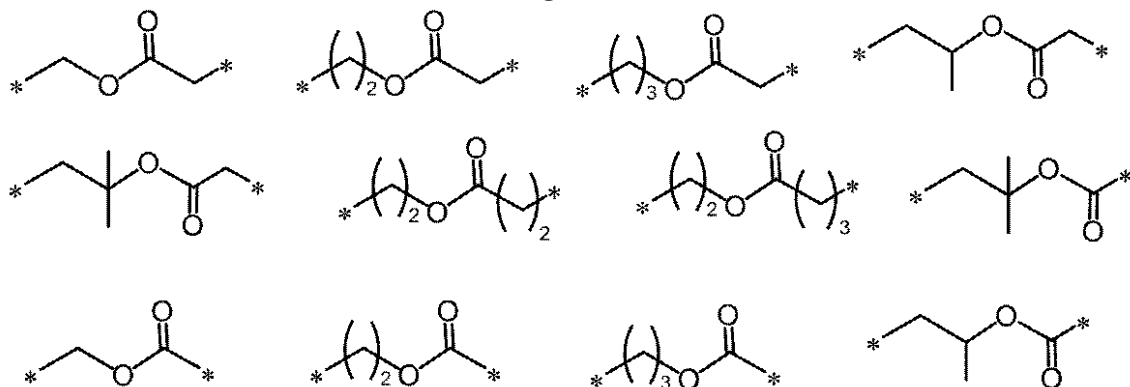
40

50

等が挙げられる。

【0021】

オキシカルボニル基を有する基（a-g1）としては、



10

等が挙げられる。

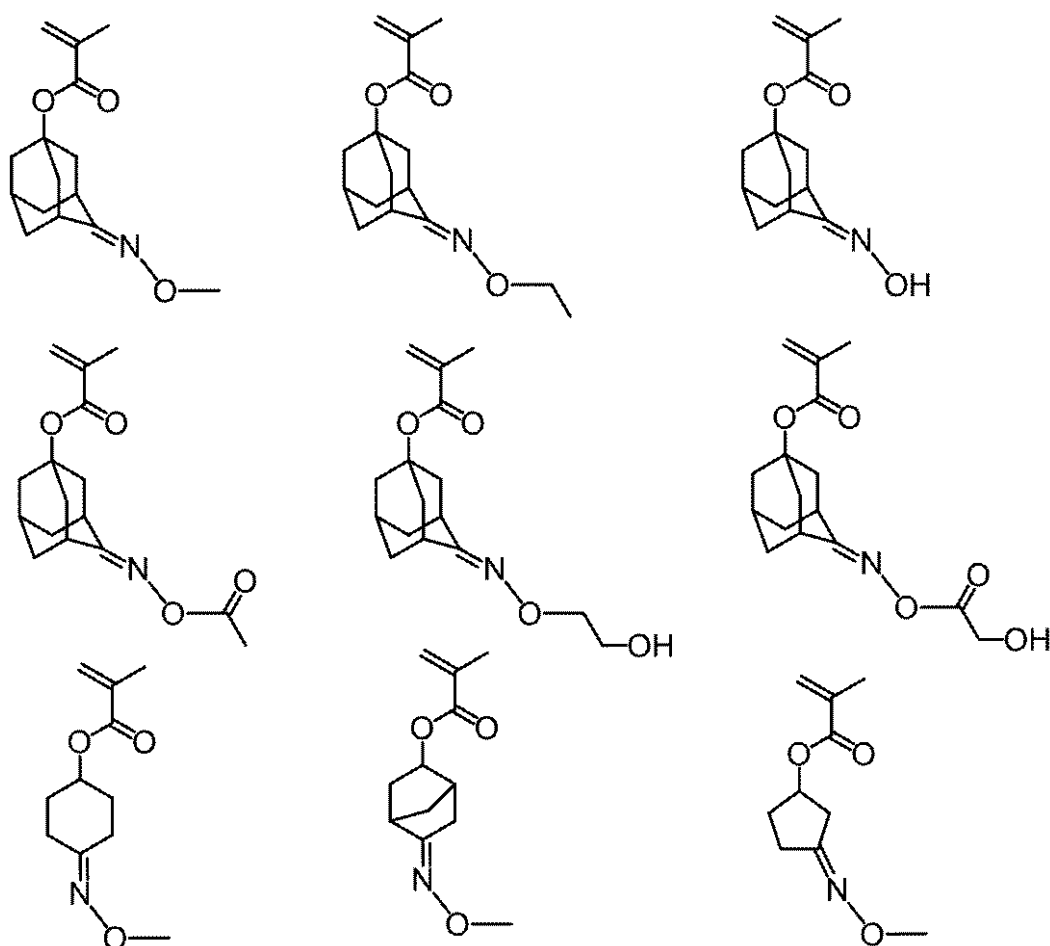
【0022】

A¹ は、単結合又は基（a-g1）であることが好まし、単結合であることがより好ましい。

【0023】

式（I）で表される化合物としては、下記のもの等が例示される。

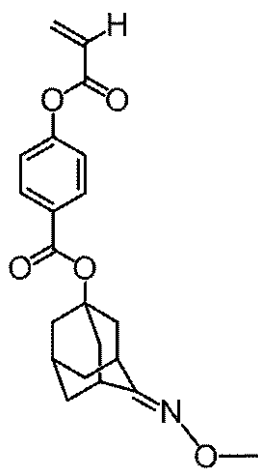
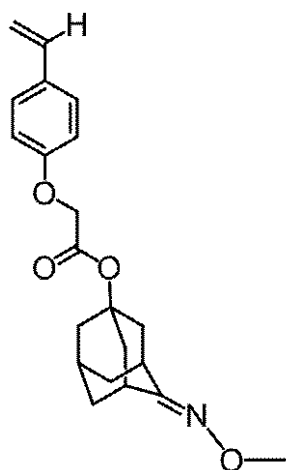
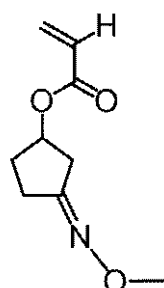
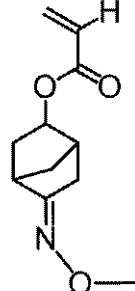
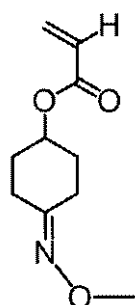
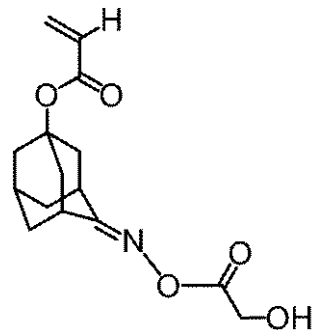
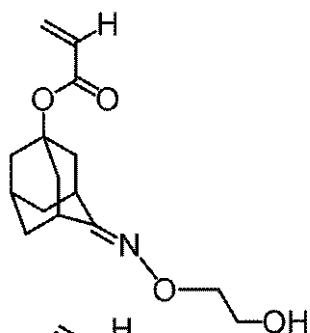
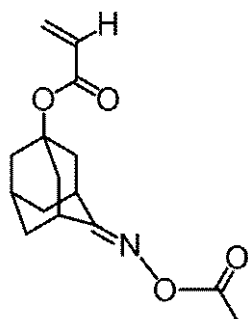
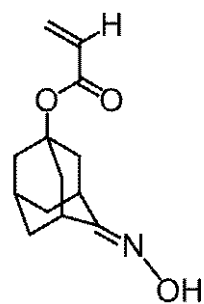
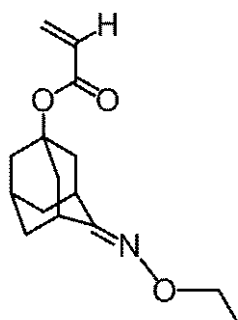
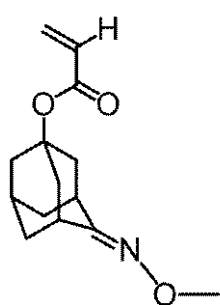
【0024】



30

40

【0025】



10

20

30

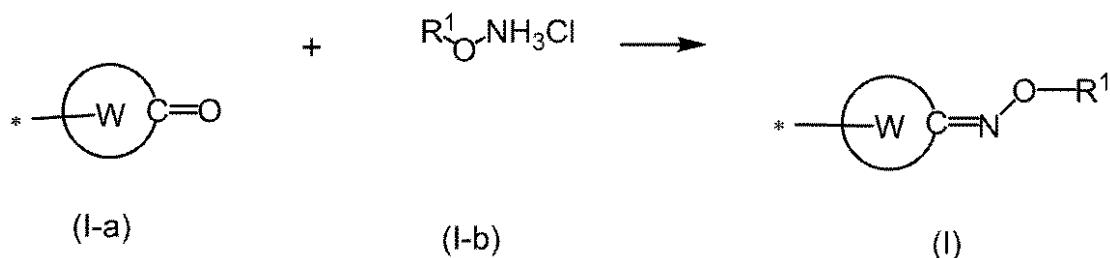
【0026】

<モノマー（I1）の製造方法>

モノマー（I1）の製造方法について説明する。

式（I1）で表される基を有する化合物は、式（I-a）で表される基を有する化合物と式（I-b）で表される化合物とを、塩基触媒下、溶剤中で反応させることにより製造することができる。

40



(式中、 R^1 及び W は、上記と同じ意味を表す。)

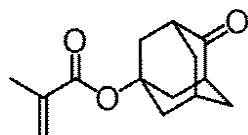
塩基触媒としては、ピリジン等が挙げられる。

溶媒としては、ジメチルエーテル等が挙げられる。

10

【0027】

式 (I-a) で表される化合物は、下記式で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



式 (I-b) で表される化合物としては、下記式で表される塩等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



20

【0028】

<樹脂 (A)>

本発明は、式 (I 1) で表される基を有する重合性モノマーに由来する構造単位 (以下「構造単位 (I 1)」という場合がある) を有する樹脂 (以下、場合により「樹脂 (A)」という。) である。

【0029】

樹脂 (A) に含まれる構造単位 (I 1) の含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 1~100 モル%、好ましくは 1~50 モル%、より好ましくは 1~30 モル%、さらに好ましくは 2~20 モル%、特に好ましくは 3~10 モル% である。

30

本発明の樹脂 (A) は、構造単位 (I 1) 以外に、酸不安定基を有する構造単位 (以下「構造単位 (a 1)」という場合がある) を含む。また、樹脂 (A) は酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (s)」という場合がある) を含んでいてもよい。

ここでいう酸不安定基は、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、構造単位が親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) に変換される基を意味する。

樹脂 (A) は、酸不安定基を有する構造単位 (以下「構造単位 (a 1)」という場合がある) を有する。樹脂 (A) は、さらに、構造単位 (a 1) 以外の構造単位を含んでいることが好ましい。構造単位 (a 1) 以外の構造単位としては、酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (s)」という場合がある) が挙げられる。

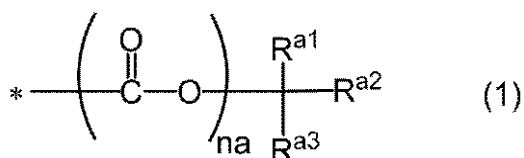
【0030】

40

<構造単位 (a 1)>

構造単位 (a 1) は、酸不安定基を有するモノマー (以下「モノマー (a 1)」という場合がある) から導かれる。

「酸不安定基」は、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、構成単位が親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) を有する構成単位に変換する基を意味する。樹脂 (A) においては、式 (1) で表される基及び/又は式 (2) で表される基が好ましい。

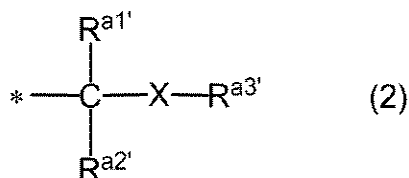


〔式（１）中、 $\text{R}^{a1} \sim \text{R}^{a3}$ は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数３～２０の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表すか、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して炭素数２～２０の２価の炭化水素基を形成する。

na は、０又は１を表す。

*は結合手を表す。〕

10



〔式（２）中、 $\text{R}^{a1'}$ 及び $\text{R}^{a2'}$ 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、 $\text{R}^{a3'}$ は、炭素数１～２０の炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{a2'}$ 及び $\text{R}^{a3'}$ 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 $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置き換わってもよい。

20

X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

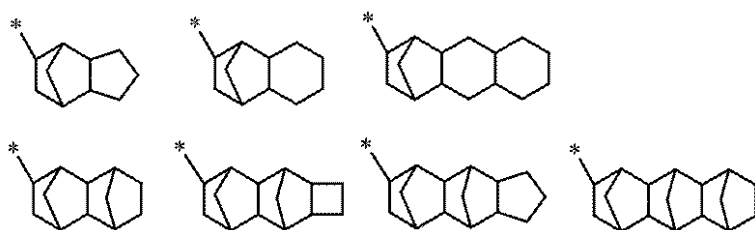
*は結合手を表す。〕

【００３１】

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

$\text{R}^{a1} \sim \text{R}^{a3}$ の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い。単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等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、ノルボルニル基及び下記の基（*は結合手を表す。）等が挙げられる。 $\text{R}^{a1} \sim \text{R}^{a3}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数３～１６である。

30



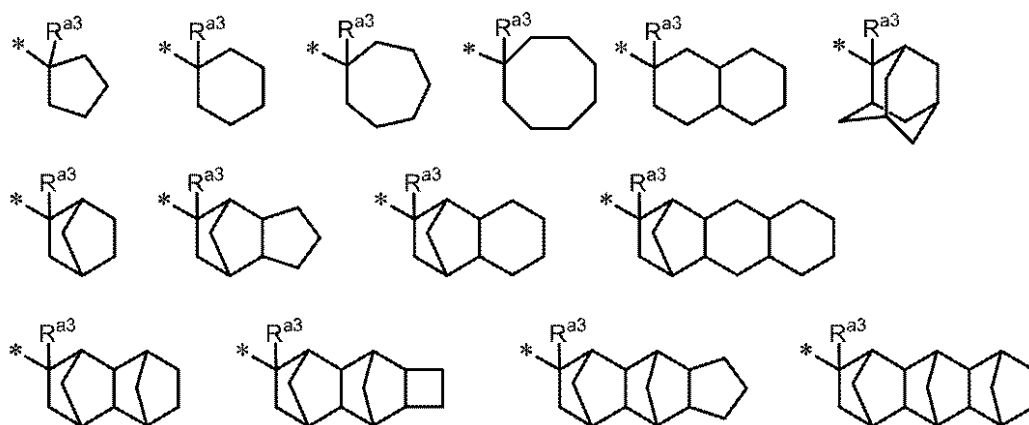
アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合わせた基としては、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ノルボルニルエチル基等が挙げられる。

40

na は、好ましくは０である。

【００３２】

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 $-\text{C}(\text{R}^{a1})(\text{R}^{a2})(\text{R}^{a3})$ 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。*は $-\text{O}-$ との結合手を表す。



10

【0033】

式(1)で表される基としては、1, 1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中において $R^{a1} \sim R^{a3}$ 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} 及びこれらが結合する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)等が挙げられる。

【0034】

20

$R^{a1'}$ ～ $R^{a3'}$ の炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

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、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。

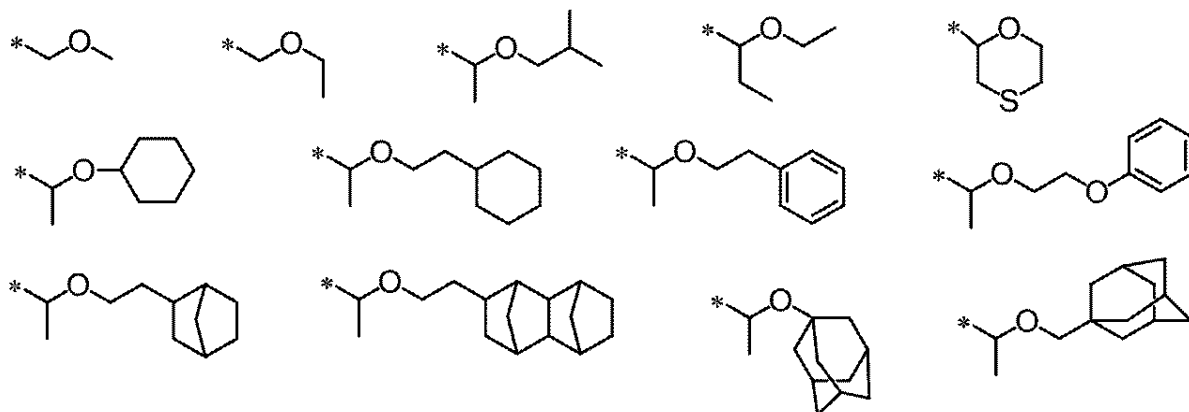
$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が互いに結合して形成する2価の炭化水素基としては、例えば、 $R^{a1'}$ ～ $R^{a3'}$ の炭化水素基から水素原子を1個取り去った基が挙げられる。

