

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6034026号
(P6034026)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.	F 1
G 0 3 F 7/004	(2006.01) G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
G 0 3 F 7/039	(2006.01) G 0 3 F 7/039 6 0 1
C 0 8 F 20/28	(2006.01) C 0 8 F 20/28
C 0 7 C 381/12	(2006.01) C 0 7 C 381/12
C 0 7 D 305/06	(2006.01) C 0 7 D 305/06

請求項の数 5 (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-33539 (P2012-33539)
(22) 出願日	平成24年2月20日(2012.2.20)
(65) 公開番号	特開2012-190005 (P2012-190005A)
(43) 公開日	平成24年10月4日(2012.10.4)
審査請求日	平成27年1月20日(2015.1.20)
(31) 優先権主張番号	特願2011-39457 (P2011-39457)
(32) 優先日	平成23年2月25日(2011.2.25)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(74) 代理人	110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(72) 発明者	市川 幸司 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
(72) 発明者	向井 優一 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
(72) 発明者	山本 敏 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

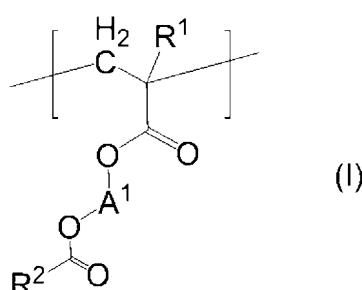
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

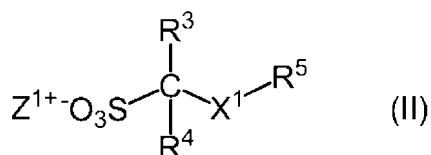
(A 1) 式 (I) で表される構造単位を有する樹脂、
 (A 2) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び、
 (B) 式 (II) で表される酸発生剤を含有するレジスト組成物。



10

[式 (I) 中、

R¹は、水素原子又はメチル基を表す。A¹は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。R²は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。]



[式(II)中、

R³及びR⁴は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

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

R^5 は、3員環又は4員環の環状エーテル構造を含む基を表す。

Z^{1+} は、有機カチオンを表す。】

【請求項 2】

式 (I) における R^2 が、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

式(Ⅰ)におけるA¹が、炭素数2～4のアルカンジイル基である請求項1又は2記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

さらに溶剤を含有する請求項 1～3 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

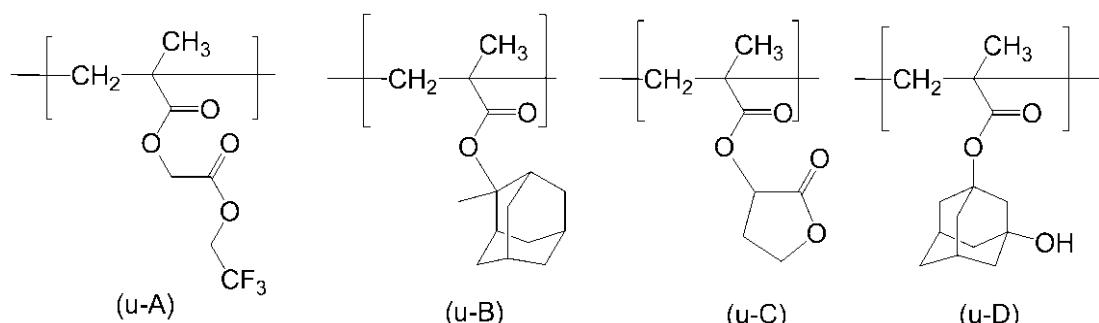
[0 0 0 1]

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

【背景技术】

[0 0 0 2]

特許文献1には、式(u - A)で表される構造単位及び式(u - B)で表される構造単位からなる樹脂と、式(u - C)で表される構造単位、式(u - D)で表される構造単位及び式(u - B)で表される構造単位からなる樹脂と、酸発生剤と、溶剤とを含有す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】

[0 0 0 3]

【特許文献 1】特開 2010-197413 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のレジスト組成物から製造されるレジストパターンは、パターン倒れ及び欠陥が多く発生する場合があり、これらの点で必ずしも満足できない場合があった。

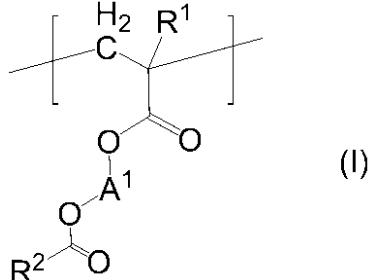
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

[1] (A1) 式(I)で表される構造単位を有する樹脂、
(A2) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び、

(B) 式(II)で表される酸発生剤を含有するレジスト組成物。



10

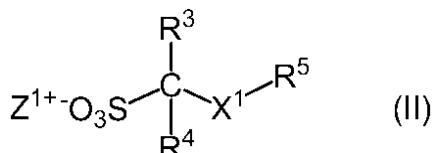
20

[式(I)中、

R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

A¹は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

R²は、フッ素原子を有する炭素数1～10の炭化水素基を表す。]



30

[式(II)中、

R³及びR⁴は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

X¹は、2価の炭素数1～17の飽和炭化水素基を表し、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる-C H₂-は、-O-又は-C O-で置き換わっていてもよい。

R⁵は、環状エーテル構造を含む基を表す。

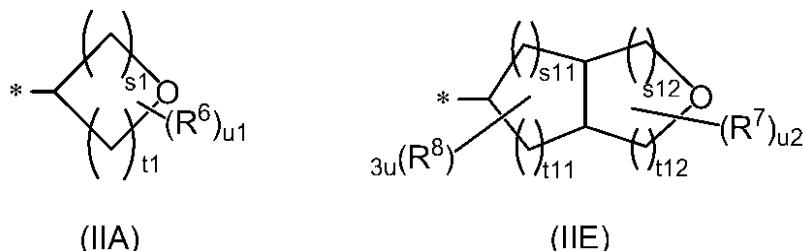
Z¹⁺は、有機カチオンを表す。]

[2] 式(I)におけるR²が、炭素数1～6のフッ化アルキル基である[1]記載のレジスト組成物。

[3] 式(I)におけるA¹が、炭素数2～4のアルカンジイル基である[1]又は[2]記載のレジスト組成物。

[4] 式(II)におけるR⁵が、式(IIA)で表される基又は式(IIE)で表される基である[1]～[3]のいずれか記載のレジスト組成物。

40



[式(IIA)及び式(III E)中、

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

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

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

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

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

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

u_2 及び u_3 は、互いに独立して、0 ~ 16 の整数を表す。

〔5〕 きらに溶剤を含有する上記〔1〕～〔4〕のいずれか記載のレジスト組成物。

* は X^1 との結合子である。1

「6」(1)「1」～「5」のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程

(3) 涂布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程

(2) 垂布後の組成物を乾燥とし、(3) 組成物層を電気炉する工程

(4) 電気炉の組成物層を加熱する工程、

(4) 蒸発後の組成物層を加熱する工程

(4) 加熱後の組成物層を現像する上を含むレジストパターンの製造方法

【0006】

本発明は、さらに以下の発明を含む。

[7] 式 (I) における A¹ が、エチレン基である [1] 又は [2] 記載のレジスト組成物

【発明の効果】

[0 0 0 7]

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

【発明を実施するための形態】

九月七號

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

〔 0 0 0 9 〕

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、

(A)樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある)及び、

(B)式(I)で表される酸発生剤を含有する。

ここで、樹脂(A)は以下の樹脂を含む。

(A1)式(I)で表される構造単位を有する樹脂(以下「樹脂(A1)」という場合がある)及び

(A2)アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂(以下「樹脂(A2)」という場合がある)。

本発明のレジスト組成物は、さらに(E)溶剤(以下「溶剤(E)」という場合がある)及び/又は塩基性化合物(以下「塩基性化合物(C)」という場合がある)を含有していることが好ましい。

【0010】

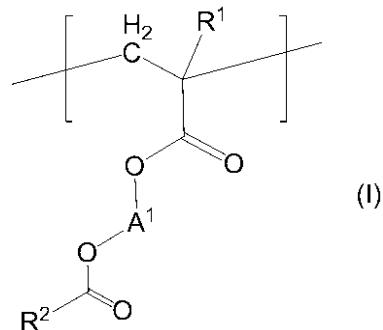
樹脂(A)

本発明のレジスト組成物に含有されている樹脂(A)は、上述した樹脂(A1)及び(A2)を含む。また、後述するような、樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂が含まれてもよい。

【0011】

樹脂(A1)

樹脂(A1)は、式(I)で表される構造単位(以下「構造単位(I)」という場合がある)を有する。



[式(I)中、

R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

A¹は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

R²は、フッ素原子を有する炭素数1~10の炭化水素基を表す。]

【0012】

式(I)において、A¹のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペントン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；1-メチルプロパン-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、1-メチルブタン-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が挙げられる。

【0013】

R²の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせを含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

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

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シク

10

20

30

40

50

ロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシ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、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

R^2 のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が好ましい

フッ素原子を有する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、1,1,2,2,3,3,4,4,4,5,5-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ペルフルオロヘキシル基等のフッ化アルキル基が挙げられる。

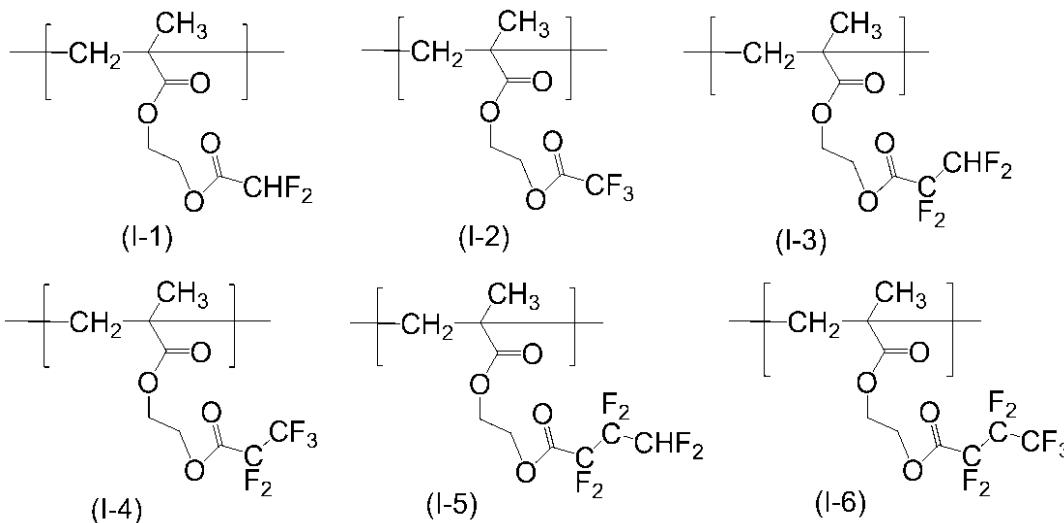
フッ素原子を有する脂環式炭化水素基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロアダマンチル基等が挙げられる。

〔 0 0 1 5 〕

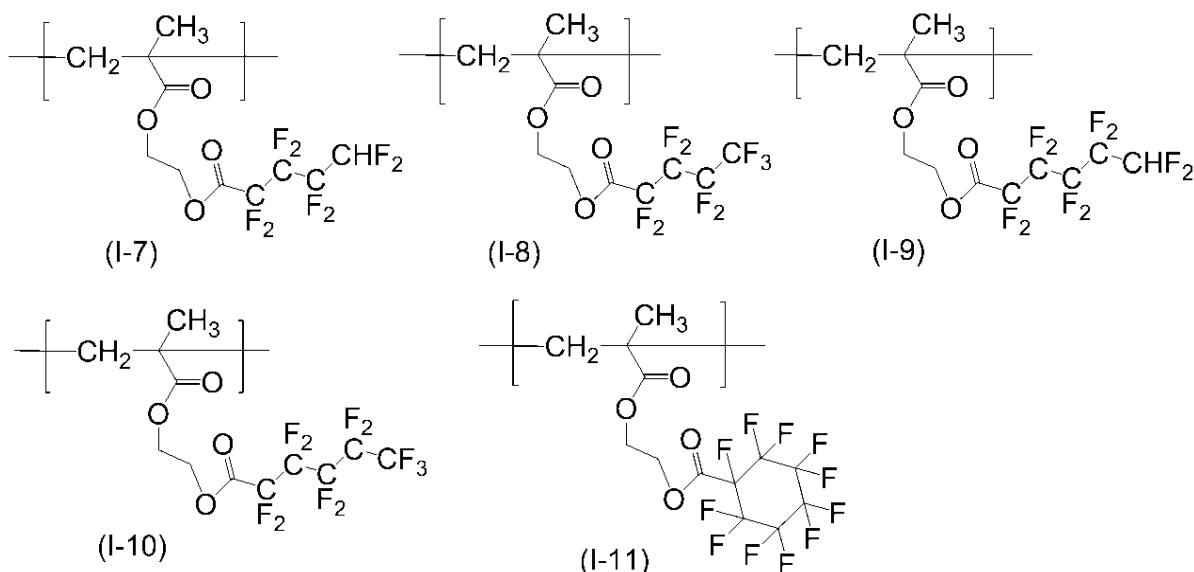
式(Ⅰ)においては、A¹としては、炭素数2～4のアルカンジイル基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

R^2 としては、フッ化アルキル基が好ましく、なかでも、炭素数1～6のフッ化アルキル基が好ましい。

構造単位（ I ）としては、以下のものが挙げられる。



【 0 0 1 6 】

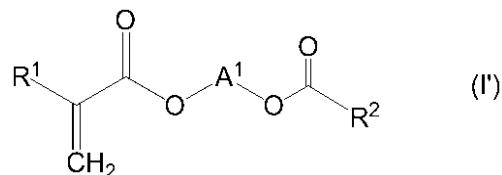


【 0 0 1 7 】

上記の構造単位において、R¹に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(I)の具体例として挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

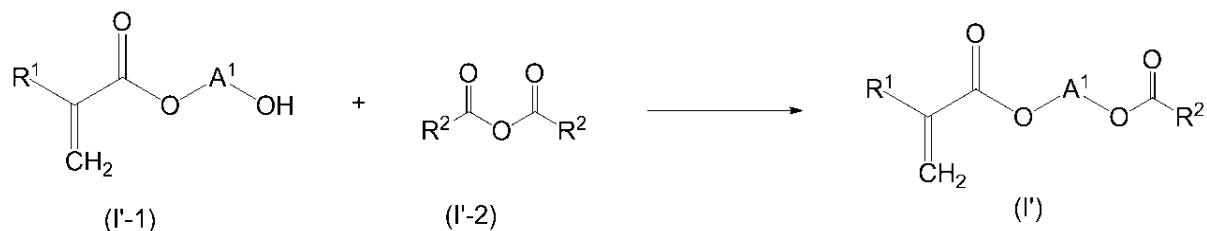
構造単位(I)は、式(I')で表される化合物(以下、「化合物(I')」)という場合がある。)から誘導される。



[式(I')中、R¹、A¹及びR²は、上記と同じ意味を表す。]

【 0 0 1 9 】

化合物(I')は、例えば以下の反応により製造することができる。



[式中、R¹、A¹及びR²は、上記と同じ意味を表す。]

式(I'-1)で表される化合物と式(I'-2)で表される化合物とを、塩基性触媒の存在下で反応させることにより、化合物(I')が得られる。この反応は、通常、溶媒の存在下で行われ、溶媒としては、テトラヒドロフランなどが用いられる。塩基性触媒としては、ピリジンなどを用いればよい。

式(I'-1)で表される化合物としては、市販品が挙げられる。市販品としては、ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

式(I'-2)で表される化合物は、R²の種類に応じて、対応するカルボン酸を無水物へと変換することで得ることができる。市販品としては、ヘプタフルオロ酸無水物などが挙げられる。

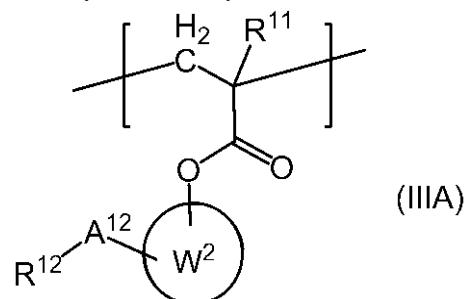
【 0 0 2 0 】

樹脂(A1)は、構造単位(I)とは異なる構造単位を有していてもよい。

構造単位(I)とは異なる構造単位としては、後述する酸に不安定な基(以下「酸不安定基」という場合がある)を有するモノマー(以下「酸不安定モノマー(a1)」)という

40
50

場合がある)に由来する構造単位、後述する酸に不安定な基を有さないモノマー(以下「酸安定モノマー」という場合がある)に由来する構造単位、当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位、後述する式(IIIA)で表される構造単位が挙げられる。好ましくは式(IIIA)で表される構造単位である。



10

[式(IIIA)中、

R^{1 1}は、水素原子又はメチル基を表す。

環W²は、炭素数6~10の炭化水素環を表す。

A^{1 2}は、-O-、*-CO-O-又は*-O-CO-(*は環W¹との結合手を表す)を表す。

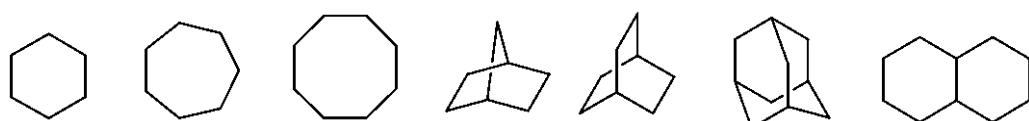
R^{1 2}は、フッ素原子を有する炭素数1~6のアルキル基を表す。】

【0021】

環W²の炭化水素環としては、例えば、脂環式炭化水素環が挙げられ、好ましくは、飽和の脂環式炭化水素環である。

20

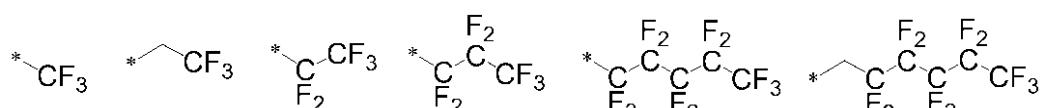
飽和の脂環式炭化水素環としては、例えば、以下の環が挙げられる。



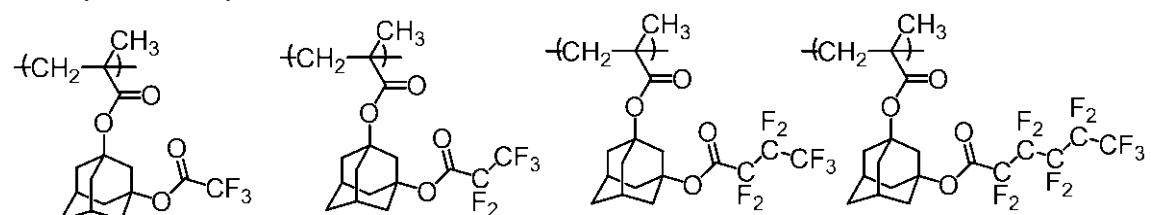
環W²としては、アダマンタン環又はシクロヘキサン環が好ましく、アダマンタン環がより好ましい。

R^{1 2}のフッ素原子を有する炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、下記の基が挙げられる。

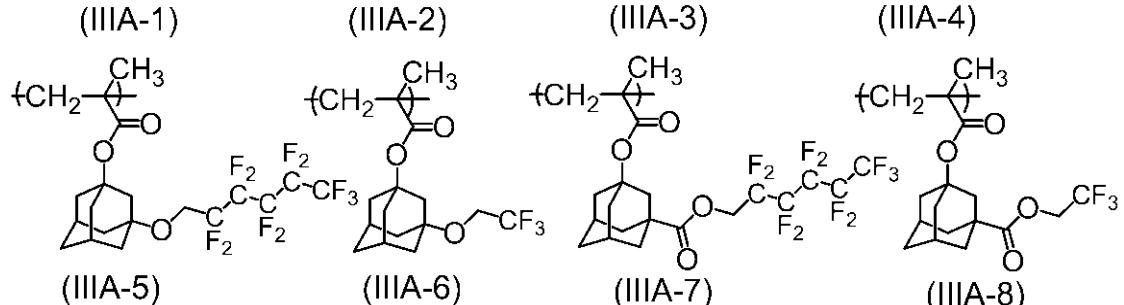
30



式(IIIA)で表される構造単位としては、以下で表される構造単位が好ましい。



40



上記の構造単位において、R^{1 1}に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単

50

位も、構造単位 (I I I A) の具体例として挙げることができる。

中でも、式 (I I I A - 1) で表される構造単位又は R^{1-1} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が特に好ましい。

【0022】

樹脂 (A 1) 中の、構造単位 (I) の含有割合は、樹脂 (A 1) の全構造単位に対して、5 ~ 100 モル% の範囲が好ましく、10 ~ 100 モル% の範囲がより好ましく、50 ~ 100 モル% の範囲がさらに好ましく、80 ~ 100 モル% の範囲がとりわけ好ましく、実質的に構造単位 (I) のみであることが特に好ましい。構造単位 (I) の含有割合が前記の範囲内であると、特に、パターン倒れ及び欠陥の発生が少ないレジストパターンを製造できる。

樹脂 (A 1) が構造単位 (I I I A) を有する場合、樹脂 (A 1) 中の構造単位 (I I I A) の含有割合は、樹脂 (A 1) の全構造単位に対して、1 ~ 95 モル% の範囲が好ましく、2 ~ 80 モル% の範囲がより好ましく、5 ~ 70 モル% の範囲がさらに好ましく、5 ~ 50 モル% の範囲がとりわけ好ましく、5 ~ 30 モル% の範囲が特に好ましい。

このような含有割合で構造単位 (I) 及び / 又は (I I I A) を有する樹脂 (A 1) は、樹脂 (A 1) 製造時に用いる全モノマーの総モル量に対する化合物 (I') 、構造単位 (I I I A) を誘導するモノマーの使用モル量を調節することにより製造することができる。

樹脂 (A 1) を構成する各構造単位 (I) 及び / 又は (I I I A) は、1 種のみ又は 2 種以上を組み合わせて、さらに、任意に、後述する酸安定モノマー (a 1) 、酸安定モノマー、当該分野で公知のモノマーの 1 種以上を組み合わせて、公知の重合法 (例えばラジカル重合法) によって製造することができる。

樹脂 (A 1) の重量平均分子量は、好ましくは、5,000 以上 (より好ましくは 7,000 以上、さらに好ましくは 10,000 以上) 、80,000 以下 (より好ましくは 50,000 以下、さらに好ましくは 30,000 以下) である。重量平均分子量は、ゲルパーセン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。

【0023】

樹脂 (A 2)

樹脂 (A 2) 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で溶解し得る。ここで、「酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る」とは、酸に不安定な基を有し、酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にアルカリ水溶液に可溶となることを意味する。

従って、樹脂 (A 2) は、後述する酸不安定モノマー (a 1) に由来する構造単位の 1 種又は 2 種以上を有している。

また、樹脂 (A 2) は、上述した性質を備える限り、酸安定モノマーに由来する構造単位、当該分野で公知のモノマー、上述した構造単位 (I) 及び式 (I I I A) で表される構造単位を含んでいてもよい。

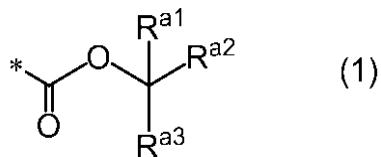
樹脂 (A 2) は、樹脂 (A 1) と互いに異なる別個の樹脂であってもよいし、式 (I) で表される構造単位及び式 (I I I A) で表される構造単位を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であってもよい。

【0024】

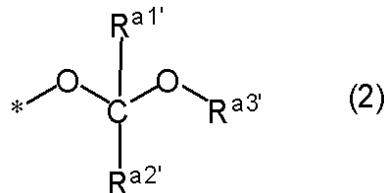
酸に不安定な基を有するモノマー (a 1)

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

【0025】



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

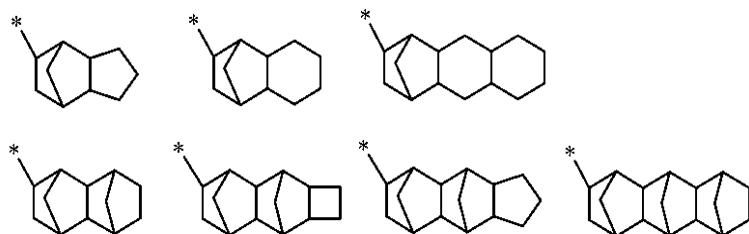


[式(2)中、 R^{a1} 及び R^{a2} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、 R^{a3} は、炭素数1～20の炭化水素基を表すか、 R^{a2} 及び R^{a3} は互いに結合して炭素数2～20の2価の炭化水素基を形成し、前記炭化水素基及び前記2価の炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-S-で置き換わってよい。]

