

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-47209
(P2013-47209A)

(43) 公開日 平成25年3月7日(2013.3.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12 CSP	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	4H006
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	
C07C 309/17 (2006.01)	C07C 309/17	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願2012-158388 (P2012-158388)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成24年7月17日 (2012.7.17)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2011-162915 (P2011-162915)	(74) 代理人	100151909 弁理士 坂元 徹
(32) 優先日	平成23年7月26日 (2011.7.26)	(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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	安立 由香子 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

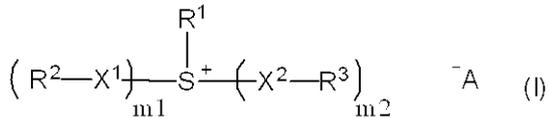
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩及びレジスト組成物

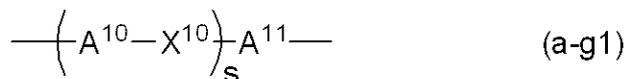
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 レジスト組成物用酸発生剤として有用な塩、及び当該塩を含有する、優れたレジスト組成物などを提供する。

【解決手段】 式(I)で表される塩。



【式(I)中、R¹は、芳香族炭化水素基を表す。R²は、酸分解性基を表す。R³は、水素原子又はヒドロキシ基を表す。X¹及びX²は、それぞれ独立に、式(a-g1)

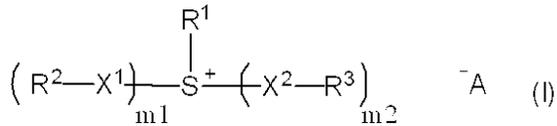


(式(a-g1)中、sは0~2の整数を表す。A¹⁰及びA¹¹は、それぞれ独立に脂肪族炭化水素基を表す。X¹⁰は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。)で表される基を表す。m1は1又は2を表し、m2は0又は1を表す。但し、m1+m2=2の関係を満たす。A⁻は、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン及びカルボン酸アニオンからなる群から

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 (I) で表される塩。



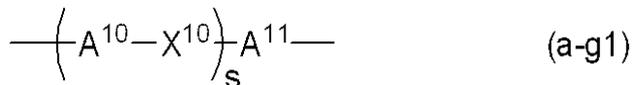
[式 (I) 中、

R¹ は、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。

R² は、酸分解性基を表す。

R³ は、水素原子又はヒドロキシ基を表す。

X¹ 及び X² は、それぞれ独立に、式 (a - g 1)



(式 (a - g 1) 中、

s は 0 ~ 2 の整数を表す。

A¹⁰ 及び A¹¹ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基を表す。

s が 2 のとき、複数存在する A¹⁰ は、互いに同一であっても異なってもよい。

X¹⁰ は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

s が 2 のとき、複数存在する X¹⁰ は、互いに同一であっても異なってもよい。) で表される基を表す。

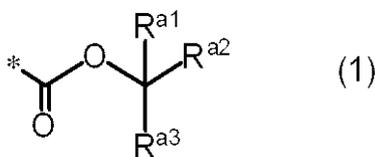
m₁ は 1 又は 2 を表し、m₂ は 0 又は 1 を表す。但し、m₁ + m₂ = 2 の関係を満たす。

m₁ が 2 の時、複数存在する X¹ は互いに同一であっても異なってもよく、複数存在する R² は互いに同一であっても異なってもよい。

A⁻ 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及びカルボン酸アニオンからなる群から選ばれる有機アニオンを表す。]

【請求項 2】

前記式 (I) の R² が、式 (1) で表される酸分解性基である請求項 1 記載の塩。



[式 (1) 中、

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

【請求項 3】

前記式 (I) の X¹ は、

s が 1 であり、A¹⁰ 及び A¹¹ がそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基であり、かつ X¹⁰ が酸素原子である前記式 (a - g 1) で表される基であり、

X² は炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基である請求項 2 記載の塩。

【請求項 4】

前記式 (I) の R¹ が、置換基を有してもよいフェニル基である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の塩。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の塩と、

10

20

30

40

50

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溶解し得る樹脂とを含有するレジスト組成物。

【請求項 6】

さらに、塩基性化合物を含有する請求項 5 記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

さらに溶剤を含有する請求項 5 又は 6 記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

(1) 請求項 5 ~ 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、
 (3) 組成物層に露光する工程、
 (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。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト組成物用酸発生剤用の新規な塩、当該塩を含有するレジスト組成物などに関する。

【背景技術】

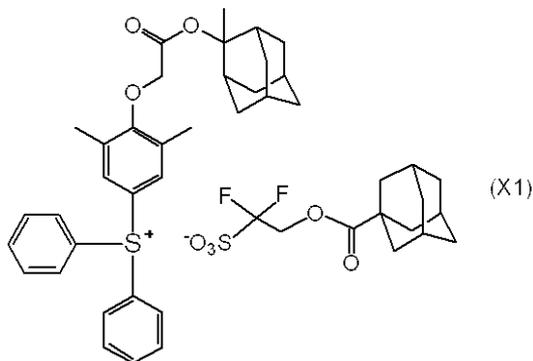
【0002】

リソグラフィ技術による半導体の微細加工に用いられる化学増幅型レジスト組成物は、酸発生剤と、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溶解し得る樹脂とを含有する。また、近年、当該酸発生剤として分子内に酸分解性基を有する塩を用いることが検討されている。

20

【0003】

かかるレジスト組成物用酸発生剤として例えば、特許文献 1 には、以下の式 (X1) で表される塩が記載されている。



30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2010 - 44347 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

酸発生剤として前記式 (X1) で表される塩を含有するレジスト組成物を用いて得られるレジストパターンは、フォーカスマージン (DOF) が必ずしも十分ではない場合があった。

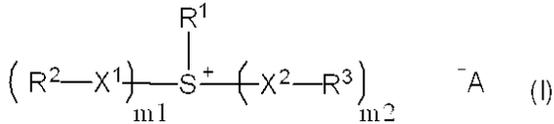
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の発明を含む。

50

〔 1 〕以下の式 (I) で表される塩。



〔 式 (I) 中、

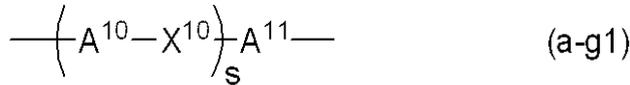
R¹ は、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。

R² は、酸分解性基を表す。

R³ は、水素原子又はヒドロキシ基を表す。

X¹ 及び X² は、それぞれ独立に、式 (a - g 1)

10



(式 (a - g 1) 中、

s は 0 ~ 2 の整数を表す。

A¹⁰ 及び A¹¹ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基を表す。

s が 2 のとき、複数存在する A¹⁰ は、互いに同一であっても異なってもよい。

X¹⁰ は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

s が 2 のとき、複数存在する X¹⁰ は、互いに同一であっても異なってもよい。) で表される基を表す。 20

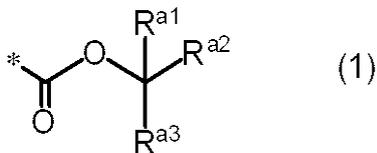
m¹ は 1 又は 2 を表し、m² は 0 又は 1 を表す。但し、m¹ + m² = 2 の関係を満たす。

m¹ が 2 の時、複数存在する X¹ は互いに同一であっても異なってもよく、複数存在する R² は互いに同一であっても異なってもよい。

A⁻ 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及びカルボン酸アニオンからなる群から選ばれる有機アニオンを表す。]

〔 2 〕前記式 (I) の R² が、式 (1) で表される酸分解性基である、前記〔 1 〕記載の塩。

30



〔 式 (1) 中、

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

〔 3 〕前記式 (I) の X¹ は、

s が 1 であり、A¹⁰ 及び A¹¹ がそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基であり、かつ X¹⁰ が酸素原子である前記式 (a - g 1) で表される基であり、 40

X² は炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基である、前記〔 2 〕記載の塩。

〔 4 〕前記式 (I) の R¹ が、置換基を有してもよいフェニル基である、前記〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれか記載の塩。

〔 5 〕前記〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか記載の塩と、

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溶解し得る樹脂とを含有するレジスト組成物。

〔 6 〕さらに、塩基性化合物を含有する、前記〔 5 〕記載のレジスト組成物。

〔 7 〕さらに溶剤を含有する、前記〔 5 〕又は〔 6 〕記載のレジスト組成物。

〔 8 〕(1) 前記〔 5 〕 ~ 〔 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 50

程、

- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明の塩を酸発生剤として用いれば、優れたフォーカスマージン(DOF)でレジストパターンを製造し得るレジスト組成物を得ることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の塩は上述のとおり、式(I)で表される。以下、この式(I)で表される塩の場合により、「塩(I)」という。

また、本発明は、当該塩(I)と、

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溶解し得る樹脂(以下、場合により「樹脂(A)」という。)とを含有するレジスト組成物(以下、場合により、「本レジスト組成物」という。)を提供する。

また、本レジスト組成物は、さらに、塩基性化合物(以下、場合により「塩基性化合物(C)」という。)及び溶剤(以下、場合により「溶剤(D)」という。)を含有している

20

ことが好ましい。
まず、本レジスト組成物の構成成分を、塩(I)、樹脂(A)、必要に応じて本レジスト組成物に含有される塩基性化合物(C)及び溶剤(D)の順に説明し、さらに、本レジスト組成物の調製方法及び本レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法に関して説明する。

【0009】

本レジスト組成物の構成成分などを説明する前に、本明細書において共通する置換基などを説明する。本明細書では、特に断りのない限り、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化学構造式においても適用される。脂肪族炭化水素基のうち、アルキル基のように直鎖状又は分岐状をとることができるものは、そのいずれをも含む。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。以下の置換基の例示において、「C」に付して記載した数値は、各々の基の炭素数を示すものである。

30

さらに、本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} -$ 」又は「 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} -$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも1種を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」並びに「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

【0010】

炭化水素基とは、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する。

40

脂肪族炭化水素基は、鎖式及び環式の双方を含み、特に定義しない限り、鎖式及び脂環式の脂肪族炭化水素基が組み合わされたものをも包含する。また、これら脂肪族炭化水素基は、その一部に炭素-炭素二重結合を含んでいてもよいが、飽和の基(脂肪族飽和炭化水素基)が好ましい。

【0011】

鎖式の脂肪族炭化水素基のうち1価のものとしては、典型的にはアルキル基が挙げられる。該アルキル基の具体例は、メチル基(C_1)、エチル基(C_2)、プロピル基(C_3)、ブチル基(C_4)、ペンチル基(C_5)、ヘキシル基(C_6)、ヘプチル基(C_7)、オクチル基(C_8)、デシル基(C_{10})、ドデシル基(C_{12})、ヘキサデシル基(C_{14})、ペンタデシル基(C_{15})、ヘキシルデシル基(C_{16})、ヘプタデシル基(C_{17})及び

50

オクタデシル基 (C_{18}) などである。

鎖式の脂肪族炭化水素基のうち2個のものとしては、アルキル基から水素原子を1個取り去ったアルカンジイル基が挙げられる。アルカンジイル基の具体例は、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、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-ジイル基及び2-メチルブタン-1,4-ジイル基などである。

10

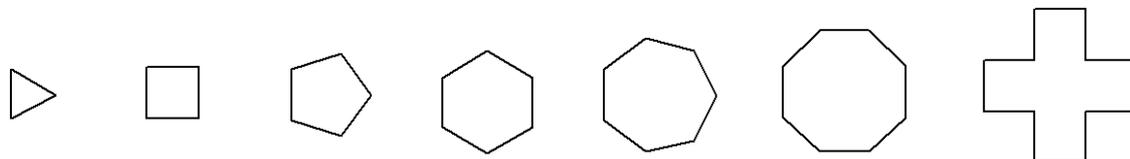
【0012】

環式の脂肪族炭化水素基（以下、場合により「脂環式炭化水素基」という。）は、典型的には、シクロアルキル基であり、以下に示す単環式及び多環式のいずれをも包含する。

【0013】

脂環式炭化水素基のうち1個のものとして、単環式の脂肪族炭化水素基は、以下の式（KA-1）～（KA-7）で表されるシクロアルカンの水素原子を1個取り去った基である。

20

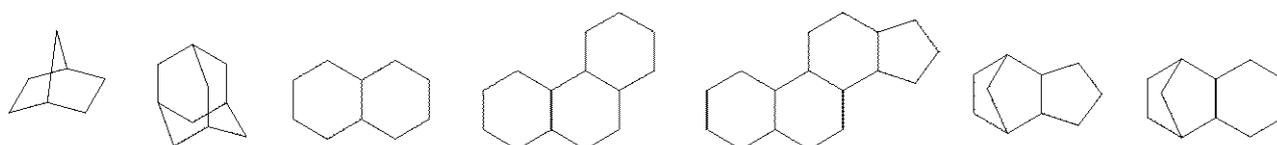


(KA-1) (KA-2) (KA-3) (KA-4) (KA-5) (KA-6) (KA-7)

【0014】

多環式の脂肪族炭化水素基は、以下の式（KA-8）～（KA-22）で表されるシクロアルカンの水素原子を1個取り去った基である。

30

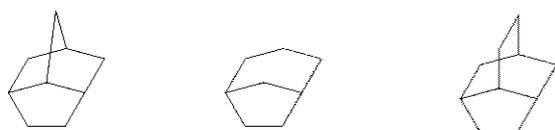


(KA-8) (KA-9) (KA-10) (KA-11) (KA-12) (KA-13) (KA-14)



(KA-15) (KA-16) (KA-17) (KA-18) (KA-19)

40



(KA-20) (KA-21) (KA-22)

【0015】

脂環式炭化水素基のうち2個のものとしては、式（KA-1）～式（KA-22）の脂環式炭化水素から水素原子を2個取り去った基が挙げられる。

50

【0016】

脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、そのつど定義するが、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アラルキル基及びアリールオキシ基が挙げられる。

【0017】

アルコキシ基としては、メトキシ基(C₁)、エトキシ基(C₂)、プロポキシ基(C₃)、ブトキシ基(C₄)、ペンチルオキシ基(C₅)、ヘキシルオキシ基(C₆)、ヘプチルオキシ基(C₇)、オクチルオキシ基(C₈)、デシルオキシ基(C₁₀)及びドデシルオキシ基(C₁₂)などが挙げられる。

アシル基としては、アセチル基(C₂)、プロピオニル基(C₃)、ブチリル基(C₄)、パレイル基(C₅)、ヘキサノイル基(C₆)、ヘプタノイル基(C₇)、オクタノイル基(C₈)、デカノイル基(C₁₀)及びドデカノイル基(C₁₂)などのアルキル基とカルボニル基とが結合したものの、並びにベンゾイル基(C₇)などのアリール基とカルボニル基とが結合したものが挙げられる。

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、ブチリルオキシ基及びイソブチリルオキシ基などが挙げられる。

アラルキル基としては、ベンジル基(C₇)、フェネチル基(C₈)、フェニルプロピル基(C₉)、ナフチルメチル基(C₁₁)及びナフチルエチル基(C₁₂)などが挙げられる。

アリールオキシ基としては、フェニルオキシ基(C₆)、ナフチルオキシ基(C₁₀)、アントリルオキシ基(C₁₄)、ピフェニルオキシ基(C₁₂)、フェナントリルオキシ基(C₁₄)及びフルオレニルオキシ基(C₁₃)などのアリール基と酸素原子とが結合したものが挙げられる。

【0018】

1価の芳香族炭化水素基としては、典型的には、アリール基が挙げられる。

アリール基としては、フェニル基(C₆)、ナフチル基(C₁₀)、アントリル基(C₁₄)、ピフェニル基(C₁₂)、フェナントリル基(C₁₄)及びフルオレニル基(C₁₃)などが挙げられる。2価の芳香族炭化水素基は例えば、ここに例示したアリール基から、さらに水素原子1個を取り去ったアリーレン基を挙げることができる。

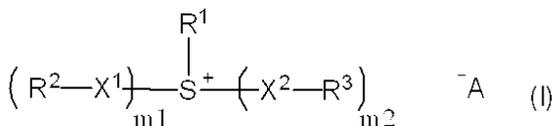
【0019】

芳香族炭化水素基も置換基を有することがある。このような置換基はそのつど定義するが、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、アルキル基及びアリールオキシ基を挙げることができる。これらのうち、アルキル基は、鎖式脂肪族炭化水素基として例示したものと同一であり、芳香族炭化水素基に任意に有する置換基のうち、アルキル基以外のものは、脂肪族炭化水素基の置換基として例示したものと同一ものを含む。

【0020】

<塩(I)>

上述のとおり、塩(I)は式(I)で表される。



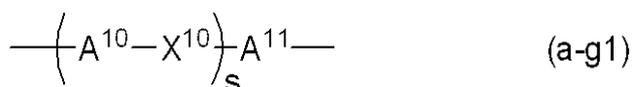
[式(I)中、

R¹は、置換基を有してもよい炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表す。

R²は、酸分解性基を表す。

R³は、水素原子又はヒドロキシ基を表す。

X¹及びX²は、それぞれ独立に、式(a-g1)



10

20

30

40

50

(式(a-g1)中、

sは0~2の整数を表す。

A¹⁰及びA¹¹は、それぞれ独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基を表す。

sが2のとき、複数存在するA¹⁰は、互いに同一であっても異なってもよい。

X¹⁰は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

sが2のとき、複数存在するX¹⁰は、互いに同一であっても異なってもよい。)で表される基を表す。

m₁は1又は2を表し、m₂は0又は1を表す。但し、m₁+m₂=2の関係を満たす。

10

m₁が2の時、複数存在するX¹は互いに同一であっても異なってもよく、複数存在するR²は互いに同一であっても異なってもよい。

A⁻は、有機アニオンを表す。]

以下の説明において、塩(I)から、有機アニオン(A⁻)を除去してなる正電荷を有するものを、場合により「有機カチオン」という。

【0021】

まず、塩(I)を構成する有機カチオンから説明する。

R¹は、置換基を有してもよい炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表す。該芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基などが挙げられ、中でも、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。該置換基としては、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基及びヒドロキシ基などが挙げられ、中でも、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましい。

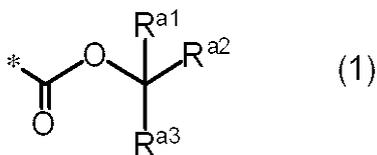
20

【0022】

<酸分解性基>

R²は、酸分解性基を表す。「酸分解性基」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。酸分解性基としては、例えば、式(1)で表される基(以下、場合により「酸分解性基(1)」という。)、式(2)で表される基以下、場合により「酸分解性基(2)」という。)などが挙げられる。

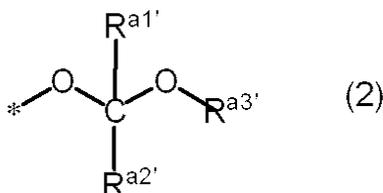
30



[式(1)中、

R^{a1}、R^{a2}及びR^{a3}(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。]

40

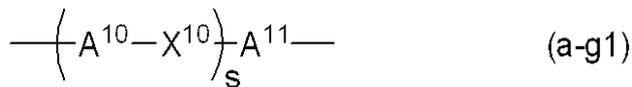


[式(2)中、

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1価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する。該1価の炭化水素基及び該2価の炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又は硫黄原子に置き換わってもよい。*は結合手を表す。]

50

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、式 (a - g 1) で表される基 (以下、場合により「基 (a - g 1)」という。) を表す。



(式 (a - g 1) 中、

s は 0 ~ 2 の整数を表す。

A^{10} 及び A^{11} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基を表す。

s が 2 のとき、複数存在する A^{10} は、互いに同一であっても異なってもよい。

X^{10} は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。 10

s が 2 のとき、複数存在する X^{10} は、互いに同一であっても異なってもよい。)

【0030】

A^{10} 及び A^{11} の脂肪族炭化水素基は典型的には、アルカンジイル基である。当該アルカンジイル基は、炭素数 1 ~ 5 の範囲ですでに例示したものを含む。

基 (a - g 1) は、 X^{10} のように、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基等の原子又は原子団を含む 2 価の基である。

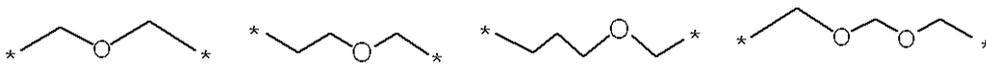
基 (a - g 1) は、 $s = 0$ である場合、上述したアルカンジイル基が挙げられる。

【0031】

s が 1 又は 2 である場合、基 (a - g 1) は、 X^{10} のように、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基等の原子又は原子団を含む 2 価の基である。これらの具体例を以下に示す。 20

【0032】

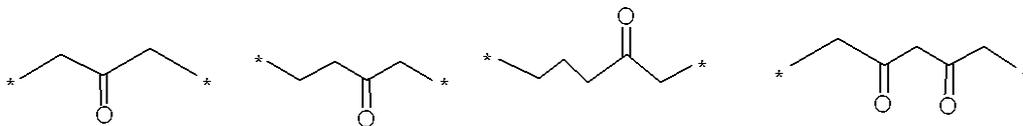
酸素原子を有する基 (a - g 1) としては、



などが挙げられる (* は結合手を表す)。

【0033】

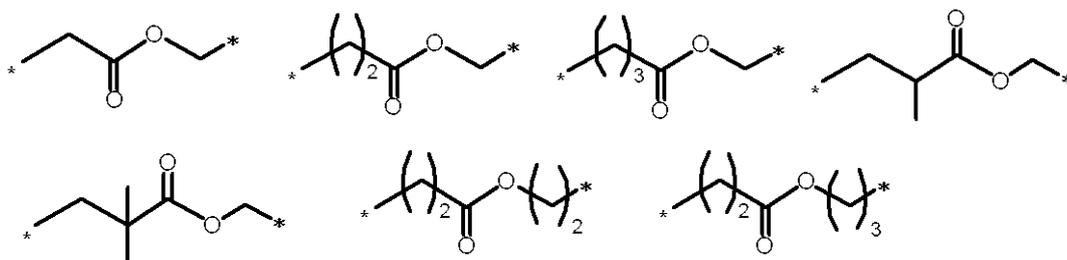
カルボニル基を有する基 (a - g 1) としては、 30



などが挙げられる (* は結合手を表す)。

【0034】

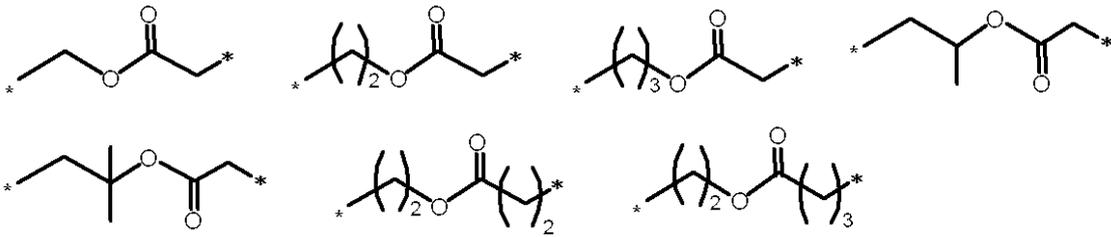
カルボニルオキシ基を有する基 (a - g 1) としては、



などが挙げられる (* は結合手を表す)。

【0035】

オキシカルボニル基を有する基 (a - g 1) としては、



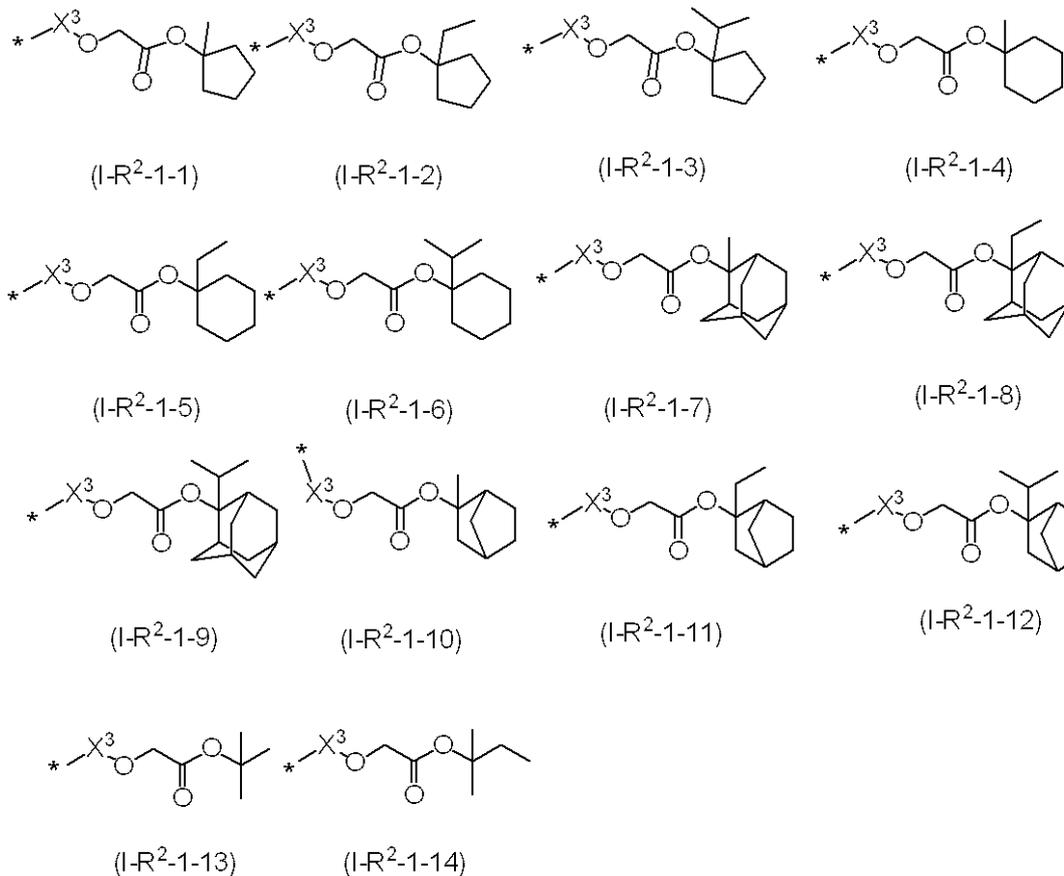
などが挙げられる（*は結合手を表す）。

【0036】

以上、基（a - g 1）の具体例を説明したが、これらの中でも、s が 0 であり、かつ A^{11} が炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基（より好ましくは、炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基）である基、すなわち、アルカンジイル基（さらに好ましくは、メチレン基又はエチレン基）、又は、s が 1 であり、 A^{10} 及び A^{11} がそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基であり、かつ X^{10} が酸素原子である基が X^1 として好ましい。一方、 X^2 は炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基がより好ましく、メチレン基及びエチレン基がさらに好ましい。

【0037】

R^2 が酸分解性基（1）である場合、 X^1 は、s が 1 であり、 A^{10} 及び A^{11} がそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基であり、かつ X^{10} が酸素原子である基（a - g 1）であると好ましい。この場合の * - X^1 - R^2 （*は硫黄原子との結合手である。）で表される基の具体例は以下のとおりである。



ここで、 X^3 は炭素数 1 ~ 3 のアルカンジイル基であり、メチレン基及びエチレン基が好ましい。

【0038】

一方、 R^2 が酸分解性基（2）である場合は、 X^1 は炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基であると好ましい。この場合の * - X^1 - R^2 （*は硫黄原子との結合手である。）で表される基の具体例は以下のとおりである。

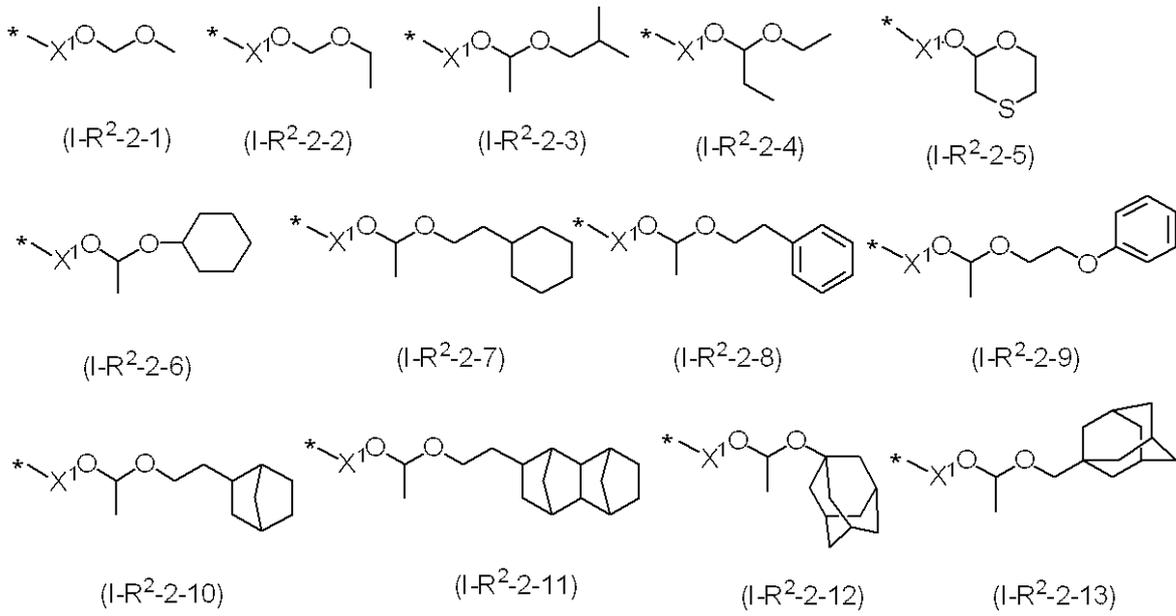
10

20

30

40

50

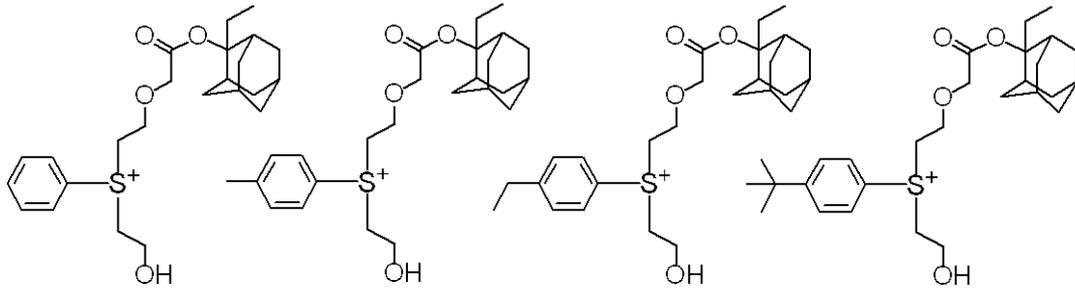


10

【 0 0 3 9 】

以上、塩 (I) を構成する有機カチオンに関し、 R^1 、 R^2 、 X^1 及び X^2 のそれぞれについて、具体例を説明したが、ここで、塩 (I) を構成する有機カチオンの具体例を示す。

