

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5605029号
(P5605029)

(45) 発行日 平成26年10月15日(2014.10.15)

(24) 登録日 平成26年9月5日(2014.9.5)

(51) Int. Cl.		F I	
C07D 275/06	(2006.01)	C07D 275/06	CSP
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039	601
C08F 16/36	(2006.01)	C08F 16/36	
C08F 20/60	(2006.01)	C08F 20/60	
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	502R

請求項の数 9 (全 88 頁)

(21) 出願番号 特願2010-153726 (P2010-153726)
 (22) 出願日 平成22年7月6日(2010.7.6)
 (65) 公開番号 特開2012-17264 (P2012-17264A)
 (43) 公開日 平成24年1月26日(2012.1.26)
 審査請求日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 金 亨柱
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 釜淵 明
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内

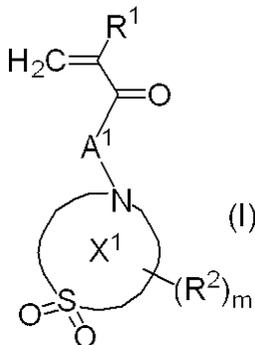
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、樹脂及びレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される化合物。



【式(I)中、

R¹ は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

A¹ は、* - T¹ - (CH₂)_n - CO - を表す。

* は CH₂ = C(R¹) - C(=O) - との結合手を表し、T¹ は、- O - 又は - NH - を表し、n は 1～4 の整数を表す。

X¹ は、炭素数2～36の複素環基を表し、該複素環基に含まれる - CH₂ - は、- C

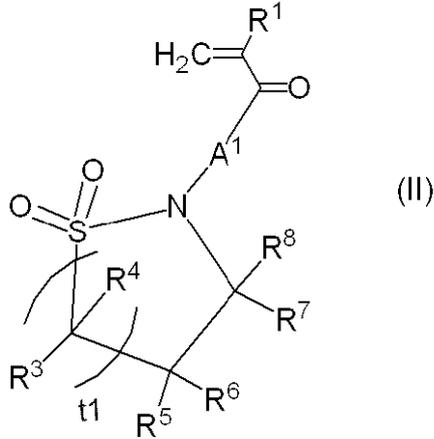
O - 又は - O - で置き換わっていてもよい。

R² は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表す。

m は、0 ~ 10 の整数を表す。]

【請求項 2】

式 (II) で表される請求項 1 記載の化合物。



10

[式 (II) 中、

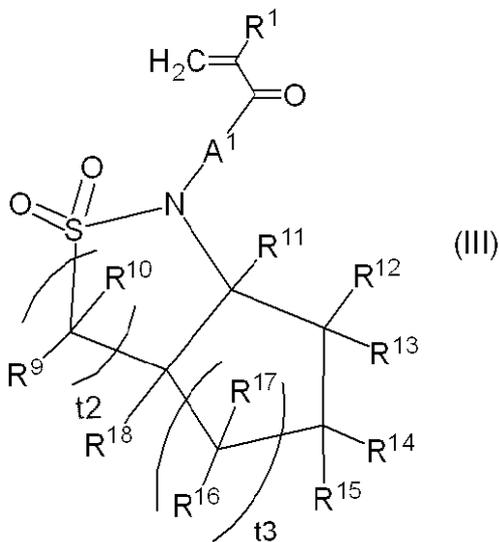
R¹ 及び A¹ は上記と同じ意味を表す。

R³ ~ R⁸ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表すか、R³ ~ R⁸ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる - CH₂ - は、- CO - 又は - O - で置き換わっていてもよい。

t₁ は、0 ~ 3 の整数を表す。]

【請求項 3】

式 (III) で表される請求項 1 又は 2 記載の化合物。



40

[式 (III) 中、

R¹ 及び A¹ は上記と同じ意味を表す。

R⁹ ~ R¹⁸ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表すか、R⁹ ~ R¹⁸ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル

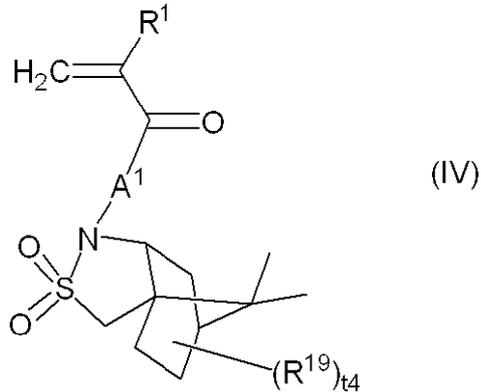
50

基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる - C H ₂ - は、- C O - 又は - O - で置き換わっていてもよい。

t 2 及び t 3 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。]

【請求項 4】

式 (IV) で表される請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の化合物。



10

[式 (IV) 中、

R¹ 及び A¹ は上記と同じ意味を表す。

R¹⁹ は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表す。

20

t 4 は、0 ~ 8 の整数を表す。]

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の化合物に由来する構造単位を有する樹脂。

【請求項 6】

酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る請求項 5 記載の樹脂。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 記載の樹脂及び酸発生剤を含むレジスト組成物。

【請求項 8】

さらに、塩基性化合物を含む請求項 7 記載のレジスト組成物。

30

【請求項 9】

- (1) 請求項 7 又は 8 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
- (5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程を含むパターン形成方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

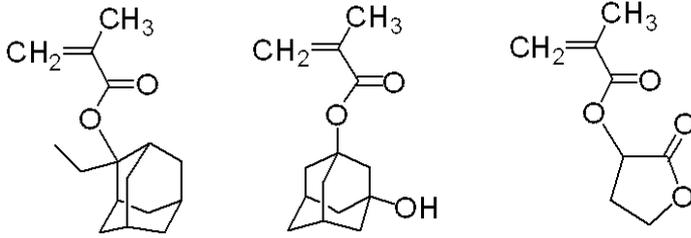
40

本発明は、新規な化合物と、該化合物に由来する構造単位を有する樹脂と、該樹脂を含有するレジスト組成物等に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、下記の化合物と、下記の化合物に由来する構造単位を有する樹脂と、該樹脂を含むレジスト組成物とが記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2006-257078号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

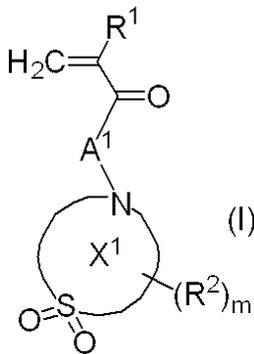
従来の化合物では、該化合物に由来する構造単位を有する樹脂を含むレジスト組成物を用いて形成されるパターンのラインエッジラフネス及び露光マージンが必ずしも満足できない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

[1] 式(I)で表される化合物。



[式(I)中、

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

A^1 は、2価の連結基を表す。

X^1 は、炭素数2~36の複素環基を表し、該複素環基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

R^2 は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1~24の炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数2~4のアシル基又は炭素数2~4のアシルオキシ基を表す。

m は、0~10の整数を表す。]

【0006】

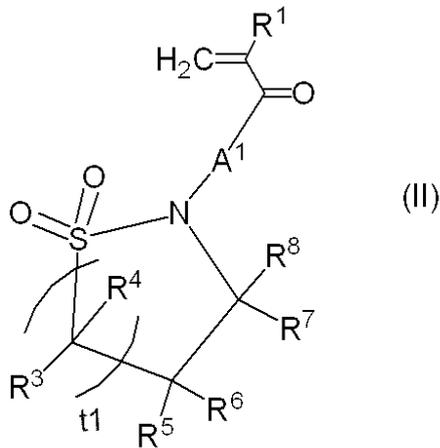
[2] 式(II)で表される[1]記載の化合物。

10

20

30

40



10

[式 (I I) 中、

R^1 及び A^1 は上記と同じ意味を表す。

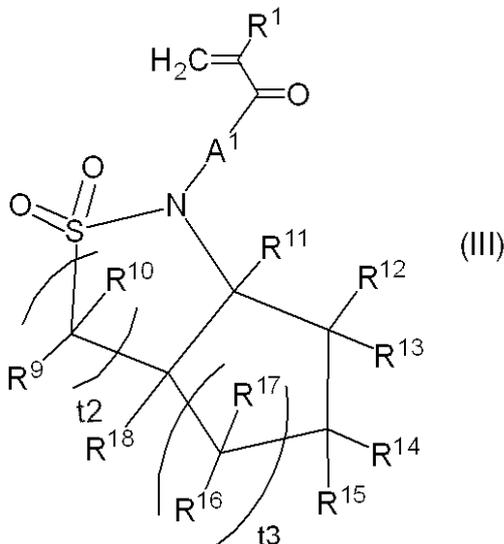
$R^3 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表すか、 $R^3 \sim R^8$ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

20

t_1 は、0 ~ 3 の整数を表す。]

【 0 0 0 7 】

[3] 式 (I I I) で表される [1] 又は [2] 記載の化合物。



30

[式 (I I I) 中、

R^1 及び A^1 は上記と同じ意味を表す。

$R^9 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表すか、 $R^9 \sim R^{18}$ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

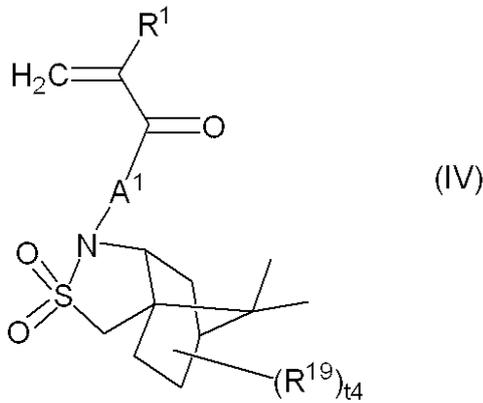
40

t_2 及び t_3 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。]

【 0 0 0 8 】

[4] 式 (I V) で表される [1] ~ [3] のいずれか記載の化合物。

50



10

[式 (I V) 中、

R^1 及び A^1 は上記と同じ意味を表す。

R^{19} は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表す。

t_4 は、0 ~ 8 の整数を表す。]

【 0 0 0 9 】

[5] [1] ~ [4] のいずれか記載の化合物に由来する構造単位を有する樹脂。

【 0 0 1 0 】

[6] 酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る [5] 記載の樹脂。

20

【 0 0 1 1 】

[7] [5] 又は [6] 記載の樹脂及び酸発生剤を含むレジスト組成物。

【 0 0 1 2 】

[8] さらに、塩基性化合物を含む [7] 記載のレジスト組成物。

【 0 0 1 3 】

[9] (1) [7] 又は [8] 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

30

(5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明の化合物によれば、該化合物に由来する構造単位を有する樹脂を含むレジスト組成物を用いて、優れたラインエッジラフネス及び露光マージンを有するパターンを得ることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

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

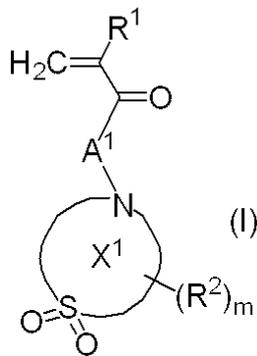
40

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

【 0 0 1 6 】

式 (I) で表される化合物

50



10

[式 (I) 中、

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

A^1 は、2 価の連結基を表す。

X^1 は、炭素数 2 ~ 36 の複素環基を表し、該複素環基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

R^2 は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表す。

m は、0 ~ 10 の整数を表す。]

【 0 0 1 7 】

20

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

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

30

【 0 0 1 9 】

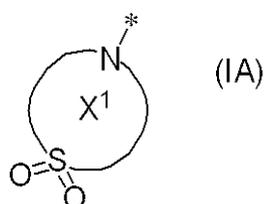
A^1 における 2 価の連結基としては、 $*-T^1-(CH_2)_n-CO-$ ($*$ は $CH_2=C(R^1)-$ との結合手を表し、 T^1 は $-O-$ 又は $-NH-$ を表し、 n は 1 ~ 4 の整数を表す。) が挙げられる。 T^1 は $-O-$ であることが好ましく、 n は 1 であることが好ましい。

具体的には、 A^1 としては単結合、 $*-O-CH_2-CO-$ 、 $*-O-(CH_2)_2-CO-$ 、 $*-O-(CH_2)_3-CO-$ 、 $*-O-(CH_2)_4-CO-$ 、 $*-O-(CH_2)_5-CO-$ 、 $*-O-(CH_2)_6-CO-$ 、 $*-NH-CH_2-CO-$ 、 $*-NH-(CH_2)_2-CO-$ 、 $*-NH-(CH_2)_3-CO-$ 、 $*-NH-(CH_2)_4-CO-$ 、 $*-NH-(CH_2)_5-CO-$ 、 $*-NH-(CH_2)_6-CO-$ 、($*$ は $CH_2=C(R^1)-$ との結合手を表す。) 等が挙げられる。

40

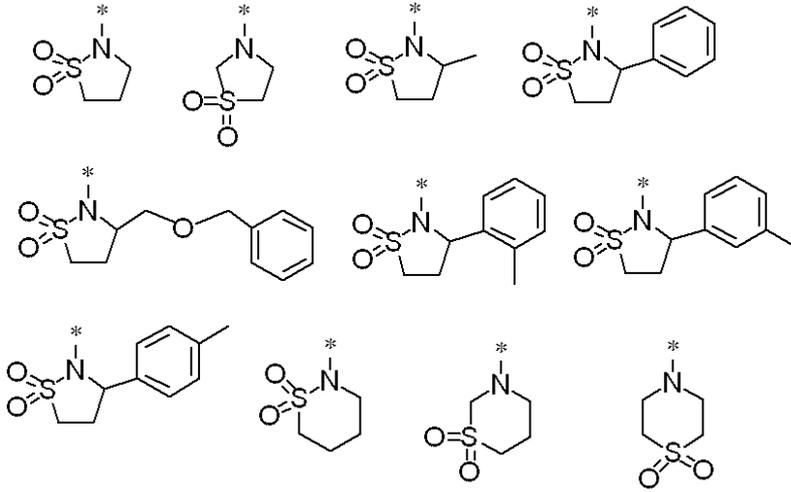
【 0 0 2 0 】

式 (I) で表される化合物に含まれる式 (I A) で表される基としては、下記の基が挙げられる。

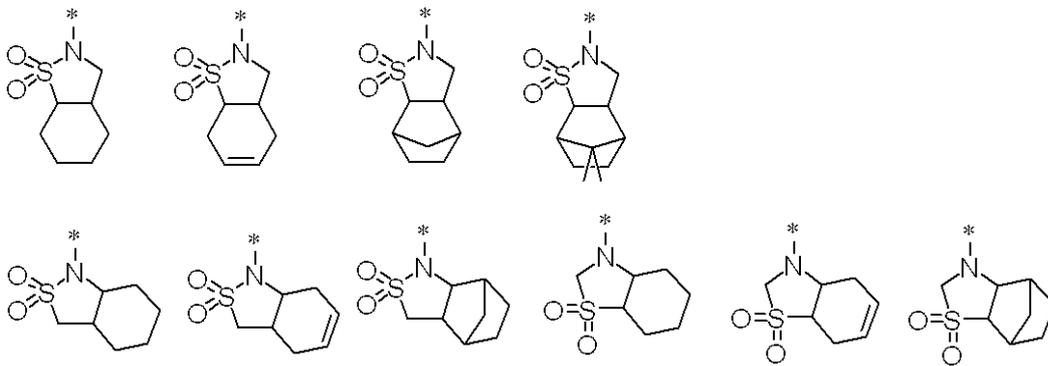


50

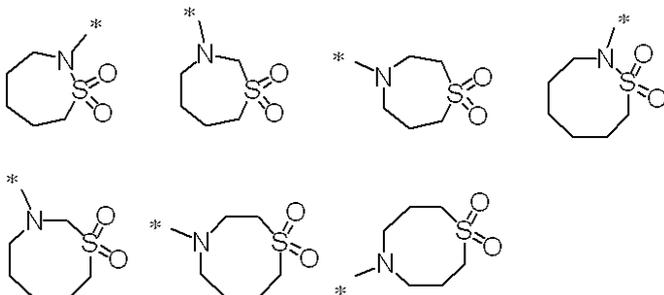
【 0 0 2 1 】



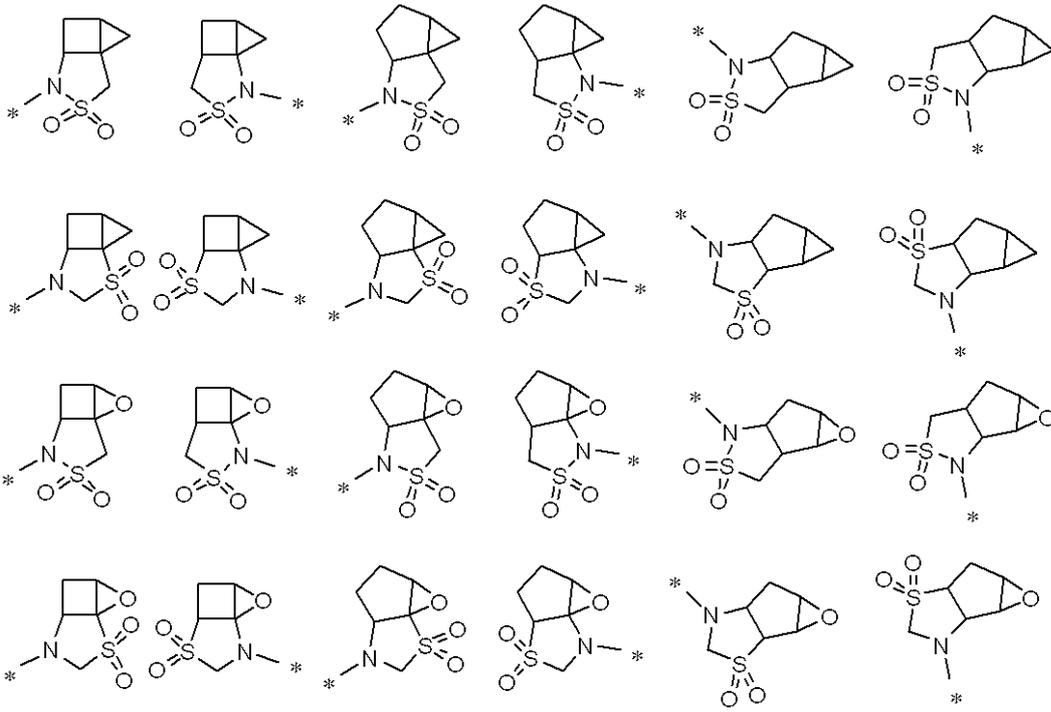
【 0 0 2 2 】



【 0 0 2 3 】



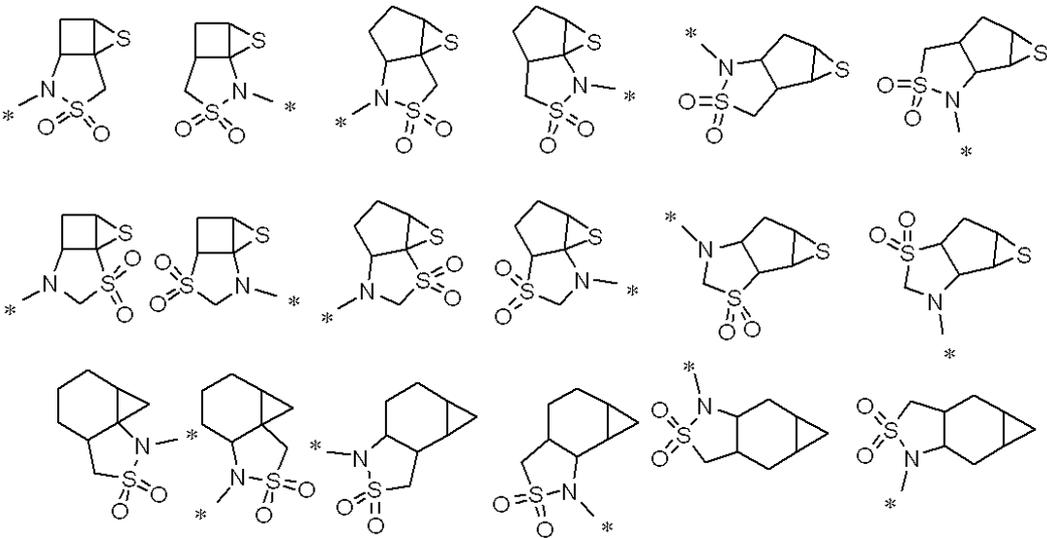
【 0 0 2 4 】



10

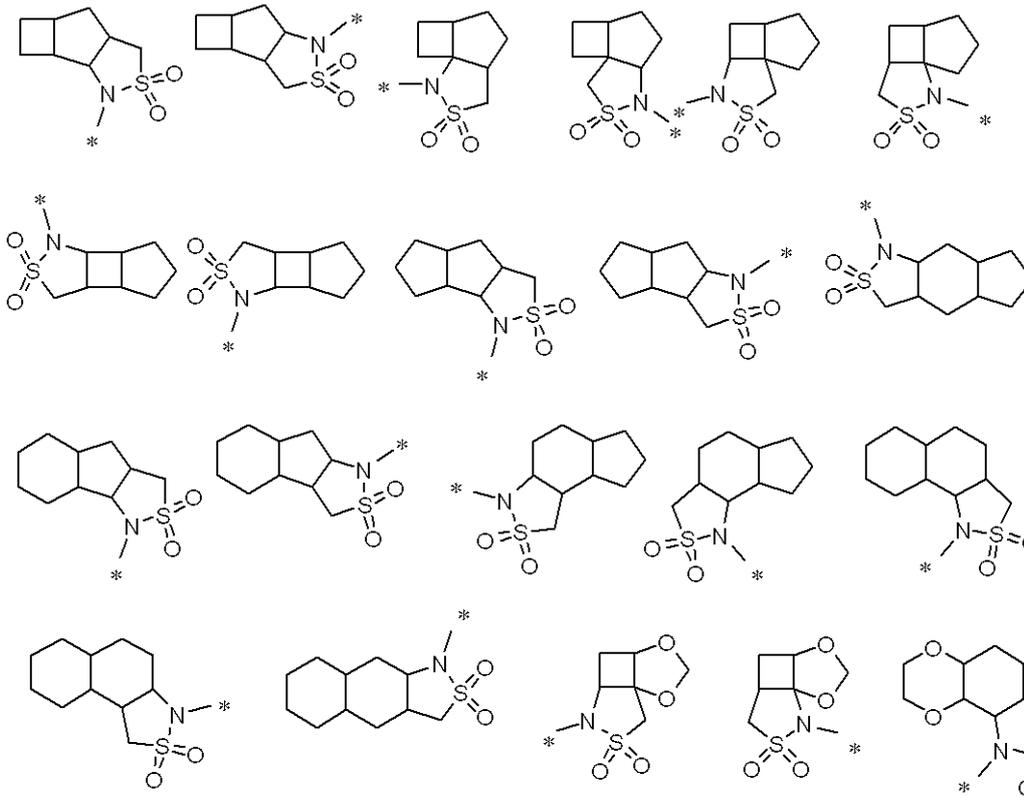
【 0 0 2 5 】

20

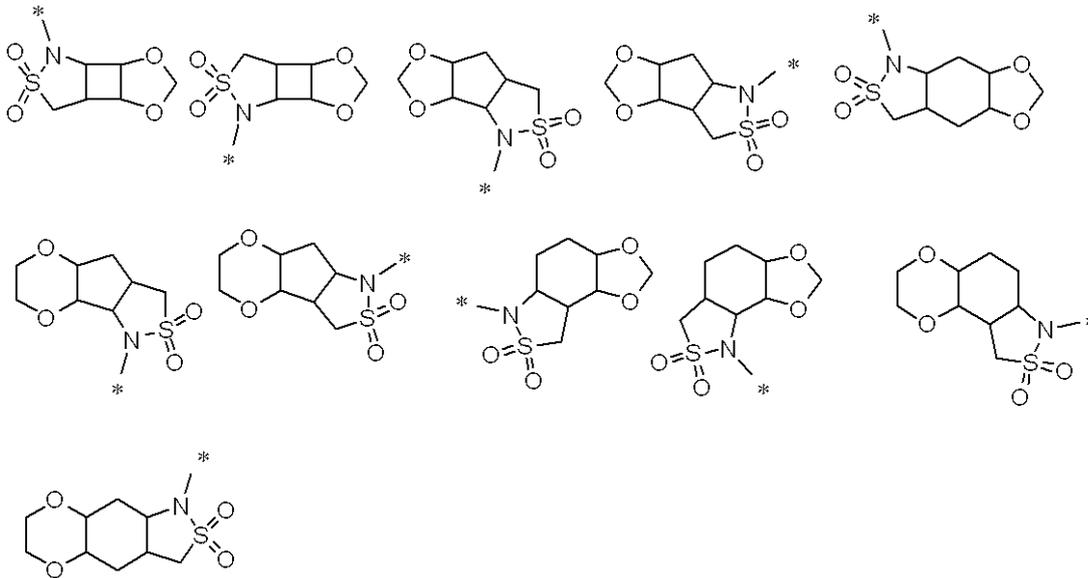


30

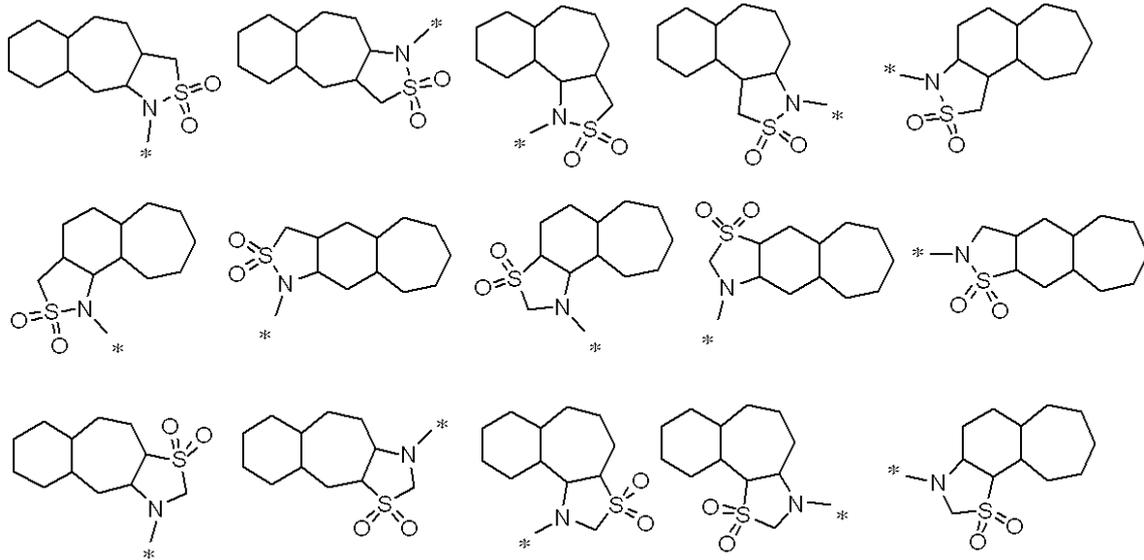
【 0 0 2 6 】



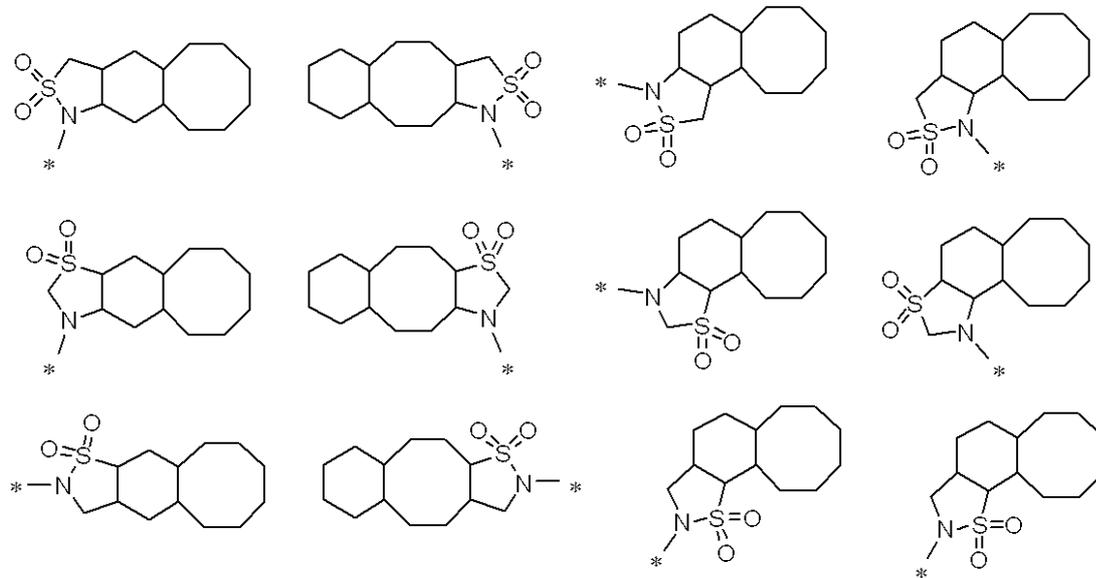
【 0 0 2 7 】



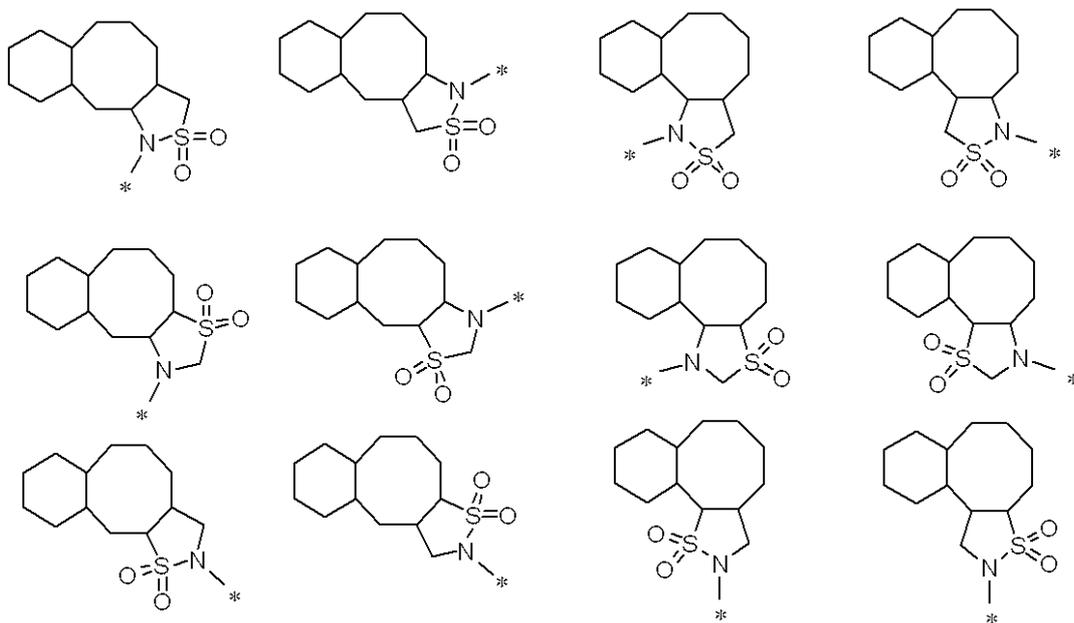
【 0 0 2 8 】



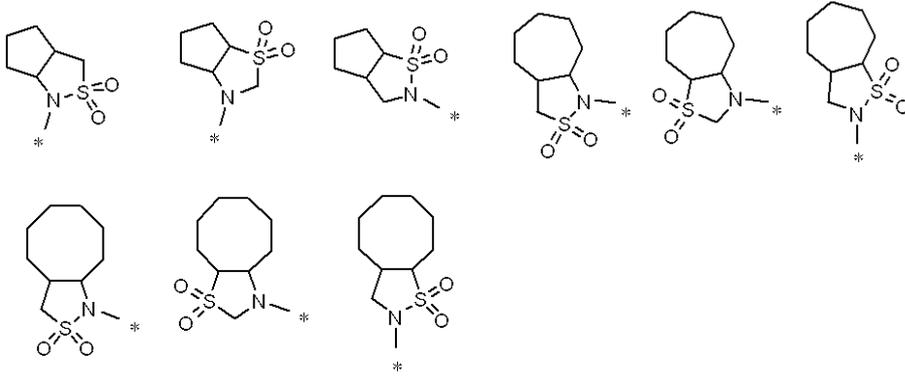
【 0 0 2 9 】



【 0 0 3 0 】

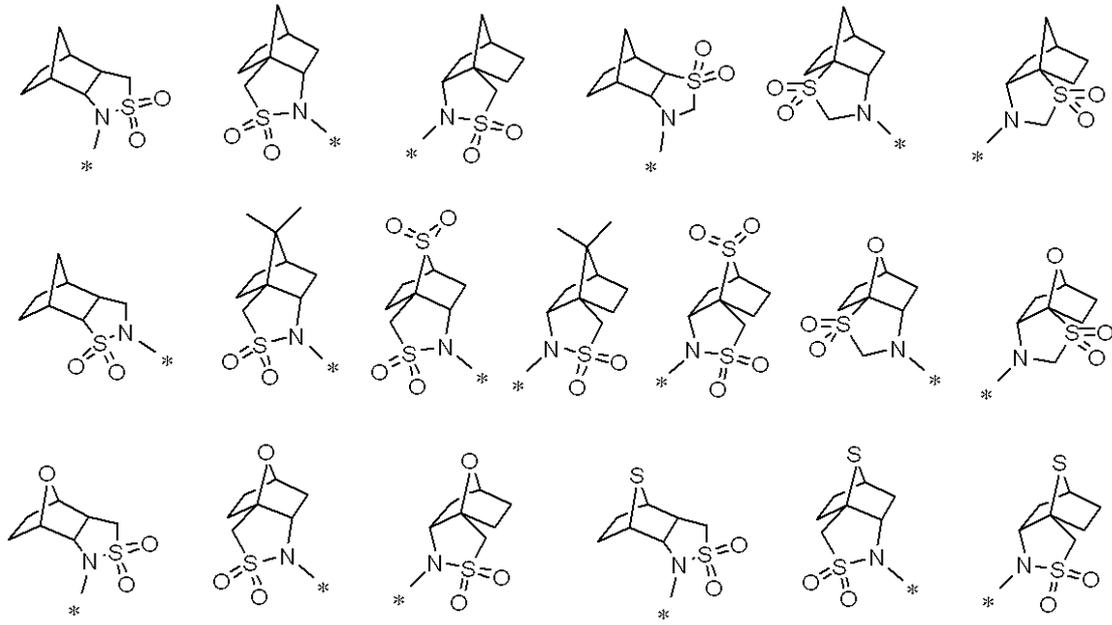


【 0 0 3 1 】



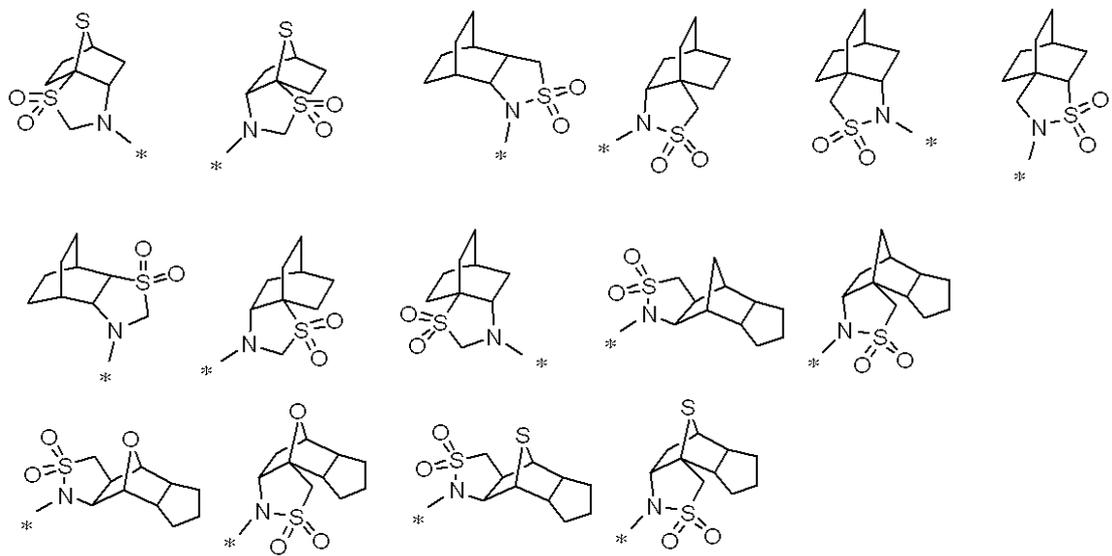
10

【 0 0 3 2 】



20

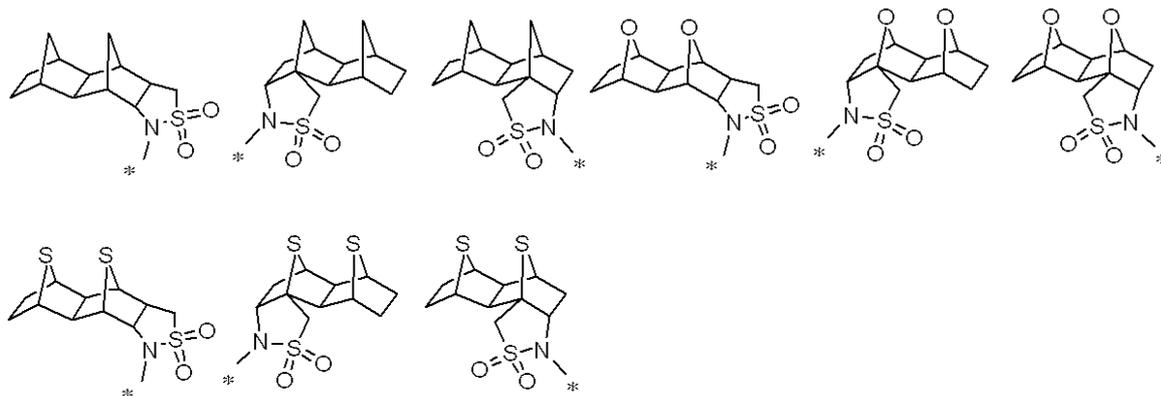
【 0 0 3 3 】



30

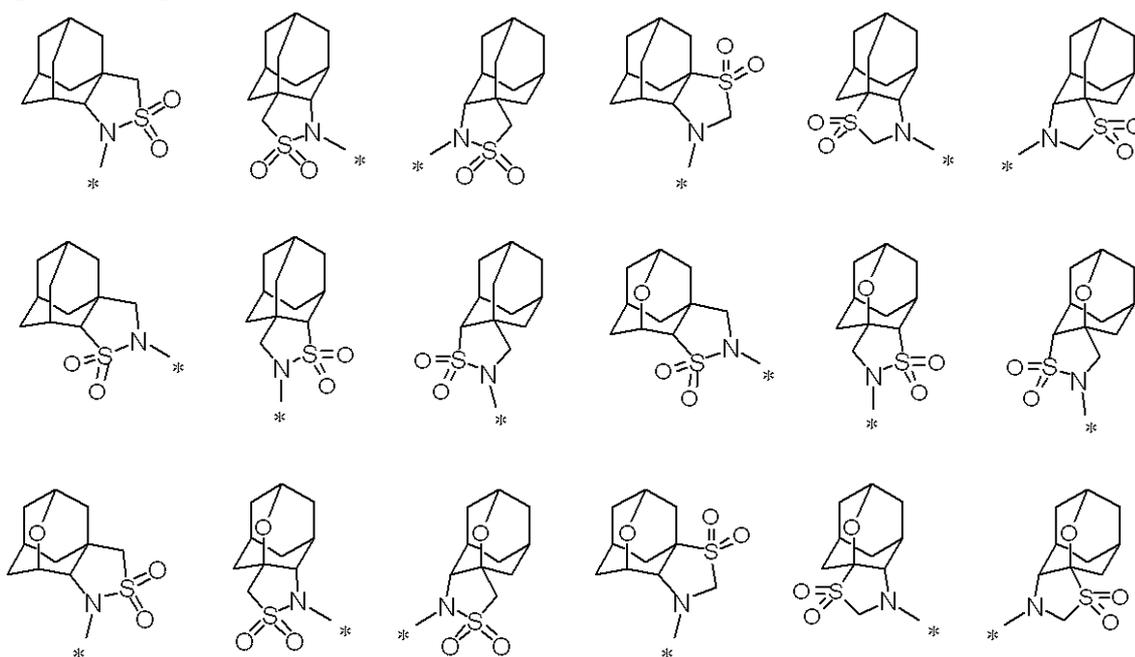
40

【 0 0 3 4 】



10

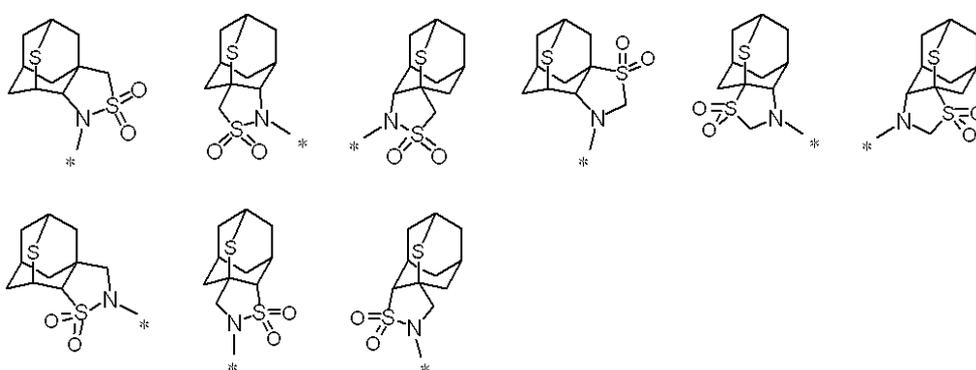
【 0 0 3 5 】



20

30

【 0 0 3 6 】



40

【 0 0 3 7 】

式 (I A) で表される基が有していてもよい置換基 R^2 としては、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基及び炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基が挙げられ、好ましくはアルキル基である。

