

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6189020号
(P6189020)

(45) 発行日 平成29年8月30日(2017.8.30)

(24) 登録日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.

F I

G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	501
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/004	503A
C08F 20/18	(2006.01)	G03F 7/039	601
C07D 305/06	(2006.01)	C08F 20/18	
		C07D 305/06	

請求項の数 8 (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願2012-143099 (P2012-143099)
 (22) 出願日 平成24年6月26日(2012.6.26)
 (65) 公開番号 特開2013-41252 (P2013-41252A)
 (43) 公開日 平成25年2月28日(2013.2.28)
 審査請求日 平成27年6月1日(2015.6.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-157536 (P2011-157536)
 (32) 優先日 平成23年7月19日(2011.7.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

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

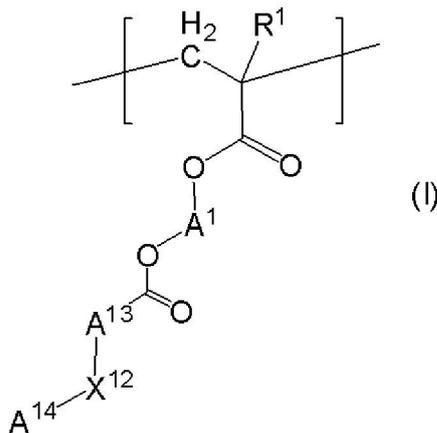
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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



R¹ は、水素原子又はメチル基を表す。

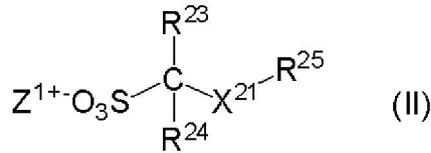
A¹ は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

A¹³ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

X¹² は、* - C O - O - 又は * - O - C O - を表し、* は、A¹³ との結合手を表す。

A¹⁴ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

]



10

[式 (I I) 中、

R²³ 及び R²⁴ 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。

X²¹ は、2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - C H₂ - は、- O - 又は - C O - で置き換わっていてもよい。

R²⁵ は、3 員又は 4 員の環状エーテル構造を含む基を表す。

Z¹⁺ は、有機カチオンを表す。]

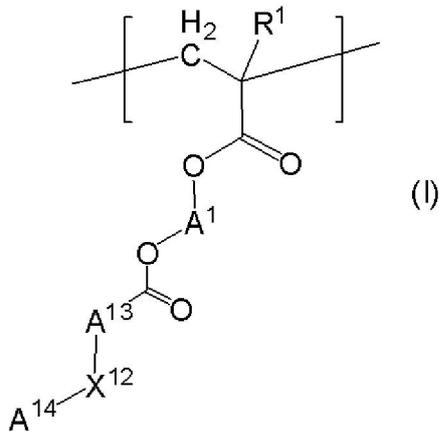
【請求項 2】

20

式 (I) で表される構造単位を有する樹脂、

アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂 (但し、式 (I) で表される構造単位を含まない)、及び

式 (I I) で表される酸発生剤を含有するレジスト組成物。



30

R¹ は、水素原子又はメチル基を表す。

A¹ は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

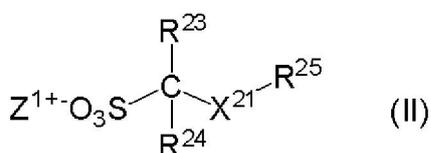
A¹³ は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 18 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

40

X¹² は、* - C O - O - 又は * - O - C O - を表し、* は、A¹³ との結合手を表す。

A¹⁴ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

]



[式 (I I) 中、

R²³ 及び R²⁴ 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

50

ル基を表す。

X^{21} は、2価の炭素数1～17の飽和炭化水素基を表し、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

R^{25} は、環状エーテル構造を含む基を表す。

Z^{1+} は、有機カチオンを表す。]

【請求項3】

式(I)の A^{14} が、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基又はアダマンチル基である請求項1又は2に記載のレジスト組成物。

【請求項4】

式(I)の A^1 が、エチレン基である請求項1～3のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項5】

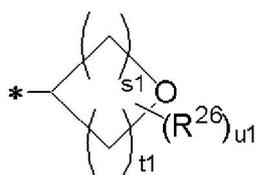
式(I)の A^{13} が、炭素数1～6のペルフルオロアルカンジイル基である請求項1～4のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項6】

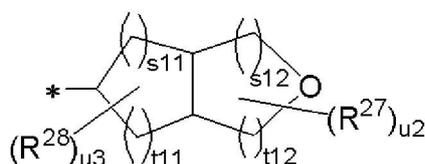
式(I)の X^{12} が、 $*-CO-O-$ ($*$ は、 A^{13} との結合手を表す。)である請求項1～5のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項7】

式(II)の R^{25} が、式(IIA)で表される基又は式(II E)で表される基である請求項1～6のいずれか記載のレジスト組成物。



(IIA)



(II E)

[式(II A)及び式(II E)中、

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

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

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

R^{26} は、炭素数1～12の飽和炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表し、前記飽和炭化水素基及び前記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1～6のアルキル基又はニトロ基で置換されていてもよく、 R^{26} の2つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換わっていてもよい。

u_1 は、0～8の整数を表し、 u_1 が2以上である場合、複数の R^{26} は同一又は相異なる。

R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数2～7のアシル基、炭素数2～7のアシルオキシ基又は炭素数2～7のアシルアミノ基を表し、 R^{27} 及び R^{28} の2つが互いに結合して単結合又は環を形成してもよい。

u_2 及び u_3 は、それぞれ独立に、0～16の整数を表す。

$*$ は X^{21} との結合手である。]

【請求項8】

(1) 請求項1～7のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

10

20

30

40

50

- (3) 組成物層を露光する工程、
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び
 (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

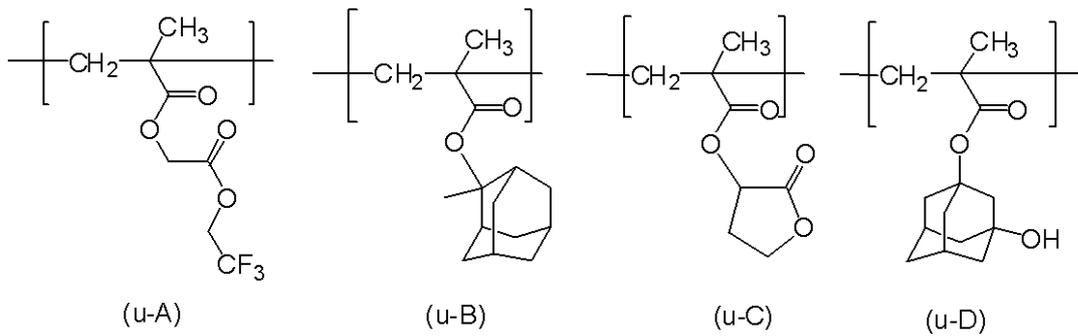
【0001】

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

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、式(u-A)で表される構造単位及び式(u-B)で表される構造単位からなる樹脂と、式(u-C)で表される構造単位、式(u-D)で表される構造単位及び式(u-B)で表される構造単位からなる樹脂と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物が記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2010-197413号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のレジスト組成物によって形成されたレジストパターンは、パターン倒れ耐性(PCM)が必ずしも十分に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】

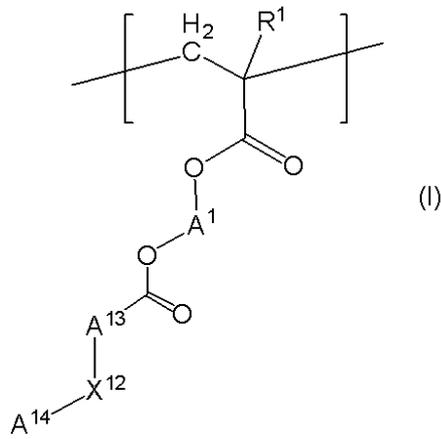
本発明は、以下の発明を含む。

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

10

20

30



(I)

10

[式(I)中、

R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

A^1 は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

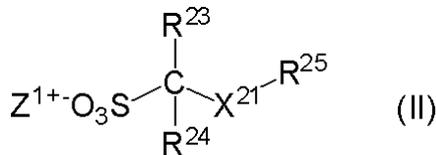
A^{13} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

X^{12} は、* - CO - O - 又は * - O - CO - を表し、* は、 A^{13} との結合手を表す。

A^{14} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

]

20



(II)

[式(II)中、

R^{23} 及び R^{24} 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。

X^{21} は、2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。

30

R^{25} は、環状エーテル構造を含む基を表す。

Z^{1+} は、有機カチオンを表す。]

[2] 式(I)の A^1 が、エチレン基である [1] 記載のレジスト組成物。

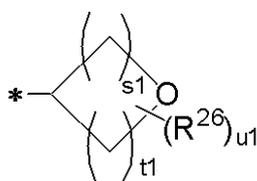
[3] 式(I)の A^{13} が、炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルカンジイル基である [1] 又は [2] 記載のレジスト組成物。

[4] 式(I)の X^{12} が、* - CO - O - (* は、 A^{13} との結合手を表す。) である [1] ~ [3] のいずれか記載のレジスト組成物。

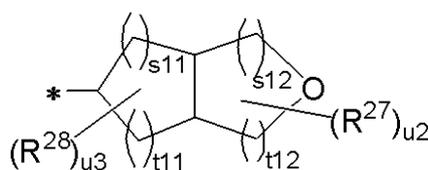
[5] 式(I)の A^{14} が、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基又はアダマンチル基である [1] ~ [4] のいずれか記載のレジスト組成物。

40

[6] 式(II)の R^{25} が、式(IIA)で表される基又は式(II E)で表される基である [1] ~ [5] のいずれか記載のレジスト組成物。



(IIA)



(II E)

50

[式 (I I A) 及び式 (I I E) 中、

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

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

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

R^{26} は、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、前記飽和炭化水素基及び前記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はニトロ基で置換されていてもよく、 R^{26} の 2 つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換わっていてもよい。

10

u_1 は、0 ~ 8 の整数を表し、 u_1 が 2 以上である場合、複数の R^{26} は同一又は相異なる。

R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基又は炭素数 2 ~ 7 のアシルアミノ基を表し、 R^{27} 及び R^{28} の 2 つが互いに結合して単結合又は環を形成してもよい。

u_2 及び u_3 は、それぞれ独立に、0 ~ 16 の整数を表す。

* は X^1 との結合手である。]

[7] (1) 上記 [1] ~ [6] のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

20

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層を露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明のレジスト組成物によれば、優れたパターン倒れ耐性 (P C M) で、レジストパターンを製造することができる。また、得られたレジストパターンの欠陥の発生数も少なくすることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

本明細書では、特に断りのない限り、化合物の構造式の説明において、炭素数を適宜選択しながら、以下の置換基の例示は、同様の置換基を有するいずれの構造式においても適用される。直鎖状、分岐状又は環状をとることができるものは、そのいずれをも含み、かつそれらが混在していてもよい。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を包含する。

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

40

【 0 0 0 8 】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、

樹脂 (以下「樹脂 (A) 」という場合がある) 及び

式 (I I) で表される酸発生剤 (以下「酸発生剤 (I I) 」という場合がある) を含有する。

本発明のレジスト組成物は、さらに溶剤 (以下「溶剤 (E) 」という場合がある) を含有していてもよい。

50

また、さらに塩基性化合物（以下「塩基性化合物（C）」という場合がある）を含有していることが好ましい。

【0009】

樹脂（A）

本発明のレジスト組成物に含有されている樹脂（A）は、

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

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に可溶となる樹脂（但し、式（I）で表される構造単位を含まない）（以下「樹脂（A2）」という場合がある）。

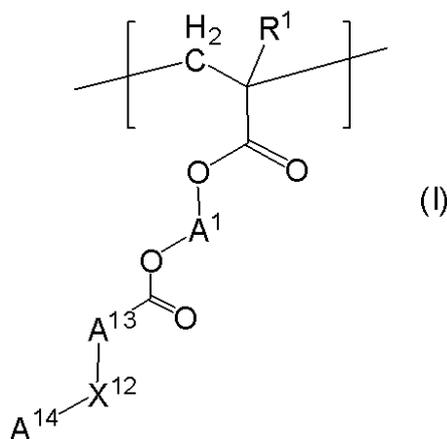
10

また、後述するような樹脂（A1）及び（A2）以外の樹脂が含まれていてもよい。

【0010】

樹脂（A1）

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



20

[式（I）中、

R¹ は、水素原子又はメチル基を表す。

A¹ は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

A¹³ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

X¹² は、* - CO - O - 又は * - O - CO - を表し、* は、A¹³ との結合手を表す。

A¹⁴ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

]

【0011】

A¹ のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；1 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、1 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

40

【0012】

A¹³ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。なかでもフッ素原子が好ましい。

A¹³ の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わされた 2 価の脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素 - 炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはアルカンジイル基及び 2 価の環式の脂肪族炭化水素基である。

A¹³ のハロゲン原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素

50

原子を有していてもよい飽和の脂肪族炭化水素基である。

ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有していてもよい2価の鎖式の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、ジフルオロメチレン基、エチレン基、ペルフルオロエチレン基、プロパンジイル基、ペルフルオロプロパンジイル基、ブタンジイル基、ペルフルオロブタンジイル基、ペンタンジイル基、ペルフルオロペンタンジイル基、ジクロロメチレン基及びジプロモメチレン基などが挙げられる。

ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有していてもよい2価の環式の脂肪族炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂肪族炭化水素基としては、シクロヘキサジイル基、ペルフルオロシクロヘキサジイル基、ペルクロロシクロヘキサジイル基などが挙げられる。多環式の2価の脂肪族炭化水素基としては、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、ペルフルオロアダマンタンジイル基などが挙げられる。

10

【0013】

A¹⁴の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わされた脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

A¹⁴のハロゲン原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい飽和の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはアルキル基及び脂環式炭化水素基である。

ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有していてもよい鎖式の脂肪族炭化水素基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロペンチル基及びペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘプチル基、ペルフルオロヘプチル基、オクチル基、ペルフルオロオクチル基、トリクロロメチル基及びトリプロモメチル基などが挙げられる。

20

ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有していてもよい環式の脂肪族炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂肪族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基、ペルクロロシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂肪族炭化水素基としては、アダマンチル基、ノルボルニル基、ペルフルオロアダマンチル基などが挙げられる。

30

また、鎖式の脂肪族炭化水素基及び環式の脂肪族炭化水素基が組み合わされた脂肪族炭化水素基としては、シクロプロピルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ペルフルオロアダマンチルメチル基などが挙げられる。

【0014】

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

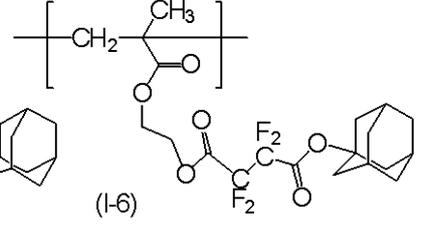
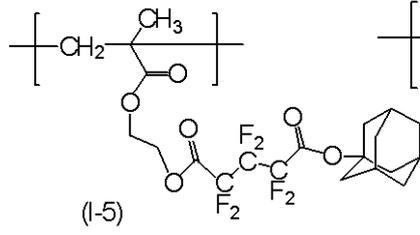
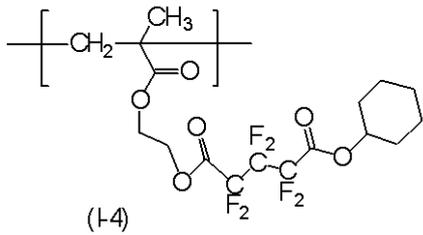
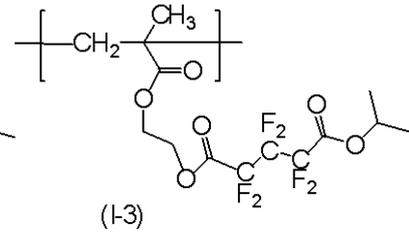
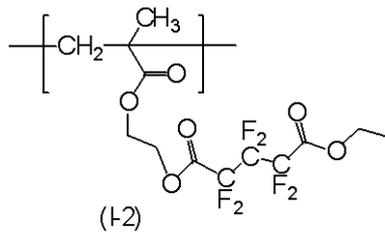
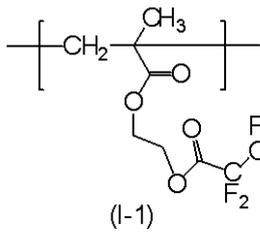
A¹³の脂肪族炭化水素基は、炭素数1~6が好ましく、2~3がさらに好ましい。

40

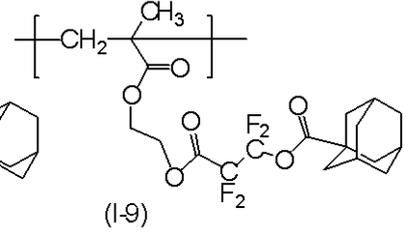
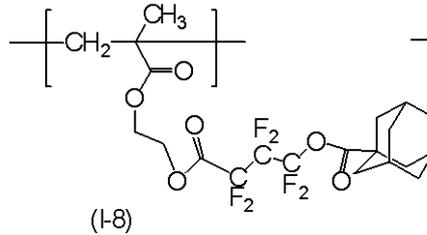
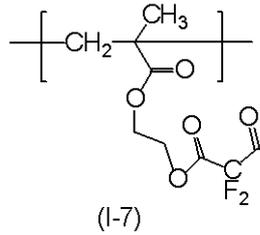
A¹⁴の脂肪族炭化水素基は、炭素数3~12が好ましく、3~10がさらに好ましい。なかでも、A¹⁴は、好ましくは脂環式炭化水素基を含む炭素数3~12の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

【0015】

構造単位(I)としては、以下のものが挙げられる。

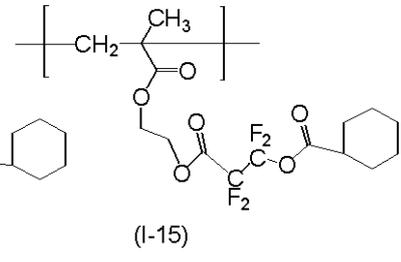
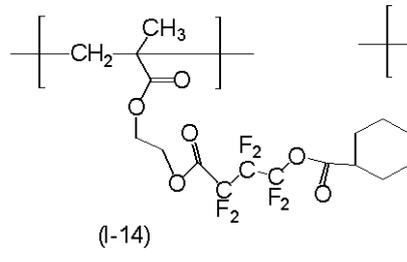
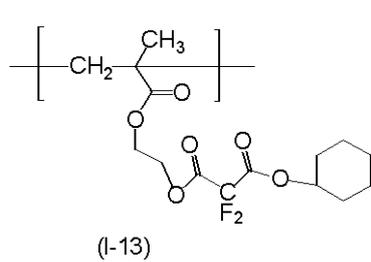
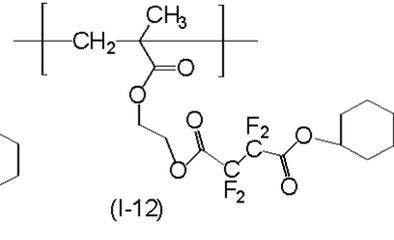
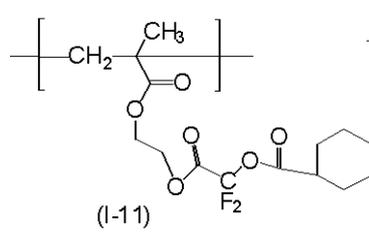
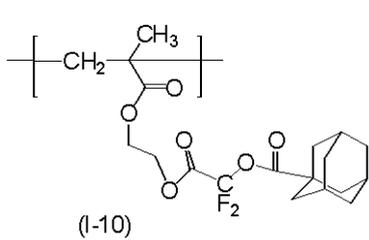


10

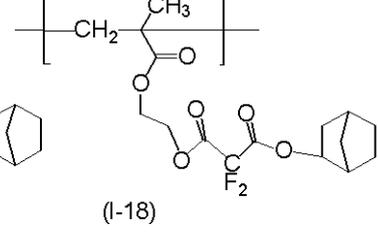
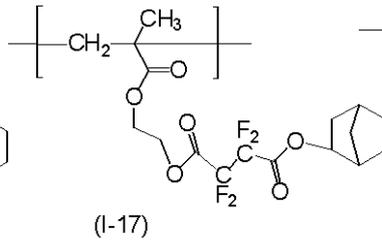
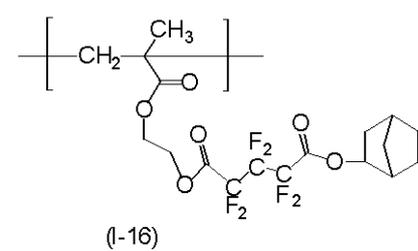


20

【 0 0 1 6 】

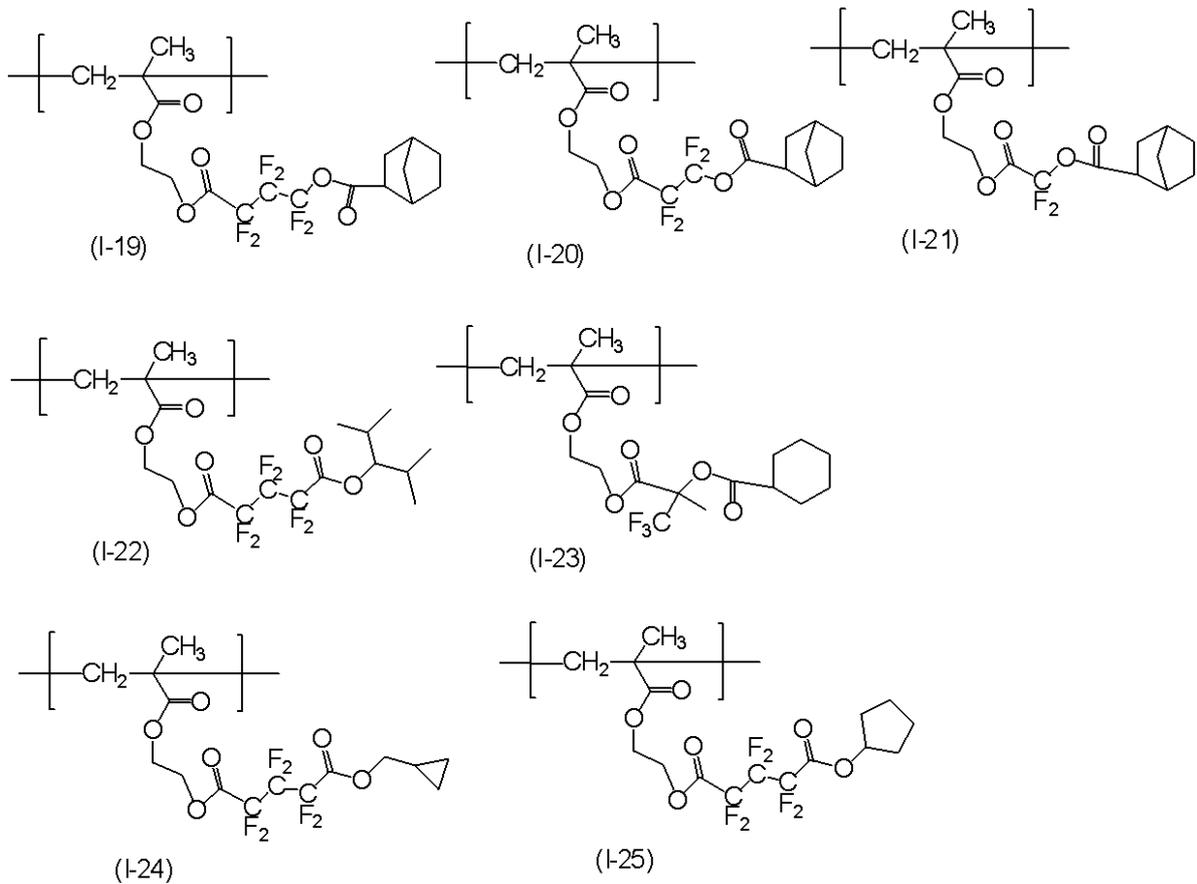


30



40

【 0 0 1 7 】



10

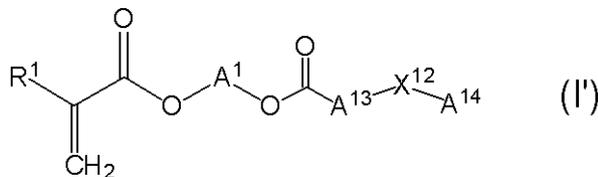
20

【 0 0 1 8 】

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

【 0 0 1 9 】

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



30

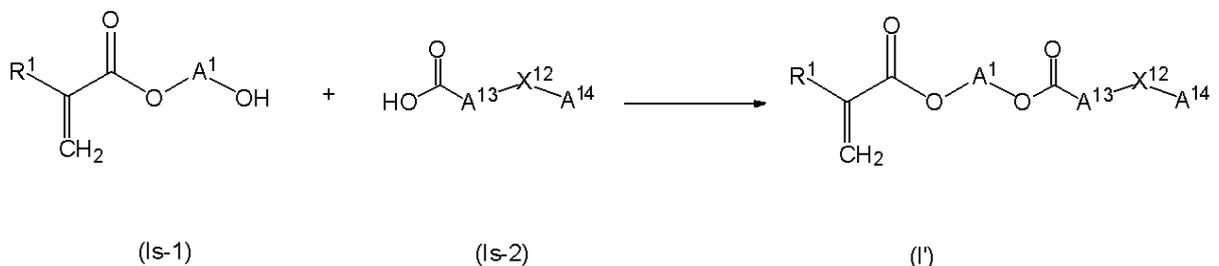
[式 (I ') 中、R¹、A¹³、X¹²及びA¹⁴は、上記と同じ意味を表す。]

【 0 0 2 0 】

式(I')で表される化合物は、例えば、式(Is-1)で表される化合物と、式(Is-2)で表されるカルボン酸とを反応させることにより製造することができる。

この反応は、通常、溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、テトラヒドロフラン及びトルエンなどが用いられる。なお、反応の際には、公知のエステル化触媒(例えば、酸触媒、カルボジイミド触媒など)を共存させてもよい。

40

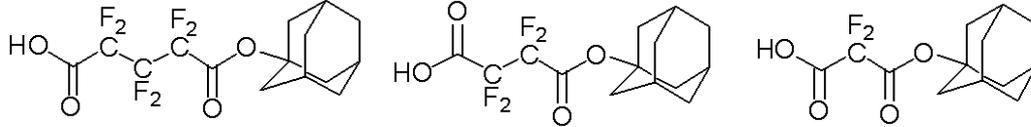


式(Is-1)で表される化合物としては、市場から容易に入手できる市販品を用いて式(Is-1)で表される化合物は、市販品であってもよいし、公知の方法で製造した

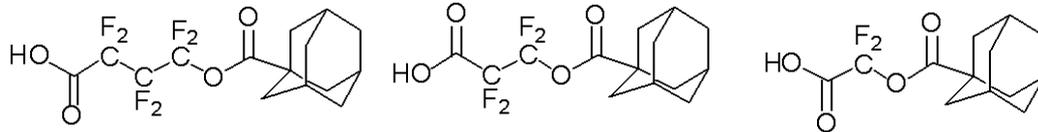
50

ものでもよい。ここで、公知の方法とは、例えば、(メタ)アクリル酸又はその誘導体(例えば、(メタ)アクリル酸クロリドなど)と、適当なジオール(HO-A¹-OH)とを縮合する方法が挙げられる。市販品としては、ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

