

(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2012-87294
(P2012-87294A)

(43) 公開日 平成24年5月10日(2012.5.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 20/36 (2006.01)	CO8F 20/36	2H125
GO3F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039 6O1	4J100
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 5O2R	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 115 頁)

(21) 出願番号	特願2011-202798 (P2011-202798)	(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23年9月16日 (2011.9.16)	(74) 代理人	110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2010-210490 (P2010-210490)	(72) 発明者	市川 幸司 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内
(32) 優先日	平成22年9月21日 (2010.9.21)	(72) 発明者	嶋田 雅彦 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8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	西村 崇 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内

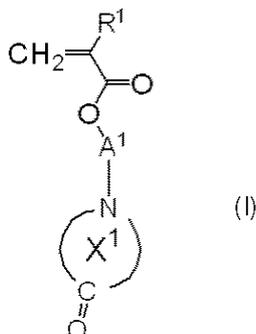
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂、レジスト組成物及びレジストパターン製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 マスクエラーファクター(MEF)に優れるレジストパターンが製造できるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 式(I)で表される化合物に由来する構造単位を有する樹脂及びこの樹脂と酸発生剤とを含むレジスト組成物。

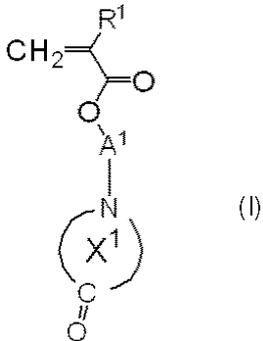


【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表される化合物に由来する構造単位を有する樹脂。

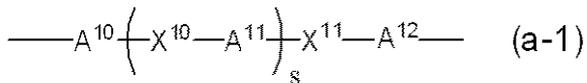


10

[式 (I) 中、

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

A^1 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基又は式 (a - 1) で表される基を表す。



20

(式 (a - 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、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基を表す。 s が 2 である場合、2 つの A^{11} は互いに同一でも異なってもよい。

A^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基又は単結合を表す。

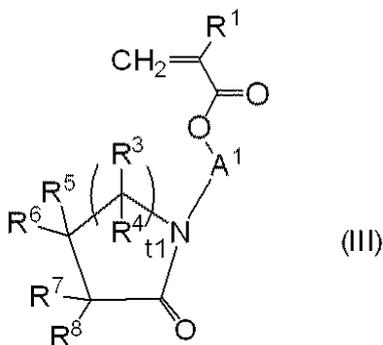
X^{10} 及び X^{11} は、それぞれ独立に、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表し、 s が 2 である場合、2 つの X^{10} は互いに同一でも異なってもよい。

ただし、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 X^{10} 及び X^{11} の炭素数の合計は 12 以下である。) 30

環 X^1 は、炭素数 2 ~ 36 の複素環を表し、該複素環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基に置換されていてもよい。]

【請求項 2】

式 (I) で表される化合物が、式 (III) で表される化合物である請求項 1 記載の樹脂。



40

[式 (III) 中、 R^1 及び A^1 は前記と同じ意味を表す。

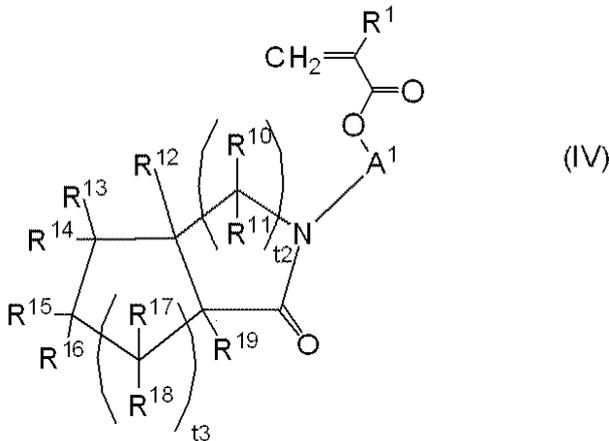
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表すか、 R^3 ~ R^8 の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して、これらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 30 の環を形成する。該炭化水素基及び該環を 50

構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基に置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環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。

t 1 は、0 ~ 3 の整数を表し、t 1 が 2 又は 3 の場合、複数の R³ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R⁴ は互いに同一でも異なってもよい。]

【請求項 3】

式 (I) で表される化合物が、式 (IV) で表される化合物である請求項 1 記載の樹脂。



10

20

[式 (IV) 中、R¹ 及び A¹ は前記と同じ意味を表す。

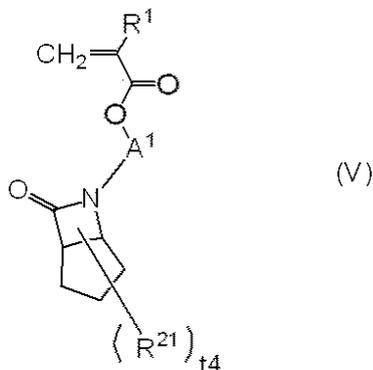
R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸ 及び R¹⁹ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表すか、R¹⁰ ~ R¹⁹ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 24 の環を形成する。該炭化水素基及び該環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

t 2 及び t 3 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表し、t 2 が 2 又は 3 の場合、複数の R¹⁰ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R¹¹ は互いに同一でも異なってもよく、t 3 が 2 又は 3 の場合、複数の R¹⁷ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R¹⁸ は互いに同一でも異なってもよい。]

30

【請求項 4】

式 (I) で表される化合物が、式 (V) で表される化合物である請求項 1 記載の樹脂。



40

[式 (V) 中、R¹ 及び A¹ は前記と同じ意味を表す。

t 4 は、0 ~ 8 の整数を表す。

R²¹ は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表し、t 4 が 2 以上の場合、複数の R²¹ は互いに同一でも異なってもよい。]

【請求項 5】

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可溶となる請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の樹脂。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の樹脂と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物。

【請求項 7】

さらに、溶剤を含有する請求項 6 記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

さらに、塩基性化合物を含有する請求項 6 又は 7 記載のレジスト組成物。

【請求項 9】

- (1) 請求項 6 ~ 8 のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
 (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
 (3) 組成物層を、露光機を用いて露光する工程、
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
 (5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程
 を含む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】

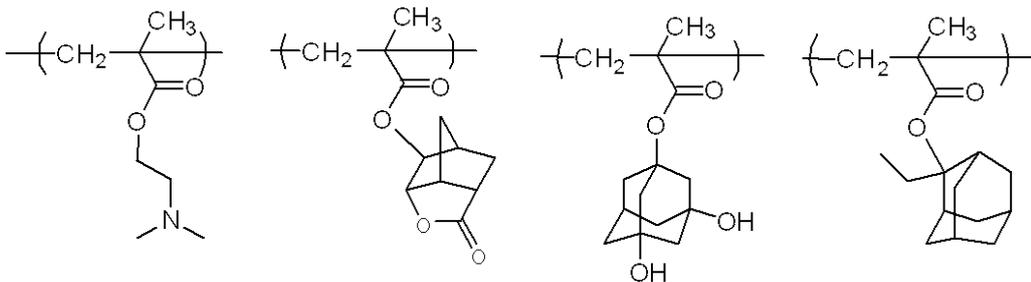
本発明は、樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

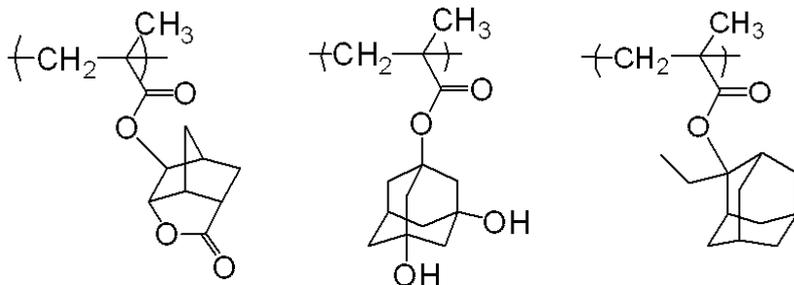
近年、半導体の微細加工技術として、ArFエキシマレーザー（波長：193nm）等の短波長光を露光源とする光リソグラフィ技術が活発に検討されている。このような光リソグラフィ技術に用いられるレジスト組成物には、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によってアルカリ水溶液に対する可溶となる樹脂が含有されている。

このような樹脂として例えば、特許文献 1 には、下記の構造単位を有する樹脂



30

と、下記の構造単位を有する樹脂との混合樹脂が記載されている。



40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 276851 号公報（実施例 1）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

50

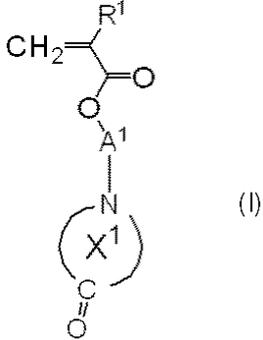
従来から知られる上記樹脂を含有するレジスト組成物により得られるレジストパターンのマスクエラーファクター（MEF）は必ずしも満足できるものではない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕式（I）で表される化合物に由来する構造単位を有する樹脂。



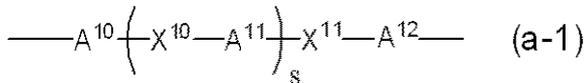
10

〔式（I）中、

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

A^1 は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルカンジイル基又は式（a-1）で表される基を表す。

20



〔式（a-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、置換基を有していてもよい炭素数1～5の脂肪族炭化水素基を表す。 s が2である場合、2つの A^{11} は互いに同一でも異なってもよい。

A^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又は単結合を表す。

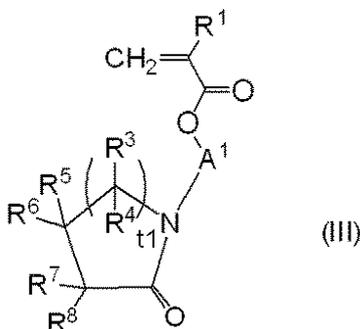
X^{10} 及び X^{11} は、それぞれ独立に、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表し、 s が2である場合、2つの X^{10} は互いに同一でも異なってもよい。

30

ただし、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 X^{10} 及び X^{11} の炭素数の合計は12以下である。）

環 X^1 は、炭素数2～36の複素環を表し、該複素環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～24の炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基に置換されていてもよい。]

〔2〕式（I）で表される化合物が、式（III）で表される化合物である前記〔1〕記載の樹脂。



40

〔式（III）中、 R^1 及び A^1 は前記と同じ意味を表す。

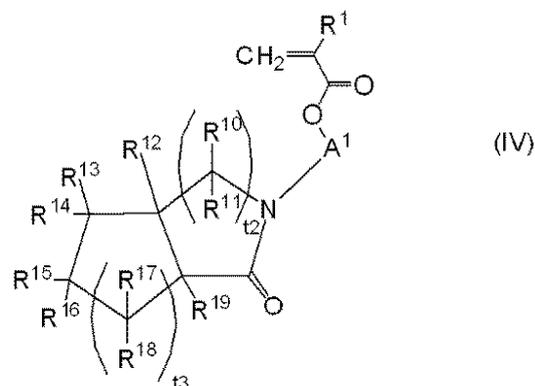
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～24の炭化水素基を表すか、 R^3 ～ R^8 の中から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して、これ

50

らが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 30 の環を形成する。該炭化水素基及び該環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基に置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環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。

t 1 は、0 ~ 3 の整数を表し、t 1 が 2 又は 3 の場合、複数の R³ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R⁴ は互いに同一でも異なってもよい。]

〔3〕式 (I) で表される化合物が、式 (IV) で表される化合物である前記〔1〕記載の樹脂。

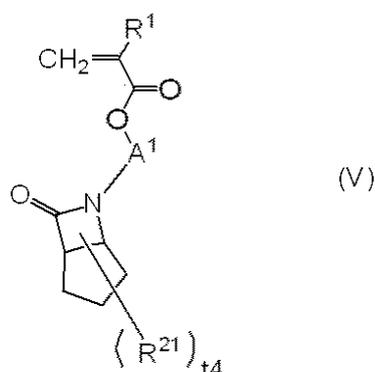


〔式 (IV) 中、R¹ 及び A¹ は前記と同じ意味を表す。

R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸ 及び R¹⁹ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表すか、R¹⁰ ~ R¹⁹ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 24 の環を形成する。該炭化水素基及び該環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環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。

t 2 及び t 3 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表し、t 2 が 2 又は 3 の場合、複数の R¹⁰ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R¹¹ は互いに同一でも異なってもよく、t 3 が 2 又は 3 の場合、複数の R¹⁷ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R¹⁸ は互いに同一でも異なってもよい。]

〔4〕式 (I) で表される化合物が、式 (V) で表される化合物である前記〔1〕記載の樹脂。



〔式 (V) 中、R¹ 及び A¹ は前記と同じ意味を表す。

t 4 は、0 ~ 8 の整数を表す。

R²¹ は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表し、t 4 が 2 以上の場合、複数の R²¹ は互いに同一でも異なってもよい。]

〔5〕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

10

20

30

40

50

なる前記〔1〕～〔4〕のいずれか記載の樹脂。

〔6〕前記〔1〕～〔5〕のいずれか記載の樹脂と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物。

〔7〕さらに、溶剤を含有する〔6〕記載のレジスト組成物。

〔8〕さらに、塩基性化合物を含有する前記〔6〕又は〔7〕記載のレジスト組成物。

〔9〕(1)前記〔6〕～〔8〕のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2)塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3)組成物層を、露光機を用いて露光する工程、

(4)露光後の組成物層を加熱する工程、

(5)加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程

を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明の樹脂を含有するレジスト組成物によれば、マスクエラーファクター(MEF)に優れるレジストパターンが製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、式(I)で表される化合物に由来する構造単位を有する樹脂(以下、場合により「樹脂(A)」という。)、該樹脂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。))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を提供する。

【0008】

<樹脂(A)>

樹脂(A)は、上述した式(I)で表される化合物(以下、場合により「化合物(I)」という。)に由来する構造単位を有する。

【0009】

R¹のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子のいずれかが挙げられる。

「ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基」におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基及びヘプチル基などが挙げられる。ハロゲン原子を有するアルキル基とは、ここに示したアルキル基を構成する水素原子の1個以上が、すでに例示したハロゲン原子と置き換わっている基である。フッ素原子を有するアルキル基の場合を例示すると、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

【0010】

A¹のアルカンジイル基としては、直鎖でも、分岐していてもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ペンタンジイル基及びヘキサジイル基などが挙げられる。

このアルカンジイル基の置換基としては、炭素数1～6のアルコキシ基及びヒドロキシ基などが挙げられる。

【0011】

基(a-1)は、X¹⁰及びX¹¹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の原子又は原子団を含む2価の基である。

基(a-1)のA¹⁰、A¹¹及びA¹²における脂肪族炭化水素基は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル及びtert-ブチル等のアルキル基が挙げられる。

10

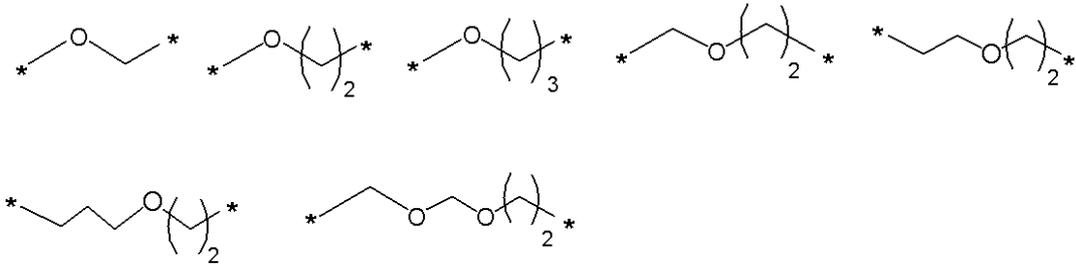
20

30

40

50

式 (a - 1) で表される基のうち、 X^{11} が酸素原子である基としては、

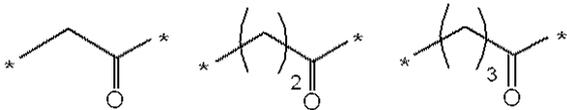


などが挙げられる (* は結合手を表す) 。

10

【 0 0 1 2 】

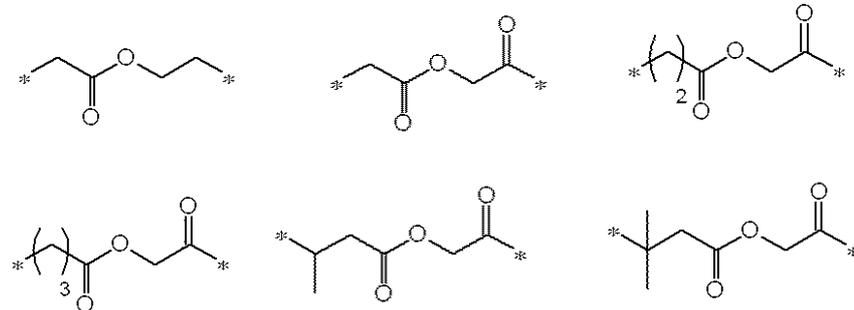
式 (a - 1) で表される基のうち、 X^{11} がカルボニル基である基としては、



などが挙げられる (* は結合手を表す) 。

【 0 0 1 3 】

式 (a - 1) で表される基のうち、 X^{11} がカルボニルオキシ基である基としては、



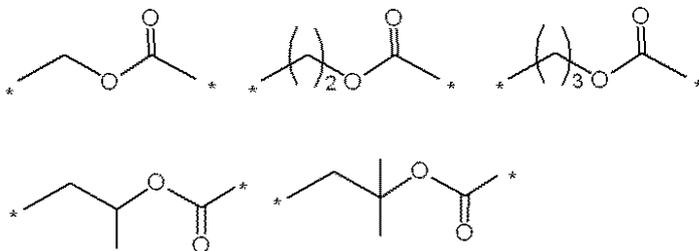
20

などが挙げられる (* は結合手を表す) 。

【 0 0 1 4 】

式 (a - 1) で表される基のうち、 X^{11} がオキシカルボニル基である基としては、

30



などが挙げられる (* は結合手を表す) 。

【 0 0 1 5 】

環 X^1 の複素環は、 A^1 と結合する窒素原子以外のヘテロ原子 (例えば、酸素原子及び窒素原子など) を、環を構成している原子として有していてもよい。

40

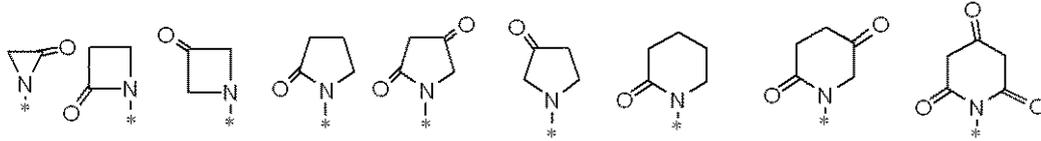
また、複素環を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、例えば、環 X^1 は、複数個のカルボニル基を有していてもよい。

【 0 0 1 6 】

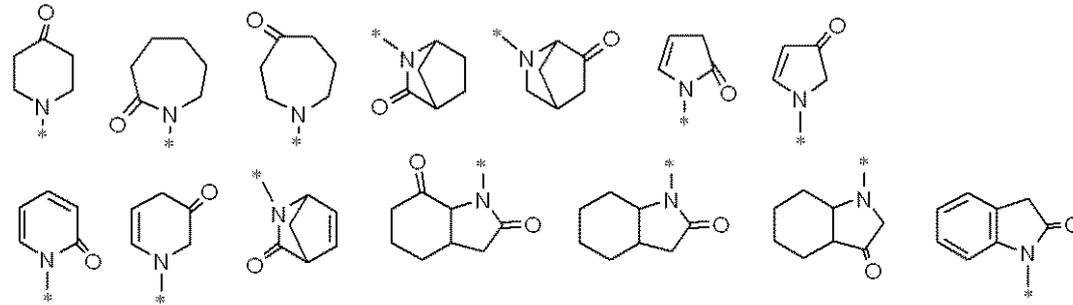
環 X^1 は、環構成原子として、少なくとも 1 つのカルボニル基に含まれる炭素原子と、少なくとも 1 つの窒素原子とを含むものであれば、芳香性を有する芳香族複素環であってもよいし、芳香性を有さないものであってもよい。また、単環式及び多環式のいずれであってもよい。具体的に化合物 (I) の X^1 を、式 (I) において、



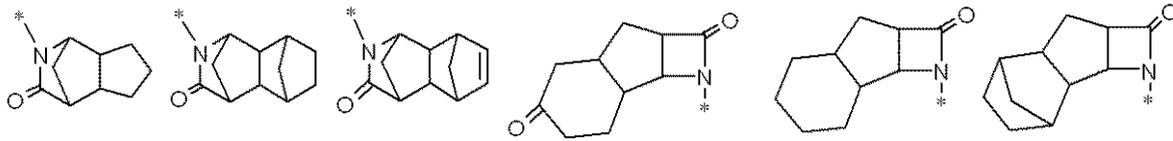
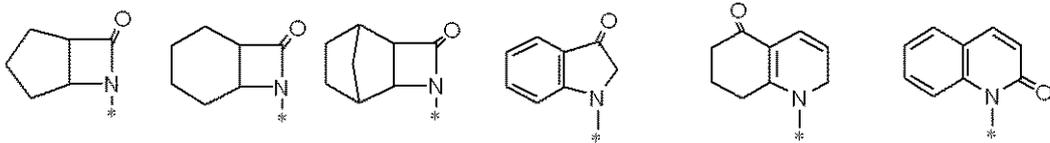
で示される基の形式で例示すると、以下の基が挙げられる。なお、*はA¹との結合手である。



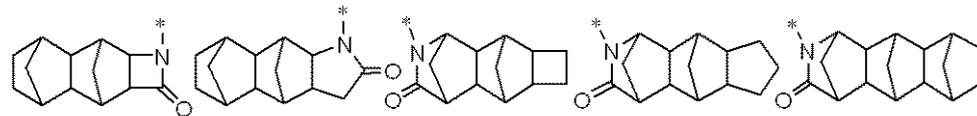
10



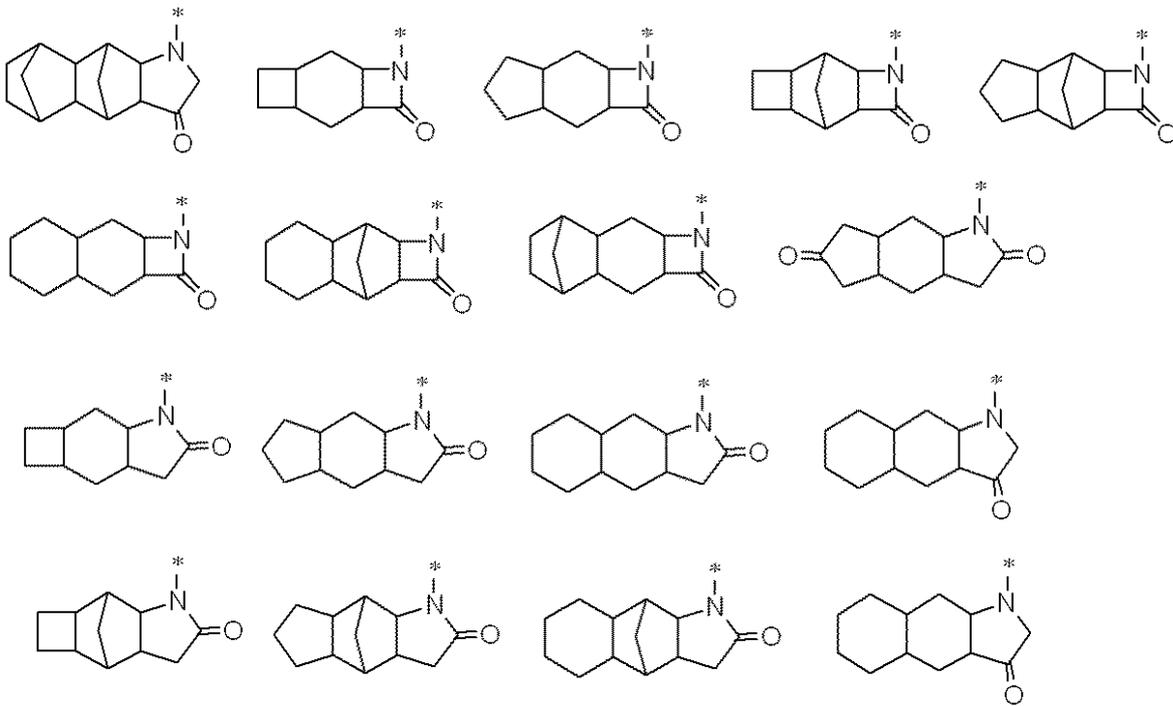
20



30



【 0 0 1 7 】



10

20

30

40

50

【0018】

複素環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～24の炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数2～4のアシルオキシ基に置換されていてもよい。

炭素数1～24の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれであってもよい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基及びドデシル基などの脂肪族炭化水素基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基及びイソボルニル基などの脂環式炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、*p*-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基及び2-メチル-6-エチルフェニルなどの芳香族炭化水素基を挙げることができる。また、この炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を組み合わせたものであってもよい。これらの中でも、炭化水素基としては、炭素数1～12のアルキル基が好ましい。

【0019】

炭素数1～12のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-ヘキトキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、2-エチルヘキトキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられる。

炭素数2～4のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基などが挙げられる。

炭素数2～4の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。

【0020】

式(I)においては、 R^1 は水素原子及びメチル基が好ましい。

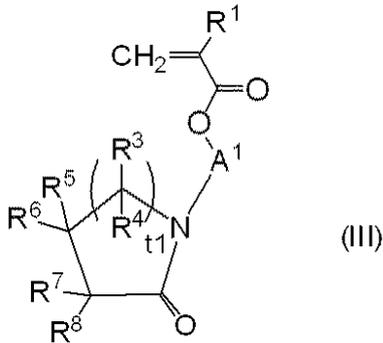
A^1 は、基(a-1)のうち、カルボニル基を有する2個の基、酸素原子を有する2個

の基が好ましく、カルボニル基を有する 2 価の基がより好ましい。

X^1 は、4 ~ 6 員の複素環が好ましく、4 ~ 6 員の複素環と脂環式炭化水素との縮合環であってもよい。また、 X^1 に含まれるカルボニル基と窒素原子とは隣接しているものが好ましい。なお、ここでいう 4 員の複素環とは、環を構成している原子が 4 つであることを意味する。

【0021】

カルボニル基と窒素原子とが隣接する X^1 を有する化合物 (I) としては例えば、以下の式 (III) で表される化合物が挙げられる。



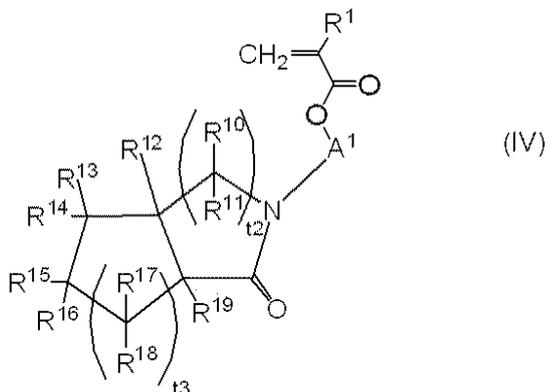
式 (III) 中、 R^1 及び A^1 は前記と同じ意味を表す。

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 (以下、「 $R^3 \sim R^8$ 」のように表記する。) は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表すか、 $R^3 \sim R^8$ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 30 の環を形成する。該炭化水素基及び該環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基に置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環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。

t_1 は、0 ~ 3 の整数を表し、 t_1 が 2 又は 3 の場合、複数の R^3 は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^4 は互いに同一でも異なってもよい。 t_1 は、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

【0022】

式 (III) において、 $R^3 \sim R^8$ から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成する化合物 (I) は例えば、式 (IV) で表される化合物 (以下、場合により「化合物 (IV)」という。) が挙げられる。



式 (IV) 中、 R^1 及び A^1 は前記と同じ意味を表す。

$R^{10} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表すか、 $R^{10} \sim R^{19}$ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 24 の環を形成する。該炭化水素基及び該環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよ

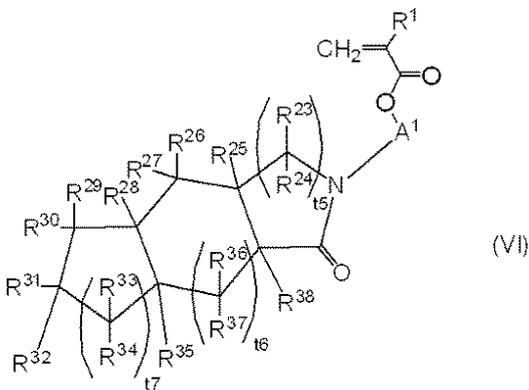
く、該炭化水素基及び該環を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

t 2 及び t 3 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。t 2 は 0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。t 3 は 1 又 2 が好ましく、1 がより好ましい。t 2 が 2 又は 3 の場合、複数の R¹⁰ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R¹¹ は互いに同一でも異なってもよい。t 3 が 2 又は 3 の場合、複数の R¹⁷ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R¹⁸ は互いに同一でも異なってもよい。

【 0 0 2 3 】

化合物 (I) は、化合物 (IV) において、R¹⁰ ~ R¹⁹ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成している化合物であってもよい。このような化合物としては、例えば、式 (VI) で表される化合物 (以下、場合により「化合物 (VI) 」という。) が挙げられる。

10



20

式 (VI) 中、R¹ 及び A¹ は前記と同じ意味を表す。

R²³ ~ R³⁸ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表すか、R²³ ~ R³⁸ の中から選ばれる少なくとも 2 つが互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 18 の環を形成する。該炭化水素基及び該環を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該炭化水素基及び該環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。

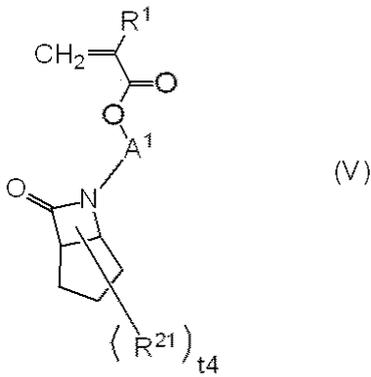
30

t 5、t 6 及び t 7 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。t 5 は 0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。t 6 は 0 又 1 が好ましく、1 がより好ましい。t 7 は、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。t 5 が 2 又は 3 の場合、複数の R²³ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R²⁴ は互いに同一でも異なってもよい。t 6 が 2 又は 3 の場合、複数の R³⁶ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R³⁷ は互いに同一でも異なってもよい。t 7 が 2 又は 3 の場合、複数の R³³ は互いに同一でも異なってもよく、複数の R³⁴ は互いに同一でも異なってもよい。

【 0 0 2 4 】

化合物 (IV) の中でも、式 (V) で表される化合物 (以下、場合により「化合物 (V) 」という。) が好ましい。

40



10

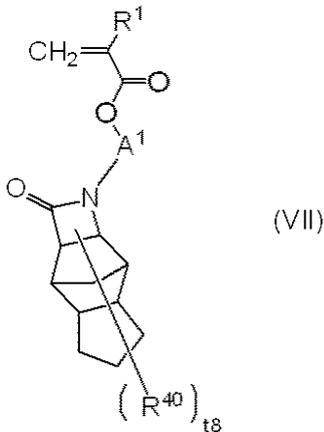
式 (V) 中、 R^1 及び A^1 は前記と同じ意味を表す。

t_4 は、0 ~ 8 の整数を表す。

R^{21} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表し、 t_4 が 2 以上の場合、複数の R^{21} は互いに同一でも異なってもよい。

【0025】

さらに、化合物 (VI) は、以下の式 (VII) で表される化合物 (以下、場合により「化合物 (VII)」という。) であってもよい。



20

30

式 (VII) 中、 R^1 及び A^1 は前記と同じ意味を表す。

t_8 は、0 ~ 14 の整数を表す。

R^{40} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基を表し、 t_8 が 2 以上の場合、複数の R^{40} はそれぞれ独立である。 t_8 は、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

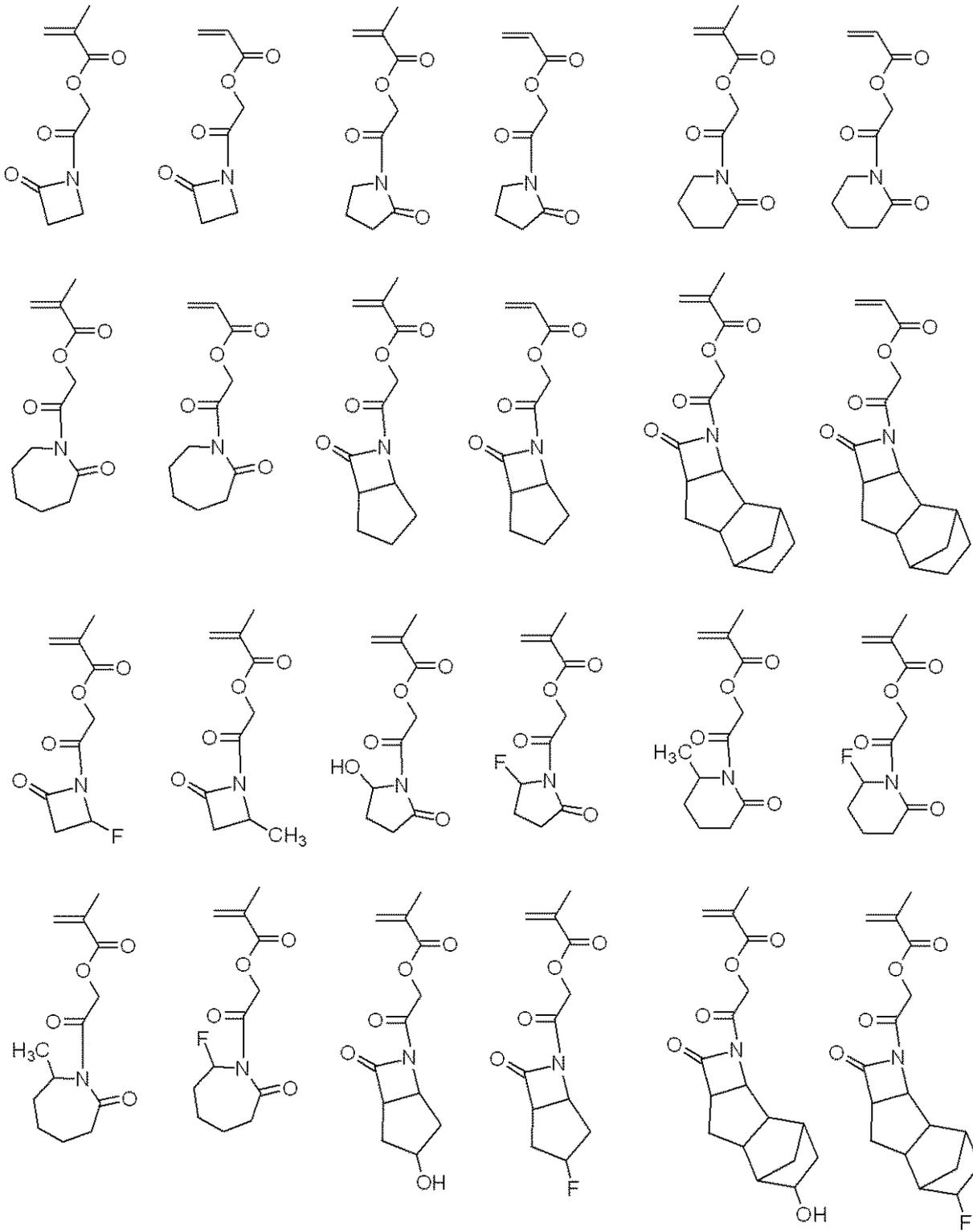
【0026】

化合物 (III) の $R^3 \sim R^8$ 、化合物 (IV) の $R^{10} \sim R^{19}$ 、化合物 (V) の R^{21} 、化合物 (VI) の $R^{23} \sim R^{38}$ 、化合物 (VII) の R^{40} において、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基及びアシルオキシ基の具体例は、化合物 (I) の X^1 が任意に有する置換基として説明したものと同一である。

40

【0027】

化合物 (I) の具体例は、以下のとおりである。



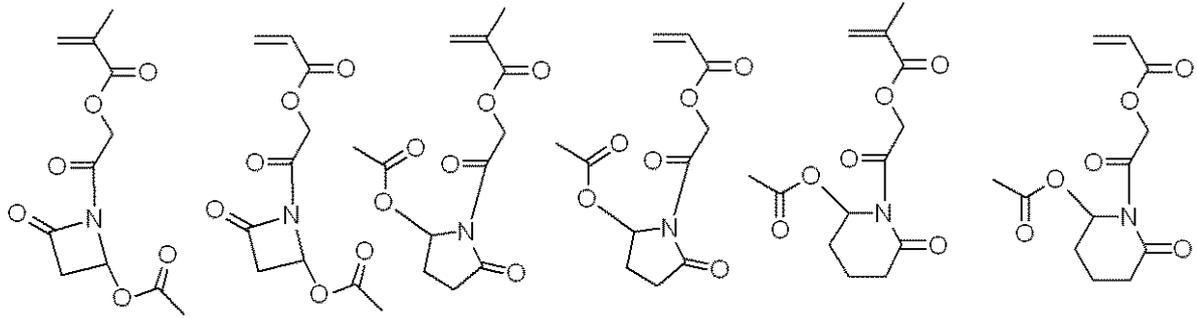
10

20

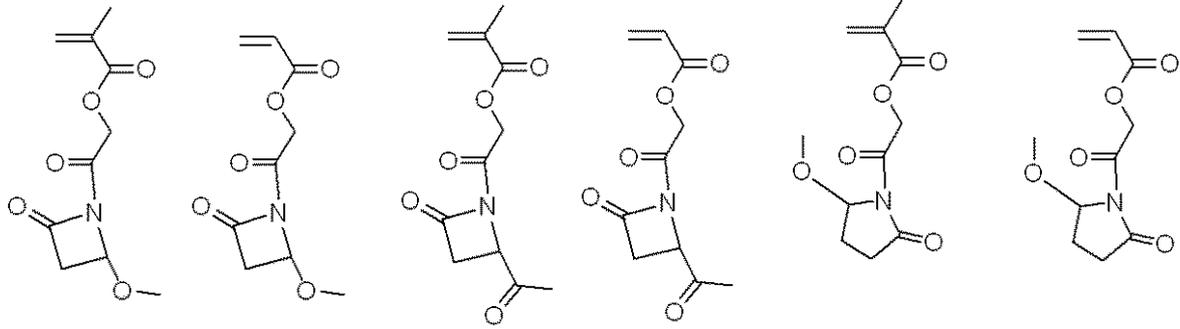
30

40

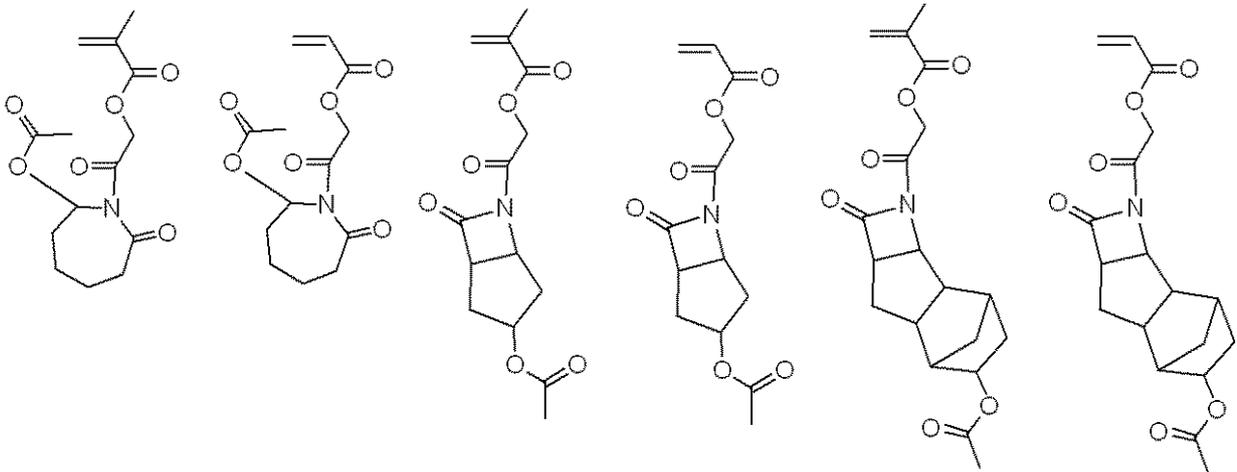
【 0 0 2 8 】



10

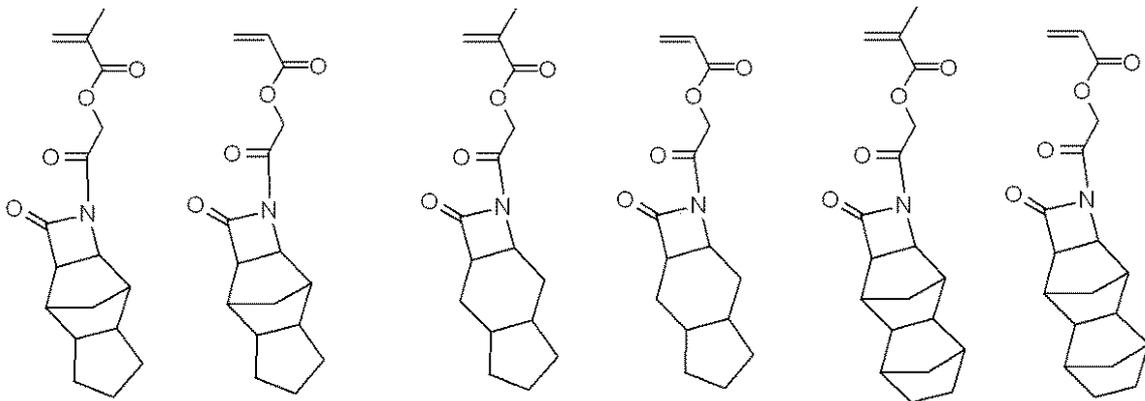


20



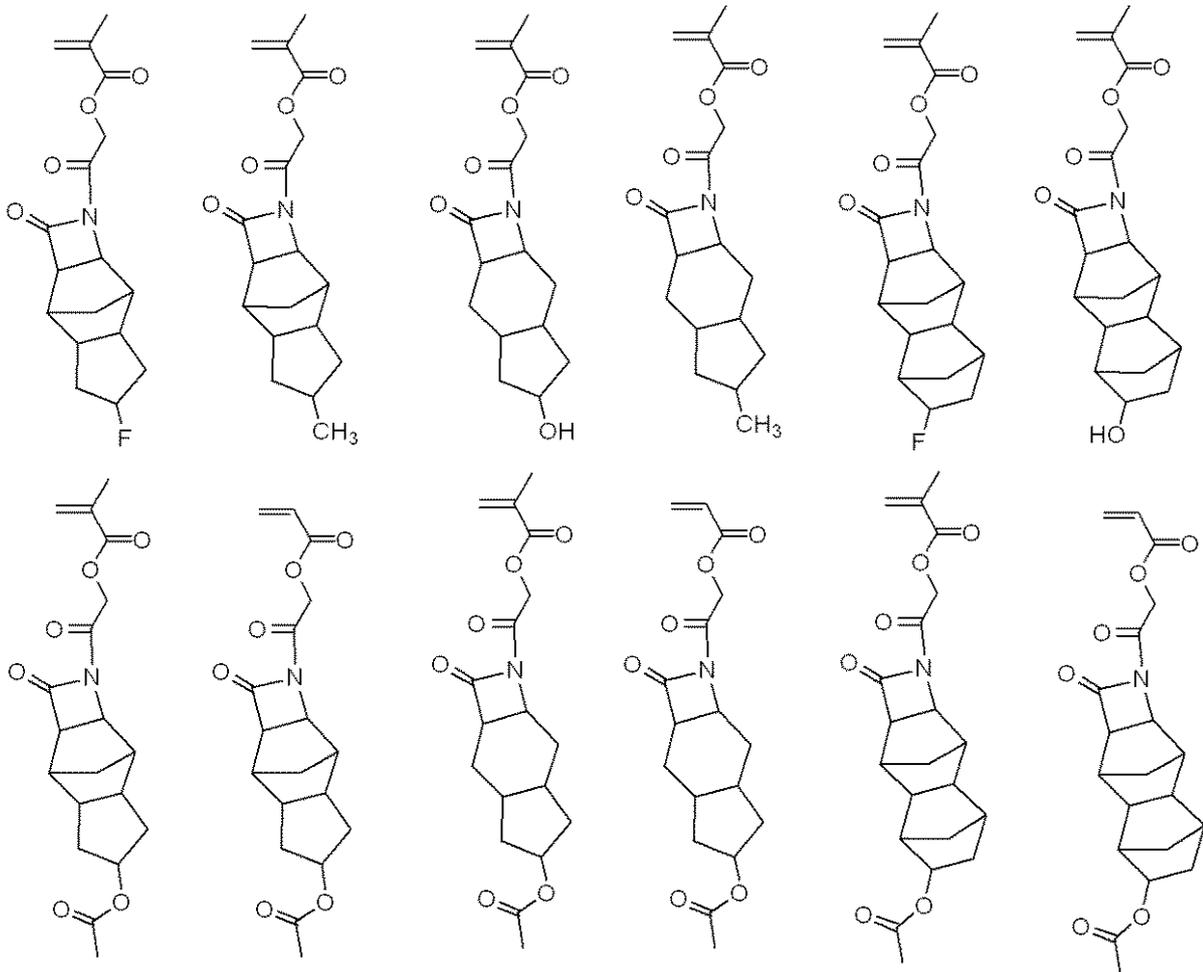
30

【 0 0 2 9 】



40

【 0 0 3 0 】



10

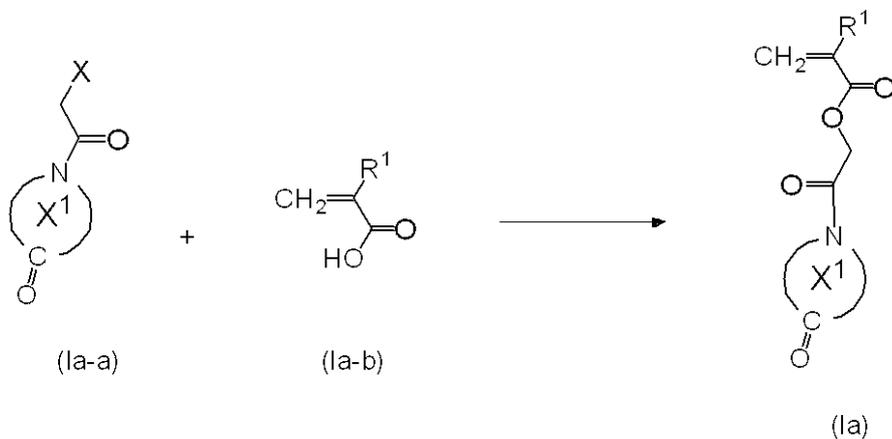
20

【 0 0 3 1 】

化合物 (I) は、以下のようにして製造することができる。

例えば、 A^1 が $-CH_2-CO-$ である化合物 (I) は、式 (I a - a) で表される化合物と式 (I a - b) で表される化合物とを、触媒の存在下、溶剤中で反応させることにより得ることができる。ここで用いる触媒としては、炭酸カリウム及びヨウ化カリウムが好ましく、溶剤としては、ジメチルホルムアミドが好ましい。

30



40

式中、Xは、ハロゲン原子を表し、その他の符号は前記と同じ意味を表す。

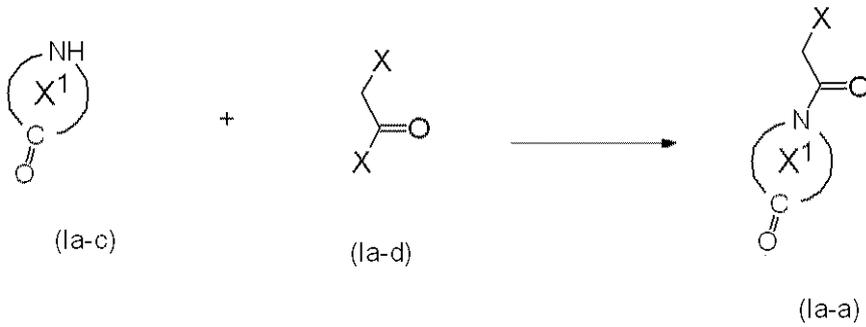
Xのハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。

式 (I a - b) で表される化合物としては、アクリル酸及びメタクリル酸などが挙げられ、これらは市場から容易に入手できる。

式 (I a - a) で表される化合物は例えば、式 (I a - c) で表される化合物と式 (I

50

a - d) で表される化合物とを、塩基触媒の存在下、溶剤中で反応させることにより得ることができる。ここで用いる塩基触媒としてはピリジンが好ましく、溶剤としては、テトラヒドロフランが好ましい。

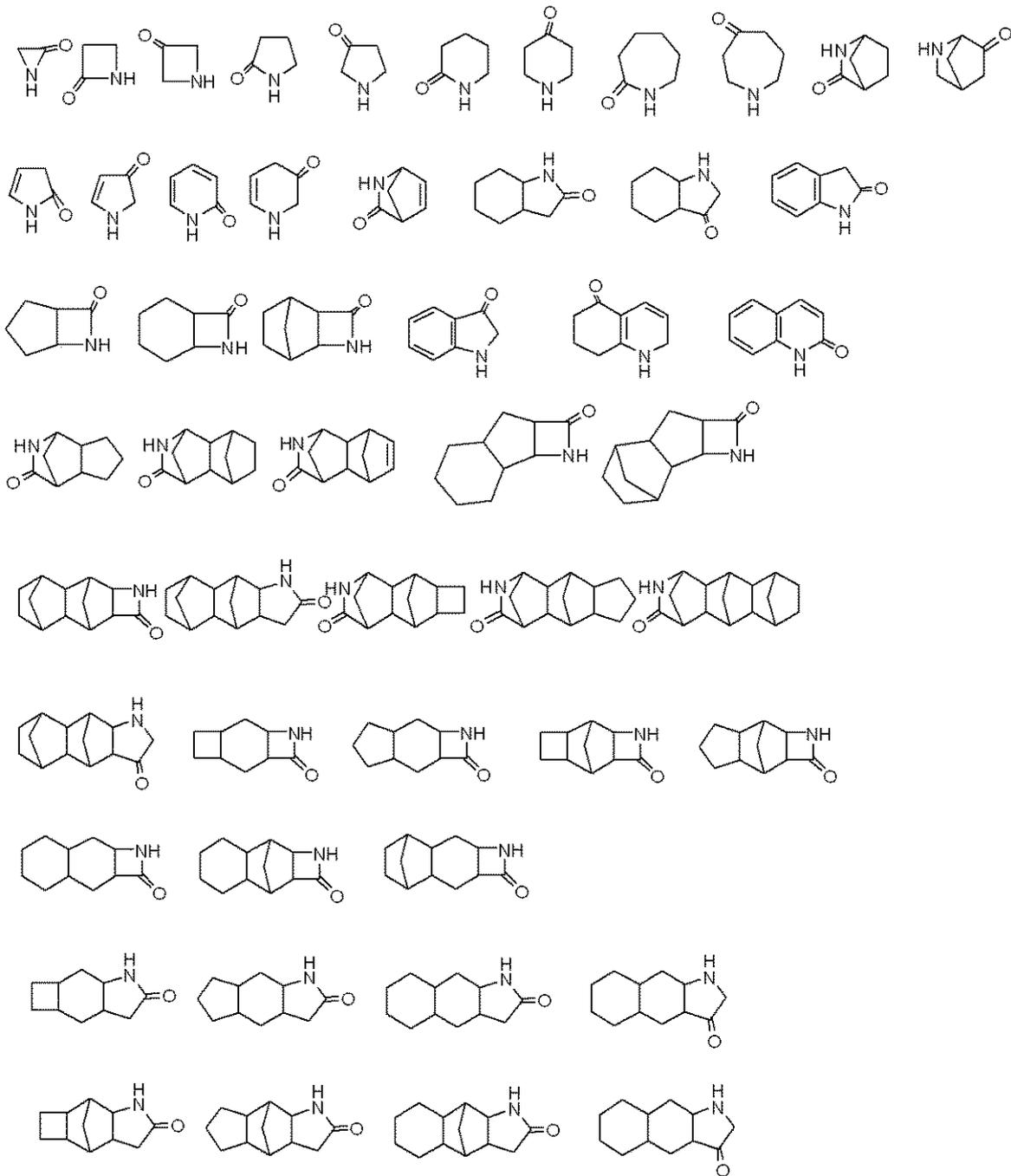


10

【 0 0 3 2 】

式 (I a - d) で表される化合物としては、クロロアセチルクロリドなどが挙げられ、このクロロアセチルクロリドは市場から容易に入手できる。

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



10

20

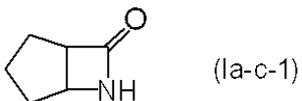
30

40

50

【0033】

例えば、式(Ia-c-1)で表される化合物は、シクロペンテンとイソシアン酸クロロホルムとの反応により得ることができる(特表2007-514775号公報参照)。



【0034】

樹脂(A)においては、化合物(I)に由来する構造単位の含有割合は、樹脂(A)の総質量に対し、通常、1~100質量%であり、5~95質量%の範囲が好ましく、10~80質量%の範囲がより好ましい。

【0035】

樹脂(A)は、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる特性を有する。ここでいう「酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる」

とは、酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となることを意味する。そのために、樹脂(A)は、化合物(I)に由来する構造単位に加えて、後述する酸不安定モノマーに由来する構造単位又は公知の酸不安定基を付与し得る1種以上有することが好ましい。

【0036】

本明細書において、化合物の個々の官能基(基)を例示することがあるが、ここで共通する基を定義する。このような定義において、「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。

