

(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2012-189977

(P2012-189977A)

(43) 公開日 平成24年10月4日 (2012.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H125
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 105 頁)

(21) 出願番号	特願2011-162937 (P2011-162937)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成23年7月26日 (2011. 7. 26)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-169074 (P2010-169074)		東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
(32) 優先日	平成22年7月28日 (2010. 7. 28)	(74) 代理人	110000202
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		新樹グローバル・アイビー特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2011-39453 (P2011-39453)	(72) 発明者	市川 幸司
(32) 優先日	平成23年2月25日 (2011. 2. 25)		大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		8 号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	畑 光宏
			大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9
			8 号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	安江 崇裕
			大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9
			8 号 住友化学株式会社内

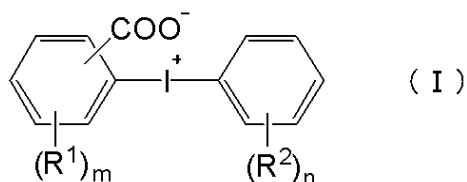
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】良好なフォーカスマージンで、優れたラインエッジラフネスを有するレジストパターンを製造することができるレジスト組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】式 (I) で表される化合物と、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸との作用によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、酸発生剤とを含むレジスト組成物。



〔式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭化水素基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。 m 及び n は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、 m が2以上の場合、複数の R^1 は同じでも異なってもよく、 n が2以上の場合、複数の R^2 は同じでも異なってもよい。〕

【選択図】 なし

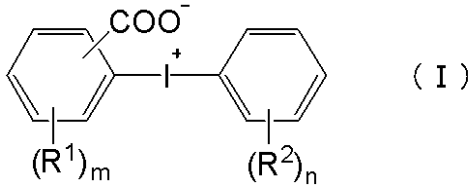
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表される化合物、

アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂及び

酸発生剤を含むレジスト組成物。



10

〔式 (I) 中、

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

m 及び n は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を表し、 m が 2 以上の場合、複数の R^1 は同じでも異なってもよく、 n が 2 以上の場合、複数の R^2 は同じでも異なってもよい。〕

【請求項 2】

(1) 請求項 1 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布されたレジスト組成物を乾燥させて前記基板上に組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層を、露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

(5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程、
を含むレジストパターンの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

30

【0002】

例えば、特許文献 1 には、メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラク톤を重合させてなる樹脂と、トリフェニルスルホニウム 1-((3-ヒドロシアダマンチル)メトキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホネートからなる酸発生剤と、2,6-ジイソプロピルアニリンからなるクエンチャーと、溶剤とからなるレジスト組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

40

【特許文献 1】特開 2006-257078 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来から知られる上記のレジスト組成物は、レジストパターンの製造時のフォーカスマージン (DOF) が必ずしも満足できるものではなかった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

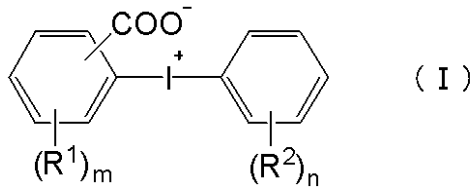
本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕式 (I) で表される化合物、

50

アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂及び、

酸発生剤を含むレジスト組成物。



〔式 (I) 中、

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

m 及び n は、それぞれ独立に、0～4 の整数を表し、 m が 2 以上の場合、複数の R^1 は同じでも異なってもよく、 n が 2 以上の場合、複数の R^2 は同じでも異なってもよい。]

〔2〕 (1) 上記〔1〕記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布されたレジスト組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

(5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明のレジスト組成物は、レジストパターン製造時のフォーカスマージン (DOF) に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

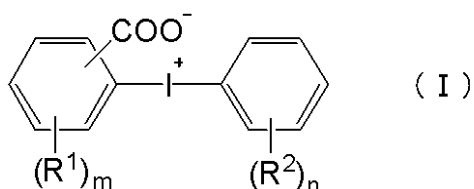
本明細書では、「(メタ) アクリル系モノマー」とは、「 $CH_2=CH-CO-$ 」又は「 $CH_2=C(CH_3)-CO-$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも 1 種を意味する。同様に「(メタ) アクリレート」及び「(メタ) アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも 1 種」並びに「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも 1 種」を意味する。

<レジスト組成物>

本発明のレジスト組成物は、式 (I) で表される化合物 (以下、「化合物 (I)」と記載することがある) と、樹脂と、酸発生剤とを含む。

【0008】

<化合物 (I)>



〔式 (I) 中、

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

m 及び n は、それぞれ独立に、0～4 の整数を表し、 m が 2 以上の場合、複数の R^1 は同じでも異なってもよく、 n が 2 以上の場合、複数の R^2 は同じでも異なってもよい。]

【0009】

R^1 及び R^2 の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基等のアルキル基が挙げられる。

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

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、アントニル基、*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。

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

【0010】

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（-C=O）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。

【0011】

式（I）においては、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 2～4 のアシル基、炭素数 2～4 のアシルオキシ基、炭素数 2～4 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子が好ましい。

m 及び n は、それぞれ独立に、0～2 の整数が好ましい。

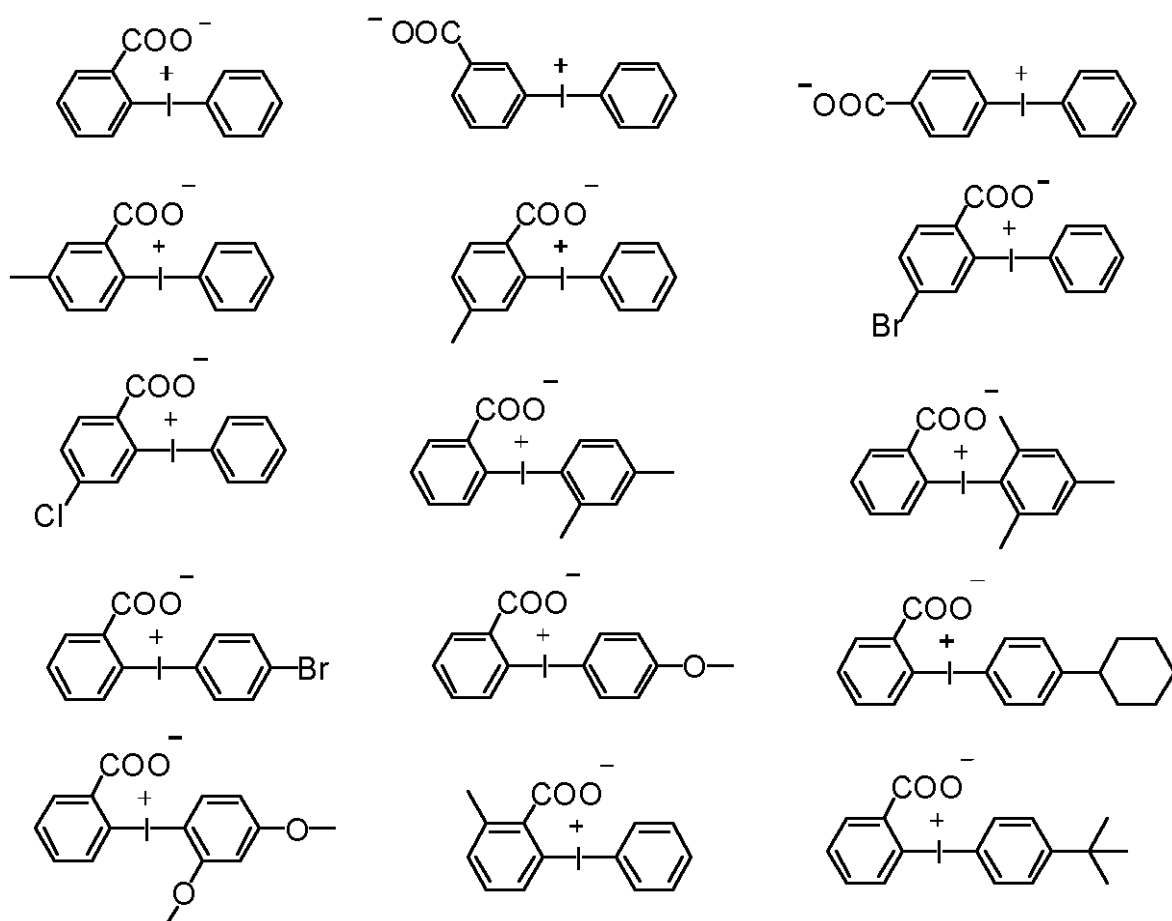
【0012】

化合物（I）としては、以下の化合物が挙げられる。

10

20

30

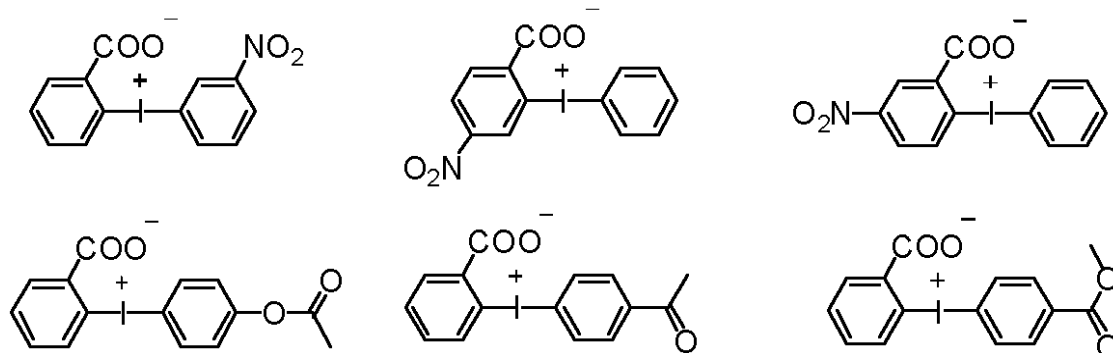


10

20

30

【0013】



40

【0014】

<樹脂（以下、「樹脂（A）」という場合がある。）>

樹脂（A）は、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂である。「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。このような樹脂（A）は、分子内にある親水性基の一部又は全部が、酸との接触により脱離し得る保護基により保護されているものであり、樹脂（A）が酸と接触するとこの保護基が脱離して、樹脂（A）はアルカリ水溶液に可溶な樹脂となる。この保護基により保護されている親水性基を、以下「酸不安定基」と称する。前記親水性基としては、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が挙げられ、カルボキシ基がより好ましい。

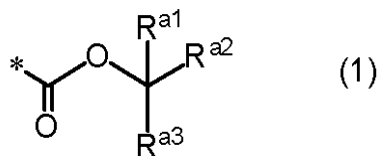
樹脂（A）は、酸不安定基を有するモノマー（以下、「モノマー（a1）」という場合がある。）を重合することによって製造できる。かかる重合の際には、モノマー（a1）を1種のみ使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0015】

<モノマー（a1）>

50

モノマー（a1）は酸不安定基を有する。親水性基がカルボキシ基である場合の酸不安定基は、カルボキシ基の水素原子が、有機残基に置き換わり、オキシ基と結合する有機残基の原子が第三級炭素原子である基が挙げられる。このような酸不安定基のうち、好ましい酸不安定基は例えば、以下の式（1）で表される（以下、「酸不安定基（1）」ということがある）。



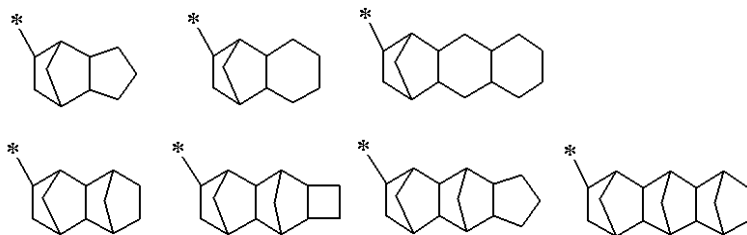
〔式（1）中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} （以下、「 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 」のように表記する。以下同様）は、それぞれ独立に、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基又は炭素数3～20の脂環式炭化水素基を表すか、或いは、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに炭素数3～20の環を形成する。該脂肪族炭化水素基、該脂環式炭化水素基又は R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して形成される環がメチレン基を有する場合、そのメチレン基は、オキシ基、 $-S-$ 又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。*は結合手を表す。〕

【0016】

$R^{a1} \sim R^{a3}$ の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。

$R^{a1} \sim R^{a3}$ の脂環式炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよく、芳香性を示さない不飽和及び飽和のいずれでもよい。

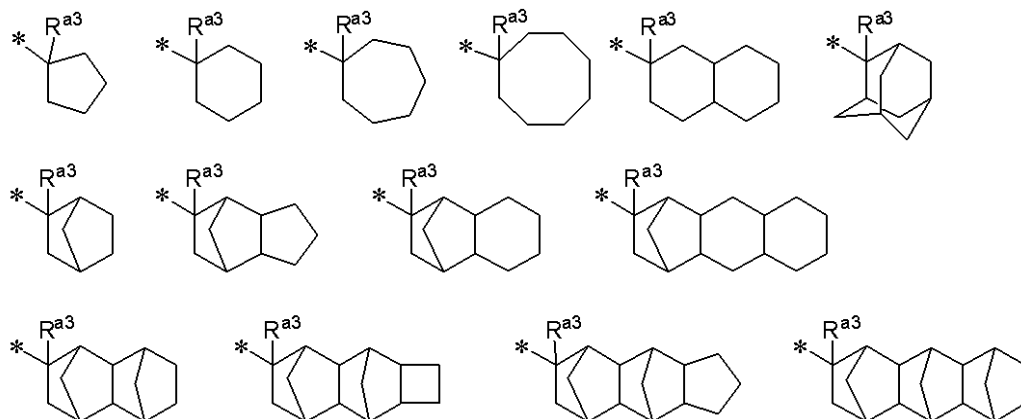
単環の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及びメチルノルボルニル基、並びに下記に示す基などが挙げられる。



$R^{a1} \sim R^{a3}$ の脂環式炭化水素基は、飽和炭化水素基であることが好ましく、その炭素数が3～16の範囲であると好ましい。

【0017】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して形成する環では、 $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ で表される基として、以下に示すような基が挙げられる。



R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して形成する環の炭素数は、好ましくは3～12である。

【0018】

酸不安定基(1)の具体例は、

1, 1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ が全てアルキル基である基、このアルキル基のうち、1つはtert-ブトキシカルボニル基であると好ましい。)、

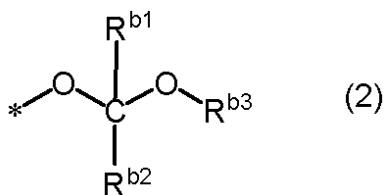
2-アルキルアダマンタン-2-イルオキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともにアダマンチル環を形成し、 R^{a3} がアルキル基である基)及び

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

10

【0019】

一方、親水性基がヒドロキシ基である場合の酸不安定基は、ヒドロキシ基の水素原子が、有機残基に置き換わり、アセタール構造を含む基となったものが挙げられる。このような酸不安定基のうち、好ましい酸不安定基は、例えば、以下の式(2)で表されるもの(以下、場合により「酸不安定基(2)」という)である。



20

[式(2)中、 R^{b1} 及び R^{b2} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、 R^{b3} は、炭素数1～20の炭化水素基を表すか、或いは、 R^{b2} 及び R^{b3} は互いに結合して、それらが各々結合する炭素原子及び酸素原子とともに炭素数3～20の環を形成する。炭化水素基又は R^{b2} 及び R^{b3} は互いに結合して形成される環がメチレン基を有する場合、そのメチレン基は、オキシ基、-S-又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。*は結合手を表す。]

【0020】

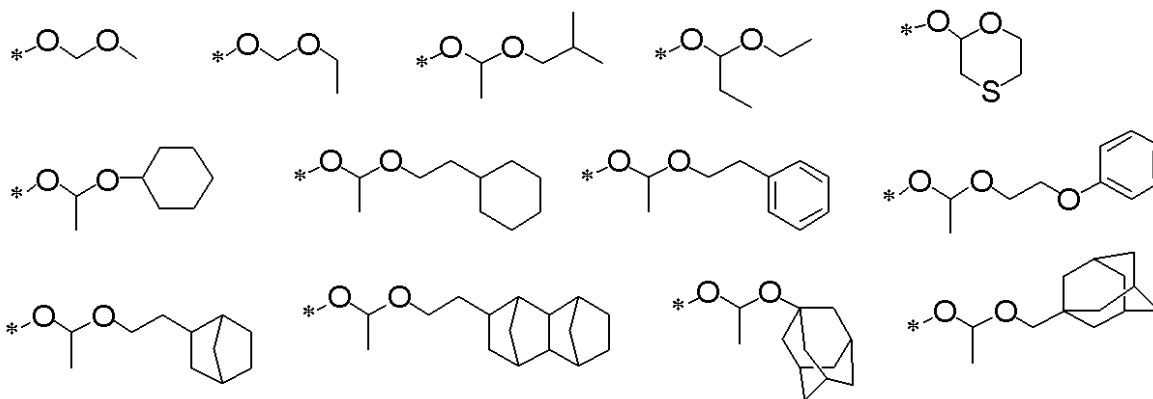
30

炭化水素基は、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。

$R^{b1} \sim R^{b2}$ のうち、少なくとも1つは水素原子であることが好ましい。

【0021】

酸不安定基(2)の具体例としては、以下の基が挙げられる。



40

【0022】

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

50

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

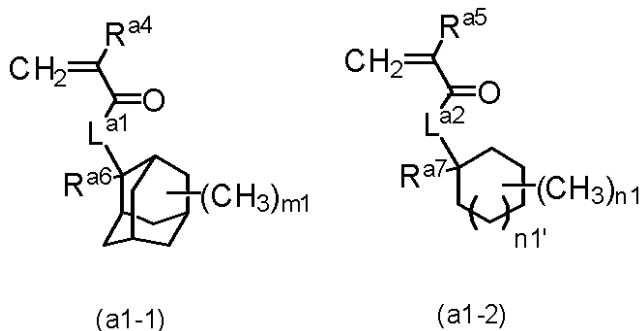
【0023】

酸不安定基（1）を有する（メタ）アクリル系モノマーの中でも、酸不安定基（1）が、炭素数5～20の脂環式炭化水素構造を有する基が好ましい。このような立体的に嵩高い脂環式炭化水素構造を有する基を有するモノマー（a1）を重合して得られる樹脂（A）は、該樹脂（A）を含む本発明のレジスト組成物を用いてレジストパターンを製造したとき、より良好な解像度でレジストパターンを製造することができる。ここで、（メタ）アクリルとは、アクリル及び／又はメタクリルを表す。

10

【0024】

脂環式炭化水素構造を含む酸不安定基（1）を有する（メタ）アクリル系モノマーの中でも、式（a1-1）で表されるモノマー（以下、「モノマー（a1-1）」という場合がある。）及び式（a1-2）で表されるモノマー（以下、「モノマー（a1-2）」という場合がある。）が好ましい。樹脂（A）を製造する際、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。



20

[式（a1-1）及び式（a1-2）中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、オキシ基又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ は1～7の整数を表し、 $*$ はカルボニル基（ $-CO-$ ）との結合手である。

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。

30

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基又は炭素数3～10の脂環式炭化水素基を表す。

$m1$ は0～14の整数を表し、 $n1$ は0～10の整数を表す。

$n1'$ は0～3の整数を表す。]

なお、式（a1-1）においてアダマンタン環にある「 $-(CH_3)_{m1}$ 」の表記は、アダマンタン環を構成する炭素原子に結合する水素原子（すなわちメチレン基及び／又はメチン基の水素原子）が、メチル基に置き換わっており、該メチル基の個数が $m1$ 個であることを意味する。

【0025】

式（a1-1）及び式（a1-2）においては、 L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、オキシ基又は $*-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ （但し、 $f1$ は1～4の整数を表す）で表される基あり、より好ましくはオキシ基である。 $f1$ は、より好ましくは1である。

40

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 又は R^{a7} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数6以下の基である。 R^{a6} 又は R^{a7} の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下であり、より好ましくは6以下である。

R^{a6} 又は R^{a7} が脂環式炭化水素基である場合、この脂環式炭化水素基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が、飽和式炭化水素基であることが好ましい。

$m1$ は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

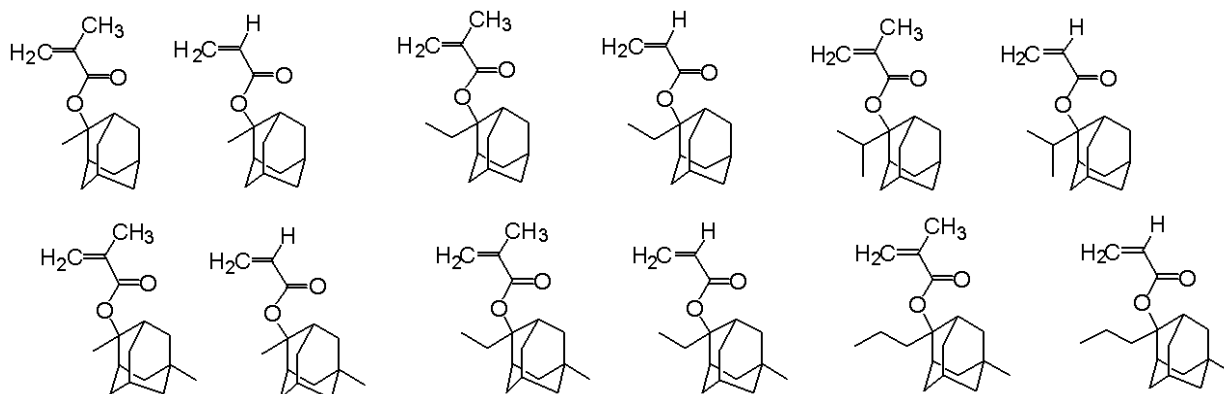
50

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

$n1'$ は、好ましくは 0 又は 1 である。

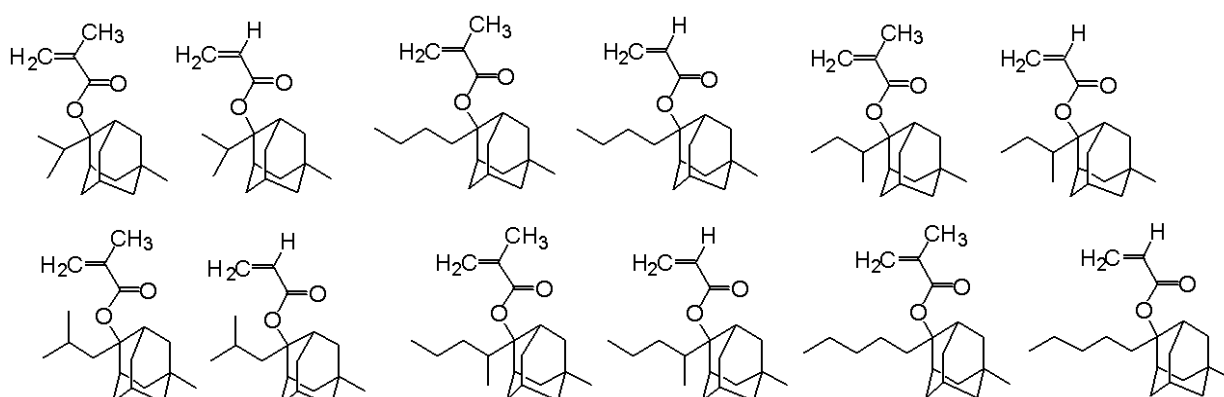
【0026】

モノマー (a1-1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。



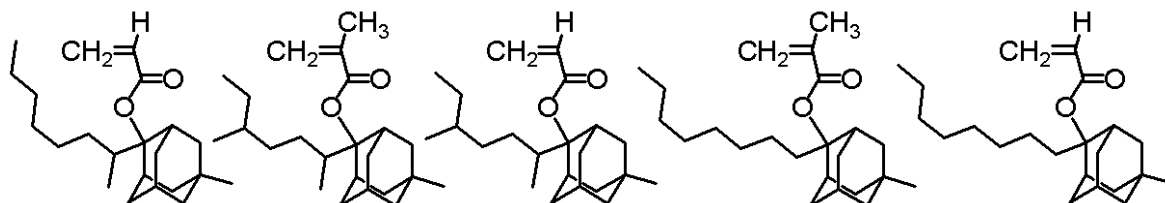
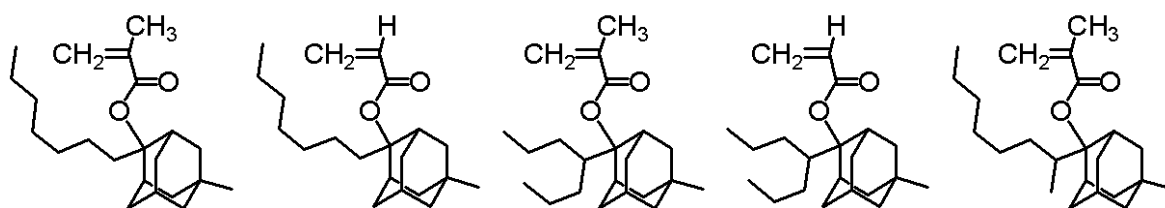
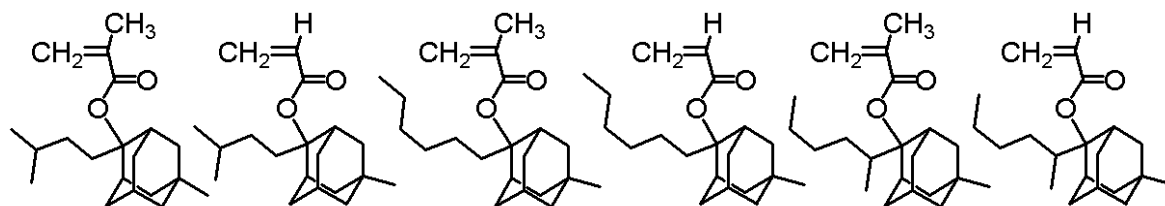
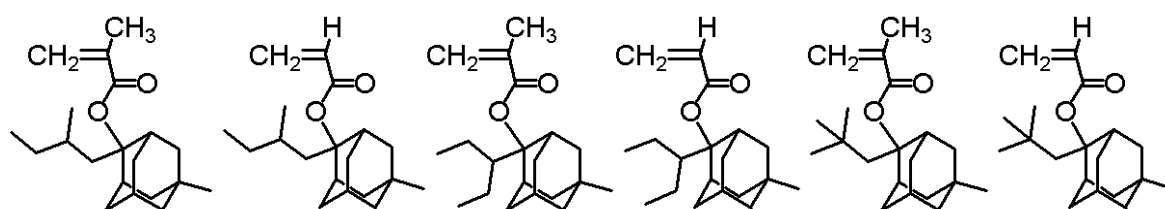
10

【0027】

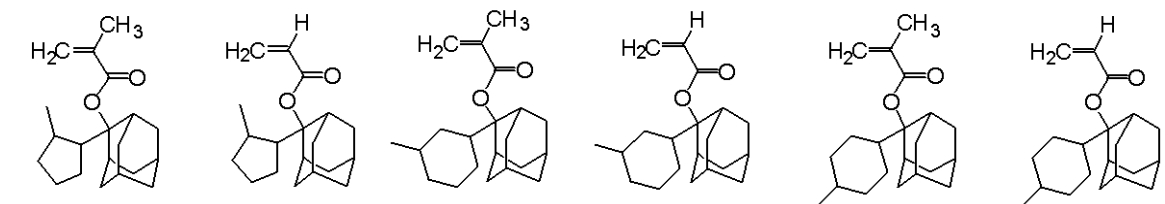
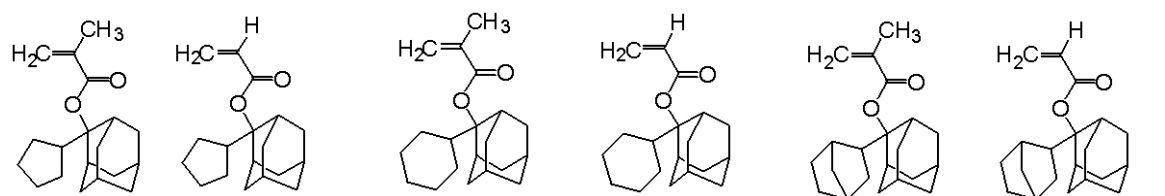


20

【0028】



【 0 0 2 9 】

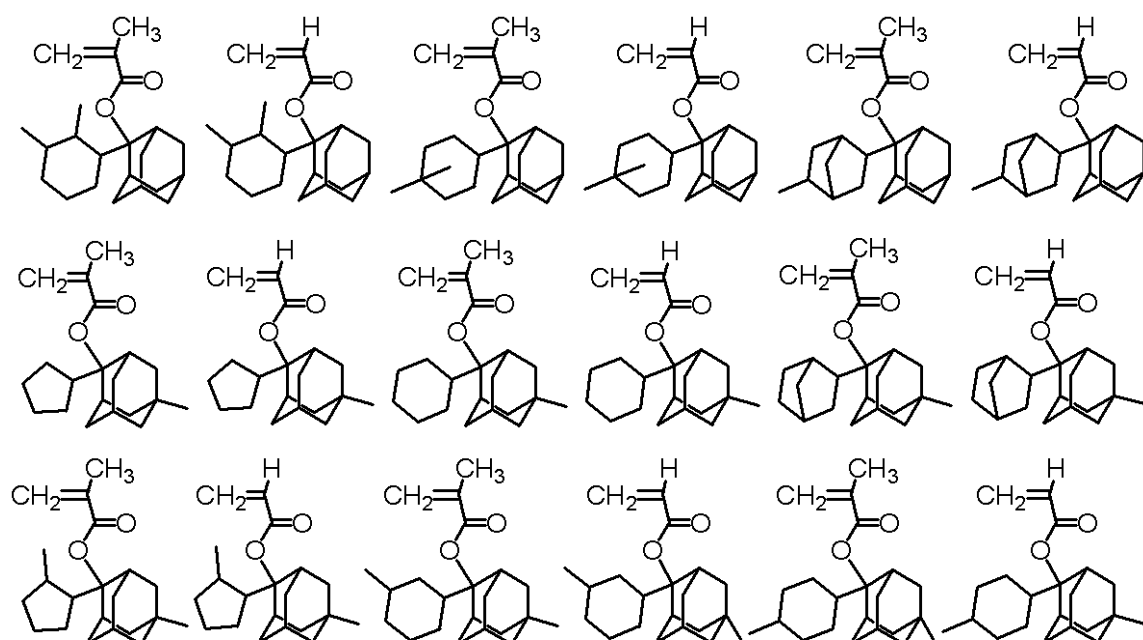


【 0 0 3 0 】

10

20

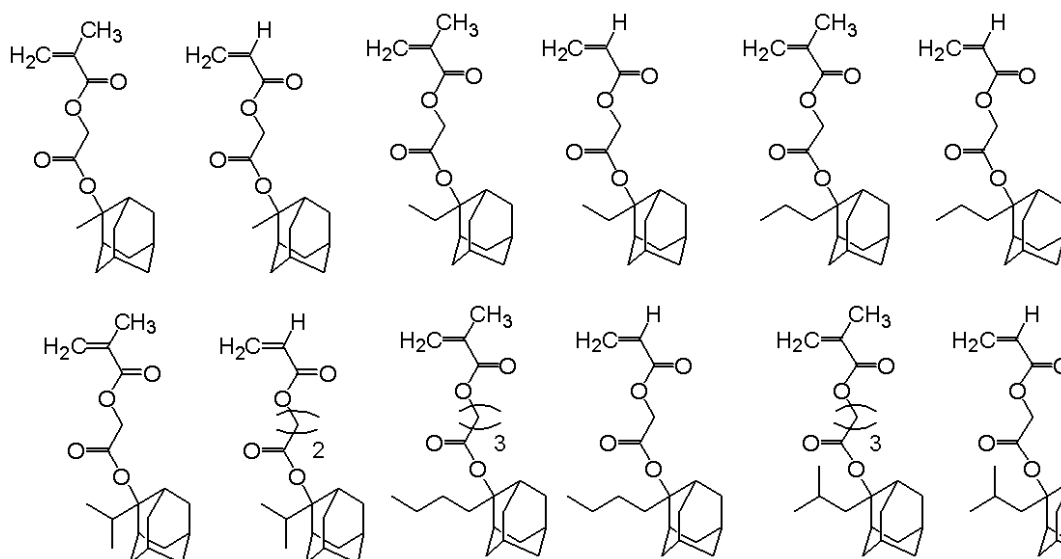
30



10

20

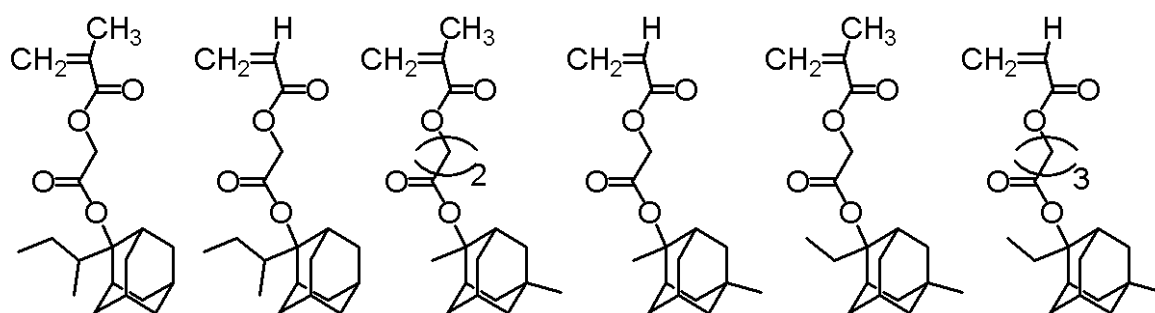
【 0 0 3 1 】



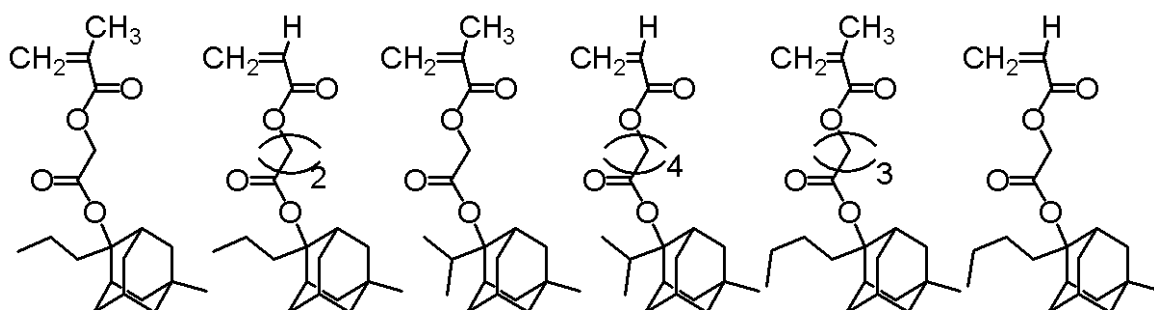
30

40

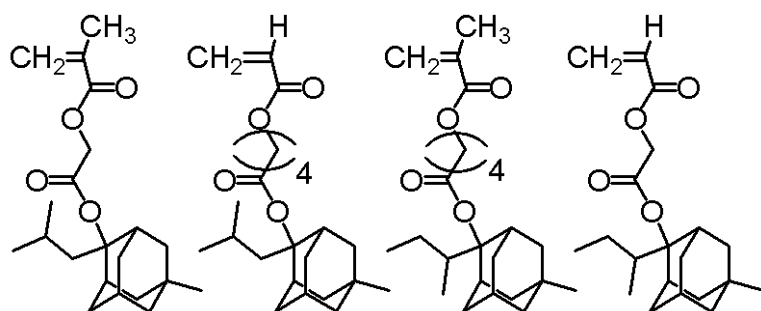
【 0 0 3 2 】



10

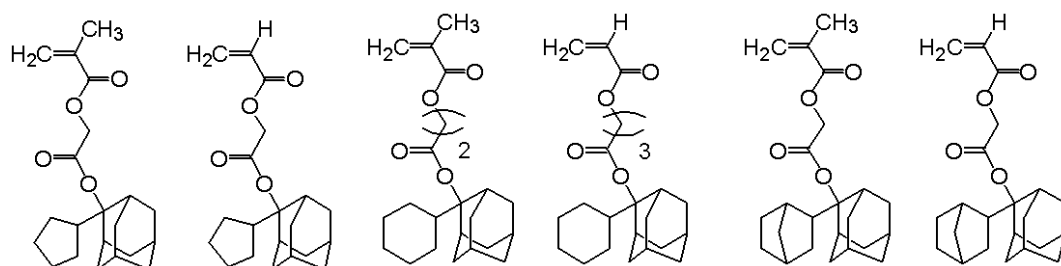


20

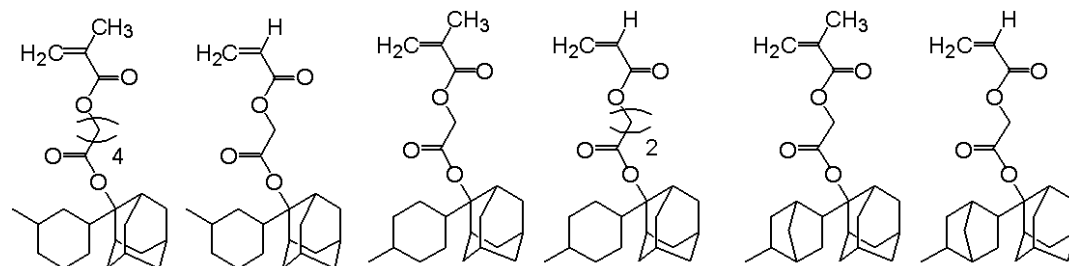


【 0 0 3 3 】

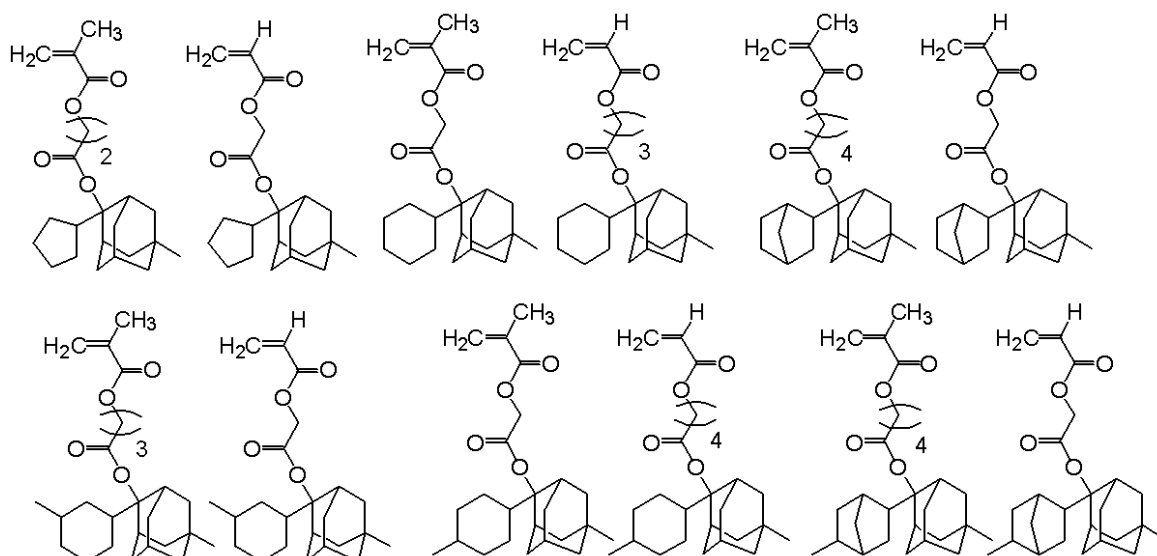
30



40



【 0 0 3 4 】



10

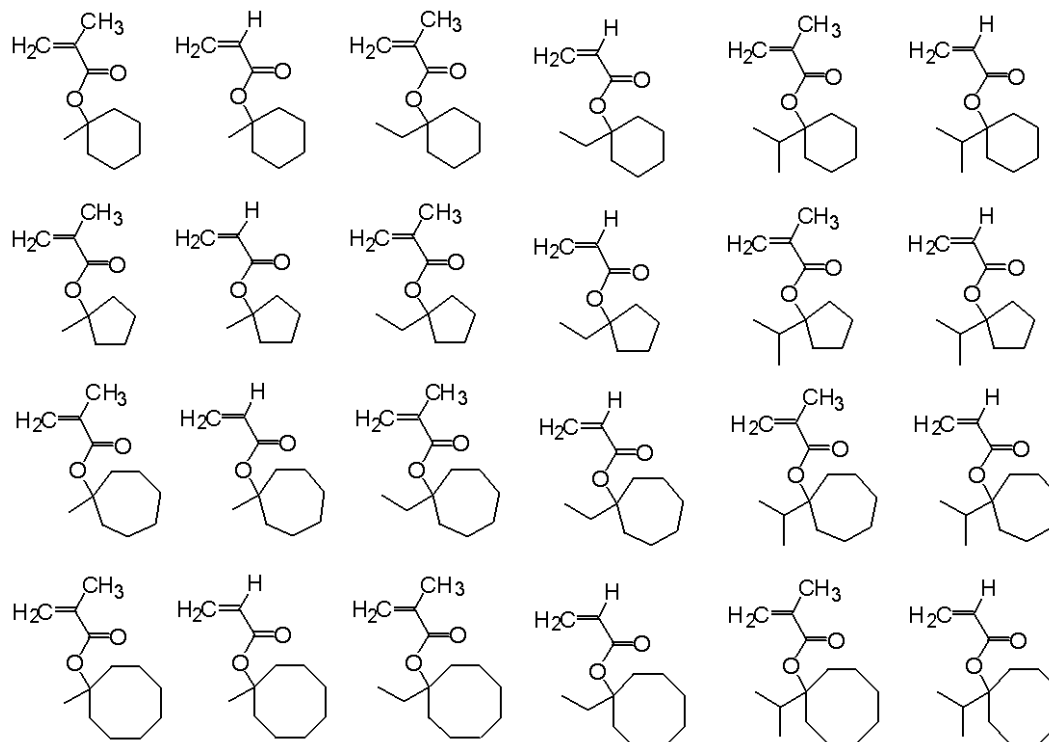
【0035】

これらの中でも、モノマー（a1-1）としては、2-メチルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレート及び2-イソプロピルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレートが好ましく、2-メチルアダマンタン-2-イルメタクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イルメタクリレート及び2-イソプロピルアダマンタン-2-イルメタクリレートがより好ましい。

20

【0036】

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



30

40

【0037】

樹脂（A）をモノマー（a1-1）及び／又はモノマー（a1-2）を用いて製造する場合、得られる樹脂（A）の全構造単位を100モル%としたとき、これらモノマーに由来する構造単位の含有量の合計は、10～95モル%の範囲が好ましく、15～90モル%の範囲がより好ましく、20～85モル%の範囲がさらに好ましい。モノマー（a1-1

50

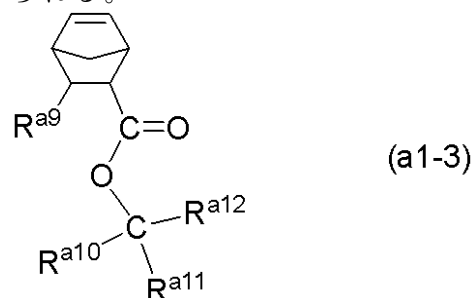
1) に由来する構造単位及び／又はモノマー (a 1-2) に由来する構造単位の含有量の合計を、このような範囲にするためには、樹脂 (A) を製造する際に、全モノマーの使用量に対するモノマー (a 1-1) 及び／又はモノマー (a 1-2) の使用量を調整すればよい。

【0038】

樹脂 (A) の製造には、該 (メタ) アクリル系モノマー (すなわちモノマー (a 1-1) 及びモノマー (a 1-2)) 以外に、酸不安定基 (1) と炭素-炭素二重結合とを分子内に有する他のモノマーを用いることもできる。

【0039】

このような他のモノマーとしては、例えば、以下の式 (a 1-3) で表されるノルボルネン環を有するモノマー (以下、「モノマー (a 1-3)」という場合がある。) が挙げられる。



[式 (a 1-3) 中、

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

R^{a13} は、炭素数 1~8 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3~20 の脂環式炭化水素基を表し、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メチレン基は、オキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

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

【0040】

R^{a9} 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、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及び 2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

$-COOR^{a13}$ としては、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が挙げられる。

【0041】

脂肪族炭化水素基及び脂環式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、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及びアダマンチル基等が挙げられる。

R^{a10} 及び R^{a11} が互いに結合して形成される環は、脂環式炭化水素の環が好ましく、具体的には、シクロヘキサン環及びアダマンタン環等が挙げられる。

【0042】

10

20

30

40

50

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-オキシシクロヘキシル)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。

【0043】

10

モノマー (a 1-3) を用いて製造された樹脂 (A) にはモノマー (a 1-3) に由来する、立体的に嵩高い構造単位が含まれることになる。したがって、この構造単位を有する樹脂 (A) を含む本発明のレジスト組成物を用いてレジストパターンを製造すれば、より良好な解像度でレジストパターンを得ることができる。さらにモノマー (a 1-3) を用いることにより、樹脂 (A) の主鎖に剛直なノルボルナン環を導入できるため、該樹脂 (A) を含む本発明のレジスト組成物は、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られ易いという傾向がある。

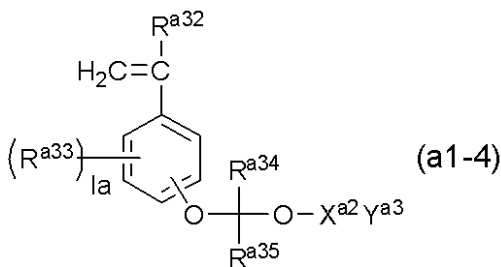
【0044】

上述のように、良好な解像度でレジストパターンを製造できることや、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られ易いという点では、樹脂 (A) の全構造単位 (100モル%) に対する、モノマー (a 1-3) に由来する構造単位の含有量は 10~95モル%の範囲が好ましく、15~90モル%の範囲がより好ましく、20~85モル%の範囲がさらに好ましい。

20

【0045】

また、他のモノマーとしては、以下の式 (a 1-4) で表されるモノマー (以下、「モノマー (a 1-4)」という場合がある。) も用いることができる。



30

[式 (a 1-4) 中、

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

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

40

$1a$ は 0~4 の整数を表す。 $1a$ が 2 以上である場合、複数の R^{a33} は同じでも異なってもよい。

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

X^{a2} は、単結合又は 2 価の炭素数 1~17 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、炭素数 2~4 のアシル基又は炭素数 2~4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、カルボニル基、オキシ基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-N(R^c)-$ で示される基で置き換わっていてもよい。ここで、 R^c は、水素原子又は炭素数 1~6 のアルキル基を表す。

Y^{a3} は、炭素数 1~12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3~18 の脂環式炭化水素基又は

50

炭素数 6 ～ 18 の芳香族炭化水素基であり、該脂肪族炭化水素基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基の各々に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 4 のアシル基又は炭素数 2 ～ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよい。]

【0046】

R^{a32} のハロゲン原子を有してもよいアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルククロメチル基、ペルプロモメチル基及びペルヨードメチル基などが挙げられる。

10

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基及び *n*-ヘキトキシ基などが挙げられる。

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

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

炭化水素基は、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基及びこれらの組み合わせのいずれかである。

脂肪族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、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基が好ましい。

20

脂環式炭化水素基は、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基及びイソボルニル基等が好ましい。

【0047】

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

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

30

R^{a34} 及び R^{a35} 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-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基及びイソボルニル基等が好ましい。

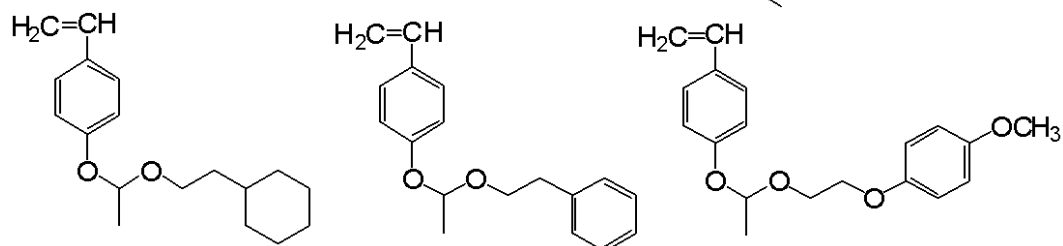
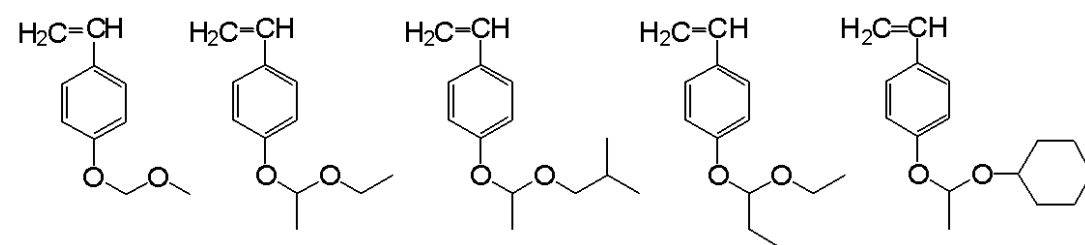
【0048】

上述したように、 X^{a2} 及び Y^{a3} は、これらに含まれる水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基等に置換されていてもよいが、このように水素原子が置換されている場合、その置換基は好ましくはヒドロキシ基である。

