

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5686669号
(P5686669)

(45) 発行日 平成27年3月18日 (2015. 3. 18)

(24) 登録日 平成27年1月30日 (2015.1.30)

(51) Int. Cl.		F I	
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	501
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039	601
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	502R
C07D 405/12	(2006.01)	C07D 405/12	
C07D 233/60	(2006.01)	C07D 233/60	104

請求項の数 3 (全 91 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-114763 (P2011-114763)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成23年5月23日 (2011. 5. 23)	(74) 代理人	110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(65) 公開番号	特開2012-8553 (P2012-8553A)	(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
(43) 公開日	平成24年1月12日 (2012. 1. 12)	(72) 発明者	坂本 宏 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内
審査請求日	平成26年4月3日 (2014. 4. 3)	(72) 発明者	向井 優一 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
(31) 優先権主張番号	特願2010-121156 (P2010-121156)		
(32) 優先日	平成22年5月27日 (2010. 5. 27)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

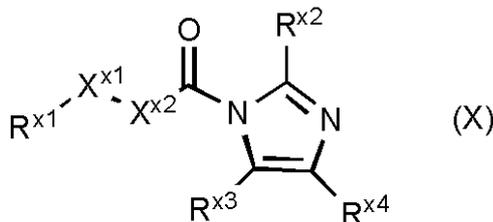
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

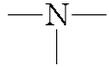
酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂と、酸発生剤と、式(X)で表される化合物及び式(Y)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含有するレジスト組成物。



【式(X)中、

R^{x1}は、水素原子、フッ素原子、炭素数3～18の飽和環状炭化水素基又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、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、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のフッ化ヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数2～5のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、クロロ原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシルオキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基又はフ

エニル基で置換されていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれる -CH₂- は -O-、-CO-、-N(R^d)-、-S- 又は -SO₂- で置き換わっていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれるメチン基は、



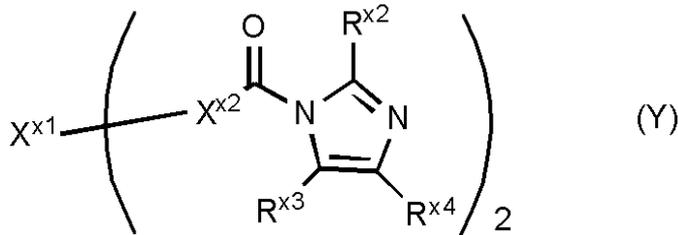
で置き換わっていてもよい。

X^{x1} は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基を表す。該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、該アルカンジイル基に含まれる -CH₂- は -O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

X^{x2} は、-O-、-S- 又は -N(R^d)- を表す。

R^{x2}、R^{x3} 及び R^{x4} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表す。

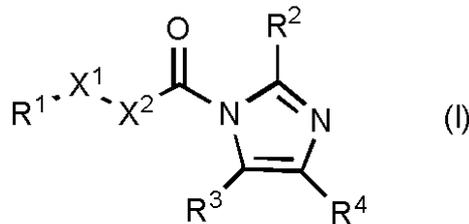
R^d は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。]



[式 (Y) 中、R^{x2}、R^{x3}、R^{x4}、X^{x1} 及び X^{x2} は、上記と同じ意味を表す。]

【請求項 2】

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と、酸発生剤と、式 (I) で表される化合物とを含有するレジスト組成物。



[式 (I) 中、

R¹ は、炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基又は炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表し、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、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ化ヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基又は炭素数 2 ~ 5 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、クロロ原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基又はフェニル基で置換されていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれる -CH₂- は -O-、-CO- 又は -SO₂- で置き換わっていてもよい。

X¹ は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。該アルカンジイル基に含まれる -CH₂- は -O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

X² は、-O- 又は -N(R^d)- を表し、R^d は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

R²、R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表す。]

【請求項 3】

(1) 請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

10

20

30

40

50

(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、現像装置を用いて現像する工程、
 を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

例えば、特許文献1には、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であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解しえる樹脂と、酸発生剤と、塩基性化合物として酢酸2-(1H-イミダゾール-1-イル)エチルと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】

【0003】

【特許文献1】特開2004-347736号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のレジスト組成物では、得られるパターンの解像度、ラインエッジラフネスが必ずしも満足できない場合があった。また、レジストパターン製造時の露光マージン、マスクエラーファクターが必ずしも満足できない場合があった。

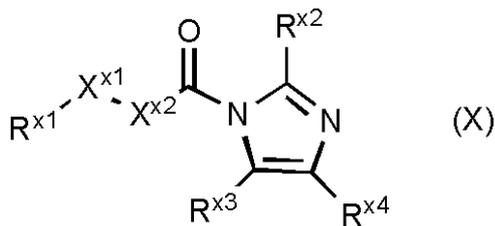
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕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と、酸発生剤と、式(X)で表される化合物及び式(Y)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含有するレジスト組成物。

30



〔式(X)中、 R^{x1} は、水素原子、フッ素原子、炭素数3～18の飽和環状炭化水素基又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、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、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のフッ化ヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数2～5のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、クロロ原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシルオキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基又はフェニル基で置換されていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれる-CH₂-は-O-、-CO-、-N(R^d)-、-S-又は-SO₂-で置き換わっていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれるメチン基は、

40



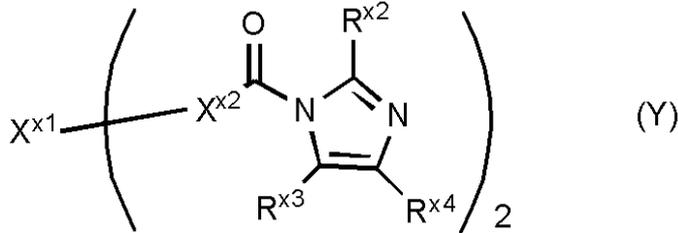
で置き換わっていてもよい。

X^{x1} は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基を表す。該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

X^{x2} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-N(R^d)-$ を表し、 R^d は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

R^{x2} 、 R^{x3} 及び R^{x4} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表す。]

10

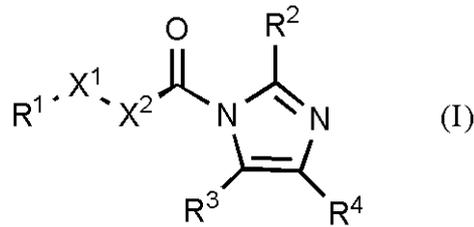


[式 (Y) 中、 R^{x2} 、 R^{x3} 、 R^{x4} 、 X^{x1} 及び X^{x2} は、上記と同じ意味を表す。]

【0006】

〔2〕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と、酸発生剤と、式 (I) で表される化合物とを含有するレジスト組成物。

20



[式 (I) 中、

30

R^1 は、炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基又は炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表し、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、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ化ヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基又は炭素数 2 ~ 5 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、クロロ原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基又はフェニル基で置換されていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わっていてもよい。

X^1 は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

40

X^2 は、 $-O-$ 又は $-N(R^d)-$ を表し、 R^d は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表す。]

〔3〕(1) 上記〔1〕又は〔2〕記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

(5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程、

50

を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明のレジスト組成物によれば、広い露光マージン、低いマスクエラーファクターでパターンを形成することができ、優れた解像度及びラインエッジラフネスを有するパターンを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

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ることができるものは、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。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、「 $\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ 」又は「 $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも1種を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」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。

【0009】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、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と、酸発生剤と、式(X)で表される化合物及び式(Y)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種(以下「イミダゾール化合物(C)」という場合がある)とを含有する。

特に、本発明のレジスト組成物は、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と、酸発生剤と、式(I)で表される化合物とを含有することが好ましい。

【0010】

樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある)

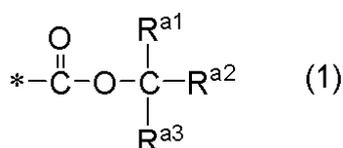
樹脂(A)は、酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂である。「酸の作用によりアルカリ可溶となる」とは、「酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となる」ことを意味する。酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂は、酸に不安定な基を有するモノマー(以下「酸に不安定な基を有するモノマー(a1)」という場合がある)を重合することによって製造することができる。酸に不安定な基を有するモノマー(a1)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0011】

酸に不安定な基を有するモノマー(a1)

「酸に不安定な基」とは、酸と接触すると脱離基が開裂して、親水性基(例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基)を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、 $-\text{O}-$ 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が挙げられる。以下、式(1)で表される基を「酸に不安定な基(1)」という場合がある。

【0012】



式(1)中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ 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 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は互いに結合して炭素数3~20の環を形成する。*は結合手を表す(以下同じ)。

10

20

30

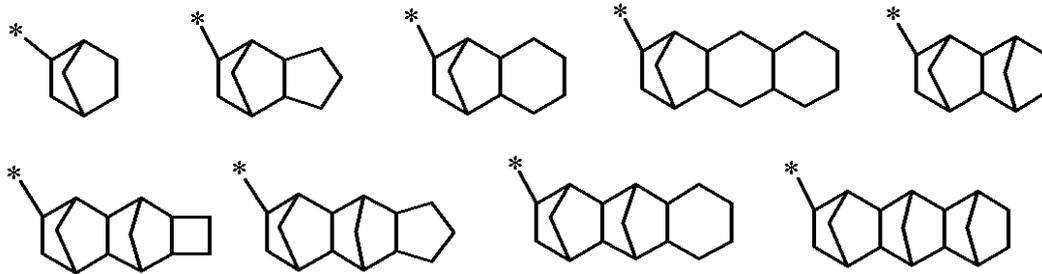
40

50

【 0 0 1 3 】

脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、1-メチルエチル基(イソプロピル基)、*n*-ブチル基、1,1-ジメチルエチル基(*tert*-ブチル基)、2,2-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、1-プロピルブチル基、ペンチル基、1-メチルペンチル基、1,4-ジメチルヘキシル基、ヘプチル基、1-メチルヘプチル基、オクチル基等のアルキル基が挙げられる。

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

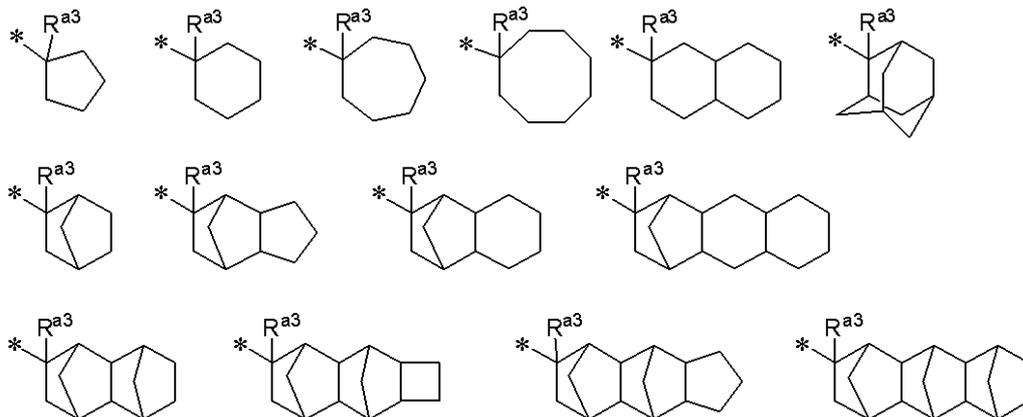


ここで、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、*p*-メチルフェニル基、*p-tert*-ブチルフェニル基、*p*-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

式(1)における飽和環状炭化水素基は、好ましくは炭素数3~16である。

【 0 0 1 4 】

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。このような環は、好ましくは炭素数3~12である。



【 0 0 1 5 】

酸に不安定な基(1)としては、例えば、

1,1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(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)、

10

20

30

40

50

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。

【0016】

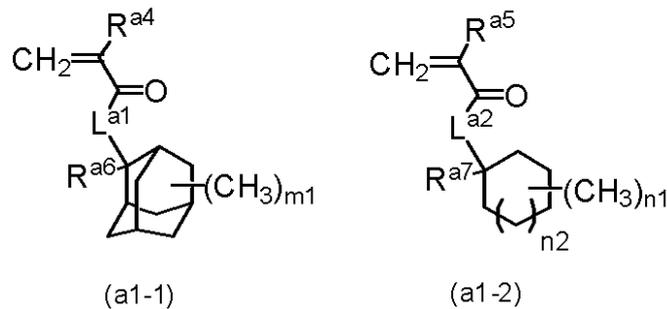
酸に不安定な基を有するモノマー (a1) は、好ましくは、酸に不安定な基 (1) と炭素 - 炭素二重結合とを有するモノマー、より好ましくは酸に不安定な基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーである。

酸に不安定な基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーの中でも、炭素数 5 ~ 20 の飽和環状炭化水素基を有するものが好ましい。また、酸に不安定な基を有するモノマー (a1) の中でも、飽和環状炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー (a1) を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストの解像度を向上させることができる。

【0017】

酸に不安定な基 (1) と飽和環状炭化水素基とを有する (メタ) アクリル系モノマーの中でも、式 (a1-1) で表されるモノマー及び式 (a1-2) で表されるモノマーが好ましい。これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0018】



[式 (a1-1) 及び式 (a1-2) 中、 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表す。

$k1$ は 1 ~ 7 の整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

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

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。

$n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。

$n2$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【0019】

式 (a1-1) 及び式 (a1-2) では、 L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ であり (前記 $f1$ は、1 ~ 4 の整数を表す)、より好ましくは $-O-$ である。

$k1$ は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 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。

$m1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

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

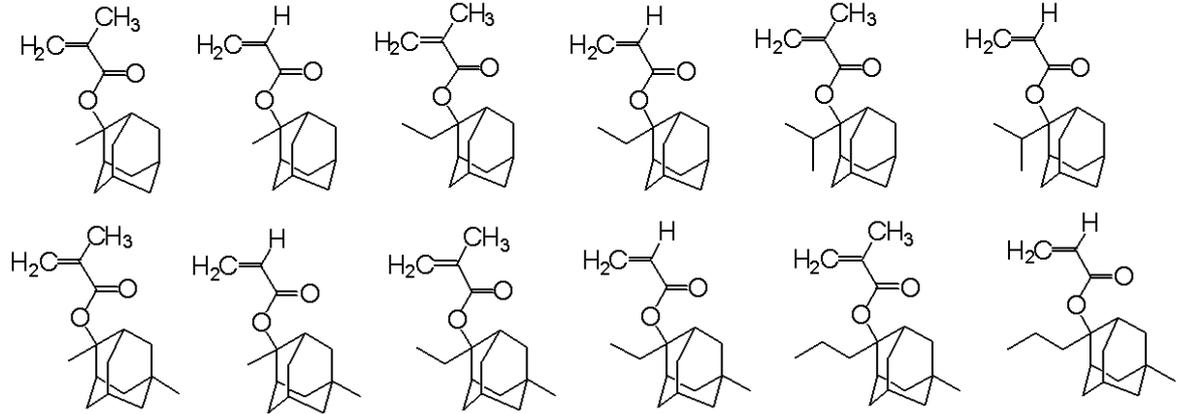
$n2$ は、好ましくは 0 又は 1 である。

【0020】

式 (a1-1) 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

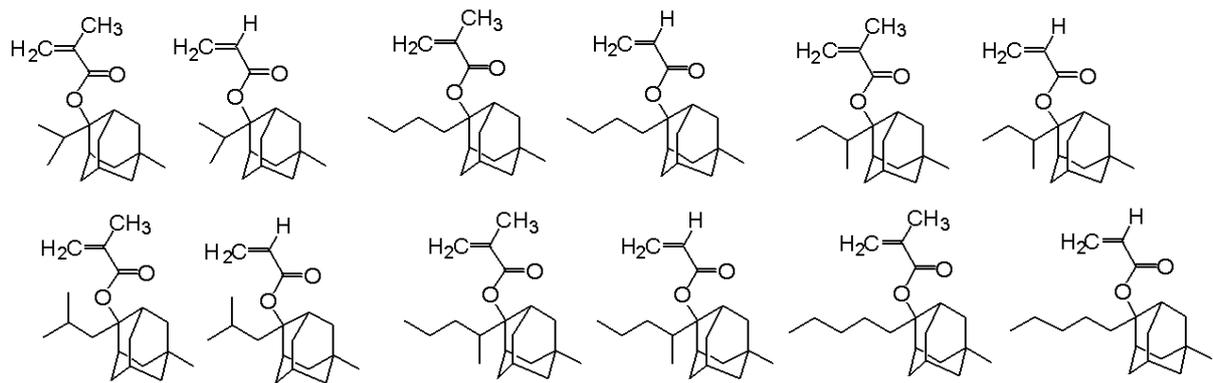
も、2-メチルアダマンタン-2-イル(メタ)アクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イル(メタ)アクリレート及び2-イソプロピルアダマンタン-2-イル(メタ)アクリレートが好ましく、2-メチルアダマンタン-2-イルメタクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イルメタクリレート及び2-イソプロピルアダマンタン-2-イルメタクリレートがより好ましい。

【0021】



10

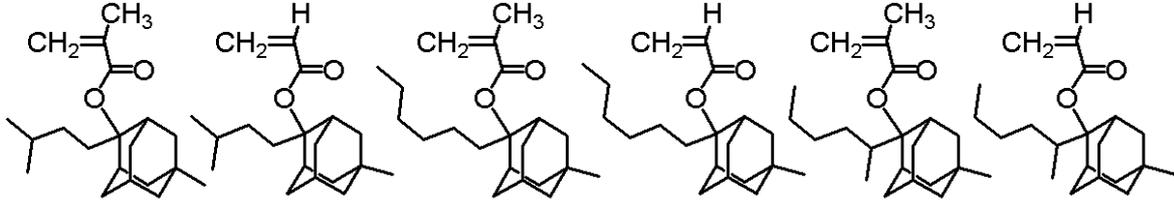
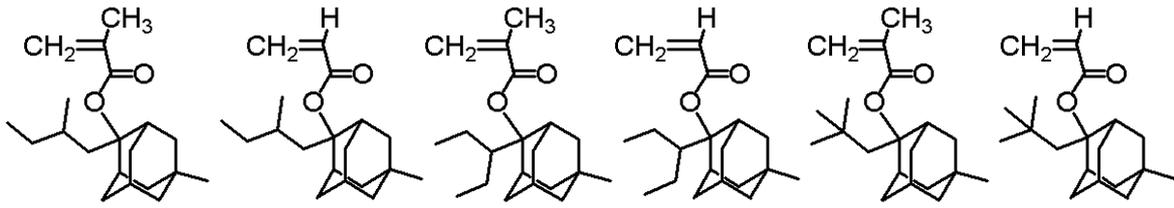
【0022】



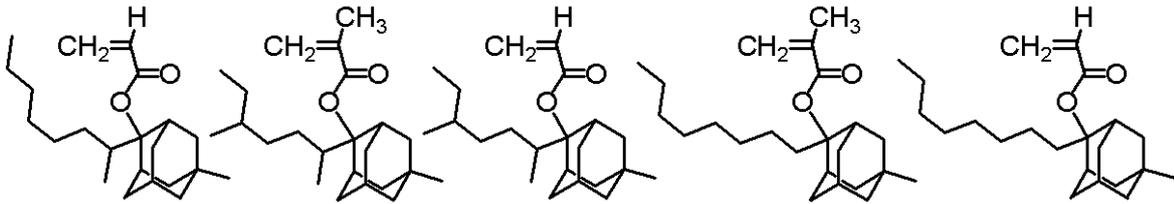
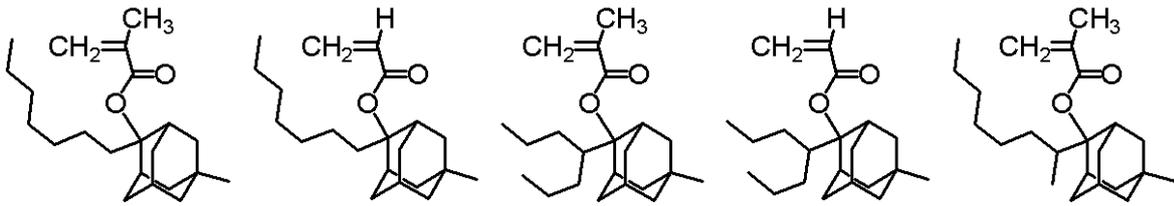
20

【0023】

30

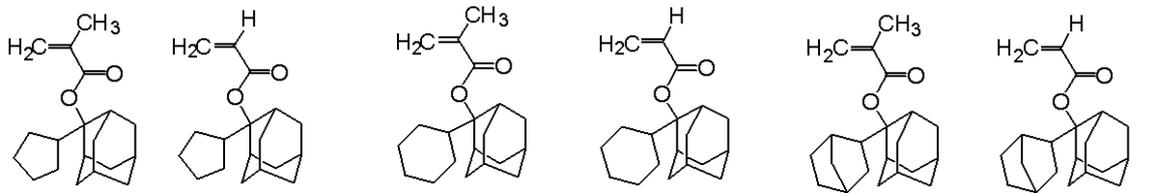


10

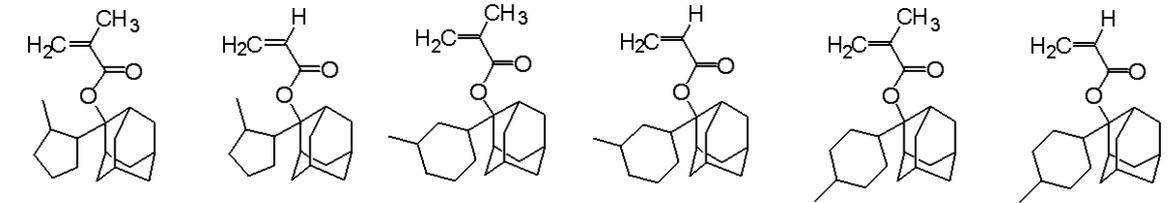


20

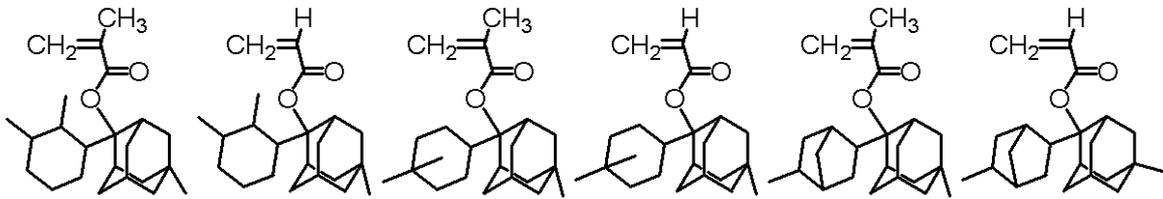
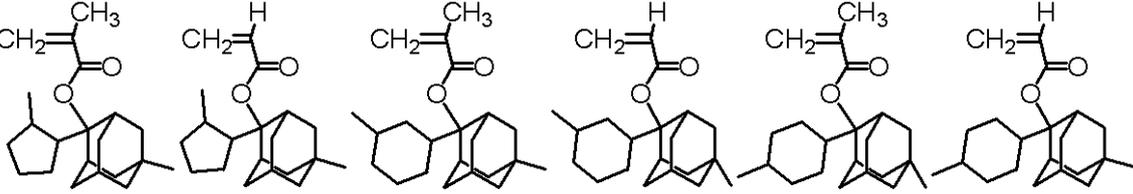
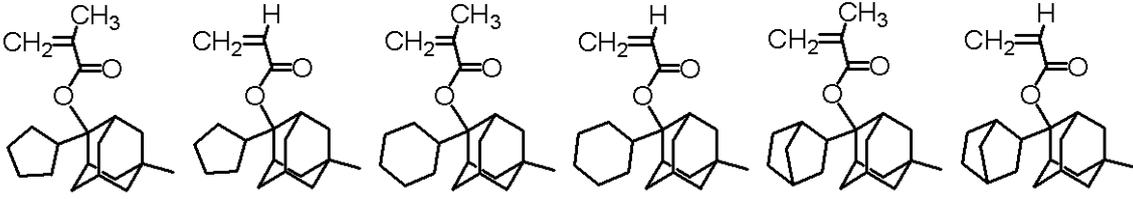
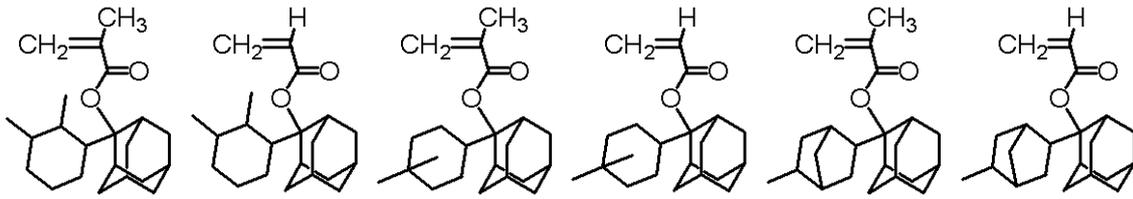
【 0 0 2 4 】



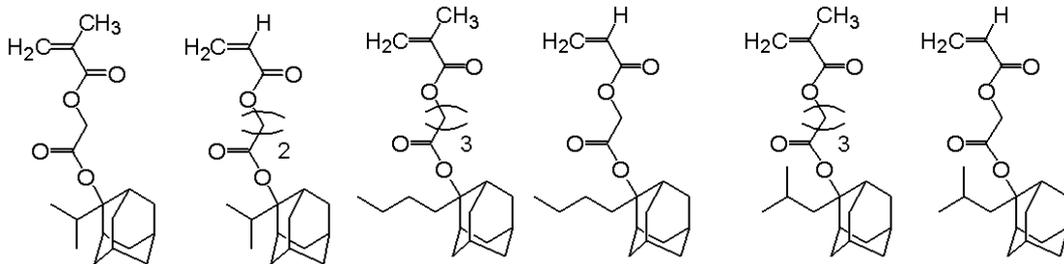
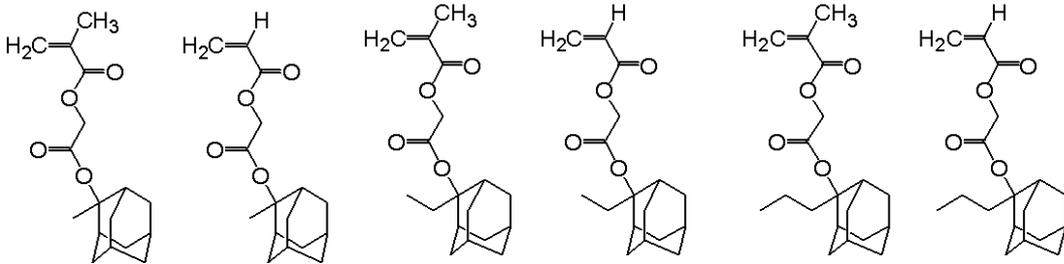
30



【 0 0 2 5 】



【 0 0 2 6 】



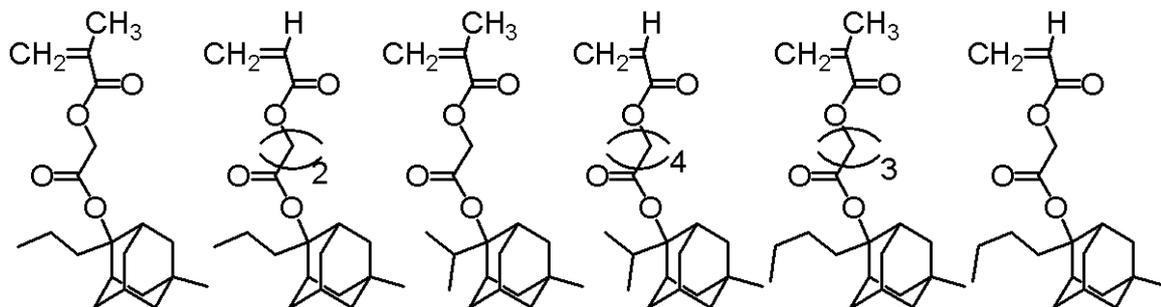
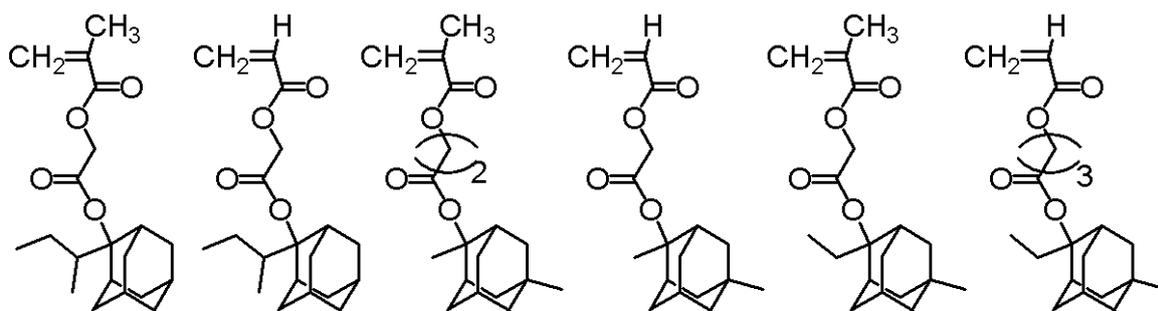
【 0 0 2 7 】

10

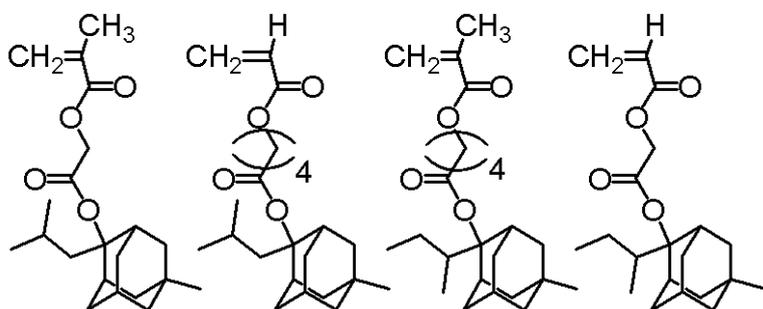
20

30

40

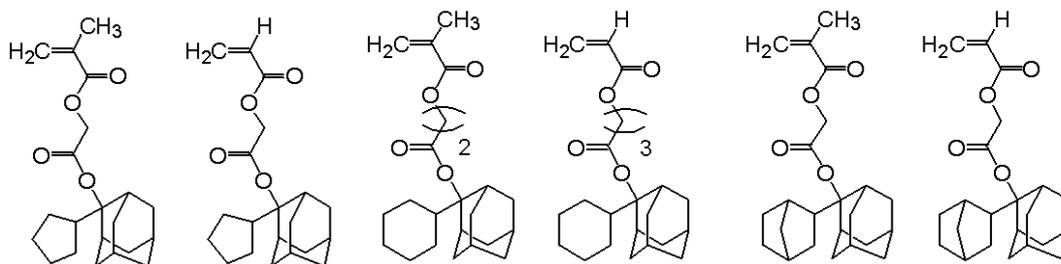


10

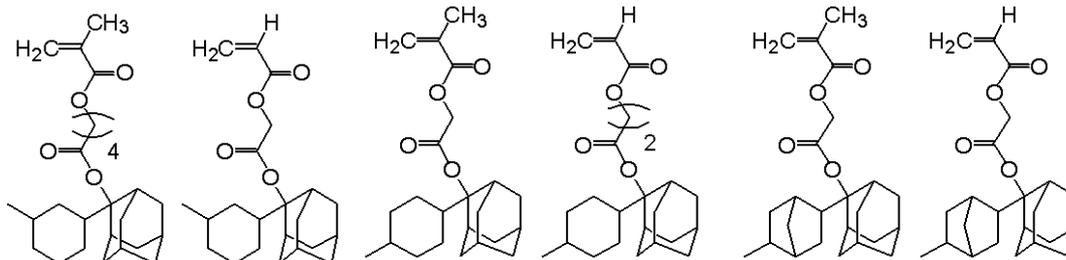


20

【 0 0 2 8 】

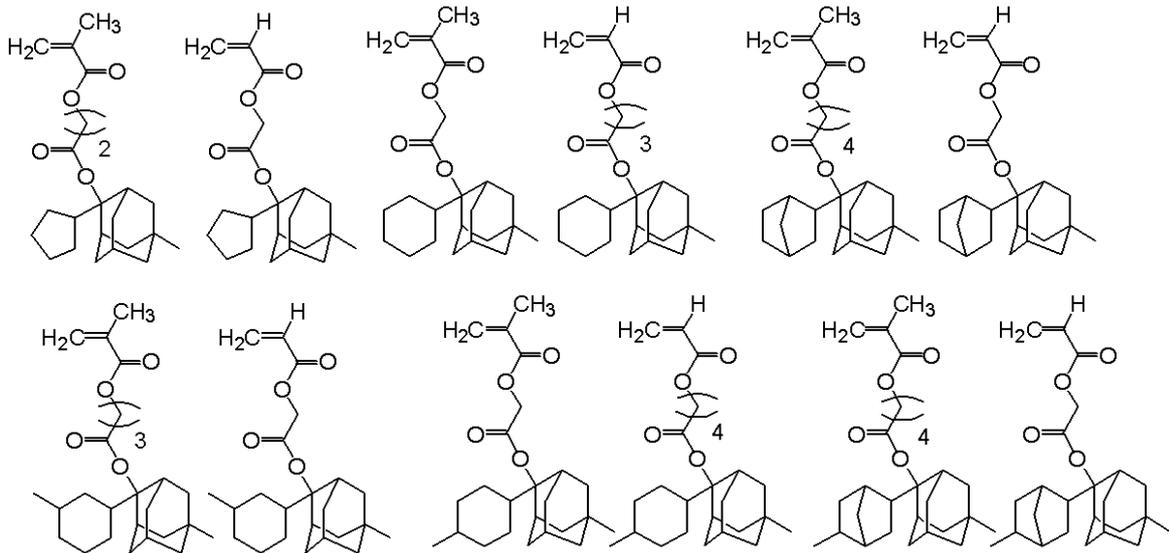


30



40

【 0 0 2 9 】

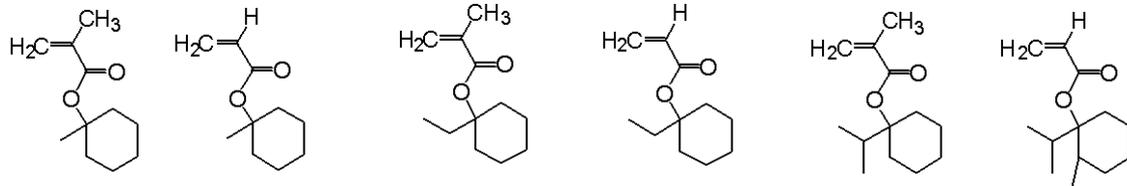


10

【0030】

式(a1-2)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。

【0031】



20

【0032】

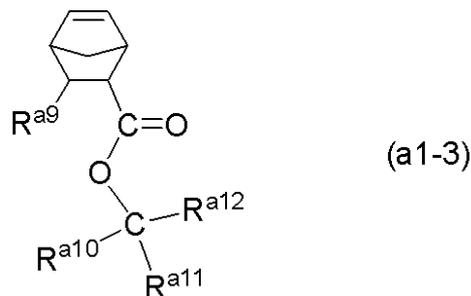
樹脂(A)が式(a1-1)で表されるモノマー及び/又は式(a1-2)で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、これらの合計含有量は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常10~95モル%であり、好ましくは15~90モル%であり、より好ましくは20~85モル%であり、さらに好ましくは25~60モル%である。

30

【0033】

酸に不安定な基(1)と炭素-炭素二重結合とを有するモノマーとしては、例えば、式(a1-3)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(a1-3)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することにより、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。

【0034】



40

[式(a1-3)中、

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

50

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 - C H ₂ - は - O - 又は - C O - で置き換わっていてもよい。

R^{a10} ~ 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 - C H ₂ - は - O - 又は - C O - で置き換わっていてもよい。]

【 0 0 3 5 】

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

R^{a13} としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、2 - オキソ - オキソラン - 3 - イル基又は 2 - オキソ - オキソラン - 4 - イル基などが挙げられる。

R^{a10} ~ R^{a12} としては、例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、オキソシクロヘキシル基、アダマンチル基などが挙げられる。

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

【 0 0 3 6 】

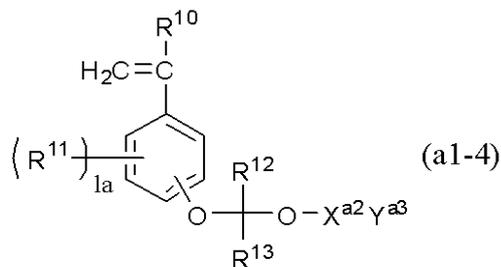
式 (a 1 - 3) で表されるモノマーとしては、例えば、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 - tert - ブチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - メチルシクロヘキシル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - (4 - メチルシクロヘキシル) - 1 - メチルエチル、5 - 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。

【 0 0 3 7 】

樹脂 (A) が式 (a 1 - 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。

【 0 0 3 8 】

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



[式 (a 1 - 4) 中、

R¹⁰ 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。

R¹¹ 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

10

20

30

40

50

又はメタクリロイル基を表す。

$1a$ は 0 ~ 4 の整数を表す。 $1a$ が 2 以上の整数である場合、複数の R^{11} は同一であっても異なってもよい。

R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。

X^{a2} は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-N(R^c)-$ で置き換わっていてもよい。 R^c は、水素原子又は炭素数 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。]

【0039】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

ハロゲン原子を有してもよいアルキル基としては、例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルクロロメチル基、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。

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。

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

飽和炭化水素基としては、脂肪族炭化水素、飽和環状炭化水素等が挙げられる。

【0040】

R^{10} 及び R^{11} のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 が好ましく、炭素数 1 又は 2 がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{11} のアルコキシ基としては、炭素数 1 又は 2 がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

R^{12} 及び R^{13} の炭化水素基としては、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)-1-アルキル基、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。

【0041】

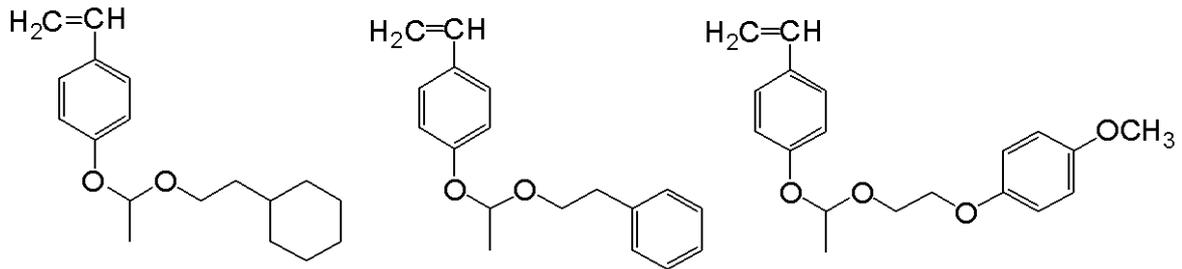
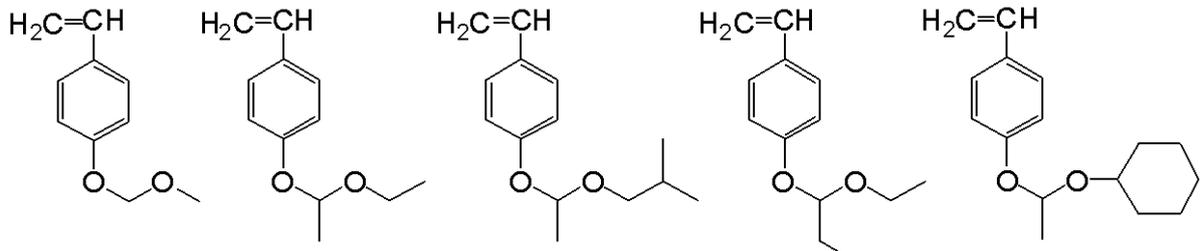
式 (a1-4) で表されるモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