置換基 R^2 の数 m は、0 ~ 10 であり、0 ~ 6 であることが好ましく、0 ~ 4 であることがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

50

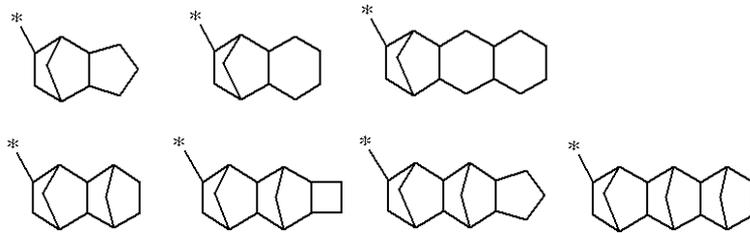
炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、飽和環状炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【0039】

脂肪族炭化水素基としては、例えばアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

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

10



【0040】

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

20

【0041】

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

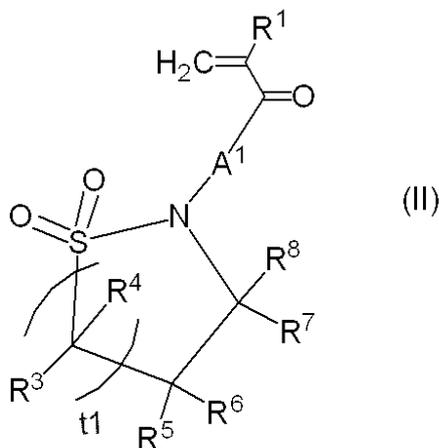
アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等が挙げられる。

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

30

【0042】

式 (I) で表される化合物としては、式 (II) で表される化合物が好ましく、式 (III) で表される化合物がより好ましく、式 (IV) で表される化合物が特に好ましい。



40

[式 (II) 中、

R¹ 及び A¹ は上記と同じ意味を表す。

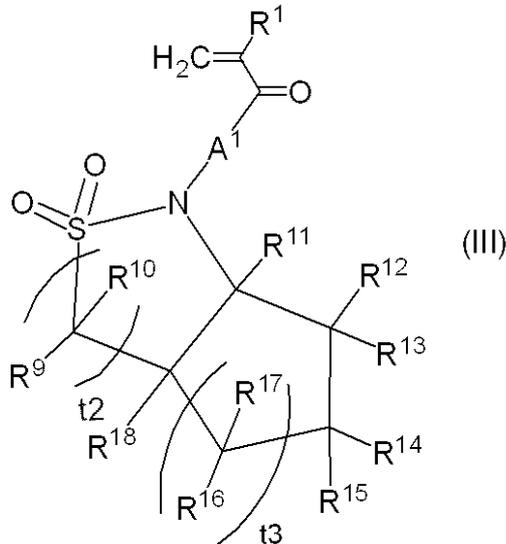
R³ ~ R⁸ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表すか、

50

$R^3 \sim R^8$ の中から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

t 1 は、0～3の整数を表す。]

【0043】



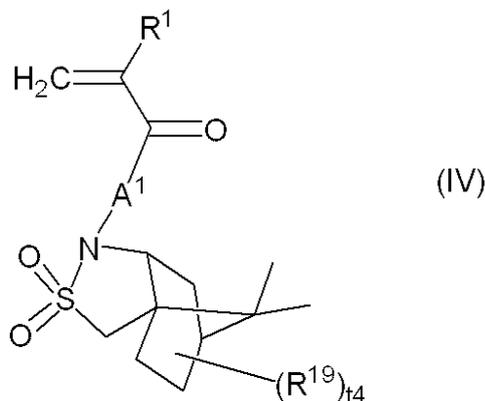
[式(III)中、

R^1 及び A^1 は上記と同じ意味を表す。

$R^9 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表すが、 $R^9 \sim R^{18}$ の中から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

t 2 及び t 3 は、それぞれ独立に、0～3の整数を表す。]

【0044】



[式(IV)中、

R^1 及び A^1 は上記と同じ意味を表す。

R^{19} は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基を表す。

t 4 は、0～8の整数を表す。]

【0045】

式(I)で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

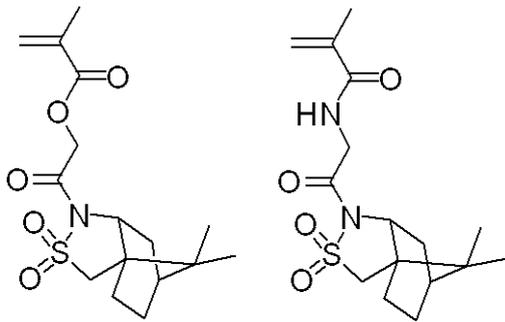
10

20

30

40

50



【 0 0 4 6 】

式 (I) で表される化合物は、例えば、2 , 1 0 - カンファースルタムと水素化ナトリウムのような強塩基の存在下メタクリル酸と反応させることにより製造することができる。

反応は、1 0 ~ 3 0 度程度で行うことが好ましい。

反応は、溶媒中で行うことが好ましく、例えばテトラヒドロフランやジメチルホルムアミド中に行うことが好ましい。

【 0 0 4 7 】

樹脂 (以下「樹脂 (A) 」) という場合がある。

本発明の樹脂は、式 (I) で表される化合物に由来する構造単位を有する。

また、本発明の樹脂は、式 (I) で表される化合物に由来する構造単位に加えて、式 (I) で表される化合物とは異なるモノマーに由来する構造単位を有していてもよい。

式 (I) で表される化合物に由来する構造単位に加えて、式 (I) で表される化合物とは異なるモノマーに由来する構造単位を有する樹脂における、式 (I) で表される化合物に由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常 3 ~ 8 0 モル % であり、好ましくは 5 ~ 7 0 モル % であり、より好ましくは 1 0 ~ 5 0 モル % である。

式 (I) で表される化合物とは異なるモノマーとしては、酸に不安定な基を有するモノマーや、酸に不安定な基を有さない酸安定モノマー等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

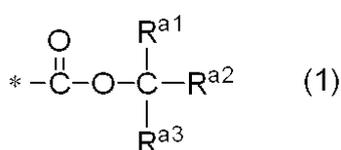
樹脂 (A) は、酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂であることが好ましい。酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂は、酸に不安定な基を有するモノマー (以下「酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) 」) という場合がある) を重合することによって製造でき、酸の作用によりアルカリ可溶となる。「酸の作用によりアルカリ可溶となる」とは、「酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となる」ことを意味する。酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 9 】

酸に不安定な基を有するモノマー (a 1)

「酸に不安定な基」とは、酸と接触すると脱離基が開裂して、親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、- O - が 3 級炭素原子と結合した式 (1) で表されるアルコキシカルボニル基が挙げられる。なお以下では、式 (1) で表される基を「酸に不安定な基 (1) 」という場合がある。

【 0 0 5 0 】



式 (1) 中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 2 0 の飽和環状炭化水素基を表すか或いは $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は互いに結合して炭素数 3 ~ 2 0 の環を形成する。* は結合手を表す (以下同じ) 。

10

20

30

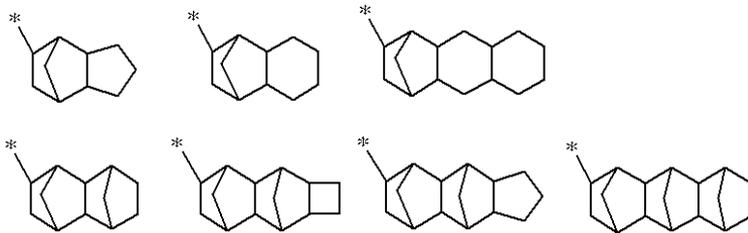
40

50

【0051】

脂肪族炭化水素基としては、例えばアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

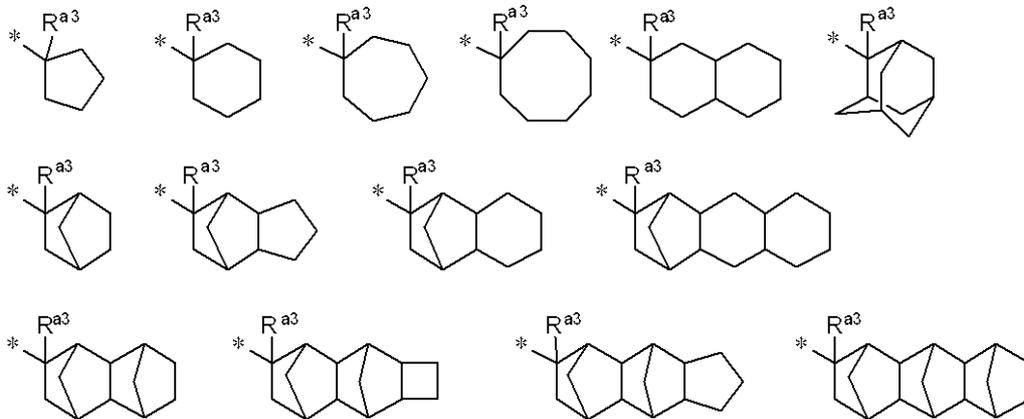
飽和環状炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の飽和環状炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の飽和炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。



式(1)では、飽和環状炭化水素基の炭素数は、好ましくは炭素数1~16である。

【0052】

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



【0053】

酸に不安定な基(1)としては、例えば、1,1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} ~ 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-2-アダマンチルオキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び炭素原子がアダマンチル基を形成し、 R^{a3} がアルキル基である基)及び1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} がアルキル基であり、 R^{a3} がアダマンチル基である基)などが挙げられる。

【0054】

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

【0055】

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

【0056】

酸に不安定な基(1)と飽和環状炭化水素基とを有する(メタ)アクリル系モノマーの中でも、式(a1-1)で表されるモノマー又は式(a1-2)で表されるモノマーが好

10

20

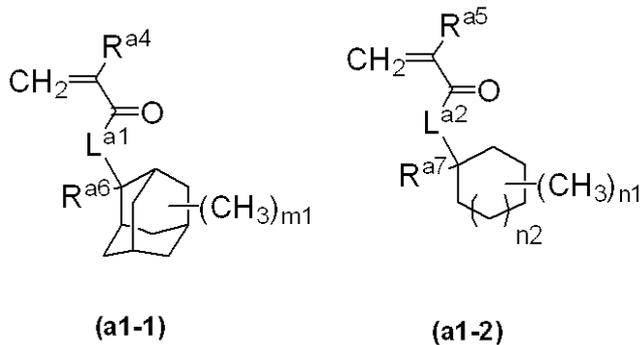
30

40

50

ましい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0057】



10

[式(a1-1)及び式(a1-2)中、
L^{a1}及びL^{a2}は、それぞれ独立に、-O-又は* - O - (CH₂)_{k1} - CO - O -を表す。

k₁は1～7の整数を表す。*は-CO-との結合手を表す。

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

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

m₁は0～14の整数を表す。

n₁は0～10の整数を表す。

n₂は0又は1の整数を表す。]

20

【0058】

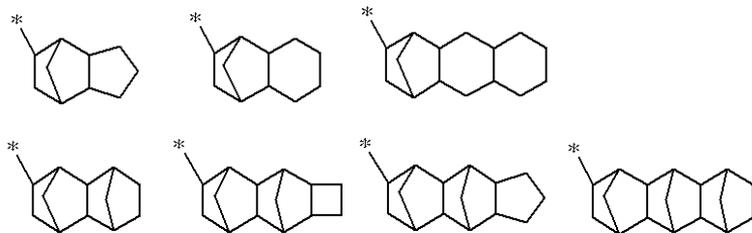
L^{a1}及びL^{a2}は、好ましくは、-O-又は* - O - (CH₂)_{f1} - CO - O -であり(前記f₁は、1～4の整数を表す)、より好ましくは-O-である。k₁は、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1である。

R^{a4}及びR^{a5}は、好ましくはメチル基である。

R^{a6}及びR^{a7}の脂肪族炭化水素基としては、例えばアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。R^{a6}及びR^{a7}の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数6以下である。飽和環状炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下、より好ましくは6以下である。

30

R^{a6}及びR^{a7}の飽和環状炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の飽和環状炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の飽和炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。



40

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。

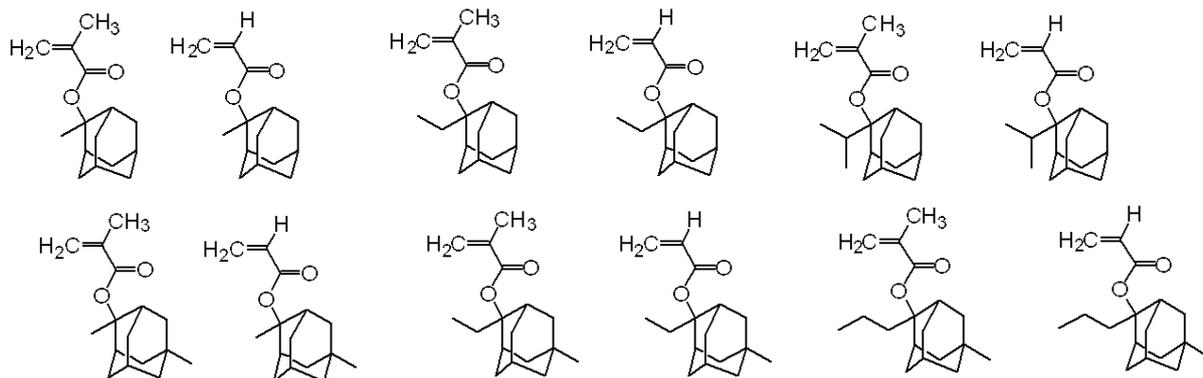
【0059】

式(a1-1)で表されるモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及び2-イソプロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート

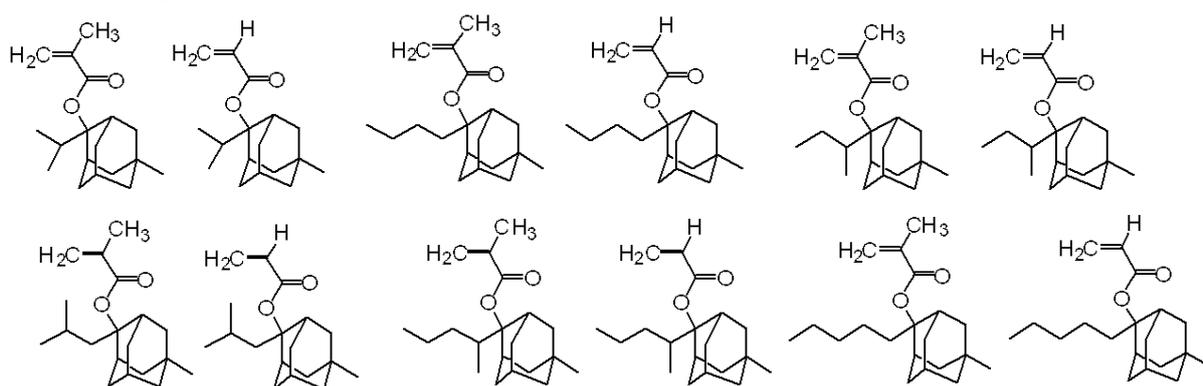
50

が好ましく、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート及び2-イソプロピル-2-アダマンチルメタクリレートがより好ましい。

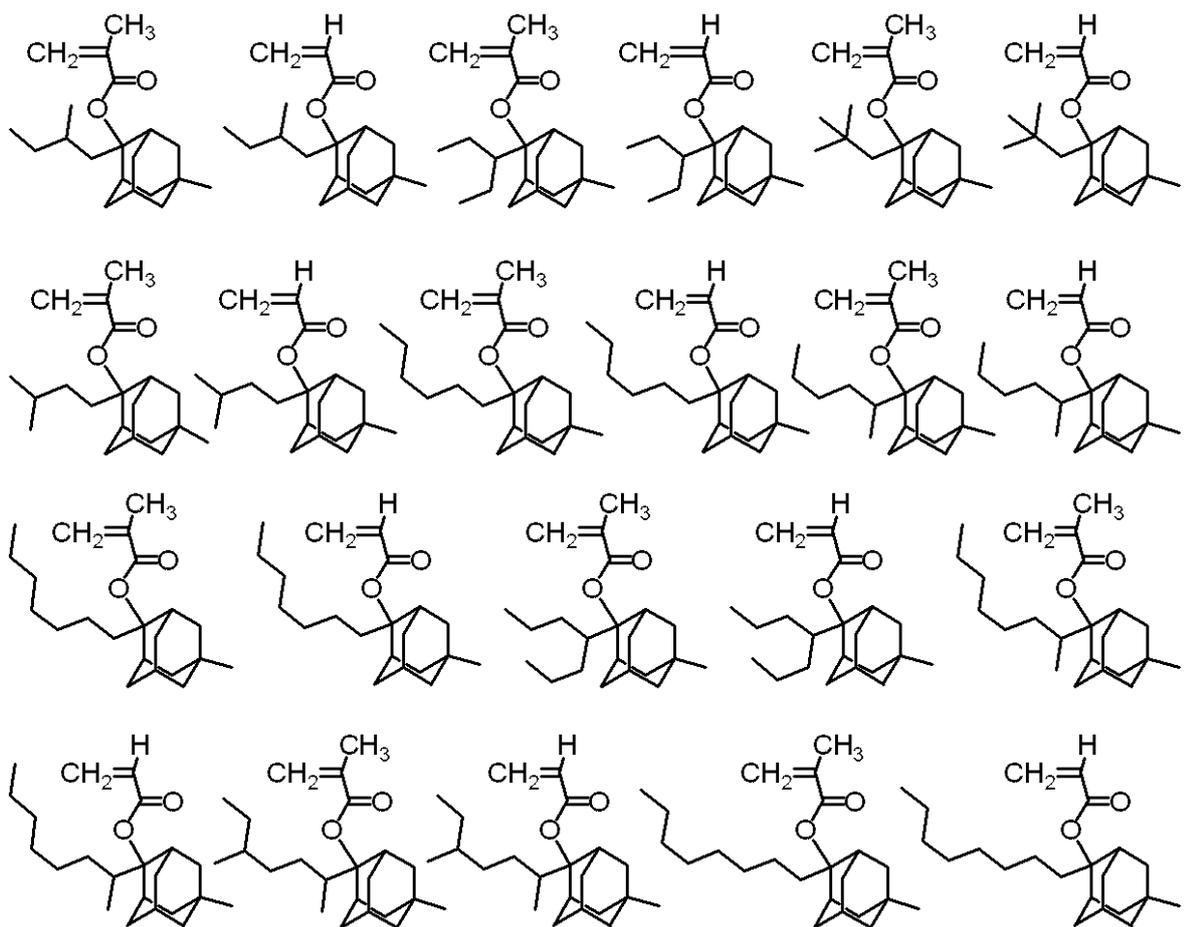
【0060】



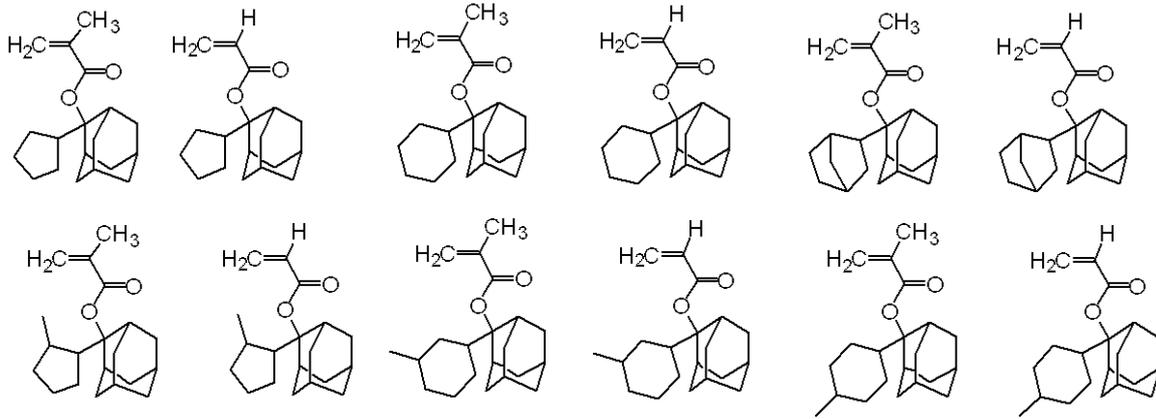
【0061】



【0062】

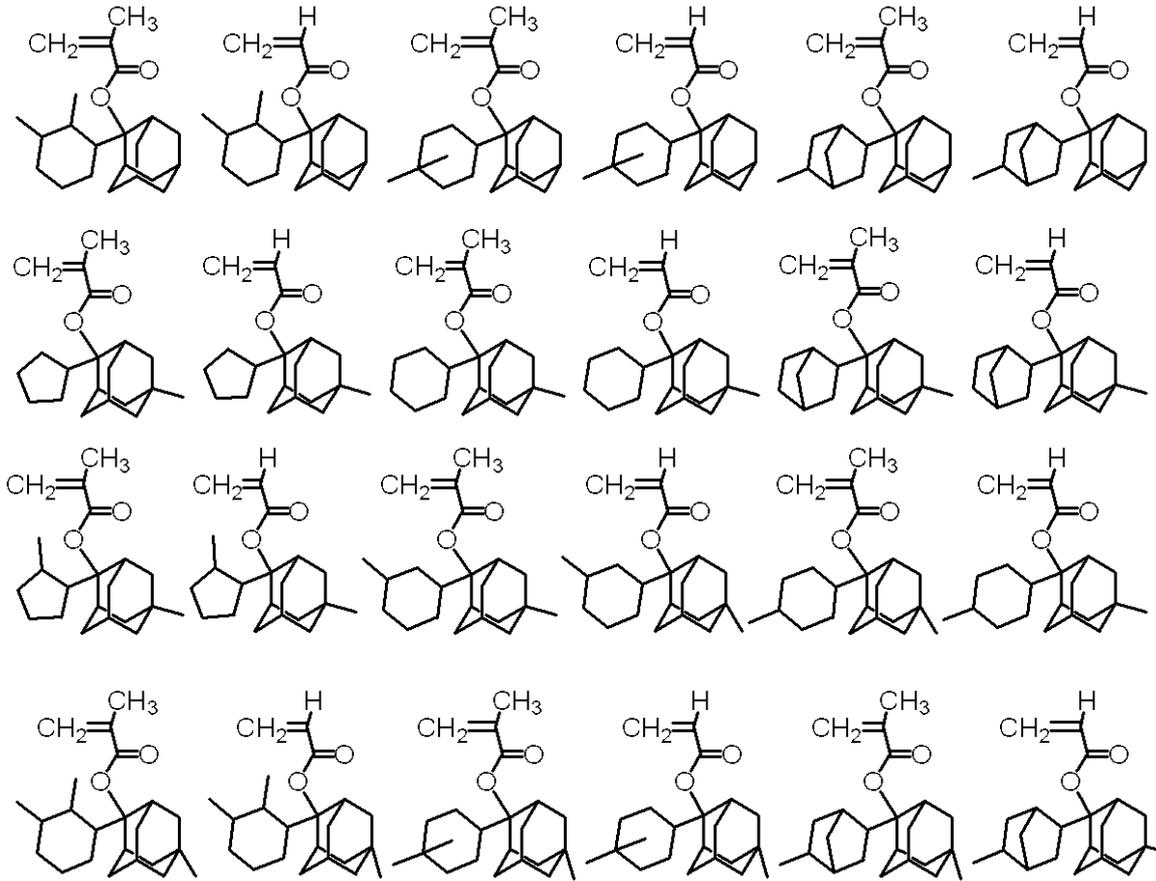


【 0 0 6 3 】



10

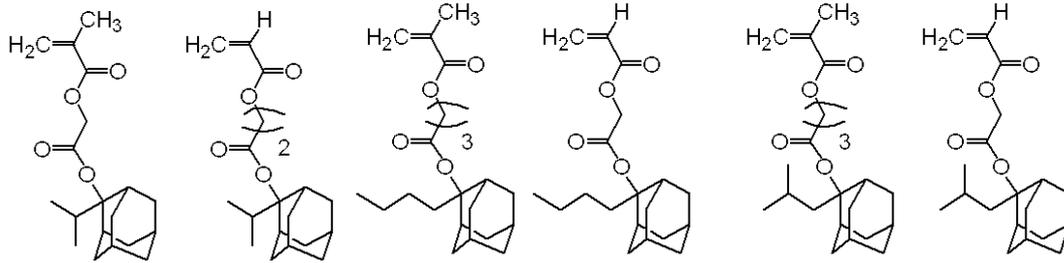
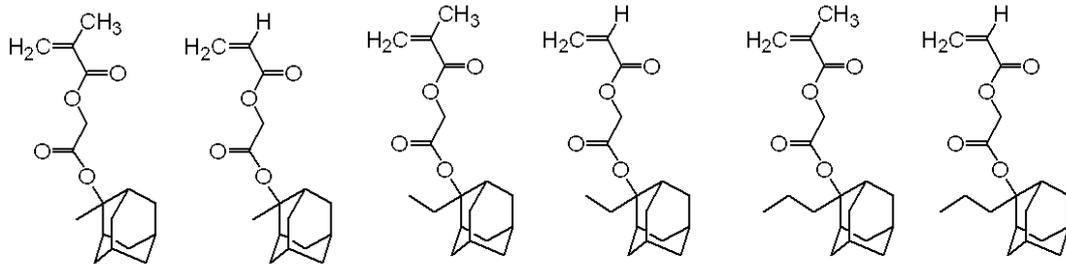
【 0 0 6 4 】



20

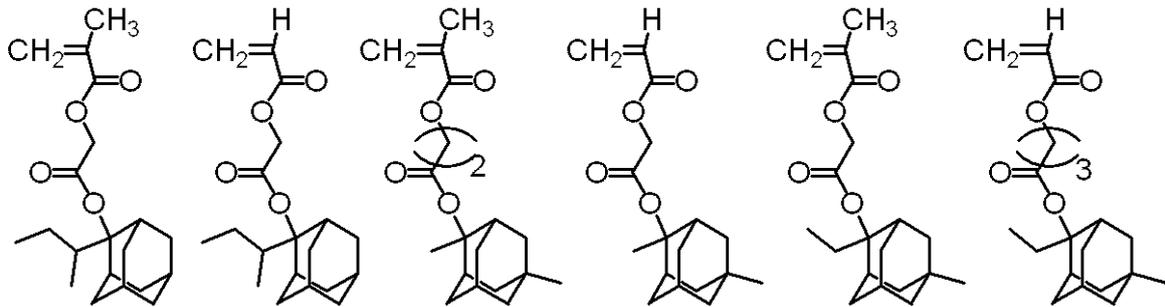
30

【 0 0 6 5 】

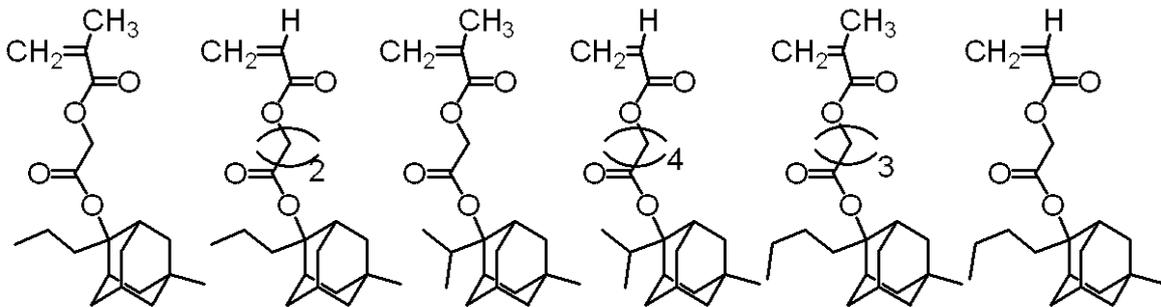


10

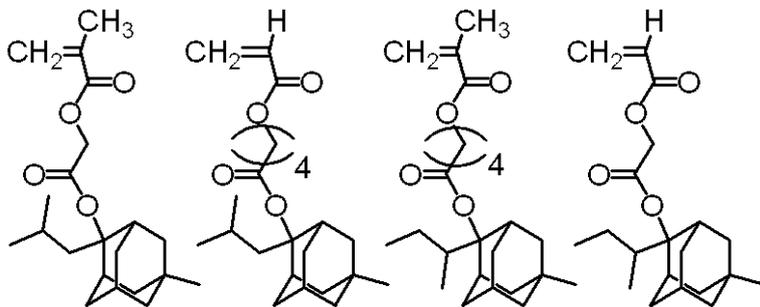
【 0 0 6 6 】



20

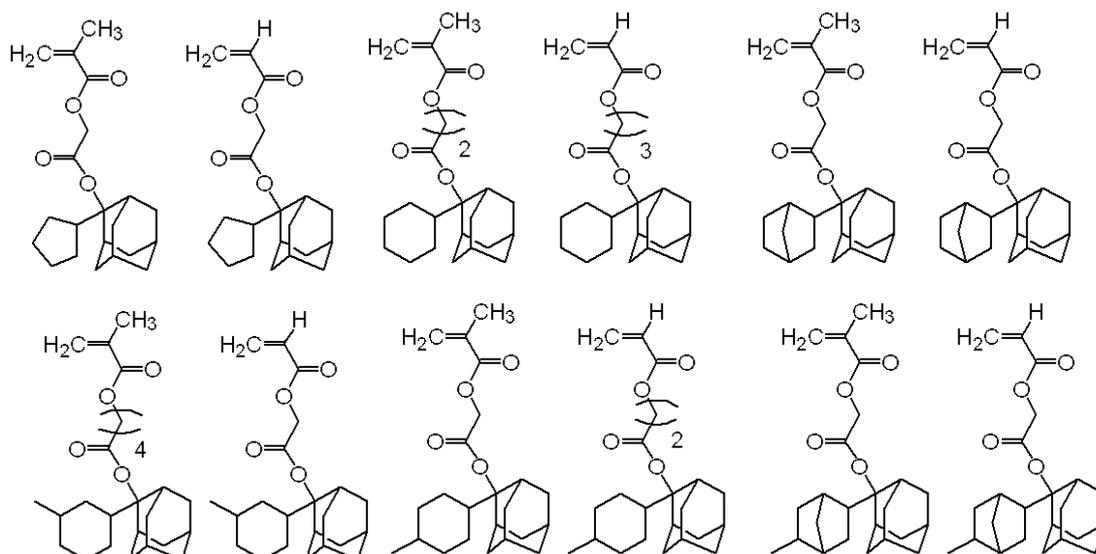


30



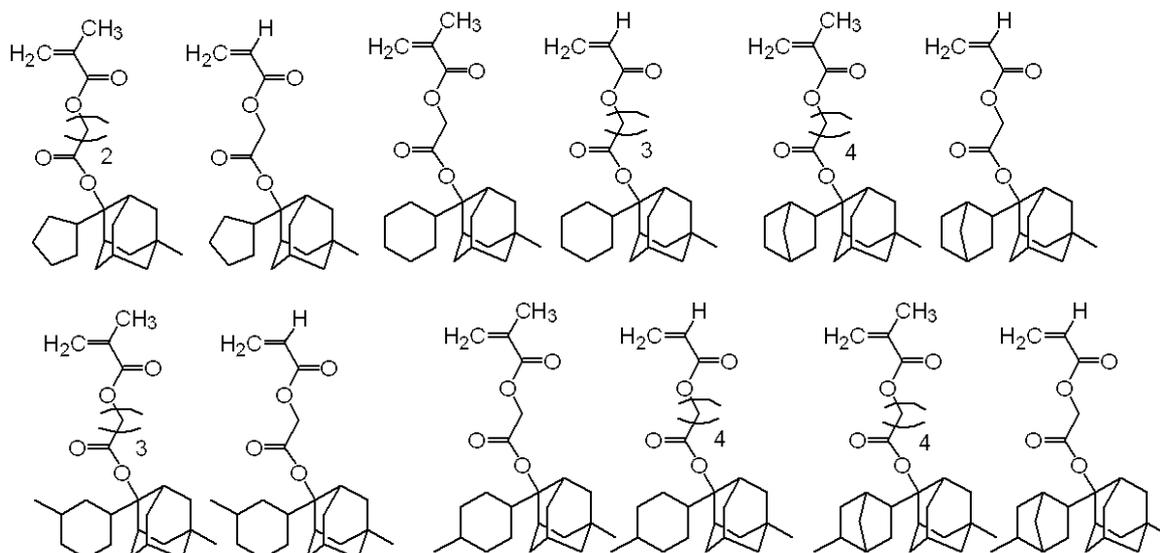
40

【 0 0 6 7 】



10

【 0 0 6 8 】

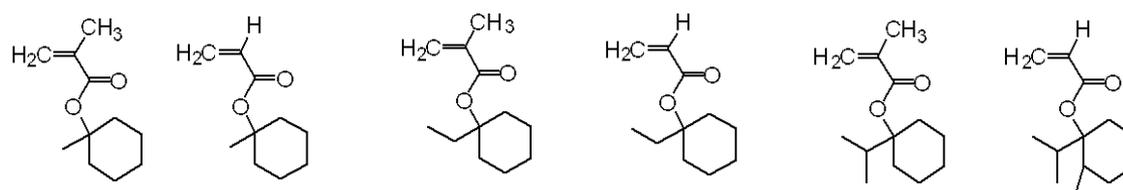


20

【 0 0 6 9 】

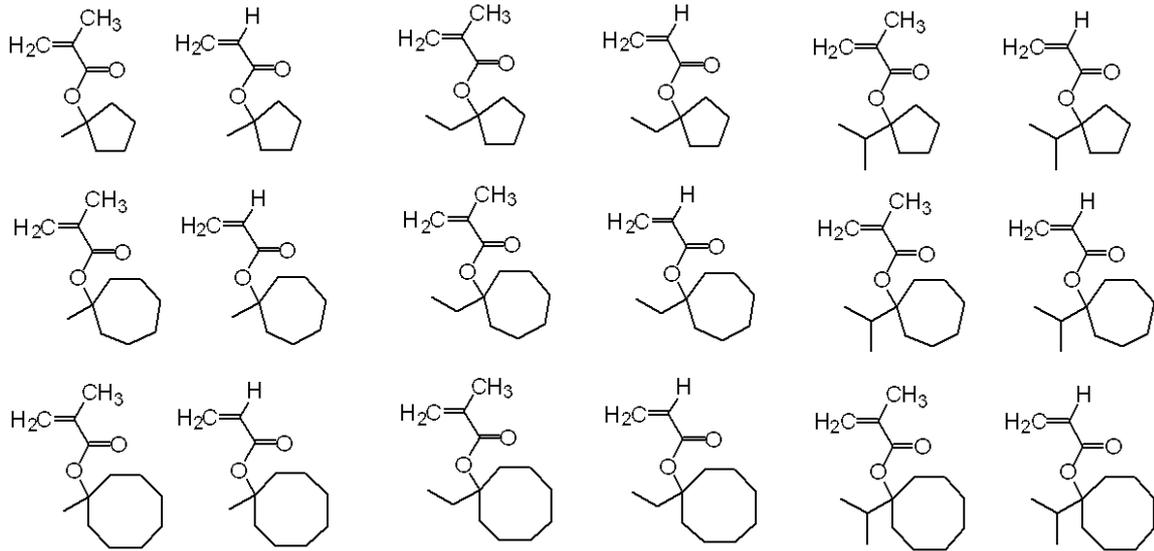
式 (a 1 - 2) で表されるモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、1 - エチル - 1 - シクロヘキシル (メタ) アクリレートが好ましく、1 - エチル - 1 - シクロヘキシルメタクリレートがより好ましい。

