

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-106980

(P2012-106980A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012. 6. 7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 309/17 (2006.01)	C07C 309/17 CSP	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	4C023
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	4H006
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C07D 333/46 (2006.01)	C07D 333/46	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 96 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-163991 (P2011-163991)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成23年7月27日 (2011. 7. 27)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-170236 (P2010-170236)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(32) 優先日	平成22年7月29日 (2010. 7. 29)	(74) 代理人	110000202
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		新樹グローバル・アイビー特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2010-233755 (P2010-233755)	(72) 発明者	安立 由香子
(32) 優先日	平成22年10月18日 (2010. 10. 18)		大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		8号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	市川 幸司
			大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
			8号 住友化学株式会社内

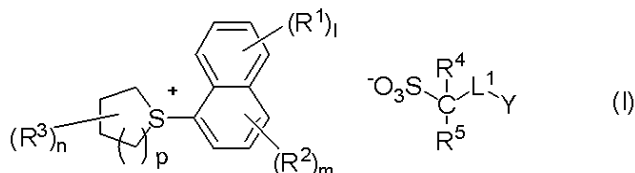
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】得られるパターンのフォーカスマージン(DOF)及びマスクエラーファクター(MEF)が良好な塩及び該塩を含有するレジスト組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】式(I)で表される塩及びこの塩を含有するレジスト組成物。



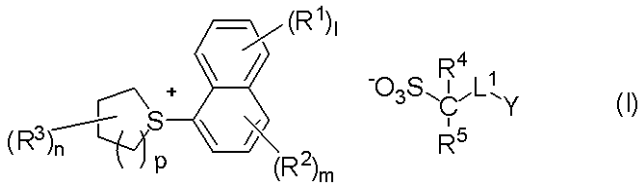
[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、ヒドロキシ基又はアルキル基、該アルキル基中のメチレン基はオキシ基等で置き換わっていてもよい； R^3 はアルキル基； l 、 m 及び n は、それぞれ 0 ~ 3 の整数； p は 1 ~ 3 の整数；スルホニウムカチオンを含む複素環のメチレン基はオキシ基、カルボニル基で置き換わっていてもよい； R^4 及び R^5 はそれぞれフッ素原子又はペルフルオロアルキル基； L^1 は 2 価の飽和炭化水素基、該基中のメチレン基はオキシ基、カルボニル基で置き換わっていてもよい； Y は脂肪族炭化水素基又は飽和環状炭化水素基等、これらの基中のメチレン基はオキシ基等で置き換わっていてもよい。]

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表される塩。



〔式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。〕

10

R^3 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

1、m 及び n は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。1 が 2 以上のとき、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、m が 2 以上のとき、複数の R^2 は互いに同一でも異なってもよく、n が 2 以上のとき、複数の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

p は、1 ~ 3 の整数を表す。

スルホニウムカチオンを含む複素環に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R^4 及び R^5 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。

20

L^1 は、炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該飽和環状炭化水素基に含まれるメチレン基は、オキシ基、スルホニル基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。〕

【請求項 2】

L^1 が、 $* - CO - O - (CH_2)_n - [* \text{は、} - C(R^4)(R^5) - \text{との結合手を表し、} n \text{ は } 0 \text{ 又は } 1 \text{ を表す。}]$ である請求項 1 記載の塩。

30

【請求項 3】

p が、1 又は 2 である請求項 1 又は 2 記載の塩。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の塩を含有する酸発生剤。

【請求項 5】

請求項 4 記載の酸発生剤と樹脂とを含み、該樹脂は酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であるレジスト組成物。

【請求項 6】

さらに塩基性化合物を含む請求項 5 記載のレジスト組成物。

40

【請求項 7】

(1) 請求項 5 又は 6 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
 (2) 塗布後のレジスト組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
 (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
 (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、
 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】

【0001】

50

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

特許文献 1 には、酸発生剤用の塩として、式 (X 1) で表される塩を含む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2004-59882号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

従来から知られる上記の酸発生剤を含むレジスト組成物では、パターン製造時のマスクエラーフアクター（MEF）が必ずしも満足できない場合があった。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明は、以下の発明を含む。

〔 1 〕 式 (I) で表される塩。



[式(I)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又は炭素数1～12のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R³ は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

1、 m 及び n は、それぞれ独立に、 $0 \sim 3$ の整数を表す。 1 が 2 以上のとき、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、 m が 2 以上のとき、複数の R^2 は互いに同一でも異なってもよく、 n が 2 以上のとき、複数の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

p は、 $1 \sim 3$ の整数を表す。

スルホニウムカチオンを含む複素環に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R⁴ 及び R⁵ 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。

L¹ は、炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

Yは、置換基を有していてもよい炭素数1～18の脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数3～18の飽和環状炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該飽和環状炭化水素基に含まれるメチレン基は、オキシ基、スルホニル基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。]

【 0 0 0 6 】

〔 2 〕 L^1 が、 $* - CO - O - (CH_2)_n - (*$ は、 $- C(R^4)(R^5) -$ との結合手を表し、 n は 0 又は 1 を表す。) である〔 1 〕記載の塩。

〔 3 〕 p が、1 又は 2 である〔 1 〕又は〔 2 〕記載の塩。

〔 4 〕〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の塩を含有する酸発生剤。

〔 5 〕上記〔 4 〕記載の酸発生剤と樹脂とを含み、該樹脂は酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸との作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であるレジスト組成物。

〔 6 〕さらに塩基性化合物を含む〔 5 〕記載のレジスト組成物。

【 0 0 0 7 】

〔 7 〕(1) 上記〔 5 〕又は〔 6 〕記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

10

(2) 塗布後のレジスト組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明の塩によれば、該塩を含むレジスト組成物は、レジストパターン製造時のマスクエラーファクター (M E F) に優れる。また、レジストパターン製造時のフォーカスマージン (D O F) にも優れる傾向がある。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 9 】

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

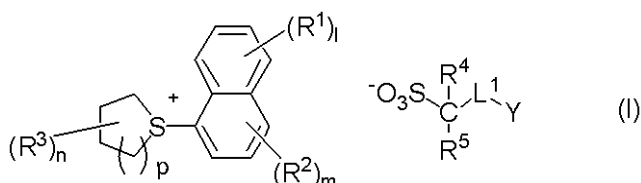
さらに、「 (メタ) アクリル系モノマー」とは、「 $CH_2 = CH - CO -$ 」又は「 $CH_2 = C(CH_3) - CO -$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも 1 種を意味する。同様に「 (メタ) アクリレート」及び「 (メタ) アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも 1 種」並びに「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも 1 種」を意味する。

30

【 0 0 1 0 】

< 塩 >

本発明の塩は、式 (I) で表される塩 (以下「塩 (I) 」という場合がある) である。



40

〔 式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R^3 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。

l 、 m 及び n は、それぞれ独立に、0 ～ 3 の整数を表す。 l が 2 以上のとき、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、 m が 2 以上のとき、複数の R^2 は互いに同一でも異なってもよく、 n が 2 以上のとき、複数の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

p は、1 ～ 3 の整数を表す。

50

スルホニウムカチオンを含む複素環に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R⁴ 及び R⁵ 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。

L¹ は、炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該飽和環状炭化水素基に含まれるメチレン基は、オキシ基、スルホニル基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。]

10

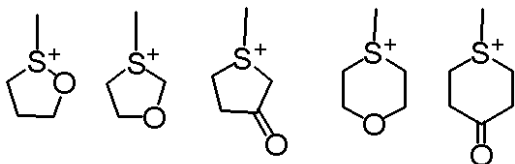
【0011】

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、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、シクロオクチル基等が挙げられる。

アルキル基に含まれるメチレン基がオキシ基又はカルボニル基に置き換わった基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、アセチル基、メトキシカルボニル基等が挙げられる。

スルホニウムカチオンを含む複素環に含まれるメチレン基がオキシ基又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

20



【0012】

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。

30

R⁴ 及び R⁵ 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。

【0013】

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 価の飽和環状炭化水素基が挙げられる。

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、プロパン-2, 2-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

40

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

シクロブタン-1, 3-ジイル基、1, 3-シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基シレン基、シクロオクタン-1, 5-ジイル基、等のシク

50

ロアルカンジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の２価の飽和環状炭化水素基；

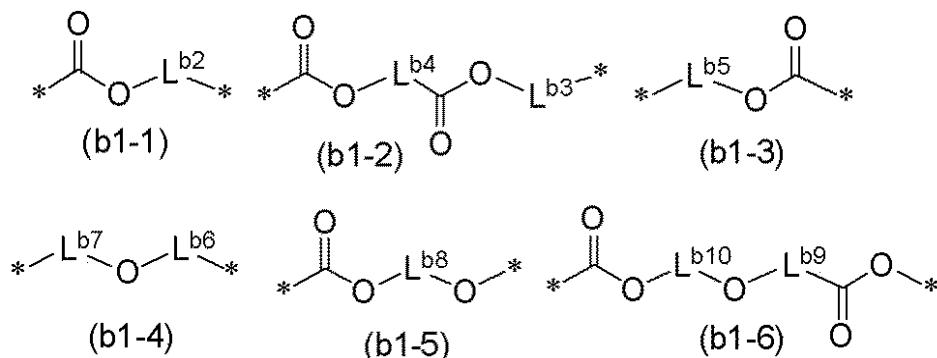
ノルボルナン - ２，３ - ジイル基、ノルボルナン - １，４ - ジイル基、ノルボルナン - ２，５ - ジイル基、アダマンタン - １，２ - ジイル基、アダマンタン - １，５ - ジイル基、アダマンタン - ２，６ - ジイル基等の多環式の２価の飽和環状炭化水素基等が挙げられる。

これらの基の２種以上を組み合わせたものでもよい。また、後述する１価の飽和環状炭化水素における任意の１つの水素原子を結合手としてものものであってもよい。

【 ０ ０ １ ４ 】

２価の飽和炭化水素基におけるメチレン基がオキシ基又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、式（ｂ１－１）、式（ｂ１－２）、式（ｂ１－３）、式（ｂ１－４）、式（ｂ１－５）及び式（ｂ１－６）〔以下、「式（ｂ１－１）～式（ｂ１－６）」と表記する。同様の表現について同様に示す。〕が挙げられる。好ましくは式（ｂ１－１）～式（ｂ１－４）又は式（ｂ１－６）のいずれか、さらに好ましくは式（ｂ１－１）、式（ｂ１－２）又は式（ｂ１－６）が挙げられる。なお、式（ｂ１－１）～式（ｂ１－６）は、その左右を式（Ｉ）に合わせて記載しており、左側＊でＣ（Ｒ^４）（Ｒ^５）－と結合し、右側＊で－Ｙと結合する。以下の式（ｂ１－１）～式（ｂ１－６）の具体例も同様である。

【 ０ ０ １ ５ 】



式（ｂ１－１）～式（ｂ１－６）中、

L^{b2}は、単結合又は炭素数１～１５の２価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b3}は、単結合又は炭素数１～１２の２価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b4}は、炭素数１～１３の２価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b5}は、炭素数１～１５の２価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b6}及びL^{b7}は、それぞれ独立に、炭素数１～１５の２価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b8}は、炭素数１～１４の２価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b9}は、単結合又はそれぞれ独立に、炭素数１～１１の２価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b10}は、炭素数１～１１の２価の飽和炭化水素基を表す。

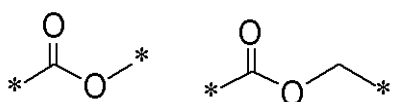
中でも、式（ｂ１－１）で表される２価の基、式（ｂ１－２）で表される２価の基及び式（ｂ１－６）で表される２価の基が好ましい。式（ｂ１－１）で表される２価の基としては、L^{b2}が単結合又は－ＣＨ₂－である式（ｂ１－１）で表される２価の基がより好ましい。式（ｂ１－６）で表される２価の基としては、L^{b9}が単結合又は－ＣＨ₂－である式（ｂ１－６）で表される２価の基が好ましく、さらにL^{b10}が



である式（ｂ１－６）で表される２価の基がより好ましい。

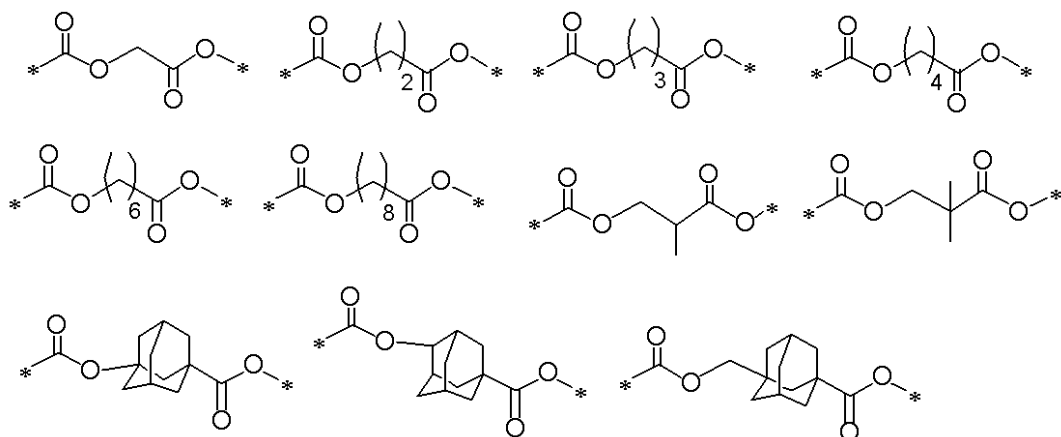
【 ０ ０ １ ６ 】

式（ｂ１－１）で表される２価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【 0 0 1 7 】

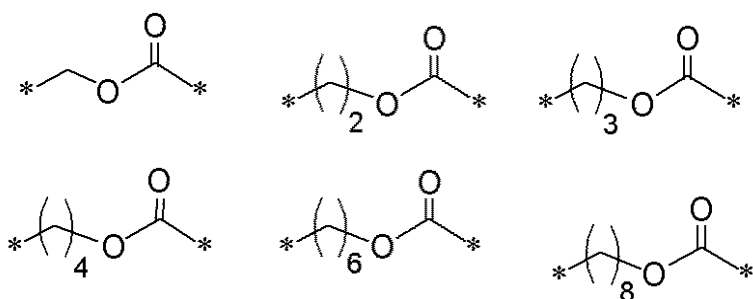
式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【 0 0 1 8 】

式 (b 1 - 3) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【 0 0 1 9 】

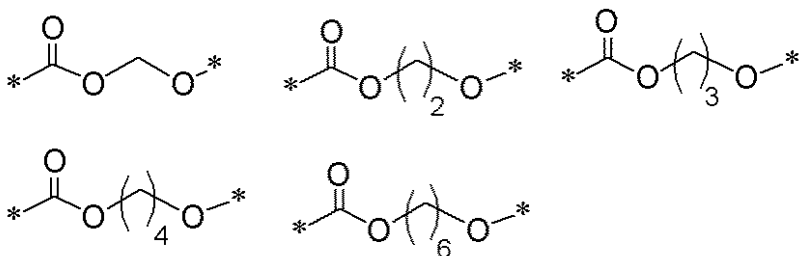
式 (b 1 - 4) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【 0 0 2 0 】

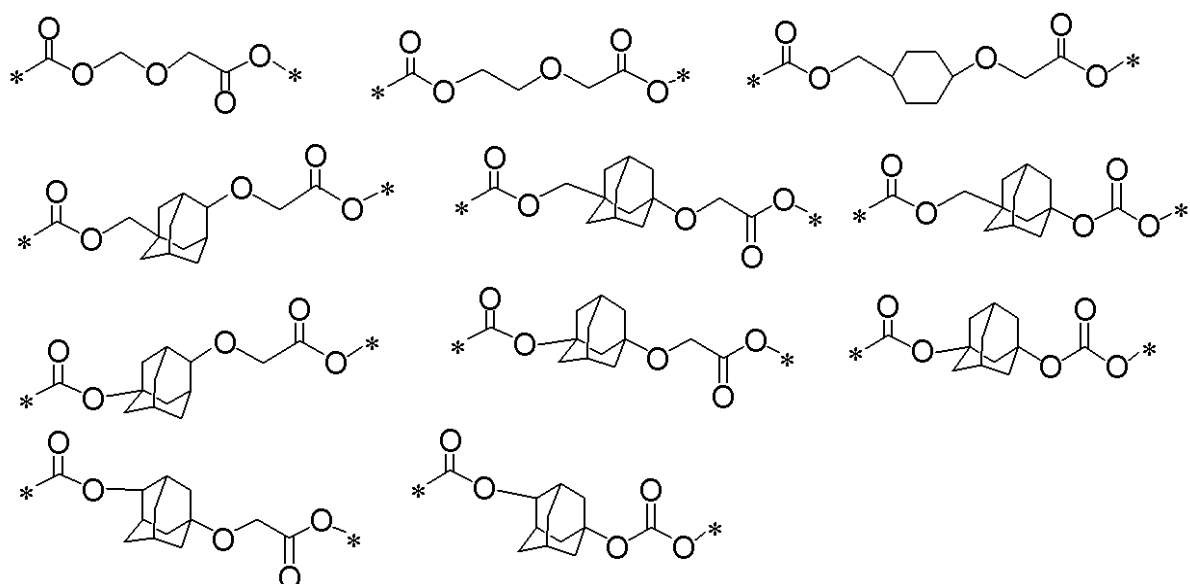
式 (b 1 - 5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【 0 0 2 1 】

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



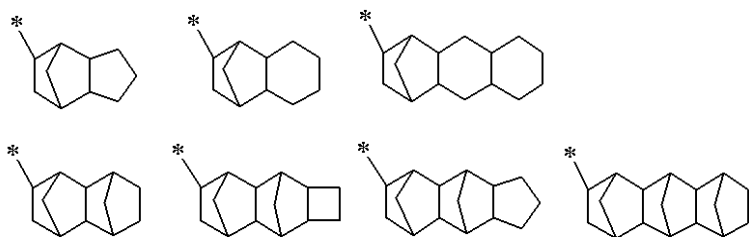
10

【 0 0 2 2 】

Yの脂肪族炭化水素基としては、上述したアルキル基が挙げられる。なかでも、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

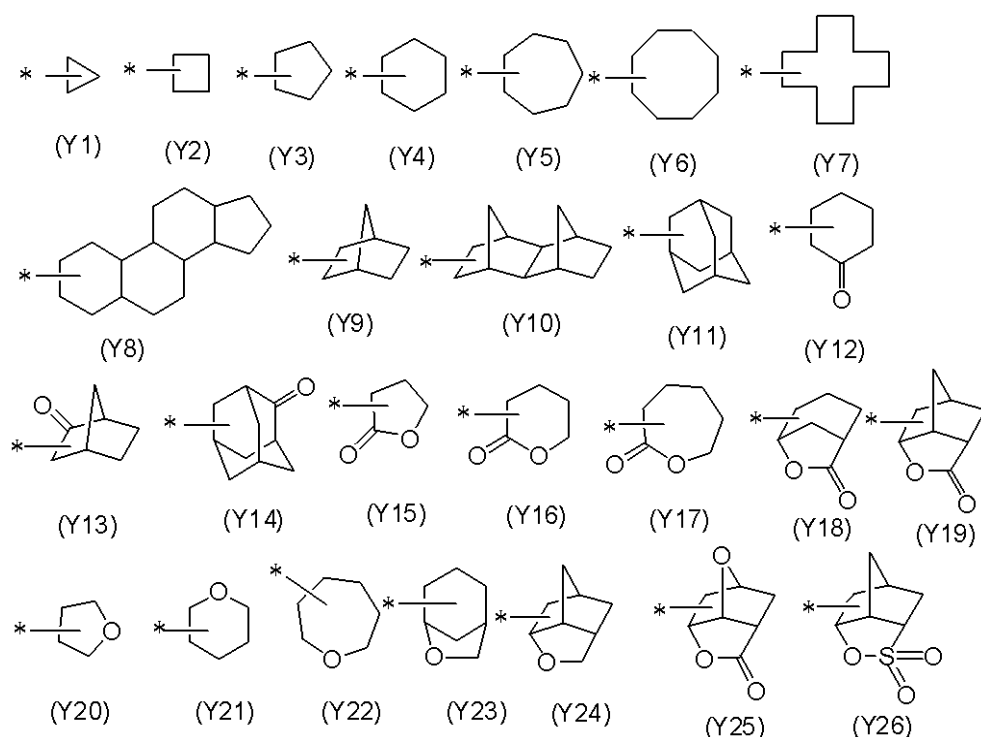
Yの飽和環状炭化水素基としては、上述した2価の飽和環状炭化水素の一結合手を水素原子に代えたもの、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基等の単環式の飽和環状炭化水素基、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及び下記のような基等の多環式の飽和炭化水素基、さらに式(Y1)～式(Y26)で表される基が挙げられる。

20



30

【 0 0 2 3 】



10

20

【 0 0 2 4 】

なかでも、好ましくは式 (Y 1) ~ 式 (Y 1 9) のいずれかで表される基であり、より好ましくは式 (Y 1 1)、式 (Y 1 4)、式 (Y 1 5) 又は式 (Y 1 9) で表される基であり、さらに好ましくは式 (Y 1 1) 又は式 (Y 1 4) で表される基である。

【 0 0 2 5 】

Y における置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (但しフッ素原子を除く)、ヒドロキシ基、オキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基、ヒドロキシ基含有炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 1 6 の飽和環状炭化水素基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 2 1 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ 基 (式中、 R^{b1} は、炭素数 1 ~ 1 6 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 1 6 の飽和環状炭化水素基又は炭素数 6 ~ 1 8 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 の置換基である脂肪族炭化水素基、飽和環状炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基等が挙げられる。

30

【 0 0 2 6 】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

脂肪族炭化水素基は、アルキル基が挙げられる。

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

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

40

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

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

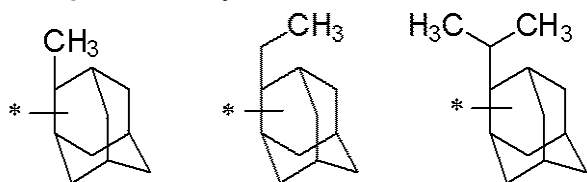
アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる

50

。

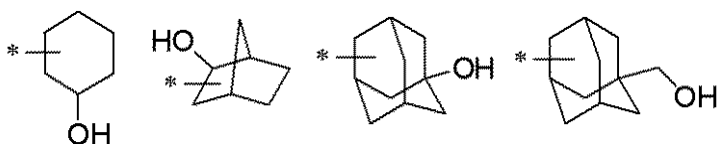
【 0 0 2 7 】

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



【 0 0 2 8 】

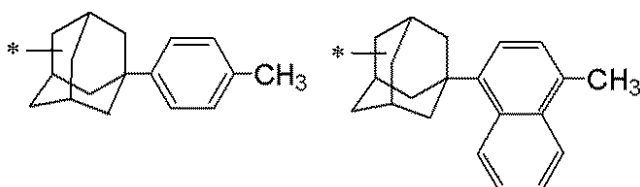
ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基で置換された飽和環状炭化水素基である Y としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【 0 0 2 9 】

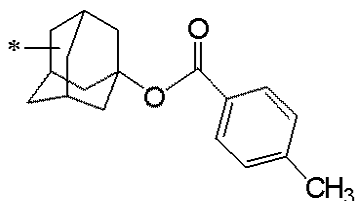
芳香族炭化水素基で置換された飽和環状炭化水素基である Y としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【 0 0 3 0 】

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



30

【 0 0 3 1 】

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

【 0 0 3 2 】

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

40

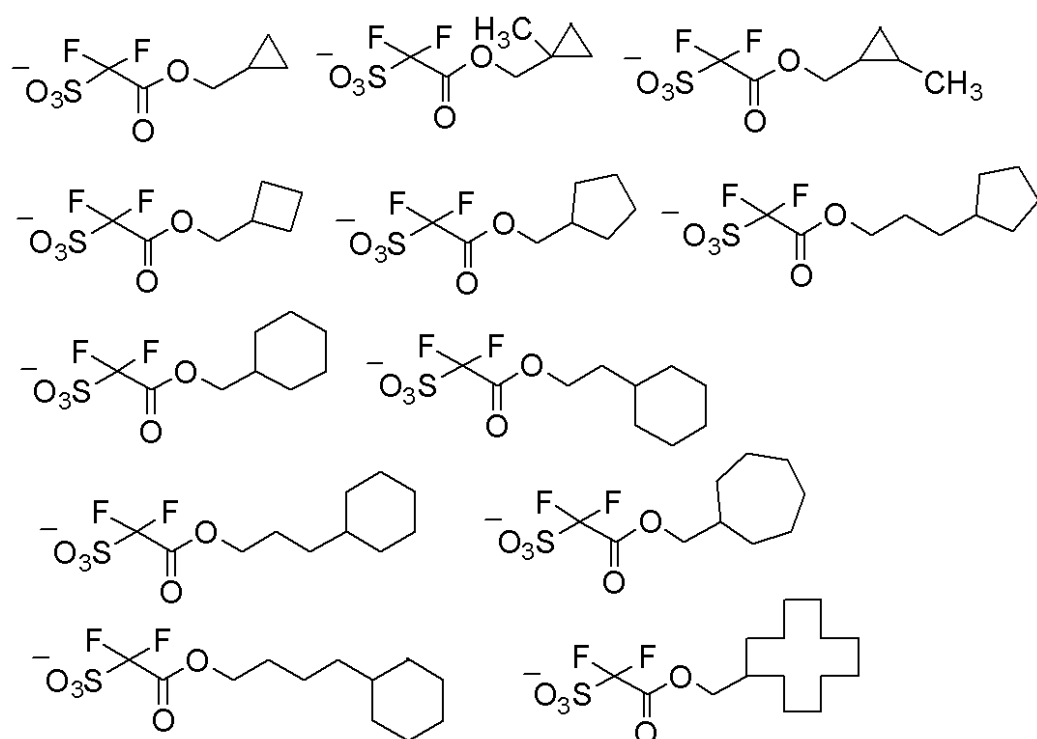


20



40

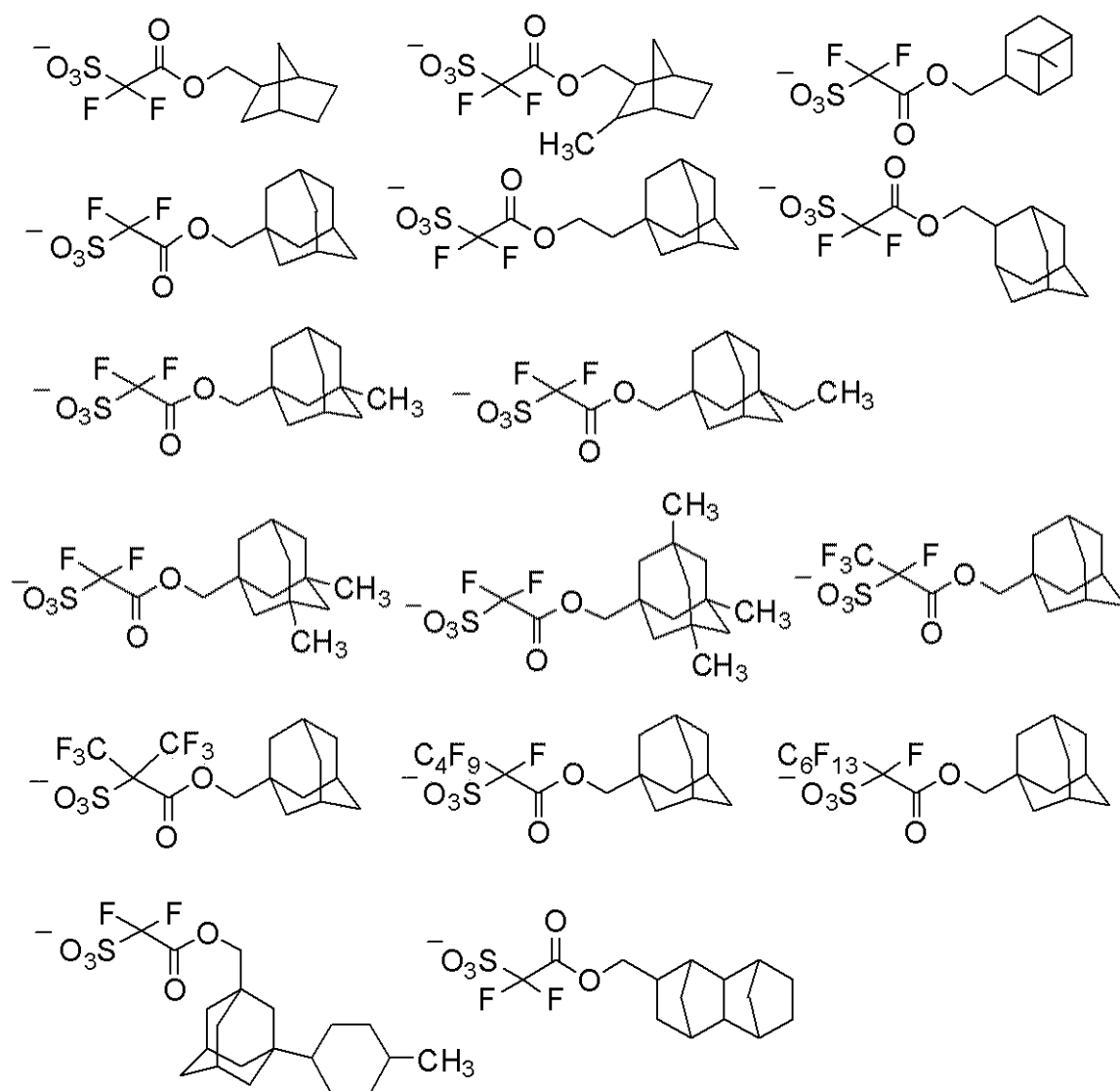
50



10

20

【 0 0 3 5 】



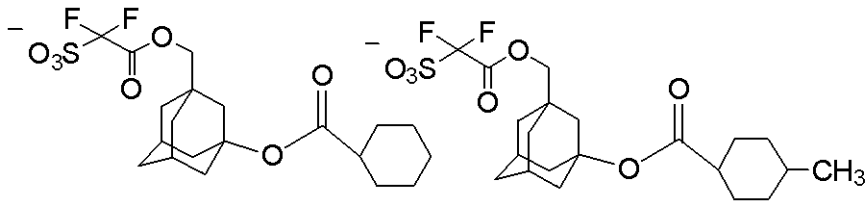
30

40

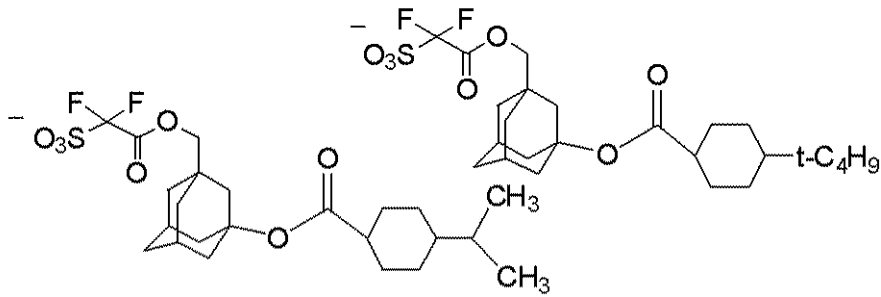
50

【 0 0 3 6 】

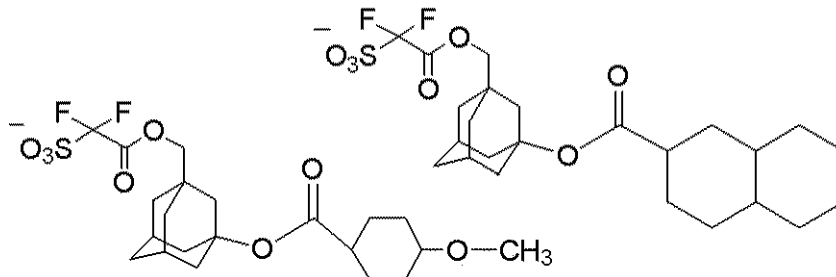
- (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1}基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式 (b 1 - 1) で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



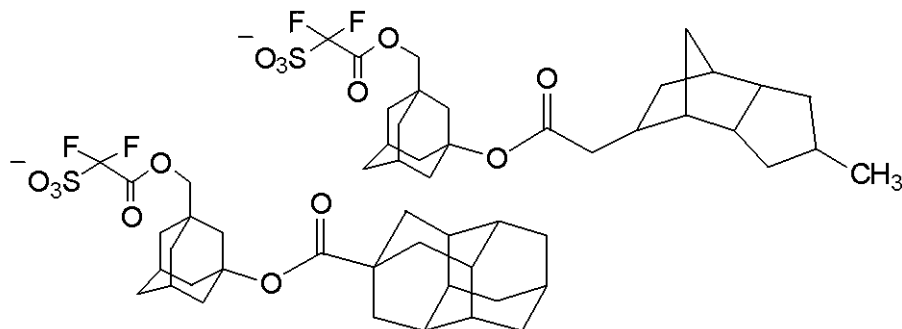
10



20



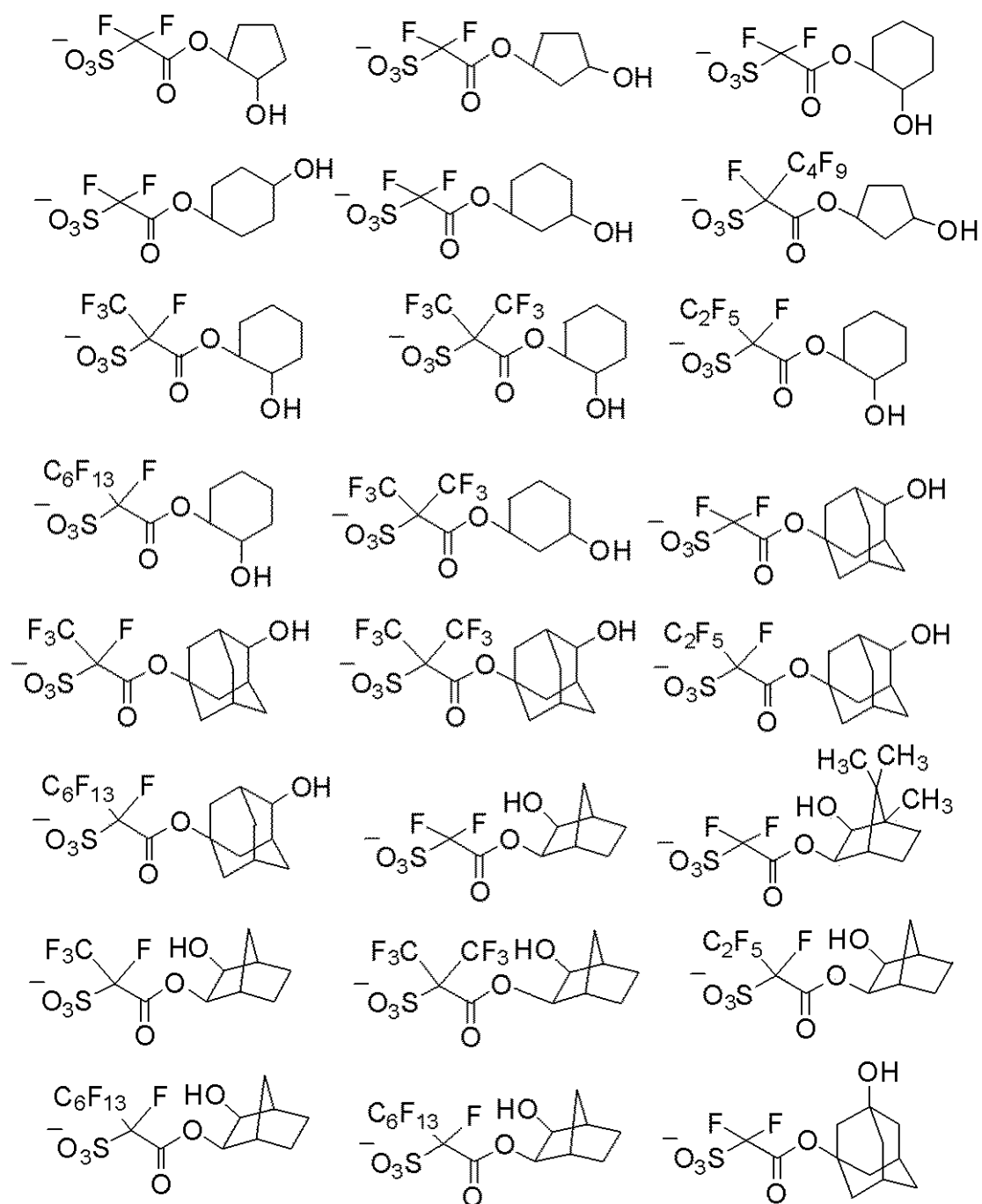
30



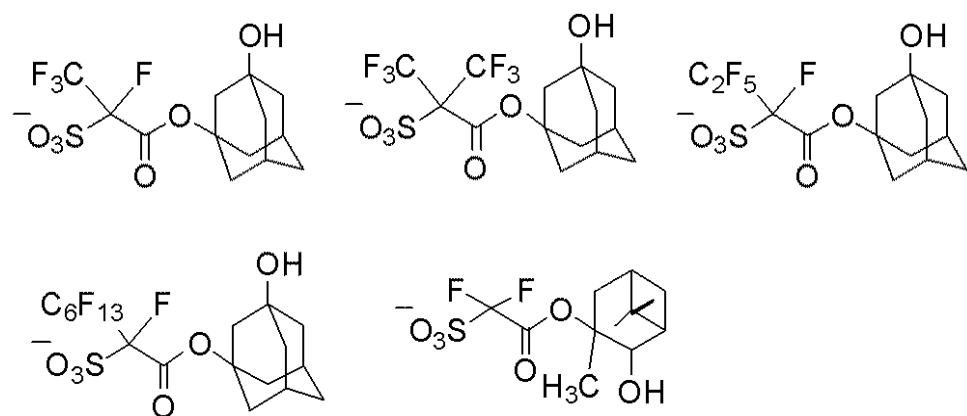
【 0 0 3 7 】

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

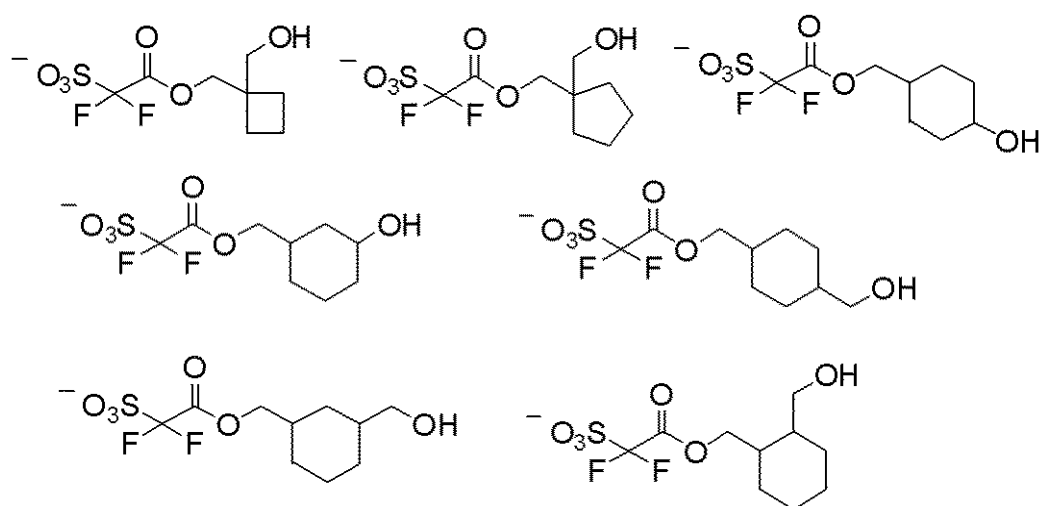
【 0 0 3 8 】



【 0 0 3 9 】

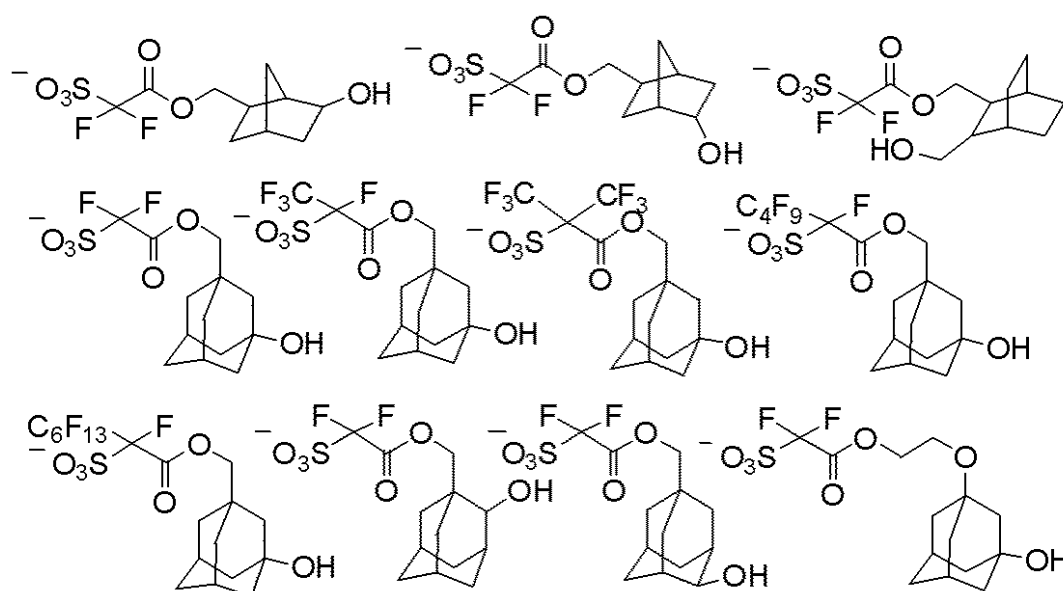


【 0 0 4 0 】



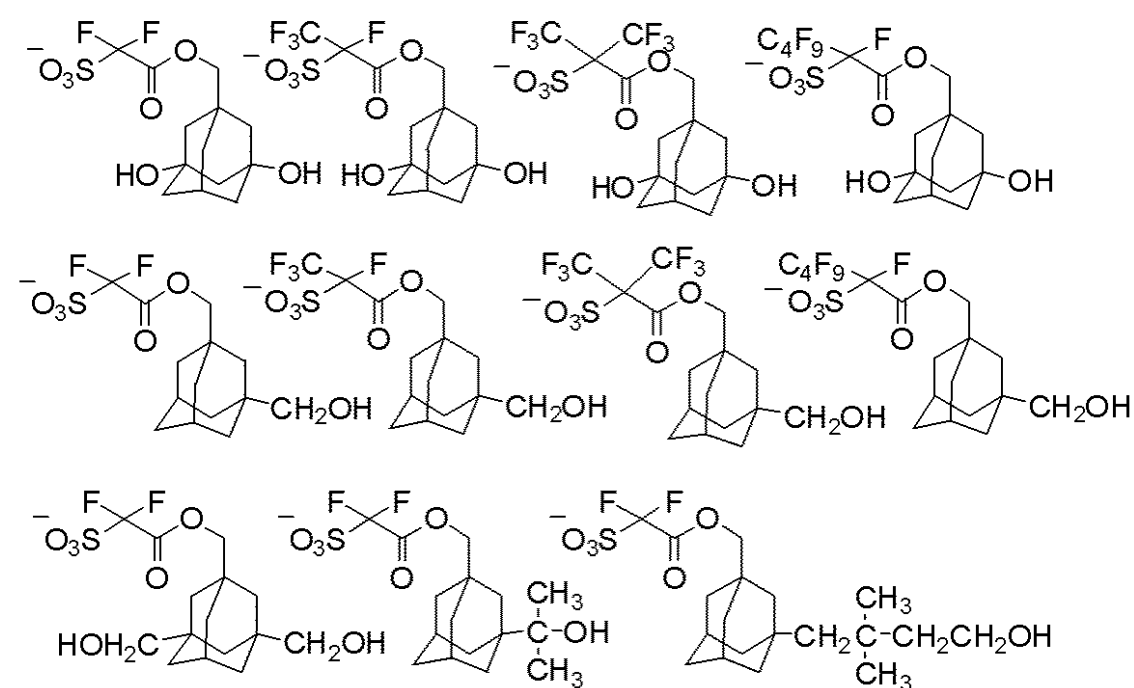
10

【 0 0 4 1 】



20

30



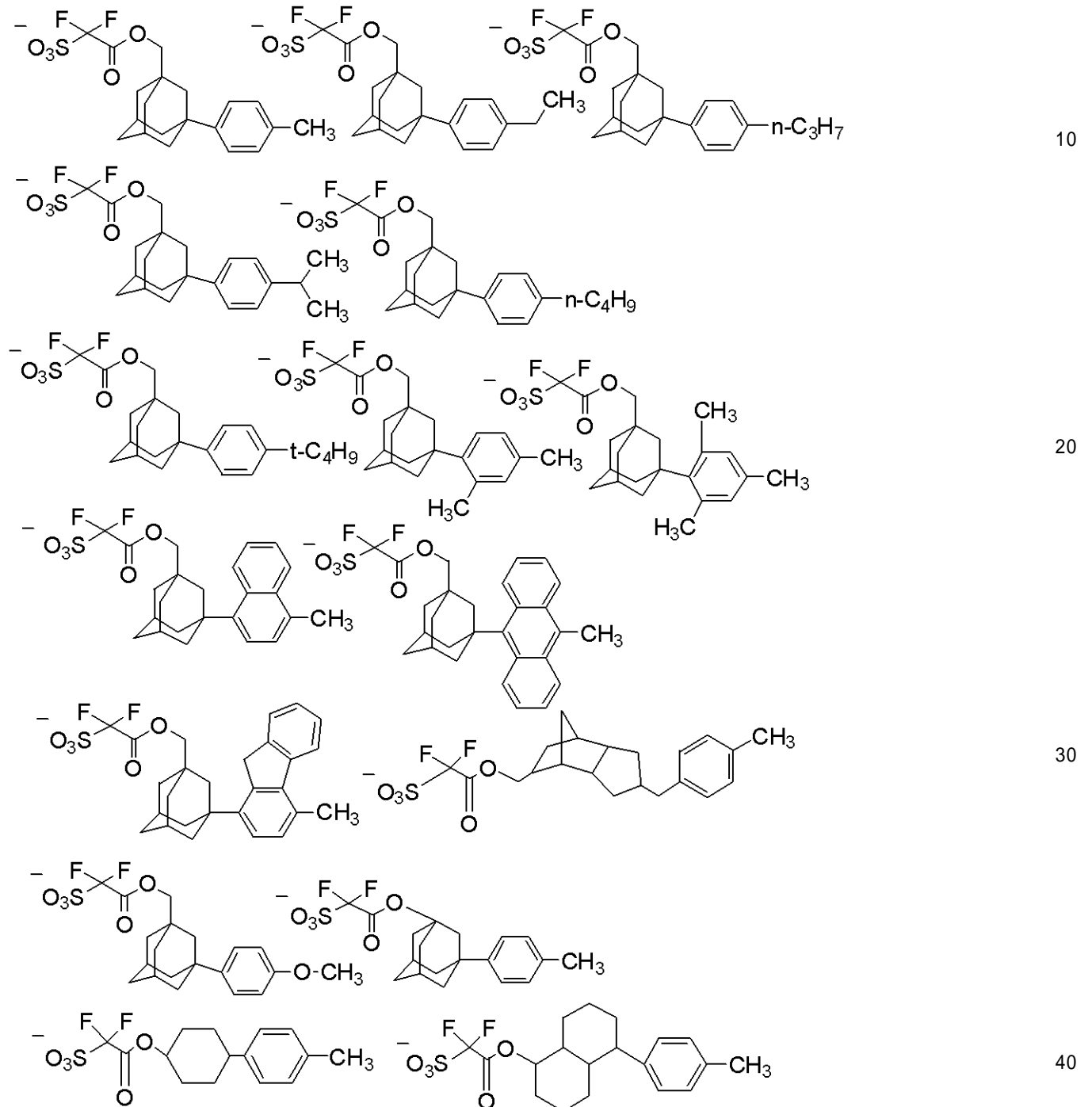
40

50

【 0 0 4 2 】

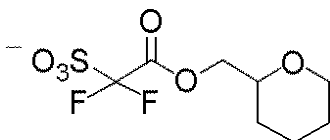
芳香族炭化水素基又はアラルキル基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 0 4 3 】



