

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-170151

(P2011-170151A)

(43) 公開日 平成23年9月1日(2011.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 502	2H125
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/004 501	
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/004 503A	
	G03F 7/039 601	
	H01L 21/30 502R	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 84 頁)		

(21) 出願番号 特願2010-34429 (P2010-34429)
 (22) 出願日 平成22年2月19日 (2010.2.19)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 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
 (72) 発明者 宮川 貴行
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】得られるパターンのパターン倒れを抑えることができるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】酸化防止剤、溶剤、樹脂及び酸発生剤を含有するレジスト組成物において、溶剤が、沸点が156以上の溶剤を少なくとも1種含む溶剤（ただし乳酸エチルを含まない）で、酸化防止剤が、特定構造のフェノール誘導体（たとえば、2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)4-メチルフェノール）である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化防止剤、溶剤、樹脂及び酸発生剤を含有し、
溶剤が、沸点が 156 以上の溶剤を少なくとも 1 種含む溶剤（ただし乳酸エチルを含まない）であるレジスト組成物。

【請求項 2】

酸化防止剤の含有量が、溶剤 100 質量部に対して、 1.0×10^{-5} 質量部以上 1.1×10^{-3} 質量部以下である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

酸化防止剤の含有量が、レジスト組成物 100 質量部に対して、 1.0×10^{-5} 質量部以上 1.0×10^{-3} 質量部以下である請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物。

10

【請求項 4】

溶剤が、沸点が 200 以上の溶剤を少なくとも 1 種含む溶剤である請求項 1～3 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

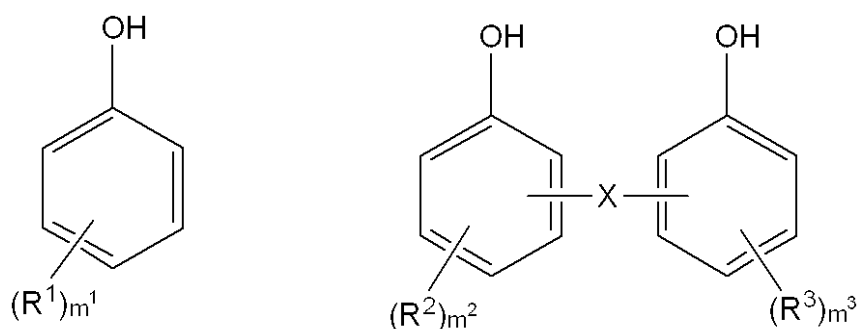
溶剤が、
- ブチロラクトン、炭酸プロピレン、
- バレロラクトン、スルホラン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、オクタジオール、1,4-ブタンジオール、ジプロピレングリコール、
- ブチロラクトン、エチルセロソルブアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、アセト酢酸メチル、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、ジアセトンアルコール及び酢酸ブチルからなる群から選ばれる 1 以上の溶剤を含む溶剤である請求項 1～4 のいずれか記載のレジスト組成物。

20

【請求項 6】

酸化防止剤が、式 (1) で表される化合物及び式 (2) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1～5 のいずれか記載のレジスト組成物。

30



(1)

(2)

40

[式 (1) 及び式 (2) 中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又はヒドロキシル基を表す。

X は、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン基を表す。

$m^1 \sim m^3$ は、それぞれ独立に、0～4 の整数を表す。 $m^1 \sim m^3$ が 2～4 の整数であるとき、複数の $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ同じであっても異なってもよい。]

【請求項 7】

酸化防止剤が、2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)4-メチルフェノールである請求項 1～6 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

酸発生剤がフッ素原子を含む酸発生剤である請求項 1～7 のいずれか記載のレジスト組

50

成物。

【請求項 9】

酸発生剤の含有量が、樹脂 100 質量部に対して、1～20 質量部である請求項 1～8 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 10】

樹脂が、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請求項 1～9 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 11】

さらに塩基性化合物を含有する請求項 1～10 のいずれか記載のレジスト組成物。

10

【請求項 12】

酸化防止剤の含有量が、塩基性化合物 100 質量部に対して、 1.0×10^{-2} 質量部以上 20 質量部以下である請求項 11 記載のレジスト組成物。

【請求項 13】

- (1) 請求項 1～12 のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層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パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体の微細加工に用いられるレジスト組成物、レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。

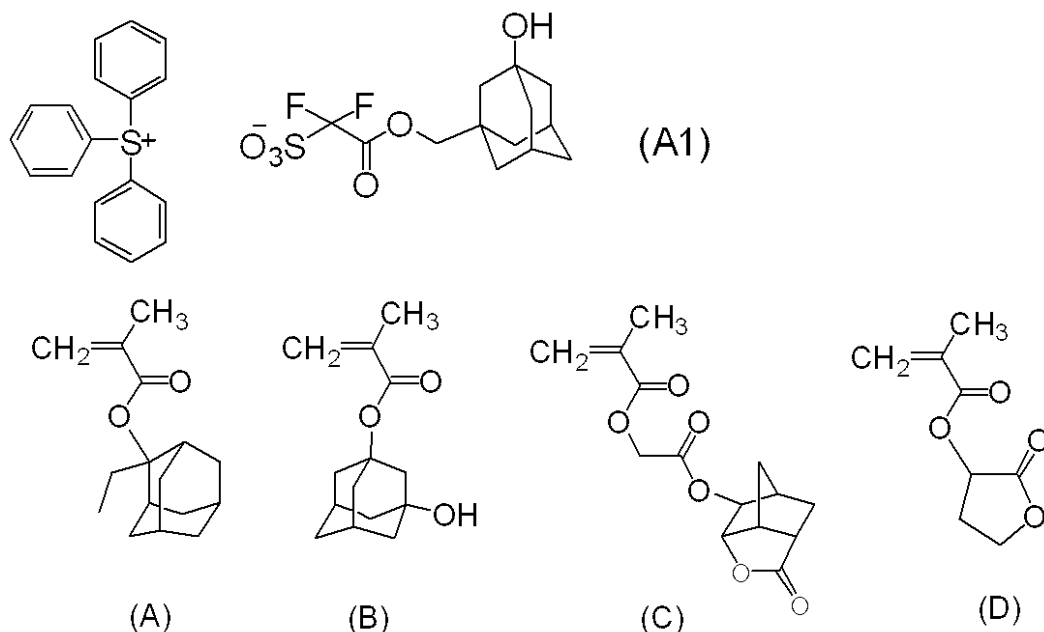
【背景技術】

【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、樹脂と、露光により酸を発生する化合物からなる酸発生剤と、溶剤を含有してなる。

例えば、特許文献 1 には、溶剤として γ -ブチロラクトンと、酸発生剤として式 (A1) で表される化合物と、樹脂として式 (A) で表される化合物、式 (B) で表される化合物、式 (C) で表される化合物及び式 (D) で表される化合物に由来する構造単位を含む共重合体とを含み、酸化防止剤を含まないレジスト組成物が開示されている。

30



40

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2008-170983号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のレジスト組成物では、得られるパターンにおいてパターン倒れが発生する場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

10

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕 酸化防止剤、溶剤、樹脂及び酸発生剤を含有し、

溶剤が、沸点が156以上の溶剤を少なくとも1種含む溶剤（ただし乳酸エチルを含まない）であるレジスト組成物。

【0006】

〔2〕 酸化防止剤の含有量が、溶剤100質量部に対して、 1.0×10^{-5} 質量部以上 1.1×10^{-3} 質量部以下である〔1〕記載のレジスト組成物。

【0007】

〔3〕 酸化防止剤の含有量が、レジスト組成物100質量部に対して、 1.0×10^{-5} 質量部以上 1.0×10^{-3} 質量部以下である〔1〕又は〔2〕記載のレジスト組成物。

20

【0008】

〔4〕 溶剤が、沸点が200以上の溶剤を少なくとも1種含む溶剤である〔1〕～〔3〕のいずれか記載のレジスト組成物。

【0009】

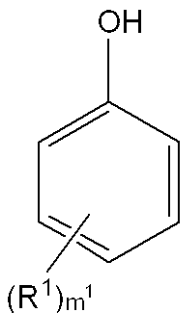
〔5〕 溶剤が、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、オクタジオール、1,4-ブタジオール、ジプロピレングリコール、 γ -ブチロラクトン、エチルセロソルブアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、アセト酢酸メチル、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、ジアセトンアルコール及び酢酸ブチルからなる群から選ばれる1以上の溶剤を含む溶剤である〔1〕～〔4〕のいずれか記載のレジスト組成物。

30

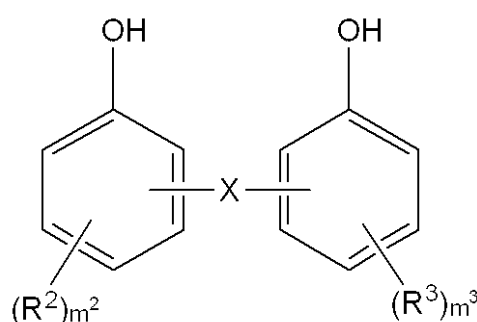
【0010】

〔6〕 酸化防止剤が、式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である〔1〕～〔5〕のいずれか記載のレジスト組成物。

40



(1)



(2)

50

〔式(1)及び式(2)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又はヒドロキシル基を表す。

Xは、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン基を表す。

$m^1 \sim m^3$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。 $m^1 \sim m^3$ が2～4の整数であるとき、複数の $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0011】

〔7〕 酸化防止剤が、2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)4-メチルフェノールである〔1〕～〔6〕のいずれか記載のレジスト組成物。

【0012】

〔8〕 酸発生剤がフッ素原子を含む酸発生剤である〔1〕～〔7〕のいずれか記載のレジスト組成物。

10

【0013】

〔9〕 酸発生剤の含有量が、樹脂100質量部に対して、1～20質量部である〔1〕～〔8〕のいずれか記載のレジスト組成物。

【0014】

〔10〕 樹脂が、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〔1〕～〔9〕のいずれか記載のレジスト組成物。

【0015】

〔11〕 さらに塩基性化合物を含有する〔1〕～〔10〕のいずれか記載のレジスト組成物。

20

【0016】

〔12〕 酸化防止剤の含有量が、塩基性化合物100質量部に対して、 1.0×10^{-2} 質量部以上20質量部以下である〔11〕記載のレジスト組成物。

【0017】

〔13〕 (1)〔1〕～〔12〕のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2)塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、

(3)組成物層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、

30

(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パターン形成方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明のレジスト組成物によれば、得られるパターンのパターン倒れを抑えることができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明のレジスト組成物は、酸化防止剤、溶剤、樹脂及び酸発生剤を含有し、溶剤が、沸点が156以上の溶剤を少なくとも1種含む溶剤である。

【0020】

40

酸化防止剤

酸化防止剤は、フェノール誘導体であることが好ましく、式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることがより好ましく、2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)4-メチルフェノールであることが特に好ましい。



【 0 0 2 1 】

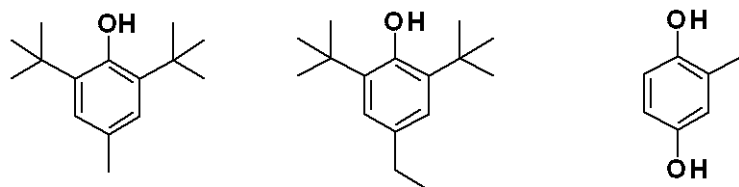
20

C₁ ~ C₆ アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

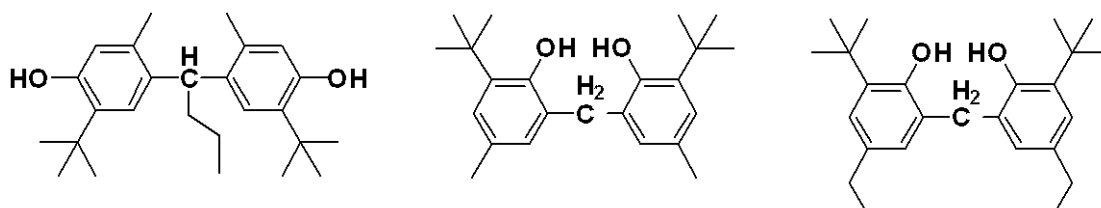
【 0 0 2 2 】

30

【 0 0 2 3 】



40



【 0 0 2 4 】

50

0×10^{-2} 質量部以下であり、さらに好ましくは $1 \cdot 0 \times 10^{-5}$ 質量部以上 $1 \cdot 0 \times 10^{-3}$ 質量部以下である。酸化防止剤の含有量が前記の範囲にあると、レジストパターンの断面形状を、保存期間に影響を受けず、矩形に近づけることができるため好ましい。

酸化防止剤の含有量は、後述する溶媒 100 質量部に対して、例えば $1 \cdot 0 \times 10^{-5}$ 質量部以上 $2 \cdot 1 \times 10^{-2}$ 質量部以下、好ましくは $1 \cdot 0 \times 10^{-5}$ 質量部以上 $1 \cdot 1 \times 10^{-2}$ 質量部以下であり、さらに好ましくは $1 \cdot 0 \times 10^{-5}$ 質量部以上 $1 \cdot 1 \times 10^{-3}$ 質量部以下である。酸化防止剤の含有量が前記の範囲にあると、パターン倒れをより抑制することができる。

酸化防止剤の含有量は、後述する塩基性化合物 100 質量部に対して、例えば $1 \cdot 0 \times 10^{-2}$ 質量部以上 $3 \cdot 5 \times 10^{-2}$ 質量部以下、好ましくは $1 \cdot 0 \times 10^{-2}$ 質量部以上 20 質量部以下である。酸化防止剤の含有量が前記の範囲にあると、パターン倒れをより抑制することができる。

【0025】

溶剤

本発明のレジスト組成物に含まれる溶剤は、沸点が 156 以上の溶剤を少なくとも 1 種含む。好ましくは、沸点が 185 以上の溶剤を少なくとも 1 種含み、より好ましくは、沸点が 190 以上の溶剤を少なくとも 1 種含み、特に好ましくは、沸点が 200 以上の溶剤を少なくとも 1 種含む。

沸点が 156 以上の溶剤は、沸点が好ましくは 300 以下であり、より好ましくは 250 以下であり、特に好ましくは 220 以下である。

沸点が 156 以上の溶剤としては、炭酸プロピレン（沸点（以下括弧内の温度も同様）：242）、 γ -バレロラクトン（220）、スルホラン（285）、ジエチレングリコール（244）、トリエチレングリコール（287）、オクタンジオール（244）、1,4-ブタンジオール（230）、ジプロピレングリコール（232）、 γ -ブチロラクトン（204）、エチルセロソルブアセテート（156）、3-メトキシブチルアセテート（173）、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート（188）、エチルエトキシプロピオネート（170）、アセト酢酸メチル（172）、シクロヘキサノン（156）、ジイソブチルケトン（169）、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル（170）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（188）、3-メトキシ-1-ブタノール（161）、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール（174）、ジアセトンアルコール（168）、酢酸ブチル（188）などが挙げられ、 γ -ブチロラクトン（204）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（188）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194）が好ましく、 γ -ブチロラクトン（204）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（188）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194）がより好ましく、 γ -ブチロラクトン（204）が特に好ましい。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【0026】

溶剤は、通常、酸発生剤、樹脂などの成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハなどの基体上に、スピンコーティングなどの通常工業的に用いられている方法によって塗布される。

【0027】

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（a1）」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（a1）は、1 種を単独で使用し

10

20

30

40

50

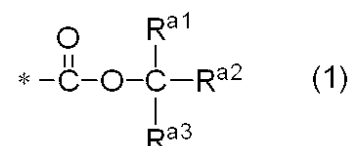
てもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0028】

酸に不安定な基を有するモノマー（a1）

「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。

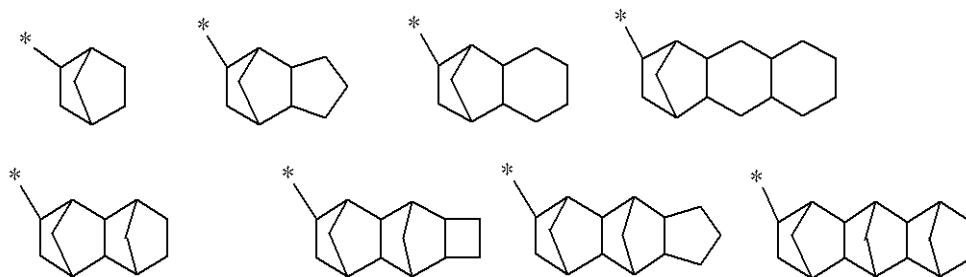
【0029】



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環状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）。

【0030】

飽和環状炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、例えば、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基）などの単環式の飽和環状炭化水素基；縮合芳香族炭化水素基を水素化して得られる基（例えば、ヒドロナフチル基）、橋かけ環状炭化水素基（例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基）などが挙げられる。さらに下記のような、橋かけ環（例えばノルボルナン環）と単環（例えばシクロヘプタン環、シクロヘキサン環）又は多環（例えば、デカヒドロナフタレン環）とが縮合した基又は橋かけ環同士が縮合した基；これらが組み合わせられた基（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。



式（1）では、飽和環状炭化水素基は、好ましくは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ であり、より好ましくは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ である。

【0031】

$\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ が互いに結合して形成する環としては、飽和環状炭化水素基、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 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ であり、より好ましくは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ である。

【0032】

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、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}2}$ 及び炭素原子がアダマンチル基を形成し、 $\text{R}^{\text{a}3}$ 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、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ がアルキル基であり、 $\text{R}^{\text{a}3}$ がアダマンチル基であるもの）などが挙げられる。

【0033】

酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) 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。

【0034】

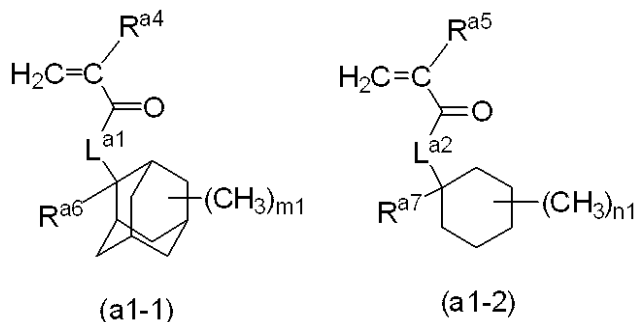
酸に不安定な基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーの中でも、 $C_5 \sim C_{20}$ 飽和環状炭化水素基を有するものが好ましい。飽和環状炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー (a 1) を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストの解像度を向上させることができる。

【0035】

酸に不安定な基 (1) と飽和環状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 (a 1 - 1) 又は式 (a 1 - 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。

10

【0036】



20

式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 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 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 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。

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、 $C_1 \sim C_8$ 脂肪族炭化水素基又は $C_3 \sim C_{10}$ 飽和環状炭化水素基を表す。

30

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。

$n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。

【0037】

式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 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。

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 C_6 以下である。飽和環状炭化水素基は、好ましくは C_8 以下、より好ましくは C_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。

40

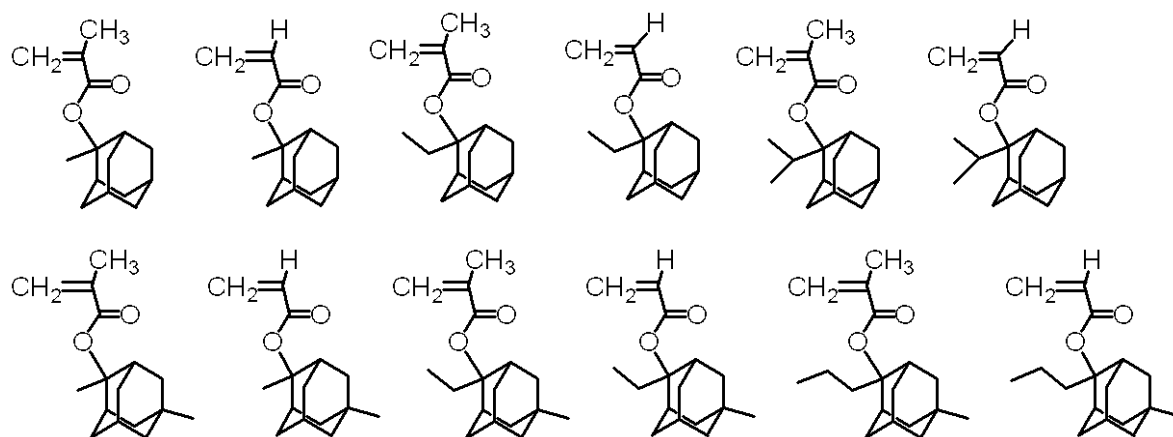
$n1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

$k1$ は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

【0038】

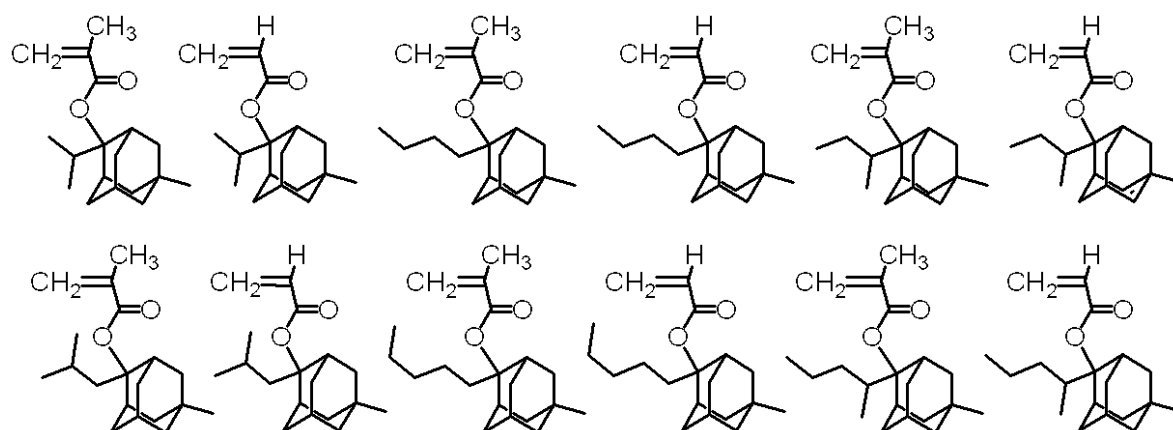
アダマンチル基を有するモノマー (a 1 - 1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、2 - メチル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート、2 - エチル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート及び 2 - イソプロピル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレートが好ましく、メタクリレート形態のものがより好ましい。

【0039】



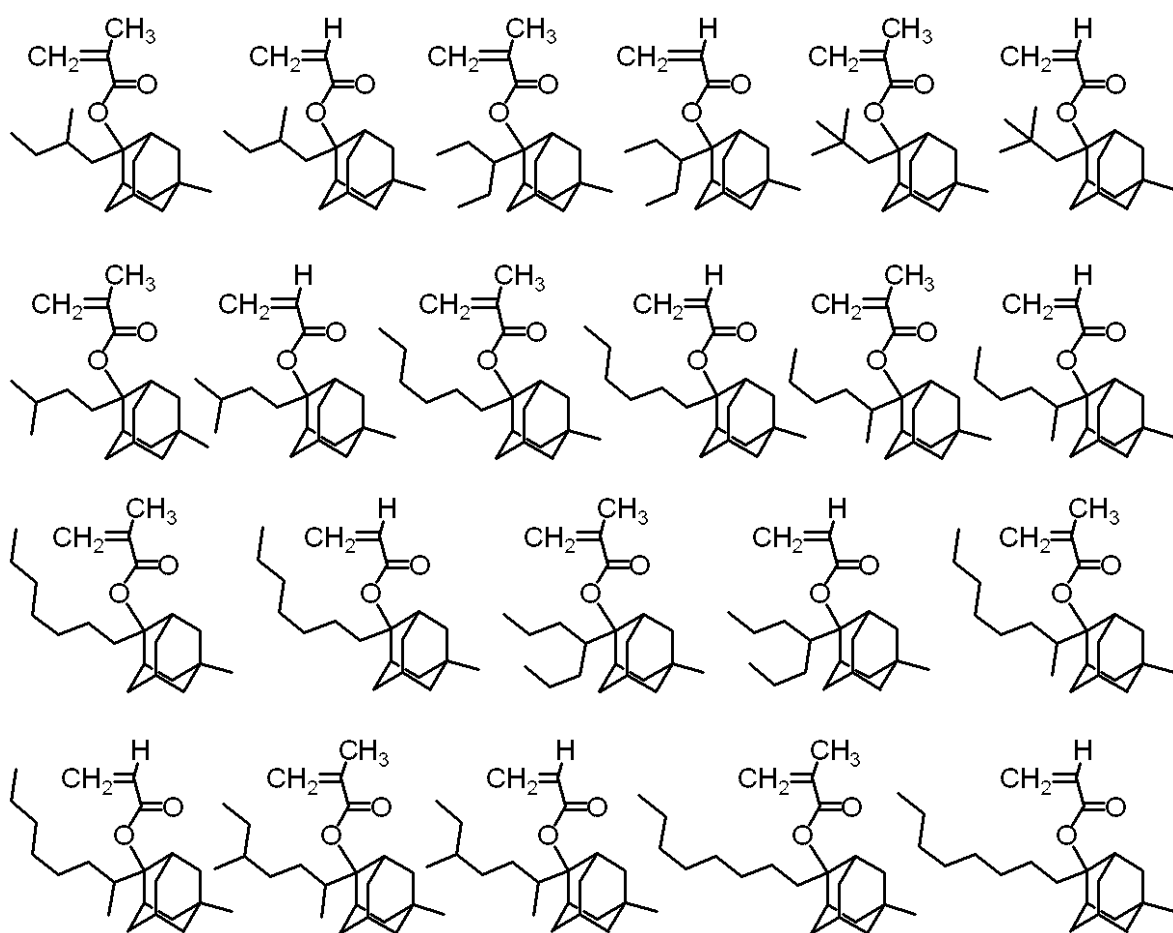
10

【 0 0 4 0 】



20

【 0 0 4 1 】

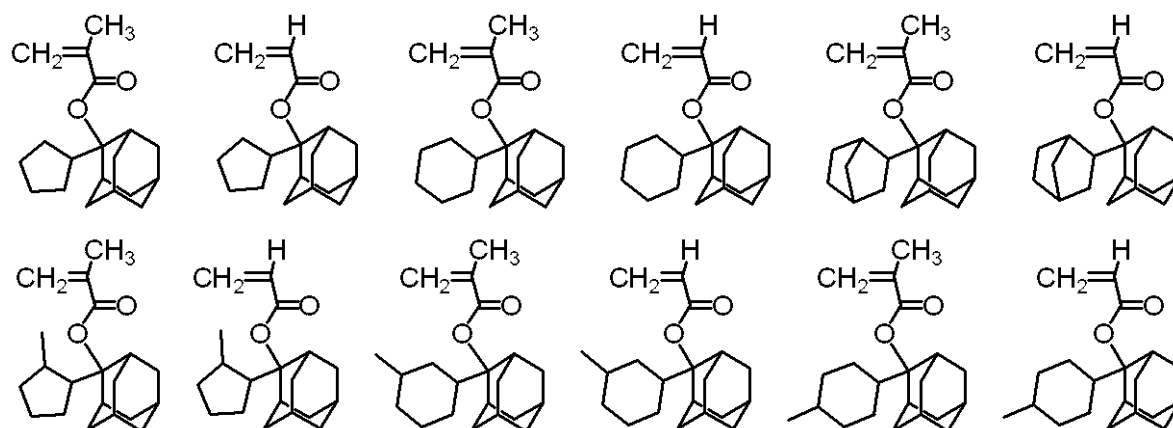


30

40

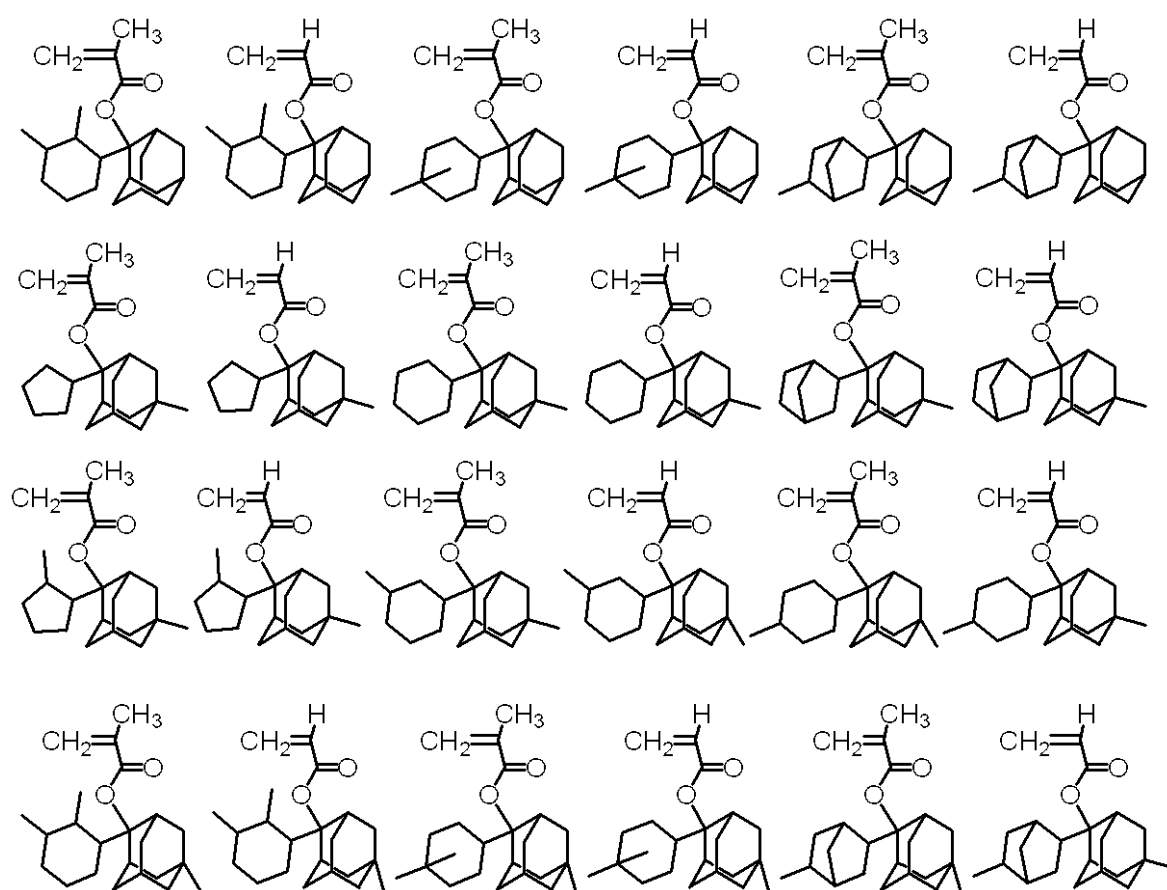
50

【 0 0 4 2 】



10

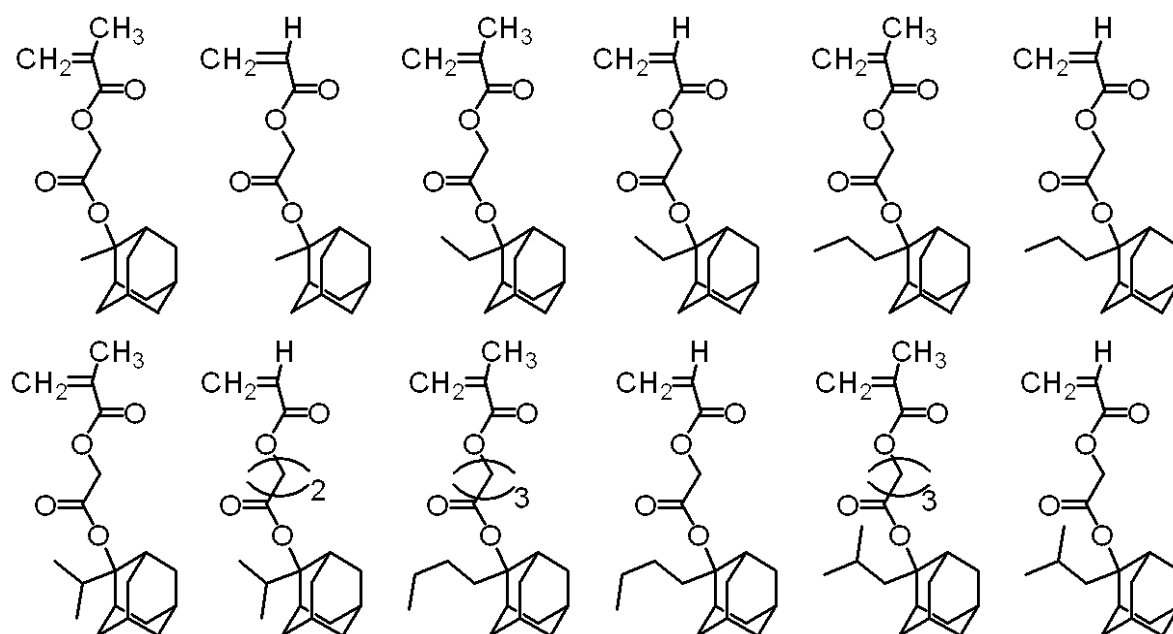
【 0 0 4 3 】



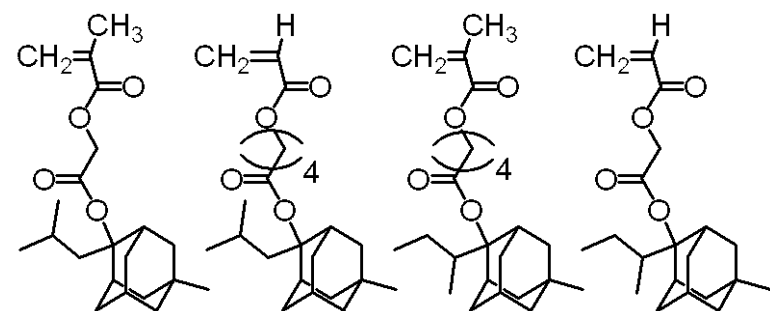
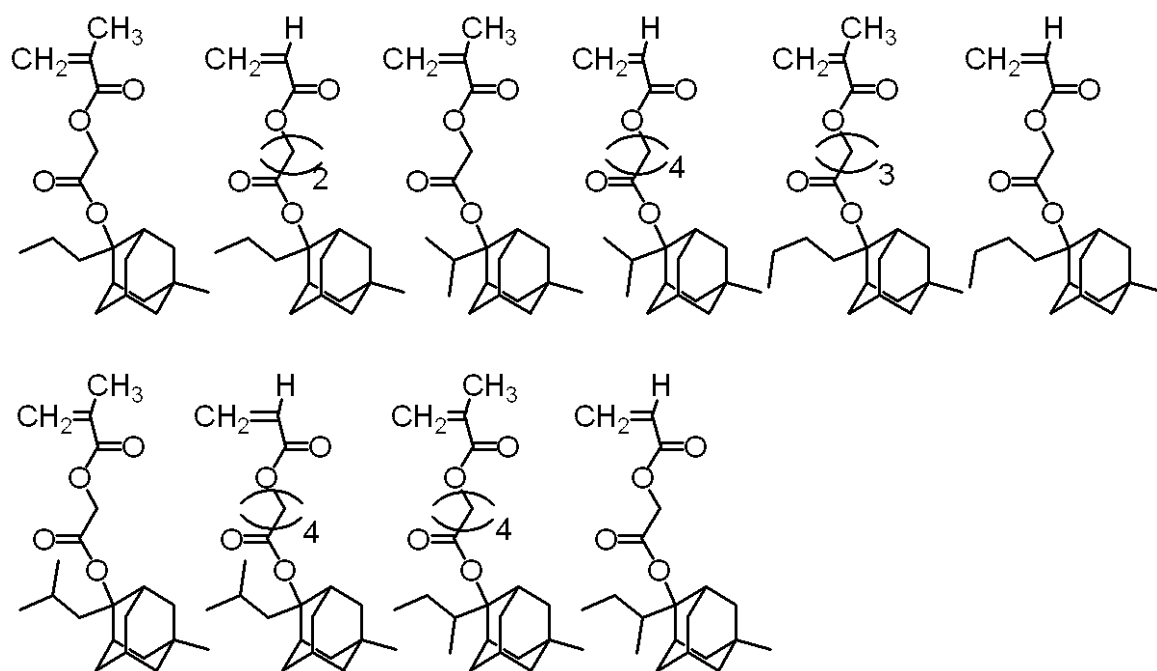
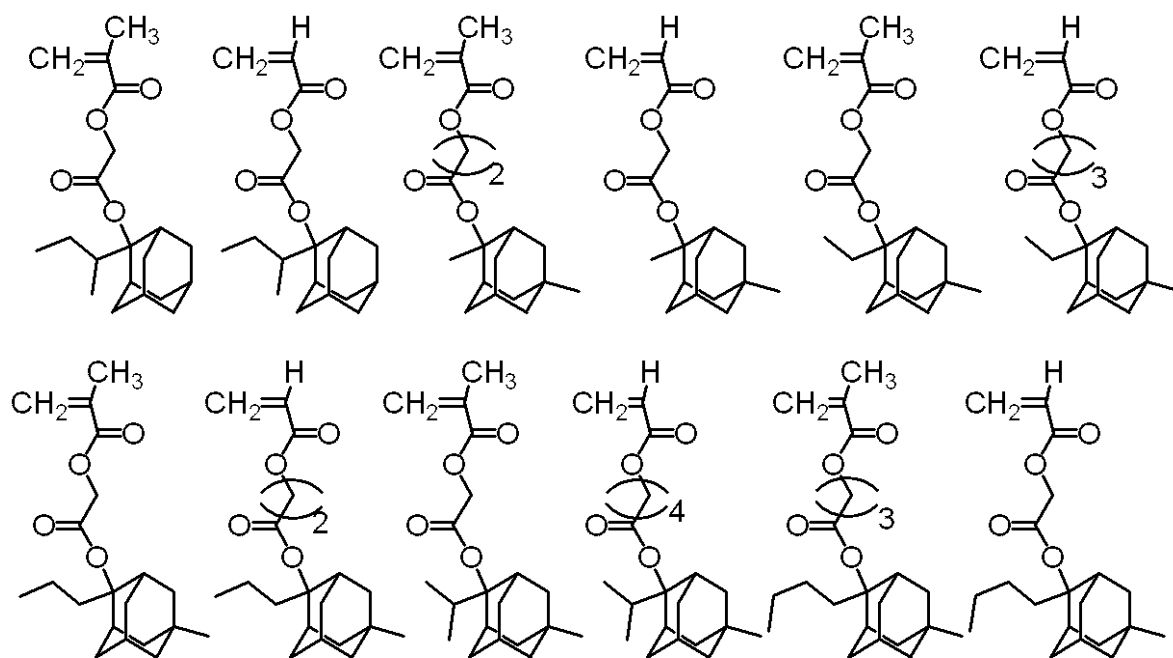
20