$R^{a1'}$ 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

【0035】

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。*は結合手を表す。



40

【0036】

モノマー(a1)は、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

【0037】

酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5～20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を

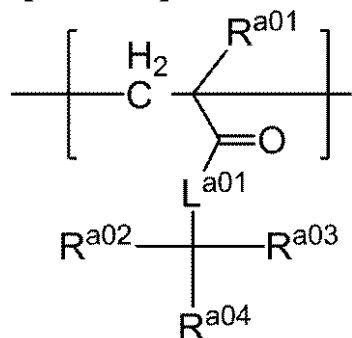
50

有するモノマー（a1）に由来する構造単位を有する樹脂（A）をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

【0038】

式（1）で表される基を有する（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（a1-0）で表される構造単位、式（a1-1）で表される構造単位又は式（a1-2）で表される構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本明細書では、式（a1-0）で表される構造単位、式（a1-1）で表される構造単位及び式（a1-2）で表される構造単位を、それぞれ構造単位（a1-0）、構造単位（a1-1）及び構造単位（a1-2）と、構造単位（a1-0）を誘導するモノマー、構造単位（a1-1）を誘導するモノマー及び構造単位（a1-2）を誘導するモノマーを、それぞれモノマー（a1-0）、モノマー（a1-1）及びモノマー（a1-2）という場合がある。

【0039】



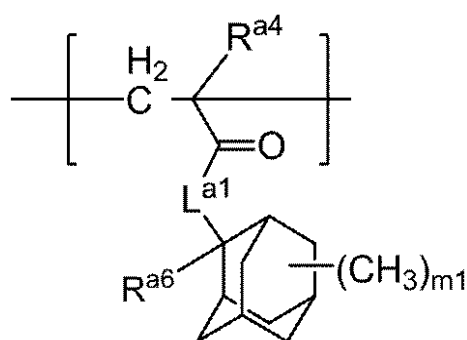
(a1-0)

〔式（a1-0）中、
L^{a01}は、酸素原子又は*—O—(CH₂)_{k01}—CO—O—を表し、k01は1～7の整数を表し、*はカルボニル基との結合手を表す。

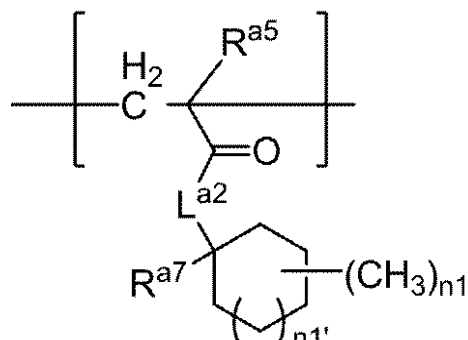
R^{a01}は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a02}、R^{a03}及びR^{a04}は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。〕

【0040】



(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—(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。

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、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせることにより形成される基を表す。

m_1 は 0 ～ 14 の整数を表す。

n_1 は 0 ～ 10 の整数を表す。

n_1' は 0 ～ 3 の整数を表す。]

【0041】

L^{a02} は、好ましくは、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{k01}-CO-O-$ であり、より好ましくは酸素原子である。 k_{01} は、好ましくは 1 ～ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組合わせた基としては、式 (1) の $R^{a1} \sim R^{a3}$ で挙げた基と同様の基が挙げられる。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} のアルキル基は、好ましくは炭素数 6 以下である。

10

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} の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。

アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合わせた基は、これらアルキル基と脂環式炭化水素基とを組合わせた合計炭素数が、18 以下であることが好ましい。このような基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。

R^{a02} 及び R^{a03} は、好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

R^{a04} は、好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 5 ～ 12 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。

20

【0042】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1'}-CO-O-$ であり、より好ましくは $-O-$ である。 $k_{1'}$ は、1 ～ 4 の整数であり、好ましくは 1 である。

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*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、*n*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。

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、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基等が挙げられる。

30

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基と脂環式炭化水素基とを組合わせることにより形成された基としては、アラルキル基が挙げられ、ベンジル基、フェネ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。

40

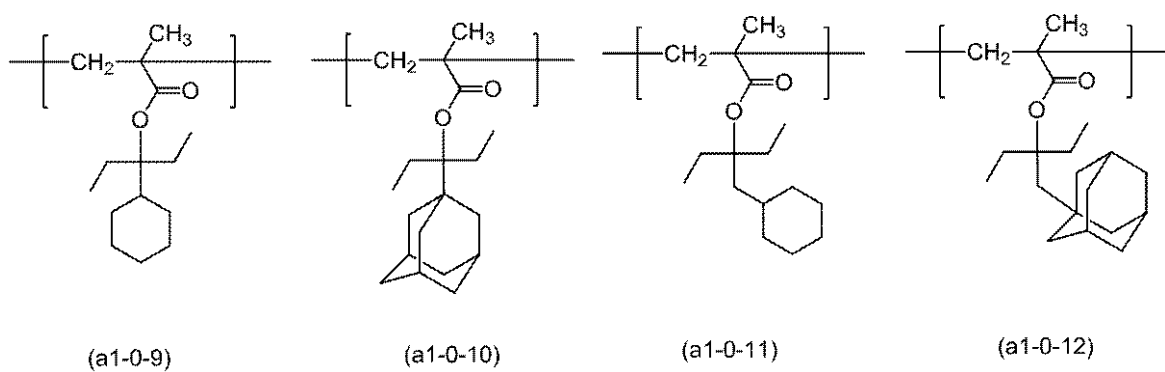
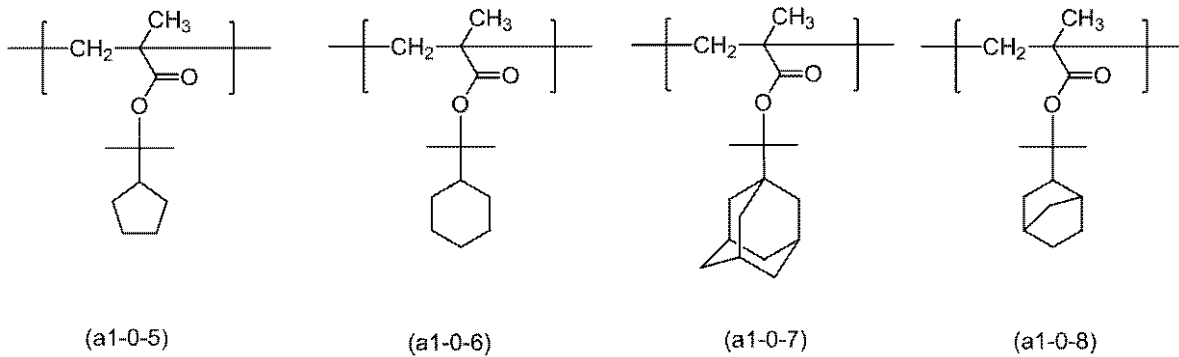
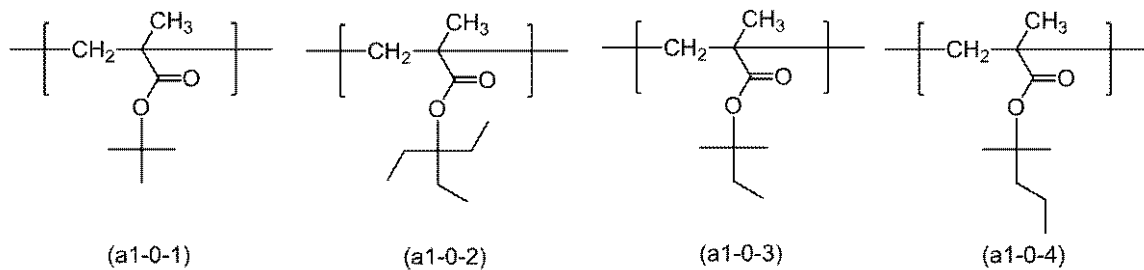
m_1 は、好ましくは 0 ～ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

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

n_1' は好ましくは 0 又は 1 である。

【0043】

モノマー (a_1-0) としては、式 (a_1-0-1) ～ 式 (a_1-1-12) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a_1-0-1) ～ 式 (a_1-1-10) のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。

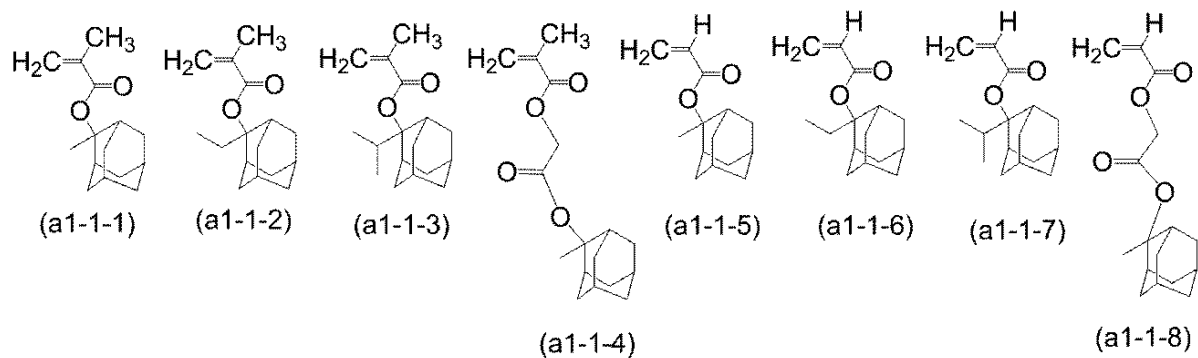


【 0 0 4 4 】

上記の構造単位において、 R^{a01} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位 (a 1 - 0) の具体例として挙げることができる。

【 0 0 4 5 】

モノマー (a 1 - 1) としては、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。中でも、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 8) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。



【 0 0 4 6 】

モノマー (a 1 - 2) としては、1-メチルシクロペンタン-1-イル (メタ) アクリレート、1-エチルシクロペンタン-1-イル (メタ) アクリレート、1-メチルシクロ

10

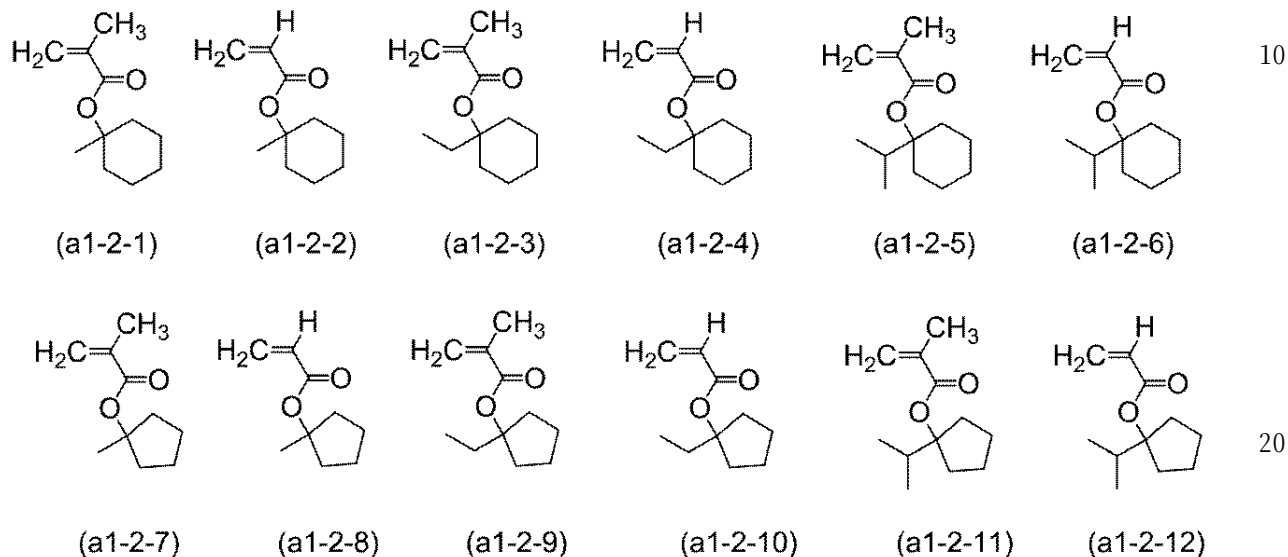
20

30

40

50

ヘキサン-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-エチルシクロオクタン-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、1-イソプロピルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。式(a1-2-1)～式(a1-2-12)のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式(a1-2-3)、式(a1-2-4)、式(a1-2-9)又は式(a1-2-10)で表されるモノマーがより好ましく、式(a1-2-3)又は式(a1-2-9)で表されるモノマーがさらに好ましい。

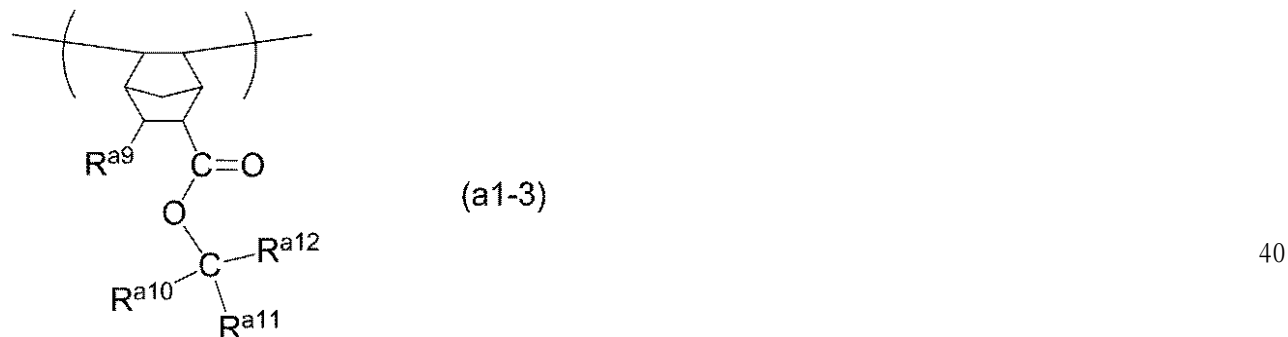


【0047】

樹脂(A)が構造単位(a1-0)及び／又は構造単位(a1-1)及び／又は構造単位(a1-2)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。

【0048】

さらに、基(1)を有する構造単位(a1)としては、式(a1-3)で表される構造単位も挙げられる。式(a1-3)で表される構造単位を、構造単位(a1-3)という場合がある。また、構造単位(a1-3)を誘導するモノマーを、モノマー(a1-3)という場合がある。



式(a1-3)中、

R^{a9} は、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、水素原子又は $-COOR^{a13}$ を表す。

R^{a13} は、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の脂環式炭化水素基、又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

R^{a10} 、 R^{a11} 及び R^{a12} は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～20の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせることにより形成される基を表すか、 R^{a10} 及び R^{a11} は互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに炭素数2～20の2価の炭化水素基を形成する。

【0049】

ここで、 $-COOR^{a13}$ は、例えば、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基等のアルコキシ基にカルボニル基が結合した基が挙げられる。

【0050】

R^a のヒドロキシ基を有していてもよい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、ヒドロキシメチル基及び2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

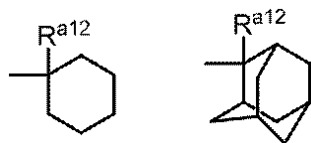
R^{a13} の炭素数1～8の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

R^{a13} の炭素数3～20の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロプロピル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-アダマンチル-1-メチルエチル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基及び2-オキソ-オキソラン-4-イル基等が挙げられる。

$R^{a10} \sim R^{a12}$ の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、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。

$R^{a10} \sim R^{a12}$ 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、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基等が挙げられる。

R^{a10} 及び R^{a11} が互いに結合して、それらが結合している炭素原子とともに2価の炭化水素基を形成する場合の $-C(R^{a10})(R^{a11})(R^{a12})$ としては、下記の基が好ましい。



【0051】

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

【0052】

構造単位(a1-3)を含む樹脂(A)は、立体的に嵩高い構造単位が含まれることになるため、このような樹脂(A)を含む本発明のレジスト組成物からは、より高解像度でレジストパターンを得ることができる。また、主鎖に剛直なノルボルナン環が導入されるため、得られるレジストパターンは、ドライエッチング耐性に優れる傾向がある。

【0053】

10

20

30

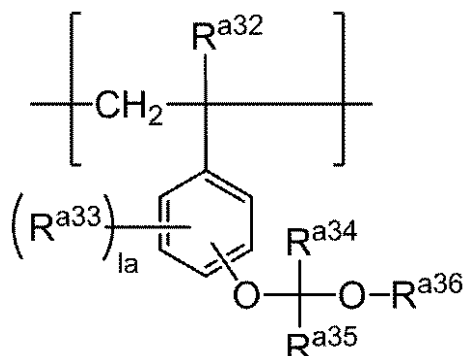
40

50

樹脂（Ａ）が構造単位（ａ１－３）を含む場合、その含有量は、樹脂（Ａ）の全構造単位に対して、１０～９５モル％が好ましく、１５～９０モル％がより好ましく、２０～８５モル％がさらに好ましい。