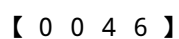
【 0 0 4 4 】

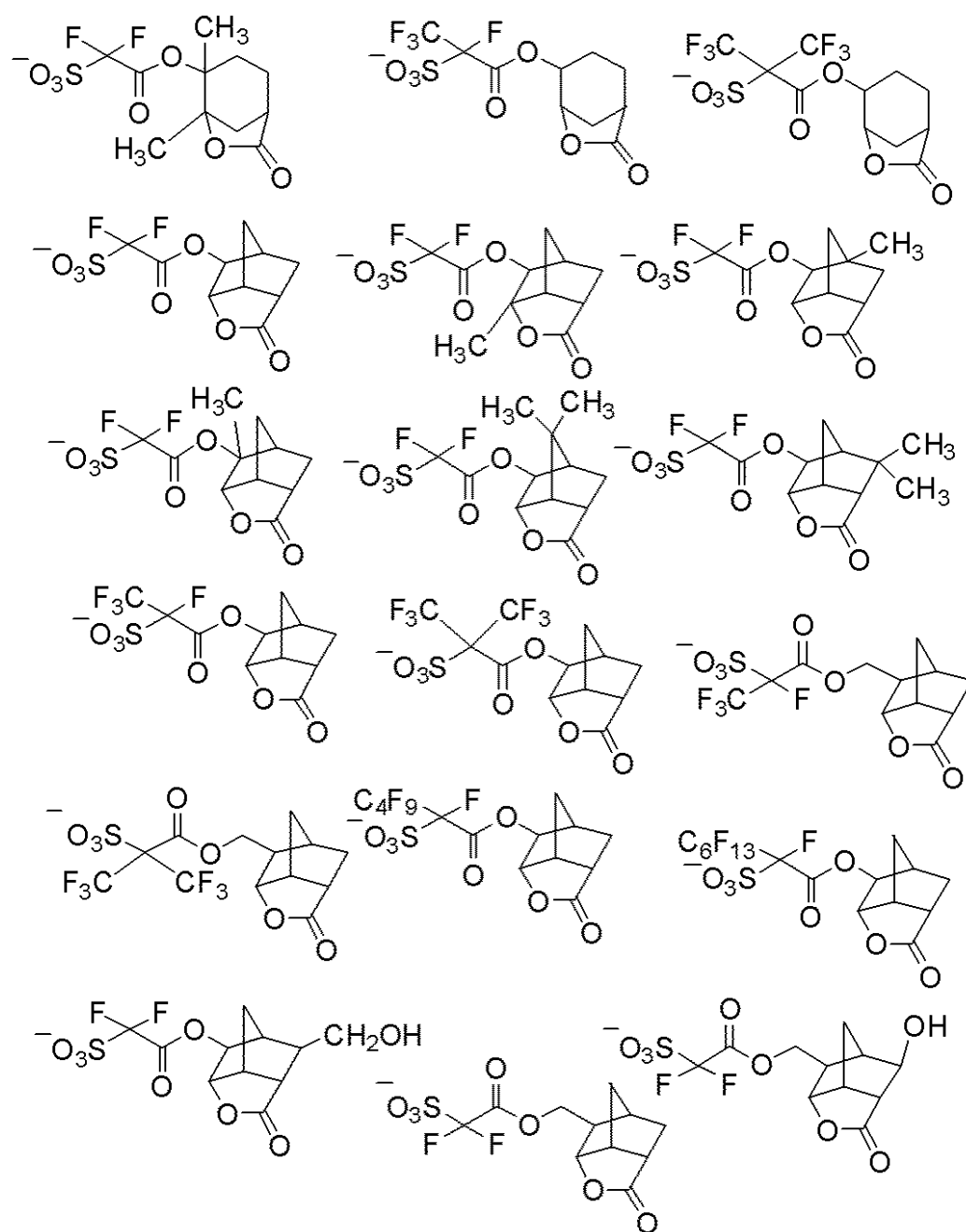
環状エーテルである Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【 0 0 4 5 】

10





10

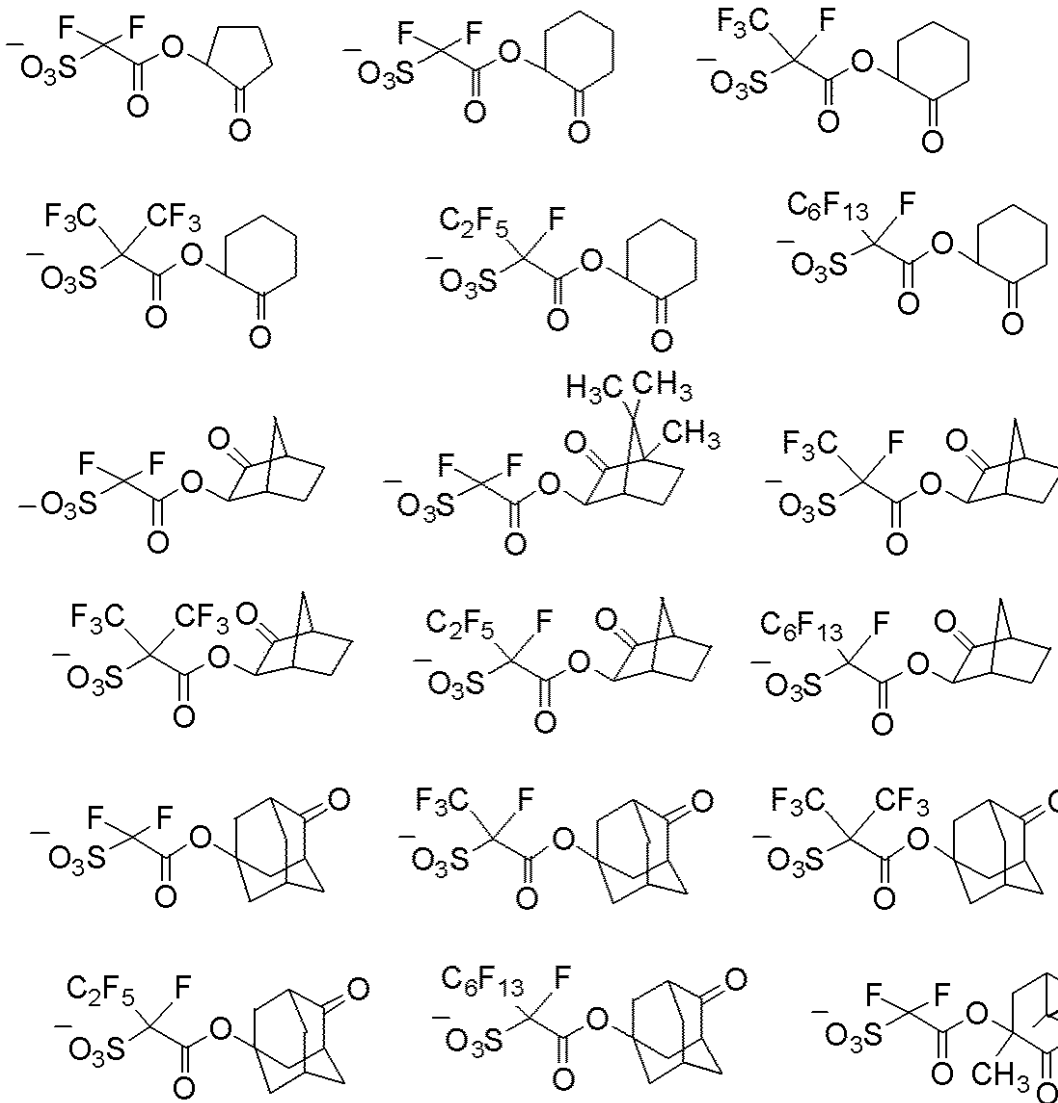
20

30

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】



10

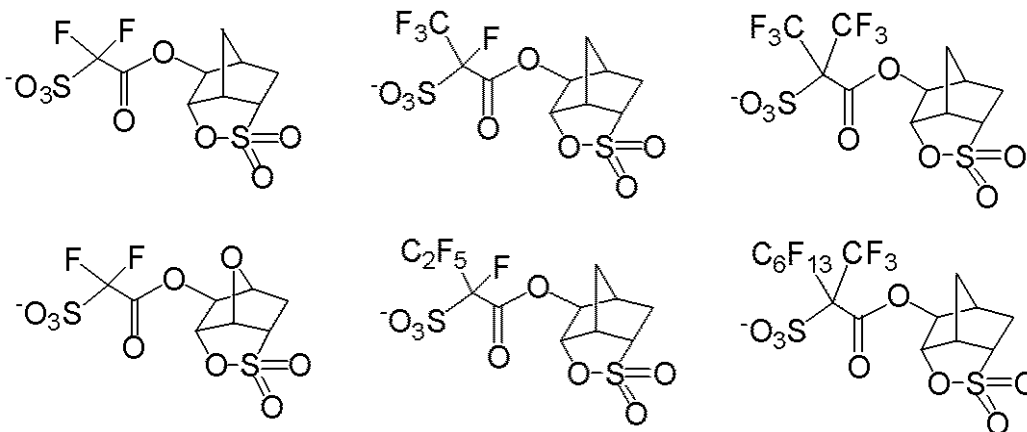
20

30

40

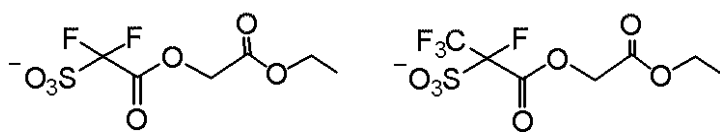
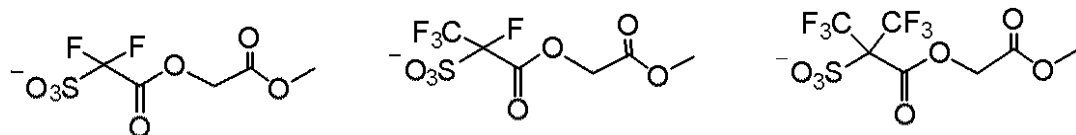
【 0 0 4 9 】

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

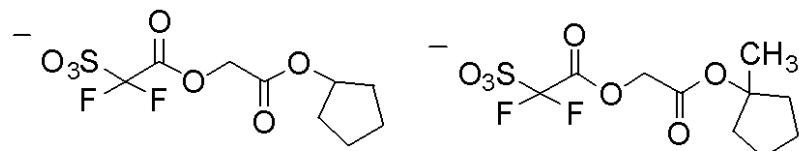


【 0 0 5 0 】

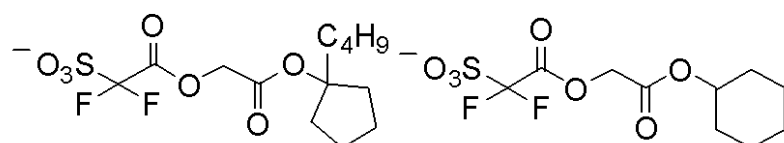
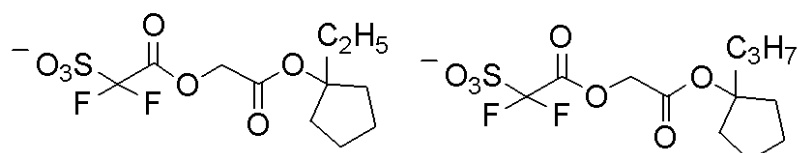
脂肪族炭化水素基又は無置換の飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオン、脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



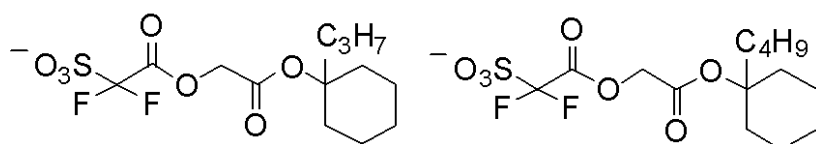
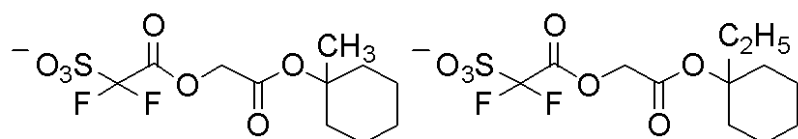
【 0 0 5 1 】



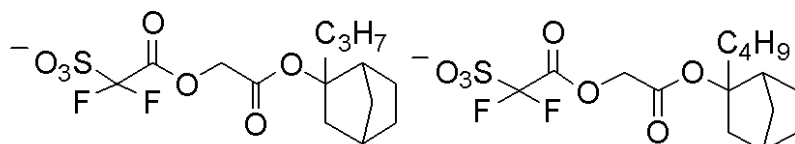
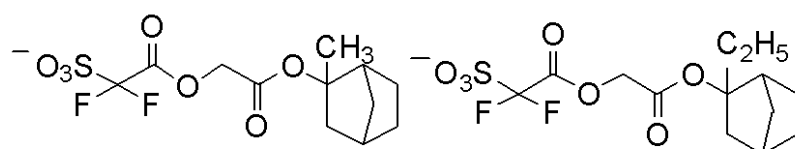
10



20

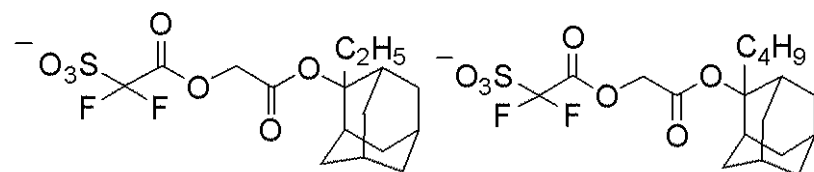
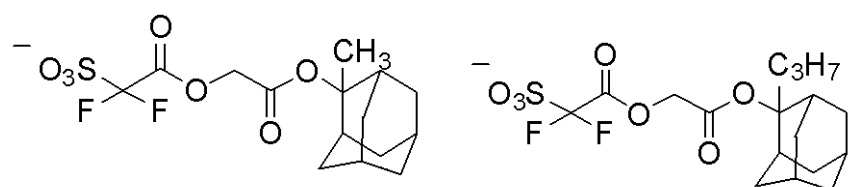


30

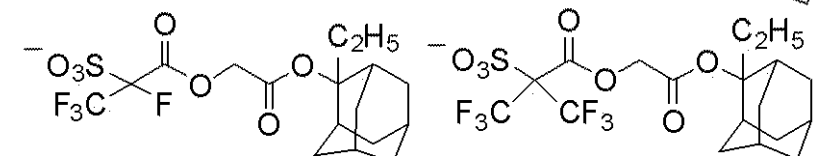
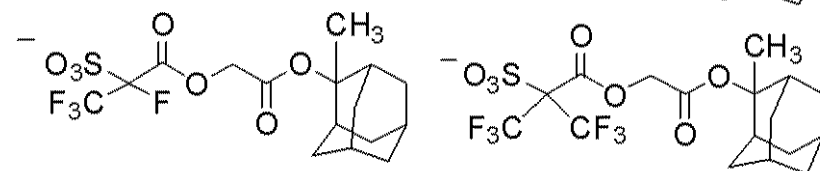
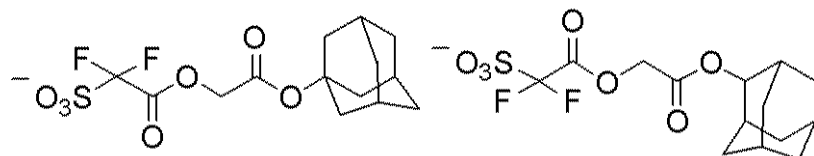


【 0 0 5 2 】

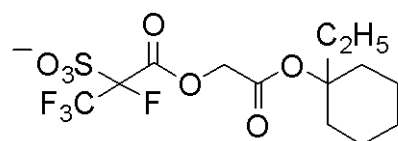
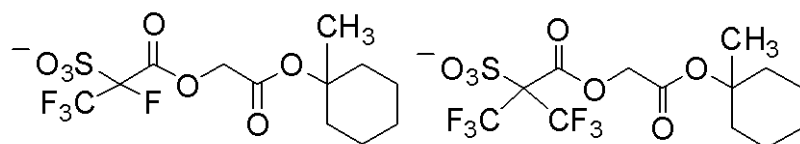
40



10

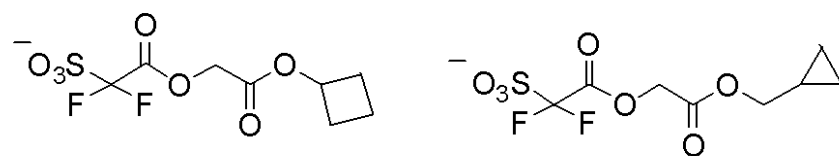
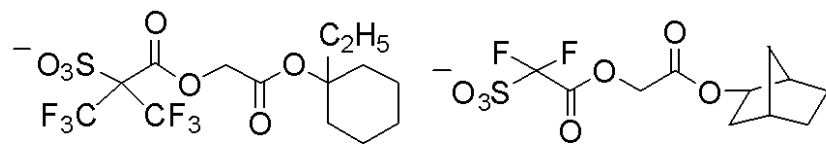


20

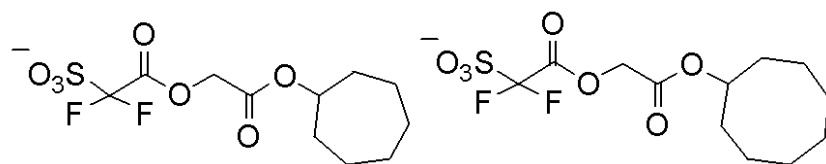


30

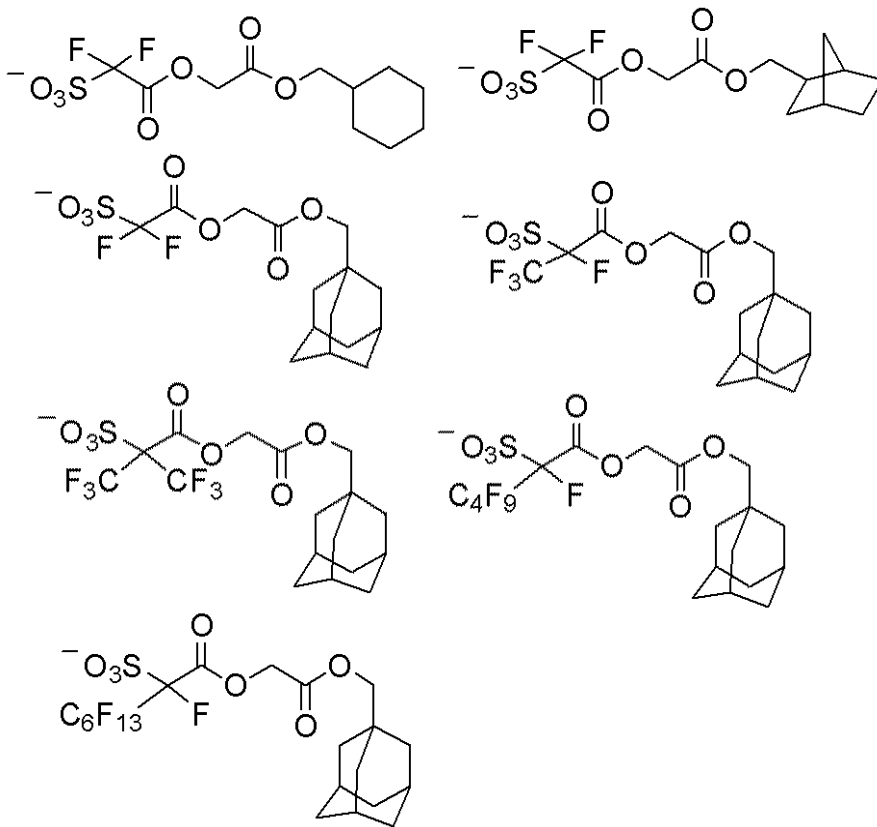
【 0 0 5 3 】



40



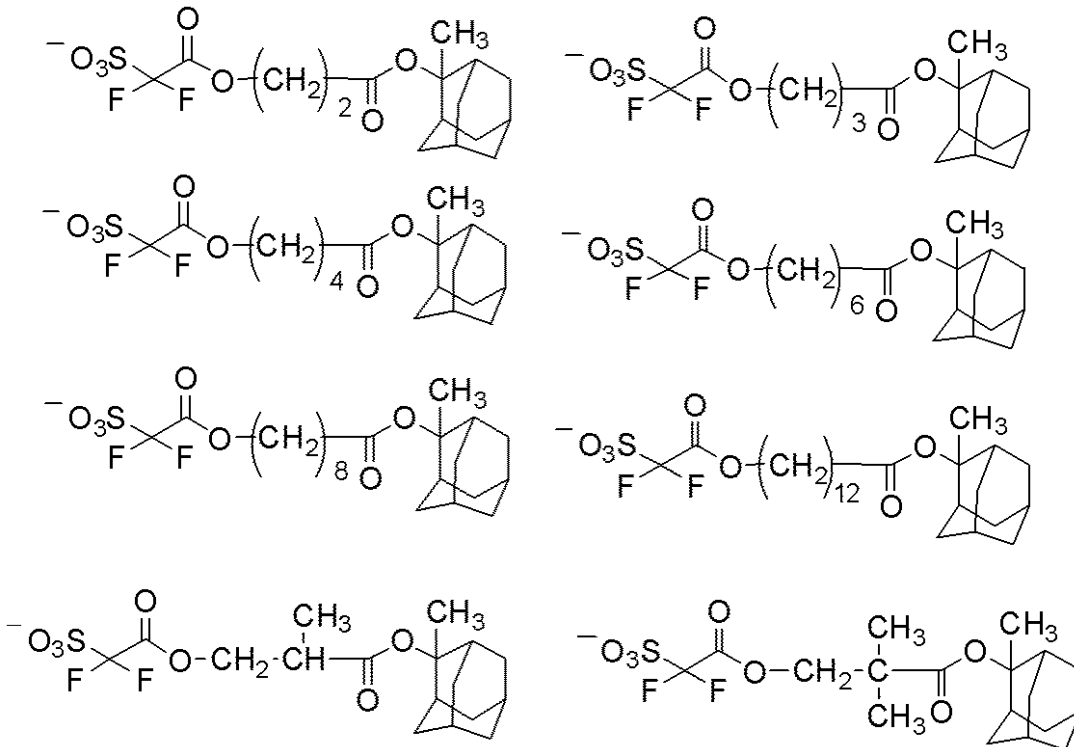
【 0 0 5 4 】



10

20

【 0 0 5 5 】



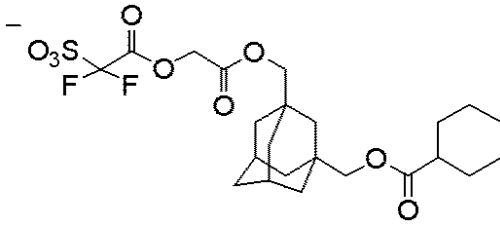
30

40

【 0 0 5 6 】

- $(\text{CH}_2)_{j2} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}^{b1}$ 基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