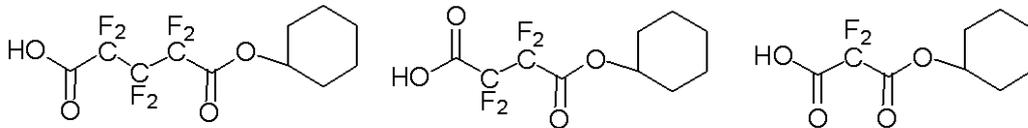
式(I s - 2)で表されるカルボン酸は、公知の方法により製造することができる。式(I s - 2)で表されるカルボン酸としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。



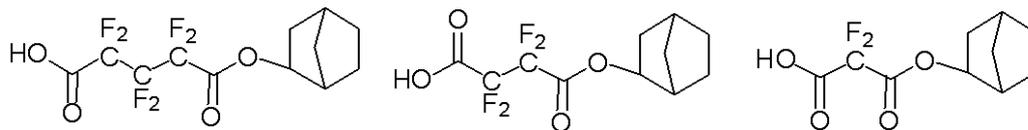
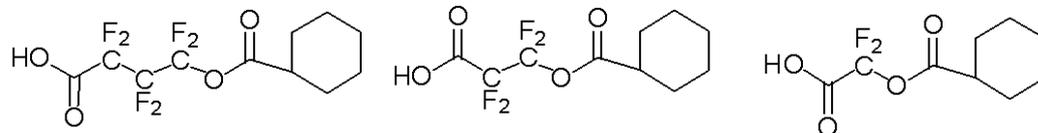
10



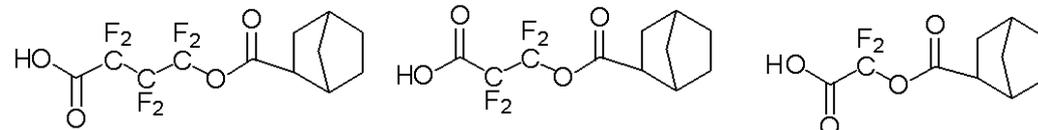
【0021】



20



30



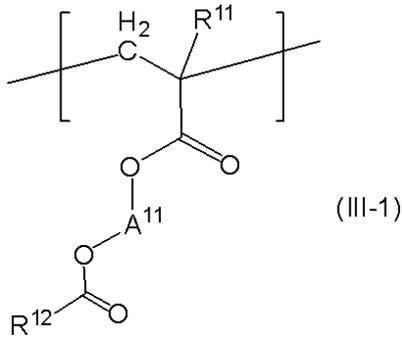
【0022】

樹脂(A 1)は、構造単位(I)と異なる構造単位を有していてもよい。

構造単位(I)とは異なる構造単位としては、後述する酸不安定モノマー(a 1)に由来する構造単位、後述する酸安定モノマーに由来する構造単位、式(III - 1)で表される構造単位(以下、構造単位(III - 1)という場合がある)、式(III - 2)で表される構造単位(以下、構造単位(III - 2)という場合がある)、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位、後述する式(II)で表される構造単位等が挙げられる。好ましくは構造単位(III - 1)又は構造単位(III - 2)である。

40

【0023】



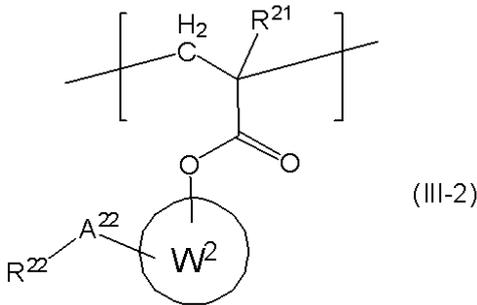
[式 (I I I - 1) 中、

R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{11} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R^{12} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。]

10



[式 (I I I - 2) 中、

R^{21} は、水素原子又はメチル基を表す。

環 W^2 は、炭素数 6 ~ 10 の炭化水素環を表す。

A^{22} は、 $-O-$ 、 $*-CO-O-$ 又は $*-O-CO-$ ($*$ は環 W^2 との結合手を表す) を表す。

R^{22} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。]

20

【 0 0 2 4 】

A^{11} のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1 , 3 - ジイル基、プロパン - 1 , 2 - ジイル基、ブタン - 1 , 4 - ジイル基、ペンタン - 1 , 5 - ジイル基、ヘキサン - 1 , 6 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基 ; 1 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1 , 2 - ジイル基、1 - メチルブタン - 1 , 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1 , 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

30

【 0 0 2 5 】

R^{12} のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が挙げられる。

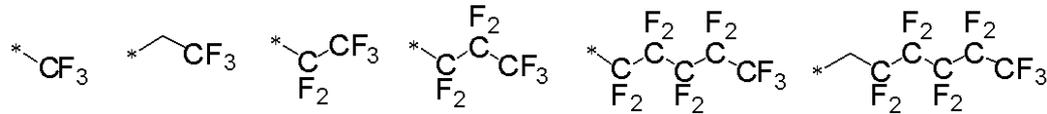
アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

フッ素原子を有するアルキル基としては、以下に表す基を含む、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1 - ジフルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1 - (トリフルオロメチル) - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1, 1 - ビス (トリフルオロ) メチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2 - (ペルフルオロプロピル) エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカフルオロペンチル基、1, 1 - ビス (トリフルオロメチル)

40

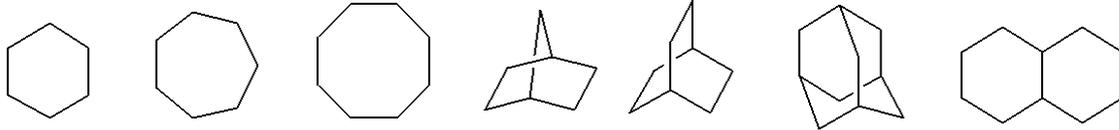
50

- 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、ペルフルオロペンチル基、2 - (ペルフルオロブチル) エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカフルオロヘキシル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。



【 0 0 2 6 】

脂環式炭化水素基としては、好ましくは、飽和の脂肪族炭化水素環から水素原子を一つ取り除いた基である。飽和の脂肪族炭化水素環としては、以下の環が挙げられる。



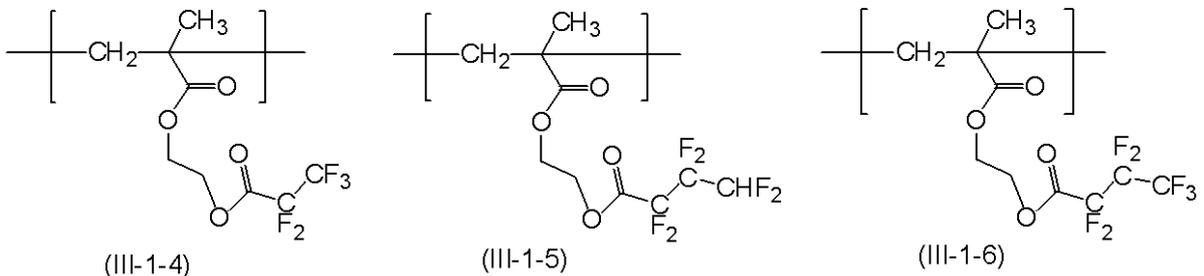
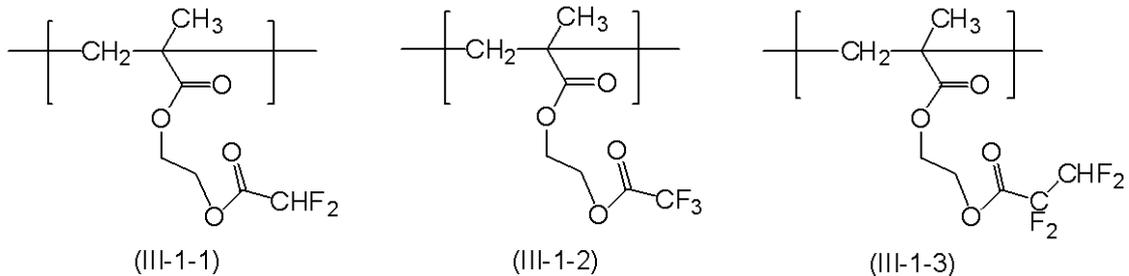
フッ素原子を有する脂環式炭化水素基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロアダマンチル基等のフッ化シクロアルキル基が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

環 W^2 の炭化水素環としては、例えば、脂肪族炭化水素環が挙げられ、好ましくは、飽和の脂肪族炭化水素環である。なかでも、アダマンタン環又はシクロヘキサン環が好ましく、アダマンタン環がより好ましい。

【 0 0 2 8 】

構造単位 (I I I - 1) としては、以下のものが挙げられる。

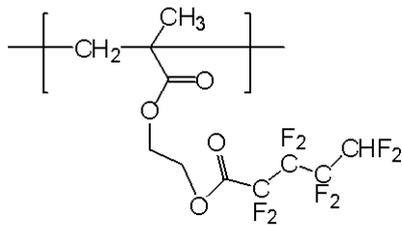


【 0 0 2 9 】

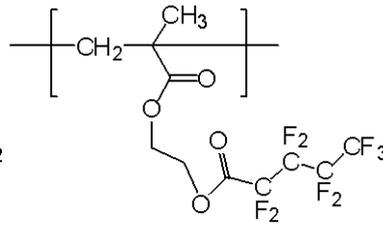
10

20

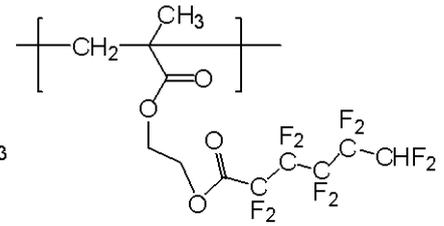
30



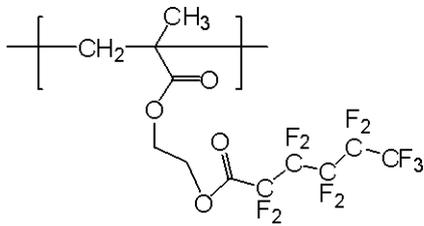
(III-1-7)



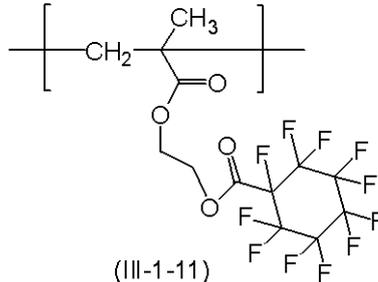
(III-1-8)



(III-1-9)



(III-1-10)



(III-1-11)

10

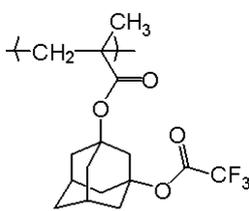
【0030】

上記の構造単位において、 R^{11} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(III-1)の具体例として挙げる事ができる。

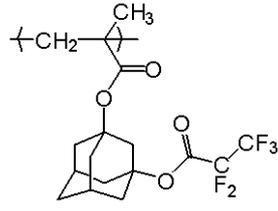
【0031】

構造単位(III-2)としては、以下のものが挙げられる。

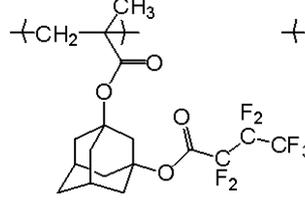
20



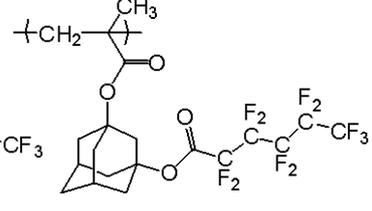
(III-2-1)



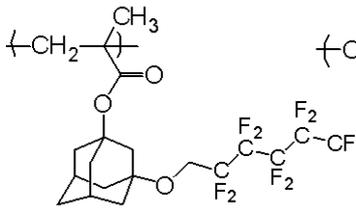
(III-2-2)



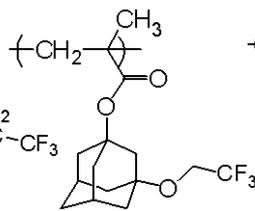
(III-2-3)



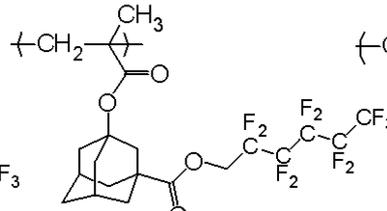
(III-2-4)



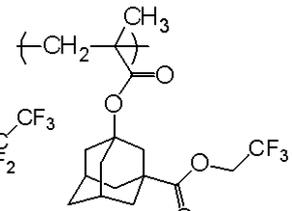
(III-2-5)



(III-2-6)



(III-2-7)



(III-2-8)

30

上記の構造単位において、 R^{21} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(III-2)の具体例として挙げる事ができる。

【0032】

樹脂(A1)中の構造単位(I)の含有量は、樹脂(A1)の全構造単位に対して、5~100モル%の範囲が好ましく、10~100モル%の範囲がより好ましい。

40

樹脂(A1)が構造単位(III-1)及び/又は構造単位(III-2)を含有する場合、これらの合計含有量は、樹脂(A1)の全構造単位に対して、1~95モル%の範囲が好ましく、2~80モル%の範囲がより好ましく、5~70モル%の範囲がさらに好ましく、5~50モル%の範囲がとりわけ好ましく、5~30モル%の範囲が特に好ましい。

なお、構造単位(III-1):構造単位(III-2)は、例えば、0:100~100:0(質量比)が挙げられ、3:97~97:3が好ましく、50:50~95:5がより好ましい。

このような含有量で構造単位(I)並びに必要なに応じて構造単位(III-1)及び/又は構造単位(III-2)を有する樹脂(A1)は、樹脂(A1)製造時に用いる全モ

50

ノマーの総モル量に対する化合物 (I ')、構造単位 (I I I - 1) を誘導するモノマー、構造単位 (I I I - 2) を誘導するモノマーの使用モル量を調節することにより製造することができる。

【 0 0 3 3 】

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

樹脂 (A 1) の重量平均分子量は、好ましくは、5,000以上 (より好ましくは7,000以上、さらに好ましくは10,000以上)、80,000以下 (より好ましくは50,000以下、さらに好ましくは30,000以下) である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものであり、分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

10

【 0 0 3 4 】

樹脂 (A 2)

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

従って、樹脂 (A 2) は、酸に不安定な基を有するモノマー (以下「酸不安定モノマー (a 1) 」という場合がある) の1種又は2種以上を重合することによって得ることができる。

20

また、樹脂 (A 2) は、上述した性質を備え、式 (I) で表される構造単位を含まない限り、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) に由来する構造単位、当該分野で公知のモノマー、構造単位 (I I I - 1) 及び構造単位 (I I I - 2) を含んでいてもよい。

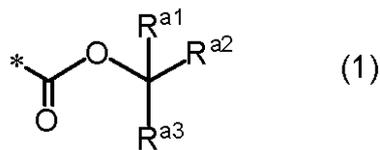
【 0 0 3 5 】

酸に不安定な基を有するモノマー (a 1)

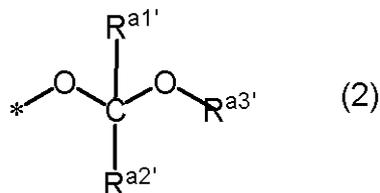
「酸に不安定な基」とは、脱離基を有し、酸と接触すると脱離基が脱離して、親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、式 (1) で表される基、式 (2) で表される基などが挙げられる。

30

【 0 0 3 6 】



[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 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の2価の炭化水素基を形成する。* は結合手を表す。]



40

[式 (2) 中、 $\text{R}^{\text{a}1'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 $\text{R}^{\text{a}3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}2'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}3'}$ は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の2価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該2価の炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置き換わってもよい。

50

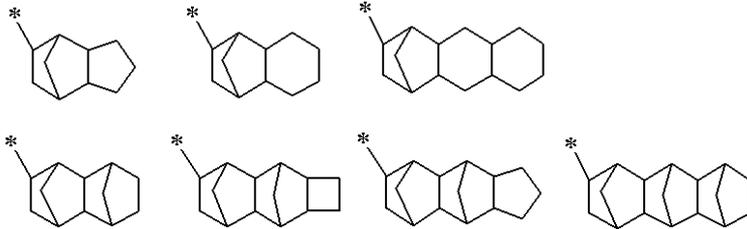
【 0 0 3 7 】

$R^{a1} \sim R^{a3}$ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、アルキル基で置換されていてもよい。この場合、該脂環式炭化水素基の炭素数は、アルキル基の炭素数も含めて20以下である。

単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の飽和炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及び下記の基（*は結合手を表す。）等が挙げられる。

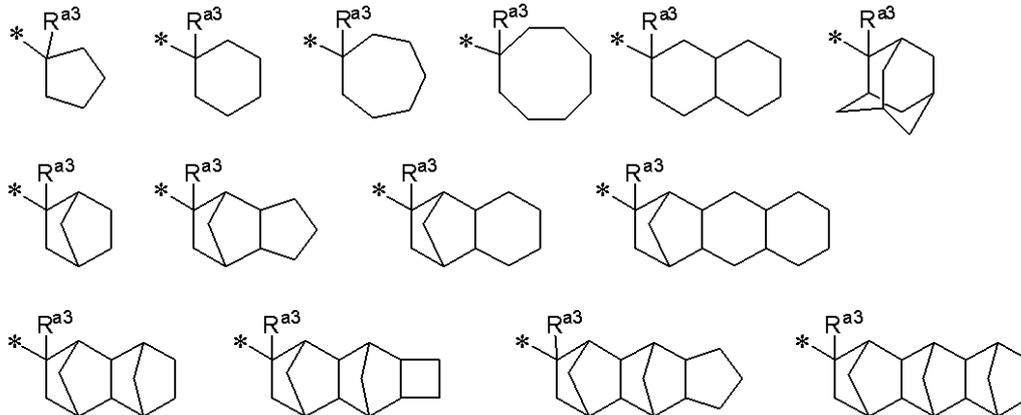
10



【 0 0 3 8 】

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

20



30

【 0 0 3 9 】

式(1)においては、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3～16であり、より好ましくは炭素数4～16である。

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

40

【 0 0 4 0 】

$R^{a1'} \sim R^{a3'}$ の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

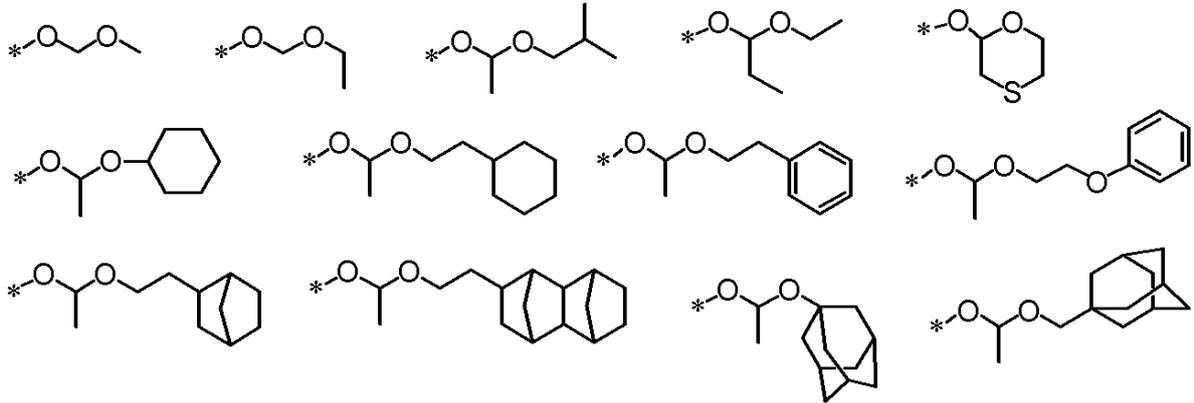
芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

50

$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が互いに結合して形成する 2 価の炭化水素基としては、例えば、2 価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。

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

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



10

【0041】

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

20

【0042】

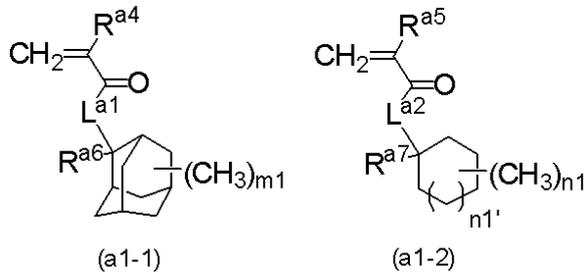
酸に不安定な基を有する (メタ) アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数 5 ~ 20 の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような高い構造を有するモノマー (a1) を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

【0043】

酸に不安定な基と脂環式炭化水素基とを有する (メタ) アクリル系モノマーとして、好ましくは式 (a1-1) で表されるモノマー又は式 (a1-2) で表されるモノマーが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0044】

30



(a1-1)

(a1-2)

[式 (a1-1) 及び式 (a1-2) 中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、* は $-CO-$ との結合手を表す。

40

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

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基を表す。

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。

$n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。

$n1'$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【0045】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ であり、より好ましくは $-O-$ である。 $k1$ は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 であ

50

る。

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

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

R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、上記と同様のものが挙げられる。 R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 8 であり、より好ましくは炭素数 3 ~ 6 である。

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

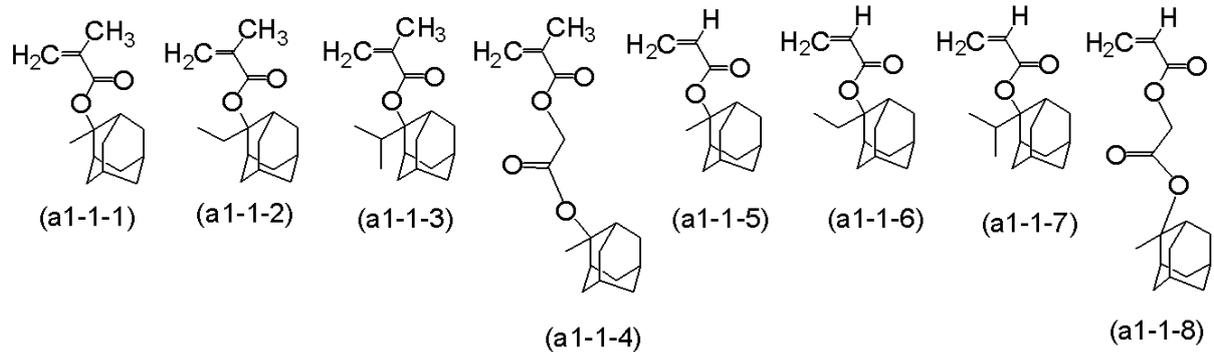
n_1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

n_1' は、好ましくは 0 又は 1 である。

10

【 0 0 4 6 】

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

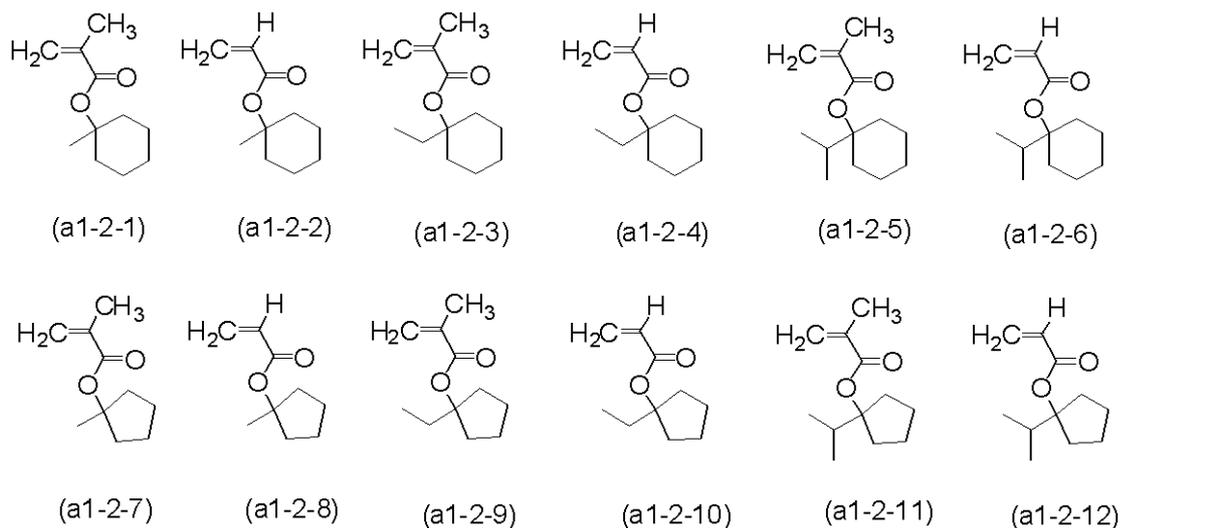


20

【 0 0 4 7 】

モノマー (a 1 - 2) としては、例えば、1 - エチル - 1 - シクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチル - シクロヘキサン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチル - 1 - シクロヘプタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - メチル - 1 - シクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - イソプロピル - 1 - シクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート等が挙げられる。式 (a 1 - 2 - 1) ~ 式 (a 1 - 2 - 1 2) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a 1 - 2 - 3) ~ 式 (a 1 - 2 - 4) 又は式 (a 1 - 2 - 9) ~ 式 (a 1 - 2 - 1 0) のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式 (a 1 - 2 - 3) 又は式 (a 1 - 2 - 9) で表されるモノマーがさらに好ましい。

30



40

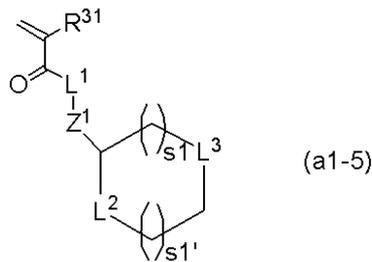
50

【0048】

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

【0049】

他の酸不安定モノマー(a1)としては、例えば、酸不安定基(2)を有する(メタ)アクリル系モノマーである式(a1-5)で表されるモノマー(以下「モノマー(a1-5)」という場合がある)を用いてもよい。



10

式(a1-5)中、

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

20

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

L^1 、 L^2 、 L^3 及び L^4 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。

$s1$ は、1~3の整数を表す。

$s1'$ は、0~3の整数を表す。

【0050】

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

L^1 は、酸素原子が好ましい。

L^2 及び L^3 は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子が好ましい。

30

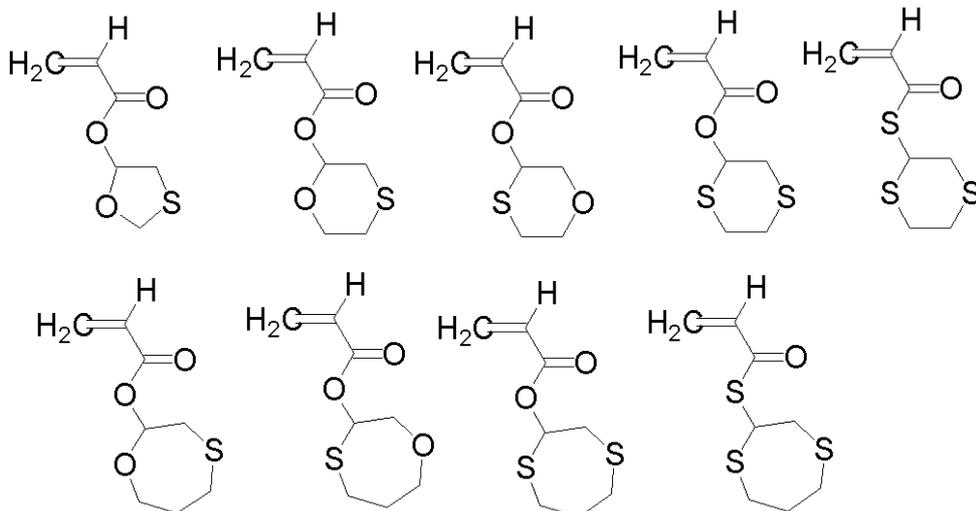
$s1$ は、1が好ましい。

$s1'$ は、0~2の整数が好ましい。

Z^1 は、単結合又は $* - CH_2 - CO - O -$ が好ましい。

【0051】

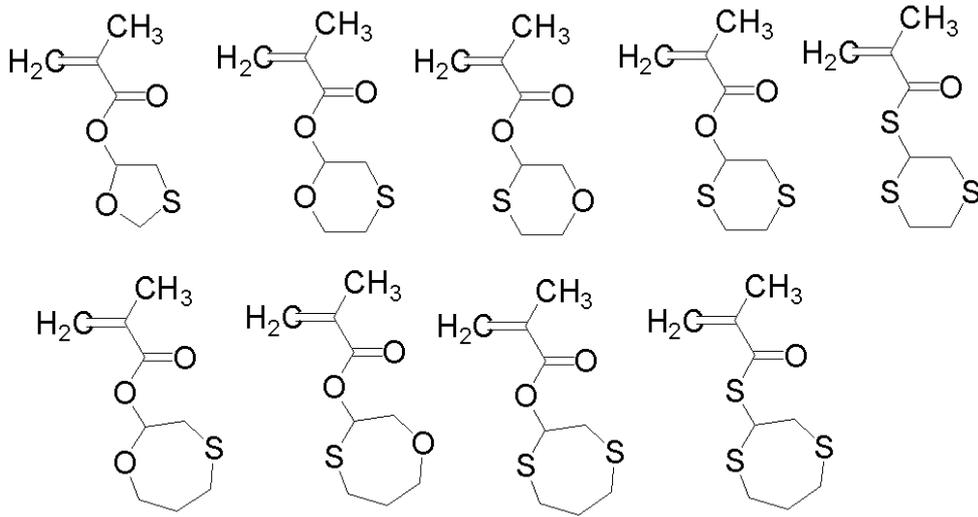
モノマー(a1-5)としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。