【0037】

「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いう。該脂肪族炭化水素基はさらに鎖式炭化水素基及び脂環式炭化水素基に分類され、本明細書でいう脂肪族炭化水素基とは、鎖式炭化水素基及び脂環式炭化水素基並びにこれらが組み合わさった脂肪族炭化水素基を含む。

10

【0038】

鎖式炭化水素基のうち1価のものは、典型的にはアルキル基であり、当該アルキル基としては、メチル基(C₁)、エチル基(C₂)、プロピル基(C₃)、ブチル基(C₄)、ペンチル基(C₅)、ヘキシル基(C₆)、ヘプチル基(C₇)、オクチル基(C₈)、デシル基(C₁₀)、ドデシル基(C₁₂)、ヘキサデシル基(C₁₄)、ペンタデシル基(C₁₅)、ヘキシルデシル基(C₁₆)、ヘプタデシル基(C₁₇)及びオクタデシル基(C₁₈)などが挙げられ、これらは直鎖でも分岐していてもよい。この鎖式炭化水素基は特に限定しない限り、ここに例示したアルキル基の一部に炭素炭素二重結合などの不飽和結合を含んでいてもよいが、本明細書でいう鎖式炭化水素基は、このような不飽和結合などを有さない、飽和の鎖式炭化水素基、すなわちアルキル基であることが好ましい。2価の鎖式炭化水素基は、ここに示した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該当する。

20

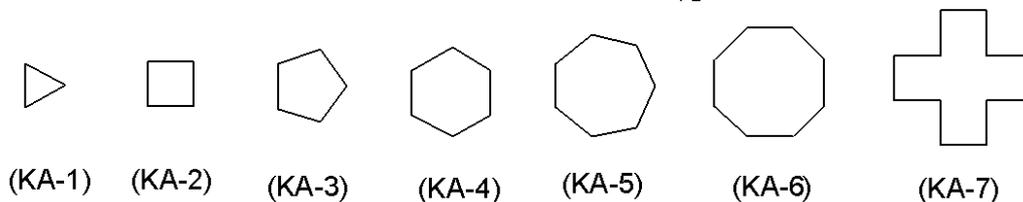
【0039】

脂環式炭化水素基のうち1価のものは、例えば、脂環式炭化水素から水素原子1個を取り去った基である。該脂環式炭化水素基には、炭素炭素不飽和結合1個程度を含む不飽和脂環式炭化水素基でもよく、炭素炭素不飽和結合を含まない飽和脂環式炭化水素基でもよいが、本明細書でいう脂環式炭化水素基は飽和であると好ましい。また、脂環式炭化水素基は単環式のものであっても、多環式のものであってもよい。ここでは、水素原子を取り去る前の脂環式炭化水素基としては例えば、単環式の脂環式炭化水素基が挙げられ、シクロアルカンが好ましい。例えば、

30

式(KA-1)で表されるシクロプロパン(C₃)、
式(KA-2)で表されるシクロブタン(C₄)、
式(KA-3)で表されるシクロペンタン(C₅)、
式(KA-4)で表されるシクロヘキサン(C₆)、
式(KA-5)で表されるシクロヘプタン(C₇)、
式(KA-6)で表されるシクロオクタン(C₈)、及び、
式(KA-7)で表されるシクロドデカン(C₁₂)などが挙げられる。

40

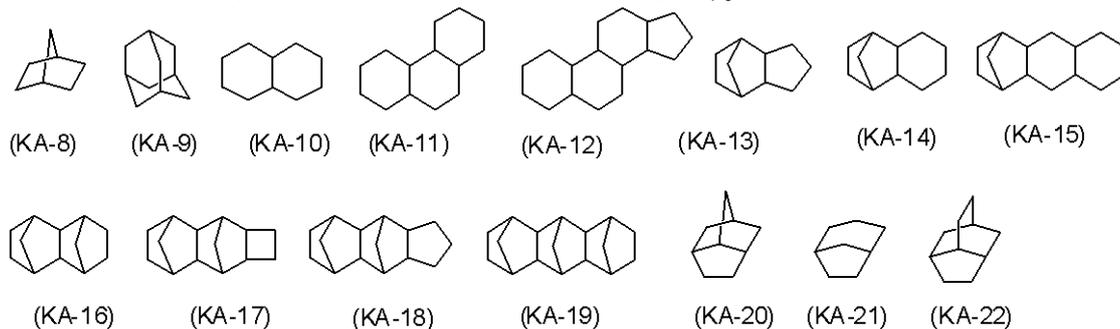


多環式の脂環式炭化水素としては例えば、
式(KA-8)で示されるビスシクロ[2.2.1]ヘプタン(以下「ノルボルナン」という場合がある。)(C₇)、
式(KA-9)で示されるアダマンタン(C₁₀)、

50

式 (KA-10) で示される脂環式炭化水素 (C_{10})、
 式 (KA-11) で示される脂環式炭化水素 (C_{14})、
 式 (KA-12) で示される脂環式炭化水素 (C_{17})、
 式 (KA-13) で示される脂環式炭化水素 (C_{10})、
 式 (KA-14) で示される脂環式炭化水素 (C_{11})、
 式 (KA-15) で示される脂環式炭化水素 (C_{15})、
 式 (KA-16) で示される脂環式炭化水素 (C_{12})、
 式 (KA-17) で示される脂環式炭化水素 (C_{14})、
 式 (KA-18) で示される脂環式炭化水素 (C_{15})、
 式 (KA-19) で示される脂環式炭化水素 (C_{17})、
 式 (KA-20) で示される脂環式炭化水素 (C_9)、
 式 (KA-21) で示される脂環式炭化水素 (C_8) 及び、
 式 (KA-22) で示される脂環式炭化水素 (C_{10}) などが挙げられる。

10



20

ここに示した脂環式炭化水素を「式 (KA-1) ~ 式 (KA-22) の脂環式炭化水素」という場合がある。

2 価の脂環式炭化水素基とは、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。

【0040】

芳香族炭化水素基は 1 価の芳香族炭化水素基であり、典型的にはアリール基である。具体的には、フェニル基 (C_6)、ナフチル基 (C_{10})、アントリル基 (C_{14})、ピフェニル基 (C_{12})、フェナントリル基 (C_{14}) 及びフルオレニル基 (C_{13}) などを挙げることができる。

30

【0041】

脂肪族炭化水素基は置換基を有することがある。該置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、アリール基、アラルキル基及びアリールオキシ基を挙げることができる。

芳香族炭化水素基も置換基を有することがある。該置換基としては、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が挙げられる。

【0042】

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

40

アルコキシ基としては、メトキシ基 (C_1)、エトキシ基 (C_2)、プロポキシ基 (C_3)、ブトキシ基 (C_4)、ペンチルオキシ基 (C_5)、ヘキシルオキシ基 (C_6)、ヘプチルオキシ基 (C_7)、オクチルオキシ基 (C_8)、デシルオキシ基 (C_{10}) 及びドデシルオキシ基 (C_{12}) などが挙げられ、該アルコキシ基は直鎖でも分岐していてもよい。

アシル基としては、アセチル基 (C_2)、プロピオニル基 (C_3)、ブチリル基 (C_4)、パレイル基 (C_5)、ヘキシルカルボニル基 (C_6)、ヘプチルカルボニル基 (C_7)、オクチルカルボニル基 (C_8)、デシルカルボニル基 (C_{10}) 及びドデシルカルボニル基 (C_{12}) などのアルキル基とカルボニル基とが結合したものに加え、ベンゾイル基 (C_7) などのように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。該アシル基のうち、アルキル基とカルボニル基とが結合したものの該アルキル基は直鎖でも分岐し

50

ていてもよい。

アリールオキシ基としては、上述したアリール基と酸素原子とが結合したものが挙げられる。

アルキル基としては、ベンジル基 (C_7)、フェネチル基 (C_8)、フェニルプロピル基 (C_9)、ナフチルメチル基 (C_{11}) 及びナフチルエチル基 (C_{12}) などが挙げられる。

【0043】

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

10

【0044】

<酸不安定モノマー>

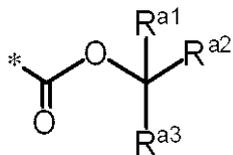
樹脂(A)は、酸不安定基を有するモノマーに由来する構造単位を、化合物(I)に由来する構造単位とともに有していることが好ましい。このようなモノマーは、1種のみ使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

【0045】

酸不安定モノマーに含まれる酸不安定基とは、酸の接触により脱離し得る保護基により保護されている親水性基を意味する。従って、酸不安定モノマーに由来する構造単位を有する樹脂は、酸と接触すると、保護基が脱離して親水基を生じ、アルカリ水溶液に可溶になる特性を有する。親水性基としては、ヒドロキシ基及びカルボキシ基が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。

20

親水性基がカルボキシ基である場合の酸不安定基は、該カルボキシ基の水素原子が、有機残基に置き換わり、カルボキシ基の-O-と結合する該有機残基の原子が第三級炭素原子である基が挙げられる。このような酸不安定基のうち、好ましい酸不安定基は例えば、以下の式(1)で表される基(以下、場合により「酸不安定基(1)」という。)である。



(1)

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の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに炭素数3~20の環を形成してもよい。 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して形成される環及び該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。*は結合手を表す。

【0046】

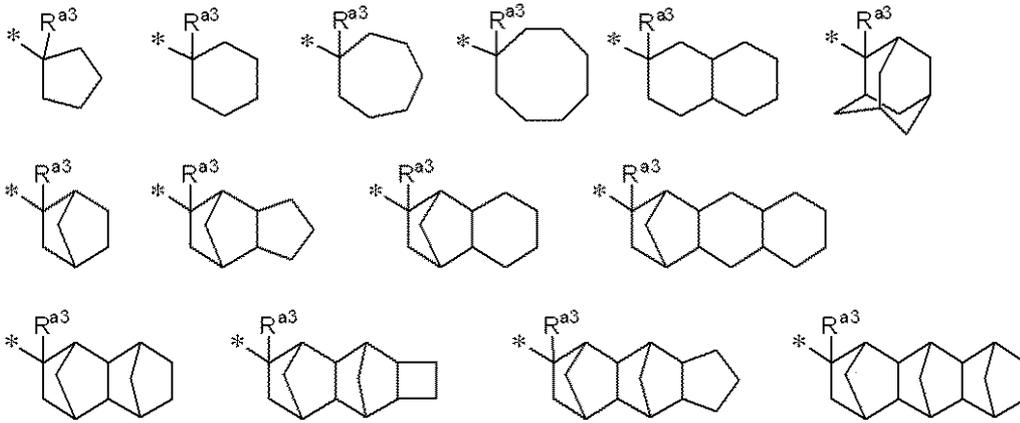
R^{a1} ~ R^{a3} の脂肪族炭化水素基とはアルキル基又は脂環式炭化水素基である。このアルキル基の具体例は、すでに例示したアルキル基のうち、炭素数が1~8のものが挙げられる。

40

R^{a1} ~ R^{a3} の脂環式炭化水素基も、すでに例示したもののうち、炭素数が8以下の脂環式炭化水素基を挙げることができる。

【0047】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して環を形成する場合の-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})で表される基としては、下記に示す基が挙げられる。このような環の炭素数は、好ましくは3~12の範囲である。



10

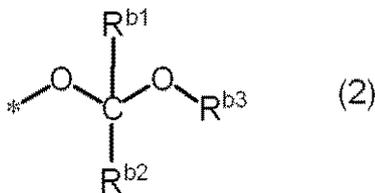
【0048】

酸不安定基(1)の具体例は、1,1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} ~ R^{a3} が全てアルキル基である基、このアルキル基のうち、1つはtert-ブトキシカルボニル基であると好ましい。)、2-アルキルアダマンタン-2-イルオキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともにアダマンチル環を形成し、 R^{a3} がアルキル基である基)及び1-(アダマンタン-1-イル)-1-アルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} がアルキル基であり、 R^{a3} がアダマンチル基である基)などが挙げられる。

【0049】

20

一方、親水性基がヒドロキシ基である場合の酸不安定基としては、該ヒドロキシ基の水素原子が、有機残基に置き換わり、アセタール構造又はケタール構造を含む基となったものが挙げられる。このような酸不安定基のうち、好ましい酸不安定基は例えば、以下の式(2)で表される基(以下、「酸不安定基(2)」という場合がある。)である。



30

式(2)中、 R^{b1} 及び R^{b2} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表し、 R^{b3} は、炭素数1~20の炭化水素基を表し、 R^{b2} 及び R^{b3} は互いに結合して、それらが各々結合する炭素原子及び酸素原子とともに炭素数3~20の環を形成してもよい。該炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、 R^{b2} 及び R^{b3} は互いに結合して形成される環を構成するメチレン基も、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。*は結合手を表す。

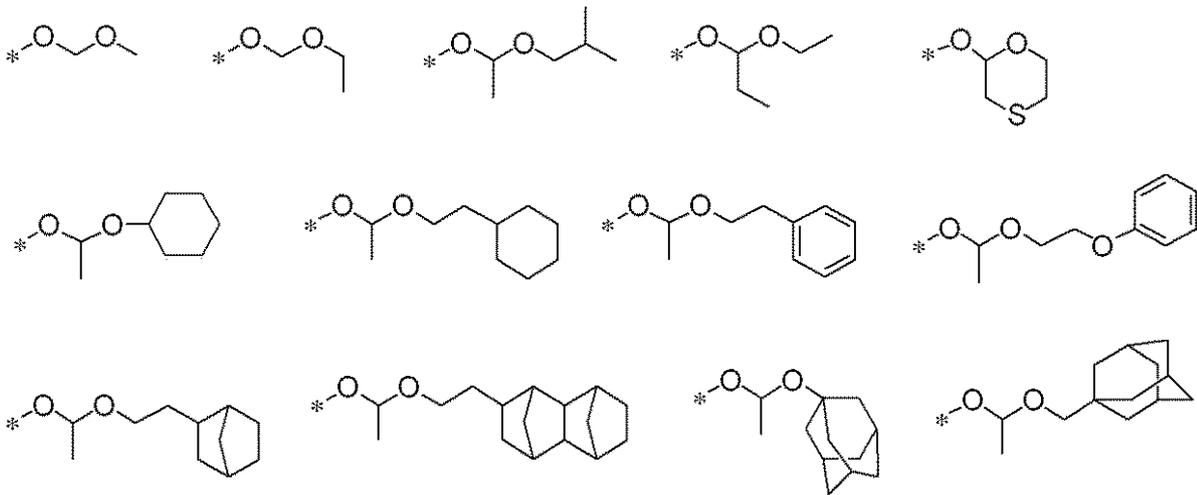
【0050】

R^{b1} ~ R^{b3} の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれでもよく、その具体例も炭素数の上限が20以下である範囲において、すでに例示したものと同一のものを含む。 R^{b2} 及び R^{b3} が互いに結合して形成する環は、 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して形成する環と同様のものが挙げられる。酸不安定基(2)としては、 R^{b1} 及び R^{b2} のうち、少なくとも1つは水素原子であるものが好ましい。

40

【0051】

酸不安定基(2)としては、以下の基が挙げられる。



10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

< モノマー (a 1) >

モノマー (a 1) は、好ましくは、酸不安定基と炭素 - 炭素二重結合とを分子内に有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する (メタ) アクリル系モノマーである。

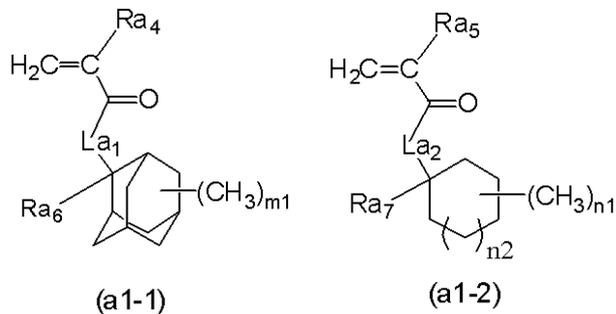
該モノマー (a 1) は好ましくは、酸不安定基 (1) 及び / 又は酸不安定基 (2) と、炭素 - 炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーであり、より好ましくは酸不安定基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーである。

【 0 0 5 3 】

酸不安定基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーの中でも、酸不安定基 (1) が、炭素数 5 ~ 20 の脂環式炭化水素構造を有する基が好ましい。立体的に嵩高い脂環式炭化水素構造を有する基を有する樹脂 (A) は、樹脂 (A) を含有する本レジスト組成物を用いてレジストパターンを製造したとき、より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。

【 0 0 5 4 】

脂環式炭化水素構造を有する基である酸不安定基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーの中でも、式 (a 1 - 1) で表されるモノマー (以下、「モノマー (a 1 - 1) 」という場合がある。) 又は式 (a 1 - 2) で表されるモノマー (以下、「モノマー (a 1 - 2) 」という場合がある。) が好ましい。樹脂 (A) 製造の際には、これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。



[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O - ($
 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表す。) で表される基を表す。ここで、 $*$ はカルボニル基 ($-CO-$) との結合手である。

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

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基を表す。

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表し、 $n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。 $n2$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

なお、式 (a 1 - 1) においてアダマンタン環にある「 $-(CH_3)_{m1}$ 」の表記は、

アダマンタン環を構成するメチレン基及び/又はメチン基の水素原子が、メチル基に置き換わっており、アダマンタン環に結合しているメチル基の個数が $m-1$ 個であることを意味する。同様に、式 (a1-2) においてシクロアルカン環にある「 $-(CH_3)_{n-1}$ 」の表記は、シクロアルカン環を構成するメチレン基の水素原子が、メチル基に置き換わっており、シクロアルカン環に結合しているメチル基の個数が $n-1$ 個であることを意味する。

【0055】

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

10

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} の脂肪族炭化水素基のうち、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る。 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。

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

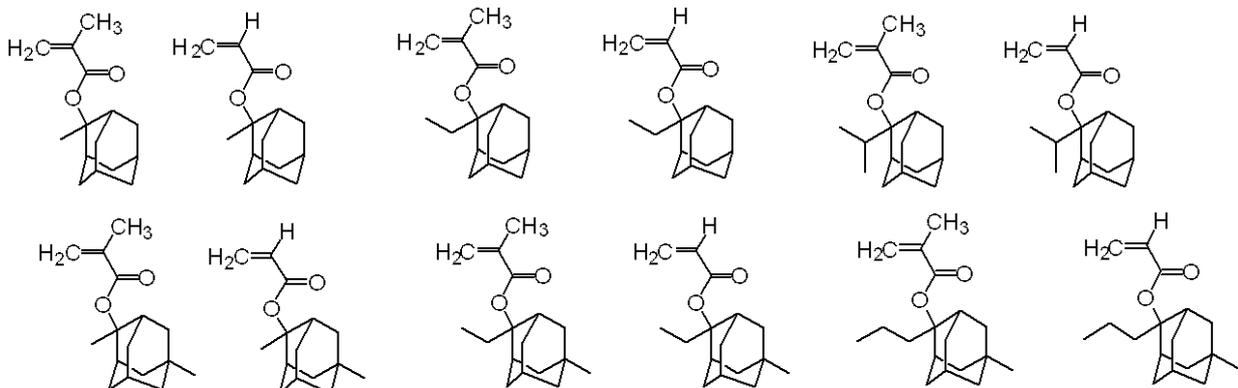
$n-1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

$n-2$ は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

20

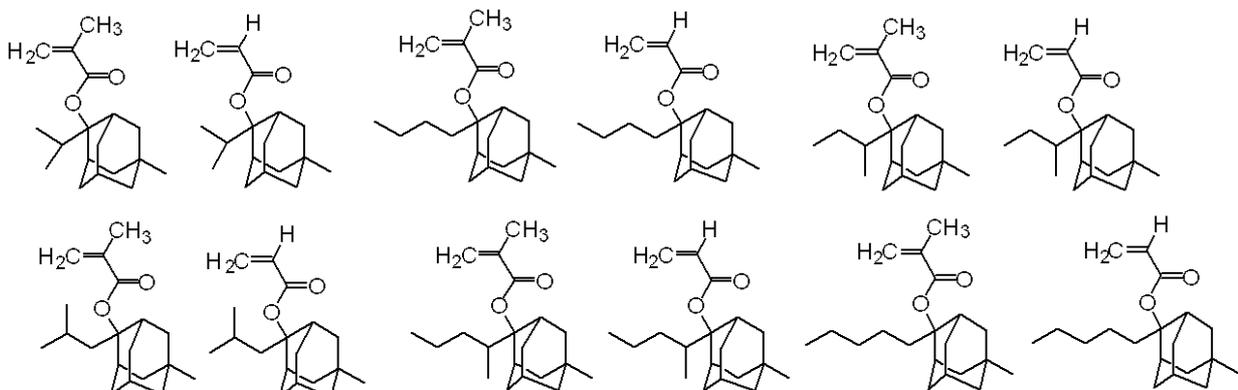
【0056】

モノマー (a1-1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。



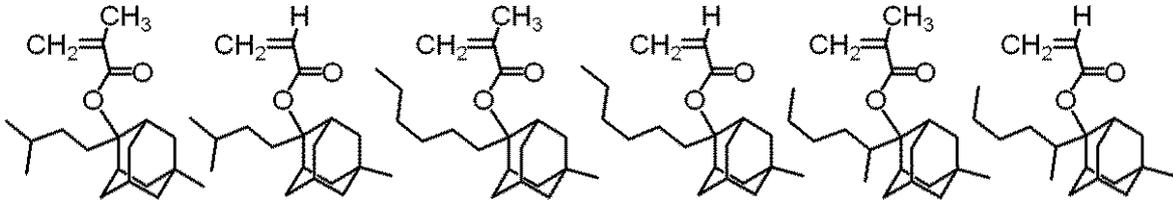
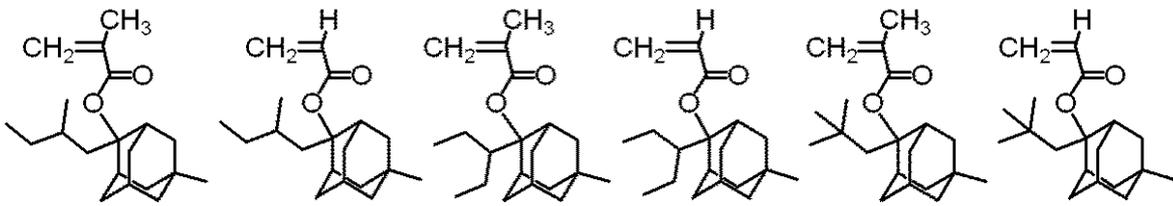
30

【0057】

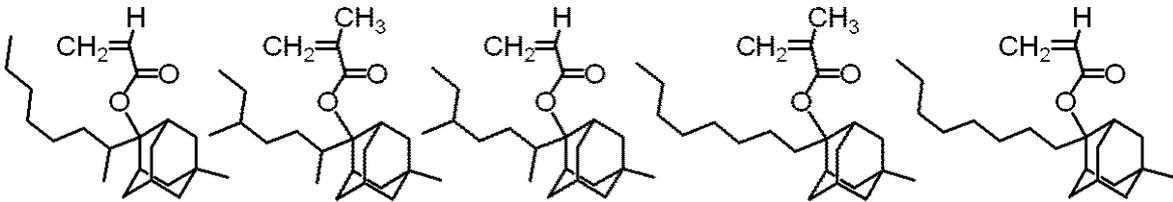
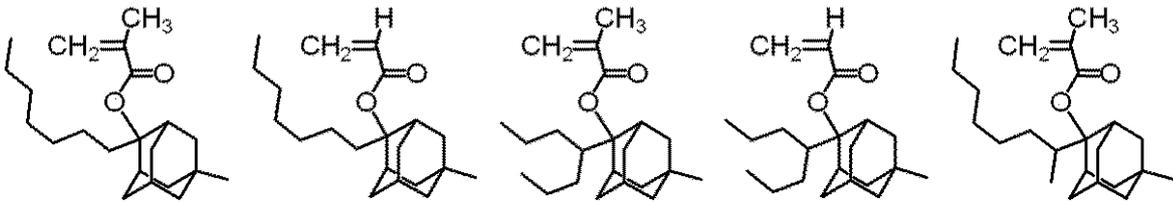


40

【0058】

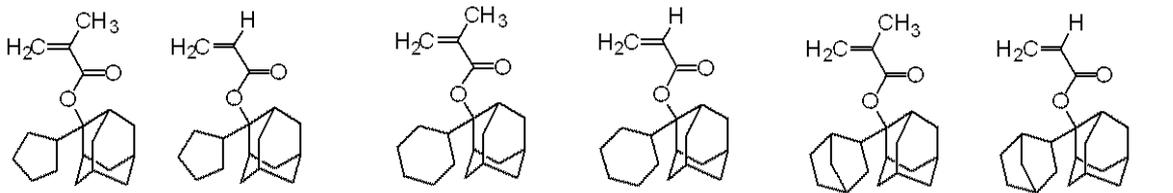


10

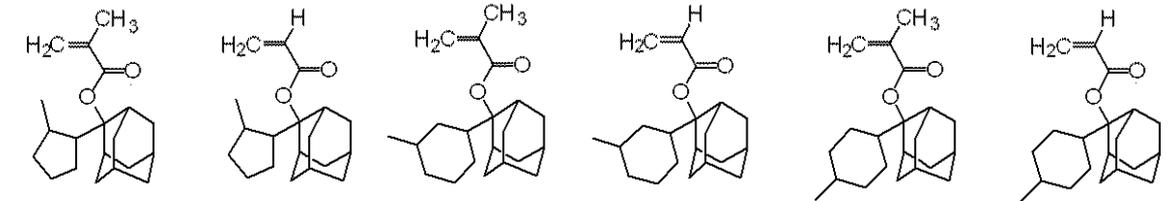


20

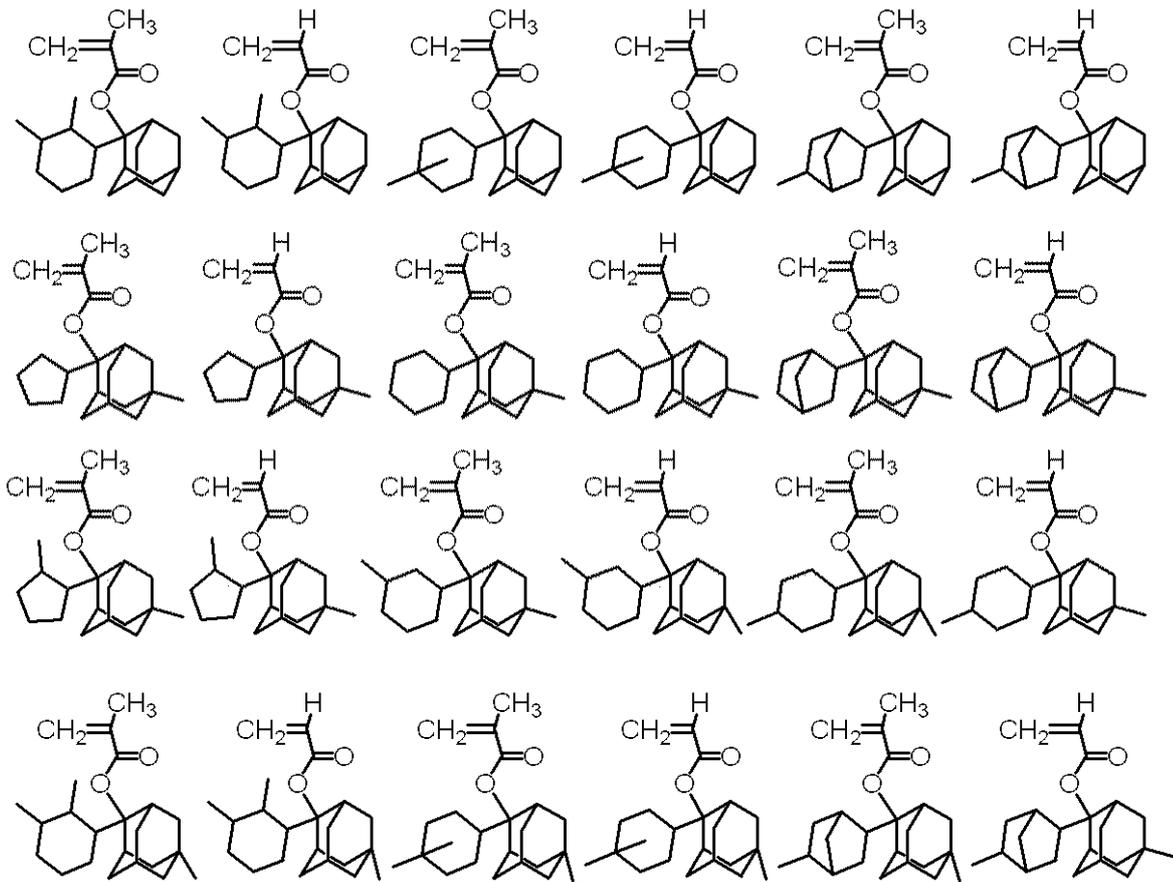
【 0 0 5 9 】



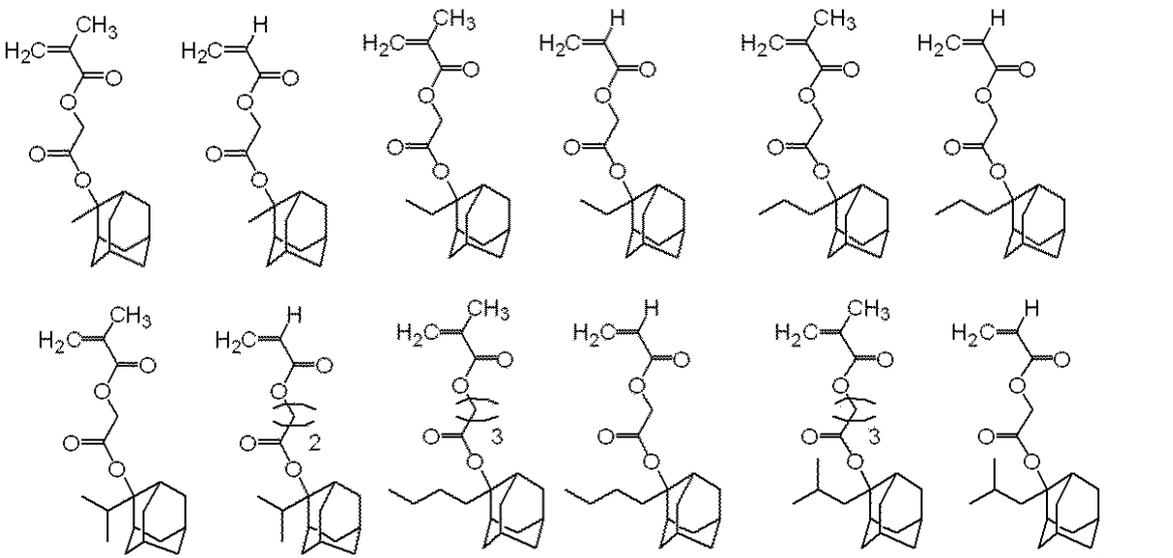
30



【 0 0 6 0 】



【 0 0 6 1 】



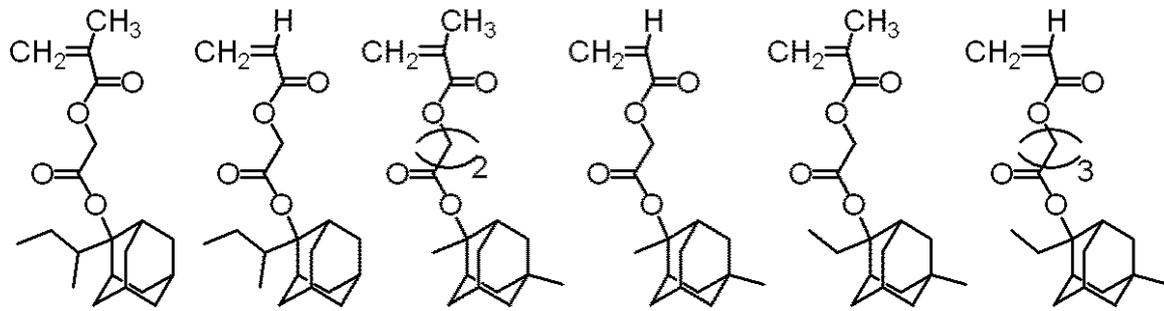
【 0 0 6 2 】

10

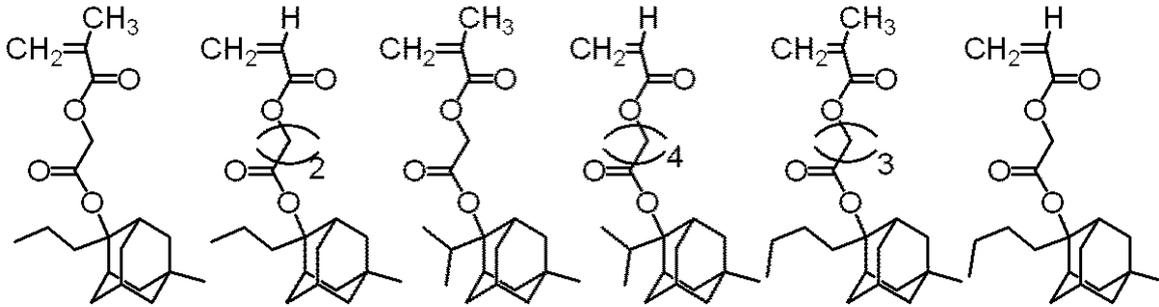
20

30

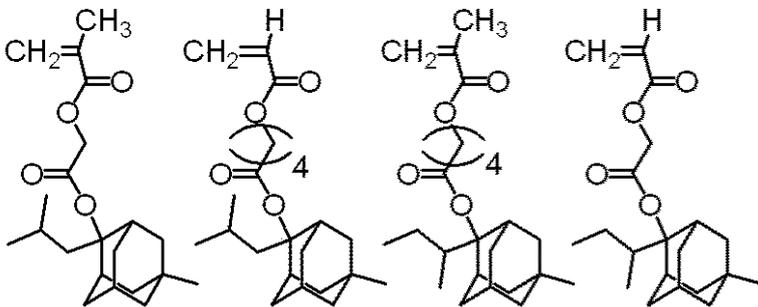
40



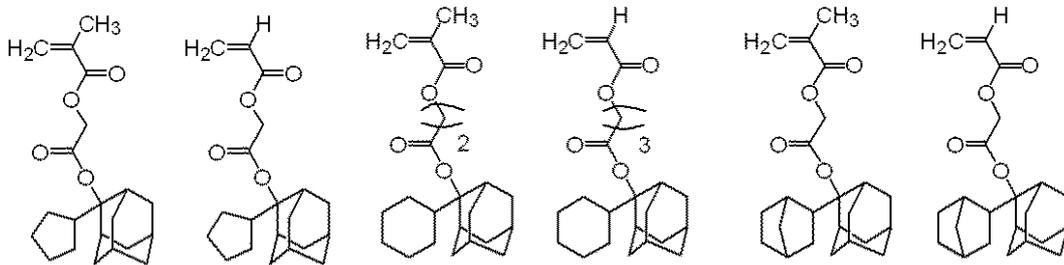
10



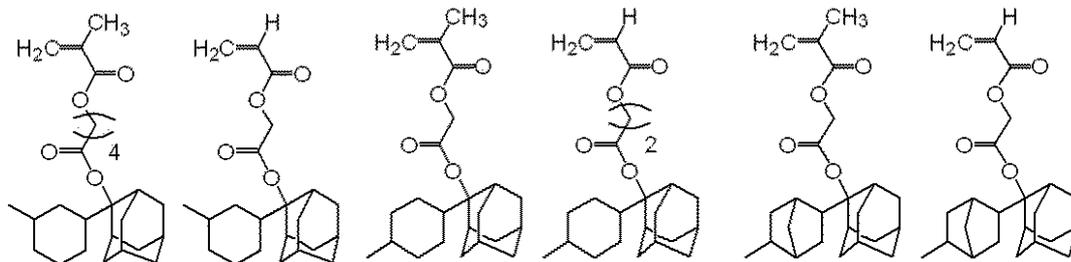
20



【 0 0 6 3 】

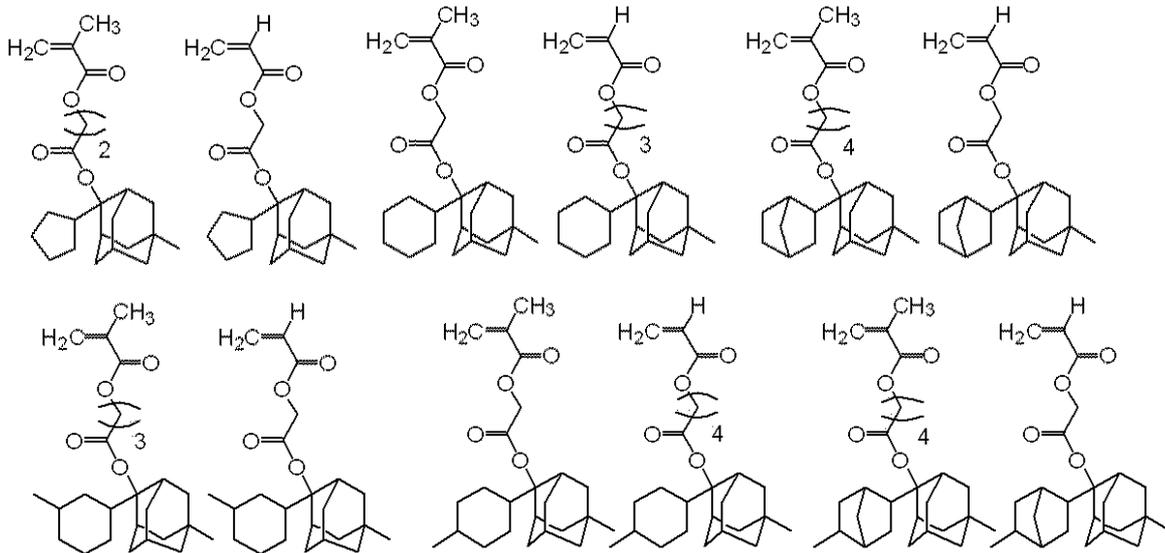


30



40

【 0 0 6 4 】



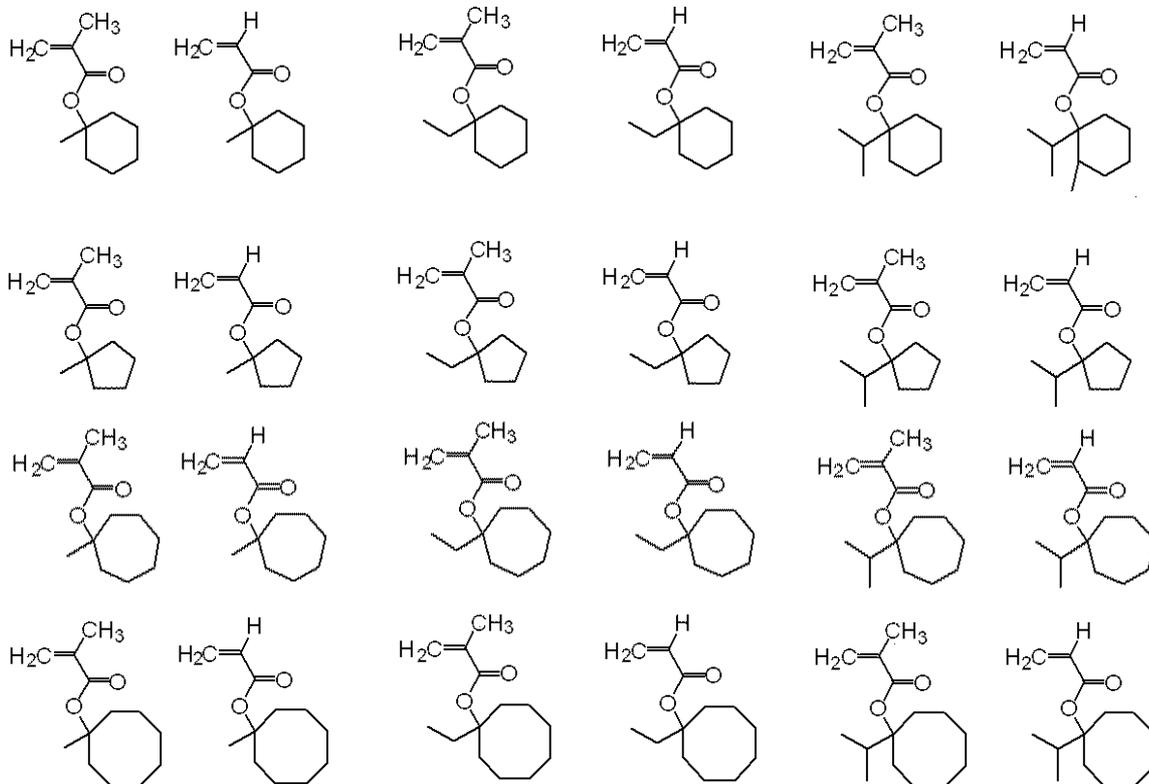
10

20

これらの中でも、モノマー（a1-1）としては、2-メチルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレート及び2-イソプロピルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレートが好ましく、2-メチルアダマンタン-2-イルメタクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イルメタクリレート及び2-イソプロピルアダマンタン-2-イルメタクリレートがより好ましい。

【0065】

モノマー（a1-2）としては、例えば、以下のものが挙げられる。



30

40

これらの中でも、モノマー（a1-2）としては、1-エチルシクロヘキサン-1-イル（メタ）アクリレートが好ましく、1-エチルシクロヘキサン-1-イルメタクリレートがより好ましい。

【0066】

樹脂（A）がモノマー（a1-1）及び/又はモノマー（a1-2）に由来する構造単位を有する場合、樹脂（A）の全構造単位（100モル%）に対して、これらモノマーに由来する構造単位の含有割合の合計は、10～95モル%の範囲が好ましく、15～90

50

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。

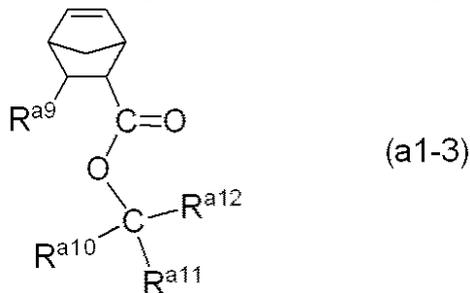
モノマー(a1-1)に由来する構造単位及び/又はモノマー(a1-2)に由来する構造単位の含有割合の合計をこのような範囲にするためには、樹脂(A)を製造する際に、全モノマーの使用量に対するモノマー(a1-1)及び/又はモノマー(a1-2)の使用量を調整すればよい。

【0067】

樹脂(A)は、上述した(メタ)アクリル系モノマー以外に、酸不安定基(1)と炭素-炭素二重結合とを分子内に有する他のモノマーに由来する構造単位を有していてもよい。

【0068】

他のモノマーとして例えば、以下の式(a1-3)で表されるノルボルネン環を有するモノマー(以下、「モノマー(a1-3)」という場合がある。)が挙げられる。



式(a1-3)中、

R^{a9} は、水素原子、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基、カルボキシル基、シアノ基又は $-COOR^{a13}$ を表す。

R^{a13} は、炭素数1～20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で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1～20の脂肪族炭化水素基を表すか、或いは、 R^{a10} 及び R^{a11} が互いに結合して、これらが結合している炭素原子とともに、炭素数3～20の環を形成し、該脂肪族炭化水素基及び環を構成する水素原子は、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及び環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。

【0069】

R^{a9} のヒドロキシ基を有する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が挙げられる。

R^{a13} は、好ましくは、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である。 $-COOR^{a13}$ としては例えば、メトキシカルボニル基(C_2)及びエトキシカルボニル基(C_3)など、すでに例示したアルコキシ基にカルボニル基がさらに結合した基が挙げられる。

$R^{a10} \sim R^{a12}$ の脂肪族炭化水素基としては、鎖式脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基が挙げられ、炭素数20以下の範囲において、すでに例示したものを含む。

R^{a10} 及び R^{a11} が互いに結合して形成される環は、脂環式炭化水素環が好ましく、シクロヘキサン環及びアダマンタン環がより好ましい。

【0070】

モノマー(a1-3)としては、例えば、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-tert-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチルアダマンタン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチルアダマンタン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-

10

20

30

40

50

メチル - 1 - (4 - オキシシクロヘキシル) エチル及び 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 - メチルエチルなどが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

モノマー (a 1 - 3) を用いて製造された樹脂 (A) にはモノマー (a 1 - 3) に由来する、立体的に高い構造単位が含まれることになる。このように立体的に高い構造単位を有する樹脂 (A) を含有する本レジスト組成物により、レジストパターンを製造すれば、より良好な解像度でレジストパターンを得ることができる。さらにモノマー (a 1 - 3) を用いることにより、樹脂 (A) の主鎖に剛直なノルボルナン環を導入できるため、該樹脂 (A) を含む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が得られ易いという傾向がある。

10

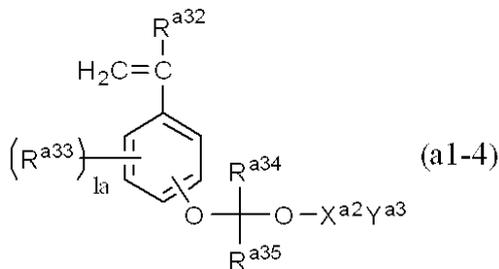
【 0 0 7 2 】

上述のように、良好な解像度でレジストパターンを製造できることや、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られ易いという点では、樹脂 (A) の全構造単位 (1 0 0 モル %) に対する、モノマー (a 1 - 3) に由来する構造単位の含有割合は 1 0 ~ 9 5 モル % の範囲が好ましく、 1 5 ~ 9 0 モル % の範囲がより好ましく、 2 0 ~ 8 5 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 7 3 】

前記他のモノマーとしては、さらに以下の式 (a 1 - 4) で表されるモノマー (以下、「モノマー (a 1 - 4) 」という場合がある。) が挙げられる。

20



式 (a 1 - 4) 中、

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

30

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

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

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

X^{a2} は、単結合又は炭素数 1 ~ 1 7 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水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよい。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 (- S O ₂ -) 又は - N (R^c) - で示される基で置き換わっていてもよい。ここで、 R^c は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

40

Y^{a3} は、炭素数 1 ~ 1 8 の炭化水素基であり、該炭化水素基を構成する水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基で置換されていてもよい。

【 0 0 7 4 】

式 (a 1 - 4) において、 R^{a32} の「ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基」のうちアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 の範囲において、すでに例示したものが挙げられる。ハロゲン原子を有するアルキル基としては、このアルキル基を構成する水素原子がハロゲン原子に置き換わったものであり、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロ

50

エチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基及びトリヨードメチル基などが挙げられる。

R^{a32} 及び R^{a33} のハロゲン原子、アルコキシ基及びアシル基の具体例はすでに例示したものを含む。

R^{a34} 及び R^{a35} の炭化水素基は、鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれであってもよい。その具体例は、各々の炭素数の範囲において、すでに例示したものを含む。これらのうち、鎖式炭化水素基としては、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基が好ましく、脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基及びイソボルニル基などが好ましい。該芳香族炭化水素基は、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、*p*-メチルフェニル基、*p-tert*-ブチルフェニル基、*p*-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基及び 2-メチル-6-エチルフェニルなどが好ましい。

10

【0075】

R^{a32} 及び R^{a33} がアルキル基である場合、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。

20

R^{a33} のアルコキシ基としては、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。

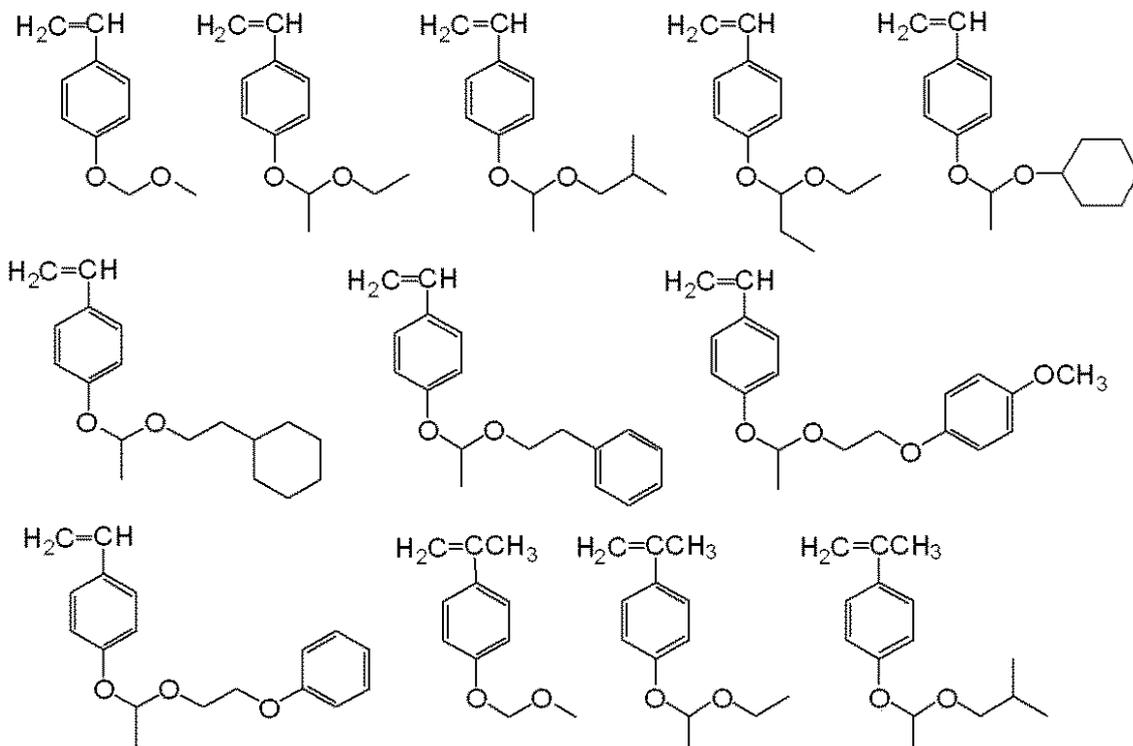
X^{a2} の脂肪族炭化水素基としては、鎖式炭化水素基が好ましく、飽和の鎖式炭化水素基がより好ましい。

Y^{a3} の炭化水素基は、好ましくは、炭素数 3~18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6~18 の芳香族炭化水素基である。

X^{a2} 及び Y^{a3} における置換基は、好ましくはヒドロキシ基である。

【0076】

モノマー (a1-4) としては、例えば、以下のものが挙げられる。

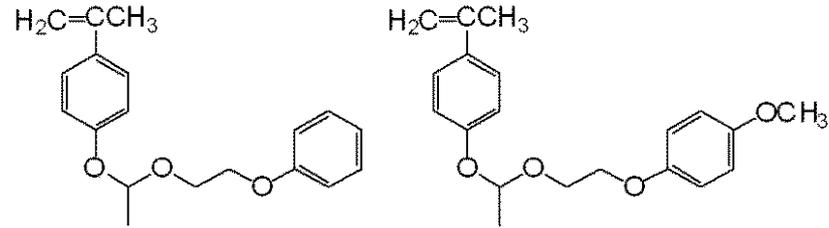
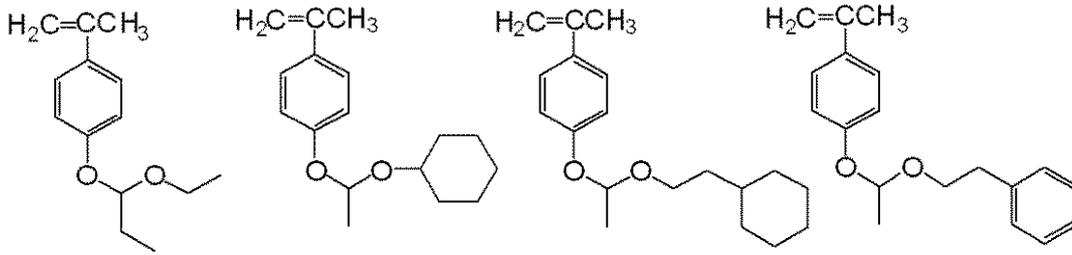