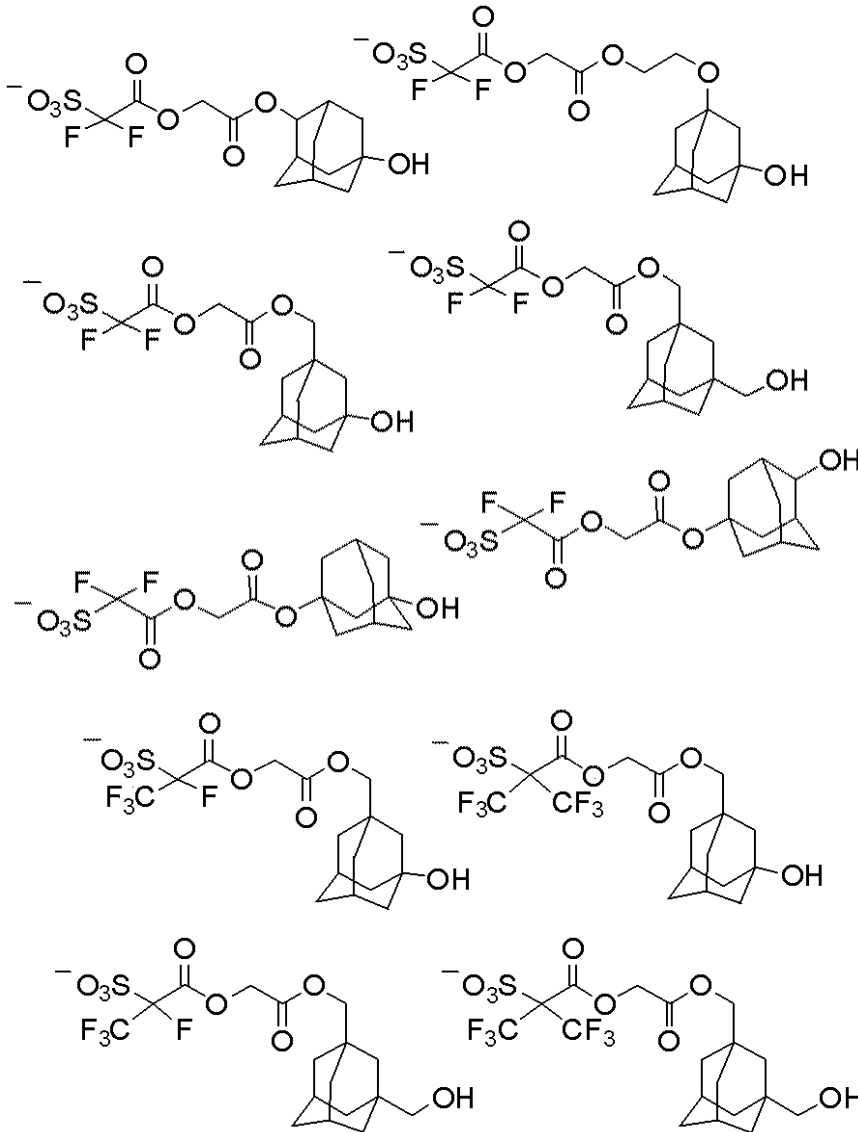


【 0 0 5 8 】

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

10

【 0 0 5 9 】

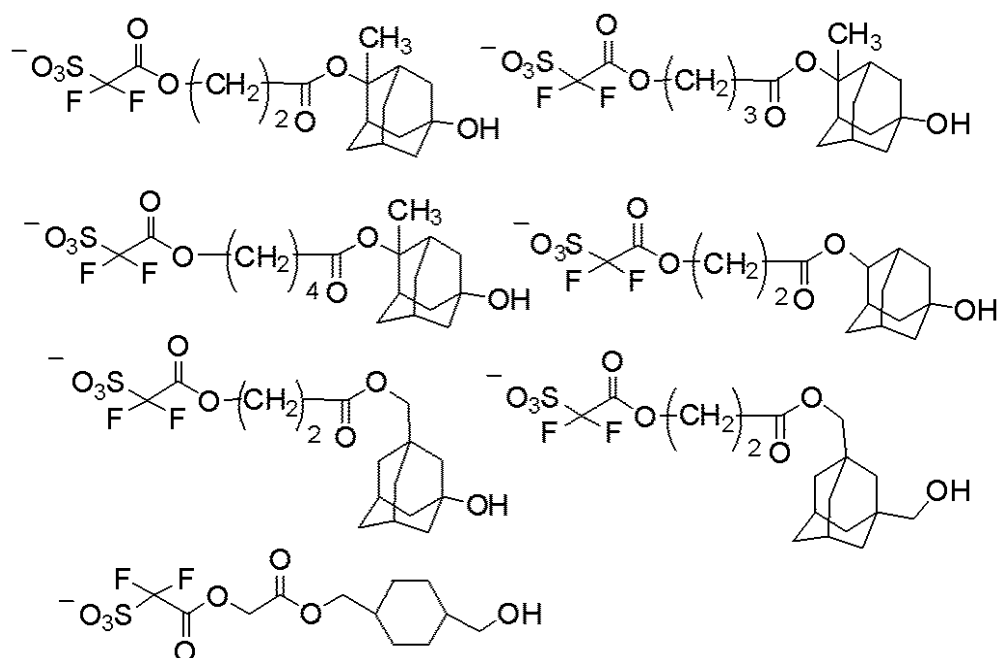


20

30

40

【 0 0 6 0 】



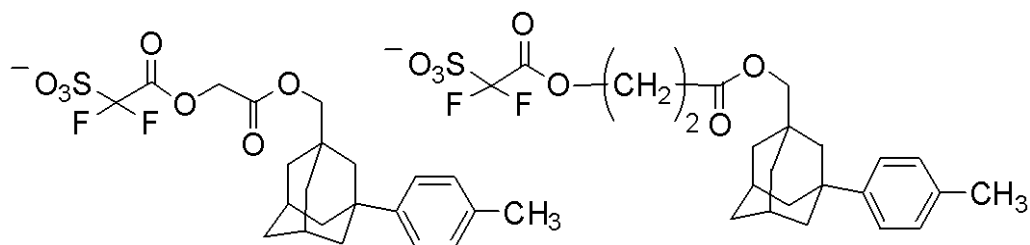
10

【 0 0 6 1 】

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

20

【 0 0 6 2 】

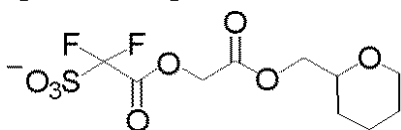


【 0 0 6 3 】

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

30

【 0 0 6 4 】

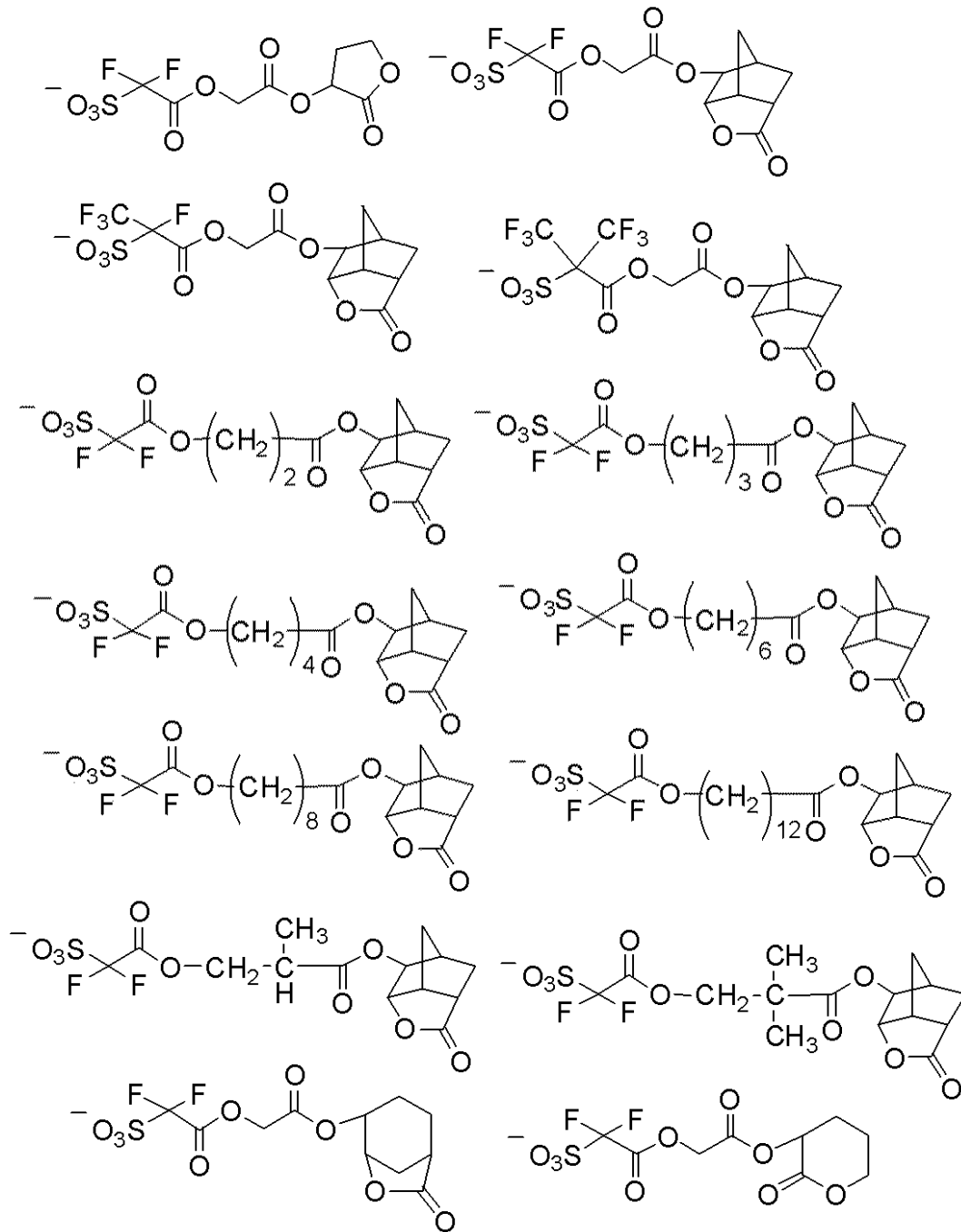


【 0 0 6 5 】

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

40

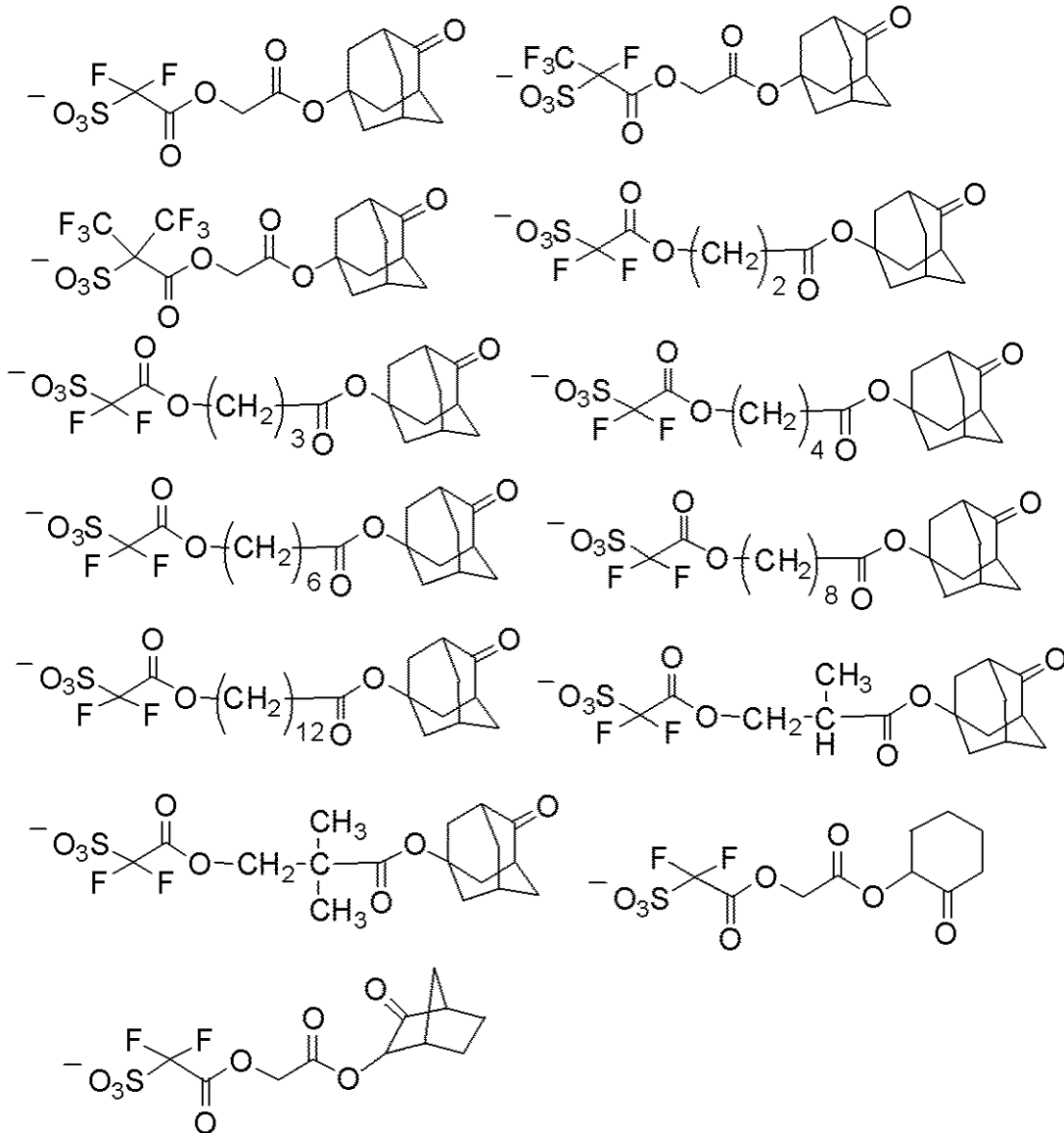
【 0 0 6 6 】



【 0 0 6 7 】

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

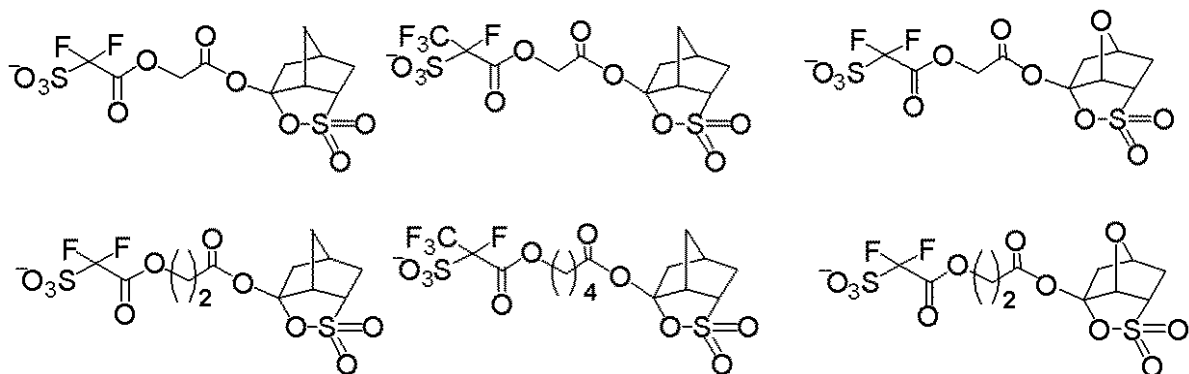
【 0 0 6 8 】



【 0 0 6 9 】

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

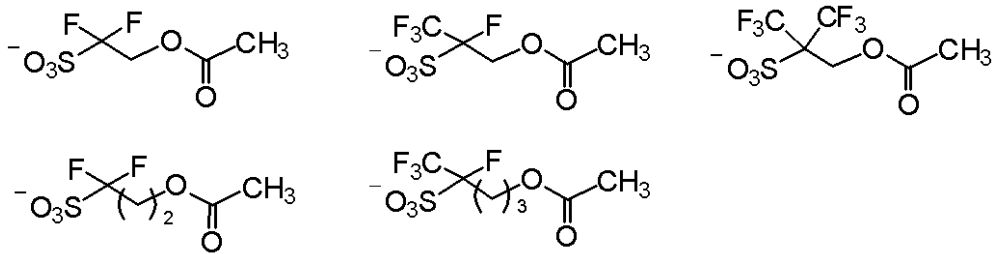
【 0 0 7 0 】



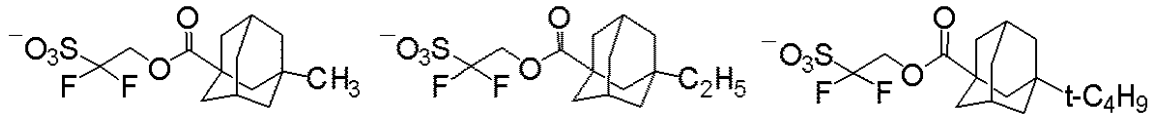
【 0 0 7 1 】

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

【 0 0 7 2 】



【 0 0 7 3 】

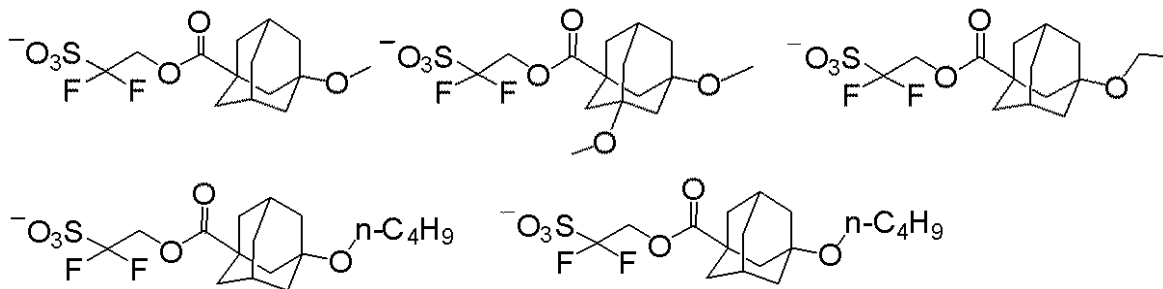


10

【 0 0 7 4 】

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

【 0 0 7 5 】

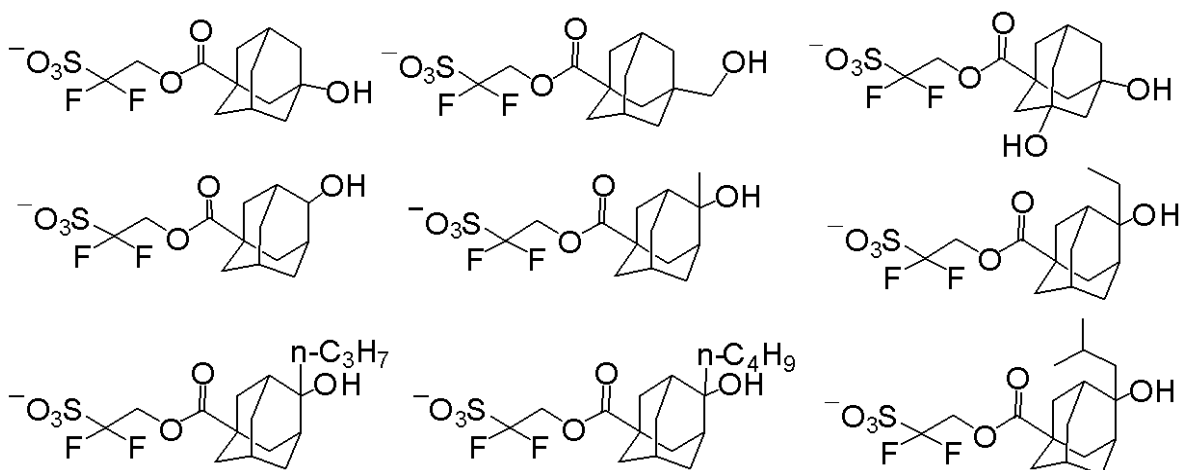


20

【 0 0 7 6 】

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

【 0 0 7 7 】



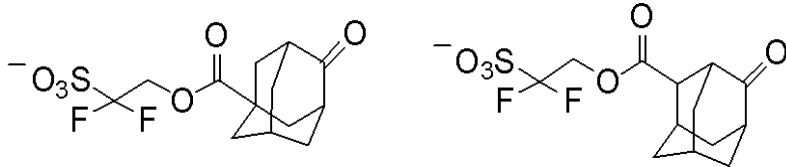
30

40

【 0 0 7 8 】

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

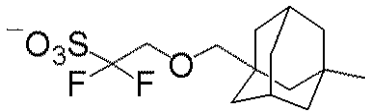
【 0 0 7 9 】



【 0 0 8 0 】

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

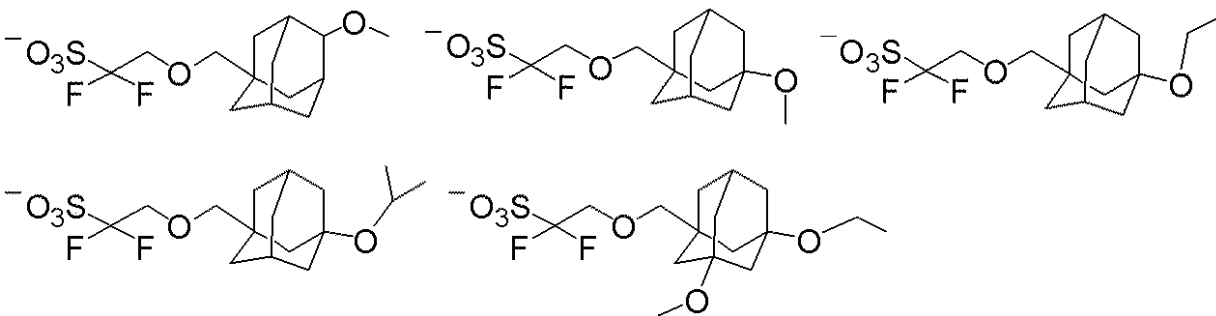
【 0 0 8 1 】



【 0 0 8 2 】

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

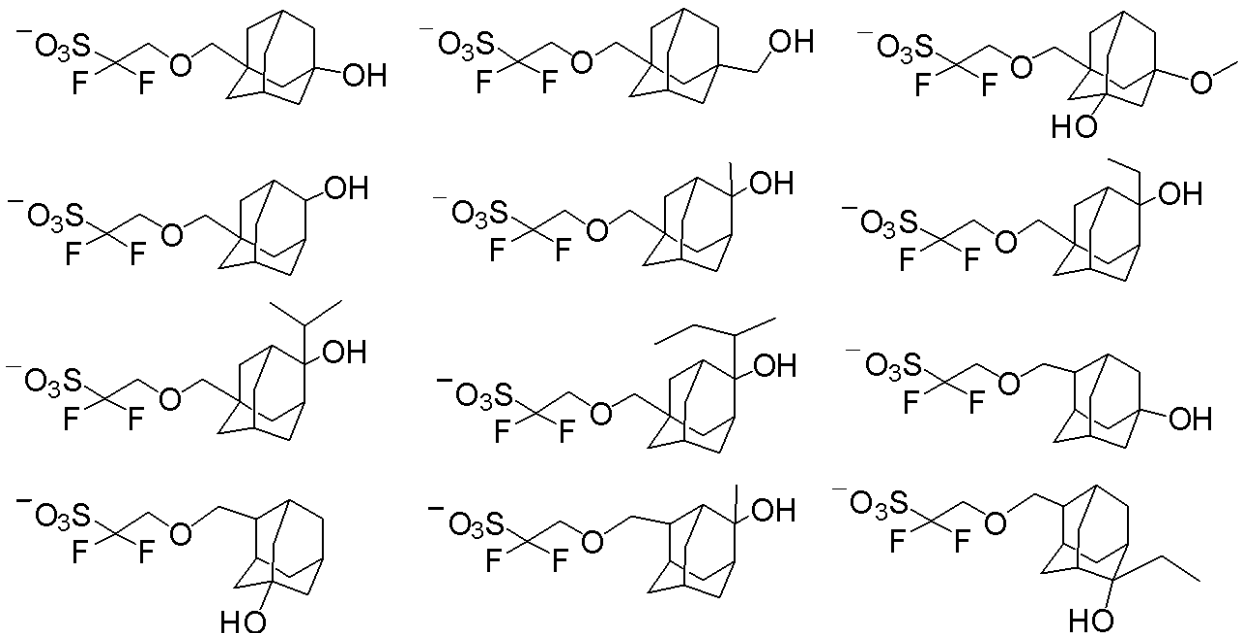
【 0 0 8 3 】



【 0 0 8 4 】

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

【 0 0 8 5 】



【 0 0 8 6 】

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

10

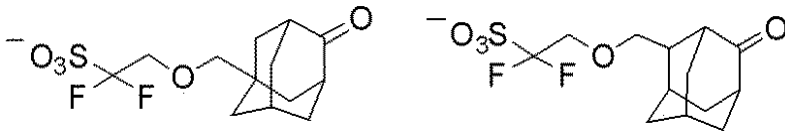
20

30

40

50

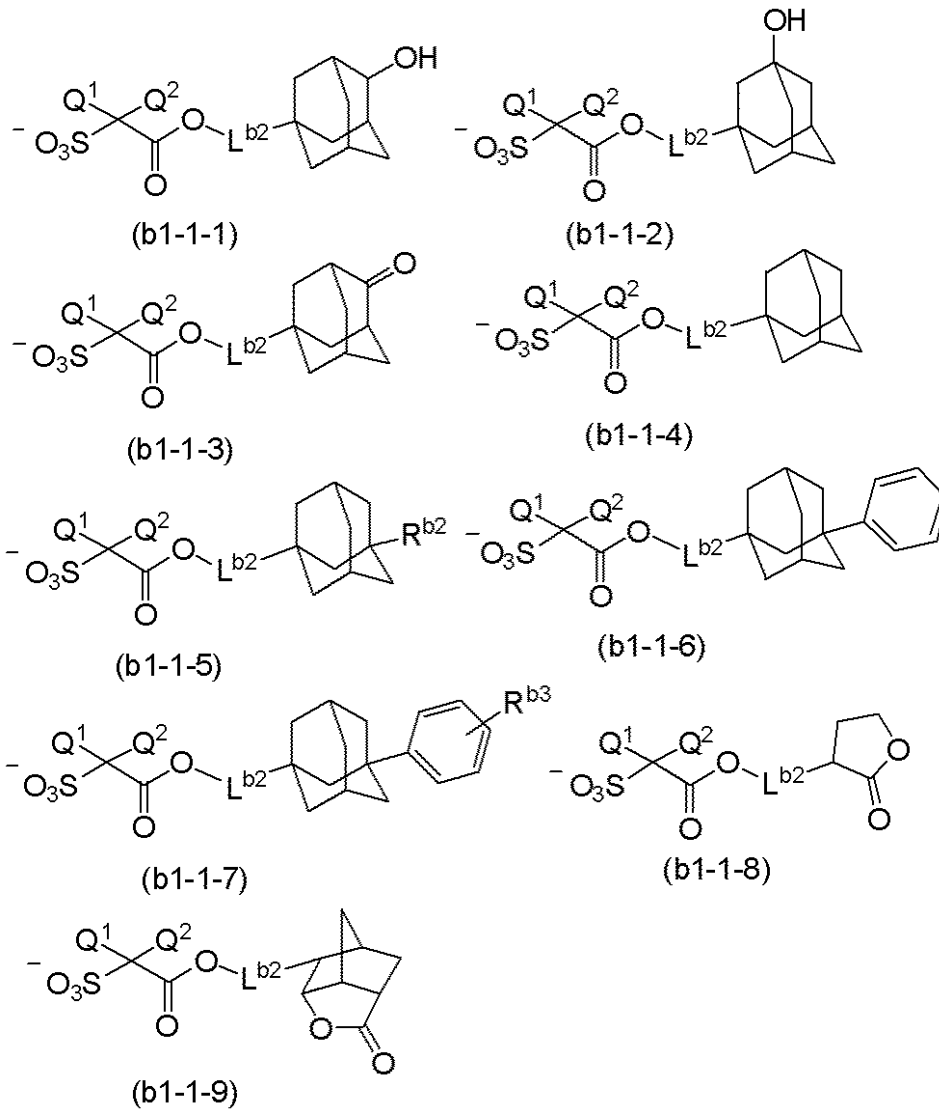
【 0 0 8 7 】



【 0 0 8 8 】

式 (I) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、例えば、置換基 L^{b1} が式 (b 1 - 1) である以下の式 (b 1 - 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 1 - 9) で表されるアニオンが好ましい。以下の式においては、置換基の定義は上記と同じ意味であり、置換基 R^{b2} 及び R^{b3} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基 (好ましくは、メチル基) を表す。

【 0 0 8 9 】



【 0 0 9 0 】

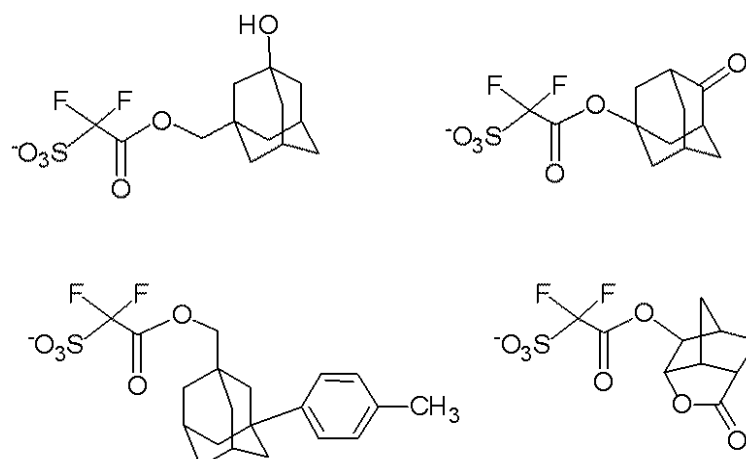
なかでも、式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基を有する以下のスルホン酸アニオンがより好ましい。

10

20

30

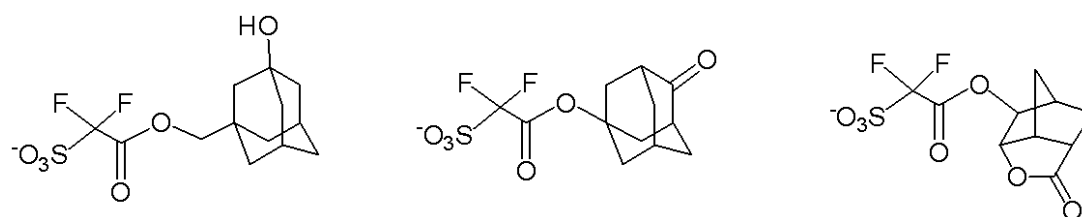
40



10

【 0 0 9 1 】

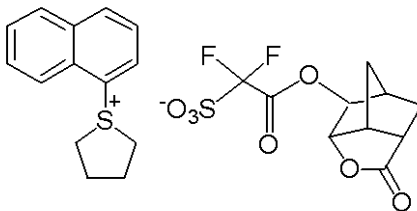
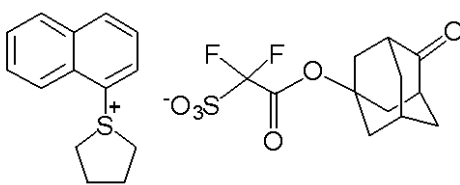
とりわけ、式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基を有する以下のスルホン酸アニオンがより好ましい。



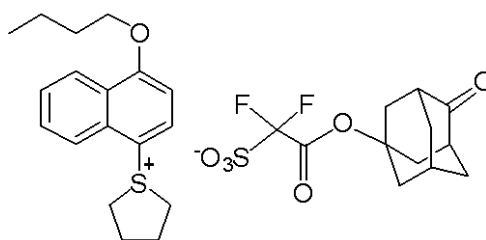
20

【 0 0 9 2 】

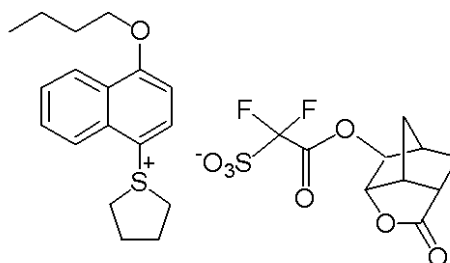
式 (I) で表される塩としては、例えば、以下の塩が挙げられる。



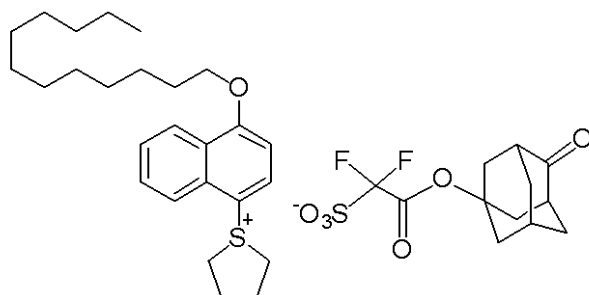
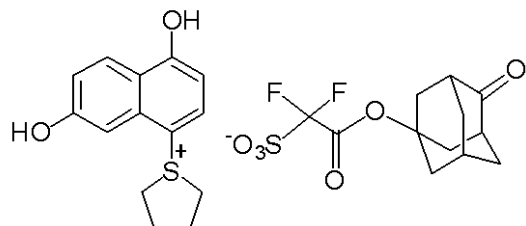
10



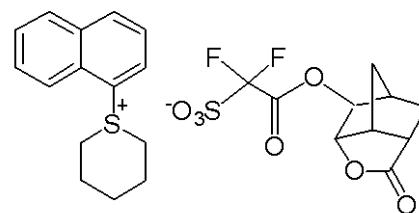
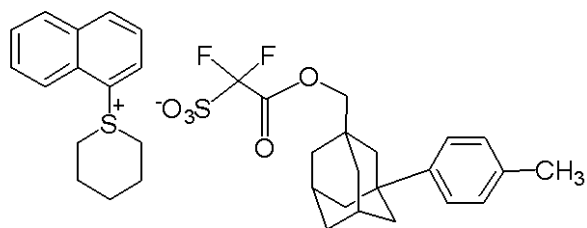
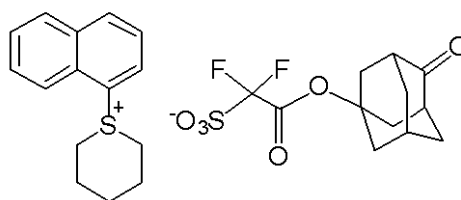
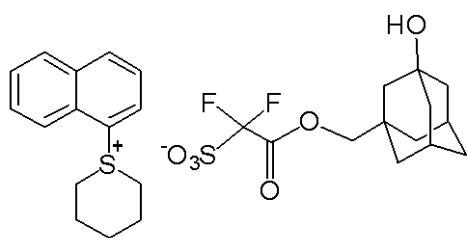
20



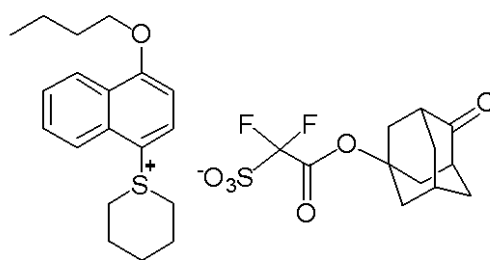
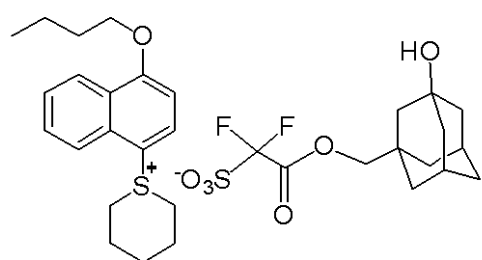
30



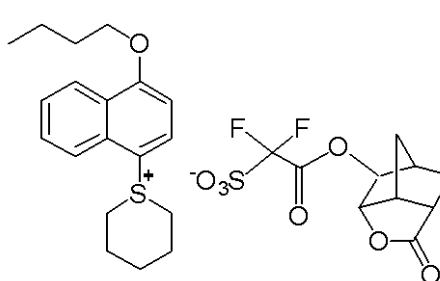
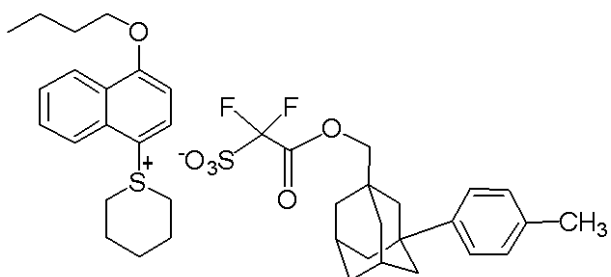
40



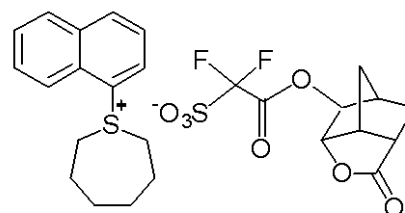
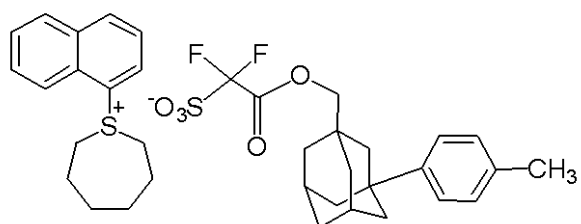
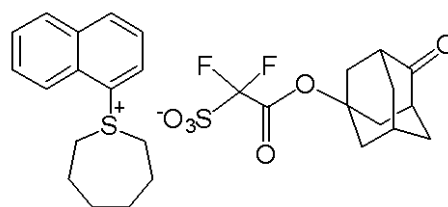
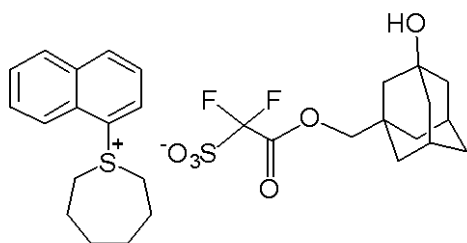
10



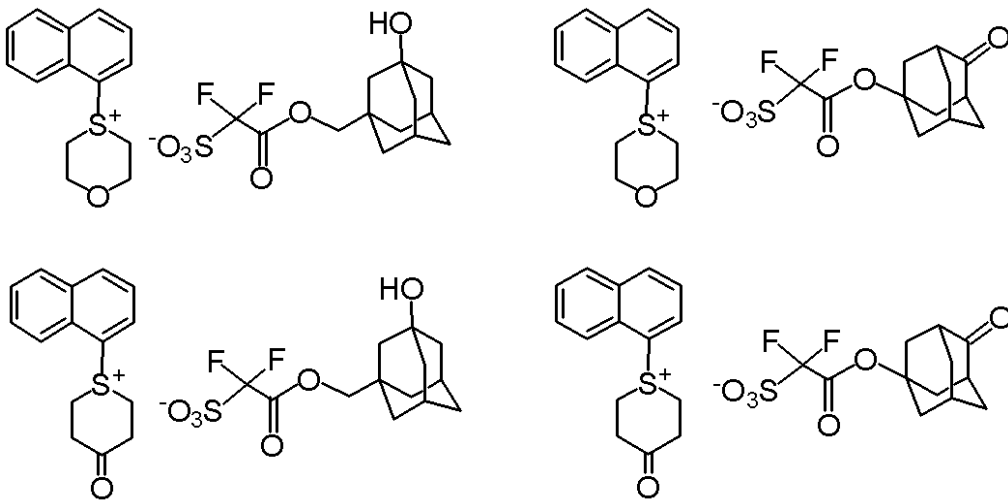
20



30

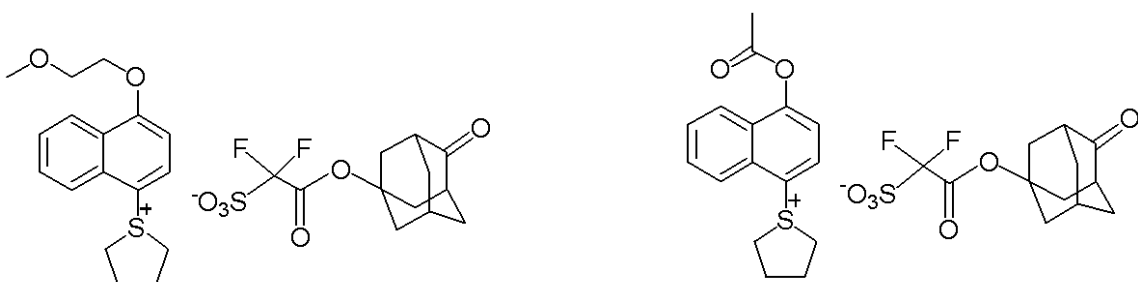


40

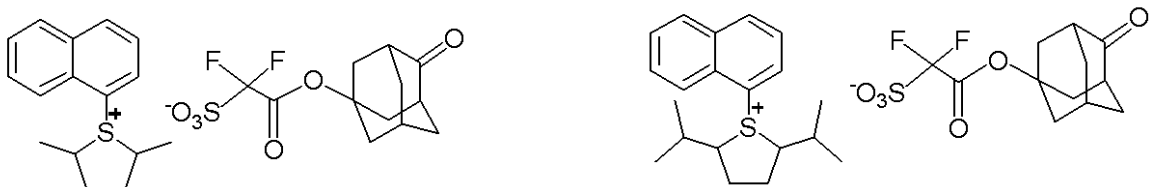


10

【 0 0 9 4 】



20

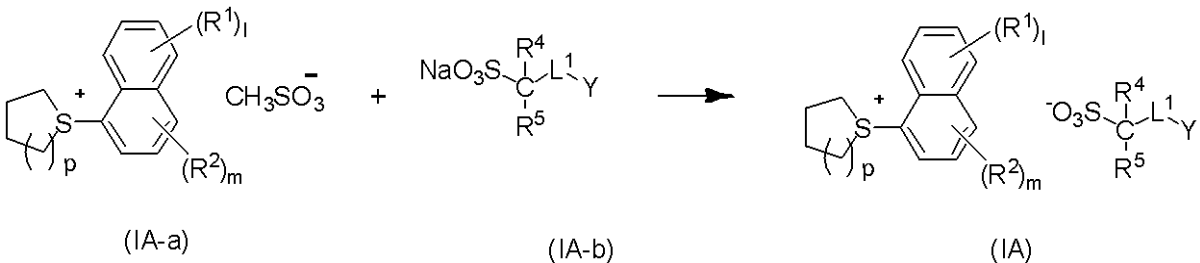


30

【 0 0 9 5 】

塩 (I) は、当該分野で公知の方法によって製造することができる。

例えば、 $n = 0$ である式 (I A) で表される塩は、式 (I A - a) で表される塩と式 (I A - b) で表される塩とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。



40

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 l 、 m 、 p 、 L^1 及び Y は、上記と同じ意味を表す。]

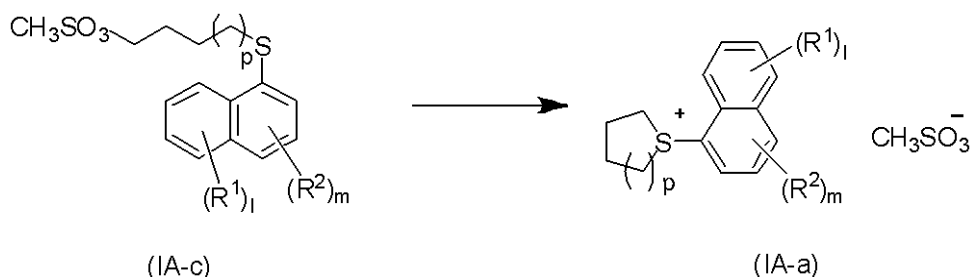
溶剤としては、クロロホルム等が挙げられる。

式 (I A - b) で表される塩は、特開第 2 0 0 8 - 2 0 9 9 1 7 号公報に記載された方法によって製造することができる。

【 0 0 9 6 】

式 (I A - a) で表される塩は、式 (I A - c) で表される化合物を、溶剤中で加熱反応させることにより得ることができる。

50



[式中、 R^1 、 R^2 、 l 、 m 及び p は、上記と同じ意味を表す。]

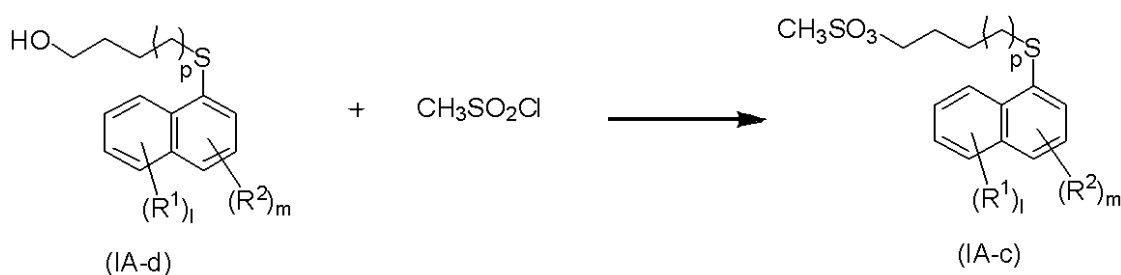
溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。

反応温度としては、50～85 が好ましい。

10

【 0 0 9 7 】

式 (I A - c) で表される化合物は、式 (I A - d) で表される化合物と、メタンスルホン酸クロライドを、塩基触媒下、溶剤中で反応させることにより得ることができる。



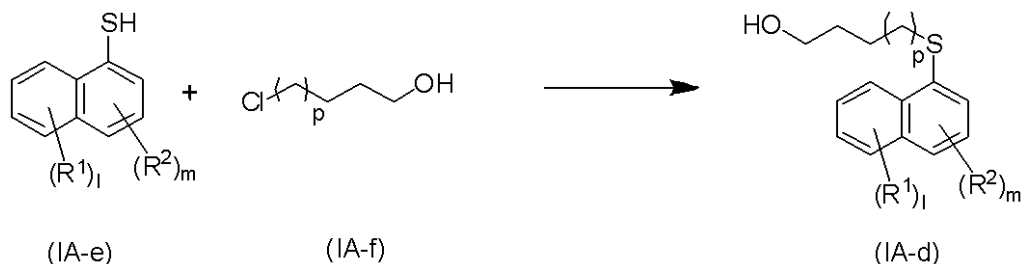
20

溶剤としては、クロロホルム、ジクロロメタン等が挙げられる。

塩基としては、トリエチルアミン等が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

式 (I A - d) で表される化合物は、式 (I A - e) で表される化合物と、式 (I A - f) で表される化合物とを、塩基触媒下、溶剤中で反応させることにより得ることができる。



30

溶剤としては、アセトン等が挙げられる。

塩基としては、トリエチルアミン等が挙げられる。

式 (I A - e) で表される化合物としては、1 - ナフタレンチオール等が挙げられる。

式 (I A - f) で表される化合物としては、4 - クロロ - 1 - ブタノール、5 - クロロ - 1 - ペタノール等が挙げられる。

40

【 0 0 9 9 】

また、別法として、式 (I) で表される塩は、式 (I - a) で表される塩と式 (I - b) で表される塩とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。

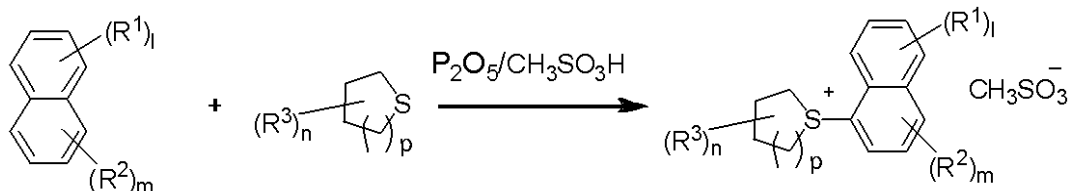
溶剤としては、クロロホルム等が挙げられる。

式 (I - b) で表される塩は、特開第 2 0 0 8 - 2 0 9 9 1 7 号公報に記載された方法によって製造することができる。

【 0 1 0 0 】

式 (I - a) で表される塩は、式 (I - c) で表される化合物と、式 (I - d) で表される化合物とをメタンスルホン酸及び五酸化ニリン存在下で反応させることにより、式 (I - a) で表される塩を得ることができる。

50



(I-c)

(I-d)

(I-a)

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 l 、 m 、 n 、 p 、 L^1 及び Y は、上記と同じ意味を表す。]

10

【 0 1 0 1 】

式 (I - c) で表される化合物としては、1 - エトキシナフタレン、1 - ブトキシナフタレン等が挙げられる。

式 (I - d) で表される化合物としては、テトラヒドロチオフェン 1 - オキシド等が挙げられる。

【 0 1 0 2 】

1 - アルコキシナフタレンは、1 - ナフトールと 1 - ヨードアルカンを触媒存在下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、アセトン等が挙げられる。触媒としては、炭酸カリウム等が挙げられる。

【 0 1 0 3 】

20

< 酸発生剤 >

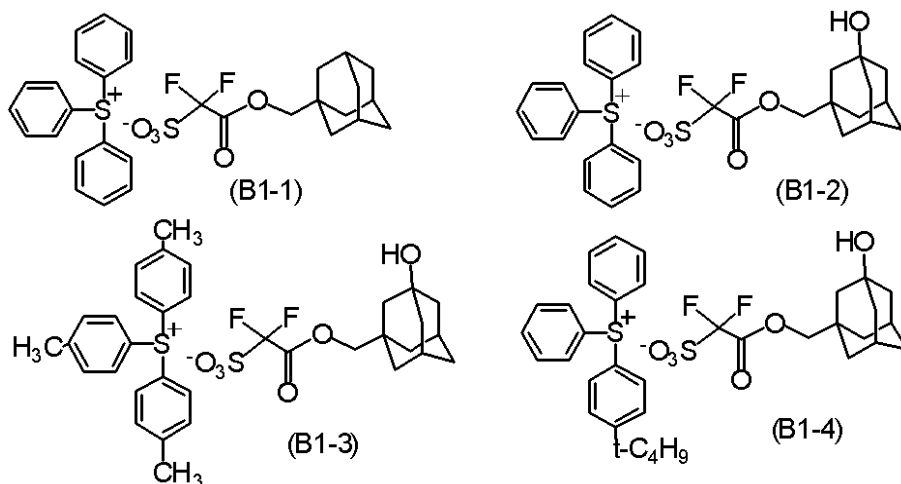
本発明の酸発生剤 (以下、「酸発生剤 (B)」と記載することがある) は、塩 (I) を含有する。塩 (I) は、酸発生剤として使用する時、単独でも複数種を同時に用いてもよい。また、本発明の酸発生剤は、さらに、塩 (I) 以外の酸発生剤として公知の塩、塩 (I) に含まれるカチオン及び公知のアニオンからなる塩並びに塩 (I) に含まれるアニオン及び公知のカチオンからなる塩等を含んでいてもよい。

【 0 1 0 4 】

併用する酸発生剤 (B) としては、塩 (I) に含まれるアニオンとトリアリールスルホニウムカチオンとからなる化合物が挙げられる。例えば、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 2) で表されるものが挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤 (B 1 - 1)、(B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、(B 1 - 6)、(B 1 - 11)、(B 1 - 12)、(B 1 - 13) 及び (B 1 - 14)、並びにトリトリルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤である式 (B 1 - 3) で表されるものがより好ましい。

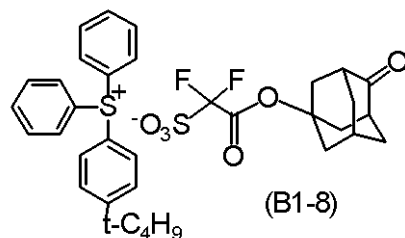
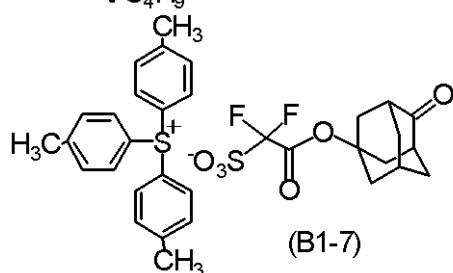
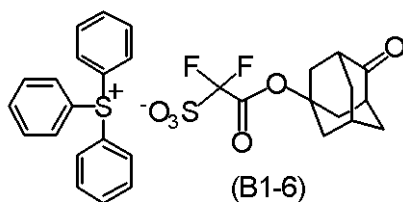
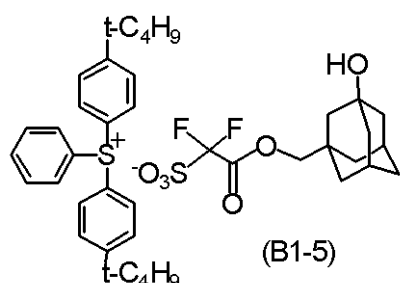
30

【 0 1 0 5 】



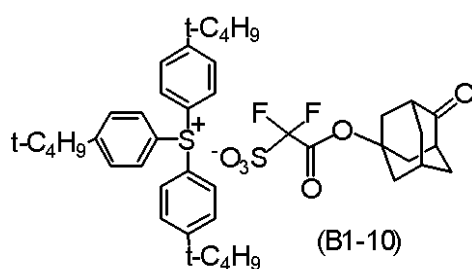
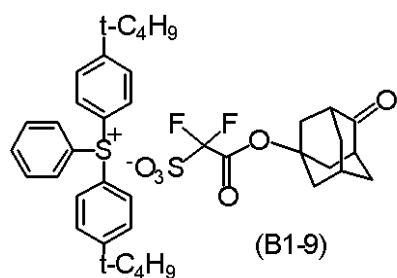
40

【 0 1 0 6 】

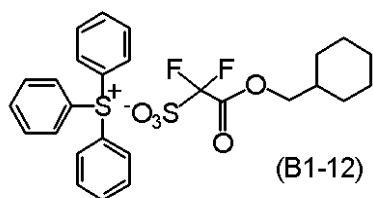
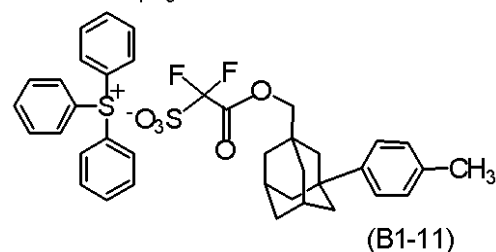


10

【 0 1 0 7 】

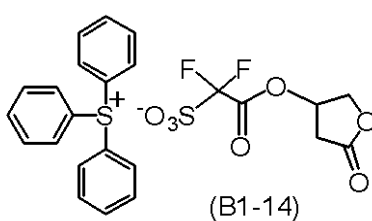
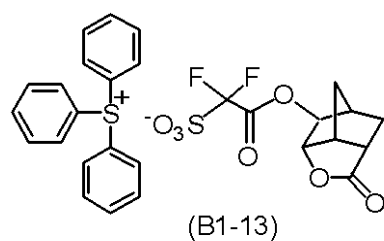


20

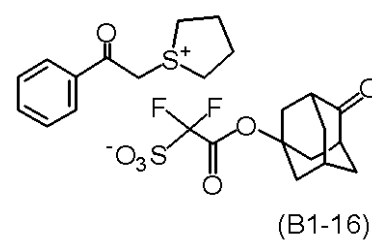
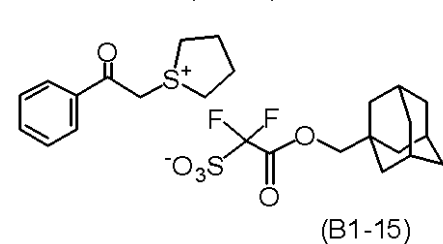