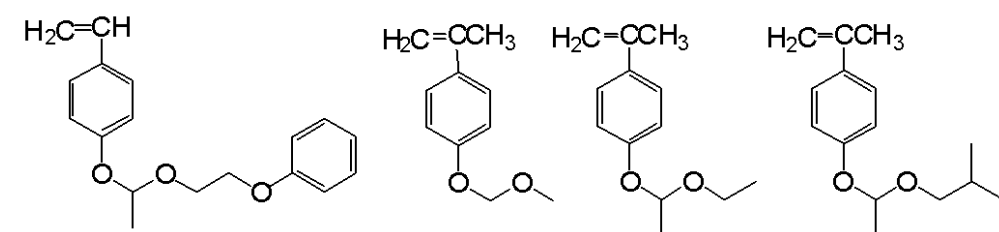
【0049】

モノマー (a1-4) としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

40

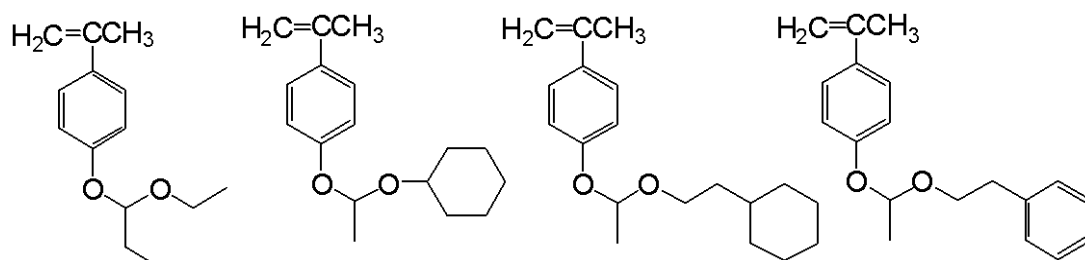


10

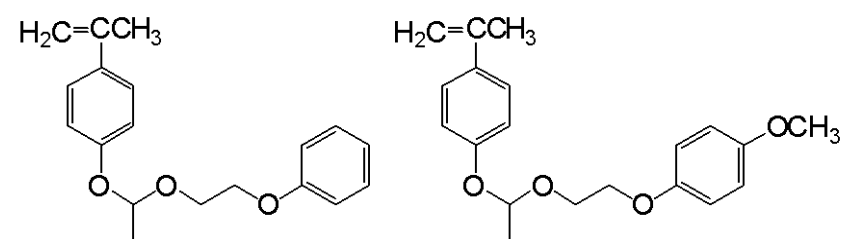


20

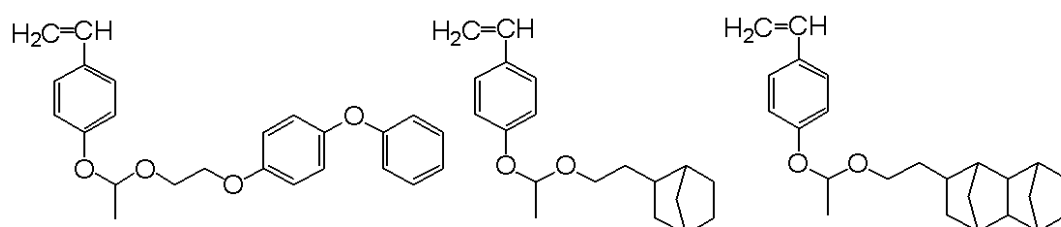
【 0 0 5 0 】



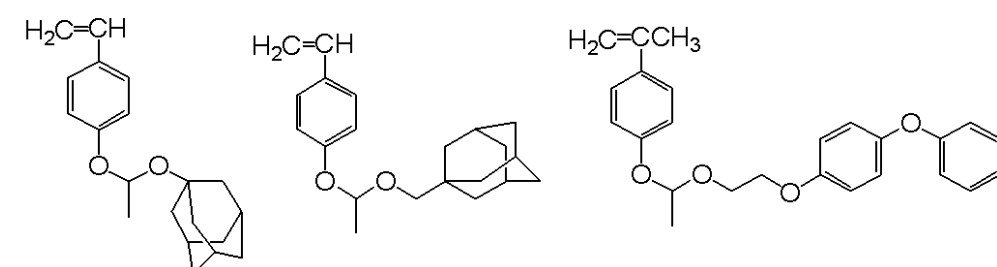
30



【 0 0 5 1 】

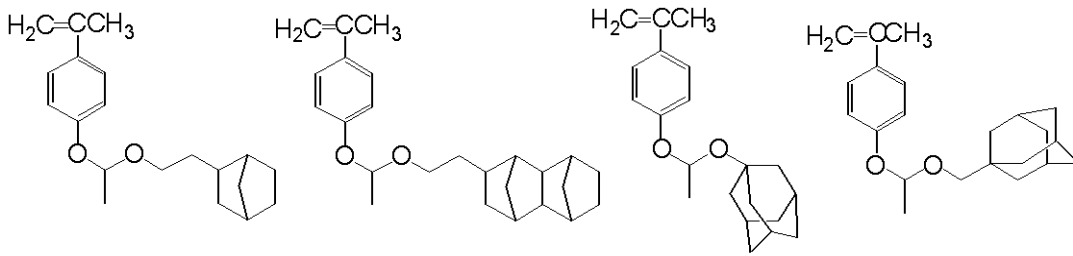


40

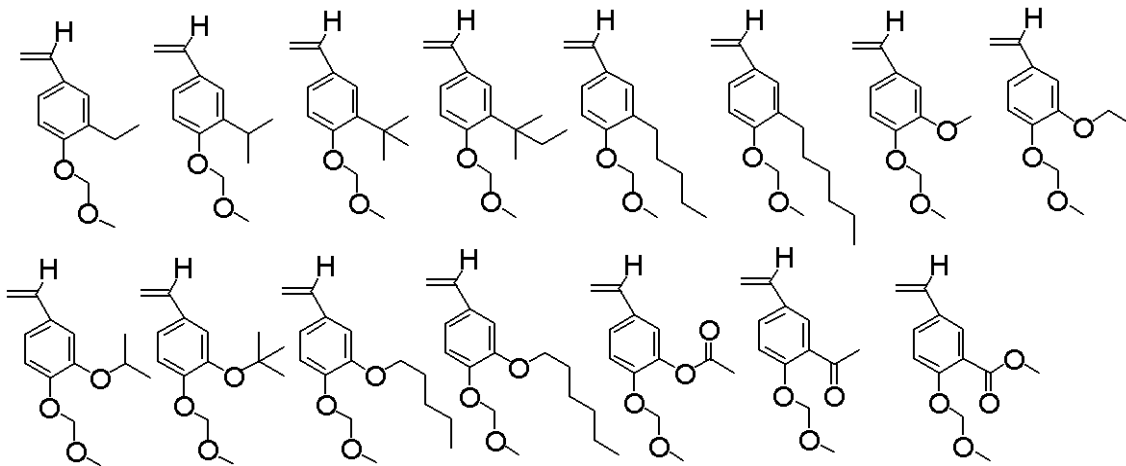


【 0 0 5 2 】

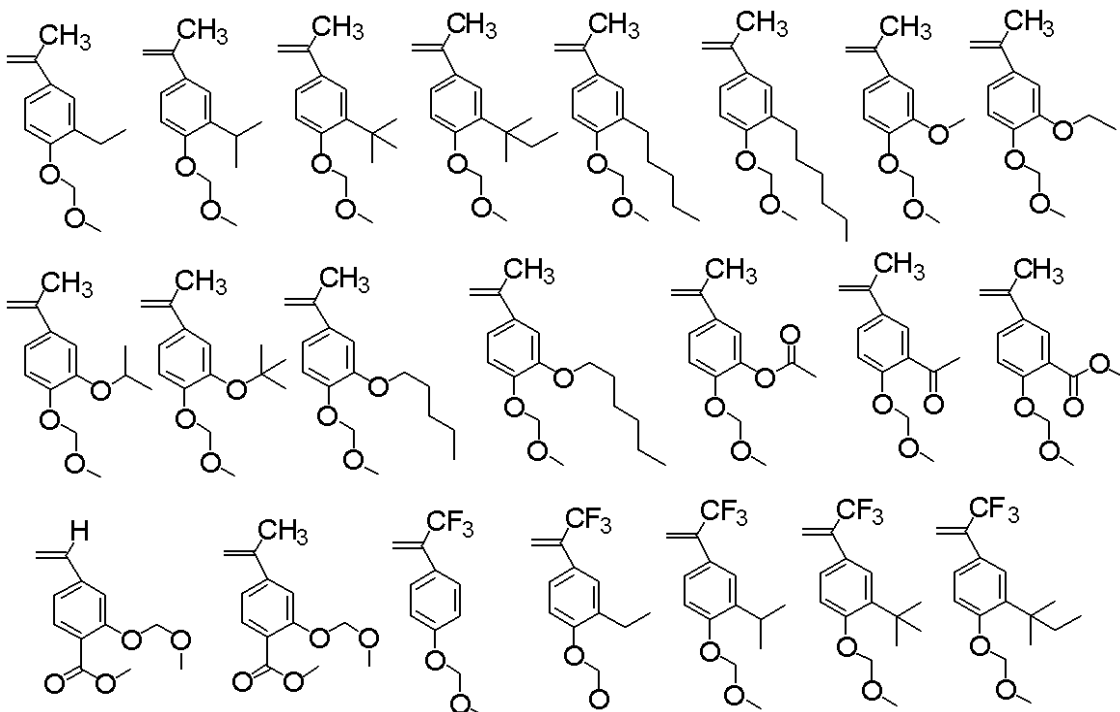
50



【 0 0 5 3 】



【 0 0 5 4 】



【 0 0 5 5 】

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

【 0 0 5 6 】

酸不安定基（２）を有するモノマー（ａ１）は、（メタ）アクリル系モノマーが好ましく、例えば、式（ａ１－５）で表されるモノマー（以下、「モノマー（ａ１－５）」とい

10

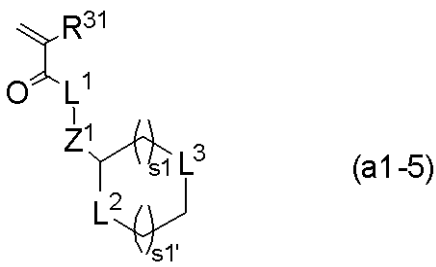
20

30

40

50

う場合がある。)が挙げられる。



10

[式(a1-5)中、

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

$L^1 \sim L^3$ は、オキシ基、 $-S-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ は1～7の整数を表し、 $*$ はカルボニル基($-CO-$)との結合手である。

Z^1 は、単結合又は炭素数1～6のアルキレン基であり、該アルキレン基中に含まれるメチレン基は、オキシ基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$s1$ 及び $s1'$ は、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。]

20

【0057】

式(a1-5)においては、 R^{31} は、水素原子又はメチル基が好ましい。

L^1 は、オキシ基が好ましい。

L^2 及び L^3 は、一方がオキシ基、他方が $-S-$ であること好ましい。

$s1$ は、1が好ましい。

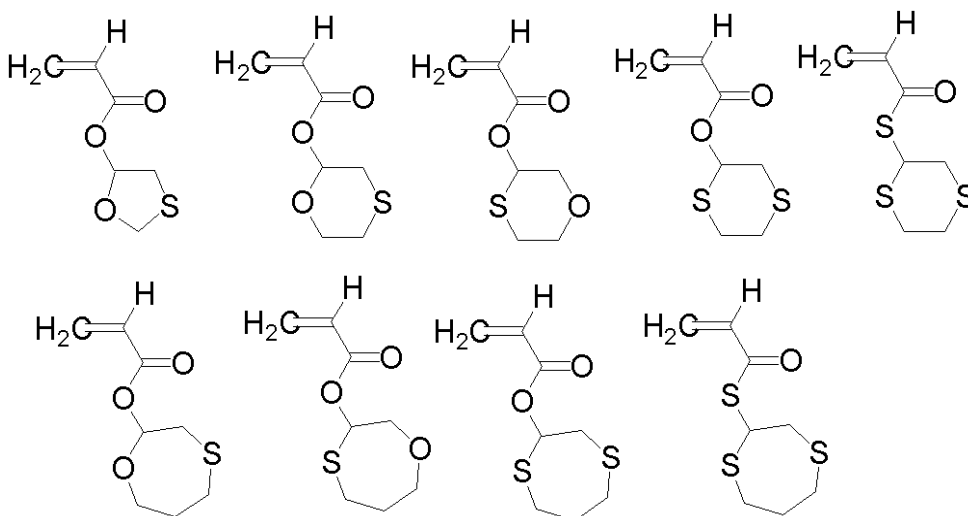
$s1'$ は、0～2が好ましい。

Z^1 は、単結合又は $-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

【0058】

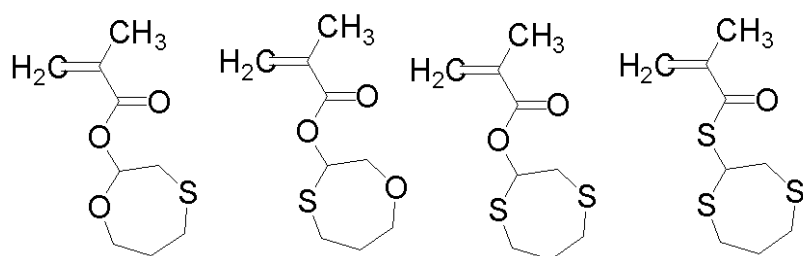
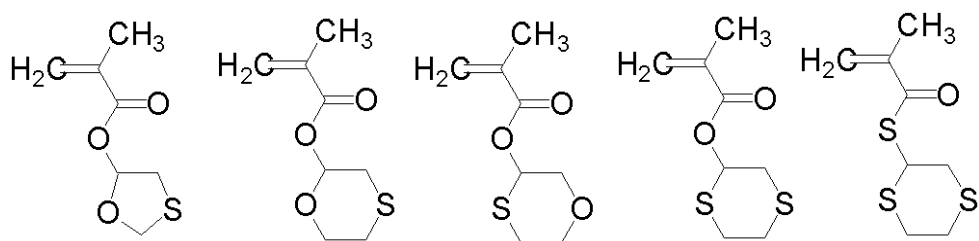
モノマー(a1-5)の具体例としては、例えば、以下のとおりである。

30



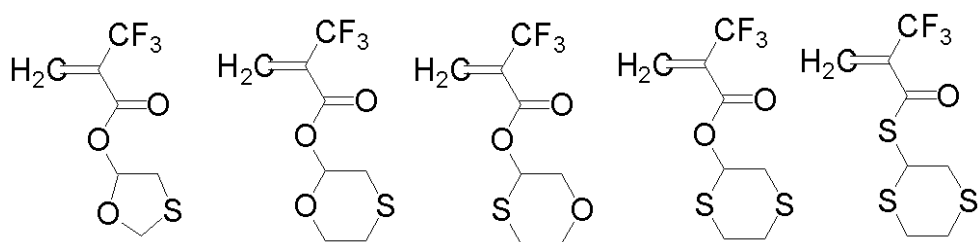
40

【0059】

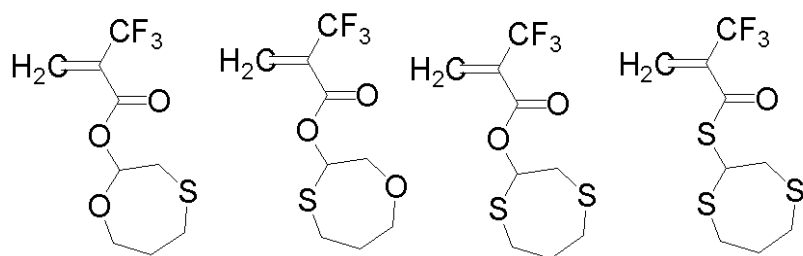


10

【 0 0 6 0 】

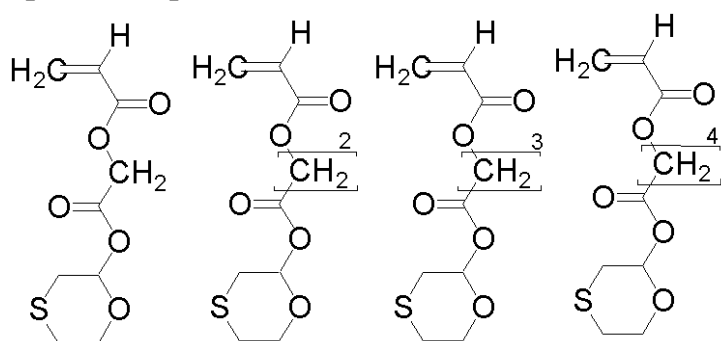


20



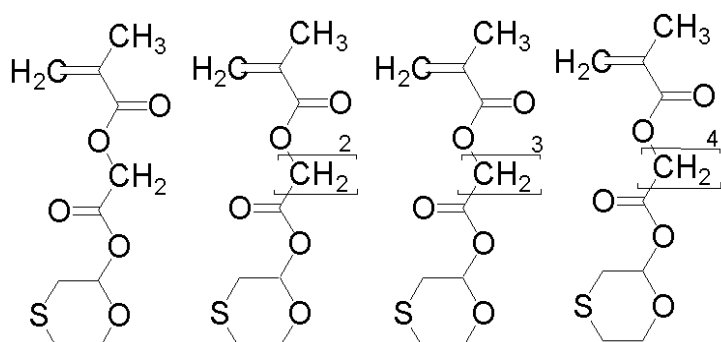
30

【 0 0 6 1 】



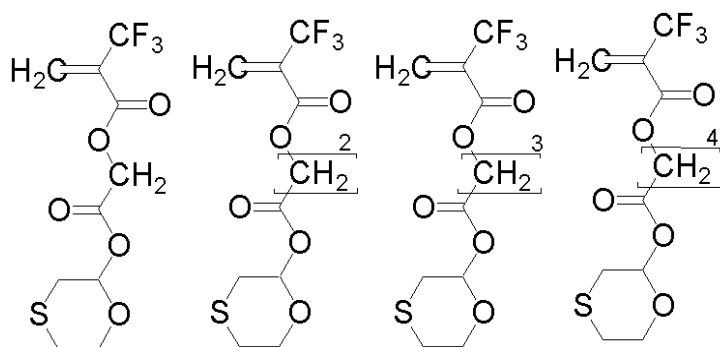
40

【 0 0 6 2 】



50

【 0 0 6 3 】



【0064】

10

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

【0065】

＜酸安定モノマー＞

レジスト組成物に用いる樹脂（A）としては、モノマー（a1）に加えて、酸不安定基を有さないモノマー（以下「酸安定モノマー」という場合がある）を用いて得られる共重合体であることが好ましい。

【0066】

20

酸安定モノマーを併用して樹脂（A）を製造する場合、モノマー（a1）の使用量を基準にして、酸安定性モノマーの使用量を定めることができる。モノマー（a1）の使用量と酸安定モノマーの使用量の割合は、〔モノマー（a1）〕／〔酸安定モノマー〕で表して、好ましくは10～80モル％／90～20モル％であり、より好ましくは20～60モル％／80～40モル％である。また、アダマンチル基を有するモノマー（特に、モノマー（a1-1））を、モノマー（a1）に用いる場合、モノマー（a1）の使用量の総量（100モル％）に対して、アダマンチル基を有するモノマーの使用量を15モル％以上とすることが好ましい。これにより、樹脂（A）を含むレジスト組成物から得られるレジストパターンのドライエッチング耐性がより良好になる傾向がある。

【0067】

30

酸安定モノマーとしては、ヒドロキシ基又はラクトン環を分子内に有するものが挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（以下、「酸安定モノマー（a2）」という場合がある。）及び／又はラクトン環を含有する酸安定モノマー（以下、「酸安定モノマー（a3）」という場合がある。）に由来する構造単位を有する樹脂（A）は、樹脂（A）を含むレジスト組成物を基板に塗布したとき、基板上に形成される塗布膜又は塗布膜から得られる組成物層が基板との間に優れた密着性を発現し易くなる。また、このようなレジスト組成物は良好な解像度で、レジストパターンを製造することができる。

【0068】

＜酸安定モノマー（a2）＞

酸安定モノマー（a2）を樹脂（A）の製造に用いる場合、樹脂（A）を含むレジスト組成物からレジストパターンを得る際の露光源の種類によって、各々、好適な酸安定モノマー（a2）を挙げることができる。すなわち、本発明のレジスト組成物を、KrFエキシマレーザ露光（波長：248nm）、電子線あるいはEUV光などの高エネルギー線露光に用いる場合には、酸安定モノマー（a2）として、フェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2-0）〔例えば、ヒドロキシスチレン類等〕を樹脂（A）の製造に用いることが好ましい。短波長のArFエキシマレーザ露光（波長：193nm）を用いる場合は、酸安定モノマー（a2）として、後述の式（a2-1）で表される酸安定モノマーを樹脂（A）の製造に用いることが好ましい。このように、樹脂（A）製造に用いる酸安定モノマー（a2）は各々、レジストパターンを製造する際の露光源によって好ましいものを選ぶことができるが、当該酸安定モノマー（a2）は、露光源の種類に応じて

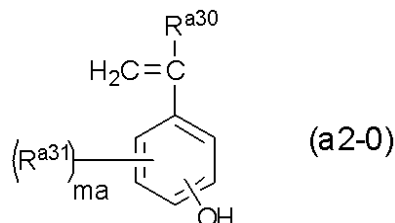
40

50

好適なモノマー 1 種のみを用いて樹脂 (A) を製造してもよく、露光源の種類に応じて好適なモノマー 2 種以上を用いて樹脂 (A) を製造してもよく、或いは、露光源の種類に応じて好適なモノマーと、それ以外の酸安定モノマー (a 2) の 2 種以上とを用いて樹脂 (A) を製造してもよい。

【0069】

酸安定モノマー (a 2) としては、以下の式 (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 (以下、「酸安定モノマー (a 2-0)」という。) が挙げられる。なお、この式 (a 2-0) は、フェノール性ヒドロキシ基が適当な保護基で保護されていない形式で示す。



[式 (a 2-0) 中、

R^{a30} 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。

R^{a31} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 2～4 のアシル基、炭素数 2～4 のアシルオキシ基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

ma は 0～4 の整数を表す。 ma が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a31} はそれぞれ独立である。]

【0070】

R^{a30} のハロゲン原子及びハロゲン原子を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基としては、前記モノマー (a 1-4) の R^{a32} の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。これらのうち、 R^{a30} 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。

R^{a31} のアルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{a31} のアルコキシ基としては、前記モノマー (a 1-4) の R^{a33} の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。これらのうち、 R^{a31} は、炭素数 1～4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

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

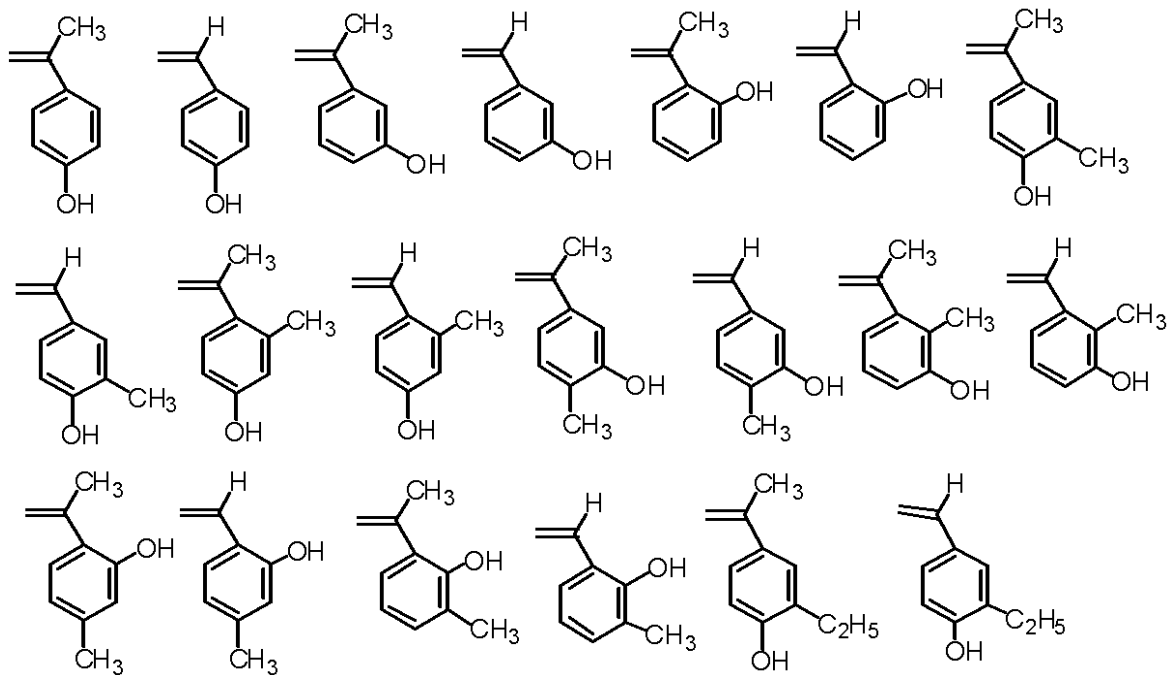
【0071】

このような酸安定モノマー (a 2-0) に由来する構造単位を有する樹脂 (A) を製造する場合は、酸安定モノマー (a 2-0) にあるフェノール性ヒドロキシ基が保護基で保護されてなるモノマーを用いることができる。保護基としては、例えば、酸で脱離する保護基などが挙げられる。酸で脱離する保護基で保護されたフェノール性ヒドロキシ基は、酸との接触により、脱保護することができるため、容易に酸安定モノマー (a 2-0) に由来する構造単位を形成することができる。

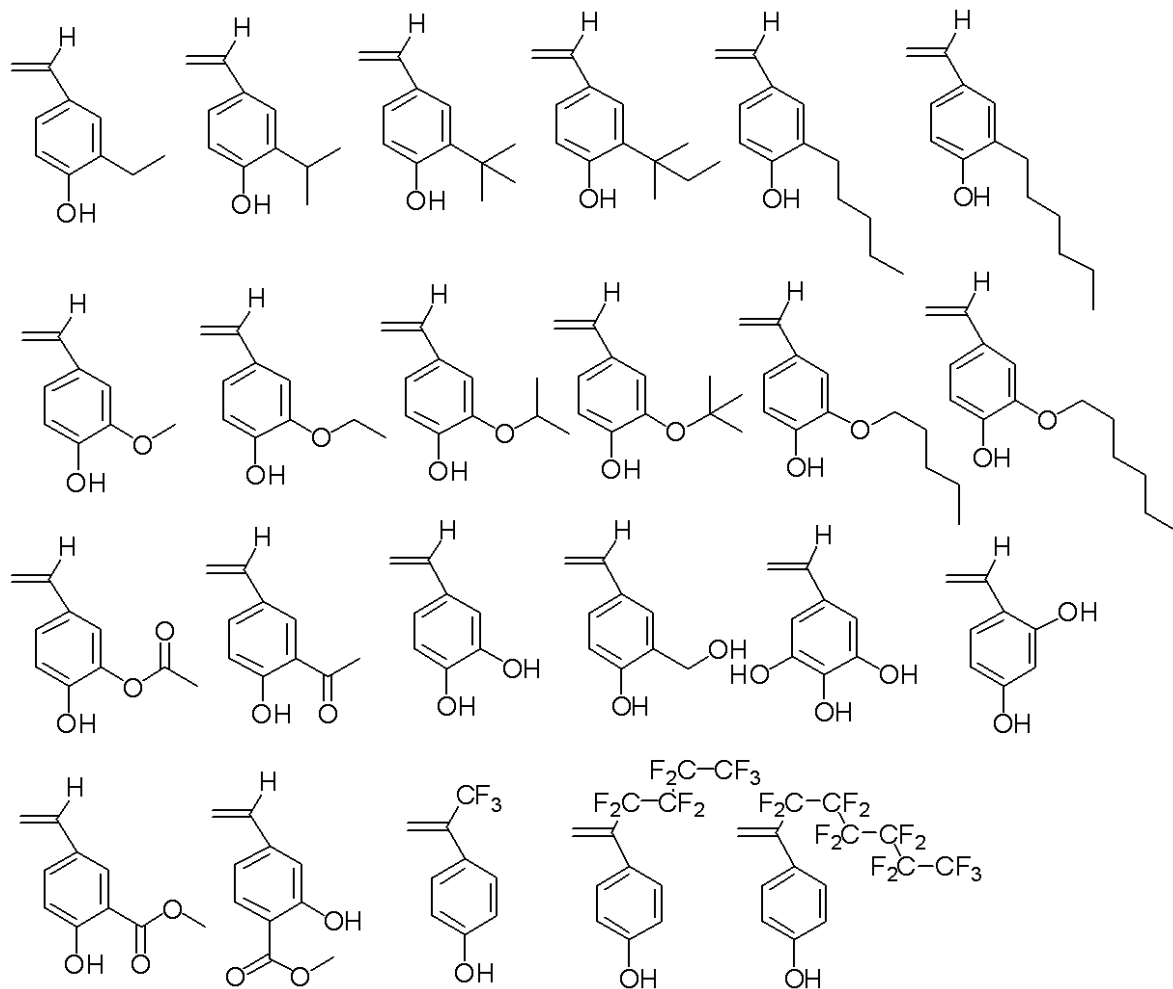
ただし、樹脂 (A) は上述の通り、酸不安定基を含む構造単位 (a 1) を有しているため、塩基で脱保護可能な保護基でフェノール性ヒドロキシ基が保護された酸安定モノマー (a 2-0) を用いて重合を行い、脱保護する際には、構造単位 (a 1) の酸不安定基を著しく損なわないよう、塩基との接触により脱保護することが好ましい。塩基で脱保護可能な保護基としては、例えば、アセチル基等が挙げられる。塩基としては、例えば、4-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン等が挙げられる。

【0072】

酸安定モノマー（a 2-0）としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。なお、以下の例示でも、フェノール性ヒドロキシ基が保護基で保護されていない形式で示す。



【0073】



【0074】

なかでも、4-ヒドロキシスチレン又は4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンが特に好ましい。

10

20

30

40

50

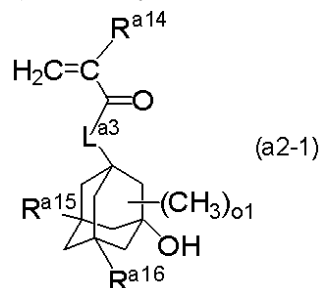
4-ヒドロキシスチレン又は4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンを用いて樹脂(A)を製造する際には、これらにあるフェノール性ヒドロキシ基を保護基で保護したものをを用いることが好ましい。

【0075】

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

【0076】

酸安定モノマー(a2-1)としては、以下の式(a2-1)で表されるモノマーが挙げられる。



[式(a2-1)中、

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

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

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0~10の整数を表す。

【0077】

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

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

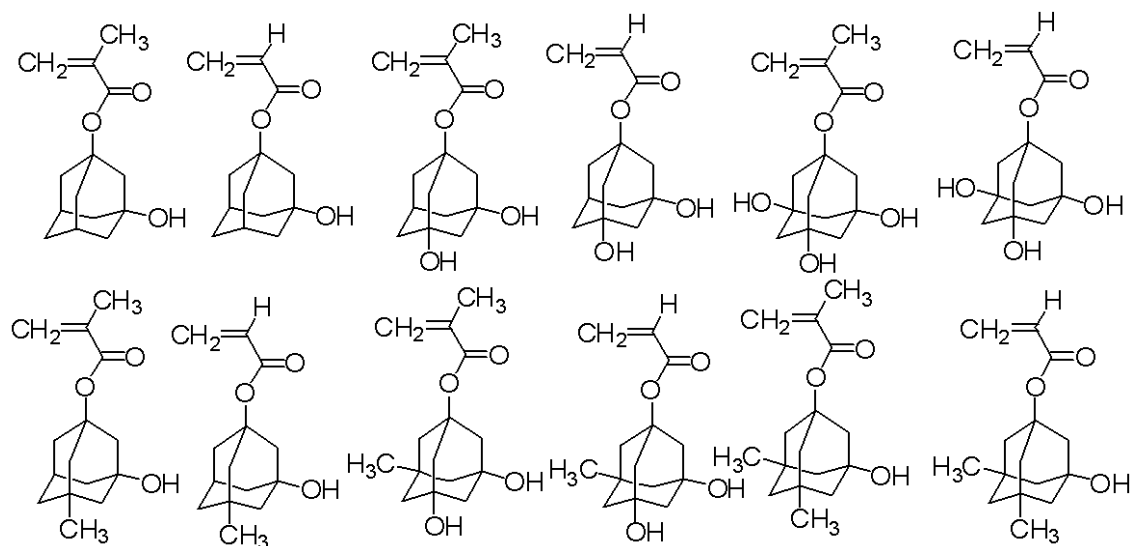
R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

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。]

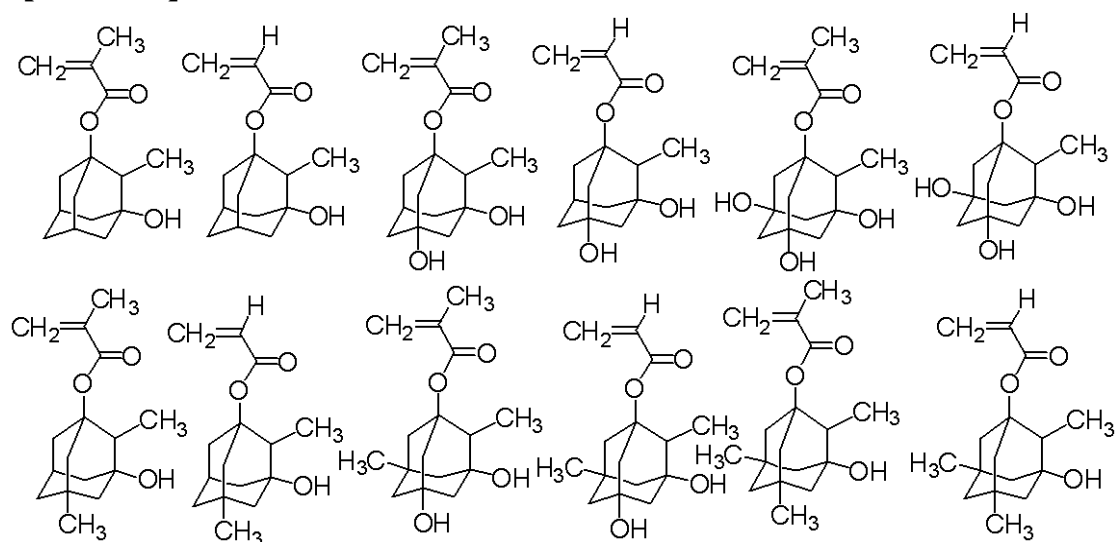
【0078】

酸安定モノマー(a2-1)としては、例えば、以下のものが挙げられる。これらの中でも、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル(メタ)アクリレート、3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリル酸1-(3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルオキシカルボニル)メチルが好ましく、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル(メタ)アクリレート及び3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イル(メタ)アクリレートがより好ましく、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメタクリレート及び3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメタクリレートがさらに好ましい。



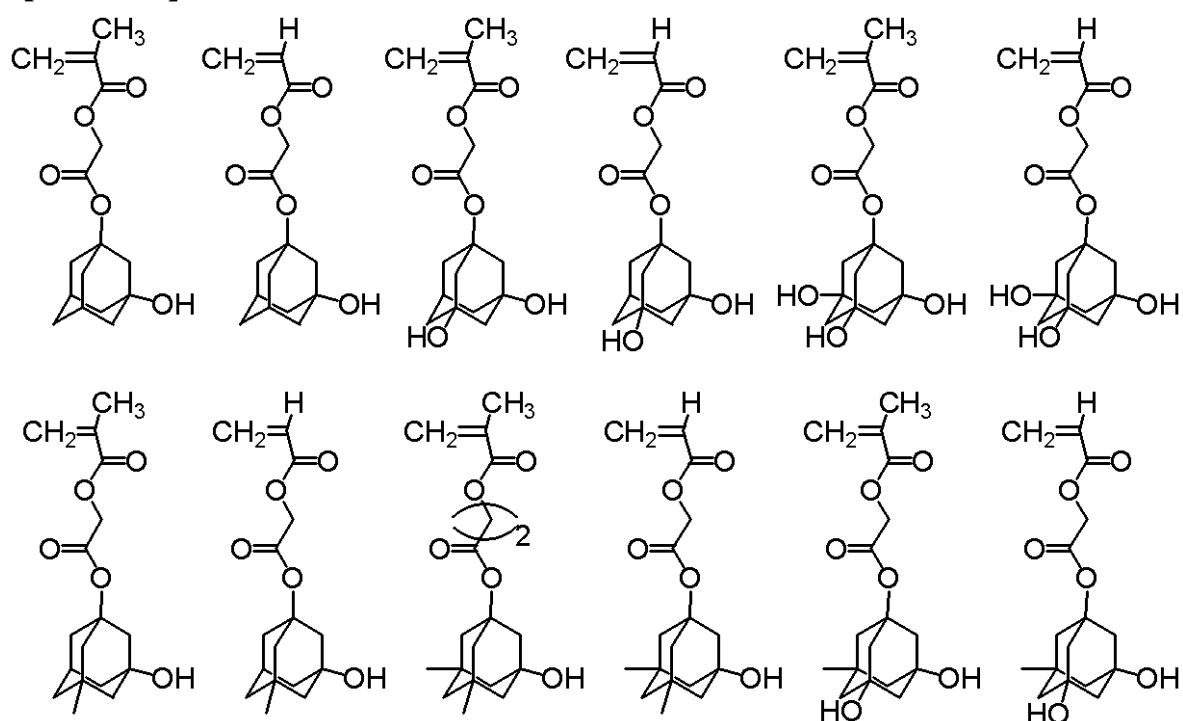
10

【 0 0 7 9 】



20

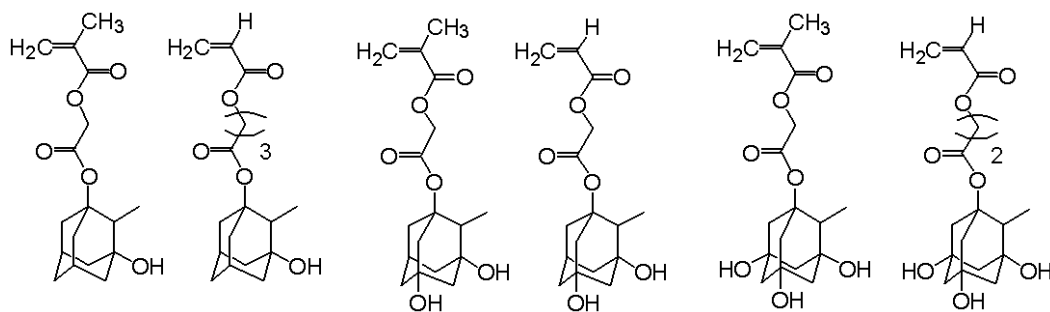
【 0 0 8 0 】



40

50

【0081】



【0082】

樹脂（A）が、酸安定モノマー（a2-1）に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、3～40モル％の範囲から選ばれ、5～35モル％の範囲がより好ましく、5～30モル％の範囲がさらに好ましく、5～15モル％が特に好ましい。

【0083】

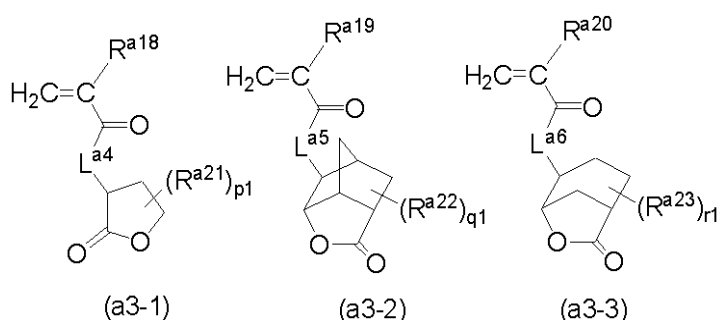
<酸安定モノマー（a3）>

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

【0084】

酸安定モノマー（a3）は、好ましくは、以下の式（a3-1）、式（a3-2）又は式（a3-3）で表される。樹脂（A）の製造においては、これらのうち1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、以下の説明においては、式（a3-1）で示される酸安定モノマー（a3）を「酸安定モノマー（a3-1）」といい、式（a3-2）で示される酸安定モノマー（a3）を「酸安定モノマー（a3-2）」といい、式（a3-3）で示される酸安定モノマー（a3）を「酸安定モノマー（a3-3）」という。

【0085】



[式（a3-1）、式（a3-2）及び式（a3-3）中、

L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} （以下、「 $L^{a4} \sim L^{a6}$ 」のように表記する。）は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ を表す。

$k3$ は1～7の整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

R^{a18} 、 R^{a19} 及び R^{a20} （以下、「 $R^{a18} \sim R^{a20}$ 」のように表記する。）は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a21} は、炭素数1～4の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、シアノ基又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表す。

$q1$ 及び $r1$ は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。 $p1$ 、 $q1$ 又は $r1$ が2以上のとき、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。]

【0086】

式(a3-1)～式(a3-3)中の $L^{a4} \sim L^{a6}$ 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、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{d1}-CO-O-$ であることが好ましく(ここで $d1$ は、1～4の整数である)、より好ましくは $-O-$ である。

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

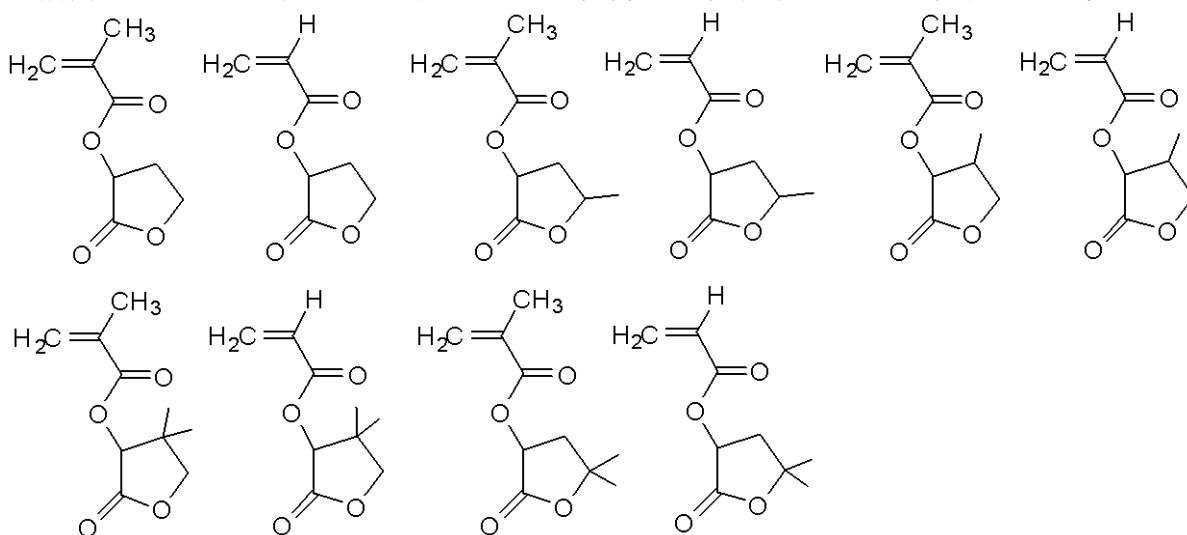
R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

$p1$ 、 $q1$ 及び $r1$ は、それぞれ独立に、好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0又は1である。

