

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6274754号
(P6274754)

(45) 発行日 平成30年2月7日(2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日(2018.1.19)

(51) Int.Cl.		F I	
G03F	7/004 (2006.01)	G03F	7/004 501
G03F	7/039 (2006.01)	G03F	7/039 601
G03F	7/038 (2006.01)	G03F	7/038 601
C08K	5/42 (2006.01)	G03F	7/004 503A
C08K	5/3445 (2006.01)	C08K	5/42

請求項の数 3 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-126752 (P2013-126752)	(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25年6月17日(2013.6.17)	(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2014-29494 (P2014-29494A)	(72) 発明者	市川 幸司 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
(43) 公開日	平成26年2月13日(2014.2.13)	(72) 発明者	向井 優一 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
審査請求日	平成28年5月12日(2016.5.12)	(72) 発明者	坂本 宏 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-151646 (P2012-151646)		
(32) 優先日	平成24年7月5日(2012.7.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			

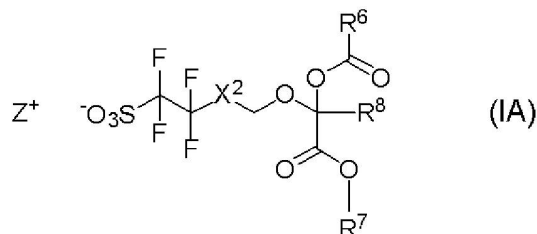
最終頁に続く

(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】

酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂、式(IA)で表される酸発生剤、並びに、式(II1)で表される化合物及び式(II2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する有機溶剤で現像するためのレジスト組成物。



[式(IA)中、

X²は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基又は-O R⁵で置換されていてもよく、該アルカンジイル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R⁵は、炭素数1～24の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R⁶は、炭素数1～17の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子は、フ

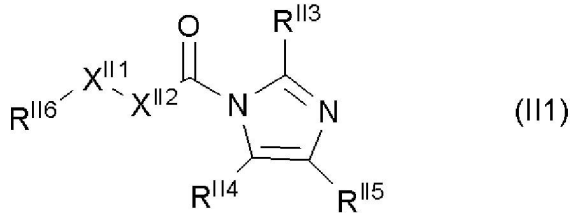
ッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R⁷は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

R⁸は、炭素数 1 ~ 6 のフッ素化アルキル基を表す。

ただし、R⁶、R⁷及びR⁸の合計炭素数は、19以下である。

Z⁺は、有機カチオンを表す。]



10

[式(II1)中、

R¹¹⁶は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、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、塩素原子、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、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、カルボニル基、-N(R^d)-、硫黄原子又はスルホニル基で置き換わっていてもよい。

20

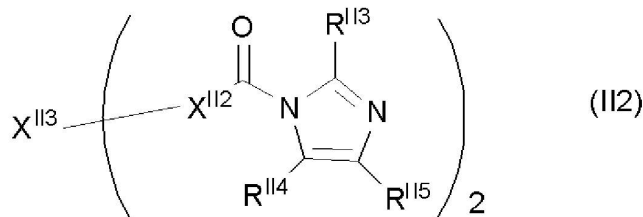
X¹¹¹は、単結合又は炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、該アルカンジイル基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

X¹¹²は、酸素原子又は -N(R^d)- 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。

R¹¹³、R¹¹⁴及びR¹¹⁵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。]

30



[式(II2)中、R¹¹³、R¹¹⁴、R¹¹⁵及びX¹¹²は、上記と同じ意味を表す。X¹¹³は、炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基を表し、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メチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。]

40

【請求項 2】

さらに溶剤を含有する請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

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

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

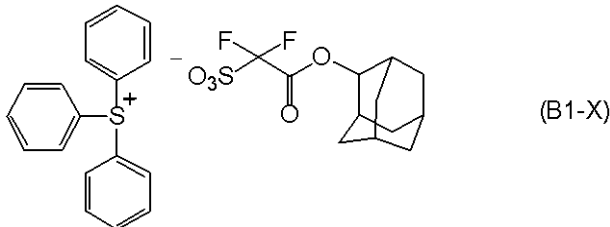
【0001】

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

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、樹脂と、式(B1-X)で表される塩と、2,6-ジイソプロピルアセリンとを含有するレジスト組成物が記載されている。



10

また、レジスト組成物から、フォトリソグラフィによりレジストパターンを形成する際、アルカリ現像液で現像するとポジ型レジストパターンが得られ、有機溶剤で現像するとネガ型レジストパターンが得られることが知られている(非特許文献1)。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-161707号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】テクノタイムズ社発行 月刊ディスプレイ '11 6月号 p.31

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

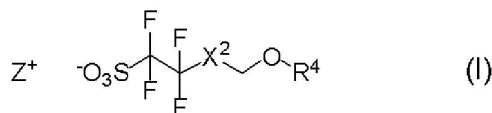
本発明の目的は、優れた解像度であるレジストパターンを製造できるレジスト組成物を提供することにある。

30

【0006】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂、式(I)で表される酸発生剤、並びに、式(II1)で表される化合物及び式(II2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有するレジスト組成物。



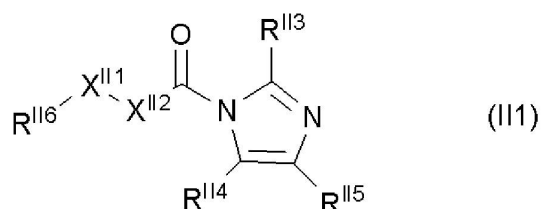
40

〔式(I)中、

X²は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基又は-O R⁵で置換されていてもよく、該アルカンジイル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数1~24の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

Z⁺は、有機カチオンを表す。〕



[式(II1)中、

R¹¹⁶は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又は炭素数6~14の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、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、塩素原子、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、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、カルボニル基、-N(R^d)-、硫黄原子又はスルホニル基で置き換わっていてもよい。

10

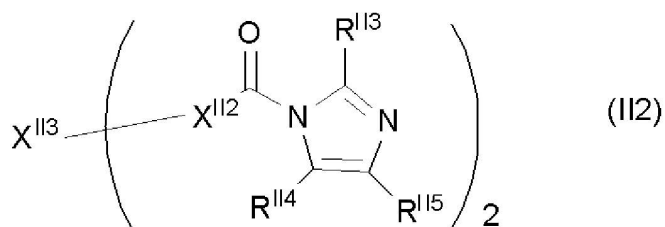
X¹¹¹は、単結合又は炭素数1~10のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、該アルカンジイル基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

20

X¹¹²は、-O-又は-N(R^d)-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。

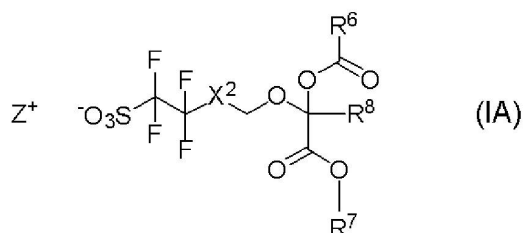
R¹¹³、R¹¹⁴及びR¹¹⁵は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数6~14の芳香族炭化水素基を表す。]



30

[式(II2)中、R¹¹³、R¹¹⁴、R¹¹⁵及びX¹¹²は、上記と同じ意味を表す。X¹¹³は、炭素数1~10のアルカンジイル基を表し、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メチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。]

〔2〕式(I)で表される酸発生剤が式(IA)で表される酸発生剤である〔1〕記載のレジスト組成物。



40

[式(IA)中、X²及びZ⁺は、上記と同じ意味を表す。

R⁶は、炭素数1~17の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R⁷は、炭素数1~6のアルキル基を表す。

R⁸は、炭素数1~6のフッ素化アルキル基を表す。

50

ただし、 R^6 、 R^7 及び R^8 の合計炭素数は、19以下である。]

〔3〕さらに溶剤を含有する〔1〕又は〔2〕記載のレジスト組成物。

〔4〕(1)上記〔1〕～〔3〕のいずれか1項記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2)塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3)組成物層を露光する工程、

(4)露光後の組成物層を加熱する工程及び

(5)加熱後の組成物層を現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

10

本発明のレジスト組成物によれば、高解像度のレジストパターンを製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

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

【0009】

レジスト組成物

20

本発明のレジスト組成物は、

酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある)と、

式(I)で表される酸発生剤(以下「酸発生剤(I)」という場合がある)と、

式(II1)で表される化合物及び式(II2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物(以下「化合物(II)」という場合がある)とを含有する。

本発明のレジスト組成物は、さらに、溶剤(E)を含有していることが好ましい。

本発明のレジスト組成物は、さらに、塩基性化合物(C)を含有してもよい。

【0010】

樹脂(A)

30

樹脂(A)は、酸不安定基を有する構造単位(以下「構造単位(a)」という場合がある)を含む。さらに、酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(s)」という場合がある)等を含んでいてもよい。

本明細書において、「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、親水性基(例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基)を形成する基を意味する。

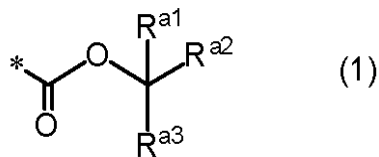
【0011】

構造単位(a)

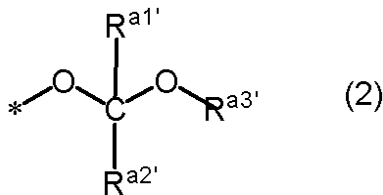
構造単位(a)は、酸不安定基を有する構造単位である。

酸不安定基としては、例えば、式(1)で表される基、式(2)で表される基等が挙げられる。

40



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



〔式(2)中、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該 2 価の炭化水素基を構成する 1 以上の $-CH_2-$ は、 $-O$ 又は S で置き換わってもよい。

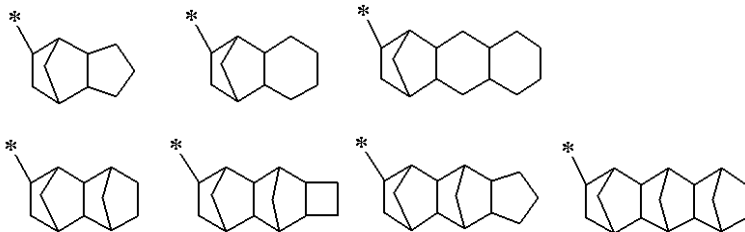
10

【0012】

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で表される脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基 (* は結合手を表す。) 等が挙げられる。 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で表される脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 16 である。

20

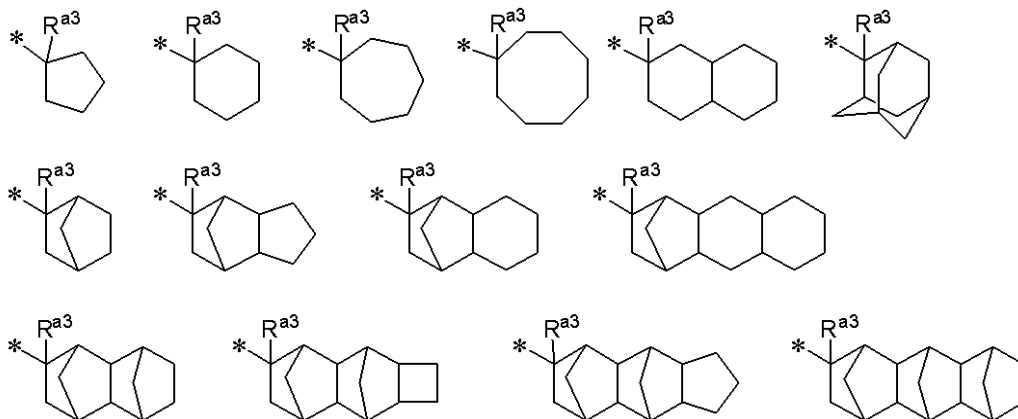


アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。

【0013】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して 2 価の炭化水素基を形成する場合の $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ としては、例えば、下記の基が挙げられる。2 価の炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。各式中、 R^{a3} は上記と同じ意味であり、* は $-O-$ との結合手を表す。

30



40

【0014】

式(1)で表される基としては、例えば、1,1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中において R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} がアルキル基である基、好ましくは tert-ブトキシカルボニル基)、2-アルキルアダマンタン-2-イルオキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及びこれらが結合する炭素原子がアダマンチル基を形成し、 R^{a3} が

50

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)等が挙げられる。

【0015】

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で表される炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせた基等が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

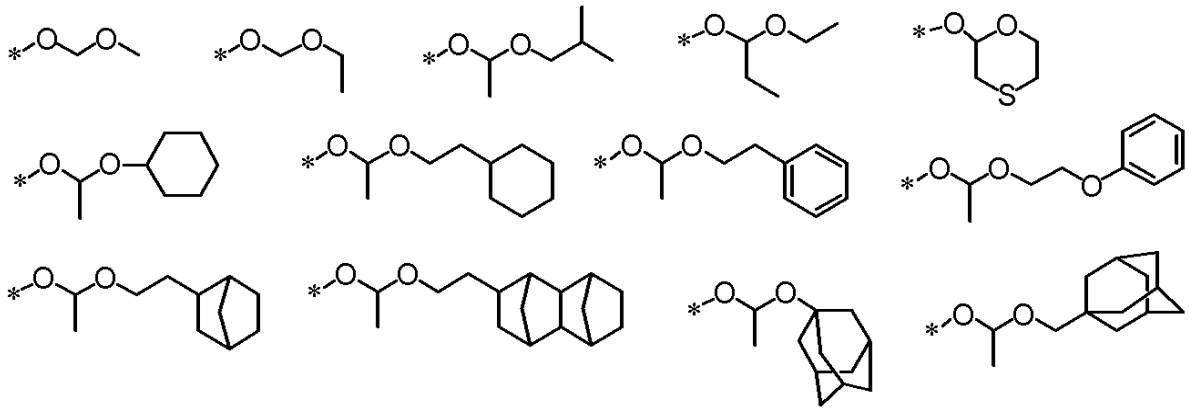
芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

R^{a2} 及び R^{a3} が互いに結合して形成する2価の炭化水素基としては、例えば、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} の炭化水素基から水素原子を1個取り去った基が挙げられる。

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

【0016】

式(2)で表される基の具体例としては、例えば、以下の基が挙げられる。*は結合手を表す。



【0017】

構造単位(a)を導くモノマーは、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

【0018】

酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有する構造単位(a)を有する樹脂をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

【0019】

式(1)で表される基を有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは式(a1-1)で表される構造単位又は式(a1-2)で表される構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本明細書では、式(a1-1)で表される構造単位及び式(a1-2)で表される構造単位を、それぞれ構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)と、構造単位(a1-1)を誘導するモノマー及び構造単位(a1-2)を誘導するモノマーを、それぞれモノマー(a1-1)及びモノマー(a1-2)という場合がある。

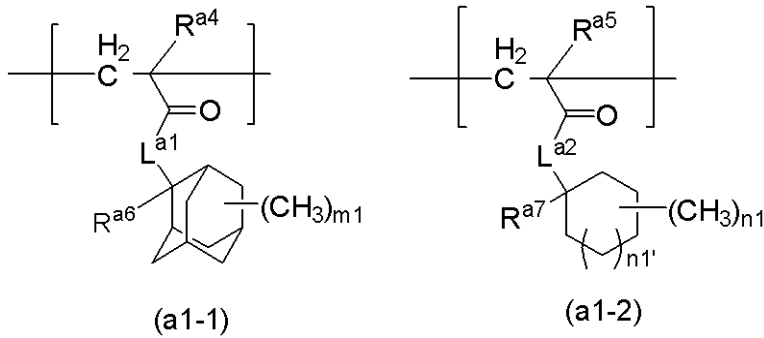
【0020】

10

20

30

40



[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、
 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。
 R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。
 R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。
 $m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。
 $n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。
 $n1'$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

10

【 0 0 2 1 】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ であり、
 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。

20

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組合わせた基としては、式 (1) の R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で表される基と同様の基が挙げられる。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基は、好ましくは炭素数 6 以下である。

R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基は、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。

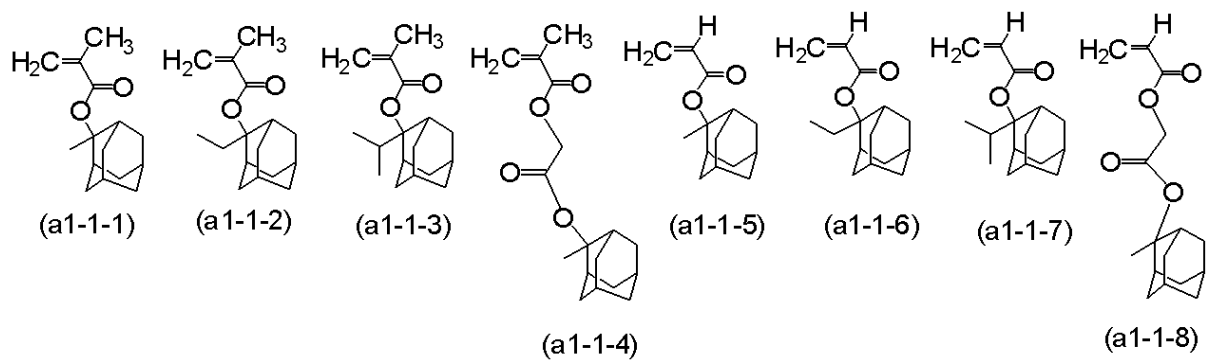
$n1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

30

$n1'$ は好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 0 2 2 】

モノマー (a 1 - 1) としては、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 8) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。



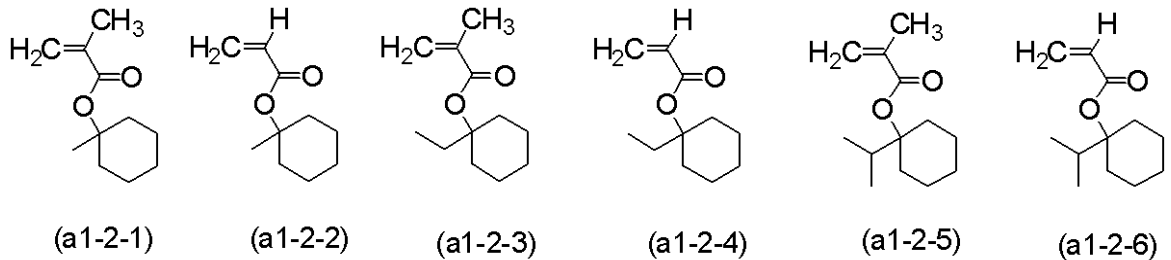
40

【 0 0 2 3 】

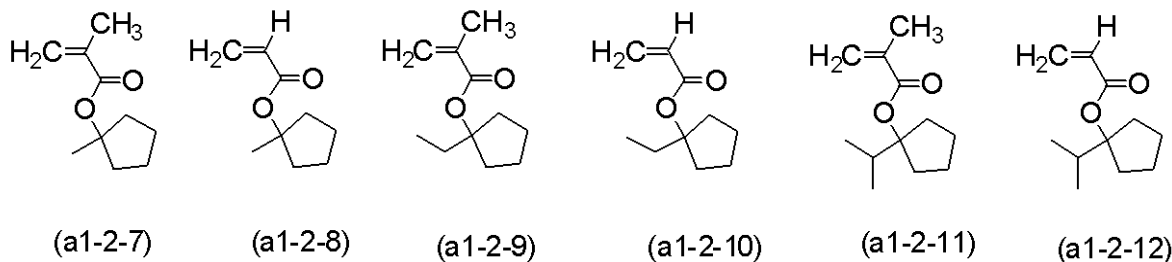
モノマー (a 1 - 2) としては、例えば、1 - エチルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロヘキサン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロヘプタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - メチルシクロペンタン - 1 - イ

50

ル(メタ)アクリレート、1-メチルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート、1-イソプロピルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-イソプロピルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。式(a1-2-1)~式(a1-2-12)で表されるモノマーが好ましく、式(a1-2-3)~式(a1-2-4)又は式(a1-2-9)~式(a1-2-10)で表されるモノマーがより好ましく、式(a1-2-3)又は式(a1-2-9)で表されるモノマーがさらに好ましい。



10



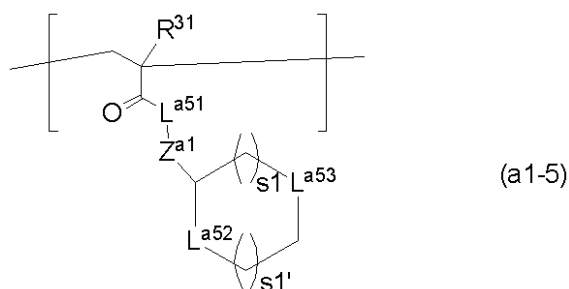
20

【0024】

樹脂(A)が構造単位(a1-1)及び/又は構造単位(a1-2)を含む場合、これらの合計含有率は、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。

【0025】

式(2)で表される基を有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位としては、式(a1-5)で表される構造単位(以下「構造単位(a1-5)」という場合がある)が挙げられる。



30

[式(a1-5)中、

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

40

Z^{a1} は、単結合又は $* - [CH_2]_{k4} - CO - L^{a54} -$ を表す。ここで、 $k4$ は1~4の整数を表す。 $*$ は、 L^{a51} との結合手を表す。

L^{a51} 、 L^{a52} 、 L^{a53} 及び L^{a54} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。

$s1$ は、1~3の整数を表す。

$s1'$ は、0~3の整数を表す。]

【0026】

式(a1-5)においては、 R^{31} は、水素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましい。

L^{a51} は、酸素原子が好ましい。

L^{a52} 及び L^{a53} は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子が好ましい。

50

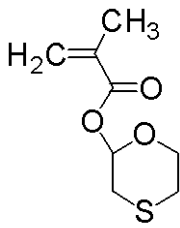
s 1 は、1 が好ましい。

s 1' は、0 ~ 2 の整数が好ましい。

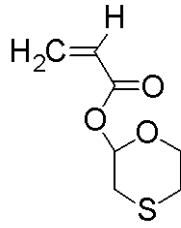
Z^{a1} は、単結合又は * - C H₂ - C O - O - が好ましい。

【 0 0 2 7 】

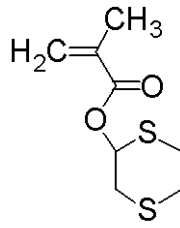
構造単位 (a 1 - 5) を導くモノマーとしては、以下のモノマーが挙げられる。



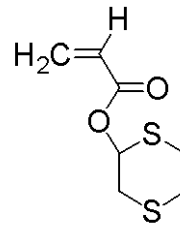
(a1-5-1)



(a1-5-2)



(a1-5-3)



(a1-5-4)

10

【 0 0 2 8 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 1 - 5) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 50 モル% が好ましく、3 ~ 45 モル% がより好ましく、5 ~ 40 モル% がさらに好ましい。

【 0 0 2 9 】

構造単位 (s)

酸不安定基を有さない構造単位である「構造単位 (s)」を導くモノマーは、酸不安定基を有さないモノマーであれば特に限定されず、レジスト分野で公知のモノマーを使用できる。

20

構造単位 (s) としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (a 2) 」という場合がある) 及びノ又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (a 3) 」という場合がある) を有する樹脂をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

【 0 0 3 0 】

構造単位 (a 2)

構造単位 (a 2) が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

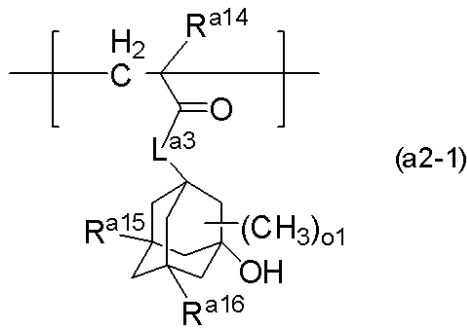
30

レジスト組成物を、KrFエキシマレーザ露光 (248 nm)、電子線又はEUV (超紫外光) 等の高エネルギー線露光に適用する場合、構造単位 (a 2) として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) を用いることが好ましい。また、ArFエキシマレーザ露光 (193 nm) 等に適用する場合、構造単位 (a 2) として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) が好ましく、構造単位 (a 2 - 1) を用いることがより好ましい。構造単位 (a 2) は、1種を単独で含有してもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 1 】

アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) としては、式 (a 2 - 1) で表される構造単位 (以下、場合により「構造単位 (a 2 - 1) 」という。) が挙げられる。

40



[式(a2-1)中、

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

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0~10の整数を表す。]