【0026】

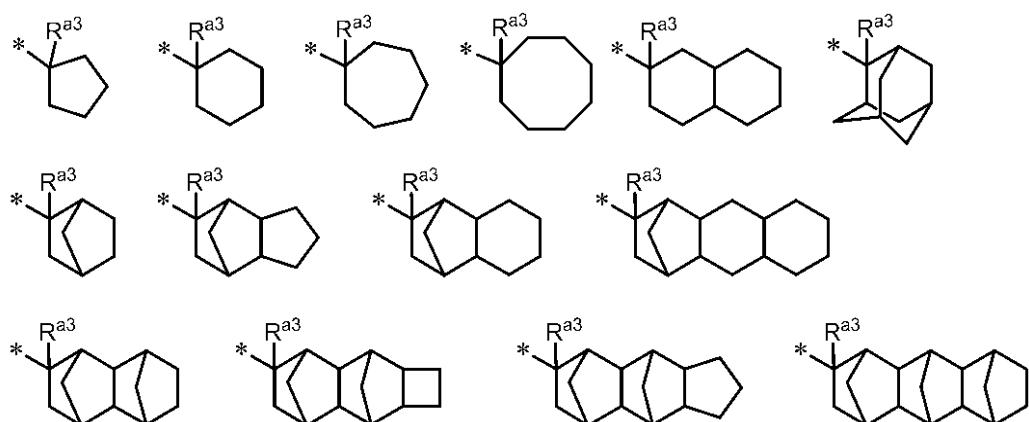
アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

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



【0027】

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



10

20

30

40

50

【0028】

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

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

10

【0029】

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

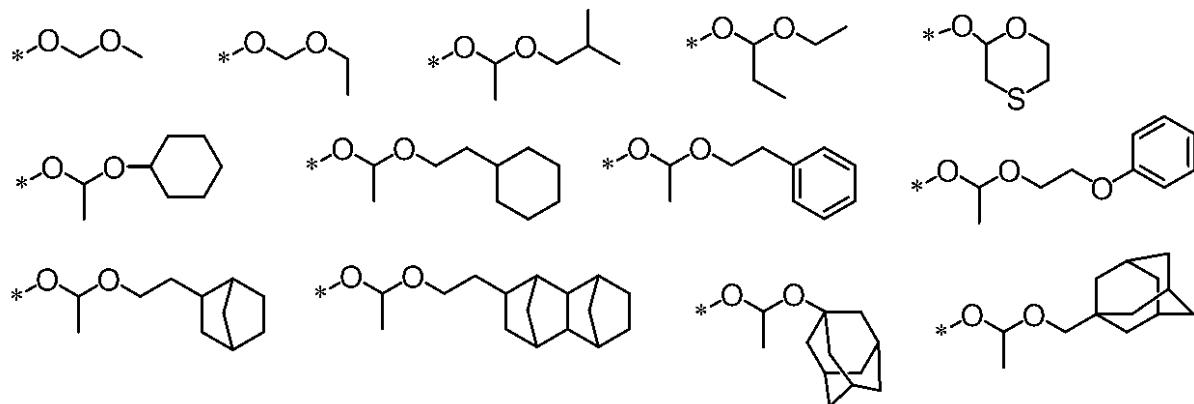
芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

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

【0030】

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

式(2)で表される基の具体例としては、例えば、以下の基が挙げられる。



20

【0031】

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

【0032】

酸に不安定な基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5～20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有する酸不安定モノマー(a1)を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

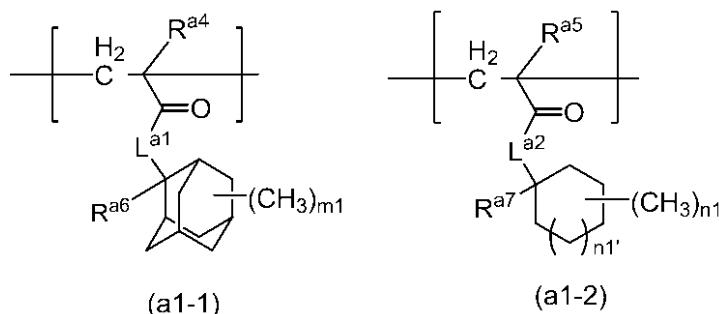
30

【0033】

酸不安定基と脂環式炭化水素基とを有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは式(a1-1)で表されるモノマー又は式(a1-2)で表されるモノマーに由来する構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】

40



[式 (a1-1) 及び式 (a1-2) 中、
 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、-O- 又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 * は $-CO-$ との結合手を表す。
 R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。
 R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基を表す。]

m1は0~14の整数を表す。

n_1 は 0 ~ 10 の整数を表す。

n_1 は 0 ~ 3 の整数を表す。】

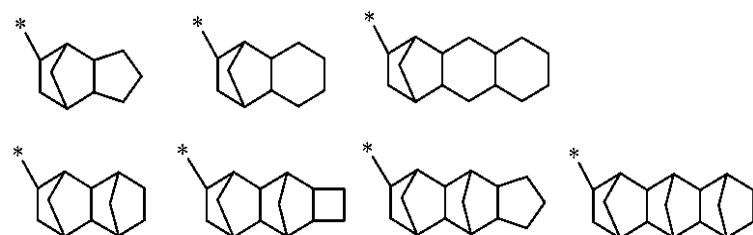
〔 0 0 3 5 〕

L^{a_1} 及び L^{a_2} は、好みしくは、 $-O-$ 又は $^* -O-(CH_2)_{k_1} -CO-O-$ であり、より好みしくは $-O-$ である。 k_1 は、好みしくは 1 ~ 4 の整数、より好みしくは 1 である。

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

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

R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 8 以下、より好ましくは 6 以下である。



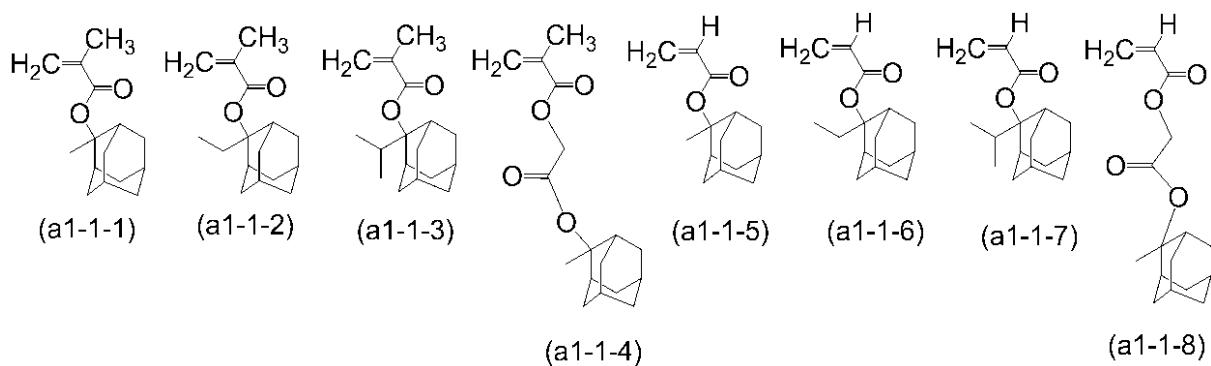
m_1 は、好みしくは 0 ~ 3 の整数、より好みしくは 0 又は 1 である。

$n-1$ は、好みしくは0~3の整数、より好みしくは0又は1である。

n_1 は好ましくは 0 又は 1 である。

〔 0 0 3 6 〕

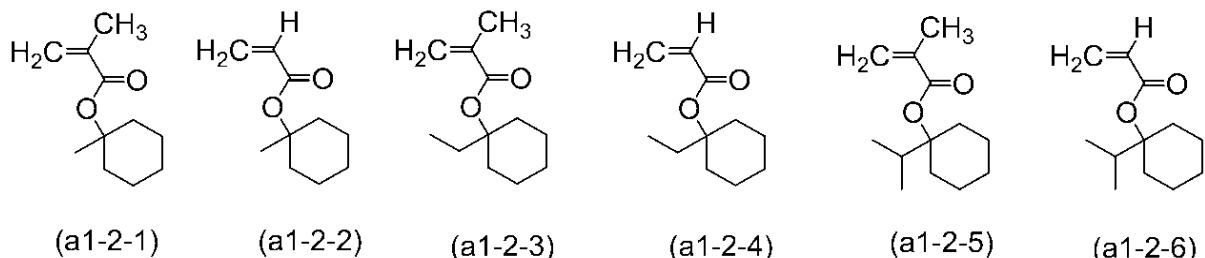
式 (a1-1) で表されるモノマーとしては、例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式 (a1-1-1) ~ (a1-1-8) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a1-1-1) ~ (a1-1-4) で表されるモノマーがより好ましい。



10

【0037】

式(a1-2)で表されるモノマーとしては、例えば、1-エチルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘプタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-メチルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート、1-イソプロピルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。下式(a1-2-1)～(a1-2-6)で表されるモノマーが好ましく、下式(a1-2-3)～(a1-2-4)で表されるモノマーがより好ましく、下式(a1-2-3)で表されるモノマーがさらに好ましい。



20

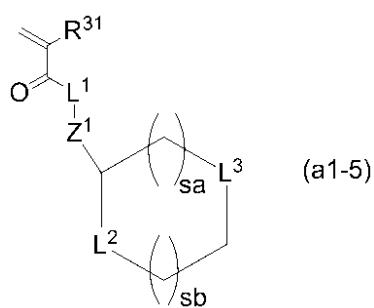
【0038】

樹脂(A2)が式(a1-1)で表されるモノマー及び/又は式(a1-2)で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂(A2)の全構造単位に対して、通常10～95モル%であり、好ましくは15～90モル%であり、より好ましくは20～85モル%である。

30

【0039】

他のモノマー(a1)としては、例えば、酸不安定基(2)を有する(メタ)アクリル系モノマーである式(a1-5)で表されるモノマー(以下「モノマー(a1-5)」)という場合がある)を用いてもよい。本発明のレジスト組成物に、モノマー(a1-5)に由来する構造単位を有する樹脂(A2)を用いると、得られるレジストパターンは、欠陥の発生が少ない傾向がある。



40

式(a1-5)中、

R³¹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。

L¹～L³は、酸素原子、硫黄原子又は* - O - (CH₂)_{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。

50

Z^1 は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基であり、該アルカンジイル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。

s_a 及び s_b は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数を表す。

【0 0 4 0】

式 (a 1 - 5) においては、 R^{31} は、水素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましい。

L^1 は、酸素原子が好ましい。

L^2 及び L^3 は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子であると好ましい。

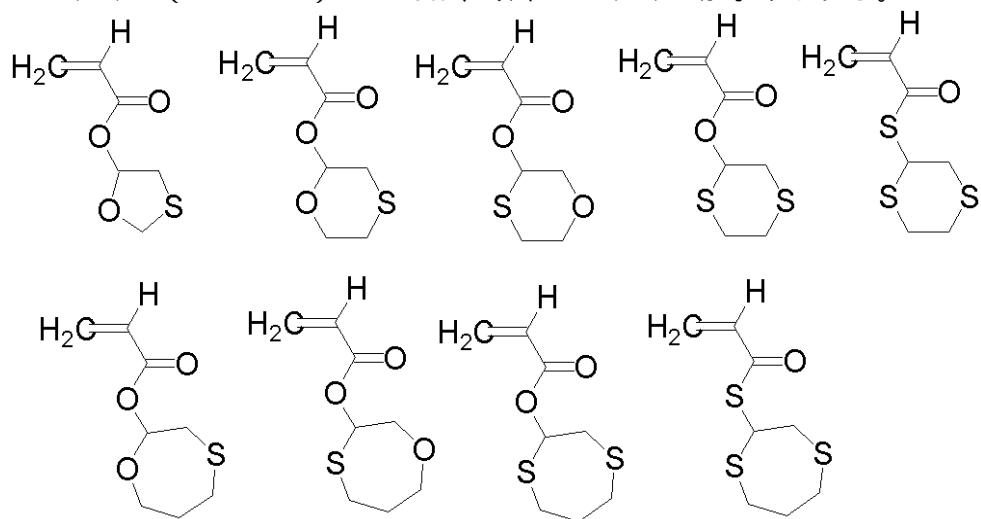
s_a は、1 が好ましい。

s_b は、0 ~ 2 の整数が好ましい。

Z^1 は、単結合又は $-CH_2- CO - O -$ が好ましい。

【0 0 4 1】

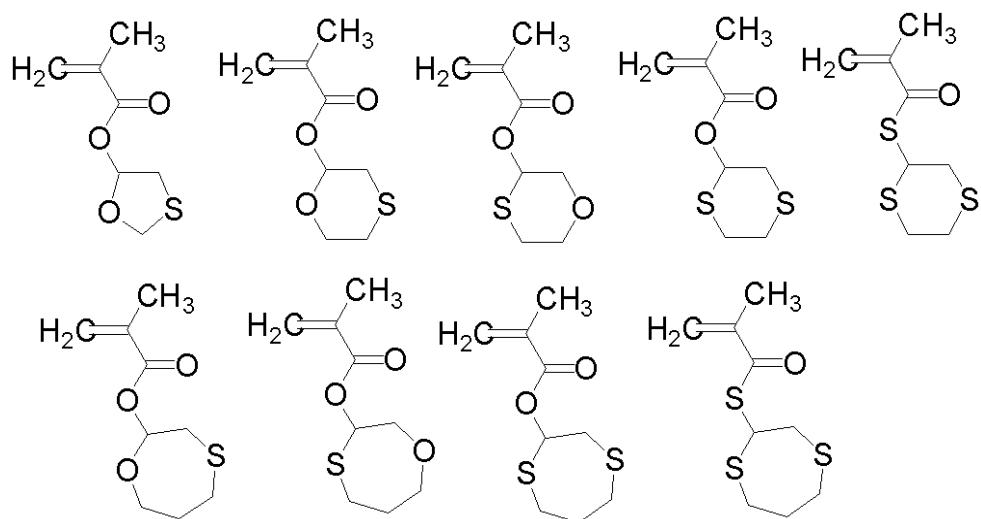
モノマー (a 1 - 5) としては、以下のモノマーが挙げられる。



10

20

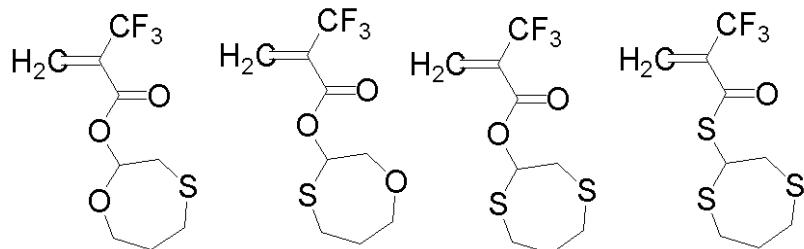
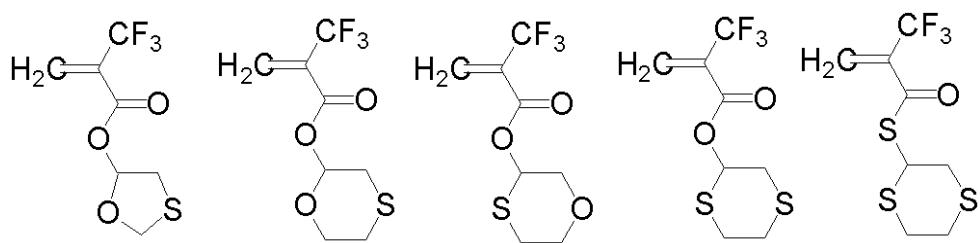
【0 0 4 2】



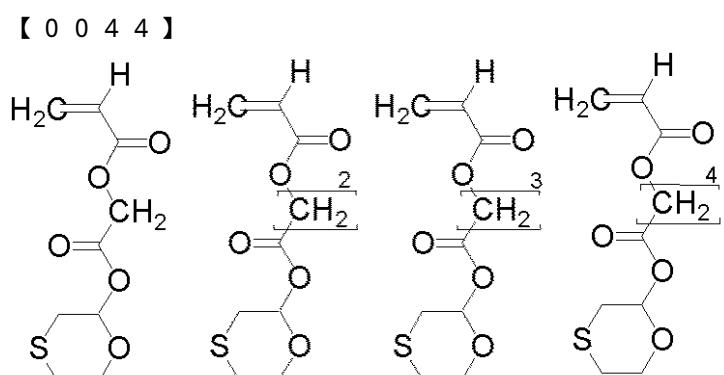
30

40

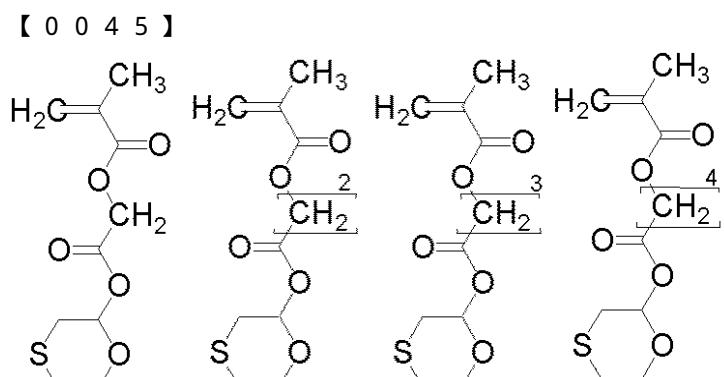
【0 0 4 3】



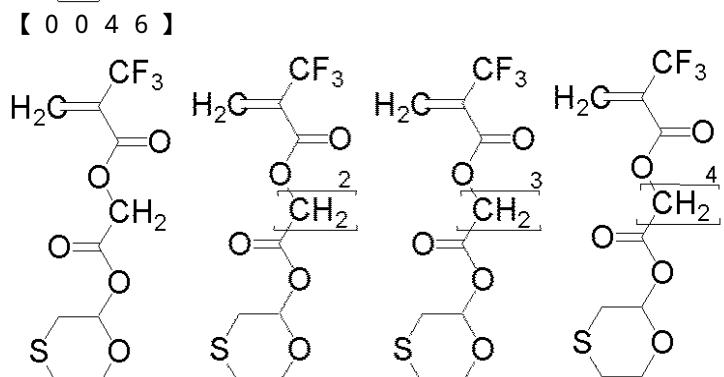
10



20



30



40

【0047】

樹脂(A2)が、モノマー(a1-a5)に由来する構造単位を有する場合、その含有率は、樹脂(A2)の全構造単位(100モル%)に対して、1~50モル%の範囲が好ましく、3~45モル%の範囲がより好ましく、5~40モル%の範囲がさらに好ましい。

【0048】

酸安定モノマー

50

酸安定モノマーとしては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するモノマーが挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（以下「ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）」という場合がある）又はラクトン環を含有する酸安定モノマー（以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）」という場合がある）に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストの解像度及び基板への密着性を向上させることができる。

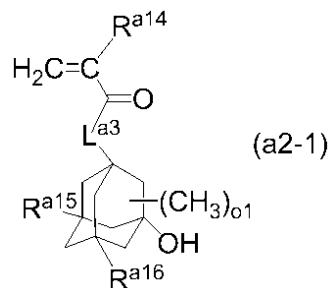
【0049】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）

レジスト組成物をKrFエキシマレーザ露光（248nm）、電子線又はEUV光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）として、好ましくは、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマーを使用する。短波長のArFエキシマレーザ露光（193nm）などを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）として、好ましくは、式（a2-1）で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用する。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0050】

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



式（a2-1）中、

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

k_2 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。

o_1 は、0～10の整数を表す。

【0051】

式（a2-1）では、 L^{a3} は、好ましくは、-O-、 $-O - (CH_2)_{f1} - CO - O -$ であり（前記 f_1 は、1～4の整数である）、より好ましくは-O-である。

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

o_1 は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

【0052】

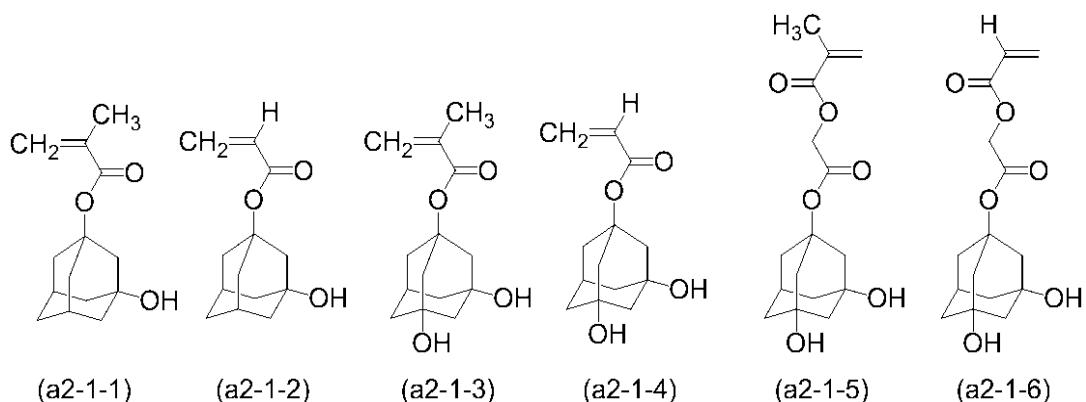
ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式（a2-1-1）～（a2-1-6）で表されるモノマーが好ましく、下式（a2-1-1）～（a2-1-4）で表されるモノマーがより好ましく、下式（a2-1-1）又は（a2-1-3）で表されるモノマーがさらに好ましい。

10

20

30

40



【0053】

樹脂(A 2)が式(a 2 - 1)で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有量は、樹脂(A 2)の全構造単位に対して、通常 3 ~ 40 モル%であり、好ましくは 5 ~ 35 モル%であり、より好ましくは 5 ~ 30 モル%であり、さらに好ましくは 5 ~ 20 モル%である。

【0054】

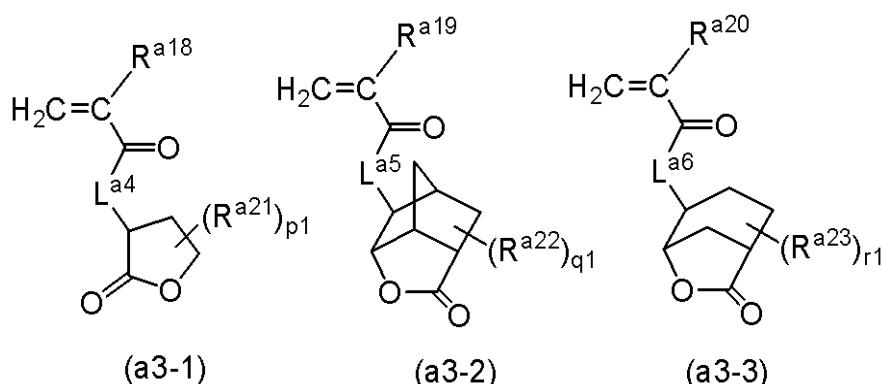
ラクトン環を有する酸安定モノマー(a 3)

酸安定モノマー(a 3)が有するラクトン環は、例えば、- プロピオラクトン環、- ブチロラクトン環、- バレロラクトン環のような单環でもよく、单環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、- ブチロラクトン環、又は、- ブチロラクトン環と他の環との縮合環が挙げられる。

【0055】

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

【0056】



式(a 3 - 1) ~ 式(a 3 - 3)中、

$L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、- O - 又は $^* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ を表す

。

k_3 は 1 ~ 7 の整数を表す。* は - CO - との結合手を表す。

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

R^{a21} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

p_1 は 0 ~ 5 の整数を表す。

R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

q_1 及び r_1 は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。 p_1 が 2 以上のとき、複数の R^{a21} は同一又は相異なり、 q_1 が 2 以上のとき、複数の R^{a22} は同一又は相異なり、 r_1 が 2 以上のとき、複数の R^{a23} は、同一又は相異なる。

【0057】

10

20

30

40

50

式(a3-1)～式(a3-3)では、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、-O-又は^{*}-O-(CH₂)_{k3}-CO-O-であることが好ましく、より好ましくは-O-である。
k3は、好ましくは1～4の整数であり、より好ましくは1である。

R^{a18}～R^{a21}は、好ましくはメチル基である。

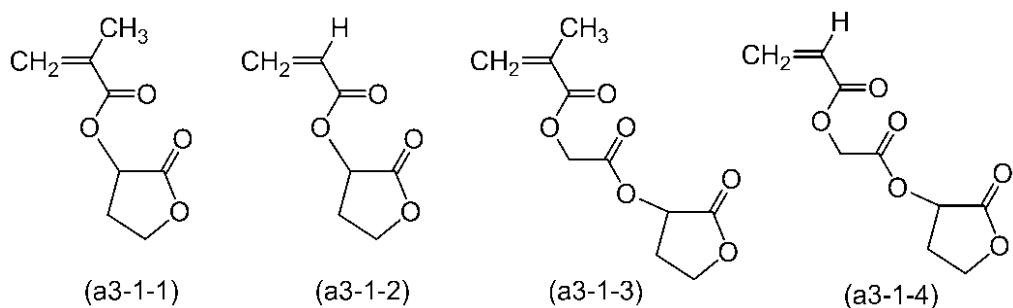
R^{a22}及びR^{a23}は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

