

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6123553号  
(P6123553)

(45) 発行日 平成29年5月10日(2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日(2017.4.14)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C07D 233/60</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 233/60	1 O 4
<b>G03F 7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 233/60	C S P
<b>G03F 7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 3 F 7/004	5 O 3 A
<b>C07C 381/12</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 3 F 7/039	6 O 1
<b>H01L 21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 381/12	C S P

請求項の数 6 (全 73 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-160190 (P2013-160190)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成25年8月1日(2013.8.1)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(65) 公開番号	特開2014-51488 (P2014-51488A)	(74) 代理人	100151909 弁理士 坂元 徹
(43) 公開日	平成26年3月20日(2014.3.20)	(72) 発明者	市川 幸司 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
審査請求日	平成28年7月4日(2016.7.4)	(72) 発明者	山下 裕子 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-175689 (P2012-175689)		
(32) 優先日	平成24年8月8日(2012.8.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

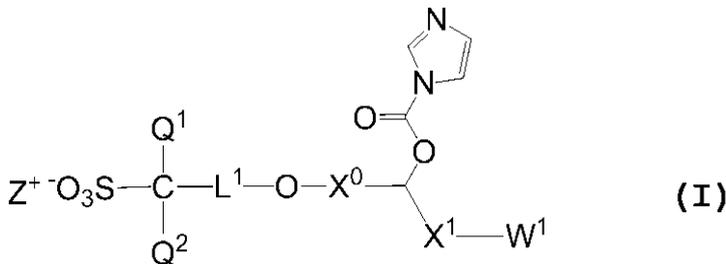
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

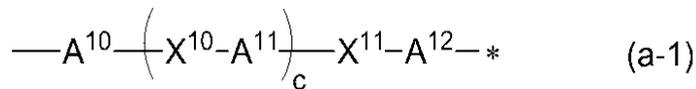
【請求項1】

式(I)で表される塩。



〔式(I)中、

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>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<sup>1</sup>は、カルボニル基又は-CF<sub>2</sub>-を表す。X<sup>0</sup>は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数1～14の2価の飽和炭化水素基又は式(a-1)で表される基を表す。



(式(a-1)中、

cは、0又は1を表す。

X<sup>10</sup>及びX<sup>11</sup>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す。

A<sup>10</sup>、A<sup>11</sup>及びA<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～12の2価の飽和炭化水素基を表す。

\*は炭素原子との結合手である。) 10

X<sup>1</sup>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-<sup>\*1</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-CO-<sup>\*1</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CO-O-<sup>\*1</sup>又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-NR<sup>2</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-<sup>\*1</sup>を表す。<sup>\*1</sup>はW<sup>1</sup>との結合手を表す。

aは、0～6の整数を表す。

bは、0又は1を表す。

R<sup>2</sup>は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

W<sup>1</sup>は、炭素数3～36の1価の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、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1価の脂環式炭化水素基又は炭素数6～14の1価の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。 20

Z<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。]

#### 【請求項2】

式(I)のW<sup>1</sup>が、2-オキソアダマンチル基あるいは炭素数1～12のアルキル基又はヒドロキシ基を有していてもよいアダマンチル基である請求項1記載の塩。

#### 【請求項3】

請求項1又は2記載の塩を含有する酸発生剤。

#### 【請求項4】

さらに、請求項1又は2記載の塩以外の酸発生剤を含有する請求項3記載の酸発生剤。

#### 【請求項5】

請求項3又は4記載の酸発生剤と酸不安定基を有する樹脂とを含有するレジスト組成物 30

#### 【請求項6】

(1) 請求項5記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】 40

#### 【技術分野】

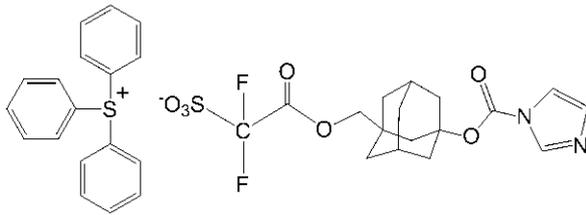
#### 【0001】

本発明は、酸発生剤として有用な塩、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】

半導体の微細加工に用いられるレジスト組成物は、酸発生剤用の塩を含有する。例えば、このような酸発生剤用の塩として、特許文献1には下記式で表される塩が記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-72109号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来から知られる上記レジスト組成物では、レジストパターン製造時のパターン倒れ耐性（PCM）が必ずしも十分ではない場合があった。

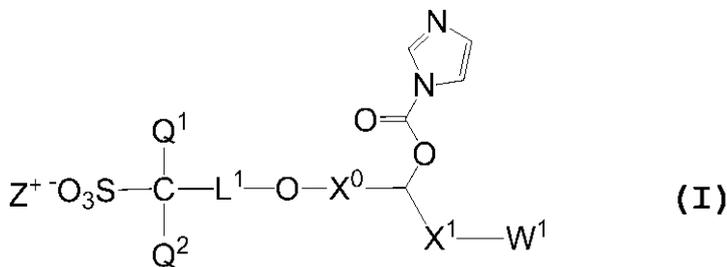
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕 式（I）で表される塩。

20



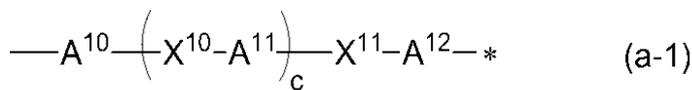
〔式（I）中、

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>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。

30

L<sup>1</sup>は、カルボニル基又は-CF<sub>2</sub>-を表す。

X<sup>0</sup>は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数1～14の2価の飽和炭化水素基又は式（a-1）で表される基を表す。



〔式（a-1）中、

cは、0又は1を表す。

X<sup>10</sup>及びX<sup>11</sup>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す。

40

A<sup>10</sup>、A<sup>11</sup>及びA<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～12の2価の飽和炭化水素基を表す。

\*は炭素原子との結合手である。）

X<sup>1</sup>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-\*<sup>1</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-CO-\*<sup>1</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CO-O-\*<sup>1</sup>又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-NR<sup>2</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-\*<sup>1</sup>を表す。\*<sup>1</sup>はW<sup>1</sup>との結合手を表す。

aは、0～6の整数を表す。

bは、0又は1を表す。

R<sup>2</sup>は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

W<sup>1</sup>は、炭素数3～36の1価の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基を構成

50

するメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、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 1 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 14 の 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。

Z<sup>+</sup> は、有機カチオンを表す。]

【0006】

〔2〕 式 (I) の W<sup>1</sup> が、2 - オキソアダマンチル基あるいは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又はヒドロキシ基を有していてもよいアダマンチル基である〔1〕記載の塩。

〔3〕 〔1〕又は〔2〕記載の塩を含有する酸発生剤。

〔4〕 さらに、〔1〕又は〔2〕記載の塩以外の酸発生剤を含有する〔3〕記載の酸発生剤。

〔5〕 〔4〕又は〔5〕記載の酸発生剤と酸不安定基を有する樹脂とを含有するレジスト組成物。

〔6〕 (1)〔5〕記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

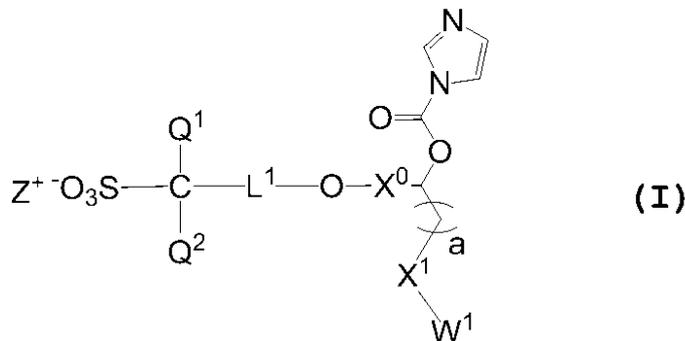
本発明のレジスト組成物は、良好なパターン倒れ耐性 (PCM) で、レジストパターンを製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

< 式 (I) で表される塩 >

本発明の塩は、式 (I) で表される塩 (以下、場合により「塩 (I)」という。) である。

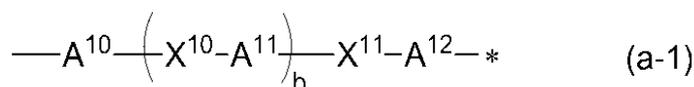


[ 式 (I) 中、

Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> 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<sup>1</sup> は、カルボニル基又は -CF<sub>2</sub>- を表す。

X<sup>0</sup> は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基又は式 (a-1) で表される基を表す。



(式 (a-1) 中、

b は、0 又は 1 を表す。

X<sup>10</sup> 及び X<sup>11</sup> 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す。

$A^{10}$ 、 $A^{11}$  及び  $A^{12}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

\* は炭素原子との結合手である。)

$X^{11}$  は、 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-*^{11}$ 、 $-(CH_2)_a-O-CO-*^{11}$ 、 $-(CH_2)_a-O-CH_2-CO-O-*^{11}$  又は  $-(CH_2)_a-NR^2-(CH_2)_b-*^{11}$  を表す。 $*^{11}$  は  $W^{11}$  との結合手を表す。

a は、0 ~ 6 の整数を表す。

b は、0 又は 1 を表す。

$R^2$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

$W^{11}$  は、炭素数 3 ~ 36 の 1 価の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、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 1 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 14 の 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。

$Z^+$  は、有機カチオンを表す。]

#### 【0009】

以下の説明において、塩 (I) から、有機カチオン ( $Z^+$ ) を除去してなる負電荷を有するものを、場合により「スルホン酸アニオン」という。

#### 【0010】

$Q^{11}$  及び  $Q^{12}$  のペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

$Q^{11}$  及び  $Q^{12}$  はそれぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基が好ましく、 $Q^{11}$  及び  $Q^{12}$  はともにフッ素原子がより好ましい。

#### 【0011】

$X^0$  の 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせたものでもよい。

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

プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基及びプロパン-2, 2-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

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

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

$X^0$  の 2 価の飽和炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基などが挙げられる。

#### 【0012】

式 (a-1) の  $A^{10}$ 、 $A^{11}$  及び  $A^{12}$  における 2 価の飽和炭化水素基としては、上記と同様の基が挙げられる。該 2 価の飽和炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基などが挙げられる。

A<sup>10</sup>は、好ましくは、炭素数 3 ~ 12 の 2 価の脂環式飽和炭化水素基、より好ましくは、アダマンタンジイル基である。

A<sup>11</sup>及びA<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状又は分岐状アルカンジイル基、より好ましくは、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状アルカンジイル基、さらに好ましくはメチレン基である。

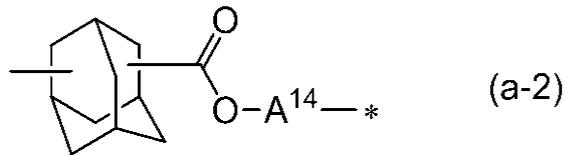
c は、好ましくは 0 である。

X<sup>10</sup>及びX<sup>11</sup>は、それぞれ独立に、好ましくは、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基である。

10

【 0 0 1 3 】

X<sup>0</sup>は、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状又は分岐状アルカンジイル基あるいは - A<sup>13</sup> - CO - O - A<sup>14</sup> - ( A<sup>13</sup>は、炭素数 3 ~ 12 の 2 価の脂環式飽和炭化水素基を表し、A<sup>14</sup>は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状又は分岐状アルカンジイル基を表す。 ) であり、より好ましくは、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状アルカンジイル基あるいは式 ( a - 2 ) で表される基である。



20

[ 式 ( a - 2 ) 中、A<sup>14</sup>は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状又は分岐状アルカンジイル基を表す。\* は炭素原子との結合手を表す。 ]

A<sup>14</sup>は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状アルカンジイル基、より好ましくはメチレン基である。

【 0 0 1 4 】

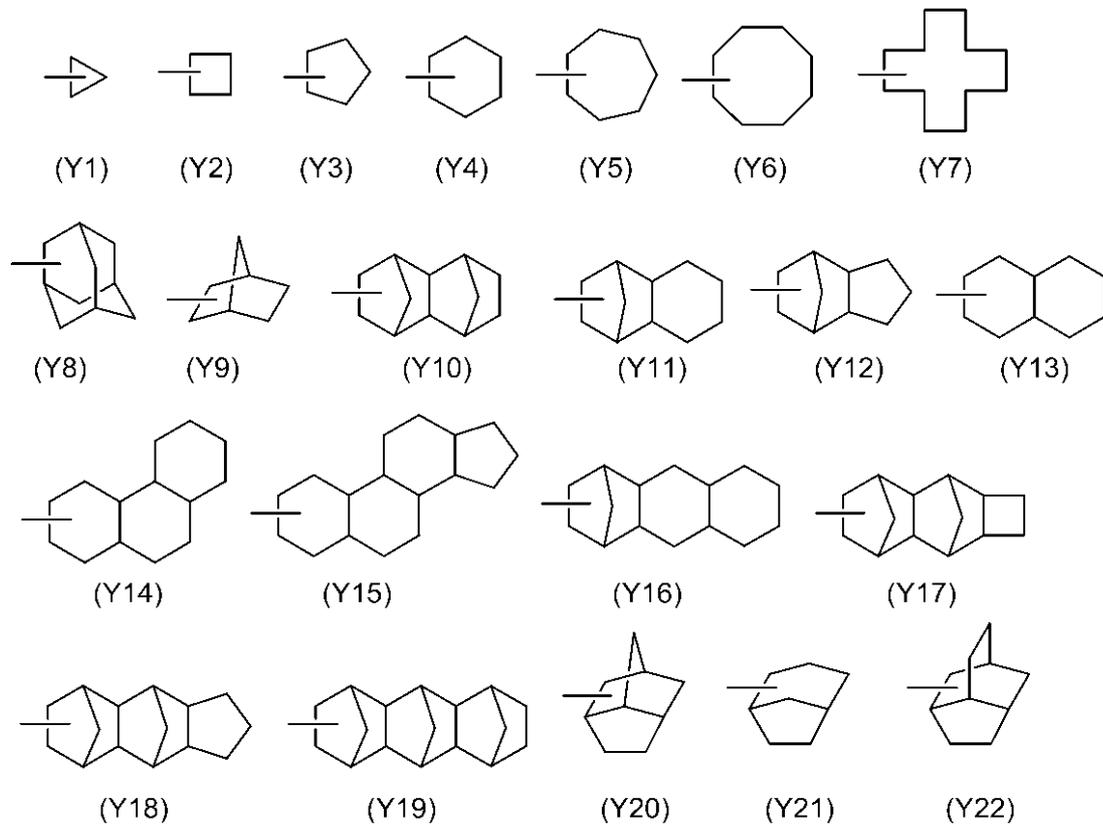
R<sup>2</sup>のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられる。

X<sup>1</sup>は、好ましくは、- ( CH<sub>2</sub> )<sub>a</sub> - O - CO - \*<sup>1</sup> 又は - ( CH<sub>2</sub> )<sub>a</sub> - O - CH<sub>2</sub> - CO - O - \*<sup>1</sup>、より好ましくは、- CH<sub>2</sub> - O - CO - \*<sup>1</sup> 又は - CH<sub>2</sub> - O - C

30

【 0 0 1 5 】

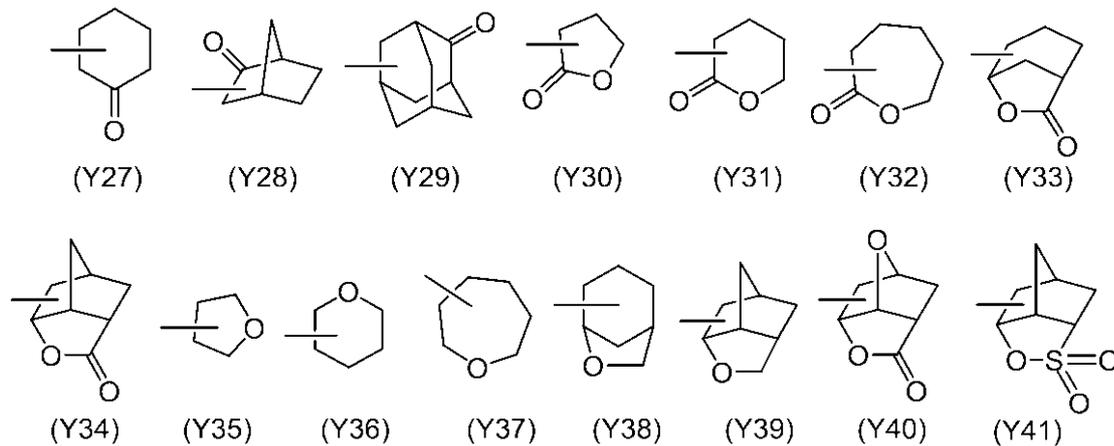
W<sup>1</sup>の炭素数 3 ~ 36 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、式 ( Y 1 ) ~ 式 ( Y 2 2 ) でそれぞれ表される基が挙げられる。



10

20

また、該脂環式炭化水素基を構成するメチレン基が、酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わった基としては、例えば、式(Y27)~式(Y41)で表される基が挙げられる。



30

中でも、好ましくは、式(Y4)、式(Y8)、式(Y9)又は式(Y29)で表される基であり、より好ましくは、式(Y8)又は式(Y29)で表される基である。

【0016】

W<sup>1</sup>の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、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3~12の1個の脂環式炭化水素基又は炭素数6~10の1個の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。置換基としては、ヒドロキシ基が好ましい。

40

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

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

炭素数3~12の1個の脂環式炭化水素基としては、例えば、式(Y1)~式(Y13)

