

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5898521号
(P5898521)

(45) 発行日 平成28年4月6日(2016.4.6)

(24) 登録日 平成28年3月11日(2016.3.11)

(51) Int. Cl. F I
G03F 7/039 (2006.01) G O 3 F 7/039 6 O 1
G03F 7/004 (2006.01) G O 3 F 7/004 5 O 1
 G O 3 F 7/004 5 O 3 A

請求項の数 4 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2012-33548 (P2012-33548)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成24年2月20日 (2012.2.20)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2012-190014 (P2012-190014A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成24年10月4日 (2012.10.4)	(74) 代理人	110000202
審査請求日	平成26年9月18日 (2014.9.18)		新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2011-39448 (P2011-39448)	(72) 発明者	市川 幸司
(32) 優先日	平成23年2月25日 (2011.2.25)		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		住友化学株式会社内
		(72) 発明者	安江 崇裕
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		(72) 発明者	釜淵 明
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内

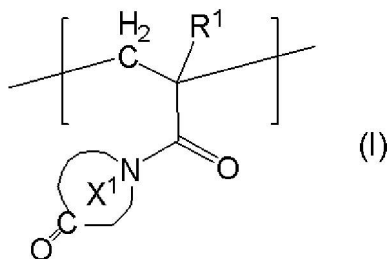
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

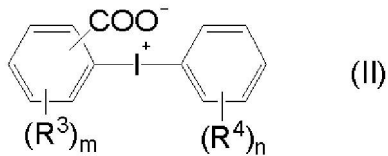
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) 式(I)で表される構造単位を有する樹脂、
- (B) 酸発生剤及び、
- (D) 式(II)で表される化合物を含有するレジスト組成物。



【式(I)中、
 R¹ 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。
 環X¹ は、炭素数2～36の複素環を表し、該複素環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～24の炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基で置換されていてもよい。】



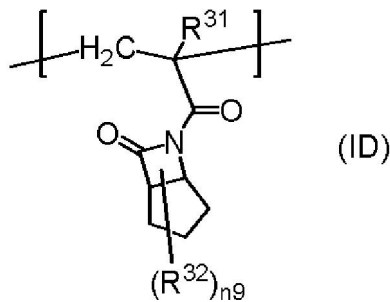
[式(I I)中、

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。

m 及び n は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、 m が 2 以上の場合、複数の R^3 は同一又は相異なり、 n が 2 以上の場合、複数の R^4 は同一又は相異なる。]

【請求項 2】

式(I)で表される構造単位が、式(ID)で表される構造単位である請求項1記載のレジスト組成物。



[式(ID)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、ハロゲン原子を表す。

R^{32} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表す。

n_9 は、0 ~ 8 の整数を表し、 n_9 が 2 以上の場合、複数の R^{32} は同一又は相異なる。]

【請求項 3】

さらに溶剤を含有する請求項1又は2記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

- (1) 請求項1 ~ 3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、
- (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、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び -メタクリロイロキシ- -ブチロラク톤を重合させてなる樹脂と、トリフェニルスルホニウム1-(3-ヒドロキシアダマンチル)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネートからなる酸発生剤と、2,6-ジイソプロピルアニリンからなるクエンチャーと、溶剤とからなるレジスト組成物が記載されている

10

20

30

40

50

。【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2006-257078号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のレジスト組成物から製造されるレジストパターンは、フォーカスマージン評価及びラインエッジラフネスが必ずしも十分に満足できない場合があった。

10

【課題を解決するための手段】

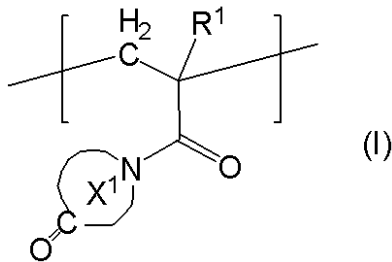
【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

[1] (A) 式 (I) で表される構造単位を有する樹脂、

(B) 酸発生剤及び、

(D) 式 (II) で表される化合物を含有するレジスト組成物。



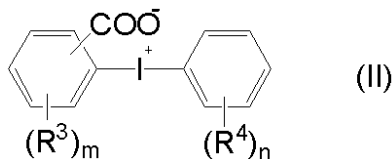
20

[式 (I) 中、

R¹ 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。

環 X¹ は、炭素数 2 ~ 36 の複素環を表し、該複素環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよい。]

30



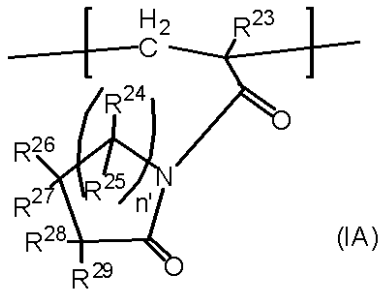
[式 (II) 中、

R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。

m 及び n は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、m が 2 以上の場合、複数の R³ は同一又は相異なり、n が 2 以上の場合、複数の R⁴ は同一又は相異なる。]

40

[2] 式 (I) で表される構造単位が、式 (IA) で表される構造単位である [1] 記載のレジスト組成物。



[式(I A)中、

R^{23} 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。

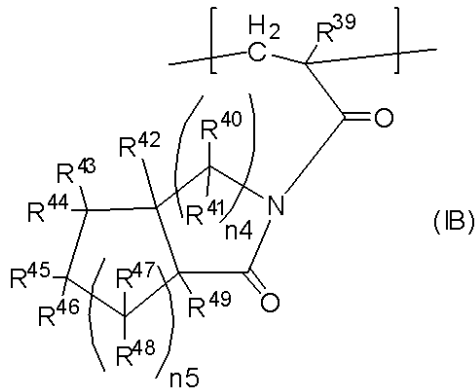
10

$R^{24} \sim R^{29}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～24の炭化水素基を表すか、 $R^{24} \sim R^{29}$ の中から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して炭素数3～30の環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

n' は、0～3の整数を表し、 n' が2以上の場合、複数の R^{24} 及び R^{25} は同一又は相異なる。]

[3]式(I)で表される構造単位が、式(I B)で表される構造単位である[1]記載のレジスト組成物。

20



[式(I B)中、

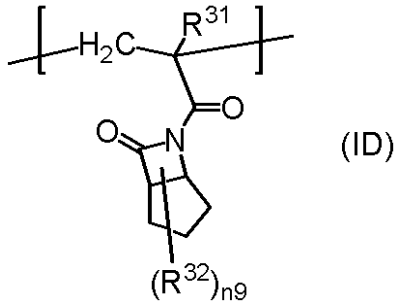
R^{39} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

$R^{40} \sim R^{49}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表すか、 $R^{40} \sim R^{49}$ の中から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して炭素数3～24の環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

40

n_4 及び n_5 は、それぞれ独立に、0～3の整数を表し、 n_4 が2以上の場合、複数の R^{41} 及び R^{40} は同一又は相異なり、 n_5 が2以上の場合、複数の R^{47} 及び R^{48} は同一又は相異なる。]

[4]式(I)で表される構造単位が、式(I D)で表される構造単位である[1]記載のレジスト組成物。



【式(I D)中、

R³¹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、ハロゲン原子を表す。 10

R³²は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基を表す。

n₉は、0～8の整数を表し、n₉が2以上の場合、複数のR³²は同一又は相異なる。]

【5】さらに溶剤を含有する上記【1】～【4】のいずれか記載のレジスト組成物。

【6】(1)上記【1】～【5】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、

(3)組成物層を露光する工程、 20

(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】

【0006】

本発明のレジスト組成物によれば、優れたフォーカスマージン(DOF)で、良好なラインエッジラフネスを有するレジストパターンを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

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。 30

また、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「CH₂=CH-CO-」又は「CH₂=C(CH₃)-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。

【0008】 40

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、

(A)上述した式(I)で表される構造単位を有する樹脂、

(B)酸発生剤及び、

(D)上述した式(II)で表される化合物を含有する。

本発明のレジスト組成物は、さらに(E)溶剤(以下「溶剤(E)」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

樹脂(以下「樹脂(A)」という)は、式(I)で表される構造単位(以下、構造単位(50

I) という場合がある) を有する。

また、樹脂(A)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樹脂であることが好ましい。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、樹脂(A)が、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。よって、樹脂(A)は、構造単位(I)の1種のみ又は2種以上を含み、酸に不安定な基を有するモノマー(以下「酸に不安定な基を有するモノマー(a1)」という場合がある)に由来する構造単位を含む樹脂であることが好ましい。

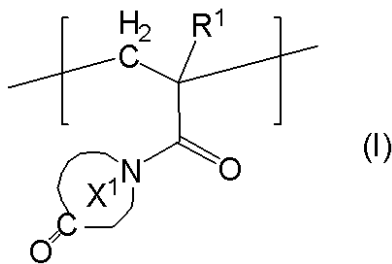
また、樹脂(A)は、構造単位(I)及び酸に不安定な基を有するモノマー(a1)に由来する構造単位以外の構造単位を含んでもよい。このような構造単位としては、酸に不安定な基を有さないモノマー(以下「酸安定モノマー」という場合がある)に由来する構造単位、当該分野で公知のモノマー等が挙げられる。

10

【0010】

式(I)で表される構造単位

構造単位(I)を以下に示す。



20

[式(I)中、

R¹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。

環X¹は、炭素数2~36の複素環を表し、該複素環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~24の炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数2~4のアシル基又は炭素数2~4のアシルオキシ基で置換されていてもよい。]

【0011】

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。

30

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。

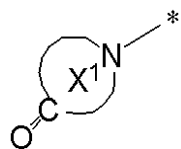
ハロゲン原子を有してもよいアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

【0012】

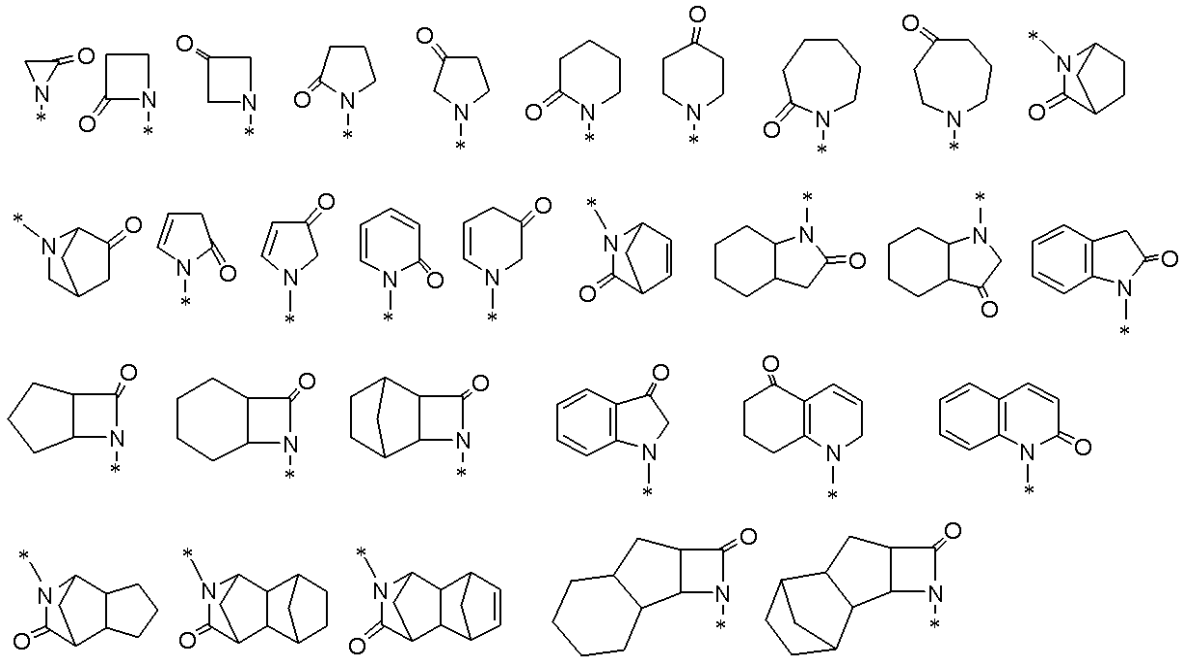
複素環としては、環を構成する原子として-CO-と窒素原子とを含有しているものであればよく、芳香族複素環であってもよいし、芳香性を有さないものであってもよい。また、単環式及び多環式のいずれであってもよい。

40

下記の基としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

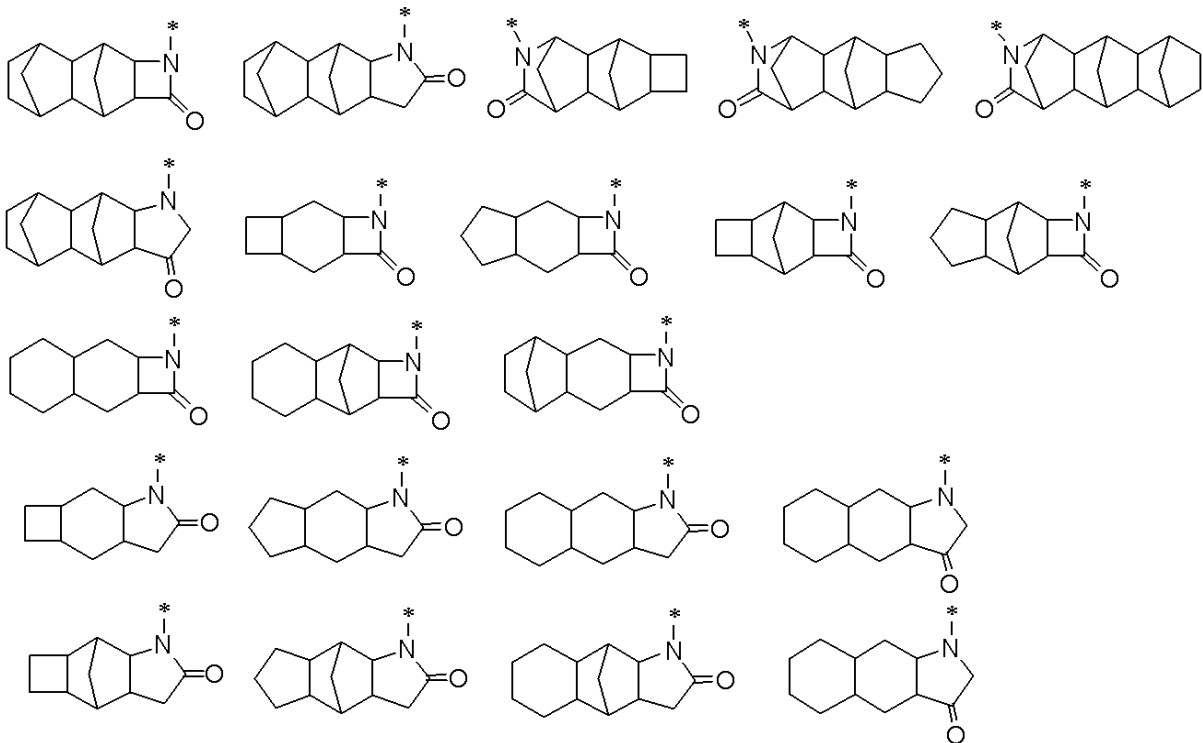


【0013】



10

【 0 0 1 4 】



20

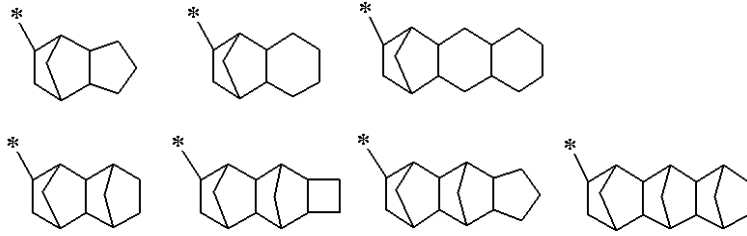
30

【 0 0 1 5 】

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。

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

40



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

10

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。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などが挙げられる。