【 0 0 7 0 】



40

【 0 0 7 1 】



10

【 0 0 7 2 】

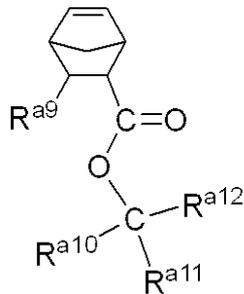
樹脂における式 (a 1 - 1) で表されるモノマー又は式 (a 1 - 2) で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常 1 0 ~ 9 5 モル%であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル%であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル%である。

【 0 0 7 3 】

酸に不安定な基 (1) と炭素 - 炭素二重結合とを有するモノマーとしては、例えば、式 (a 1 - 3) で表されるノルボルネン環を有するモノマーが挙げられる。式 (a 1 - 3) で表されるモノマーに由来する構造単位を有する樹脂は、嵩高い構造を有するので、レジストの解像度を向上させることができる。さらに式 (a 1 - 3) で表されるモノマーは、樹脂の主鎖に剛直なノルボルナン環を導入してレジストのドライエッチング耐性を向上させることができる。

20

【 0 0 7 4 】



(a1-3)

30

[式 (a 1 - 3) 中、

R^{a9} は、水素原子、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 の脂肪族炭化水素基、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基 ($-COOR^{a13}$) を表し、 R^{a13} は、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 20 の飽和環状炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基に含まれる水素原子はヒドロキシ基で置換されていてもよく、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

40

$R^{a10} \sim R^{a12}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 20 の飽和環状炭化水素基を表すか、或いは R^{a10} 及び R^{a11} は互いに結合して炭素数 3 ~ 20 の環を形成し、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基の水素原子はヒドロキシ基等で置換されていてもよく、前記脂肪族炭化水素基及び前記飽和環状炭化水素基の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。]

【 0 0 7 5 】

ここで、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。

50

【 0 0 7 6 】

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

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

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

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

10

【 0 0 7 7 】

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

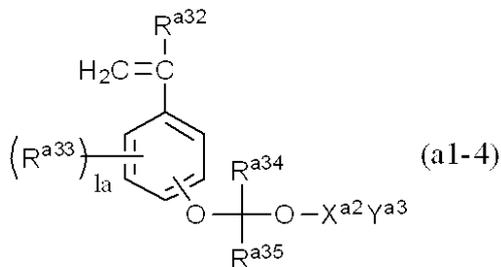
20

【 0 0 7 8 】

樹脂における式 (a 1 - 3) で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 0 7 9 】

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



30

[式 (a 1 - 4) 中、

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

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

40

1 a は 0 ~ 4 の整数を表す。1 a が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a33} は同一であっても異なってもよい。

R^{a34}及びR^{a35}はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 1 2 の炭化水素基を表す。

X^{a2}は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 1 7 の飽和炭化水素基を表し、前記飽和炭化水素基に含まれるに含まれる水素原子はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、前記飽和炭化水素基に含まれる - C H ₂ - は - C O - 、 - O - 、 - S - 、 - S O ₂ - 又は - N (R^c) - で置き換わっていてもよい。R^cは

50

、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

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

【0080】

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

10

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

アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等が挙げられる。

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

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

20

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

【0081】

R^{a2} 及び R^{a3} のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 が好ましく、炭素数 1 又は 2 がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{a3} のアルコキシ基としては、炭素数 1 又は 2 がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

30

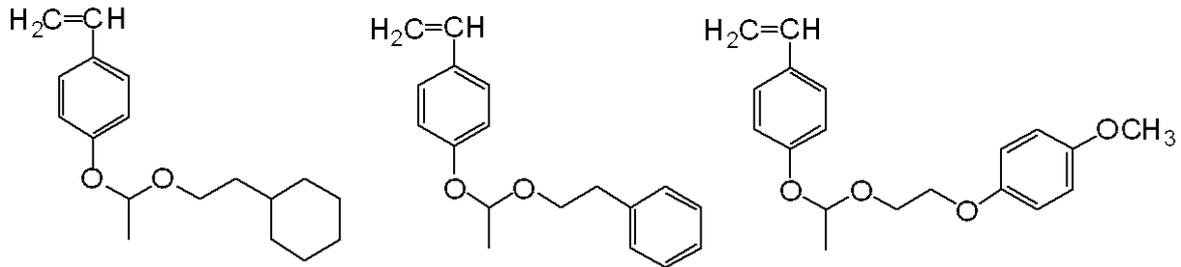
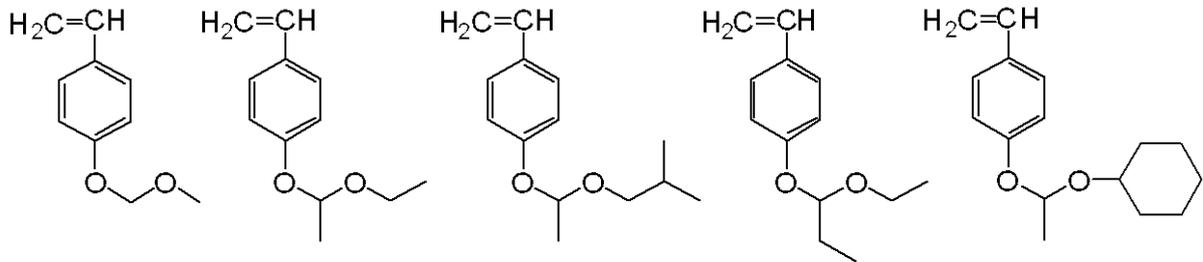
R^{a4} 及び R^{a5} の炭化水素基としては、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキル基、イソボルニル基等が好ましい。

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

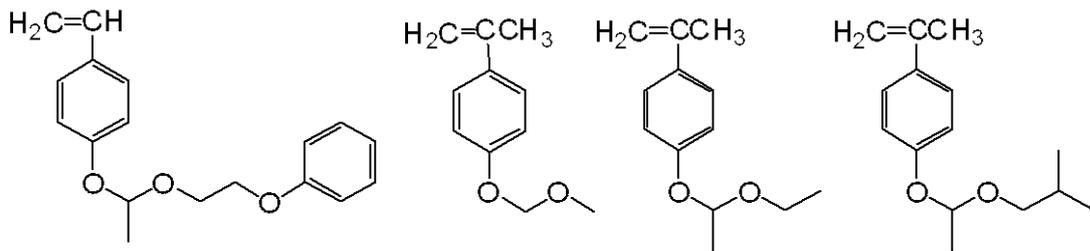
【0082】

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

【0083】

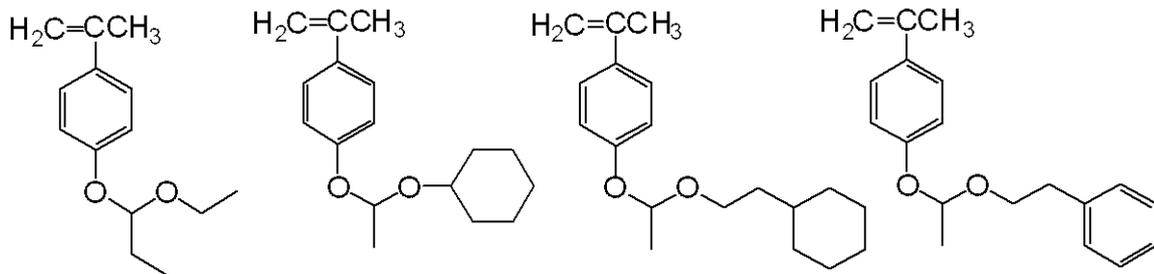


10

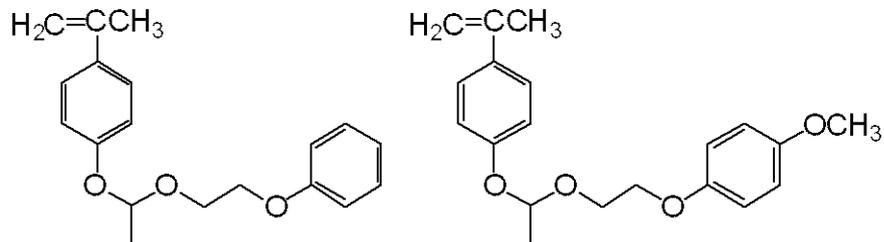


20

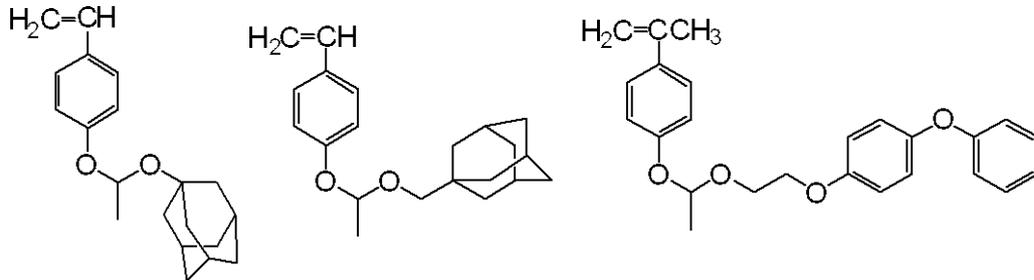
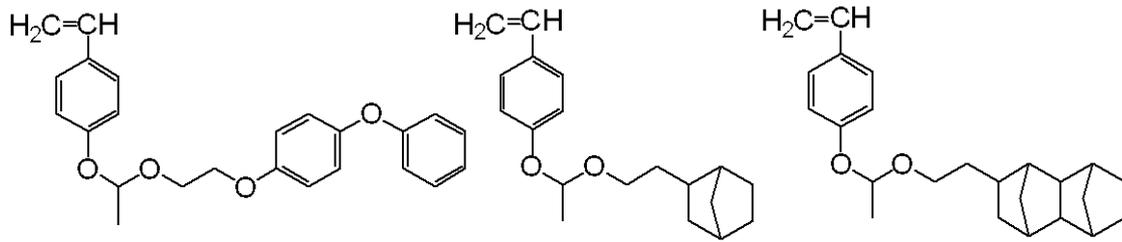
【 0 0 8 4 】



30

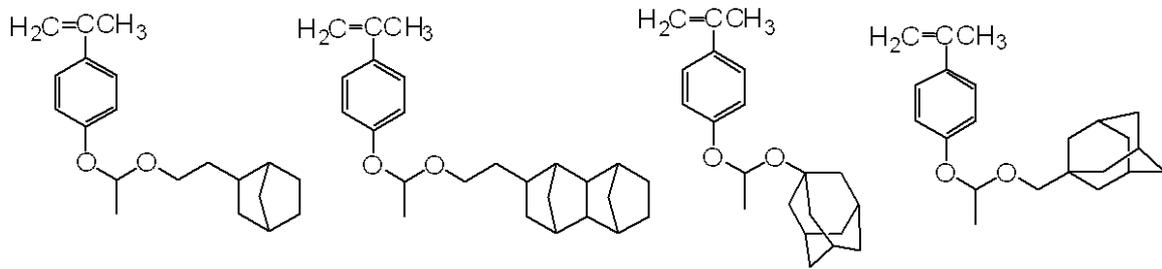


【 0 0 8 5 】



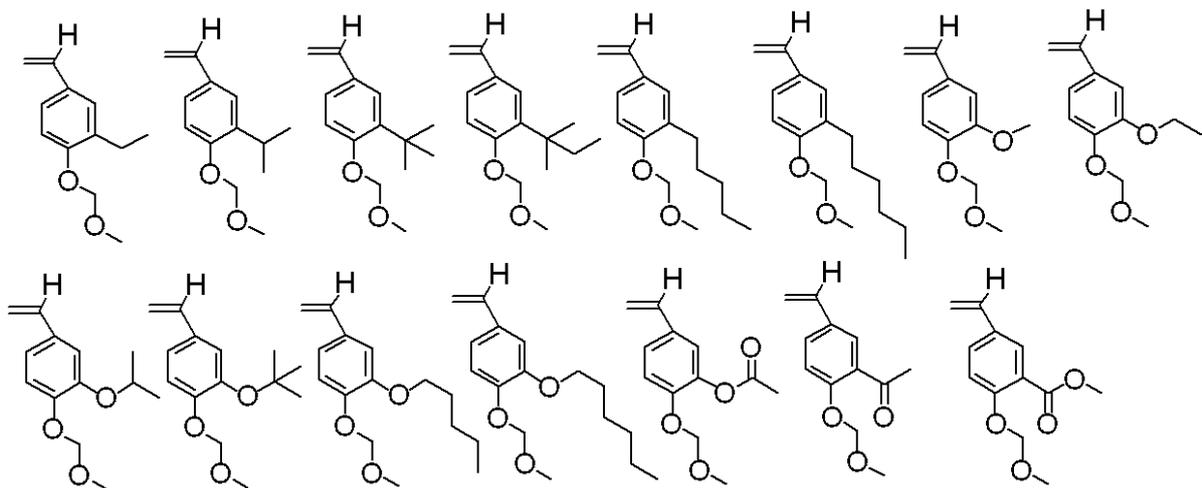
10

【 0 0 8 6 】



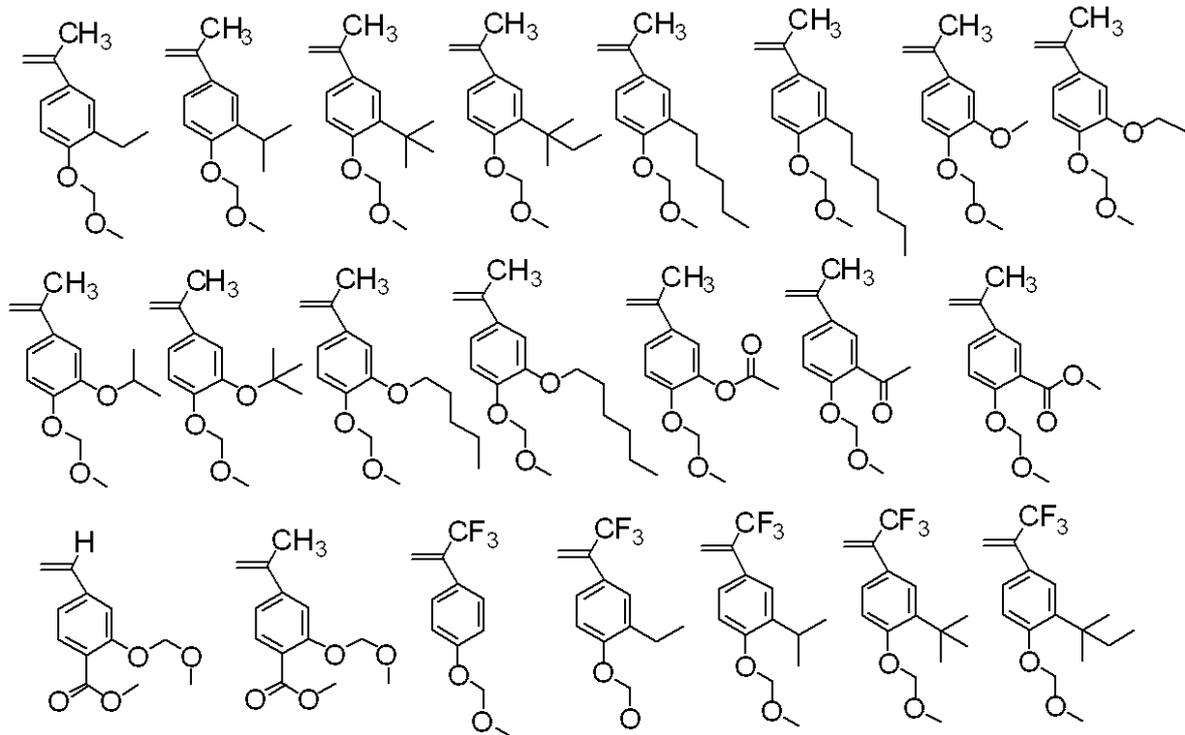
20

【 0 0 8 7 】



30

【 0 0 8 8 】



10

20

【0089】

樹脂における式(a1-4)で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、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。

【0090】

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

樹脂(A)が酸に不安定な基を有するモノマー(a1)と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー(a1)に由来する構造単位は、全構造単位100モル%に対して、好ましくは10~80モル%、より好ましくは20~60モル%である。また、アダマンチル基を有するモノマー(特に酸に不安定な基を有するモノマー(a1-1))に由来する構造単位を、酸に不安定な基を有するモノマー(a1)100モル%に対して15モル%以上とすることが好ましい。アダマンチル基を有するモノマーの比率が増えると、レジストのドライエッチング耐性が向上する。

30

【0091】

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

40

【0092】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー(a2)

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

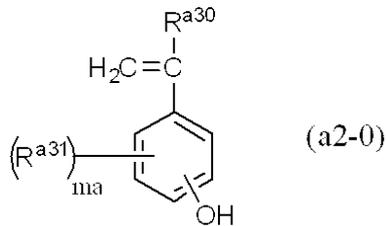
50

種以上を併用してもよい。

【0093】

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

【0094】



10

[式 (a2-0) 中、

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

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

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

20

【0095】

R^{a30} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n - プロピポキシ基、イソプロピポキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、n - ペントキシ基、n - ヘキトキシ基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

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

30

【0096】

このようなフェノール性水酸基を有するモノマーに由来する構造単位を有する共重合樹脂を得る場合は、該当する (メタ) アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

フェノール性水酸基を有するモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

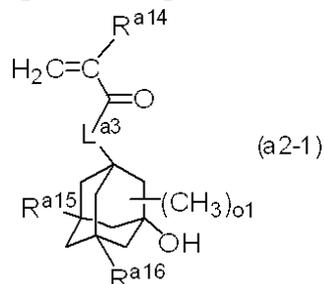
【0097】

の全単位において、通常 5 ~ 90 モル% であり、好ましくは 10 ~ 85 モル% であり、より好ましくは 15 ~ 80 モル% である。

【0101】

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

【0102】



10

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。

20

【0103】

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。

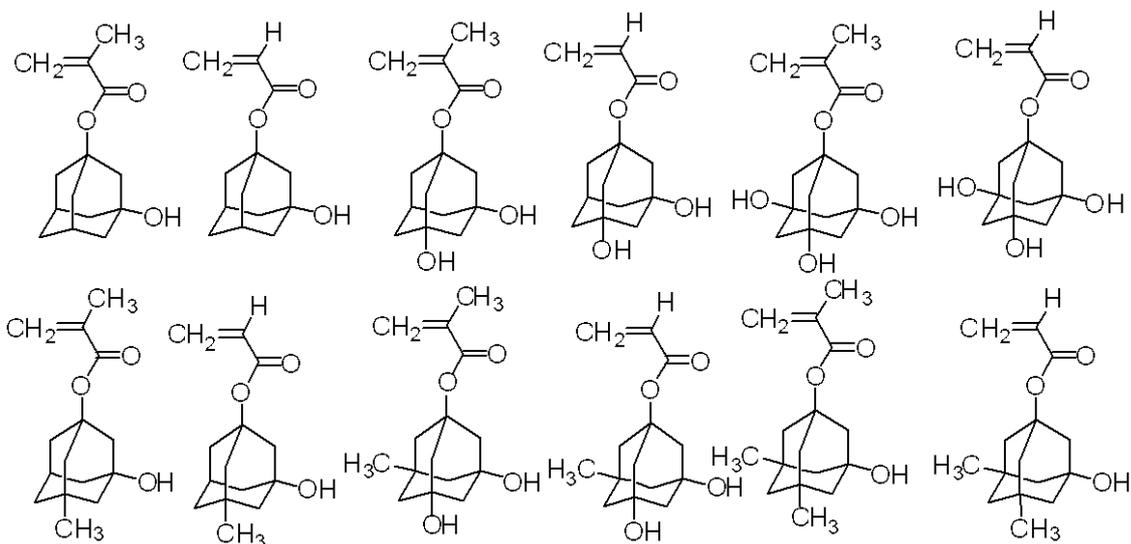
$o1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0104】

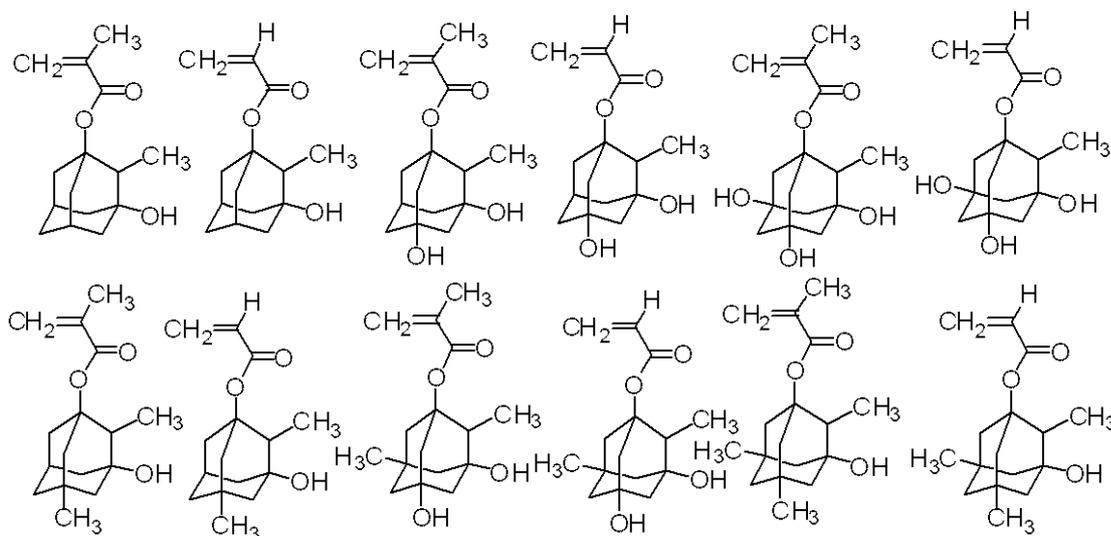
ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー (a2-1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。中でも、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート、3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリル酸1-(3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルオキシカルボニル)メチルが好ましく、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート及び3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレートがより好ましく、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート及び3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートがさらに好ましい。

30

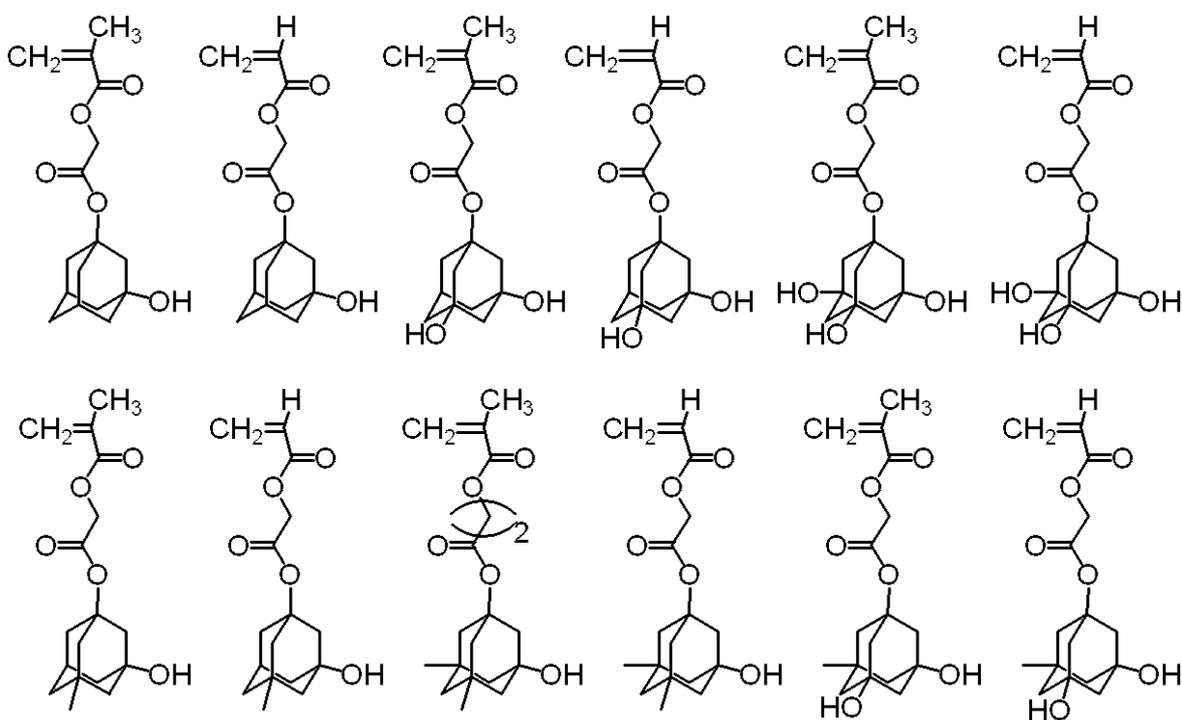
【0105】



【 0 1 0 6 】



【 0 1 0 7 】



10

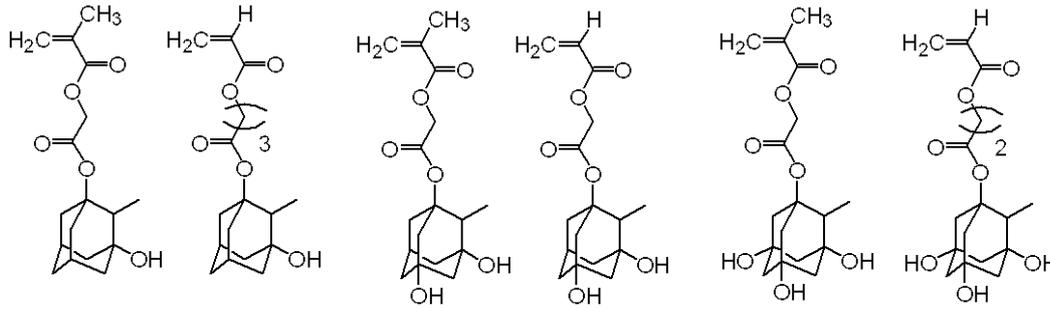
20

30

40

50

【0108】



【0109】

樹脂における式(a2-1)で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常3~40モル%であり、好ましくは5~35モル%であり、より好ましくは5~30モル%である。

【0110】

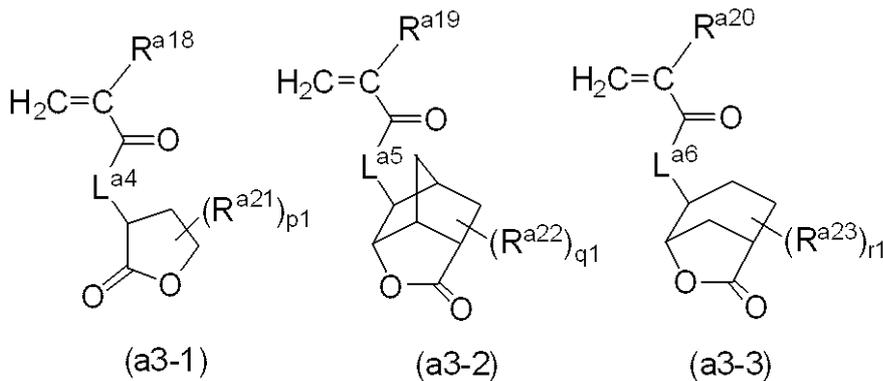
ラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)

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

【0111】

ラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)は、好ましくは、式(a3-1)、式(a3-2)又は式(a3-3)で表される。これらの1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0112】



式(a3-1)~式(a3-3)中、

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

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

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

R^{a21} は、炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

$p1$ は0~5の整数を表す。

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

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

【0113】

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

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

10

20

30

40

50

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

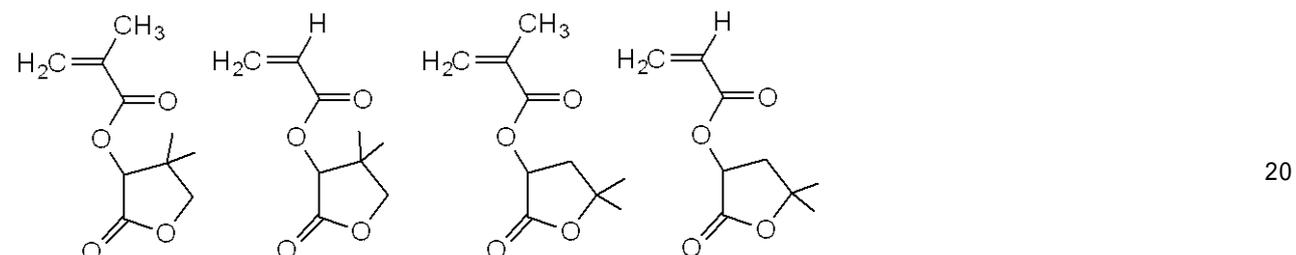
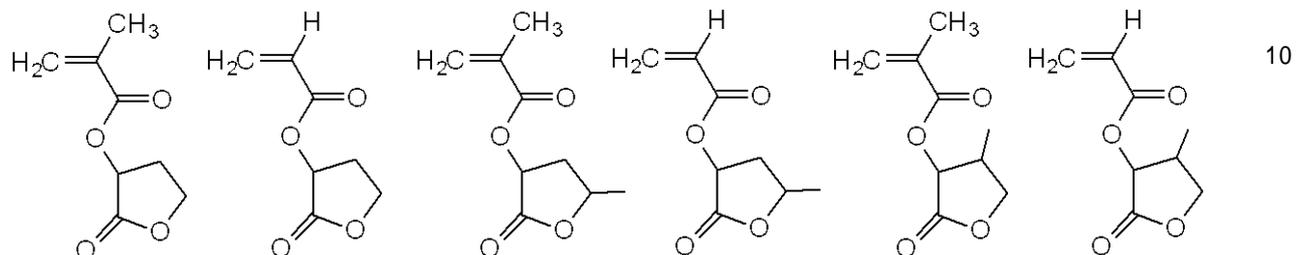
R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

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

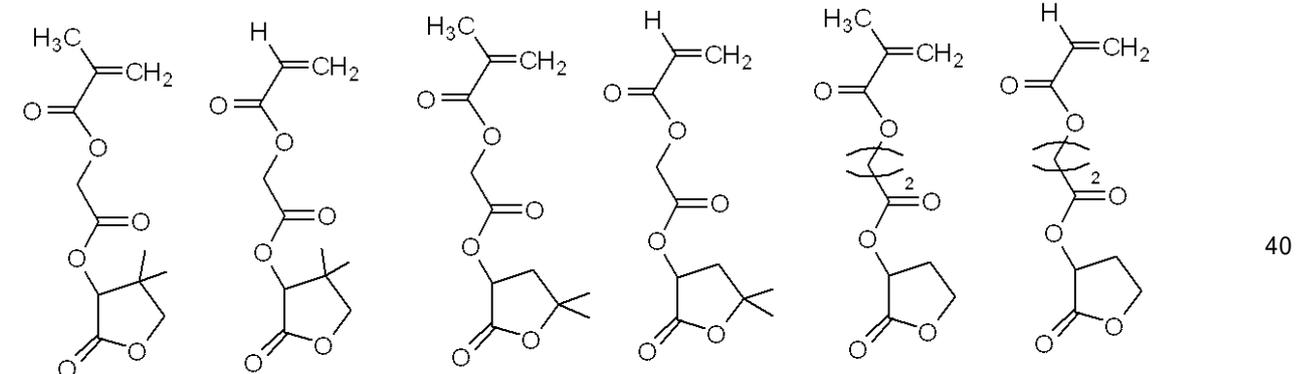
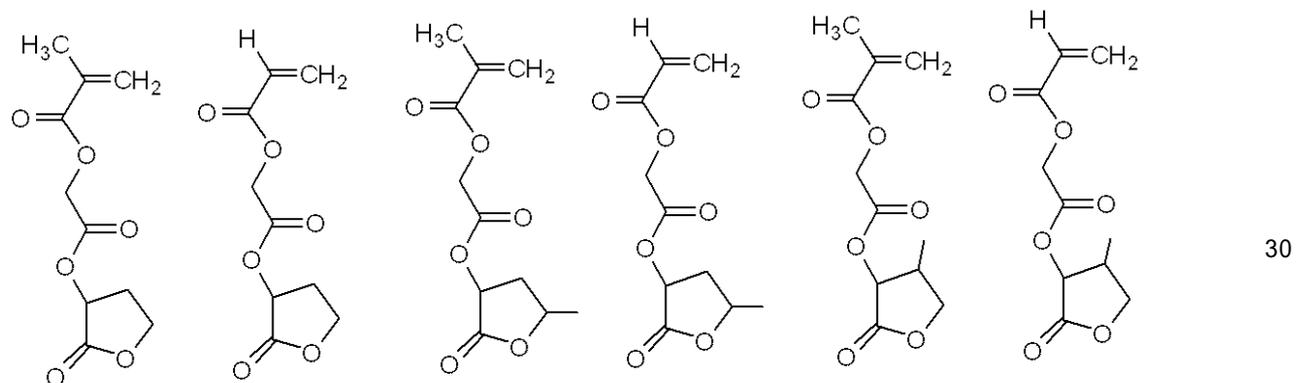
【0114】

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

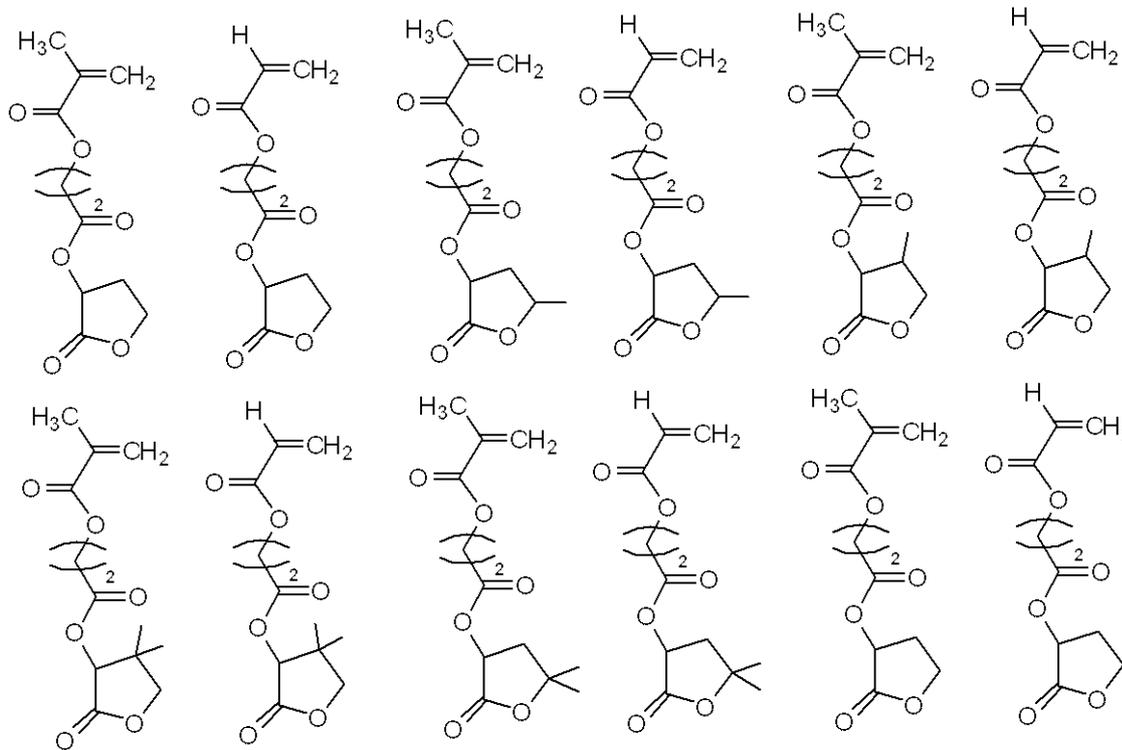
【0115】



【0116】



【0117】



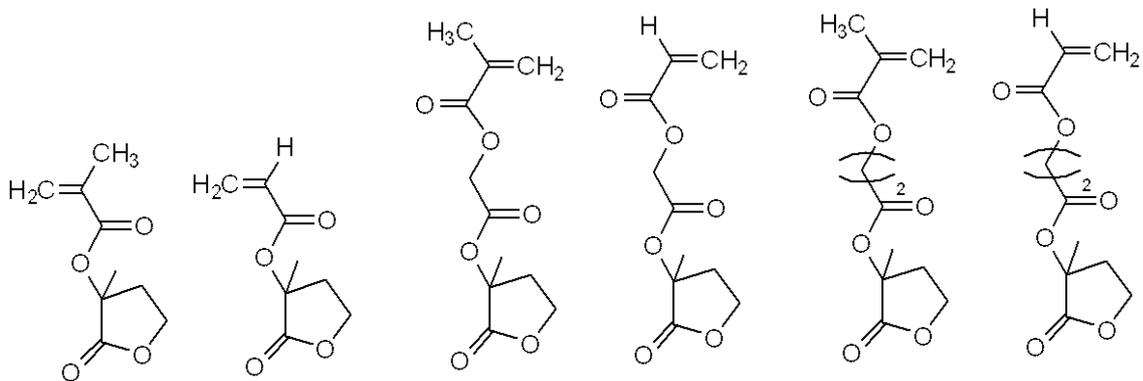
10

20

【 0 1 1 8 】

- ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3 - 1) として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