【0032】

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

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

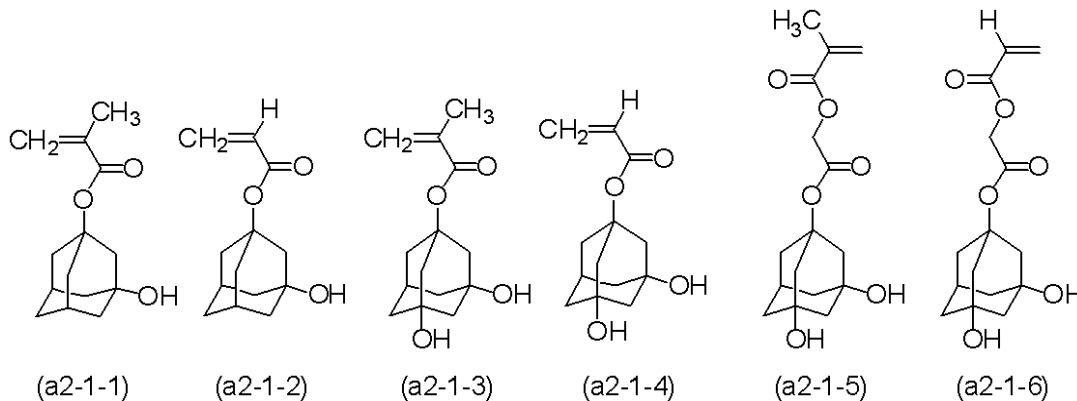
R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ は、好ましくは0~3の整数、より好ましくは0又は1である。

【0033】

構造単位(a2-1)を導くモノマーとしては、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式(a2-1-1)~式(a2-1-6)のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式(a2-1-1)~式(a2-1-4)のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式(a2-1-1)又は式(a2-1-3)で表されるモノマーがさらに好ましい。



【0034】

樹脂(A)が構造単位(a2-1)を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常3~45モル%であり、好ましくは1~40モル%であり、より好ましくは1~35モル%であり、さらに好ましくは2~20モル%である。

【0035】

構造単位(a3)

構造単位(a3)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 -バレロラクトン環等の単環でもよく、これら単環式のラクトン環構造を含む橋かけ環でもよい。これらラクトン環のうち、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、又は、 γ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

【0036】

10

20

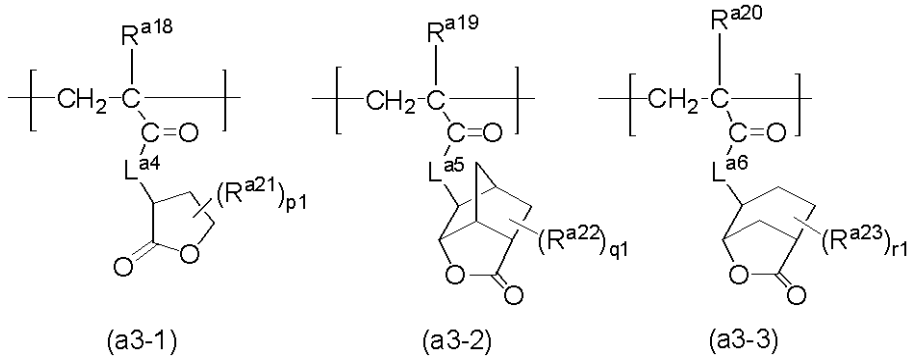
30

40

50

構造単位 (a 3) は、好ましくは、式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2) 又は式 (a 3 - 3) で表される構造単位である。これらの 1 種を単独で含有してもよく、2 種以上を含有してもよい。

【 0 0 3 7 】



10

[式 (a 3 - 1) 中、

L^{a4} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ ($k3$ は 1 ~ 7 の整数を表す。) で表される基を表す。* はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a18} は、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。 $p1$ が 2 以上のとき、複数の R^{a21} は互いに同一又は相異なる。

20

式 (a 3 - 2) 中、

L^{a5} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ ($k3$ は 1 ~ 7 の整数を表す。) で表される基を表す。* はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a19} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a22} は、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。

$q1$ は、0 ~ 3 の整数を表す。 $q1$ が 2 以上のとき、複数の R^{a22} は互いに同一又は相異なる。

式 (a 3 - 3) 中、

L^{a6} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ ($k3$ は 1 ~ 7 の整数を表す。) で表される基を表す。* はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a20} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a23} は、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。

$r1$ は、0 ~ 3 の整数を表す。 $r1$ が 2 以上のとき、複数の R^{a23} は互いに同一又は相異なる。]

30

【 0 0 3 8 】

式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2) 及び式 (a 3 - 3) において、 L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} は、それぞれ独立に、好ましくは、酸素原子又は、 $k3$ が 1 ~ 4 の整数である $* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ で表される基、より好ましくは酸素原子及び、 $* - O - CH_2 - CO - O -$ 、さらに好ましくは酸素原子である。

40

R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a21} は、好ましくはメチル基である。

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

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

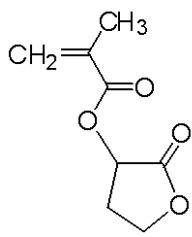
【 0 0 3 9 】

構造単位 (a 3) を導くモノマーとしては、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式 (a 3 - 1 - 1) ~ 式 (a 3 - 1 - 4)、式 (a 3 - 2 - 1) ~ 式 (a 3 - 2 - 4) 及び式 (a 3 - 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3 - 4) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a 3 - 1 - 1) ~ 式 (a 3 - 1 - 2) 及び式 (a 3 -

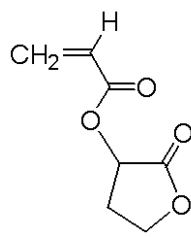
50

2-3) ~ 式(a3-2-4)のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式(a3-1-1)又は式(a3-2-3)で表されるモノマーがさらに好ましい。

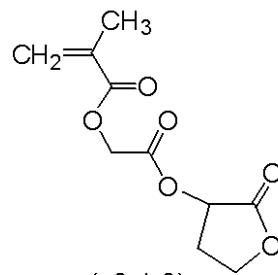
【0040】



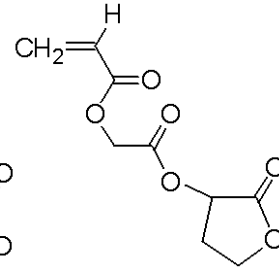
(a3-1-1)



(a3-1-2)



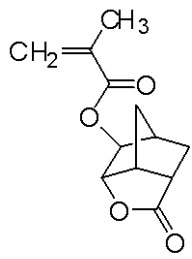
(a3-1-3)



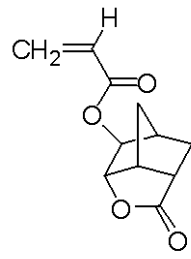
(a3-1-4)

10

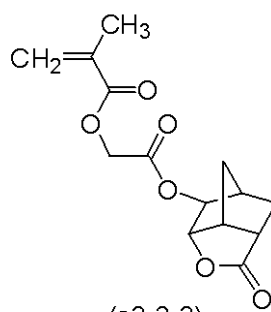
【0041】



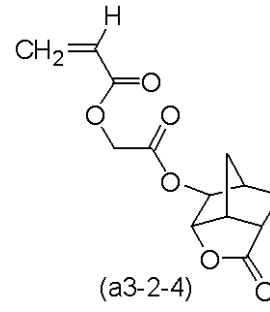
(a3-2-1)



(a3-2-2)

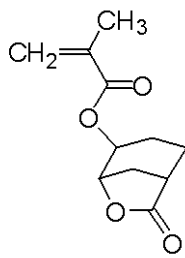


(a3-2-3)

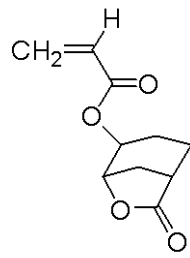


(a3-2-4)

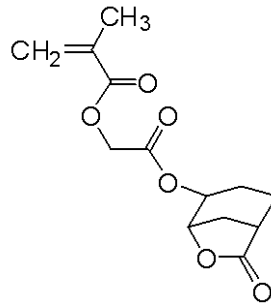
20



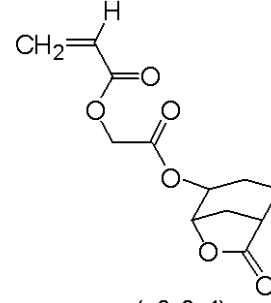
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

30

【0042】

樹脂(A)が構造単位(a3)を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常5~70モル%であり、好ましくは10~65モル%であり、より好ましくは10~60モル%である。

【0043】

樹脂(A)における構造単位(a)の含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1~100モル%の範囲が好ましく、10~95モル%の範囲がより好ましく、15~90モル%の範囲がさらに好ましく、20~85モル%の範囲が特に好ましい。

このような含有率で構造単位(a)を有する樹脂(A)は、樹脂(A)製造時に用いる全モノマーの総モル量に対するモノマーの使用モル量を調節することにより製造することができる。

40

【0044】

樹脂(A)が、構造単位(a)と構造単位(s)からなる樹脂である場合、これらの含有率はそれぞれ、樹脂(A)の全構造単位に対して、

構造単位(a) ; 10~95モル%

構造単位(s) ; 5~90モル%が好ましく、

構造単位(a) ; 15~90モル%

構造単位(s) ; 10~85モル%がより好ましく、

構造単位(a) ; 20~85モル%

50

構造単位 (s) ; 15 ~ 80 モル% がさらに好ましい。

【 0045 】

樹脂 (A) は、アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位 (特に、構造単位 (a 1 - 1)) を、全構造単位 (a) に対して 15 モル% 以上含有していることが好ましい。アダマンチル基を有する構造単位の含有率が多いと、レジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。

【 0046 】

樹脂 (A) は、好ましくは、構造単位 (a) と構造単位 (s) とからなる樹脂である。

構造単位 (a) は、好ましくは構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 2) (好ましくはシクロヘキシル基、シクロペンチル基を有する該構造単位) の少なくとも一種、より好ましくは構造単位 (a 1 - 1) である。

構造単位 (s) は、好ましくは構造単位 (a 2) 及び構造単位 (a 3) の少なくとも一種である。構造単位 (a 2) は、好ましくは構造単位 (a 2 - 1) である。構造単位 (a 3) は、好ましくは構造単位 (a 3 - 1) 及び構造単位 (a 3 - 2) の少なくとも一種である。

【 0047 】

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

樹脂 (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 4,000 以上)、50,000 以下 (より好ましくは 30,000 以下、さらに好ましくは 15,000 以下) である。

【 0048 】

樹脂 (A) 以外の樹脂

本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂 (A) 以外の樹脂、例えば、構造単位 (s)、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位から選択される少なくとも 1 種を有する樹脂等が含有されていてもよい。

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

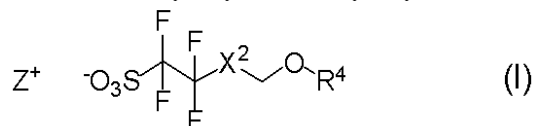
【 0049 】

本発明のレジスト組成物においては、樹脂の総含有率は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中 80 質量% 以上、99.9 重量% 以下である。本明細書において「組成物中の固形分」とは、後述する溶剤 (E) を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

【 0050 】

酸発生剤 (I)

酸発生剤 (I) は、式 (I) で表される。



[式 (I) 中、

X² は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基又は -OR⁵ で置換されていてもよく、該アルカンジイル基を構成する 1 以上のメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基を構成する 1 以上のメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよ

10

20

30

40

50

い。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【0051】

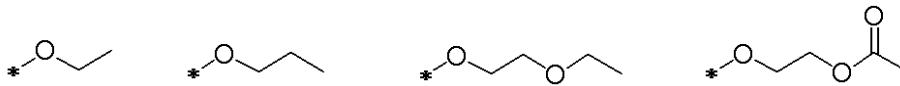
X^2 のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、エタン-1,1-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基、2-メチルブタン-1,4-ジイル基等が挙げられる。

中でも、メチレン基が好ましい。

10

【0052】

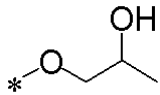
アルカンジイル基に含まれる1以上のメチレン基が酸素原子又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。*は CF_2 との結合手を表す。



【0053】

アルカンジイル基に含まれる水素原子が、ヒドロキシ基又は $-OR^5$ で置換され、かつアルカンジイル基に含まれる1以上のメチレン基が酸素原子に置き換わった基としては、例えば、以下の基が挙げられる。*は CF_2 との結合手を表す。

20



【0054】

R^4 及び R^5 の炭化水素基としては、飽和及び不飽和のいずれでもよく、例えば、直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、単環式又は多環式の脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせただのもでもよい。

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

30

分岐状アルキル基としては、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

直鎖状又は分岐状のアルケニル基としては、ビニル基、 α -メチルビニル基等が挙げられる。

単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

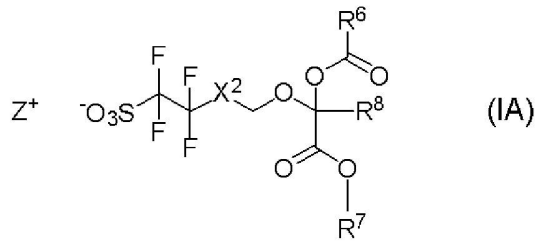
多環式の脂環式炭化水素基としては、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、*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、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等が挙げられる。

40

【0055】

酸発生剤(I)は、式(IA)で表される酸発生剤であることが好ましい。



[式 (I A) 中、 X^2 及び Z^+ は、上記と同じ意味を表す。

R^6 は、炭素数 1 ~ 17 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

R^7 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

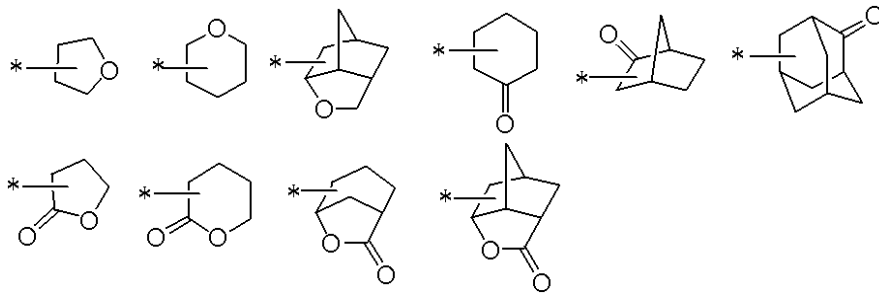
R^8 は、炭素数 1 ~ 6 のフッ素化アルキル基を表す。

ただし、 R^6 、 R^7 及び R^8 の合計炭素数は、19 以下である。]

【 0 0 5 6 】

R^6 の炭化水素基は、 R^4 におけるものと同様の基が挙げられ、好ましくは脂環式炭化水素基である。

炭化水素基を構成する 1 以上のメチレン基が酸素原子又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、以下のものが挙げられる。* は結合手を表す。



R^7 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

R^8 のフッ素化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基等が挙げられ、好ましくはトリフルオロメチル基である。

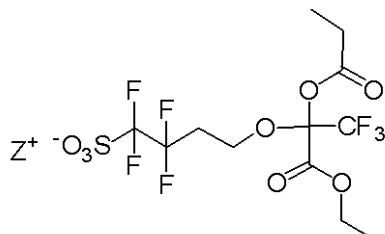
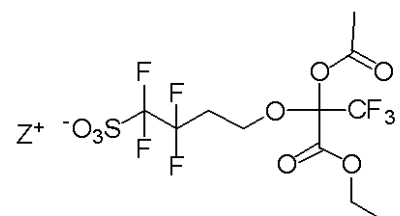
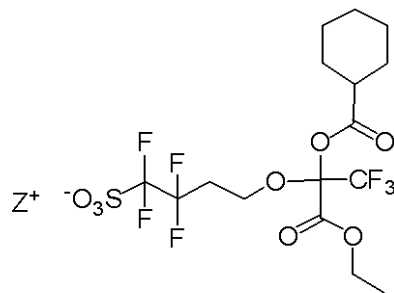
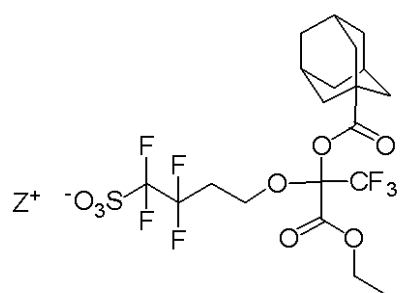
【 0 0 5 7 】

酸発生剤 (I) としては、例えば以下の塩が挙げられる。

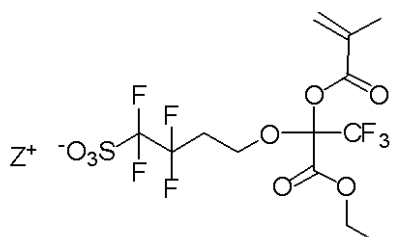
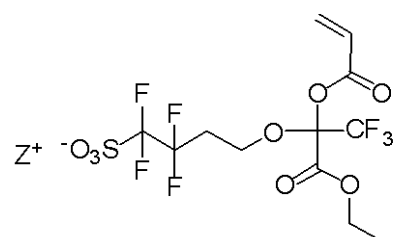
10

20

30

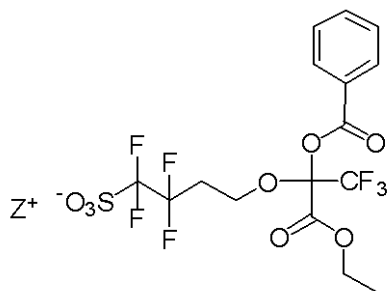
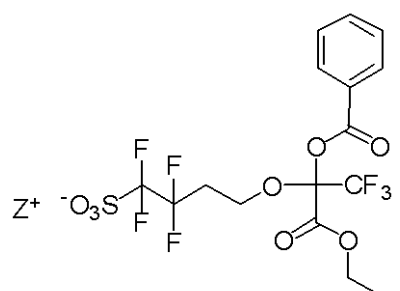


10

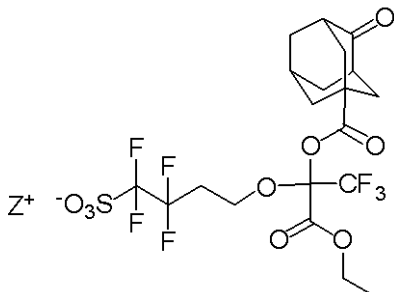
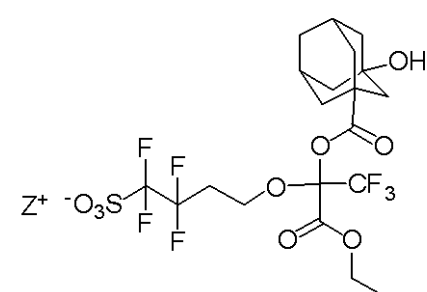


20

【 0 0 5 8 】



30

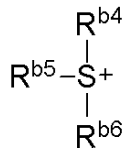


40

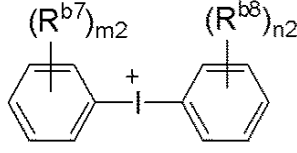
【 0 0 5 9 】

Z⁺は、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン等の有機オニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましく、式(b2-1)～式(b2-4)のいずれかで表されるカチオン〔以下、式番号に応じて「カチオン(b2-1)」等という場合がある。〕がさらに好ましい。

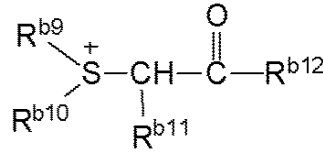
【 0 0 6 0 】



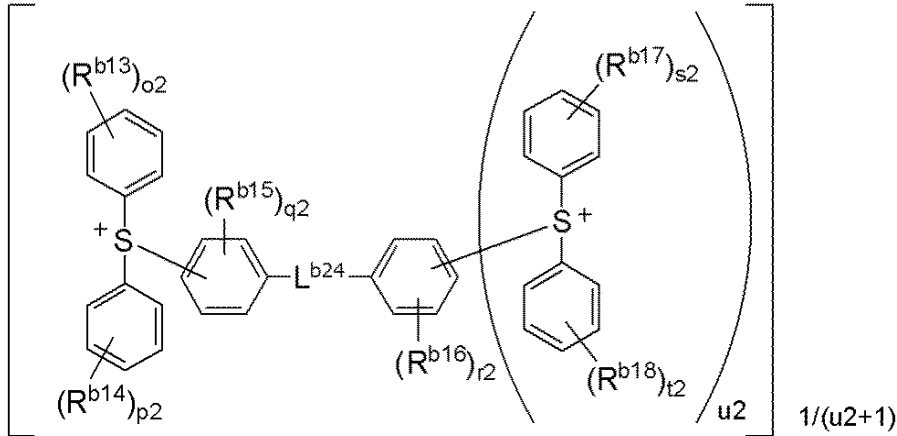
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

10

20

【 0 0 6 1 】

式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表すか、 R^{b4} と R^{b5} とが一緒になって硫黄原子を含む環を形成する。該脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 12 の脂環式飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、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、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

30

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 以上のとき、複数の R^{b7} は互いに同一又は相異なり、 $n2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b8} は互いに同一又は相異なる。

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基を表すか、 R^{b9} と R^{b10} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環 (好ましくは 3 員環 ~ 7 員環) を形成する。該環を構成する 1 以上の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

40

R^{b11} は、水素原子、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表す。

R^{b12} は、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 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、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

R^{b11} と R^{b12} とは、一緒になってそれらが結合する $-CH-CO-$ とともに 3 員環 ~ 1

50

2員環（好ましくは3員環～7員環）を形成していてもよい。該環を構成する1以上の -CH₂- は、-O-、-SO- 又は -CO- に置き換わってもよい。

R^{b13}～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^{b24}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以上のとき、複数のR^{b13}は互いに同一又は相異なり、p₂が2以上のとき、複数のR^{b14}は互いに同一又は相異なり、q₂が2以上のとき、複数のR^{b15}は互いに同一又は相異なり、r₂が2以上のとき、複数のR^{b16}は互いに同一又は相異なり、s₂が2以上のとき、複数のR^{b17}は互いに同一又は相異なり、t₂が2以上のとき、複数のR^{b18}は互いに同一又は相異なる。

【0062】

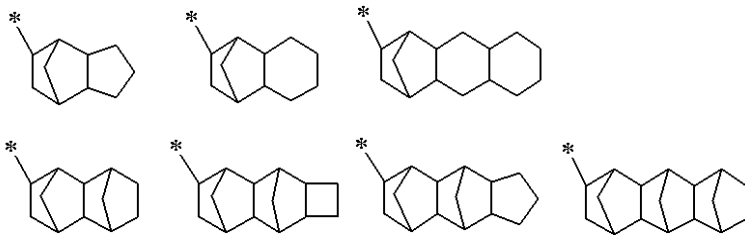
R^{b4}とR^{b5}とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成してもよい。

【0063】

脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。特に、R^{b9}～R^{b12}の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～12である。

水素原子が脂環式炭化水素基で置換された脂肪族炭化水素基としては、例えば、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基等が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、アルキル基で置換されていてもよい。この場合、該脂環式炭化水素基の炭素数は、アルキル基の炭素数も含めて20以下である。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。



特に、R^{b9}～R^{b11}の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数4～12である。

【0064】

水素原子がアルキル基で置換された脂環式炭化水素基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられる。

【0065】

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、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-アダマンチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等の置換又は無置換のフェニル基；ピフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等が挙げられる。

水素原子がアルコキシ基で置換された芳香族炭化水素基としては、例えば、4-メトキシフェニル基等が挙げられる。

水素原子が芳香族炭化水素基で置換されたアルキル基、すなわちアラルキル基としては、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。

なお、芳香族炭化水素基に、アルキル基又は脂環式炭化水素基が含まれる場合は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基及び炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基が好ましい。

【0066】

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

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

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

アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、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。

【0067】

R^{b4} と R^{b5} とが一緒になって形成してもよい硫黄原子を含む環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよく、硫黄原子を1以上含むものであれば、さらに1以上の酸素原子を含んでいてもよい。該環としては、炭素数3~18の環が好ましく、炭素数4~18の環がより好ましい。

【0068】

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

R^{b11} と R^{b12} とが結合する-C₂H-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等が挙げられる。