20



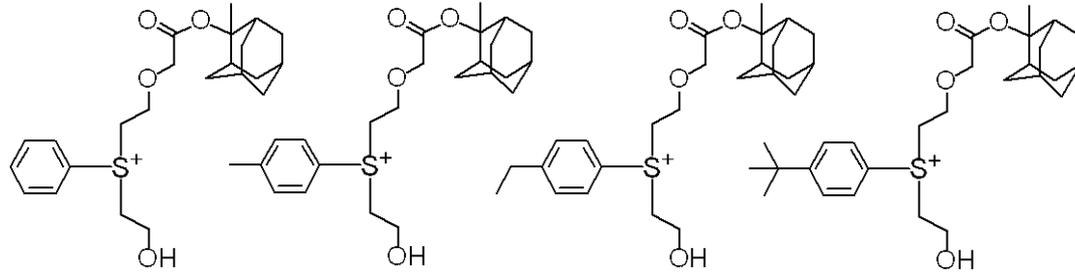
(I-c-1)

(I-c-2)

(I-c-3)

(I-c-4)

10



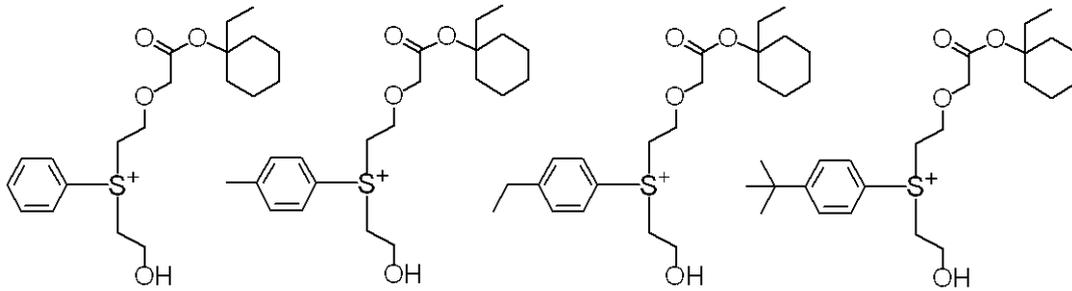
(I-c-5)

(I-c-6)

(I-c-7)

(I-c-8)

20



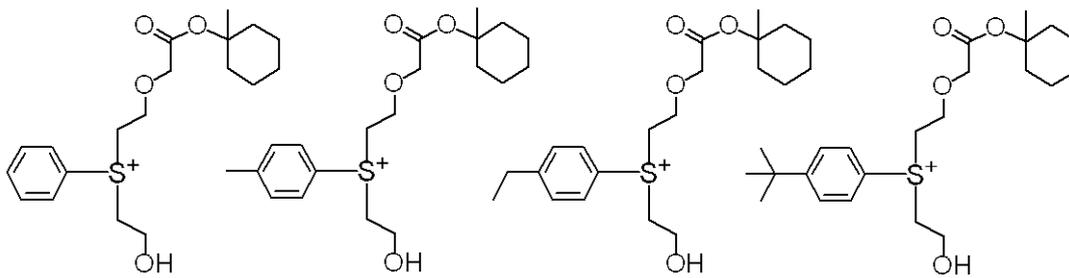
(I-c-9)

(I-c-10)

(I-c-11)

(I-c-12)

30



(I-c-13)

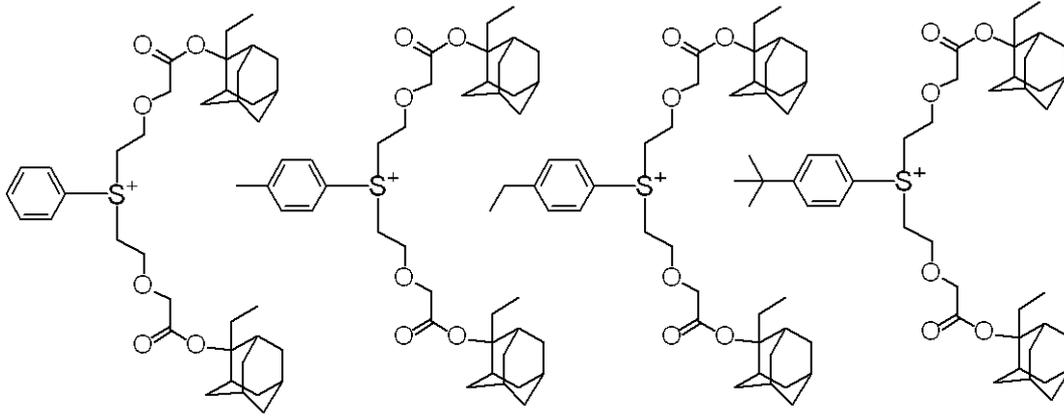
(I-c-14)

(I-c-15)

(I-c-16)

40

【 0 0 4 0 】



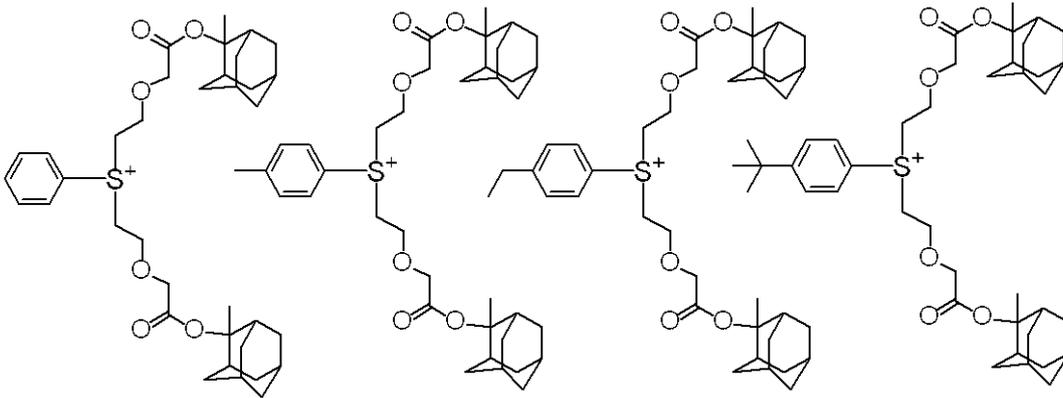
(I-c-17)

(I-c-18)

(I-c-19)

(I-c-20)

10



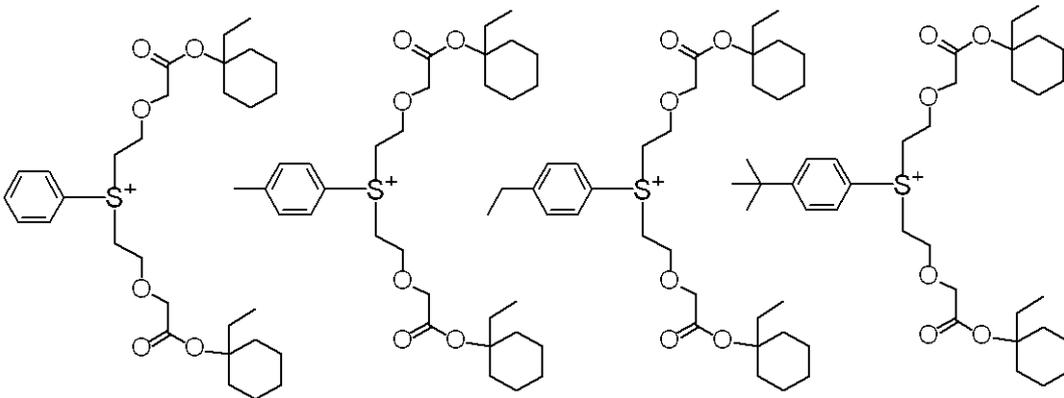
(I-c-21)

(I-c-22)

(I-c-23)

(I-c-24)

20



(I-c-25)

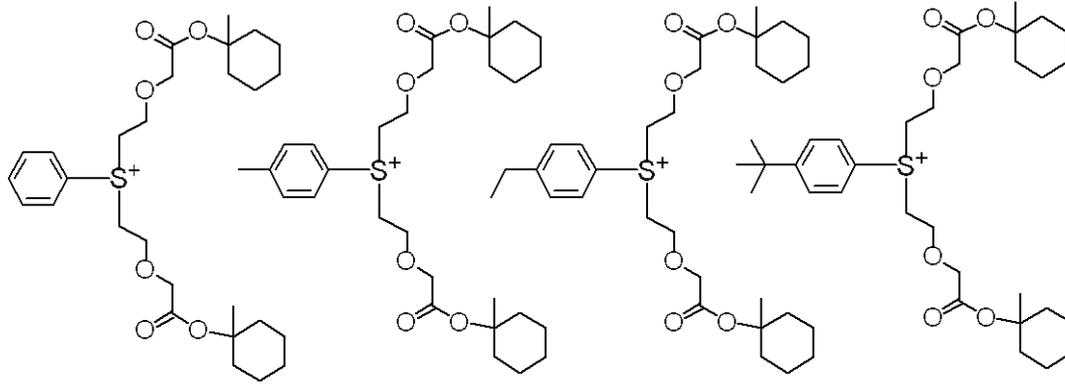
(I-c-26)

(I-c-27)

(I-c-28)

30

【 0 0 4 1 】



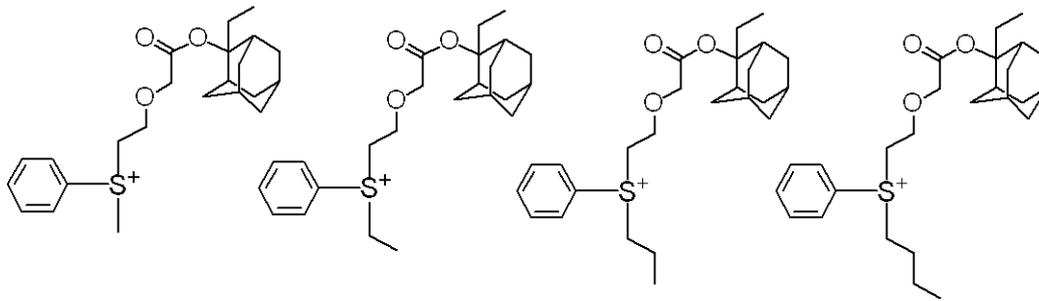
(I-c-29)

(I-c-30)

(I-c-31)

(I-c-32)

10



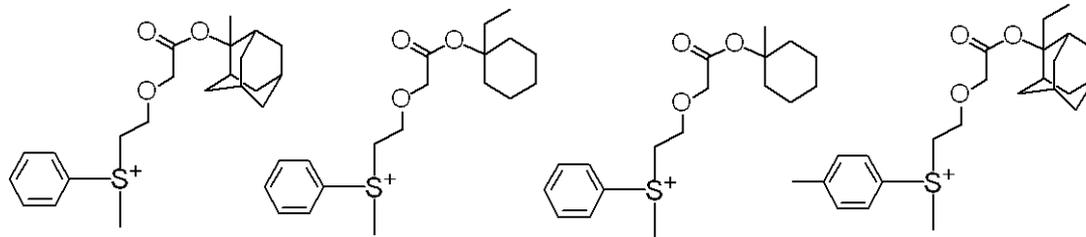
(I-c-33)

(I-c-34)

(I-c-35)

(I-c-36)

20



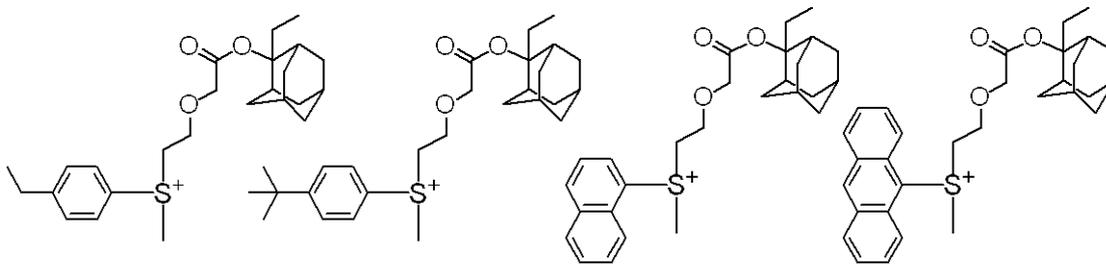
(I-c-37)

(I-c-38)

(I-c-39)

(I-c-40)

30



(I-c-41)

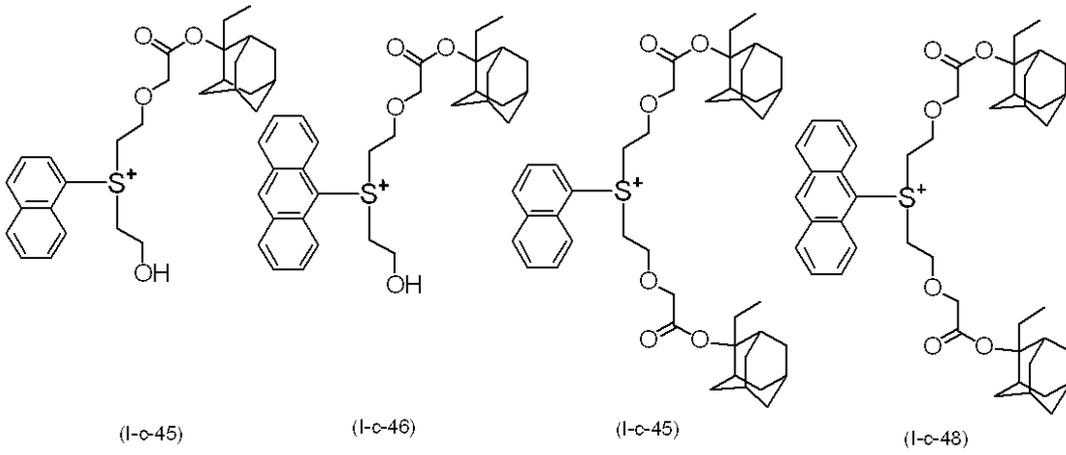
(I-c-42)

(I-c-43)

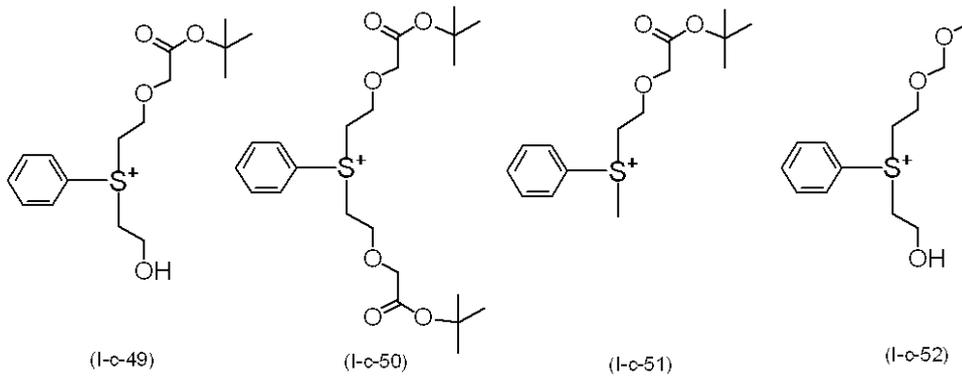
(I-c-44)

40

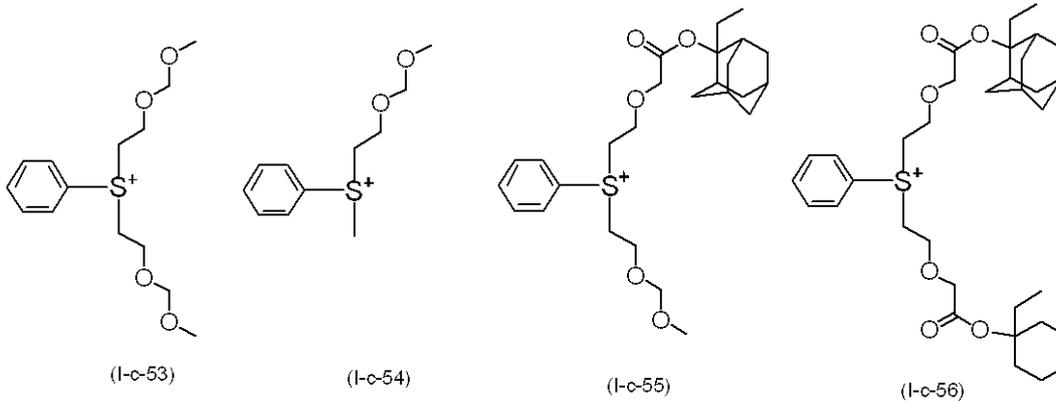
【 0 0 4 2 】



10

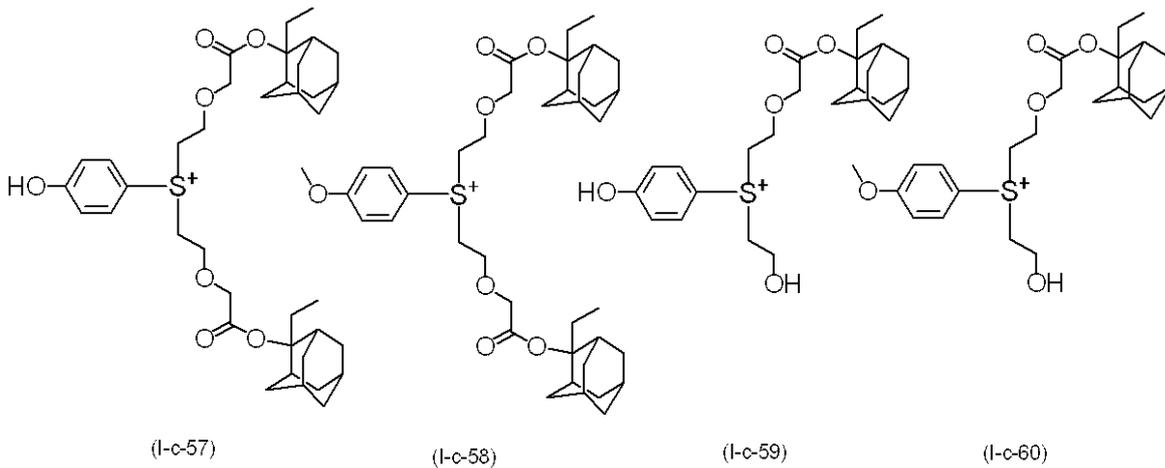


20



30

【 0 0 4 3 】



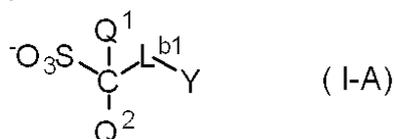
40

【 0 0 4 4 】

次に、塩 (I) を構成する有機アニオン (A ⁻) について説明する。

50

有機アニオンは、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及びカルボン酸アニオンからなる群から選ばれる。これらの中でも、スルホン酸アニオンが好ましく、より好ましくは式 (I - A) で表されるスルホン酸アニオンである。



[式 (I - A) 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。

10

L^{b1}は、単結合又は2価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Yは、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又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を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。]

【 0 0 4 5 】

Q¹及びQ²のペルフルオロアルキル基とは、すでに例示した炭素数 1 ~ 6 のアルキル基において、当該アルキル基に含まれる全ての水素原子がフッ素原子に置き換わったものが該当する。具体的にいえば、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及びペルフルオロヘキシル基などである。ここでは、ペルフルオロアルキル基を、その具体例を挙げて説明したが、Q¹及びQ²はそれぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基が好ましく、Q¹及びQ²はともにフッ素原子がさらに好ましい。

20

【 0 0 4 6 】

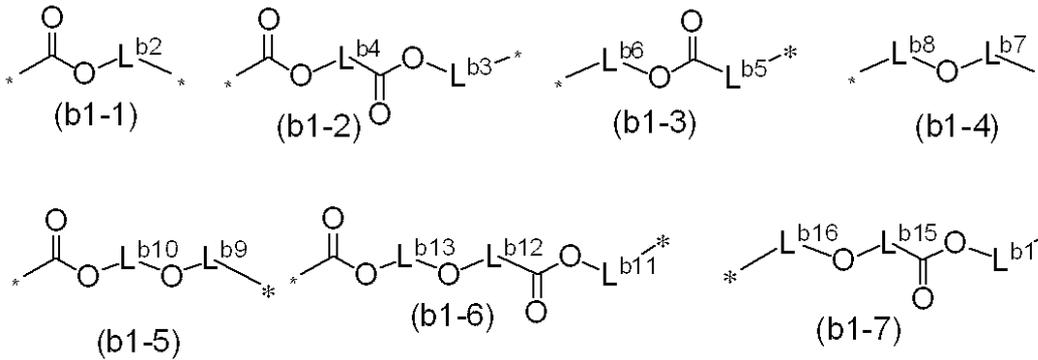
L^{b1}の2価の脂肪族飽和炭化水素基は、炭素数 1 ~ 17 の範囲において、すでに例示したアルカンジイル基、上述の式 (K A - 1) ~ 式 (K A - 2 2) のいずれかの脂環式炭化水素から水素原子を2個取り去った、2価の脂環式炭化水素基などが挙げられる。当該アルカンジイル基は、直鎖でも分岐していてもよい。また、L^{b1}の2価の脂肪族飽和炭化水素基は、炭素数 17 以下の範囲であれば、アルカンジイル基と、2価の脂環式炭化水素基とを任意に組み合わせた2価の基でもよい。

30

【 0 0 4 7 】

L^{b1}の2価の脂肪族飽和炭化水素基を構成するメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基に置き換わった基の具体例としては、例えば、以下の式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 7) のいずれかで表される基が挙げられる。L^{b1}は、好ましくは式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 4) のいずれかで表される基であり、さらに好ましくは式 (b 1 - 1) 又は式 (b 1 - 3) で表される基である。なお、式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 7) における結合手を示す*は、その左右を式 (I - A) に合わせて記載しており、左側の結合手は、C (Q¹) (Q²) の炭素原子と結合している。以下に示す式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 7) の具体例も同様である。

40



10

式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) 中、

$\text{L}^{\text{b}2}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}3}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}4}$ は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}3}$ 及び $\text{L}^{\text{b}4}$ の合計炭素数の上限は 13 である。

$\text{L}^{\text{b}5}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 14 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}6}$ は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}5}$ 及び $\text{L}^{\text{b}6}$ の合計炭素数の上限は 15 である。

$\text{L}^{\text{b}7}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}8}$ は、炭素数 1 ~ 16 の 2 価の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}7}$ 及び $\text{L}^{\text{b}8}$ の合計炭素数の上限は 16 である。

20

$\text{L}^{\text{b}9}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}10}$ は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}9}$ 及び $\text{L}^{\text{b}10}$ の合計炭素数の上限は 14 である。

$\text{L}^{\text{b}11}$ 及び $\text{L}^{\text{b}12}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 11 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}13}$ は、炭素数 1 ~ 12 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}11}$ 、 $\text{L}^{\text{b}12}$ 及び $\text{L}^{\text{b}13}$ の合計炭素数の上限は 12 である。

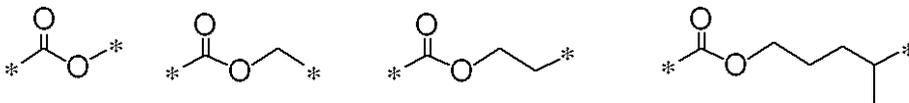
$\text{L}^{\text{b}14}$ 及び $\text{L}^{\text{b}15}$ は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}16}$ は、炭素数 1 ~ 14 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}14}$ 、 $\text{L}^{\text{b}15}$ 及び $\text{L}^{\text{b}16}$ の合計炭素数の上限は 14 である。

30

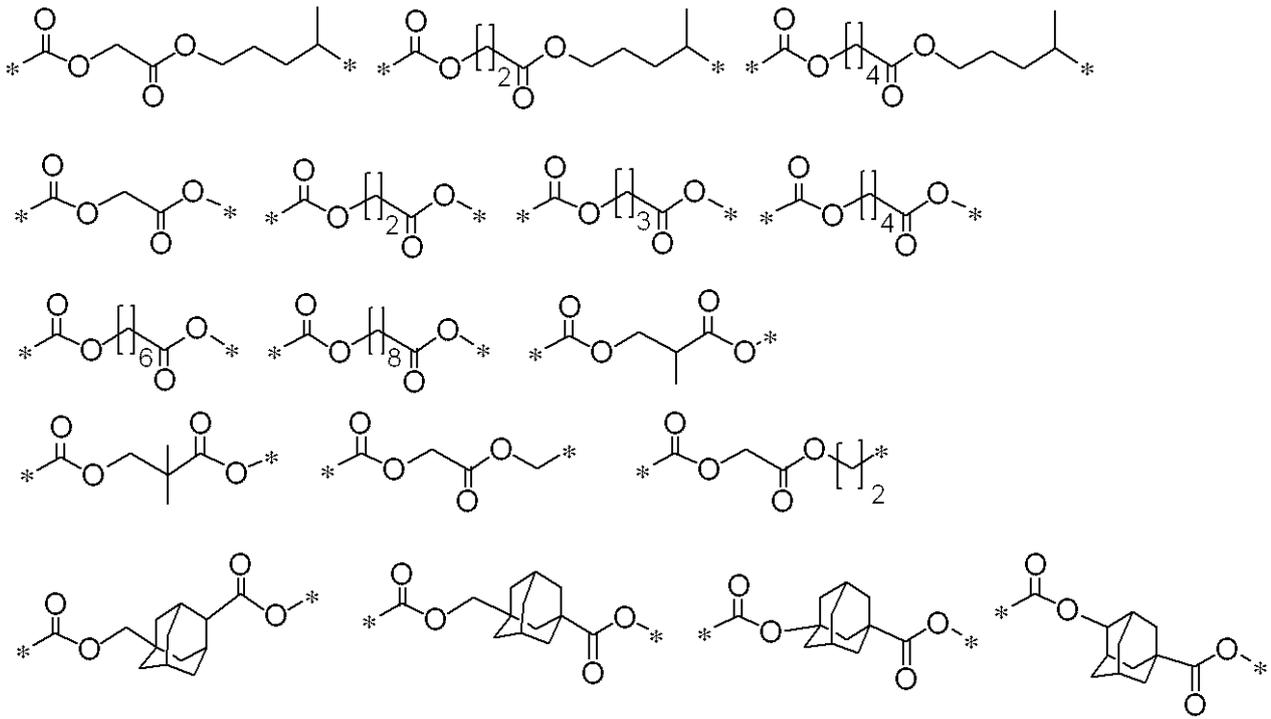
【0048】

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。



【0049】

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

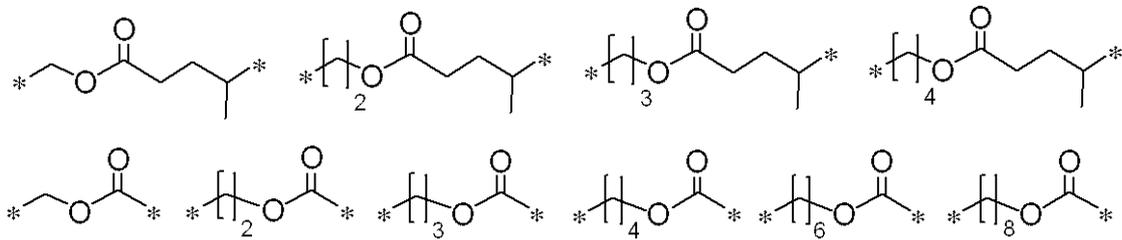


10

【 0 0 5 0 】

20

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



【 0 0 5 1 】

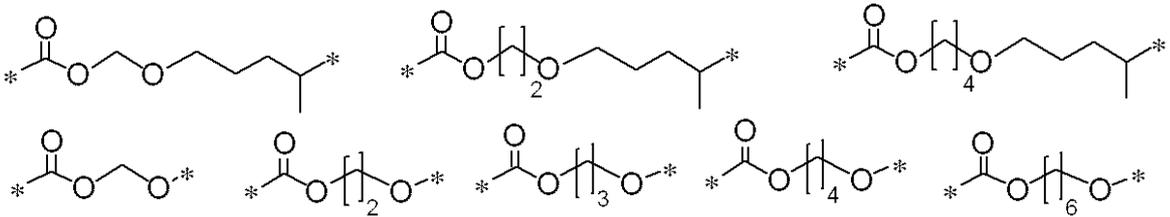
30

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



【 0 0 5 2 】

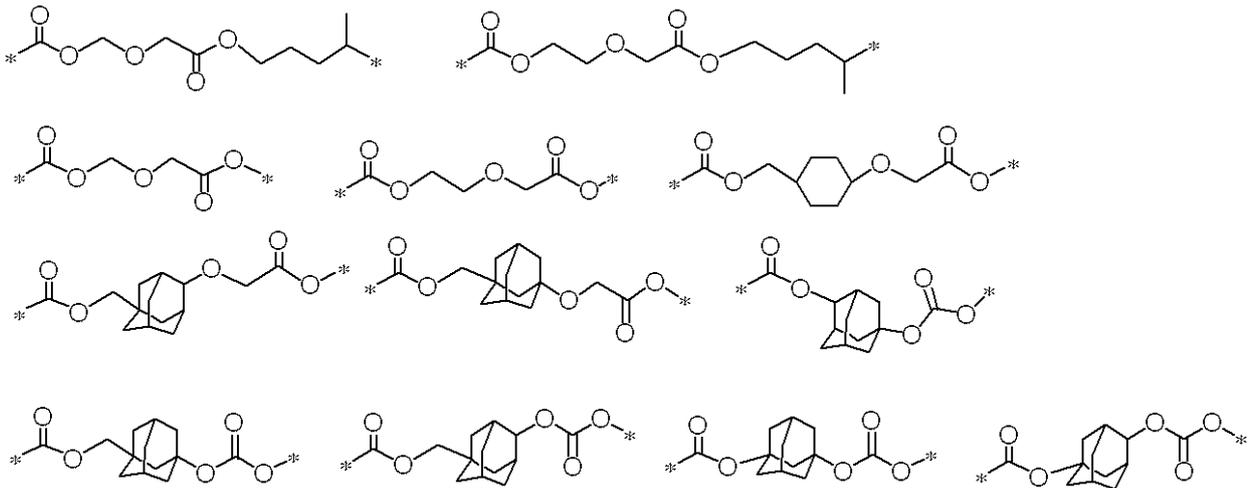
式 (b 1 - 5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【 0 0 5 3 】