30

40

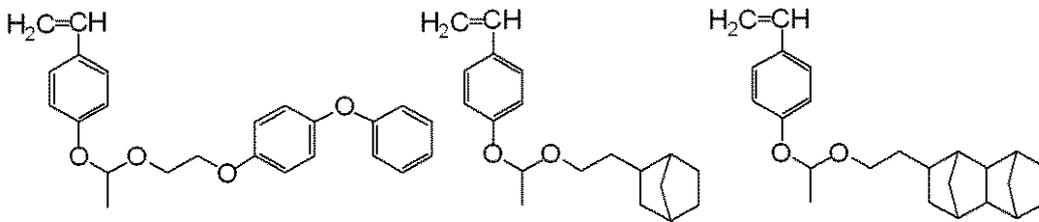
【0077】

50

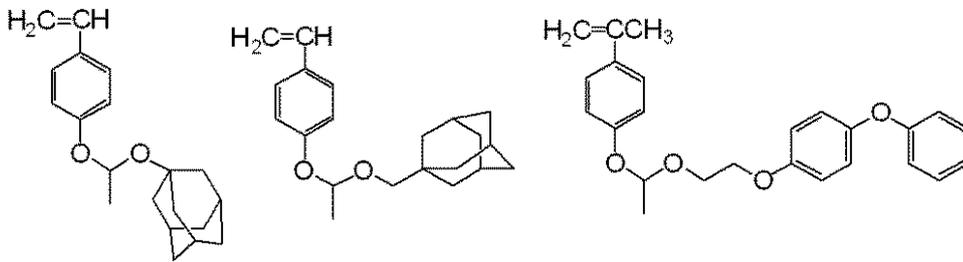


10

【 0 0 7 8 】

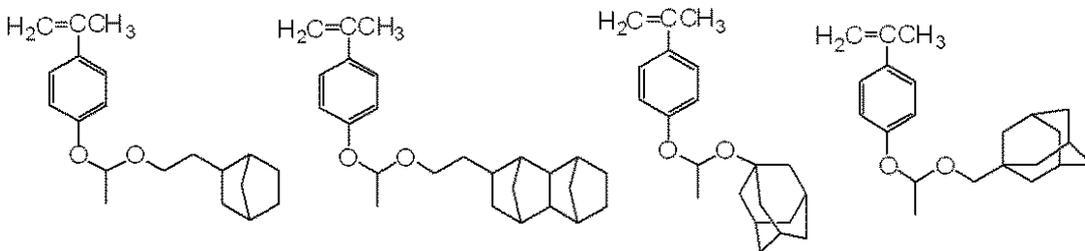


20

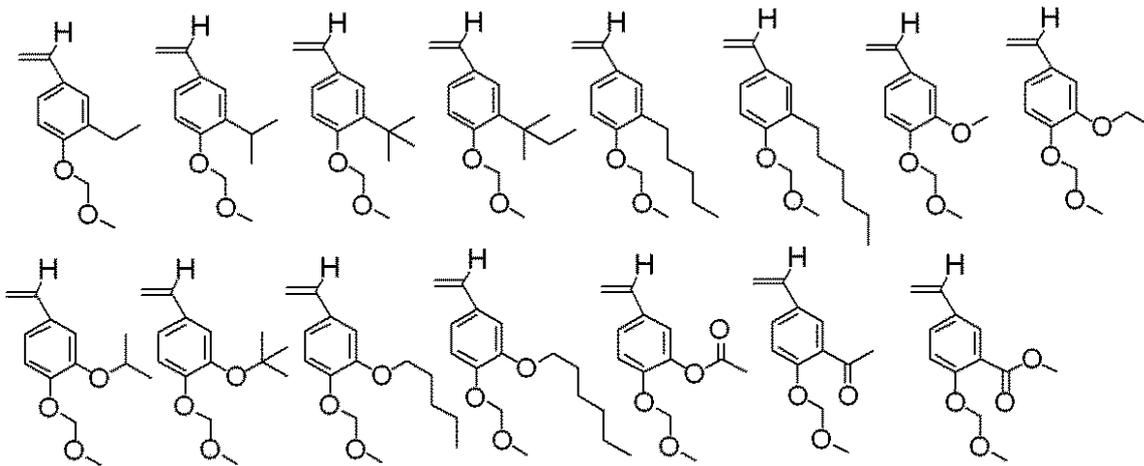


30

【 0 0 7 9 】

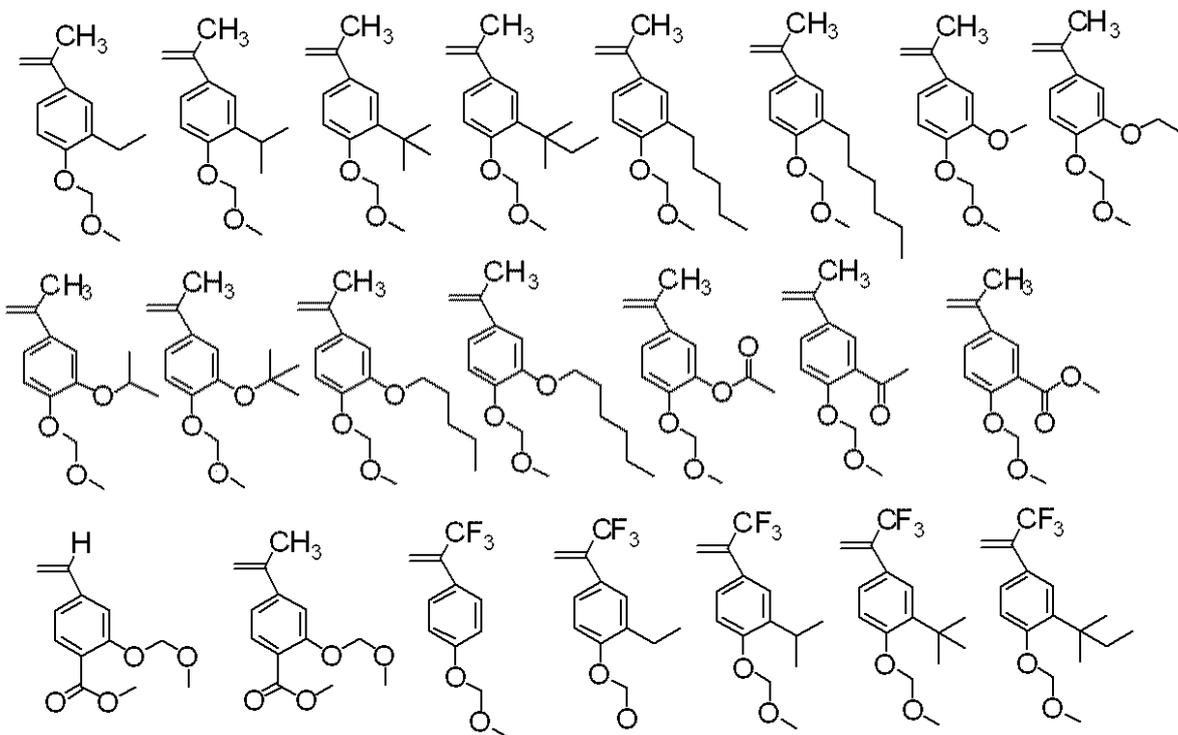


【 0 0 8 0 】



10

【 0 0 8 1 】



20

30

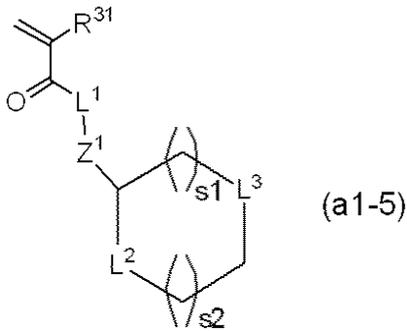
【 0 0 8 2 】

樹脂 (A) が、モノマー (a 1 - 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 (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い。

【 0 0 8 3 】

酸不安定基 (2) を有するモノマー (a 1) としては、(メタ)アクリル系モノマーが好ましく、例えば、式 (a 1 - 5) で表されるモノマー (以下、「モノマー (a 1 - 5)」という場合がある。) が挙げられる。

40



式 (a 1 - 5) 中、

10

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

L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、オキシ基、 $-S-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基 ($-CO-$) との結合手を表す。

Z^1 は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$s1$ 及び $s2$ は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数を表す。

【 0 0 8 4 】

式 (a 1 - 5) においては、

20

R^{31} は、水素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましい。

L^1 は、酸素原子が好ましい。

L^2 及び L^3 は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子が好ましい。

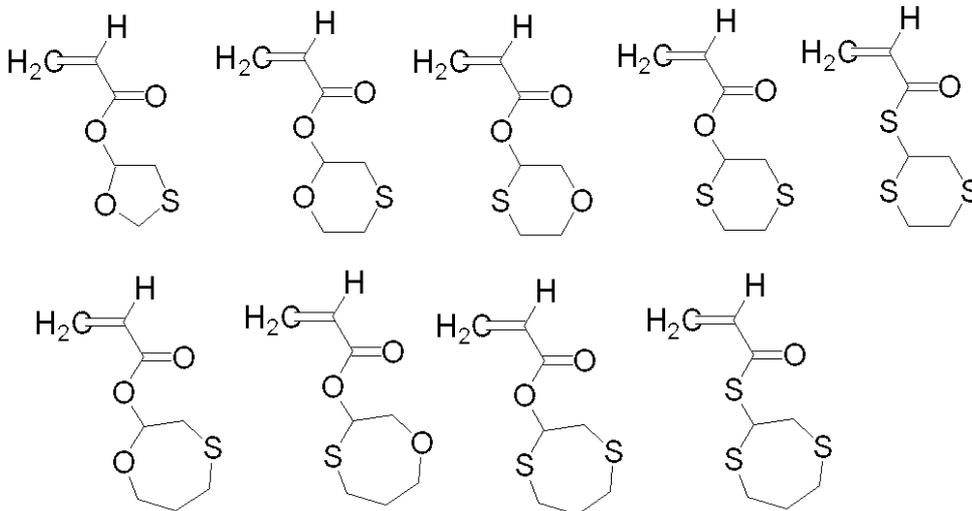
$s1$ は、1 が好ましい。

$s2$ 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 0 8 5 】

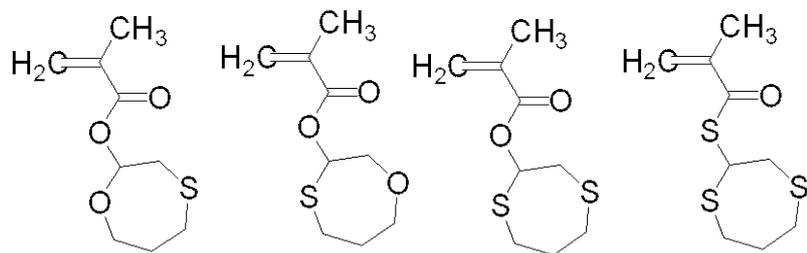
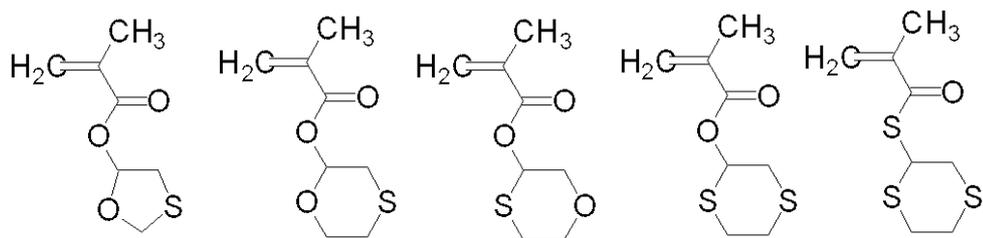
モノマー (a 1 - 5) としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。



30

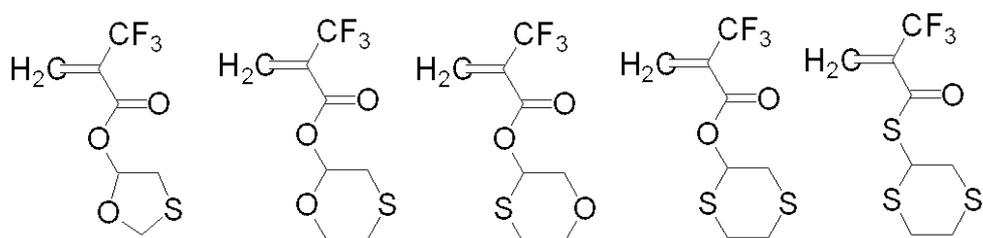
40

【 0 0 8 6 】

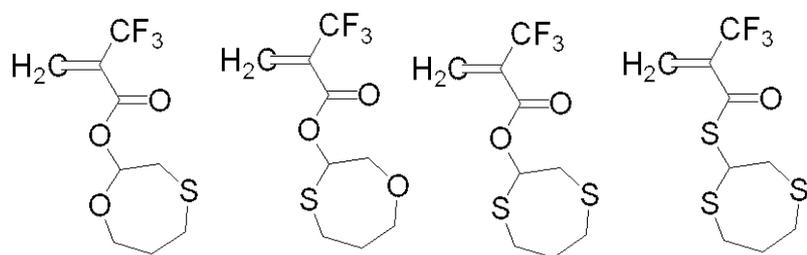


10

【 0 0 8 7 】

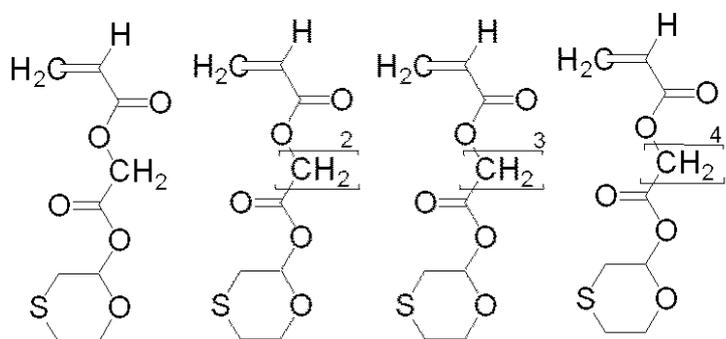


20



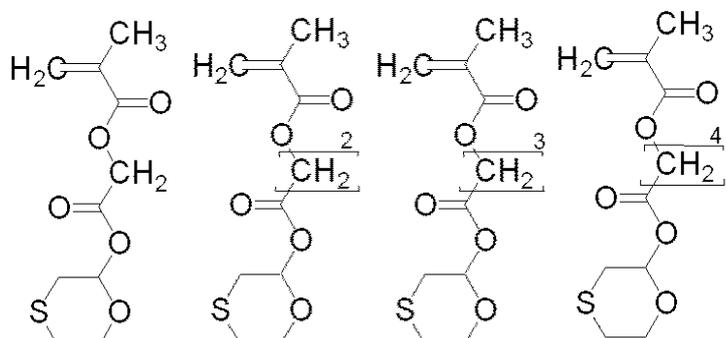
30

【 0 0 8 8 】



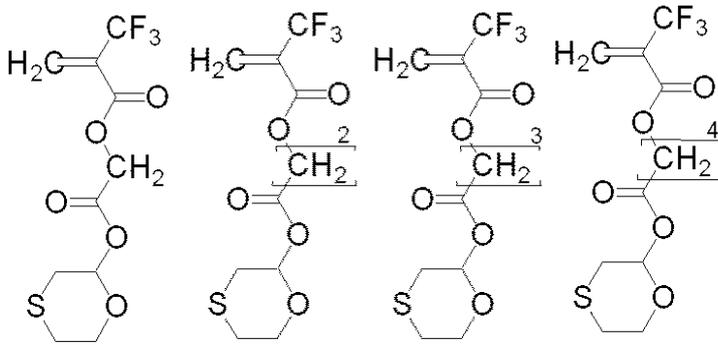
40

【 0 0 8 9 】



50

【 0 0 9 0 】



【0091】

樹脂(A)が、モノマー(a1-5)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(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い。

【0092】

<酸安定モノマー>

樹脂(A)は、化合物(I)及びモノマー(a1)に加えて、酸不安定基を有さないモノマー(以下、「酸安定モノマー」という場合がある。)に由来する構造単位を有する共重合体であることが好ましい。

【0093】

酸安定モノマーを併用して樹脂(A)を製造する場合、モノマー(a1)の使用量を基準にして、酸安定性モノマーの使用量を定めるとよい。モノマー(a1)の使用量と酸安定モノマーの使用量の割合は、〔モノマー(a1)〕/〔酸安定モノマー〕で表して、好ましくは10~80モル%/90~20モル%であり、より好ましくは20~60モル%/80~40モル%である。

【0094】

酸安定モノマーは、ヒドロキシ基又はラクトン環を分子内に有する。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー(以下、「酸安定モノマー(a2)」という場合がある。)及び/又はラクトン環を含有する酸安定モノマー(以下、「酸安定モノマー(a3)」という場合がある。)に由来する構造単位を有する樹脂(A)は、樹脂(A)を含む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に優れた密着性を発現し易くなり、この本レジスト組成物は良好な解像度で、レジストパターンを製造することができる。

【0095】

<酸安定モノマー(a2)>

酸安定モノマー(a2)を樹脂(A)の製造に用いる場合、当該樹脂(A)を含む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、好適な酸安定モノマー(a2)を使用することができる。

例えば、本レジスト組成物を、KrFエキシマレーザ露光(波長:248nm)、電子線あるいはEUV光などの高エネルギー線露光に用いる場合には、酸安定モノマー(a2)として、フェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー(a2-0)〔例えば、ヒドロキシスチレン類等〕を樹脂(A)の製造に用いることが好ましい。

また、本レジスト組成物を、短波長のArFエキシマレーザ露光(波長:193nm)を用いる場合には、酸安定モノマー(a2)として、式(a2-1)で表される酸安定モノマーを樹脂(A)の製造に用いることが好ましい。

酸安定モノマー(a2)は、露光源の種類に応じて好適なモノマー1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよいし、露光源の種類に応じて好適なモノマーと、それ以外の酸安定モノマー(a2)とを組み合わせた2種以上を用いてもよい。

【0096】

酸安定モノマー(a2)としては、以下の式(a2-0)で表されるp-又はm-ヒド

10

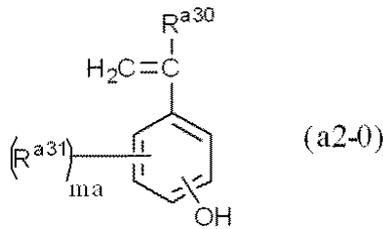
20

30

40

50

ロキシスチレンなどのスチレン系モノマー（以下、「酸安定モノマー（a2-0）」という場合がある。）が挙げられる。なお、この式（a2-0）は、フェノール性ヒドロキシ基が適当な保護基で保護されていない形式で示す。



式（a2-0）中、

R^{a30} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数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、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

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

【0097】

R^{a30} のハロゲン原子及びハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、式（a1-4）の R^{a32} で例示したものと同一である。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、メチル基が特に好ましい。

R^{a31} のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、炭素数1又は2のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{a31} のアルコキシ基としては、式（a1-4）の R^{a33} で例示したものと同一ものを挙げることができる。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、メトキシ基が特に好ましい。

ma は0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0が特に好ましい。

【0098】

このような酸安定モノマー（a2-0）に由来する構造単位を有する樹脂（A）を製造する場合は、酸安定モノマー（a2-0）にあるフェノール性ヒドロキシ基が保護基で保護されているモノマーを用いることもできる。例えば、酸又は塩基で脱離する保護基で保護されたフェノール性ヒドロキシ基は、酸又は塩基との接触により脱保護されるため、これを用いて重合した重合体から容易に、酸安定モノマー（a2-0）に由来する構造単位と同じものを形成することができる。ただし、樹脂（A）は上述のとおり、酸不安定基を有するモノマー（a1）に由来する構造単位を有しているため、フェノール性ヒドロキシ基が適当な保護基で保護されてなるモノマーに由来する構造単位を脱保護する際には、この酸不安定基を著しく損なわないよう、塩基との接触により脱保護することが好ましい。塩基との接触により脱保護する保護基としては例えば、アセチル基等が好ましい。塩基としては、例えば、4-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン等が挙げられる。

【0099】

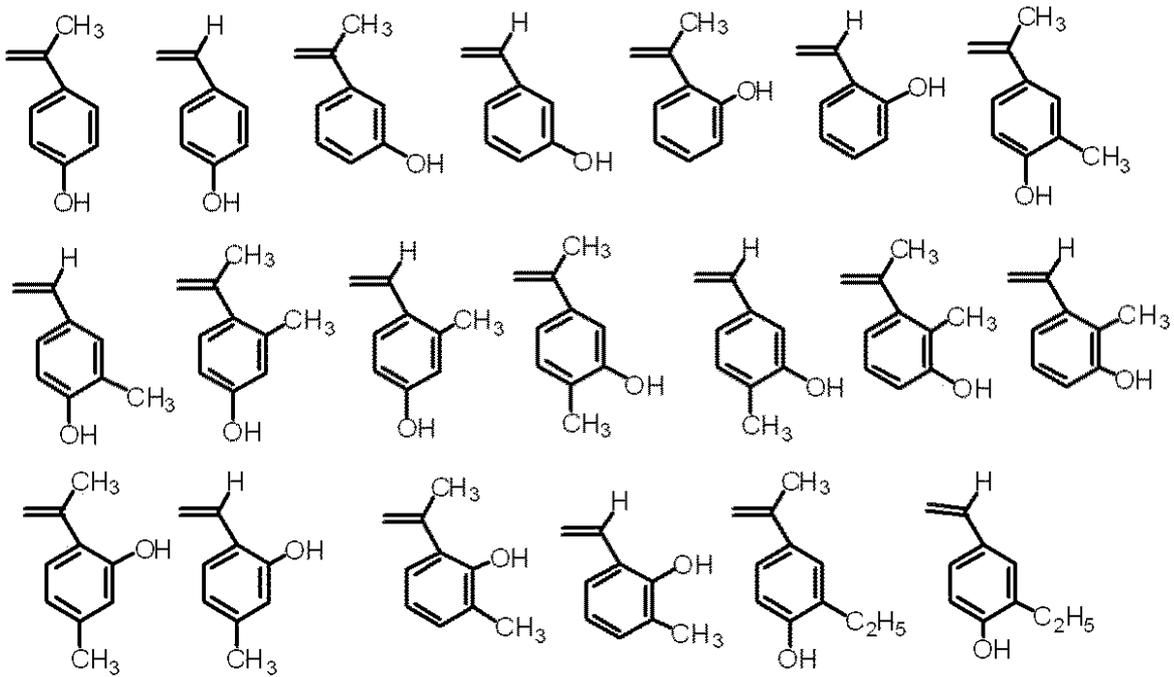
酸安定モノマー（a2-0）としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。なお、以下の例示でも、フェノール性ヒドロキシ基が適当な保護基で保護されていない形式で示す。

10

20

30

40



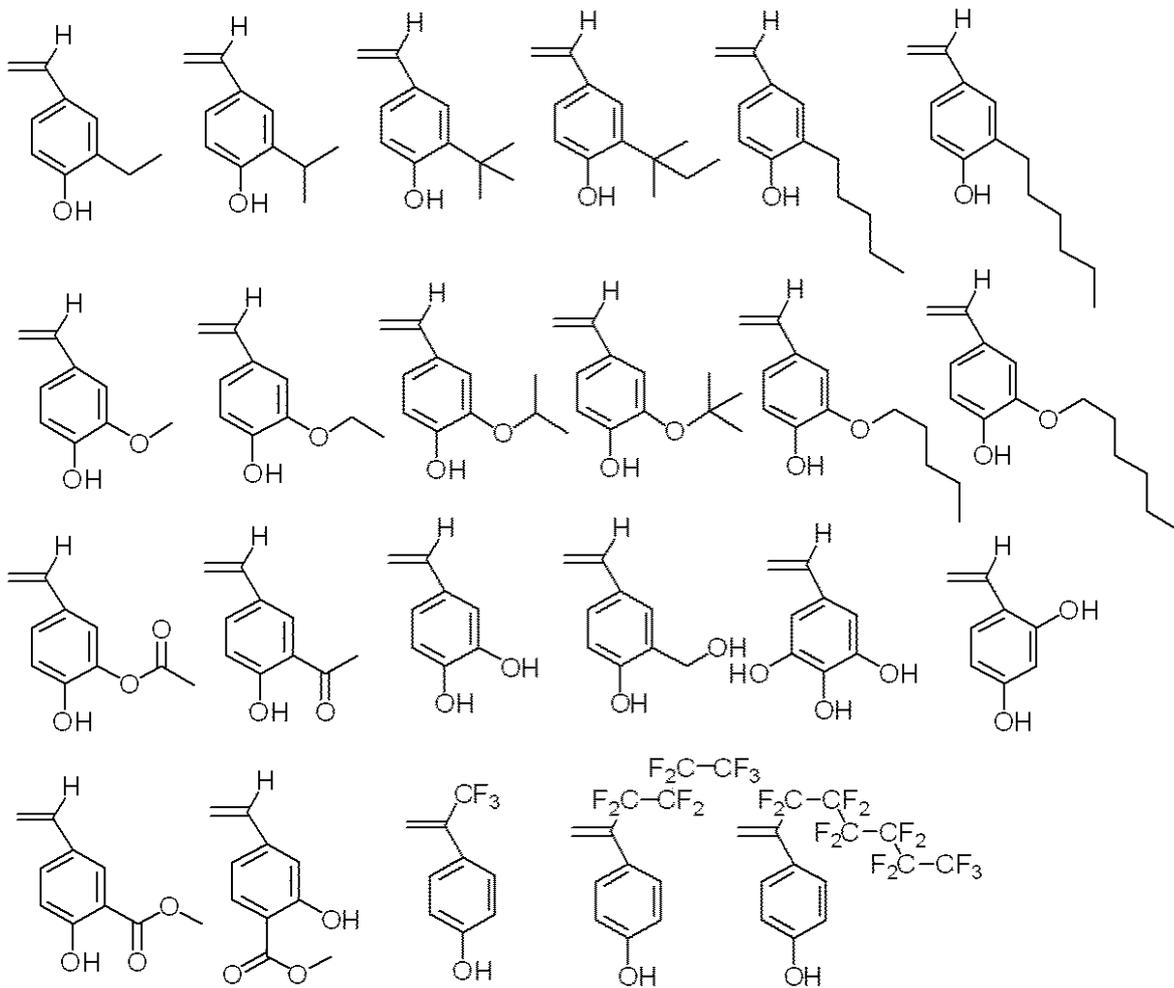
10

20

30

40

【 0 1 0 0 】



【 0 1 0 1 】

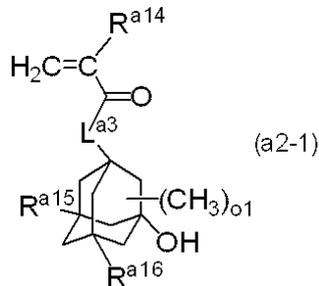
酸安定モノマー (a 2 - 0) の中では、4 - ヒドロキシスチレン又は4 - ヒドロキシ -
 - メチルスチレンが特に好ましい。4 - ヒドロキシスチレン又は4 - ヒドロキシ -
 - メチルスチレンを用いて、樹脂 (A) を製造する際には、これらに含まれるフェノール性
 ヒドロキシ基が適当な保護基で保護したものをを用いることが好ましい。

50

樹脂 (A) が、酸安定モノマー (a2-0) 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 (100モル%) に対して、5~95モル%の範囲から選ばれ、10~80モル%の範囲がより好ましく、15~80モル%の範囲がさらに好ましい。

【0102】

酸安定モノマー (a2) としては、さらに、式 (a2-1) で表されるモノマー (以下、場合により、「酸安定モノマー (a2-1)」という場合がある。) が挙げられる。



10

式 (a2-1) 中、

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

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

20

$o1$ は、0~10の整数を表す。

【0103】

式 (a2-1) では、 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。

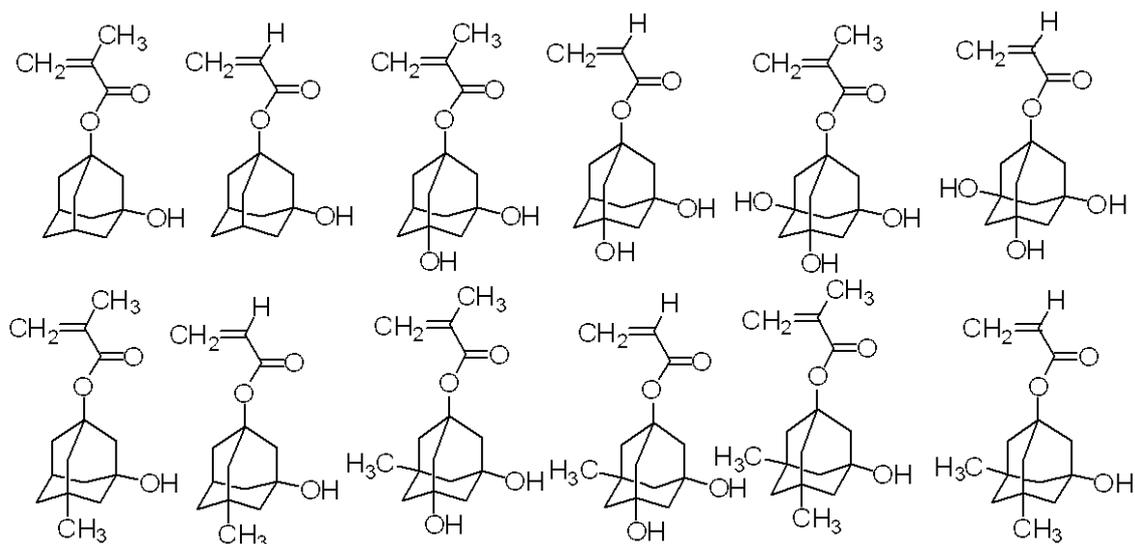
R^{a16} は、好ましくは水素原子及びヒドロキシ基である。

$o1$ 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。

30

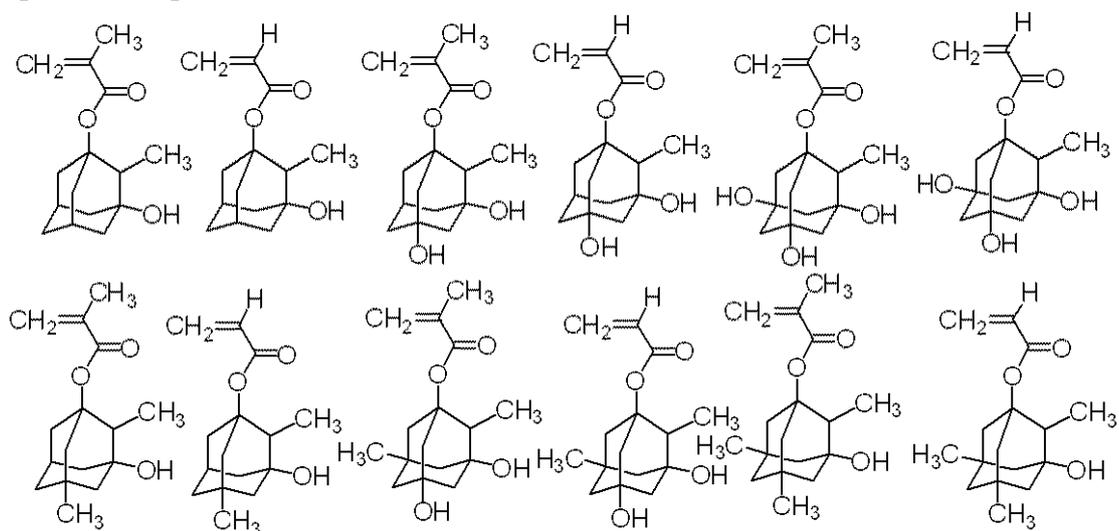
【0104】

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



10

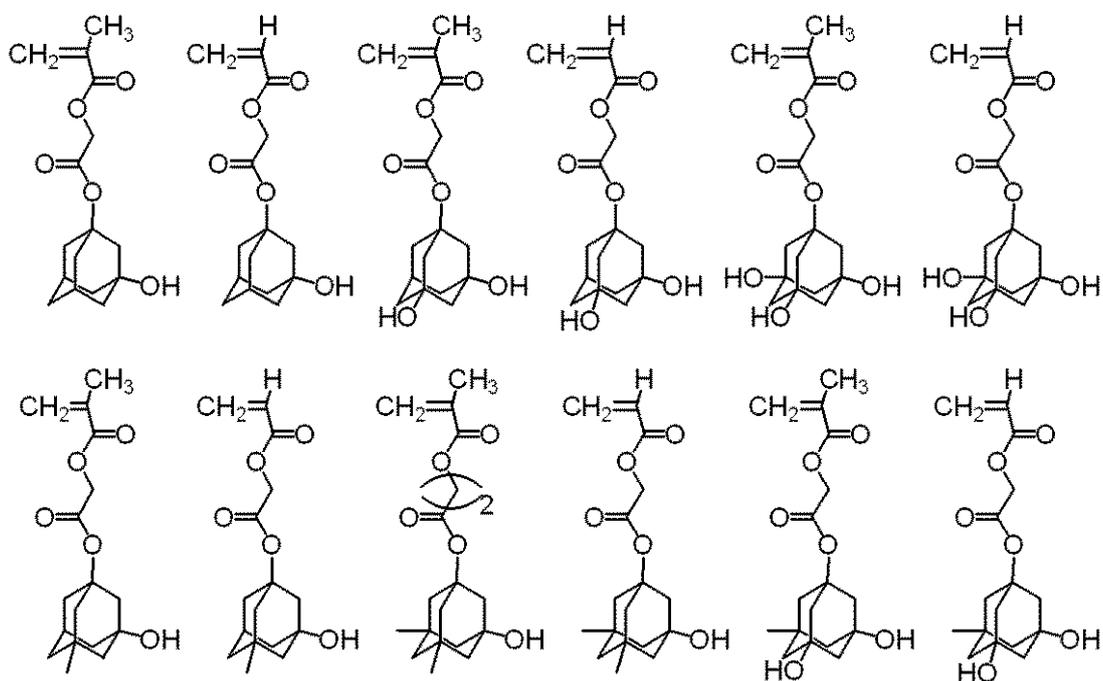
【 0 1 0 5 】



20

30

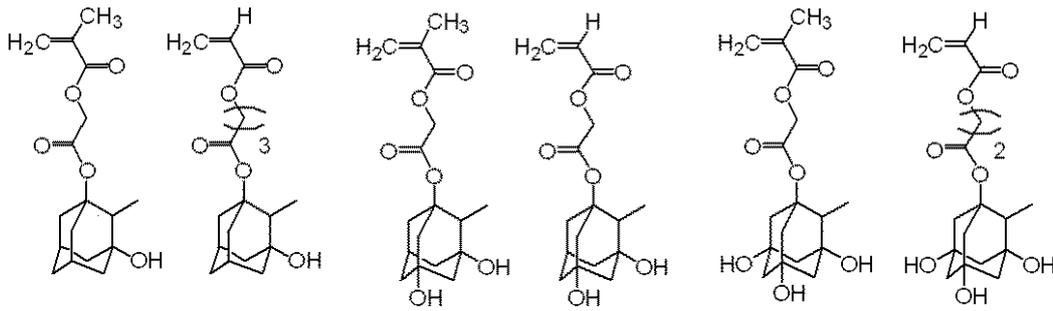
【 0 1 0 6 】



40

【 0 1 0 7 】

50



【0108】

樹脂(A)が、酸安定モノマー(a2-1)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(100モル%)に対して、3~40モル%の範囲が好ましく、5~35モル%の範囲がより好ましく、5~30モル%の範囲がさらに好ましく、5~15モル%が特に好ましい。

10

【0109】

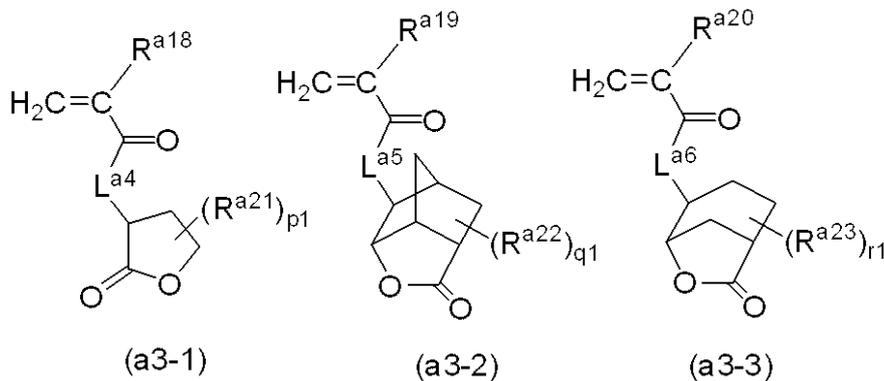
<酸安定モノマー(a3)>

酸安定モノマー(a3)が有するラクトン環は例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環及び 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。

【0110】

20

酸安定モノマー(a3)は好ましくは、以下の式(a3-1)、式(a3-2)又は式(a3-3)で表されるものである。樹脂(A)製造においては、これらのうち1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、以下の説明においては、式(a3-1)で示される酸安定モノマー(a3)を「酸安定モノマー(a3-1)」といい、式(a3-2)で示される酸安定モノマー(a3)を「酸安定モノマー(a3-2)」といい、式(a3-3)で示される酸安定モノマー(a3)を「酸安定モノマー(a3-3)」という場合がある。



30

式(a3-1)、式(a3-2)及び式(a3-3)のいずれか中、

L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} は、それぞれ独立に、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ($k3$ は1~7の整数を表す。)で表される基を表し、*はカルボニル基($-CO-$)との結合手を表す。

40

R^{a18} 、 R^{a19} 及び R^{a20} は、それぞれ独立に、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のアルキル基を表し、 $p1$ が2以上の場合、複数の R^{a21} は互いに同一であっても異なってもよい。

$q1$ 及び $r1$ は、それぞれ独立に0~3の整数を表す。

R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $q1$ が2以上の場合、複数の R^{a22} は互いに同一であっても異なってもよく、 $r1$ が2以上の場合、複数の R^{a23} は互いに同一であっても異なってもよい。

【0111】

50

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) において、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ 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、酸素原子又は $* - O - CH_2 - CO - O -$ 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。

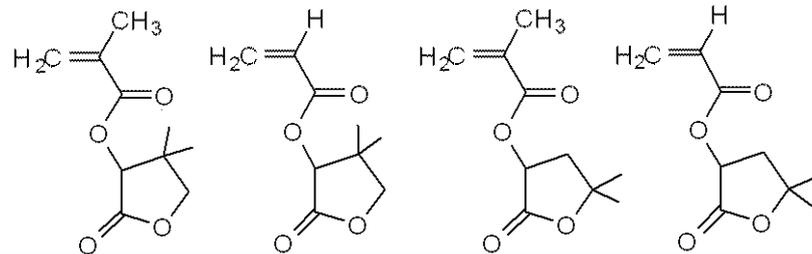
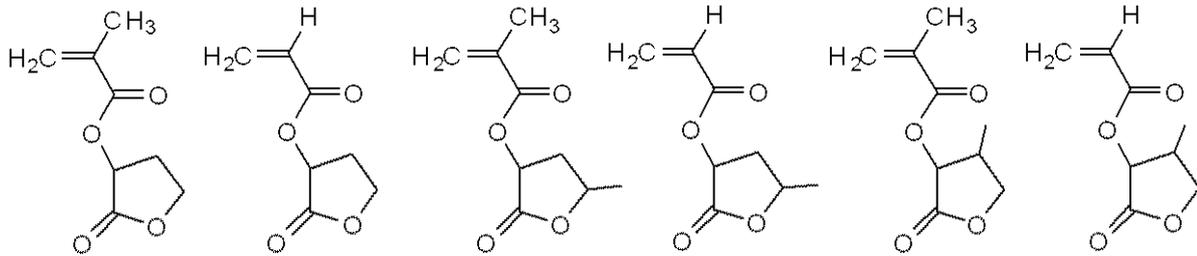
R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

p_1 、 q_1 及び r_1 は、それぞれ独立に、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。