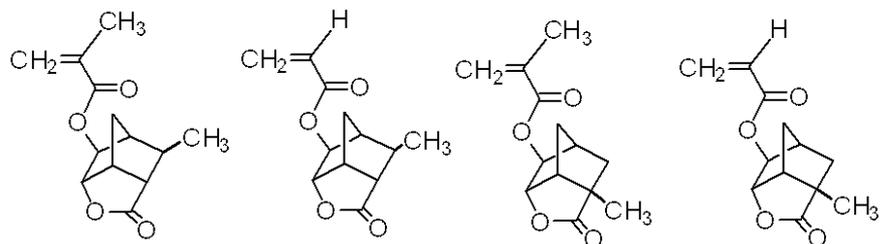
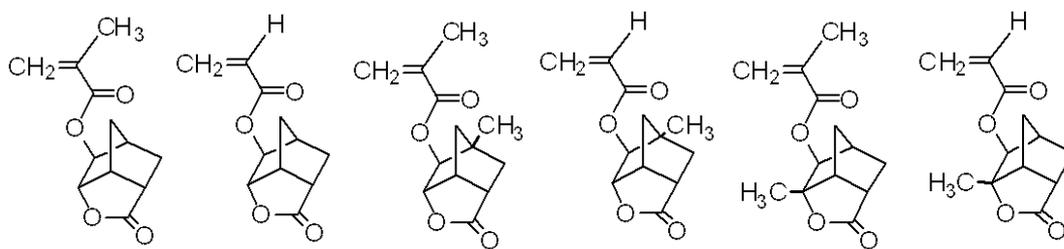


30

【 0 1 2 0 】

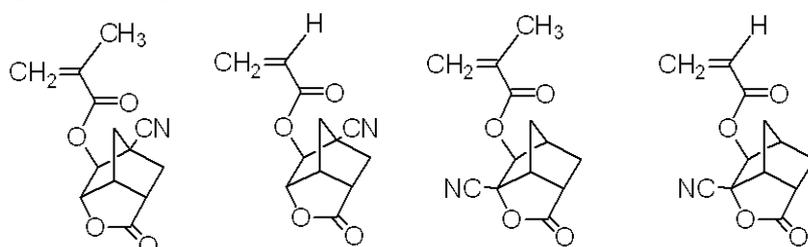
- ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 2) としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 2 1 】

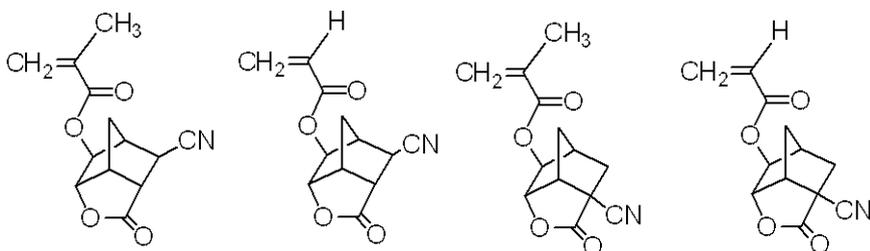


10

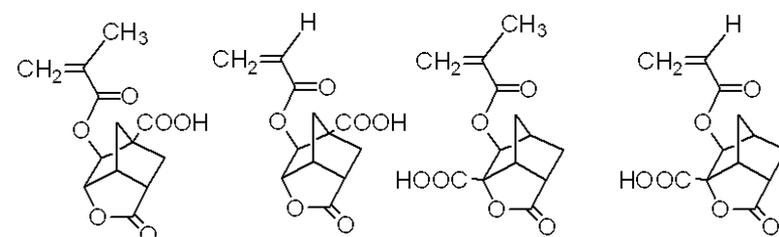
【 0 1 2 2 】



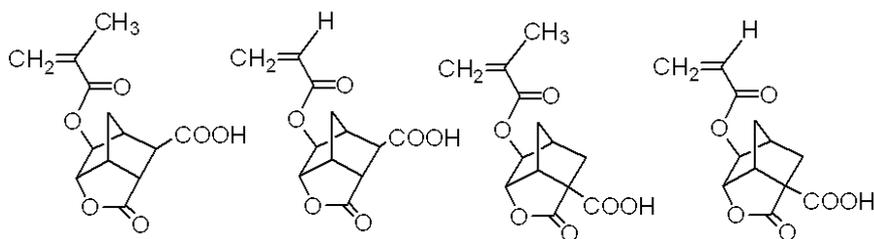
20



【 0 1 2 3 】

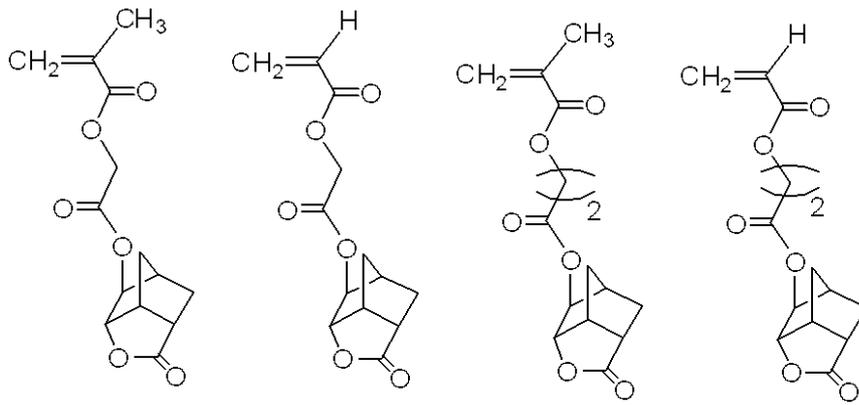


30



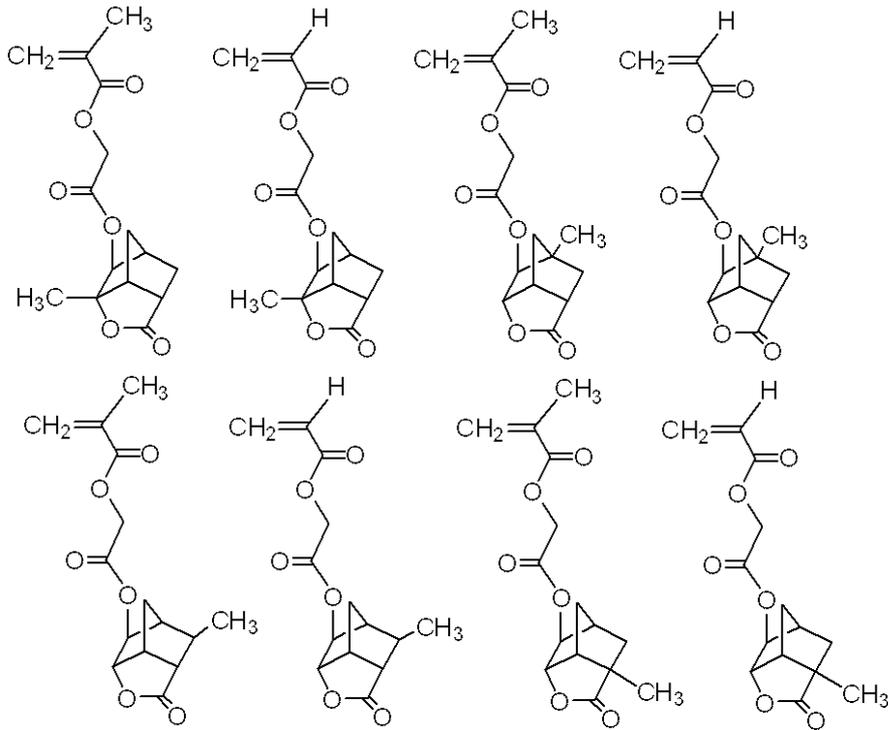
40

【 0 1 2 4 】



10

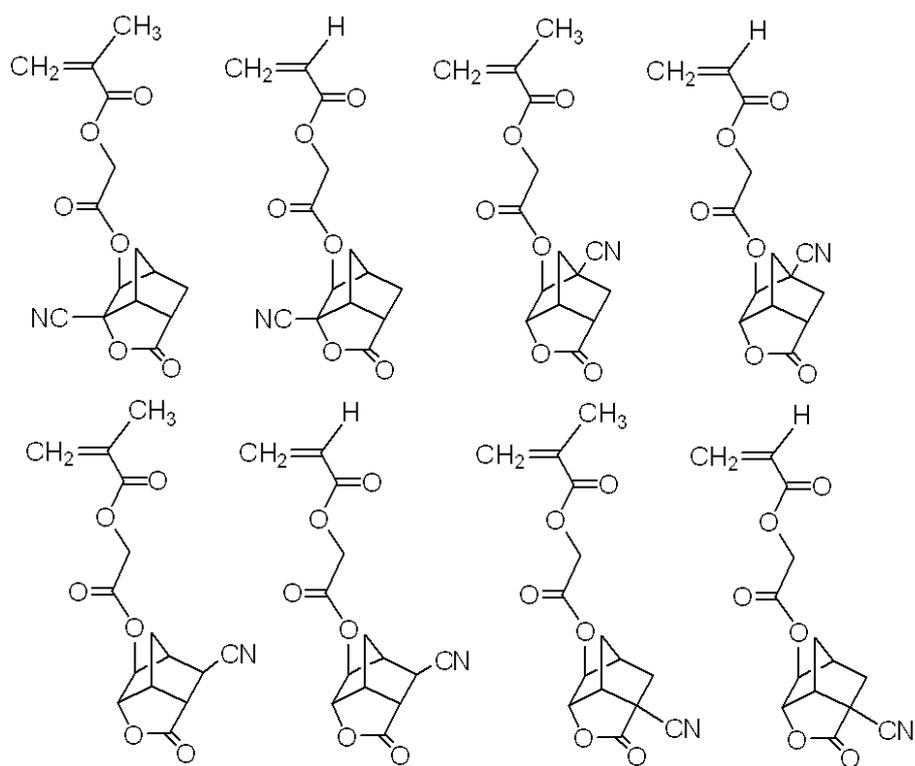
【 0 1 2 5 】



20

30

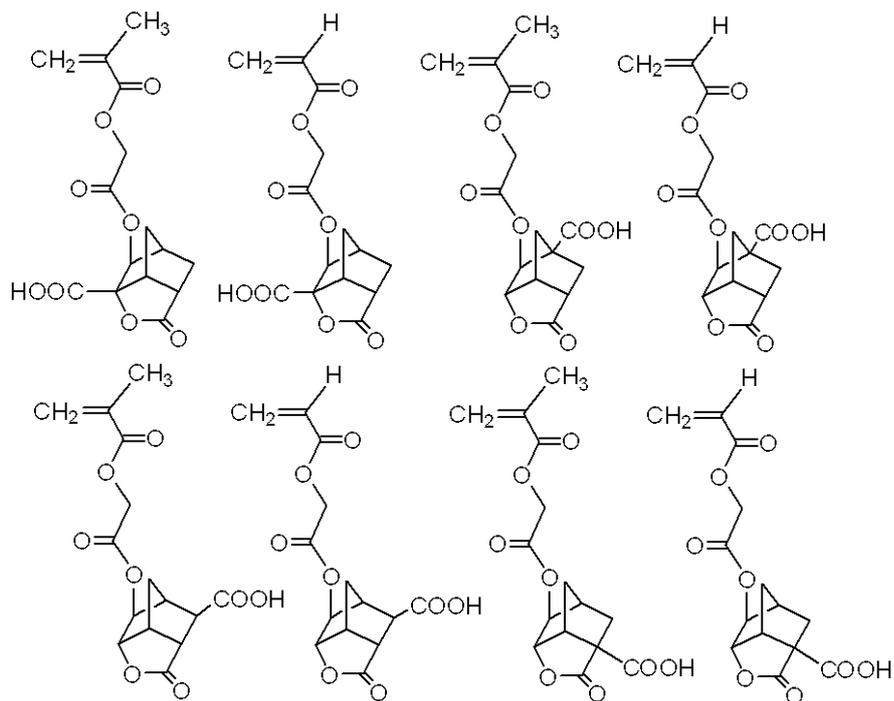
【 0 1 2 6 】



10

20

【 0 1 2 7 】



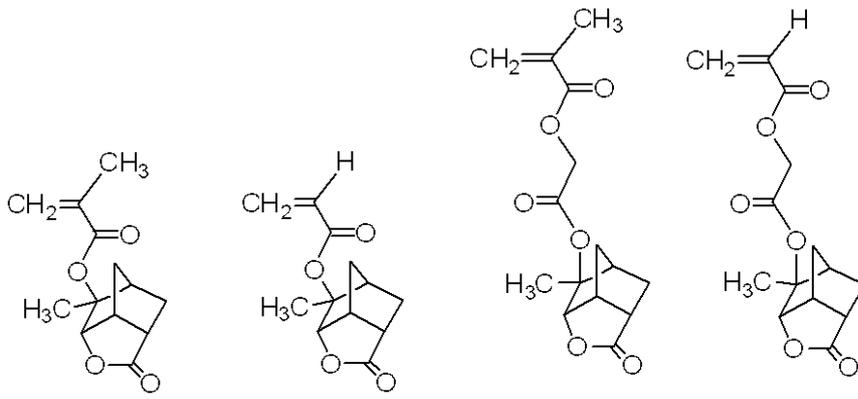
30

40

【 0 1 2 8 】

- ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 2) として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 2 9 】

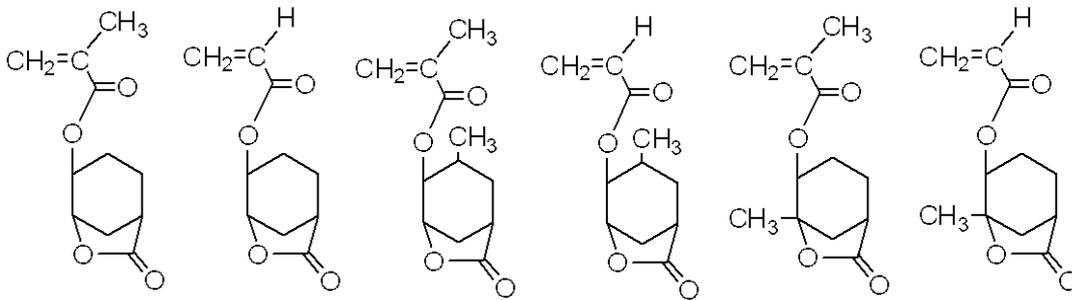


10

【 0 1 3 0 】

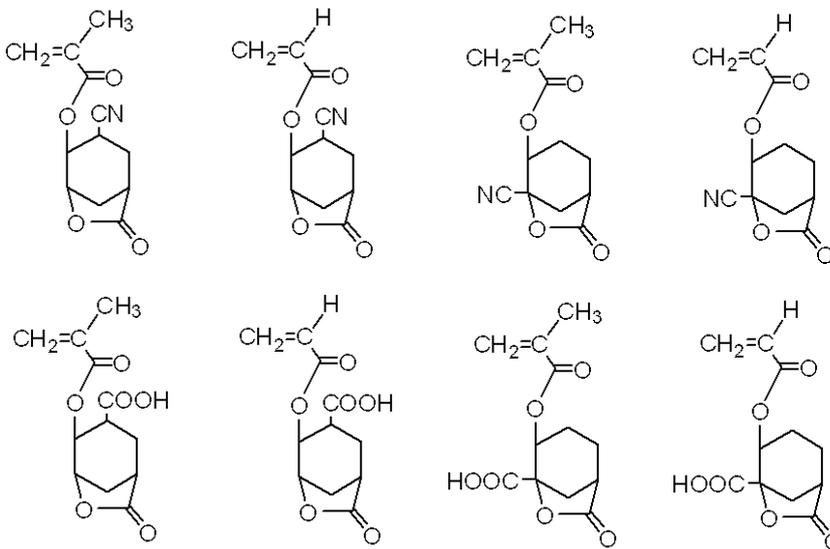
- ブチロラクトン環とシクロヘキサン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 3) としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 3 1 】



20

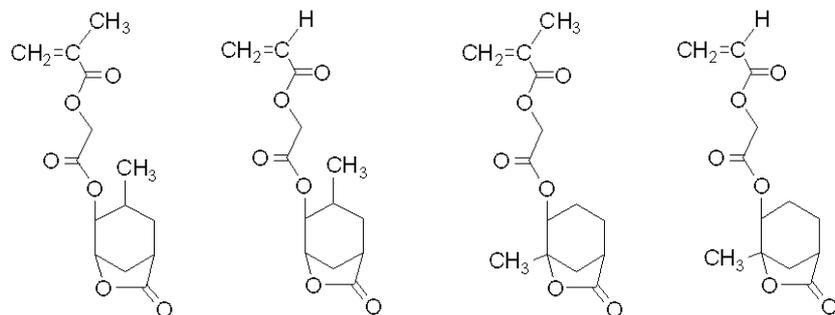
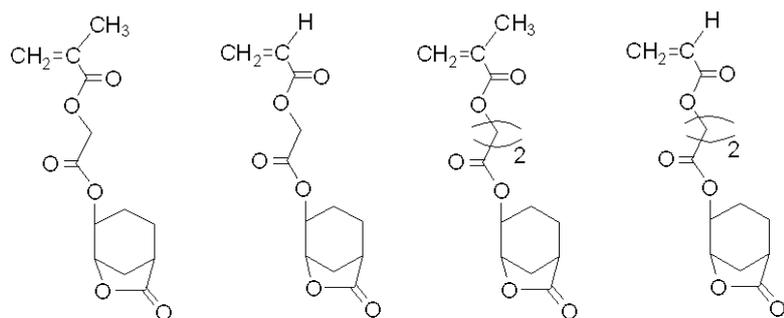
【 0 1 3 2 】



30

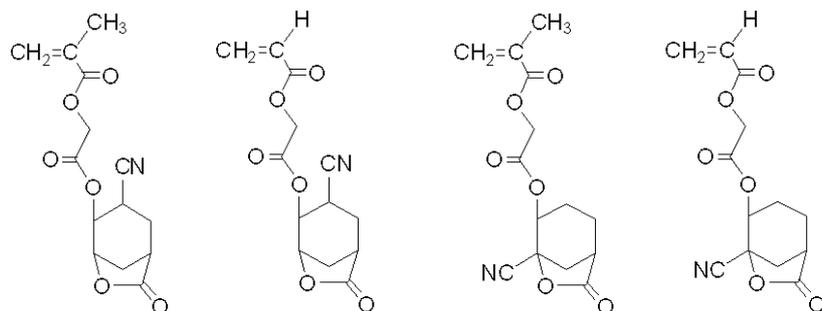
【 0 1 3 3 】

40

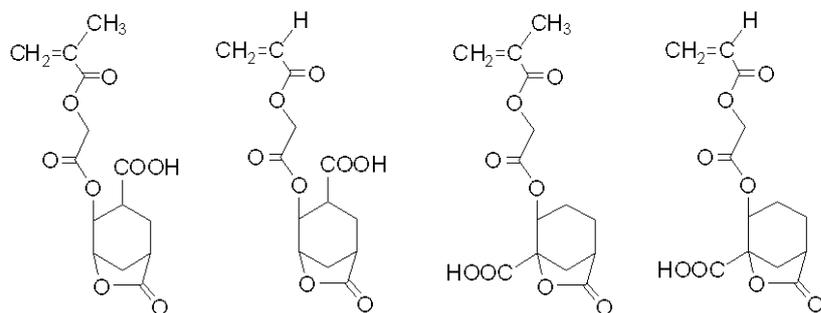


10

【 0 1 3 4 】



20



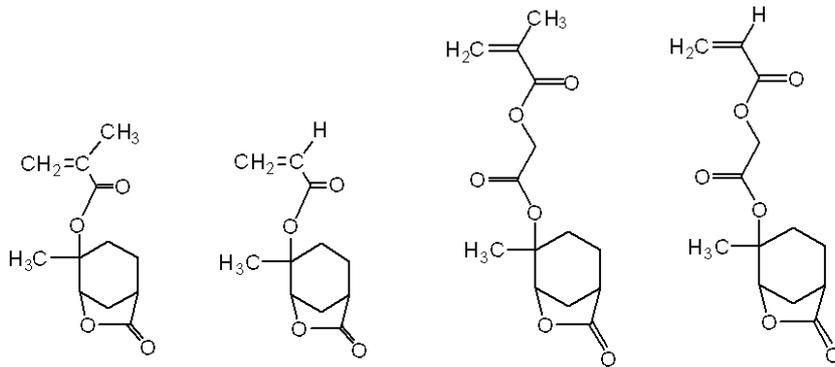
30

【 0 1 3 5 】

- プチロラクトン環とシクロヘキサン環との縮合環を有するモノマー (a 3 - 3) として、酸不安定モノマーを例示することも可能である。例えば以下のものが挙げられる。

40

【 0 1 3 6 】



10

【0137】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a3) の中でも、(メタ)アクリル酸 (5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロ - 2 - オキソ - 3 - フリル、(メタ)アクリル酸 2 - (5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルオキシ) - 2 - オキソエチルが好ましく、メタクリレート形態のものがより好ましい。

【0138】

樹脂における式 (a3 - 1)、式 (a3 - 2) 又は式 (a3 - 3) で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常 5 ~ 50 モル% であり、好ましくは 10 ~ 45 モル% であり、より好ましくは 15 ~ 40 モル% である。

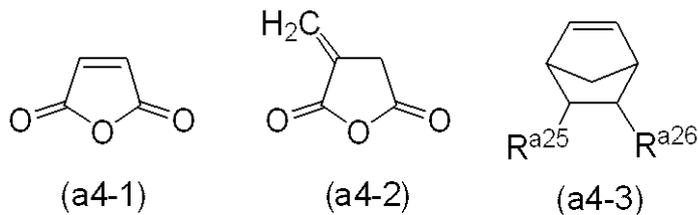
20

【0139】

その他の酸安定モノマー (a4)

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

【0140】



30

式 (a4 - 3) 中、

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

R^{a27} は、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基を表し、脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基の -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。但し -COOR^{a27} が酸不安定基となるものは除く (即ち R^{a27} は、3 級炭素原子が -O- と結合するものを含まない)。

40

【0141】

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

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

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

50

【0142】

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

【0143】

樹脂における式（a4-1）、式（a4-2）又は式（a4-3）で表されるモノマーに由来する構造単位の含有量は、樹脂の全単位において、通常2～40モル%であり、好ましくは3～30モル%であり、より好ましくは5～20モル%である。

10

【0144】

好ましい樹脂（A）は、少なくとも、式（I）で表される化合物、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）及びノ又はラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）を重合させた共重合体である。この好ましい共重合体において、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1）及びシクロヘキシル基を有するモノマー（a1-2）の少なくとも1種（さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1））であり、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）は、より好ましくはγ-ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a3-1）及びγ-ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）の少なくとも1種である。樹脂（A）は、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造できる。

20

【0145】

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）、50,000以下（より好ましくは30,000以下）である。

樹脂（A）の含有量は、組成物の固形分中80質量%以上であることが好ましい。

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

30

【0146】

酸発生剤（以下「酸発生剤（B）」という場合がある）

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

40

【0147】

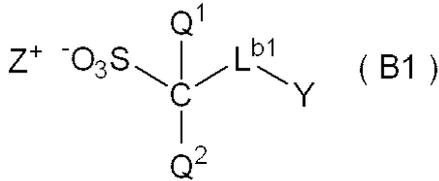
酸発生剤（B）としては、レジスト分野で使用される酸発生剤（特に光酸発生剤）だけでなく、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、又は光変色剤等の放射線（光）によって酸を発生する公知化合物及びそれらの混合物も、適宜、使用できる。例えば特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号や、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用できる。

50

【 0 1 4 8 】

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 (B 1) で表されるスルホン酸塩である。

【 0 1 4 9 】



[式 (B 1) 中、

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

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

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

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 5 0 】

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

式 (B 1) では、Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、好ましくはペルフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【 0 1 5 1 】

2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルキレン基、分岐状アルキレン基、単環式又は多環式の飽和環状炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせてもよい。

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

直鎖状アルキレンに、アルキル基 (特に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基等) の側鎖を有したものの、例えば、1 - メチル - 1 , 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1 , 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1 , 2 - プロピレン基、1 - メチル - 1 , 4 - ブチレン基、2 - メチル - 1 , 4 - ブチレン基等の分岐状アルキレン；

1 , 3 - シクロブチレン基、1 , 3 - シクロペンチレン基、1 , 4 - シクロヘキシレン基、1 , 5 - シクロオクチレン基等のシクロアルキレン基である単環式の飽和環状炭化水素基；

1 , 4 - ノルボルニレン基、2 , 5 - ノルボルニレン基、1 , 5 - アダマンチレン基、2 , 6 - アダマンチレン基等の多環式の飽和環状炭化水素基等が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

10

20

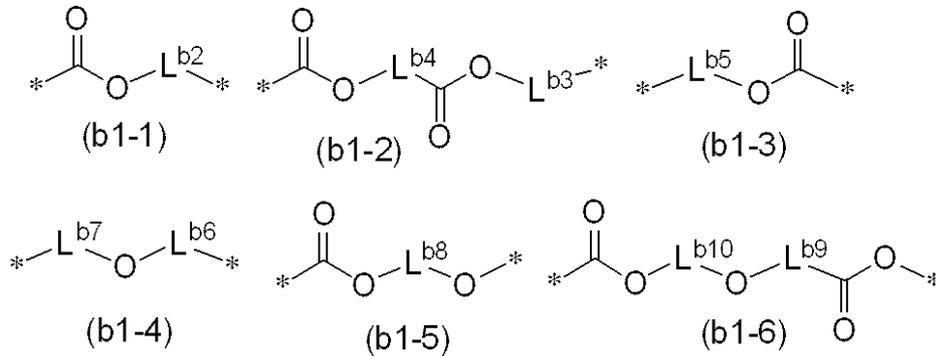
30

40

50

L^{b1} の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) が挙げられる。 L^{b1} は、好ましくは式 (b1-1) ~ 式 (b1-4) のいずれか、さらに好ましくは式 (b1-1) 又は式 (b1-2) が挙げられる。なお、式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) は、その左右を式 (B1) に合わせて記載しており、左側で $C(Q^1)(Q^2)-$ と結合し、右側で $-Y$ と結合する。以下の式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) の具体例も同様である。

【0153】



10

式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) 中、

L^{b2} は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基を表す。

L^{b3} は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基を表す。

20

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

L^{b5} は、炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基を表す。

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

L^{b8} は、炭素数 1 ~ 14 の飽和炭化水素基を表す。

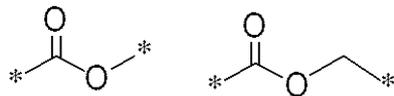
L^{b9} 及び L^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b9} 及び L^{b10} の炭素数上限は 12 である。

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

30

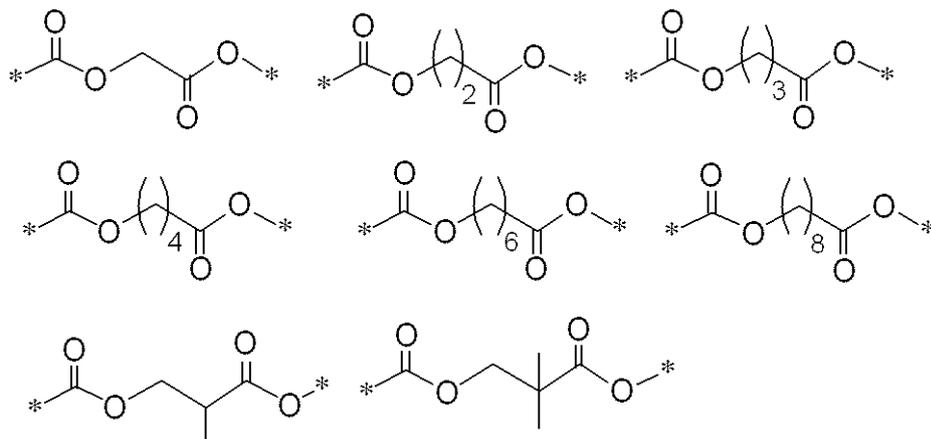
【0154】

式 (b1-1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0155】

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

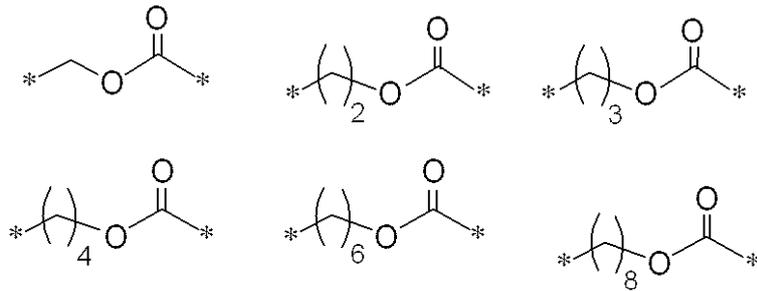


40

【0156】

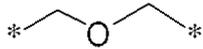
50

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



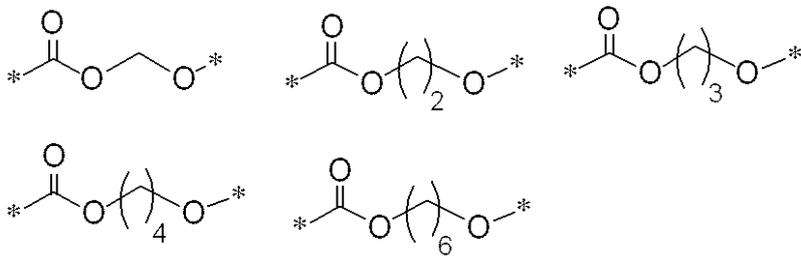
【 0 1 5 7 】

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



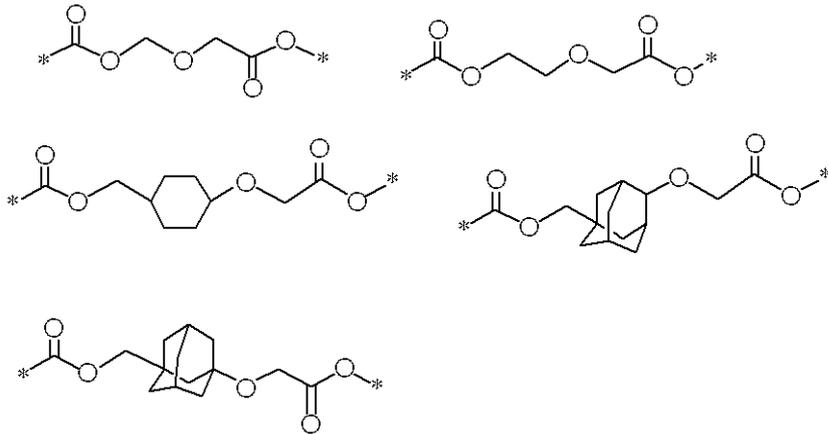
【 0 1 5 8 】

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



【 0 1 5 9 】

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。



【 0 1 6 0 】

L^{b 1} の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基などが挙げられる。

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

【 0 1 6 1 】

Y の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。

脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (但しフッ素原子を除く)、ヒドロキシ基、オキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、ヒドロキシ基含有炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 16 の飽和環状炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は - (C H₂)_j

10

20

30

40

50

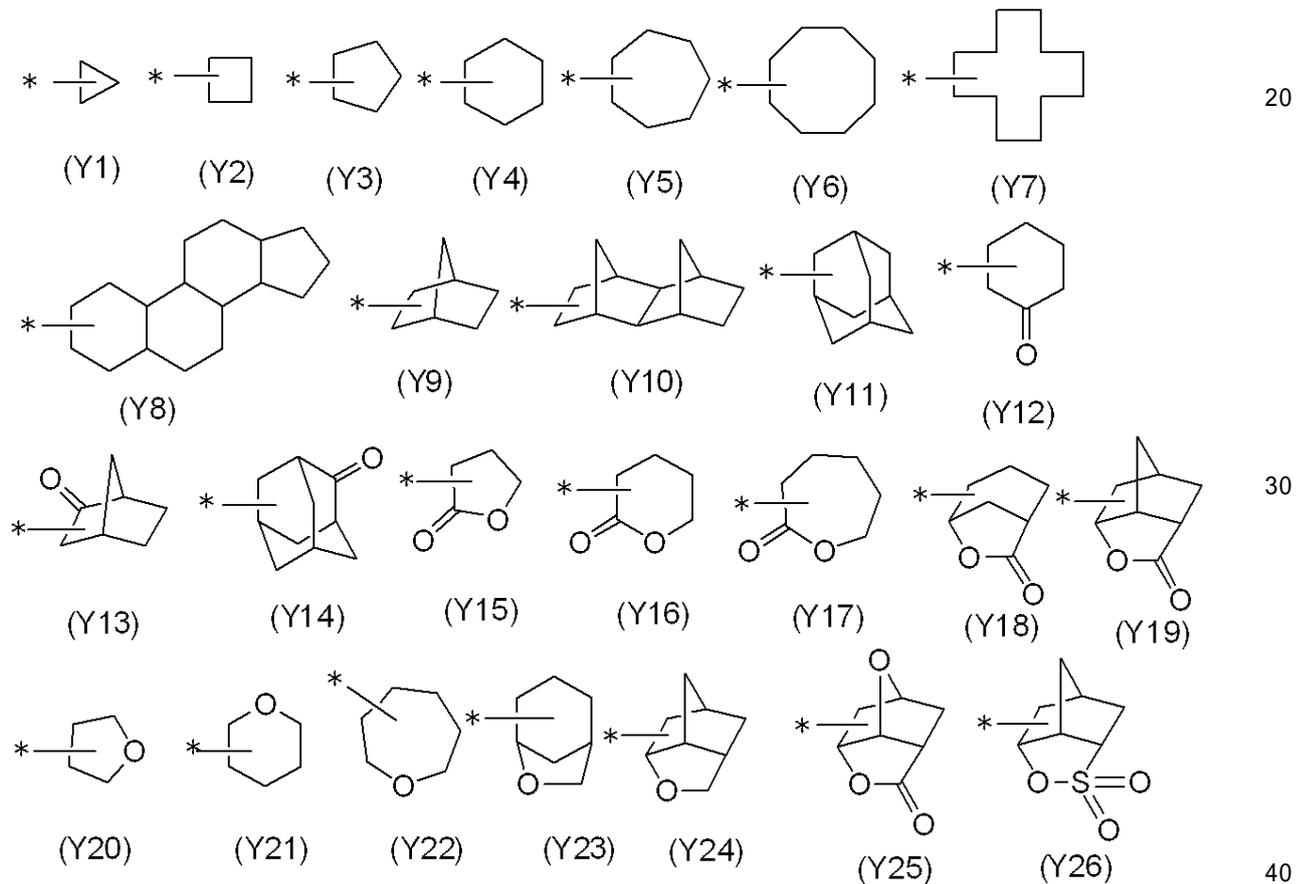
$_2 - O - CO - R^{b1}$ 基 (式中、 R^{b1} は、炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、炭素数3~16の飽和環状炭化水素基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表す。 j_2 は、0~4の整数を表す。)などが挙げられる。Yの置換基である脂肪族炭化水素基、飽和環状炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基等が挙げられる。

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

Yの脂肪族炭化水素基及び飽和環状炭化水素基における $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、環状エーテル基($-CH_2-$ が $-O-$ で置き換わった基)、オキソ基を有する飽和環状炭化水素基($-CH_2-$ が $-CO-$ で置き換わった基)、スルトン環基(隣り合う2つの $-CH_2-$ が、それぞれ、 $-O-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わった基)又はラクトン環基(隣り合う2つの $-CH_2-$ が、それぞれ、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基)等が挙げられる。

【0162】

特に、Yの飽和環状炭化水素基としては、式(Y1)~式(Y26)で表される基が挙げられる。

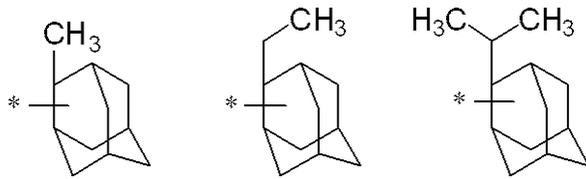


【0163】

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。

【0164】

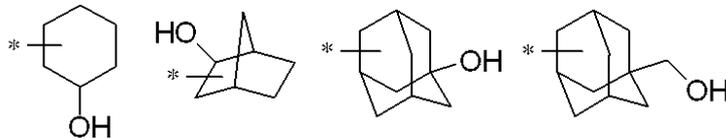
脂肪族炭化水素基で置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【0165】