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

【0016】

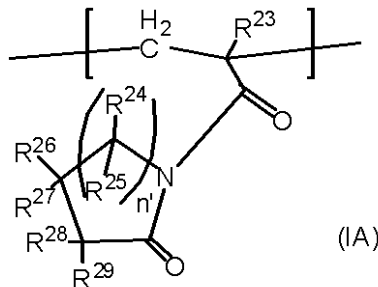
式(I)では、 R^1 は水素原子又はメチル基が好ましい。

環 X^1 は、窒素原子を含む4 ~ 7員環の複素環又はこの4 ~ 7員環を含む複素環が好ましく、窒素原子を含む4 ~ 6員環の複素環又はこの4 ~ 6員環を含む複素環がより好ましい。-CO- は、窒素原子に結合する位置に配置しているもの、すなわち環 X^1 はラクタム環であることが好ましい。

20

【0017】

構造単位(I)は、例えば、以下の式(IA) ~ 式(IE)のいずれかで表される構造単位であることが好ましい。



30

[式(IA)中、

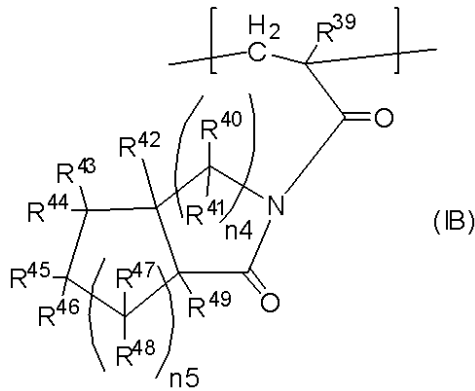
R^{23} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数1 ~ 6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

$R^{24} \sim R^{29}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1 ~ 24の炭化水素基を表すか、 $R^{24} \sim R^{29}$ の中から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して炭素数3 ~ 30の環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1 ~ 12のアルキル基、炭素数1 ~ 12のアルコキシ基、炭素数2 ~ 4のアシル基又は炭素数2 ~ 4のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる-CH₂- は、-CO- 又は-O- で置き換わっていてもよい。

40

n' は、0 ~ 3の整数を表し、 n' が2以上の場合、複数の R^{24} 及び R^{25} は同一又は相異なる。]

【0018】



10

[式 (IB) 中、

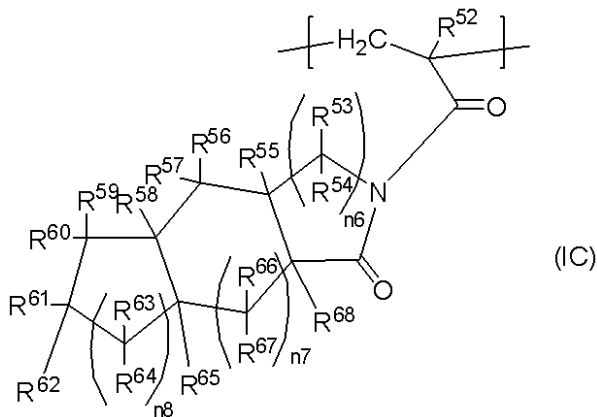
R^{39} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

$R^{40} \sim R^{49}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表すか、 $R^{40} \sim R^{49}$ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して炭素数 3 ~ 24 の環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

20

n_4 及び n_5 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表し、 n_4 が 2 以上の場合、複数の R^{41} 及び R^{40} は同一又は相異なり、 n_5 が 2 以上の場合、複数の R^{47} 及び R^{48} は同一又は相異なる。]

【0019】



30

[式 (IC) 中、

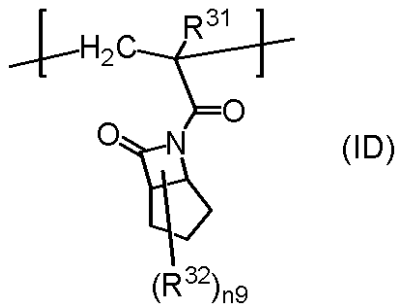
R^{52} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

$R^{53} \sim R^{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表すか、 $R^{53} \sim R^{68}$ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して炭素数 3 ~ 18 の環を形成し、該炭化水素基及び該環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

40

n_6 、 n_7 及び n_8 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表し、 n_6 が 2 以上の場合、複数の R^{53} 及び R^{54} は同一又は相異なり、 n_7 が 2 以上の場合、複数の R^{67} 及び R^{66} は同一又は相異なり、 n_8 が 2 以上の場合、複数の R^{63} 及び R^{64} は同一又は相異なる。]

【0020】

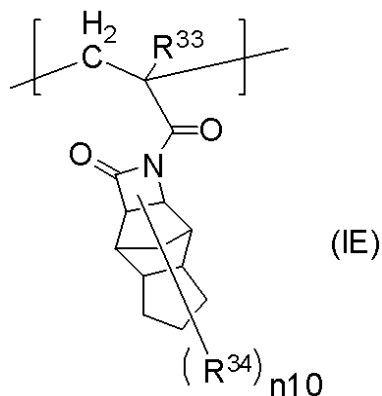


【式 (ID) 中、
 R^{31} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。 10

R^{32} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表す。

n_9 は、0 ~ 8 の整数を表し、 n_9 が 2 以上の場合、複数の R^{32} は同一又は相異なる。]

【0021】



【式 (IE) 中、
 R^{33} 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。 30

R^{34} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表す。

n_{10} は、0 ~ 14 の整数を表し、 n_{10} が 2 以上の場合、複数の R^{34} は同一又は相異なる。]

【0022】

$R^{24} \sim R^{29}$ 、 $R^{40} \sim R^{49}$ 又は $R^{53} \sim R^{68}$ の 2 つが結合して形成される環は、上述した複素環として例示したものが挙げられる。

【0023】

n' は 0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

n_4 は 0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。 40

n_5 は 1 又 2 が好ましく、1 がより好ましい。

n_6 は、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

n_7 は 0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

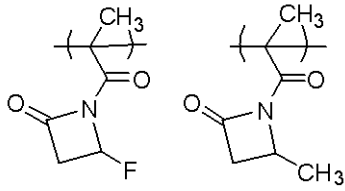
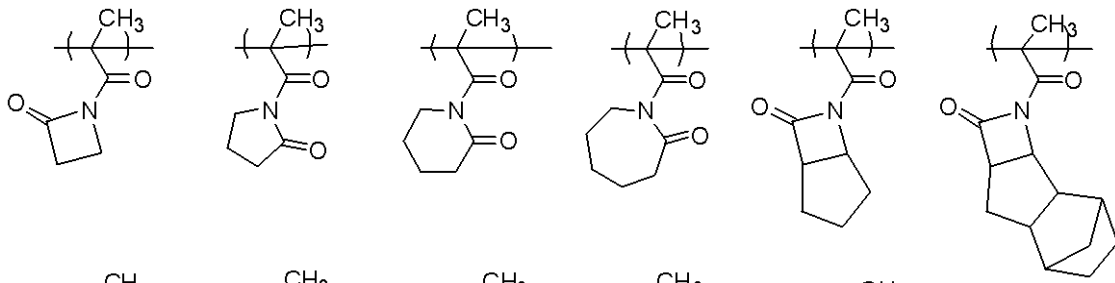
n_8 は 0 又 1 が好ましく、1 がより好ましい。

n_9 は、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

n_{10} は、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

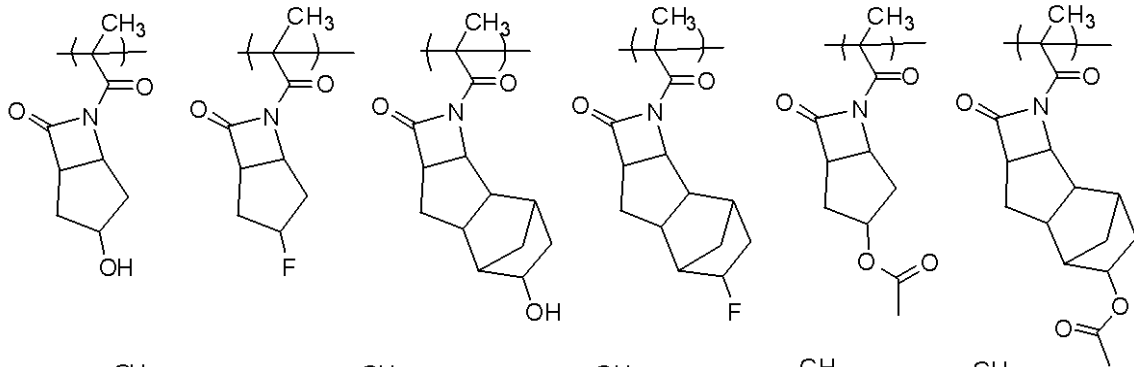
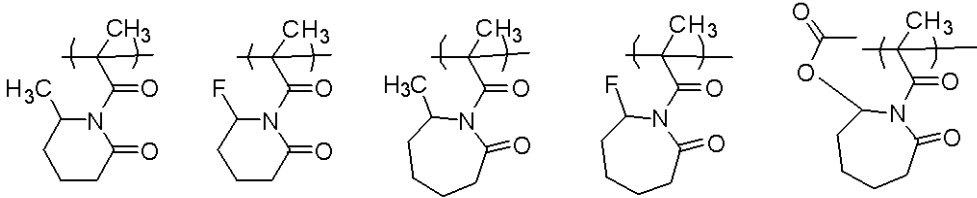
【0024】

構造単位 (I) としては、以下の構造単位が挙げられる。

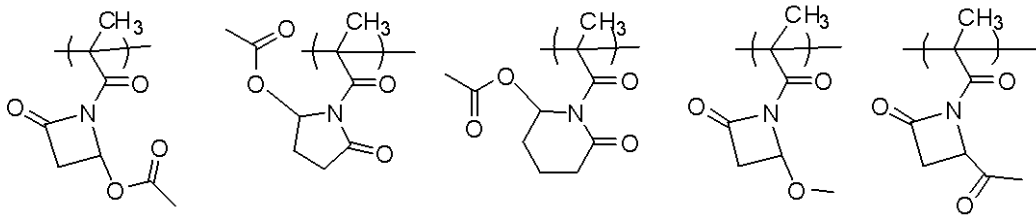


10

【 0 0 2 5 】

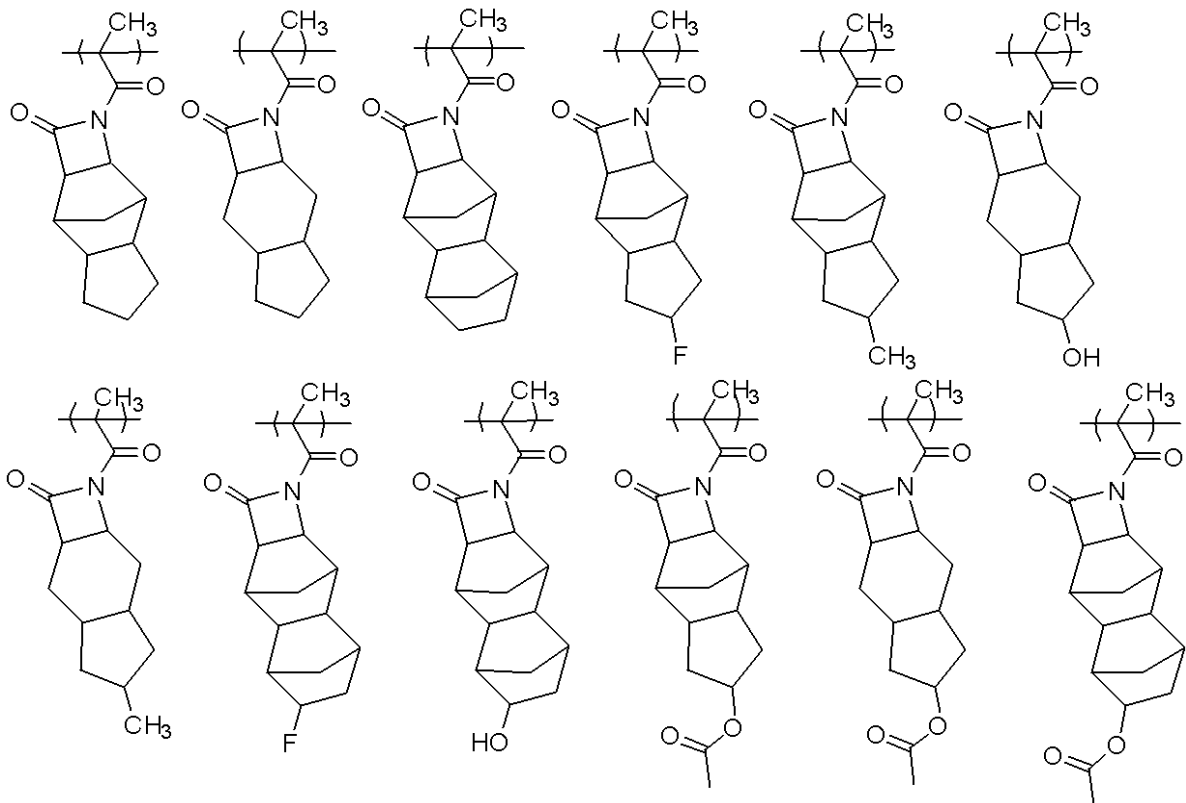


20



30

【 0 0 2 6 】



10

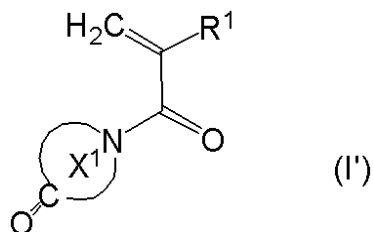
20

上記の構造単位において、 R^3 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ことができる。

中でも、式(IA)で表される構造単位、式(IB)で表される構造単位及び式(ID)で表される構造単位が好ましく、式(ID)で表される構造単位がより好ましい。

【0027】

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)から誘導される。



30

[式(I')中、 R^1 及び環 X^1 は、上記と同じ意味を表す。]