【 0 1 1 2 】

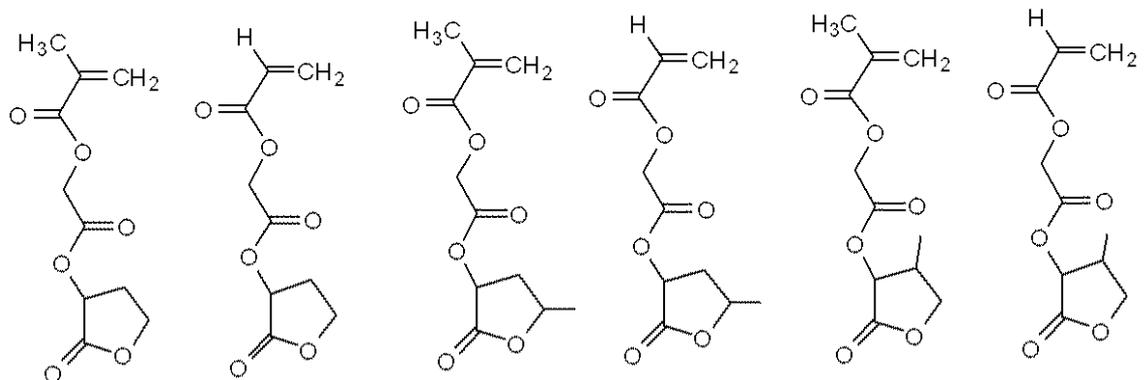
10

酸安定モノマー (a 3 - 1) としては、例えば、以下のものが挙げられる。

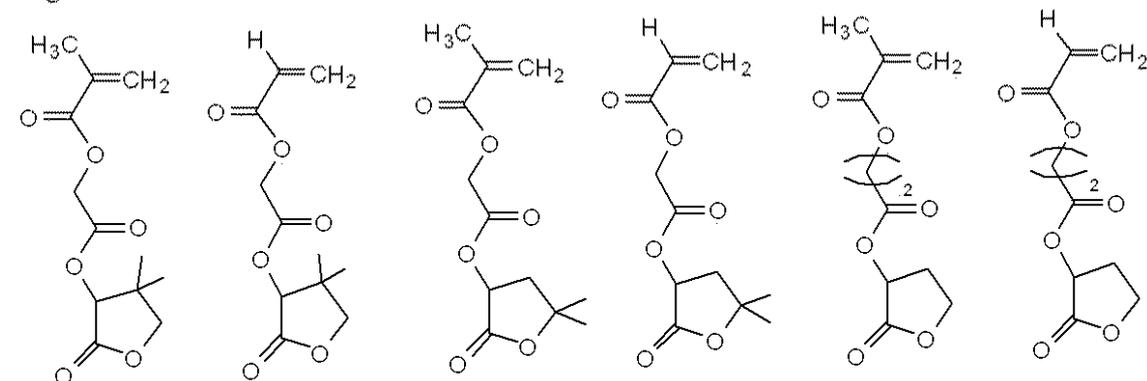


20

【 0 1 1 3 】

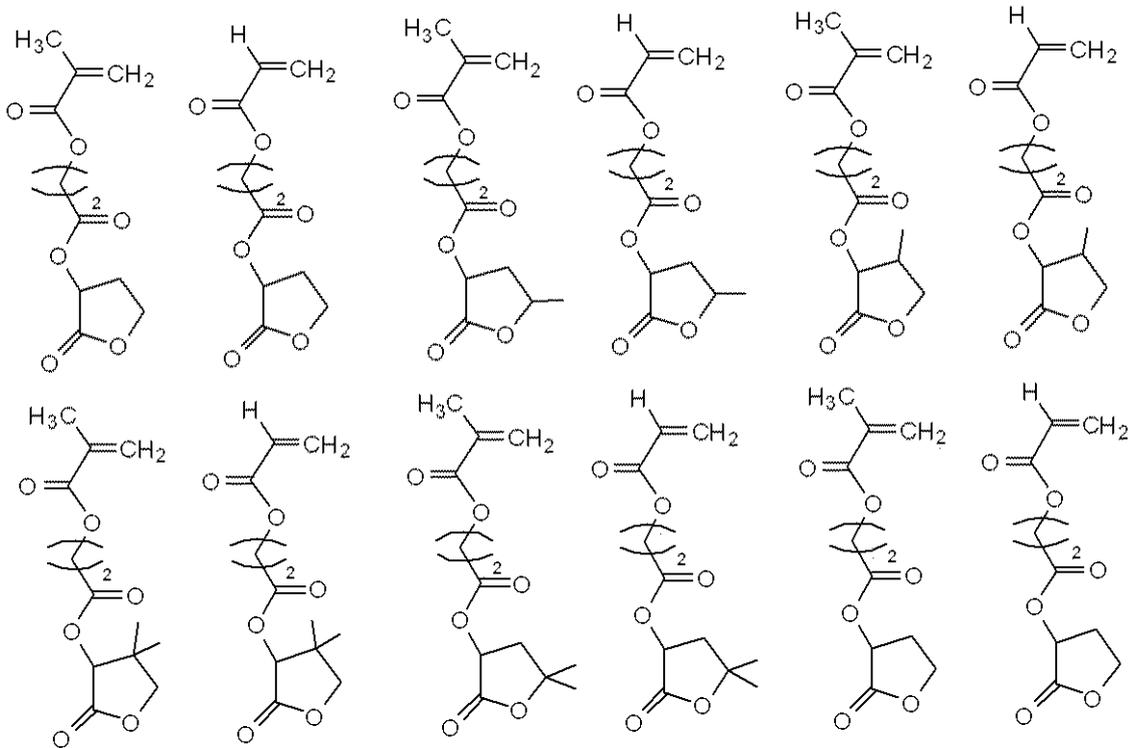


30



40

【 0 1 1 4 】

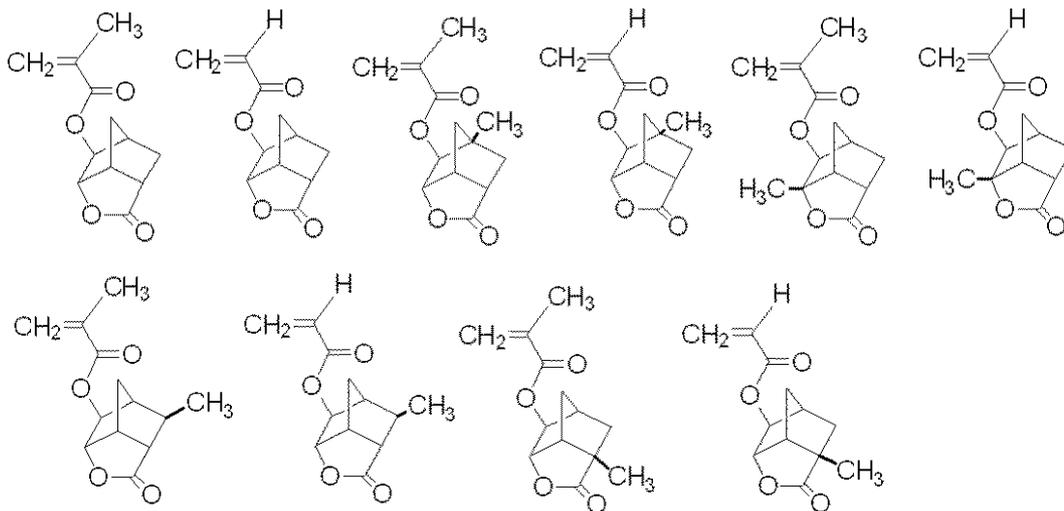


10

20

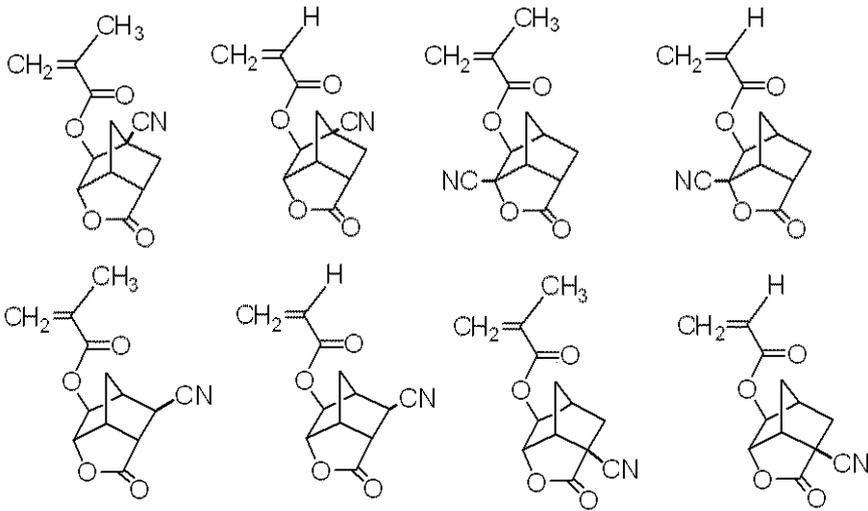
【 0 1 1 5 】

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



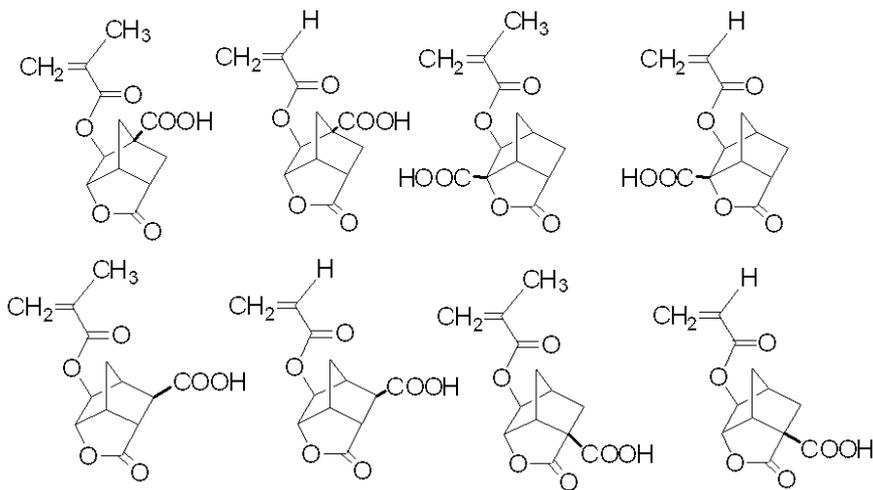
30

【 0 1 1 6 】



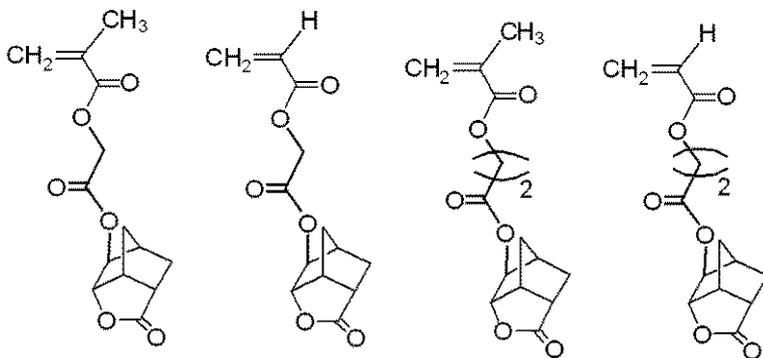
10

【 0 1 1 7 】



20

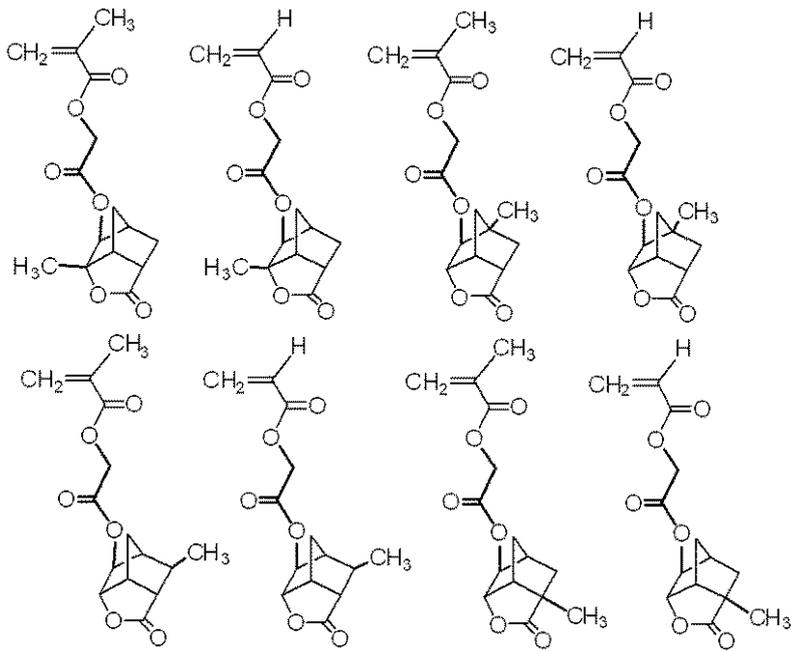
【 0 1 1 8 】



30

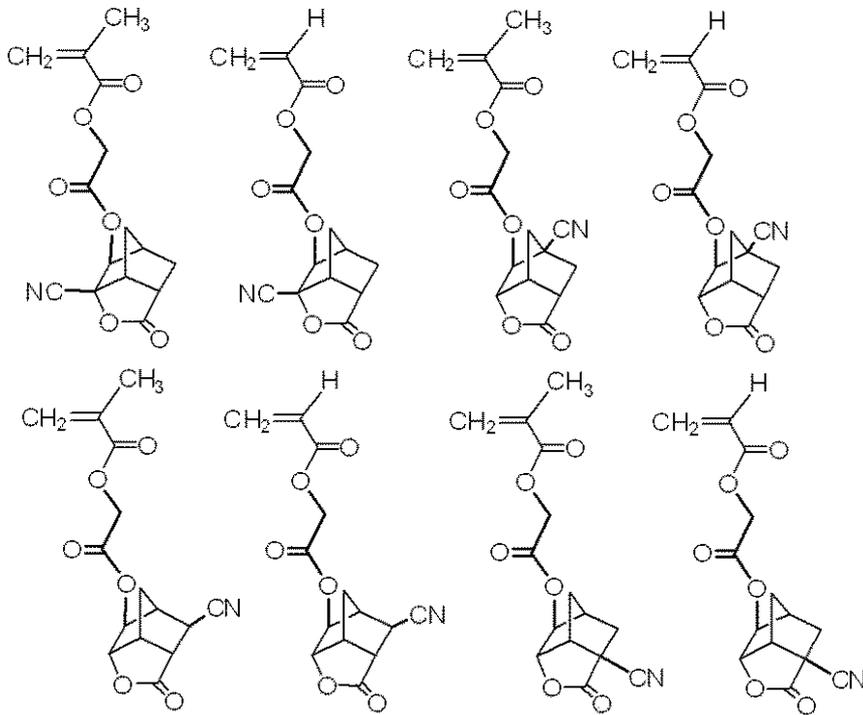
【 0 1 1 9 】

40



10

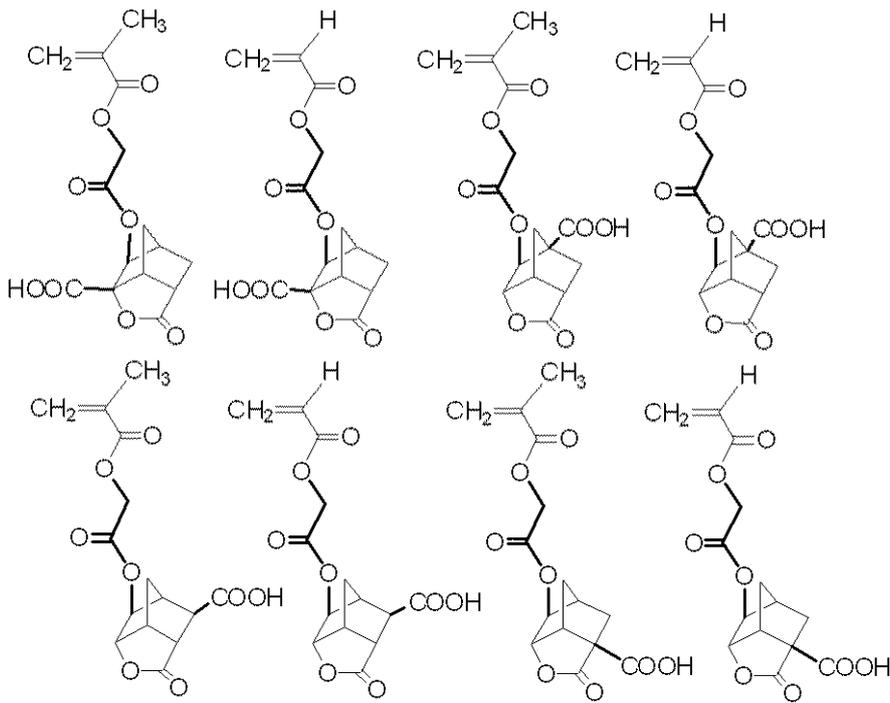
【 0 1 2 0 】



20

30

【 0 1 2 1 】

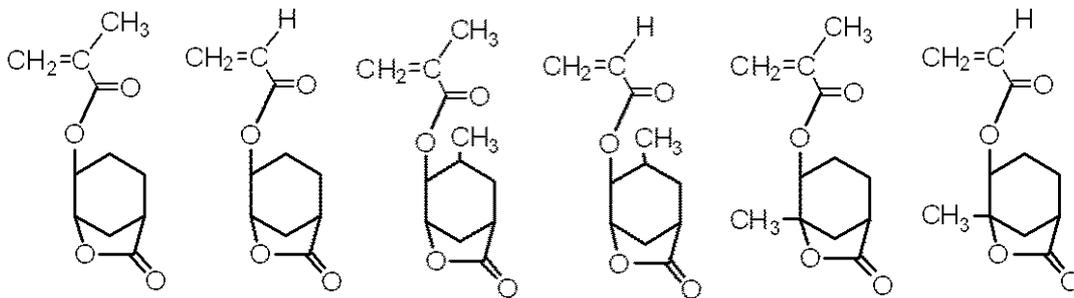


10

20

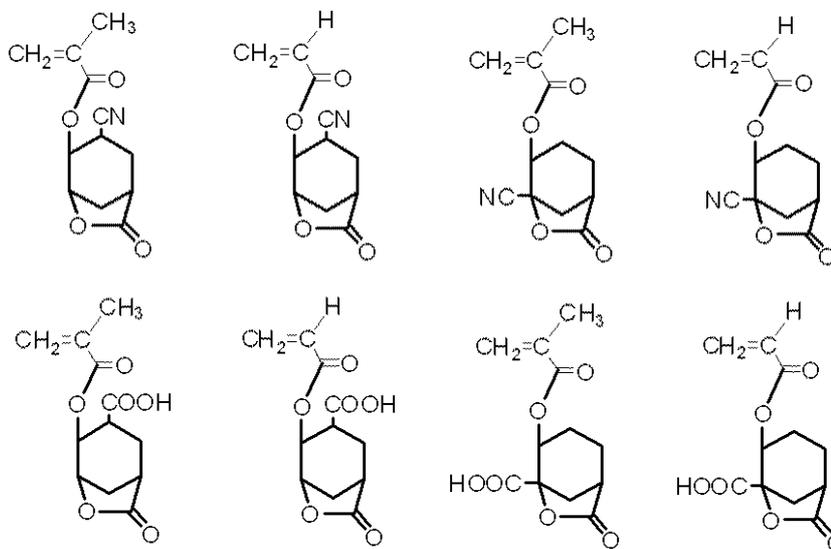
【 0 1 2 2 】

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



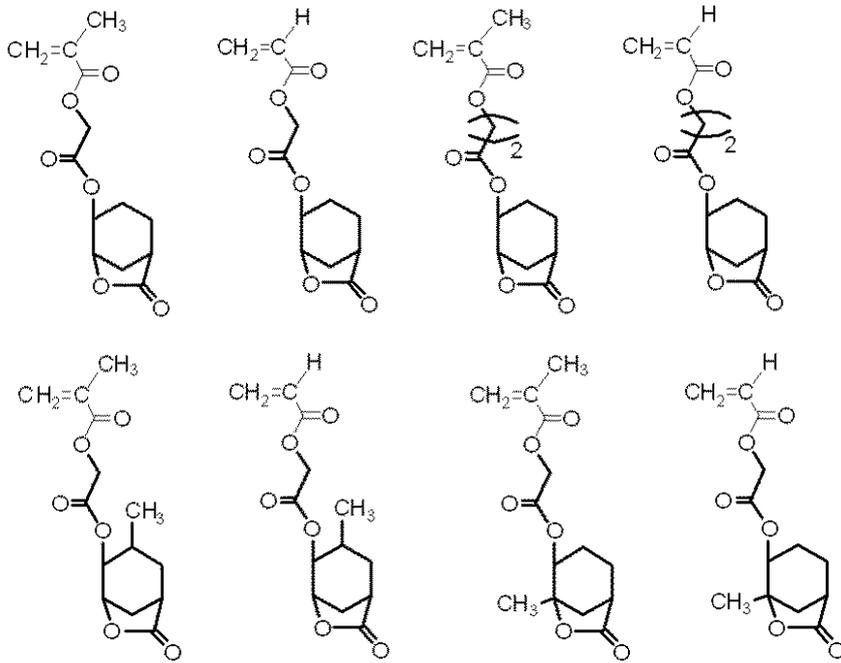
30

【 0 1 2 3 】



40

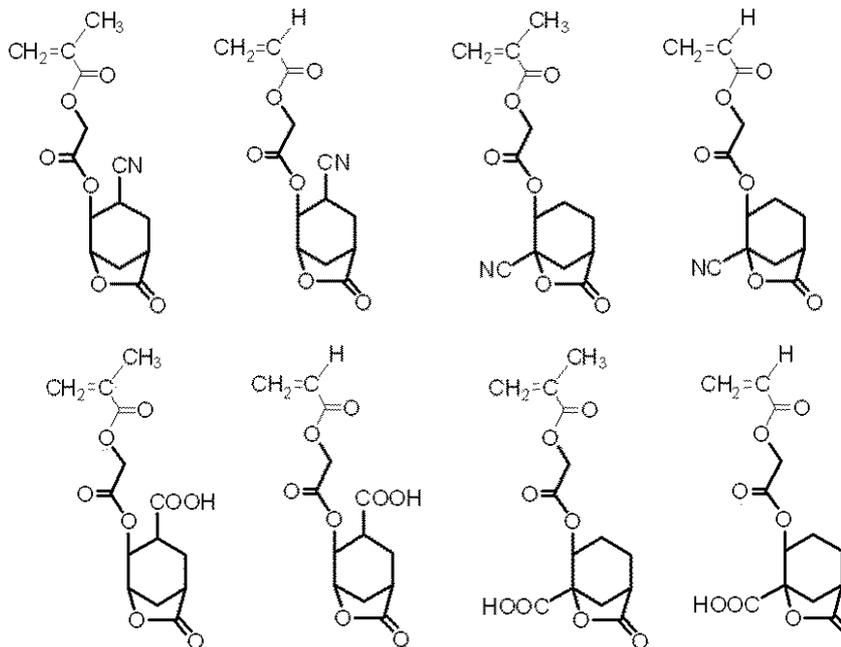
【 0 1 2 4 】



10

20

【 0 1 2 5 】



30

【 0 1 2 6 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) の中でも、(メタ)アクリル酸 (5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロ - 2 - オキソ - 3 - フリル、(メタ)アクリル酸 2 - (5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルオキシ) - 2 - オキソエチルといったメタクリレートエステル類がより好ましい。

40

【 0 1 2 7 】

樹脂 (A) が、酸安定モノマー (a 3 - 1)、酸安定モノマー (a 3 - 2) 及び酸安定モノマー (a 3 - 3) からなる群より選ばれる酸安定モノマー (a 3) に由来する構造単位を有する場合、その合計含有割合は、樹脂 (A) の全構造単位 (100モル%) に対して、5 ~ 60モル%の範囲が好ましく、5 ~ 50モル%の範囲がより好ましく、10 ~ 40モル%の範囲がさらに好ましく、15 ~ 40モル%の範囲が特に好ましい。

50

また、酸安定モノマー（a 3 - 1）、酸安定モノマー（a 3 - 2）及び酸安定モノマー（a 3 - 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、10～55モル%がより好ましく、20～50モル%がさらに好ましい。

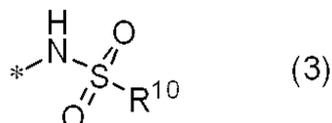
【0128】

酸安定モノマー（a 2）及び酸安定モノマー（a 3）以外の酸安定モノマーとして、酸安定モノマー（a 4）、酸安定モノマー（a 5）、酸安定モノマー（a 6）、酸安定モノマー（a 7）及び酸安定モノマー（a 8）などを挙げるができる。

【0129】

< 酸安定モノマー（a 4） >

酸安定モノマー（a 4）は以下の式（3）で表される基を有するモノマーである。



[式（3）中、R¹⁰は、炭素数1～6のフッ化アルキル基を表す。*は結合手を表す。]

【0130】

R¹⁰のフッ化アルキル基とは、すでに例示したアルキル基を構成する水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置き換わったものであり、その具体例は、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、2-(ペルフルオロブチル)エチル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロヘキシル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及びペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

【0131】

R¹⁰のフッ化アルキル基は、その炭素数が1～4であると好ましく、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基及びペルフルオロプロピル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

【0132】

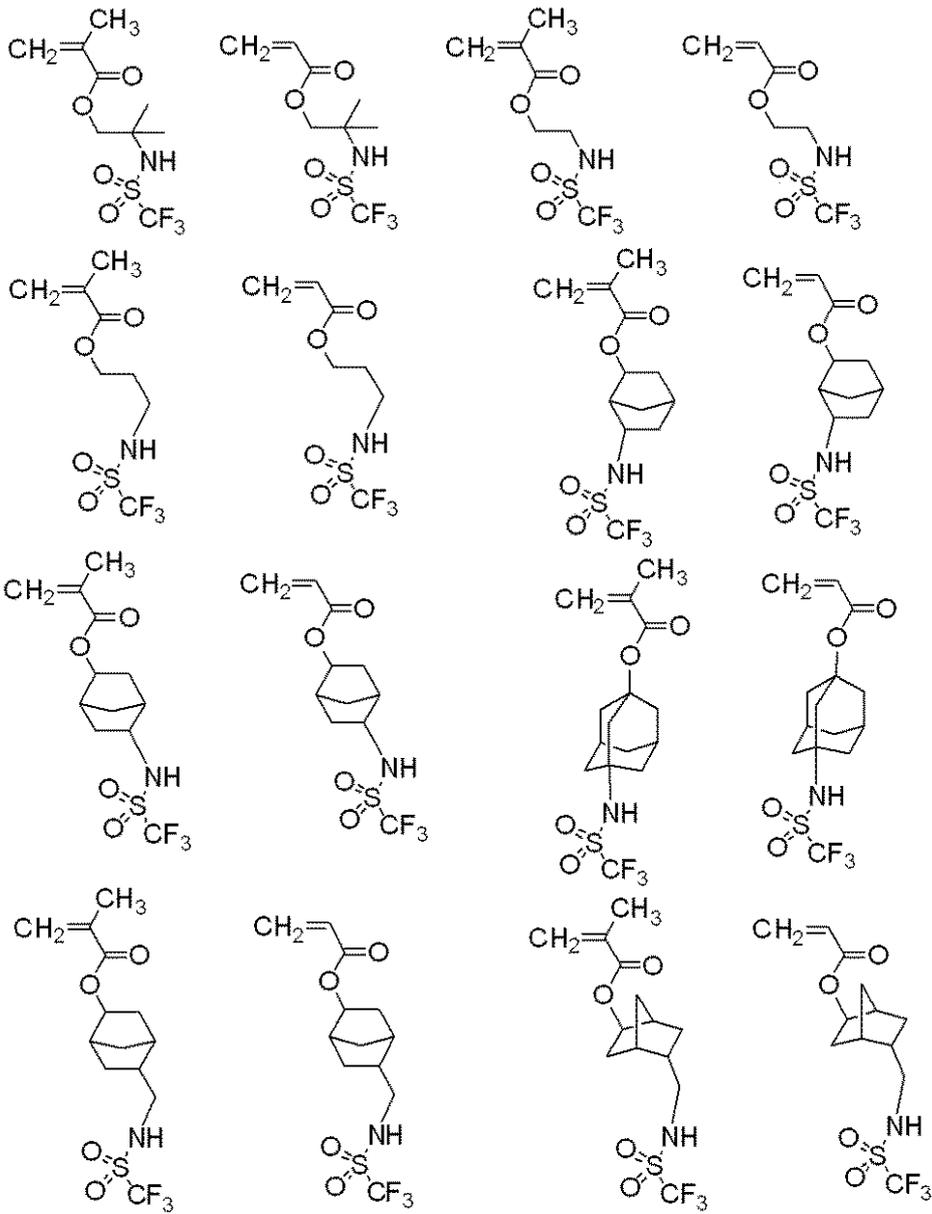
式（3）で表される基を有する酸安定モノマー（a 4）としては例えば、以下のものが挙げられる。

10

20

30

40

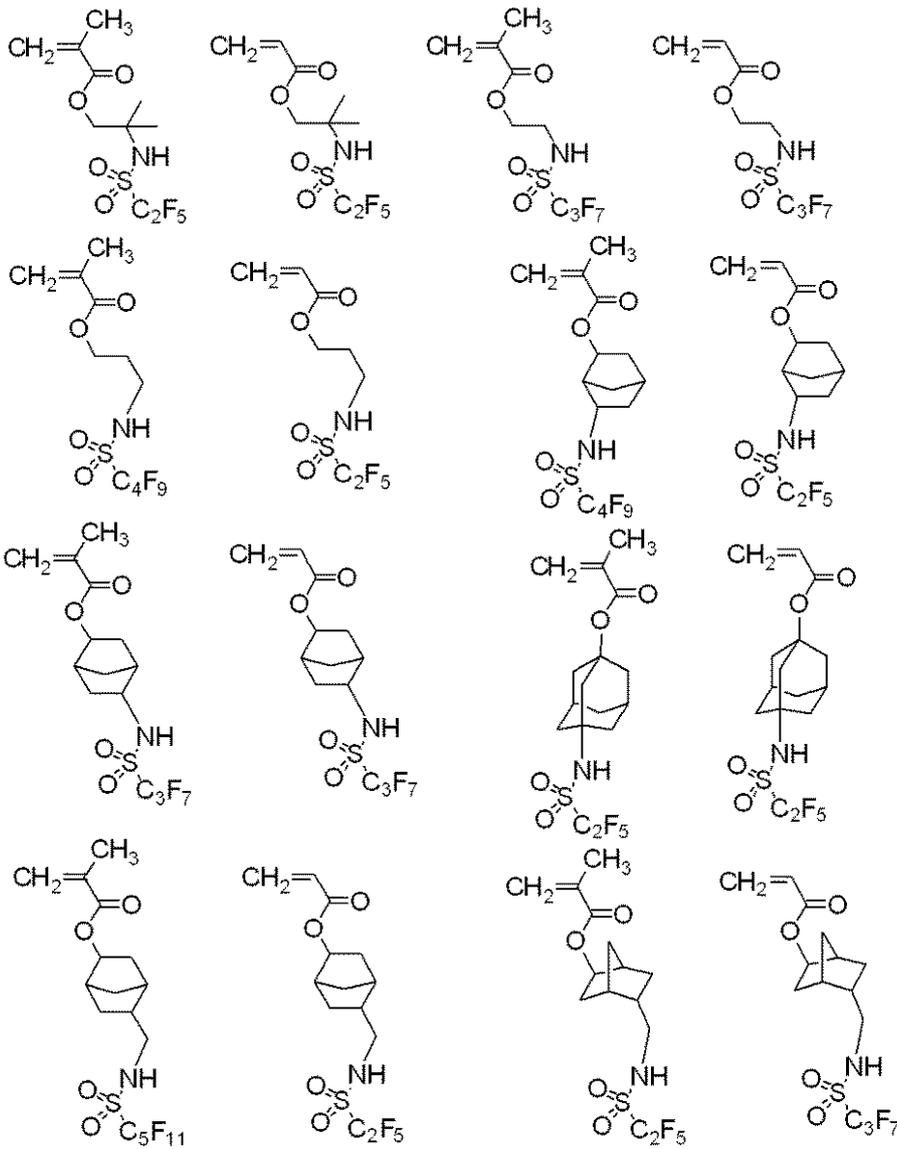


10

20

30

【 0 1 3 3 】

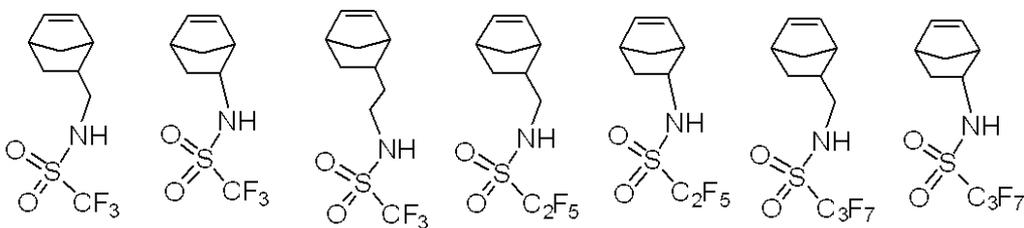


10

20

30

【 0 1 3 4 】



【 0 1 3 5 】

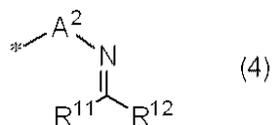
樹脂 (A) が、酸安定モノマー (a 4) に由来する構造単位に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂 (A) の全構造単位 (1 0 0 モル %) に対して、 1 ~ 3 0 モル % の範囲から選ばれ、 3 ~ 2 5 モル % の範囲が好ましく、 5 ~ 2 0 モル % の範囲がさらに好ましい。

40

【 0 1 3 6 】

< 酸安定モノマー (a 5) >

酸安定モノマー (a 5) は以下の式 (4) で表される基を有するモノマーである。



[式 (4) 中、 R¹¹ は置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 1 2 の芳香族炭化水素基を表

50

す。

R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

A^2 は、単結合、 $-(CH_2)_{m10}-SO_2-O-*$ 又は $-(CH_2)_{m10}-CO-O-*$ を表し、ここに示す該 $-(CH_2)_{m10}-$ 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く、該 $-(CH_2)_{m10}-$ を構成する水素原子は、フッ素原子に置き換わっていてもよい。

$m10$ は、1～12の整数を表す。]

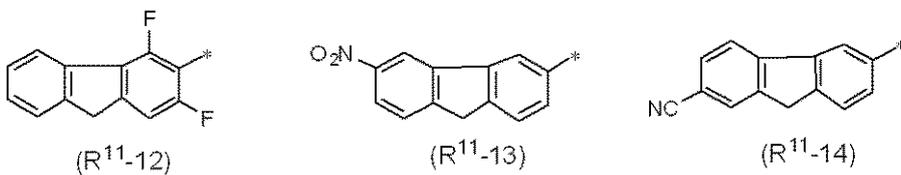
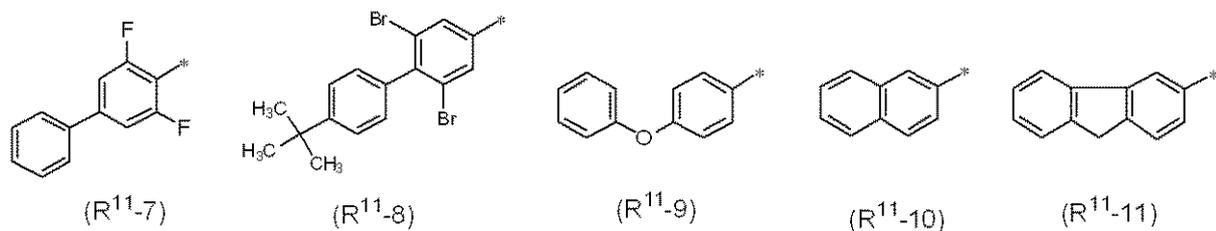
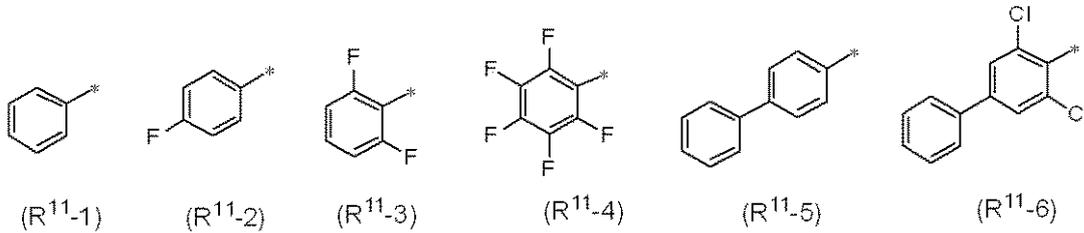
【0137】

R^{11} における炭素数6～12の芳香族炭化水素基は、炭素数の上限が異なる以外は、すれに例示したものと同一のものを含む。 10

これら芳香族炭化水素置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、フェニルオキシ基及びtert-ブチルフェニル基などが挙げられる。

【0138】

R^{11} のうち、好適なものは以下に示される。なお、*は炭素原子との結合手である。



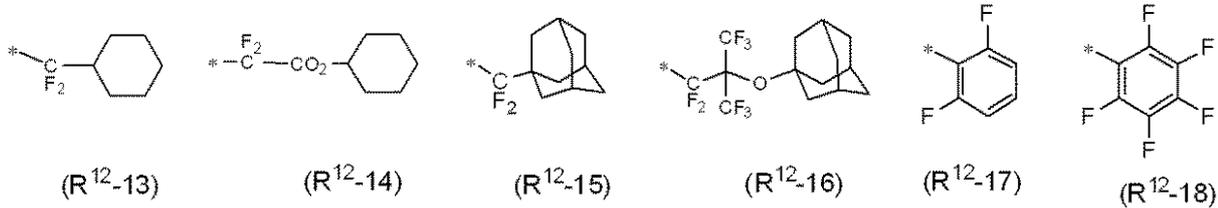
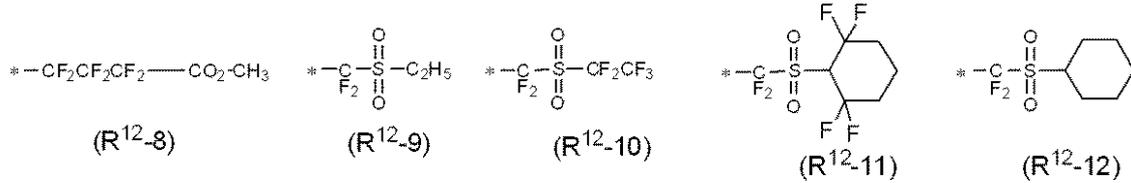
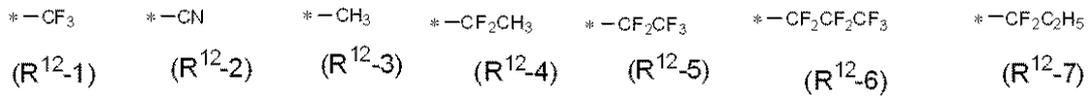
【0139】

R^{12} における炭素数1～12の炭化水素基は、鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれでもよい。

鎖式炭化水素基としては、典型的にはアルキル基であり、その具体例は式(a1-4)の R^{a34} 及び R^{a35} として例示したものと同一である。 40

R^{12} が鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基である場合、これら鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子としては、ハロゲン原子、硫黄原子、酸素原子及び窒素原子などである〔連結基として、スルホニル基、カルボニル基を含む形態でもよい〕。

このようなヘテロ原子を含む R^{12} としては、以下の基が挙げられる。



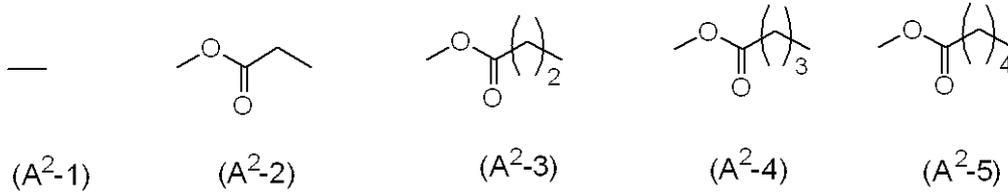
10

【0140】

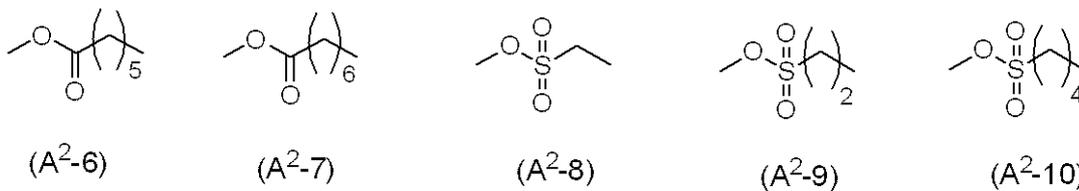
R¹²が芳香族炭化水素基である場合、その具体例は、すでに例示したものと同一ものを含む。

【0141】

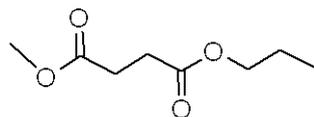
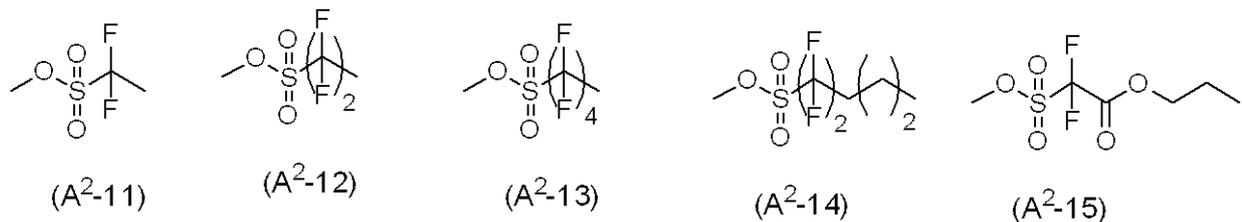
A²としては、下記に示す基が挙げられる。



20



30

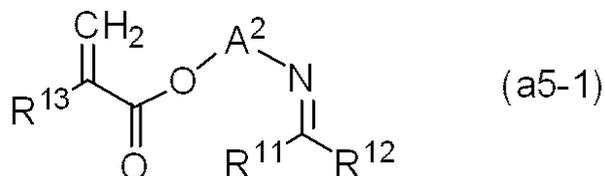


40

(A²⁻¹⁶)

【0142】

式(4)で表される基を含む酸安定モノマー(a5)としては、例えば、式(a5-1)で表される酸安定モノマー(a5-1)が挙げられる。



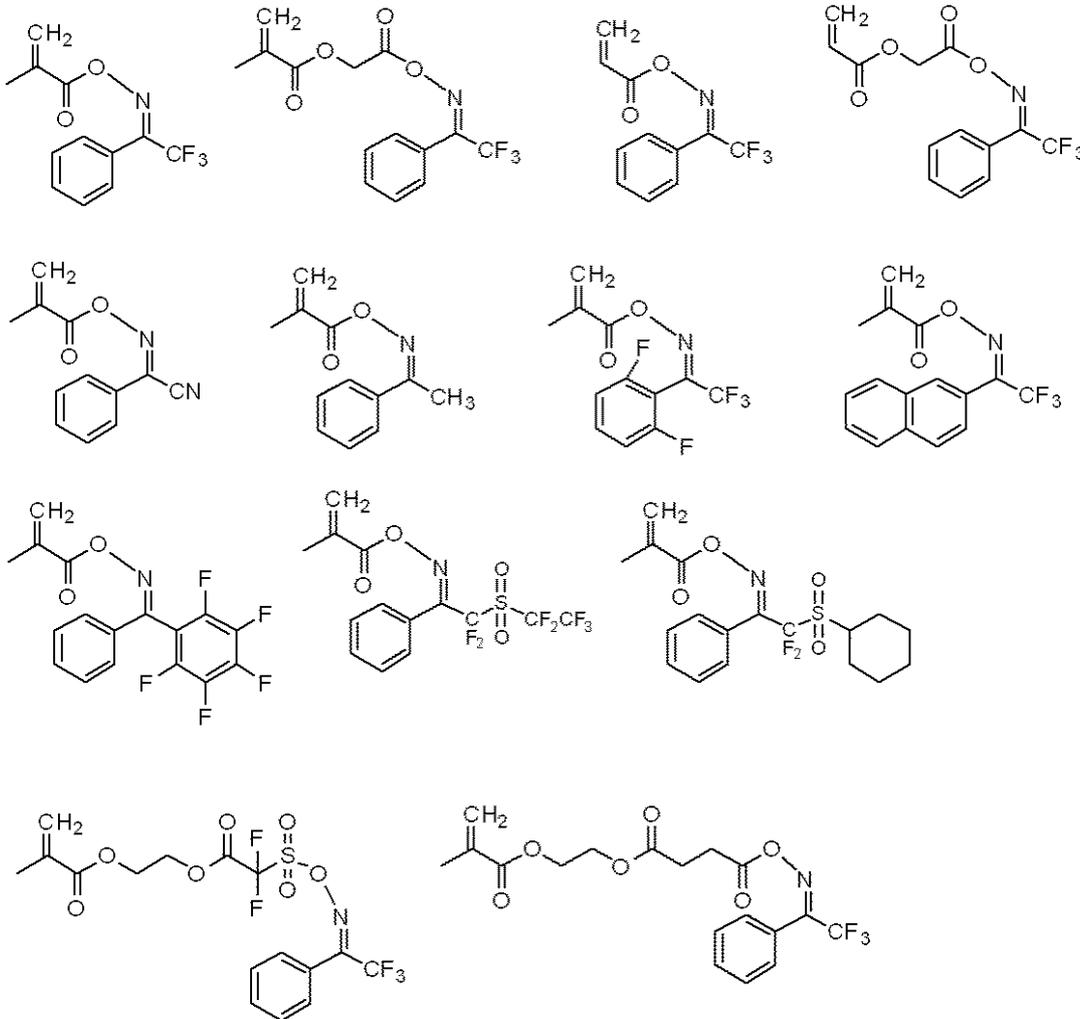
50

[式(a5-1)中、 R^{13} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{11} 、 R^{12} 及び A^2 は、上記と同じ意味を表す。]

【0143】

酸安定モノマー(a5-1)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



10

20

30

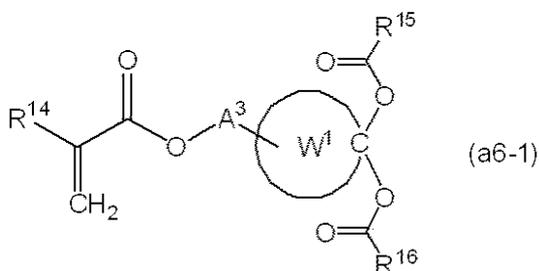
【0144】

樹脂(A)が、酸安定モノマー(a5-1)に由来する構造単位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(100モル%)に対して、1~30モル%が好ましく、3~25モル%の範囲がより好ましく、5~20モル%の範囲がさらに好ましい。

【0145】

<酸安定モノマー(a6)>

酸安定モノマー(a6)は、以下の式(a6-1)で表されるモノマーのように分子内に脂環式炭化水素環を有する(メタ)アクリル系モノマーである(以下、「酸安定モノマー(a6-1)」という場合がある。)



(a6-1)

式(a6-1)中、

40

50

環 W^1 は、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素環を表す。

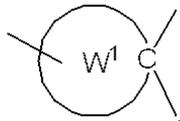
A^3 は、単結合又は炭素数 1 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよいが、 A^3 のうち、酸素原子に結合している原子は炭素原子である。

R^{14} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基を表す。

R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基を表す。

【0146】

環 W^1 は、単環式又は多環式の脂環式炭化水素環であり、その炭素数は 5 ~ 18 の範囲が好ましく、6 ~ 12 の範囲がより好ましい。例えば、式 (KA-1) ~ 式 (KA-22) で示した環が挙げられる。すなわち、式 (a6-1) において



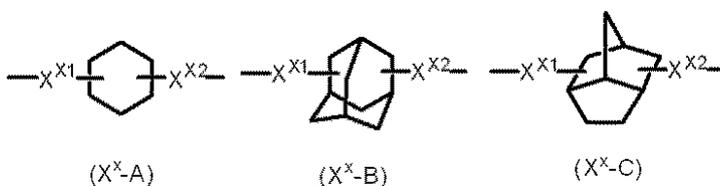
で示される部分構造が、式 (KA-1) ~ 式 (KA-22) で示した脂環式炭化水素を構成する 1 個の水素原子が A^3 との結合手になり、脂環式炭化水素の環を構成する 1 つの炭素原子に結合している 2 つの水素原子が、 $-O-CO-R^{15}$ 及び $-O-CO-R^{16}$ との結合手に置き換わったものを挙げるができる。

環 W^1 の脂環式炭化水素環は、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環及びノルボルネン環が特に好ましい。

【0147】

A^3 の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 17 以下の範囲において、すでに例示したアルカンジイル基及び 2 個の脂環式炭化水素基を挙げることができ、アルカンジイル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた脂肪族炭化水素基であってもよい。

アルカンジイル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた脂肪族炭化水素基としては、以下の式 (X^x-A)、式 (X^x-B) 及び式 (X^x-C) で表される基などが挙げられる。



式中、

X^{X1} 及び X^{X2} は、それぞれ独立に、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表し、 X^{X1} 及び X^{X2} がともに単結合であることはなく、式 (X^x-A)、式 (X^x-B) 及び式 (X^x-C) で表される基の合計炭素数は 17 以下である。

【0148】

A^3 の脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。

A^3 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) の基 (a-1) で例示したものが挙げられる。

【0149】

A^3 は、単結合又は $*-(CH_2)_{s1}-CO-O-$ ($*$ は $-O-$ との結合手を表し、 $s1$ は 1 ~ 6 の整数を表す。) で表される基が好ましく、単結合又は $*-CH_2-CO-O-$ がより好ましい。

R^{14} は、水素原子又はメチル基が好ましい。

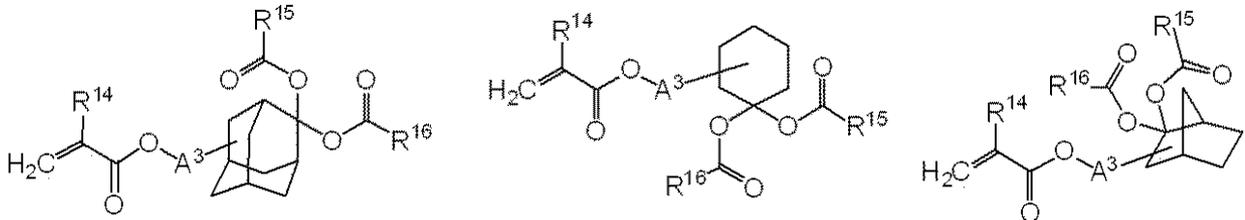
【0150】

R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} のアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 6 の範囲において、その具体

例は、すでに例示したものを含む。ここでいうアルキル基を構成する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置き換わったものが、ハロゲン化アルキル基に該当する。かかるハロゲン原子としては、フッ素原子が特に好ましい。R¹⁴及びR¹⁶のハロゲン化アルキル基としては、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及びペルフルオロブチル基などが好ましく、中でも、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基及びペルフルオロプロピル基がより好ましい。

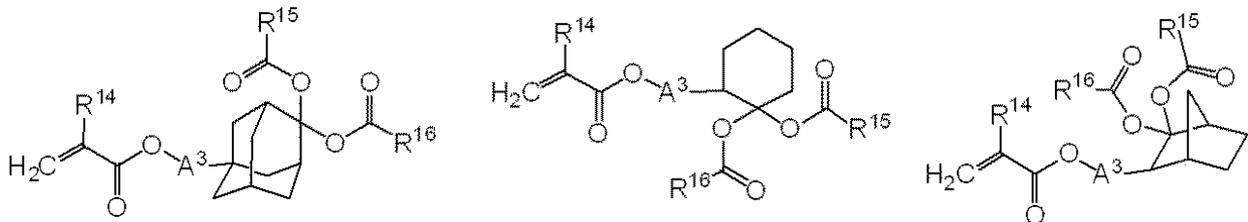
【0151】

酸安定モノマー（a6-1）としては、以下に示すものである。なお、R¹⁴～R¹⁶及びA³は、上記と同じ意味を表す。



10

これらの中でも、

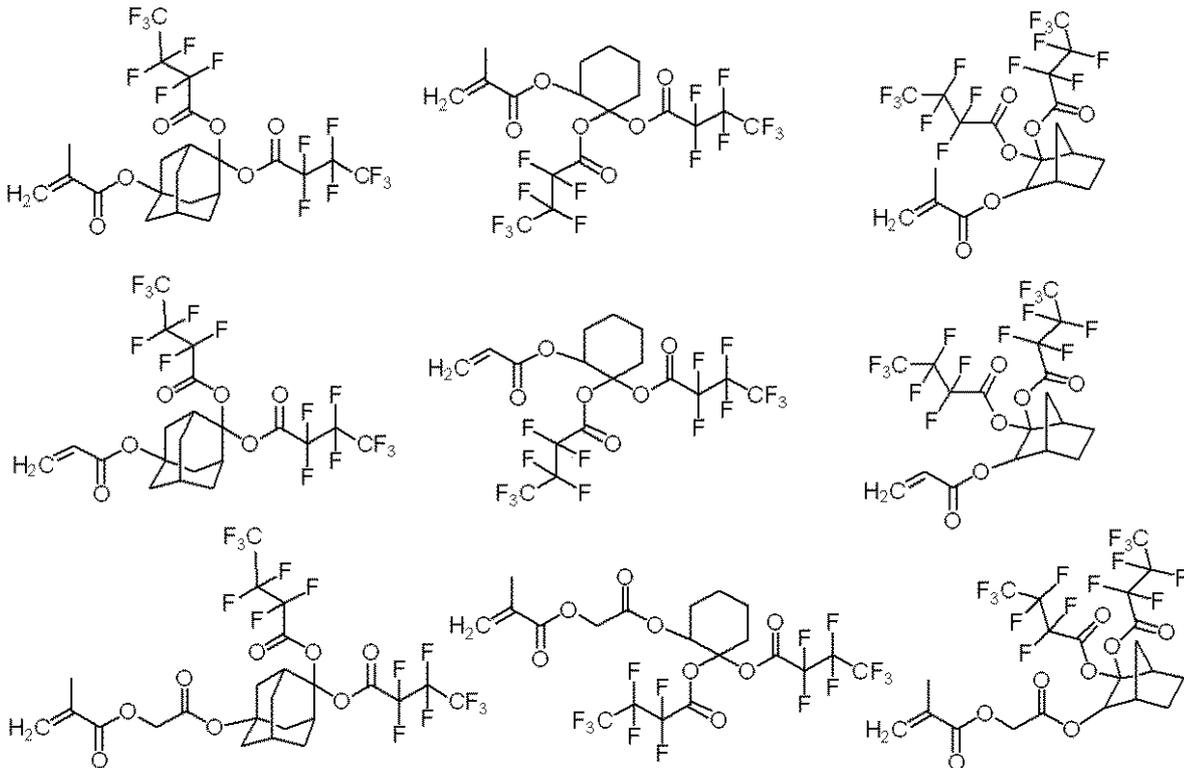


20

で示される酸安定モノマー（a6-1）がより好ましい。

【0152】

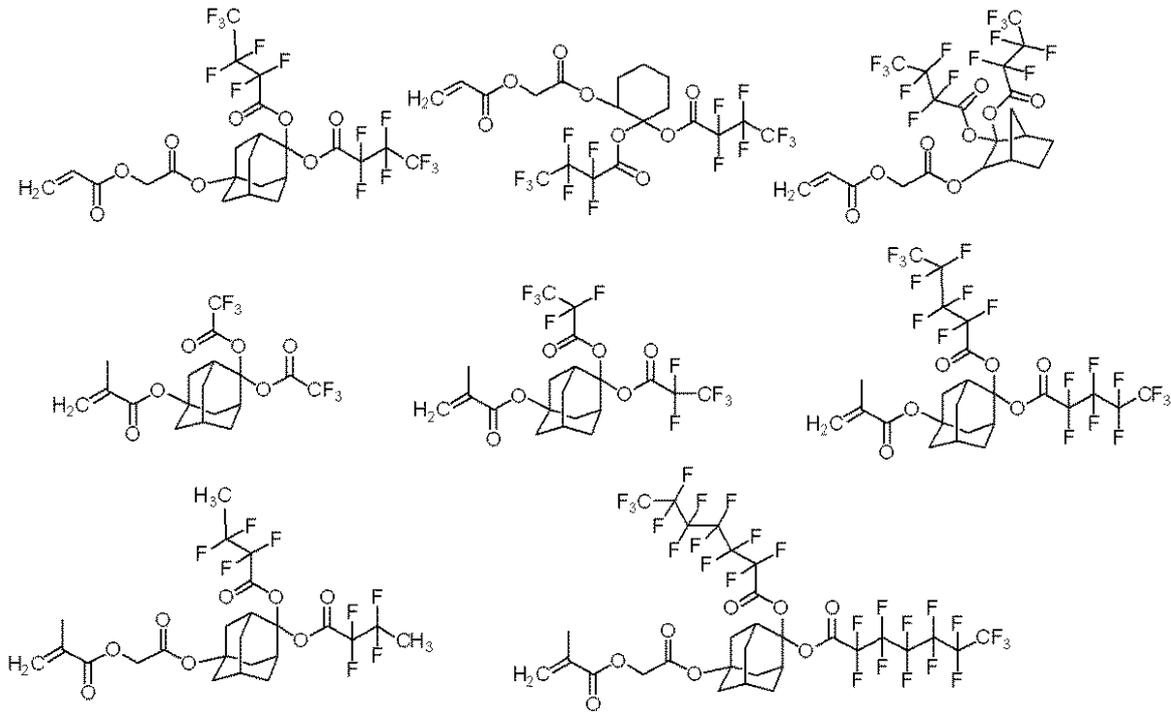
好ましい酸安定モノマー（a6-1）として、以下で表されるモノマーが挙げられる。



30

40

【0153】

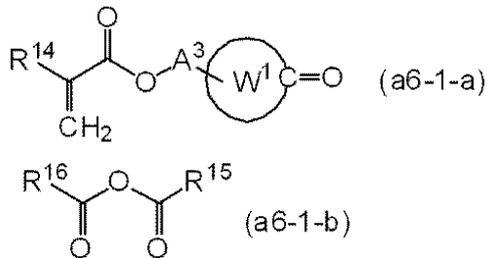


10

20

【0154】

酸安定モノマー（a6-1）は、例えば、式（a6-1-a）で表される化合物と、式（a6-1-b）で表される化合物とを反応させることにより製造することができる。



30

[式（a6-1-a）及び式（a6-1-b）中、 W^1 、 A^3 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、上記と同じ意味を表す。]

式（a6-1-a）で表される化合物は例えば、特開2002-226436号公報に記載されている1-メタクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタンなどが挙げられる。

また、式（a6-1-b）で表される化合物としては、例えばペンタフルオロプロピオン酸無水物、ヘプタフルオロ酪酸無水物及びトリフルオロ酢酸無水物などが挙げられる。この反応は、用いる式（a6-1-b）で表される化合物の沸点温度付近で加温することにより、実施することが好ましい。

40

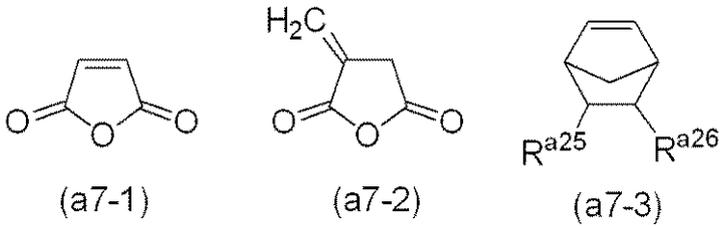
【0155】

樹脂（A）が、酸安定モノマー（a6-1）に由来する構造単位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（100モル%）に対して、1～30モル%の範囲が好ましく、3～25モル%の範囲がより好ましく、5～20モル%の範囲がさらに好ましい。

【0156】

<酸安定モノマー（a7）>

酸安定モノマー（a7）としては、式（a7-1）で表される無水マレイン酸、式（a7-2）で表される無水イタコン酸、及び、式（a7-3）で表されるノルボルネン環を有する酸安定モノマー（以下、「酸安定モノマー（a7-3）」という場合がある。）などが挙げられる。



式 (a 7 - 3) 中、

R^{a25} 及び R^{a26} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、シアノ基、カルボキシ基又は $-COOR^{a27}$ を表すが、或いは R^{a25} 及び R^{a26} は互いに結合して $-CO-O-CO-$ を形成する。

R^{a27} は、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。但し $-COOR^{a27}$ が酸不安定基となるものは除く (例えば R^{a27} は、第三級炭素原子が $-O-$ と結合するものを含まない)。

【 0 1 5 7 】

式 (a 7 - 3) の R^{a25} 及び R^{a26} において、ヒドロキシ基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基及び 2 - ヒドロキシエチル基などが好ましい。

R^{a27} の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基及び炭素数 4 ~ 18 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基及び炭素数 4 ~ 12 の脂環式炭化水素基であり、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 - イル基などがさらに好ましい。

【 0 1 5 8 】

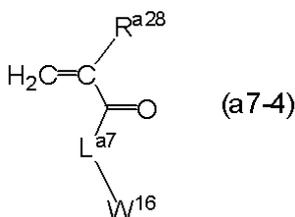
ノルボルネン環を有する酸安定モノマー (a 7 - 3) としては、例えば、2 - ノルボルネン、2 - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - ヒドロキシ - 1 - エチル、5 - ノルボルネン - 2 - メタノール、5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

【 0 1 5 9 】

樹脂 (A) が、式 (a 7 - 1) で表される無水マレイン酸に由来する構造単位、式 (a 7 - 2) で表される無水イタコン酸に由来する構造単位及び酸安定モノマー (a 7 - 3) に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造単位 [酸安定モノマー (a 7) に由来する構造単位] を有する場合、その合計含有量は、樹脂 (A) の全構造単位 (100 モル %) に対して、2 ~ 40 モル % の範囲から選ばれ、3 ~ 30 モル % の範囲が好ましく、5 ~ 20 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 1 6 0 】

酸安定モノマー (a 7) としては、さらに、式 (a 7 - 4) で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー (以下、「酸安定モノマー (a 7 - 4) 」という場合がある。) などが挙げられる。



式 (a 7 - 4) 中、

L^{a7} は、酸素原子又は $* - T - (CH_2)_{k2} - CO - O -$ を ($k2$ は 1 ~ 7 の整数を表す。 T は酸素原子又は NH である。) 表し、 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a28} は、水素原子又はメチル基を表す。

W^{16} は、置換基を有していてもよいスルトン環基を表す。

10

20

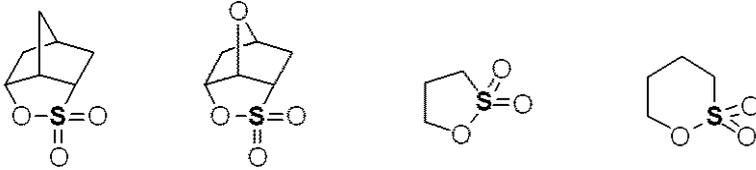
30

40

50

【 0 1 6 1 】

スルトン環基に含まれるスルトン環としては、脂環式炭化水素に含まれる隣り合うメチレン基のうち、一方が酸素原子、他方がスルホニル基に置き換わったものであり、下記に示すものなどが挙げられる。スルトン環基の代表例は、下記スルトン環を構成する水素原子の1つが、結合手に置き換わったものであり、式 (a 7 - 4) においては L^{a7} との結合手が該当する。



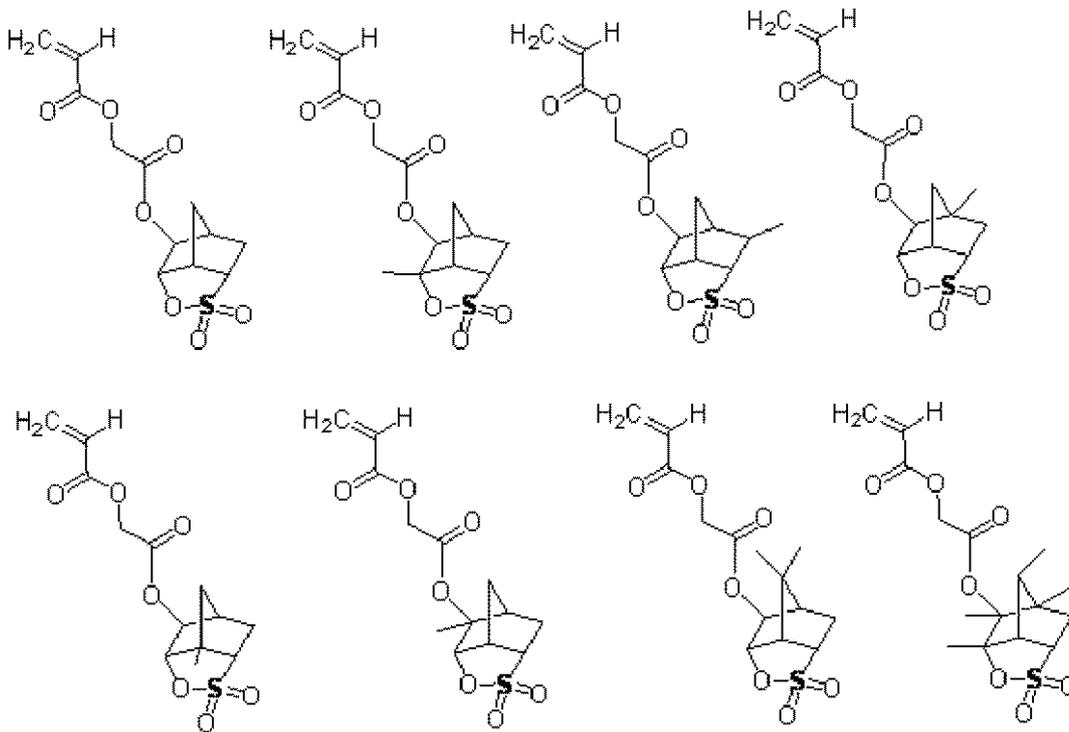
10

置換基を有していてもよいスルトン環基とは、上述の結合手に置き換わった水素原子以外の水素原子がさらに置換基（水素原子以外の1価の基）で置き換わったものであり、該置換基は、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフッ化アルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～7のアルコキシカルボニル基、炭素数1～7のアシル基及び炭素数1～8のアシルオキシ基からなる群より選ばれる。

【 0 1 6 2 】

式 (a 7 - 4) で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー (a 7) としては、例えば、以下のものが挙げられる。

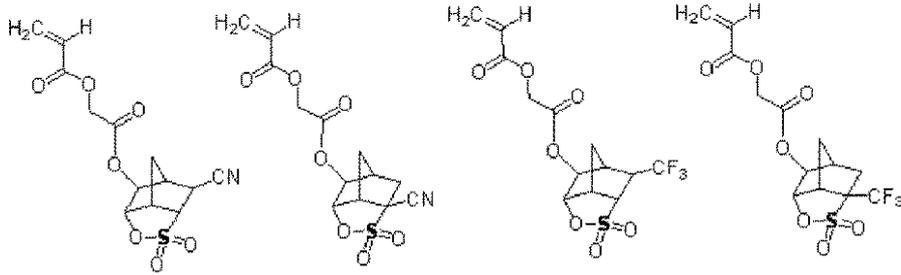
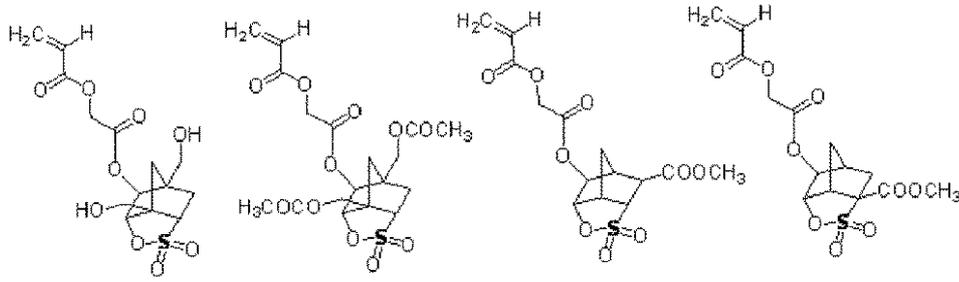
20



