

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6029883号
(P6029883)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 222/14	(2006.01)	CO8F 222/14	
GO3F 7/039	(2006.01)	GO3F 7/039	GO1
HO1L 21/027	(2006.01)	HO1L 21/30	HO2R

請求項の数 4 (全 62 頁)

(21) 出願番号	特願2012-170485 (P2012-170485)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成24年7月31日 (2012.7.31)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2014-28904 (P2014-28904A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成26年2月13日 (2014.2.13)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成27年4月23日 (2015.4.23)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100126882
			弁理士 五十嵐 光永
		(72) 発明者	入江 真樹子
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体の製造方法

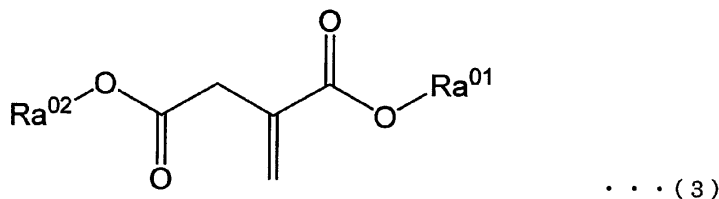
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(3)で表されるモノマーを含む第1溶液を調製し、エチレン性二重結合を有するモノマーと重合開始剤とを含む第2溶液を調製し、該第1溶液を加熱し、加熱された第1溶液に第2溶液を滴下する工程を有し、

前記エチレン性二重結合を有するモノマーが、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステル、ヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸又はスチレンからなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする共重合体の製造方法。

【化1】



[式中、R a ^{0 1} はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は - S O ₂ - 含有環式基であり、R a ^{0 2} は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基である。]

【請求項 2】

前記エチレン性二重結合を有するモノマーが、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含むアクリル酸エステルである請求項 1 に記載の共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記エチレン性二重結合を有するモノマーが、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は -SO₂- 含有環式基を含むアクリル酸エステルである請求項 1 又は 2 に記載の共重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記エチレン性二重結合を有するモノマーが、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共重合体の製造方法およびレジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

20

露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化（高エネルギー化）が行われている。具体的には、従来は、g 線、i 線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrF エキシマレーザーや、ArF エキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長（高エネルギー）の電子線、EUV（極紫外線）や X 線などについても検討が行われている。

【0003】

30

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。

このような要求を満たすレジスト材料として、従来、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。たとえば上記現像液がアルカリ現像液（アルカリ現像プロセス）の場合、ポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（ベース樹脂）と、酸発生剤成分とを含有するものが一般的に用いられている。かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、露光部において、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸の作用によりベース樹脂の極性が増大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。そのためアルカリ現像することにより、未露光部がパターンとして残るポジ型パターンが形成される。一方で、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いた溶剤現像プロセスを適用した場合、ベース樹脂の極性が増大すると相対的に有機系現像液に対する溶解性が低下するため、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されて、露光部がパターンとして残るネガ型のレジストパターンが形成される。このようにネガ型のレジストパターンを形成する溶剤現像プロセスをネガ型現像プロセスといふことがある（例えば特許文献 1）。

40

【0004】

化学増幅型レジスト組成物において使用されるベース樹脂は、一般的に、リソグラフィー特性等の向上のために、複数の構成単位を有している。たとえば、酸の作用によりアル

50

カリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂成分の場合、酸発生剤等から発生した酸の作用により分解して極性が增大する酸分解性基を含む構成単位が用いられているが、その他、ラクトン含有環式基を含む構成単位、水酸基等の極性基を含む構成単位等が用いられている（例えば特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-025723号公報

【特許文献2】特開2003-241385号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、レジストパターンの微細化がますます進むなか、レジスト材料には、基板との密着性やELマージン等の種々のリソグラフィー特性及びレジストパターン形状のさらなる向上が望まれる。

しかしながら、特許文献2に記載されたような従来の構成単位を用いた場合、リソグラフィー特性やパターン形状には未だ改良の余地があった。

また、リソグラフィー特性の向上が期待されるが、重合性し難いモノマーから誘導される構成単位を自在に導入する方法が求められていた。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト組成物に有用な共重体の製造方法、該共重合体を含有するレジスト組成物を提供することを課題とする。

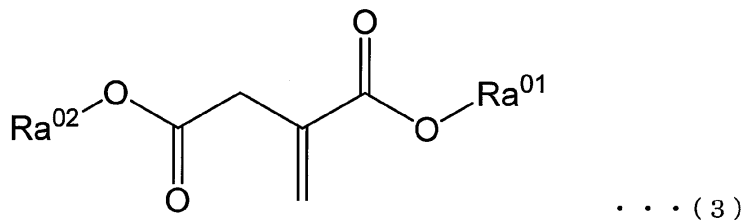
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記一般式(3)で表されるモノマーを含む第1溶液を調製し、エチレン性二重結合を有するモノマーと重合開始剤とを含む第2溶液を調製し、該第1溶液を加熱し、加熱された第1溶液に第2溶液を滴下する工程を有し、前記エチレン性二重結合を有するモノマーが、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されているもよいアクリル酸、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されているもよいアクリル酸エステル、ヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸又はスチレンからなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする共重合体の製造方法である。

【0008】

【化1】



[式中、 Ra^{01} はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基であり、 Ra^{02} は炭素数1~20のアルキル基である。]

【0009】

本発明において、前記エチレン性二重結合を有するモノマーが、酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含むことが好ましい。

【0010】

本発明において、前記エチレン性二重結合を有するモノマーが、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基を含むことが好ましい。

【0011】

本発明において、前記エチレン性二重結合を有するモノマーが、極性基含有脂肪族炭化

水素基を含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、レジスト組成物に有用な共重体の製造方法、該共重合体を含有するレジスト組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本明細書及び本特許請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「フッ素化アルキル基」又は「フッ素化アルキレン基」は、アルキル基又はアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基をいう。

「構成単位」とは、高分子化合物（樹脂、重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ ）のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

アクリル酸エステルは、 n 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 n 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基（ R ）は、水素原子以外の原子又は基であり、たとえば炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルの n 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

以下、 n 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたアクリル酸エステルを置換アクリル酸エステルということがある。また、アクリル酸エステルと置換アクリル酸エステルとを包括して「（置換）アクリル酸エステル」ということがある。

「ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「ヒドロキシスチレン誘導体」とは、ヒドロキシスチレンの n 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 n 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を有機基で置換したものの、 n 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンのベンゼン環に、水酸基以外の置換基が結合したものの、等が挙げられる。なお、 m 位（ m 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

ヒドロキシスチレンの n 位の水素原子を置換する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルにおいて、 n 位の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

「ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位」とは、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「ビニル安息香酸誘導体」とは、ビニル安息香酸の n 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念と

10

20

30

40

50

する。それらの誘導体としては、 α 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のカルボキシ基の水素原子を有機基で置換したものの、 β 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のベンゼン環に、水酸基およびカルボキシ基以外の置換基が結合したものの、等が挙げられる。なお、 α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの α 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。

「スチレンから誘導される構成単位」、「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

10

上記 α 位の置換基としてのアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、炭素数1~5のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基）等が挙げられる。

また、 α 位の置換基としてのハロゲン化アルキル基は、具体的には、上記「 α 位の置換基としてのアルキル基」の水素原子の一部または全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

また、 α 位の置換基としてのヒドロキシアルキル基は、具体的には、上記「 α 位の置換基としてのアルキル基」の水素原子の一部または全部を、水酸基で置換した基が挙げられる。該ヒドロキシアルキル基における水酸基の数は、1~5が好ましく、1が最も好ましい。

20

「置換基を有していてもよい」と記載する場合、水素原子（-H）を1価の基で置換する場合と、メチレン基（-CH₂-）を2価の基で置換する場合の両方を含む。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【0015】

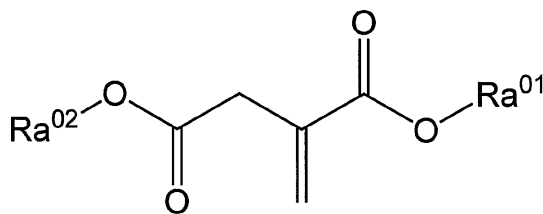
共重合体の製造方法

本発明は、下記一般式(3)で表されるモノマーを含む第1溶液を調製し、エチレン性二重結合を有するモノマーと重合開始剤とを含む第2溶液を調製し、該第1溶液を加熱し、加熱された第1溶液に第2溶液を滴下することを特徴とする共重合体の製造方法である。

30

【0016】

【化2】



・・・(3)

40

[式中、Ra⁰¹はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は-SO₂-含有環式基であり、Ra⁰²は炭素数1~20のアルキル基である。]

【0017】

前記一般式(3)中、Ra⁰¹はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は-SO₂-含有環式基である。

【0018】

「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に-O-C(=O)-を含む環（ラクトン環）を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称す

50

る。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

R a⁰ 1におけるラクトン含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

【 0 0 1 9 】

ラクトン含有環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ (R'' は水素原子またはアルキル基)、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

該置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

10

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基に酸素原子 ($-O-$) に結合した基が挙げられる。

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

該置換基のハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

20

該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としてはフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

前記 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ における R'' は、いずれも、水素原子または炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

R'' が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

30

R'' が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

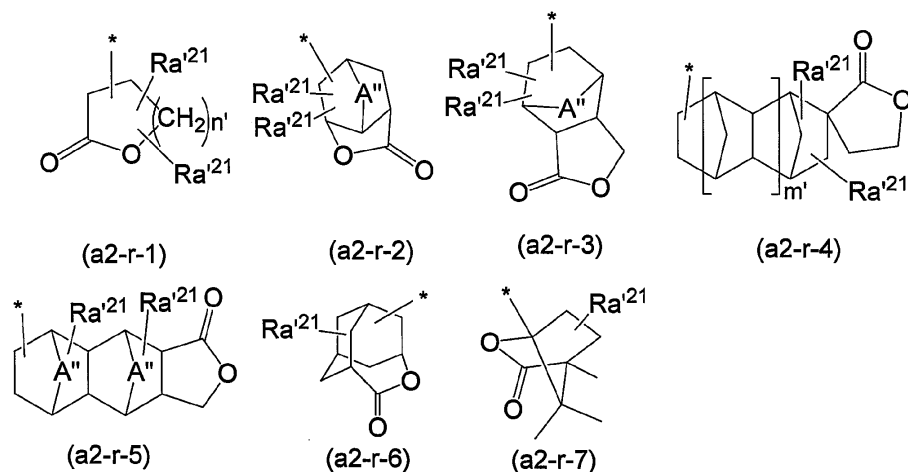
該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 6 であるものが好ましく、具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも 1 つが水酸基で置換された基が挙げられる。

40

具体的には、下記一般式 ($a^2 - r - 1$) ~ ($a^2 - r - 7$) で表される基が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

【化3】



10

【式中、 Ra'^{21} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0～2の整数であり、 m' は0または1である。】

20

【0021】

前記一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)中、 A'' は、酸素原子($-O-$)もしくは硫黄原子($-S-$)を含んでいてもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。 A'' における炭素数1～5のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に $-O-$ または $-S-$ が介在する基が挙げられ、たとえば $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。 A'' としては、炭素数1～5のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。 Ra'^{21} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記で $-SO_2-$ 含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

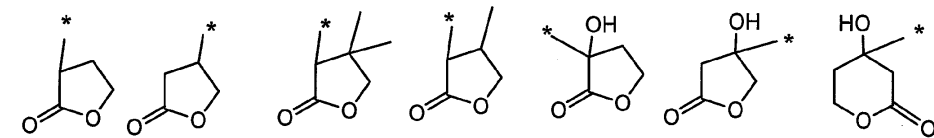
30

【0022】

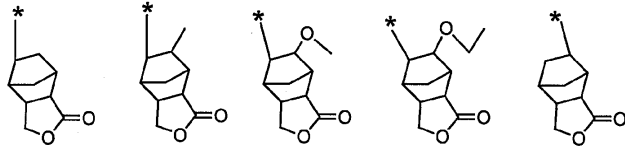
下記に一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)で表される基の具体例を挙げる。

【0023】

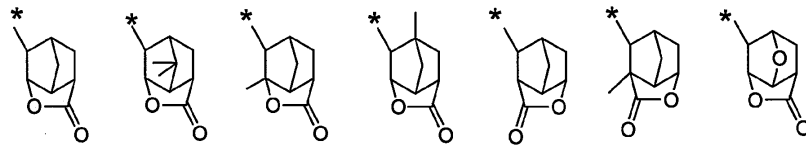
【化4】



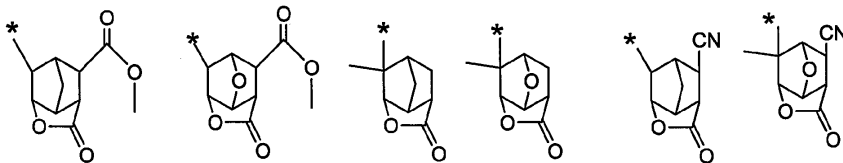
(r-lc-1-1) (r-lc-1-2) (r-lc-1-3) (r-lc-1-4) (r-lc-1-5) (r-lc-1-6) (r-lc-1-7)



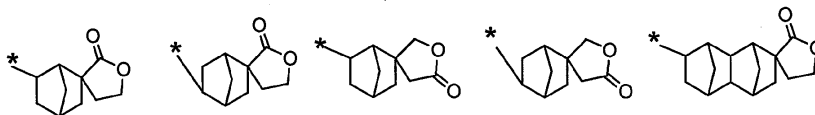
(r-lc-3-1) (r-lc-3-2) (r-lc-3-3) (r-lc-3-4) (r-lc-3-5)



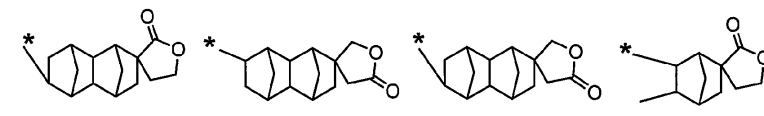
(r-lc-2-1) (r-lc-2-2) (r-lc-2-3) (r-lc-2-4) (r-lc-2-5) (r-lc-2-6) (r-lc-2-7)



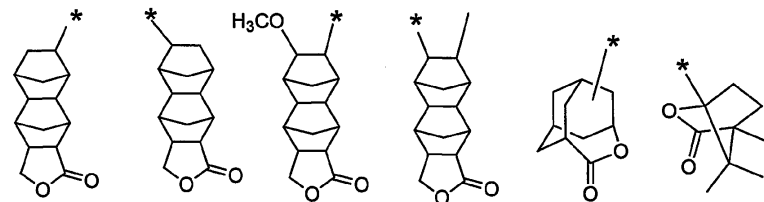
(r-lc-2-8) (r-lc-2-9) (r-lc-2-10) (r-lc-2-11) (r-lc-2-12) (r-lc-2-13)



(r-lc-4-1) (r-lc-4-2) (r-lc-4-3) (r-lc-4-4) (r-lc-4-5)



(r-lc-4-6) (r-lc-4-7) (r-lc-4-8) (r-lc-4-9)



(r-lc-5-1) (r-lc-5-2) (r-lc-5-3) (r-lc-5-4) (r-lc-6-1) (r-lc-7-1)

【0024】

ラクトン含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(a2-r-1)で表される基が好ましく、前記化学式(r-lc-1-1)~(r-lc-1-7)のいずれかの基がより好ましく、前記化学式(r-lc-1-1)で表される基がさらに好ましい。

【0025】

「カーボネート含有環式基」とは、その環骨格中に-O-C(=O)-O-を含む環(カーボネート環)を含有する環式基を示す。カーボネート環をひとつ目の環として数え、カーボネート環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。カーボネート含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

10

20

30

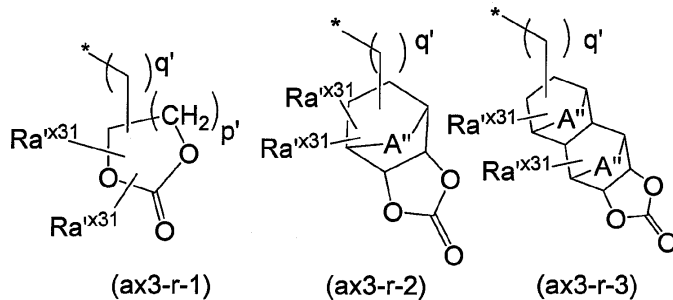
40

50

$R a^{01}$ におけるカーボネート環含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) で表される基が挙げられる。

【0026】

【化5】



10

[式中、 $R a^{x31}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり q' は0または1であり、*は結合手である。]

20

【0027】

前記一般式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 中の A'' は、前記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中の A'' と同様である。また、前記一般式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 中の、 $R a^{x31}$ における水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基は、前記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中の $R a^{x21}$ と同様である。

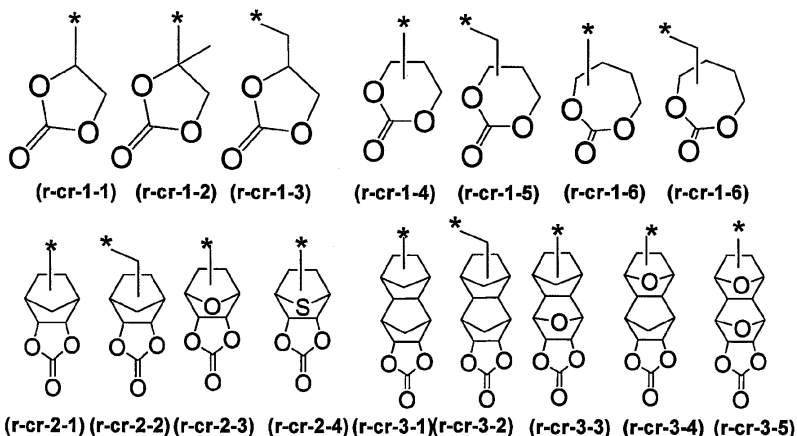
【0028】

下記に一般式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) で表される基の具体例を挙げる。

30

【0029】

【化6】



40

【0030】

$R a^{01}$ の「 $-SO_2$ -含有環式基」とは、その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-SO_2-$ における硫黄原子(S)が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環をひとつ目の環として