50

)及び式(Y20)~式(Y22)でそれぞれ表される基が挙げられる。

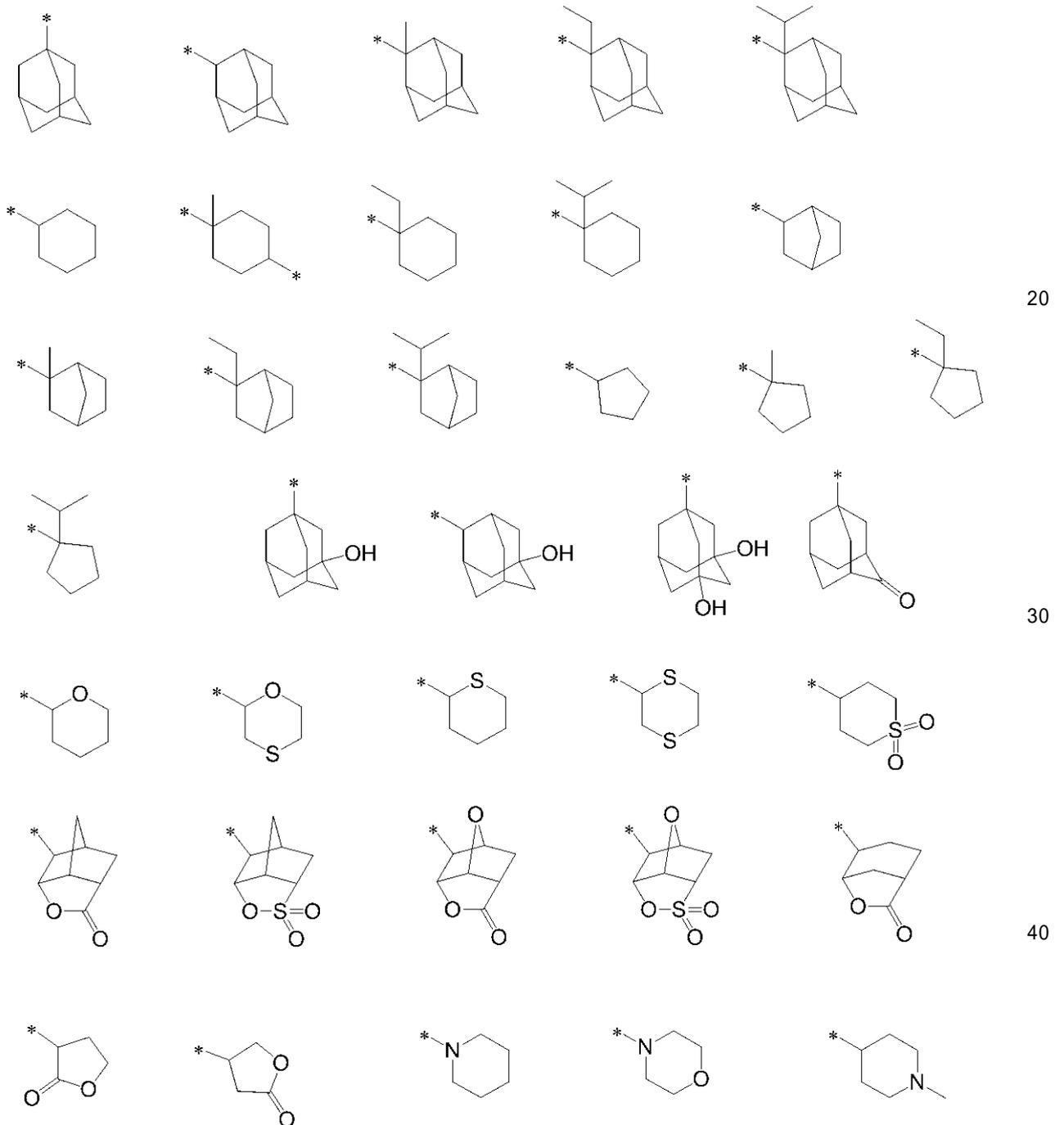
炭素数6~10の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

【0017】

W<sup>1</sup>は、好ましくは、2-オキソアダマンチル基あるいは炭素数1~12のアルキル基又はヒドロキシ基を有していてもよいアダマンチル基である。

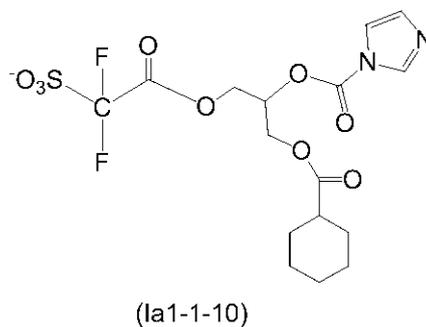
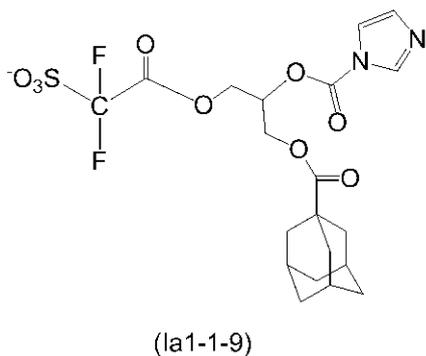
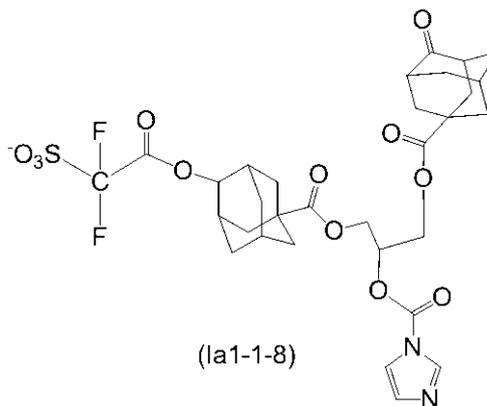
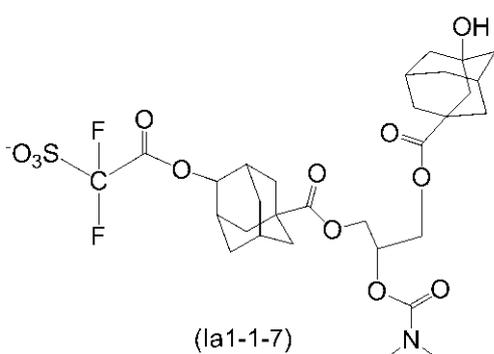
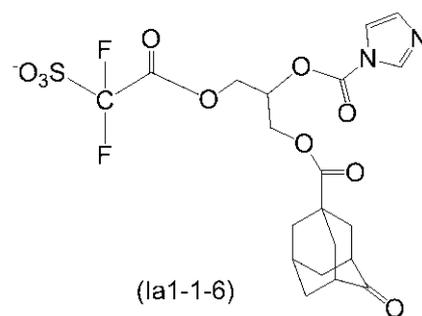
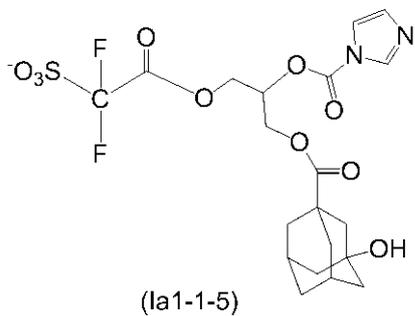
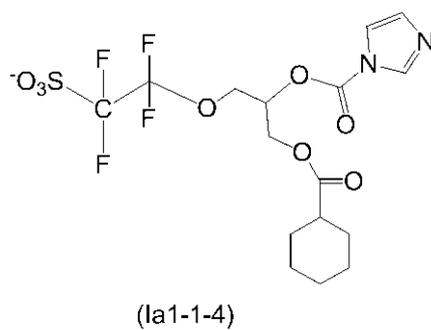
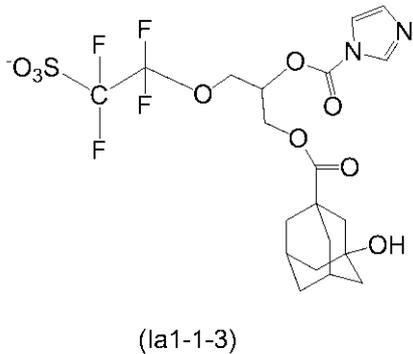
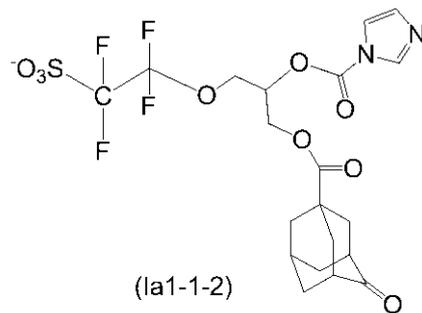
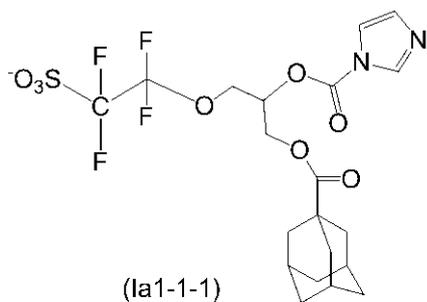
【0018】

式(I)において、W<sup>1</sup>としては、下記の基が挙げられる。\*は結合手を表す。



【0019】

塩(I)のスルホン酸アニオンとしては、下記のもの等が挙げられる。



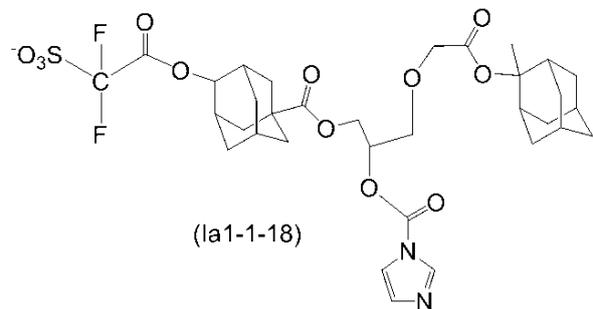
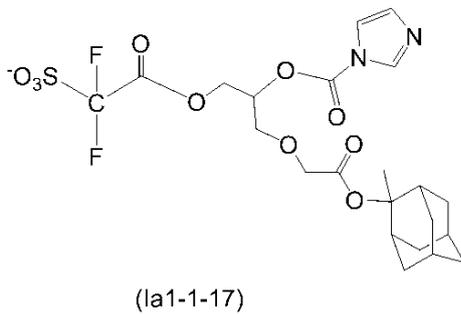
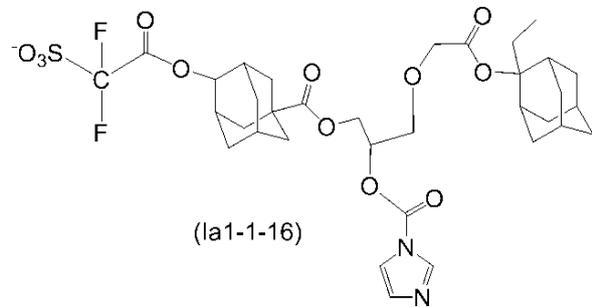
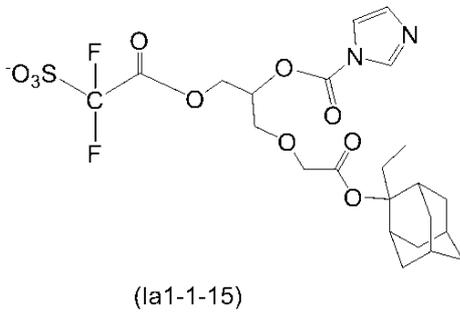
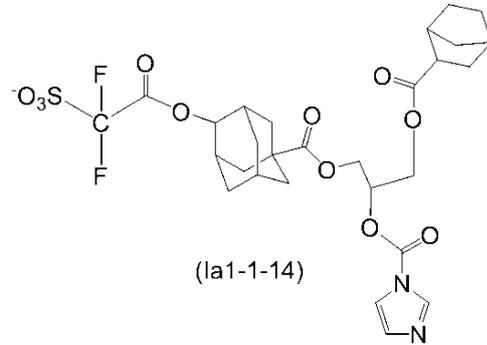
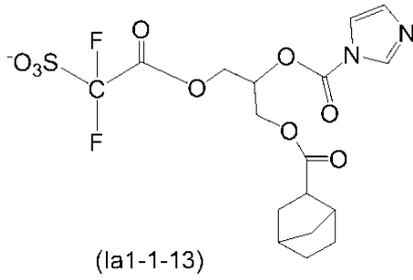
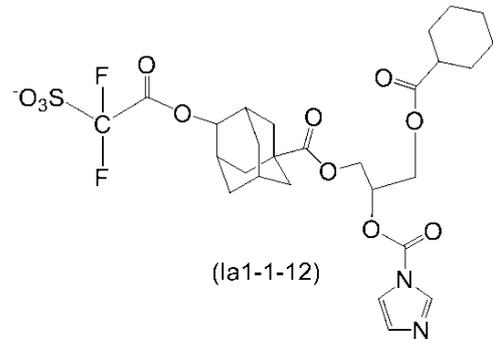
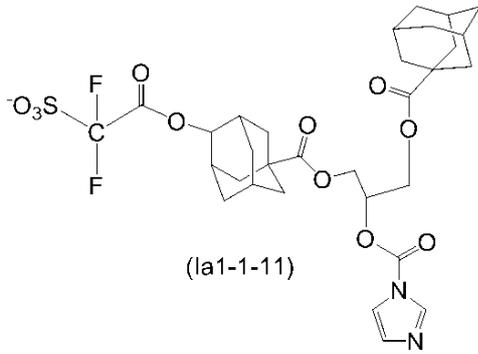
10

20

30

40

50



## 【 0 0 2 0 】

Z<sup>+</sup>で表される有機カチオンとしては、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン等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、式 ( b 2 - 1 ) ~ 式 ( b 2 - 4 ) のいずれかで表されるカチオン〔以下、式番号に応じて「カチオン ( b 2 - 1 ) 」等という場合がある。〕がさらに好ましい。

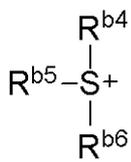
## 【 0 0 2 1 】

10

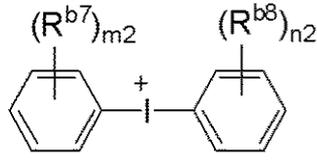
20

30

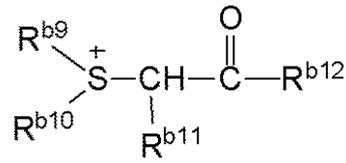
40



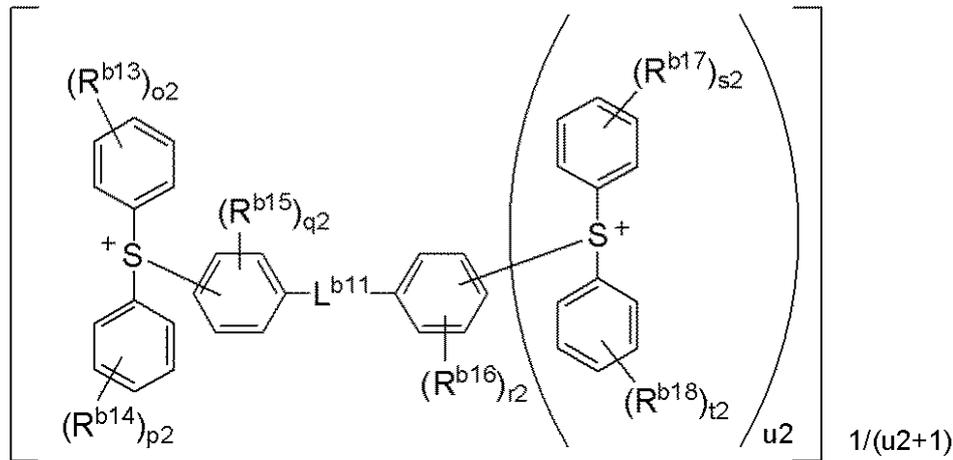
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

## 【 0 0 2 2 】

式 ( b 2 - 1 ) ~ 式 ( b 2 - 4 ) において、

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

$R^{b7}$ 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。 $m2$ が 2 以上のとき、複数の $R^{b7}$ は互いに同一又は相異なり、 $n2$ が 2 以上のとき、複数の $R^{b8}$ は互いに同一又は相異なる。

$R^{b9}$ 及び $R^{b10}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基を表すか、 $R^{b9}$ と $R^{b10}$ とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環 (好ましくは 3 員環 ~ 7 員環) を形成する。該環を構成する 1 以上の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-SO-$  又は  $-CO-$  に置き換わってもよい。

$R^{b11}$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表す。

$R^{b12}$ は、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表す。該脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

$R^{b11}$ と $R^{b12}$ とは、一緒になってそれらが結合する  $-CH-CO-$  とともに 3 員環 ~ 1

10

20

30

40

50

2員環（好ましくは3員環～7員環）を形成していてもよい。該環を構成する1以上の -CH<sub>2</sub>- は、-O-、-S- 又は -CO- に置き換わってもよい。

R<sup>b13</sup>～R<sup>b18</sup>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<sup>b11</sup>は、-S- 又は -O- を表す。

o<sub>2</sub>、p<sub>2</sub>、s<sub>2</sub>、及びt<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。

q<sub>2</sub>及びr<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

u<sub>2</sub>は0又は1を表す。

o<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b13</sup>は互いに同一又は相異なり、p<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b14</sup>は互いに同一又は相異なり、q<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b15</sup>は互いに同一又は相異なり、r<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b16</sup>は互いに同一又は相異なり、s<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b17</sup>は互いに同一又は相異なり、t<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b18</sup>は互いに同一又は相異なる。

### 【0023】

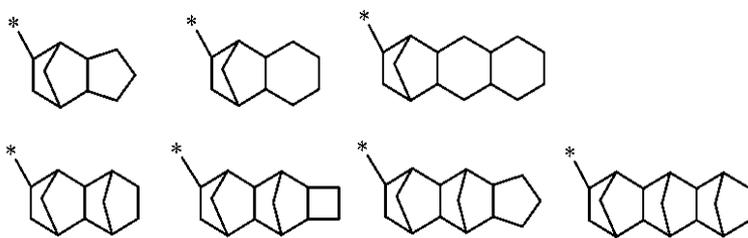
R<sup>b4</sup>とR<sup>b5</sup>とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成してもよい。

### 【0024】

脂肪族炭化水素基としては、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、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。特に、R<sup>b9</sup>～R<sup>b12</sup>の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～12である。

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

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、アルキル基で置換されていてもよい。この場合、該脂環式炭化水素基の炭素数には、該アルキル基の炭素数も含めて数えられ、好ましくは20以下である。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。



特に、R<sup>b4</sup>～R<sup>b6</sup>の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3～18である。R<sup>b9</sup>～R<sup>b11</sup>の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数4～12である。

### 【0025】

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

### 【0026】

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、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-アダマンチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等の置換又は無置換のフェニル基；ピフェニリル基、ナフチル基、フェナントリル基等が挙げられる。芳香族炭化水素基には、芳香環に脂肪族炭化水