30

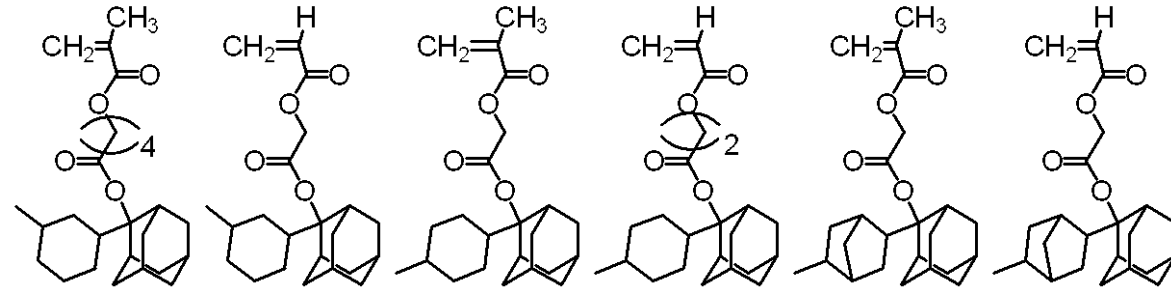
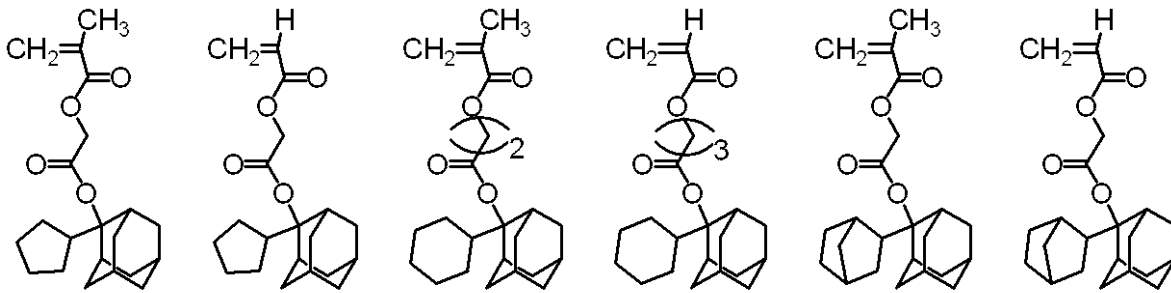
【 0 0 4 4 】



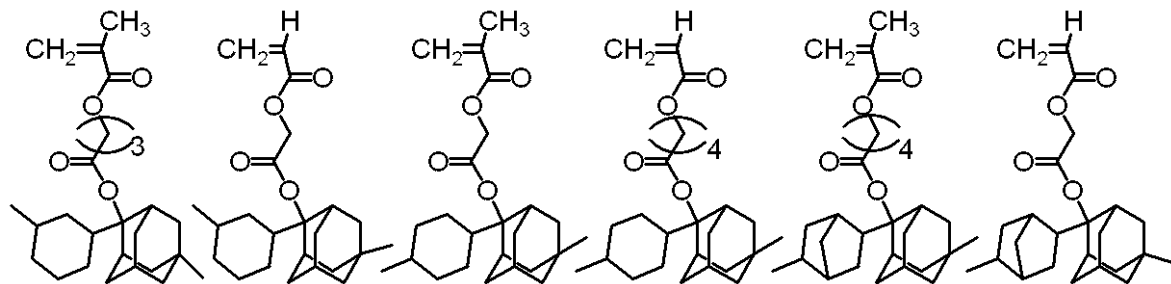
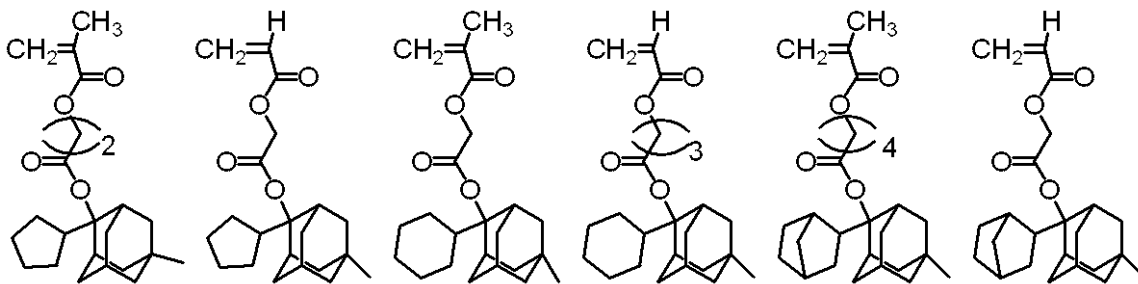
【 0 0 4 5 】



【 0 0 4 6 】



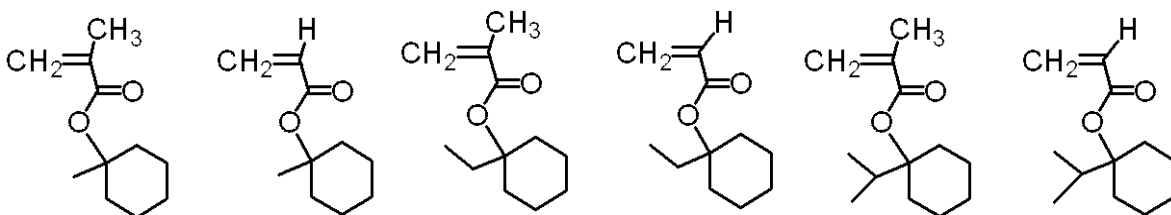
【 0 0 4 7 】



【 0 0 4 8 】

シクロヘキシル基を有するモノマー（a 1 - 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。

【 0 0 4 9 】



【 0 0 5 0 】

樹脂における式（a 1 - 1）又は式（a 1 - 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。

【 0 0 5 1 】

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

10

20

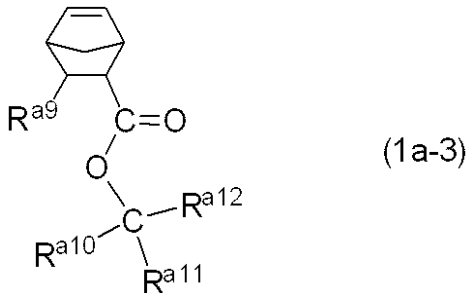
30

40

50

(a 1 - 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 (a 1 - 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 (a 1 - 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。

【 0 0 5 2 】



10

式 (a 1 - 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 $C_1 \sim C_3$ 脂肪族炭化水素基、カルボキシ基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基 ($-COOR^{a13}$) を表し、 R^{a13} は、 $C_1 \sim C_8$ 脂肪族炭化水素基又は $C_3 \sim C_8$ 飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基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環状炭化水素基の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

20

$R^{a10} \sim R^{a12}$ は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_3 \sim C_{12}$ 飽和環状炭化水素基を表すか、或いは R^{a10} 及び R^{a11} 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環状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環状炭化水素基の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

【 0 0 5 3 】

ここで、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、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。

【 0 0 5 4 】

R^{a9} 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。

30

R^{a13} 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。

$R^{a10} \sim R^{a12}$ 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。

R^{a10} 、 R^{a11} 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、飽和環状炭化水素基が挙げられ、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。

【 0 0 5 5 】

ノルボルネン環を有するモノマー (a 1 - 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。

40

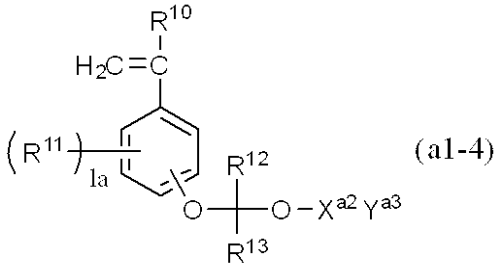
【 0 0 5 6 】

50

樹脂における式 (a 1 - 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 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 0 5 7 】

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、式 (a 1 - 4) で表されるモノマー (a 1 - 4) が挙げられる。



10

[式 (a 1 - 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 $C_1 \sim C_6$ 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、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_4$ アシル基、 $C_2 \sim C_4$ 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

$1a$ 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} は同一であっても異なってもよい。

R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子又は $C_1 \sim C_{12}$ 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 $C_1 \sim C_{17}$ 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 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す。

Y^{a3} は、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基又は $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基であり、該脂肪族炭化水素基、飽和環状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。]

30

【 0 0 5 8 】

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、ペルククロメチル基、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*-プロピボキシ基、イソプロボキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-ヘキトキシ基等が挙げられる。

アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等が挙げられる。

40

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。

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

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

【 0 0 5 9 】

50

式 (a 1 - 4) では、 R^{10} 及び R^{11} のアルキル基としては、 $C_1 \sim C_4$ が好ましく、 $C_1 \sim C_2$ 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、 $C_1 \sim C_2$ 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。

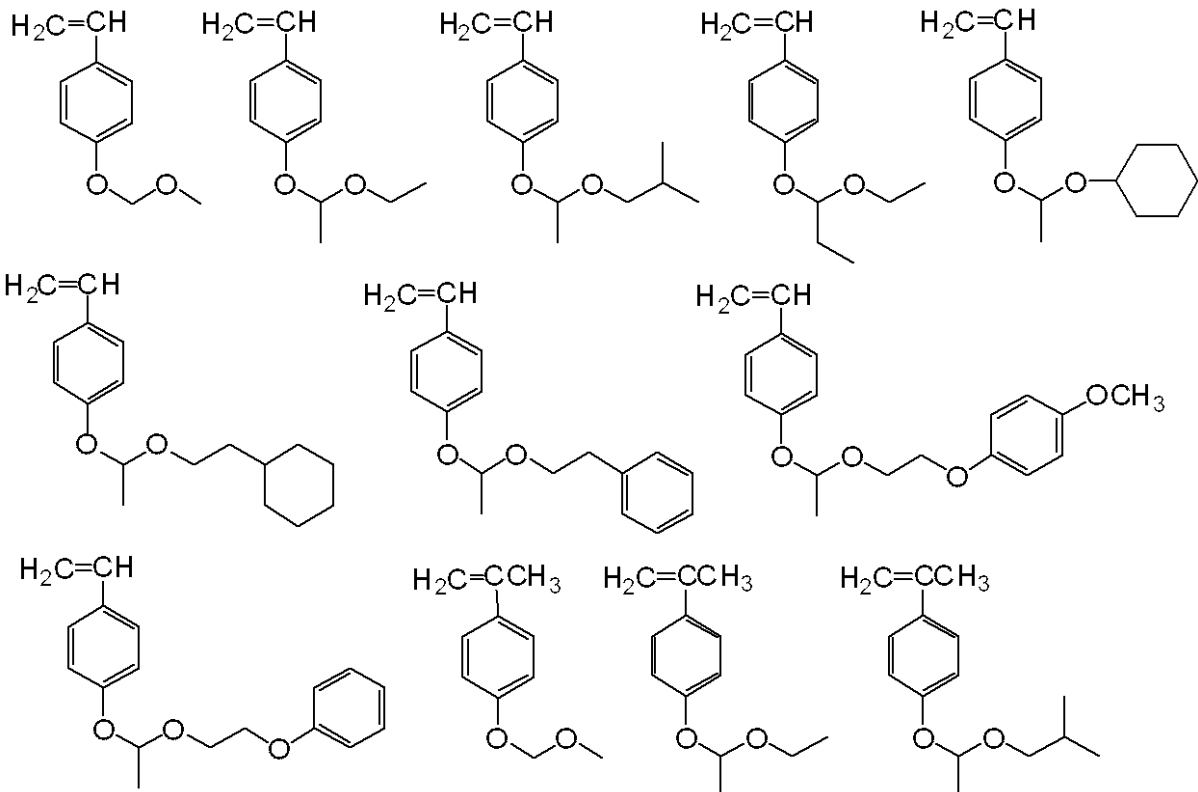
X^{a2} 及び Y^{a3} の基に置換されていてもよい基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_4$ アシル基、 $C_2 \sim C_4$ アシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、好ましくはヒドロキシ基である。

10

【 0 0 6 0 】

モノマー (a 1 - 4) としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

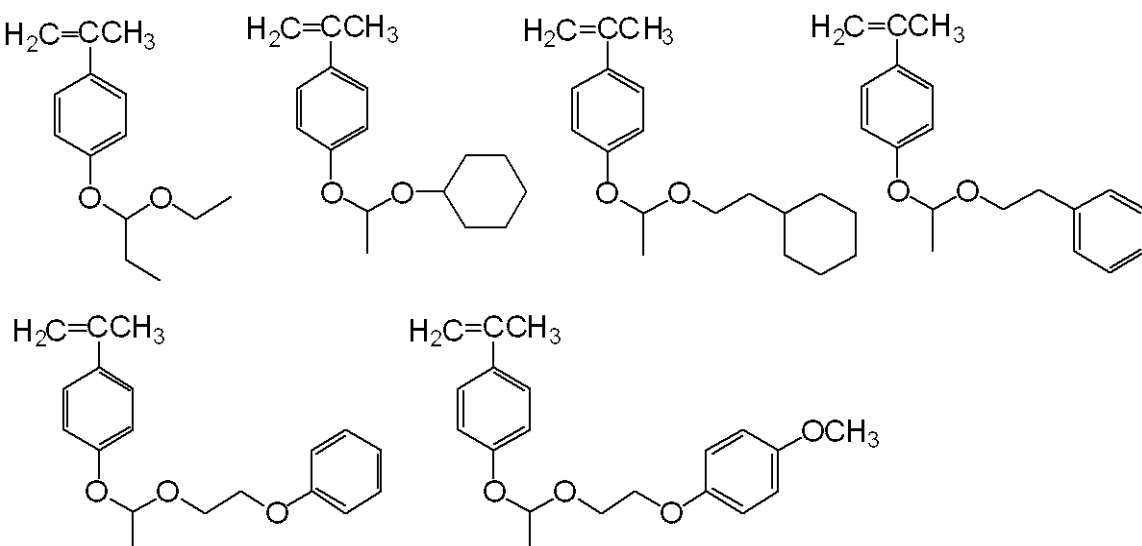
【 0 0 6 1 】



20

30

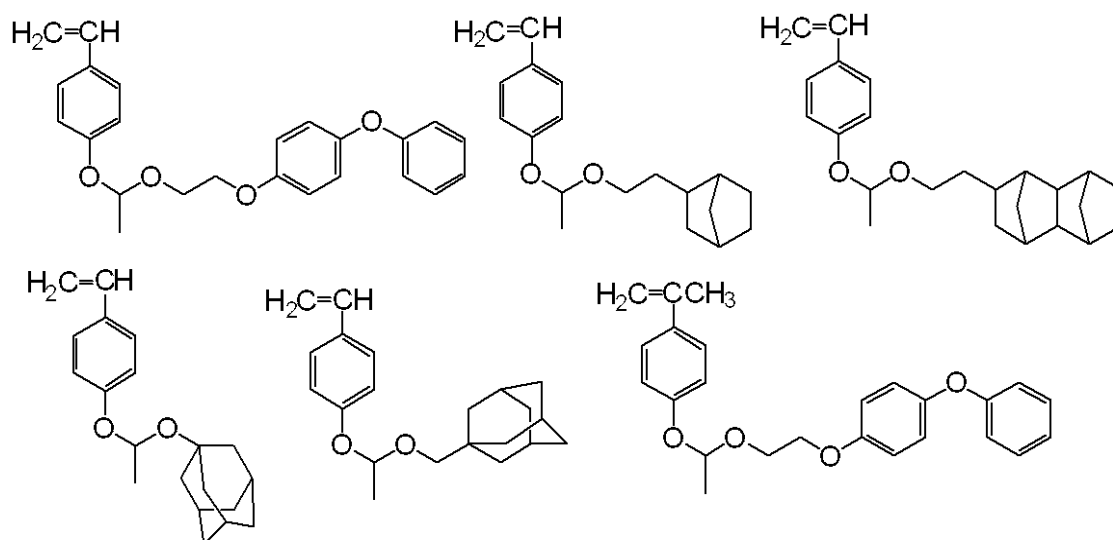
【 0 0 6 2 】



40

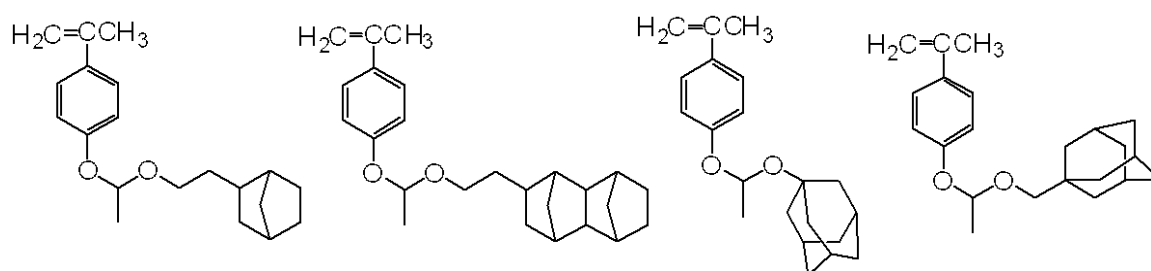
50

【 0 0 6 3 】



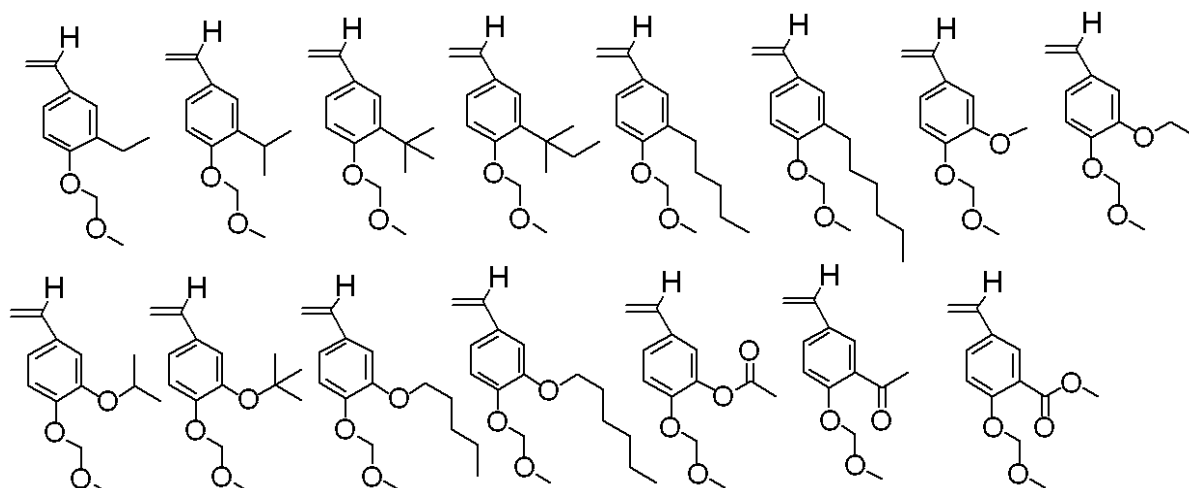
10

【 0 0 6 4 】



20

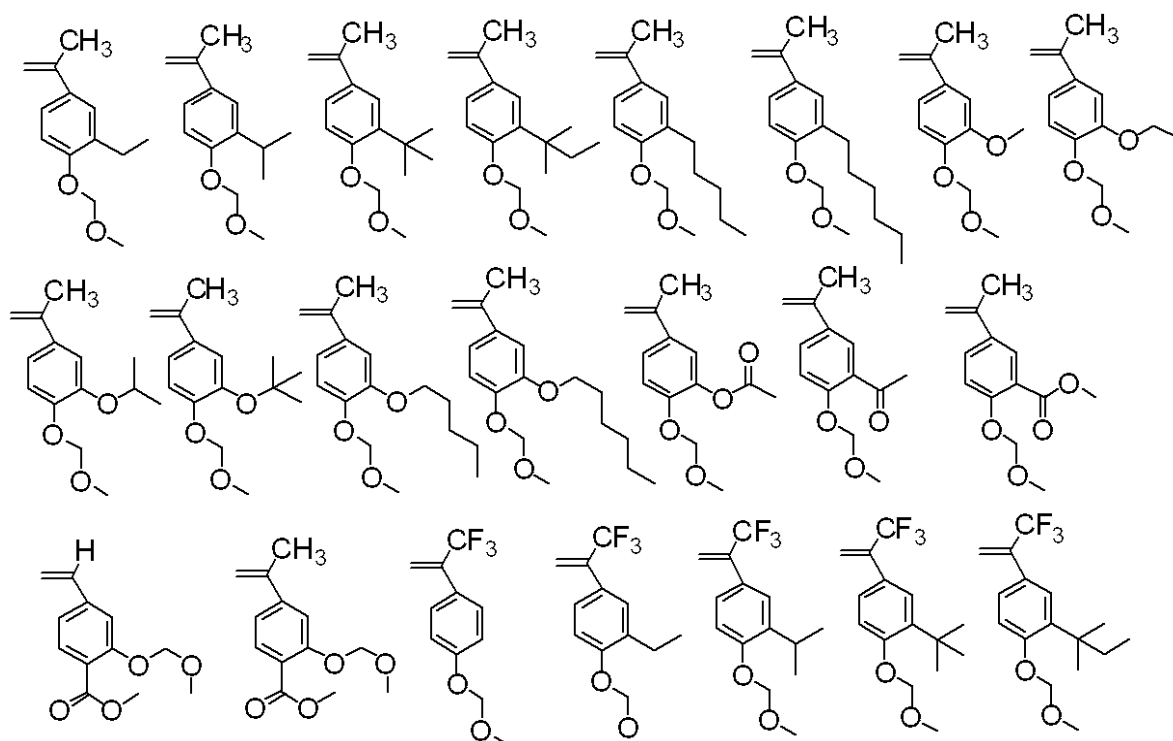
【 0 0 6 5 】



30

【 0 0 6 6 】

40



10

20

【 0 0 6 7 】

樹脂における式 (a 1 - 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 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 0 6 8 】

樹脂 (A) は、好ましくは、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) 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。酸安定モノマーは、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。

樹脂 (A) が酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) に由来する構造単位は、全構造単位 1 0 0 モル % に対して、好ましくは 1 0 ~ 8 0 モル %、より好ましくは 2 0 ~ 6 0 モル % である。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 (a 1 - 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 (a 1) 1 0 0 モル % に対して 1 5 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。

30

【 0 0 6 9 】

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 (a 2) 」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 (a 3) 」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。

40

【 0 0 7 0 】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2)

レジスト組成物を K r F エキシマレーザ露光 (2 4 8 n m)、電子線あるいは E U V 光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) として、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 (a 2 - 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 (1 9 3 n m) 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 (a 2) として、式 (a 2 - 1) で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用することが好ましい。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) は、1 種を単独で使用してもよく、2

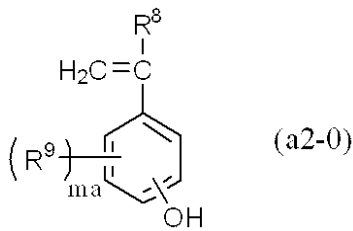
50

種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 1 】

フェノール性水酸基を有するモノマー (a 2 - 0) として、式 (a 2 - 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。

【 0 0 7 2 】



10

[式 (a 2 - 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 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す。

R^9 は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_4$ アシル基、 $C_2 \sim C_4$ アシルオキシ基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

ma は 0 ~ 4 の整数を表す。 ma が 2 以上の整数である場合、複数の R^9 は同一であっても異なってもよい。]

20

【 0 0 7 3 】

R^8 におけるアルキル基としては、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基が好ましく、 $C_1 \sim C_2$ 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、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基が好ましく、 $C_1 \sim C_2$ 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。

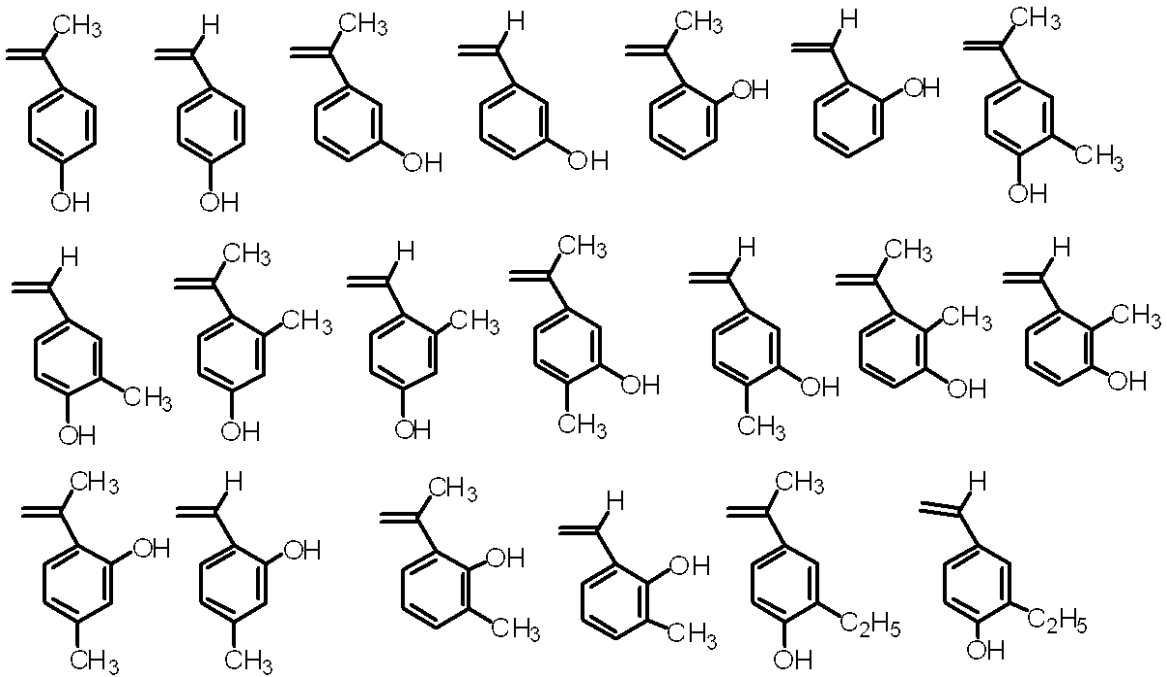
【 0 0 7 4 】

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。

30

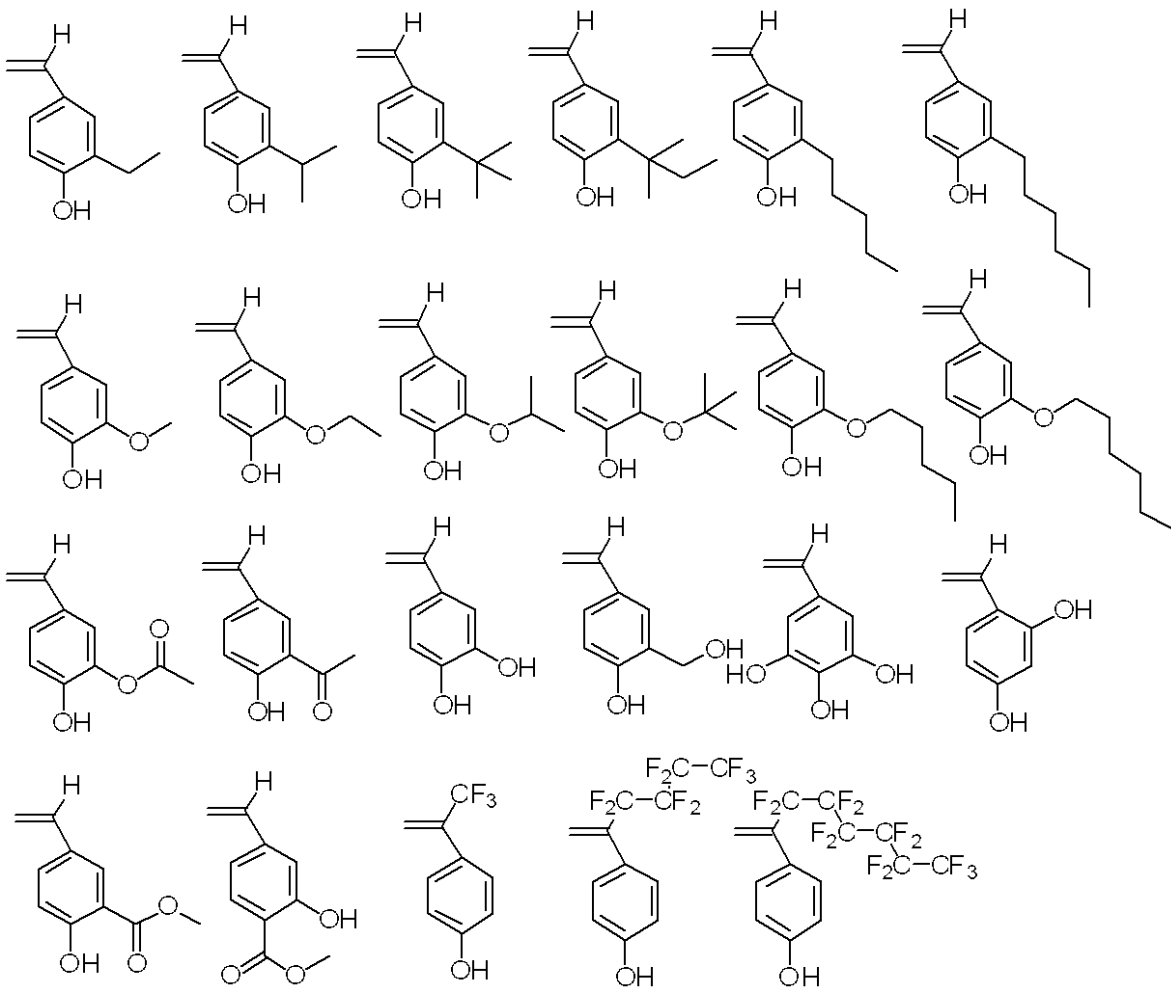
フェノール性水酸基を有するモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

【 0 0 7 5 】



10

【 0 0 7 6 】



20

30

40

【 0 0 7 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 - - メチルスチレンが特に好ましい。

【 0 0 7 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

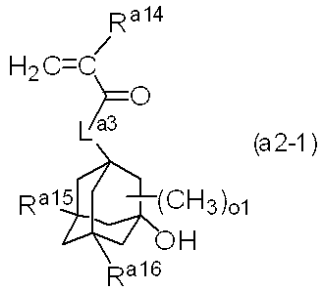
50

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。

【 0 0 7 9 】

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 (a 2 - 1) で表されるモノマーが挙げられる。

【 0 0 8 0 】



10

式 (a 2 - 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

【 0 0 8 1 】

式 (a 2 - 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。

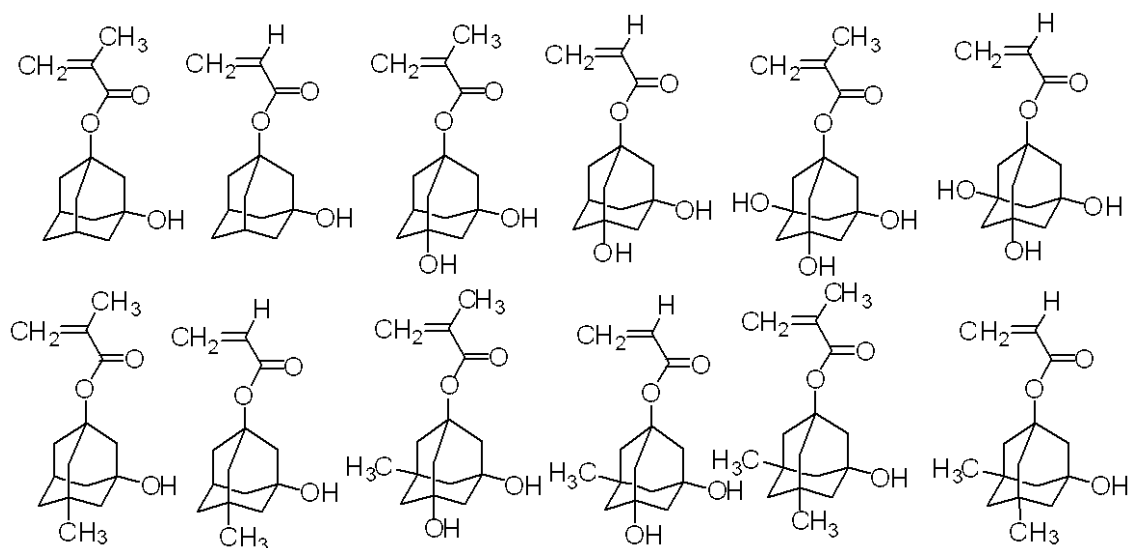
$o1$ は、好ましくは 0 ～ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 0 8 2 】

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) 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。

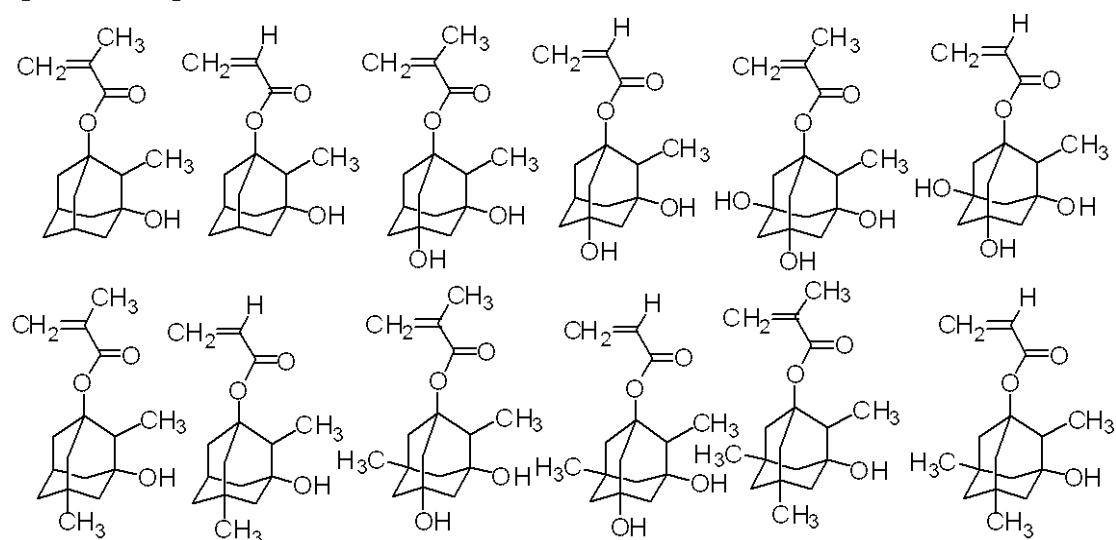
30

【 0 0 8 3 】



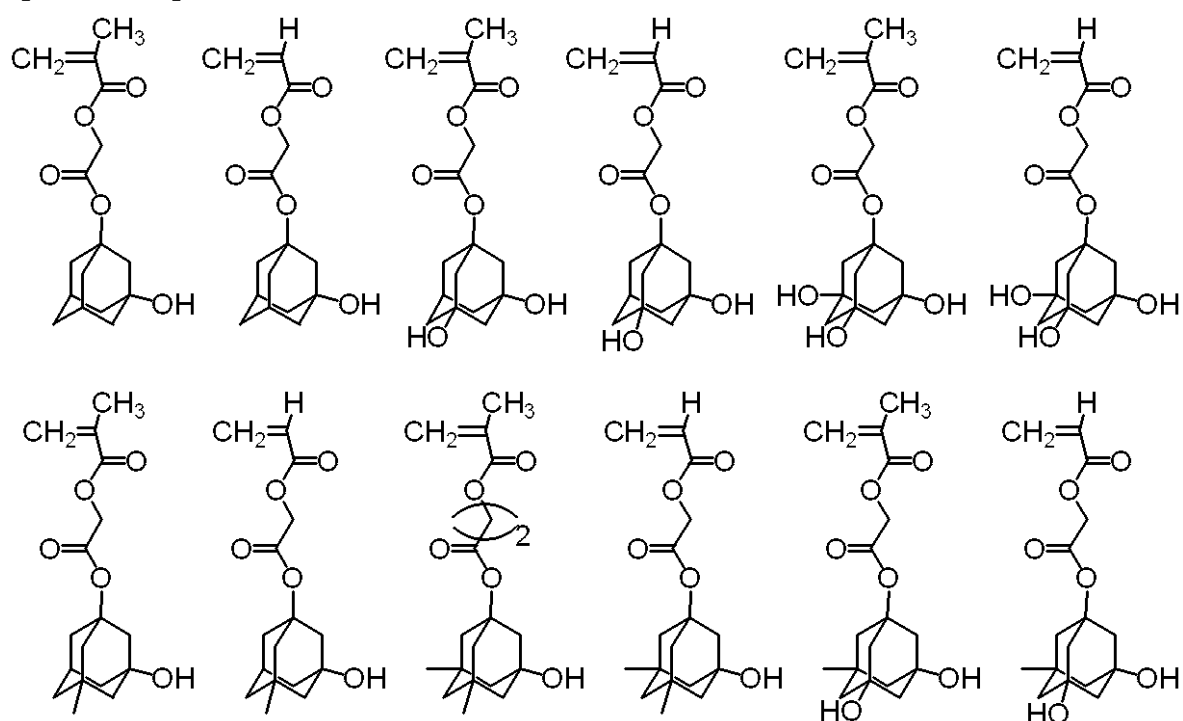
10

【 0 0 8 4 】



20

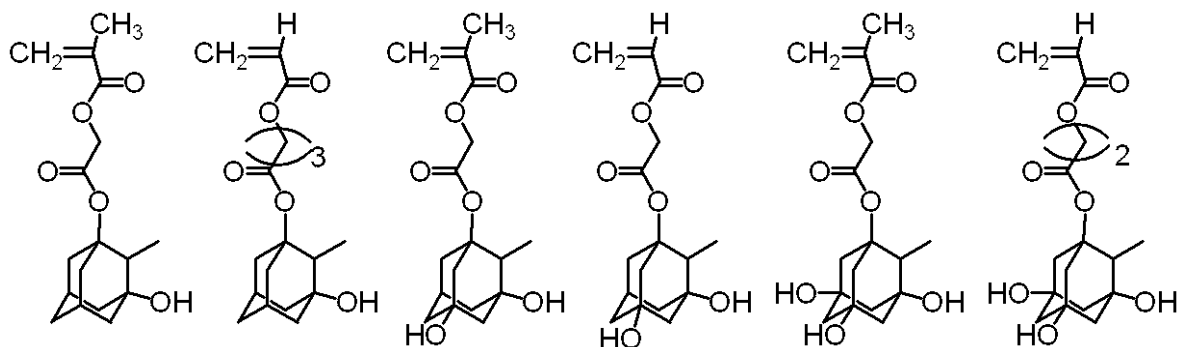
【 0 0 8 5 】



40

50

【 0 0 8 6 】



10

【 0 0 8 7 】

樹脂における式 (a 2 - 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 ~ 4 0 モル % であり、好ましくは 5 ~ 3 5 モル % であり、より好ましくは 5 ~ 3 0 モル % である。