【００５４】

基（２）で表される基を有する構造単位（ａ１）としては、式（ａ１－４）で表される構造単位（以下、「構造単位（ａ１－４）」という場合がある。）が挙げられる。



(a1-4)

10

〔式（ａ１－４）中、

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

R^{a33} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数２～４のアシル基、炭素数２～４のアシルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

20

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

R^{a34} 及び R^{a35} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基を表し、 R^{a36} は、炭素数１～２０の炭化水素基を表すか、 R^{a35} 及び R^{a36} 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。〕

【００５５】

R^{a32} 及び R^{a33} 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、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられる。該アルキル基は、炭素数１～４のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

30

R^{a32} 及び R^{a33} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

R^{a34} 及び R^{a35} としては、式（２）の R^{14} 及び R^{15} と同様の基が挙げられる。

R^{a36} としては、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、炭素数６～１８の芳香族炭化水素基又はこれらが組合わせることにより形成される基が挙げられる。

【００５６】

40

式（ａ１－２）において、 R^{a32} は、水素原子が好ましい。

R^{a33} は、炭素数１～４のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

１ａは、０又は１が好ましく、０がより好ましい。

R^{a34} は、好ましくは、水素原子である。

R^{a35} は、好ましくは、炭素数１～１２の炭化水素基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

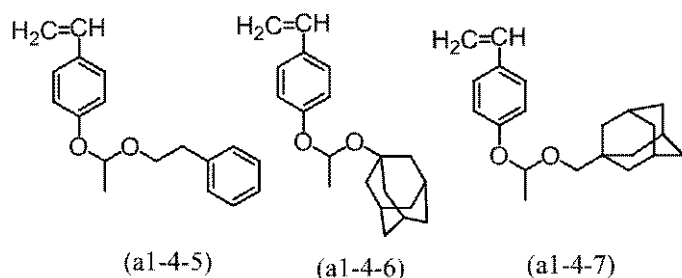
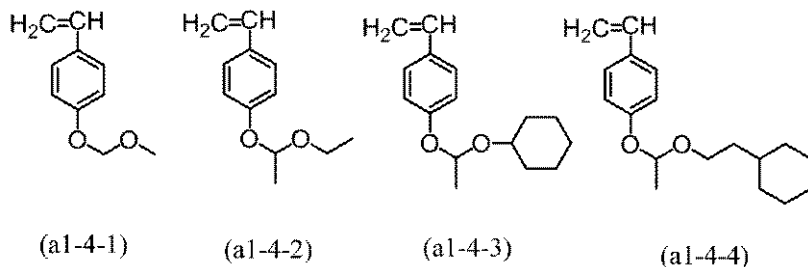
R^{a36} の炭化水素基は、好ましくは、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の芳香族炭化水素基又はこれらが組合わせることにより形成される基であり、より好ましくは、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数３～１８

50

の脂環式脂肪族炭化水素基又は炭素数 7 ～ 18 のアラルキル基である。R^{a36}におけるアルキル基及び前記脂環式炭化水素基は無置換が好ましい。R^{a36}における芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基としては炭素数 6 ～ 10 のアリールオキシ基が好ましい。

【0057】

構造単位モノマー (a1-4) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式 (a1-4-1) ～ 式 (a1-4-7) でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式 (a1-4-1) ～ 式 (a1-4-5) でそれぞれ表されるモノマーがより好ましい。

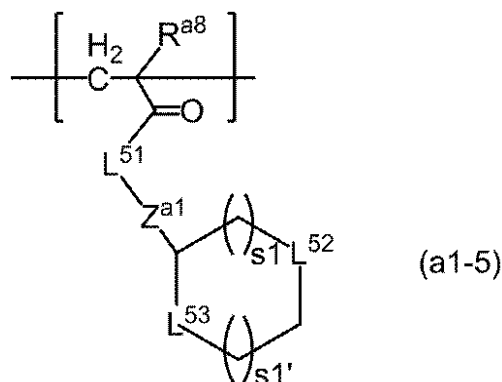


【0058】

樹脂 (A) が、構造単位 (a1-4) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、10 ～ 95 モル % が好ましく、15 ～ 90 モル % がより好ましく、20 ～ 85 モル % がさらに好ましい。

【0059】

酸不安定基を有する構造単位としては、式 (a1-5) で表される構造単位 (以下「構造単位 (a1-5)」という場合がある) も挙げられる。



式 (a1-5) 中、

R^{a8} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

Z^{a1} は、単結合又は *-(CH₂)_{h3}-CO-L⁵⁴-を表し、h3 は 1 ～ 4 の整数を表し、* は、L⁵¹ との結合手を表す。

L⁵¹、L⁵²、L⁵³ 及び L⁵⁴ は、それぞれ独立に、-O- 又は -S- を表す。

s1 は、1 ～ 3 の整数を表す。

$s1'$ は、0～3の整数を表す。

【0060】

式(a1-5)においては、 R^{a8} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。

L^{51} は、酸素原子が好ましい。

L^{52} 及び L^{53} は、一方が-O-、他方が-S-であることが好ましい。

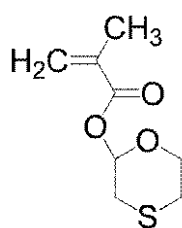
$s1$ は、1が好ましい。

$s1'$ は、0～2の整数が好ましい。

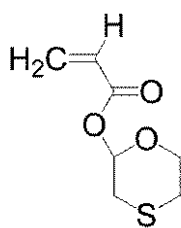
Z^{a1} は、単結合又は $*-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

【0061】

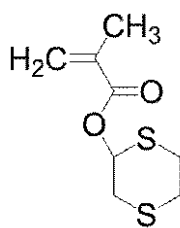
構造単位(a1-5)を導くモノマーとしては、例えば、特開2010-61117号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式(a1-5-1)～式(a1-5-4)でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式(a1-5-1)又は式(a1-5-2)で表されるモノマーがより好ましい。



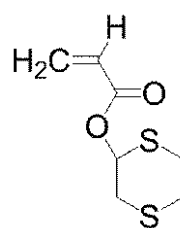
(a1-5-1)



(a1-5-2)



(a1-5-3)



(a1-5-4)

【0062】

樹脂(A)が、構造単位(a1-5)を有する場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1～50モル%が好ましく、3～45モル%がより好ましく、5～40モル%がさらに好ましい。

【0063】

樹脂(A)中の酸不安定基を有する構造単位(a)としては、構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)、構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-5)からなる群から選ばれる少なくとも一種以上が好ましく、少なくとも二種以上がより好ましく、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)の組み合わせ、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-5)の組み合わせ、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-0)の組み合わせ、構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-0)の組み合わせ、構造単位(a1-5)及び構造単位(a1-0)の組み合わせ、構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)の組み合わせ、構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-5)の組み合わせがさらに好ましく、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)の組み合わせ、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-5)の組み合わせがさらに好ましい。

【0064】

〈酸不安定基を有さない構造単位〉

構造単位(s)は、酸不安定基を有さないモノマー(以下「モノマー(s)」という場合がある)から導かれる。構造単位(s)を導くモノマー(以下「モノマー(s)」という場合がある)は、レジスト分野で公知の酸不安定基を有さないモノマーを使用できる。

構造単位(s)としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a2)」という場合がある)及び/又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a3)」という場合がある)を有する樹脂を本発明のレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンへ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。

【0065】

〈構造単位 (a 2)〉

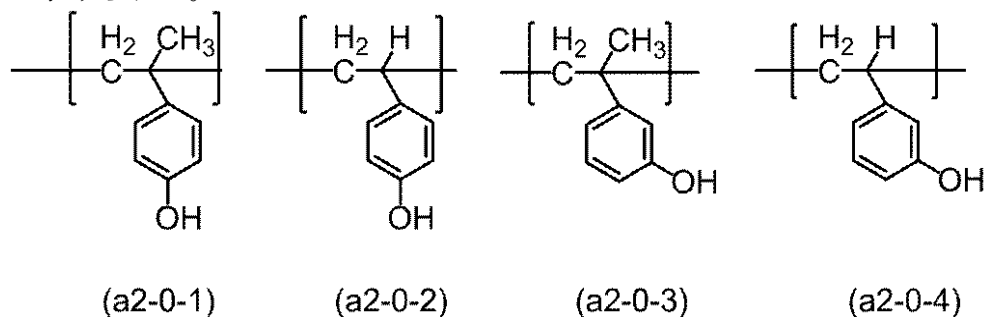
構造単位 (a 2) が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源として KrF エキシマレーザ (248 nm)、電子線又は EUV (超紫外光) 等の高エネルギー線を用いる場合には、構造単位 (a 2) として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) を用いることが好ましい。また、ArF エキシマレーザ (193 nm) 等を用いる場合には、構造単位 (a 2) として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) が好ましく、構造単位 (a 2-1) を用いることがより好ましい。構造単位 (a 2) としては、1 種を単独で含んでもよく、2 種以上を含んでもよい。

10

【0066】

フェノール性ヒドロキシ基有する構造単位 (a 2) としては、以下に表される構造単位が挙げられる。



20

中でも、式 (a 2-0-1) 又は式 (a 2-0-2) で表されるものがより好ましい。

構造単位 (a 2-0) を誘導するモノマーとしては、例えば、特開 2010-204634 号公報に記載されているモノマーが挙げられる。

【0067】

フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) を含む樹脂 (A) は、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) を誘導するモノマーが有するフェノール性ヒドロキシ基を保護基で保護したモノマーを用いて重合反応を行い、その後脱保護処理することにより製造できる。ただし、脱保護処理を行う際には、構造単位 (a 1) が有する酸不安定基を著しく損なわないようにして行う必要がある。このような保護基としては、アセチル基等が挙げられる。

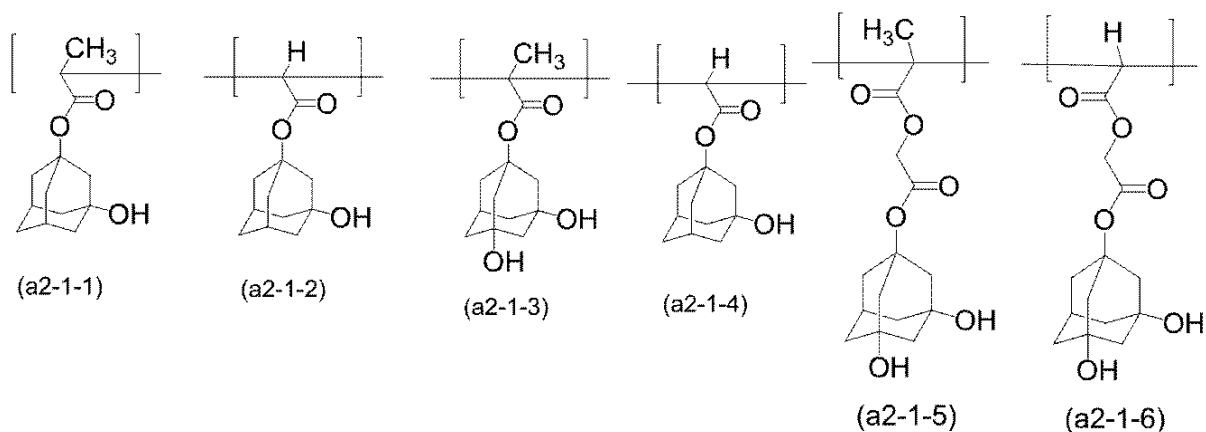
30

【0068】

樹脂 (A) が、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、5~95 モル% が好ましく、10~80 モル% がより好ましく、15~80 モル% がさらに好ましい。

【0069】

アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) としては、以下の構造単位が挙げられる。



10

式(a2-1-1)～式(a2-1-4)のいずれかで表される構造単位が好ましく、式式(a2-1-1)又は式(a2-1-3)で表される構造単位がより好ましい。

アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2)を誘導するモノマーとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。

【0070】

樹脂(A)がアルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2)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1～45モル%であり、好ましくは1～40モル%であり、より好ましくは1～35モル%であり、さらに好ましくは2～20モル%である。

20

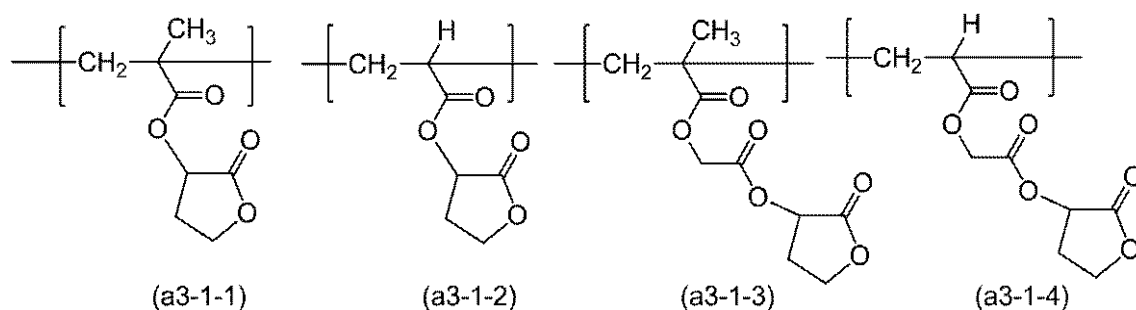
【0071】

〈構造単位(a3)〉

構造単位(a3)が有するラクトン環は、β-プロピオラクトン環、γ-ブチロラクトン環、δ-バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。好ましくは、γ-ブチロラクトン環、又は、γ-ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。構造単位(a3)は1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。構造単位(a3)としては、以下の構造単位が挙げられる。

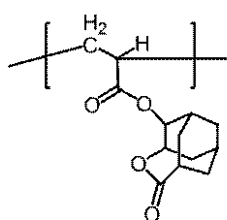
【0072】

30

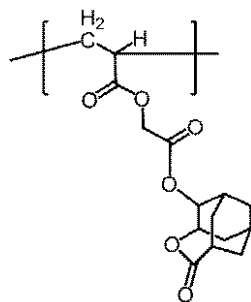


40

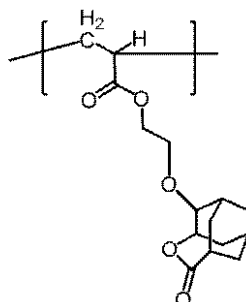




(a3-4-7)

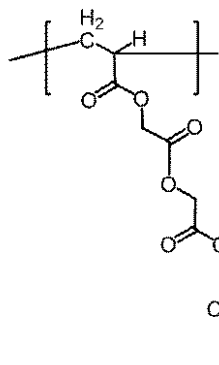


(a3-4-8)

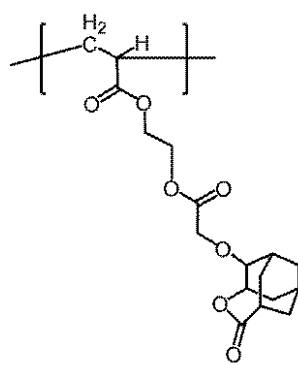


(a3-4-9)

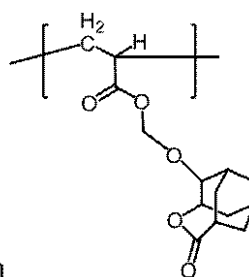
10



(a3-4-10)



(a3-4-11)



(a3-4-12)

20

【0073】

構造単位（a3）を導くモノマーとしては、特開2010-204646号公報に記載されたモノマー、特開2000-122294号公報に記載されたモノマー、特開2012-41274号公報に記載されたモノマーが挙げられる。構造単位（a3）としては、式（a3-1-1）～式（a3-1-6）、式（a3-2-1）～式（a3-2-4）、式（a3-3-1）～式（a3-3-4）及び式（a3-4-1）～式（a3-4-6）のいずれかで表される構造単位が好ましく、式（a3-1-1）、式（a3-1-2）及び式（a3-2-3）～式（a3-2-4）のいずれかで表される構造単位がより好ましく、式（a3-1-1）又は式（a3-2-3）で表される構造単位がさらに好ましい。

30

【0074】

樹脂（A）が構造単位（a3）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5～70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。

【0075】

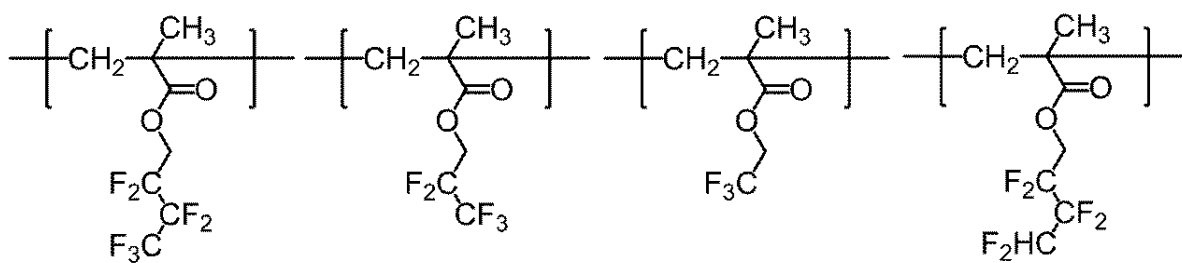
<その他の構造単位（t）>

構造単位（t）としては、構造単位（a2）及び構造単位（a3）以外にハロゲン原子を有する構造単位（以下、場合により「構造単位（a4）」という。）及び非脱離炭化水素基を有する構造単位（s）（以下「構造単位（a5）」という場合がある）などが挙げられる。