10

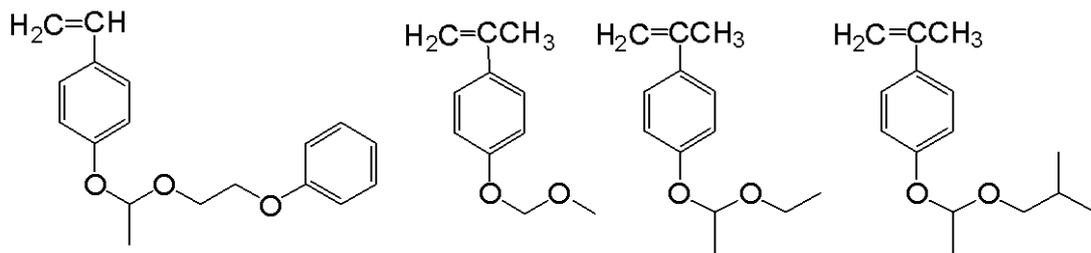
20

30

40

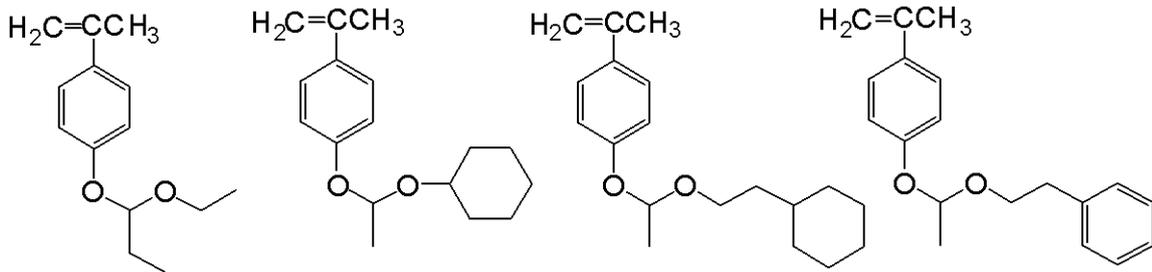


10

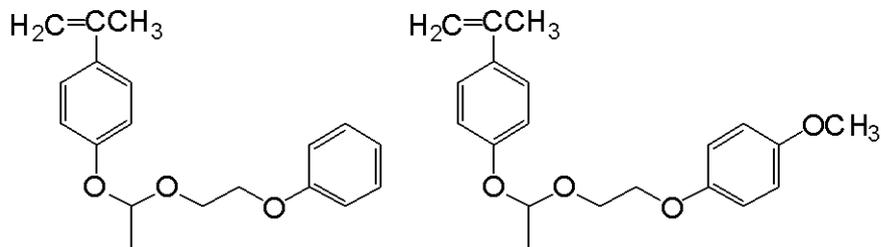


20

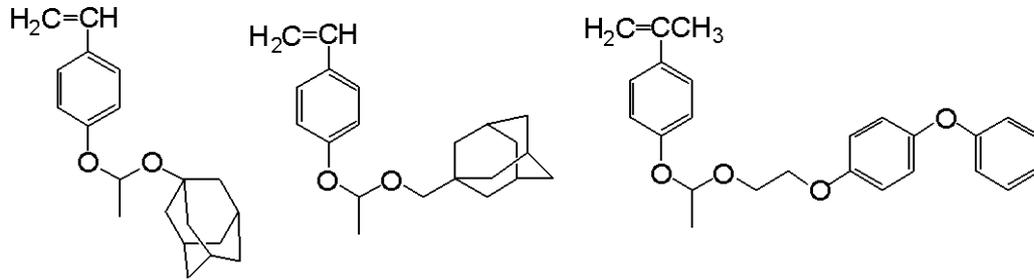
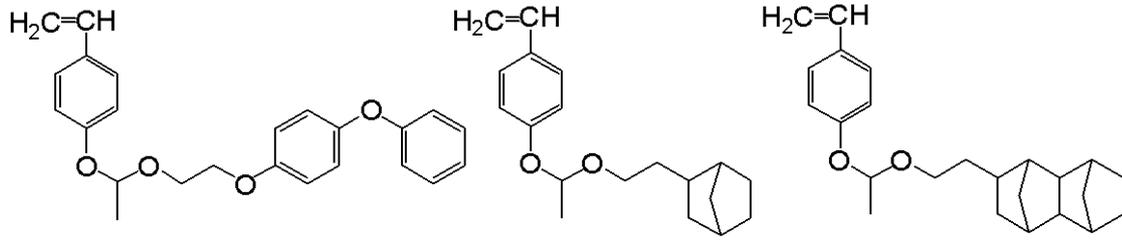
【 0 0 4 2 】



30

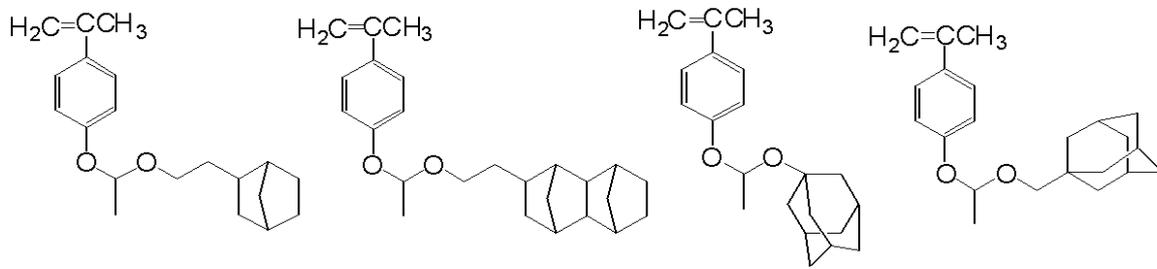


【 0 0 4 3 】



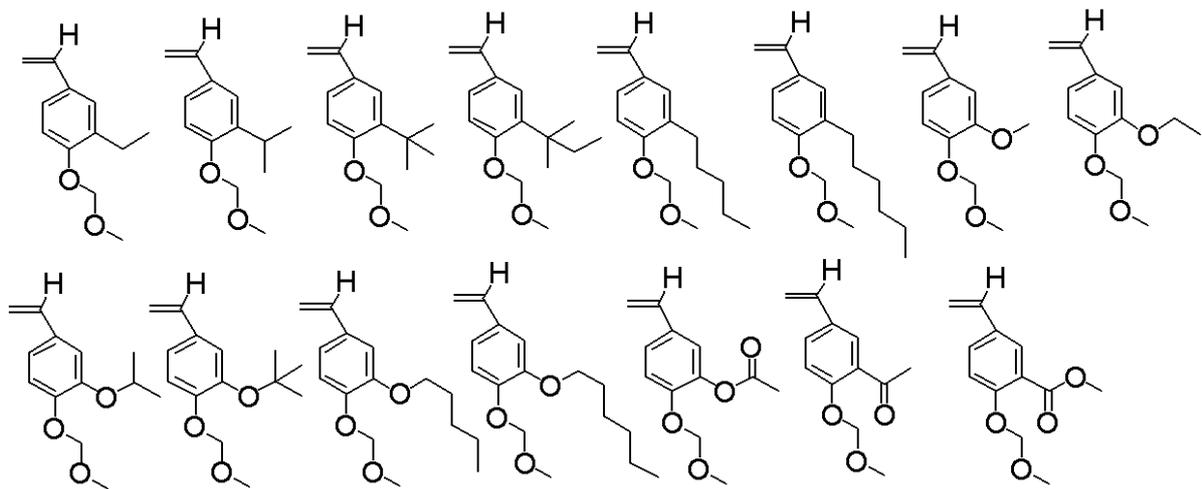
10

【 0 0 4 4 】



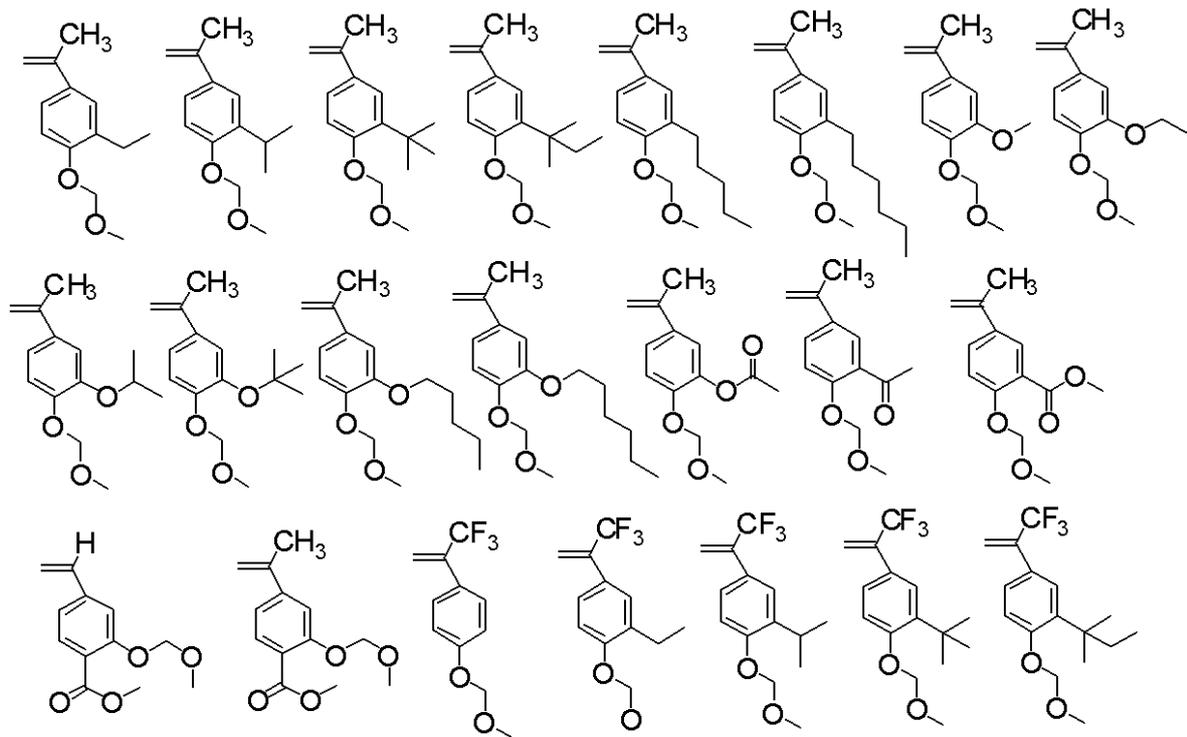
20

【 0 0 4 5 】



30

【 0 0 4 6 】



10

20

【 0 0 4 7 】

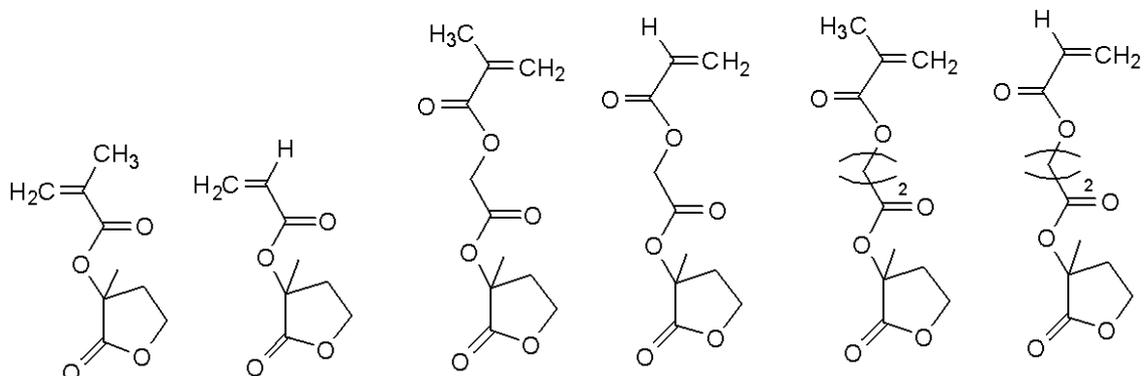
樹脂 (A) が式 (a 1 - 4) で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有量は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 0 4 8 】

その他の酸不安定モノマー

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。

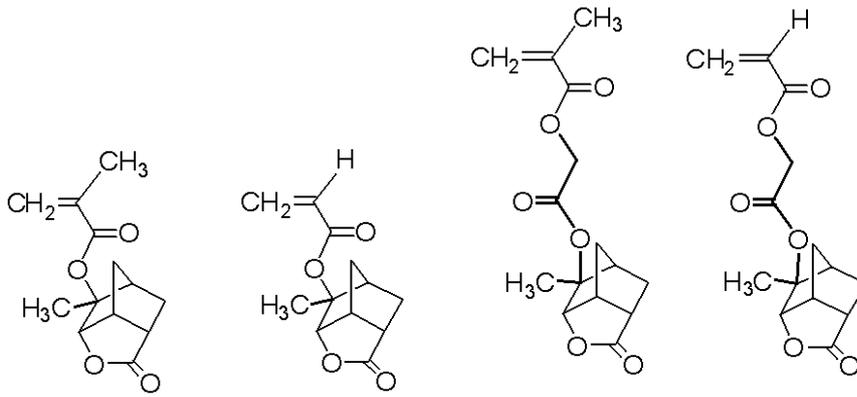
このようなモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。



30

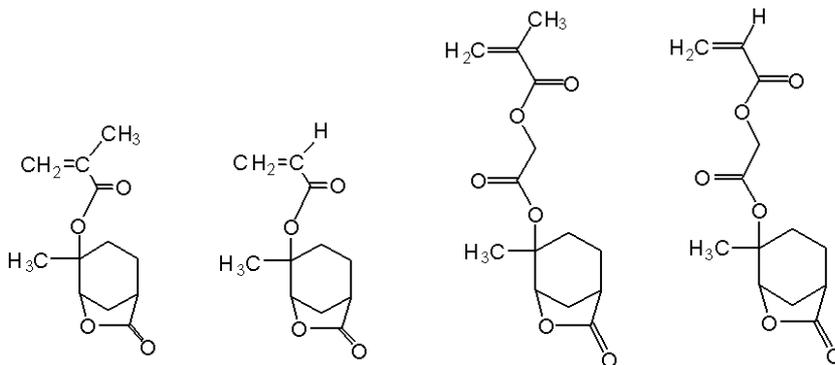
【 0 0 4 9 】

40



10

【 0 0 5 0 】



20

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

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。

30

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) 100 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、レジストのドライエッチング耐性が向上する。

【 0 0 5 3 】

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、レジストの解像度及び基板への密着性を向上させることができる。

40

【 0 0 5 4 】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a2)

レジスト組成物を KrF エキシマレーザ露光 (248 nm)、あるいは、電子線又は EUV などの高エネルギー線照射に用いる場合、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

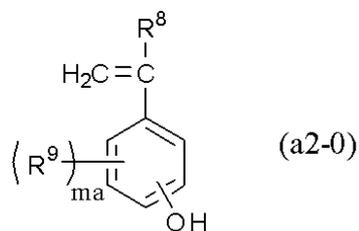
50

(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。

【0055】

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。

【0056】



10

[式(a2-0)中、

R⁸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。

R⁹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。

20

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R⁹は同一であっても異なってもよい。]

【0057】

式(a2-0)中のR⁸におけるアルキル基は、炭素数1~4が好ましく、炭素数1又は2がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R⁸におけるアルコキシ基としては、炭素数1~4が好ましく、炭素数1又は2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。

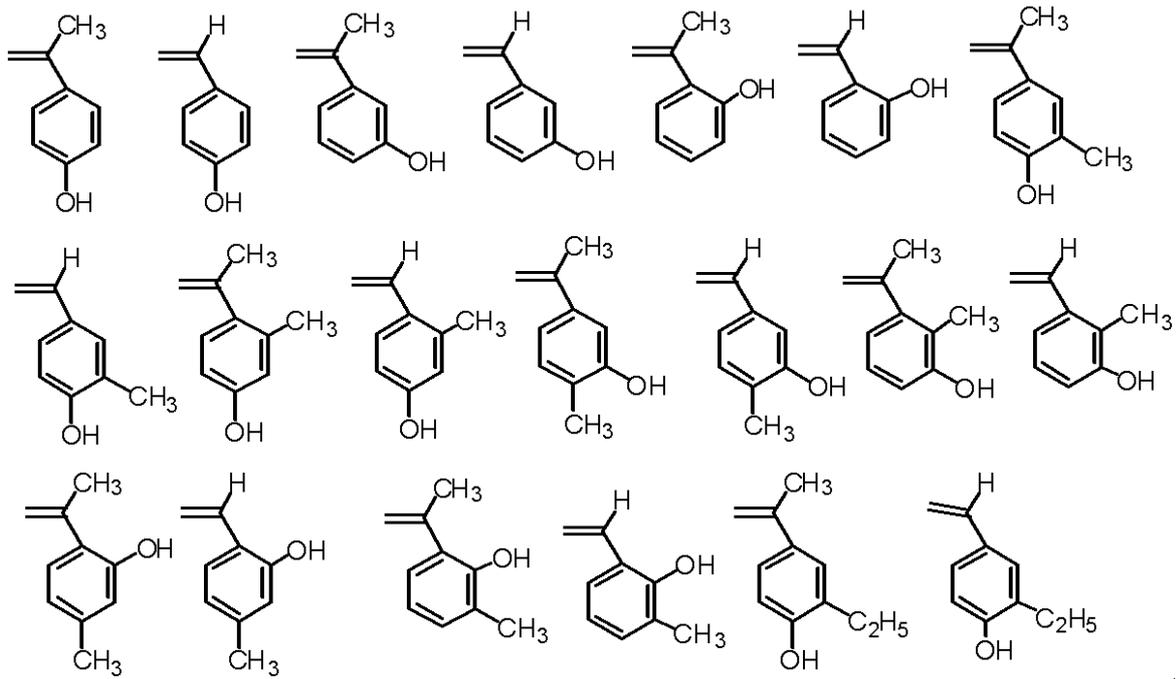
【0058】

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樹脂は、フェノール性ヒドロキシ基がアセチルオキシ基に置き換わったものに相当するアセチルオキシスチレン類及び共重合させるモノマーをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって製造することができる。

30

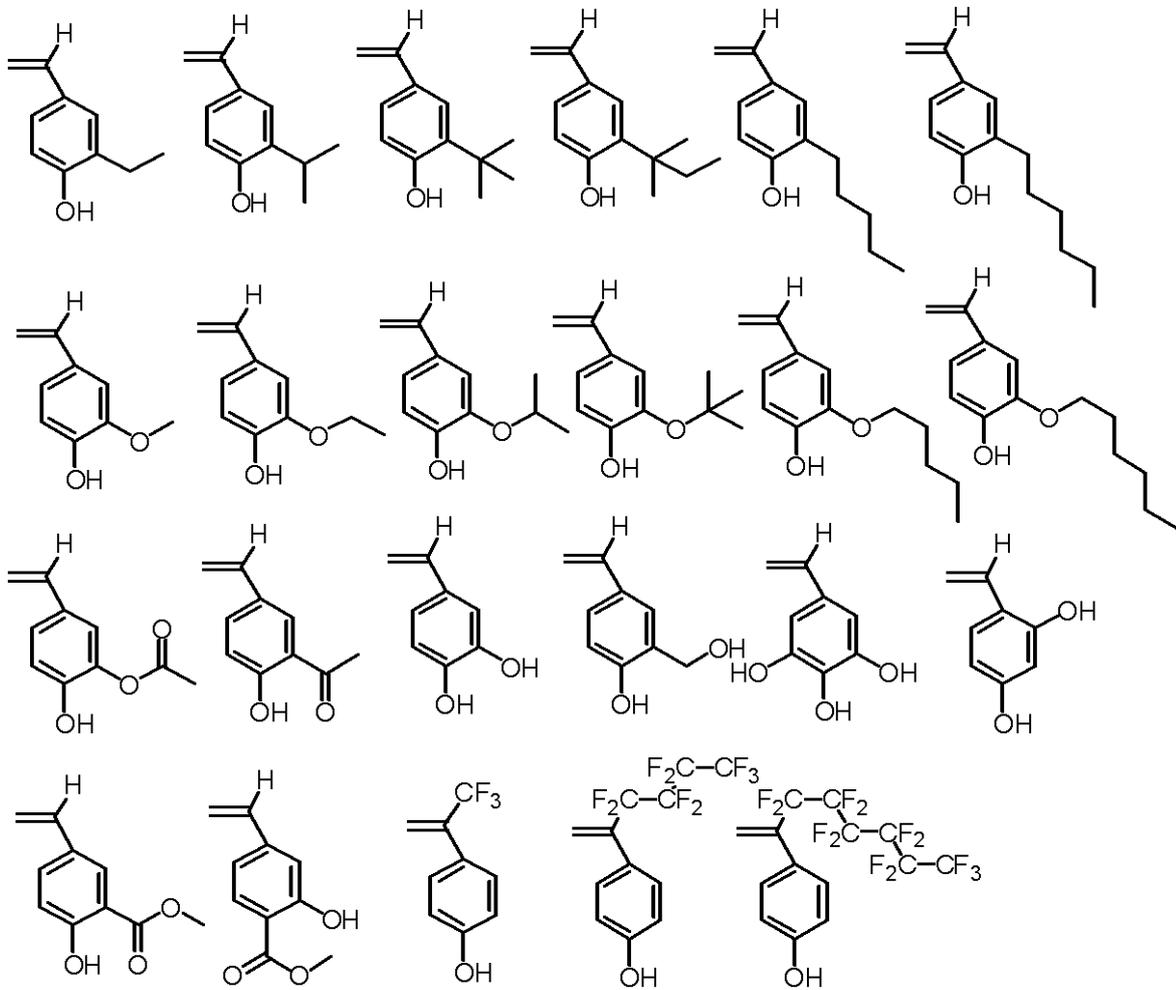
【0059】

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られる。



10

【 0 0 6 0 】

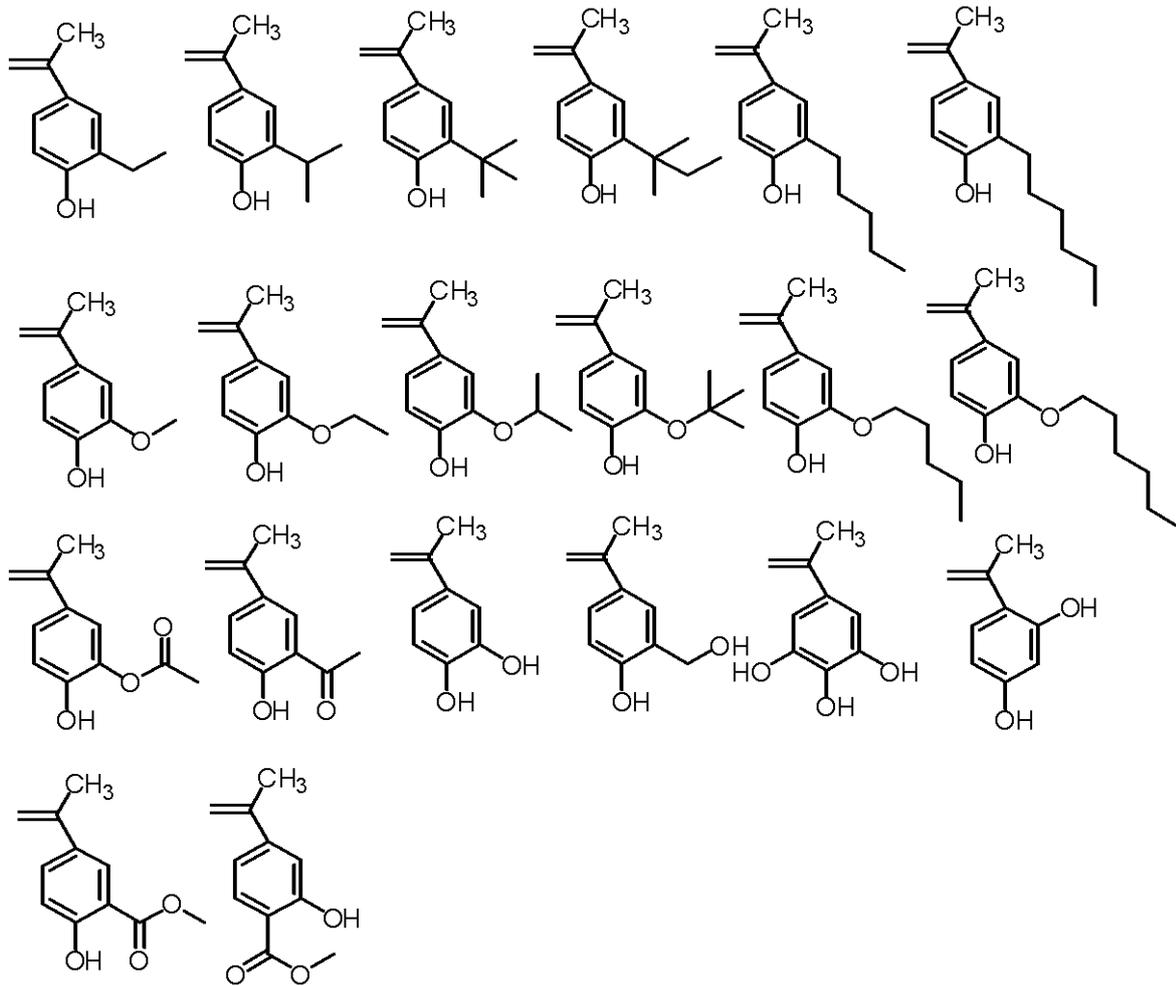


20

30

40

【 0 0 6 1 】



10

20

【 0 0 6 2 】

なかでも、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。

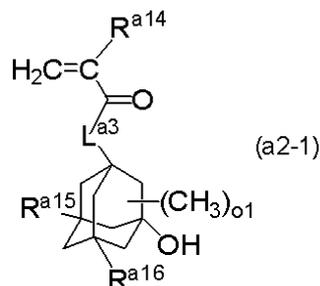
樹脂 (A) が式 (a 2 - 0) で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有量は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 9 0 モル % であり、好ましくは 1 0 ~ 8 5 モル % であり、より好ましくは 1 5 ~ 8 0 モル % である。

30

【 0 0 6 3 】

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

【 0 0 6 4 】



40

式 (a 2 - 1) において、

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。

50

【 0 0 6 5 】

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、 $1 \sim 4$ 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。

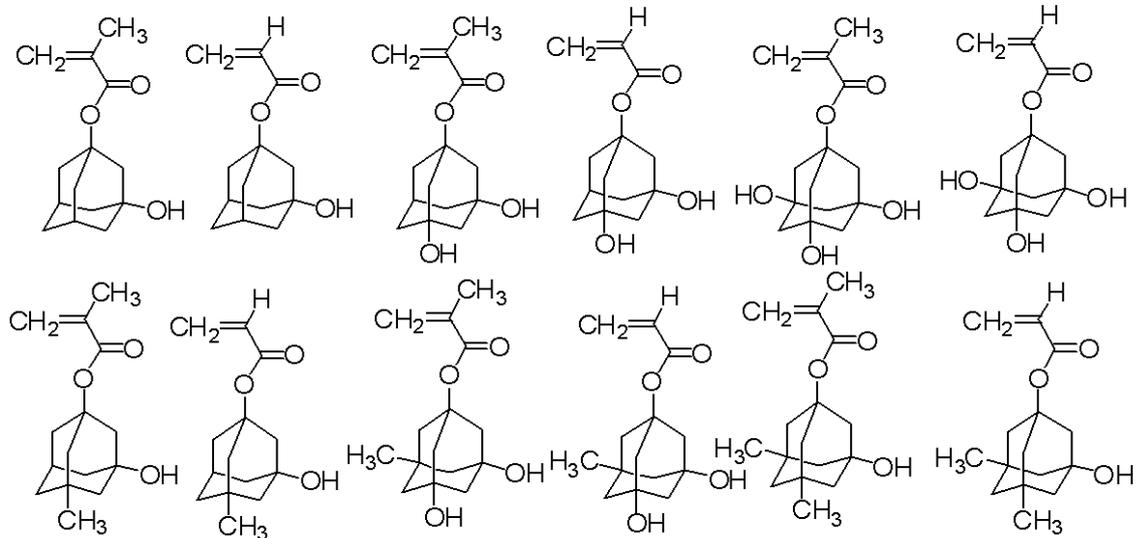
R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

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

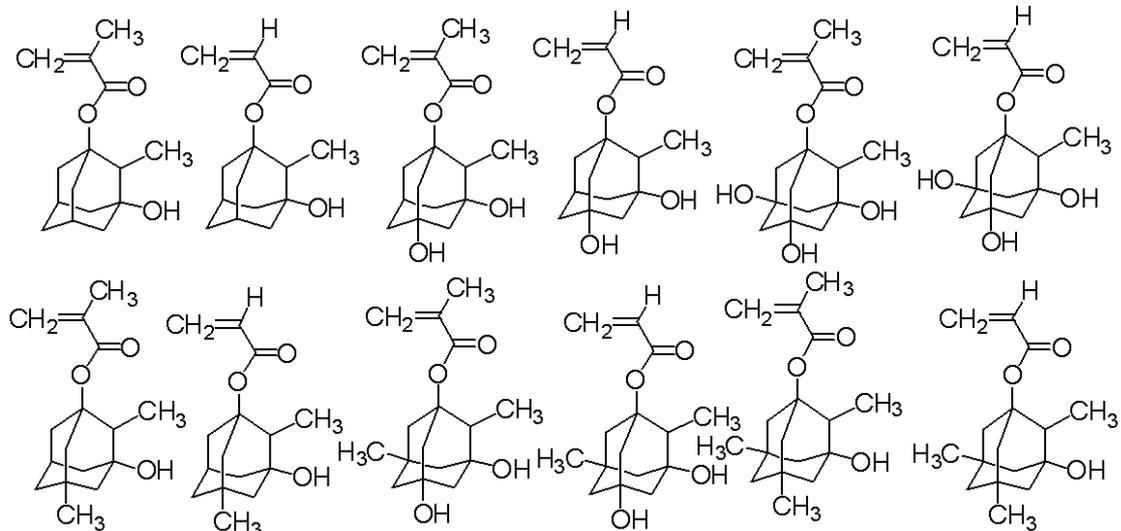
【 0 0 6 6 】

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 0 6 7 】



【 0 0 6 8 】



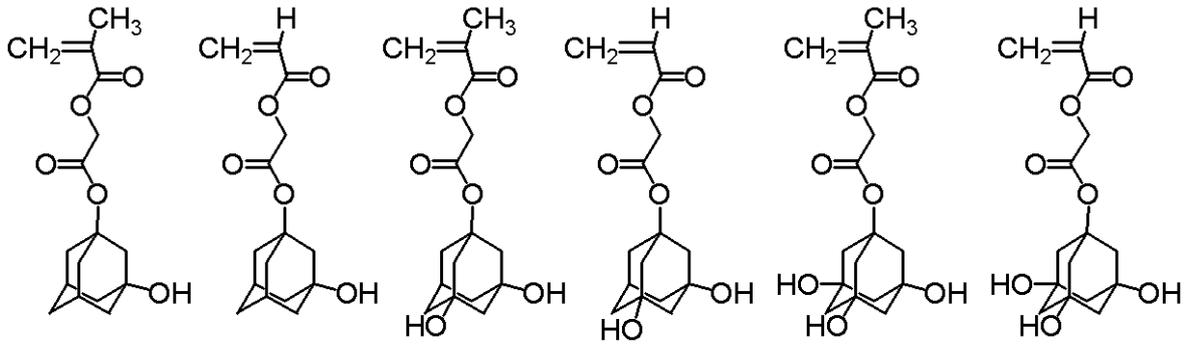
【 0 0 6 9 】

10

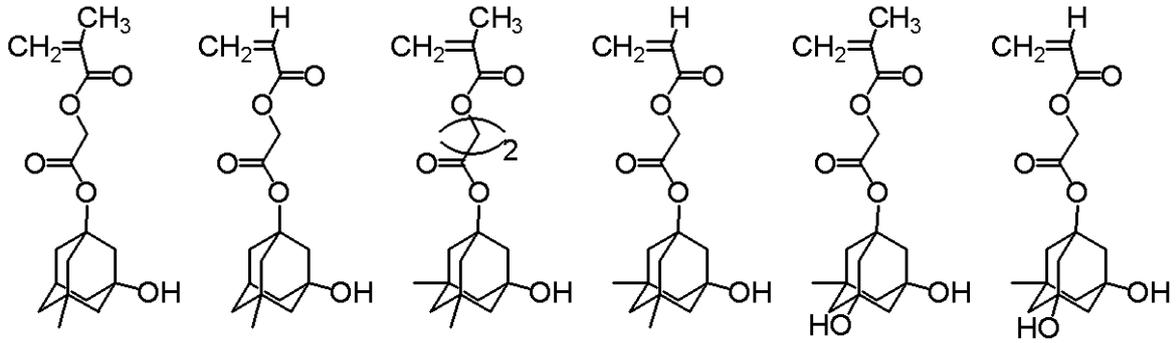
20

30

40

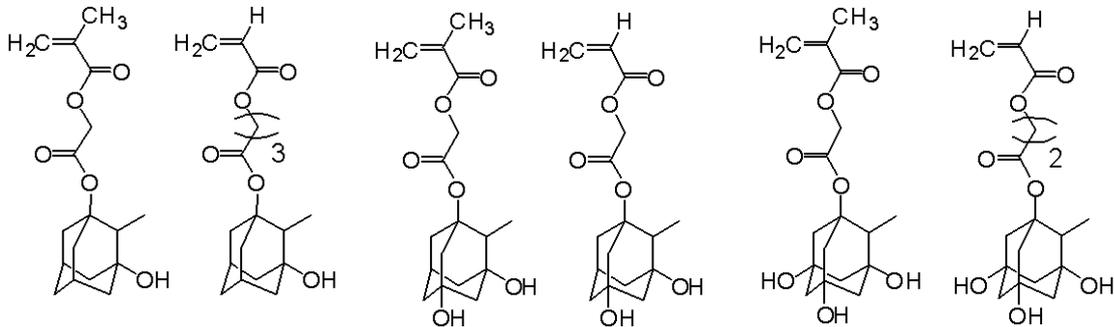


10



【 0 0 7 0 】

20



【 0 0 7 1 】

30

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 5 モル%であり、好ましくは 3 ~ 4 0 モル%であり、より好ましくは 5 ~ 3 5 モル%であり、さらに好ましくは 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 0 7 2 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3)

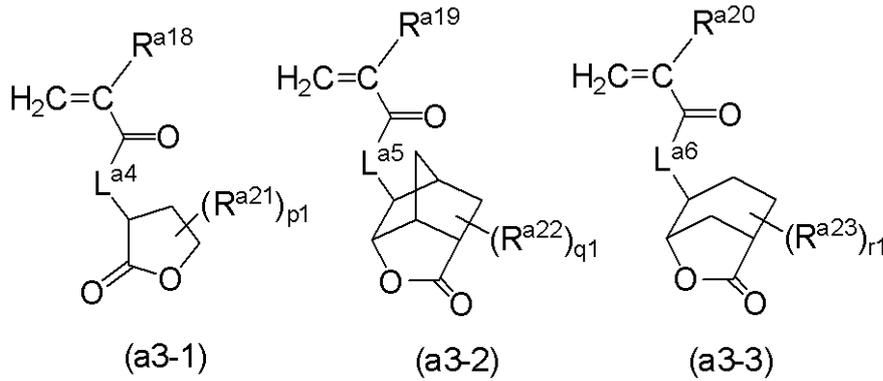
酸安定モノマー (a 3) が有するラクトン環は、例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 γ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、 γ -ブチロラクトン環及び γ -バレロラクトン環と他の環との縮合環が好ましい。

40

【 0 0 7 3 】

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

【 0 0 7 4 】



10

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。 $p1$ 、 $q1$ 又は $r1$ が 2 以上のとき、それぞれ、複数の R^{a21} 、 R^{a22} 又は R^{a23} は、互いに同一でも異なってもよい。

20

【 0 0 7 5 】

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) 中の $L^{a4} \sim L^{a6}$ としては、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 ~ 4 の整数である)、より好ましくは $-O-$ である。

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

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

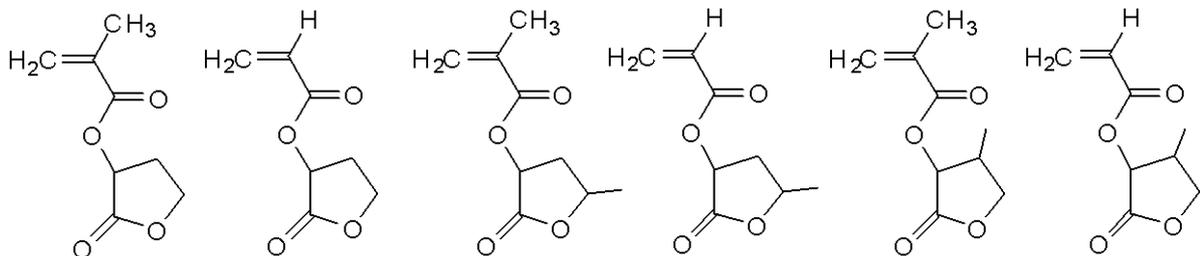
$p1$ 、 $q1$ 及び $r1$ は、それぞれ独立に、好ましくは 0 ~ 2、より好ましくは 0 又は 1 である。