50

数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。-SO₂-含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

-SO₂-含有環式基は、特に、その環骨格中に-O-SO₂-を含む環式基、すなわち-O-SO₂-中の-O-S-が環骨格の一部を形成するスルトン(sultone)環を含有する環式基であることが好ましい。

-SO₂-含有環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、-COOR"、-OC(=O)R" (R"は水素原子またはアルキル基)、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

10

該置換基としてのアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~6のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基に酸素原子(-O-)に結合した基が挙げられる。

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

20

該置換基のハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としてはフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

前記-COOR"、-OC(=O)R"におけるR"は、いずれも、水素原子または炭素数1~15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

R"が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~5であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

30

R"が環状のアルキル基の場合は、炭素数3~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

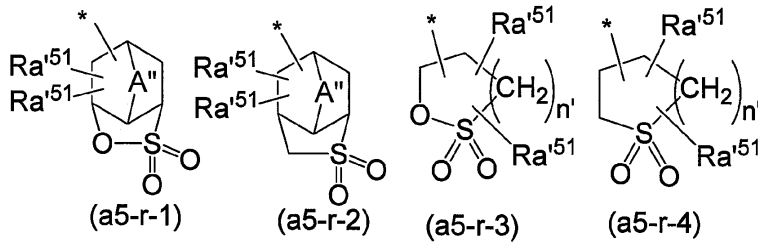
40

該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数が1~6であるものが好ましく、具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。

-SO₂-含有環式基として、より具体的には、下記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)で表される基が挙げられる。

【0031】

【化7】



[式中、 Ra'^{51} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は 0 ~ 2 の整数である。]

【0032】

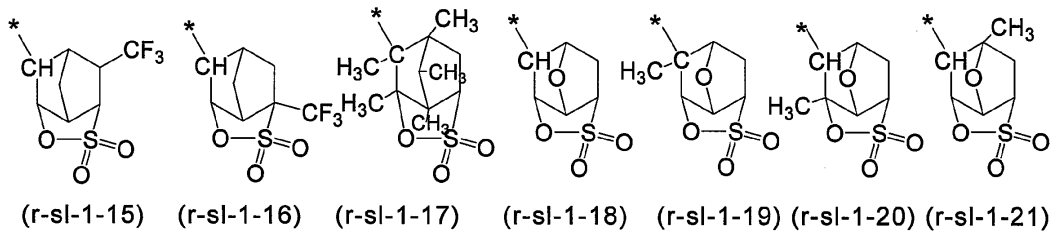
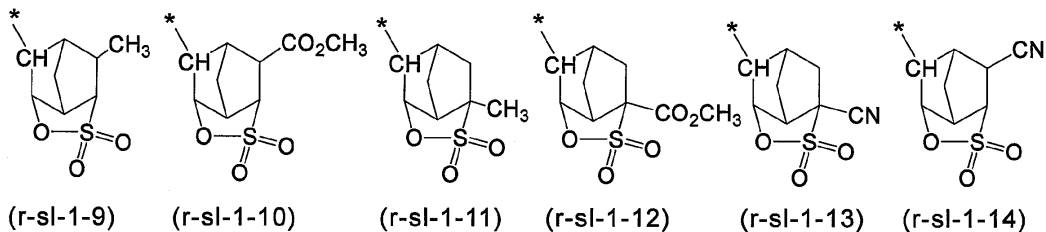
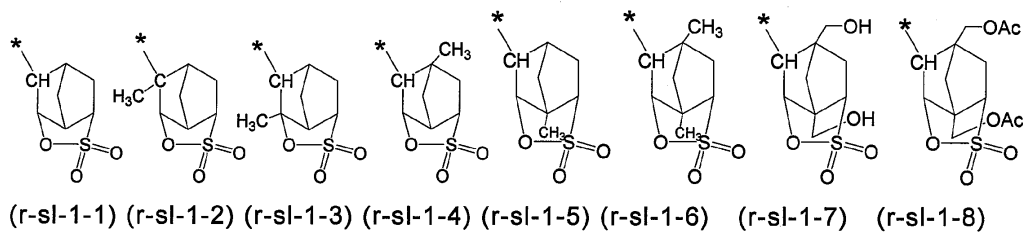
前記一般式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 中、 A'' は前記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中の A'' と同様である。 Ra'^{51} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、前記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中の Ra'^{21} と同様である。

【0033】

下記に一般式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) で表される基の具体例を挙げる。式中の「Ac」は、アセチル基を示す。

【0034】

【化8】



【0035】

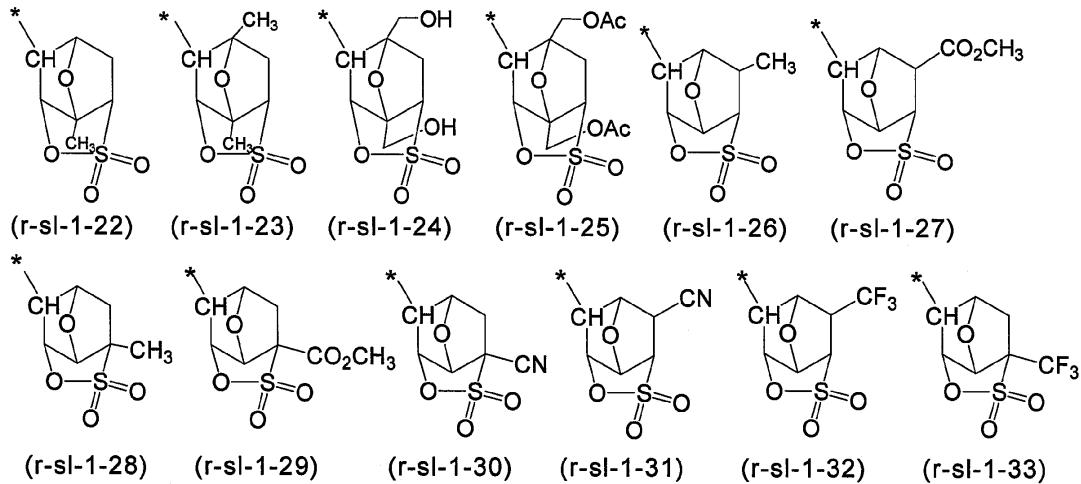
10

20

30

40

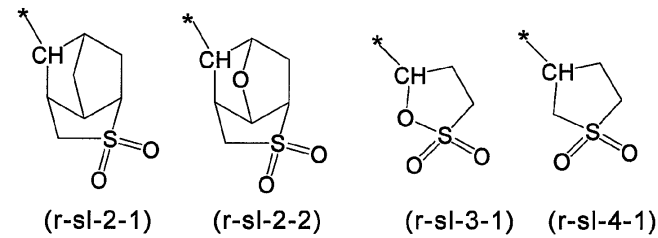
【化9】



10

【0036】

【化10】



20

【0037】

-SO₂-含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(a5-r-1)で表される基が好ましく、前記化学式(r-sl-1-1)又は(r-sl-1-18)で表される基がより好ましい。

30

【0038】

前記一般式(3)中、Ra⁰²は炭素数1~20のアルキル基である。Ra⁰²としては、炭素数1~10のアルキル基がより好ましく；直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジメチルエチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルブチル基等が挙げられる。前記一般式(3)中のRa⁰²としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

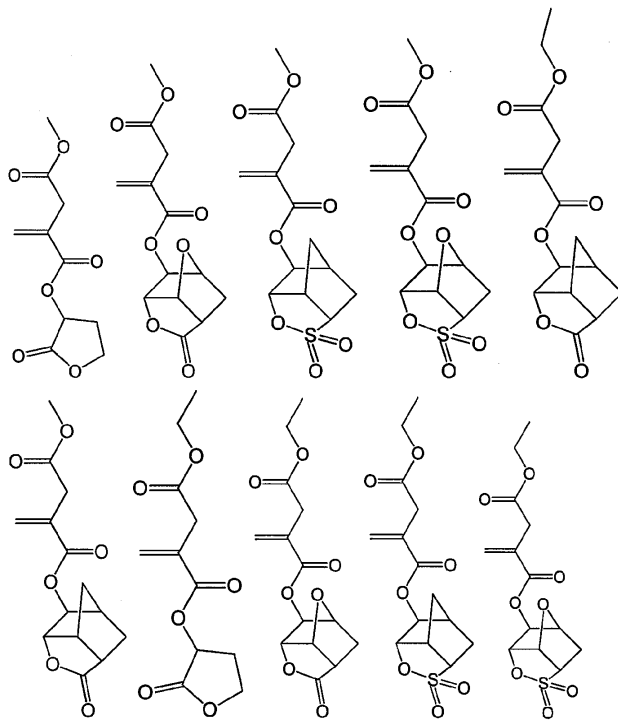
【0039】

前記一般式(3)で表されるモノマーの具体例を以下に示す。

40

【0040】

【化 1 1】



10

20

【0041】

本発明の共重合体の製造方法は、前記一般式(3)で表されるモノマーを含む第1溶液を調製し、エチレン性二重結合を有するモノマーと重合開始剤とを含む第2溶液を調製し、該第1溶液を加熱し、加熱された第1溶液に第2溶液を滴下することを特徴とする。

【0042】

(第1溶液)

本発明において、前記一般式(3)で表されるモノマーを含む第1溶液又はエチレン性二重結合を有するモノマーと重合開始剤とを含む第2溶液の溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、グリム、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0043】

(第2溶液)

本発明における第2溶液は、エチレン性二重結合を有するモノマーと重合開始剤とを含む。

40

【0044】

(エチレン性二重結合を有するモノマー)

本発明において、エチレン性二重結合を有するモノマーとは、下記一般式(3)で表されるモノマー以外の、分子内に少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有するモノマーをいう。エチレン性二重結合を有するモノマーとしては、従来公知のラジカル重合可能なモノマーを挙げることができ、代表的なものとして、上記の(置換)アクリル酸、(置換)アクリル酸エステル、ヒドロキシステレン誘導体、ビニル安息香酸誘導体又はスチレン等が挙げられる。

【0045】

本発明において、エチレン性二重結合を有するモノマーは、酸の作用により極性が増大

50

する酸分解性基を含むことが好ましい。該モノマーから誘導される構成単位を、以下、「構成単位 (a 1) 」として説明する。

【 0 0 4 6 】

(構成単位 (a 1))

構成単位 (a 1) は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位である。

「酸分解性基」は、酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

酸の作用により極性が増大する酸分解性基としては、たとえば、酸の作用により分解して極性基を生じる基が挙げられる。

極性基としては、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基 (- S O ₃ H) 等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に - O H を含有する極性基 (以下「 O H 含有極性基」ということがある。) が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

酸分解性基としてより具体的には、前記極性基が酸解離性基で保護された基 (たとえば O H 含有極性基の水素原子を、酸解離性基で保護した基) が挙げられる。

ここで「酸解離性基」とは、

(i) 酸の作用により、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基、又は、

(i i) 酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る基、

の双方をいう。

【 0 0 4 7 】

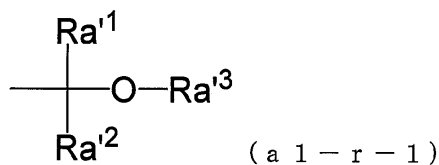
酸解離性基としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものを使用することができる。

【 0 0 4 8 】

前記極性基のうちカルボキシ基または水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 (a 1 - r - 1) で表される酸解離性基 (以下「アセタール型酸解離性基」ということがある。) が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

【 化 1 2 】



[式中、 R a ' ¹、 R a ' ² は水素原子またはアルキル基であり、 R a ' ³ は炭化水素基であって、 R a ' ³ は、 R a ' ¹、 R a ' ² のいずれかと結合して環を形成してもよい。

]

【 0 0 5 0 】

式 (a 1 - r - 1) 中、 R a ' ¹ 及び R a ' ² のうち、少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であることがより好ましい。

R a ' ¹ 又は R a ' ² がアルキル基である場合、該アルキル基としては、上記置換アクリル酸エステルについての説明で、位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、イソブチル基、 t e r t - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【 0 0 5 1 】

式 (a 1 - r - 1) 中、 $R a'^3$ の炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が挙げられる。該直鎖状のアルキル基は、炭素数が 1 ~ 5 であることが好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基または *n*-ブチル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が 3 ~ 10 であることが好ましく、3 ~ 5 がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが最も好ましい。

該環状のアルキル基は、炭素数 3 ~ 20 であることが好ましく、4 ~ 12 がより好ましい。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。環状のアルキル基の環を構成する炭素原子の一部が、エーテル性酸素原子 (- O -) で置換されていてもよい。

【 0 0 5 2 】

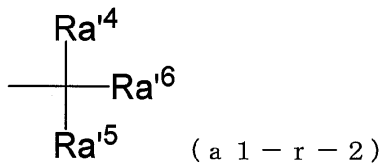
$R a'^3$ が、 $R a'^1$ 、 $R a'^2$ のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基としては、4 ~ 7 員環が好ましく、4 ~ 6 員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 (a 1 - r - 2) で表される酸解離性基が挙げられる (下記式 (a 1 - r - 2) で表される酸解離性基のうち、アルキル基により構成されるものを、以下、便宜上「第 3 級アルキルエステル型酸解離性基」ということがある) 。

【 0 0 5 4 】

【 化 1 3 】



[式中、 $R a'^4 \sim R a'^6$ はそれぞれ炭化水素基であって、 $R a'^5$ 、 $R a'^6$ は互いに結合して環を形成してもよい。]

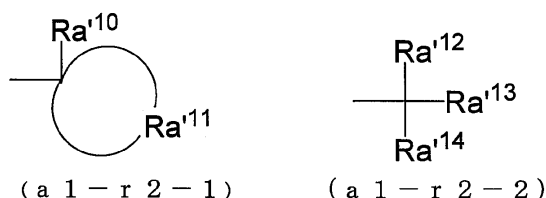
【 0 0 5 5 】

$R a'^4 \sim R a'^6$ の炭化水素基としては、前記 $R a'^3$ と同様のものが挙げられる。

$R a'^4$ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であることが好ましい。 $R a'^5$ と $R a'^6$ が互いに結合して環を形成する場合、下記一般式 (a 1 - r 2 - 1) で表される基が挙げられる。一方、 $R a'^4 \sim R a'^6$ が互いに結合せず、独立した炭化水素基である場合、下記一般式 (a 1 - r 2 - 2) で表される基が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 4 】



10

20

30

40

50

[式中、 $R a'_{10}$ は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 $R a'_{11}$ は $R a'_{10}$ が結合した炭素原子と共に脂肪族環式基を形成する基、 $R a'_{12} \sim R a'_{14}$ は、それぞれ独立に炭化水素基を示す。]

【0057】

式 (a 1 - r 2 - 1) 中、 $R a'_{10}$ の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基のアルキル基は、式 (a 1 - r - 1) における $R a'_{3}$ の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基として挙げた基が好ましい。式 (a 1 - r 2 - 1) 中、 $R a'_{11}$ が構成する脂肪族環式基は、式 (a 1 - r - 1) における $R a'_{3}$ の環状のアルキル基として挙げた基が好ましい。

【0058】

式 (a 1 - r 2 - 2) 中、 $R a'_{12}$ 及び $R a'_{14}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、該アルキル基は、式 (a 1 - r - 1) における $R a'_{3}$ の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基として挙げた基がより好ましく、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状アルキル基であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

10

式 (a 1 - r 2 - 2) 中、 $R a'_{13}$ は、式 (a 1 - r - 1) における $R a'_{3}$ の炭化水素基として例示された直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることが好ましい。これらの中でも、 $R a'_{3}$ の環状のアルキル基として挙げられた基であることがより好ましい。