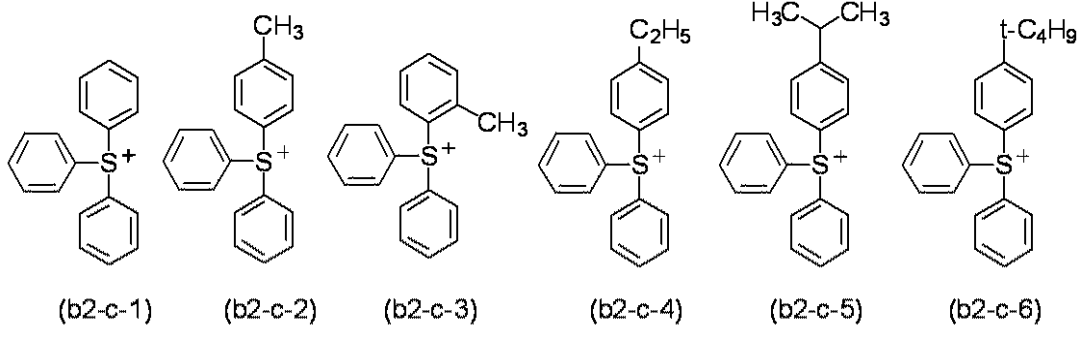
【0069】

カチオン($b2-1$)としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。

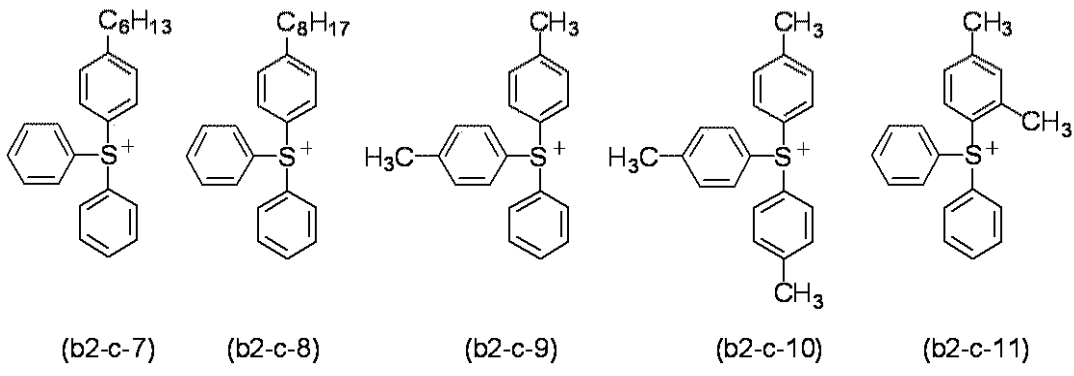
10

20

30

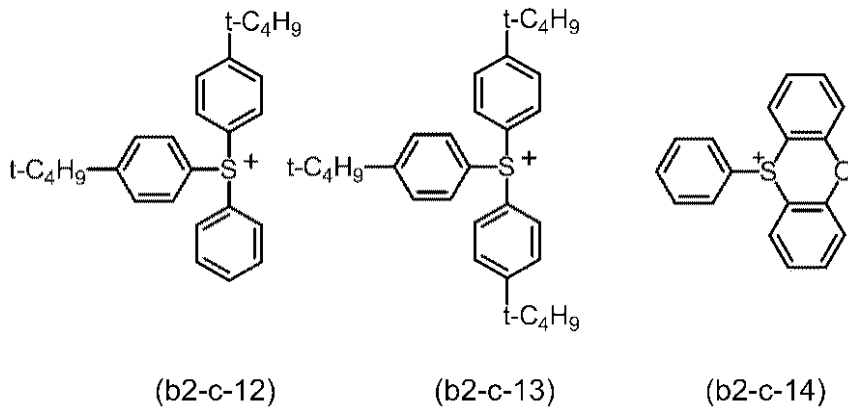


10



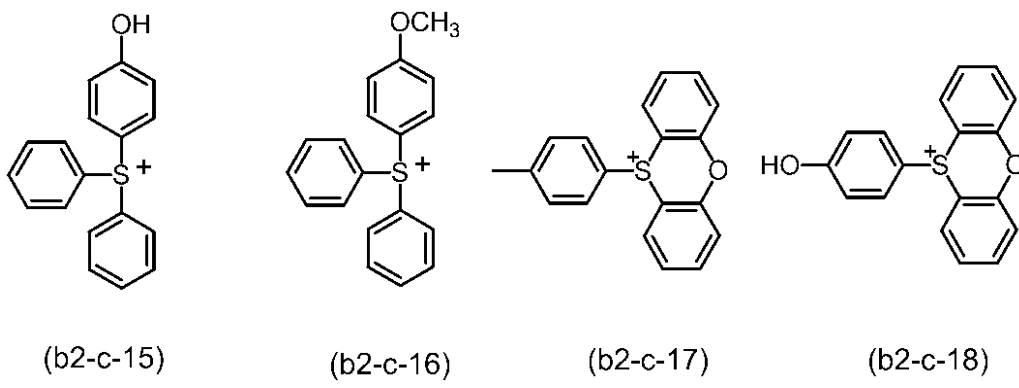
【 0 0 7 0 】

20



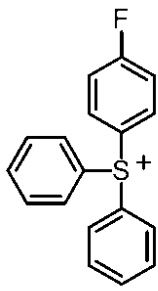
30

【 0 0 7 1 】

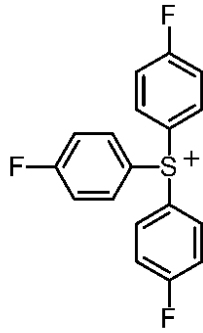


【 0 0 7 2 】

40



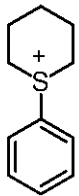
(b2-c-19)



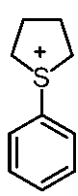
(b2-c-20)

10

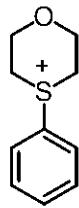
【 0 0 7 3 】



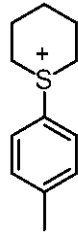
(b2-c-21)



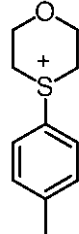
(b2-c-22)



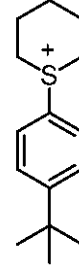
(b2-c-23)



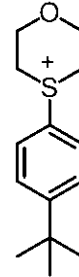
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)

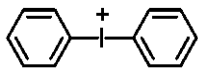


(b2-c-27)

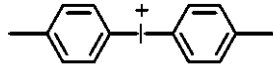
20

【 0 0 7 4 】

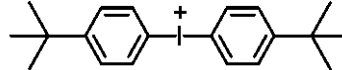
カチオン (b 2 - 2) としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)



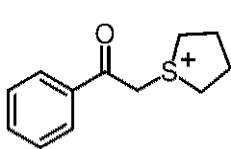
(b2-c-29)



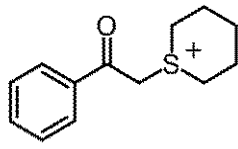
(b2-c-30)

【 0 0 7 5 】

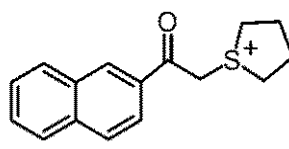
カチオン (b 2 - 3) としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。



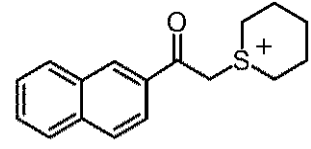
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)



(b2-c-34)

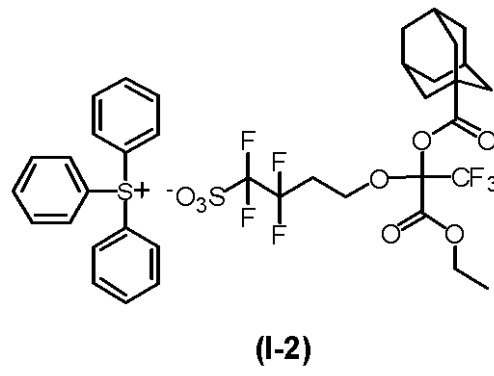
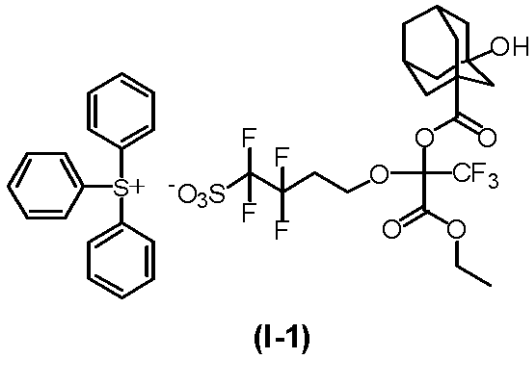
30

【 0 0 7 6 】

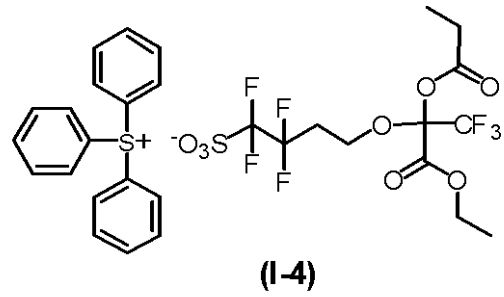
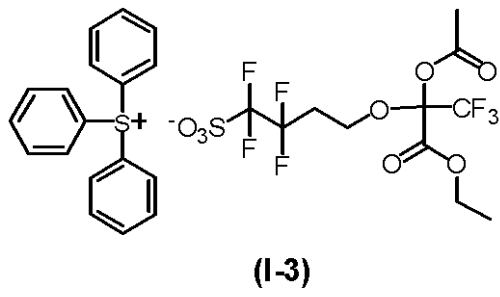
酸発生剤 (I) は、上述のアニオン及び上述のカチオンの組合せである。これらは任意に組み合わせることができ、中でも、以下で表される塩が好ましい。

【 0 0 7 7 】

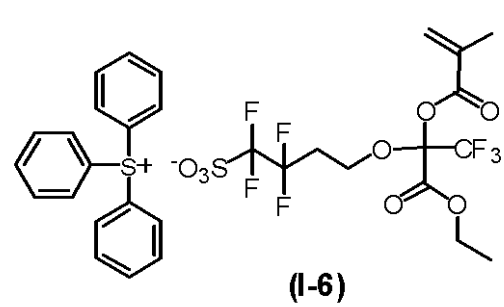
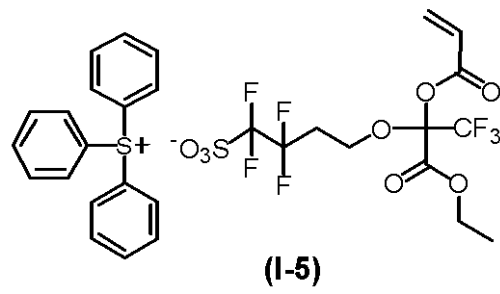
40



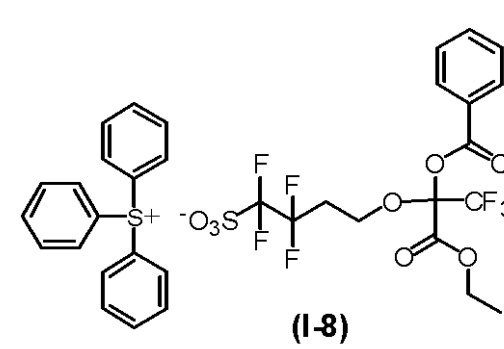
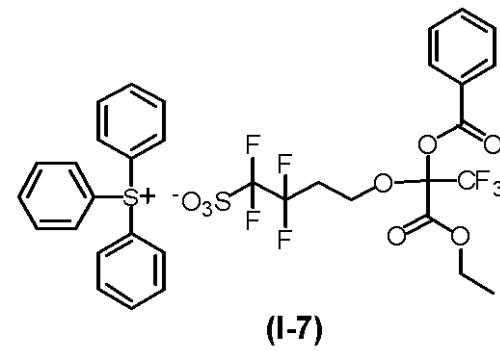
10



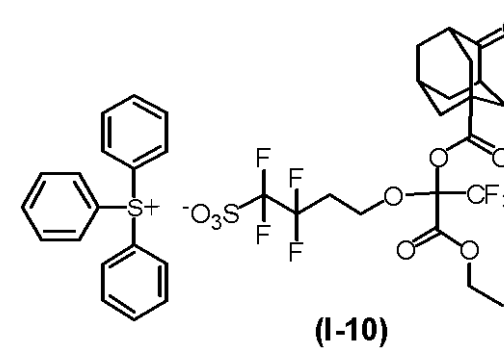
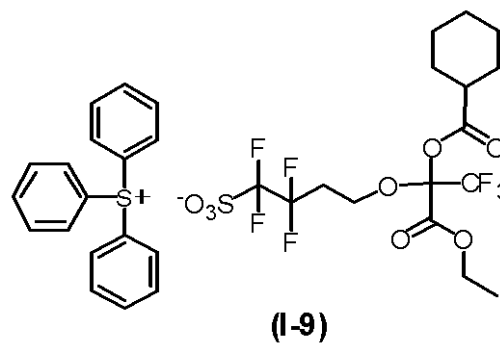
20

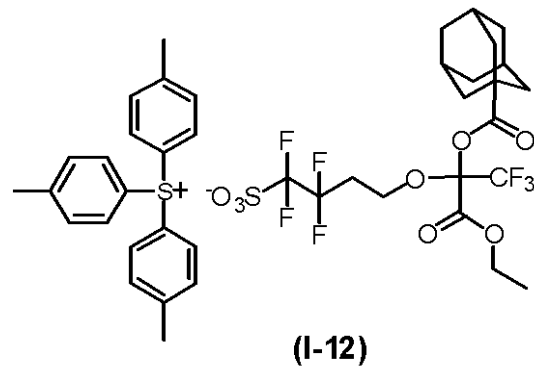
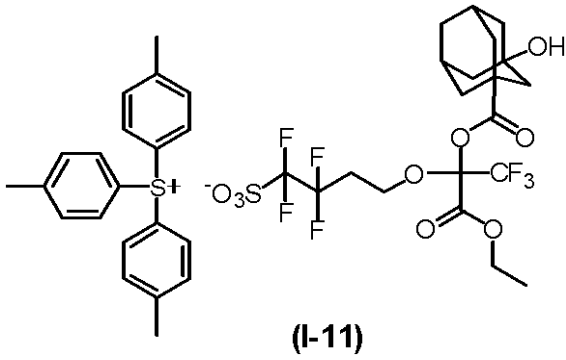


30

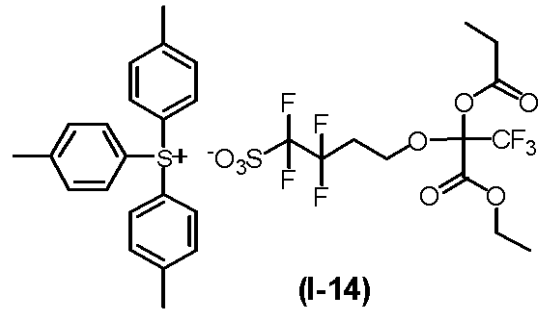
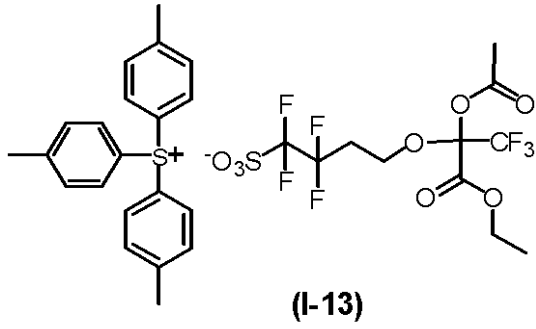


40

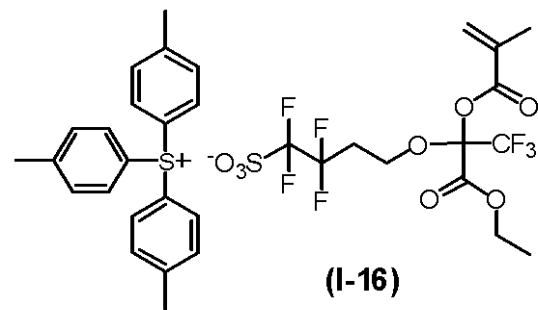
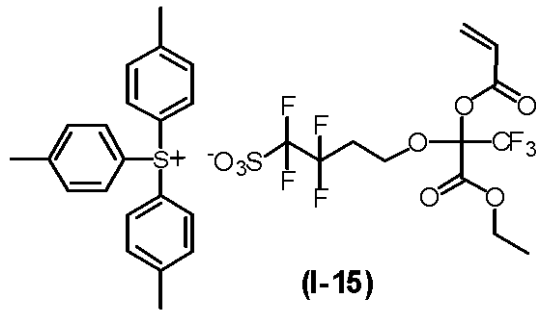




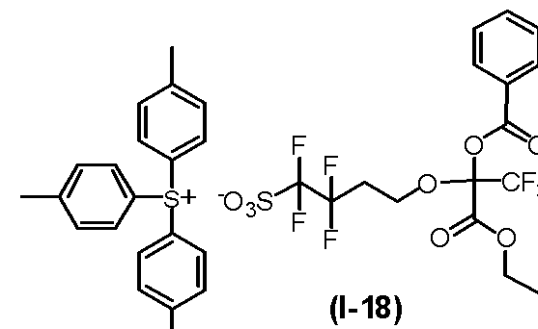
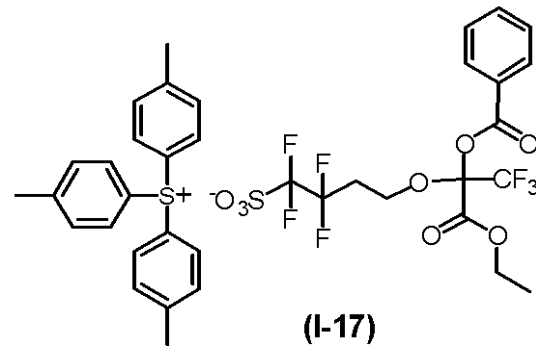
10



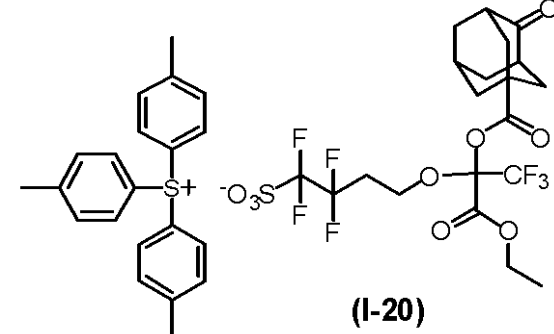
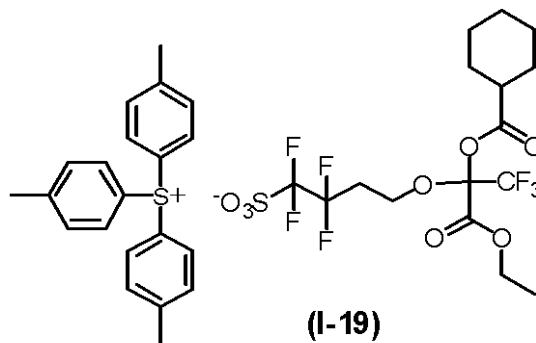
20



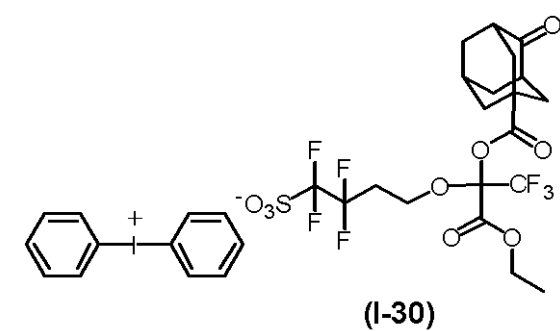
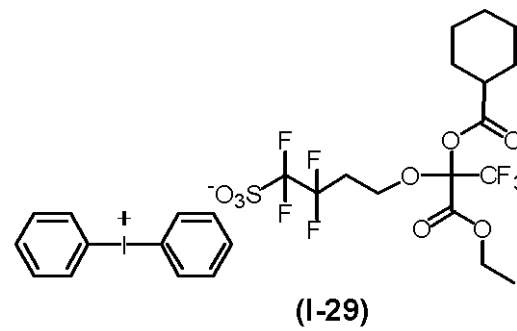
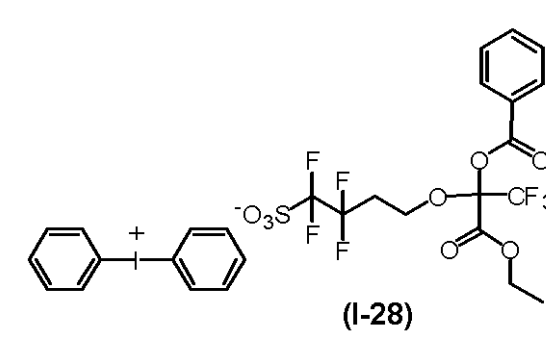
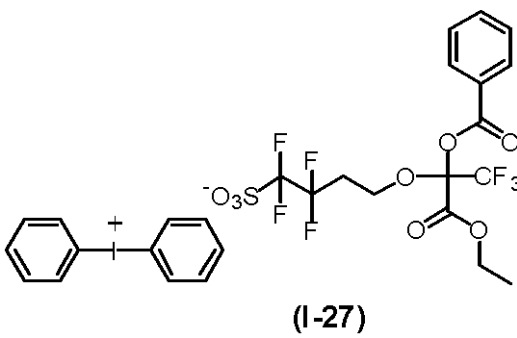
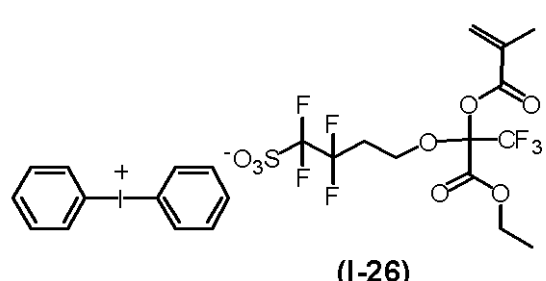
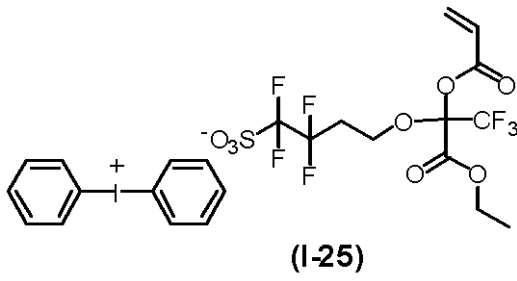
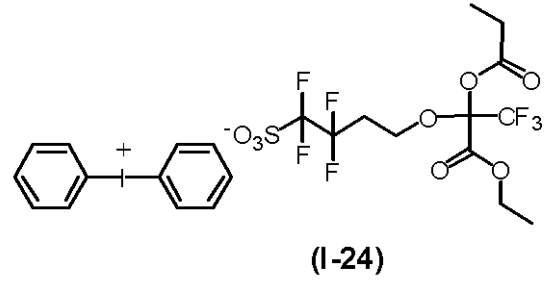
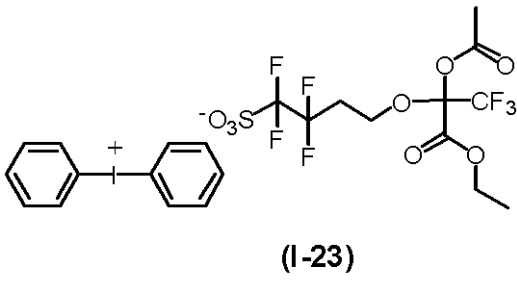
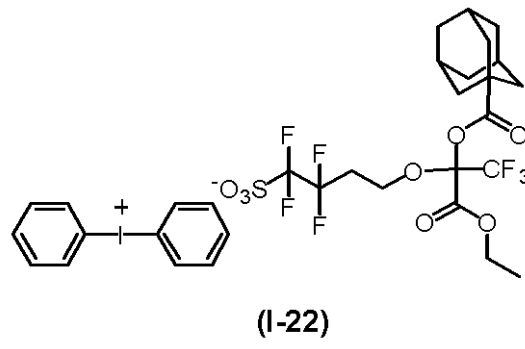
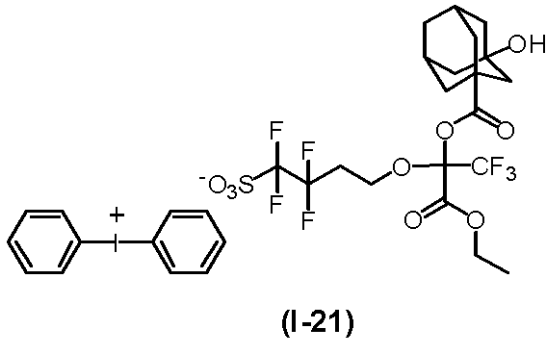
30

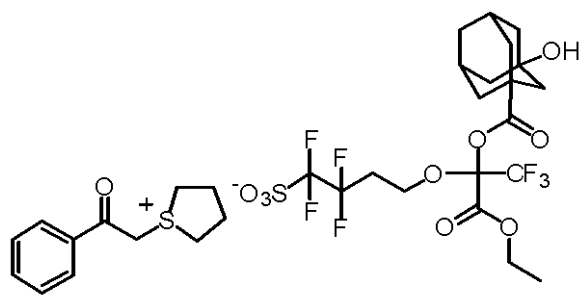


40

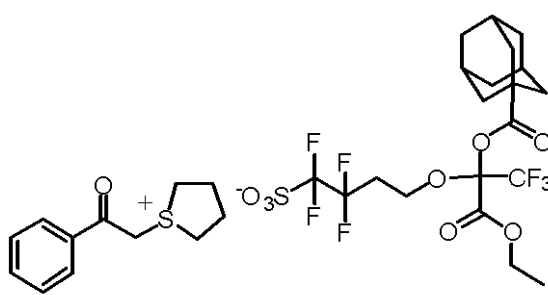


50



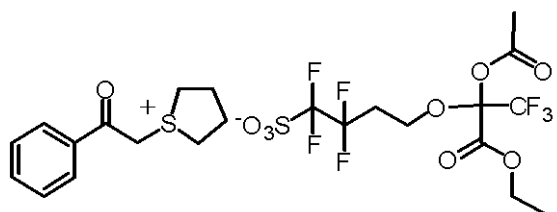


(I-31)