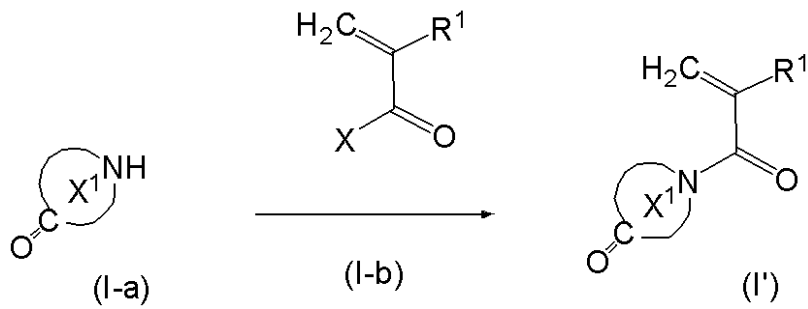
【0028】

化合物(I')は、当該分野で公知の方法、例えば以下の反応により製造することができる。

式(I-a)で表される化合物と式(I-b)で表される化合物とを、触媒下、溶剤中で反応させることにより、式(I')で表される化合物を得ることができる。ここで、触媒としては、N-メチルピロリジンが好ましい。溶剤としては、ジメチルホルムアミドが好ましい。

40

【0029】



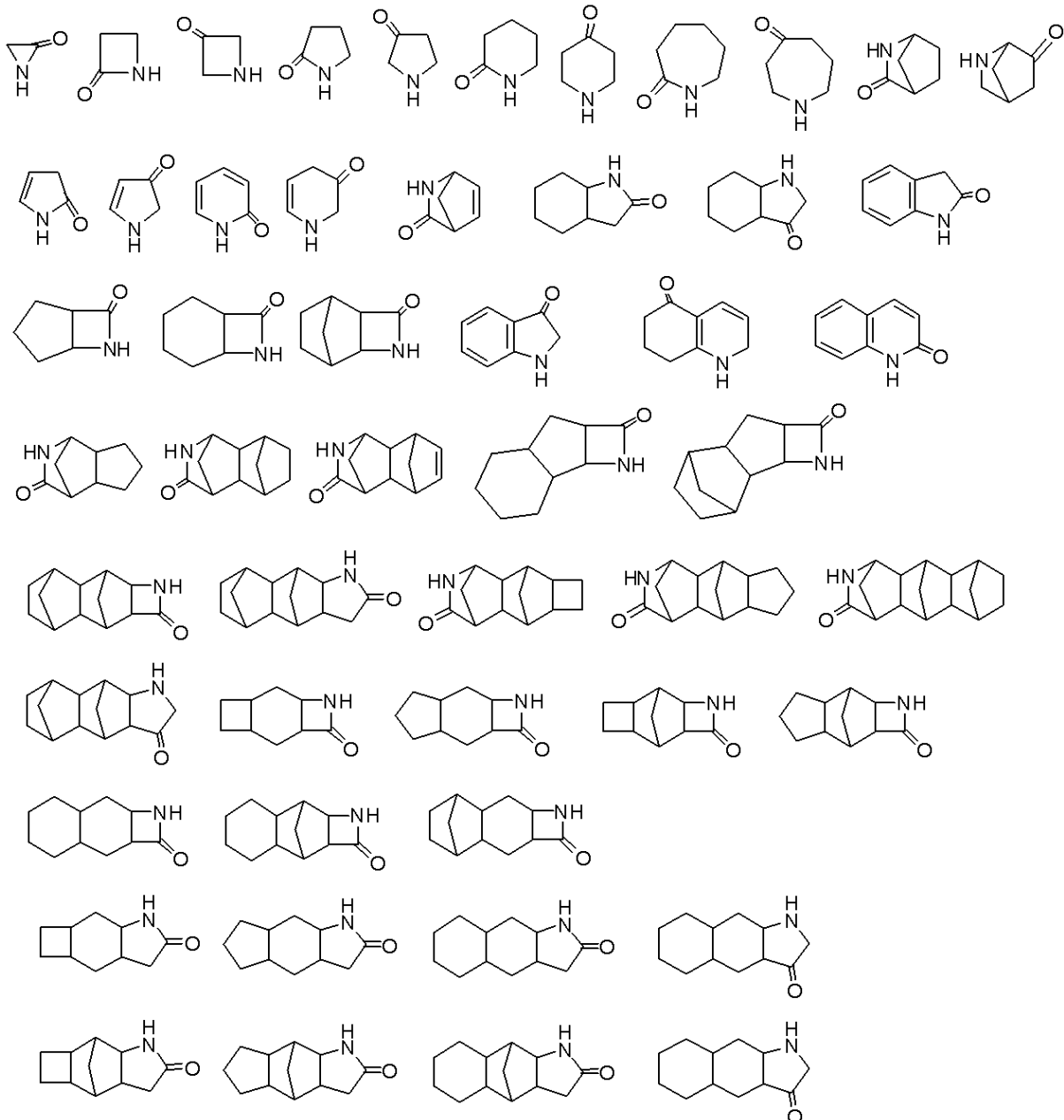
[式中、環 X^1 及び R^1 は、上記と同じ意味を表す。

X は、ハロゲン原子又は(メタ)アクリロイルオキシ基を表す。]

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。

【0030】

式(I-a)で表される化合物としては、例えば下記の化合物が挙げられる。これらの化合物は市販されているものを用いることができる。



【0031】

式(I-a-1)で表される化合物は、シクロペンテンとイソシアン酸クロロスルホニ

10

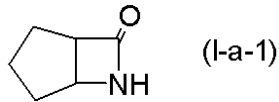
20

30

40

50

ルとの反応により得ることができる（特表2007-514775号公報参照）。



式(I-b)で表される化合物としては、メタクリル酸クロライド及びメタクリル酸無水物等が挙げられる。

【0032】

樹脂(A)は、上述したよう構造単位(I)とは異なる構造単位を有していてもよいが、樹脂(A)中の構造単位(I)の含有割合は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1~100モル%の範囲が好ましく、5~95モル%の範囲がより好ましく、5~50モル%の範囲がさらに好ましく、5~30モル%の範囲が得に好ましい。このような含有割合で構造単位(I)を有する樹脂(A)は、樹脂(A)製造時に用いる全モノマーの総モル量に対する化合物(I')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。樹脂(A)は、好ましくは、化合物(I')及び/又は酸に不安定な基を有するモノマー(a1)と、酸安定モノマーとの共重合体である。

10

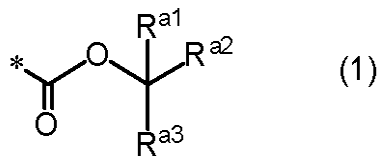
【0033】

酸に不安定な基を有するモノマー(a1)

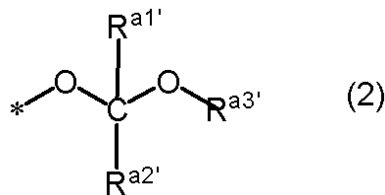
「酸に不安定な基」とは、脱離基を有し、酸と接触すると脱離基が脱離して、親水性基（例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基）を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、式(1)で表される基、式(2)で表される基などが挙げられる。

20

【0034】



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



30

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

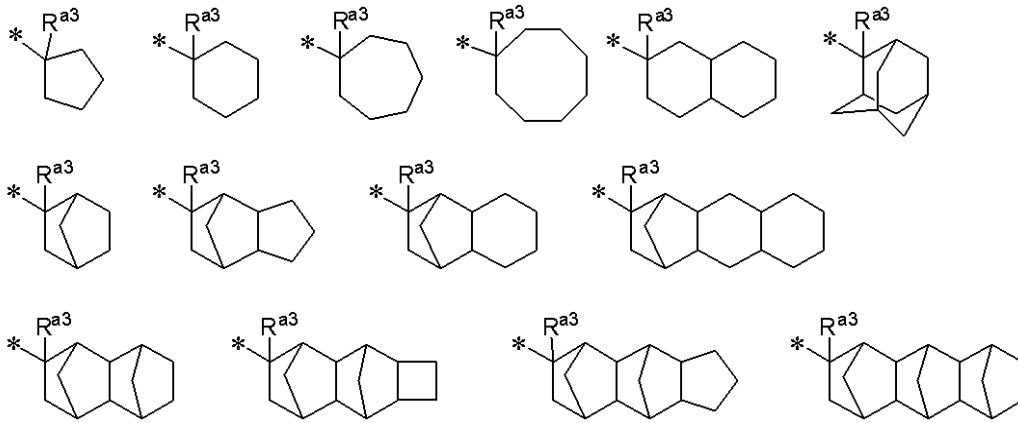
40

【0035】

脂環式炭化水素基としては、上述したように、単環式又は多環式のいずれでもよい。

【0036】

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。



10

【0037】

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)などが挙げられる。

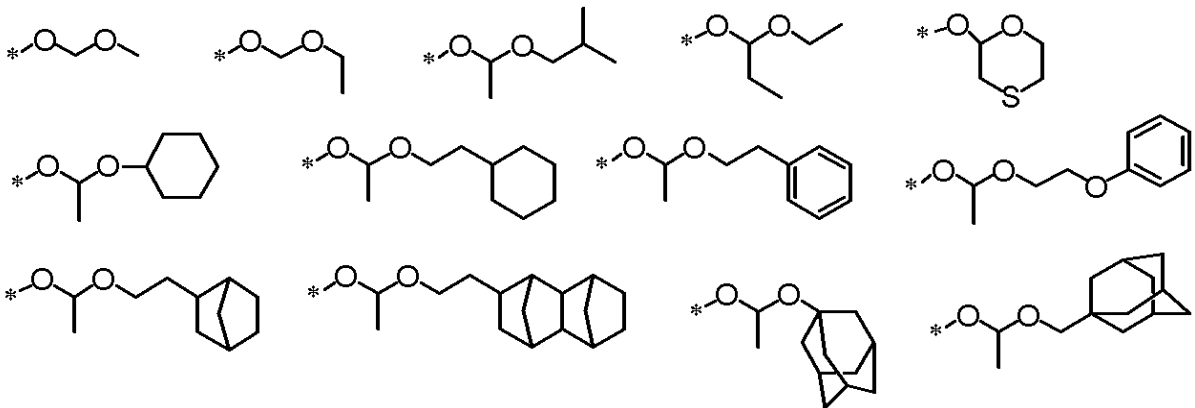
20

【0038】

炭化水素基としては、上述したように、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。

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。



30

【0039】

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。

40

【0040】

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嵩高い構造を有するモノマー(a1)を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

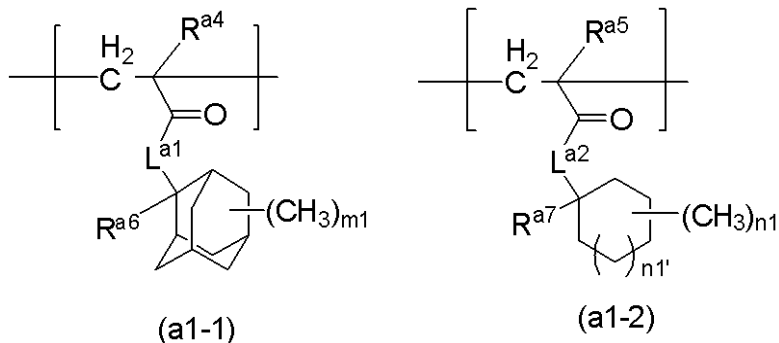
【0041】

酸不安定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に由来する構造単位として、好ましくは式(a1-1)で表されるモノマー又は式(a1-2)で表され

50

るモノマーに由来する構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】



10

[式(a1-1)及び式(a1-2)中、

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

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

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基又は炭素数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。]

20

【0043】

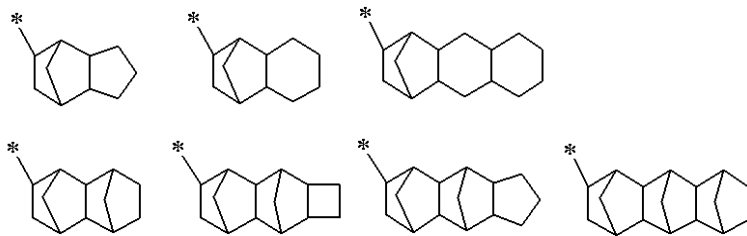
L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ であり、より好ましくは $-O-$ である。 $k1$ は、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1である。

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。脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下、より好ましくは炭素数6以下である。

30



$m1$ は、好ましくは0~3の整数、より好ましくは0又は1である。

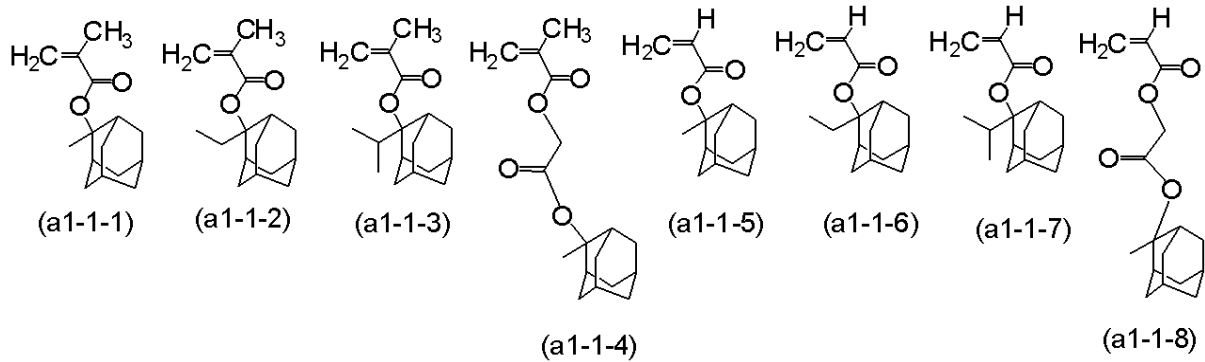
$n1$ は、好ましくは0~3の整数、より好ましくは0又は1である。

$n1'$ は好ましくは0又は1である。

40

【0044】

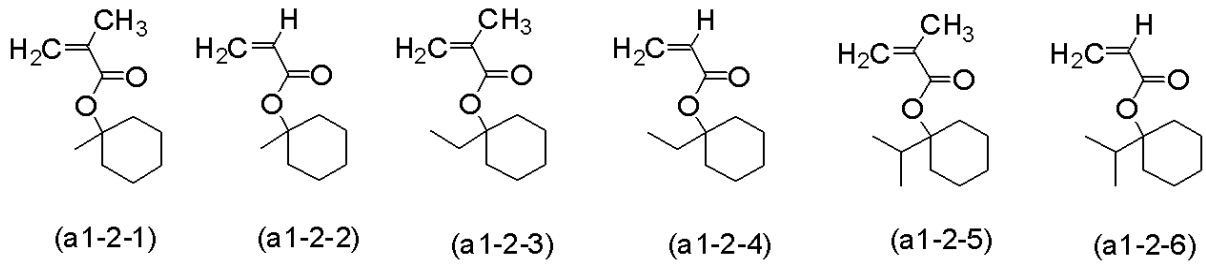
式(a1-1)で表されるモノマーとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式(a1-1-1)~(a1-1-8)で表されるモノマーが好ましく、下式(a1-1-1)~(a1-1-3)及び(a1-1-7)で表されるモノマーがより好ましい。