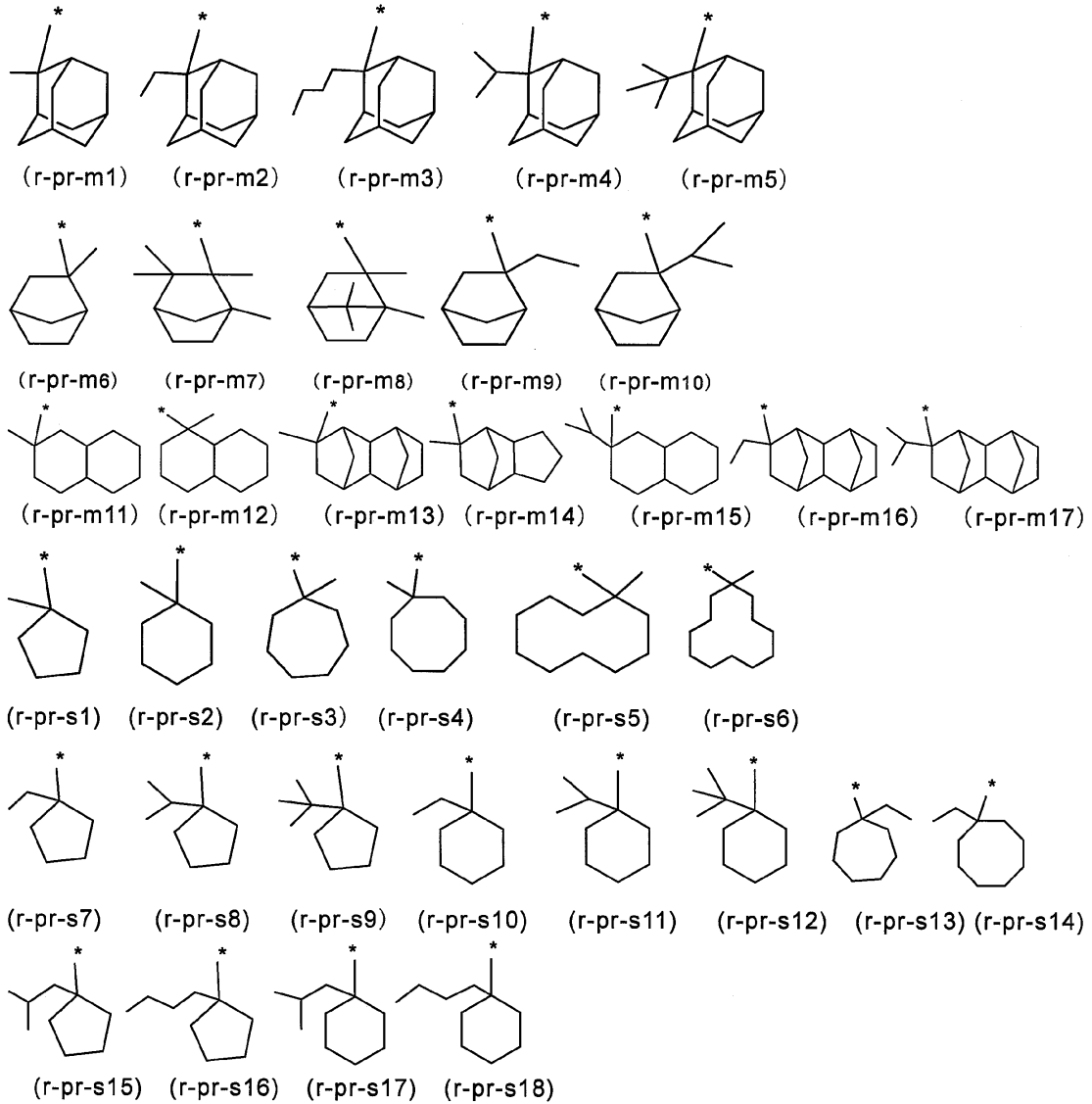
【0059】

前記式 (a 1 - r 2 - 1) の具体例を以下に挙げる。

20

【0060】

【化 1 5】



10

20

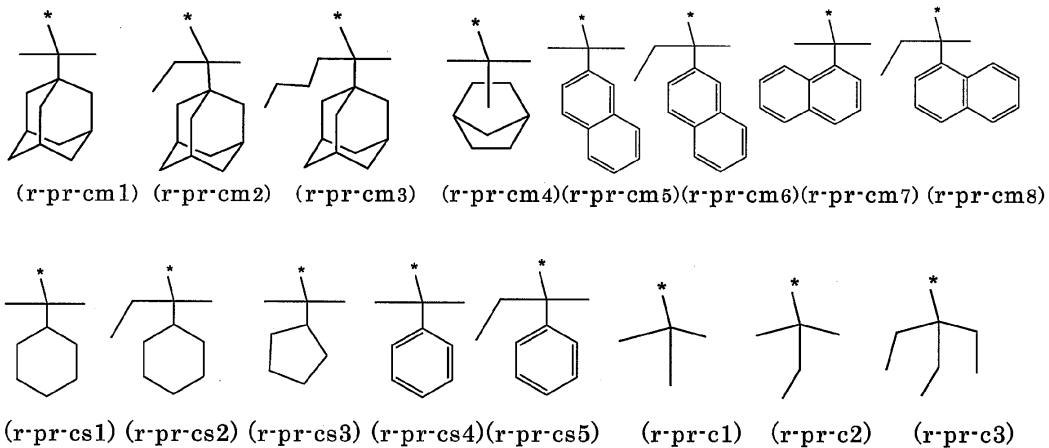
30

【 0 0 6 1 】

前記式 (a 1 - r 2 - 2) の具体例を以下に挙げる。

【 0 0 6 2 】

【化 1 6】



40

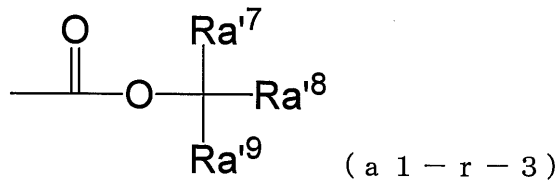
50

【 0 0 6 3 】

また、上記極性基のうち水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 (a 1 - r - 3) で表される酸解離性基 (以下、便宜上「第 3 級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」ということがある) が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 7 】



10

[式中、 R a ' 7 ~ R a ' 9 はそれぞれアルキル基である。]

【 0 0 6 5 】

式 (a 1 - r - 3) 中、 R a ' 7 ~ R a ' 9 基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、 1 ~ 3 がより好ましい。

また、各アルキル基の合計の炭素数は、 3 ~ 7 であることが好ましく、 3 ~ 5 であることがより好ましく、 3 ~ 4 であることが最も好ましい。

20

【 0 0 6 6 】

構成単位 (a 1) としては、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位；ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位；ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位の水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

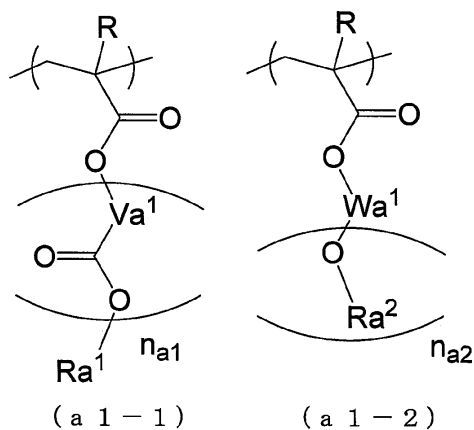
構成単位 (a 1) としては、上記のなかでも、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

30

構成単位 (a 1) の好ましい具体例としては、下記一般式 (a 1 - 1) 及び (a 1 - 2) が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

【 化 1 8 】



40

[式中、 R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。 V a 1 はエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を有していてもよ

50

い2価の炭化水素基であり、 n_{a_1} はそれぞれ独立に0~2であり、 R_{a^1} は上記式(a1-r-1)~(a1-r-2)で表される酸解離性基である。 W_{a^1} は $n_{a_2} + 1$ 価の炭化水素基であり、 n_{a_2} は1~3であり、 R_{a^2} は上記式(a1-r-1)または(a1-r-3)で表される酸解離性基である。]

【0069】

前記式(a1-1)中、炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素数1~5のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数1~5のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

10

Rとしては、水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

V_{a^1} の2価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。 V_{a^1} における2価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

前記脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

20

また、 V_{a^1} としては、上記2価の炭化水素基がエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を介して結合したものが挙げられる。

【0070】

前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1~10であることが好ましく、1~6がより好ましく、1~4がさらに好ましく、1~3が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基[-CH₂-]、エチレン基[-(CH₂)₂-]、トリメチレン基[-(CH₂)₃-]、テトラメチレン基[-(CH₂)₄-]、ペンタメチレン基[-(CH₂)₅-]等が挙げられる。

30

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、-CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂-等のアルキルメチレン基；-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-C(CH₂CH₃)₂-CH₂-等のアルキルエチレン基；-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-等のアルキルトリメチレン基；-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

40

【0071】

前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基(脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基)、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

前記脂環式炭化水素基は、炭素数が3~20であることが好ましく、3~12であることがより好ましい。

前記脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい

50

。該モノシクロアルカンとしては炭素数 3 ~ 6 のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数 7 ~ 12 のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

【0072】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

前記 Va¹ における 2 価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 30 であることが好ましく、5 ~ 30 であることがより好ましく、5 ~ 20 がさらに好ましく、6 ~ 15 が特に好ましく、6 ~ 10 が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基

10

における炭素数を含まないものとする。
芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、ビフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環；等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環から水素原子を 2 つ除いた基（アリーレン基）；前記芳香族炭化水素環から水素原子を 1 つ除いた基（アリール基）の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、1 - ナフチルエチル基、2 - ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに 1 つ除いた基）；2 以上の芳香環を含む芳香族化合物（たとえばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を 2 つ除いた基；等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素数は、1 ~ 4 であることが好ましく、1 ~ 2 であることがより好ましく、1 であることが特に好ましい。

20

【0073】

前記式 (a1 - 2) 中、Wa¹ における n_{a2} + 1 価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味し、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられ、具体的には、上述の式 (a1 - 1) の Va¹ と同じ基が挙げられる。

30

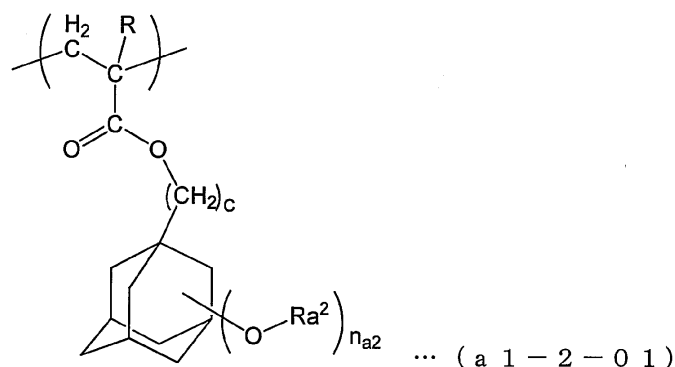
前記 n_{a2} + 1 価は、2 ~ 4 価が好ましく、2 又は 3 価がより好ましい。

【0074】

前記式 (a1 - 2) としては、特に、下記一般式 (a1 - 2 - 01) で表される構成単位が好ましい。

【0075】

【化19】



40

50

【0076】

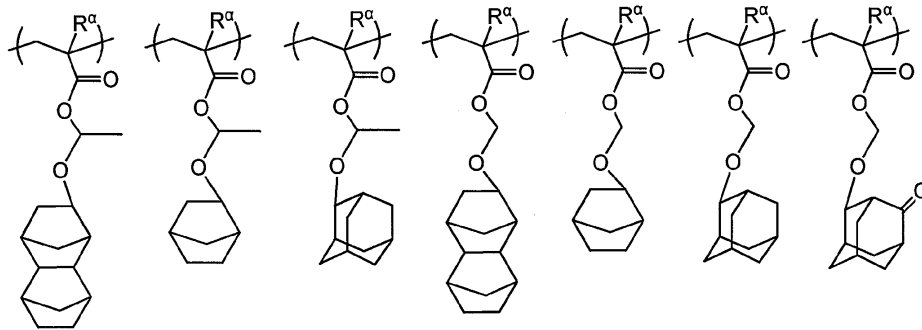
式(a1-2-01)中、 R^a は上記式(a1-r-1)または(a1-r-3)で表される酸解離性基である。 n_{a2} は1~3の整数であり、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。 c は0~3の整数であり、0又は1であることが好ましく、1であることがより好ましい。 R は前記と同じである。

【0077】

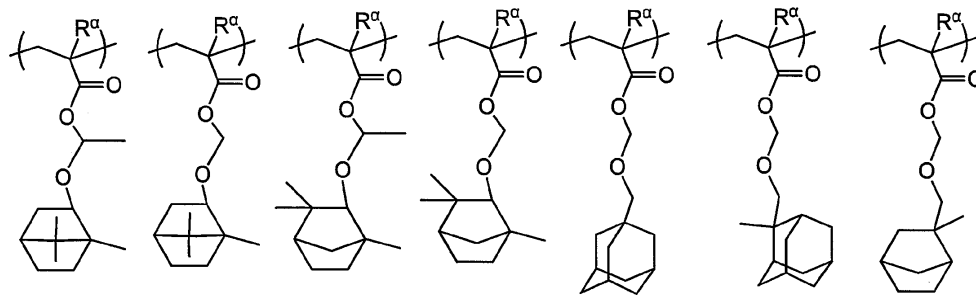
以下に前記式(a1-1)の具体例を示す。

【0078】

【化20】



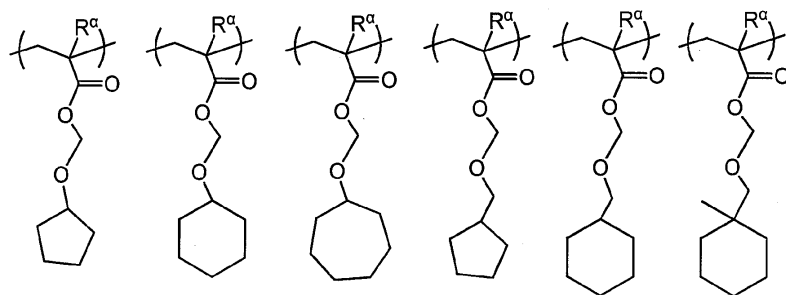
10



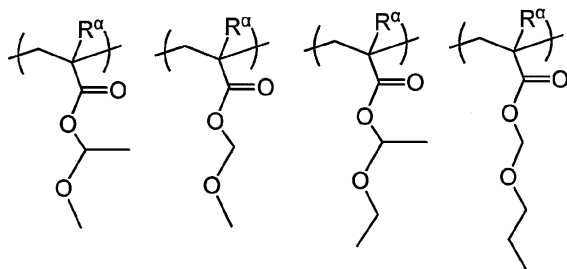
20

【0079】

【化21】



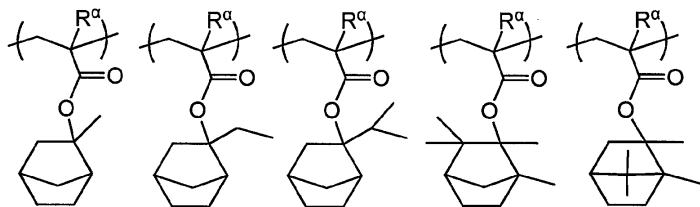
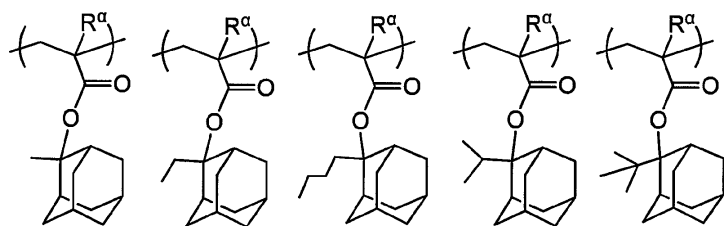
30



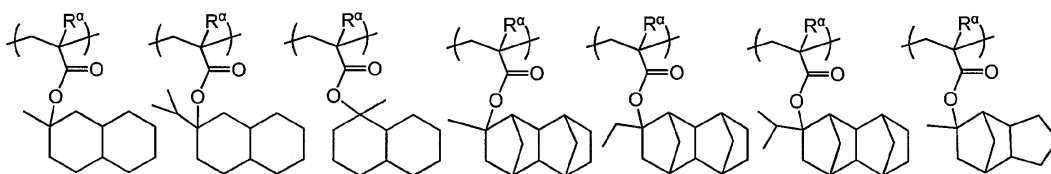
40

【0080】

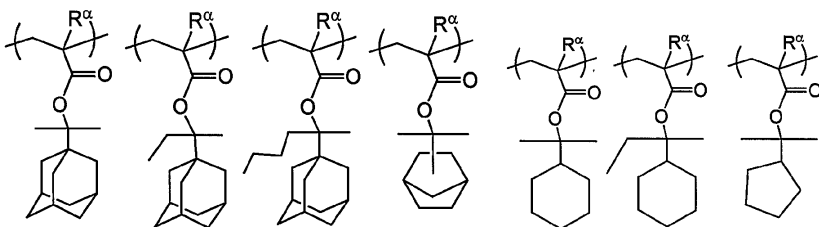
【化 2 2】



10

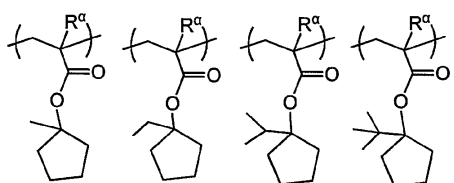


20

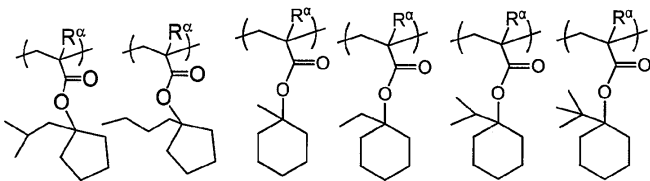


【 0 0 8 1】

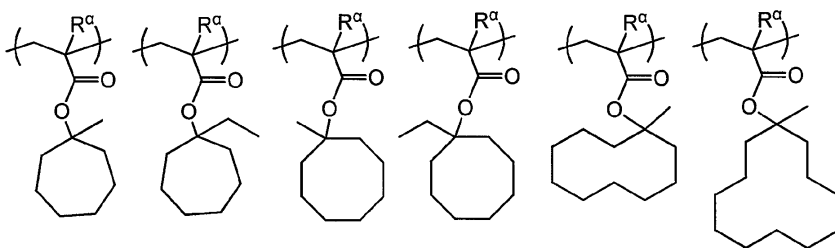
【化 2 3】



30



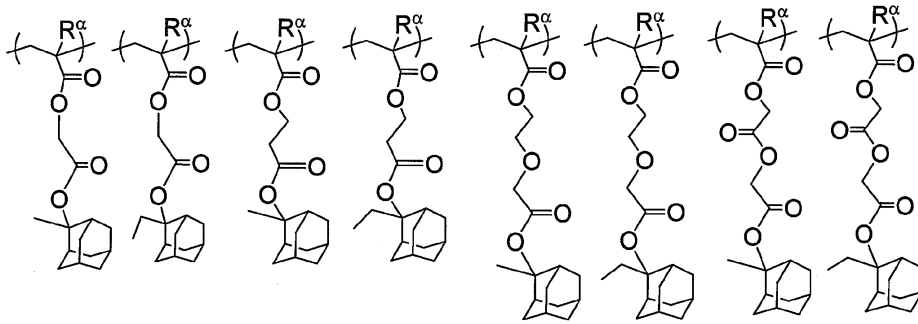
40



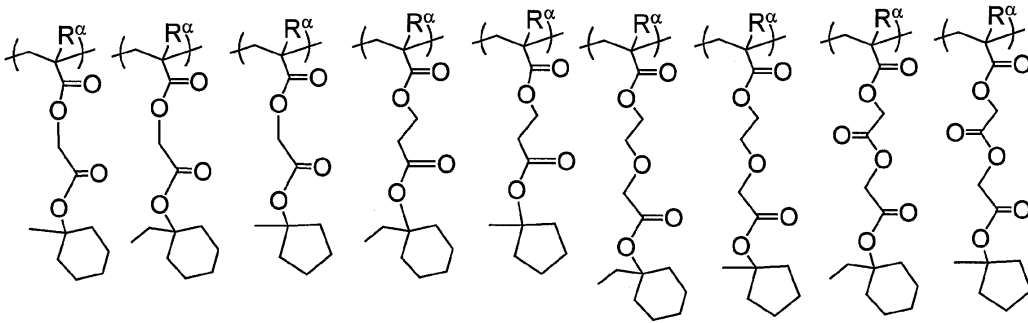
【 0 0 8 2】

50

【化24】



10



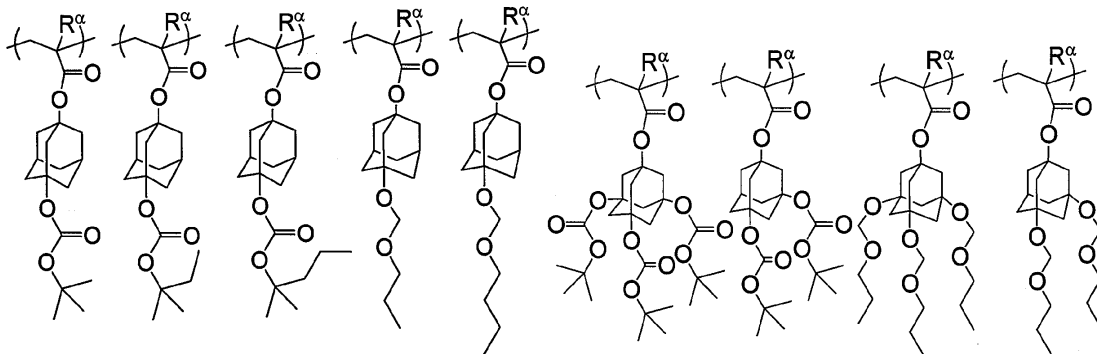
20

【0083】

以下に前記式(a1-2)の具体例を示す。

【0084】

【化25】



30

【0085】

本発明において、エチレン性二重結合を有するモノマーは、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は -SO₂- 含有環式基を含むことが好ましい。該モノマーから誘導される構成単位を、以下、「構成単位(a2)」として説明する。