30

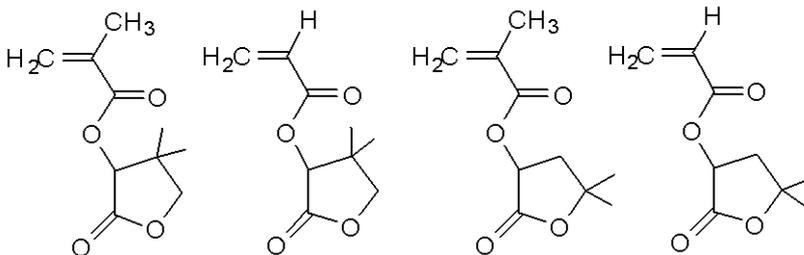
【 0 0 7 6 】

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

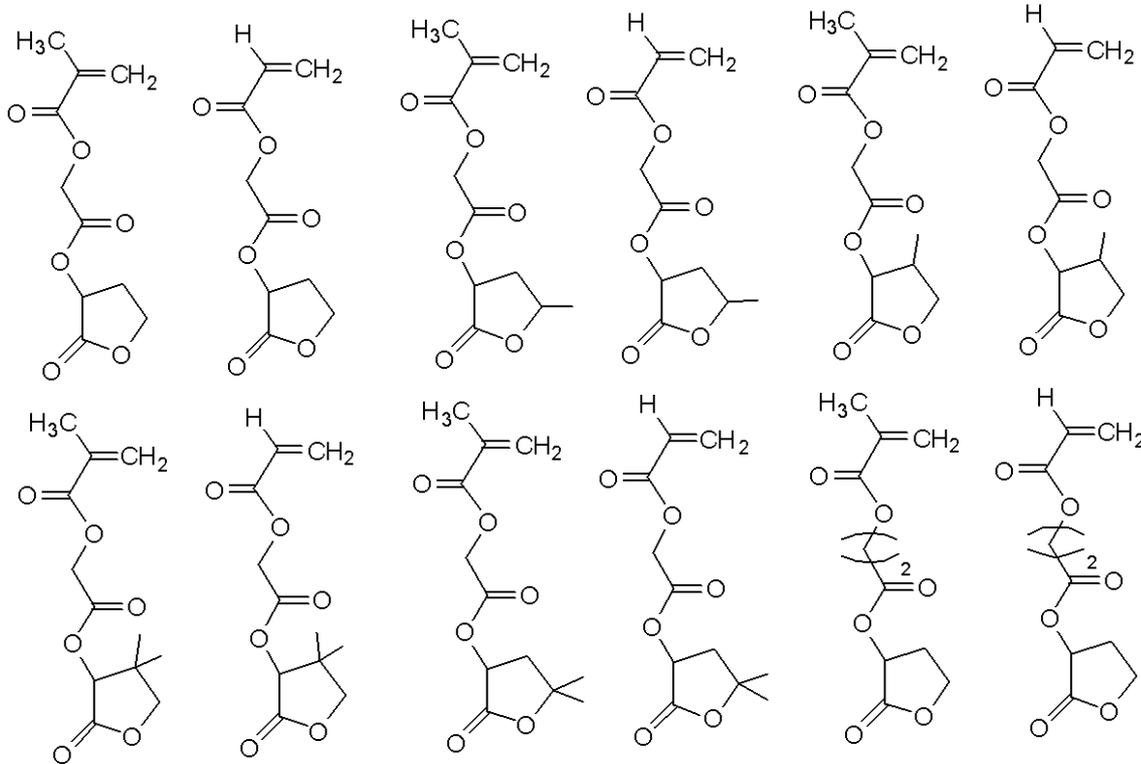
【 0 0 7 7 】



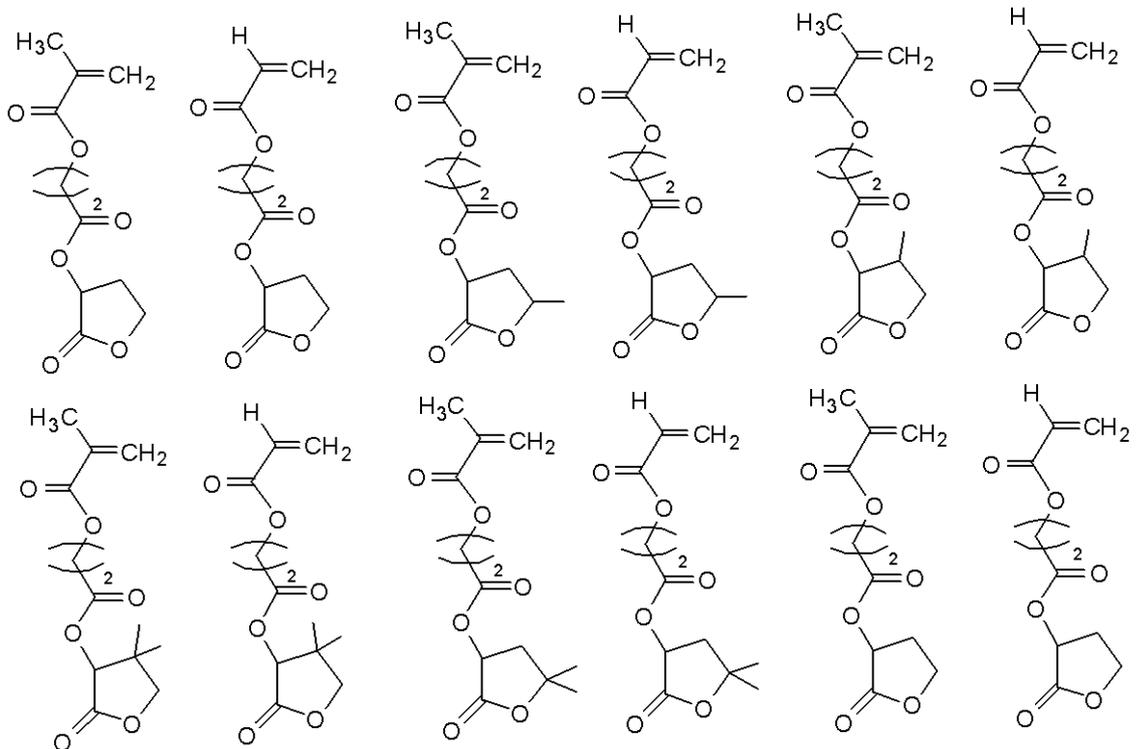
40



【 0 0 7 8 】



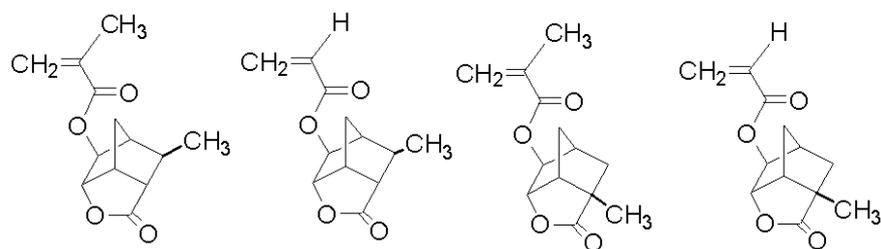
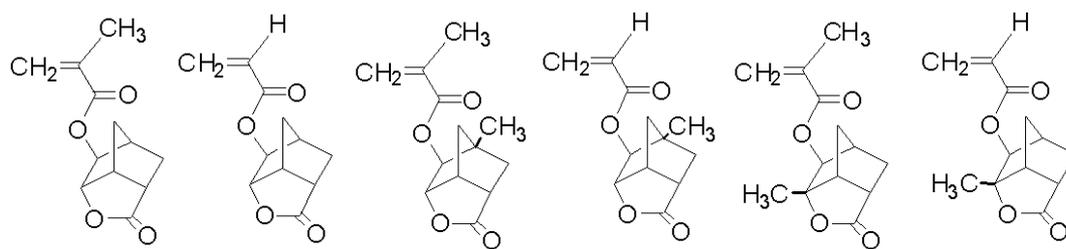
【 0 0 7 9 】



【 0 0 8 0 】

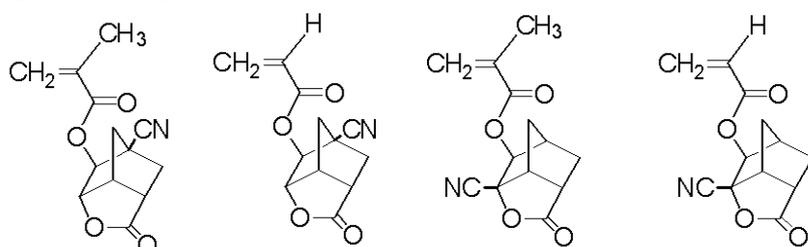
- ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 2)
) としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 0 8 1 】

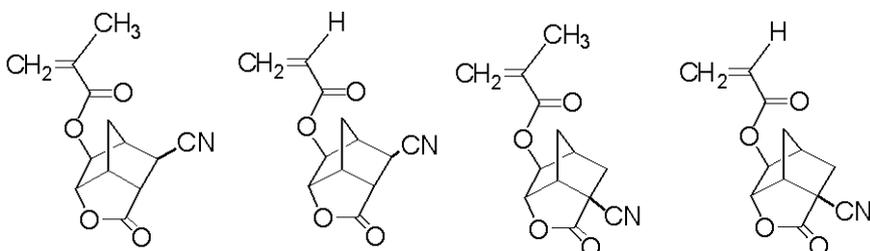


10

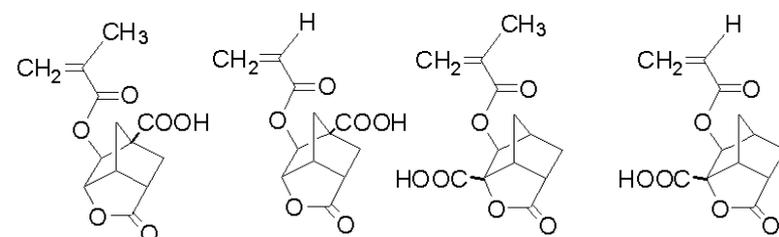
【 0 0 8 2 】



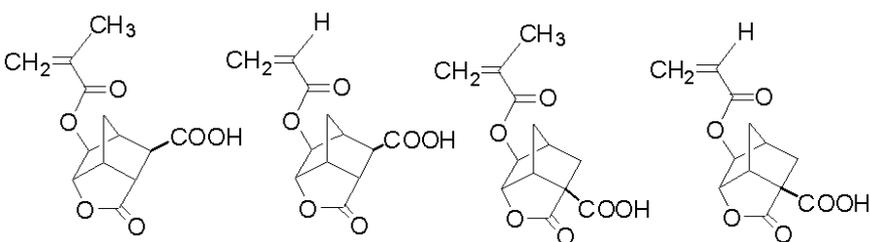
20



【 0 0 8 3 】

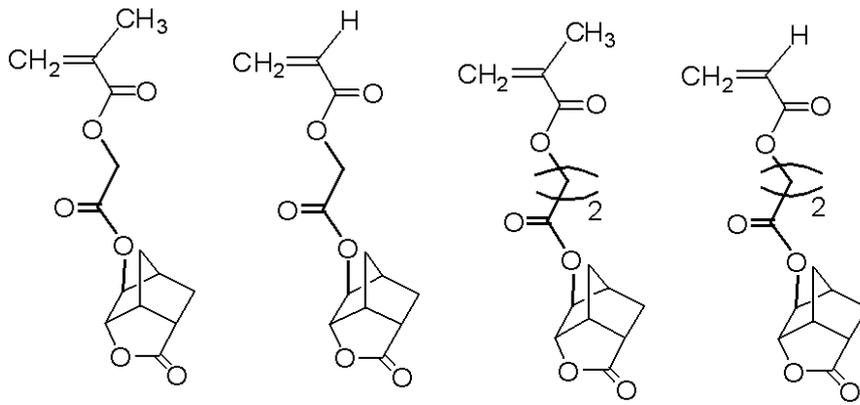


30



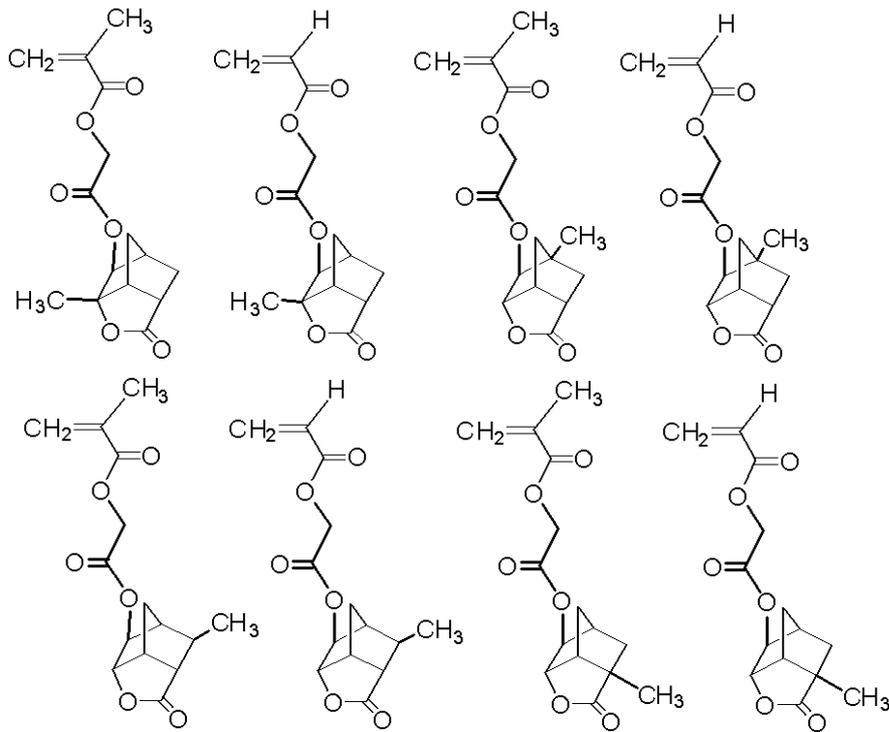
40

【 0 0 8 4 】



10

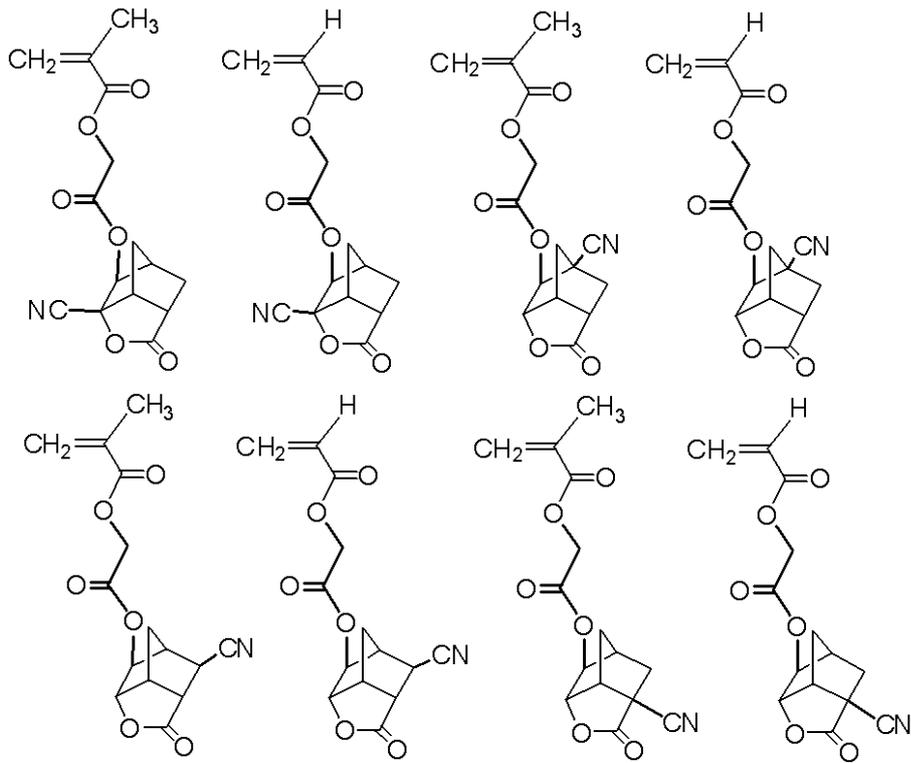
【 0 0 8 5 】



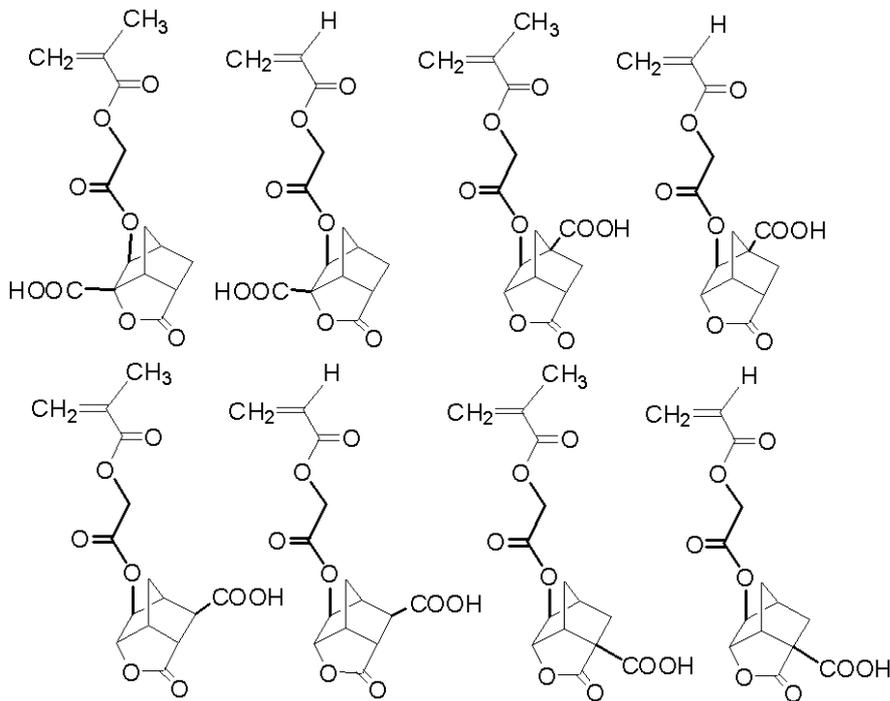
20

30

【 0 0 8 6 】



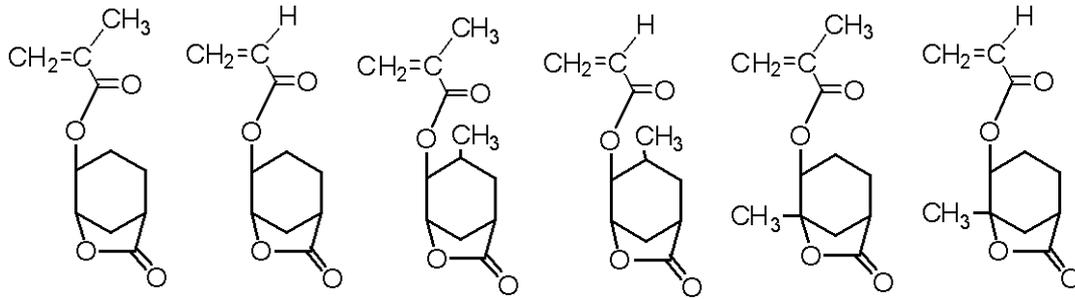
【 0 0 8 7 】



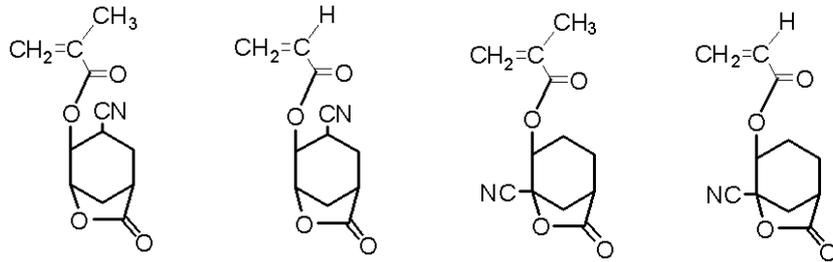
【 0 0 8 8 】

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

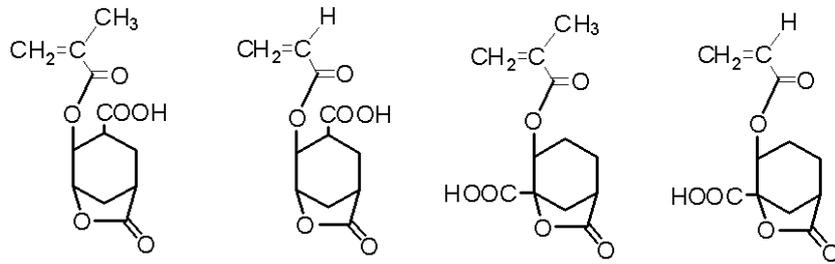
【 0 0 8 9 】



【 0 0 9 0 】

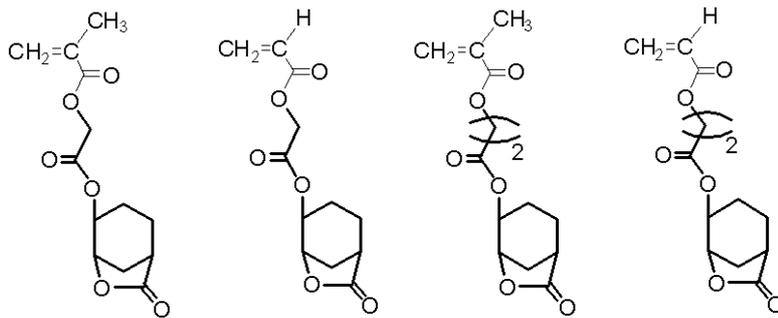


10

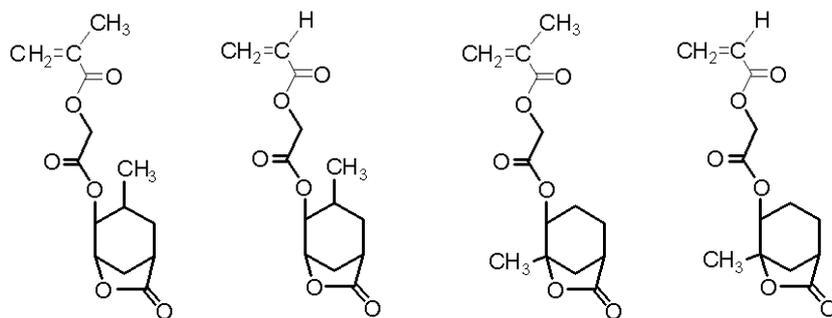


20

【 0 0 9 1 】

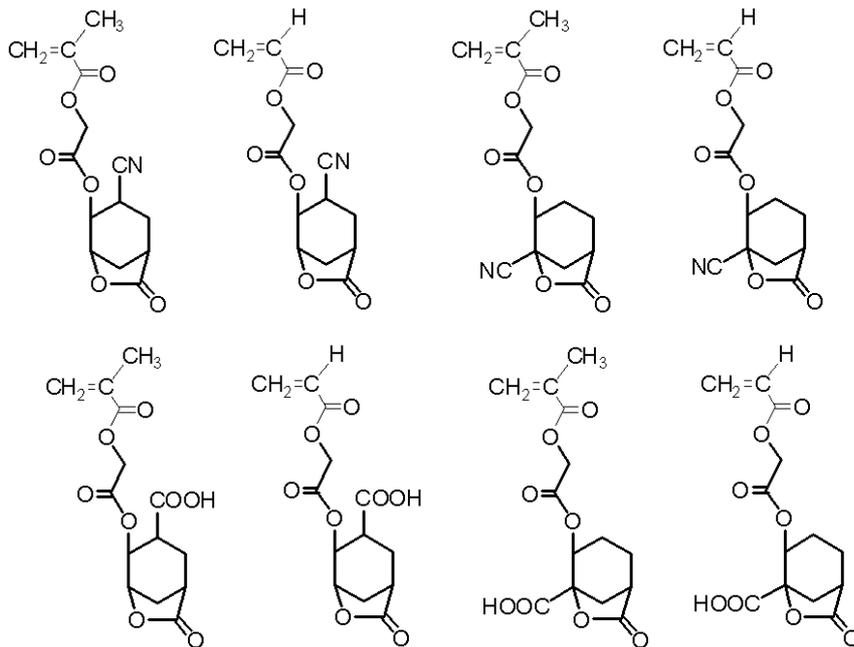


30



40

【 0 0 9 2 】



10

【 0 0 9 3 】

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。

20

【 0 0 9 4 】

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 ~ 5 0 モル%であり、好ましくは 1 0 ~ 4 5 モル%であり、より好ましくは 1 5 ~ 4 0 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、その合計含有量は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 7 0 モル%であり、好ましくは 1 0 ~ 6 5 モル%であり、より好ましくは 1 0 ~ 6 0 モル%である。

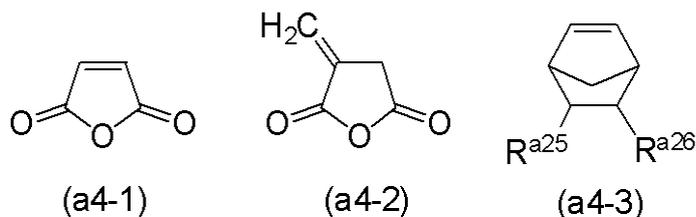
30

【 0 0 9 5 】

その他の酸安定モノマー (a 4)

その他の酸安定モノマー (a 4) としては、例えば、式 (a 4 - 1) で表される無水マレイン酸、式 (a 4 - 2) で表される無水イタコン酸又は式 (a 4 - 3) で表されるノルボルネン環を有する酸安定モノマーなどが挙げられる。

【 0 0 9 6 】



40

式 (a 4 - 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、カルボキシ基又は基 - $COOR^{a27}$ 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 ~ 1 8 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 1 8 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 - CH_2- は、- $O-$ 又は - $CO-$ で置き換わっていてもよい。但し - $COOR^{a27}$ が酸不安定基となるもの

50

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）。

【 0 0 9 7 】

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 - オキサラン - 3 - イル基、2 - オキソ - オキサラン - 4 - イル基などが挙げられる。

10

【 0 0 9 8 】

ノルボルネン環を有する酸安定モノマー（a 4 - 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。

【 0 0 9 9 】

樹脂（A）が式（a 4 - 1）、式（a 4 - 2）又は式（a 4 - 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 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。

20

【 0 1 0 0 】

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（a 1）、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a 2）及び/又はラクトン環を有する酸安定モノマー（a 3）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（a 1）は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a 1 - 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。

30

【 0 1 0 1 】

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。

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。

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。

40

【 0 1 0 2 】

酸発生剤（以下「酸発生剤（B）」という場合がある）

酸発生剤（B）は、非イオン系とイオン系とに分類される。

非イオン系酸発生剤としては、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類（例えば、2 - ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N - スルホニルオキシイミド、N - スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノン 4 - スルホネート）、スルホン類（例えば、ジスルホン、ケトスルホン、スルホ

50

ニルジアゾメタン)等が挙げられる。

イオン系酸発生剤としては、オニウムカチオンを含むオニウム塩(例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩)が挙げられる。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

【0103】

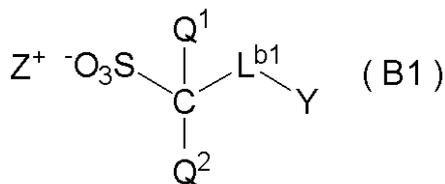
酸発生剤(B)としては、レジスト分野で使用される酸発生剤(特に光酸発生剤)だけでなく、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤又は光変色剤等の放射線(光)によって酸を発生する公知化合物及びそれらの混合物も、適宜使用できる。例えば、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号や、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用できる。

10

【0104】

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

【0105】



20

[式(B1)中、

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

L^{b1}は、単結合又は2価の炭素数1~17の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

Yは、置換基を有していてもよい炭素数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-CH₂-は、-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

30

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

【0106】

Q¹及びQ²のペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

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

40

【0107】

L^{b1}の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、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14

50

4 - ジイル基、ペンタデカン - 1, 15 - ジイル基、ヘキサデカン - 1, 16 - ジイル基、ヘプタデカン - 1, 17 - ジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

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

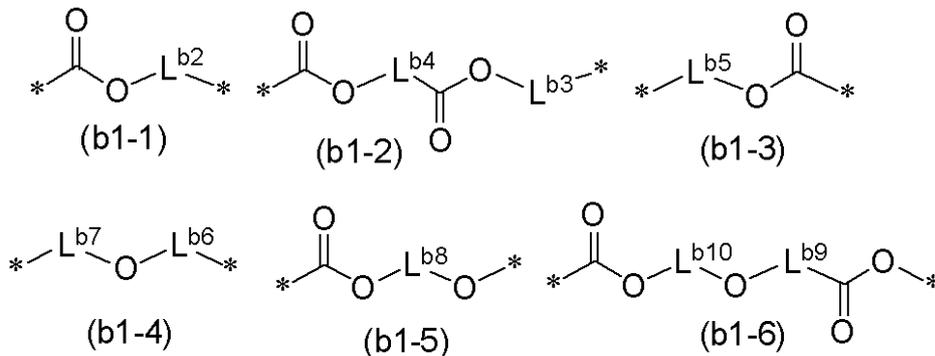
シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、1, 3 - シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基シレン基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の 2 価の飽和環状炭化水素基；

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

【 0 1 0 8 】

L^{b1} における 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、式 (b1 - 1) ~ 式 (b1 - 6) が挙げられる。 L^{b1} は、好ましくは式 (b1 - 1) ~ 式 (b1 - 4) のいずれか、さらに好ましくは式 (b1 - 1) 又は式 (b1 - 2) が挙げられる。なお、式 (b1 - 1) ~ 式 (b1 - 6) は、その左右を式 (B1) に合わせて記載しており、左側で $C(Q^1)(Q^2)-$ 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 1 0 9 】



式 (b1 - 1) ~ 式 (b1 - 6) 中、

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

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

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

L^{b5} は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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

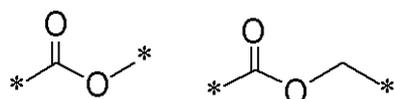
L^{b8} は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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

中でも、式 (b1 - 1) で表される 2 価の基が好ましく、 L^{b2} が単結合又は $-CH_2-$ である式 (b1 - 1) で表される 2 価の基がより好ましい。

【 0 1 1 0 】

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。



10

20

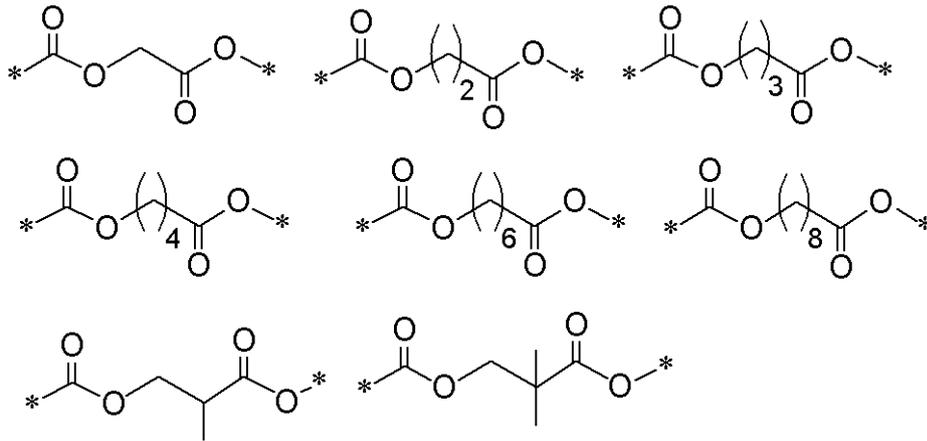
30

40

50

【0111】

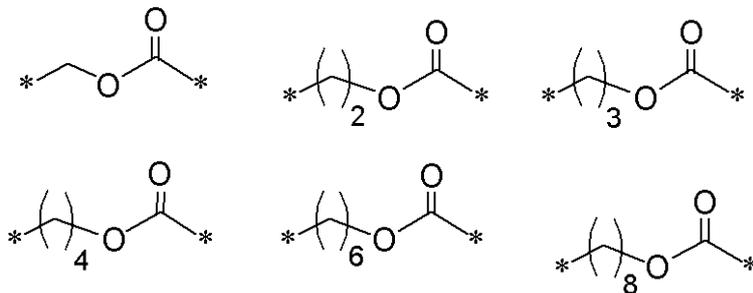
式(b1-2)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0112】

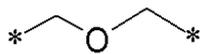
式(b1-3)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

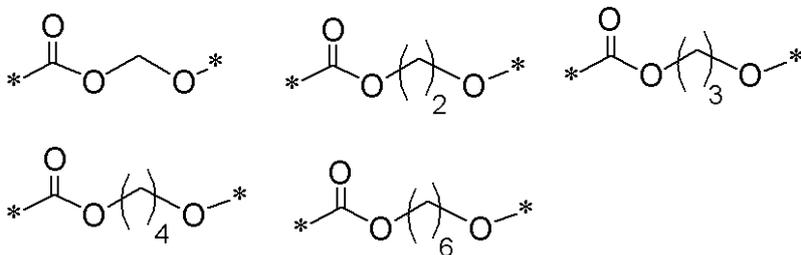
【0113】

式(b1-4)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。



【0114】

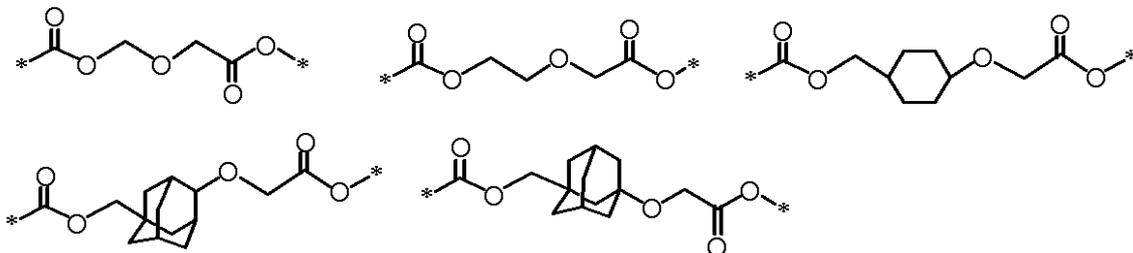
式(b1-5)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0115】

式(b1-6)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。



40

【0116】

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

50

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。

【0117】

Yの脂肪族炭化水素基としては、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、以下の式(Y1)～式(Y11)で表される基が挙げられる。

脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子(但しフッ素原子を除く)、ヒドロキシ基、オキソ基、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、ヒドロキシ基含有炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、炭素数3～16の飽和環状炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_j$ ₂-O-CO-R^{b1}基(式中、R^{b1}は、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、炭素数3～16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を表す。j₂は、0～4の整数を表す。)などが挙げられる。Yの置換基である脂肪族炭化水素基、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、オキソ基等が挙げられる。

10

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。

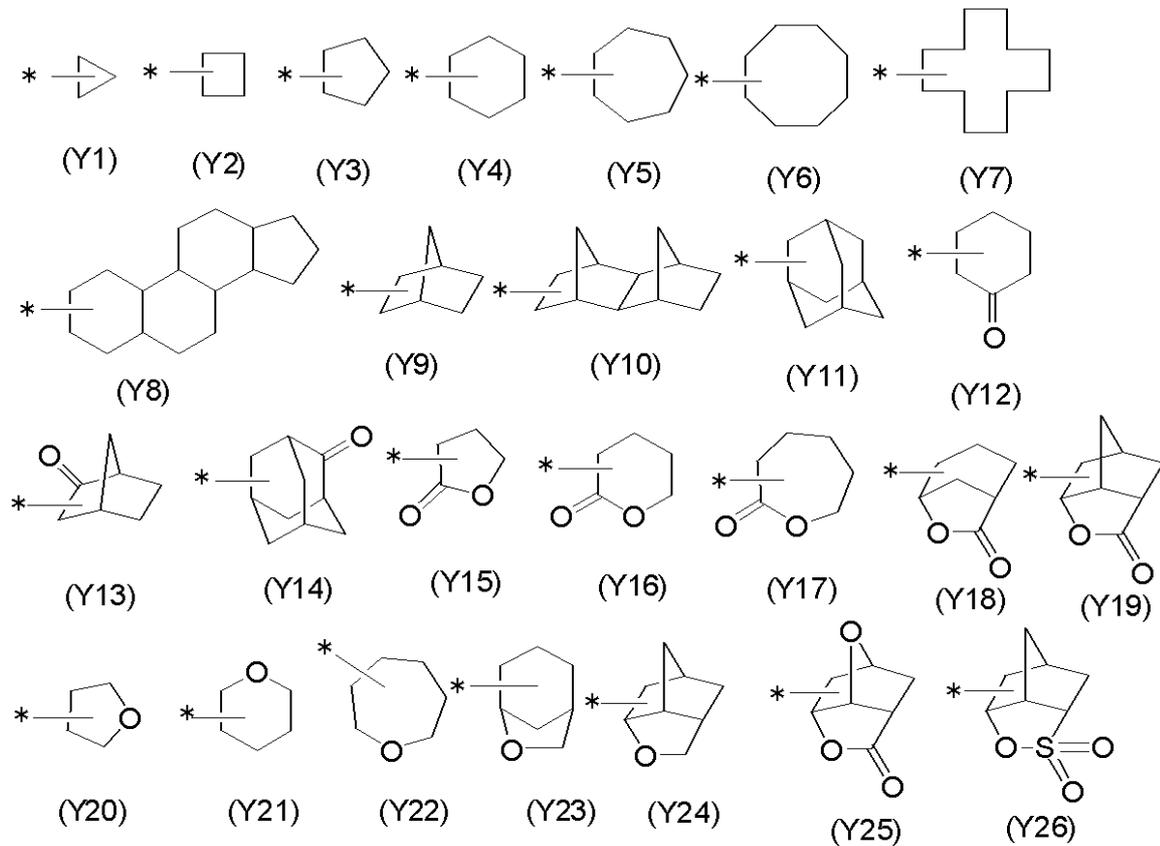
20

Yの脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、エーテル結合又は環状エーテル基(-CH₂-が-O-で置き換わった基)、オキソ基を有する飽和環状炭化水素基(-CH₂-が-CO-で置き換わった基)、スルトン環基(隣り合う2つの-CH₂-が、それぞれ、-O-又は-SO₂-で置き換わった基)又はラクトン環基(隣り合う2つの-CH₂-が、それぞれ、-O-又は-CO-で置き換わった基)等が挙げられる。

【0118】

例えば、飽和環状炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わった基としては、以下の式(Y12)～式(Y26)で表される基が挙げられる。

30



10

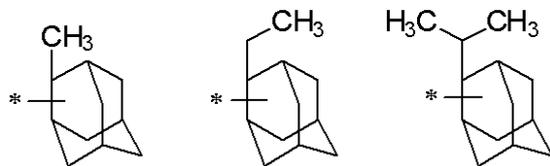
20

【 0 1 1 9 】

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

【 0 1 2 0 】

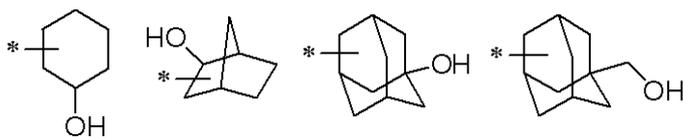
脂肪族炭化水素基で置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【 0 1 2 1 】

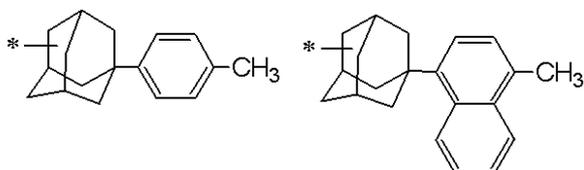
ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基で置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【 0 1 2 2 】

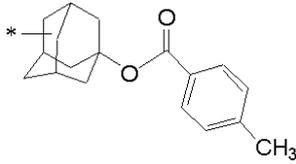
芳香族炭化水素基で置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【 0 1 2 3 】

50

- (CH₂)_{j2} - 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。



【 0 1 2 4 】

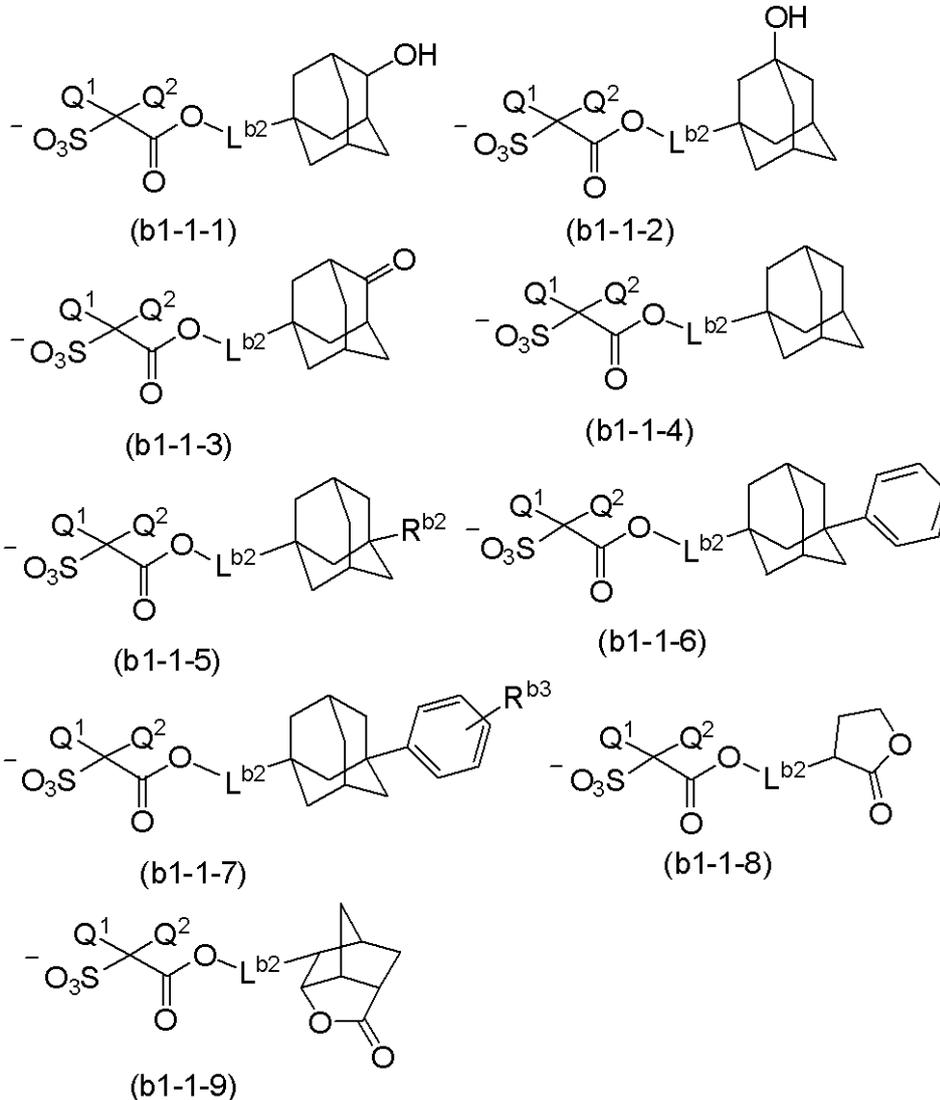
Yは、好ましくは置換基（例えば、ヒドロキシ基、オキソ基等）を有していてもよいアダマンチル基であり、より好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