30

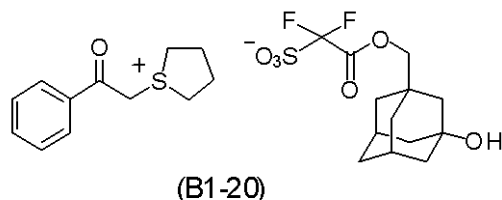
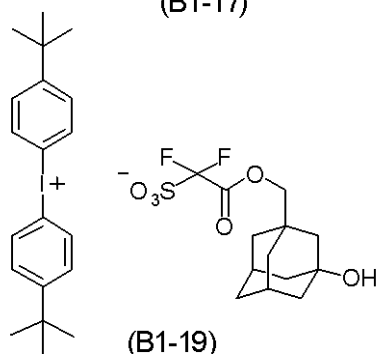
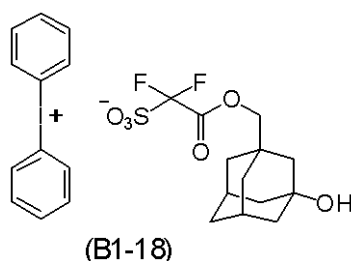
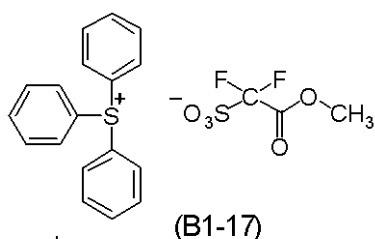
【 0 1 0 8 】



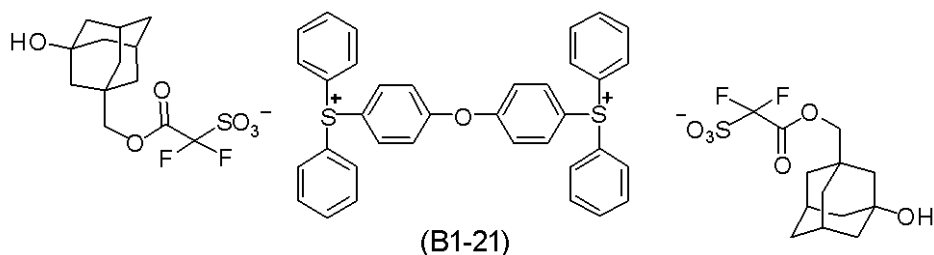
40



【 0 1 0 9 】



10



20

【 0 1 1 0 】

塩 (I) の含有量は、酸発生剤 (B) 全量 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以上 (より好ましくは 30 質量部以上)、好ましくは 90 質量部以下 (より好ましくは 70 質量部以下) である。塩 (I) の含有量が上記範囲内であると、パターン製造時のマスクエラーフアクター及びフォーカスマージンに優れる。

酸発生剤 (B) が塩 (I) 以外の公知の塩を含有する場合、塩 (I) : 塩 (I) 以外の公知の塩 (質量比) は、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1 であり、より好ましくは 3 : 9 ~ 9 : 3 であり、さらに好ましくは 3 : 7 ~ 7 : 3 である。

30

酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) 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。

【 0 1 1 1 】

< レジスト組成物 >

本発明のレジスト組成物は、式 (I) で表される塩を含む本発明の酸発生剤と、樹脂とを含む。

樹脂 (以下「樹脂 (A)」) という場合がある。

樹脂 (A) は、酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂である。つまり、酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となる、酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂である。このような樹脂は、酸に不安定な基を有するモノマー (以下「酸に不安定な基を有するモノマー (a1)」) という場合がある) を重合することによって製造することができる。酸に不安定な基を有するモノマー (a1) は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

40

【 0 1 1 2 】

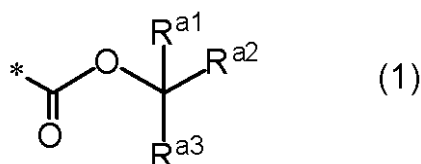
酸に不安定な基を有するモノマー (a1)

「酸に不安定な基」とは、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

50

しては、例えば、 $-O-$ が第三級炭素原子と結合した式(1)で表されるアルコキシカルボニル基、式(2)で表されるアセタール構造を含む基などが挙げられる。以下、式(1)で表される基及び式(2)で表される基を総称して「酸に不安定な基」という場合がある。

【0113】

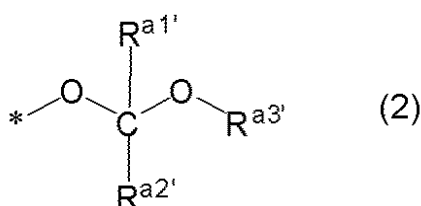


10

式(1)中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基又は炭素数3～20の飽和環状炭化水素基を表すか或いは R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して炭素数3～20の環を形成する。 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して形成される環、該脂肪族炭化水素基又は該飽和環状炭化水素基がメチレン基を有する場合、そのメチレン基は、オキシ基、チオキシ基($-S-$)又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。 $*$ は結合手を表す(以下同じ)。

式(1)において、飽和環状炭化水素基の炭素数は、好ましくは3～16である。

【0114】



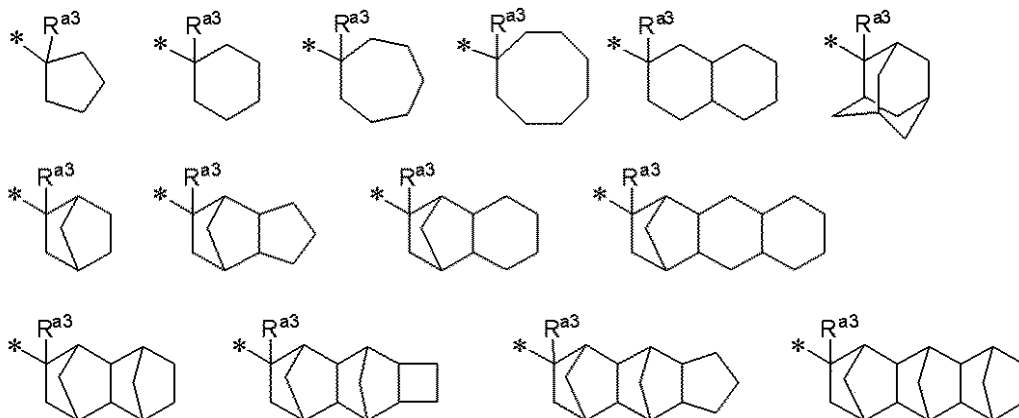
20

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3～20の環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれるメチレン基はオキシ基又は $-S-$ で置き換わってもよい。

【0115】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して環を形成する場合、 $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ 基としては、下記の基が挙げられる。該環の炭素数は、好ましくは3～12である。

30



40

【0116】

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

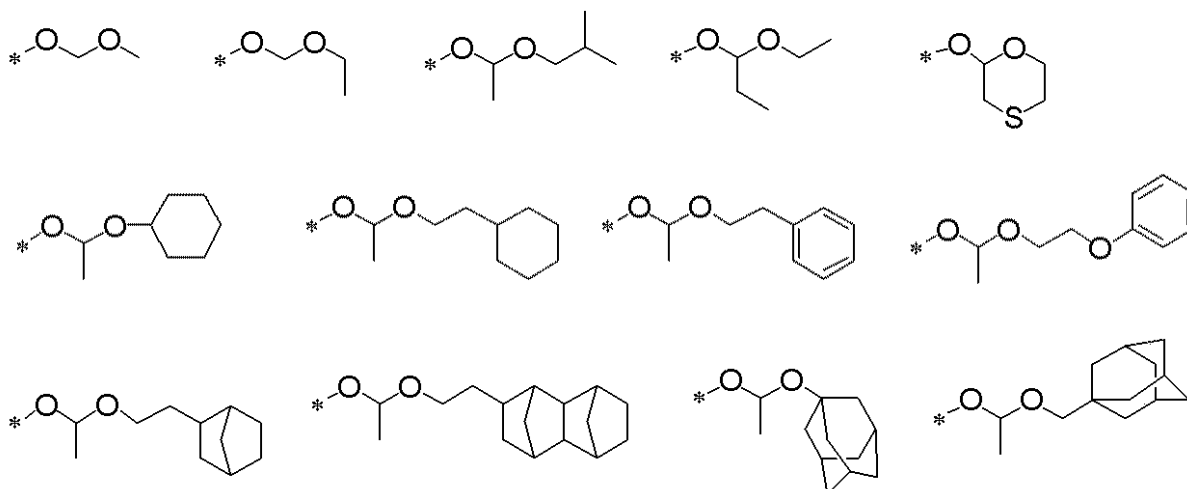
50

【 0 1 1 7 】

R^{a1} 、及び R^{a2} のうち少なくとも 1 つが水素原子であることが好ましい。

【 0 1 1 8 】

式(2)で表される基の具体例としては、以下の基が挙げられる。



20

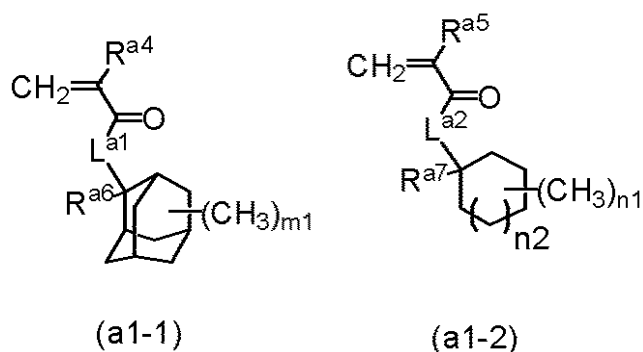
【 0 1 1 9 】

【 0 1 2 0 】

【 0 1 2 1 】

30

【 0 1 2 2 】



40

k 1 は 1 ~ 7 の整数を表す。* は - C O - 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 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 1

50

0 の飽和環状炭化水素基を表す。

m 1 は 0 ~ 14 の整数を表す。

n 1 は 0 ~ 10 の整数を表す。

n 2 は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【 0 1 2 3 】

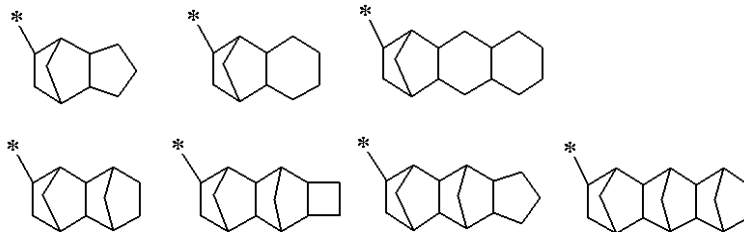
L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、- O - 又は * - O - (CH₂)_{f1} - CO - O - であり (前記 f 1 は、1 ~ 4 の整数を表す)、より好ましくは - O - である。k 1 は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基が挙げられ、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} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 6 以下である。飽和環状炭化水素基は、好ましくは炭素数 8 以下、より好ましくは 6 以下である。

R^{a6} 及び R^{a7} の飽和環状炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の飽和環状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。多環式の飽和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及び下記のような基等が挙げられる。



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

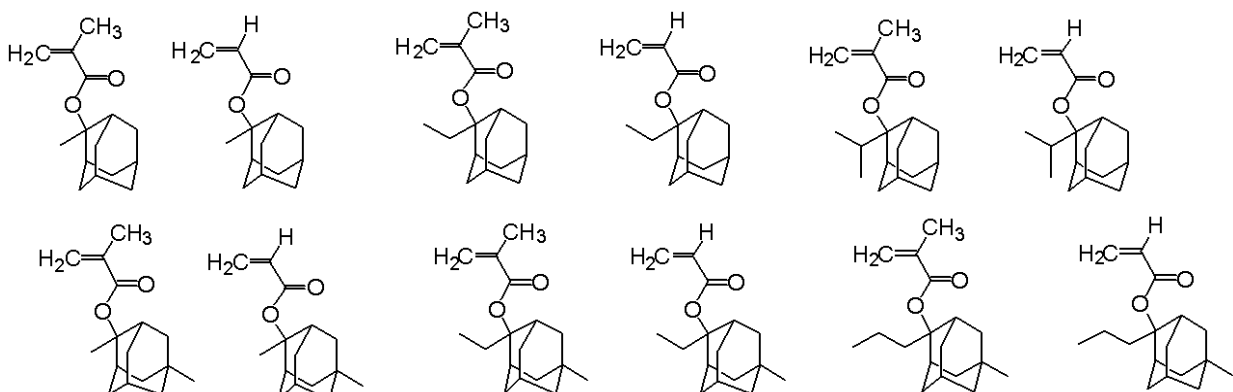
n 1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

n 2 は、好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 1 2 4 】

式 (a 1 - 1) で表されるモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、2 - メチルアダマンタン - 2 - イル (メタ) アクリレート、2 - エチルアダマンタン - 2 - イル (メタ) アクリレート及び 2 - イソプロピルアダマンタン - 2 - イル (メタ) アクリレートが好ましく、2 - メチルアダマンタン - 2 - イルメタクリレート、2 - エチルアダマンタン - 2 - イルメタクリレート及び 2 - イソプロピルアダマンタン - 2 - イルメタクリレートがより好ましい。

【 0 1 2 5 】



【 0 1 2 6 】

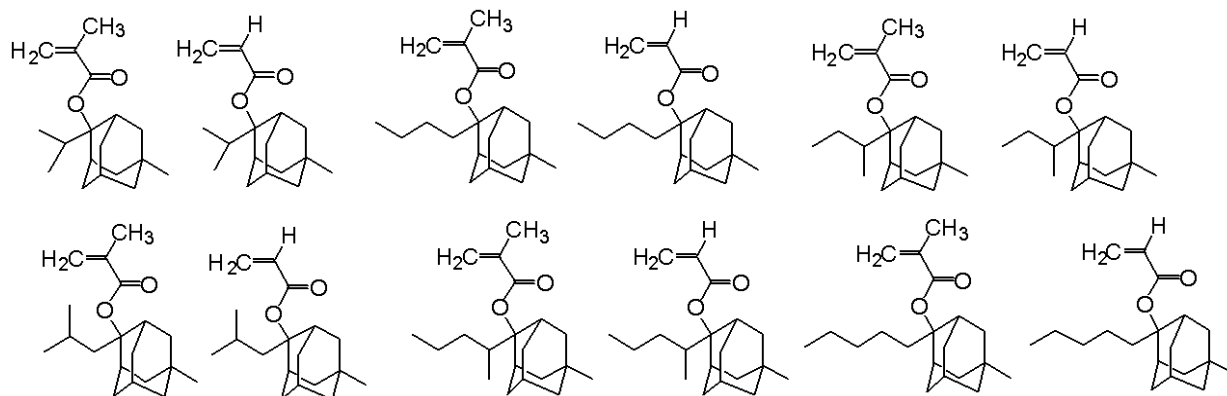
10

20

30

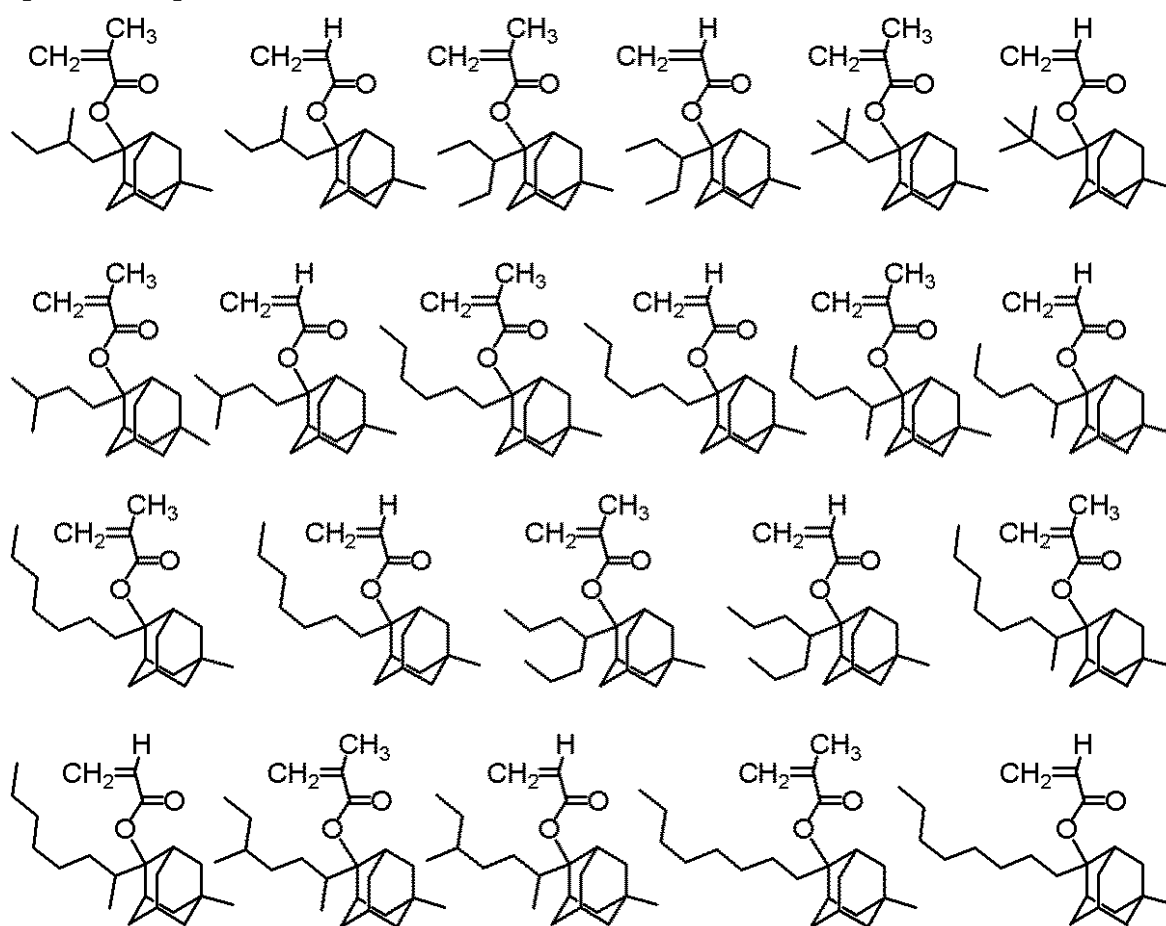
40

50



10

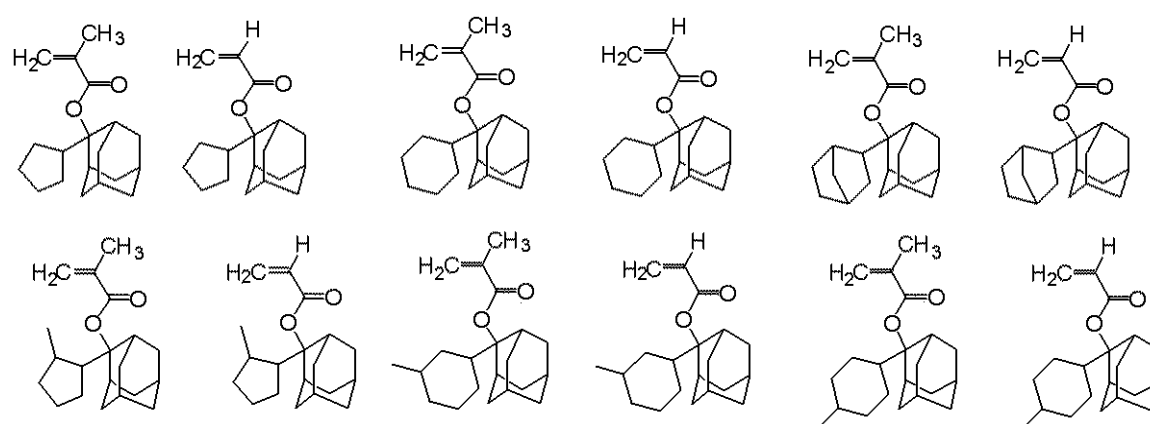
【 0 1 2 7 】



20

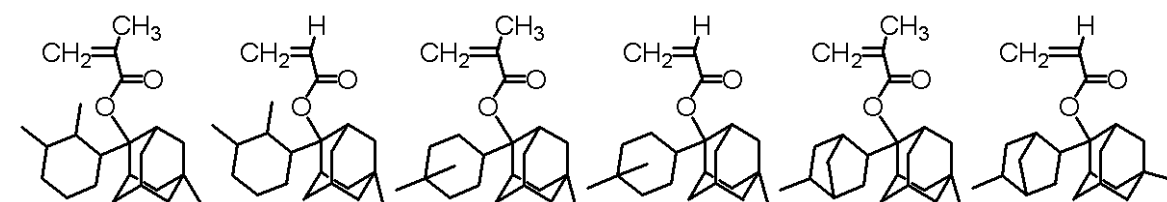
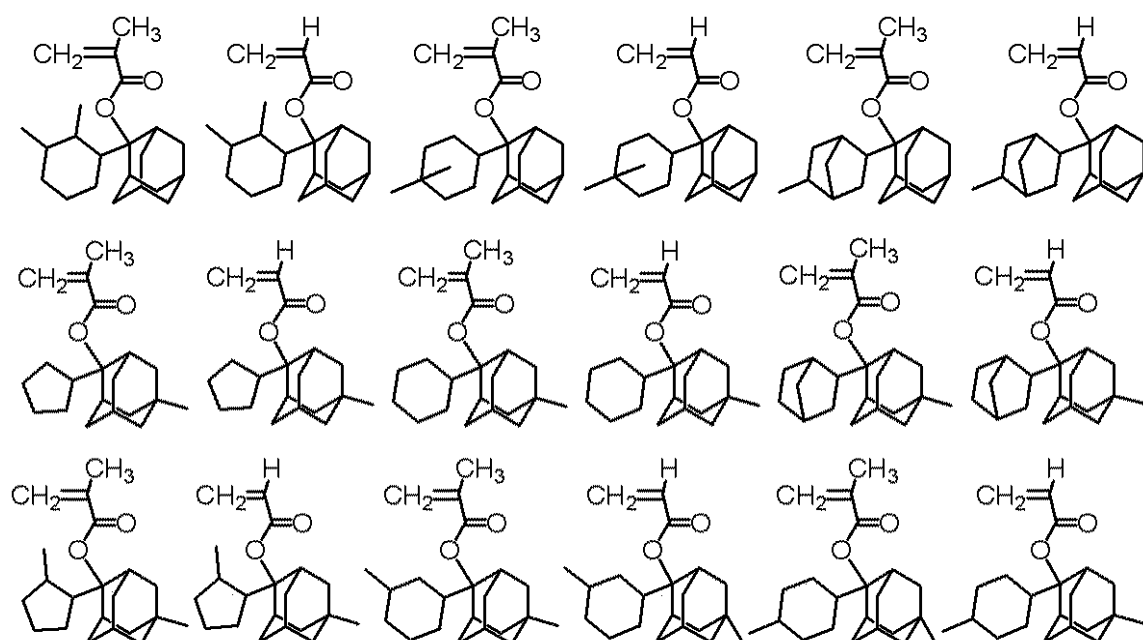
30

【 0 1 2 8 】

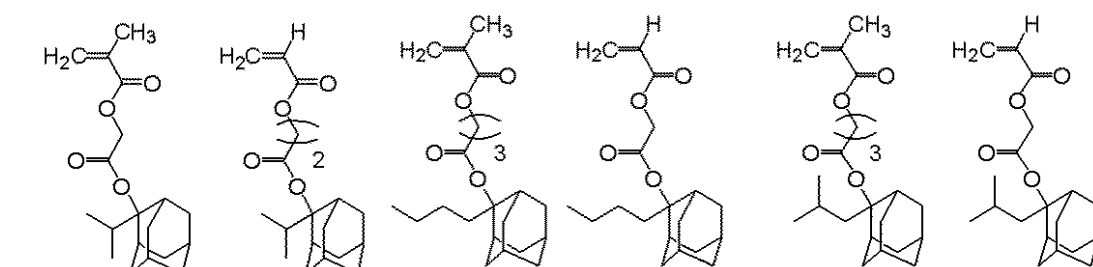
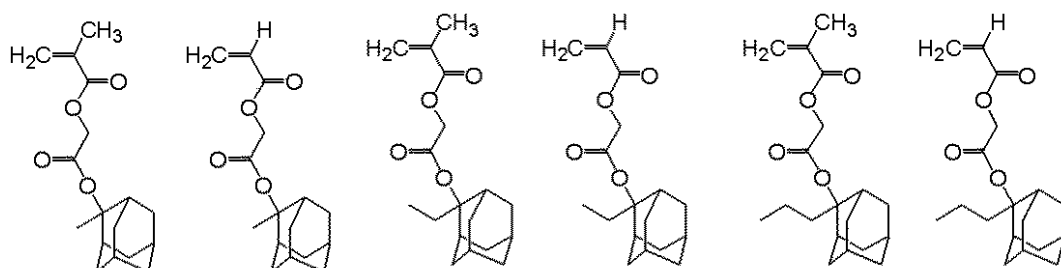


40

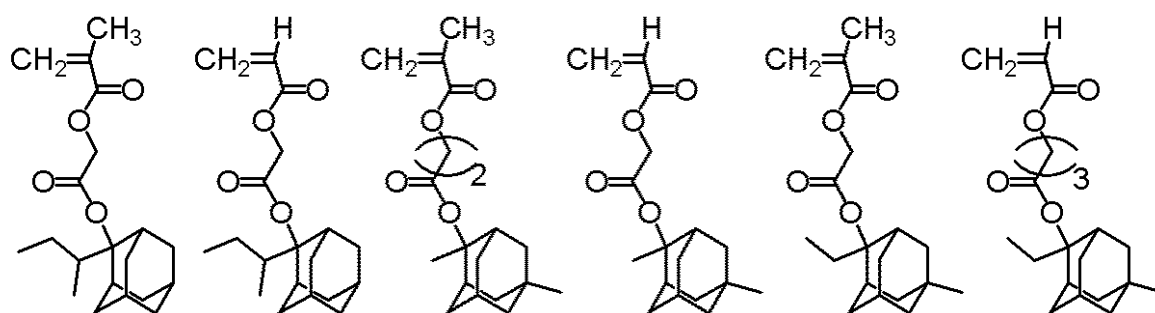
【 0 1 2 9 】



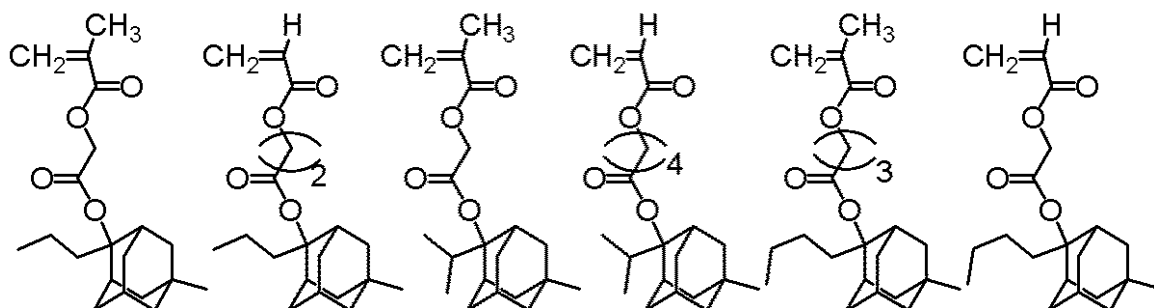
【 0 1 3 0 】



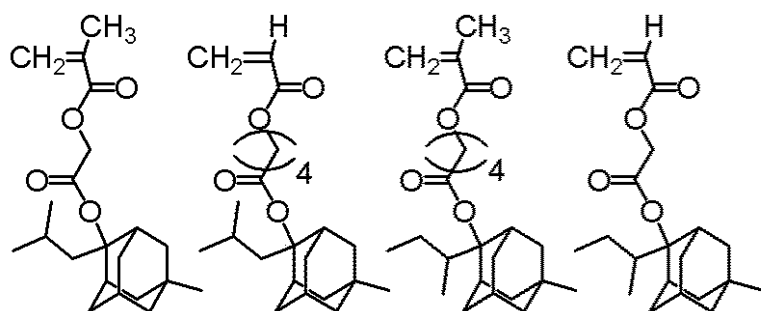
【 0 1 3 1 】



10

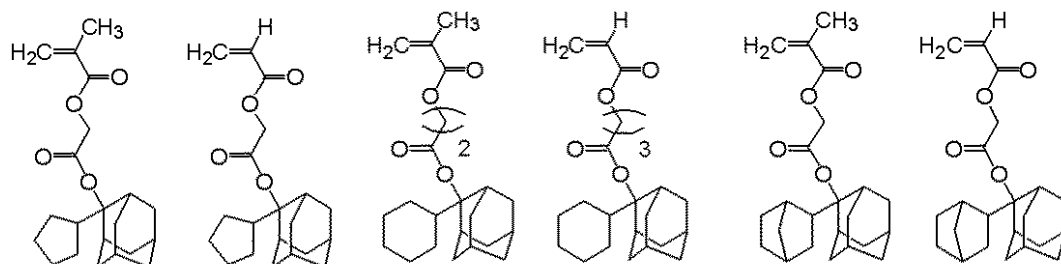


20

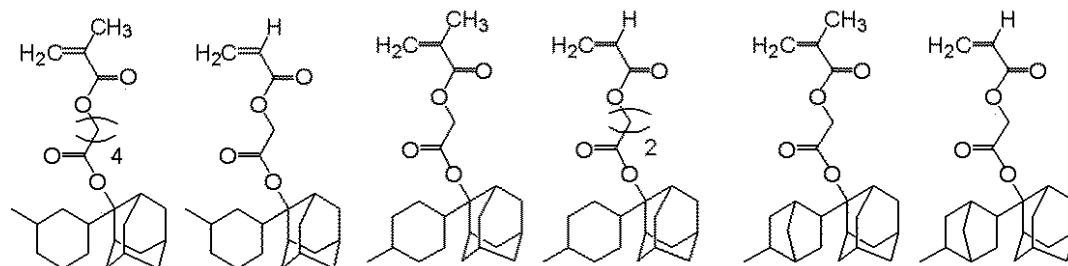


【 0 1 3 2 】

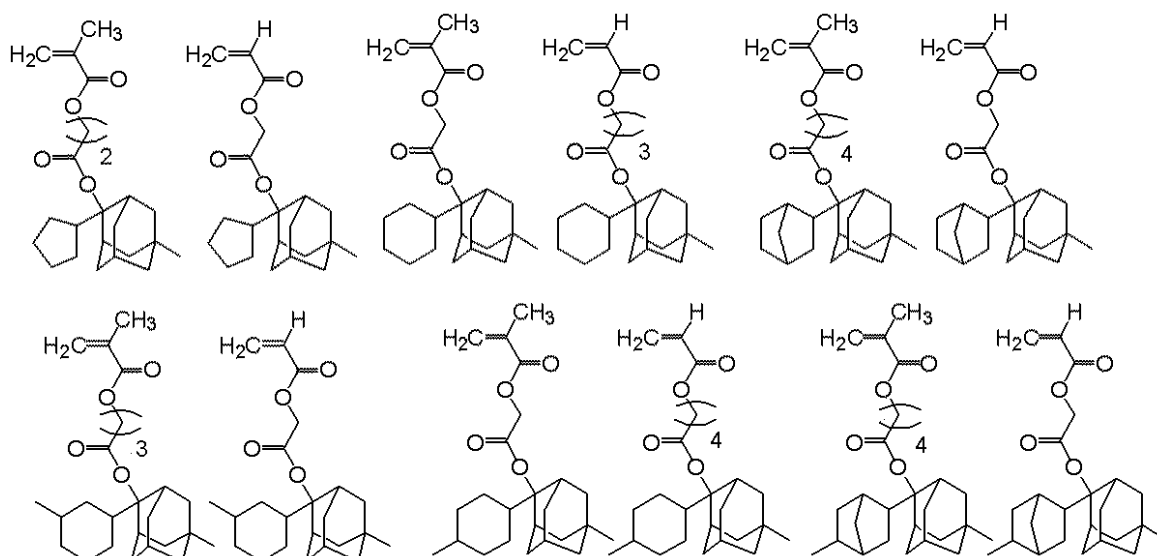
30



40



【 0 1 3 3 】



10

20

30

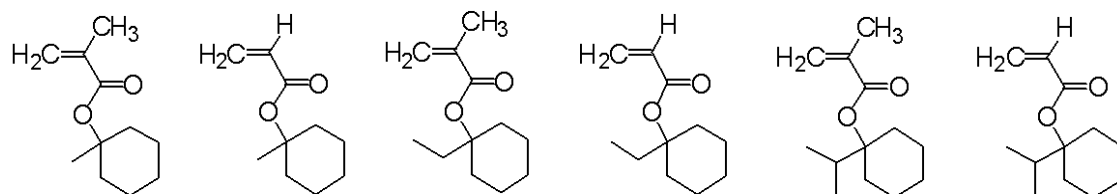
40

50

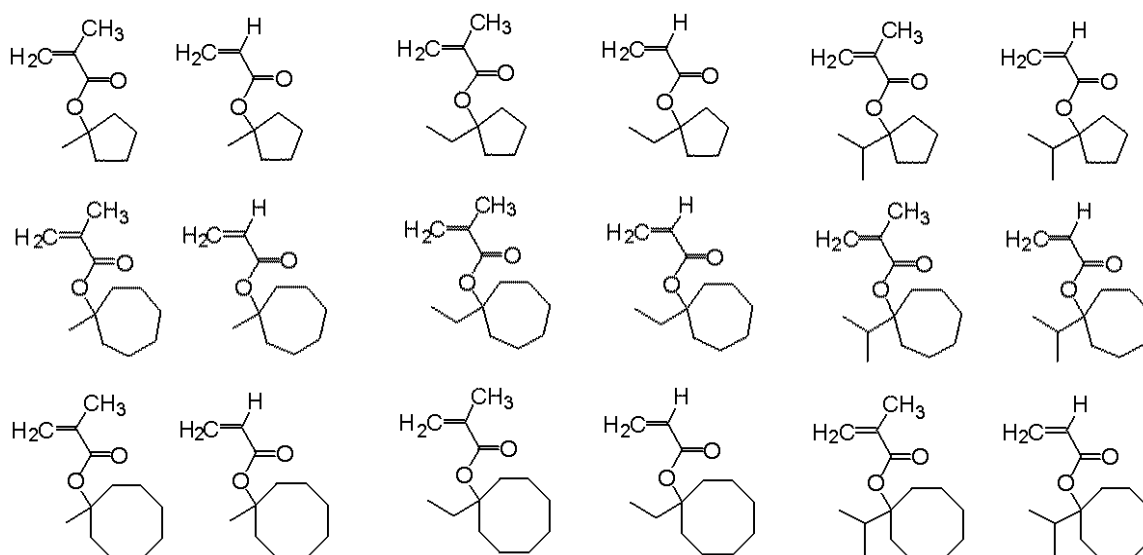
【 0 1 3 4 】

式 (a 1 - 2) で表されるモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、1 - エチルシクロヘキサン - 1 - イル (メタ) アクリレートが好ましく、1 - エチルシクロヘキサン - 1 - イルメタクリレートがより好ましい。

【 0 1 3 5 】



【 0 1 3 6 】



【 0 1 3 7 】

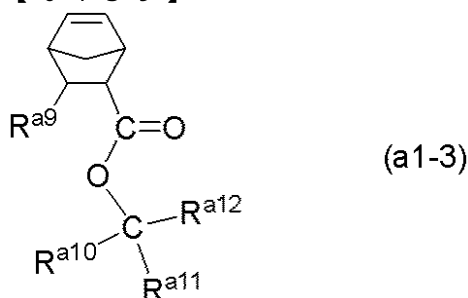
樹脂 (A) が式 (a 1 - 1) で表されるモノマー及び / 又は式 (a 1 - 2) で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、これらの合計含有量は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 1 3 8 】

酸に不安定な基と炭素 - 炭素二重結合とを有するモノマーとしては、例えば、式 (a 1 - 3) で表されるノルボルネン環を有するモノマーが挙げられる。式 (a 1 - 3) で表さ

れるモノマーに由来する構造単位を有する樹脂は、嵩高い構造を有するので、レジストの解像度を向上させることができる。さらに式(a1-3)で表されるモノマーは、樹脂の主鎖に剛直なノルボルナン環を導入してレジストのドライエッチング耐性を向上させることができる。

【0139】



10

[式(a1-3)中、

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

R^{a13} は、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基又は炭素数3～20の飽和環状炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該飽和環状炭化水素基に含まれる水素原子はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基及び該飽和環状炭化水素基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

20

$R^{a10} \sim R^{a12}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基又は炭素数3～20の飽和環状炭化水素基を表すか、或いは R^{a10} 及び R^{a11} は互いに結合して炭素数3～20の環を形成し、該脂肪族炭化水素基及び該飽和環状炭化水素基に含まれる水素原子はヒドロキシ基等で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基及び該飽和環状炭化水素基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。]

【0140】

R^{a9} のヒドロキシ基を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

R^{a13} としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基、又は2-オキソ-オキソラン-4-イル基などが好ましい。

30

$R^{a10} \sim R^{a12}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、オキソシクロヘキシル基、アダマンチル基などが好ましい。

R^{a10} 、 R^{a11} 及びこれらが結合する炭素が形成する環としては、例えば、飽和環状炭化水素基が挙げられ、具体的には、シクロヘキシル基、アダマンチル基などが好ましい。

【0141】

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

40

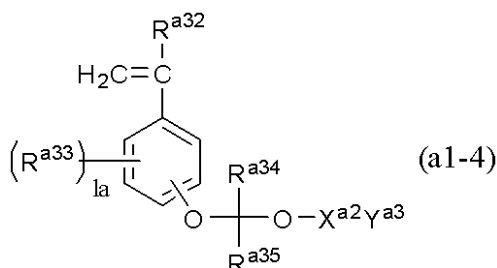
【0142】

樹脂(A)が式(a1-3)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)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。

50

【 0 1 4 3 】

酸に不安定な基 (2) と芳香炭化水素基と炭素 - 炭素二重結合とを有するモノマーとしては、式 (a 1 - 4) で表されるモノマーが挙げられる。



10

[式 (a 1 - 4) 中、

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

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

$l a$ は 0 ~ 4 の整数を表す。 $l a$ が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a33} は同一であっても異なってもよい。

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

20

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

Y^{a3} は、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基であり、該脂肪族炭化水素基、該飽和環状炭化水素基及び該芳香族炭化水素基に含まれるに含まれる水素原子はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよい。]

30

【 0 1 4 4 】

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

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

。

アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。

40

炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、飽和環状炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらが組み合わされた基等が挙げられる。

【 0 1 4 5 】

R^{a32} 及び R^{a33} のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{a33} のアルコキシ基としては、炭素数 1 又は 2 のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

R^{a34} 及び R^{a35} の炭化水素基としては、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル

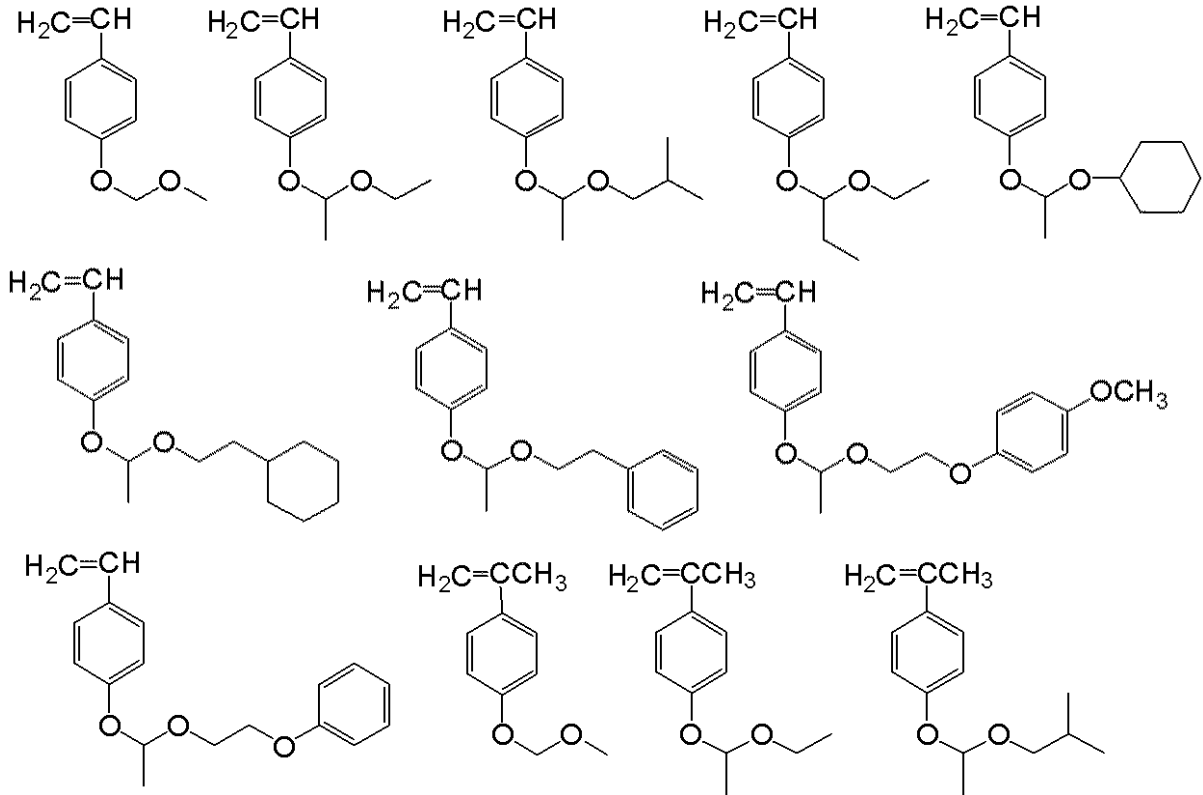
50

基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、イソボルニル基等が好ましい。

X^{a2} 及び Y^{a3} が有していてもよい置換基としては、好ましくはヒドロキシ基である。

【0146】

式(a1-4)で表されるモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。



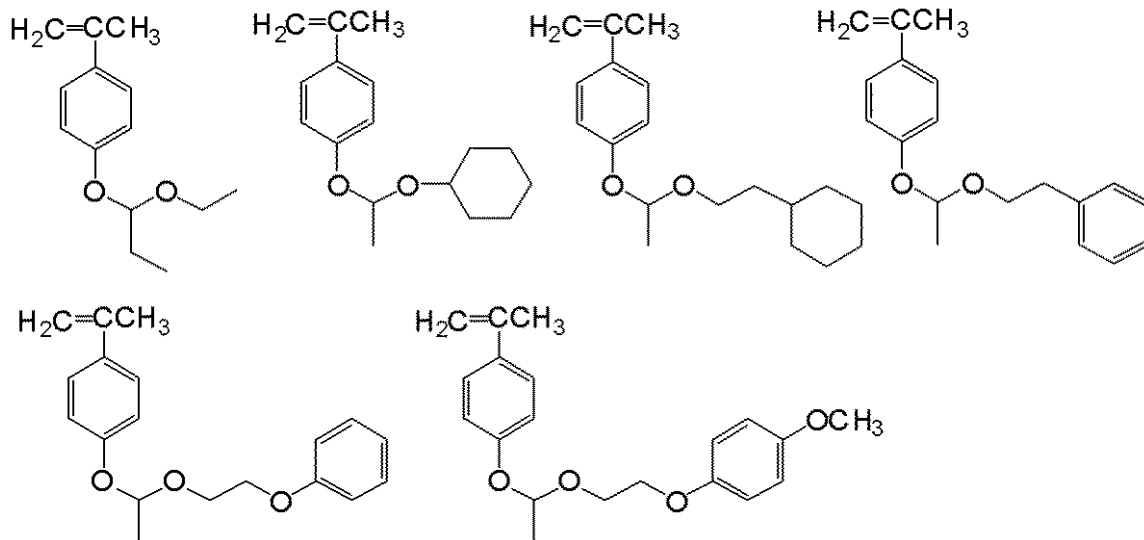
10

20

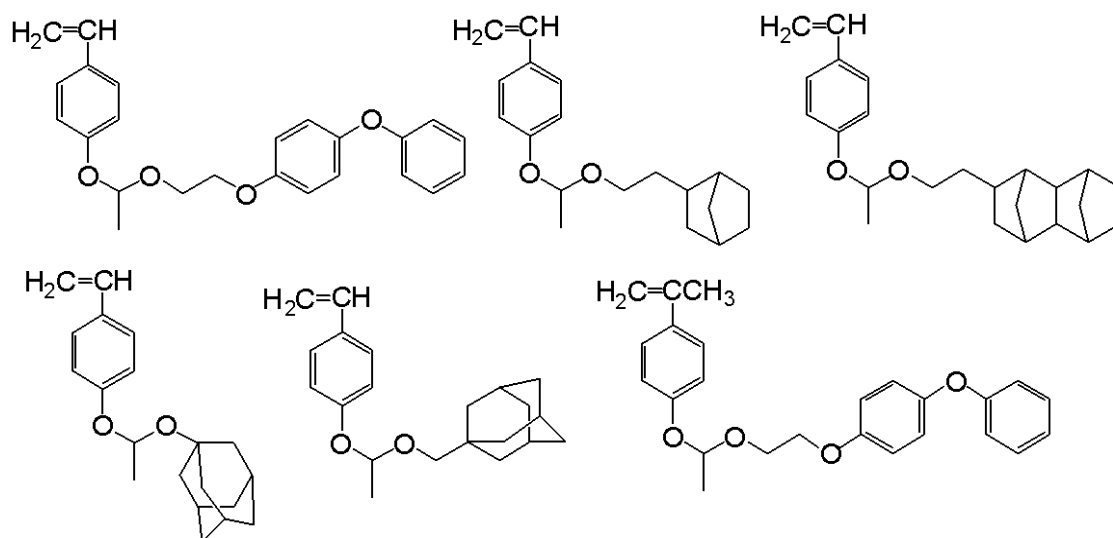
30

40

【0147】

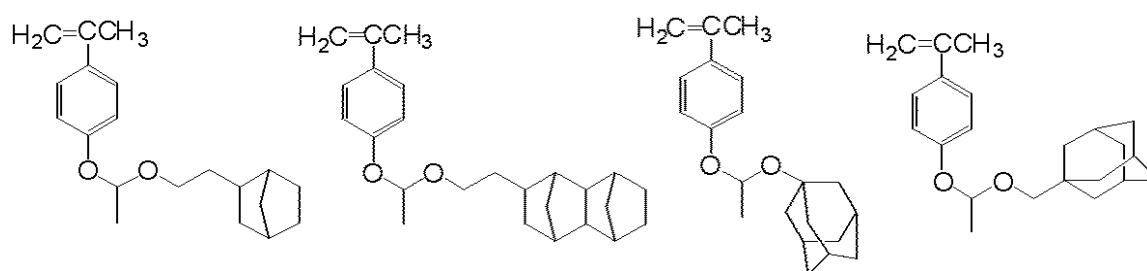


【0148】



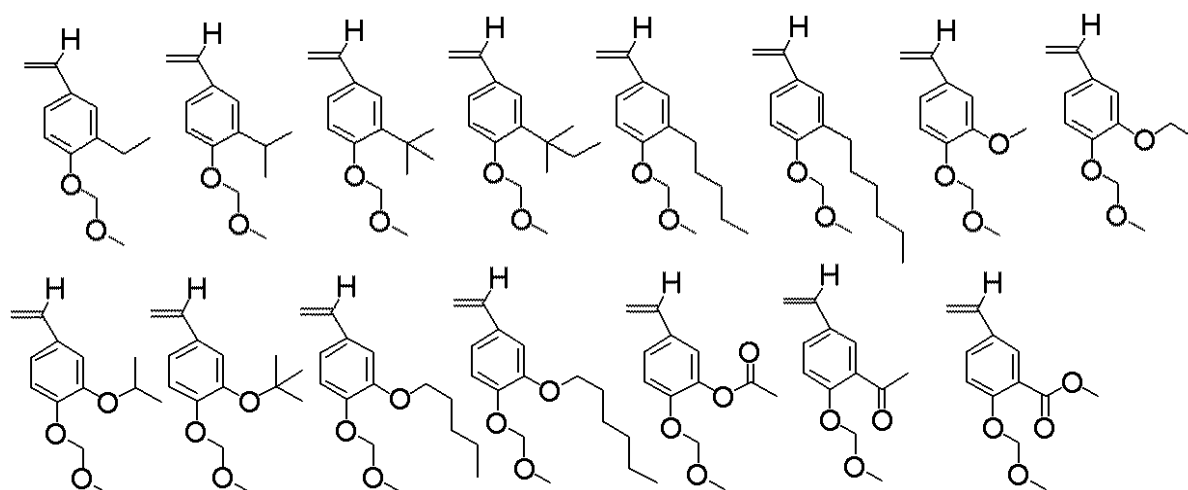
10

【 0 1 4 9 】



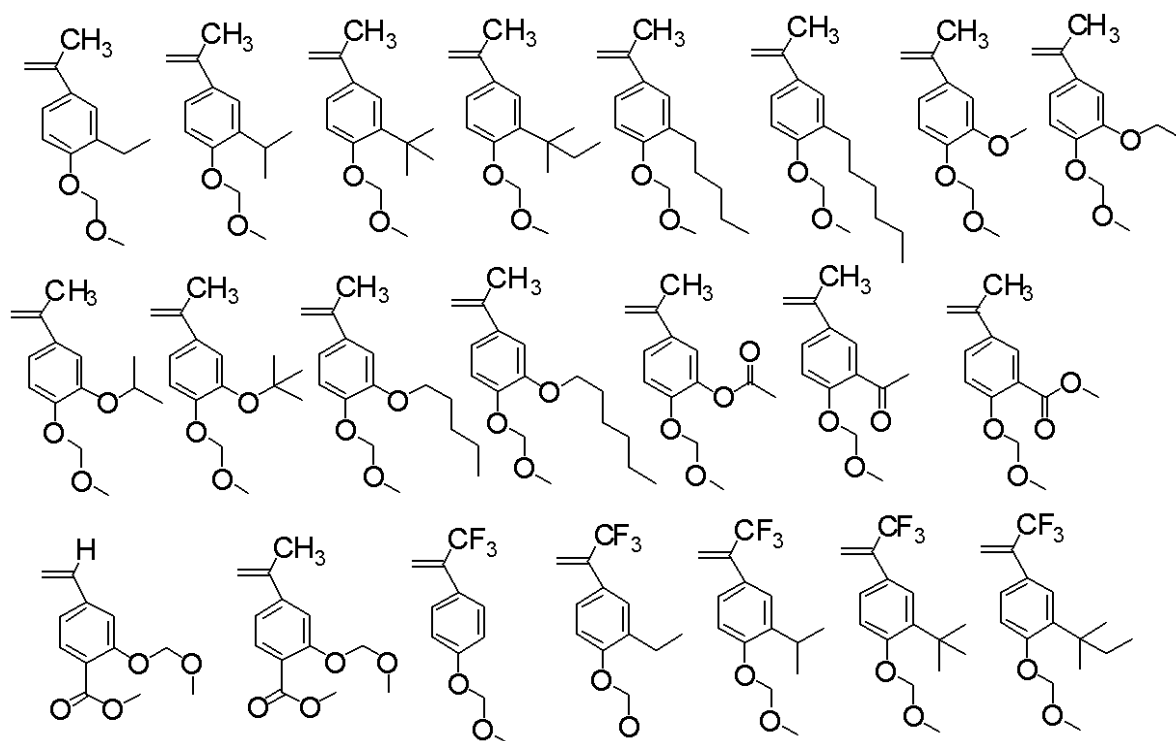
20

【 0 1 5 0 】



30

【 0 1 5 1 】



10

20

【 0 1 5 2 】

樹脂 (A) が式 (a 1 - 4) 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) の全構造単位に対して、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

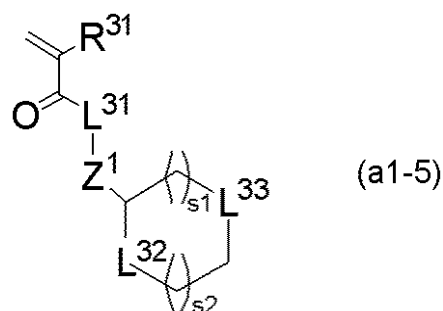
【 0 1 5 3 】

酸に不安定な基 (2) を有する (メタ) アクリル系モノマーとしては、式 (a 1 - 5) で表されるモノマーが挙げられる。

【 0 1 5 4 】

式 (a 1 - 5) で表されるモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

30



(a1-5)

【 0 1 5 5 】

[式 (a 1 - 5) 中、

40

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

$L^{31} \sim L^{33}$ は、オキシ基、 $-S-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基 ($-CO-$) との結合手である。

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

$s1$ 及び $s2$ は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数を表す。]

【 0 1 5 6 】

式 (a 1 - 5) において、 R^{31} は、水素原子又はメチル基が好ましい。

50

L^{31} は、オキシ基が好ましい。

L^{32} 及び L^{33} は、一方がオキシ基、他方が - S - が好ましい。

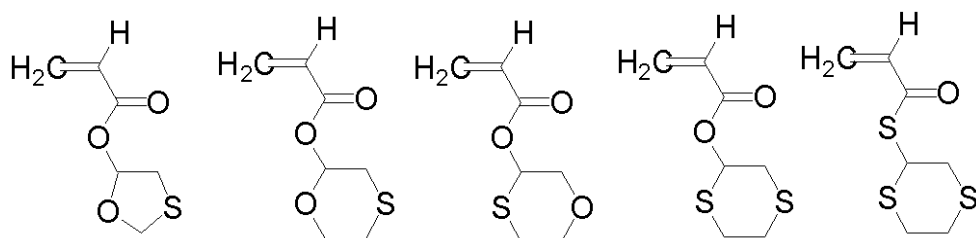
$s1$ は、1 が好ましい。

$s2$ は、0 ~ 2 が好ましい。

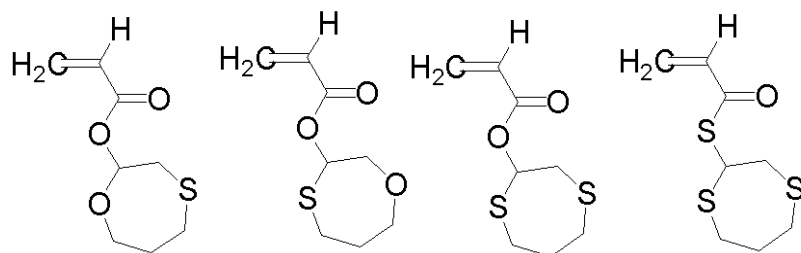
Z^1 は、単結合又は - CH_2 - CO - O - が好ましい。

【 0 1 5 7 】

式 (a 1 - 5) で表されるモノマーの具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

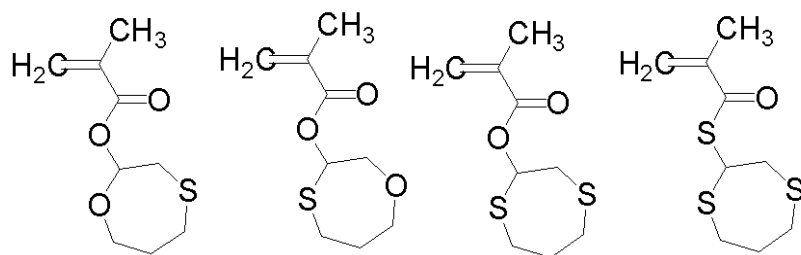
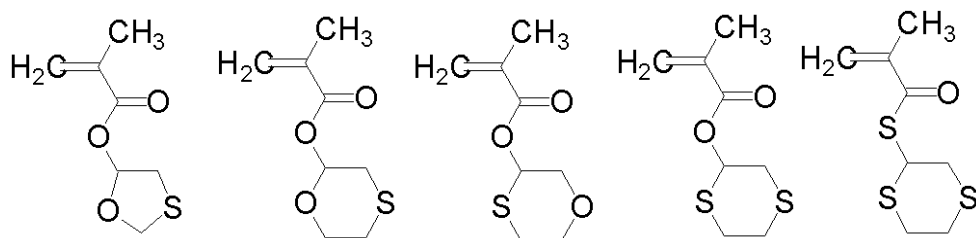


10



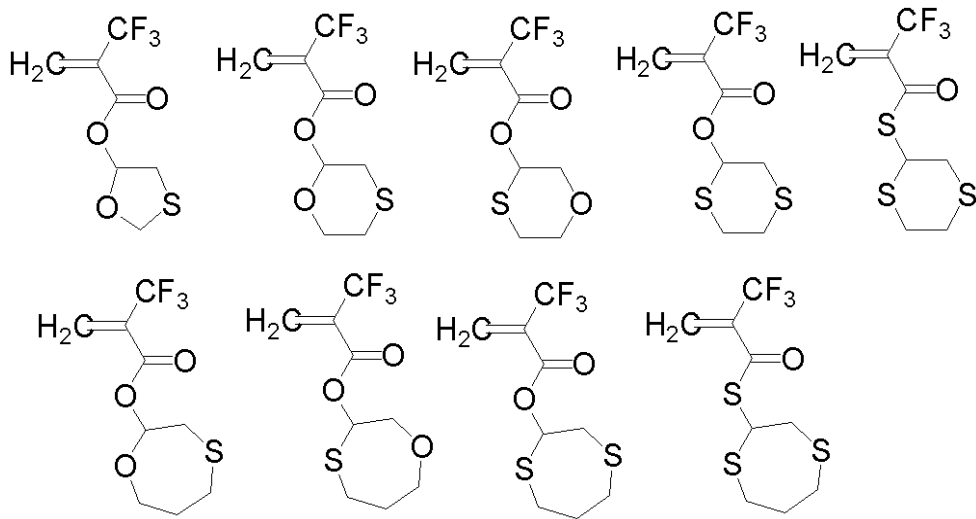
20

【 0 1 5 8 】



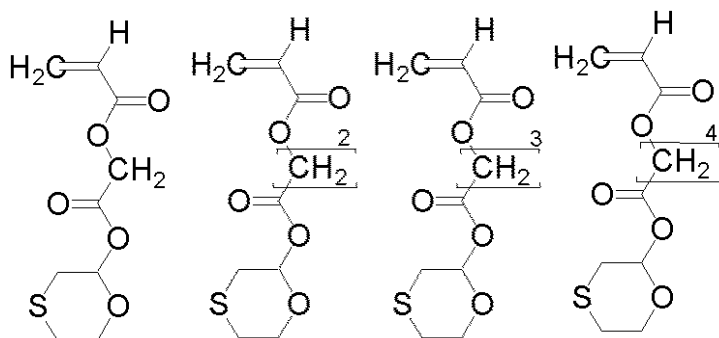
30

【 0 1 5 9 】



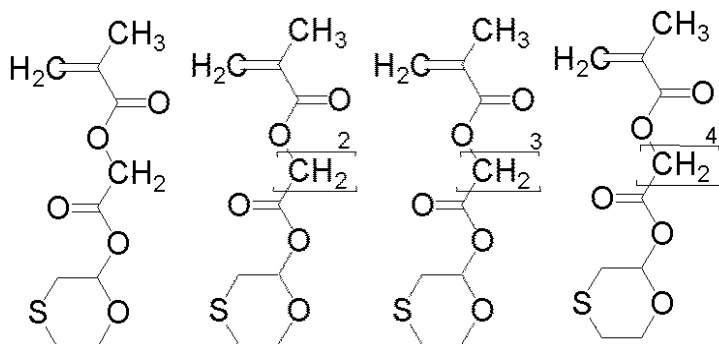
10

【 0 1 6 0 】



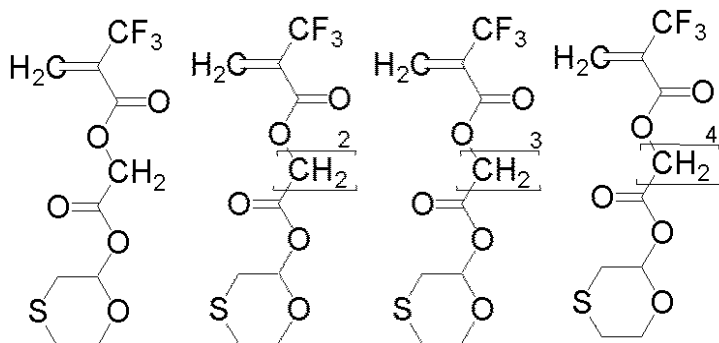
20

【 0 1 6 1 】



30

【 0 1 6 2 】



40

【 0 1 6 3 】

樹脂 (A) が式 (a 1 - 5) 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) 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。

【 0 1 6 4 】

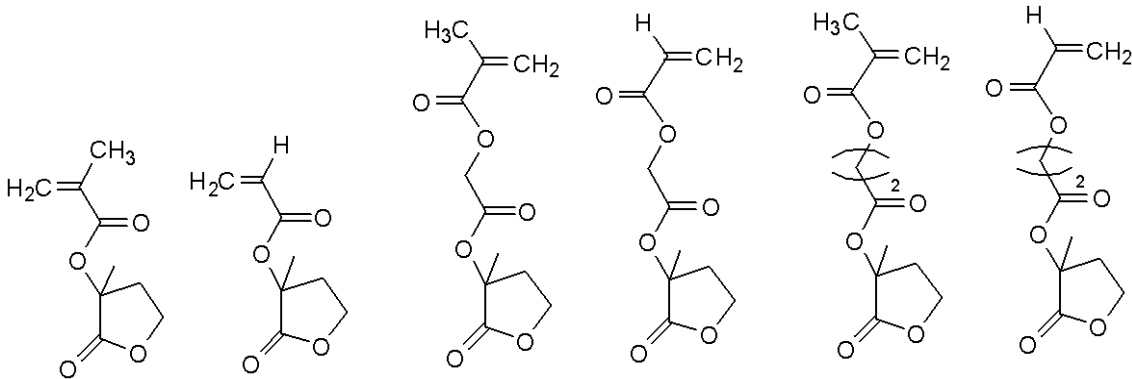
さらに、酸不安定基と炭素 - 炭素二重結合とを分子内に有する他の構造単位を誘導する

50

その他のモノマーを用いてもよい。

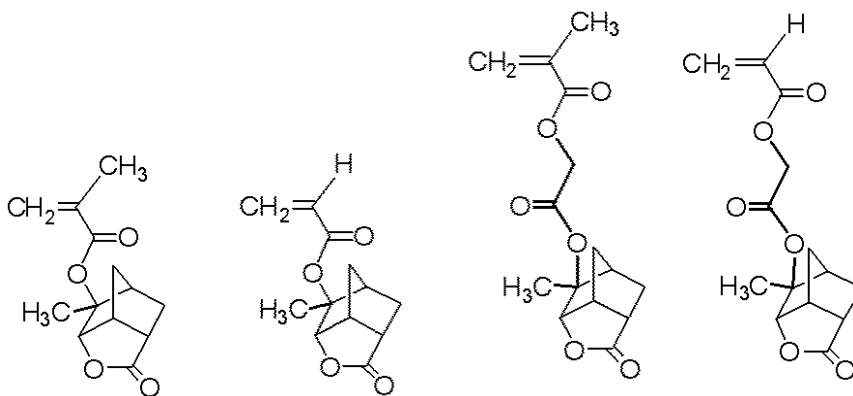
このようなモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

【 0 1 6 5 】



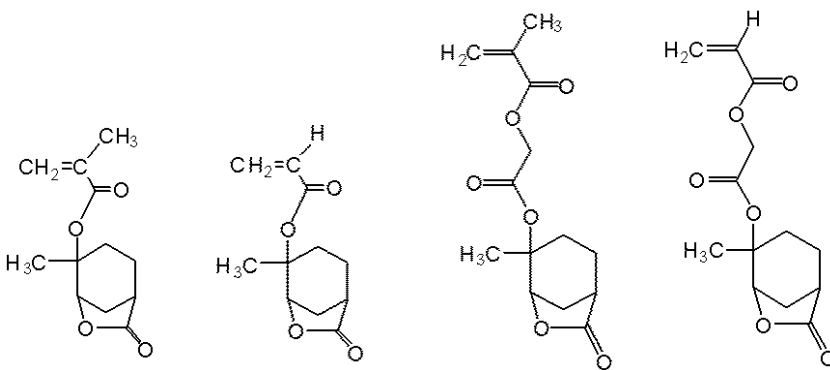
10

【 0 1 6 6 】



20

【 0 1 6 7 】



30

【 0 1 6 8 】

樹脂 (A) がその他の酸不安定モノマーに由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常、10 ~ 95 モル%であり、好ましくは15 ~ 90 モル%であり、より好ましくは20 ~ 85 モル%である。

40

【 0 1 6 9 】

酸に不安定な基を有さないモノマー

樹脂 (A) は、好ましくは、酸に不安定な基を有するモノマー (a1) と、酸に不安定な基を有さないモノマー (以下「酸安定モノマー」という場合がある) との共重合体である。酸安定モノマーは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

樹脂 (A) が酸に不安定な基を有するモノマー (a1) と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー (a1) に由来する構造単位は、全構造単位100モル%に対して、好ましくは10 ~ 80モル%、より好ましくは20 ~ 60モル%である。また、アダマンチル基を有するモノマー (特に酸に不安定な基を有するモノマー (a1-1)) に由来する構造単位を、酸に不安定な基を有するモノマー (a1) 10

50

0 モル % に対して 15 モル % 以上とすることが好ましい。アダマンチル基を有するモノマーの比率が増えると、レジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。

【0170】

酸安定モノマーとしては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するものが好ましい。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（以下「ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）」という）又はラクトン環を含有する酸安定モノマー（以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）」という）に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストパターン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。

【0171】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）

10

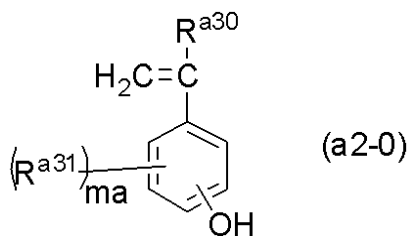
レジスト組成物を KrF エキシマレーザ露光（248 nm）、電子線あるいは EUV 光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）として、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2-0）を使用することが好ましい。短波長の ArF エキシマレーザ露光（193 nm）などを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）として、式（a2-1）で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用することが好ましい。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0172】

フェノール性ヒドロキシ基を有するモノマー（a2-0）として、式（a2-0）で表される p - 又は m - ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーが挙げられる。

20

【0173】



[式（a2-0）中、

30

R^{a30} は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

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

ma は 0 ~ 4 の整数を表す。ma が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a31} は同一であっても異なってもよい。]

【0174】

R^{a30} におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

40

また、アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

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

【0175】

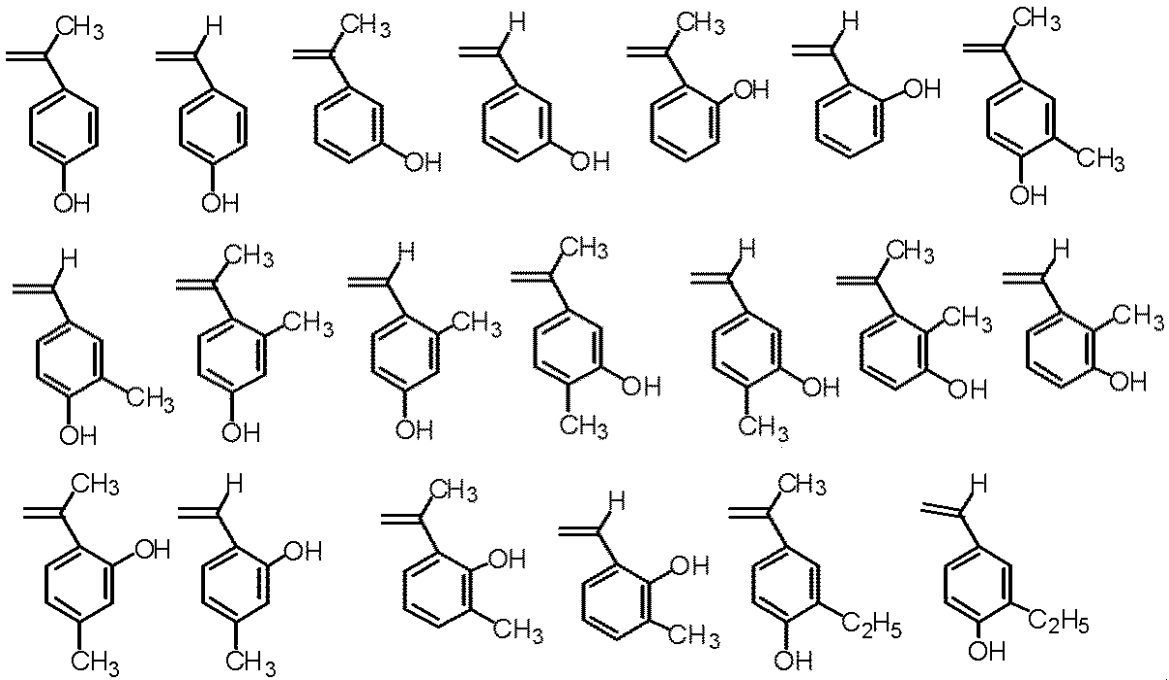
このようなフェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーに由来する構造単位を有する共重合体を得る場合は、フェノール性ヒドロキシ基を保護したモノマー及び共重合させるモノマーをラジカル重合させた後、酸又は塩基によって脱保護することによって得ることができる。フェノール性ヒドロキシ基の保護基としては、アセチル基、1 - エトキシエタン - 1 - イル基、tert - ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

フェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げ

50

られる。

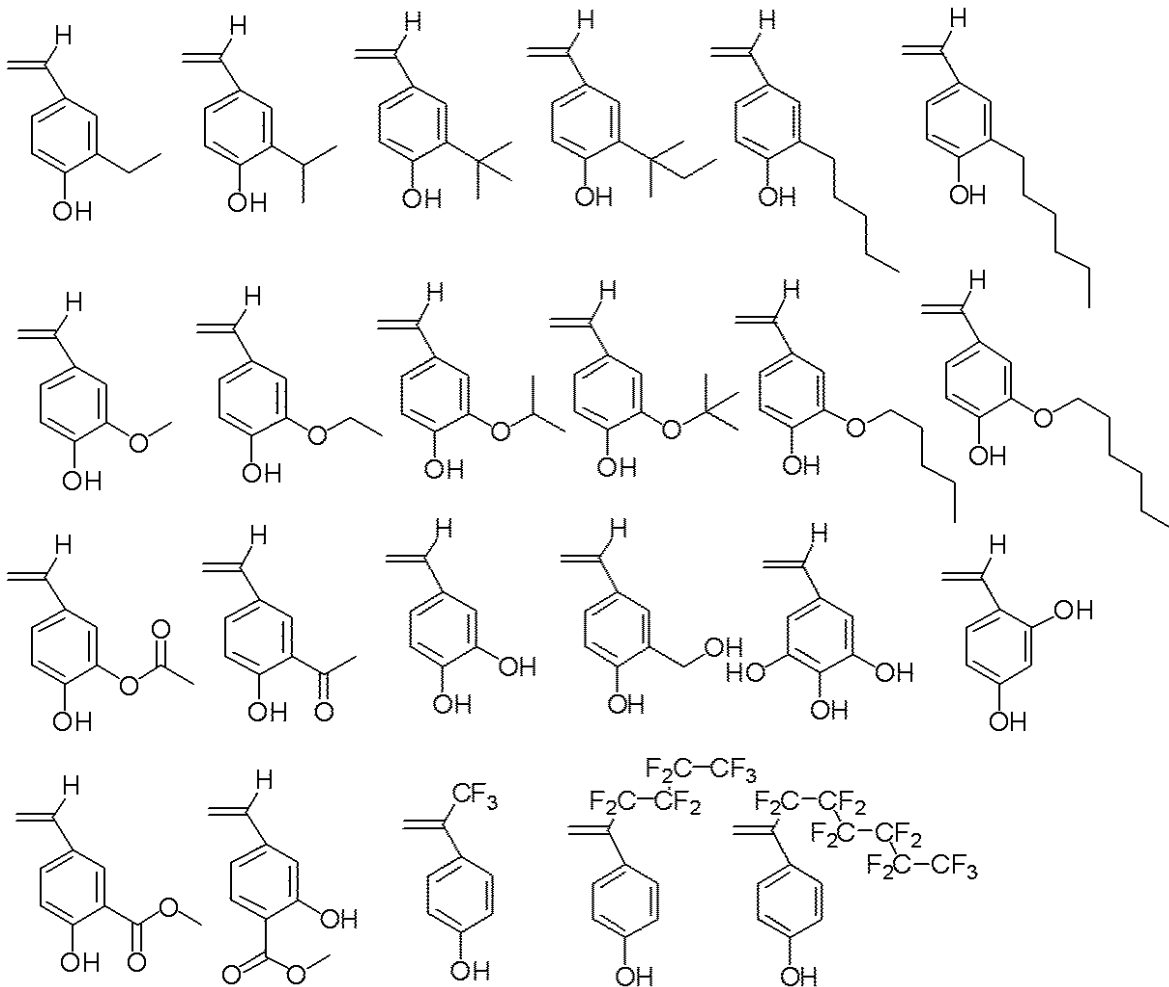
【 0 1 7 6 】



10

20

【 0 1 7 7 】



30

40

【 0 1 7 8 】

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

50

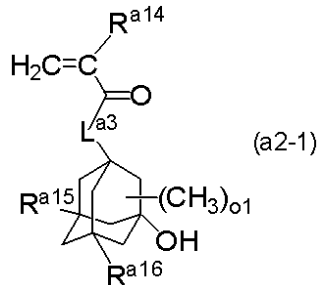
【 0 1 7 9 】

樹脂 (A) が式 (a 2 - 0) 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) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 9 0 モル % であり、好ましくは 1 0 ~ 8 5 モル % であり、より好ましくは 1 5 ~ 8 0 モル % である。

【 0 1 8 0 】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーとして、式 (a 2 - 1) で表されるモノマーが挙げられる。

【 0 1 8 1 】



10

式 (a 2 - 1) 中、

L^{a3} は、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ を表し、
 $k2$ は 1 ~ 7 の整数を表す。* は $-CO-$ との結合手を表す。

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0 ~ 10 の整数を表す。

20

【 0 1 8 2 】

式 (a 2 - 1) では、 L^{a3} は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ であり (前記 $f1$ は、1 ~ 4 の整数である)、より好ましくは $-O-$ である。

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

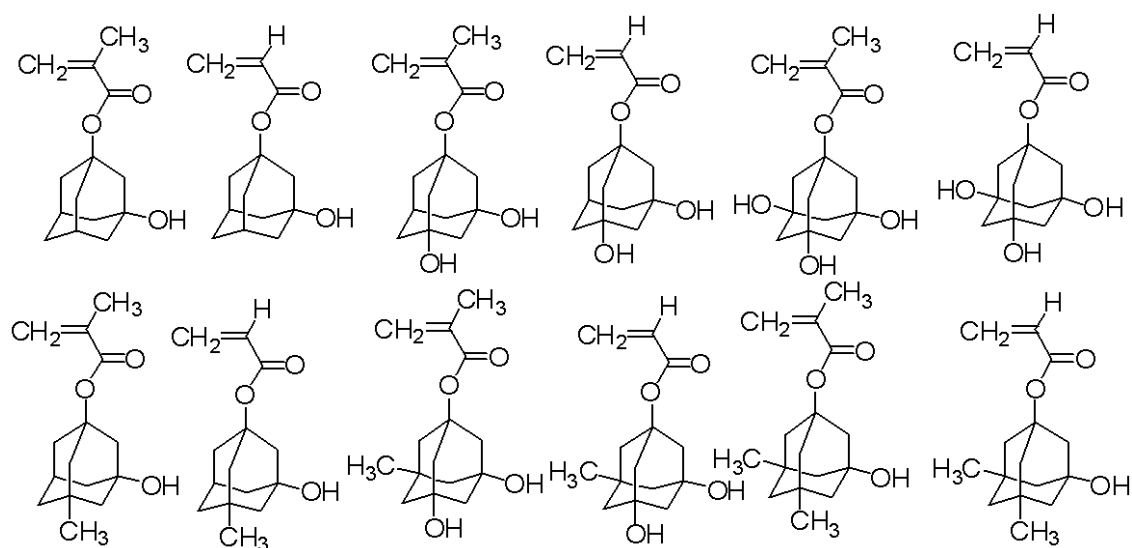
$o1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

30

【 0 1 8 3 】

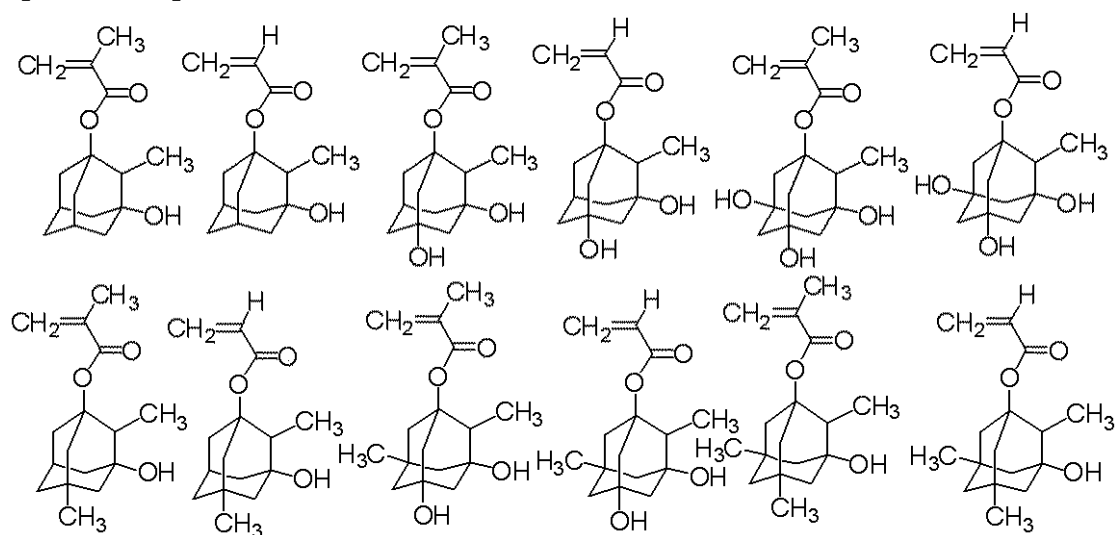
ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー (a 2 - 1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、3, 5 - ジヒドロキシアダマンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート及び (メタ) アクリル酸 1 - (3, 5 - ジヒドロキシアダマンタン - 1 - イルオキシカルボニル) メチルが好ましく、3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート及び 3, 5 - ジヒドロキシアダマンタン - 1 - イル (メタ) アクリレートがより好ましく、3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イルメタクリレート及び 3, 5 - ジヒドロキシアダマンタン - 1 - イルメタクリレートがさらに好ましい。

【 0 1 8 4 】



10

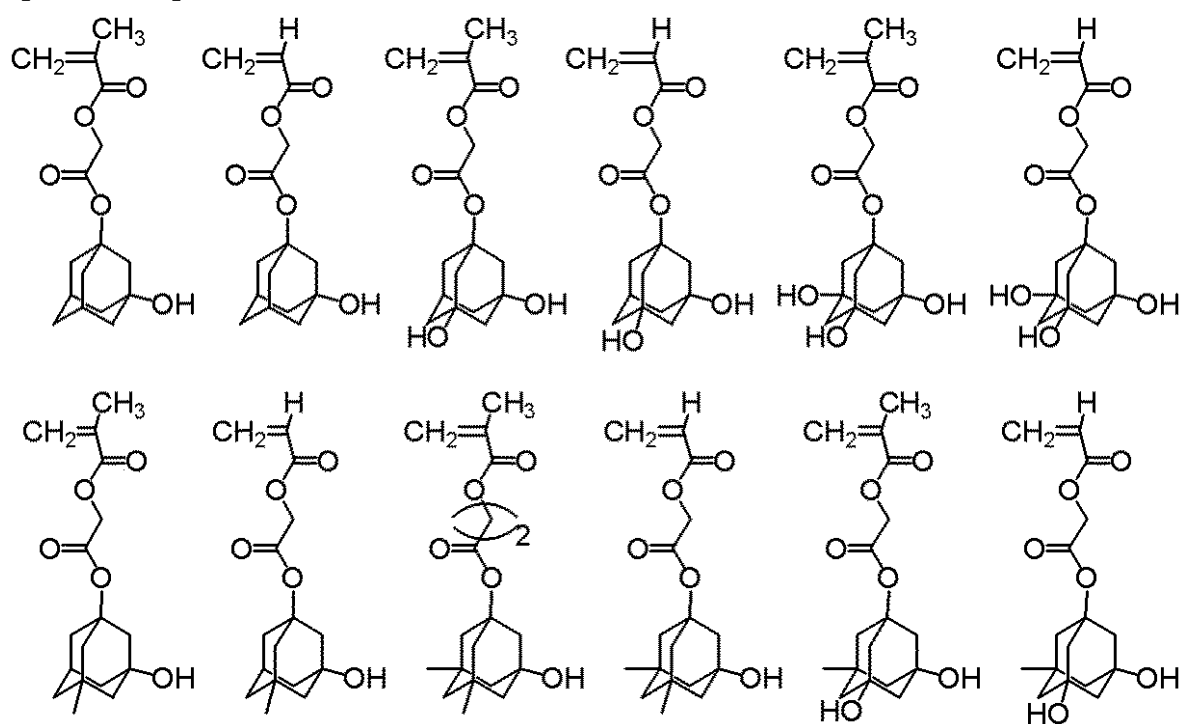
【 0 1 8 5 】



20

30

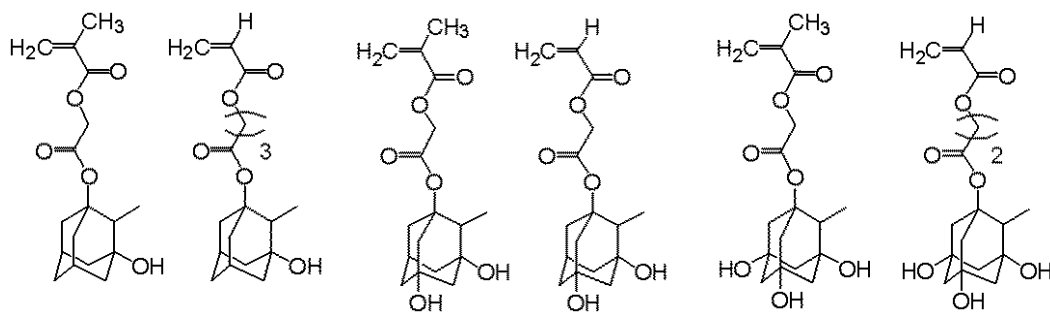
【 0 1 8 6 】



40

50

【 0 1 8 7 】



【 0 1 8 8 】

樹脂 (A) 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) の全構造単位に対して、通常 3 ~ 4 0 モル % であり、好ましくは 5 ~ 3 5 モル % であり、より好ましくは 5 ~ 3 0 モル % であり、さらに好ましくは 5 ~ 1 5 モル % である。

【 0 1 8 9 】

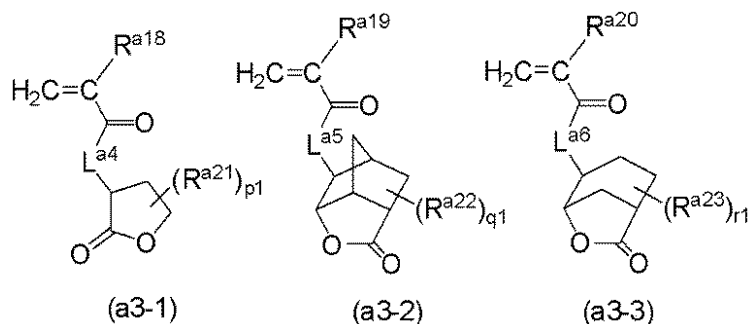
ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3)