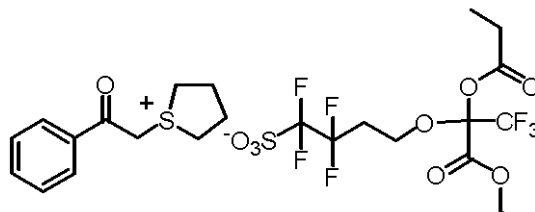


(I-32)

10

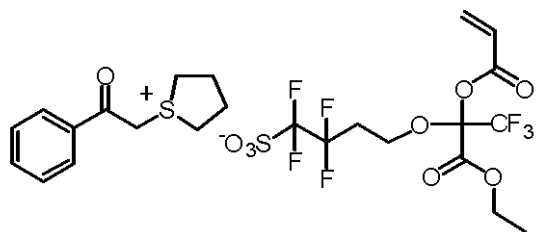


(I-33)

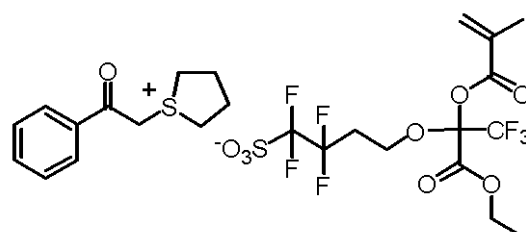


(I-34)

20

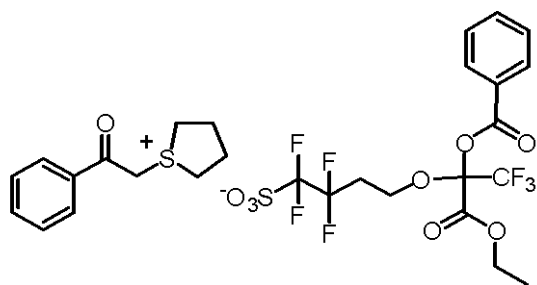


(I-35)

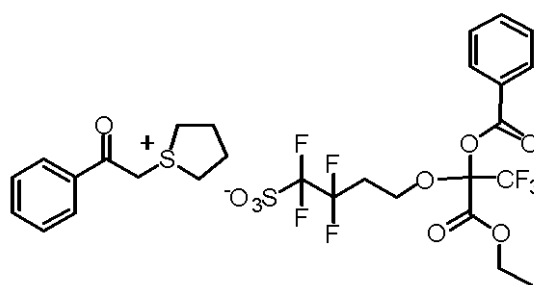


(I-36)

30

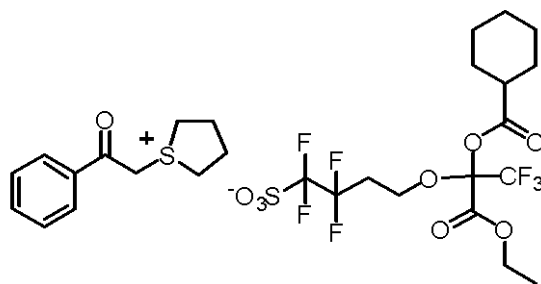


(I-37)

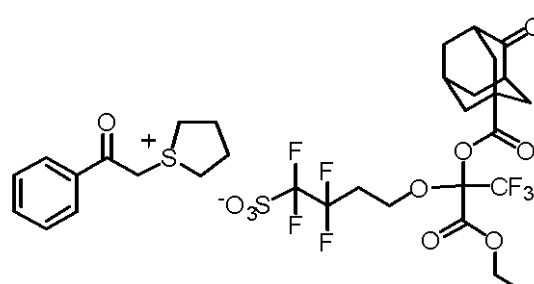


(I-38)

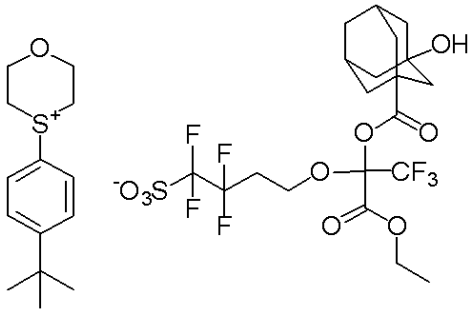
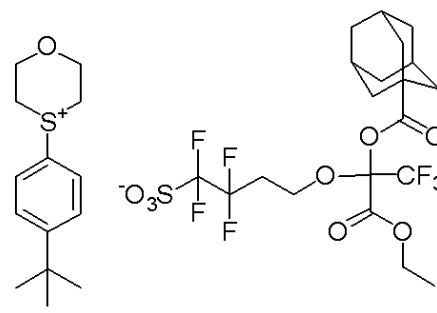
40



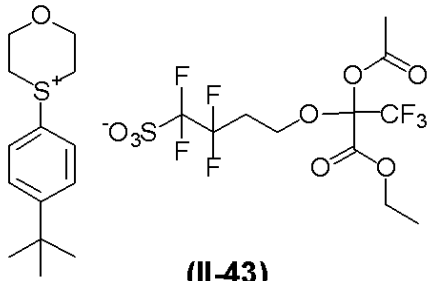
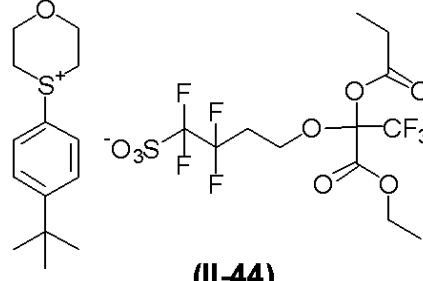
(I-39)



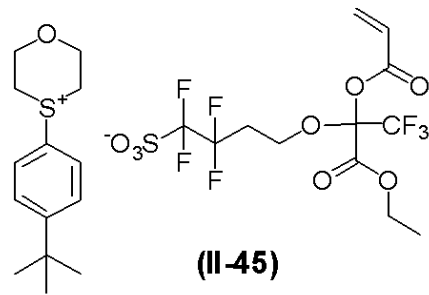
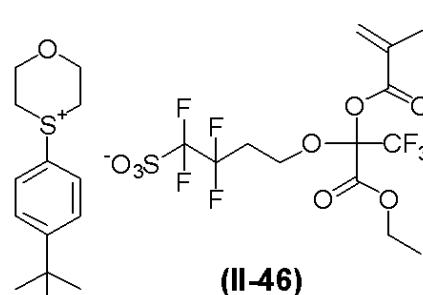
(I-40)

**(II-41)****(II-42)**

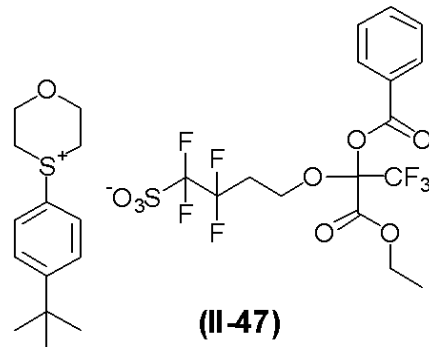
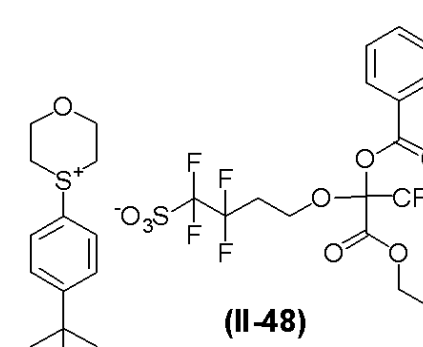
10

**(II-43)****(II-44)**

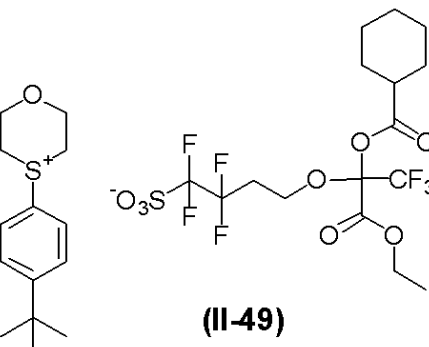
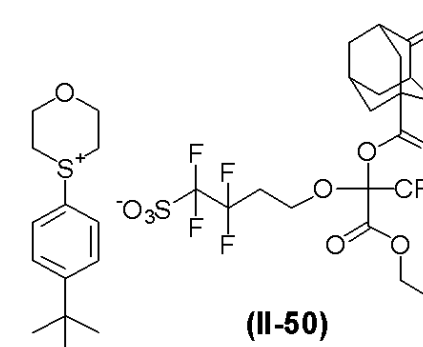
20

**(II-45)****(II-46)**

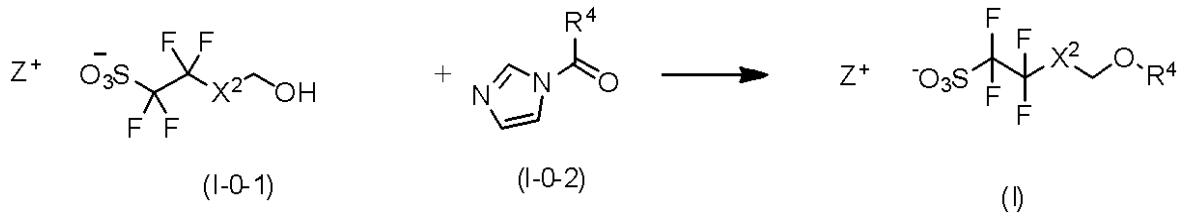
30

**(II-47)****(II-48)**

40

**(II-49)****(II-50)**

酸発生剤 (I) は、例えば、式 (I-0-1) で表される塩と式 (I-0-2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、クロロホルム等が挙げられる。

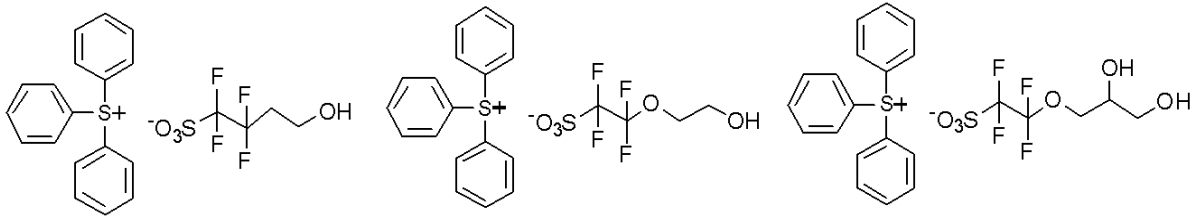


[式中、 X^2 、 R^4 及び Z^+ は、上記と同じ意味を表す。]

10

【 0 0 8 2 】

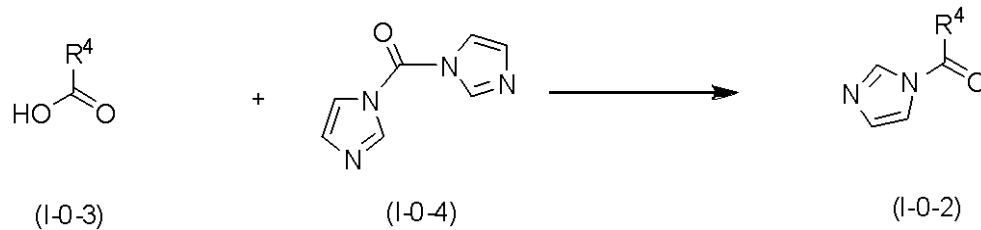
式 (I-0-1) で表される塩は、例えば、以下で表される塩等が挙げられる。



【 0 0 8 3 】

式 (I-0-2) で表される化合物は、式 (I-0-3) で表される塩と式 (I-0-4) で表される化合物とを、溶剤中で反応させることにより得ることができる。

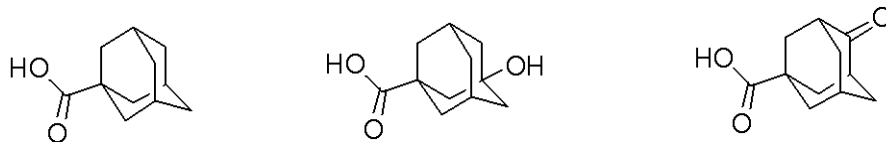
溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。



[式中、 R^4 は、上記と同じ意味を表す。]

30

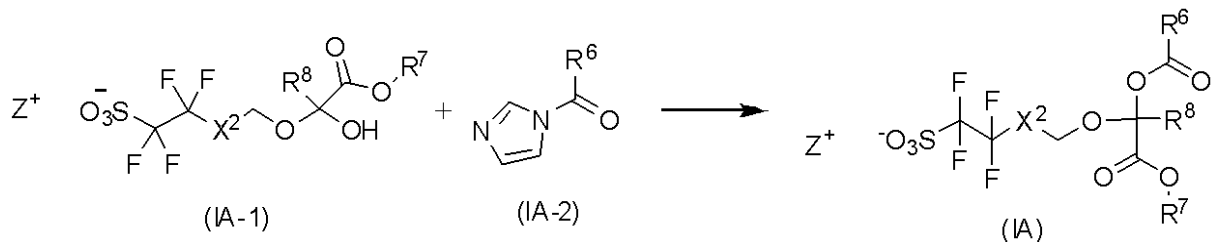
式 (I-0-3) で表される化合物としては、例えば、以下で表される化合物等が挙げられる。



【 0 0 8 4 】

式 (IA) で表される塩は、例えば、式 (IA-1) で表される塩と式 (IA-2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、クロロホルム等が挙げられる。

40



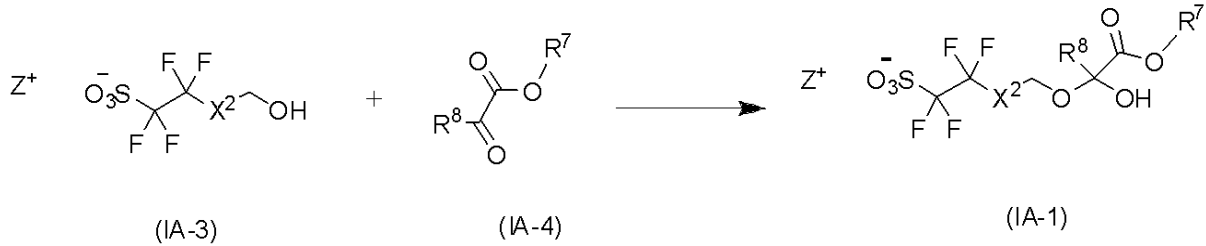
[式中、 X^2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び Z^+ は、上記と同じ意味を表す。]

【 0 0 8 5 】

式 (IA-1) で表される塩は、式 (IA-3) で表される塩と式 (IA-4) で表さ

50

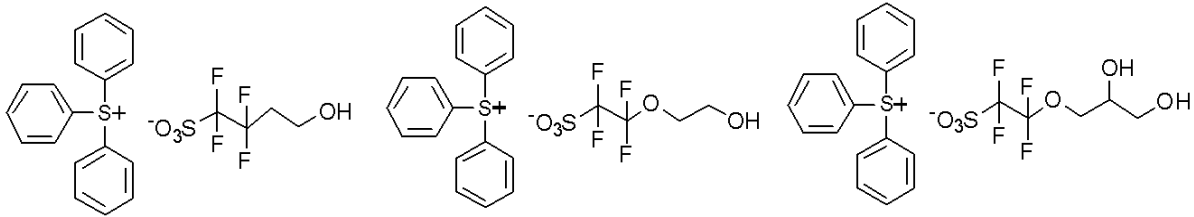
れる化合物とを溶剤中、酸触媒存在下で反応させることにより製造することができる。溶剤としては、ジメチルホルミアミド等が挙げられる。酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。



10

[式中、 X^2 、 R^7 、 R^8 及び Z^+ は、上記と同じ意味を表す。]

式(IA-3)で表される塩は、例えば、以下で表される塩等が挙げられる。



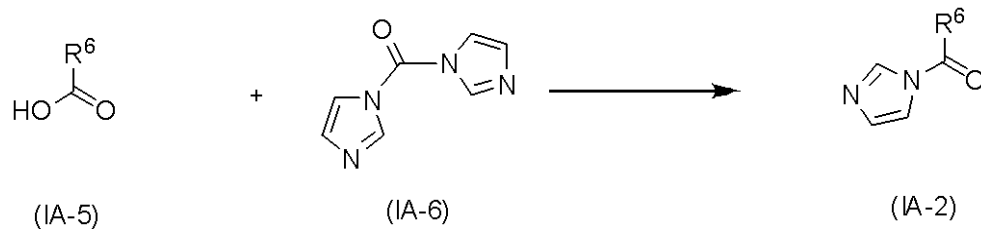
式(IA-4)で表される化合物としては、トリフルオロピルビン酸エチル等が挙げられる。

20

【0086】

式(IA-2)で表される化合物は、式(IA-5)で表される塩と式(IA-6)で表される化合物とを、溶剤中で反応させることにより得ることができる。

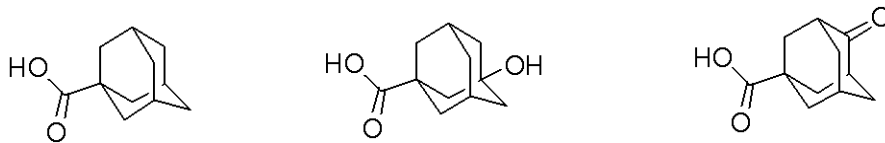
溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。



30

[式中、 R^6 は、上記と同じ意味を表す。]

式(IA-5)で表される化合物としては、例えば、以下で表される化合物等が挙げられる。



【0087】

酸発生剤(I)は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0088】

酸発生剤(I)以外の酸発生剤

本発明のレジスト組成物は、上述した酸発生剤(I)以外の酸発生剤(以下「酸発生剤(B)」という場合がある)を含有していてもよい。

酸発生剤(B)は、非イオン系とイオン系とのいずれを用いてもよい。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、ケツスルホン、スルホニルジアゾメタン)等が挙げられる。イオン系酸発生剤は、オニウムカチオンを含むオニウム塩(例えばジア

50

ゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩)等が挙げられる。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

【0089】

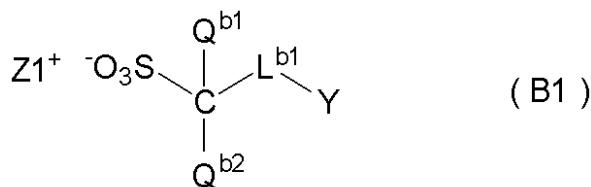
酸発生剤(B)としては、例えば特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。

10

【0090】

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)で表される塩(以下「塩(B1)」という場合がある)である。

【0091】



20

[式(B1)中、

Q^{b1}及びQ^{b2}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、炭素数1~24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、フッ素原子又はヒドロキシ基に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Yは、水素原子、フッ素原子、置換基を有していてもよい炭素数3~18の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Z1⁺は、有機カチオンを表す。]

30

【0092】

Q^{b1}及びQ^{b2}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等が挙げられる。

Q^{b1}及びQ^{b2}は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0093】

L^{b1}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脂環式飽和炭化水素基等の脂肪族飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

40

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

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

50

パン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

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

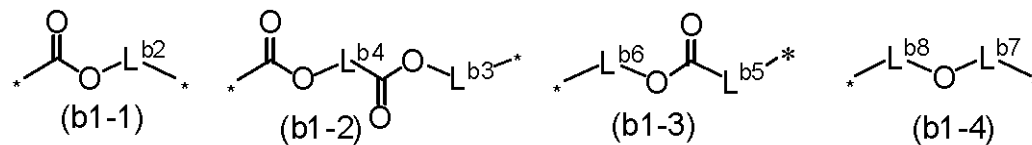
ノルボルナン - 1, 4 - ジイル基、ノルボルナン - 2, 5 - ジイル基、アダマンタン - 1, 5 - ジイル基、アダマンタン - 2, 6 - ジイル基等の多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

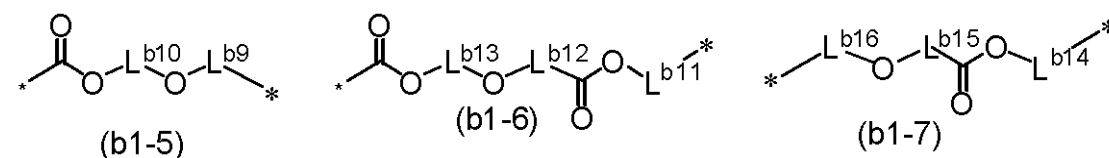
L^{b1}の飽和炭化水素基を構成する 1 以上のメチレン基が酸素原子又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) のいずれかで表される基が挙げられる。なお、式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) は、その左右を式 (B1) に合わせて記載しており、それぞれ * で表される 2 つの結合手のうち、左側で C (Q^{b1}) (Q^{b2}) - と結合し、右側で - Y と結合する。以下の式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) の具体例も同様である。

10

【 0 0 9 5 】



20



式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) 中、

L^{b2}は、単結合又は炭素数 1 ~ 22 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 ~ 19 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b4}は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b3}及び L^{b4}の合計炭素数上限は 20 である。

30

L^{b5}は、単結合又は炭素数 1 ~ 22 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b6}は、炭素数 1 ~ 22 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b5}及び L^{b6}の合計炭素数上限は 22 である。

L^{b7}は、単結合又は炭素数 1 ~ 22 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b8}は、炭素数 1 ~ 23 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b7}及び L^{b8}の合計炭素数上限は 23 である。

L^{b9}は、単結合又は炭素数 1 ~ 19 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b10}は、炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b9}及び L^{b10}の合計炭素数の上限は 21 である。

40

L^{b11}及び L^{b12}は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b13}は、炭素数 1 ~ 19 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b11}、L^{b12}及び L^{b13}の合計炭素数の上限は 19 である。

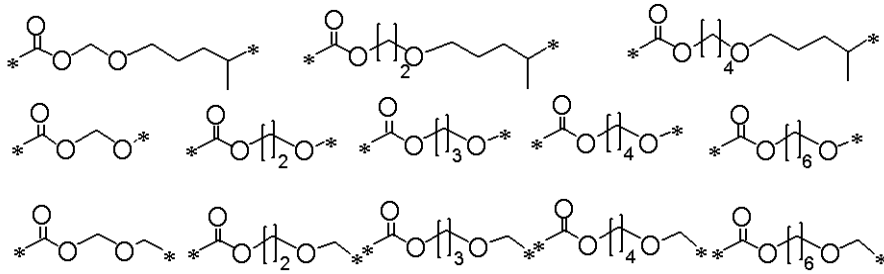
L^{b14}及び L^{b15}は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b16}は、炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b14}、L^{b15}及び L^{b16}の合計炭素数の上限は 21 である。

【 0 0 9 6 】

中でも、L^{b1}は、好ましくは式 (b1-1) ~ 式 (b1-4) のいずれか、より好ましくは式 (b1-1) 又は式 (b1-2)、さらに好ましくは式 (b1-1) で表される 2