10

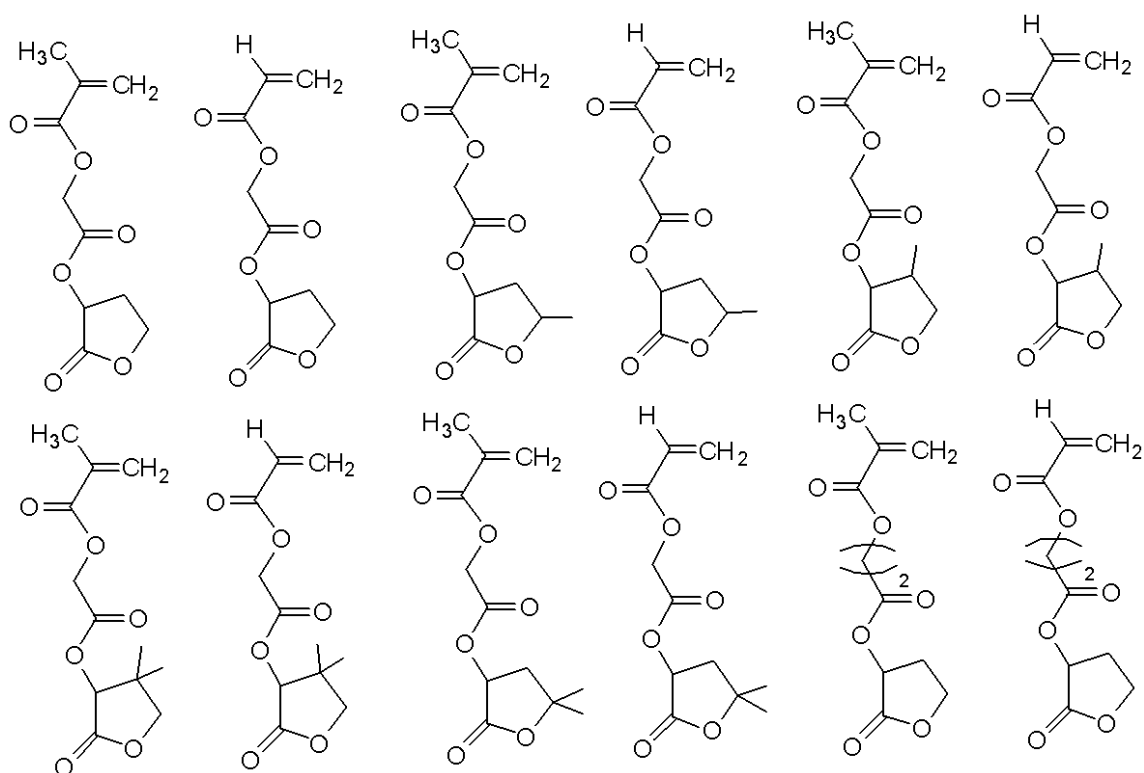
【0087】

酸安定モノマー(a3-1)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



20

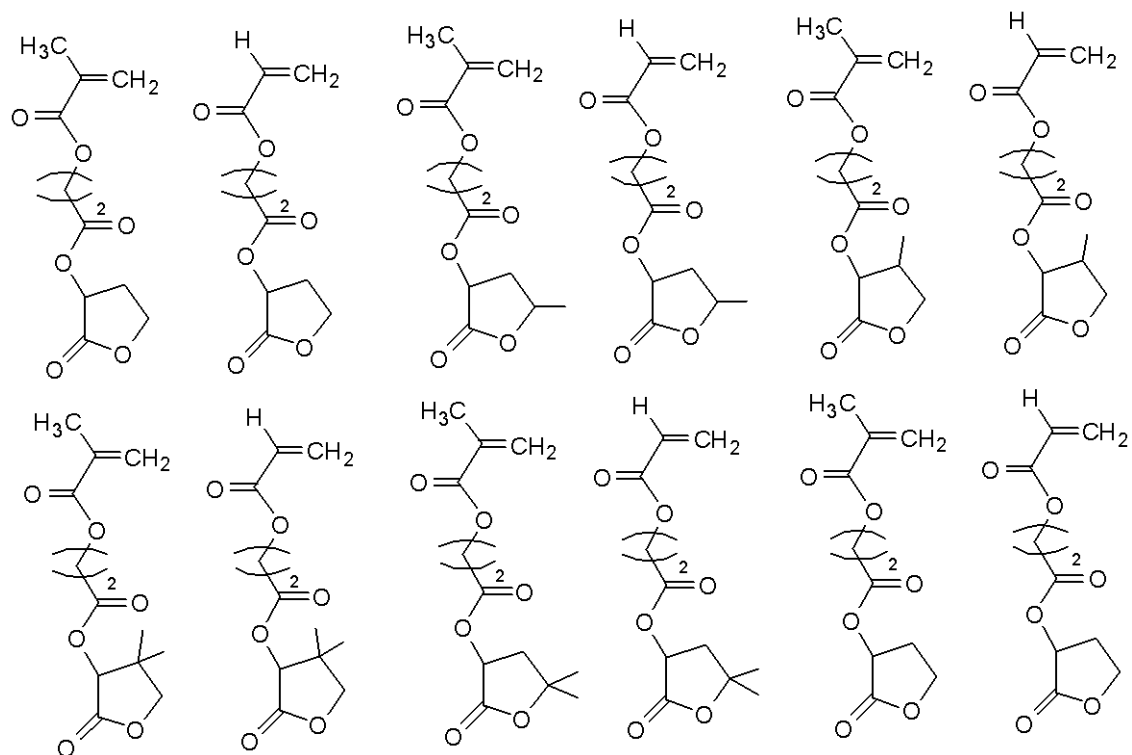
【0088】



30

40

【0089】

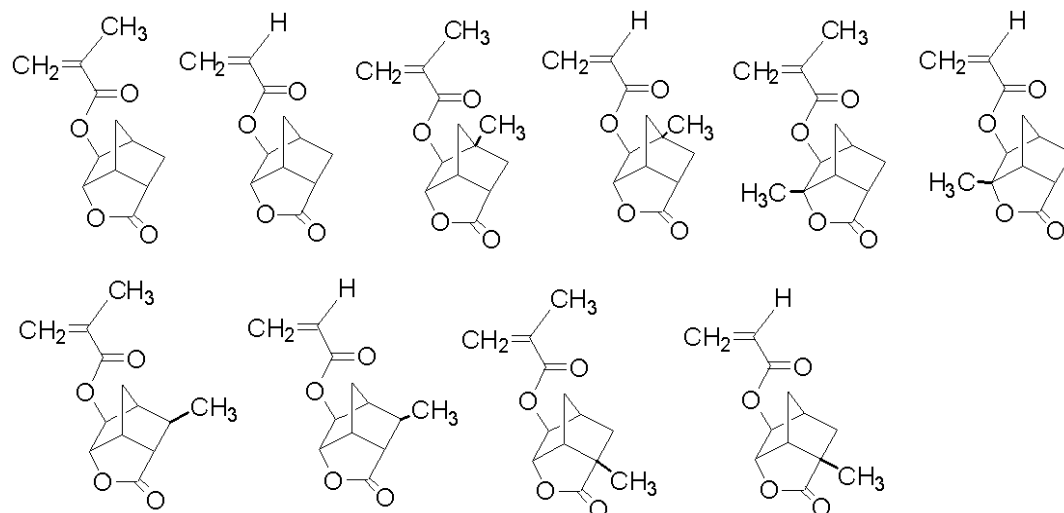


10

20

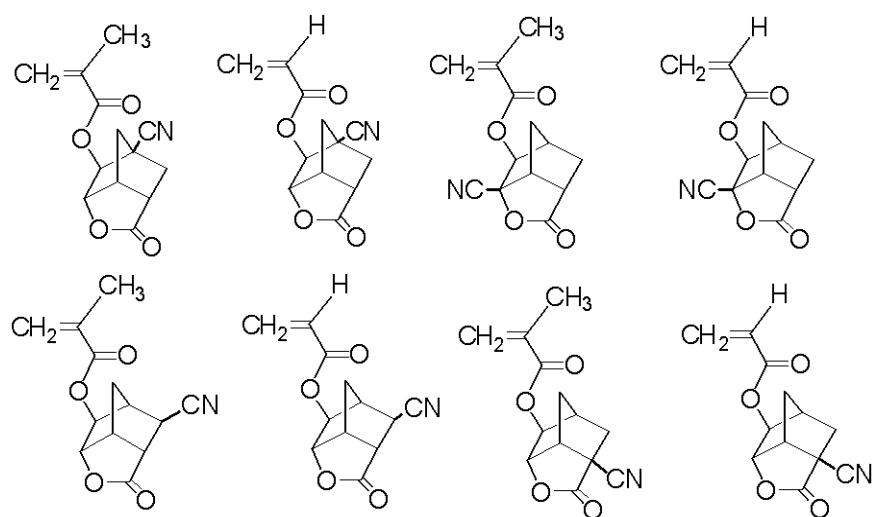
【0090】

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



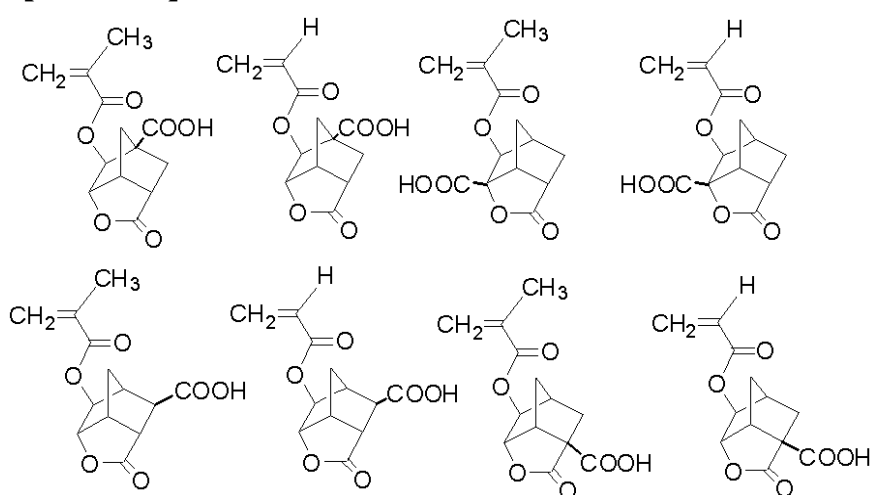
30

【0091】



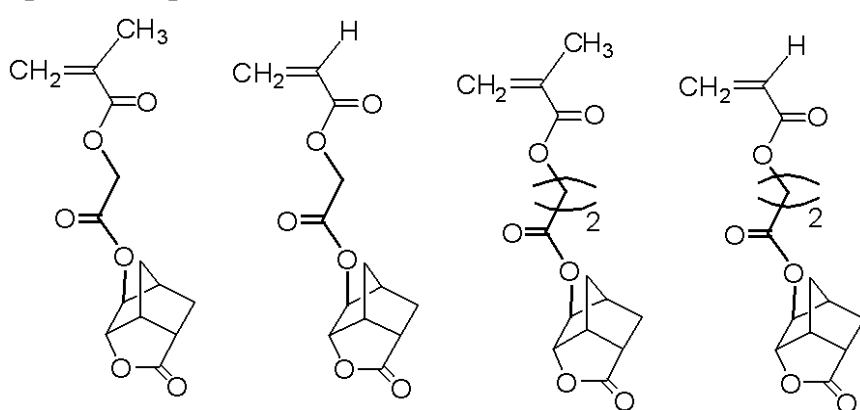
10

【 0 0 9 2 】



20

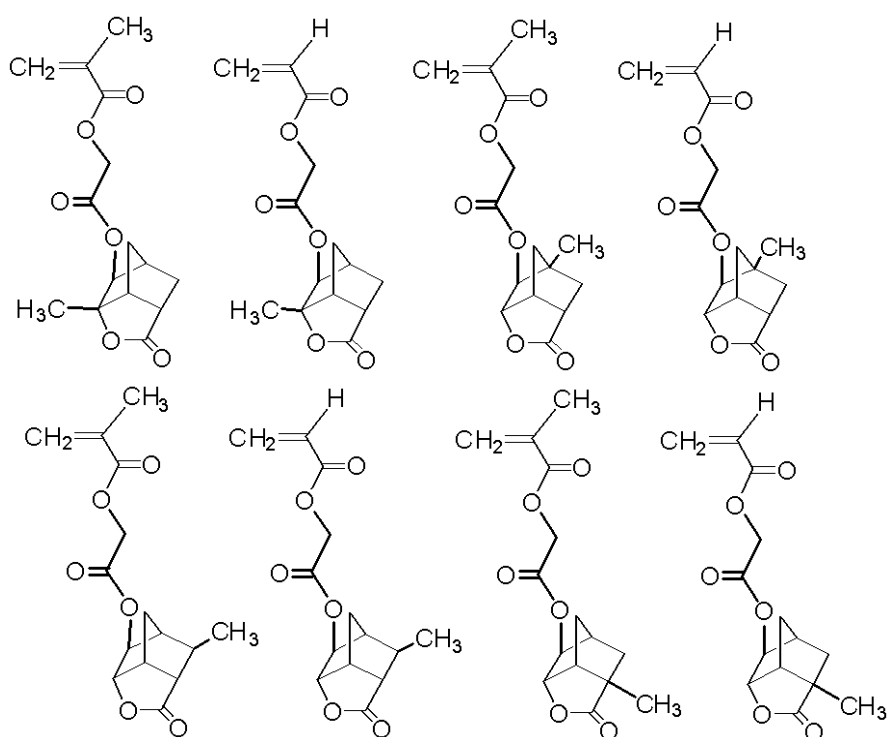
【 0 0 9 3 】



30

【 0 0 9 4 】

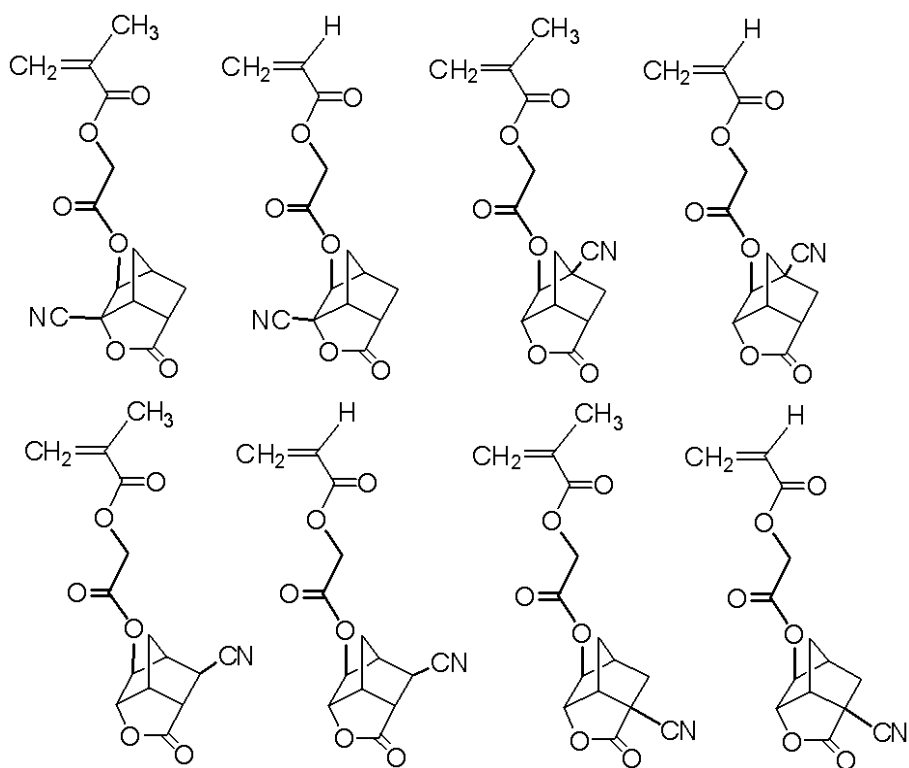
40



10

20

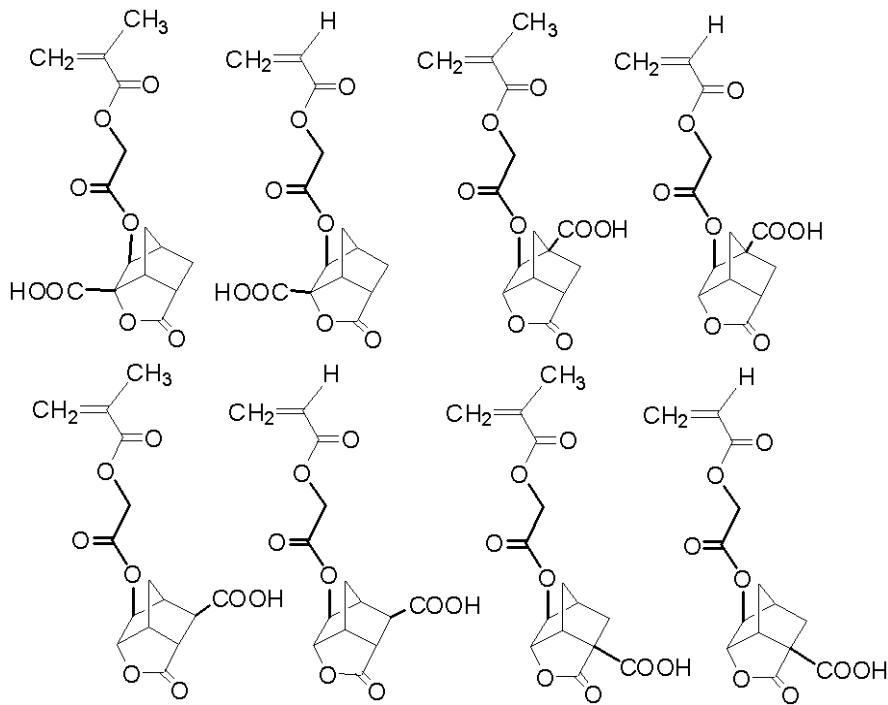
【 0 0 9 5 】



30

40

【 0 0 9 6 】

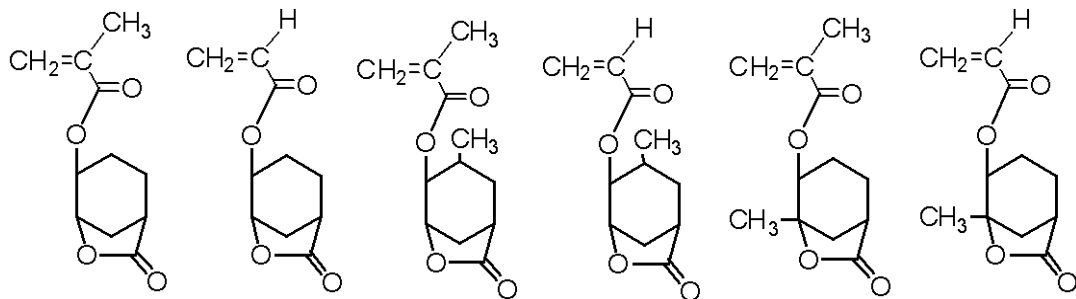


10

【0097】

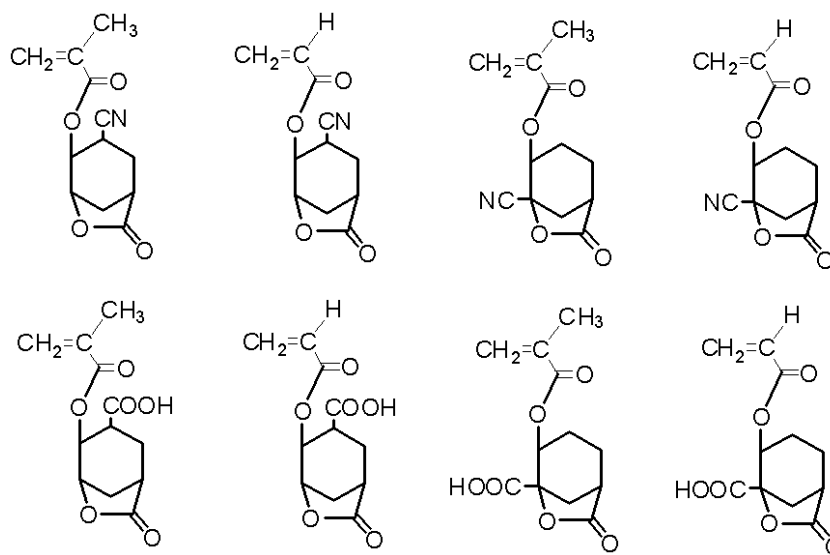
20

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



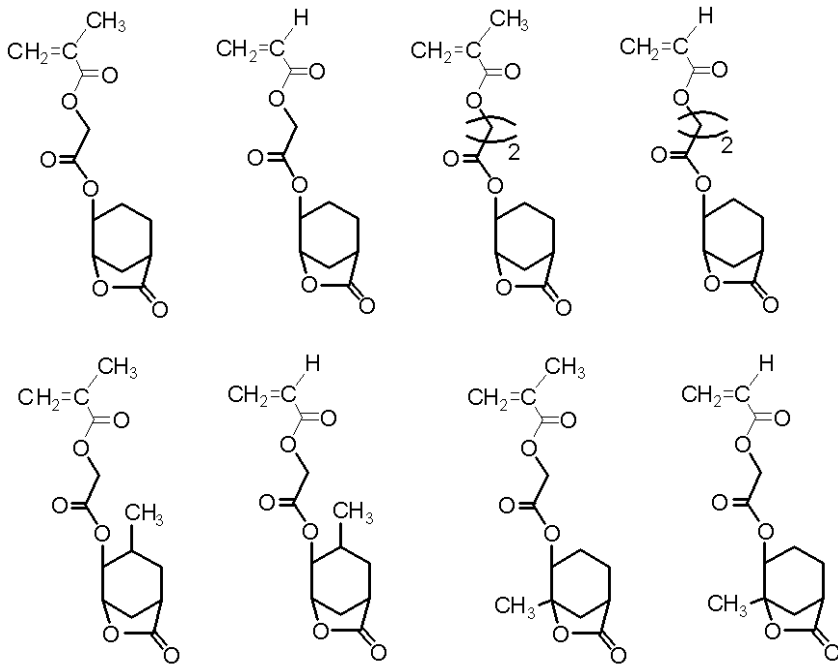
30

【0098】



40

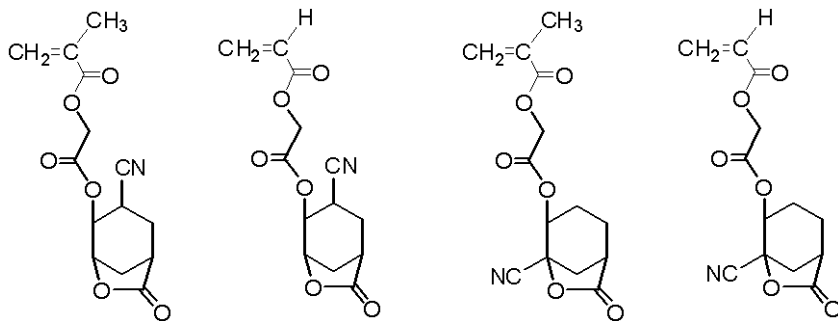
【0099】



10

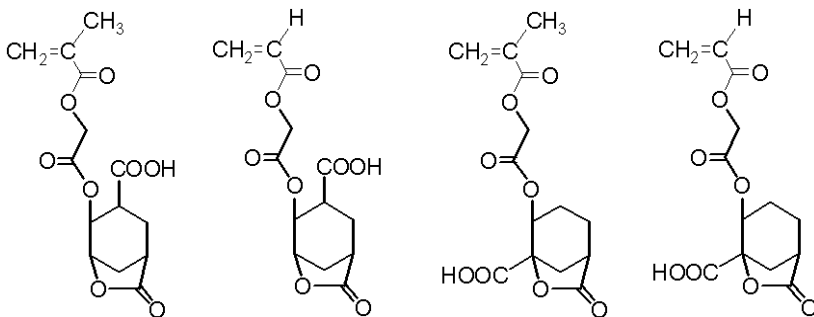
20

【 0 1 0 0 】



30

【 0 1 0 1 】



40

【 0 1 0 2 】

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-オキソエチルといったメタクリレートエステル類がより好ましい。

【 0 1 0 3 】

樹脂（A）が、モノマー（a 3-1）に由来する構造単位、モノマー（a 3-2）に由来する構造単位及びモノマー（a 3-3）に由来する構造単位からなる群より選ばれる構造単位〔酸安定モノマー（a 3）に由来する構造単位〕を有する場合、その合計含有量は

50

、樹脂（Ａ）の全構造単位（１００モル％）に対して、５～６０モル％が好ましく、５～５０モル％の範囲がより好ましく、１０～４０モル％の範囲がさらに好ましく、１５～４０モル％の範囲が特に好ましい。

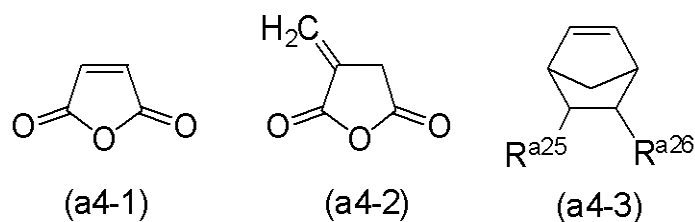
また、モノマー（ａ３－１）に由来する構造単位、モノマー（ａ３－２）に由来する構造単位及びモノマー（ａ３－３）に由来する構造単位それぞれの含有量は、樹脂（Ａ）の全構造単位（１００モル％）に対して、５～６０モル％が好ましく、１０～５５モル％がより好ましく、２０～５０モル％がさらに好ましい。

【０１０４】

<酸安定モノマー（ａ４）>

さらに、酸安定モノマー（ａ２）及び酸安定モノマー（ａ３）以外の酸安定モノマー（以下「酸安定モノマー（ａ４）」という場合がある。）としては、式（ａ４－１）で表される無水マレイン酸、式（ａ４－２）で表される無水イタコン酸及び式（ａ４－３）で表されるノルボルネン環を有する酸安定モノマー（以下、「酸安定モノマー（ａ４－３）」という場合がある。）などが挙げられる。

【０１０５】



[式（ａ４－３）中、

R^{a25} 及び R^{a26} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数１～３の脂肪族炭化水素基、シアノ基、カルボキシ基又は $-COOR^{a27}$ 〔ここで、 R^{a27} は、炭素数１～１８の脂肪族炭化水素基又は炭素数３～１８の脂環式炭化水素基を表し、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メチレン基は、オキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。但し $-COOR^{a27}$ が酸不安定基となるものは除く（即ち R^{a27} は、第三級炭素原子が $-O-$ と結合するものを含まない）。〕を表すか、或いは R^{a25} 及び R^{a26} は互いに結合して $-CO-O-CO-$ を形成する。]

【０１０６】

モノマー（ａ４－３）の R^{a25} 及び R^{a26} において、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、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及び２－ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

R^{a27} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数１～８、より好ましくは炭素数１～６の基である。脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数４～１８、より好ましくは炭素数４～１２の基である。この R^{a27} としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、２－オキソ－オキソラン－３－イル基及び２－オキソ－オキソラン－４－イル基などが挙げられる。

【０１０７】

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。

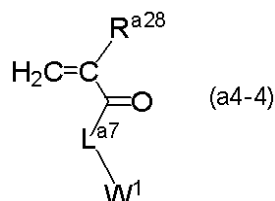
【０１０８】

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

0 モル % の範囲がさらに好ましい。

【0109】

また、酸安定モノマー (a4) としては、例えば、式 (a4-4) で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー (以下、「酸安定モノマー (a4-4)」という場合がある。) などが挙げられる。



10

[式 (a4-4) 中、

L^{a7} は、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ を表し、

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

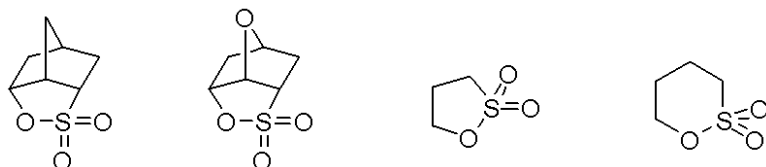
R^{a28} は、水素原子又はメチル基を表す。

W^{16} は、置換基を有していてもよいスルトン環を含む残基を表す。]

【0110】

スルトン環としては、下記に示すものが挙げられる。スルトン環を含む残基は、例えば、スルトン環にある水素原子の 1 つが、 L^{a7} との結合手に置き換わったものが挙げられる。

20



置換基を有していてもよいスルトン環を含む残基とは、上述の L^{a7} との結合手に置き換わった水素原子以外の水素原子がさらに置換基で置換されたものであり、該置換基としては、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のフッ素化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 7 のアシル基又は炭素数 1 ~ 8 のアシルオキシ基等が挙げられる。

30

【0111】

フッ素化アルキル基としては、例えば、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1-(トリフルオロメチル)-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1, 1-ビス(トリフルオロ)メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-(ペルフルオロプロピル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロペンチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、ペルフルオロペンチル基、2-(ペルフルオロブチル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロヘキシル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及びパーフルオロヘキシル基が挙げられる。なかでも、その炭素数が 1 ~ 4 であることが好ましく、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基及びペルフルオロプロピル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

40

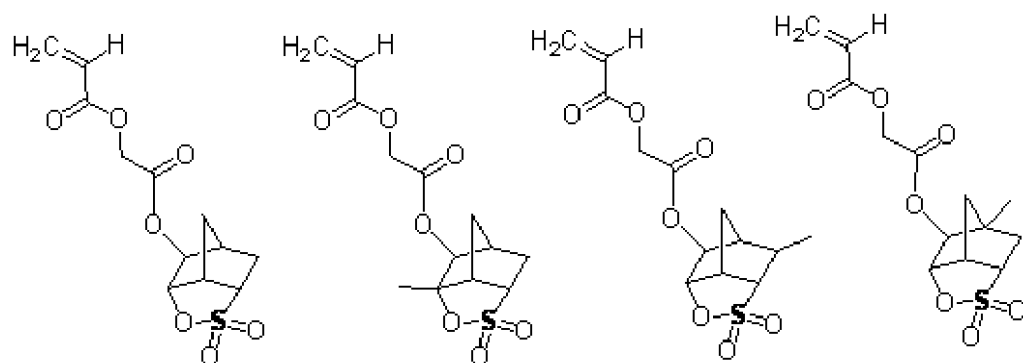
ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基及び 2-ヒドロキシエチル基など