【 0 0 8 8 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3)

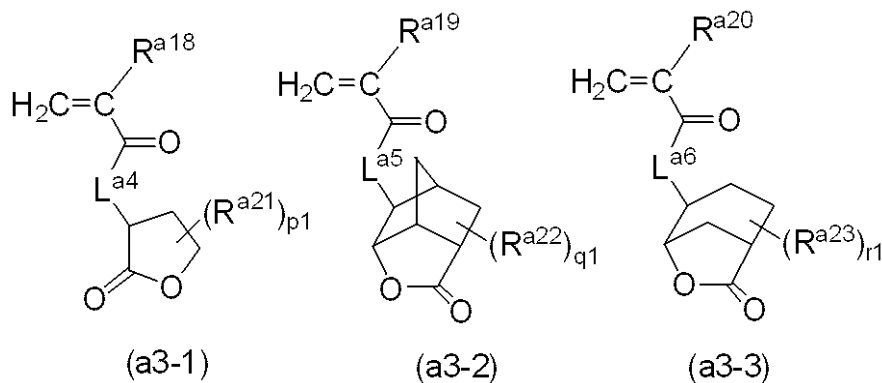
酸安定モノマー (a 3) が有するラクトン環は、例えば、 - プロピオラクトン環、 - ブチロラクトン環、 - パレロラクトン環のような単環でもよく又は単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、 - ブチロラクトン環及び - ブチロラクトン環と他の環との縮合環が好ましい。

20

【 0 0 8 9 】

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。

【 0 0 9 0 】



30

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) 中、

$L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、 - O - 又は - O - (C H ₂) _{k3} - C O - O - を表す。

$k3$ は 1 ~ 7 の整数を表す。

$R^{a18} \sim R^{a20}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a21} は、 $C_1 \sim C_4$ 脂肪族炭化水素基を表す。

$p1$ は 0 ~ 5 の整数を表す。

R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は $C_1 \sim C_4$ 脂肪族炭化水素基を表す。

40

$q1$ 及び $r1$ は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。 $p1$ 、 $q1$ 又は $r1$ が 2 以上のとき、それぞれ、複数の R^{a21} 、 R^{a22} 又は R^{a23} は、互いに同一でも異なってもよい。

【 0 0 9 1 】

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) では、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ としては、 L^{a3} で説明したものが挙げられる。

$L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、 - O - 、 - O - (C H ₂) _{d1} - C O - O - であることが好ましく (前記 $d1$ は、1 ~ 4 の整数である) 、より好ましくは - O - である。但し L

50

$a^4 \sim L^{a6}$ で列挙した - O - 等は、それぞれ、左側で式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) の - C O - 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。

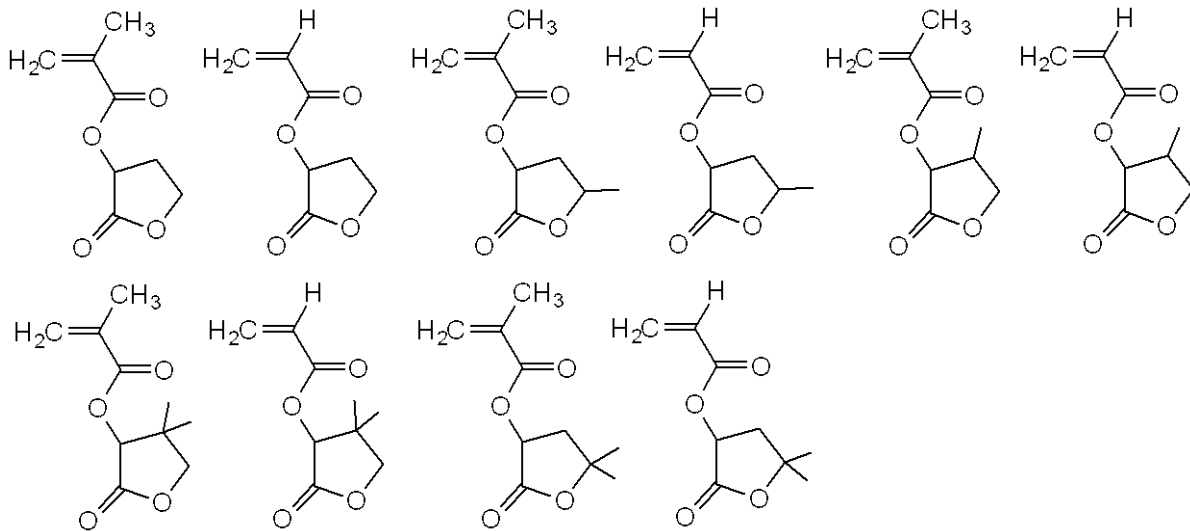
R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

$p1 \sim r1$ 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。

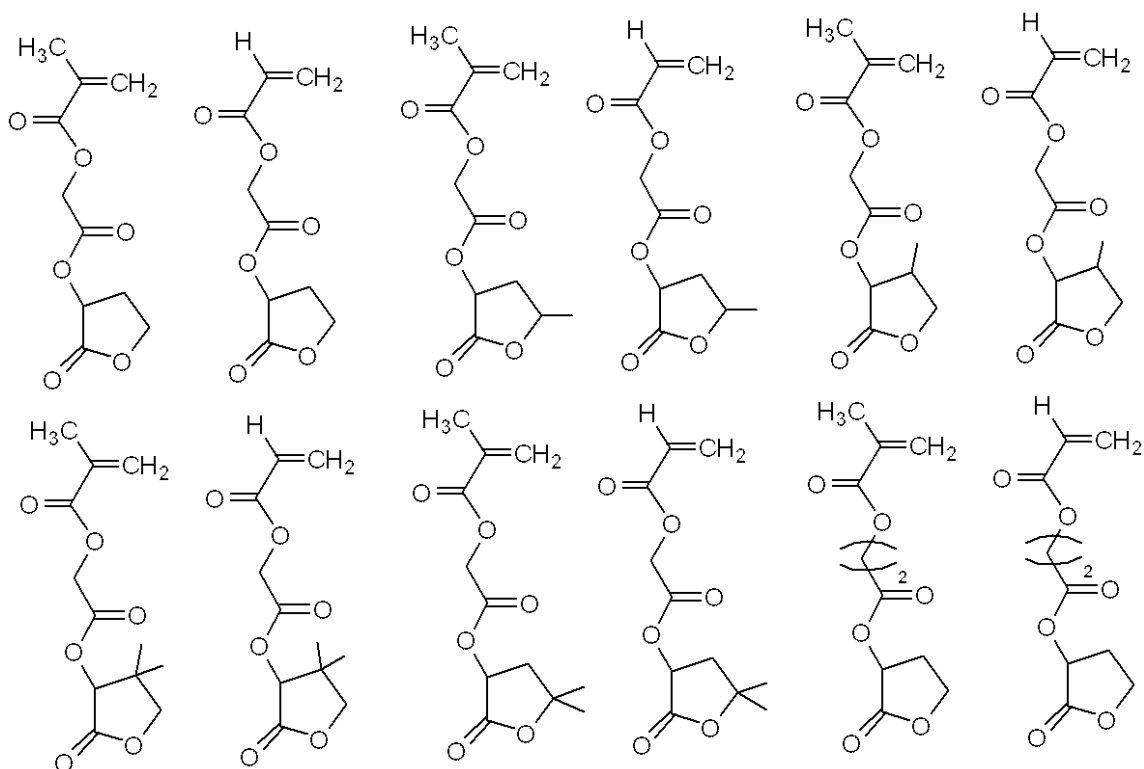
【 0 0 9 2 】

- ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3 - 1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【 0 0 9 3 】



【 0 0 9 4 】



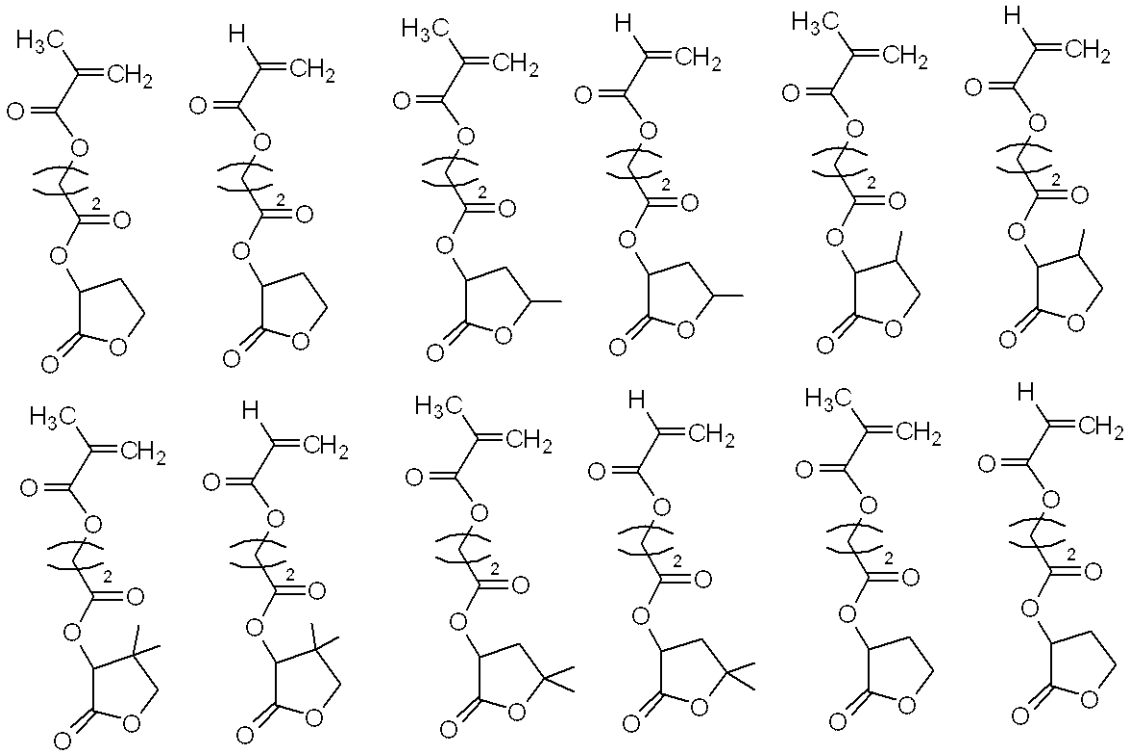
【 0 0 9 5 】

10

20

30

40



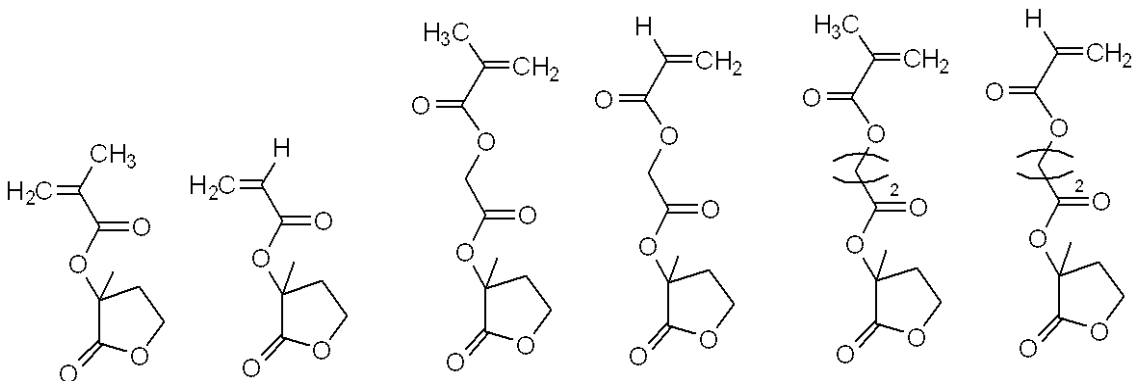
10

20

【 0 0 9 6 】

- ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3 - 1) として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

【 0 0 9 7 】

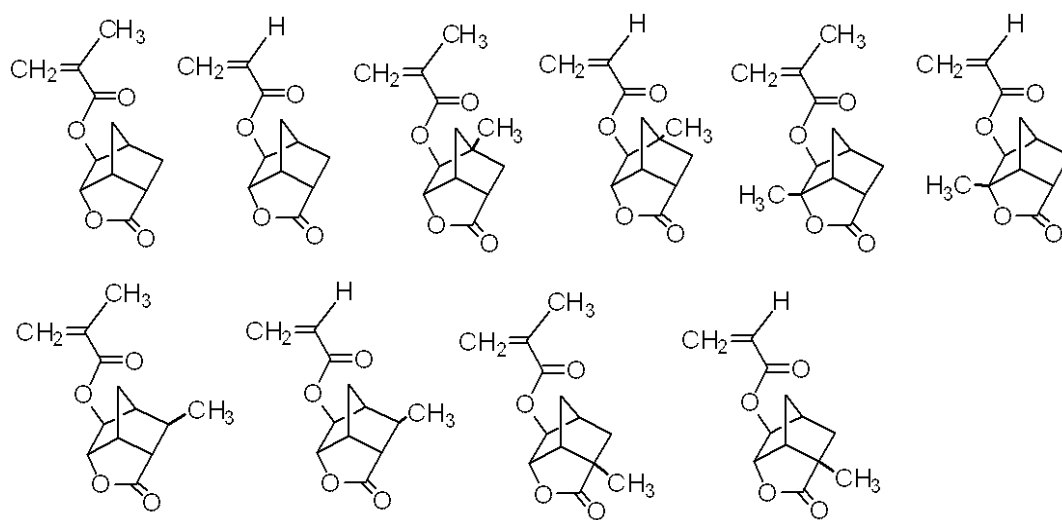


30

【 0 0 9 8 】

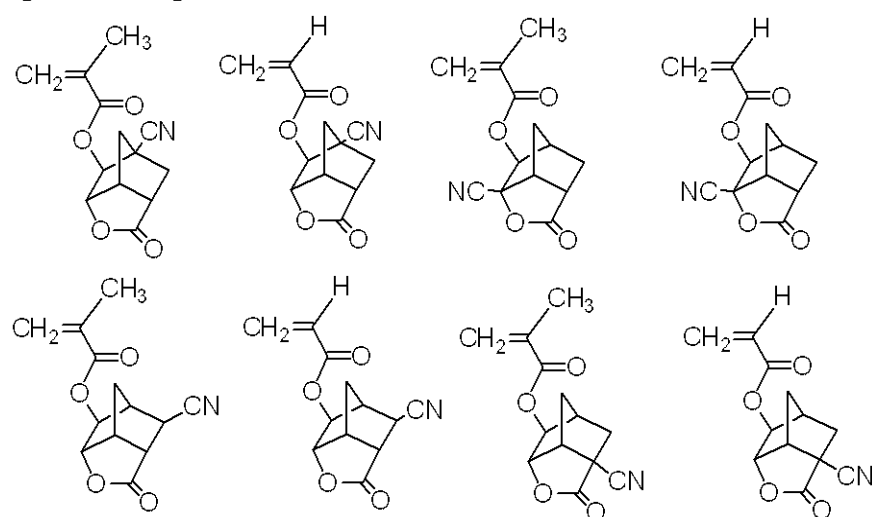
- ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 2) としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 0 9 9 】



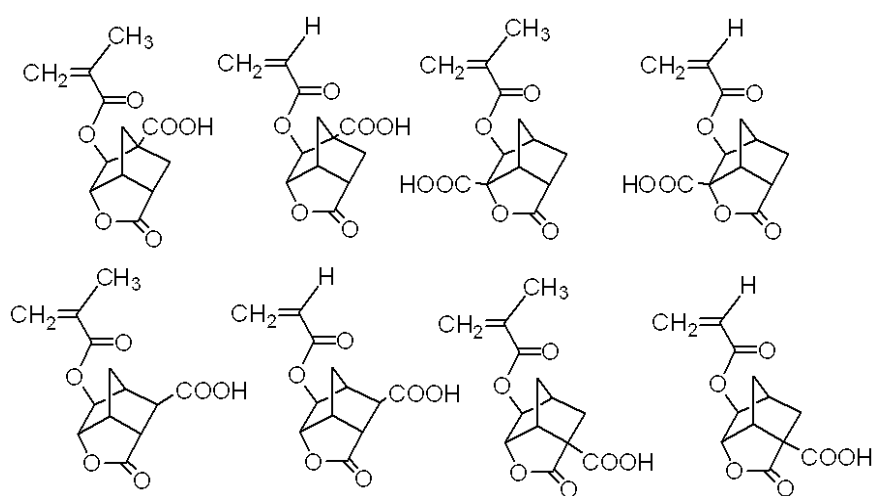
10

【 0 1 0 0 】



20

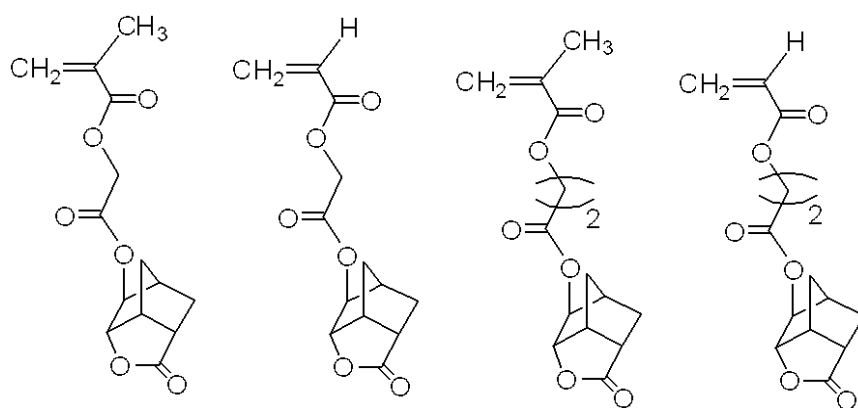
【 0 1 0 1 】



30

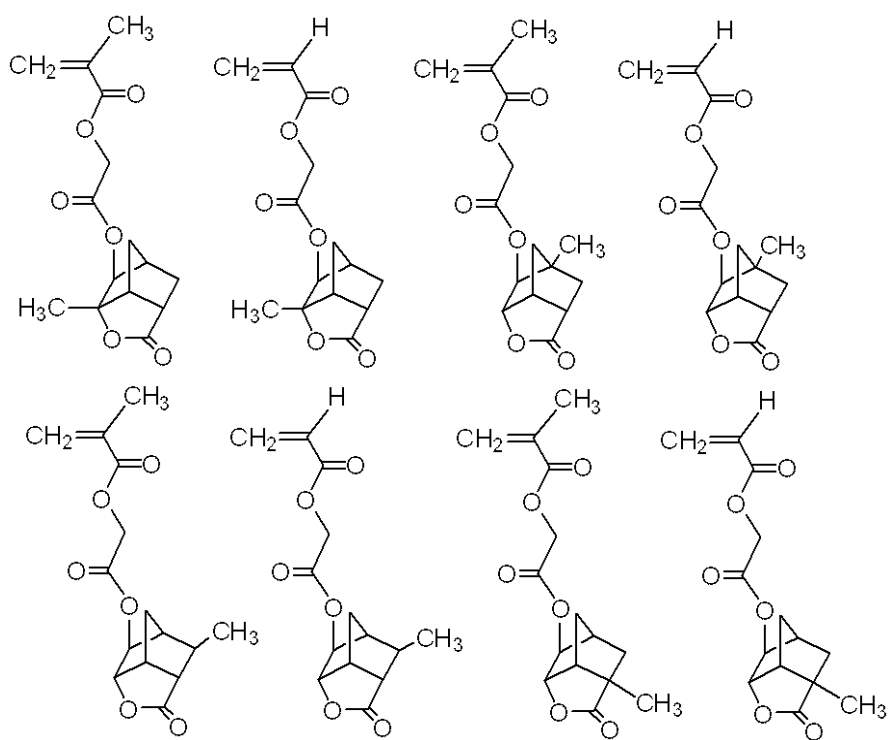
【 0 1 0 2 】

40



10

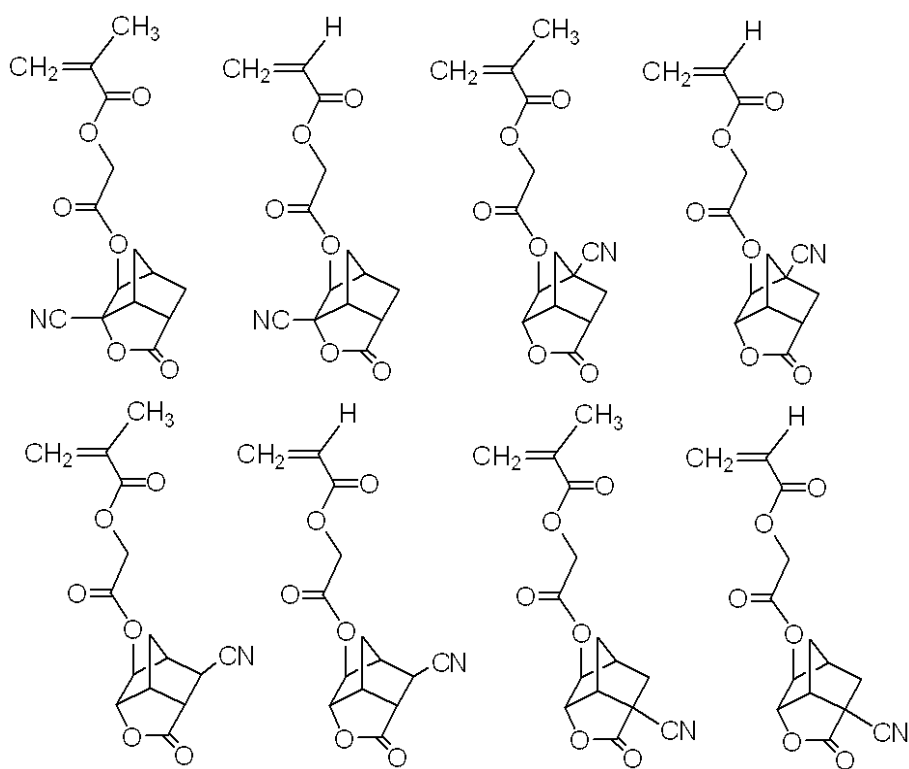
【 0 1 0 3 】



20

30

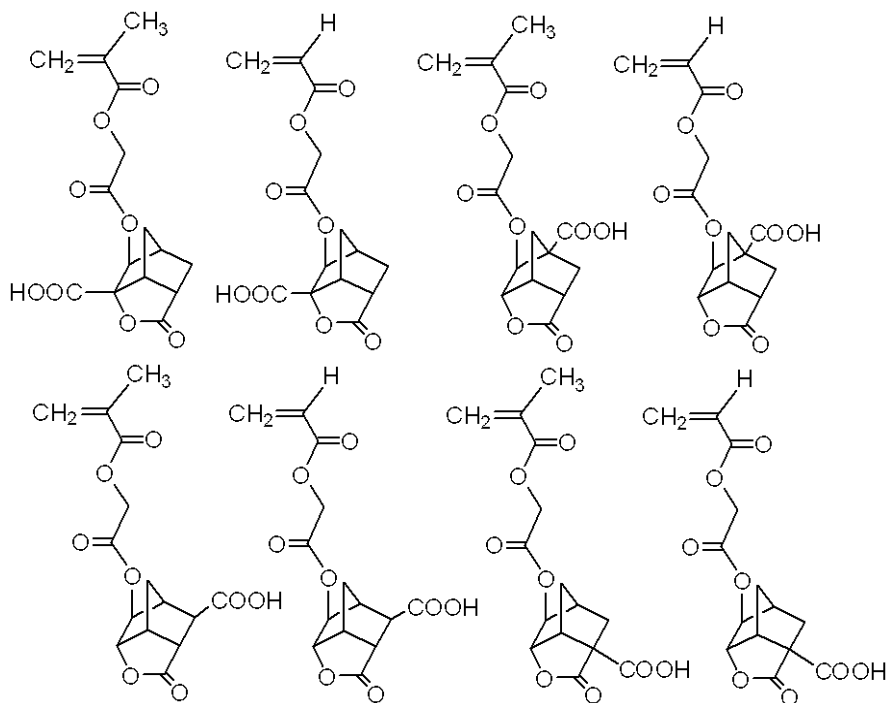
【 0 1 0 4 】



10

20

【 0 1 0 5 】



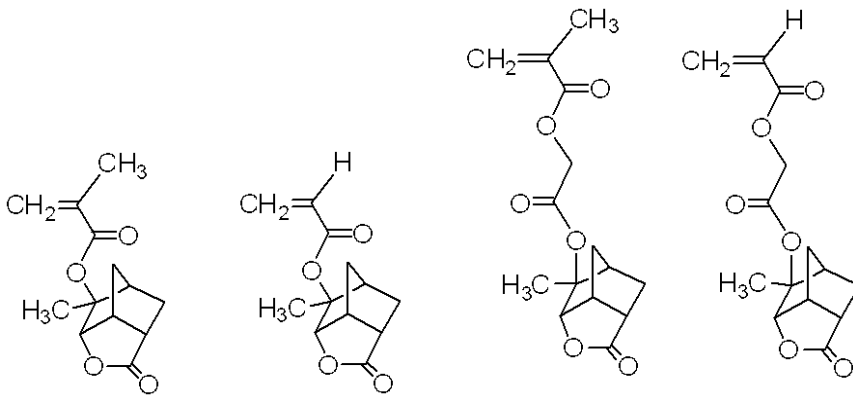
30

40

【 0 1 0 6 】

- 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) として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 0 7 】

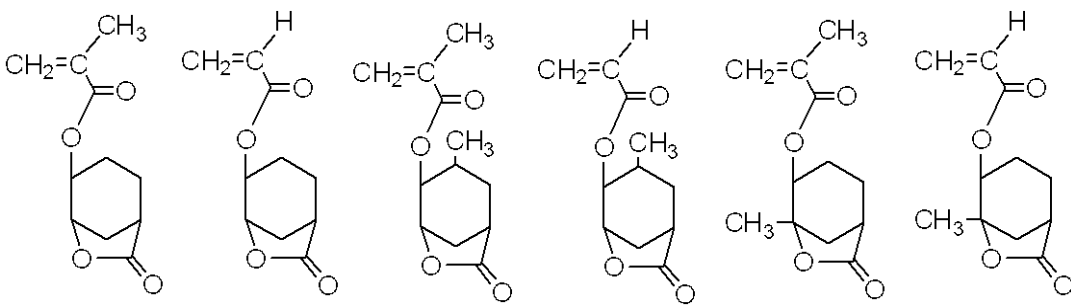


10

【 0 1 0 8 】

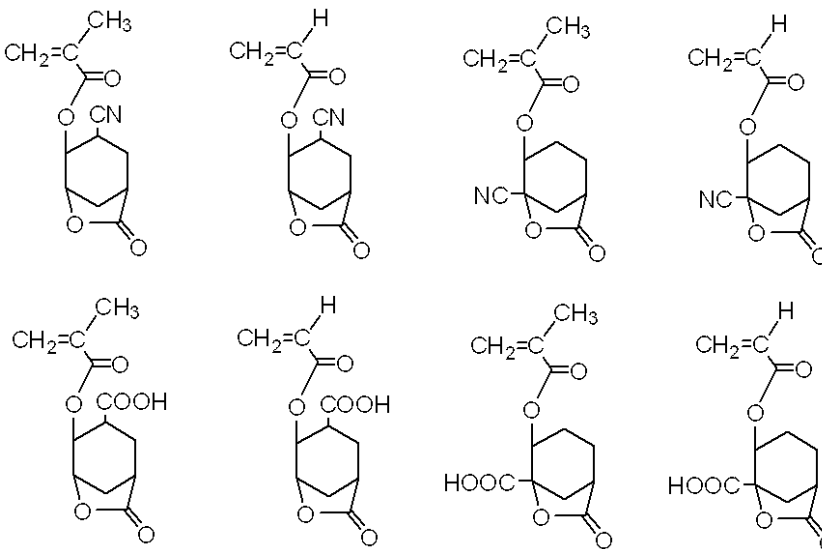
- ブチロラクトン環とシクロヘキサン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 3) としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 0 9 】



20

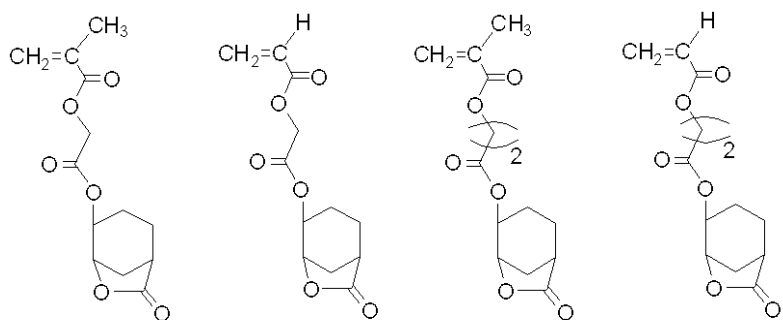
【 0 1 1 0 】



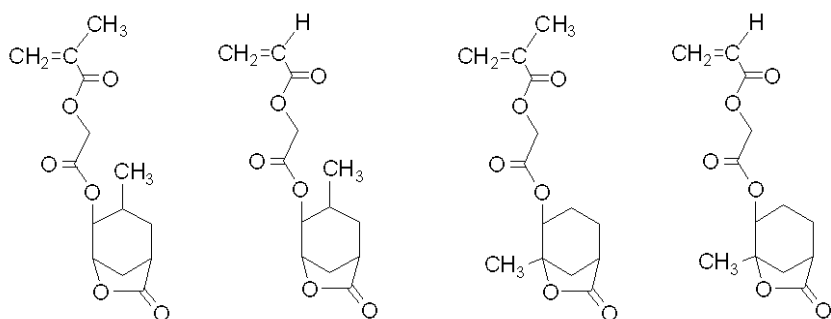
30

【 0 1 1 1 】

40

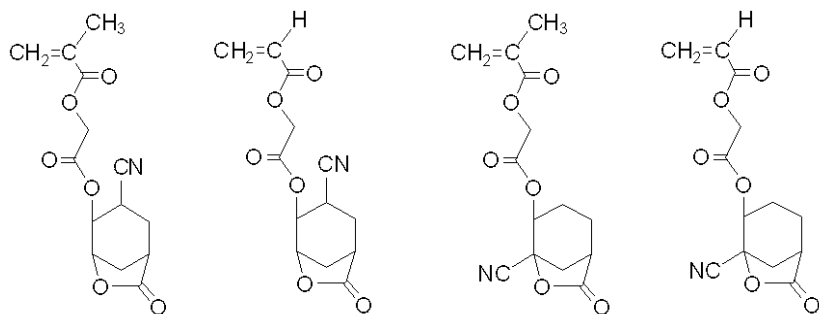


10

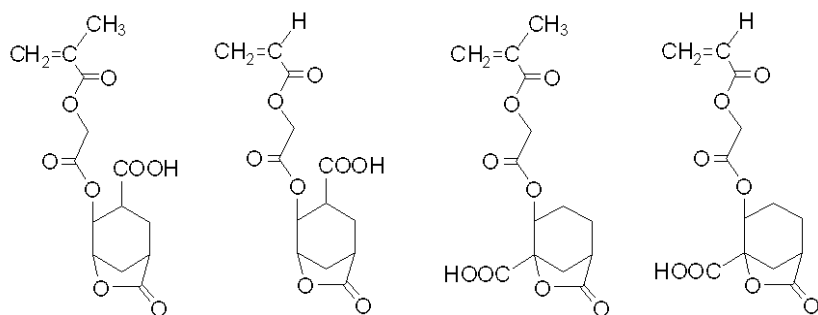


20

【 0 1 1 2 】



30

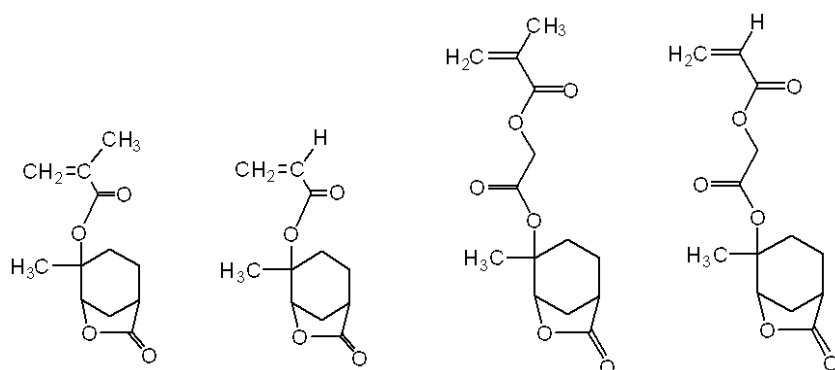


【 0 1 1 3 】

- 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モノマー（ a 3 - 3 ）として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

40

【 0 1 1 4 】



10

【 0 1 1 5 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー（a 3）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。

【 0 1 1 6 】

樹脂における式（a 3 - 1）、式（a 3 - 2）又は式（a 3 - 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 ~ 50 モル%であり、好ましくは 10 ~ 45 モル%であり、より好ましくは 15 ~ 40 モル%である。

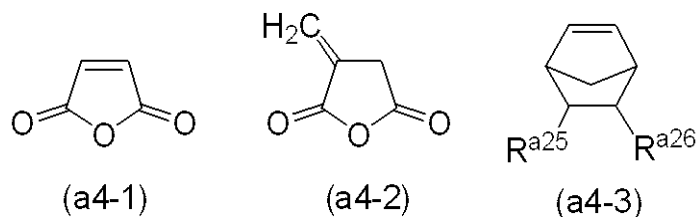
20

【 0 1 1 7 】

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。

【 0 1 1 8 】



30

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 $C_1 \sim C_3$ 脂肪族炭化水素基、シアノ基、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基（ $-COOR^{a27}$ ）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、 $C_1 \sim C_{18}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基を表し、脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基の $-CH_2-$ 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）。

40

【 0 1 1 9 】

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 $C_1 \sim C_8$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ である。飽和環状炭化水素基は、好ましくは $C_4 \sim C_{18}$ 、より好ましくは $C_4 \sim C_{12}$ 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 - オキサラン - 3 - イル基、2 - オキソ - オキサラン - 4 - イル基などが挙げられる。

50

【0120】

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

【0121】

樹脂における式（a4-1）、式（a4-2）又は式（a4-3）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。