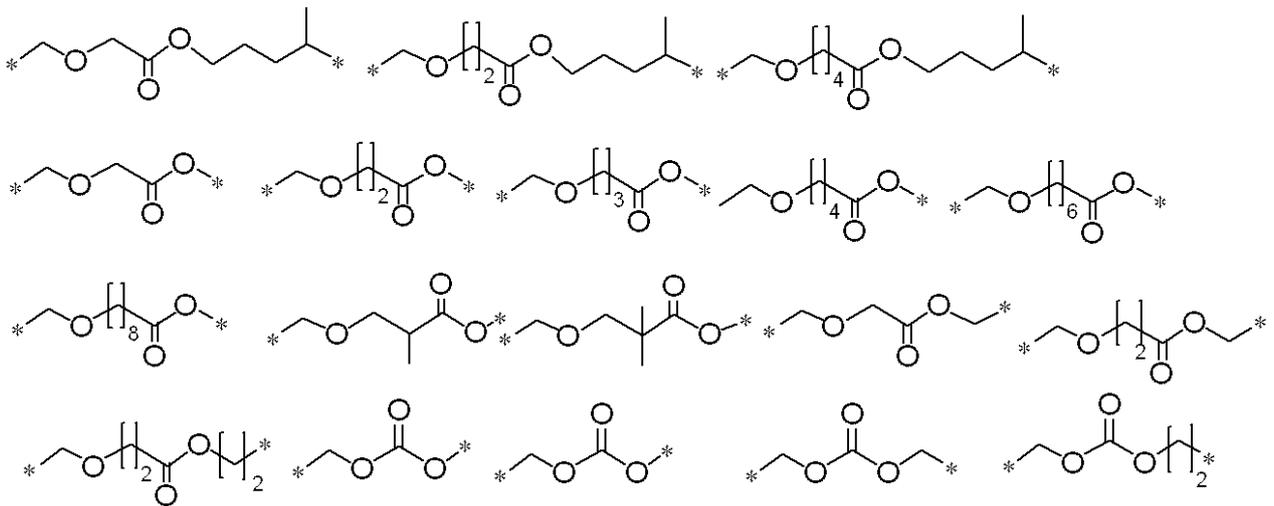
式 (b 1 - 6) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0054】

式 (b 1 - 7) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

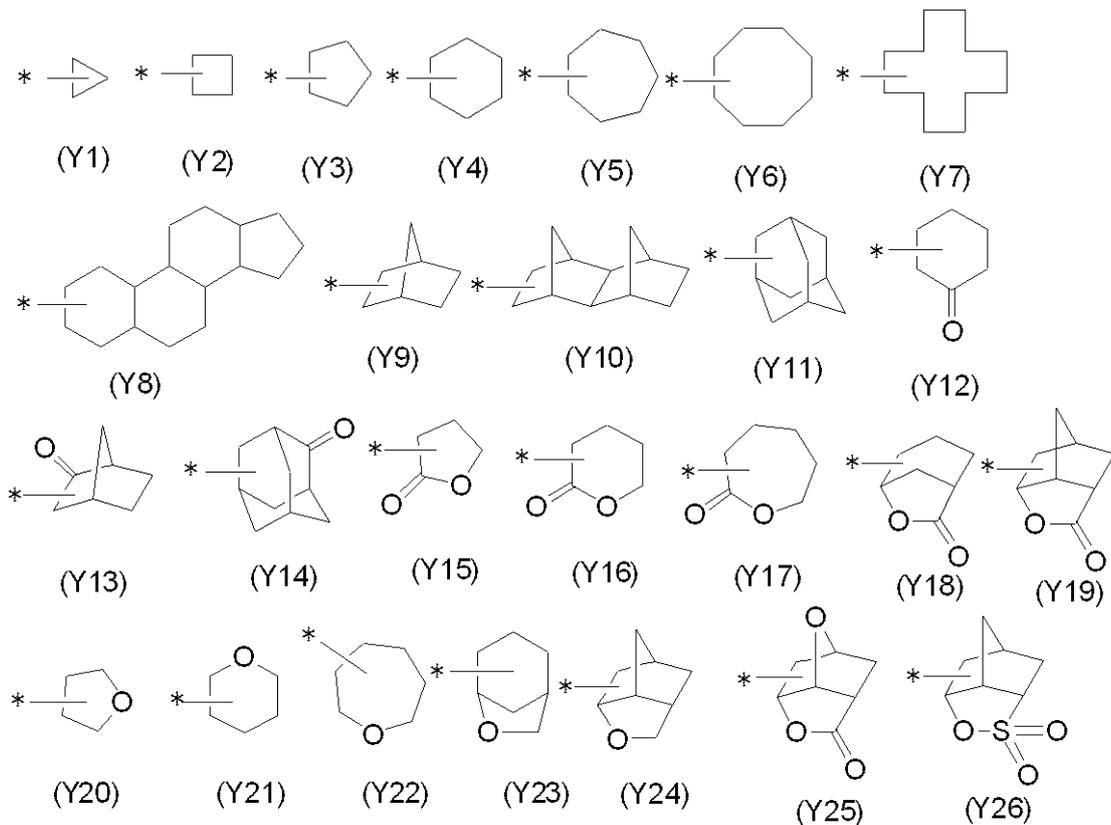
【0055】

30

Y がアルキル基である場合、当該アルキル基は炭素数 1 ~ 18 の範囲ですでに例示したものを含むが、中でも炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。また、当該アルキル基を構成するメチレン基は、酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わっていてもよい。

Y が脂環式炭化水素基である場合、炭素数 3 ~ 18 の範囲ですでに例示したものを含み、当該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わっていてもよい。中でも、Y の脂環式炭化水素基としては、以下の式 (Y 1) ~ 式 (Y 1 1) でそれぞれ表される基が好ましく、当該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基が、酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わった基としては、以下の式 (Y 1 2) ~ 式 (Y 2 6) でそれぞれ表される基が好ましい。

40



10

20

【0056】

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。

【0057】

Yのアルキル基及び脂環式炭化水素基が任意に有する置換基としては、例えば、ハロゲン原子；ヒドロキシ基；ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1~12のアルコキシ基；アルキル基、脂環式炭化水素基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数6~18の芳香族炭化水素基、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数7~21のアラルキル基、炭素数2~4のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ 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がアルキル基である場合、炭素数3~16の脂環式炭化水素基を置換基として有していてもよく、Yが脂環式炭化水素基である場合、アルキル基を置換基として有していてもよい。

30

【0058】

前記ハロゲン原子は、すでに例示したもののいずれでもよい。

前記アルコキシ基は、炭素数1~12の範囲ですでに例示したものを含むが、炭素数1~6のアルコキシ基が好ましい。

40

前記芳香族炭化水素基としては、炭素数1~18の範囲ですでに例示したものを含む。なお、置換基を有する芳香族炭化水素基としては、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、2,6-ジエチルフェニル基及び2-メチル-6-エチルフェニルなどが挙げられる。

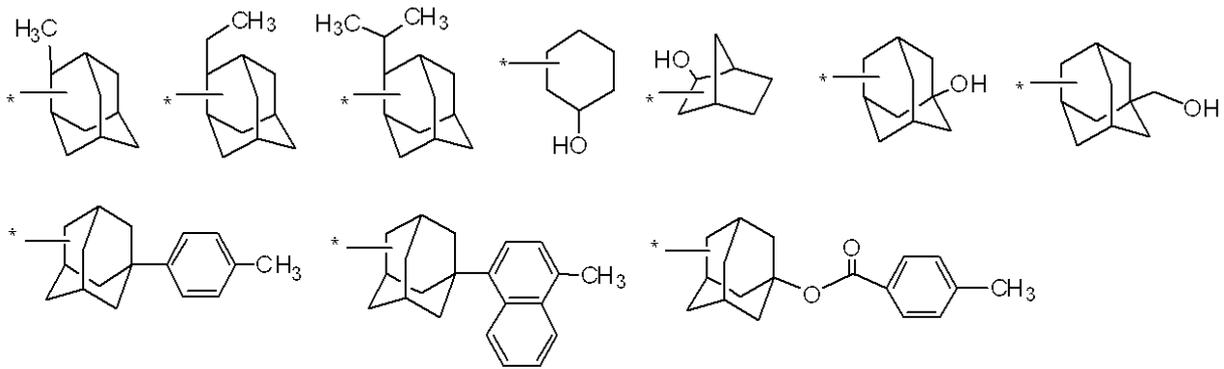
前記アラルキル基及び前記アシル基はそれぞれの炭素数の範囲ですでに例示したものを含む。

【0059】

Yが置換基を有する脂環式炭化水素基である場合の具体例としては、例えば以下のもの

50

が挙げられる。



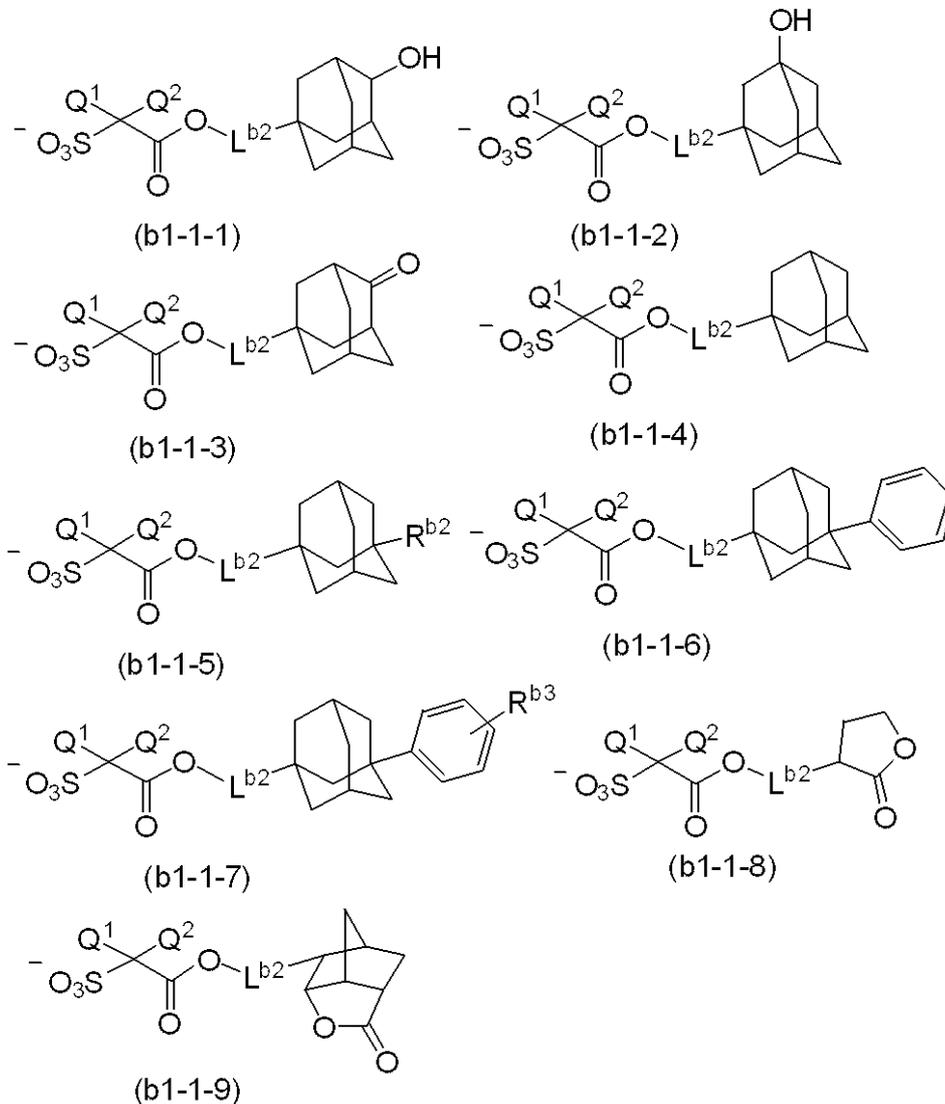
10

【0060】

Yは、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、より好ましくはアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

【0061】

式(I-A)で表される有機アニオンの、 Q^1 、 Q^2 、 L^{b1} 及びYについて好適例を示しつつ説明したが、ここで、より好ましい式(I-A)で表される有機アニオンを挙げると、以下の式(b-1-1)~式(b-1-9)でそれぞれ表されるものが挙げられる。



20

30

40

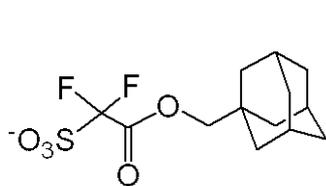
式(b1-1-1)~式(b1-1-9)で表される有機アニオンにおいて、 L^{b2} は前記と同じ意味であり、 R^{b2} 及び R^{b3} は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基(好ましくは、メチル基)を表す。ここに示す有機アニオンは、特開2010-2046

50

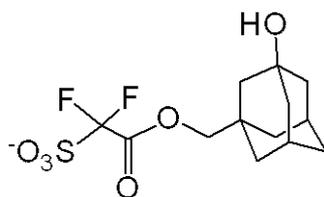
46号公報に記載されている。

【0062】

さらに好ましい有機アニオンを具体的に示すと以下のとおりである。

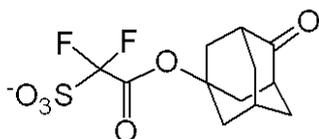


(I-a-1)

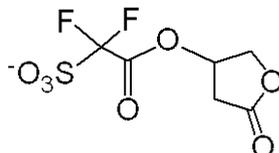


(I-a-2)

10

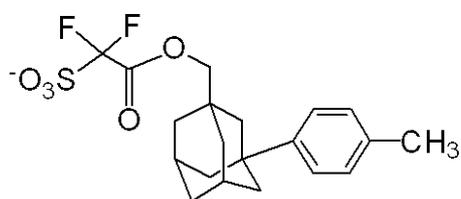


(I-a-3)

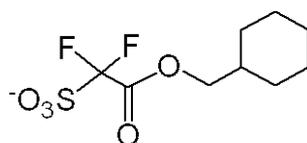


(I-a-4)

20

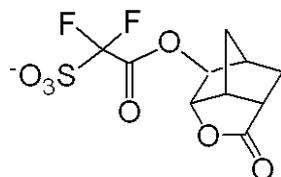


(I-a-5)



(I-a-6)

30



(I-a-7)

【0063】

以上、塩(I)を、それを構成する有機カチオンと、有機アニオンとに分けて説明したが、当該塩(I)はこれらを任意に組み合わせることができる。この組み合わせを、式(I-c-1)~式(I-c-60)で表される有機カチオンと、式(I-a-1)~式(I-a-7)で表される有機アニオンとの組み合わせで表して、表1~表10にまとめる。

40

【0064】

【表 1】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-1)	(I-a-1)	(I-c-1)
(I-2)	(I-a-2)	(I-c-1)
(I-3)	(I-a-3)	(I-c-1)
(I-4)	(I-a-4)	(I-c-1)
(I-5)	(I-a-5)	(I-c-1)
(I-6)	(I-a-6)	(I-c-1)
(I-7)	(I-a-7)	(I-c-1)
(I-8)	(I-a-1)	(I-c-2)
(I-9)	(I-a-2)	(I-c-2)
(I-10)	(I-a-3)	(I-c-2)
(I-11)	(I-a-4)	(I-c-2)
(I-12)	(I-a-5)	(I-c-2)
(I-13)	(I-a-6)	(I-c-2)
(I-14)	(I-a-7)	(I-c-2)
(I-15)	(I-a-1)	(I-c-3)
(I-16)	(I-a-2)	(I-c-3)
(I-17)	(I-a-3)	(I-c-3)
(I-18)	(I-a-4)	(I-c-3)
(I-19)	(I-a-5)	(I-c-3)
(I-20)	(I-a-6)	(I-c-3)
(I-21)	(I-a-7)	(I-c-3)
(I-22)	(I-a-1)	(I-c-4)
(I-23)	(I-a-2)	(I-c-4)
(I-24)	(I-a-3)	(I-c-4)
(I-25)	(I-a-4)	(I-c-4)
(I-26)	(I-a-5)	(I-c-4)
(I-27)	(I-a-6)	(I-c-4)
(I-28)	(I-a-7)	(I-c-4)
(I-29)	(I-a-1)	(I-c-5)
(I-30)	(I-a-2)	(I-c-5)
(I-31)	(I-a-3)	(I-c-5)
(I-32)	(I-a-4)	(I-c-5)
(I-33)	(I-a-5)	(I-c-5)
(I-34)	(I-a-6)	(I-c-5)
(I-35)	(I-a-7)	(I-c-5)
(I-36)	(I-a-1)	(I-c-6)
(I-37)	(I-a-2)	(I-c-6)
(I-38)	(I-a-3)	(I-c-6)
(I-39)	(I-a-4)	(I-c-6)
(I-40)	(I-a-5)	(I-c-6)

10

20

30

40

【表 2】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-43)	(I-a-1)	(I-c-7)
(I-44)	(I-a-2)	(I-c-7)
(I-45)	(I-a-3)	(I-c-7)
(I-46)	(I-a-4)	(I-c-7)
(I-47)	(I-a-5)	(I-c-7)
(I-48)	(I-a-6)	(I-c-7)
(I-49)	(I-a-7)	(I-c-7)
(I-50)	(I-a-1)	(I-c-8)
(I-51)	(I-a-2)	(I-c-8)
(I-52)	(I-a-3)	(I-c-8)
(I-53)	(I-a-4)	(I-c-8)
(I-54)	(I-a-5)	(I-c-8)
(I-55)	(I-a-6)	(I-c-8)
(I-56)	(I-a-7)	(I-c-8)
(I-57)	(I-a-1)	(I-c-9)
(I-58)	(I-a-2)	(I-c-9)
(I-59)	(I-a-3)	(I-c-9)
(I-60)	(I-a-4)	(I-c-9)
(I-61)	(I-a-5)	(I-c-9)
(I-62)	(I-a-6)	(I-c-9)
(I-63)	(I-a-7)	(I-c-9)
(I-64)	(I-a-1)	(I-c-10)
(I-65)	(I-a-2)	(I-c-10)
(I-66)	(I-a-3)	(I-c-10)
(I-67)	(I-a-4)	(I-c-10)
(I-68)	(I-a-5)	(I-c-10)
(I-69)	(I-a-6)	(I-c-10)
(I-70)	(I-a-7)	(I-c-10)
(I-71)	(I-a-1)	(I-c-11)
(I-72)	(I-a-2)	(I-c-11)
(I-73)	(I-a-3)	(I-c-11)
(I-74)	(I-a-4)	(I-c-11)
(I-75)	(I-a-5)	(I-c-11)
(I-76)	(I-a-6)	(I-c-11)
(I-77)	(I-a-7)	(I-c-11)
(I-78)	(I-a-1)	(I-c-12)
(I-79)	(I-a-2)	(I-c-12)
(I-80)	(I-a-3)	(I-c-12)
(I-81)	(I-a-4)	(I-c-12)
(I-82)	(I-a-5)	(I-c-12)

10

20

30

40

【表 3】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-85)	(I-a-1)	(I-c-13)
(I-86)	(I-a-2)	(I-c-13)
(I-87)	(I-a-3)	(I-c-13)
(I-88)	(I-a-4)	(I-c-13)
(I-89)	(I-a-5)	(I-c-13)
(I-90)	(I-a-6)	(I-c-13)
(I-91)	(I-a-7)	(I-c-13)
(I-92)	(I-a-1)	(I-c-14)
(I-93)	(I-a-2)	(I-c-14)
(I-94)	(I-a-3)	(I-c-14)
(I-95)	(I-a-4)	(I-c-14)
(I-95)	(I-a-5)	(I-c-14)
(I-97)	(I-a-6)	(I-c-14)
(I-98)	(I-a-7)	(I-c-14)
(I-99)	(I-a-1)	(I-c-15)
(I-100)	(I-a-2)	(I-c-15)
(I-101)	(I-a-3)	(I-c-15)
(I-102)	(I-a-4)	(I-c-15)
(I-103)	(I-a-5)	(I-c-15)
(I-104)	(I-a-6)	(I-c-15)
(I-105)	(I-a-7)	(I-c-15)
(I-106)	(I-a-1)	(I-c-16)
(I-107)	(I-a-2)	(I-c-16)
(I-108)	(I-a-3)	(I-c-16)
(I-109)	(I-a-4)	(I-c-16)
(I-110)	(I-a-5)	(I-c-16)
(I-111)	(I-a-6)	(I-c-16)
(I-112)	(I-a-7)	(I-c-16)
(I-113)	(I-a-1)	(I-c-17)
(I-114)	(I-a-2)	(I-c-17)
(I-115)	(I-a-3)	(I-c-17)
(I-116)	(I-a-4)	(I-c-17)
(I-117)	(I-a-5)	(I-c-17)
(I-118)	(I-a-6)	(I-c-17)
(I-119)	(I-a-7)	(I-c-17)
(I-120)	(I-a-1)	(I-c-18)
(I-121)	(I-a-2)	(I-c-18)
(I-122)	(I-a-3)	(I-c-18)
(I-123)	(I-a-4)	(I-c-18)
(I-124)	(I-a-5)	(I-c-18)

10

20

30

40

【表 4】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-127)	(I-a-1)	(I-c-19)
(I-128)	(I-a-2)	(I-c-19)
(I-129)	(I-a-3)	(I-c-19)
(I-130)	(I-a-4)	(I-c-19)
(I-131)	(I-a-5)	(I-c-19)
(I-132)	(I-a-6)	(I-c-19)
(I-133)	(I-a-7)	(I-c-19)
(I-134)	(I-a-1)	(I-c-20)
(I-135)	(I-a-2)	(I-c-20)
(I-136)	(I-a-3)	(I-c-20)
(I-137)	(I-a-4)	(I-c-20)
(I-138)	(I-a-5)	(I-c-20)
(I-139)	(I-a-6)	(I-c-20)
(I-140)	(I-a-7)	(I-c-20)
(I-141)	(I-a-1)	(I-c-21)
(I-142)	(I-a-2)	(I-c-21)
(I-143)	(I-a-3)	(I-c-21)
(I-144)	(I-a-4)	(I-c-21)
(I-145)	(I-a-5)	(I-c-21)
(I-146)	(I-a-6)	(I-c-21)
(I-147)	(I-a-7)	(I-c-21)
(I-148)	(I-a-1)	(I-c-22)
(I-149)	(I-a-2)	(I-c-22)
(I-150)	(I-a-3)	(I-c-22)
(I-151)	(I-a-4)	(I-c-22)
(I-152)	(I-a-5)	(I-c-22)
(I-153)	(I-a-6)	(I-c-22)
(I-154)	(I-a-7)	(I-c-22)
(I-155)	(I-a-1)	(I-c-23)
(I-156)	(I-a-2)	(I-c-23)
(I-157)	(I-a-3)	(I-c-23)
(I-158)	(I-a-4)	(I-c-23)
(I-159)	(I-a-5)	(I-c-23)
(I-160)	(I-a-6)	(I-c-23)
(I-161)	(I-a-7)	(I-c-23)
(I-162)	(I-a-1)	(I-c-24)
(I-163)	(I-a-2)	(I-c-24)
(I-164)	(I-a-3)	(I-c-24)
(I-165)	(I-a-4)	(I-c-24)
(I-166)	(I-a-5)	(I-c-24)

10

20

30

40

【表 5】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-169)	(I-a-1)	(I-c-25)
(I-170)	(I-a-2)	(I-c-25)
(I-171)	(I-a-3)	(I-c-25)
(I-172)	(I-a-4)	(I-c-25)
(I-173)	(I-a-5)	(I-c-25)
(I-174)	(I-a-6)	(I-c-25)
(I-175)	(I-a-7)	(I-c-25)
(I-176)	(I-a-1)	(I-c-26)
(I-177)	(I-a-2)	(I-c-26)
(I-178)	(I-a-3)	(I-c-26)
(I-179)	(I-a-4)	(I-c-26)
(I-180)	(I-a-5)	(I-c-26)
(I-181)	(I-a-6)	(I-c-26)
(I-182)	(I-a-7)	(I-c-26)
(I-183)	(I-a-1)	(I-c-27)
(I-184)	(I-a-2)	(I-c-27)
(I-185)	(I-a-3)	(I-c-27)
(I-186)	(I-a-4)	(I-c-27)
(I-187)	(I-a-5)	(I-c-27)
(I-188)	(I-a-6)	(I-c-27)
(I-189)	(I-a-7)	(I-c-27)
(I-190)	(I-a-1)	(I-c-28)
(I-191)	(I-a-2)	(I-c-28)
(I-192)	(I-a-3)	(I-c-28)
(I-193)	(I-a-4)	(I-c-28)
(I-194)	(I-a-5)	(I-c-28)
(I-195)	(I-a-6)	(I-c-28)
(I-196)	(I-a-7)	(I-c-28)
(I-197)	(I-a-1)	(I-c-29)
(I-198)	(I-a-2)	(I-c-29)
(I-199)	(I-a-3)	(I-c-29)
(I-200)	(I-a-4)	(I-c-29)
(I-201)	(I-a-5)	(I-c-29)
(I-202)	(I-a-6)	(I-c-29)
(I-203)	(I-a-7)	(I-c-29)
(I-204)	(I-a-1)	(I-c-30)
(I-205)	(I-a-2)	(I-c-30)
(I-206)	(I-a-3)	(I-c-30)
(I-207)	(I-a-4)	(I-c-30)
(I-208)	(I-a-5)	(I-c-30)

10

20

30

40

【表 6】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-211)	(I-a-1)	(I-c-31)
(I-212)	(I-a-2)	(I-c-31)
(I-213)	(I-a-3)	(I-c-31)
(I-214)	(I-a-4)	(I-c-31)
(I-215)	(I-a-5)	(I-c-31)
(I-216)	(I-a-6)	(I-c-31)
(I-217)	(I-a-7)	(I-c-31)
(I-218)	(I-a-1)	(I-c-32)
(I-219)	(I-a-2)	(I-c-32)
(I-220)	(I-a-3)	(I-c-32)
(I-221)	(I-a-4)	(I-c-32)
(I-222)	(I-a-5)	(I-c-32)
(I-223)	(I-a-6)	(I-c-32)
(I-224)	(I-a-7)	(I-c-32)
(I-225)	(I-a-1)	(I-c-33)
(I-226)	(I-a-2)	(I-c-33)
(I-227)	(I-a-3)	(I-c-33)
(I-228)	(I-a-4)	(I-c-33)
(I-229)	(I-a-5)	(I-c-33)
(I-230)	(I-a-6)	(I-c-33)
(I-231)	(I-a-7)	(I-c-33)
(I-232)	(I-a-1)	(I-c-34)
(I-233)	(I-a-2)	(I-c-34)
(I-234)	(I-a-3)	(I-c-34)
(I-235)	(I-a-4)	(I-c-34)
(I-236)	(I-a-5)	(I-c-34)
(I-237)	(I-a-6)	(I-c-34)
(I-238)	(I-a-7)	(I-c-34)
(I-239)	(I-a-1)	(I-c-35)
(I-240)	(I-a-2)	(I-c-35)
(I-241)	(I-a-3)	(I-c-35)
(I-242)	(I-a-4)	(I-c-35)
(I-243)	(I-a-5)	(I-c-35)
(I-244)	(I-a-6)	(I-c-35)
(I-245)	(I-a-7)	(I-c-35)
(I-246)	(I-a-1)	(I-c-36)
(I-247)	(I-a-2)	(I-c-36)
(I-248)	(I-a-3)	(I-c-36)
(I-249)	(I-a-4)	(I-c-36)
(I-250)	(I-a-5)	(I-c-36)

10

20

30

40

【表 7】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-253)	(I-a-1)	(I-c-37)
(I-254)	(I-a-2)	(I-c-37)
(I-255)	(I-a-3)	(I-c-37)
(I-256)	(I-a-4)	(I-c-37)
(I-257)	(I-a-5)	(I-c-37)
(I-258)	(I-a-6)	(I-c-37)
(I-259)	(I-a-7)	(I-c-37)
(I-260)	(I-a-1)	(I-c-38)
(I-261)	(I-a-2)	(I-c-38)
(I-262)	(I-a-3)	(I-c-38)
(I-263)	(I-a-4)	(I-c-38)
(I-264)	(I-a-5)	(I-c-38)
(I-265)	(I-a-6)	(I-c-38)
(I-266)	(I-a-7)	(I-c-38)
(I-267)	(I-a-1)	(I-c-39)
(I-268)	(I-a-2)	(I-c-39)
(I-269)	(I-a-3)	(I-c-39)
(I-270)	(I-a-4)	(I-c-39)
(I-271)	(I-a-5)	(I-c-39)
(I-272)	(I-a-6)	(I-c-39)
(I-273)	(I-a-7)	(I-c-39)
(I-274)	(I-a-1)	(I-c-40)
(I-275)	(I-a-2)	(I-c-40)
(I-276)	(I-a-3)	(I-c-40)
(I-277)	(I-a-4)	(I-c-40)
(I-278)	(I-a-5)	(I-c-40)
(I-279)	(I-a-6)	(I-c-40)
(I-280)	(I-a-7)	(I-c-40)
(I-281)	(I-a-1)	(I-c-41)
(I-282)	(I-a-2)	(I-c-41)
(I-283)	(I-a-3)	(I-c-41)
(I-284)	(I-a-4)	(I-c-41)
(I-285)	(I-a-5)	(I-c-41)
(I-286)	(I-a-6)	(I-c-41)
(I-287)	(I-a-7)	(I-c-41)
(I-288)	(I-a-1)	(I-c-42)
(I-289)	(I-a-2)	(I-c-42)
(I-290)	(I-a-3)	(I-c-42)
(I-291)	(I-a-4)	(I-c-42)
(I-292)	(I-a-5)	(I-c-42)