30

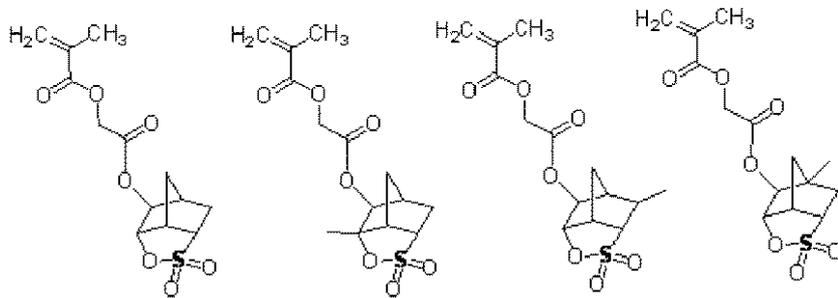
40

【 0 1 6 3 】

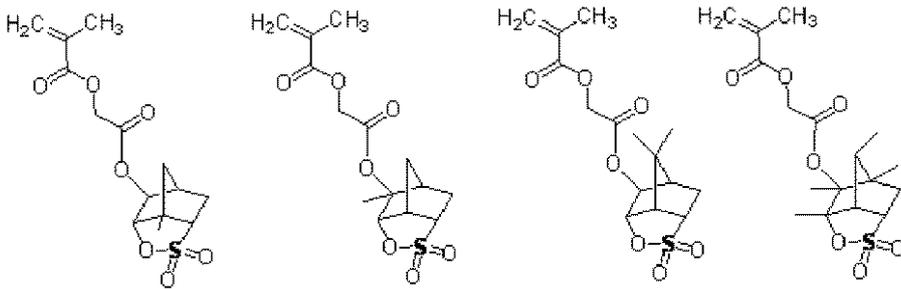


10

【 0 1 6 4 】

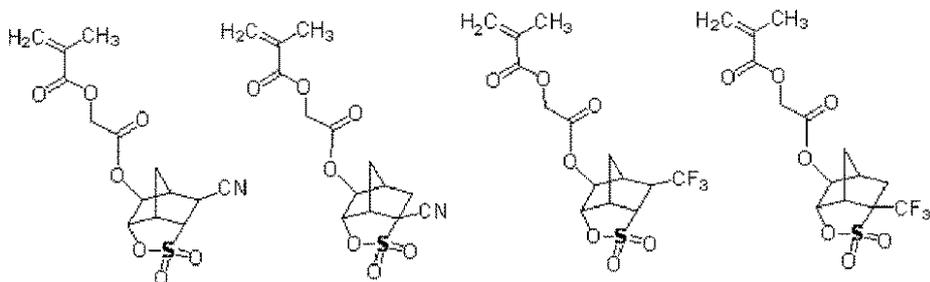
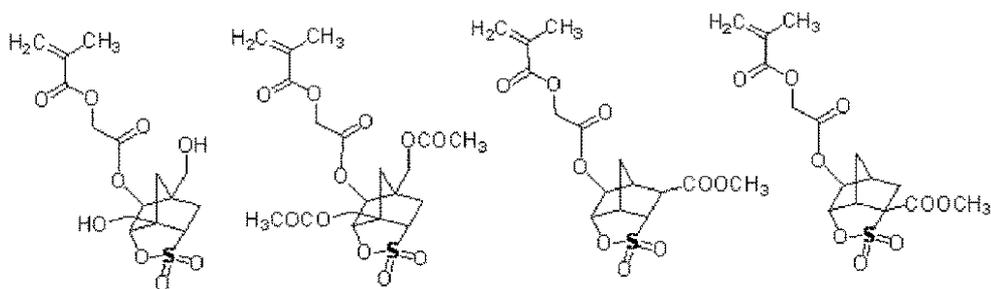


20



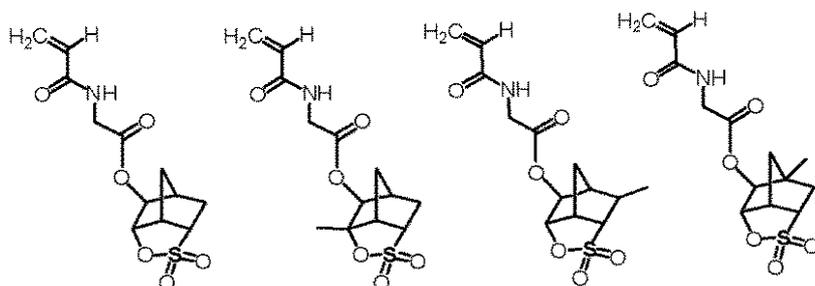
30

【 0 1 6 5 】

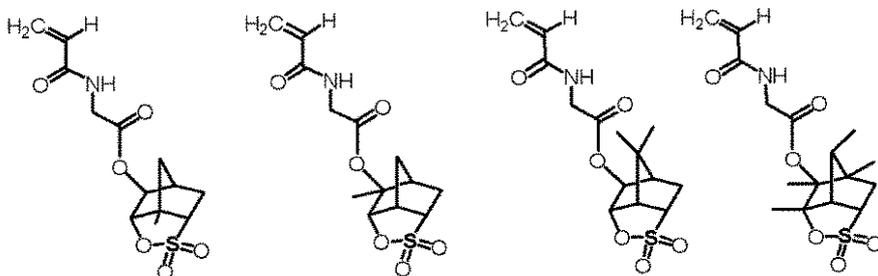


10

【 0 1 6 6 】

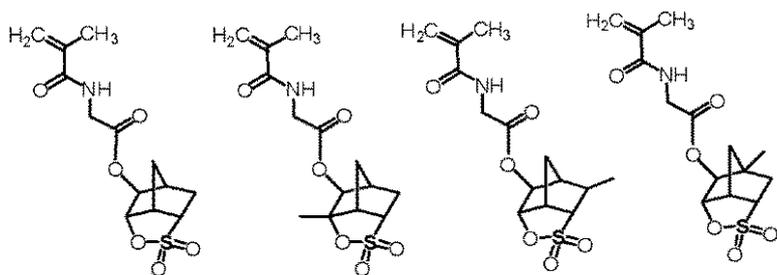


20

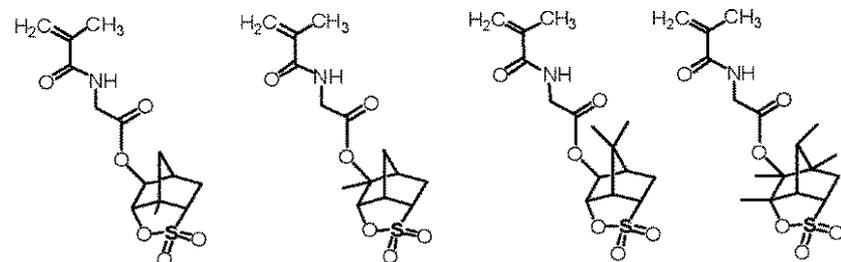


30

【 0 1 6 7 】

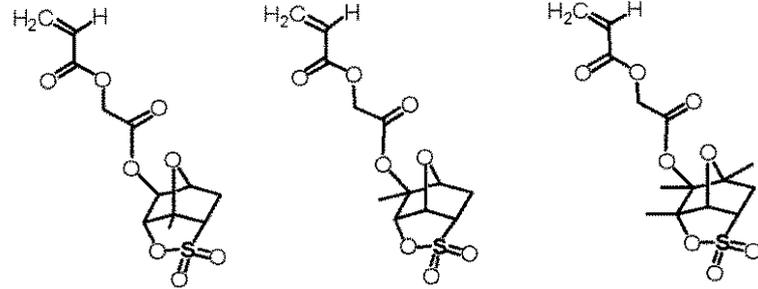
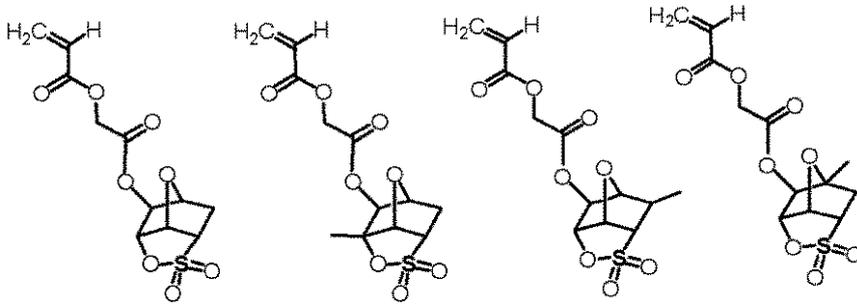


40



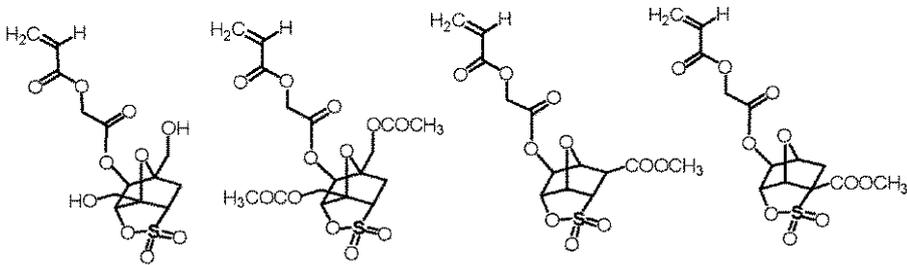
【 0 1 6 8 】

50

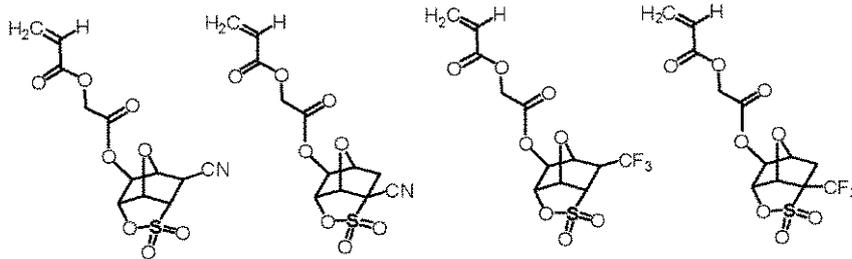


10

【 0 1 6 9 】

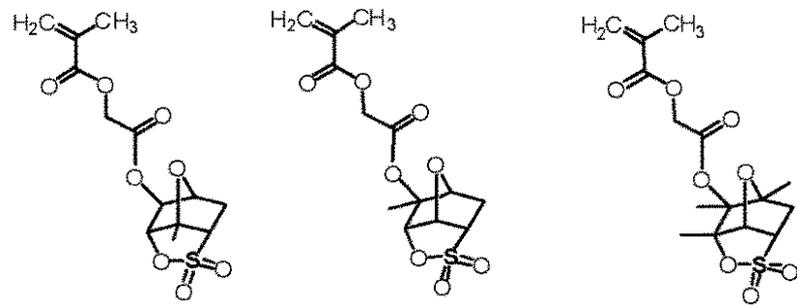
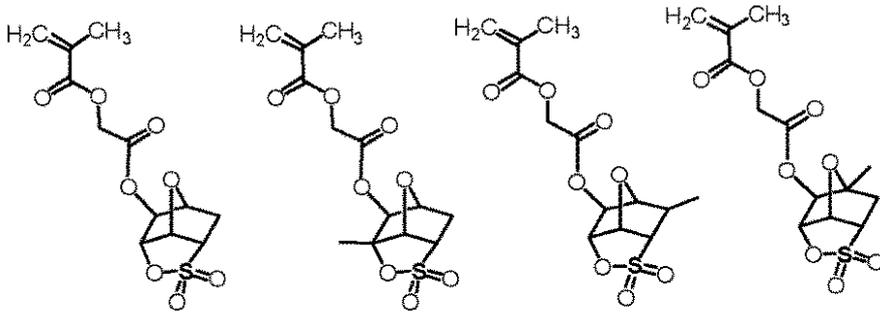


20



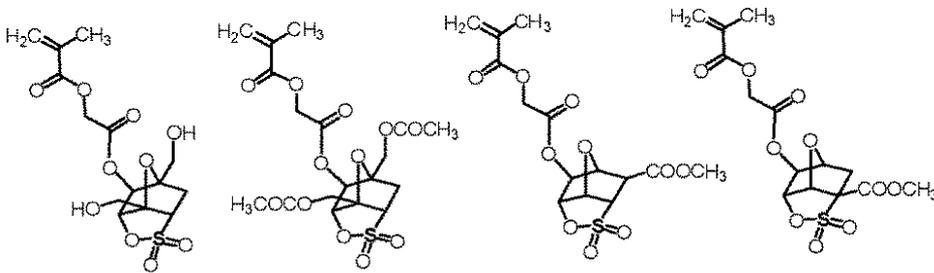
30

【 0 1 7 0 】

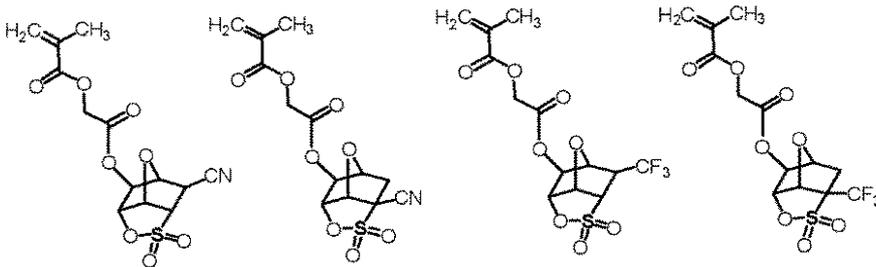


10

【 0 1 7 1 】

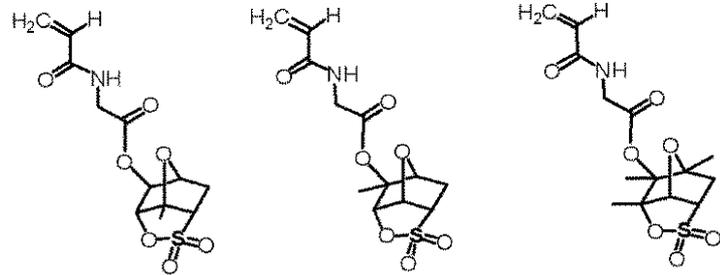
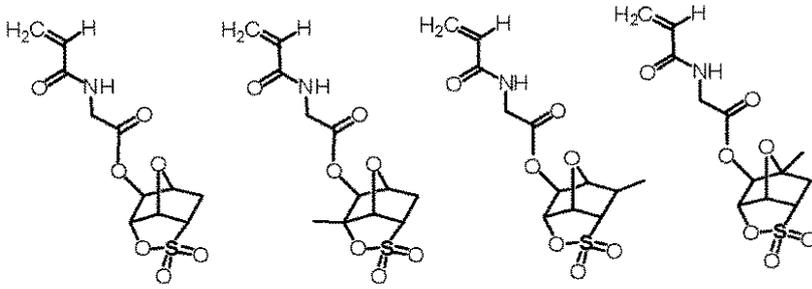


20



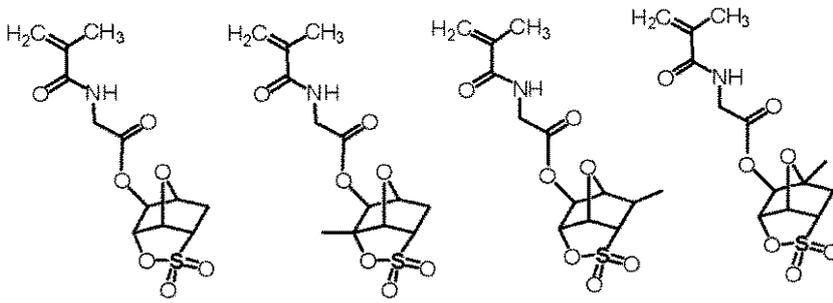
30

【 0 1 7 2 】

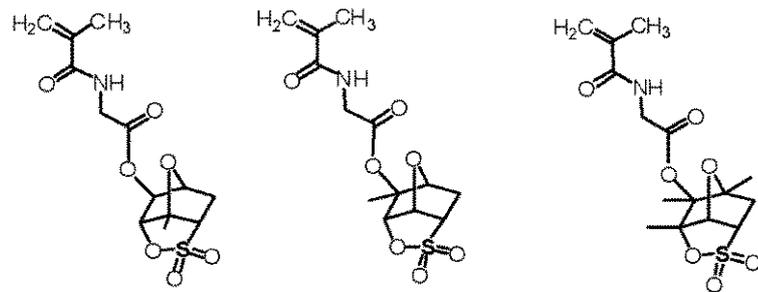


10

【 0 1 7 3 】

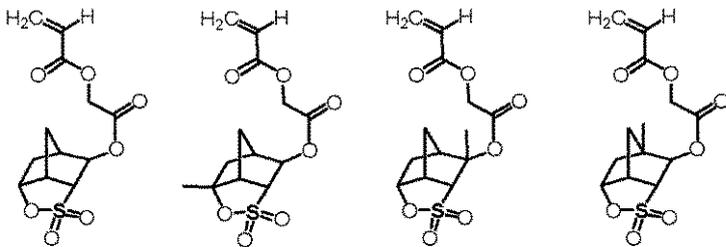


20

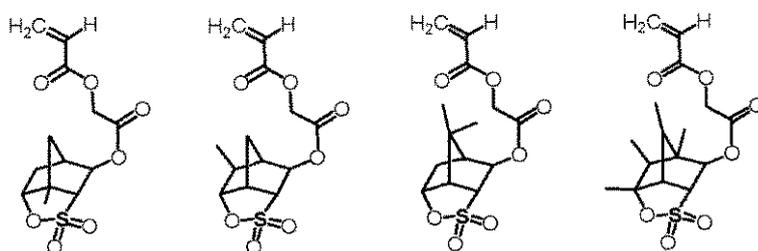


30

【 0 1 7 4 】

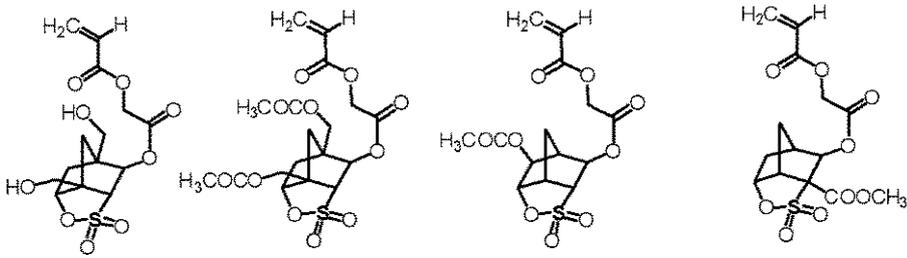


40

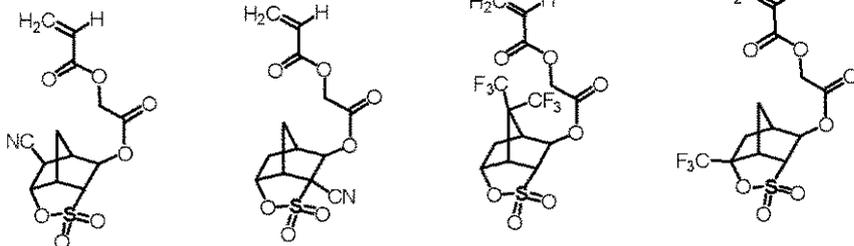


50

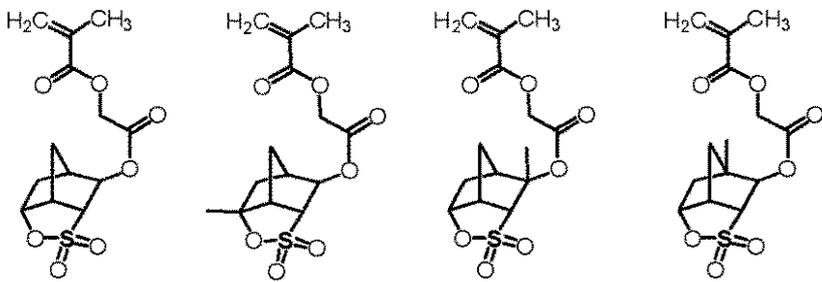
【 0 1 7 5 】



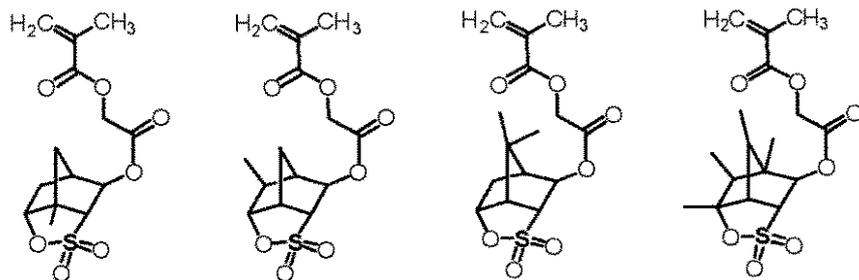
10



【 0 1 7 6 】

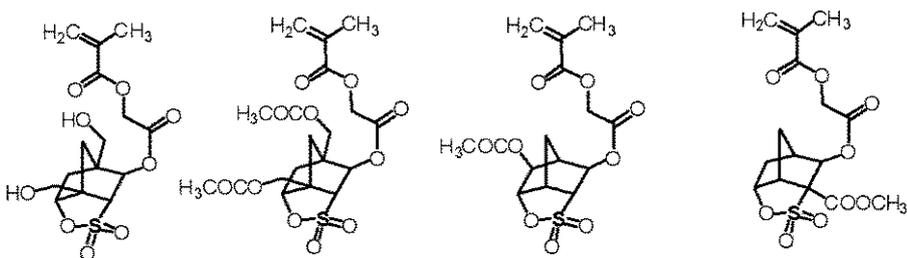


20

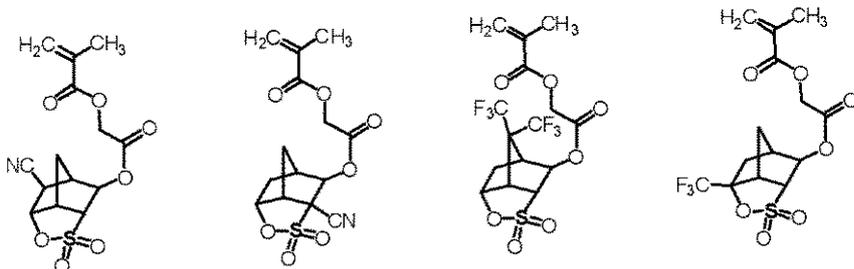


30

【 0 1 7 7 】

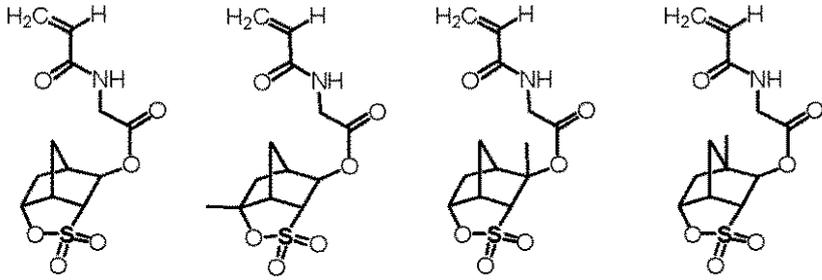


40

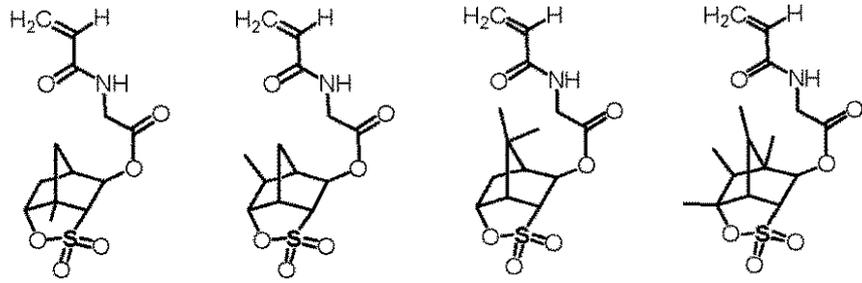


50

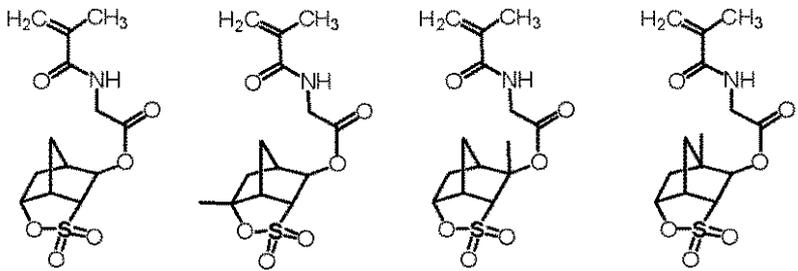
【 0 1 7 8 】



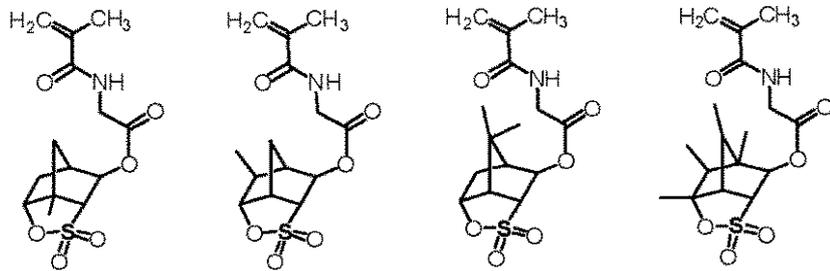
10



【 0 1 7 9 】

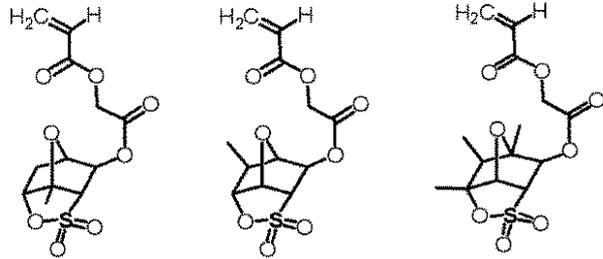
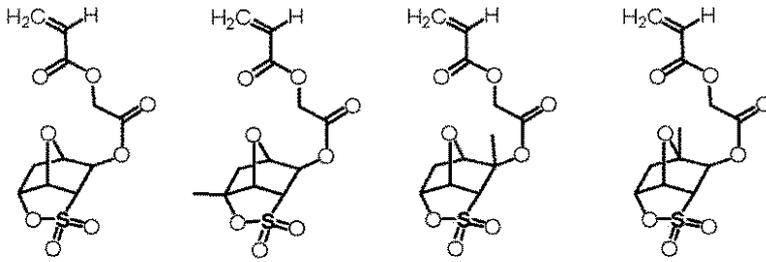


20



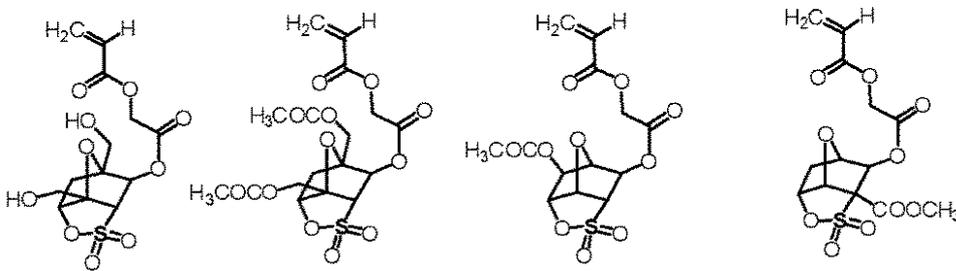
30

【 0 1 8 0 】

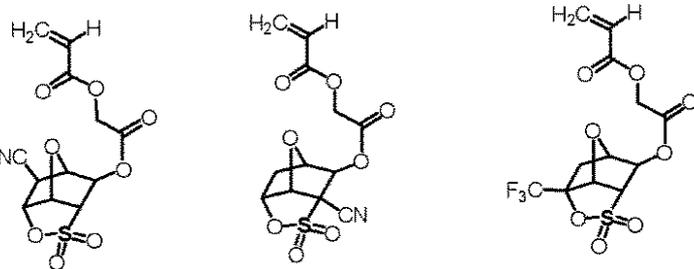


10

【 0 1 8 1 】

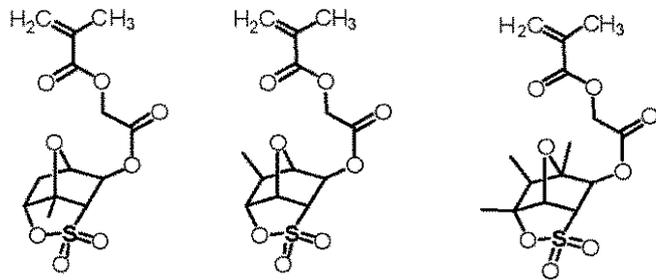
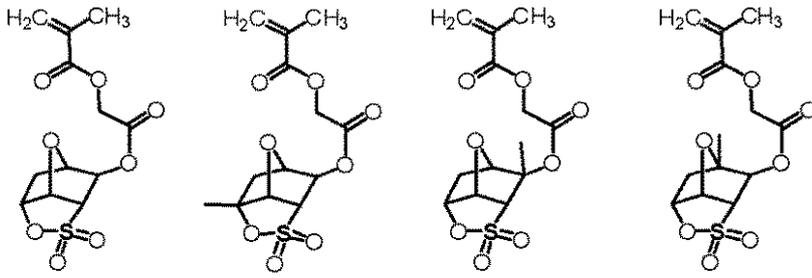


20



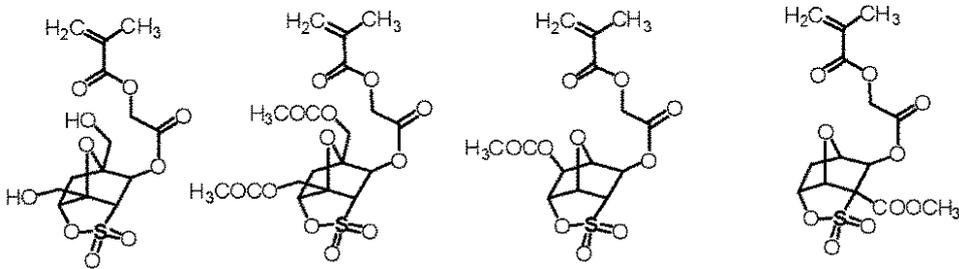
30

【 0 1 8 2 】

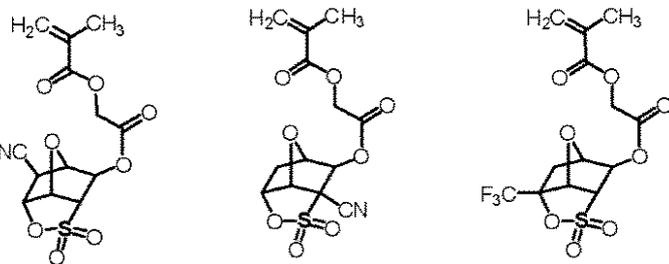


10

【 0 1 8 3 】

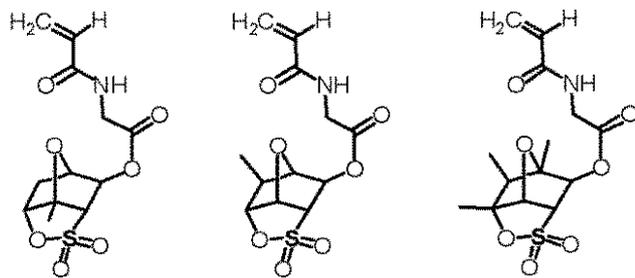
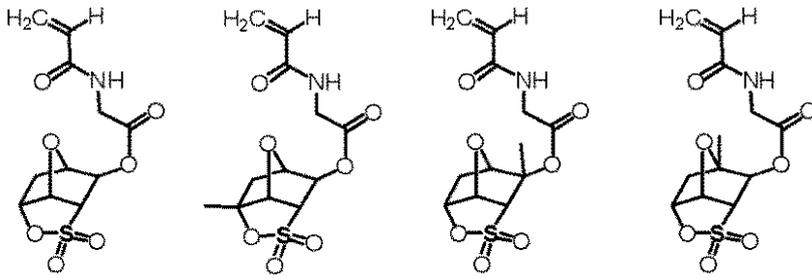


20



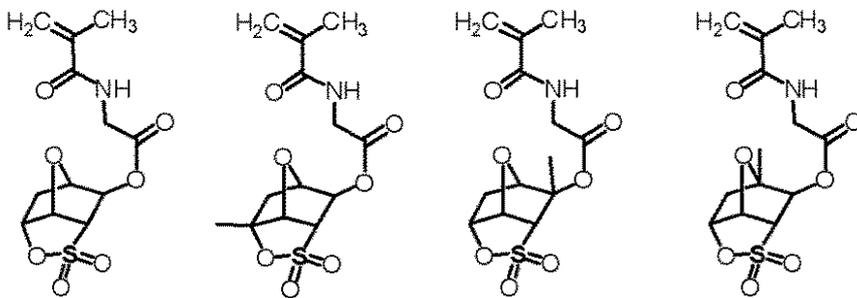
30

【 0 1 8 4 】

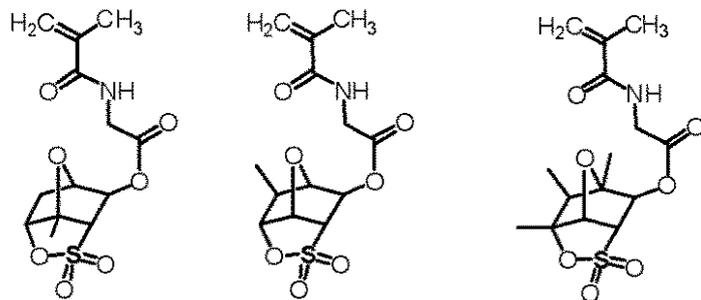


10

【 0 1 8 5 】



20



30

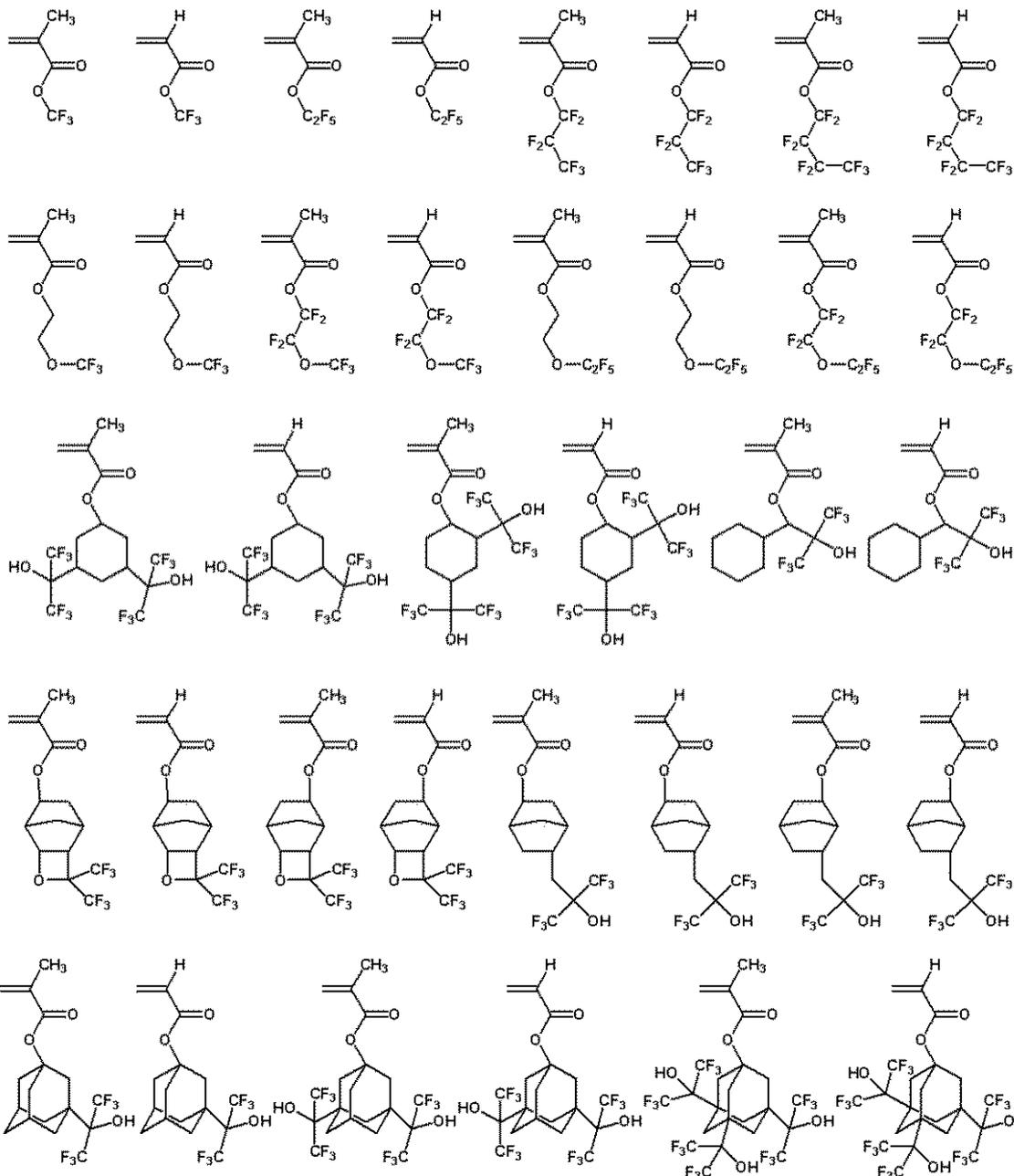
【 0 1 8 6 】

樹脂 (A) が、式 (a 7 - 4) で表される酸安定モノマー (a 7) 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 (100モル%) に対して、2 ~ 40モル%の範囲が好ましく、3 ~ 35モル%の範囲がより好ましく、5 ~ 30モル%の範囲がさらに好ましい。

40

【 0 1 8 7 】

また、樹脂 (A) 製造には、例えば、以下に示すようなフッ素原子を有するモノマー〔以下、「酸安定モノマー (a 8)」という場合がある。〕も使用できる。



10

20

30

40

50

【0188】

このようなモノマーの中でも、単環式又は多環式の脂環基を有する(メタ)アクリル酸 5-(3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-[トリフルオロメチル]プロピル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル、(メタ)アクリル酸 6-(3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-[トリフルオロメチル]プロピル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル、(メタ)アクリル酸 4,4-ビス(トリフルオロメチル)-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{2,5}]ノニルが好ましい。

【0189】

樹脂(A)が、酸安定モノマー(a8)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(100モル%)に対して、1~20モル%の範囲好ましく、2~15モル%の範囲がより好ましく、3~10モル%の範囲がさらに好ましい。

【0190】

<樹脂の製造方法>

樹脂(A)は、化合物(I)と、モノマー(a1)と、必要に応じて、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、化合物(I)と、モノマー(a1)と、酸安定モノマー(a2)及び/又は酸安定モノマー(a3)とを共重合させたものである

。樹脂(A)を製造する上では、モノマー(a1)として、アダマンチル基を有するモノマー(a1-1)及びシクロアルキル基を有するモノマー(a1-2)のうち、少なくとも1種を用いることが好ましく、アダマンチル基を有するモノマー(モノマー(a1-1))を用いることがさらに好ましい。酸安定モノマーとしては、ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー(a2-1)及び酸安定モノマー(a3)を用いることが好ましい。酸安定モノマー(a3)としては、 β -ブチロラクトン環を有するモノマー(a3-1)及び β -ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有するモノマー(a3-2)の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0191】

アダマンチル基を有するモノマー(特にモノマー(a1-1))を用いる場合には、該アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位を、モノマー(a1)に由来する構造単位の合計(100モル%)に対して15モル%以上とすることが好ましい。このようにすると、樹脂(A)を含む本レジスト組成物から得られるレジストパターンドライエッチング耐性がより良好になる傾向がある。

10

【0192】

樹脂(A)は、公知の重合法(例えばラジカル重合法)によって製造できる。

樹脂(A)の重量平均分子量は、2,500以上50,000以下であると好ましく、3,000以上30,000以下がさらに好ましい。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り、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

20

【0193】

<本レジスト組成物>

本発明のレジスト組成物(以下、場合により「本レジスト組成物」という。)は、樹脂(A)と酸発生剤とを含有する。

また、必要に応じて、溶剤、当技術分野でクエンチャーと呼ばれる塩基性化合物などの添加剤を含有することがある。

本レジスト組成物は、樹脂(A)を含有することにより、樹脂(A)と酸発生剤との作用により、優れたマスクエラーフクター(MEF)を有するレジストパターンを製造することができる。

【0194】

30

<酸発生剤>

酸発生剤(以下、場合により「酸発生剤(B)」という。)は、非イオン系酸発生剤及びイオン系酸発生剤に分類されるが、本レジスト組成物には、いずれか又は双方を組み合わせ用いることができる。

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

40

【0195】

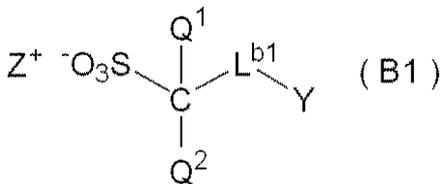
酸発生剤(B)としては、本発明の技術分野で使用される酸発生剤(特に光酸発生剤)だけでなく、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤又は光変色剤等の放射線(光)によって酸を発生する公知化合物及びそれらの混合物も、適宜使用できる。例えば、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載され

50

ている、放射線によって酸を発生する化合物を、酸発生剤 (B) として使用できる。

【 0 1 9 6 】

本レジスト組成物に含有される酸発生剤 (B) としては、分子内にフッ素原子を有するフッ素含有酸発生剤が好ましく、式 (B 1) で表される酸発生剤 (B) (以下、「酸発生剤 (B 1) 」という場合がある。) が特に好ましい。この酸発生剤 (B 1) を含有する本レジスト組成物は、より優れたマスクエラーファクター (M E F) のレジストパターンを製造できる。酸発生剤 (B 1) においては、正電荷を有する Z^+ は「有機カチオン」といい、該有機カチオンを除去してなる負電荷を有するものを「スルホン酸アニオン」ということがある。



10

式 (B 1) 中、

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

L^{b1} は、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を表す。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。

20

Y は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、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。

Z^+ は、有機カチオンを表す。

【 0 1 9 7 】

Q^1 及び Q^2 のペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

30

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、好ましくは、トリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくは Q^1 及び Q^2 がともにフッ素原子である。

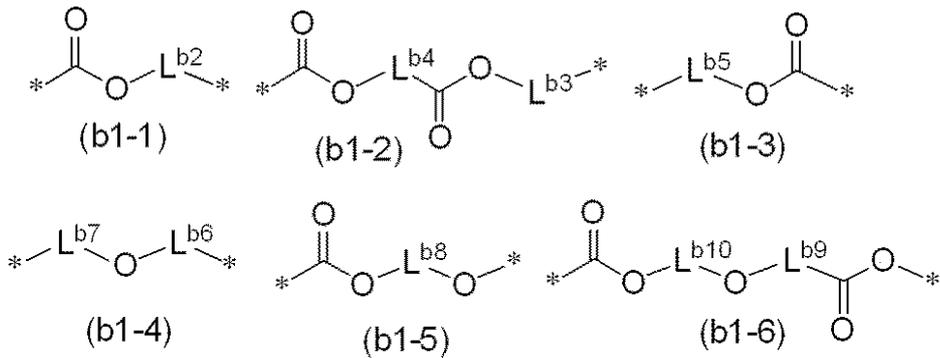
【 0 1 9 8 】

L^{b1} の脂肪族炭化水素基の具体例は、すでに例示したアルカンジイル基、及び、上述の式 (K A - 1) ~ 式 (K A - 2 2) の脂環式炭化水素から水素原子を 2 個取り去った基などである。

【 0 1 9 9 】

L^{b1} 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ものとしては、例えば、以下の式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) のいずれかで示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) のいずれかで示される基であり、より好ましくは式 (b 1 - 1) で示される基又は式 (b 1 - 2) で示される基である。なお、式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) は、その左右を式 (B 1) に合わせて記載しており、左側の結合手 * は、 $C (Q^1) (Q^2)$ と結合し、右側の結合手 * は Y と結合している。以下の式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) の具体例も同様である。

40



10

式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) 中、

$\text{L}^{\text{b}2}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表し、この脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

$\text{L}^{\text{b}3}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表し、この脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

$\text{L}^{\text{b}4}$ は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表し、これらの脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。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、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}6}$ 及び $\text{L}^{\text{b}7}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表し、これらの脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。但し $\text{L}^{\text{b}6}$ 及び $\text{L}^{\text{b}7}$ の合計炭素数の上限は 16 である。

20

$\text{L}^{\text{b}8}$ は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表し、この脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

$\text{L}^{\text{b}9}$ 及び $\text{L}^{\text{b}10}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表し、これらの脂肪族炭化水素基は脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。但し $\text{L}^{\text{b}9}$ 及び $\text{L}^{\text{b}10}$ の合計炭素数の上限は 12 である。

本レジスト組成物に用いる酸発生剤としては、これらの中でも、式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基を $\text{L}^{\text{b}1}$ として有する酸発生剤 (B 1) が好ましく、 $\text{L}^{\text{b}2}$ が単結合又はメチレン基である式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基を $\text{L}^{\text{b}1}$ として有する酸発生剤 (B 1) がより好ましい。

30

【 0 2 0 0 】

ここで、式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 6) で表される 2 価の基の具体例を挙げる。なお、* は結合手を表す。

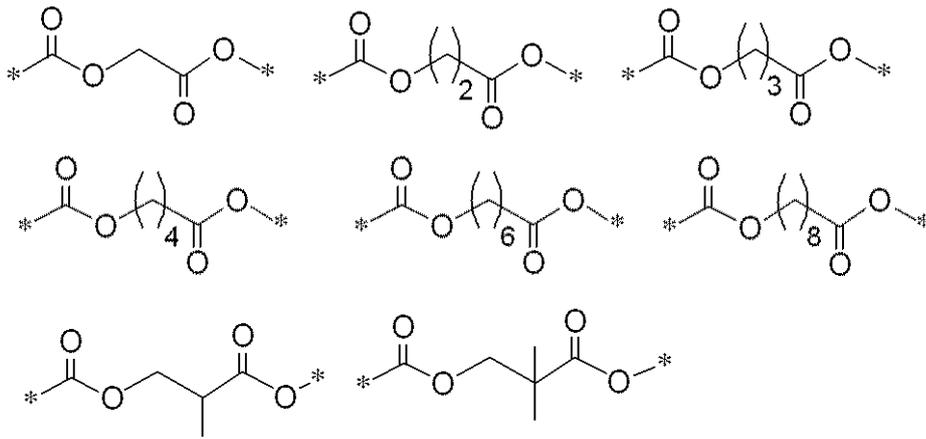
式 (b 1 - 1) で表される 2 価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



【 0 2 0 1 】

式 (b 1 - 2) で表される 2 価の基は例えば、以下のものが挙げられる。

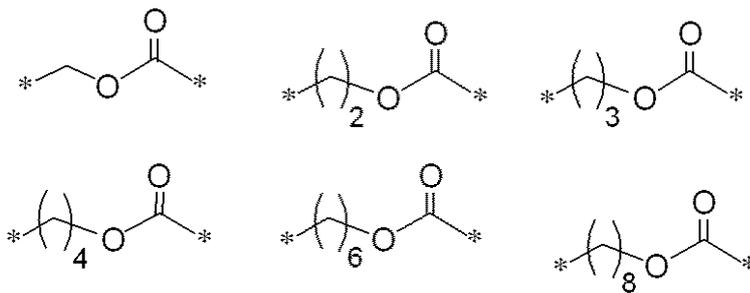
40



10

【0202】

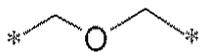
式(b1-3)で表される2価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



20

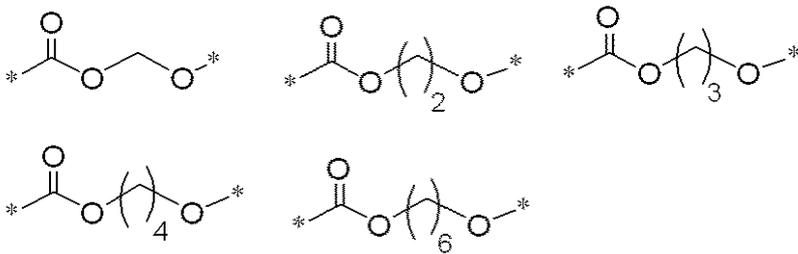
【0203】

式(b1-4)で表される2価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



【0204】

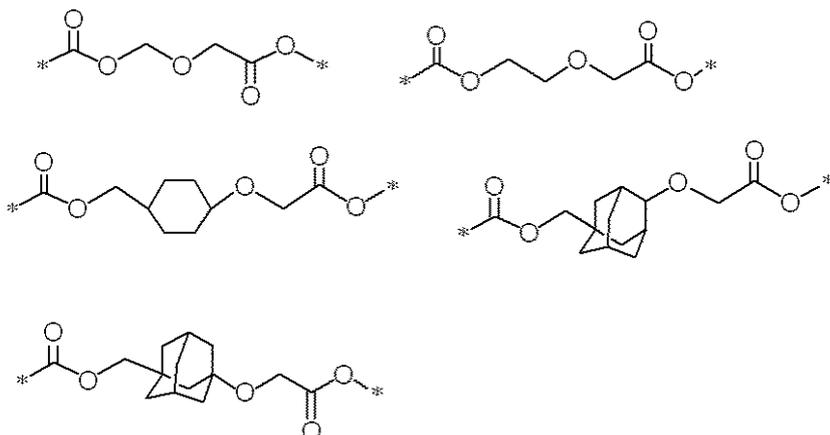
式(b1-5)で表される2価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



30

【0205】

式(b1-6)で表される2価の基は例えば、以下のものが挙げられる。



40

【0206】

50

L^{b1} の脂肪族炭化水素基が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、カルボキシ基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基及びグリシジルオキシ基等が挙げられる。芳香族炭化水素基、アラルキル基及びアシル基の具体例はすでに説明したとおりである。

【0207】

Yは、アルキル基及び脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基及び炭素数3～12の脂環式炭化水素基がより好ましい。

Yの脂肪族炭化水素基が有する置換基としては例えば、ハロゲン原子（但し、フッ素原子を除く）、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_j-O-CO-R^{b1}$ で表される基（式中、 R^{b1} は、炭素数1～16の炭化水素基を表す。jは、0～4の整数を表す。）などが挙げられる。ここでいう芳香族炭化水素基及びアラルキル基には、例えば、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基をさらに有していてもよい。

10

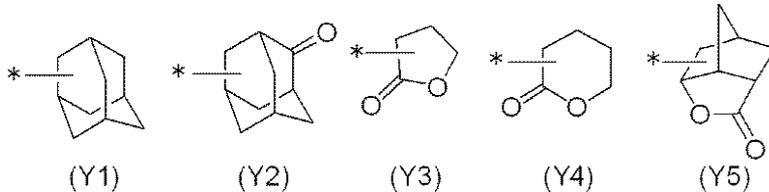
【0208】

Yの脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基が酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わった基としては例えば、環状エーテル基（脂環式炭化水素基を構成するメチレン基の1つ又は2つが酸素原子に置き換わった基）、環状ケトン基（脂環式炭化水素基を構成するメチレン基の1つ又は2つがカルボニル基に置き換わった基）、スルトン環基（すでに式(a7-4)で説明したとおり、脂環式炭化水素基を構成するメチレン基のうち隣り合う2つのメチレン基が、それぞれ、酸素原子及びスルホニル基に置き換わった基）及びラクトン環基（脂環式炭化水素基を構成するメチレン基のうち隣り合う2つのメチレン基が、それぞれ、酸素原子及びカルボニル基に置き換わった基）などが挙げられる。

20

【0209】

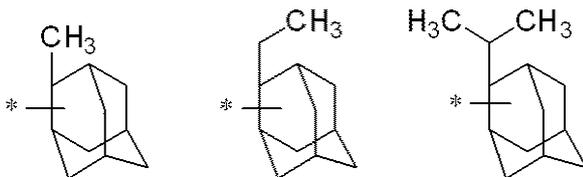
Yの脂環式炭化水素基の好ましい基は、以下に示す式(Y1)～式(Y5)のいずれかで表される基が挙げられ、なかでも、式(Y1)、式(Y2)、式(Y3)及び式(Y5)がさらに好ましく、式(Y1)及び式(Y2)で表される脂環式炭化水素基がより好ましい。その置換基はヒドロキシ基が好ましい。



30

【0210】

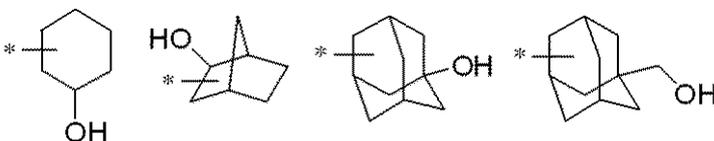
環を構成する原子の炭素原子にアルキル基が結合してなる脂環式炭化水素基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【0211】

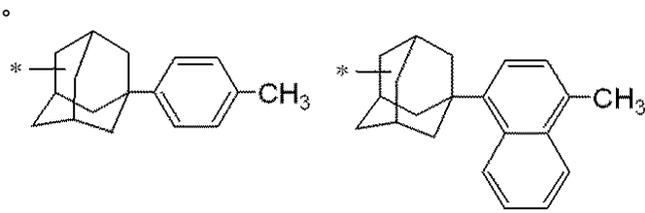
ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0212】

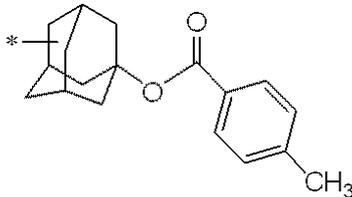
芳香族炭化水素基を有する脂環式炭化水素基としては、例えば以下のものが挙げられる

50



【0213】

- (CH₂)_{j2} - O - CO - R^{b1} で表される基を有する脂環式炭化水素基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0214】