10

【 0 1 2 5 】

式 (B 1) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、例えば、置換基 L^{b1} が式 (b 1 - 1) である以下の式 (b 1 - 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 1 - 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 1 2 6 】



20

30

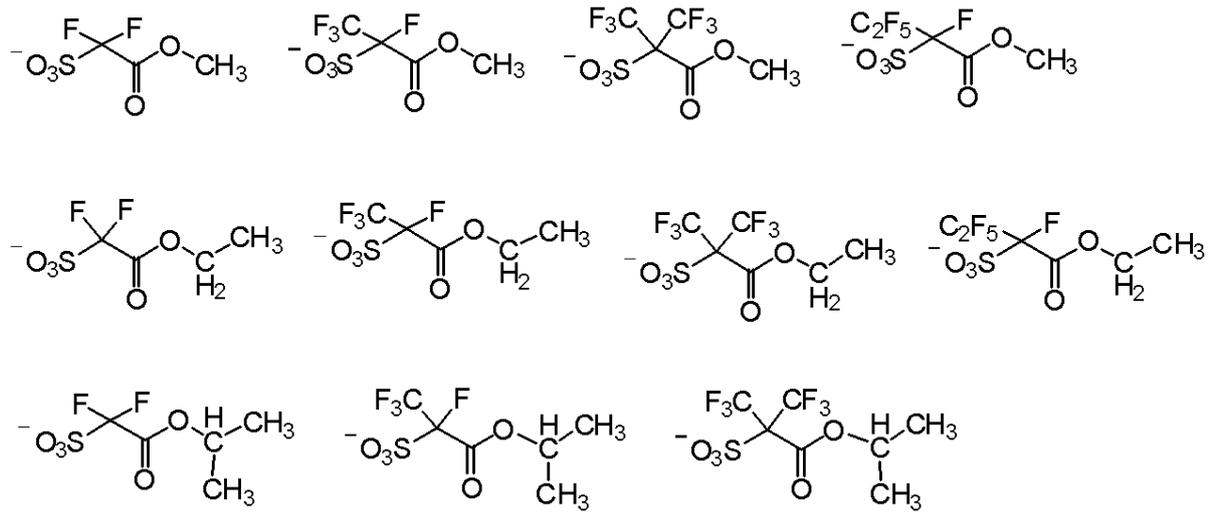
40

【 0 1 2 7 】

脂肪族炭化水素基又は無置換の飽和環状炭化水素基であるYと式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化

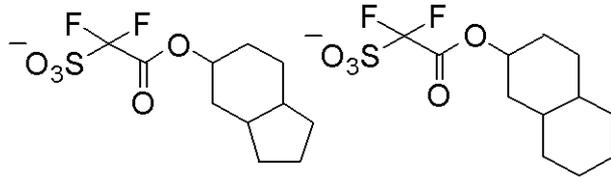
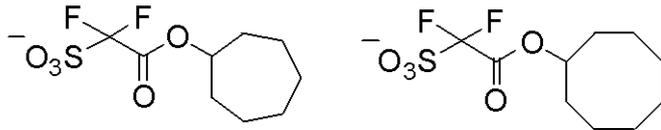
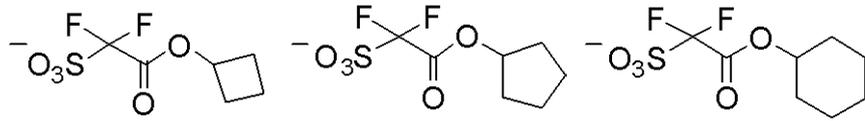
50

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。

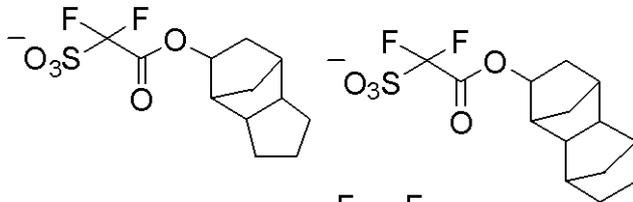
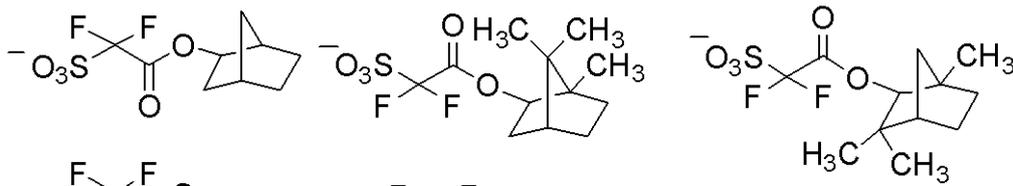


10

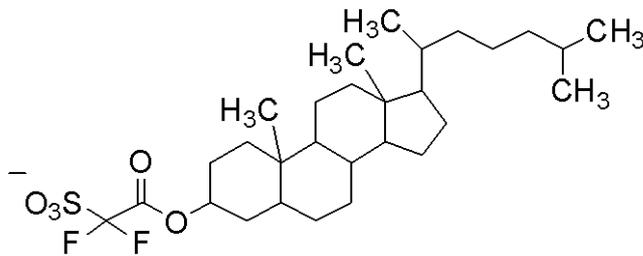
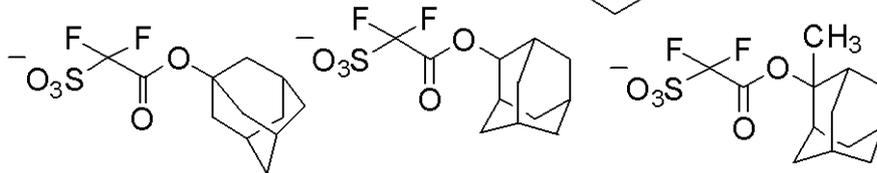
【 0 1 2 8 】



10

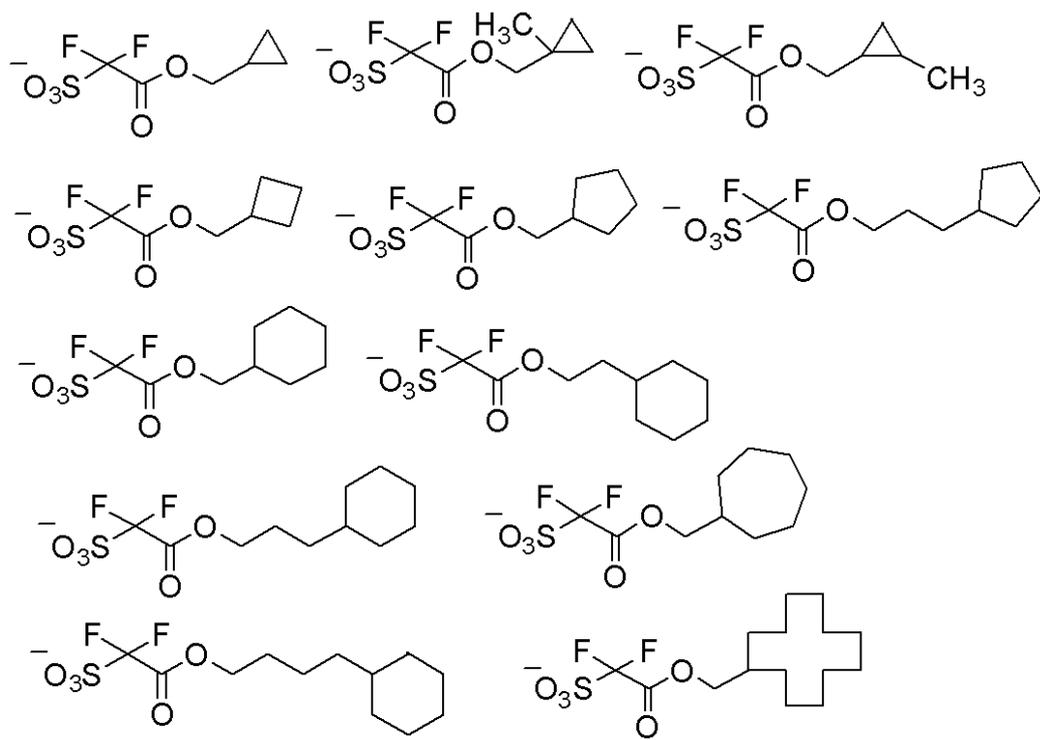


20

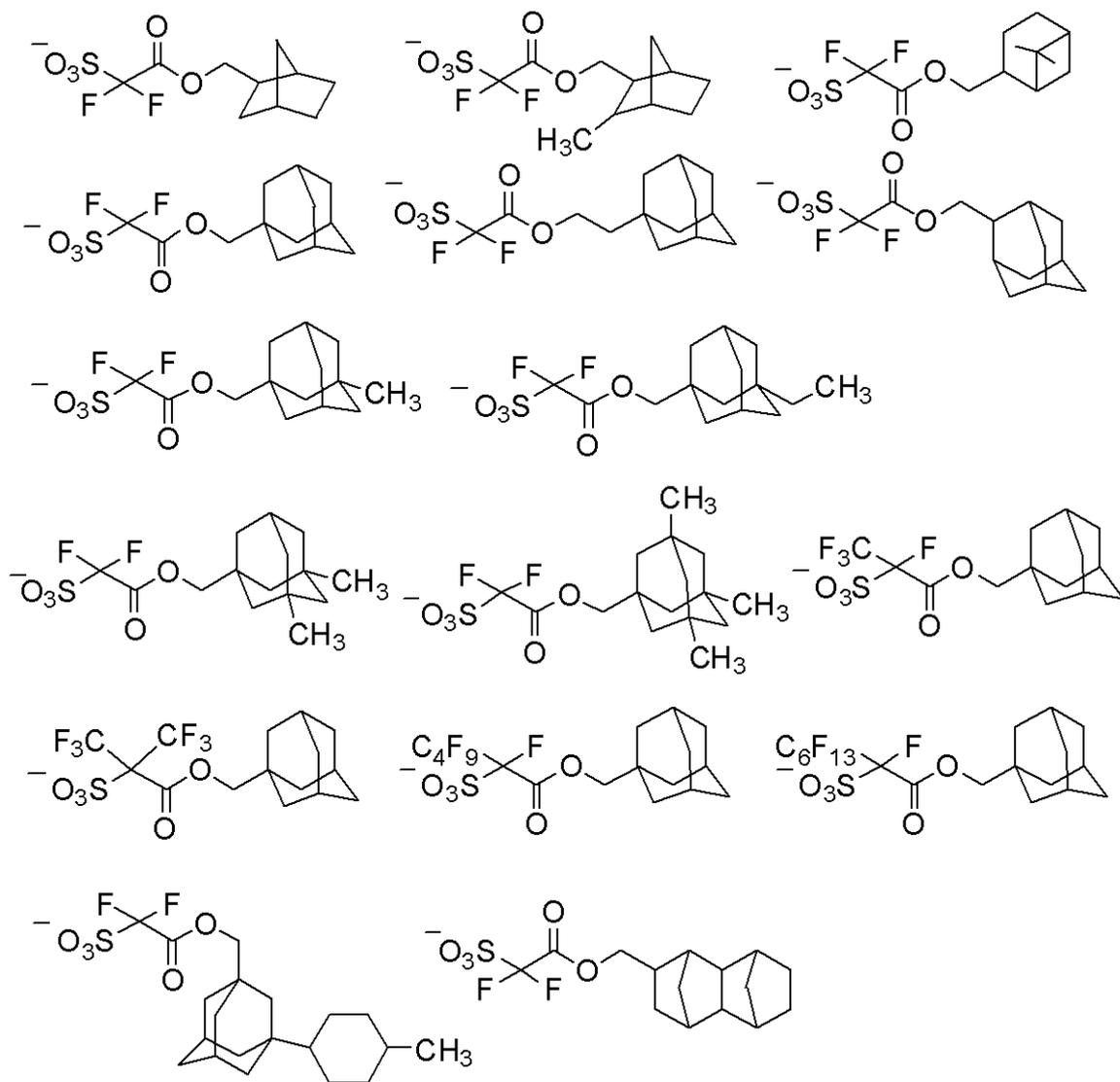


30

【 0 1 2 9 】

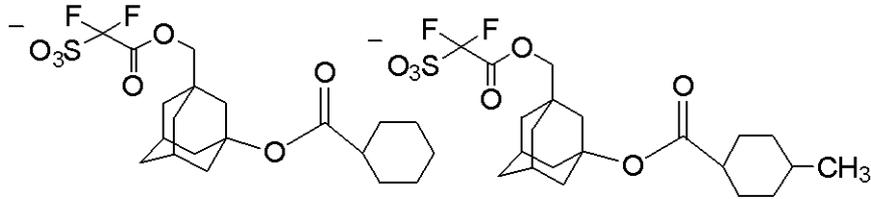


【 0 1 3 0 】

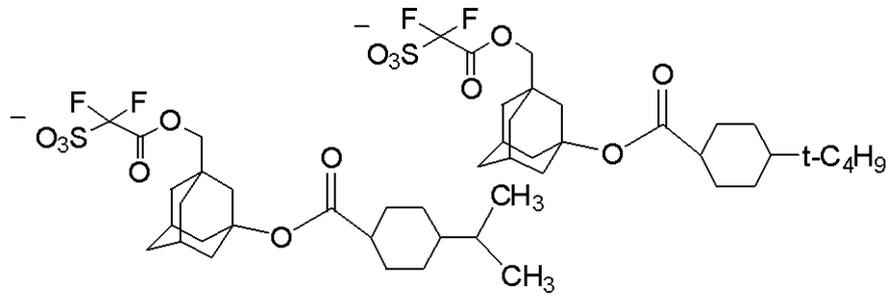


【 0 1 3 1 】

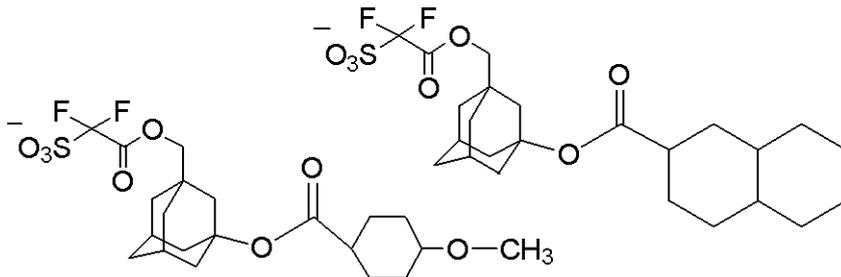
- (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1}基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b 1 - 1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



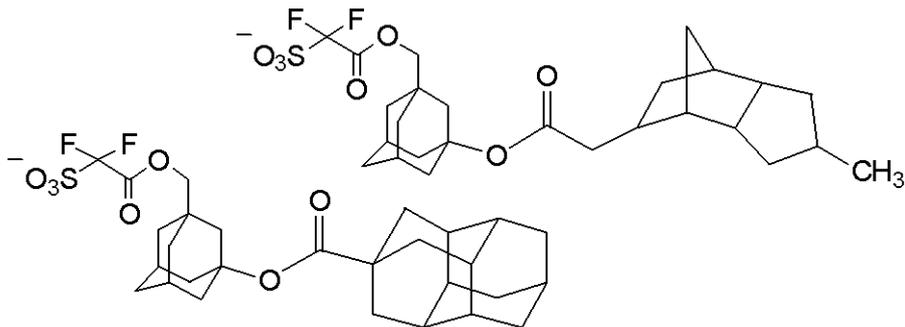
10



20



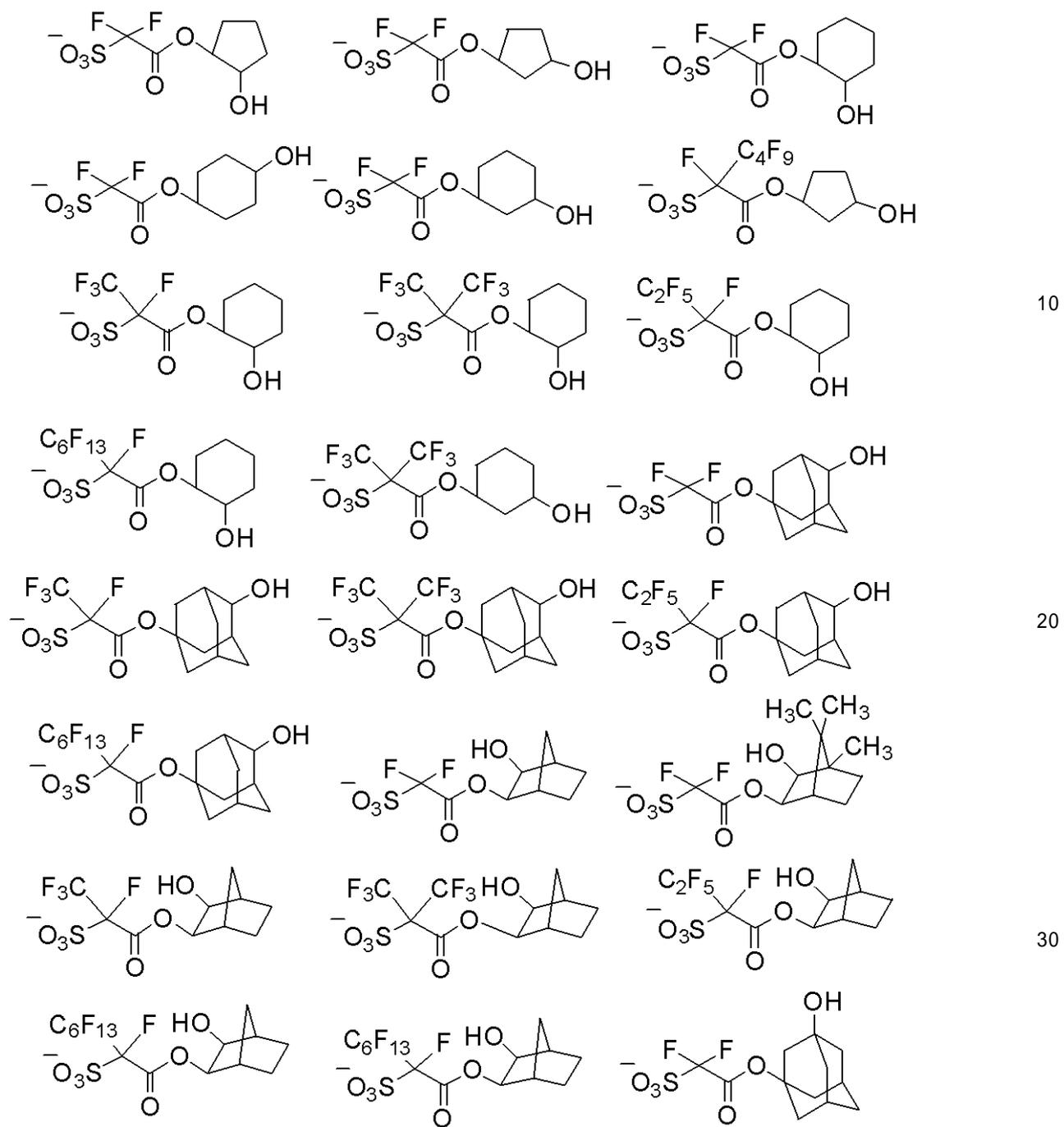
30



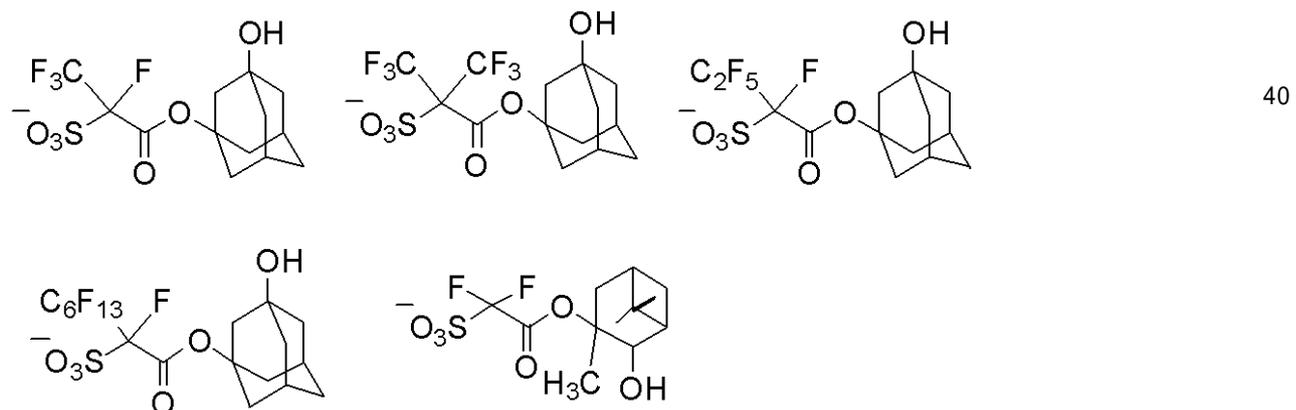
【 0 1 3 2 】

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。

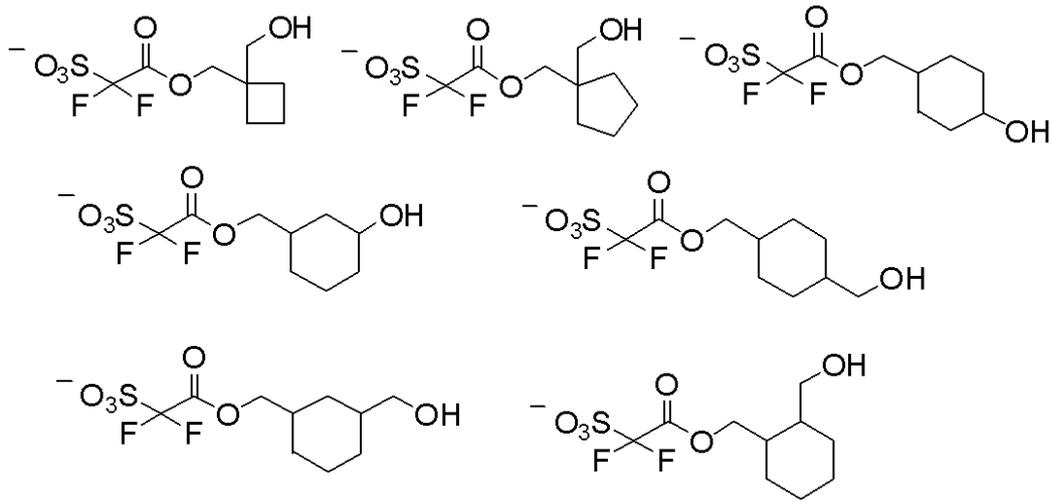
【 0 1 3 3 】



【 0 1 3 4 】

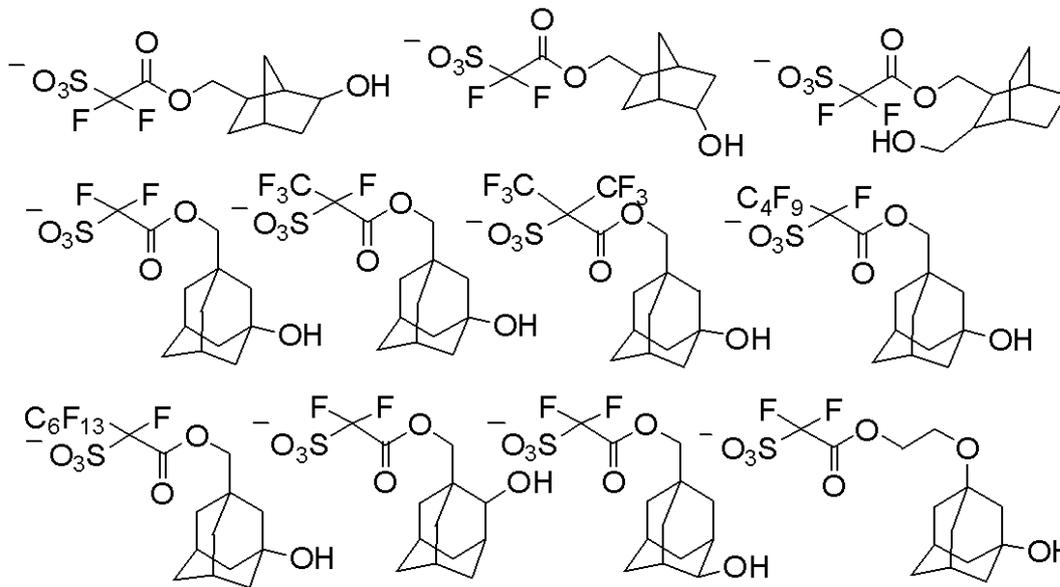


【 0 1 3 5 】



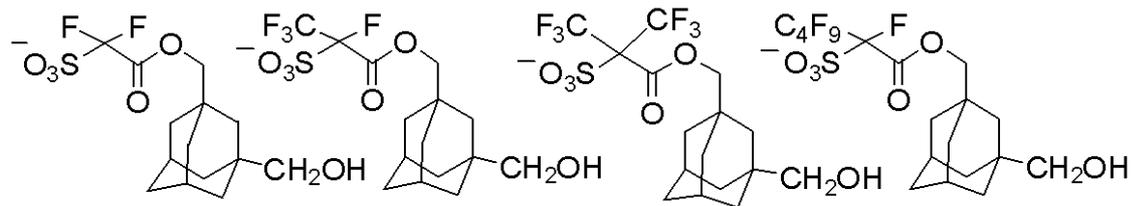
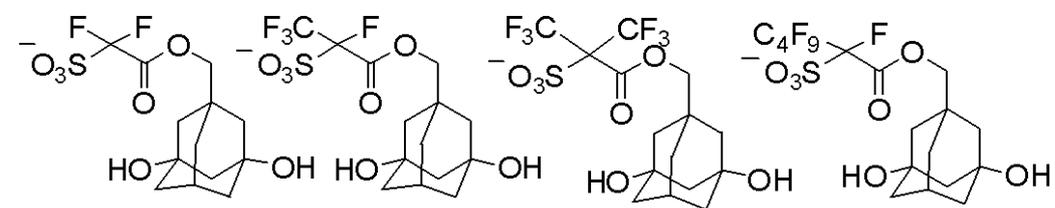
10

【 0 1 3 6 】

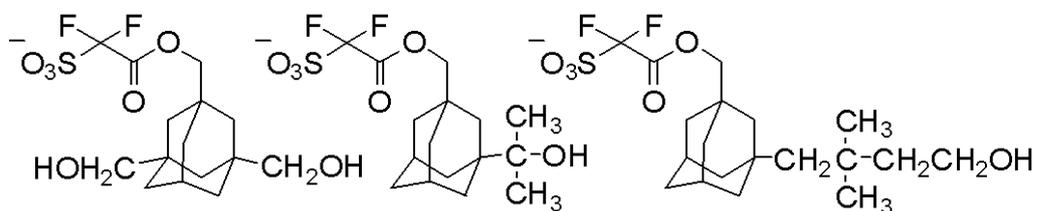


20

30



40

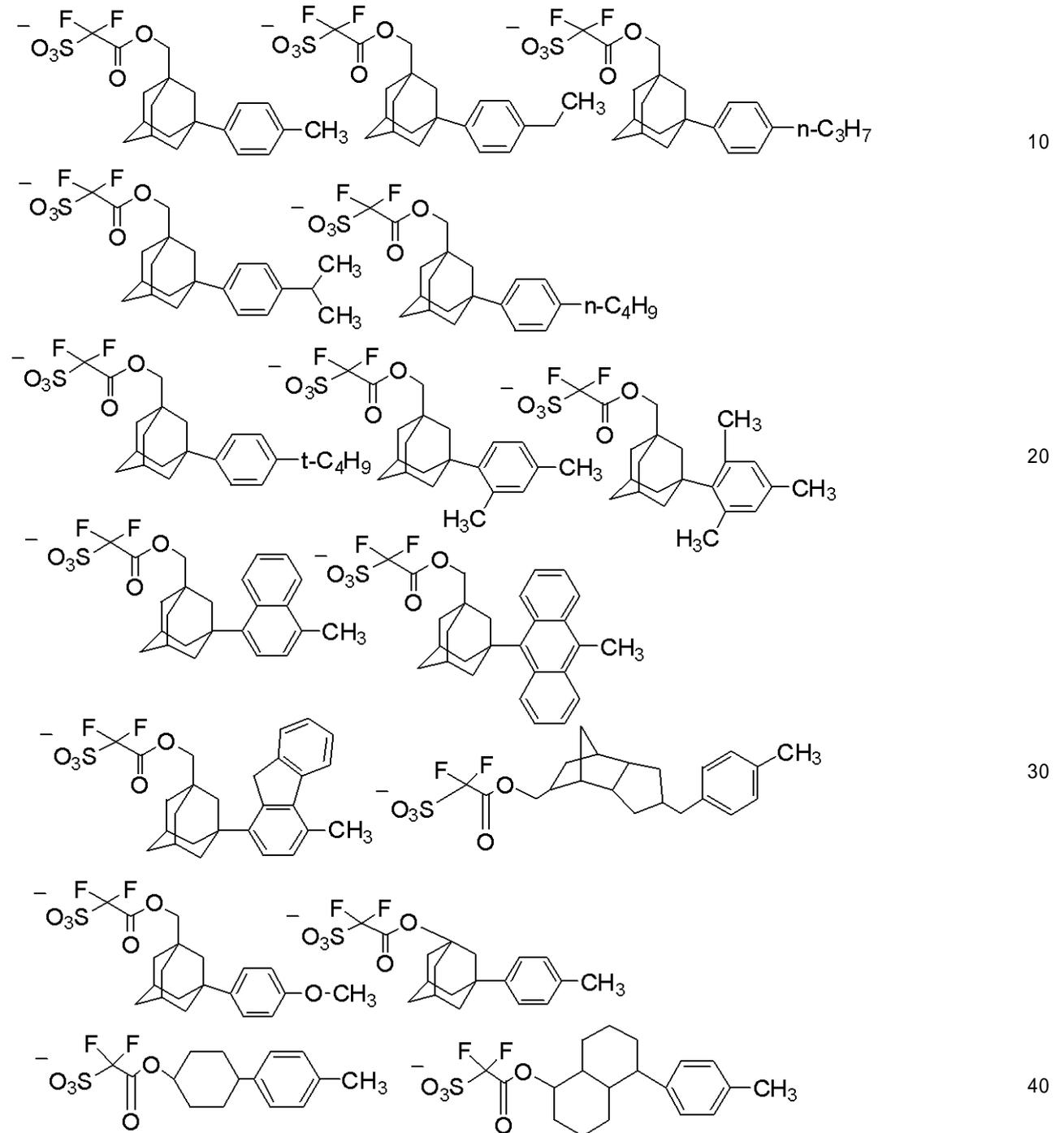


50

【 0 1 3 7 】

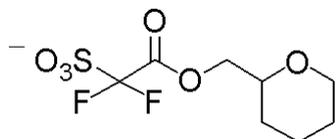
芳香族炭化水素基又はアラルキル基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 3 8 】



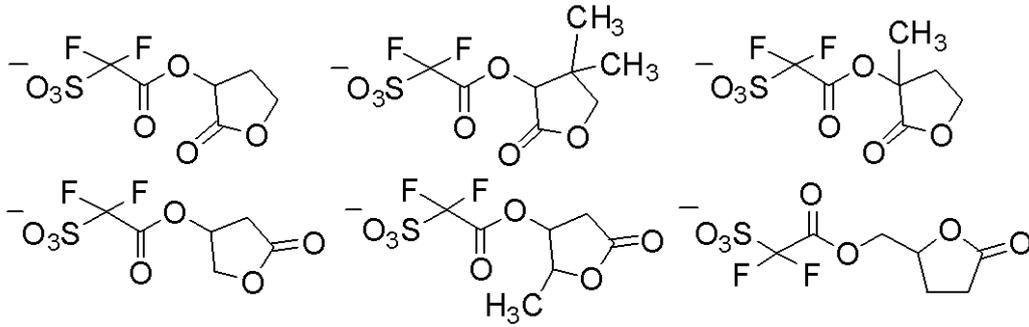
【 0 1 3 9 】

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

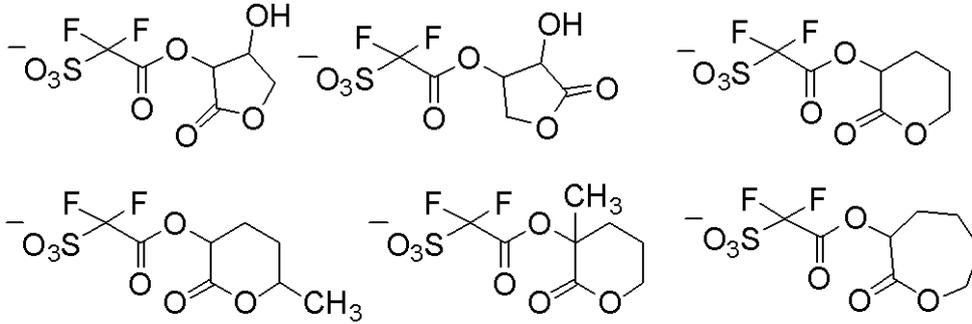


【 0 1 4 0 】

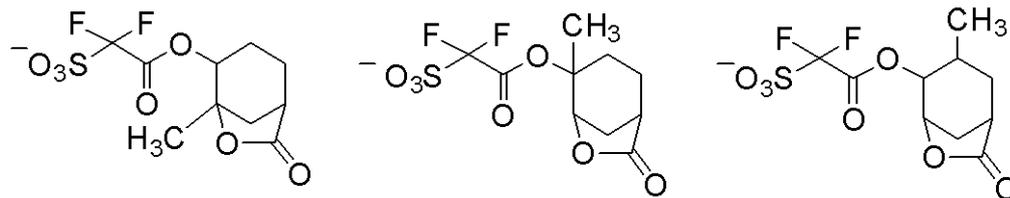
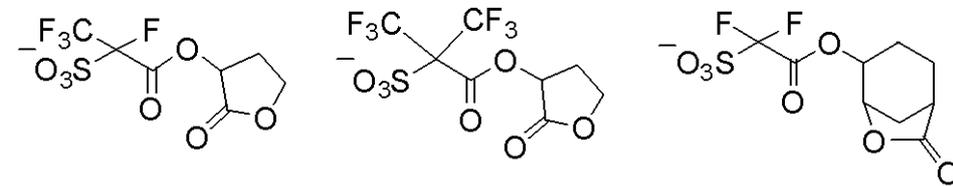
ラクトン環であるYと式(b1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10

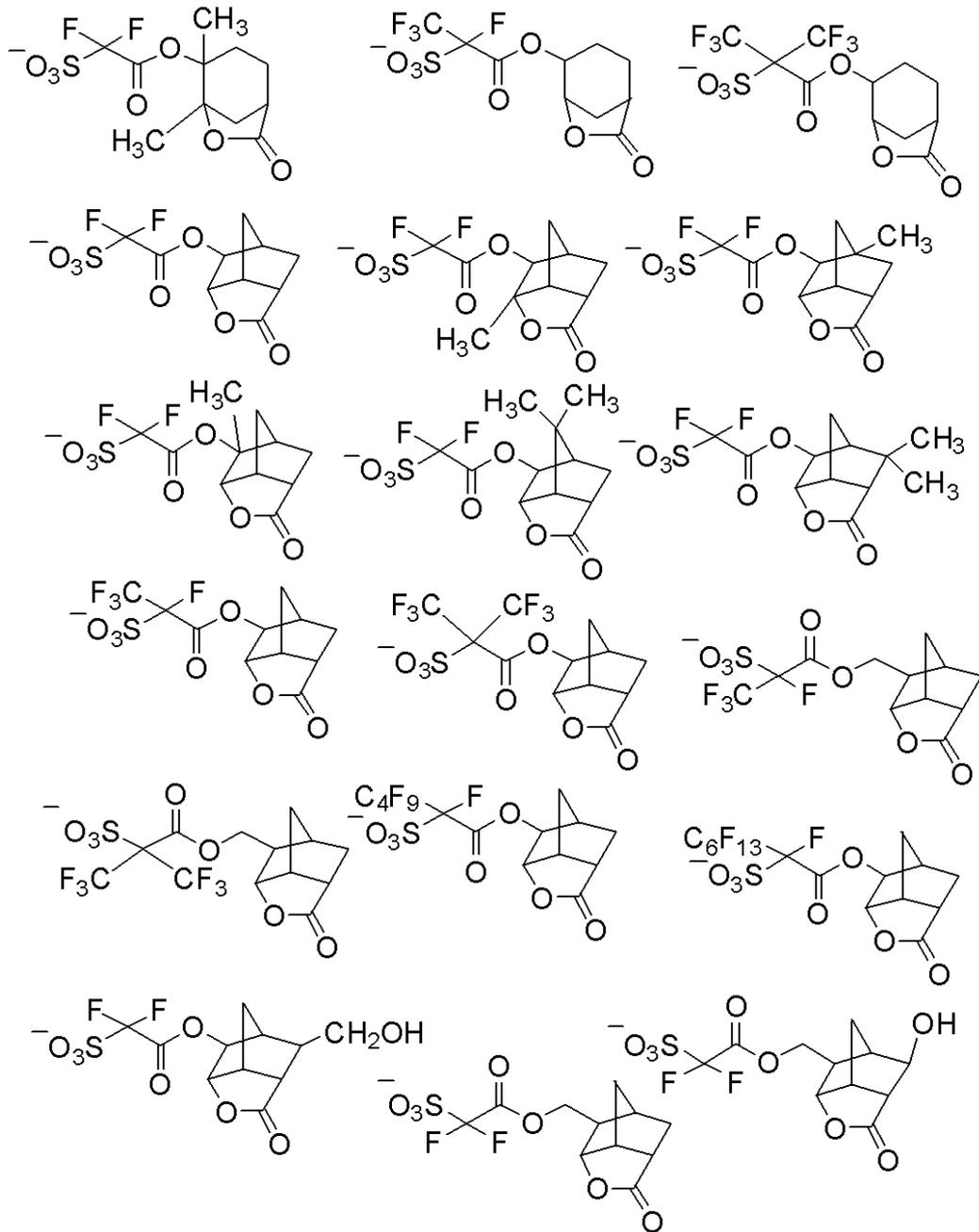


20



30

【 0 1 4 1 】



10

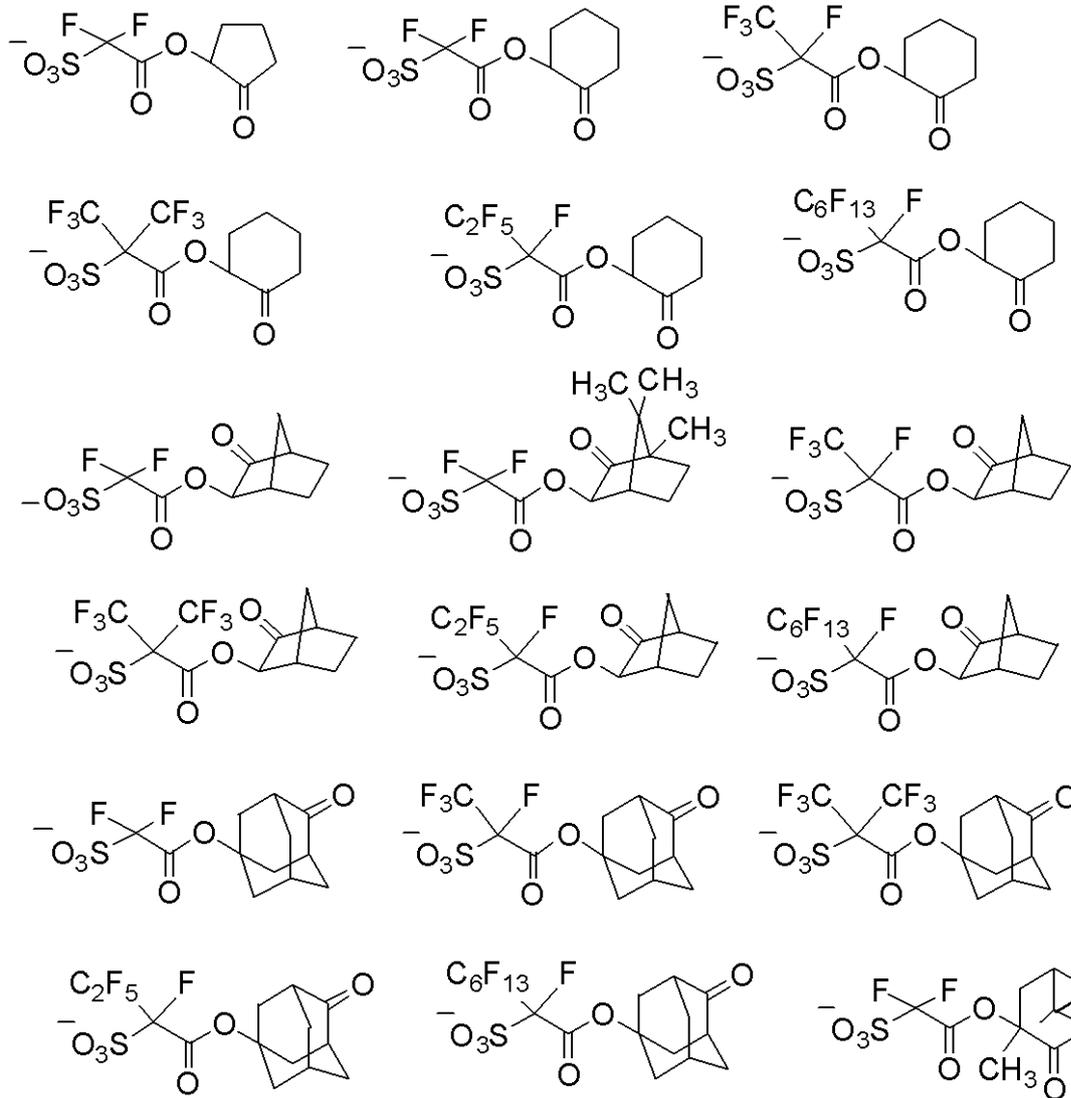
20

30

【 0 1 4 2 】

オキソ基を有する飽和環状炭化水素であるYと式(b1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 4 3 】