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

【 0 1 9 0 】

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

【 0 1 9 1 】



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。

$k3$ 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 の脂肪族炭化水素基を表す。

$p1$ は 0 ~ 5 の整数を表す。

R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表す。

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

【 0 1 9 2 】

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

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

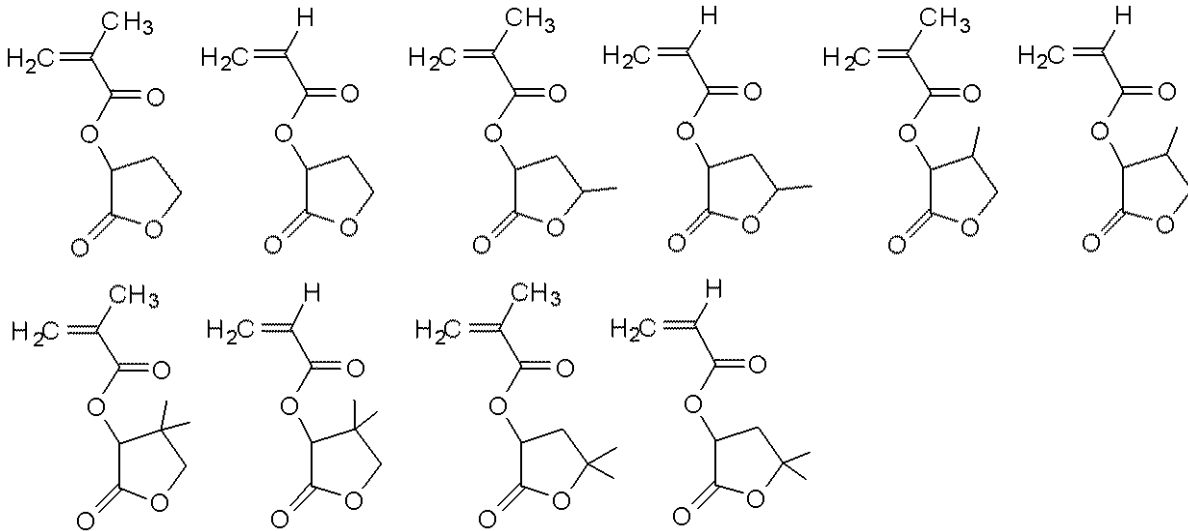
$R^{a18} \sim R^{a21}$ は、好ましくはメチル基である。

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

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

【0193】

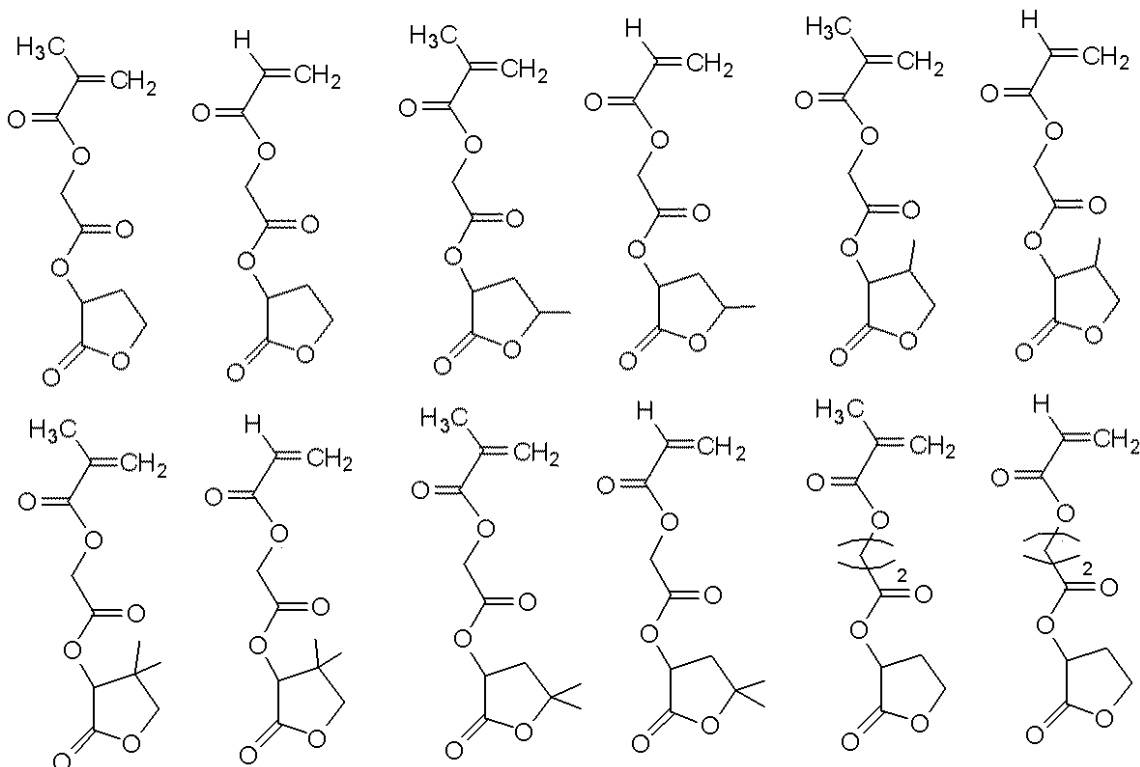
- ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（ $a3-1$ ）としては、例えば、以下のものが挙げられる。



10

20

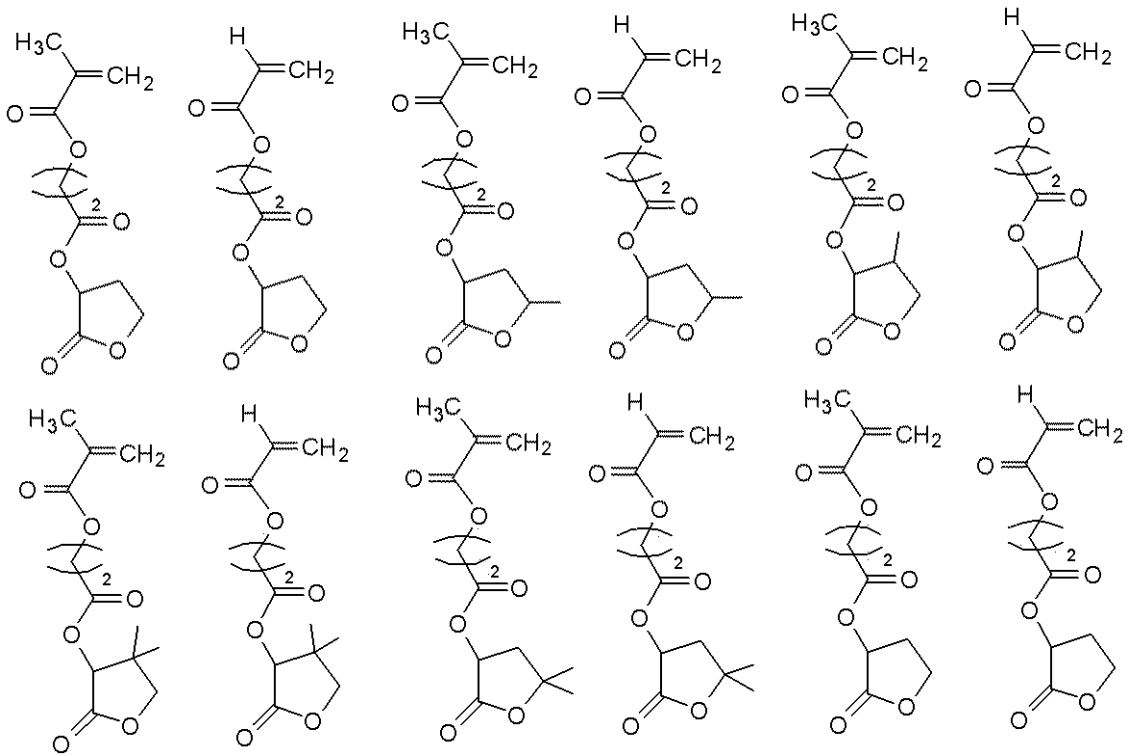
【0194】



30

40

【0195】



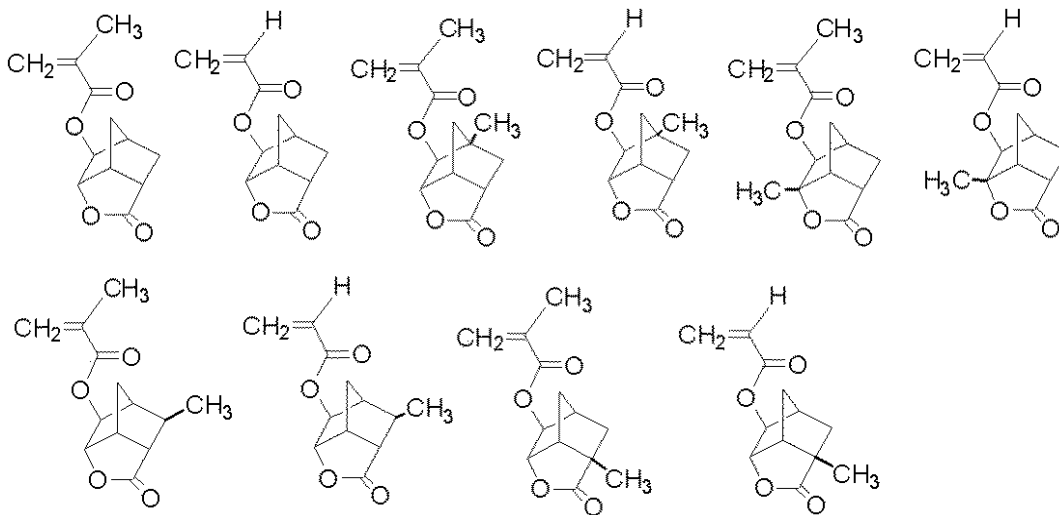
10

20

【 0 1 9 6 】

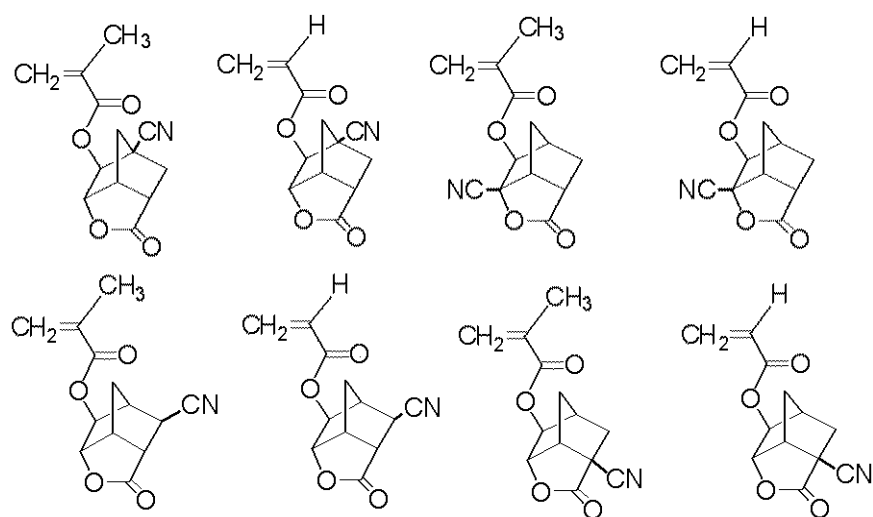
- ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 2) としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 9 7 】



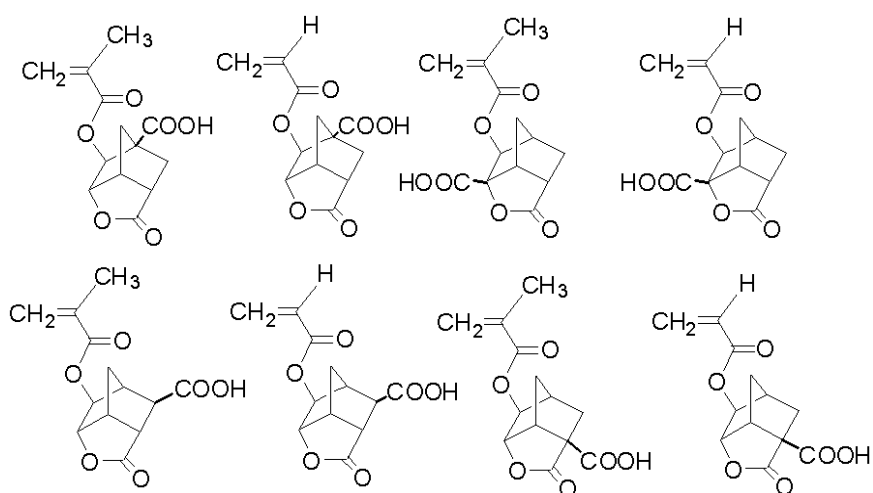
30

【 0 1 9 8 】



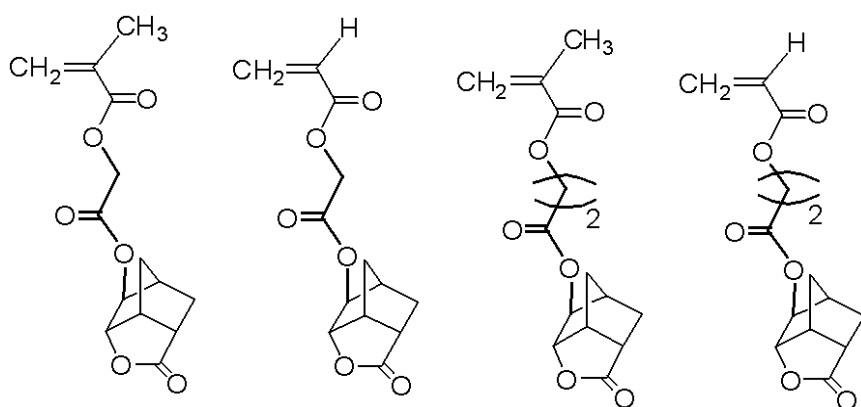
10

【 0 1 9 9 】



20

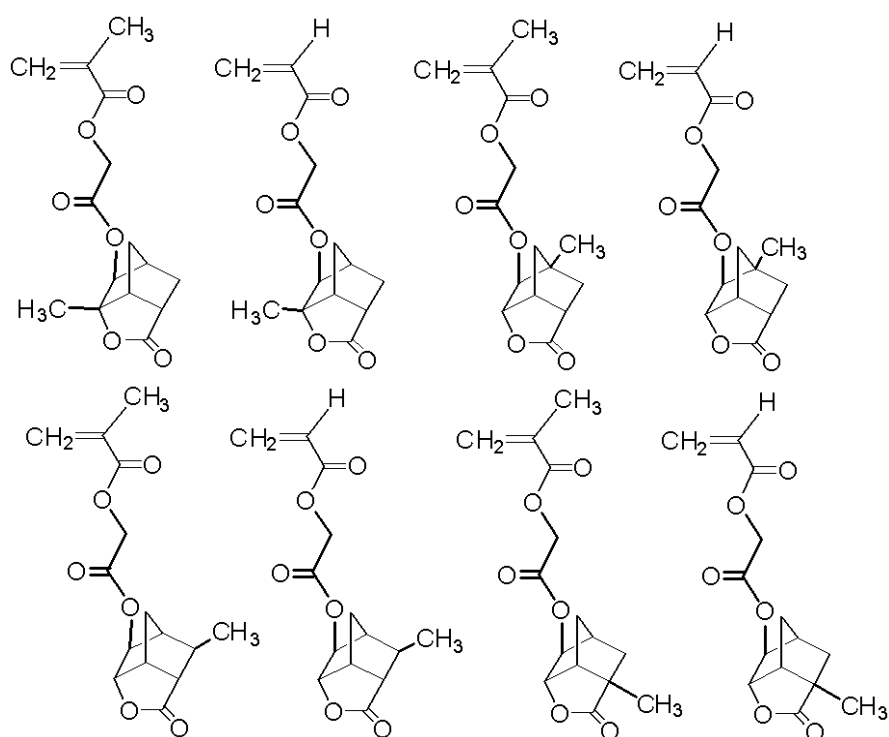
【 0 2 0 0 】



30

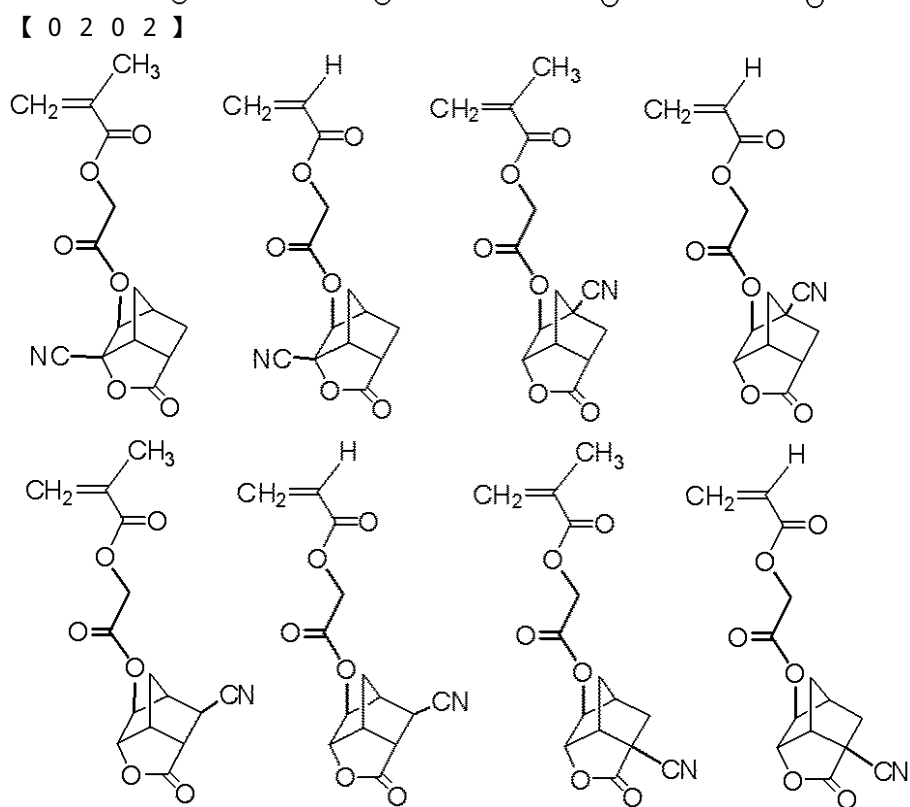
【 0 2 0 1 】

40



10

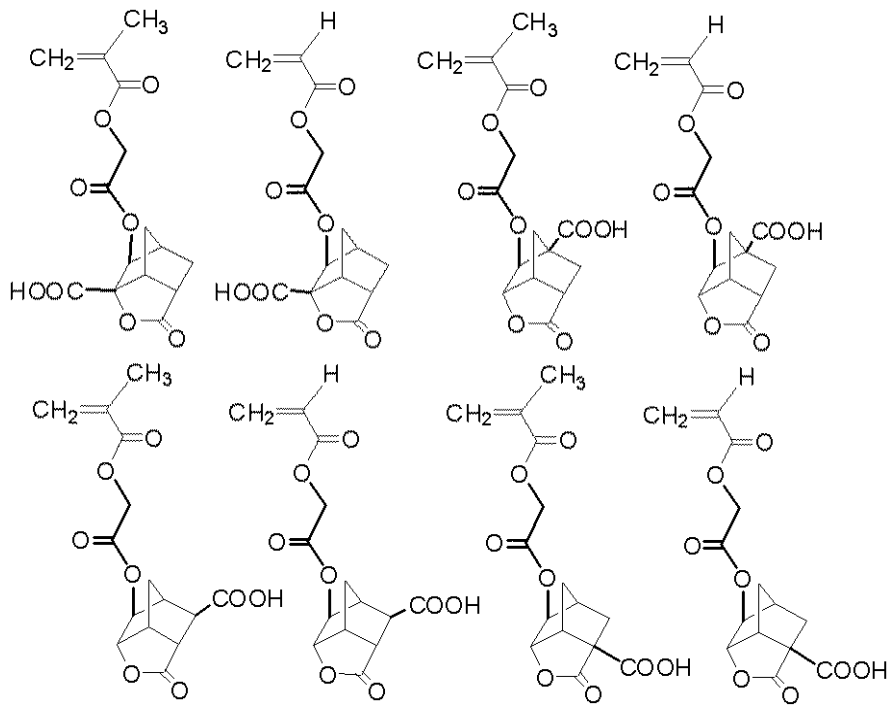
20



30

40

【 0 2 0 3 】



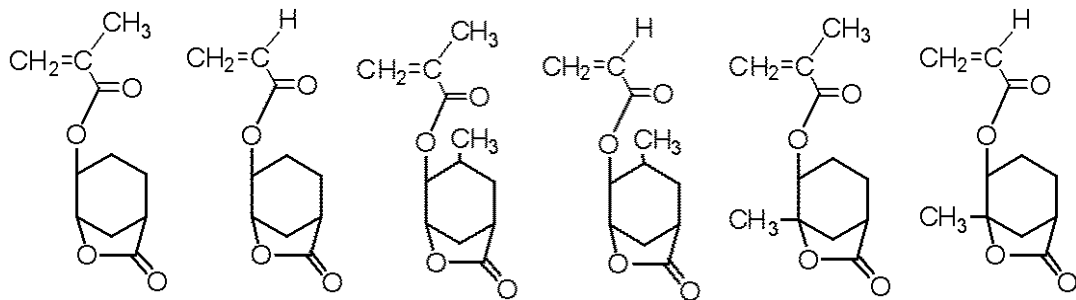
10

【 0 2 0 4 】

20

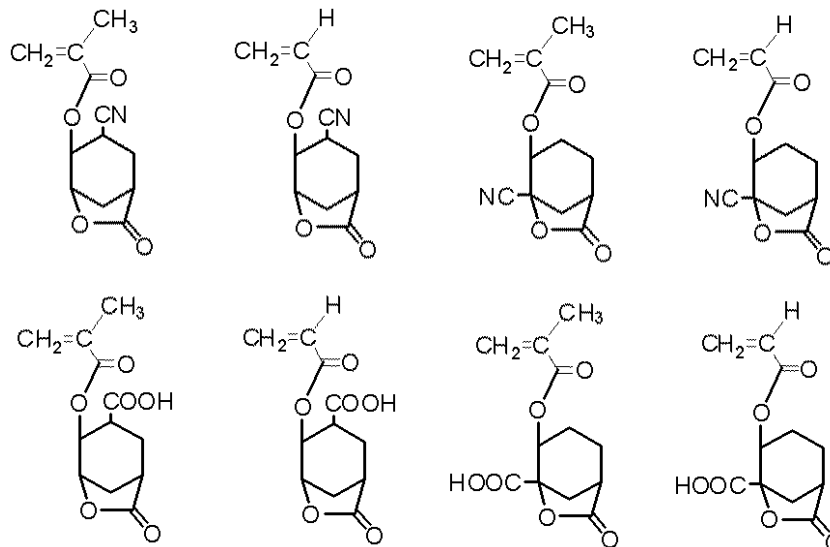
- ブチロラクトン環とシクロヘキサン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 3) としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 2 0 5 】



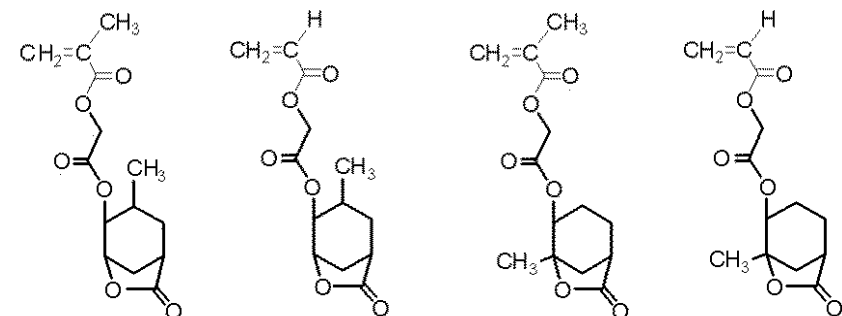
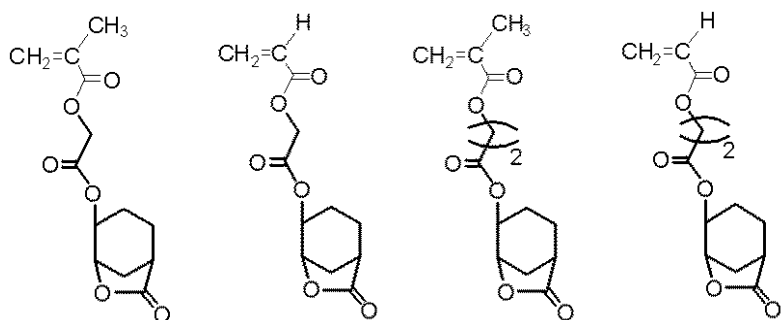
30

【 0 2 0 6 】



40

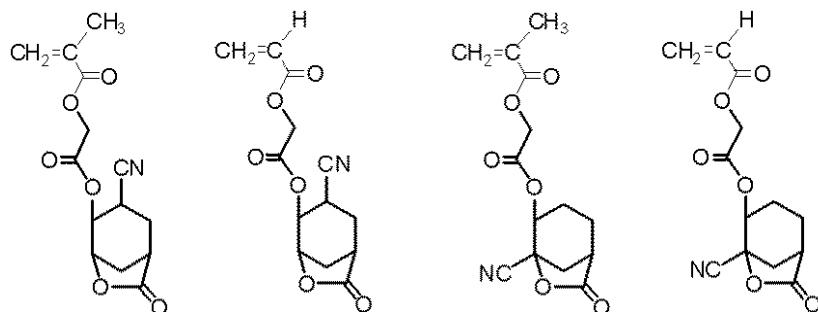
【 0 2 0 7 】



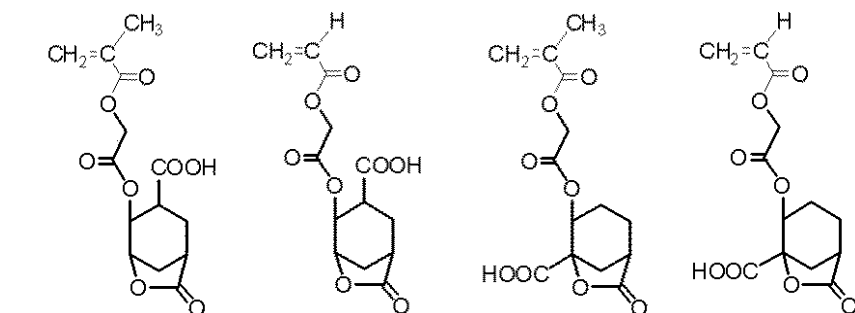
10

20

【 0 2 0 8 】



30



【 0 2 0 9 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー（a 3）の中でも、（メタ）アクリル酸（5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロ - 2 - オキソ - 3 - フリル、（メタ）アクリル酸 2 - （5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルオキシ） - 2 - オキソエチルが好ましく、メタクリレート形態のものがより好ましい。

40

【 0 2 1 0 】

樹脂（A）が式（a 3 - 1）、式（a 3 - 2）又は式（a 3 - 3）で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位に対して、それぞれ通常 5 ~ 50 モル % であり、好ましくは 10 ~ 45 モル % であり、より好ましくは 15 ~ 40 モル % である。樹脂（A）がラクトン環を有する酸安定モノマー（a 3）に由来する構造単位を含む場合、その含有量は、樹脂（A）の全構造単位に対して、通常 5 ~ 6

50

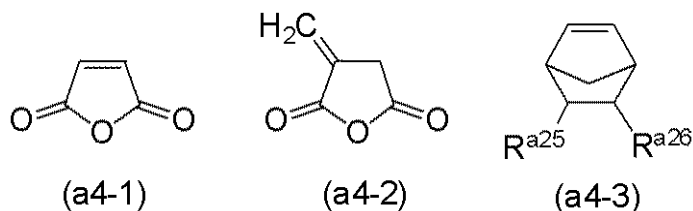
0 モル % であり、好ましくは 15 ~ 55 モル % である。

【0211】

その他の酸安定モノマー (a4)

その他の酸安定モノマー (a4) としては、例えば、式 (a4-1) で表される無水マレイン酸、式 (a4-2) で表される無水イタコン酸又は式 (a4-3) で表されるノルボルネン環を有する酸安定モノマーなどが挙げられる。

【0212】



10

式 (a4-3) 中、

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

R^{a27} は、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該飽和環状炭化水素基に含まれるメチレン基はオキシ基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。但し $-COOR^{a27}$ が酸不安定基となるものは除く (即ち R^{a27} は、第三級炭素原子が $-O-$ と結合するものを含まない)。

20

【0213】

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

R^{a27} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 8、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 である。飽和環状炭化水素基は、好ましくは炭素数 4 ~ 18、より好ましくは炭素数 4 ~ 12 である。

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

30

【0214】

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

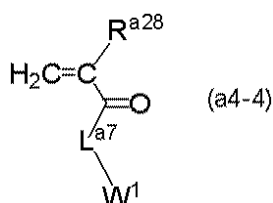
【0215】

樹脂 (A) が式 (a4-1)、式 (a4-2) 又は式 (a4-3) で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、これらの合計含有量は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 2 ~ 40 モル % であり、好ましくは 3 ~ 30 モル % であり、より好ましくは 5 ~ 20 モル % である。

40

【0216】

更に、その他の酸安定モノマー (a4) としては、例えば、式 (a4-4) で表されるスルトン環を有する以下の酸安定モノマーなどが挙げられる。



50

式 (a 4 - 4) 中、

L^{a7} は、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k4}-CO-O-$ を表し、

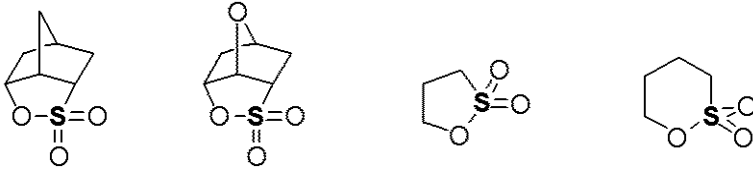
$k4$ は 1 ~ 7 の整数を表す。* は $-CO-$ との結合手を表す。

R^{a28} は、水素原子又はメチル基を表す。

W^{16} は、置換基を有していてもよいスルトン環を表す。

【 0 2 1 7 】

スルトン環としては、下記の環が挙げられる。



10

スルトン環が有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 7 のアシル基、炭素数 1 ~ 8 のアシルオキシ基が挙げられる。

【 0 2 1 8 】

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

20

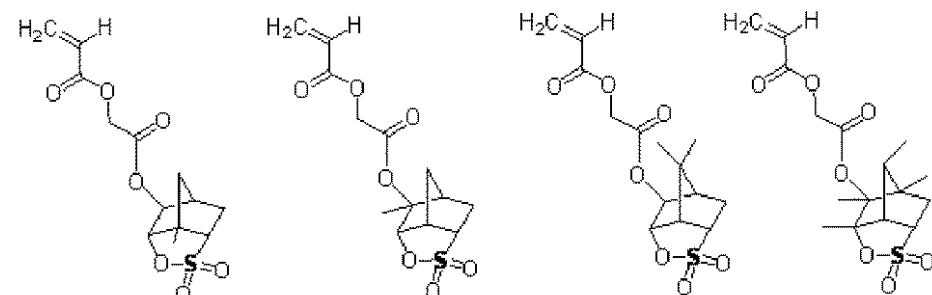
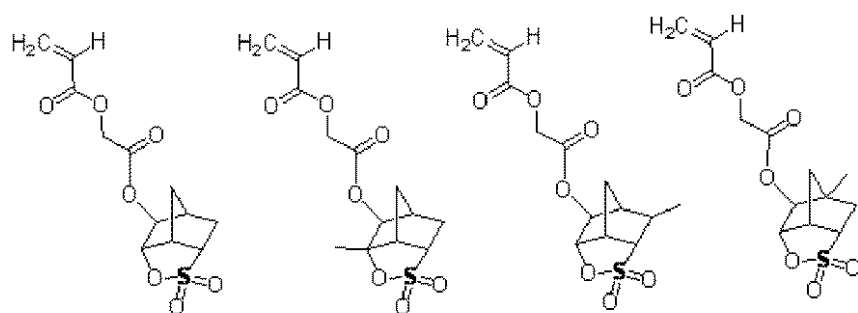
30

ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、2 - ヒドロキシエチル基、3 - ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシイソプロピル基等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシ基にカルボニル基が結合した基が挙げられる。

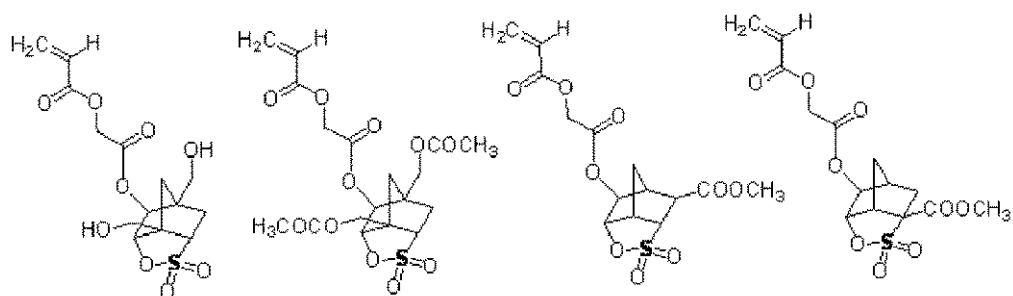
【 0 2 1 9 】

式 (a 4 - 4) で表されるモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

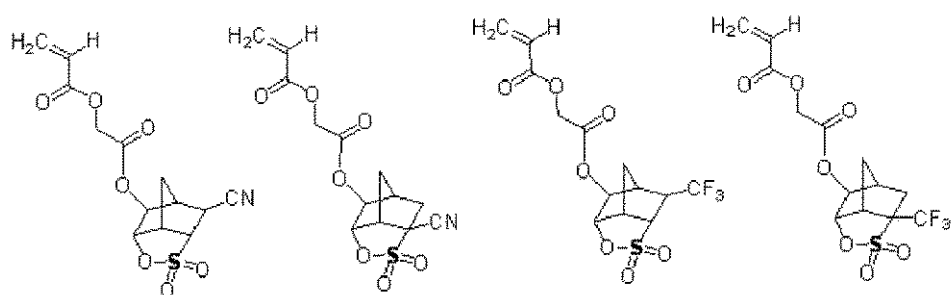


10

【 0 2 2 0 】

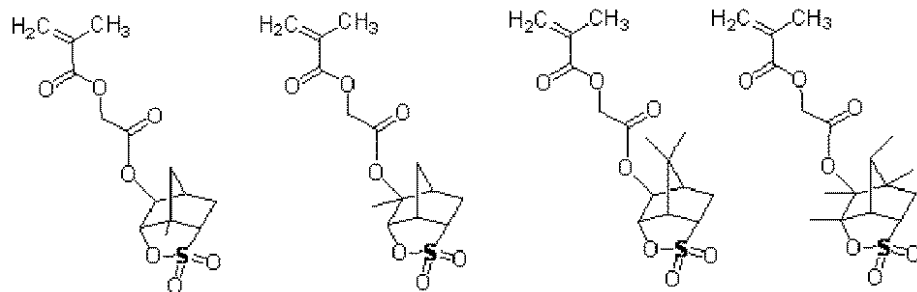
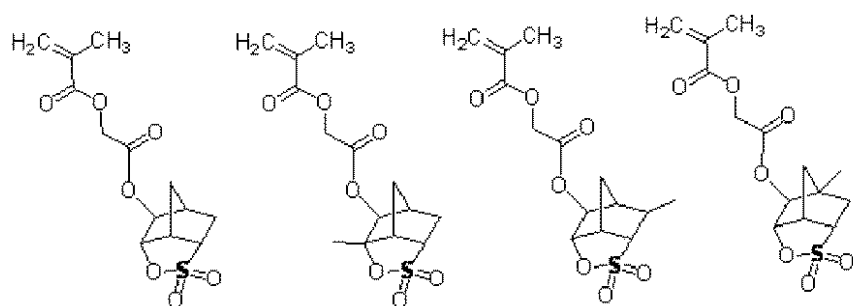


20



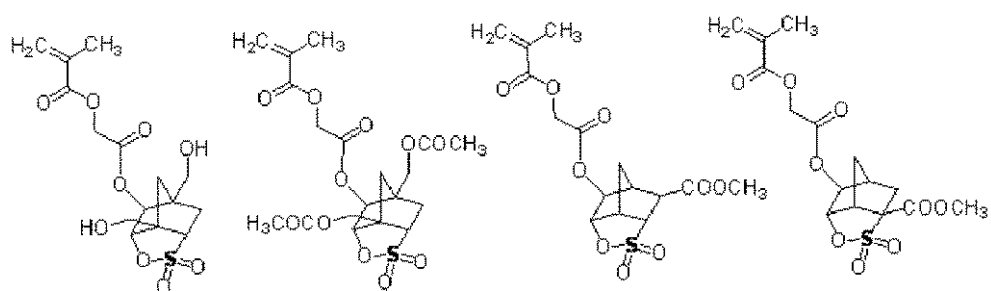
30

【 0 2 2 1 】

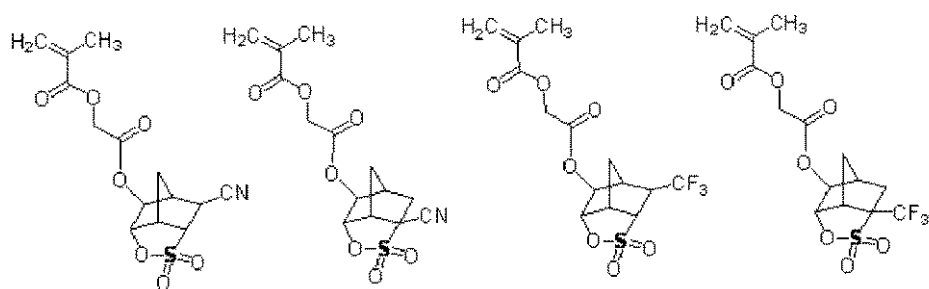


10

【 0 2 2 2 】

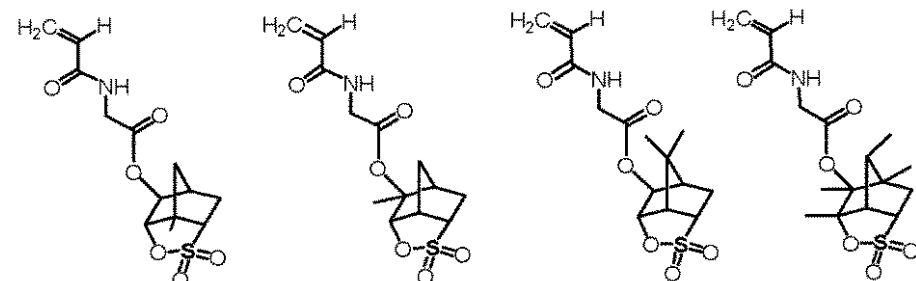
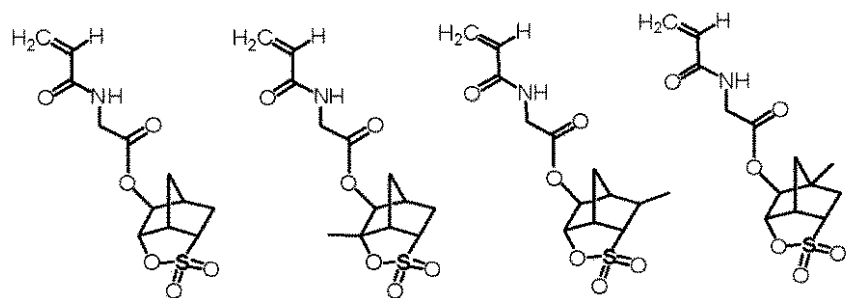


20



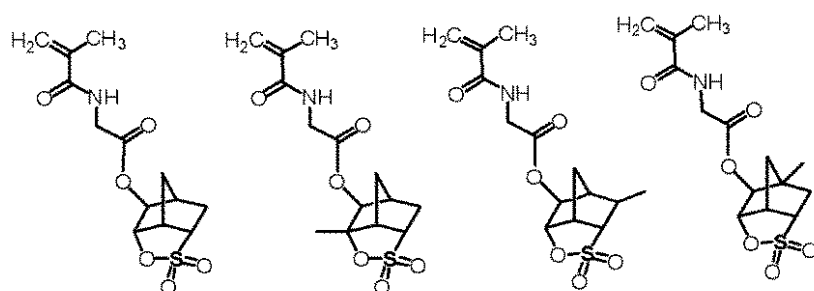
30

【 0 2 2 3 】

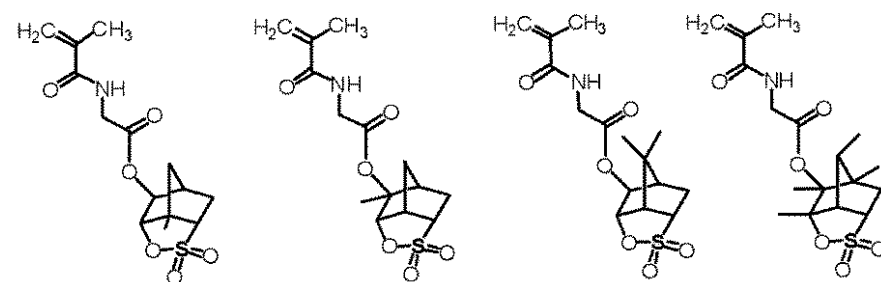


10

【 0 2 2 4 】

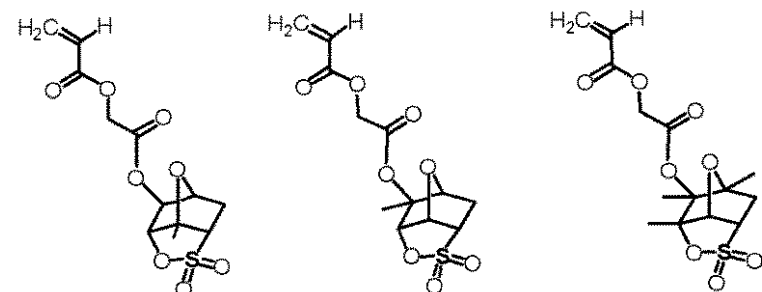
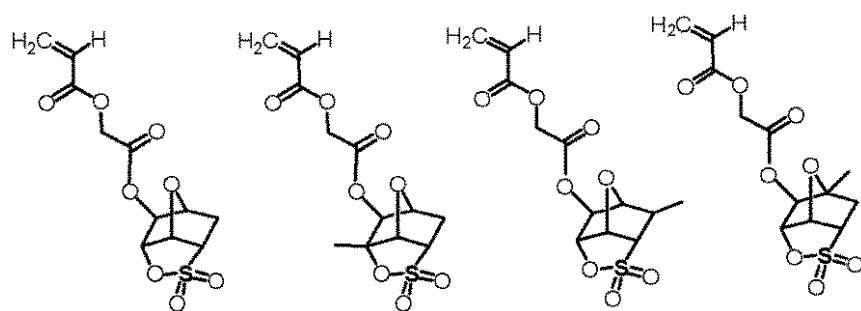