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

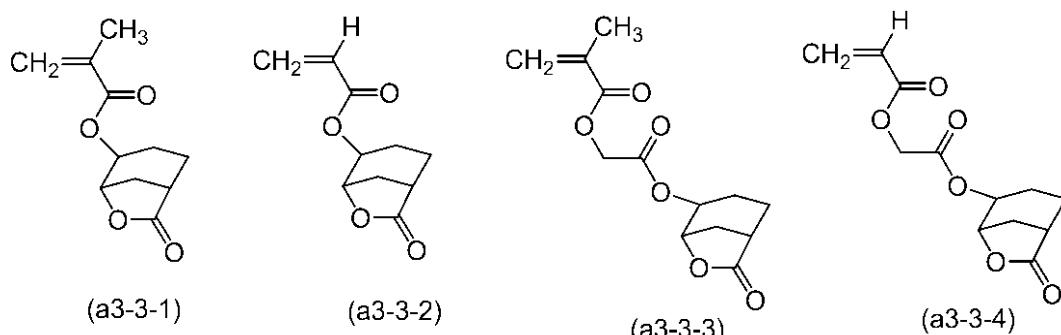
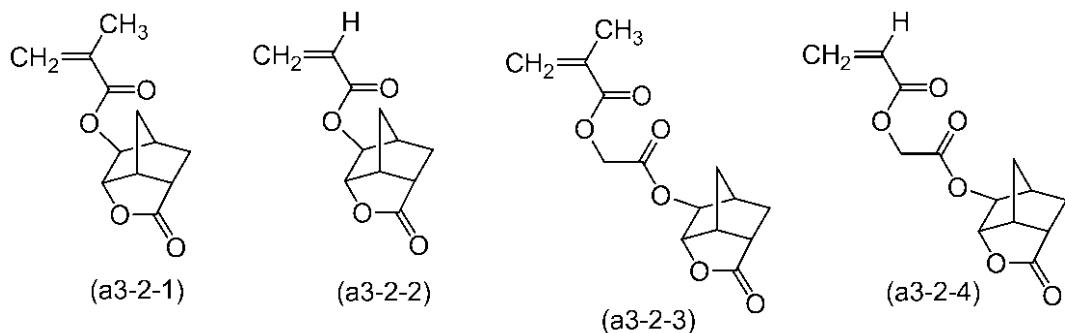
【0058】

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

【0059】



【0060】



【0061】

樹脂(A2)がラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)に由来する構造単位を含む場合、その合計含有率は、樹脂(A2)の全構造単位に対して、通常5～70モル%であり、好ましくは10～65モル%であり、より好ましくは15～60モル%である。

【0062】

樹脂(A2)が、酸不安定モノマー(a1)と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸不安定モノマー(a1)に由来する構造単位は、全構造単位100モル%に対して、

10

20

30

40

50

好ましくは 10 ~ 80 モル%、より好ましくは 20 ~ 60 モル%である。

アダマンチル基を有するモノマー（特に酸に不安定な基を有するモノマー（a1-1））に由来する構造単位の含有率は、好ましくは酸に不安定な基を有するモノマー（a1）に対して 15 モル%以上である。アダマンチル基を有するモノマーの比率が増えると、レジストのドライエッティング耐性が向上する。

【0063】

樹脂（A2）は、好ましくは、酸不安定モノマー（a1）と、酸安定モノマーとの共重合体である。この共重合体において、酸不安定なモノマー（a1）は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1）及びシクロヘキシリ基を有するモノマー（a1-2）の少なくとも 1 種（さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1））である。また、酸安定モノマーは、好ましくは、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）及び / 又はラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）である。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）は、より好ましくは - ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a3-1）及び - ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）の少なくとも 1 種である。

【0064】

樹脂（A2）を構成する各構造単位は、1 種のみ又は 2 種以上を組み合わせて用いてもよく、これら構造単位を誘導するモノマーを用いて、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造することができる。

樹脂（A2）の重量平均分子量は、好ましくは、2,500 以上（より好ましくは 3,000 以上、さらに好ましくは 4,000 以上）、50,000 以下（より好ましくは 30,000 以下、さらに好ましくは 15,000 以下）である。

【0065】

樹脂（A1）及び樹脂（A2）は、樹脂（A）において、例えば、0.01 : 10 ~ 5 : 10、好ましくは 0.05 : 10 ~ 3 : 10、より好ましくは 0.1 : 10 ~ 2 : 10、特に好ましくは 0.2 : 10 ~ 1 : 10（質量比）で含有されている。

【0066】

樹脂（A1）及び（A2）以外の樹脂

本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂（A1）及び（A2）以外の樹脂、例えば、上述した酸不安定モノマー（a1）に由来する構造単位、酸安定モノマーに由来する構造単位の他、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位からなる樹脂が含有されていてもよい。

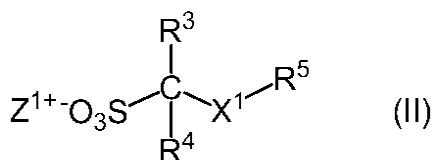
本発明のレジスト組成物が、樹脂（A1）及び（A2）以外の樹脂を含む場合、これらの含有率は、本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂（A）の合計量に対して、通常 0.1 ~ 50 質量%であり、好ましくは 0.5 ~ 30 質量%であり、より好ましくは 1 ~ 20 質量%である。

【0067】

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

【0068】

式（II）で表される酸発生剤



[式(II)中、R³及びR⁴は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表す。]

X¹は、2価の炭素数1~17の飽和炭化水素基を表し、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる-C H₂-は、-O-又は-C O-で置き換わっていてもよい。 10

R⁵は、環状エーテル構造を含む基を表す。]

Z¹⁺は、有機カチオンを表す。]

【0069】

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

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

【0070】

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

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基、エタン-1,1-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基及びプロパン-2,2-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基； 30

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

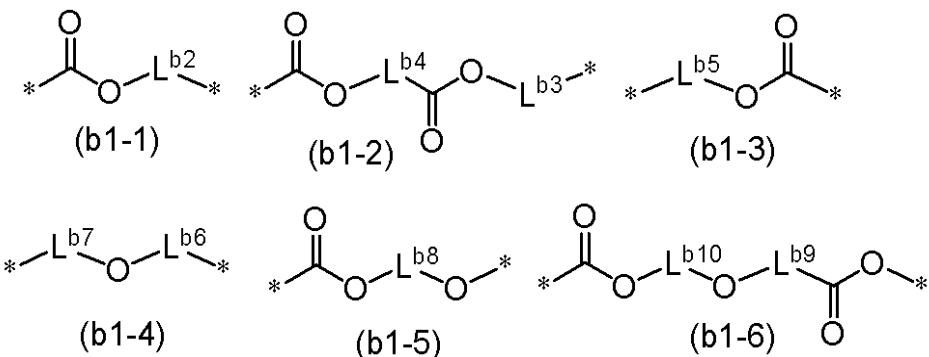
シクロブタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基、シクロオクタン-1,5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

ノルボルナン-1,4-ジイル基、ノルボルナン-2,5-ジイル基、アダマンタン-1,5-ジイル基、アダマンタン-2,6-ジイル基等の多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。 40

【0071】

X¹の飽和炭化水素基に含まれる-C H₂-が-O-又は-C O-で置き換わった基としては、例えば、式(b1-1)~式(b1-6)で表される2価の基が挙げられる。式(b1-1)で表される2価の基~式(b1-6)で表される2価の基は、その左右を式(II)に合わせて記載しており、左側でC(R³)(R⁴)-と結合する。以下の式(b1-1)で表される2価の基~式(b1-6)で表される2価の基の具体例も同様である。

【0072】



10

式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) 中、

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

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

L^{b5} は、炭素数 1 ~ 15 の 2 値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 値の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b6} 及び L^{b7} の炭素数上限は 16 である。

L^{b8} は、炭素数 1 ~ 14 の 2 値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 値の飽和炭化水素基を表す。

但し L^{b9} 及び L^{b10} の炭素数上限は 12 である。

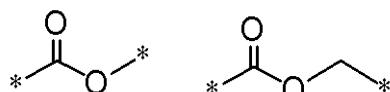
20

【0073】

中でも、 X^1 は、好ましくは式 (b1-1) で表される基 ~ 式 (b1-4) で表される基のいずれか、より好ましくは式 (b1-1) で表される基又は式 (b1-2) で表される基、さらに好ましくは式 (b1-1) で表される 2 値の基である。特に L^{b2} が単結合又は $-CH_2-$ である式 (b1-1) で表される 2 値の基が好ましい。

【0074】

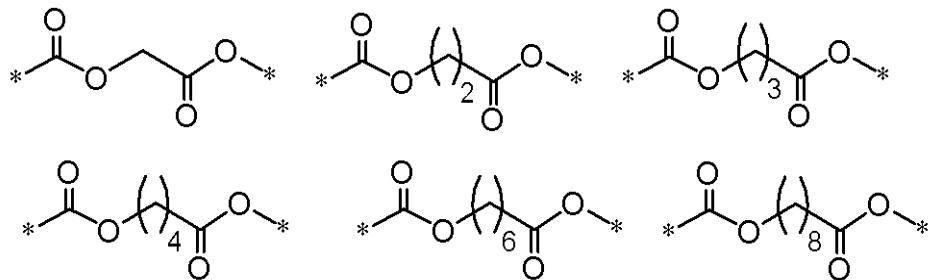
式 (b1-1) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。



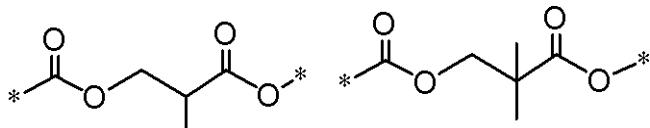
30

【0075】

式 (b1-2) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。

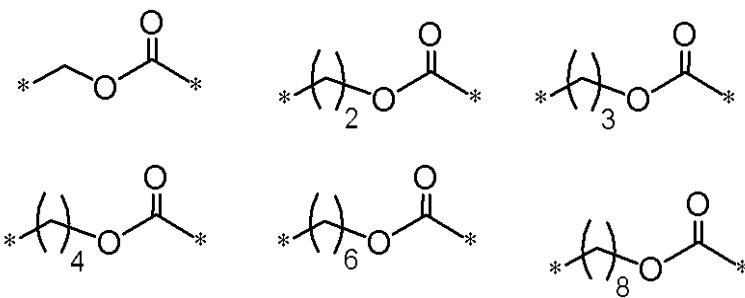


40



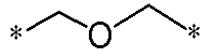
【0076】

式 (b1-3) で表される 2 值の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



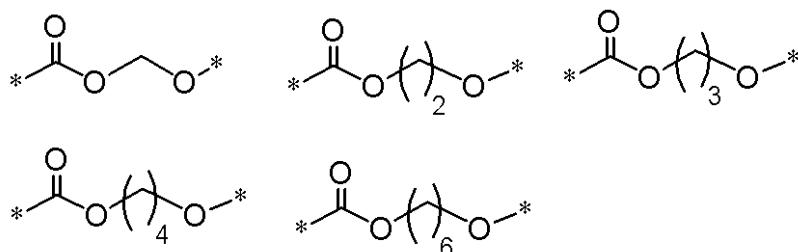
【0077】

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



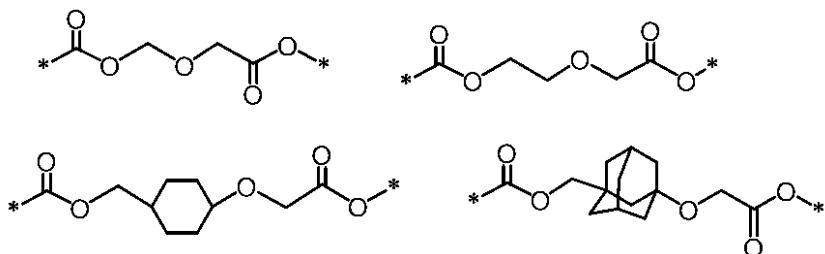
【0078】

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



【0079】

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

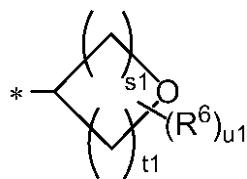


【0080】

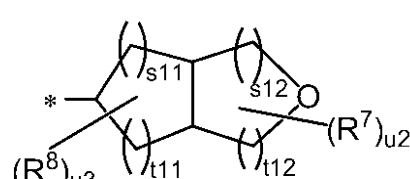
R^5 の環状エーテル構造を含む基としては、単環式又は多環式の環状エーテル構造を含む基が挙げられる。従って、環状エーテル構造を含む基は、置換基を有していてもよい。単環式の環状エーテル構造及び多環式の場合の酸素原子を含む環構造は、例えば、炭素数 2 ~ 5 であることが適している。

【0081】

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



(IIA)



(IIE)

[式 (IIA) 及び式 (IIE) 中、

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

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

s_{12} は、1 ~ 4 の整数を表す。 t_{12} は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、 $s_{12} + t_{12}$ は、1 ~ 4 である。

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

s_{12} は、1 ~ 4 の整数を表す。 t_{12} は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、 $s_{12} + t_{12}$ は、1 ~ 4 である。

10

20

30

40

50

2 は、0 ~ 4 である。

R^6 は、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、前記飽和炭化水素基及び前記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はニトロ基で置換されていてもよく、 R^6 の 2 つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれる -CH₂- は、-O- で置き換わっていてもよい。

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

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

u_2 及び u_3 は、互いに独立して、0 ~ 16 の整数を表す。

* は X¹ との結合手である。】

【0082】

式 (IIA) 及び式 (IIE) で表される基では、 R^6 における飽和炭化水素基としては、アルキル基、単環式及び多環式の環状炭化水素基（スピロ環基等を含む）が挙げられ、なかでも、シクロアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が好ましい。

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

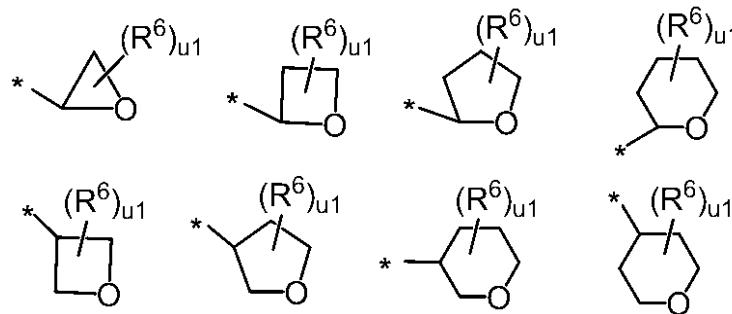
R^7 及び R^8 において単結合を形成する場合、なかでも、2 つの R^8 で形成することが好ましい。

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

$s_{12} + t_{12}$ は、1 又は 2 あることが好ましい。

【0083】

式 (IIA) で表される基としては、以下の基が挙げられる。



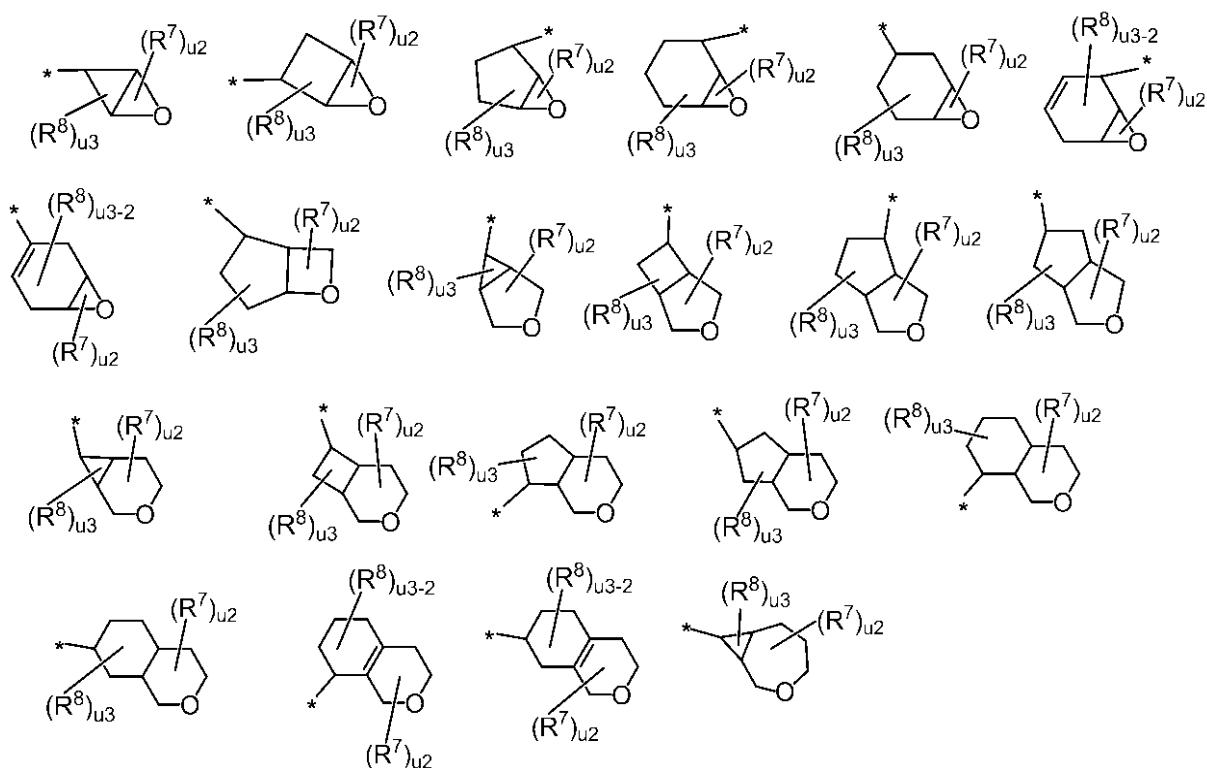
【0084】

式 (IIE) で表される基としては、以下の基が挙げられる。

10

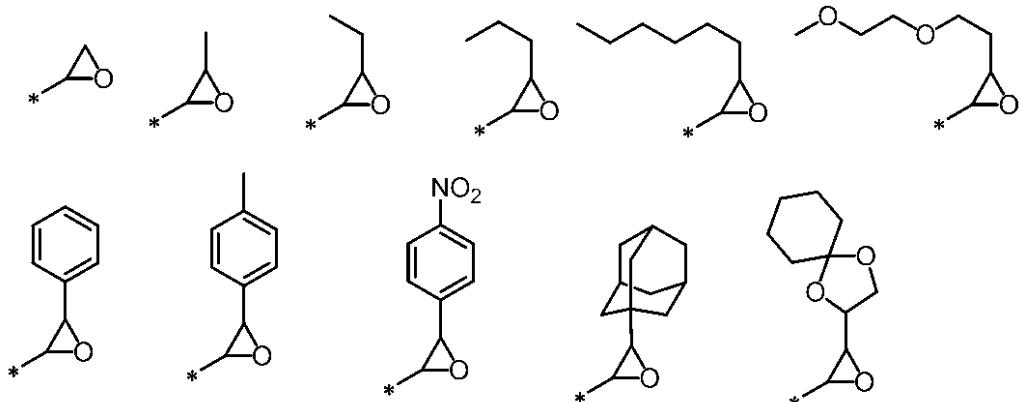
20

30

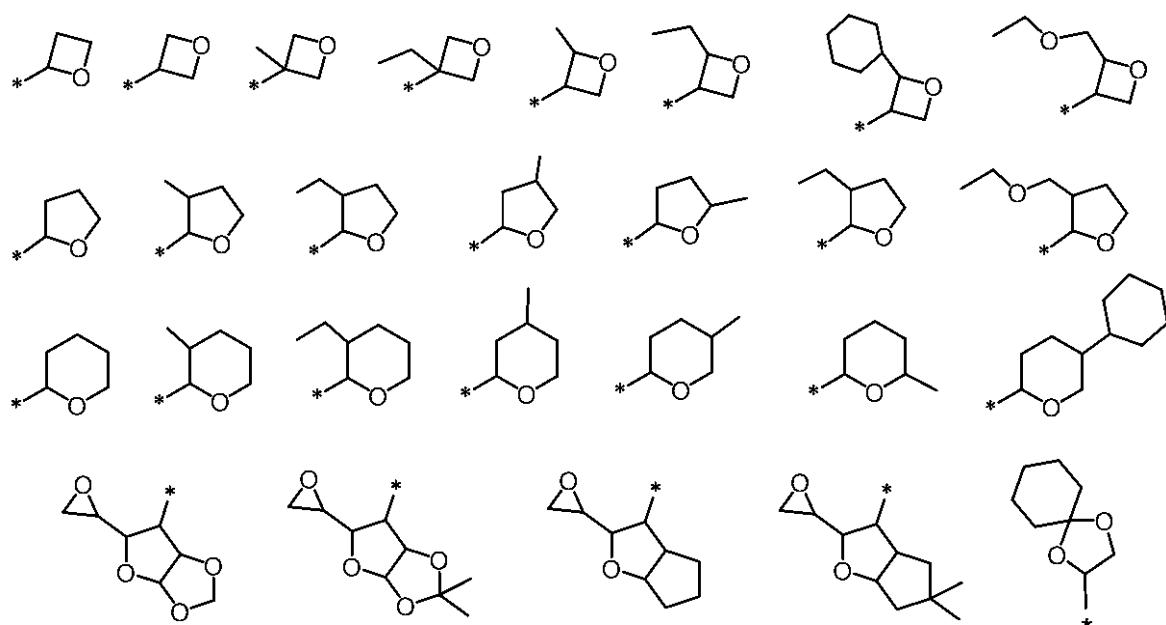


【0085】

式(IIA)で表される基は、具体的には、以下の基が挙げられる。

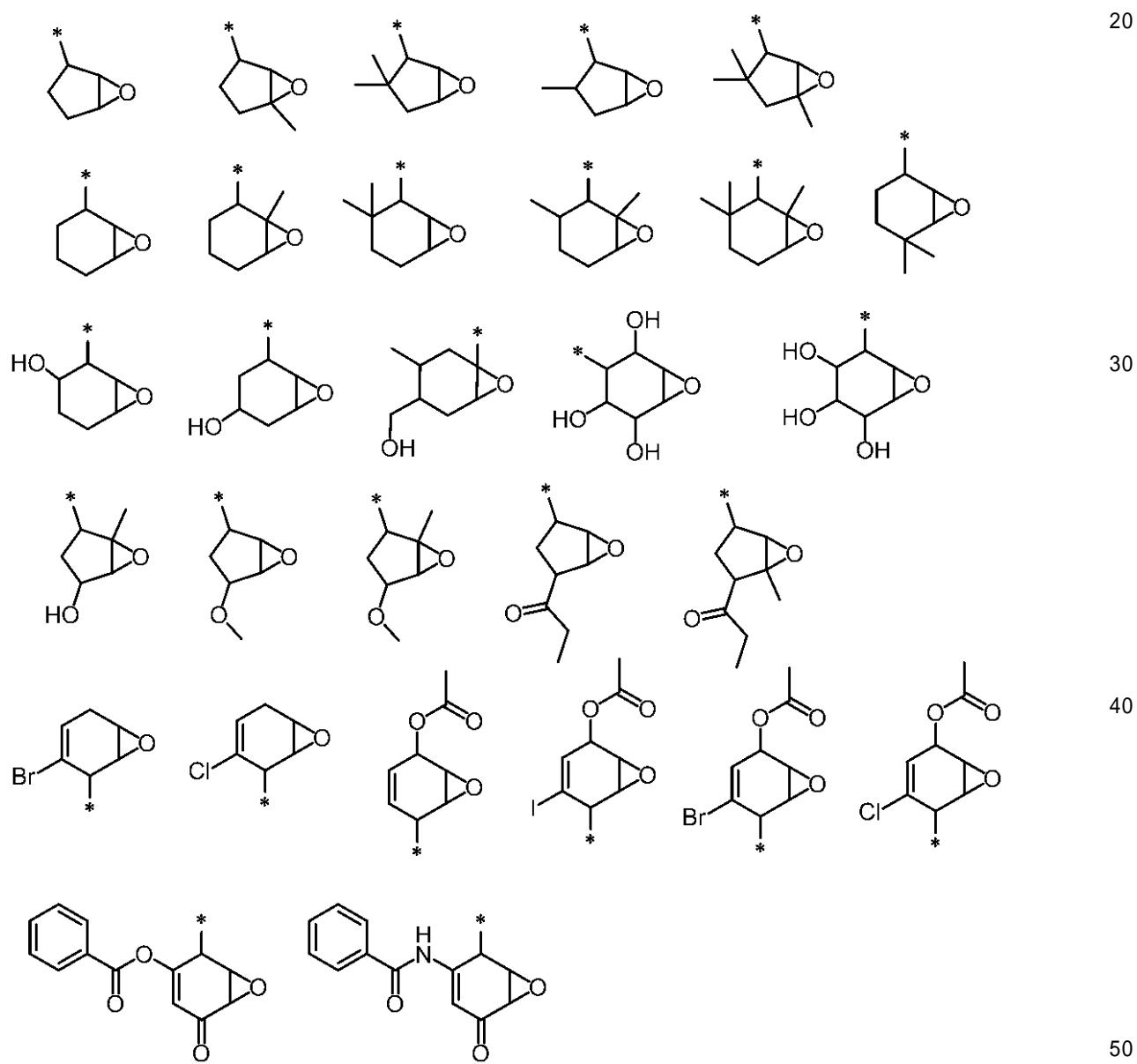


【0086】



【 0 0 8 7 】

式 (I I E) で表される基は、具体的には、以下の基が挙げられる。



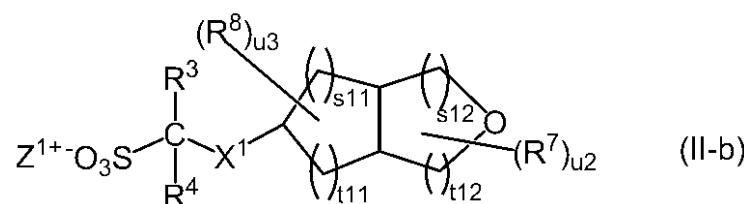
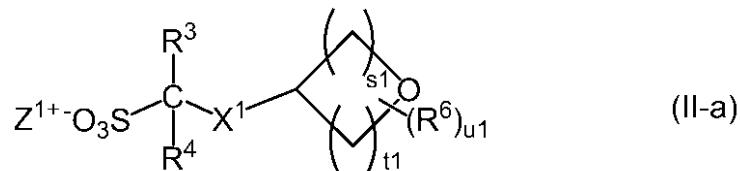
【0088】