10

【0122】

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（a1）、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）及び／又はラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）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（a1）は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1）及びシクロヘキシル基を有するモノマー（a1-2）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（a1-1））であり、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）は、より好ましくは-ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a3-1）及び-ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）の少なくとも1種である。樹脂（A）は、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造できる。

20

【0123】

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。

なお本明細書において「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。

30

【0124】

酸発生剤（以下「酸発生剤（B）」という場合がある）

酸発生剤（B）は、非イオン系とイオン系とに分類される。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、DNQ 4-スルホネート）、スルホン類（例えばジスルホン、ケツスルホン、スルホニルジアゾメタン）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。

40

【0125】

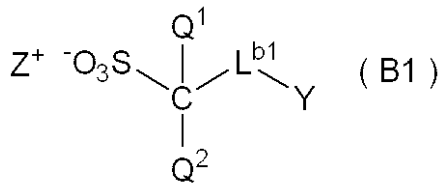
酸発生剤（B）としては、レジスト分野で使用される酸発生剤（特に光酸発生剤）だけでなく、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、又は光変色剤等の放射線（光）によって酸を発生する公知化合物及びそれらの混合物も、適宜、使用できる。例えば特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号や、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用できる。

【0126】

50

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

【 0 1 2 7 】



[式 (B 1) 中、

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ペルフルオロアルキル基を表す。

$\text{L}^{\text{b}1}$ は、単結合又は 2 価の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{17}$ 飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ 飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 2 8 】

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。

式 (B 1) では、 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。

【 0 1 2 9 】

2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルキレン基、分岐状アルキレン基、単環式又は多環式の飽和環状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キレン基；

直鎖状アルキレンに、アルキル基（特に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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キレン；

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環状炭化水素基；

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環状炭化水素基等が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

$\text{L}^{\text{b}1}$ の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わった基と

10

20

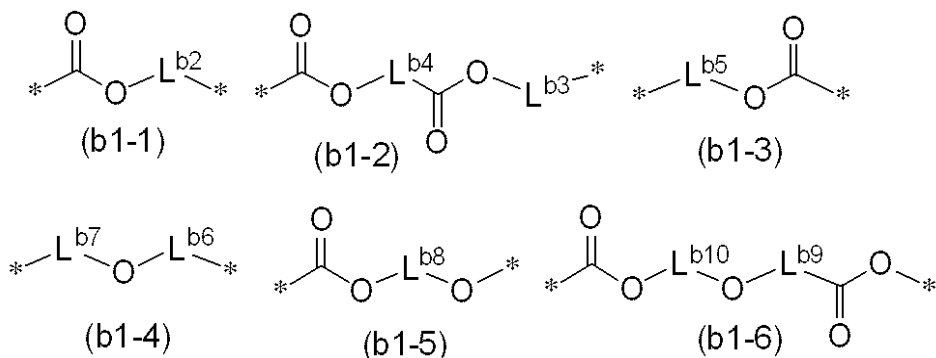
30

40

50

しては、例えば、式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) が挙げられる。L^{b1} は、好ましくは式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 4) のいずれか、さらに好ましくは式 (b 1 - 1) 又は式 (b 1 - 2) が挙げられる。なお、式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) は、その左右を式 (B 1) に合わせて記載しており、左側で C (Q¹) (Q²) - と結合し、右側で - Y と結合する。以下の式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) の具体例も同様である。

【 0 1 3 1 】



10

式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) 中、

L^{b2} は、単結合又は C₁ ~ C₁₅ アルキレン基を表す。

L^{b3} は、単結合又は C₁ ~ C₁₂ アルキレン基を表す。

L^{b4} は、C₁ ~ C₁₃ アルキレン基を表す。但し L^{b3} 及び L^{b4} の炭素数上限は 13 である

20

L^{b5} は、C₁ ~ C₁₅ アルキレン基を表す。

L^{b6} 及び L^{b7} は、それぞれ独立に、C₁ ~ C₁₅ アルキレン基を表す。但し L^{b6} 及び L^{b7} の炭素数上限は 16 である。

L^{b8} は、C₁ ~ C₁₄ アルキレン基を表す。

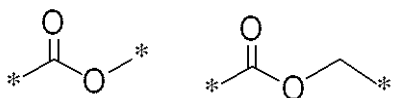
L^{b9} 及び L^{b10} は、それぞれ独立に、C₁ ~ C₁₁ アルキレン基を表す。但し L^{b9} 及び L^{b10} の炭素数上限は 12 である。

中でも、式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基が好ましく、L^{b2} が単結合又は -CH₂- である式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基がより好ましい。

30

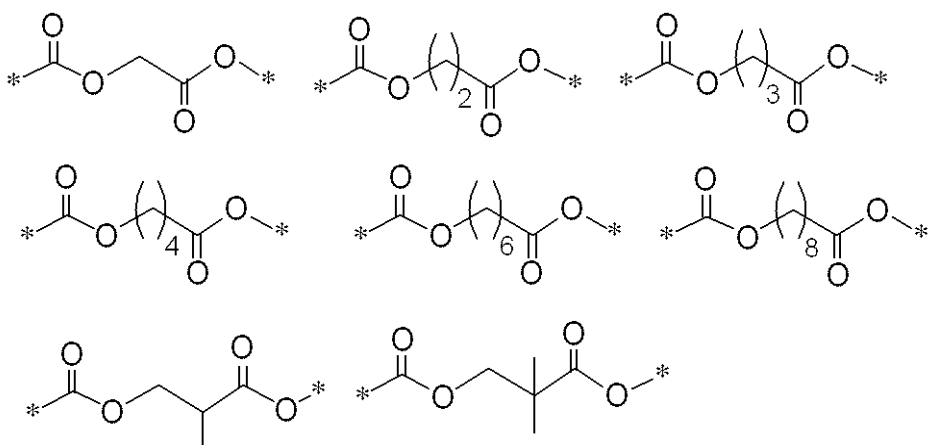
【 0 1 3 2 】

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 1 3 3 】

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。

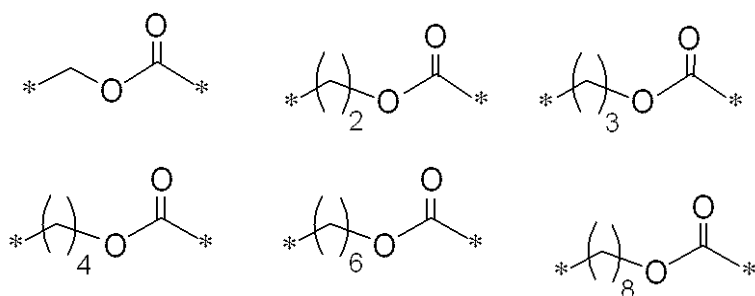


40

【 0 1 3 4 】

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。

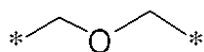
50



【 0 1 3 5 】

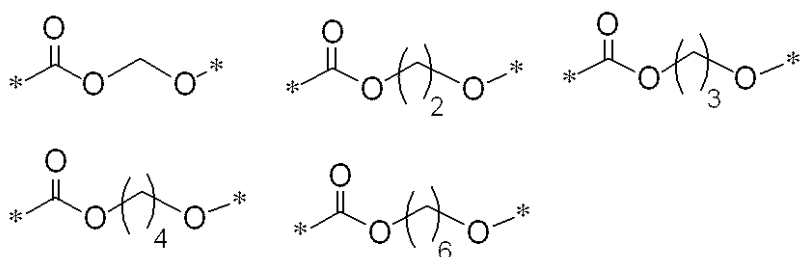
式 (b 1 - 4) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10



【 0 1 3 6 】

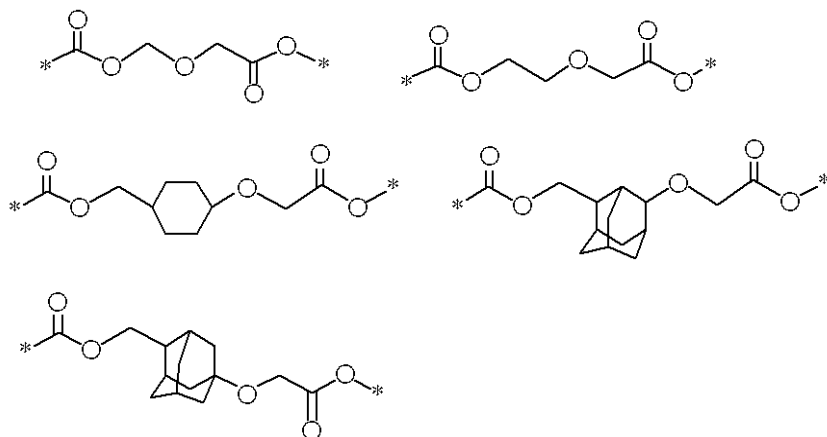
式 (b 1 - 5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【 0 1 3 7 】

式 (b 1 - 6) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【 0 1 3 8 】

L^{b1} の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、C₆ ~ C₁₈ 芳香族炭化水素基、C₇ ~ C₂₁ アラルキル基、C₂ ~ C₄ アシル基又はグリシジルオキシ基などが挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、トリチル、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

40

【 0 1 3 9 】

Y の脂肪族炭化水素基としては、C₁ ~ C₆ アルキル基が好ましい。

脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (但しフッ素原子を除く)、ヒドロキシ基、オキシ基、C₁ ~ C₁₂ 脂肪族炭化水素基、ヒドロキシ基含有 C₁ ~ C₁₂ 脂肪族炭化水素基、C₃ ~ C₁₆ 飽和環状炭化水素基、C₁ ~ C₁₂ アルコキシ基、C₆ ~ C₁₈ 芳香族炭化水素基、C₇ ~ C₂₁ アラルキル基、C₂ ~ C₄ アシル基、グリシジルオキシ基又は - (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1} 基 (式中、R^{b1} は、C₁ ~ C₁₆ 脂肪族炭化水素基、C₃ ~ C₁₆ 飽和環状炭化水素基或いは C₆ ~ C₁₈ 芳香族炭化水素基を表す。j₂ は、0 ~ 4 の整数を表す。) などが挙げられる。Y の置換基である脂肪族炭化水素

50

基、飽和環状炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基等が挙げられる。

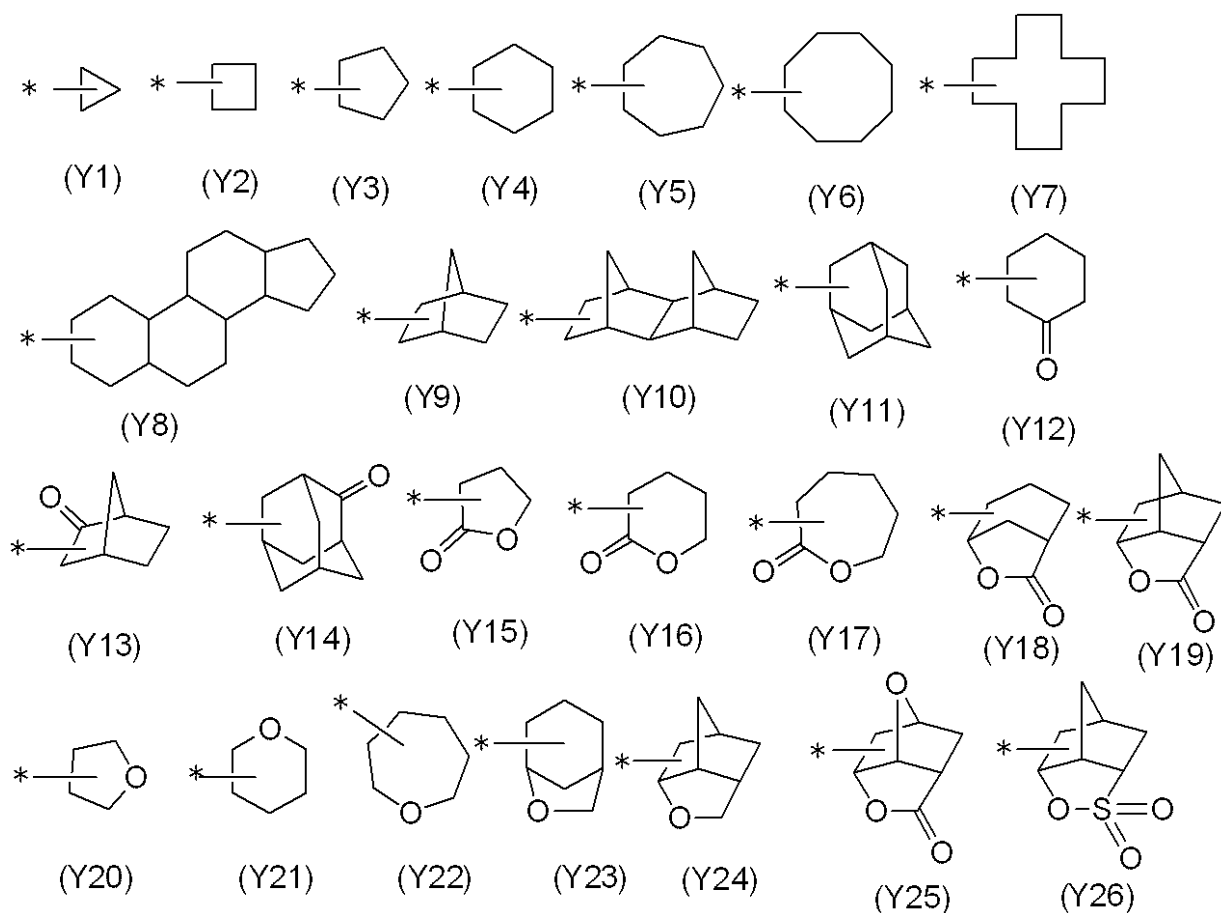
ヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

Yの脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基における $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、環状エーテル基($-CH_2-$ が $-O-$ で置き換わった基)、オキシ基を有する飽和環状炭化水素基($-CH_2-$ が $-CO-$ で置き換わった基)、スルトン環基(隣り合う2つの $-CH_2-$ が、それぞれ、 $-O-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わった基)又はラクトン環基(隣り合う2つの $-CH_2-$ が、それぞれ、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基)等が挙げられる。

10

【0140】

特に、Yの飽和環状炭化水素基としては、式(Y1)～式(Y26)で表される基が挙げられる。



20

30

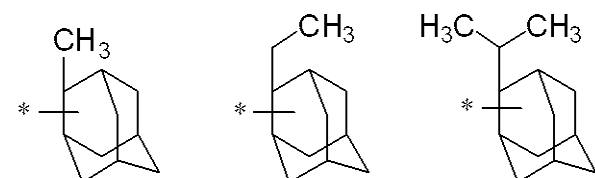
【0141】

なかでも、好ましくは式(Y1)～式(Y19)のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y11)、式(Y14)、式(Y15)又は式(Y19)で表される基であり、さらに好ましくは式(Y11)又は式(Y14)で表される基である。

40

【0142】

脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。

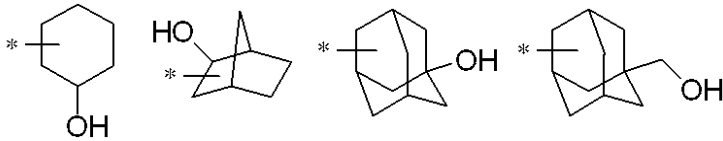


50

【 0 1 4 3 】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y としては、例えば以下のものが挙げられる。

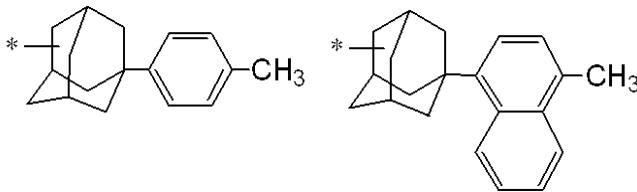
【 0 1 4 4 】



【 0 1 4 5 】

芳香族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y としては、例えば以下のものが挙げられる。

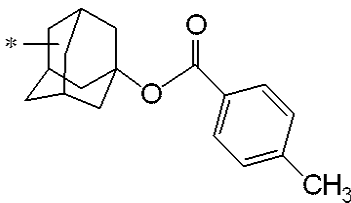
【 0 1 4 6 】



【 0 1 4 7 】

- (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1} 基が置換された飽和環状炭化水素基である Y としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 4 8 】



【 0 1 4 9 】

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

【 0 1 5 0 】

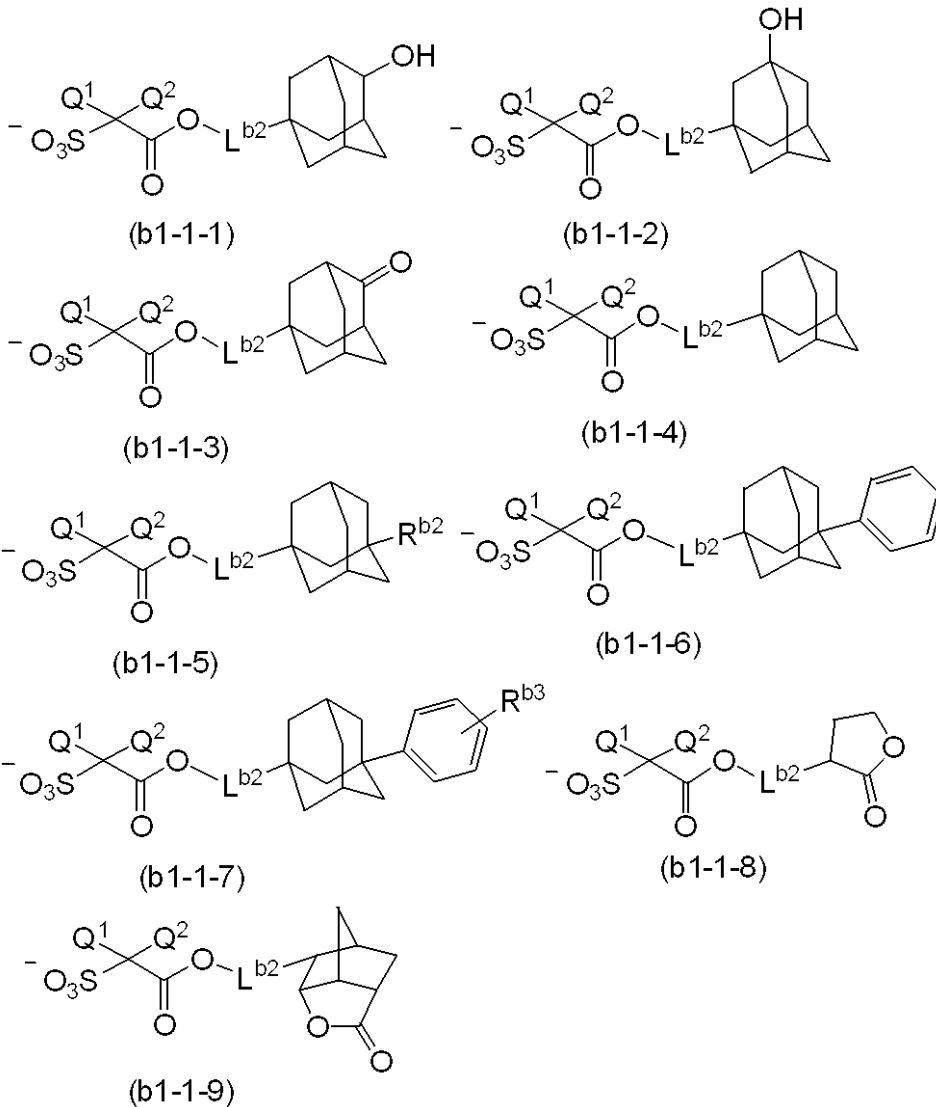
式 (B 1) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、例えば、置換基 L^{b1} が式 (b 1 - 1) である以下の式 (b 1 - 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 1 - 1 - 9) で表されるアニオンが好ましい。以下の式においては、置換基の定義は上記と同じ意味であり、置換基 R^{b2} 及び R^{b3} は、それぞれ独立に C₁ ~ C₄ 脂肪族炭化水素基（好ましくは、メチル基）を表す。

【 0 1 5 1 】

10

20

30



10

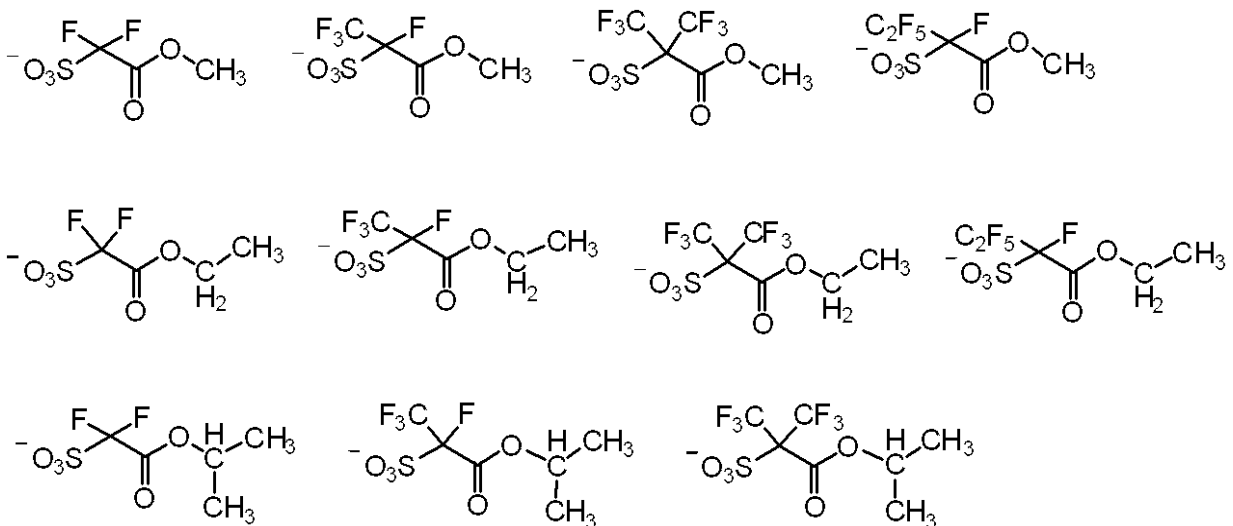
20

30

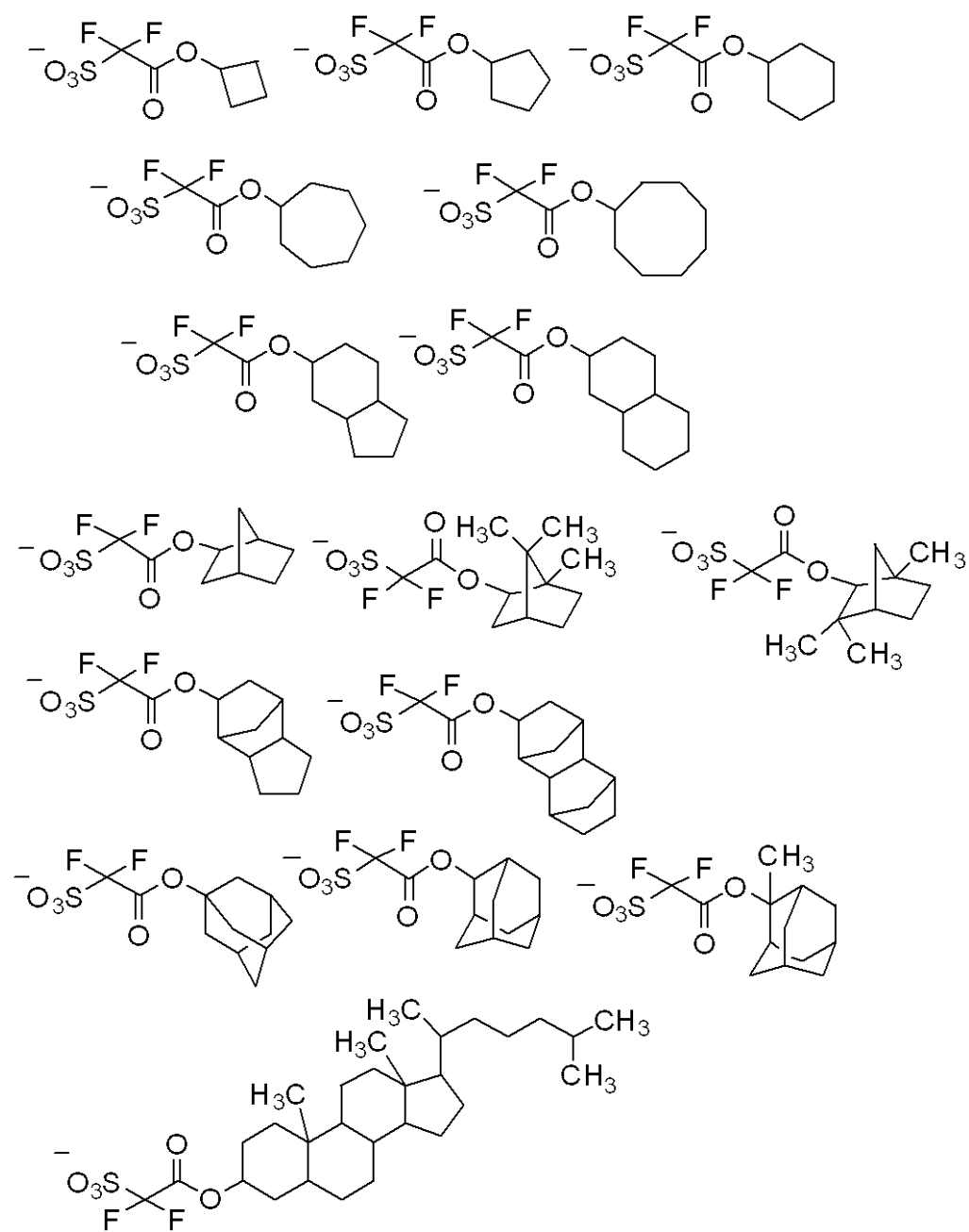
40

【 0 1 5 2 】

脂肪族炭化水素基又は無置換の飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【 0 1 5 3 】

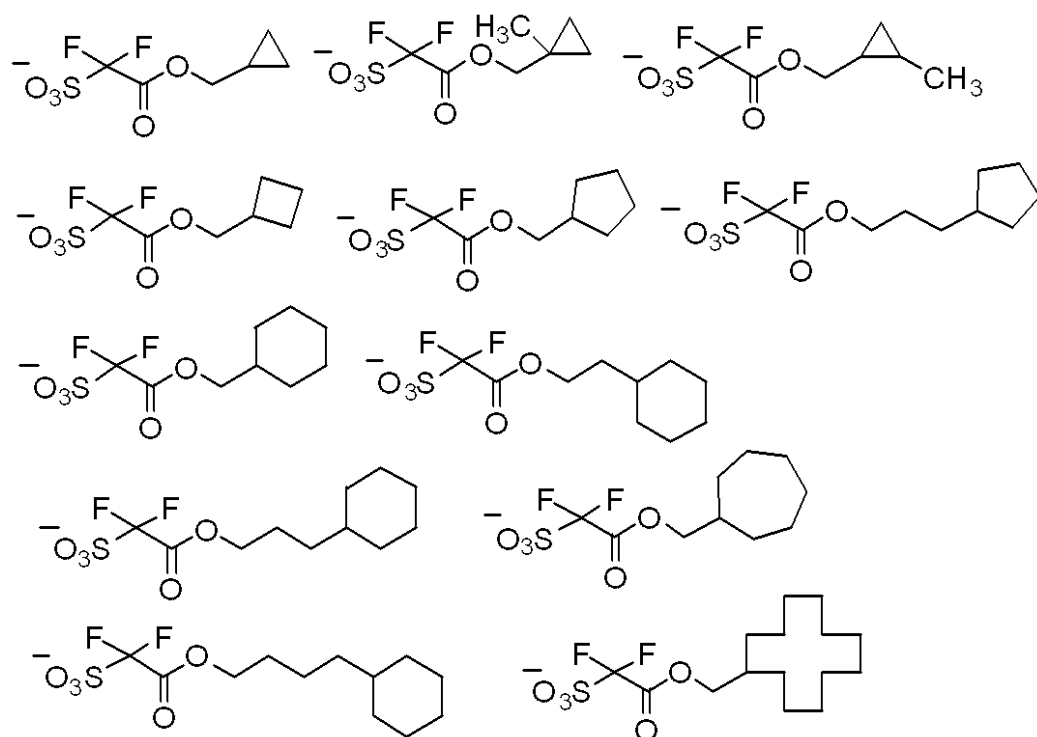


10

20

30

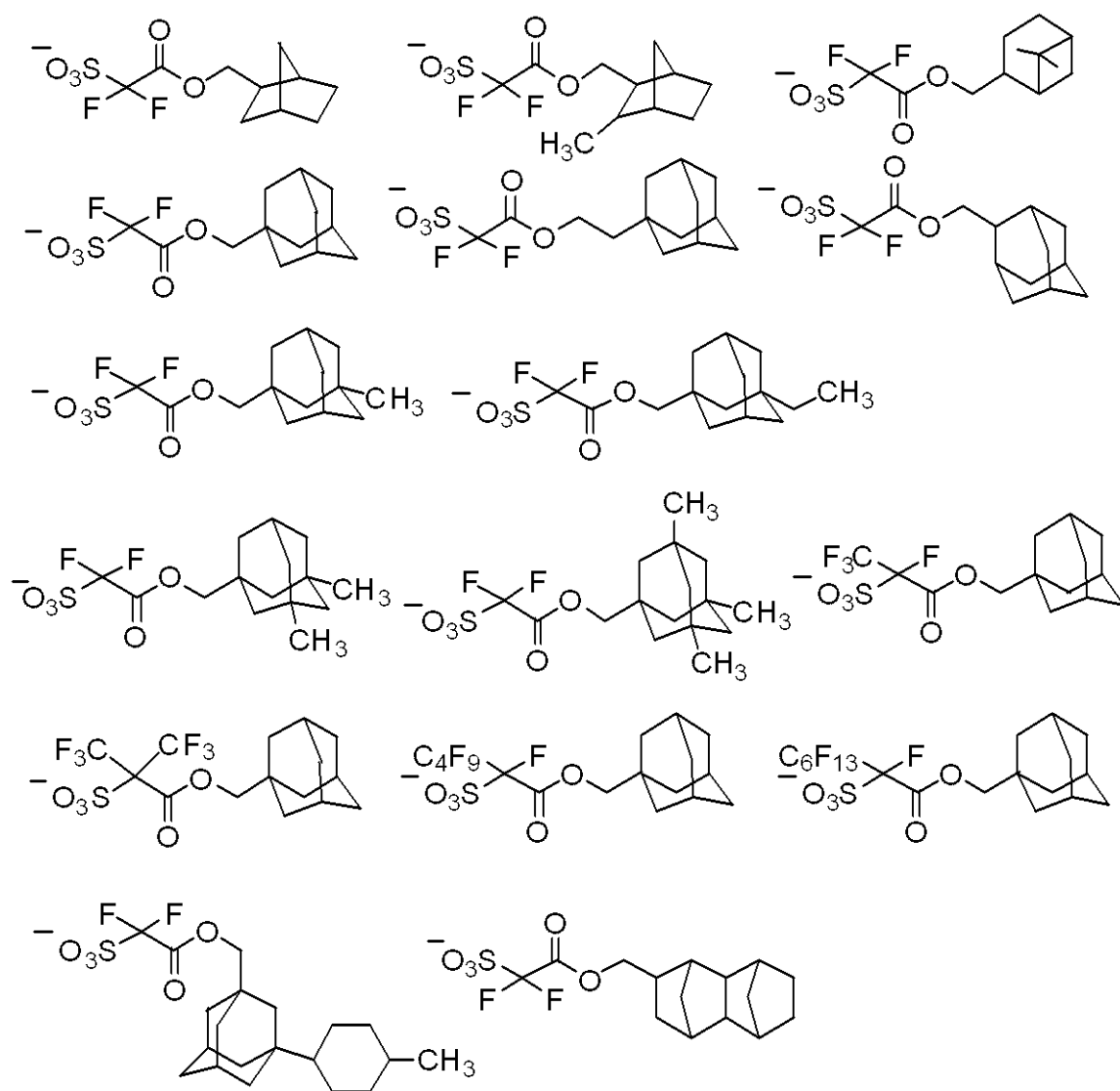
【 0 1 5 4 】



10

20

【 0 1 5 5 】



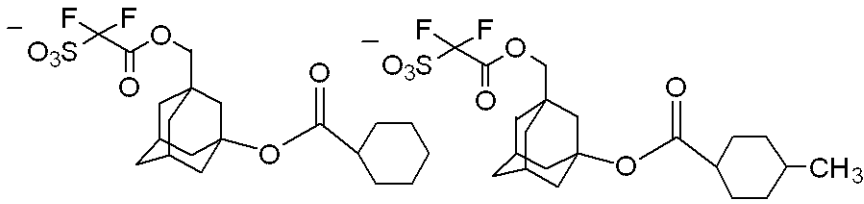
30

40

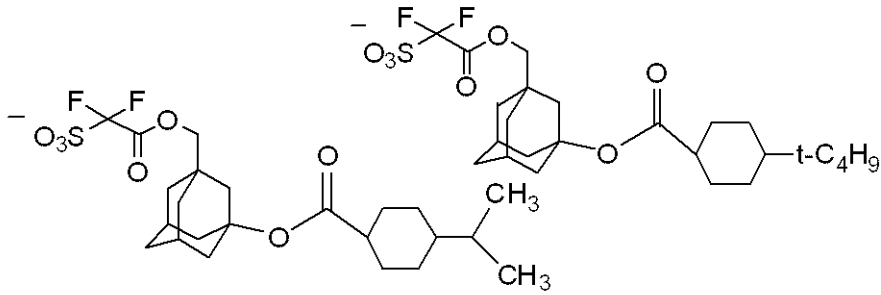
50

【 0 1 5 6 】

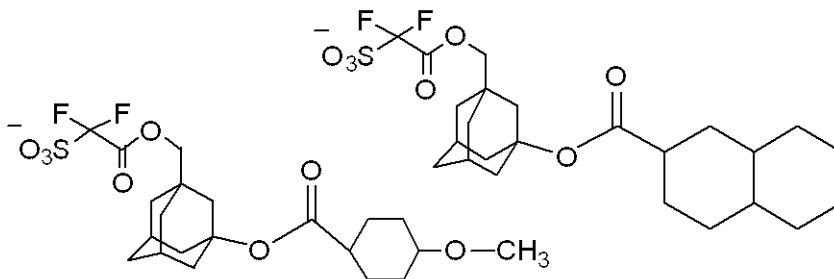
- (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1}基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式 (b 1 - 1) で表される2価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