10

20

30

40

【表 8】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-295)	(I-a-1)	(I-c-43)
(I-296)	(I-a-2)	(I-c-43)
(I-297)	(I-a-3)	(I-c-43)
(I-298)	(I-a-4)	(I-c-43)
(I-299)	(I-a-5)	(I-c-43)
(I-300)	(I-a-6)	(I-c-43)
(I-301)	(I-a-7)	(I-c-43)
(I-302)	(I-a-1)	(I-c-44)
(I-303)	(I-a-2)	(I-c-44)
(I-304)	(I-a-3)	(I-c-44)
(I-305)	(I-a-4)	(I-c-44)
(I-306)	(I-a-5)	(I-c-44)
(I-307)	(I-a-6)	(I-c-44)
(I-308)	(I-a-7)	(I-c-44)
(I-309)	(I-a-1)	(I-c-45)
(I-310)	(I-a-2)	(I-c-45)
(I-311)	(I-a-3)	(I-c-45)
(I-312)	(I-a-4)	(I-c-45)
(I-313)	(I-a-5)	(I-c-45)
(I-314)	(I-a-6)	(I-c-45)
(I-315)	(I-a-7)	(I-c-45)
(I-316)	(I-a-1)	(I-c-46)
(I-317)	(I-a-2)	(I-c-46)
(I-318)	(I-a-3)	(I-c-46)
(I-319)	(I-a-4)	(I-c-46)
(I-320)	(I-a-5)	(I-c-46)
(I-321)	(I-a-6)	(I-c-46)
(I-322)	(I-a-7)	(I-c-46)
(I-323)	(I-a-1)	(I-c-47)
(I-324)	(I-a-2)	(I-c-47)
(I-325)	(I-a-3)	(I-c-47)
(I-326)	(I-a-4)	(I-c-47)
(I-327)	(I-a-5)	(I-c-47)
(I-328)	(I-a-6)	(I-c-47)
(I-329)	(I-a-7)	(I-c-47)
(I-330)	(I-a-1)	(I-c-48)
(I-331)	(I-a-2)	(I-c-48)
(I-332)	(I-a-3)	(I-c-48)
(I-333)	(I-a-4)	(I-c-48)
(I-334)	(I-a-5)	(I-c-48)

10

20

30

40

【表 9】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-337)	(I-a-1)	(I-c-49)
(I-338)	(I-a-2)	(I-c-49)
(I-339)	(I-a-3)	(I-c-49)
(I-340)	(I-a-4)	(I-c-49)
(I-341)	(I-a-5)	(I-c-49)
(I-342)	(I-a-6)	(I-c-49)
(I-343)	(I-a-7)	(I-c-49)
(I-344)	(I-a-1)	(I-c-50)
(I-345)	(I-a-2)	(I-c-50)
(I-346)	(I-a-3)	(I-c-50)
(I-347)	(I-a-4)	(I-c-50)
(I-348)	(I-a-5)	(I-c-50)
(I-349)	(I-a-6)	(I-c-50)
(I-350)	(I-a-7)	(I-c-50)
(I-351)	(I-a-1)	(I-c-51)
(I-352)	(I-a-2)	(I-c-51)
(I-353)	(I-a-3)	(I-c-51)
(I-354)	(I-a-4)	(I-c-51)
(I-355)	(I-a-5)	(I-c-51)
(I-356)	(I-a-6)	(I-c-51)
(I-357)	(I-a-7)	(I-c-51)
(I-358)	(I-a-1)	(I-c-52)
(I-359)	(I-a-2)	(I-c-52)
(I-360)	(I-a-3)	(I-c-52)
(I-361)	(I-a-4)	(I-c-52)
(I-362)	(I-a-5)	(I-c-52)
(I-363)	(I-a-6)	(I-c-52)
(I-364)	(I-a-7)	(I-c-52)
(I-365)	(I-a-1)	(I-c-53)
(I-366)	(I-a-2)	(I-c-53)
(I-367)	(I-a-3)	(I-c-53)
(I-368)	(I-a-4)	(I-c-53)
(I-369)	(I-a-5)	(I-c-53)
(I-370)	(I-a-6)	(I-c-53)
(I-371)	(I-a-7)	(I-c-53)
(I-372)	(I-a-1)	(I-c-54)
(I-373)	(I-a-2)	(I-c-54)
(I-374)	(I-a-3)	(I-c-54)
(I-375)	(I-a-4)	(I-c-54)
(I-376)	(I-a-5)	(I-c-54)

10

20

30

40

【表 10】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-379)	(I-a-1)	(I-c-55)
(I-380)	(I-a-2)	(I-c-55)
(I-381)	(I-a-3)	(I-c-55)
(I-382)	(I-a-4)	(I-c-55)
(I-383)	(I-a-5)	(I-c-55)
(I-384)	(I-a-6)	(I-c-55)
(I-385)	(I-a-7)	(I-c-55)
(I-386)	(I-a-1)	(I-c-56)
(I-387)	(I-a-2)	(I-c-56)
(I-388)	(I-a-3)	(I-c-56)
(I-389)	(I-a-4)	(I-c-56)
(I-390)	(I-a-5)	(I-c-56)
(I-391)	(I-a-6)	(I-c-56)
(I-392)	(I-a-7)	(I-c-56)
(I-393)	(I-a-1)	(I-c-57)
(I-394)	(I-a-2)	(I-c-57)
(I-395)	(I-a-3)	(I-c-57)
(I-396)	(I-a-4)	(I-c-57)
(I-397)	(I-a-5)	(I-c-57)
(I-398)	(I-a-6)	(I-c-57)
(I-399)	(I-a-7)	(I-c-57)
(I-400)	(I-a-1)	(I-c-58)
(I-401)	(I-a-2)	(I-c-58)
(I-402)	(I-a-3)	(I-c-58)
(I-403)	(I-a-4)	(I-c-58)
(I-404)	(I-a-5)	(I-c-58)
(I-405)	(I-a-6)	(I-c-58)
(I-406)	(I-a-7)	(I-c-58)
(I-407)	(I-a-1)	(I-c-59)
(I-408)	(I-a-2)	(I-c-59)
(I-409)	(I-a-3)	(I-c-59)
(I-410)	(I-a-4)	(I-c-59)
(I-411)	(I-a-5)	(I-c-59)
(I-412)	(I-a-6)	(I-c-59)
(I-413)	(I-a-7)	(I-c-59)
(I-414)	(I-a-1)	(I-c-60)
(I-415)	(I-a-2)	(I-c-60)
(I-416)	(I-a-3)	(I-c-60)
(I-417)	(I-a-4)	(I-c-60)
(I-418)	(I-a-5)	(I-c-60)

10

20

30

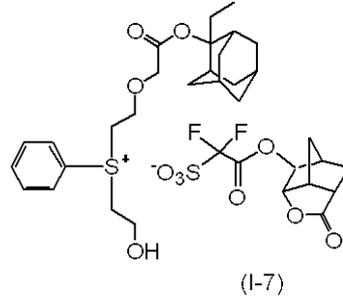
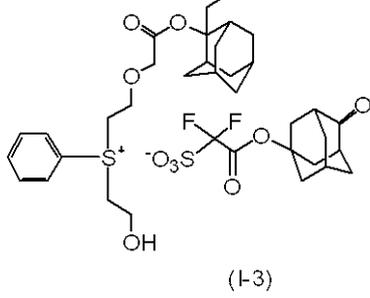
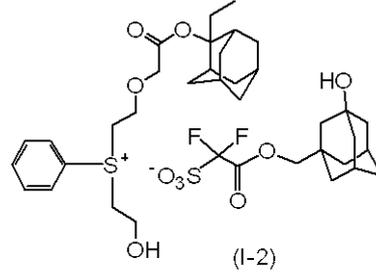
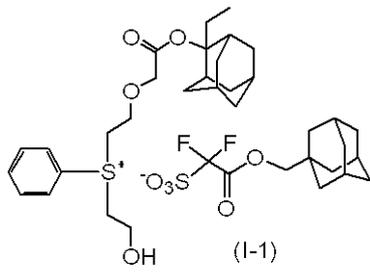
40

【0074】

表 1 ~ 表 10 により、有機アニオン及び有機カチオンの組み合わせで示した塩 (I) の

50

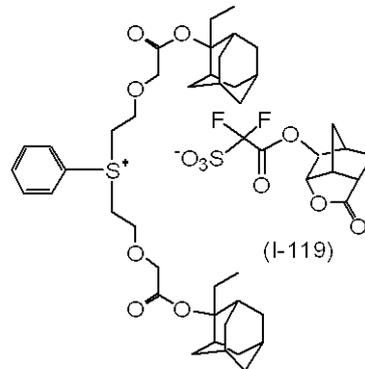
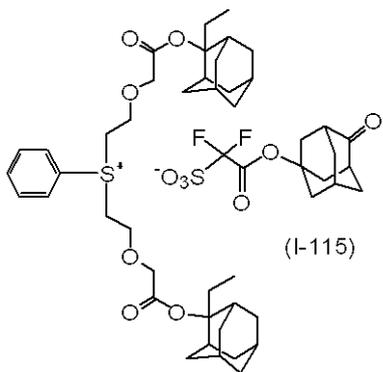
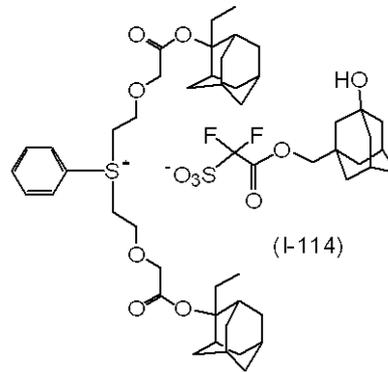
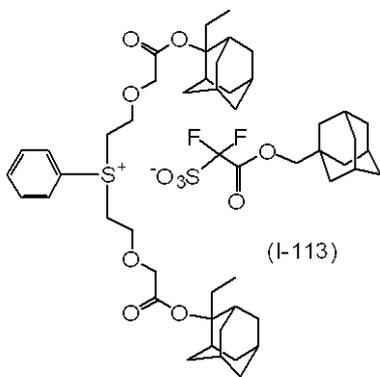
中でも、さらに好ましい塩 (I) を具体的に示すと、以下のとおりである。



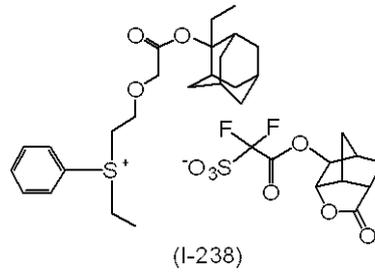
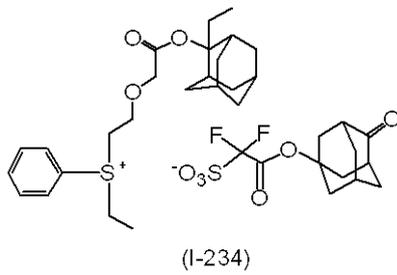
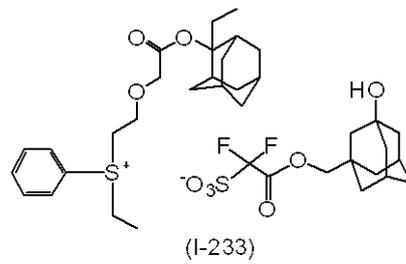
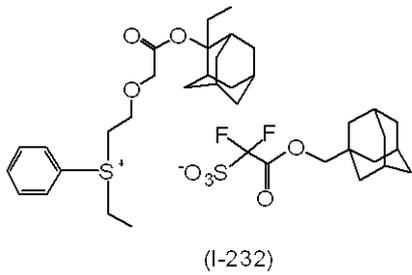
10

20

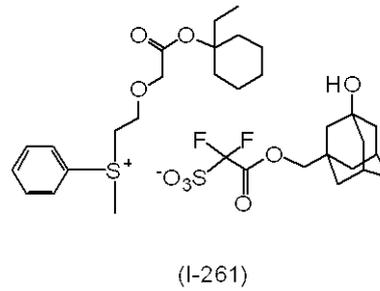
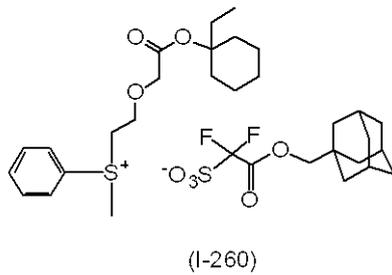
30



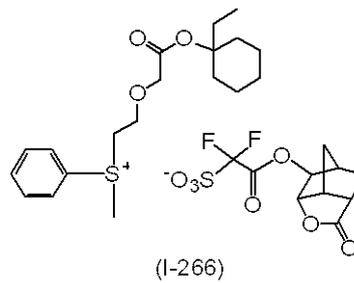
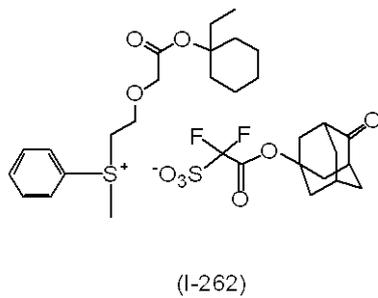
【 0 0 7 5 】



10



20



30

【 0 0 7 6 】

次に、塩 (I) の製造方法を、

R^2 が酸分解性基 (1) であり、 m_1 が 1 である場合の塩 (I) [式 (I 1) で表される塩 (I) (塩 (I 1))] と、

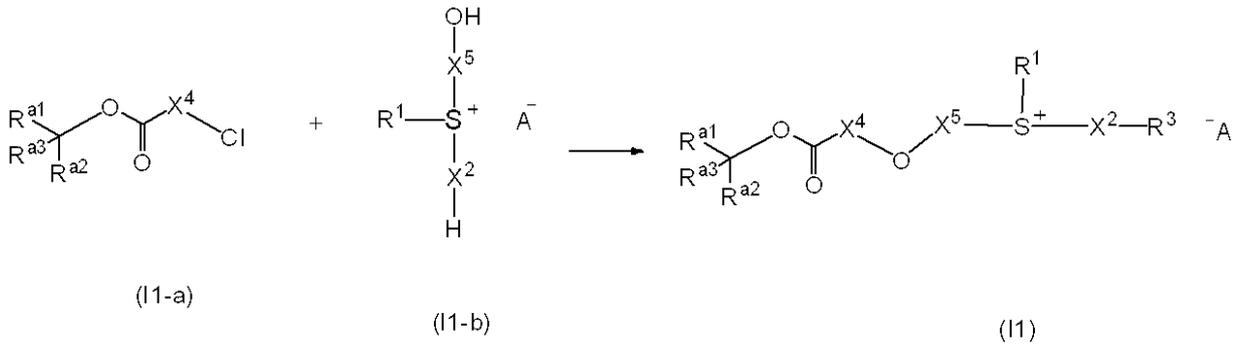
R^2 が酸分解性基 (1) であり、 m_1 が 2 である場合の塩 (I) [式 (I 2) で表される塩 (I) (塩 (I 2))] と

40

に分けて説明する。

【 0 0 7 7 】

塩 (I 1) は、式 (I 1 - a) で表される化合物 (式 (I 1 - b) で表される塩と当量) と式 (I 1 - b) で表される塩とを、塩基触媒の存在下、溶剤中で反応させることにより製造することができる。この反応を反応式の形式で表すと以下のとおりである。

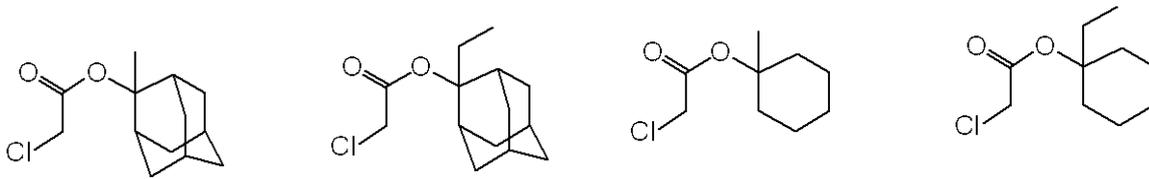


(式中、 X^4 及び X^5 はアルカンジイル基であり、その合計炭素数は 2 ~ 4 の範囲である。その他の符号は、前記と同じ意味を表す。)

この反応で用いる溶剤は、アセトニトリルなどである。

塩基触媒としては、トリエチルアミンなどが用いられる。

式 (I1-a) で表される化合物は、以下で表される化合物等が挙げられる。



【0078】

式 (I1-b) で表される塩は、式 (I1-c) で表される塩と、式 (I1-d) で表される化合物とを触媒存在下、溶剤中で反応させることにより製造することができる。この反応を反応式の形式で表すと以下のとおりである。

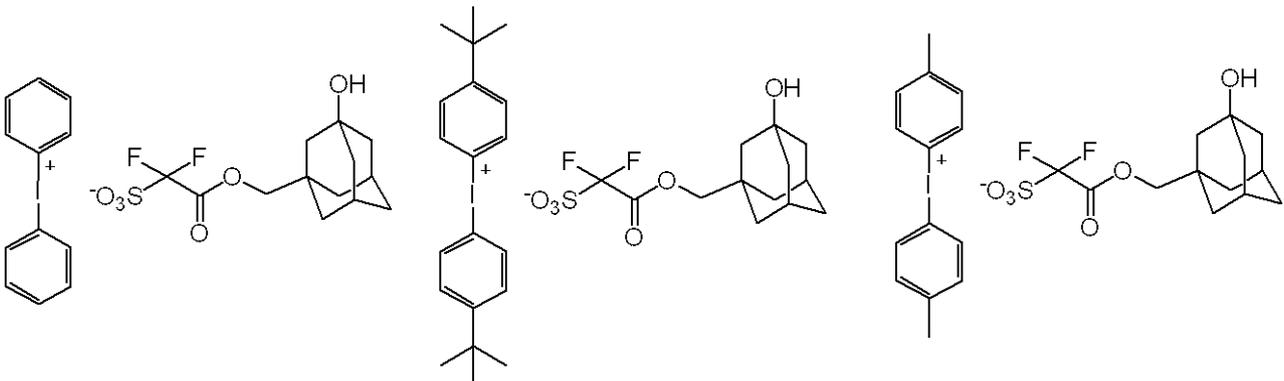


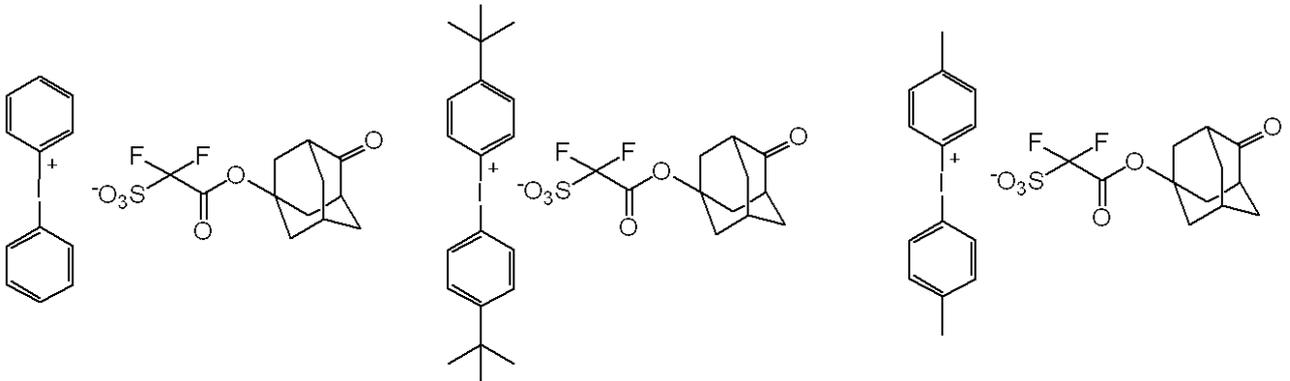
(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

この反応で用いる溶剤は、モノクロロベンゼンなどである。

触媒としては、安息香酸銅 (II) などが用いられる。

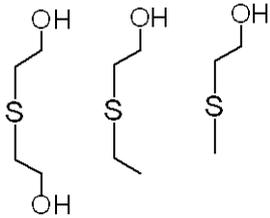
式 (I1-c) で表される塩としては、以下で表される化合物などが挙げられる。





10

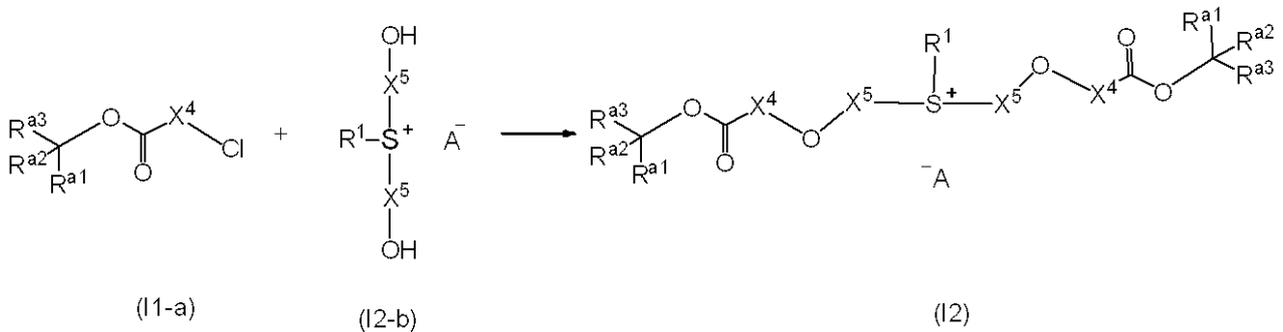
式 (I - d) で表される化合物は、以下で表される化合物などが挙げられる。



【 0 0 7 9 】

一方、塩 (I 2) は、式 (I 1 - a) で表される化合物と式 (I 2 - b) で表される塩とを塩基触媒存在下、溶剤中で反応させることにより製造することができる。

20



(式中、全ての符号は、前記と同義である。)

30

この反応の反応条件は、式 (I 1 - a) で表される化合物を、式 (I 2 - b) で表される塩に対して、略 2 当量以上用いるほかは、塩 (I 1) の製造条件と同様である。

式 (I 2 - b) で表される塩は、式 (I 1 - b) で表される塩と同様にして製造することができる。

【 0 0 8 0 】

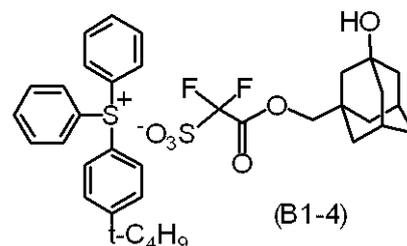
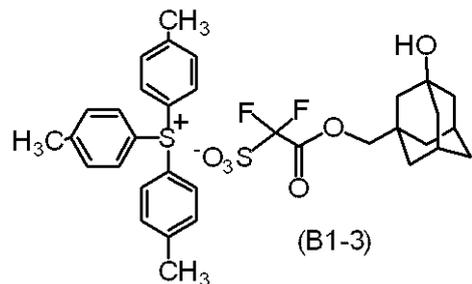
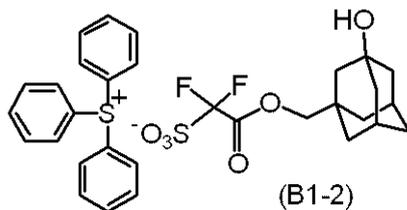
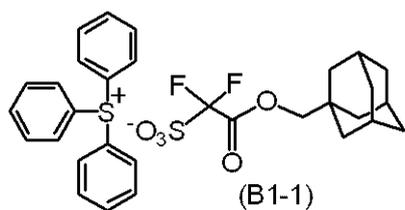
< 塩 (I) 以外の酸発生剤 >

単独種又は複数種の塩 (I) を、酸発生剤として用いることにより得られる本レジスト組成物は、優れたフォーカスマージンでレジストパターンを製造できるが、本レジスト組成物には、塩 (I) 以外の公知の酸発生剤をさらに用いることもできる。塩 (I) 以外の酸発生剤としては、イオン性酸発生剤でも、非イオン性発生剤でもよいが、イオン性酸発生剤であると好ましい。以下、本レジスト組成物に含有することができる、塩 (I) 以外の酸発生剤の場合により、「酸発生剤 (B) 」という。

40

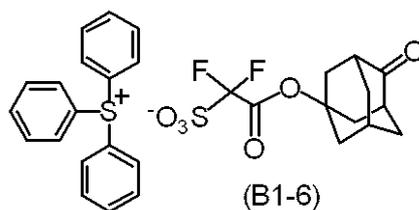
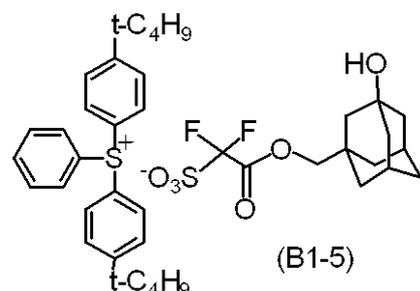
【 0 0 8 1 】

酸発生剤 (B) としては、例えば、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 2 0) のいずれか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、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。

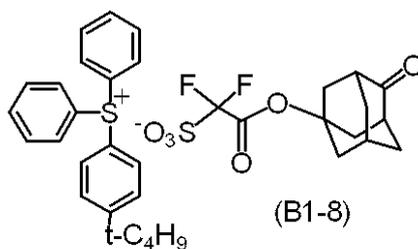
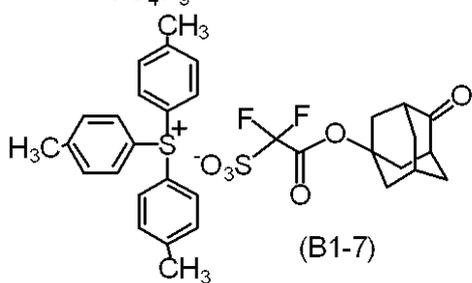


10

【 0 0 8 2 】

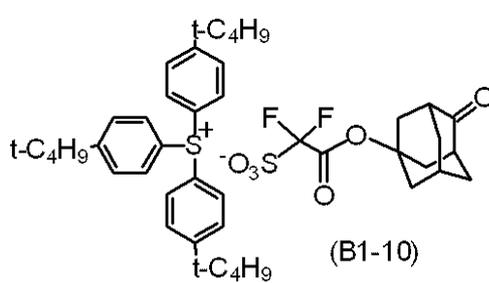
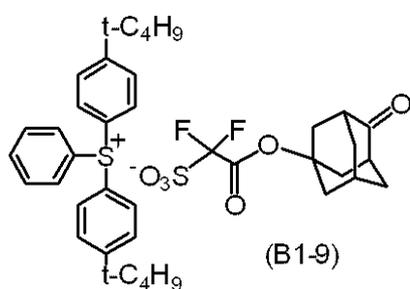


20

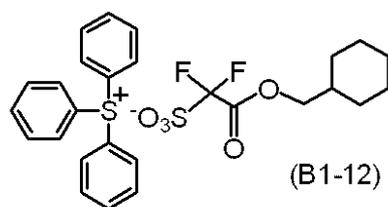
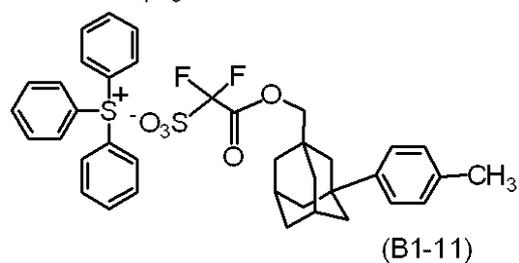


30

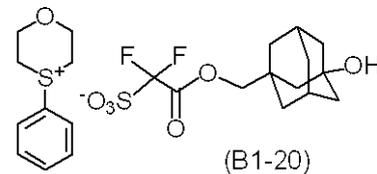
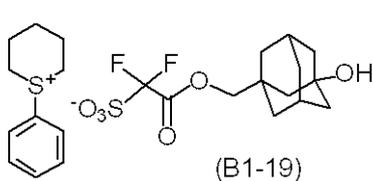
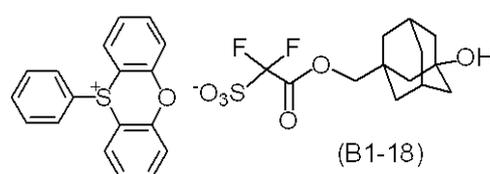
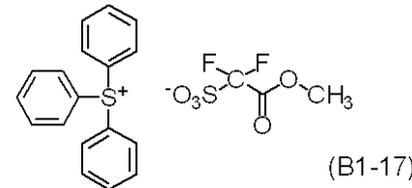
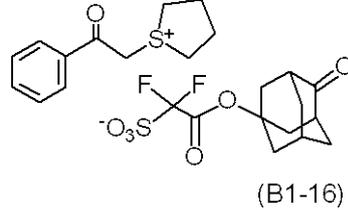
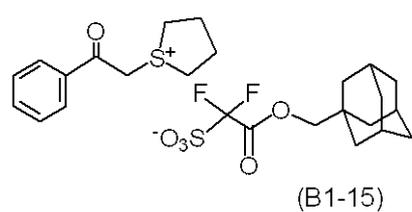
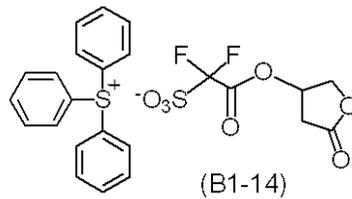
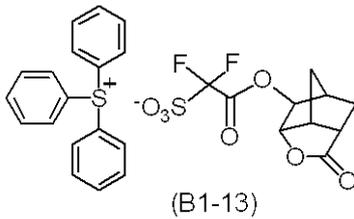
【 0 0 8 3 】



40



【 0 0 8 4 】



10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

< 樹脂 (A) >

樹脂 (A) は上述のとおり、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特性 (以下、場合により「酸作用特性」という。) を有するものである。なお、「酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る」とは、「酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となる」ことを意味する。

【 0 0 8 6 】

酸作用特性を有する樹脂 (A) は、その分子内に酸分解性基を有する。当該酸分解性基は、塩 (I) の酸分解性基で説明したものと同一概念である。樹脂 (A) が有する酸分解性基も、上述の酸分解性基 (1) 及び酸分解性基 (2) が好ましい。このような樹脂 (A) は、酸不安定基を有するモノマー (以下、このモノマーを場合により「モノマー (a 1) 」といい、該モノマー (a 1) 由来の構造単位を「構造単位 (a 1) 」という。) を重合することによって製造できる。酸作用特性を有する樹脂 (A) を製造する際には、モノマー (a 1) 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 8 7 】

モノマー (a 1) は、酸分解性基と炭素 - 炭素二重結合とを有するモノマーが好ましく、酸分解性基を有する (メタ) アクリル系モノマーがさらに好ましい。

なかでも、酸分解性基 (1) 及び / 又は酸分解性基 (2) を有するモノマー (a 1) が好ましく、酸分解性基 (1) 及び / 又は酸分解性基 (2) を有する (メタ) アクリル系モノマーが特に好ましい。