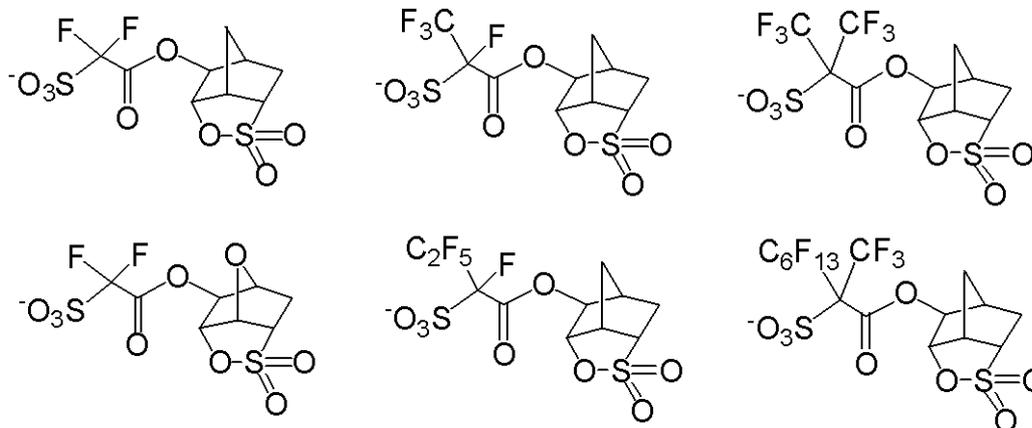
10

20

【 0 1 4 4 】

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。

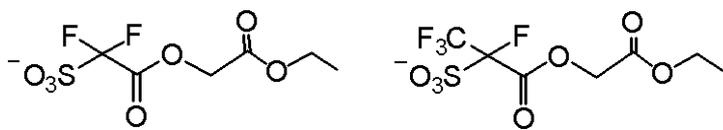
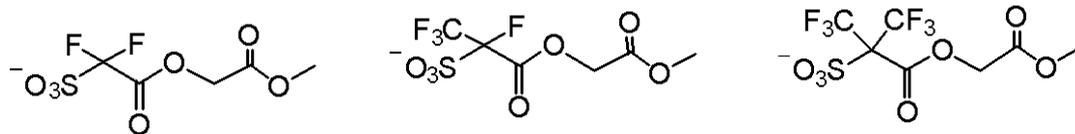
30



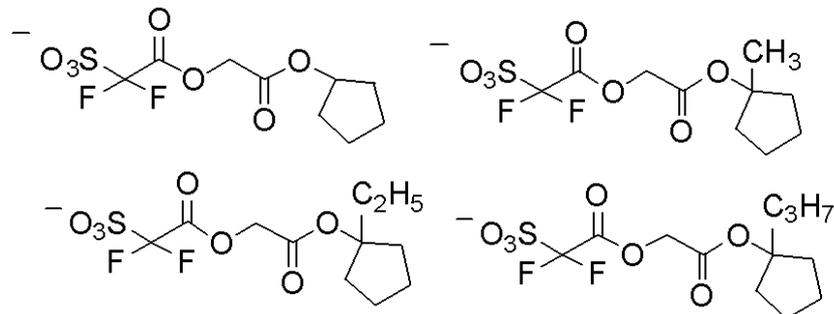
40

【 0 1 4 5 】

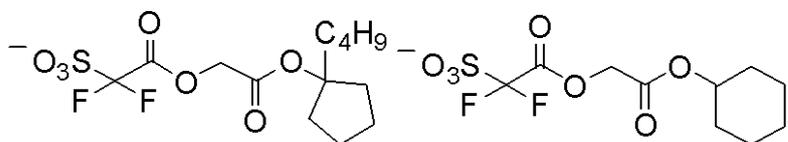
脂肪族炭化水素基又は無置換の飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



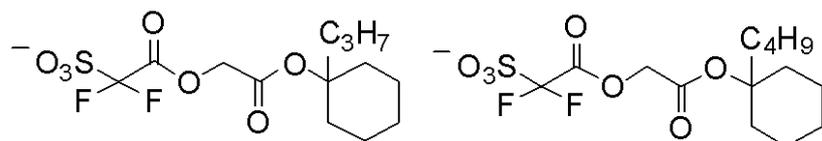
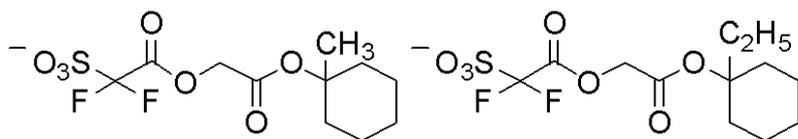
【 0 1 4 6 】



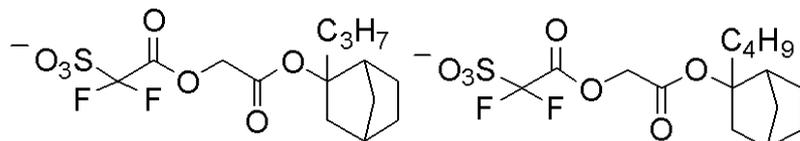
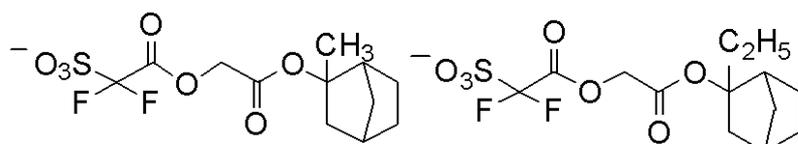
10



20

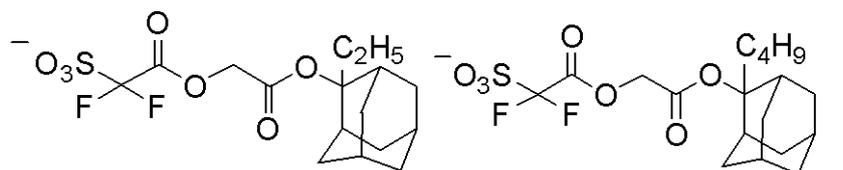
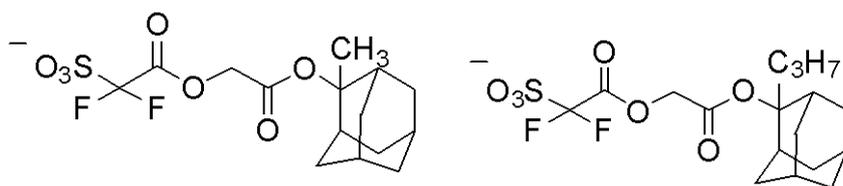


30

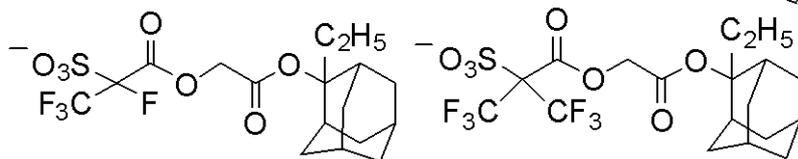
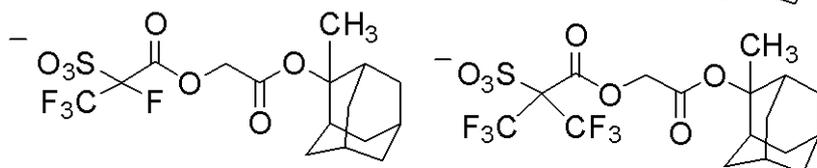
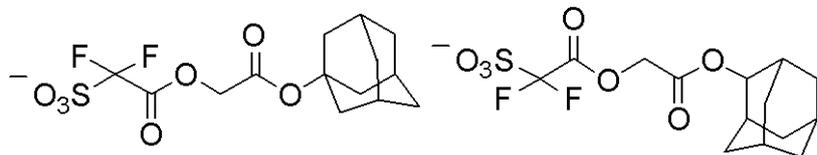


【 0 1 4 7 】

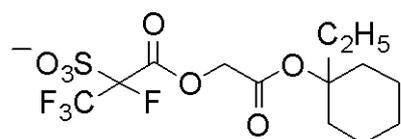
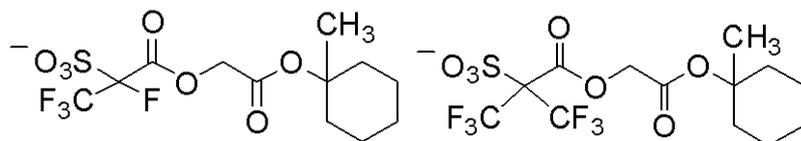
40



10

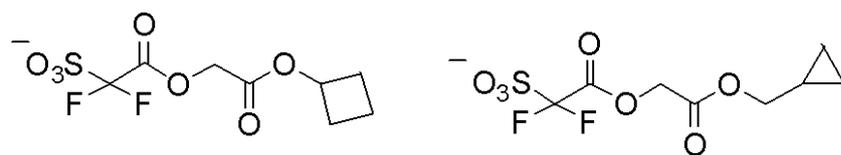
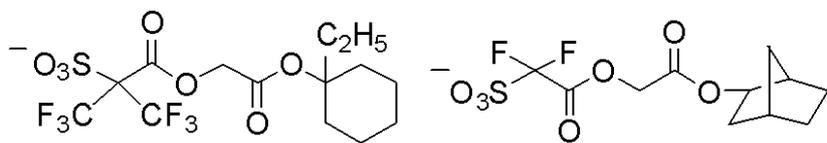


20

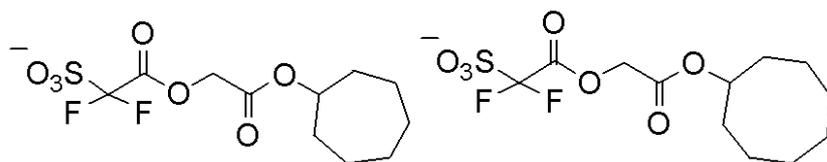


30

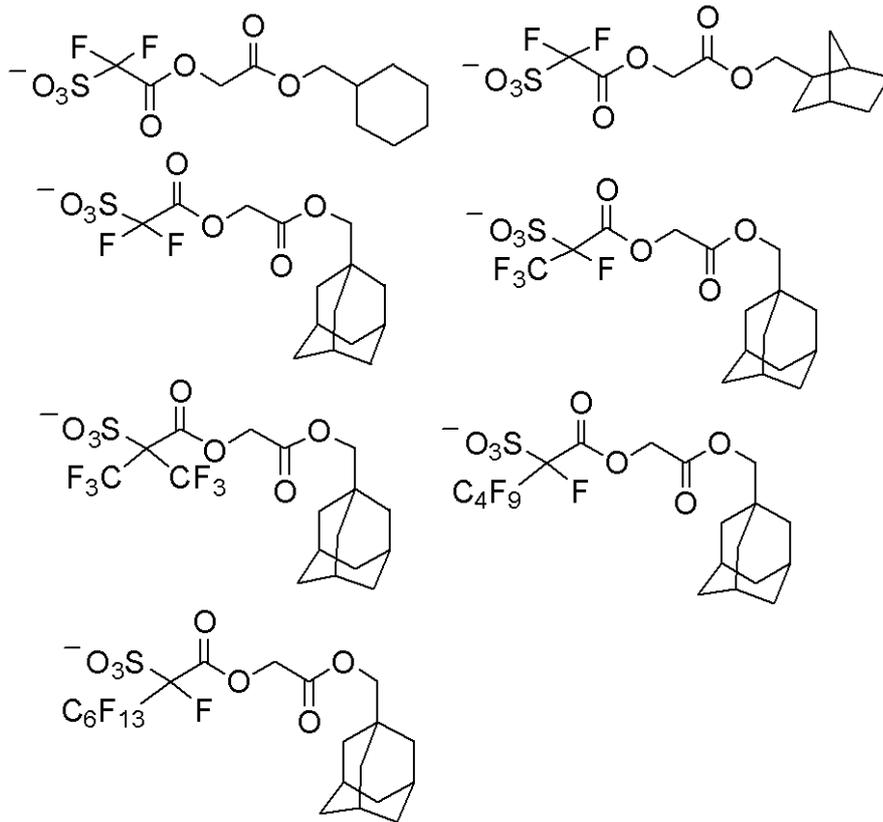
【 0 1 4 8 】



40



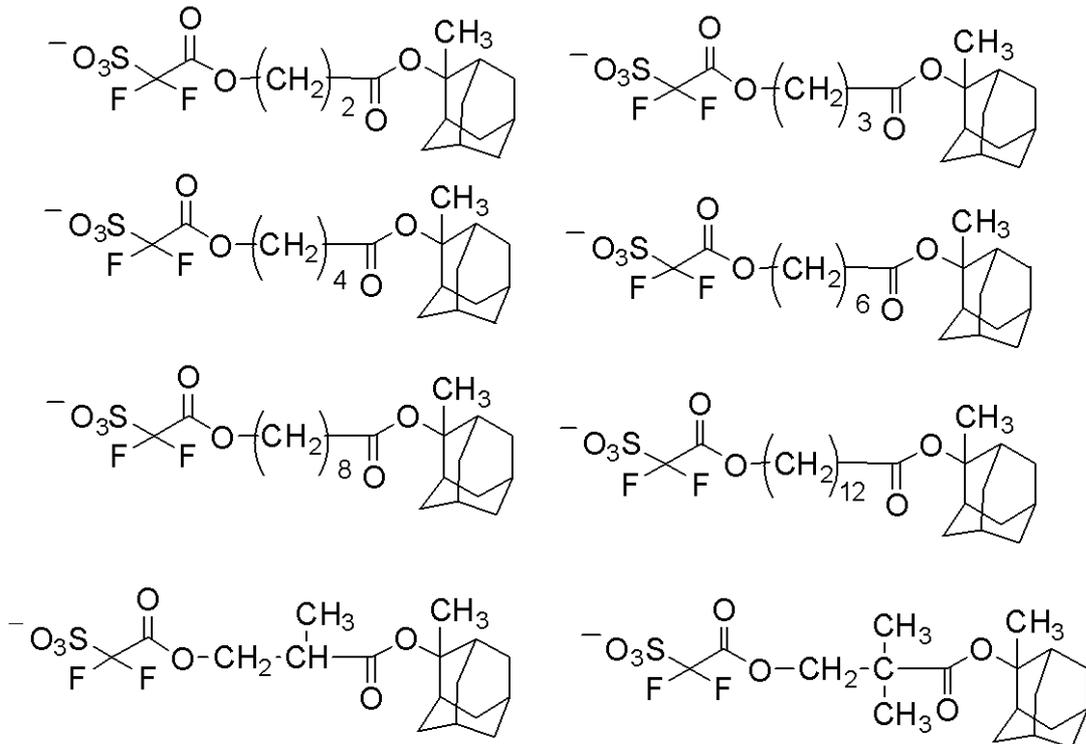
【 0 1 4 9 】



10

20

【 0 1 5 0 】



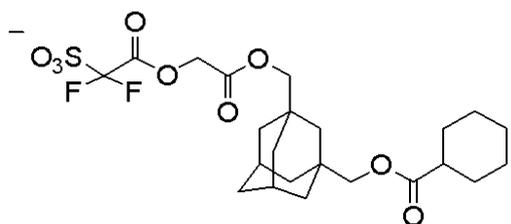
30

40

【 0 1 5 1 】

- (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(b1-2)で表される2価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 5 2 】

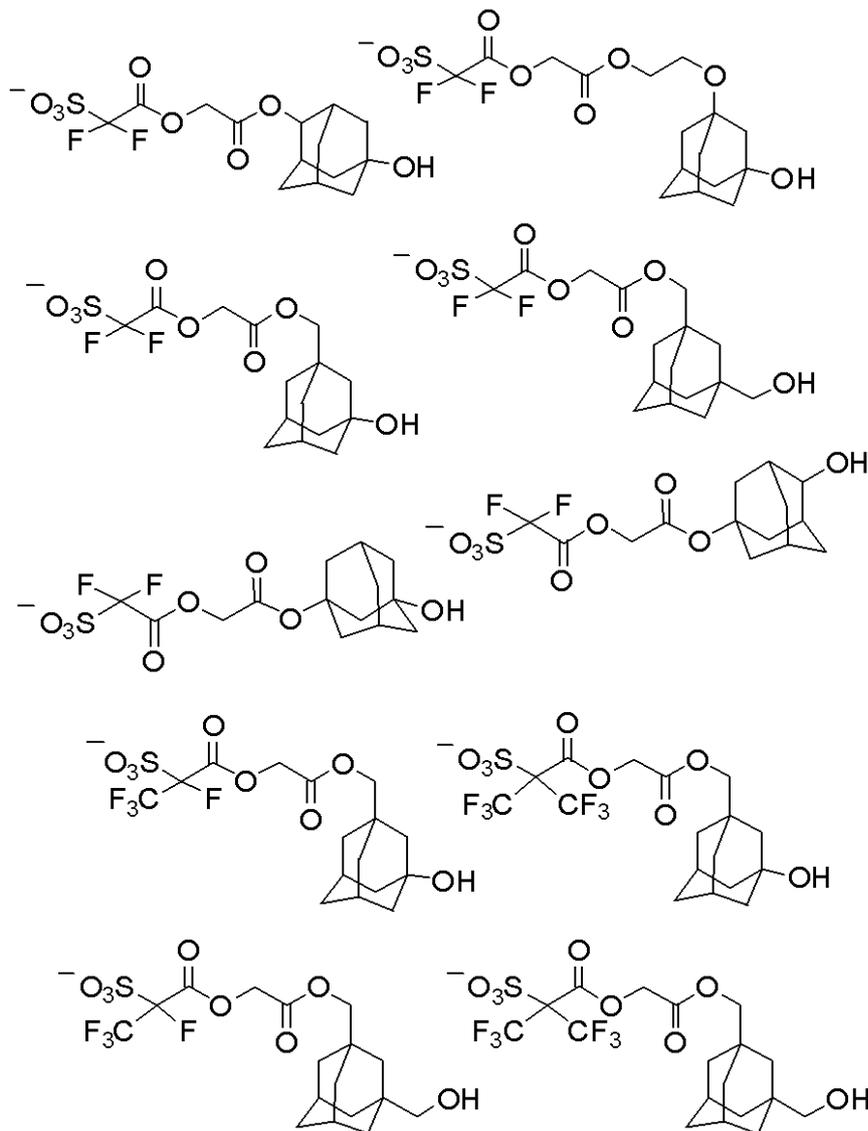


【 0 1 5 3 】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式 (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。

10

【 0 1 5 4 】

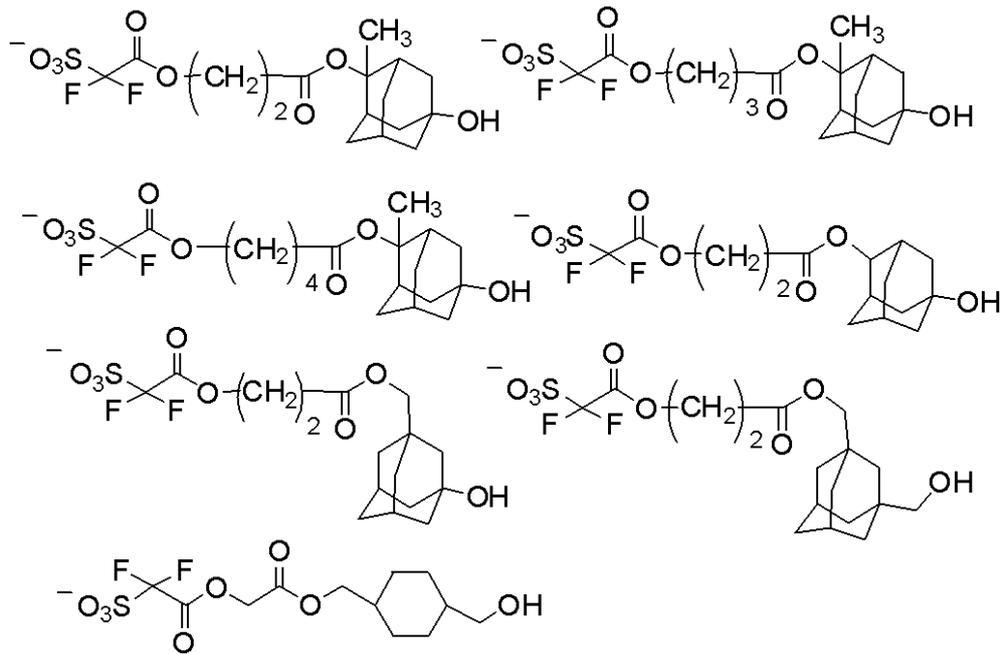


20

30

40

【 0 1 5 5 】



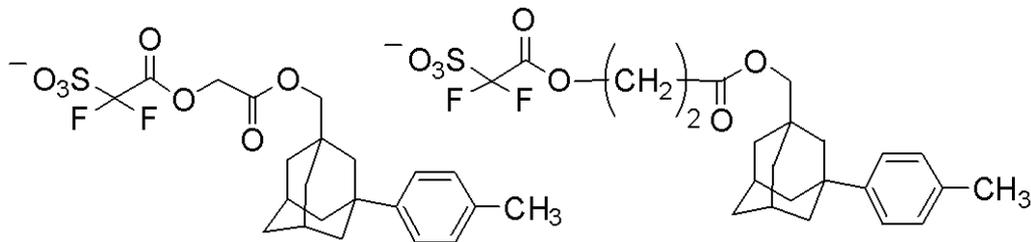
10

【 0 1 5 6 】

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 1 5 7 】

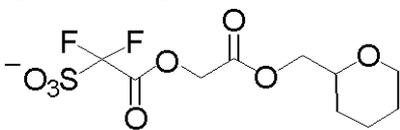


【 0 1 5 8 】

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 1 5 9 】

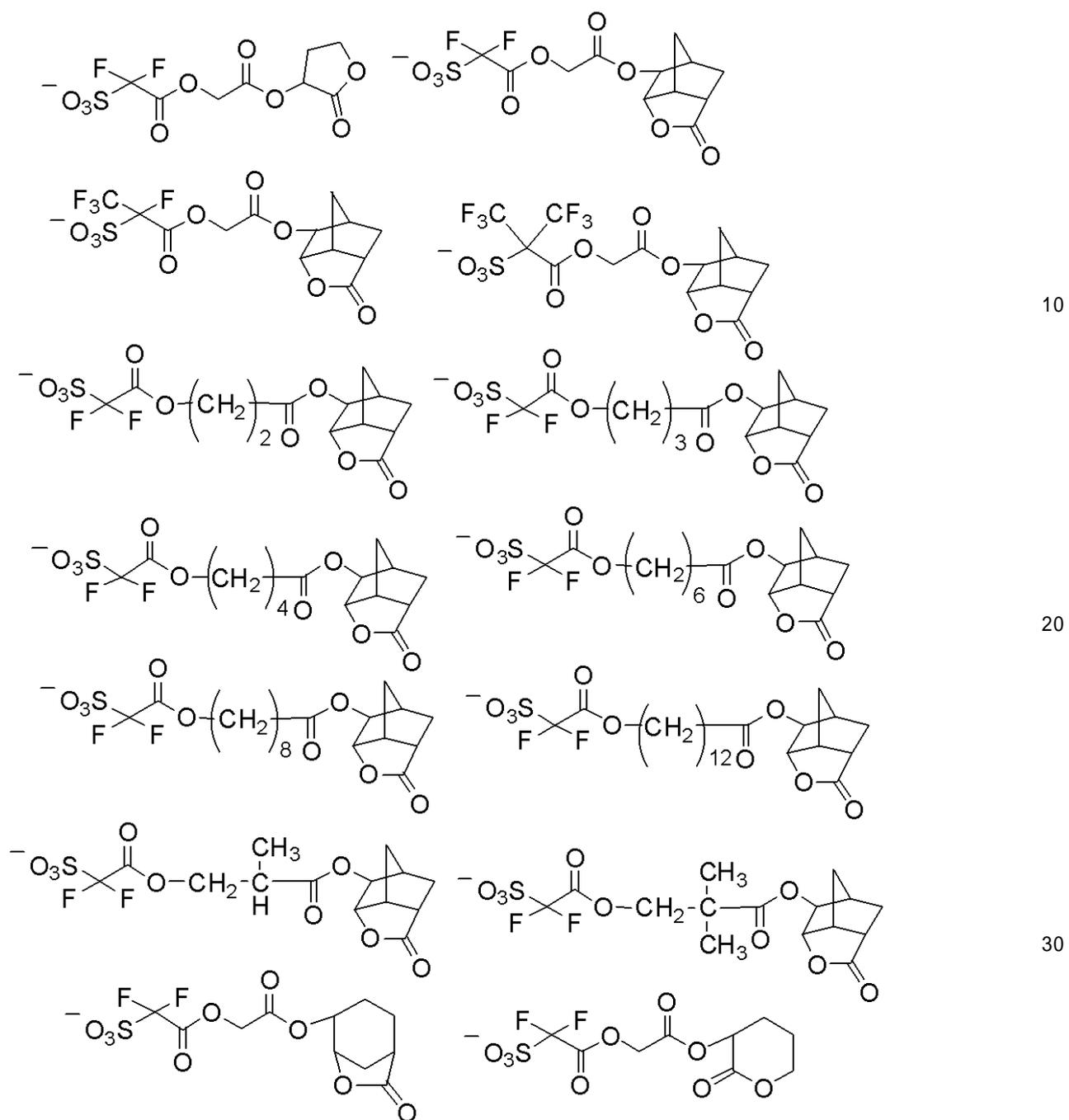


【 0 1 6 0 】

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

【 0 1 6 1 】

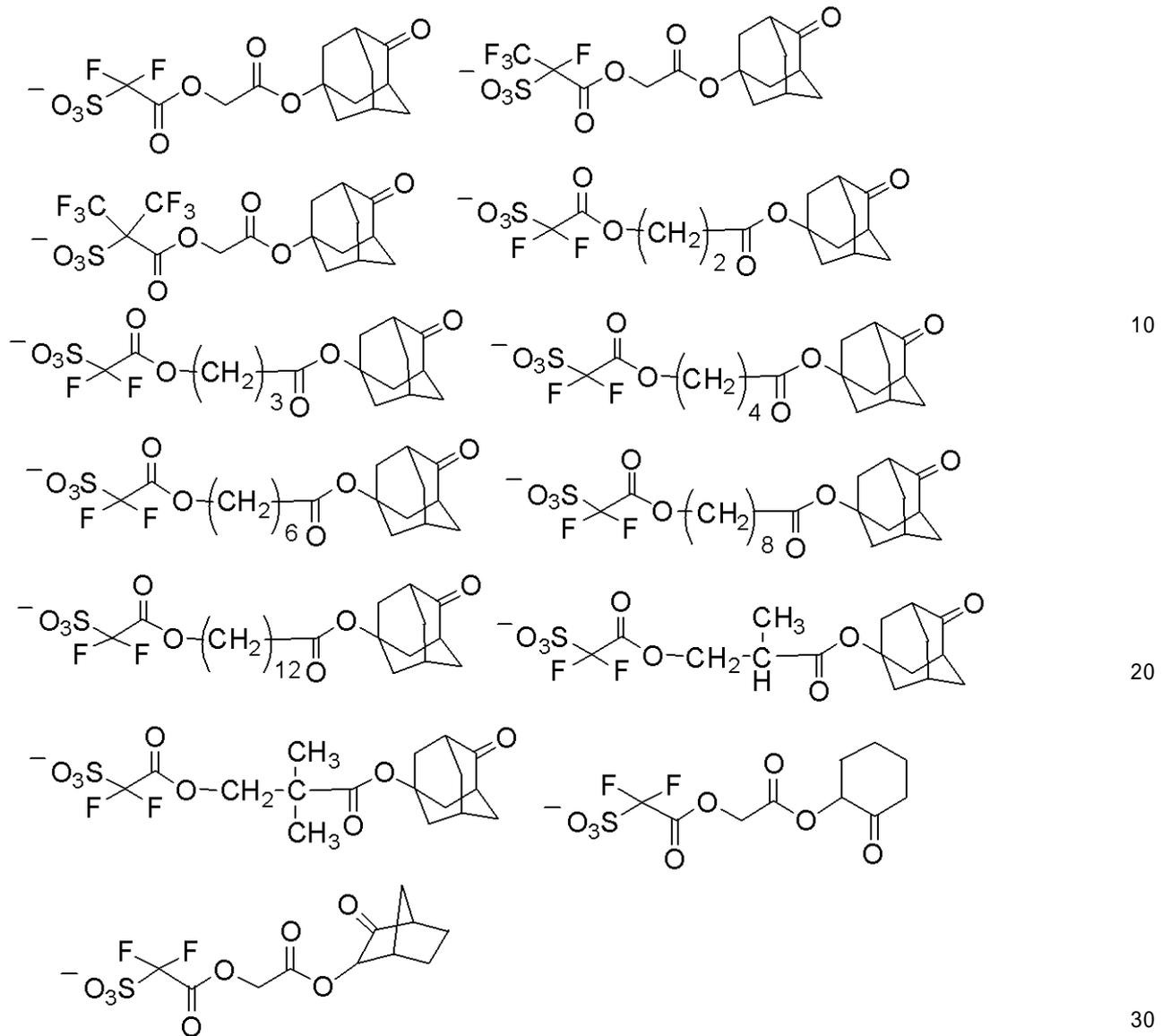
40



【 0 1 6 2 】

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

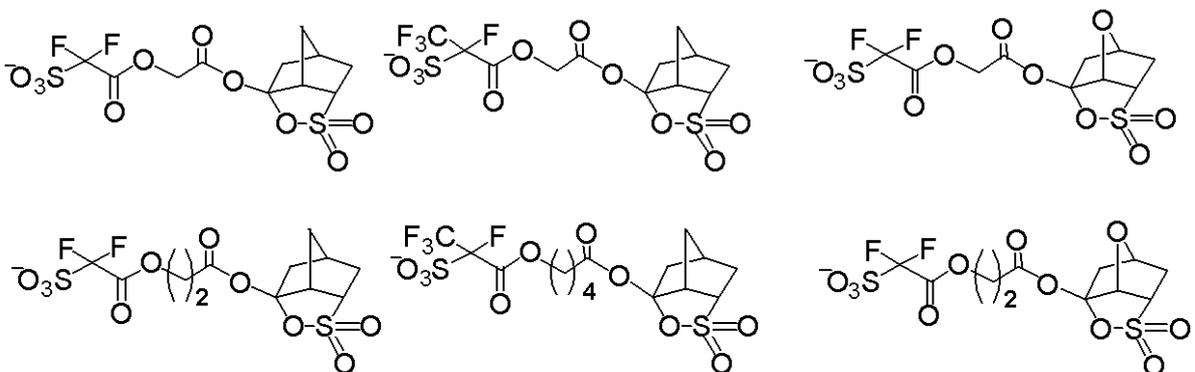
【 0 1 6 3 】



【 0 1 6 4 】

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

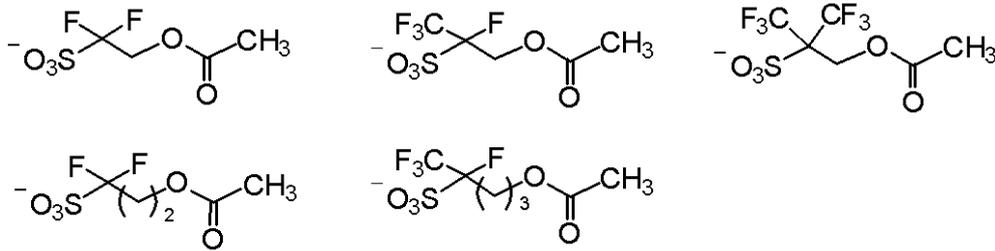
【 0 1 6 5 】



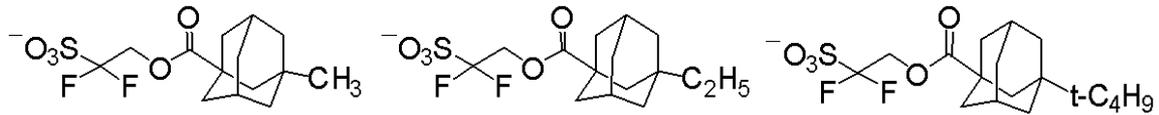
【 0 1 6 6 】

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

【 0 1 6 7 】



【 0 1 6 8 】

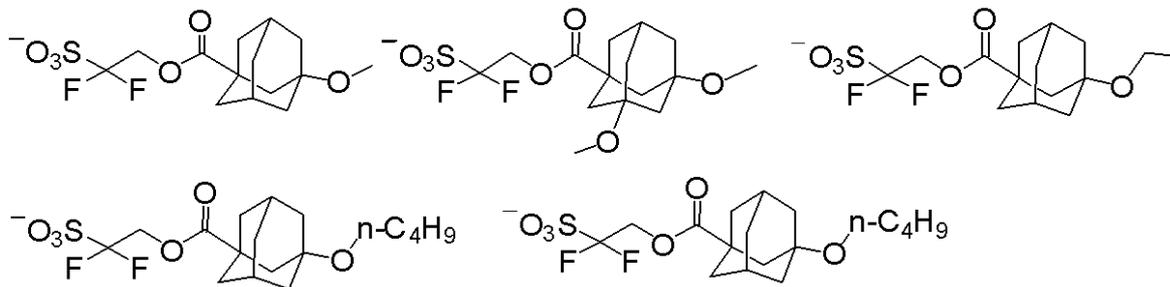


10

【 0 1 6 9 】

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

【 0 1 7 0 】

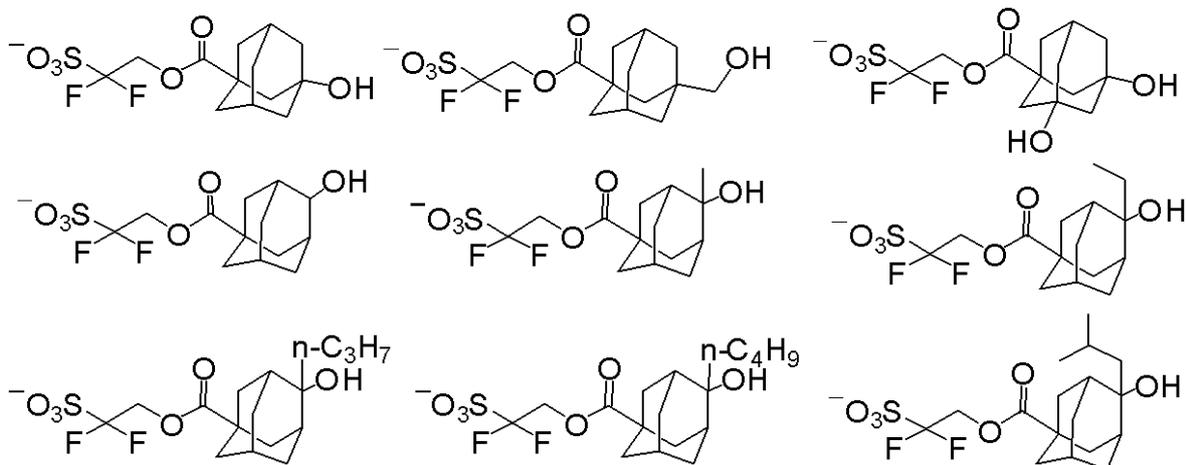


20

【 0 1 7 1 】

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

【 0 1 7 2 】



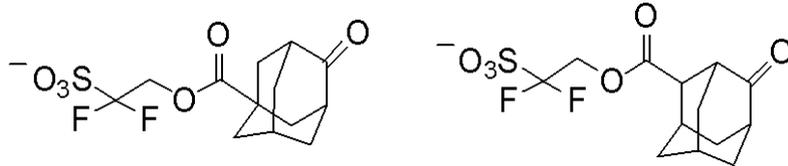
30

【 0 1 7 3 】

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

【 0 1 7 4 】

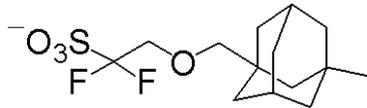
40



【0175】

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(b1-4)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。

【0176】

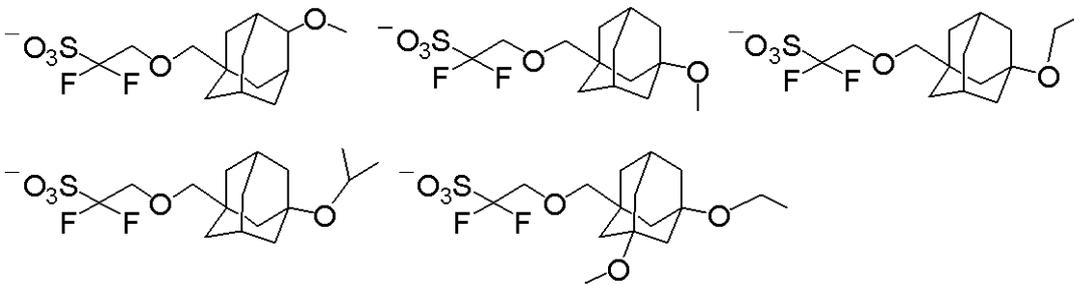


10

【0177】

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(b1-4)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。