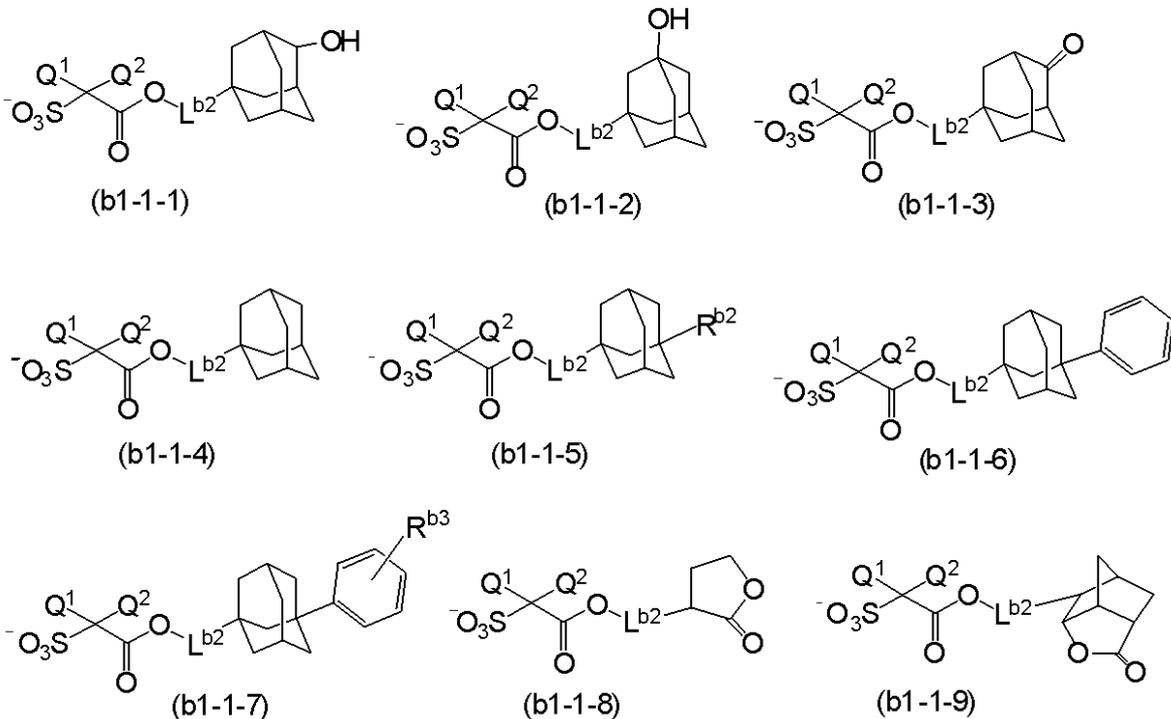
Yの脂環式炭化水素基としては、式(Y1)及び式(Y2)で示したようにアダマンタン環を有する基であると好ましく、これらが置換基を有する場合、該置換基はヒドロキシ基が好ましい。すなわち、置換基を有する脂環式炭化水素基としては、ヒドロキシアダマンチル基が好ましい。

20

【0215】

スルホン酸アニオンとしては、L^{b1}が式(b1-1)で表される基である、式(b1-1-1)～式(b1-1-9)で表されるスルホン酸アニオンが好ましい。この式(b1-1-1)～式(b1-1-9)において、L^{b2}、Q¹及びQ²は、上記と同じ意味を表す。R^{b2}及びR^{b3}は、それぞれ独立に、Yの脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同じであり、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基及びヒドロキシ基が好ましく、メチル基及びヒドロキシ基がより好ましい。

【0216】



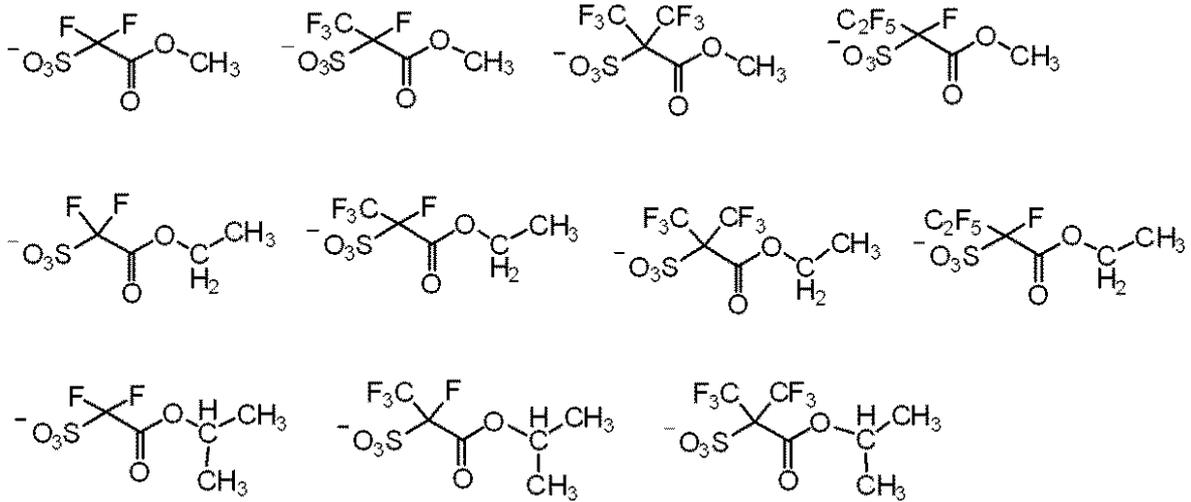
30

40

【0217】

Yが鎖式脂肪族炭化水素基又は無置換の脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

50

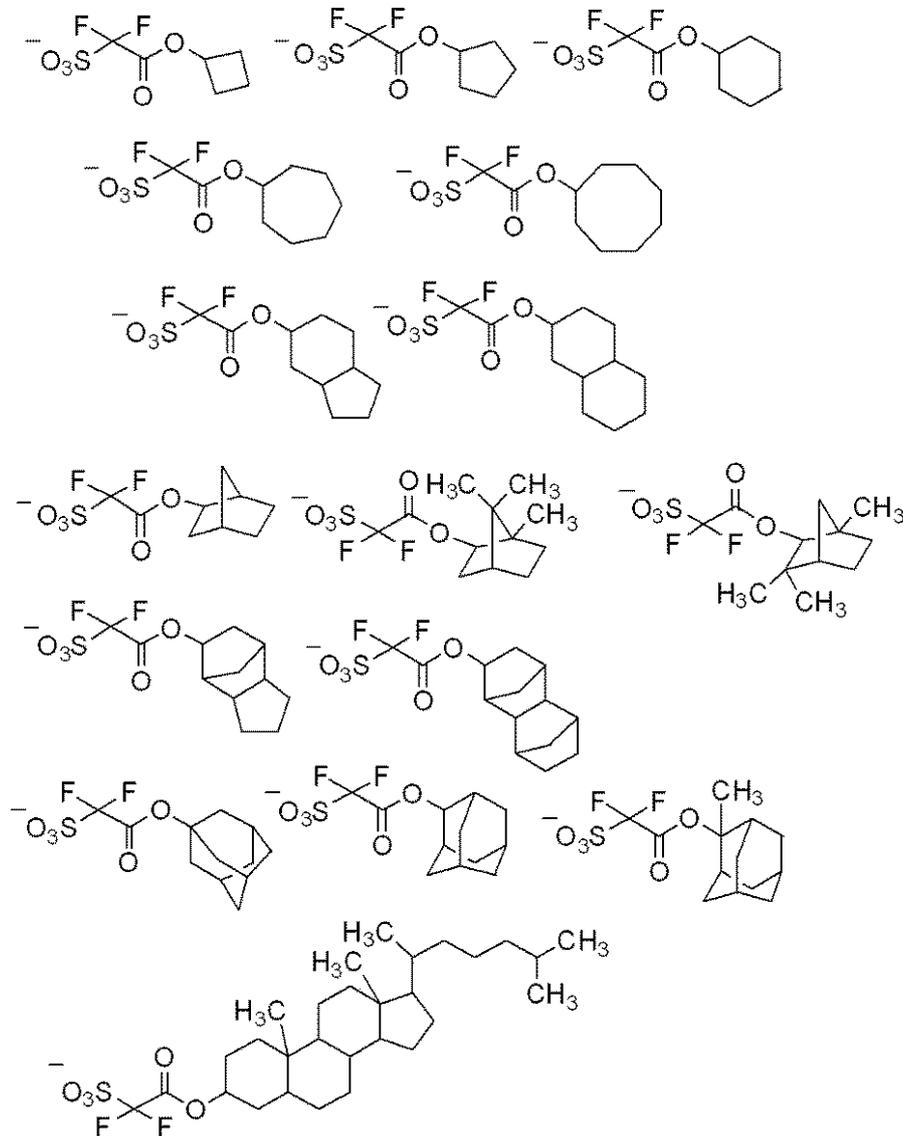


10

【 0 2 1 8 】

Yが無置換の脂環式炭化水素基又は置換基として脂肪族炭化水素基を有する脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

20

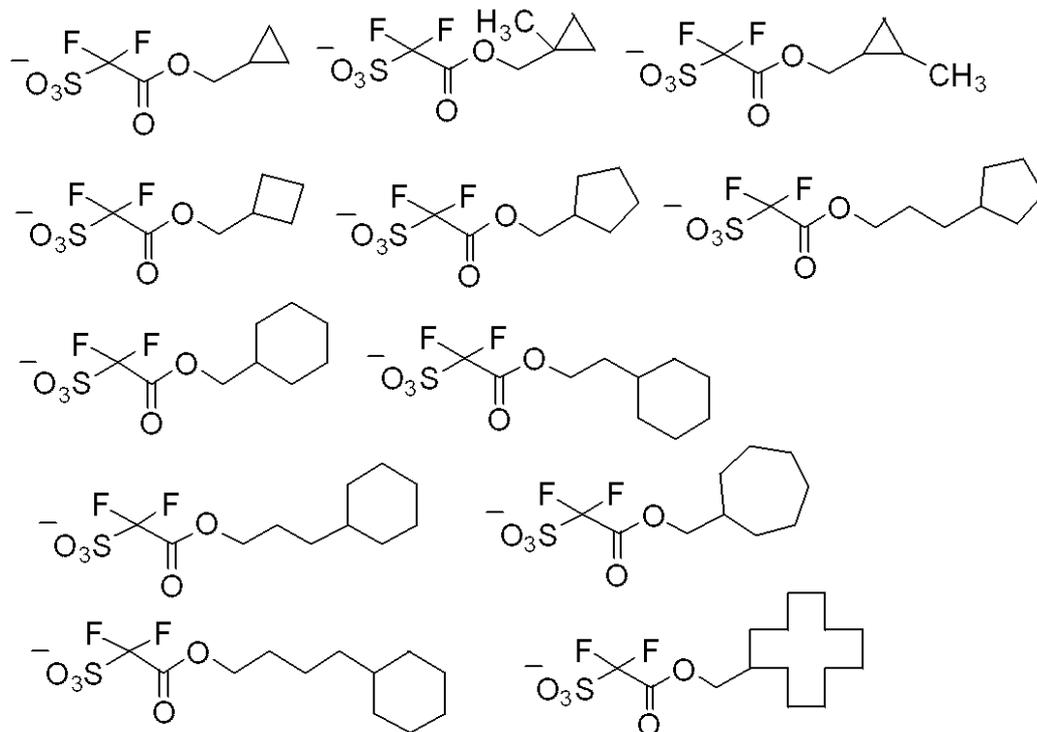


30

40

【 0 2 1 9 】

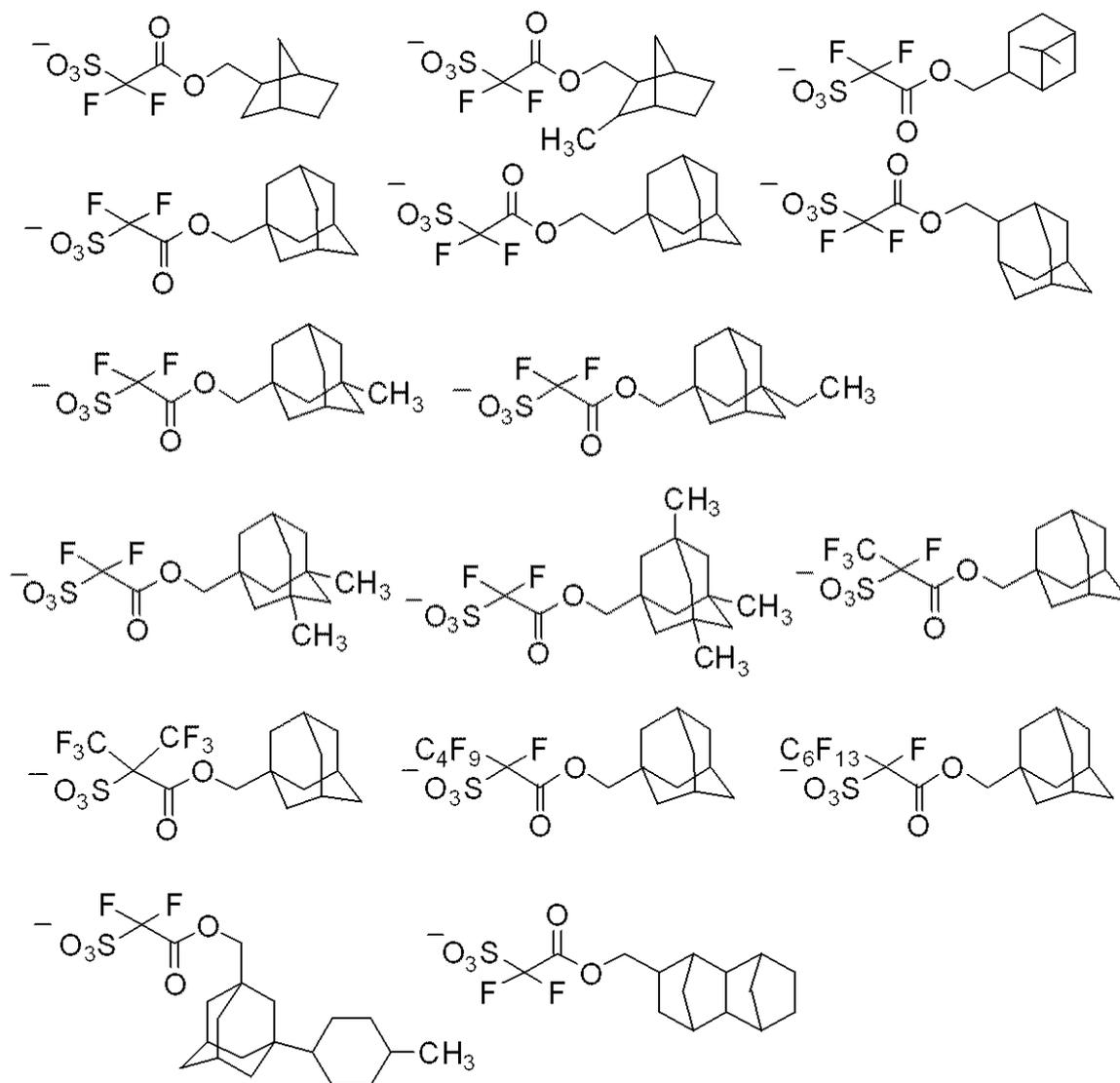
50



10

20

[0 2 2 0]



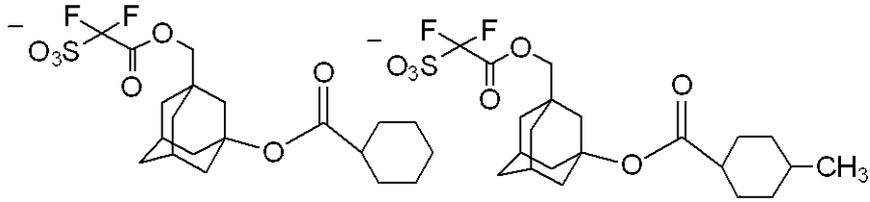
30

40

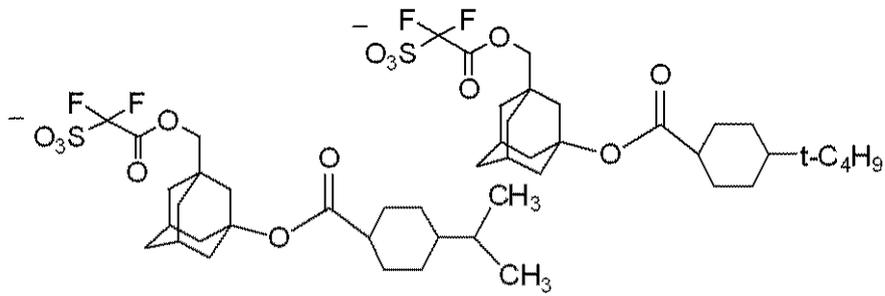
50

【 0 2 2 1 】

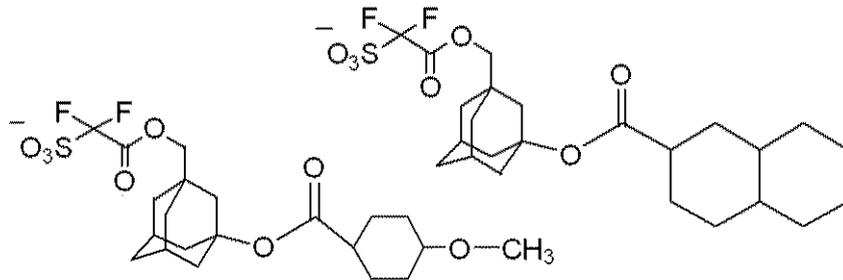
Yが $-(\text{CH}_2)_{j_2}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{b1}$ で表される基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



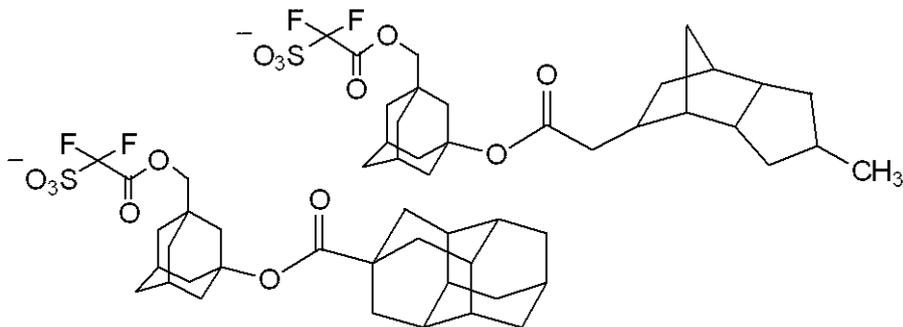
10



20

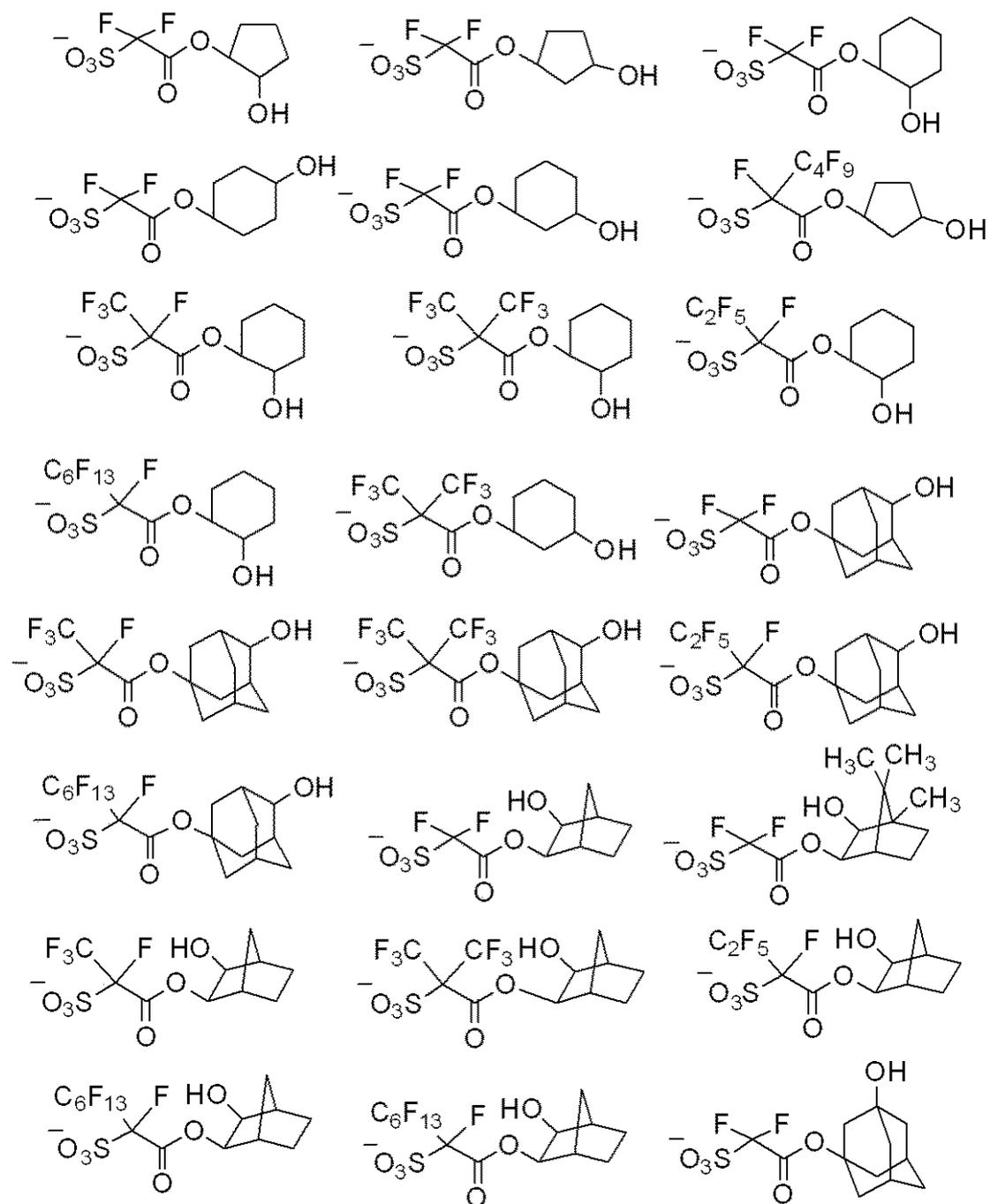


30



【 0 2 2 2 】

Yが、ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

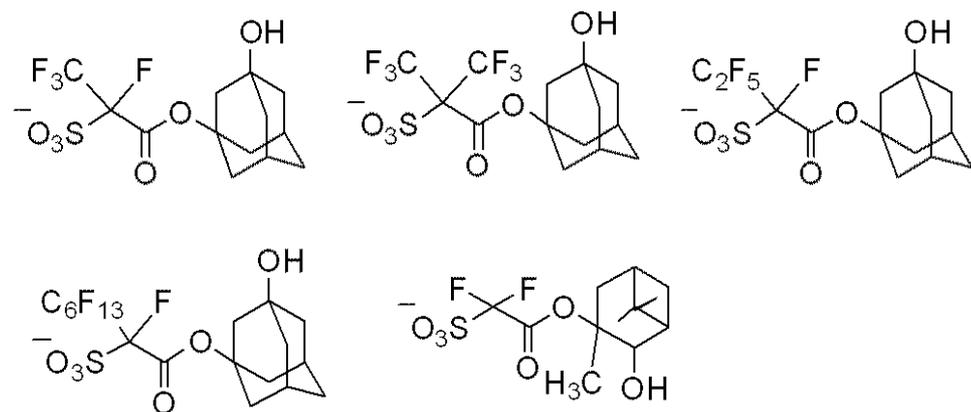


10

20

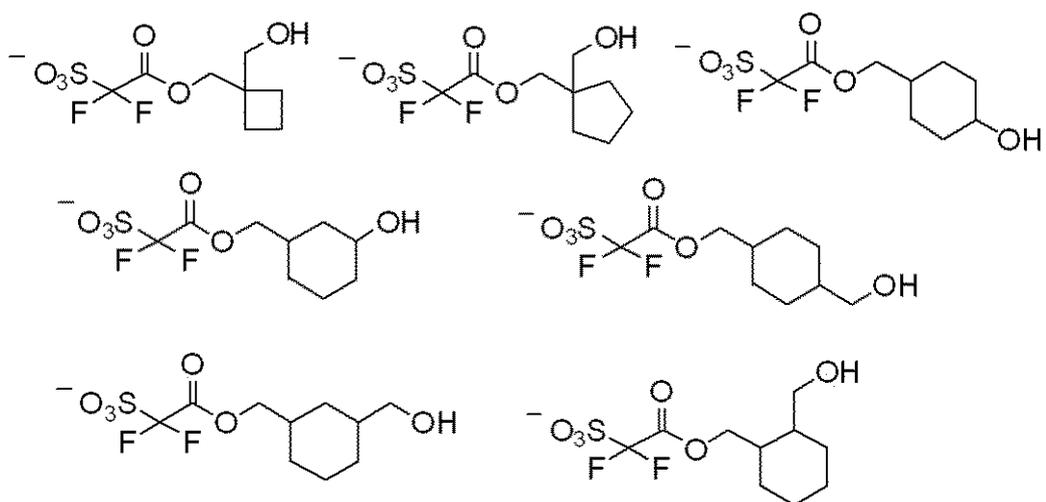
30

【 0 2 2 3 】

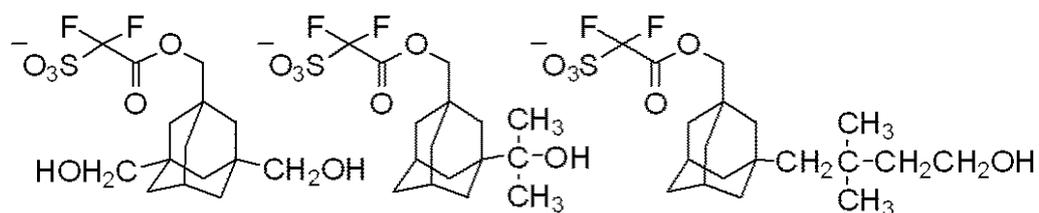
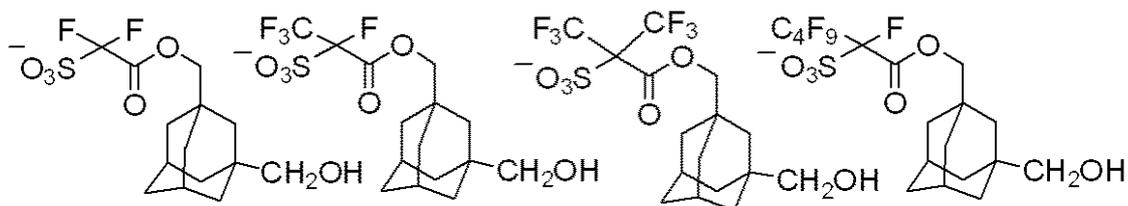
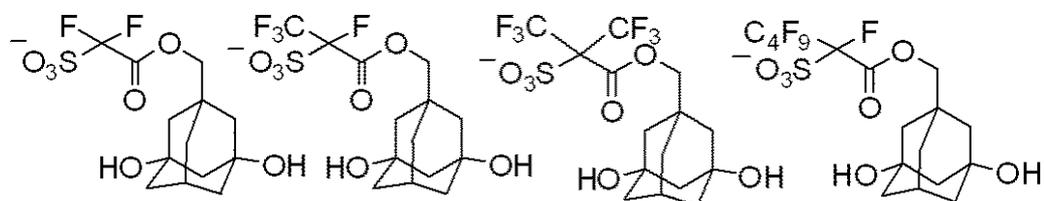
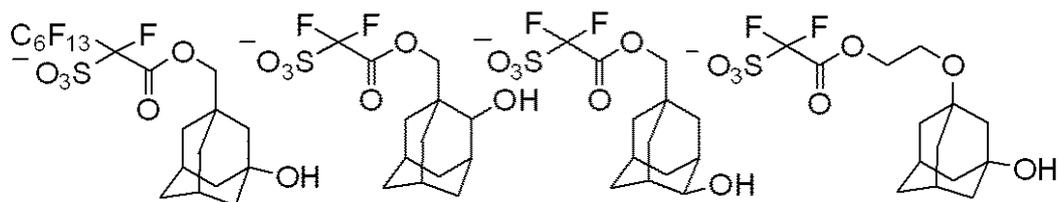
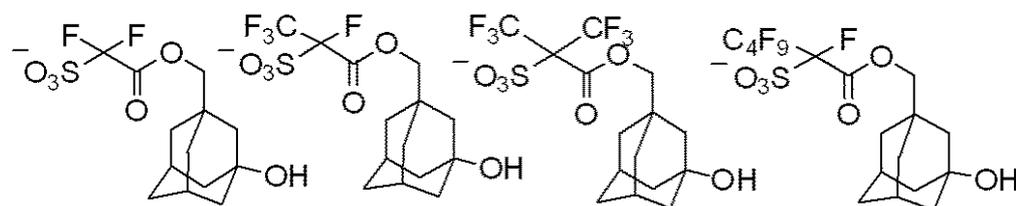
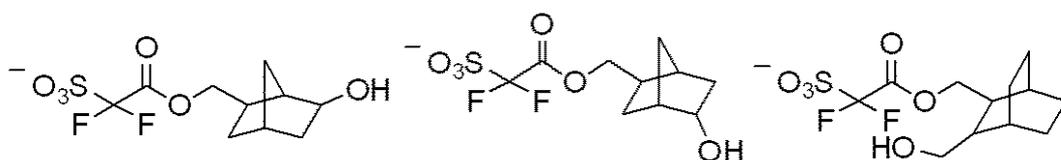


40

【 0 2 2 4 】



【 0 2 2 5 】



10

20

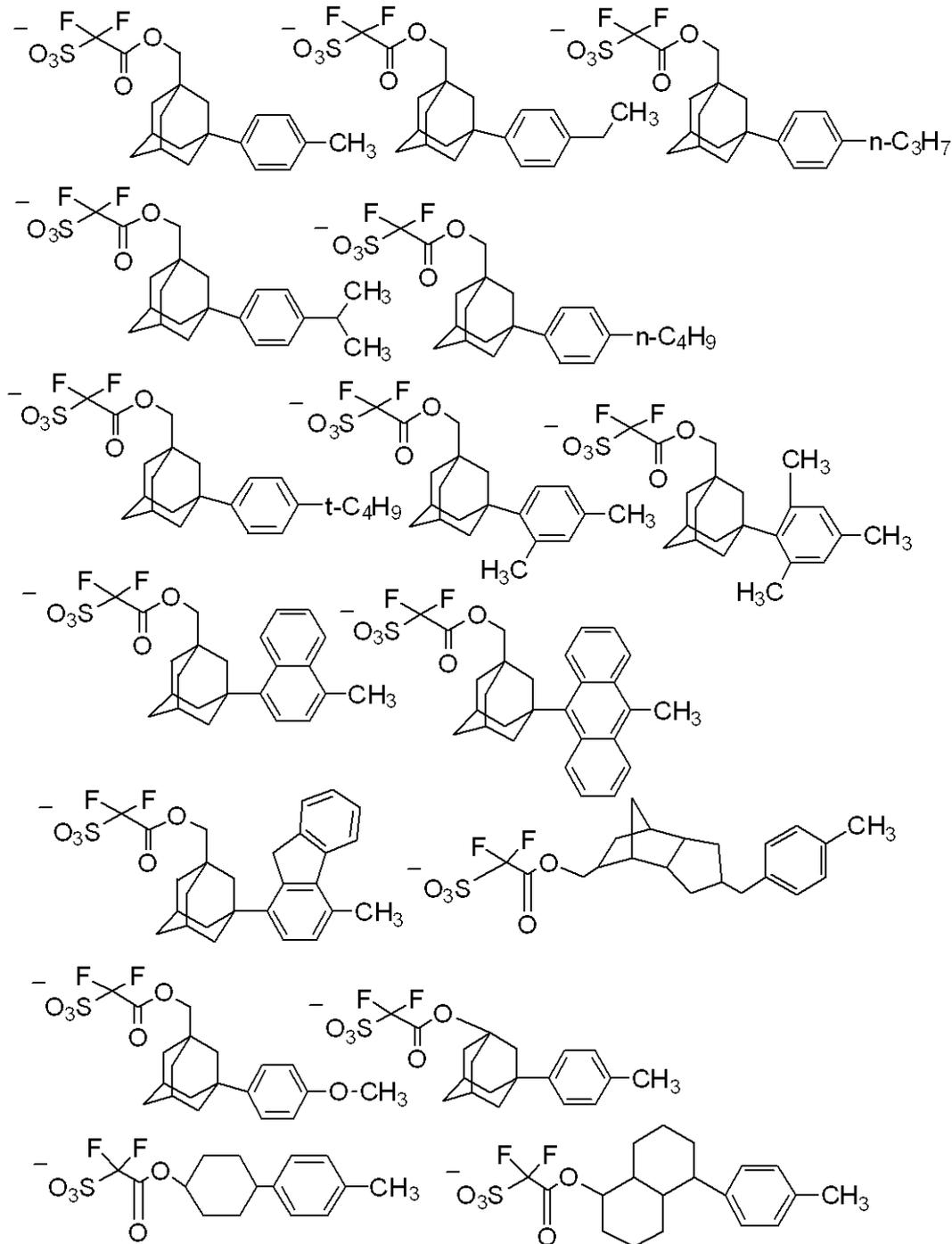
30

40

50

【0226】

Yが、芳香族炭化水素基又はアラルキル基を有する脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



10

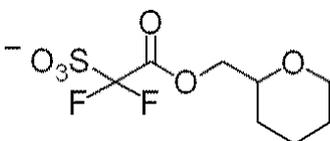
20

30

40

【0227】

Yが、前記環状エーテル基であり、L^{b1}が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

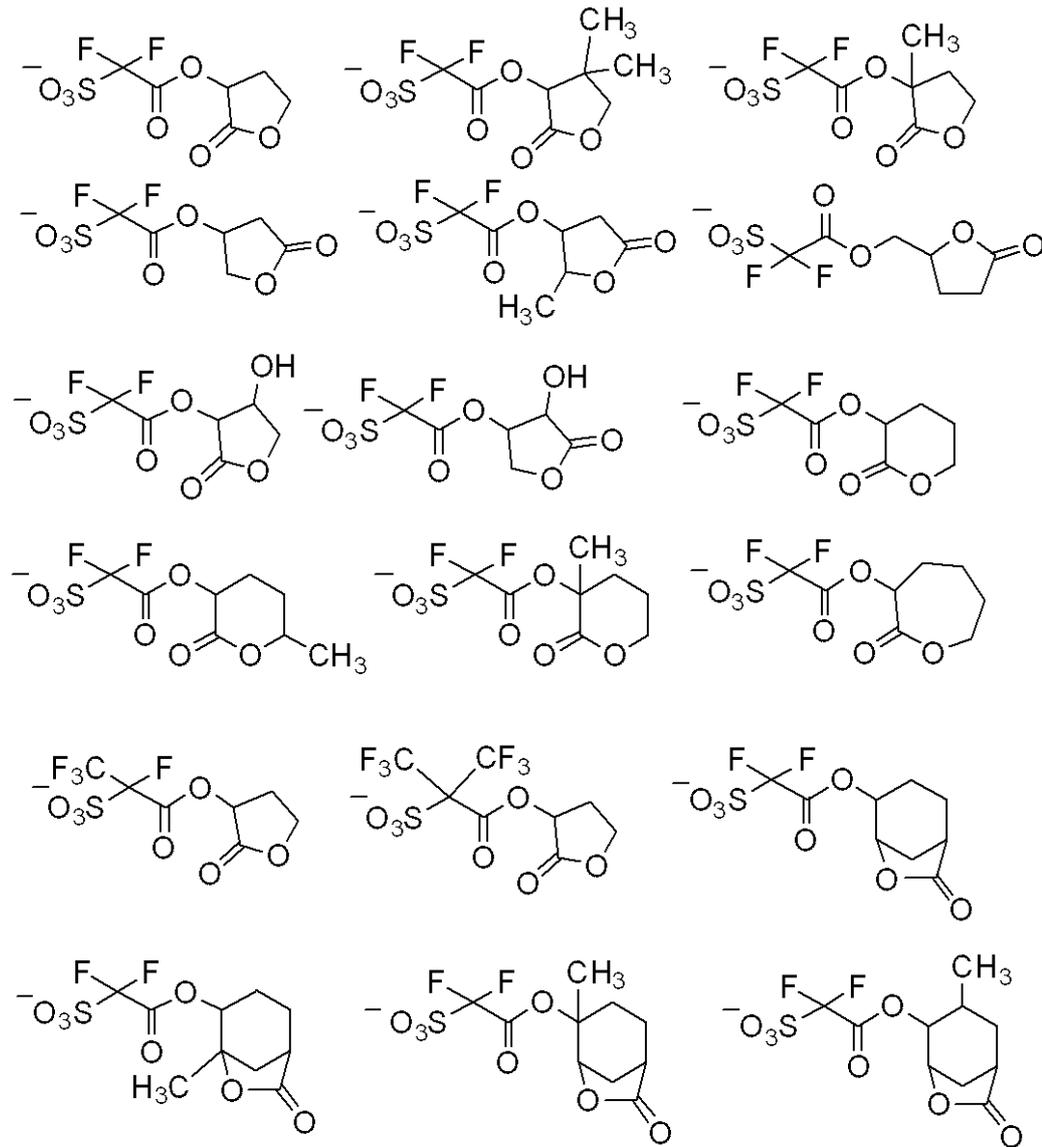


【0228】

Yが、前記ラクトン環基であり、L^{b1}が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸

50

アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

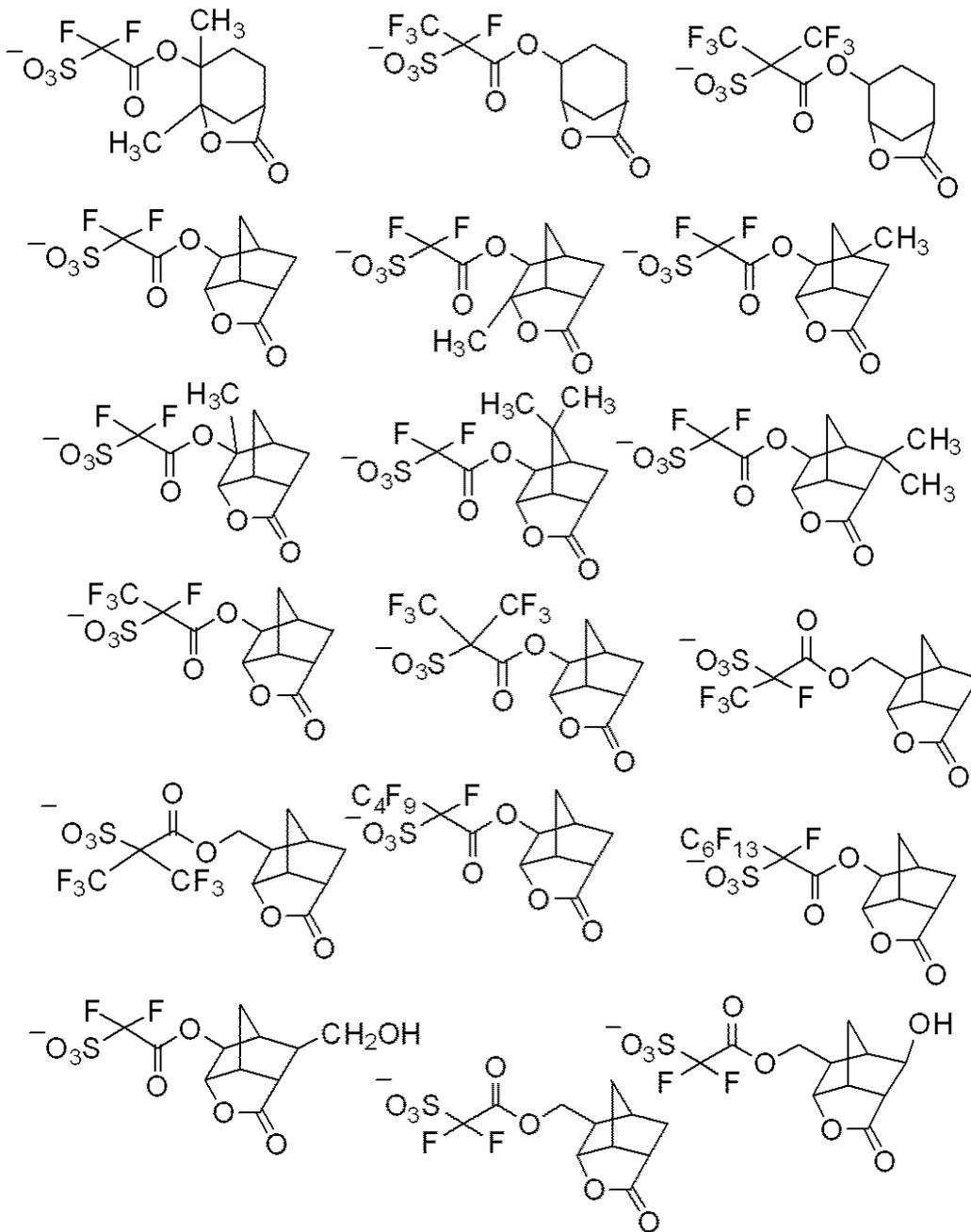


10

20

30

【 0 2 2 9 】



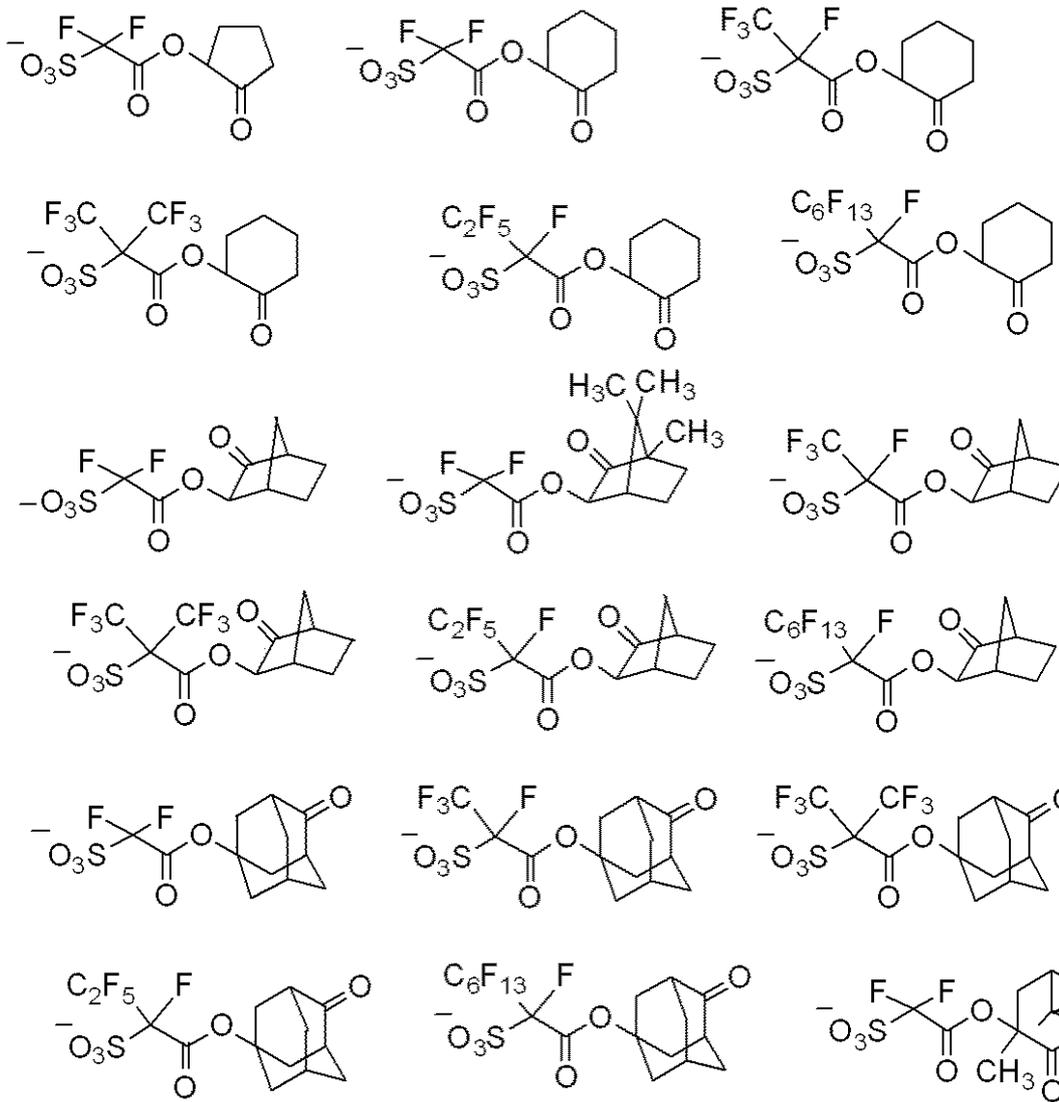
10

20

30

【 0 2 3 0 】

Yが、前記環状ケトン基であり、L^{b1}が式(b 1 - 1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



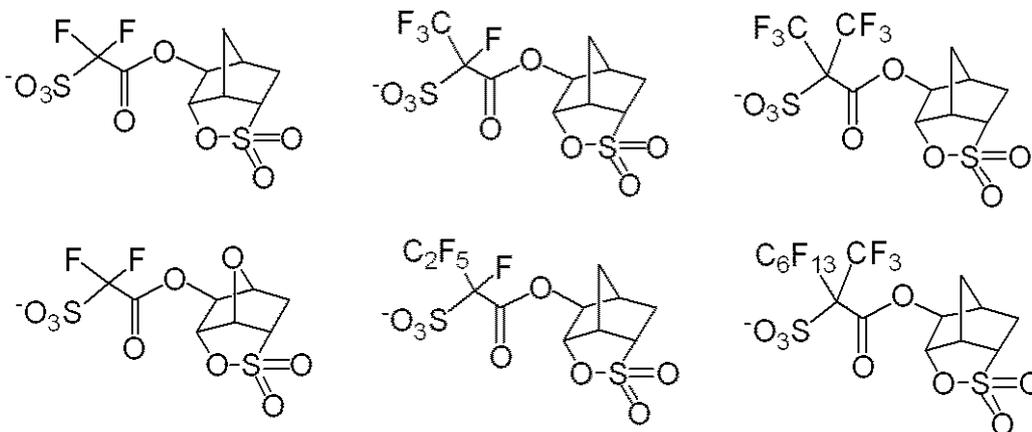
10

20

30

【 0 2 3 1 】

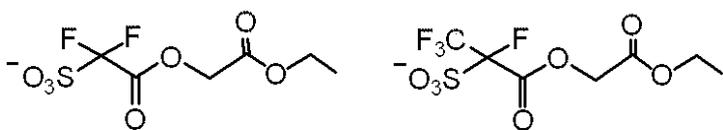
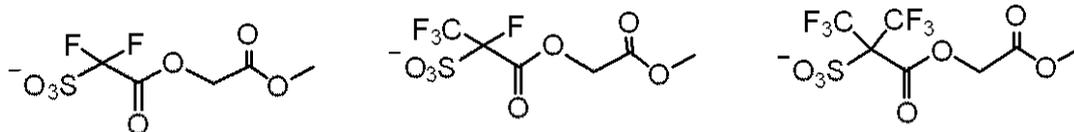
Yが、前記スルホン環基であり、L^{b1}が式(b1-1)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



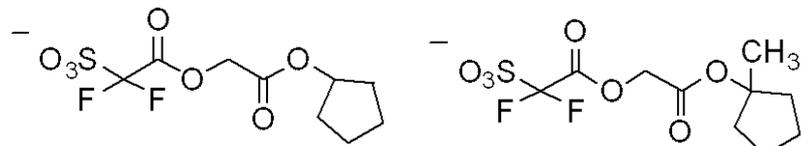
40

【 0 2 3 2 】

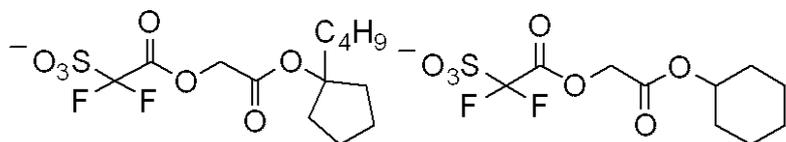
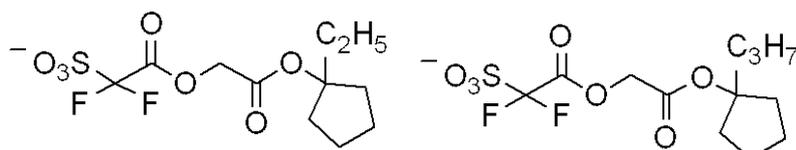
Yが、鎖式炭化水素基又は無置換の脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



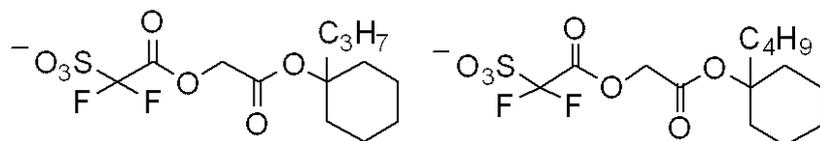
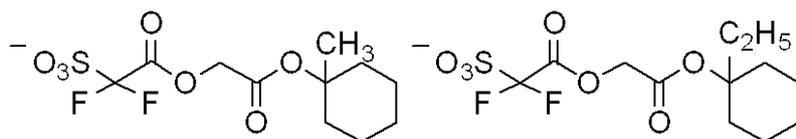
【 0 2 3 3 】



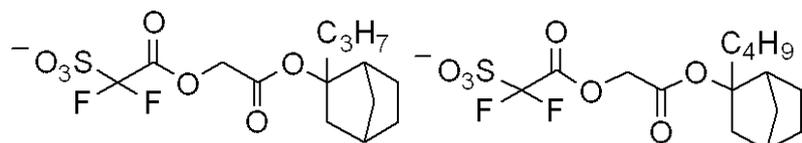
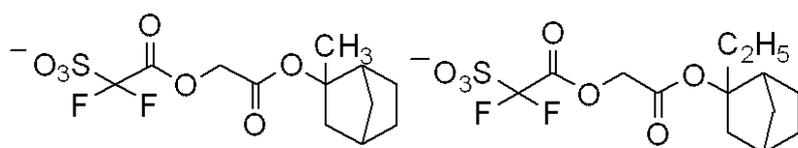
10



20

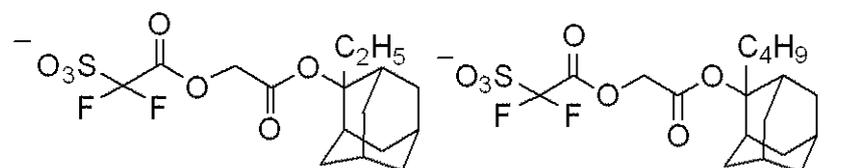
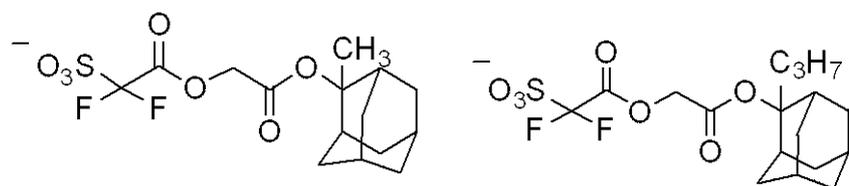


30

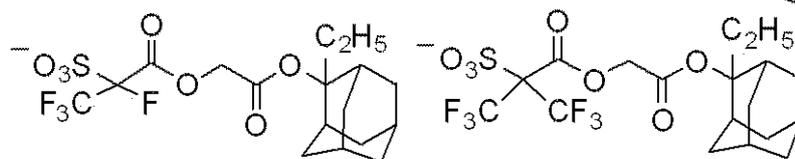
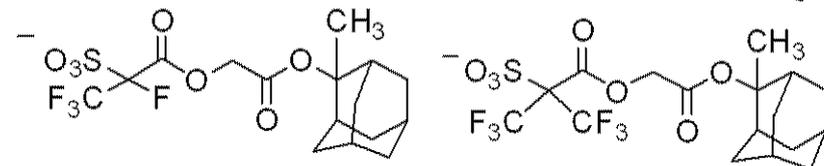
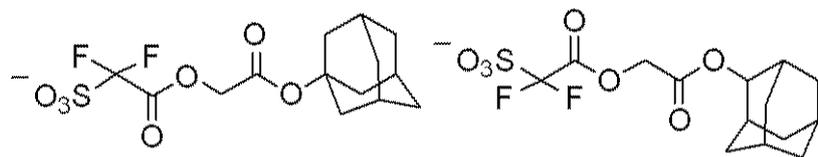


【 0 2 3 4 】

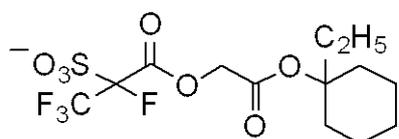
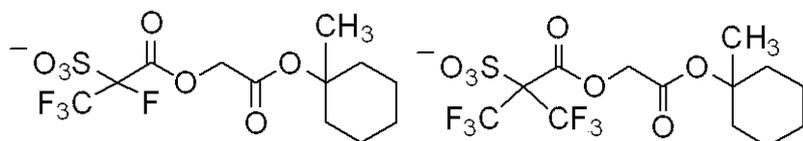
40