40

【0076】

構造単位（a4）におけるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。構造単位（a4）としては、以下の構造単位が挙げられる。以下に記載の構造単位が挙げられる。



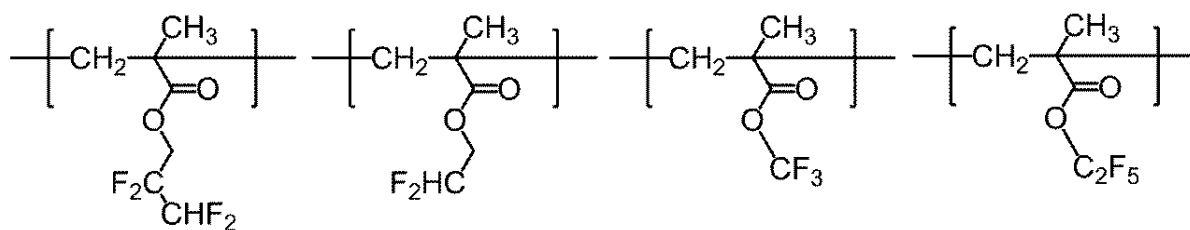
(a4-0-1)

(a4-0-2)

(a4-0-3)

(a4-0-4)

10



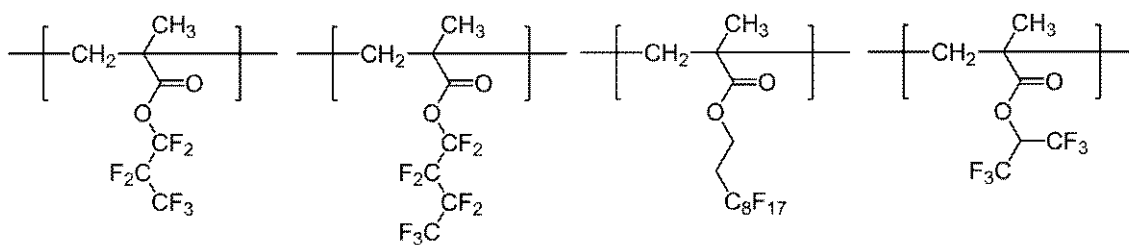
(a4-0-5)

(a4-0-6)

(a4-0-7)

(a4-0-8)

20



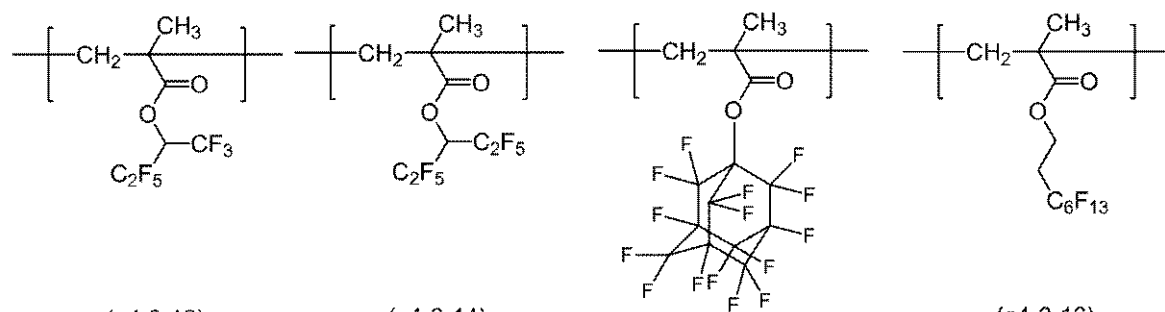
(a4-0-9)

(a4-0-10)

(a4-0-11)

(a4-0-12)

30



(a4-0-13)

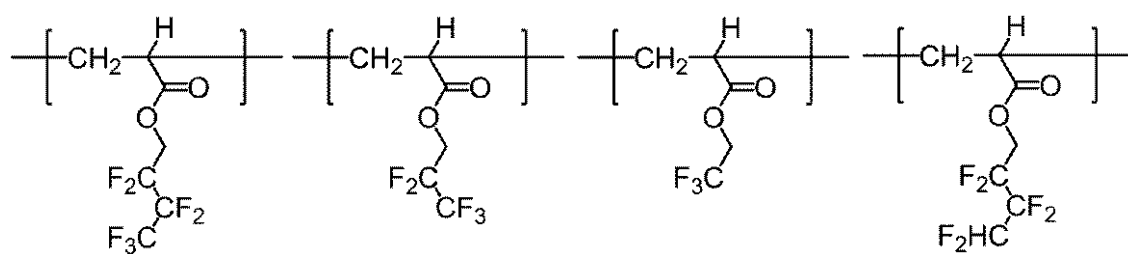
(a4-0-14)

(a4-0-15)

(a4-0-16)

40

【 0 0 7 7 】



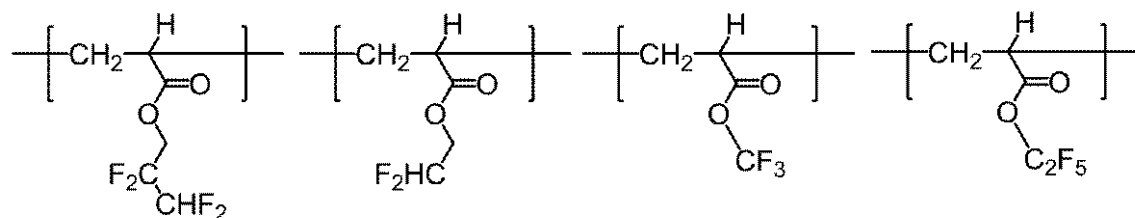
(a4-0-17)

(a4-0-18)

(a4-0-19)

(a4-0-20)

10



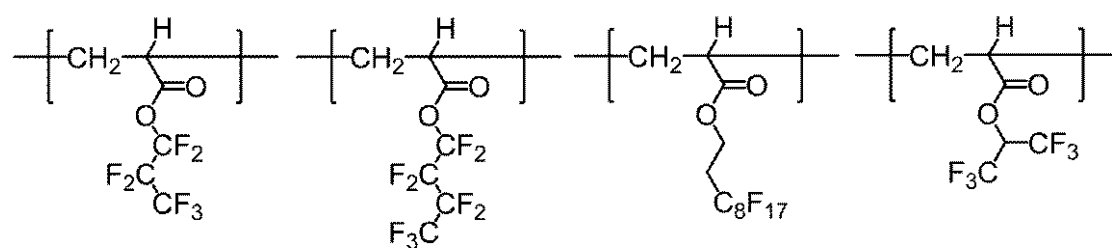
(a4-0-21)

(a4-0-22)

(a4-0-23)

(a4-0-24)

20



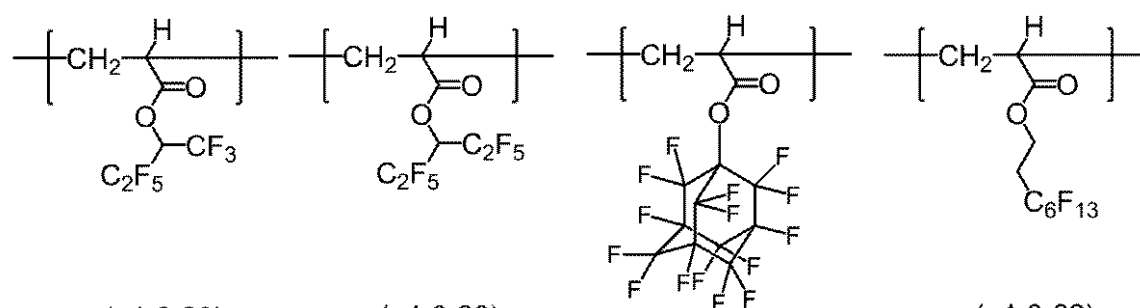
(a4-0-25)

(a4-0-26)

(a4-0-27)

(a4-0-28)

30



(a4-0-29)

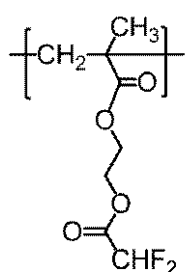
(a4-0-30)

(a4-0-31)

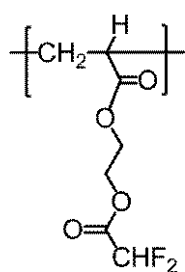
(a4-0-32)

40

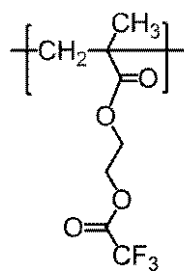
【 0 0 7 8 】



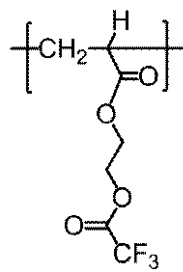
(a4-1-1)



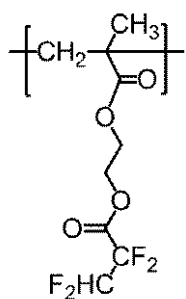
(a4-1-2)



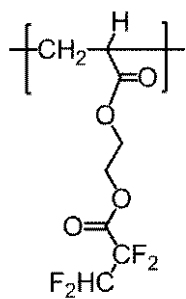
(a4-1-3)



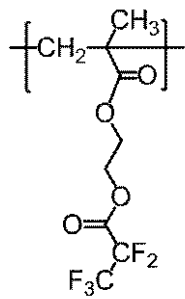
(a4-1-4)



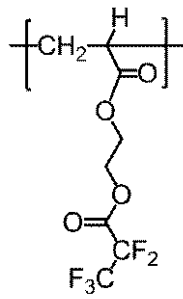
(a4-1-5)



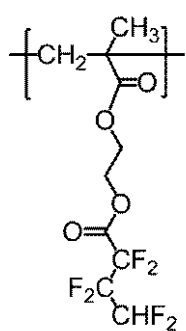
(a4-1-6)



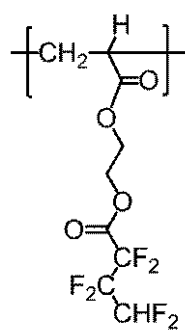
(a4-1-7)



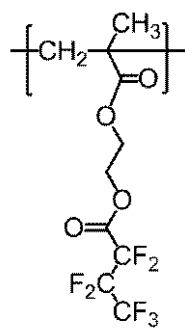
(a4-1-8)



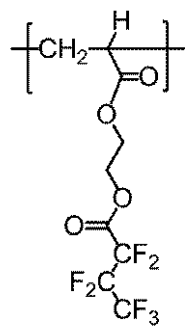
(a4-1-9)



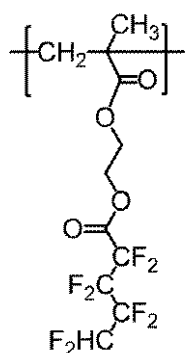
(a4-1-10)



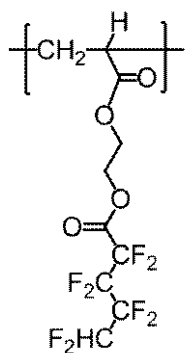
(a4-1-11)



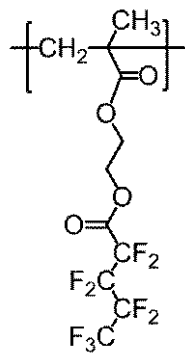
(a4-1-12)



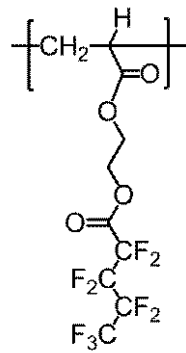
(a4-1-13)



(a4-1-14)



(a4-1-15)



(a4-1-16)

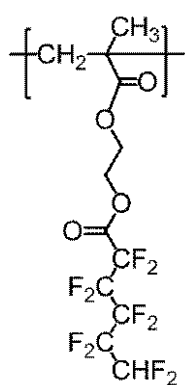
【 0 0 7 9 】

10

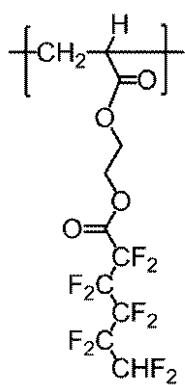
20

30

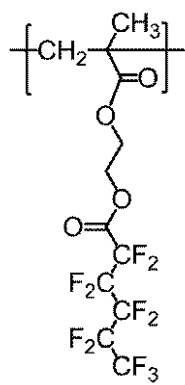
40



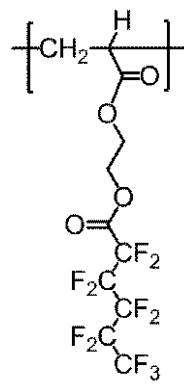
(a4-1-17)



(a4-1-18)

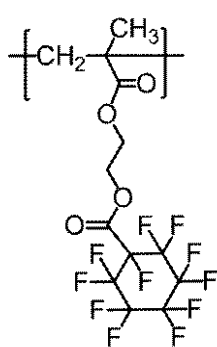


(a4-1-19)

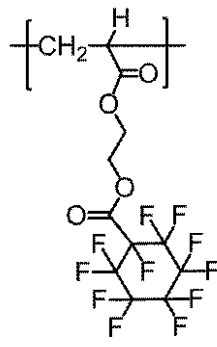


(a4-1-20)

10



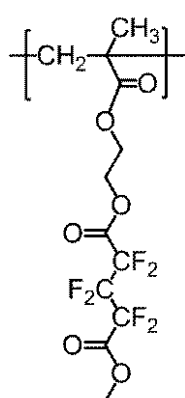
(a4-1-21)



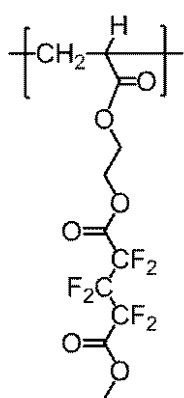
(a4-1-22)

20

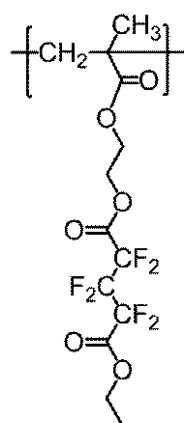
【 0 0 8 0 】



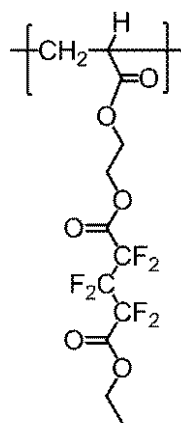
(a4-1'-1)



(a4-1'-2)

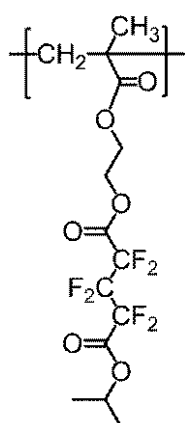


(a4-1'-3)

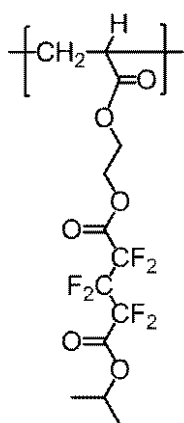


(a4-1'-4)

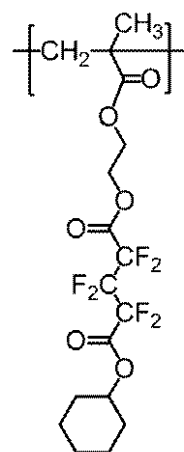
10



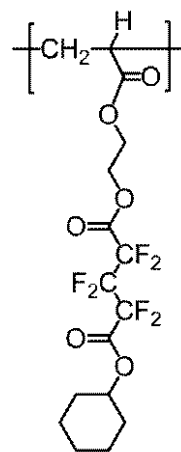
(a4-1'-5)



(a4-1'-6)

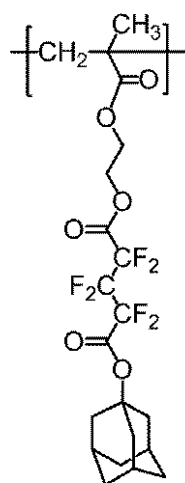


(a4-1'-7)

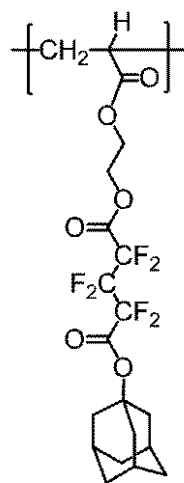


(a4-1'-8)

20



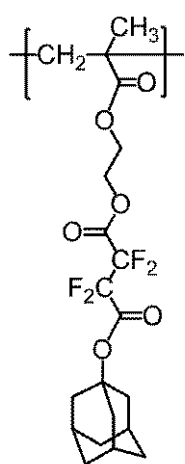
(a4-1'-9)