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

【0166】

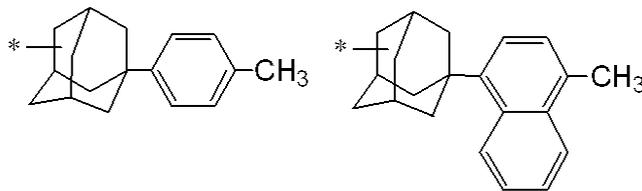


10

【0167】

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

【0168】

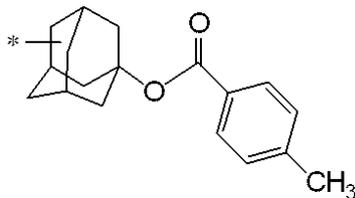


20

【0169】

- (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1}基で置換された飽和環状炭化水素基であるYとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0170】



30

【0171】

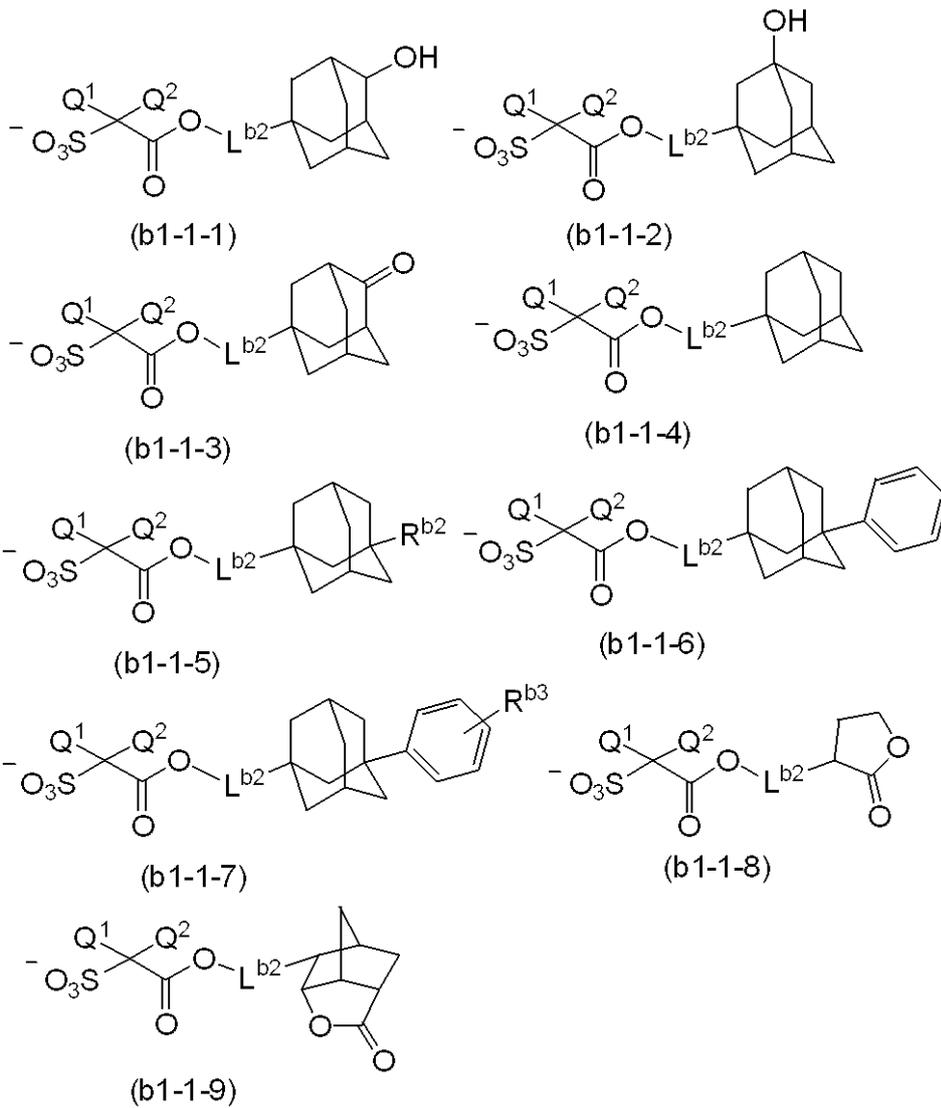
Yは、好ましくは置換基（例えば、オキソ基等）を有していてもよいアダマンチル基であり、より好ましくはアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

【0172】

式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、例えば、置換基L^{b1}が式(b1-1)である以下の式(b1-1-1)～式(b1-1-1-9)で表されるアニオンが好ましい。以下の式においては、置換基の定義は上記と同じ意味であり、置換基R^{b2}及びR^{b3}は、それぞれ独立に炭素数1～4の脂肪族炭化水素基（好ましくは、メチル基）を表す。

40

【0173】



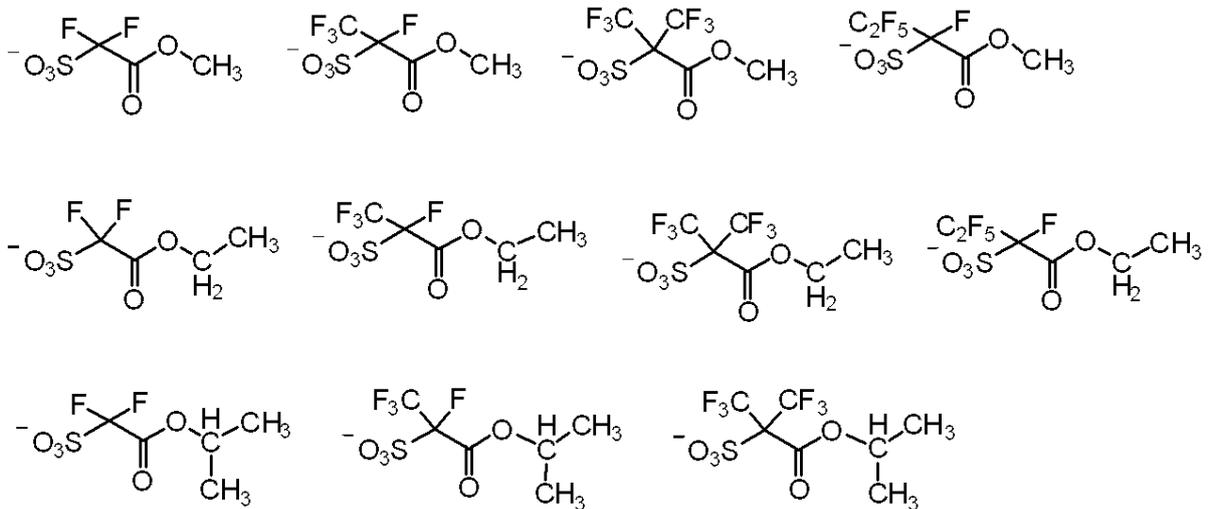
10

20

【 0 1 7 4 】

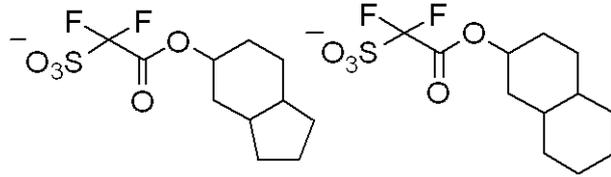
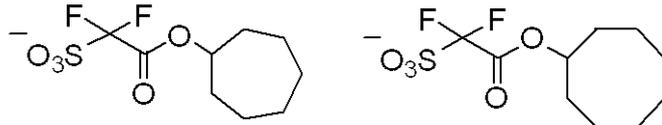
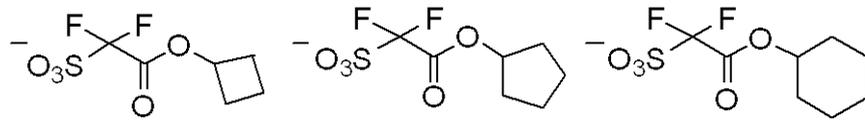
30

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

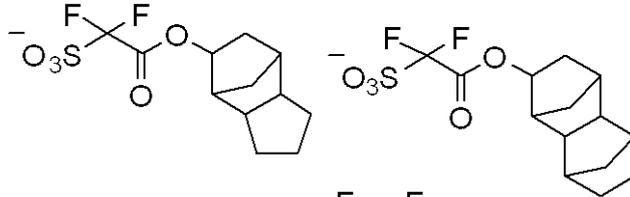
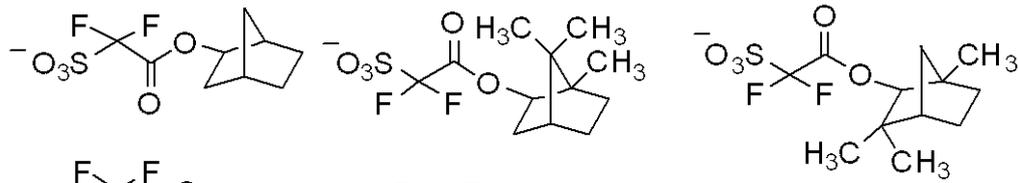


40

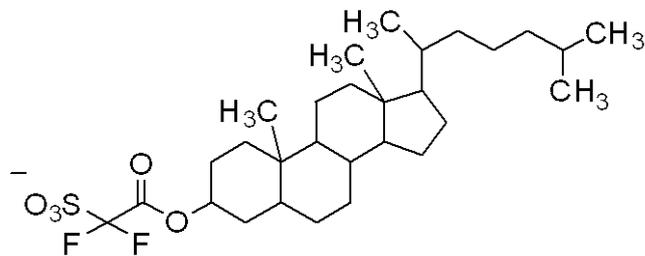
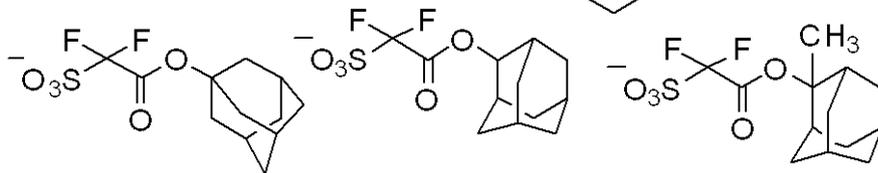
【 0 1 7 5 】



10

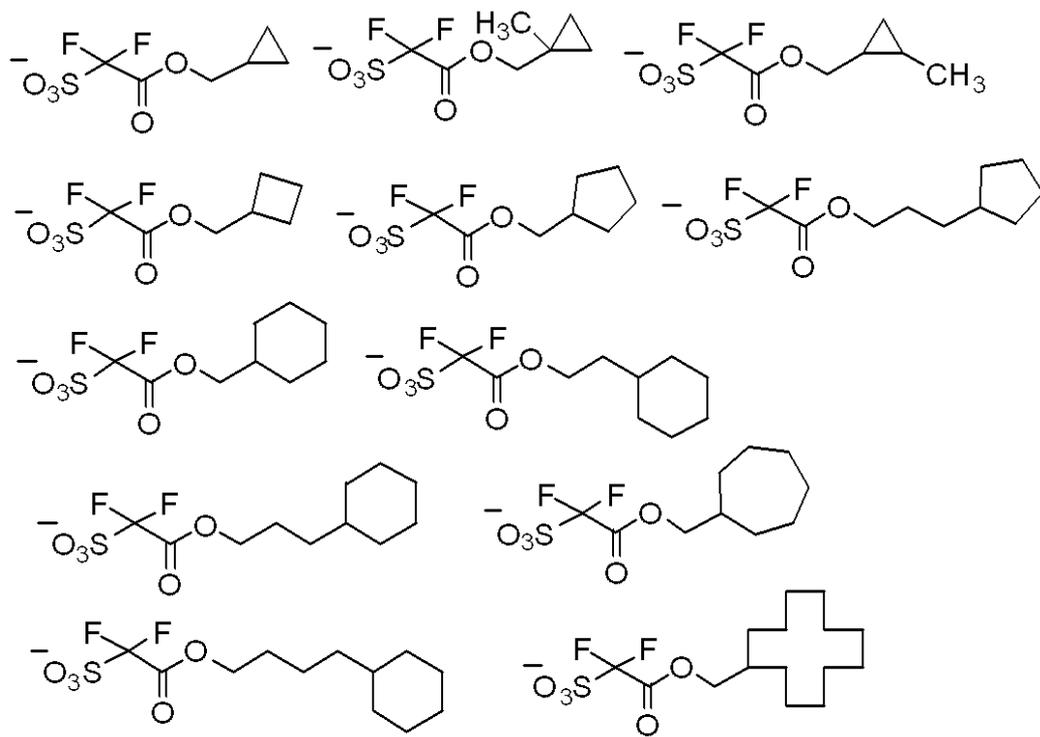


20

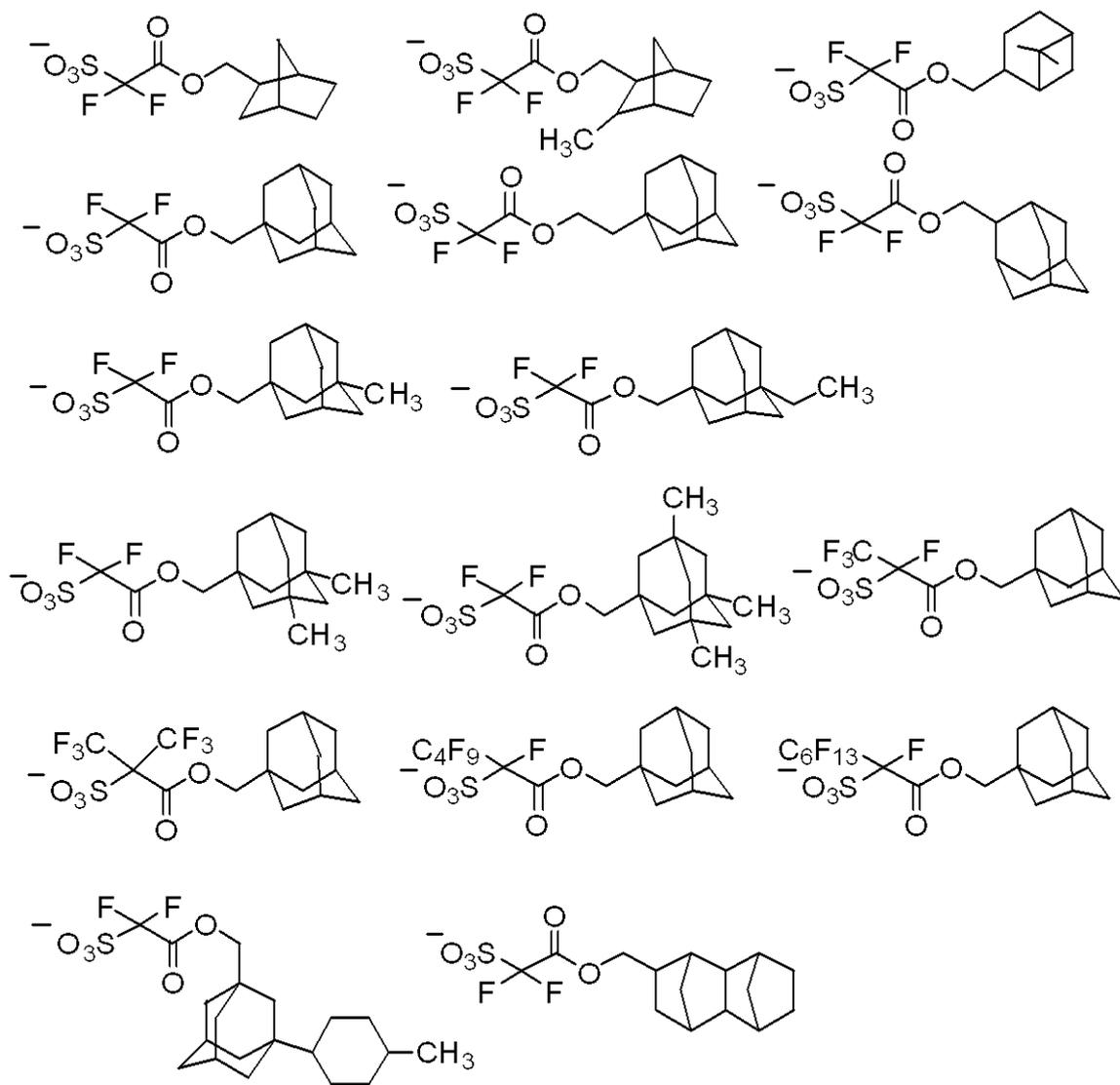


30

【 0 1 7 6 】

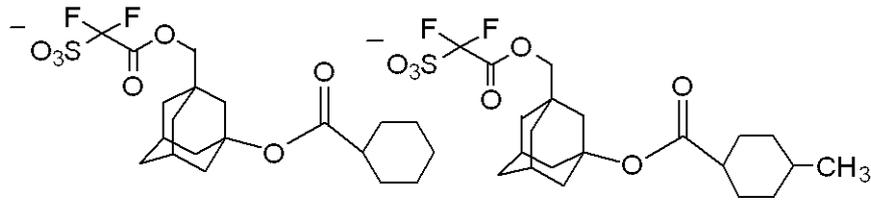


【 0 1 7 7 】

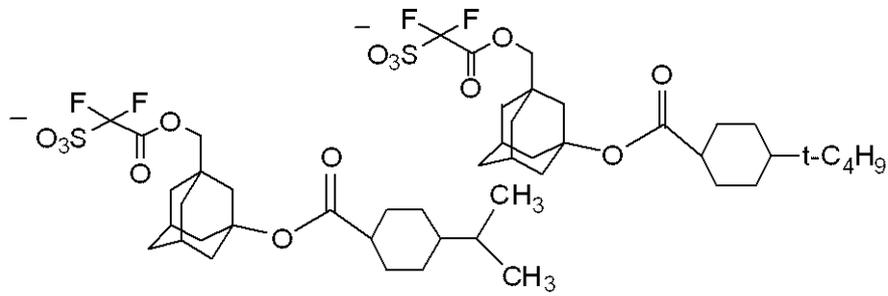


【0178】

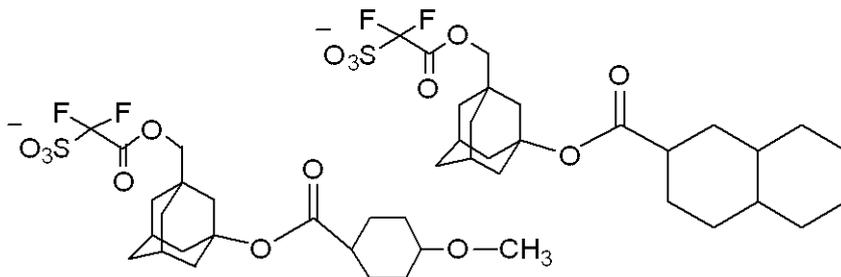
- (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1}基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10



20

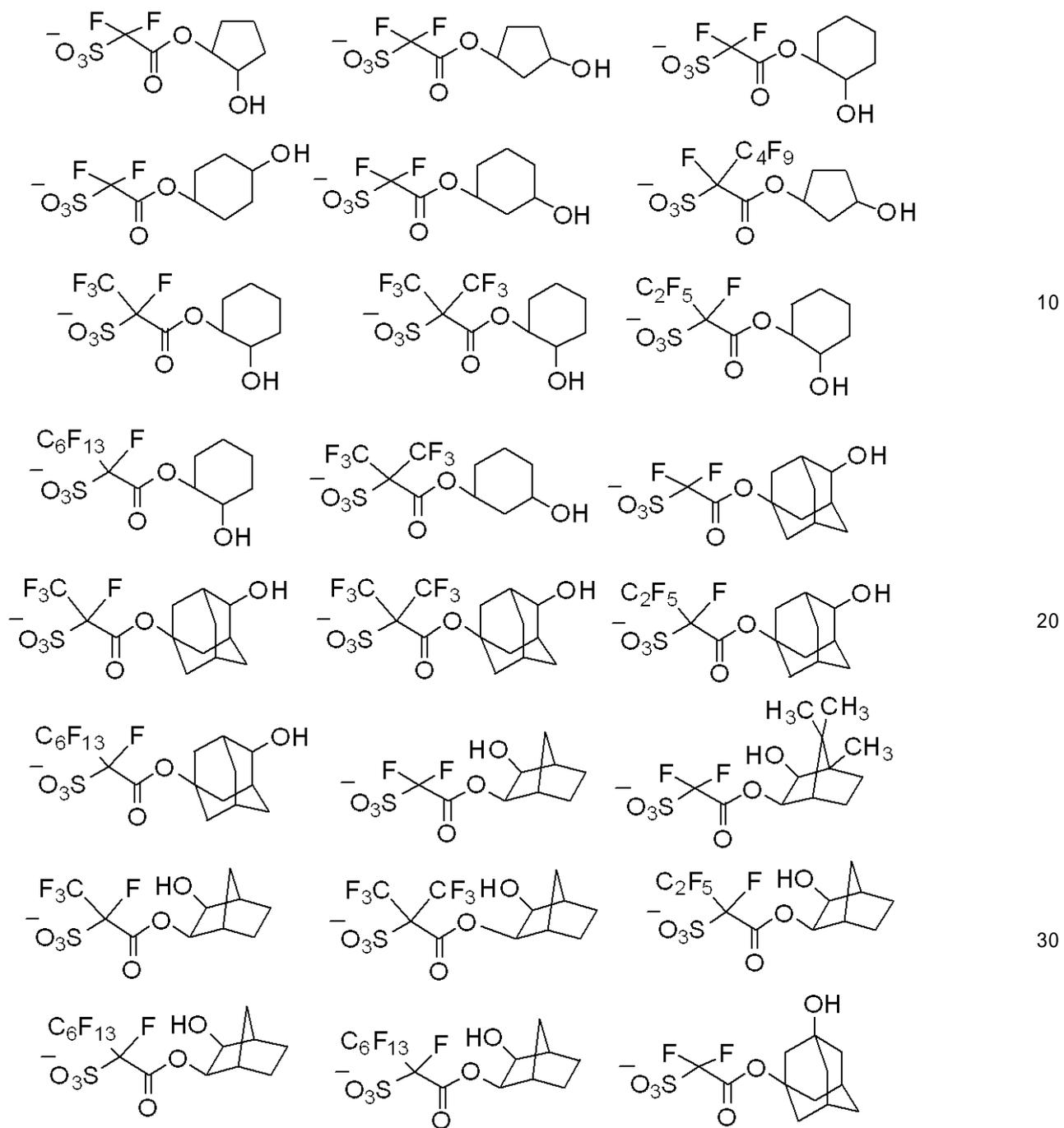


30

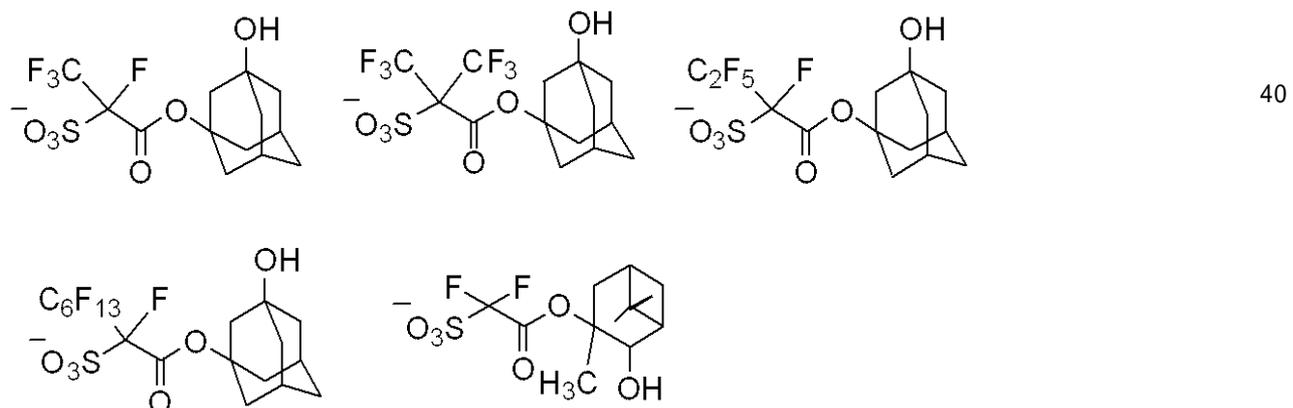
【0179】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

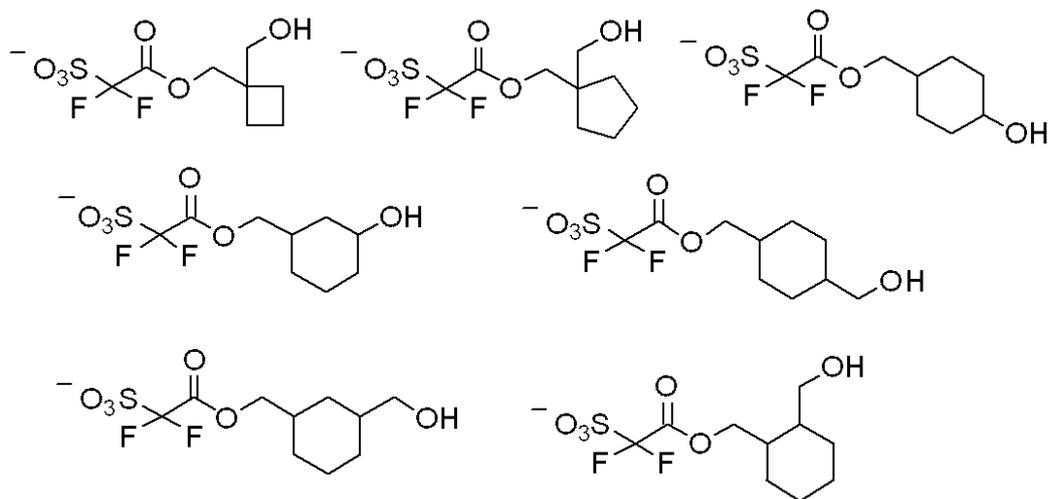
【0180】



【 0 1 8 1 】

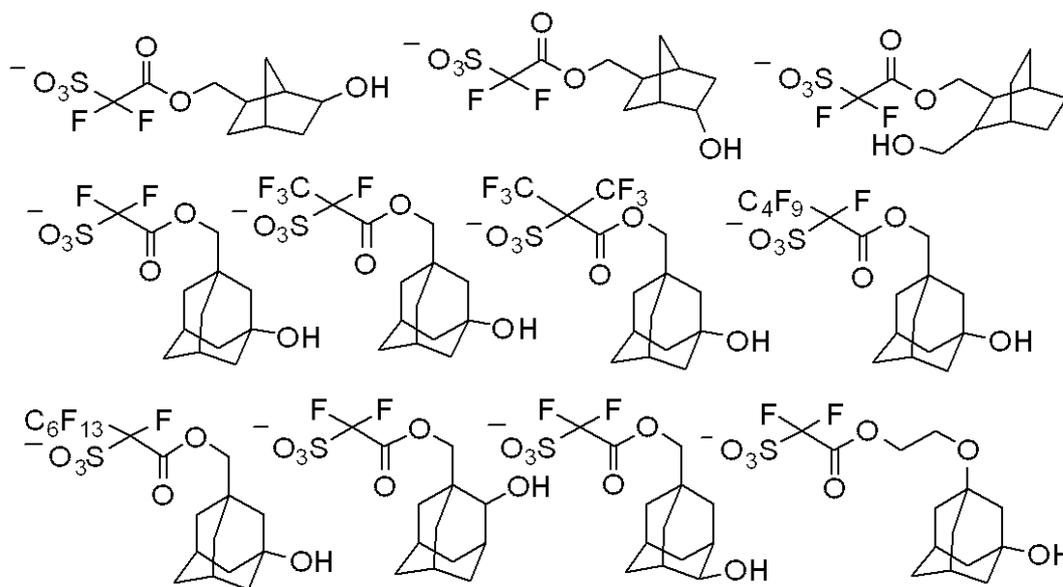


【 0 1 8 2 】

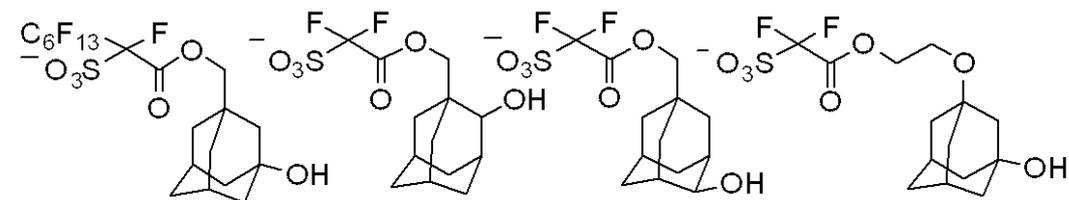


10

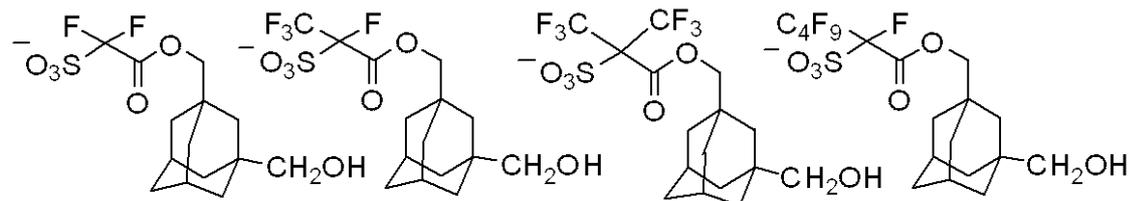
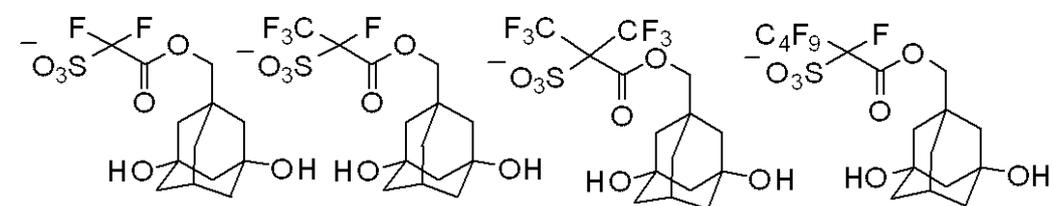
【 0 1 8 3 】



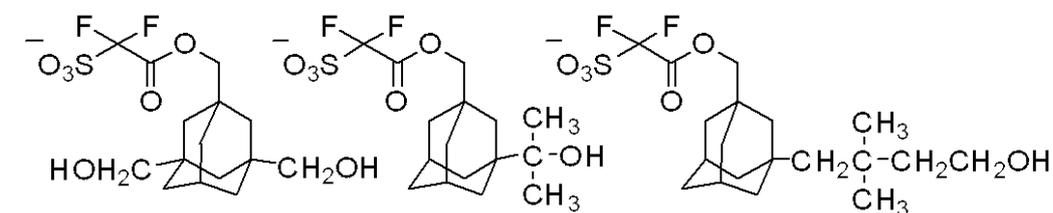
20



30



40

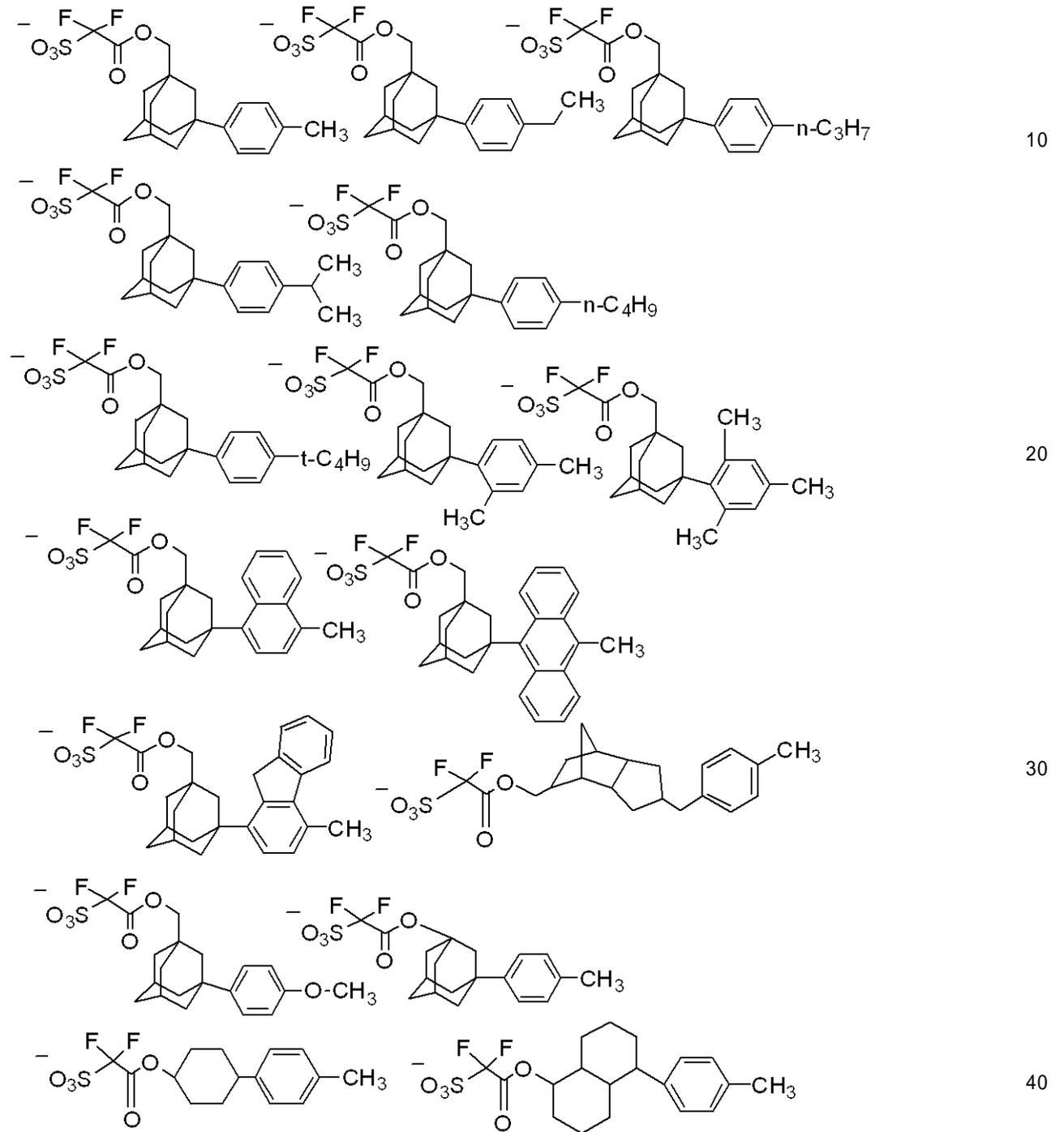


50

【 0 1 8 4 】

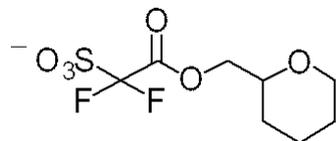
芳香族炭化水素基又はアラルキル基が置換された飽和環状炭化水素基である Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 8 5 】



【 0 1 8 6 】

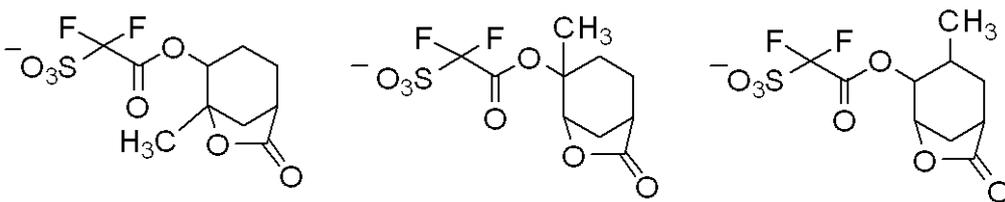
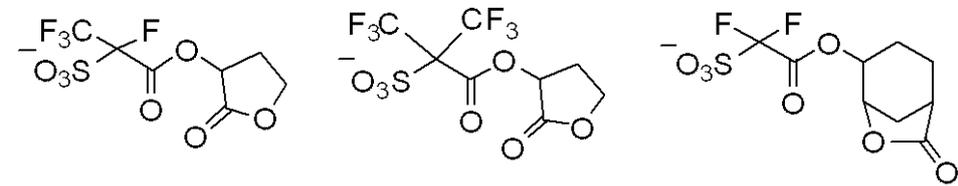
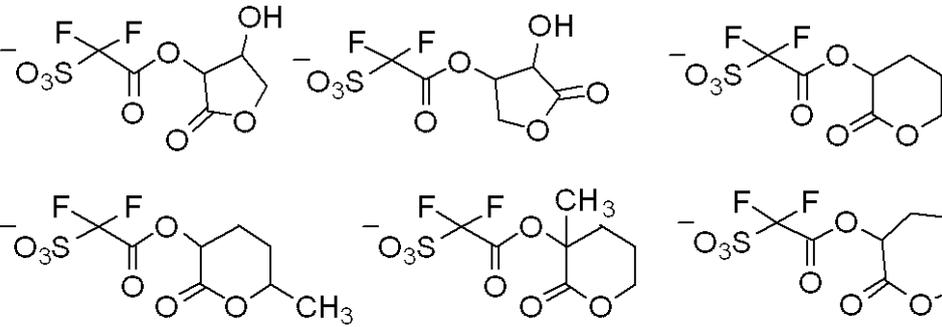
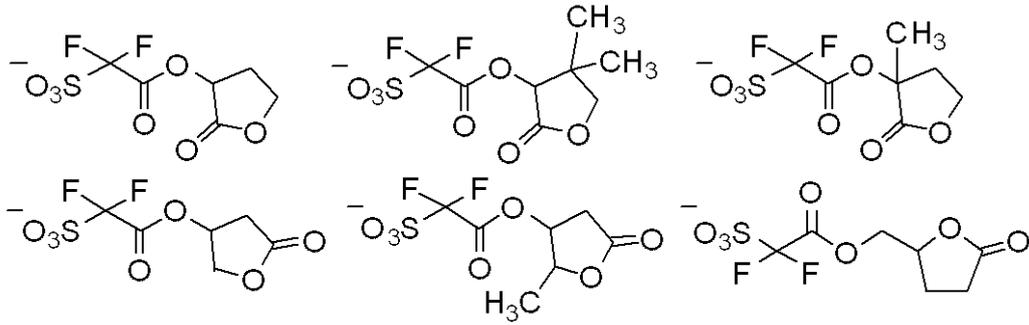
環状エーテルである Y と式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