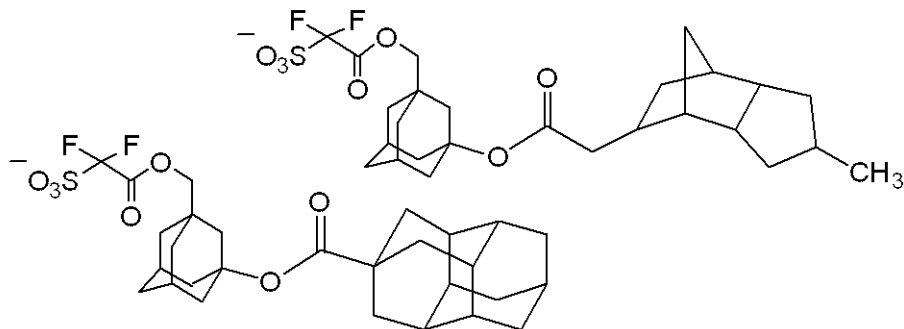
10



20



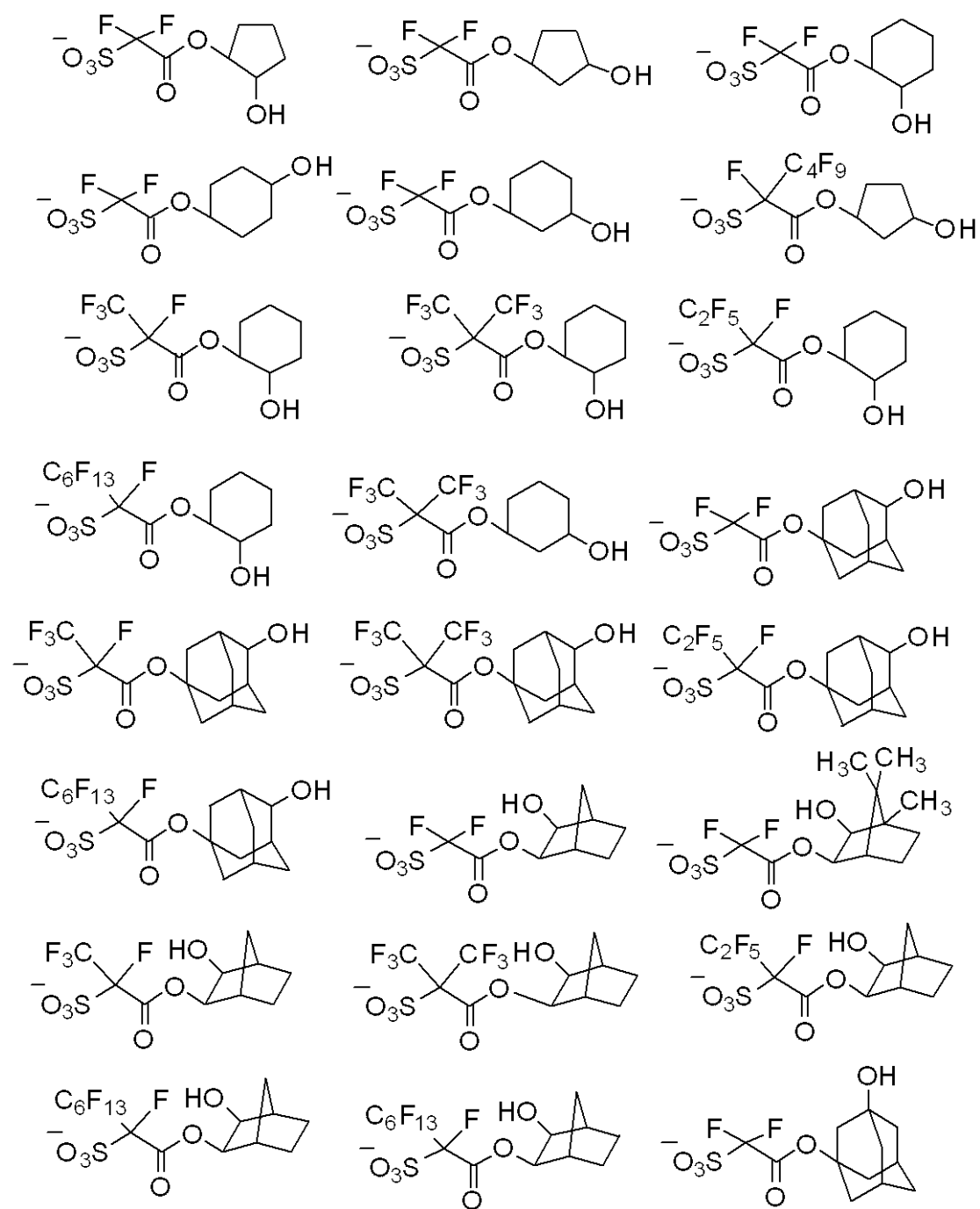
30



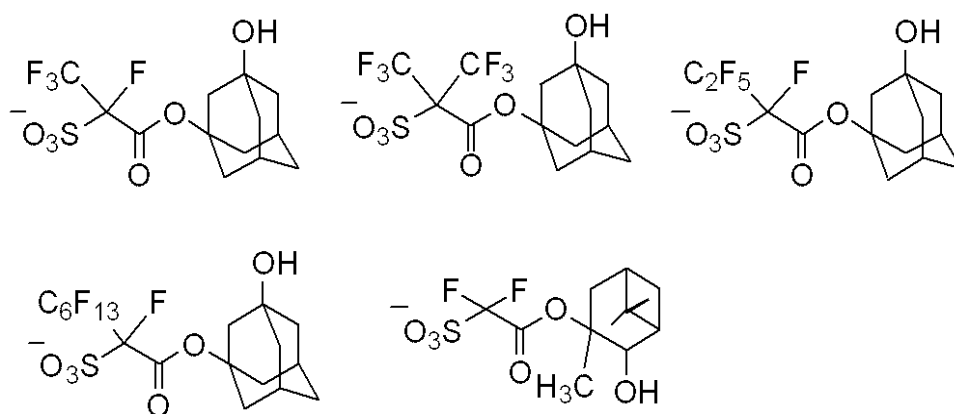
【 0 1 5 7 】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式 (b 1 - 1) で表される2価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

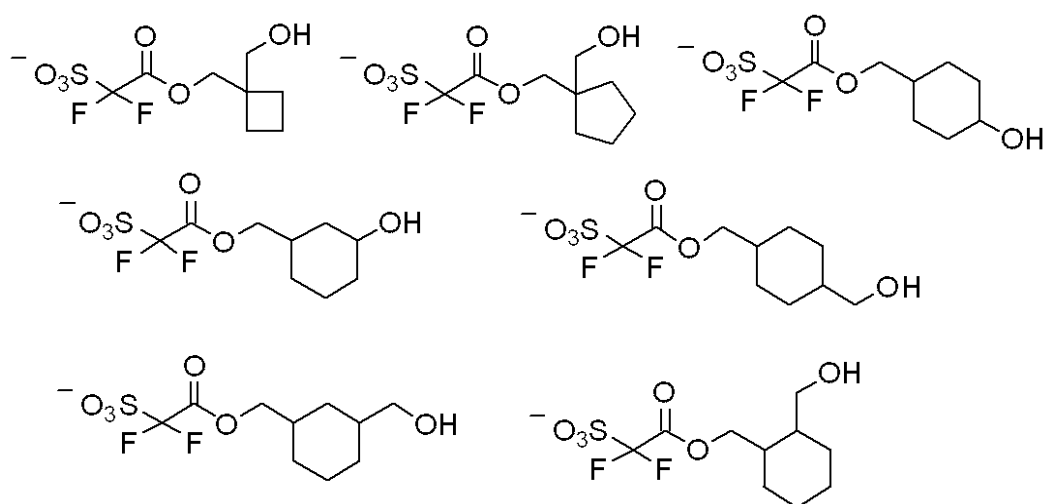
【 0 1 5 8 】



【 0 1 5 9 】

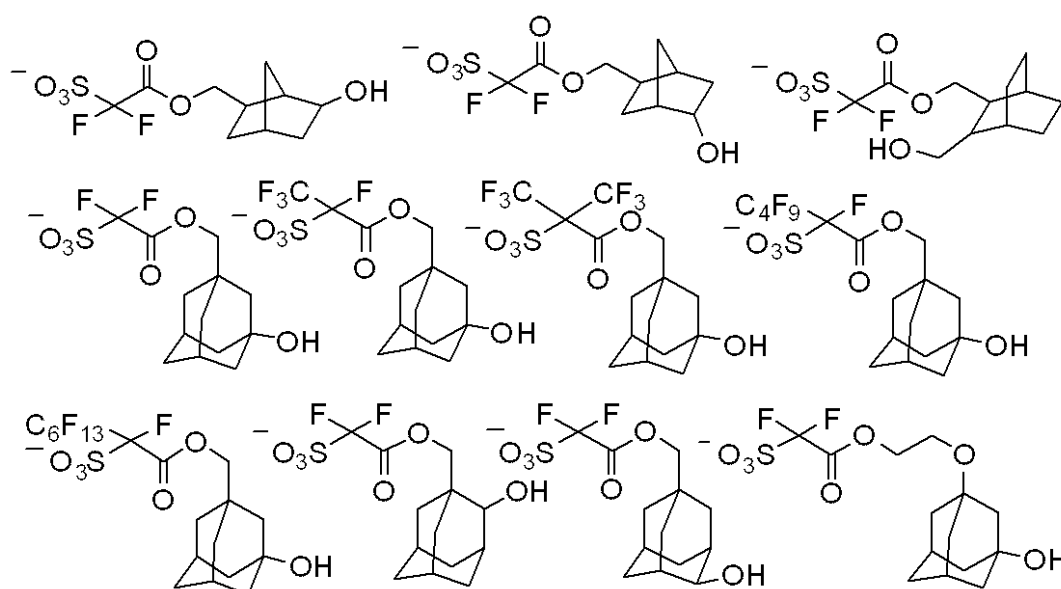


【 0 1 6 0 】



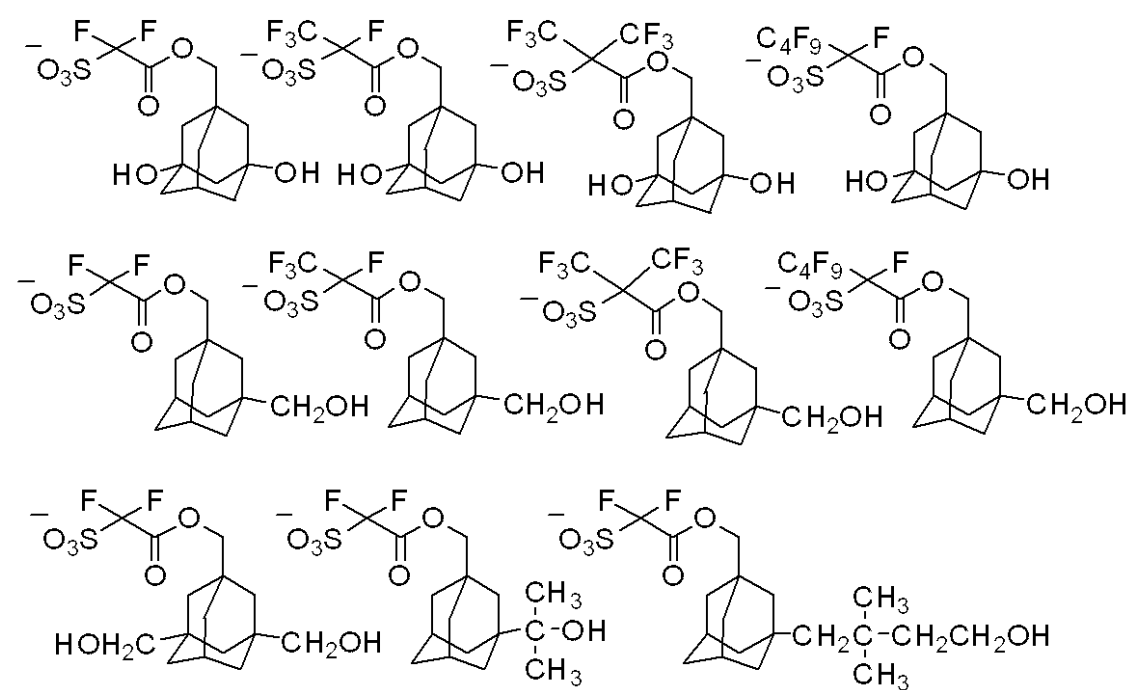
10

【 0 1 6 1 】



20

30



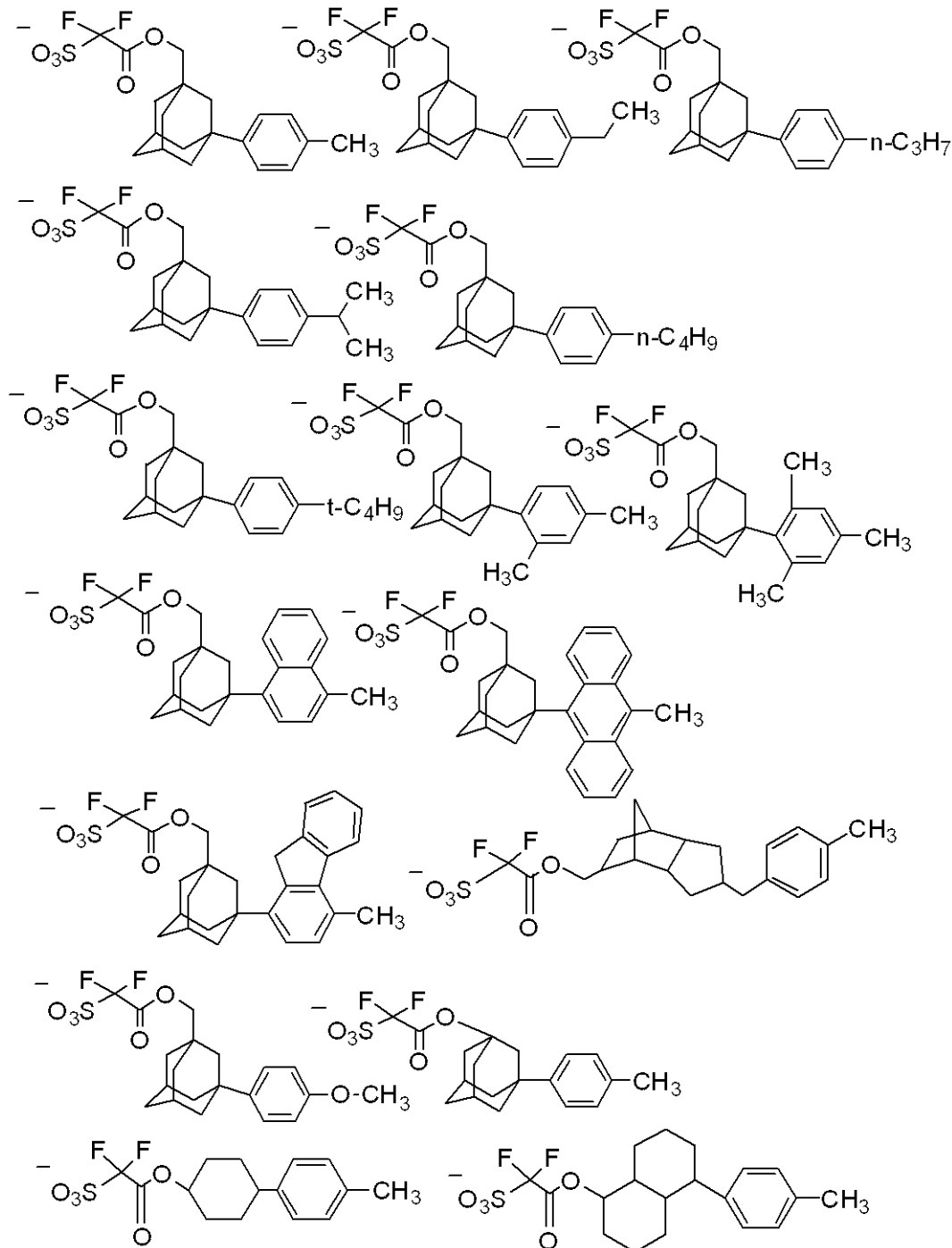
40

50

【 0 1 6 2 】

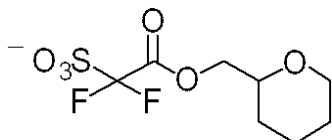
芳香族炭化水素基又はアラルキル基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 6 3 】



【 0 1 6 4 】

環状エーテルである Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【 0 1 6 5 】

10

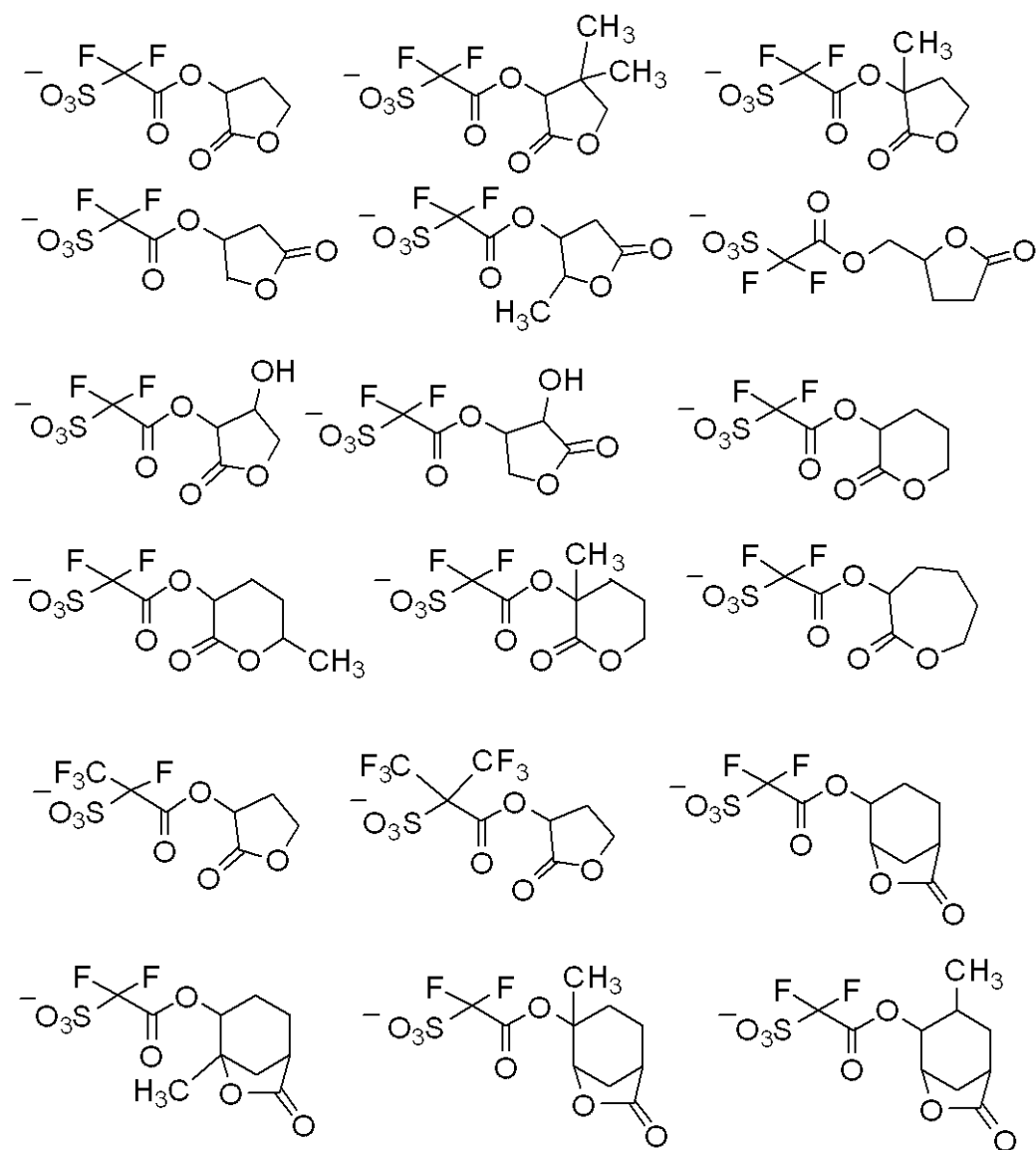
20

30

40

50

ラクトン環である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

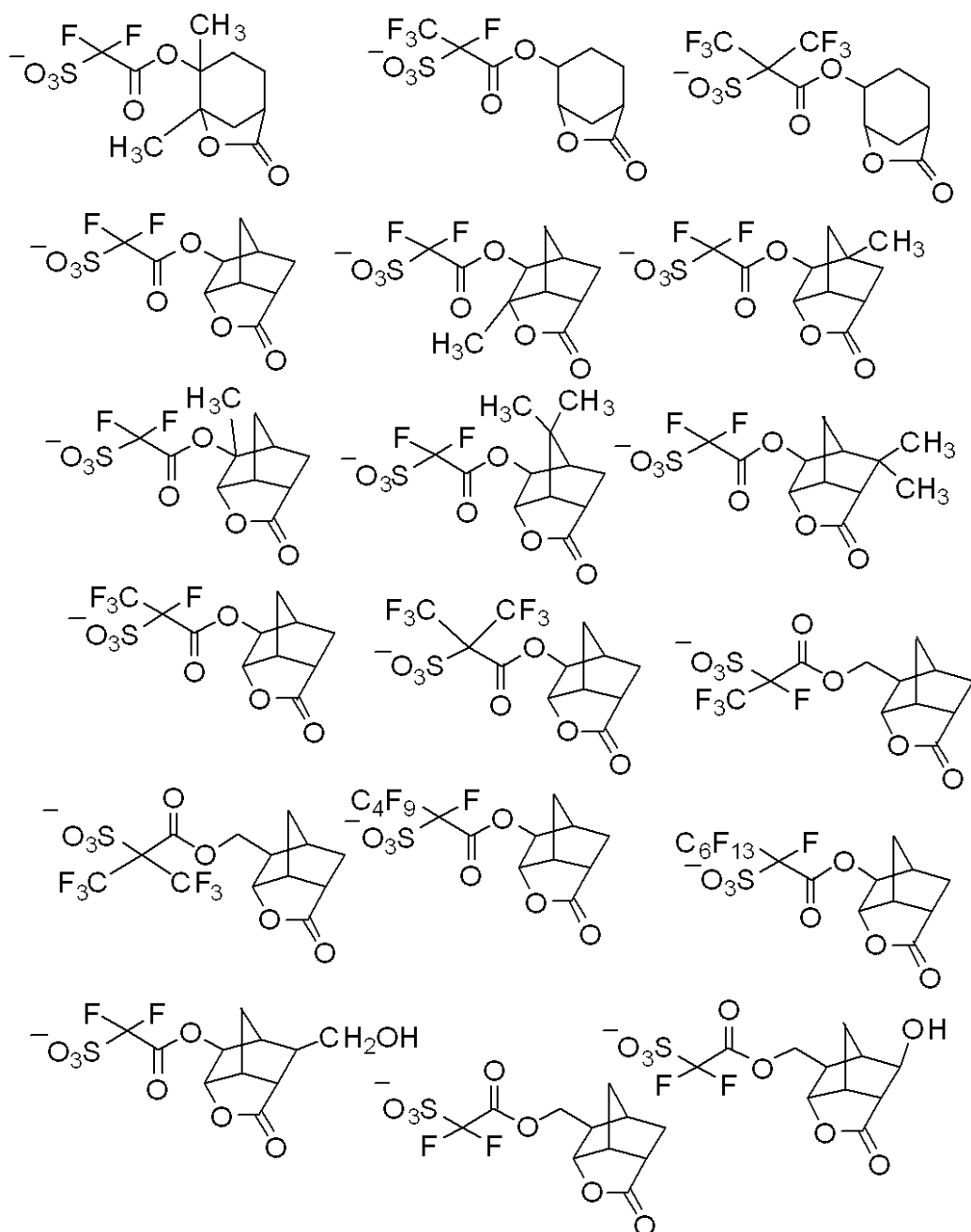


10

20

30

【 0 1 6 6 】



10

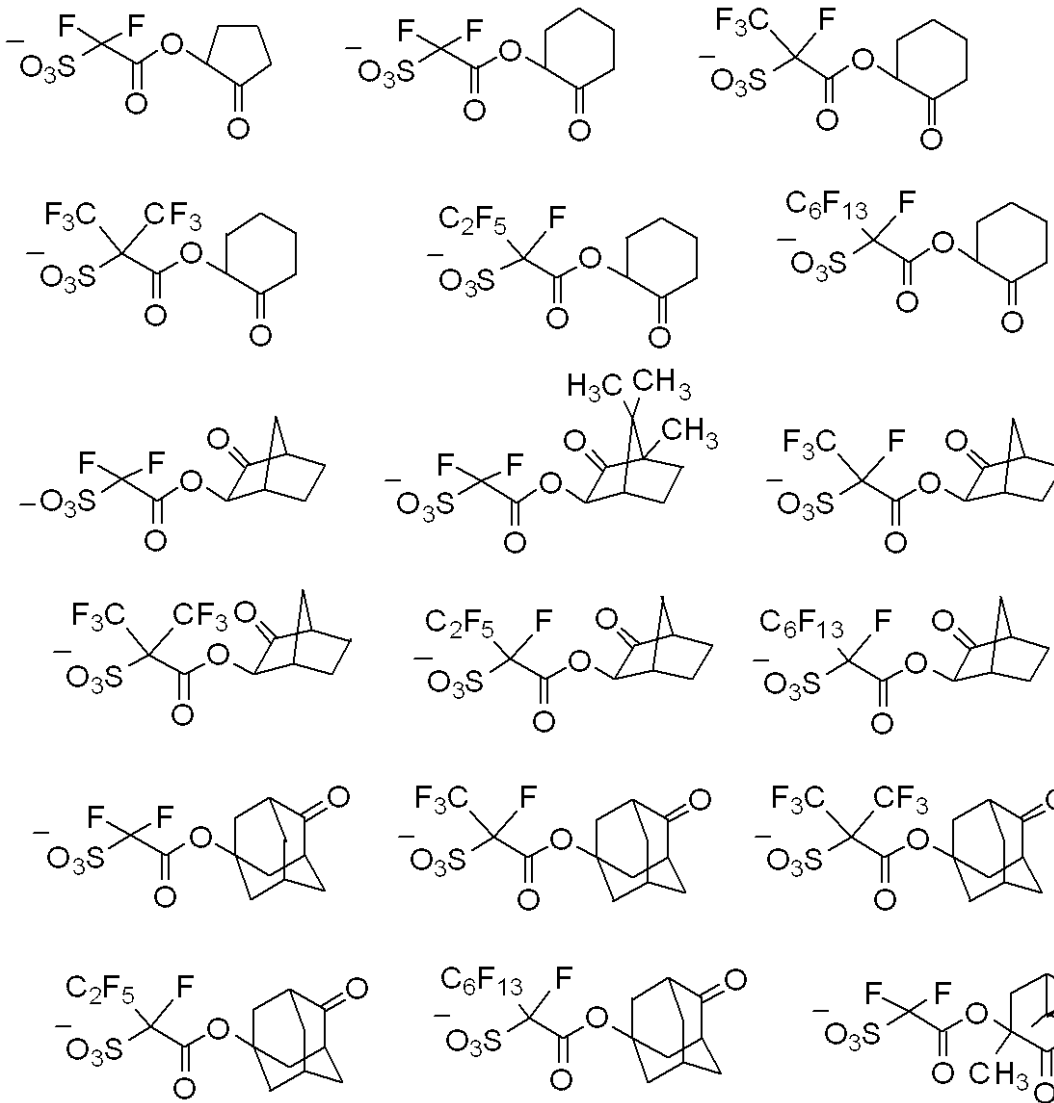
20

30

【 0 1 6 7 】

オキソ基を有する飽和環状炭化水素である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 6 8 】



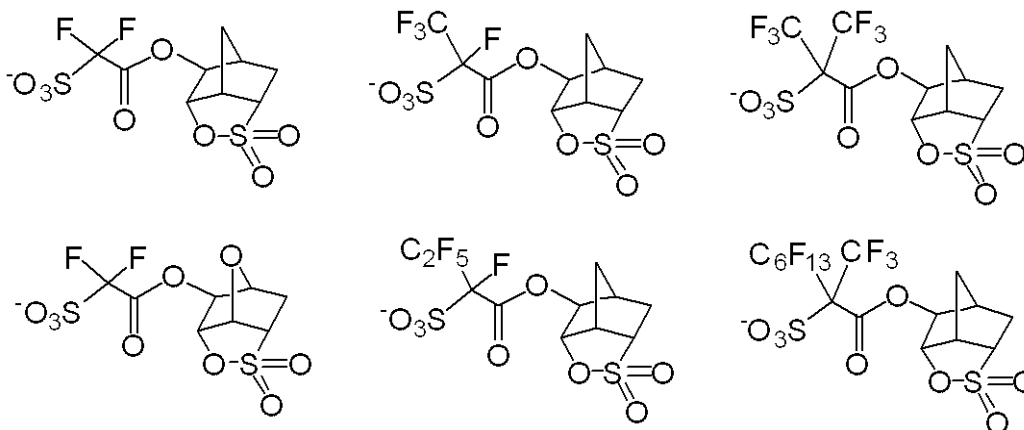
10

20

30

【 0 1 6 9 】

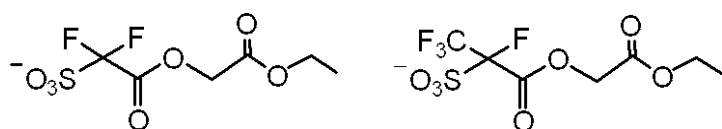
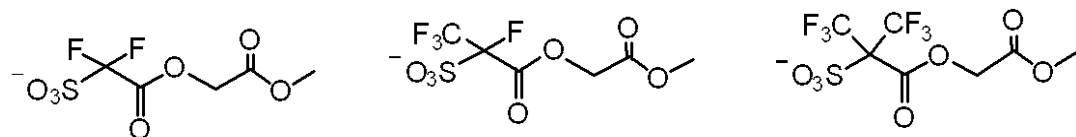
スルトン環である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



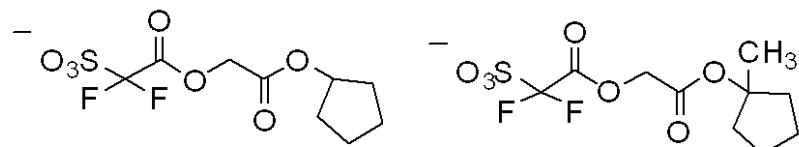
40

【 0 1 7 0 】

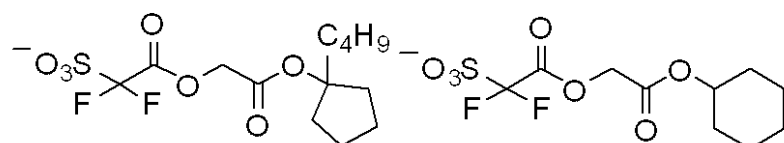
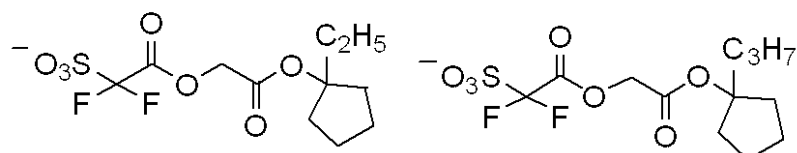
脂肪族炭化水素基又は無置換の飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



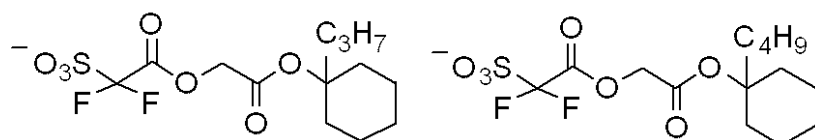
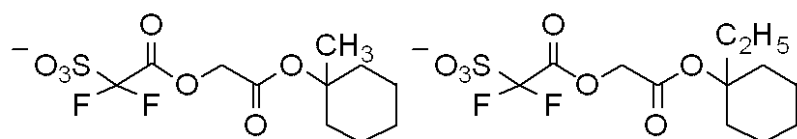
【 0 1 7 1 】



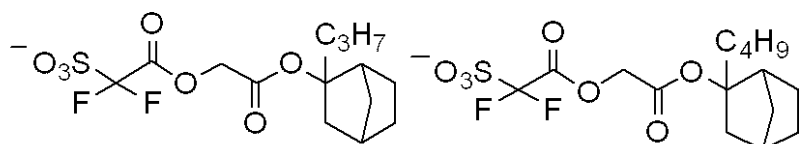
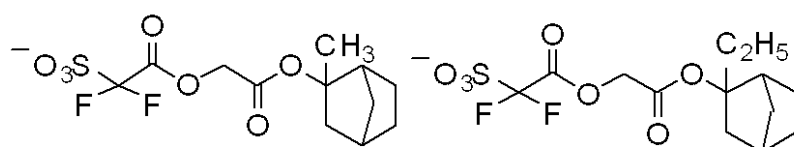
10



20

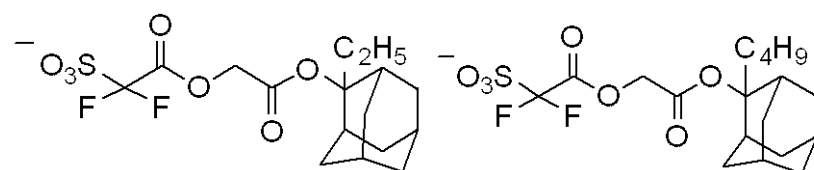
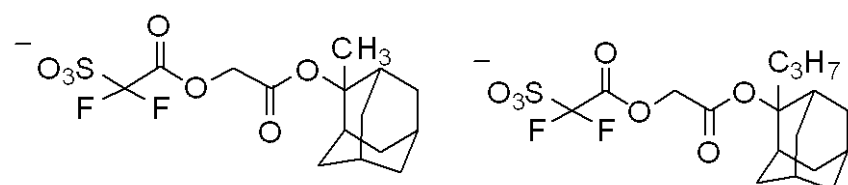


30

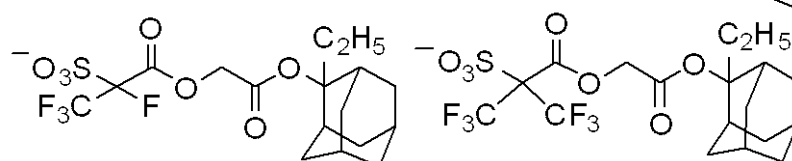
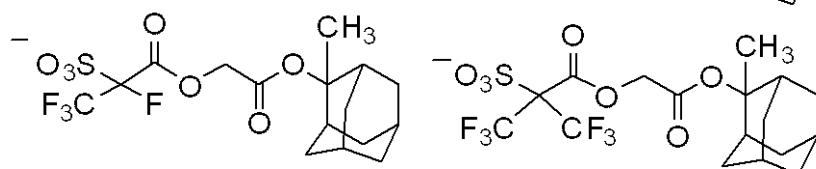
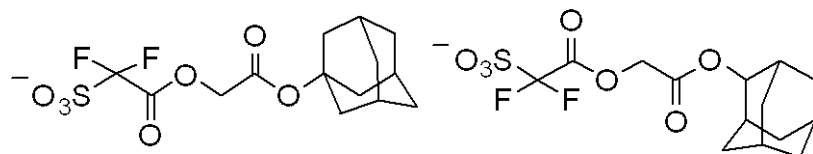


【 0 1 7 2 】

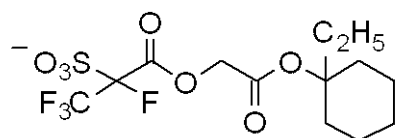
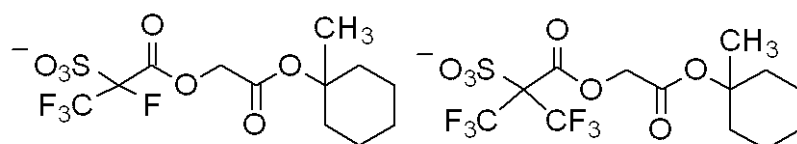
40



10

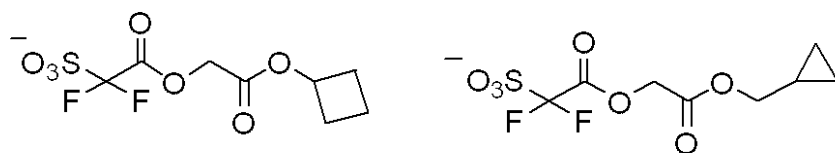
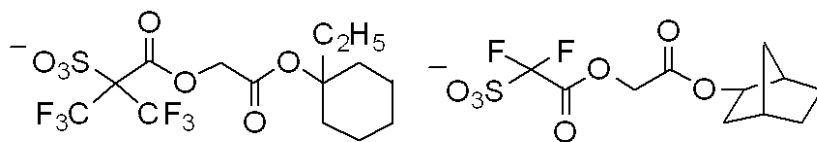


20

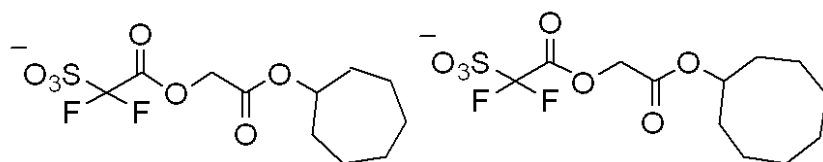


30

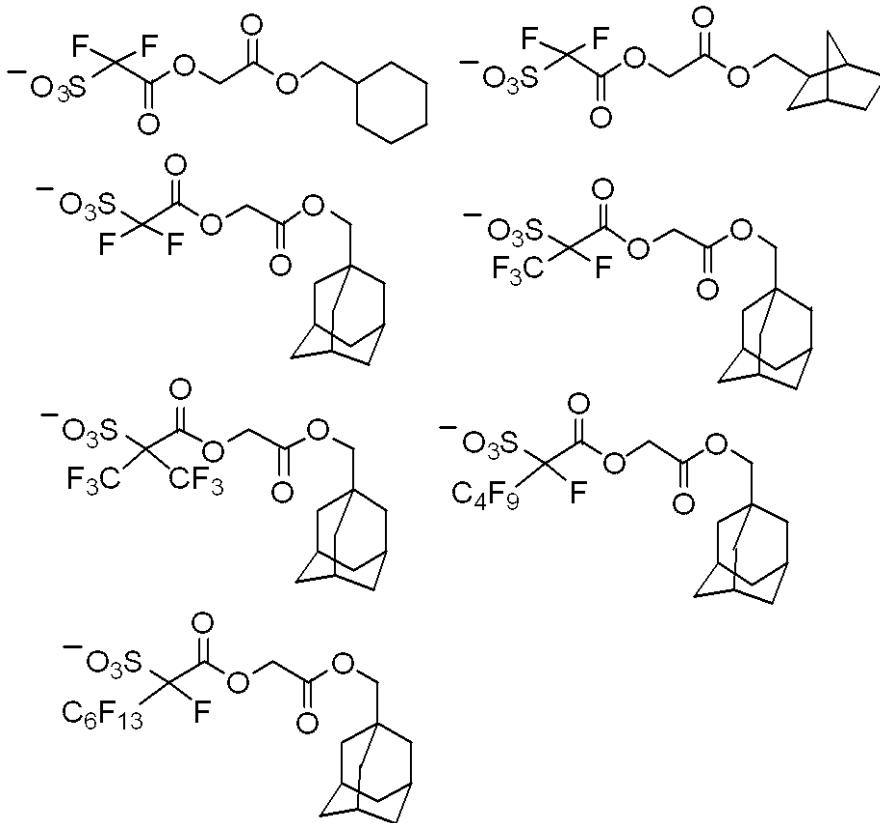
【 0 1 7 3 】



40



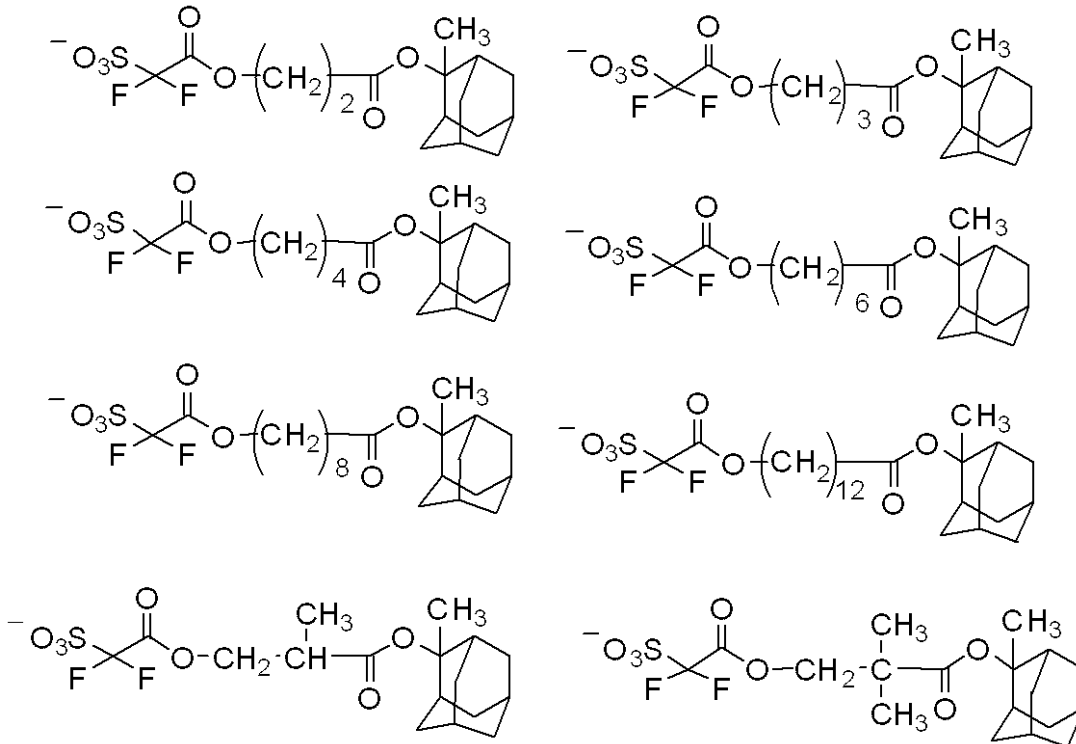
【 0 1 7 4 】



10

20

【 0 1 7 5 】



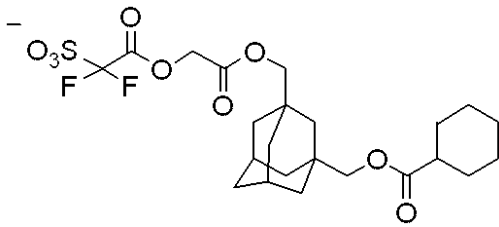
30

40

【 0 1 7 6 】

- (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1}基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式 (b 1 - 2) で表される2価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