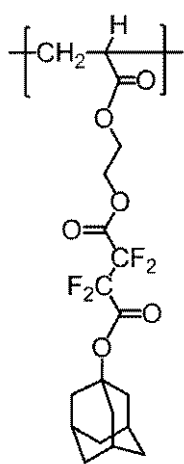
(a4-1'-10)

30

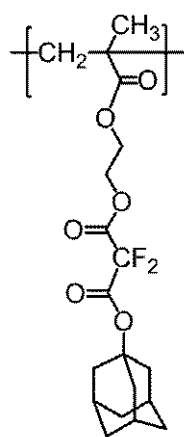
40



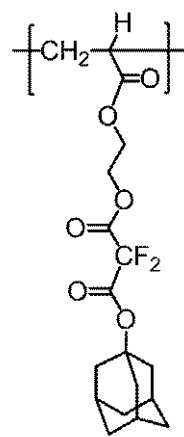
(a4-1'-11)



(a4-1'-12)

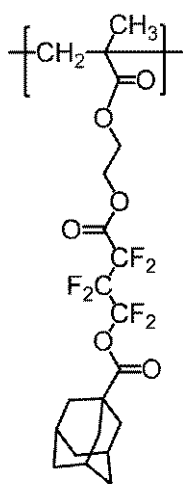


(a4-1'-13)

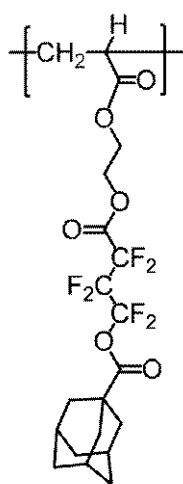


(a4-1'-14)

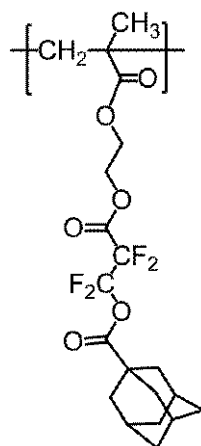
10



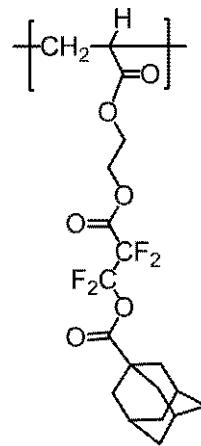
(a4-1'-15)



(a4-1'-16)



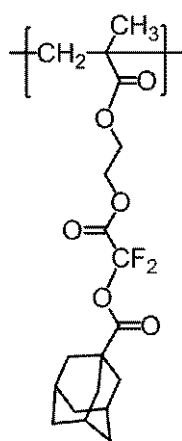
(a4-1'-17)



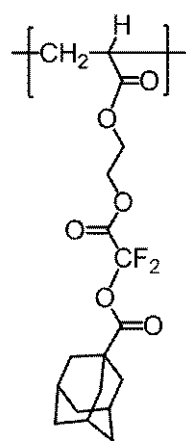
(a4-1'-18)

20

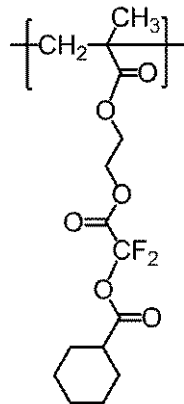
30



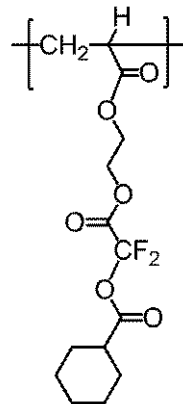
(a4-1'-19)



(a4-1'-20)

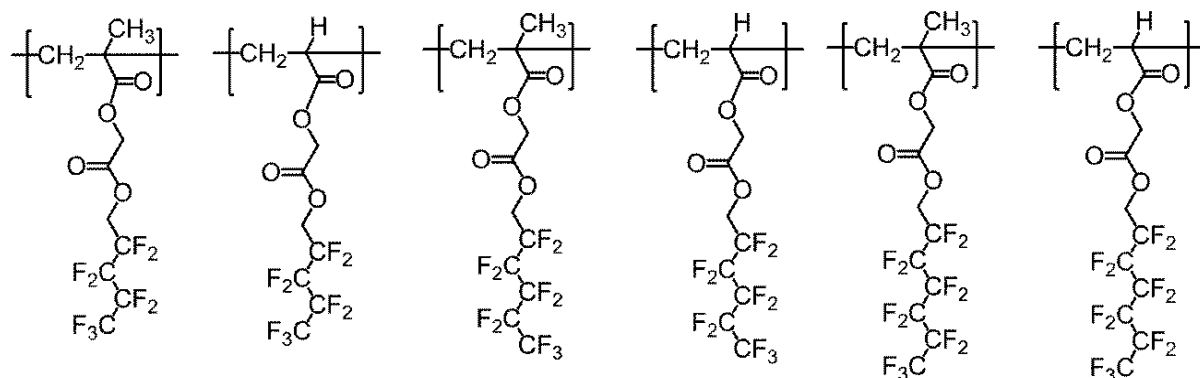
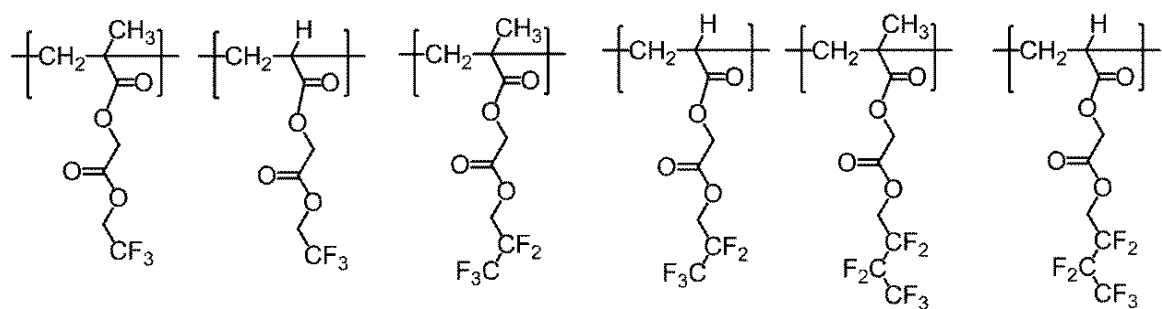


(a4-1'-21)

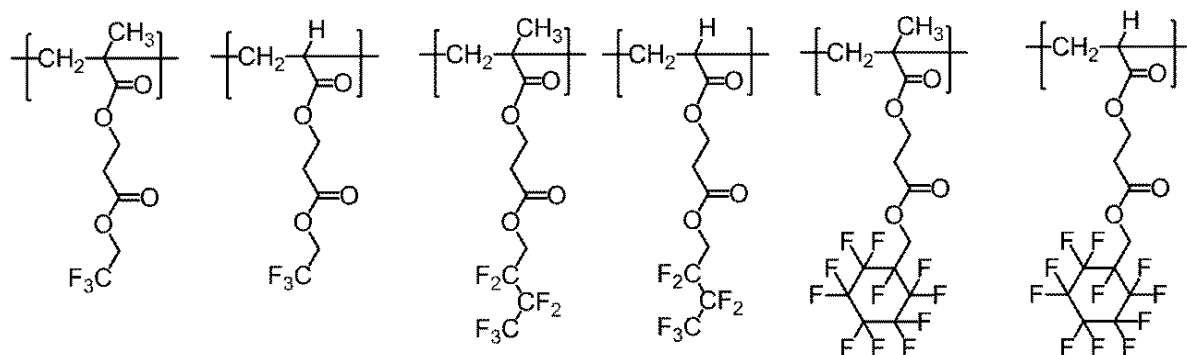


(a4-1'-22)

40



【 0 0 8 3 】



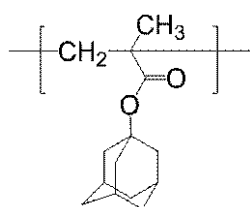
【 0 0 8 4 】

樹脂（Ａ）が、構造単位（a 4）を有する場合、その含有率は、樹脂（Ａ）の全構造単位に対して、１～２０モル％が好ましく、２～１５モル％がより好ましく、３～１０モル％がさらに好ましい。

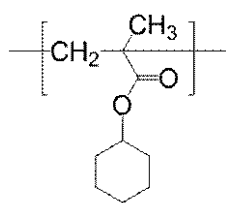
【 0 0 8 5 】

<構造単位 (a 5)>

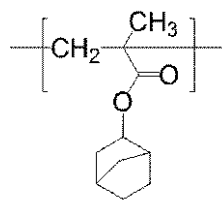
構造単位（a5）が有する非脱離炭化水素基としては、直鎖、分岐又は環状の炭化水素基が挙げられる。なかでも、構造単位（a5）は、脂環式炭化水素基であることが好ましい。構造単位（a5）としては、以下の構造単位が挙げられる。



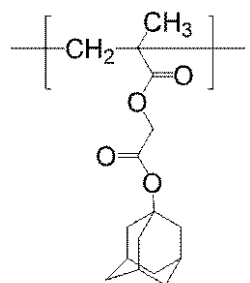
(a5-1-1)



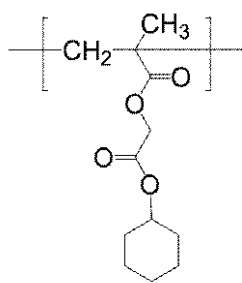
(a5-1-2)



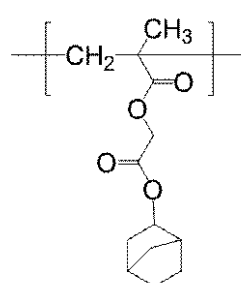
(a5-1-3)



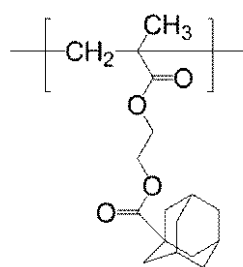
(a5-1-4)



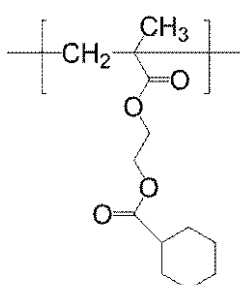
(a5-1-5)



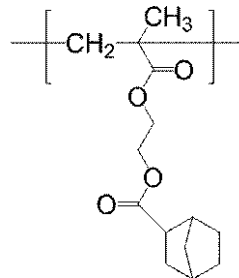
(a5-1-6)



(a5-1-7)



(a5-1-8)

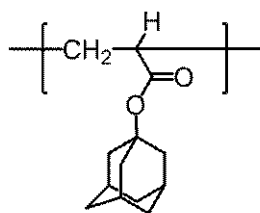


(a5-1-9)

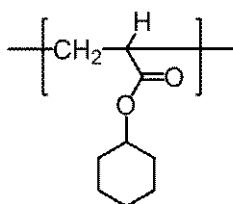
10

20

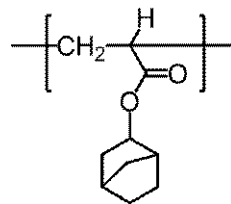
30



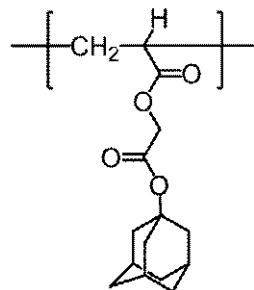
(a5-1-10)



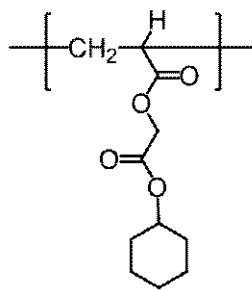
(a5-1-11)



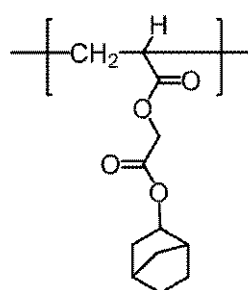
(a5-1-12)



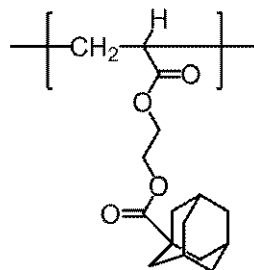
(a5-1-13)



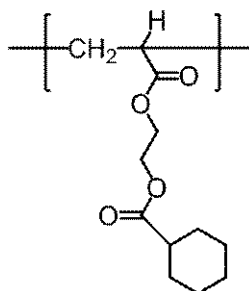
(a5-1-14)



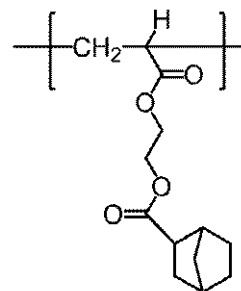
(a5-1-15)



(a5-1-16)



(a5-1-17)



(a5-1-18)

【0086】

上記の構造単位において、メチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位（a5）の具体例として挙げることができる。

【0087】

樹脂（A）は、上述の構造単位以外の構造単位を有していてもよく、かかる構造単位としては、当技術分野で周知の構造単位を挙げられる。

【0088】

樹脂（A）は、好ましくは、構造単位（I1）、構造単位（a1）と構造単位（s）とからなる樹脂、すなわち、モノマー（I1）、モノマー（a1）とモノマー（s）との共重合体である。

構造単位（a1）は、好ましくは構造単位（a1-1）及び構造単位（a1-2）（好ましくはシクロヘキシル基、シクロペンチル基を有する該構造単位）の少なくとも一種、より好ましくは構造単位（a1-1）である。

構造単位（s）は、好ましくは構造単位（a2）及び構造単位（a3）の少なくとも一種である。構造単位（a2）は、好ましくは式（a2-1）で表される構造単位である。構造単位（a3）は、好ましくは式（a3-1）で表される構造単位及び式（a3-2）で表される構造単位の少なくとも一種である。

【0089】

樹脂（A）は、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、構造単位（a1-1））を、構造単位（a1）の含有量に対して15モル%以上含有していることが好ましい。アダマンチル基を有する構造単位の含有量が増えると、レジストパターンの

10

20

30

40

50

ドライエッチング耐性が向上する。

【0090】

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て用いてもよく、これら構造単位を誘導するモノマーを用いて、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造することができる。樹脂（A）が有する各構造単位の含有率は、重合に用いるモノマーの使用量で調整できる。

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは、2,000以上（より好ましくは2,500以上、さらに好ましくは3,000以上）、50,000以下（より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは15,000以下）である。

【0091】

＜樹脂（A）以外の樹脂＞

本発明のレジスト組成物は、樹脂（A）以外の樹脂を含んでもよい。このような樹脂としては、例えば、酸不安定基を有する樹脂、構造単位（s）のみからなる樹脂が挙げられる。

【0092】

樹脂（A）以外の樹脂としては、構造単位（a4）を含む樹脂（ただし、構造単位（a1）を含まない。；以下「樹脂（X）」という場合がある。）が好ましい。樹脂（X）において、構造単位（a4）の含有率は、樹脂（X）の全構造単位に対して、80モル%以上が好ましく、85モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。

樹脂（X）がさらに有していてもよい構造単位としては、構造単位（a2）、構造単位（a3）及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

樹脂（X）の重量平均分子量は、好ましくは、8,000以上（より好ましくは10,000以上）、80,000以下（より好ましくは60,000以下）である。かかる樹脂（X）の重量平均分子量の測定手段は、樹脂（A）の場合と同様である。

レジスト組成物が樹脂（X）を含む場合、その含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1～60質量部であり、より好ましくは3～50質量部であり、さらに好ましくは5～40質量部であり、特に好ましくは7～30質量部である。

【0093】

樹脂（A）と樹脂（A）以外の樹脂との合計含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99質量%以下が好ましい。本明細書において、「レジスト組成物の固形分」とは、レジスト組成物の総量から、後述する溶剤（E）を除いた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、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することができる。

【0094】

＜レジスト組成物＞

本発明のレジスト組成物は、上述した樹脂（A）及び酸発生剤を含有する。さらに、塩基性化合物（C）又は溶剤（E）を含有することが好ましく、塩基性化合物（C）及び溶剤（E）の両方を含有することがより好ましい。

【0095】

＜酸発生剤＞

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

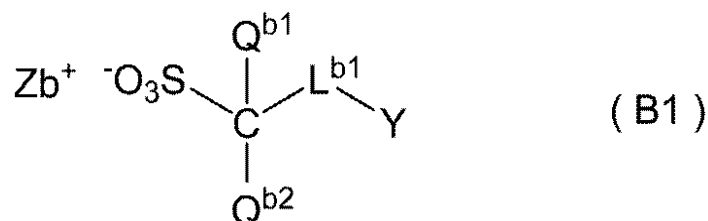
【0096】

酸発生剤（B）としては、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号や、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。また、公知の方法で製造した化合物を使用してもよい。

【0097】

酸発生剤（B）としては、有機スルホン酸塩等が挙げられ、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式（B1）で表される酸発生剤（以下「酸発生剤（B1）」という場合がある）である。