式(II)におけるR⁵としては、好ましくは炭素数2～5の環状エーテル構造を含むものが挙げられる。具体的には、オキシラン環を含む構造、オキセタン環を含む構造、炭素数4の5員環エーテル構造(テトラヒドロフラン環)を含む構造、炭素数5の6員環エーテル構造(テトラヒドロピラン環)を含む構造等が挙げられる。

なかでも、炭素数2又は3の環状エーテル構造が好ましく、例えば、炭素数2の3員環エーテル構造(オキシラン環)又は炭素数3の4員環エーテル構造(オキセタン環)が好ましく、炭素数2の3員環エーテル構造(オキシラン環)がより好ましい。

【0089】

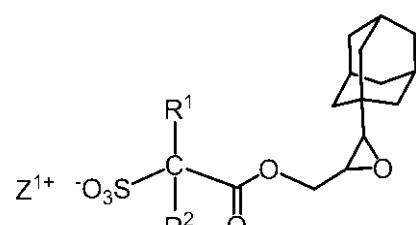
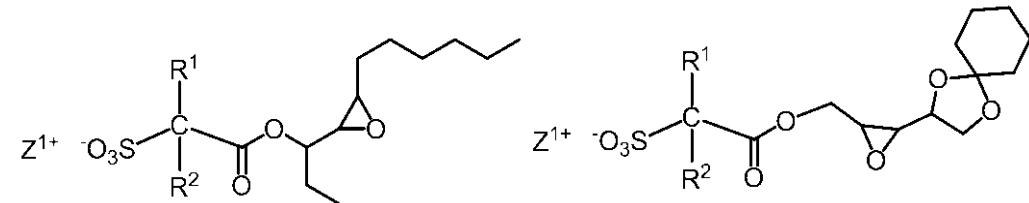
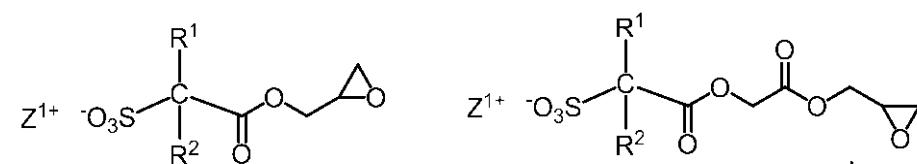
式(II)で表される酸発生剤は、例えば、式(II-a)で表される酸発生剤又は式(II-b)で表される酸発生剤であることが好ましく、式(II-a)で表される酸発生剤であることがより好ましい。



[式中、R³及びR⁴、R⁶、R⁷及びR⁸、X¹、R⁵s1、t1、s11、t11、s12、t12、u1、u2並びにu3は上記と同義である。]

【0090】

式(I)で表される塩としては、例えば以下の塩が挙げられる。



【0091】

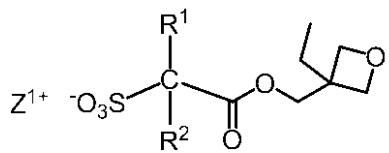
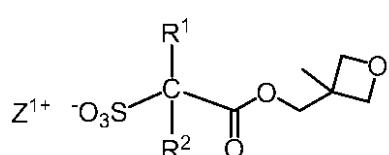
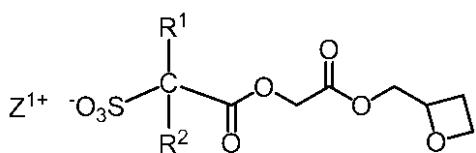
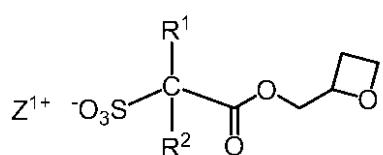
10

20

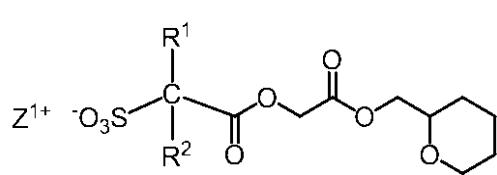
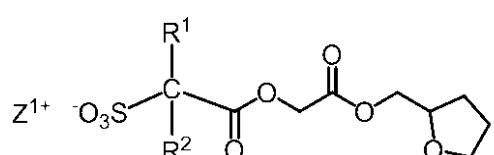
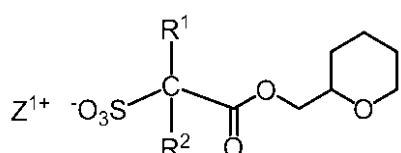
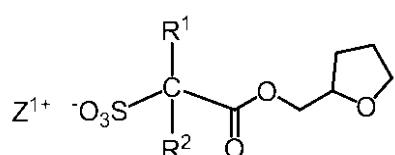
30

40

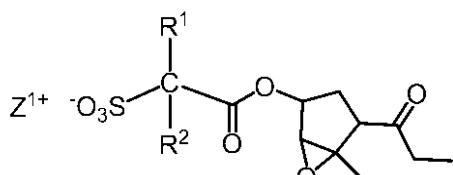
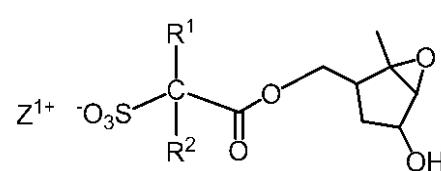
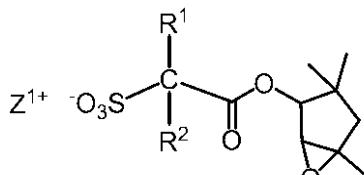
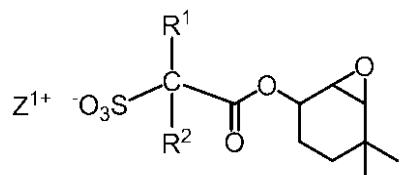
50



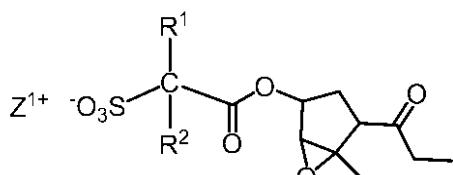
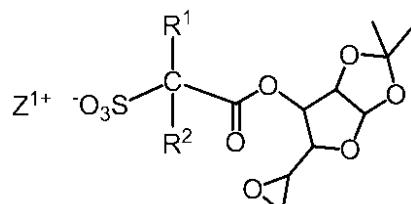
【 0 0 9 2 】



【 0 0 9 3 】



【 0 0 9 4 】



【 0 0 9 5 】

Z^{1+} は、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

【 0 0 9 6 】

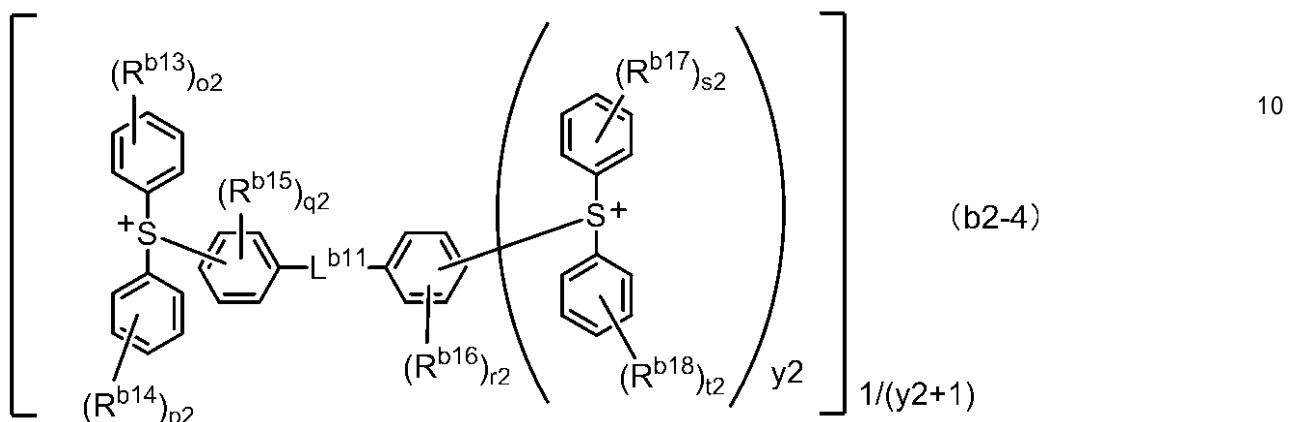
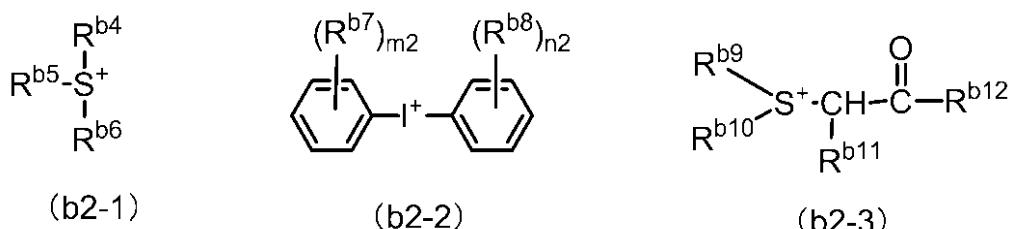
Z^{1+} は、好ましくは式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表される。

10

20

30

40



【 0 0 9 7 】

式 (b2-1) ~ 式 (b2-4)において、

$\text{R}^{b4} \sim \text{R}^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~30の炭化水素基を表し、この炭化水素基のうちでは、炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基及び炭素数6~18の芳香族炭化水素基が好ましい。前記アルキル基は、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基を有していてもよく、前記脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数2~4のアシル基又はグリシジルオキシ基を有していてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又は炭素数1~12のアルコキシ基を有していてもよい。

R^{b7} 及び R^{b8} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表す。

m_2 及び n_2 は、それぞれ独立に0~5の整数を表し、 m_2 が2以上であるとき、複数の R^{b7} は同一又は相異なり、 n_2 が2以上であるとき、複数の R^{b8} は同一又は相異なる。

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数1~18のアルキル基又は炭素数3~18の脂環式炭化水素基を表すか、 R^{b9} 及び R^{b10} は、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して3員環~12員環(好ましくは3員環~7員環)を形成する。該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

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

$\text{R}^{b9} \sim \text{R}^{b11}$ のアルキル基は、好ましくは炭素数1~12であり、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。

R^{b12} は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表す。前記芳香族炭化水素基は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又は炭素数1~12のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

R^{b11} 及び R^{b12} は、それらが結合する $-\text{CH}-\text{CO}-$ とともに3員環~12員環(好ましくは3員環~7員環)を形成していてもよい。該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

【 0 0 9 8 】

R^{b13}~R^{b18}は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルキル基又は炭

10

20

30

40

50

素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

L^{b11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

o_2 、 p_2 、 s_2 及び t_2 は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表す。

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

y_2 は 0 又は 1 を表す。

o_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b13} は同一又は相異なり、 p_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b14} は同一又は相異なり、 q_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b15} は同一又は相異なり、 r_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b16} は同一又は相異なり、 s_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b17} は同一又は相異なり、 t_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b18} は、同一又は相異なる。

【0099】

10

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、ヘキシリオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられる。

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

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

脂環式炭化水素基としては、シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である单環式の 2 倍の脂環式炭化水素基；ノルボルナン - 1, 4 - ジイル基、2, 5 - ノルボルナン - 2, 5 - ジイル基、アダマンタン - 1, 5 - ジイル基、アダマンタン - 2, 6 - ジイル基等の多環式の 2 倍の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

【0100】

20

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、 $s\ e\ c$ - ブチルカルボニルオキシ基、 $t\ e\ r\ t$ - 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、ヘキシリ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 - エチルヘキシリカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0101】

30

好ましい脂肪族炭化水素基は、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、 $s\ e\ c$ - ブチル基、 $t\ e\ r\ t$ - ブチル基、ペンチル基、ヘキシリ基、オクチル基及び 2 - エチルヘキシリ基である。

好ましい飽和環状炭化水素基は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イル基、1 - (アダマンタン - 1 - イル) アルカン - 1 - イル基、及びイソボルニル基である。

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 - $t\ e\ r\ t$ - ブチルフェニル基、4 - シクロヘキシリフェニル基、4 - メトキシフェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基である。

40

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

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

R^{b11} 及び R^{b12} が形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0102】

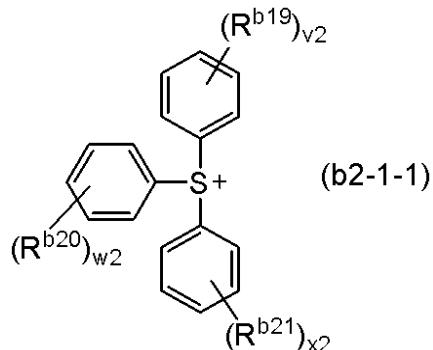
式 (b2 - 1) ~ 式 (b2 - 4) で表される有機カチオンの具体例は、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたものを挙げることができる。

50

【0103】

カチオン (b2-1) ~ カチオン (b2-4) の中でも、カチオン (b2-1) が好ましく、式 (b2-1-1) で表されるカチオンがより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$)、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = 0$ 、 $x_2 = 1$ であり、 R^{b21} がメチル基である。) 又はトリトリルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもメチル基である。) がさらに好ましい。

【0104】



10

式 (b2-1-1) 中、

20

R^{b19} ~ 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し、該アルキル基、アルコキシ基及び脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、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 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よい。

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

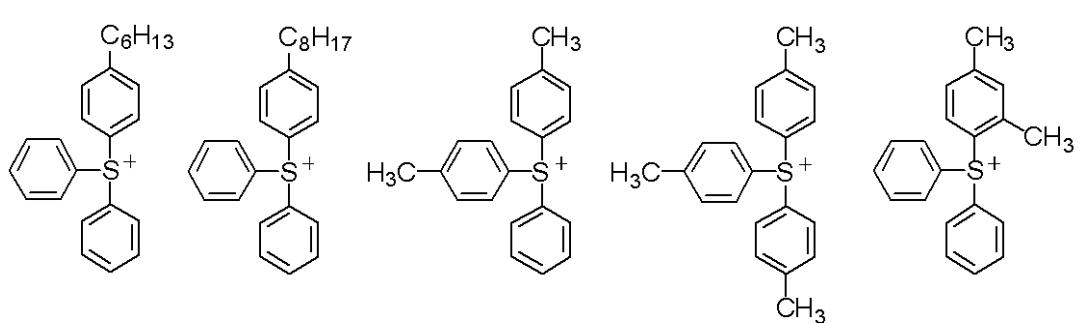
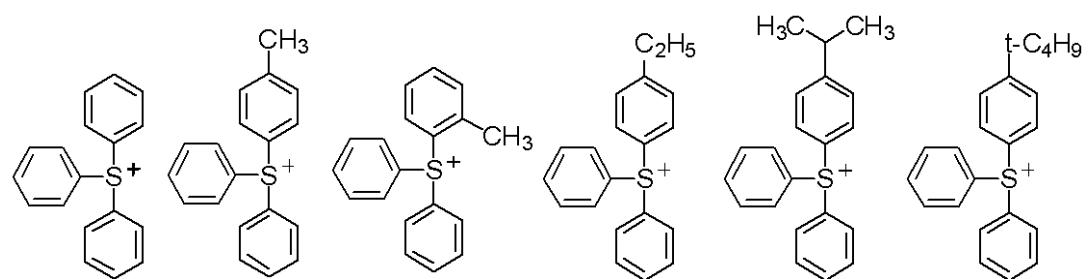
v_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b19} は同一又は相異なり、 w_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b20} は同一又は相異なり、 x_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b21} は同一又は相異なる。

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。

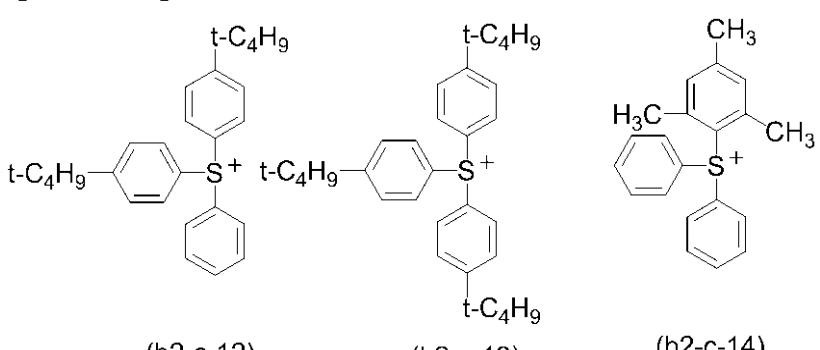
30

【0105】

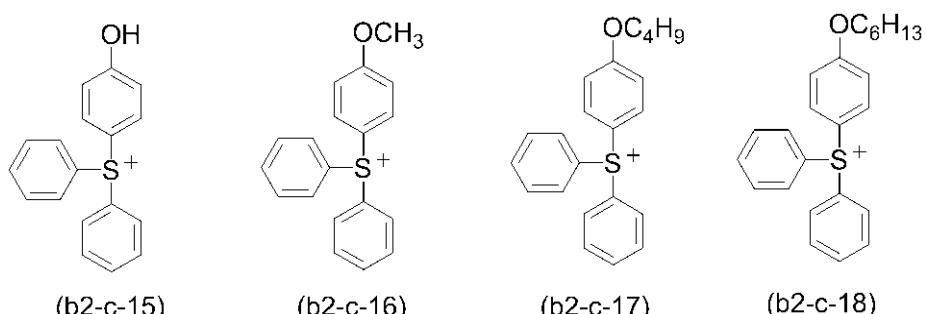
カチオン (b2-1-1) としては、以下のカチオンが挙げられる。



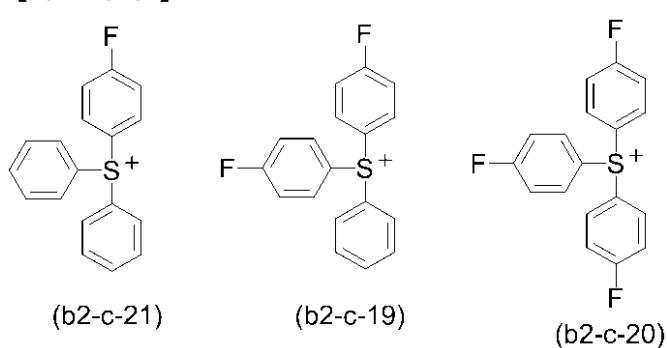
【 0 1 0 6 】



【 0 1 0 7 】



【 0 1 0 8 】



10

20

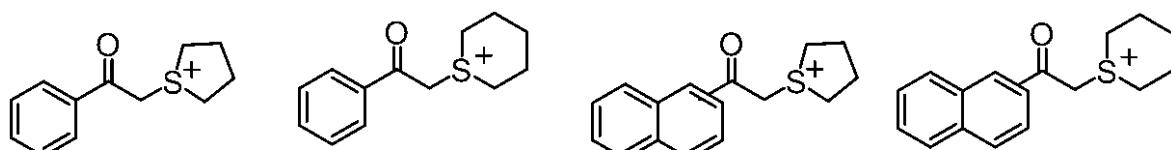
30

40

50

【0109】

カチオン (b2-3) としては、以下のものが挙げられる。



(b2-c-24)

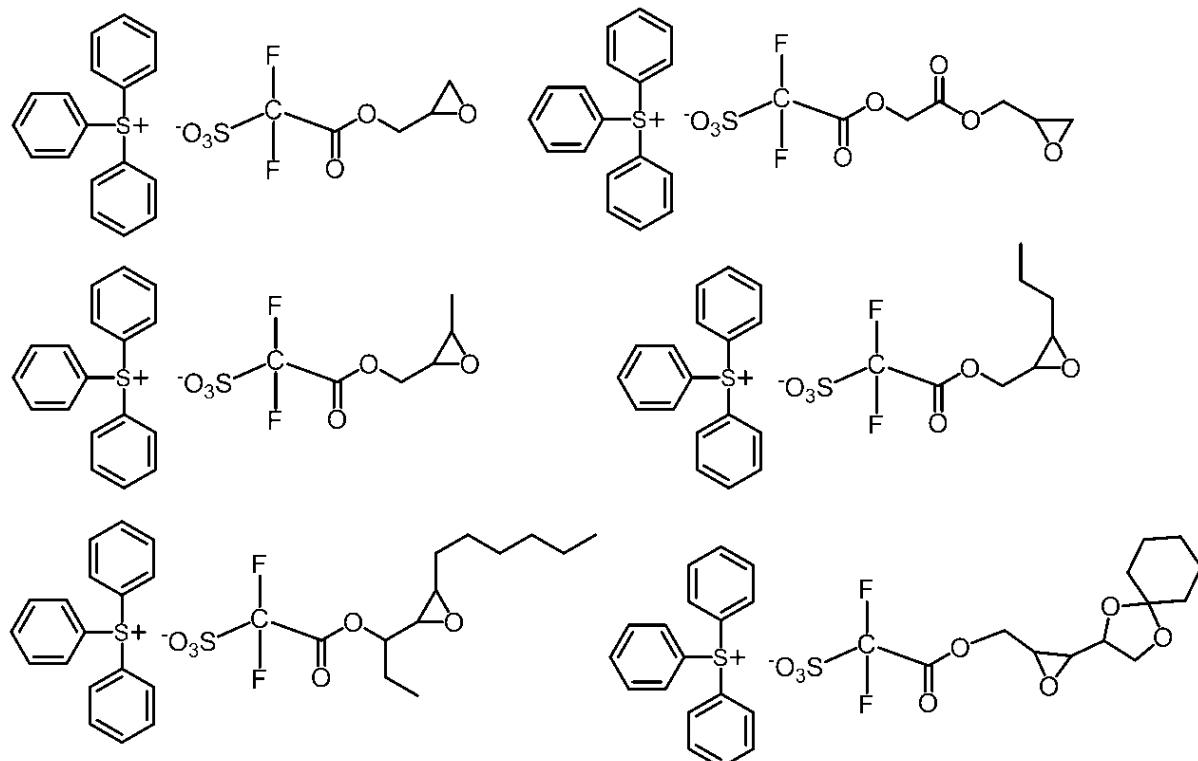
(b2-c-25)

(b2-c-26)

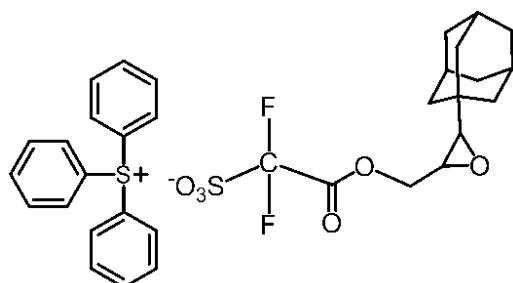
(b2-c-27)