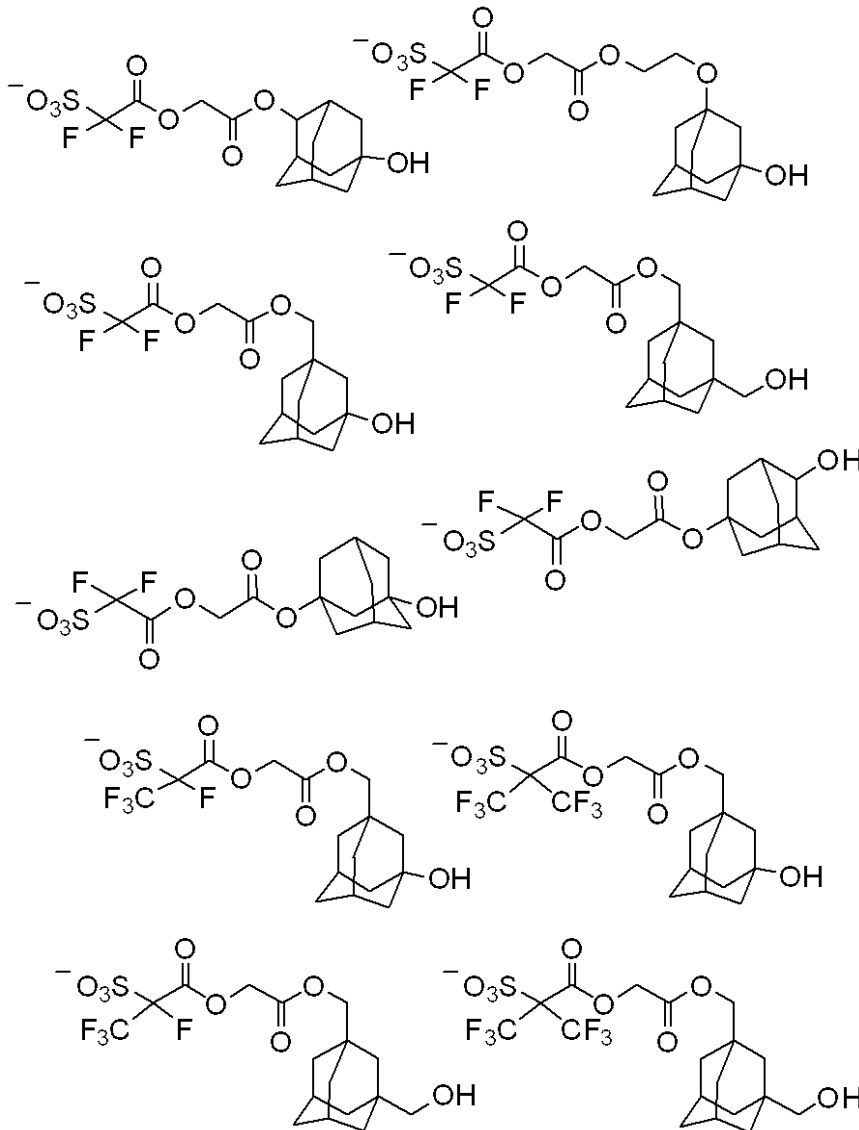
【 0 1 7 7 】



【 0 1 7 8 】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 7 9 】



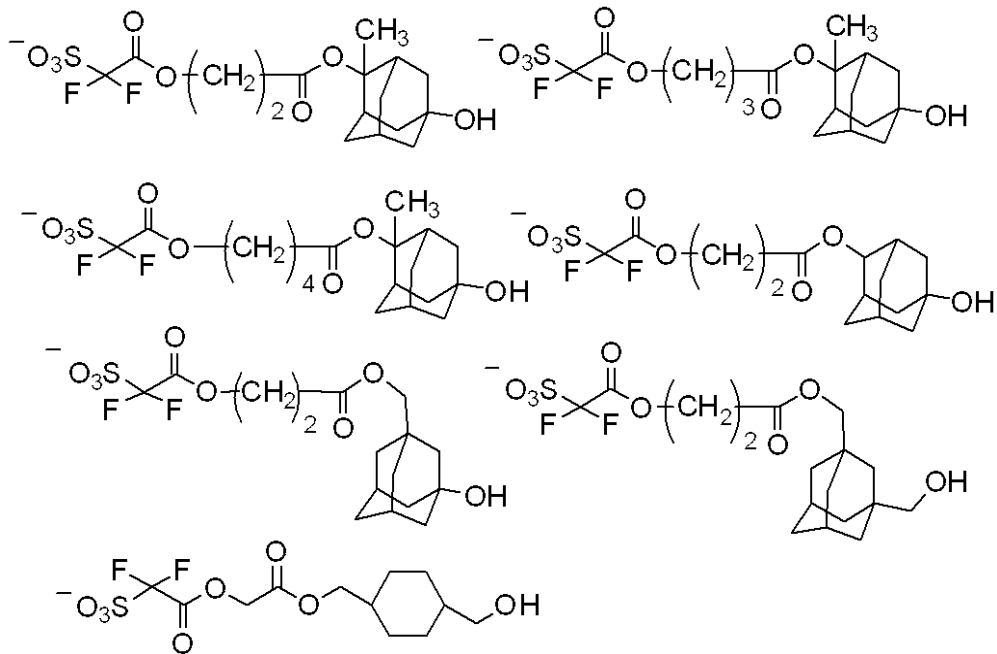
【 0 1 8 0 】

10

20

30

40



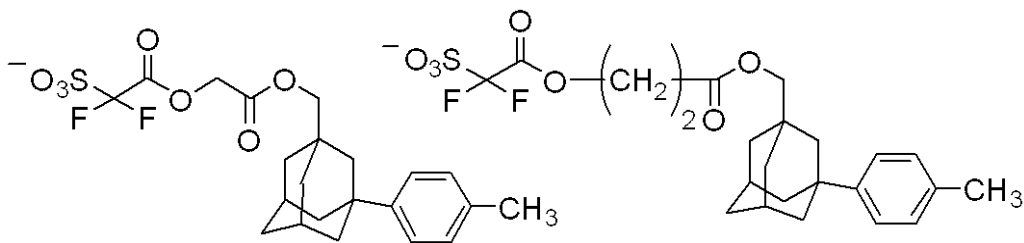
10

20

【 0 1 8 1 】

芳香族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

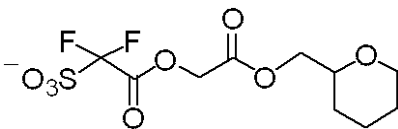
【 0 1 8 2 】



【 0 1 8 3 】

環状エーテルである Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 8 4 】

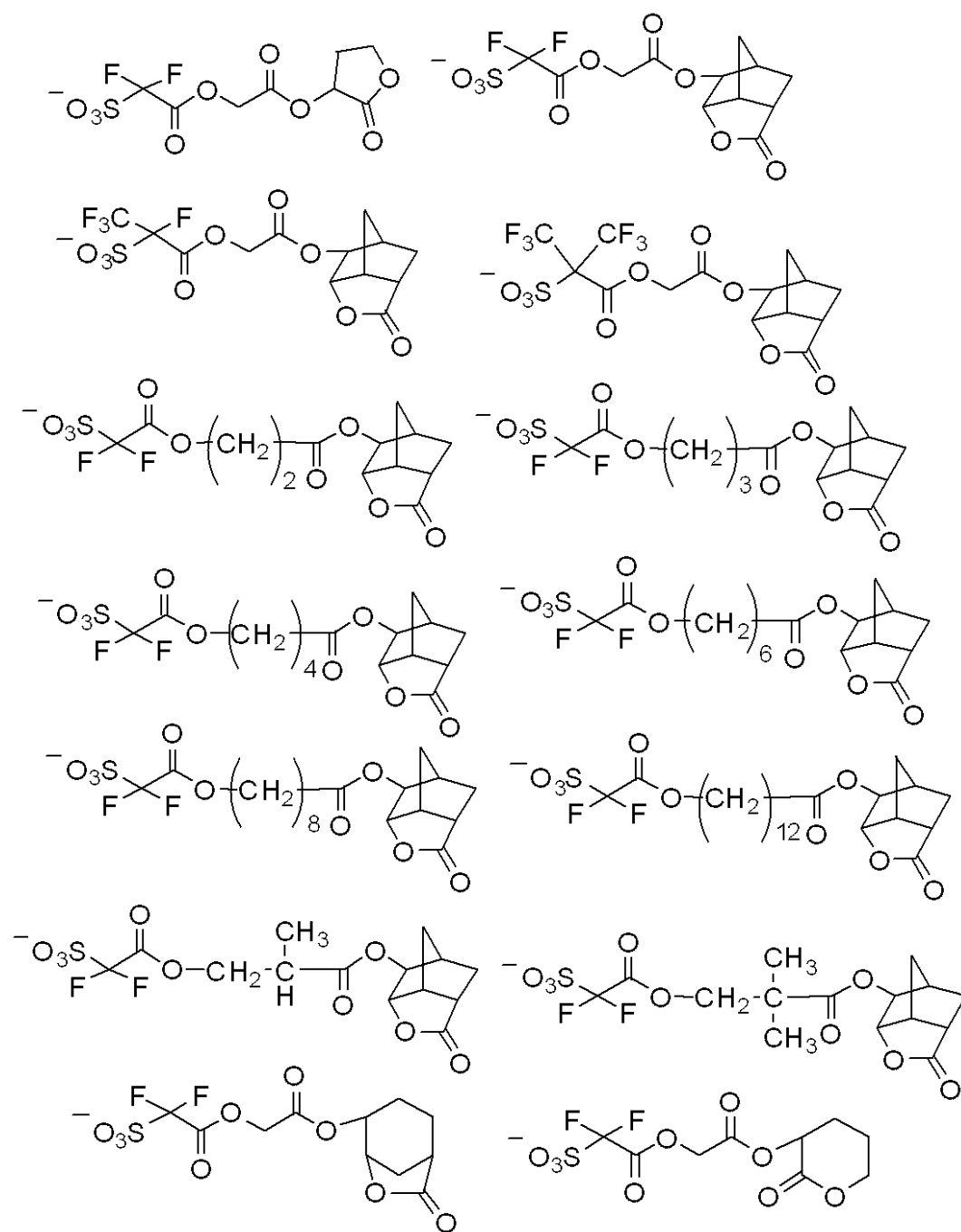


【 0 1 8 5 】

ラクトン環である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 8 6 】

40



10

20

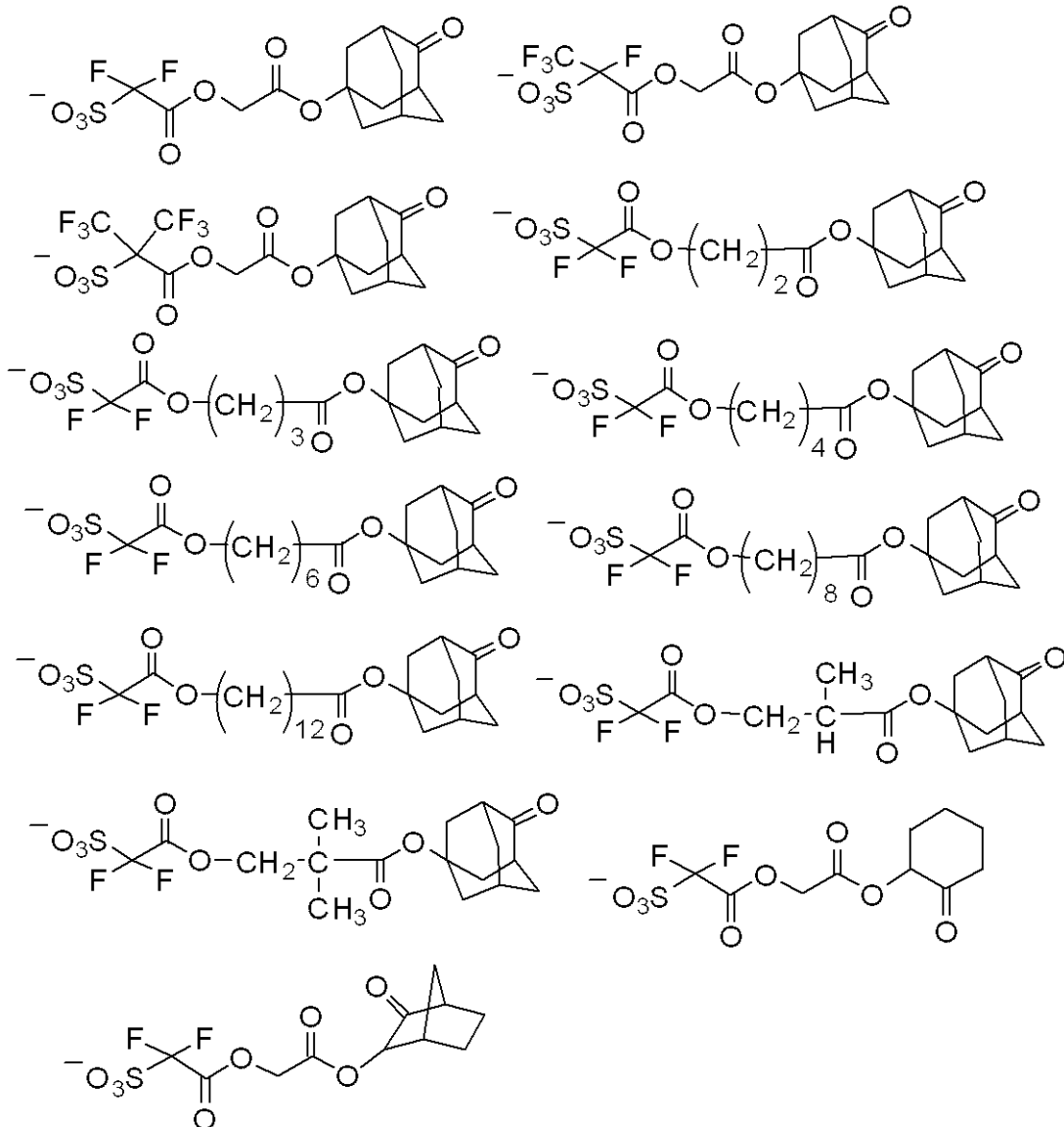
30

40

【 0 1 8 7 】

オキソ基を有する Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 8 8 】



10

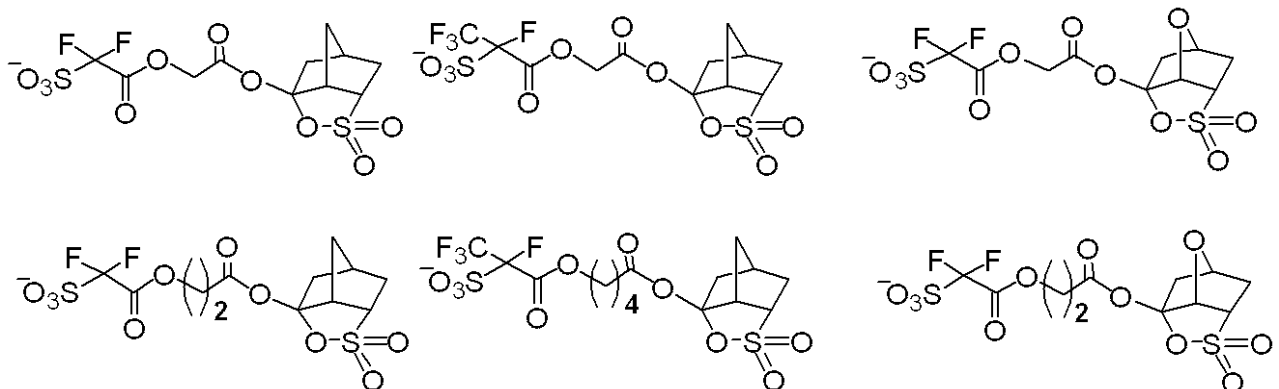
20

30

【 0 1 8 9 】

スルトン環である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 9 0 】



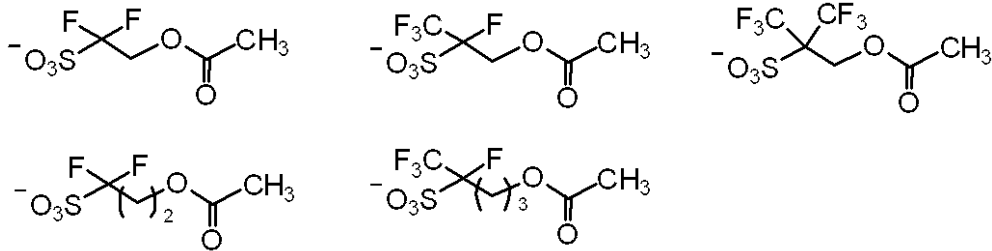
40

【 0 1 9 1 】

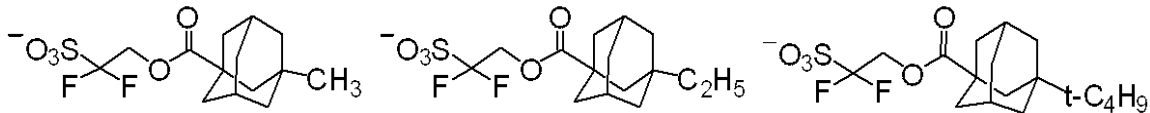
脂肪族炭化水素基又は無置換の Y と式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

50

【 0 1 9 2 】



【 0 1 9 3 】

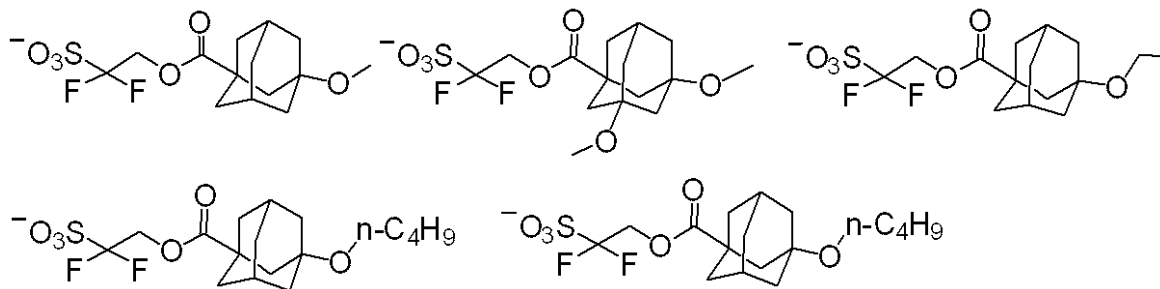


10

【 0 1 9 4 】

アルコキシ基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 9 5 】

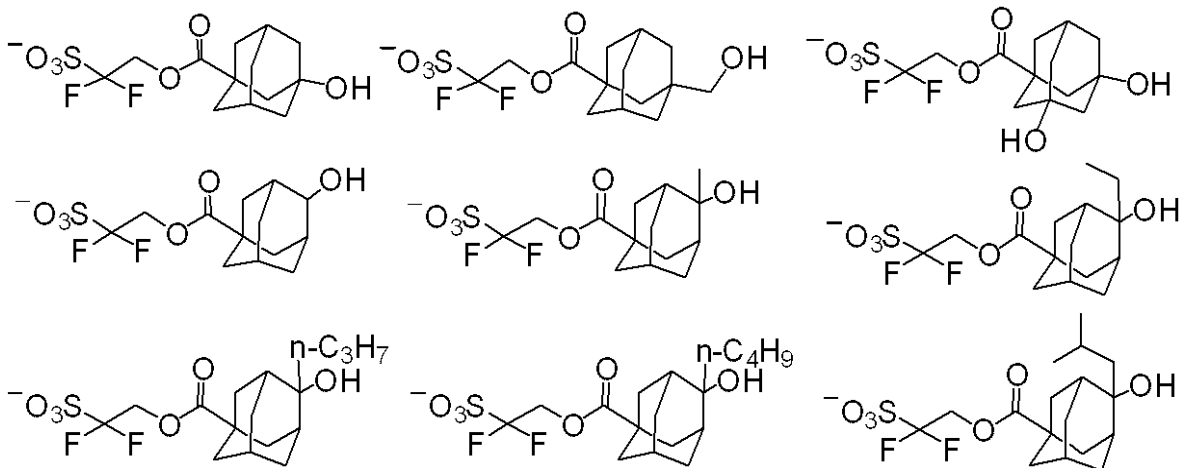


20

【 0 1 9 6 】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 9 7 】



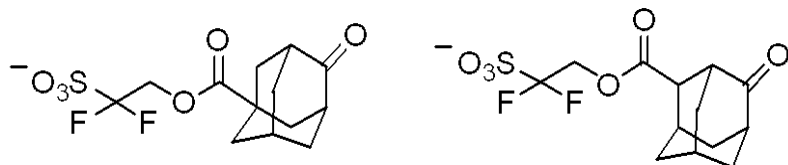
30

40

【 0 1 9 8 】

オキソ基を有する Y と式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

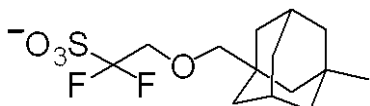
【 0 1 9 9 】



【 0 2 0 0 】

脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 4) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 2 0 1 】

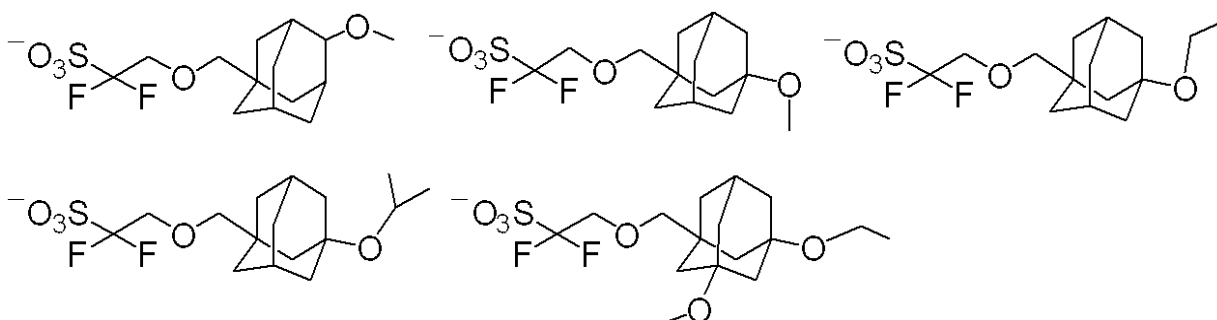


10

【 0 2 0 2 】

アルコキシ基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 4) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 2 0 3 】

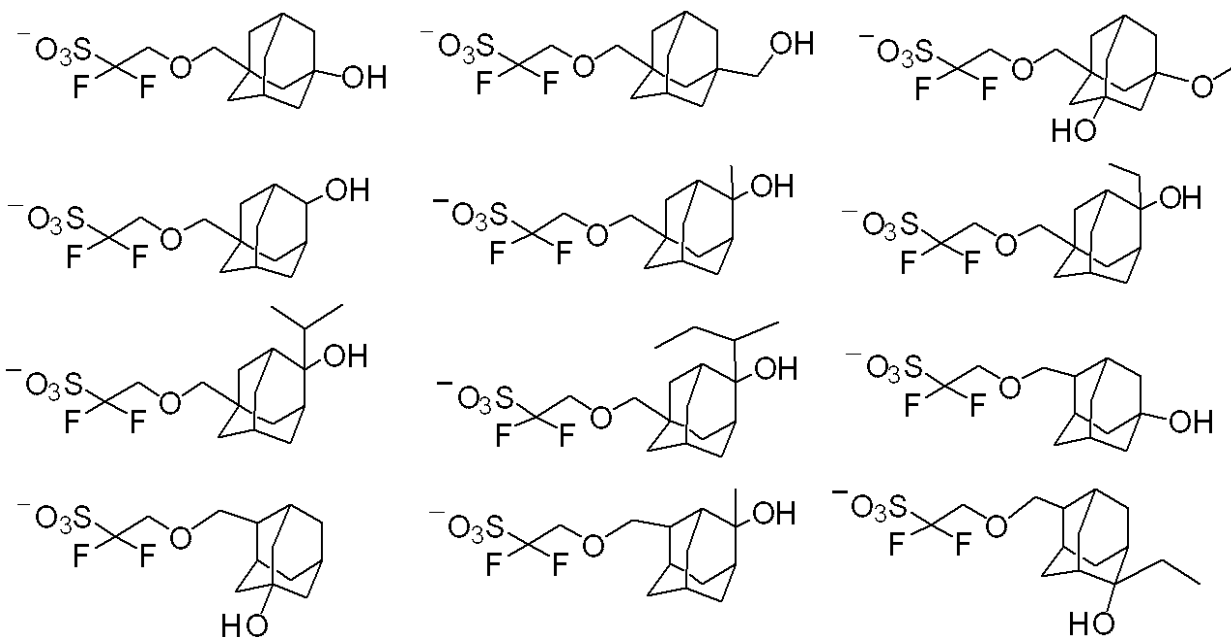


20

【 0 2 0 4 】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 4) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 2 0 5 】



30

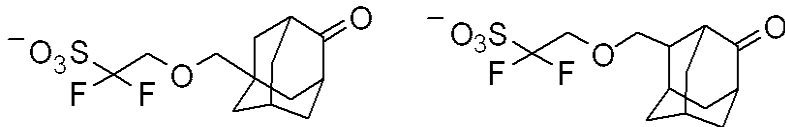
40

【 0 2 0 6 】

オキソ基を有する飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 4) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

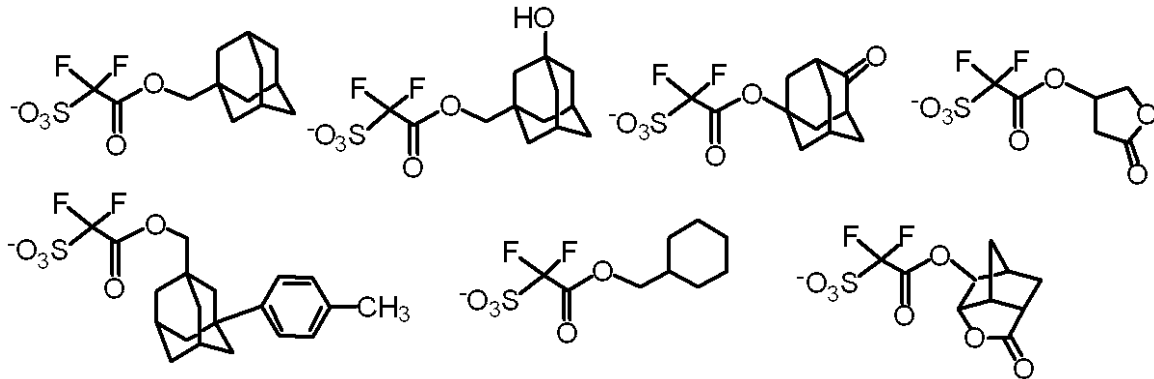
50

【 0 2 0 7 】



【 0 2 0 8 】

なかでも、式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基を有する以下のスルホン酸アニオンがより好ましい。



10

【 0 2 0 9 】

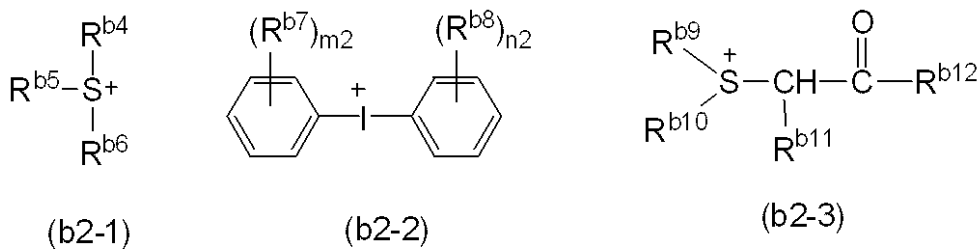
酸発生剤 (B) に含まれるカチオンは、オニウムカチオン、例えば、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

20

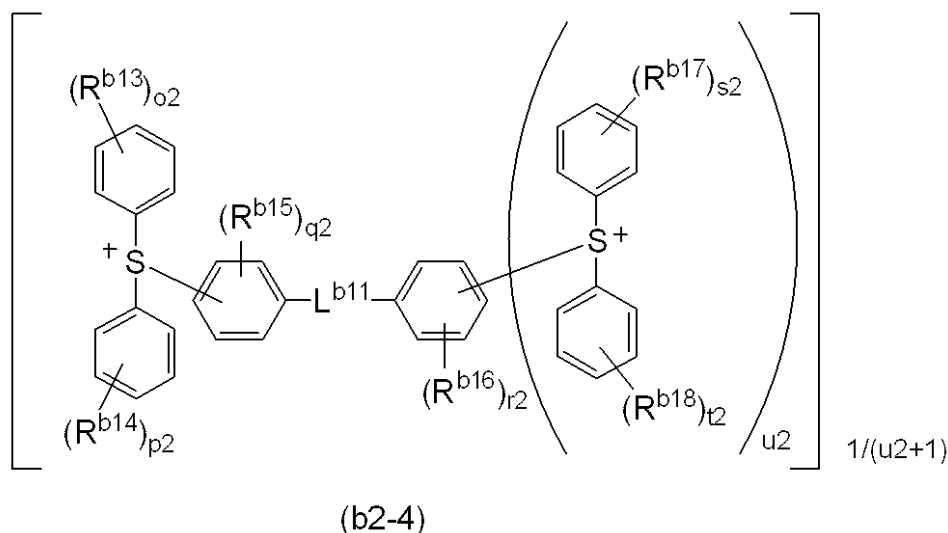
【 0 2 1 0 】

式 (B 1) 中の Z^+ は、好ましくは式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表される。

【 0 2 1 1 】



30



40

【 0 2 1 2 】

50

これらの式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基又は $C_6 \sim C_{18}$ 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、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基又は $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、前記飽和環状炭化水素基は、ハロゲン原子、 $C_2 \sim C_4$ 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、 $C_1 \sim C_{18}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基又は $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基で置換されていてもよい。

【0213】

R^{b7} 及び R^{b8} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基を表す。 10

m_2 及び n_2 は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。

【0214】

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基を表す。

R^{b11} は、水素原子、 $C_1 \sim C_{18}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基或いは $C_6 \sim C_{18}$ 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 $C_1 \sim C_{12}$ であり、飽和環状炭化水素基は、好ましくは $C_3 \sim C_{18}$ 、より好ましくは $C_4 \sim C_{12}$ である。

R^{b12} は、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基或いは $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基を表す。前記芳香族炭化水素基は、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状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。 20

R^{b9} と R^{b10} と、及び R^{b11} と R^{b12} とは、それぞれ独立に、互いに結合して 3 員環 ~ 12 員環 (好ましくは 3 員環 ~ 7 員環) を形成していてもよく、これらの環の -CH₂- は、-O-、-S- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

【0215】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族炭化水素基又は $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基を表す。

L^{b11} は、-S- 又は -O- を表す。 30

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でも異なってもよい。

【0216】

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。 40

【0217】

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。

好ましい飽和環状炭化水素基は、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 50

フェニル基、ビフェニリル基、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。

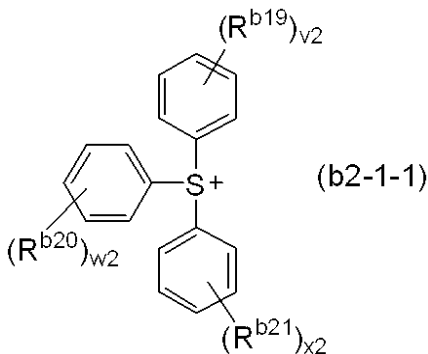
R^{b9} 及び R^{b10} が形成する環としては、例えば、チオラン - 1 - イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン - 1 - イウム環、1, 4 - オキサチアン - 4 - イウム環などが挙げられる。

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。

【0218】

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。

【0219】



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、 $C_1 \sim C_{18}$ 脂肪族炭化水素基、 $C_3 \sim C_{18}$ 飽和環状炭化水素基又は $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基を表す。

脂肪族炭化水素基は、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ であり、飽和環状炭化水素基は、好ましくは $C_4 \sim C_{18}$ である。

前記脂肪族炭化水素基は、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基又は $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。

前記飽和環状炭化水素基は、ハロゲン原子、 $C_2 \sim C_4$ 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、互いに同一でも異なってもよい。

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、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、又は $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基である。