素基や脂環式炭化水素基が結合したアリール基も含められ、その場合の炭素数は、脂肪族炭化水素基や脂環式炭化水素基の炭素数も併せて数えられる。R<sup>b4</sup> ~ R<sup>b6</sup>の芳香族炭化水素基は、好ましくは炭素数6 ~ 224である。

水素原子がアルコキシ基で置換された芳香族炭化水素基としては、例えば、4 - メトキシフェニル基等が挙げられる。

水素原子が芳香族炭化水素基で置換されたアルキル基、すなわちアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

なお、芳香族炭化水素基に、アルキル基又は脂環式炭化水素基が含まれる場合は、これらは、炭素数1 ~ 12のアルキル基又は炭素数3 ~ 18の脂環式炭化水素基が好ましい。

【0027】

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

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

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

アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*n* - プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、*n* - ブチルカルボニルオキシ基、*sec* - ブチルカルボニルオキシ基、*tert* - ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基及び2 - エチルヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0028】

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

【0029】

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

R<sup>b11</sup>とR<sup>b12</sup>とが結合する - CH - CO - とともに形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環等が挙げられる。

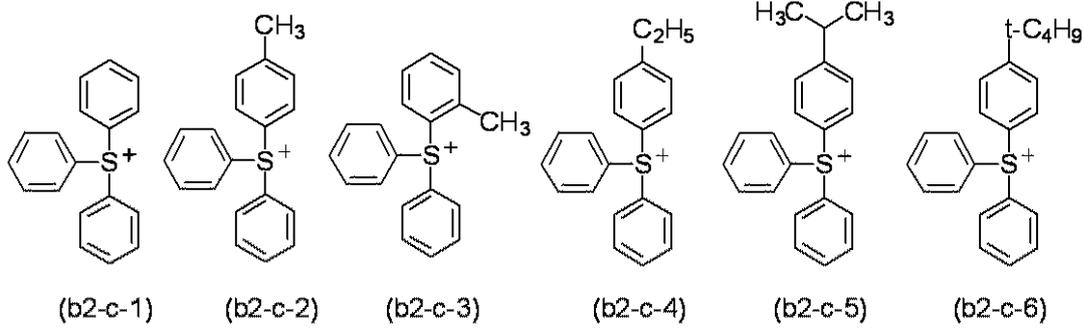
【0030】

カチオン (b2 - 1) としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。

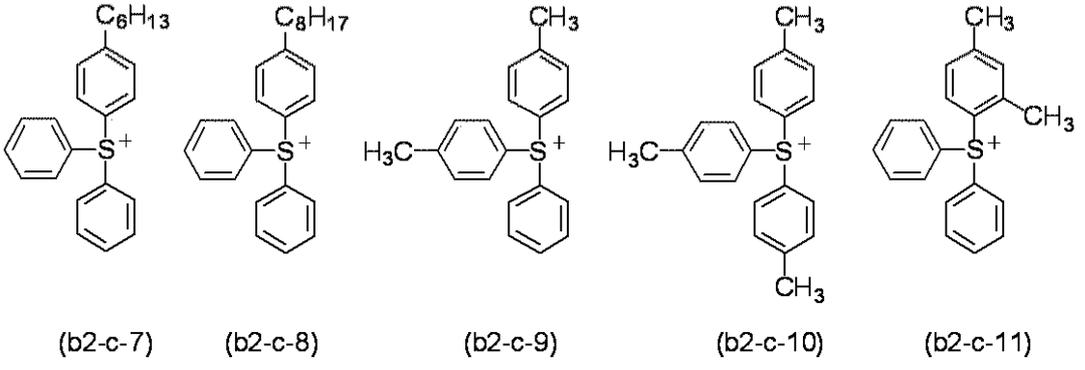
10

20

30

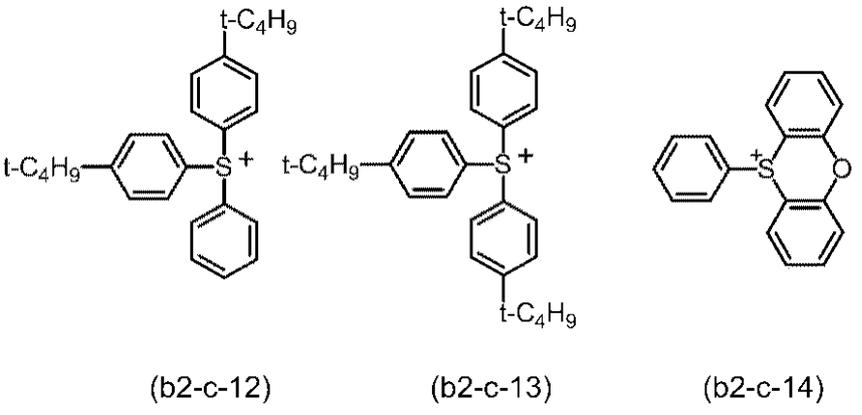


10



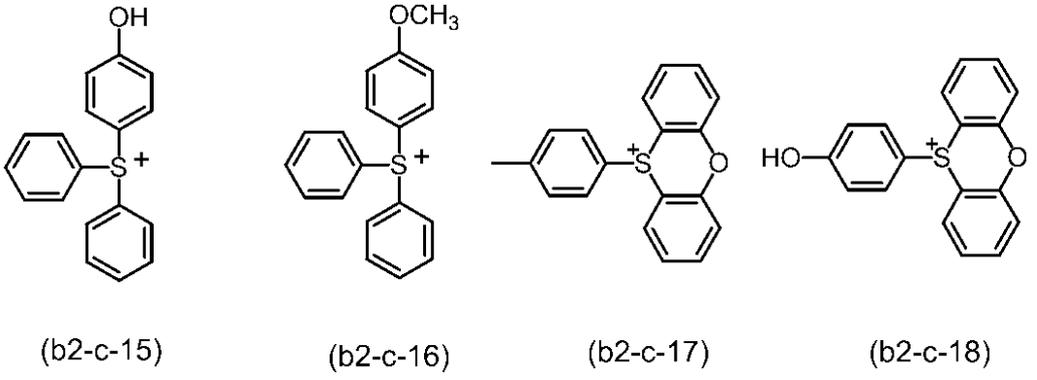
【 0 0 3 1 】

20



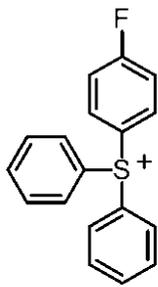
30

【 0 0 3 2 】

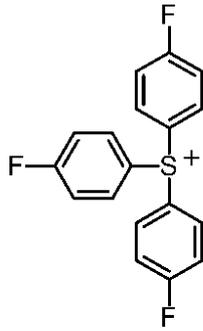


40

【 0 0 3 3 】



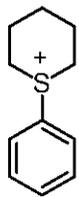
(b2-c-19)



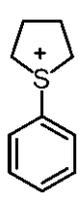
(b2-c-20)

10

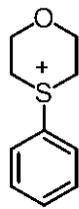
## 【 0 0 3 4 】



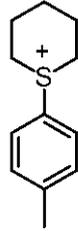
(b2-c-21)



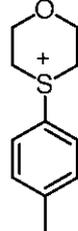
(b2-c-22)



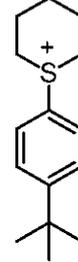
(b2-c-23)



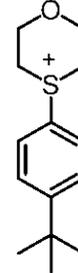
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)

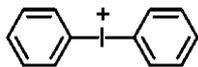


(b2-c-27)

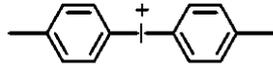
20

## 【 0 0 3 5 】

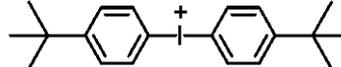
カチオン ( b 2 - 2 ) としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)



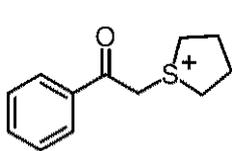
(b2-c-29)



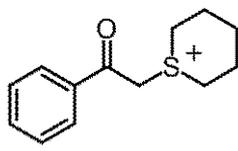
(b2-c-30)

## 【 0 0 3 6 】

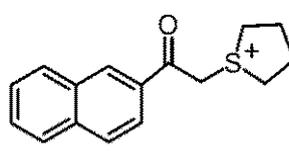
カチオン ( b 2 - 3 ) としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。



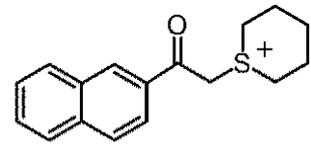
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)



(b2-c-34)

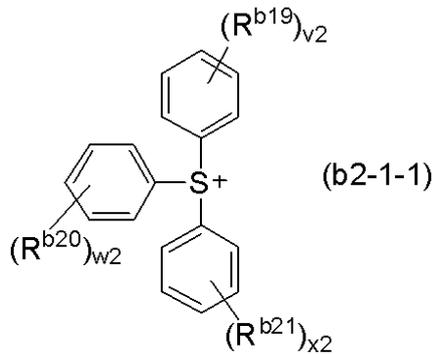
30

## 【 0 0 3 7 】

カチオン ( b 2 - 1 ) ~ カチオン ( b 2 - 4 ) の中でも、好ましくは、カチオン ( b 2 - 1 ) であり、より好ましくは、式 ( b 2 - 1 - 1 ) で表されるカチオン ( 以下「カチオン ( b 2 - 1 - 1 ) 」という場合がある ) であり、さらに好ましくは、トリフェニルスルホニウムカチオン ( 式 ( b 2 - 1 - 1 ) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$  )、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン ( 式 ( b 2 - 1 - 1 ) 中、 $v_2 = w_2 = 0$ 、 $x_2 = 1$  であり、 $R^{b21}$  がメチル基である ) 又はトリトリルスルホニウムカチオン ( 式 ( b 2 - 1 - 1 ) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$  であり、 $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及び  $R^{b21}$  がいずれもメチル基である ) である。

40

## 【 0 0 3 8 】



10

式 ( b 2 - 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 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表す。また、 $R^{b19} \sim R^{b21}$  から選ばれる 2 つが一緒になって硫黄原子を含む環を形成してもよい。

$v2$ 、 $w2$  及び  $x2$  は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数（好ましくは 0 又は 1）を表す。

$v2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b19}$  は互いに同一又は相異なり、 $w2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b20}$  は互いに同一又は相異なり、 $x2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b21}$  は互いに同一又は相異なる。

【 0 0 3 9 】

20

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。

【 0 0 4 0 】

式 ( b 2 - 1 - 1 ) で表されるカチオンとしては、具体的には、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたカチオンが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

塩 ( I ) は、スルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せであり、これらは任意に組み合わせることができる。

この組み合わせを具体的に例示すると、例えば、表 1 ~ 表 4 記載のものが挙げられる。

30

【 0 0 4 2 】

【表 1】

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

10

20

30

40

【 0 0 4 3 】

【表 2】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-37)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-1 4)
(I-38)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-1 4)
(I-39)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-1 4)
(I-40)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-1 4)
(I-41)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-1 4)
(I-42)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-1 4)
(I-43)	(I a 1-1-7)	(b 2-c-1 4)
(I-44)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-1 4)
(I-45)	(I a 1-1-9)	(b 2-c-1 4)
(I-46)	(I a 1-1-10)	(b 2-c-1 4)
(I-47)	(I a 1-1-11)	(b 2-c-1 4)
(I-48)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-1 4)
(I-49)	(I a 1-1-13)	(b 2-c-1 4)
(I-50)	(I a 1-1-14)	(b 2-c-1 4)
(I-51)	(I a 1-1-15)	(b 2-c-1 4)
(I-52)	(I a 1-1-16)	(b 2-c-1 4)
(I-53)	(I a 1-1-17)	(b 2-c-1 4)
(I-54)	(I a 1-1-18)	(b 2-c-1 4)
(I-55)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-2 3)
(I-56)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-2 3)
(I-57)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-2 3)
(I-58)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-2 3)
(I-59)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-2 3)
(I-60)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-2 3)
(I-61)	(I a 1-1-7)	(b 2-c-2 3)
(I-62)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-2 3)
(I-63)	(I a 1-1-9)	(b 2-c-2 3)
(I-64)	(I a 1-1-10)	(b 2-c-2 3)
(I-65)	(I a 1-1-11)	(b 2-c-2 3)
(I-66)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-2 3)
(I-67)	(I a 1-1-13)	(b 2-c-2 3)
(I-68)	(I a 1-1-14)	(b 2-c-2 3)
(I-69)	(I a 1-1-15)	(b 2-c-2 3)
(I-70)	(I a 1-1-16)	(b 2-c-2 3)
(I-71)	(I a 1-1-17)	(b 2-c-2 3)
(I-72)	(I a 1-1-18)	(b 2-c-2 3)

10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

【表 3】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-73)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-27)
(I-74)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-27)
(I-75)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-27)
(I-76)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-27)
(I-77)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-27)
(I-78)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-27)
(I-79)	(I a 1-1-7)	(b 2-c-27)
(I-80)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-27)
(I-81)	(I a 1-1-9)	(b 2-c-27)
(I-82)	(I a 1-1-10)	(b 2-c-27)
(I-83)	(I a 1-1-11)	(b 2-c-27)
(I-84)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-27)
(I-85)	(I a 1-1-13)	(b 2-c-27)
(I-86)	(I a 1-1-14)	(b 2-c-27)
(I-87)	(I a 1-1-15)	(b 2-c-27)
(I-88)	(I a 1-1-16)	(b 2-c-27)
(I-89)	(I a 1-1-17)	(b 2-c-27)
(I-90)	(I a 1-1-18)	(b 2-c-27)
(I-91)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-28)
(I-92)	(I a 1-1-2)	(b 2-c-28)
(I-93)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-28)
(I-94)	(I a 1-1-4)	(b 2-c-28)
(I-95)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-28)
(I-96)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-28)
(I-97)	(I a 1-1-7)	(b 2-c-28)
(I-98)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-28)
(I-99)	(I a 1-1-9)	(b 2-c-28)
(I-100)	(I a 1-1-10)	(b 2-c-28)
(I-101)	(I a 1-1-11)	(b 2-c-28)
(I-102)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-28)
(I-103)	(I a 1-1-13)	(b 2-c-28)
(I-104)	(I a 1-1-14)	(b 2-c-28)
(I-105)	(I a 1-1-15)	(b 2-c-28)
(I-106)	(I a 1-1-16)	(b 2-c-28)
(I-107)	(I a 1-1-17)	(b 2-c-28)
(I-108)	(I a 1-1-18)	(b 2-c-28)

10

20

30

40

【 0 0 4 5 】

【表 4】

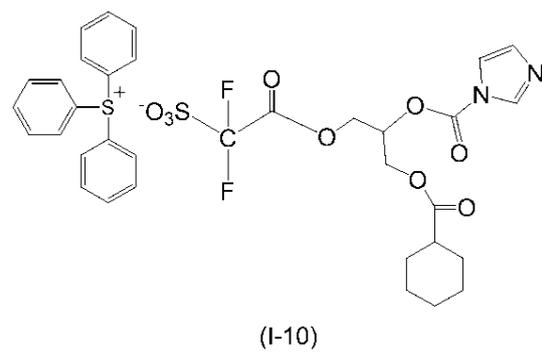
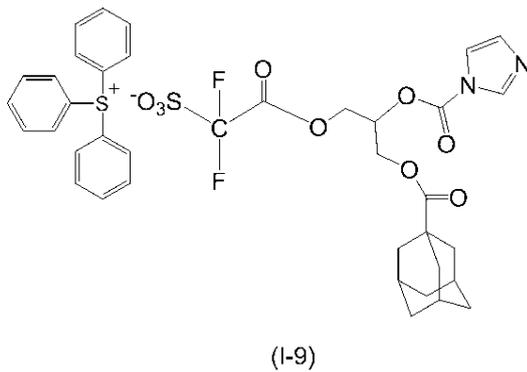
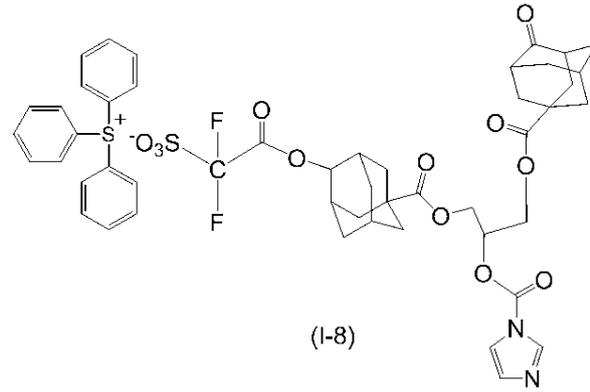
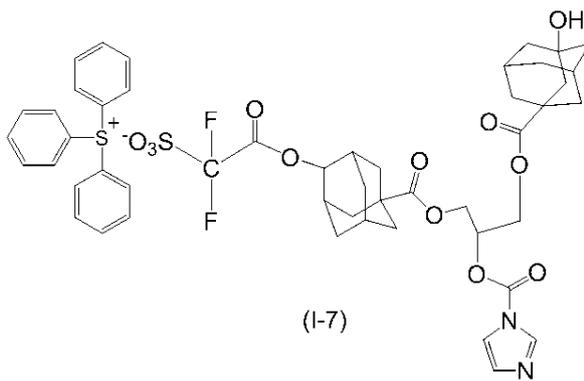
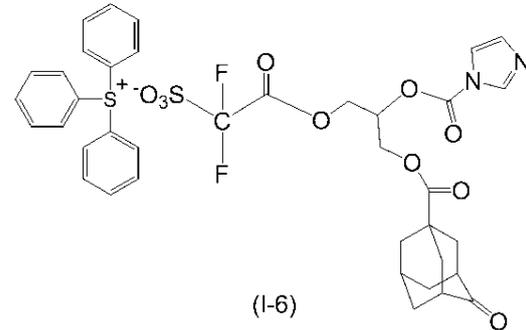
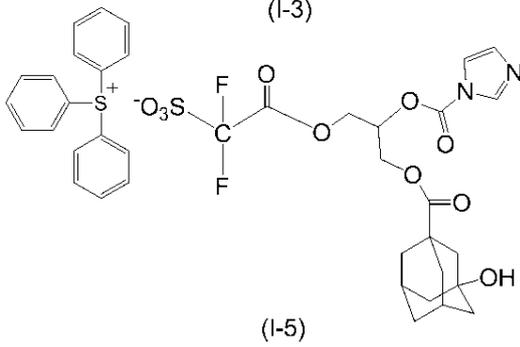
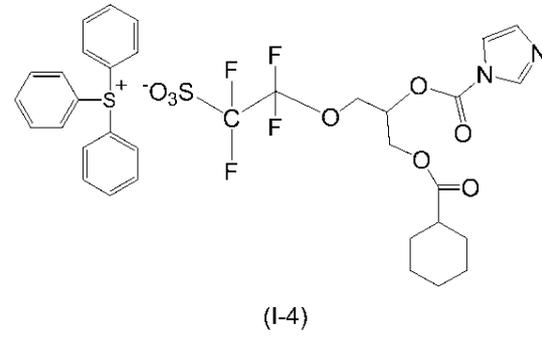
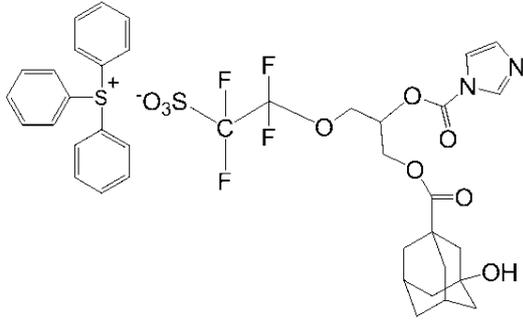
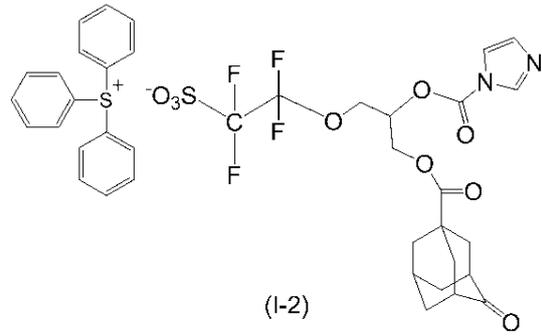
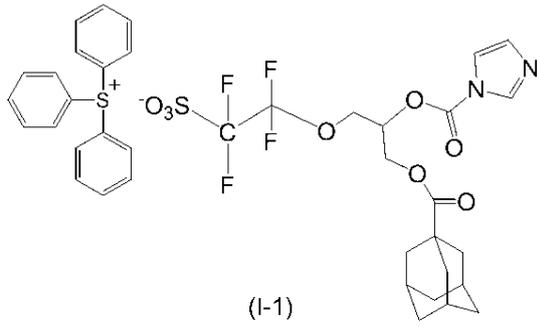
塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-109)	(Ia1-1-1)	(b2-c-31)
(I-110)	(Ia1-1-2)	(b2-c-31)
(I-111)	(Ia1-1-3)	(b2-c-31)
(I-112)	(Ia1-1-4)	(b2-c-31)
(I-113)	(Ia1-1-5)	(b2-c-31)
(I-114)	(Ia1-1-6)	(b2-c-31)
(I-115)	(Ia1-1-7)	(b2-c-31)
(I-116)	(Ia1-1-8)	(b2-c-31)
(I-117)	(Ia1-1-9)	(b2-c-31)
(I-118)	(Ia1-1-10)	(b2-c-31)
(I-119)	(Ia1-1-11)	(b2-c-31)
(I-120)	(Ia1-1-12)	(b2-c-31)
(I-121)	(Ia1-1-13)	(b2-c-31)
(I-122)	(Ia1-1-14)	(b2-c-31)
(I-123)	(Ia1-1-15)	(b2-c-31)
(I-124)	(Ia1-1-16)	(b2-c-31)
(I-125)	(Ia1-1-17)	(b2-c-31)
(I-126)	(Ia1-1-18)	(b2-c-31)