【0178】

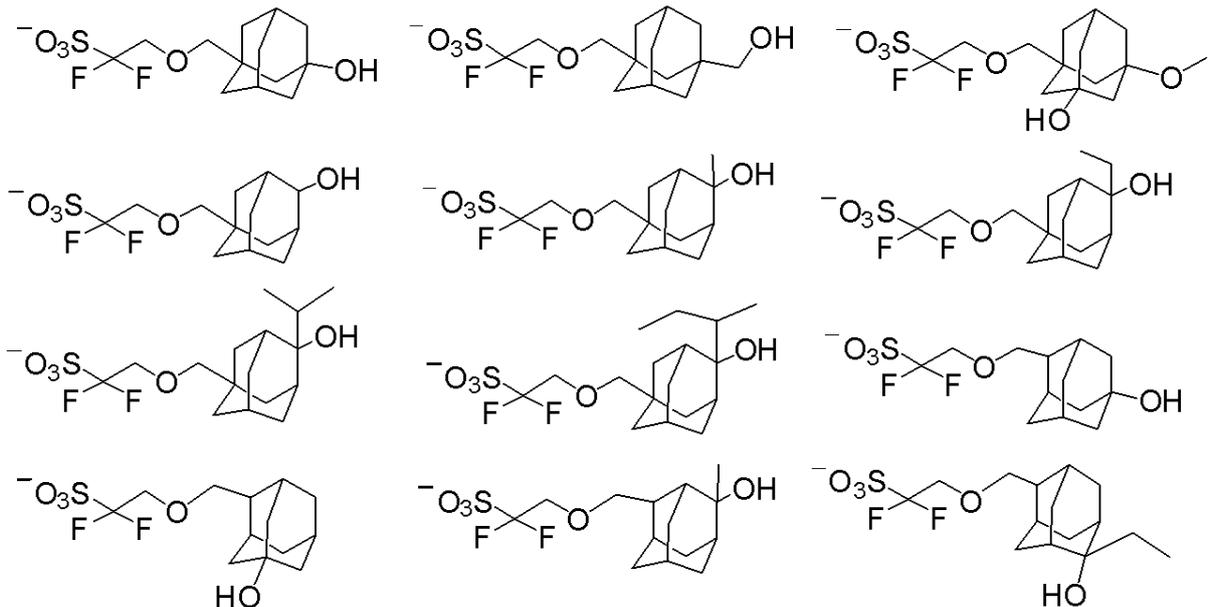


20

【0179】

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(b1-4)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。

【0180】



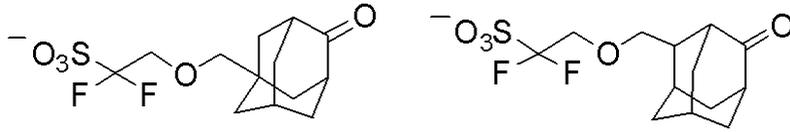
30

40

【0181】

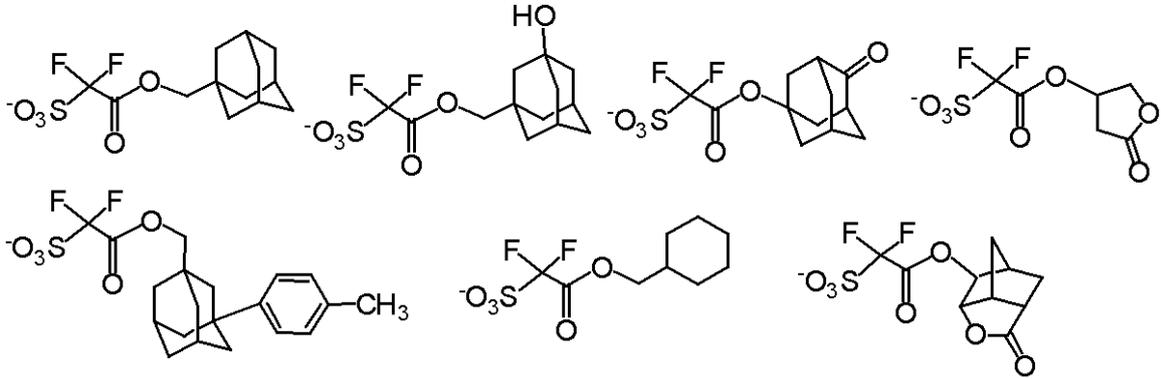
オキソ基を有する飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0182】



【 0 1 8 3 】

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



10

【 0 1 8 4 】

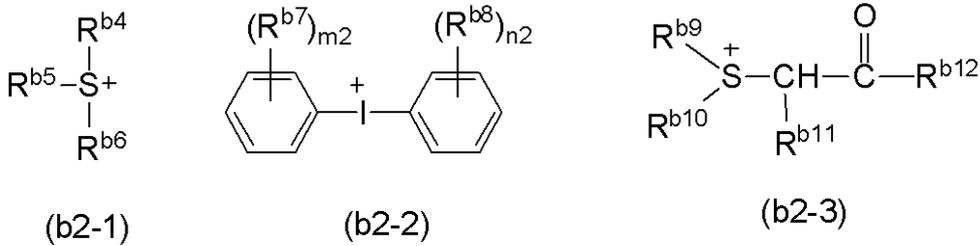
酸発生剤 (B) に含まれるカチオンは、オニウムカチオン、例えば、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

20

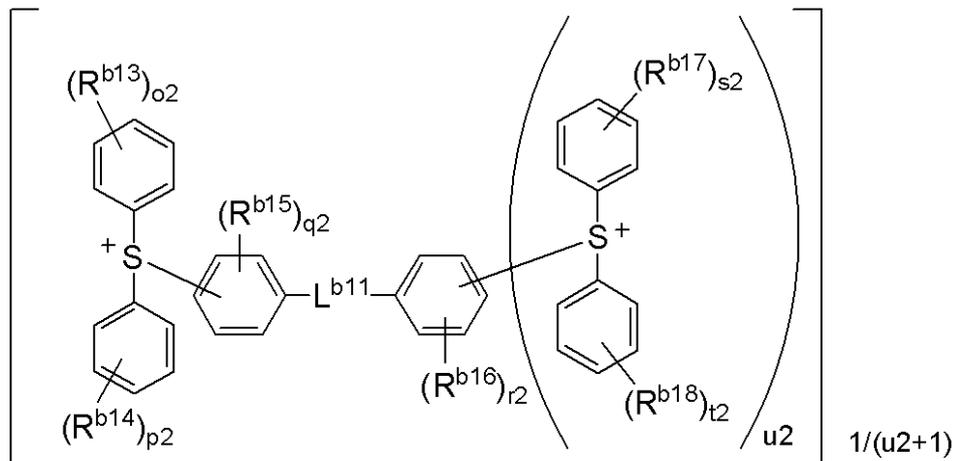
【 0 1 8 5 】

式 (B 1) 中の Z⁺ は、好ましくは式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオンである。

【 0 1 8 6 】



30



40

(b2-4)

【 0 1 8 7 】

これらの式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) において、

50

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数3～18の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を表す。前記脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、前記飽和環状炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数2～4のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～18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1～12のアルコキシ基で置換されていてもよい。 R^{b4} と R^{b5} とが一緒になってイオウ原子を含む環を形成してもよい。

【0188】

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

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に0～5の整数を表す。

$m2$ が2以上の整数であるとき、複数の R^{b7} は互いに同一であるか相異なり、 $n2$ が2以上の整数であるとき、複数の R^{b8} は互いに同一であるか相異なる。

【0189】

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

R^{b11} は、水素原子、炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、炭素数3～18の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を表す。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～12であり、飽和環状炭化水素基は、好ましくは炭素数3～18、より好ましくは炭素数4～12である。

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

R^{b9} と R^{b10} は、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成していてもよく、 R^{b11} と R^{b12} は、それらが結合する $-CH-CO-$ とともに3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成していてもよく、これらの環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

【0190】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す。

L^{b11} は、 $-S-$ 又は $-O-$ を表す。

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

$q2$ 及び $r2$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

$u2$ は0又は1を表す。

$o2$ が2以上の整数であるとき、複数の R^{b13} は互いに同一であるか相異なり、 $p2$ が2以上の整数であるとき、複数の R^{b14} は互いに同一であるか相異なり、 $q2$ が2以上の整数であるとき、複数の R^{b15} は互いに同一であるか相異なり、 $r2$ が2以上の整数であるとき、複数の R^{b16} は互いに同一であるか相異なり、 $s2$ が2以上の整数であるとき、複数の R^{b17} は互いに同一であるか相異なり、 $t2$ が2以上の整数であるとき、複数の R^{b18} は互いに同一であるか相異なる。

【0191】

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

【0192】

10

20

30

40

50

好ましい脂肪族炭化水素基は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基である。

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

好ましい芳香族炭化水素基は、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基である。

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

10

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

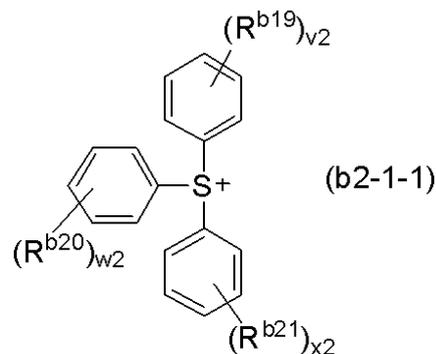
R^{b11} と R^{b12} とが結合して-CH-CO-とともに形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0193】

カチオン(b2-1)~カチオン(b2-4)の中でも、カチオン(b2-1)が好ましく、式(b2-1-1)で表されるカチオンがより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$)がさらに好ましい。

20

【0194】



30

式(b2-1-1)中、

$R^{b19} \sim R^{b21}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子(より好ましくはフッ素原子)、ヒドロキシ基、炭素数1~18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1~12のアルコキシ基を表す。 $R^{b19} \sim R^{b21}$ のうち2つが一緒になってイオウ原子を含む環を形成してもよい。

脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1~12であり、飽和環状炭化水素基は、好ましくは炭素数4~18である。

前記脂肪族炭化水素基は、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。

40

前記飽和環状炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数2~4のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよい。

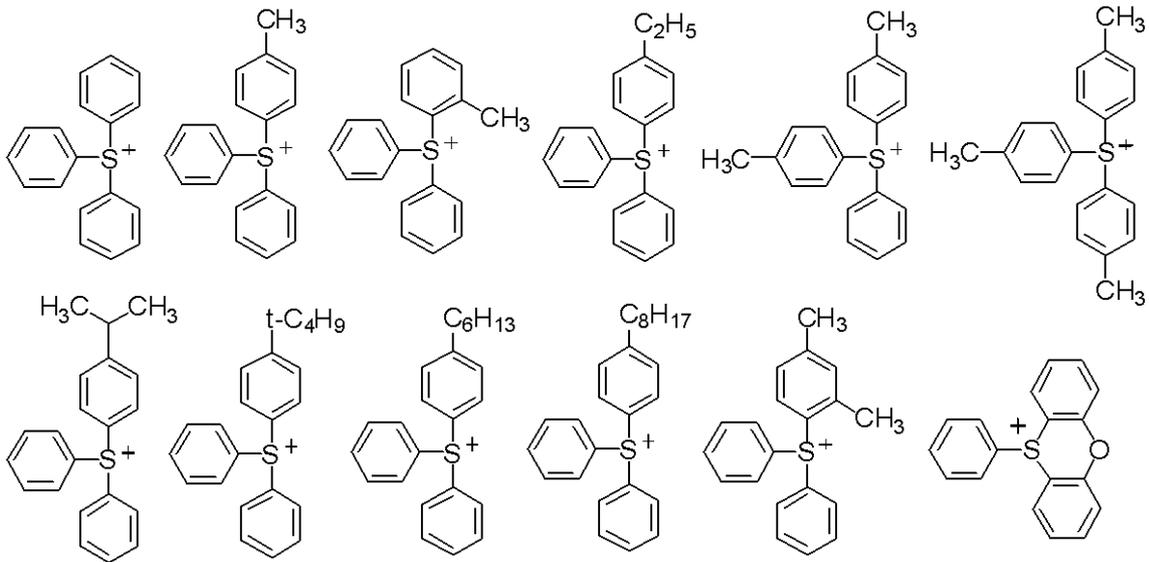
v_2 、 w_2 及び x_2 は、それぞれ独立に0~5の整数(好ましくは0又は1)を表す。 v_2 が2以上の整数であるとき、複数の R^{b19} は互いに同一であるか相異なり、 w_2 が2以上の整数であるとき、複数の R^{b20} は互いに同一であるか相異なり、 x_2 が2以上の整数であるとき、複数の R^{b21} は互いに同一であるか相異なる。

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

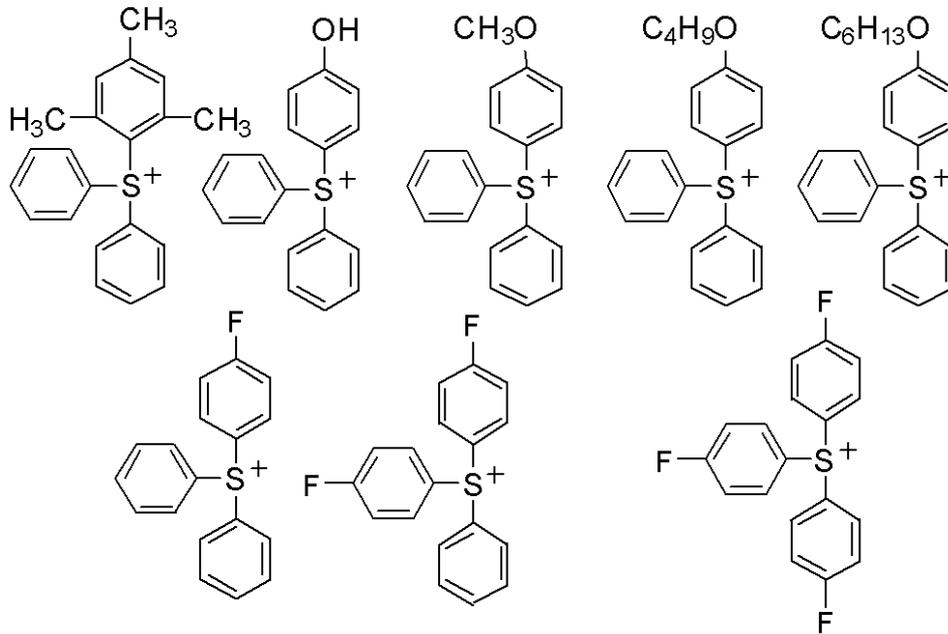
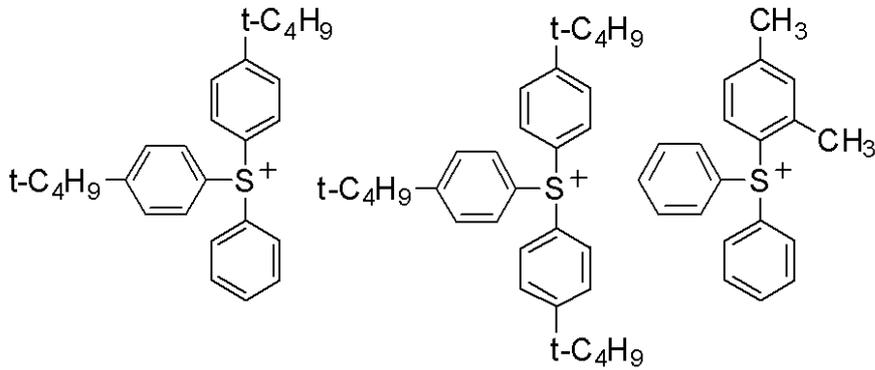
50

【 0 1 9 5 】

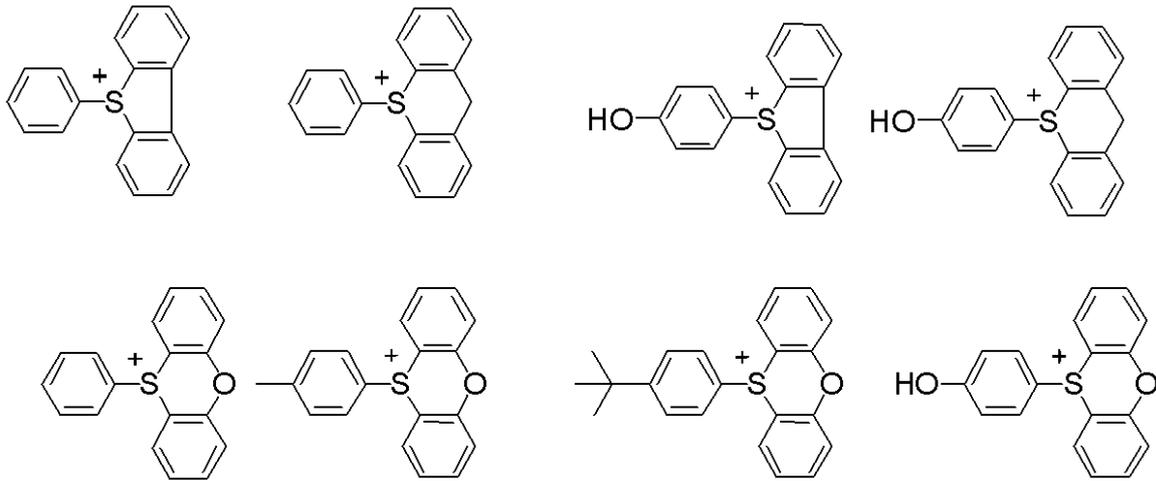
カチオン (b 2 - 1 - 1) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



【 0 1 9 6 】



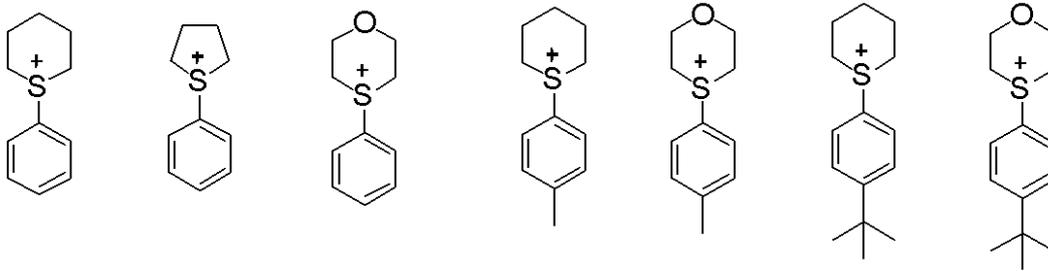
【 0 1 9 7 】



10

【0198】

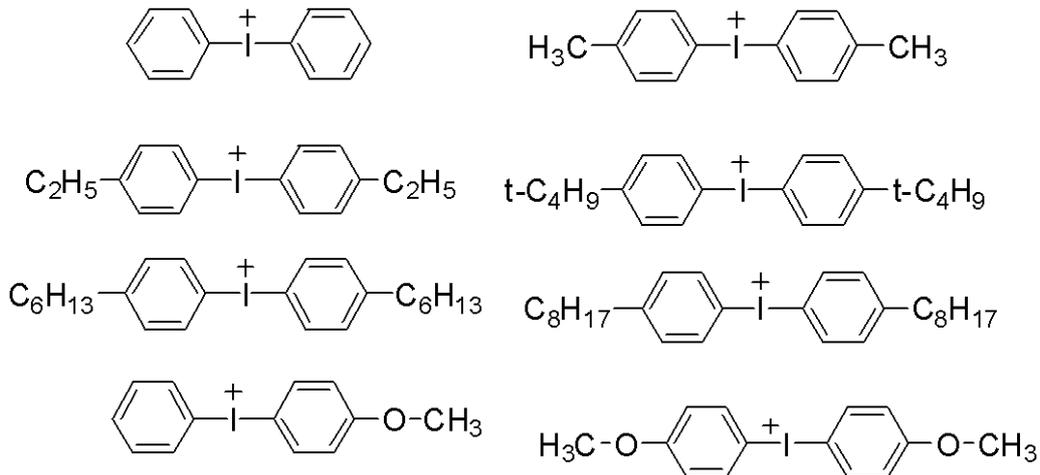
カチオン (b2-1-1) 以外のカチオン (b2-1) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



20

【0199】

カチオン (b2-2) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

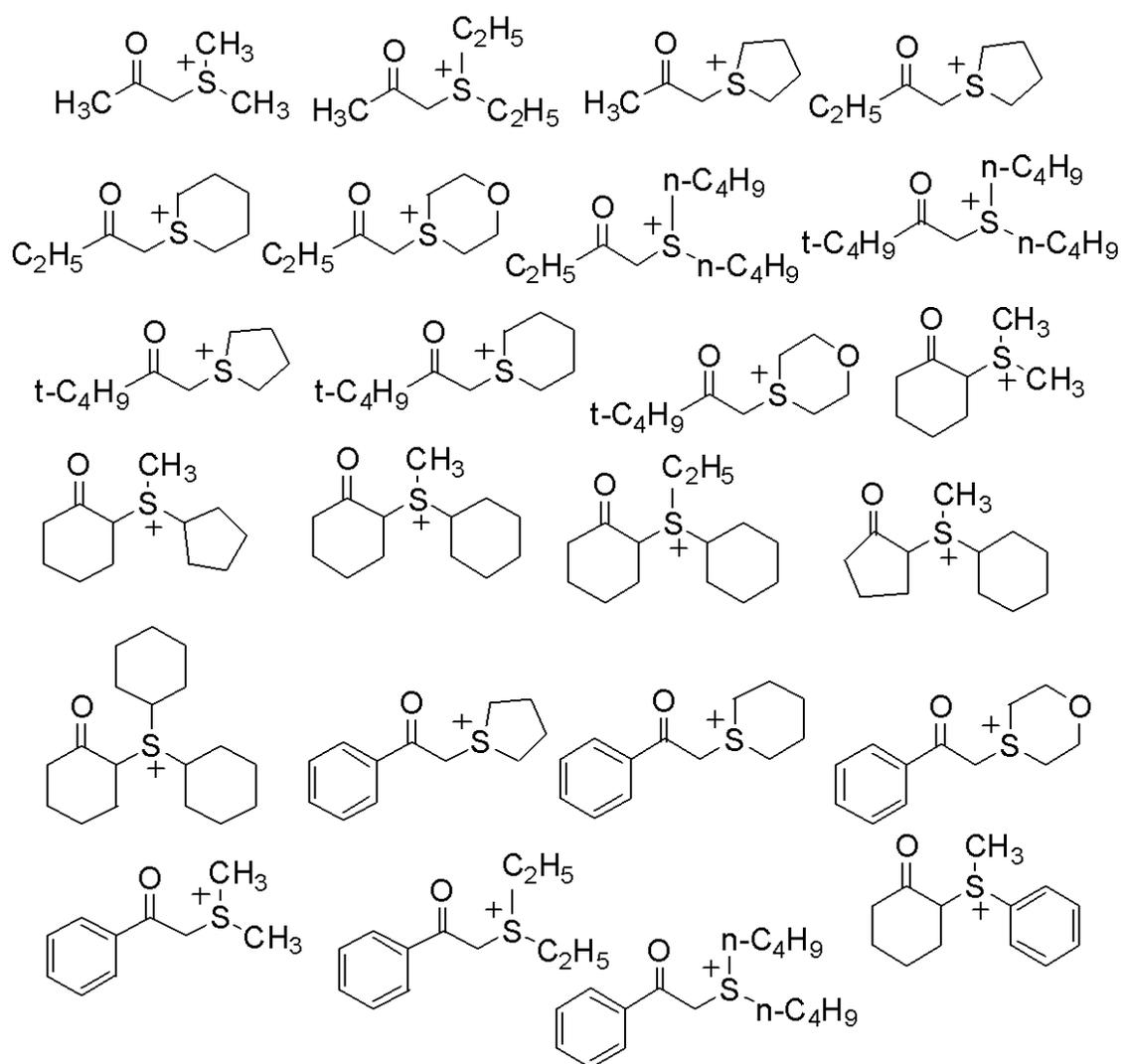


30

【0200】

カチオン (b2-3) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

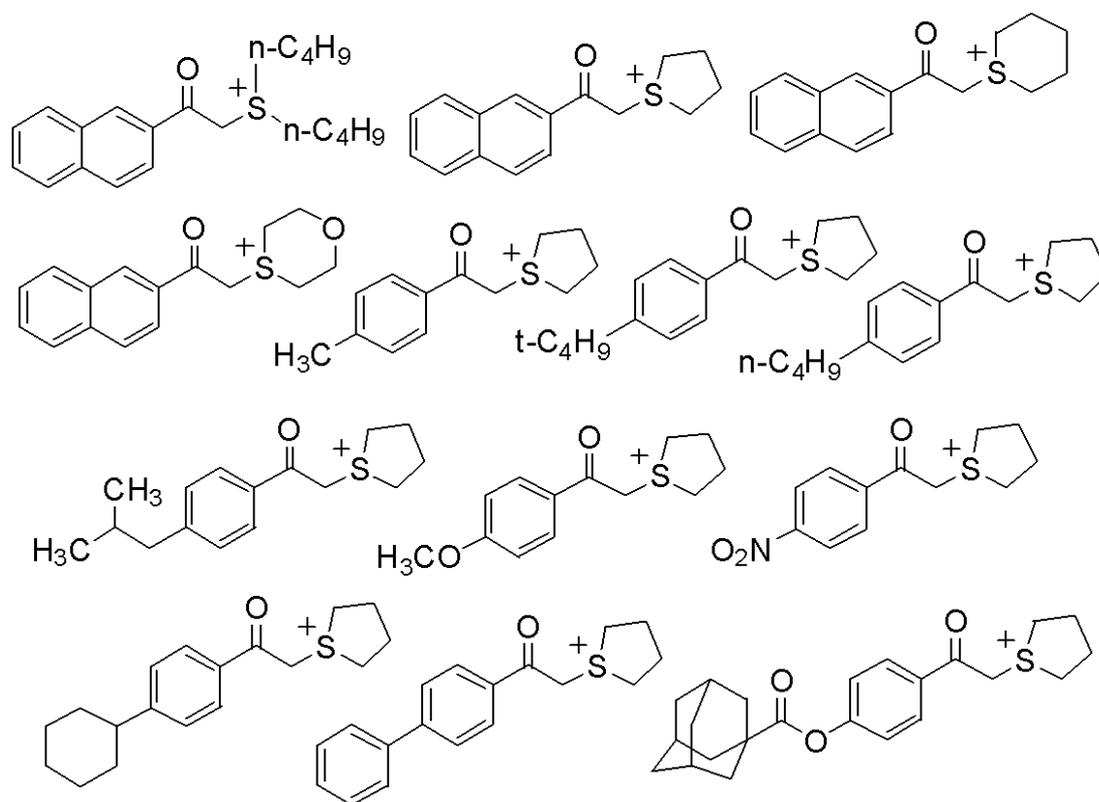
40



10

20

【 0 2 0 1 】



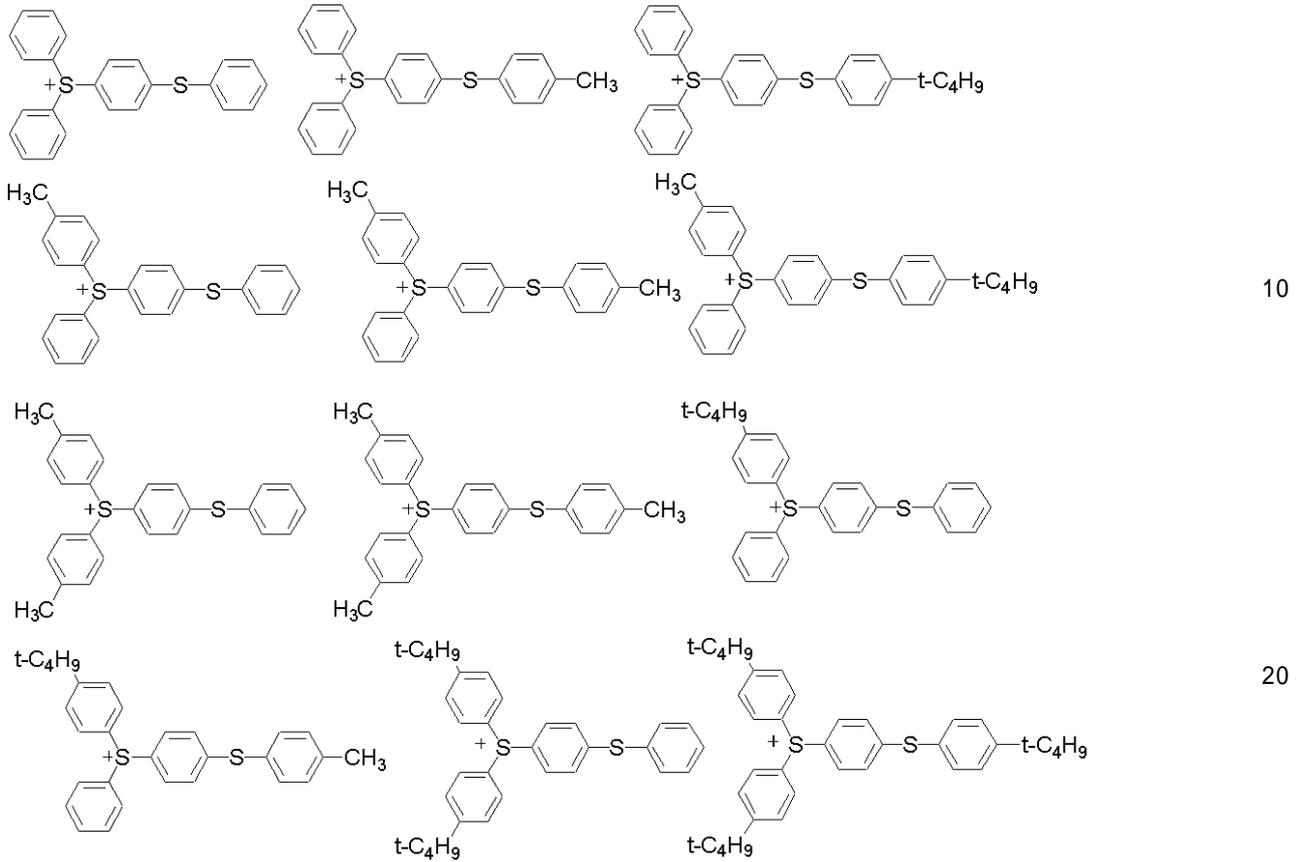
30

40

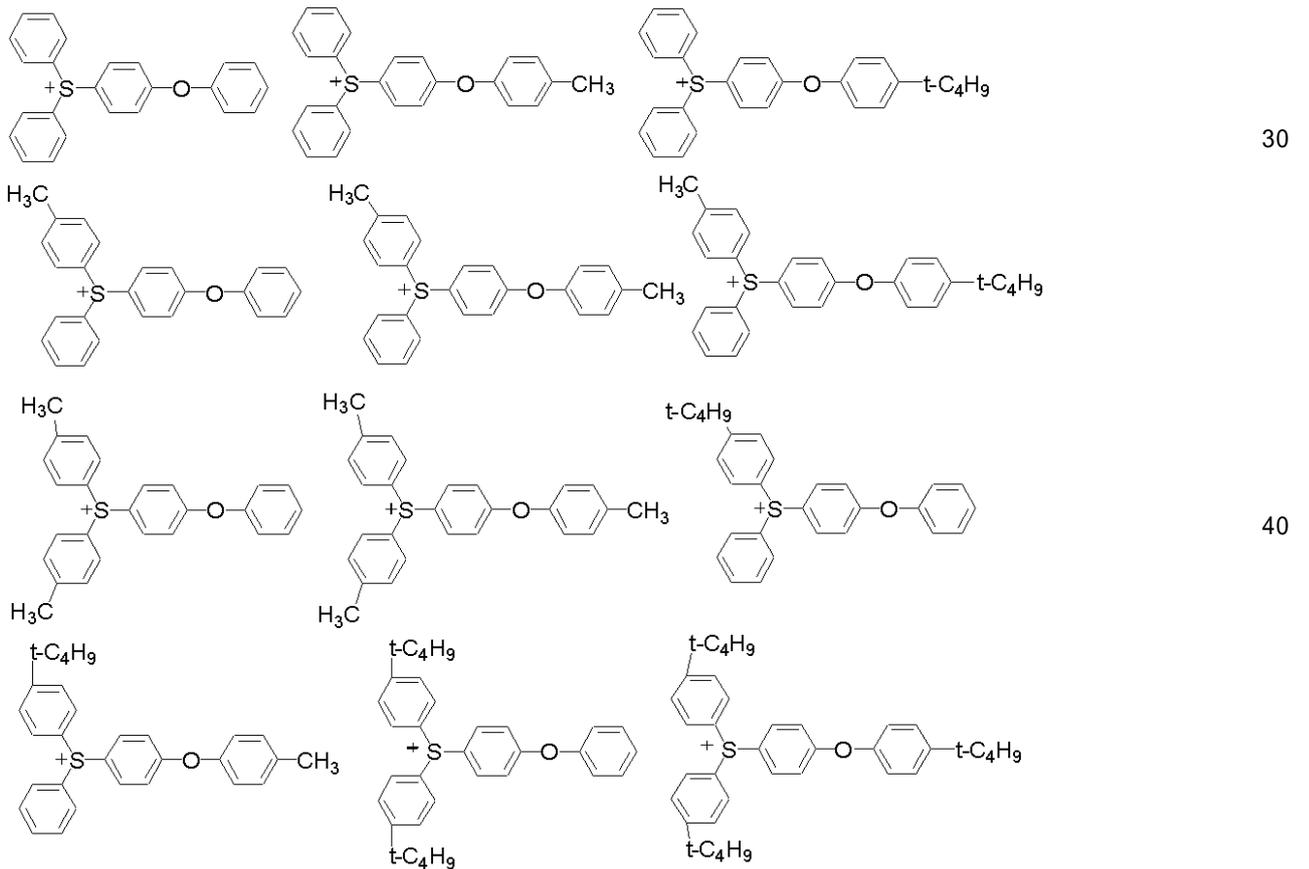
50

【 0 2 0 2 】

カチオン (b 2 - 4) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

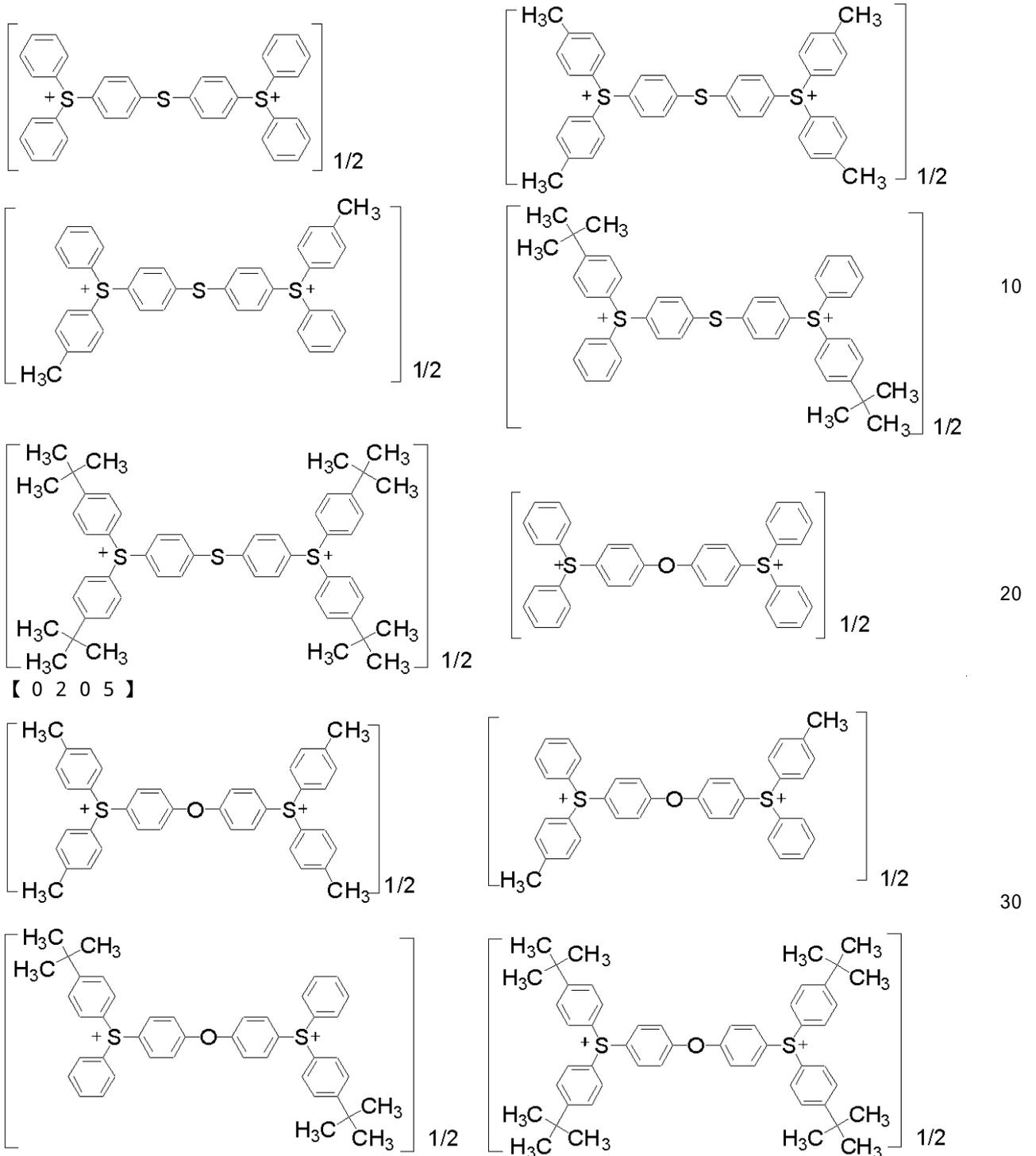


【 0 2 0 3 】



【 0 2 0 4 】

50



【 0 2 0 5 】

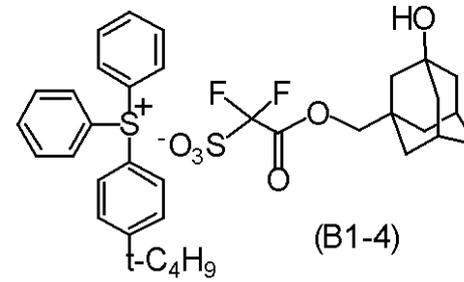
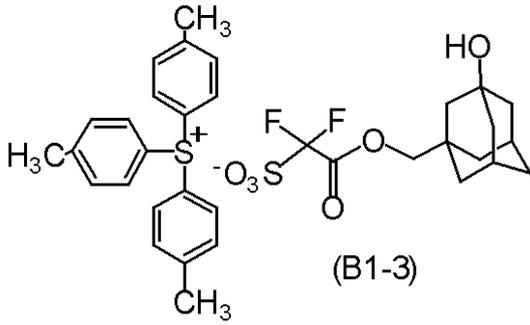
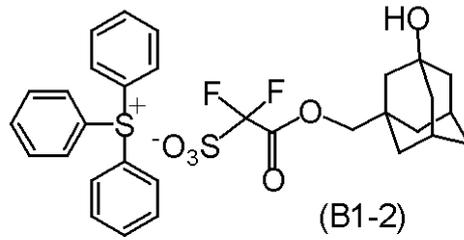
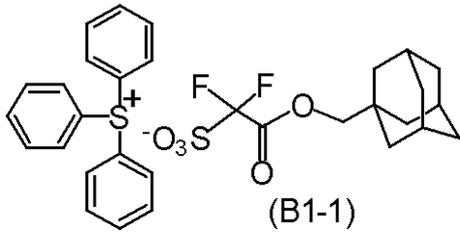
【 0 2 0 6 】

酸発生剤（B1）は、上述のスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができるが、アニオン（b1-1-1）～アニオン（b1-1-9）のいずれかとカチオン（b2-1-1）との組合せ、並びにアニオン（b1-1-3）～（b1-1-5）のいずれかとカチオン（b2-3）との組合せが好ましい。

【 0 2 0 7 】

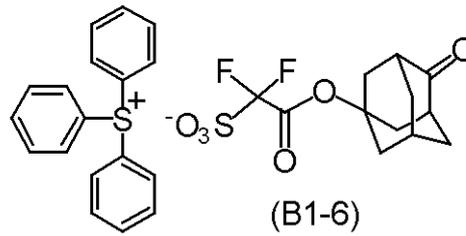
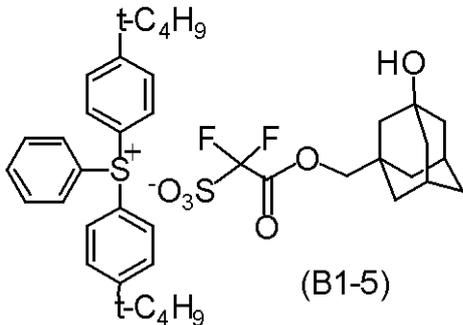
好ましい酸発生剤（B1）は、式（B1-1）～式（B1-20）で表されるものである。中でも、ヒドロキシアダマンチル基を有するアニオンを含む酸発生剤（B1-2）～（B1-5）が好ましい。また、トリフェニルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤（B1-1）、（B1-2）、（B1-3）、（B1-6）、（B1-11）、（B1-12）、（B1-13）及び（B1-14）が好ましい。