40

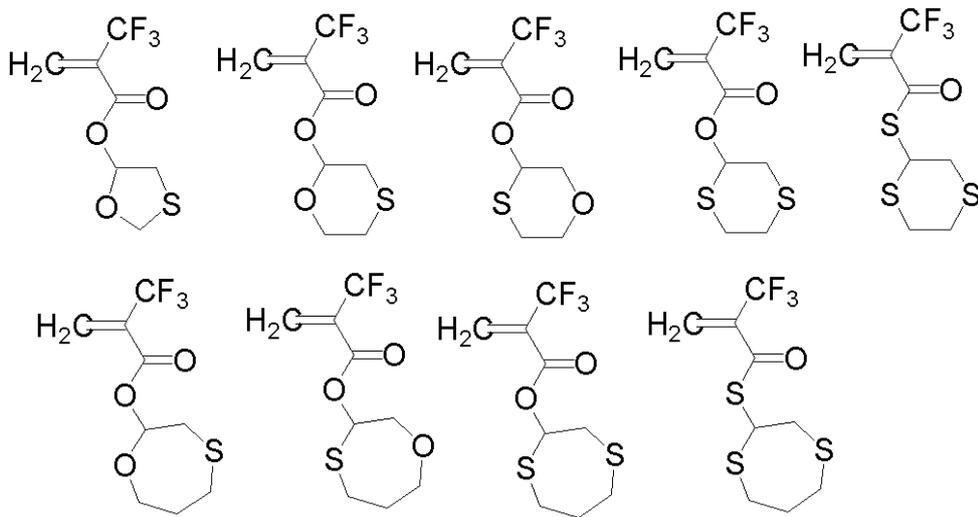
【0052】

50



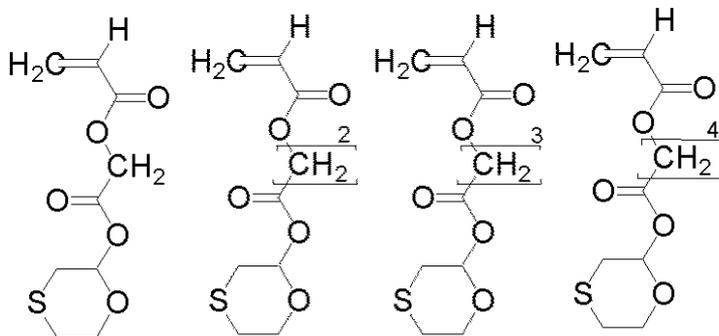
10

【 0 0 5 3 】



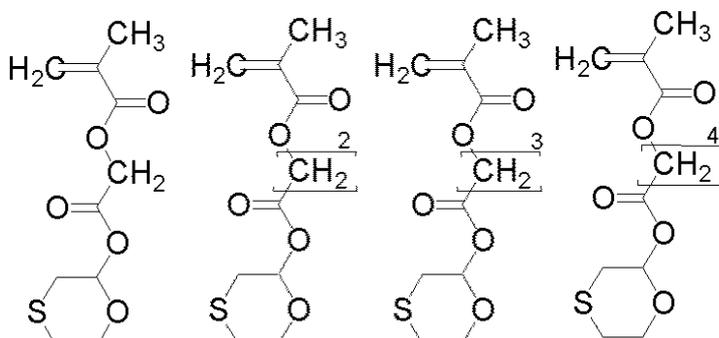
20

【 0 0 5 4 】



30

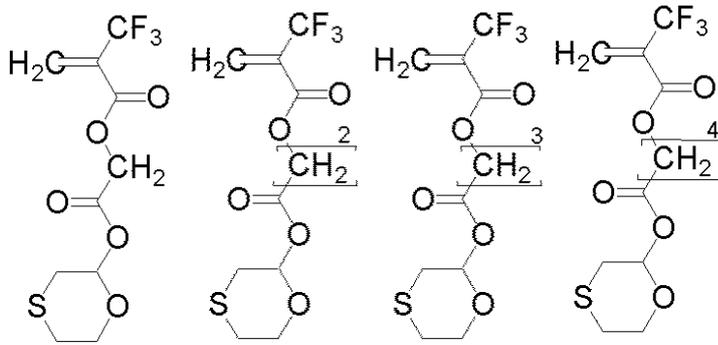
【 0 0 5 5 】



40

【 0 0 5 6 】

50



【 0 0 5 7 】

樹脂 (A 2) が、モノマー (a 1 - 5) に由来する構造単位を有する場合、その含有率は、樹脂 (A 2) の全構造単位に対して、1 ~ 5 0 モル % が好ましく、3 ~ 4 5 モル % がより好ましく、5 ~ 4 0 モル % がさらに好ましい。

【 0 0 5 8 】

酸安定モノマー

酸安定モノマーとしては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するモノマーが挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (以下「ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 」という場合がある) 又はラクトン環を含有する酸安定モノマー (以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) 」という場合がある) に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板への密着性を向上させることができる。

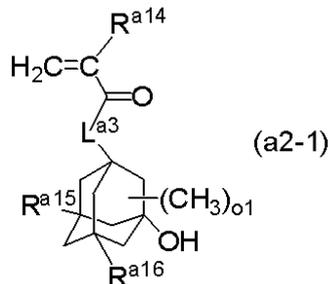
【 0 0 5 9 】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2)

レジスト組成物を K r F エキシマレーザ露光 (2 4 8 n m) 、電子線又は E U V (超紫外光) 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 (a 2) として、好ましくは、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマーを使用する。短波長の A r F エキシマレーザ露光 (1 9 3 n m) などをを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) として、好ましくは、式 (a 2 - 1) で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用する。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 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 6 0 】

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



式 (a 2 - 1) 中、

L^{a3} は、- O - 又は * - O - (C H ₂)_{k2} - C O - O - を表し、

k 2 は 1 ~ 7 の整数を表す。* は - C O - との結合手を表す。

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。R^{a15} 及び R^{a16} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシ基を表す。

o 1 は、0 ~ 1 0 の整数を表す。

【 0 0 6 1 】

式 (a 2 - 1) では、L^{a3} は、好ましくは、- O - 、 - O - (C H ₂)_{f1} - C O - O -

10

20

30

40

50

であり（前記 f_1 は、1 ~ 4 の整数である）、より好ましくは - O - である。

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

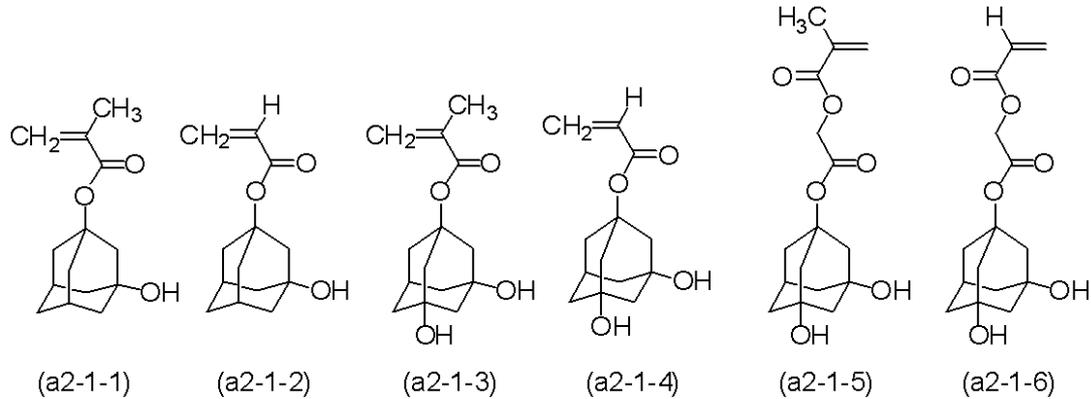
R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

o_1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0062】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（ $a_2 - 1$ ）としては、例えば、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式（ $a_2 - 1 - 1$ ）~ 式（ $a_2 - 1 - 6$ ）のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式（ $a_2 - 1 - 1$ ）~ 式（ $a_2 - 1 - 4$ ）のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、下式（ $a_2 - 1 - 1$ ）又は式（ $a_2 - 1 - 3$ ）で表されるモノマーがさらに好ましい。



【0063】

樹脂（A2）が式（ $a_2 - 1$ ）で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有量は、樹脂（A2）の全構造単位に対して、通常 3 ~ 45 モル% であり、好ましくは 5 ~ 40 モル% であり、より好ましくは 5 ~ 35 モル% であり、さらに好ましくは 3 ~ 20 モル% である。

【0064】

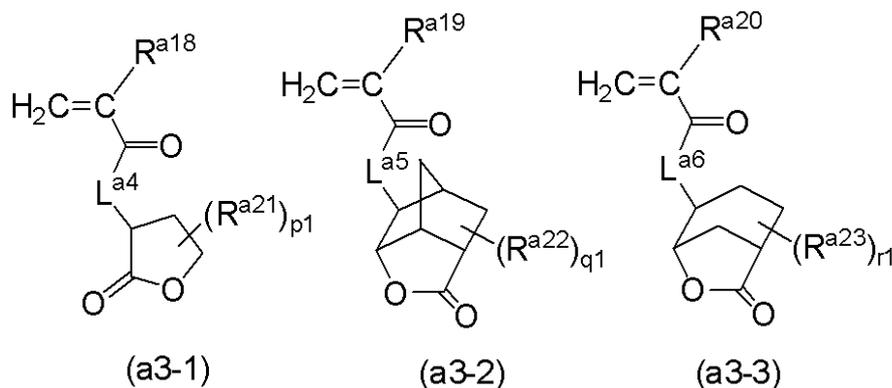
ラクトン環を有する酸安定モノマー（ a_3 ）

酸安定モノマー（ a_3 ）が有するラクトン環は、例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 γ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、又は、 γ -ブチロラクトン環と他の環との縮合環が挙げられる。

【0065】

ラクトン環を有する酸安定モノマー（ a_3 ）は、好ましくは、式（ $a_3 - 1$ ）、式（ $a_3 - 2$ ）又は式（ $a_3 - 3$ ）で表される。これらの 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0066】



式（ $a_3 - 1$ ）~ 式（ $a_3 - 3$ ）中、

10

20

30

40

50

$L^{a4} \sim L^{a6}$ 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のアルキル基を表す。

$p1$ 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のアルキル基を表す。

$q1$ 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、同一又は相異なる。

10

【0067】

式(a3-1)～式(a3-3)では、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $^* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ であることが好ましく、より好ましくは $-O-$ である。

$k3$ は、好ましくは1～4の整数であり、より好ましくは1である。

$R^{a18} \sim R^{a21}$ 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。

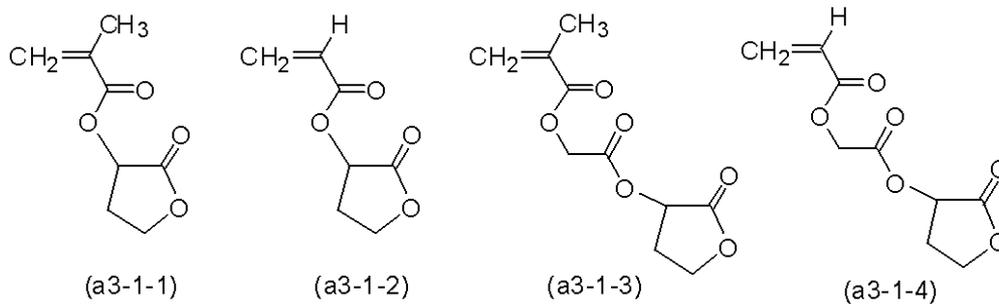
$p1 \sim r1$ は、それぞれ独立に、好ましくは0～2、より好ましくは0又は1である。

【0068】

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

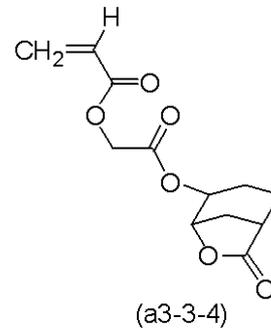
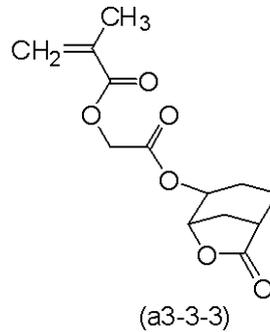
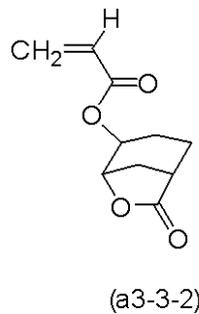
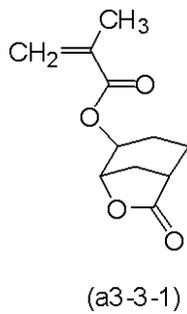
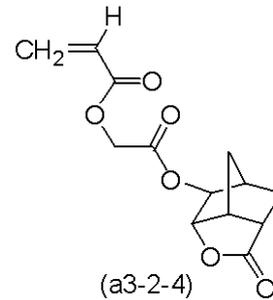
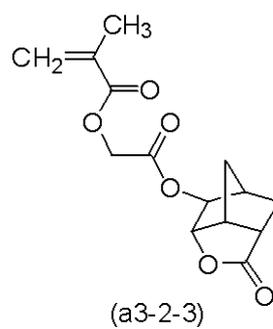
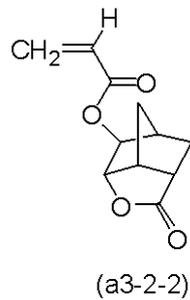
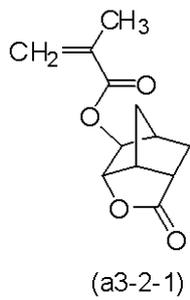
20

【0069】



30

【0070】



10

【 0 0 7 1 】

樹脂 (A 2) がラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) に由来する構造単位の含む場合、その合計含有量は、樹脂 (A 2) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 7 0 モル%であり、好ましくは 1 0 ~ 6 5 モル%であり、より好ましくは 1 5 ~ 6 0 モル%である。

20

【 0 0 7 2 】

樹脂 (A 2) が、酸不安定モノマー (a 1) と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸不安定モノマー (a 1) に由来する構造単位は、全構造単位 1 0 0 モル%に対して、好ましくは 1 0 ~ 8 0 モル%、より好ましくは 2 0 ~ 6 0 モル%である。

樹脂 (A 2) は、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 (a 1 - 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 (a 1) に対して 1 5 モル%以上含有していることが好ましい。アダマンチル基を有する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

【 0 0 7 3 】

樹脂 (A 2) は、好ましくは、酸不安定モノマー (a 1) と、酸安定モノマーとの共重合体である。この共重合体において、酸不安定モノマー (a 1) は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1 - 1) 及びシクロヘキシル基を有するモノマー (a 1 - 2) の少なくとも 1 種 (さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1 - 1)) である。また、酸安定モノマーは、好ましくは、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 及びノ又はラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) である。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー (a 2 - 1) であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) は、より好ましくは - ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3 - 1) 及び - ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a 3 - 2) の少なくとも 1 種である。

40

【 0 0 7 4 】

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

樹脂 (A 2) の重量平均分子量は、好ましくは、2, 5 0 0 以上 (より好ましくは 3, 0 0 0 以上)、3 0, 0 0 0 以下 (より好ましくは 1 0, 0 0 0 以下) である。

樹脂 (A 1) 及び樹脂 (A 2) は、樹脂 (A) において、例えば、0 . 0 1 : 1 0 ~ 5

50

: 10、好ましくは0.05:10~3:10、より好ましくは0.1:10~2:10、さらに好ましくは0.2:10~1:10(質量比)で含有されている。

【0075】

樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂

本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂、例えば、上述した酸不安定モノマー(a1)に由来する構造単位、酸安定モノマーに由来する構造単位、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位から選択される少なくとも1種を有する樹脂が含有されていてもよい。

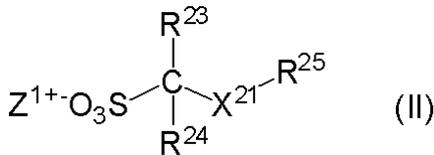
【0076】

本発明のレジスト組成物においては、樹脂(A)の含有量は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中80質量%以上、99重量%以下である。本明細書において「組成物中の固形分」とは、後述する溶剤(E)を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂(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。

【0077】

酸発生剤(II)

本発明のレジスト組成物に含有される酸発生剤(II)は、式(II)で表される。



[式(II)中、

R^{23} 及び R^{24} 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。

X^{21} は、2価の炭素数1~17の飽和炭化水素基を表し、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記2価の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

R^{25} は、環状エーテル構造を含む基を表す。

Z^{1+} は、有機カチオンを表す。]

式(II)において、正電荷を有する Z^{1+} で示される有機カチオンを除去してなる負電荷を有するものを「スルホン酸アニオン」ということがある。

【0078】

R^{23} 及び R^{24} のペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

式(II)においては、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0079】

X^{21} の2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の脂環式炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

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

10

20

30

40

50

ジイル基、プロパン - 2 , 2 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基 ;

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

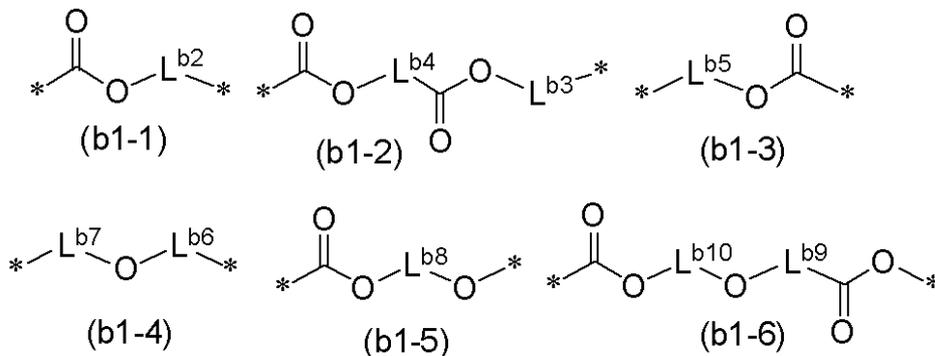
シクロブタン - 1 , 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1 , 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1 , 2 - ジイル基、1 - メチルシクロヘキサン - 1 , 2 - ジイル基、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1 , 2 - ジイル基、シクロオクタン - 1 , 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基 ;

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

【 0 0 8 0 】

X^{21} 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) で表される 2 価の基が挙げられる。式 (b1-1) で表される 2 価の基 ~ 式 (b1-6) で表される 2 価の基は、その左右を式 (II) に合わせて記載しており、左側で $C(R^{23})(R^{24})-$ と結合する。以下の式 (b1-1) で表される 2 価の基 ~ 式 (b1-6) で表される 2 価の基の具体例も同様である。

【 0 0 8 1 】



式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) 中、

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

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

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

L^{b5} は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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

L^{b8} は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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

【 0 0 8 2 】

中でも、 X^{21} は、好ましくは式 (b1-1) で表される基 ~ 式 (b1-4) で表される基のいずれか、より好ましくは式 (b1-1) で表される基又は式 (b1-2) で表される基、さらに好ましくは式 (b1-1) で表される 2 価の基である。特に L^{b2} が単結合又は $-CH_2-$ である式 (b1-1) で表される 2 価の基が好ましい。

【 0 0 8 3 】

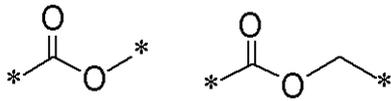
式 (b1-1) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10

20

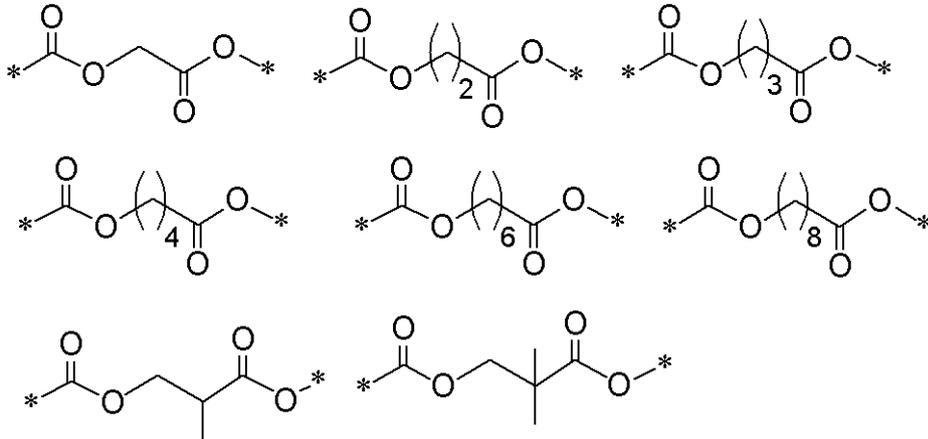
30

40



【0084】

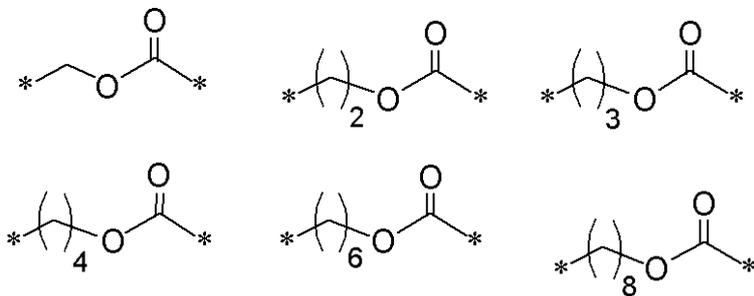
式 (b1 - 2) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0085】

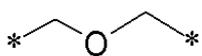
式 (b1 - 3) で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【0086】

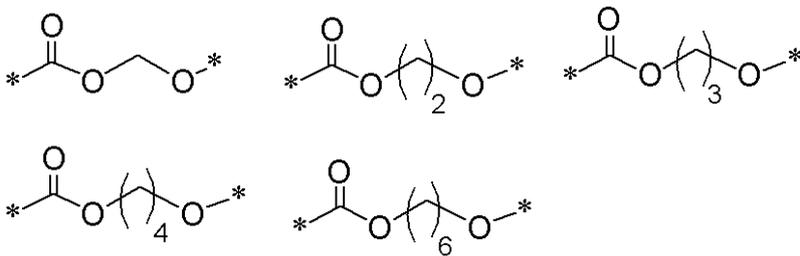
式 (b1 - 4) で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0087】

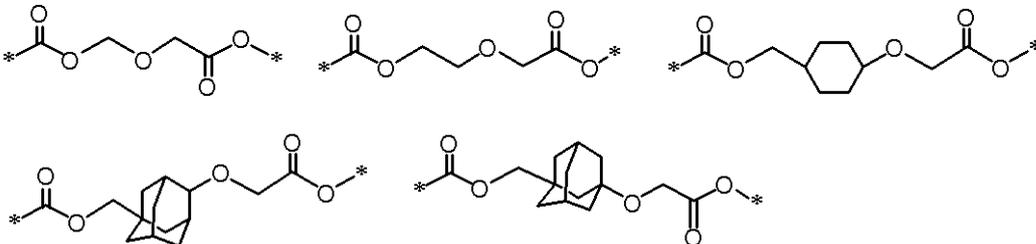
式 (b1 - 5) で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【0088】

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



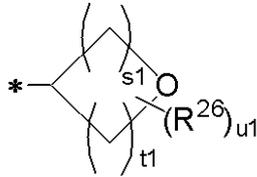
【0089】

50

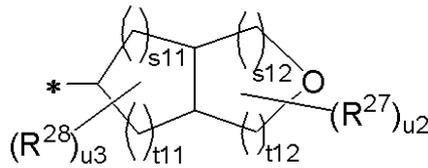
R^{25} の環状エーテル構造を含む基としては、単環式又は多環式の環状エーテル構造を含む基が挙げられる。環状エーテル構造を含む基は、置換基を有していてもよい。単環式の環状エーテル構造及び多環式の環状エーテル構造の場合の酸素原子を含む環構造は、例えば、炭素数2～5であることが適している。

【0090】

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



(IIA)



(II E)

[式(IIA)及び式(II E)中、

$s1$ は、1～4の整数を表す。 $t1$ は、0～2の整数を表す。但し、 $s1 + t1$ は、1～4である。

$s11$ は、1～4の整数を表す。 $t11$ は、0～2の整数を表す。

$s12$ は、1～4の整数を表す。 $t12$ は、0～2の整数を表す。但し、 $s12 + t12$ は、0～4である。

R^{26} は、炭素数1～12の飽和炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表し、前記飽和炭化水素基及び前記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1～6のアルキル基又はニトロ基で置換されていてもよく、 R^{26} の2つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換わっていてもよい。

$u1$ は、0～8の整数を表し、 $u1$ が2以上である場合、複数の R^{26} は同一又は相異なる。

R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数2～7のアシル基、炭素数2～7のアシルオキシ基又は炭素数2～7のアシルアミノ基を表し、 R^{27} 及び R^{28} の2つが互いに結合して単結合又は環を形成してもよい。

$u2$ 及び $u3$ は、それぞれ独立に、0～16の整数を表す。

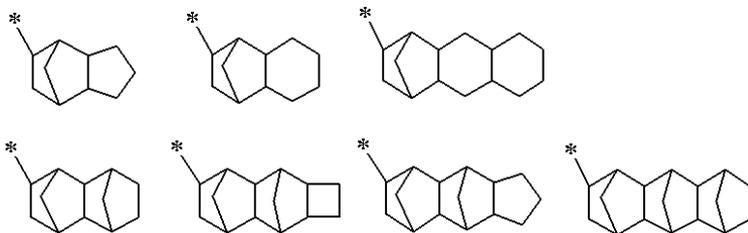
*は X^{21} との結合手である。]

【0091】

R^{26} の飽和炭化水素基としては、アルキル基、環状炭化水素基(スピロ環基等を含む)が挙げられる。

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

環状炭化水素基は、単環式の環状炭化水素基として、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。多環式の環状炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。



10

20

30

40

50

なかでも、シクロアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が好ましい。

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。

R^{26} の2つが互いに結合して環を形成する場合、この環は、不飽和及び飽和の環のいずれであってもよい。また、環を形成する R^{26} は、異なる炭素原子に結合する2つの R^{26} であってもよいし、同じ炭素原子に結合する2つの R^{26} であってもよい。