【0110】

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



【0111】



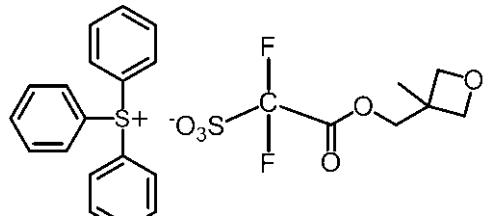
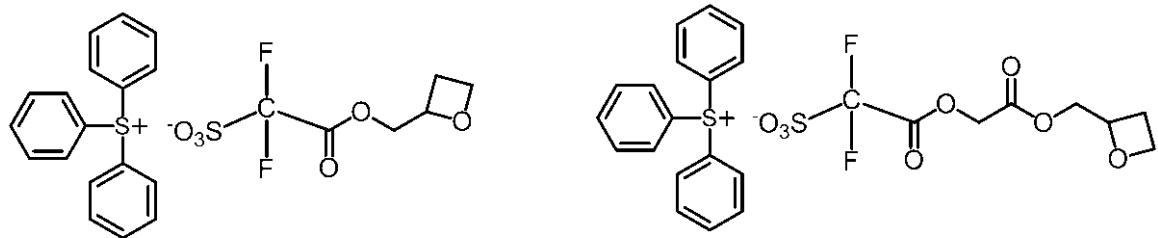
【0112】

10

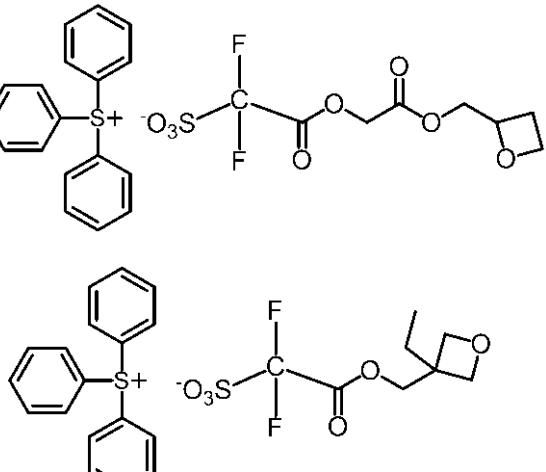
20

30

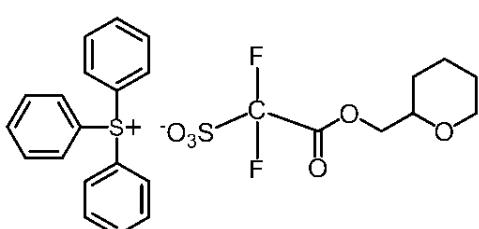
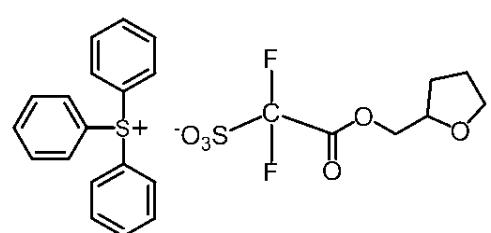
40



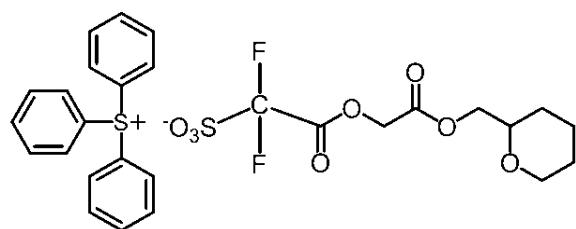
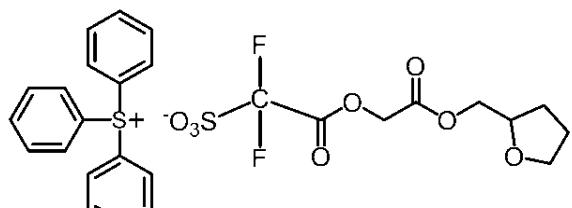
【 0 1 1 3 】



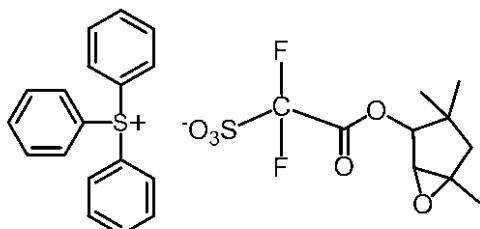
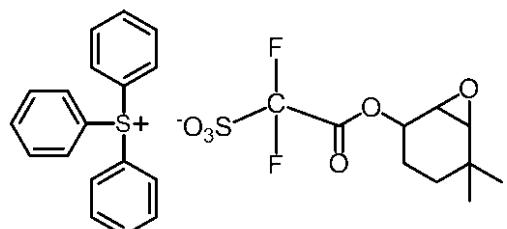
10



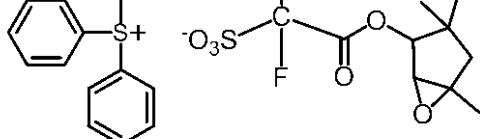
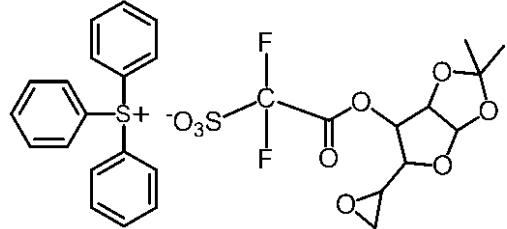
20



【 0 1 1 4 】

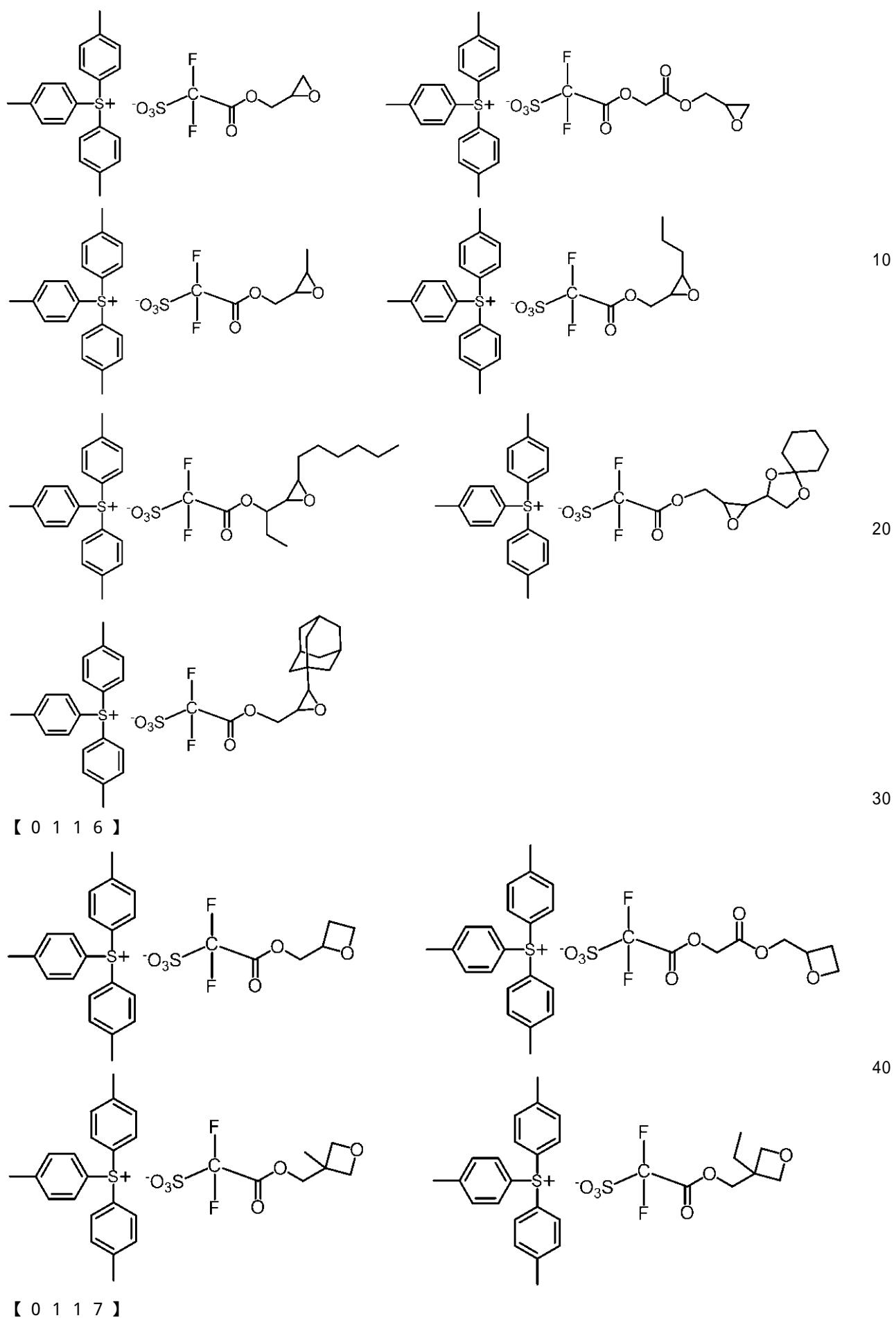


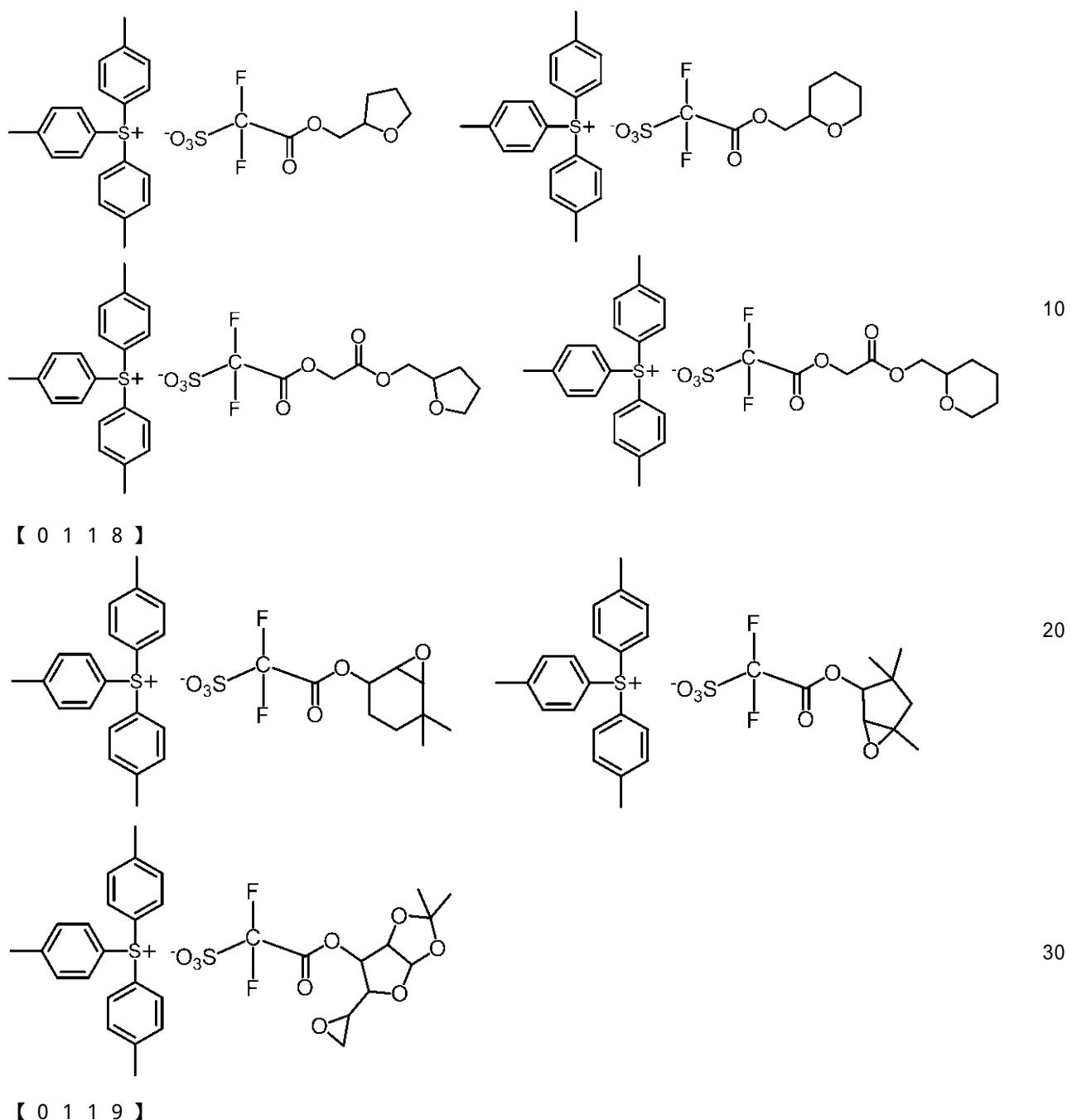
30

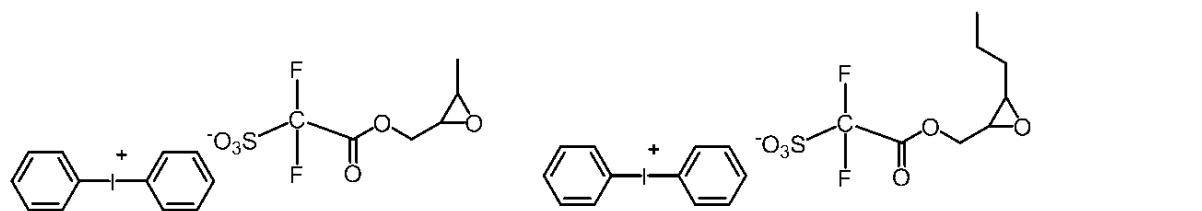
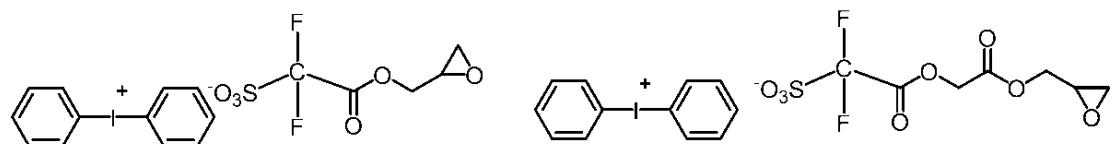


40

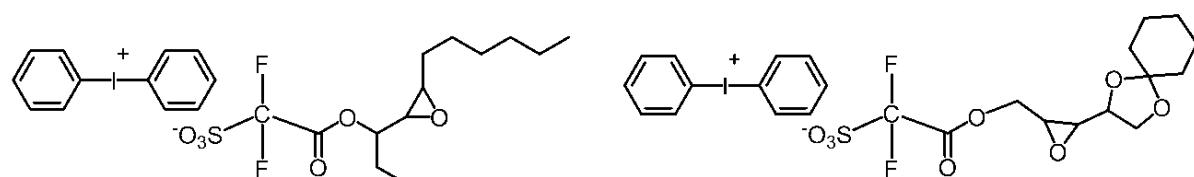
【 0 1 1 5 】



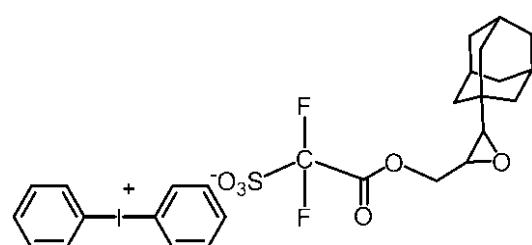




10

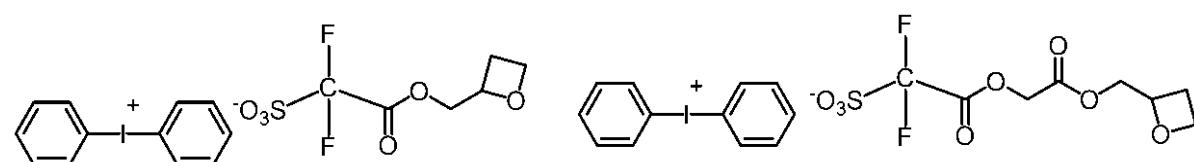


【 0 1 2 0 】

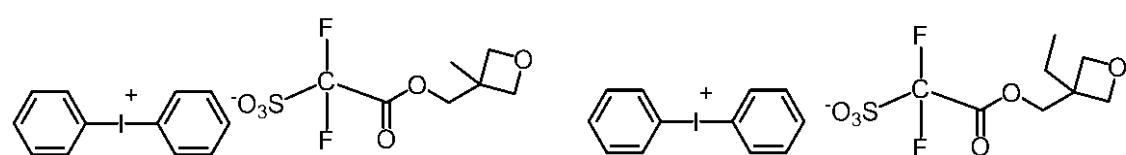


20

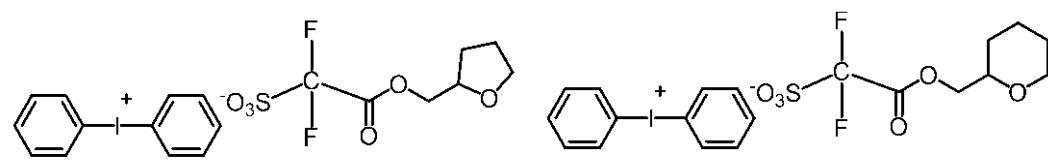
【 0 1 2 1 】



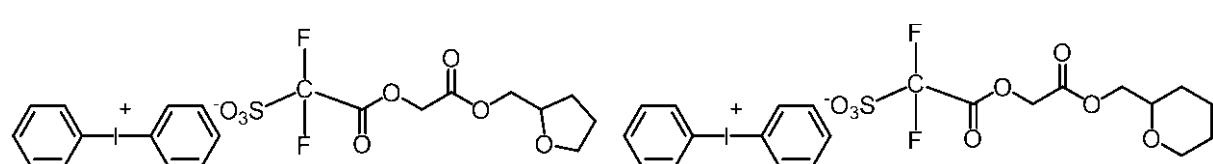
30



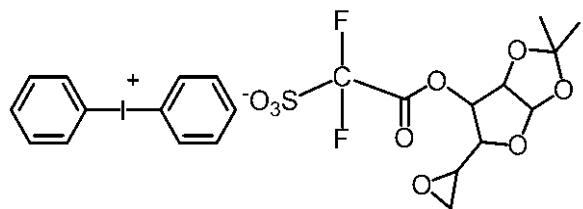
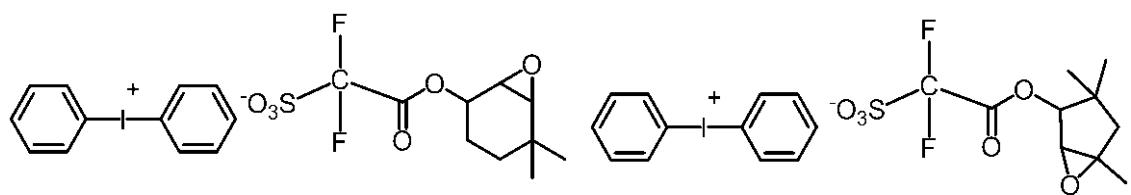
【 0 1 2 2 】



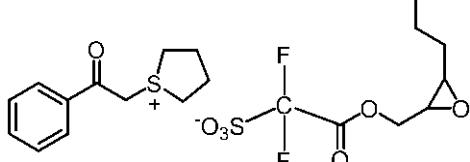
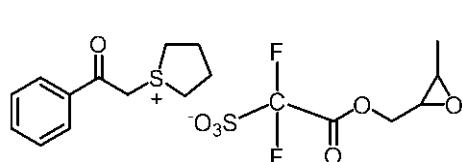
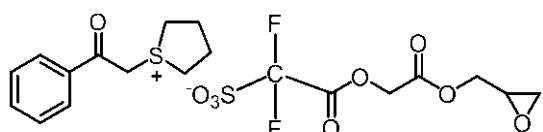
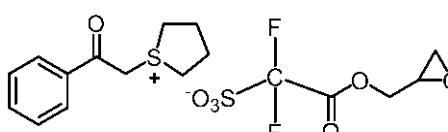
40



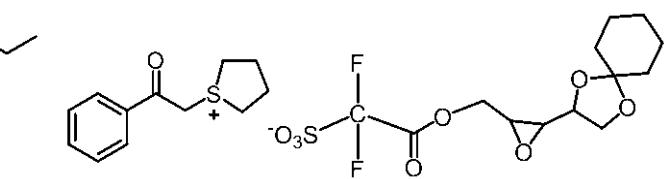
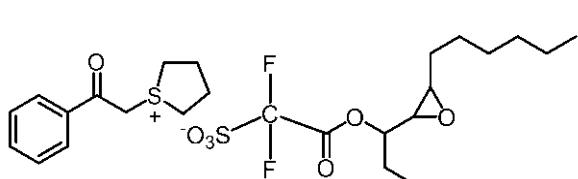
【 0 1 2 3 】



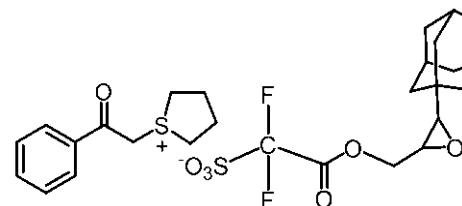
【 0 1 2 4 】



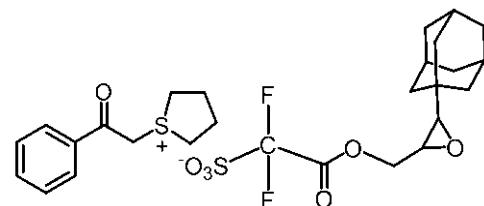
10



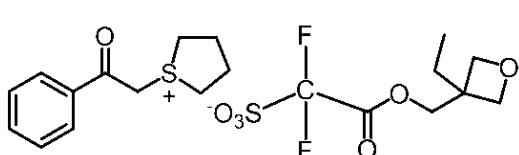
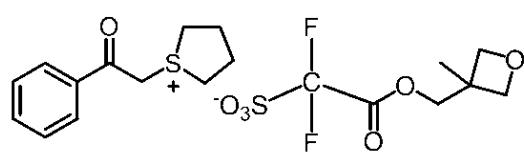
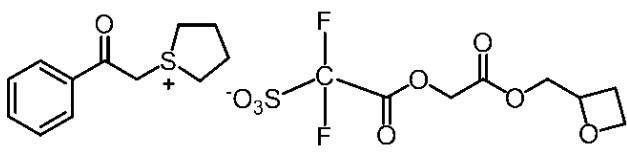
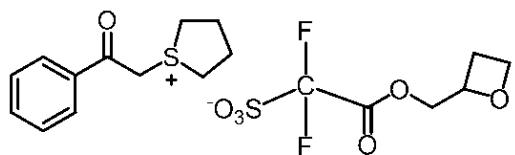
20



30

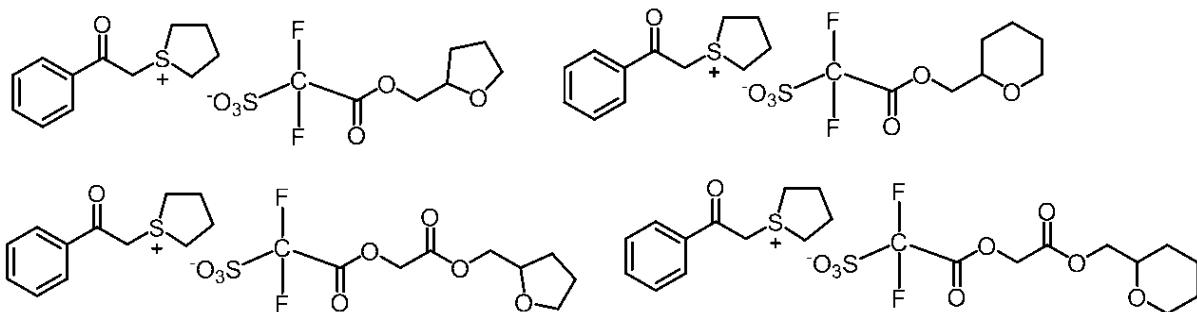


【 0 1 2 5 】



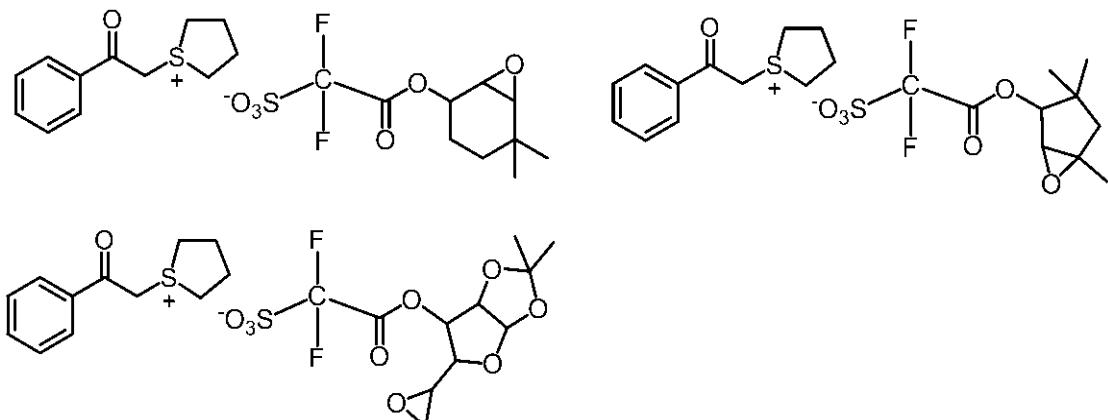
40

【 0 1 2 6 】



【 0 1 2 7 】

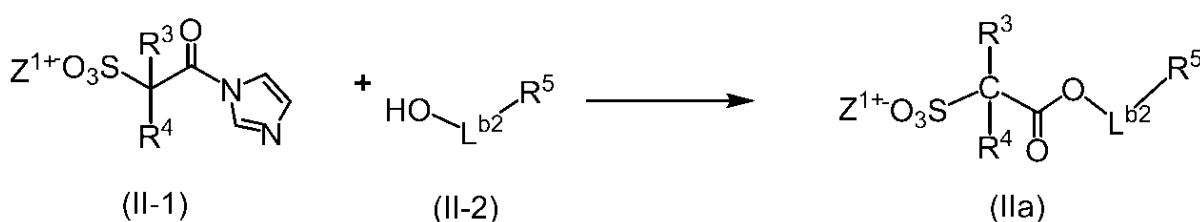
10



[0 1 2 8]