【0098】



[式（B1）中、

$\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ 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、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～17の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Yは、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Zb^+ は、有機カチオンを表す。]

【0099】

$\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ 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等が挙げられる。

$\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0100】

$\text{L}^{\text{b}1}$ で表される2価の飽和炭化水素基としては、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く、上述した L^1 で表される2価の基と同様の基が挙げられる。

【0101】

酸発生剤（B1）としては、特開2013-68914号公報、特開2013-3155号公報、特開2013-11905号公報記載の酸発生剤等が挙げられる。具体的には、式（B1-1）～式（B1-24）のいずれかで表される塩が挙げられる。中でもアリア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）、式（B1-14）、式（B1-20）、式（B1-21）、式（B1-23）及び式（B1-24）のいずれかで表される塩がより好ましい。

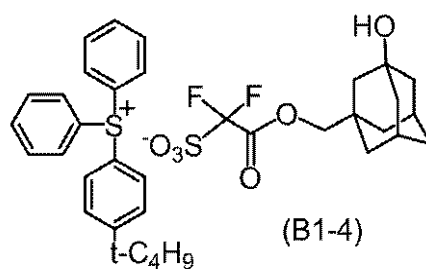
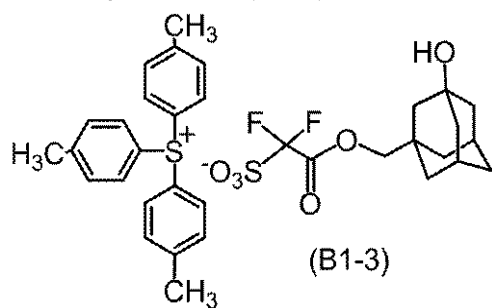
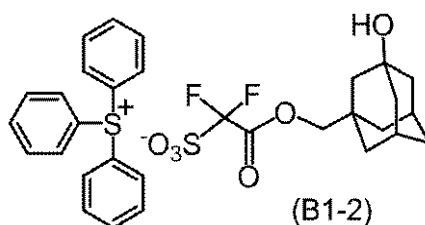
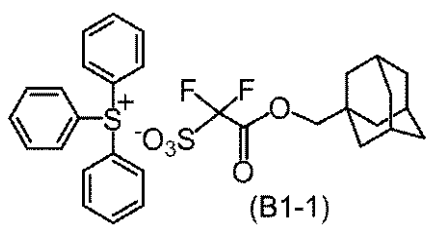
【0102】

10

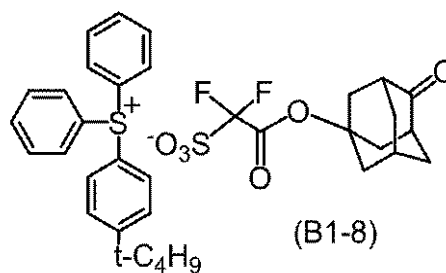
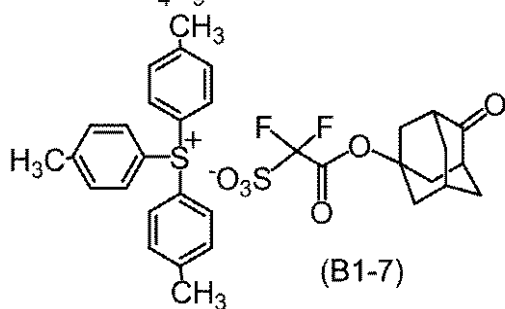
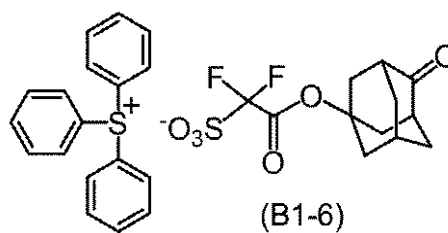
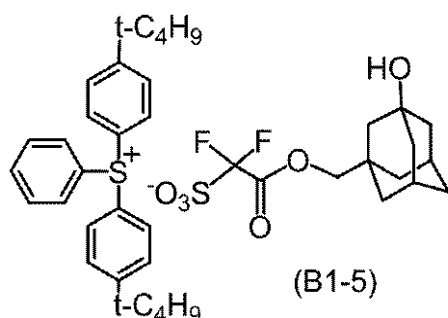
20

30

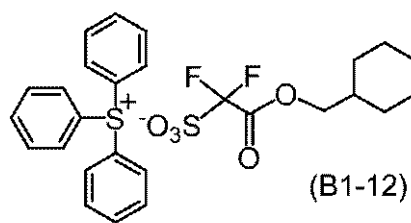
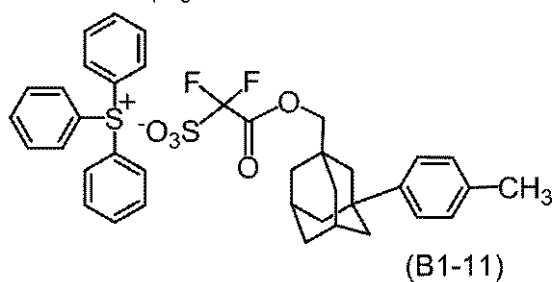
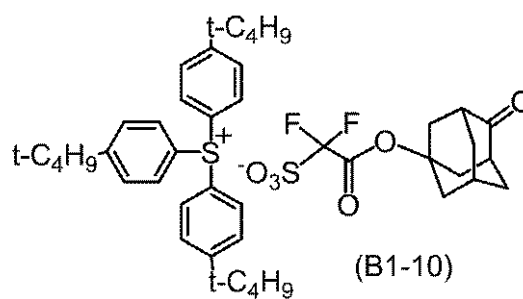
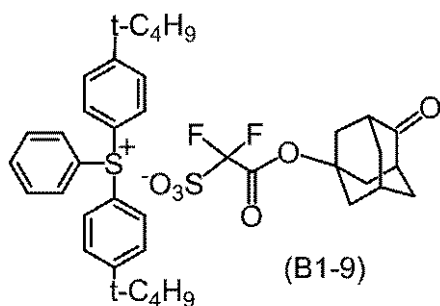
40



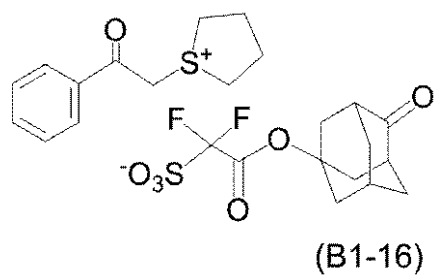
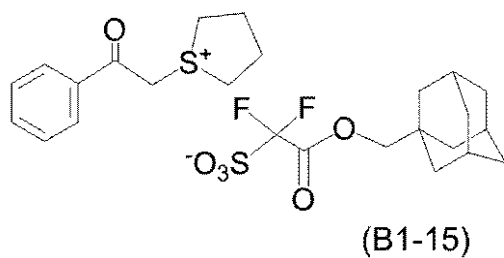
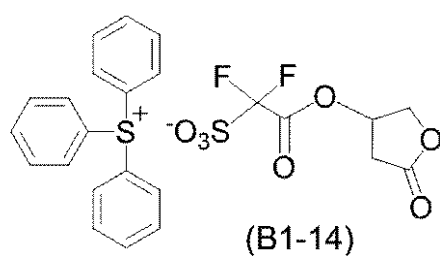
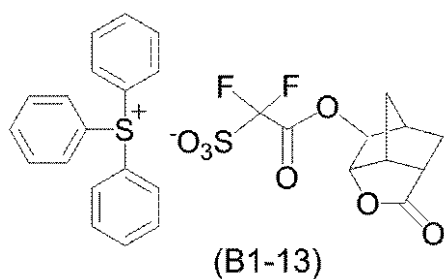
【 0 1 0 3 】



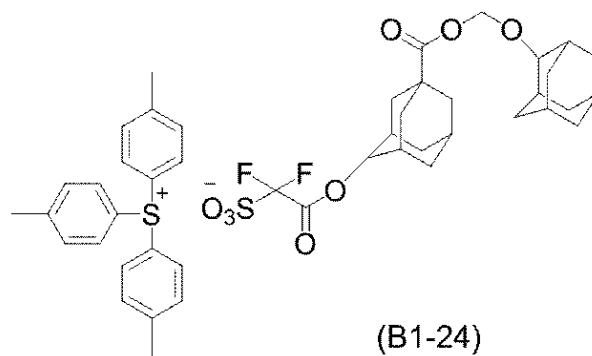
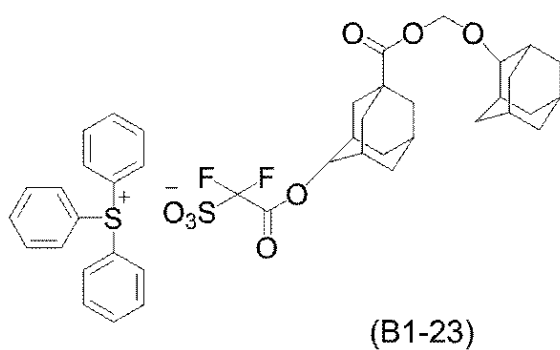
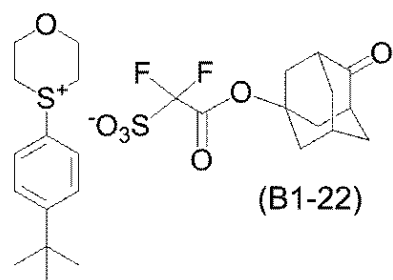
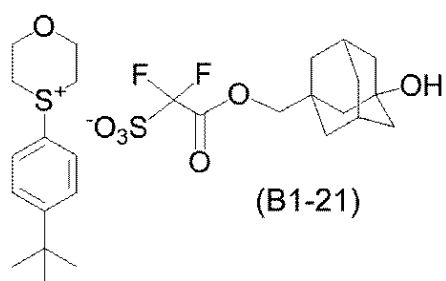
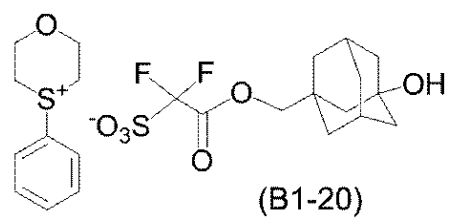
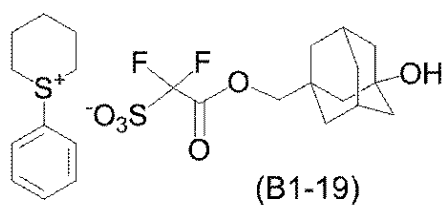
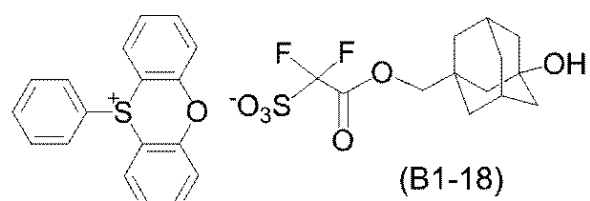
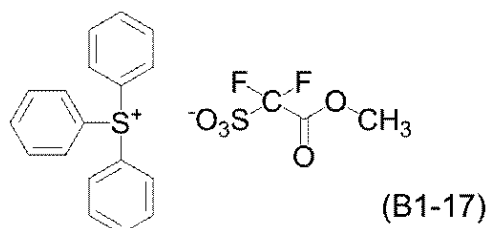
【 0 1 0 4 】



【 0 1 0 5 】



【 0 1 0 6 】



【 0 1 0 7 】

<レジスト組成物>

10

20

30

40

50

本発明のレジスト組成物は、酸不安定基を有する樹脂（以下「樹脂（Ａ）」という場合がある）と酸発生剤とを含有する。

レジスト組成物は、塩基性化合物（以下「塩基性化合物（Ｃ）」という場合がある）を含有することが好ましく、溶剤（以下「溶剤（Ｄ）」という場合がある）を含有することが好ましい。

塩基性化合物（Ｃ）は、レジスト組成物において、クエンチャーとして用いることができる。

酸発生剤の含有量は、樹脂（Ａ）に対して、好ましくは１．５質量％以上（より好ましくは３質量％以上）、好ましくは４０質量％以下（より好ましくは３５質量％以下）である。

【０１０８】

＜樹脂（Ａ）＞

【０１０９】

＜溶剤（Ｅ）＞

溶剤（Ｅ）の含有率は、通常、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。

【０１１０】

溶剤（Ｅ）としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、２－ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類；γ－ブチロラクトン等の環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤（Ｅ）の１種を単独で含有してもよく、２種以上を含有してもよい。

【０１１１】

＜塩基性化合物（Ｃ）＞

塩基性化合物（Ｃ）は、塩基性の含窒素有機化合物又は酸発生剤（Ｂ）から発生する酸よりも酸性度の弱い塩が挙げられる。

塩基性の含窒素有機化合物としては、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。

【０１１２】

塩基性化合物（Ｃ）としては、１－ナフチルアミン、２－ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、２－，３－又は４－メチルアニリン、４－ニトロアニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔２－（２－メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、４，４’－ジアミノ－１，２－ジフェニルエタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジエチルジ

10

20

30

40

50

フェニルメタン、2, 2'-メチレンビスアニリン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、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'-ジピリジルスルフィド、2, 2'-ジピリジルアミン、2, 2'-ジピコリルアミン、ピピリジン等が挙げられ、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。

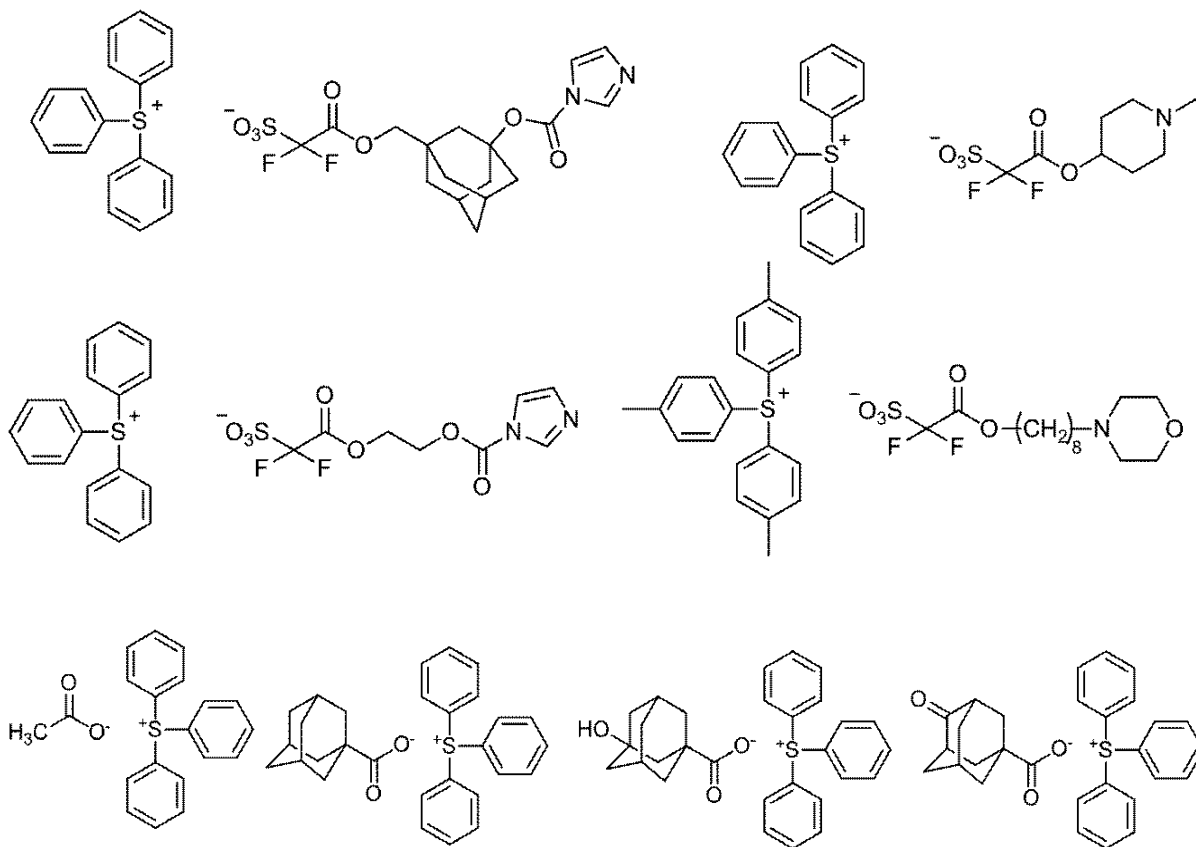
【0113】

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。

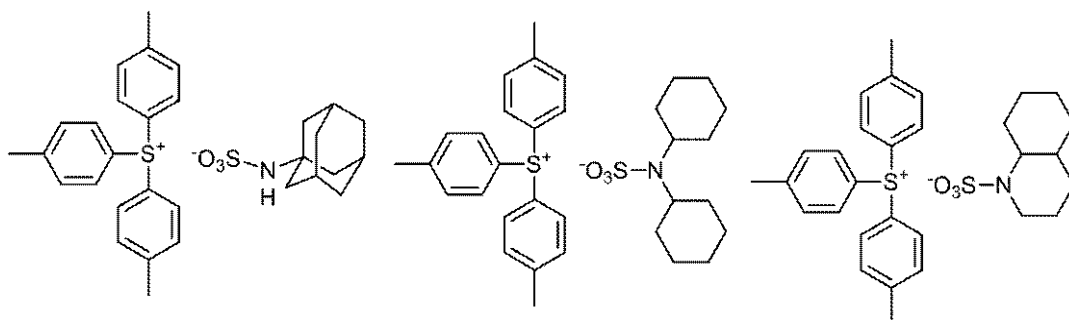
【0114】

酸発生剤(B)から発生する酸よりも酸性度の弱い塩における酸性度は酸解離定数(pK_a)で示される。酸発生剤(B)から発生する酸よりも酸性度の弱い塩は、該塩から発生する酸の酸解離定数が、通常 $-3 < pK_a$ の塩であり、好ましくは $-1 < pK_a < 7$ の塩であり、より好ましくは $0 < pK_a < 5$ の塩である。