【0092】

R^{27} 及び R^{28} のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

アルキル基としては、 R^{26} で例示したものと同様のものが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、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 - ヘクトキシ基等が挙げられる。

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

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

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

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

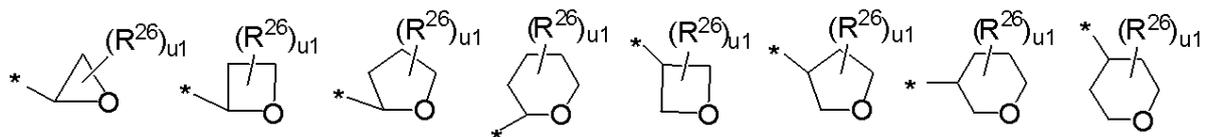
R^{27} 及び R^{28} において互いに結合して単結合を形成する場合、なかでも、2つの R^{28} で形成することが好ましい。

s 1 は、1であることが好ましく、t 1 は0又は1であることが好ましく、s 1 + t 1 は、1又は2であることが好ましい。

s 1 2 + t 1 2 は、1又は2であることが好ましい。

【0093】

式(I I A)で表される基としては、以下の基が挙げられる。



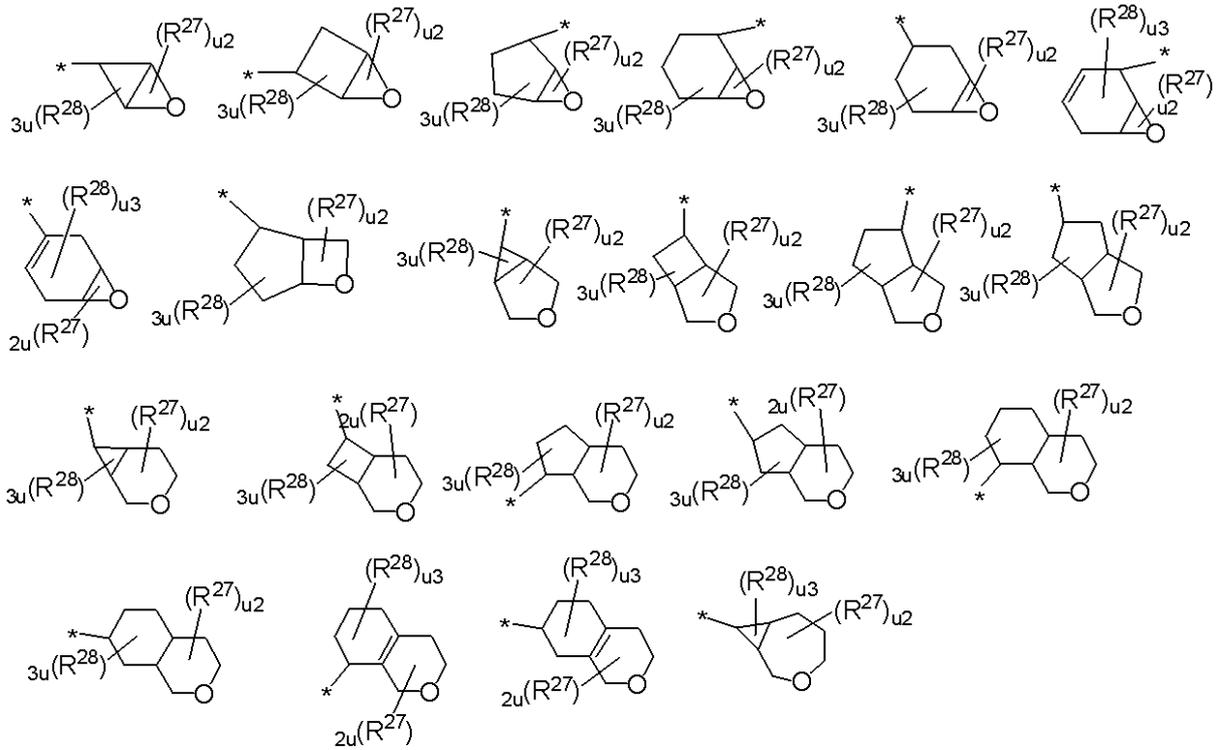
【0094】

式(I I E)で表される基としては、以下の基が挙げられる。

10

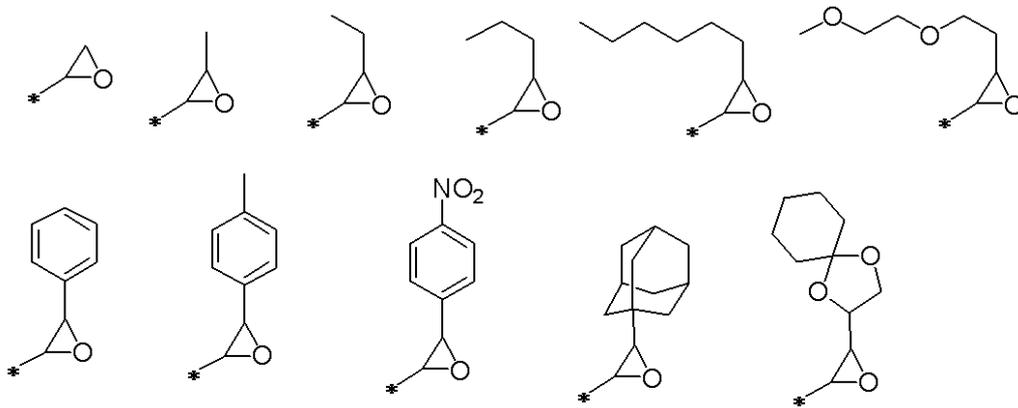
20

30

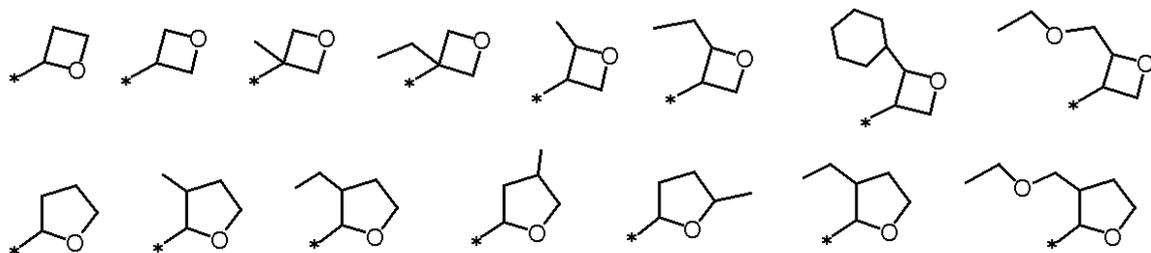


【 0 0 9 5 】

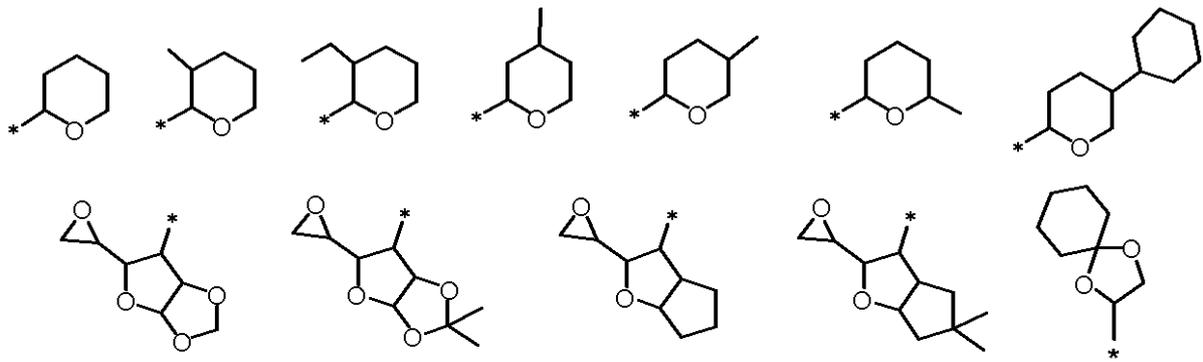
式 (I I A) で表される基は、具体的には、以下の基が挙げられる。



【 0 0 9 6 】



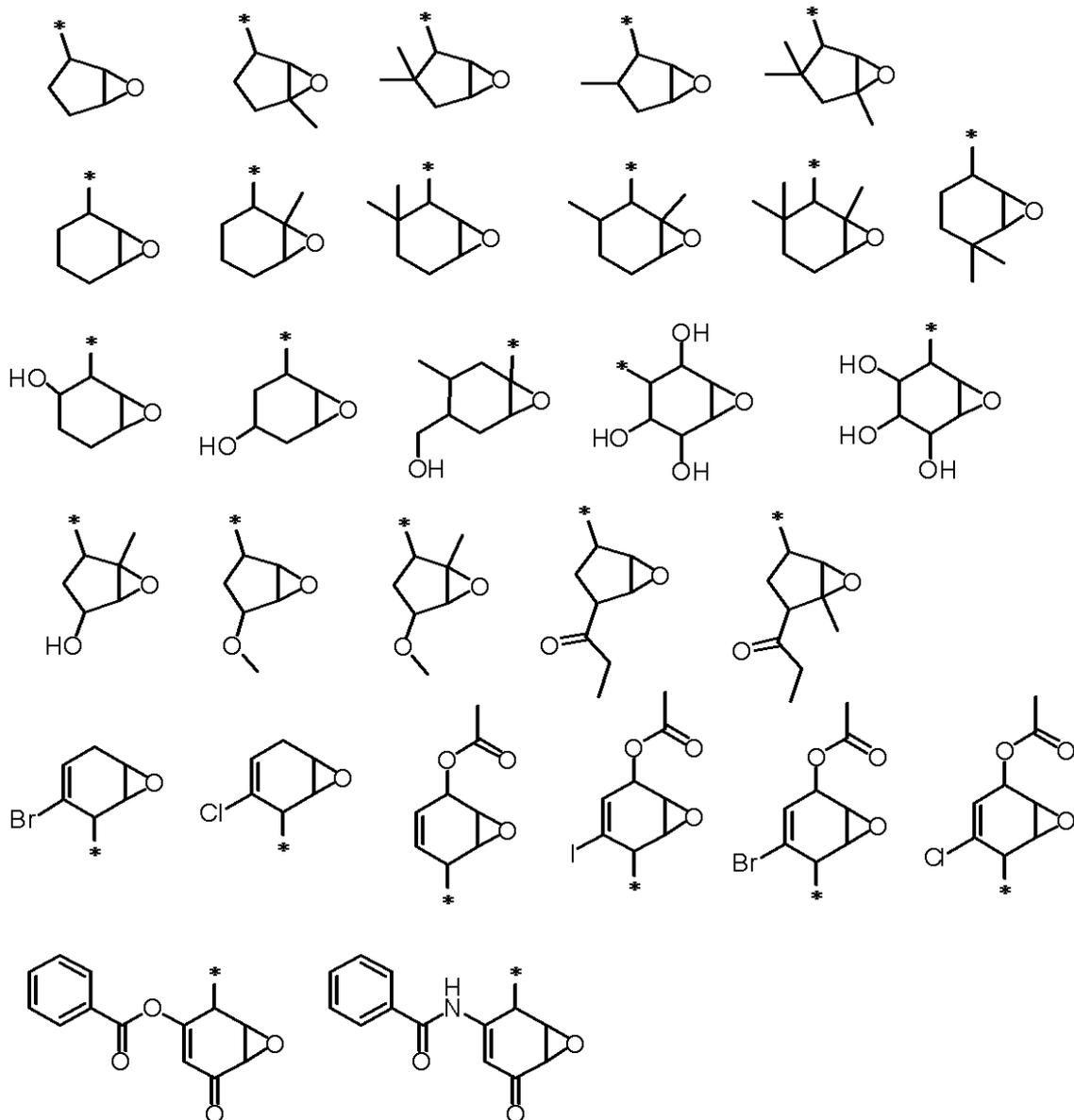
【 0 0 9 7 】



10

【0098】

式(IIE)で表される基は、具体的には、以下の基が挙げられる。



20

30

40

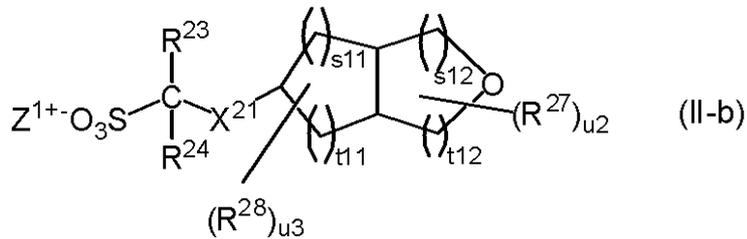
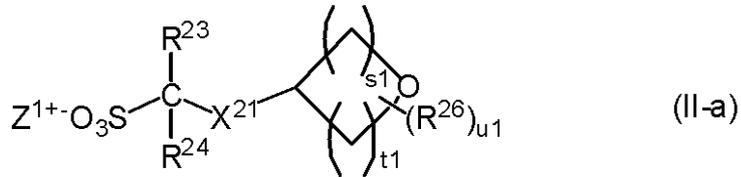
【0099】

式(II)における R^{25} としては、好ましくは炭素数2~5の環状エーテル構造を含むものが挙げられる。具体的には、オキシラン環を含む構造、オキセタン環を含む構造、炭素数4の5員環エーテル環を含む構造、炭素数5の6員環エーテル環を含む構造等が挙げられる。なかでも、炭素数2又は3の環状エーテル構造が好ましく、例えば、炭素数2の3員環エーテル環(オキシラン環)又は炭素数3の4員環エーテル環(オキセタン環)が好ましく、炭素数2の3員環エーテル(オキシラン環)がより好ましい。

50

【 0 1 0 0 】

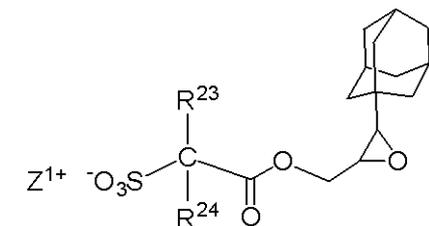
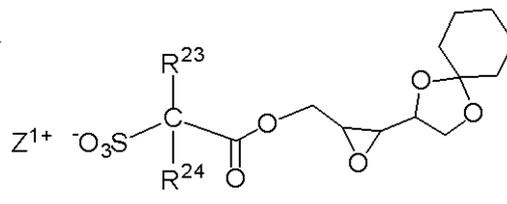
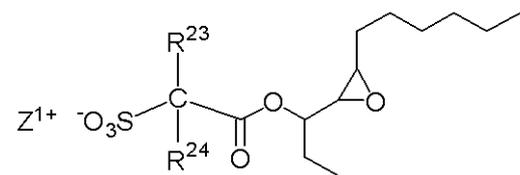
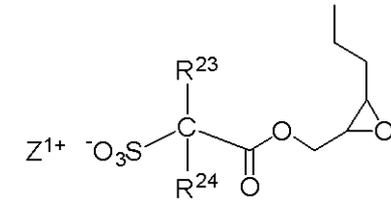
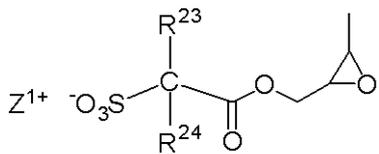
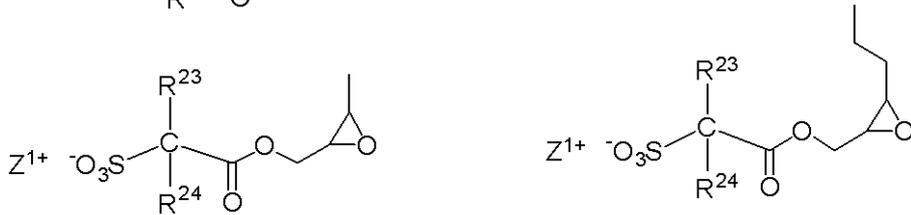
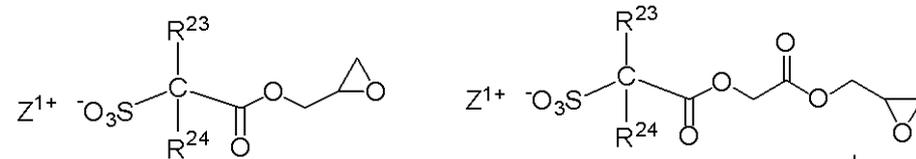
酸発生剤（II）は、例えば、式（II-a）で表される酸発生剤又は式（II-b）で表される酸発生剤であることが好ましく、式（II-a）で表される酸発生剤であることがより好ましい。



[式中、 R^{23} 及び R^{24} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} 、 X^{21} 、 R^{25} s_1 、 t_1 、 s_{11} 、 t_{11} 、 s_{12} 、 t_{12} 、 u_1 、 u_2 並びに u_3 、 Z^{1+} は上記と同義である。]

【 0 1 0 1 】

酸発生剤（II）としては、例えば以下の塩が挙げられる。



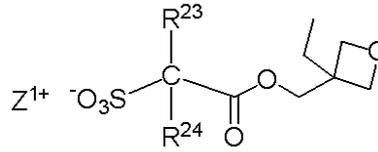
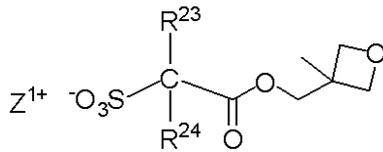
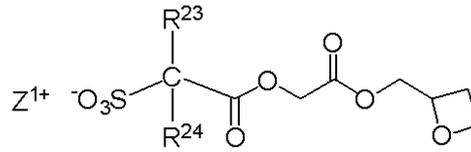
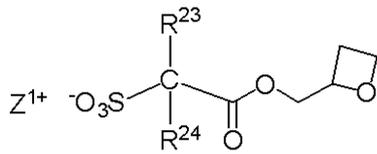
【 0 1 0 2 】

10

20

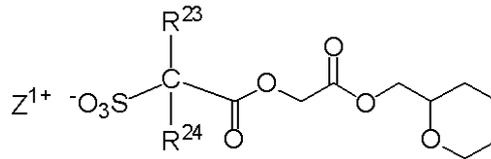
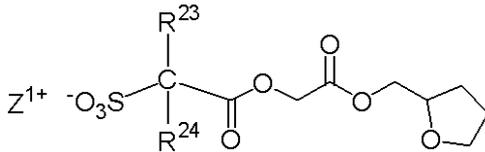
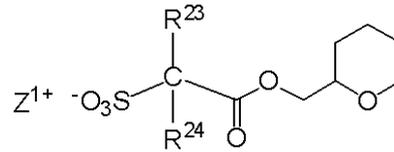
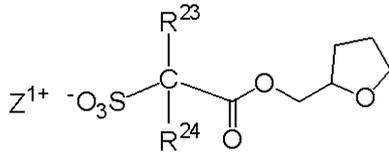
30

40



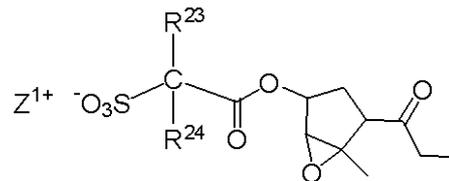
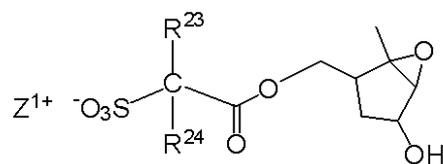
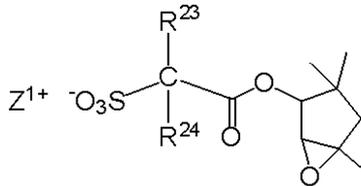
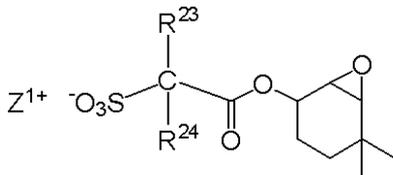
10

【 0 1 0 3 】



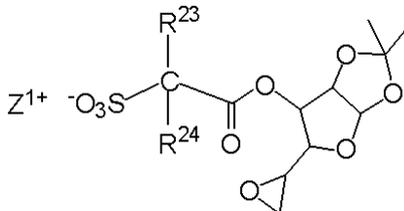
20

【 0 1 0 4 】



30

【 0 1 0 5 】



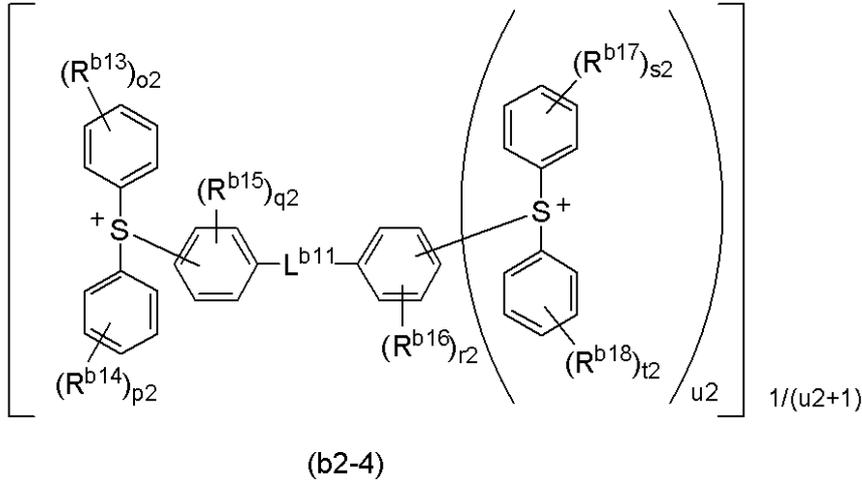
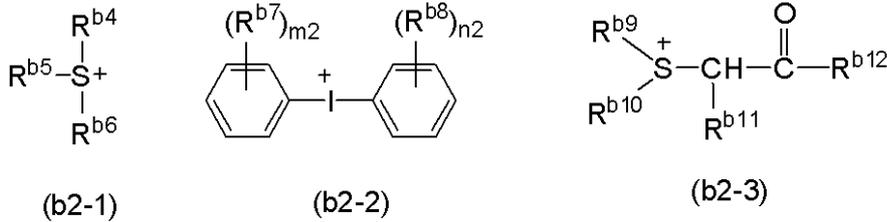
【 0 1 0 6 】

40

Z¹⁺としては、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどの有機オニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

【 0 1 0 7 】

Z¹⁺は、好ましくは式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオンである。



10

20

【 0 1 0 8 】

これらの式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) において、

R^{b4} ~ R^{b6}は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表すか、R^{b4}とR^{b5}が一緒になってイオウ原子を含む環を形成している。前記アルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基、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、前記脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、前記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

30

【 0 1 0 9 】

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

m₂及びn₂は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表し、m₂が 2 以上のとき、複数のR^{b7}は同一又は相異なり、n₂が 2 以上のとき、複数のR^{b8}は同一又は相異なる。

【 0 1 1 0 】

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

40

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

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

R^{b11}とR^{b12}は、それらが結合する - CH - CO - とともに 3 員環 ~ 12 員環 (好まし

50

くは3員環～7員環)を形成していてもよい。該環に含まれる -CH₂- は、-O-、-S- 又は -CO- に置き換わってもよい。

【0111】

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

L^{b11}は、-S- 又は -O- を表す。

o₂、p₂、s₂、及びt₂は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。

q₂及びr₂は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

u₂は0又は1を表す。

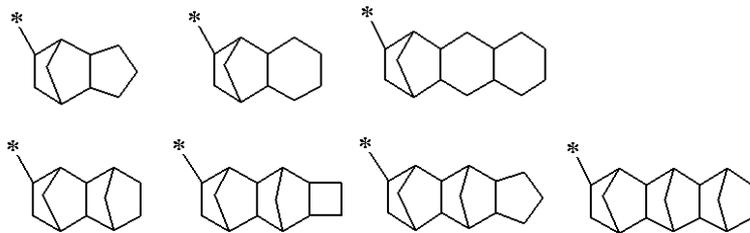
o₂が2以上のとき、複数のR^{b13}は同一又は相異なり、p₂が2以上のとき、複数のR^{b14}は同一又は相異なり、q₂が2以上のとき、複数のR^{b15}は同一又は相異なり、r₂が2以上のとき、複数のR^{b16}は同一又は相異なり、s₂が2以上のとき、複数のR^{b17}は同一又は相異なり、t₂が2以上のとき、複数のR^{b18}は、同一又は相異なる。

【0112】

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

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

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基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、ノルボルニル基及び下記のような基等が挙げられる。特に、R^{b9}～R^{b11}の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3～18、より好ましくは炭素数4～12である。



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

【0113】

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

なお、芳香族炭化水素基に、アルキル基又は脂環式炭化水素基が含まれる場合は、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数3～18の脂環式炭化水素基が好ましい。水素原子が芳香族炭化水素基で置換されたアルキル基、つまり、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基などが挙げられる。

【0114】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基

及びドデシルオキシ基などが挙げられる。

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

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

ア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。

10

【0115】

R^{b4} と R^{b5} が一緒になって形成してもよいイオウ原子を含む環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよく、イオウ原子を1以上含むものであれば、さらに、1以上のイオウ原子及び/又は1以上の酸素原子を含んでいてもよい。該環としては、炭素数3~18の環が好ましく、炭素数4~13の環がより好ましい。

【0116】

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

20

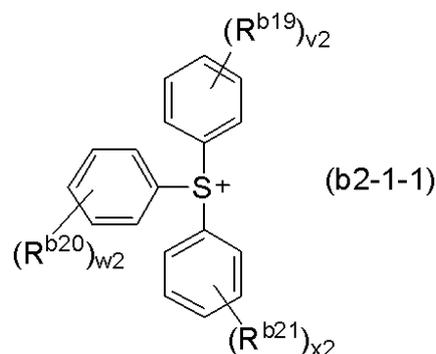
R^{b11} と R^{b12} とが結合する-CH-CO-とともに形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環及びオキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0117】

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

30

【0118】



40

式(b2-1-1)中、

R^{b19} 、 R^{b20} 及び 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のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素又は炭素数1~12のアルコキシ基を表すが、 R^{b19} ~ R^{b21} から選ばれる2つが一緒になってイオウ原子を含む環を形成している。

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

v_2 ~ x_2 のいずれかが2以上のとき、複数の R^{b19} ~ R^{b21} のいずれかは、それぞれ、同一又は相異なる。

50

【 0 1 1 9 】

R^{b19} ~ R^{b21}から選ばれる2つが一緒になって形成するイオウ原子を含む環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性のいずれの環であってもよく、イオウ原子を1以上含むものであれば、さらに、1以上のイオウ原子及び/又は1以上の酸素原子を含んでもよい。