10

20

## 【0046】

表 1 ~ 表 4 に示した塩 (I) の中でも、より好ましい塩 (I) は以下のとおりである。

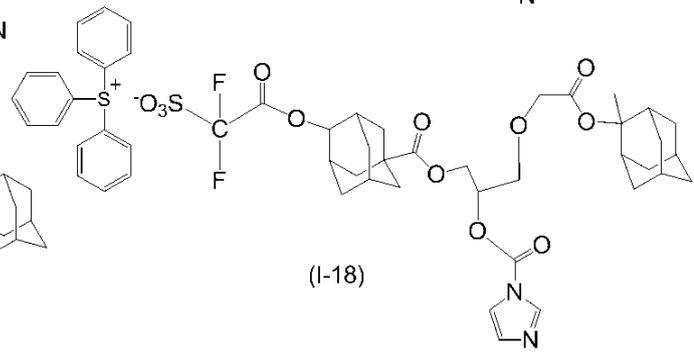
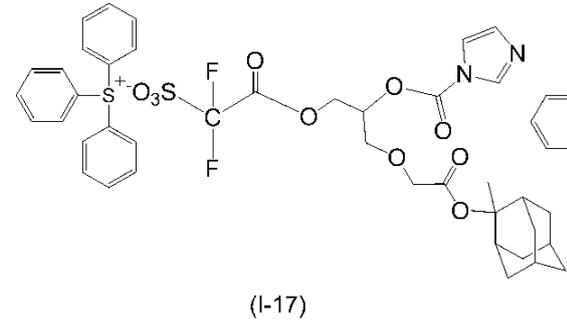
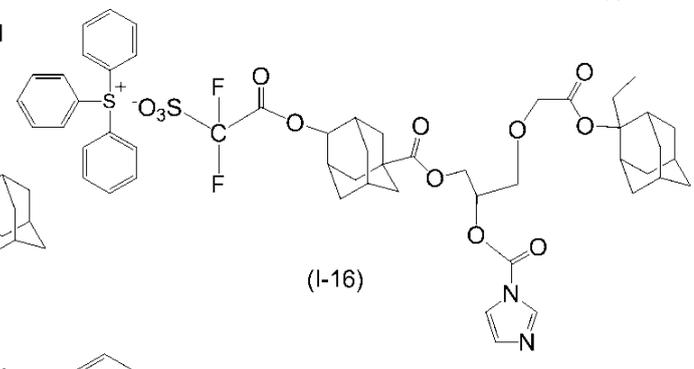
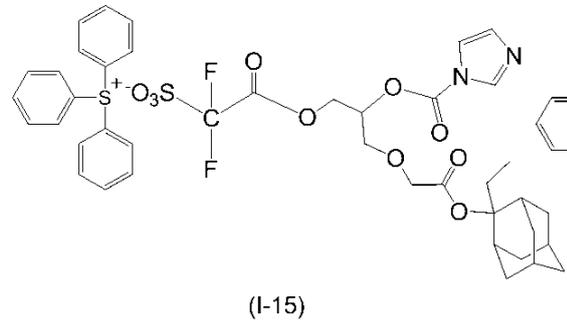
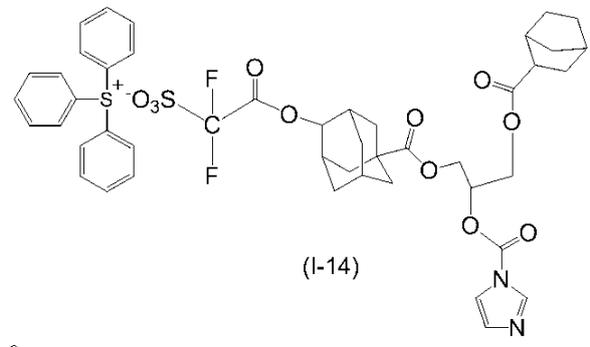
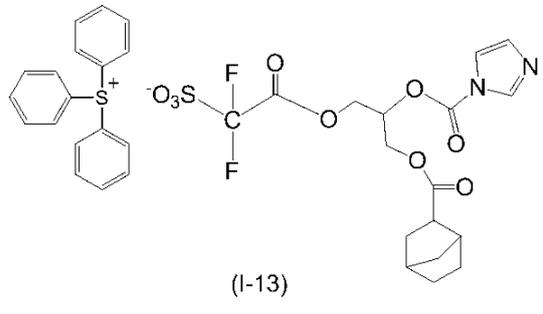
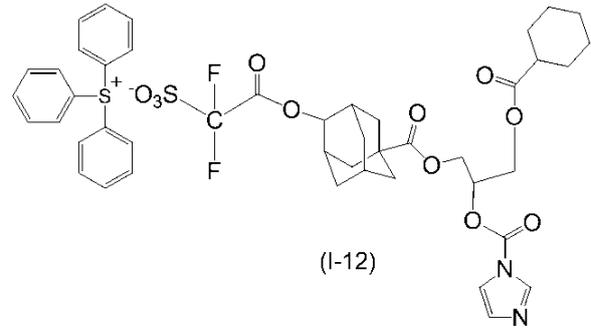
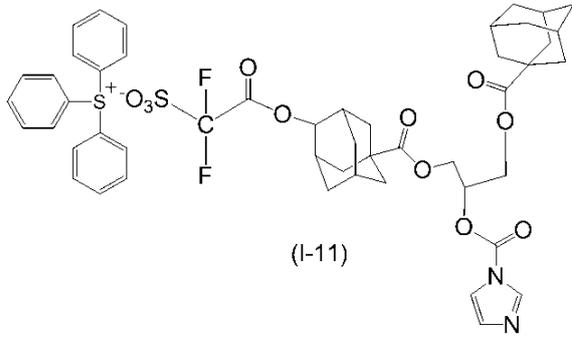


10

20

30

40

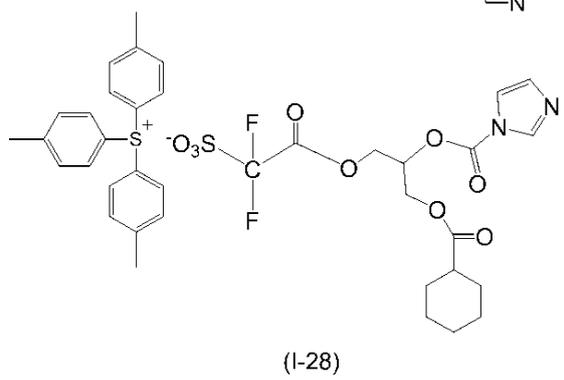
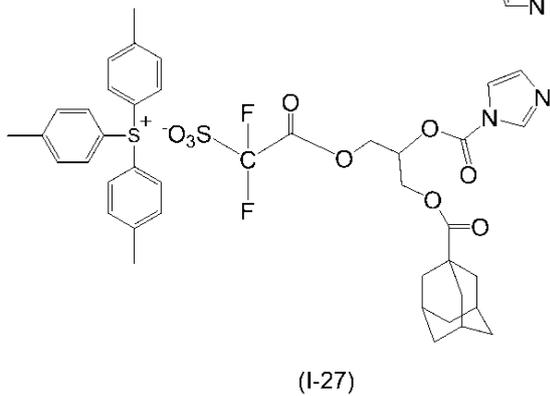
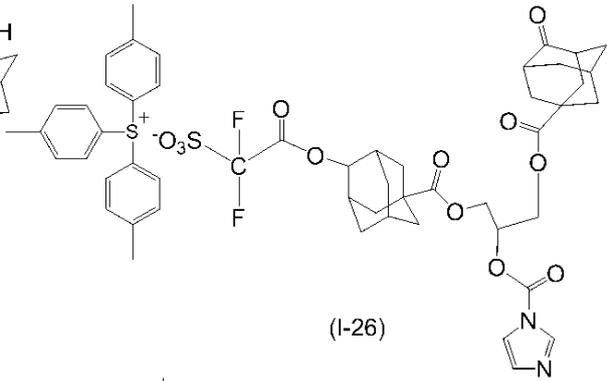
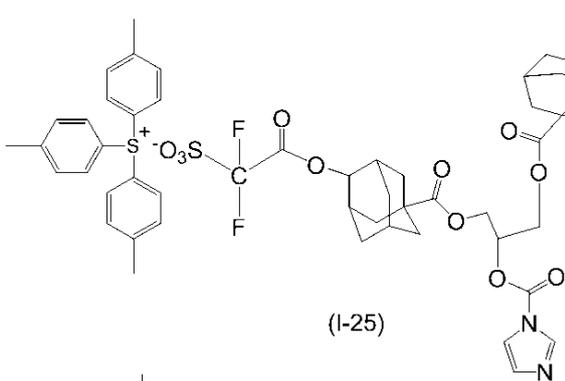
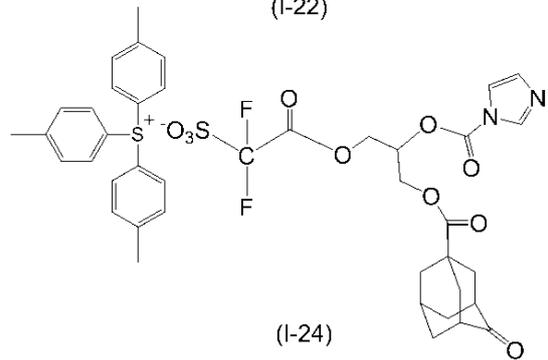
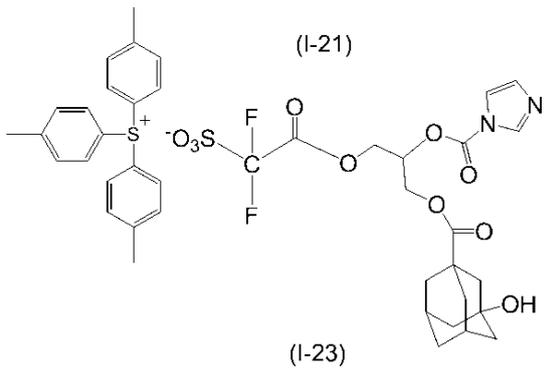
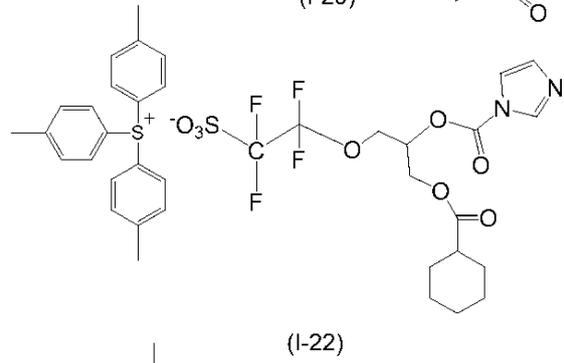
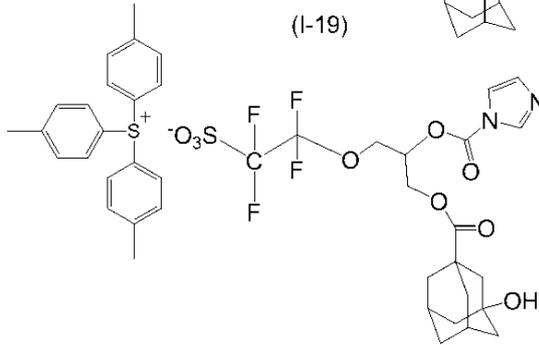
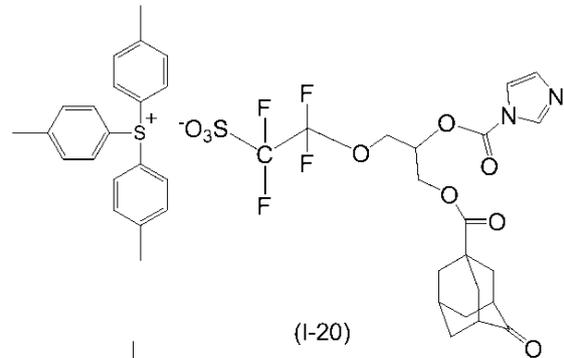
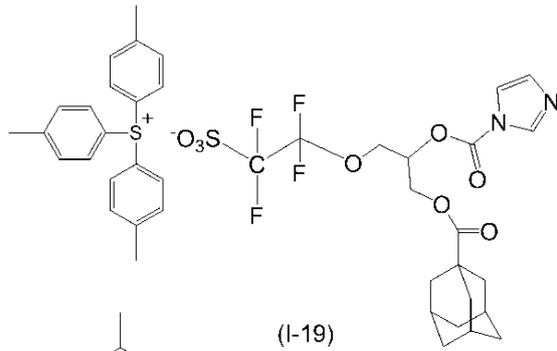