10

【 0 0 4 5 】

式 (a 1 - 2) で表されるモノマーとしては、例えば、1 - エチルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロヘキサン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロヘプタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - メチルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - イソプロピルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート等が挙げられる。下式 (a 1 - 2 - 1) ~ (a 1 - 2 - 6) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a 1 - 2 - 3) ~ (a 1 - 2 - 4) で表されるモノマーがより好ましく、下式 (a 1 - 2 - 3) で表されるモノマーがさらに好ましい。



20

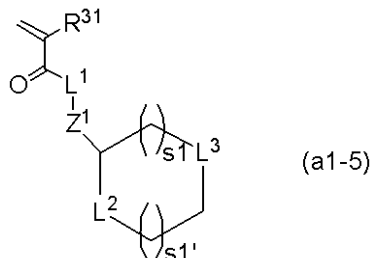
【 0 0 4 6 】

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

30

【 0 0 4 7 】

他のモノマー (a 1) 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 (a 1 - 5) で表されるモノマー (以下「モノマー (a 1 - 5) 」という場合がある) を用いてもよい。



40

式 (a 1 - 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。

$L^1 \sim L^3$ は、酸素原子、硫黄原子又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基 ($-CO-$) との結合手である。

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

50

s_1 及び s_1' は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数を表す。

【0048】

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、他方が硫黄原子であると好ましい。

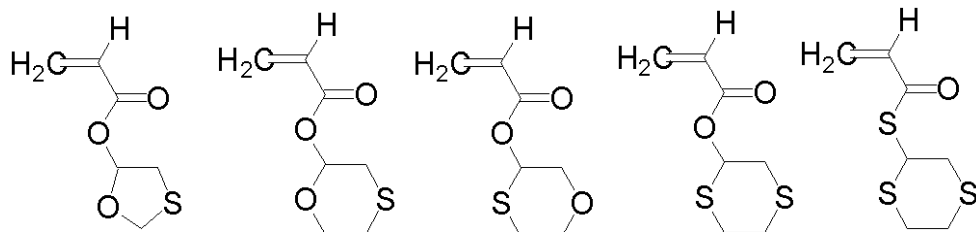
s_1 は、1 が好ましい。

s_1' は、0 ~ 2 の整数が好ましい。

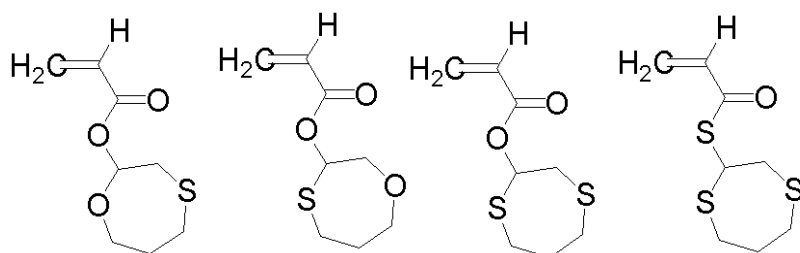
Z^1 は、単結合又は $-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

【0049】

モノマー (a1-5) としては、以下のモノマーが挙げられる。

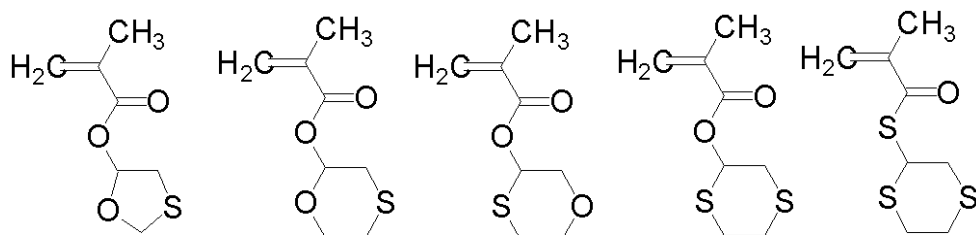


10

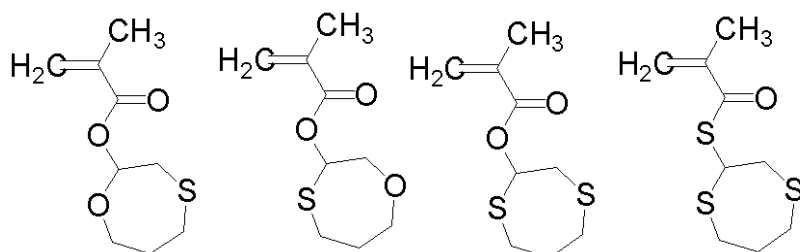


20

【0050】

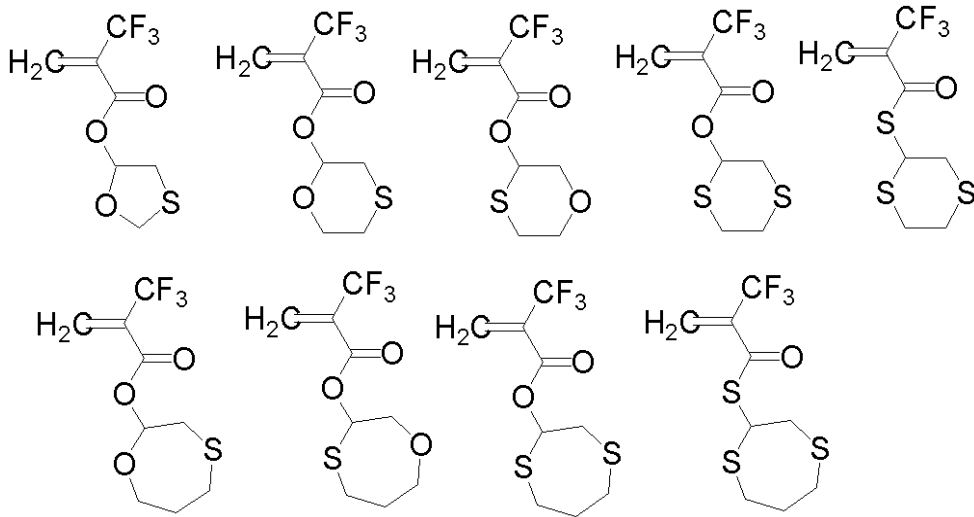


30



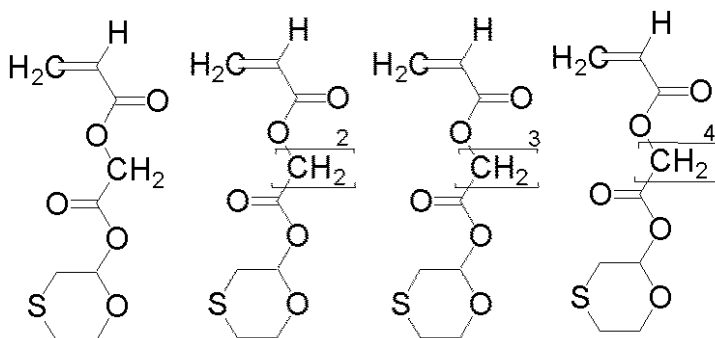
40

【0051】



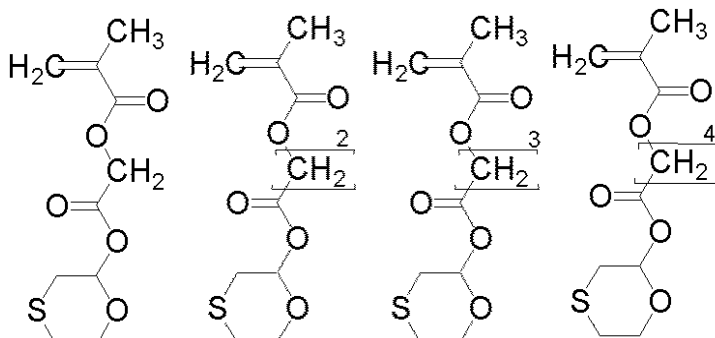
10

【 0 0 5 2 】



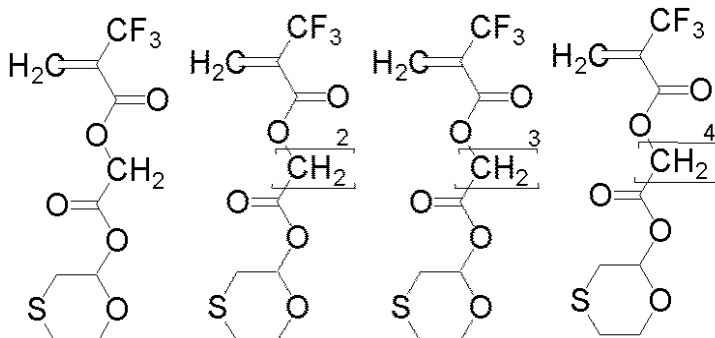
20

【 0 0 5 3 】



30

【 0 0 5 4 】



40

【 0 0 5 5 】

樹脂 (A) 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) の全構造単位 (100モル%) に対して、1 ~ 50モル%の範囲が好ましく、3 ~ 45モル%の範囲がより好ましく、5 ~ 40モル%の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 5 6 】

酸安定モノマー

50

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（a2）」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（a3）」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。

【0057】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）

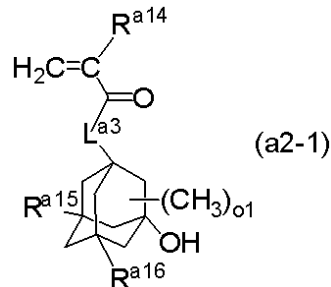
レジスト組成物をKrFエキシマレーザ露光（248nm）、電子線又はEUV光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）として、好ましくは、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマーを使用する。短波長のArFエキシマレーザ露光（193nm）などを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）として、好ましくは、式（a2-1）で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用する。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0058】

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

20



式（a2-1）中、

L^{a3} は、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ を表し、

$k2$ は1～7の整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0～10の整数を表す。

30

【0059】

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

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

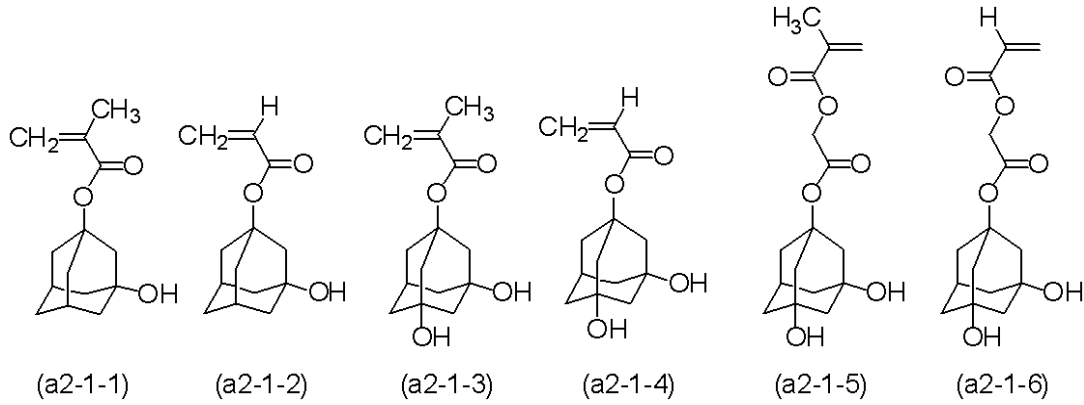
R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

40

【0060】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式（a2-1-1）～（a2-1-6）で表されるモノマーが好ましく、下式（a2-1-1）～（a2-1-4）で表されるモノマーがより好ましく、下式（a2-1-1）又は（a2-1-3）で表されるモノマーがさらに好ましい。



10

【0061】

樹脂(A)が式(a2-1)で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常3~40モル%であり、好ましくは5~35モル%であり、より好ましくは5~30モル%であり、さらに好ましくは5~20モル%である。

【0062】

ラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)

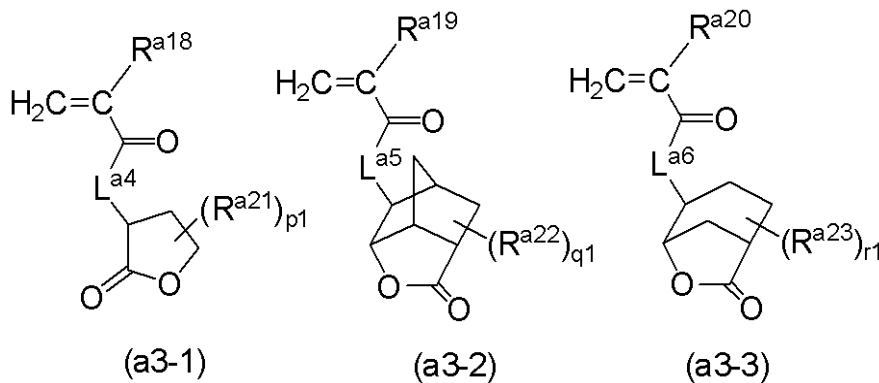
酸安定モノマー(a3)が有するラクトン環は、例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 γ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、又は、 γ -ブチロラクトン環と他の環との縮合環が挙げられる。

20

【0063】

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

【0064】



30

式(a3-1)~式(a3-3)中、

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

40

$k3$ 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。 $p1$ が2以上のとき、複数の R^{a21} は同一又は相異なり、 $q1$ が2以上のとき、複数の R^{a22} は同一又は相異なり、 $r1$ が2以上のとき、複数の R^{a23} は、同一又は相異なる。