R^{b19} ~ R^{b21}のアルキル基は、好ましくは炭素数が1 ~ 12である。

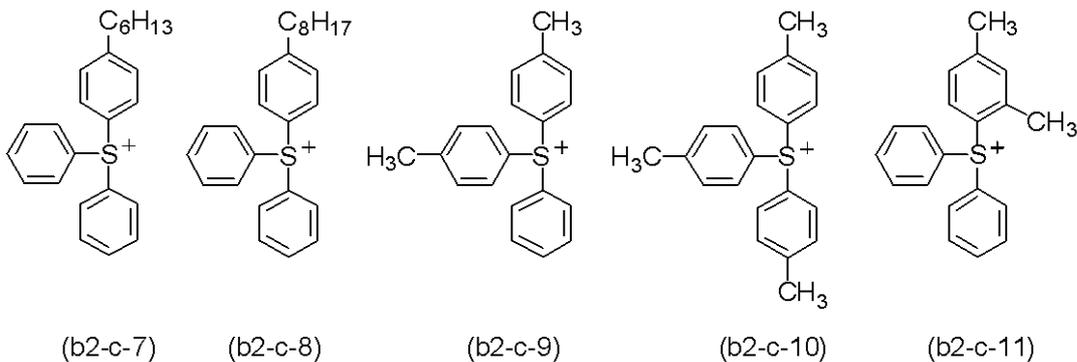
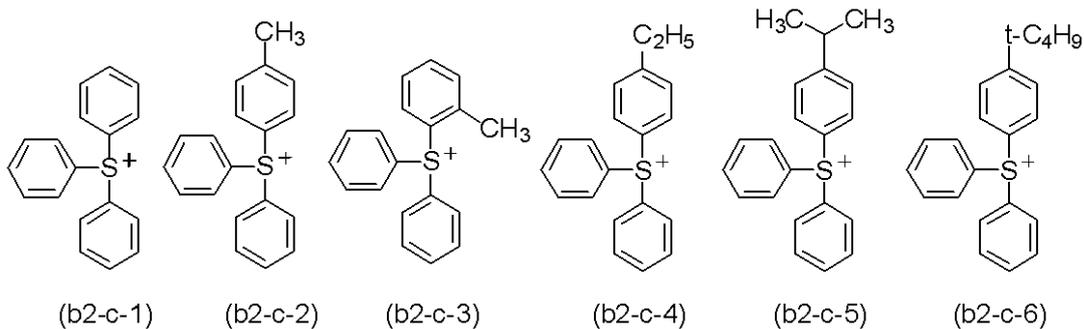
脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数が4 ~ 18である。

【 0 1 2 0 】

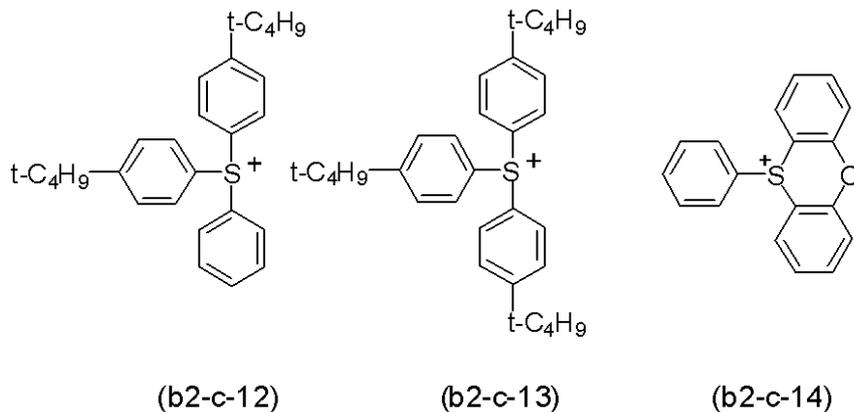
なかでも、R^{b19}、R^{b20}及びR^{b21}は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、炭素数1 ~ 12のアルキル基又は炭素数1 ~ 12のアルコキシ基を表すか、P¹ ~ P³から選ばれる2つが一緒になって、酸素原子とイオウ原子とを含む環を形成することが好ましい。v2、w2及びx2は、それぞれ独立に、好ましくは0又は1である。

【 0 1 2 1 】

カチオン（b2-1-1）としては、以下のカチオンが挙げられる。



【 0 1 2 2 】



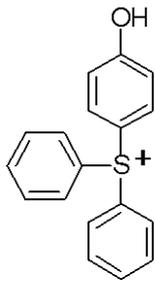
【 0 1 2 3 】

10

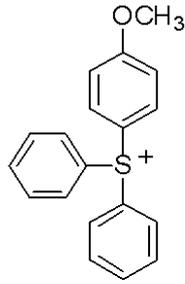
20

30

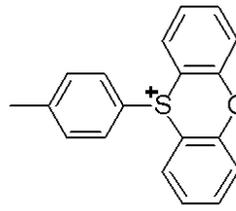
40



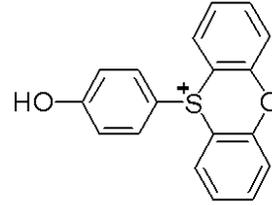
(b2-c-15)



(b2-c-16)

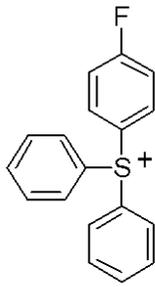


(b2-c-17)

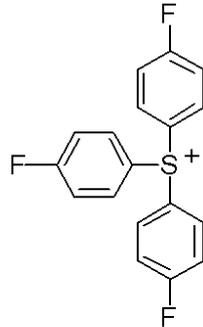


(b2-c-18)

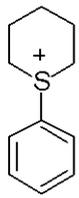
【 0 1 2 4 】



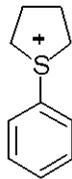
(b2-c-19)



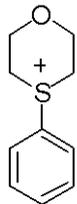
(b2-c-20)



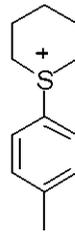
(b2-c-21)



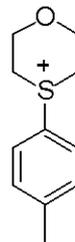
(b2-c-22)



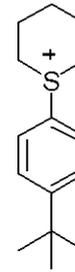
(b2-c-23)



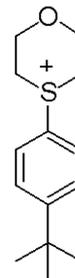
(b2-c-24)



(b2-c-25)



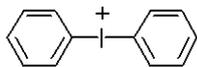
(b2-c-26)



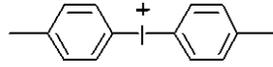
(b2-c-27)

【 0 1 2 5 】

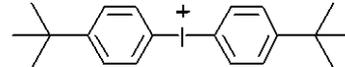
カチオン (b 2 - 2) としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)

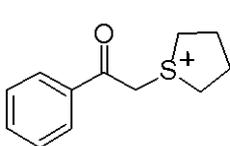


(b2-c-29)

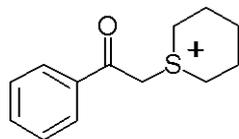


(b2-c-30)

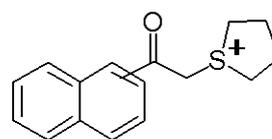
カチオン (b 2 - 3) としては、以下のカチオンが挙げられる。



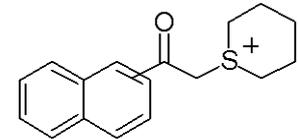
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)



(b2-c-34)

【 0 1 2 6 】

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

10

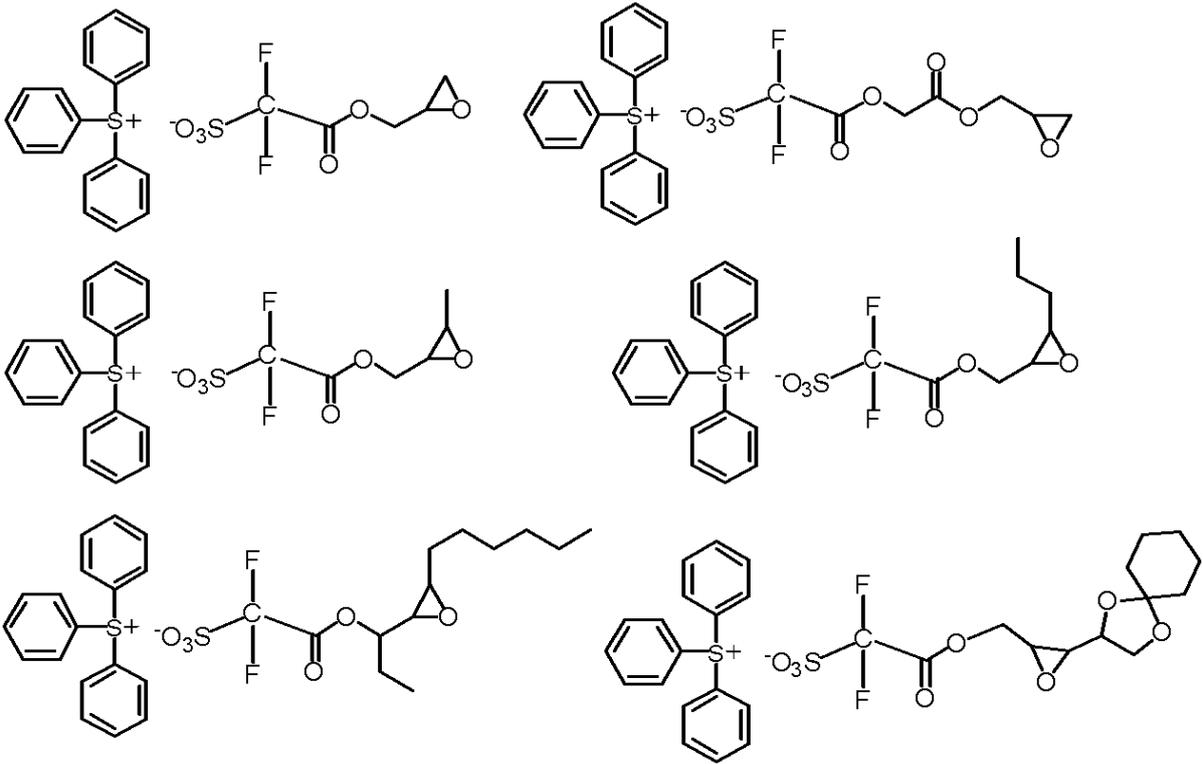
20

30

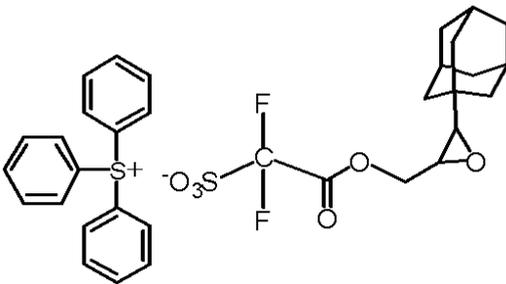
40

50

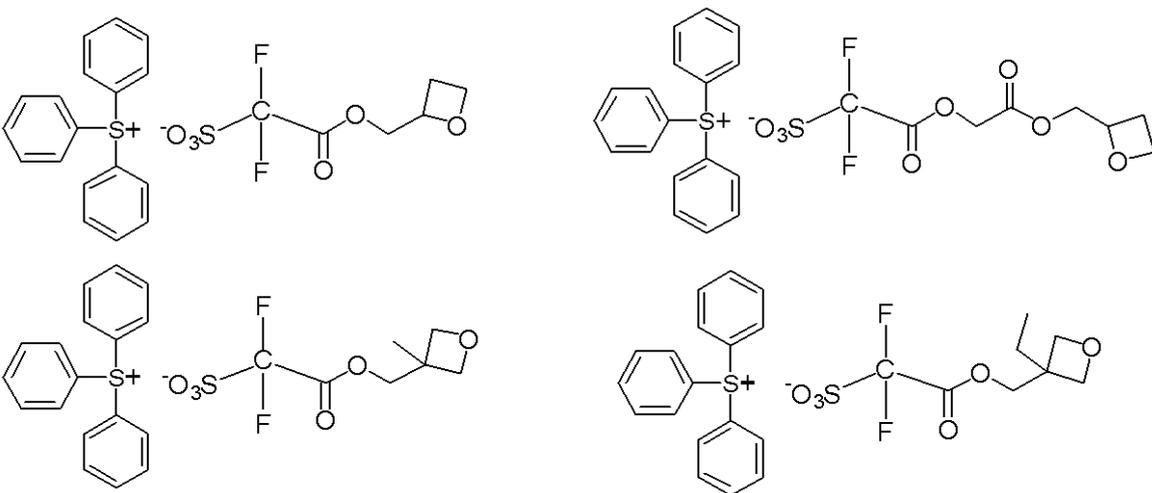
しい。



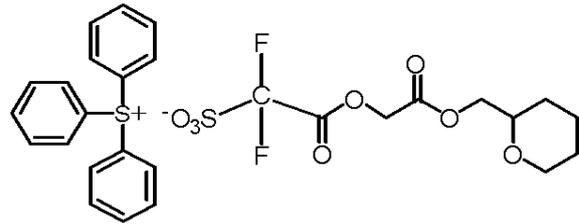
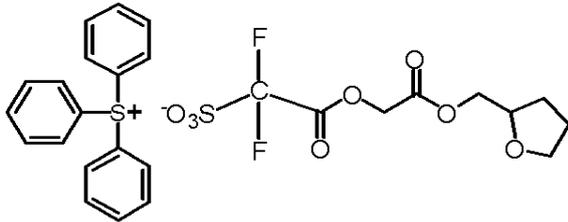
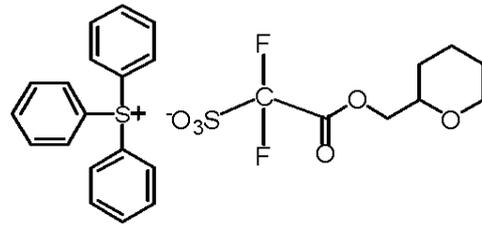
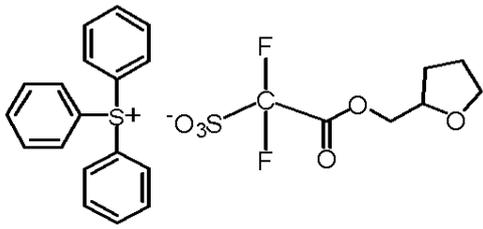
【 0 1 2 7 】



【 0 1 2 8 】

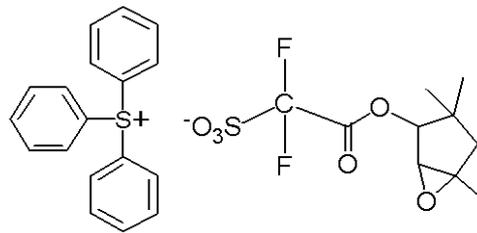
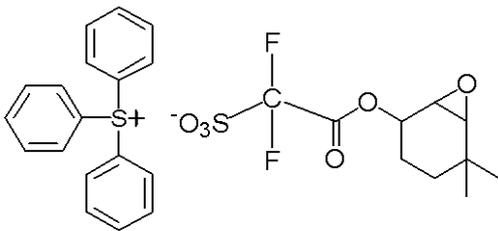


【 0 1 2 9 】

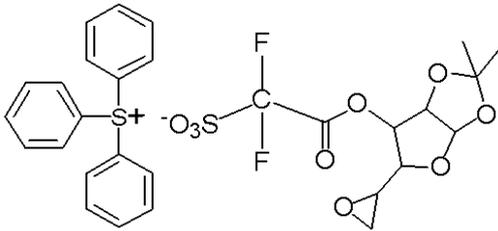


10

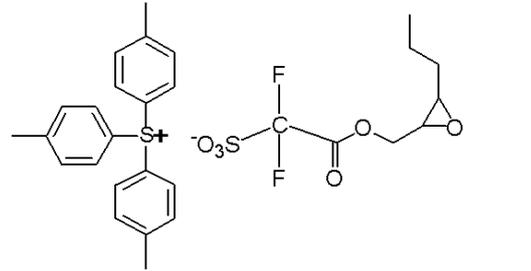
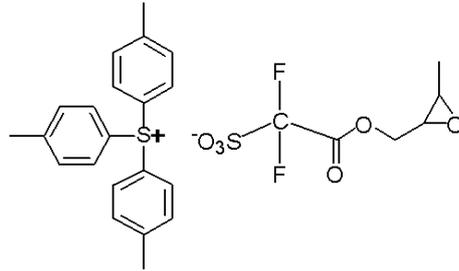
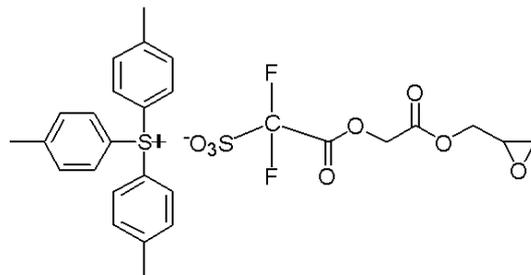
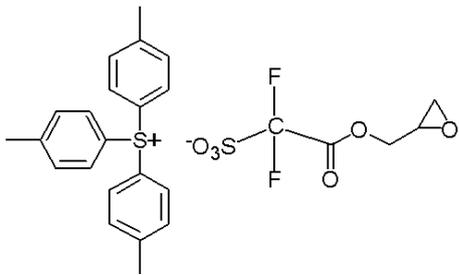
【 0 1 3 0 】



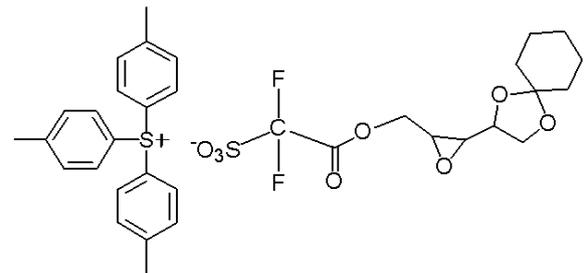
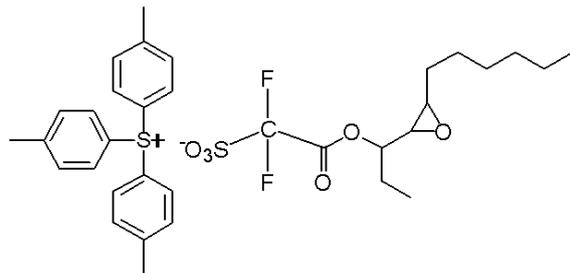
20



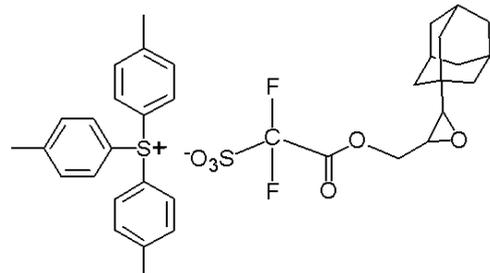
【 0 1 3 1 】



10

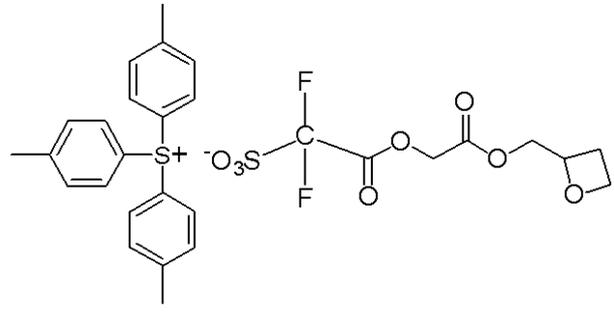
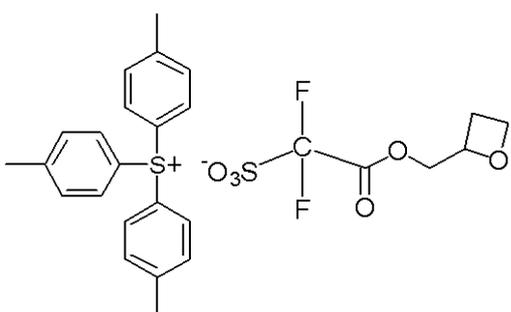


20

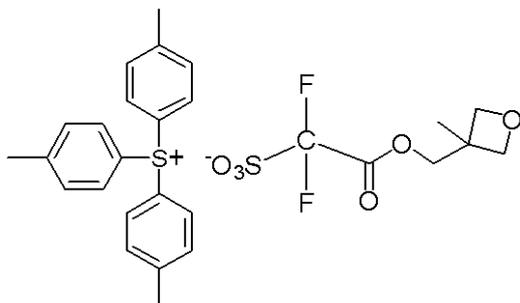


30

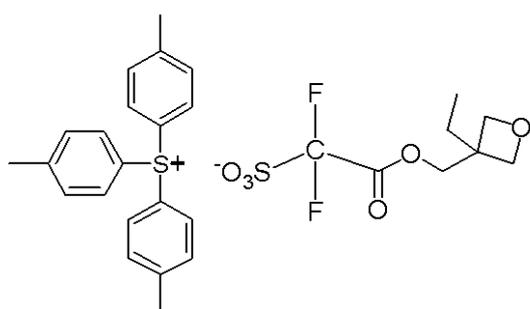
【 0 1 3 2 】

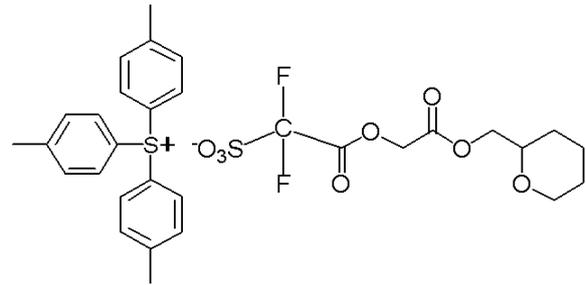
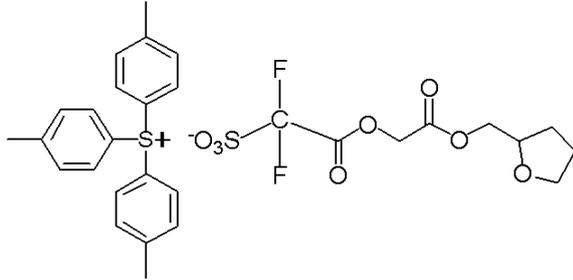
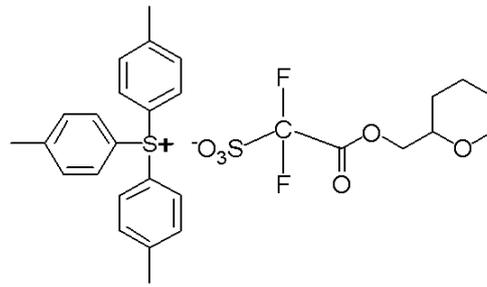
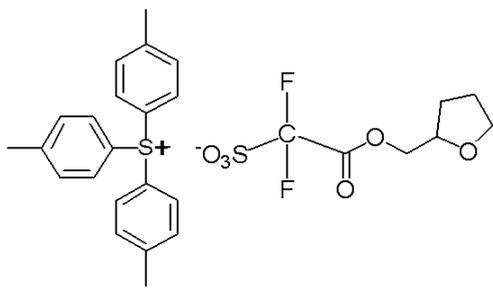


40



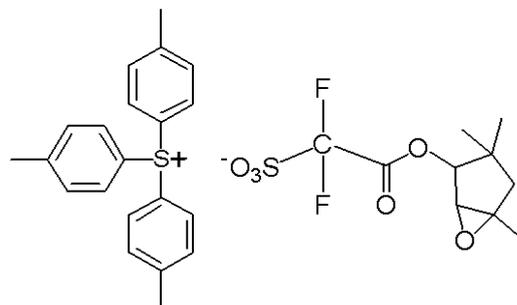
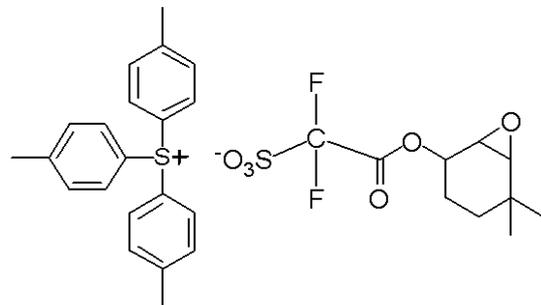
【 0 1 3 3 】



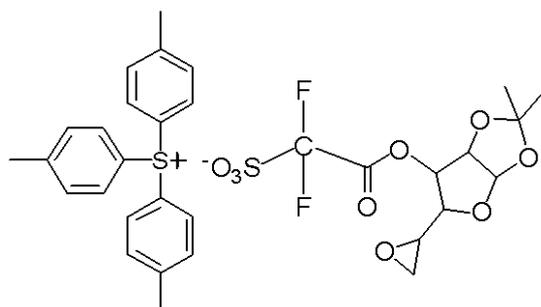


10

【 0 1 3 4 】

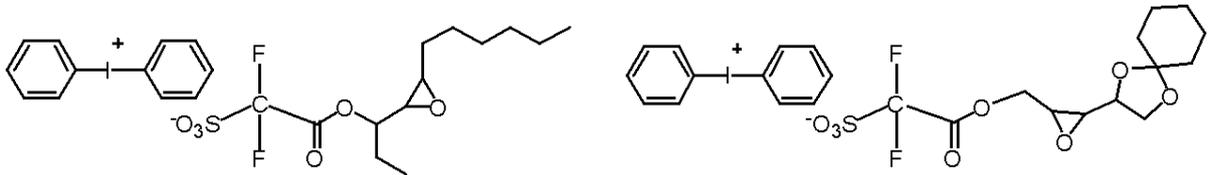
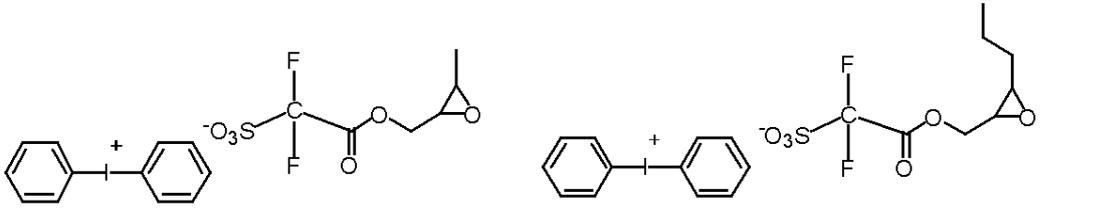
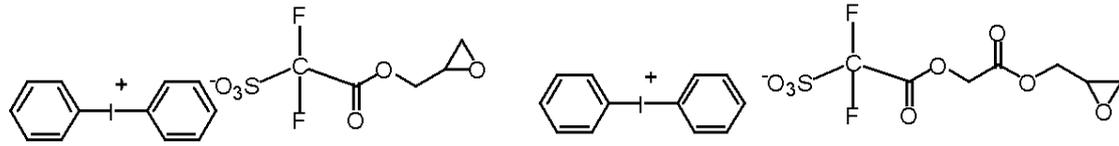


20

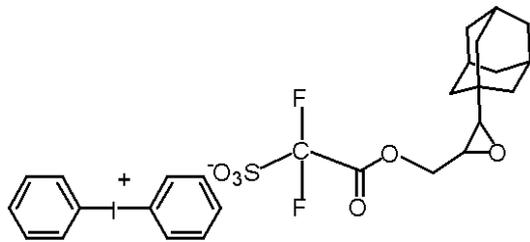


【 0 1 3 5 】

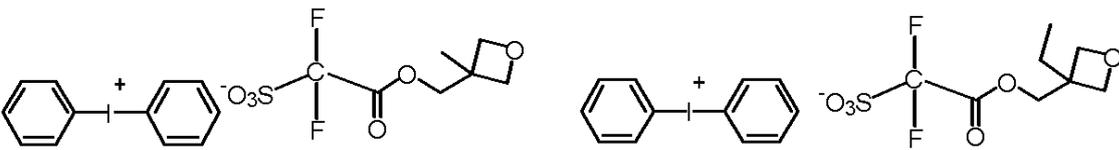
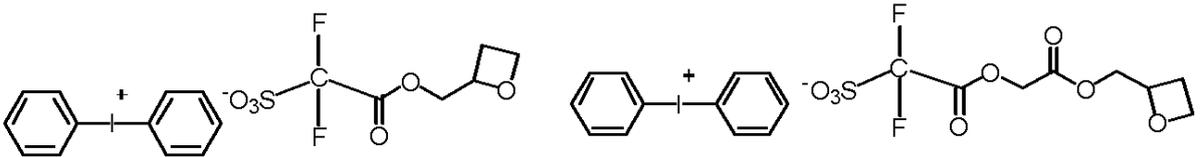
30