【 0 0 4 8 】

10

20

30

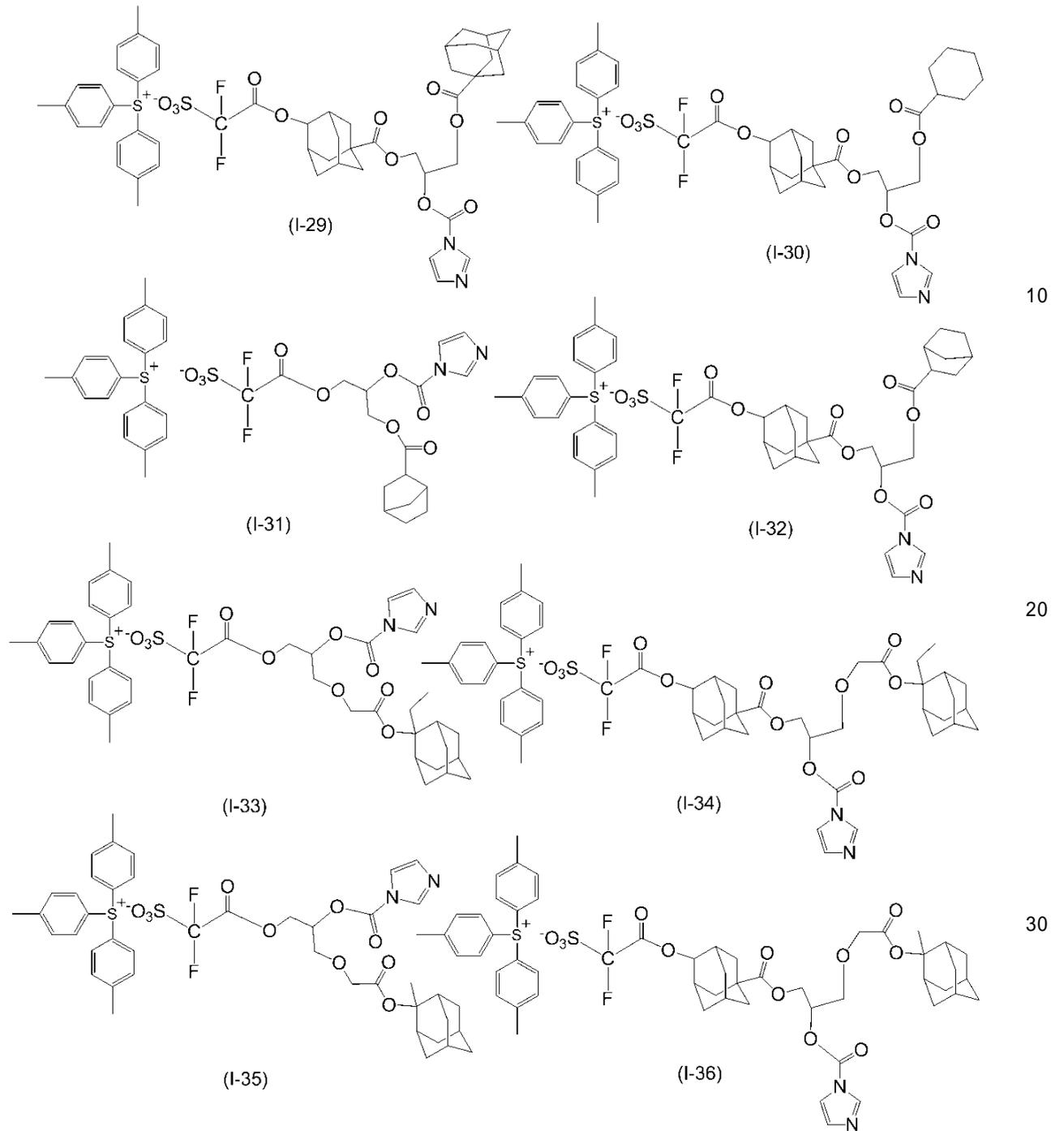


10

20

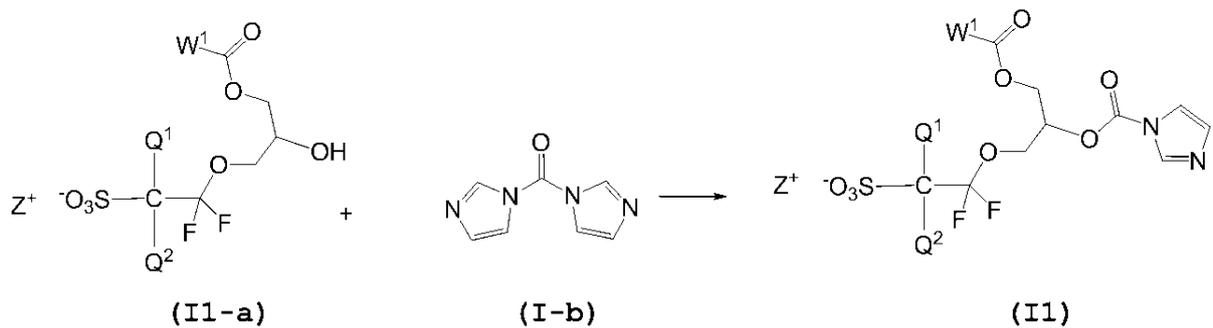
30

40



## 【 0 0 5 0 】

$L^1$  が  $-CF_2-$ 、 $X^0$  がメチレン基、 $X^1$  が  $-CH_2-O-CO-^{*1}$  である場合の塩 (I) (以下「塩 (I1)」という場合がある。) は、例えば、式 (I1-a) で表される塩と、式 (I-b) で表される化合物とを溶媒中で反応させることにより製造することができる。以下の説明において、断りない限り、各符号は前記と同義である。



10

20

30

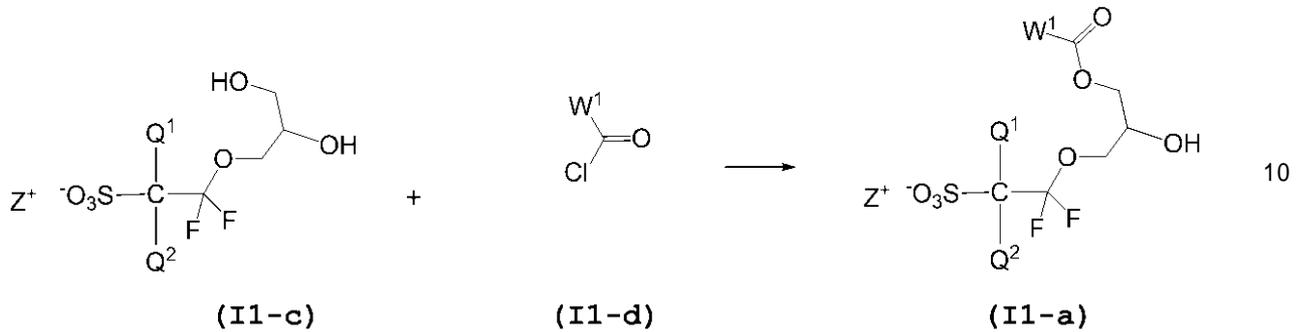
40

50

この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

【0051】

式(I1-a)で表される塩は、例えば、式(I1-c)で表される塩と、式(I1-d)で表される化合物とを、塩基触媒存在下、溶媒中で反応させることにより製造することができる。



この反応の塩基触媒としては、N-メチルピロリジン、トリエチルアミン等が挙げられる。

この反応の溶媒としてはクロロホルム等が挙げられる。

式(I1-d)で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられる。



また、式(I1-d)で表される化合物の代わりに、 $W^1 - CO - OH$ を用いてもよい。 $W^1 - CO - OH$ としては、下記式で表される化合物等が挙げられる。

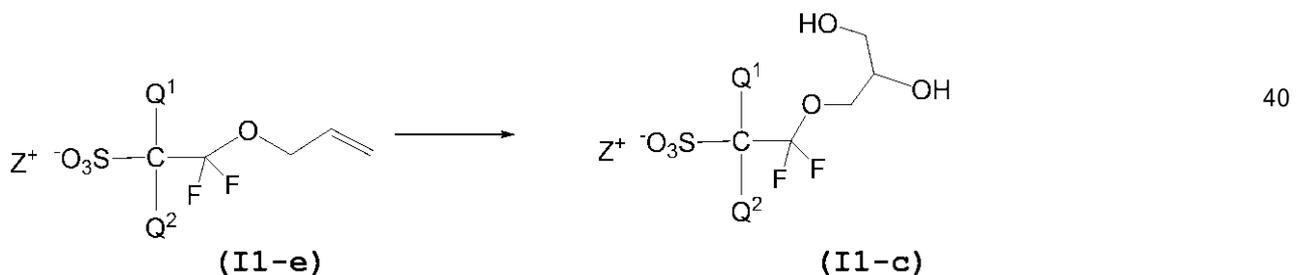


【0052】

式(I1-c)で表される塩は、式(I1-e)で表される塩を、溶媒中で酸化させることにより得ることができる。

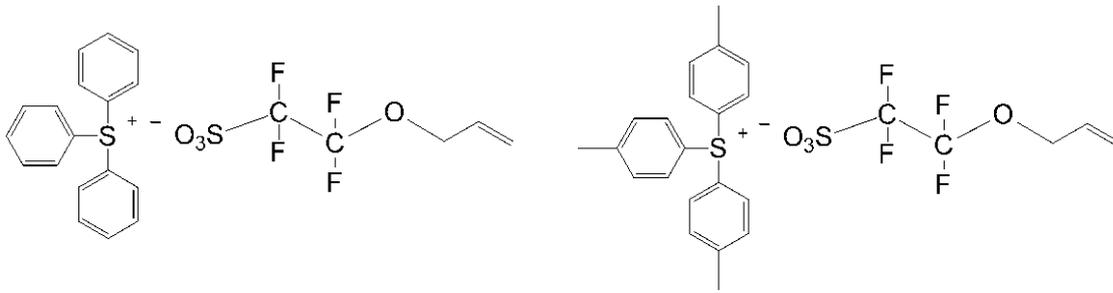
ここでの溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

ここでの酸化剤としては、N-オキシド水溶液と四酸化オスミウム水溶液との混合物等が挙げられる。



【0053】

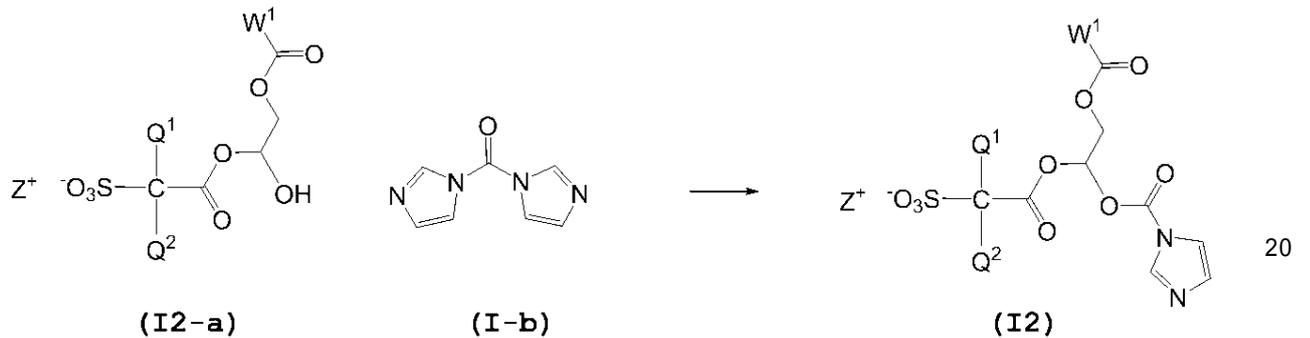
式(I1-e)で表される塩は、例えば、特開2008-260745号公報に記載された方法で合成することができ、例えば、以下で表される塩等が挙げられる。



## 【 0 0 5 4 】

また、 $L^1$  がカルボニル基、 $X^0$  が単結合、 $X^1$  が  $-CH_2-O-CO-^{*1}$  である場合の塩 (I) (以下「塩 (I2)」) という場合がある。) は、例えば、式 (I2-a) で表される塩と、式 (I-b) で表される化合物とを溶媒中で反応させることにより製造することができる。

10

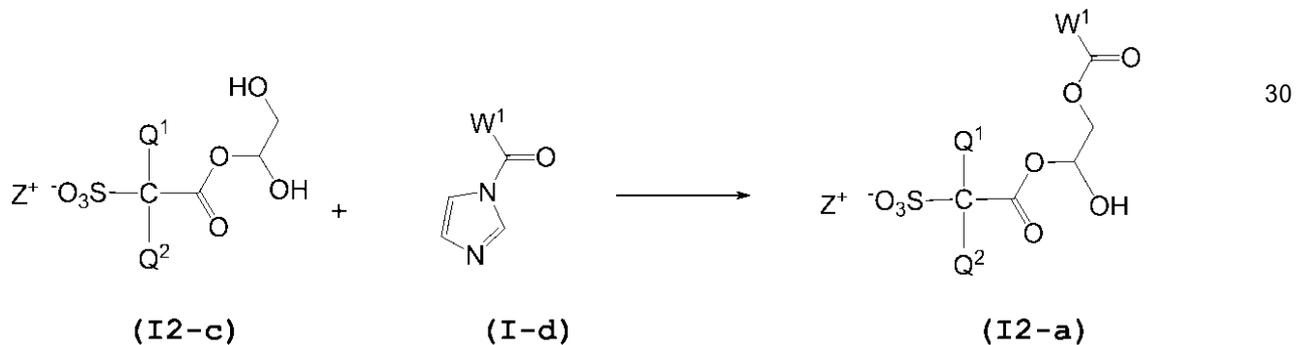


20

この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

## 【 0 0 5 5 】

式 (I2-a) で表される塩は、例えば、式 (I2-c) で表される塩と、式 (I-d) で表される化合物とを、触媒存在下、溶媒中で反応させることにより製造することができる。この反応を反応式の形式で示すと以下のとおりである。



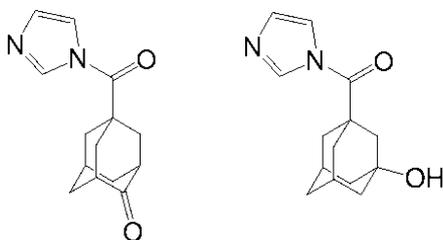
30

この反応の触媒としては、酸化銀又は過塩素酸銀等が挙げられる。

この反応の溶媒としてはクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、メタノール、ジメチルホルムアミド及びアセトニトリル等が挙げられる。

40

式 (I-d) で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられる。



## 【 0 0 5 6 】

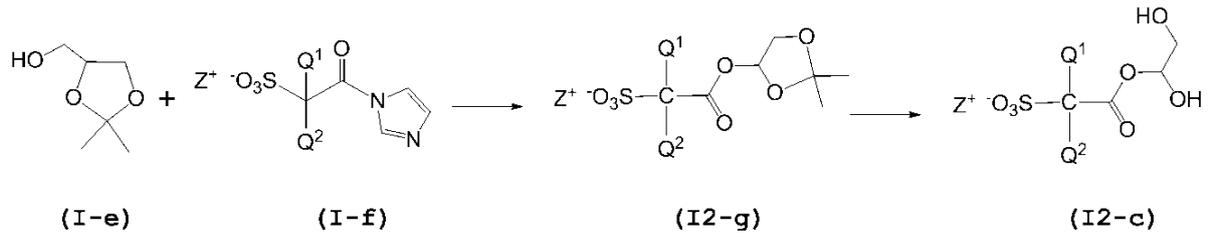
式 (I2-c) で表される塩は、式 (I-e) で表される化合物と式 (I-f) で表さ

50

れる塩とを、溶媒中で反応させて式 (I 2 - g) で表される塩とした後、酸で処理することにより得ることができる。

ここでの溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

ここでの酸としては、シュウ酸等が挙げられる。

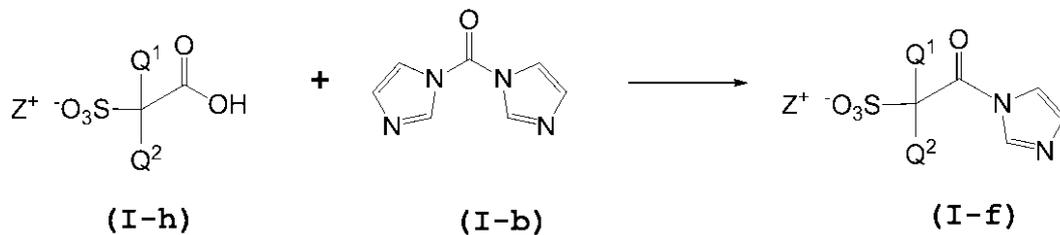


10

【 0 0 5 7 】

式 (I - f) で表される塩は、式 (I - h) で表される塩と式 (I - b) で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。

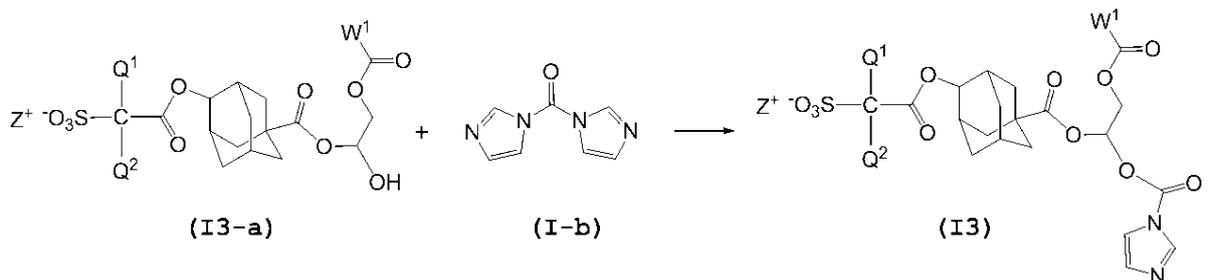
式 (I - h) で表される塩は、例えば、特開 2 0 0 8 - 1 2 7 3 6 7 号公報に記載された方法で合成することができる。



20

【 0 0 5 8 】

また、 $L^1$  がメチレン基、 $X^0$  が  $-Ad-CO-O-CH_2-$  ( $Ad$  はアダマンタンジイル基を表す。)、 $X^1$  が  $-CH_2-O-CO-^*$  である場合の塩 (I) (以下「塩 (I 3)」) という場合がある。) は、例えば、式 (I 3 - a) で表される塩と、式 (I - b) で表される化合物とを溶媒中で反応させることにより製造することができる。



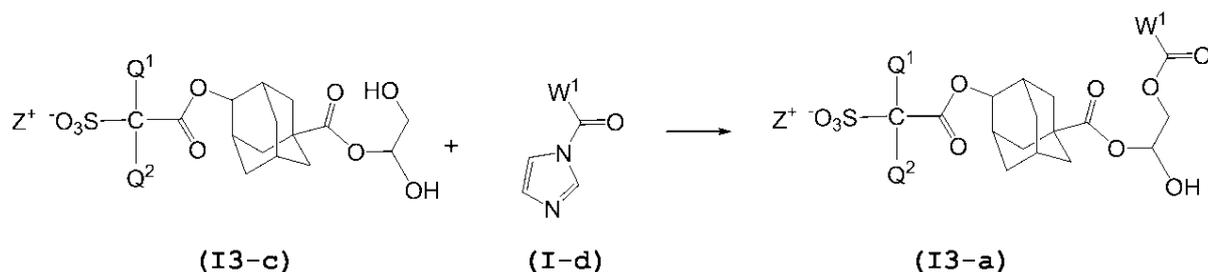
30

この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

式 (I 3 - a) で表される塩は、例えば、式 (I 3 - c) で表される塩と、式 (I - d) で表される化合物とを、触媒存在下、溶媒中で反応させることにより製造することができる。この反応を反応式の形式で示すと以下のとおりである。