20



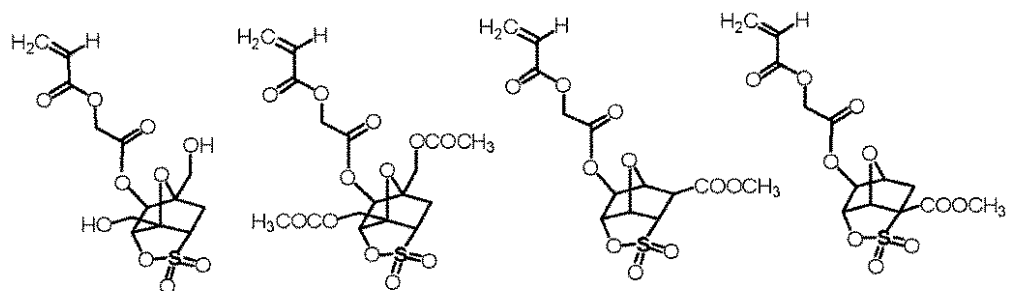
30

【 0 2 2 5 】

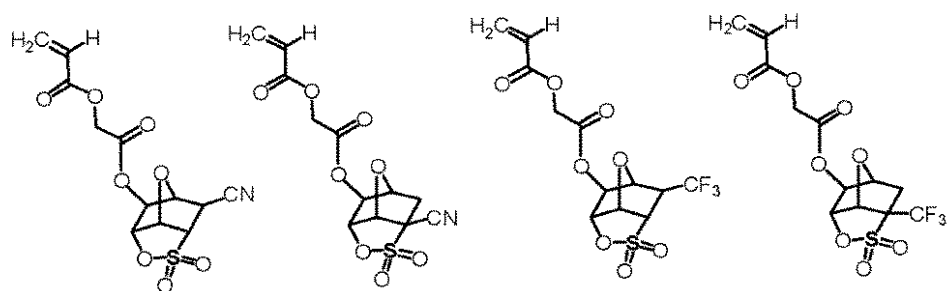


10

【 0 2 2 6 】

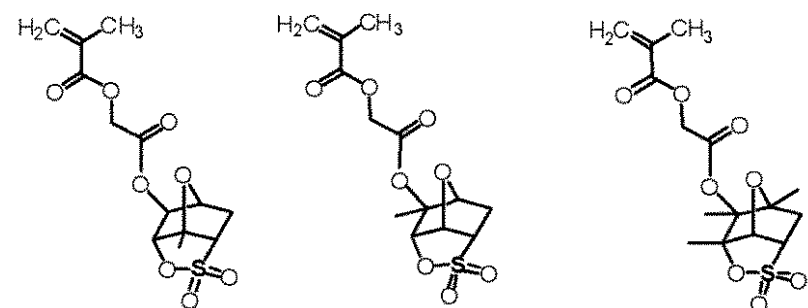
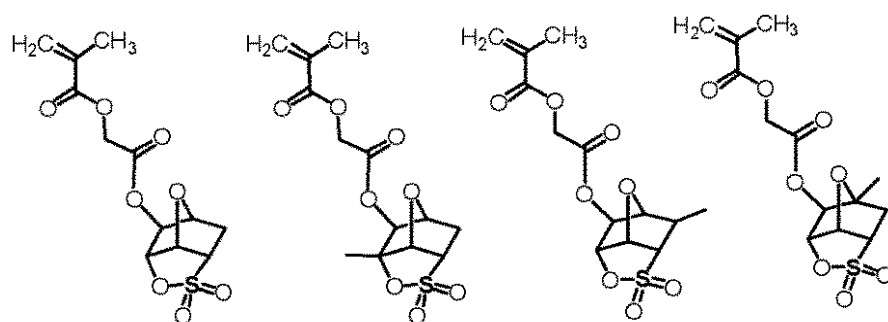


20



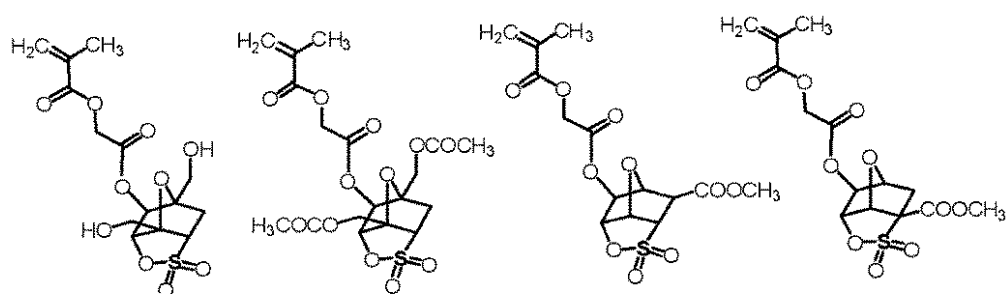
30

【 0 2 2 7 】

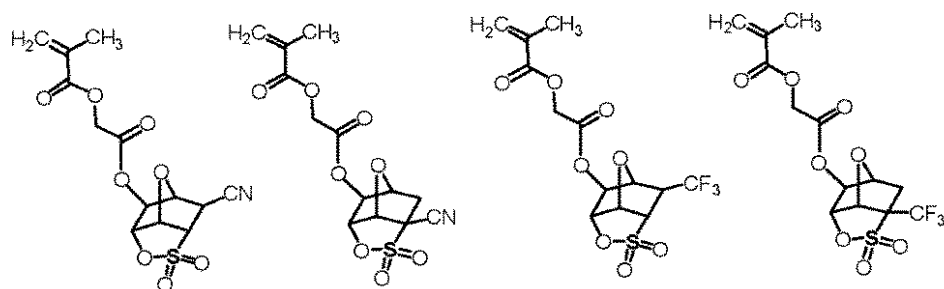


10

【 0 2 2 8 】

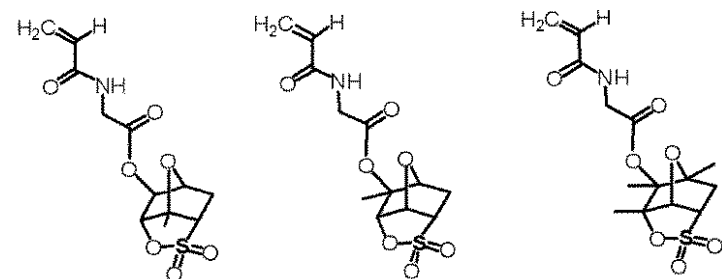
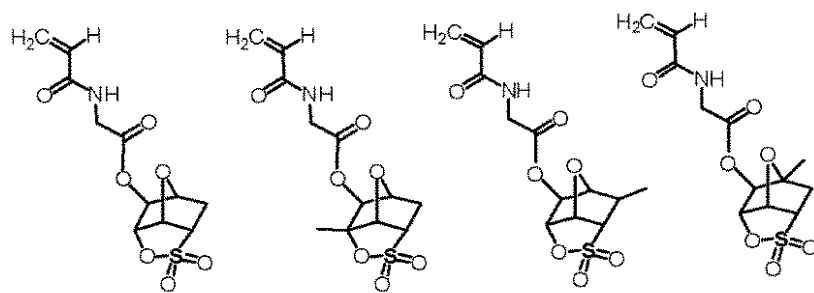


20



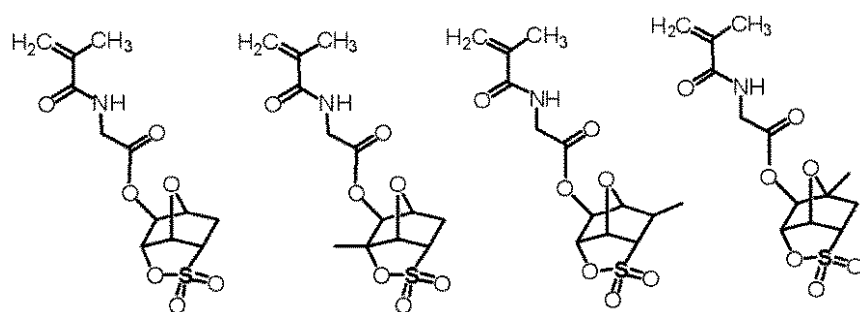
30

【 0 2 2 9 】

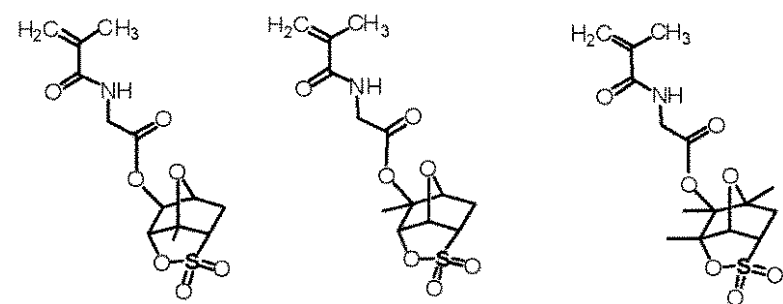


10

【 0 2 3 0 】

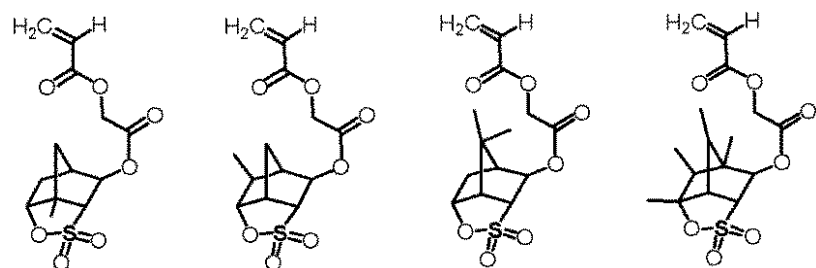
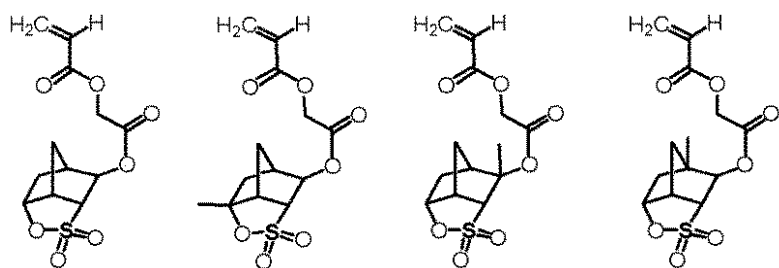


20



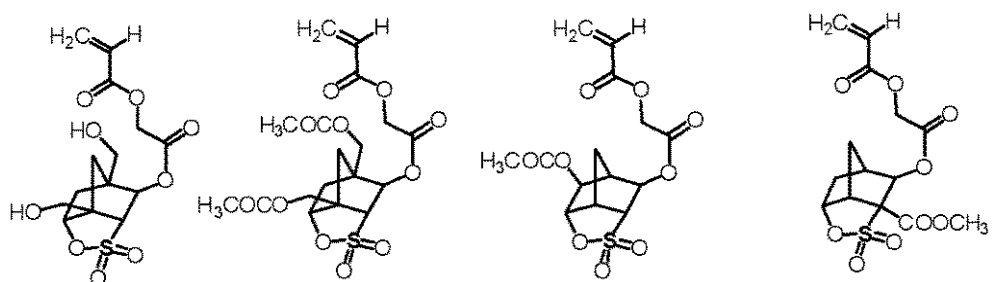
30

【 0 2 3 1 】

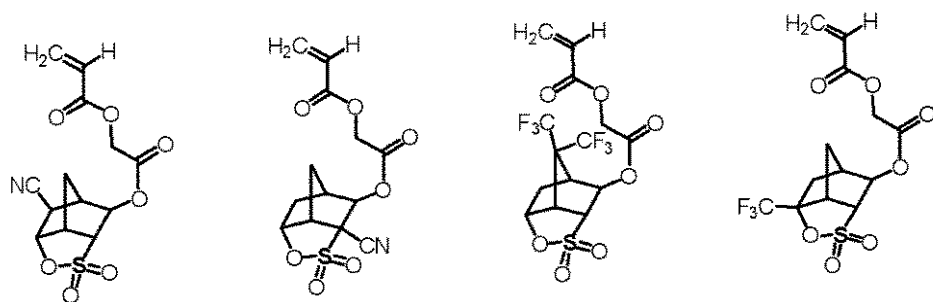


10

【 0 2 3 2 】

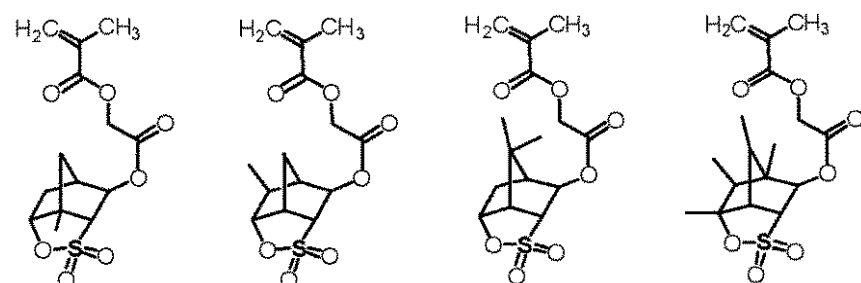
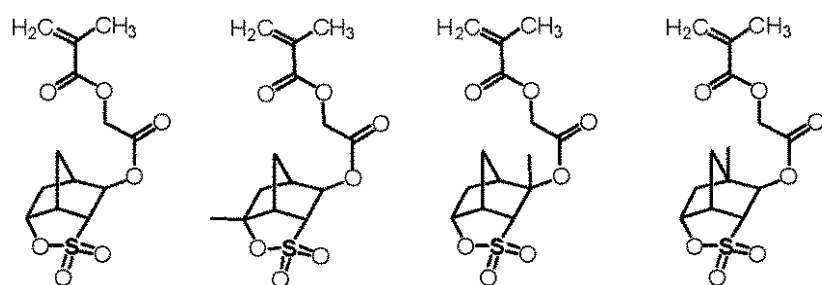


20



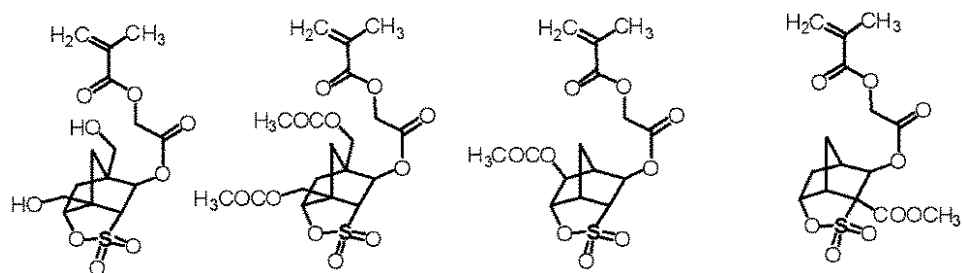
30

【 0 2 3 3 】

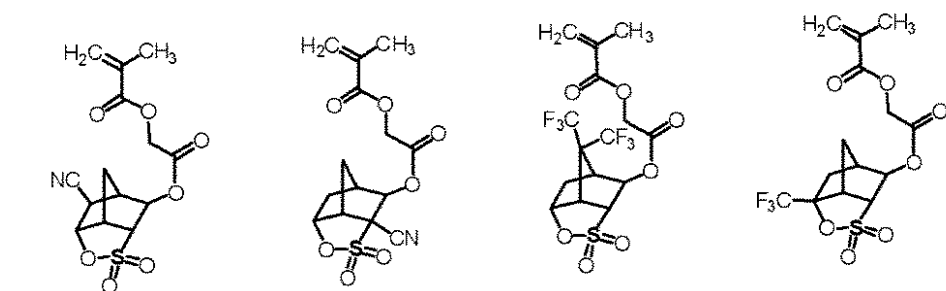


10

【 0 2 3 4 】

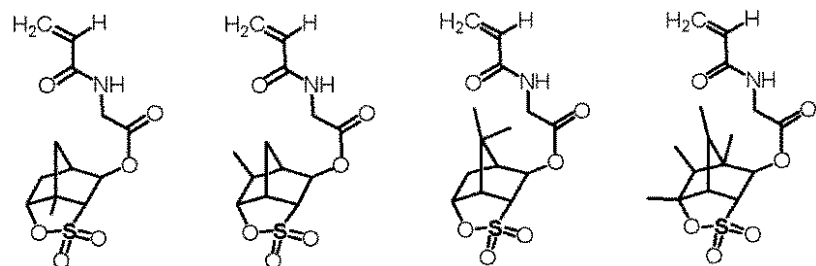
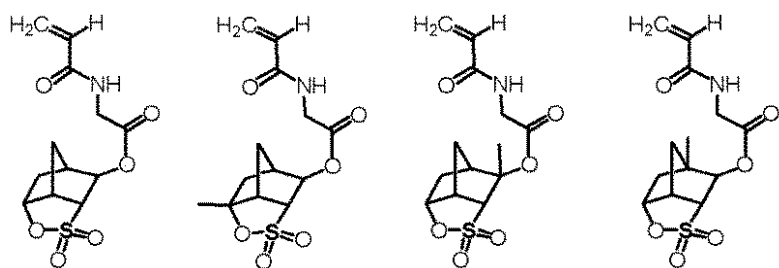


20



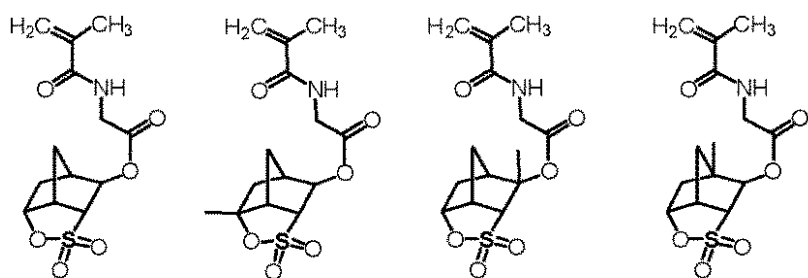
30

【 0 2 3 5 】

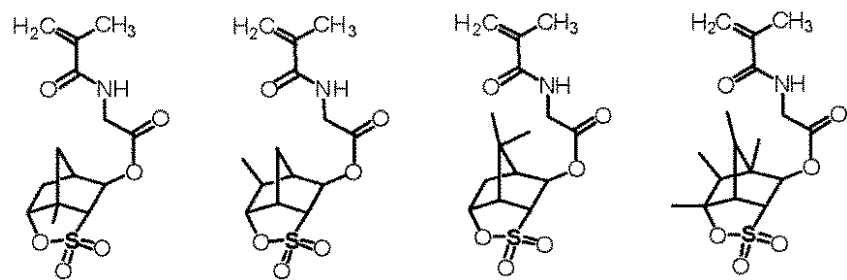


10

【 0 2 3 6 】

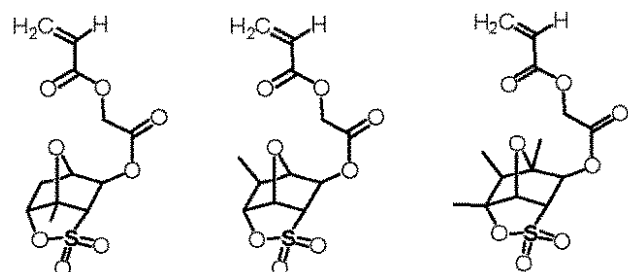
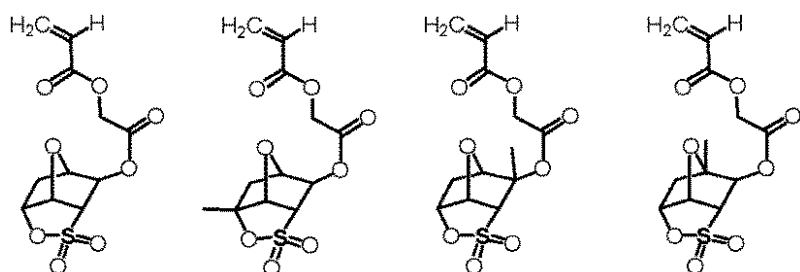


20



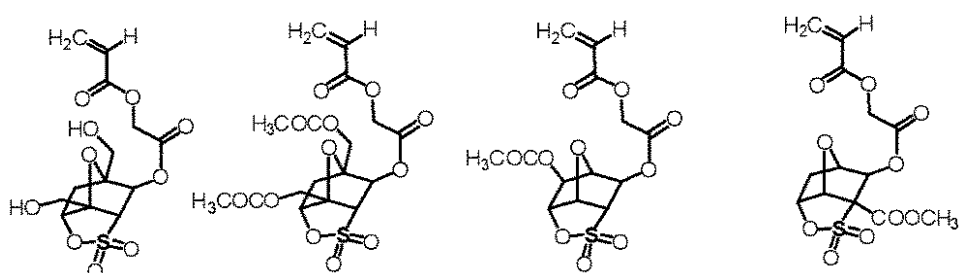
30

【 0 2 3 7 】

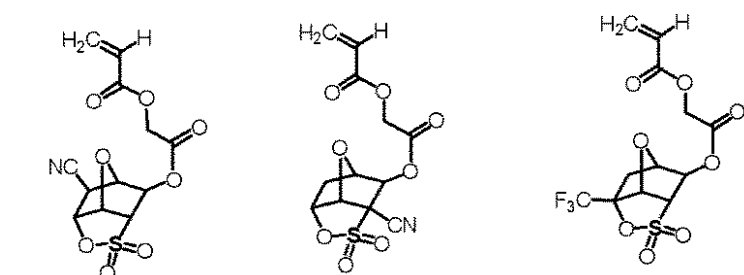


10

【 0 2 3 8 】

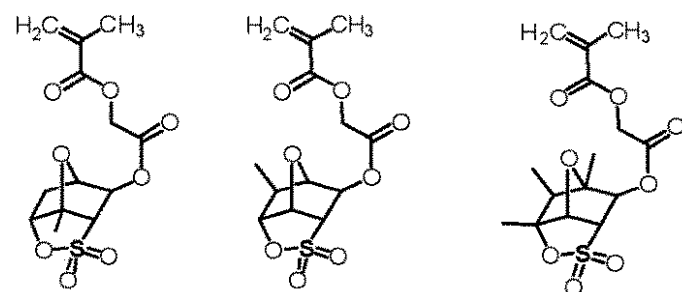
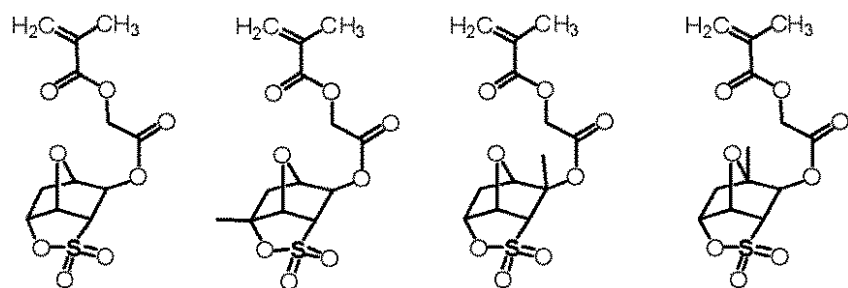


20



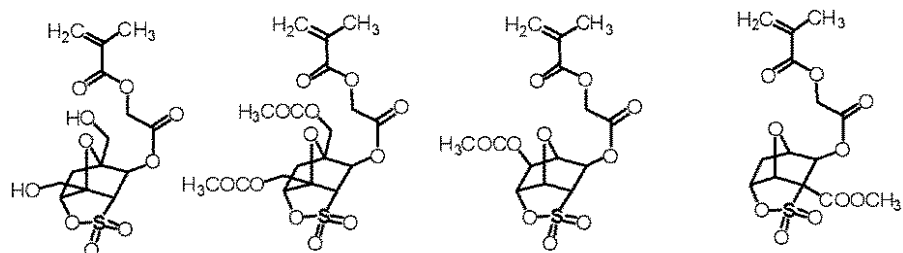
30

【 0 2 3 9 】

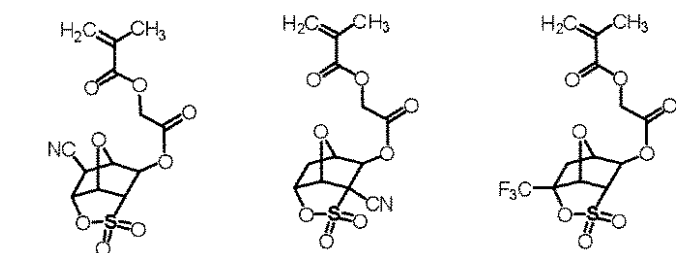


10

【 0 2 4 0 】

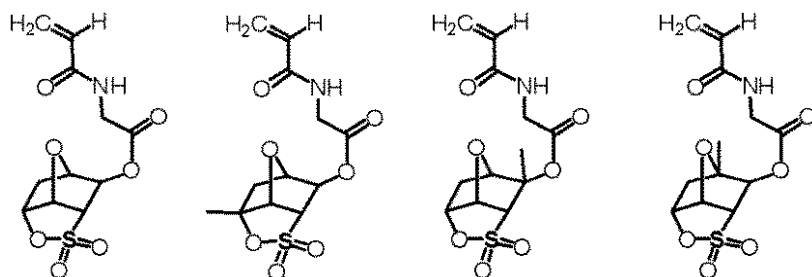


20

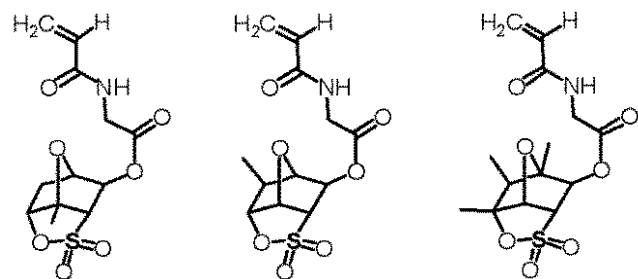


30

【 0 2 4 1 】

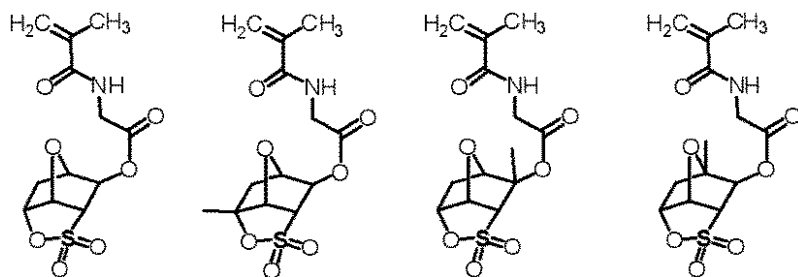


10

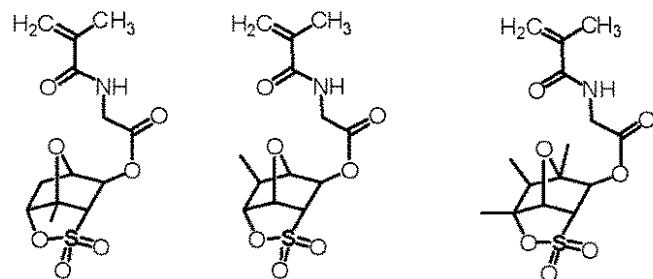


【 0 2 4 2 】

20



30



【 0 2 4 3 】

樹脂 (A) が式 (a 4 - 4) 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) の全構造単位に対して、通常 2 ~ 4 0 モル % であり、好ましくは 3 ~ 3 5 モル % であり、より好ましくは 5 ~ 3 0 モル % である。

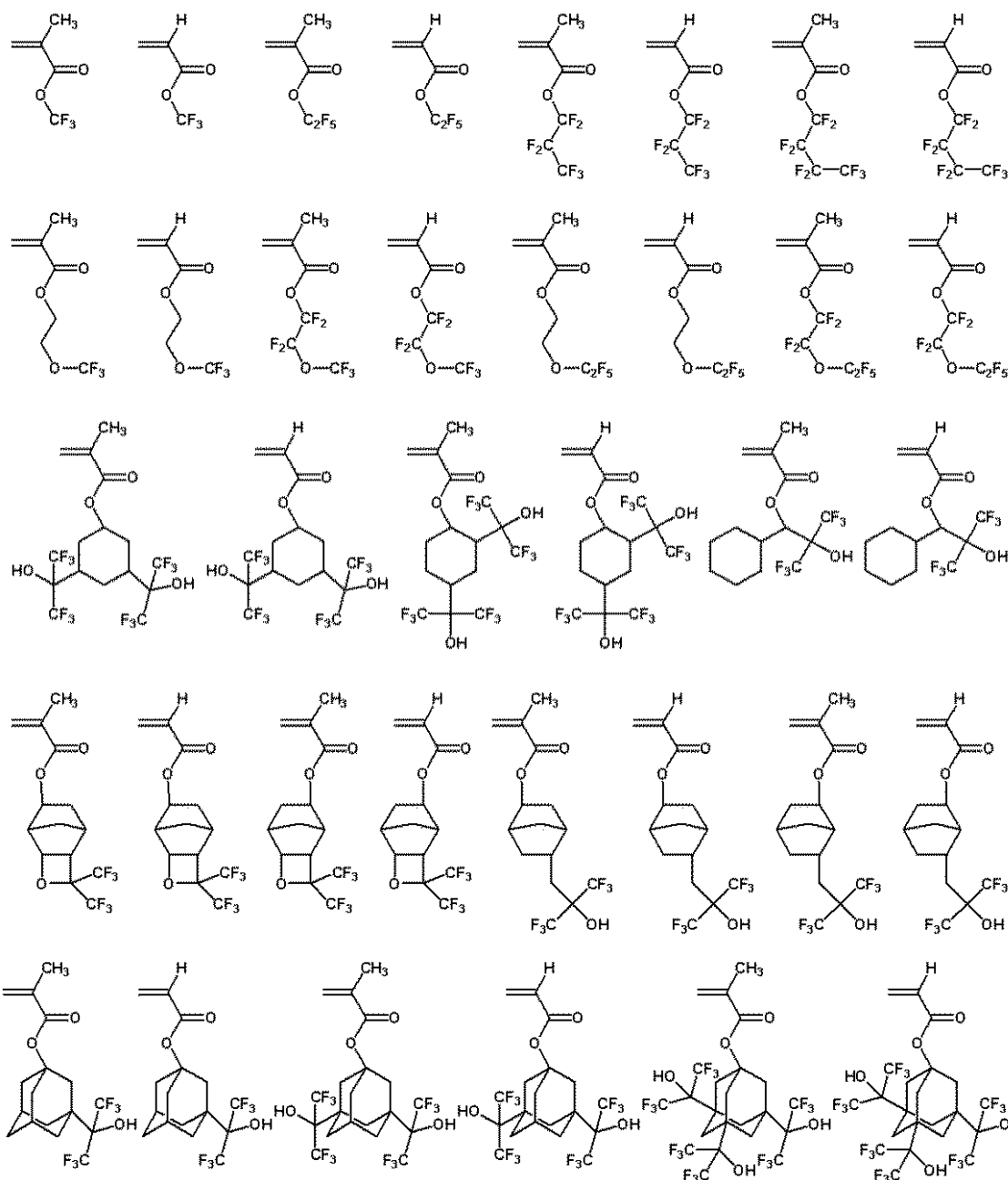
【 0 2 4 4 】

40

更に、その他の酸安定モノマー (a 4) としては、例えば、フッ素原子を有する酸安定モノマーなどが挙げられる。

【 0 2 4 5 】

フッ素原子を有する酸安定モノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。



10

20

30

【0246】

中でも、単環又は多環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸5-(3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-[トリフルオロメチル]プロピル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル、(メタ)アクリル酸6-(3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-[トリフルオロメチル]プロピル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル、(メタ)アクリル酸4,4-ビス(トリフルオロメチル)-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{2,5}]ノニルが好ましい。

40

【0247】

樹脂(A)がフッ素原子を有する酸安定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)の全構造単位に対して、通常1~20モル%であり、好ましくは2~15モル%であり、より好ましくは3~10モル%である。

【0248】

好ましい樹脂(A)は、少なくとも、酸に不安定な基を有するモノマー(a1)、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー(a2)及び/又はラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)を重合させた共重合体である。この好ましい共重合体において、酸に不安定な基を有するモノマー(a1)は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー(a1-

50

1) 及びシクロヘキシル基を有するモノマー (a 1 - 2) の少なくとも 1 種 (さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1 - 1)) であり、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー (a 2 - 1) であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) は、より好ましくは - ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3 - 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 (a 3 - 2) の少なくとも 1 種である。樹脂 (A) は、公知の重合法 (例えばラジカル重合法) によって製造できる。

【0249】

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

樹脂 (A) の含有量は、組成物の固形分中 80 質量% 以上 99 質量% 以下であることが好ましい。

なお本明細書において「組成物中の固形分」とは、後述する溶剤 (E) を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂 (A) の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

【0250】

塩基性化合物 (以下「塩基性化合物 (C)」という場合がある)

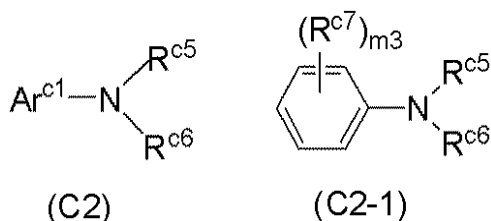
本発明のレジスト組成物は、塩基性化合物 (C) を含有していることが好ましい。

塩基性化合物 (C) の含有量は、レジスト組成物の固形分を基準に、0.01 ~ 1 質量% 程度であることが好ましい。

【0251】

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

【0252】



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

$\text{R}^{\text{c}5}$ 及び $\text{R}^{\text{c}6}$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族炭化水素基 (好ましくはアルキル基又はシクロアルキル基)、飽和環状炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。但し該脂肪族炭化水素基、該飽和環状炭化水素基又は該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基で置換されていてもよく、該アミノ基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。

該脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 程度であり、該飽和環状炭化水素基は、好ましくは炭素数 5 ~ 10 程度であり、該芳香族炭化水素基は、好ましくは炭素数 6 ~ 10 程度である。

$\text{R}^{\text{c}7}$ は、脂肪族炭化水素基 (好ましくはアルキル基)、アルコキシ基、飽和環状炭化水素基 (好ましくはシクロアルキル基) 又は芳香族炭化水素基を表す。但し該脂肪族炭化水

素基、該アルコキシ基、該飽和環状炭化水素基及び芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、上記と同様の基で置換されていてもよい。

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

なお、式 (C 2) 及び (C 2 - 1) の置換基の各定義は、上述したものと同様のものが挙げられる。

R^{c7} の脂肪族炭化水素基、飽和環状炭化水素基及び芳香族炭化水素基の好ましい炭素数は、上記と同じであり、 R^{c7} のアルコキシ基は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 程度である。

【 0 2 5 3 】

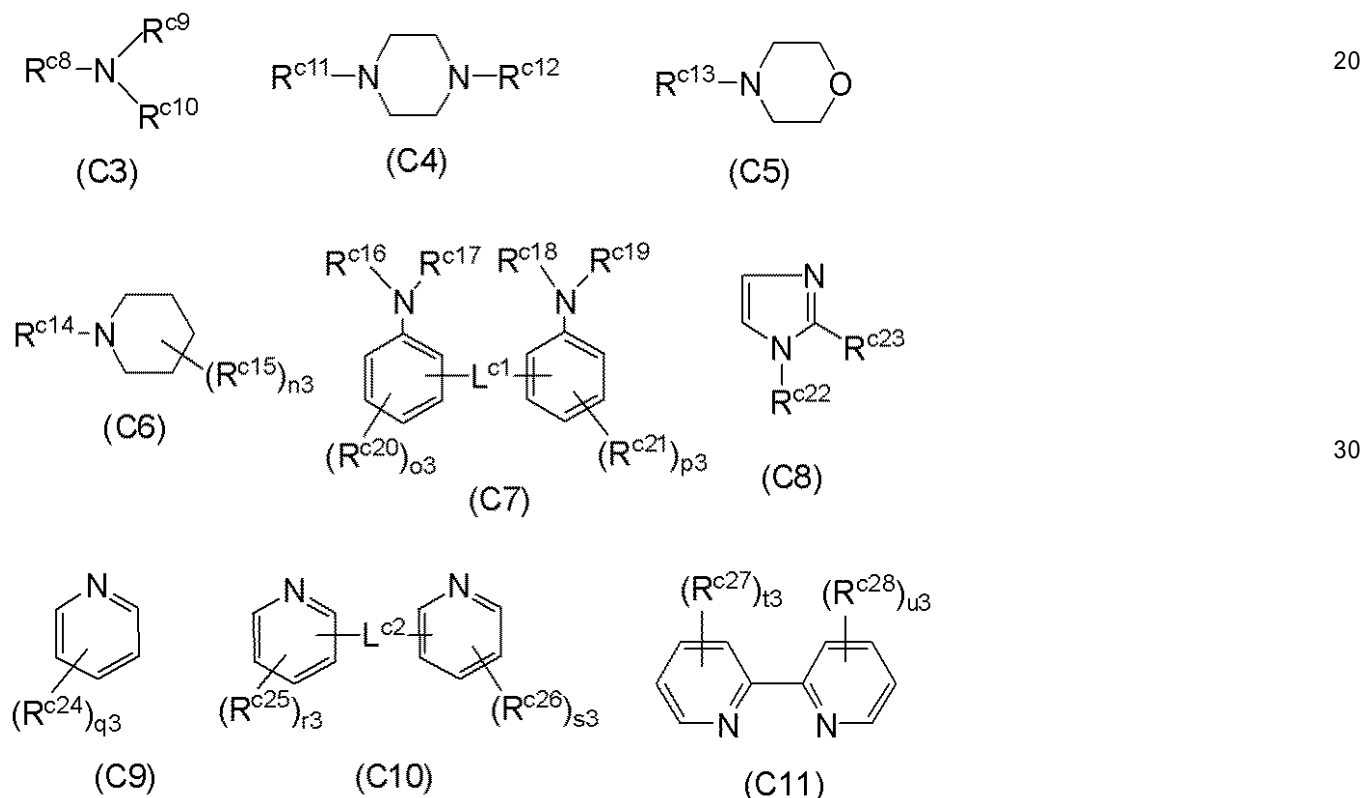
芳香族アミン (C 2) としては、例えば、1 - ナフチルアミン及び 2 - ナフチルアミンなどが挙げられる。

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

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

【 0 2 5 4 】

塩基性化合物 (C) としては、式 (C 3) ~ 式 (C 1 1) で表される化合物が挙げられる。



式 (C 3) ~ 式 (C 1 1) 中、

R^{c8} は、上記 R^{c7} で説明したいずれかの基を表す。

窒素原子と結合する R^{c9} 、 R^{c10} 、 R^{c11} ~ R^{c14} 、 R^{c16} ~ R^{c19} 及び R^{c22} は、それぞれ独立に、 R^{c5} 及び R^{c6} で説明したいずれかの基を表す。

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

o_3 、 p_3 、 q_3 、 r_3 、 s_3 、 t_3 及び u_3 は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。
 o_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c20} は互いに同一であっても異なってもよく、
 p_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c21} は互いに同一であっても異なってもよく、
 q_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c24} は互いに同一であっても異なってもよく、
 r_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c25} は互いに同一であっても異なってもよく、
 s_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c26} は互いに同一であっても異なってもよく、
 t_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c27} は互いに同一であっても異なってもよく、
 u_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c28} は互いに同一であっても異なってもよく、

2^6 は互いに同一であっても異なってもよく、 t_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c27} は互いに同一であっても異なってもよく、 u_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c28} は互いに同一であっても異なってもよい。

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

n_3 は 0 ~ 8 の整数を表す。 n_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c15} は、互いに同一でも異なってもよい。

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

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

R^{c3} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

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

【0255】

化合物 (C3) としては、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリエチルプロパノールアミンエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノ - 1, 2 - ジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジエチルジフェニルメタンなどが挙げられる。

【0256】

化合物 (C4) としては、例えば、ピペラジンなどが挙げられる。

化合物 (C5) としては、例えば、モルホリンなどが挙げられる。

化合物 (C6) としては、例えば、ピペリジン及び特開平 11 - 52575 号公報に記載されているピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物などが挙げられる。

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

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

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

化合物 (C10) としては、例えば、1, 2 - ジ(2 - ピリジル)エタン、1, 2 - ジ(4 - ピリジル)エタン、1, 2 - ジ(2 - ピリジル)エテン、1, 2 - ジ(4 - ピリジル)エテン、1, 3 - ジ(4 - ピリジル)プロパン、1, 2 - ジ(4 - ピリジールオキシ)エタン、ジ(2 - ピリジル)ケトン、4, 4' - ジピリジルスルフィド、4, 4' - ジピリジルスルフィド、2, 2' - ジピリジールアミン、2, 2' - ジピコリルアミンなどが挙げられる。

化合物 (C11) としては、例えば、ビピリジンなどが挙げられる。

【0257】

10

20

30

40

50

塩基性化合物（C3）としては例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミンエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン等も用いることができる。

10

アンモニウムヒドロキシドとしては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ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、コリンなどが挙げられる。

20

【0258】

溶剤（以下「溶剤（E）」という場合がある

本発明のレジスト組成物は、溶剤（E）を、組成物中90質量%以上の量で含有していてもよい。溶剤（E）を含有する本発明のレジスト組成物は、薄膜レジストを製造するために適している。溶剤（E）の含有量は、組成物中90質量%以上（好ましくは92質量%以上、より好ましくは94質量%以上）、99.9質量%以下（好ましくは99質量%以下）である。

溶剤（E）の含有量は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定できる。

【0259】

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、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類；などを挙げることができる。溶剤（E）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0260】

その他の成分（以下「その他の成分（F）」という場合がある）

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

40

【0261】

レジスト組成物及びその調製方法

レジスト組成物は、樹脂（A）、酸発生剤（B）及び溶剤（E）を混合することにより又は樹脂（A）、酸発生剤（B）、塩基性化合物（C）及び溶剤（E）を混合することにより調製することができる。かかる混合において、その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、混合温度に応じて選べばよく、0.5～24時間が好ましい。なお、混合手段は特