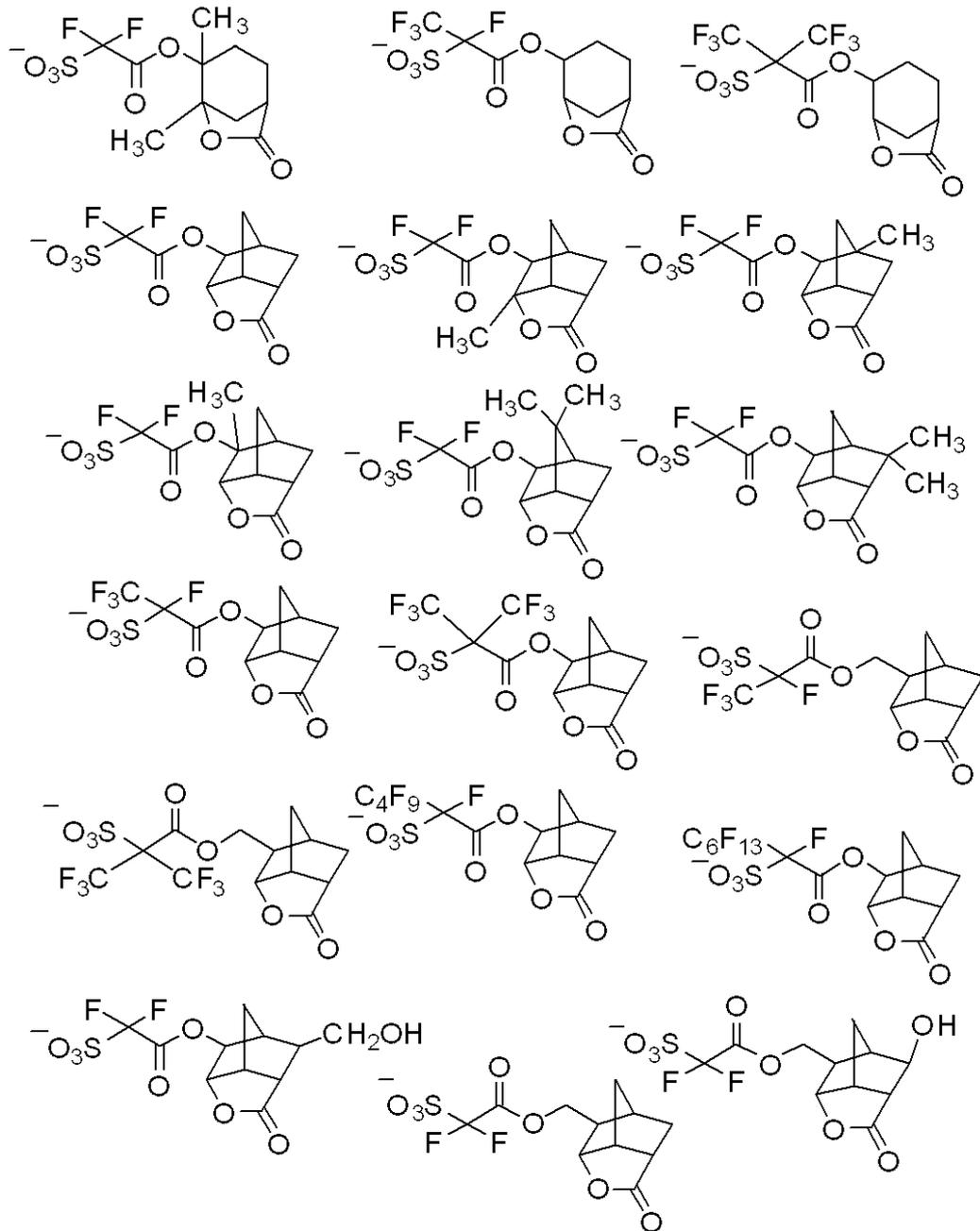
【 0 1 8 7 】

50

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



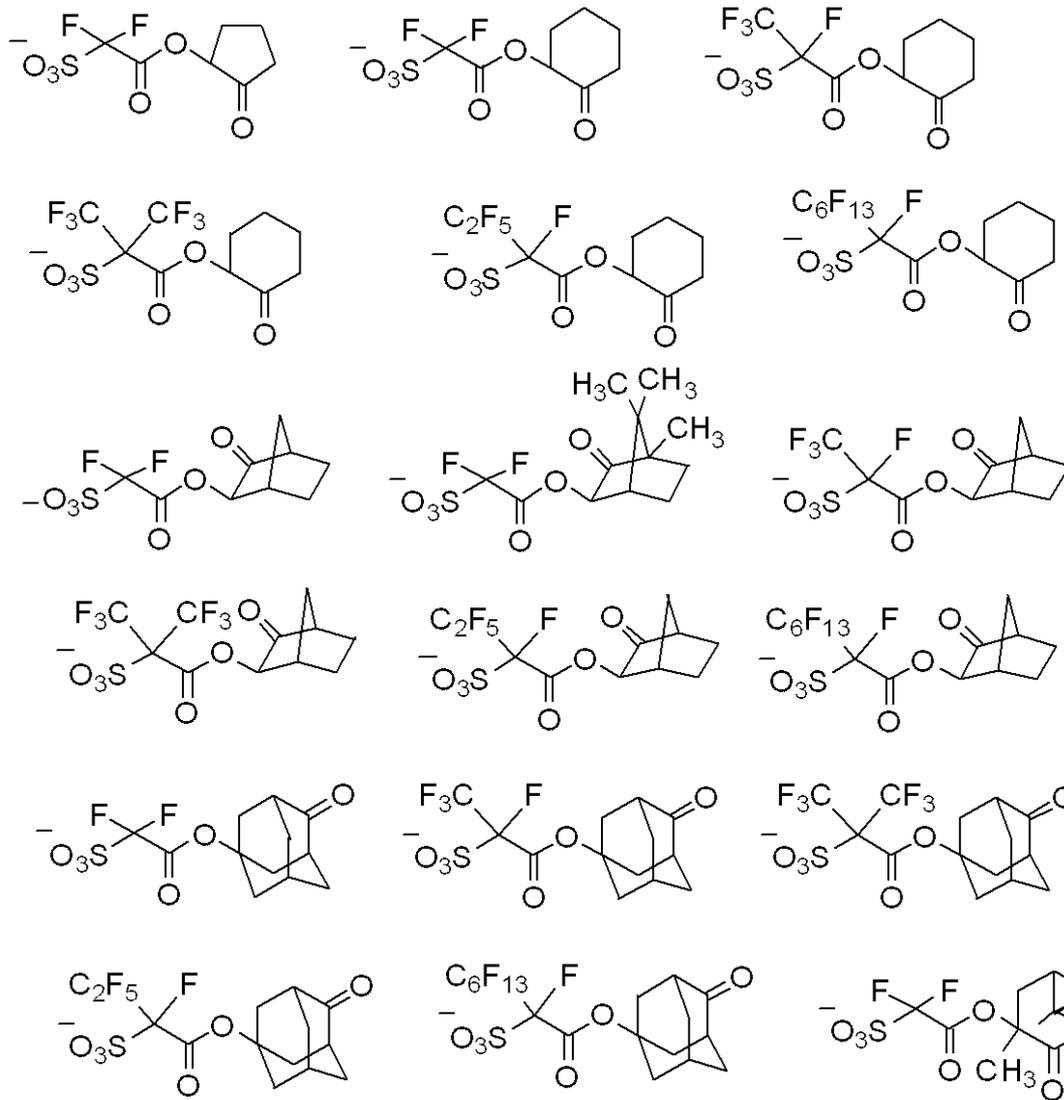
【 0 1 8 8 】



【 0 1 8 9 】

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

【 0 1 9 0 】

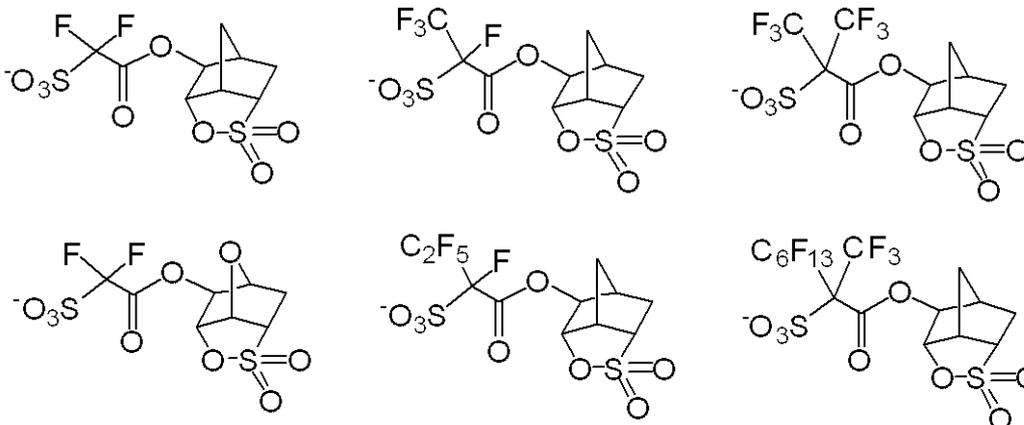


10

20

【0191】

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

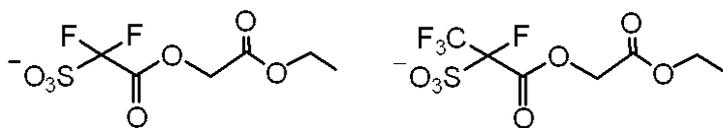
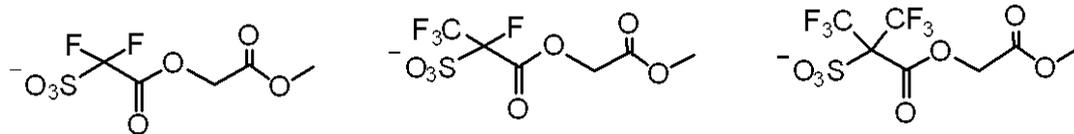


30

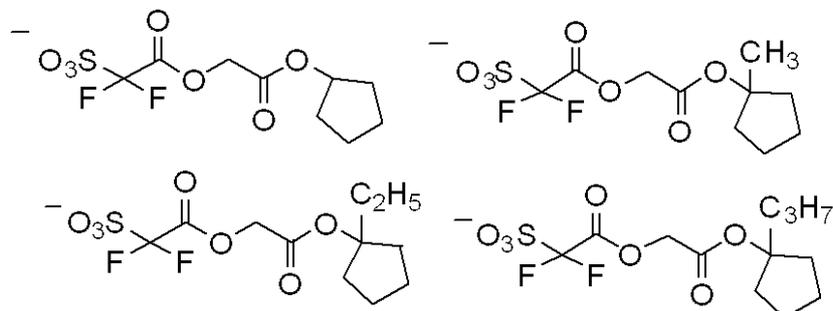
40

【0192】

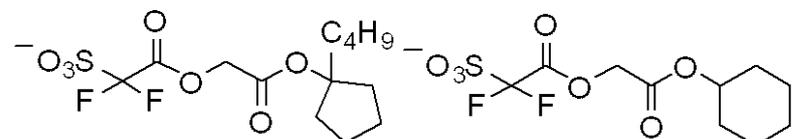
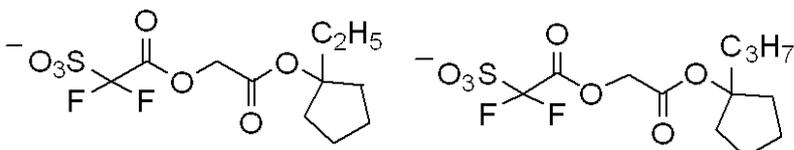
脂肪族炭化水素基又は無置換の飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



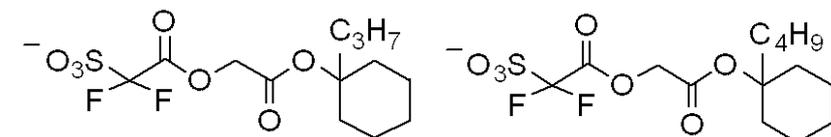
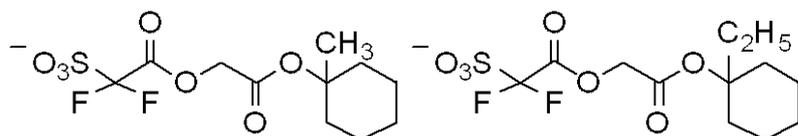
【 0 1 9 3 】



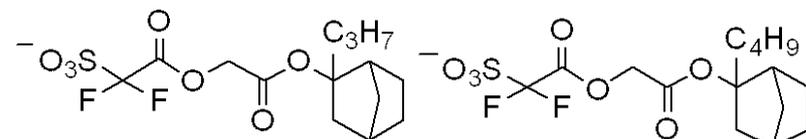
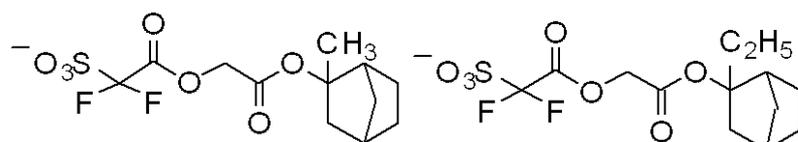
10



20

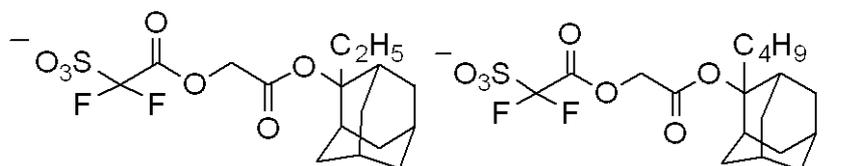
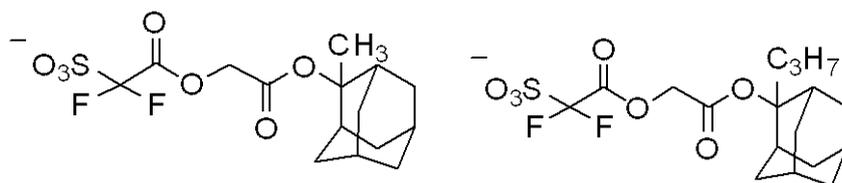


30

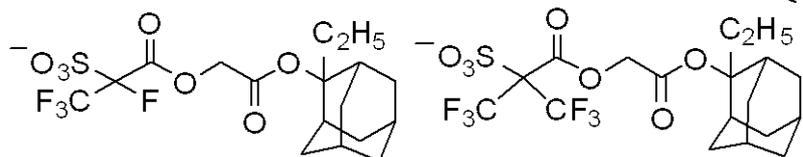
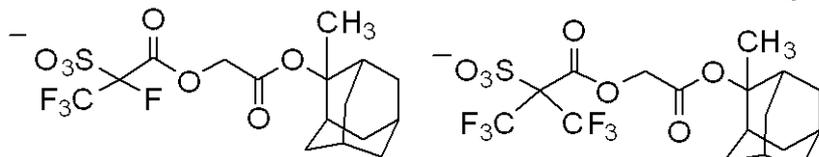
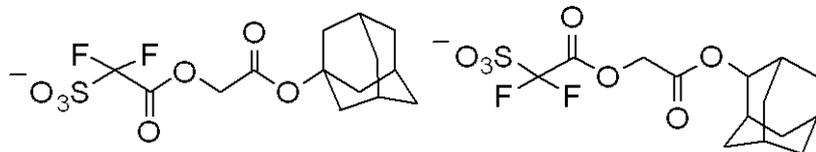


【 0 1 9 4 】

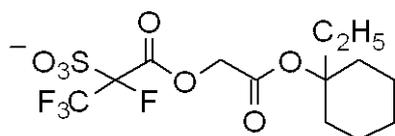
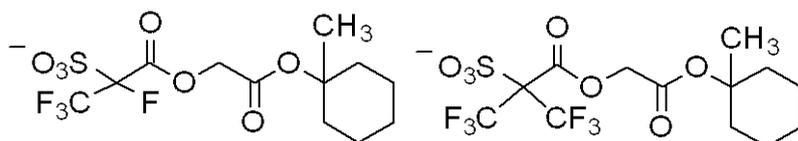
40



10

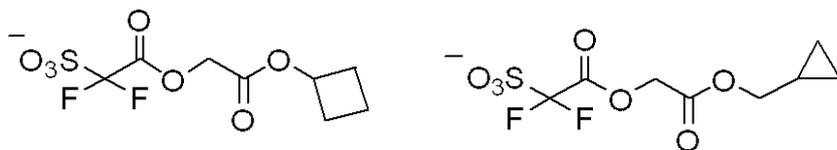
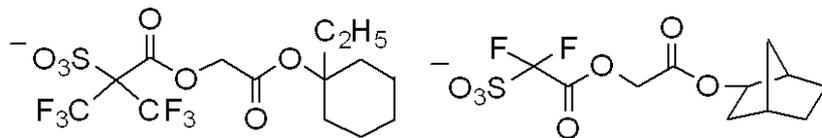


20

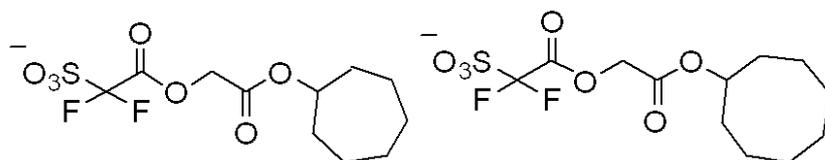


30

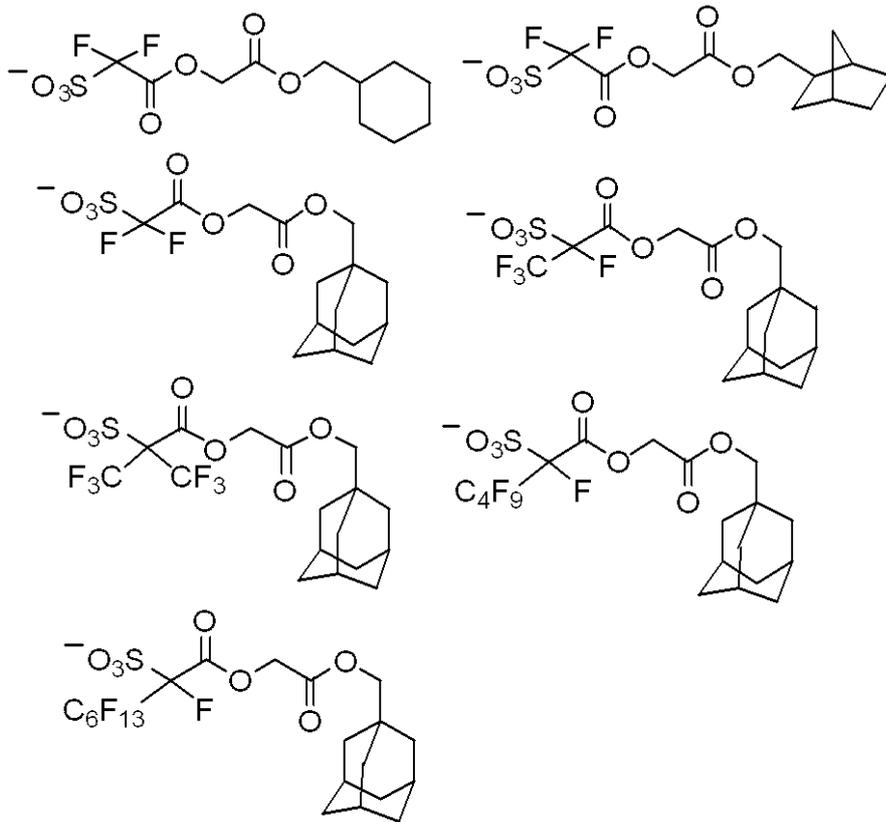
【 0 1 9 5 】



40



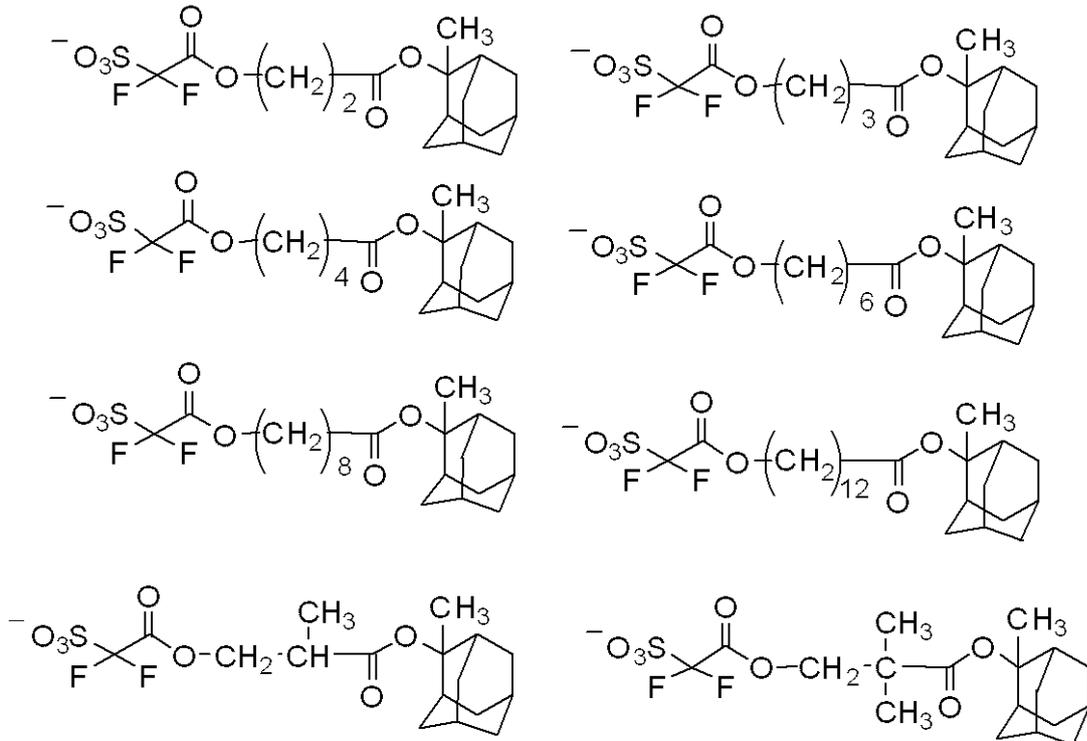
【 0 1 9 6 】



10

20

【 0 1 9 7 】



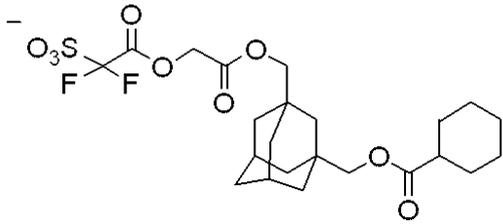
30

40

【 0 1 9 8 】

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

【 0 1 9 9 】

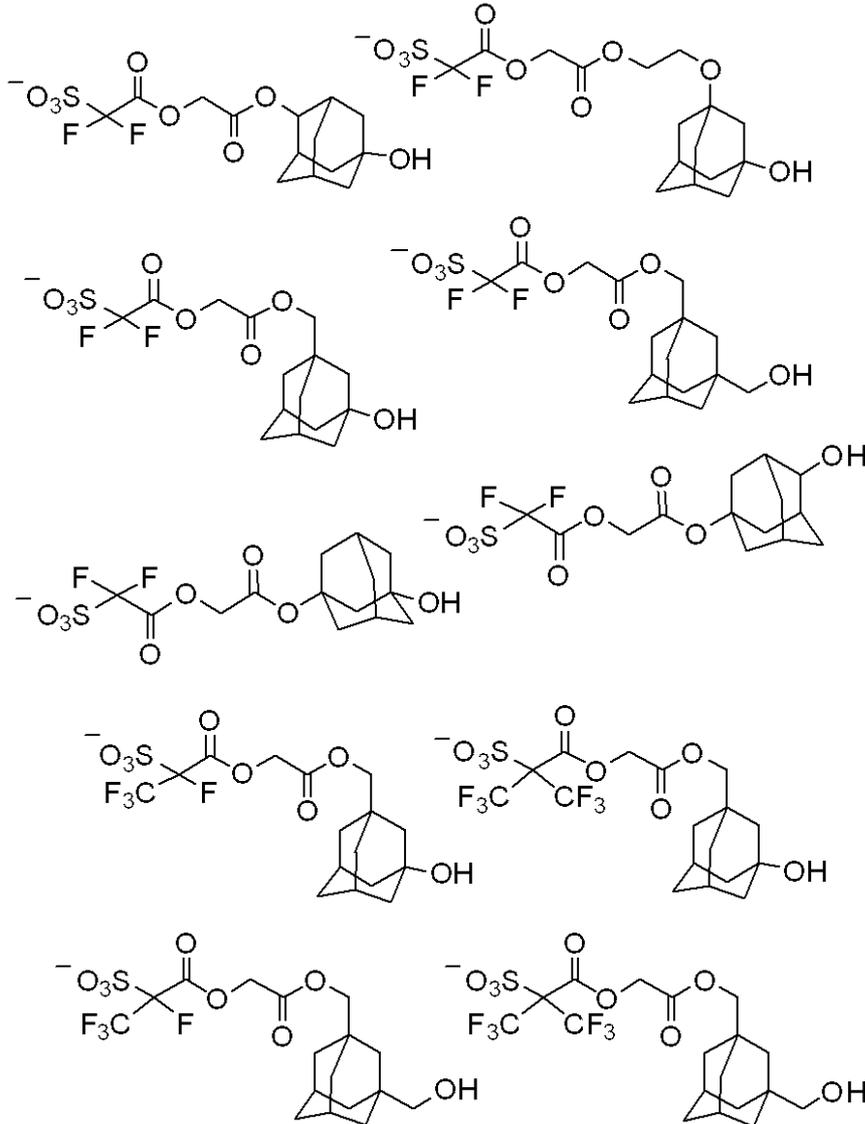


【0200】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-2)で表される2価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

10

【0201】

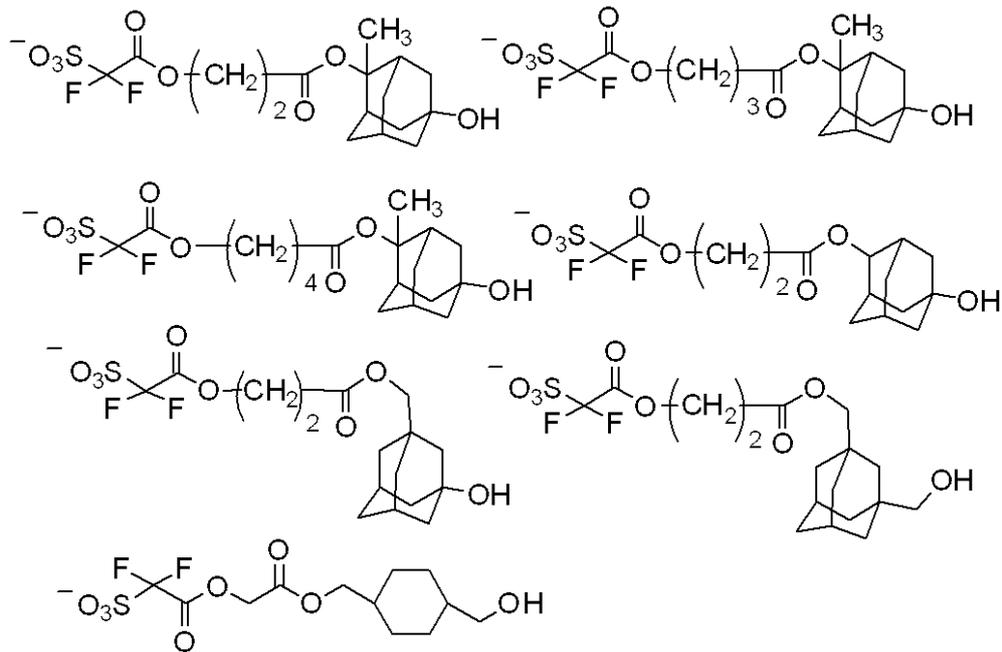


20

30

40

【0202】



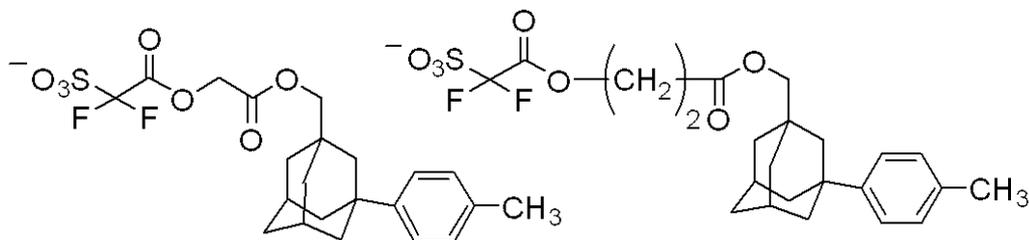
10

【0203】

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

20

【0204】

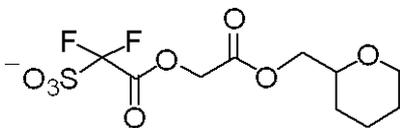


【0205】

環状エーテルである Y と式 (b1-2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

30

【0206】

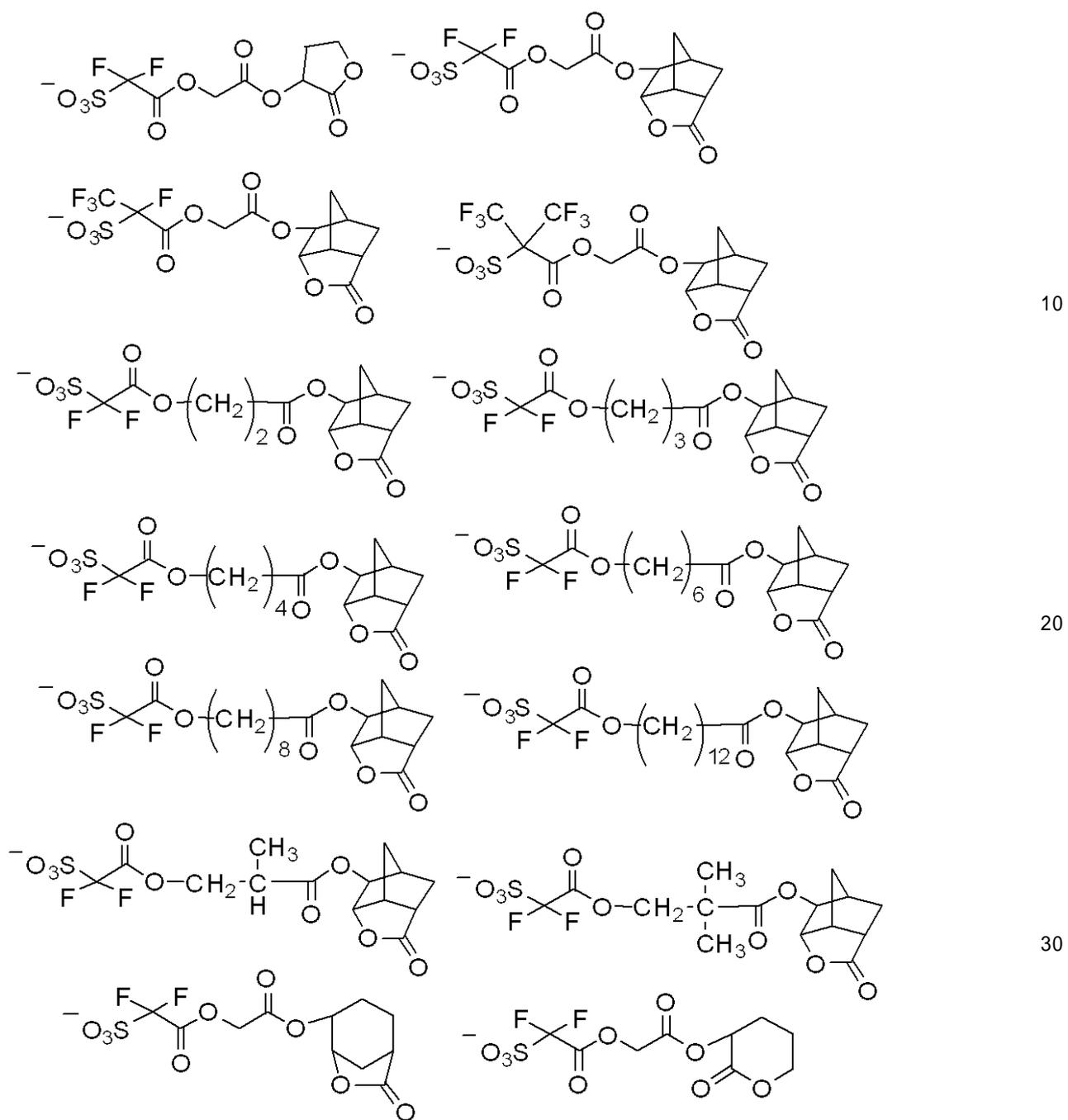


【0207】

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

【0208】

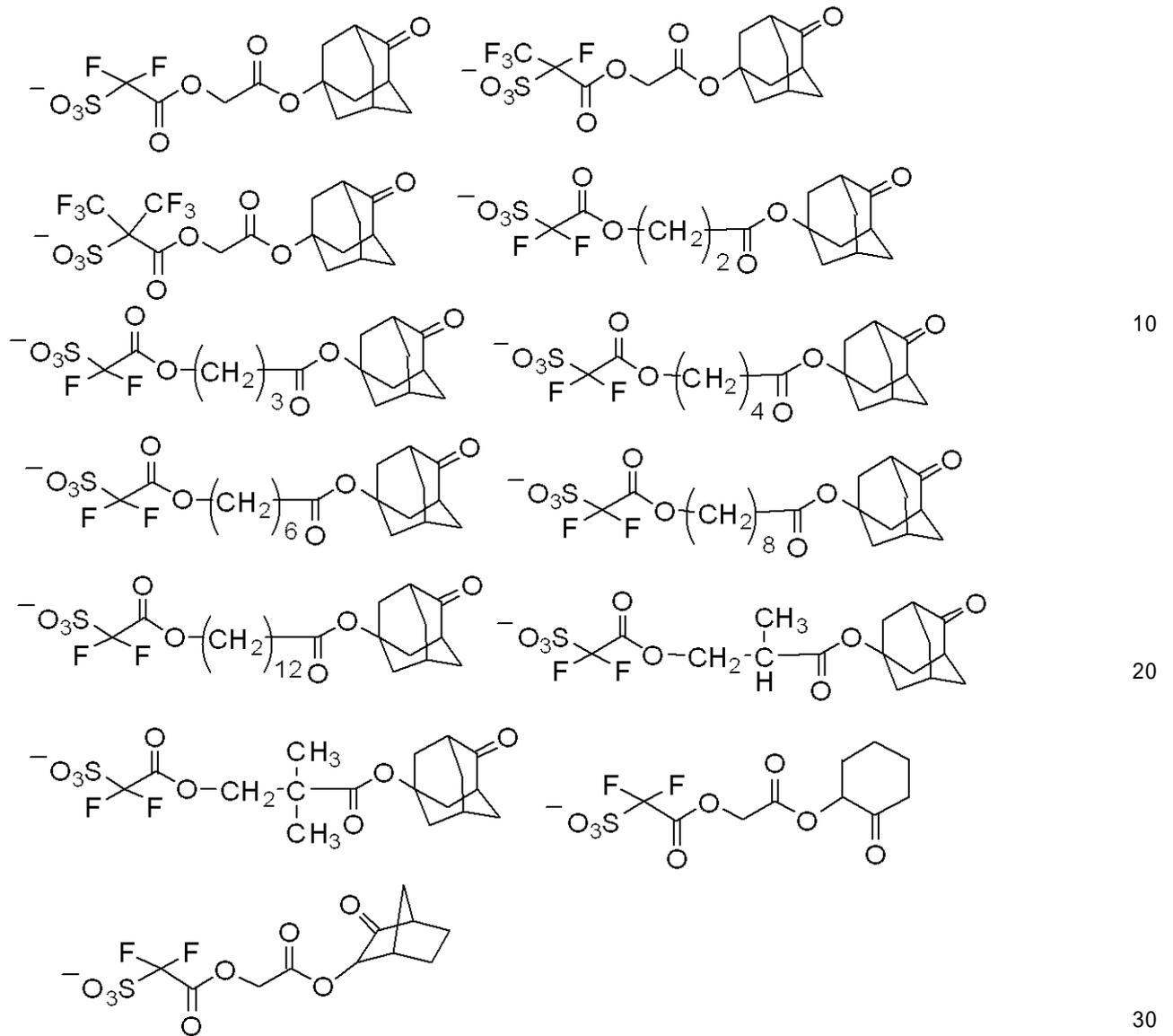
40



【0209】

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

【0210】



10

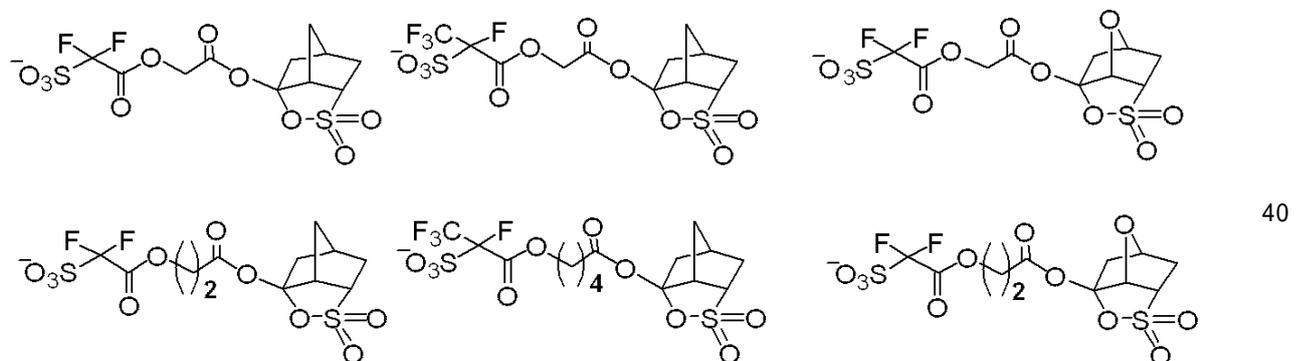
20

30

【0211】

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

【0212】



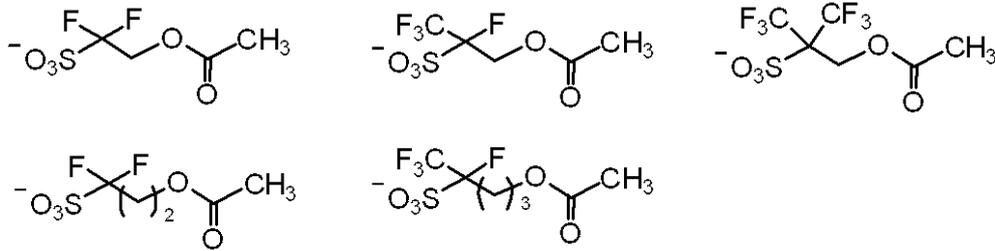
40

【0213】

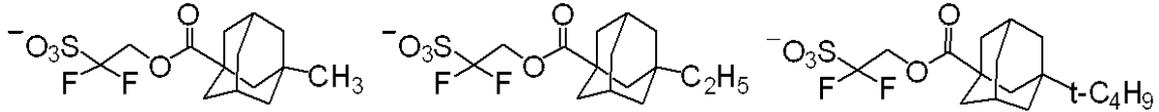
脂肪族炭化水素基又は無置換のYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0214】