50

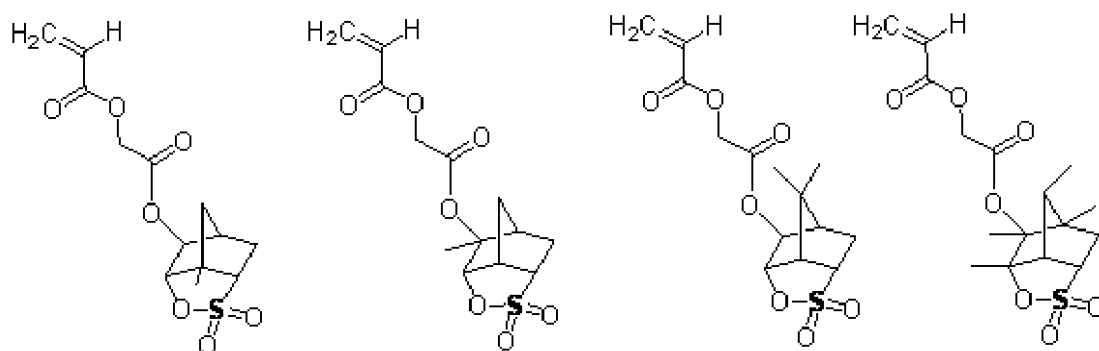
が挙げられる。

【0112】

酸安定モノマー（a4-4）の具体例を下記に示す。

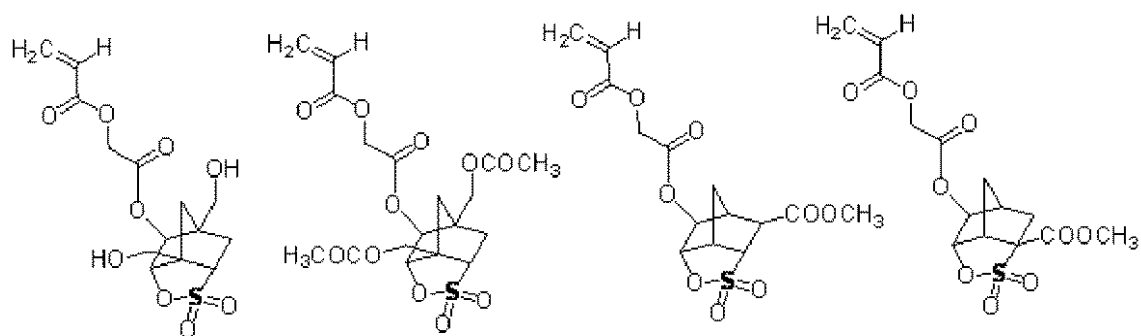


10

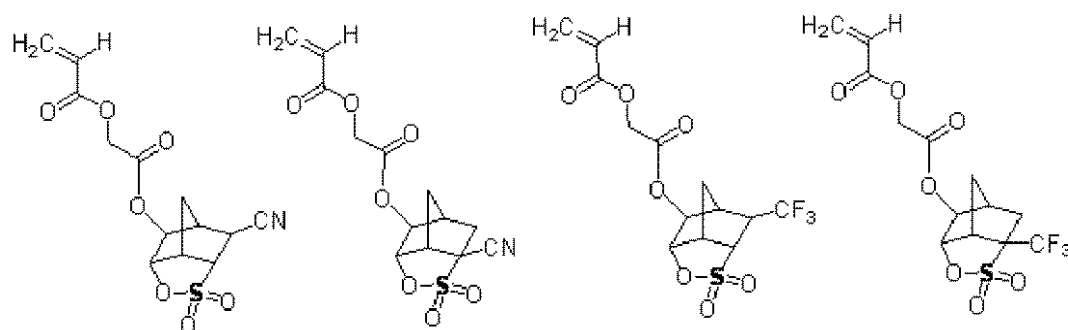


20

【0113】

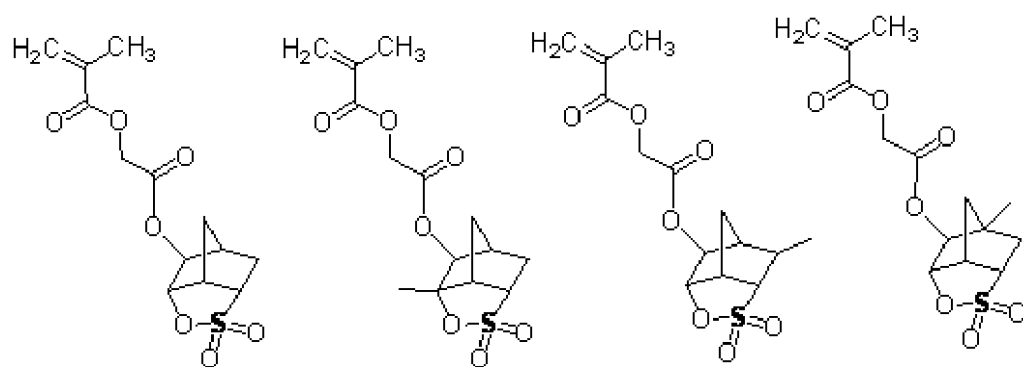


30

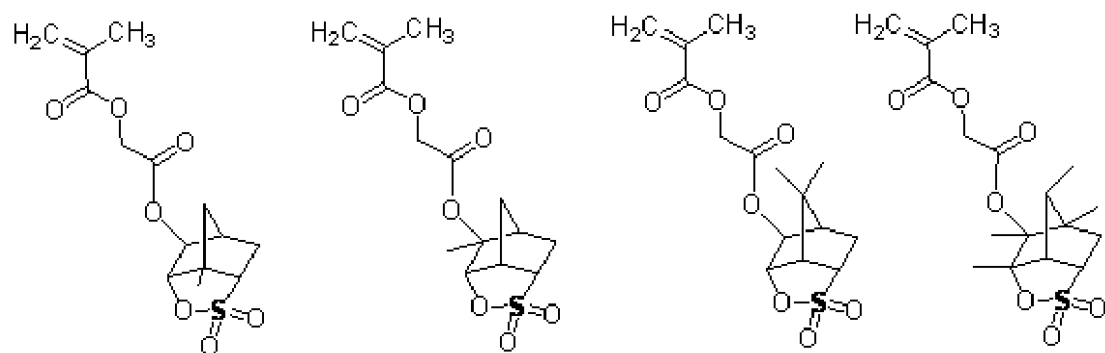


40

【0114】

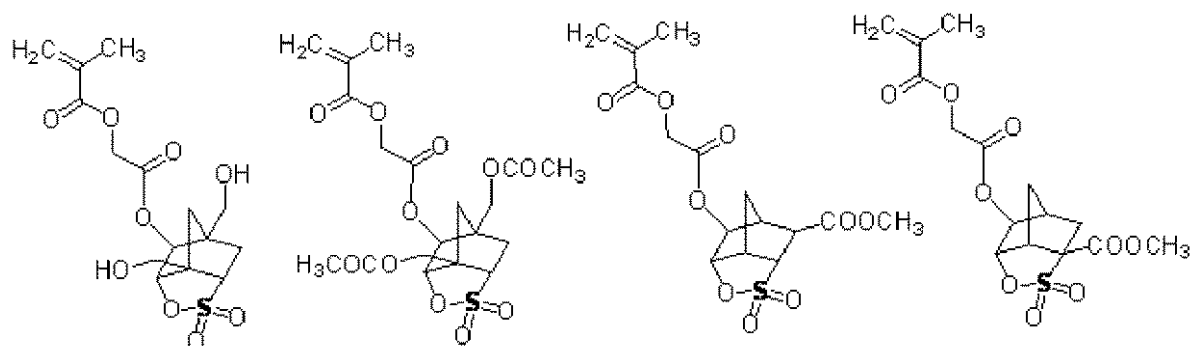


10

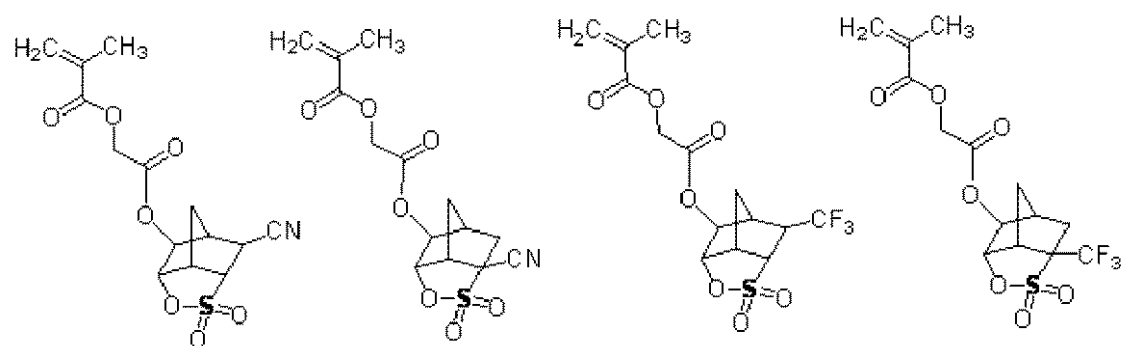


20

【 0 1 1 5 】

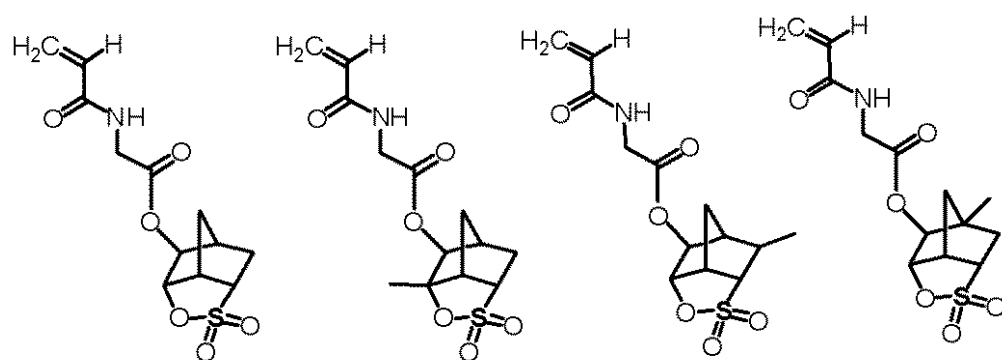


30

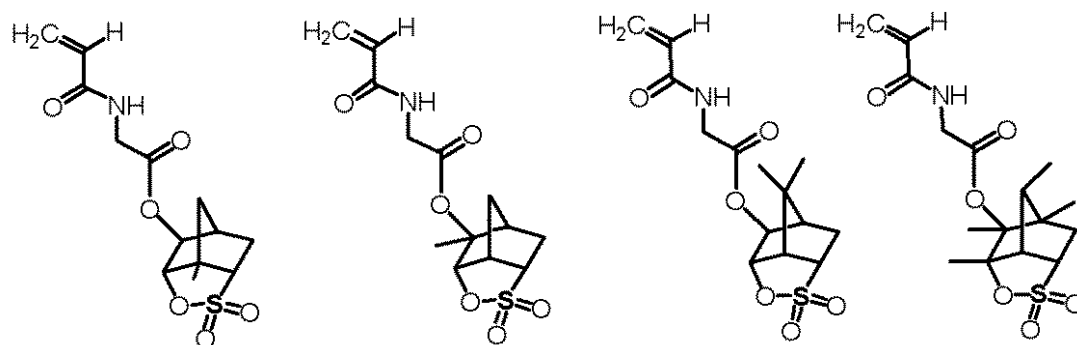


40

【 0 1 1 6 】

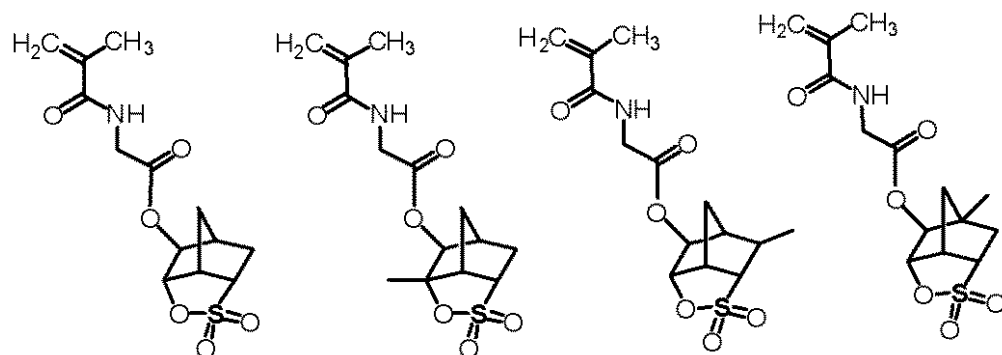


10

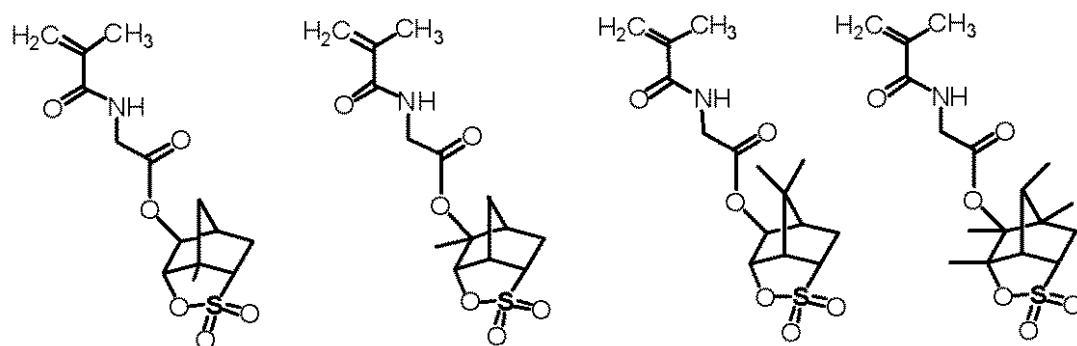


20

【 0 1 1 7 】

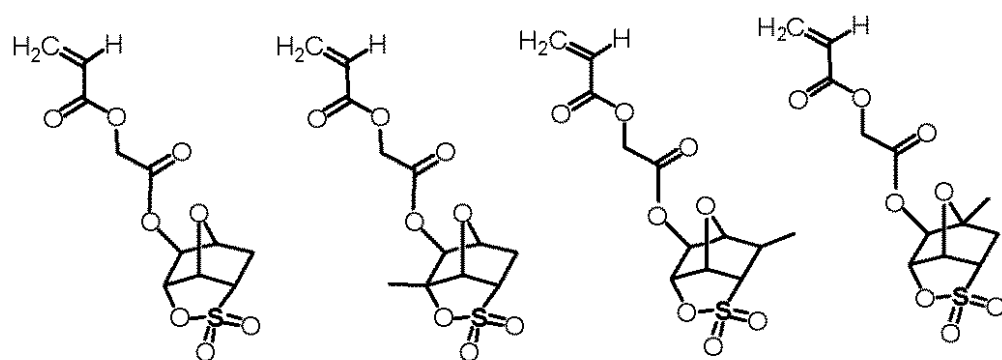


30

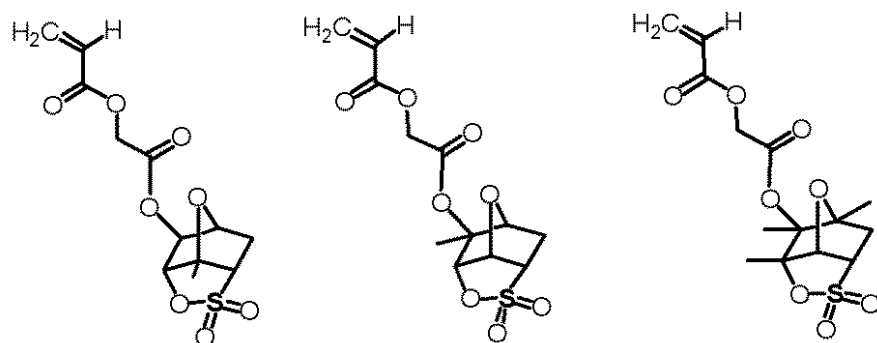


40

【 0 1 1 8 】

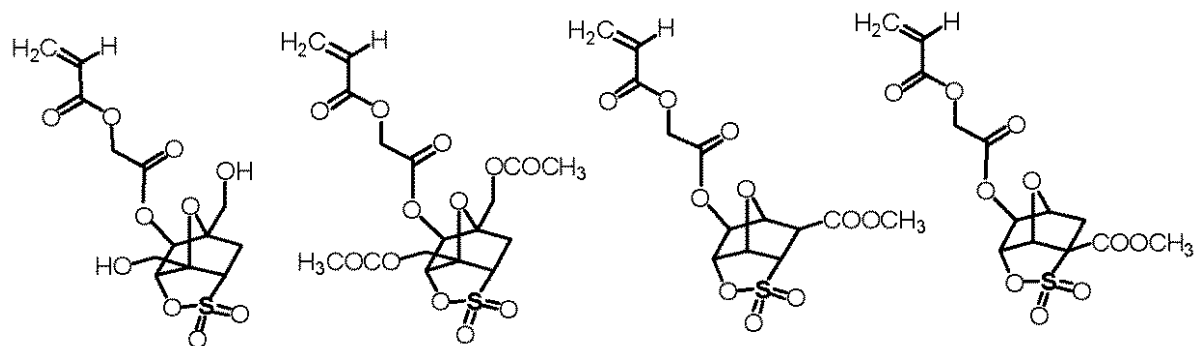


10

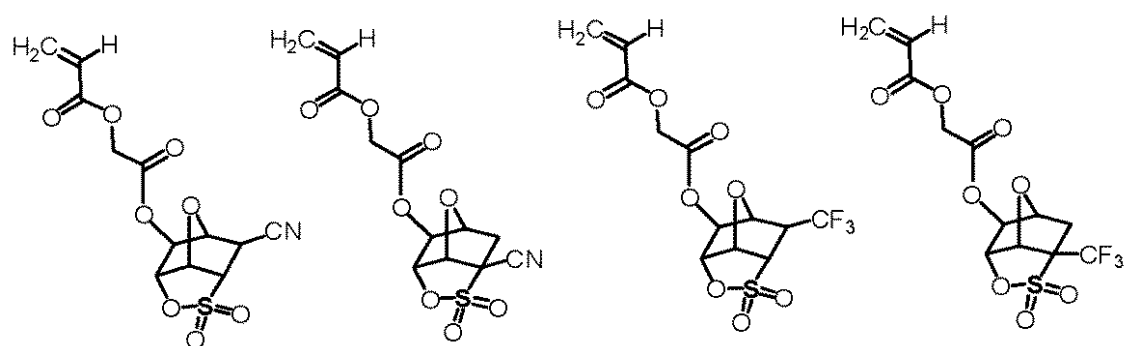


20

【 0 1 1 9 】

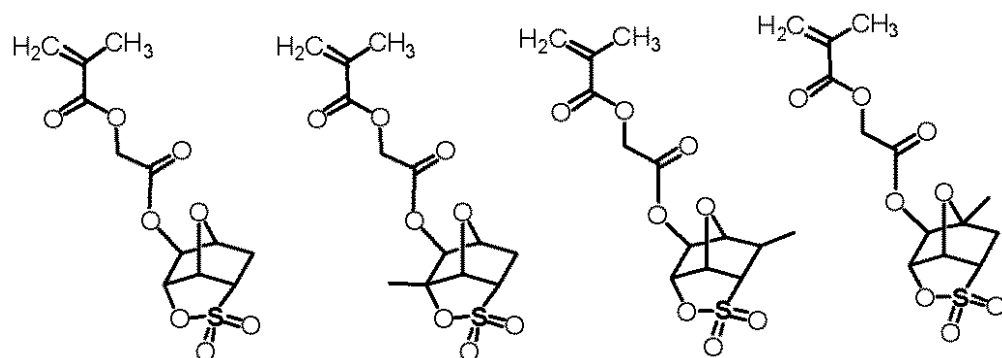


30

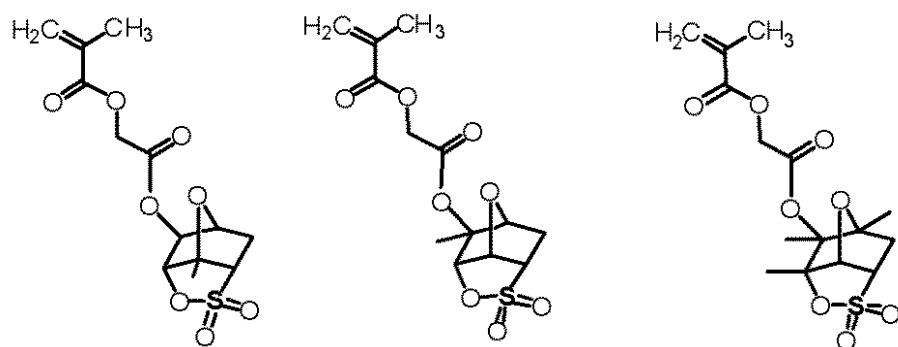


40

【 0 1 2 0 】

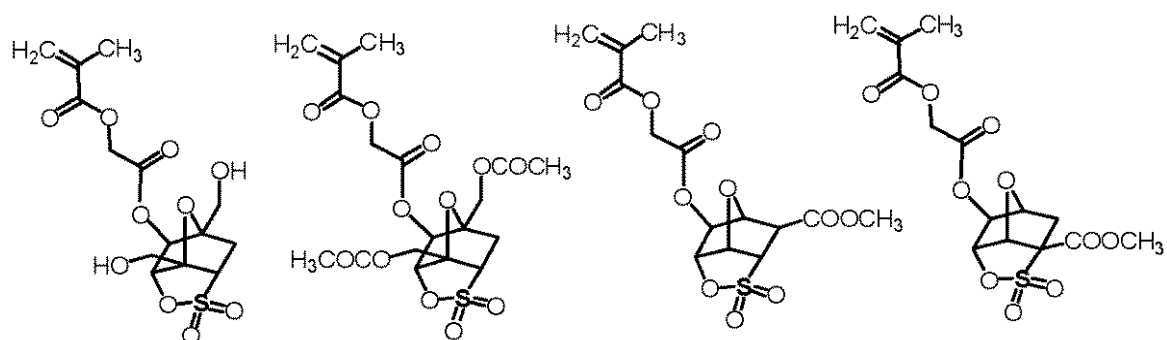


10

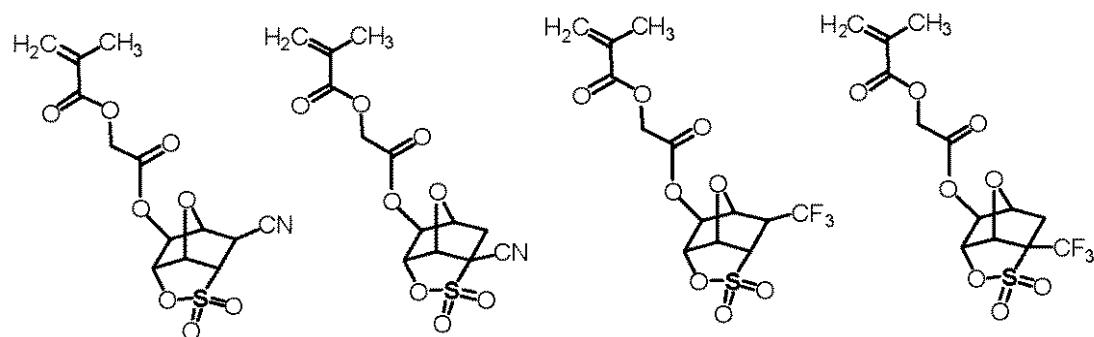


20

【 0 1 2 1 】

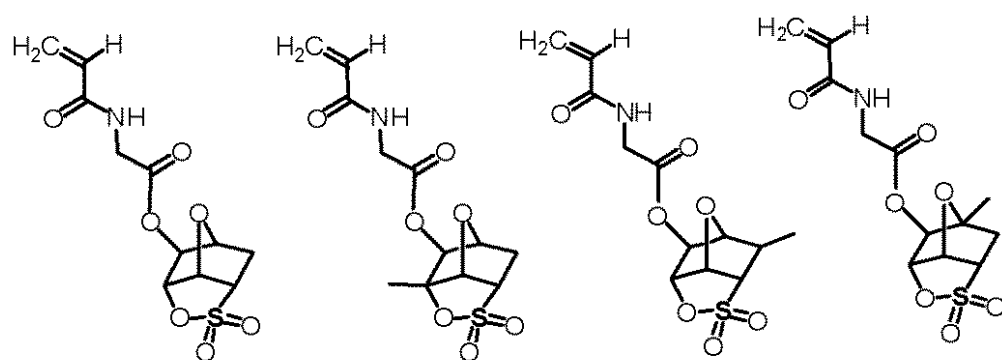


30

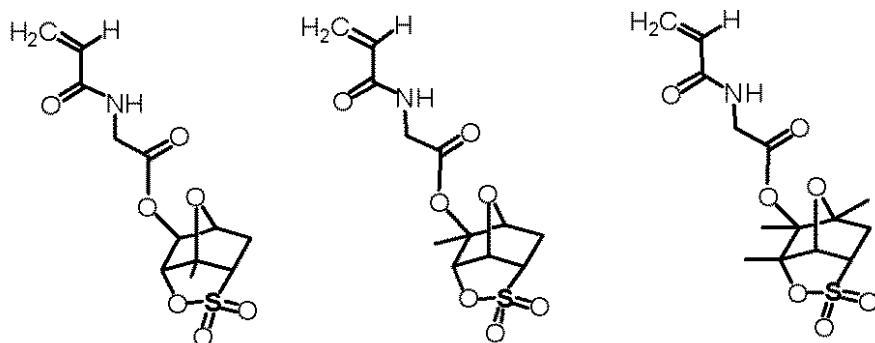


40

【 0 1 2 2 】

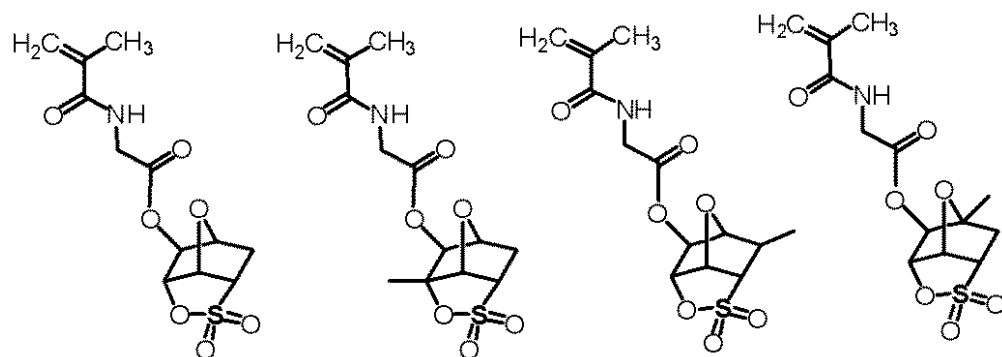


10

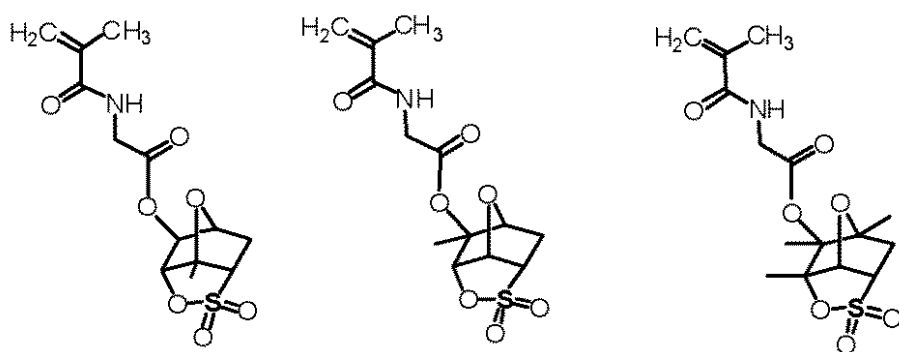


20

【 0 1 2 3 】

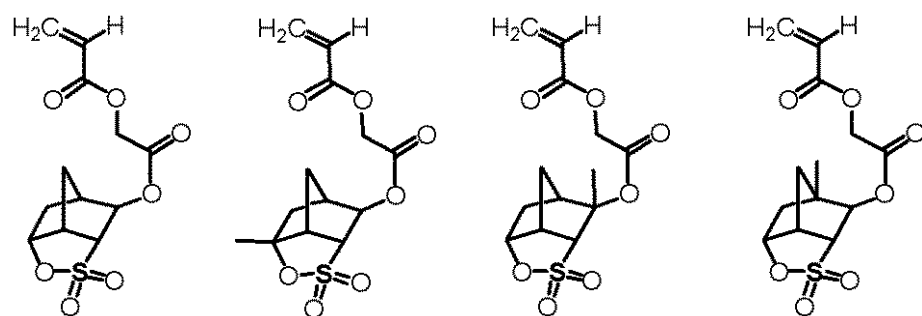


30

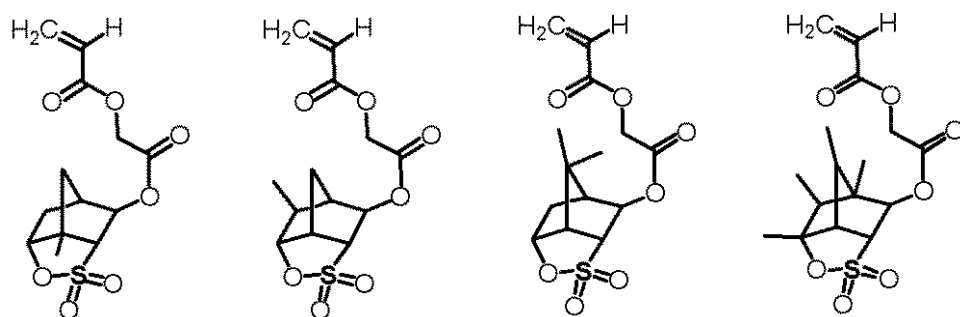


40

【 0 1 2 4 】

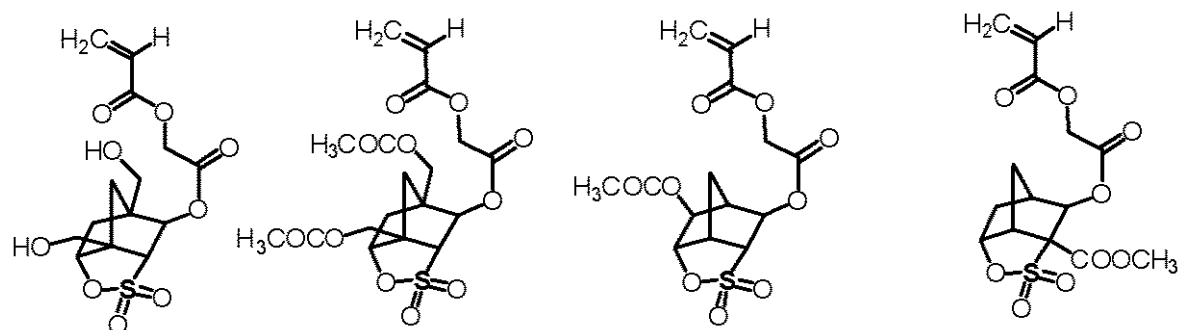


10

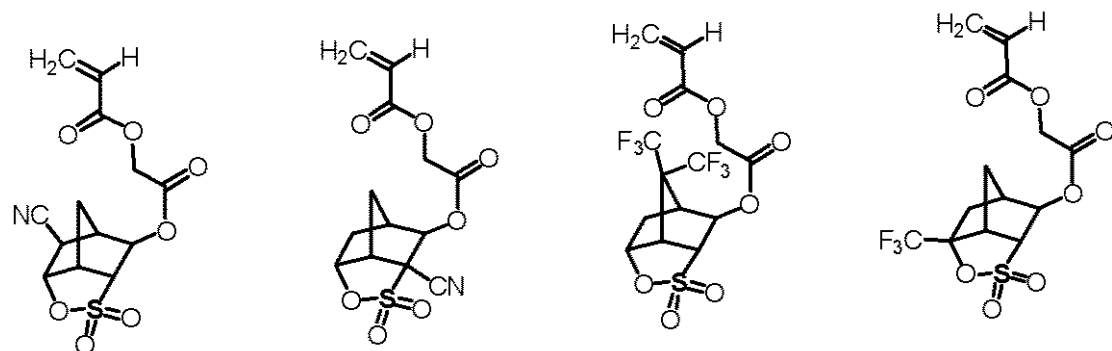


20

【 0 1 2 5 】

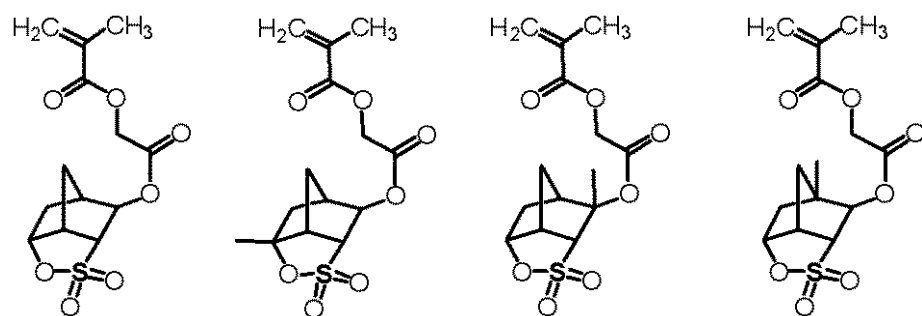


30

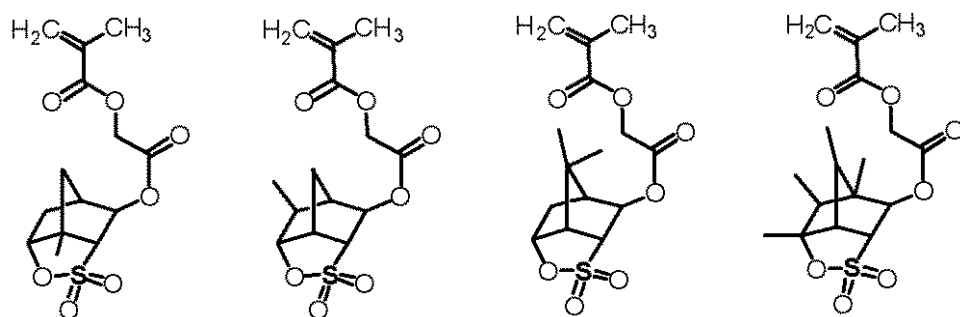


40

【 0 1 2 6 】

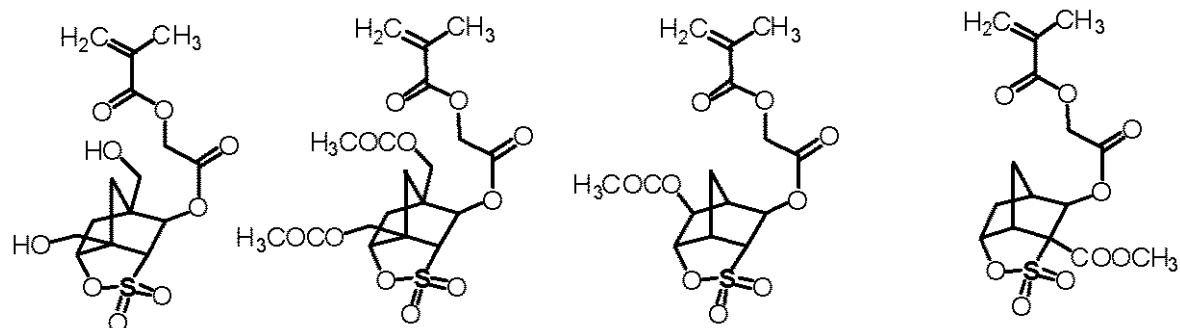


10

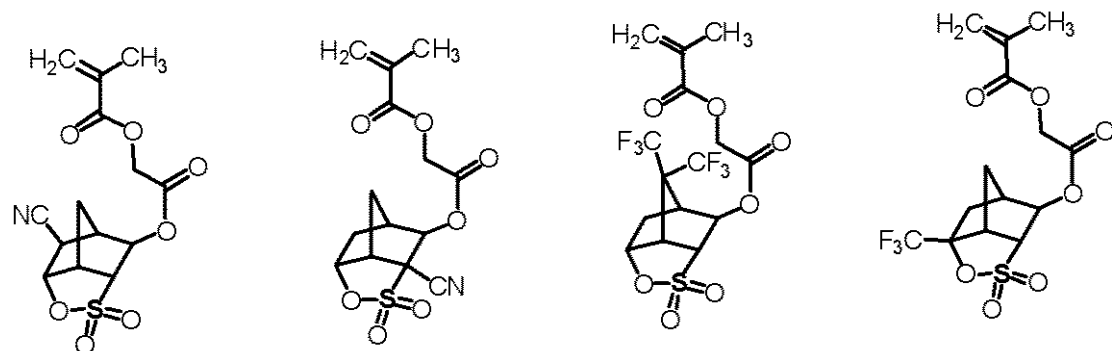


20

【 0 1 2 7 】

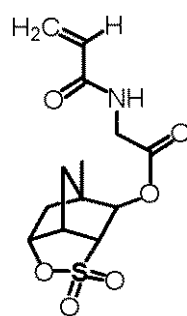
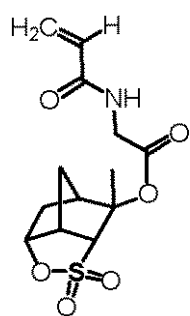
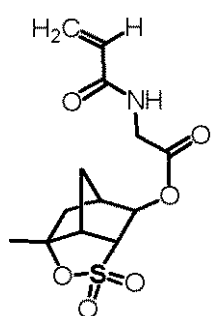
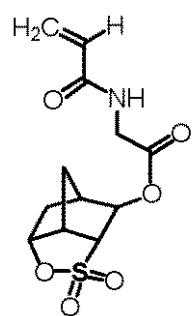


30

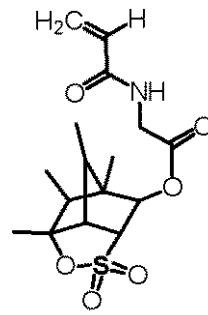
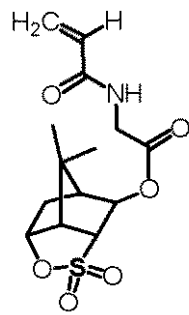
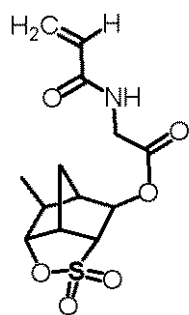
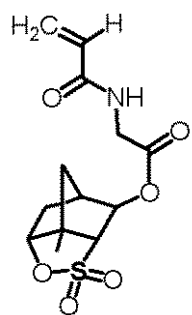


40

【 0 1 2 8 】

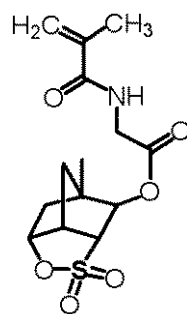
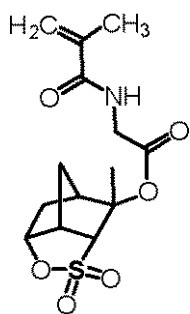
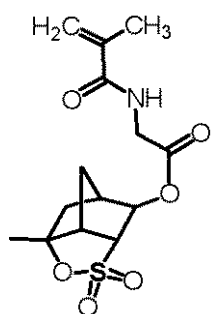
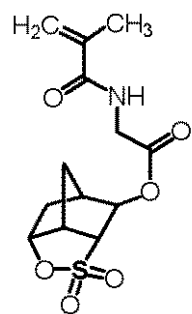


10

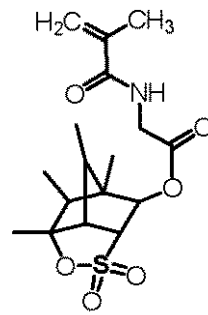
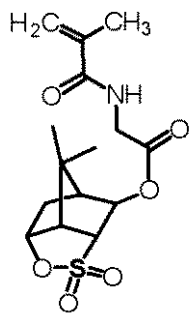
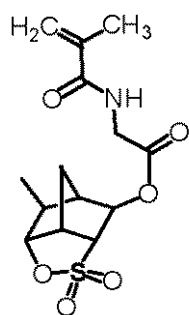
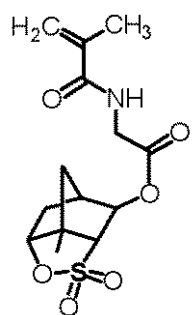


20

【 0 1 2 9 】

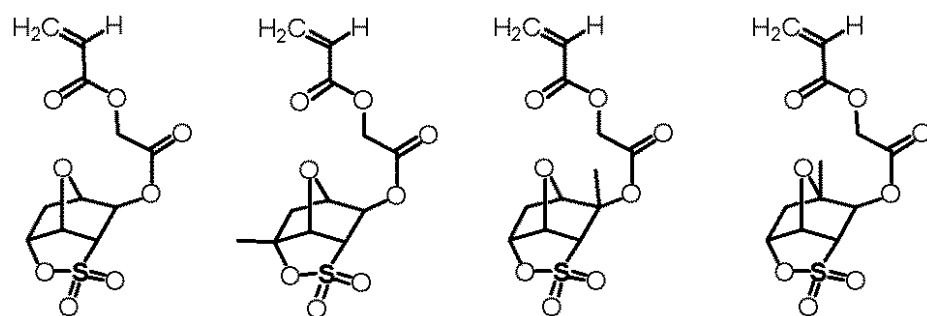


30

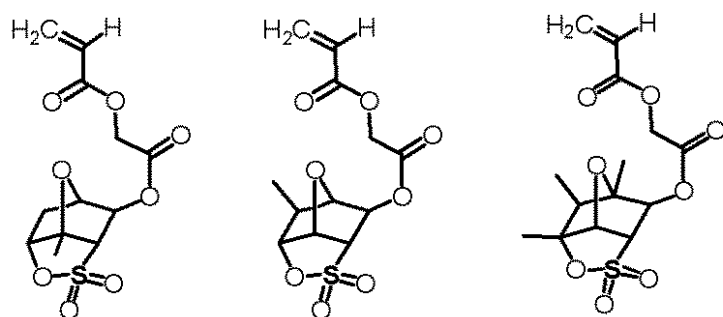


40

【 0 1 3 0 】

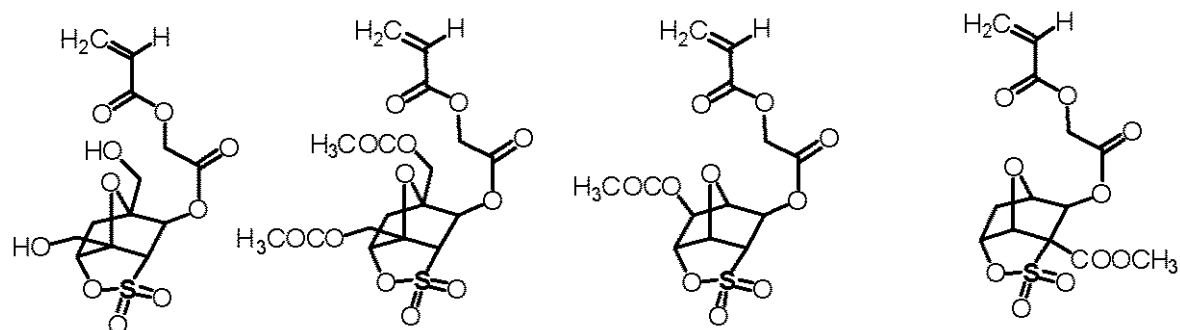


10

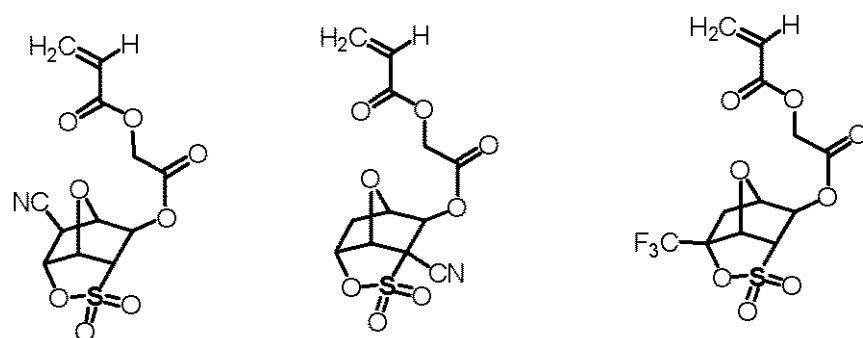


20

【 0 1 3 1 】

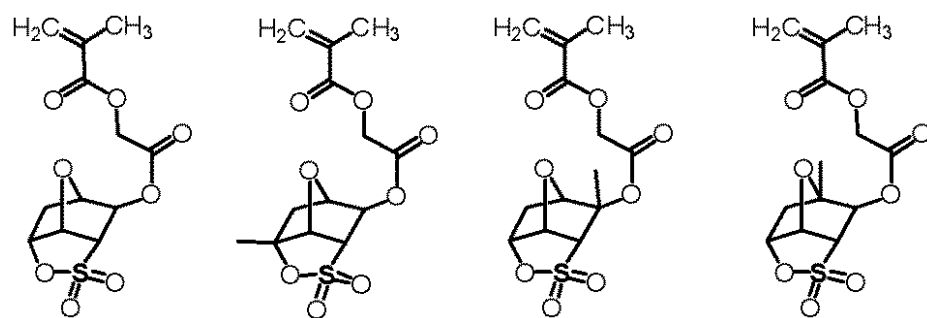


30

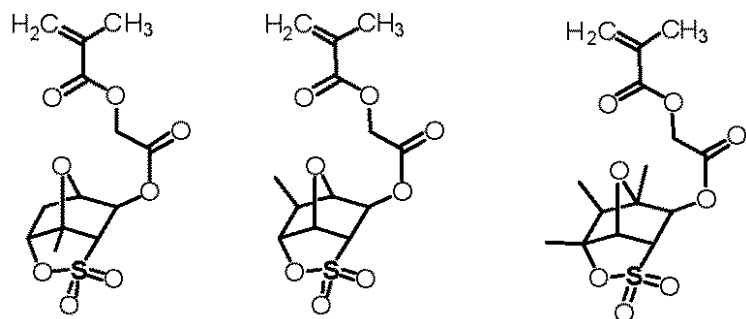


40

【 0 1 3 2 】

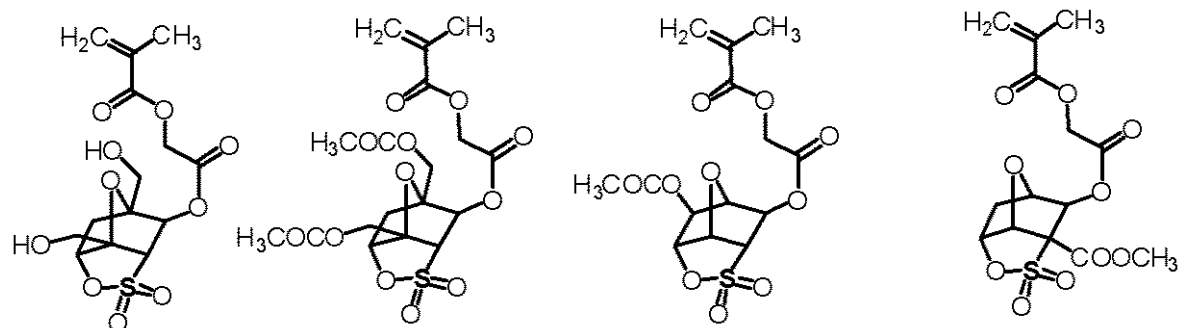


10

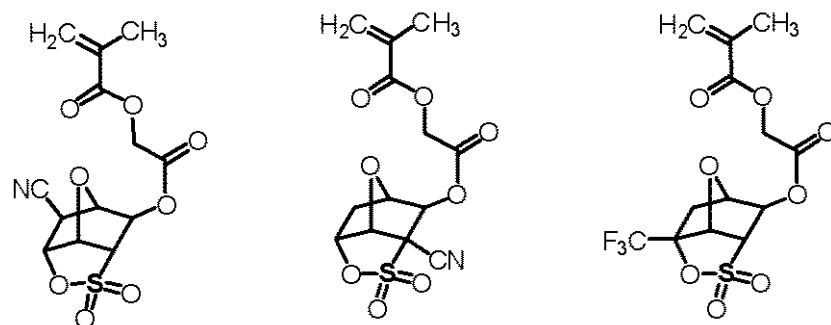


20

【 0 1 3 3 】

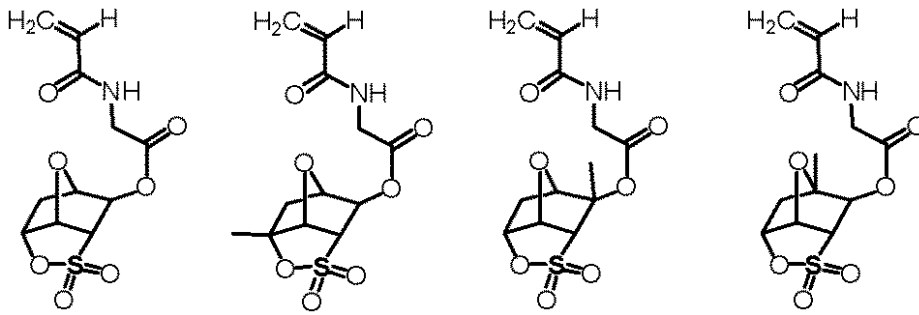


30

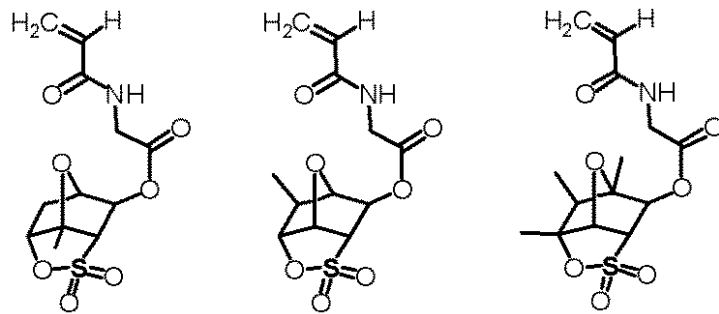


40

【 0 1 3 4 】

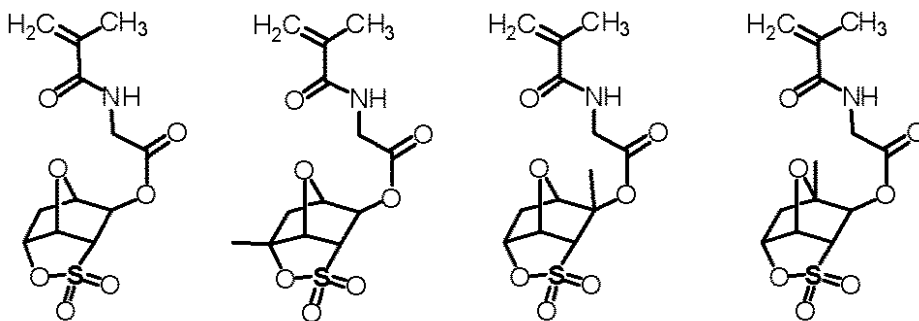


10

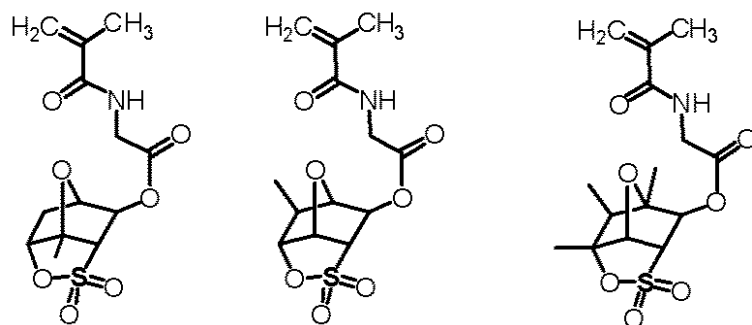


【 0 1 3 5 】

20



30



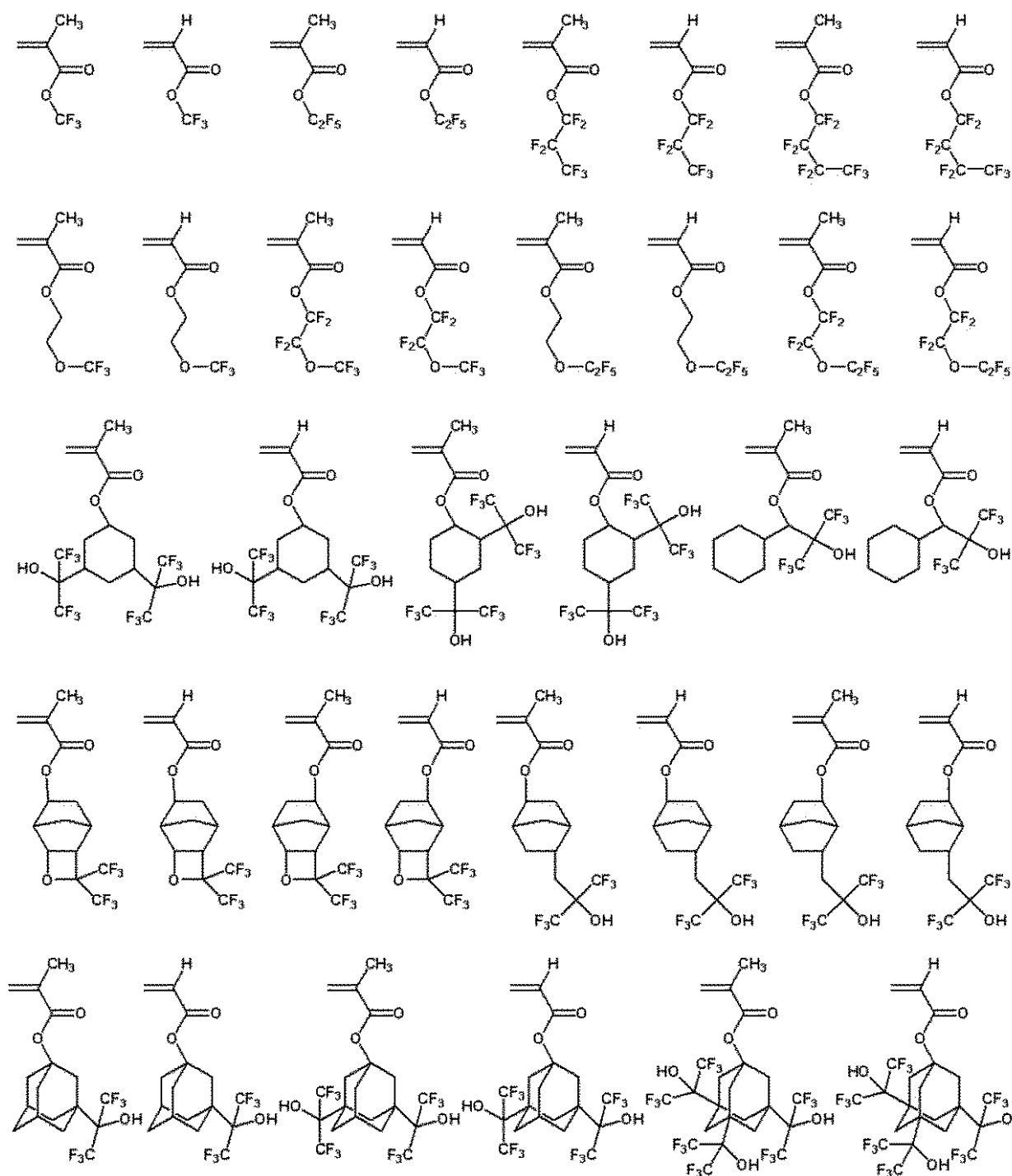
【 0 1 3 6 】

40

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

【 0 1 3 7 】

さらに、酸安定モノマー（a 4）としては、例えば、以下に示すようなフッ素原子を有する酸安定モノマー〔以下、「酸安定モノマー（a 4－5）」という場合がある。〕も使用できる。



10

20

30

40

50

【0138】

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

【0139】

樹脂（A）が、酸安定モノマー（a 4-5）に由来する構造単位を有する場合、その合計含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、1～20モル％の範囲が好ましく、2～15モル％の範囲がより好ましく、3～10モル％の範囲がさらに好ましい。

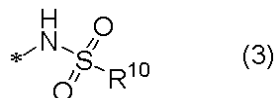
【0140】

<式(3)で表される基を有するその他の酸安定モノマー(以下、「酸安定モノマー(a5)」)という場合がある。>

本発明の樹脂(A)の製造には、式(3)で表される基を有するその他の酸安定モノマー(以下、「酸安定モノマー(a5)」)という場合がある。)を用いてもよい。

<酸安定モノマー(a5)>

モノマー(a5)は、以下の式(3)で表される基を有する。



[式(3)中、 R^{10} は、炭素数1~6のフッ化アルキル基を表す。]

10

【0141】

R^{10} のフッ化アルキル基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1-(トリフルオロメチル)-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1, 1-ビス(トリフルオロ)メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-(ペルフルオロプロピル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロペンチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、パーフルオロペンチル基、2-(ペルフルオロブチル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロヘキシル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及びペルフルオロヘキシル基が挙げられる。

20

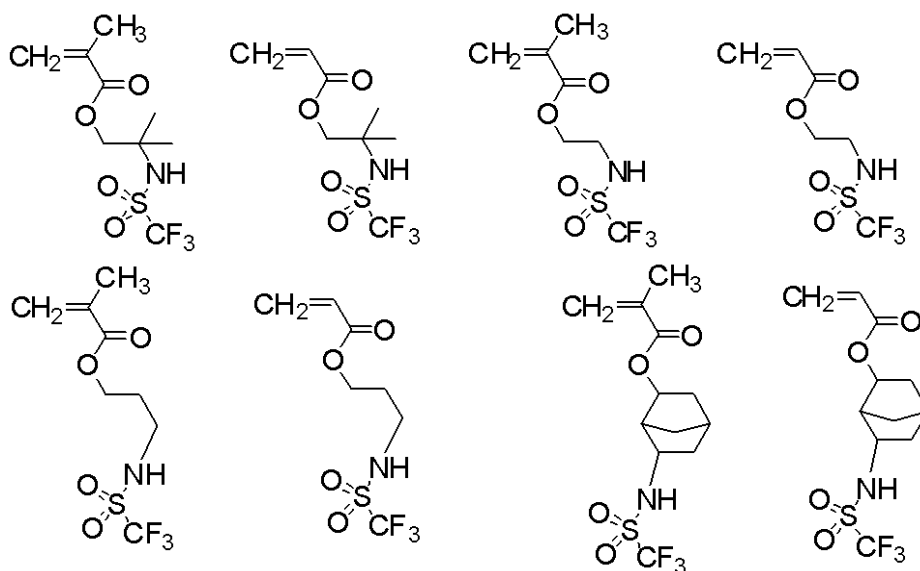
【0142】

R^{10} のフッ化アルキル基は、その炭素数が1~4であることが好ましく、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基及びペルフルオロプロピル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

30

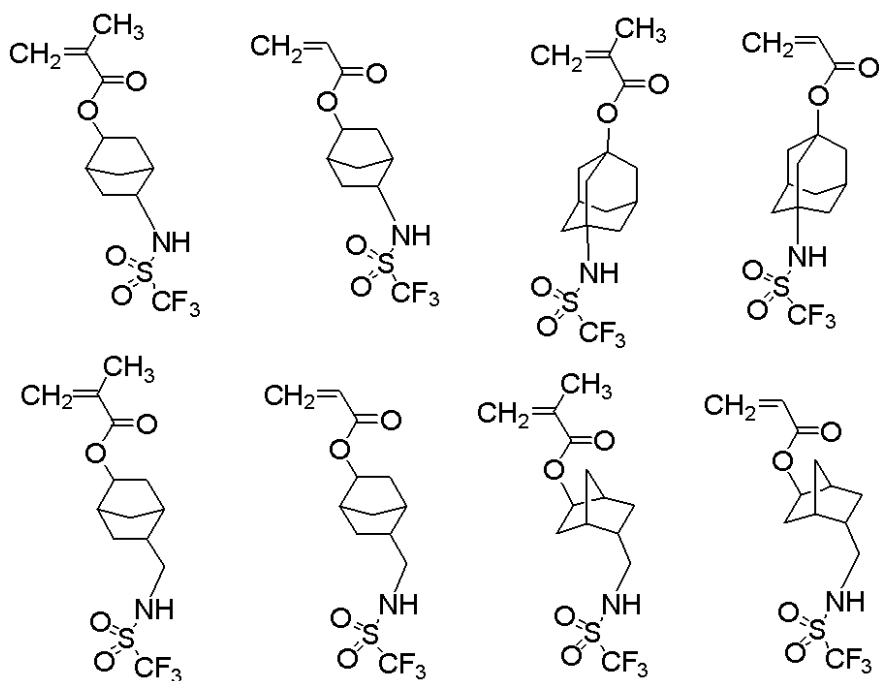
【0143】

酸安定モノマー(a5)としては、例えば、以下で表されるものが挙げられる。



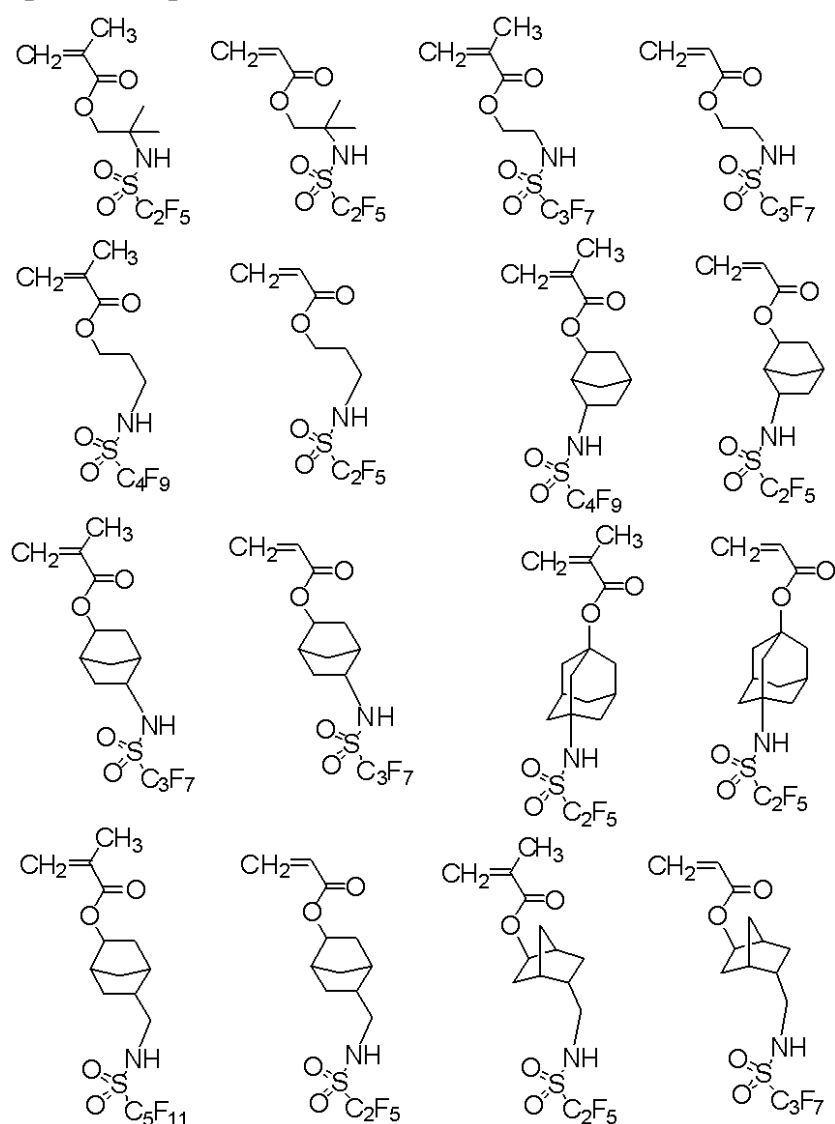
40

【0144】



10

【 0 1 4 5 】

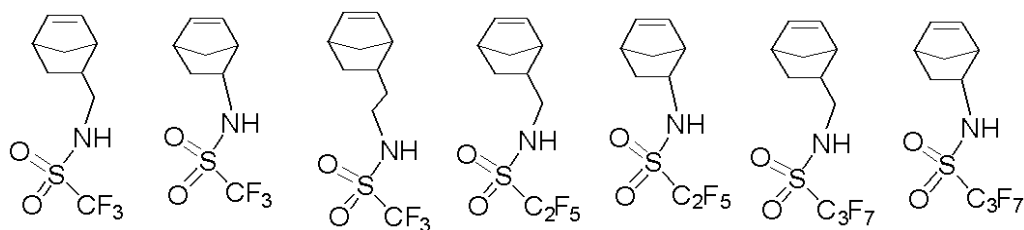


20

30

40

【 0 1 4 6 】



【0147】

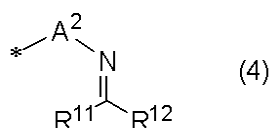
樹脂（A）が、酸安定モノマー（a5）に由来する構造単位に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、5～90モル％の範囲が好ましく、10～80モル％の範囲がより好ましく、20～70モル％の範囲がさらに好ましい。

10

【0148】

<式（4）で表される基を有する酸安定モノマー（以下、「酸安定モノマー（a6）」という場合がある。）>

酸安定モノマー（a6）は以下の式（4）で表される基を有する。



[式（4）中、 R^{11} は置換基を有してもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素基を表す。

20

R^{12} は、置換基を有してもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

A^2 は、単結合、 $-(CH_2)_m-SO_2-O-*$ 又は $-(CH_2)_m-CO-O-*$ を表し、ここに示す該 $[-(CH_2)_m-]$ に含まれるメチレン基は、オキシ基、カルボニル基又は $-SO_2-$ で置き換わっていてもよく、該 $[-(CH_2)_m-]$ に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。

m は、1～12の整数を表す。]

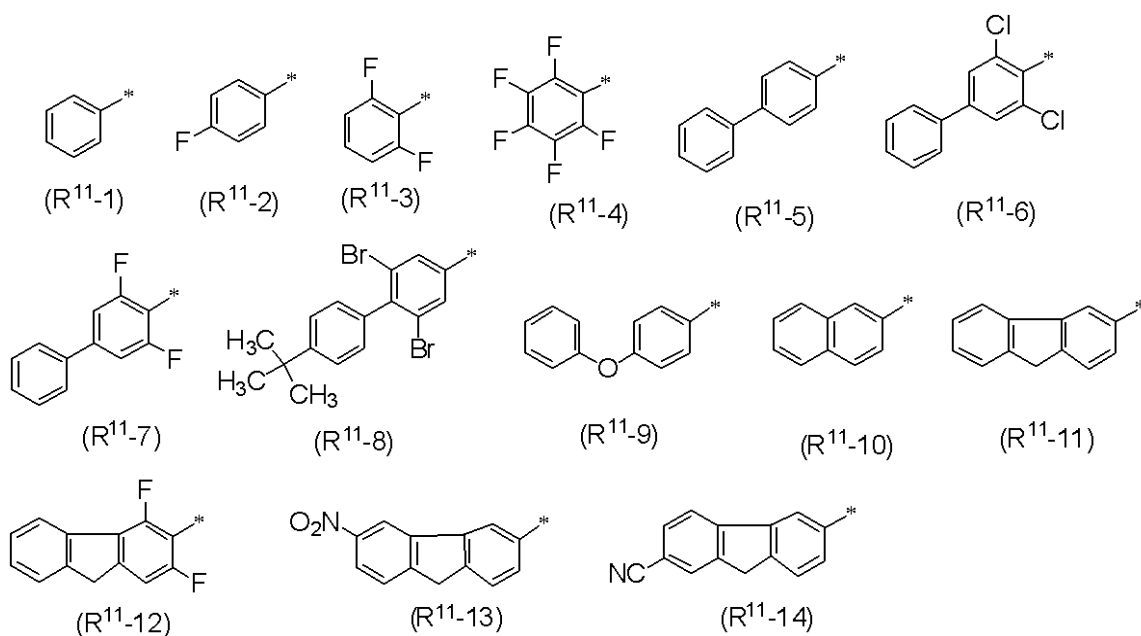
【0149】

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

30

【0150】

R^{11} としては、以下の基が挙げられる。なお、*は炭素原子との結合手である。



10

【0151】

R¹²における炭素数1～12の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。

20

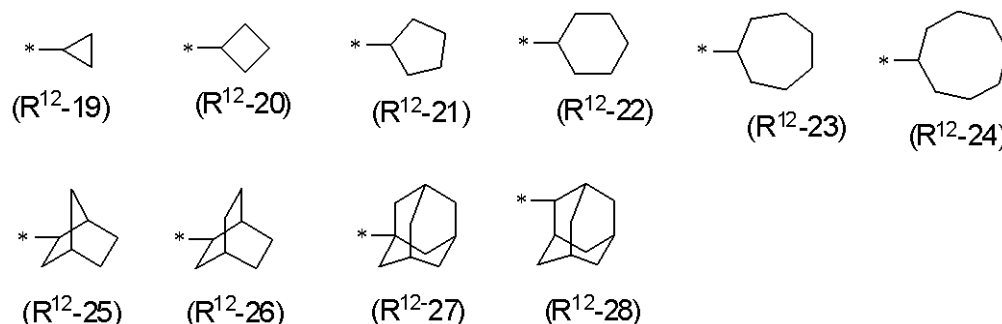
脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基及びドデシル基などの直鎖状；

イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メチルペンチル基、エチルペンチル基、メチルヘキシル基、エチルヘキシル基、プロピルヘキシル基及び*tert*-オクチル基などの分岐鎖状のいずれでもよい。好ましくはイソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基及びエチルヘキシル基である。

【0152】

脂環式炭化水素基としては、以下に表される基が挙げられる。

30



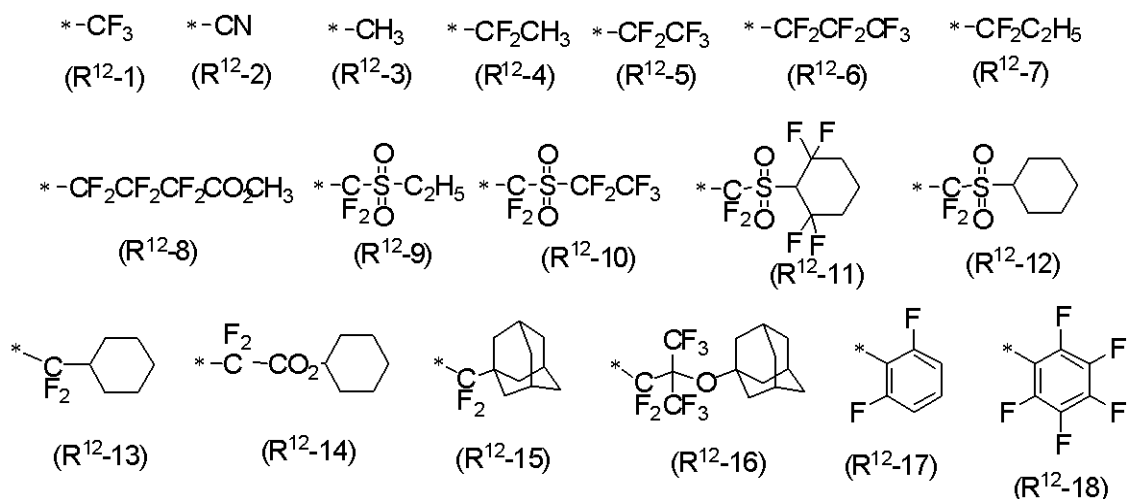
【0153】

R¹²が脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基である場合、これら脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基はヘテロ原子を含んでもよい。ヘテロ原子としては、ハロゲン原子、硫黄原子、酸素原子又は窒素原子などである〔連結基として、-SO₂-, カルボニル基を含む形態でもよい〕。

40

【0154】

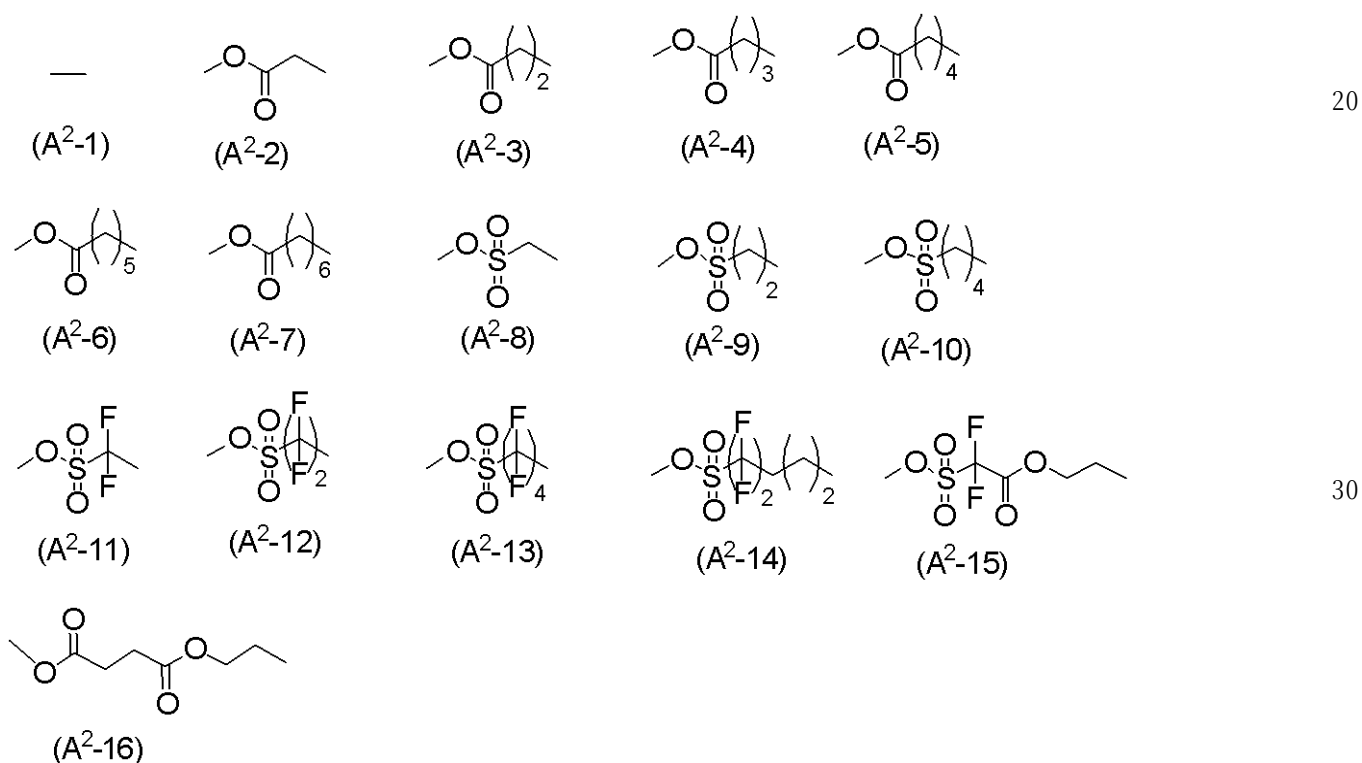
このようなヘテロ原子を含むR¹²としては、以下の基が挙げられる。



【 0 1 5 5 】

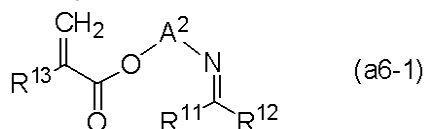
R^{12} が芳香族炭化水素基である場合、その具体例は、 R^{11} で説明したものと同じである。