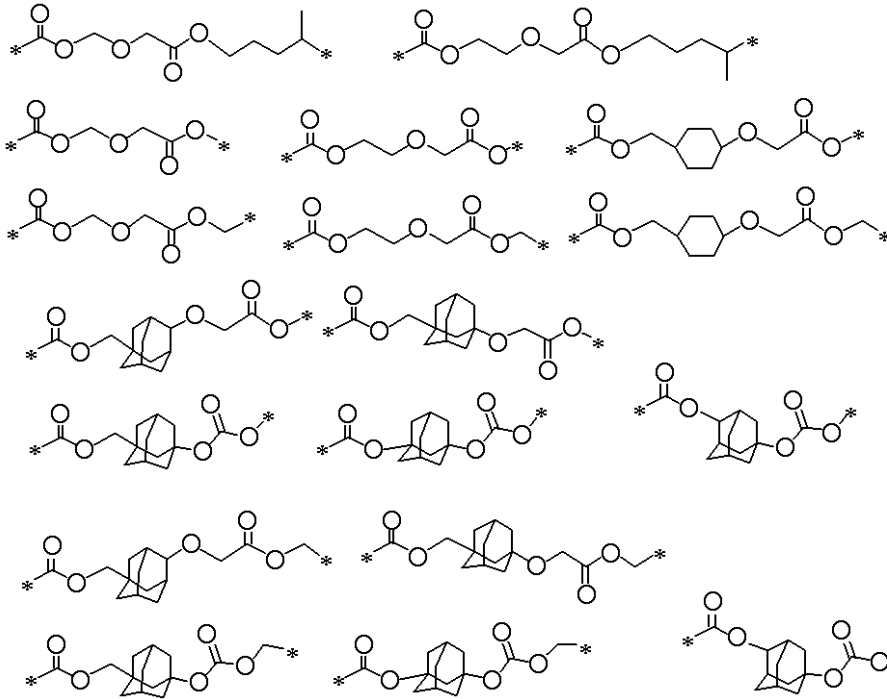
50



【 0 1 0 2 】

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

10

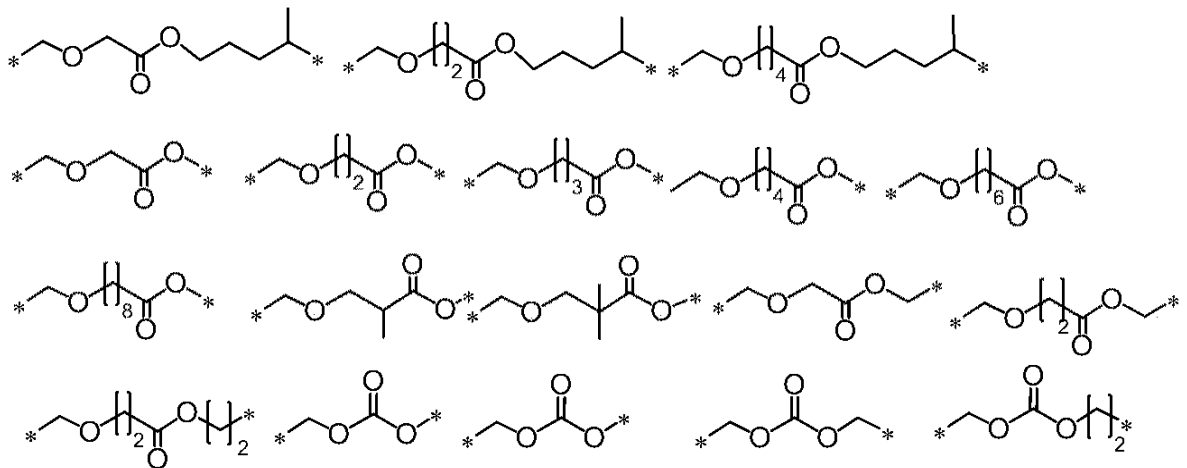


20

【 0 1 0 3 】

式 (b 1 - 7) 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。

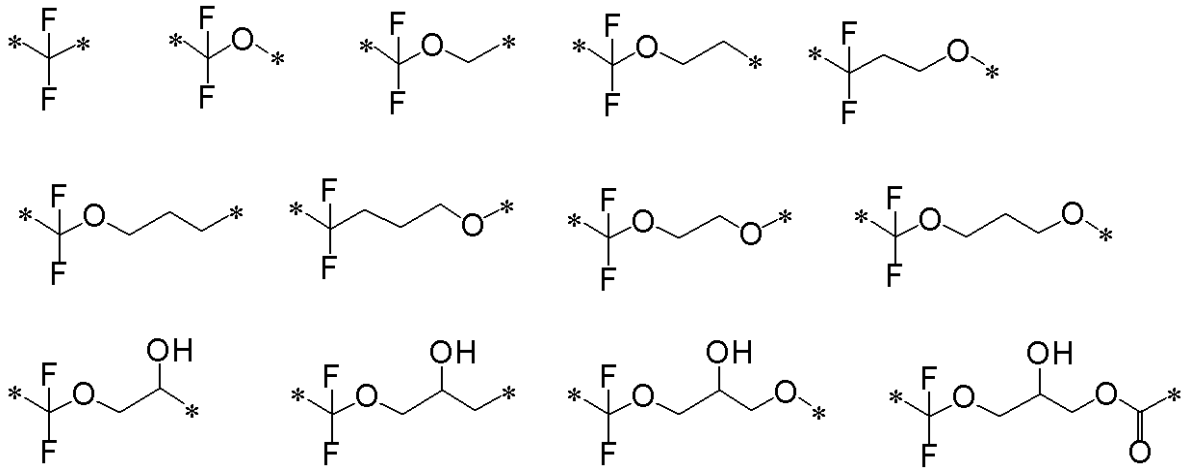
30



40

【 0 1 0 4 】

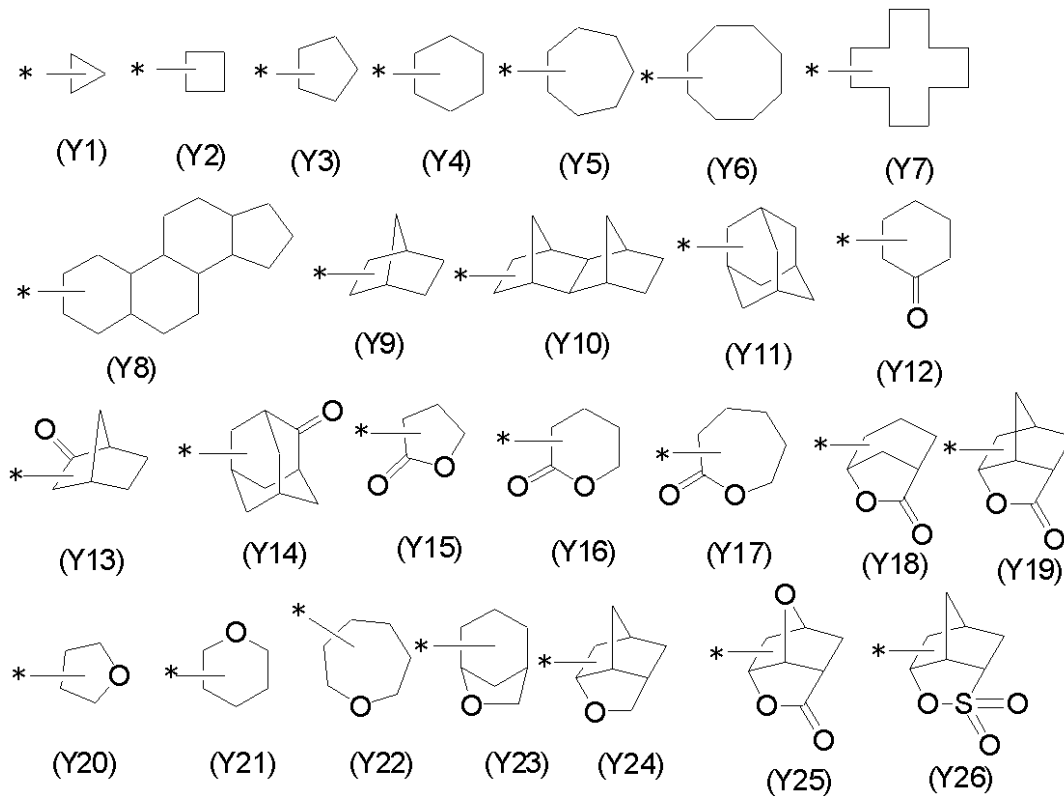
L^{b1} の飽和炭化水素基に含まれる水素原子が、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換された場合の具体例は例えば、以下のものが挙げられる。



10

【 0 1 0 5 】

Yにより表される脂環式炭化水素基としては、例えば、式(Y1)~式(Y26)で表される基が挙げられる。



20

30

【 0 1 0 6 】

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

40

【 0 1 0 7 】

Yにおける脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のヒドロキシ基含有アルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基、炭素数7~21のアラルキル基、炭素数2~4のアシル基、グリシジルオキシ基又は-(CH₂)_{j2}-O-CO-R^{b1}基(式中、R^{b1}は、炭素数1~16のアルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表す。j2は、0~4の整数を表す)等が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

50

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。

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

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

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

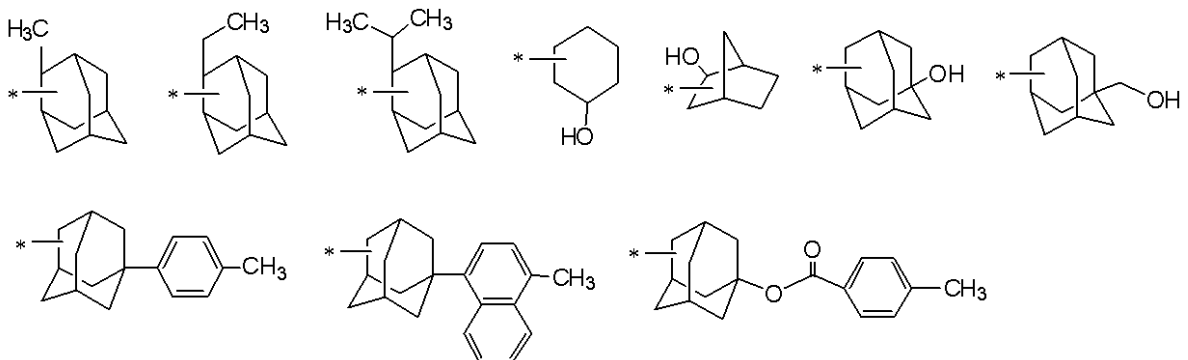
10

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

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。

【0109】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【0110】

Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基（例えば、オキソ基、ヒドロキシ基等）を有していてもよいアダマンチル基であり、さらに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。

30

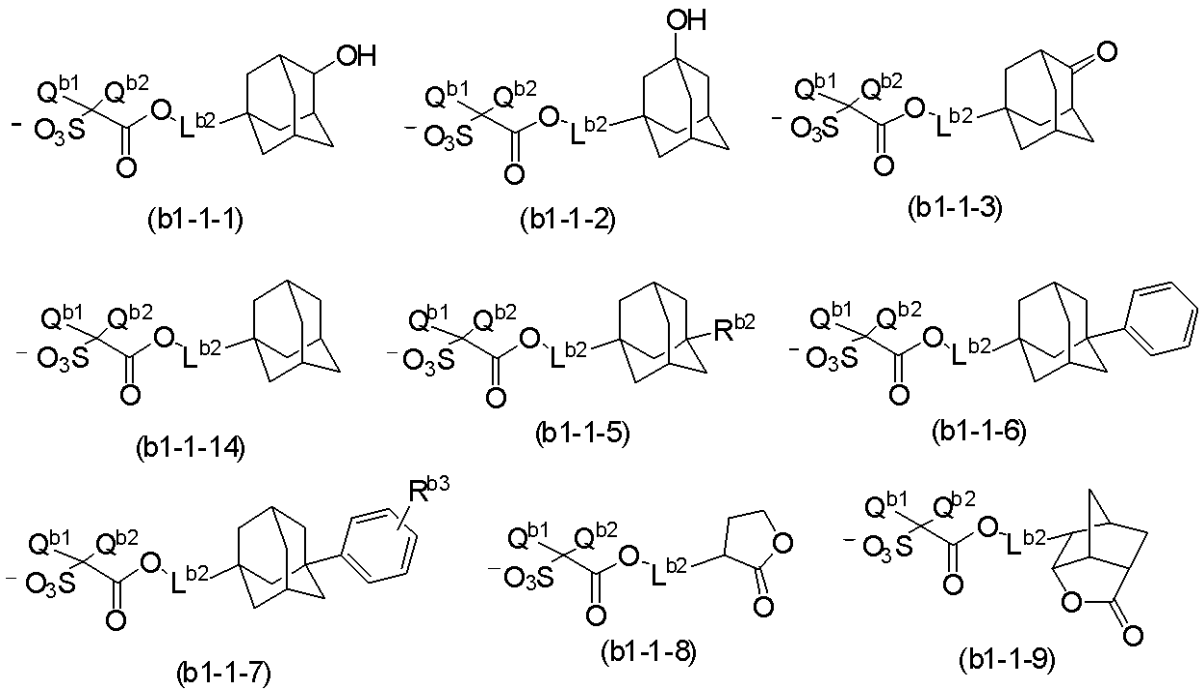
【0111】

塩（B1）におけるスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、式（b1-1-1）～式（b1-1-9）で表されるアニオンが挙げられる。以下の式においては、符号の定義は上記と同じ意味であり、R^{b2}及びR^{b3}は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基（好ましくは、メチル基）を表す。

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

【0112】

40



10

【 0 1 1 3 】

塩 (B 1) に含まれる有機カチオン (Z^{1+}) は、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン等が挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、アリールスルホニウムカチオンであり、さらに好ましくは、上述した式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオンと同様のものである。

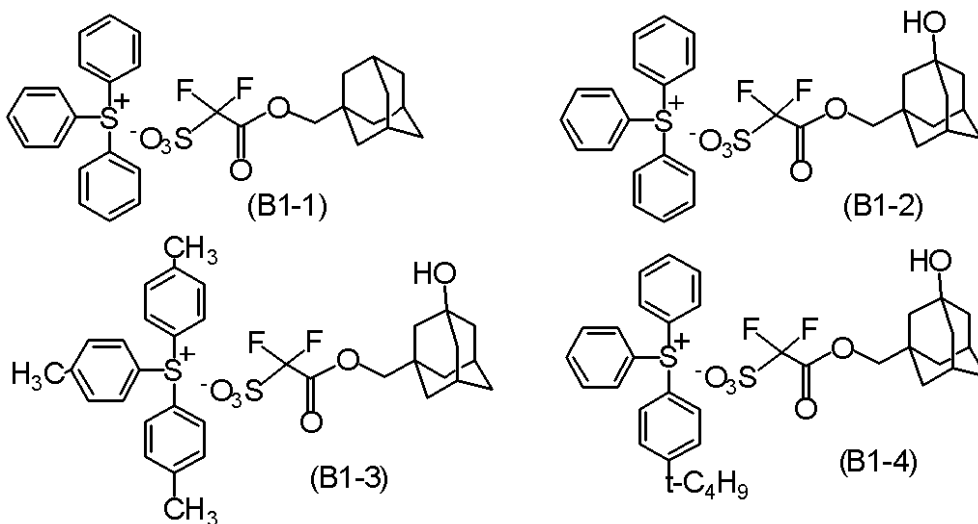
20

【 0 1 1 4 】

塩 (B 1) としては、例えば、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 2 0) でそれぞれ表される塩が挙げられる。中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式 (B 1 - 1)、式 (B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 6)、式 (B 1 - 7)、式 (B 1 - 1 1)、式 (B 1 - 1 2)、式 (B 1 - 1 3)、式 (B 1 - 1 4)、式 (B 1 - 1 8)、式 (B 1 - 1 9) 又は式 (B 1 - 2 0) のいずれかで表される塩がさらに好ましい。

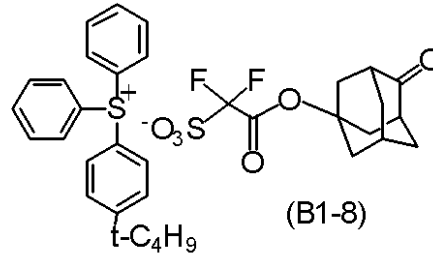
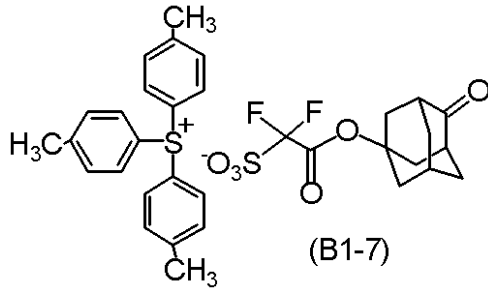
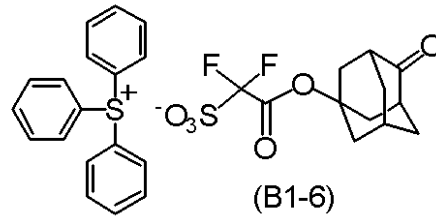
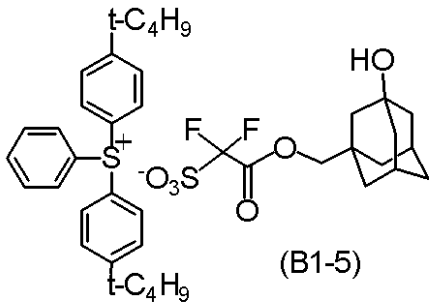
30

【 0 1 1 5 】



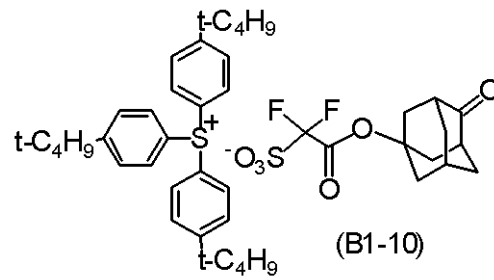
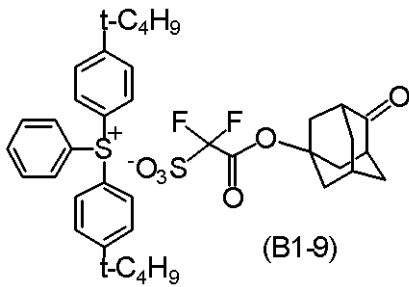
40

【 0 1 1 6 】

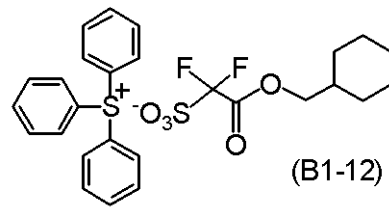
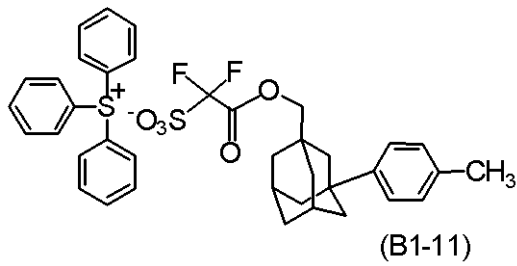


10

【 0 1 1 7 】

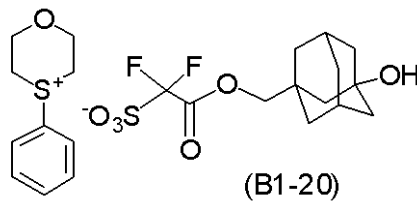
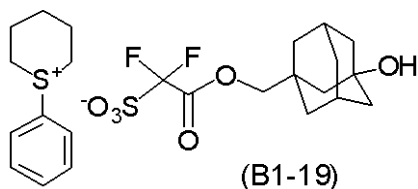
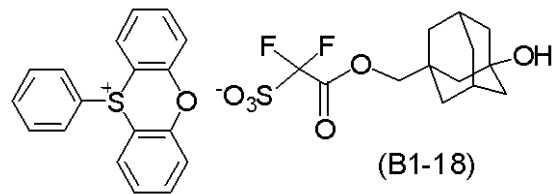
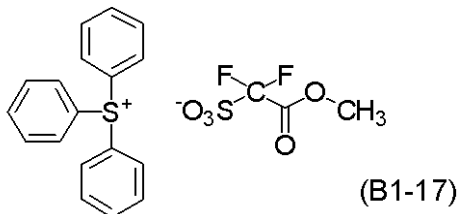
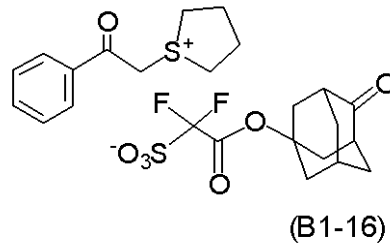
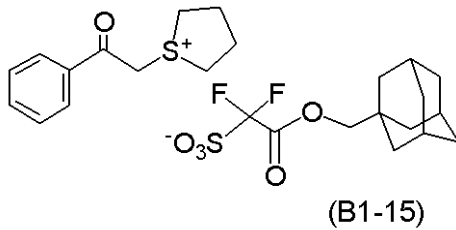
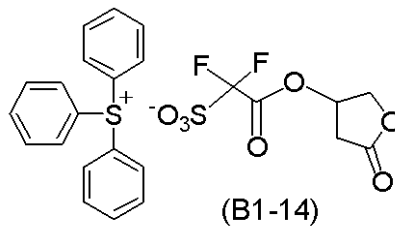
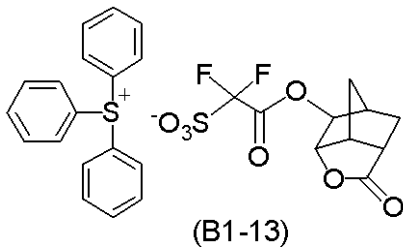


20



30

【 0 1 1 8 】



【 0 1 1 9 】

酸発生剤（B）は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 1 2 0 】

レジスト組成物において、酸発生剤として酸発生剤（I）のみを含有する場合、酸発生剤（I）の含有率は、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以上（より好ましくは3質量部以上）、好ましくは30質量部以下（より好ましくは25質量部以下）である。

レジスト組成物が、酸発生剤（I）と酸発生剤（B）とを含有する場合、酸発生剤（I）と酸発生剤（B）との合計含有率は、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以上（より好ましくは3質量部以上）、好ましくは40質量部以下（より好ましくは35質量部以下）である。

また、酸発生剤（I）と酸発生剤（B）との含有比（質量比）は、例えば、5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは15：85～85：15である。

【 0 1 2 1 】

化合物（II）

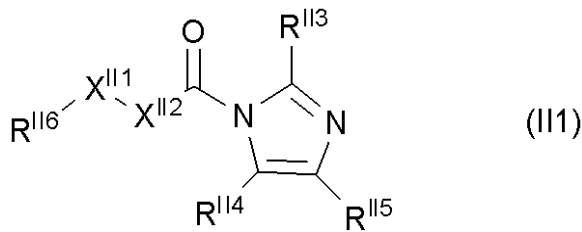
化合物（II）は、式（II 1）又は式（II 2）で表され、通常、クエンチャーとして使用される。

10

20

30

40



[式(II1)中、

R^{II6}は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又は炭素数6~14の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、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、塩素原子、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、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、カルボニル基、-N(R^d)-、硫黄原子又はスルホニル基で置き換わっていてもよい。

10

X^{II1}は、単結合又は炭素数1~10のアルカンジイル基を表し、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メチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

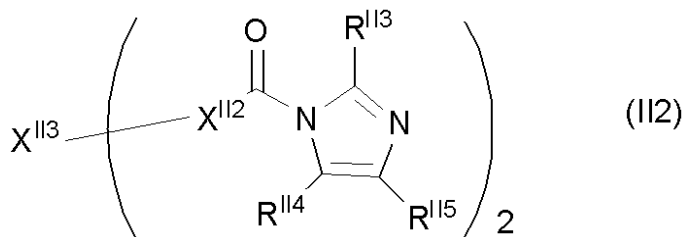
20

X^{II2}は、酸素原子又は-N(R^d)-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。

R^{II3}、R^{II4}及びR^{II5}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。]

ただし、R^{II6}が炭素数1~12のアルキル基である場合、X^{II1}は単結合が好ましい。



30

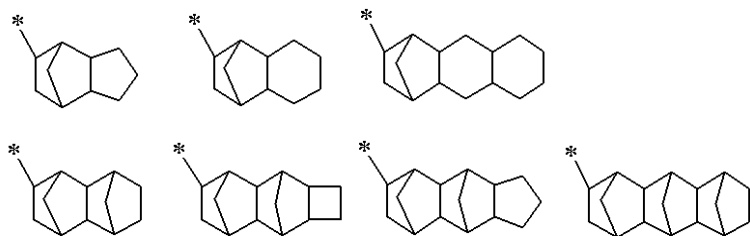
[式(II2)中、R^{II3}、R^{II4}、R^{II5}及びX^{II2}は、上記と同じ意味を表す。X^{II3}は、炭素数1~10のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、該アルカンジイル基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。]

【0122】

R^{II3}、R^{II4}、R^{II5}、R^{II6}及びR^dのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基等が挙げられる。

40

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、アルキル基で置換されていてもよい。この場合、該脂環式炭化水素基の炭素数は、アルキル基の炭素数も含めて18以下である。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、下記の基(*は結合手を表す。)等が挙げられる。



アルキル基で置換された脂環式炭化水素基としては、例えば、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。