40

【0086】

(構成単位(a2))

構成単位(a2)は、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は -SO₂- 含有環式基を含む構成単位である。

なお、前記構成単位(a1)がその構造中にラクトン含有環式基又はカーボネート含有環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位(a2)にも該当するが、このような構成単位は構成単位(a1)に該当し、構成単位(a2)には該当しないものとする。

なお、前記構成単位(a1)がその構造中に -SO₂- 含有環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位(a2)にも該当するが、このような構成単位は構成単位(a1)に該当し、構成単位(a2)には該当しないものとする。

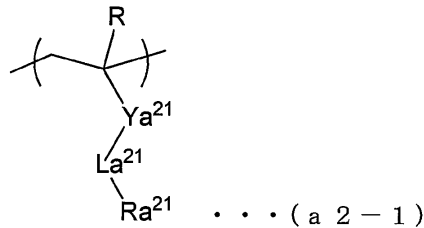
50

【 0 0 8 7 】

構成単位 (a 2) は、下記一般式 (a 2 - 1) で表される構成単位であることが好ましい。

【 0 0 8 8 】

【 化 2 6 】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、Y a ^{2 1} は単結合または 2 価の連結基であり、L a ^{2 1} は - O - 、 - C O O - 、 - C O N (R ') - 、 - O C O - 、 - C O N H C O - 又は - C O N H C S - であり、R ' は水素原子またはメチル基を示す。ただし L a ^{2 1} が - O - の場合、Y a ^{2 1} は - C O - にはならない。R a ^{2 1} はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は - S O ₂ - 含有環式基である。]

【 0 0 8 9 】

20

Y a ^{2 1} の 2 価の連結基としては特に限定されないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

【 0 0 9 0 】

(置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基)

2 価の連結基としての炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられ、具体的には、上述の式 (a 1 - 1) における V a ¹ で例示した基が挙げられる。

30

【 0 0 9 1 】

前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、カルボニル基等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基 (脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基) 、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

40

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 2 0 であることが好ましく、3 ~ 1 2 であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基としては、具体的には、上述の式 (a 1 - 1) における V a ¹ で例示した基が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

前記置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチ

50

ル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。

【0093】

2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基としては、具体的には、上述の式(a1-1)における Va^1 で例示された基が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基等が挙げられる。

前記置換基としてのアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記置換基としてのアルコキシ基、ハロゲン原子およびハロゲン化アルキル基としては、前記環状の脂肪族炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基として例示したものが挙げられる。

【0094】

(ヘテロ原子を含む2価の連結基)

ヘテロ原子を含む2価の連結基におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外の原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0095】

Ya^{21} がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、該連結基として好ましいものとして、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ (Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}$ で表される基[式中、 Y^{21} および Y^{22} はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、Oは酸素原子であり、 m' は0~3の整数である。]等が挙げられる。

前記ヘテロ原子を含む2価の連結基が $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ の場合、そのHはアルキル基、アシル等の置換基で置換されていてもよい。該置換基(アルキル基、アシル基等)は、炭素数が1~10であることが好ましく、1~8であることがさらに好ましく、1~5であることが特に好ましい。

式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}$ 中、 Y^{21} および Y^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。該2価の炭化水素基としては、前記2価の連結基としての説明で挙げた「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

Y^{21} としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数1~5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエ

10

20

30

40

50

チレン基が特に好ましい。

$Y^{2,2}$ としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

式 - $[Y^{2,1} - C(=O) - O]_{m'}$ - $Y^{2,2}$ - で表される基において、 m' は0～3の整数であり、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が特に好ましい。つまり、式 - $[Y^{2,1} - C(=O) - O]_{m'}$ - $Y^{2,2}$ - で表される基としては、式 - $Y^{2,1} - C(=O) - O - Y^{2,2}$ - で表される基が特に好ましい。なかでも、式 - $(CH_2)_a - C(=O) - O - (CH_2)_b -$ で表される基が好ましい。該式中、 a' は、1～10の整数であり、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。 b' は、1～10の整数であり、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

【0096】

本発明における $Y a^{2,1}$ としては、単結合、又はエステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基若しくはこれらの組合せであることが好ましい。

【0097】

前記式 $(a^{2,1})$ 中、 $R a^{2,1}$ はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基である。

【0098】

「ラクトン含有環式基」は、前記一般式(3)中の $R a^{0,1}$ で挙げたラクトン含有環式基と同様の基が挙げられる。

【0099】

「カーボネート含有環式基」は、前記一般式(3)中の $R a^{0,1}$ で挙げたカーボネート含有環式基と同様の基が挙げられる。

【0100】

$R a^{2,1}$ の「 $-SO_2-$ 含有環式基」は、前記一般式(3)中の $R a^{0,1}$ で挙げた $-SO_2-$ 含有環式基と同様の基が挙げられる。

【0101】

本発明において、エチレン性二重結合を有するモノマーは、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むことが好ましい。該モノマーから誘導される構成単位を、以下、「構成単位(a3)」として説明する。

【0102】

(構成単位(a3))

構成単位(a3)は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(ただし、上述した構成単位(a1)、(a2)に該当するものを除く)である。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、環状の脂肪族炭化水素基(環式基)が挙げられる。該環式基としては、単環式基でも多環式基でもよく、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該環式基としては多環式基であることが好ましく、炭素数は7～30であることがより好ましい。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスクロアルカン、トリクロアルカン、テトラクロアルカンなどから2個以上の水素原子を除いた

10

20

30

40

50

基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

【0103】

構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むものであれば特に限定されなく任意のものが使用可能である。

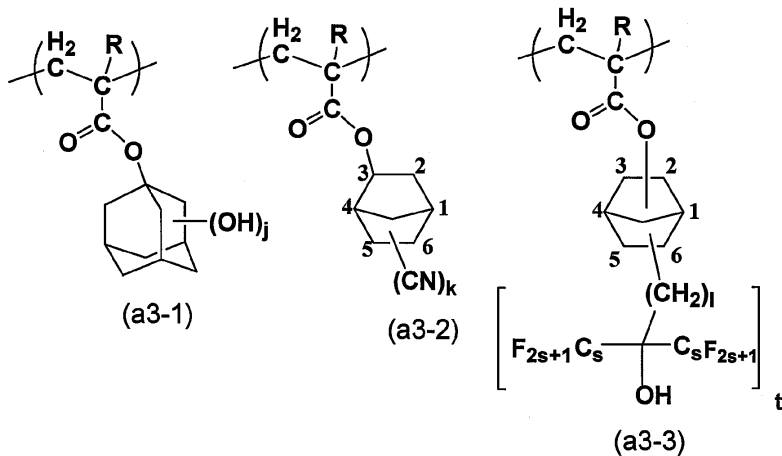
構成単位(a3)としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

10

構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記の式(a3-1)で表される構成単位、式(a3-2)で表される構成単位、式(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0104】

【化27】



20

30

[式中、Rは前記と同じであり、jは1~3の整数であり、kは1~3の整数であり、t'は1~3の整数であり、lは1~5の整数であり、sは1~3の整数である。]

【0105】

式(a3-1)中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合、水酸基が、アダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合、水酸基が、アダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

jは1であることが好ましく、特に、水酸基が、アダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

40

【0106】

式(a3-2)中、kは1であることが好ましい。シアノ基は、ノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

式(a3-3)中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらは、アクリル酸のカルボキシ基の末端に、2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールは、ノルボルニル基の5又は6位に結合していることが好ましい。

【0107】

本発明において、エチレン性二重結合を有するモノマーは、さらに、必要に応じて、酸非解離性環式基を有していてもよい。該モノマーから誘導される構成単位を、以下、「構

50

成単位 (a 4) 」として説明する。

【 0 1 0 8 】

(構成単位 (a 4))

構成単位 (a 4) は酸非解離性環式基を含む構成単位である。

構成単位 (a 4) における「酸非解離性環式基」は、露光により (B) 成分から酸が発生した際に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る環式基である。

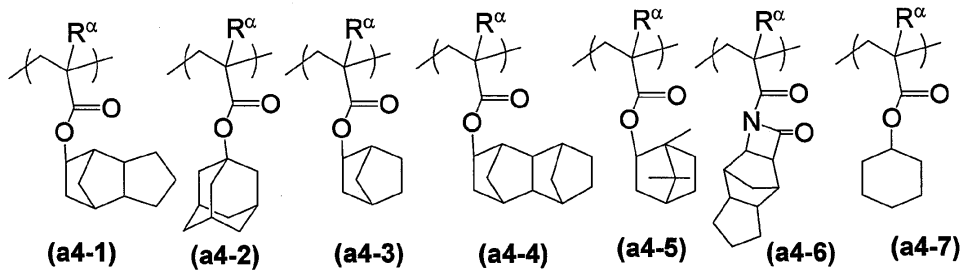
構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r F エキシマレーザ用、K r F エキシマレーザ用 (好ましくはA r F エキシマレーザ用) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1~5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4 - 1) ~ (a 4 - 6) の構造のものを例示することができる。

【 0 1 0 9 】

【 化 2 8 】



[式中、R は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。]

【 0 1 1 0 】

本発明において、第2溶液に含まれる重合開始剤は、ラジカル重合開始剤として公知のものを用いることができる。好ましくは、アゾ化合物、過酸化物等のラジカル重合開始剤である。アゾ化合物の具体例として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等を挙げることができる。過酸化物の具体例として、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ビス(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等を挙げることができる。取り扱いの安全性から、アゾ化合物が特に好ましい。これらの重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 1 1 1 】

本発明は、前記第1溶液を加熱し、加熱された第1溶液に前記第2溶液を滴下することを特徴とする共重合体の製造方法である。

【 0 1 1 2 】

本発明の共重合体の製造方法は、加熱した前記第1溶液にエチレン性二重結合を有するモノマーと重合開始剤とを含む第2溶液を滴下することにより行う。

【 0 1 1 3 】

本発明の共重合体の製造方法における、反応槽内に初期に張り込む重合溶液(以下、初

10

20

30

40

50

期張り溶液と言うことがある)の量は、攪拌が可能な最低量以上であればよいが、必要以上に多いと、供給できる第1溶液が少なくなり、生産効率が低下するため好ましくない。通常は、最終仕込み量(即ち、初期張り溶液(第1溶液)と、滴下する第2溶液の総量)に対して、例えば容量比で1/30以上、好ましくは1/20以上、特に好ましくは1/10以上の範囲から選択することが好ましい。上限は特に制限されないが、実質1未満であり、好ましくは2/3以下である。

【0114】

第2溶液中のエチレン性二重結合を有するモノマー、及び重合開始剤の濃度は、生産性の面而言えば高い方が好ましい。具体的な濃度は、各溶液の溶質と溶媒の組合せ等により異なるが、通常、全単量体の合計濃度及び重合開始剤濃度が、例えば各々5~60質量%、好ましくは10~50質量%の範囲となるように調製することが好ましい。

10

【0115】

本発明において、重合温度は、第2溶液に含まれる重合開始剤が重合する温度であれば特に限定されないが、60~90であることが好ましい。

【0116】

第1溶液を加熱する方法としては、第1溶液を貯槽内若しくは重合系内に供給する直前で熱交換器等により加温する方法が挙げられる。加熱の温度は25以上が好ましく、30以上がより好ましい。但し、第1溶液を貯槽内で予備加熱する場合は、加熱状態で長時間保持することになるため、温度が高いとハイポリマーが生成する可能性がある。このため、貯槽内での加熱する場合は、好ましくは50以下、より好ましくは40以下とする。

20

【0117】

本発明の共重合体の製造方法において、第2溶液を滴下している間は、外部循環装置等により温度制御を行いいわゆる重合釜(貯槽内若しくは重合系内)の温度を一定に保つことが好ましい。

【0118】

第2溶液の滴下時間は、通常0.5~24時間、好ましくは1~12時間、特に好ましくは2時間から8時間の範囲から選択することができる。上記範囲とすることで、滴下量を制御でき重合液(重合系内)の温度を維持することができる。また、下限以上とすることで、分子量分布の広がりを抑制でき、上限値以下とすることで、共重合体に必要以上の熱履歴をかけず、生産性を維持することができる。

30

【0119】

滴下終了後は、一定時間温度を維持又は攪拌等して熟成を行い、残存する未反応単量体を反応させることが好ましい。熟成時間は長すぎると時間当たりの生産効率が低下すること、共重合体に必要以上の熱履歴がかかることから好ましくない。従って、通常12時間以内、好ましくは6時間以内、特に好ましくは1~4時間の範囲から選択する。

【0120】

本発明の共重合体の製造方法により製造された共重合体の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、1000~100000が好ましく、3000~50000がより好ましく、7000~30000がさらに好ましい。分散度(Mw/Mn)は、1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。

40

【0121】

本発明のレジスト組成物は、前記共重合体の製造方法により製造された共重合体を含む。当該共重合体は、後述の基材成分(A)として用いてもよいし、基材ではなくレジスト組成物における添加成分として用いてもよい。本発明においては基材成分(A)として用いることが好ましい。

【0122】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分

50

(A) (以下「基材成分(A)」ともいう。)、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分(B) (以下「酸発生剤成分(B)」ともいう。)を含有するレジスト組成物である。

【0123】

本発明のレジスト組成物は、基材成分(A)及び酸発生剤成分(B)を含有するため、露光により現像液に対する溶解性が変化する性質を有している。該レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部にて酸発生剤成分(B)から酸が発生し、該酸が基材成分(A)の現像液に対する溶解性を変化させる。その結果、露光部の現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部は現像液に対する溶解性が変化しないため、該レジスト膜を現像すると、当該レジスト組成物がポジ型の場合は露光部が溶解除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、当該レジスト組成物がネガ型の場合は未露光部が溶解除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

10

本明細書においては、露光部が溶解除去されてポジ型レジストパターンを形成するレジスト組成物をポジ型レジスト組成物といい、未露光部が溶解除去されるネガ型レジストパターンを形成するレジスト組成物をネガ型レジスト組成物という。

本発明のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であってもよく、ネガ型レジスト組成物であってもよい。また、本発明のレジスト組成物は、レジストパターン形成時の現像処理にアルカリ現像液を用いるアルカリ現像プロセス用であってもよく、該現像処理に有機溶剤を含む現像液(有機系現像液)を用いる溶剤現像プロセス用であってもよい。本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像プロセスによりポジ型レジストパターンを形成し、溶剤現像プロセスによりネガ型パターンを形成するために使用されることが好ましい。このようなレジスト組成物において、基材成分(A)として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、有機現像液に対する溶解性が減少するものが用いられることが好ましい。

20

【0124】

<基材成分;(A)成分>

本発明において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物を意味する。

基材成分としては、通常、分子量が500以上の有機化合物が用いられる。分子量が500以上であることにより、十分な膜形成能を有するとともに、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

30

非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下、「低分子化合物」という場合は、分子量が500以上4000未満の非重合体を示す。

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。本明細書及び本特許請求の範囲において「高分子化合物」は分子量が1000以上の重合体を示す。

高分子化合物の場合、「分子量」はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。

【0125】

本発明のレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型パターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成するレジスト組成物である場合、(A)成分としては、酸の作用により極性が増大する基材成分(A1) (以下「(A1)成分」という。)を用いることが好ましい。(A1)成分を用いることにより、露光前後で基材成分の極性が増大するため、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても良好な現像コントラストを得ることができる。

40

アルカリ現像プロセスを適用する場合、該(A1)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、露光部と未露光部との間でコントラストをつけることができ、アルカリ現像液で現像することによりポジ型パターンが形成できる

50

また、溶剤現像プロセスを適用する場合、該(A1)成分は、露光前は有機系現像液に対して溶解性が高く、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大して有機系現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部は有機系現像液に対して可溶性から難溶性に変化する一方で、未露光部は可溶性のまま変化しないため、有機系現像液で現像することにより、露光部と未露光部との間でコントラストをつけることができ、有機系現像液で現像することによりネガ型パターンが形成できる。

【0126】

本発明のレジスト組成物がアルカリ現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成するレジスト組成物である場合、(A)成分としては、通常、アルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに、架橋剤成分が配合される。

アルカリ現像液に可溶性の基材成分は、水酸基、カルボキシ基、スルホンアミド基等のアルカリ可溶性基を有しており、架橋剤成分は、これらのアルカリ可溶性基と反応し得る反応性基を有している。そのため、かかるレジスト組成物は、露光により(B)成分から酸が発生すると、当該酸が作用して基材成分と架橋剤成分との間で架橋が起こり、アルカリ現像液に対して難溶性へ変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