酸発生剤(B)から発生する酸よりも酸性度の弱い塩としては、下記式で表される塩、式(D)で表される弱酸分子内塩、並びに特開2012-229206号公報、特開2012-6908号公報、特開2012-72109号公報、特開2011-39502号公報及び特開2011-191745号公報記載の塩が挙げられる。好ましくは、式(D)で表される弱酸分子内塩である。



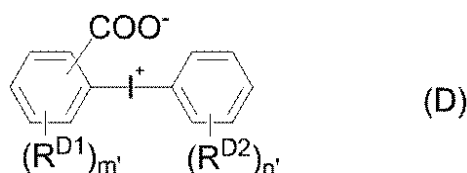
【0115】



【0116】

〈弱酸分子内塩 (D)〉

弱酸分子内塩 (D) は式 (D) で表される化合物である。



[式 (D) 中、

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立に、炭素数 1～12 の 1 価の炭化水素基、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^{D1} は同一又は相異なり、 n' が 2 以上の場合、複数の R^{D2} は同一又は相異なる。]

【0117】

式 (D) で表される化合物においては、 R^{D1} 及び R^{D2} の炭化水素基としては、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の脂環式炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基及びこれらの組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

1 価の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、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。

1 価の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、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

1 価の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、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。

これらを組み合わせることにより形成される基としては、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。

【0118】

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、シクロヘキサン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。

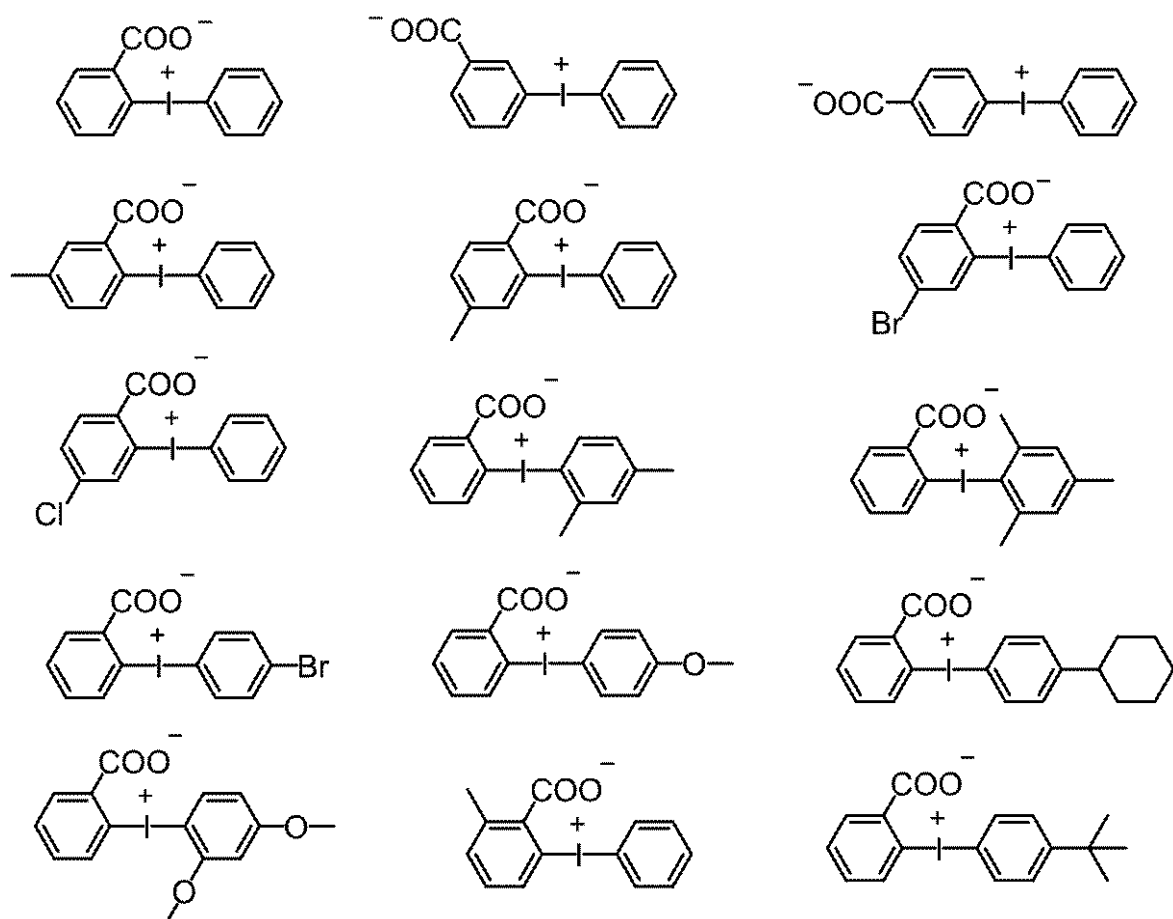
【0119】

式（D）においては、 R^{D1} 及び R^{D2} 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。

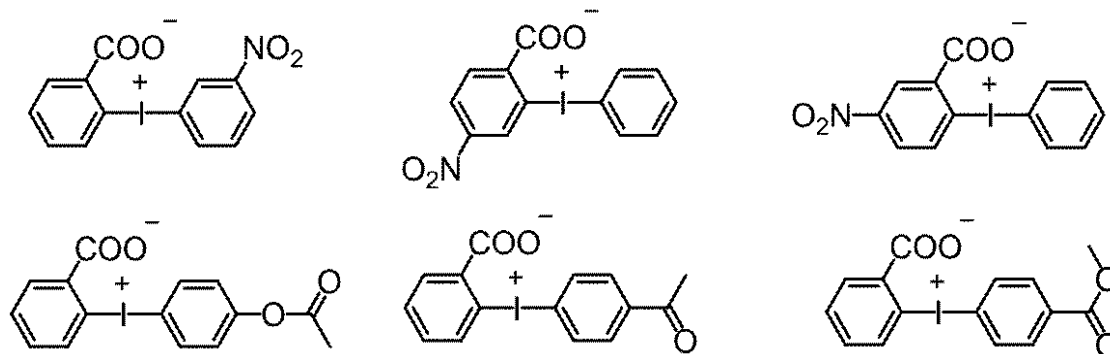
m' 及び n' は、それぞれ独立に、0～2 の整数が好ましく、0 がより好ましい。 m' が 2 以上の場合、複数の R^{D1} は同一又は相異なり、 n' が 2 以上の場合、複数の R^{D2} は同一又は相異なる。

【0120】

化合物（D）としては、以下の化合物が挙げられる。



【0121】



10

【0122】

化合物（D）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（D）は、市販されている化合物を用いることができる。

【0123】

塩基性化合物（C）の含有率は、レジスト組成物の固形分中、好ましくは、0.01～5質量％であり、より好ましく0.01～3質量％である。

【0124】

〈その他の成分〉

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

20

【0125】

〈レジスト組成物の調製〉

本発明のレジスト組成物は、樹脂（A）及び本発明の酸発生剤、並びに、必要に応じて用いられる樹脂（A）以外の樹脂、溶剤（D）、塩基性化合物（C）及びその他の成分（F）を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10～40℃から、樹脂等の種類や樹脂等の溶剤（D）に対する溶解度等に応じて適切な温度を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に

30

応じて、0.5～24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

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

【0126】

〈レジストパターンの製造方法〉

本発明のレジストパターンの製造方法は、

- （1）本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- （2）塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- （3）組成物層に露光する工程、
- （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。

40

【0127】

レジスト組成物を基板上に塗布するには、スピンコーター等、通常、用いられる装置によって行うことができる。基板としては、シリコンウェハ等の無機基板が挙げられる。レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄したり、基板上に反射防止膜等が形成されていてもよい。

【0128】

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

50

ク)により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は、50～200℃が好ましく、加熱時間は、10～180秒間が好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ Pa 程度が好ましい。

【0129】

得られた組成物層に、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。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、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。尚、本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光の際、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。露光光源が電子線の場合は、マスクを用いずに直接描画により露光してもよい。

10

【0130】

露光後の組成物層を、酸不安定基における脱保護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バーク）を行う。加熱温度は、通常50～200℃程度、好ましくは70～150℃程度である。

【0131】

加熱後の組成物層を、通常、現像装置を用いて、現像液を利用して現像する。現像方法としては、ディップ法、パドル法、スプレー法、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。現像温度は、例えば、5～60℃が好ましく、現像時間は、例えば、5～300秒間が好ましい。現像液の種類を以下のとおりに選択することにより、ポジ型レジストパターン又はネガ型レジストパターンを製造できる。

20

【0132】

本発明のレジスト組成物からポジ型レジストパターンを製造する場合は、現像液としてアルカリ現像液を用いる。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。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。アルカリ現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。

現像後レジストパターンを超純水で洗浄し、次いで、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。

30

【0133】

本発明のレジスト組成物からネガ型レジストパターンを製造する場合は、現像液として有機溶剤を含む現像液（以下「有機系現像液」という場合がある）を用いる。

有機系現像液に含まれる有機溶剤としては、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル溶剤；酢酸ブチル等のエステル溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル溶剤；N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド溶剤；アニソール等の芳香族炭化水素溶剤等が挙げられる。

有機系現像液中、有機溶剤の含有率は、90質量%以上100質量%以下が好ましく、95質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に有機溶剤のみであることがさらに好ましい。

40

中でも、有機系現像液としては、酢酸ブチル及び／又は2-ヘプタノンを含む現像液が好ましい。有機系現像液中、酢酸ブチル及び2-ヘプタノンの合計含有率は、50質量%以上100質量%以下が好ましく、90質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に酢酸ブチル及び／又は2-ヘプタノンのみであることがさらに好ましい。

有機系現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。また、有機系現像液には、微量の水分が含まれていてもよい。

現像の際、有機系現像液とは異なる種類の溶剤に置換することにより、現像を停止してもよい。

50

【0134】

現像後のレジストパターンをリンス液で洗浄することが好ましい。リンス液としては、レジストパターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができ、好ましくはアルコール溶剤又はエステル溶剤である。

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

【0135】

〈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として好適であり、半導体の微細加工に有用である。

10

【実施例】

【0136】

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

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

20

検出器：RI検出器

カラム温度：40℃

注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

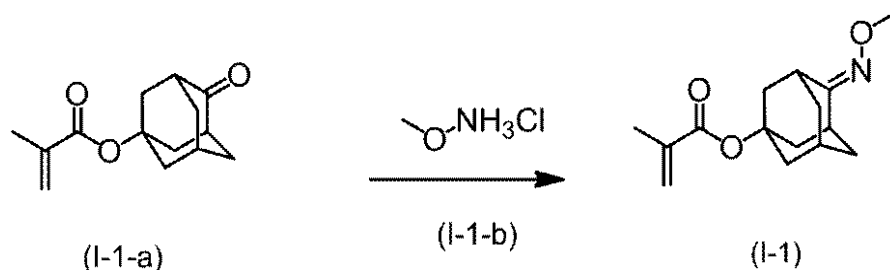
【0137】

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

【0138】

実施例1：式（I-1）で表される化合物の合成

30



【0139】

式（I-1-a）で表される化合物 2.50 部、式（I-1-b）で表される化合物 1.07 部及びジメチルエーテル 1.75 部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。その後、ピリジン 0.84 部を添加し、23℃で3時間攪拌した。得られた反応物に、酢酸エチル 2.5 部を添加攪拌した後、5%シュウ酸水溶液 1.6 部を加え、23℃で30分間攪拌した。その後、静置し、分液した。回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液 4.5 部を加え、23℃で30分間攪拌した。その後、静置し、分液した。回収された有機層に、イオン交換水 7.5 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4回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式（I-1）で表される化合物 10.06 部を得た。

40

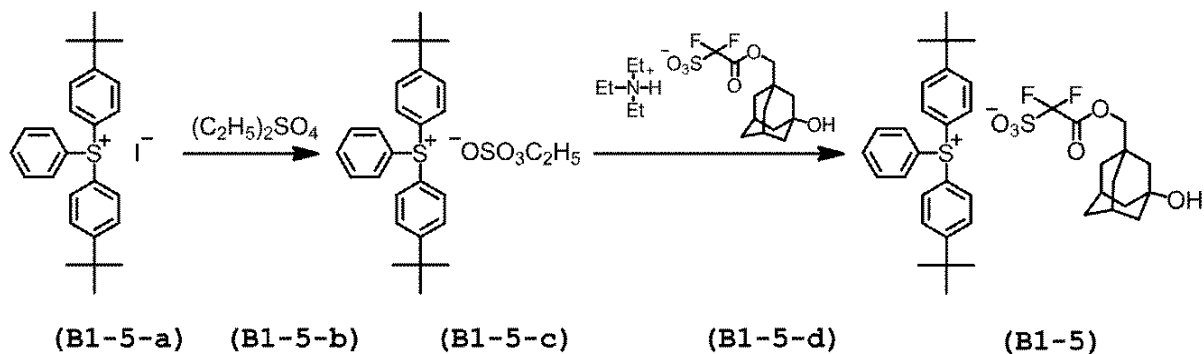
【0140】

MASS：263.2

50

【0141】

合成例1：式(B1-5)で表される塩の合成



10

式(B1-5-a)で表される塩50.49部及びクロロホルム252.44部を反応器に仕込み、23℃で30分間攪拌した後、式(B1-5-b)で表される化合物16.27部を滴下し、23℃で1時間攪拌することにより、式(B1-5-c)で表される塩を含む溶液を得た。得られた式(B1-5-c)で表される塩を含む溶液に、式(B1-5-d)で表される塩48.80部及びイオン交換水84.15部を添加し、23℃で12時間攪拌した。得られた反応液が2層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水84.15部を添加し、水洗した。この操作を5回繰り返した。得られたクロロホルム層に、活性炭3.88部を添加攪拌し、ろ過した。回収されたる液を濃縮し、得られた残渣に、アセトニトリル125.87部を添加攪拌し、濃縮した。得られた残渣に、アセトニトリル20.62部及びtert-ブチルメチルエーテル309.30部を加えて23℃で30分間攪拌し、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた残渣に、n-ヘプタン200部を添加、23℃で30分間攪拌し、ろ過することにより、式(B1-5)で表される塩61.54部を得た。

20

【0142】

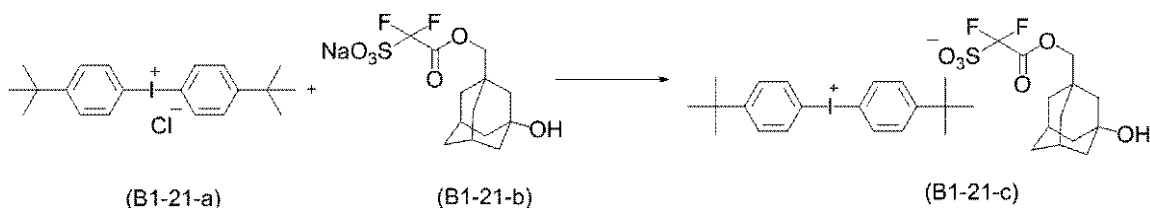
MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 375.2

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 339.1

【0143】

合成例2 [式(B1-21)で表される塩の合成]

30

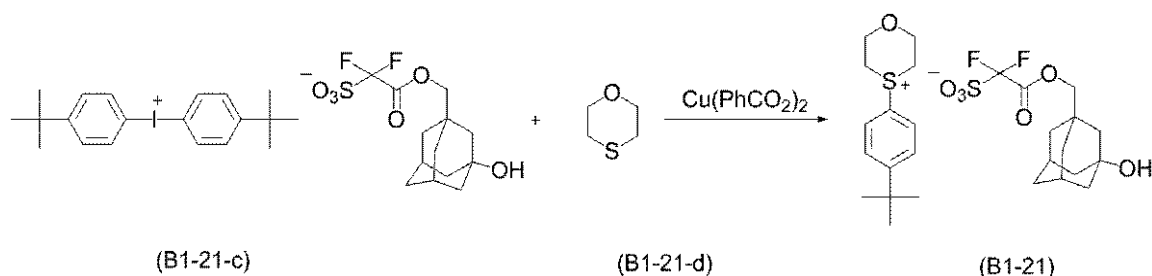


【0144】

特開2008-209917号公報に記載された方法によって得られた式(B1-21-b)で表される化合物30.00部、式(B1-21-a)で表される塩35.50部、クロロホルム100部及びイオン交換水50部を仕込み、23℃で15時間攪拌した。得られた反応液が2層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水30部を添加し、水洗した。この操作を5回繰り返した。クロロホルム層を濃縮し、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル100部を加えて23℃で30分間攪拌した後、ろ過することにより、式(B1-21-c)で表される塩48.57部を得た。