【0065】

50

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 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。

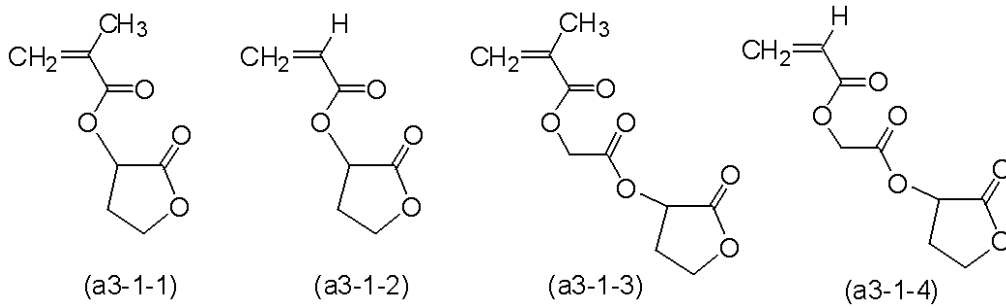
R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

$p1 \sim r1$ 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。

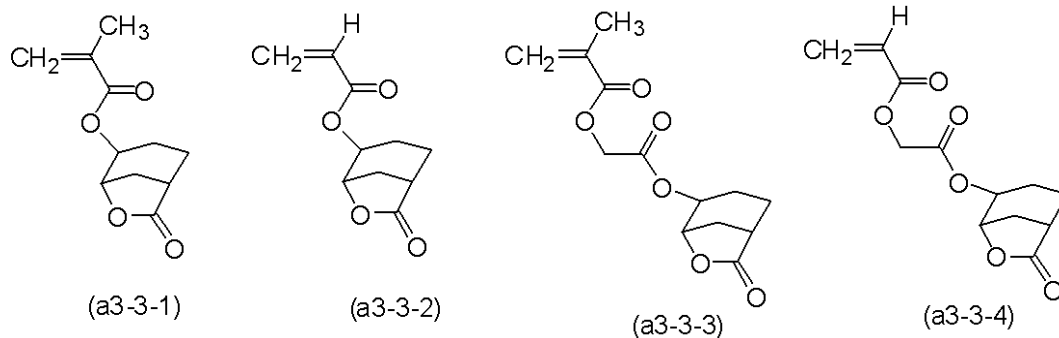
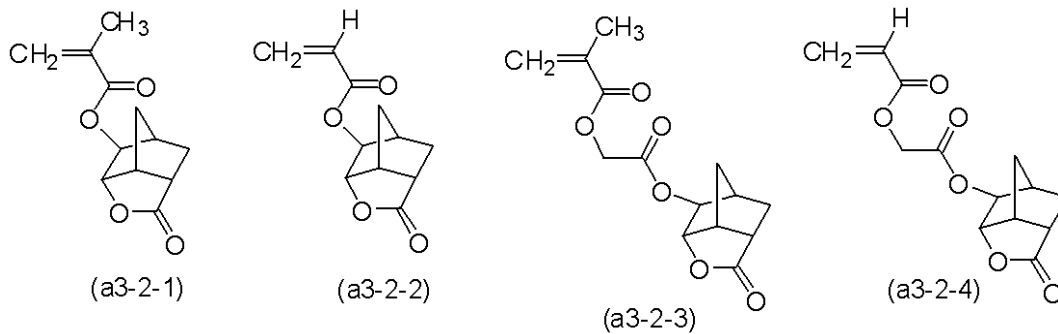
【 0 0 6 6 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) としては、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式 (a 3 - 1 - 1) ~ (a 3 - 1 - 4)、(a 3 - 2 - 1) ~ (a 3 - 2 - 4)、(a 3 - 3 - 1) ~ (a 3 - 3 - 4) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a 3 - 1 - 1) ~ (a 3 - 1 - 2)、(a 3 - 2 - 3) ~ (a 3 - 2 - 4) で表されるモノマーがより好ましく、下式 (a 3 - 1 - 1) 又は (a 3 - 2 - 3) で表されるモノマーがさらに好ましい。

【 0 0 6 7 】



【 0 0 6 8 】



【 0 0 6 9 】

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

【 0 0 7 0 】

樹脂 (A) が、化合物 (I ') 及び / 又は酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と酸安定モノマーとの共重合体である場合、化合物 (I ') 及び / 又は酸に不安定な基を有

10

20

30

40

50

するモノマー（a1）に由来する構造単位は、樹脂（A）の全構造単位100モル%に対して、好ましくは10～80モル%、より好ましくは20～60モル%である。

アダマンチル基を有するモノマー（特に酸に不安定な基を有するモノマー（a1-1））に由来する構造単位の含有率は、好ましくは化合物（I'）及び/又は酸に不安定な基を有するモノマー（a1）に由来する構造単位に対して15モル%以上である。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。

【0071】

樹脂（A）は、好ましくは、化合物（I'）及び/又は酸に不安定な基を有するモノマー（a1）、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）及び/又はラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）を重合させた共重合体である。この共重合体において、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1）及びシクロヘキシル基を有するモノマー（a1-2）の少なくとも1種（さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1））であり、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）は、より好ましくは γ -ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a3-1）及び ϵ -ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）の少なくとも1種である。

【0072】

樹脂（A）は、化合物（I'）の1種を単独で又は2種以上と、任意に酸に不安定な基を有するモノマー（a1）及び/又は酸安定モノマー及び/又は公知のモノマーとの1種を単独で又は2種以上を用いて、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造できる。

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは、2,500以上（より好ましくは3,000以上、さらに好ましくは4,000以上）、50,000以下（より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは15,000以下）である。

【0073】

さらに、本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂（A）以外の樹脂、例えば、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及び公知のモノマーに由来する構造単位の1種以上からなる樹脂が混合されていてもよい。

【0074】

本発明のレジスト組成物においては、樹脂の含有率は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中80質量%以上である。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）の含有率は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

【0075】

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

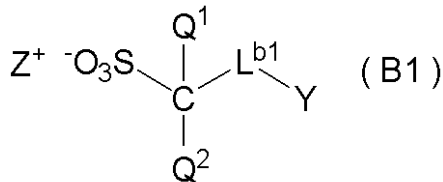
【0076】

酸発生剤 (B) 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。

【 0 0 7 7 】

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 0 7 8 】



[式 (B 1) 中、

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

L^{b1} は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 1 7 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 のアルキル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、前記アルキル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。

Z⁺ は、有機カチオンを表す。]

【 0 0 7 9 】

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 s e c - ブチル基、ペルフルオロ t e r t - ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

式 (B 1) では、Q¹ 及び Q² は、それぞれ独立に、好ましくは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 0 8 0 】

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飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせたものでもよい。

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 , 1 0 - ジイル基、ウンデカン - 1 , 1 1 - ジイル基、ドデカン - 1 , 1 2 - ジイル基、トリデカン - 1 , 1 3 - ジイル基、テトラデカン - 1 , 1 4 - ジイル基、ペンタデカン - 1 , 1 5 - ジイル基、ヘキサデカン - 1 , 1 6 - ジイル基、ヘプタデカン - 1 , 1 7 - ジイル基、エタン - 1 , 1 - ジイル基、プロパン - 1 , 1 - ジイル基及びプロパン - 2 , 2 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

直鎖状アルカンジイルに、アルキル基 (特に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - 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；

10

20

30

40

50

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

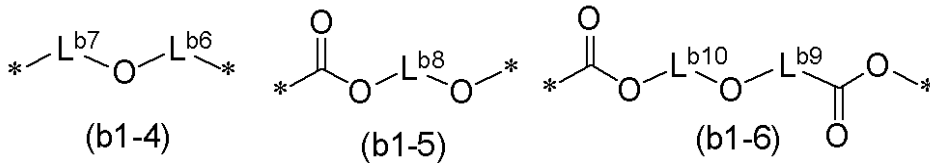
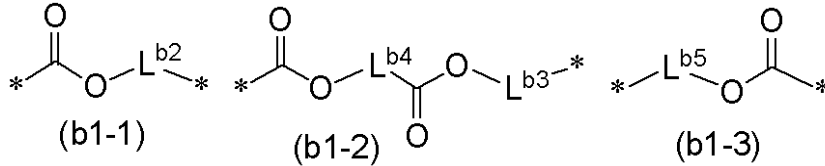
ノルボルナン - 1, 4 - ジイル基、ノルボルナン - 2, 5 - ジイル基、アダマンタン - 1, 5 - ジイル基、アダマンタン - 2, 6 - ジイル基等の多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

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

10

【 0 0 8 2 】



20

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。

30

L^{b8} は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

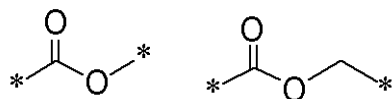
L^{b9} 及び L^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b9} 及び L^{b10} の炭素数上限は 12 である。

【 0 0 8 3 】

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

【 0 0 8 4 】

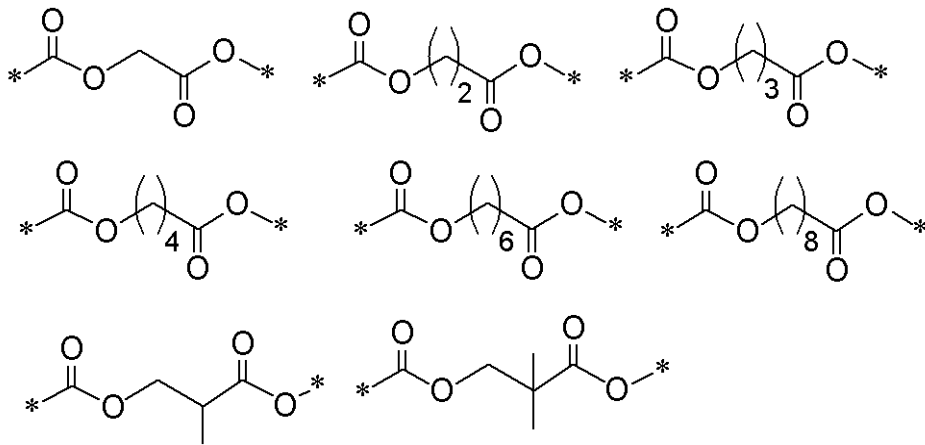
式 (b1-1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【 0 0 8 5 】

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

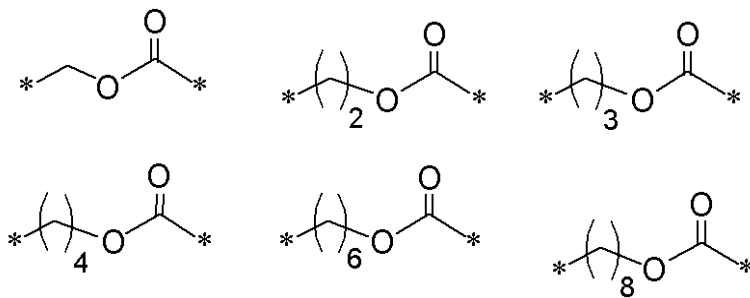
40



10

【0086】

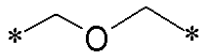
式(b1-3)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

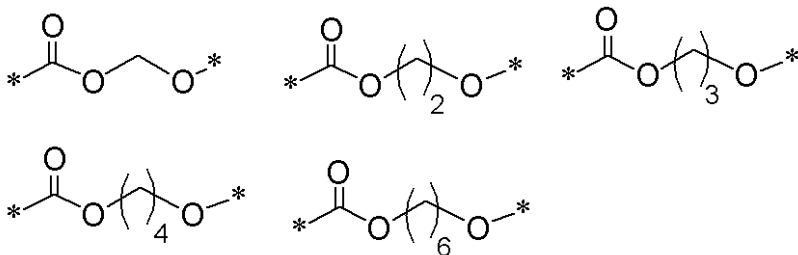
【0087】

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。



【0088】

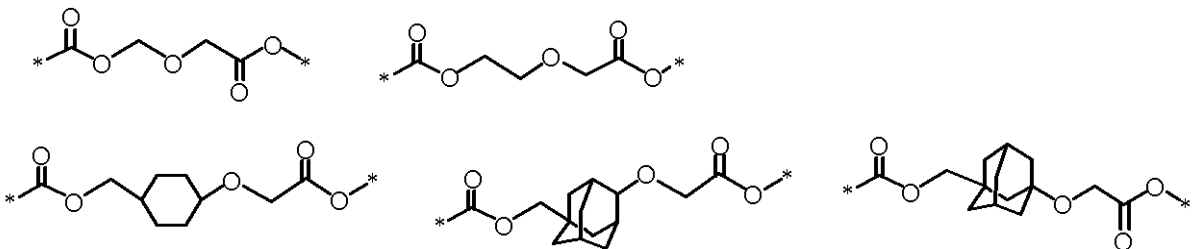
式(b1-5)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0089】

式(b1-6)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【0090】

Yのアルキル基としては、好ましくは、炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

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1~12のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基、炭素数7~21のアラルキル基、炭素数2~4のアシル基、

50

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 ~ 16 のアルキル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。j2 は、0 ~ 4 の整数を表す) 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。

【0091】

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。

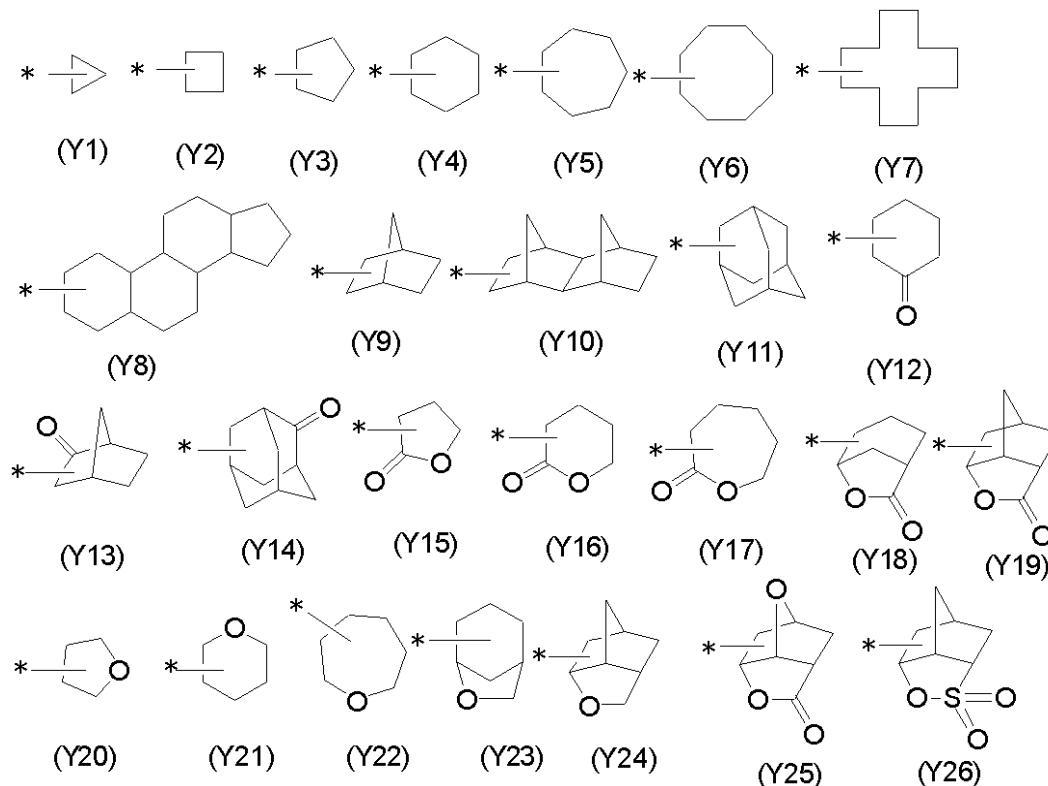
アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基及びナフチルエチル基などが挙げられる。