式(II)で表される酸発生剤は、以下の方法(1)～(3)又はそれに準じた方法によって製造することができる。

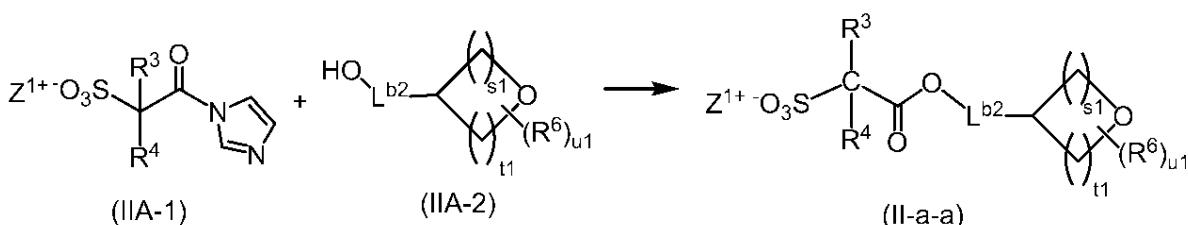
(1) \times^1 が式 (b 1 - 1) で表される基 (-CO-O-L^{b 2}-) である式 (II a) で表される酸発生剤は、式 (II - 1) で表される塩と式 (II - 2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。



〔 0 1 2 9 〕

30

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



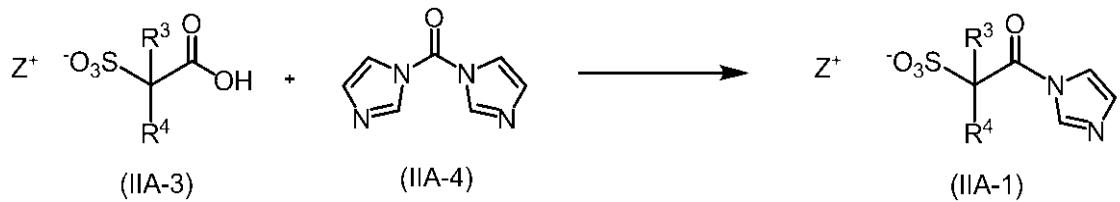
式 (IIA - 2) で表される化合物としては、グリシドール、2 - ヒドロキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - オキセタンメタノールなどが挙げられる。

式 (IIA - 1) で表される塗は、式 (IIA - 3) で表される塗と式 (IIA - 4)

50

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

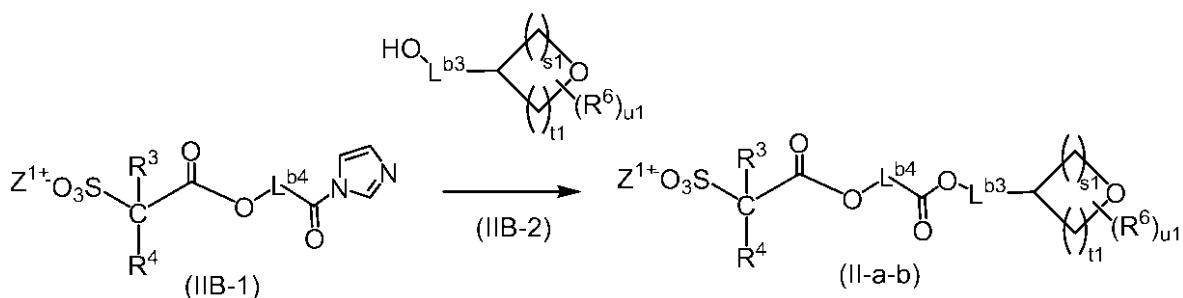
式（IIA-3）で表される塩は、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成することができる。



10

【0130】

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

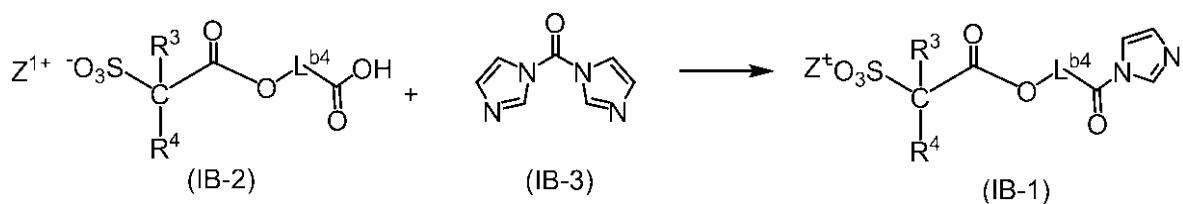


20

式（IIB-1）で表される塩は、例えば、式（IIB-2）で表される塩と式（IIB-3）で表される化合物（カルボニルジイミダゾール）とを溶剤中で反応させることにより製造することができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。

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

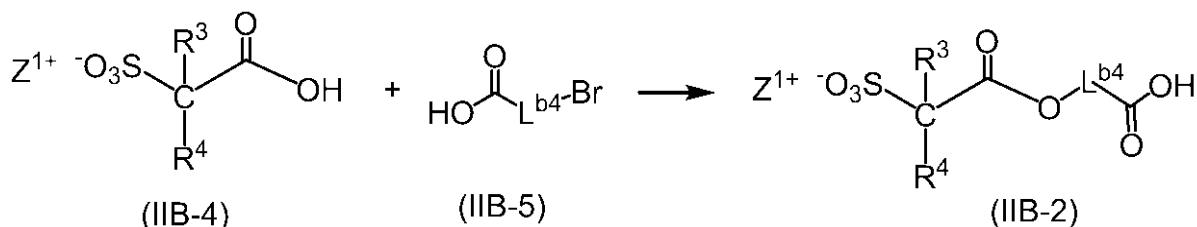
【0131】



30

【0132】

式（IIB-2）で表される塩は、式（IIB-4）で表される塩と式（IIB-5）で表される化合物とを触媒下で反応させることにより得ることができる。ここで、触媒としては、ヨウ化カリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。溶剤としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。



40

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

式（IIB-5）で表される化合物としては、プロモ酢酸等が挙げられる。

50

【0133】

式(II)で表される酸発生剤は、単独でも複数種を併用してもよい。

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

【0134】

酸発生剤(B)

酸発生剤(B)は、非イオン系とイオン系とに分類されるが、本発明のレジスト組成物においては、いずれを用いてもよい。

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

10

【0135】

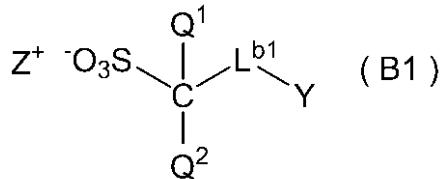
酸発生剤としては、例えば特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、歐州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。

20

【0136】

酸発生剤(B)は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式(B1)で表されるスルホン酸塩である。

【0137】



[式(B1)中、

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

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に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

Yは、置換基を有していてよい炭素数1~18の脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてよい炭素数3~18の飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

40

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

【0138】

式(B1)では、Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0139】

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

50

【0140】

Yのアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。

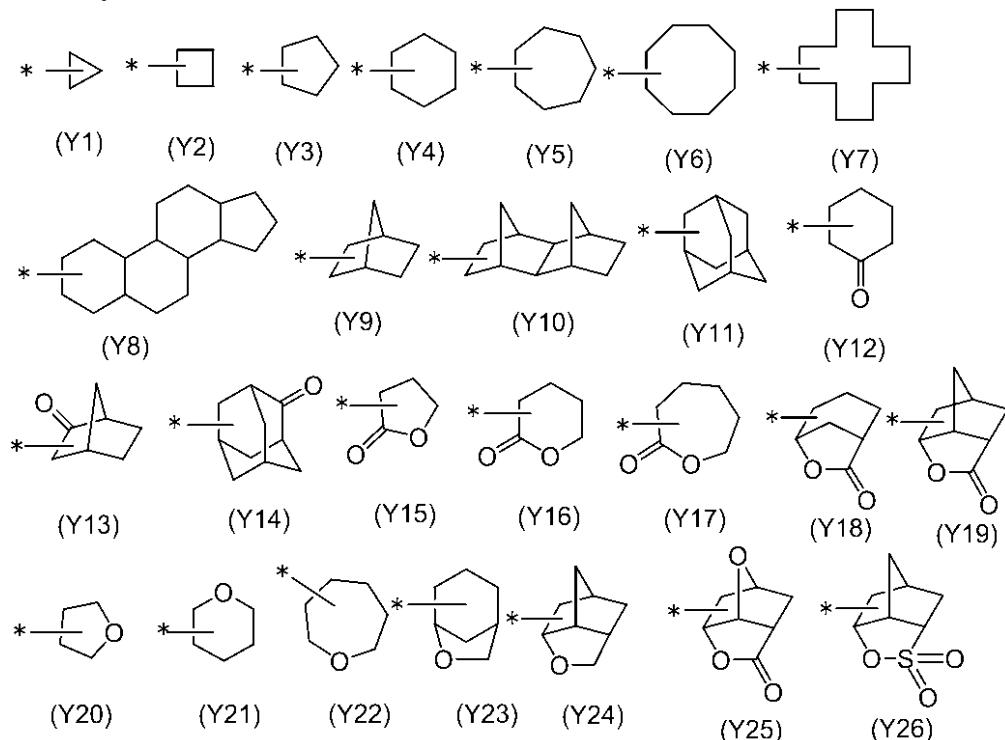
アルキル基及び脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基、炭素数1～12のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、炭素数2～4のアシリル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j_2}-O-CO-R^{b1}$ 基(式中、 R^{b1} は、炭素数1～16のアルキル基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表す。 j_2 は、0～4の整数を表す)などが挙げられる。Yの置換基であるアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここで置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基等が挙げられる。
10

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

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

【0141】

Yの脂環式炭化水素基としては、以下の式(Y1)～式(Y26)で表される基が挙げられる。
20

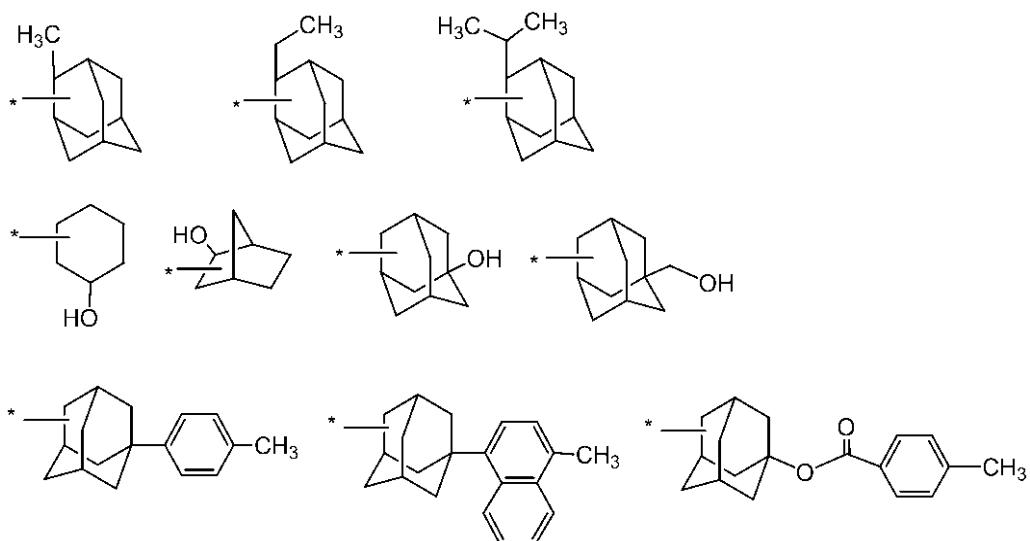


【0142】

なかでも、好ましくは式(Y1)～式(Y19)のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y11)、式(Y14)、式(Y15)又は式(Y19)で表される基であり、さらに好ましくは式(Y11)又は式(Y14)で表される基である。
40

【0143】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0144】

なお、Yがアルキル基であり、かつ L^{b_1} が炭素数1～17の2価の脂肪族炭化水素基である場合、Yと結合する該2価の脂肪族炭化水素基のメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていることが好ましい。この場合、Yのアルキル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わらない。

20

【0145】

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

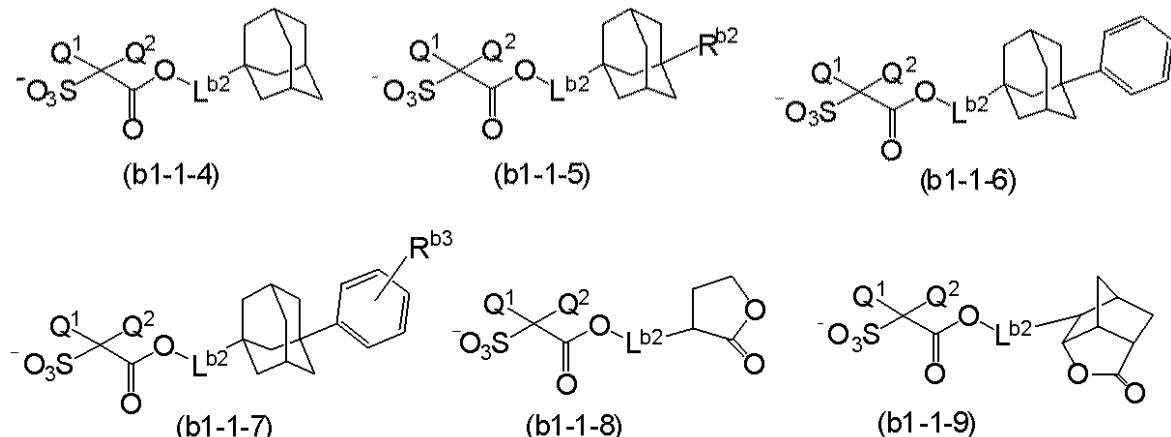
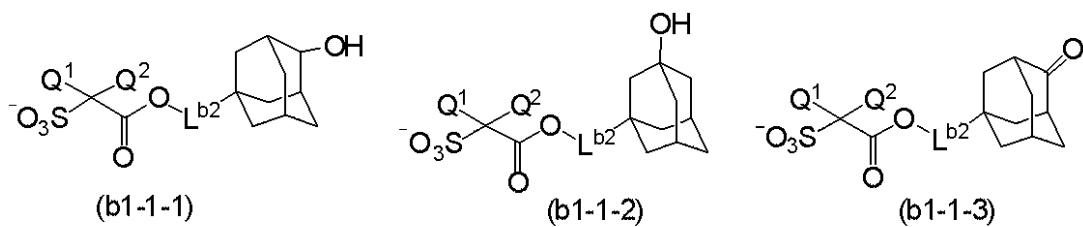
【0146】

式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、式(b1-1-1)～式(b1-1-9)で表されるアニオンが挙げられる。以下の式においては、置換基の定義は上記と同じ意味であり、置換基 R^{b_2} 及び R^{b_3} は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基（好ましくは、メチル基）を表す。

式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、具体的には、特開2010-204646号公報に記載されたアニオンが挙げられる。

30

【0147】



【0148】

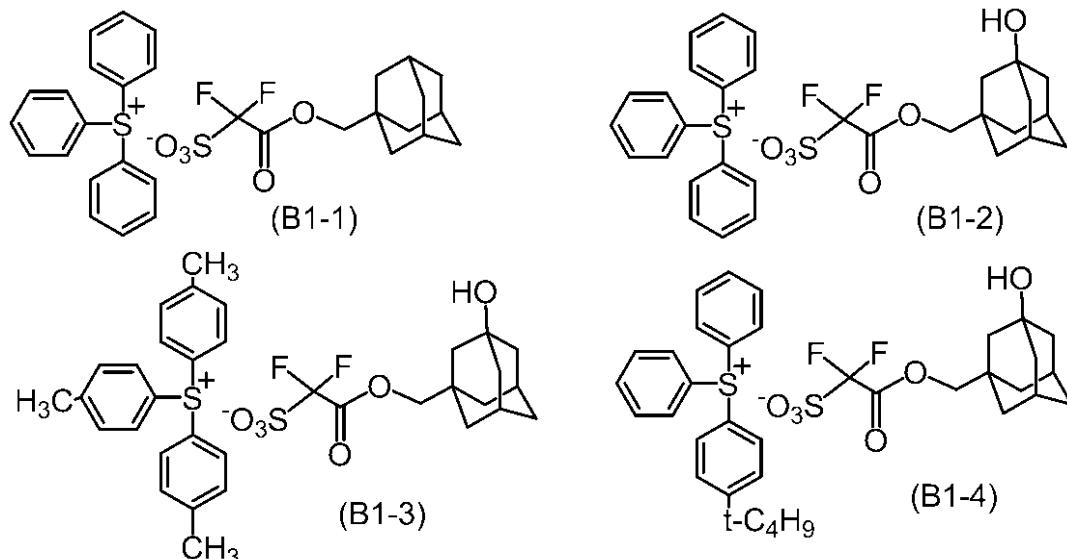
酸発生剤 (B) に含まれるカチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、アリールスルホニウムカチオンである。

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

【0149】

酸発生剤 (B) としては、例えば、式 (B1-1) ~ 式 (B1-17) で表される塩が挙げられる。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塩が好ましく、式 (B1-1)、式 (B1-2)、式 (B1-3)、式 (B1-6)、式 (B1-7)、式 (B1-11)、式 (B1-12)、式 (B1-13) 又は式 (B1-14) でそれぞれ表される塩がさらに好ましい。

【0150】



【0151】

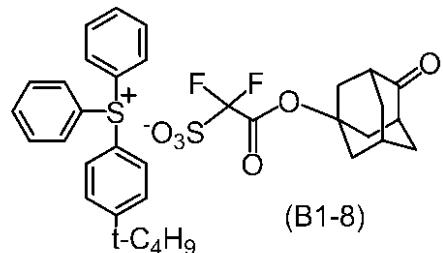
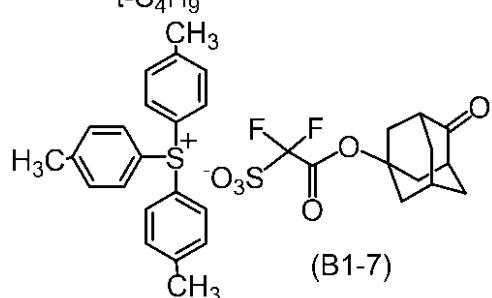
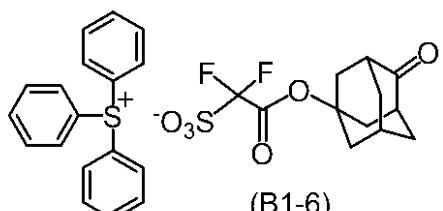
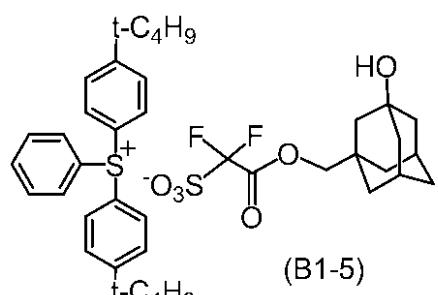
10

20

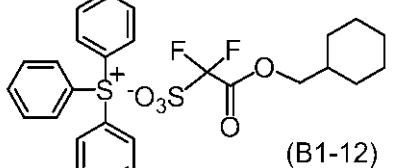
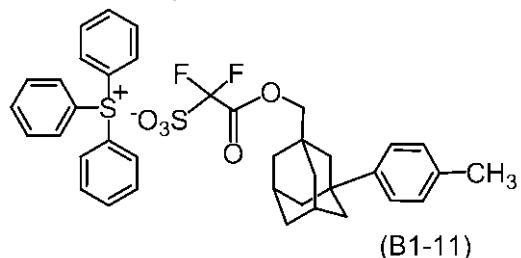
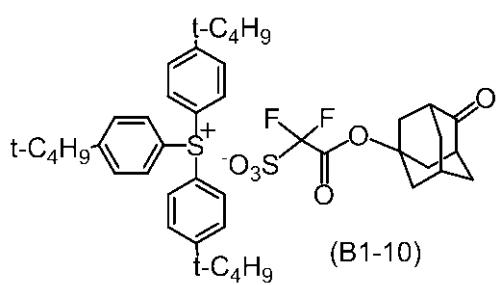
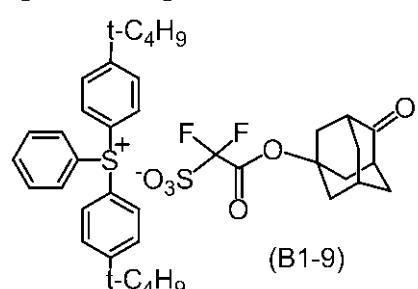
30

40

50



【 0 1 5 2 】

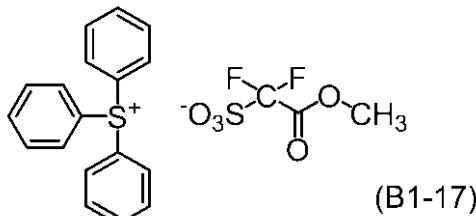
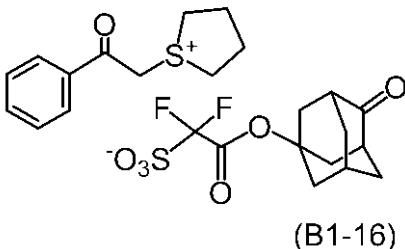
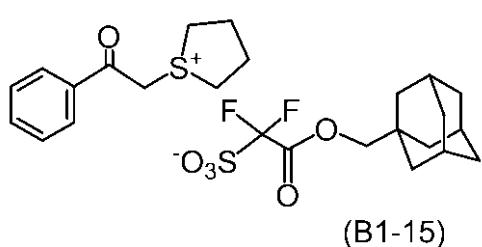
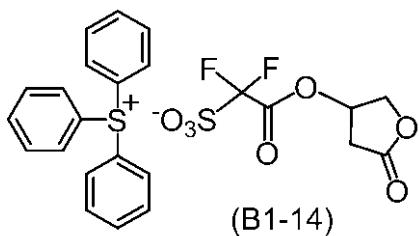
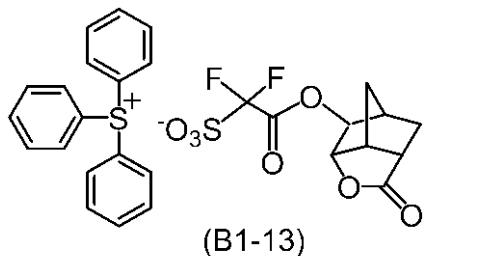


10

20

30

【 0 1 5 3 】



10

20

【0154】

本発明のレジスト組成物においては、式(II)で表される酸発生剤の含有率は、樹脂(A2)100質量部に対して、好ましくは1質量部以上(より好ましくは3質量部以上)、好ましくは30質量部以下(より好ましくは25質量部以下)である。

レジスト組成物が、式(II)で表される酸発生剤と酸発生剤(B)とを含有する場合、式(II)で表される酸発生剤と酸発生剤(B)との合計量は、樹脂(A2)に対して、好ましくは1質量%以上(より好ましくは3質量%以上)、好ましくは40質量%以下(より好ましくは35質量%以下)である。

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

30

【0155】

溶剤(E)