【 0 0 8 8 】

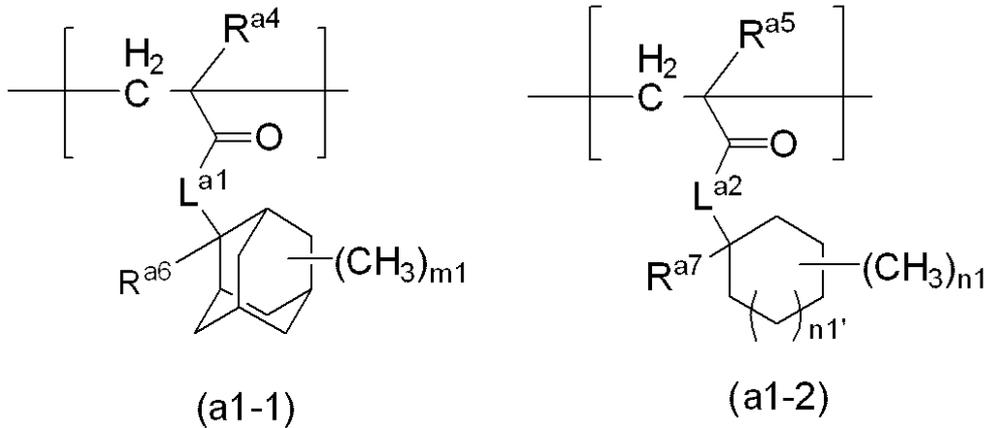
酸分解性基を有する (メタ) アクリル系モノマーのうち、炭素数 5 ~ 2 0 の脂環式炭化水素基を有するモノマー (a 1) が好ましい。このようなモノマー (a 1) を用いて得られる樹脂 (A) は、脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するものとなるので、該樹脂 (A) を含有する本レジスト組成物の解像度が一層良好となる傾向がある。

【 0 0 8 9 】

< 好適な構造単位 (a 1) >

かかる脂環式炭化水素基を有するモノマー (a 1) を用いて得られる好適な構造単位 (a 1) を有する樹脂 (A) について、さらに詳述する。該樹脂 (A) の中でも、式 (a 1 - 1) で表される構造単位 (以下、場合により「構造単位 (a 1 - 1) 」という。) 又は式 (a 1 - 2) で表される構造単位 (以下、場合により「構造単位 (a 1 - 2) 」という。) を有する樹脂 (A) が好ましい。かかる樹脂 (A) には、構造単位 (a 1 - 1) を単独種で有していてもよく、複数種有していてもよく、構造単位 (a 1 - 2) を単独種で有していてもよく、複数種有していてもよく、構造単位 (a 1 - 1) と構造単位 (a 1 - 2) とを合わせて有していてもよい。

10



20

[式 (a 1 - 1) 中、

L^{a1} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ ($k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。) で表される基を表す。

R^{a4} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a6} は、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基を表す。

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。

式 (a 1 - 2) 中、

L^{a2} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ ($k1$ は前記と同義である。) で表される基を表す。

30

R^{a5} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a7} は、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基を表す。

$n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。

$n1'$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【 0 0 9 0 】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、酸素原子又は、 $k1$ が 1 ~ 4 の整数である $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ で表される基であり、より好ましくは酸素原子又は $* - O - CH_2 - CO - O -$ であり、さらに好ましくは酸素原子である。

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

40

R^{a6} 及び R^{a7} の脂肪族炭化水素基のうち、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基であり、この炭素数の上限以下の範囲で、すでに例示したものと同一ものを含む。 R^{a6} 及び R^{a7} の脂肪族炭化水素基はそれぞれ独立に、好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基又は炭素数 8 以下の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは炭素数 6 以下のアルキル基又は炭素数 6 以下の脂環式炭化水素基である。

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

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

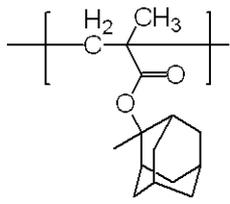
$n1'$ は、好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 0 9 1 】

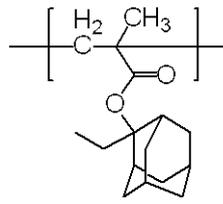
構造単位 (a 1 - 1) としては、以下の式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 8) のい

50

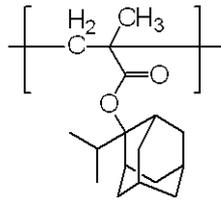
いずれかで表される構造単位が好ましく、式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表される構造単位がより好ましい。



(a1-1-1)

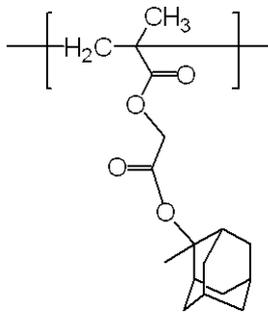


(a1-1-2)



(a1-1-3)

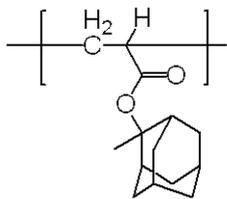
10



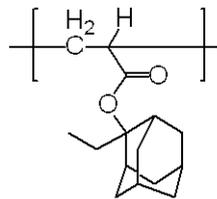
(a1-1-4)

20

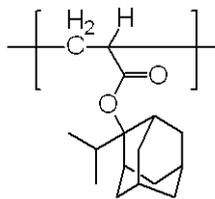
【 0 0 9 2 】



(a1-1-5)

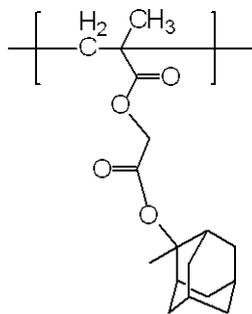


(a1-1-6)



(a1-1-7)

30



(a1-1-8)

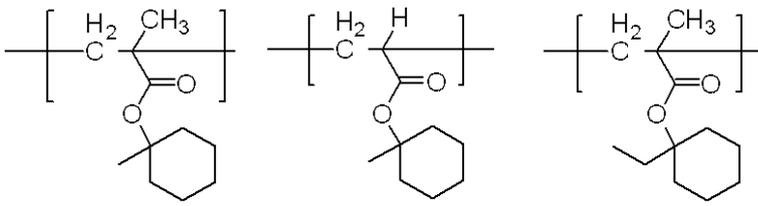
【 0 0 9 3 】

40

これらの構造単位 (a 1 - 1) を誘導し得るモノマー (a 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ものなどが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

一方、構造単位 (a 1 - 2) としては、以下の式 (a 1 - 2 - 1) ~ 式 (a 1 - 2 - 1 2) のいずれかで表される構造単位が好ましい。これらのなかでも、式 (a 1 - 2 - 1) ~ 式 (a 1 - 2 - 4) 及び式 (a 1 - 2 - 9) ~ 式 (a 1 - 2 - 1 0) で表される構造単位がより好ましく、式 (a 1 - 2 - 3) 又は (a 1 - 2 - 9) で表される構造単位がさらに好ましい。

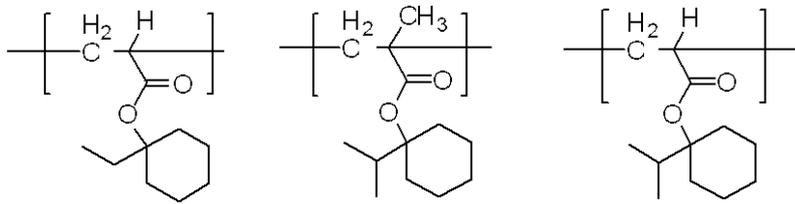


(a1-2-1)

(a1-2-2)

(a1-2-3)

10

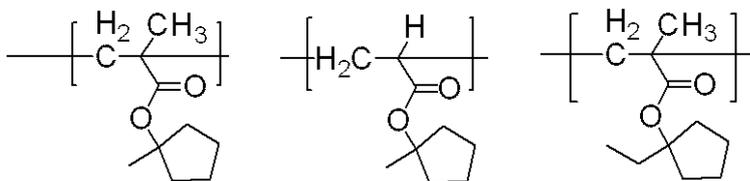


(a1-2-4)

(a1-2-5)

(a1-2-6)

20

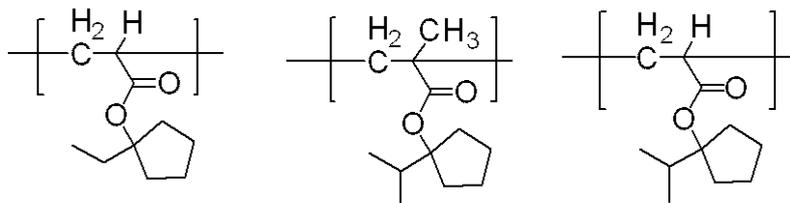


(a1-2-7)

(a1-2-8)

(a1-2-9)

30



(a1-2-10)

(a1-2-11)

(a1-2-12)

50

【0095】

構造単位 (a1-2) を誘導し得るモノマー (a1) 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)アクリレート及び1-イソプロピルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

40

【0096】

樹脂 (A) が構造単位 (a1-1) 及び / 又は構造単位 (a1-2) を有する場合、これらの合計含有割合は、該樹脂 (A) の全構造単位 (100モル%) に対して、10~95モル%の範囲が好ましく、15~90モル%の範囲がより好ましく、20~85モル%の範囲がさらに好ましく、20~60モル%の範囲が特に好ましい。また、構造単位 (a1) として、アダマンチル基を有する構造単位 (a1) (特に好ましくは、構造単位 (a1-1)) を有する場合には、樹脂 (A) 中の構造単位 (a1) の合計 (100モル%) に対して、アダマンチル基を有する構造単位 (a1) が15モル%以上であることが好ま

しい。このような含有割合で、アダマンチル基を有する構造単位 (a1) を有する樹脂 (A) は、該樹脂 (A) を含有するレジスト組成物から製造されるレジストパターンドライエッチング耐性が良好となる傾向がある。なお、構造単位 (a1-1) 及び/又は構造単位 (a1-2) の合計含有割合を、上述の範囲にするためには、樹脂 (A) を製造する際に、全モノマーの使用量に対する、構造単位 (a1-1) 及び/又は構造単位 (a1-2) を誘導するモノマーの使用量を調整すればよい。

【0097】

樹脂 (A) が有する構造単位のうち、該樹脂 (A) が酸作用特性を有するうえで好ましい構造単位 (a1-1) 及び構造単位 (a1-2) について詳述したが、これらの中でも構造単位 (a1-1) を樹脂 (A) が有していると特に好ましい。

10

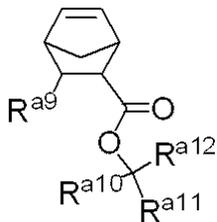
【0098】

樹脂 (A) は、好適な構造単位 (a1) である構造単位 (a1-1) 及び構造単位 (a1-2) 以外の構造単位 (a1) を有していてもよい。以下、構造単位 (a1-1) 及び構造単位 (a1-2) 以外の構造単位 (a1) を、当該構造単位 (a1) を誘導するモノマー (a1) を示すことで説明する。

【0099】

樹脂 (A) は、以下の式 (a1-3) で表されるモノマー (以下、場合により「モノマー (a1-3)」という。) に由来する構造単位 (a1) を有していてもよい。該モノマー (a1-3) に由来する構造単位 (a1) を有する樹脂 (A) は、その主鎖に剛直なノルボルナン環を含むものとなるので、このような樹脂 (A) を含有する本レジスト組成物は、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンを製造できる傾向がある。

20



(a1-3)

式 (a1-3) 中、

30

R^{a9} は、水素原子、置換基 (例えばヒドロキシ基) を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 の脂肪族炭化水素基、カルボキシ基、シアノ基、又は $-COOR^{a13}$ で表される基を表し、 R^{a13} は、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子はヒドロキシ基などに置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。 R^{a10} 、 R^{a11} 及び R^{a12} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基を表すか、或いは R^{a10} 及び R^{a11} は互いに結合して環を形成している。該脂肪族炭化水素基及に含まれる水素原子はヒドロキシ基などで置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

【0100】

40

R^{a9} の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基は典型的には、置換基を有していてもよいアルキル基であり、かかるアルキル基のうち、置換基を有さないアルキル基は、その炭素数が 1 ~ 8 の範囲ですでに例示したものを含む。置換基、特にヒドロキシ基を有する脂肪族炭化水素基 (アルキル基) としては例えば、ヒドロキシメチル基及び 2 - ヒドロキシエチル基などである。 R^{a13} としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、2 - オキソ - オキサラン - 3 - イル基及び 2 - オキソ - オキサラン - 4 - イル基などが挙げられる。

【0101】

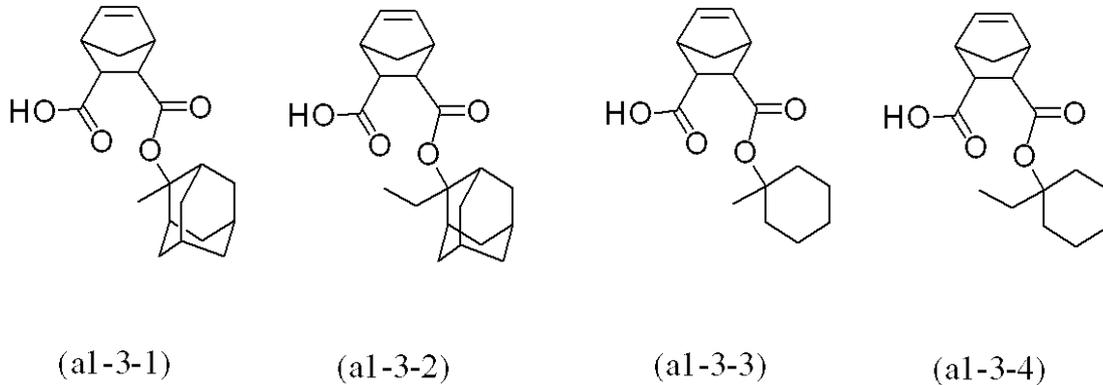
$R^{a10} \sim R^{a12}$ の脂肪族炭化水素基も典型的には、アルキル基であり、その具体例は R^{a9} の場合と同じである。 R^{a10} と R^{a11} とが結合し、これらが結合する炭素原子とともに形

50

成される環は、シクロヘキサン環及びアダマンタン環などである。

【0102】

モノマー (a1-3) としては例えば、特開2010-204646号公報に記載されたものが用いられる。これらの中でも、以下の式 (a1-3-1)、式 (a1-3-2)、式 (a1-3-3) 及び式 (a1-3-4) でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式 (a1-3-2) 又は (a1-3-4) で表されるモノマーがより好ましく、式 (a1-3-2) で表されるモノマーがさらに好ましい。



10

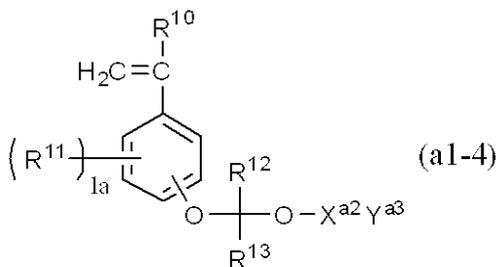
【0103】

樹脂 (A) が、モノマー (a1-3) に由来する構造単位を有する場合、その含有割合は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、10~95モル%の範囲が好ましく、15~90モル%の範囲がより好ましく、20~85モル%の範囲がさらに好ましい。

20

【0104】

樹脂 (A) は以下の式 (a1-4) で表されるモノマー (以下、場合により「モノマー (a1-4)」という。) に由来する構造単位 (a1) を有していてもよい。



30

[式 (a1-4) 中、

R^{10} 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^a は 0~4 の整数を表す。

R^{11} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、炭素数 2~4 のアシル基、炭素数 2~4 のアシルオキシ基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表し、 l^a が 2 以上である場合、複数の R^{11} は互いに同一であっても異なってもよい。

40

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

X^{a2} は、置換基を有していてもよい炭素数 1~17 の脂肪族炭化水素基又は単結合を表し、該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基又は $-N(R^c)-$ (ただし、 R^c は、水素原子又は炭素数 1~6 のアルキル基を表す) で表される基に置き換わっていてもよい。

Y^{a3} は、置換基を有していてもよい炭素数 1~18 の炭化水素基を表す。]

【0105】

「ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1~6 のアルキル基」のうち、アルキル基としては、炭素数が 1~6 の範囲ですでに例示したものを含む。ハロゲン原子を有するアルキル

50

基としては、フッ素原子を有するアルキル基が好ましい。その具体例としては、例えば、塩 (I) を構成する有機アニオンの Q^1 及び Q^2 で説明したペルフルオロアルキル基などである。これらの中でも、 R^{10} としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基及びエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{11} のアルコキシ基は、炭素数 1 ~ 6 の範囲において、すでに例示したものを含むが、中でも、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

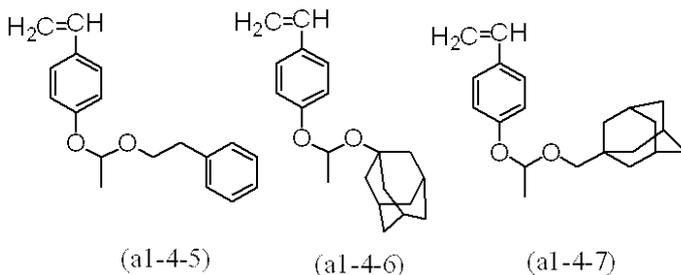
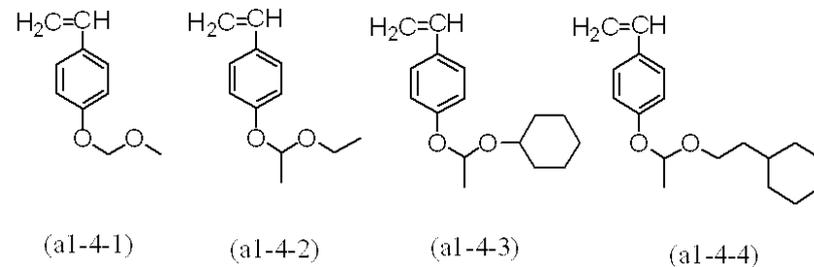
R^{11} のアシル基及びアシルオキシ基も、その炭素数が 2 ~ 4 の範囲において、すでに例示したものを含む。

R^{12} 及び R^{13} の炭化水素基は、その炭素数が 1 ~ 12 の範囲において、 Y^{a3} の炭化水素基は、その炭素数が 1 ~ 18 の範囲において、すでに例示した脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれかを含む。

X^{a2} の脂肪族炭化水素基は 2 価の鎖式炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基又は、鎖式炭化水素基と脂環式炭化水素基とが組み合わさった 2 価の基であり、炭素数 1 ~ 17 の範囲ですでに例示した基を適宜組み合わせる基を挙げることができる。

【0106】

モノマー (a1-4) 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。中でも、以下の式 (a1-4-1) ~ 式 (a1-4-7) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a1-4-1) ~ 式 (a1-4-5) のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。

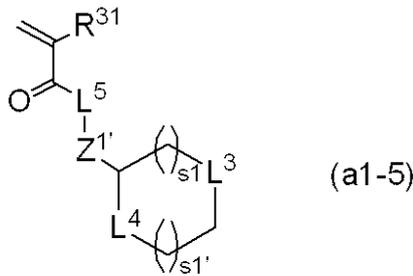


【0107】

樹脂 (A) がモノマー (a1-4) に由来する構造単位を有する場合、その含有割合は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、10 ~ 95 モル% の範囲が好ましく、15 ~ 90 モル% の範囲がより好ましく、20 ~ 85 モル% の範囲が特に好ましい。

【0108】

他のモノマー (a1) としては、例えば、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。



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。 10

$L^3 \sim L^5$ は、酸素原子、硫黄原子又は $* - O - (CH_2)_{k4} - CO - O -$ で表される基を表す。ここで、 $k4$ 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に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$s1$ 及び $s1'$ は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数を表す。

【 0 1 0 9 】

式 (a 1 - 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。 20

L^5 は、酸素原子が好ましい。

L^3 及び L^4 は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子であると好ましい。

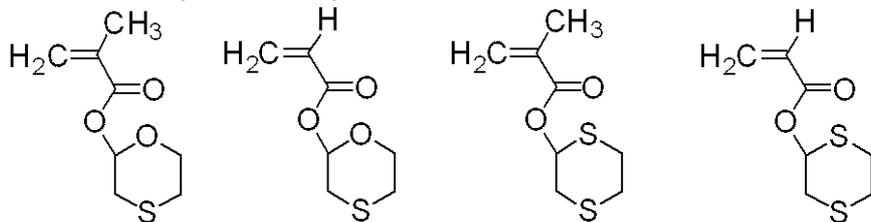
$s1$ は、1 が好ましい。

$s1'$ 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。

【 0 1 1 0 】

モノマー (a 1 - 5) としては、以下のモノマーが挙げられる。



(a1-5-1)

(a1-5-2)

(a1-5-3)

(a1-5-4)

【 0 1 1 1 】

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、その含有量は、樹脂 (A) の全構造単位 (1 0 0 モル %) に対して、1 ~ 9 5 モル % の範囲が好ましく、3 ~ 9 0 モル % の範囲がより好ましく、5 ~ 8 5 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 1 1 2 】

< 酸安定構造単位 >

樹脂 (A) は、酸不安定基を含む構造単位 (a 1) に加え、酸不安定基を有さない構造単位 (以下、場合により「酸安定構造単位」といい、該酸安定構造単位を誘導し得るモノマーを、「酸安定モノマー」という。) を有していると好ましい。該樹脂 (A) 中、酸安定構造単位は 1 種のみを有していてもよく、複数種を有していてもよい。

【 0 1 1 3 】

樹脂 (A) が酸安定構造単位を有する場合、構造単位 (a 1) の含有割合を基準にして、酸安定性構造単位の含有割合を定めるとよい。構造単位 (a 1) の含有割合と酸安定性構造単位の含有割合との比は、〔構造単位 (a 1) 〕 / 〔酸安定構造単位〕で表して、好ましくは 1 0 ~ 8 0 モル % / 9 0 ~ 2 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 6 0 モル % 40

/ 80 ~ 40 モル%である。このようにすると、樹脂 (A) を含有する本レジスト組成物から得られるレジストパターンのドライエッチング耐性がより一層良好になる傾向がある。

【0114】

次に、酸安定構造単位のうち、好ましいものを説明する。

酸安定構造単位は、ヒドロキシ基又はラクトン環を有する構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有する酸安定構造単位 (以下、場合により「酸安定構造単位 (a2)」という。) 及び / 又はラクトン環を有する酸安定構造単位 (以下、場合により「酸安定構造単位 (a3)」という。) を有する樹脂 (A) は、当該樹脂 (A) を含有する本レジスト組成物を基板に塗布したとき、基板上に形成される塗布膜、又は塗布膜から得られる組成物層が基板との間の密着性に優れるため、良好な解像度で、レジストパターンを製造することができる。なお、ここでいう本レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法に関しては後述する。まず、酸安定構造単位として好適な、酸安定構造単位 (a2) 及び酸安定構造単位 (a3) に関して具体例を挙げつつ説明する。

10

【0115】

< 酸安定構造単位 (a2) >

酸安定構造単位 (a2) を樹脂 (A) に導入する場合、当該樹脂 (A) を含有する本レジスト組成物からレジストパターンを製造する際の露光源の種類によって、各々、好適な酸安定構造単位 (a2) を選択することができる。すなわち、本レジスト組成物を、KrFエキシマレーザ (波長: 248 nm) を露光源とする露光、電子線あるいはEUV光などの高エネルギー線を露光源とする露光に用いる場合には、酸安定構造単位 (a2) として、フェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定構造単位 (a2-0) を樹脂 (A) に導入することが好ましい。

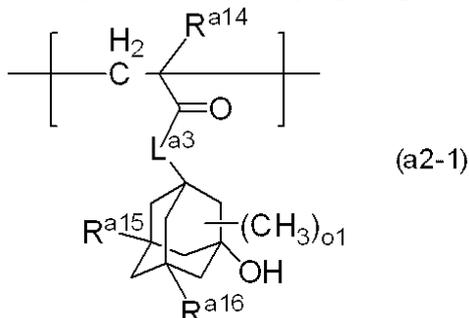
20

短波長のArFエキシマレーザ (波長: 193 nm) を露光源とする露光を用いる場合は、酸安定構造単位 (a2) として、後述の式 (a2-1) で表される酸安定構造単位を樹脂 (A) に導入することが好ましい。このように、樹脂 (A) が有する酸安定構造単位 (a2) は各々、レジストパターンを製造する際の露光源によって好ましいものを選ぶことができるが、樹脂 (A) が有する酸安定構造単位 (a2) は、露光源の種類に応じて好適な酸安定構造単位 (a2) 1種のみを有していてもよく、露光源の種類に応じて好適な酸安定構造単位 (a2) 2種以上を有していてもよく、或いは、露光源の種類に応じて好適な酸安定構造単位 (a2) と、それ以外の酸安定構造単位 (a2) とを組み合わせる有していてもよい。

30

【0116】

酸安定構造単位 (a2) の具体例の1つは、以下の式 (a2-1) で表されるもの (以下、場合により「酸安定構造単位 (a2-1)」という。) である。



40

式 (a2-1) 中、

L^{a3} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k2} - CO - O -$ ($k2$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基 ($-CO-$) との結合手を表す。) で表される基を表す。

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0 ~ 10 の整数を表す。

50

【0117】

L^{a3} は、好ましくは、酸素原子又は、 $k2$ が1~4の整数である $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ で表される基であり、より好ましくは、酸素原子又は、 $*-O-CH_2-CO-O-$ であり、さらに好ましくは酸素原子である。

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。

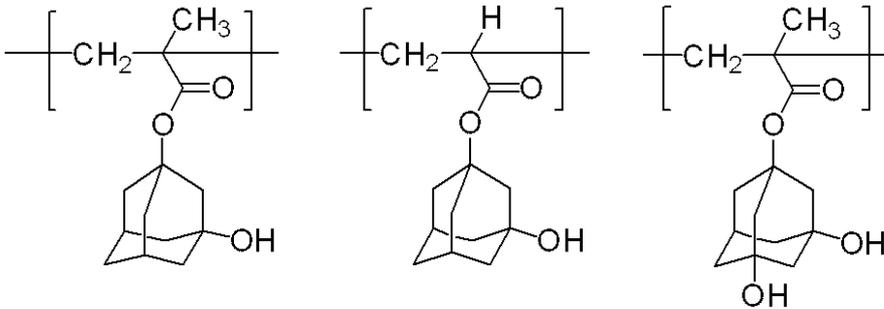
R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ 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。

【0118】

酸安定構造単位(a2-1)としては、例えば、以下のものが挙げられる。

10

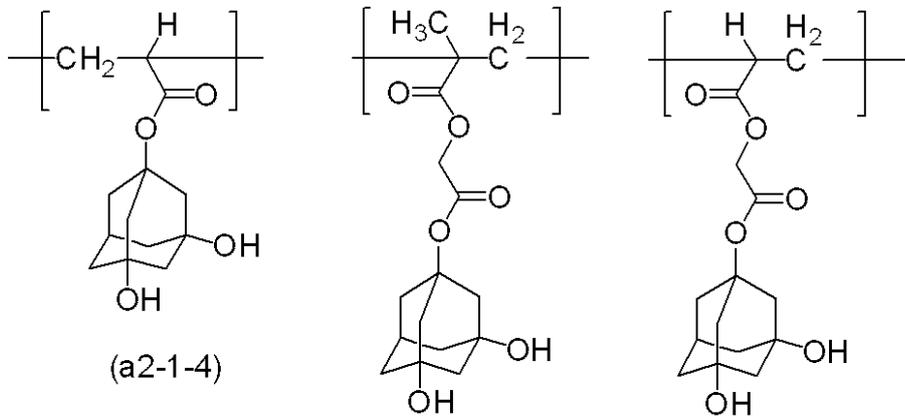


(a2-1-1)

(a2-1-2)

(a2-1-3)

20



(a2-1-4)

(a2-1-5)

(a2-1-6)

30

【0119】

以上、例示した酸安定構造単位(a2-1)は、例えば、特開2010-204646号公報に記載された酸安定モノマーから誘導される。これらの中でも、式(a2-1-1)、式(a2-1-2)、式(a2-1-3)又は式(a2-1-4)のいずれかで表される酸安定構造単位がより好ましく、式(a2-1-1)又は(a2-1-3)で表される酸安定構造単位がさらに好ましい。

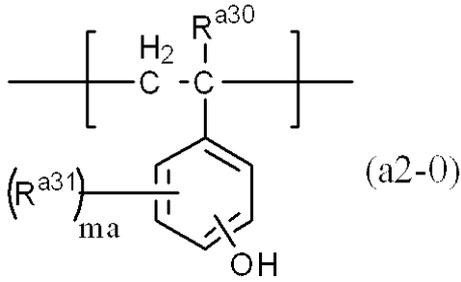
40

【0120】

樹脂(A)が酸安定構造単位(a2-1)を有する場合、その含有割合は、樹脂(A)の全構造単位に対して、3~45モル%の範囲が好ましく、5~40モル%の範囲がより好ましく、5~35モル%の範囲がさらに好ましい。

【0121】

次に、ヒドロキシ基を有する酸安定構造単位のうち、フェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定構造単位について説明する。該酸安定構造単位は、以下の式(a2-0)で表されるもの(以下、場合により「酸安定構造単位(a2-0)」という。)が好ましい。



式 (a 2 - 0) 中、

R^{a30} 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^{a31} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

ma は 0 ~ 4 の整数を表す。 ma が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a31} の全部又は一部は同じであってもよい。

【 0 1 2 2 】

R^{a30} の「ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基」における「炭素数 1 ~ 6 のアルキル基」の具体例は、炭素数がこの範囲において、すでに例示したものを含む。「ハロゲン原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基」とは、該炭素数 1 ~ 6 のアルキル基に含まれる水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子に置換されたものである。なお、ハロゲン原子の具体例もすでに説明したとおりである。これらのうち、 R^{a30} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基及びエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

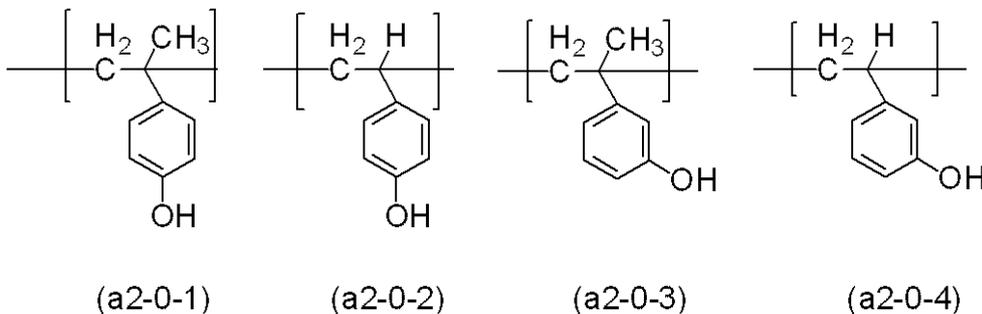
R^{a31} のアルコキシ基の具体例は、炭素数 1 ~ 6 の範囲で、すでに例示したものを含む。これらのうち、 R^{a31} は、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

ma は 0、1 又は 2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

ma は 0、1 又は 2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

【 0 1 2 3 】

酸安定構造単位 (a 2 - 0) の中でも、以下の式 (a 2 - 0 - 1)、式 (a 2 - 0 - 2)、式 (a 2 - 0 - 3) 及び式 (a 2 - 0 - 4) でそれぞれ表されるものが好ましい。かかる構造単位を誘導し得る酸安定モノマーは、例えば、特開 2010 - 204634 号公報に記載されている。