10

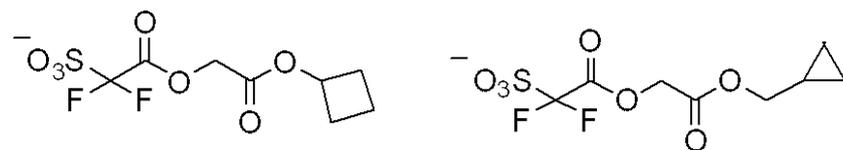
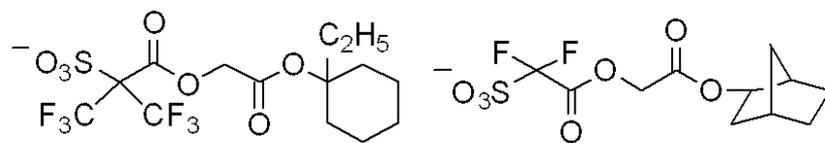


20

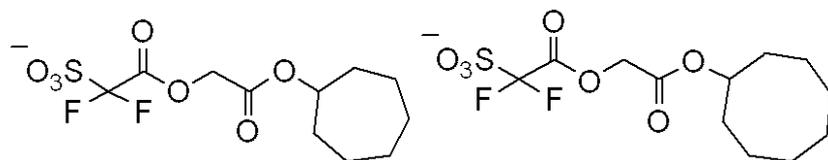


30

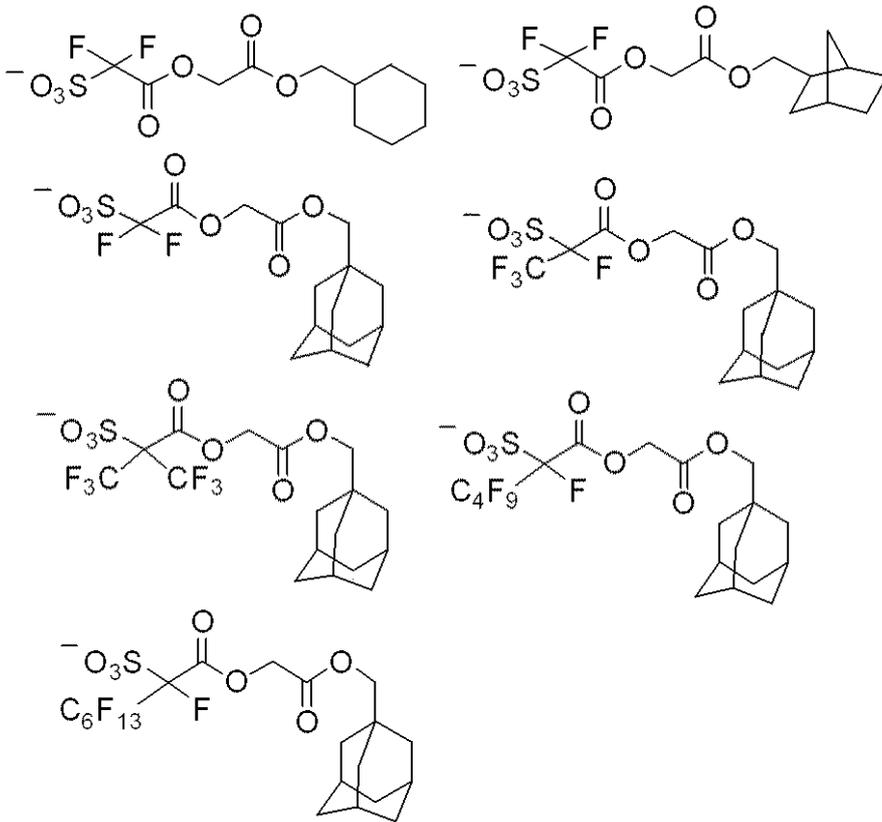
【 0 2 3 5 】



40



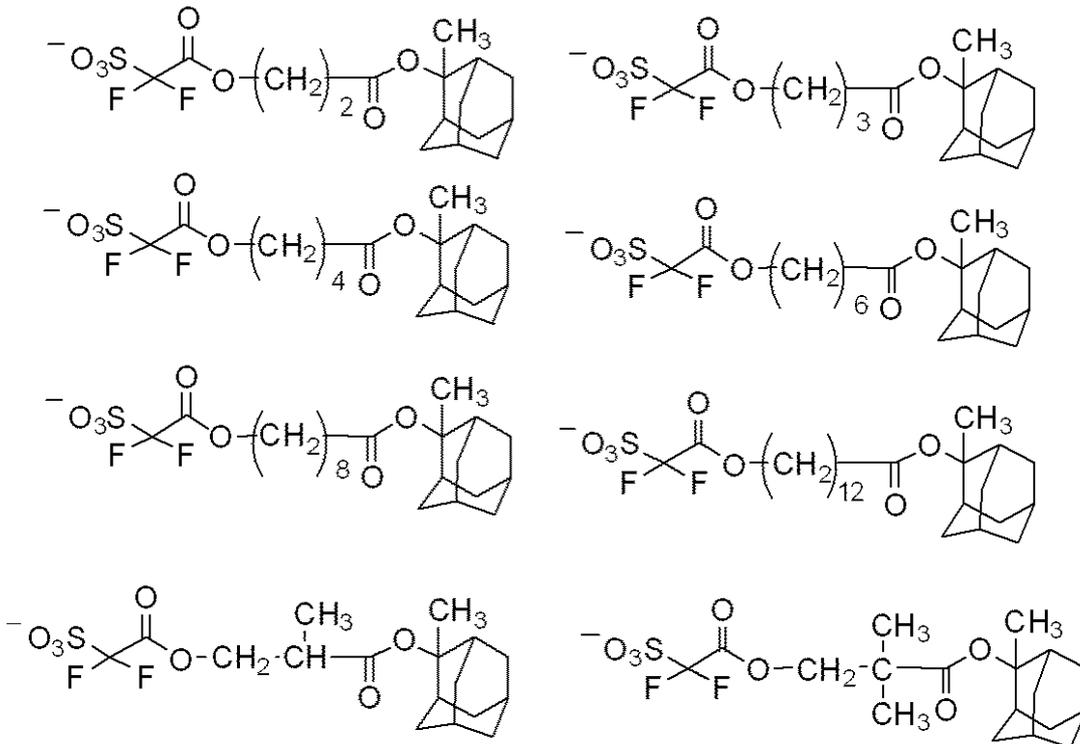
【 0 2 3 6 】



10

20

【 0 2 3 7 】

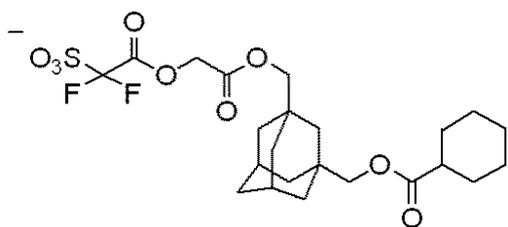


30

40

【 0 2 3 8 】

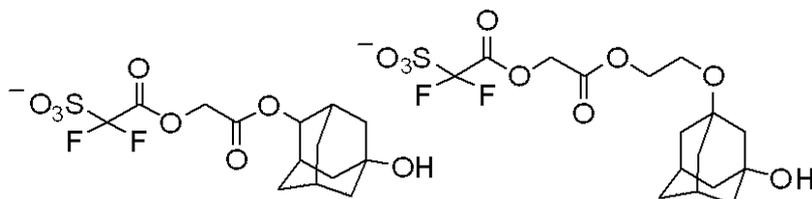
Yが、 $-(\text{CH}_2)_{j-2}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{b1}$ で表される基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



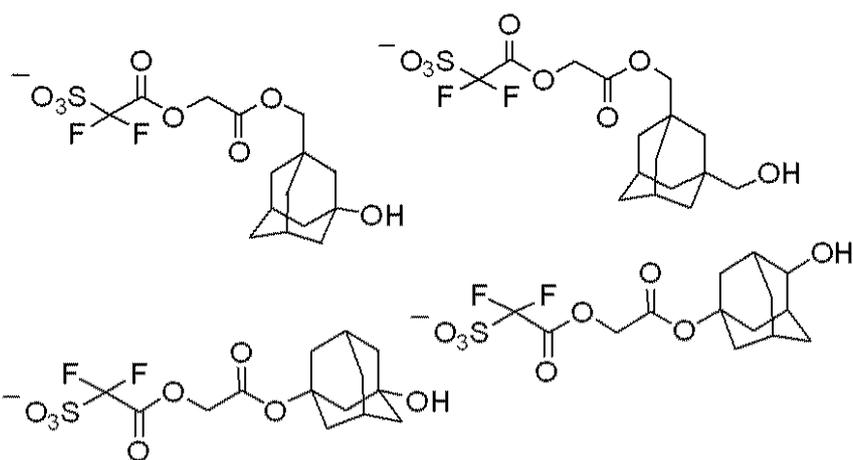
【 0 2 3 9 】

Yが、ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

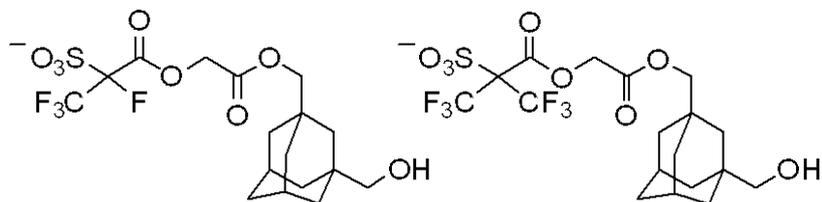
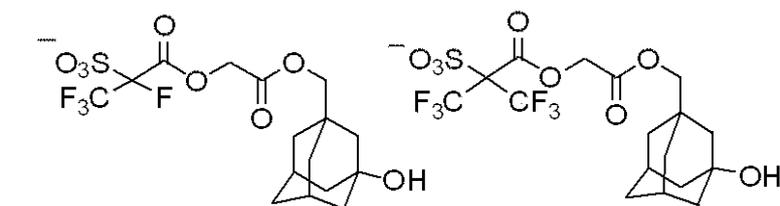
10



20

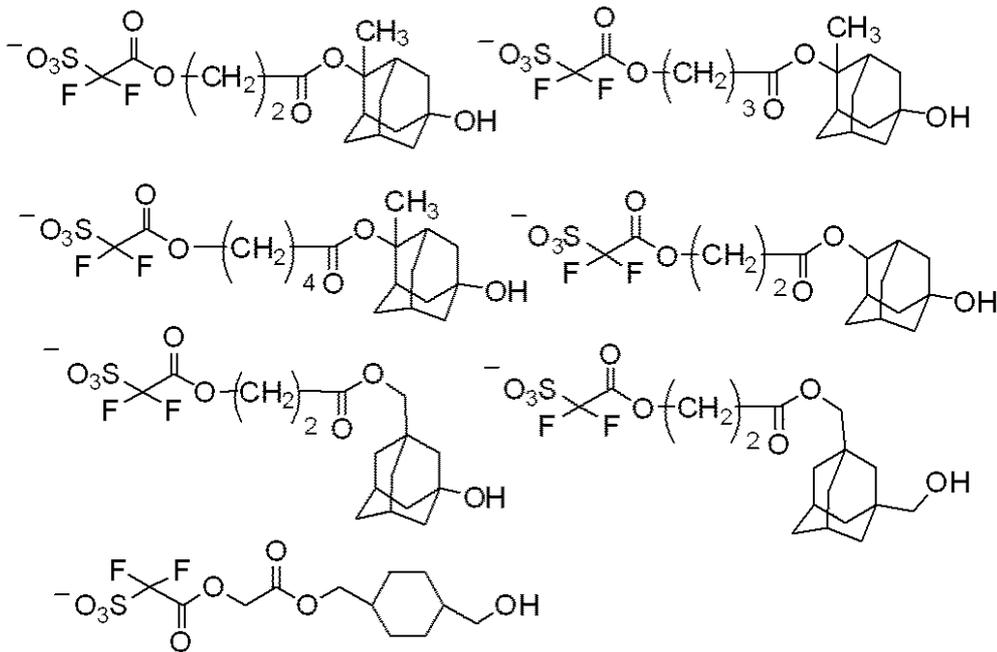


30



40

【 0 2 4 0 】

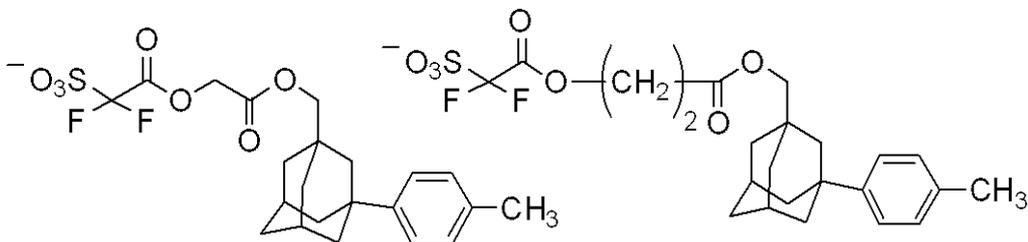


10

【0241】

Yが、芳香族炭化水素基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

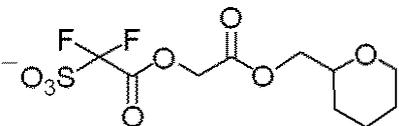
20



【0242】

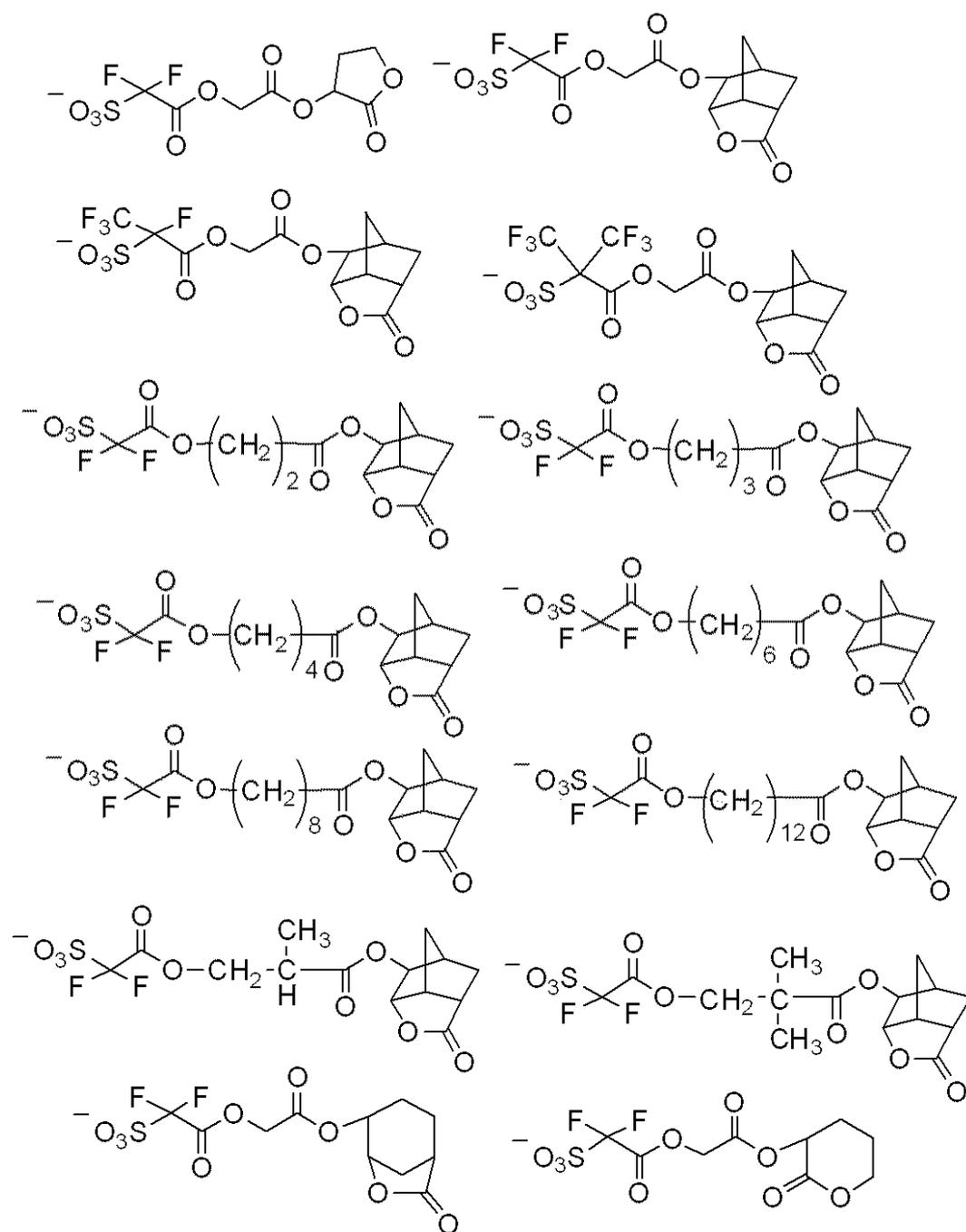
Yが、前記環状エーテル基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

30



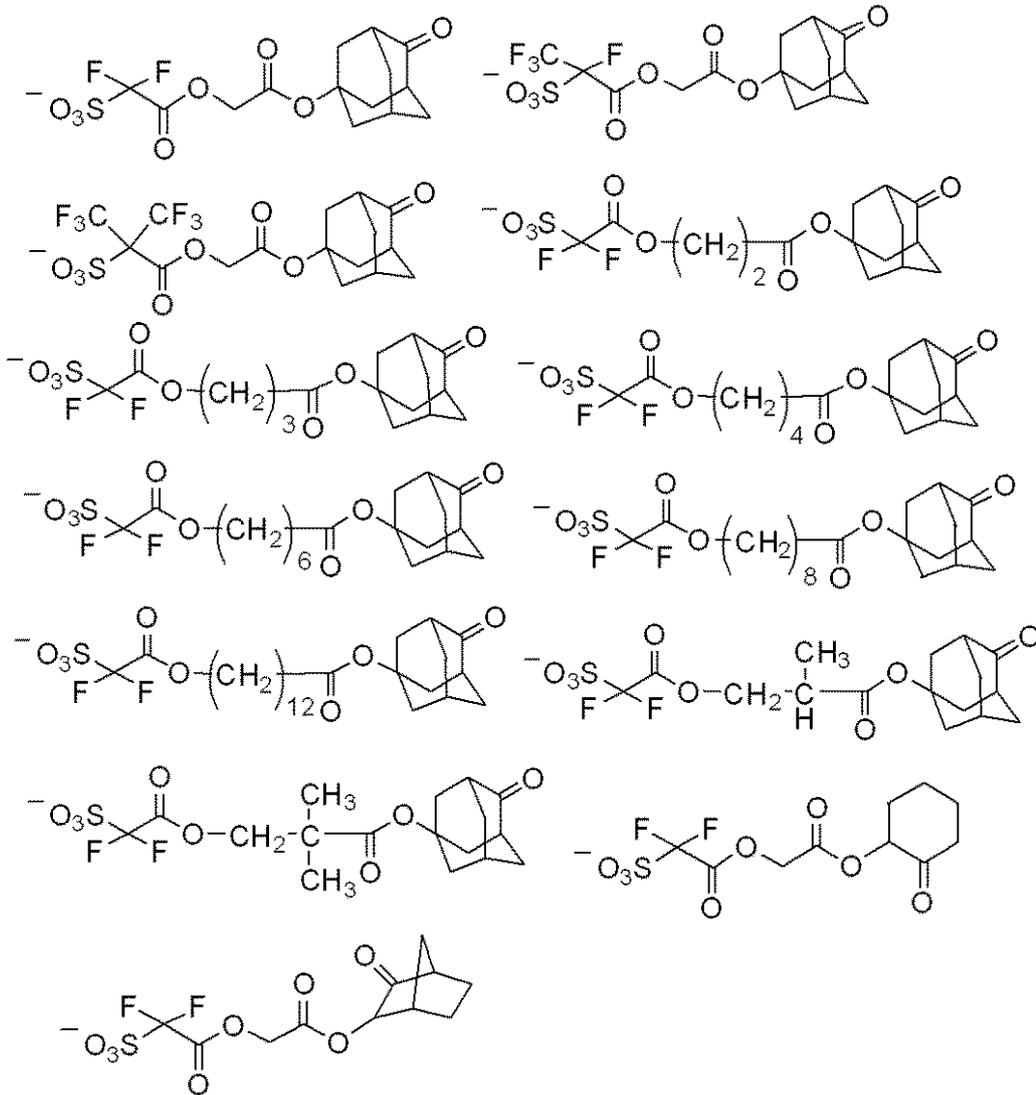
【0243】

Yが、前記ラクトン環基であり、 L^{b1} が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



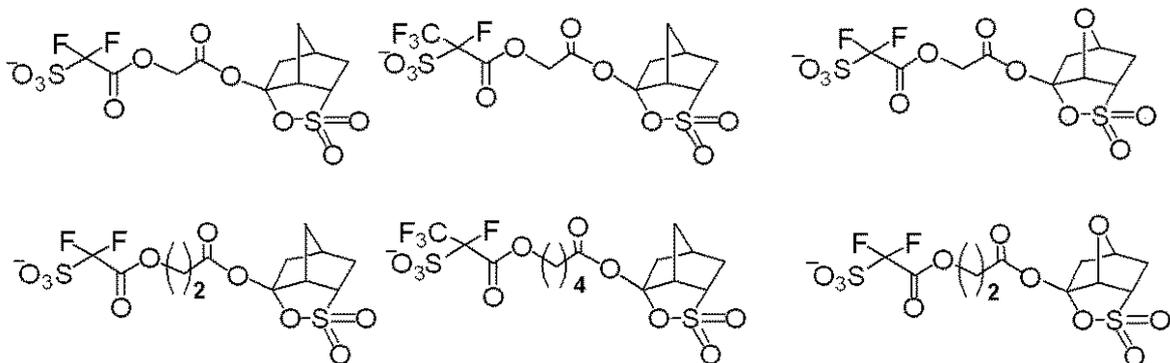
【 0 2 4 4 】

Yが、前記環状ケトン基であり、L^{b1}が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



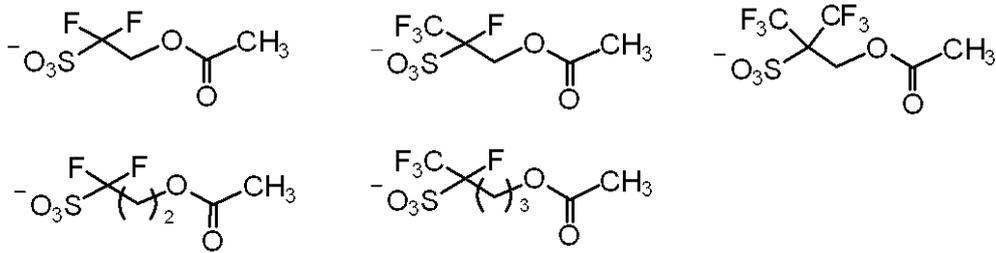
【 0 2 4 5 】

Yが、前記スルホン環基であり、L^{b1}が式(b1-2)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。

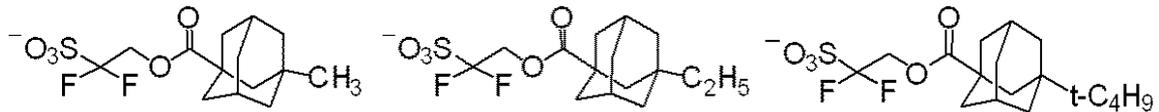


【 0 2 4 6 】

Yが、鎖式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-3)で表される2価の基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



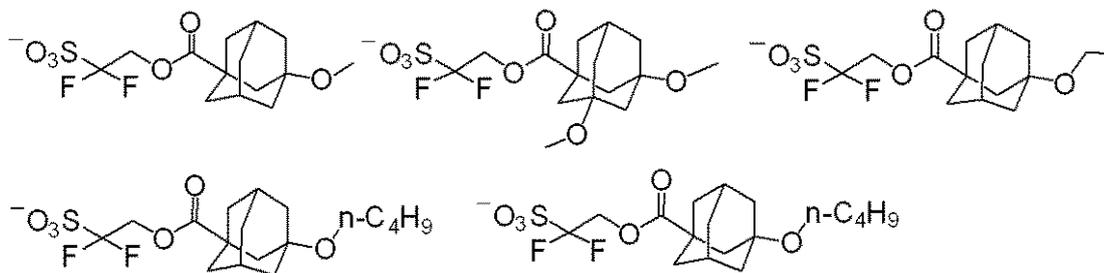
【0247】



10

【0248】

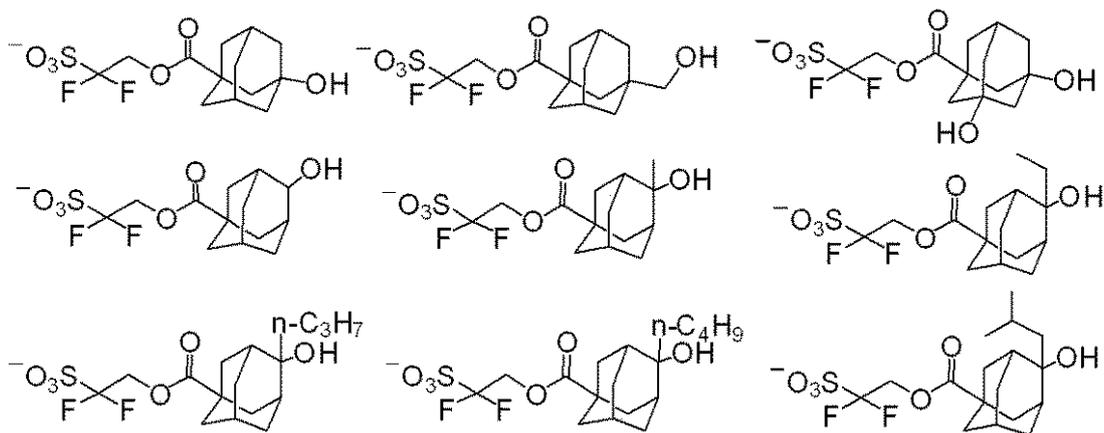
Yが、アルコキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-3)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



20

【0249】

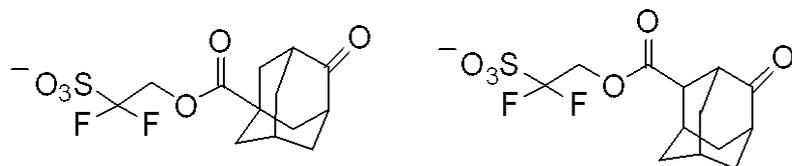
Yが、ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-3)で表される2価の基であるスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0250】

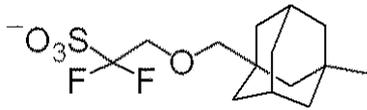
Yが、前記環状ケトン基であり、 L^{b1} が式(b1-3)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



40

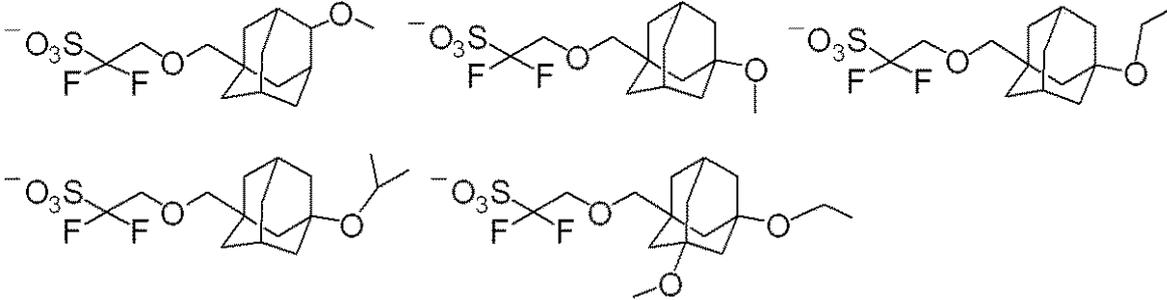
【0251】

Yが脂環式炭化水素基であり、 L^{b1} が式(b1-4)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



【0252】

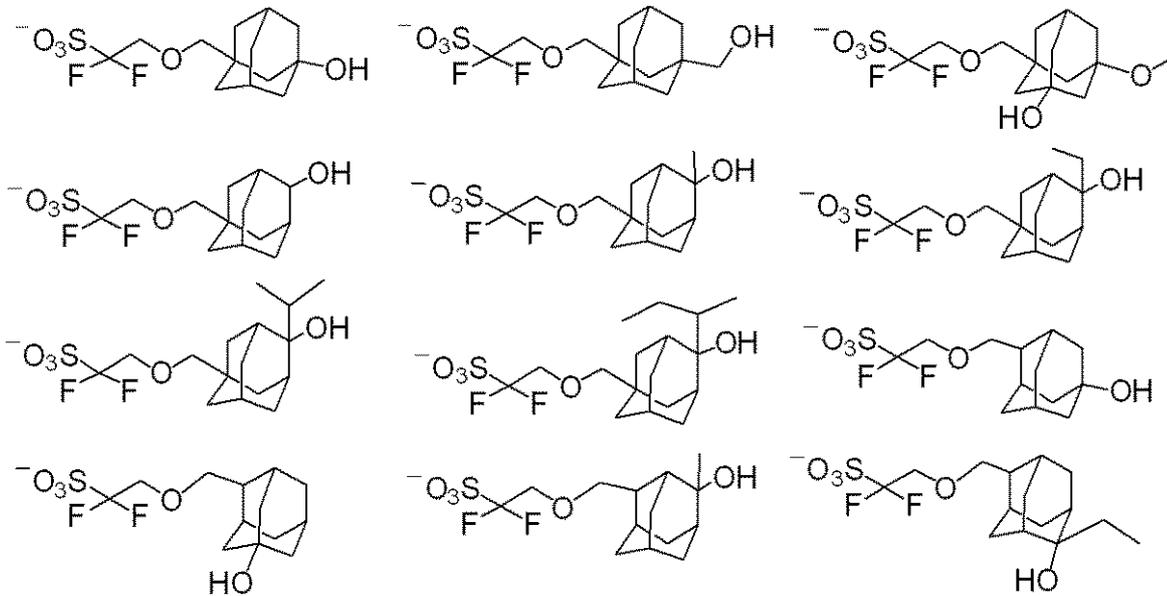
Yが、アルコキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-4)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



10

【0253】

Yが、ヒドロキシ基を有する脂環式炭化水素基であり、L^{b1}が式(b1-4)で表される基であるスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

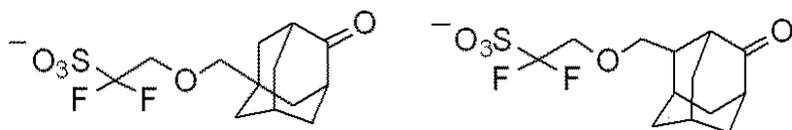


20

30

【0254】

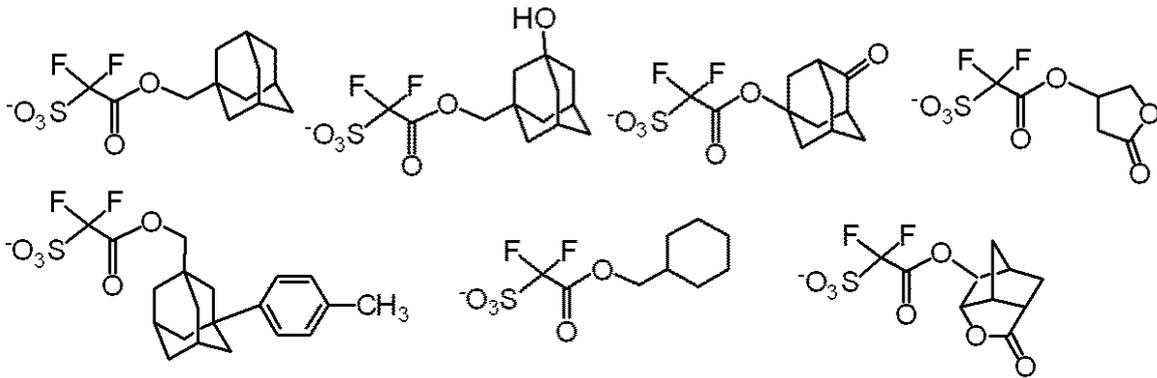
Yが前記環状ケトン基であり、L^{b1}が式(b1-4)で表される2価の基であるスルホン酸アニオンとしては例えば、以下のものが挙げられる。



40

【0255】

以上例示したスルホン酸アニオンの中でも、L^{b1}が式(b1-1)で表される基であるものが好ましい。より好ましいスルホン酸アニオンを以下に示す。



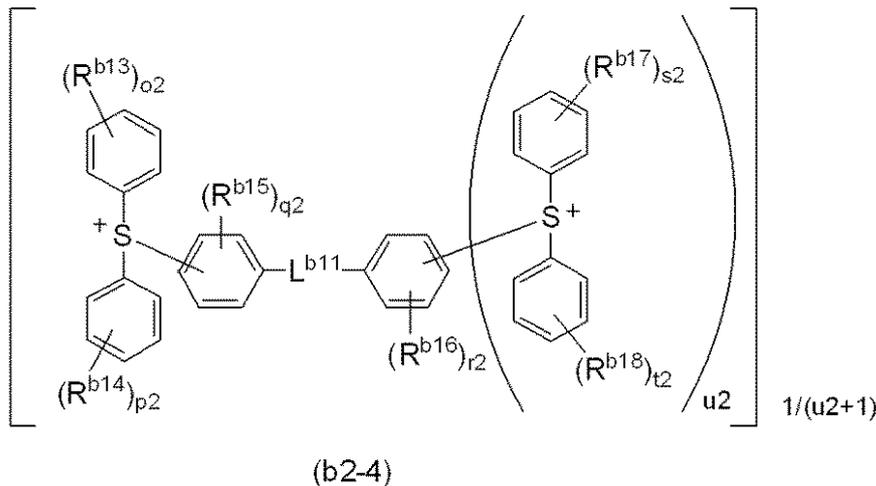
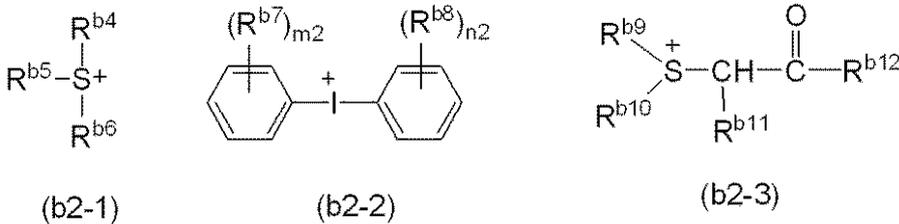
10

さらに好ましくは、Yが置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基であるスルホン酸アニオンである。

【0256】

酸発生剤(B1)中の有機カチオン(Z⁺)は例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオンなどの有機オニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、有機スルホニウムカチオンがより好ましく、さらに好ましくは、以下の式式(b2-1)～式(b2-4)のいずれかで表される有機カチオン〔以下、各式の番号に応じて、「カチオン(b2-1)」、「カチオン(b2-2)」、「カチオン(b2-3)」及び「カチオン(b2-4)」ということがある。〕である。

20



30

40

【0257】

式(b2-1)～式(b2-4)中、

R^{b4}、R^{b5}及びR^{b6}は、それぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基を表し、該炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基及び炭素数6～18の芳香族炭化水素基が好ましい。該アルキル基は、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を有していてもよく、該脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数2～4のアシル基又はグリシジルオキシ基を有していてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数1～12のアルコキシ

50

基を有していてもよい。

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

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表す。また、 R^{b9} 及び R^{b10} は、互いに結合して 3 員環 ~ 12 員環（好ましくは 3 員環 ~ 7 員環）の脂環式炭化水素環を形成していてもよく、該脂環式炭化水素環を構成するメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

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

R^{b12} は、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。該炭化水素基は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基及び表炭素数 3 ~ 18 の芳香族炭化水素基を含み、芳香族炭化水素基は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基を有していてもよい。

また、 R^{b11} 及び R^{b12} は、互いに結合して 3 員環 ~ 12 員環（好ましくは 3 員環 ~ 7 員環）の脂環式炭化水素環を形成していてもよく、該脂環式炭化水素環を構成するメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

【0258】

R^{b13} 、 R^{b14} 、 R^{b15} 、 R^{b16} 、 R^{b17} 及び R^{b18} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

L^{b11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

$q2$ 及び $r2$ は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

$u2$ は 0 又は 1 を表す。

$o2$ が 2 以上であるとき、複数の R^{b13} は互いに同一でも異なってもよく、 $p2$ が 2 以上であるとき、複数の R^{b14} は互いに同一でも異なってもよく、 $s2$ が 2 以上であるとき、複数の R^{b15} は互いに同一でも異なってもよく、 $t2$ が 2 以上であるとき、複数の R^{b18} は互いに同一でも異なってもよい。

【0259】

R^{b9} ~ R^{b12} のアルキル基は、好ましくはアルキル基であり、その具体例は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基などである。特に R^{b9} 、 R^{b10} 及び R^{b11} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 12 であることが好ましい。

R^{b9} ~ R^{b12} の脂環式炭化水素基は、好ましくはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基及びイソボルニル基などである。特に R^{b9} 、 R^{b10} 及び R^{b11} の脂環式炭化水素基は、炭素数 3 ~ 18 であることが好ましく、4 ~ 12 であることがさらに好ましい。

R^{b12} の芳香族炭化水素基は、好ましくは、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4- $tert$ -ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基、ピフェニル基及びナフチル基などである。

R^{b12} の芳香族炭化水素基と鎖式脂肪族炭化水素基が結合したものとしては、アラルキル基が挙げられ、具体的にはベンジル基等が挙げられる。

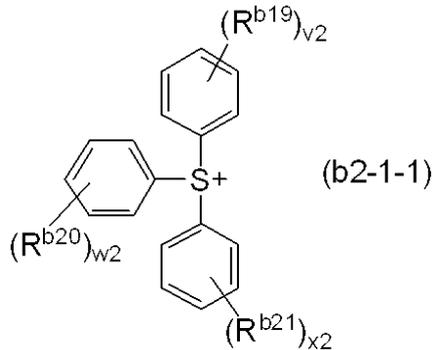
R^{b12} のアルキルカルボニルオキシ基としては、すでに例示したアシル基と酸素原子とが結合したものである。

R^{b9} 及び R^{b10} が互いに結合して形成するイオウ原子を含む環としては例えば、チオラン-1-イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン-1-イウム環及び 1,4-オキサチアン-4-イウム環などが挙げられる。

R^{b11} 及び R^{b12} が互いに結合して形成する - CH - CO - を含む環としては例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環及びオキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0260】

例示した有機カチオンの中でも、カチオン (b2-1) が好ましく、以下の式 (b2-1-1) で表される有機カチオン〔以下、「カチオン (b2-1-1)」という場合がある。〕がより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$ である。) 又はトリトリルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもメチル基である。) がさらに好ましい。



式 (b2-1-1) 中、

R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子 (より好ましくはフッ素原子)、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

該脂肪族炭化水素基としては、炭素数は 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基及び炭素数 4 ~ 18 の脂環式炭化水素基がより好ましい。

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

v_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b19} は互いに同一でも異なってもよく、 w_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b20} は互いに同一でも異なってもよく、 x_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b21} は互いに同一でも異なってもよい。

なかでも、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子 (より好ましくはフッ素原子)、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基であることが好ましい。

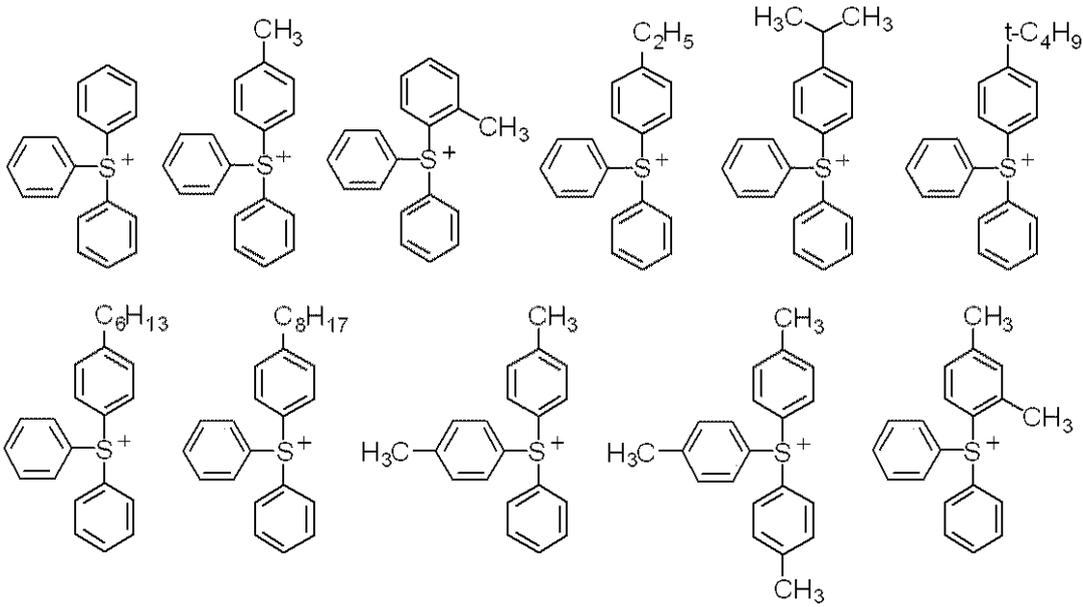
【0261】

カチオン (b2-1-1) としては、以下のものが挙げられる。

10

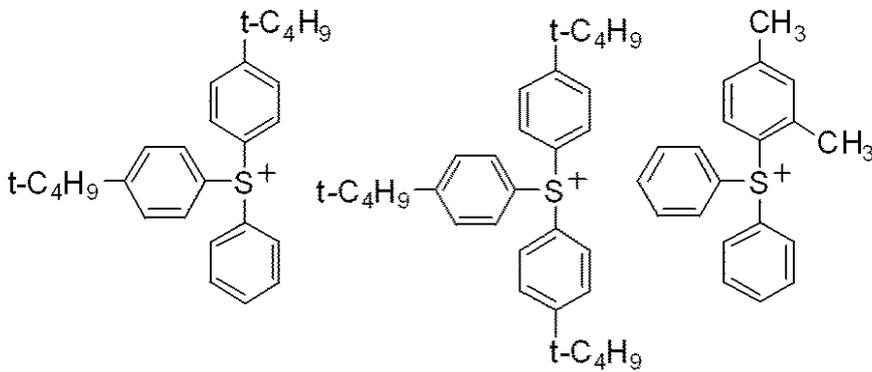
20

30

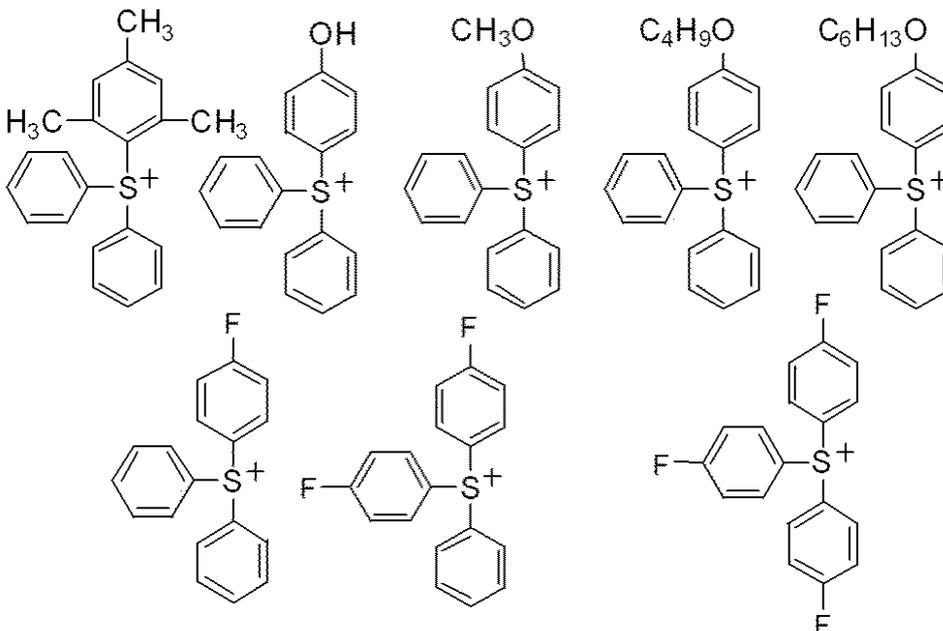


10

【 0 2 6 2 】



20



30

40

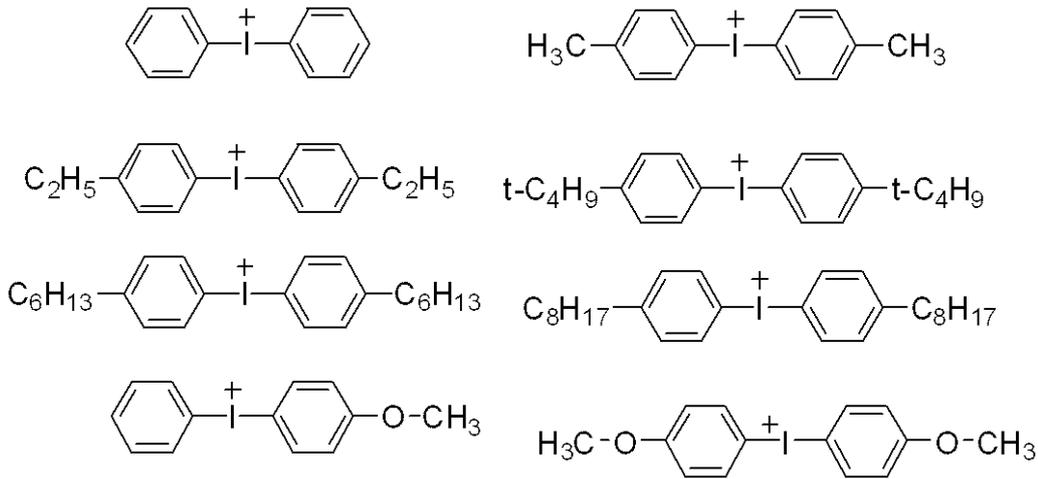
このような有機カチオンを有する酸発生剤（B1）を含む本レジスト組成物は、より優れたマスクエラーファクターのレジストパターンを製造することができる。

【 0 2 6 3 】

既に好適な有機カチオンであるカチオン（b2-1-1）及びその具体例を示したが、カチオン（b2-2）、カチオン（b2-3）及びカチオン（b2-4）についても、その具体例を示しておく。