【0092】

Y のアルキル基及び脂環式炭化水素基における $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、環状エーテル構造 ($-CH_2-$ が $-O-$ で置き換わった基)、オキシ基を有する脂環式炭化水素基 ($-CH_2-$ が $-CO-$ で置き換わった基)、スルトン環基 (隣り合う 2 つの $-CH_2-$ が、それぞれ、 $-O-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わった基) 又はラクトン環基 (隣り合う 2 つの $-CH_2-$ が、それぞれ、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基) 等が挙げられる。

【0093】

特に、Y の脂環式炭化水素基としては、式 (Y1) ~ 式 (Y26) で表される基が挙げられる。



【0094】

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

【0095】

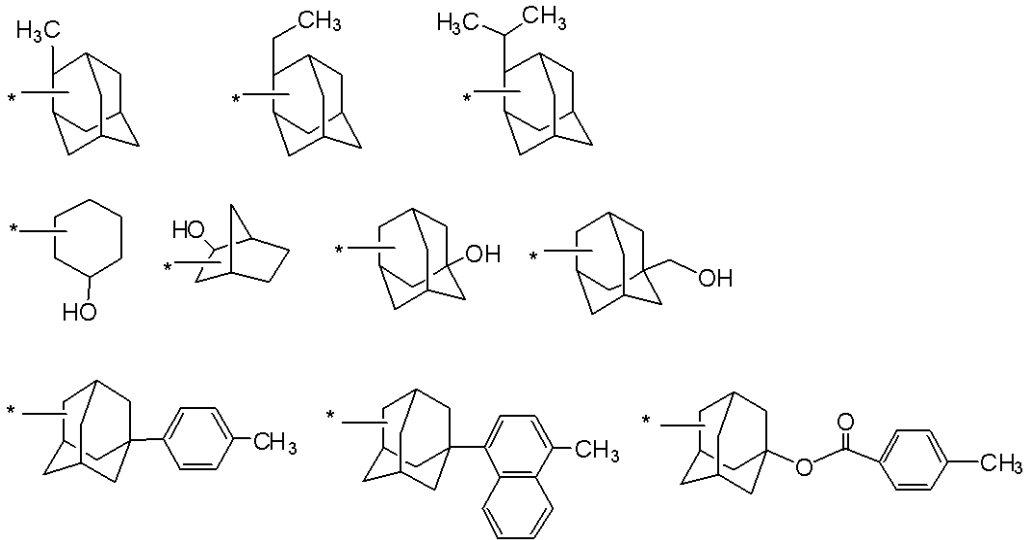
Y としては、例えば以下のものが挙げられる。

10

20

30

40



10

【0096】

なお、Yがアルキル基であり、かつL^{b1}が炭素数1～17の2価の脂肪族炭化水素基である場合、Yと結合する該2価の脂肪族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。

20

【0097】

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

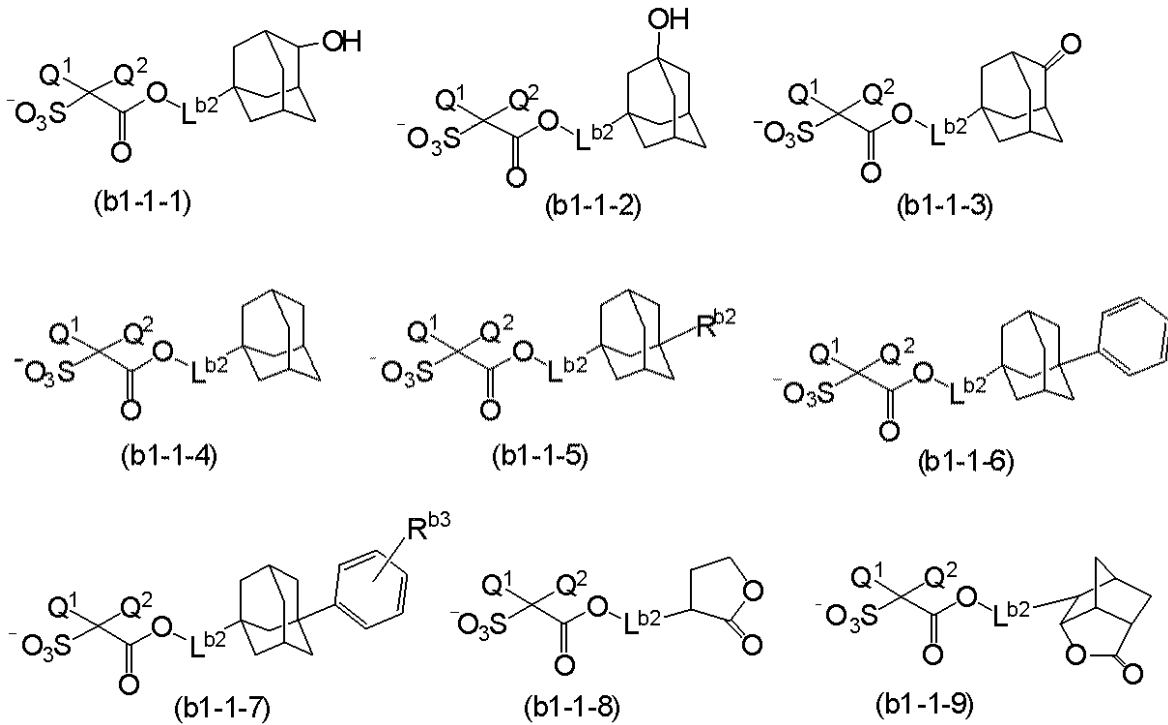
【0098】

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、符号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。

30

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。

【0099】



10

【 0 1 0 0 】

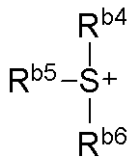
20

酸発生剤 (B) に含まれるカチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられ、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。

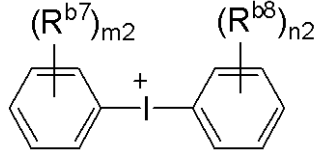
【 0 1 0 1 】

式 (B 1) 中の Z^+ は、好ましくは式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表される。

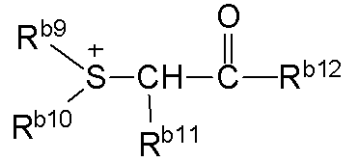
【 0 1 0 2 】



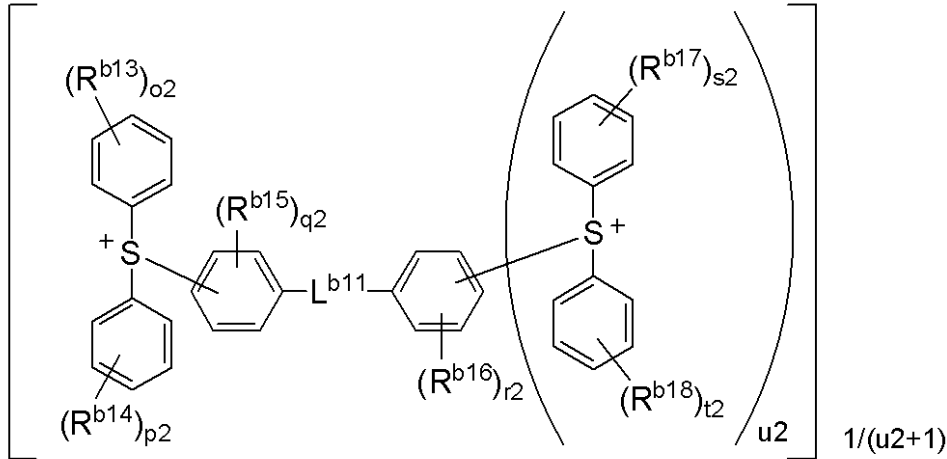
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

【0103】

これらの式(b2-1)~式(b2-4)において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ 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6~18の芳香族炭化水素基を表す。前記アルキル基は、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、前記脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数2~4のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又は炭素数1~12のアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0104】

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以上であるとき、複数の R^{b7} は同一又は相異なり、 $n2$ が2以上であるとき、複数の R^{b8} は同一又は相異なる。

【0105】

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。

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。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ のアルキル基は、好ましくは炭素数1~12であり、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。

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す。該芳香族炭化水素基は、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} とは、それらが結合する $-CH-CO-$ とともに3員環~12員環(好ま

10

20

30

40

50

しくは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。

【0106】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数1～12の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。

o_2 、 p_2 、 s_2 、及び t_2 は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

u_2 は0又は1を表す。

$o_2 \sim t_2$ のいずれかが2であるとき、それぞれ、複数の $R^{b13} \sim R^{b18}$ は、同一又は相異なる。

10

【0107】

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。

【0108】

式(b2-1)～式(b2-4)では、アルキル基としては、好ましくは、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。

20

脂環式炭化水素基としては、好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、及びイソボルニル基が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、好ましくは、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

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

30

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

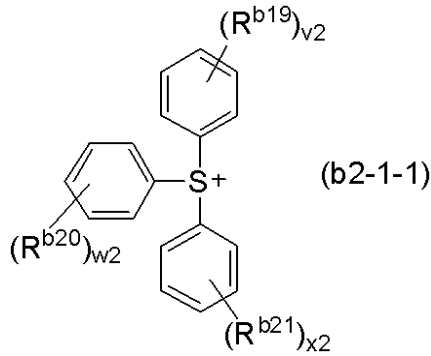
R^{b11} 及び R^{b12} が形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0109】

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、さらに好ましくは、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} がいずれもメチル基である。)である。

40

【0110】



10

式 (b 2 - 1 - 1) 中、

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

アルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 4 ~ 18 である。

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

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

20

$v2 \sim x2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数（好ましくは 0 又は 1）を表す。 $v2 \sim x2$ のいずれかが 2 以上のとき、それぞれ、複数の $R^{b19} \sim R^{b21}$ は、同一又は相異なる。

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

【 0 1 1 1 】

カチオンとしては、具体的には、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたカチオンが挙げられる。

【 0 1 1 2 】

酸発生剤 (B 1) は、上述のスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができ、好ましくは、アニオン (b 1 - 1 - 1) ~ アニオン (b 1 - 1 - 9) のいずれかとカチオン (b 2 - 1 - 1) との組合せ、並びにアニオン (b 1 - 1 - 3) ~ (b 1 - 1 - 5) のいずれかとカチオン (b 2 - 3) との組合せが挙げられる。

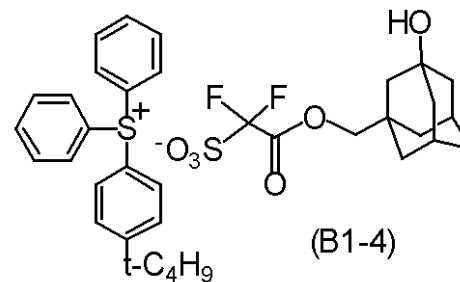
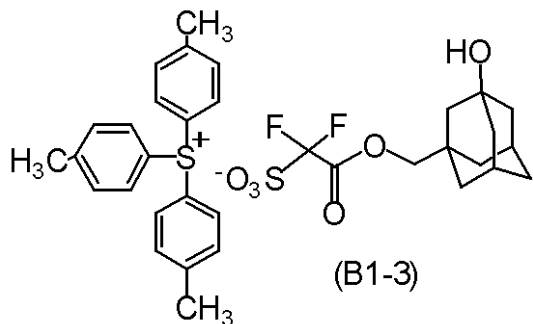
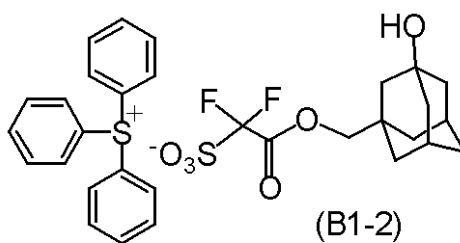
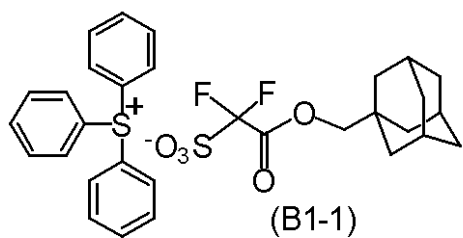
30

【 0 1 1 3 】

酸発生剤 (B 1) としては、好ましくは、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 17) で表される塩が挙げられ、より好ましくは、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酸発生剤 (B 1 - 1)、(B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、(B 1 - 6)、式 (B 1 - 7)、(B 1 - 11)、(B 1 - 12)、(B 1 - 13) 及び (B 1 - 14) が挙げられる。

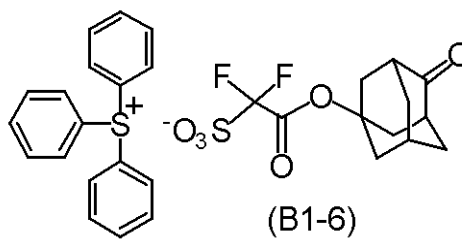
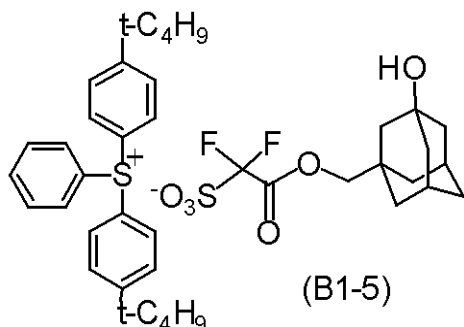
40