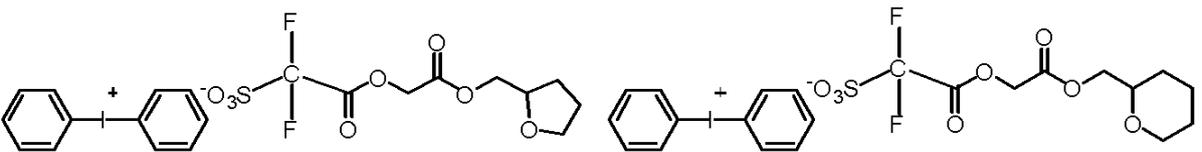
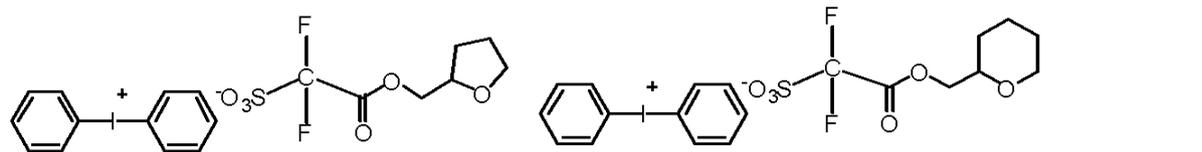
【 0 1 3 6 】



【 0 1 3 7 】



【 0 1 3 8 】



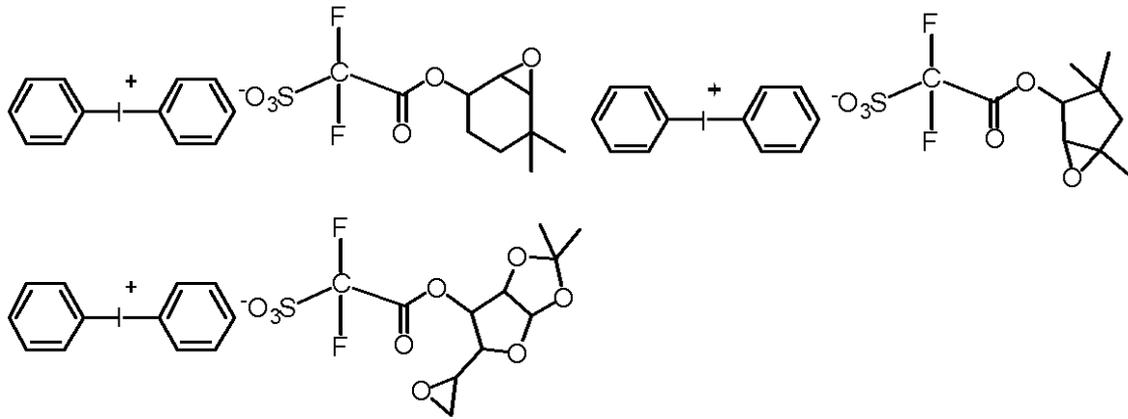
【 0 1 3 9 】

10

20

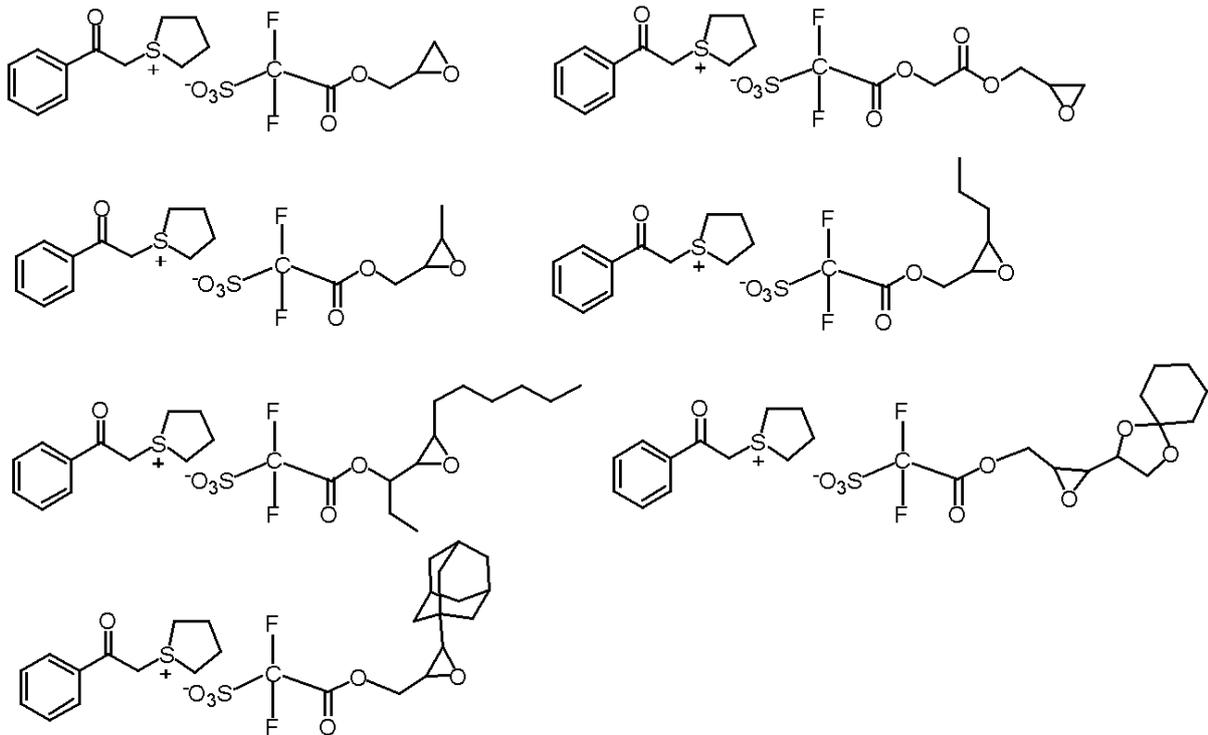
30

40



10

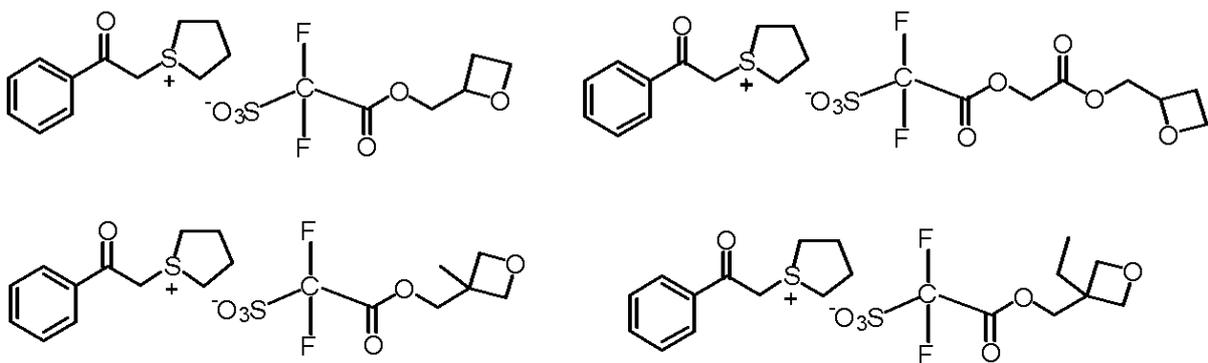
【 0 1 4 0 】



20

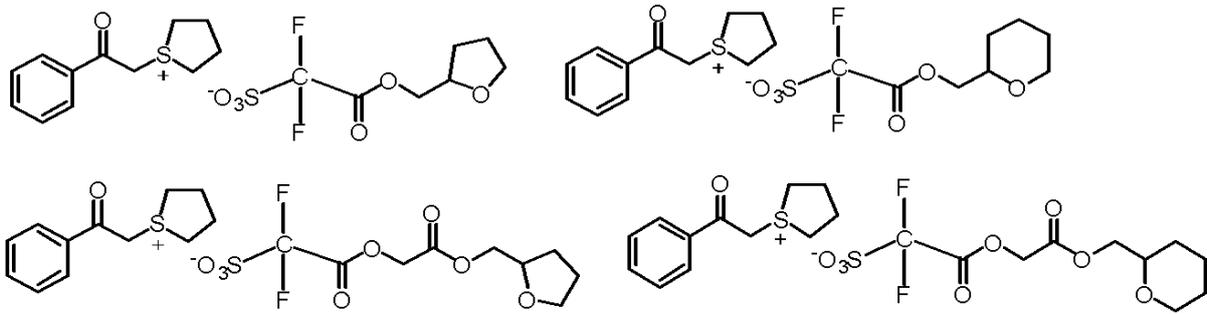
30

【 0 1 4 1 】

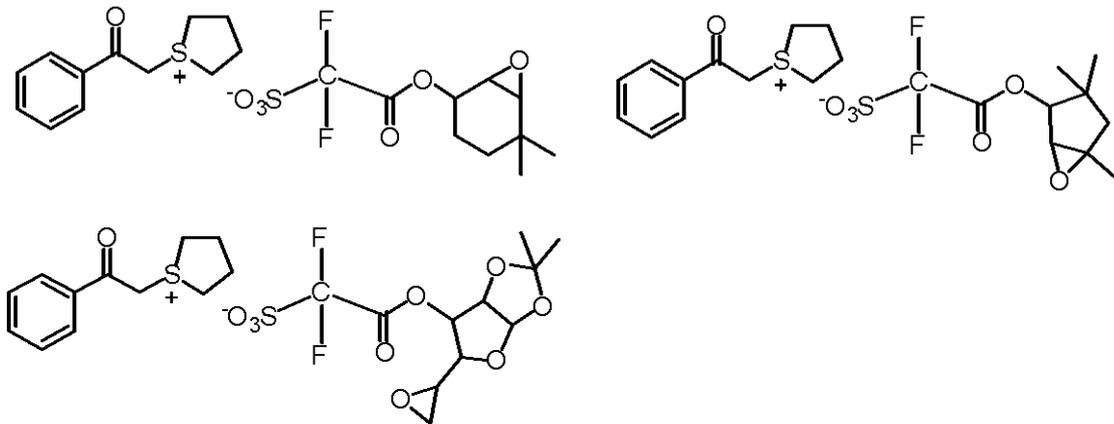


40

【 0 1 4 2 】



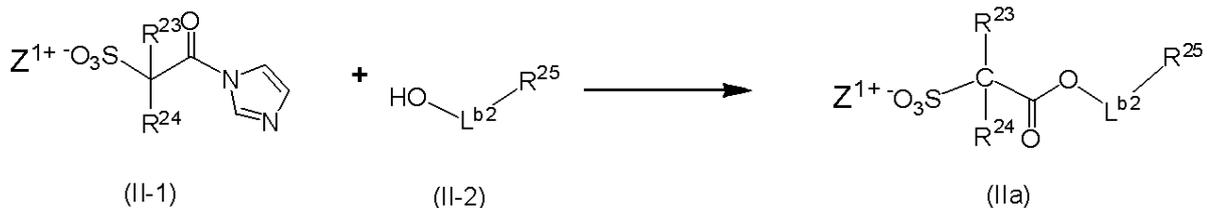
【 0 1 4 3 】



【 0 1 4 4 】

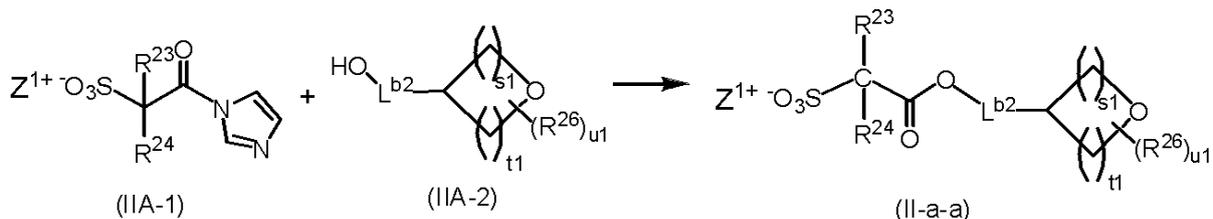
酸発生剤 (II) は、以下の方法 (1) ~ (3) 又はそれに準じた方法によって製造することができる。

(1) X^{21} が式 (b1-1) で表される基 (-CO-O-L^{b2}-) である式 (IIa) で表される酸発生剤は、式 (II-1) で表される塩と式 (II-2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。



【 0 1 4 5 】

(2) X^{21} が式 (b1-1) で表される基 (-CO-O-L^{b2}-) である式 (II-a-a) で表される酸発生剤は、式 (IIA-1) で表される塩と式 (IIA-2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。



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

式 (IIA-1) で表される塩は、式 (IIA-3) で表される塩と式 (IIA-4) で表される化合物 (カルボニルジイミダゾール) とを溶剤中で反応させることにより製造

10

20

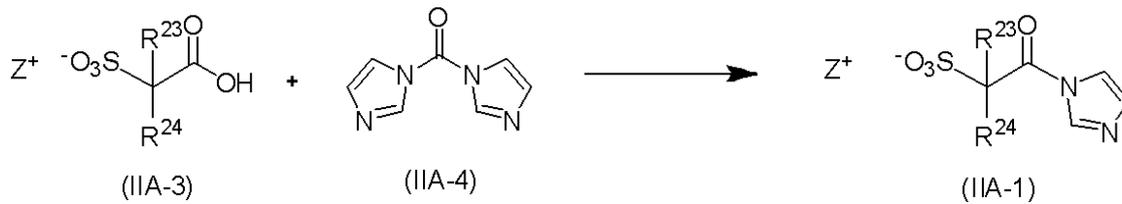
30

40

50

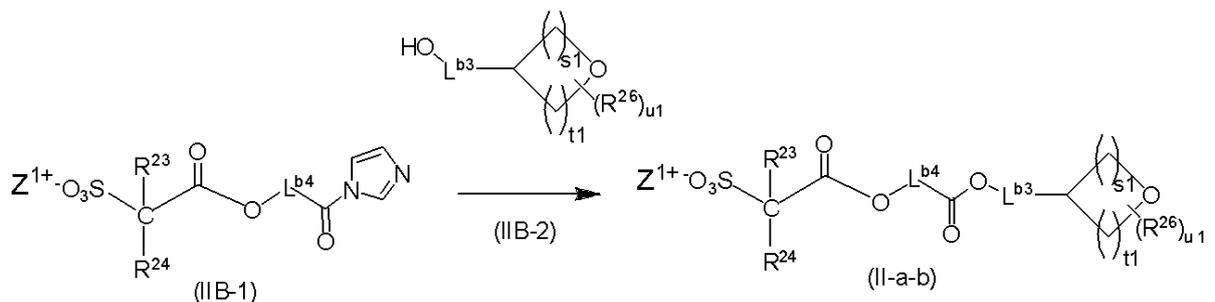
することができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。

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



【0146】

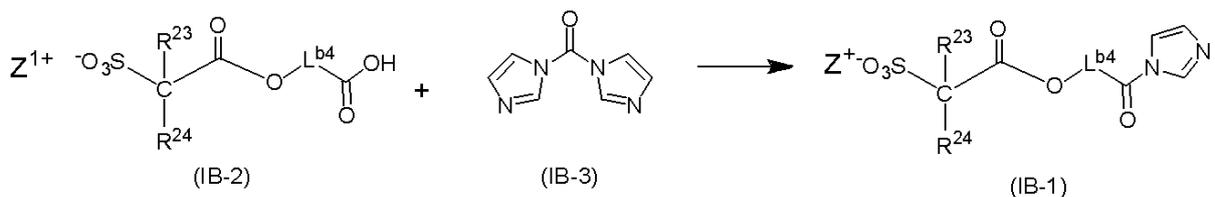
(3) X^{21} が式 (b1-2) で表される基 (-CO-O-L^{b4}-CO-O-L^{b3}-) である式 (II-a-b) で表される塩は、式 (IIB-1) で表される塩と式 (IIB-2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。



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

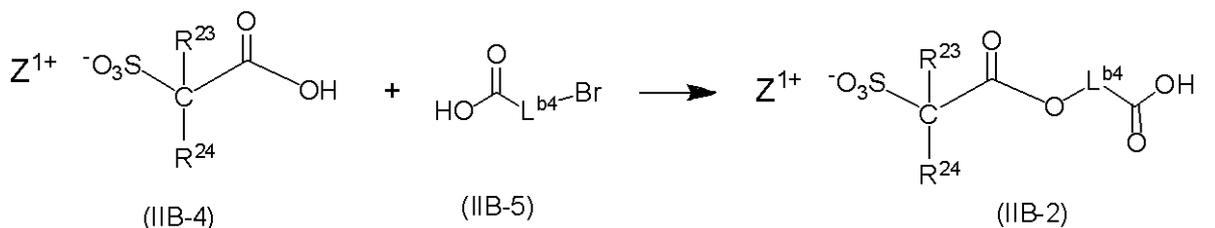
式 (IIB-2) で表される化合物としては、グリシドール、2-ヒドロキシメチルオキセタンなどが挙げられる。

【0147】



【0148】

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



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

式 (IIB-5) で表される化合物としては、プロモ酢酸等が挙げられる。

【0149】

酸発生剤 (II) は、単独でも複数種を同時に用いてもよい。

本発明のレジスト組成物は、酸発生剤 (I I) のほかに、酸発生剤 (I I) 以外の酸発生剤、つまり、公知の酸発生剤 (以下「酸発生剤 (B) 」という場合がある) を含んでいてもよい。

【 0 1 5 0 】

酸発生剤 (B)

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

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

10

【 0 1 5 1 】

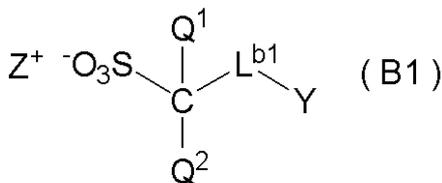
酸発生剤としては、例えば特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号、米国特許第 3 , 7 7 9 , 7 7 8 号、米国特許第 3 , 8 4 9 , 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、欧州特許第 1 2 6 , 7 1 2 号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。

20

【 0 1 5 2 】

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 5 3 】



30

[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、単結合又は炭素数 1 ~ 1 7 の 2 価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 - C H₂ - は、- O - 又は - C O - 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 ~ 1 8 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 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基を表し、前記脂肪族炭化水素基及び前記脂環式炭化水素基に含まれる - C H₂ - は、- O - 、- S O₂ - 又は - C O - で置き換わっていてもよい。

40

Z⁺ は、有機カチオンを表す。]

式 (B 1) において、正電荷を有する Z⁺ で示される有機カチオンを除去してなる負電荷を有するものを「スルホン酸アニオン」ということがある。

【 0 1 5 4 】

Q¹ 及び Q² のペルフルオロアルキル基は、式 (I I) における R²³ 及び R²⁴ のペルフルオロアルキル基と同様のもの挙げられる。

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

【 0 1 5 5 】

50

L^{b1}の2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の脂環式炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

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

10

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

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

20

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

【0156】

L^{b1}の2価の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - が - O - 又は - CO - で置き換わった基としては、上述した式 (b1 - 1) ~ 式 (b1 - 6) と同様のものが挙げられる。

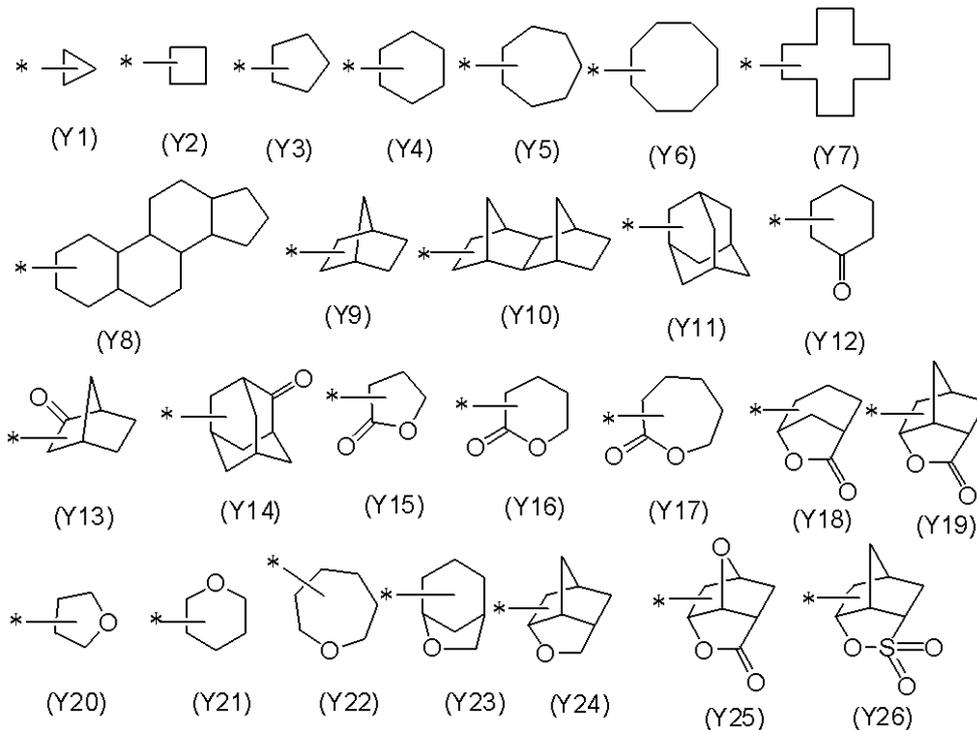
【0157】

Yの脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、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、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などのアルキル基が挙げられ、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基である。

30

脂環式炭化水素基としては、例えば、以下の式 (Y1) ~ (Y11) に示す基が挙げられる。

Yの脂環式炭化水素基に含まれる - CH₂ - が - O -、- SO₂ - 又は - CO - で置き換わった基としては、例えば、式 (Y12) ~ 式 (Y26) で表される基が挙げられる。



10

【 0 1 5 8 】

20

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

【 0 1 5 9 】

Y におけるアルキル基及び脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 2 1 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ 基 (式中、 R^{b1} は、炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基を表す。j 2 は、0 ~ 4 の整数を表す) などが挙げられる。Y の置換基であるアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基等が挙げられる。

30

【 0 1 6 0 】

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

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

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

40

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

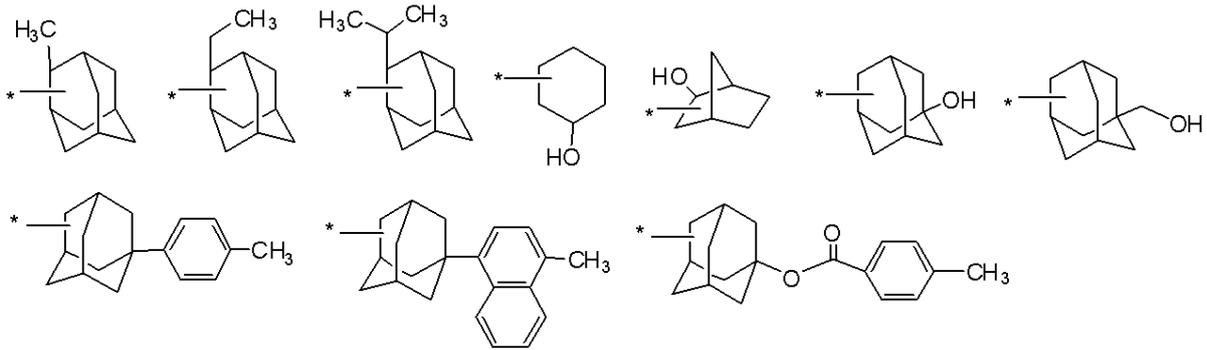
アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基及びナフチルエチル基などが挙げられる。

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

50

【0161】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0162】

なお、Yがアルキル基であり、かつL^{b1}が炭素数1~17の2価の飽和炭化水素基である場合、Yと結合する該2価の飽和炭化水素基のメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていることが好ましい。この場合、Yのアルキル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わらない。Yのアルキル基及びL^{b1}の2価の飽和炭化水素基が置換基を有している場合も同様である。

【0163】

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

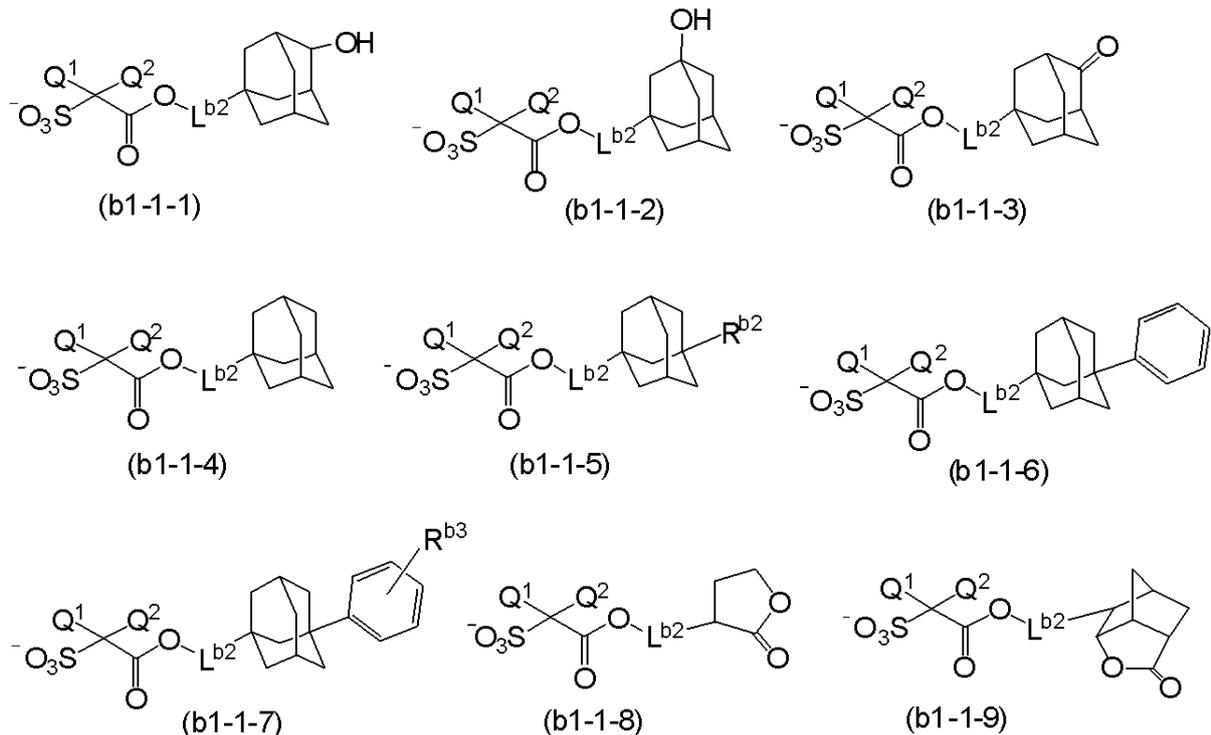
20

【0164】

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

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

【0165】



30

40

50

【 0 1 6 6 】

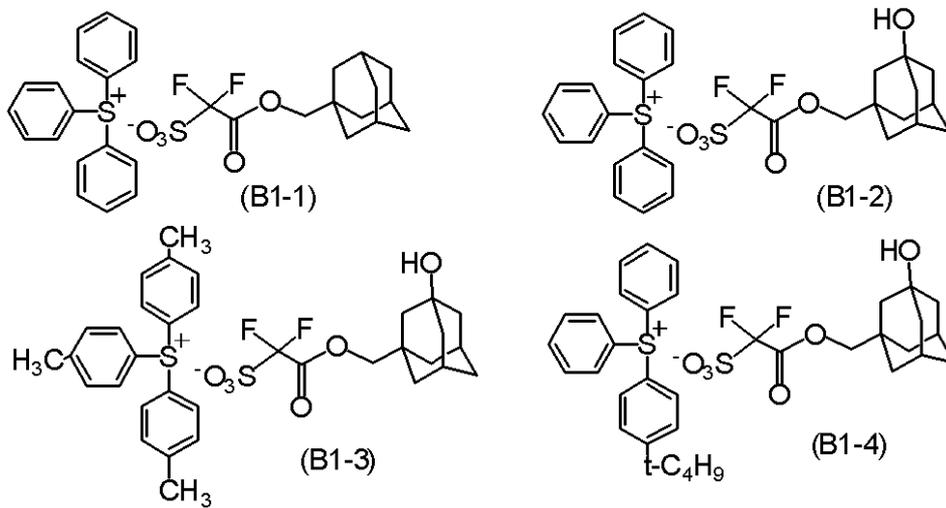
酸発生剤 (B) に含まれるカチオンは、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどの有機オニウムカチオンが挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、アリールスルホニウムカチオンである。