50

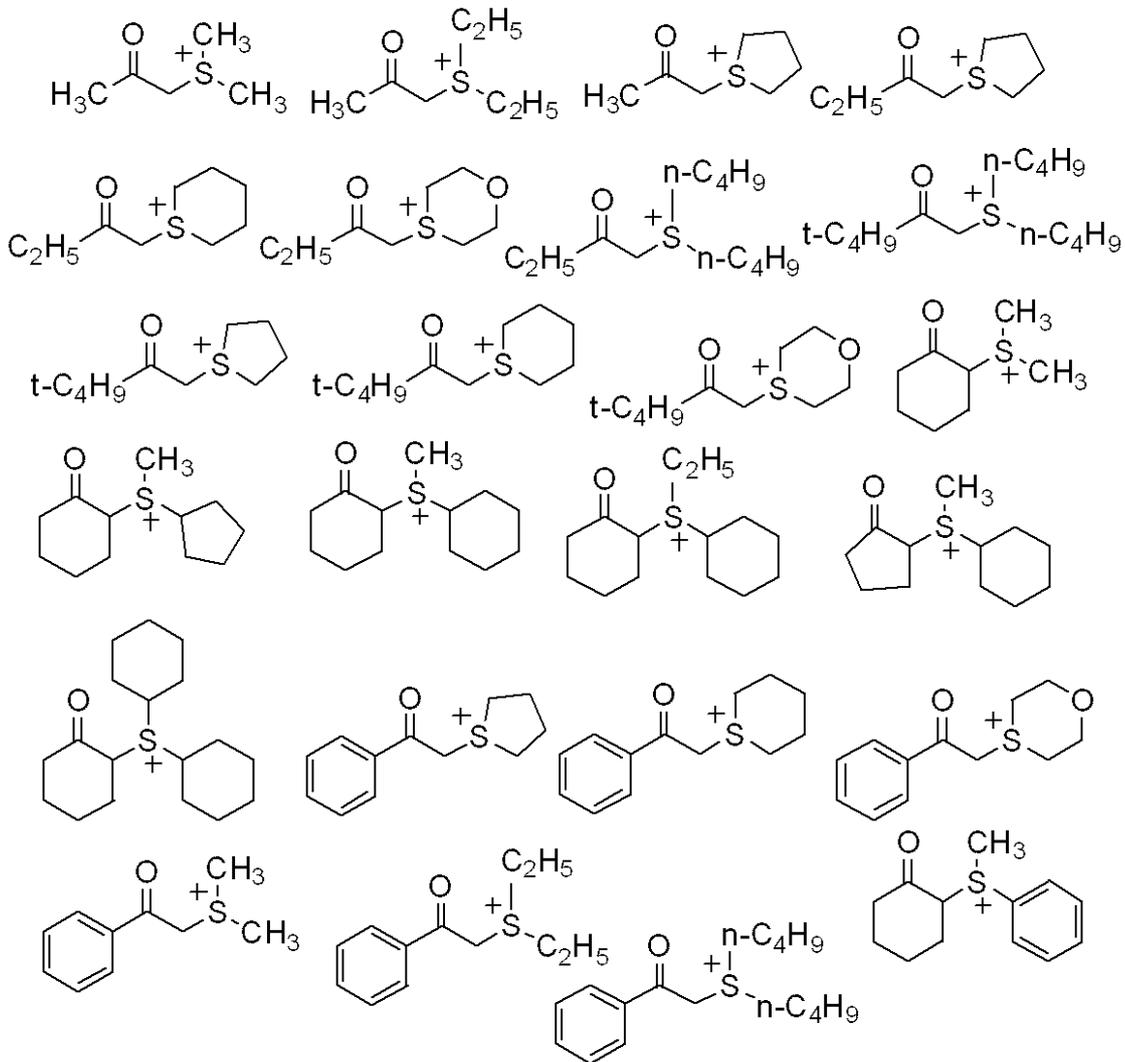
カチオン (b 2 - 2) としては、以下のものが挙げられる。



10

【 0 2 6 4 】

カチオン (b 2 - 3) としては、以下のものが挙げられる。

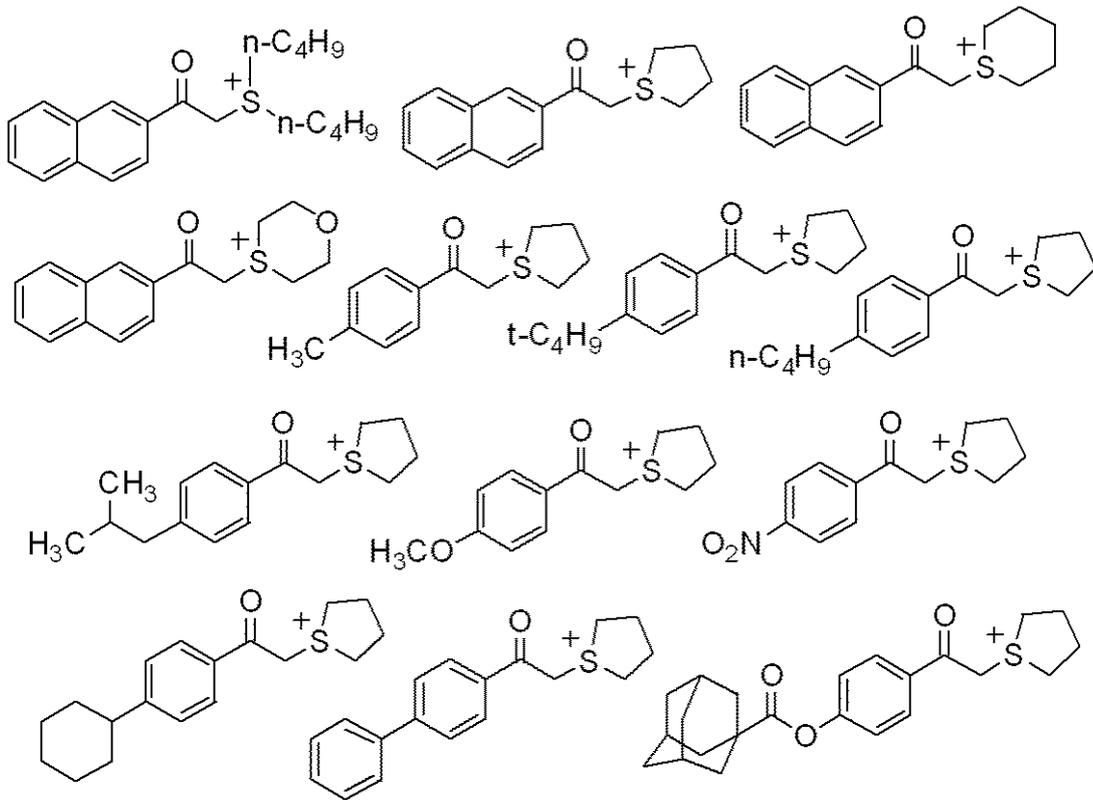


20

30

40

【 0 2 6 5 】

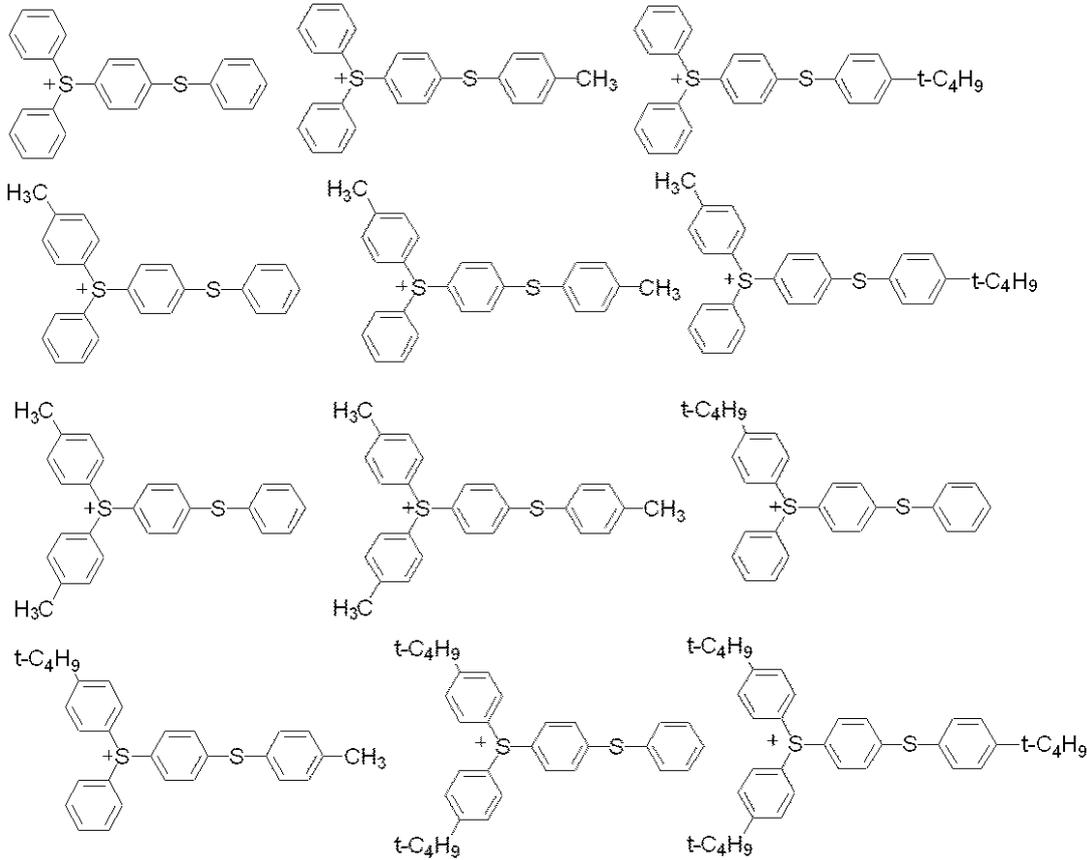


10

20

【 0 2 6 6 】

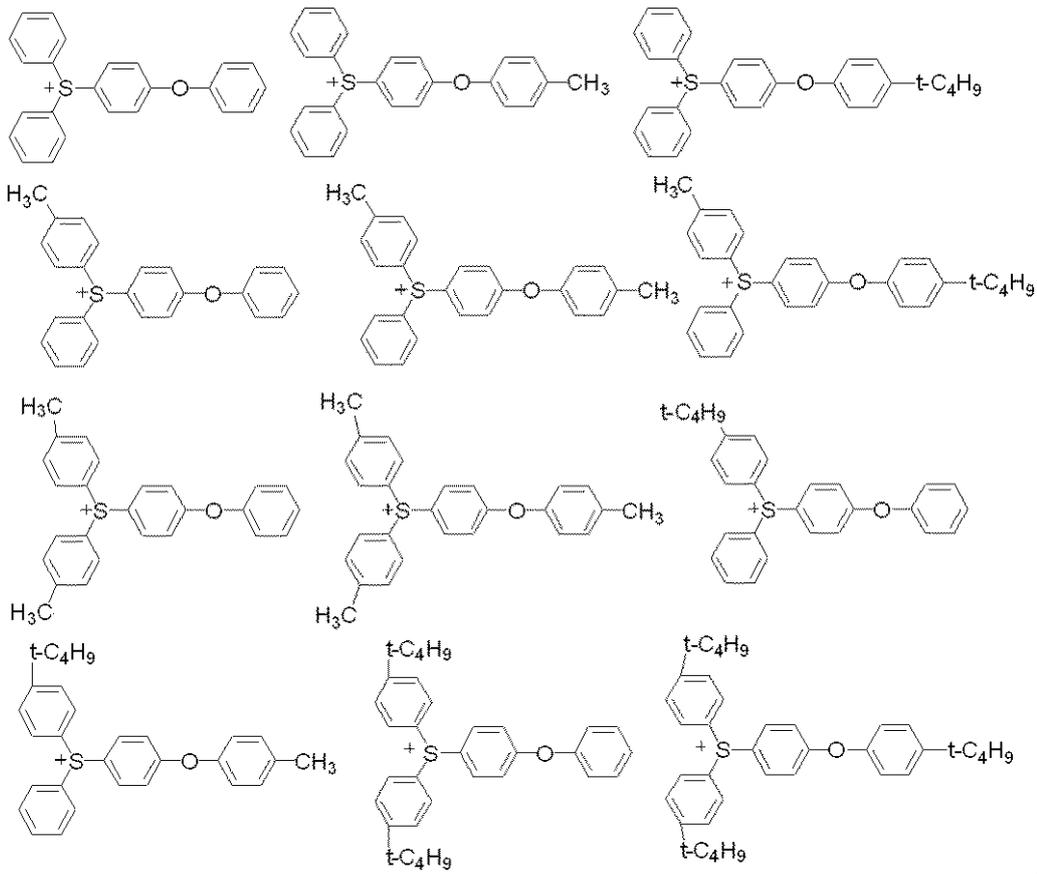
カチオン (b 2 - 4) としては、以下のものが挙げられる。



30

40

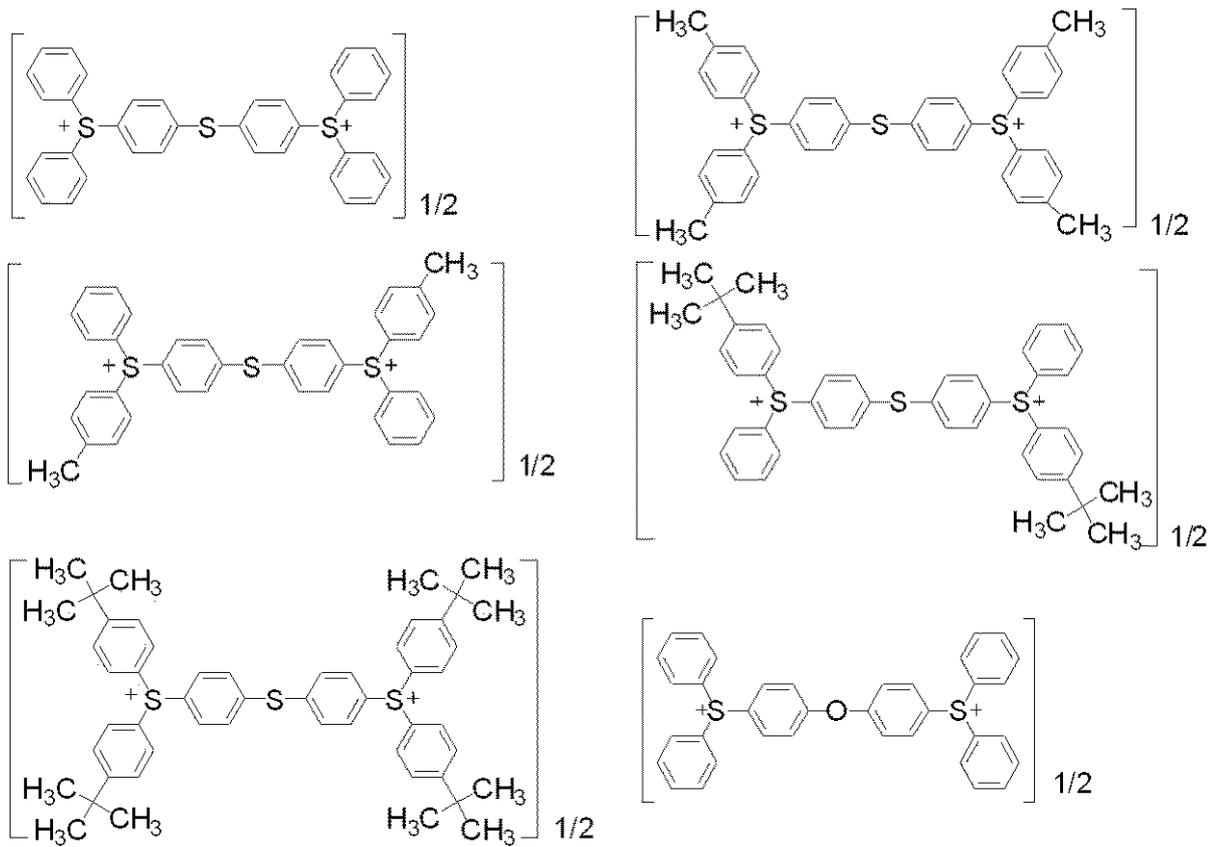
【 0 2 6 7 】



10

20

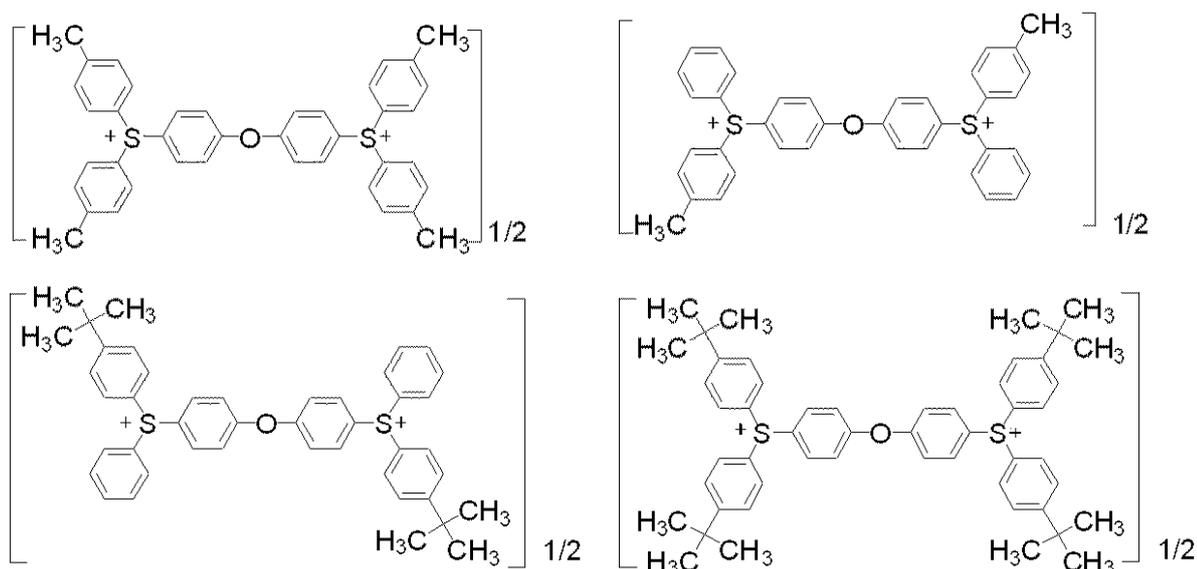
【 0 2 6 8 】



30

40

【 0 2 6 9 】



10

20

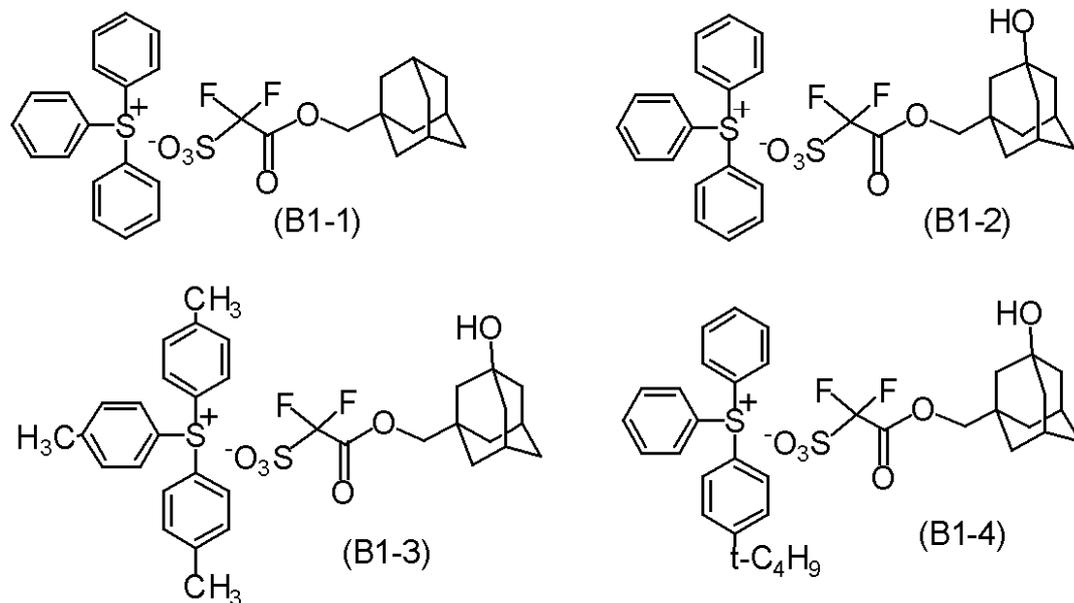
【 0 2 7 0 】

酸発生剤 (B 1) は上述のスルホン酸アニオン及び上述の有機カチオンの組合せであり、これら任意に組み合わせることができるが、式 (b 1 - 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 1 - 9) のいずれかで表されるスルホン酸アニオンとカチオン (b 2 - 1 - 1) との組合せである酸発生剤 (B 1)、並びに式 (b 1 - 1 - 3) ~ 式 (b 1 - 1 - 5) のいずれかで表されるスルホン酸アニオンとカチオン (b 2 - 3) との組合せである酸発生剤 (B 1) が好ましい。

【 0 2 7 1 】

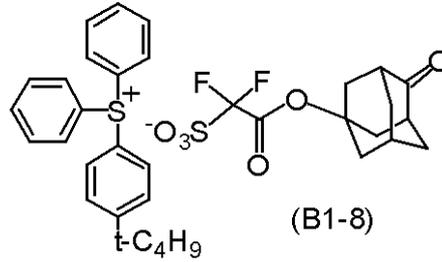
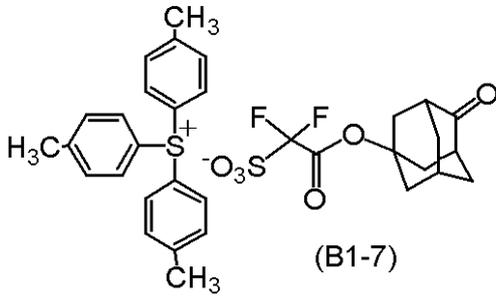
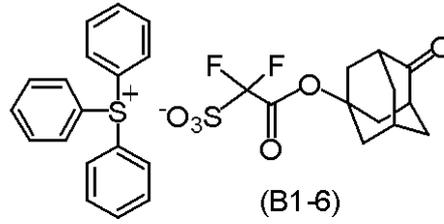
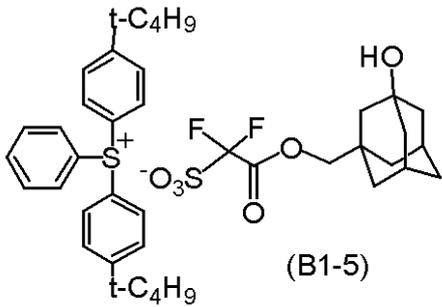
このような酸発生剤 (B 1) としては、以下の式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 1 7) のいずれかで表される塩が挙げられる。なかでも、トリフェニルスルホニウムカチオンを含む塩及びトリトリルスルホニウムカチオンを含む塩が好ましく、式 (B 1 - 1)、式 (B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 6)、式 (B 1 - 1 1)、式 (B 1 - 1 2)、式 (B 1 - 1 3) 及び (B 1 - 1 4) のいずれかで表される塩がより好ましい。

30



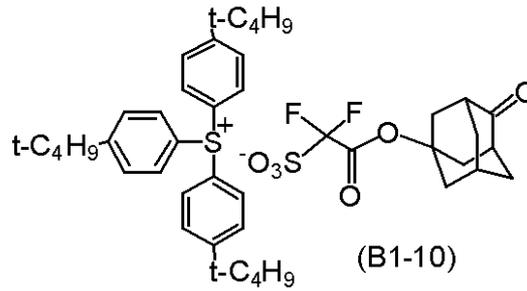
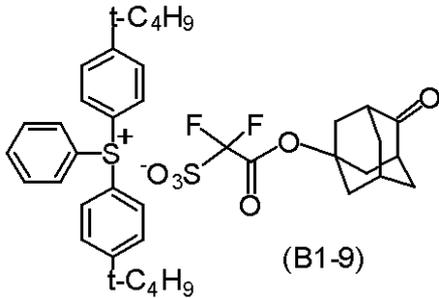
40

【 0 2 7 2 】

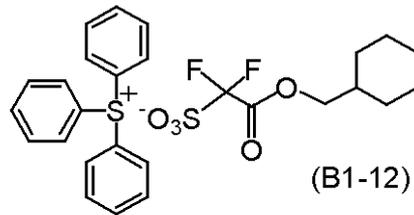
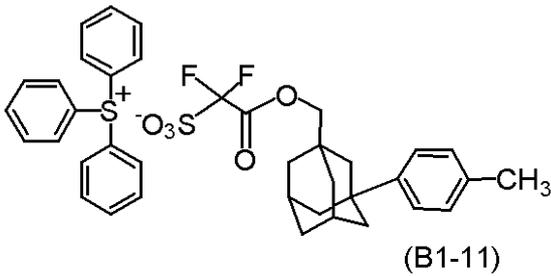


10

【 0 2 7 3 】

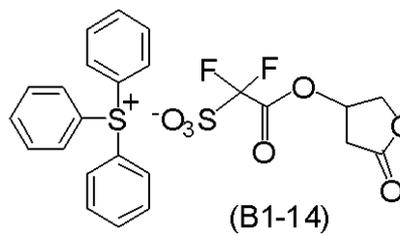
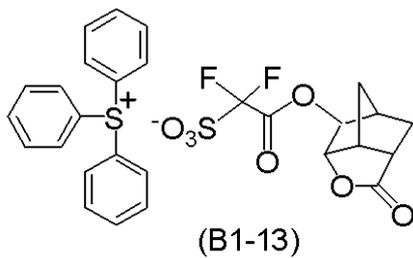


20

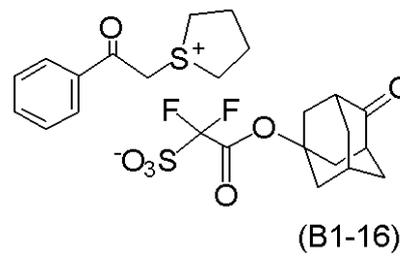
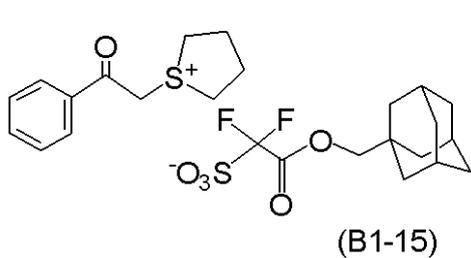


30

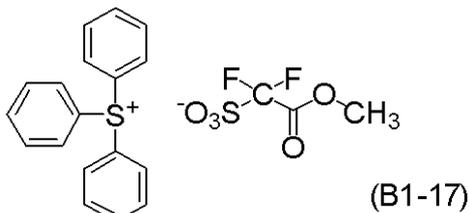
【 0 2 7 4 】



40



【 0 2 7 5 】



【0276】

酸発生剤 (B) は、酸発生剤 (B1) とは異なる他の酸発生剤を含んでいてもよい。酸発生剤 (B) の総量における酸発生剤 (B1) の含有割合は、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、実質的に酸発生剤 (B1) のみであることがさらに好ましい。

10

【0277】

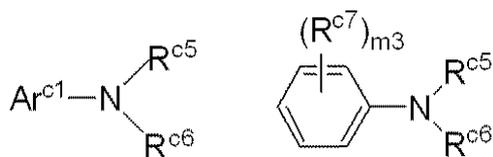
< 塩基性化合物 >

本レジスト組成物は、塩基性化合物 (以下、「塩基性化合物 (C)」という。) を含むことが好ましい。ここでいう「塩基性化合物」とは、酸を捕捉するという特性を有する化合物、特に、酸発生剤 (B) から発生する酸を捕捉するという特性を有する化合物を意味する。

【0278】

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を挙げることができる。アミンは、脂肪族アミンでも、芳香族アミンでもよい。脂肪族アミンは、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンのいずれも使用できる。芳香族アミンは、アニリンのような芳香環にアミノ基が結合したのものや、ピリジンのような複素芳香族アミンのいずれでもよい。好ましい塩基性化合物 (C) として、以下の式 (C2) で表される芳香族アミン、特に、以下の式 (C2-1) で表されるアニリン類が挙げられる。

20



(C2)

(C2-1)

30

式 (C2) 及び式 (C2-1) 中

Ar^{c1} は、芳香族炭化水素基を表す。

R^{c5} 及び R^{c6} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族炭化水素基 (好ましくは、炭素数 1 ~ 6 程度の鎖式脂肪族炭化水素基及び炭素数 5 ~ 10 程度の脂環式炭化水素基である。) 又は芳香族炭化水素基 (好ましくは、炭素数 6 ~ 10 程度の芳香族炭化水素基である。) を表す。但し、該脂肪族炭化水素基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基を構成する水素原子は、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、該アミノ基はさらに、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有していてもよい。

R^{c7} は、鎖式脂肪族炭化水素基 (好ましくは、炭素数 1 ~ 6 程度のアルキル基である。) 、炭素数 1 ~ 6 程度のアルコキシ基、脂環式炭化水素基 (好ましくは、炭素数 5 ~ 10 程度の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数 5 ~ 10 程度のシクロアルキル基である。) 又は芳香族炭化水素基 (好ましくは、炭素数 6 ~ 10 程度の芳香族炭化水素基である。) を表す。但し、該脂肪族炭化水素基、該アルコキシ基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基にを構成する水素原子も、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、該アミノ基はさらに、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有していてもよい。

40

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

【0279】

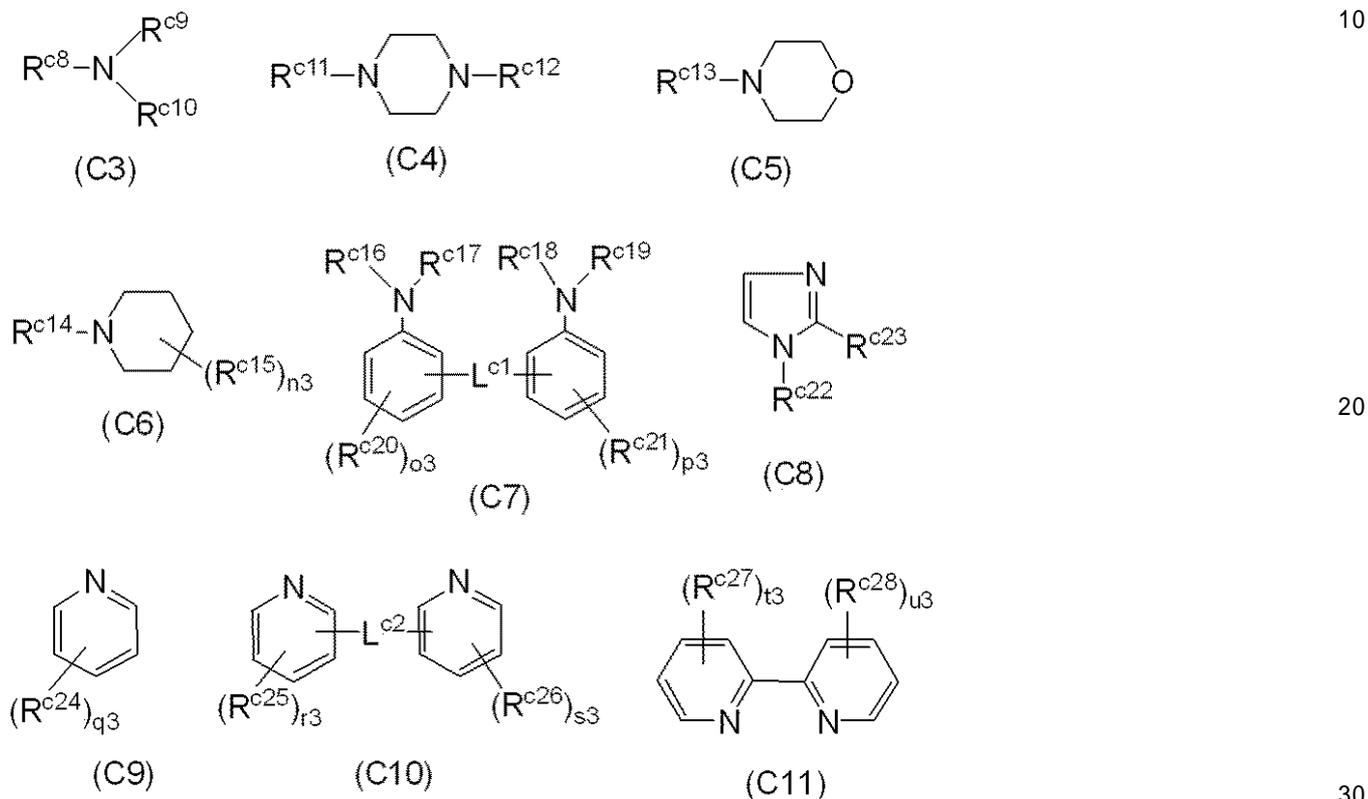
50

式(C2)で表される芳香族アミンは例えば、1-ナフチルアミン及び2-ナフチルアミンなどが挙げられる。

式(C2-1)で表されるアニリン類は例えば、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン及びジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0280】

また、以下の式(C3)~式(C11)のいずれかで表される化合物(以下、ここでいう化合物を、式番号に応じて、「化合物(C3)」~「化合物(C11)」のように表記する。)も用いることができる。



【0281】

式(C3)~式(C11)中、

R^{c8}、R^{c20}、R^{c21}、R^{c23}、R^{c24}、R^{c25}、R^{c26}、R^{c27}及びR^{c28}は、上記R^{c7}で説明したいずれかの基を表す。

R^{c9}、R^{c10}、R^{c11}、R^{c12}、R^{c13}、R^{c14}、R^{c16}、R^{c17}、R^{c18}、R^{c19}及びR^{c22}は、上記のR^{c5}及びR^{c6}で説明したいずれかの基を表す。

R^{c15}は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又はアルカノイル基を表す。

n₃は0~8の整数を表す。n₃が2以上のとき、複数のR^{c15}は、それぞれ独立である。

o₃、p₃、q₃、r₃、s₃、t₃及びu₃は、それぞれ独立に0~3の整数を表す。o₃が2以上であるとき、複数のR^{c20}は互いに同一でも異なってもよく、p₃が2以上であるとき、複数のR^{c21}は互いに同一でも異なってもよく、q₃が2以上であるとき、複数のR^{c24}は互いに同一でも異なってもよく、r₃が2以上であるとき、複数のR^{c25}は互いに同一でも異なってもよく、s₃が2以上であるとき、複数のR^{c26}は互いに同一でも異なってもよく、t₃が2以上であるとき、複数のR^{c27}は互いに同一でも異なってもよく、u₃が2以上であるとき、複数のR^{c28}は互いに同一でも異なってもよい。

L^{c1}及びL^{c2}は、それぞれ独立に、2価の脂肪族炭化水素基(好ましくは、炭素数1~6程度の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1~6程度のアルカンジール基である。)、カルボニル基、-C(=NH)-、-C(=NR^{c3})- (但し、R^{c3}は、

10

20

30

40

50

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)、硫黄原子、ジスルフィド結合 (- S - S -) 又はこれらの組合せを表す。

R^{○15}の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 程度であり、脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 6 程度であり、アルカノイル基は、好ましくは炭素数 2 ~ 6 程度である。アルカノイル基としては、エタノイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、イソブタノイル基、ペンタノイル基、2, 2 - ジメチルプロパノイル基等が挙げられる。

【0282】

化合物 (C 4) としては例えば、ピペラジンなどが挙げられる。

化合物 (C 5) としては例えば、モルホリンなどが挙げられる。

化合物 (C 6) としては例えば、ペリリジン及び特開平 1 1 - 5 2 5 7 5 号公報に記載されているペリ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。

化合物 (C 7) としては例えば、2, 2' - メチレンビスアニリンなどが挙げられる。

化合物 (C 8) としては例えば、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。

化合物 (C 9) としては例えば、ピリジン、4 - メチルピリジンなどが挙げられる。

化合物 (C 1 0) としては例えば、1, 2 - ジ (2 - ピリジル) エタン、1, 2 - ジ (4 - ピリジル) エタン、1, 2 - ジ (2 - ピリジル) エテン、1, 2 - ジ (4 - ピリジル) エテン、1, 3 - ジ (4 - ピリジル) プロパン、1, 2 - ジ (4 - ピリジルオキシ) 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' - ジピリジルジスルフィド、2, 2' - ジピリジルアミン及び 2, 2' - ジピコリルアミンなどが挙げられる。

化合物 (C 1 1) としては例えば、ビピリジンなどが挙げられる。

【0283】

塩基性化合物 (C 3) としては例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス [2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル] アミン、トリエチルプロパノールアミンエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノ - 1, 2 - ジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジエチルジフェニルメタンなども用いることができる。

【0284】

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

【0285】

以上、塩基性化合物 (C) の具体例を示したが、本レジスト組成物に用いる塩基性化合物 (C) としては、これらの中でもジイソプロピルアニリンが好ましく、2, 6 - ジイソプロピルアニリンが特に好ましい。

【0286】

10

20

30

40

50

< 溶剤 (以下、「溶剤 (D)」という。) >

本レジスト組成物に含まれる溶剤 (D) は、用いる化合物 (I) に由来する構造単位を有する樹脂 (A) の種類及びその量と、酸発生剤 (B) の種類及びその量などに応じ、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。

【0287】

好適な溶剤 (D) の例としては、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などの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などのグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルなどのエステル類；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などのケトン類； γ -ブチロラクトンなどの環状エステル類を挙げることができる。溶剤 (D) は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0288】

< その他の成分 >

本レジスト組成物は、必要に応じて、化合物 (I) に由来する繰り返し単位を含む樹脂、酸発生剤 (B)、溶剤 (D) 及び必要に応じて用いられる塩基性化合物 (C) 以外の構成成分を含んでもよい。この構成成分を「成分 (F)」という。かかる成分 (F) に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑制剤、界面活性剤、安定剤及び染料などである。

20

【0289】

< 本レジスト組成物及びその調製方法 >

本レジスト組成物は、樹脂 (A) 及び酸発生剤 (B) 又は樹脂 (A)、酸発生剤 (B)、任意に塩基性化合物 (C) 及び溶剤 (D) を混合することで調製することができる。その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、用いる化合物 (I) に由来する構造単位を有する樹脂などの種類や化合物 (I) に由来する繰り返し単位を含む樹脂等の溶剤 (D) に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて選べばよく、0.5~24時間が好ましい。混合手段は特に限定されず、攪拌混合などを用いることができる。

30

【0290】

樹脂 (A) の含有量は、本レジスト組成物の固形分の総質量に対して、80質量%以上99質量%以下が好ましい。

「組成物の固形分」とは、後述する溶剤 (D) を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。例えば、溶剤 (D) の含有量が90質量%であるレジスト組成物において、組成物中の固形分は10質量%に相当する。

【0291】

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

40

【0292】

本レジスト組成物に塩基性化合物 (C) を用いる場合、その含有量は本レジスト組成物の固形分の総質量に対して、0.01~1質量%程度が好ましい。

【0293】

溶剤 (D) の含有量は、上述のとおり、樹脂 (A) の種類などに応じて適宜調節できるが、本レジスト組成物総質量に対して90質量%以上が好ましく、より好ましくは92質量%以上であり、さらに好ましくは94質量%以上であり、99.9質量%以下が好ましく、より好ましくは99質量%以下である。溶剤 (D) の含有量が上記範囲内であると、例えば後述するレジストパターンの製造方法において、厚み30~300nm程度の組成物層を形成しやすい。

【0294】

50

本レジスト組成物を調製する際に用いる各成分の使用量により、本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。組成物の固形分及びこれに対する各成分の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

【0295】

なお、成分(F)を本レジスト組成物に用いる場合には、当該成分(F)の種類に応じて、適切な含有量を調節することもできる。

【0296】

このように、樹脂(A)及び酸発生剤(B)並びに任意に溶剤(D)、塩基性化合物(C)及び成分(F)の各々を好ましい含有量で混合した後は、孔径0.01~0.2 μ m程度のフィルターを用いてろ過することにより、本レジスト組成物は調製できる。

10

【0297】

<レジストパターンの製造方法>

本発明のレジストパターンの製造方法は、

(1)本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該基板上に組成物層を形成する工程、
(3)組成物層に露光機を用いて露光する工程、
(4)露光後の組成物層を加熱する工程、
(5)加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程を含む。以下、ここに示す工程の各々を、「工程(1)」~「工程(5)」のよういう。

20

【0298】

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。これにより基板上にレジスト組成物からなる塗布膜が形成される。塗布装置の条件(塗布条件)を種々調節することで、塗布膜の膜厚は調整可能である。また、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。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。

30

【0299】

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)を乾燥させる。これにより、塗布膜から溶剤を除去することができる。このような溶剤除去は、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、塗布膜から溶剤を蒸発させることにより行われる。加熱手段及び減圧手段の条件は、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の場合、ホットプレートの表面温度を50~200程度の範囲にすることが好ましい。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 $\times 10^5$ Pa程度にすればよい。このように、塗布膜から溶剤を除去することにより、該基板上に組成物層が形成される。

40

【0300】

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。この際には、微細加工を実施しようとする所望のパターン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

50

照射するものであってもよい。

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（B1）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、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、結果として露光部の組成物層にある樹脂（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ていないため、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。かくして、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こととなる。

【0301】

工程（4）においては、露光部で生じうる脱保護基反応を、さらにその進行を促進するための加熱処理（いわゆるポストエキスポージャーベーク）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などが好ましい。なお、工程（4）におけるホットプレート加熱を行う場合、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。

【0302】

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、現像装置を用いて現像する工程である。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、露光部の組成物層は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上に残るため、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）の水溶液などが挙げられる。

【0303】

現像後、製造されたレジストパターンに、超純水等でリンス処理することが好ましく、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。

【0304】

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、マスクエラーファクター（MEF）に優れるレジストパターンを製造できる。

【0305】

<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露光機用のレジスト組成物、さらに液浸露光用のレジスト組成物として好適である。工に利用できる。

【実施例】

【0306】

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

また重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

10

20

30

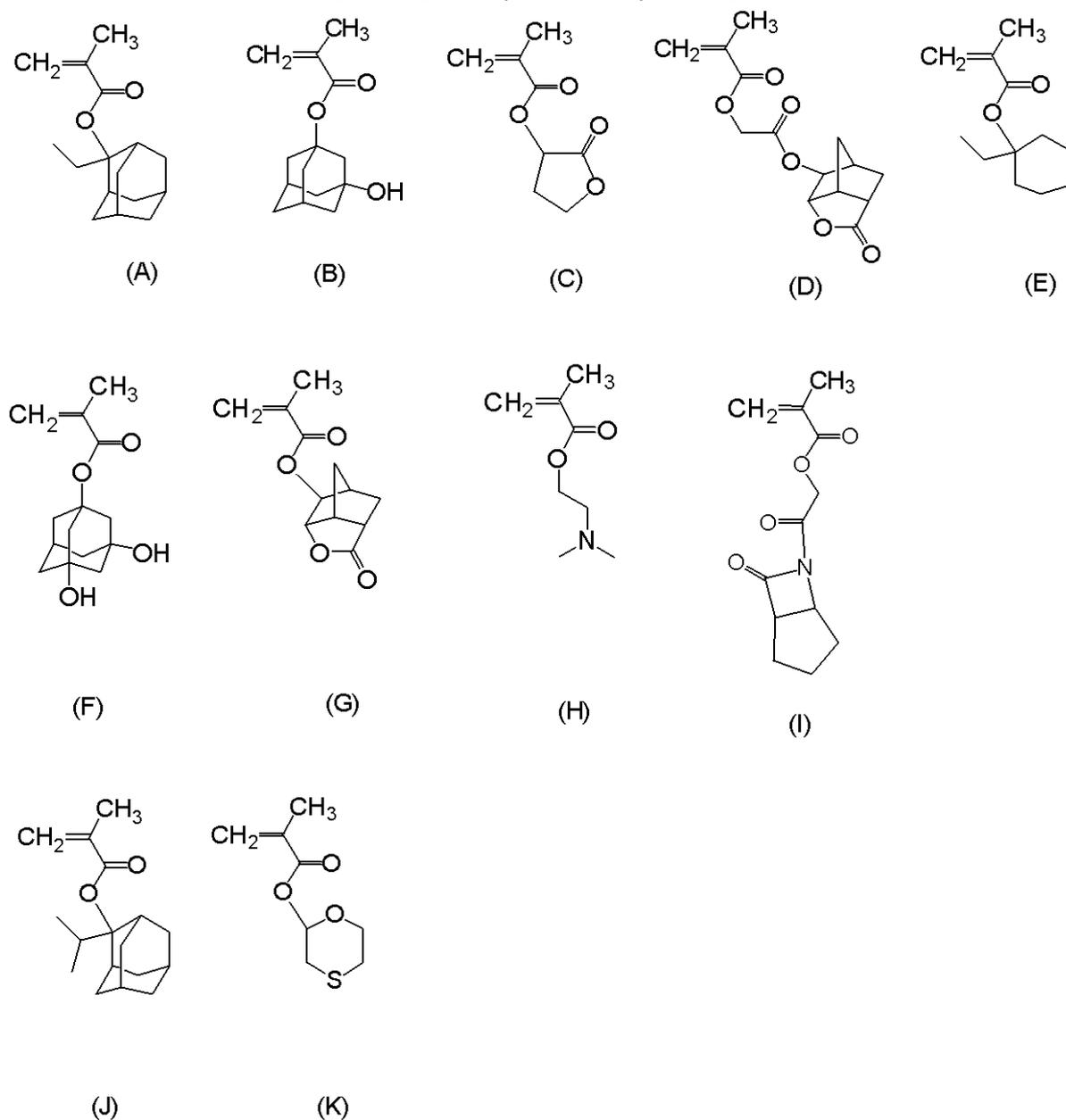
40

50

【0307】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物（モノマー）を下記に示す。



10

20

30

以下、これらのモノマーを「モノマー（A）」～「モノマー（K）」という。

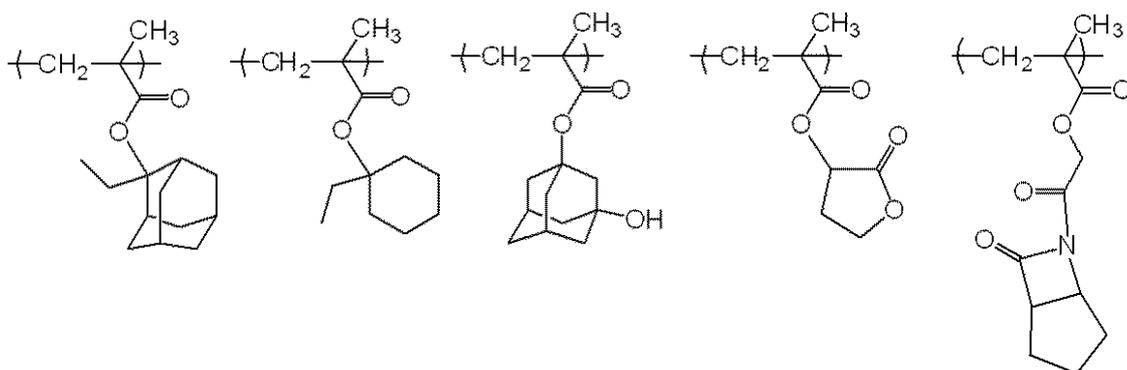
【0308】

〔樹脂A1の合成〕

モノマーとして、モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（I）を用い、そのモル比（モノマー（A）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（I））が25：18：3：45：9となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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、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。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサん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回を行い、重量平均分子量 7.6×10^3 の樹脂A1（共重合体）を収率69%で得た。この樹脂A1は、以下の構造単位を有するものである。

40

50



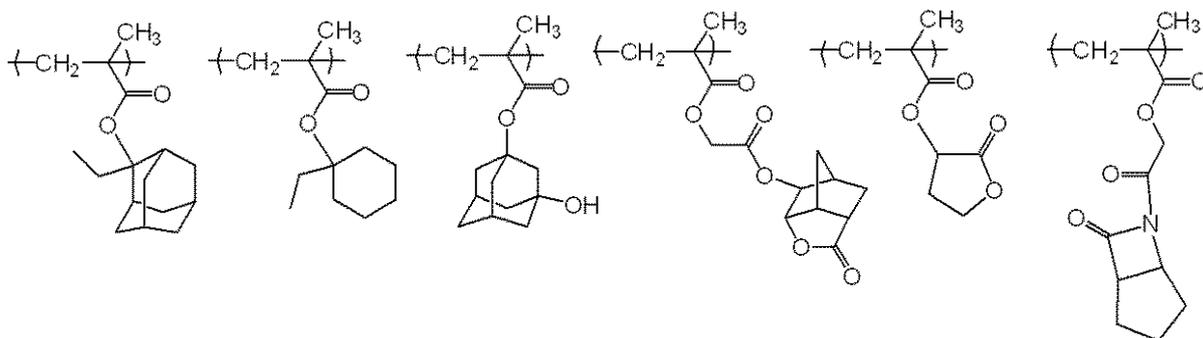
10

【0309】

〔樹脂A2の合成〕

モノマーとして、モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)、モノマー(D)及びモノマー(I)を用い、そのモル比(モノマー(A):モノマー(E):モノマー(B):モノマー(C):モノマー(D):モノマー(I))が32:7:8:10:38:5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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-ジメチルパレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを73 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 7.8×10^3 の樹脂A2(共重合体)を収率62%で得た。この樹脂A2は、以下の構造単位を有するものである。

20



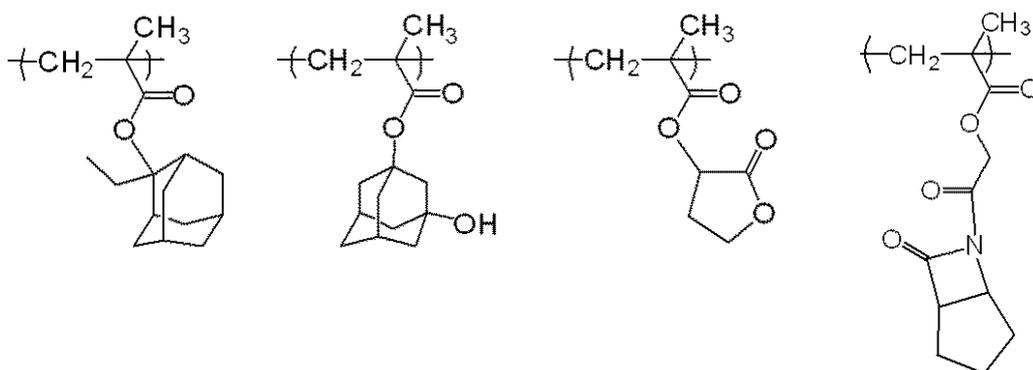
30

【0310】

〔樹脂A3の合成〕

モノマーとして、モノマー(A)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(I)を用い、そのモル比(モノマー(A):モノマー(B):モノマー(C):モノマー(I))が50:20:20:10となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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-ジメチルパレロニトリル)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。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.3×10^3 の樹脂A3(共重合体)を収率70%で得た。この樹脂A3は、以下の構造単位を有するものである。

40



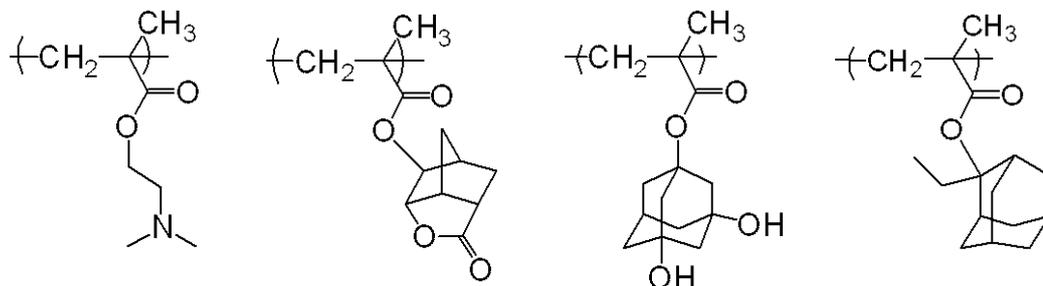
10

【0311】

〔樹脂A4の合成〕

モノマーとして、モノマー(H)、モノマー(G)、モノマー(F)及びモノマー(A)を用い、そのモル比(モノマー(H):モノマー(G):モノマー(F):モノマー(A))が0.3:39:20.7:40となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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、0.9mol%、2.7mol%添加し、これらを70℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンを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 1.0×10^4 の樹脂A4(共重合体)を収率68%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。

20



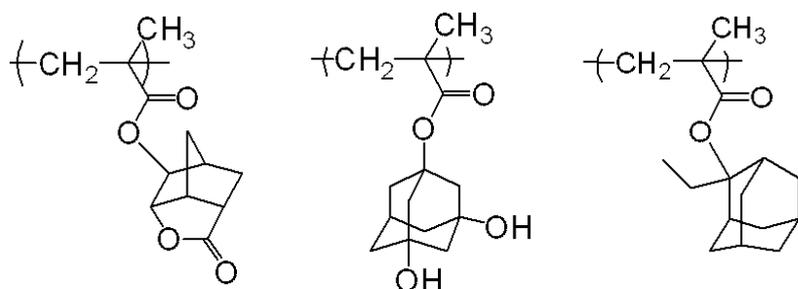
30

【0312】

〔樹脂A5の合成〕

モノマーとして、モノマー(G)、モノマー(F)及びモノマー(A)を用い、そのモル比(モノマー(G):モノマー(F):モノマー(A))が40:20:40となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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、1mol%、3mol%添加し、これらを70℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンを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 8.8×10^3 の樹脂A5(共重合体)を収率82%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。

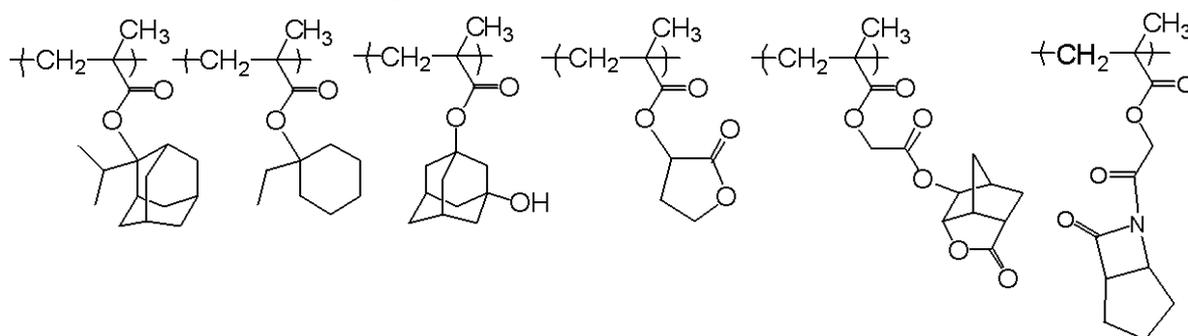
40



【0313】

合成例6：〔樹脂A6の合成〕

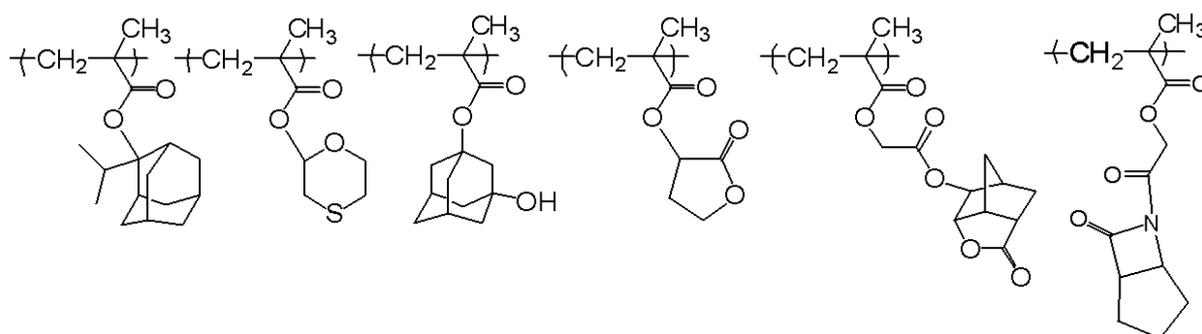
モノマーとして、モノマー(J)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)、モノマー(D)及びモノマー(I)を用い、そのモル比(モノマー(J)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(D)：モノマー(I))が、30：14：6：20：20：10となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキササンを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%、3mol%添加し、これらを70℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。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、重量平均分子量が 7.6×10^3 の樹脂A6(共重合体)を収率61%で得た。この樹脂A6は、以下の構造単位を有するものである。



【0314】

合成例7：〔樹脂A7の合成〕

モノマーとして、モノマー(J)、モノマー(K)、モノマー(B)、モノマー(C)、モノマー(D)及びモノマー(I)を用い、そのモル比(モノマー(J)：モノマー(K)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(D)：モノマー(I))が、30：14：6：20：20：10となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサ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-ジメチルパレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%、3mol%添加し、これらを70℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。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、重量平均分子量が 7.8×10^3 の樹脂A7(共重合体)を収率61%で得た。この樹脂A7は、以下の構造単位を有するものである。



【0315】

10

< レジスト組成物の調製 >

合成例1で得られた樹脂A1～A7；

以下に示す酸発生剤B1～B2；

以下に示す塩基性化合物C1；

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

【0316】

【表1】

	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	PB/PEB
実施例1	A1=10部	B1=0.70部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例2	A2=10部	B1=0.70部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例3	A3=10部	B1=0.70部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例4	A3/A5=5/5部	B1=0.70部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例5	A3/A5=5/5部	B2=0.70部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例6	A6=10部	B1=0.70部	C1=0.07部	100°C/95°C
実施例7	A7=10部	B1=0.70部	C1=0.07部	100°C/95°C
比較例1	A4/A5=5/5部	B2=0.70部	C1=0.07部	110°C/105°C

20

【0317】

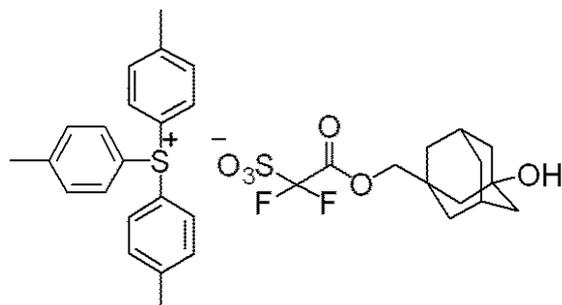
30

< 樹脂 >

A1～A7：樹脂A1～樹脂A7

< 酸発生剤 >

B1：



40

B2：トリフェニルスルホニウム ノナフレート

【0318】

< 塩基性化合物：クエンチャー >

C1：2,6-ジイソプロピルアニリン

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 265.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0部

2-ヘプタノン 20.0部

50

- ブチロラクトン

3.5部

【0319】

<レジストパターンの製造>

シリコンウェハに、有機反射防止膜用組成物（ARC-29；日産化学（株）製）を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、ウェハー上に膜厚78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、この有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥（プリベーク）後の膜厚が85nmとなるように塗布（スピコート）した。塗布後、シリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベークして組成物層を形成した。組成物層が形成されたシリコンウェハに、液浸露光用ArFエキシマスレーザテッパ（XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、3/4 Annular X-Y偏光）で、コンタクトホールパターン（ホールピッチ100nm/ホール径70nm）を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。尚、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、前記シリコンウェハを、ホットプレート上にて、表1の「PEB」欄に記載された温度で60秒間、加熱（ポストエキスポジャーベーク処理）した。次いでこのシリコンウェハを、2.38%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。

【0320】

現像後に得られたレジストパターンにおいて、前記マスクを用いて形成したホール径が55nmとなる露光量を実効感度とした。

【0321】

<マスクエラーファクター評価（MEF）>

実効感度において、マスクホール径がそれぞれ72nm、71nm、70nm、69nm、68nm（ピッチはともに100nm）のマスクを用いた以外、上記と同様にレジストパターンをそれぞれ形成した。マスクホール径を横軸に、各マスクホール径のマスクから形成されたレジストパターンのホール径を縦軸にプロットし、該プロットから求めた回帰直線の傾きをMEFとして算出した。その結果を表2に示す。

【0322】

【表2】

	MEF
実施例1	2.24
実施例2	2.18
実施例3	2.44
実施例4	2.83
実施例5	2.94
実施例6	2.15
実施例7	2.13
比較例1	3.35

【0323】

本レジスト組成物からは、優れたMEFのレジストパターンを製造することができた。一方、比較例1のレジスト組成物から得られるレジストパターンのMEFが不良であった。

【産業上の利用可能性】

【0324】

本発明のレジスト組成物は、マスクエラーファクター（MEF）に優れたレジストパターンを製造できるため、半導体の微細加工に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H125 AF18P AF36P AF38P AH04 AH17 AH19 AH22 AH23 AH29 AJ14X
AJ64X AJ65X AJ68X AJ69X AN38P AN39P AN45P AN54P AN65P BA26P
CA12 CB09 CC03 CC15 FA03
4J100 AL08P BA02P BA03P BA11P BA12P BA15P BA34P BB07P BC03P BC08P
BC65P BC68P JA38