アルカリ現像液に可溶性の基材成分としては、通常、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂(以下「アルカリ可溶性樹脂」という。)が用いられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば特開2000-206694号公報に開示されている、-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸、または-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸のアルキルエステル(好ましくは炭素数1~5のアルキルエステル)から選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂;米国特許6949325号公報に開示されている、スルホンアミド基を有する位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合しているもよいアクリル樹脂またはポリシクロオレフィン樹脂;米国特許6949325号公報、特開2005-336452号公報、特開2006-317803号公報に開示されている、フッ素化アルコールを含有し、位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合しているもよいアクリル樹脂;特開2006-259582号公報に開示されている、フッ素化アルコールを有するポリシクロオレフィン樹脂等が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。

なお、前記-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸は、位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合しているもよいアクリル酸のうち、カルボキシ基が結合する位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この位の炭素原子にヒドロキシアルキル基(好ましくは炭素数1~5のヒドロキシアルキル基)が結合している-ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方または両方を示す。

架橋剤成分としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤、メラミン系架橋剤などを用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。架橋剤成分の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、1~50質量部であることが好ましい。

【0127】

[樹脂成分(A1)]

本発明のレジスト組成物において、(A)成分は、下記一般式(30)で表される構成単位(構成単位(30))と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a1)を有する樹脂成分(A1)(以下、「(A1)成分」という。)を含有するものが好ましい。

10

20

30

40

50

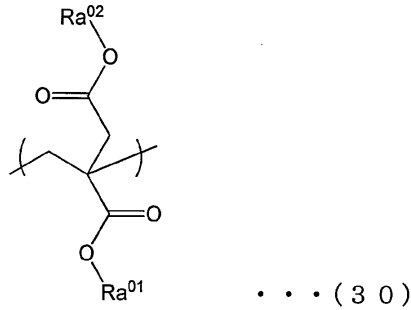
(A1)成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている樹脂成分(ベース樹脂)を1種単独で、又は2種以上混合して使用することができる。

(A1)成分は、前記構成単位(a1)に加えて、さらに、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又は $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位(a2)を有することが好ましい。

(A1)成分は、前記構成単位(a1)に加えて、又は、前記構成単位(a1)および(a2)に加えて、さらに、極性基を含む構成単位(a3)を有することが好ましい。

【0128】

【化29】



10

[式中、 Ra^{01} はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基であり、 Ra^{02} は炭素数1~20のアルキル基である。]

20

【0129】

前記式(30)中、 Ra^{01} 、 Ra^{02} は、前記式(3)における Ra^{01} 、 Ra^{02} と同様である。

【0130】

(A1)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、レジスト組成物中の安定性、成膜性等の点で、1000~50000が好ましく、3000~30000がより好ましく、5000~20000がさらに好ましい。分散度(Mw/Mn)は、1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。

30

【0131】

本発明の共重合体の製造方法により、構成単位(30)を自在に導入することができる。また、(A1)成分における他の構成単位の比率を制御することができる。

本発明のレジスト組成物の特性を考慮すると、(A1)成分における構成単位(30)の割合は、5~80モル%であることが好ましく、10~70モル%であることがより好ましく、20~60モル%であることがより好ましい。上記範囲とすることで、基板との密着性やELマージン等のリソグラフィー特性及びレジストパターン形状が向上すると考えられる。

【0132】

また、他の構成単位の割合は種々のリソグラフィー特性向上やバランスを考慮しながら適宜設定すればよい。

40

前記構成単位(a1)を有する場合、(A1)成分における構成単位(a1)の割合は、10~80モル%が好ましく、15~75モル%がより好ましく、20~70モル%がさらに好ましい。

前記構成単位(a2)を有する場合、(A1)成分における構成単位(a2)の割合は、1~60モル%であることが好ましく、10~50モル%であることがより好ましく、10~40モル%であることがさらに好ましい。

前記構成単位(a3)を有する場合、(A1)成分における構成単位(a3)の割合は、1~50モル%であることが好ましく、5~40モル%がより好ましく、5~25モル%がさらに好ましい。

50

また、本発明のレジスト組成物の特性を考慮すると、(A)成分における、(A1)成分の割合は、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。なお、(A1)成分中、本発明の共重合体の製造方法により製造された異なる種類の共重合体が2種以上含まれていてもよい。

【0133】

<酸発生剤成分；(B)成分>

(B)成分は、露光により酸を発生する酸発生剤成分である。

(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

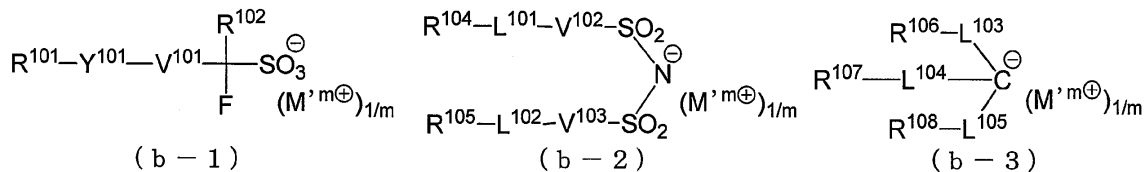
このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。なかでも、オニウム塩系酸発生剤を用いるのが好ましい。

【0134】

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式(b-1)で表される化合物(以下「(b-1)成分」ともいう)、一般式(b-2)で表される化合物(以下「(b-2)成分」ともいう)、又は一般式(b-3)で表される化合物(以下「(b-3)成分」ともいう)を用いることができる。

【0135】

【化30】



[式中、R¹⁰¹、R¹⁰⁴~R¹⁰⁸はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。R¹⁰⁴、R¹⁰⁵は、相互に結合して環を形成していてもよい。R¹⁰⁶~R¹⁰⁷のいずれか2つは、相互に結合して環を形成していてもよい。R¹⁰²はフッ素原子または炭素数1~5のフッ素化アルキル基である。Y¹⁰¹は単結合または酸素原子を含む2価の連結基である。V¹⁰¹~V¹⁰³はそれぞれ独立に単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。L¹⁰¹~L¹⁰²はそれぞれ独立に単結合または酸素原子である。L¹⁰³~L¹⁰⁵はそれぞれ独立に単結合、-CO-又は-SO₂-である。M'^{m+}はm価の有機カチオンである(前記式(b1-1)の化合物におけるカチオンを除く)。]

【0136】

{アニオン部}。

・(b-1)成分のアニオン部

式(b-1)中、R¹⁰¹は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。

【0137】

(置換基を有していてもよい環式基)

前記環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

R¹⁰¹における芳香族炭化水素基は、前記式(a1-1)のVa¹における2価の芳香族炭化水素基で挙げた芳香族炭化水素環、または2以上の芳香環を含む芳香族化合物か

10

20

30

40

50

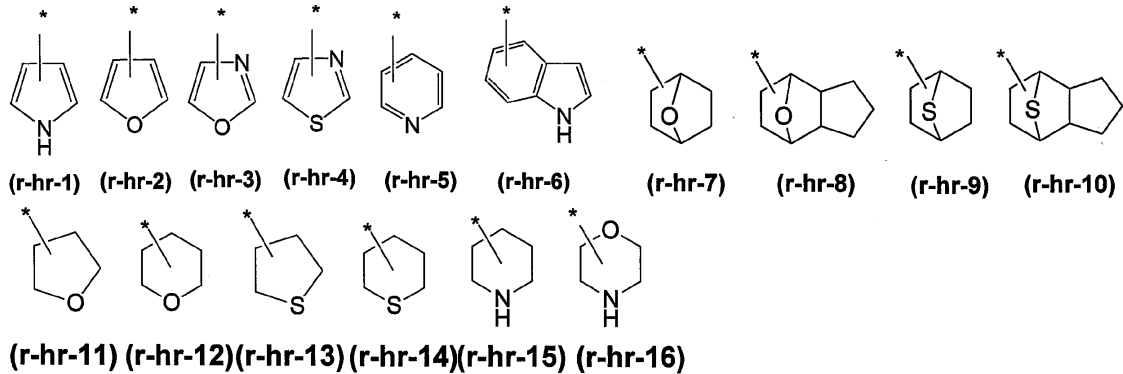
ら水素原子を1つ除いたアリアル基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

R¹⁰¹における環状の脂肪族炭化水素基は、前記式(a1-1)のVa¹における2価の脂肪族炭化水素基で挙げたモノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基が挙げられ、アダマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。

また、R¹⁰¹における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよく、具体的には上記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基、その他以下に挙げる複素環式基が挙げられる。

【0138】

【化31】



10

20

【0139】

R¹⁰¹の環状の炭化水素基における置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

置換基としてのアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

30

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

置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0140】

(置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基)

R¹⁰¹の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状のアルキル基としては、炭素数が1~20であることが好ましく、1~15であることがより好ましく、1~10が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

40

分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が3~20であることが好ましく、3~15であることがより好ましく、3~10が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチ

50

ルペンチル基、2 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、4 - メチルペンチル基などが挙げられる。

【0141】

(置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基)

R¹⁰¹の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素数が2~10であることが好ましく、2~5がより好ましく、2~4がさらに好ましく、3が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、1 - メチルプロペニル基、2 - メチルプロペニル基などが挙げられる。

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

10

【0142】

R¹⁰¹の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、たとえば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記R¹⁰¹における環式基等が挙げられる。

【0143】

なかでも、R¹⁰¹は、置換基を有していてもよい環式基が好ましく、置換基を有していてもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、前記式(a2-r-1)~(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基などが好ましい。

20

【0144】

式(b-1)中、Y¹⁰¹は、単結合または酸素原子を含む2価の連結基である。

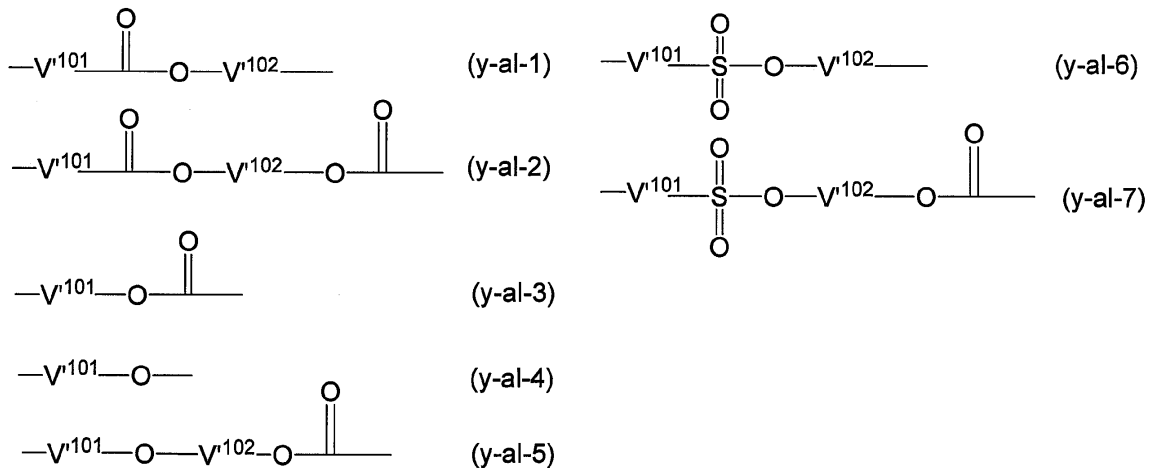
Y¹⁰¹が酸素原子を含む2価の連結基である場合、該Y¹⁰¹は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、酸素原子(エーテル結合:-O-)、エステル結合(-C(=O)-O-)、オキシカルボニル基(-O-C(=O)-)、アミド結合(-C(=O)-NH-)、カルボニル基(-C(=O)-)、カーボネート結合(-O-C(=O)-O-)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基; 該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。当該組み合わせに、さらにスルホニル基(-SO₂-)が連結されていてもよい。当該組み合わせとしては、たとえば下記式(y-al-1)~(y-al-7)でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

30

【0145】

【化32】



40

[式中、V¹⁰¹は単結合または炭素数1~5のアルキレン基であり、V¹⁰²は炭

50

素数 1 ~ 30 の 2 価の飽和炭化水素基である。]

【0146】

V^{102} における 2 価の飽和炭化水素基は、炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基であることが好ましい。

【0147】

V^{101} および V^{102} におけるアルキレン基としては、直鎖状のアルキレン基でもよく分岐鎖状のアルキレン基でもよく、直鎖状のアルキレン基が好ましい。

V^{101} および V^{102} におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基 [-CH₂-] ; -CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂- 等のアルキルメチレン基；エチレン基 [-CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂- 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基 (n-プロピレン基) [-CH₂CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂- 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 [-CH₂CH₂CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 [-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-] 等が挙げられる。

また、 V^{101} 又は V^{102} における前記アルキレン基における一部のメチレン基が、炭素数 5 ~ 10 の 2 価の脂肪族環式基で置換されていてもよい。当該脂肪族環式基は、前記式 (a1-r-1) 中の Ra^3 の環状の脂肪族炭化水素基から水素原子をさらに 1 つ除いた 2 価の基が好ましく、シクロヘキシレン基、1,5-アダマンチレン基または 2,6-アダマンチレン基がより好ましい。

【0148】

Y^{101} としては、エステル結合またはエーテル結合を含む 2 価の連結基が好ましく、上記式 (y-a1-1) ~ (y-a1-5) でそれぞれ表される連結基が好ましい。

【0149】

式 (b-1) 中、 V^{101} は、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。 V^{101} におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素数 1 ~ 4 であることが好ましい。 V^{101} におけるフッ素化アルキレン基としては、 V^{101} におけるアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、 V^{101} は、単結合、又は炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキレン基であることが好ましい。

【0150】

式 (b-1) 中、 R^{102} は、フッ素原子または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基である。 R^{102} は、フッ素原子または炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【0151】

(b-1) 成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、 Y^{101} が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ； Y^{101} が酸素原子を含む 2 価の連結基である場合、下記式 (an-1) ~ (an-3) のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

【0152】

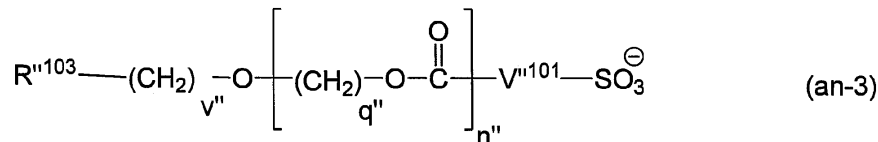
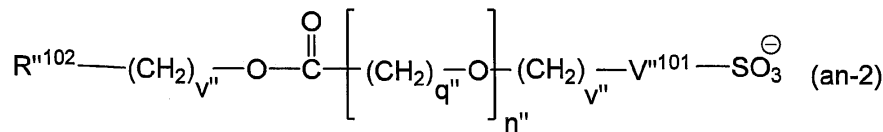
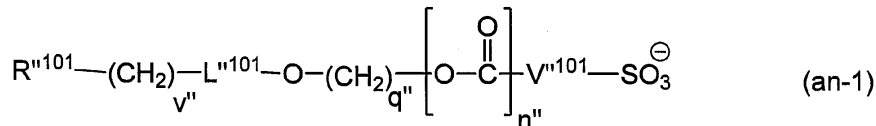
10

20

30

40

【化 3 3】



[式中、 R^{101} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 (r - h r - 1) ~ (r - h r - 6) でそれぞれ表される基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基であり； R^{102} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は前記一般式 (a 5 - r - 1) ~ (a 5 - r - 4) でそれぞれ表される - S O ₂ - 含有環式基であり； R^{103} は、置換基を有していてもよい芳香族環式基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり； V^{101} は、フッ素化アルキレン基であり； L^{101} は、- C (= O) - 又は - S O ₂ - であり； V'' はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 q'' はそれぞれ独立に 1 ~ 2 0 の整数であり、 n'' は 0 または 1 である。]

【 0 1 5 3 】

R^{101} 、 R^{102} および R^{103} の置換基を有していてもよい脂肪族環式基は、前記 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 5 4 】

R^{103} における置換基を有していてもよい芳香族環式基は、前記 R^{101} における環状の炭化水素基における芳香族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、 R^{101} における該芳香族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 5 5 】

R^{101} における置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基は、前記 R^{101} における鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。 R^{103} における置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、前記 R^{101} における鎖状のアルケニル基として例示した基であることが好ましい。 V^{101} は、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のフッ素化アルキレン基であり、特に好ましくは、- C F ₂ -、- C F ₂ C F ₂ -、- C H F C F ₂ -、- C F (C F ₃) C F ₂ -、- C H (C F ₃) C F ₂ - である。

【 0 1 5 6 】

・ (b - 2) 成分のアニオン部

式 (b - 2) 中、 R^{104} 、 R^{105} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式 (b - 1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる。ただし、 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。

R^{104} 、 R^{105} は、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

該鎖状のアルキル基の炭素数は1～10であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～7、さらに好ましくは炭素数1～3である。R¹⁰⁴、R¹⁰⁵の鎖状のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。また、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多ほど、酸の強度が強くなり、また、200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。前記鎖状のアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。

式(b-2)中、V¹⁰²、V¹⁰³は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、式(b-1)中のV¹⁰¹と同様のものが挙げられる。

10

式(b-2)中、L¹⁰¹～L¹⁰²は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

【0157】

・(b-3)成分のアニオン部

式(b-3)中、R¹⁰⁶～R¹⁰⁸は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式(b-1)中のR¹⁰¹と同様のものが挙げられる。

L¹⁰³～L¹⁰⁵は、それぞれ独立に、単結合、-CO-又は-SO₂-である。

20

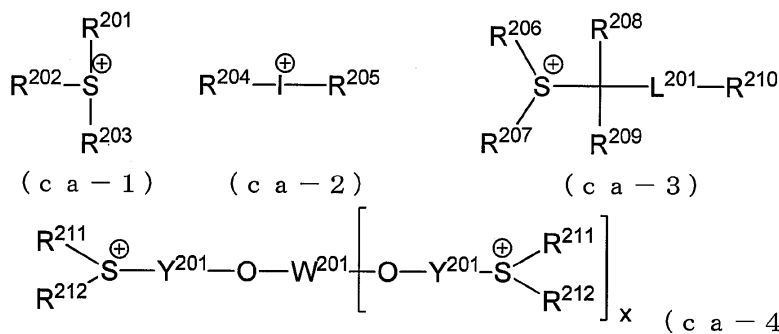
【0158】

{カチオン部}

式(b-1)、(b-2)及び(b-3)中、M^{m+}は、前記式(b1-1)の化合物におけるカチオン以外のm価の有機カチオンであり、なかでもスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンであることが好ましく、下記的一般式(ca-1)～(ca-4)でそれぞれ表されるカチオンが特に好ましい。