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

【0156】

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

40

【0157】

塩基性化合物(以下「塩基性化合物(C)」)という場合がある)

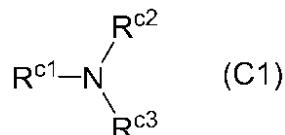
本発明のレジスト組成物は、塩基性化合物(C)を含むことが好ましい。

塩基性化合物(C)はクエンチャーとして作用する化合物である。

50

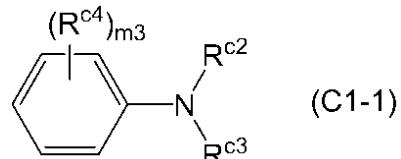
塩基性化合物（C）は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えばアミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。塩基性化合物（C）として、好ましくは、式（C1）で表される化合物～式（C8）で表される化合物が挙げられ、より好ましくは式（C1-1）で表される化合物が挙げられる。

〔 0 1 5 8 〕



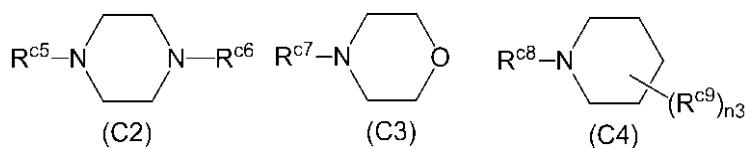
[式(C1)中、 R^{c1} 、 R^{c2} 及び R^{c3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～10の脂環式炭化水素又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

【 0 1 5 9 】



[式(C1-1)中、 R^{c2} 及び R^{c3} は、上記と同じ意味を表す。
 R^{c4} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～10の脂環式炭化水素又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。]

〔0160〕



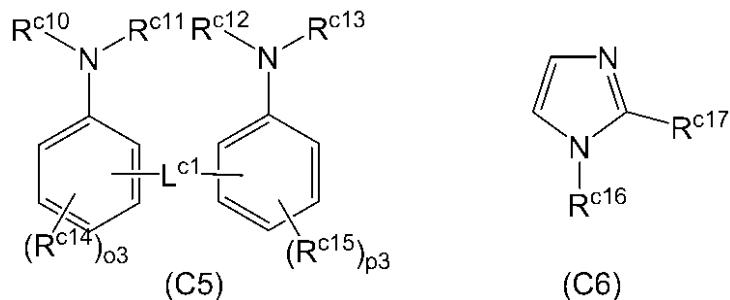
[式(C2)、式(C3)及び式(C4)中、 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。]

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

□ 3 は 0 ~ 8 の整数を表し、□ 3 が 2 以上のとき、複数の R^{c_9} は同一又は相異なる。】

アルカノイル基としては、アセチル基、2-メチルアセチル基、2,2-ジメチルアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ペンタノイル基、2,2-ジメチルプロピオニル基等が挙げられる。

〔 0 1 6 1 〕



10

20

30

40

50

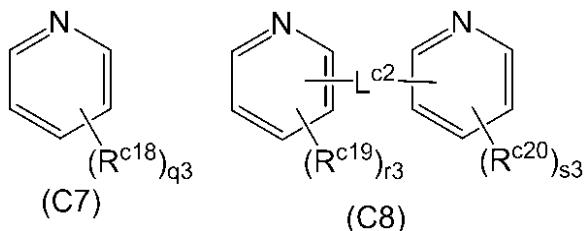
[式(C5)及び式(C6)中、 R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 及び R^{c16} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。]

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

α_3 及び p_3 は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 α_3 が 2 以上であるとき、複数の R^{c14} は同一又は相異なり、 p_3 が 2 以上であるとき、複数の R^{c15} は、同一又は相異なる。

L^{c1} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、- CO -、- C (= NH) -、- S - 又はこれらを組合せた 2 価の基を表す。]

〔 0 1 6 2 〕



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

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

L^{c2} は、単結合又は炭素数1～6のアルカンジイル基、-CO-、-C(=NH)-、-S-又はこれらを組合せた2価の基を表す。】

[0 1 6 3]

式 (C1) で表される化合物としては、1 - ナフチルアミン、2 - ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2 - , 3 - 又は4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、N - メチルアニリン、N , N - ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、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、メチルジベンチルアミン、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、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2 , 6 - ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

〔 0 1 6 4 〕

式 (C2) で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式 (C3) で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

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

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

式 (C 6) で表される化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

げられる。

式 (C 7) で表される化合物としては、ピリジン、4-メチルピリジン等が挙げられる。

式 (C 8) で表される化合物としては、1,2-ジ(2-ピリジル)エタン、1,2-ジ(4-ピリジル)エタン、1,2-ジ(2-ピリジル)エテン、1,2-ジ(4-ピリジル)エテン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ジ(4-ピリジルオキシ)エタン、ジ(2-ピリジル)ケトン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルジスルフィド、2,2'-ジピリジルアミン、2,2'-ジピコリルアミン、ピリジン等が挙げられる。

【0165】

10

アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシリアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムサリチラート及びコリン等が挙げられる。

【0166】

塩基性化合物 (C) の含有率は、レジスト組成物の固形分量を基準に、好ましくは、0.01~5質量%程度であり、より好ましく0.01~3質量%程度であり、特に好ましく0.01~1質量%程度である。

20

【0167】

その他の成分 (以下「その他の成分 (F)」という場合がある)

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

【0168】

30

<レジスト組成物の調製>

本発明のレジスト組成物は、樹脂 (A 1) 及び樹脂 (A 2) を含む樹脂 (A)、酸発生剤 (B)、並びに必要に応じて用いられる溶剤 (E)、塩基性化合物 (C) 及びその他の成分 (F) を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10~40 の範囲から、樹脂などの種類や樹脂等の溶剤 (E) に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5~24 時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合などを用いることができる。

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

【0169】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

40

【0170】

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

【0171】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること (いわゆるプリベーク) により行うか、

50

あるいは減圧装置を用いて行い、溶剤が除去された組成物層を形成する。この場合の温度は、例えば、50～200程度が好ましい。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度が好ましい。

【0172】

得られた組成物層は、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、求められるパターンに相当するマスクを介して露光することが好ましい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、電子線、超紫外光（EUV）を照射するもの、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。

10

【0173】

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

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

現像後、超純水でリノスし、基板及びレジストパターン上に残った水を除去することが好ましい。

20

【0174】

用途

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

【実施例】

【0175】

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。

30

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ることにより算出した。

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 × 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

40

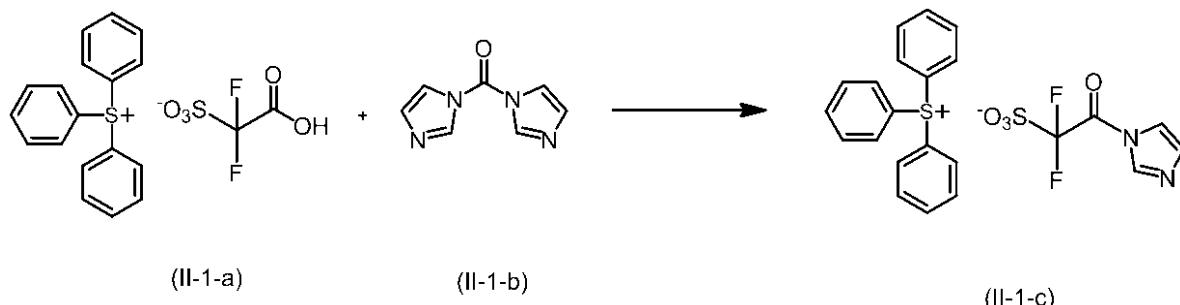
カラム温度：40

注入量：100 μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

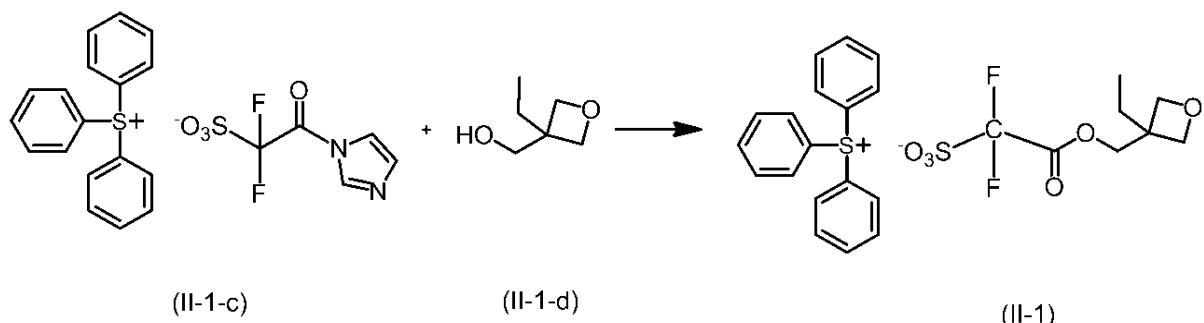
【0176】

合成例1：[式（II-1）で表される塩の合成]



式 (II-1-a) で表される塩を、特開 2008-127367 号公報に記載された方法で合成した。式 (II-1-a) で表される塩 10.00 部、アセトニトリル 50.00 部、式 (II-1-b) で表される化合物（商品名：カルボニルジイミダゾール 東京化成製）4.44 部を仕込み、80°で 30 分間攪拌した。その後、得られた反応物を 23°まで冷却し、ろ過して、式 (II-1-c) で表される塩を含有する溶液 59.48 部を得た。

[0 1 7 7]



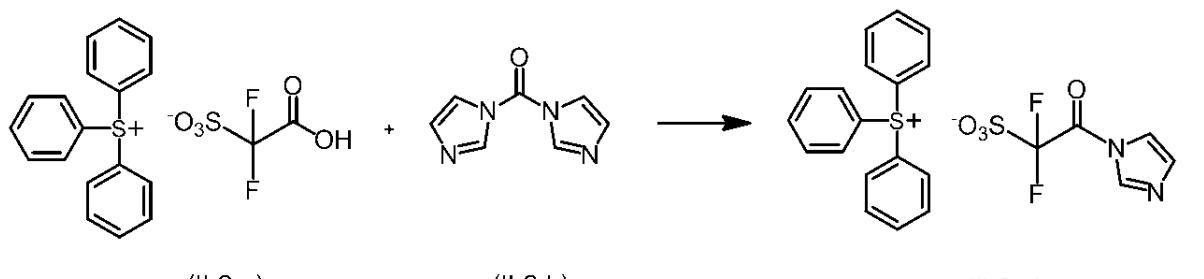
式 (II-1-c) で表される塩を含有する溶液 59.48 部、式 (II-1-d) で表される化合物 (商品名: 3-エチル-オキセタンメタノール 東京化成製) 2.57 部を仕込み、23 で 1 時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム 100 部及びイオン交換水 30 部を仕込み、30 分間攪拌し、分液した。この水洗操作を 3 回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式 (II-1) で表される塩 8.73 部を得た。

MS (E S I (+) S p e c t r u m) : M ⁺ 2 6 3 . 1

MS (E S I (-) S p e c t r u m) : M - 273 . 0

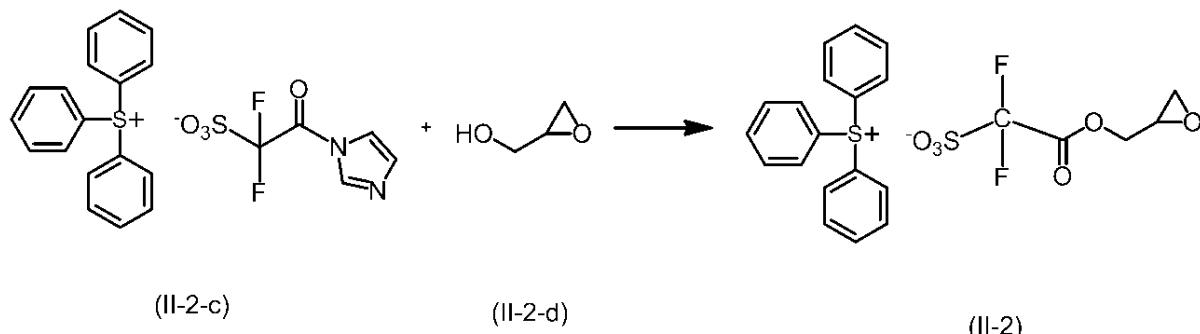
[0 1 7 8]

合成例2：「式(11-2)で表される塩の合成」



式(II-2-a)で表される塩を、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成した。式(II-2-a)で表される塩10.00部、アセトニトリル50.00部、式(II-2-b)で表される化合物(商品名:カルボニルジイミダゾール 東京化成製)4.44部を仕込み、80°で30分間攪拌した後、得られた反応物を23まで冷却し、ろ過して、式(II-2-c)で表される塩を含有する溶液59.68部を得た。

[0 1 7 9]



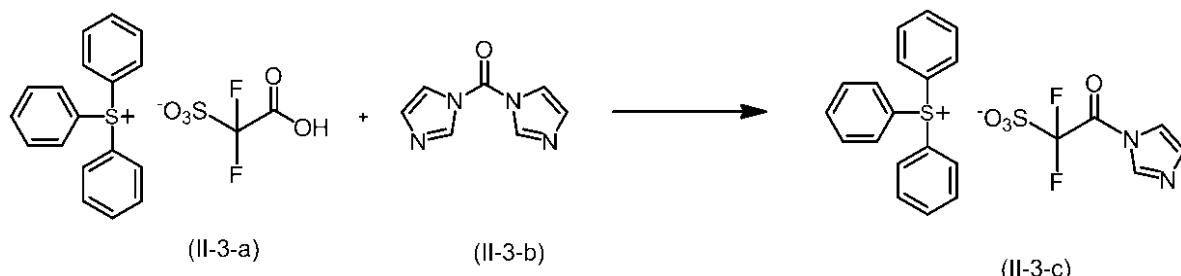
式(II-2-c)で表される塩を含有する溶液59.68部、式(II-2-d)で表される化合物(商品名:グリシドールアルドリッヂ製)1.64部を仕込み、23で1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式(II-2)で表される塩5.80部を得た。

MS (E S I (+) S p e c t r u m) : M ⁺ 2 6 3 . 1

MS (E S I (-) S p e c t r u m) : M - 231.0

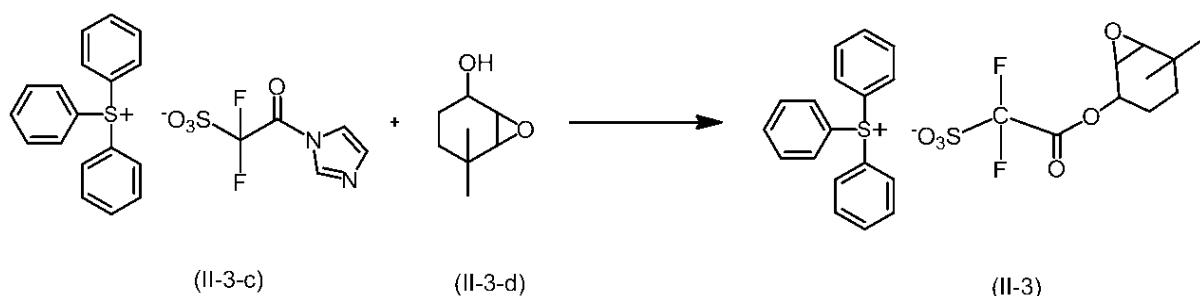
[0 1 8 0]

合成例3：「式(I I - 3)で表される塩の合成」



式(II-3-a)で表される塩を、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成した。式(II-3-a)で表される塩10.00部、アセトニトリル50.00部、式(II-3-b)で表される化合物(商品名:カルボニルジイミダゾール 東京化成製)4.44部を仕込み、80°で30分間攪拌した。得られた反応物を23まで冷却し、ろ過して、式(II-3-c)で表される塩を含有する溶液59.88部を得た。

[0 1 8 1]



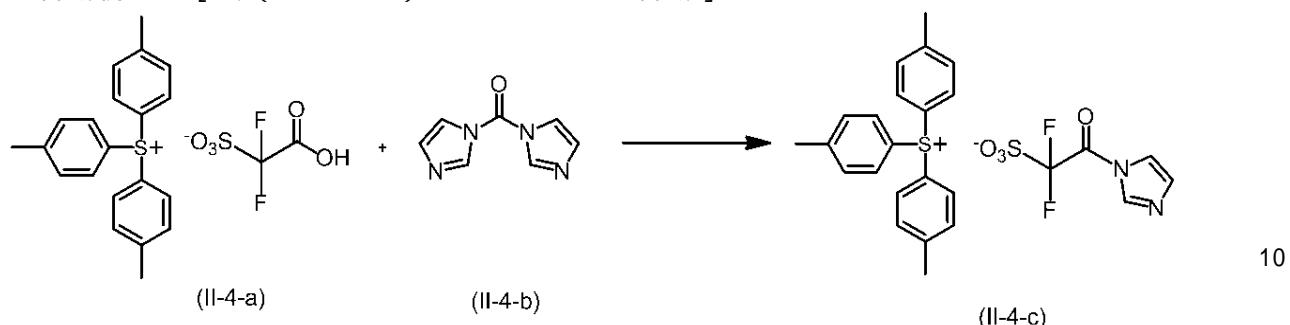
式(II-3-c)で表される塩を含有する溶液59.88部、式(II-3-d)で表される化合物(商品名:5,5-ジメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ペナタン-2-オールアルドリッチ製)3.15部を仕込み、23で1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式(II-3)で表される塩5.42部を得た。

【 0 1 8 2 】

MS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263.1

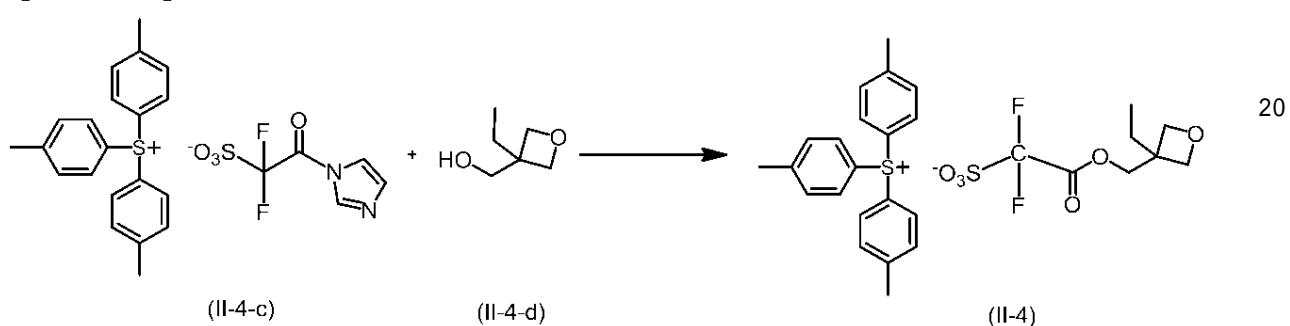
M S (E S I (-) S p e c t r u m) : M ⁻ 2 9 9 . 0
【 0 1 8 3 】

合成例 4 : [式 (I I - 4) で表される塩の合成]



式 (I I - 4 - a) で表される塩 1 0 . 9 6 部、アセトニトリル 5 0 . 0 0 部、式 (I I - 4 - b) で表される化合物 (商品名: カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 4 . 4 4 部を仕込み、8 0 で 3 0 分間攪拌した。得られた反応物を 2 3 まで冷却し、ろ過して、式 (I I - 4 - c) で表される塩を含有する溶液 6 0 . 5 4 部を得た。

【 0 1 8 4 】



式 (I I - 4 - c) で表される塩を含有する溶液 6 0 . 5 4 部、式 (I I - 4 - d) で表される化合物 (商品名: 3 - エチル - オキセタンメタノール 東京化成製) 2 . 5 7 部を仕込み、2 3 で 1 時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム 1 0 0 部及びイオン交換水 3 0 部を仕込み、3 0 分間攪拌し、分液した。この水洗操作を 3 回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式 (I I - 4) で表される塩 8 . 9 2 部を得た。

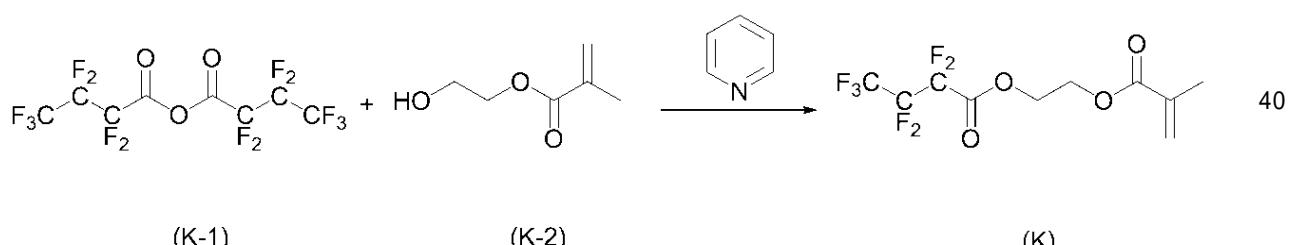
【 0 1 8 5 】

M S (E S I (+) S p e c t r u m) : M ⁺ 3 0 5 . 1

M S (E S I (-) S p e c t r u m) : M ⁻ 2 7 3 . 0

【 0 1 8 6 】

合成例 5 : [式 (K) で表される化合物の合成]



式 (K - 2) で表される化合物 1 0 . 0 0 部、テトラヒドロフラン 4 0 . 0 0 部及びピリジン 7 . 2 9 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式 (K - 1) で表される化合物 3 3 . 0 8 部を、1 時間かけて添加し、更に、温度を上げ、2 3 に到達した時点で、同温度で 3 時間攪拌した。得られた反応物に、酢酸エチル 3 6 1 . 5 1 部及び 5 % 塩酸水溶液 2 0 . 1 9 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。攪拌後、静置し、分液した。回収された有機層に、飽

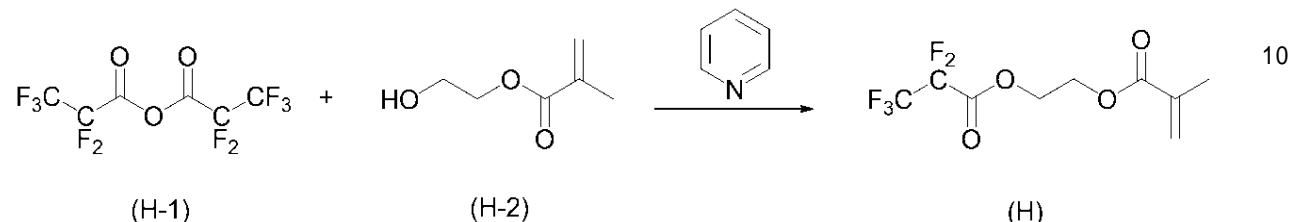
50

和炭酸水素ナトリウム水溶液 81.42部を加え、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水90.38部を加え、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。この水洗操作を5回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、式(K)で表される化合物23.40部を得た。

MS(質量分析) : 326.0(分子イオンピーク)

【0187】

合成例6：[式(H)で表される化合物の合成]

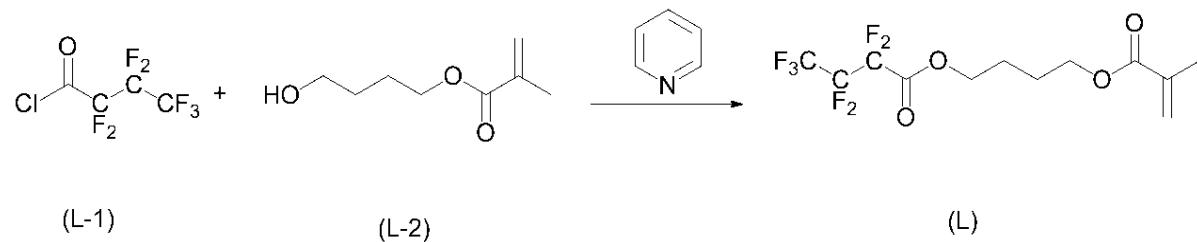


式(H-2)で表される化合物88.00部、メチルイソブチルケトン616.00部及びピリジン60.98部を、23で30分間攪拌混合し、0まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(H-1)で表される化合物199.17部を、1時間かけて添加し、更に、10程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物に、n-ヘプタン1446.22部及び2%塩酸水溶液703.41部を加え、23で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、2%塩酸水溶液337.64部を仕込み、23で30分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水361.56部を仕込み23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液443.92部を仕込み、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水361.56部を仕込み、23で30分間攪拌、静置した後、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。回収された有機層を濃縮し、式(H)で表される化合物163.65部を得た。

MS(質量分析) : 276.0(分子イオンピーク)

【0188】

合成例7：[式(L)で表される化合物の合成]