A^2 としては、下記の基が挙げられる。



【 0 1 5 6 】

酸安定モノマー (a 6) としては、例えば、式 (a 6-1) で表されるモノマーが好ましい。

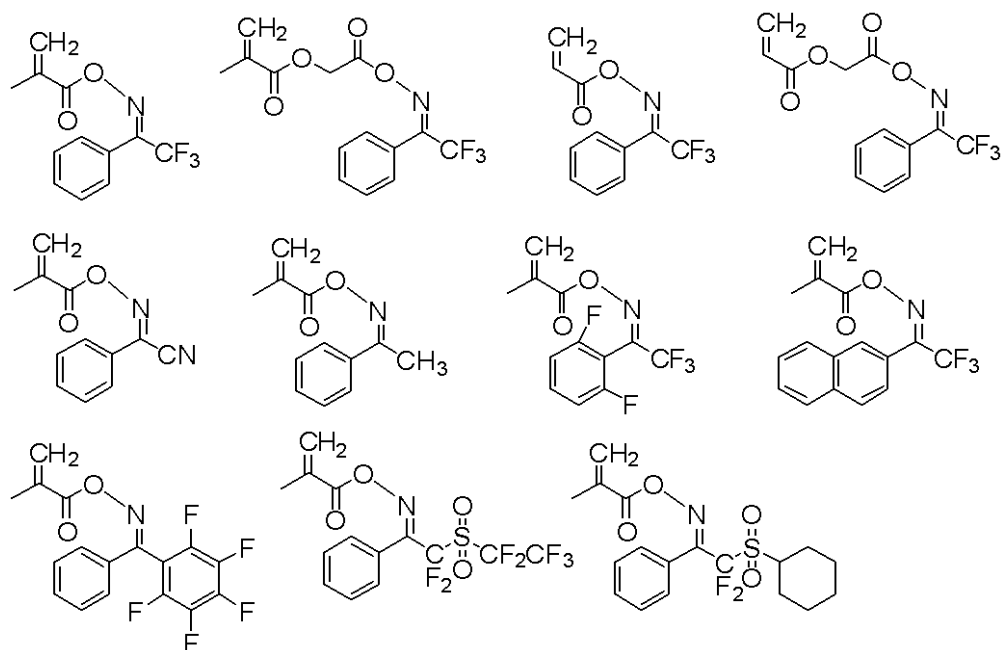


[式 (a 6-1) 中、 R^{1-3} は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ 及び A^2 は、上記と同じ意味を表す。]

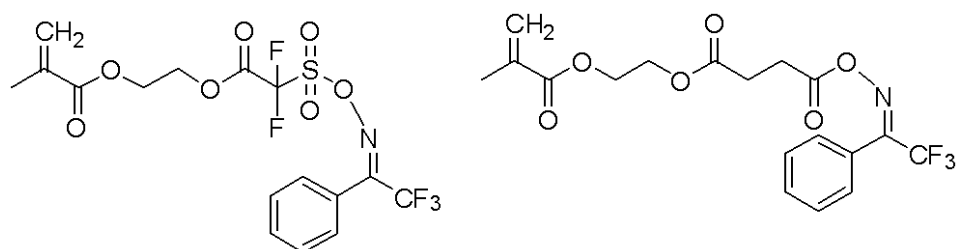
【 0 1 5 7 】

式 (a 6-1) で表される化合物としては、例えば、以下で表される化合物が挙げられる。



10

【0158】



20

【0159】

樹脂（A）が、モノマー（a6-1）に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル％）に対して、5～90モル％の範囲が好ましく、10～80モル％の範囲がより好ましく、20～70モル％の範囲がさらに好ましい。

【0160】

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

【0161】

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

40

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは2,500以上であり、より好ましくは3,000以上、さらに好ましくは4,000以上である。該重量平均分子量の上限は50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、10,000以下がさらに好ましい。なお、ここでいう重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものであり、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

【0162】

50

<酸発生剤（以下、「酸発生剤（B）」ということがある。）>

酸発生剤（B）には、非イオン系酸発生剤、イオン系酸発生剤又はこれらを組み合わせて用いることができる。非イオン系酸発生剤としては、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）及びスルホン類（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）等が挙げられる。イオン系酸発生剤としては、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）等が挙げられる。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及びスルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

10

【0163】

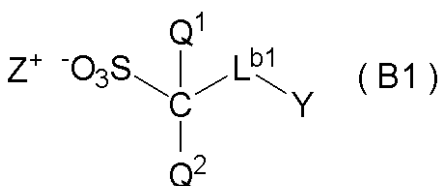
酸発生剤（B）としては、本発明の技術分野で使用される酸発生剤（特に光酸発生剤）だけでなく、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤又は光変色剤等の放射線（光）によって酸を発生する公知化合物及びそれらの混合物を使用してもよい。例えば、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載されている、放射線によって酸を発生する化合物を、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

20

【0164】

酸発生剤（B）としては、フッ素原子を有するフッ素含有酸発生剤が好ましく、以下の式（B1）で表される酸発生剤（B）（以下、「酸発生剤（B1）」という。）が特に好ましい。この酸発生剤（B1）と化合物（I）とを含むレジスト組成物は、LERが良好なレジストパターンを製造できるだけでなく、良好なフォーカスマージン（DOF）でレジストパターンを製造できるという利点がある。なお、以下の説明において、この酸発生剤（B1）のうち、正電荷を有する Z^+ は「有機カチオン」といい、該有機カチオンを除去してなる負電荷を有するものを「スルホン酸アニオン」ということがある。

【0165】



30

〔式（B1）中、

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

L^{b1} は、単結合又は2価の炭素数1～17の飽和炭化水素基を表し、前記2価の飽和炭化水素基がメチレン基を有する場合、このメチレン基は、オキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

40

Y は、置換基を有していてもよい炭素数1～18の脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基がメチレン基を含む場合、そのメチレン基は、オキシ基、 $-SO_2-$ 又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【0166】

Q^1 及び Q^2 のペルフルオロアルキル基は、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及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

50

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、トリフルオロメチル基又はフッ素原子が好ましく、 Q^1 及び Q^2 がともにフッ素原子がより好ましい。 Q^1 及び Q^2 がともにフッ素原子である酸発生剤(B1)を、化合物(I)を含むレジスト組成物に用いることにより、より広いフォーカスマージンでレジストパターンを製造することができる。

【0167】

L^{b1} における前記2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の2価の脂環式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。例えば、

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

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

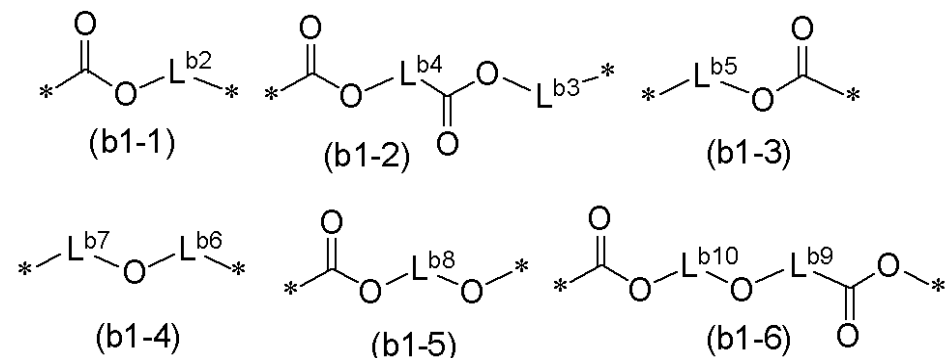
シクロブタン-1, 3-ジイル基、1, 3-シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基シレン基、シクロオクタン-1, 5-ジイル基、等のシクロアルカンジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式炭化水素基；

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

【0168】

L^{b1} における前記2価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が、オキシ基又はカルボニル基で置き換わったものとしては、例えば、以下の式(b1-1)～式(b1-6)のいずれかで示される基が挙げられる。 L^{b1} は、好ましくは式(b1-1)～式(b1-4)のいずれかで示される基であり、さらに好ましくは式(b1-1)で示される基又は式(b1-2)で示される基である。なお、式(b1-1)～式(b1-6)は、その左右を式(B1)に合わせて記載しており、左側の結合手*は、C(Q^1)(Q^2)と結合し、右側の結合手*はYと結合している。以下の式(b1-1)～式(b1-6)の具体例も同様である。

【0169】



[式(b1-1)～式(b1-6)中、

L^{b2} は、単結合又は炭素数1～15の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

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

L^{b5} は、炭素数 1 ～ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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

L^{b8} は、炭素数 1 ～ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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

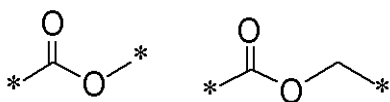
【0170】

10

酸発生剤 (B1) としては、これらの中でも、式 (b1-1) で表される 2 価の基を L^{b1} として有するものが好ましく、 L^{b2} が単結合又はメチレン基である式 (b1-1) で表される 2 価の基を有するものがより好ましい。

【0171】

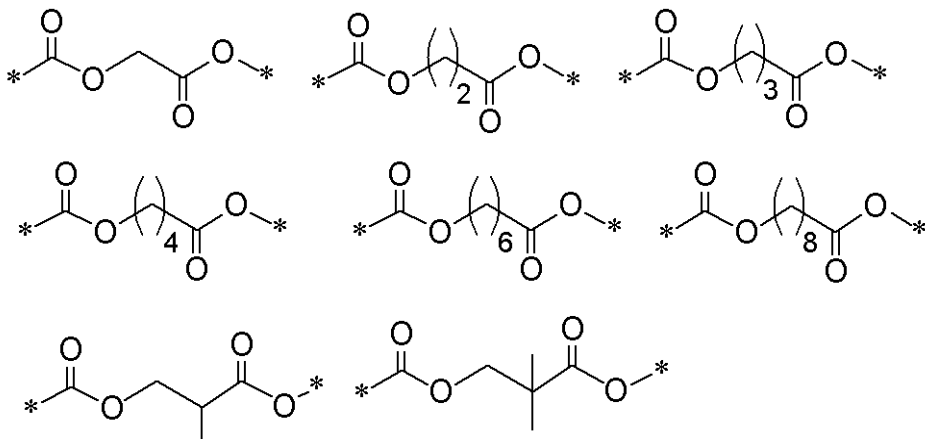
式 (b1-1) で表される 2 価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



【0172】

式 (b1-2) で表される 2 価の基は例えば、以下のものが挙げられる。

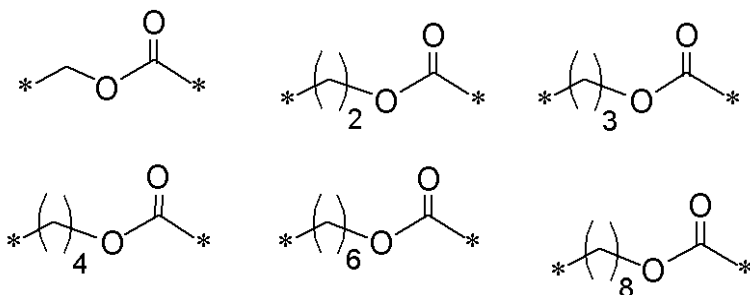
20



30

【0173】

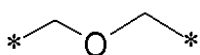
式 (b1-3) で表される 2 価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



40

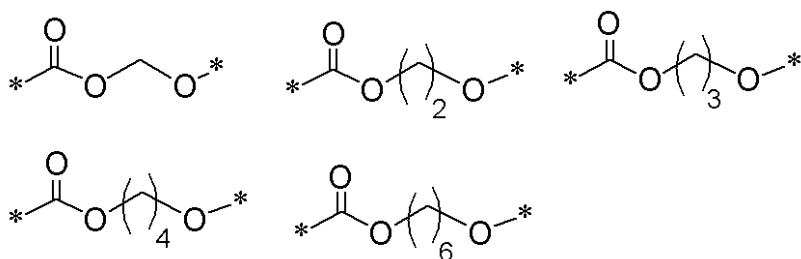
【0174】

式 (b1-4) で表される 2 価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



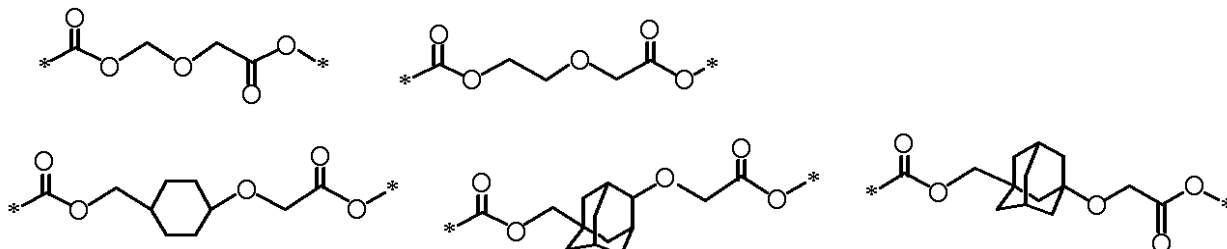
【0175】

式 (b1-5) で表される 2 価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



【0176】

式 (b 1-6) で表される 2 価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



【0177】

L^{b1} の 2 価の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7～21 のアラルキル基、炭素数 2～4 のアシル基及びグリシジルオキシ基等が挙げられる。

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

【0178】

式 (B 1) における Y の脂肪族炭化水素基としては、アルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましい。また、Y の脂環式炭化水素基は、シクロアルキル基が好ましく、炭素数 3～12 のシクロアルキル基がさらに好ましい。シクロアルキル基は単環式であっても、多環式であってもよい。また、環を構成する原子としてのみ炭素原子を有するシクロアルキル基に留まらず、環を構成する原子の炭素原子にアルキル基が結合してなる基もシクロアルキル基とする。

【0179】

Y の脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基は任意に置換基を有する。ここで、「置換基を有する脂肪族炭化水素基」とは、該脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子が、置換基で置換されている基を意味する。一方、「置換基を有する脂環式炭化水素基」とは、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子が、置換基で置換されている基を意味する。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、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7～21 のアラルキル基、炭素数 2～4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ で表される基（式中、 R^{b1} は、炭素数 1～16 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～16 の脂環式炭化水素基及び炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基を表す。 $j2$ は、0～4 の整数を表す。）等が挙げられる。

【0180】

置換基である脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基には、例えば、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい。また、脂肪族炭化水素基に任意に有する置換基としては、炭素数 3～16 の脂環式炭化水素基でもよい。

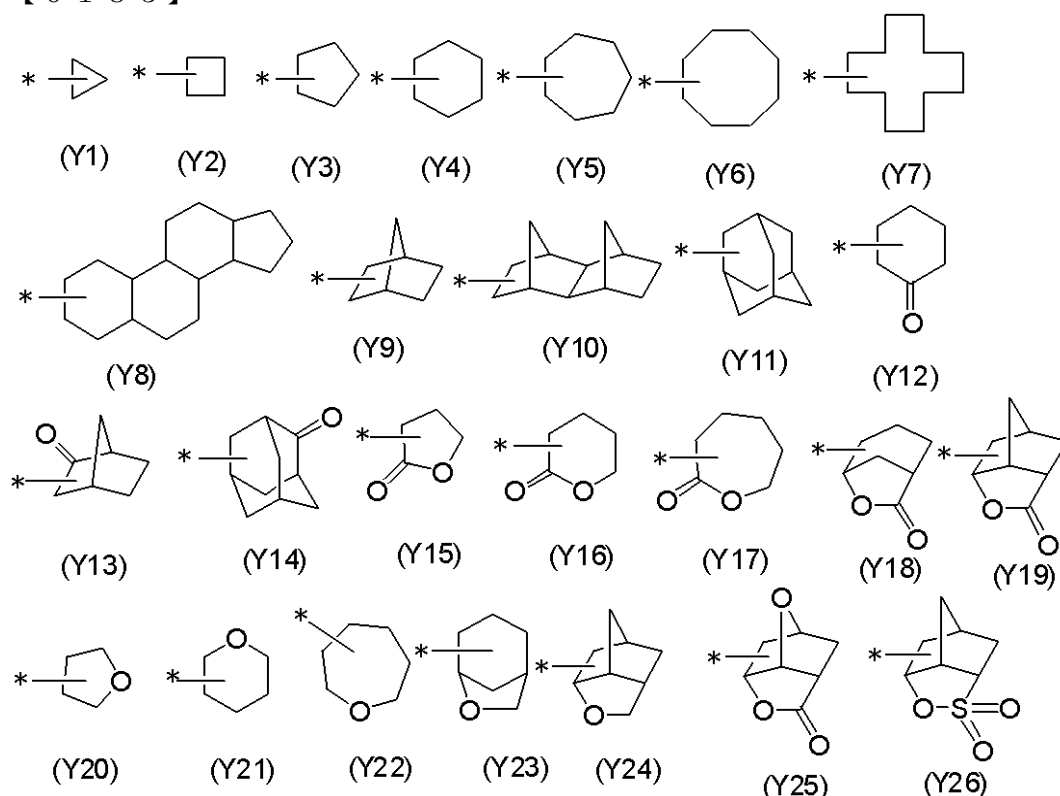
【0181】

Y の脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、オキシ基、スルホニル基 ($-SO_2-$) 又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基が、オキシ基、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わった基としては例えば、環状エーテル基（脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基の 1 つ又は 2 つ

がオキシ基に置き換わった基)、環状ケトン基(脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基の1つ又は2つがカルボニル基に置き換わった基)、スルトン環基(脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基のうち隣り合う2つのメチレン基が、それぞれ、オキシ基及びスルホニル基に置き換わった基)及びラクトン環基(脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基のうち隣り合う2つのメチレン基が、それぞれ、オキシ基及びカルボニル基に置き換わった基)等が挙げられる。

【0182】

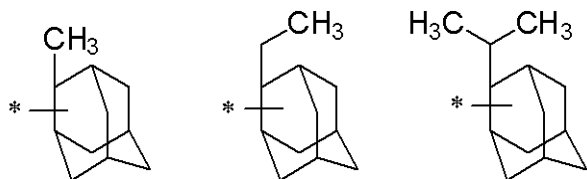
Yの脂環式炭化水素基としては、以下の式(Y1)～式(Y26)のいずれかで表される基が挙げられる。このうち、脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基の1～3個がそれぞれ、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる2個の基に置き換わった基としては、式(Y12)～式(Y26)で表される基が挙げられる。なお、これら式(Y1)～式(Y26)で表される基において、*は L^{b1} に結合している結合手を表す。



Yとしては、これらの例示の中でも、式(Y1)～式(Y19)のいずれかで表される基が好ましく、式(Y11)、式(Y14)、式(Y15)又は式(Y19)で表される基がさらに好ましく、式(Y11)又は式(Y14)で表される基がより好ましい。

【0184】

環を構成する原子の炭素原子にアルキル基が結合してなる脂環式炭化水素基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0185】

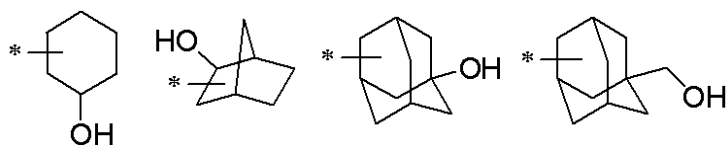
ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10

20

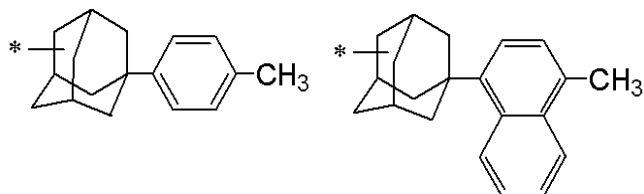
30

40



【0186】

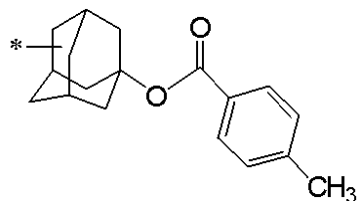
芳香族炭化水素基を有する脂環式炭化水素基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0187】

—(CH₂)_{j2}—O—CO—R^{b1}で表される基を有する脂環式炭化水素基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【0188】

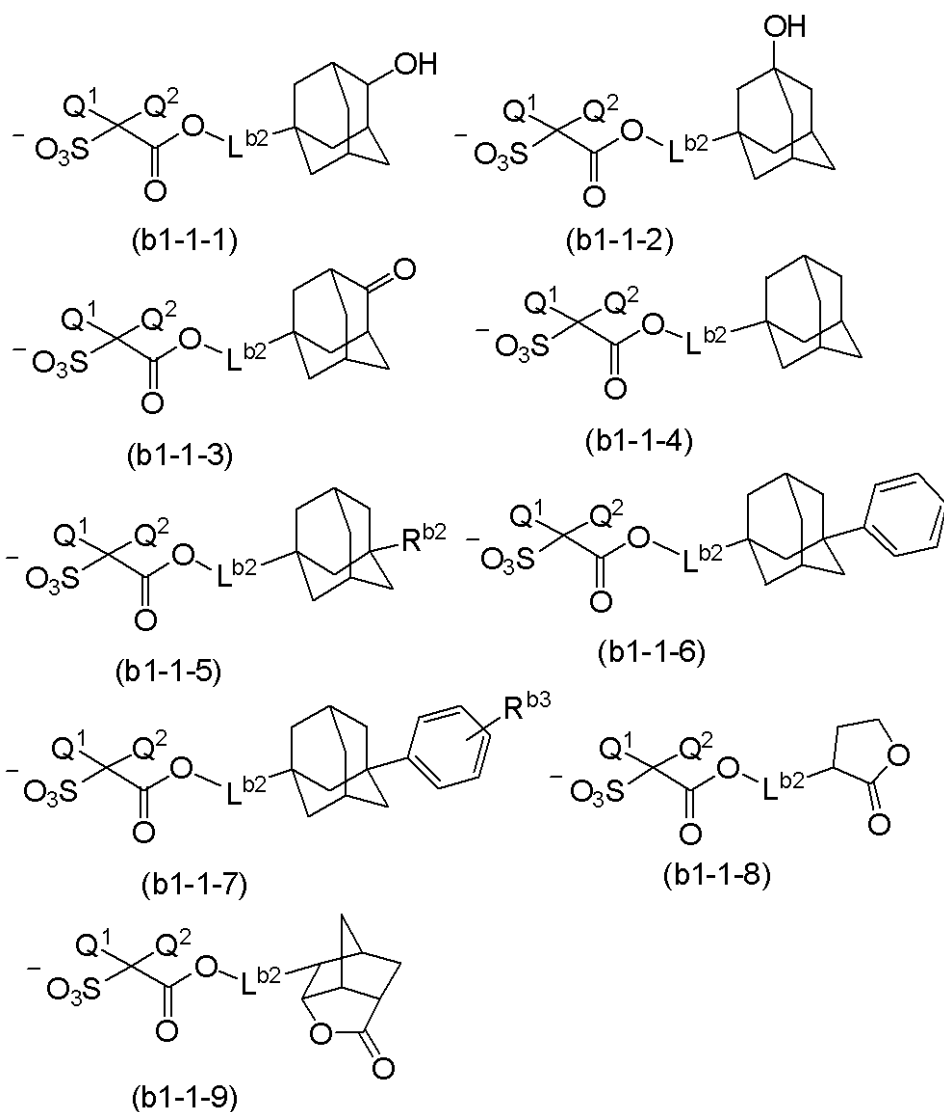
Yとしては、ヒドロキシ基等を置換基として有していてもよいアダマンチル基であると好ましく、具体的には、好ましくは、アダマンチル基又はヒドロキシアダマンチル基である。

【0189】

スルホン酸アニオンとしては、以下の式(b1-1-1)～式(b1-1-9)で表されるスルホン酸アニオンが挙げられる。この式(b1-1-1)～式(b1-1-9)のいずれかで表されるスルホン酸アニオンにおいて、L^{b1}は式(b1-1)で表される基が好ましい。また、R^{b2}及びR^{b3}は、それぞれ独立に、Yの脂肪族炭化水素基又脂環式炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同じであり、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基及びヒドロキシ基が好ましく、メチル基及びヒドロキシ基がより好ましい。

30

【0190】



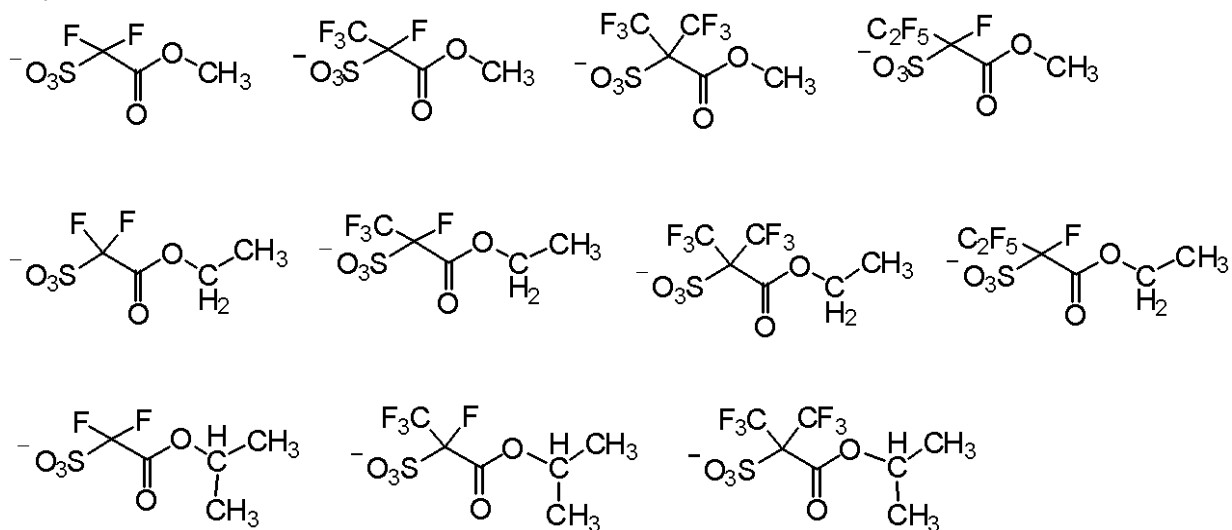
10

20

30

【 0 1 9 1 】

Yが、無置換の脂肪族炭化水素基又は無置換の脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基である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。



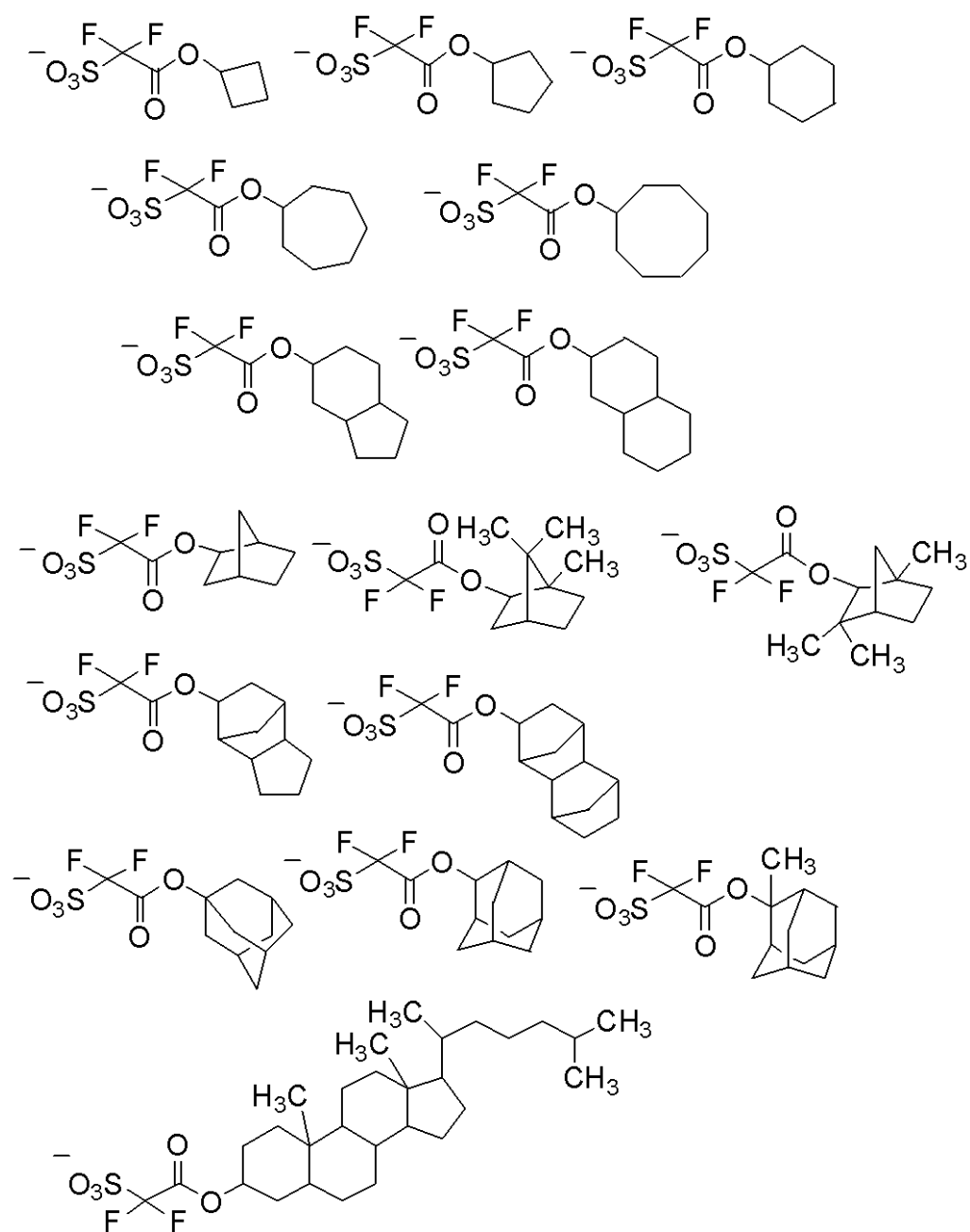
40

【 0 1 9 2 】

Yが無置換の脂環式炭化水素基又は置換基として脂肪族炭化水素基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例

50

えば、以下のものが挙げられる。

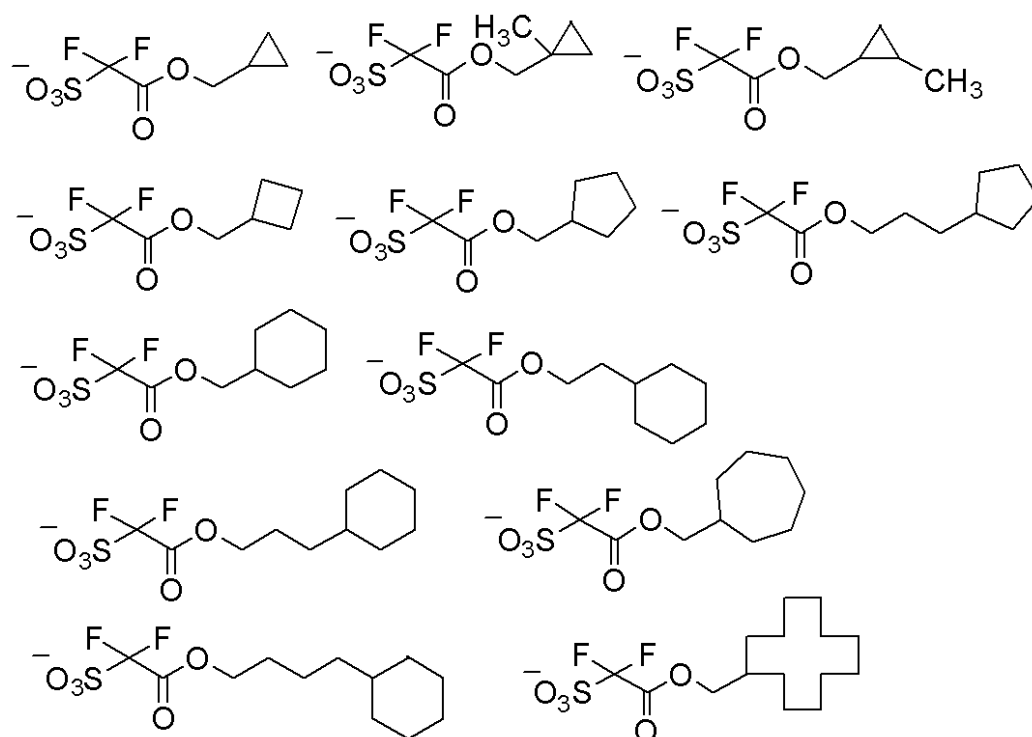


10

20

30

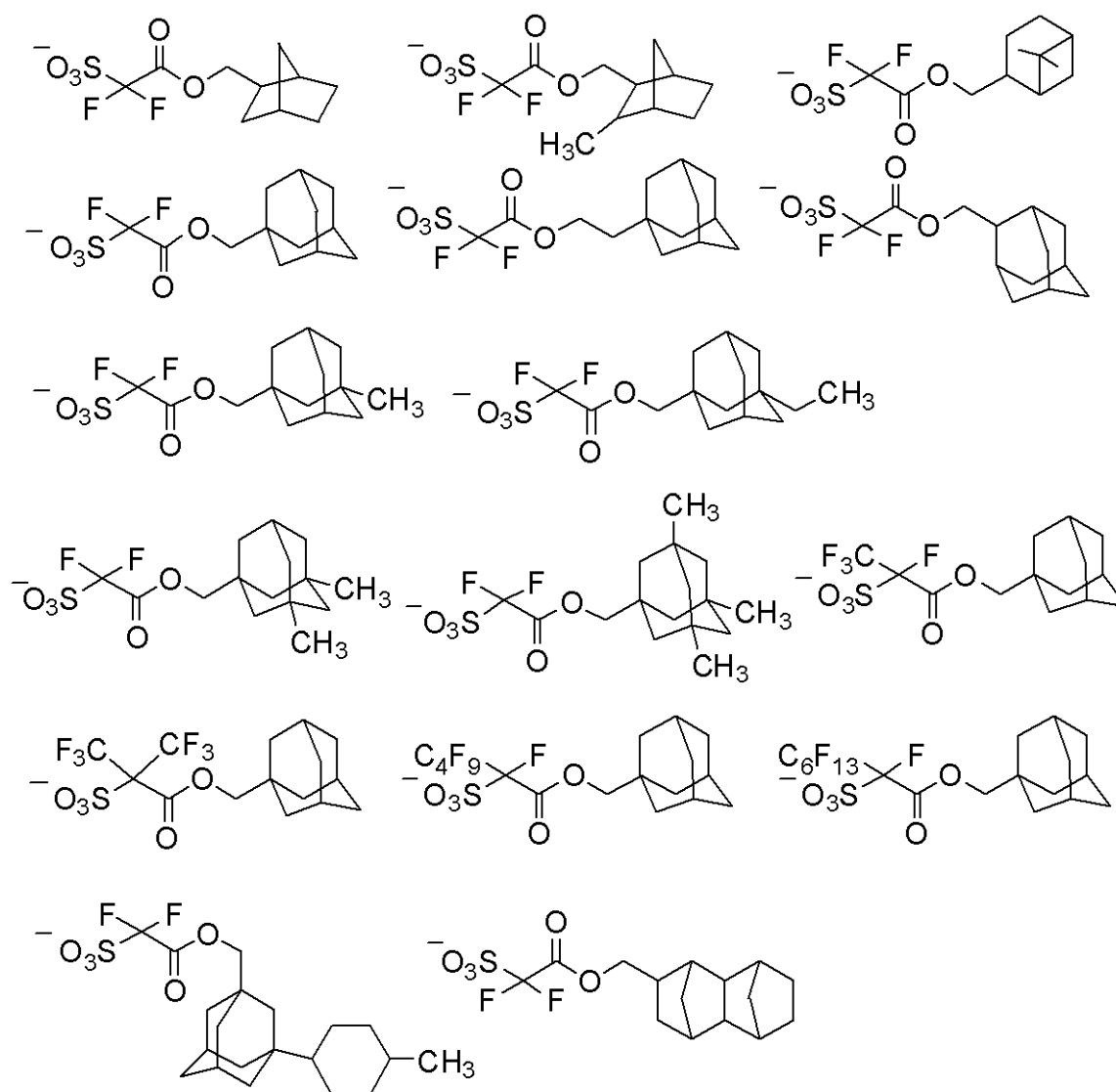
【 0 1 9 3 】



10

20

【 0 1 9 4 】



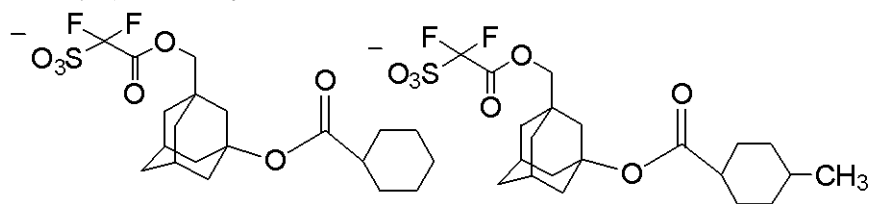
30

40

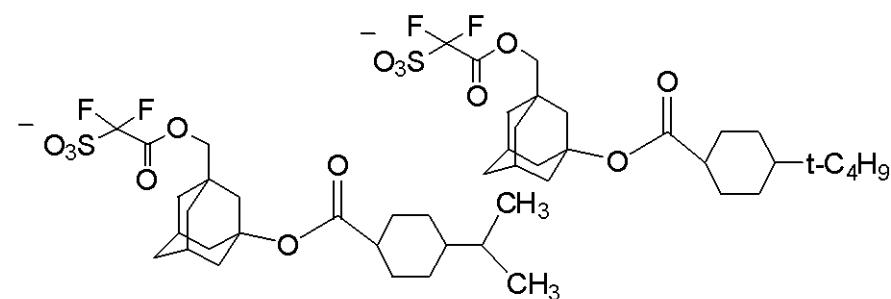
50

【0195】

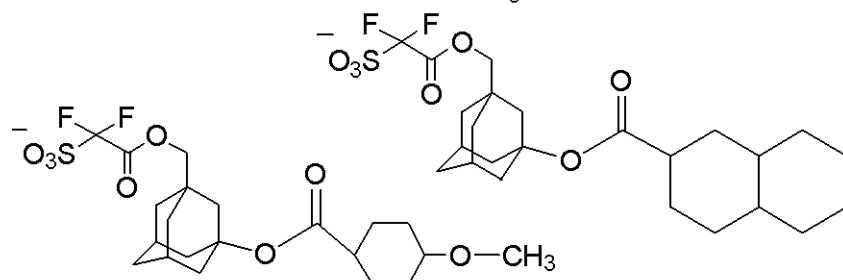
Yが $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ で表される基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



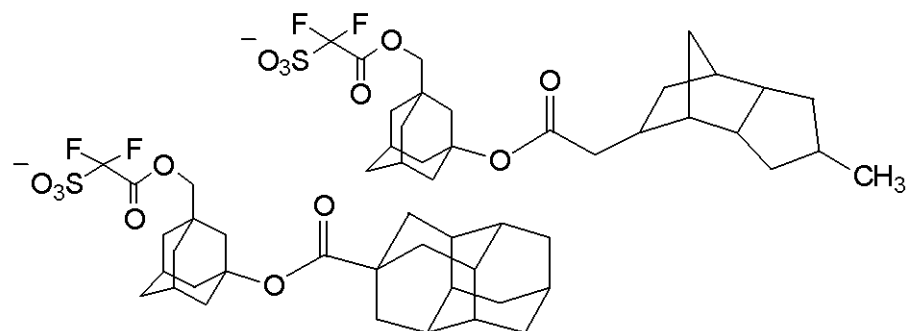
10



20

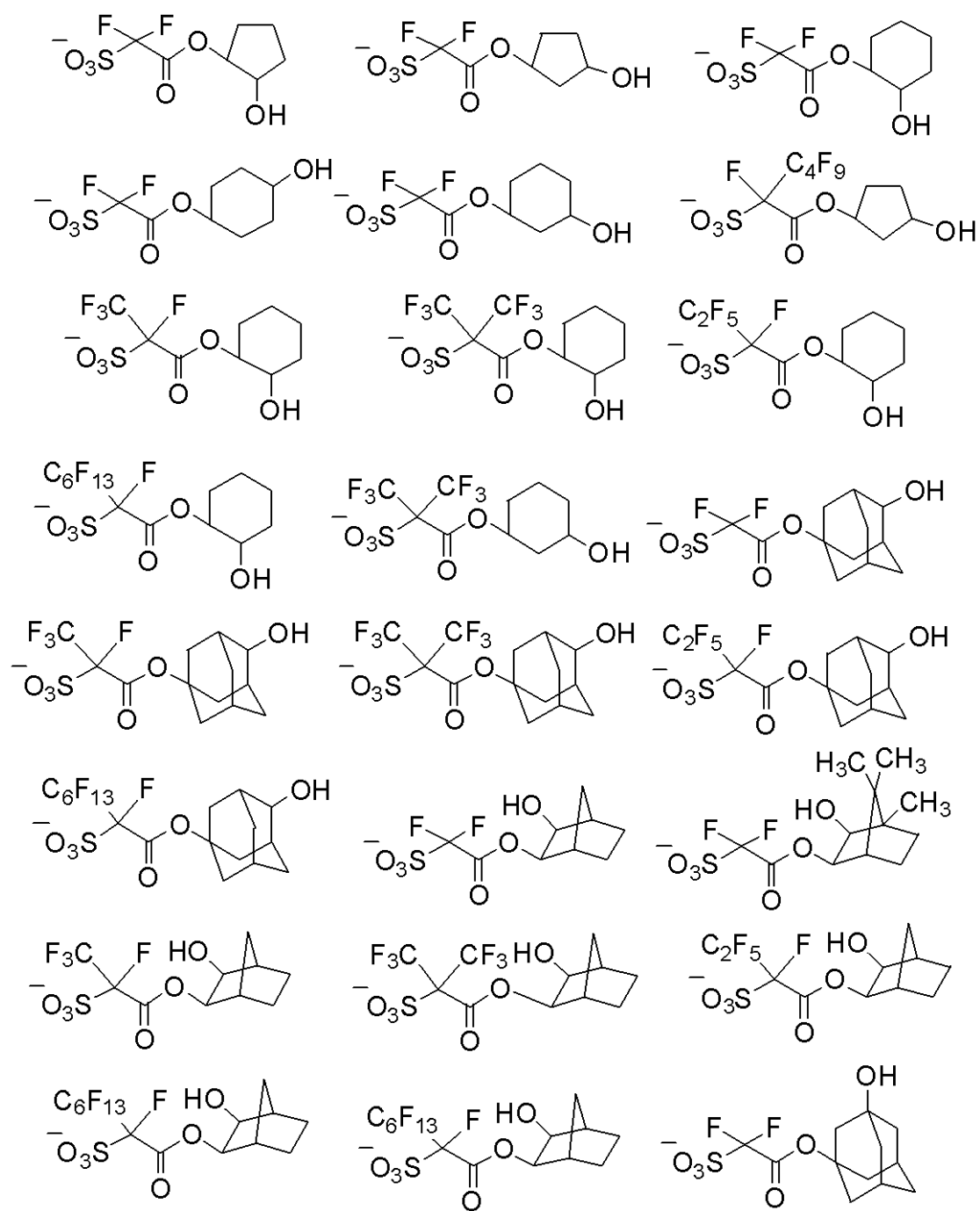


30

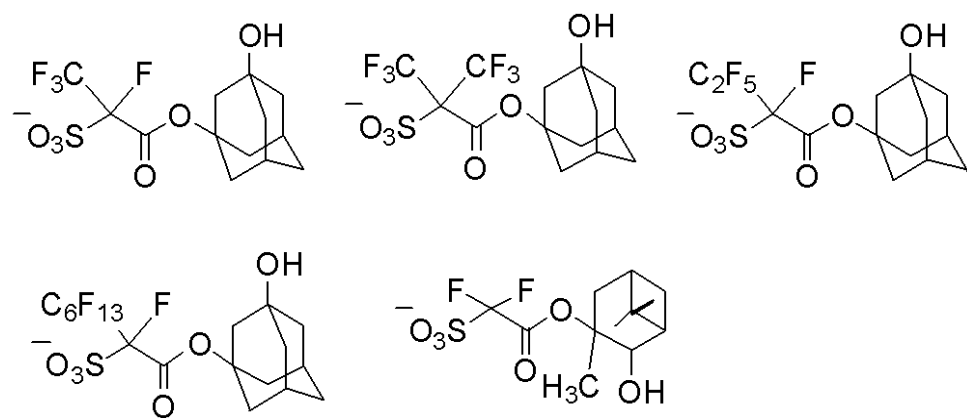


【0196】

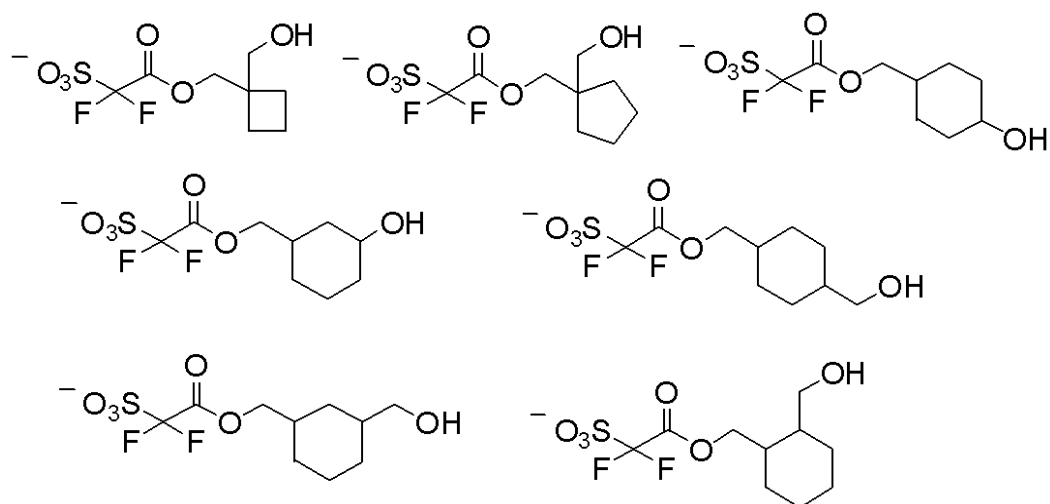
Yが、ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