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

【0123】

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。

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

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

ア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。

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

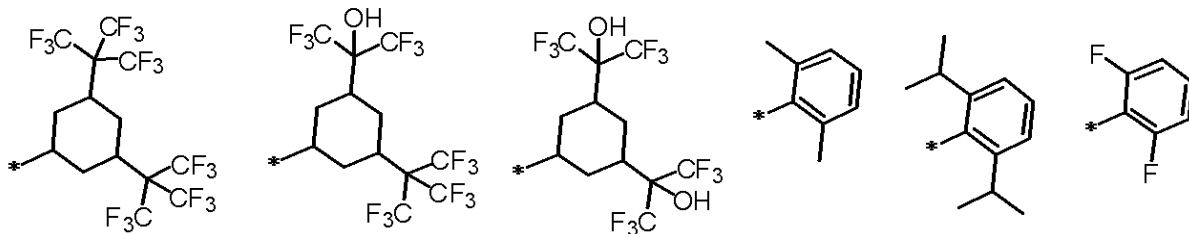
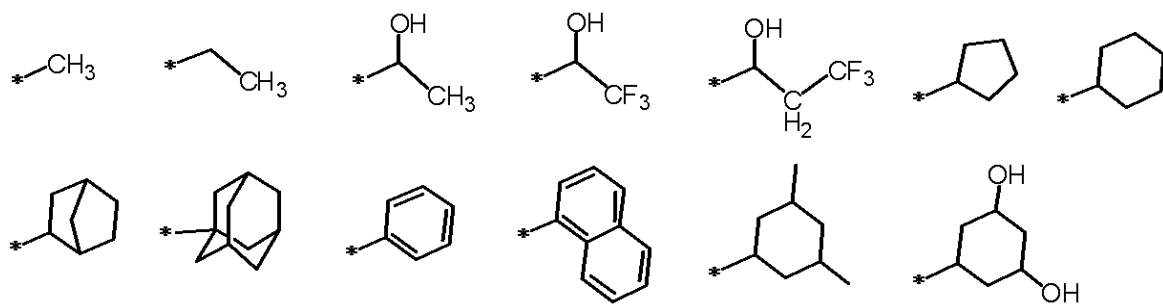
【0124】

R^{116} としては、例えば、下記で表される基が挙げられる。なかでも、 R^{116} としては、酸素原子を有する基であることが好ましい。 $*$ は X^{111} との結合手を表す。

10

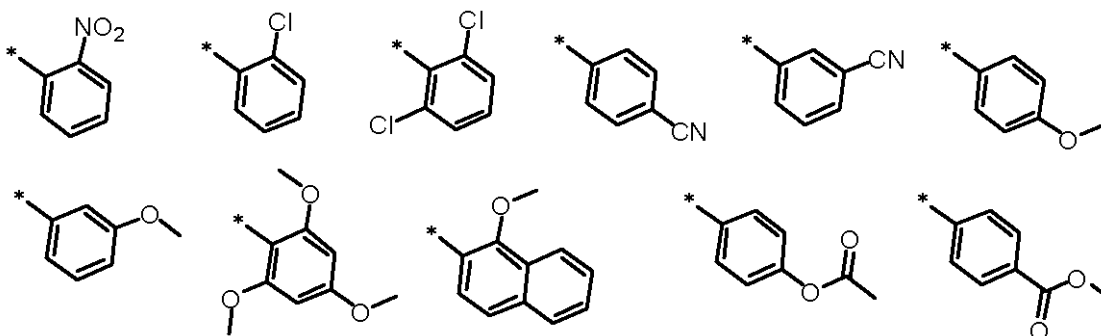
20

30

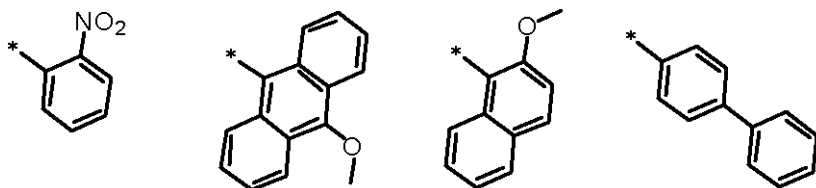


10

【 0 1 2 5 】

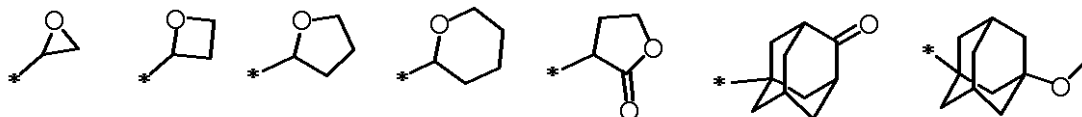
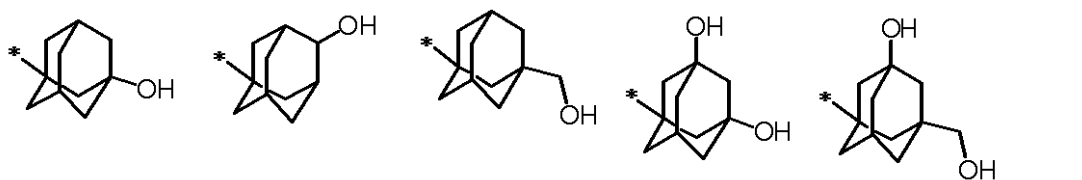


20

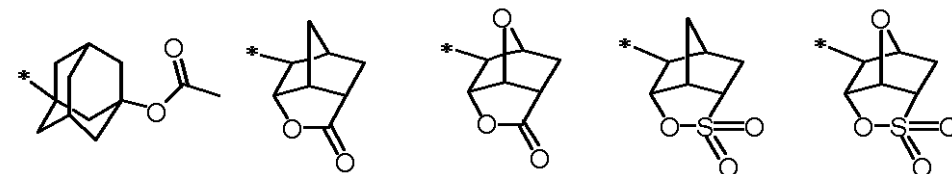


30

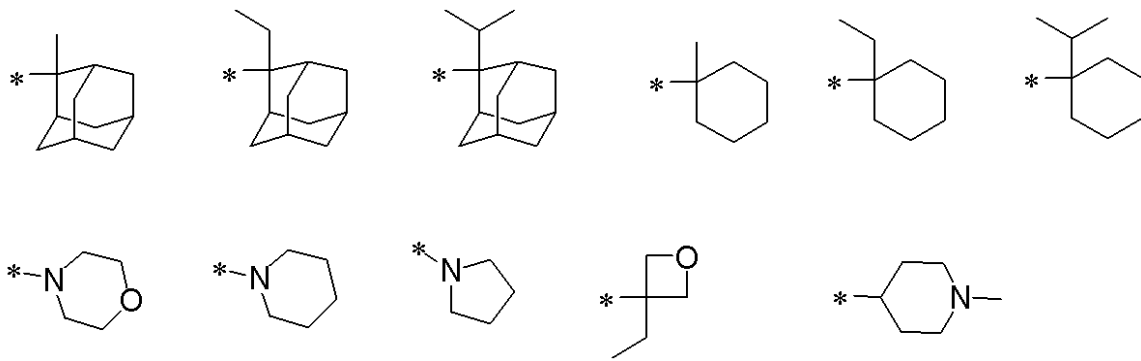
【 0 1 2 6 】



40



【 0 1 2 7 】

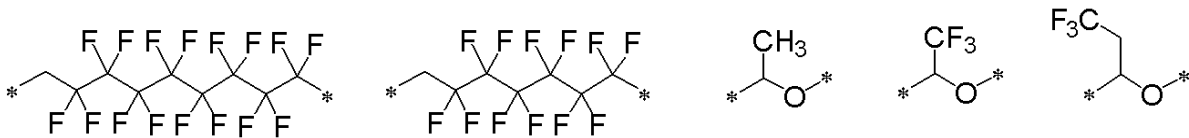


10

【0128】

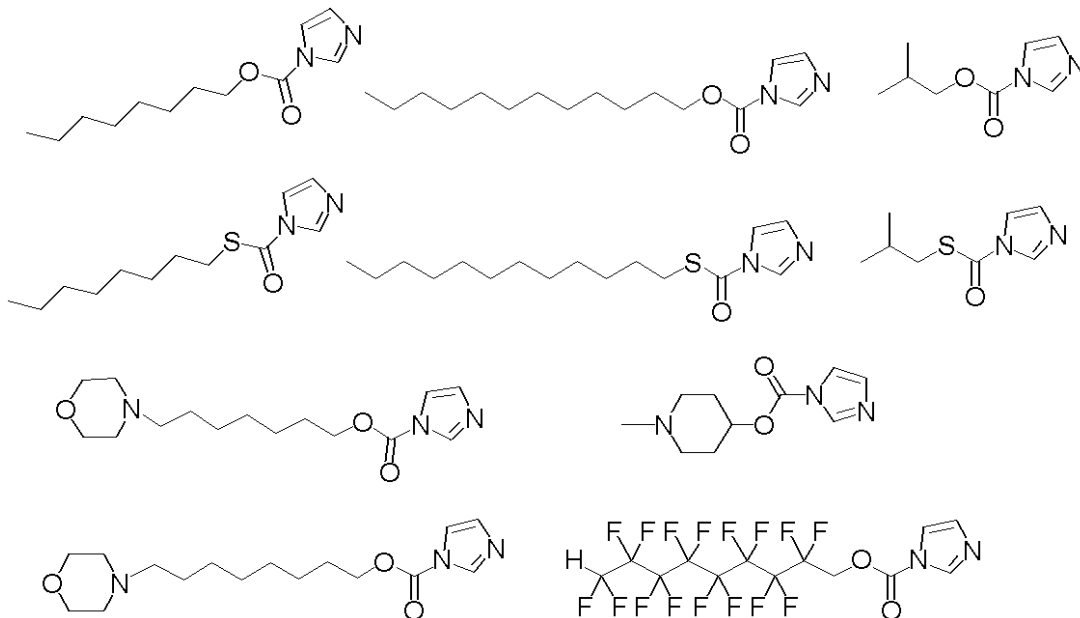
X¹¹¹の炭素数1～10のアルカンジイル基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基、1-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、1-メチルブタン-1,4-ジイル基、2-メチルブタン-1,4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。また、水素原子がフッ素原子に置換されている基及び/又はメチレン基は、酸素原子で置き換わっている基としては、例えば、下記の基が挙げられる。

20



【0129】

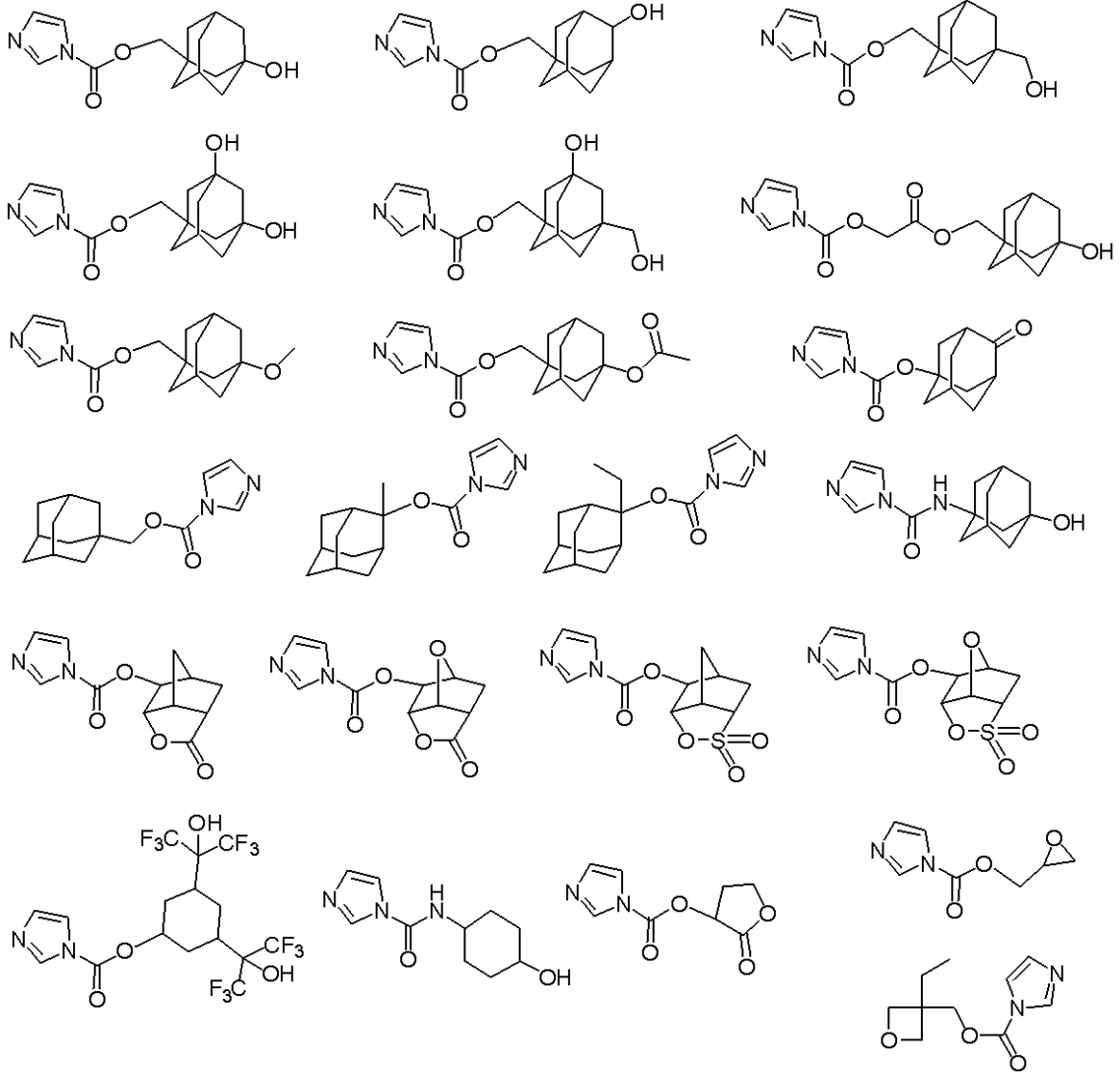
式(II1)で表される化合物としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。



30

40

【0130】

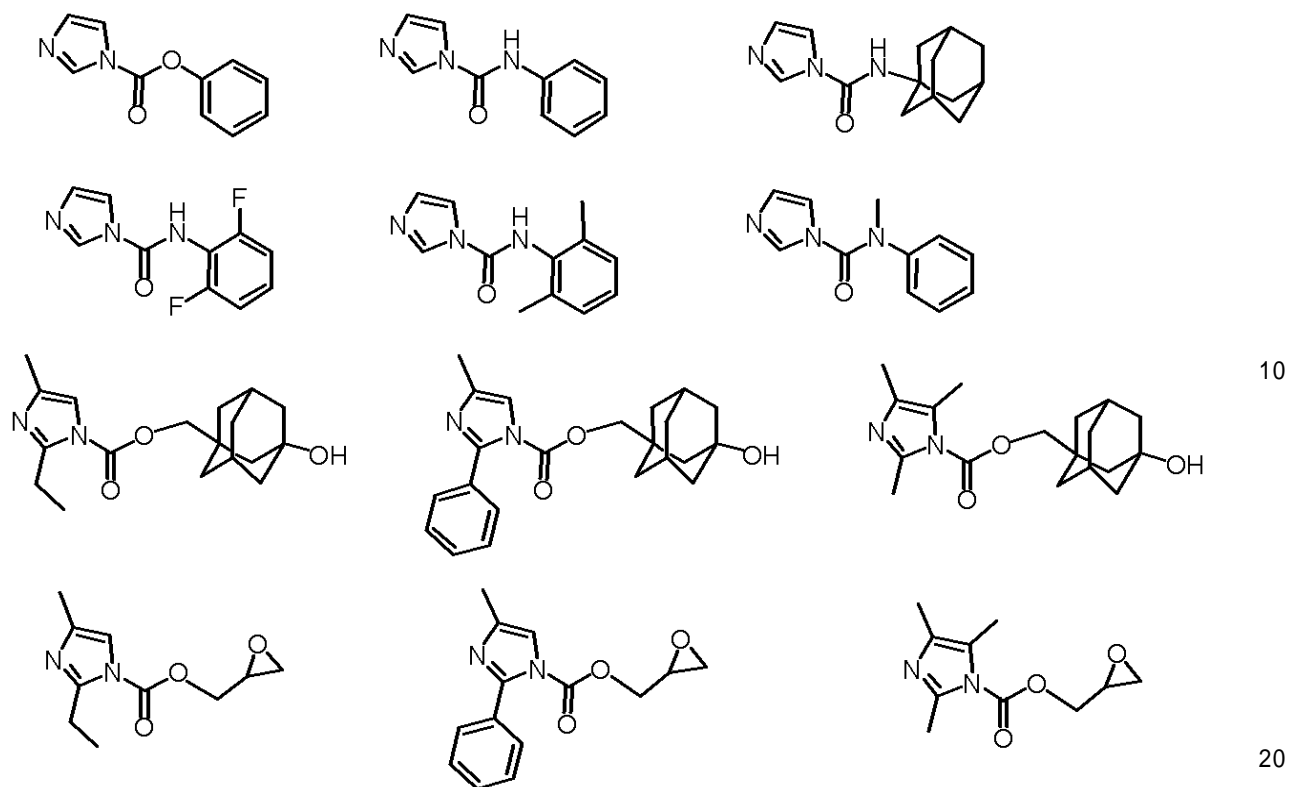


10

20

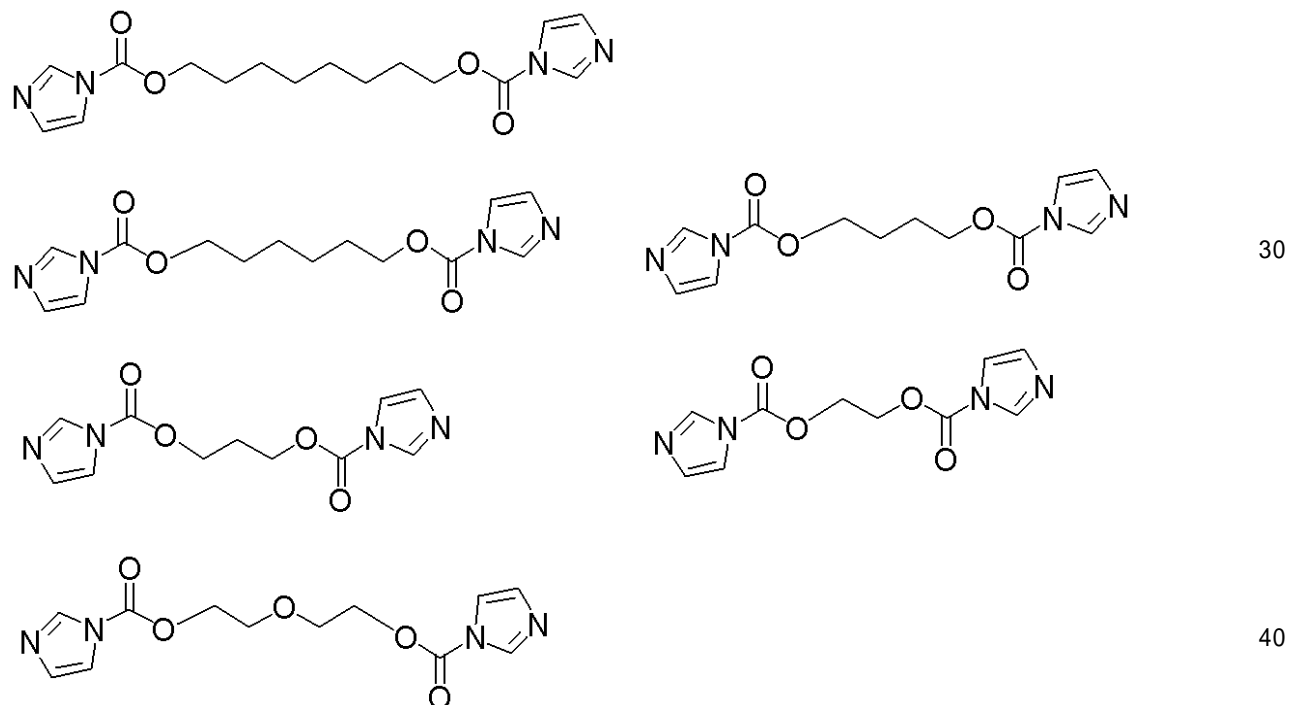
【 0 1 3 1 】

30



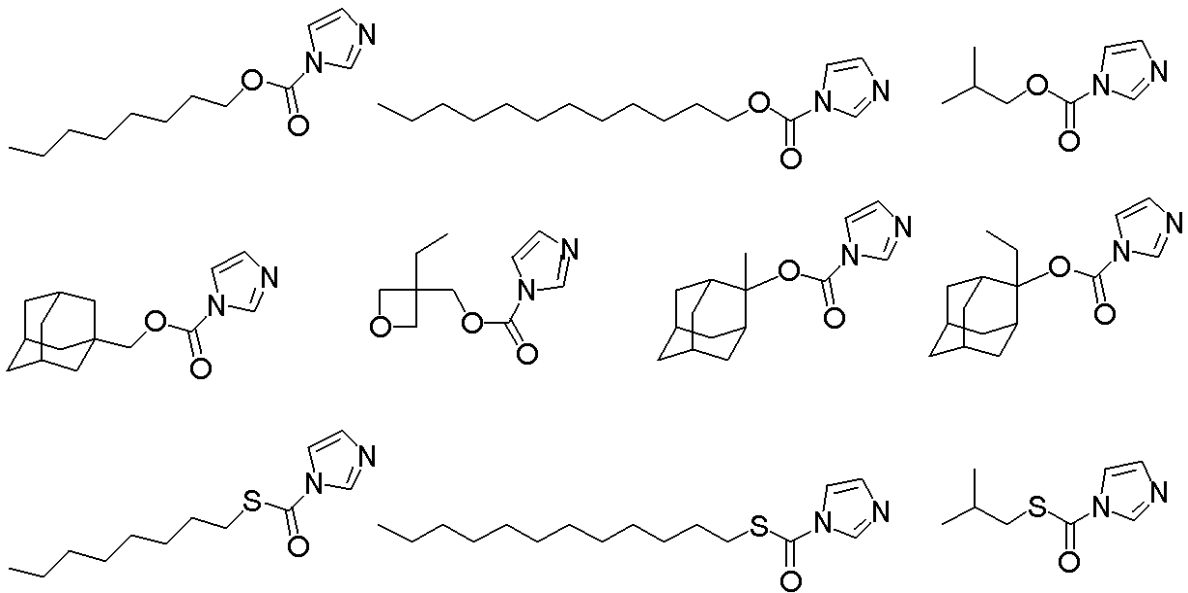
【 0 1 3 4 】

式 (I I 2) で表される化合物としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。



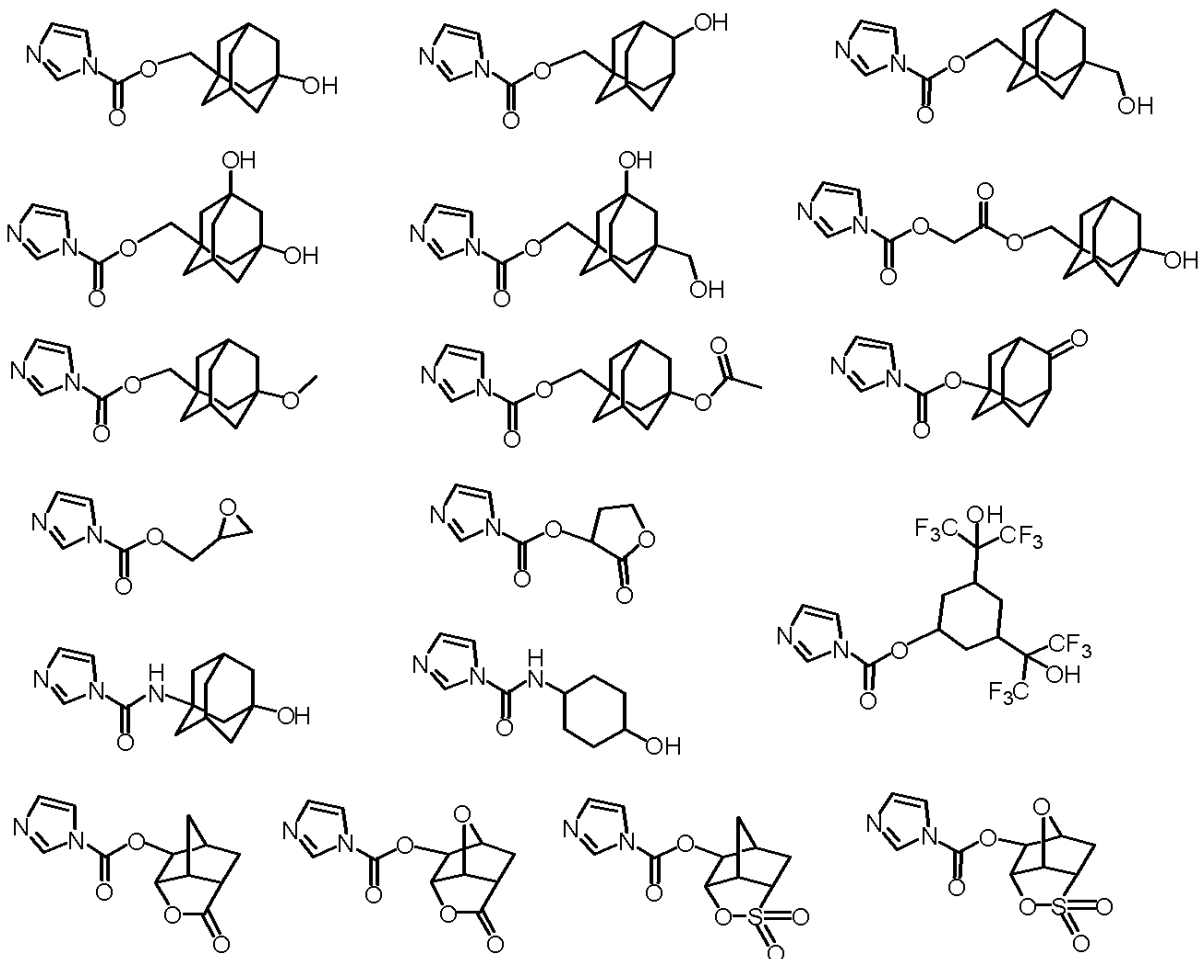
【 0 1 3 5 】

なかでも、式 (I I 1) で表される化合物及び式 (I I 2) で表される化合物としては、下記の化合物が好ましい。



10

【 0 1 3 6 】



20

30

40

【 0 1 3 7 】

化合物 (II) の合計含有率は、レジスト組成物の固形分中、0.01 ~ 1 質量%程度であることが好ましい。式 (II1) で表される化合物及び式 (II2) で表される化合物は、それぞれ、1 種を単独で含有してもよく、2 種以上を含有してもよい。