【 0 1 2 4 】

p - ヒドロキシスチレンや p - ヒドロキシ - -メチルスチレンといった酸安定構造単位 (a 2 - 0) を誘導し得る酸安定モノマー [以下、場合により「酸安定モノマー (a 2) 」という。] を、樹脂 (A) 製造に用いることにより、式 (a 2 - 0 - 1) 又は式 (a 2 - 0 - 2) で表される酸安定構造単位 (a 2 - 0) を、樹脂 (A) に導入することができるが、該酸安定モノマー (a 2) にあるフェノール性ヒドロキシ基を例えば、アセチル基のような保護基で保護し、保護化酸安定モノマー (a 2) とした後、この保護化酸安定

10

20

30

40

50

モノマー (a 2) を用いて樹脂 (A) を製造することもできる。保護化酸安定モノマー (a 2) に由来する構造単位を有する樹脂を脱保護処理して、保護基を脱離することにより、酸安定構造単位 (a 2 - 0) を有する樹脂 (A) を製造できる。ただし、脱保護処理を実施する際には、他の構造単位 (a 1) を著しく損なわないようにして、該脱保護処理を実施する必要がある。

【 0 1 2 5 】

樹脂 (A) が酸安定構造単位 (a 2 - 0) を有する場合、その含有割合は、樹脂 (A) の全構造単位 (1 0 0 モル %) に対して、5 ~ 9 0 モル % の範囲が好ましく、1 0 ~ 8 5 モル % の範囲がより好ましく、1 5 ~ 8 0 モル % の範囲がさらに好ましい。

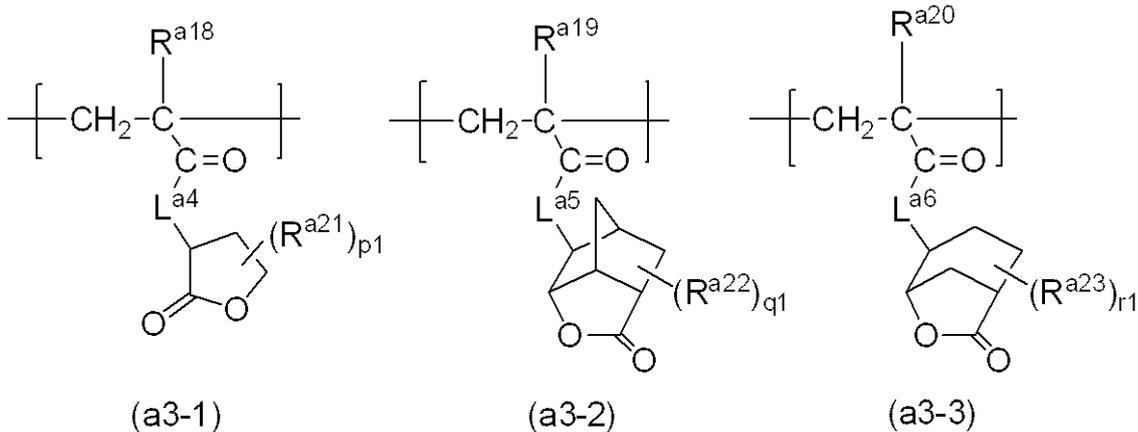
【 0 1 2 6 】

< 酸安定構造単位 (a 3) >

酸安定構造単位 (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 -ブチロラクトン環及び γ -バレロラクトン環のような単環式でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、 γ -ブチロラクトン環及び γ -プロピオラクトン環と他の環との縮合環が好ましい。

【 0 1 2 7 】

酸安定構造単位 (a 3) は好ましくは、以下の式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2) 又は式 (a 3 - 3) で表されるものである。樹脂 (A) は、これらのうち1種のみを有していてもよく、2種以上を有していてもよい。なお、以下の説明においては、式 (a 3 - 1) で表されるものを「酸安定構造単位 (a 3 - 1) 」という場合があり、式 (a 3 - 2) で表されるものを「酸安定構造単位 (a 3 - 2) 」という場合があり、式 (a 3 - 3) で表されるものを「酸安定構造単位 (a 3 - 3) 」という場合がある。



[式 (a 3 - 1) 中、

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

R^{a18} は、水素原子又はメチル基を表す。

$p1$ は 0 ~ 5 の整数を表す。

R^{a21} は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表し、 $p1$ が 2 以上の場合、複数の R^{a21} の全部又は一部は同じであってもよい。

式 (a 3 - 2) 中、

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

$q1$ は、0 ~ 3 の整数を表す。

R^{a22} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表し、 $q1$ が 2 以上の場合、複数の R^{a22} の全部又は一部は同じであってもよい。

式 (a 3 - 3) 中、

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

10

20

30

40

50

R^{a20} は、水素原子又はメチル基を表す。

r_1 は、0～3の整数を表す。

R^{a23} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 r_1 が2以上の場合、複数の R^{a23} の全部又は一部は同じであってもよい。]

【0128】

式(a3-1)～式(a3-3)において、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ は、式(a2-1)の L^{a3} で説明したものと同一ものが挙げられる。

$L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、酸素原子又は、 k_3 が1～4の整数である $*-O-(CH_2)_{k_3}-CO-O-$ で表される基が好ましく、酸素原子及び、 $*-O-CH_2-CO-O-$ がより好ましく、さらに好ましくは酸素原子である。

$R^{a18} \sim R^{a21}$ 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。

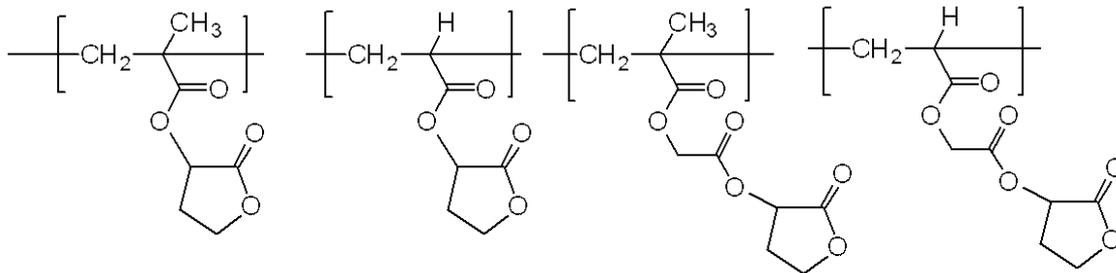
p_1 、 q_1 及び r_1 は、好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0又は1である。なお、 p_1 が2である場合、2つの R^{a21} は互いに同一でも異なってもよく、 q_1 が2である場合、2つの R^{a22} は互いに同一でも異なってもよく、 r_1 が2である場合、2つの R^{a23} は互いに同一でも異なってもよい。

【0129】

以下、酸安定構造単位(a3-1)、酸安定構造単位(a3-2)及び酸安定構造単位(a3-3)の各々の好適例を示す。

【0130】

酸安定構造単位(a3-1)の好適例は、以下の式(a3-1-1)、式(a3-1-2)、式(a3-1-3)及び式(a3-1-4)でそれぞれ表されるものである。



(a3-1-1)

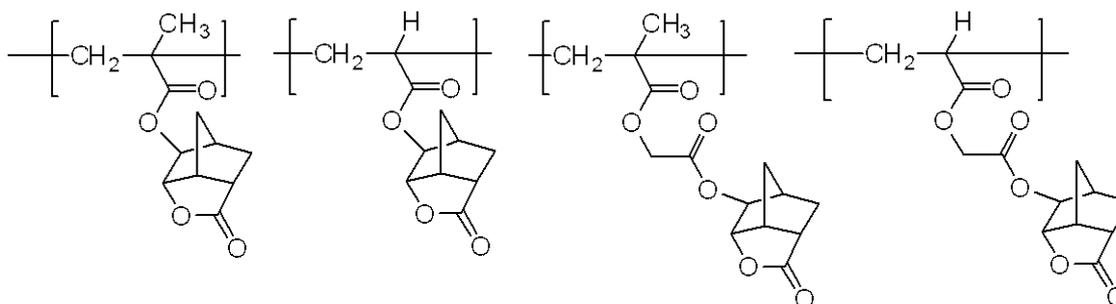
(a3-1-2)

(a3-1-3)

(a3-1-4)

【0131】

酸安定構造単位(a3-2)の好適例は、以下の式(a3-2-1)、式(a3-2-2)、式(a3-2-3)及び式(a3-2-4)でそれぞれ表されるものである。



(a3-2-1)

(a3-2-2)

(a3-2-3)

(a3-2-4)

【0132】

酸安定構造単位(a3-3)の好適例は、以下の式(a3-3-1)、式(a3-3-2)、式(a3-3-3)及び式(a3-3-4)でそれぞれ表されるものである。

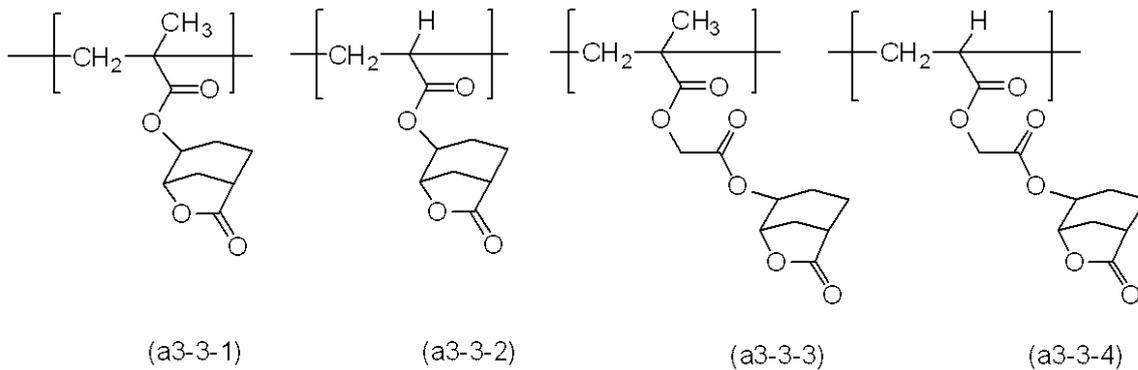
10

20

30

40

50



10

【0133】

酸安定構造単位 (a3-1)、酸安定構造単位 (a3-2) 及び酸安定構造単位 (a3-3) は、特開2010-204646号公報に記載された酸安定モノマーにより誘導できる。上記の酸安定構造単位 (a3) の具体例の中でも、式 (a3-1-1)、式 (a3-1-2)、式 (a3-2-3)、式 (a3-2-4) で表される酸安定構造単位がより好ましく、式 (a3-1-1) 又は式 (a3-2-3) で表される酸安定構造単位がさらに好ましい。

【0134】

樹脂 (A) が、酸安定構造単位 (a3) を有する場合、その合計含有割合は、該樹脂 (A) の全構造単位 (100モル%) に対して、5~70モル%の範囲が好ましく、10~65モル%の範囲がより好ましく、10~60モル%の範囲がさらに好ましい。

20

また、モノマー (a3-1) に由来する構造単位、モノマー (a3-2) に由来する構造単位及びモノマー (a3-3) に由来する構造単位それぞれの含有量は、樹脂 (A) の全構造単位 (100モル%) に対して、5~60モル%が好ましく、5~50モル%の範囲がより好ましく、10~50モル%の範囲がさらに好ましい。

【0135】

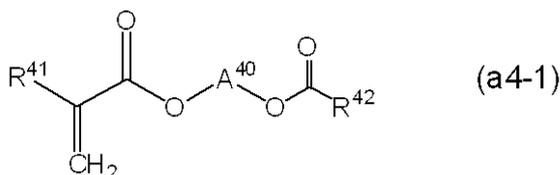
<その他の酸安定構造単位>

樹脂 (A) が有する酸安定構造単位として、好適な酸安定構造単位 (a2) 及び酸安定構造単位 (a3) を説明したが、当該樹脂 (A) は酸安定構造単位 (a2) 及び酸安定構造単位 (a3) 以外の酸安定構造単位を有していてもよい。ここで、酸安定構造単位 (a2) 及び酸安定構造単位 (a3) 以外の酸安定構造単位 (a4) という。以下、この酸安定構造単位 (a4) を、当該酸安定構造単位 (a4) を誘導し得る酸安定モノマー (以下、場合により「酸安定モノマー (a4)」という。) を示すことで説明する。

30

【0136】

酸安定モノマー (a4) の具体例は例えば、以下の式 (a4-1) で表されるモノマー (以下、場合により「モノマー (a4-1)」という。) である。

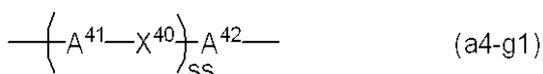


40

[式 (a4-1) 中、

R⁴¹ は、水素原子又はメチル基を表す。

A⁴⁰ は、式 (a4-g1) で表される基を表す。



(式 (a4-g1) 中、

ss は 0~2 の整数を表す。

A⁴¹ 及び A⁴² は、それぞれ独立に、炭素数 1~5 の脂肪族炭化水素基を表す。

50

s s が 2 のとき、複数存在する A^{4 1} は、互いに同一であるか相異なる。

X^{4 0} は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

s s が 2 のとき、複数存在する X^{4 0} は、互いに同一であるか相異なる。)

R^{4 2} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。]

A^{4 2} の脂肪族炭化水素基は、典型的にはアルカンジイル基であり、当該アルカンジイル基は直鎖状であっても、分岐していてもよい。当該アルカンジイル基は炭素数 1 ~ 5 の範囲ですでに例示したものを含むが、中でも、A^{4 1} としては、炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基がより好ましく、エチレン基がさらに好ましい。

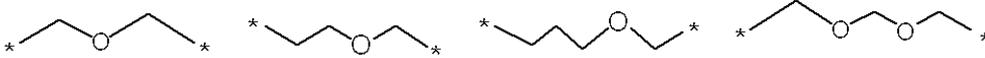
10

【 0 1 3 7 】

式 (a 4 - g 1) で表される基 (以下、場合により「基 (a 4 - g 1) 」という。) の具体例を以下に示す。各具体例において、* は結合手を表す。なお、当該基 (a 4 - g 1) が酸素原子及びカルボニル基をともに有する場合には、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基の形式で有していると好ましい。

【 0 1 3 8 】

酸素原子を有する基 (a 4 - g 1) としては、

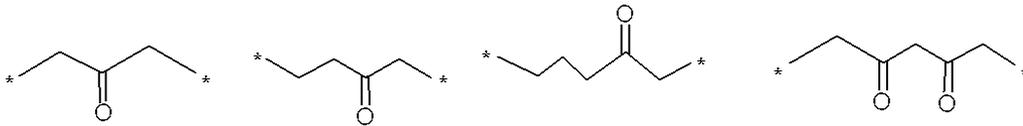


20

などが挙げられる。

【 0 1 3 9 】

カルボニル基を有する基 (a 4 - g 1) としては、



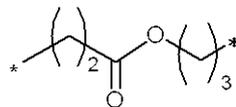
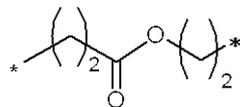
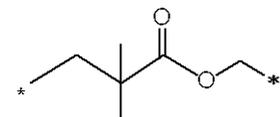
などが挙げられる。

【 0 1 4 0 】

カルボニルオキシ基を有する基 (a 4 - g 1) としては、



30

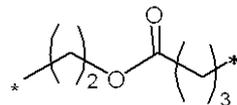
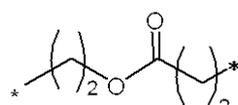
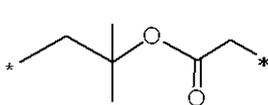
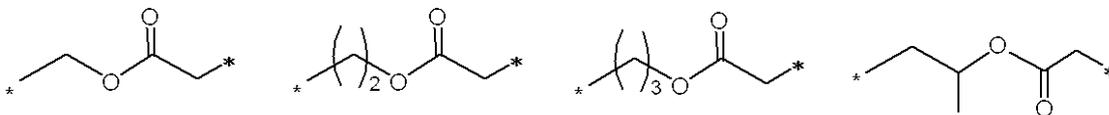


などが挙げられる。

40

【 0 1 4 1 】

オキシカルボニル基を有する基 (a 4 - g 1) としては、



50

などが挙げられる。

【0142】

R^{4 2}は、脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子のうち少なくとも一つがフッ素原子で置き換わった基である。脂肪族炭化水素基は、部分的に炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、炭素-炭素不飽和結合を有さない脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。脂肪族飽和炭化水素基としては、アルキル基（直鎖及び分岐状）及び脂環式炭化水素基並びにアルキル基及び脂環式炭化水素基を組み合わせた脂肪族炭化水素基などが挙げられる。

【0143】

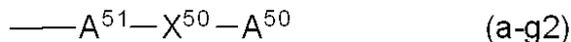
R^{4 2}のフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基を具体的に示すと、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1 - ジフルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1 - (トリフルオロメチル) - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロブチル基、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) - 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、ペルフルオロシクロペンチル基、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、ペルフルオロシクロヘキシル基、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などが挙げられる。

10

20

【0144】

R^{4 2}の脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換わった基としては、例えば、式(a-g2)で表される基(以下、場合により「基(a-g2)」という。)が挙げられる。



30

(式(a-g2)中、

A^{5 1}は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~15の2価の脂肪族炭化水素基を表す。

X^{5 0}は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

A^{5 0}は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~15の1価の脂肪族炭化水素基を表す。

但し、A^{5 0}又はA^{5 1}の少なくともいずれかはフッ素原子を有するものであり、A^{5 0}及びA^{5 1}の炭素数の合計は17以下である。)

40

【0145】

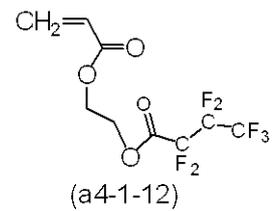
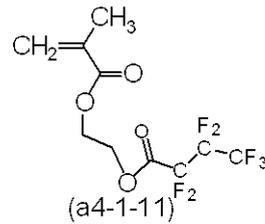
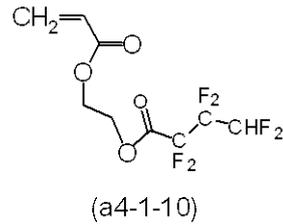
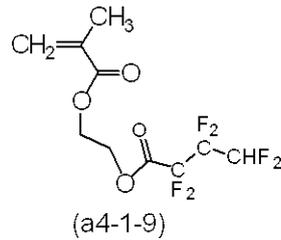
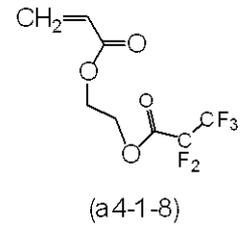
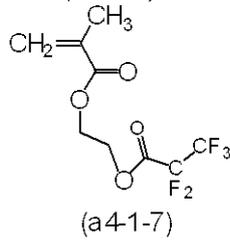
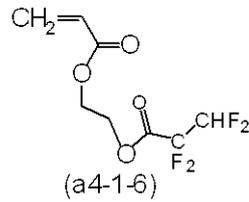
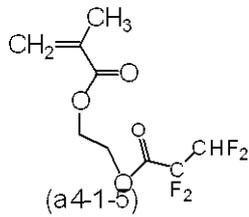
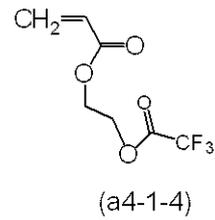
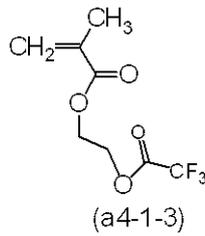
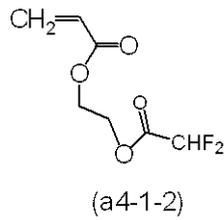
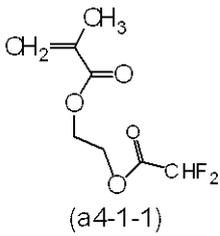
A^{5 1}がフッ素原子を有する2価の脂肪族炭化水素基である場合、当該脂肪族炭化水素基は典型的には、フッ素原子を有するアルカンジイル基及びフッ素原子を有する2価の脂環式炭化水素基(好ましくは、フッ素原子を有するシクロアルカンジイル基)が挙げられる。フッ素原子を有するアルカンジイル基は、アルカンジイル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、フッ素原子を有する2価の脂環式炭化水素基とは、2価の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものである。

【0146】

ここでモノマー(a4-1)を、R^{4 2}がフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、A^{4 0}がエチレン基である場合の具体例で示すと、以下の式(a4-1-1)~式(a

50

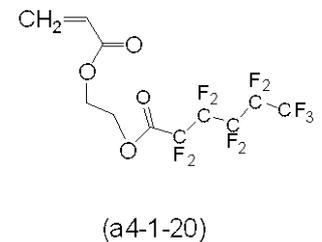
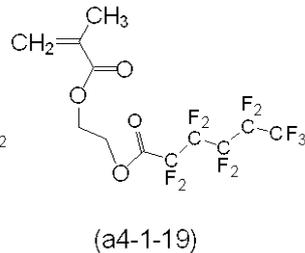
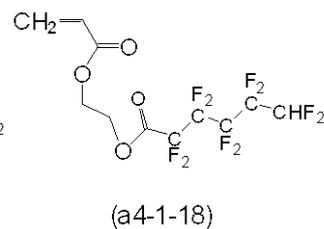
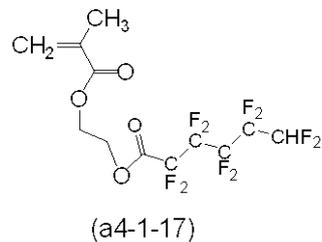
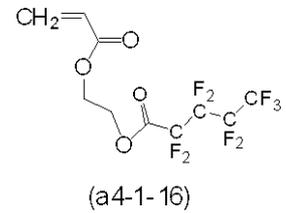
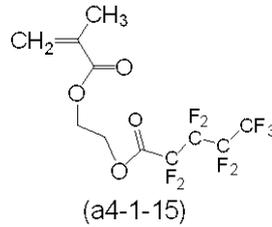
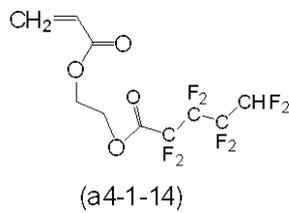
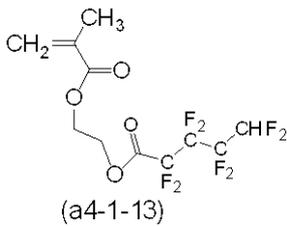
4 - 1 - 2 2) でそれぞれ表されるモノマーが挙げられる。



10

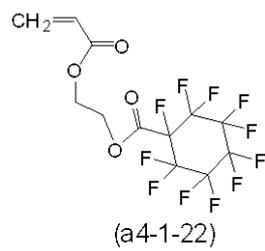
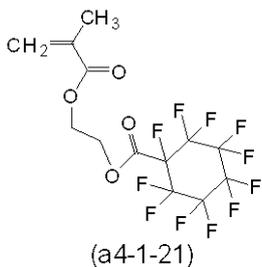
20

【 0 1 4 7 】



30

40



【 0 1 4 8 】

R^{4 2} のフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基は、アルキル基に含まれる水素原子の全部がフッ素原子で置換されたペルフルオロアルキル基（例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基及びペルフルオロオクチル基など）又はシクロアルキル基に含まれる水素原子の全部がフッ素原子で置換されたペルフルオロシクロアルキル基が好ましい。

50

【 0 1 4 9 】

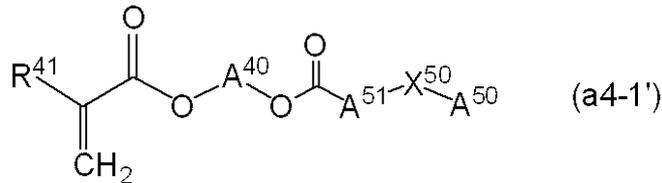
R⁴²が、ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロシクロアルキル基である化合物は、上述の式(a4-1-3)、式(a4-1-4)、式(a4-1-7)、式(a4-1-8)、式(a4-1-11)、式(a4-1-12)、式(a4-1-15)、式(a4-1-16)、式(a4-1-19)、式(a4-1-20)、式(a4-1-21)及び式(a4-1-22)でそれぞれ表される化合物が該当する。

【 0 1 5 0 】

R⁴²としては、ペルフルオロアルキル基がより好ましい。さらに好ましくは、炭素数が1~6のペルフルオロアルキル基であり、さらにより好ましくは、炭素数1~3のペルフルオロアルキル基である。

【 0 1 5 1 】

R⁴²が、式(a-g2)で表される基であるモノマー(a4-1)は、以下の式(a4-1')で表される(以下、場合により「モノマー(a4-1')」という)。



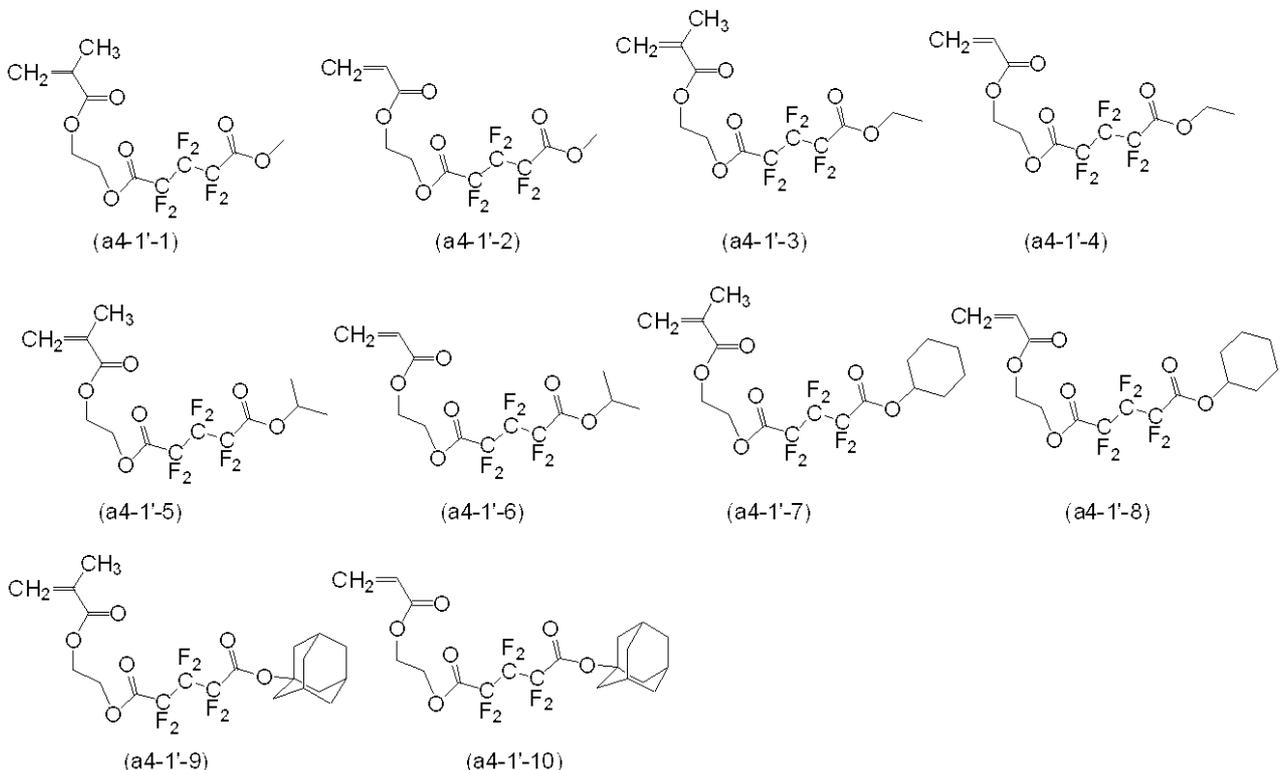
[式(a4-1')中、すべての符号はいずれも、前記と同義である。]

【 0 1 5 2 】

モノマー(a4-1')において、A⁵⁰及びA⁵¹はともにフッ素原子を有することもあるが、どちらか一方がフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基であるものが好ましい。さらに、A⁵⁰がフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基であるものが好ましく、なかでも、A⁵⁰はフッ素原子を有するアルカンジイル基であるものがより好ましく、ペルフルオロアルカンジイル基であるものがさらに好ましい。

【 0 1 5 3 】

R⁴²がペルフルオロアルカンジイル基であり、A⁴⁰がエチレン基であるモノマー(a4-1')としては、以下の式(a4-1'-1)~式(a4-1'-46)でそれぞれ表されるモノマーが挙げられる。



【 0 1 5 4 】

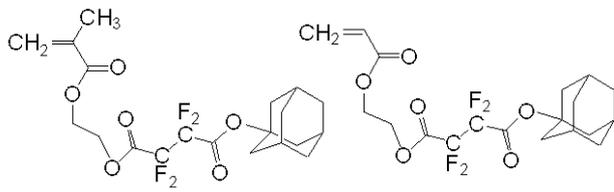
10

20

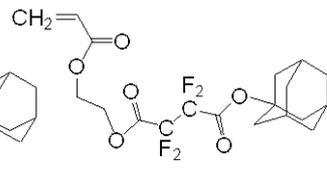
30

40

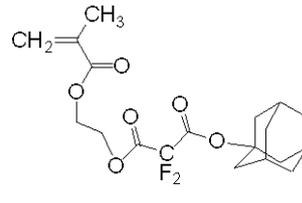
50



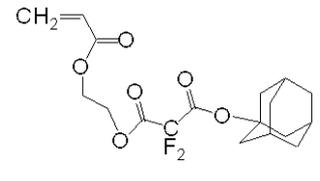
(a4-1'-11)



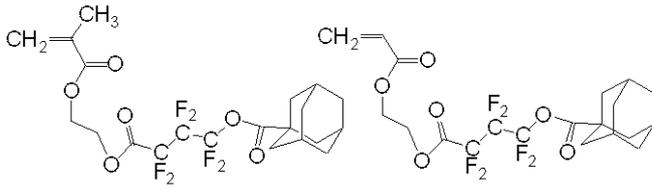
(a4-1'-12)