【 0 2 0 8 】

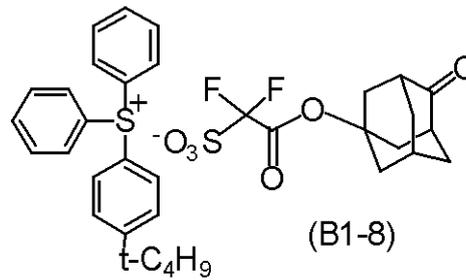
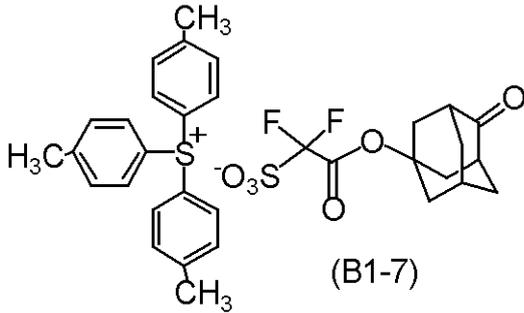


10

【 0 2 0 9 】

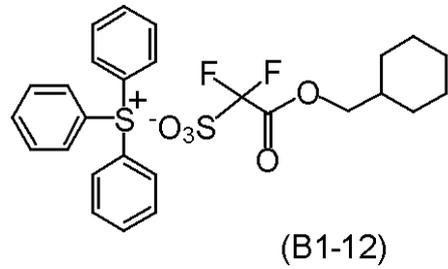
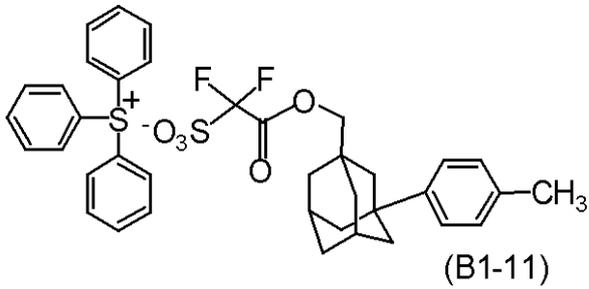
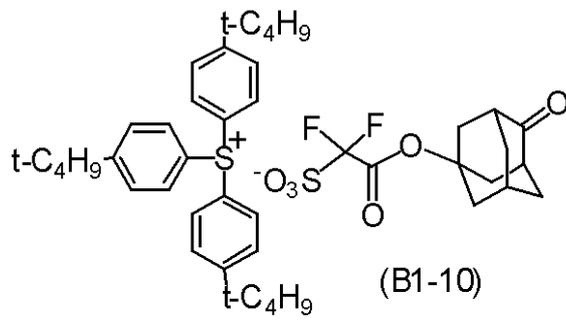
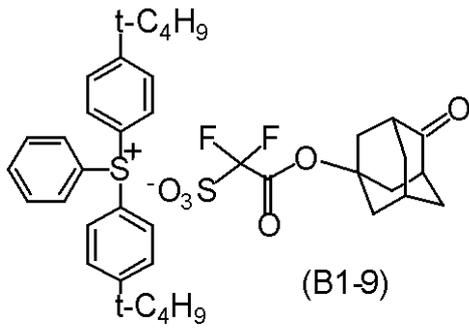


20



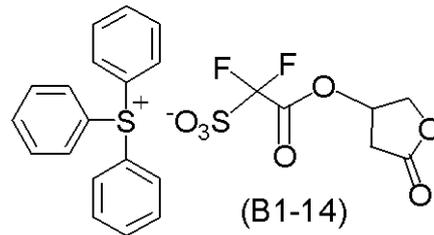
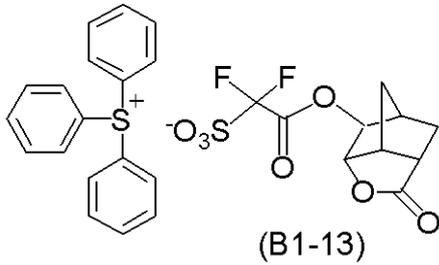
30

【 0 2 1 0 】

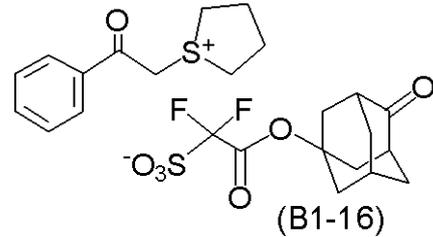
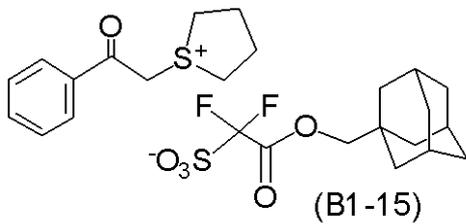


10

【 0 2 1 1 】

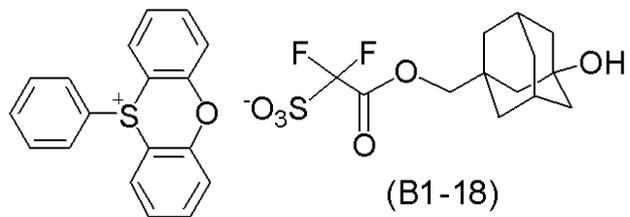
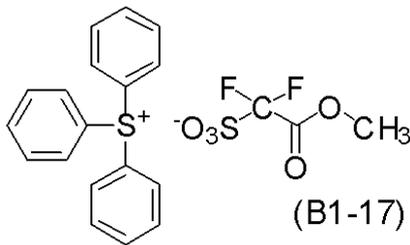


20

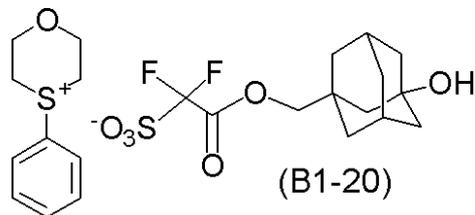
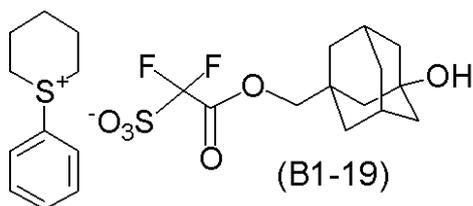


30

【 0 2 1 2 】



40



【 0 2 1 3 】

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

50

上（より好ましくは3質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上、とりわけ好ましくは8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、さらに好ましくは20質量部以下、とりわけ好ましくは15質量部以下）である。酸発生剤（B）の含有量が上記の範囲内であると、レジストパターン形成時の露光マージンが広く、得られるレジストパターンはラインエッジラフネスに優れる傾向があるため、好ましい。

【0214】

イミダゾール化合物（C）

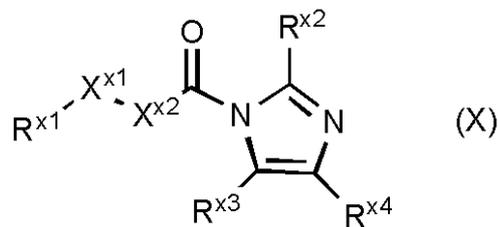
本発明のレジスト組成物は、式（X）で表される化合物及び式（Y）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種（すなわちイミダゾール化合物（C））を含有する。

本発明のレジスト組成物は、式（I）で表される化合物を含有することが好ましい。式（X）で表される化合物、式（Y）で表される化合物及び式（I）で表される化合物は、塩基性化合物である。

イミダゾール化合物（C）の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、0.01～1質量%が好ましく、0.05～0.8質量%がより好ましく、0.1～0.6質量%がさらに好ましい。

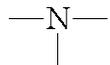
また、イミダゾール化合物（C）の含有量は、イミダゾール化合物（C）と後述の塩基性化合物（C1）との合計量に対して、30～100質量%が好ましく、50～100質量%がより好ましい。イミダゾール化合物（C）の含有量が上記範囲内であると、レジストパターン形成の際の露光マージン（EL）が広く、かつ得られるレジストパターンはラインエッジラフネス（LER）に優れる傾向があるため好ましい。

【0215】



[式（X）中、

R^{x1} は、水素原子、フッ素原子、炭素数3～18の飽和環状炭化水素基又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、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、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のフッ化ヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数2～5のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、クロロ原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシルオキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基又はフェニル基で置換されていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R^d)-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わっていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれるメチン基は、



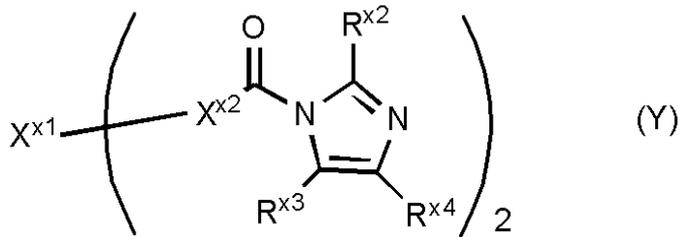
で置き換わっていてもよい。

X^{x1} は、単結合又は炭素数1～12のアルカンジイル基を表す。該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

X^{x2} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-N(R^d)-$ を表し、 R^d は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

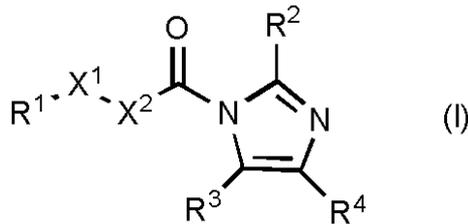
R^{x2} 、 R^{x3} 及び R^{x4} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表す。]

【0216】



【式(Y)中、 R^{x2} 、 R^{x3} 、 R^{x4} 、 X^{x1} 及び X^{x2} は、上記と同じ意味を表す。】

【0217】



【式(I)中、

R^1 は、炭素数3～18の飽和環状炭化水素基又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、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、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のフッ化ヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数2～5のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、クロロ原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシルオキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基又はフェニル基で置換されていてもよく、該飽和環状炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わっていてもよい。

X^1 は、単結合又は炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

X^2 は、 $-O-$ 又は $-N(R^d)-$ を表し、 R^d は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表す。】

【0218】

ヒドロキシアルキル基は、ヒドロキシ基を有するアルキル基であり、具体的には、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3,4-ジヒドロキシブチル基などが挙げられる。

フッ化ヒドロキシアルキル基は、フルオロ基とヒドロキシ基とを有するアルキル基であり、具体的には、ヒドロキシジフルオロメチル基、ヒドロキシフルオロエチル基、ジヒドロキシフルオロエチル基、ヒドロキシフルオロプロピル基、ジヒドロキシフルオロプロピル基、ヒドロキシフルオロイソプロピル基、ヒドロキシフルオロブチル基、ヒドロキシフルオロ-sec-ブチル基、ヒドロキシフルオロ-tert-ブチル基、ジヒドロキシフルオロブチル基などが挙げられる。

【0219】

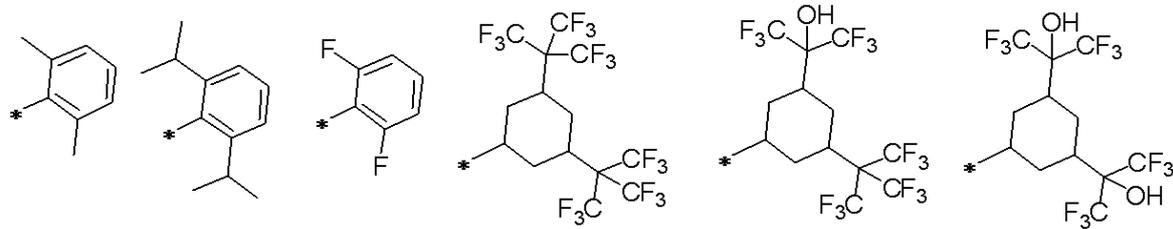
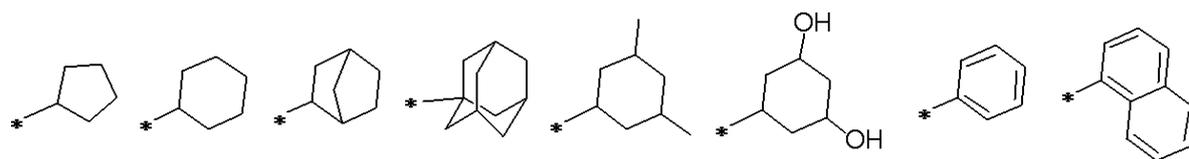
R^{x1} 及び R^1 としては、下記で表される基が挙げられる。なかでも、 R^{x1} 及び R^1 としては、酸素原子を有する基であることが好ましい。

10

20

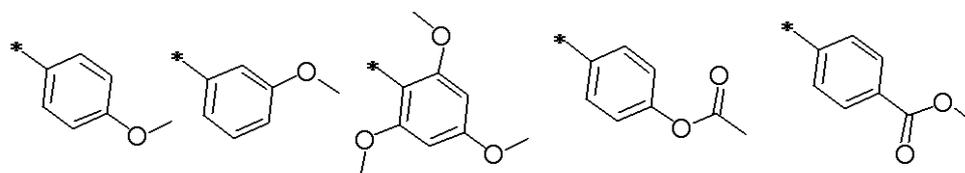
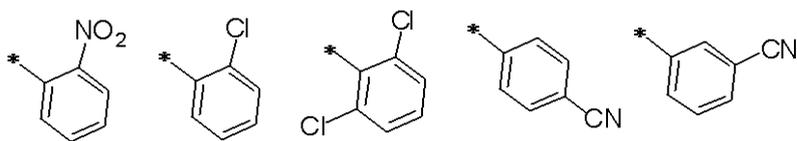
30

40

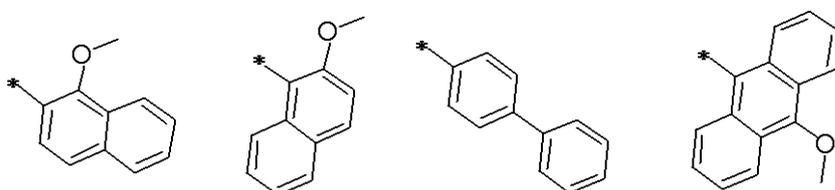


10

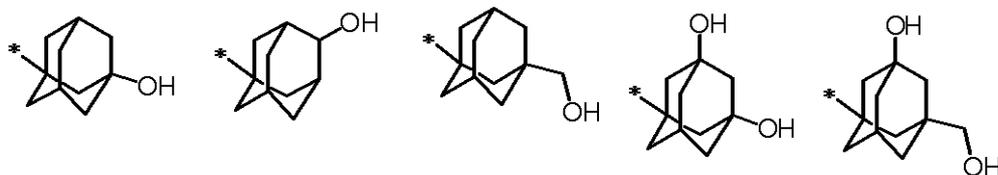
【 0 2 2 0 】



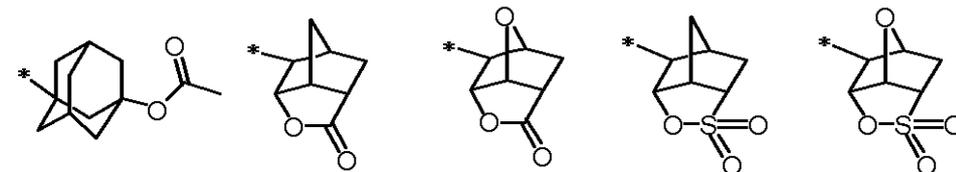
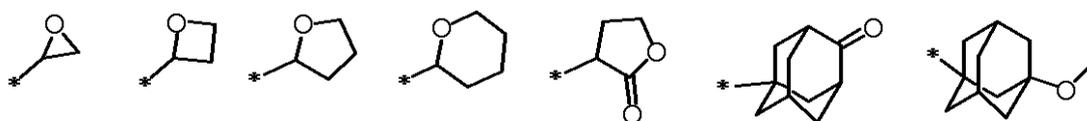
20



【 0 2 2 1 】

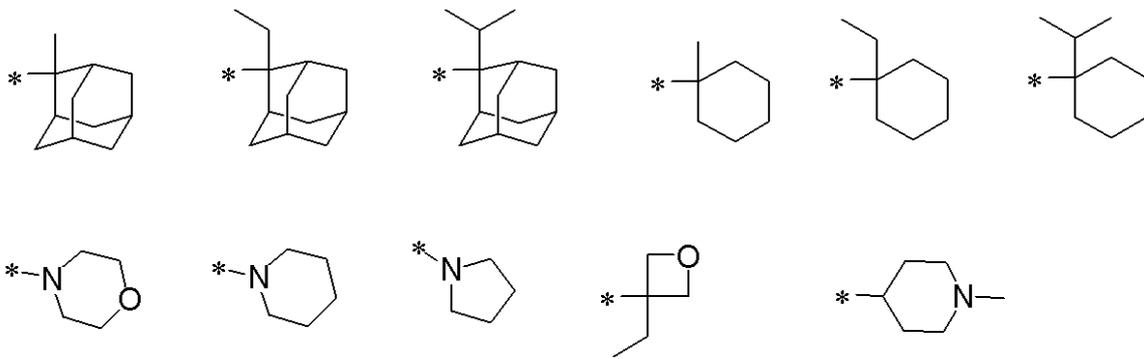


30



40

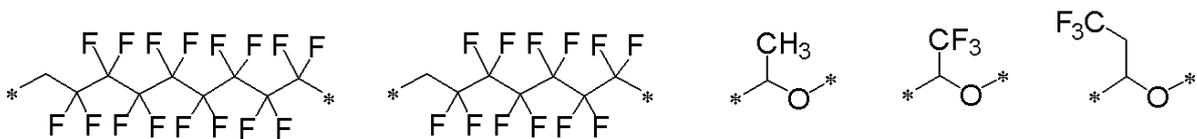
【 0 2 2 2 】



10

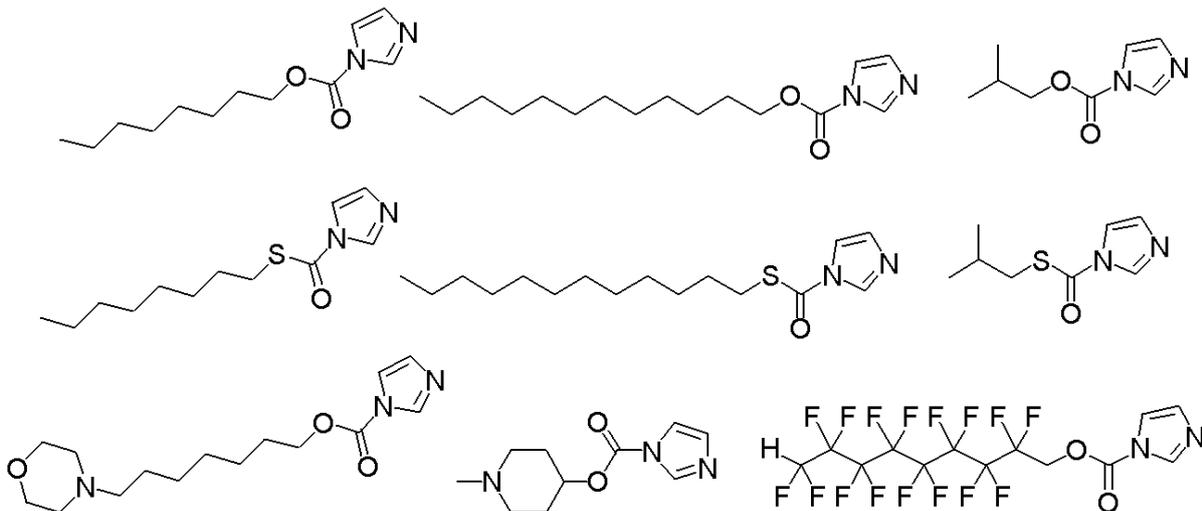
【0223】

X^{x1}及びX¹としては、例えば、単結合、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、1-メチルプロパン-1,2-ジイル基、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基及び下記で表される基が挙げられる。



【0224】

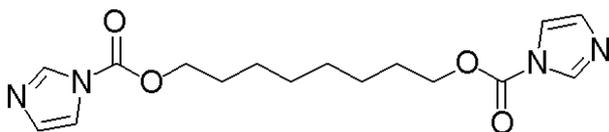
式(X)で表される化合物としては、下記の化合物が挙げられる。



30

【0225】

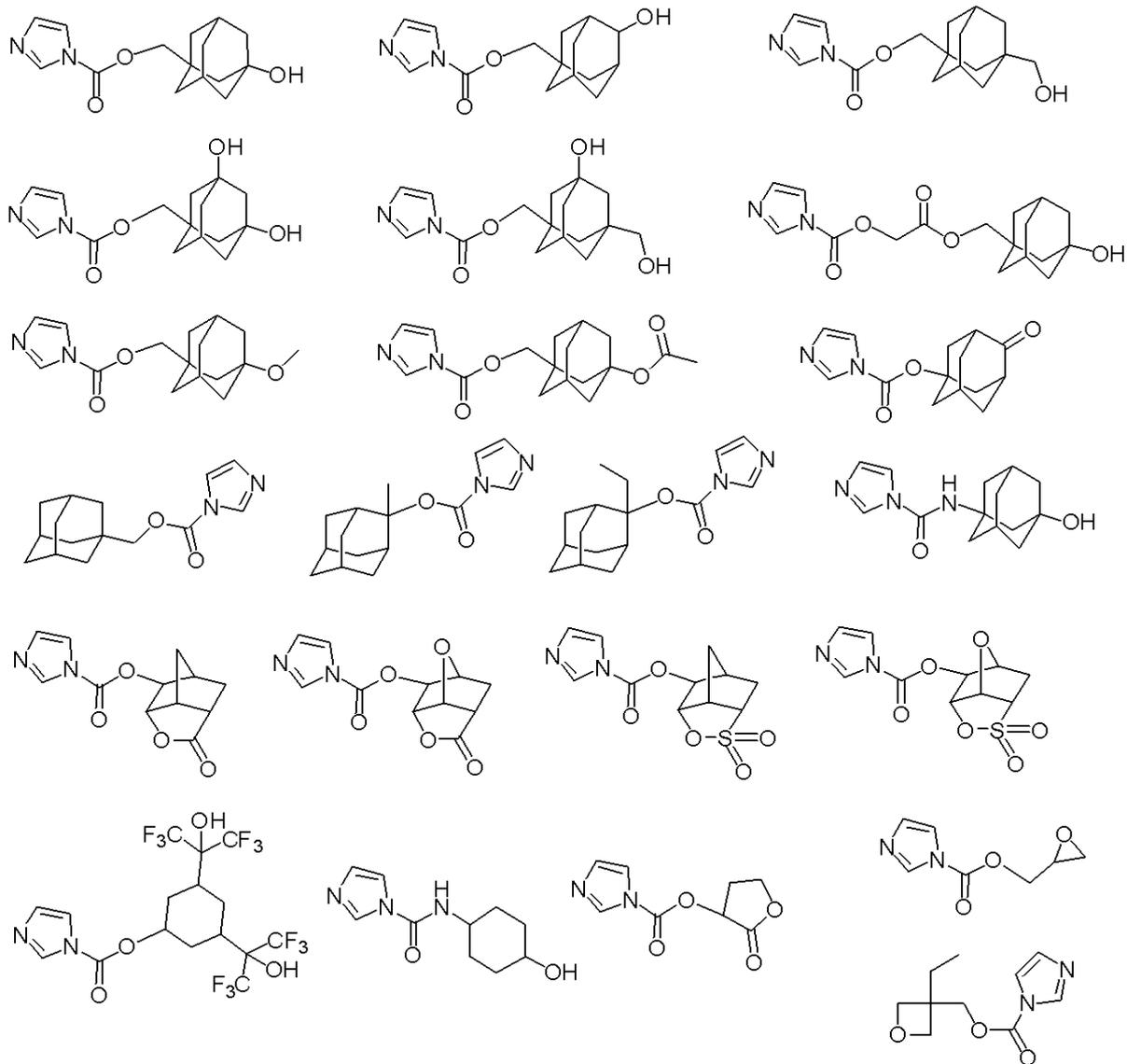
式(Y)で表される化合物としては、下記の化合物が挙げられる。



40

【0226】

式(X)で表される化合物のうち、式(I)で表される化合物に相当するものとしては、下記の化合物が挙げられる。

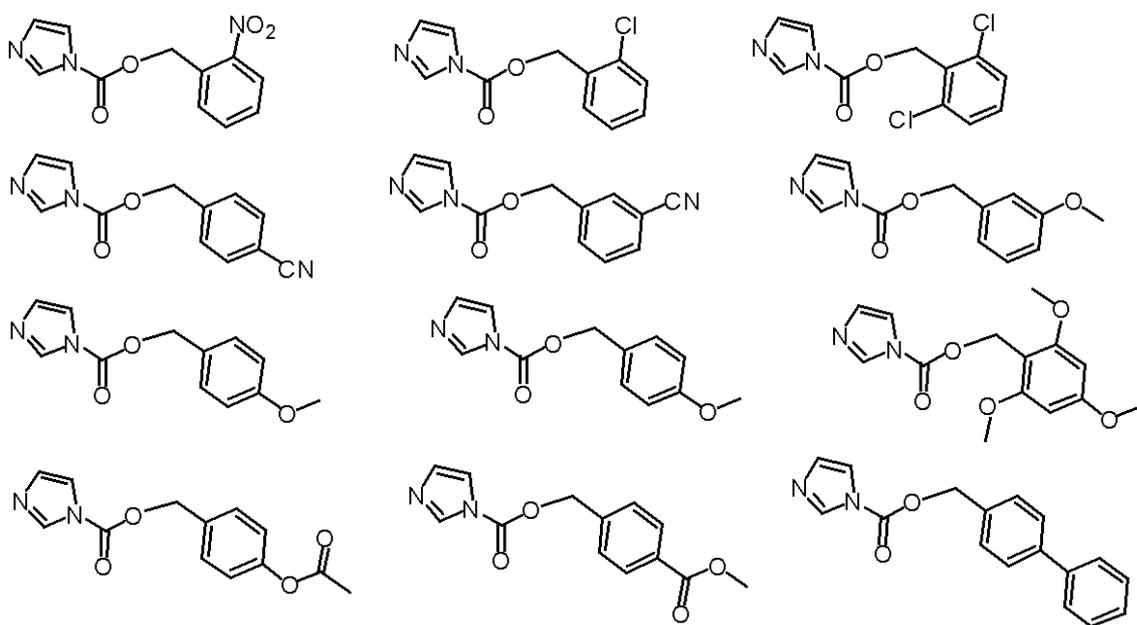


10

20

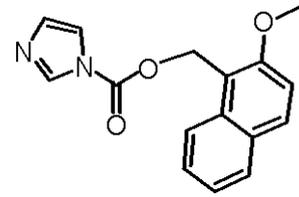
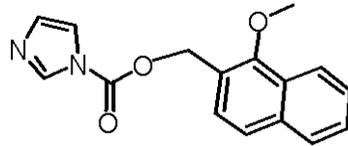
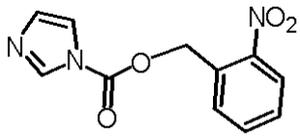
30

【 0 2 2 7 】

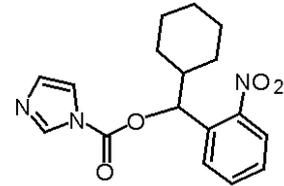
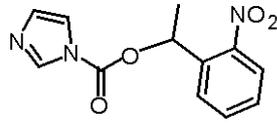
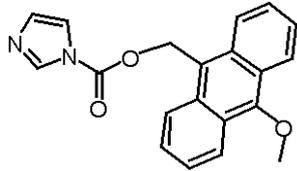


40

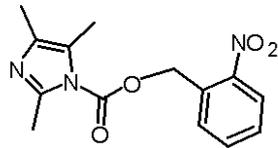
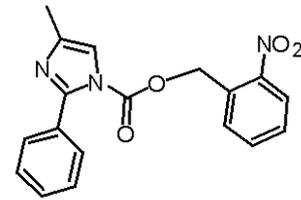
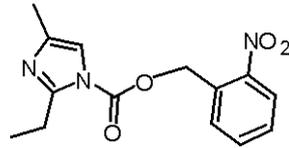
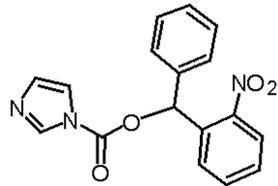
【 0 2 2 8 】



【 0 2 2 9 】

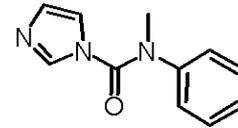
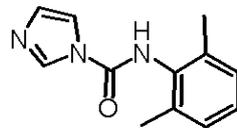
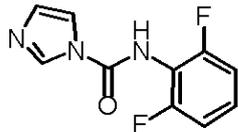
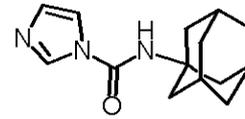
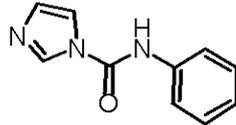
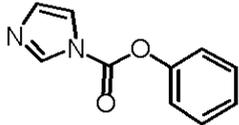


10

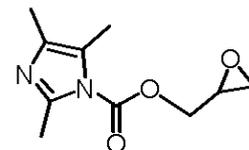
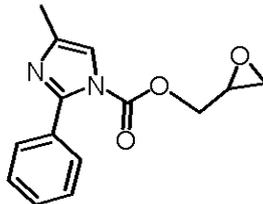
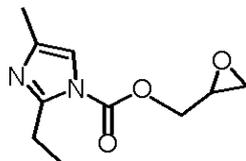
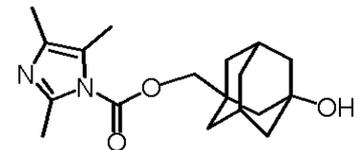
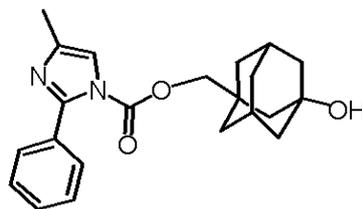
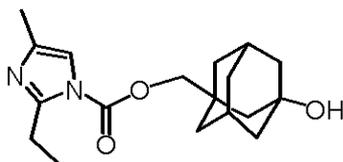


20

【 0 2 3 0 】



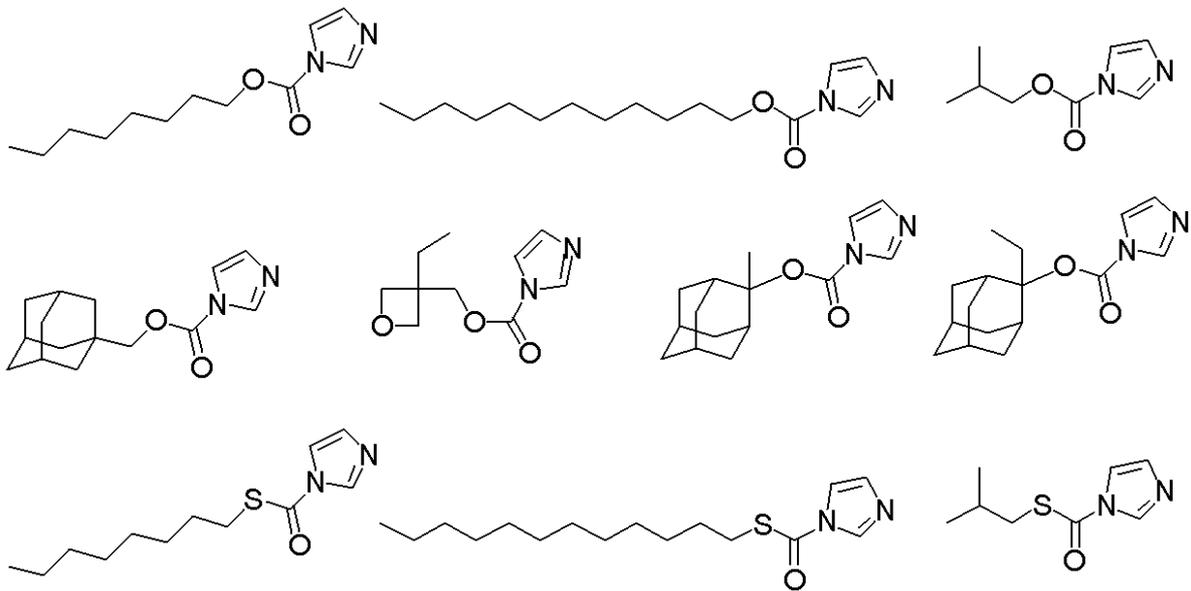
30



40

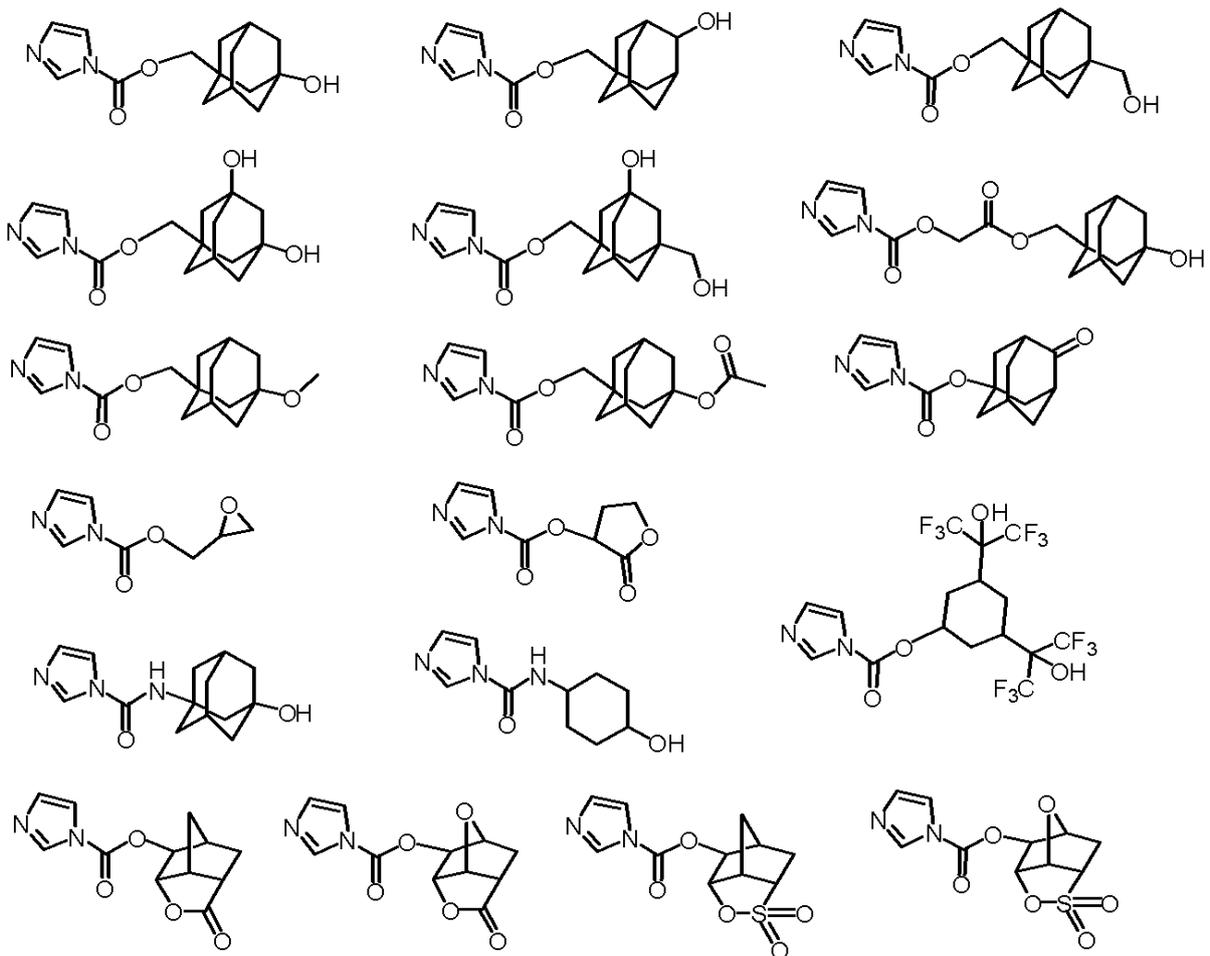
【 0 2 3 1 】

なかでも、イミダゾール化合物 (C) としては、下記の化合物であることが好ましい。



10

【 0 2 3 2 】



20

30

40

【 0 2 3 3 】

その他の塩基性化合物（以下「塩基性化合物（C1）」という場合がある。）

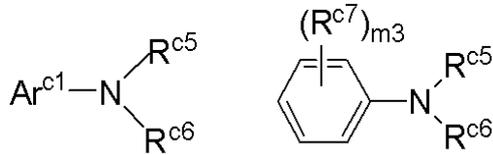
本発明のレジスト組成物は、塩基性化合物として、イミダゾール化合物（C）とは異なるその他の塩基性化合物（C1）を含有していてもよい。塩基性化合物（C1）を含有する場合、イミダゾール化合物（C）と塩基性化合物（C1）との合計含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、0.01～1質量％が好ましく、0.05～0.8質量％がより好ましい。

【 0 2 3 4 】

50

塩基性化合物 (C1) は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物 (例えば、アミン及びアンモニウム塩) である。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と、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 (C1) 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。

【0235】



10

(C2)

(C2-1)

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

R^{c5} 及び R^{c6} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族炭化水素基 (好ましくは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、該アミノ基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。

前記脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 程度であり、前記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、前記芳香族炭化水素基は、好ましくは炭素数 6 ~ 10 程度である。

20

R^{c7} 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該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基されていてもよい。

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

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

30

【0236】

芳香族アミン (C2) としては、例えば、1 - ナフチルアミン及び 2 - ナフチルアミンなどが挙げられる。

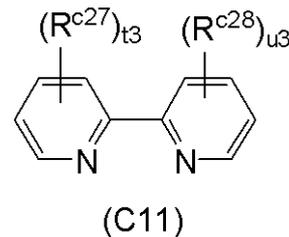
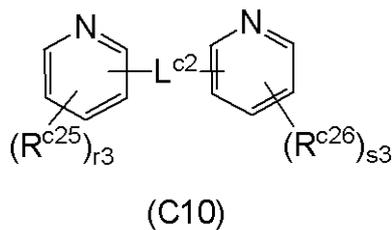
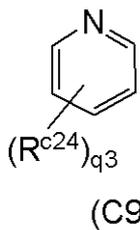
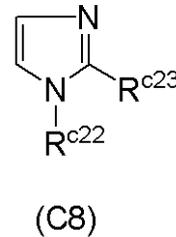
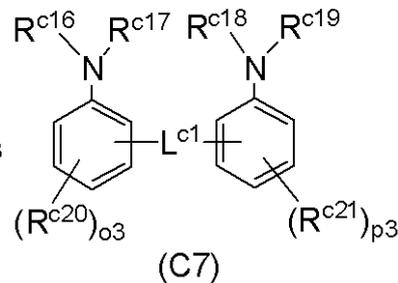
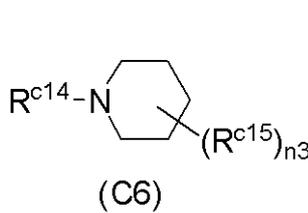
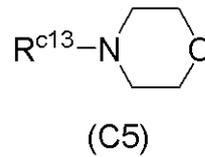
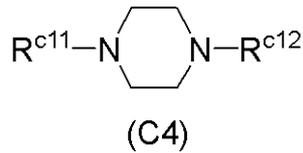
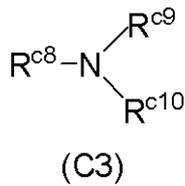
アニリン (C2-1) としては、例えば、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2 - , 3 - 又は 4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、N - メチルアニリン、N , N - ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

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。

【0237】

塩基性化合物 (C1) としては、式 (C3) ~ 式 (C11) で表される化合物が挙げられる。

40



式(C3)～式(C11)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 ～ u_3 のいずれかが2以上であるとき、それぞれ、複数の R^{c20} ～ R^{c28} のいずれかは互いに同一でも異なってもよい。