式 (B 1) 中の Z^+ は、好ましくは、上述した式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオンと同様のものが挙げられる。

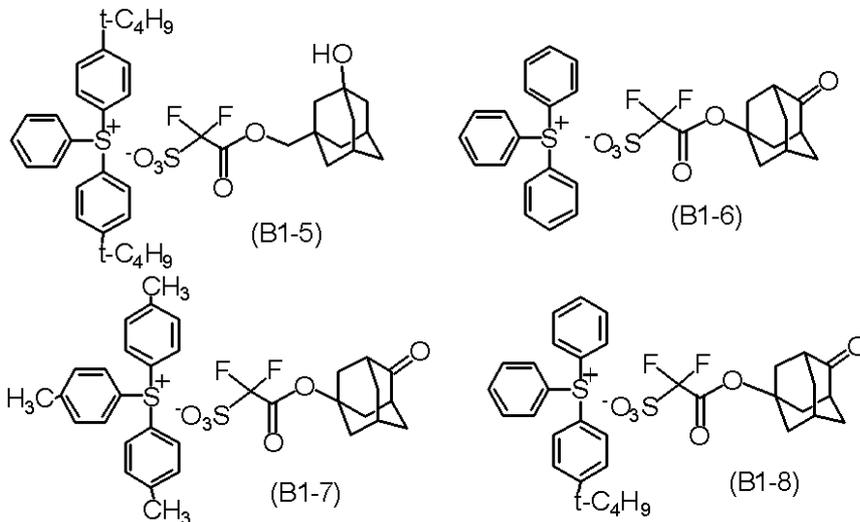
【 0 1 6 7 】

酸発生剤 (B) としては、例えば、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 2 0) で表されるものが挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオン又はトリトリルスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式 (B 1 - 1)、式 (B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 6)、式 (B 1 - 7)、式 (B 1 - 1 1)、式 (B 1 - 1 2)、式 (B 1 - 1 3) 及び式 (B 1 - 1 4) でそれぞれ表される塩がさらに好ましい。

【 0 1 6 8 】



【 0 1 6 9 】



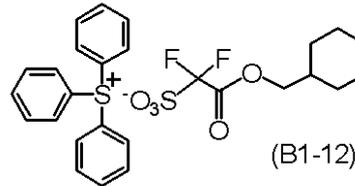
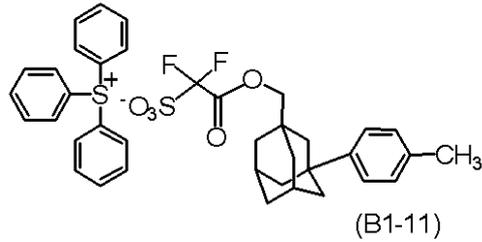
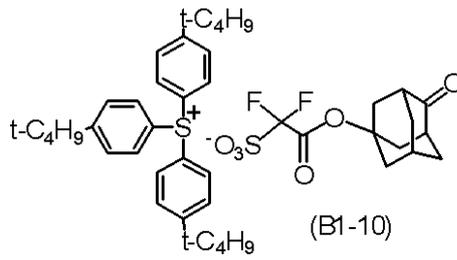
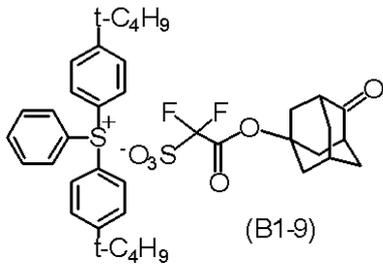
【 0 1 7 0 】

10

20

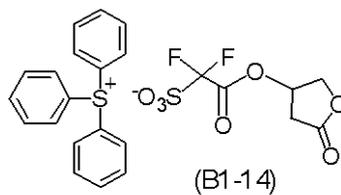
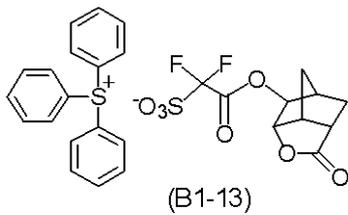
30

40

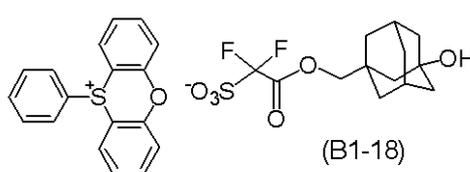
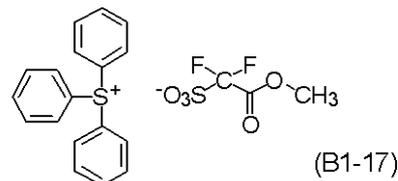
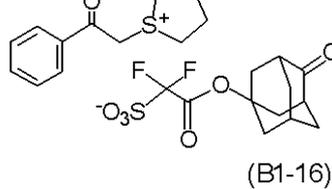
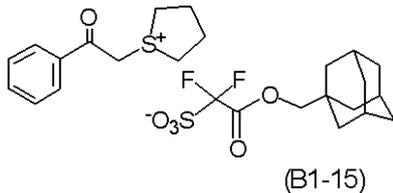


10

【 0 1 7 1 】

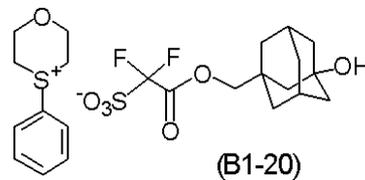
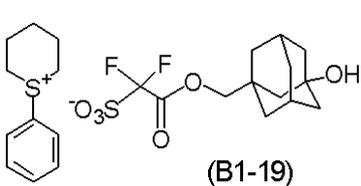


20



30

【 0 1 7 2 】



【 0 1 7 3 】

式 (I I) で表される酸発生剤の含有量は、樹脂 (A 2) に対して、好ましくは 1 質量 % 以上 (より好ましくは 3 質量 % 以上)、好ましくは 3 0 質量 % 以下 (より好ましくは 2 5 質量 % 以下) である。

40

本発明のレジスト組成物が、式 (I I) で表される酸発生剤と酸発生剤 (B) とを含有する場合、式 (I I) で表される酸発生剤と酸発生剤 (B) との合計含有量は、樹脂 (A) に対して、好ましくは 1 質量 % 以上 (より好ましくは 3 質量 % 以上)、好ましくは 4 0 質量 % 以下 (より好ましくは 3 5 質量 % 以下) である。

また、式 (I I) で表される酸発生剤と酸発生剤 (B) との含有量の比 (質量) は、例えば、 5 : 9 5 ~ 9 5 : 5、好ましくは 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0、より好ましくは 1 5 : 8 5 ~ 8 5 : 1 5 である。

【 0 1 7 4 】

50

溶剤 (E)

本発明のレジスト組成物に溶剤 (E) が含まれる場合、その含有量は、例えばレジスト組成物中 90 質量% 以上、好ましくは 92 質量% 以上、より好ましくは 94 質量% 以上であり、例えば 99.9 質量% 以下、好ましくは 99 質量% 以下である。溶剤 (E) の含有量は、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等の公知の分析手段で測定できる。

【 0 1 7 5 】

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ピン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤 (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。

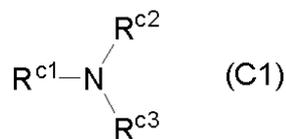
【 0 1 7 6 】

塩基性化合物 (以下「塩基性化合物 (C) 」という場合がある)

塩基性化合物 (C) はクエンチャーとして作用する化合物である。

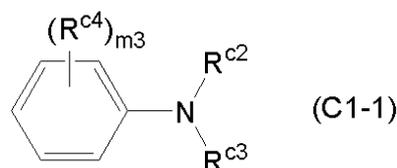
塩基性化合物 (C) は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えばアミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。塩基性化合物 (C) として、好ましくは、式 (C 1) ~ 式 (C 8) 及び式 (C 1 - 1) のいずれかで表される化合物が挙げられ、より好ましくは式 (C 1 - 1) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 7 7 】



[式 (C 1) 中、 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 及び $\text{R}^{\text{c}3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 5 ~ 10 の脂環式炭化水素又は炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

【 0 1 7 8 】

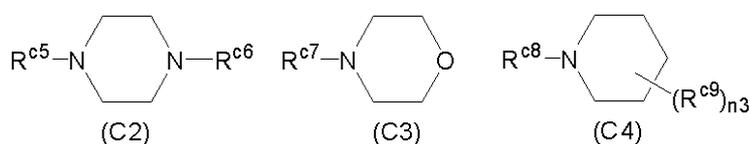


[式 (C 1 - 1) 中、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 及び $\text{R}^{\text{c}3}$ は、上記と同じ意味を表す。

$\text{R}^{\text{c}4}$ は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 5 ~ 10 の脂環式炭化水素又は炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基を表す。

$\text{m}3$ は 0 ~ 3 の整数を表し、 $\text{m}3$ が 2 以上のとき、複数の $\text{R}^{\text{c}4}$ は同一又は相異なる。]

【 0 1 7 9 】



10

20

30

40

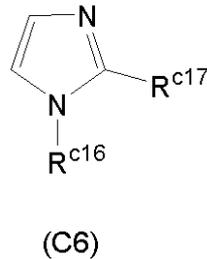
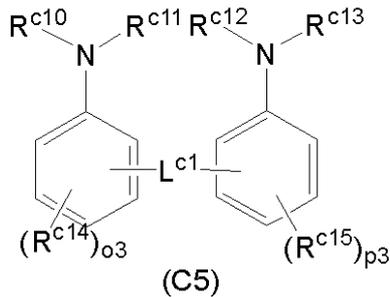
50

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

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

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

【0180】



10

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

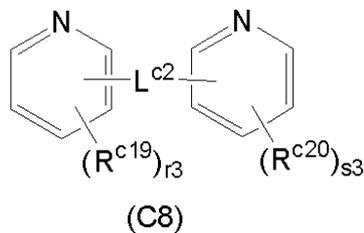
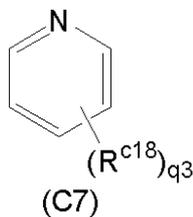
R^{c14} 、 R^{c15} 及び R^{c17} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。

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

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

20

【0181】



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

30

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

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

【0182】

式(C1)～式(C8)及び式(C1-1)においては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アルカンジイル基は、上述したものと同様のものが挙げられる。

40

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

【0183】

式(C1)で表される化合物としては、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-,3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン

50

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

10

【0184】

式(C2)で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式(C3)で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

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

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

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

20

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

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

【0185】

30

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

【0186】

本発明のレジスト組成物が塩基性化合物(C)を含有する場合、その含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、好ましくは、0.01~5質量%程度であり、より好ましく0.01~3質量%程度であり、特に好ましく0.01~1質量%程度である。

40

【0187】

その他の成分(以下「その他の成分(F)」という場合がある)

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

【0188】

<レジスト組成物の調製>

本発明のレジスト組成物は、樹脂(A1)及び樹脂(A2)を含む樹脂(A)、式(II)で表される酸発生剤、及び任意に、溶剤(E)、酸発生剤(B)、塩基性化合物(C)及びその他の成分(F)を混合することにより調製することができる。混合順は任意で

50

あり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10～40の範囲から、樹脂などの種類や樹脂等の溶剤(E)に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5～24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合などを用いることができる。

【0189】

このように、樹脂(A)、式(II)で表される酸発生剤、任意に溶剤(E)、酸発生剤(B)、塩基性化合物(C)及び成分(F)の各々を好ましい含有量で混合した後は、孔径0.003～0.2μm程度のフィルターを用いてろ過等することにより、レジスト組成物を調製することができる。

【0190】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

- (1) 本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層を露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

【0191】

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

【0192】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。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(いわゆるプリベーク)ことにより行うか、あるいは減圧装置を用いて行い、溶剤が除去された組成物層を形成する。この場合の温度は、例えば、50～200程度が例示される。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$ Pa程度が例示される。

【0193】

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

【0194】

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

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

現像後、超純水でリンスし、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。

【0195】

用途

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

【実施例】

10

20

30

40

50

【0196】

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

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

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

装置: HLC-8120GPC型(東ソー社製)

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

溶離液: テトラヒドロフラン

流量: 1.0mL/min

検出器: RI検出器

カラム温度: 40

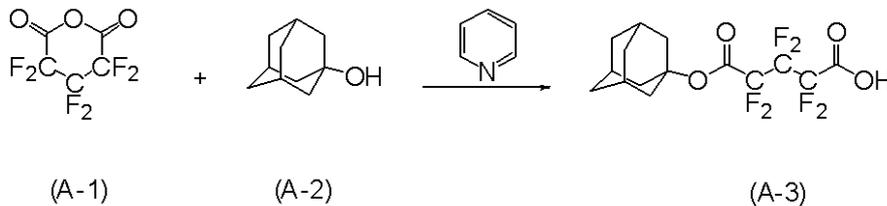
注入量: 100 μ l

分子量標準: 標準ポリスチレン(東ソー社製)

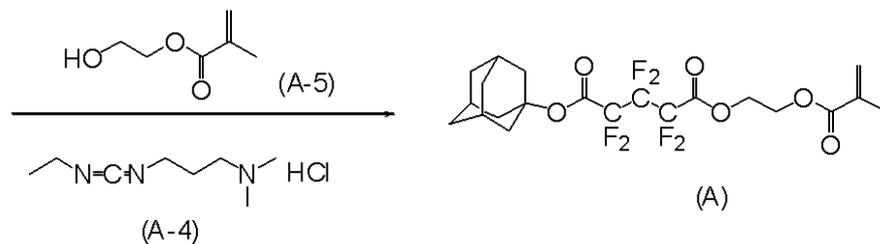
10

【0197】

合成例1: [式(A)で表される化合物の合成]



20



30

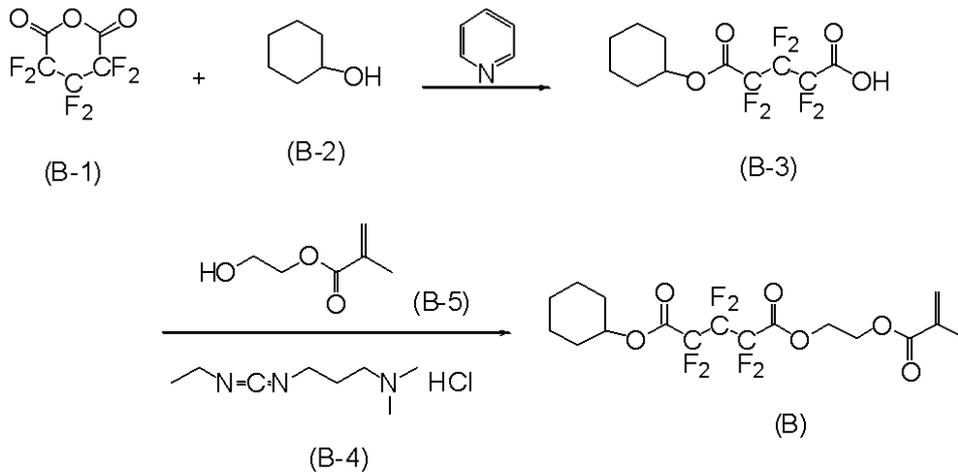
式(A-2)で表される化合物9.60部、テトラヒドロフラン38.40部及びピリジン5.99部を、23で30分間攪拌混合し、0まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(A-1)で表される化合物14.00部を、1時間かけて添加し、さらに、10程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた式(A-3)で表される化合物を含む反応混合物に、式(A-4)で表される化合物(1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩)14.51部及び式(A-5)で表される化合物8.20部を添加し、23で3時間攪拌した。得られた反応溶液に、酢酸エチル271.95部及び5%塩酸水溶液16.57部を加え、23で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液63.64部を加え、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を2回繰り返した。洗浄後の有機層に、イオン交換水67.99部を仕込み23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮して、得られた濃縮物に、酢酸エチル107.71部を添加し完全に溶解するまで攪拌し、n-ヘプタン646.26部を滴下した。滴下終了後、23で30分間攪拌し、ろ過することにより、式(A)で表される化合物15.11部を得た。

40

MS(質量分析): 486.2(分子イオンピーク)

【0198】

合成例2: [式(B)で表される化合物の合成]



10

式 (B - 2) で表される化合物 6 . 3 2 部、テトラヒドロフラン 3 0 . 0 0 部及びピリジン 5 . 9 9 部を、2 3 で 3 0 分間攪拌混合し、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式 (B - 1) で表される化合物 1 4 . 0 0 部を、1 時間かけて添加し、さらに、1 0 程度まで温度を上げ、同温度で 1 時間攪拌した。得られた式 (B - 3) で表される化合物を含む反応混合物に、式 (B - 4) で表される化合物 (1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミド塩酸塩) 1 4 . 5 1 部及び式 (B - 5) で表される化合物 8 . 2 0 部を添加し、2 3 で 3 時間攪拌した。得られた反応溶液に、酢酸エチル 2 7 0 部及び 5 % 塩酸水溶液 1 6 . 5 7 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 6 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。洗浄後の有機層に、イオン交換水 6 5 部を仕込み 2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮した。得られた濃縮物を、カラム分取 (カラム分取条件 固定相 : メルク社製シリカゲル 6 0 - 2 0 0 メッシュ 展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル) することにより、式 (B) で表される化合物 9 . 9 0 部を得た。

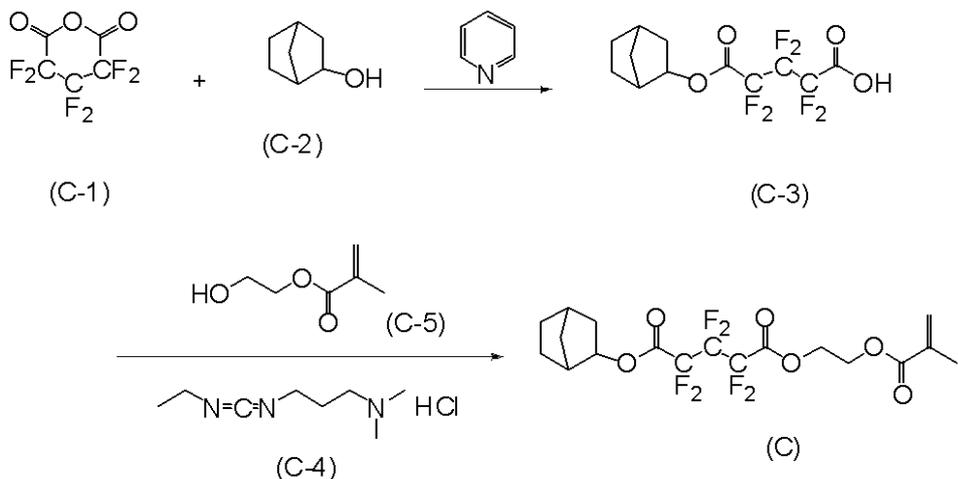
20

MS (質量分析) : 4 3 4 . 1 (分子イオンピーク)

【 0 1 9 9 】

30

合成例 3 : [式 (C) で表される化合物の合成]



40

式 (C - 2) で表される化合物 7 . 0 8 部、テトラヒドロフラン 3 0 . 0 0 部及びピリジン 5 . 9 9 部を、2 3 で 3 0 分間攪拌混合し、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式 (C - 1) で表される化合物 1 4 . 0 0 部を、1 時間かけて添加し、さらに、1 0 程度まで温度を上げ、同温度で 1 時間攪拌した。得られた式 (C - 3) で表される化合物を含む反応混合物に、式 (C - 4) で表される化合物 (1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミド塩酸塩) 1 4 . 5 1 部及び式 (

50

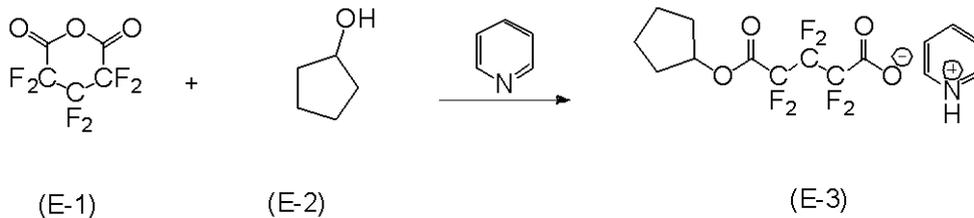
C - 5) で表される化合物 8.20 部を添加し、23 で 3 時間攪拌した。得られた反応溶液に、酢酸エチル 270 部及び 5% 塩酸水溶液 16.57 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 65 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。洗浄後の有機層に、イオン交換水 65 部を仕込み 23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮した。得られた濃縮物を、カラム分取 (カラム分取条件 固定相:メルク社製シリカゲル 60 - 200 メッシュ 展開溶媒: n - ヘプタン / 酢酸エチル) することにより、式 (C) で表される化合物 10.24 部を得た。

10

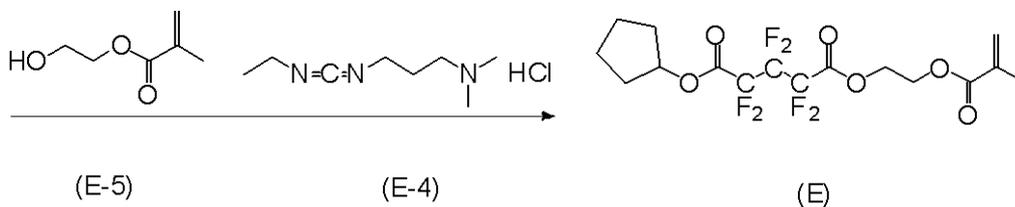
MS (質量分析): 446.1 (分子イオンピーク)

【0200】

合成例 4: [式 (E) で表される化合物の合成]



20



式 (E - 1) で表される化合物 25 部及びテトラヒドロフラン 25 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌混合した後、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式 (E - 2) で表される化合物 10.2 部、ピリジン 11.2 部及びテトラヒドロフラン 30 部の混合溶液を、1 時間かけて添加し、更に、25 程度まで温度を上げ、同温度で 1 時間攪拌した。得られた反応物に、酢酸エチル 200 部及びイオン交換水 50 部を添加攪拌後、分液して有機層を回収した。回収された有機層を濃縮した後、得られた濃縮物に、n - ヘプタン 500 部を添加攪拌後、ろ過することにより、式 (E - 3) で表される化合物 40.18 部を得た。得られた式 (E - 3) で表される化合物 35.21 部、テトラヒドロフラン 160 部、式 (E - 5) で表される化合物 22.8 部及びピリジン 8.3 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌混合した後、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に式 (E - 4) で表される化合物 (1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミド塩酸塩) 33.6 部及びクロロホルム 140 部を添加し、23 で 18 時間攪拌した。得られた反応溶液に、n - ヘプタン 850 部及び 5% 塩酸水溶液 77 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、10% 炭酸カリウム水溶液 61 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。洗浄後の有機層に、イオン交換水 230 部を仕込み 23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮することにより、式 (E) で表される化合物 31.5 部を得た。

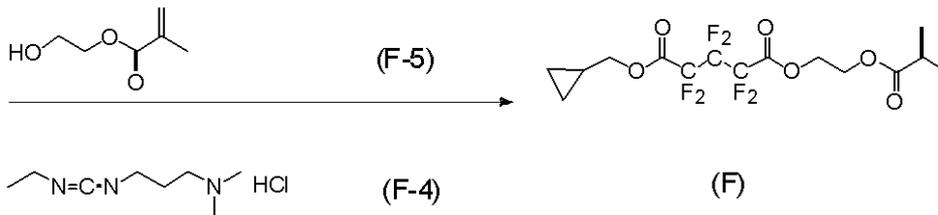
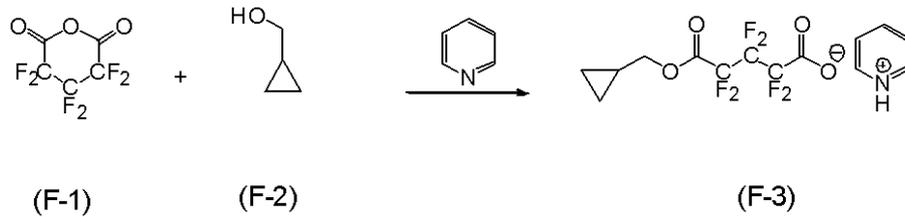
30

40

MS (質量分析): 420.1 (分子イオンピーク)

【0201】

合成例 5 [式 (F) で表される化合物の合成]

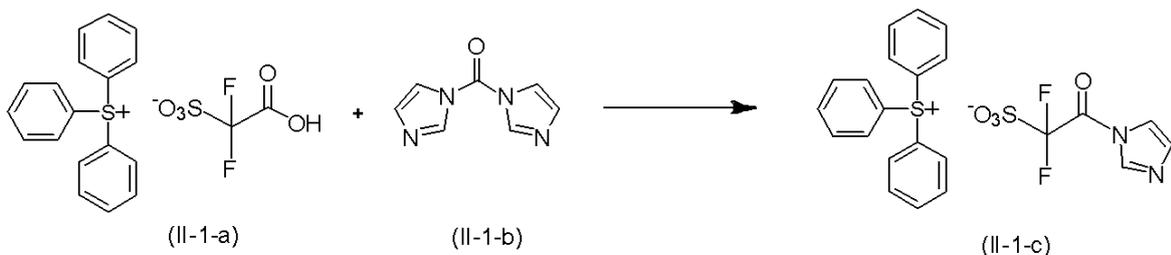


式 (F - 1) で表される化合物 2.5 部及びテトラヒドロフラン 2.5 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌混合した後、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式 (F - 2) で表される化合物 8.5 部、ピリジン 11.2 部及びテトラヒドロフラン 2.5 部の混合溶液を、1 時間かけて添加し、更に、2.5 程度まで温度を上げ、同温度で 1 時間攪拌した。得られた反応物に、酢酸エチル 19.0 部及びイオン交換水 5.0 部を添加攪拌後、分液して有機層を回収した。回収された有機層を濃縮した後、得られた濃縮物に、*n*-ヘプタン 15.0 部を添加攪拌後、上澄み液を除去した後、濃縮することにより、式 (F - 3) で表される化合物 28.7 部を得た。得られた式 (F - 3) で表される化合物 19.8 部、テトラヒドロフラン 9.0 部、式 (F - 5) で表される化合物 10.3 部及びピリジン 5.0 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌混合した後、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に式 (F - 4) で表される化合物 (1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミド塩酸塩) 15.2 部を添加し、23 で 18 時間攪拌した。得られた反応溶液に、*n*-ヘプタン 45.0 部及び 5 % 塩酸水溶液 4.7 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、10 % 炭酸カリウム水溶液 3.7 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。洗浄後の有機層に、イオン交換水 12.0 部を仕込み 23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮することにより、式 (F) で表される化合物 20.1 部を得た。

MS (質量分析) : 406.1 (分子イオンピーク)