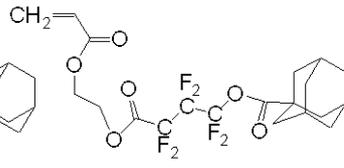
(a4-1'-13)



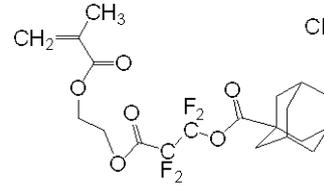
(a4-1'-14)



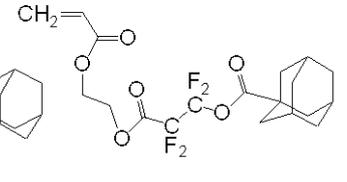
(a4-1'-15)



(a4-1'-16)

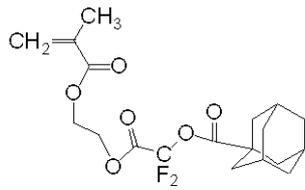


(a4-1'-17)

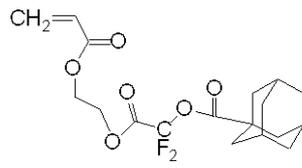


(a4-1'-18)

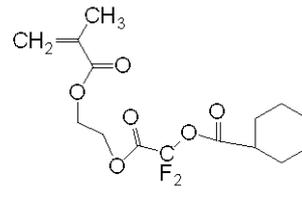
10



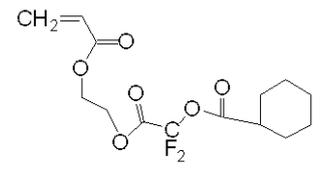
(a4-1'-19)



(a4-1'-20)



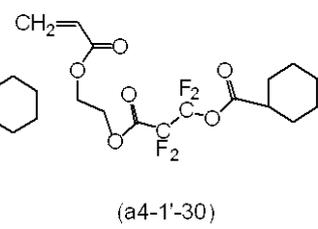
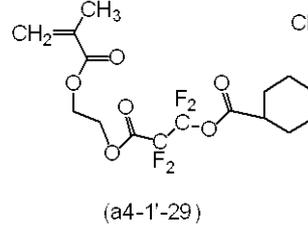
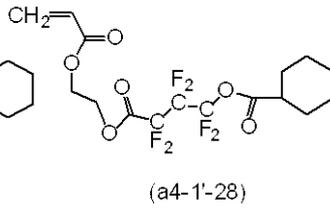
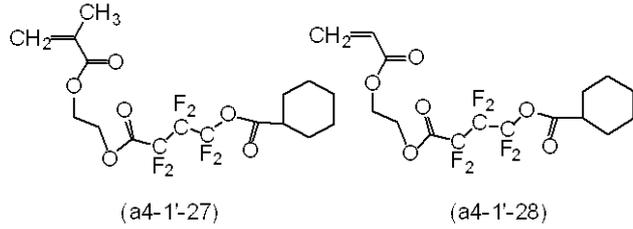
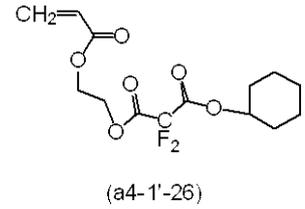
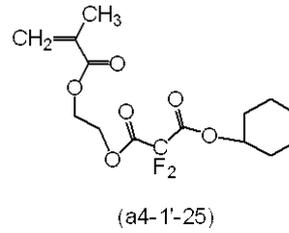
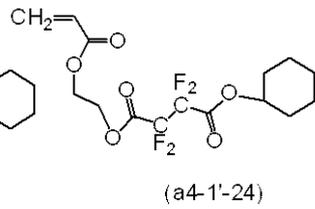
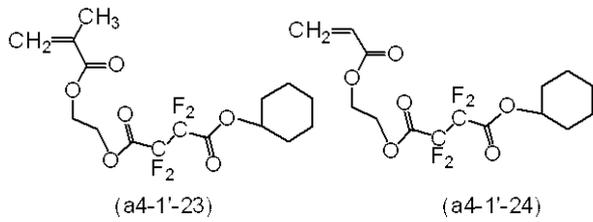
(a4-1'-21)



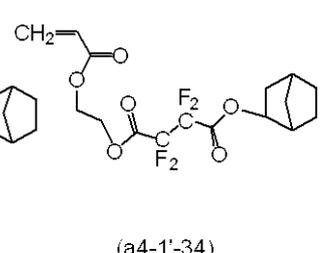
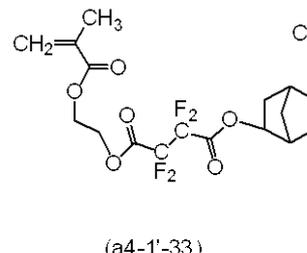
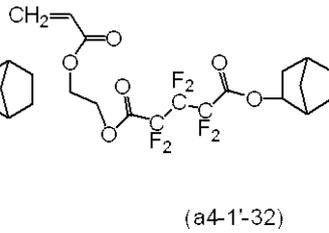
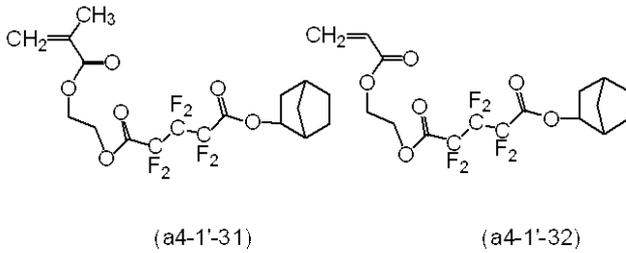
(a4-1'-22)

20

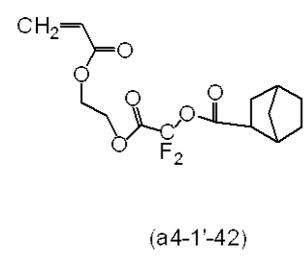
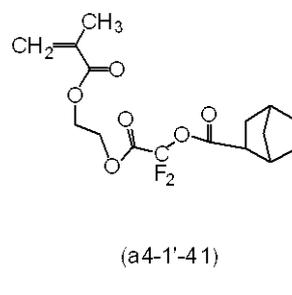
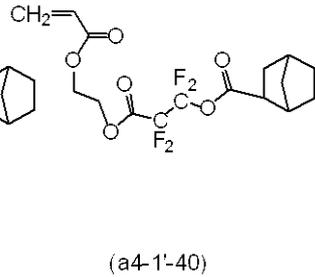
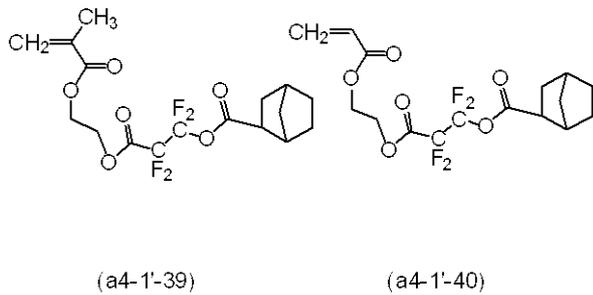
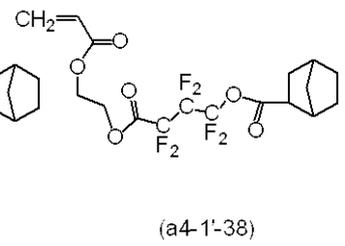
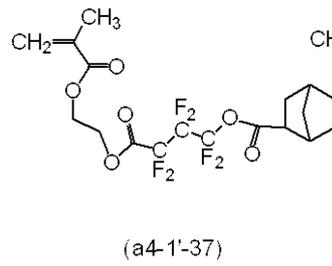
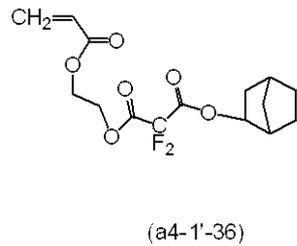
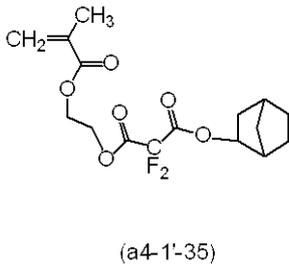
【 0 1 5 5 】



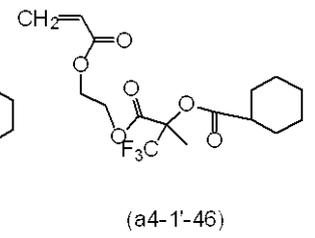
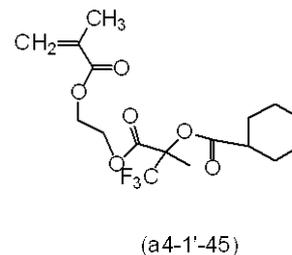
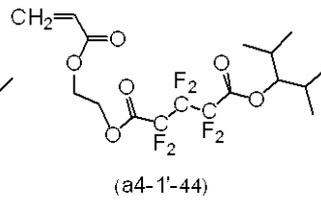
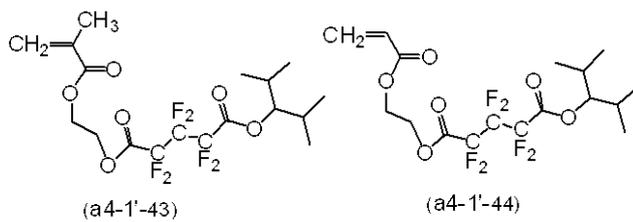
10



20



30



40

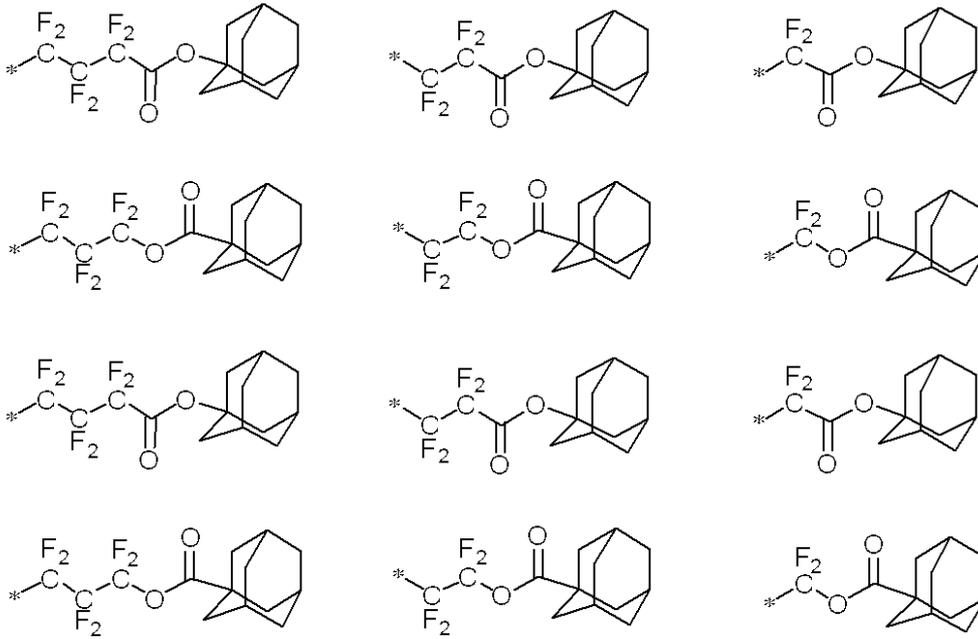
【 0 1 5 6 】

A⁵⁰ 及び A⁵¹ の炭素数は、それらの合計が 17 以下である範囲で任意に選択されるが、A⁵¹ の炭素数は 1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。一方、A⁵⁰ の炭素数は 4 ~ 15 が好ましく、5 ~ 12 がより好ましい。さらに好ましい A⁵⁰ は、炭素数 6 ~ 12 の脂環式炭化水素基であり、シクロヘキシル基及びアダマンチル基がさらにより好ましい。

【 0 1 5 7 】

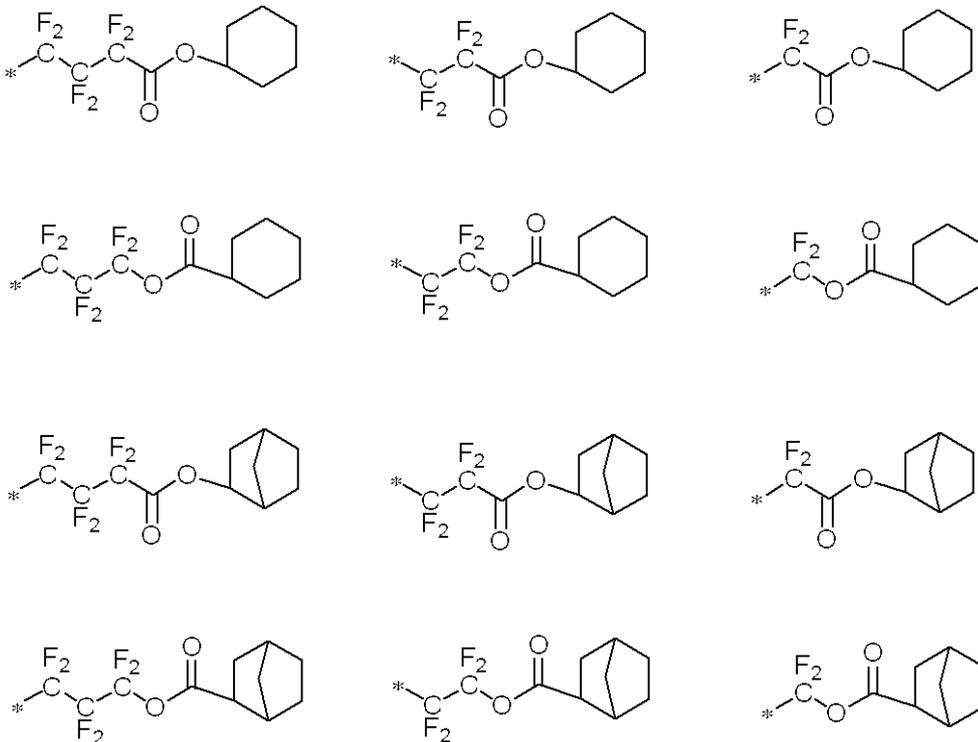
50

基 (a - g 2) を、 A^{51} がフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、 A^{50} がシクロヘキシル基又はアダマンチル基である場合の好適例で示すと、以下のとおりである。



10

【 0 1 5 8 】



20

30

40

このような基 (a - g 2) を有するモノマー (a 4 - 1 ') は、上述した具体例の中では、式 (a 4 - 1 ' - 7) ~ 式 (a 4 - 1 ' - 4 2) でそれぞれ表されるものが該当する。

【 0 1 5 9 】

樹脂 (A) がモノマー (a 4 - 1) 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 (1 0 0 モル %) に対して、1 ~ 2 0 モル % の範囲が好ましく、2 ~ 1 5 モル % の範囲がより好ましく、3 ~ 1 0 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 1 6 0 】

< 樹脂 (A) の製造方法 >

樹脂 (A) は、構造単位 (a 1) を誘導するモノマー (a 1) を、さらに好ましくは、

50

該モノマー（a 1）と、酸安定モノマーとを共重合させたものであり、より好ましくは、構造単位（a 1 - 1）及び／又は構造単位（a 1 - 2）を誘導するモノマー（a 1）と、酸安定構造単位（a 2）及び／又は酸安定構造単位（a 3）を誘導する酸安定モノマーとを共重合させたものである。また、必要に応じて酸安定モノマーとしてモノマー（a 4 - 1）を用いることもできる。なお、本レジスト組成物を例えば、EUV露光用として用いるうえでは、構造単位（a 1 - 1）及び／又は構造単位（a 1 - 2）を誘導するモノマー（a 1）と、酸安定構造単位（a 2 - 0）を誘導する酸安定モノマーとを共重合させたものを挙げることができる。

樹脂（A）は、構造単位（a 1）として、アダマンチル基を有する構造単位（a 1 - 1）を有することがさらに好ましい。樹脂（A）は、上述したようなモノマーを公知の重合法（例えばラジカル重合法）に供し、重合（共重合）することにより製造できる。

一方、樹脂（X）は好ましくは、モノマー（a 4 - 1）〔モノマー（a 4 - 1'）〕を公知の重合法に供して重合させたものであり、かかる重合〔樹脂（X）の製造〕には、モノマー（a 4 - 1）〔モノマー（a 4 - 1'）〕に加えて、他の酸安定モノマー〔例えば、酸安定構造単位（a 2）又は酸安定構造単位（a 3）を誘導するモノマー〕を用い、これらを共重合させたものであってもよい。

【0161】

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは、2,500以上（より好ましくは3,000以上）、50,000以下（より好ましくは30,000以下）である。なお、ここでいう重量平均分子量は、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る。この分析の詳細な分析条件は、本願の実施例に記載する。

一方、樹脂（X）を本レジスト組成物に用いる場合、当該樹脂（X）の重量平均分子量は、好ましくは、8,000以上（より好ましくは10,000以上）、80,000以下（より好ましくは60,000以下）である。かかる樹脂（X）の重量平均分子量の測定手段は、樹脂（A）の場合と同様である。

【0162】

<本レジスト組成物>

本レジスト組成物は上述したように、塩（I）と樹脂（A）とを含有する。

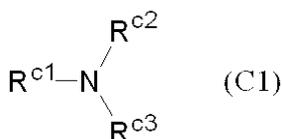
また、本レジスト組成物は、さらに、塩基性化合物（C）や溶剤（D）を含むことが好ましい。

【0163】

<塩基性化合物（C）>

本レジスト組成物は、塩基性化合物（C）を含有していると好ましい。かかる塩基性化合物（C）は問う技術分野でクエンチャーと呼ばれるものである。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）で表される化合物～式（C 8）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。

【0164】



[式（C 1）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

10

20

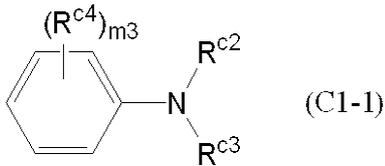
30

40

50

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。]

【0165】



[式(C1-1)中、

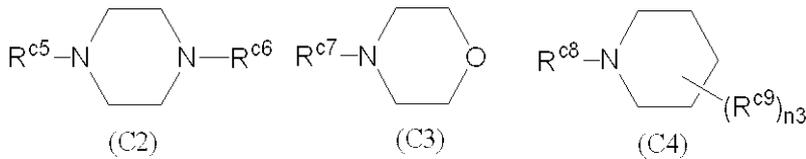
R^{c2}及びR^{c3}は、前記と同義である。

10

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

m₃は 0 ~ 3 の整数を表し、m₃が 2 以上のとき、複数の R^{c4}の全部又は一部は同じであつてもよい。]

【0166】



20

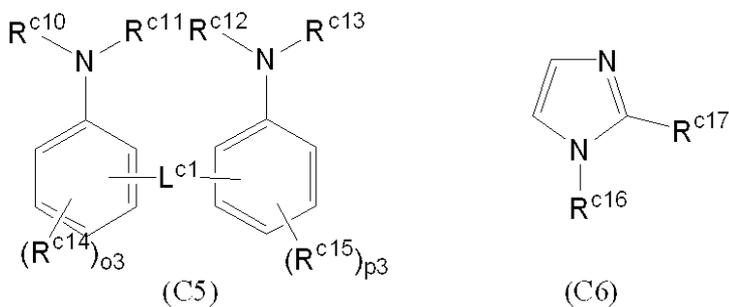
[式(C2)、式(C3)及び式(C4)中、

R^{c5}、R^{c6}、R^{c7}及びR^{c8}は、それぞれ独立に、R^{c1}と同義である。

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。

n₃は 0 ~ 8 の整数を表し、n₃が 2 以上のとき、複数の R^{c9}の全部又は一部は同じであつてもよい。]

【0167】



30

[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}と同義である。

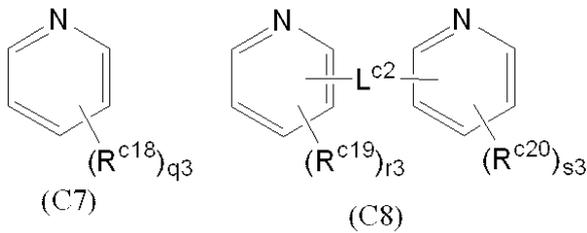
R^{c14}、R^{c15}及びR^{c17}は、それぞれ独立に、R^{c4}と同義である。

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}の全部又は一部は同じであつてもよい。p₃が 2 以上であるとき、複数の R^{c15}の全部又は一部は同じであつてもよい。

40

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。]

【0168】



[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} と同義である。

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} の全部又は一部は同じであってもよい。 r_3 が2以上であるとき、複数の R^{c19} の全部又は一部は同じであってもよい。 s_3 が2以上であるとき、複数の R^{c20} の全部又は一部は同じであってもよい。

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 6 9 】

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、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及び4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジエチルジフェニルメタンなどが挙げられ、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。

【 0 1 7 0 】

式 (C 2) で表される化合物としては、ピペラジンなどが挙げられる。

式 (C 3) で表される化合物としては、モルホリンなどが挙げられる。

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などが挙げられる。

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などが挙げられる。

式 (C 6) で表される化合物としては、イミダゾール及び4 - メチルイミダゾールなどが挙げられる。

式 (C 7) で表される化合物としては、ピリジン及び4 - メチルピリジンなどが挙げられる。

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 ' - ジピコリルアミン及び

ピピリジンなどが挙げられる。

【0171】

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などが挙げられる。

【0172】

< 溶剤 (D) >

本レジスト組成物が溶剤 (D) を含有する場合、当該溶剤 (D) は、塩 (I) や樹脂 (A) などの種類及びその量に応じ、さらに後述するレジストパターンの製造において、基板上に本レジスト組成物を塗布する際の塗布性が良好となるという点から適宜、最適なものを選ぶことができる。

【0173】

溶剤 (D) 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、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。溶剤 (D) 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。

【0174】

< その他の成分 >

本レジスト組成物は、塩 (I) 及び樹脂 (A)、好ましくは、塩 (I) を含む酸発生剤、樹脂 (A) 並びに必要に応じて用いられる塩基性化合物 (C) 及び溶剤 (D) を含有するものであるが、必要に応じて用いられる塩基性化合物 (C) 及び溶剤 (D) 以外の構成成分を含有していてもよい。この構成成分を「成分 (F)」という場合がある。かかる成分 (F) としては、本技術分野で公知の添加剤、例えば、樹脂 (A) 以外的高分子化合物、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤及び染料などである。

【0175】

< 本レジスト組成物の調製方法 >

続いて、本レジスト組成物の調製方法を説明する。

好適な本レジスト組成物は、通常、溶剤 (D) の存在下で、塩 (I) 及び樹脂 (A) を混合することで調製することができる。さらに、上述のとおり必要に応じて酸発生剤 (B)、塩基性化合物 (C) 及び/又は成分 (F) を混合してもよい。塩基性化合物 (C) を混合することが好ましい。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 (A) などの種類や樹脂 (A) などの溶剤 (D) に対する溶解度など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。

本発明のレジスト組成物を調製する際に用いる各成分の使用量を選択することにより、本発明のレジスト組成物中の各成分の含有量を調節することができる。

【0176】

本レジスト組成物における酸発生剤の含有割合は、本レジスト組成物の固形分に対して、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下であり、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上である。なお、ここでいう固形分とは、本レジスト組成物から溶剤 (D) を取り除いたものの合計をいう。該固形分は、本レジスト組成物を液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーなどの分析に供することにより求めることができる。本レジスト組成物に含有される酸発生剤が実質的に塩 (I) のみである場

10

20

30

40

50

合、ここで説明した「酸発生剤の含有割合」を、「塩（I）の含有割合」に読み替えることができる。

【0177】

一方、上述のとおり、本レジスト組成物に、塩（I）に加え、塩（I）以外の他の酸発生剤（好ましくは、イオン性酸発生剤であり、特に好ましくは前記酸発生剤（B）である。）を用いる場合には、上述の「酸発生剤の含有割合」は、「塩（I）及び他の酸発生剤の合計含有割合」に読み替えることができる。なお、この場合、酸発生剤全量100質量部に対して、塩（I）は10質量部以上であると好ましく、30質量部以上であると特に好ましい。なお、本発明者らは本レジスト組成物において、酸発生剤として塩（I）と他のイオン性酸発生剤とを併用すると、該他のイオン性酸発生剤のみを酸発生剤として用いたレジスト組成物に比して、フォーカスマージンをさらに向上する傾向があることを見出している。かかる効果の発現理由は定かではなく、本発明者らの独自の知見に基づくものである。

10

【0178】

本レジスト組成物における樹脂（A）の含有割合は、本レジスト組成物の固形分を基準に好ましい範囲が定められる。具体的は、該固形分の質量を基準として、樹脂（A）は80質量%以上であることが好ましい。なお、本レジスト組成物は、本発明の効果を著しく損なわない範囲で樹脂（A）以外の樹脂、すなわち、前記酸作用特性を有しない樹脂（以下、場合により「樹脂（X）」という。）を含有させることもできる。当該樹脂（X）は、好ましくはその分子内にフッ素原子を有するものであり、さらに好ましくは、フッ素原子を有する酸安定モノマーに由来する構造単位を有するものである。より具体的に、この樹脂（X）を例示すると、前記モノマー（a4-1）に由来する構造単位を有する樹脂（X）を挙げることができる。この場合の樹脂（X）において、モノマー（a4-1）に由来する構造単位の含有割合は、樹脂（X）の全構造単位に対して、70～100モル%の範囲が好ましく、80～100モル%の範囲がより好ましく、90～100モル%の範囲がさらに好ましい。

20

【0179】

本レジスト組成物において、樹脂（A）に加えて、樹脂（X）を含有させる場合、樹脂（X）の含有割合は、本レジスト組成物の固形分量を基準に、0.1～10質量%が好ましく、0.3～5質量%がより好ましく、0.5～3質量%がさらに好ましい。

30

【0180】

本レジスト組成物に塩基性化合物（C）を含有させる場合、その含有割合は、本レジスト組成物の固形分に対して、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。

【0181】

本レジスト組成物中の溶剤（D）の含有割合は、本レジスト組成物の総質量に対して、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。

【0182】

本レジスト組成物に成分（F）を含有させる場合、該成分（F）の種類に応じて、適切な含有量を調節可能である。

40

【0183】

このように、塩（I）を含む酸発生剤及び樹脂（A）、並びに必要に応じて用いられる樹脂（X）、塩基性化合物（C）、溶剤（D）又は成分（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することが好ましい。

【0184】

<レジストパターンの製造方法>

本レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法を具体的に示すと、

（1）本レジスト組成物を基板上に塗布する工程、

50

- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層を露光する工程、
- (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

を含む方法を挙げることができる。以下、ここに示す工程の各々を、「工程(1)」～「工程(5)」のようにいう。

【0185】

工程(1)における本レジスト組成物の基板上への塗布は、スピコーターなど、半導体の微細加工のレジスト材料塗布用として広く用いられている塗布装置によって行うことができる。かくして基板上にレジスト組成物からなる塗布膜が形成される。当該塗布装置の条件(塗布条件)を種々調節することで、該塗布膜の膜厚は調整可能であり、適切な予備実験等を行うことにより、所望の膜厚の塗布膜になるように塗布条件を選ぶことができる。本レジスト組成物を塗布する前の基板は、微細加工を実施しようとする種々のものを選ぶことができる。なお、本レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄したり、反射防止膜を形成したりしてもよい。この反射防止膜の形成には例えば、市販の有機反射防止膜用組成物を用いることができる。

10

【0186】

工程(2)においては、基板上に塗布された本レジスト組成物、すなわち塗布膜を乾燥させて、溶剤(D)を除去する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いた加熱手段(いわゆるプリベーク)、又は減圧装置を用いた減圧手段により、或いはこれらの手段を組み合わせ、該塗布膜から溶剤を蒸発させることにより行われる。乾燥条件は、本レジスト組成物に含まれる溶剤(D)の種類等に応じて選択でき、例えばホットプレートを用いる加熱手段の場合、該ホットプレートの表面温度を50～200程度の範囲にして行うことが好ましい。また、減圧手段では、適当な減圧機の中に、塗布膜が形成された基板を封入した後、該減圧機の内部圧力を1～1.0×10⁵Pa程度にして行うことが好ましい。かくして塗布膜から溶剤を除去することにより、該基板上には組成物層が形成される。

20

【0187】

工程(3)は該組成物層を露光する工程であり、好ましくは、露光機を用いて該組成物層を露光する工程である。露光には、微細加工を実施しようとする所望のパターンが形成されたマスク(フォトマスク)を介して露光が行われる。露光機の露光光源としては、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、F₂エキシマレーザ(波長157nm)のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源(YAG又は半導体レーザ等)からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの等、種々のものを用いることができる。また、該露光機は液浸露光機であってもよい。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。本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。

30

マスクを介して露光することにより、該組成物層には露光された部分(露光部)及び露光されていない部分(未露光部)が生じる。露光部の組成物層では該組成物層に含まれる酸発生剤(塩(I)を含む。)が露光エネルギーを受けて酸を発生し、さらに発生した酸との作用により、「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」が有する樹脂(A)にある酸不安定基が脱保護反応により親水性基を生じるため、露光部の組成物層にある上記樹脂(A)はアルカリ水溶液に可溶なものとなる。一方、未露光部では露光エネルギーを受けないため、上記樹脂(A)はアルカリ水溶液に対して不溶又は難溶のままとなる。露光部にある組成物層と未露光部にある組成物層とは、アルカリ水溶液に対する溶解性が著しく相違するため、アルカリ水溶液による現像によりレジストパターンを形成することができる。

40

【0188】

工程(4)においては、露光後の組成物層に加熱処理(いわゆるポストエキスポージャー

50

ベーク)が行われる。かかる加熱処理は前記工程(2)で示したホットプレートを用いる加熱手段等が好ましい。なお、工程(4)において、ホットプレートを用いる加熱手段を行う場合、該ホットプレートの表面温度は50~200程度が好ましく、70~150程度がより好ましい。加熱処理により、上記脱保護反応が促進される。

【0189】

工程(5)は、加熱後の組成物層を現像する工程であり、好ましくは、加熱後の組成物層を現像装置により現像する。現像する工程で、加熱後の組成物層をアルカリ水溶液と接触させると、露光部の組成物層を該アルカリ水溶液に溶解して除去され、未露光部の組成物層は、基板に残るた、当該基板上にレジストパターンが製造される。

前記アルカリ水溶液としては、「アルカリ現像液」と称される本技術分野で公知のものを用いることができる。該アルカリ水溶液としては例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液や(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。