40



この反応の触媒としては、酸化銀又は過塩素酸銀等が挙げられる。

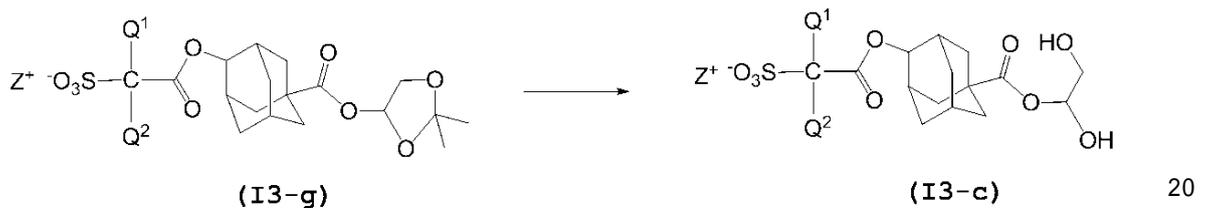
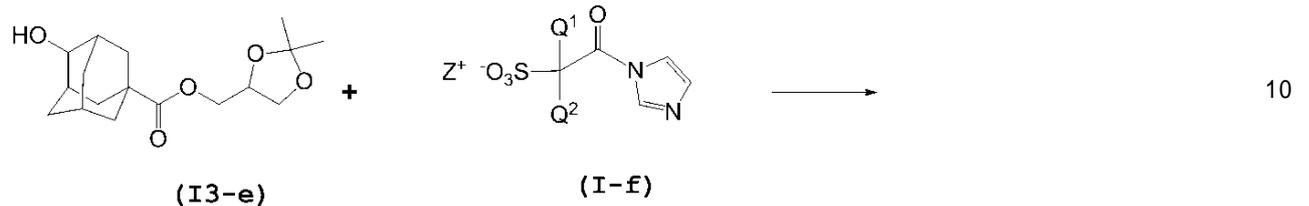
50

この反応の溶媒としてはクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、メタノール、ジメチルホルムアミド及びアセトニトリル等が挙げられる。

式(I-d)で表される化合物としては、上記と同じ化合物等が挙げられる。

【0060】

式(I3-c)で表される塩は、得られた式(I3-e)で表される化合物と式(I-f)で表される塩とを、溶剤中で反応させて式(I3-g)で表される塩とした後、酸で処理することにより得ることができる。

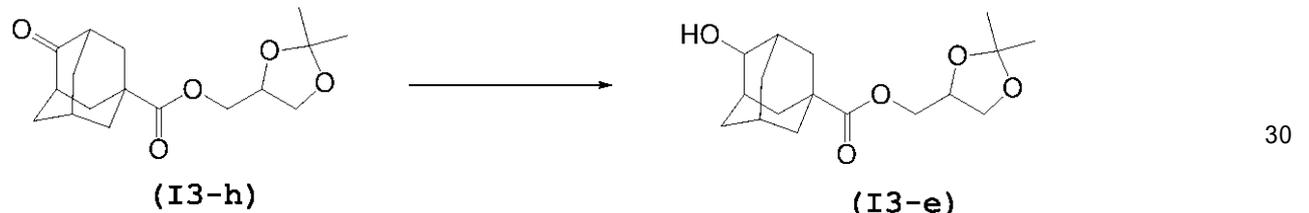


ここでの溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

ここでの酸としては、シュウ酸等が挙げられる。

【0061】

式(I3-e)で表される化合物は、式(I3-h)で表される化合物を、還元剤存在下、溶剤中で反応させることにより得ることができる。

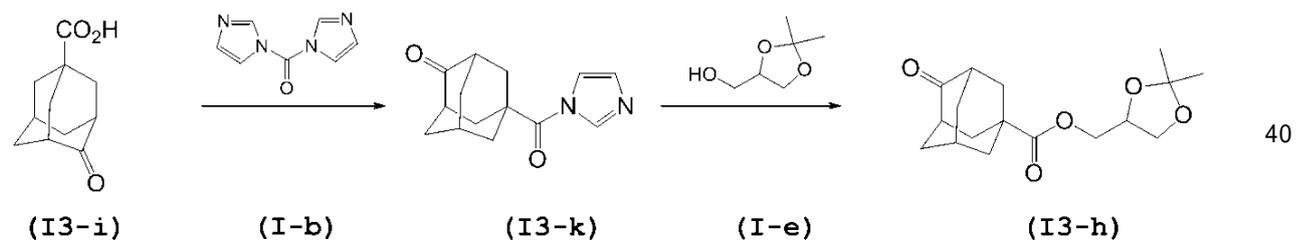


ここでの還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム等が挙げられる。

ここでの溶媒としては、アセトニトリル等が挙げられる。

【0062】

式(I3-h)で表される化合物は、例えば以下に示す方法により製造できる。



まず、式(I3-i)で表される化合物と式(I-b)で表される化合物とを溶媒中で反応させることにより、式(I3-k)で表される化合物を得る。溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

得られた式(I3-k)で表される化合物と式(I-e)で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより、式(I3-h)で表される化合物を得ることができる。

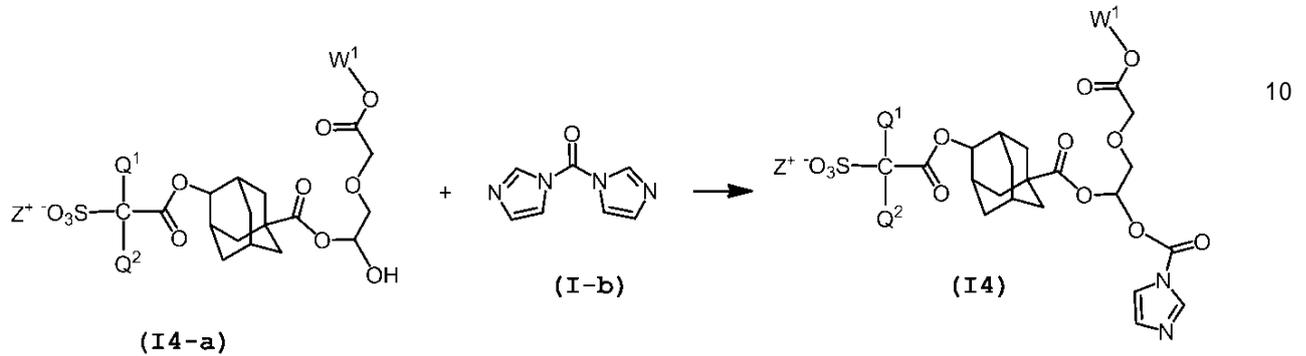
ここでの溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

【0063】

ここでの式 ( I 3 - f ) で表される塩も、上記と同様の方法により得ることができる。

【 0 0 6 4 】

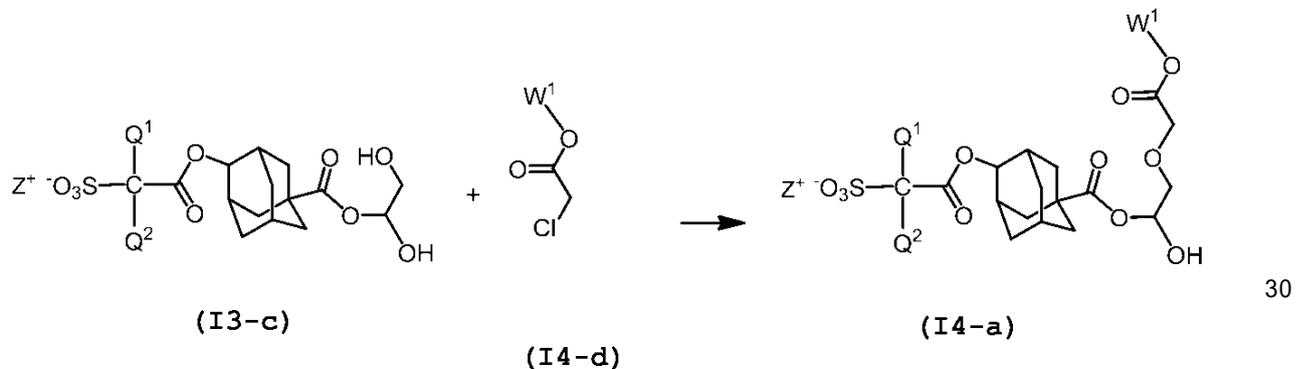
また、 $L^1$  がメチレン基、 $X^0$  が  $-Ad-CO-O-CH_2-$  (  $Ad$  はアダマンタンジイル基を表す。 )、 $X^1$  が  $-CH_2-O-CH_2-CO-O-^*1$  である場合の塩 ( I ) ( 以下「塩 ( I 4 ) 」という場合がある。 ) は、例えば、式 ( I 4 - a ) で表される塩と、式 ( I - b ) で表される化合物とを溶媒中で反応させることにより製造することができる。



この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

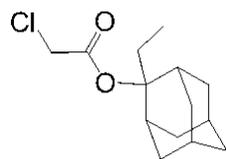
式 ( I 4 - a ) で表される塩は、式 ( I 3 - c ) で表される塩と、式 ( I 4 - d ) で表される化合物とを、塩基触媒存在下、溶媒中で反応させることにより製造することができる。



この反応の塩基触媒としては、ピリジン、N - メチルピロリジン、トリエチルアミン等が挙げられる。

この反応の溶媒としてはクロロホルム等が挙げられる。

式 ( I 4 - d ) で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられる。



【 0 0 6 6 】

< 酸発生剤 >

本発明の酸発生剤は、本発明の塩である塩 ( I ) を含む。本発明の酸発生剤は、さらに、塩 ( I ) 以外の酸発生剤 ( 以下「酸発生剤 ( B ) 」という場合がある。 ) を含有していることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

酸発生剤 ( B ) としては、公知の酸発生剤が利用でき、イオン性酸発生剤でも、非イオン性酸発生剤でもよいが、イオン性酸発生剤が好ましい。イオン性酸発生剤としては、例えば、塩 ( I ) を構成する以外のスルホン酸アニオンと塩 ( I ) を構成する有機カチオンと

10

20

30

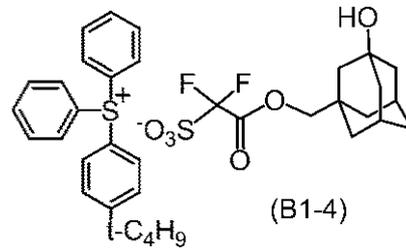
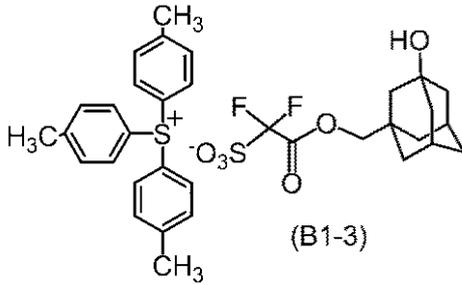
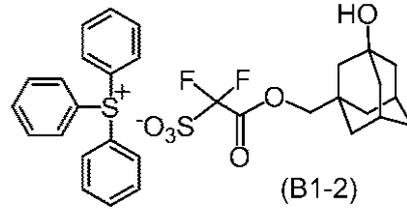
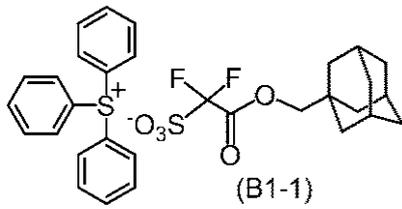
40

50

の組み合わせからなるイオン性酸発生剤、公知のカチオンと公知のアニオンのとの組み合わせからなるイオン性酸発生剤が挙げられる。

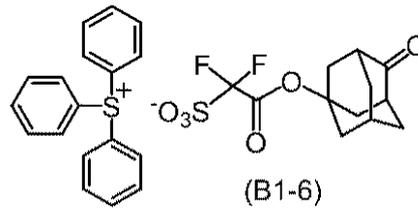
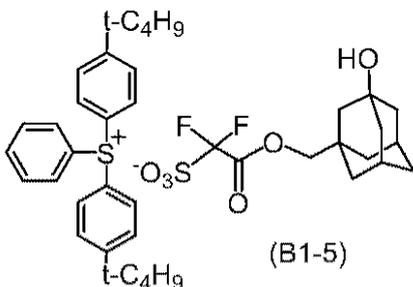
【 0 0 6 8 】

酸発生剤 ( B ) としては、例えば、式 ( B 1 - 1 ) ~ 式 ( B 1 - 2 4 ) のいずれかで表される塩が挙げられる。

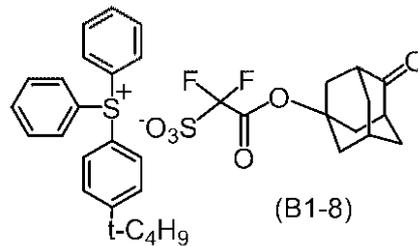
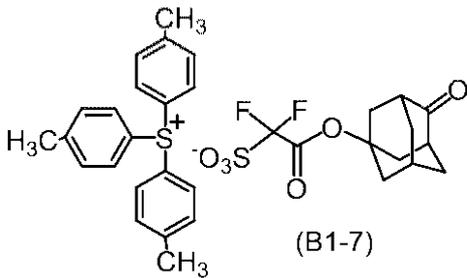


10

【 0 0 6 9 】

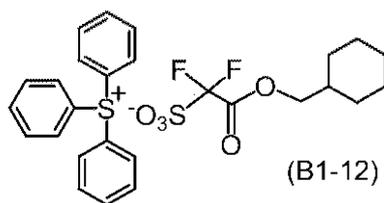
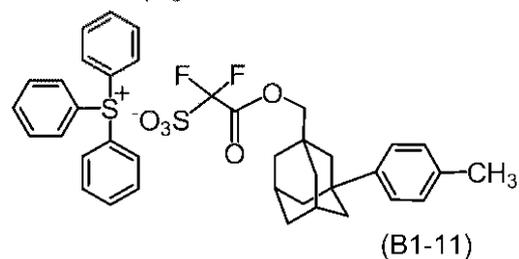
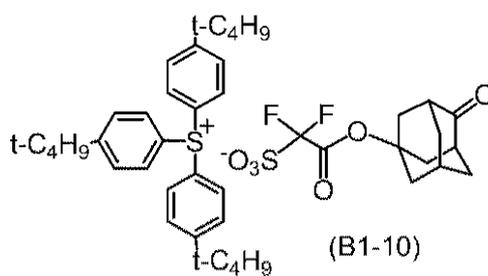
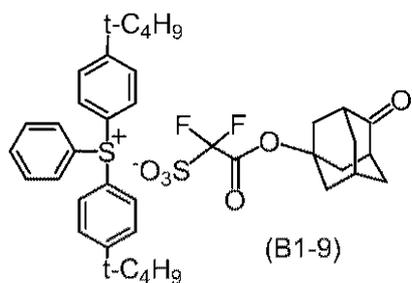


20



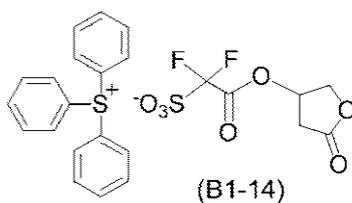
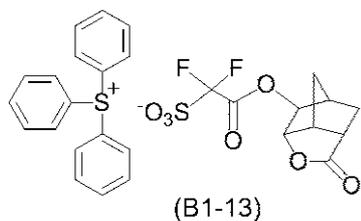
30

【 0 0 7 0 】

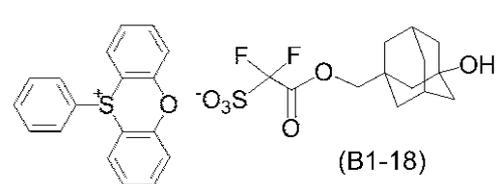
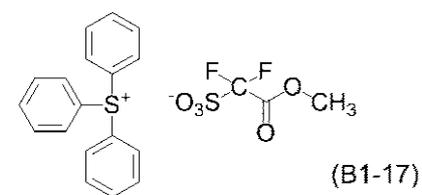
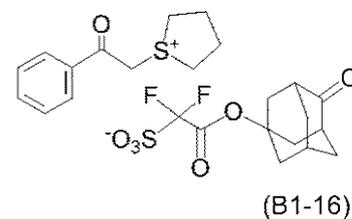
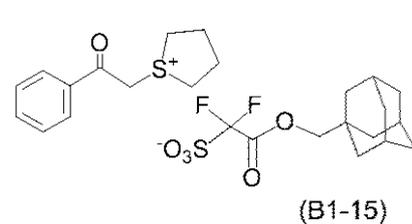


10

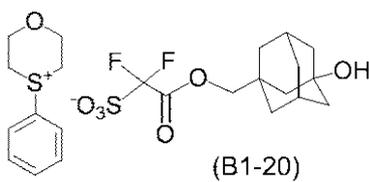
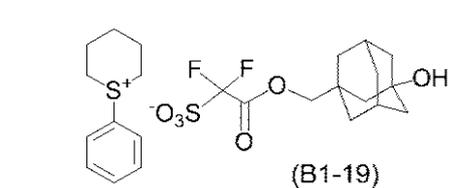
【 0 0 7 1 】



20

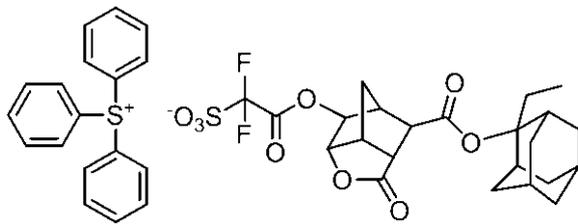


30

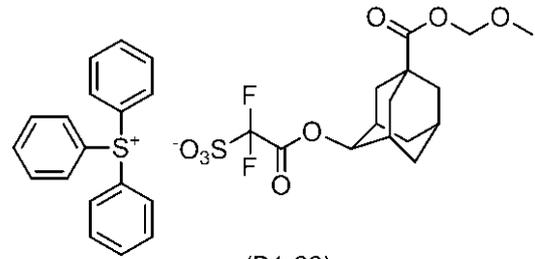


40

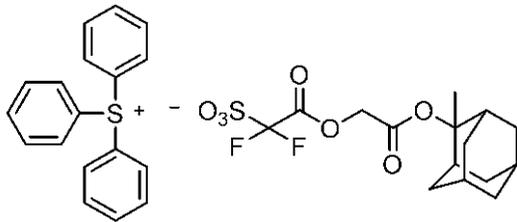
【 0 0 7 2 】



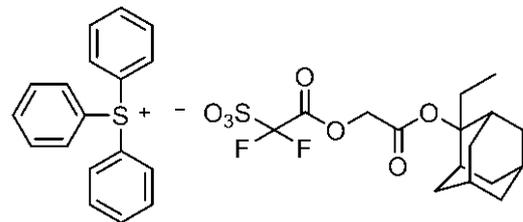
(B1-21)



(B1-22)



(B1-23)



(B1-24)

## 【0073】

中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましい。このような塩としては、例えば、式(B1-1)、式(B1-2)、式(B1-3)、式(B1-6)、式(B1-7)、式(B1-11)、式(B1-12)、式(B1-13)、式(B1-14)、式(B1-21)、式(B1-22)、式(B1-23)及び式(B1-24)のいずれかで表される塩が挙げられる。