【 0 1 1 4 】

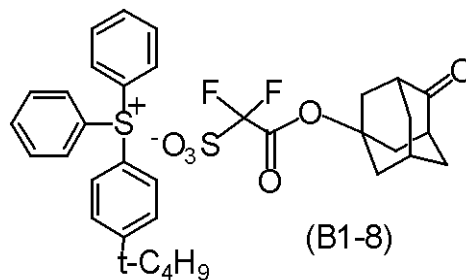
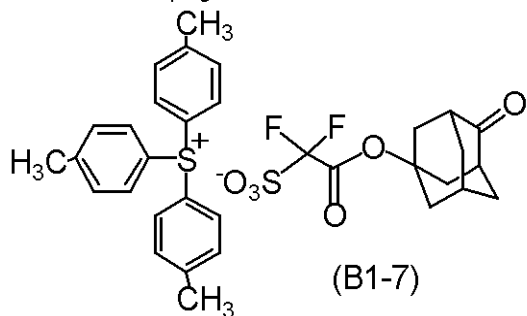


10

【 0 1 1 5 】

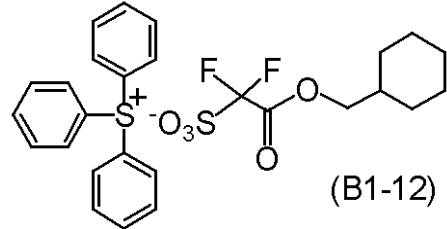
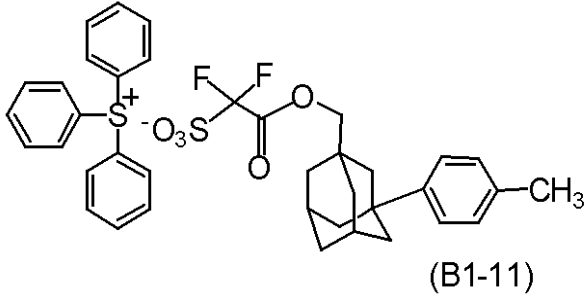
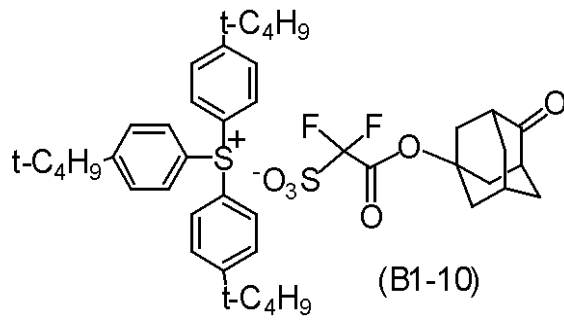
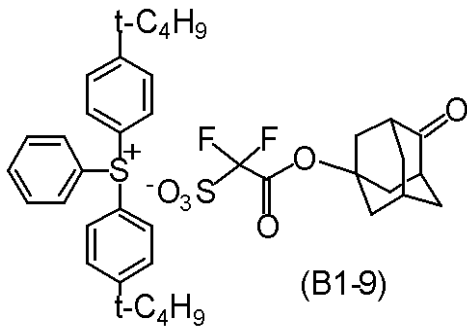


20

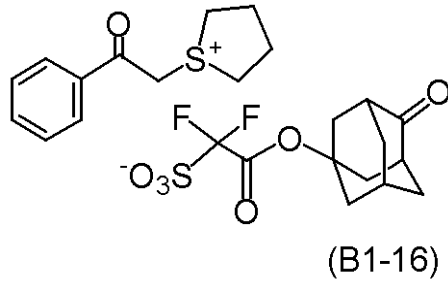
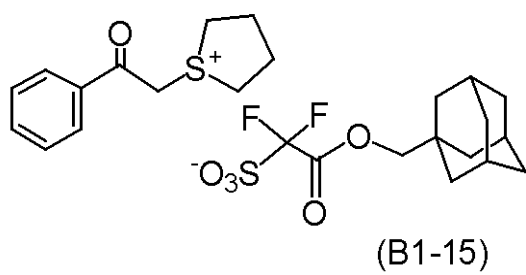
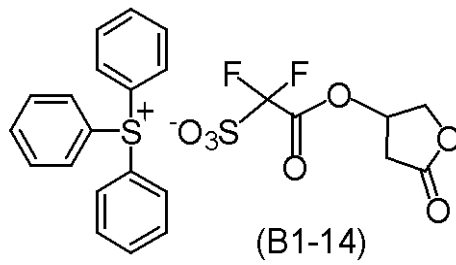
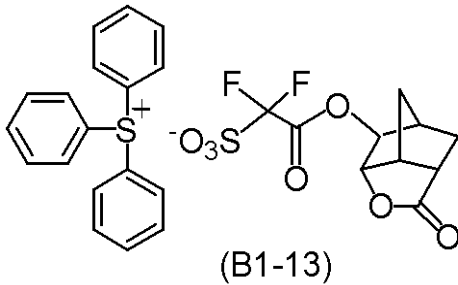


30

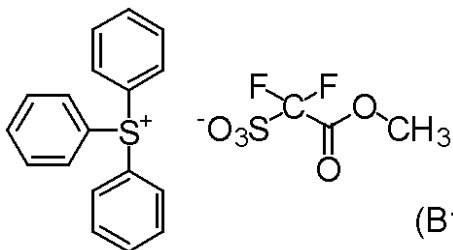
【 0 1 1 6 】



【 0 1 1 7 】



【 0 1 1 8 】



【 0 1 1 9 】

酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 (より好ましくは 3 質量部以上)、好ましくは 30 質量部以下 (より好ましくは 25 質量部以下) である。

【 0 1 2 0 】

式 (II) で表される化合物

式 (II) で表される化合物 (以下「化合物 (II)」という場合がある) を以下に示す。

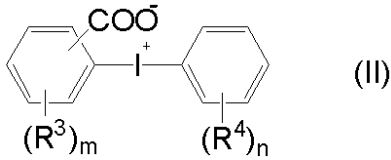
10

20

30

40

50



[式(II)中、

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアルコシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。

m 及び n は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、 m が 2 以上の場合、複数の R^3 は同一又は相異なり、 n が 2 以上の場合、複数の R^4 は同一又は相異なる。]

【0121】

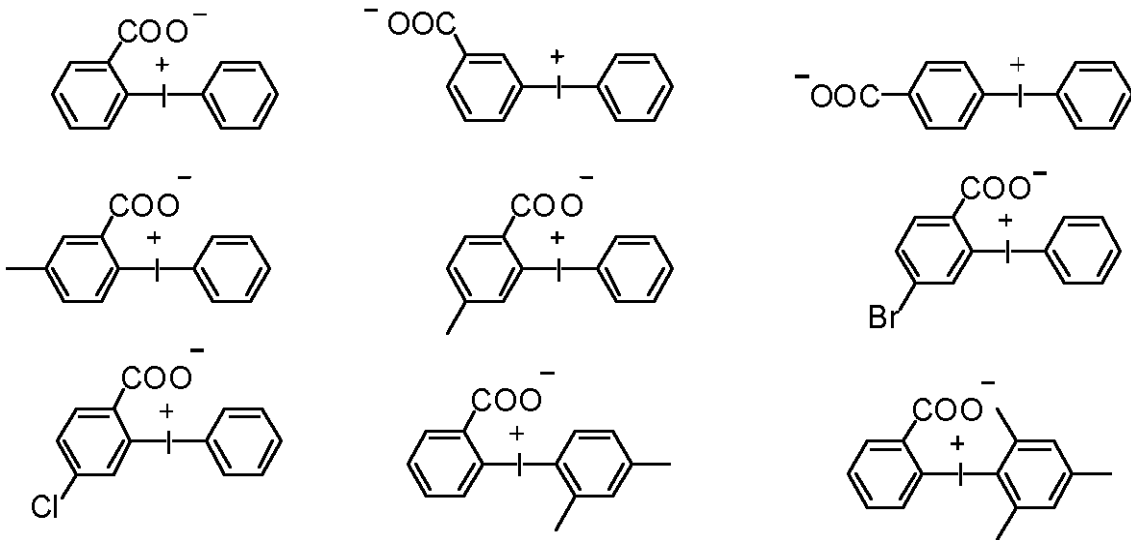
アルコシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

式(II)においては、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子が好ましい。

m 及び n は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましい。 m 及び n が 2 以上の場合、複数の R^3 及び R^4 は、それぞれ、同一又は相異なる。

【0122】

式(II)で表される化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

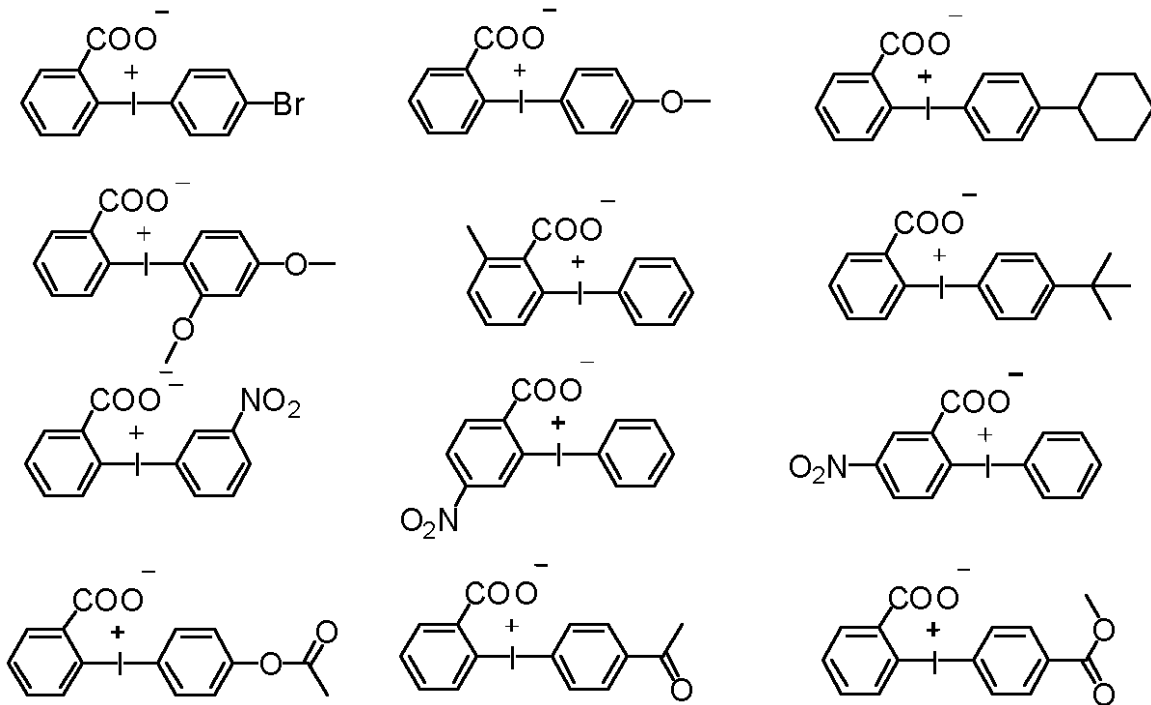


【0123】

10

20

30



10

【0124】

化合物 (II) の含有率は、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。

20

【0125】

溶剤 (E)

本発明のレジスト組成物に含有される溶剤 (E) の含有率は、例えばレジスト組成物中 90 質量% 以上、好ましくは 92 質量% 以上、より好ましくは 94 質量% 以上であり、例えば 99.9 質量% 以下、好ましくは 99 質量% 以下である。溶剤 (E) の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

30

【0126】

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。

【0127】

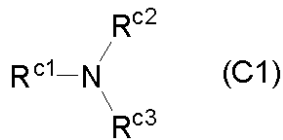
塩基性化合物 (以下「塩基性化合物 (C)」という場合がある)

本発明のレジスト組成物においては、塩基性化合物を含有させてもよい。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。

40

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

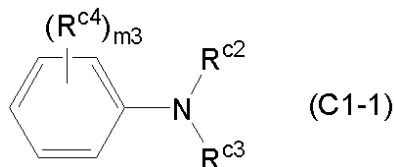
【0128】



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

10

【0129】



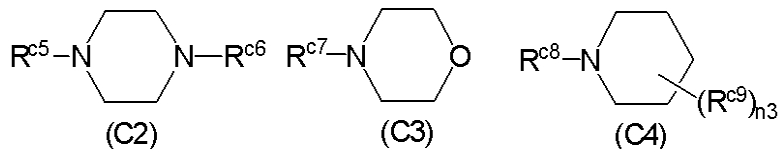
【式(C1-1)中、 R^{c2} 及び R^{c3} は、上記と同じ意味を表す。

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

20

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

【0130】



【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。

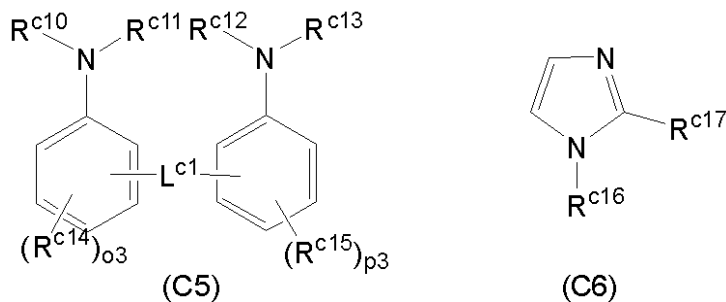
R^{c9} は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6の脂環式炭化水素基又は炭素数2~6のアルカノイル基を表す。

30

$n3$ は0~8の整数を表し、 $n3$ が2以上のとき、複数の R^{c9} は同一又は相異なる。】

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

【0131】



40

【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。

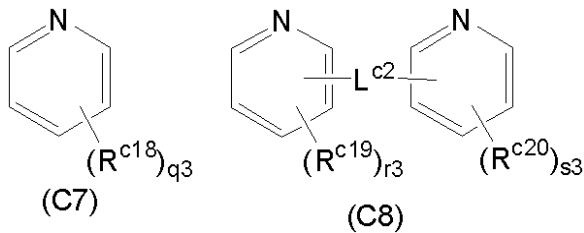
$o3$ 及び $p3$ は、それぞれ独立に0~3の整数を表し、 $o3$ が2以上であるとき、複数の R^{c14} は同一又は相異なり、 $p3$ が2以上であるとき、複数の R^{c15} は同一又は相異なる。

L^{c1} は、炭素数1~6のアルカンジイル基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$ 又は

50

これらを組合せた 2 価の基を表す。]

【 0 1 3 2 】



[式 (C 7) 及び式 (C 8) 中、 R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c20} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。 10

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、 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。]