【0159】

【化34】



30

[式中、R²⁰¹～R²⁰⁷、およびR²¹¹～R²¹²は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基またはアルケニル基を表し、R²⁰¹～R²⁰³、R²⁰⁶～R²⁰⁷、R²¹¹～R²¹²は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。R²⁰⁸～R²⁰⁹はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、R²¹⁰は置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基、アルケニル基、又は-SO₂-含有環式基であり、L²⁰¹は-C(=O)-または-C(=O)-O-を表し、Y²⁰¹は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基またはアルケニレン基を表し、xは1または2であり、W²⁰¹は(x+1)価の連結基を表す。]

40

【0160】

R²⁰¹～R²⁰⁷、およびR²¹¹～R²¹²におけるアリール基としては、炭素数6～20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

50

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素数 1 ~ 30 のものが好ましい。

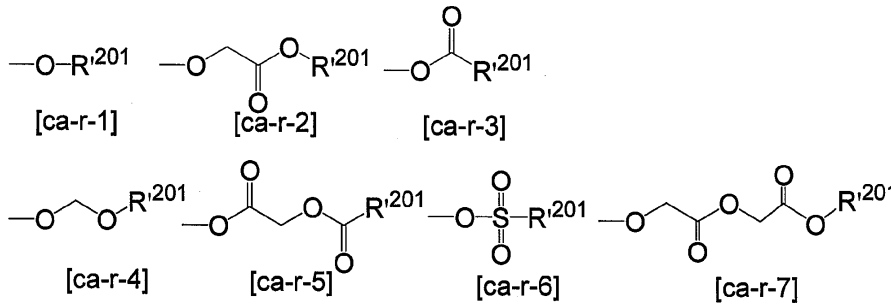
$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアルケニル基としては、炭素数が 2 ~ 10 であることが好ましい。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、アリールチオ基、下記式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

置換基としてのアリールチオ基におけるアリール基としては、 R^{101} で挙げたものと同様であり、具体的にフェニルチオ基又はビフェニルチオ基が挙げられる。

【0161】

【化35】



[式中、 R^{201} はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい環式基、鎖状のアルキル基、または鎖状のアルケニル基である。]

【0162】

R^{201} の置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、上記式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる他、置換基を有していてもよい環式基又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基として上記式 (a1-r-2) で表される酸解離性基と同様のものも挙げられる。

【0163】

$R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ (該 R_N は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。) 等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む 1 つの環が、イオウ原子を含めて、3 ~ 10 員環であることが好ましく、5 ~ 7 員環であることが特に好ましい。形成される環の具体例としては、たとえばチオフエン環、チアゾール環、ベンゾチオフエン環、チアントレン環、ベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、9H-チオキサテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチン環、テトラヒドロチオフエニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

【0164】

$R^{208} \sim R^{209}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、

水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、アルキル基となる場合相互に結合して環を形成してもよい。

【0165】

R^{210} は、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、又は置換基を有していてもよい $-SO_2-$ 含有環式基である。

R^{210} におけるアリール基としては、炭素数 6 ~ 20 の無置換のアリール基が挙げら

10

20

30

40

50

れ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

$R^{2,1,0}$ におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素数1~30のものが好ましい。

$R^{2,1,0}$ におけるアルケニル基としては、炭素数が2~10であることが好ましい。

$R^{2,1,0}$ における、置換基を有していてもよい-SO₂-含有環式基としては、上記一般式(a2-1)中の $R^{a,2,1}$ の「-SO₂-含有環式基」と同様のものが挙げられ、上記一般式(a5-r-1)で表される基が好ましい。

【0166】

$Y^{2,0,1}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基又はアルケニレン基を表す。

$Y^{2,0,1}$ におけるアリーレン基は、上記式(b-1)中の $R^{1,0,1}$ における芳香族炭化水素基として例示したアリアル基から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

$Y^{2,0,1}$ におけるアルキレン基、アルケニレン基は、上記一般式(a1-1)中の $V^{a,1}$ における2価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0167】

前記式(ca-4)中、xは、1または2である。

$W^{2,0,1}$ は、(x+1)価、すなわち2価または3価の連結基である。

$W^{2,0,1}$ における2価の連結基としては、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基が好ましく、前記一般式(a2-1)における $Y^{a,2,1}$ と同様の炭化水素基が例示できる。 $W^{2,0,1}$ における2価の連結基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に2個のカルボニル基が組み合わされた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。

$W^{2,0,1}$ における3価の連結基としては、前記 $W^{2,0,1}$ における2価の連結基から水素原子を1個除いた基、前記2価の連結基にさらに前記2価の連結基が結合した基などが挙げられる。 $W^{2,0,1}$ における3価の連結基としては、アリーレン基に2個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

【0168】

式(ca-1)で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式(ca-1-1)~(ca-1-63)でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

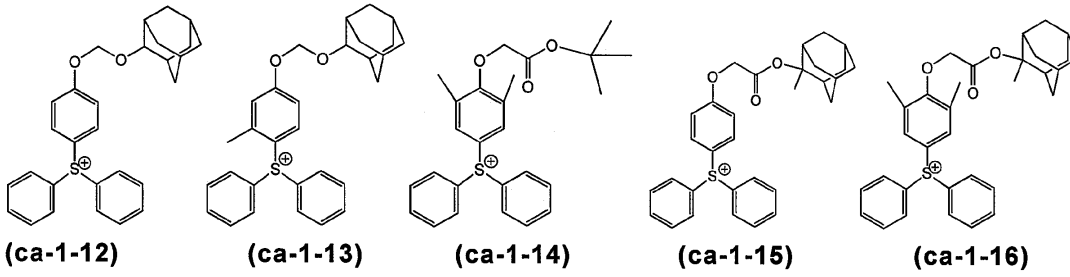
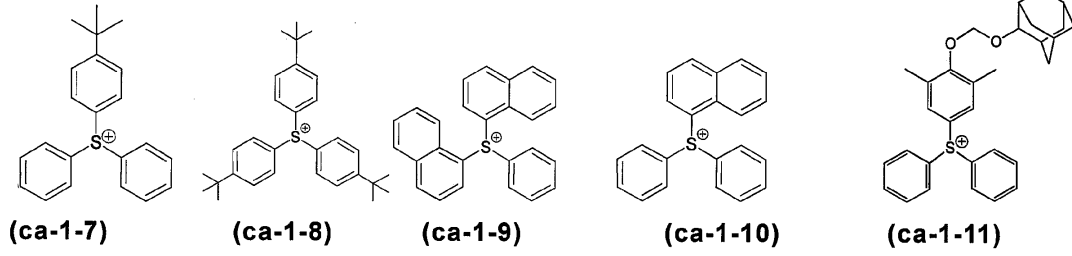
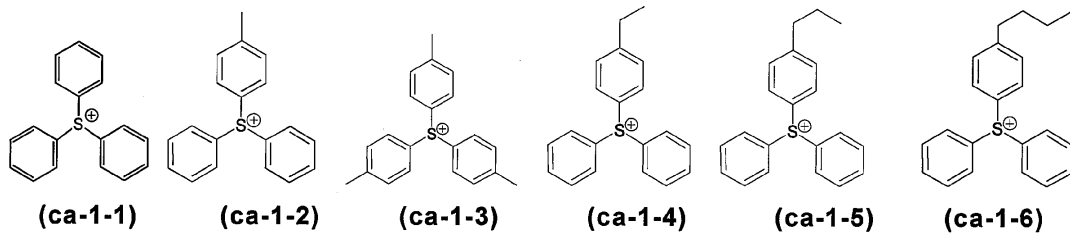
【0169】

10

20

30

【化 3 6】

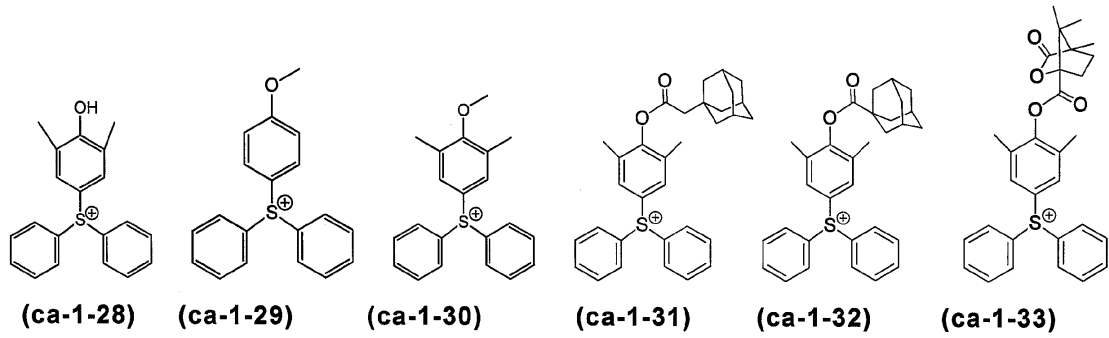
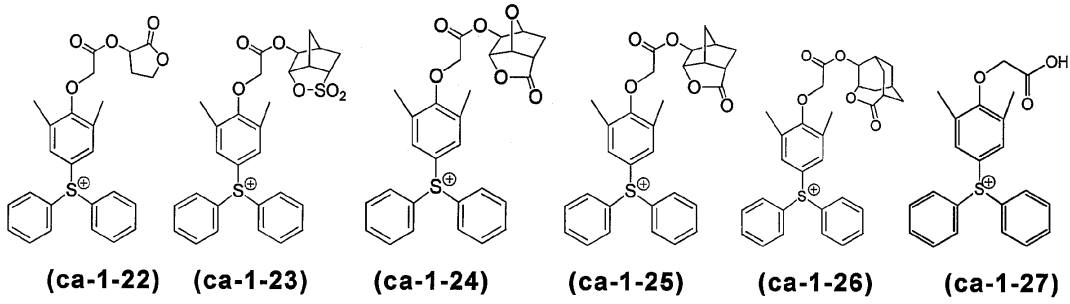
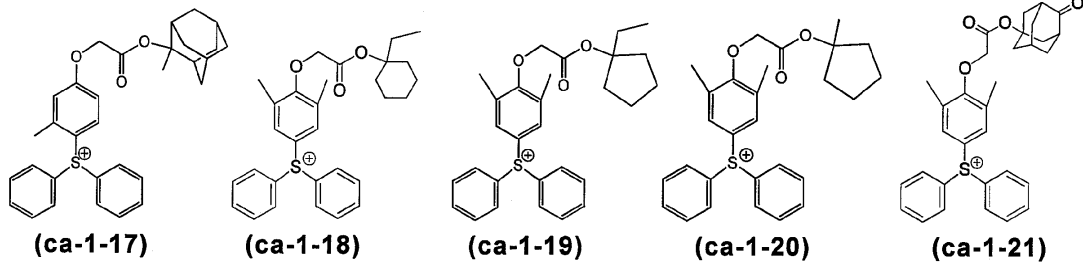


【 0 1 7 0 】

10

20

【化 3 7】



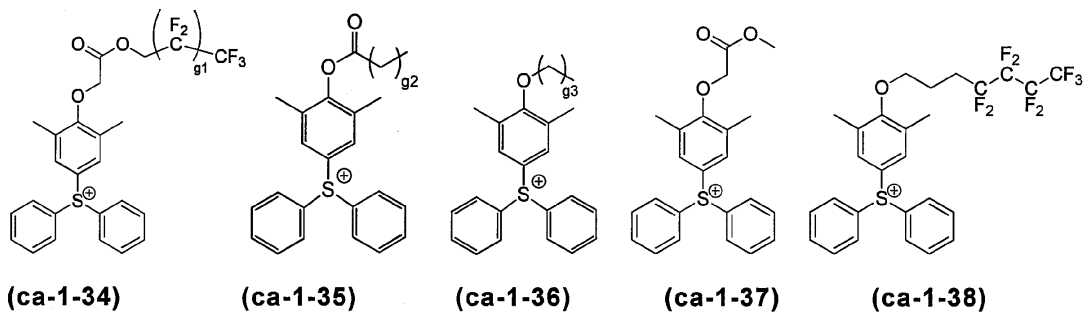
【 0 1 7 1 】

10

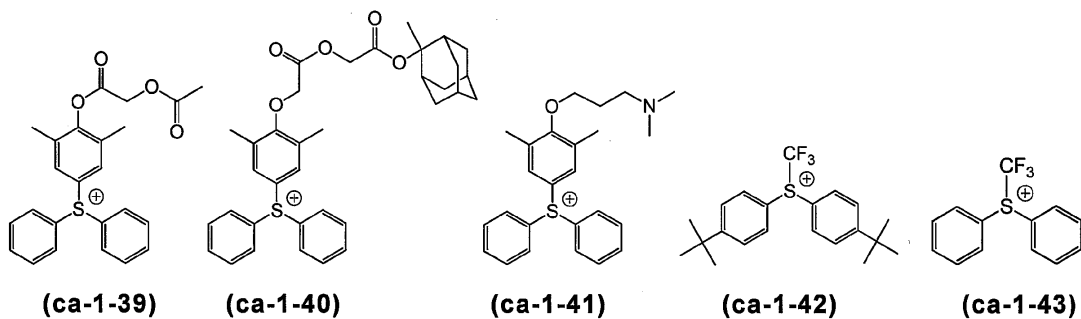
20

30

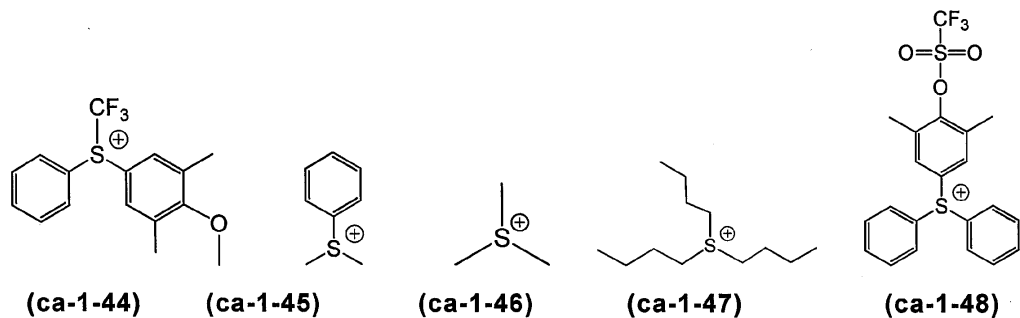
【化 3 8】



10



20

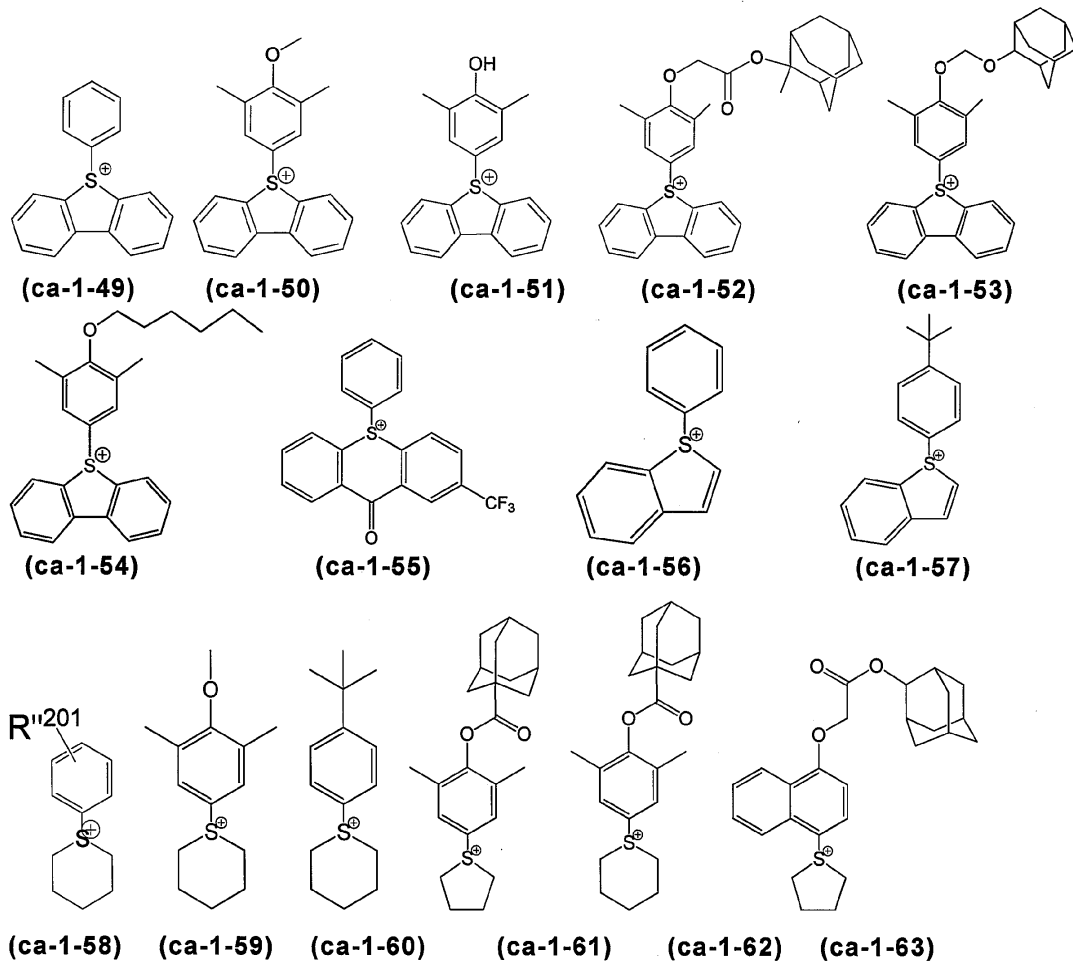


[式中、 g_1 、 g_2 、 g_3 は繰返し数を示し、 g_1 は 1 ~ 5 の整数であり、 g_2 は 0 ~ 2 の整数であり、 g_3 は 0 ~ 20 の整数である。]