また、酸不安定基を有するアニオンを含むものがさらに好ましい。このような塩としては、例えば、式(B1-21)～式(B1-24)のいずれかで表される塩が挙げられる。ここで、酸不安定基としては、後述の式(1)で表される基、式(2)で表される基等が挙げられる。

## 【0074】

本発明の酸発生剤は、塩(I)のみでもよいが、塩(I)と酸発生剤(B)とからなることが好ましい。本発明の酸発生剤が、塩(I)と酸発生剤(B)とからなる酸発生剤である場合、塩(I)の含有率は、本発明の酸発生剤の総量に対して、好ましくは1質量%以上50質量%以下、より好ましくは2質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは3質量%以上30質量%以下である。

## 【0075】

<レジスト組成物>

本発明のレジスト組成物は、本発明の酸発生剤と、酸不安定基を有する樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある。)とを含有する。

本発明のレジスト組成物は、さらに、溶剤(D)を含有していることが好ましい。

本発明のレジスト組成物は、さらに、塩基性化合物(C)を含有していることが好ましい。

## 【0076】

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

## 【0077】

<樹脂(A)>

樹脂(A)は、通常、酸不安定基を有する構造単位(以下「構造単位(a1)」という場合がある)を含む樹脂である。構造単位(a1)は、酸不安定基を有するモノマー(以下「モノマー(a1)」という場合がある)から導かれる。

## 【0078】

<酸不安定基>

10

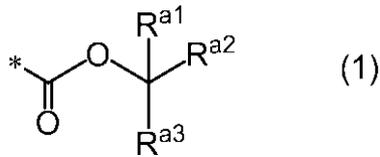
20

30

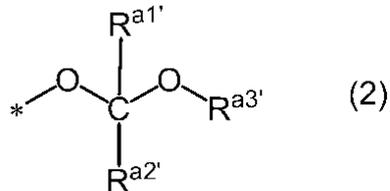
40

50

「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、親水性基（例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基）を形成する基を意味する。酸不安定基としては、例えば、式（１）で表される基、式（２）で表される基等が挙げられる。



〔式（１）中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数３～２０の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せた基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は互いに結合して炭素数２～２０の２価の炭化水素基を形成する。\*は結合手を表す。〕

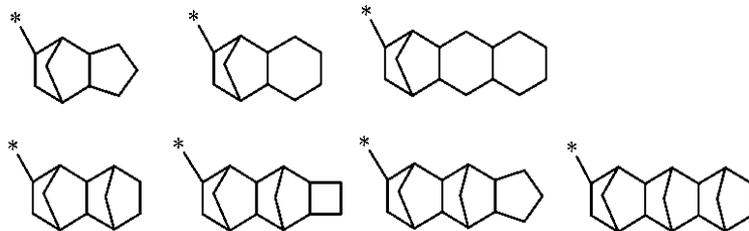


〔式（２）中、 $\text{R}^{\text{a}1'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基を表し、 $\text{R}^{\text{a}3'}$ は、炭素数１～２０の炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}2'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}3'}$ は互いに結合して炭素数２～２０の２価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該２価の炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置き換わってもよい。〕

【００７９】

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、下記の基（\*は結合手を表す。）等が挙げられる。 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数３～１６である。



アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。

【００８０】

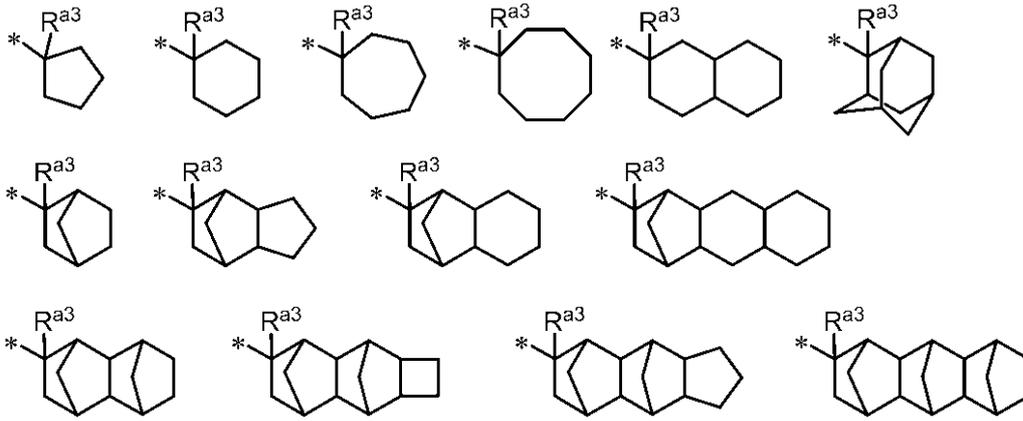
$\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ が互いに結合して２価の炭化水素基を形成する場合の $-\text{C}(\text{R}^{\text{a}1})(\text{R}^{\text{a}2})(\text{R}^{\text{a}3})$ としては、例えば、下記の基が挙げられる。２価の炭化水素基は、好ましくは炭素数３～１２である。各式中、 $\text{R}^{\text{a}3}$ は上記と同じ意味であり、\*は $-\text{O}-$ との結合手を表す。

10

20

30

40



10

## 【0081】

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

## 【0082】

$R^{a1'}$ ~ $R^{a3'}$ の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせた基が挙げられる。

20

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

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

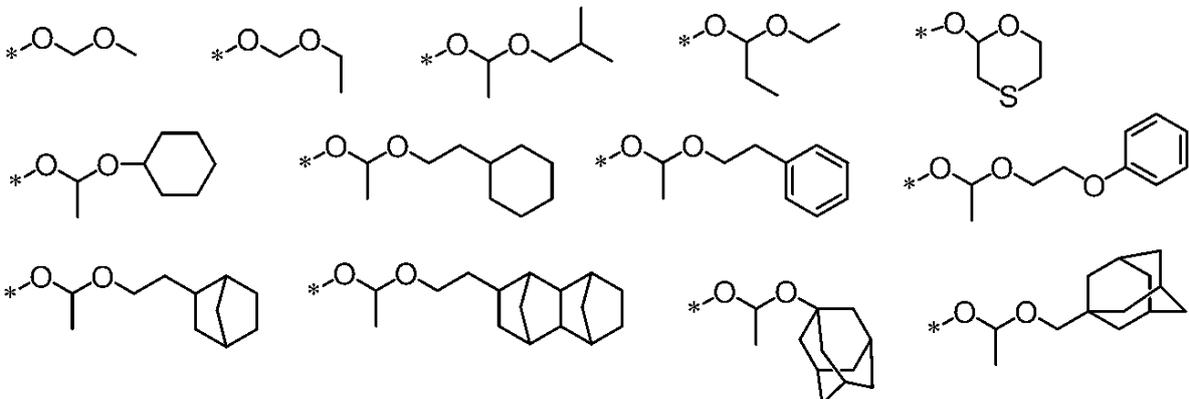
$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が互いに結合して形成する2価の炭化水素基としては、例えば、 $R^{a1'}$ ~ $R^{a3'}$ の炭化水素基から水素原子を1個取り去った基が挙げられる。

## 【0083】

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

30

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



40

## 【0084】

モノマー(a1)は、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、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。

## 【0085】

酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を

50

有するモノマー（a1）に由来する構造単位を有する樹脂（A）をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

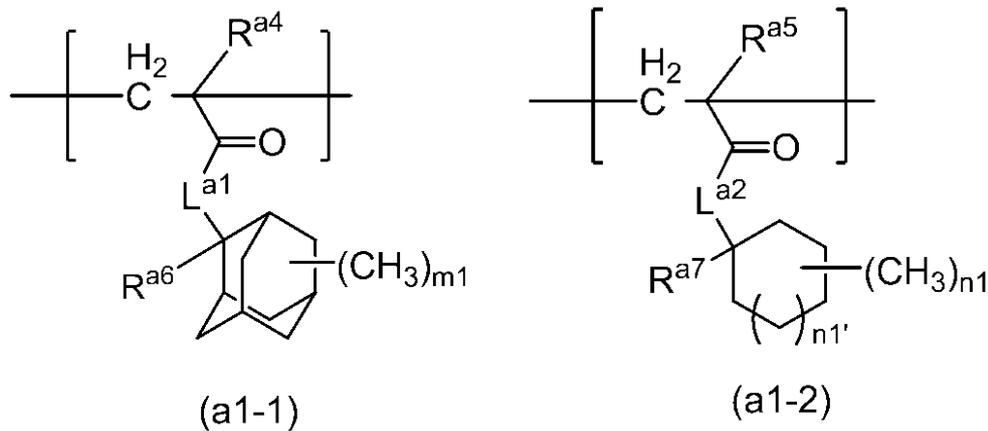
【0086】

式（1）で表される基を有する（メタ）アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは式（a1-1）で表される構造単位又は式（a1-2）で表される構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本明細書では、式（a1-1）で表される構造単位及び式（a1-2）で表される構造単位を、それぞれ構造単位（a1-1）及び構造単位（a1-2）と、構造単位（a1-1）を誘導するモノマー及び構造単位（a1-2）を誘導するモノマーを、それぞれモノマー（a1-1）及びモノマー（a1-2）という場合がある。

10

中でも、樹脂は、構造単位（a1-1）を有することが好ましい。

【0087】



20

[式（a1-1）及び式（a1-2）中、

L<sup>a1</sup>及びL<sup>a2</sup>は、それぞれ独立に、-O-又は\* -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k1</sub>-CO-O-を表し、k1は1～7の整数を表し、\*は-CO-との結合手を表す。

R<sup>a4</sup>及びR<sup>a5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>a6</sup>及びR<sup>a7</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。

30

m1は0～14の整数を表す。

n1は0～10の整数を表す。

n1'は0～3の整数を表す。]

【0088】

L<sup>a1</sup>及びL<sup>a2</sup>は、好ましくは、-O-又は\* -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k1</sub>-CO-O-であり、より好ましくは-O-である。k1は、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1である。

R<sup>a4</sup>及びR<sup>a5</sup>は、好ましくはメチル基である。

R<sup>a6</sup>及びR<sup>a7</sup>のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組合わせた基としては、式（1）のR<sup>a1</sup>～R<sup>a3</sup>で挙げた基と同様の基が挙げられる。

40

R<sup>a6</sup>及びR<sup>a7</sup>のアルキル基は、好ましくは炭素数6以下である。

R<sup>a6</sup>及びR<sup>a7</sup>の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下、より好ましくは6以下である。

m1は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

n1は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

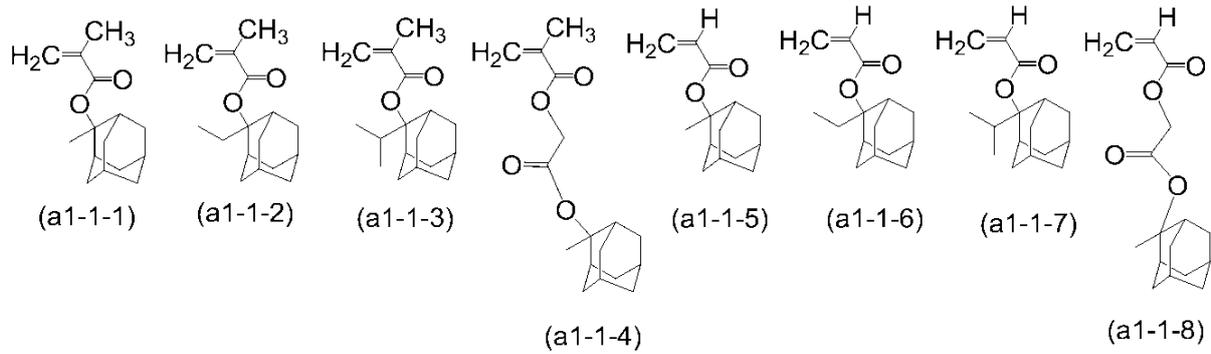
n1'は好ましくは0又は1である。

【0089】

モノマー（a1-1）としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式（a1-1-1）～式（a1-1-8）のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式（a1-1-1）～式（a1-1-4）のいずれか

50

で表されるモノマーがより好ましい。

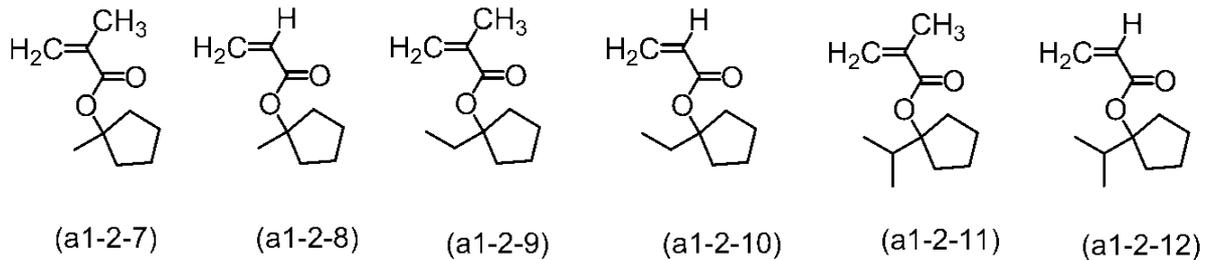
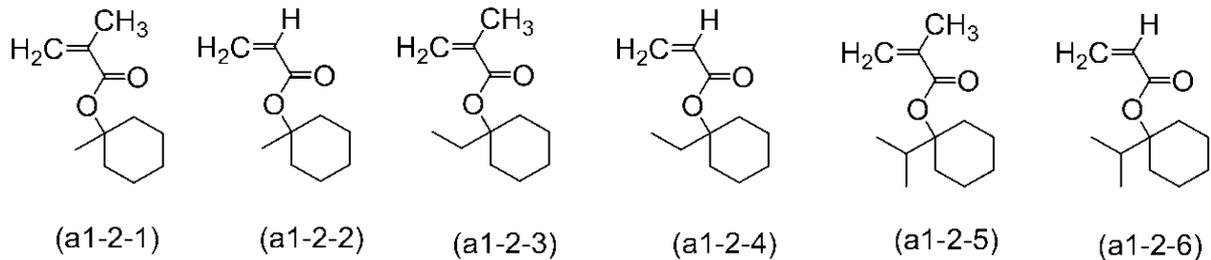


10

【 0 0 9 0 】

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

20



30

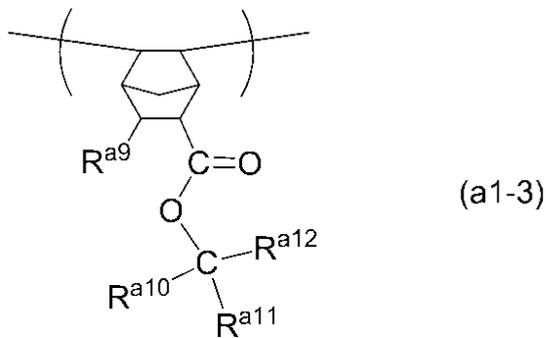
【 0 0 9 1 】

樹脂 ( A ) が構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び / 又は構造単位 ( a 1 - 2 ) を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 0 9 2 】

式 ( 1 ) で表される基を有する構造単位 ( a 1 ) としては、さらに、式 ( a 1 - 3 ) で表される構造単位も挙げられる。本明細書では、式 ( a 1 - 3 ) で表される構造単位を、構造単位 ( a 1 - 3 ) と、構造単位 ( a 1 - 3 ) を誘導するモノマーを、モノマー ( a 1 - 3 ) という場合がある。

40



式 ( a 1 - 3 ) 中、

$R^{a9}$  は、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 の脂肪族炭化水素基、カルボキシ基、シアノ基、水素原子又は  $-COOR^{a13}$  を表す。

$R^{a13}$  は、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、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 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せた基を表すか、 $R^{a10}$  及び  $R^{a11}$  は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を形成する。

【 0 0 9 3 】

ここで、 $R^{a9}$  の  $-COOR^{a13}$  は、例えば、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基等のアルコキシ基にカルボニル基が結合した基が挙げられる。

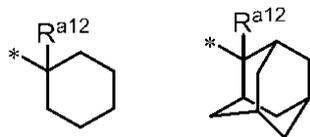
【 0 0 9 4 】

$R^{a9}$  のヒドロキシ基を有していてもよい脂肪族炭化水素基は例えば、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等が挙げられる。

$R^{a13}$  の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基と炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基とからなる基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1 - アダマンチル - 1 - メチルエチル基、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 - イル基等が挙げられる。

$R^{a10} \sim R^{a12}$  は、式 ( 1 ) の  $R^{a1} \sim R^{a3}$  と同様の基等が挙げられる。

$R^{a10}$  及び  $R^{a11}$  が互いに結合して 2 価の炭化水素基を形成する場合の  $-C(R^{a10})(R^{a11})(R^{a12})$  としては、下記の基が好ましい。



【 0 0 9 5 】

モノマー ( a 1 - 3 ) は、具体的には、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 - 2 - アダマンチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル、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 - メチル - 1 - ( 4 - オキソシクロヘキシル ) エチル及び 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - ( 1 - アダマンチル ) - 1 - メチルエチル等が挙げられる。

【 0 0 9 6 】

構造単位 ( a 1 - 3 ) を含む樹脂 ( A ) は、立体的に嵩高い構造単位が含まれることに

10

20

30

40

50

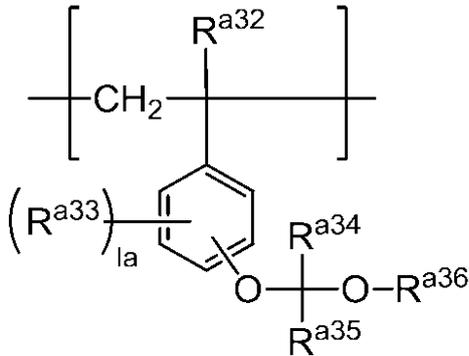
なるため、このような樹脂(A)を含む本発明のレジスト組成物からは、より高解像度でレジストパターンを得ることができる。また、主鎖に剛直なノルボルナン環が導入されるため、得られるレジストパターンは、ドライエッチング耐性に優れる傾向がある。

【0097】

樹脂(A)が構造単位(a1-3)を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、10~95モル%が好ましく、15~90モル%がより好ましく、20~85モル%がさらに好ましい。