【 0 1 9 7 】

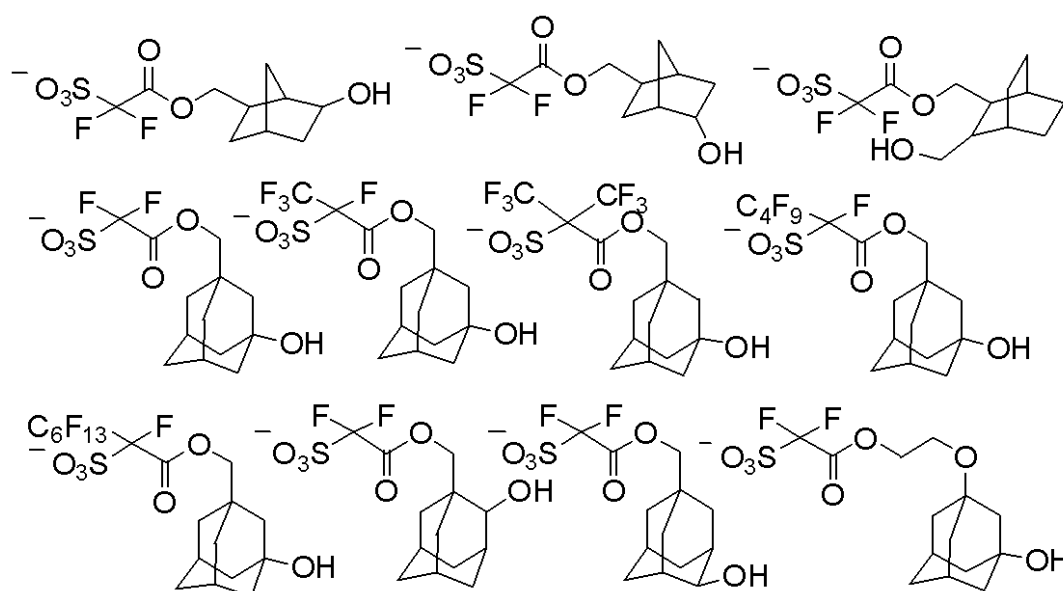


【 0 1 9 8 】



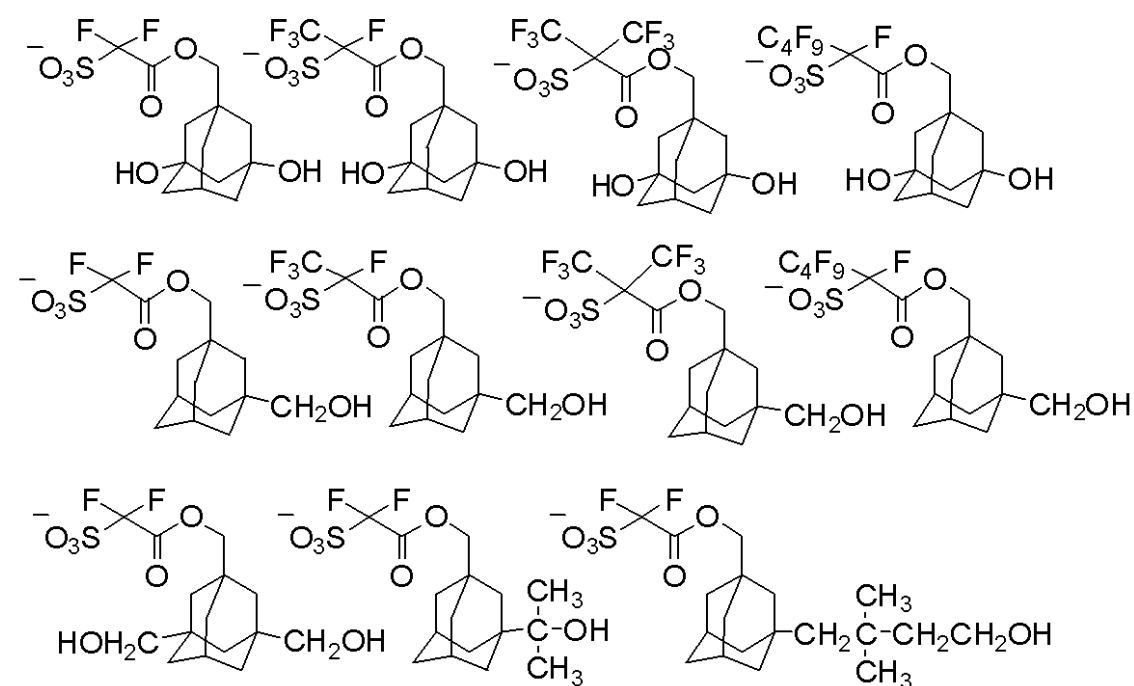
10

【 0 1 9 9 】



20

30

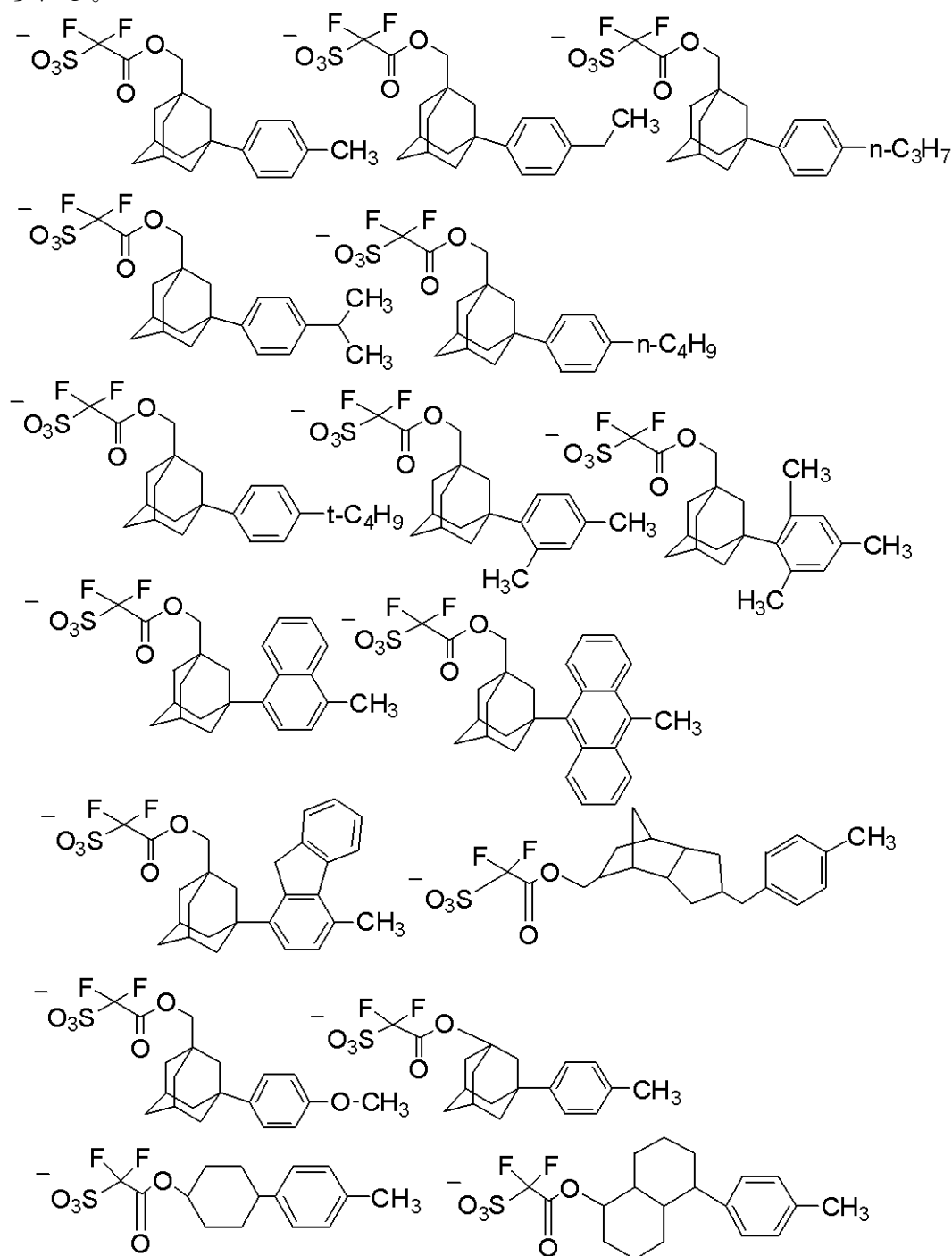


40

50

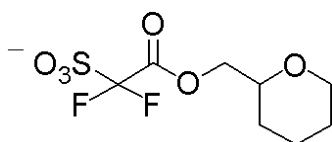
【0200】

Yが、芳香族炭化水素基又はアラルキル基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基である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。



【0201】

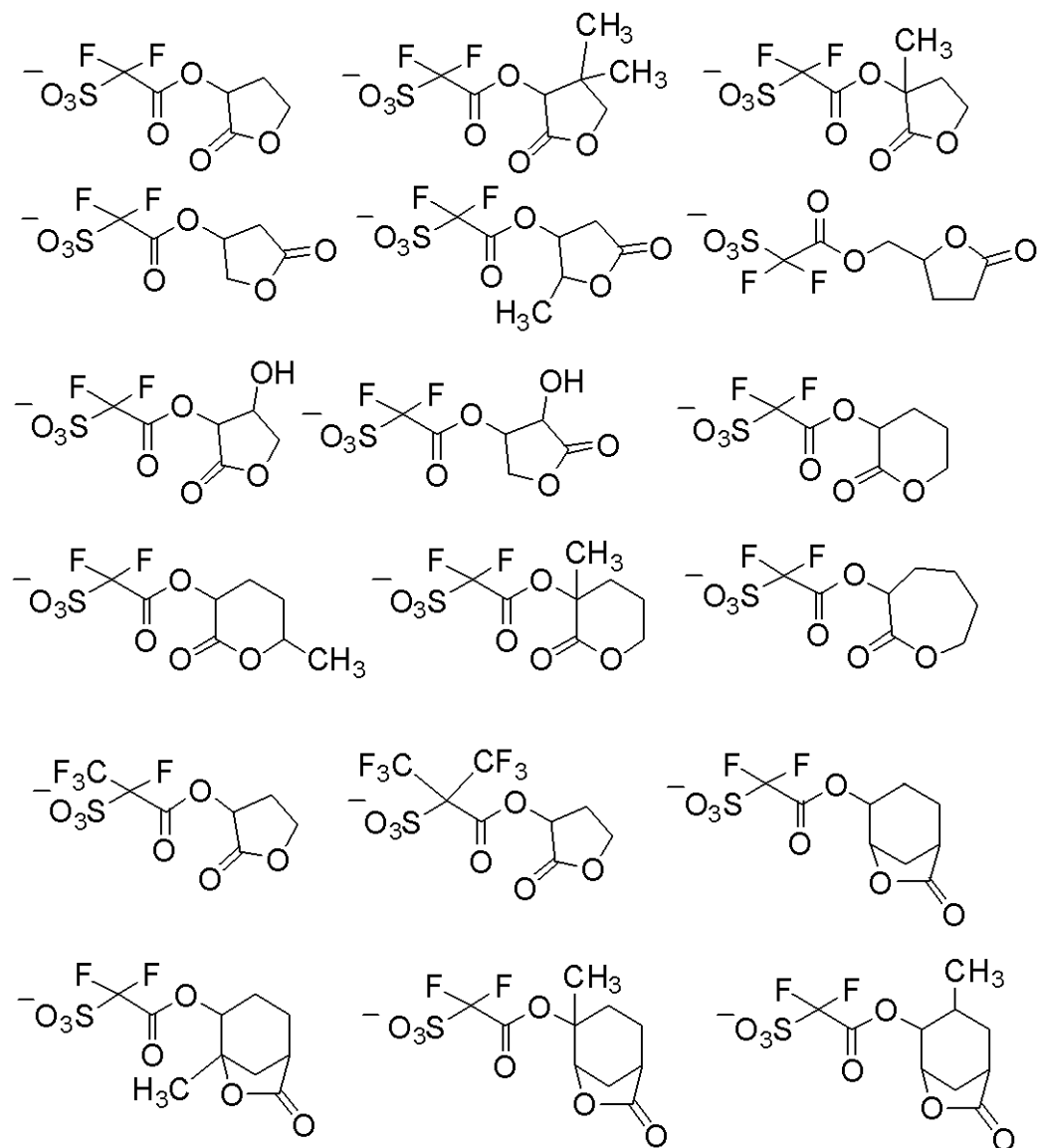
Yが、前記環状エーテル構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



【0202】

Yが、前記ラクトン環構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基である

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。

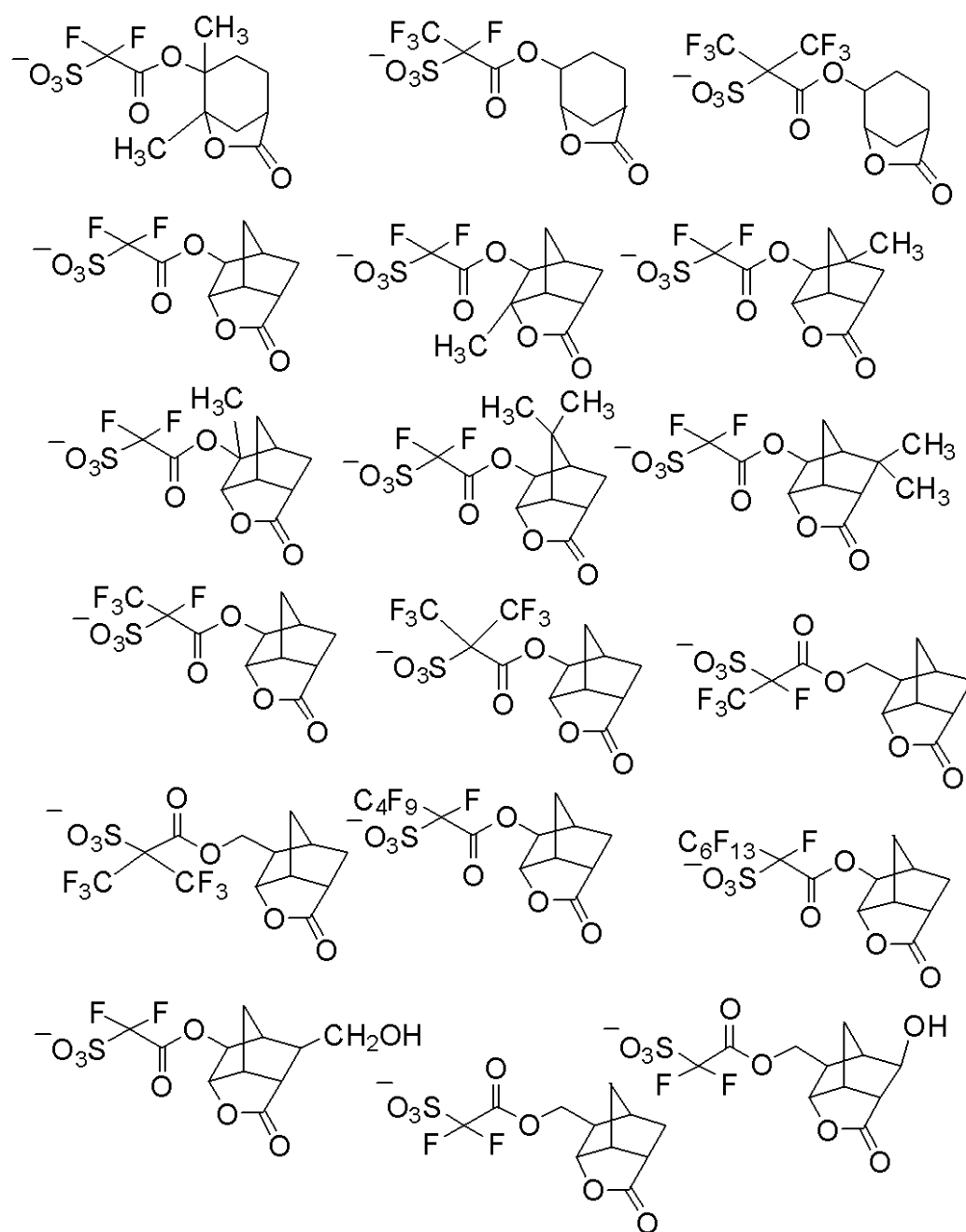


10

20

30

【 0 2 0 3 】



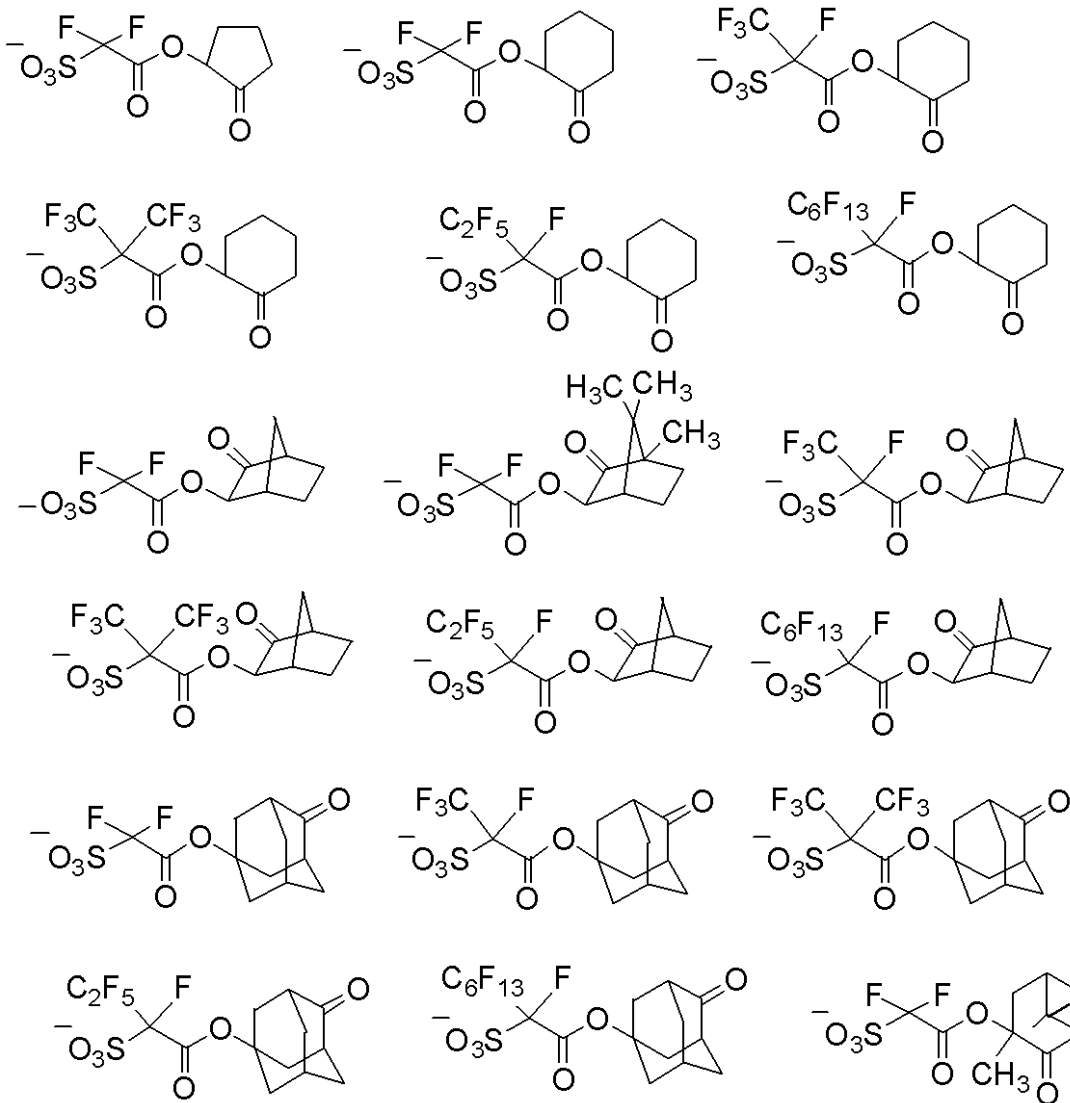
10

20

30

【0204】

Yが、前記環状ケトン構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基である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。



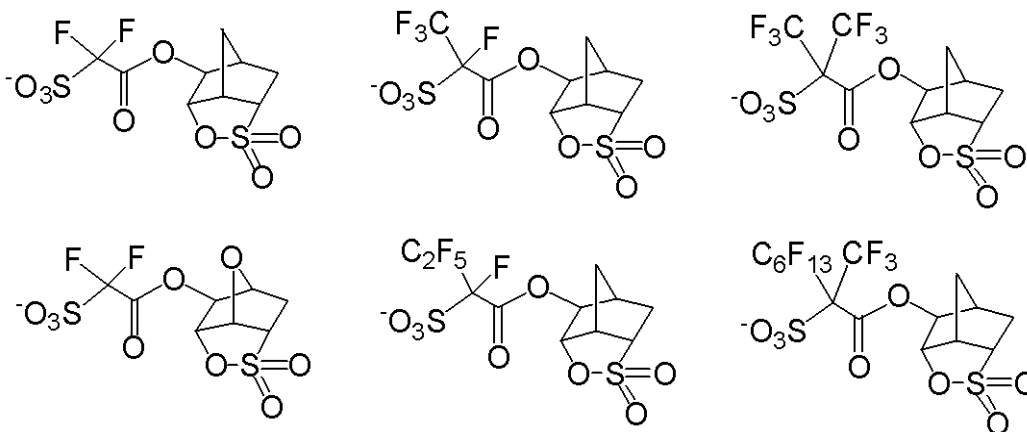
10

20

【0205】

30

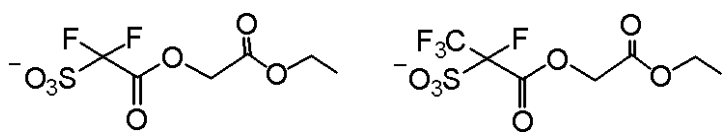
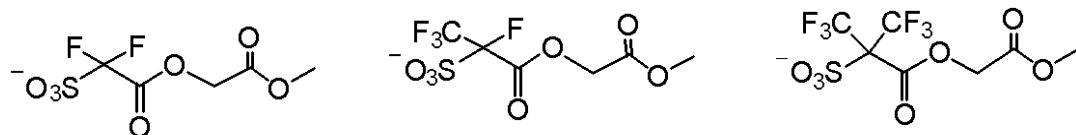
Yが、前記スルトン環構造を含む基であり、L^{b1}が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



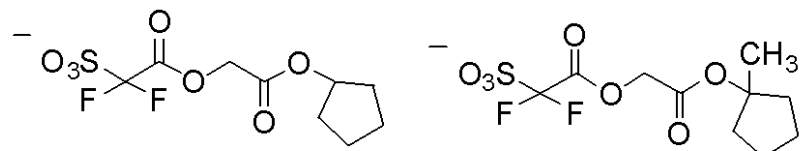
40

【0206】

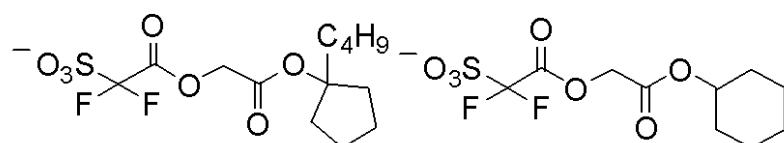
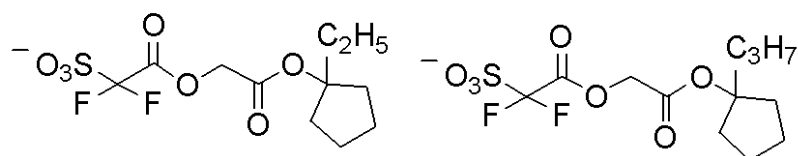
Yが、脂肪族炭化水素基又は無置換の脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



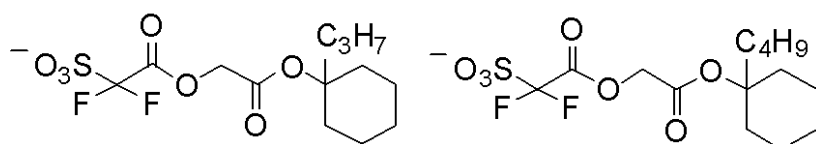
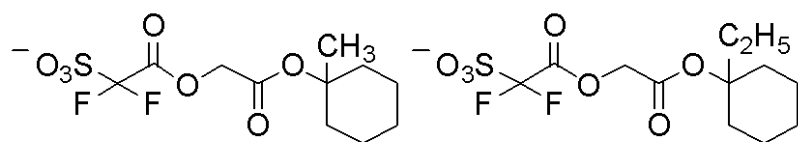
【 0 2 0 7 】



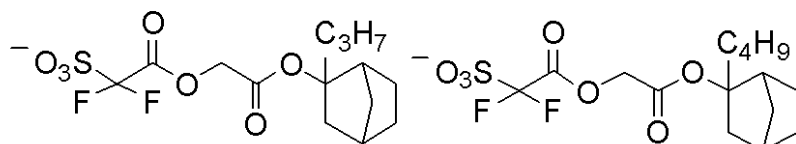
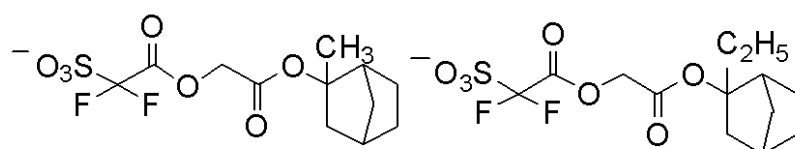
10



20

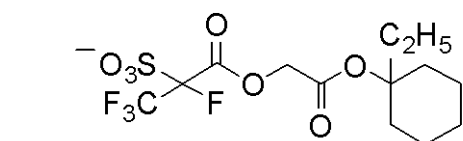
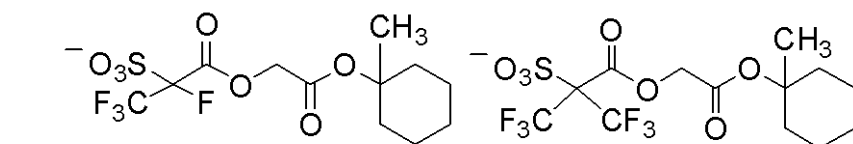
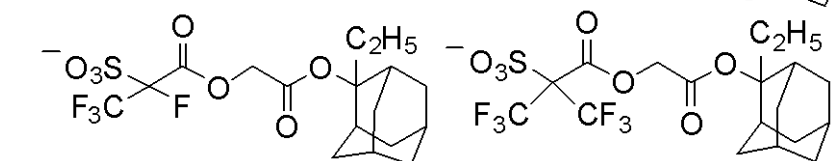
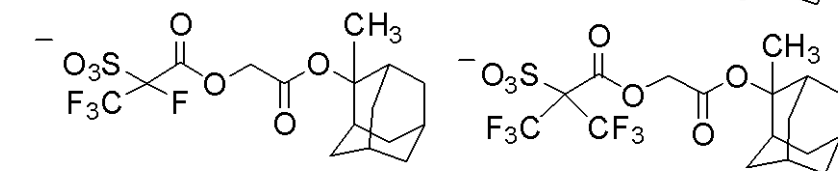
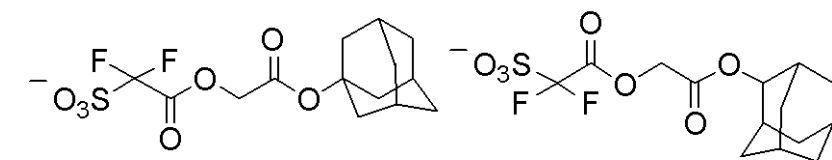
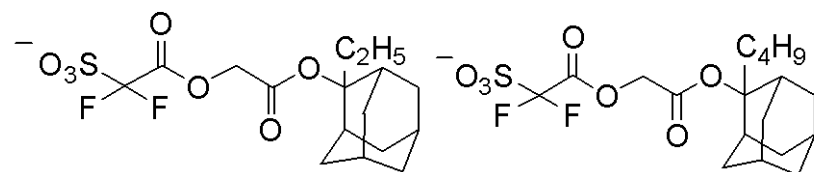
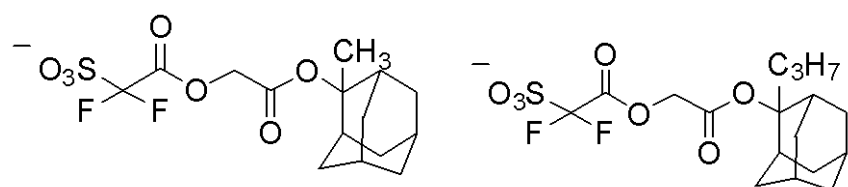


30

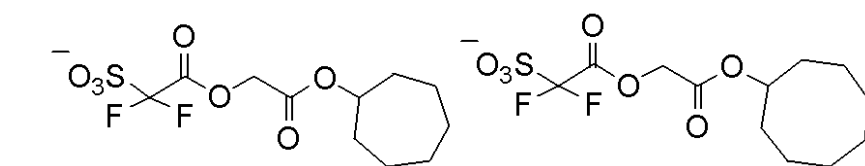
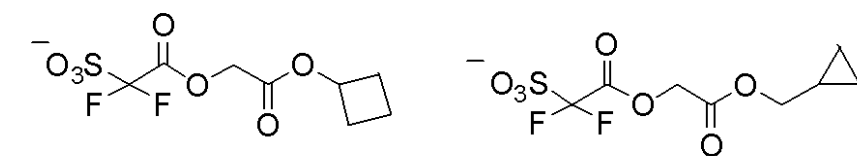
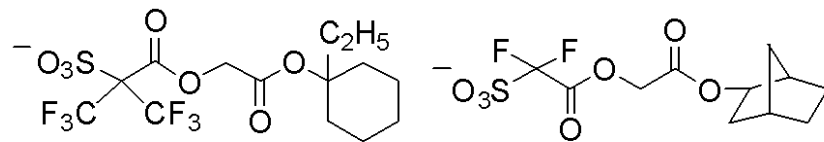


【 0 2 0 8 】

40



【 0 2 0 9 】



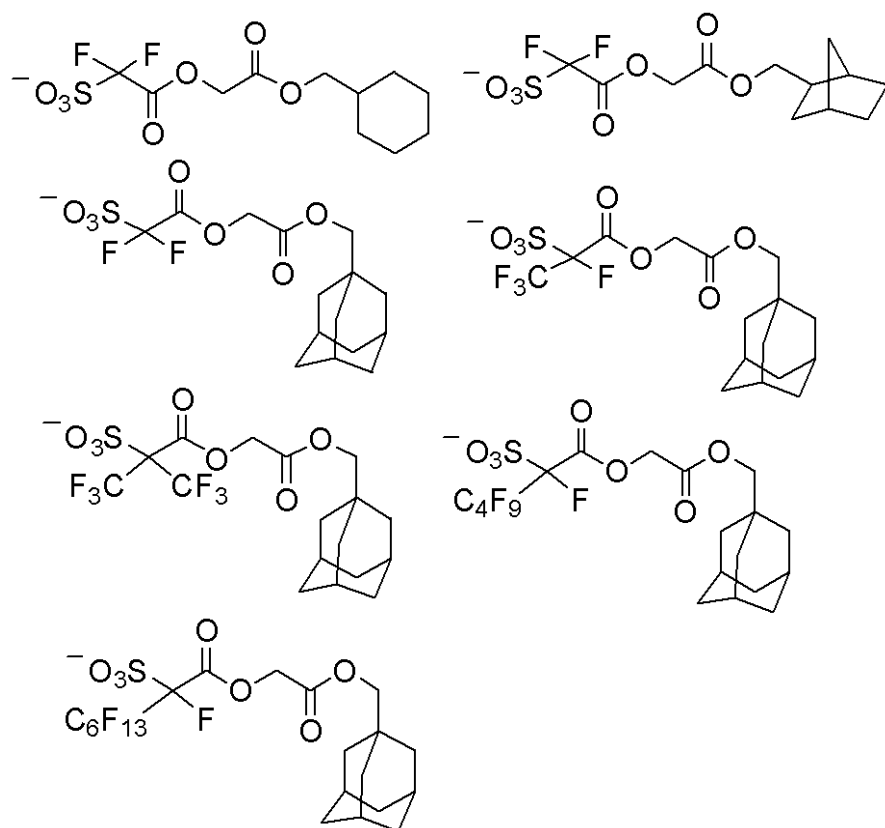
【 0 2 1 0 】

10

20

30

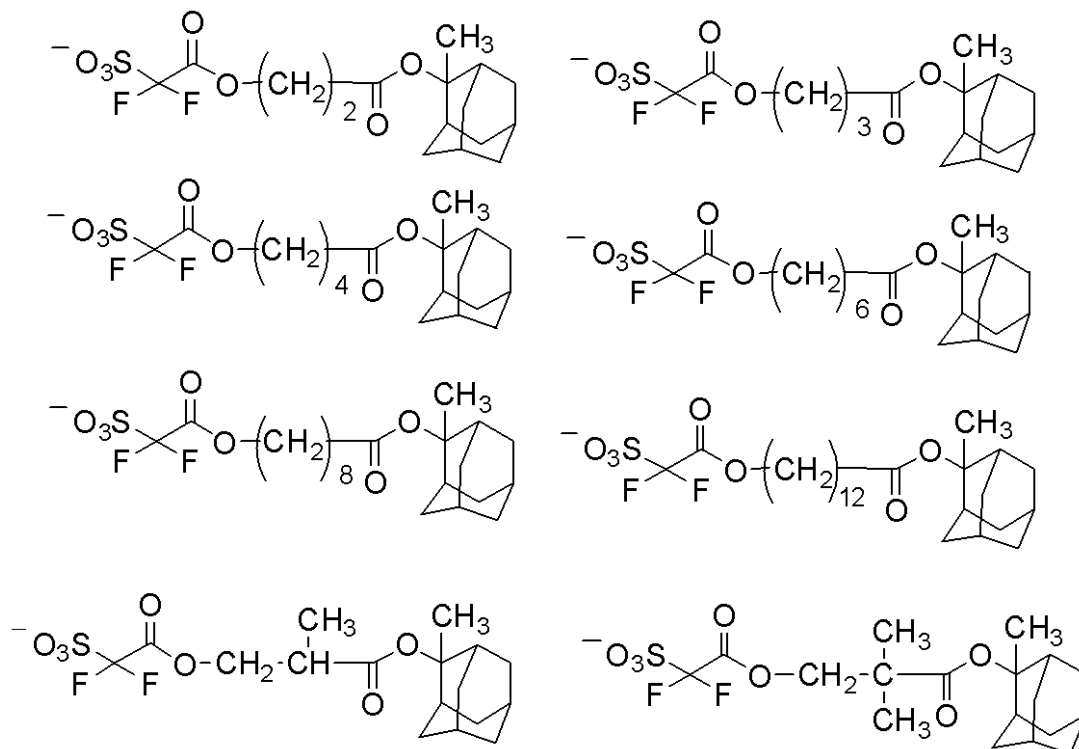
40



10

20

【0211】

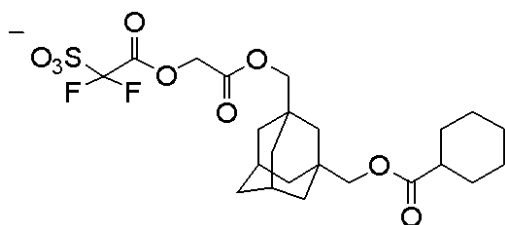


30

40

【0212】

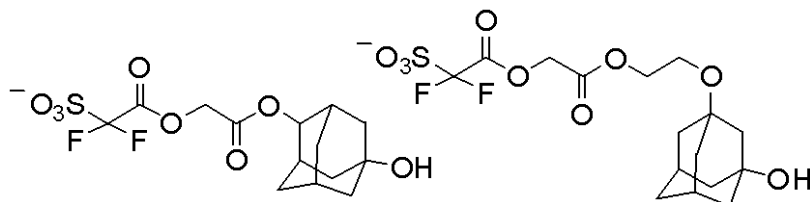
Yが、 $-(\text{CH}_2)_{j2}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{b1}$ で表される基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



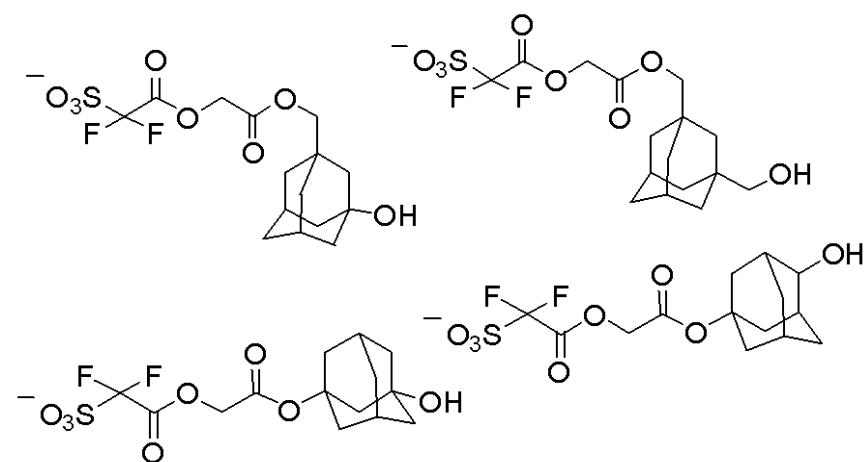
【 0 2 1 3 】

Yが、ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b 1 - 2)で表される基である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。

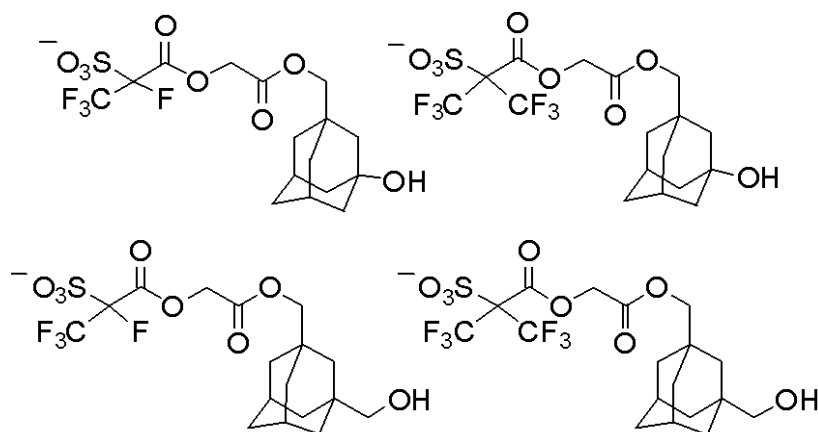
10



20

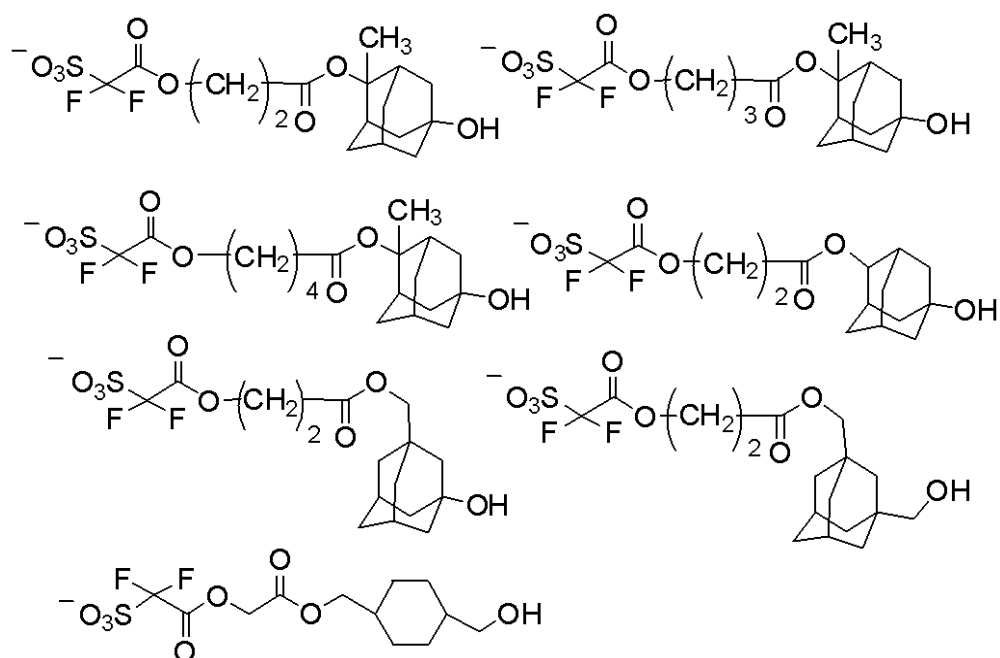


30



40

【 0 2 1 4 】

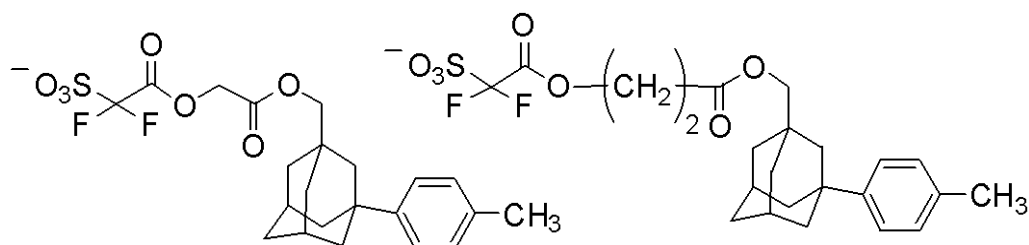


10

【0215】

Yが、芳香族炭化水素基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基である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。

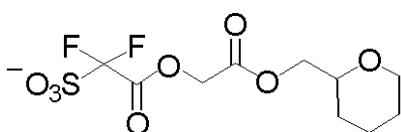
20



【0216】

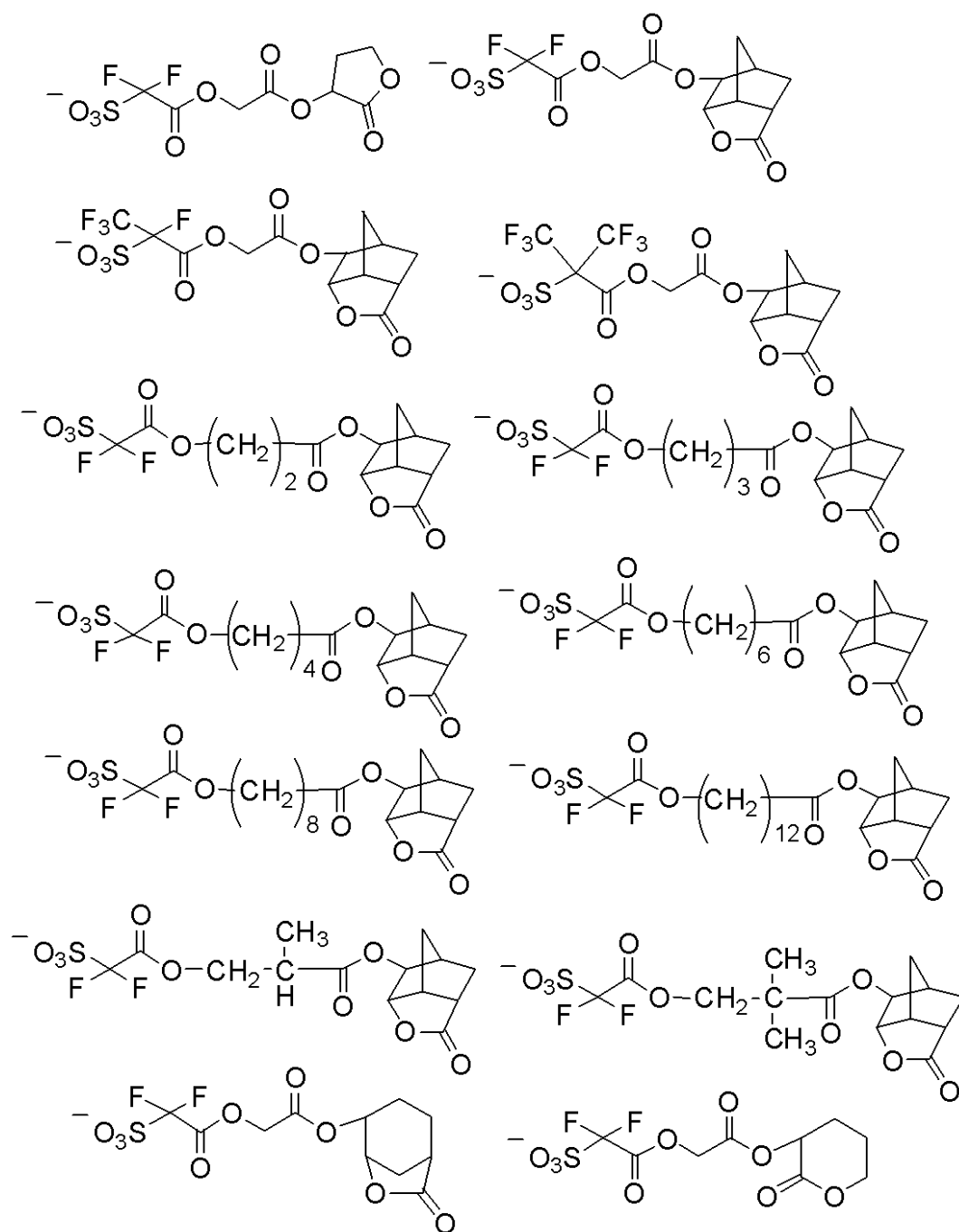
Yが、環状エーテル構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

30



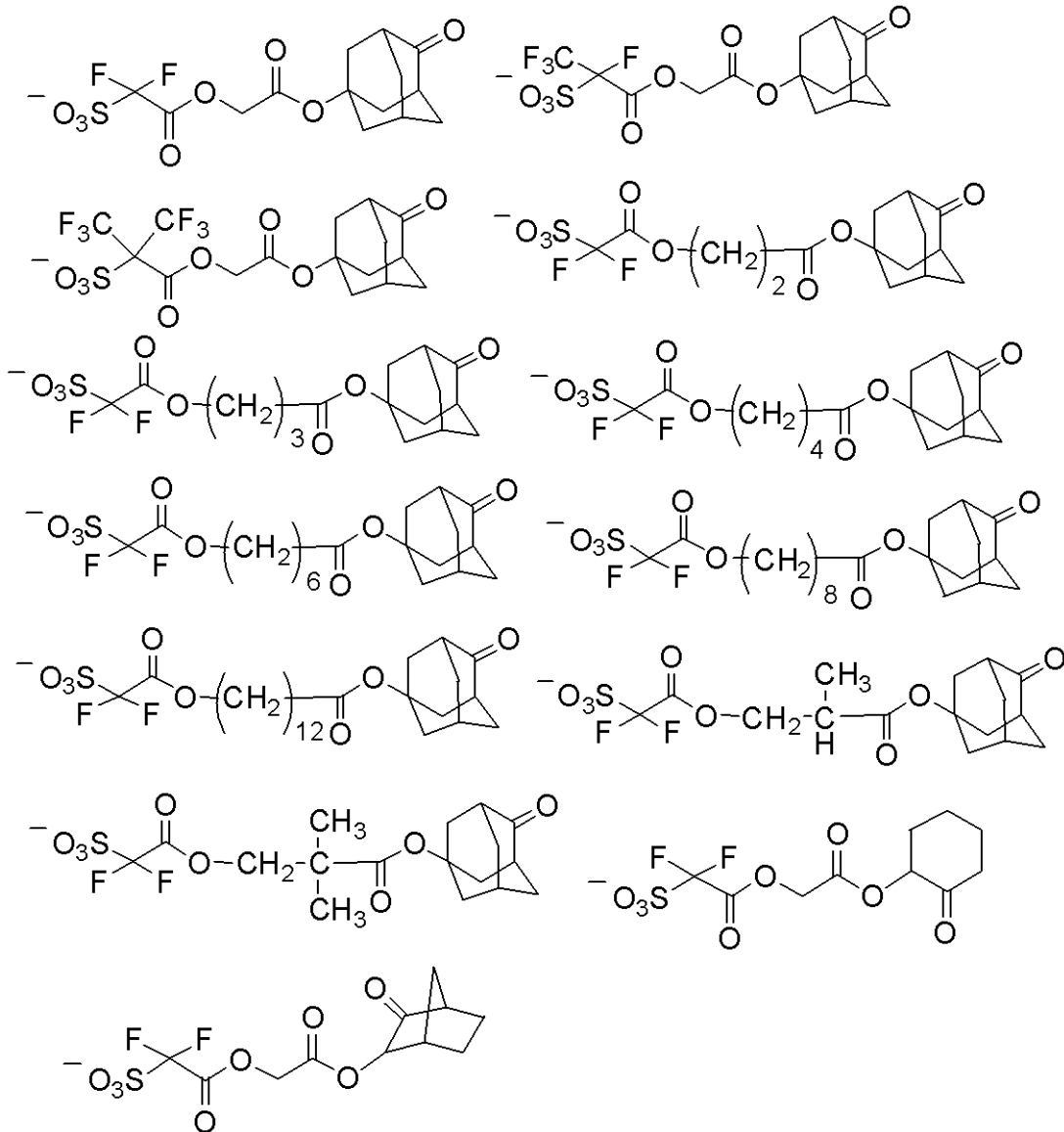
【0217】

Yが、前記ラクトン環構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基である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。



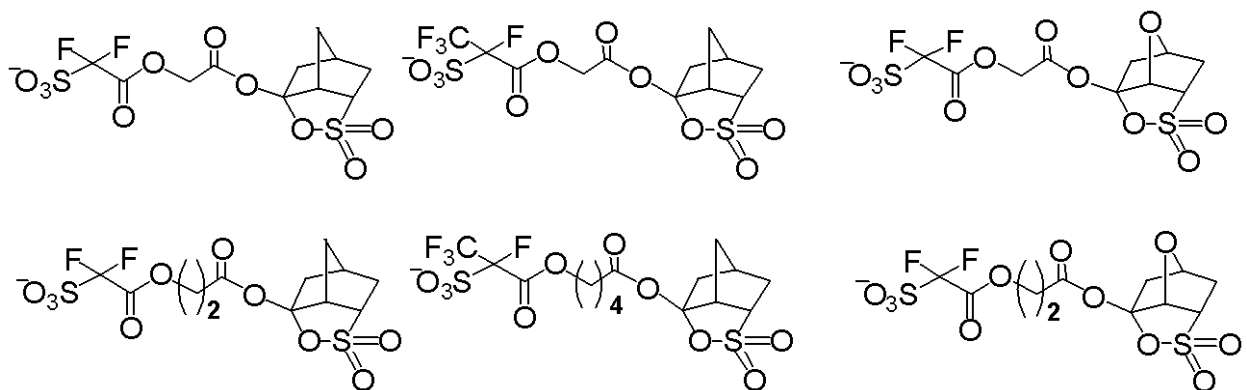
【 0 2 1 8 】

Yが、前記環状ケトン構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b 1-2)で表される基である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。