50



【0215】

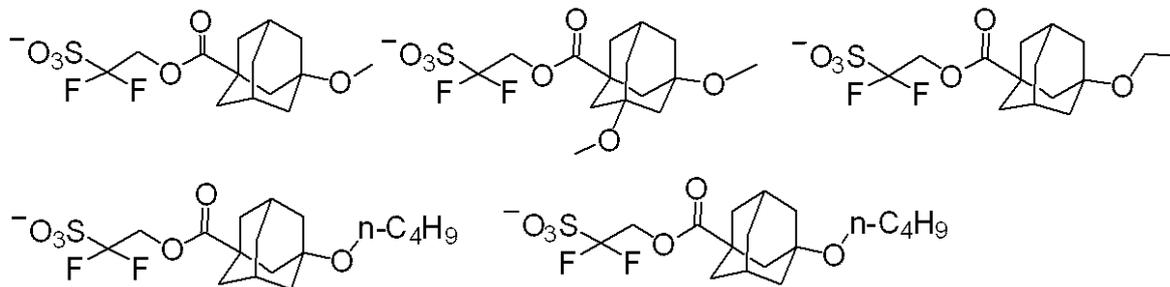


10

【0216】

アルコキシ基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0217】

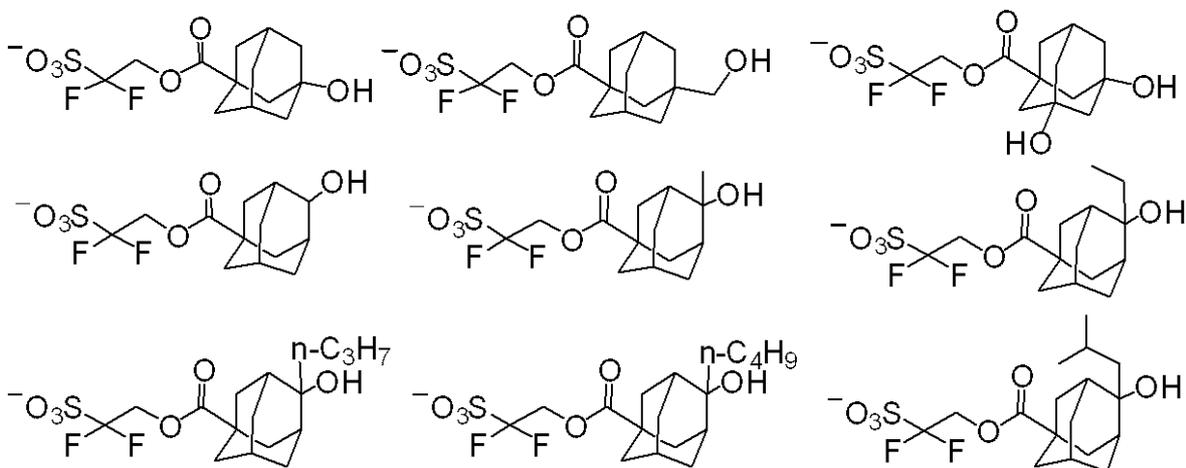


20

【0218】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0219】



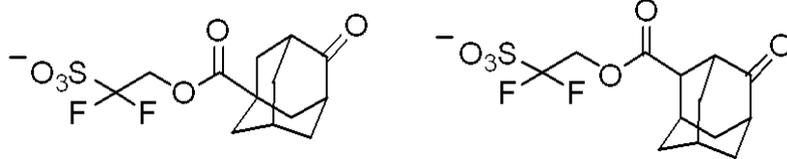
30

40

【0220】

オキシ基を有するYと式(b1-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

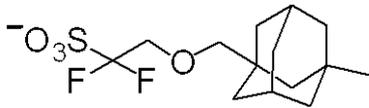
【0221】



【0222】

脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0223】

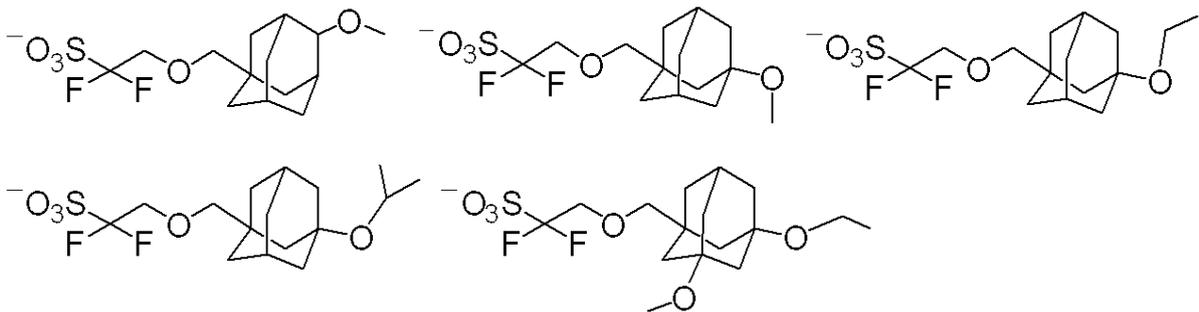


10

【0224】

アルコキシ基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0225】

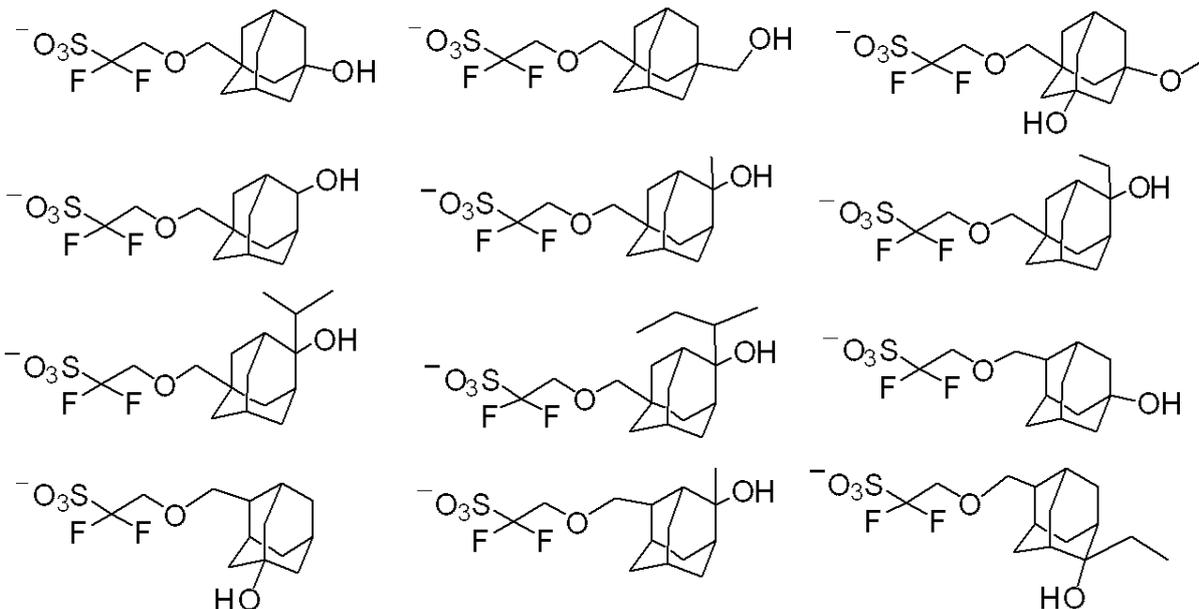


20

【0226】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された飽和環状炭化水素基であるYと式(b1-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0227】



30

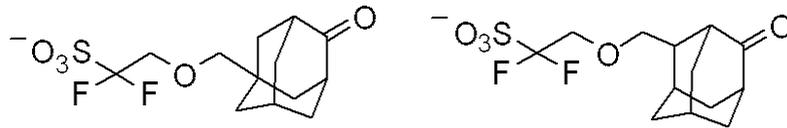
40

【0228】

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

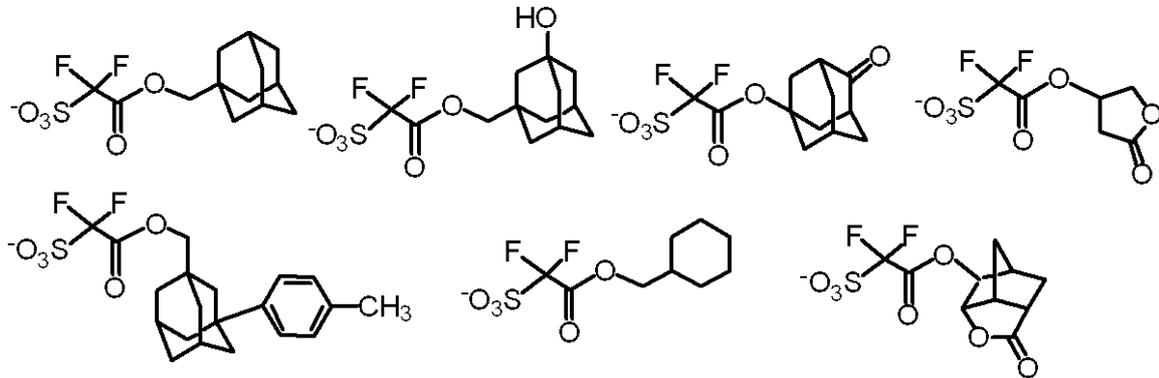
【0229】

50



【0230】

なかでも、式(b1-1)で表される2価の基を有する以下のスルホン酸アニオンがより好ましい。



10

【0231】

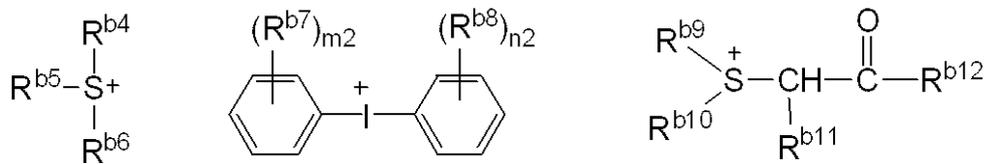
酸発生剤(B)に含まれるカチオンは、オニウムカチオン、例えば、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

20

【0232】

式(B1)中のZ⁺は、好ましくは式(b2-1)~式(b2-4)のいずれかで表される。

【0233】

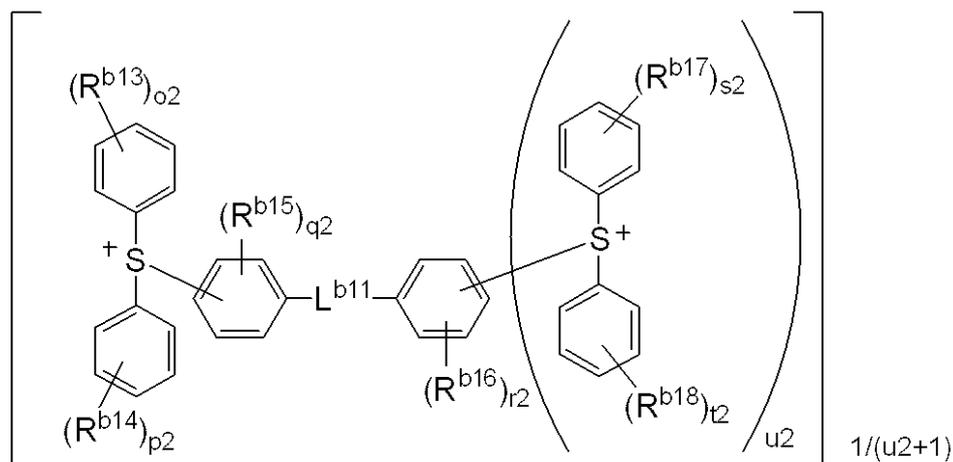


30

(b2-1)

(b2-2)

(b2-3)



40

(b2-4)

【0234】

これらの式(b2-1)~式(b2-4)において、

50

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。前記脂肪族炭化水素基は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、前記飽和環状炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の飽和環状炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0235】

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。

【0236】

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

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

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

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

R^{b9} と R^{b10} と、及び R^{b11} と R^{b12} とは、それぞれ独立に、互いに結合して 3 員環 ~ 12 員環（好ましくは 3 員環 ~ 7 員環）を形成していてもよく、これらの環の -CH₂- は、-O-、-S- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

【0237】

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

L^{b11} は、-S- 又は -O- を表す。

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

$q2$ 及び $r2$ は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

$u2$ は 0 又は 1 を表す。

$o2 \sim t2$ のいずれかが 2 であるとき、それぞれ、複数の $R^{b13} \sim R^{b18}$ のいずれかは互いに同一でも異なってもよい。

【0238】

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

【0239】

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

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

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

10

20

30

40

50

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

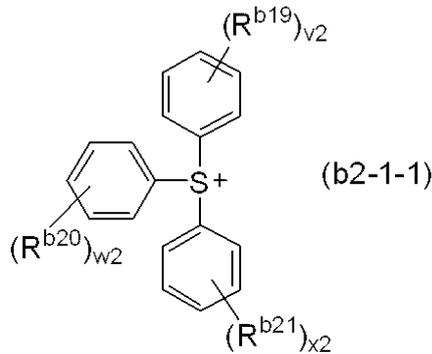
R^{b9} 及び R^{b10} が形成する環としては、例えば、チオラン - 1 - イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン - 1 - イウム環、1, 4 - オキサチアン - 4 - イウム環などが挙げられる。

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

【0240】

カチオン（b2 - 1）～カチオン（b2 - 4）の中でも、カチオン（b2 - 1）が好ましく、式（b2 - 1 - 1）で表されるカチオンがより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン（式（b2 - 1 - 1）中、 $v2 = w2 = x2 = 0$ ）がさらに好ましい。

【0241】



式（b2 - 1 - 1）中、

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

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

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

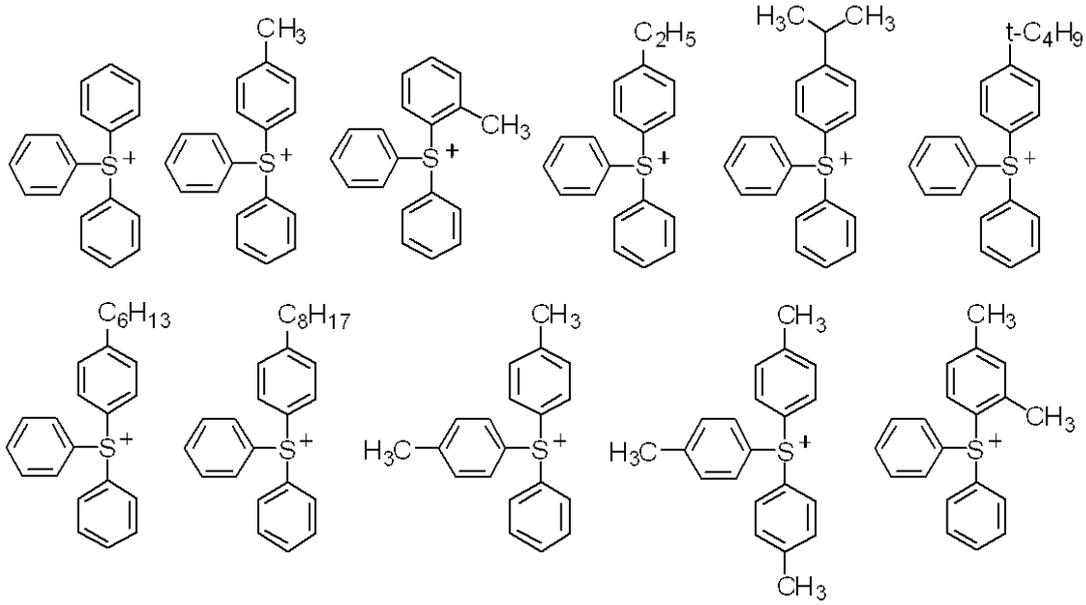
前記飽和環状炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数 2 ～ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよい。

$v2 \sim x2$ は、それぞれ独立に 0 ～ 5 の整数（好ましくは 0 又は 1）を表す。 $v2 \sim x2$ のいずれかが 2 以上のとき、それぞれ、複数の $R^{b19} \sim R^{b21}$ のいずれかは、互いに同一でも異なってもよい。

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

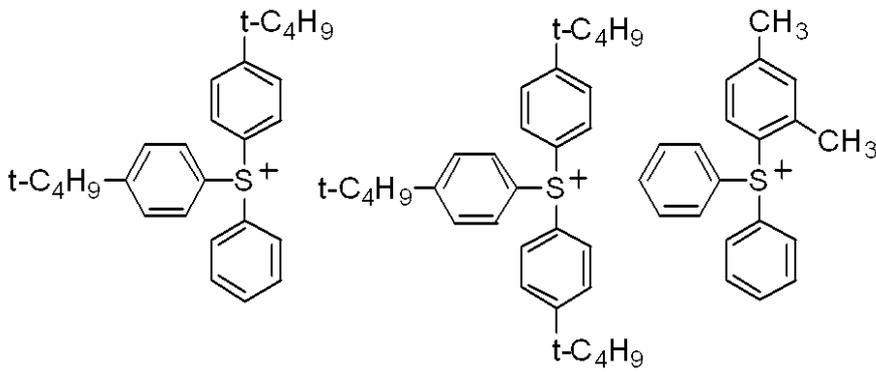
【0242】

カチオン（b2 - 1 - 1）の具体例としては、以下のものが挙げられる。

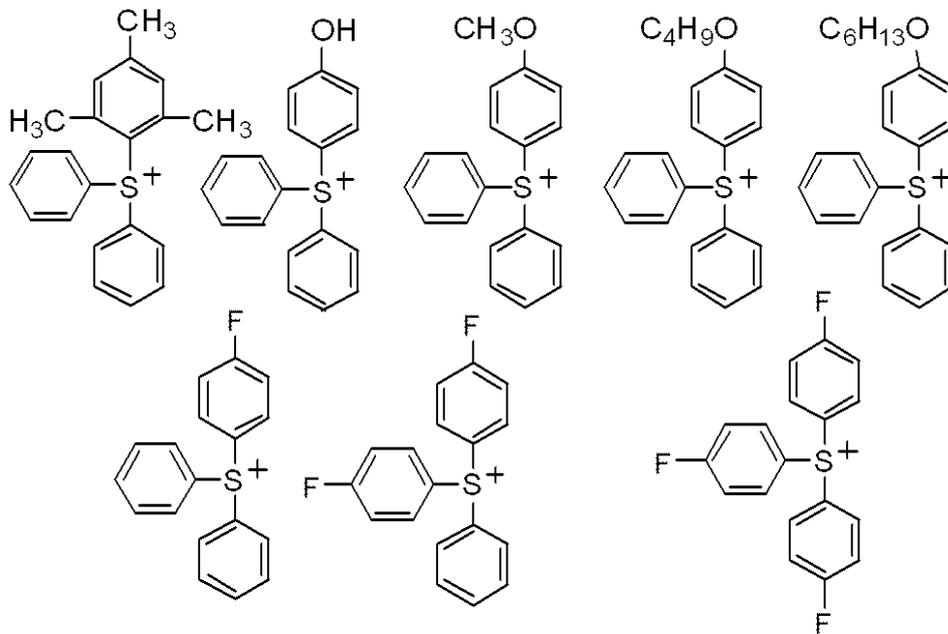


10

【 0 2 4 3 】



20

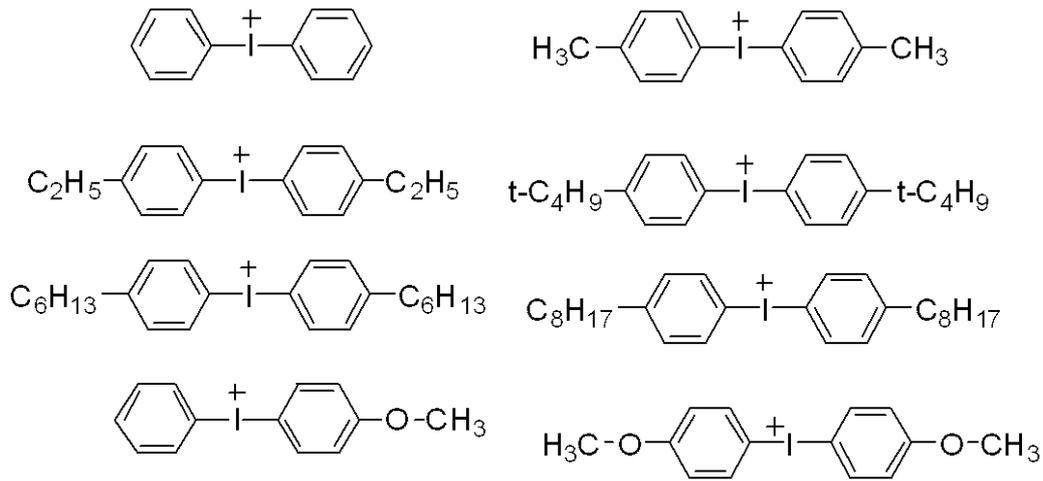


30

40

【 0 2 4 4 】

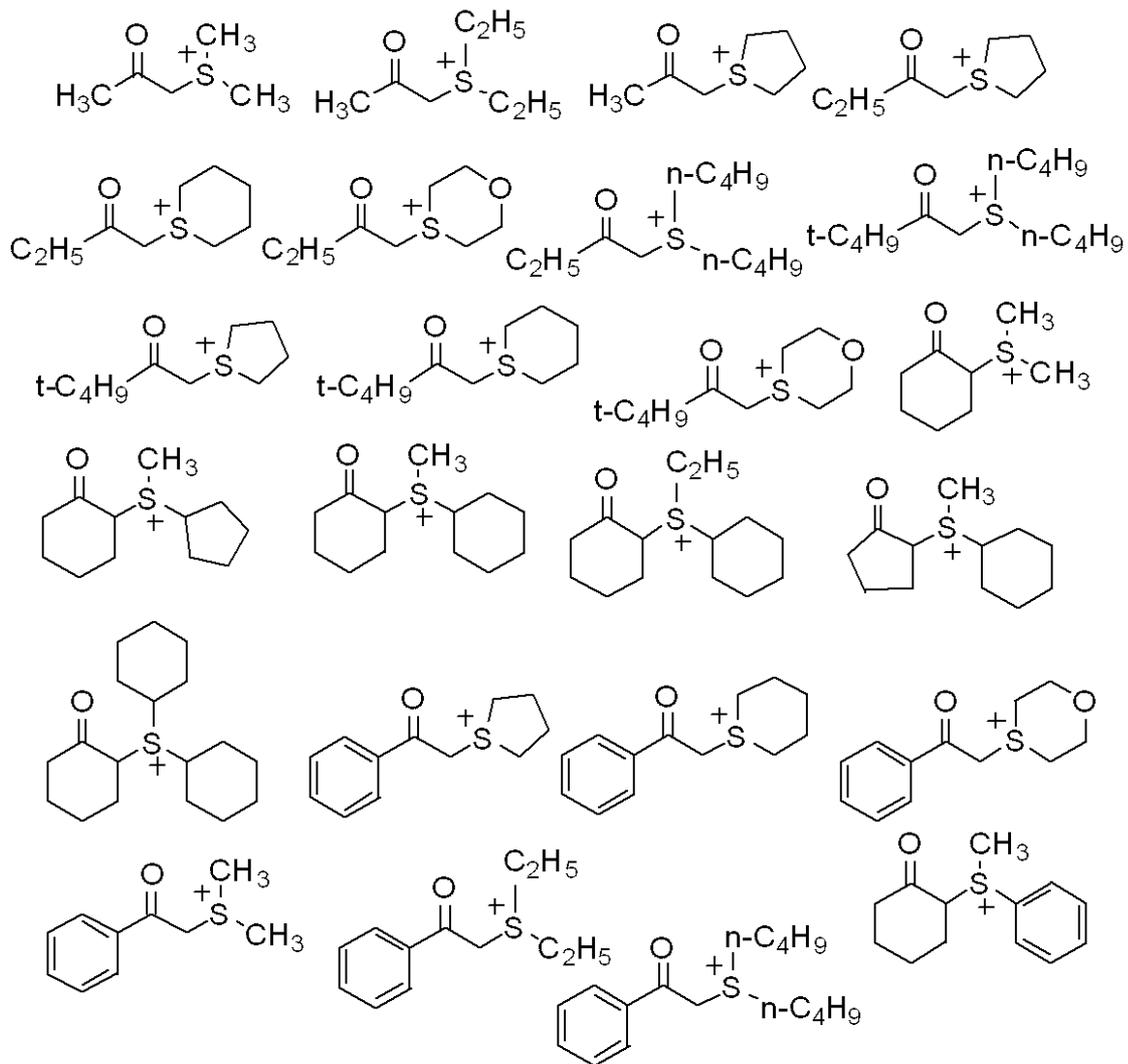
カチオン (b 2 - 2) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