【0220】

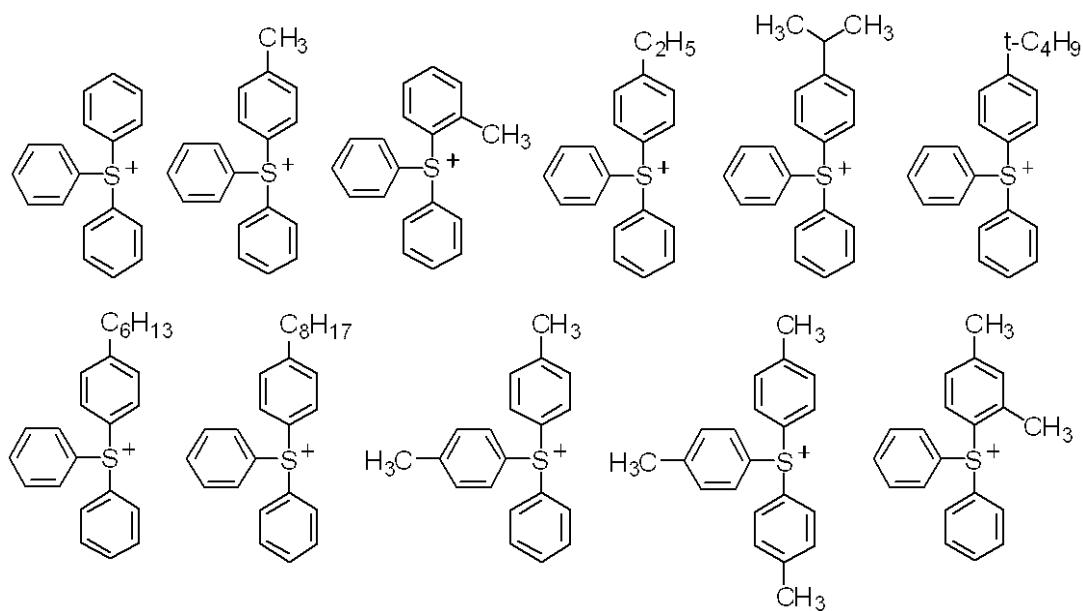
カチオン（b2 - 1 - 1）の具体例としては、以下のものが挙げられる。

10

20

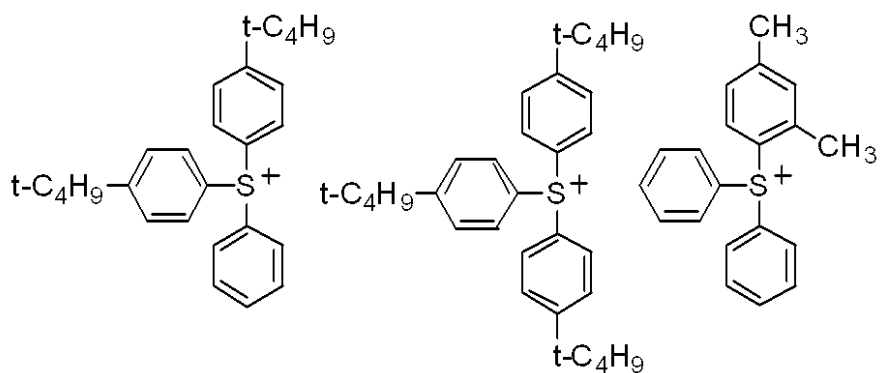
30

40

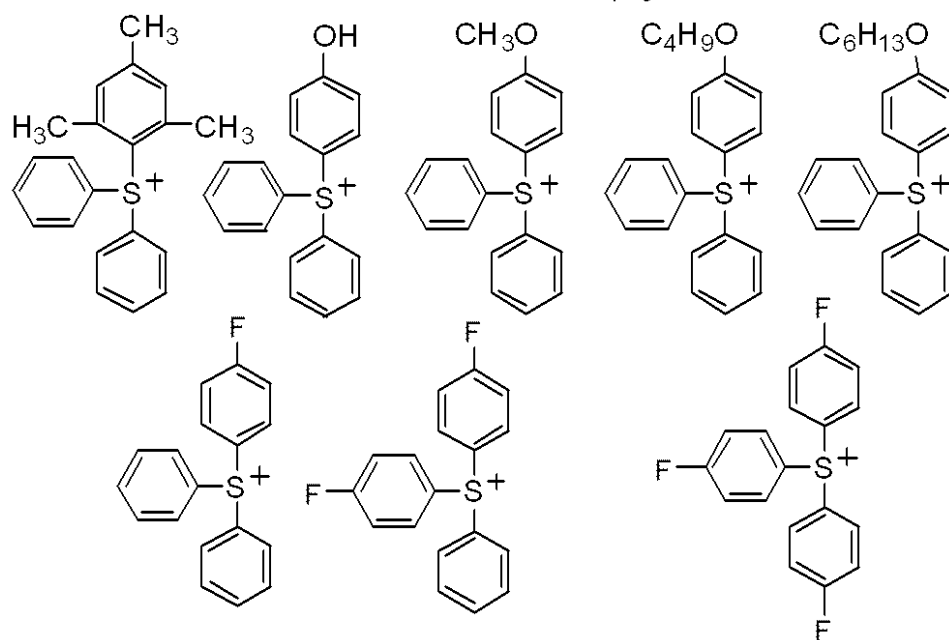


10

【 0 2 2 1 】



20

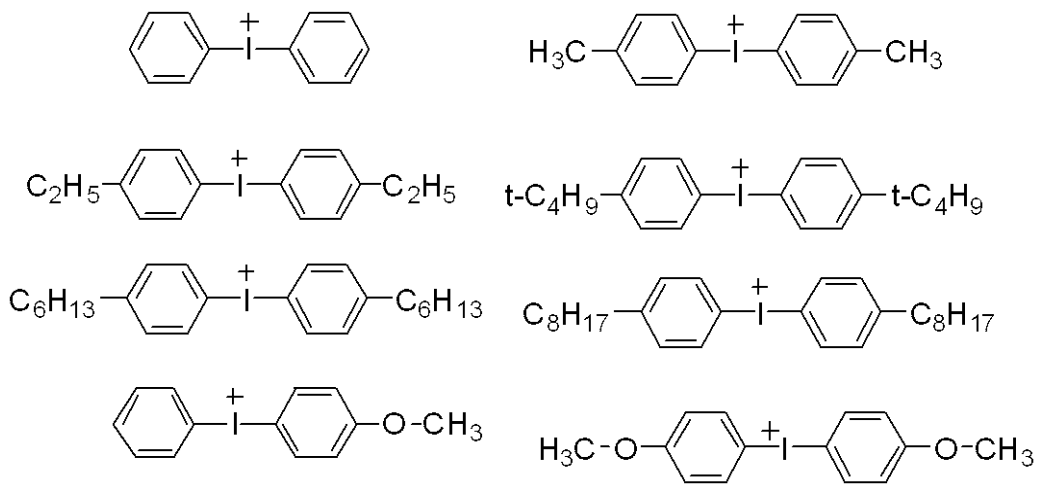


30

40

【 0 2 2 2 】

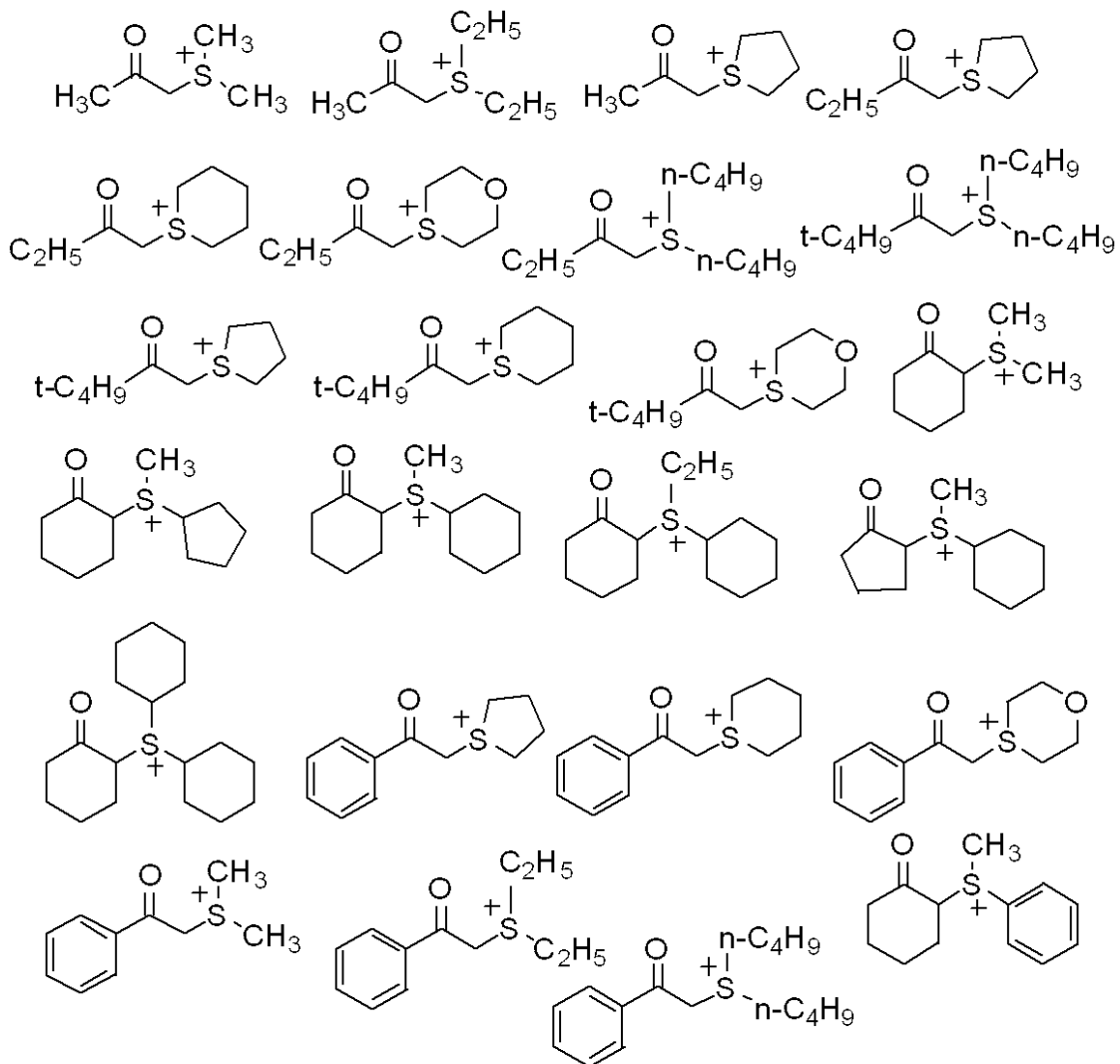
カチオン (b 2 - 2) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



10

【 0 2 2 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。

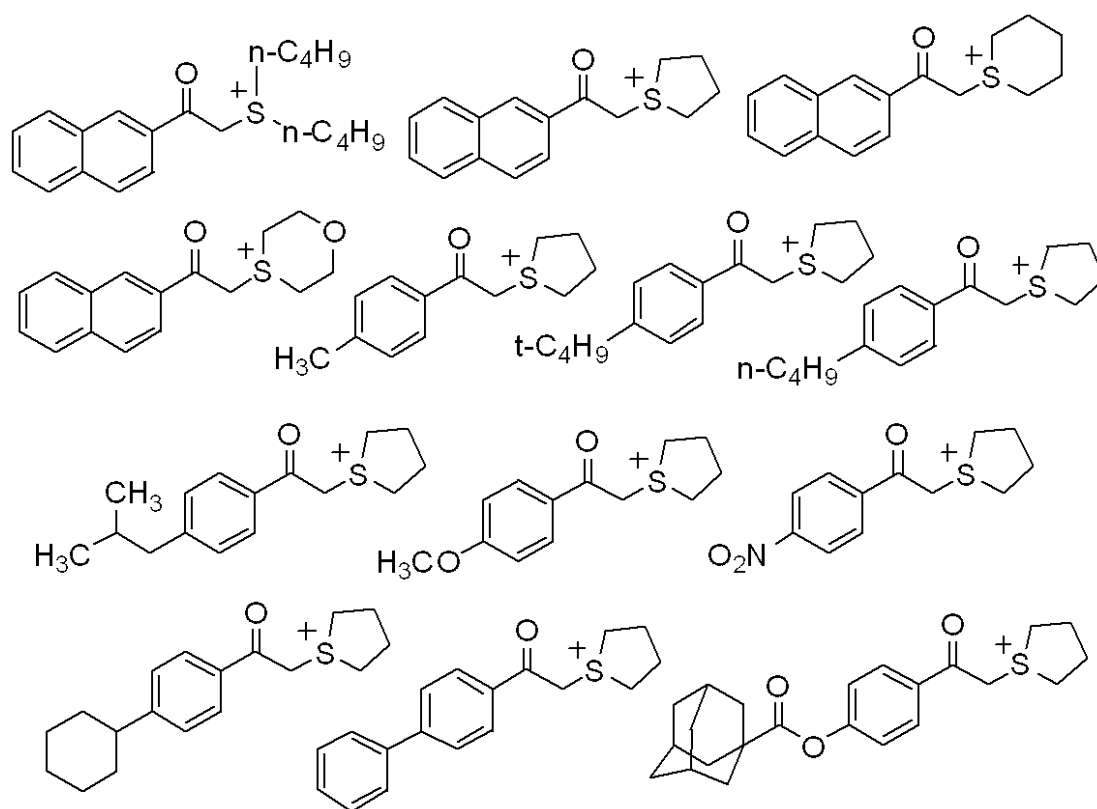


20

30

40

【 0 2 2 4 】

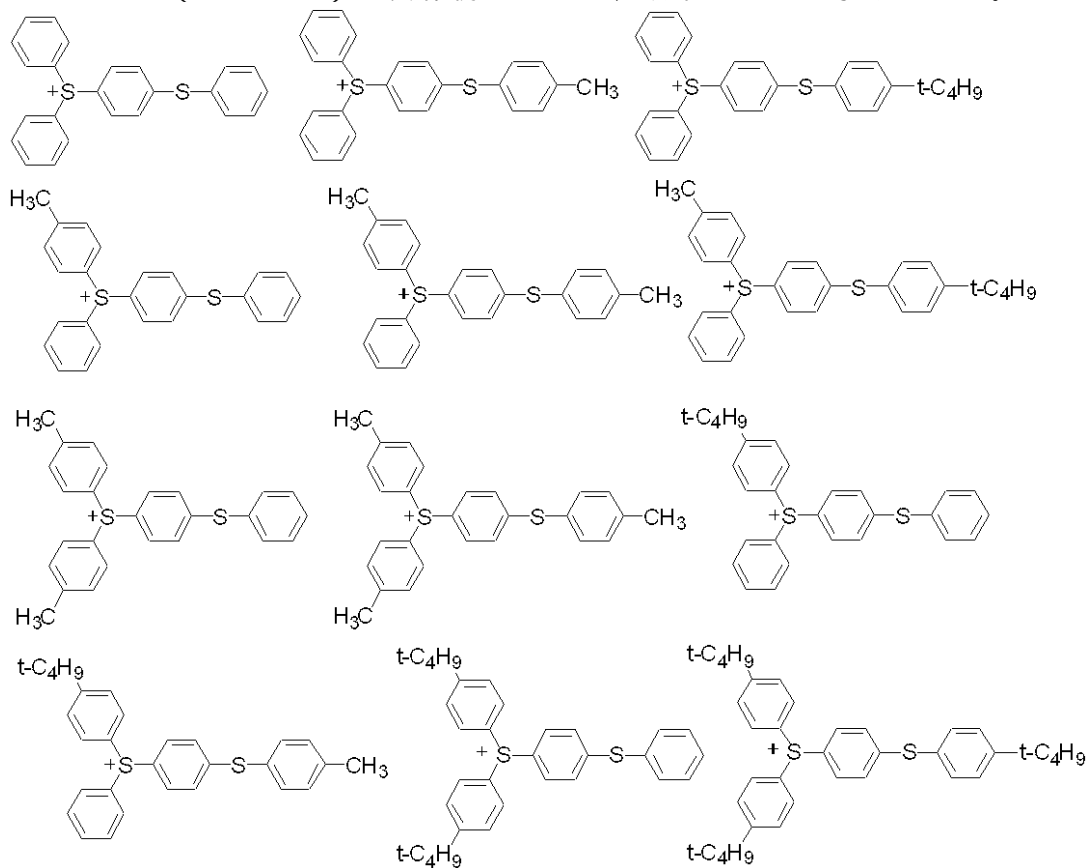


10

20

【 0 2 2 5 】

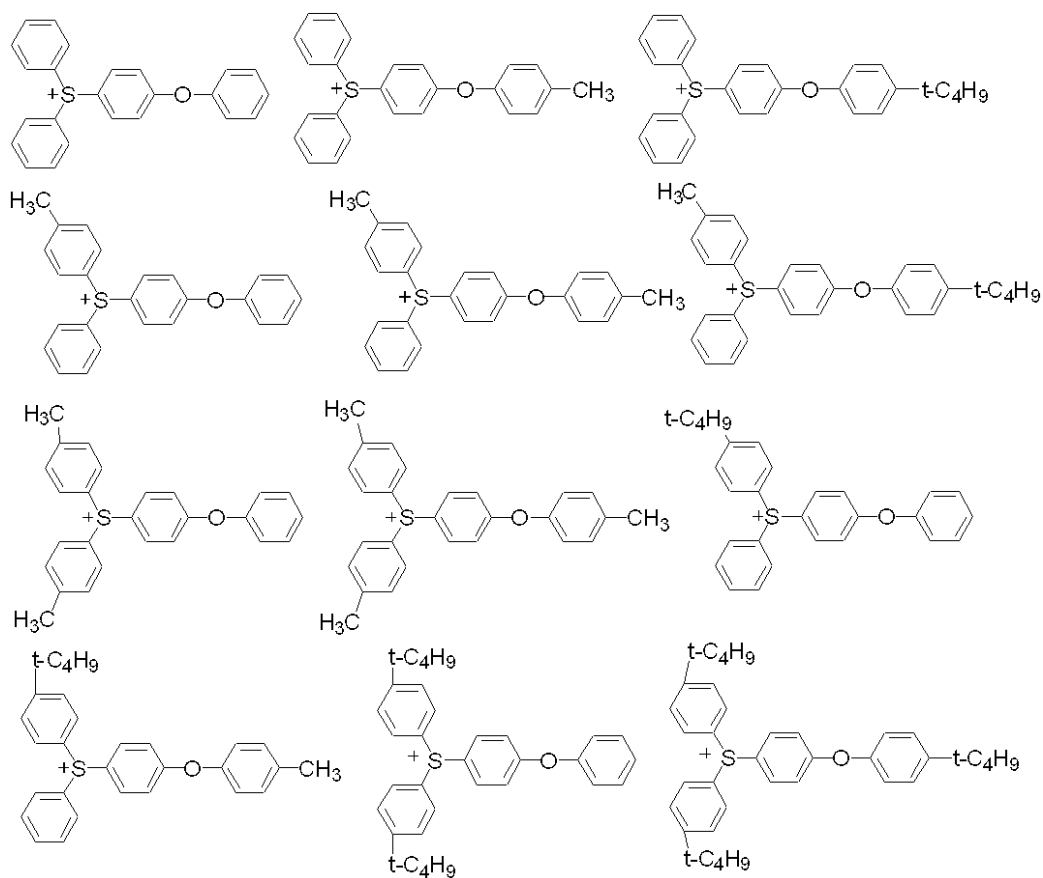
カチオン (b 2 - 4) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



30

40

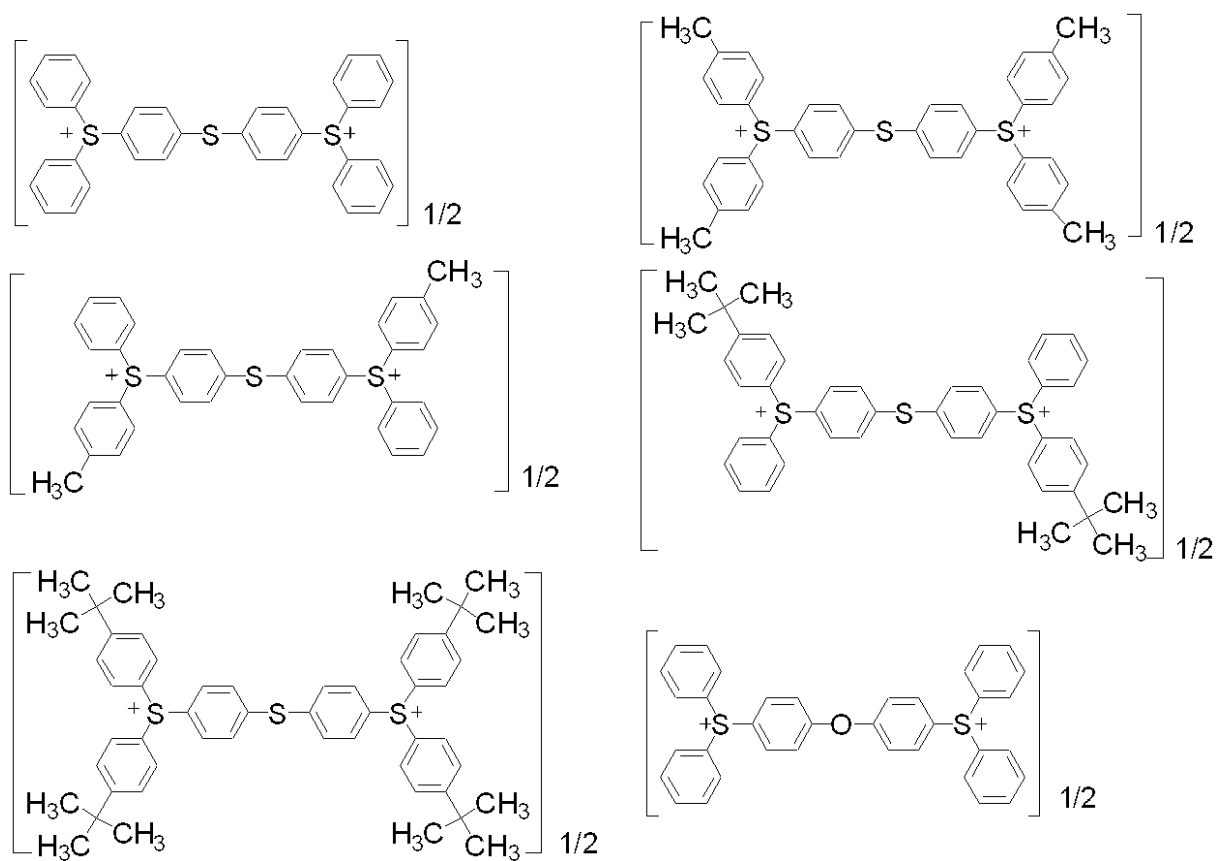
【 0 2 2 6 】



10

20

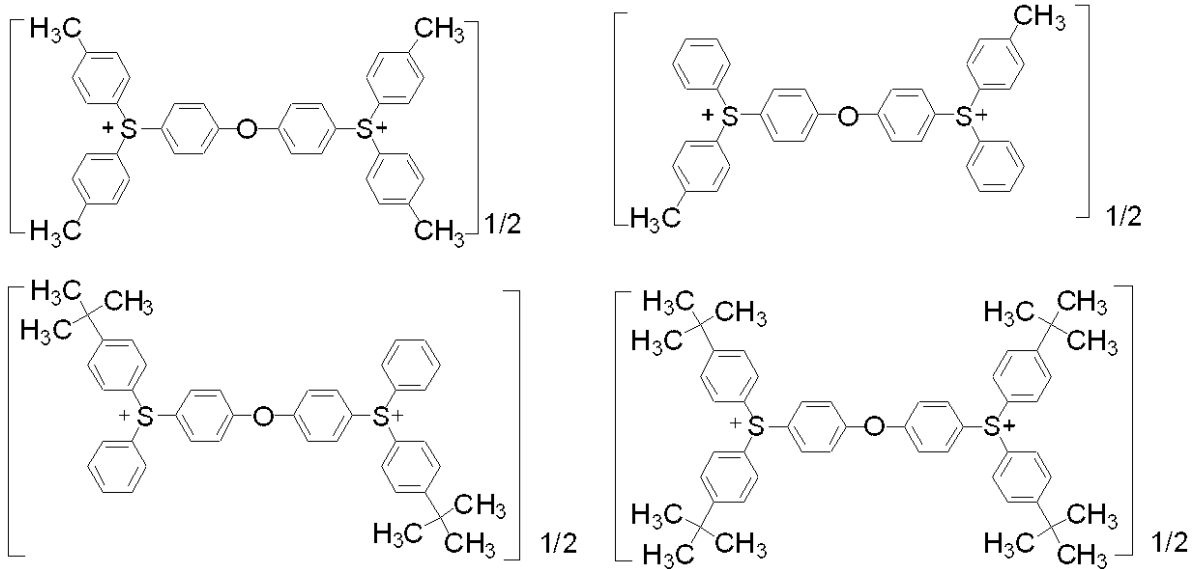
【 0 2 2 7 】



30

40

【 0 2 2 8 】



10

20

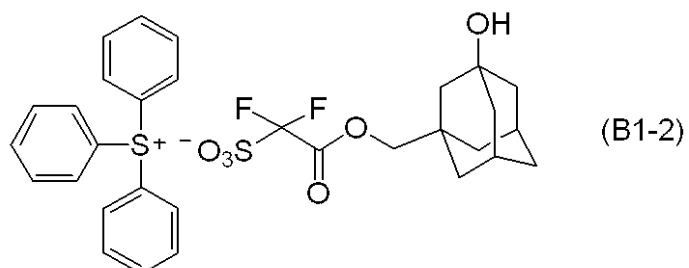
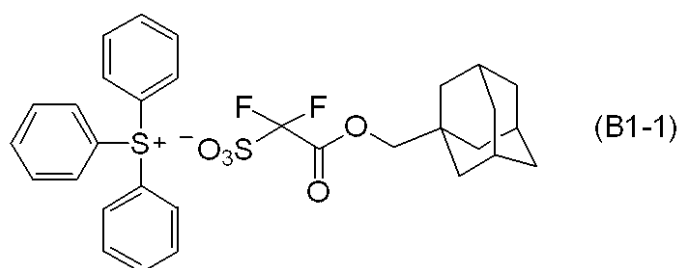
【 0 2 2 9 】

酸発生剤（B 1）は、上述のスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができるが、アニオン（b 1 - 1 - 1）～アニオン（b 1 - 1 - 9）のいずれかとカチオン（b 2 - 1 - 1）との組合せ、並びにアニオン（b 1 - 1 - 3）～（b 1 - 1 - 5）のいずれかとカチオン（b 2 - 3）との組合せが好ましい。

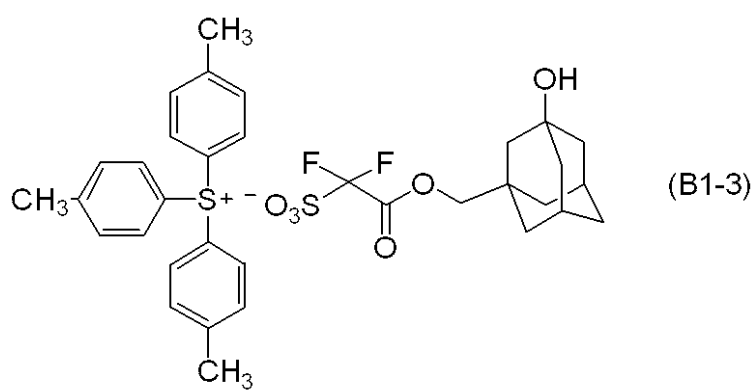
【 0 2 3 0 】

好ましい酸発生剤（B 1）は、式（B 1 - 1）～式（B 1 - 17）で表されるものである。中でもトリフェニルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤（B 1 - 1）、（B 1 - 2）、（B 1 - 6）、（B 1 - 11）、（B 1 - 12）、（B 1 - 13）及び（B 1 - 14）がより好ましい。

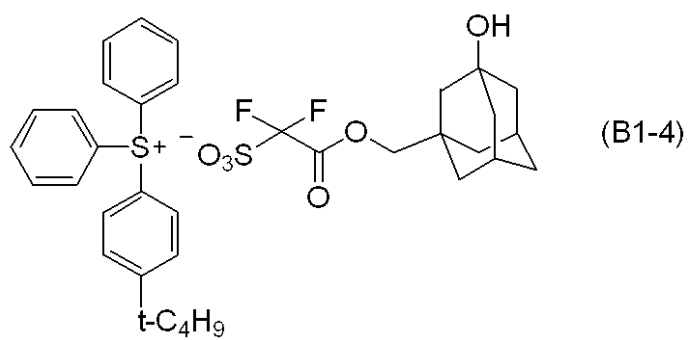
【 0 2 3 1 】



10

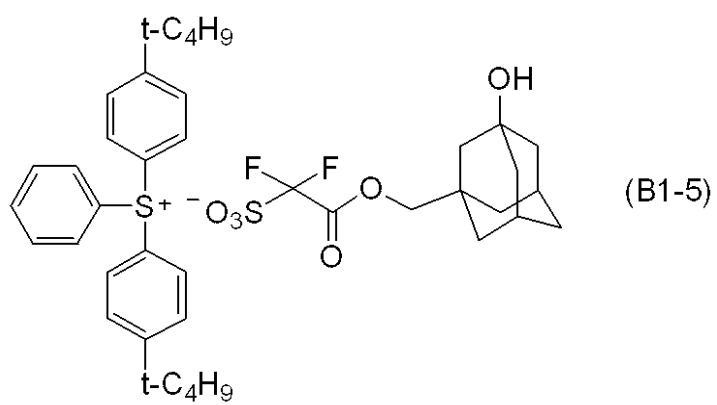


20

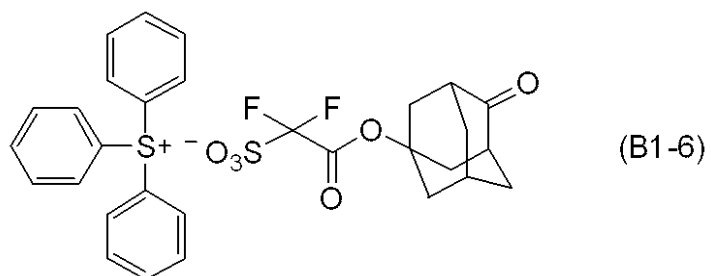


30

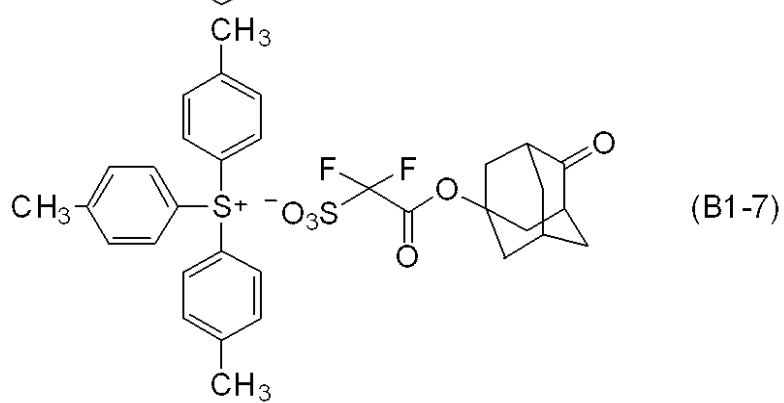
【 0 2 3 2 】



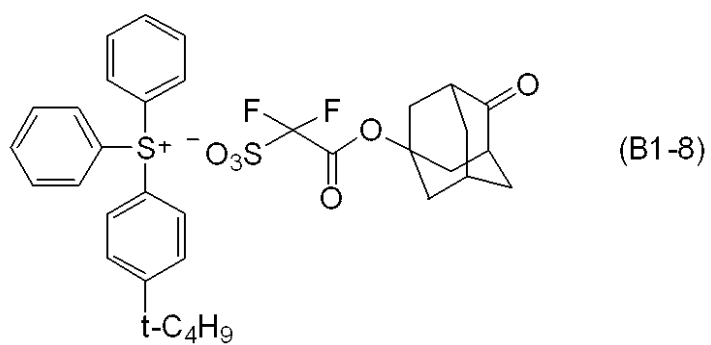
10



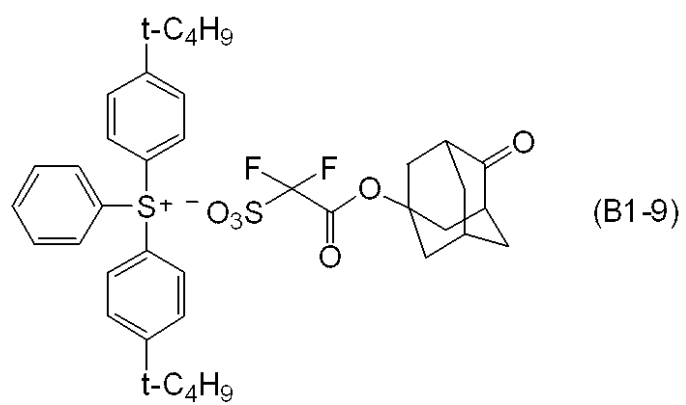
20



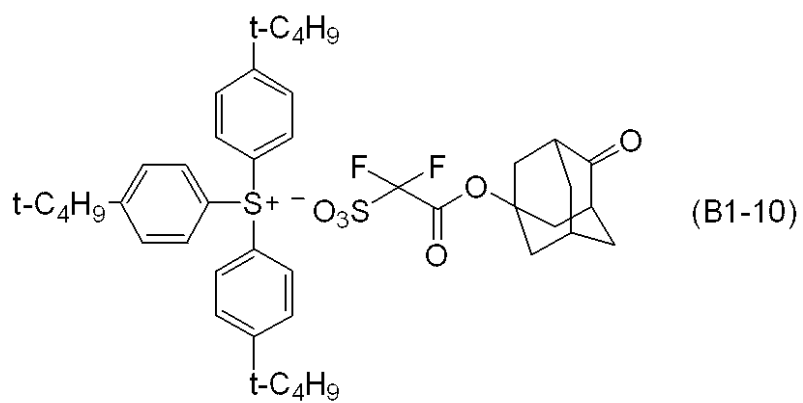
30



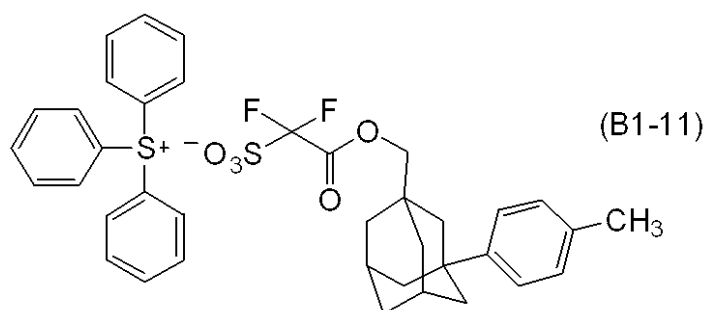
【 0 2 3 3 】



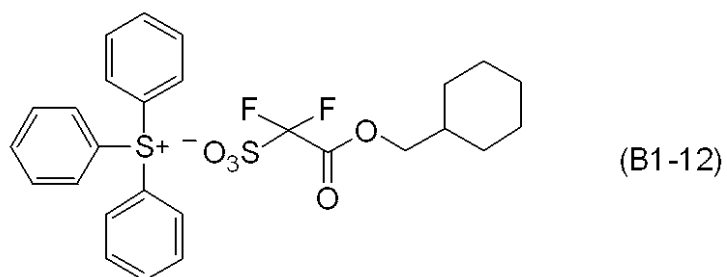
10



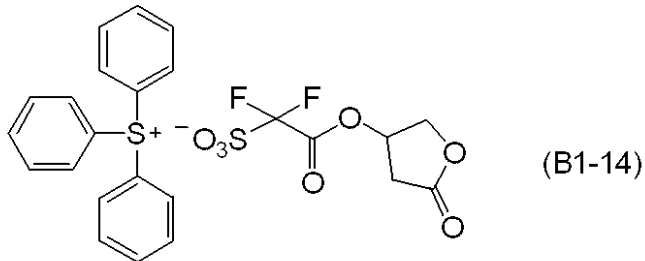
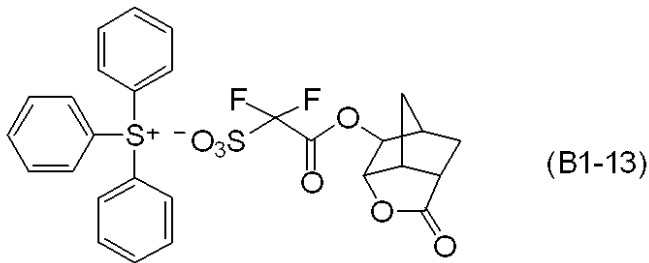
20



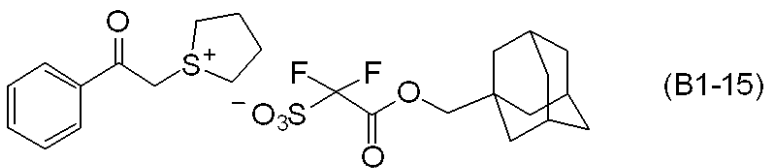
30



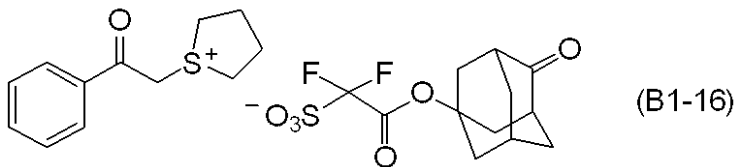
【 0 2 3 4 】



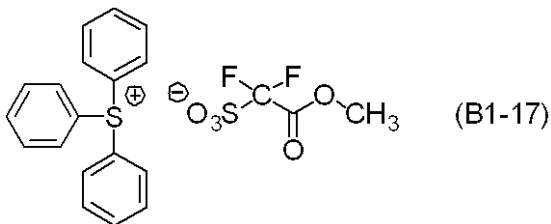
10



20



【 0 2 3 5 】



30

【 0 2 3 6 】

酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) 1 0 0 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 3 0 質量部以下 (より好ましくは 2 5 質量部以下) である。

【 0 2 3 7 】

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。

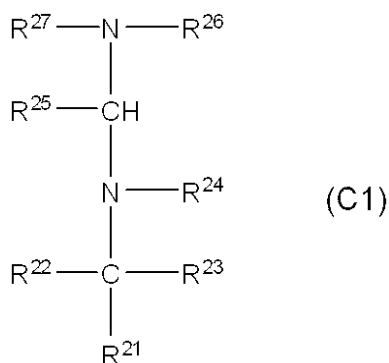
塩基性化合物 (C) の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、0 . 0 1 ~ 1 質

40

【 0 2 3 8 】

塩基性化合物 (C) としては、式 (C 1) で表される化合物を含むことが好ましい。

【 0 2 3 9 】



10

【0240】

式(C1)で表される化合物中、 R^{21} は、置換基を有していてもよい芳香族環を表す。 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族環を表す。 R^{24} 及び R^{26} は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表すか、 R^{24} 及び R^{26} が互いに結合して環を形成してもよい。 R^{25} は、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアミノ基を表し、 R^{27} は、水素原子、又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表すか、 R^{25} 及び R^{27} が互いに結合して環を形成してもよい。