【0190】

現像後、好ましくは超純水等でリンス処理を行うことが好ましい。さらに基板及びレジストパターン上に残存している水分を除去することが好ましい。

【0191】

以上のような工程(1)~工程(5)を含むレジストパターン製造方法によれば、本レジスト組成物は、優れたフォーカスマージンでレジストパターンを製造することができる。

【0192】

<用途>

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

【実施例】

【0193】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。

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

重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(東ソー株式会社製HLC-8120GPC型、カラムは"TSKgel Multipore HXL-M"3本、溶媒はテトラヒドロフラン)により求めた値である。

カラム:TSKgel Multipore H_{XL}-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)

【0194】

化合物の構造は、質量分析(LCはAgilent製1100型、MASSはAgilent製LC/MSD型)を用い、分子ピークを測定することで確認した。以下の実施例ではこの分子ピークの値を「MASS」で示す。

【0195】

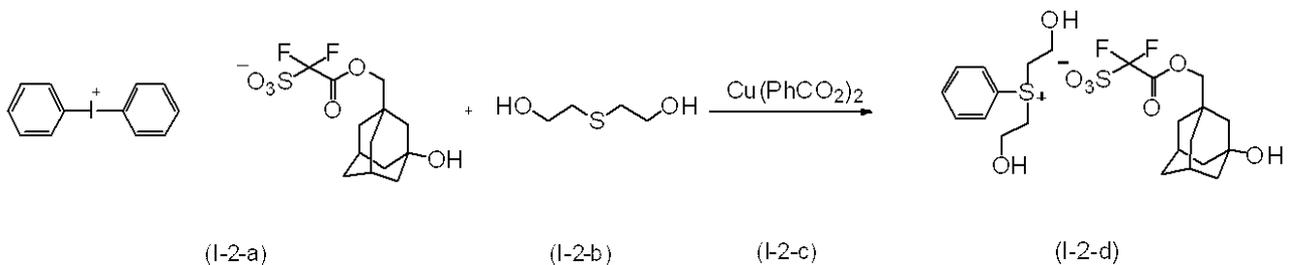
実施例1[式(I-2)で表される塩の合成]

10

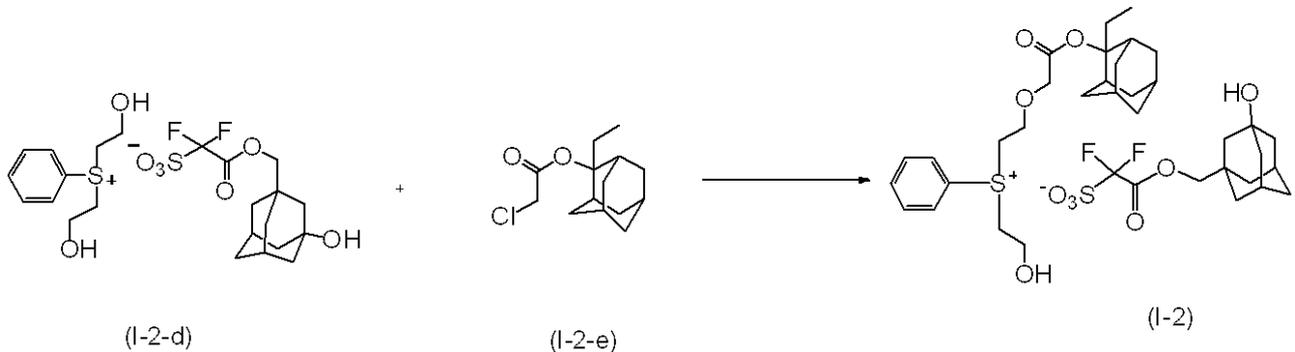
20

30

40



式 (I - 2 - a) で表される塩 2 . 9 8 部、式 (I - 2 - b) で表される化合物 0 . 5 8 部及びモノクロロベンゼン 2 4 . 0 0 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、式 (I - 2 - c) で表される安息香酸銅 0 . 0 4 部を添加し、1 0 0 程度まで昇温した後、同温度で 1 時間攪拌した。得られた反応物を濃縮した後、得られた濃縮物に、クロロホルム 4 0 部及びイオン交換水 1 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 1 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに 5 回繰り返した。回収された有機層をろ過した後、得られたろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 2 0 部を加えて攪拌した。得られた上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式 (I - 2 - d) で表される塩 1 . 0 1 部を得た。



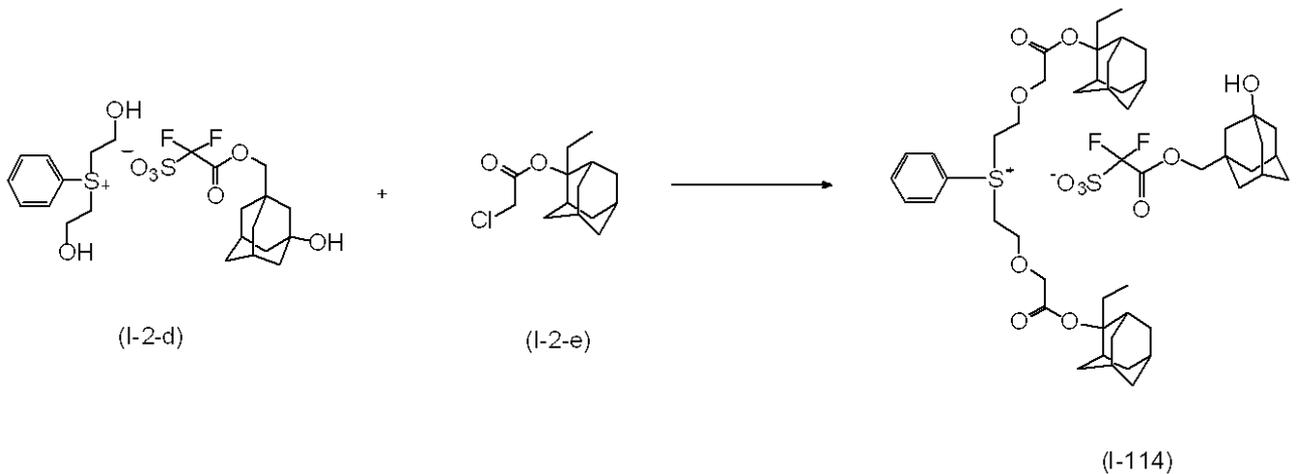
式 (I - 2 - d) で表される塩 0 . 5 4 部、式 (I - 2 - e) で表される化合物 0 . 2 6 部及びアセトニトリル 1 5 . 0 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合物に、トリエチルアミン 0 . 1 2 部を仕込み、7 5 で 3 時間攪拌した。得られた混合物を、2 3 まで冷却し、クロロホルム 3 0 部及びイオン交換水 2 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに 5 回繰り返した。回収された有機層に活性炭 0 . 5 0 部を加えて攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、酢酸エチル 1 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 1 0 部を加えて攪拌した。得られた上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式 (I - 2) で表される塩 0 . 2 6 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 419.2

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 339.1

【 0 1 9 6 】

実施例 2 [式 (I - 1 1 4) で表される塩の合成]



10

式 (I - 2 - d) で表される塩 0 . 5 4 部、式 (I - 2 - e) で表される化合物 0 . 5 2 部及びアセトニトリル 1 5 . 0 0 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合物に、トリエチルアミン 0 . 2 4 部を仕込み、7 5 で 5 時間攪拌した。得られた混合物を、2 3 まで冷却し、クロロホルム 3 0 部及びイオン交換水 2 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに 5 回繰り返した。回収された有機層に活性炭 0 . 5 0 部を加えて攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、酢酸エチル 1 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 1 0 部を加えて攪拌した。得られた上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式 (I - 1 1 4) で表される塩 0 . 2 9 部を得た。

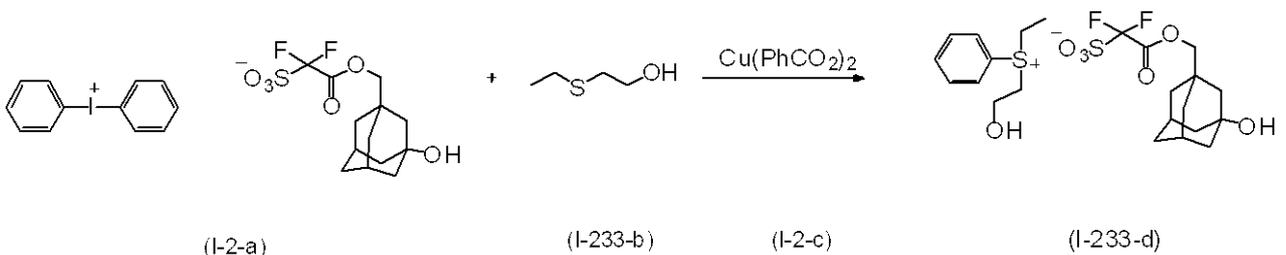
20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 639.4

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 339.1

【 0 1 9 7 】

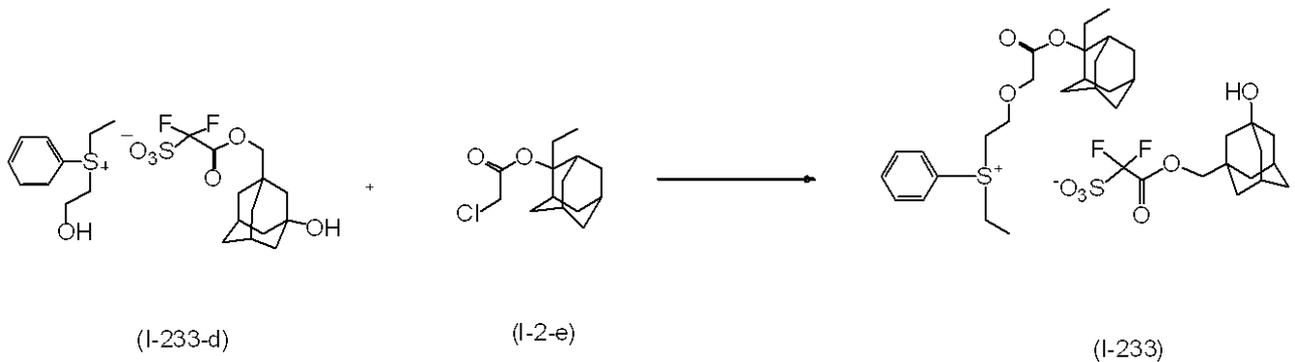
実施例 3 [式 (I - 2 3 3) で表される塩の合成]



30

式 (I - 2 - a) で表される塩 2 . 9 8 部、式 (I - 2 3 3 - b) で表される化合物 0 . 4 3 部及びモノクロロベンゼン 2 4 . 0 0 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、式 (I - 2 - c) で表される安息香酸銅 0 . 0 3 部を添加し、1 0 0 程度まで昇温した後、同温度で 1 時間攪拌した。得られた反応物を濃縮した後、得られた濃縮物に、クロロホルム 4 5 部及びイオン交換水 1 1 . 2 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 1 1 . 2 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに 5 回繰り返した。回収された有機層をろ過した後、得られたろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 2 0 . 1 2 部を加えて攪拌した。得られた上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式 (I - 2 3 3 - d) で表される塩 1 . 2 4 部を得た。

40



10

式 (I - 2 3 3 - d) で表される塩 0 . 5 2 部、式 (I - 2 - e) で表される化合物 0 . 2 6 部及びアセトニトリル 1 5 . 0 0 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合物に、トリエチルアミン 0 . 1 2 部を仕込み、7 5 で 5 時間攪拌した。得られた混合物を、2 3 まで冷却し、クロロホルム 3 0 部及びイオン交換水 2 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに 5 回繰り返した。回収された有機層に活性炭 0 . 5 0 部を加えて攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、酢酸エチル 1 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 1 0 部を加えて攪拌した。得られた上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式 (I - 2 3 3) で表される塩 0 . 1 9 部を得た。

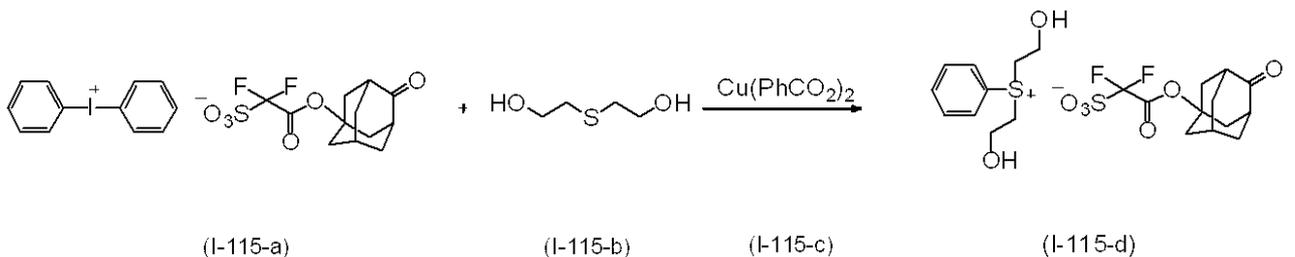
20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 403.2

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 339.1

【 0 1 9 8 】

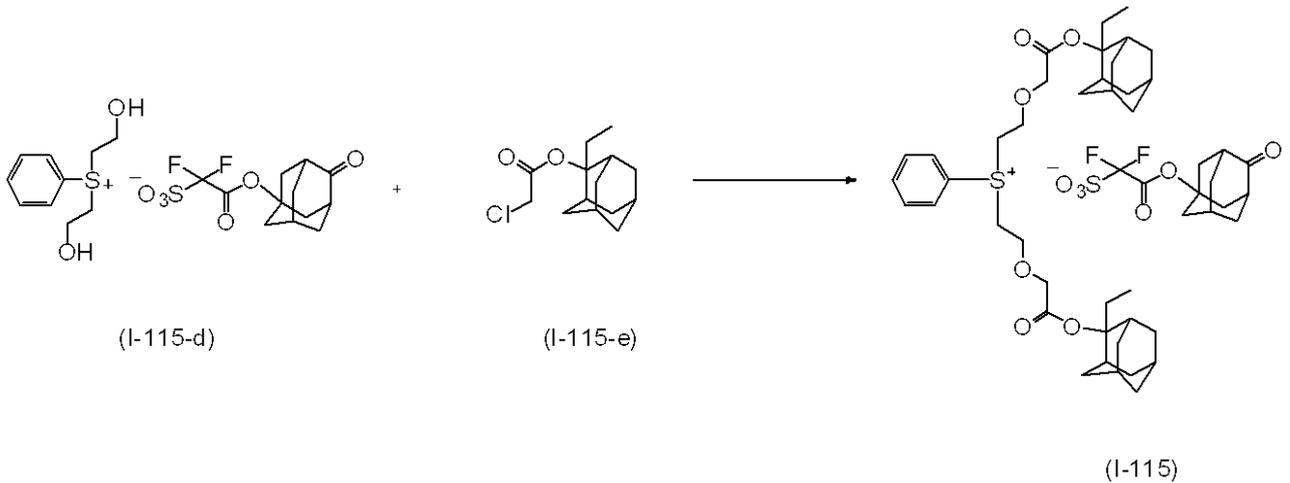
実施例 4 [式 (I - 1 1 5) で表される塩の合成]



30

式 (I - 1 1 5 - a) で表される塩 2 . 9 0 部、式 (I - 1 1 5 - b) で表される化合物 0 . 5 8 部及びモノクロロベンゼン 2 4 . 0 0 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、式 (I - 1 1 5 - c) で表される安息香酸銅 0 . 0 4 部を添加し、1 0 0 程度まで昇温した後、同温度で 1 時間攪拌した。得られた反応物を濃縮した後、得られた濃縮物に、クロロホルム 4 0 部及びイオン交換水 1 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 1 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに 5 回繰り返した。回収された有機層をろ過した後、得られたろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 2 0 部を加えて攪拌した。得られた上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式 (I - 1 1 5 - d) で表される塩 0 . 9 1 部を得た。

40



10

式 (I - 1 1 5 - d) で表される塩 0 . 5 2 部、式 (I - 1 1 5 - e) で表される化合物 0 . 5 2 部及びアセトニトリル 1 5 . 0 0 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合物に、トリエチルアミン 0 . 2 4 部を仕込み、7 5 で 5 時間攪拌した。得られた混合物を、2 3 まで冷却し、クロロホルム 3 0 部及びイオン交換水 2 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに 5 回繰り返した。回収された有機層に活性炭 0 . 5 0 部を加えて攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、酢酸エチル 1 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 1 0 部を加えて攪拌した。得られた上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式 (I - 1 1 5) で表される塩 0 . 3 1 部を得た。

20

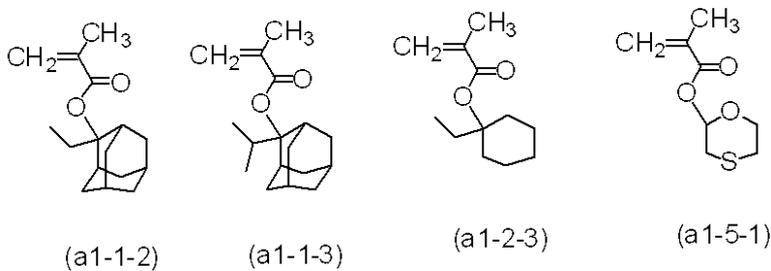
MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 639.4

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 323.0

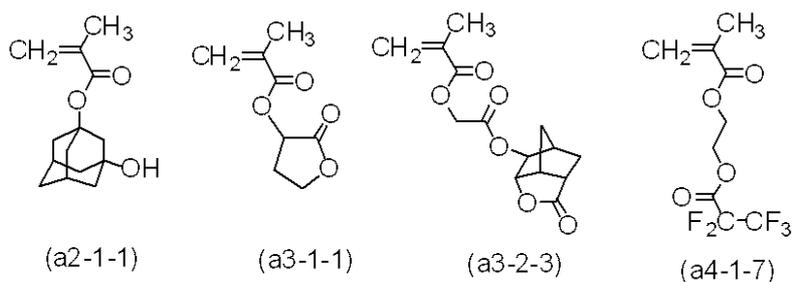
【 0 1 9 9 】

樹脂の合成

樹脂の合成に使用した化合物を下記に示す。



30



40

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

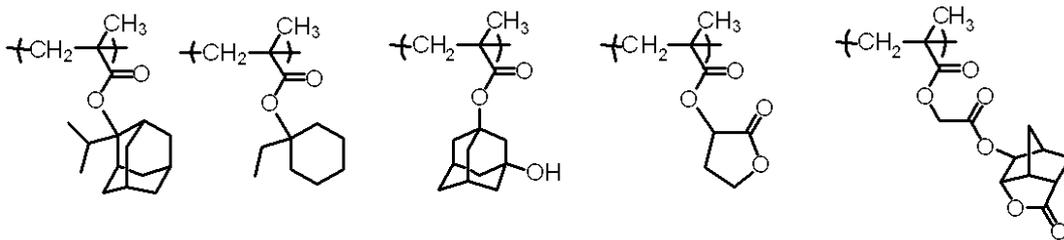
【 0 2 0 0 】

合成例 1 : [樹脂 A 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

50

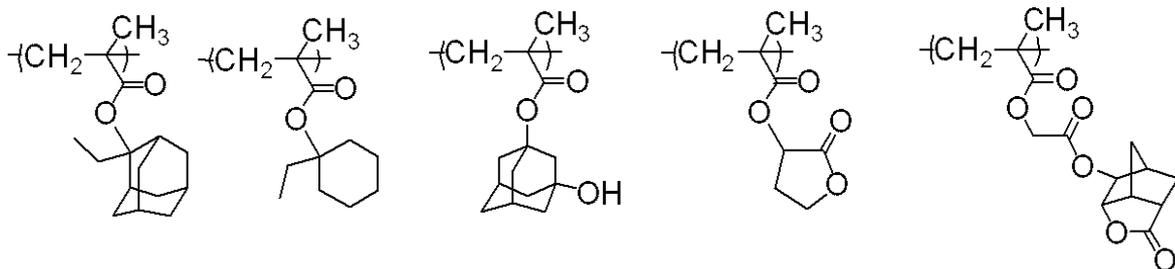
1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 3) : モノマー (a 2 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 2 - 3) } が、30 : 14 : 6 : 20 : 30 の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00 mol % と 3.00 mol % となるように添加した。これを 73 で約 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、ジオキサランに溶解させ、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 である樹脂を収率 65 % で得た。この樹脂は、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 1 とする。



【 0 2 0 1 】

合成例 2 : [樹脂 A 2 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 - 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 - 2) : 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、ジオキサランに溶解させ、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 である樹脂を収率 68 % で得た。この樹脂は、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 - 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 とする。

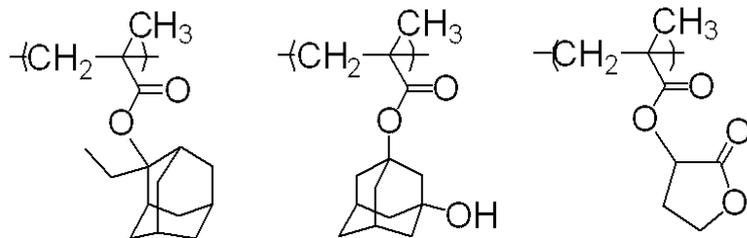


【 0 2 0 2 】

合成例 3 : [樹脂 A 3 の合成]

モノマー (1 - 1 - 2)、モノマー (a 2 - 1 - 1) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) を

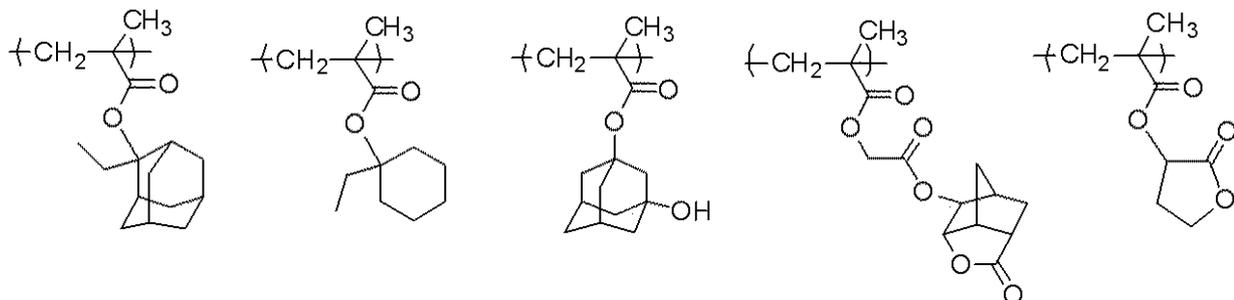
、そのモル比〔モノマー（1-1-2）：モノマー（a2-1-1）：モノマー（a3-1-1）〕が、50：25：25となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを80で約8時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水=4：1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、得られた樹脂を、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 である樹脂を収率60%で得た。この樹脂は、モノマー（1-1-2）、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A3とする。



【0203】

合成例4〔樹脂A4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（a3-2-3）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（a1-2-3）：モノマー（a2-1-1）：モノマー（a3-2-3）：モノマー（a3-1-1））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、1mol%及び3mol%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A4を収率78%で得た。この樹脂A4は、以下の構造単位を有するものである。

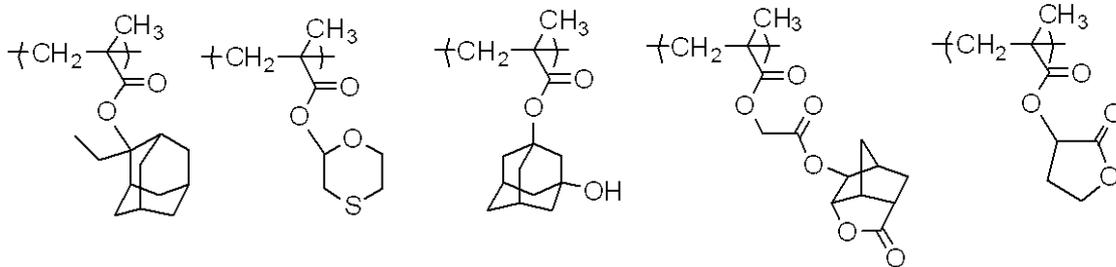


【0204】

合成例5〔樹脂A5の合成〕

モノマー（a1-1-2）、モノマー（a1-5-1）、モノマー（a2-1-1）、モノマー（a3-2-3）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（a1-5-1）：モノマー（a2-1-1）：モノマー（a3-2-3）：モノマー（a3-1-1））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 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A5を収率78%で得た。この樹脂A5は、以下の構造単位を有するものである。



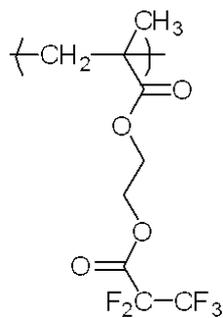
10

【0205】

合成例6〔樹脂X1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a4-1-7)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキササンを加えて溶液とした。当該溶液に、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、0.7 mol %及び2.1 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。かくして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 1.8×10^4 の樹脂を収率77%で得た。この樹脂は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂X1とする。

20



30

【0206】

実施例5~20、比較例1

<レジスト組成物の調製>

表11に示す組成で、各成分を混合して溶解し、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。

【0207】

<酸発生剤>

塩(I)

I-2: 式(I-2)で表される塩

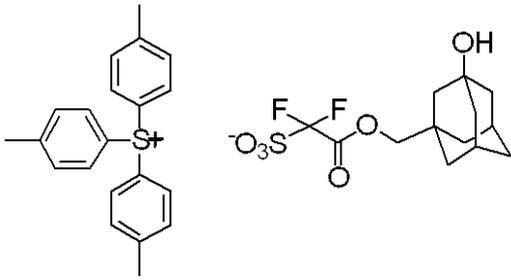
I-114: 式(I-114)で表される塩

I-233: 式(I-233)で表される塩

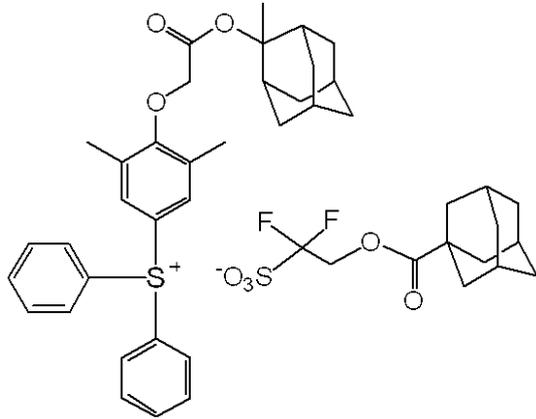
I-115: 式(I-115)で表される塩

酸発生剤B1-3:

40



酸発生剤 Z 1 :



10

20

【 0 2 0 8 】

< 樹脂 >

- A 1 : 樹脂 A 1
- A 2 : 樹脂 A 2
- A 3 : 樹脂 A 3
- A 4 : 樹脂 A 4
- A 5 : 樹脂 A 5
- X 1 : 樹脂 X 1

< 塩基性化合物 (C) : クエンチャー >

- C 1 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

30

【 0 2 0 9 】

【表 1 1】

	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	P B / P E B
実施例 5	A1=10部	I-2=1.50部	C1=0.01部	100°C/85°C
実施例 6	A1=10部	I-114=1.50部	C1=0.01部	100°C/85°C
実施例 7	A1=10部	I-233=1.50部	C1=0.01部	100°C/85°C
実施例 8	A1=10部	I-2/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
実施例 9	A1=10部	I-114/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
実施例 1 0	A1=10部	I-233/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
実施例 1 1	A1/X1 =10/0.7部	I-2/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
実施例 1 2	A1/X1 =10/0.7部	I-114/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
実施例 1 3	A1/X1 =10/0.7部	I-233/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
実施例 1 4	A2=10部	I-2/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	110°C/95°C
実施例 1 5	A2=10部	I-114/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	110°C/95°C
実施例 1 6	A2=10部	I-233/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	110°C/95°C
実施例 1 7	A3=10部	I-2=1.50部	C1=0.01部	110°C/95°C
実施例 1 8	A4/X1 =10/0.7部	I-2/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
実施例 1 9	A5/X1 =10/0.7部	I-2/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
実施例 2 0	A5/X1 =10/0.7部	I-115/B1-3 =1.00/0.50部	C1=0.04部	100°C/85°C
比較例 1	A3=10部	Z1=1.50部	C1=0.01部	110°C/95°C

10

20

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 2 1 0 】

40

< 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ー上に、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 0 の有機反射防止膜を形成させた。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 (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。

レジスト組成物塗布後、得られたシリコンウェハーをダイレクトホットプレートで、表 1 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膜を形成したウェハーに、液浸露光用 A r F エキシマレーザステッパー [X T : 1 9 0 0 G i ; A S M L 社製、 N A = 1 . 3 5 、 3 / 4 A n n u l a r X - Y 偏光] を用

50

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。尚、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 1 の「PEB」欄に記載された温度で 60 秒間ポストエクスポージャーベーク (PEB) を行い、さらに 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

【0211】

各レジストパターンにおいて、ピッチ幅 160 nm のラインアンドスペースパターン (7:3) マスク (ラインパターンのマスクサイズが 112 nm、スペースパターンのマスクサイズが 48 nm) で露光したスペースパターンの線幅が 48 nm となる露光量を実効感度とした。

【0212】

<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、得られたスペースパターンの線幅が $48 \text{ nm} \pm 5\%$ の幅にあるフォーカス範囲 (45.6 ~ 50.4 nm) を線幅指標 (DOF) とした。結果を表 1 2 に示す。

【0213】

【表 1 2】

	DOF
実施例 5	0.08
実施例 6	0.08
実施例 7	0.08
実施例 8	0.12
実施例 9	0.12
実施例 10	0.10
実施例 11	0.12
実施例 12	0.12
実施例 13	0.10
実施例 14	0.10
実施例 15	0.10
実施例 16	0.08
実施例 17	0.06
実施例 18	0.14
実施例 19	0.14
実施例 20	0.12
比較例 1	0.04

【産業上の利用可能性】

【0214】

本発明の塩を酸発生剤として含む本レジスト組成物を用いれば、優れたフォーカスマージンでレジストパターンを製造することができる。そのため、本発明のレジスト組成物は、半導体の微細加工に有用であり、かかる本レジスト組成物を実現できる塩 (I) は産業上の利用可能性がある。

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 真吾

大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF13P AF16P AF18P AF22P AF38P AF70P AH17 AH19 AH23 AJ14X
AJ64X AJ65X AJ69X AL03 AL22 AM22P AM99P AN38P AN39P AN45P
AN54P AN65P BA02P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15 FA03
4H006 AA01 AA03 AB40

【要約の続き】

選ばれる有機アニオンを表す。]

【選択図】なし