10

【 0 2 4 5 】

カチオン (b 2 - 3) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

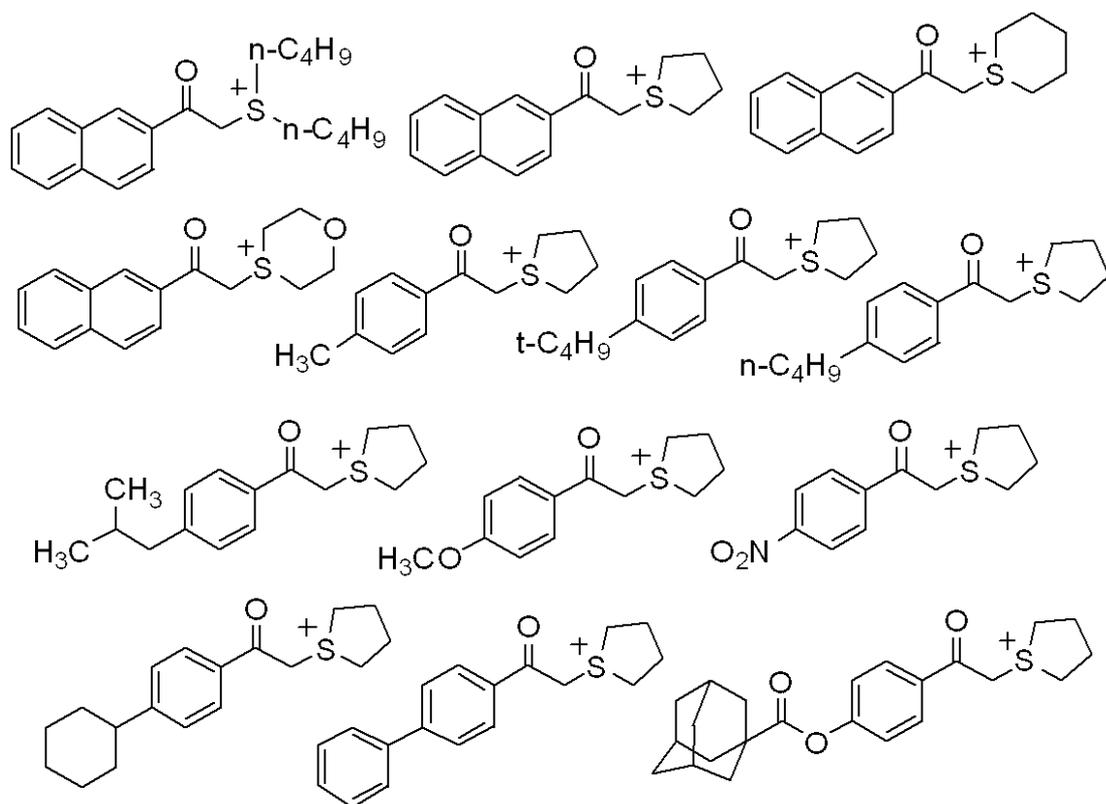


20

30

40

【 0 2 4 6 】

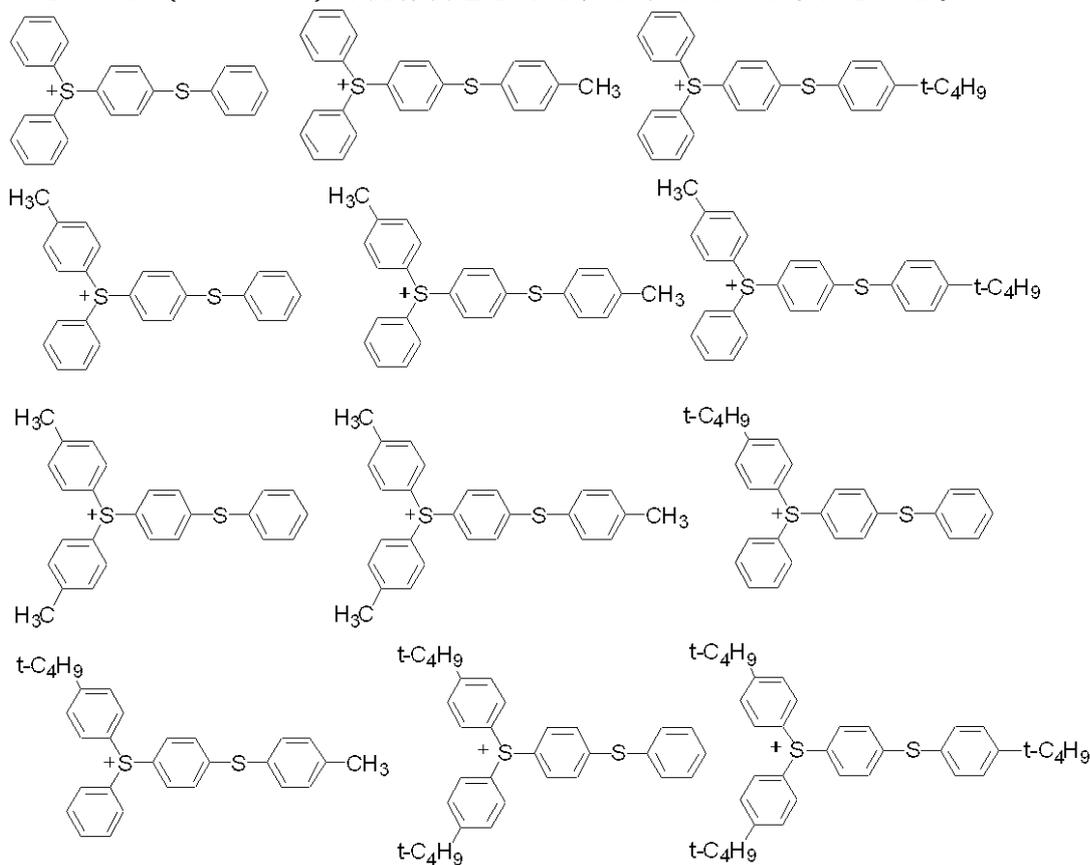


10

20

【 0 2 4 7 】

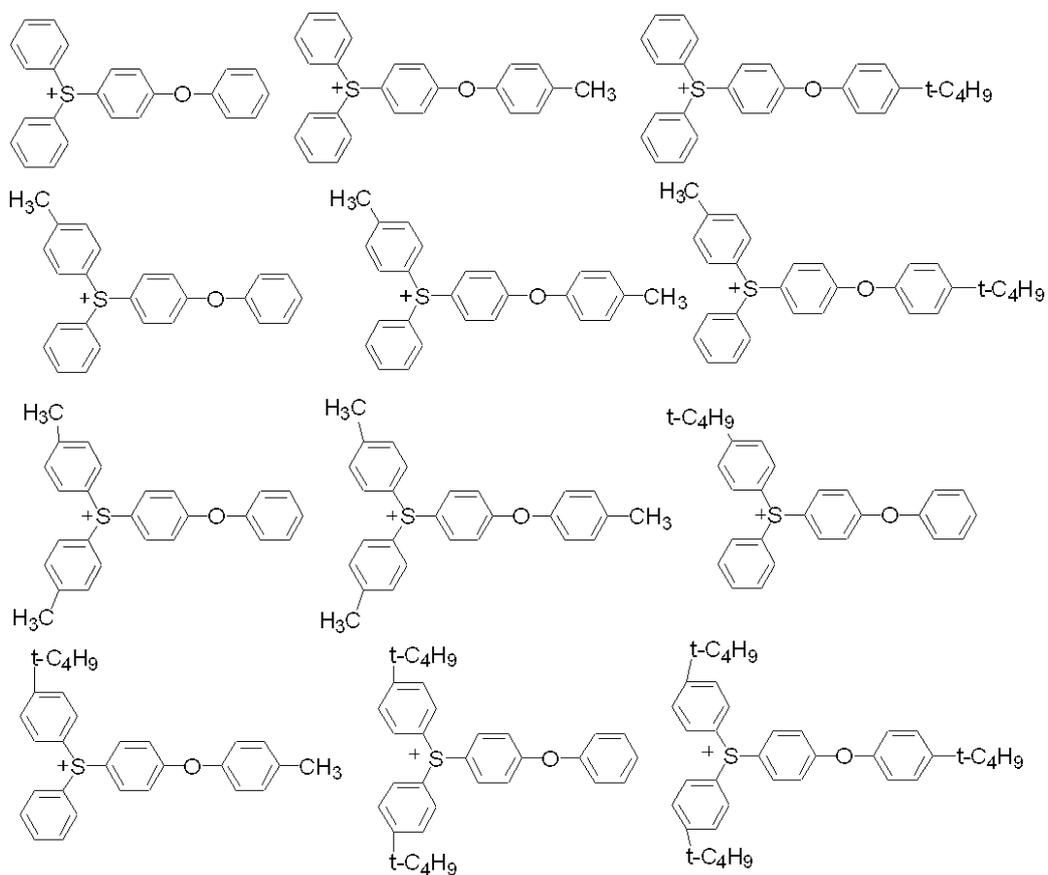
カチオン (b 2 - 4) の具体例としては、以下のものが挙げられる。



30

40

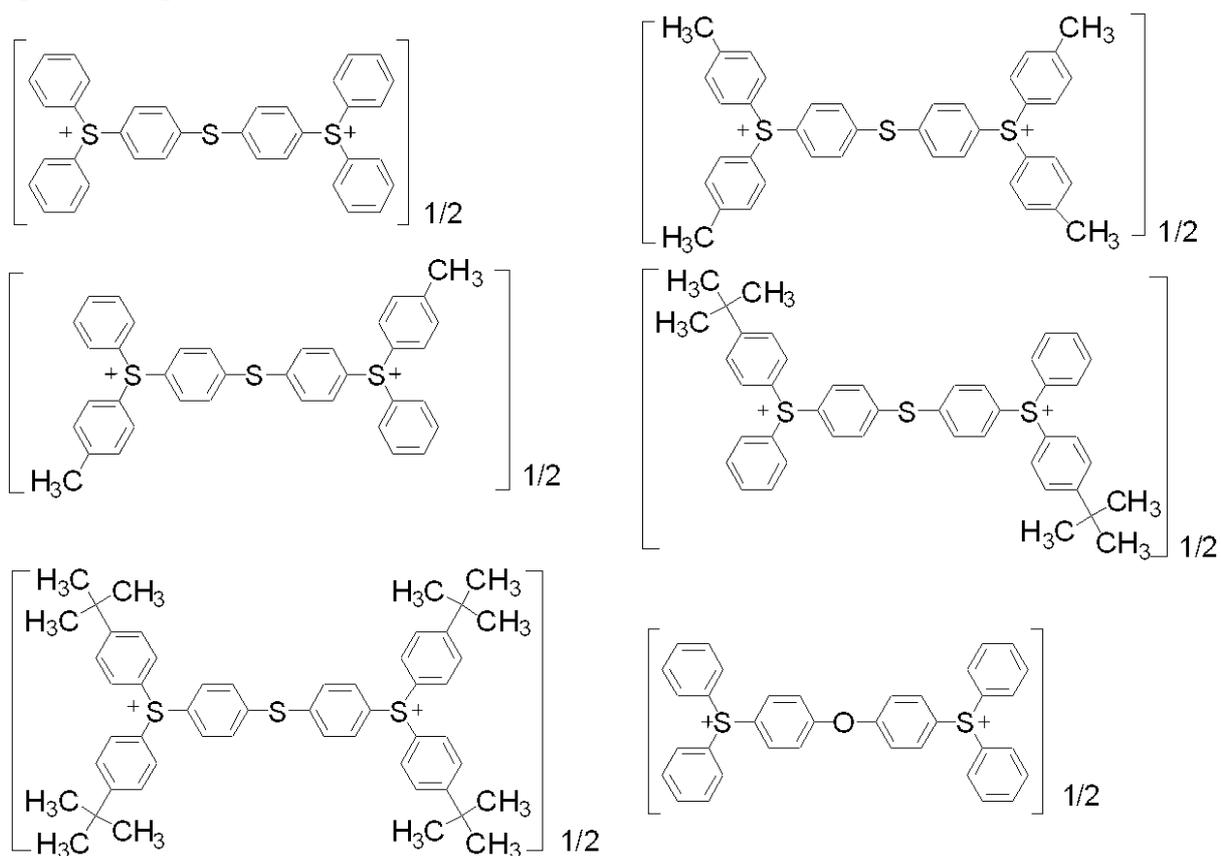
【 0 2 4 8 】



10

20

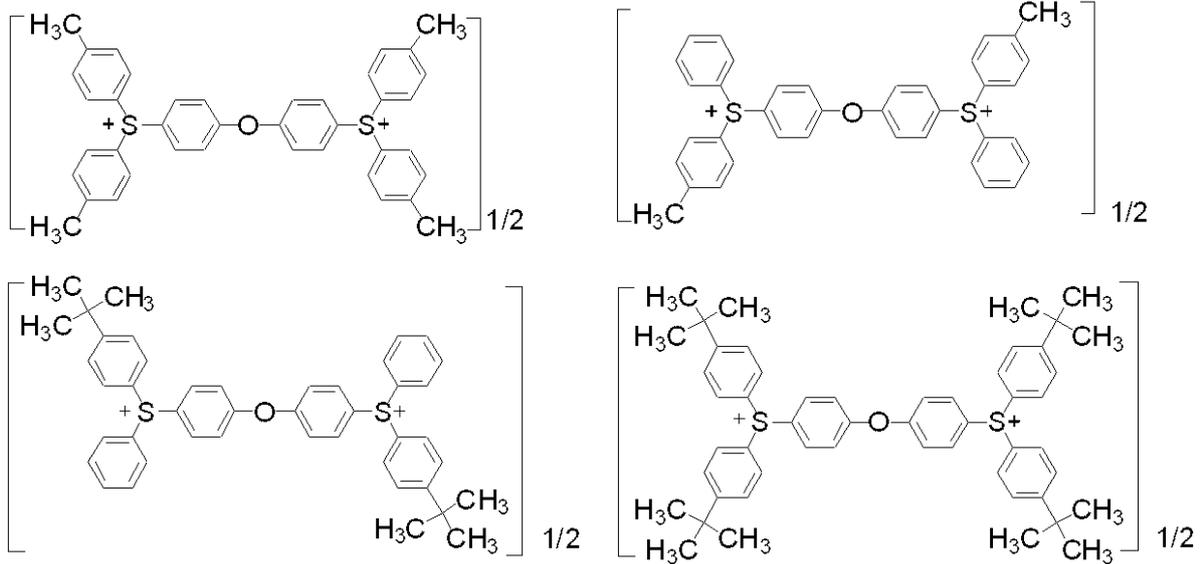
【 0 2 4 9 】



30

40

【 0 2 5 0 】



【0251】

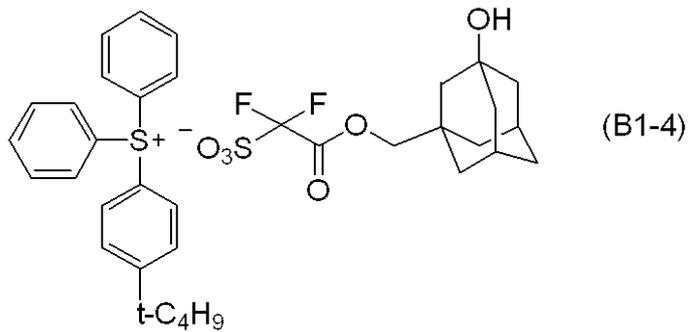
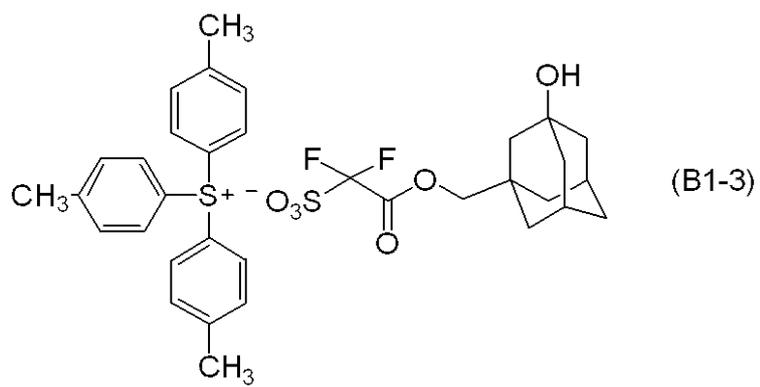
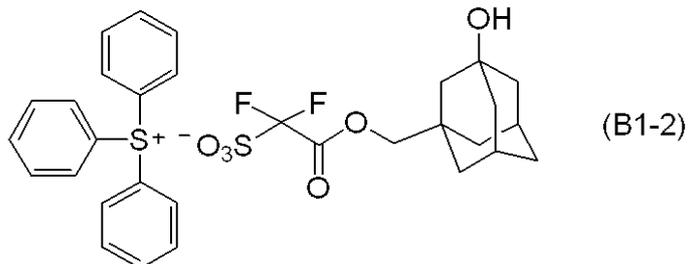
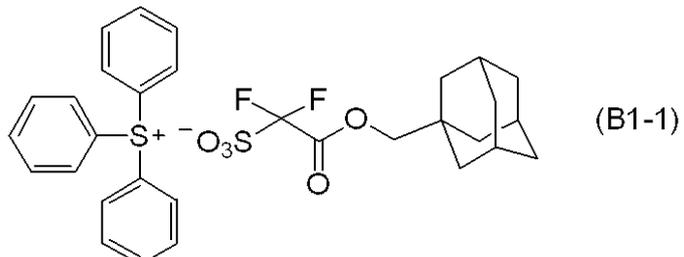
酸発生剤 (B1) は、上述のスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができるが、アニオン (b1-1-1) ~ アニオン (b1-1-9) のいずれかとカチオン (b2-1-1) との組合せ、並びにアニオン (b1-1-3) ~ (b1-1-5) のいずれかとカチオン (b2-3) との組合せが好ましい。

20

【0252】

好ましい酸発生剤 (B1) は、式 (B1-1) ~ 式 (B1-17) で表されるものである。中でもトリフェニルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤 (B1-1)、(B1-2)、(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13) 及び (B1-14) がより好ましい。

【0253】

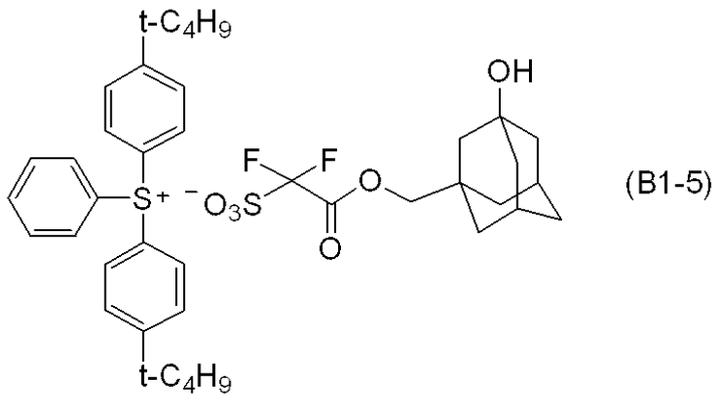


10

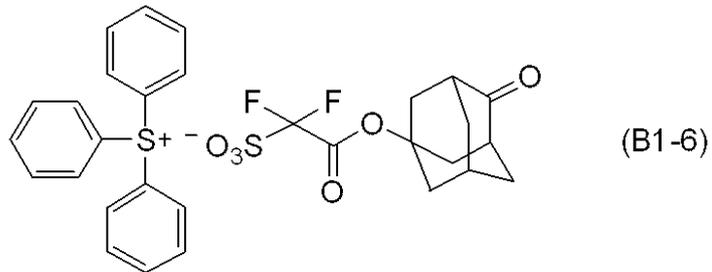
20

30

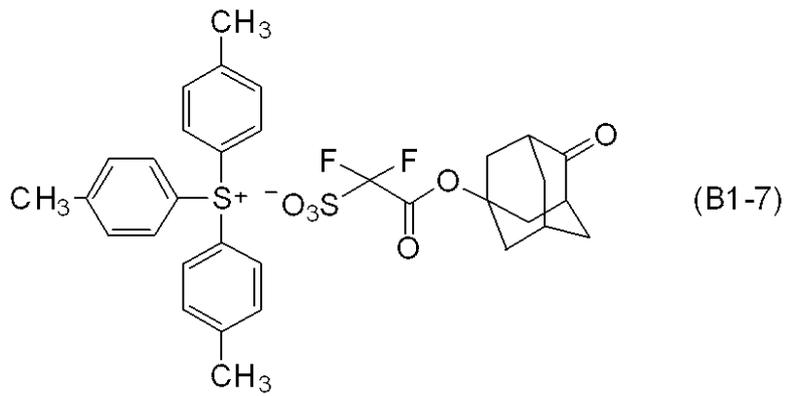
【 0 2 5 4 】



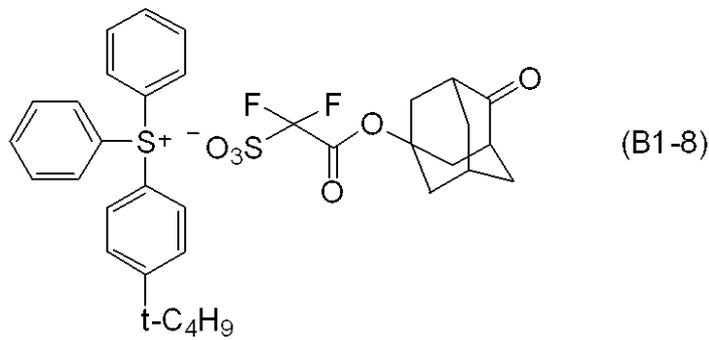
10



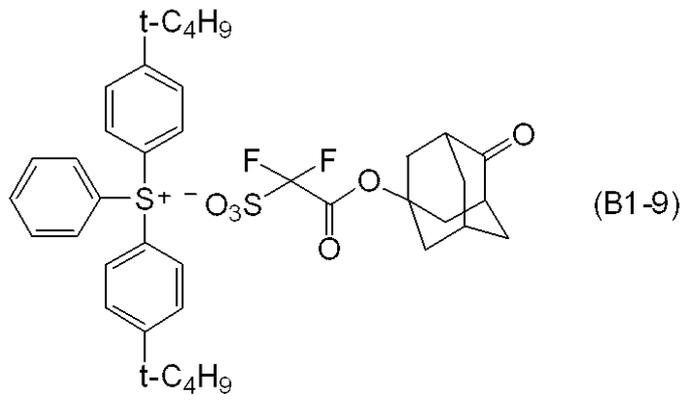
20



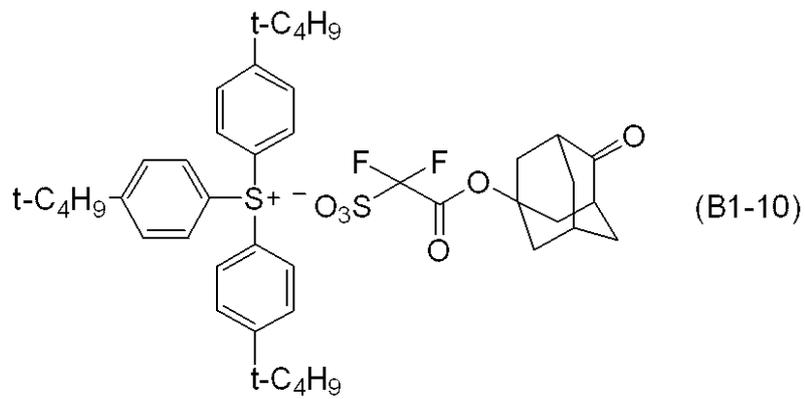
30



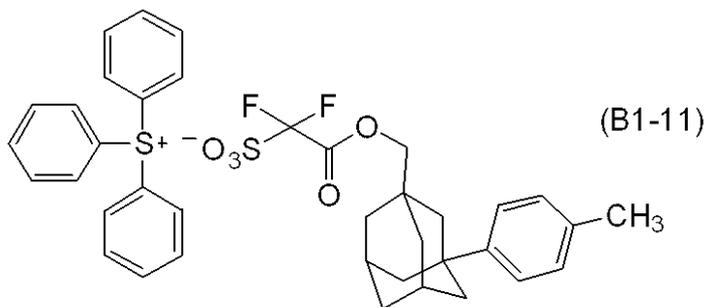
【 0 2 5 5 】



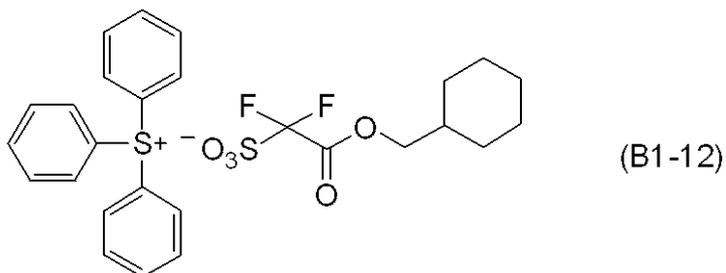
10



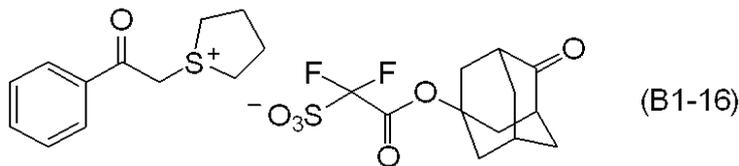
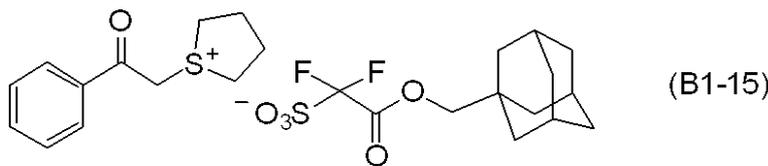
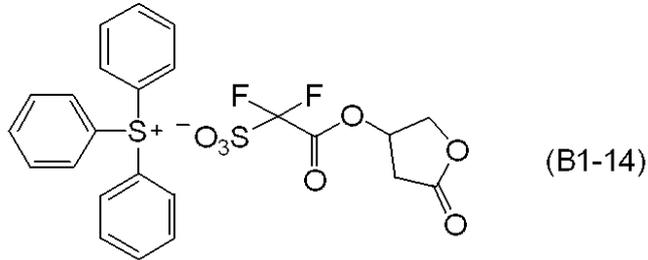
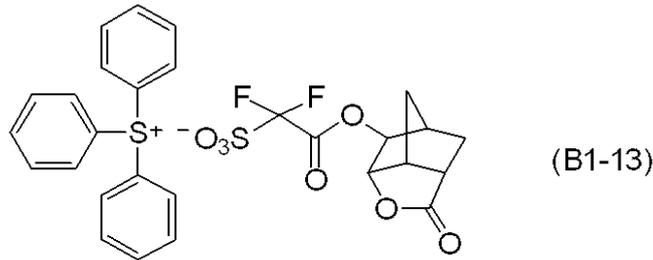
20



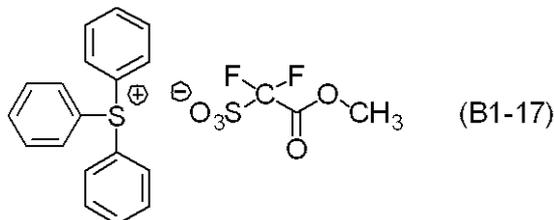
30



【 0 2 5 6 】



【 0 2 5 7 】



【 0 2 5 8 】

酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) 1 0 0 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 3 0 質量部以下 (より好ましくは 2 5 質量部以下) である。

【 0 2 5 9 】

塩基性化合物 (以下「塩基性化合物 (C) 」という場合がある)

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

塩基性化合物 (C) の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、0 . 0 1 ~ 1 質量 % 程度であることが好ましい。

【 0 2 6 0 】

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 (例えば、アミンやアンモニウム塩) である。アミンは、脂肪族アミンでも、芳香族アミンでもよい。脂肪族アミンは、1 級アミン、2 級アミン及び 3 級アミンのいずれも使用できる。芳香族アミンは、アニリンのような芳香族環にアミノ基が結合したものや、ピリジンのような複素芳香族アミンのいずれでもよい。好ましい塩基性化合物 (C) として、式 (C 2) で表される芳香族アミン、特に式 (C 2 - 1) で表されるアニリンが挙げられる。

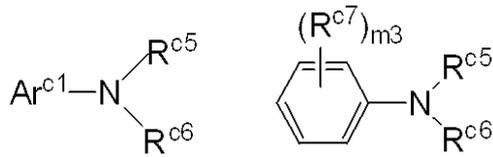
【 0 2 6 1 】

10

20

30

40



(C2)

(C2-1)

ここで、 Ar^{c1} は、芳香族炭化水素基を表す。

R^{c5} 及び R^{c6} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族炭化水素基（好ましくはアルキル基又はシクロアルキル基）、飽和環状炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。但し前記脂肪族炭化水素基、前記飽和環状炭化水素基又は前記芳香族炭化水素基の水素原子は、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、前記アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。

10

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

R^{c7} は、脂肪族炭化水素基（好ましくはアルキル基）、アルコキシ基、飽和環状炭化水素基（好ましくはシクロアルキル基）又は芳香族炭化水素基を表す。但し脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、飽和環状炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子は、上記と同様の置換基を有していてもよい。

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

20

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

【0262】

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

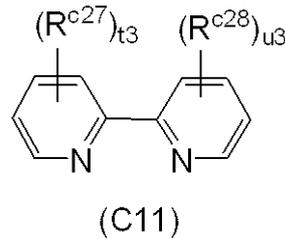
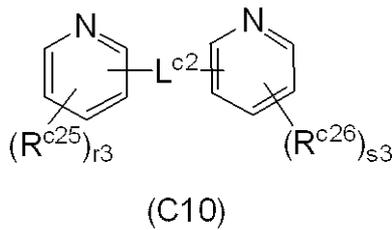
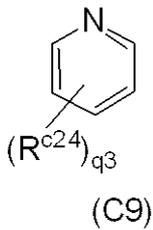
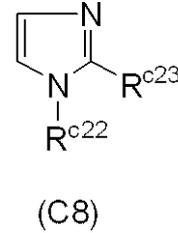
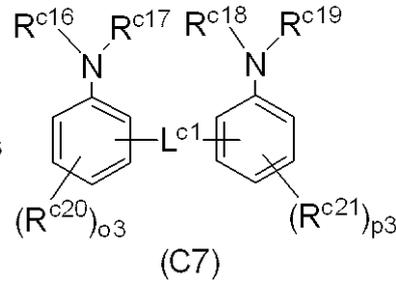
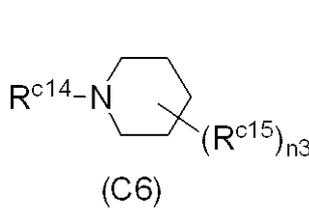
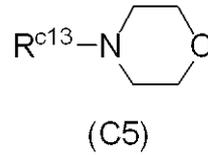
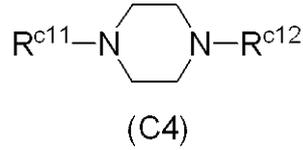
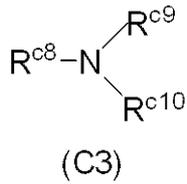
アニリン（C2-1）としては、例えば、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

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

30

【0263】

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



ここで、

R^{c8} は、上記 R^{c7} で説明したいずれかの基を表す。

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

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

$o_3 \sim u_3$ は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。 $o_3 \sim u_3$ のいずれかが 2 以上であるとき、それぞれ、複数の $R^{c20} \sim R^{c28}$ のいずれかは互いに同一でも異なってもよい。

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

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

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

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

R^{c3} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

【0264】

化合物 (C3) としては、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミ

10

20

30

40

50

ン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリスプロパノールアミンエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタンなどが挙げられる。

【0265】

化合物(C4)としては、例えば、ピペラジンなどが挙げられる。

化合物(C5)としては、例えば、モルホリンなどが挙げられる。

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

10

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

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

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

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

20

化合物(C11)としては、例えば、ビピリジンなどが挙げられる。

【0266】

すでに述べたように、塩基性化合物(C)としてアンモニウム塩も使用することができる。ここでいうアンモニウム塩の具体例は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリスプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリン等である。

【0267】

溶剤(以下「溶剤(E)」という場合がある

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

30

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

【0268】

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；などを挙げるることができる。溶剤(E)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0269】

その他の成分(以下「その他の成分(F)」という場合がある)

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、その他の成分(F)を含有していてもよい。成分(F)に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑

50

止剤、界面活性剤、安定剤、染料などを利用できる。

【0270】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

- (1) 上述した本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
- (5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程を含む。

【0271】

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

【0272】

溶剤の除去は、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により行われるか、あるいは減圧装置を用いて行われ、溶剤が除去された組成物層が形成される。この場合の温度は、例えば、50～200 程度が例示される。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$ Pa 程度が例示される。

【0273】

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

【0274】

露光後の組成物層は、脱保護基反応を促進するための加熱処理が行われる。加熱温度としては、通常50～200 程度、好ましくは70～150 程度である。

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

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

【0275】

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、EB用のレジスト組成物又はEUV露光機用のレジスト組成物として好適である。

【実施例】

【0276】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。

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

重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（東ソー株式会社製HLC-8120GPC型）により求めた値である。

カラム：TSKgel Multipore H_{xL}-M×3本 + guard column（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL/min

検出器：RI検出器

10

20

30

40

50

カラム温度：40

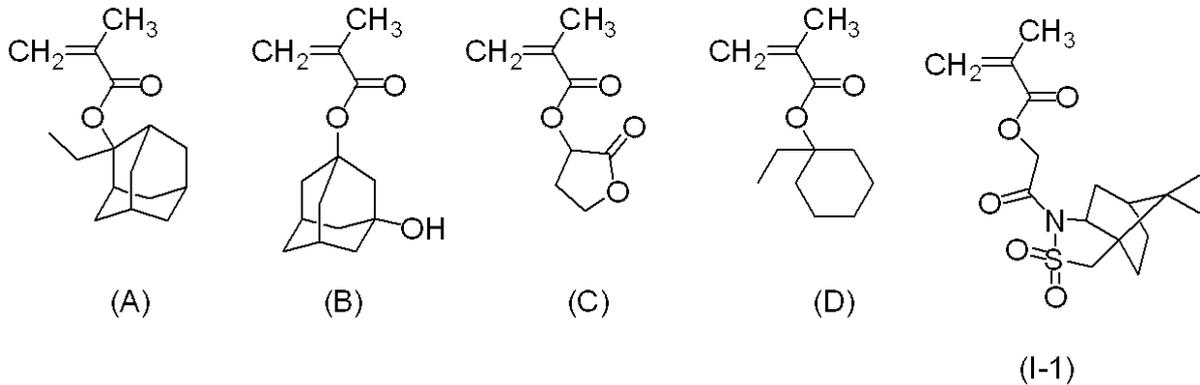
注入量：100 μ l

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

また、化合物の構造はNMR（ECA-500型；日本電子製）、質量分析（JMS-700；日本電子製）で確認した。

【0277】

実施例及び比較例において使用した化合物を下記に示す。



10

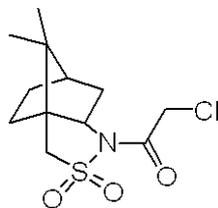
【0278】

実施例1：式（I-1）で表される化合物の合成

20

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに水素化ナトリウム16.89部、トルエン152部を仕込み、系内温度が23になるよう温調した。この中へ(-)-10,2-カンファースルタム55.56部をトルエン345部に溶解した溶液を1時間かけて滴下した。続いて、クロロアセチルクロリド34.97部をトルエン108部で希釈した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、6時間攪拌した。その後反応液に水305部を入れ、続いて酢酸エチル457部を入れて有機層を抽出した。この有機層を1M炭酸水素ナトリウム水152部を入れて洗浄し、続いて食塩水251部で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、有機溶媒を除去し、n-ヘプタンと酢酸エチルを展開溶媒としたシリカゲルカラム精製を実施し、式（II-1）で表される化合物を58.67部得た。

30



(II-1)

【0279】

$^1\text{H-NMR}$ (500.16 MHz, CDCl_3) ppm: 0.98 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.35 - 1.47 (m, 2H), 1.87 - 1.97 (m, 3H), 2.10 (q, $J = 7.65$ Hz, 1H), 2.15 - 2.20 (m, 1H), 3.52 (q, $J = 13.75$ Hz, 2H), 3.90 (q, $J = 5.35$ Hz, 1H), 4.50 (s, 2H).

40

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, CDCl_3) ppm: 19.78, 20.66, 26.31, 32.69, 37.93, 42.29, 44.46, 47.81, 49.11, 52.60, 65.40, 164.59.

FD-MS: 計算値 291.07、測定値 291

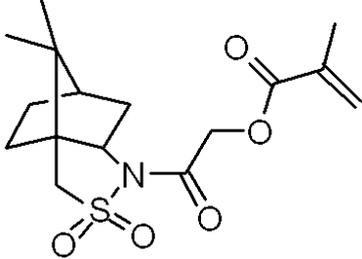
【0280】

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコにメタクリル酸25.95部、N,N-ジメチルホルムアミド25.9部を仕込み攪拌した。続いて炭酸カリウム41.65部、ヨウ化カリウム12.51部を入れた後、系内温度が50となるよう昇温した。この中へ式（I

50

I - 1) で表される化合物 58.63 部を N, N - ジメチルホルムアミド 120 部に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後 6 時間保温を継続した。その後、水 520 部、酢酸エチル 390 部を入れて有機層を抽出した。この有機層を水 520 部で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後有機溶媒を除去し、n - ヘプタンと酢酸エチルを展開溶媒としたシリカゲルカラム精製を実施し、式 (I - 1) で表される化合物を 67.24 部得た。

【0281】



(I-1)

【0282】

$^1\text{H-NMR}$ (500.16 MHz, CDCl_3) ppm: 0.98 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.35 (q, $J = 9.20$, 1H), 1.46 (t, $J = 9.20$ Hz, 1H), 1.88 - 1.95 (m, 3H), 1.97 (s, 3H), 2.05 (d, $J = 8.45$ Hz, 1H), 2.17 - 2.22 (m, 1H), 3.53 (q, $J = 13.75$ Hz, 2H), 3.89 (q, $J = 4.55$ Hz, 1H), 5.06 (s, 2H), 5.65 (d, $J = 1.55$ Hz, 1H), 6.21 (s, 1H).

【0283】

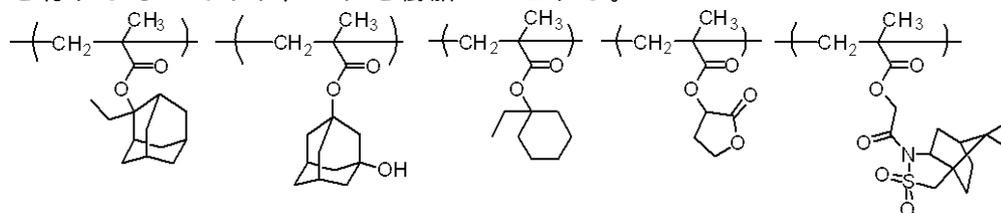
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, CDCl_3) ppm: 17.82, 19.41, 20.32, 20.54, 23.61, 26.01, 28.84, 32.26, 37.60, 44.22, 47.47, 49.13, 52.05, 61.66, 64.50, 126.35, 134.97, 165.43, 165.89.

FD - MS: 計算値 341.13、測定値 342

【0284】

実施例 2 (樹脂 A 1 の合成)

温度計、還流管を装着した 4 つ口フラスコに式 (A) で表される化合物、式 (B) で表される化合物、式 (C) で表される化合物、式 (D) で表される化合物及び式 (I - 1) で表される化合物をモル比 25 : 3 : 43 : 14 : 15 で仕込み、全モノマー量の 1.5 重量倍のジオキサンを加えて溶液とした。そこ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)を全モノマー量に対してそれぞれ 0.8 mol%, 2.4 mol% 添加し、66 で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水の混合溶媒に注いで沈殿させる操作を 3 回行って精製し、重量平均分子



【0285】

実施例 3 (樹脂 A 2 の合成)

10

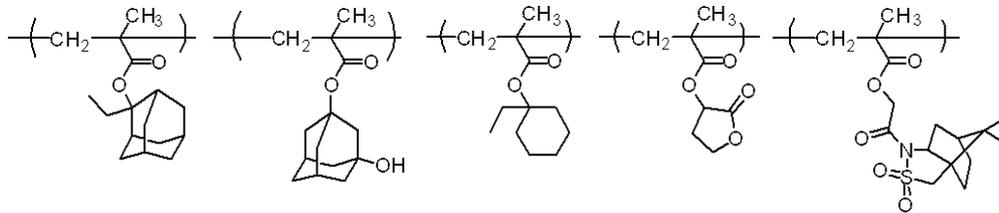
20

30

40

50

温度計、還流管を装着した4つ口フラスコに式(A)で表される化合物、式(B)で表される化合物、式(C)で表される化合物、式(D)で表される化合物及び式(I-1)で表される化合物をモル比25:3:45:18:9で仕込み、全モノマー量の1.5重量倍のジオキサンを加えて溶液とした。そこ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)を全モノマー量に対してそれぞれ1mol%、3mol%添加し、75で約5時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水の混合溶媒に注いで沈殿させる操作を3回行って精製し、重量平均分子量が 8.2×10^3 の共重合体を収率71%で得た。この共重合体は、次式の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2とする。



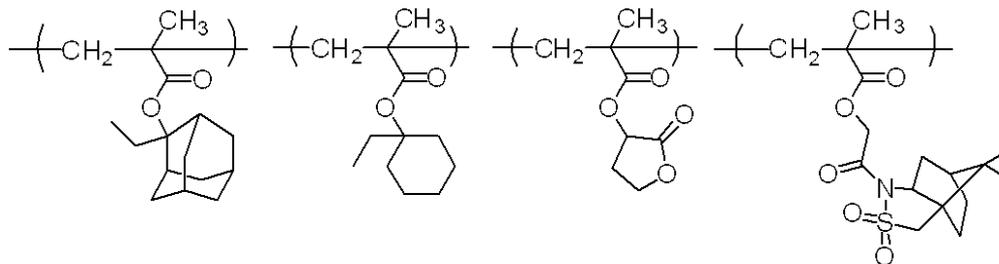
10

【0286】

実施例4〔樹脂A3の合成〕

温度計、還流管を装着した4つ口フラスコに式(A)で表される化合物、式(C)で表される化合物、式(D)で表される化合物及び式(I-1)で表される化合物をモル比25:45:18:12で仕込み、全モノマー量の1.5重量倍のジオキサンを加えて溶液とした。そこ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)を全モノマー量に対してそれぞれ1mol%、3mol%添加し、75で約5時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水の混合溶媒に注いで沈殿させる操作を3回行って精製し、重量平均分子量が 8.5×10^3 の共重合体を収率71%で得た。この共重合体は、次式の構造単位を有するものであり、これを樹脂A3とする。

20



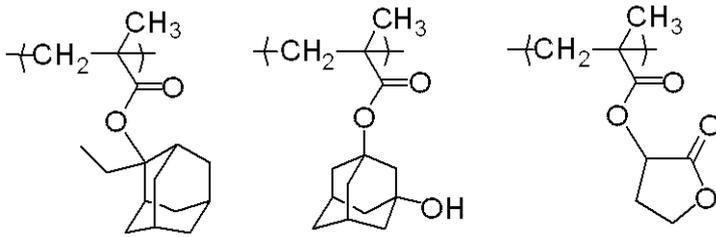
30

【0287】

〔樹脂H1の合成〕

温度計、還流管を装着した4つ口フラスコに式(A)で表される化合物、式(B)で表される化合物及び式(C)で表される化合物をモル比50:25:25の割合で仕込み、次いで、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを加えた。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを77で約5時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(3:1)に注いで沈殿させる操作を3回行うことにより精製し、重量平均分子量が約 8.0×10^3 である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、次式の構造単位を有するものであり、これを樹脂H1とした。

40



【0288】

表1に示すように、以下の各成分を混合して溶解することにより得られた混合物を孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルタで濾過することにより、化学増幅型フォトレジスト組成物を調製した。

【0289】

【表1】

	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	PB/PEB
実施例5	A1=10部	B1=0.90部	C1=0.04部	100°C/95°C
実施例6	A2=10部	B2=1.20部	C1=0.03部	100°C/95°C
実施例7	A3=10部	B2=1.20部	C1=0.03部	100°C/95°C
比較例1	H1=10部	B1=0.95部	C1=0.11部	105°C/105°C

【0290】

<樹脂>

A1：樹脂A1

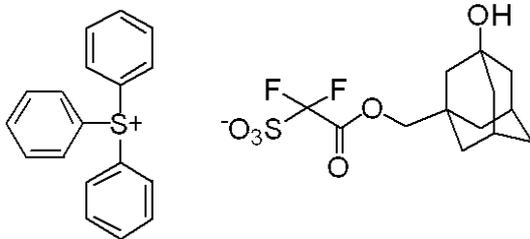
A2：樹脂A2

A3：樹脂A3

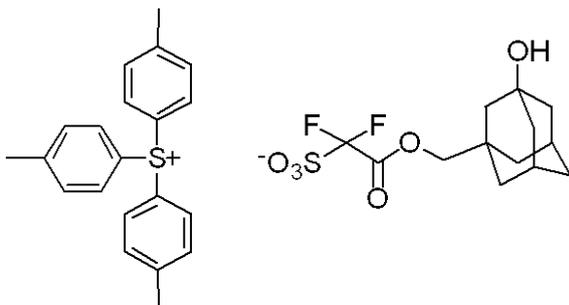
H1：樹脂H1

<酸発生剤>

B1：



B2：



【0291】

<塩基性化合物：クエンチャー>

C1：2,6-ジイソプロピルアニリン

<溶剤>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

280.0部

2-ヘプタノン

20.0部

10

20

30

40

50

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0部
 - ブチロラクトン 3.0部

【0292】

12インチのシリコン製ウェハー上に、有機反射防止膜用組成物〔SR-309；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930の有機反射防止膜を形成させた。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥後の膜厚が85nmとなるようにスピコートした。

レジスト組成物塗布後、得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベーク（PB）した。こうしてレジスト組成物膜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、3/4 Annular X-Y偏光〕を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。

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

【0293】

各レジスト膜において、50nmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量となる露光量を実効感度とした。

【0294】

ラインエッジラフネス評価（LER）：リソグラフィプロセス後のレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの側壁の凹凸の触れ幅が5nm以下であるものを、5nmを超えるものを×とした。

【0295】

露光マージン評価（EL；Exposure Latitude）：実効感度±10%の露光量範囲を横軸に、その露光量での50nmのラインアンドスペースパターンの線幅を縦軸にプロットした。直線の傾きの絶対値が、1.1nm/(mJ/cm²)以下のものを、1.1nm/(mJ/cm²)を超え1.3nm/(mJ/cm²)以下のものを、1.3nm/(mJ/cm²)を超え、1.5nm/(mJ/cm²)以下のものを、1.5nm/(mJ/cm²)を超える、または50nmを解像しないものを×とした。

これらの結果を表2に示す。

【0296】

【表2】

	LER	EL
実施例5	○	◎
実施例6	○	○
実施例7	○	◎
比較例1	×	×

【産業上の利用可能性】

【0297】

本発明の化合物によれば、該化合物に由来する構造単位を有する樹脂を含むレジスト組成物を用いて、優れたラインエッジラフネス及び露光マージンを有するパターンを得ることができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(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

審査官 伊藤 幸司

(56)参考文献 特表2007-535708(JP,A)

特開2007-241148(JP,A)

特開2007-093910(JP,A)

特表2008-520352(JP,A)

特表2006-526670(JP,A)

特表2010-511034(JP,A)

特開2006-257078(JP,A)

特開2008-250228(JP,A)

J. Org. Chem., 1994年, 59(6), pp. 1302-1308

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

C08F

G03F

H01L

CAPLUS/REGISTRY(STN)