【 0 1 3 8 】

溶剤 (E)

溶剤 (E) の含有率は、例えばレジスト組成物中 90 質量%以上、好ましくは 92 質量%以上、より好ましくは 94 質量%以上であり、例えば 99.9 質量%以下、好ましくは

50

99質量%以下である。溶剤(E)の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

【0139】

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； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤は、1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

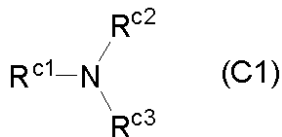
10

【0140】

塩基性化合物(C)

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

【0141】

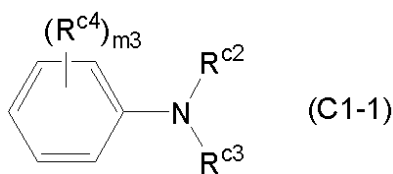


20

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

30

【0142】



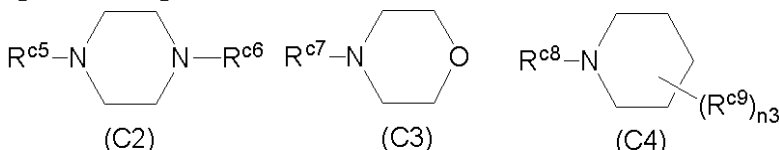
[式(C1-1)中、 R^{c2} 及び R^{c3} は、上記と同じ意味を表す。

R^{c4} は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数5~10の脂環式炭化水素又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基を表す。

$m3$ は0~3の整数を表し、 $m3$ が2以上のとき、複数の R^{c4} は互いに同一又は相異なる。]

40

【0143】



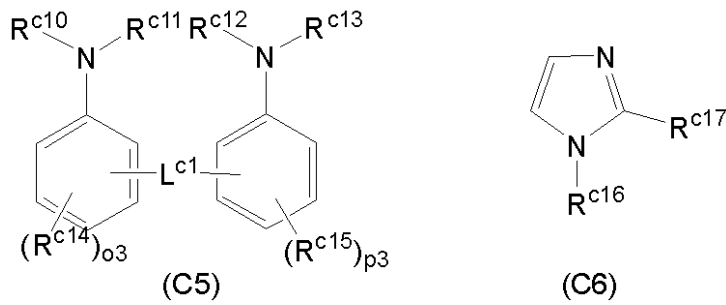
[式(C2)、式(C3)及び式(C4)中、 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

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

50

n_3 は 0 ~ 8 の整数を表し、 n_3 が 2 以上のとき、複数の R^{c9} は互いに同一又は相異なる。]

【 0 1 4 4 】



10

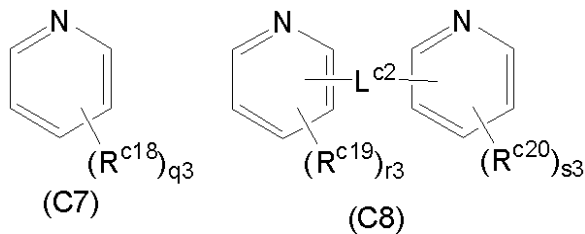
[式 (C 5) 及び式 (C 6) 中、 R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 及び R^{c16} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

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

o_3 及び p_3 は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 o_3 が 2 以上であるとき、複数の R^{c14} は互いに同一又は相異なり、 p_3 が 2 以上であるとき、複数の R^{c15} は互いに同一又は相異なる。

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

【 0 1 4 5 】



20

[式 (C 7) 及び式 (C 8) 中、 R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c20} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。

q_3 、 r_3 及び s_3 は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 q_3 が 2 以上であるとき、複数の R^{c18} は互いに同一又は相異なり、 r_3 が 2 以上であるとき、複数の R^{c19} は互いに同一又は相異なり、 s_3 が 2 以上であるとき、複数の R^{c20} は互いに同一又は相異なる。

30

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

【 0 1 4 6 】

式 (C 1) ~ 式 (C 8) 及び式 (C 1 - 1) においては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アルカンジイル基は、上述したものと同様のものが挙げられる。

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

40

【 0 1 4 7 】

式 (C 1) で表される化合物としては、1 - ナフチルアミン、2 - ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2 - , 3 - 又は 4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、N - メチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、

50

トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2,6-ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

10

【0148】

式(C2)で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式(C3)で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

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

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

式(C6)で表される化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

20

式(C7)で表される化合物としては、ピリジン、4-メチルピリジン等が挙げられる。

式(C8)で表される化合物としては、1,2-ジ(2-ピリジル)エタン、1,2-ジ(4-ピリジル)エタン、1,2-ジ(2-ピリジル)エテン、1,2-ジ(4-ピリジル)エテン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ジ(4-ピリジルオキシ)エタン、ジ(2-ピリジル)ケトン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルスルフィド、2,2'-ジピリジルアミン、2,2'-ジピコリルアミン、ピピリジン等が挙げられる。

【0149】

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。

30

【0150】

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

【0151】

その他の成分(以下「その他の成分(F)」という場合がある)

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

40

【0152】

<レジスト組成物の調製>

レジスト組成物は、樹脂(A)、酸発生剤(I)及び化合物(II)並びに、必要に応じて用いられる溶剤(E)、酸発生剤(B)、塩基性化合物(C)及びその他の成分(F)を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10~40の範囲から、樹脂等の種類や樹脂等の溶

50

剤（E）に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5～24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

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

【0153】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

10

【0154】

レジスト組成物の基体上への塗布は、スピンコーター等、通常、用いられる装置によって行うことができる。基板としては、シリコンウエハ等の無機基板が挙げられる。レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄したり、反射防止膜等が形成されていてもよい。

【0155】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるプリベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は、例えば、50～200が好ましく、加熱時間は、例えば、10～180秒間が好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$ Pa程度が好ましい。

20

【0156】

得られた組成物層は、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、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、電子線、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。

30

【0157】

露光後の組成物層を、樹脂（A）の脱保護基反応を促進するために加熱処理（いわゆるポストエクスポージャーベーク）する。加熱温度としては、通常50～200程度、好ましくは70～150程度である。

【0158】

加熱後の組成物層を、通常、現像装置を用いて、現像液を利用して現像する。現像方法としては、ディップ法、パドル法、スプレー法、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。現像温度は5～60が好ましく、現像時間は5～300秒間が好ましい。

【0159】

本発明のレジスト組成物からポジ型レジストパターンを製造する場合は、現像液としてアルカリ現像液を用いる。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、（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。アルカリ現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。

40

現像後レジストパターンを超純水で洗浄し、次いで、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。

【0160】

本発明のレジスト組成物からネガ型レジストパターンを製造する場合は、現像液として有機溶剤を含む現像液（以下「有機系現像液」という場合がある）を用いる。

50

有機系現像液に含まれる有機溶剤としては、2-ヘキサノン、2-ヘプタノンなどのケトン溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルエステル溶剤；酢酸ブチル等のエステル溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル溶剤；N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤；アニソールなどの芳香族炭化水素溶剤等が挙げられる。

有機系現像液中、有機溶剤の含有率は、90質量%以上100質量%以下が好ましく、95質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に有機溶剤のみであることがさらに好ましい。

中でも、有機系現像液としては、酢酸ブチル及びノ又は2-ヘプタノンを含む現像液が好ましい。有機系現像液中、酢酸ブチル及び2-ヘプタノンの合計含有率は、50質量%以上100質量%以下が好ましく、90質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に酢酸ブチル及びノ又は2-ヘプタノンのみであることがさらに好ましい。

10

有機系現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。また、有機系現像液には、微量の水分が含まれていてもよい。

現像の際、有機系現像液とは異なる種類の溶剤に置換することにより、現像を停止してもよい。

【0161】

現像後のレジストパターンをリンス液で洗浄することが好ましい。リンス液としては、レジストパターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができ、好ましくはアルコール溶剤又はエステル溶剤である。

20

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

【0162】

用途

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、ArFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、電子線（EB）露光用のレジスト組成物又はEUV露光用のレジスト組成物、特に液浸露光用のレジスト組成物として好適であり、半導体の微細加工に有用である。

【実施例】

【0163】

実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。例中、含有量ないし使用量を表す「%」及び「部」は、特記しないかぎり質量基準である。

30

化合物の構造は、MASS（LC：Agilent製1100型、MASS：Agilent製LC/MSD型又はLC/MSD TOF型）で確認した。

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、下記の条件で求めた値である。

装置：HLC-8120GPC型（東ソー社製）

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

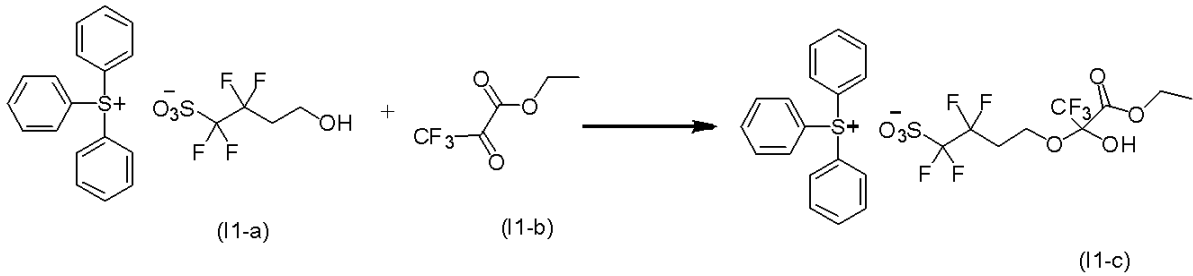
注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

40

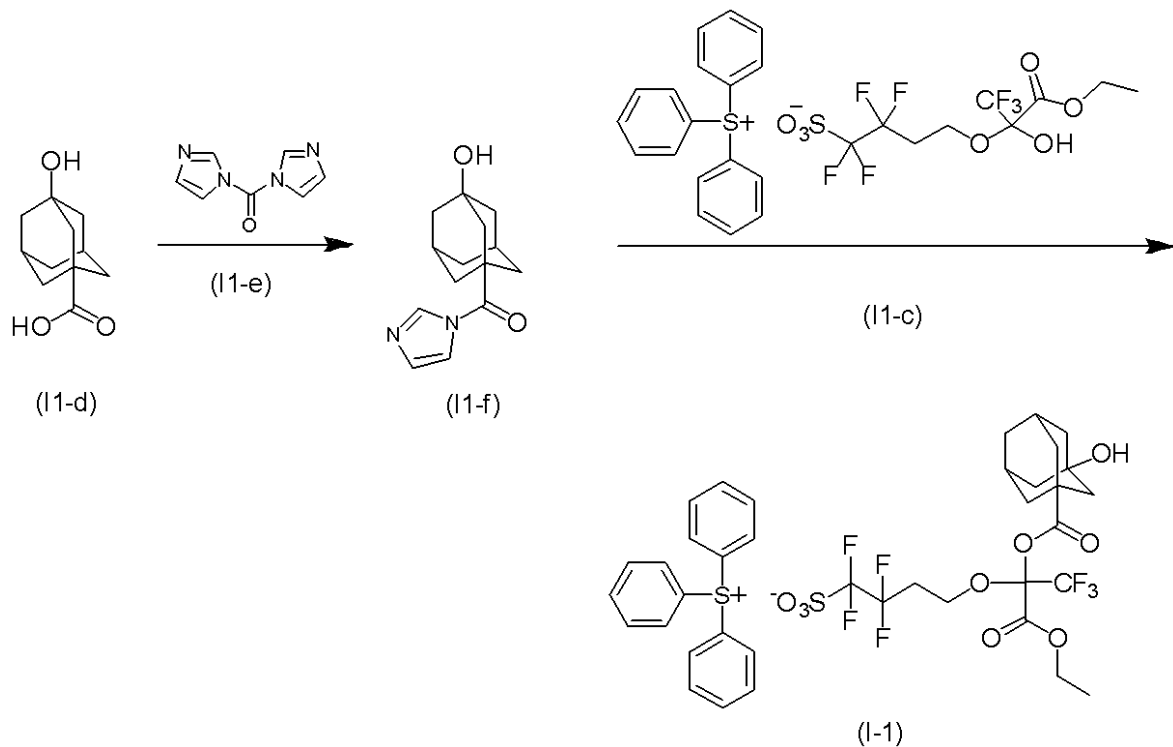
【0164】

合成例1：[式(I-1)]で表される塩の合成]



式 (I 1 - a) で表される塩を、特開 2 0 0 8 - 7 4 0 9 号公報に記載された方法で合成した。式 (I 1 - a) で表される塩 1 0 . 0 0 部、ジメチルホルミアミド 5 0 . 0 0 部、式 (I 1 - b) で表される化合物 4 . 1 8 部及び p - トルエンスルホン酸 0 . 7 0 部を仕込み、1 0 0 で 2 時間攪拌した。得られた反応液に、クロロホルム 2 0 0 部及びイオン交換水 5 0 部を仕込み、3 0 分間攪拌し、分液した。この水洗操作を 3 回繰り返した。回収された有機層を濃縮し、濃縮物をカラム (メルク シリカゲル 6 0 - 2 0 0 メッシュ 展開溶媒 : クロロホルム / メタノール = 5 / 1) 分取することにより、式 (I 1 - c) で表される塩 2 . 4 3 部を得た。

【 0 1 6 5 】



式 (I 1 - d) で表される化合物 0 . 6 3 部及びクロロホルム 1 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、式 (I 1 - e) で表される化合物 0 . 5 5 部を仕込み、6 0 で 1 時間攪拌した。得られた反応物を 2 3 まで冷却し、ろ過することにより、式 (I 1 - f) で表される化合物を含む溶液を得た。式 (I 1 - f) で表される化合物を含む溶液に、式 (I 1 - c) で表される塩 2 . 1 0 部を仕込み、6 0 で 6 時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 5 0 部及びイオン交換水 2 0 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、得られた濃縮物をアセトニトリル 2 0 部に溶解し、濃縮した。得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 3 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセトニトリルに溶解し、濃縮することにより、式 (I - 1) で表される塩 1 . 6 9 部を得た。

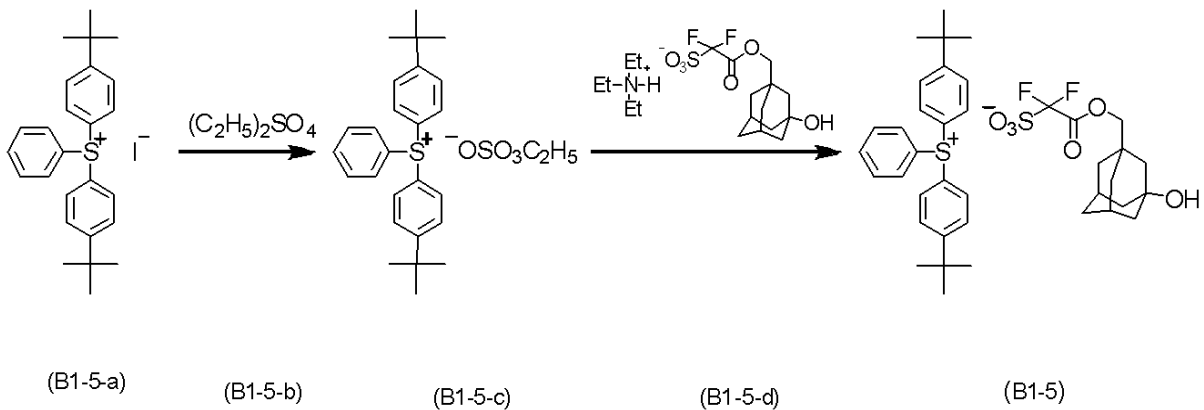
【 0 1 6 6 】

MS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 2 6 3 . 1

MS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 5 7 3 . 1

【 0 1 6 7 】

合成例 2 : 式 (B 1 - 5) で表される塩の合成



10

式 (B 1 - 5 - a) で表される塩 5 0 . 4 9 部及びクロロホルム 2 5 2 . 4 4 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、式 (B 1 - 5 - b) で表される化合物 1 6 . 2 7 部を滴下し、2 3 で 1 時間攪拌することにより、式 (B 1 - 5 - c) で表される塩を含む溶液を得た。得られた式 (B 1 - 5 - c) で表される塩を含む溶液に、式 (B 1 - 5 - d) で表される塩 4 8 . 8 0 部及びイオン交換水 8 4 . 1 5 部を添加し、2 3 で 1 2 時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水 8 4 . 1 5 部を添加し、水洗した。この操作を 5 回繰り返した。得られたクロロホルム層に、活性炭 3 . 8 8 部を添加攪拌し、ろ過した。回収されたる液を濃縮し、得られた残渣に、アセトニトリル 1 2 5 . 8 7 部を添加攪拌し、濃縮した。得られた残渣に、アセトニトリル 2 0 . 6 2 部及び tert - ブチルメチルエーテル 3 0 9 . 3 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌し、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた残渣に、n - ヘプタン 2 0 0 部を添加、2 3 で 3 0 分間攪拌し、ろ過することにより、式 (B 1 - 5) で表される塩 6 1 . 5 4 部を得た。

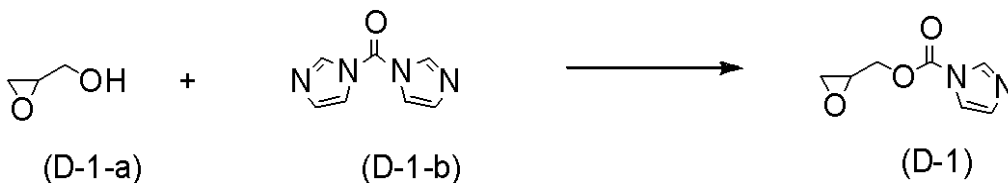
20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 375.2

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 339.1

【 0 1 6 8 】

合成例 3 [式 (D - 1) で表される化合物の合成]



30

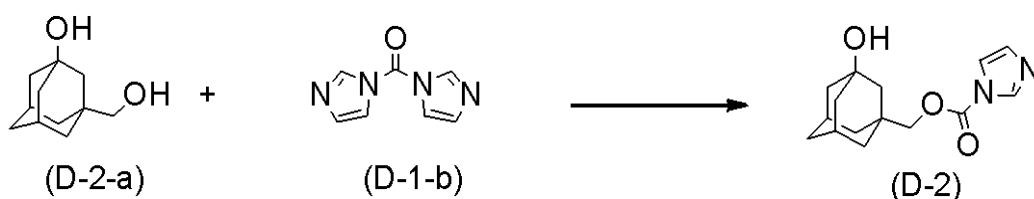
式 (D - 1 - a) で表される化合物 7 . 0 0 部及び塩化メチレン 7 0 . 0 0 部を仕込み、得られた混合マスに、2 3 で、式 (D - 1 - b) で表される化合物 (商品名 : カルボニルジイミダゾール 東京化成製) 1 6 . 8 5 部を仕込み、2 3 で 1 時間攪拌した。その後、イオン交換水 3 0 部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮して、式 (D - 1) で表される化合物 9 . 2 3 部を得た。

40

MASS : 168.1

【 0 1 6 9 】

合成例 4 [式 (D - 2) で表される化合物の合成]



式 (D - 2 - a) で表される化合物 1 0 . 0 0 部及び塩化メチレン 7 0 . 0 0 部を仕込

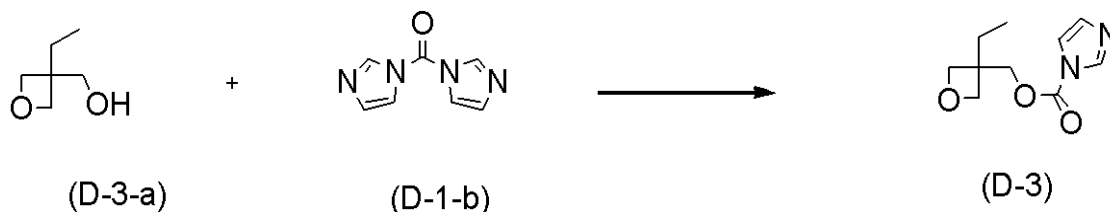
50

み、得られた混合マスに、23 で、式(D-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(D-2)で表される化合物12.05部を得た。

MASS: 276.2

【0170】

合成例5〔式(D-3)で表される化合物の合成〕



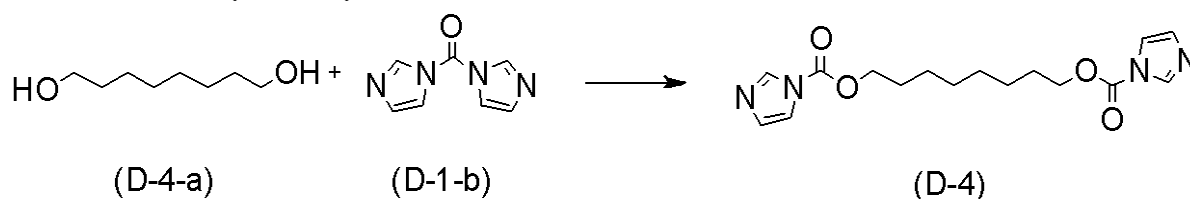
10

式(D-3-a)で表される化合物20.00部及び塩化メチレン240.00部を仕込み、得られた混合マスに、23 で、式(D-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)30.71部を仕込み、23 で2時間攪拌した。その後、イオン交換水60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(D-3)で表される化合物34.45部を得た。

MASS: 210.1

【0171】

合成例6〔式(D-4)で表される化合物の合成〕



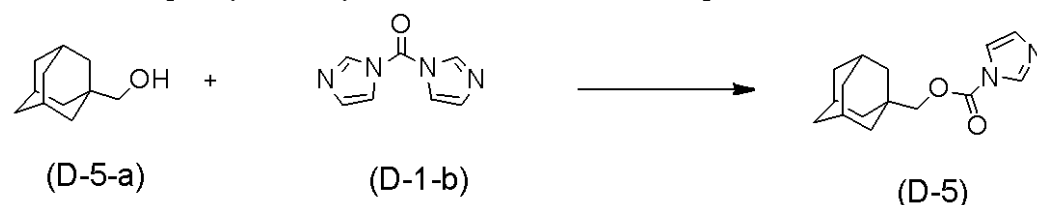
30

式(D-4-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(D-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(D-4)で表される化合物17.65部を得た。

MASS: 334.2

【0172】

合成例7〔式(D-5)で表される化合物の合成〕



40

式(D-5-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(D-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

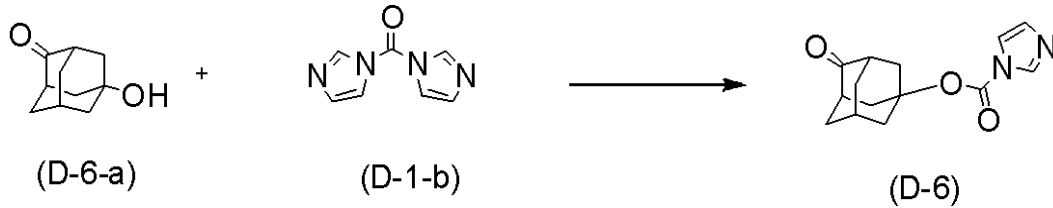
50

加えて攪拌し、ろ過、乾燥することにより、式(D-5)で表される化合物30.15部を得た。

MASS : 260.2

【0173】

合成例8 [式(D-6)で表される化合物の合成]