30

【 0 1 7 2 】

【化39】



10

20

[式中、 R^{201} は水素原子又は置換基であって、置換基としては前記 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。]

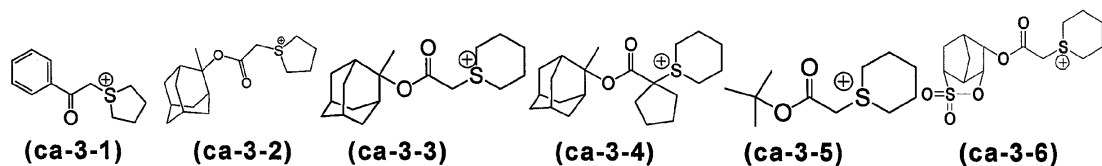
30

【0173】

前記式 (ca-3) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【0174】

【化40】



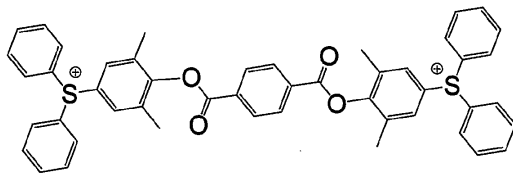
40

【0175】

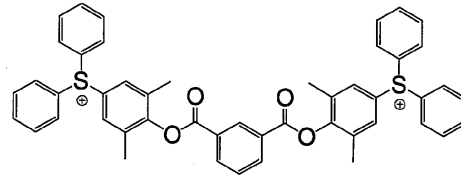
前記式 (ca-4) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【0176】

【化41】



(ca-4-1)



(ca-4-2)

【0177】

(B)成分は、上述した酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明のレジスト組成物が(B)成分を含有する場合、(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.5~60質量部が好ましく、1~50質量部がより好ましく、1~40質量部がさらに好ましい。(B)成分の含有量を上記範囲とすることで、パターン形成が充分に行われる。また、レジスト組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0178】

<塩基性化合物成分；(D)成分>

本発明のレジスト組成物は、(A)成分に加えて、または(A)成分および(B)成分に加えて、さらに、酸拡散制御剤成分(以下「(D)成分」ともいう。)を含有してもよい。

(D)成分は、前記(B)成分等から露光により発生する酸をトラップするクエンチャー(酸拡散制御剤)として作用するものである。

本発明における(D)成分は、露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基(D1)(以下「(D1)成分」という。)であってもよく、該(D1)成分に該当しない含窒素有機化合物(D2)(以下「(D2)成分」という。)であってもよい。

【0179】

[(D1)成分]

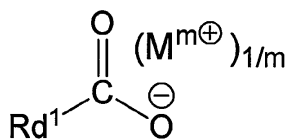
(D1)成分を含有するレジスト組成物とすることで、レジストパターンを形成する際に、露光部と非露光部のコントラストを向上させることができる。

(D1)成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式(d1-1)で表される化合物(以下「(d1-1)成分」という。)、下記一般式(d1-2)で表される化合物(以下「(d1-2)成分」という。))及び下記一般式(d1-3)で表される化合物(以下「(d1-3)成分」という。))からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

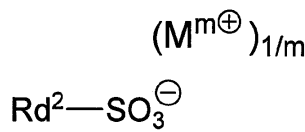
(d1-1)~(d1-3)成分は、露光部においては分解して酸拡散制御性(塩基性)を失うためクエンチャーとして作用せず、未露光部においてクエンチャーとして作用する。

【0180】

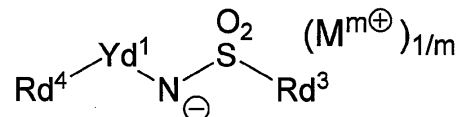
【化42】



(d1-1)



(d1-2)



(d1-3)

[式中、Rd¹~Rd⁴は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。ただし

10

20

30

40

50

、式 (d 1 - 2) 中の $R d^2$ における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。Y d¹ は単結合、または 2 価の連結基である。M^{m+} はそれぞれ独立に m 価の有機カチオンである。]

【 0 1 8 1 】

{ (d 1 - 1) 成分 }

・アニオン部

式 (d 1 - 1) 中、 $R d^1$ は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{101} と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、 $R d^1$ としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状の炭化水素基が好ましい。これらの基が有していてもよい置換基としては水酸基、フッ素原子又はフッ素化アルキル基が好ましい。

前記芳香族炭化水素基としてはフェニル基もしくはナフチル基がより好ましい。

前記脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

前記鎖状の炭化水素基としては、鎖状のアルキル基が好ましい。鎖状のアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基；1 - メチルエチル基、1 - メチルプロピル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルブチル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、1 - エチルブチル基、2 - エチルブチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、4 - メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基；が挙げられる。

【 0 1 8 2 】

前記鎖状のアルキル基が置換基としてフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキル基である場合、フッ素化アルキル基の炭素数は、1 ~ 11 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 4 がさらに好ましい該フッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、たとえば酸素原子、炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

$R d^1$ としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換されたフッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基 (直鎖状のパーフルオロアルキル基) であることが好ましい。

【 0 1 8 3 】

以下に (d 1 - 1) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

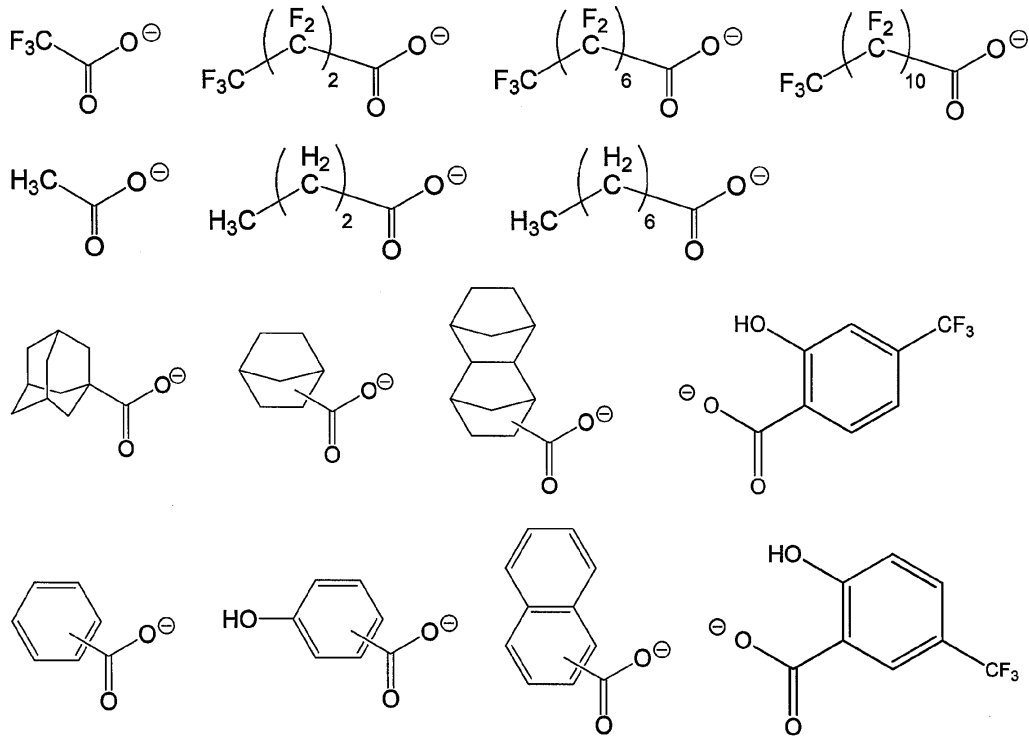
【 0 1 8 4 】

10

20

30

【化43】



10

20

【0185】

・カチオン部

式(d1-1)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンである。

M^{m+} の有機カチオンとしては、特に限定されず、例えば、前記一般式(c a - 1) ~ (c a - 4)でそれぞれ表されるカチオンと同様のものが挙げられ、前記式(c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 63)でそれぞれ表されるカチオンが好ましい。

(d1-1)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0186】

{(d1-2)成分}

・アニオン部

式(d1-2)中、 R^{d2} は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{101} と同様のものが挙げられる。

ただし、 R^{d2} における、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない(フッ素置換されていない)ものとする。これにより、(d1-2)成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、(D)成分のクエンチング能が向上する。

R^{d2} としては、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましく、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等から1個以上の水素原子を除いた基(置換基を有していてもよい);カンファー等から1個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

40

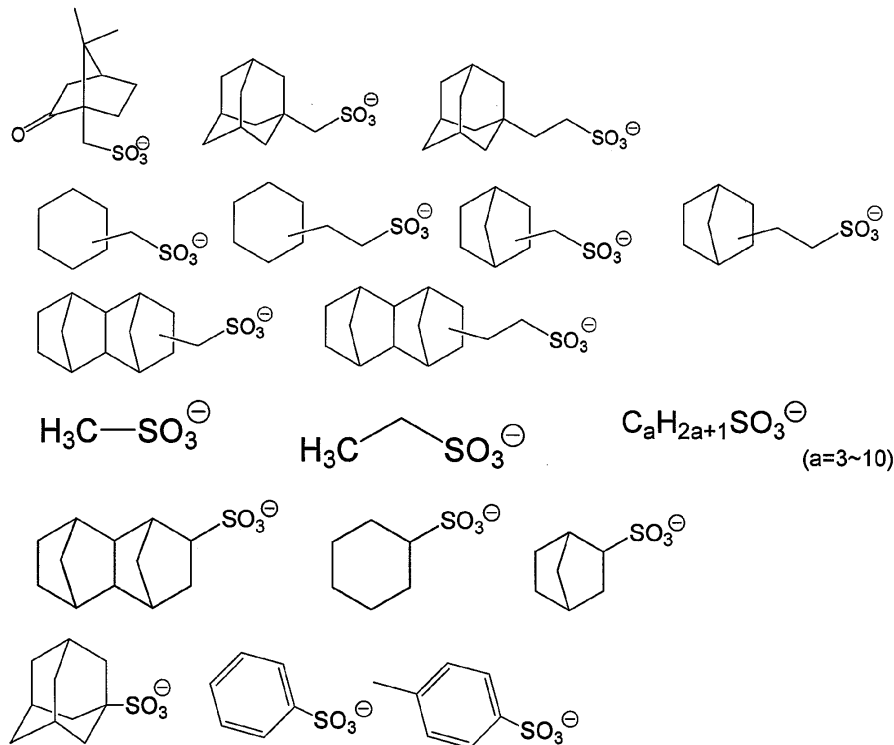
R^{d2} の炭化水素基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式(d1-1)の R^{d1} における炭化水素基(芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基)が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0187】

以下に(d1-2)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0188】

【化44】



10

20

【0189】

・カチオン部

式(d1-2)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式(d1-1)中の M^{m+} と同様である。

(d1-2)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0190】

{(d1-3)成分}

・アニオン部

式(d1-3)中、 R^{d3} は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{101} と同様のものが挙げられ、フッ素原子を含む環式基、鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基であることが好ましい。中でも、フッ素化アルキル基が好ましく、前記 R^{d1} のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

【0191】

式(d1-3)中、 R^{d4} は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{101} と同様のものが挙げられる。

中でも、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、環式基であることが好ましい。

R^{d4} におけるアルキル基は、炭素数1~5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。 R^{d4} のアルキル基の水素原子の一部が水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。

R^{d4} におけるアルコキシ基は、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、炭素数1~5のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i s

30

40

50

o - プロポキシ基、n - ブトキシ基、tert - ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0192】

Rd⁴におけるアルケニル基は、上記R¹⁰¹と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、1 - メチルプロペニル基、2 - メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、炭素数1 ~ 5のアルキル基又は炭素数1 ~ 5のハロゲン化アルキル基を有していても良い。

【0193】

Rd⁴における環式基は、上記R¹⁰¹と同様のものが挙げられ、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。Rd⁴が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することにより、リソグラフィー特性が良好となる。また、Rd⁴が芳香族基である場合、EUV等を露光光源とするリソグラフィーにおいて、該レジスト組成物が光吸収効率に優れ、感度やリソグラフィー特性が良好となる。

10

【0194】

式(d1-3)中、Yd¹は、単結合、または2価の連結基である。

Yd¹における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基）、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、前記式(a2-1)におけるYa²¹の2価の連結基の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

20

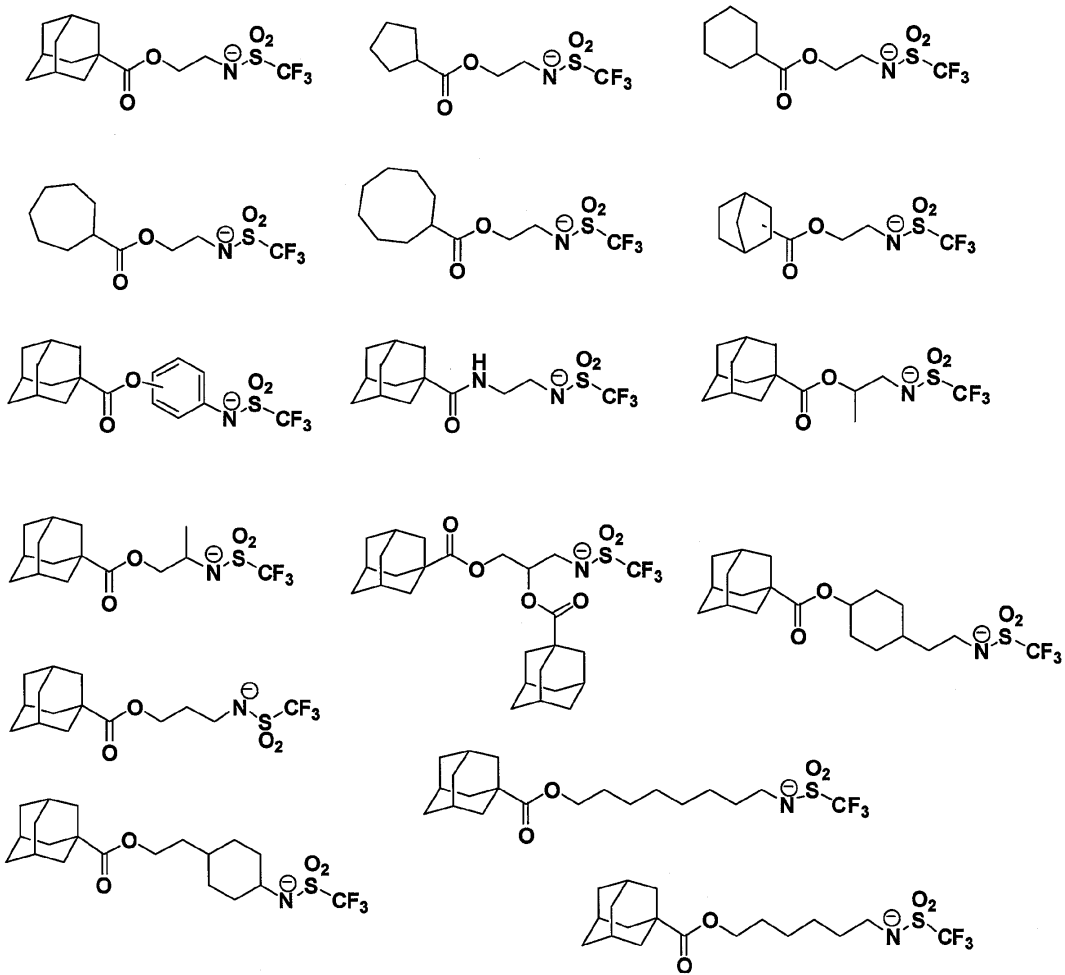
Yd¹としては、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。

【0195】

以下に(d1-3)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0196】

【化 4 5】



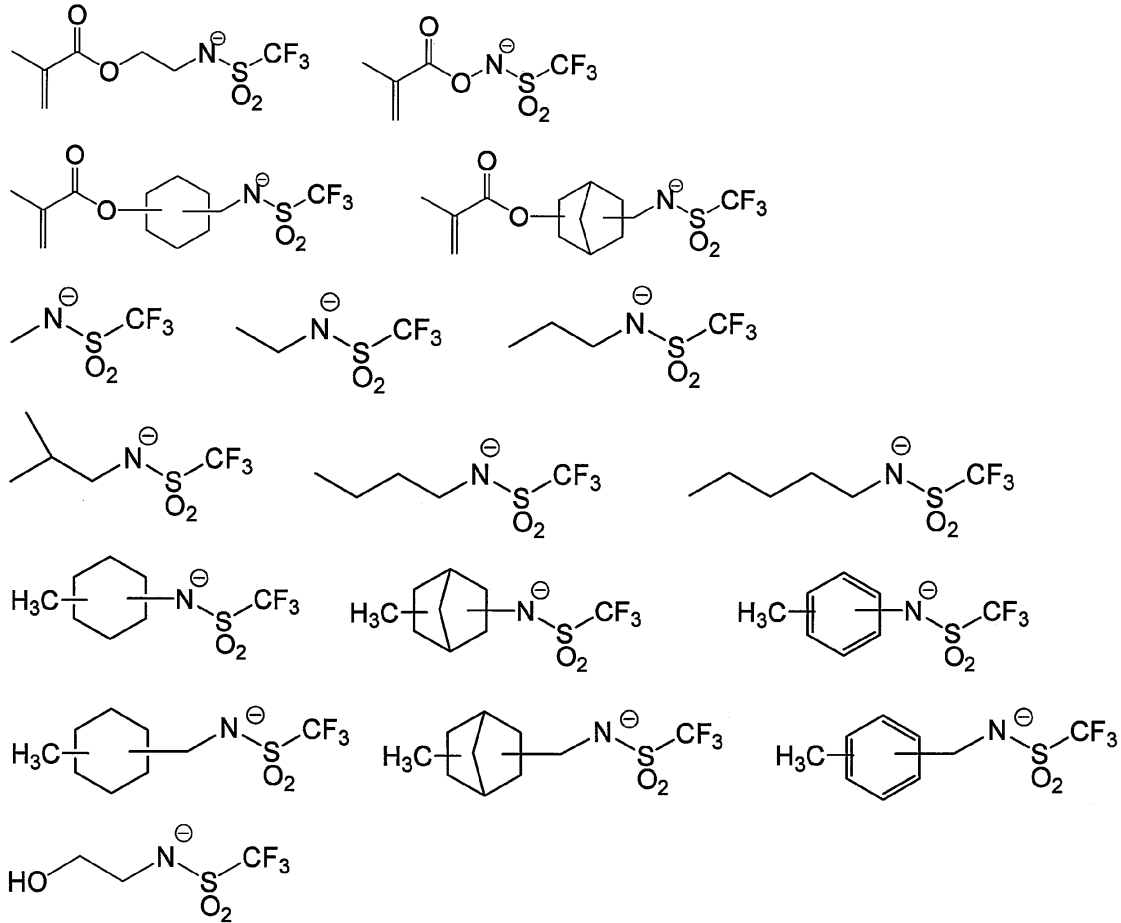
10

20

【 0 1 9 7 】

30

【化46】



10

20

【0198】

・カチオン部

式(d1-3)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式(d1-1)中の M^{m+} と同様である。