50

に限定されず、攪拌混合などを用いることができる。

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

【0262】

このように、樹脂(A)、酸発生剤(B)及び溶剤(E)、並びに必要に応じて用いられる塩基性化合物(C)又は成分(F)の各々を好ましい含有量で混合した後は、孔径0.01~0.2 μm程度のフィルタを用いてろ過することが好ましい。

【0263】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

- (1) 上述した本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

【0264】

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

【0265】

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等の揮発成分を蒸発させて除去すること(いわゆるブリーク)により行われるか、あるいは減圧装置を用いて行われ、乾燥された組成物層が形成される。この場合の温度は、例えば、50~200 程度が好ましい。また、圧力は、1~1.0×10⁵ Pa程度が好ましい。

【0266】

得られた組成物層は、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、F₂エキシマレーザ(波長157nm)のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源(YAG又は半導体レーザ等)からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの等、種々のものを用いることができる。また、露光機は、電子線、極端紫外光(EUV)を照射するものであってもよい。

【0267】

露光後の組成物層は、脱保護基反応を促進するための加熱処理(いわゆるポストエキスポージャーバーク)が行われる。加熱温度としては、通常50~200 程度、好ましくは70~150 程度である。

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

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

【0268】

用途

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

【実施例】

【0269】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。

実施例及び比較例中、含有量及び使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり質量基準である。

以下の実施例において、化合物の構造は、質量分析(LC; Agilent製1100型、MASS; Agilent製LC/MSD型)で確認した。

重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(東ソー株式会社製HLC-8120GPC型、カラムは"TSKgel Multipore HXL-M"3本、溶媒はテトラヒドロフラン)により求めた値である。

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

溶離液: テトラヒドロフラン

流量: 1.0 mL/min

検出器: RI検出器

カラム温度: 40

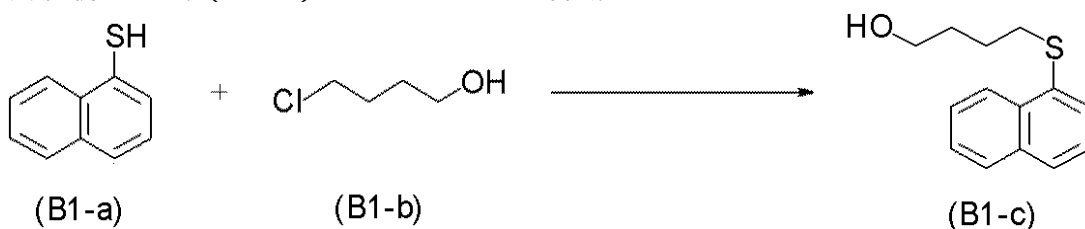
注入量: 100 µl

分子量標準: 標準ポリスチレン(東ソー社製)

10

【0270】

実施例1: 式(B1)で表される塩の合成

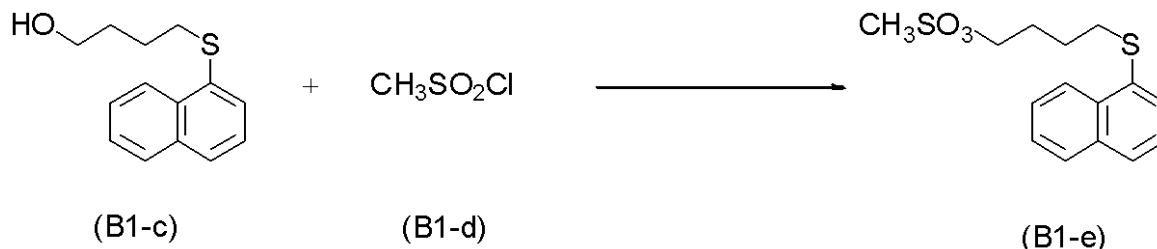


20

式(B1-a)で表される化合物10.60部、トリエチルアミン26.78部及びアセトン53.00部を仕込み、23で30分間攪拌後、式(B1-b)で表される化合物7.18部を30分かけて滴下した。23で12時間攪拌後、酢酸エチル15.9部及びイオン交換水21.2部を添加攪拌後、分液した。得られた有機層に、10%水酸化ナトリウム水溶液70.67部を仕込み、攪拌後、分液した。このアルカリ洗浄を3回行った。得られた有機層に、5%シュウ酸水溶液70.67部を仕込み、攪拌後、分液した。この酸洗浄を3回行った。得られた有機層に、イオン交換水70.67部を仕込み、攪拌後、分液した。この水洗を3回行った。得られた有機層を、濃縮することにより、式(B1-c)で表される化合物13.54部を得た。

30

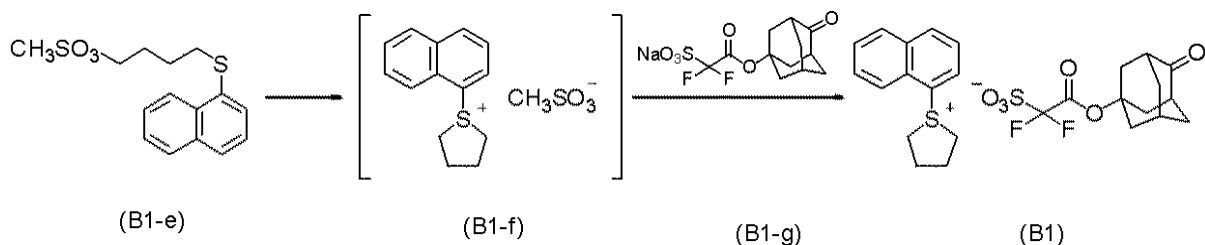
【0271】



40

式(B1-c)で表される化合物13.54部、トリエチルアミン12.87部及びジクロロエタン67.70部を仕込み、23で30分間攪拌し、その後、0に冷却して、式(B1-d)で表される化合物7.68部を30分かけて滴下した。0で1時間攪拌し、23まで昇温し、10%炭酸水素ナトリウム水溶液67.70部を仕込み、攪拌し、分液した。このアルカリ洗浄を3回行った。得られた有機層に、5%シュウ酸水溶液67.70部を仕込み、攪拌し、分液した。得られた有機層に、イオン交換水67.70部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を5回行った。得られた有機層を、濃縮することにより、式(B1-e)で表される化合物14.12部を得た。

【0272】



式 (B 1 - e) で表される化合物 1 3 . 5 4 部及びアセトニトリル 7 0 . 6 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、7 0 に昇温し、7 0 で 1 2 時間攪拌した。得られた反応マスを 2 3 に冷却し、イオン交換水 7 0 . 6 0 部を添加した。2 3 で 3 0 分間攪拌し、濃縮した。得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 2 3 . 5 3 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液した。得られた水層として、式 (B 1 - f) で表される塩を含む水溶液を得た。式 (B 1 - f) で表される塩を含む水溶液に、式 (B 1 - g) で表される化合物 7 . 8 9 部及びクロロホルム 7 8 . 8 5 部を添加し、2 3 で 5 時間攪拌し、分液した。得られた有機層に、イオン交換水 2 3 . 6 3 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 5 回行った。得られた有機層に、活性炭 0 . 7 8 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル 4 . 2 6 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 1 0 . 0 8 部を加えて攪拌し、上澄み液を除去して濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 2 . 5 7 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 3 8 . 5 5 部を加えて攪拌し、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 2 . 0 8 部を添加して溶解し、濃縮することにより、式 (B 1) で表される塩 2 . 3 7 部を得た。

10

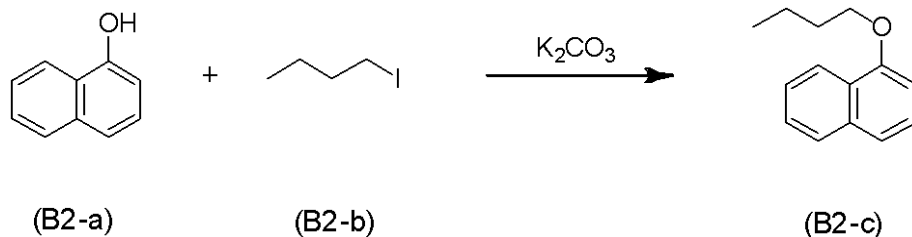
20

【 0 2 7 3 】

MS (ESI (+) Spectrum) : M ⁺ 2 1 5 . 1MS (ESI (-) Spectrum) : M ⁻ 3 2 3 . 0

【 0 2 7 4 】

実施例 2 : 式 (B 2) で表される塩の合成

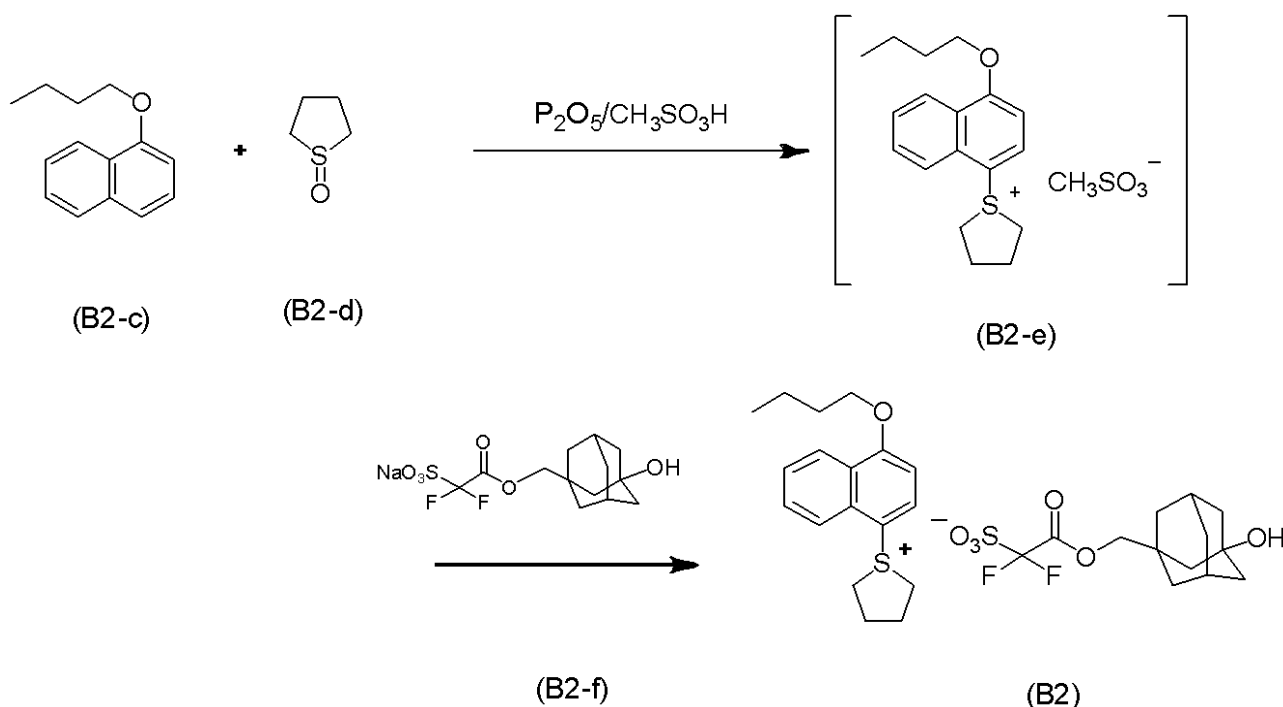


30

式 (B 2 - a) で表される化合物 1 8 . 7 2 部、式 (B 2 - b) で表される化合物 2 3 . 9 0 部、炭酸カリウム 1 7 . 9 5 部及びアセトン 9 3 . 6 2 部を仕込み、5 5 で 2 2 時間還流後、濃縮した。得られた濃縮物に、酢酸エチル 1 1 9 . 3 6 部及び 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 3 5 . 8 1 部を仕込み、攪拌し、分液した。このアルカリ洗浄を 2 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 3 5 . 8 1 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 4 回行った。得られた有機層を濃縮し、得られた濃縮物をカラム (メルク シリカゲル 6 0 - 2 0 0 メッシュ 展開溶媒 : n - ヘプタン) 分取することにより、式 (B 2 - c) で表される化合物 1 7 . 0 4 部を得た。

40

【 0 2 7 5 】



10

メタンスルホン酸 3.2.29 部に五酸化ニリン 3.23 部を添加し、23 で 30 分間
 攪拌した。得られた混合物に、式 (B2-c) で表される化合物 13.02 部を仕込み、
 その後、0 に冷却して、式 (B2-d) で表される化合物 7.79 部を 30 分かけて滴
 下した。0 で 1 時間攪拌し、イオン交換水 335.50 部を仕込み、その後、28% ア
 モニア水 23.57 部を添加し中和した。得られた反応液に、tert-ブチルメチル
 エーテル 100.65 部を加えて攪拌し、分液した。この洗浄を 3 回行った。得られた水
 層として、式 (B2-e) で表される塩を含む水溶液を得た。式 (B2-e) で表される
 塩を含む水溶液に、式 (B2-f) で表される化合物 11.80 部及びクロロホルム 35
 3.24 部を添加し、23 で 12 時間攪拌し、分液した。得られた有機層に、イオン交
 換水 105.97 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 6 回行った。得られた有機
 層に、活性炭 3.40 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過してろ液を濃縮した。
 得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 82.30 部を加えて攪拌し、上澄み液
 を除去して濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 30 部を添加して溶解し、濃縮
 した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 59.85 部を加えて攪拌し、上
 澄み液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 10 部を添加して溶解し
 、濃縮することにより、式 (B2) で表される塩 14.98 部を得た。

20

30

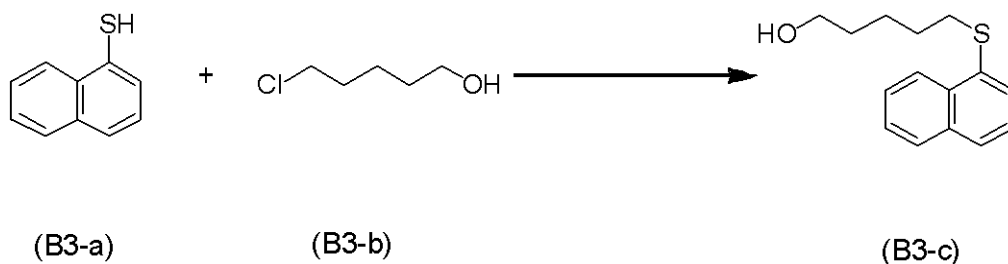
【0276】

MS (ESI(+)) Spectrum) : M^+ 287.2MS (ESI(-)) Spectrum) : M^- 339.1

【0277】

実施例 3 : 式 (B3) で表される塩の合成

40

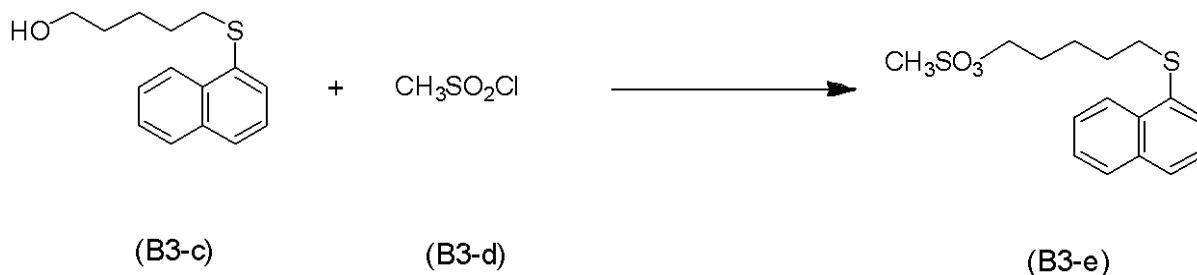


式 (B3-a) で表される化合物 5.00 部、トリエチルアミン 12.63 部及びアセ
 トン 16.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、式 (B3-b) で表される化合物
 3.83 部を 30 分かけて滴下した。23 で 12 時間攪拌し、酢酸エチル 45 部及びイ

50

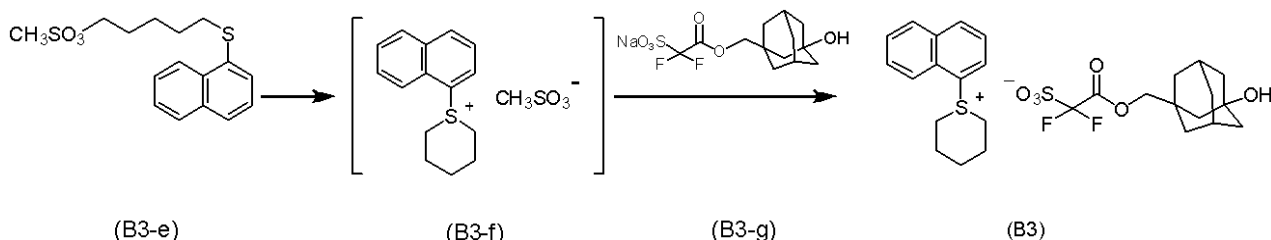
オン交換水 60 部を添加攪拌して分液した。得られた有機層に、10% 水酸化ナトリウム水溶液 20 部を仕込み、攪拌し、分液した。得られた有機層に、5% シュウ酸水溶液 20 部を仕込み、攪拌し、分液した。この酸洗浄を 3 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 20 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 3 回行った。得られた有機層を、濃縮することにより、式 (B3-c) で表される化合物 7.76 部を得た。

【0278】



式 (B3-c) で表される化合物 7.50 部、トリエチルアミン 6.78 部及びジクロロエタン 37.50 部を仕込み、23℃ で 30 分間攪拌し、その後、0℃ に冷却して、式 (B3-d) で表される化合物 4.01 部を 30 分かけて滴下した。0℃ で 1 時間攪拌し、23℃ まで昇温し、10% 炭酸水素ナトリウム水溶液 37.50 部を仕込み、攪拌し、分液した。このアルカリ洗浄を 3 回行った。得られた有機層に、5% シュウ酸水溶液 37.50 部を仕込み、攪拌し、分液した。得られた有機層に、イオン交換水 37.50 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 5 回行った。得られた有機層を、濃縮することにより、式 (B3-e) で表される化合物 8.63 部を得た。

【0279】



式 (B3-e) で表される化合物 8.50 部及びアセトニトリル 42.50 部を仕込み、23℃ で 30 分間攪拌し、70℃ に昇温し、70℃ で 12 時間攪拌した。得られた反応マスを 23℃ に冷却し、イオン交換水 42.50 部を添加した。23℃ で 30 分間攪拌し、濃縮した。得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル 14.17 部を添加し、23℃ で 30 分間攪拌し、分液した。得られた水層として、式 (B3-f) で表される塩を含む水溶液を得た。式 (B3-f) で表される塩を含む水溶液に、式 (B3-g) で表される化合物 4.54 部及びクロロホルム 45.36 部を添加し、23℃ で 5 時間攪拌し、分液した。得られた有機層に、イオン交換水 13.61 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 5 回行った。得られた有機層に、活性炭 0.50 部を仕込み、23℃ で 30 分間攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル 3.12 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 7.24 部を加えて攪拌し、上澄み液を除去して濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 2.25 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 30.08 部を加えて攪拌し、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 10 部を添加して溶解し、濃縮することにより、式 (B3) で表される塩 2.18 部を得た。

【0280】

MS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 229.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 339.1

【0281】

10

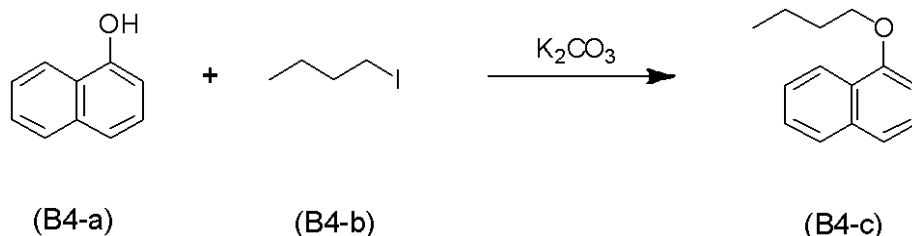
20

30

40

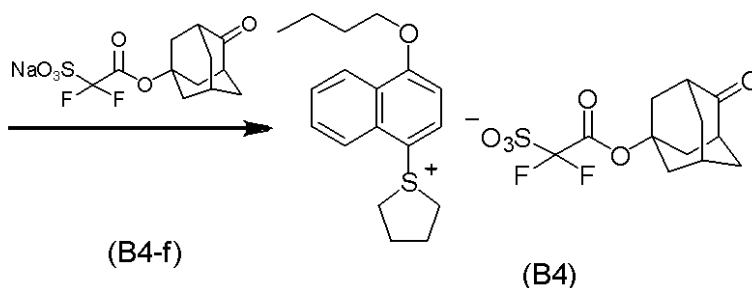
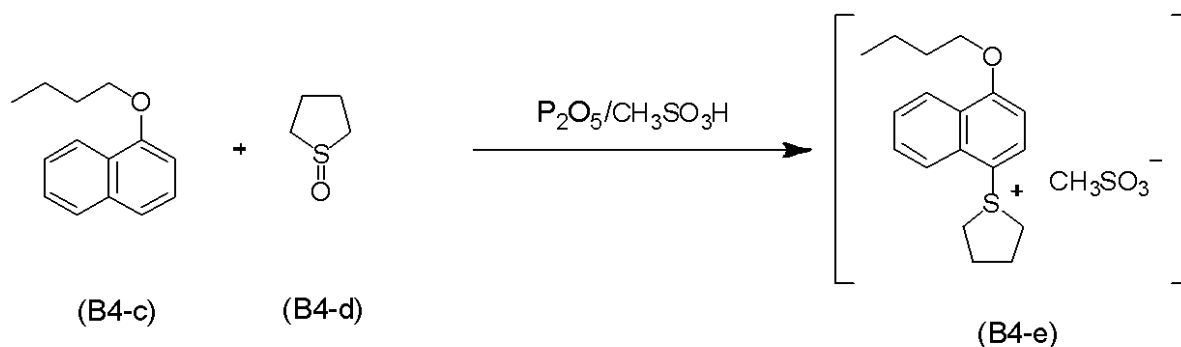
50

実施例 4：式 (B4) で表される塩の合成



式 (B4-a) で表される化合物 18.72 部、式 (B4-b) で表される化合物 23.90 部、炭酸カリウム 17.95 部及びアセトン 93.62 部を仕込み、55 で 22 時間還流し、濃縮した。得られた濃縮物に、酢酸エチル 119.36 部及び 10% 水酸化ナトリウム水溶液 35.81 部を仕込み、攪拌し、分液した。このアルカリ洗浄を 2 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 35.81 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 4 回行った。得られた有機層を濃縮した後、得られた濃縮物をカラム (メルクシリカゲル 60 - 200 メッシュ 展開溶媒: n-ヘプタン) 分取することにより、式 (B4-c) で表される化合物 17.04 部を得た。

【0282】



メタンスルホン酸 32.29 部に五酸化ニリン 3.23 部を添加し、23 で 30 分間攪拌した。得られた混合物に、式 (B4-c) で表される化合物 13.02 部を仕込み、その後、0 に冷却して、式 (B4-d) で表される化合物 7.79 部を 30 分かけて滴下した。0 で 1 時間攪拌し、イオン交換水 335.50 部を仕込み、その後、28% アンモニア水 23.57 部を添加し中和した。得られた反応液に、tert-ブチルメチルエーテル 100.65 部を加えて攪拌し、分液した。この洗浄を 3 回行った。得られた水層として、式 (B4-e) で表される塩を含む水溶液を得た。式 (B4-e) で表される塩を含む水溶液に、式 (B4-f) で表される化合物 11.28 部及びクロロホルム 337.60 部を添加し、23 で 12 時間攪拌し、分液した。得られた有機層に、イオン交換水 101.28 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 6 回行った。得られた有機層に、活性炭 3.20 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 80.70 部を加えて攪拌し、上澄み液を除去して濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 30 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 58.71 部を加えて攪

拌し、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 10 部を添加して溶解し、濃縮することにより、式 (B4) で表される塩 14.74 部を得た。

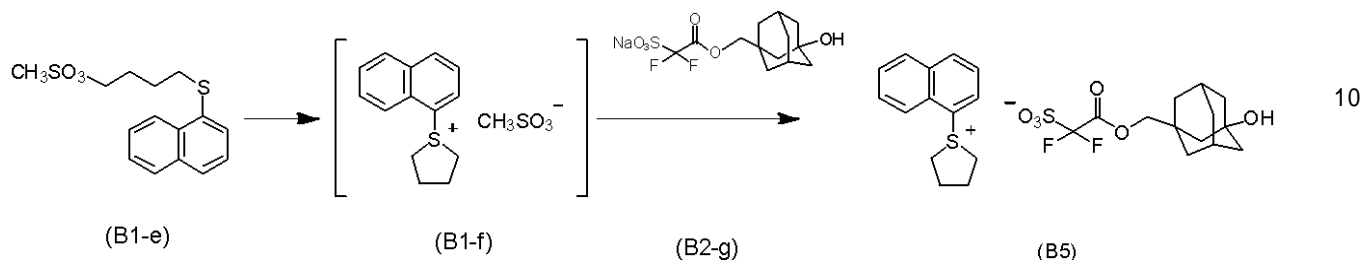
【0283】

MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 287.2

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

【0284】

実施例 5 : 式 (B5) で表される塩の合成



式 (B1-e) で表される化合物 13.54 部及びアセトニトリル 70.60 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、70 に昇温し、70 で 12 時間攪拌した。得られた反応マスを 23 に冷却し、イオン交換水 70.60 部を添加した。23 で 30 分間攪拌し、濃縮した。得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル 23.53 部を添加し、23 で 30 分間攪拌し、分液した。得られた水層として、式 (B1-f) で表される塩を含む水溶液を得た。式 (B1-f) で表される塩を含む水溶液に、式 (B2-g) で表される化合物 8.26 部及びクロロホルム 80.00 部を添加し、23 で 5 時間攪拌し、分液した。得られた有機層に、イオン交換水 25.00 部を仕込み、攪拌し、分液した。この水洗を 5 回行った。得られた有機層に、活性炭 0.50 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル 5.00 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄み液を除去して濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 2.50 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 35.83 部を加えて攪拌し、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 2.00 部を添加して溶解し、濃縮することにより、式 (B5) で表される塩 2.37 部を得た。

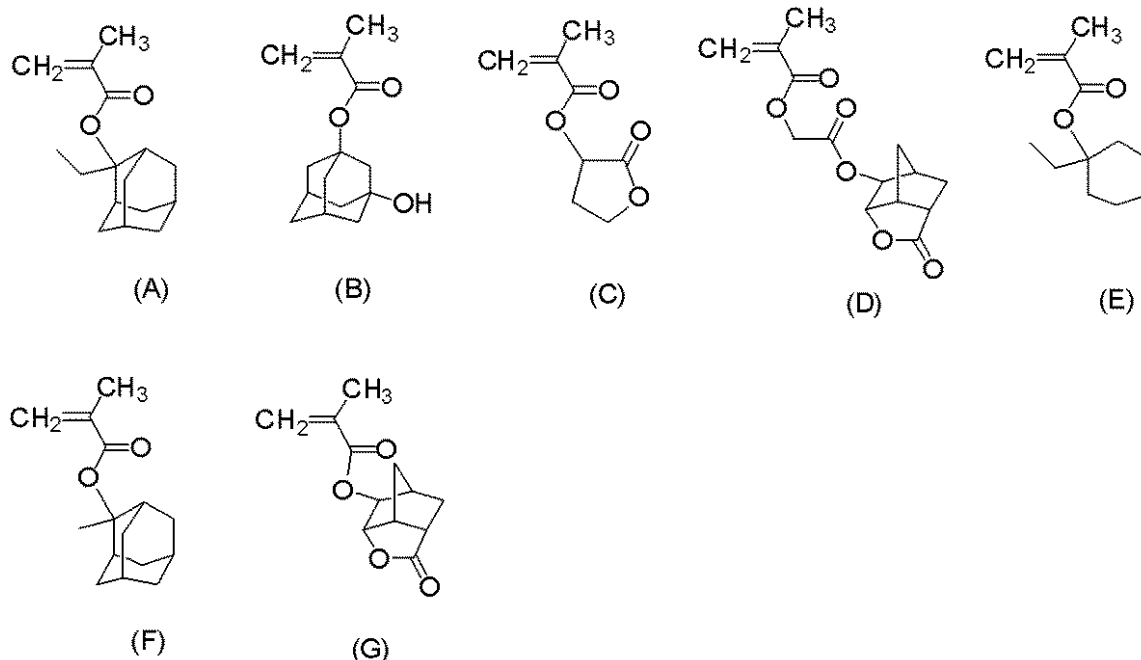
【0285】

MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 215.1

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

【0286】

樹脂の製造のために使用したモノマーを下記に示す。



10

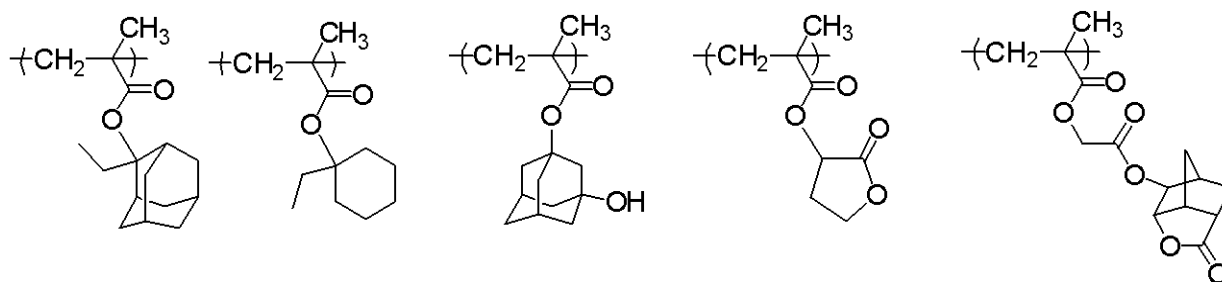
【 0 2 8 7 】

〔 樹脂 A 1 の合成 〕

20

式 (A) で表されるモノマー、式 (E) で表されるモノマー、式 (B) で表されるモノマー、式 (C) で表されるモノマー及び式 (D) で表されるモノマーを、モル比 30 : 14 : 6 : 20 : 30 の割合で仕込んだ。次いで、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のジオキサンを加えた。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00 mol % と 3.00 mol % との割合で添加し、これを 75 で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 (4 : 1) に注いで沈殿させる操作を 3 回行うことにより精製し、重量平均分子量が約 7.2×10^3 である共重合体を収率 78 % で得た。この共重合体は、次式の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。

30

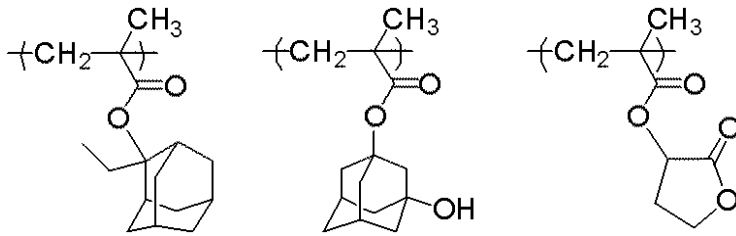


【 0 2 8 8 】

〔 樹脂 A 2 の合成 〕

40

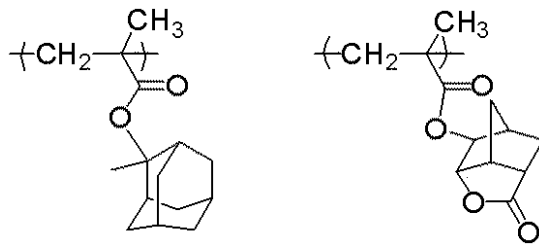
式 (A) で表されるモノマー、式 (B) で表されるモノマー及び式 (C) で表されるモノマーを、モル比 50 : 25 : 25 の割合で仕込み、次いで、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のジオキサンを加えた。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1 mol % と 3 mol % との割合で添加し、これを 80 で約 8 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 (3 : 1) に注いで沈殿させる操作を 3 回行うことにより精製し、重量平均分子量が約 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、次式の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 とする。



【 0 2 8 9 】

〔 樹脂 A 3 の 合 成 〕

式 (F) で表されるモノマー及び式 (G) で表されるモノマーを、モル比 4 1 : 5 9 の割合で仕込み、次いで、全モノマーの合計質量に対して、1 . 5 質量倍のジオキサンを加えた。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1 m o l % と 3 m o l % との割合で添加し、これを 7 0 で約 8 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 (3 : 1) に注いで沈殿させる操作を 3 回行うことにより精製し、重量平均分子量が約 $9 . 5 \times 10^3$ である共重合体を収率 5 8 % で得た。この共重合体は、次式の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 3 とする。



【 0 2 9 0 】

レジスト組成物の調製

表 1 に示すように、以下の各成分を混合して溶解することにより得られた混合物を孔径 0 . 2 μ m のフッ素樹脂製フィルタで濾過することにより、化学増幅型フォトレジスト組成物を調製した。

【 0 2 9 1 】

10

20

30

【表 1】

例No.	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	P B / P E B
実施例 6	A1=10部	B1/X2=0.3/0.7部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 7	A1=10部	B1/X2=0.5/0.5部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 8	A1=10部	B1/X2=0.7/0.3部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 9	A1=10部	B1 =1.50部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 10	A2=10部	B1/X2=0.3/0.7部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 11	A3=10部	B1/X2=0.3/0.7部	C1=0.065部	110℃/110℃
実施例 12	A1=10部	B2/X2=0.3/0.7部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 13	A1=10部	B2/X2=0.5/0.5部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 14	A1=10部	B2/X2=0.7/0.3部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 15	A2=10部	B2/X2=0.3/0.7部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 16	A3=10部	B2/X2=0.3/0.7部	C1=0.065部	110℃/110℃
実施例 17	A3=10部	B2 =1.5部	C1=0.065部	110℃/110℃
実施例 18	A1=10部	B3/X2=0.5/0.5部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 19	A1=10部	B3/X2=0.5/0.5部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 20	A1=10部	B4/X2=0.5/0.5部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 21	A1=10部	B4/X2=0.5/0.5部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 22	A1=10部	B5/X2=0.3/0.7部	C1=0.065部	100℃/95℃
実施例 23	A1=10部	B5/X2=0.5/0.5部	C1=0.065部	100℃/95℃
比較例 1	A3=10部	X1=1.5部	C1=0.065部	110℃/110℃

10

20

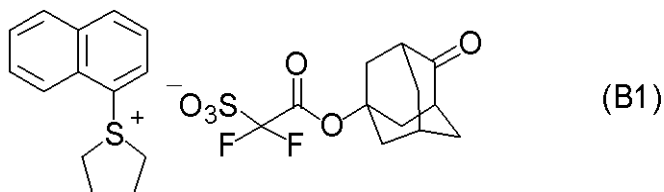
【 0 2 9 2 】

< 樹脂 >

樹脂 A 1 ~ A 3

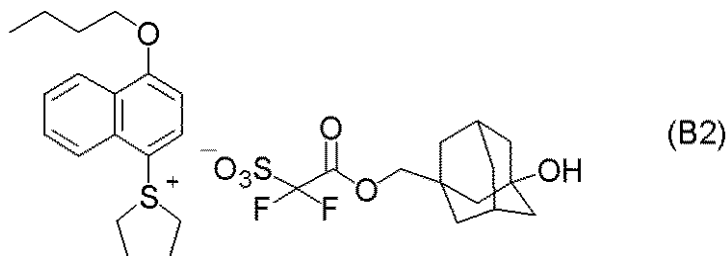
< 酸発生剤 >

B 1 : 式 (B 1) で表される塩



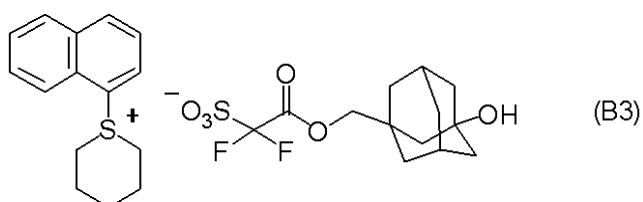
30

B 2 : 式 (B 2) で表される塩



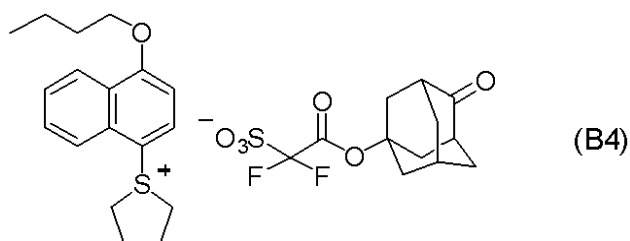
40

B 3 : 式 (B 3) で表される塩

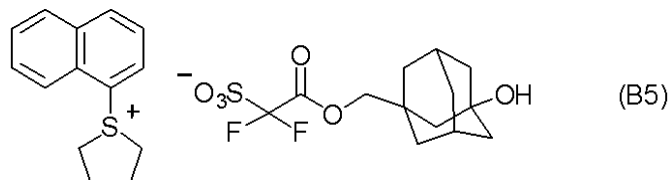


B 4 : 式 (B 4) で表される塩

50

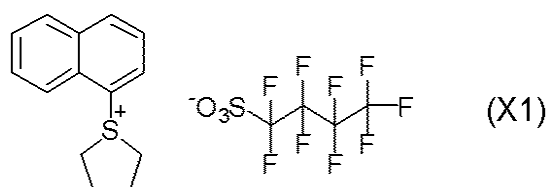


B 5 : 式 (B 5) で表される塩

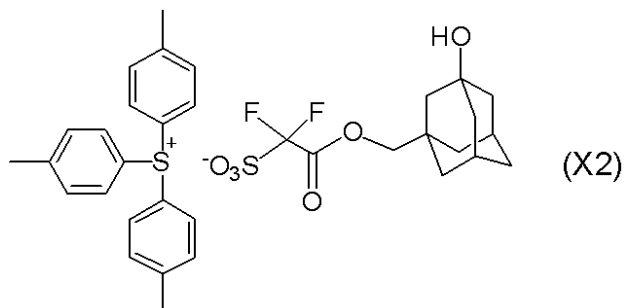


10

X 1 : 式 (X 1) で表される塩



X 2 : 式 (X 2) で表される塩



20

【 0 2 9 3 】

< 塩基性化合物 : クエンチャー >

C 1 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2 6 5 部

2 - ヘプタノン 2 0 . 0 部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 2 0 . 0 部

- ブチロラクトン 3 . 5 部

30

【 0 2 9 4 】

レジスト組成物の評価

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 - 2 9 ; 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、乾燥後の膜厚が110 nmとなるようにスピコートした。

40

得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベーク (P B) した。このようにレジスト組成物膜 (すなわち組成物層) を形成したウェハに、液浸露光用 Ar F エキシマレーザステッパー [X T : 1900 Gi ; A S M L 社製、NA = 1.35、2 - p o l e s o n a x i s 照明 (o u t = 0.97、i n = 0.77、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。尚、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表1の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエキスポジャーベーク (P E B) を行った。

50

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。

【0295】

各レジスト組成物からのレジストパターン形成において、50nmのラインアンドスペースパターンの線幅が1:1となる露光量を実効感度とした。

フォーカスマージン評価(DOF)：実効感度において、フォーカスを段階的に変化させてレジストパターンを形成し、得られたレジストパターン(ラインパターン)の線幅が $50\text{nm} \pm 5\%$ の幅にあるフォーカス範囲(47.5~52.5nm)を線幅指標(DOF)とした。DOFが、

- 0.17 μm を超えるものを○、
- 0.14 μm を超え、0.17 μm 以下のものを◎、
- 0.09 μm を超え、0.14 μm 以下のものを◎◎、
- 0.09 μm 未満であるものを×とした。

【0296】

マスクエラーファクター評価(MEF)：実効感度において、マスクサイズが48nm、50nm、52nm(ピッチはともに100nm)のマスクを用いて、レジストパターンをそれぞれ形成した。マスクサイズを横軸に、各マスクサイズのマスクを用いて形成されたレジストパターン(ラインパターン)の線幅を縦軸にプロットした。該プロットから求めた回帰直線の傾きが、

- 2.3以下のものを○、
- 2.3を超え2.5以下のものを◎、
- 2.5を超え3.0以下のものを◎◎、
- 3.0を超えるものを×とした。

ここでマスクサイズとは、露光によって基板に転写されるパターンのサイズを意味し、マスク上に形成されている透光部のサイズを意味しない。

これらの結果を表2に示す。

【0297】

【表2】

	DOF	MEF
実施例6	◎◎(0.21)	◎◎(2.2)
実施例7	◎◎(0.21)	◎◎(2.2)
実施例8	◎(0.16)	◎◎(2.3)
実施例9	○(0.10)	○(2.6)
実施例10	◎(0.15)	◎◎(2.3)
実施例11	◎(0.15)	◎(2.5)
実施例12	◎◎(0.21)	◎◎(2.0)
実施例13	◎◎(0.21)	◎◎(2.1)
実施例14	◎◎(0.18)	◎◎(2.1)
実施例15	◎(0.16)	◎◎(2.3)
実施例16	◎(0.15)	◎(2.4)
実施例17	○(0.12)	◎(2.5)
実施例18	◎◎(0.21)	◎◎(2.1)
実施例19	◎◎(0.21)	◎◎(2.1)
実施例20	◎◎(0.21)	◎◎(2.2)
実施例21	◎◎(0.21)	◎◎(2.2)
実施例22	◎◎(0.24)	◎◎(2.0)
実施例23	◎◎(0.21)	◎◎(2.1)
比較例1	×(0.06)	×(3.8)

【産業上の利用可能性】

【0298】

本発明の塩によれば、該塩を含むレジスト組成物は、レジストパターン製造時のマスクエラーファクター（MEF）に優れる。また、レジストパターン製造時のフォーカスマージン（DOF）にも優れる傾向がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 D 335/02

(2006.01)

C 0 7 D 335/02

F ターム(参考) 2H125 AF13P AF18P AF21P AF36P AF38P AF70P AH17 AH19 AJ14X AJ65X
AJ69X AN38P AN39P AN45P AN54P AN65P BA02P BA26P CA12 CB09
CC03 CC15 FA03
4C023 JA05
4H006 AA01 AA03 AB81