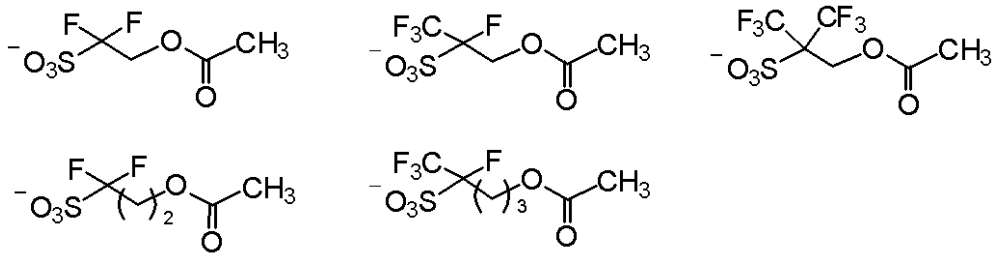
【0219】

Yが、前記スルトン環構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基である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。

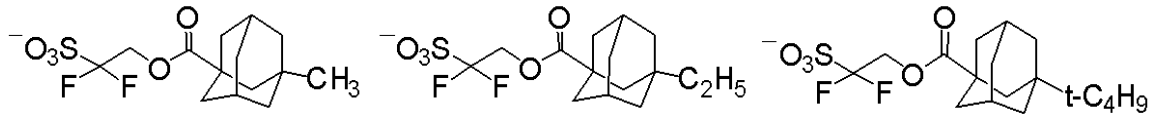


【0220】

Yが、脂肪族炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-3)で表される2価の基である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。

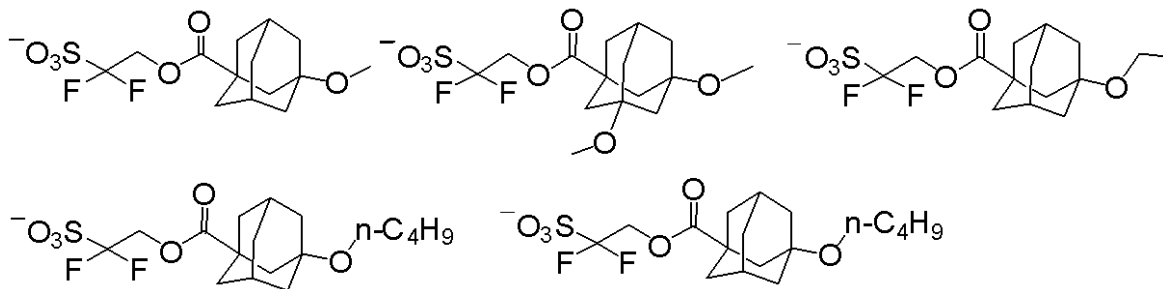


【0221】



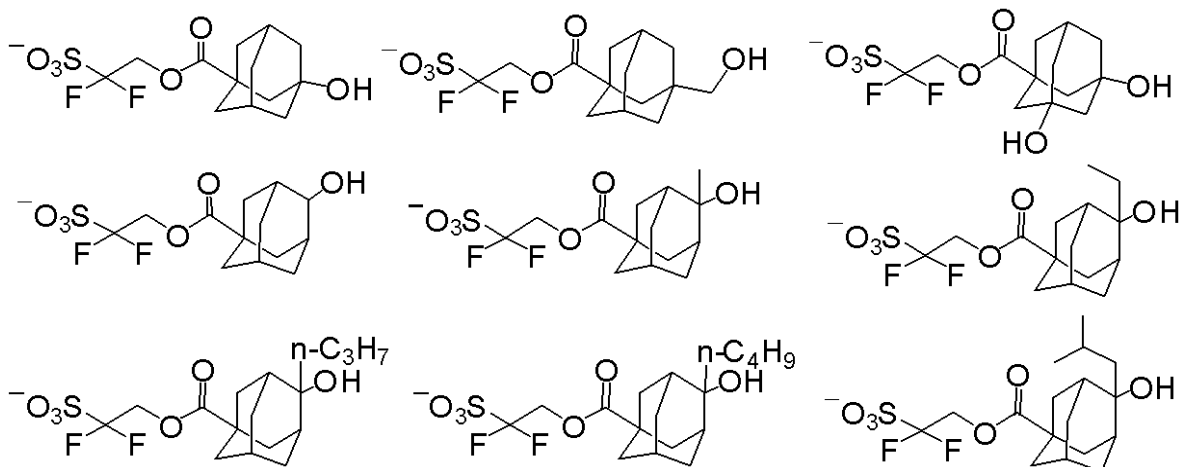
【0222】

Yが、アルコキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-3)で表される基である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。



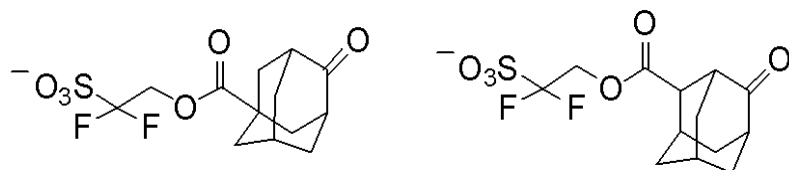
【0223】

Yが、ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-3)で表される2価の基である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。



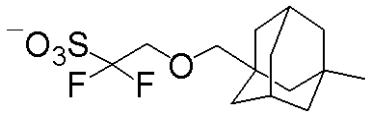
【0224】

Yが、前記環状ケトン構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b1-3)で表される基である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。



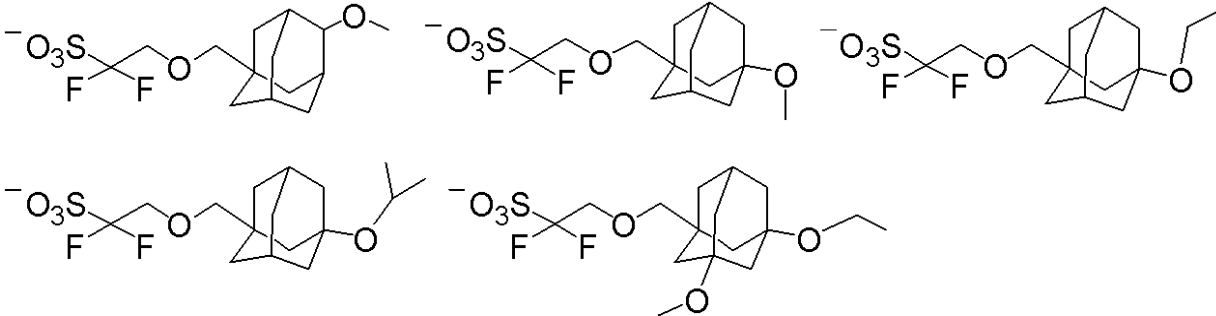
【0225】

Yが脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-4)で表される基である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。



【0226】

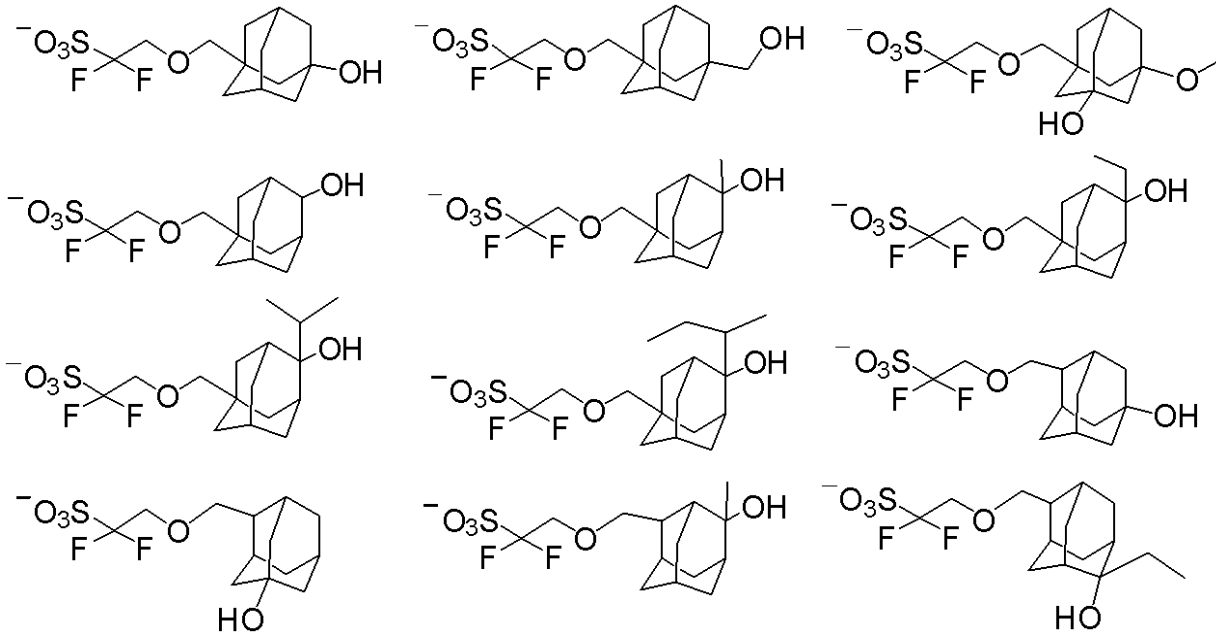
Yが、アルコキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-4)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



10

【0227】

Yが、ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-4)で表される基である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。

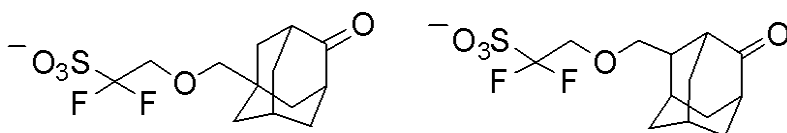


20

30

【0228】

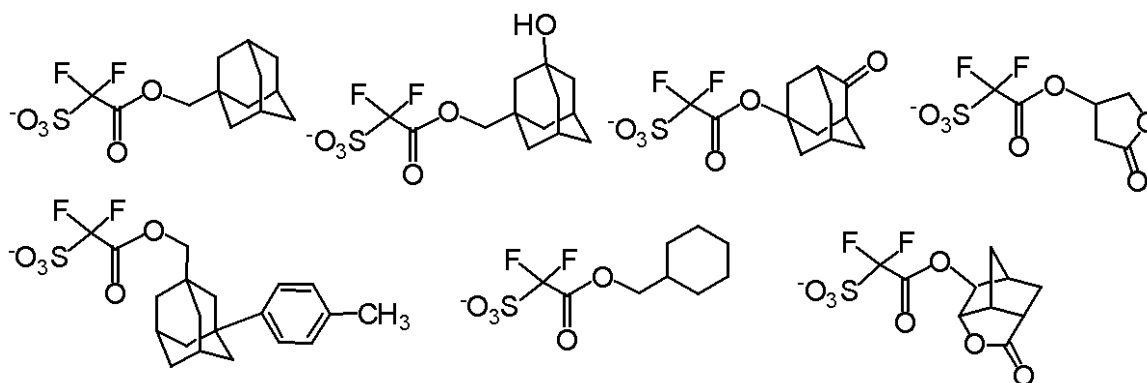
Yが前記環状ケトン構造を含む基であり、 L^{b1} が式(b1-4)で表される2価の基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



40

【0229】

以上例示したスルホン酸アニオンの中でも、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基であるものが好ましい。より好ましいスルホン酸アニオンを以下に示す。



10

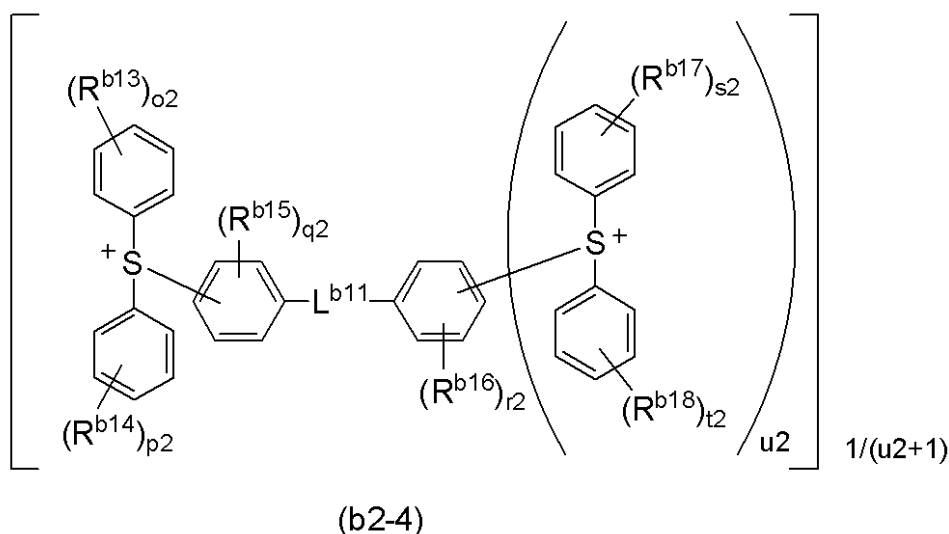
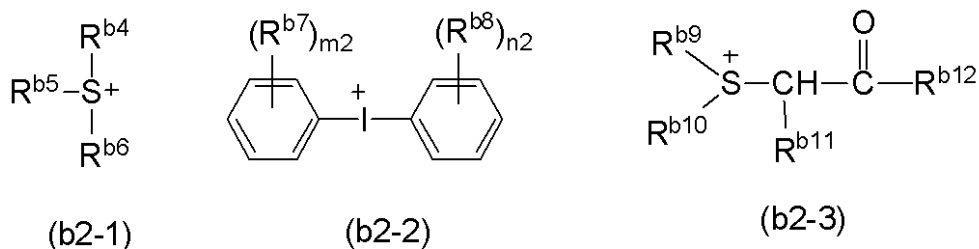
【0230】

酸発生剤に含まれるカチオンは、例えば、オニウムカチオン、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及びホスホニウムカチオン等が挙げられる。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。

【0231】

酸発生剤（B1）中の有機カチオン（Z⁺）として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、さらに好ましくは、以下の式（b2-1）～式（b2-4）のいずれかで表される有機カチオン〔以下、各式の番号に応じて、「カチオン（b2-1）」、「カチオン（b2-2）」、「カチオン（b2-3）」及び「カチオン（b2-4）」ということがある。〕である。

20



30

40

〔式（b2-1）～式（b2-4）中、

R^{b4}、R^{b5}及びR^{b6}は、それぞれ独立に、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表す。該脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数2～4のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～18の

50

脂肪族炭化水素基、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 1～12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

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

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に 0～5 の整数を表す。

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1～18 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基を表す。

R^{b11} は、水素原子、炭素数 1～18 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基を表す。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ は、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基であり、これらが脂肪族炭化水素基である場合、その炭素数は 1～12 であることが好ましく、脂環式炭化水素基である場合、その炭素数は 3～18 であることが好ましく、4～12 であることがより好ましい。

R^{b12} は、炭素数 1～12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基を表す。該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1～12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 1～12 のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

R^{b9} と R^{b10} は、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して 3 員環～12 員環（好ましくは 3 員環～7 員環）の脂環式炭化水素環を形成していてもよく、該脂環式炭化水素環に含まれるメチレン基が、オキシ基、チオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R^{b13} 、 R^{b14} 、 R^{b15} 、 R^{b16} 、 R^{b17} 及び R^{b18} （以下、「 $R^{b13} \sim R^{b18}$ 」と表記することがある。）は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1～12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1～12 のアルコキシ基を表す。

L^{b11} は、 $-S-$ 又は $-O-$ を表す。

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

$q2$ 及び $r2$ は、それぞれ独立に、0～4 の整数を表す。

$u2$ は 0 又は 1 を表す。

$o2$ が 2 以上であるとき、複数の R^{b13} は互いに同一でも異なってもよく、 $p2$ が 2 以上であるとき、複数の R^{b14} は互いに同一でも異なってもよく、 $s2$ が 2 以上であるとき、複数の R^{b15} は互いに同一でも異なってもよく、 $t2$ が 2 以上であるとき、複数の R^{b18} は互いに同一でも異なってもよい。]

【0232】

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

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

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

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

【0233】

好ましいアルキル基は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基であり、特に、 $R^{b9} \sim R^{b12}$ のアルキル基は、好ましくは

炭素数 1 ～ 12 である。

好ましい脂環式炭化水素基は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)-1-アルキル基及びイソボルニル基などである。特に、 $R^{b9} \sim R^{b11}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ～ 18、より好ましくは炭素数 4 ～ 12 である。

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

芳香族炭化水素基にアルキル基が置換したものは、典型的にはアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

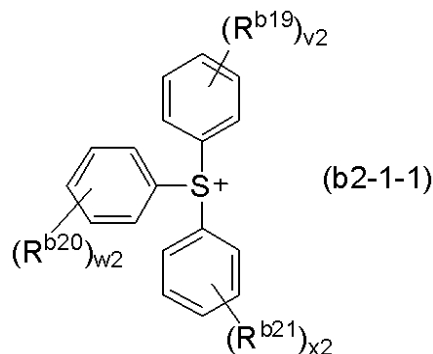
【0234】

R^{b9} と R^{b10} とが結合する硫黄原子とともに形成する環としては、例えば、チオラン-1-イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン-1-イウム環及び1,4-オキサチアン-4-イウム環などが挙げられる。

R^{b11} と R^{b12} とが結合する $-CH-CO-$ とともに形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環及びオキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0235】

中でも、カチオン (b2-1) が好ましく、以下の式 (b2-1-1) で表される有機カチオン〔以下、「カチオン (b2-1-1)」という。〕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、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$ である。）又はトリトリルスルホニウムカチオン（式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} がいずれもメチル基である。）がさらに好ましい。



式 (b2-1-1) 中、

$R^{b19} \sim R^{b21}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ～ 18 の脂環式炭化水素基を表す。

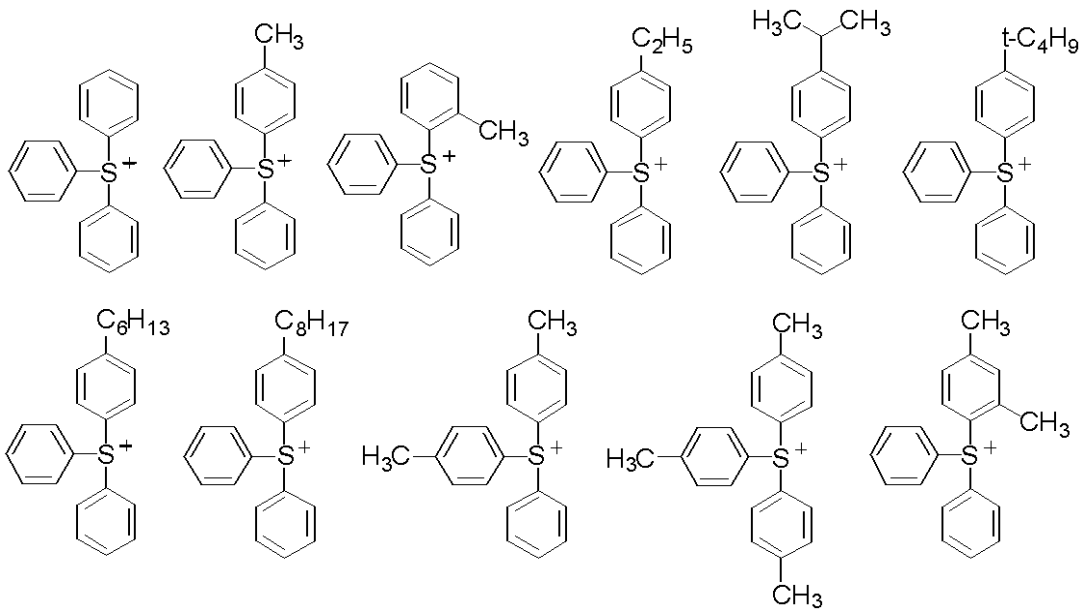
v_2 、 w_2 及び x_2 は、それぞれ独立に 0 ～ 5 の整数（好ましくは 0 又は 1）を表す。

v_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b19} は互いに同一でも異なってもよく、 w_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b20} は互いに同一でも異なってもよく、 x_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b21} は互いに同一でも異なってもよい。

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

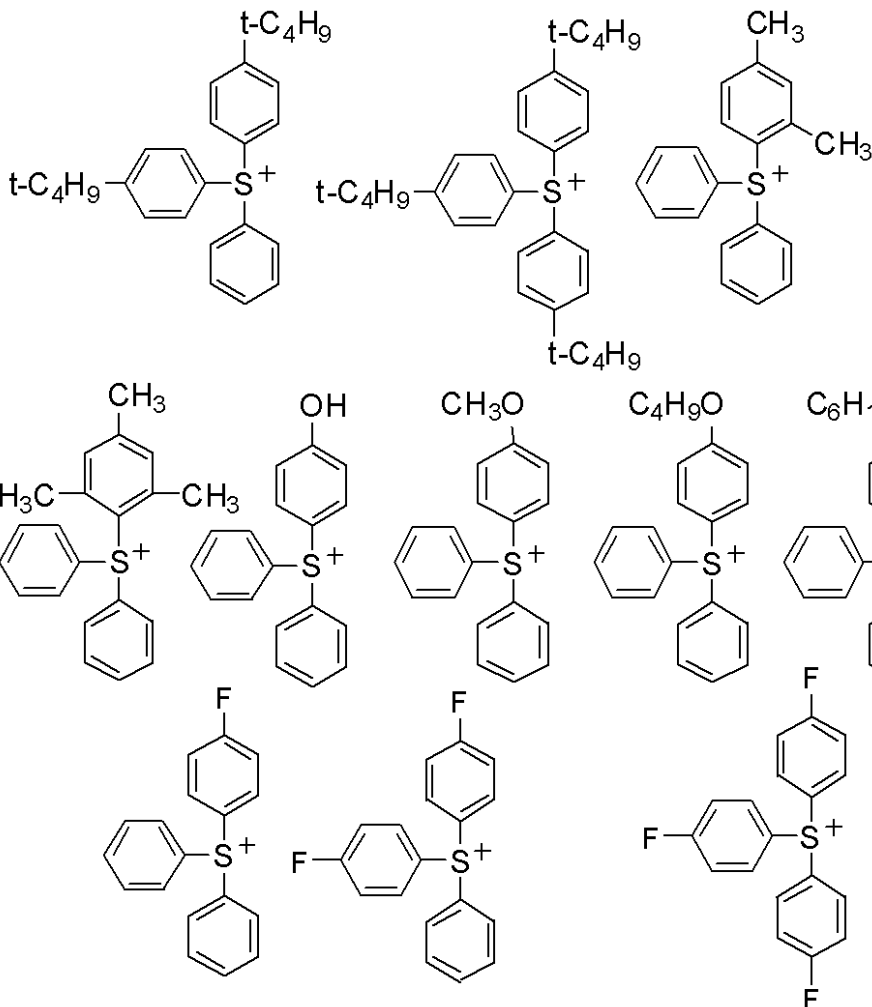
【0236】

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

【 0 2 3 7 】



20

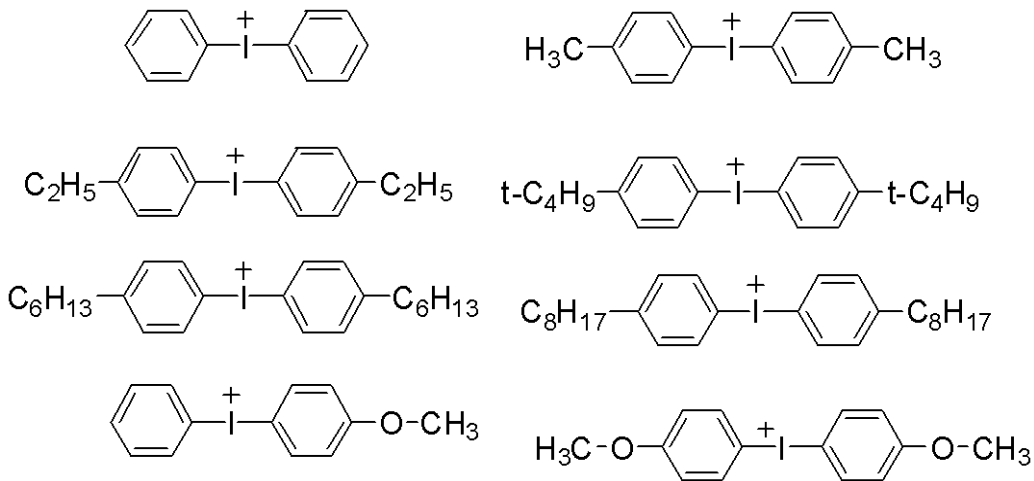
30

40

このような有機カチオンを有する酸発生剤（B 1）と化合物（I）とを含む本発明のレジスト組成物は、より良好なフォーカスマージンでレジストパターンを製造することができる。

【 0 2 3 8 】

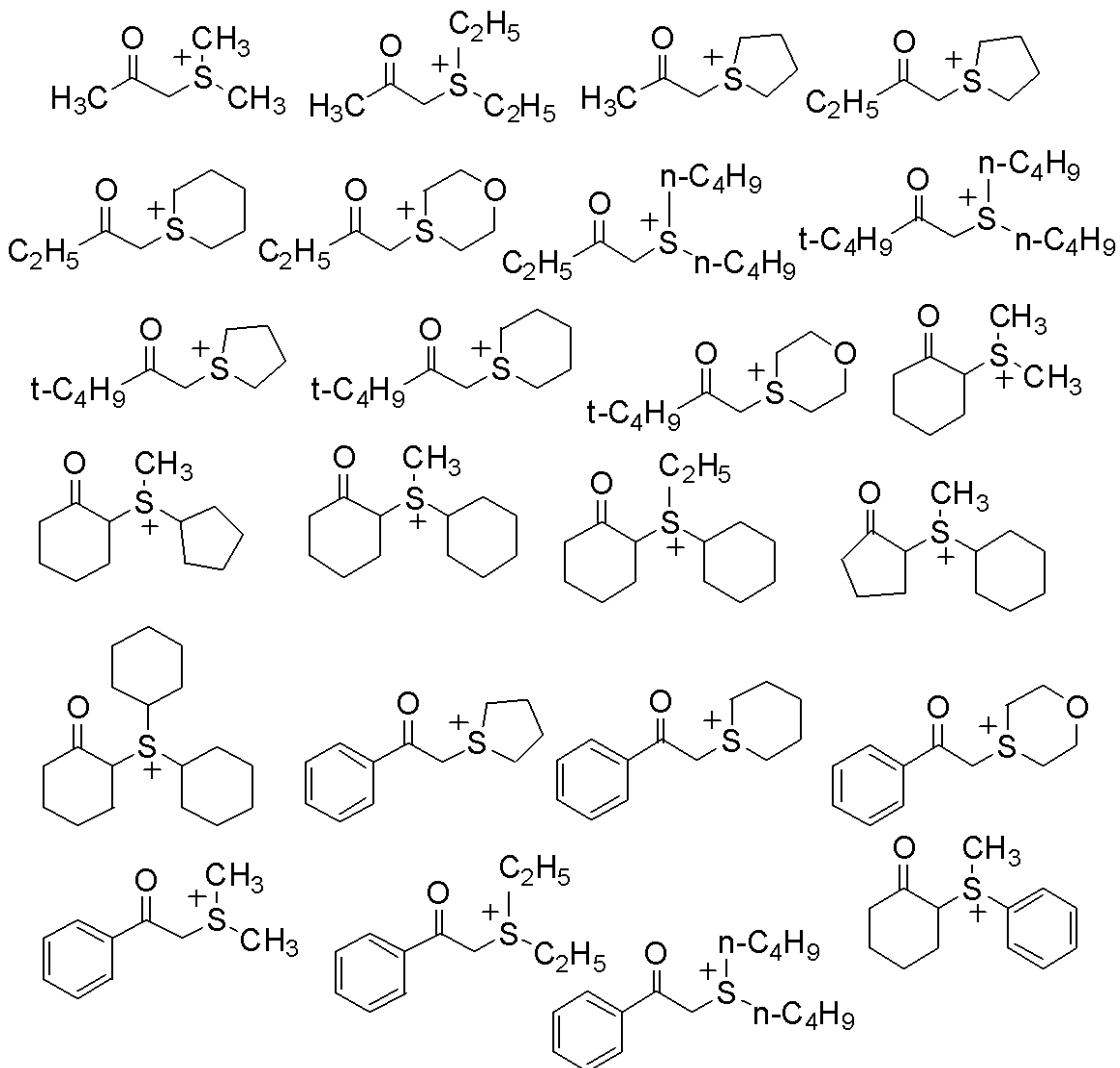
カチオン（b 2 - 2）の具体例としては、以下のものが挙げられる。



10

【 0 2 3 9 】

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。

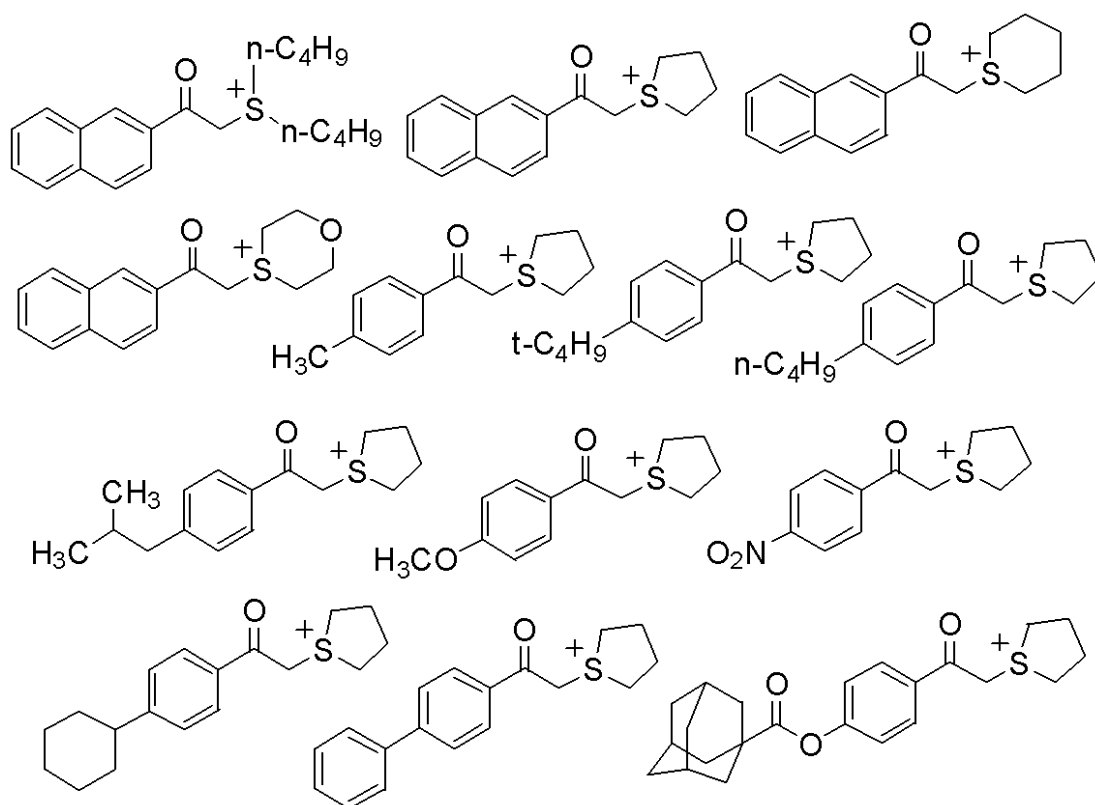


20

30

40

【 0 2 4 0 】

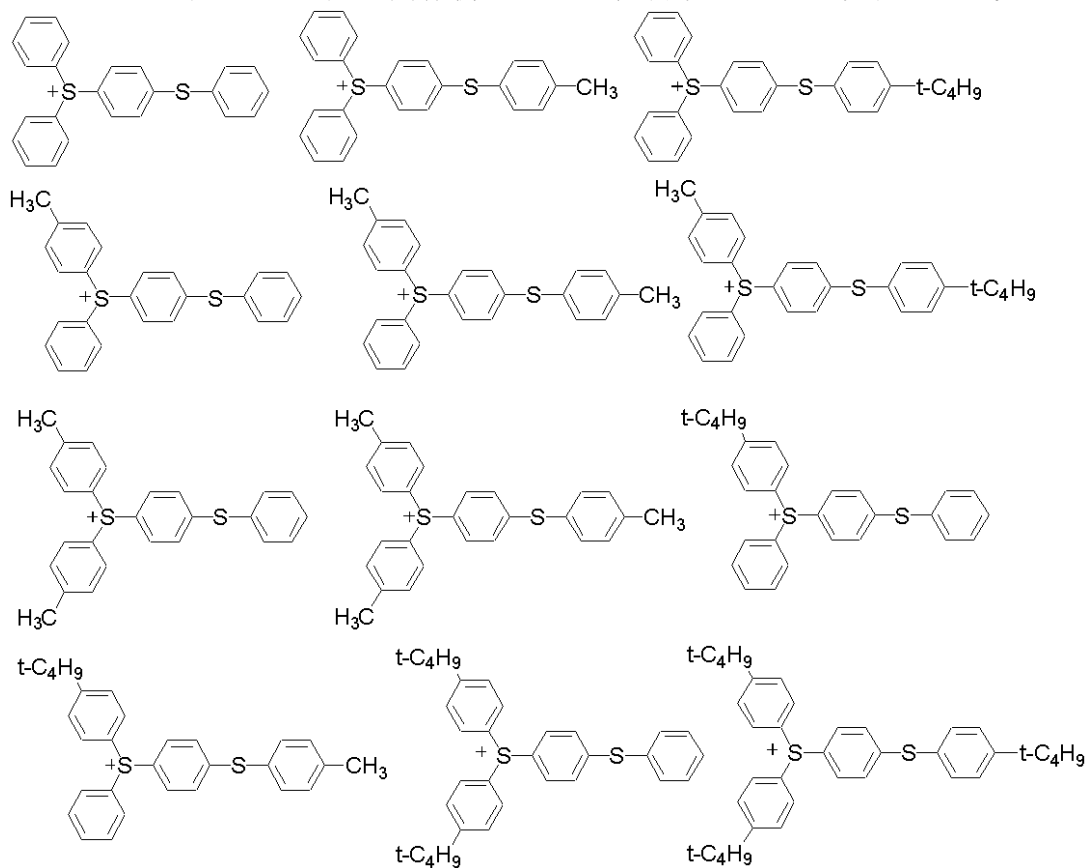


10

20

【 0 2 4 1 】

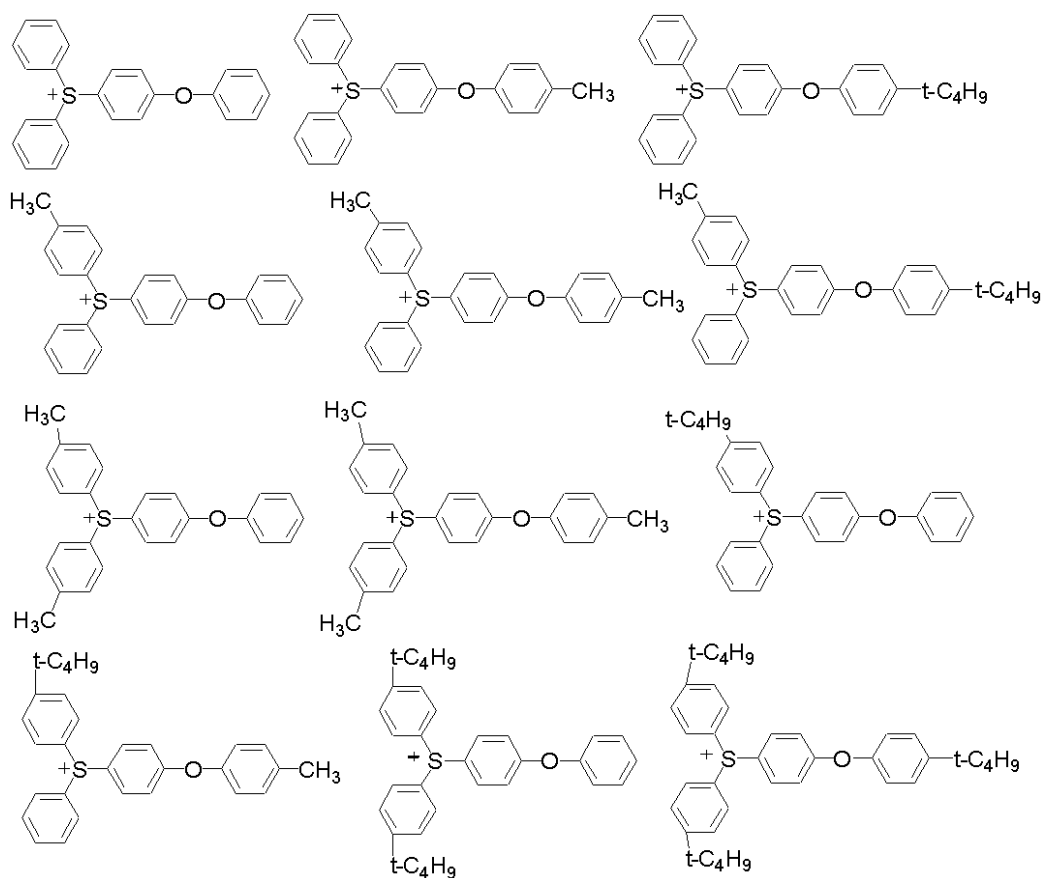
カチオン（b 2－4）の具体例としては、以下のものが挙げられる。



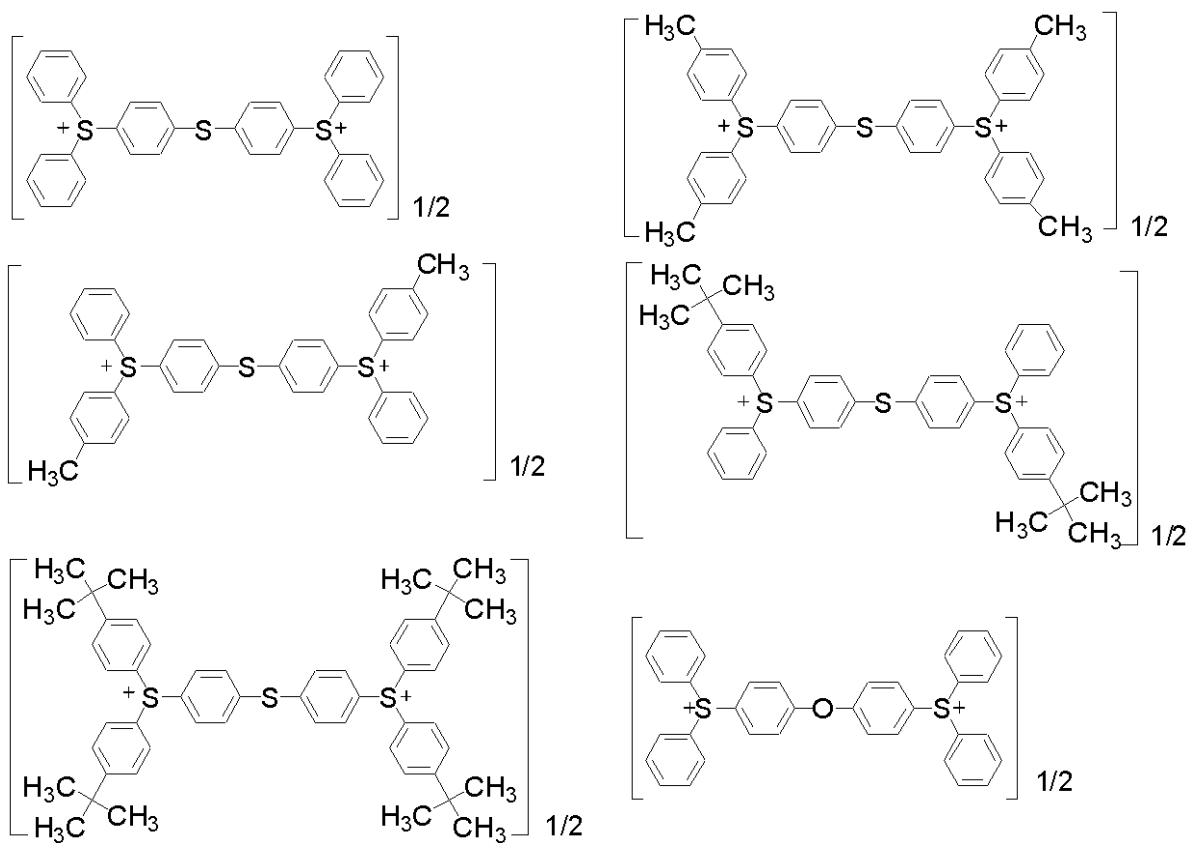
30

40

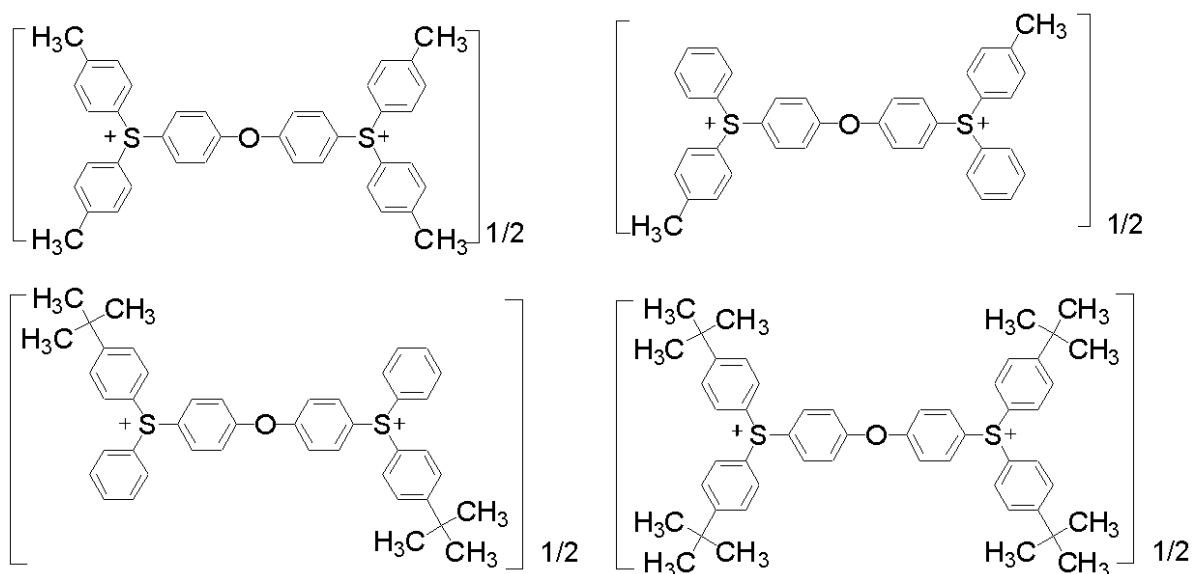
【 0 2 4 2 】



【 0 2 4 3 】



【 0 2 4 4 】



10

【0245】

酸発生剤（B1）は、前記スルホン酸アニオンと前記有機カチオンとを、任意に組み合わせることができる。なかでも、式（b1-1-1）～式（b1-1-9）のいずれかで表されるスルホン酸アニオンとカチオン（b2-1-1）との組合せである酸発生剤（B1）並びに式（b1-1-3）～式（b1-1-5）のいずれかで表されるスルホン酸アニオンとカチオン（b2-3）との組合せである酸発生剤（B1）が好ましい。このような酸発生剤（B1）と、化合物（I）とを含むレジスト組成物は、より一層広いフォーカスマージンでレジストパターンを製造することができる。

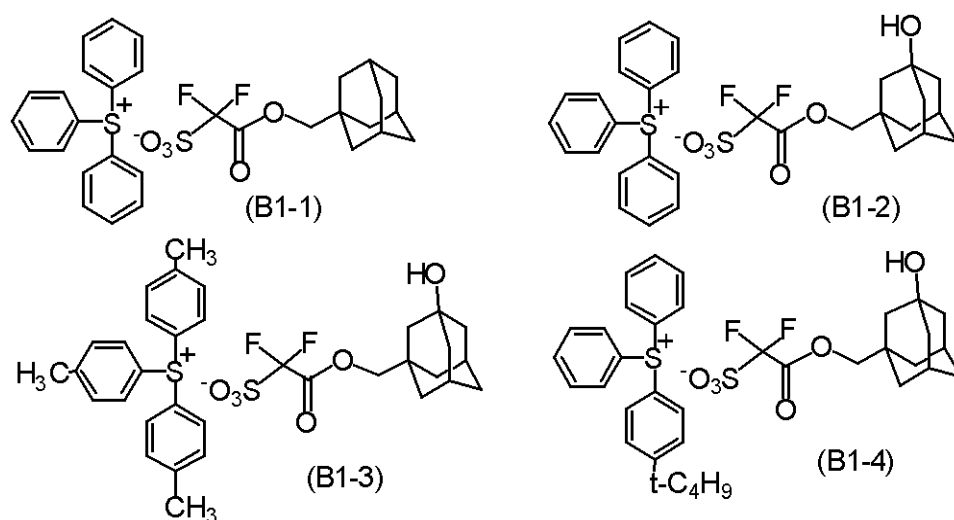
20

【0246】

好ましい酸発生剤（B1）としては、以下の式（B1-1）～式（B1-17）のいずれかで表されるものが挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオン又はトリトリルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤（B1）である、式（B1-1）、式（B1-2）、式（B1-6）、式（B1-11）、式（B1-12）、式（B1-13）及び（B1-14）のいずれかで表されるもの並びに式（B1-3）で表されるものがより好ましい。

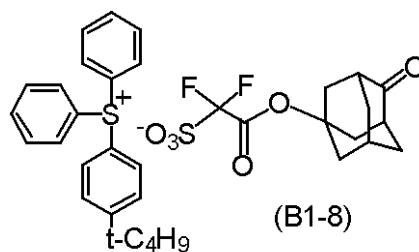
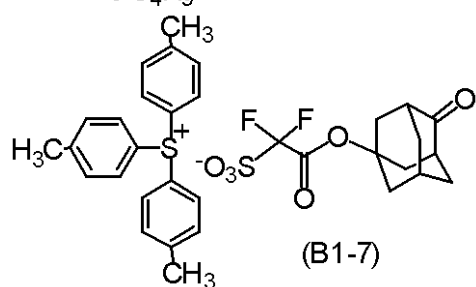
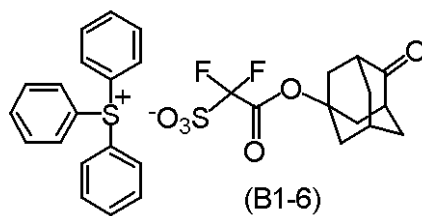
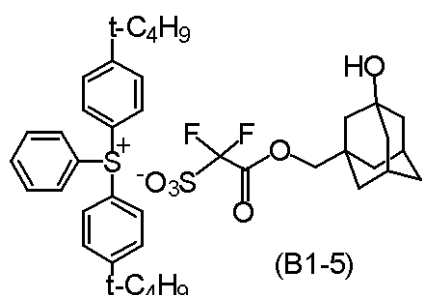
30

【0247】



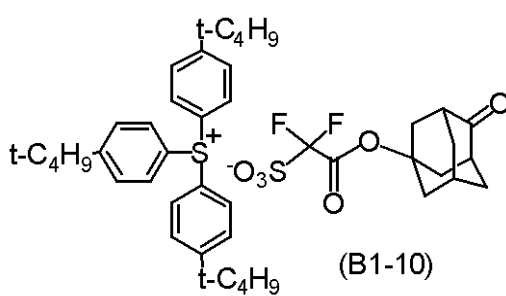
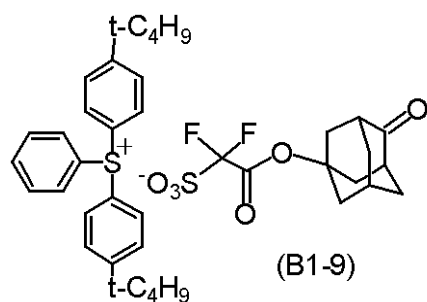
40

【0248】

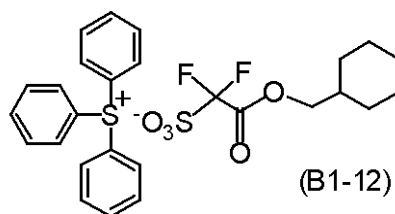
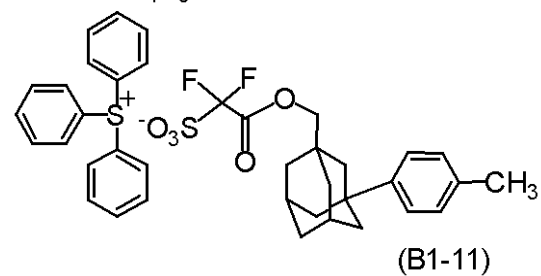


10

【 0 2 4 9 】

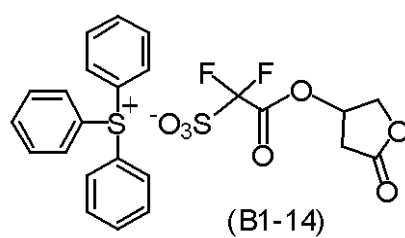
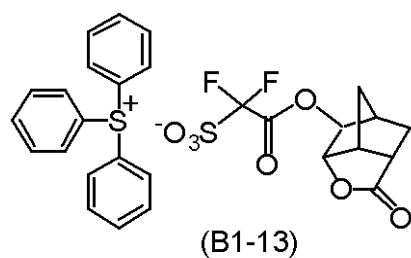