40

【0145】



式 (B1-21-c) で表される塩 20.00 部、式 (B1-21-d) で表される化合物 2.84 部及びモノクロロベンゼン 250 部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。得られた混合液に、二安息香酸銅 (II) 0.21 部を添加した後、更に、100℃で1時間攪拌した。得られた反応溶液を濃縮した後、得られた残渣に、クロロホルム 200 部及びイオン交換水 50 部を加えて 23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。回収された有機層にイオン交換水 50 部を加えて 23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層を濃縮した後、得られた残渣に、アセトニトリル 53.51 部に溶解し、濃縮した後、tert-ブチルメチルエーテル 113.05 部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式 (B1-21) で表される塩 10.47 部を得た。

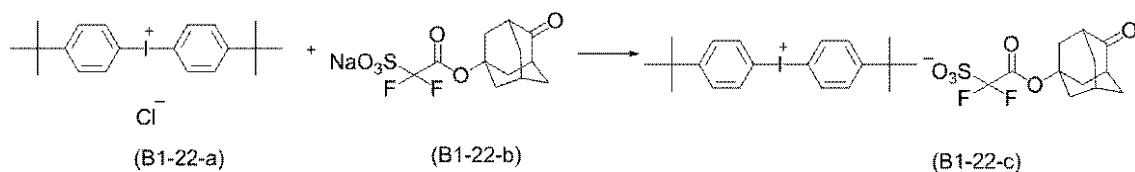
【0146】

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 237.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 339.1

【0147】

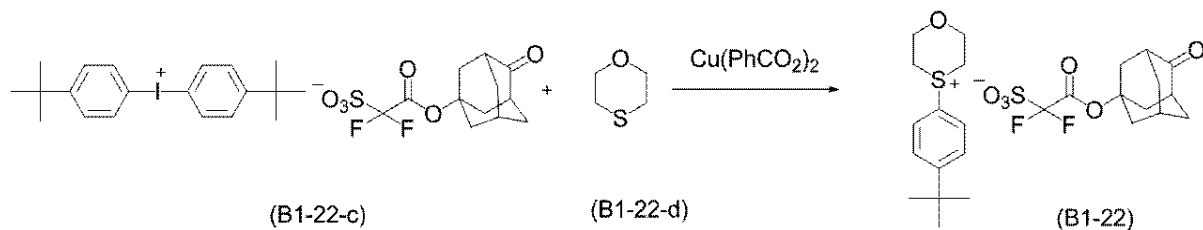
合成例 3 [式 (B1-22) で表される塩の合成]



【0148】

式 (B1-22-a) で表される塩 11.26 部、式 (B1-22-b) で表される化合物 10.00 部、クロロホルム 50 部及びイオン交換水 25 部を仕込み、23℃で15時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水 15 部を添加し、水洗した。この操作を 5 回繰り返した。クロロホルム層を濃縮し、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル 50 部を加えて 23℃で30分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (B1-22-c) で表される塩 11.75 部を得た。

【0149】



式 (B1-22-c) で表される塩 11.71 部、式 (B1-22-d) で表される化合物 1.70 部及びモノクロロベンゼン 46.84 部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。得られた混合液に、二安息香酸銅 (II) 0.12 部を添加した後、更に、100℃で30分間攪拌した。得られた反応溶液を濃縮した後、得られた残渣に、クロロホルム 50 部及びイオン交換水 12.50 部を加えて 23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。回収された有機層にイオン交換水 12.50 部を加えて 23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 8 回繰り返した。得られた

有機層を濃縮した後、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル50部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式(B1-22)で表される塩6.84部を得た。

【0150】

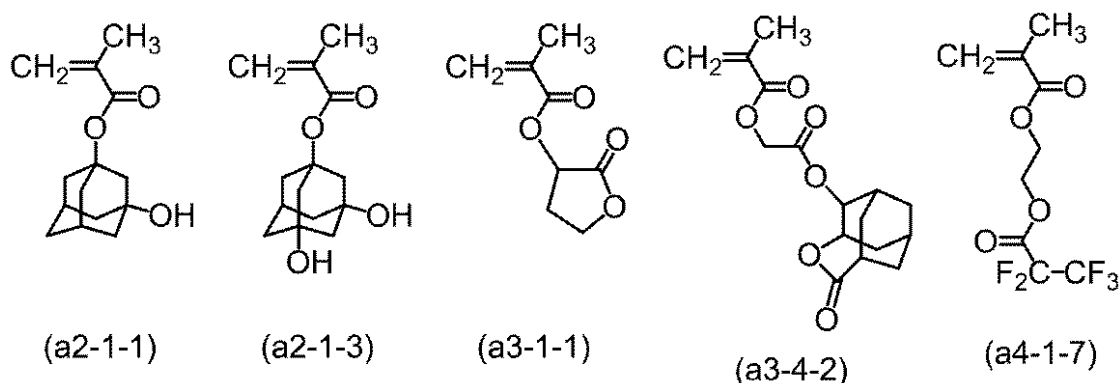
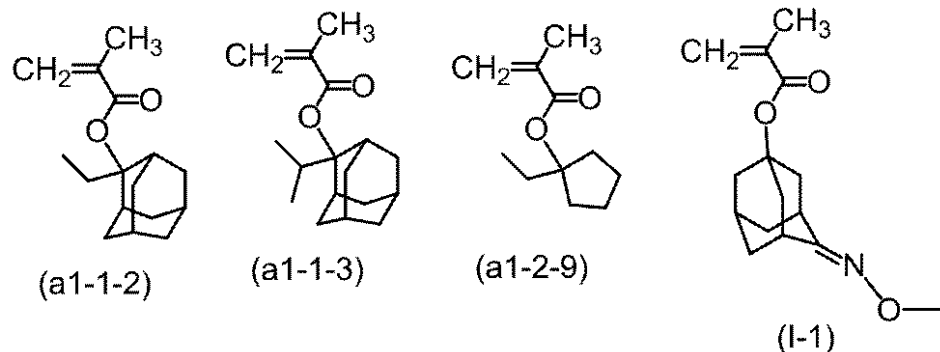
MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 237.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 323.0

【0151】

樹脂の合成

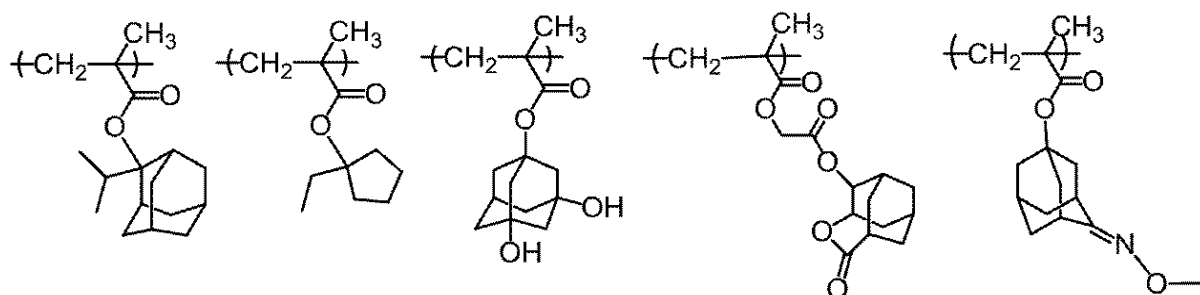
樹脂(A)の合成に使用した化合物(モノマー)を下記に示す。以下、これらの化合物をその式番号に応じて、「モノマー(a1-1-2)」等という。



【0152】

実施例2〔樹脂A1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-3)、モノマー(a3-4-2)及びモノマー(I-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-4-2)：モノマー(I-1)〕が45：14：2.5：35.5：3となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.9×10^3 の樹脂A1(共重合体)を収率58%で得た。この樹脂A1は、以下の構造単位を有するものである。

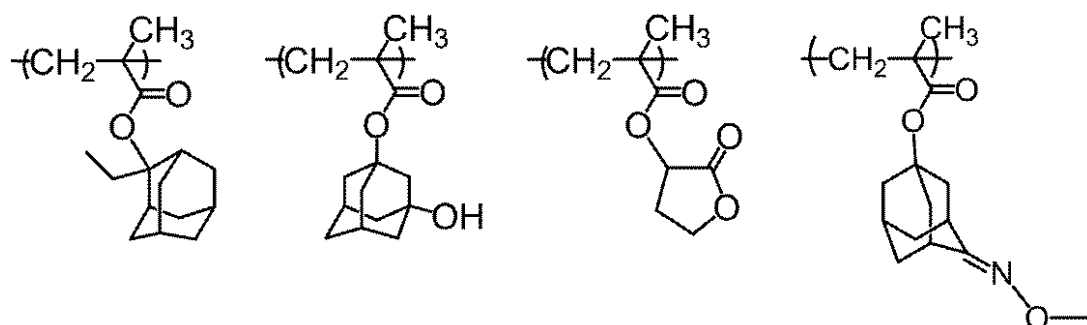


【0153】

実施例3〔樹脂A2の合成〕

モノマーとして、モノマー（a1-1-2）、モノマー（a2-1-1）、モノマー（a3-1-1）及びモノマー（I-1）を用い、そのモル比〔モノマー（a1-1-2）：モノマー（a2-1-1）：モノマー（a3-1-1）：モノマー（I-1）〕が、50：22：25：3となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。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、1mol%と3mol%との割合で添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量8.4×10³の樹脂A2を収率72%で得た。この樹脂A2は、以下の構造単位を有するものである。

【0154】

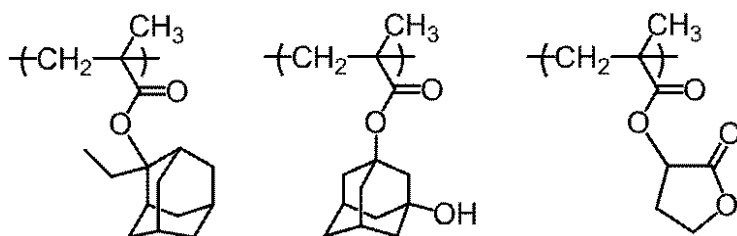


【0155】

合成例4〔樹脂AX1の合成〕

モノマーとして、モノマー（a1-1-2）、モノマー（a2-1-1）及びモノマー（a3-1-1）を用い、そのモル比〔モノマー（a1-1-2）：モノマー（a2-1-1）：モノマー（a3-1-1）〕が、50：25：25となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。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、1mol%と3mol%との割合で添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量9.1×10³の樹脂AX1を収率66%で得た。この樹脂AX1は、以下の構造単位を有するものである。

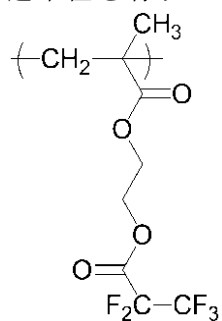
【0156】



【0157】

合成例5〔樹脂X1の合成〕

モノマーとして、モノマー（a4-1-7）を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 1.8×10^4 の樹脂X1を収率77%で得た。この樹脂X1は、以下の構造単位を有するものである。



【0158】

＜レジスト組成物の調製＞

表1に示すように、以下の各成分を混合し、得られた混合物を孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過することにより、レジスト組成物を調製した。

【0159】

【表1】

レジスト組成物	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	PB/PEB
組成物1	X1/A1 =0.7/10部	B1-5/B1-22 =0.40/0.40部	D1=0.34部	90℃/85℃
組成物2	X1/A1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.34部	90℃/85℃
組成物3	X1/A2 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.34部	125℃/125℃
組成物4	X1/A2 =0.7/10部	B1-X=0.70部	D1=0.34部	125℃/125℃
組成物5	A2=10部	B1-X=0.70部	C1=0.1部	125℃/125℃
比較組成物1	AX1=10部	B1-X=0.70部	C1=0.1部	125℃/125℃

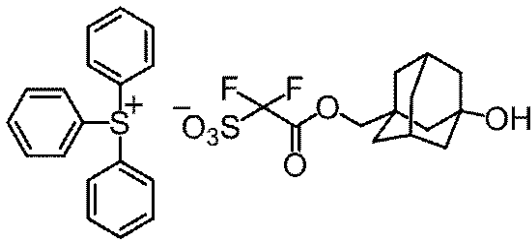
【0160】

＜樹脂＞

A1～A2、AX1、X1：樹脂A1～樹脂A2、樹脂AX1、樹脂X1

<酸発生剤>

B 1-X：特開 2 0 0 6-2 5 7 0 7 8 号公報の実施例に従って合成



B 1-5：式（B 1-5）で表される塩

B 1-2 1：式（B 1-2 1）で表される塩

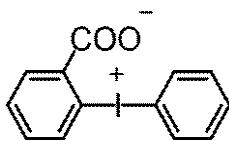
B 1-2 2：式（B 1-2 2）で表される塩

【0 1 6 1】

<クエンチャー>

C 1：2，6-ジイソプロピルアニリン

D 1：



【0 1 6 2】

<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

2 6 5 部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

2 0 部

2-ヘプタノン

2 0 部

γ-ブチロラクトン

3. 5 部

【0 1 6 3】

<レジスト組成物の液浸露光評価>

シリコンウェハに、有機反射防止膜用組成物（A R C-2 9；日産化学（株）製）を塗布して、2 0 5℃、6 0 秒の条件でベークすることによって、厚さ7 8 0 Å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8 5 n mとなるようにスピコートした。レジスト組成物を塗布し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「P B」欄に記載された温度で6 0 秒間プリベークし、レジスト膜を形成した。レジスト膜が形成されたシリコンウェハに、液浸露光用A r Fエキシマステッパー（X T：1 9 0 0 G i；A S M L社製、N A=1. 3 5、3/4 A n n u l a r X-Y偏光）で、コンタクトホールパターン（ホールピッチ1 0 0 n m／ホール径7 0 n m）を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。尚、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、前記シリコンウェハを、ホットプレート上にて、表1の「P E B」欄に記載された温度で6 0 秒間ポストエクスポージャーベーク処理した。次いでこのシリコンウェハを、2. 3 8 %テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で6 0 秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

【0 1 6 4】

各レジスト膜において、ホール径7 0 n mのマスクで形成したパターンのホール径が5 5 n mとなる露光量を実効感度とした。

【0 1 6 5】

マスクエラーファクター（M E F）評価：実効感度において、ホール径がそれぞれ7 2 n m、7 1 n m、7 0 n m、6 9 n m、6 8 n mのマスクを使用し、パターンをそれぞれ形成した。マスクサイズを横軸に、各マスクパターンを用いて形成したラインパターンの線幅を縦軸にプロットした。直線の傾きが、

10

20

30

40

50

2. 9以下のものを◎、
 2. 9を超え3. 2以下のものを○、
 3. 2を超えるものを×、

として判断した。

以上のようにして求められたマスクエラーファクター（MEF）の結果を、上述の水準評価で表し、表2にまとめる。括弧内の数値は上記の直線の傾きを示す。括弧内の数値は直線の傾きを示す。

【0166】

【表2】

	レジスト組成物	MEF
実施例4	組成物1	◎ (2.62)
実施例5	組成物2	◎ (2.58)
実施例6	組成物3	○ (2.95)
実施例7	組成物4	○ (3.08)
実施例8	組成物5	○ (3.12)
比較例1	比較組成物1	× (3.34)

10

【産業上の利用可能性】

【0167】

本発明の重合性モノマーに由来する構造単位を有する樹脂を含むレジスト組成物によれば、良好なマスクエラーファクター（MEF）で、レジストパターンを得ることができる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/039 (2006.01) G 0 3 F 7/039 6 0 1

(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

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特開2011-164593 (JP, A)
米国特許出願公開第2011/0171575 (US, A1)
特開昭60-048959 (JP, A)
米国特許第04486601 (US, A)
特開昭57-116042 (JP, A)
米国特許第04425158 (US, A)
Shunya Horii et al., Photoacid- and photobase-Generating Monomers for Surface Modification of Cured Resin: Application to Novel Resin Mold for UV Imprint, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2012年, 735-740
Masamitsu Shirai et al., Surface Modification Resists Using Photoacid and Photobase Generating Polymers, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2000年, 531-534

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 0 / 0 0 - 2 0 / 7 0
C 0 8 F 1 2 / 0 0 - 1 2 / 3 6
C 0 7 C 2 5 1 / 4 4
C 0 7 C 3 0 9 / 1 7
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 0 3 9
CAplus/REGISTRY (STN)