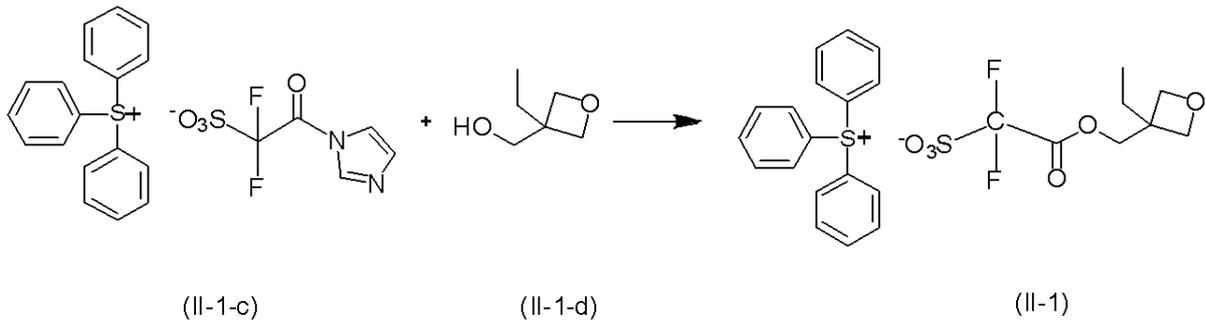
【 0 2 0 2 】

合成例 6 : [式 (II - 1) で表される塩の合成]



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

【 0 2 0 3 】



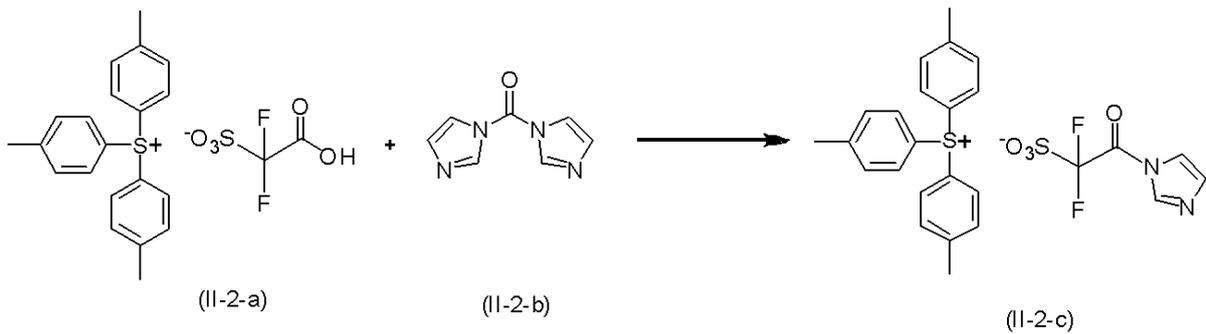
式(II-1-c)で表される塩を含有する溶液59.48部、式(II-1-d)で表される化合物(商品名:3-エチル-オキセタンメタノール 東京化成製)2.57部を仕込み、23で1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式(II-1)で表される塩8.73部を得た。

MS(ESI(+))Spectrum): M⁺ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum): M⁻ 273.0

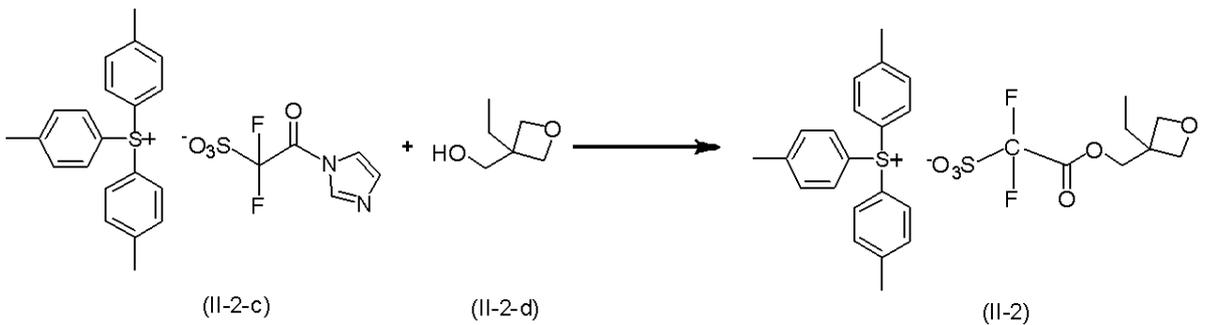
【0204】

合成例7: [式(II-2)で表される塩の合成]



式(II-2-a)で表される塩10.96部、アセトニトリル50部、式(II-2-b)で表される化合物(商品名:カルボニルジイミダゾール 東京化成製)4.44部を仕込み、80で30分間攪拌した。得られた反応物を23まで冷却し、ろ過して、式(II-2-c)で表される塩を含有する溶液60.54部を得た。

【0205】



式(II-2-c)で表される塩を含有する溶液60.54部、式(II-2-d)で表される化合物(商品名:3-エチル-オキセタンメタノール 東京化成製)2.57部を仕込み、23で1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式(II-2)で表される塩8.92部を得た。

【0206】

MS(ESI(+))Spectrum): M⁺ 305.1

10

20

30

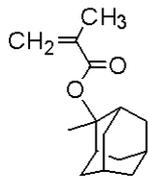
40

50

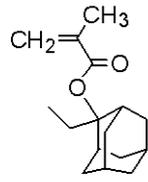
MS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 273.0
 【0207】

樹脂(A)の合成

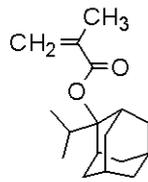
樹脂(A)の合成に使用した化合物を下記に示す。



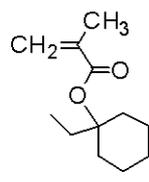
(a1-1-1)



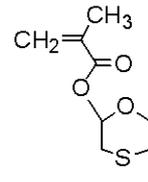
(a1-1-2)



(a1-1-3)

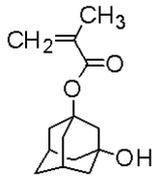


(a1-2-3)

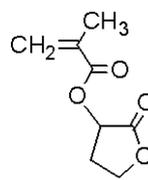


(a1-5-1)

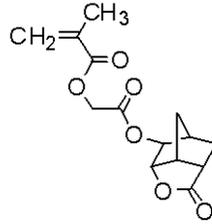
10



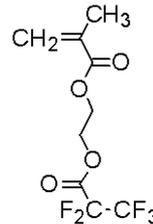
(a2-1-1)



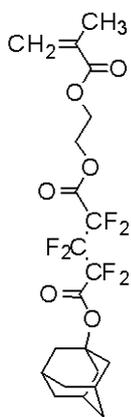
(a3-1-1)



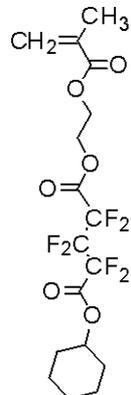
(a3-2-3)



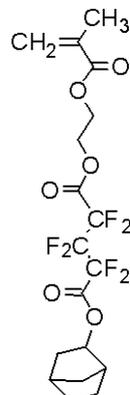
(a4-1-7)



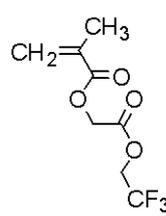
(A)



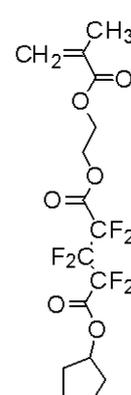
(B)



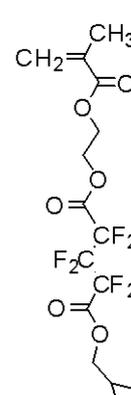
(C)



(D)



(E)



(F)

20

30

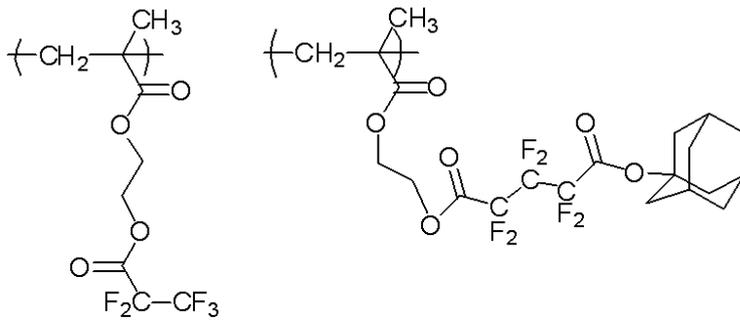
以下、これらの化合物をその式番号に応じて、「モノマー(a1-1-2)」などという。

【0208】

合成例8：〔樹脂A1-1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a4-1-7)及びモノマー(A)を用い、そのモル比(モノマー(a4-1-7)：モノマー(A))が90：10となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 1.7×10^4 の樹脂A1-1(共重合体)を収率82%で得た。この樹脂A1-1は、以下の構造単位を有するものである。

40



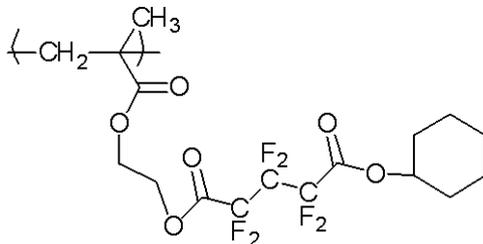
【0209】

10

合成例9：〔樹脂A1-2の合成〕

モノマーとして、モノマー(B)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 2.0×10^4 の樹脂A1-2を収率85%で得た。この樹脂A1-2は、以下の構造単位を有するものである。

20

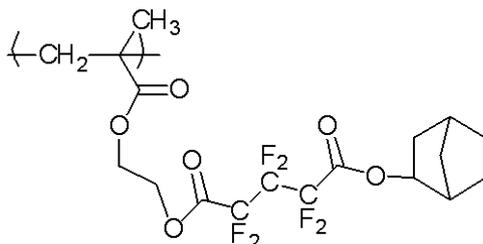


【0210】

合成例10：〔樹脂A1-3の合成〕

モノマーとして、モノマー(C)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 1.9×10^4 の樹脂A1-3を収率83%で得た。この樹脂A1-3は、以下の構造単位を有するものである。

30



40

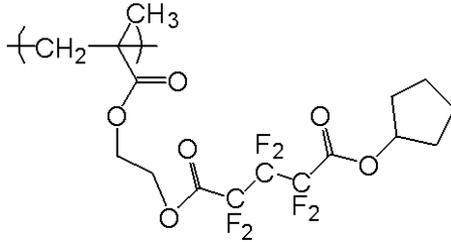
【0211】

合成例11：〔樹脂A1-4の合成〕

モノマーとして、モノマー(E)を用い、全モノマー量の1.2質量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して4.5mol%添加し、これらを60℃で約5

50

時間加熱した。得られた反応混合物を、大量の *n*-ヘプタンに注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 2.6×10^4 の樹脂 A 1 - 4 を収率 89% で得た。この樹脂 A 1 - 4 は、以下の構造単位を有するものである。

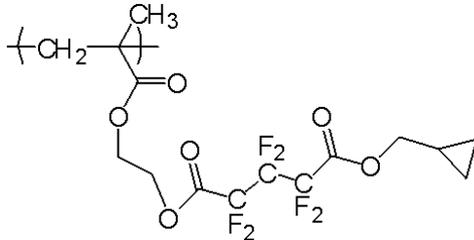


10

【0212】

合成例 12：〔樹脂 A 1 - 5 の合成〕

モノマーとして、モノマー (F) を用い、全モノマー量の 1.2 質量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して 4.5 mol% 添加し、これらを 60 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量の *n*-ヘプタンに注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 3.9×10^4 の樹脂 A 1 - 5 を収率 90% で得た。この樹脂 A 1 - 5 は、以下の構造単位を有するものである。



20

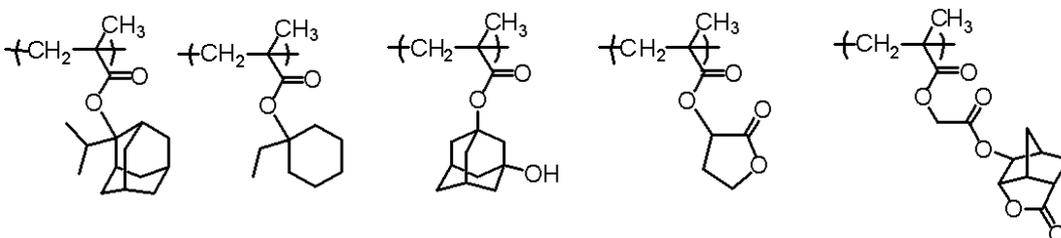
【0213】

合成例 13：〔樹脂 A 2 - 1 の合成〕

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

30

40

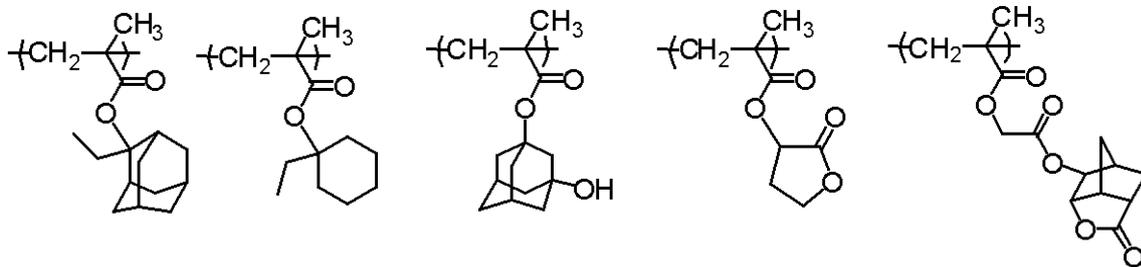


50

【0214】

合成例14：〔樹脂A2-2の合成〕

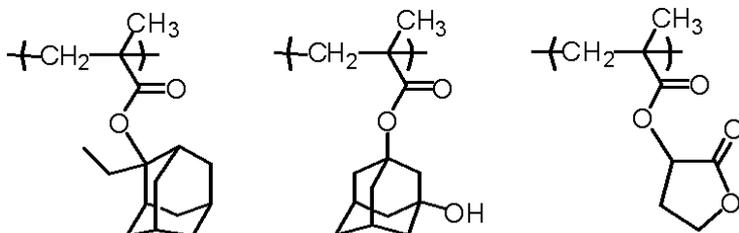
モノマー(a1-1-2)、モノマー(a1-2-3)、モノマー(a2-1-1)、モノマー(a3-1-1)及びモノマー(a3-2-3)を、そのモル比〔モノマー(a1-1-2)：モノマー(a1-2-3)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-1-1)：モノマー(a3-2-3)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%となるように添加した。これを73で約5時間加熱することにより重合した。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール：水=4：1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が 7.8×10^3 である共重合体を収率68%で得た。この共重合体は、モノマー(a1-1-2)、モノマー(a1-2-3)、モノマー(a2-1-1)、モノマー(a3-1-1)、モノマー(a3-2-3)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-2とする。



【0215】

合成例15：〔樹脂A2-3の合成〕

モノマー(a1-1-2)、モノマー(a2-1-1)及びモノマー(a3-1-1)を、そのモル比〔モノマー(a1-1-2)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-1-1)〕が、50：25：25となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを80で約8時間加熱することにより重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール：水=4：1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、得られた樹脂を、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 9.2×10^3 である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、モノマー(a1-1-2)、モノマー(a2-1-1)及びモノマー(a3-1-1)に各々由来する、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-3とする。



【0216】

10

20

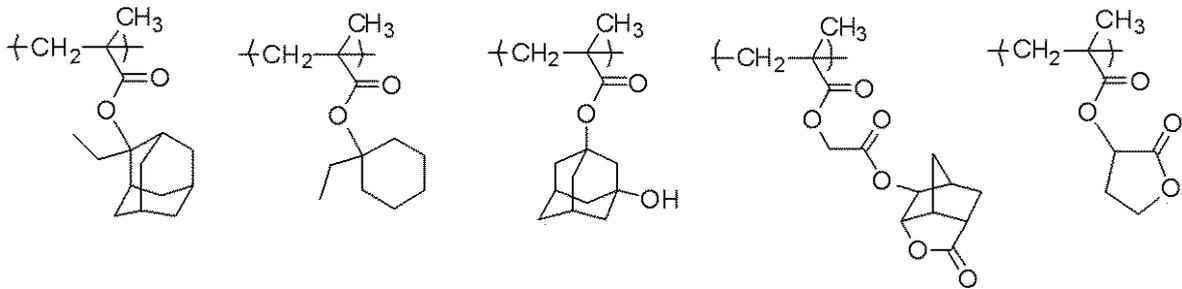
30

40

50

合成例 16〔樹脂 A 2 - 4 の合成〕

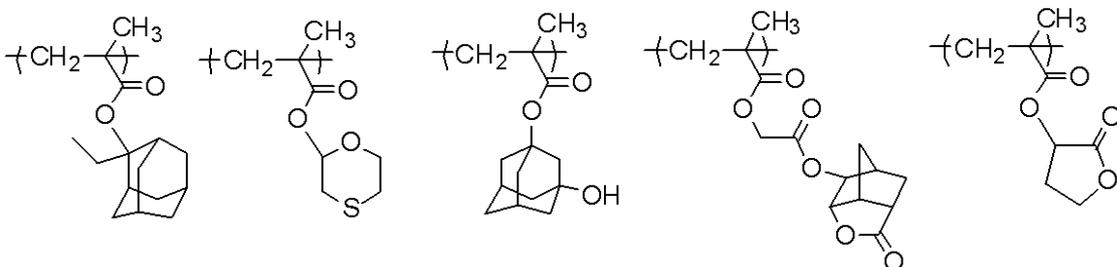
モノマー (a 1 - 1 - 2)、モノマー (a 1 - 2 - 3)、モノマー (a 2 - 1 - 1)、モノマー (a 3 - 2 - 3) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) を、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 2) : モノマー (a 1 - 2 - 3) : モノマー (a 2 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 2 - 3) : モノマー (a 3 - 1 - 1)〕が、30 : 14 : 6 : 20 : 30 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1 mol % 及び 3 mol % 添加し、これらを 75 °C で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキササンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 7.2×10^3 の共重合体を収率 78 % で得た。この共重合体は、モノマー (a 1 - 1 - 2)、モノマー (a 1 - 2 - 3)、モノマー (a 2 - 1 - 1)、モノマー (a 3 - 2 - 3) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 - 4 とする。



【0217】

合成例 17〔樹脂 A 2 - 5 の合成〕

モノマー (a 1 - 1 - 2)、モノマー (a 1 - 5 - 1)、モノマー (a 2 - 1 - 1)、モノマー (a 3 - 2 - 3) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) を、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 2) : モノマー (a 1 - 5 - 1) : モノマー (a 2 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 2 - 3) : モノマー (a 3 - 1 - 1)〕が、30 : 14 : 6 : 20 : 30 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1 mol % 及び 3 mol % 添加し、これらを 75 °C で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキササンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 7.2×10^3 の共重合体を収率 78 % で得た。この共重合体は、モノマー (a 1 - 1 - 2)、モノマー (a 1 - 5 - 1)、モノマー (a 2 - 1 - 1)、モノマー (a 3 - 2 - 3) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 - 5 とする。



【0218】

合成例 18 :〔樹脂 X 1 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 1)、モノマー (a 3 - 1 - 1) 及びモノマー

10

20

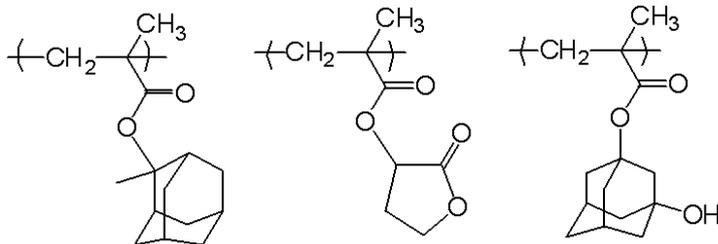
30

40

50

(a 2 - 1 - 1) を用い、そのモル比 (モノマー (a 1 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1) : モノマー (a 2 - 1 - 1)) が 3 5 : 4 5 : 2 0 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1.0 mol % 及び 3.0 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 7.0×10^3 の樹脂 X 1 を収率 75 % で得た。この樹脂 X 1 は、以下の構造単位を有するものである。

10

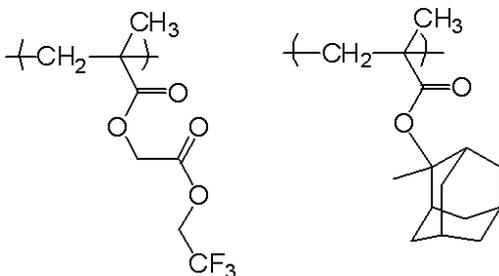


【0219】

合成例 19 : [樹脂 X 2 の合成]

モノマーとして、モノマー (F) 及びモノマー (a 1 - 1 - 1) を用い、そのモル比 (モノマー (F) : モノマー (a 1 - 1 - 1)) が 8 0 : 2 0 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.5 mol % 及び 1.5 mol % 添加し、これらを 70 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 2.8×10^4 の樹脂 X 2 (共重合体) を収率 70 % で得た。この樹脂 X 2 は、以下の構造単位を有するものである。

20



30

【0220】

<レジスト組成物の調製>

合成例 8 ~ 合成例 19 で得られた樹脂 A 1 - 1 ~ A 1 - 5、A 2 - 1 ~ A 2 - 5、X 1 ~ X 2 ;

40

以下に示す酸発生剤 I I - 1、B 1 ~ B 3 ;

以下に示す塩基性化合物 C 1 ;

の各々を表 1 に示す質量部で、以下に示す溶剤に溶解し、さらに孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

【0221】

【表 1】

	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	PB/PEB
実施例 1	A1-1/A2-2=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 2	A1-2/A2-1=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例 3	A1-2/A2-2=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 4	A1-2/A2-3=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 5	A1-3/A2-2=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 6	A1-2/A2-2=0.7/10部	II=1.4部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 7	A1-2/X1=0.3/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 8	A1-2/X1=0.3/10部	II/B2/B3= 0.5/0.5/0.1部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 9	A1-2/A2-4=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 10	A1-2/A2-5=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 11	A1-4/A2-5=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 12	A1-5/A2-5=0.7/10部	II1/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例 13	A1-2/A2-5=0.7/10部	II2/B1=0.7/0.7部	C1=0.07部	110°C/105°C
比較例 1	X2/X1=0.3/10部	B2/B3=1.0/0.1部	C1=0.07部	110°C/105°C

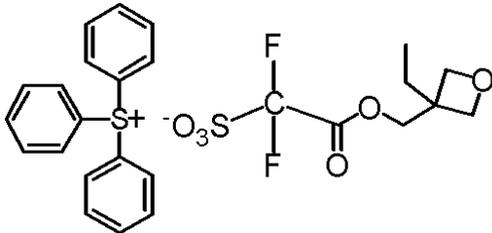
10

【 0 2 2 2 】

< 酸発生剤 >

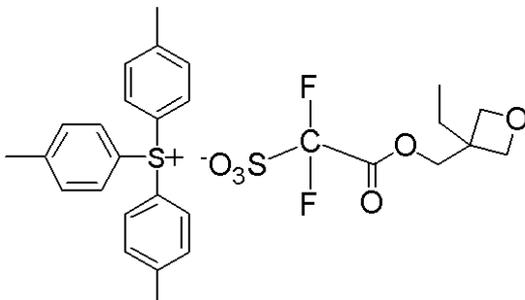
II 1: 式 (II - 1) で表される塩

20



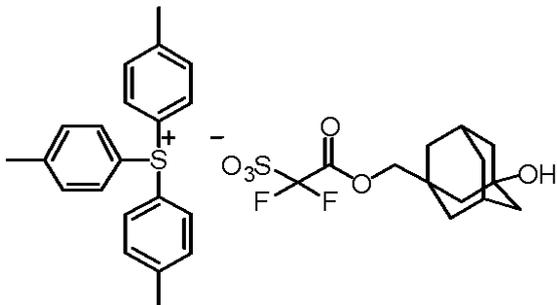
II 2: 式 (II - 2) で表される塩

30

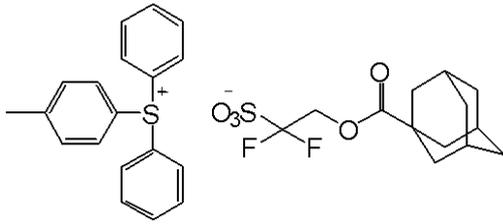


B 1: 特開 2010-152341 号公報の実施例に従って合成

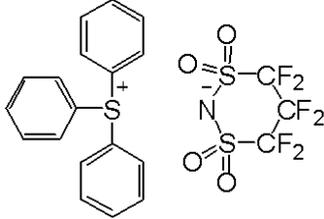
40



B 2: WO 2008/99869 号の実施例及び、特開 2010-26478 号の実施例に従って合成



B 3 : 特開 2 0 0 5 - 2 2 1 7 2 1 の実施例に従って合成



10

【 0 2 2 3 】

< 塩基性化合物 : クエンチャー >

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

【 0 2 2 4 】

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	2 6 5 . 0 部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2 0 . 0 部	20
2 - ヘプタノン	2 0 . 0 部	
- ブチロラクトン	3 . 5 部	

【 0 2 2 5 】

< レジストパターンの製造 >

1 2 インチのシリコン製ウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [A R C - 2 9 ; 日産化学 (株) 製] を塗布して、2 0 5 、 6 0 秒の条件でベークすることによって、厚さ 7 8 n m の有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥後の膜厚が 8 5 n m となるようにスピコートした。

得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表 1 の「 P B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間プリベーク (P B) した。こうしてレジスト組成物層を形成したウェハに、液浸露光用 A r F エキシマステッパー [X T : 1 9 0 0 G i ; A S M L 社製、N A = 1 . 3 5 、 3 / 4 A n n u l a r X - Y 偏光] を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

30

露光後、ホットプレート上にて、表 1 の「 P E B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間ポストエクスポージャーベーク (P E B) を行い、さらに 2 . 3 8 質量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 6 0 秒間のパドル現像を行った。

【 0 2 2 6 】

各レジスト膜において、5 0 n m 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。

40

【 0 2 2 7 】

< パターン倒れ評価 >

パターン倒れ評価 (P C M) : 4 5 n m のラインアンドスペースパターンにおいて、露光量をアップさせた時、線幅が 4 0 n m より細くなっても倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察されない場合を、4 0 n m 以上の線幅で、倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察される場合を x とした。

その結果を表 2 に示す。括弧内の数字は、解像したレジストパターンの線幅 (n m) を示す。

【 0 2 2 8 】

< 欠陥評価 >

50

12インチのシリコン製ウェハ（基板）に、レジスト組成物を、乾燥後の膜厚が0.15 μmとなるように塗布（スピコート）した。塗布後、ダイレクトホットプレート上で、表1のPB欄に示す温度で60秒間プリバーク（PB）し、ウェハ上に組成物層を形成させた。

このようにして組成物層を形成したウェハに、現像機 [ACT-12；東京エレクトロン（株）製] を用いて、60秒間、水リンスを行った。

その後、欠陥検査装置 [KLA-2360；KLAテンコール製] を用いて、ウェハ上の欠陥数を測定した。

これらの結果を表2に示す。

【0229】

【表2】

	PCM	欠陥
実施例1	○(37)	130
実施例2	○(37)	160
実施例3	○(36)	210
実施例4	○(37)	290
実施例5	○(36)	190
実施例6	○(34)	240
実施例7	○(37)	330
実施例8	○(38)	420
実施例9	○(35)	180
実施例10	○(34)	160
実施例11	○(35)	240
実施例12	○(35)	280
実施例13	○(33)	130
比較例1	×(40)	720

【産業上の利用可能性】

【0230】

本発明のレジスト組成物によれば、優れたパターン倒れ耐性（PCM）で、レジストパターンを製造することができるとともに、得られたレジストパターンの欠陥の発生数も少ない。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 高橋 純平

- (56)参考文献 特開2012-226334(JP,A)
特開2011-246439(JP,A)
特開2010-197413(JP,A)
特開2011-051945(JP,A)
特開2012-194209(JP,A)
特開2010-032994(JP,A)
特開2010-250063(JP,A)
特開2011-037837(JP,A)
特開2011-016793(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18