30

(d1-3)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0199】

(D1)成分は、上記(d1-1)～(d1-3)成分のいずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.5～10質量部であることが好ましく、0.5～8質量部であることがより好ましく、1～8質量部であることがさらに好ましい。

(D1)成分の含有量が好ましい下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及びレジストパターン形状が得られる。一方、上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

40

【0200】

前記の(d1-1)成分、(d1-2)成分の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

【0201】

(D1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.5～10.0質量部であることが好ましく、0.5～8.0質量部であることがより好ましく、1.0～8.0質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及びレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、

50

感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

【0202】

(D2)成分)

(D)成分は、上記(D1)成分に該当しない窒素有機化合物成分(以下、(D2)成分という。)を含有していてもよい。

(D2)成分としては、酸拡散制御剤として作用するものであり、且つ(D1)成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニアNH₃の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン;ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン;トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン;ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5~10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-n-ペンチルアミン又はトリ-n-オクチルアミンが特に好ましい。

【0203】

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの(脂肪族単環式アミン)であっても多環式のもの(脂肪族多環式アミン)であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

【0204】

その他の脂肪族アミンとしては、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、トリエタノールアミントリアセテート等が挙げられ、トリエタノールアミントリアセテートが好ましい。

【0205】

また、(D2)成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン等が挙げられる。

【0206】

(D2)成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D2)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

【0207】

(D)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明のレジスト組成物が(D)成分を含有する場合、(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、0.1~15質量部であることが好ましく、0.3~12質量部であることがより好ましく、0.5~12質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、レジスト組成物とした際、ラフネス等のリソグラフィ特性がより向上する。また、より良好なレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

10

【0208】

<任意成分>

[(E)成分]

本発明のレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E)(以下、(E)成分という。)を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

20

リンのオキソ酸としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-j-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

30

ホスフィン酸の誘導体としては、ホスフィン酸エステルやフェニルホスフィン酸などが挙げられる。

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。

【0209】

[(F)成分]

本発明のレジスト組成物は、レジスト膜に撥水性を付与するため、フッ素添加剤(以下「(F)成分」という。)を含有していてもよい。

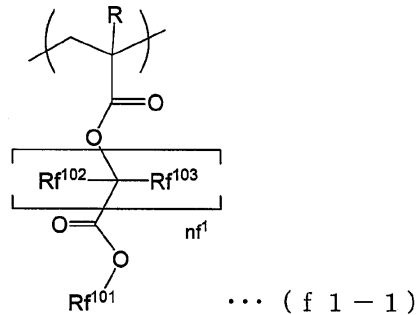
(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報、特開2010-032994号公報、特開2010-277043号公報、特開2011-13569号公報、特開2011-128226号公報、に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

40

(F)成分としてより具体的には、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)を有する重合体が挙げられる。かかる重合体としては、構成単位(f1)のみからなる重合体(ホモポリマー)；下記式(f1)で表される構成単位と、前記構成単位(a1)との共重合体；下記式(f1)で表される構成単位と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位(a1)との共重合体、であることが好ましい。

【0210】

【化47】



10

[式中、Rは前記同様であり、 Rf^{102} および Rf^{103} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を表し、 Rf^{102} および Rf^{103} は同じであっても異なってもよい。 nf^1 は1～5の整数であり、 Rf^{101} はフッ素原子を含む有機基である。]

【0211】

式(f1-1)中、Rは前記同様である。Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(f1-1)中、 Rf^{102} および Rf^{103} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記炭素数1～5のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。なかでも Rf^{102} および Rf^{103} としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～5のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基が好ましい。

20

式(f1-1)中、 nf^1 は1～5の整数であって、1～3の整数が好ましく、1又は2であることがより好ましい。

30

【0212】

式(f1-1)中、 Rf^{101} はフッ素原子を含む有機基であって、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであって、炭素数は1～20であることが好ましく、炭素数1～15であることがより好ましく、炭素数1～10が特に好ましい。

また、フッ素原子を含む炭化水素基は、当該炭化水素基における水素原子の25%以上がフッ素化されていることが好ましく、50%以上がフッ素化されていることがより好ましく、60%以上がフッ素化されていることが、浸漬露光時のレジスト膜の疎水性が高まることから、特に好ましい。

40

なかでも、 Rf^{101} としては、炭素数1～5のフッ素化炭化水素基が特に好ましく、メチル基、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が最も好ましい。

【0213】

(F)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、1000～50000が好ましく、5000～40000がより好ましく、10000～30000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

50

(F)成分の分散度(Mw/Mn)は、1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。

【0214】

(F)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(F)成分は、(A)成分100質量部に対して、0.5~10質量部の割合で用いられる。

【0215】

本発明のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

【0216】

[(S)成分]

本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下、(S)成分ということがある)に溶解させて製造することができる。

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

たとえば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体[これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい]；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤、ジメチルスルホキシド(DMSO)などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

なかでも、PGMEA、PGME、 γ -ブチロラクトン、ELが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてEL又はシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA:EL又はシクロヘキサノンの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

(S)成分の使用量は特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が1~20質量%、好ましくは

10

20

30

40

50

2 ~ 15 質量%の範囲内となるように用いられる。

【0217】

ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は -SO₂-含有環式基を有するモノマーから誘導される構成単位は、一般的に重合性がよいとされている。そのため、該構成単位を有するポリマーを重合する場合、滴下法等において、該モノマーを含む初期張り溶液が用いられることは一般的でなかった。

本発明で用いるイタコン酸系モノマーの一般式(3)で表されるモノマーは、その末端にラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は -SO₂-含有環式基を有しているながら、重合性が悪く、通常の方法では導入率が低い。

本発明の共重合体の製造方法は、一般式(3)で表されるモノマーを含む第1溶液を加熱し、加熱された第1溶液にエチレン性二重結合を有するモノマーと重合開始剤とを含む第2溶液を滴下することにより、一般式(3)で表されるモノマーから誘導される構成単位を自在に導入することができると考えられる。

【実施例】

【0218】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0219】

[ポリマー合成例]

高分子化合物1~14は、各高分子化合物を構成する構成単位を誘導する下記モノマー(1)~(14)を用い、高分子化合物1または高分子化合物14は下記方法により、高分子化合物2~13は高分子化合物1と同様の方法により合成した。得られた高分子化合物について、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz-¹³C-NMR、内部標準：テトラメチルシラン)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)及び分子量分散度(Mw/Mn)をそれぞれ表1~2に示した。

【0220】

[高分子化合物1の合成]

温度計、還流管、窒素導入管を繋いだセパラブルフラスコに、10g(35.67mmol)の下記モノマー(5)を、9.75gのメチルエチルケトン(MEK)に溶解させた。これを溶液1とする。別途3.00g(17.83mmol)の下記モノマー(2)、0.87g(3.70mmol)の下記モノマー(3)、を17.82gのメチルエチルケトン(MEK)に溶解させた。これに重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を0.14mmol添加し溶解させた。これを溶液2とする。溶液1を80まで加熱し、そこに溶液2を窒素雰囲気下、4時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。

得られた反応重合液を大量のノルマルヘプタン/2-プロパノール混合溶液に滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、ノルマルヘプタン/2-プロパノール混合溶液、メタノールにて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物1を5.54g得た。

この高分子化合物についてGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は10,500であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.57であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz-¹³C-NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、1/m/n=47/42/10であった。

【0221】

[高分子化合物14の合成]

温度計、還流管、窒素導入管を繋いだセパラブルフラスコに、10g(35.67mmol)の下記モノマー(5)、3.00g(17.83mmol)の下記モノマー(2)、0.87g(3.70mmol)の下記モノマー(3)を17.82gのメチルエチルケト

10

20

30

40

50

ン (MEK) に溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 0.14 mmol 添加し溶解させた。

これを窒素雰囲気下、4時間かけて、 80°C に加熱したMEK 9.75 g に滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。

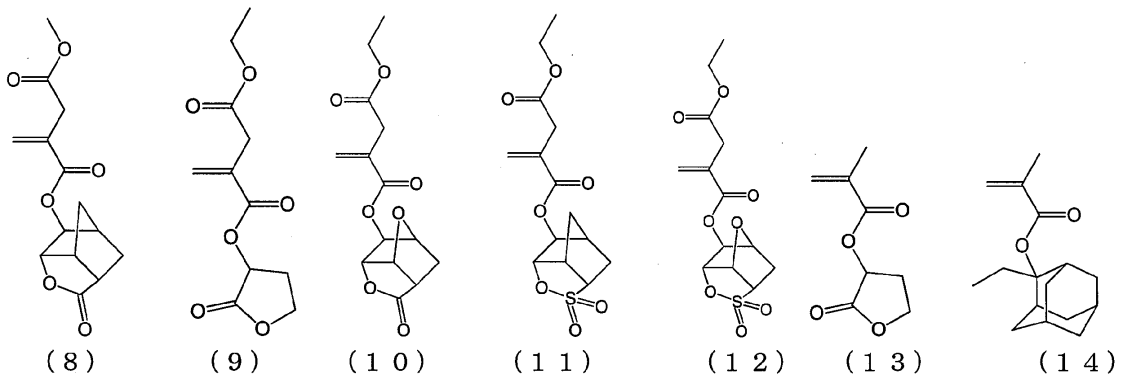
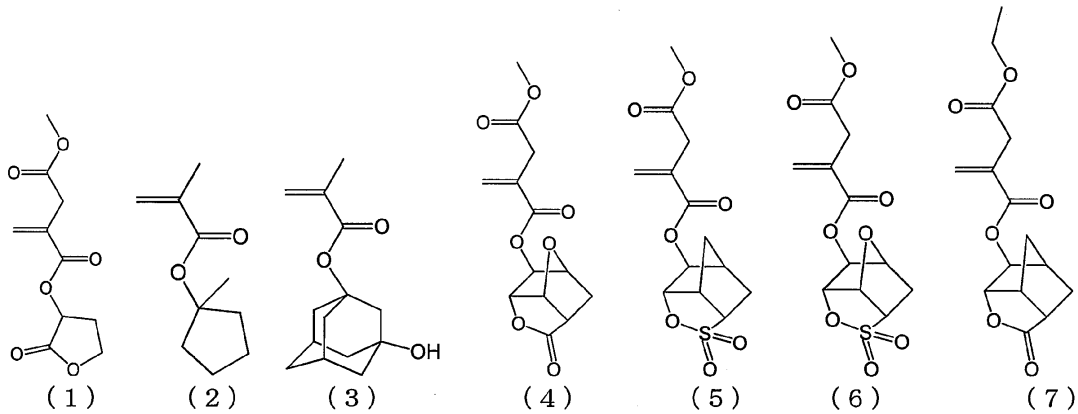
得られた反応重合液を大量のノルマルヘプタン/2-プロパノール混合溶液に滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、ノルマルヘプタン/2-プロパノール混合溶液、メタノールにて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物14を 2.02 g 得た。

この高分子化合物についてGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (M_w) は $16,300$ であり、

分子量分散度 (M_w/M_n) は 2.01 であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル ($600 \text{ MHz } ^{13}\text{C-NMR}$) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、 $1/m/n = 15/60/25$ であった。

【0222】

【化48】



【0223】

10

20

30

【表 1】

		高分子化合物						
		1	2	3	4	5	6	7
モノマー	(1)	48	50					
	(2)	42	40	40	40	40	40	40
	(3)	10	10	10	10	10	10	10
	(4)							
	(5)			50				
	(6)				50			
	(7)					50		
	(8)							
	(9)						50	
	(10)							50
	(11)							
	(12)							
	(13)							
	(14)							
Mw		10500	10000	11000	10100	10000	10300	11100
Mw/Mn		1.57	1.68	1.7	1.72	1.7	1.69	1.67

10

【 0 2 2 4 】

20

【表 2】

		高分子化合物						
		8	9	10	11	12	13	14
モノマー	(1)				40	50	50	
	(2)	40	40	40	10		20	60
	(3)	10	10	10	10	10	10	25
	(4)			30				
	(5)							
	(6)							
	(7)							
	(8)							15
	(9)							
	(10)							
	(11)	50						
	(12)		50					
	(13)			20	30			
	(14)					40	20	
Mw		10000	10100	10900	9800	11500	10000	16300
Mw/Mn		1.75	1.74	1.69	1.72	1.69	1.68	2.01

30

【 0 2 2 5 】

得られた上記高分子化合物を用いて、以下の表 2 に示す配合比で各成分を配合したレジスト組成物（実施例 1 ~ 13，比較例 1）を調製した。

【 0 2 2 6 】

40

【表 3】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(F)成分	(S)成分
実施例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例2	(A)-2 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例3	(A)-3 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例4	(A)-4 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例5	(A)-5 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例6	(A)-6 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例7	(A)-7 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例8	(A)-8 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例9	(A)-9 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例10	(A)-10 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例11	(A)-11 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例12	(A)-12 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
実施例13	(A)-13 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]
比較例1	(A)-14 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [5]	(F)-1 [3]	(S)-1 [2500]

10

20

30

【0227】

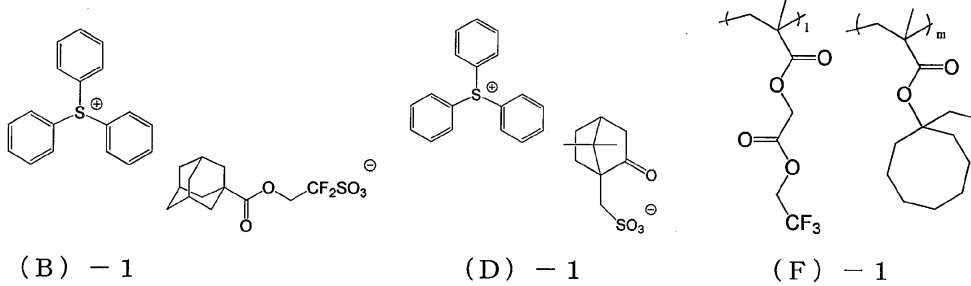
表3中、各記号はそれぞれ以下の意味を有し、[]内の数値は配合量(質量部)である。

- ・(A)-1~(A)-14:それぞれ前記高分子化合物1~14。
- ・(B)-1:下記化合物(B)-1。
- ・(D)-1:下記化合物(D)-1。
- ・(F)-1:下記化合物(F)-1($l/m = 80/20$ 、 $M_w = 13800$ 、 $M_w/M_n = 1.5$)。
- ・(S)-1:PGMEA/PGME/シクロヘキサノン=45/30/25の混合溶剤。

40

【0228】

【化49】



10

【0229】

<ポジ型レジストパターンの形成；実施例1～13，比較例1>

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC95」（商品名、ブリュワサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚90nmの有機系反射防止膜を形成した。

表3のレジスト組成物（実施例1～13，比較例1）をそれぞれ、上記反射防止膜上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、120又は100で60秒間のプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚80nmのレジスト膜を形成した。

20

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B（ニコン社製、NA（開口数）=0.60，NAFLD=0.75）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を用いて選択的に照射した。

次に115、90秒間の条件でPEB処理し、23にて2.38質量%のTMAH水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業株式会社製）で10秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水を用いて30秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においてもライン幅140nm，ピッチ140nmの1：1のラインアンドスペース（LS）パターンが形成された。

【0230】

30

[露光余裕度（ELマージン）の評価]

上記LSパターンが形成される露光量において、LSパターンのラインがターゲット寸法の±5%の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式によりELマージン（単位：%）を求めた。その結果を表4に示す。

$$EL\text{マージン}(\%) = (|E1 - E2| / Eop) \times 100$$

E1：ライン幅133nmのLSパターンが形成された際の露光量（mJ/cm²）

E2：ライン幅147nmのLSパターンを形成された際の露光量（mJ/cm²）

なお、ELマージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さいことを示す。

なお、上記のELマージンの算出式において、「Eop」は最適露光量（mJ/cm²）を意味する。該Eopは常法により求めた。

40

【0231】

[密着性]

形成されたライン幅140nmのLSパターンの形状を、側長SEMS-9220（Hitachi社製）にて観察し、下記判定基準で評価した。その結果を表4に示す。

（判定基準）

○：はがれなし。

×：一部はがれ。

【0232】

【表 4】

	リソパフォーマンス	
	密着性	5% ELマージン
実施例1	○	14
実施例2	○	17
実施例3	○	16
実施例4	○	18
実施例5	○	12
実施例6	○	15
実施例7	○	14
実施例8	○	16
実施例9	○	18
実施例10	○	15
実施例11	○	13
実施例12	○	16
実施例13	○	15
比較例1	×	5

10

【 0 2 3 3 】

本発明の共重合体の製造方法を用いることにより、重合性の悪い一般式(3)で表されるモノマーを高い導入率で重合することが可能となった。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 土屋 純一
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 堀 洋一
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2000-159758(JP,A)
特開2000-336121(JP,A)
特開2004-124082(JP,A)
国際公開第2011/118490(WO,A1)
特開2010-250263(JP,A)
特開2004-252405(JP,A)
特開2008-248244(JP,A)
特開2008-239889(JP,A)
特開平02-051514(JP,A)
特開平06-206944(JP,A)
特開2012-224586(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 12/00-34/04
C08F 2/00-2/60
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)