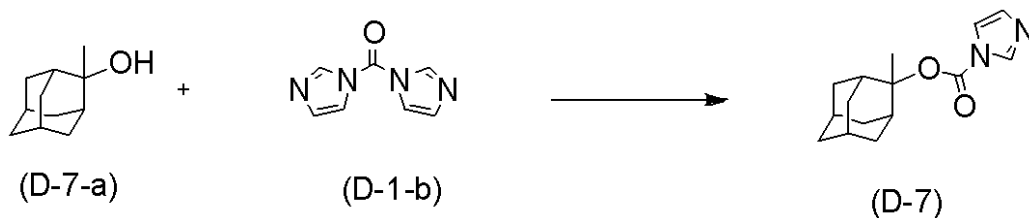
10

式(D-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(D-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(D-6)で表される化合物29.92部を得た。

MASS : 260.1

【0174】

合成例9 [式(D-7)で表される化合物の合成]



20

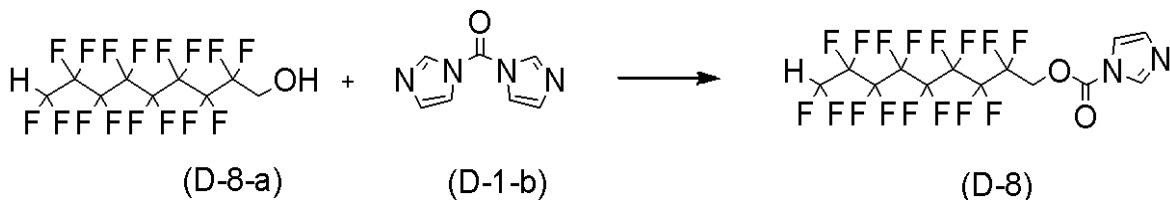
式(D-7-a)で表される化合物20.00部及び塩化メチレン140.00部を仕込み、得られた混合マスに、23で、式(D-1-b)で表される化合物(商品名:カルボニルジイミダゾール 東京化成製)21.46部を仕込み、23で1時間攪拌した。その後、イオン交換水50部を添加し、攪拌し、分液した。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式(D-7)で表される化合物29.26部を得た。

30

MASS : 260.2

【0175】

合成例10 [式(D-8)で表される化合物の合成]



40

式(D-8-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(D-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)4.13部を仕込み、23で2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(D-8)で表される化合物11.24部を得た。

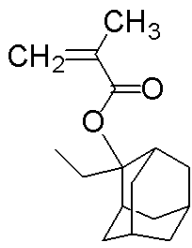
MASS : 526.0

【0176】

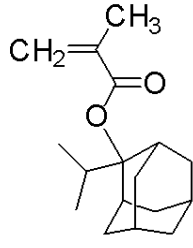
樹脂(A)の合成

50

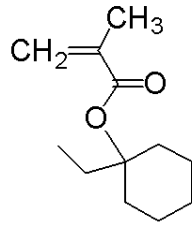
樹脂 (A) の合成において使用した化合物 (モノマー) を下記に示す。



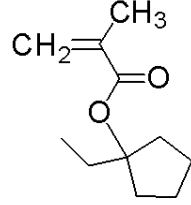
(a1-1-2)



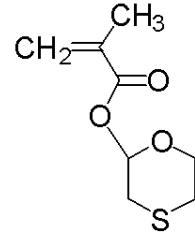
(a1-1-3)



(a1-2-3)

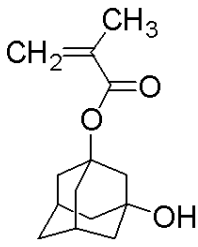


(a1-2-9)

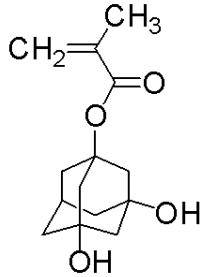


(a1-5-1)

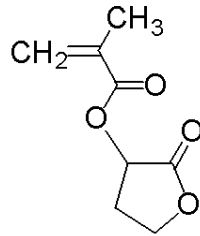
10



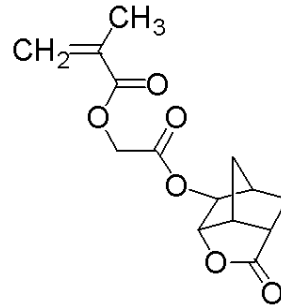
(a2-1-1)



(a2-1-3)



(a3-1-1)



(a3-2-3)

20

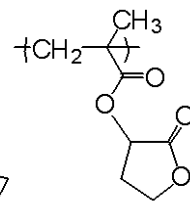
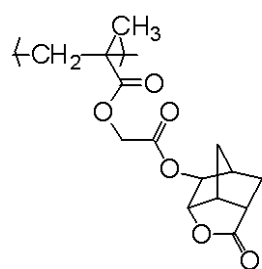
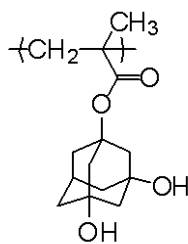
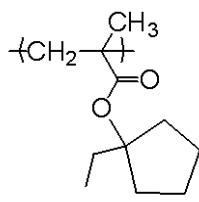
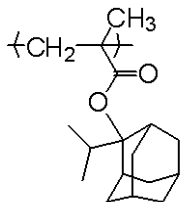
以下、これらのモノマーをその式番号に応じて、「モノマー (a1-1-3)」等という。

【0177】

合成例 11〔樹脂 A1 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a1-1-3)、モノマー (a1-2-9)、モノマー (a2-1-3)、モノマー (a3-2-3) 及びモノマー (a3-1-1) を用い、そのモル比〔モノマー (a1-1-3) : モノマー (a1-2-9) : モノマー (a2-1-3) : モノマー (a3-2-3) : モノマー (a3-1-1)〕が 45 : 14 : 2.5 : 22 : 16.5 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.95 mol% 及び 2.85 mol% 添加し、これらを 73 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/イオン交換水 = 4/1 の混合溶液に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 7.8×10^3 の樹脂 A1 (共重合体) を収率 73% で得た。この樹脂 A1 は、以下の構造単位を有するものであり、酢酸ブチルに可溶なものであった。

30



40

【0178】

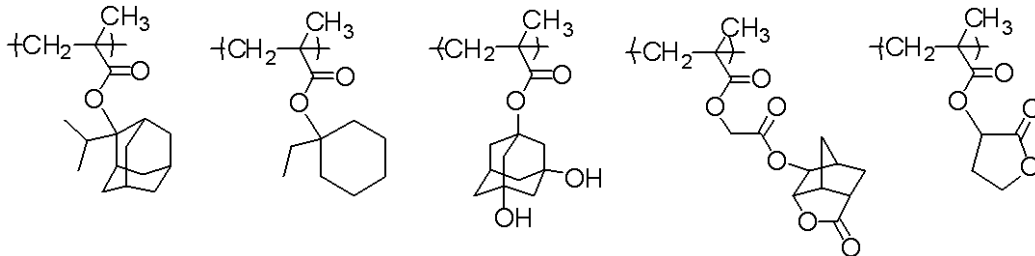
合成例 12〔樹脂 A2 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a1-1-3)、モノマー (a1-2-3)、モノマー (a2-1-3)、モノマー (a3-2-3) 及びモノマー (a3-1-1) を用い、その

50

モル比〔モノマー（a1-1-3）：モノマー（a1-2-3）：モノマー（a2-1-3）：モノマー（a3-2-3）：モノマー（a3-1-1）〕が45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、0.95mol%及び2.85mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/イオン交換水=4/1の混合用液に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 7.8×10^3 の樹脂A2（共重合体）を収率70%で得た。この樹脂A2は、以下の構造単位を有するものであり、酢酸ブチルに可溶なものであった。

10



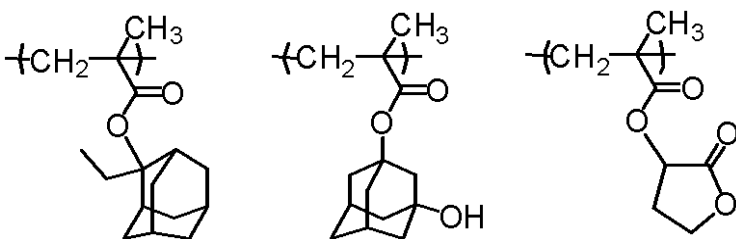
【0179】

合成例13〔樹脂A3の合成〕

モノマー（a1-1-2）、モノマー（a2-1-1）及びモノマー（a3-1-1）を、そのモル比〔モノマー（a1-1-2）：モノマー（a2-1-1）：モノマー（a3-1-1）〕が、50：25：25となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加した。これを80℃で約8時間加熱することにより重合した。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水=4：1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、樹脂をジオキサンの溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで、樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 9.2×10^3 の樹脂A3（共重合体）を収率60%で得た。この樹脂A3は、以下の構造単位を有するものであり、酢酸ブチルに可溶なものであった。

20

30



【0180】

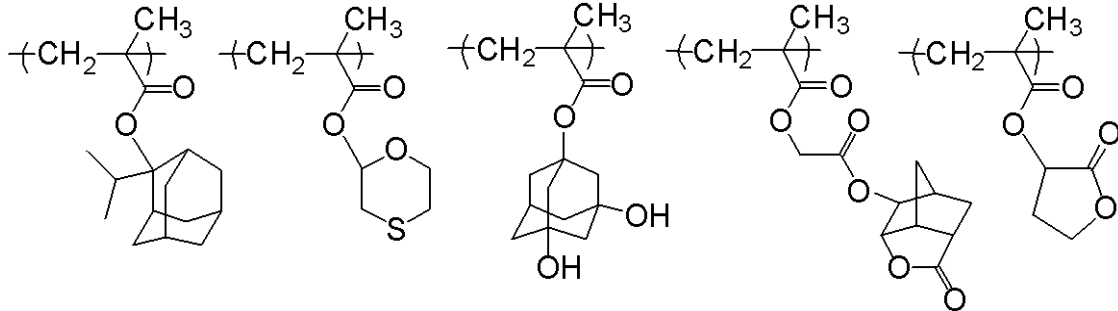
合成例14〔樹脂A4の合成〕

モノマーとして、モノマー（a1-1-3）、モノマー（a1-5-1）、モノマー（a2-1-3）、モノマー（a3-2-3）及びモノマー（a3-1-1）を用い、そのモル比〔モノマー（a1-1-3）：モノマー（a1-5-1）：モノマー（a2-1-3）：モノマー（a3-2-3）：モノマー（a3-1-1）〕が、45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、0.95mol%及び2.85mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を

40

50

沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.6×10^3 の樹脂 A 4 を収率 68% で得た。この樹脂 A 4 は、以下の構造単位を有するものである。



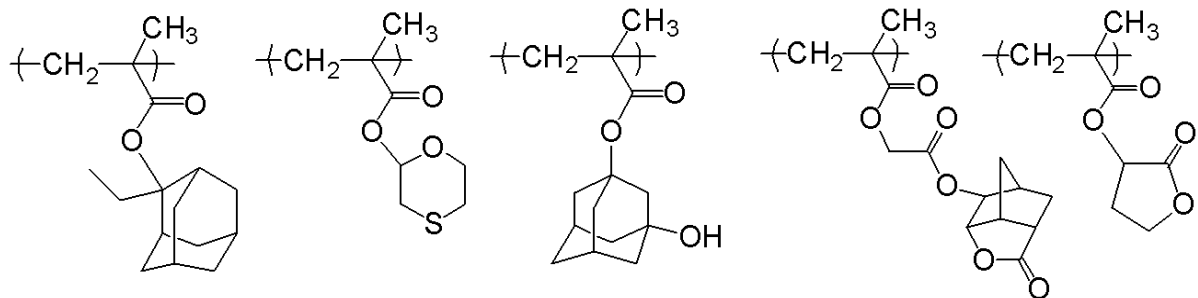
10

【0181】

合成例 15〔樹脂 A 5 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 2)、モノマー (a 1 - 5 - 1)、モノマー (a 2 - 1 - 1)、モノマー (a 3 - 2 - 3) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) を用い、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 2) : モノマー (a 1 - 5 - 1) : モノマー (a 2 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 2 - 3) : モノマー (a 3 - 1 - 1)〕が 30 : 14 : 6 : 20 : 30 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1 mol% 及び 3 mol% 添加し、これらを 75℃ で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.9×10^3 の樹脂 A 5 (共重合体) を収率 85% で得た。この樹脂 A 5 は、以下の構造単位を有するものである。

20



30

【0182】

<レジスト組成物の調製>

以下に示す成分の各々を表 1 に示す質量部で溶剤に溶解し、さらに孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 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。

40

【0183】

【表 1】

リスト組成物	樹脂	酸発生剤(I)	化合物(II)	塩基性化合物	PB/PEB
組成物 1	A1=10部	I1/B1-5=0.3/0.3部	D3=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 2	A1=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D3=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 3	A1=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D2=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 4	A1=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D1=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 5	A1=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D4=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 6	A2=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D3=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 7	A3=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D3=0.05部	---	120°C/115°C
組成物 8	A3=10部	I2=0.6部	D3=0.05部	---	120°C/115°C
組成物 9	A4=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D1=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 10	A4=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D2=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 11	A4=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D3=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 12	A4=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D4=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 13	A4=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D5=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 14	A4=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D6=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 15	A4=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D7=0.05部	---	95°C/85°C
組成物 16	A4=10部	I2/B1-5=0.3/0.3部	D8=0.05部	---	95°C/85°C
比較組成物 1	A3=10部	B1-X=0.6部	---	C1=0.05部	120°C/115°C

10

【 0 1 8 4 】

20

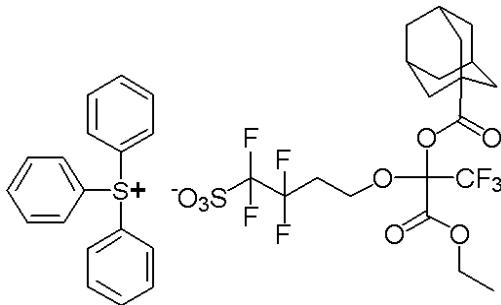
< 樹脂 >

上述した合成例で合成した樹脂 A 1 ~ A 5、

< 酸発生剤 >

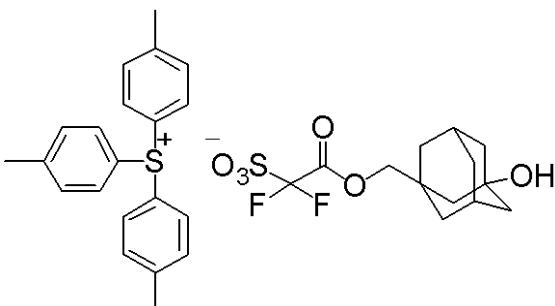
I 1 : 式 (I - 1) で表される塩

I 2 : セントラル硝子社製



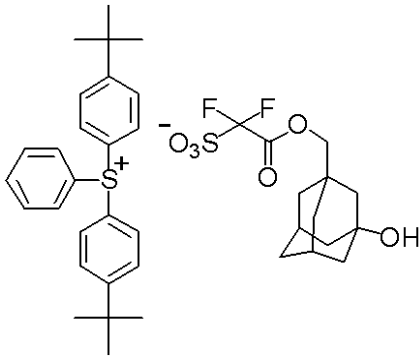
30

B 1 - 3 : 特開 2 0 1 0 - 1 5 2 3 4 1 号 公 報 の 実 施 例 に 従 っ て 合 成



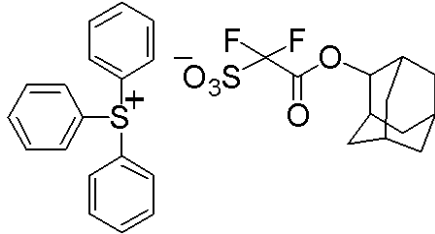
40

B 1 - 5 :



10

B 1 - X : 特開 2 0 0 7 - 1 6 1 7 0 7 号 公 報 の 実 施 例 に 従 っ て 合 成



【 0 1 8 5 】

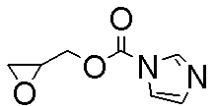
< 塩 基 性 化 合 物 : ク エ ン チ ャ ー >

20

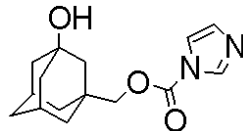
C 1 : 2 , 6 - ジ イ ソ プ ロ ピ ル ア ニ リ ン (東 京 化 成 工 業 (株) 製)

< 式 (I I) で 表 さ れ る 化 合 物 >

D 1 :

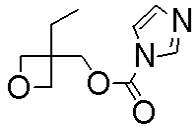


D 2 :

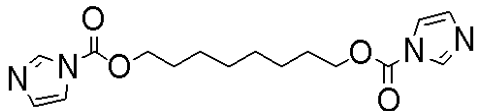


30

D 3 :

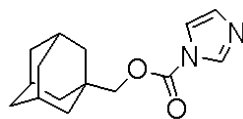


D 4 :

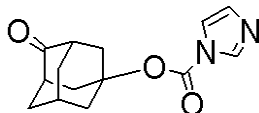


40

D 5 :

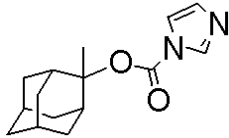


D 6 :

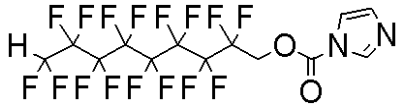


50

D 7 :



D 8 :



【 0 1 8 6 】

< 溶 剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	2 6 5 部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2 0 部
2 - ヘプタノン	2 0 部
- ブチロラクトン	3 . 5 部

【 0 1 8 7 】

実施例 1 ~ 1 6 及び比較例 1

< ネガ型レジストパターンの製造 >

1 2 インチのシリコンウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [A R C - 2 9 ; 日産化学 (株) 製] を塗布して、2 0 5 、 6 0 秒の条件でベークすることによって、厚さ 7 8 n m 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) 後の組成物層の膜厚が 1 0 0 n m となるようにスピコートした。塗布後、ダイレクトホットプレート上にて、表 1 の「 P B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間プリベークして、シリコンウェハ上に組成物層を形成した。

シリコンウェハ上に形成された組成物層に、液浸露光用 A r F エキシマレーザステッパー [X T : 1 9 0 0 G i ; A S M L 社製、NA = 1 . 3 5 、 3 / 4 A n n u l a r X - Y 偏光照明] で、1 : 1 ラインアンドスペースパターン (ピッチ 7 0 ~ 1 0 0 n m / ライン幅 3 5 ~ 5 0 n m) を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表 1 の「 P E B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間ポストエクスポージャーベークを行った。次いで、このシリコンウェハ上の組成物層を、現像液として酢酸ブチル (東京化成工業 (株) 製) を用いて、2 3 で 2 0 秒間ダイナミックディスプレイ法によって現像を行うことにより、ネガ型レジストパターンを製造した。

【 0 1 8 8 】

得られたレジストパターンにおいて、5 0 n m のラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが 1 : 1 になる露光量を実効感度とした。

【 0 1 8 9 】

< 解像度評価 >

実効感度において、レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、解像している最小線幅を解像度とした。この解像度が、

4 3 n m 以下のものを、

4 3 n m を超えて 4 5 n m 以下のものを、

4 5 n m を超えるか、4 5 n m 以下のパターンを分離しているがトップが丸いか、裾引きがあるか、パターン倒れが観察されるものは x とした。

その結果を表 2 に示す。カッコ内の数値は、解像度 (n m) を示す。

【 0 1 9 0 】

10

20

30

40

【表 2】

	レジスト組成物	解像度
実施例 1	組成物 1	◎ (40nm)
実施例 2	組成物 2	◎ (40nm)
実施例 3	組成物 3	◎ (43nm)
実施例 4	組成物 4	◎ (42nm)
実施例 5	組成物 5	◎ (42nm)
実施例 6	組成物 6	◎ (41nm)
実施例 7	組成物 7	○ (44nm)
実施例 8	組成物 8	○ (45nm)
実施例 9	組成物 9	◎ (40nm)
実施例 10	組成物 10	◎ (42nm)
実施例 11	組成物 11	◎ (40nm)
実施例 12	組成物 12	◎ (41nm)
実施例 13	組成物 13	◎ (43nm)
実施例 14	組成物 14	◎ (43nm)
実施例 15	組成物 15	◎ (43nm)
実施例 16	組成物 16	◎ (44nm)
比較例 1	比較組成物 1	× (48nm)

10

20

【0191】

実施例 17 ~ 32 及び比較例 2

現像液を、2-ヘプタノン（協和醗酵（株）製）に代える以外は、上記と同様の操作を行ってネガ型レジストパターンを製造し、実施例と同様の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【0192】

【表 3】

	レジスト組成物	解像度
実施例 17	組成物 1	◎ (40nm)
実施例 18	組成物 2	◎ (40nm)
実施例 19	組成物 3	○ (44nm)
実施例 20	組成物 4	◎ (43nm)
実施例 21	組成物 5	◎ (43nm)
実施例 22	組成物 6	◎ (41nm)
実施例 23	組成物 7	○ (44nm)
実施例 24	組成物 8	○ (44nm)
実施例 25	組成物 9	◎ (41nm)
実施例 26	組成物 10	◎ (42nm)
実施例 27	組成物 11	◎ (40nm)
実施例 28	組成物 12	◎ (42nm)
実施例 29	組成物 13	◎ (43nm)
実施例 30	組成物 14	◎ (44nm)
実施例 31	組成物 15	◎ (43nm)
実施例 32	組成物 16	◎ (44nm)
比較例 2	比較組成物 1	× (48nm)

30

40

【0193】

50

上記の結果から、本発明のレジスト組成物によれば、高解像度のレジストパターンを製造できることがわかる。

【0194】

<レジスト組成物の調製>

以下に示す成分の各々を表4に示す質量部で、下記の溶剤に溶解し、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。

【0195】

【表4】

レジスト組成物	樹脂	酸発生剤(I)	化合物(II)	塩基性化合物	PB/PEB
組成物17	A5=10部	II2/B1-3=0.6/0.6部	D1=0.05部	---	105°C/95°C
組成物18	A5=10部	II2/B1-3=0.6/0.6部	D2=0.05部	---	105°C/95°C
組成物19	A5=10部	II2/B1-3=0.6/0.6部	D3=0.05部	---	105°C/95°C
組成物20	A5=10部	II2/B1-3=0.6/0.6部	D4=0.05部	---	105°C/95°C
組成物21	A5=10部	II2/B1-3=0.6/0.6部	D5=0.05部	---	105°C/95°C
組成物22	A5=10部	II2/B1-3=0.6/0.6部	D6=0.05部	---	105°C/95°C
組成物23	A5=10部	II2/B1-3=0.6/0.6部	D7=0.05部	---	105°C/95°C
組成物24	A5=10部	II2/B1-3=0.6/0.6部	D8=0.05部	---	105°C/95°C
比較組成物2	A3=10部	B1-X=1.2部	---	C1=0.05部	105°C/95°C

10

【0196】

実施例33～実施例40及び比較例3

20

<レジストパターンの製造>

12インチのシリコン製ウェハ上に、有機反射防止膜用組成物[ARC-29;日産化学(株)製]を塗布して、205、60秒の条件で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85nmとなるようにスピンコートした。

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

30

なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表4の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエキスポージャーベーク(PEB)を行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

【0197】

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

【0198】

<解像度評価>

実効感度において、レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、

43nmを解像しているものを、

45nmを解像しているものを、

45nmを解像していないか、解像しているがトップが丸いか、裾引きがあるか、パターン倒れが観察されるものは×とした。

40

その結果を表5に示す。カッコ内の数値は、解像度を示す。

【0199】

【表 5】

	レジスト組成物	解像度
実施例 3 3	組成物 1 7	◎ (43nm)
実施例 3 4	組成物 1 8	○ (44nm)
実施例 3 5	組成物 1 9	◎ (42nm)
実施例 3 6	組成物 2 0	○ (44nm)
実施例 3 7	組成物 2 1	○ (45nm)
実施例 3 8	組成物 2 2	○ (45nm)
実施例 3 9	組成物 2 3	○ (45nm)
実施例 4 0	組成物 2 4	○ (45nm)
比較例 3	比較組成物 2	× (49nm)

10

【 0 2 0 0 】

上記の結果から、本発明のレジスト組成物によれば、高解像度のレジストパターンを製造できることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 0 1 】

本発明のレジスト組成物は、高解像度のレジストパターンを製造することができるため、半導体の微細加工等に有用である。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/02 (2006.01) C 0 8 K 5/3445
C 0 8 L 101/02

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2012-008553(JP,A)
特開2012-108496(JP,A)
特開2011-075687(JP,A)
国際公開第2012/053527(WO,A1)
特開2012-027436(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 0 6 ; 7 / 0 7 5 - 7 / 1 1 5 ;
7 / 1 6 - 7 / 1 8