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

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。

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(好ましくはアルカンジール基)、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-C(=NR^{c3})-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 又はこれらの組合せを表す。 R^{c3} は、炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0238】

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程度である。

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

L^{c1} 及び L^{c2} 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。

【0239】

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

10

20

30

40

50

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

【0240】

化合物(C4)としては、例えば、ピペラジンなどが挙げられる。

化合物(C5)としては、例えば、モルホリンなどが挙げられる。

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

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 - ピリジルオキシ)エタン、ジ(2 - ピリジル)ケトン、4, 4' - ジピリジルスルフィド、4, 4' - ジピリジルジスルフィド、2, 2' - ジピリジルアミン、2, 2' - ジピコリルアミンなどが挙げられる。

化合物(C11)としては、例えば、ビピリジンなどが挙げられる。

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

【0241】

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。

【0242】

溶剤(E)としては、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； ϵ -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。

【0243】

10

20

30

40

50

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。

【0244】

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、現像装置を用いて現像する工程を含む。

10

【0245】

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

【0246】

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（いわゆるプリベーク）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 程度が例示される。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$ Pa 程度が例示される。

20

【0247】

得られた組成物層を露光する。露光は、通常露光機を用いて行う。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、プラズマから発生される超紫外光（EUV）を照射するものであってもよい。本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。

30

【0248】

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ベーク）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、通常、アルカリ現像液を利用して現像する。現像は、一般に、現像装置を用いて行なう。ここで用いられるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であればよい。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液等が挙げられる。

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

40

【0249】

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】

【0250】

実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。例中、含有量ないし使用量を表す%および部は、特記しないかぎり重量基準である。

50

以下において、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。

得られた樹脂の組成比は、反応マスにおける未反応モノマー量を、液体クロマトグラフィーを用いて測定し、得られた結果から算出した。また重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。なお、測定条件は下記のとおりである。

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

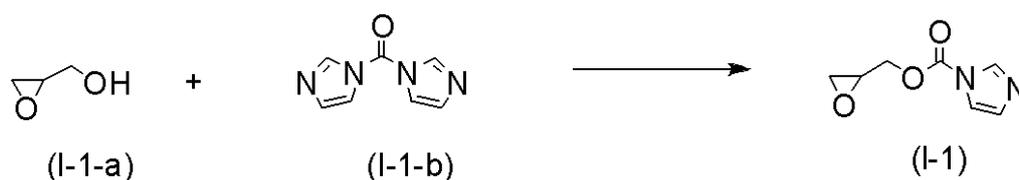
カラム温度：40

注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

【0251】

〔式（I-1）で表される化合物の合成〕



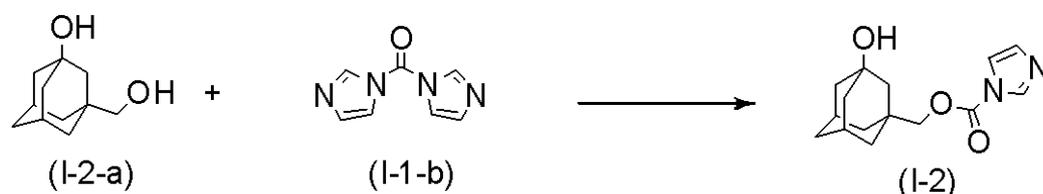
式（I-1-a）で表される化合物7.00部及び塩化メチレン70.00部を仕込み、得られた混合マスに、23で、式（I-1-b）で表される化合物（商品名：カルボニルジイミダゾール 東京化成製）16.85部を仕込み、23で1時間攪拌した。その後、イオン交換水30部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を5回行った。得られた有機層を濃縮して、式（I-1）で表される化合物9.23部を得た。

式（I-1）で表される化合物の同定；

（質量分析）MASS：168.1

【0252】

〔式（I-2）で表される化合物の合成〕



式（I-2-a）で表される化合物10.00部及び塩化メチレン70.00部を仕込み、得られた混合マスに、23で、式（I-1-b）で表される化合物（商品名：カルボニルジイミダゾール 東京化成製）9.79部を仕込み、23で1時間攪拌した。その後、イオン交換水30部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を5回行った。得られた有機層を濃縮し、得られた残渣にtert-ブチルメチルエーテル100部を加えて攪拌し、ろ過、乾燥することにより、式（I-2）で表される化合物12.05部を得た。

式（I-2）で表される化合物の同定；

（質量分析）MASS：276.2

【0253】

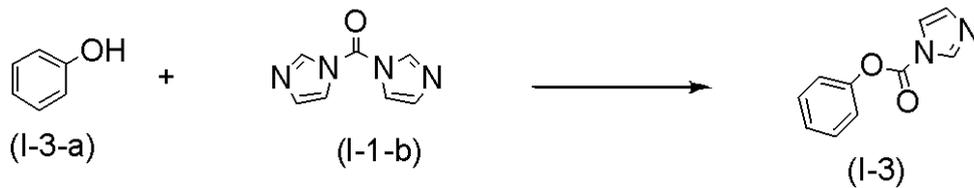
〔式（I-3）で表される化合物の合成〕

10

20

30

40



式 (I - 3 - a) で表される化合物 10 . 00 部及び塩化メチレン 70 . 00 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 18 . 95 部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水 30 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮して、式 (I - 3) で表される化合物 10 . 25 部を得た。

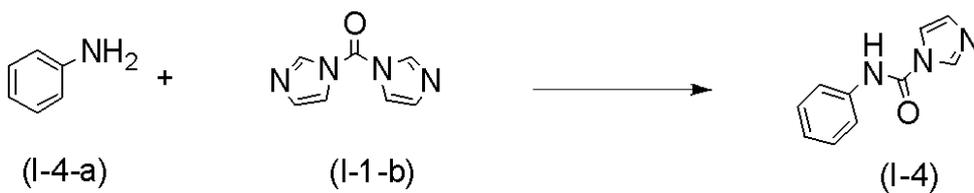
10

式 (I - 3) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 188 . 1

【 0 2 5 4 】

〔 式 (I - 4) で表される化合物の合成 〕



20

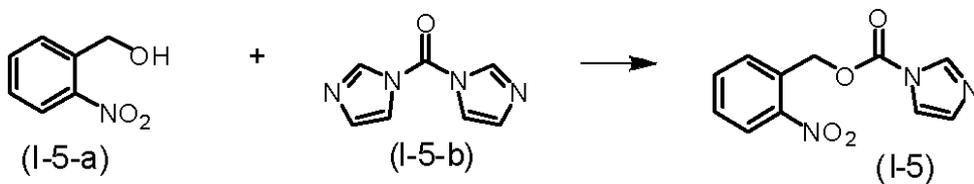
式 (I - 4 - a) で表される化合物 10 . 00 部及び塩化メチレン 70 . 00 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 19 . 15 部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水 30 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 4) で表される化合物 9 . 81 部を得た。

式 (I - 4) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 187 . 1

【 0 2 5 5 】

〔 式 (I - 5) で表される化合物の合成 〕



30

式 (I - 5 - a) で表される化合物 14 . 47 部及び塩化メチレン 100 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 5 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 16 . 85 部を仕込み、23 で1時間攪拌した後、イオン交換水 30 部を添加し攪拌後分液した。この水洗操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮して、式 (I - 5) で表される化合物 13 . 36 部を得た。

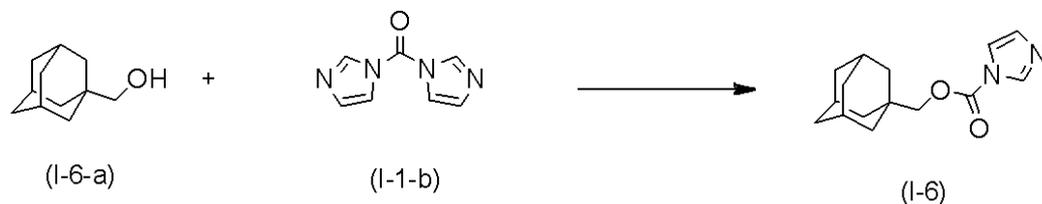
40

式 (I - 5) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) 247 . 1

【 0 2 5 6 】

〔 式 (I - 6) で表される化合物の合成 〕



50

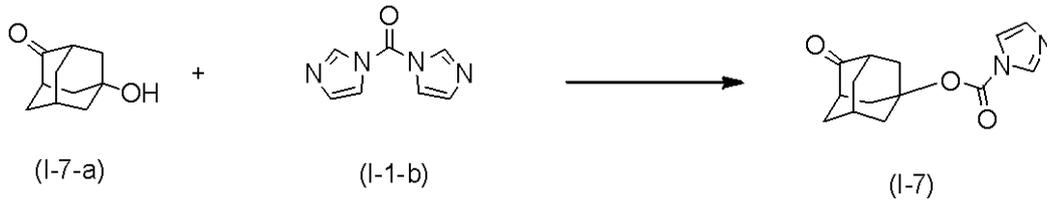
式 (I - 6 - a) で表される化合物 20 . 00 部及び塩化メチレン 140 . 00 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 21 . 46 部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水 50 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を 6 回行った。得られた有機層を濃縮し、得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 120 部を加えて攪拌し、ろ過、乾燥することにより、式 (I - 6) で表される化合物 30 . 15 部を得た。

式 (I - 6) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 260 . 2

【 0257 】

(式 (I - 7) で表される化合物の合成)



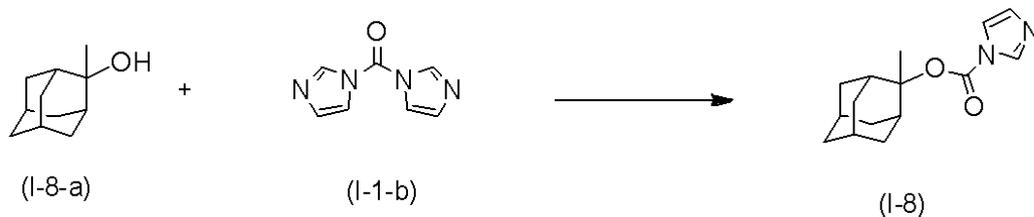
式 (I - 7 - a) で表される化合物 20 . 00 部及び塩化メチレン 140 . 00 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 21 . 46 部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水 50 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を 6 回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 7) で表される化合物 29 . 92 部を得た。

式 (I - 7) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 260 . 1

【 0258 】

(式 (I - 8) で表される化合物の合成)



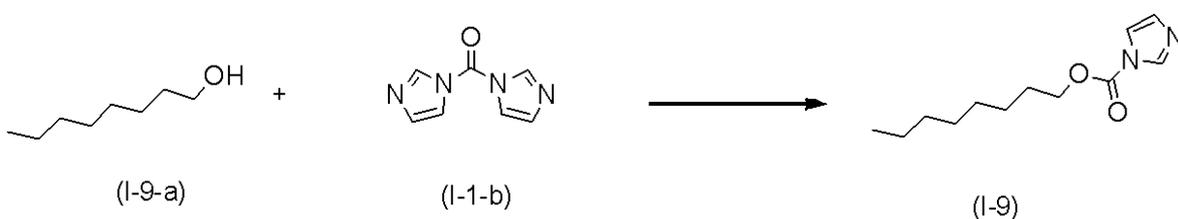
式 (I - 8 - a) で表される化合物 20 . 00 部及び塩化メチレン 140 . 00 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 21 . 46 部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水 50 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を 6 回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 8) で表される化合物 29 . 26 部を得た。

式 (I - 8) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 260 . 2

【 0259 】

(式 (I - 9) で表される化合物の合成)



式 (I - 9 - a) で表される化合物 10 . 00 部及び塩化メチレン 100 . 00 部を仕

10

20

30

40

50

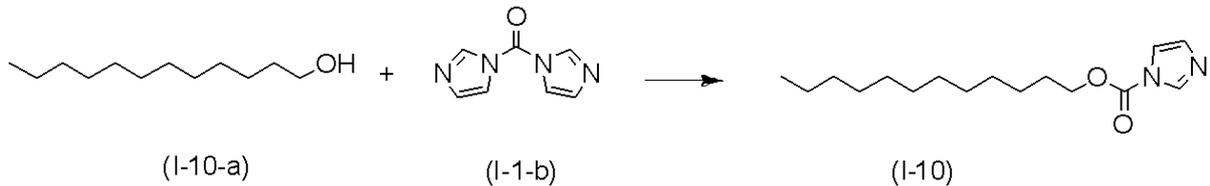
込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名: カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 13.70部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水30部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 9) で表される化合物15.30部を得た。

式 (I - 9) で表される化合物の同定;

(質量分析) MASS: 224.2

【0260】

〔式 (I - 10) で表される化合物の合成〕



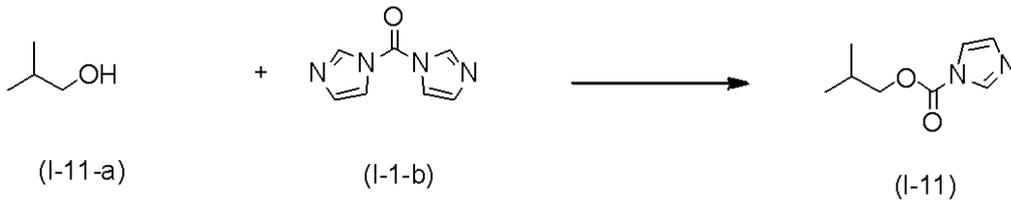
式 (I - 10 - a) で表される化合物20.00部及び塩化メチレン200.00部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名: カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 19.15部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水30部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 10) で表される化合物29.31部を得た。

式 (I - 10) で表される化合物の同定;

(質量分析) MASS: 280.2

【0261】

〔式 (I - 11) で表される化合物の合成〕



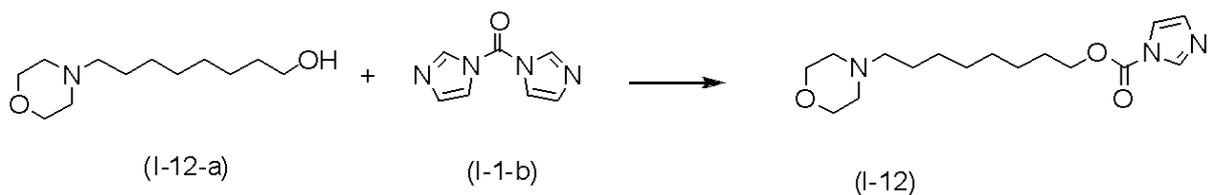
式 (I - 11 - a) で表される化合物10.00部及び塩化メチレン100.00部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名: カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 24.06部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水30部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 11) で表される化合物21.72部を得た。

式 (I - 11) で表される化合物の同定;

(質量分析) MASS: 168.1

【0262】

〔式 (I - 12) で表される化合物の合成〕



式 (I - 12 - a) で表される化合物10.00部及び塩化メチレン100.00部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名: カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 8.28部を仕込み、23 で2時間攪拌した。その後、イオン交換水40部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った

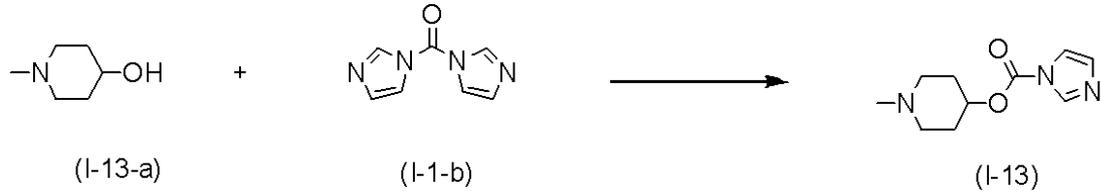
。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 1 2) で表される化合物 1 2 . 5 4 部を得た。

式 (I - 1 2) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) M A S S : 3 0 9 . 2

【 0 2 6 3 】

〔 式 (I - 1 3) で表される化合物の合成 〕



10

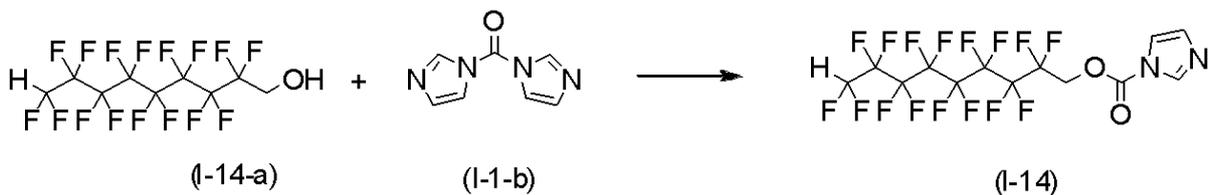
式 (I - 1 3 - a) で表される化合物 1 0 . 0 0 部及び塩化メチレン 1 2 0 . 0 0 部を仕込み、得られた混合マスに、2 3 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 1 4 . 7 8 部を仕込み、2 3 で2時間攪拌した。その後、イオン交換水 4 0 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 1 3) で表される化合物 1 4 . 8 9 部を得た。

式 (I - 1 3) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) M A S S : 2 0 9 . 1

【 0 2 6 4 】

〔 式 (I - 1 4) で表される化合物の合成 〕



20

式 (I - 1 4 - a) で表される化合物 1 0 . 0 0 部及び塩化メチレン 1 2 0 . 0 0 部を仕込み、得られた混合マスに、2 3 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 4 . 1 3 部を仕込み、2 3 で2時間攪拌した。その後、イオン交換水 3 0 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を5回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 1 4) で表される化合物 1 1 . 2 4 部を得た。

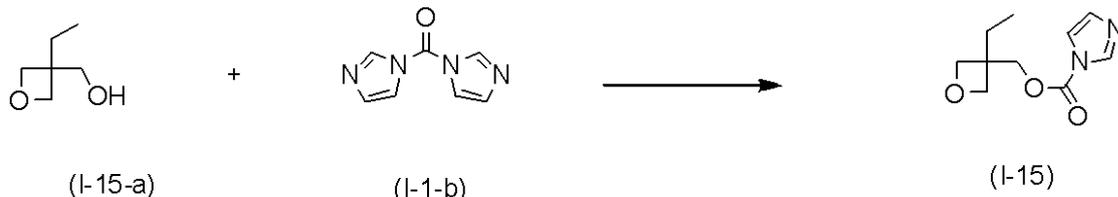
30

式 (I - 1 4) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) M A S S : 5 2 6 . 0

【 0 2 6 5 】

〔 式 (I - 1 5) で表される化合物の合成 〕



40

式 (I - 1 5 - a) で表される化合物 2 0 . 0 0 部及び塩化メチレン 2 4 0 . 0 0 部を仕込み、得られた混合マスに、2 3 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 3 0 . 7 1 部を仕込み、2 3 で2時間攪拌した。その後、イオン交換水 6 0 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 1 5) で表される化合物 3 4 . 4 5 部を得た。

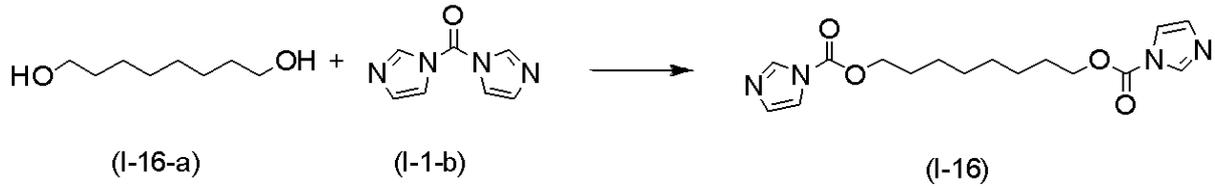
50

式 (I - 15) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 210 . 1

【 0266 】

〔 式 (I - 16) で表される化合物の合成 〕



式 (I - 16 - a) で表される化合物 8 . 00 部及び塩化メチレン 120 . 00 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 19 . 52 部を仕込み、23 で2時間攪拌した。その後、イオン交換水 40 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 16) で表される化合物 17 . 65 部を得た。

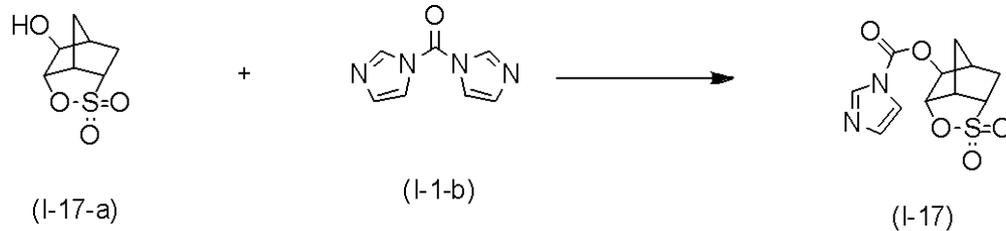
10

式 (I - 16) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 334 . 2

【 0267 】

〔 式 (I - 17) で表される化合物の合成 〕



20

式 (I - 17 - a) で表される化合物 10 . 00 部及び塩化メチレン 120 . 00 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 9 . 38 部を仕込み、23 で2時間攪拌した。その後、酢酸エチル 100 部を添加し、攪拌し、ろ過することにより、式 (I - 17)

30

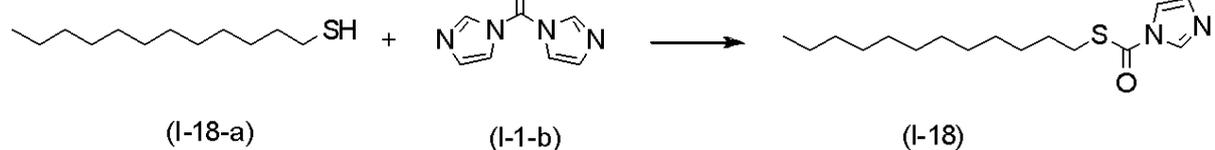
で表される化合物 14 . 30 部を得た。

式 (I - 17) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 284 . 1

【 0268 】

〔 式 (I - 18) で表される化合物の合成 〕



40

式 (I - 18 - a) で表される化合物 10 . 00 部及び塩化メチレン 100 . 00 部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式 (I - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 12 . 61 部を仕込み、23 で1時間攪拌した。その後、イオン交換水 30 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (I - 18) で表される化合物 15 . 81 部を得た。

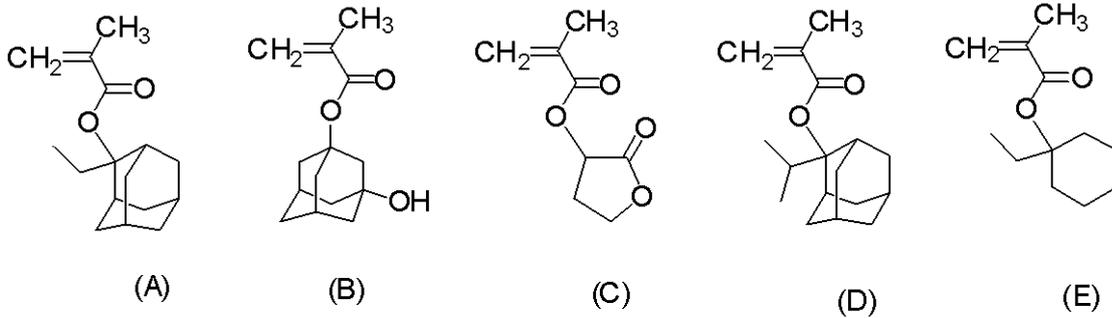
式 (I - 18) で表される化合物の同定 ;

(質量分析) MASS : 296 . 2

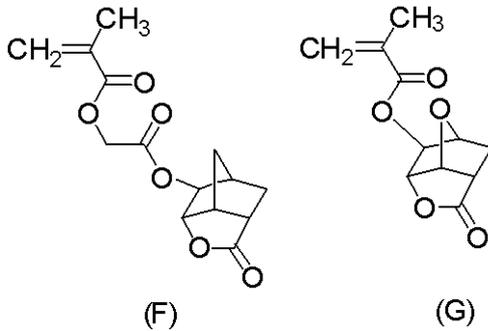
【 0269 】

樹脂の合成において使用した化合物を下記に示す。

50



10



【 0 2 7 0 】

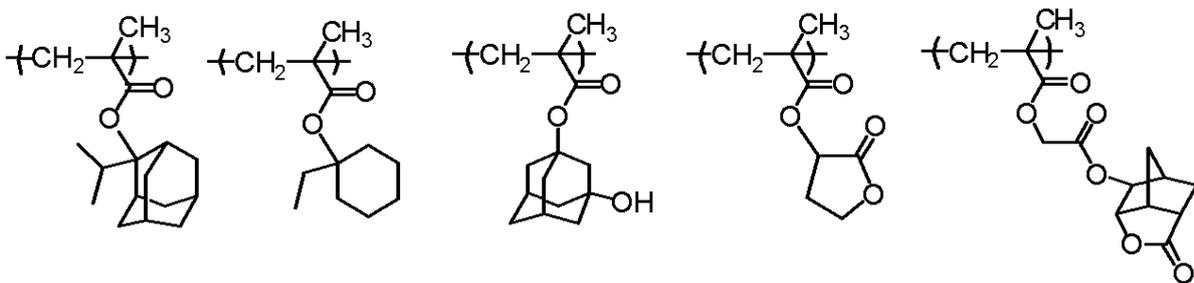
20

〔樹脂 A 1 の合成〕

式 (D) で表される化合物、式 (E) で表される化合物、式 (B) で表される化合物、式 (C) で表される化合物及び式 (F) で表される化合物を、モル比 30 : 14 : 6 : 20 : 30 の割合で仕込んだ。次いで、全化合物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)とを全化合物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 73 で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 (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 8.1×10^3 である共重合体を収率 65% で得た。この共重合体は、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 7 1 】



40

【 0 2 7 2 】

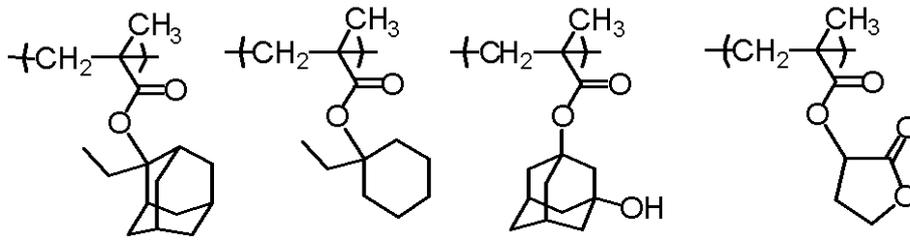
〔樹脂 A 2 の合成〕

式 (A) で表される化合物、式 (E) で表される化合物、式 (B) で表される化合物及び式 (C) で表される化合物を、モル比 35 : 10 : 6 : 49 の割合で仕込み、次いで、全化合物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)とを全化合物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 73 で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 (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 7.8×10^3 である共重合体を収率 75% で得た。この共重合体は

50

、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 7 3 】



【 0 2 7 4 】

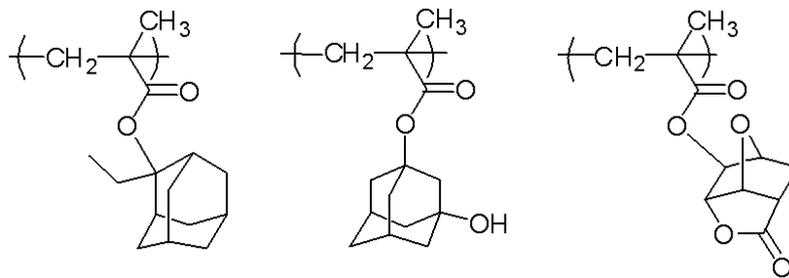
10

〔樹脂 A 3 の合成〕

式 (A) で表される化合物、式 (G) で表される化合物及び式 (C) で表される化合物を、モル比 35 : 30 : 35 の割合で仕込み、次いで、全化合物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)とを全化合物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 70 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 8.0×10^3 である共重合体を収率 75% 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。

20

【 0 2 7 5 】



【 0 2 7 6 】

30

実施例及び比較例

以下の表 1 の各成分を混合して溶解し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

【 0 2 7 7 】

【表 1】

	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	P B / P E B
実施例 1	A1=10部	B1=1.60部	C1=0.05部	95°C/90°C
実施例 2	A2=10部	B1=1.60部	C1=0.05部	100°C/95°C
実施例 3	A1=10部	B1=1.60部	C2=0.08部	95°C/90°C
実施例 4	A2=10部	B1=1.60部	C2=0.08部	100°C/95°C
実施例 5	A2=10部	B1=1.60部	C1/X1=0.030/0.018部	100°C/95°C
実施例 6	A2=10部	B1=1.60部	C3=0.06部	100°C/95°C
実施例 7	A2=10部	B1=1.60部	C4=0.06部	100°C/95°C
実施例 8	A3=10部	B2=0.80部	C1=0.05部	100°C/95°C
実施例 9	A1=10部	B1=1.00部	C5/X1=0.05/0.02部	95°C/90°C
実施例 10	A2=10部	B1=1.00部	C5/X1=0.05/0.02部	100°C/95°C
実施例 11	A1=10部	B1=1.00部	C5 =0.05部	95°C/90°C
実施例 12	A2=10部	B1=1.00部	C5 =0.05部	100°C/95°C
実施例 13	A1=10部	B2=1.00部	C5/X1=0.05/0.02部	100°C/95°C
実施例 14	A1=10部	B1=1.60部	C6=0.05部	95°C/90°C
実施例 15	A1=10部	B1=1.60部	C7=0.05部	95°C/90°C
実施例 16	A1=10部	B1=1.60部	C8=0.05部	95°C/90°C
実施例 17	A1=10部	B1=1.60部	C9=0.05部	95°C/90°C
実施例 18	A1=10部	B1=1.60部	C10=0.05部	95°C/90°C
実施例 19	A1=10部	B1=1.60部	C11=0.05部	95°C/90°C
実施例 20	A1=10部	B1=1.60部	C12=0.05部	95°C/90°C
実施例 21	A1=10部	B1=1.60部	C13=0.05部	95°C/90°C
実施例 22	A1=10部	B1=1.60部	C14=0.05部	95°C/90°C
実施例 23	A1=10部	B1=1.60部	C15=0.05部	95°C/90°C
実施例 24	A1=10部	B1=1.60部	C16=0.05部	95°C/90°C
実施例 25	A1=10部	B1=1.60部	C17=0.05部	95°C/90°C
実施例 26	A1=10部	B1=1.60部	C18=0.05部	95°C/90°C
比較例 1	A3=10部	B2=0.20部	X2=0.012部	100°C/110°C
比較例 2	A3=10部	B2=0.20部	X2=0.012部	100°C/95°C

10

20

30

【 0 2 7 8 】

< 樹脂 (A) >

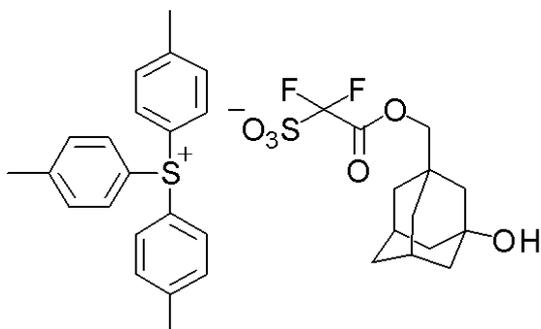
A 1 : 樹脂 A 1

A 2 : 樹脂 A 2

A 3 : 樹脂 A 3

< 酸発生剤 (B) >

B 1 : 式 (B 1 - 3) で表される塩



(B1-3)

B 2 : トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホン酸塩

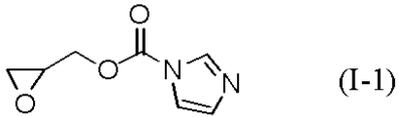
【 0 2 7 9 】

40

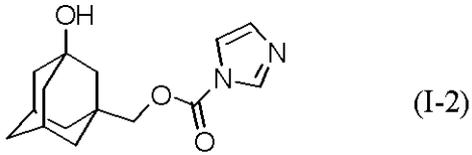
50

<イミダゾール化合物(C) (表1中、クエンチャー欄に記した。)>

C1: 式(I-1)で表される化合物

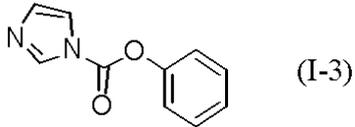


C2: 式(I-2)で表される化合物

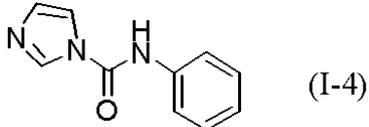


10

C3: 式(I-3)で表される化合物

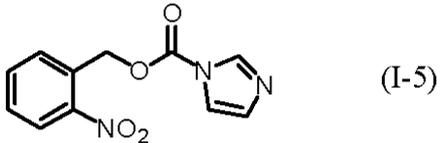


C4: 式(I-4)で表される化合物

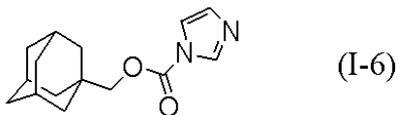


20

C5: 式(I-5)で表される化合物

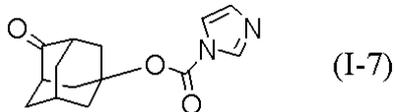


C6: 式(I-6)で表される化合物

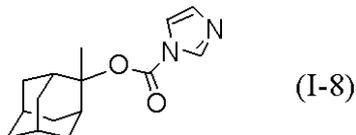


30

C7: 式(I-7)で表される化合物

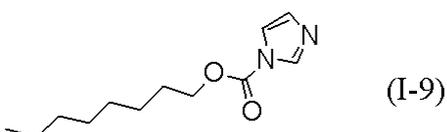


C8: 式(I-8)で表される化合物

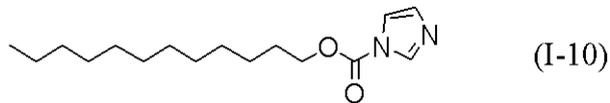


40

C9: 式(I-9)で表される化合物



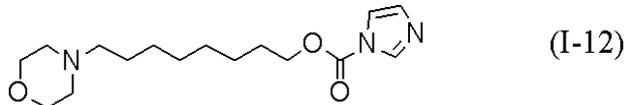
C10: 式(I-10)で表される化合物



C 1 1 : 式 (I - 1 1) で表される化合物

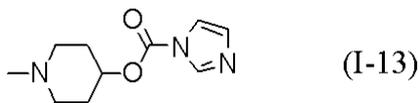


C 1 2 : 式 (I - 1 2) で表される化合物

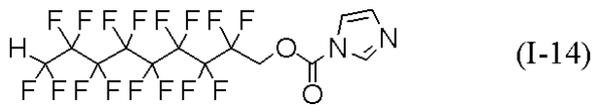


10

C 1 3 : 式 (I - 1 3) で表される化合物

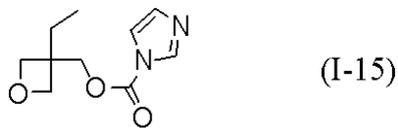


C 1 4 : 式 (I - 1 4) で表される化合物

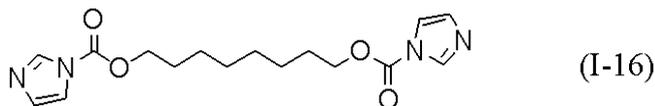


C 1 5 : 式 (I - 1 5) で表される化合物

20

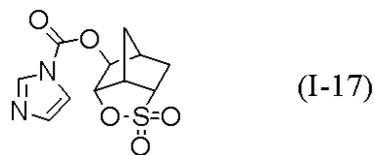


C 1 6 : 式 (I - 1 6) で表される化合物

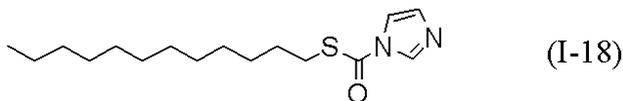


C 1 7 : 式 (I - 1 7) で表される化合物

30



C 1 8 : 式 (I - 1 8) で表される化合物

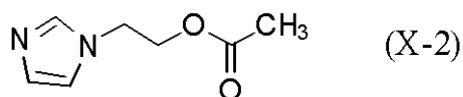


< 塩基性化合物 (C 1) (表 1 中、クエンチャー欄に記した。) >

X 1 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

40

X 2 : 式 (X - 2) で表される化合物



< 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

200.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

20.0部

2 - ヘプタノン

20.0部

- ブチロラクトン

3.5部

【 0 2 8 0 】

50

12インチのシリコンウェハ上に、有機反射防止膜用組成物〔ARC-29；日産化学（株）製〕を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を、乾燥（プリベーク）後の膜厚が110nmとなるようにスピコートした。

得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベーク（PB）した。このようにレジスト組成物膜を形成したウェハに、液浸露光用ArFエキシマレーザステッパー〔XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、2-poles on axis照明（out=0.97、in=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。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

10

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（PEB）を行った。

さらに、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

【0281】

上記露光において、マスクサイズがピッチ90nm、ライン47nmのマスクを用い、得られたラインパターンが51nmとなる露光量を実効感度とした。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、マスクが有する透光部のサイズを意味しない。

【0282】

20

露光マージン評価（EL）：実効感度±10%の露光量範囲において、露光量を横軸に、その露光量でのピッチ90nm、マスクサイズが（ライン）47nmのマスクを用いて形成されたレジスト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線形回帰直線の傾きの絶対値が、

1.1nm/(mJ/cm²)以下であるものを、

1.1nm/(mJ/cm²)を超え、1.2nm/(mJ/cm²)以下のものを

~

1.3nm/(mJ/cm²)以下のものを

1.3nm/(mJ/cm²)を超え、1.5nm/(mJ/cm²)以下のものを

1.5nm/(mJ/cm²)を超えるものをxとした。

30

【0283】

ラインエッジラフネス評価（LER）：得られたレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察した。レジストパターンの側壁の凹凸の振れ幅が

3.5nm以下であるものを

3.5nmを超え、3.7nm以下であるものを ~

4nm以下であるものを

4nmを超え、4.5nm以下であるものを

4.5nmを超えるものをxとした。

これらの結果を表2に示す。

【0284】

40

解像度評価：実効感度において得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、45nmを解像しているものを（なかでも、43nmを解像しているものを）、45nmを解像していないものxとした。

【0285】

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及び52nm（ピッチはともに90nm）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の線幅を縦軸にプロットした。該プロットから求めた線形回帰直線の傾きが、2.3以下のものを、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xとした。

50

【 0 2 8 6 】

【表 2】

	E L	L E R	解像度	M E F
実施例 1	◎	◎	○	○
実施例 2	◎	◎	○	△
実施例 3	◎～○	◎～○	○	○
実施例 4	◎～○	◎～○	○	△
実施例 5	◎	◎	◎	◎
実施例 6	○	○	○	△
実施例 7	○	○	○	△
実施例 8	△	△	○	△
実施例 9	◎	◎	◎	◎
実施例 1 0	○	◎	◎	◎
実施例 1 1	○	○	◎	○
実施例 1 2	△	◎	○	◎
実施例 1 3	△	△	○	△
実施例 1 4	◎	◎	○	◎
実施例 1 5	◎	◎	◎	○
実施例 1 6	◎	◎	◎	◎
実施例 1 7	◎	◎	◎	◎
実施例 1 8	◎	◎	◎	◎
実施例 1 9	◎	◎	◎	◎
実施例 2 0	◎	◎	◎	◎
実施例 2 1	◎	◎	◎	◎
実施例 2 2	◎	◎	○	◎
実施例 2 3	◎	◎	◎	◎
実施例 2 4	◎	◎	◎	◎
実施例 2 5	◎	◎	◎	◎
実施例 2 6	◎	◎	◎	◎
比較例 1	×	×	○	△
比較例 2	×	×	○	△

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【 0 2 8 7 】

本発明のレジスト組成物によれば、広い露光マージン、低いマスクエラーファクターでパターンを形成することができ、優れた解像度及びラインエッジラフネスを有するパターンを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 233/61	(2006.01)	C 0 7 D 233/61	1 0 3
C 0 7 D 401/12	(2006.01)	C 0 7 D 401/12	
C 0 7 D 411/12	(2006.01)	C 0 7 D 411/12	

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開2012-67080(JP,A)
特開2012-113143(JP,A)
特開2005-15699(JP,A)
特開2004-206058(JP,A)
特開2004-191816(JP,A)
特開2012-190008(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)