20

【0241】

$R^{21} \sim R^{23}$ の芳香族環は、例えば $C_5 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素基であり、芳香族炭化水素基及び複素環式芳香族基のいずれであってもよい。芳香族炭化水素基には、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、スチルベニル基などの非縮合環式(単環式、環集合式など)の基；ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基などの芳香族環同士が縮合した全芳香族環-縮合環式の基；5,6,7,8-テトラヒドロナフチル基(5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル基、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル基)、9,10-ジヒドロアントラセニル基(9,10-ジヒドロ-1-アントラセニル基、9,10-ジヒドロ-2-アントラセニル基)、フルオレニル基(1-フルオレニル基など)などの芳香族環と非芳香族環とが縮合した部分芳香族環-縮合環式の基；などが挙げられる。

30

【0242】

複素環式芳香族基も非縮合環式(単環式、環集合式)、縮合環式のいずれであってもよく、例えば、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2,3-b]チエニル基、チアントレニル基、チオキサントニル基などのS含有芳香族基；フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、クロメニル基、キサントニル基などのO含有芳香族基；ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、-カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基などのN含有芳香族基；フェノキサチニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基などの環内に種類が異なる複数のヘテロ元素を含有する芳香族基などが例示できる。

40

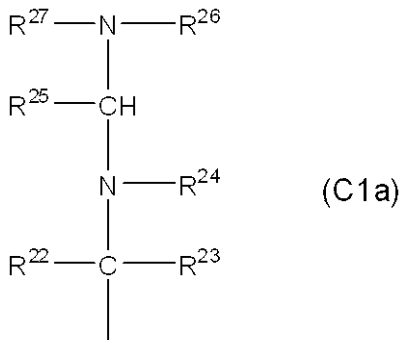
【0243】

$R^{21} \sim R^{23}$ の芳香族環の置換基としては、ヒドロキシ基；アルコキシ基(メトキシ基など)；アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基など)；ニトロ基；シアノ基；ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子など)；アミノ基；アルキル基及び/又はアリアル基が置換したアミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基などのアリアルアミノ基など)；オキソ結合；メチルチオ基；及び式(C

50

1 a) で表される基 (式中、 $R^{22} \sim R^{27}$ は前記と同じ意味を表す) などが挙げられる。これら置換基は、単独で置換していてもよく、2 種以上が置換していてもよい。

【0244】



10

【0245】

置換基及び / 又は置換位置を明示した具体的な芳香族環としては、例えば、メトキシフェニル基、2, 4 - ジメトキシフェニル基、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル基、3, 4, 5 - トリメトキシフェニル基、プロモフェニル基、2 - クロロフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、3 - シアノフェニル基、4 - シアノフェニル基、3 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、4 - ヒドロキシフェニル基、2 - ヒドロキシフェニル基、トルイル基、キシリル基、メシチル基、ニトロフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、アミノフェニル基、ジアミノフェニル基など；メチルチオフェニル基など；1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - フェニルアミノ - 4 - ナフチル基、1 - メチルナフチル基、2 - メチルナフチル基、1 - メトキシ - 2 - ナフチル基、2 - メトキシ - 1 - ナフチル基、1 - ジメチルアミノ - 2 - ナフチル基、1, 2 - ジメチル - 4 - ナフチル基、1, 2 - ジメチル - 6 - ナフチル基、1, 2 - ジメチル - 7 - ナフチル基、1, 3 - ジメチル - 6 - ナフチル基、1, 4 - ジメチル - 6 - ナフチル基、1, 5 - ジメチル - 2 - ナフチル基、1, 6 - ジメチル - 2 - ナフチル基、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフチル基、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル基、1, 4 - ジヒドロキシ - 2 - ナフチル基など；7 - フェナントリル基など；1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基など；アントラキノ - 2 - イル基 (= 9, 10 - ジオキソ - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2 - イル基) など；3 - ベンゾ [b] チエニル基、5 - ベンゾ [b] チエニル基、2 - ベンゾ [b] チエニル基など；4 - ジベンゾフリル基、4 - メチル - 7 - ジベンゾフリル基など；2 - キサンテニル基、3 - キサンテニル基、8 - メチル - 2 - キサンテニル基など；2 - フェノキサチエニル基、2, 7 - フェノキサチエニル基など；2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、5 - メチル - 3 - ピロリル基など；2 - イミダゾリル基、4 - イミダゾリル基、5 - イミダゾリル基、2 - メチル - 4 - イミダゾリル基、2 - エチル - 4 - イミダゾリル基、2 - エチル - 5 - イミダゾリル基など；3 - ピラゾリル基、1 - メチル - 3 - ピラゾリル基、1 - プロピル - 4 - ピラゾリル基など；2 - ピラジニル基、5, 6 - ジメチル - 2 - ピラジニル基など；2 - インドリジニル基など；2 - メチル - 3 - イソインドリル基、2 - メチル - 1 - イソインドリル基など；1 - メチル - 2 - インドリル基、1 - メチル - 3 - インドリル基、1, 5 - ジメチル - 2 - インドリル基など；1 - メチル - 3 - インダゾリル基など；2, 7 - ジメチル - 8 - プリニル基、2 - メトキシ - 7 - メチル - 8 - プリニル基など；2 - キノリジニル基など；3 - イソキノリル基、6 - イソキノリル基、7 - イソキノリル基、3 - メトキシ - 6 - イソキノリル基など；2 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、2 - メトキシ - 3 - キノリル基、2 - メトキシ - 6 - キノリル基など；6 - フタラジニル基、7 - フタラジニル基、1 - メトキシ - 6 - フタラジニル基、1, 4 - ジメトキシ - 6 - フタラジニル基など；1, 8 - ナフチリジン - 2 - イル基など；2 - キノキサリニル基、6 - キノキサリニル基、2, 3 - ジメチル - 6 - キノキサリニル基、2, 3 - ジメトキシ - 6 - キノキサリニル基など；2 - キナゾリニル基、7 - キナゾリニル基、2 - ジメチルアミノ - 6 - キナゾリニル基など

20

30

40

50

； 3 - シンノリニル基、 6 - シンノリニル基、 7 - シンノリニル基、 3 - メトキシ - 7 - シンノリニル基など； 2 - プテリジニル基、 6 - プテリジニル基、 7 - プテリジニル基、 6 , 7 - ジメトキシ - プテリジニル基など； 2 - カルバゾリル基、 3 - カルバゾリル基、 9 - メチル - 2 - カルバゾリル基、 9 - メチル - 3 - カルバゾリル基など； - カルボリン - 3 - イル基、 1 - メチル - - カルボリン - 3 - イル基、 1 - メチル - - カルボリン - 6 - イル基など； 3 - フェナントリジニル基など； 2 - アクリジニル基、 3 - アクリジニル基など； 2 - ペリミジニル基、 1 - メチル - 5 - ペリミジニル基、 5 - フェナントロリニル基、 6 - フェナントロリニル基など； 1 - フェジニル基、 2 - フェナジニル基など； 3 - イソチアゾリル基、 4 - イソチアゾリル基、 5 - イソチアゾリル基など； 2 - フェノチアジニル基、 3 - フェノチアジニル基、 10 - メチル - 3 - フェノチアジニル基など； 3 - イソキサゾリル基、 4 - イソキサゾリル基、 5 - イソキサゾリル基など； 4 - メチル - フラザニル基など； 2 - フェノキサジニル基、 10 - メチル - 2 - フェノキサジニル基など； などが挙げられる。

10

【 0 2 4 6 】

好ましい芳香族環は、 $C_5 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素基（特に非縮合環式の $C_5 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素基）であり、好ましい置換基はアルキル基（特に $C_1 \sim C_4$ アルキル基）及びハロゲン原子である。

【 0 2 4 7 】

$R^{2,2} \sim R^{2,7}$ の脂肪族炭化水素基は、例えば、 $C_1 \sim C_{18}$ 飽和炭化水素基（好ましくは $C_1 \sim C_6$ 飽和炭化水素基）、 $C_2 \sim C_{18}$ 不飽和炭化水素基（好ましくは $C_2 \sim C_6$ 不飽和炭化水素基）である。 $C_1 \sim C_{18}$ 飽和炭化水素基には、メチル基；エチル基；プロピル基、イソプロピル基；*n* - ブチル基、*sec* - ブチル基、イソブチル基、*tert* - ブチル基；*n* - ペンチル基、イソペンチル基；*n* - ヘキシル基、1 - メチルペンチル基、2 - エチルブチル基、1 , 3 - ジメチルブチル基；*n* - ヘプチル基、イソヘプチル基、1 - メチルヘキシル基；*n* - オクチル基、1 - メチルヘプチル基、3 - メチルヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル基；ノニル基、1 , 1 , 3 - トリメチルヘキシル基、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルペンチル基；デシル基；ウンデシル基；ドデシル基、1 - メチルウンデシル基、1 , 1 , 3 , 3 , 5 , 5 - ヘキサメチルヘキシル基；トリデシル基；テトラデシル基；ペンタデシル基；ヘキサデシル基；ヘプタデシル基；オクタデシル基などが含まれる。

20

30

【 0 2 4 8 】

$C_1 \sim C_{18}$ 不飽和炭化水素基は、二重結合を有する基、三重結合を有する基、二重結合と三重結合の両方を有する基のいずれであってもよい。二重結合を有する基には、例えば、エテニル基；プロペニル基；2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、イソブテニル基；3 - メチル - 2 - ブテニル基、*n* - 2 , 4 - ペンタジエニル基；*n* - 2 - オクテニル基、*n* - 2 - ドデセニル基、イソドデセニル基；オレイル基；*n* - 2 - オクタデセニル基、4 - オクタデセニル基などが含まれる。三重結合を有する基は、例えば、エチニル基（ $-C \equiv CH$ ）；プロピニル基（ $-CH_2-C \equiv CH$ ）；2 - ブチニル基、3 - ブチニル基；*n* - 2 - オクチニル基；*n* - 2 - オクタデシニル基などである。

【 0 2 4 9 】

なお $R^{2,4}$ と $R^{2,6}$ が結合して環を形成する場合、又は $R^{2,5}$ と $R^{2,7}$ が結合して環を形成する場合、環は 2 価の炭化水素基（好ましくは炭素数が 1 ~ 18、さらに好ましくは炭素数が 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数が 2 ~ 6 の炭化水素基）になる。2 価の炭化水素基は、環結合を形成する基本構造部分を有しており、この基本構造部分には、必要に応じて側鎖の炭化水素基が結合している。基本構造部分としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基またはドデシレン基などの炭素数 1 ~ 12 程度（好ましくは 2 ~ 6 程度）の炭素鎖（特にアルキレン鎖）が挙げられる。側鎖の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；*n* - ブチル基、*sec* - ブチル基、イソブチル基、*tert* - ブチル基などの $C_1 \sim C_4$ アルキル基

40

50

が例示できる。

【0250】

$R^{22} \sim R^{27}$ の脂肪族炭化水素基の置換基としては、前記 $R^{21} \sim R^{23}$ の芳香族環の置換基と同様の基（ただし、アルキル基を除く）が例示できる。好ましい置換基は、ハロゲン原子である。

【0251】

R^{25} のアミノ基は、無置換アミノ基であってもよく、置換アミノ基であってもよい。置換アミノ基としては、アルキルアミノ基（モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基など）が好ましい。モノアルキルアミノ基には、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクタデシルアミノ基などの $C_1 \sim C_{18}$ アルキル（好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル）アミノ基が含まれる。ジアルキルアミノ基は、例えば、ジメチルアミノ基；メチルエチルアミノ基；ジエチルアミノ基、メチル - *n* - プロピルアミノ基、メチルイソプロピルアミノ基；メチル - *n* - ブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基；ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、エチル - *n* - ブチルアミノ基、エチルイソブチルアミノ基、エチル - *tert* - ブチルアミノ基；イソプロピル - *n* - ブチルアミノ基、イソプロピルイソブチルアミノ基；ジ - *n* - ブチルアミノ基、ジ - イソブチルアミノ基；ジペンチルアミノ基；ジヘキシルアミノ基；ジオクタデシルアミノ基などの炭素数 2 ~ 36（好ましくは炭素数 2 ~ 12、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 8）のジアルキルアミノ基が挙げられる。

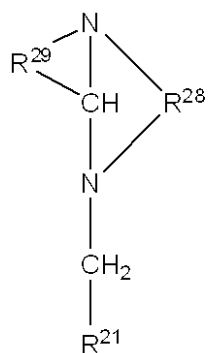
10

20

【0252】

好ましい式 (C1) で表される化合物は、前記式 (C1) で表される化合物で、 R^{22} 及び R^{23} が水素原子又は $C_1 \sim C_6$ 飽和炭化水素基であり、 R^{24} と R^{26} の組合せ及び R^{25} と R^{27} の組合せの少なくとも一方が、環を形成する場合である。より好ましい式 (C1) で表される化合物は、例えば、式 (C1-1) で表される化合物（式 (C1-1) 中、 R^{28} 及び R^{29} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン基を表す。 R^{21} は前記と同じ意味を表す。）である。

【0253】



(C1-1)

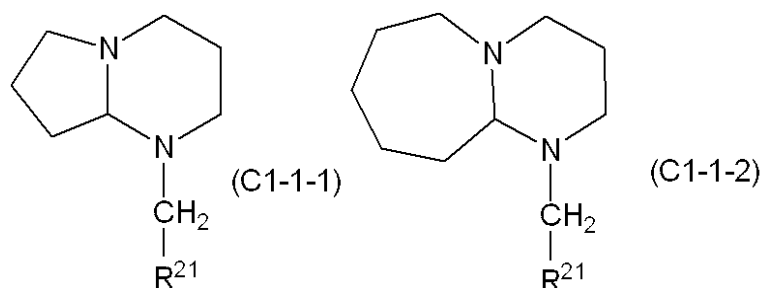
30

【0254】

式 (C1-1) で表される化合物は、好ましくは R^{28} 及び R^{29} が無置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン基（より好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン基、特に好ましくは $C_2 \sim C_6$ アルキレン基）であり、より好ましくは R^{28} が無置換プロピレン基であり、特に好ましくは式 (C1-1-1) 及び式 (C1-1-2) で表される（下記式中、 R^{21} は前記と同じ意味を表す。）。

40

【0255】



【0256】

式(C1-1)で表される化合物としては、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(2'-クロロベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(4'-メチルベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、8-(2'-クロロベンジル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカンなどが挙げられる。

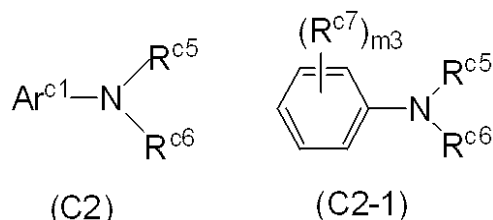
10

【0257】

塩基性化合物(C)としては、式(C1)で表される化合物の他にも、塩基性の含窒素有機化合物(例えば、アミン)などが挙げられる。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。例えば、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。

20

【0258】



ここで、 Ar^{c1} は、芳香族炭化水素基を表す。

30

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)、飽和環状炭化水素基或いは芳香族炭化水素基を表す。但し前記脂肪族炭化水素基、前記飽和環状炭化水素基又は前記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 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基で置換されていてもよく、前記アミノ基は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されていてもよい。

前記脂肪族炭化水素基は、好ましくは $C_1 \sim C_6$ 程度であり、前記飽和環状炭化水素基は、好ましくは $C_5 \sim C_{10}$ 程度であり、前記芳香族炭化水素基は、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ 程度である。

R^{c7} は、脂肪族炭化水素基(好ましくはアルキル基、或いはシクロアルキル基)、アルコキシ基、飽和環状炭化水素基或い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、飽和環状炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子は、上記と同様の置換基を有していてもよい。

40

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

R^{c7} の脂肪族炭化水素基、飽和環状炭化水素基及び芳香族炭化水素基の好ましい炭素数は、上記と同じであり、 R^{c7} のアルコキシ基は、好ましくは $C_1 \sim C_6$ 程度である。

【0259】

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-

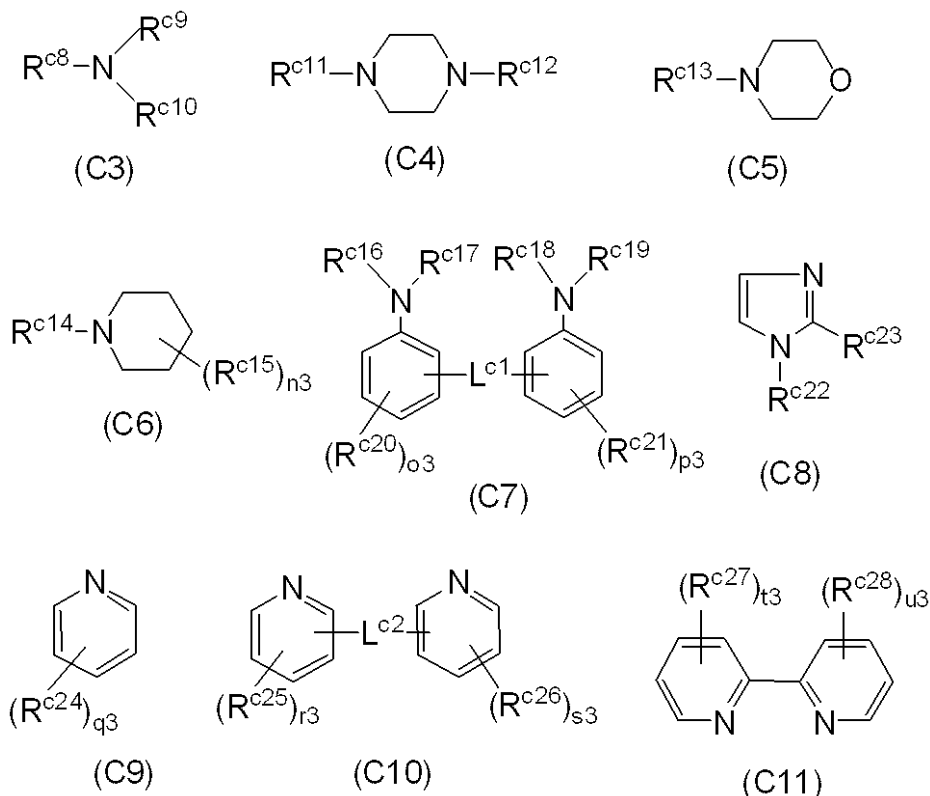
50

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。

【0260】

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}は、上記 R^{c7}で説明したいずれかの基を表す。

窒素原子と結合する R^{c9}、R^{c10}、R^{c11}～R^{c14}、R^{c16}～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。

芳香族炭素と結合する R^{c20}、R^{c21}、R^{c23}～R^{c28}は、それぞれ独立に、R^{c7}で説明したいずれかの基を表す。

o₃～u₃は、それぞれ独立に 0～3 の整数を表す。o₃～u₃のいずれかが 2 以上であるとき、それぞれ、複数の R^{c20}～R^{c28}のいずれかは互いに同一でも異なってもよい。

R^{c15}は、脂肪族炭化水素基、飽和環状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、互いに同一でも異なってもよい。

R^{c15}の脂肪族炭化水素基は、好ましくは C₁～C₆ 程度であり、飽和環状炭化水素基は、好ましくは C₃～C₆ 程度であり、アルカノイル基は、好ましくは C₂～C₆ 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 C₁～C₆ 程度である。

R^{c3}は、C₁～C₄アルキル基を表す。

【0261】

化合物（C3）としては、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミ

ン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミンエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノ - 1, 2 - ジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジエチルジフェニルメタンなどが挙げられる。

10

【0262】

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、ペリリジン及び特開平 11 - 52575 号公報に記載されているペリリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物などが挙げられる。

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。

20

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 - ピリジリオキシ) エタン、ジ (2 - ピリジル) ケトン、4, 4' - ジピリジルスルフィド、4, 4' - ジピリジルスルフィド、2, 2' - ジピリジリアミン、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。

【0263】

さらには、特開平 11 - 52575 号公報に開示されているような、ペリリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

30

【0264】

塩基性化合物 (C) としては、式 (C1) で表される化合物及び 2, 6 - ジイソプロピルアニリン好ましく、なかでも、5 - ベンジル - 1, 5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノナン、5 - (2' - クロロベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノナン、5 - (4' - メチルベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノナン、8 - ベンジル - 1, 8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカン、8 - (2' - クロロベンジル) - 1, 8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカン及び 2, 6 - ジイソプロピルアニリンがより好ましい。

【0265】

40

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。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。

【0266】

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) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

50

(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。

【0267】

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。

【0268】

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、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$ Pa 程度が例示される。

10

【0269】

得られた組成物層は、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。

【0270】

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。

20

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

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

【0271】

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。

30

【実施例】

【0272】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例及び比較例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり質量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（東ソー株式会社製HLC-8120GPC型、カラムはTSKgel Multipore HXL-M3本、溶媒はテトラヒドロフラン）により求めた値である。

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

40

【0273】

カラム：TSKgel Multipore H_{XL}-M x 3 + guardcolumn（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

50

【 0 2 7 4 】

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

【 0 2 7 5 】

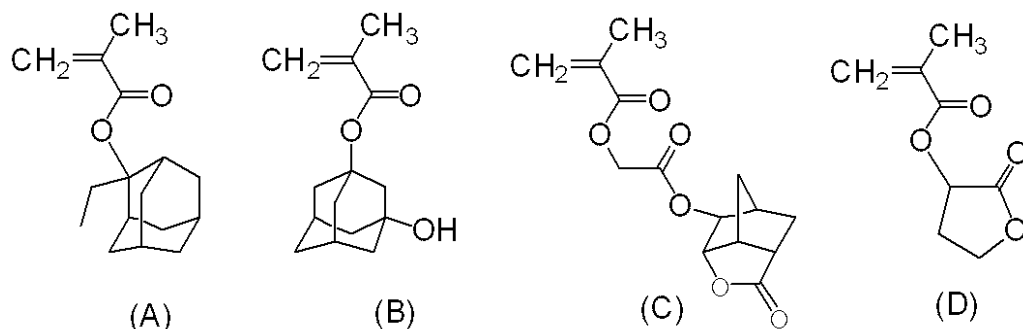
合成例 1

（樹脂A1の合成）

式（A）で表される化合物、式（B）で表される化合物、式（C）で表される化合物及び式（D）で表される化合物を、モル比35：12：23：30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、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 8.6×10^3 である共重合体を収率76%で得た。得られた共重合体を樹脂A1とした。

10

【 0 2 7 6 】



20

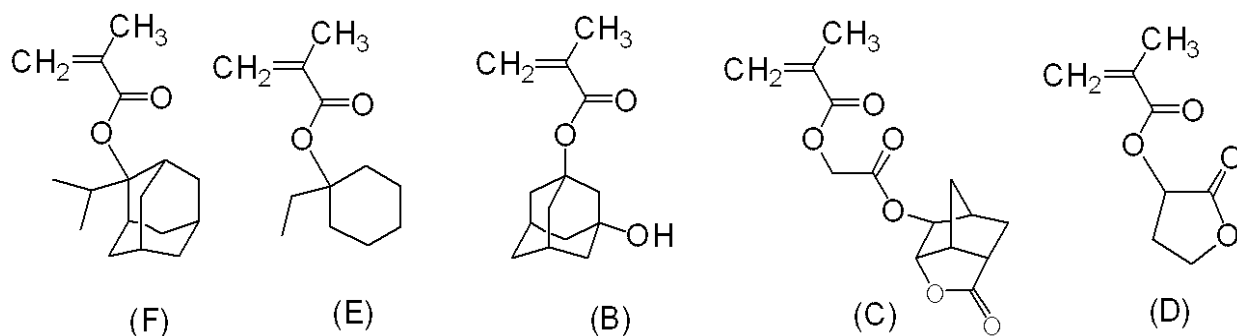
【 0 2 7 7 】

（樹脂A2の合成）

式（F）で表される化合物、式（E）で表される化合物、式（B）で表される化合物、式（C）で表される化合物及び式（D）で表される化合物を、モル比28：14：6：21：31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、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 8.4×10^3 の共重合体を収率72%で得た。得られた共重合体を樹脂A2とした。

30

【 0 2 7 8 】



40

【 0 2 7 9 】

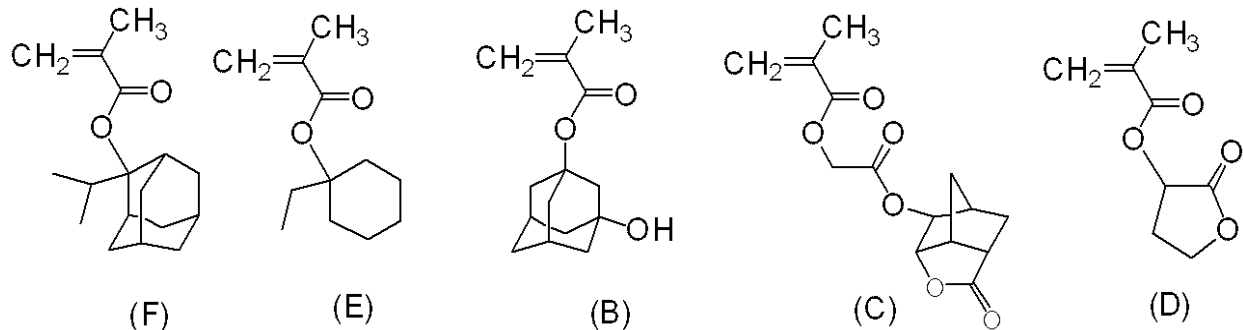
（樹脂A3の合成）

式（F）で表される化合物、式（E）で表される化合物、式（B）で表される化合物、

50

式 (C) で表される化合物及び式 (D) で表される化合物を、モル比 50 : 10 : 8 : 16 : 16 の割合で仕込み、次いで、全モノマーの合計質量に対して、1.2 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 - ジメチルパレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1 mol % と 3 mol % との割合で添加し、これを 75 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 6.7×10^3 の共重合体を収率 63 % で得た。得られた共重合体を樹脂 A 3 とした。

【0280】



10

【0281】

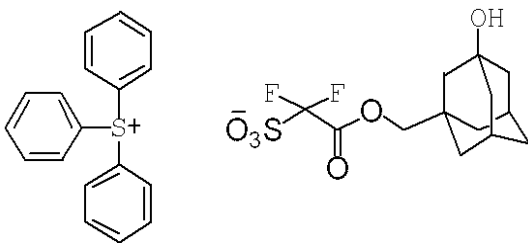
表 1 に示す組成で、以下の各成分を混合した後、得られた混合物を孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。レジスト組成物に対する酸化防止剤の含有量、溶剤に対する酸化防止剤の含有量、及び塩基性化合物に対する酸化防止剤の含有量は、各成分の配合量から計算して求め、表 2 に記載した。

20

【0282】

< 酸発生剤 >

B 1 :



30

< 樹脂 >

A 1 : 樹脂 A 1

A 2 : 樹脂 A 2

A 3 : 樹脂 A 3

【0283】

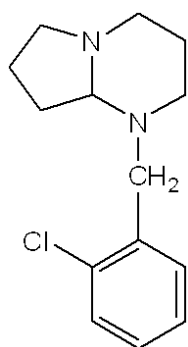
< 塩基性化合物 : クエンチャー >

C 1 : 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

C 2 : 5 - (2' - クロロベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン

5 - (2' - クロロベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0]ノナンは、特表 2005 - 511536 号公報の実施例 7 に記載された方法で製造した。

40



< 溶 剤 > 3 0 8 . 5 部

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

2 - ヘプタノン 2 0 . 0 部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 2 0 . 0 部

- ブチロラクトン 3 . 5 部

< 酸化防止剤 >

2 , 6 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) 4 - メチルフェノール : B H T

【 0 2 8 4 】

【 表 1 】

	樹脂	酸発生剤 (B1)	酸化防止剤 (BHT)	塩基性化合物 (C1/C2)	PB/PEB
実施例1	A1=10部	1.50部	3.2×10^{-5} 部	0.054/0.054部	100°C/100°C
実施例2	A1=10部	1.50部	3.2×10^{-4} 部	0.054/0.054部	100°C/100°C
実施例3	A1=10部	1.50部	1.6×10^{-3} 部	0.054/0.054部	100°C/100°C
実施例4	A1=10部	1.50部	3.2×10^{-3} 部	0.054/0.054部	100°C/100°C
実施例5	A1=10部	1.50部	3.2×10^{-3} 部	0.025/0.095部	100°C/100°C
実施例6	A1=10部	1.50部	3.2×10^{-3} 部	0.000/0.115部	100°C/100°C
実施例7	A1=10部	1.50部	3.2×10^{-3} 部	0.130/0.000部	100°C/100°C
実施例8	A2=10部	1.50部	3.2×10^{-3} 部	0.054/0.054部	100°C/100°C
実施例9	A3=10部	0.95部	3.2×10^{-5} 部	0.01/0.01部	90°C/85°C
実施例10	A3=10部	0.95部	3.2×10^{-4} 部	0.01/0.01部	90°C/85°C
実施例11	A3=10部	0.95部	1.6×10^{-3} 部	0.01/0.01部	90°C/85°C
実施例12	A3=10部	0.95部	3.2×10^{-3} 部	0.01/0.01部	90°C/85°C
実施例13	A3=10部	0.95部	3.2×10^{-4} 部	0.01/0.00部	90°C/85°C
実施例14	A3=10部	0.95部	3.2×10^{-4} 部	0.00/0.01部	90°C/85°C
比較例1	A1=10部	1.50部	—	0.054/0.054部	100°C/100°C

【 0 2 8 5 】

【表 2】

	酸化防止剤の含有量(レジスト組成物100質量部に対して)	酸化防止剤の含有量(溶剤100質量部に対して)	酸化防止剤の含有量(塩基性化合物100質量部に対して)
実施例1	1.0×10^{-5} 質量部	1.0×10^{-5} 質量部	3.0×10^{-2} 質量部
実施例2	1.0×10^{-4} 質量部	1.0×10^{-4} 質量部	0.30質量部
実施例3	5.0×10^{-4} 質量部	5.2×10^{-4} 質量部	1.5質量部
実施例4	1.0×10^{-3} 質量部	1.0×10^{-3} 質量部	3.0質量部
実施例5	1.0×10^{-3} 質量部	1.0×10^{-3} 質量部	2.7質量部
実施例6	1.0×10^{-3} 質量部	1.0×10^{-3} 質量部	2.8質量部
実施例7	1.0×10^{-3} 質量部	1.0×10^{-3} 質量部	2.5質量部
実施例8	1.0×10^{-3} 質量部	1.0×10^{-3} 質量部	3.0質量部
実施例9	1.0×10^{-5} 質量部	1.0×10^{-5} 質量部	0.16質量部
実施例10	1.0×10^{-4} 質量部	1.0×10^{-4} 質量部	1.6質量部
実施例11	5.0×10^{-4} 質量部	5.2×10^{-4} 質量部	8.0質量部
実施例12	1.0×10^{-3} 質量部	1.0×10^{-3} 質量部	16.0質量部
実施例13	1.0×10^{-4} 質量部	1.0×10^{-4} 質量部	3.2質量部
実施例14	1.0×10^{-4} 質量部	1.0×10^{-4} 質量部	3.2質量部
比較例1	—	0質量部	0質量部

10

20

【0286】

実施例1～8及び比較例1

シリコンウェハに、有機反射防止膜用組成物[ARC-29;日産化学(株)製]を塗布して、205、60秒の条件でバークすることによって、厚さ780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85nmとなるようにスピコートした。

レジスト組成物塗布後、得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリバークし、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ArFエキシマステッパー[XT:1900Gi;ASML社製、NA=1.35、3/4Annular X-Y偏向]を用いてラインアンドスペースパターンを形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。

30

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「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バークを行い、さらに2.38%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。

【0287】

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

【0288】

解像度評価:実効感度において、レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、45nmを解像している場合を、解像していない場合を×とした。

40

【0289】

形状評価:50nmのラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。トップ形状及び裾形状が矩形に近く良好な場合を、トップ形状が丸い又はT字型に近い場合、又は裾引きが見られる場合を×として判断した。

【0290】

マスクエラーファクター評価(MEF):実効感度において、マスクサイズが48nm、50nm、52nmのマスク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

50

きが、2.5以下である場合を○、2.5を超える場合を×とした。

【0291】

フォーカスマージン評価(DOF)：実効感度において、フォーカスを振った場合、線幅が $50\text{ nm} \pm 5\%$ の幅にある範囲($47.5 \sim 52.5\text{ nm}$)を線幅指標とし、DOFが $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合を○、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 未満である場合を×とした。

【0292】

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 5 nm 以下である場合を○、 5 nm を超える場合を×とした。

【0293】

パターン倒れ評価(PCM)： 45 nm のラインアンドスペースパターンにおいて、露光量をアップさせた時、線幅が 38 nm より細くなっても倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察されない場合を○、 38 nm 以上の線幅で、倒れ、又は剥がれによるパターン消失が観察される場合を×とした。

これらの結果を表3に示す。

【0294】

【表3】

	解像度	形状	MEF	DOF	LER	PCM
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	○	○	○	×

【0295】

また、上記レジスト組成物を30℃で3ヶ月保存した後、保存前の実効感度で上記と同じ評価を行った結果を表4に示す。

【0296】

【表4】

	解像度	形状	MEF	DOF	LER	PCM
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○	○
比較例1	×	×	×	×	×	×

【0297】

実施例9～14

シリコンウェハに、有機反射防止膜用組成物[ARC-29；日産化学(株)製]を塗布して、205℃、60秒の条件でバークすることによって、厚さ 780 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 となるようにスピンコートした。

レジスト組成物塗布後、得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表 1 の「P B」欄に記載された温度で 60 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 Ar F エキシマステッパー [X T : 1900Gi ; A S M L 社製、N A = 1 . 35、3 / 4 A n n u l a r X - Y 偏向] を用いて、コンタクトホールパターン (ホールピッチ 100 nm / ホール径 70 nm) 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。

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 60 秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに 2 . 38 % 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。

【 0298 】

10

各レジスト膜において、ホール径 70 nm のマスクで形成したパターンのホール径が 55 nm となる露光量を実効感度とした。

【 0299 】

解像度評価：実効感度において、ホール径 70 nm のマスクで形成されたパターンが解像している場合を基準とし、67 nm よりも小さいホール径のマスクで形成されたパターンを解像している場合を、ホール径 67 nm のマスクで形成されたパターンが解像していない場合を x とした。

【 0300 】

形状評価：ホール径 70 nm のマスクで形成したパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。トップ形状及び裾形状が矩形に近く良好な場合を、トップ形状が丸い又は T 字型に近い場合、又は裾引きが見られる場合を x として判断した。

20

【 0301 】

マスクエラーファクター評価 (M E F) : 実効感度において、ホール径がそれぞれ 72 nm、71 nm、70 nm、69 nm、68 nm のマスクで形成されたパターンの、マスクホール径を横軸、各パターンのホール径を縦軸にプロットした時の直線の傾きを M E F として算出した。傾きが 3 . 0 以下である場合を、3 . 0 を超える場合を x として判断した。

【 0302 】

C D 均一性評価 (C D U) : 実効感度において、ホール径 70 nm のマスクで形成したパターンのホール径を、一つのホールにつき 24 回測定し、その平均値を一つのホールの平均ホール径とした。同一ウェハ内の、ホール径 70 nm のマスクで形成したパターンの平均ホール径を 400 箇所測定したものを母集団として標準偏差を求め、標準偏差が 2 . 00 nm 以下である場合を、標準偏差が 2 . 00 nm を超える場合を x として判断した。

30

【 0303 】

フォーカスマージン (D O F) 評価：実効感度において、ホール径が 52 . 2 nm 以上 57 . 7 nm 以下を保持するフォーカス範囲を D O F とし、D O F が 0 . 17 μ m 以上である場合を、D O F が 0 . 17 μ m 未満である場合を x として判断した。

【 0304 】

パターン評価 (P C M) : ホール径 70 nm のマスクで形成したホールパターンにおいて、露光量をアップさせた時、ホールの線幅が 60 nm を越えてもパターンが形成している場合を、60 nm 以下の線幅で、隣のパターンと繋がる場合、又は剥がれによるパターン消失が観察される場合を x とした。

40

これらの結果を表 5 に示す。

【 0305 】

【表 5】

	解像度	形状	M E F	C D U	D O F	P C M
実施例 9	○	○	○	○	○	○
実施例 1 0	○	○	○	○	○	○
実施例 1 1	○	○	○	○	○	○
実施例 1 2	○	○	○	○	○	○
実施例 1 3	○	○	○	○	○	○
実施例 1 4	○	○	○	○	○	○

【 0 3 0 6 】

10

また、上記レジスト組成物を 3 0 で 3 ヶ月保存した後、保存前の実効感度で上記と同じ評価を行った結果を表 6 に示す。

【 0 3 0 7 】

【表 6】

	解像度	形状	M E F	C D U	D O F	P C M
実施例 9	○	○	○	○	○	○
実施例 1 0	○	○	○	○	○	○
実施例 1 1	○	○	○	○	○	○
実施例 1 2	○	○	○	○	○	○
実施例 1 3	○	○	○	○	○	○
実施例 1 4	○	○	○	○	○	○

20

【産業上の利用可能性】

【 0 3 0 8 】

本発明のレジスト組成物によれば、得られるパターンのパターン倒れを抑えることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 畑 光宏

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

F ターム(参考) 2H125 AF17P AF38P AH17 AH19 AJ12X AJ59X AJ65X AN23P AN38P AN39P
AN45P AN54P AN65P AN82P BA02P BA09P BA26P CA12 CB09 CC03
CC15 CD12P FA03