20

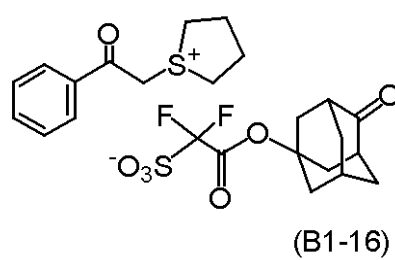
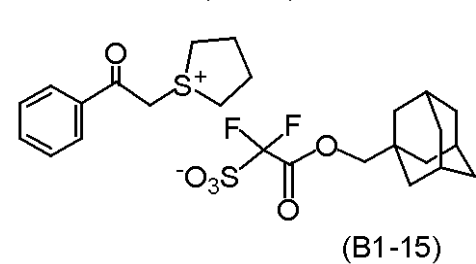


30

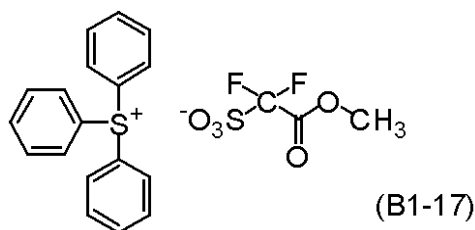
【 0 2 5 0 】



40



【 0 2 5 1 】



【0252】

<塩基性化合物（以下、「塩基性化合物（C）」という。）>

レジスト組成物は、さらに、塩基性化合物（C）（ただし、化合物（I）とは異なる。）を含有していてもよい。ここでいう「塩基性化合物」とは、酸を捕捉するという特性を有する化合物、特に、既に説明した酸発生剤から発生する酸を捕捉するという特性を有する化合物を意味する。

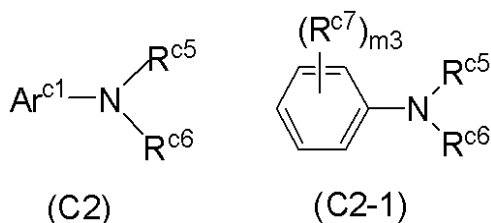
10

【0253】

塩基性化合物（C）は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えば、アミン及びアンモニウムヒドロキシドを挙げることができる。アミンは、脂肪族アミンでも、芳香族アミンでもよい。脂肪族アミンは、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンのいずれも使用できる。芳香族アミンは、アニリンのような芳香環にアミノ基が結合したもののや、ピリジンのような複素芳香族アミンのいずれでもよい。好ましい塩基性化合物（C）として、以下の式（C2）で表される芳香族アミン、特に、以下の式（C2-1）で表されるアニリン類が挙げられる。

20

【0254】



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

R^{c5} 及び R^{c6} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族炭化水素基（好ましくは、炭素数1～6程度の脂肪族炭化水素基であり、さらに好ましくは、炭素数1～6程度のアルキル基である。）、脂環式炭化水素基（好ましくは、炭素数5～10程度の脂環式炭化水素基である。）、又は芳香族炭化水素基（好ましくは、炭素数6～10程度の芳香族炭化水素基である。）を表す。但し、該脂肪族炭化水素基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよく、該アミノ基はさらに、炭素数1～4のアルキル基を有していてもよい。

30

R^{c7} は、脂肪族炭化水素基（好ましくは、炭素数1～6程度の脂肪族炭化水素基であり、さらに好ましくは、炭素数1～6程度のアルキル基である。）、炭素数1～6程度のアルコキシ基、脂環式炭化水素基（好ましくは、炭素数5～10程度の脂環式炭化水素基であり、さらに好ましくは、炭素数5～10程度のシクロアルキル基である。）、又は芳香族炭化水素基（好ましくは、炭素数6～10程度の芳香族炭化水素基である。）を表す。但し、該脂肪族炭化水素基、該アルコキシ基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子も、ヒドロキシ基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよく、該アミノ基はさらに、炭素数1～4のアルキル基を有していてもよい。

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。

【0255】

式（C2）で表される芳香族アミンは、例えば、1-ナフチルアミン及び2-ナフチル

50

アミン等が挙げられる。

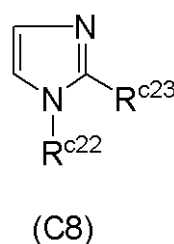
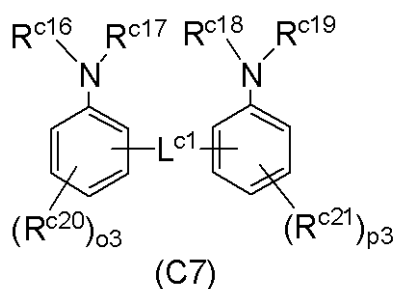
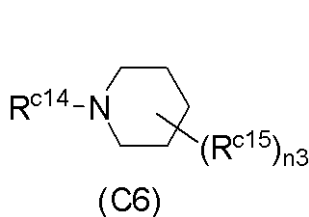
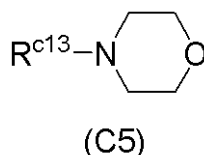
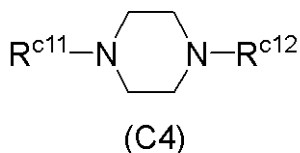
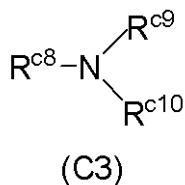
式 (C 2 - 1) で表されるアニリン類は、例えば、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン及びジフェニルアミン等が挙げられる。

【0256】

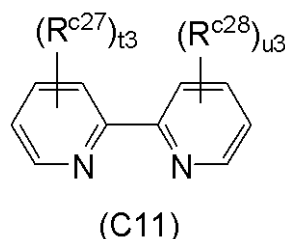
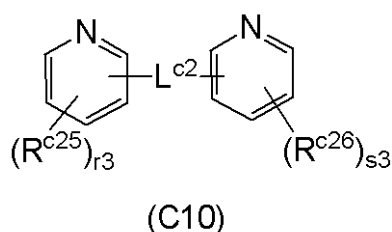
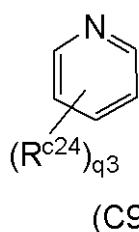
また、以下の式 (C 3)、式 (C 4)、式 (C 5)、式 (C 6)、式 (C 7)、式 (C 8)、式 (C 9)、式 (C 10) 及び式 (C 11) のいずれかで表される化合物 (以下、ここでいう化合物を、式番号に応じて、「化合物 (C 3)」～「化合物 (C 11)」のように表記する。) を用いてもよい。

【0257】

10



20



30

式 (C 3) ~ 式 (C 11) 中、

R^{c8} は、上記 R^{c7} で説明したいずれかの基を表す。

R^{c20} 、 R^{c21} 、 R^{c23} 、 R^{c24} 、 R^{c25} 、 R^{c26} 、 R^{c27} 及び R^{c28} とは上記 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^{c12} 、 R^{c13} 、 R^{c14} 、 R^{c16} 、 R^{c19} 及び R^{c22} は、それぞれ独立であり、上記の R^{c5} 及び R^{c6} で説明したいずれかの基を表す。

$o3$ 、 $p3$ 、 $q3$ 、 $r3$ 、 $s3$ 、 $t3$ 及び $u3$ は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。 $o3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c20} は互いに同一でも異なってもよく、 $p3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c21} は互いに同一でも異なってもよく、 $q3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c24} は互いに同一でも異なってもよく、 $r3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c25} は互いに同一でも異なってもよく、 $s3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c26} は互いに同一でも異なってもよく、 $t3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c27} は互いに同一でも異なってもよく、 $u3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c28} は互いに同一でも異なってもよい。

40

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

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

50

なってもよい。

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、炭素数 1 ～ 6 程度の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数 1 ～ 6 程度のアルキレン基である。）、カルボニル基、 $-C(=NH)-$ 、 $-C(=NR^{c3})-$ （但し、 R^{c3} は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。）、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 又はこれらの組合せを表す。

R^{c15} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ～ 6 程度であり、脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ～ 6 程度である。

アルカノイル基としては、アセチル基、2-メチルアセチル基、2, 2-ジメチルアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ペンタノイル基、2, 2-ジメチルプロピオニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数 2 ～ 6 程度である。

10

【0258】

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

20

【0259】

化合物 (C 4) としては例えば、ピペラジン等が挙げられる。

化合物 (C 5) としては例えば、モルホリン等が挙げられる。

化合物 (C 6) としては例えば、ペペリジン及び特開平 11-52575 号公報に記載されているペペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

30

化合物 (C 7) としては例えば、2, 2'-メチレンビスアニリン等が挙げられる。

化合物 (C 8) としては例えば、イミダゾール及び 4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

化合物 (C 9) としては例えば、ピリジン、4-メチルピリジン等が挙げられる。

化合物 (C 10) 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-ピリジールオキシ)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'-ジピリジールアミン及び 2, 2'-ジピコリルアミン等が挙げられる。

40

化合物 (C 11) としては例えば、ビピリジン等が挙げられる。

【0260】

アンモニウムヒドロキシドとしては例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、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及びコリン等が挙げられる。

【0261】

塩基性化合物 (C) としては、これらの中でもジイソプロピルアニリンが好ましく、2, 6-ジイソプロピルアニリンが特に好ましい。

50

本発明のレジスト組成物では、レジスト組成物総質量に対する化合物（I）の含有量が、塩基性化合物（C）特にジイソプロピルアニリンの含有量よりも多くなるように用いると、レジストパターン製造の際、より一層広いフォーカスマージを発現させることができる。かかる効果の発現は、例えば、特許文献1に記載されている従来のレジスト組成物からは容易に想起し得るものではなく、本発明者等の独自の知見に基づくものである。

【0262】

<溶剤（以下、「溶剤（D）」という。）>

レジスト組成物には、溶剤（D）が含有されていてもよい。溶剤（D）は、用いる化合物（I）の種類及びその量と、樹脂（A）の種類及びその量と、酸発生剤（B）の種類及びその量とに応じ、さらに後述するレジストパターンの製造において、基板上に本発明のレジスト組成物を塗布する際の塗布性が良好となるという点から適宜、最適なものを選ぶことができる。

【0263】

溶剤（D）としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類； γ -ブチロラクトン等の環状エステル類が挙げられる。溶剤（D）は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0264】

<その他の成分>

レジスト組成物は、必要に応じて、化合物（I）、樹脂（A）、酸発生剤（B）、溶剤（D）及び塩基性化合物（C）以外の構成成分を含んでいてもよい。この構成成分を「成分（F）」という。かかる成分（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、安定剤及び染料等が挙げられる。

【0265】

<レジスト組成物及びその調製方法>

レジスト組成物は、化合物（I）、樹脂（A）、酸発生剤（B）及び溶剤（D）を混合することで又は化合物（I）、樹脂（A）、酸発生剤（B）、塩基性化合物（C）及び溶剤（D）を混合することで調製することができる。さらに、上述のとおり成分（F）を混合することもある。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℃の範囲から、用いる化合物（I）等の種類や化合物（I）等の溶剤（D）に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて選べばよく、0.5～24時間が好ましい。混合手段は特に限定されず、攪拌混合等を用いることができる。

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

【0266】

溶剤（E）の含有量は、化合物（I）の種類等に応じて適宜調節できるが、本発明のレジスト組成物総質量に対して90質量%以上があると好ましく、より好ましくは92質量%以上であり、さらに好ましくは94質量%以上であり、99.9質量%以下が好ましく、より好ましくは99質量%以下である。ここで、溶剤（D）の含有量が90質量%であるレジスト組成物では、組成物中の固形分の含有量は10質量%に相当する。

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レジスト組成物に含まれる各成分の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

溶剤（E）の含有量が上記範囲内であると、例えば後述するレジストパターンの製造方法において、厚み30～300nm程度の組成物層を形成しやすい。この観点からは、本

10

20

30

40

50

発明のレジスト組成物総質量に対する溶剤（E）の含有量は、より好ましくは92質量%以上であり、さらに好ましくは94質量%以上である。該溶剤（E）の含有量の上限は例えば、99.9質量%以下であり、好ましくは99質量%以下である。

この溶剤（E）の含有量は、レジスト組成物を調製する際の溶剤（E）の使用量により制御可能である。

【0267】

樹脂（A）の含有量は、レジスト組成物の固形分の総質量に対して、80質量%以上99質量%以下が好ましい。

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

10

【0268】

化合物（I）の含有量は、レジスト組成物の固形分の総質量に対して、好ましくは、0.01～5質量%であり、より好ましくは0.01～3質量%であり、さらに好ましくは0.01～1質量%である。

が好ましい。

【0269】

本発明のレジスト組成物が塩基性化合物（C）を含む場合、その含有量はレジスト組成物の固形分の総質量に対して、0.01～1質量%程度が好ましい。なお、上述のとおり、塩基性化合物（C）の含有量は、化合物（I）の含有量よりも低くしておくことが好ましい。

20

【0270】

これら化合物（I）、樹脂（A）及び酸発生剤（B）並びに必要に応じて用いられる塩基性化合物（C）の各々の好適な含有量も、レジスト組成物を調製する際の各々の使用量により制御可能である。

【0271】

なお、成分（F）を本発明のレジスト組成物に用いる場合には、当該成分（F）の種類に応じて、適切な含有量を調節することもできる。

【0272】

本発明のレジスト組成物を製造するには、化合物（I）、樹脂（A）、酸発生剤（B）及び溶剤（D）、並びに必要に応じて用いられる塩基性化合物（C）及び成分（F）を、それぞれ上記のような好ましい含有量で混合した後、孔径0.01～0.2μm程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

30

【0273】

<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）レジスト組成物を基板上に塗布する工程、

（2）塗布されたレジスト組成物を乾燥させて前記基板上に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、

40

（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。以下、ここに示す工程の各々を、「工程（1）」～「工程（5）」のよういう。

【0274】

工程（1）における本発明のレジスト組成物の基板上への塗布は、スピンコーター等、半導体の微細加工のレジスト材料塗布用として広く用いられている塗布装置によって行うことができる。塗布装置の条件（塗布条件）を種々調節することで、塗布膜の膜厚は調整可能であり、適切な予備実験等を行うことにより、所望の膜厚の塗布膜になるように塗布条件を選ぶことができる。本発明のレジスト組成物を塗布する前の基板は、微細加工を実施しようとする種々のものを選ぶことができる。なお、本発明のレジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄したり、反射防止膜を形成してもよい。この反射防止膜の形成には例

50

えば、市販の有機反射防止膜用組成物を用いることができる。

【0275】

工程（２）における乾燥は、基板上に塗布された本発明のレジスト組成物、すなわち塗布膜を乾燥させる。このような乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いた加熱手段（いわゆるプリベーク）、又は減圧装置を用いた減圧手段により、或いはこれらの手段を組み合わせ、該塗布膜から溶剤等の揮発成分を蒸発させて除去することにより行われる。乾燥条件は、本発明のレジスト組成物に含まれる溶剤（Ｅ）の種類等に応じて選択でき、例えばホットプレートによる加熱手段の場合、該ホットプレートの表面温度を50～200℃程度の範囲にすることが好ましい。また、減圧手段の場合、減圧装置の中に、塗布膜が形成された基板を封入した後、該減圧装置の内部圧力を1～1.0×10⁵ Pa程度にすればよい。かくして塗布膜を乾燥させることにより、該基板上には組成物層が形成される。

10

【0276】

工程（３）は該組成物層を露光する工程であり、好ましくは、露光機を用いて該組成物層を露光するものである。露光は、微細加工を実施しようとする所望のパターンが形成されたマスク（フォトマスク）を介して行われる。露光機の露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの等、種々のものを用いることができる。また、該露光機は液浸露光機であってもよい。また、露光機は、電子線、超紫外光（EUV）を照射するものであってもよい。

20

上述のとおり、マスクを介して露光することにより、該組成物層には露光された部分（露光部）及び露光されていない部分（未露光部）が生じる。露光部の組成物層では該組成物層に含まれる酸発生剤（Ｂ）が露光エネルギーを受けて酸を発生し、さらに発生した酸との作用により、「アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂」である樹脂（Ａ）が有する酸不安定基が脱保護反応により親水性基を生じ、結果として露光部の組成物層にある上記樹脂（Ａ）はアルカリ水溶液に可溶なものとなる。一方、未露光部では露光エネルギーを受けていないため、上記樹脂（Ａ）はアルカリ水溶液に対して不溶又は難溶のままとなる。かくして、露光部にある組成物層と未露光部にある組成物層とは、アルカリ水溶液に対する溶解性が著しく相違する。

30

【0277】

工程（４）は露光後の組成物層を加熱する工程（いわゆるポストエキスポージャーベーク）である。該加熱により、露光部で生じる脱保護基反応が促進される。かかる加熱処理は前記工程（２）で示したホットプレートを用いる加熱手段等が好ましい。なお、工程（４）においてホットプレート加熱を行う場合、該ホットプレートの表面温度は50～200℃程度が好ましく、70～150℃程度がより好ましい。

【0278】

工程（５）は、加熱後の組成物層を現像する工程であり、好ましくは、加熱後の組成物層を現像装置により現像するものである。現像は、加熱後の組成物層をアルカリ水溶液と接触させることにより行われる。このことにより、露光部の組成物層が該アルカリ水溶液に溶解して除去され、未露光部の組成物層は、上述のとおりアルカリ水溶液に対して不溶又は難溶であるため基板に残ることにより、該基板上にレジストパターンが製造される。

40

前記アルカリ水溶液としては、「アルカリ現像液」と称される本技術分野で公知のものを用いることができる。該アルカリ水溶液としては例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液や（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。

【0279】

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

50

【0280】

<用途>

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

【実施例】

【0281】

実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。例中、含有量ないし使用量を表す「%」及び「部」は、特記しないかぎり質量基準である。樹脂（A）の組成比（樹脂（A）製造に用いた各モノマーに由来する構造単位の樹脂（A）に対する共重合比）は、重合終了後の反応液における未反応モノマー量を、液体クロマトグラフィーを用いて測定し、得られた結果から重合に用いられたモノマー量を求めることにより算出した。また重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

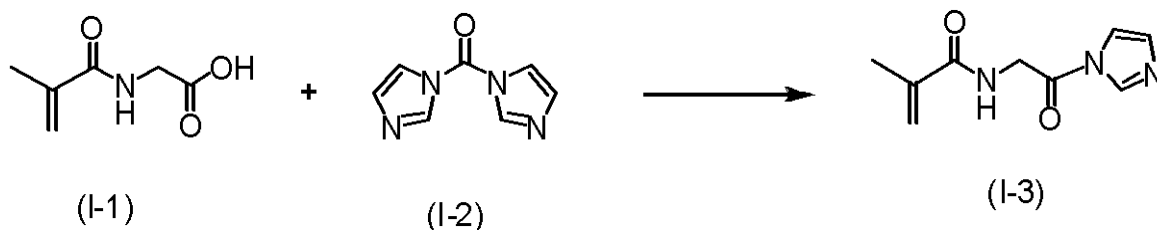
カラム温度：40℃

注入量：100 μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

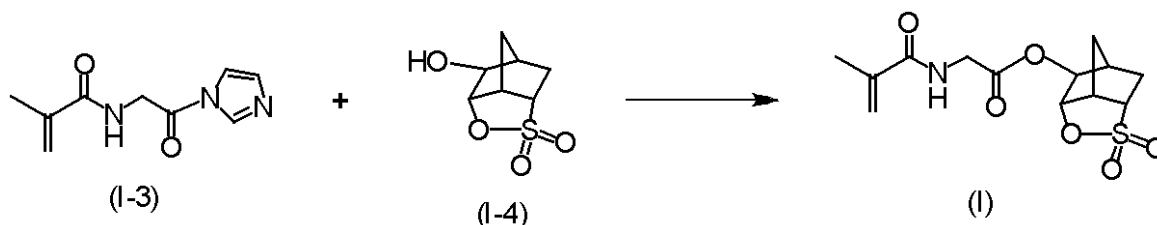
【0282】

合成例1：〔式（I）で表される化合物の合成〕



式（I-1）で表される化合物33.25部、ジシクロヘキシルカルボジイミド23.93部及び塩化メチレン40.00部を、反応器に仕込み混合した。混合物を0℃程度まで冷却し、式（I-2）で表される化合物18.83部を加え、0℃程度のまま、1時間攪拌した。23℃まで昇温し、さらに30分間攪拌した。不溶物をろ過して除去し、得られたる液を濃縮して、式（I-3）で表される化合物44.19部を得た。

【0283】



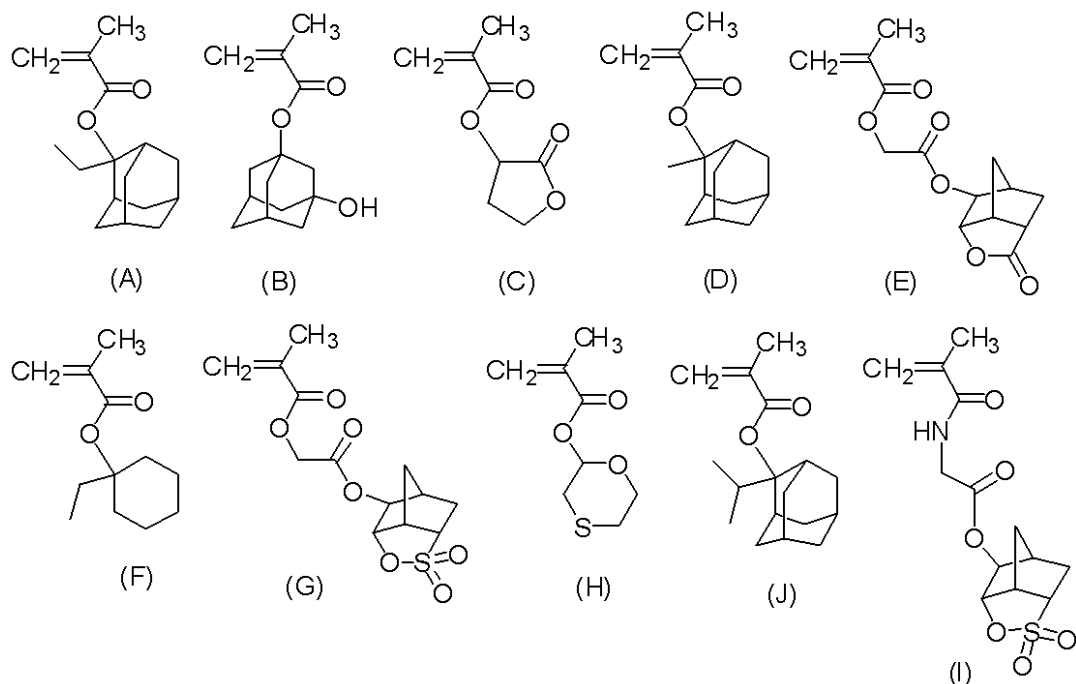
前記のようにして得られた式（I-3）で表される化合物19.33部、式（I-4）で表される化合物19.02部及びアセトニトリル200部を、反応器に仕込んで混合し、この混合物を50℃で3時間攪拌した。得られた混合物を濃縮し、クロロホルム300部及びイオン交換水150部を加えた。その後、分液操作により、有機層を回収した。回収された有機層をイオン交換水150部で水洗し、有機層を濃縮した。濃縮物を、カラム分取（カラム分取条件 固定相：メルク社製シリカゲル60-200メッシュ 展開溶媒：酢酸エチル）することにより、式（I）で表される化合物14.58部を得た。

MS（質量分析）：315.1（分子イオンピーク）

【0284】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物（モノマー）を下記に示す。これらのモノマーを「モノマー（A）」～「モノマー（I）」という。



10

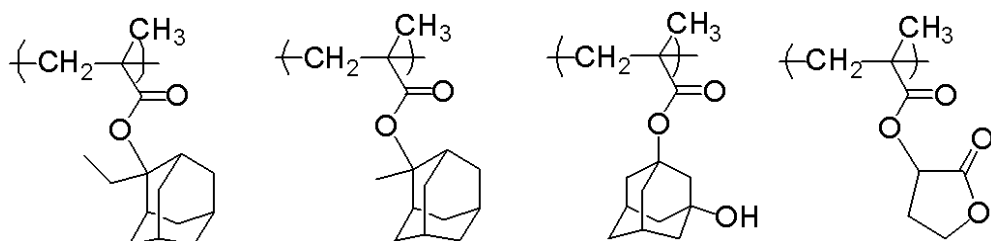
20

【0285】

合成例 2：〔樹脂 A 1 の合成〕

モノマー（A）、モノマー（D）、モノマー（B）及びモノマー（C）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（D）：モノマー（B）：モノマー（C）〕が、13：25：23：39の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、0.80mol%と2.40mol%となるように添加し、これを69℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールに注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールに注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 1.9×10^4 である共重合体を収率72%で得た。この共重合体は、モノマー（A）、モノマー（D）、モノマー（B）及びモノマー（C）に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。

30



40

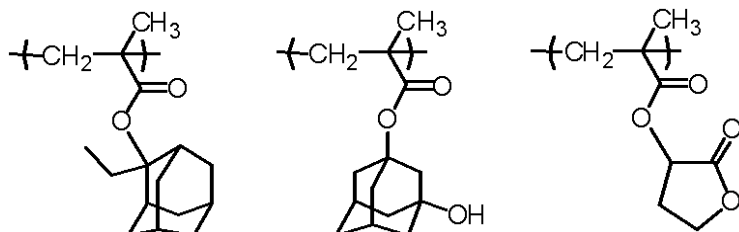
【0286】

合成例 3：〔樹脂 A 2 の合成〕

モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（C）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（B）：モノマー（C）〕が、50：25：25となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2，4-ジメチルバレロニ

50

トリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを80℃で約8時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール:水=4:1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 9.2×10^3 である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(B)及びモノマー(C)に各々由来する、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂A2とする。



10

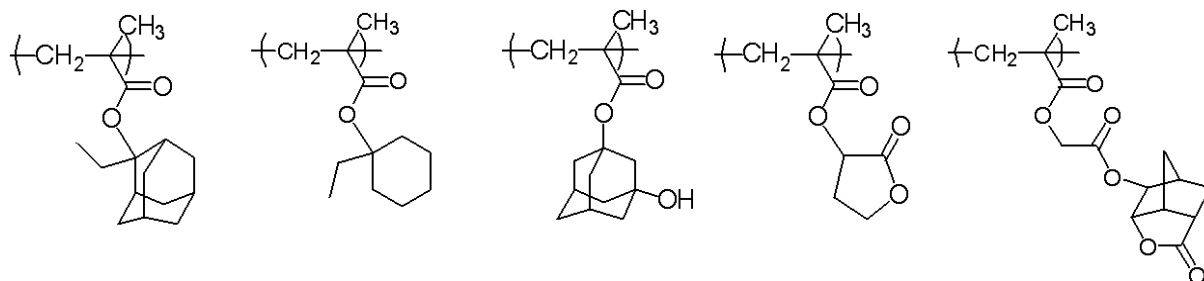
【0287】

合成例4: [樹脂A3の合成]

モノマー(A)、モノマー(F)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(E)を、そのモル比[モノマー(A):モノマー(F):モノマー(B):モノマー(C):モノマー(E)]が、32:7:8:43:10の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%及び3mol%となるように添加し、これを73℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールに注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールに注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 8.9×10^3 である共重合体を収率78%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(F)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(E)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A3とする。

20

30



【0288】

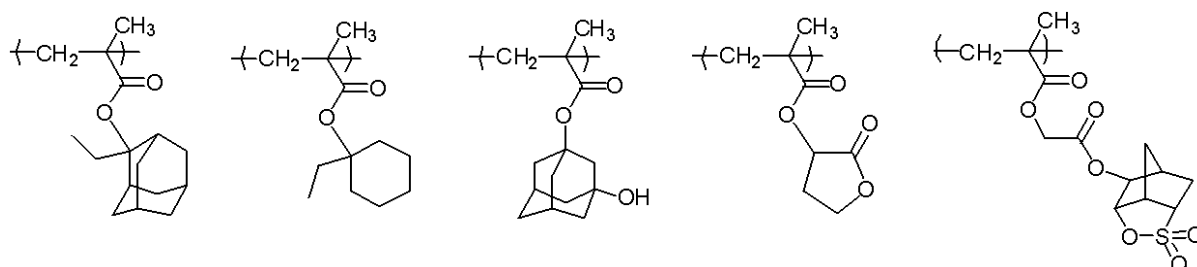
合成例5: [樹脂A4の合成]

モノマー(A)、モノマー(F)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(G)を、そのモル比[モノマー(A):モノマー(F):モノマー(B):モノマー(C):モノマー(G)]が、32:7:8:43:10の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%及び3mol%となるように添加し、これを70℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールに注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールに注いで樹脂を沈殿

40

50

させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 9.0×10^3 である共重合体を収率80%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(F)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(G)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A4とする。



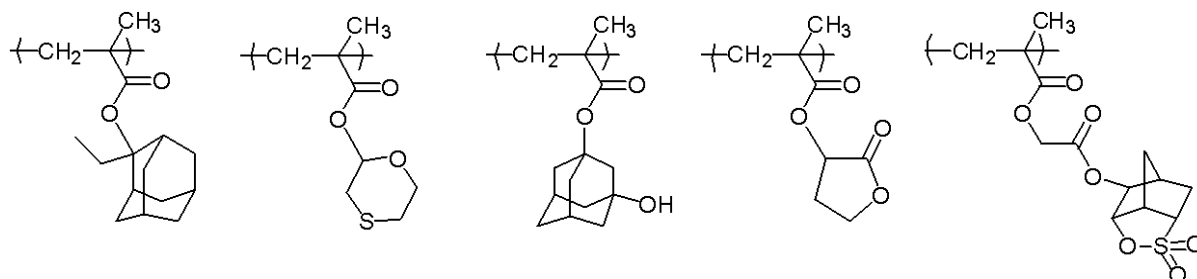
10

【0289】

合成例6：〔樹脂A5の合成〕

モノマー(A)、モノマー(H)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(G)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(H)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(G)〕が、32：7：8：43：10の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%及び3mol%となるように添加し、これを70℃で約5時間加熱することによって重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールに注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールに注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 8.7×10^3 である共重合体を収率76%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(H)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(G)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A5とする。

20



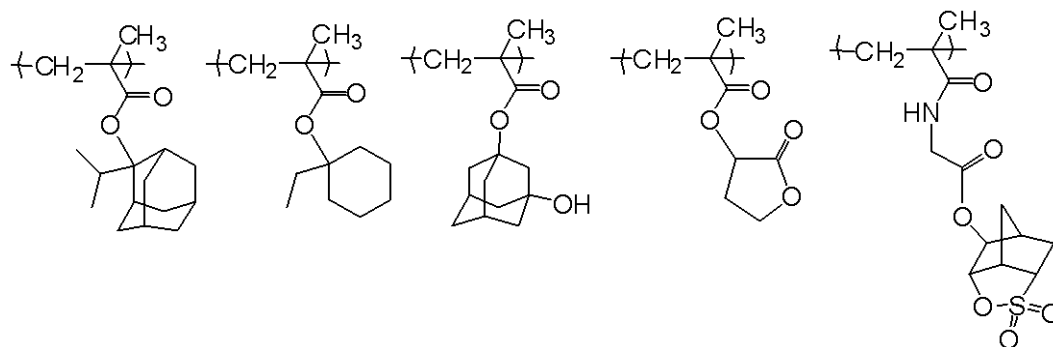
30

【0290】

合成例7：〔樹脂A6の合成〕

モノマーとして、モノマー(J)、モノマー(F)、モノマー(B)、モノマー(C)、モノマー(I)を、そのモル比〔モノマー(J)：モノマー(F)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(I)〕が35：10：6：37：12となるように混合し、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。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、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 7.2×10^3 の樹脂A6(共重合体)を収率65%で得た。この樹脂A6は、以下の構造単位を有するものである。

40



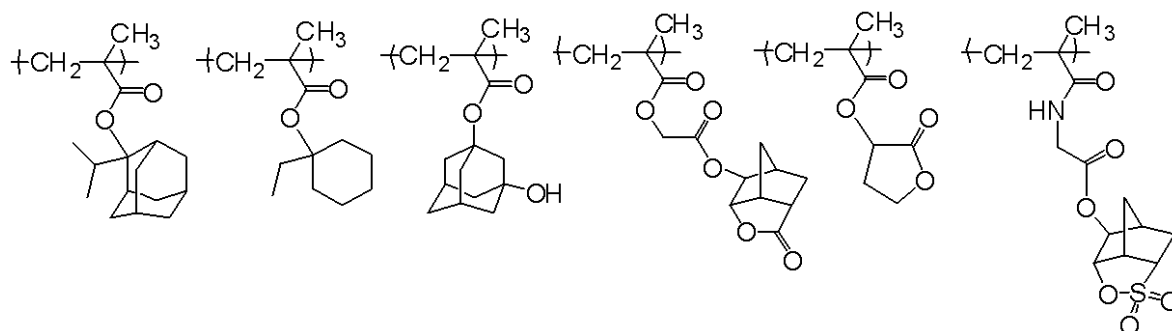
10

【0291】

合成例 8：〔樹脂 A 7 の合成〕

モノマーとして、モノマー（J）、モノマー（F）、モノマー（B）、モノマー（E）、モノマー（C）、モノマー（I）を、そのモル比〔モノマー（J）：モノマー（F）：モノマー（B）：モノマー（E）：モノマー（C）：モノマー（I）〕が 35：10：8：12：23：12 となるように混合し、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。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、1 mol % 及び 3 mol % 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、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 7.4×10^3 の樹脂 A 7（共重合体）を収率 66% で得た。この樹脂 A 7 は、以下の構造単位を有するものである。

20



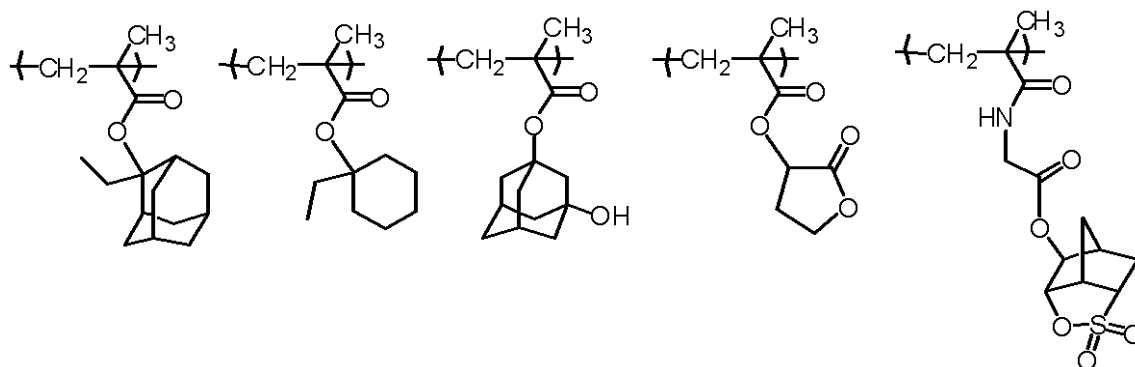
30

【0292】

合成例 9：〔樹脂 A 8 の合成〕

モノマーとして、モノマー（A）、モノマー（F）、モノマー（B）、モノマー（C）、モノマー（I）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（F）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（I）〕が 32：7：8：43：10 となるように混合し、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。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、1 mol % 及び 3 mol % 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、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 7.5×10^3 の樹脂 A 8（共重合体）を収率 78% で得た。この樹脂 A 8 は、以下の構造単位を有するものである。

40



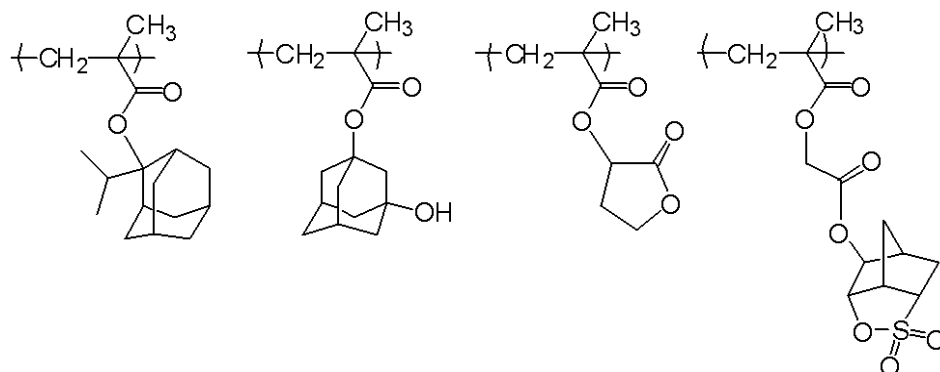
10

【0293】

合成例10：〔樹脂A9の合成〕

モノマーとして、モノマー（J）、モノマー（B）、モノマー（C）、モノマー（G）を、そのモル比〔モノマー（J）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（G）〕が51.7：7.8：23.3：17.2となるように混合し、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。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、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 7.7×10^3 の樹脂A9（共重合体）を収率64%で得た。この樹脂A9は、以下の構造単位を有するものである。

20



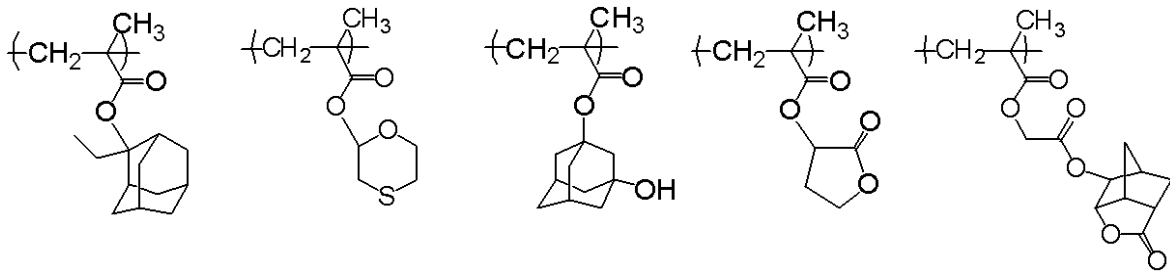
30

【0294】

合成例11：〔樹脂A10の合成〕

モノマー（A）、モノマー（H）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（E）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（H）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（E）〕が、32：7：8：43：10の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%及び3mol%となるように添加し、これを73℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールに注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールに注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 7.9×10^3 である共重合体を収率76%で得た。この共重合体は、モノマー（A）、モノマー（H）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（E）に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A10とする。

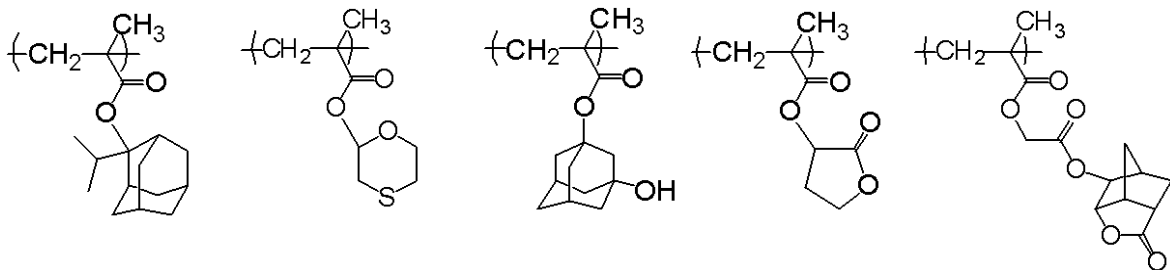
40



【0295】

合成例12：〔樹脂A11の合成〕

モノマー（J）、モノマー（H）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（E）を、そのモル比〔モノマー（J）：モノマー（H）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（E）〕が、35：7：8：40：10の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%及び3mol%となるように添加し、これを73℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールに注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールに注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 7.5×10^3 である共重合体を収率66%で得た。この共重合体は、モノマー（J）、モノマー（H）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（E）に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A11とする。



【0296】

<レジスト組成物の調製>

表1に示す成分を、表1に示す質量部で、以下に示す溶剤に溶解し、さらに孔径0.2μm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。

【0297】

10

20

30

【表 1】

	樹脂	酸発生剤	化合物(I)	クエンチャー	PB/PEB	溶剤
実施例 1	A1=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	---	125℃/125℃	1
実施例 2	A1=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	C1=0.12部	125℃/125℃	1
実施例 3	A1=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	C2=0.12部	125℃/125℃	1
実施例 4	A1=10部	B1=0.85部	I2=0.10部	---	125℃/125℃	1
実施例 5	A1=10部	B1=0.85部	I2=0.10部	C1=0.12部	125℃/125℃	1
実施例 6	A1=10部	B1=0.85部	I2=0.10部	C2=0.12部	125℃/125℃	1
実施例 7	A2=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	---	125℃/125℃	1
実施例 8	A2=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	C1=0.12部	125℃/125℃	1
実施例 9	A2=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	C2=0.12部	125℃/125℃	1
実施例 10	A3=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	---	125℃/125℃	1
実施例 11	A4=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	---	125℃/125℃	1
実施例 12	A5=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	---	125℃/125℃	1
実施例 13	A4=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	C1=0.12部	125℃/125℃	1
実施例 14	A4=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	C2=0.12部	125℃/125℃	1
実施例 15	A6=10部	B2=1.10部	I1=0.10部	---	95℃/85℃	2
実施例 16	A7=10部	B2=1.10部	I1=0.10部	---	95℃/85℃	2
実施例 17	A8=10部	B2=1.10部	I1=0.10部	---	110℃/105℃	2
実施例 18	A6=10部	B3=1.10部	I1=0.10部	---	95℃/85℃	2
実施例 19	A10=10部	B1=0.85部	I1=0.10部	---	125℃/125℃	1
実施例 20	A10=10部	B2=1.10部	I1=0.10部	---	125℃/125℃	1
実施例 21	A11=10部	B2=1.10部	I1=0.10部	---	95℃/85℃	2
比較例 1	A2=10部	B1=0.85部	---	C1=0.12部	125℃/125℃	1
比較例 2	A9=10部	B3=1.10部	---	C1=0.1部	95℃/85℃	2

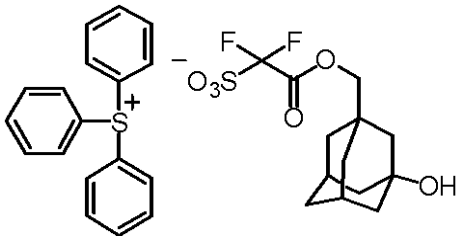
【0298】

< 樹脂 >

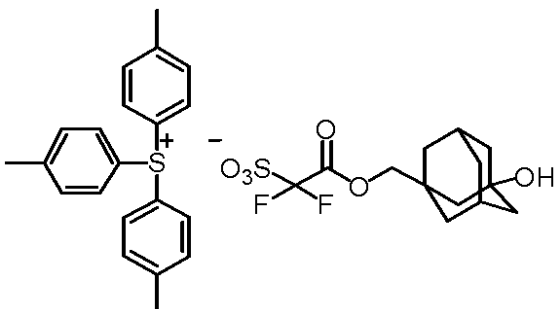
樹脂の合成例で合成した樹脂 A1 ~ A11

< 酸発生剤 >

B1：式（B-1）で表される塩



B2：



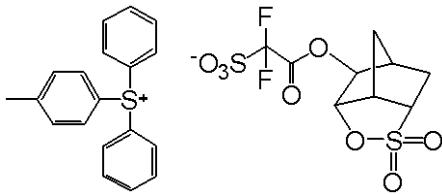
B3：

10

20

30

40



【0299】

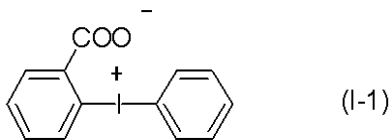
<クエンチャー>

C 1 : 2, 6-ジイソプロピルアニリン

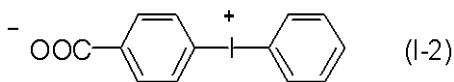
C 2 : トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン

<式(I)で表される化合物>

I 1 : 式(I-1)で表される塩



I 2 : 式(I-2)で表される塩



【0300】

<溶剤1>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 265.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0部

2-ヘプタノン 20.0部

γ-ブチロラクトン 3.5部

【0301】

<溶剤2>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 240.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0部

2-ヘプタノン 20.0部

γ-ブチロラクトン 3.5部

【0302】

<レジストパターンの製造及びその評価>

12インチのシリコン製ウェハ上に、有機反射防止膜用組成物〔ARC-29；日産化学（株）製〕を塗布して、205℃、60秒の条件でバークすることによって、ウェハ上に膜厚78nmの有機反射防止膜を形成した。得られた有機反射防止膜の上に、表1に示す実施例1～14、19、20のレジスト組成物の各々を、乾燥（プリバーク）後の膜厚が110nm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ウェハを、ダイレクトホットプレートで、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリバーク（PB）した。得られたウェハに、液浸露光用ArFエキシマレーザステッパー〔XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、HTM P90L45 Dipole X35 Y偏光 s=0.985/0.875〕を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。尚、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表1の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエキスポージャーバーク（PEB）を行った。さらに2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

各レジスト組成物からのレジストパターン形成において、45nmのラインアンドスペースパターンの線幅が1：1となる露光量となる露光量を実効感度とした。

【0303】

得られたレジストパターンにおいて、以下の項目を評価した。

<ラインエッジラフネス評価 (LER)>

レジストパターン製造後のパターン壁面を走査型電子顕微鏡で観察した。そして、レジストパターンの側壁の凹凸の振れ幅を、LERとした。すなわち、この振れ幅 (LER) が、

- 2.5 nm以下であるものを「◎」、
- 2.5 nmを超え、3.0 nm以下であるものを「○」、
- 3.0 nmを超えるものを「×」とした。

以上のようにして求められたラインエッジラフネス評価 (LER) の結果を、上述の水
準評価で表し、表2に示す。括弧内の数値は振れ幅 (nm) を示す。

10

【0304】

<フォーカスマージン評価 (DOF)>

実効感度において、フォーカスを段階的に変化させてレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンの線幅が45 nm±5%の範囲 (42.75～47.25 nm) にあるフォーカス範囲をDOFとした。すなわち、フォーカス範囲 (DOF) が、

- 0.15 μm以上であるものを「○」、
- 0.15 μm未満であるものを「×」とした。

結果を表2に示す。括弧内の数値はフォーカス範囲 (nm) を示す。

20

【0305】

【表2】

	LER	DOF
実施例1	◎ (2.22)	○ (0.15)
実施例2	○ (2.52)	○ (0.15)
実施例3	◎ (2.14)	○ (0.15)
実施例4	◎ (2.48)	○ (0.15)
実施例5	○ (2.68)	○ (0.15)
実施例6	◎ (2.44)	○ (0.15)
実施例7	○ (2.78)	○ (0.15)
実施例8	○ (2.74)	○ (0.15)
実施例9	○ (2.91)	○ (0.15)
実施例10	◎ (2.20)	○ (0.18)
実施例11	◎ (2.23)	○ (0.18)
実施例12	◎ (2.28)	○ (0.18)
実施例13	◎ (2.18)	○ (0.18)
実施例14	◎ (2.16)	○ (0.18)
実施例19	◎ (2.14)	○ (0.18)
実施例20	◎ (2.06)	○ (0.21)
比較例1	× (3.28)	× (0.12)

30

40

【0306】

化合物 (I) を含有する本発明のレジスト組成物によれば、DOFの結果は「○」であることから、パターン製造時のDOFが広いことが確認できた。また、レジストパターンのLERの結果は「○」又は「◎」と良好であった。

一方、化合物 (I) を含まない比較例1のレジスト組成物では、DOF及びレジストパターンのラインエッジラフネスは不良 (×) であった。

【0307】

<レジスト組成物の液浸露光評価>

12インチのシリコン製ウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [ARC-29; 日産化

50

学（株）製」を塗布して、205℃、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、表1の実施例15～18の上記のレジスト組成物を乾燥（プリベーク）後の膜厚が85nmとなるようにスピコートした。

得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレートで、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベーク（PB）した。得られたウェハに、液浸露光用ArFエキシマステッパー〔XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、3/4Annular X-Y偏光〕を用いて、露光量を段階的に変化させてパターンを液浸露光した。尚、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表1の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエクスポージャーベーク（PEB）を行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

【0308】

各レジスト組成物からのレジストパターン形成において、ホール径70nmのマスクで形成したパターンのホール径が55nmとなる露光量を実効感度とした。

【0309】

<フォーカスマージン（DOF）評価>

実効感度において、前記マスクを用いて形成したレジストパターンのホール径が52.2nm以上57.7nm以下となるフォーカス範囲をDOFとした。すなわち、DOFが

0.18μm以上であるものを「○」、

0.18μm未満であるものを「×」とした。

その結果を表3に示す。括弧内の数値はDOF値（μm）を示す。

【0310】

【表3】

	DOF
実施例15	○(0.24)
実施例16	○(0.24)
実施例17	○(0.21)
実施例18	○(0.21)
実施例21	○(0.24)
比較例2	×(0.17)

【0311】

化合物（I）を含有する本発明のレジスト組成物によれば、そのDOFが「○」の結果であり、良好なDOFでレジストパターンを製造できた。

一方、化合物（I）を含まない比較例2のレジスト組成物は、DOFが不良（×）であった。

【産業上の利用可能性】

【0312】

本発明のレジスト組成物は、レジストパターン製造時のフォーカスマージン（DOF）に優れる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF27P AF38P AF41P AH05 AH17 AH19 AH22 AH23
AJ14X AJ52X AJ64X AJ65X AJ69X AL02 AL11 AN38P AN39P AN45P
AN54P AN65P BA02P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15 FA03