【 0 1 3 3 】

式 (C 1) で表される化合物としては、1 - ナフチルアミン、2 - ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2 - , 3 - 又は 4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、N - メチルアニリン、N , N - ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル〕アミン、トリエチルアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4 , 4 ' - ジアミノ - 1 , 2 - ジフェニルエタン、4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジエチルジフェニルメタン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは 2 , 6 - ジイソプロピルアニリンが挙げられる。 20 30

【 0 1 3 4 】

式 (C 2) 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 (C 3) 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 (C 4) で表される化合物としては、ピペリジン及び特開平 1 1 - 5 2 5 7 5 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。 40

式 (C 5) 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 (C 6) 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。

式 (C 7) 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 (C 8) 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 50

ピリジルジスルフィド、2, 2'-ジピリジルアミン、2, 2'-ジピコリルアミン、ピピリジン等が挙げられる。

【0135】

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。

【0136】

塩基性化合物(C)の含有率は、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。

【0137】

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。その他の成分(F)に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑制剤、界面活性剤、安定剤、染料等を利用できる。

【0138】

<レジスト組成物の調製>

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

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

【0139】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

【0140】

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

【0141】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること(いわゆるプリベーク)により行うか、あるいは減圧装置を用いて行い、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程度が好ましい。また、圧力は、1~1.0×10⁵Pa程度が好ましい。

【0142】

得られた組成物層は、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長1

10

20

30

40

50

93 nm)、F₂エキシマレーザ(波長157 nm)のような紫外域のレーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光(EUV)を照射するもの、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。

【0143】

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

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

【0144】

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(E_B)露光用のレジスト組成物又はEUV露光用のレジスト組成物、特に液浸露光用のレジスト組成物として好適である。

【実施例】

【0145】

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。樹脂(A)の組成比(樹脂(A)製造に用いた各モノマーに由来する構造単位の、樹脂(A)に対する共重合比)は、重合終了後の反応液における未反応モノマー量を、液体クロマトグラフィーを用いて測定し、得られた結果から重合に用いられたモノマー量を求めることにより算出した。また重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

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

溶離液: テトラヒドロフラン

流量: 1.0mL/min

検出器: RI検出器

カラム温度: 40

注入量: 100µl

分子量標準: 標準ポリスチレン(東ソー社製)

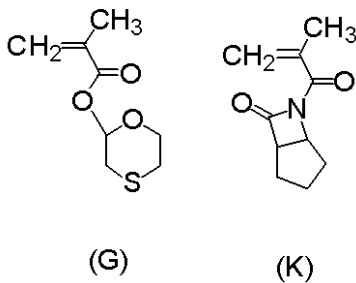
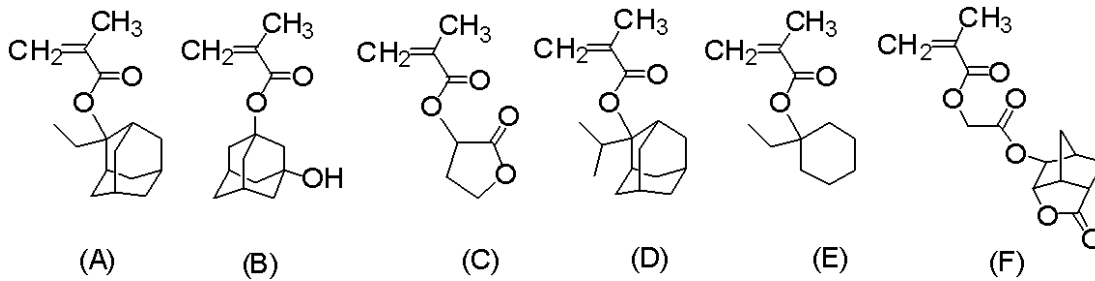
【0146】

樹脂の合成において使用した化合物(モノマー)を下記に示す。以下、これらのモノマーを「モノマー(A)」、「モノマー(K)」等という。

10

20

30



10

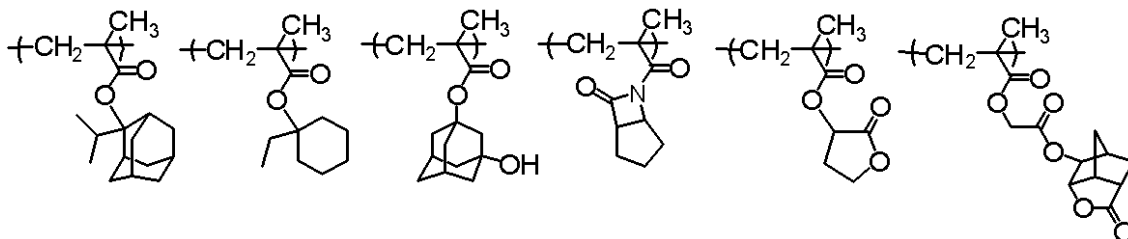
【 0 1 4 7 】

〔樹脂 A 1 の合成〕

モノマー (D)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (K)、モノマー (C) 及びモノマー (F) を、モル比〔モノマー (D) : モノマー (E) : モノマー (B) : モノマー (K) : モノマー (C) : モノマー (F)〕が、28 : 14 : 6 : 5 : 31 : 16 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 時間加熱することで重合した。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、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 2 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が 7.6×10^3 である共重合体を収率 81% で得た。この共重合体は、モノマー (D)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (K)、モノマー (C)、モノマー (F) 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 1 とする。

20

30



40

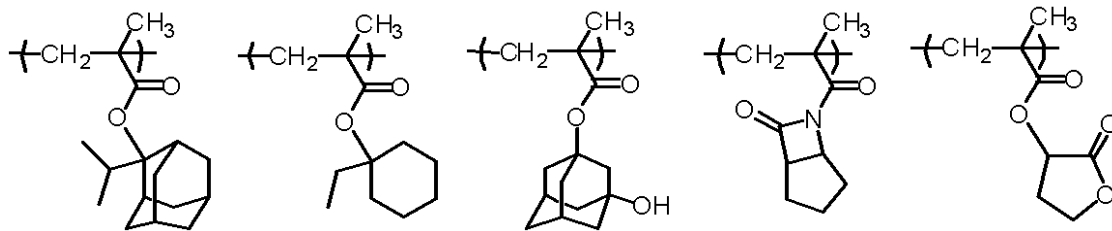
【 0 1 4 8 】

〔樹脂 A 2 の合成〕

モノマー (D)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (K) 及びモノマー (C) を、モル比〔モノマー (D) : モノマー (E) : モノマー (B) : モノマー (K) : モノマー (C)〕が、28 : 14 : 10 : 10 : 38 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 75 で約 5 時間加熱する

50

ことにより重合した。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水 = 4 : 1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、樹脂をジオキササンに溶解させ、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 7.2×10^3 である共重合体を収率76%で得た。この共重合体は、モノマー（D）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（K）、モノマー（C）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とする。



10

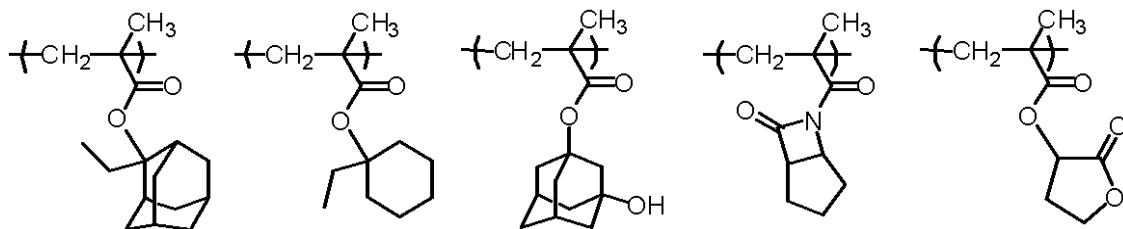
【0149】

〔樹脂A3の合成〕

モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（K）及びモノマー（C）を、モル比〔モノマー（A）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（K）：モノマー（C）〕が、25 : 18 : 3 : 9 : 45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75℃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、樹脂をジオキササンに溶解させ、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 7.6×10^3 である共重合体を収率70%で得た。この共重合体は、モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（K）、モノマー（C）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A3とする。

20

30



【0150】

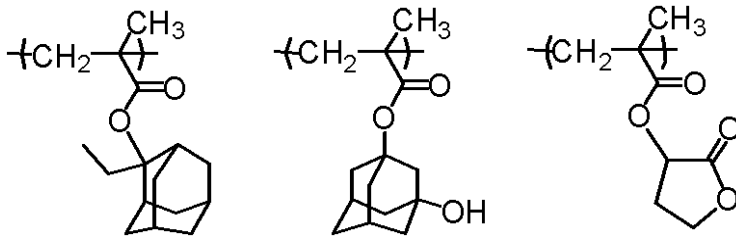
〔樹脂A4の合成〕

モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（C）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（B）：モノマー（C）〕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 mol%と3 mol%との割合で添加した。これを80℃で約8時間加熱することにより重合した。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水 = 4 : 1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、樹脂をジオキササンに溶解させ、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（A）、モノマー（B

40

50

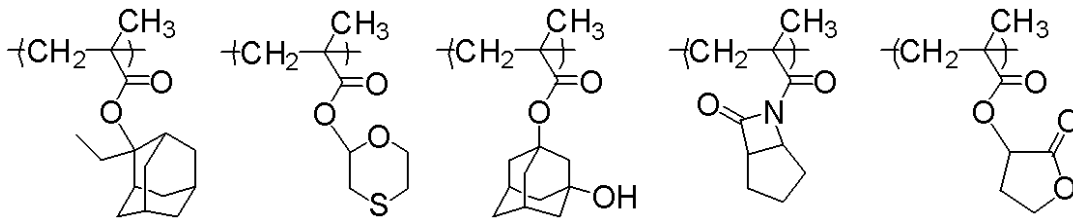
)及びモノマー(C)に各々由来する、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂A4とする。



【0151】

〔樹脂A5の合成〕

モノマー(A)、モノマー(G)、モノマー(B)、モノマー(K)及びモノマー(C)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(G)：モノマー(B)：モノマー(K)：モノマー(C)〕が、25：18：3：9：45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75 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、ジオキサンを溶解させ、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 7.5×10^3 である共重合体を収率78%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(G)、モノマー(B)、モノマー(K)及びモノマー(C)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A5とする。



【0152】

<レジスト組成物の調製>

樹脂の合成で製造した樹脂A1～A4；

以下に示す酸発生剤B1～B3；

以下に示す塩基性化合物C1；

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0.2μm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。

【0153】

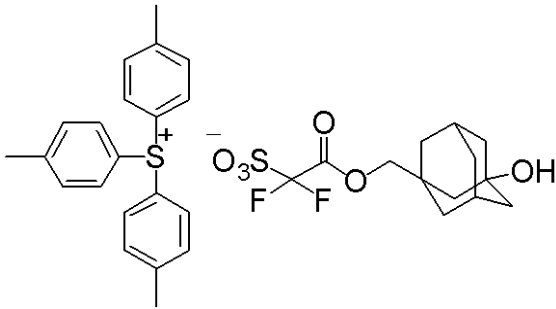
【表1】

	樹脂	酸発生剤	化合物	PB/PEB
実施例1	A1=10部	B1=1.0部	E1=0.1部	95°C/85°C
実施例2	A2=10部	B1=1.0部	E1=0.1部	95°C/85°C
実施例3	A3=10部	B1=1.0部	E1=0.1部	110°C/105°C
実施例4	A3=10部	B2=1.0部	E1=0.1部	110°C/105°C
実施例5	A5=10部	B1=1.0部	E1=0.1部	110°C/105°C
比較例1	A4=10部	B2=1.0部	C1=0.1部	110°C/105°C

【0154】

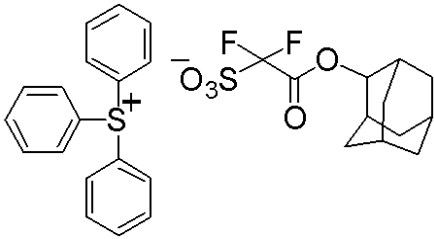
< 酸発生剤 >

B 1 : 特開 2 0 1 0 - 1 5 2 3 4 1 号公報の実施例に従って合成



10

B 2 : 特開 2 0 0 7 - 1 6 1 7 0 7 号公報の実施例に従って合成



【 0 1 5 5 】

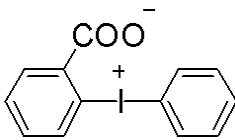
20

< 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)

< 式 (I I) で表される化合物 >

E 1 : (東京化成工業 (株) 製)



【 0 1 5 6 】

30

< 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
2 - ヘプタノン	2 0 . 0 部
- ブチロラクトン	3 . 5 部

【 0 1 5 7 】

< レジストパターンの製造及びその評価 >

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。この有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 (プリベーク) 後の膜厚が 8 5 n m となるようにスピコートした。

40

レジスト組成物を塗布して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) して、組成物層を形成した。

この組成物層が形成されたウェハに、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。

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) を行った。

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

50

ドル現像を行い、レジストパターンを得た。

【0158】

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

【0159】

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

0.17 μm 以上であるものを、

0.10 μm 以上であるものを 及び

0.10 μm 未満であるものを×とした。

これらの結果を表2に示す。括弧内の数字はDOF (μm)を示す。

【0160】

<ラインエッジラフネス評価(LER)>

リソグラフィプロセス後のレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの側壁の凹凸の振れ幅が、

4 nm以下であるものを

4 nmを超え、4.5 nm以下であるものを 及び

4.5 nmを超えるものを×とした。

これらの結果を表2に示す。括弧内の数字は解像したレジストパターンの側壁の凹凸の振れ幅 (nm)を示す。

【0161】

【表2】

	DOF	LER
実施例1	◎(0.24)	◎(3.24)
実施例2	◎(0.21)	◎(3.33)
実施例3	◎(0.21)	◎(3.21)
実施例4	○(0.12)	○(4.02)
実施例5	◎(0.24)	◎(3.18)
比較例1	×(0.03)	×(6.38)

【産業上の利用可能性】

【0162】

本発明のレジスト組成物によれば、優れたフォーカスマージン(DOF)で、良好なラインエッジラフネスを有するレジストパターンを製造することができる。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平07-333844(JP,A)
特開2012-189977(JP,A)
特開2012-150166(JP,A)
特開2011-148967(JP,A)
特開2009-086358(JP,A)
特開2003-207898(JP,A)
特開2002-221795(JP,A)
特開2002-023371(JP,A)
特開2001-106648(JP,A)
国際公開第2011/024953(WO,A1)
米国特許出願公開第2002/0015826(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,
CAplus/REGISTRY(STN)