式(L-2)で表される化合物30.00部、メチルイソブチルケトン210.00部及びピリジン18.00部を、23で30分間攪拌混合し、0まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(L-1)で表される化合物48.50部を、1時間かけて添加し、更に、5程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物を、酢酸エチル630部、5%塩酸水溶液99.68部及びイオン交換水126部に添加し、23で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液86.50部を仕込み、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水157.50部を仕込み、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮し、式(L)で表される化合物27.61部を得た。

MS(質量分析) : 354.1(分子イオンピーク)

10

20

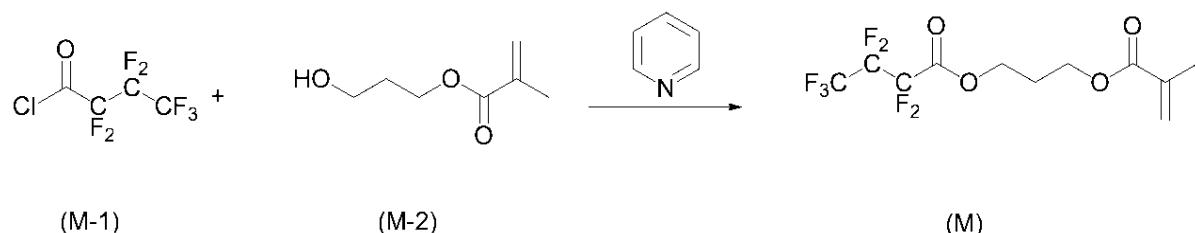
30

40

50

【0189】

合成例8：〔式(M)で表される化合物の合成〕



(M-1)

(M-2)

(M)

式(M-2)で表される化合物27.34部、メチルイソブチルケトン190.00部及びピリジン18.00部を、23で30分間攪拌混合した後、0まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(M-1)で表される化合物48.50部を、1時間かけて添加し、更に、5程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物を、酢酸エチル570部、5%塩酸水溶液99.68部及びイオン交換水126部に添加し、23で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液86.50部を仕込み、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水150部を仕込み、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮し式(M)で表される化合物23.89部を得た。

MS(質量分析)：340.1(分子イオンピーク)

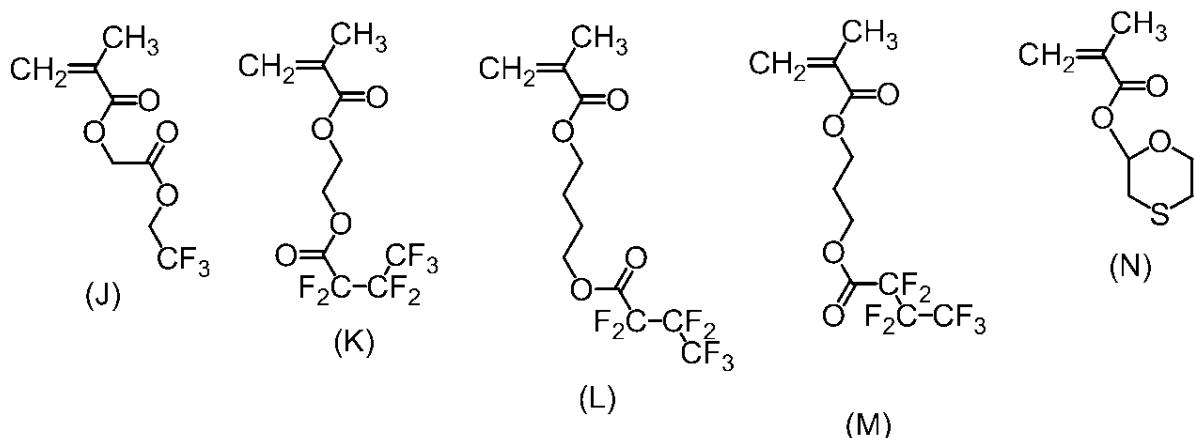
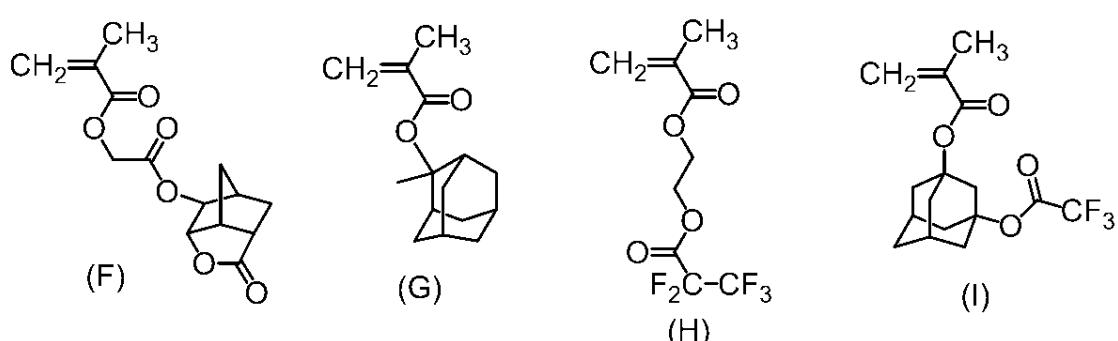
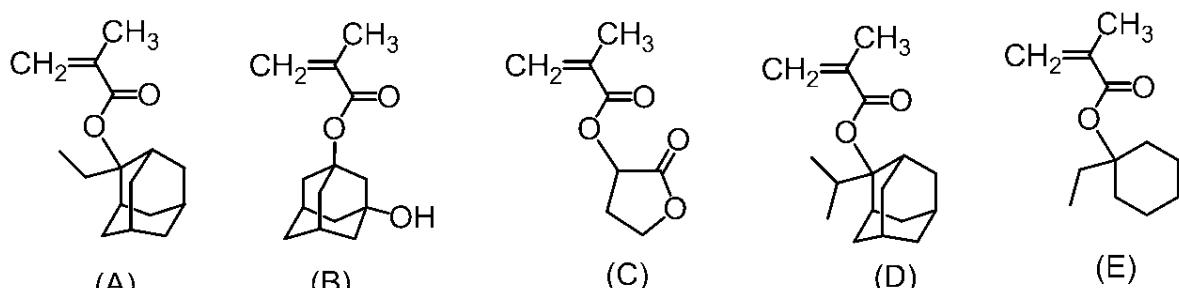
【0190】

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。

10

20



10

20

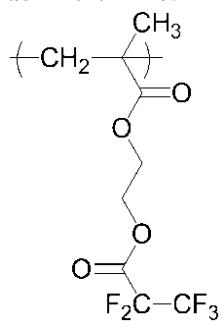
30

【0191】

合成例9：〔樹脂A1-1の合成〕

モノマーとして、モノマー(H)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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、0.7mol 1%及び2.1mol 1%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1.8×10⁴の樹脂A1-1(共重合体)を収率77%で得た。この樹脂A1-1は、以下の構造単位を有するものである。

40

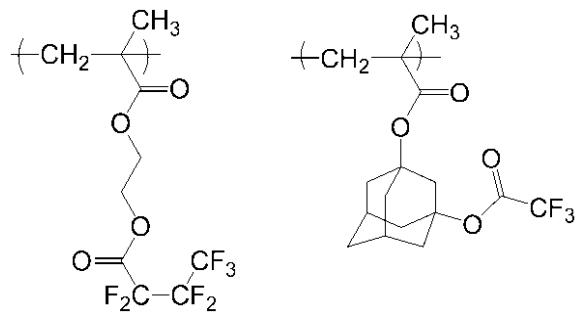


50

【0192】

合成例10：〔樹脂A1-2の合成〕

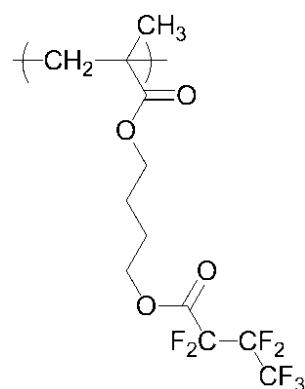
モノマーとして、モノマー(K)及びモノマー(I)を用い、そのモル比(モノマー(K)：モノマー(I))が90：10となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol0.1%及び3mol0.1%添加し、これらを72で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のn-ヘプタンに注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 1.3×10^4 の樹脂A1-2(共重合体)を収率70%で得た。この樹脂A1-2は、以下の構造単位を有するものである。



【0193】

合成例11：〔樹脂A1-3の合成〕

モノマーとして、モノマー(L)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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、0.7mol0.1%及び2.1mol0.1%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 1.9×10^4 の樹脂A1-3(共重合体)を収率73%で得た。この樹脂A1-3は、以下の構造単位を有するものである。



【0194】

合成例12：〔樹脂A1-4の合成〕

モノマーとして、モノマー(M)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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、0.7mol0.1%及び2.1mol0.1%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 1.8×10^4 の樹脂A1-4(共重合体)を収率76%で得た。この樹脂A1-4は、以下の構造単位を有するものである。

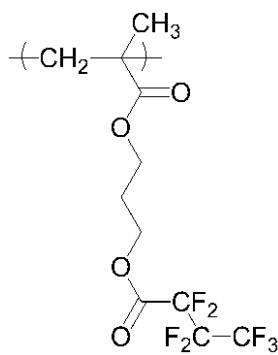
10

20

30

40

50

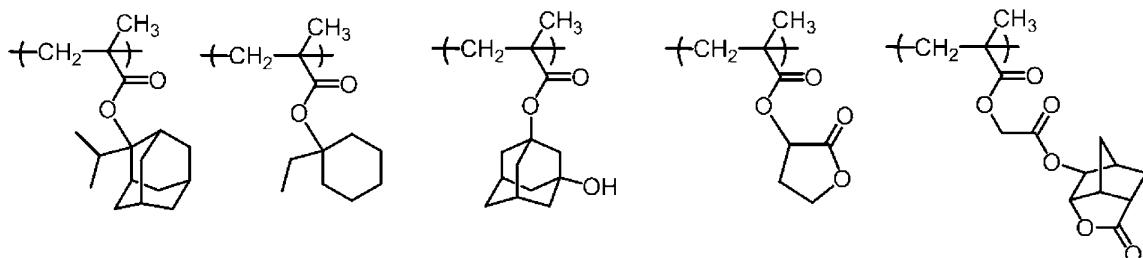


【0195】

10

合成例13〔樹脂A2-1の合成〕

モノマー(D)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)を、そのモル比〔モノマー(D)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(F)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%となるように添加し、これを73で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール：水=4：1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、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2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 8.1×10^3 である共重合体を収率65%で得た。この共重合体は、モノマー(D)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)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A2-1とする。



20

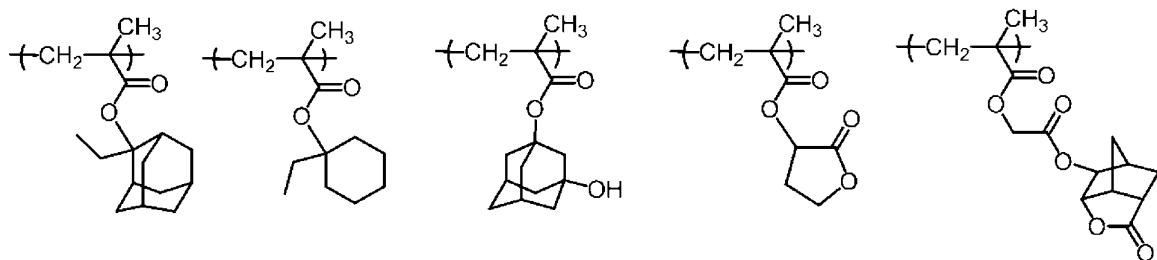
30

【0196】

合成例14〔樹脂A2-2の合成〕

モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(F)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%との割合で添加し、これを73で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール：水=4：1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、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 7.8×10^3 である共重合体を収率68%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)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A2-2とする。

40

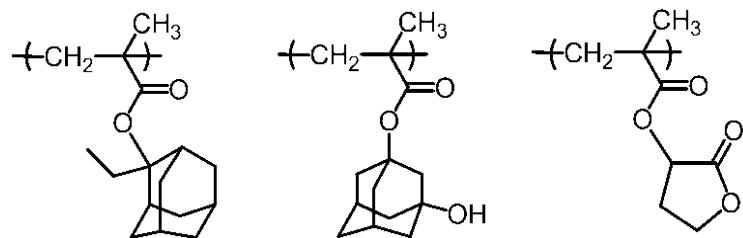


【0197】

10

合成例15〔樹脂A2-3の合成〕

モノマー(A)、モノマー(B)及びモノマー(C)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(B)：モノマー(C)〕が、50：25：25となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol1%と3mol1%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A2-3とする。



20

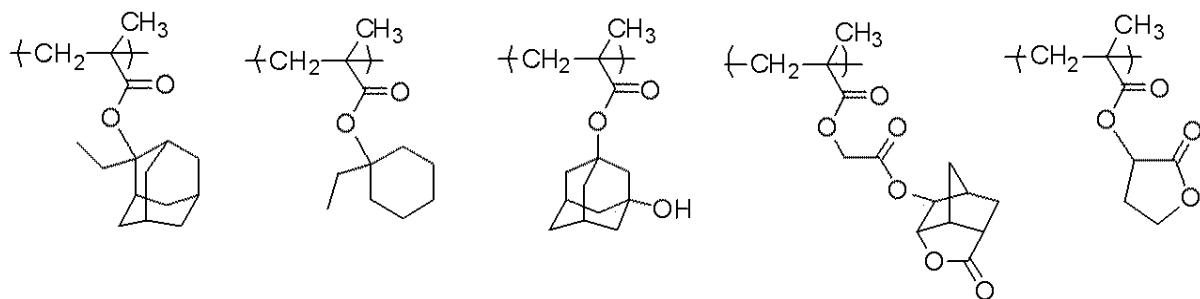
【0198】

30

合成例16〔樹脂A2-4の合成〕

モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(F)及びモノマー(C)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(F)：モノマー(C)〕が、30：14：6：20：30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、1mol1%及び3mol1%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(E)、モノマー(B)、モノマー(F)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A2-4とする。

40



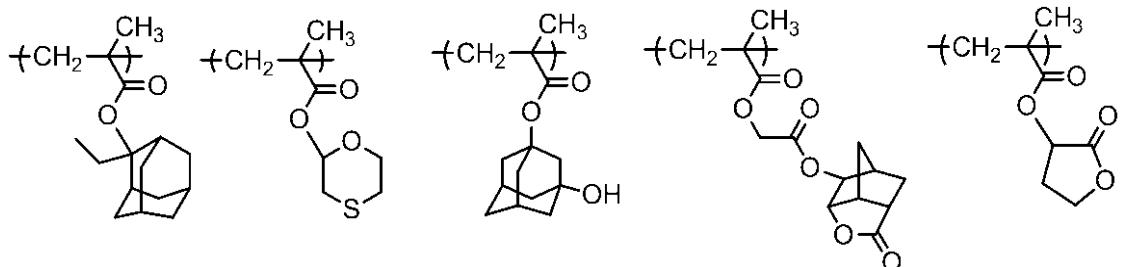
【0199】

合成例17〔樹脂A2-5の合成〕

10

モノマー（A）、モノマー（N）、モノマー（B）、モノマー（F）及びモノマー（C）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（N）：モノマー（B）：モノマー（F）：モノマー（C）〕が、30：14：6：20：30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（N）、モノマー（B）、モノマー（F）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A2-5とする。

20



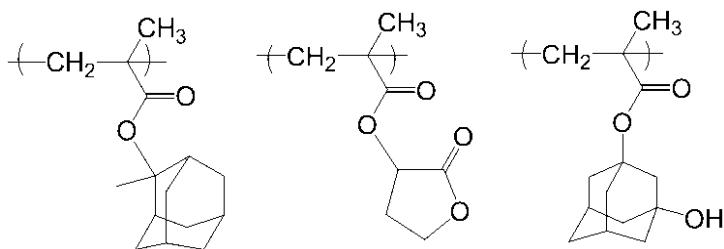
30

【0200】

合成例18〔樹脂X1の合成〕

モノマーとして、モノマー（G）、モノマー（C）及びモノマー（B）を用い、そのモル比（モノマー（G）：モノマー（C）：モノマー（B））が35：45：20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。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1.0mol%及び3.0mol%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 7.0×10^3 の樹脂X1（共重合体）を収率75%で得た。この樹脂X1は、以下の構造単位を有するものである。各構造単位のモル比は、構造単位（G）：構造単位（C）：構造単位（B）=34.7：45.4：19.9。

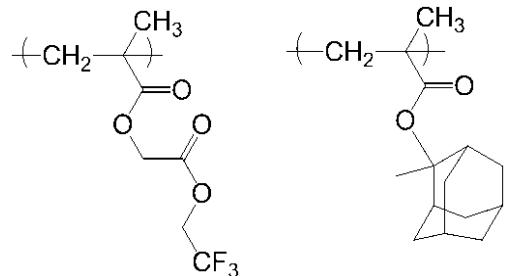
40



【0201】

合成例19 [樹脂X2の合成]

モノマーとして、モノマー(J)及びモノマー(G)を用い、そのモル比(モノマー(J) : モノマー(G))が80:20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。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.5mol1%及び1.5mol1%添加し、これらを70℃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回を行い、重量平均分子量 2.8×10^4 の樹脂X2(共重合体)を収率70%で得た。この樹脂X2は、以下の構造単位を有するものである。各構造単位のモル比は、構造単位(J) : 構造単位(G) = 80.2 : 19.8であった。



【0202】

<レジスト組成物の調製>

以下に示す成分の各々を表1に示す質量部で溶剤に溶解し、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。

【0203】

【表1】

	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	P B / P E B
実施例1	A1-1/A2-1=0.7/10部	II-1=1.4部	C1=0.07部	95℃/85℃
実施例2	A1-1/A2-2=0.7/10部	II-1=1.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例3	A1-2/A2-1=0.3/10部	II-1=1.4部	C1=0.07部	95℃/85℃
実施例4	A1-2/A2-2=0.3/10部	II-1=1.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例5	A1-1/A2-2=0.7/10部	II-2=1.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例6	A1-1/A2-2=0.7/10部	II-1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例7	A1-1/A2-2=0.7/10部	II-1/B1=1.0/0.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例8	A1-1/A2-3=0.7/10部	II-1=1.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例9	A1-1/A2-4=0.7/10部	II-1/B1=1.0/0.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例10	A1-1/A2-5=0.7/10部	II-1/B1=1.0/0.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例11	A1-1/A2-5=0.7/10部	II-3/B1=1.0/0.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例12	A1-1/A2-5=0.7/10部	II-4/B1=1.0/0.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例13	A1-3/A2-5=0.7/10部	II-1/B1=1.0/0.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例14	A1-4/A2-5=0.7/10部	II-1/B1=1.0/0.4部	C1=0.07部	110℃/105℃
比較例1	X2/X1=0.3/10部	B2/B3=1.0/0.1部	C1=0.07部	110℃/105℃

10

20

30

40

50

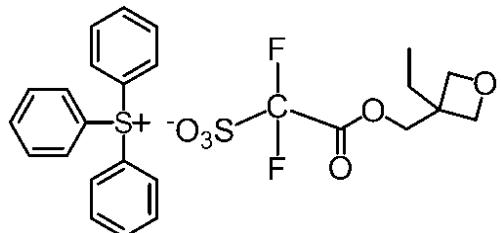
【0204】

<樹脂>

上述した合成例で合成した樹脂A1-1～A1-4、A2-1～A2-5、X1～X2

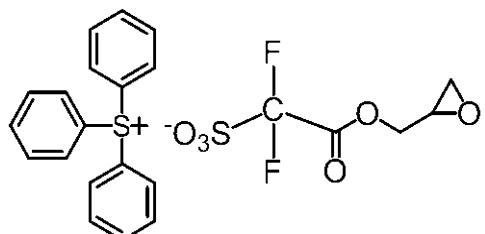
<酸発生剤>

II-1：上述した合成例1で得られた塩



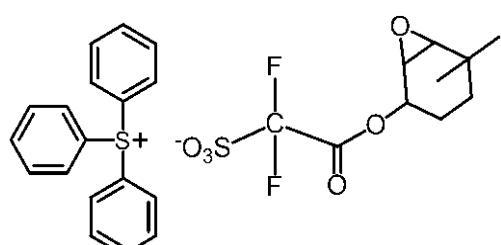
10

II-2：上述した合成例2で得られた塩

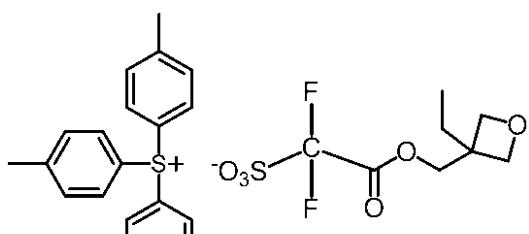


20

II-3：上述した合成例3で得られた塩

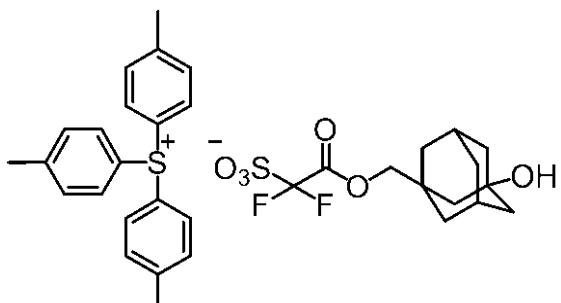


II-4：上述した合成例4で得られた塩



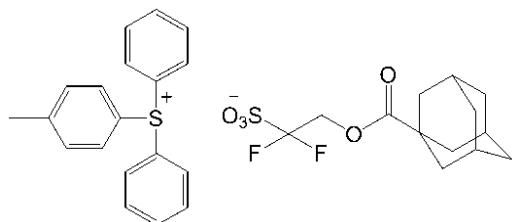
30

B1：特開2010-152341号公報の実施例に従って合成

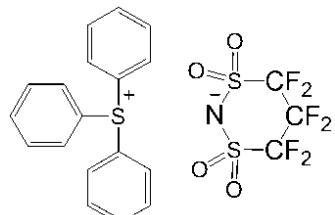


40

B2：WO2008/99869号の実施例及び特開2010-26478の実施例に従って合成



B 3 : 特開 2005-221721 の実施例に従って合成



10

【 0 2 0 5 】

< 塩基性化合物 : クエンチャ >

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

【 0 2 0 6 】

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 265.0 部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0 部

2 - ヘプタノン 20.0 部

- プチロラクトン 3.5 部

20

【 0 2 0 7 】

< 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 [A R C - 29 ; 日産化学 (株) 製] を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、厚さ 78 nm の有機反射防止膜を形成した。

次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 (プリベーク) 後の膜厚が 85 nm となるようにスピンコートした。

得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表 1 の「 P B 」欄に記載された温度で 60 秒間プリベーク (P B) して組成物層を形成した。こうしてレジスト組成物膜 (組成物層) を形成したウェハに、液浸露光用 ArF エキシマステッパー [X T : 1900 Gi ; ASML 社製、 N A = 1.35 、 3 / 4 Annular X - Y 偏光] を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

30

露光後、ホットプレート上にて、表 1 の「 P E B 」欄に記載された温度で 60 秒間ポストエキスピジヤーベーク (P E B) 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。

【 0 2 0 8 】

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

40

【 0 2 0 9 】

< パターン倒れ評価 (P C M) >

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

【 0 2 1 0 】

50

<欠陥評価>

12インチのシリコン製ウェハ(基板)に、レジスト組成物を、乾燥後の膜厚が0.15μmとなるように塗布(スピンドルコート)した。塗布後、ダイレクトホットプレート上にて、表1のPB欄に示す温度で60秒間ブリベーキ(PB)し、ウェハ上に組成物層を形成した。

このようにして組成物層が形成されたウェハに、現像機[ACT-12; 東京エレクトロン(株)製]を用いて、60秒間、水リーンスを行った。

その後、欠陥検査装置[KLA-2360; KLAテクノロジーズ製]を用いて、ウェハ上の欠陥数を測定した。その結果を表2に示す。

【0211】

10

【表2】

	PCM	欠陥
実施例1	○(34)	190
実施例2	○(31)	180
実施例3	○(35)	250
実施例4	○(32)	230
実施例5	○(35)	220
実施例6	○(33)	180
実施例7	○(32)	190
実施例8	○(37)	340
実施例9	○(31)	160
実施例10	○(31)	130
実施例11	○(31)	150
実施例12	○(30)	120
実施例13	○(33)	110
実施例14	○(32)	130
比較例1	×(40)	720

【産業上の利用可能性】

30

【0212】

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

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 07D 303/16 (2006.01) C 07D 303/16

審査官 高橋 純平

(56)参考文献 特開2012-173438 (JP, A)
特開2010-210953 (JP, A)
特開2011-098953 (JP, A)
特開2012-073401 (JP, A)
特開2006-171667 (JP, A)
特開2012-128067 (JP, A)
特開2011-126944 (JP, A)
特開2011-128226 (JP, A)
特開2011-095623 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 004 - 7 / 18
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)