【0098】

式(2)で表される基を有する構造単位(a1)としては、式(a1-4)で表される構造単位(以下、「構造単位(a1-4)」という場合がある。)が挙げられる。



[式(a1-4)中、

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

$R^{a33}$ 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、炭素数2~4のアシルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

$1a$ は0~4の整数を表す。 $1a$ が2以上である場合、複数の $R^{a33}$ は互いに同一であっても異なってもよい。

$R^{a34}$ 、 $R^{a35}$ 及び $R^{a36}$ 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、 $R^{a34}$ は、炭素数1~20の炭化水素基を表すか、 $R^{a35}$ 及び $R^{a36}$ は互いに結合して炭素数2~20の2価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該2価の炭化水素基に含まれる-CH<sub>2</sub>-は、-O-又は-S-で置き換わってもよい。]

【0099】

$R^{a32}$ 及び $R^{a33}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられる。該アルキル基は、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

$R^{a32}$ 及び $R^{a33}$ のハロゲン原子としては例えば、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

【0100】

式(a1-4)において、 $R^{a32}$ は、水素原子が好ましい。

$R^{a33}$ は、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

$1a$ は、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

$R^{a34}$ は、好ましくは、水素原子である。

$R^{a35}$ は、好ましくは、炭素数1~12の炭化水素基であり、より好ましくはメチル基及びエチル基である。

$R^{a36}$ の炭化水素基は、好ましくは、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、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又はこれらが組合わせされた基であり、より好ましくは、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18の脂環式脂肪族炭

10

20

30

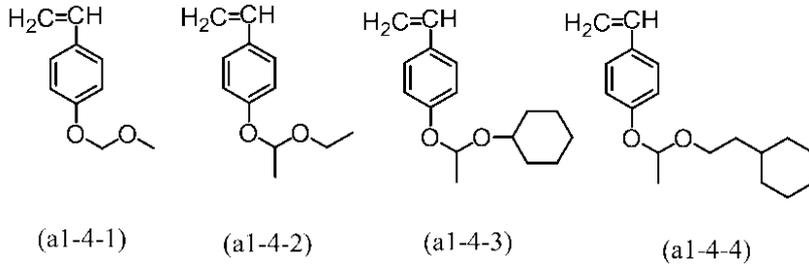
40

50

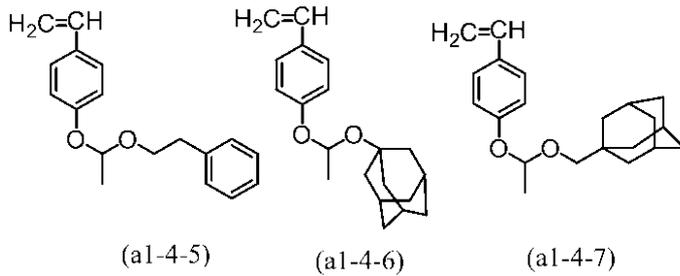
化水素基又は炭素数 7 ~ 18 のアラルキル基である。前記アルキル基及び前記脂環式炭化水素基は無置換が好ましい。前記芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基としては炭素数 6 ~ 10 のアリアルキシ基が好ましい。

【 0 1 0 1 】

構造単位モノマー ( a 1 - 4 ) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式 ( a 1 - 4 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 4 - 7 ) でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式 ( a 1 - 4 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 4 - 5 ) で表されるモノマーがより好ましい。



10



20

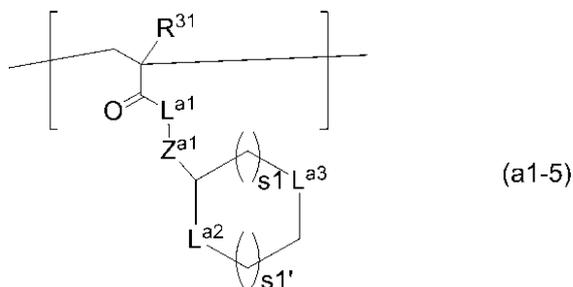
【 0 1 0 2 】

樹脂 ( A ) が、構造単位 ( a 1 - 4 ) を有する場合、その含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、10 ~ 95 モル% が好ましく、15 ~ 90 モル% がより好ましく、20 ~ 85 モル% がさらに好ましい。

【 0 1 0 3 】

構造単位 ( a 1 ) としては、式 ( a 1 - 5 ) で表される構造単位 ( 以下「構造単位 ( a 1 - 5 ) 」という場合がある ) も挙げられる。

30



式 ( a 1 - 5 ) 中、

40

$R^{31}$  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。

$Z^{a1}$  は、単結合又は  $* - [CH_2]_{k1} - CO - L^{a4}$  を表す。ここで、 $k1$  は 1 ~ 4 の整数を表す。 $*$  は、 $L^{a1}$  との結合手を表す。

$L^{a1}$ 、 $L^{a2}$ 、 $L^{a3}$  及び  $L^{a4}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$  又は  $-S-$  を表す。

$s1$  は、1 ~ 3 の整数を表す。

$s1'$  は、0 ~ 3 の整数を表す。

【 0 1 0 4 】

式 ( a 1 - 5 ) においては、 $R^{31}$  は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。

50

$L^{a1}$  は、 $-O-$  が好ましい。

$L^{a2}$  及び  $L^{a3}$  は、一方が  $-O-$ 、他方が  $-S-$  が好ましい。

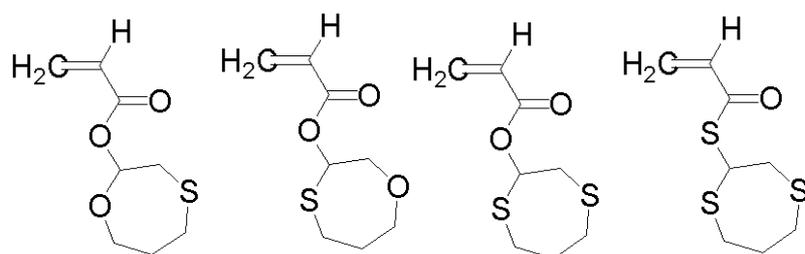
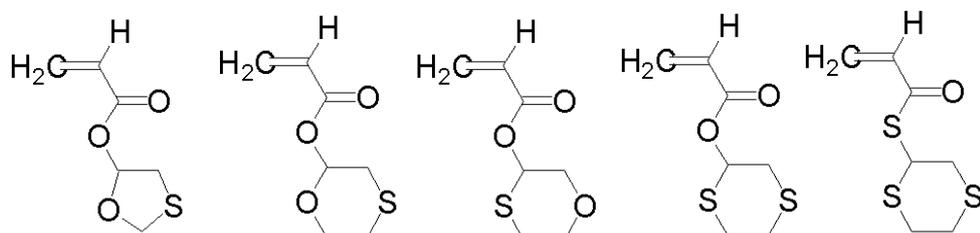
$s1$  は、1 が好ましい。

$s1'$  は、0 ~ 2 の整数が好ましい。

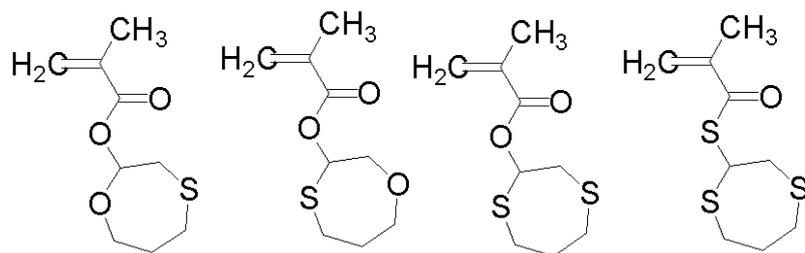
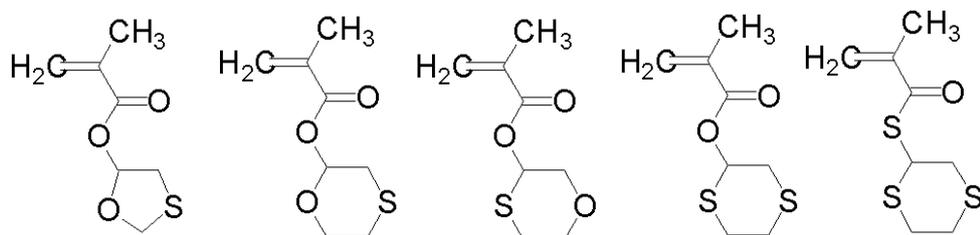
$Z^{a1}$  は、単結合又は  $*-CH_2-CO-O-$  が好ましい。

【0105】

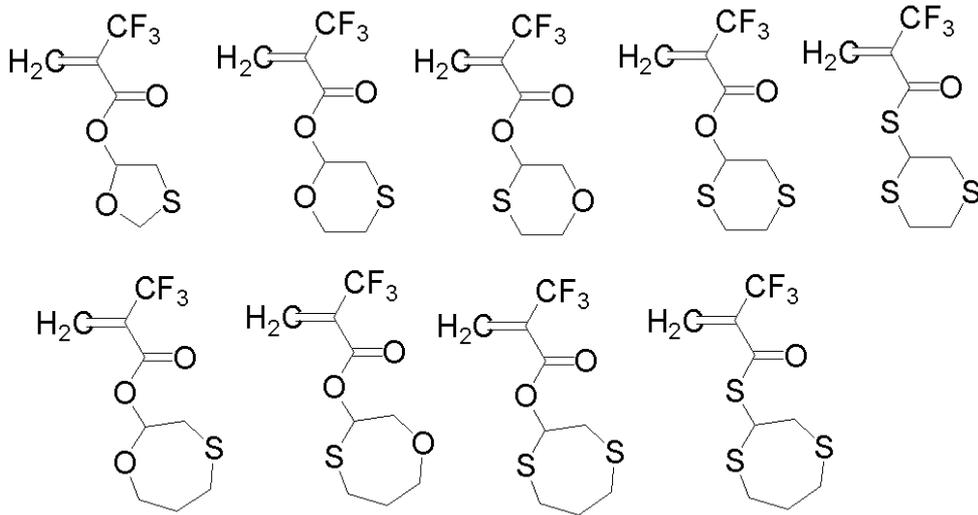
モノマー (a1-5) としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。



【0106】

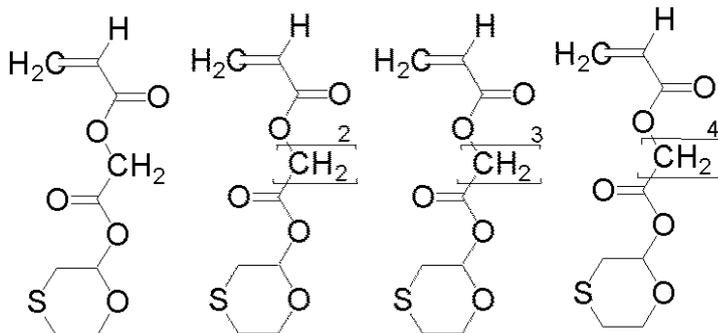


【0107】



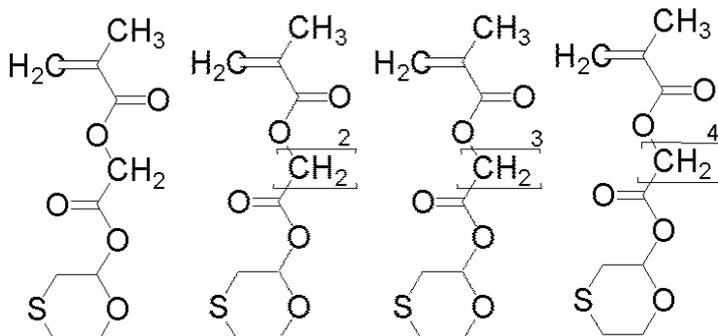
10

【 0 1 0 8 】



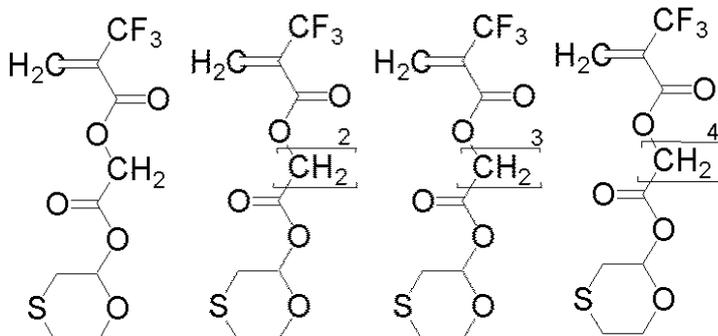
20

【 0 1 0 9 】



30

【 0 1 1 0 】



40

【 0 1 1 1 】

樹脂 ( A ) が、構造単位 ( a 1 - 5 ) を有する場合、その含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、1 ~ 50 モル% が好ましく、3 ~ 45 モル% がより好ましく、5 ~ 40 モル% がさらに好ましい。

【 0 1 1 2 】

酸不安定基を有さない構造単位

50

樹脂(A)は、酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(s)」という場合がある)を有していてもよい。構造単位(s)は、酸不安定基を有さないモノマー(以下「モノマー(s)」という場合がある)から導かれる。

モノマー(s)としては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するモノマーが挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー(以下「モノマー(a2)」という場合がある)に由来する構造単位及び/又はラクトン環を含有する酸安定モノマー(以下「モノマー(a3)」という場合がある)に由来する構造単位を有する樹脂をレジスト組成物の調製に使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

【0113】

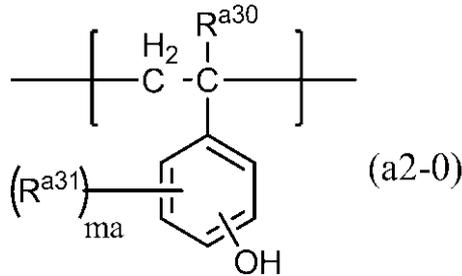
構造単位(a2)

構造単位(a2)が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

本発明のレジスト組成物を、KrFエキシマレーザ露光(248nm)、電子線又はEUV(超紫外光)等の高エネルギー線露光に適用する場合、構造単位(a2)として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2)を用いることが好ましい。また、ArFエキシマレーザ露光(193nm)等に適用する場合、構造単位(a2)として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2)が好ましく、構造単位(a2-1)を用いることがより好ましい。構造単位(a2)は、1種を単独で含有してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0114】

フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2)としては、式(a2-0)で表される構造単位(以下「構造単位(a2-0)」という場合がある。)が挙げられる。



[式(a2-0)中、

$R^{a30}$ は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい炭素数1~6のアルキル基を表す。

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

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

【0115】

$R^{a30}$ のハロゲン原子を有してもよい炭素数1~6のアルキル基としては、式(a1-5)の $R^{a31}$ と同様の基が挙げられる。中でも、 $R^{a30}$ は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

$R^{a31}$ のアルコキシ基は、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

maは0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0が特に好ましい。

【0116】

構造単位(a2-0)を誘導するモノマーとしては、例えば、特開2010-204634号公報に記載されているモノマーが挙げられる。

10

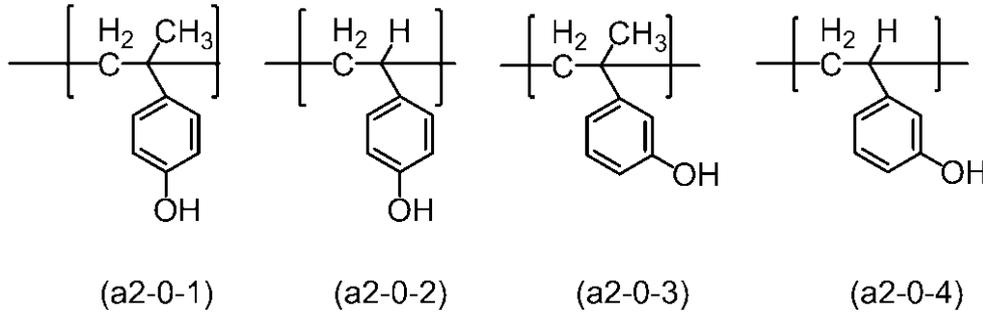
20

30

40

50

中でも、構造単位 ( a 2 - 0 ) としては、式 ( a 2 - 0 - 1 )、式 ( a 2 - 0 - 2 )、式 ( a 2 - 0 - 3 ) 及び式 ( a 2 - 0 - 4 ) でそれぞれ表されるものが好ましく、式 ( a 2 - 0 - 1 ) 又は式 ( a 2 - 0 - 2 ) で表されるものがより好ましい。



10

## 【 0 1 1 7 】

構造単位 ( a 2 - 0 ) を含む樹脂 ( A ) は、構造単位 ( a 2 - 0 ) を誘導するモノマーが有するフェノール性ヒドロキシ基を例えば、アセチル基のような保護基で保護したモノマーを用いて重合反応を行い、その後脱保護処理することにより製造できる。ただし、脱保護処理を行う際には、構造単位 ( a 1 ) が有する酸不安定基を著しく損なわないようにして行う必要がある。

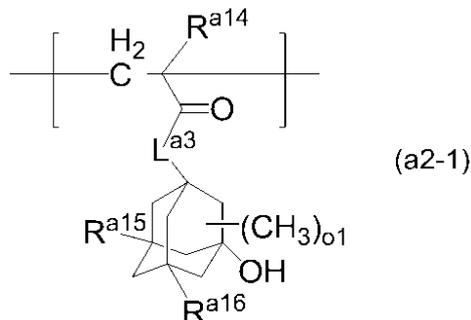
## 【 0 1 1 8 】

樹脂 ( A ) が、構造単位 ( a 2 - 0 ) を有する場合、その含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、5 ~ 95 モル% が好ましく、10 ~ 80 モル% がより好ましく、15 ~ 80 モル% がさらに好ましい。

20

## 【 0 1 1 9 】

アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 ( a 2 ) としては、式 ( a 2 - 1 ) で表される構造単位 ( 以下、場合により「構造単位 ( a 2 - 1 ) 」という。 ) が挙げられる。



30

式 ( a 2 - 1 ) 中、

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

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

$R^{a14}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$  は、0 ~ 10 の整数を表す。

40

## 【 0 1 2 0 】

式 ( a 2 - 1 ) では、 $L^{a3}$  は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$  であり ( 前記  $f1$  は、1 ~ 4 の整数である )、より好ましくは  $-O-$  である。

$R^{a14}$  は、好ましくはメチル基である。

$R^{a15}$  は、好ましくは水素原子である。

$R^{a16}$  は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

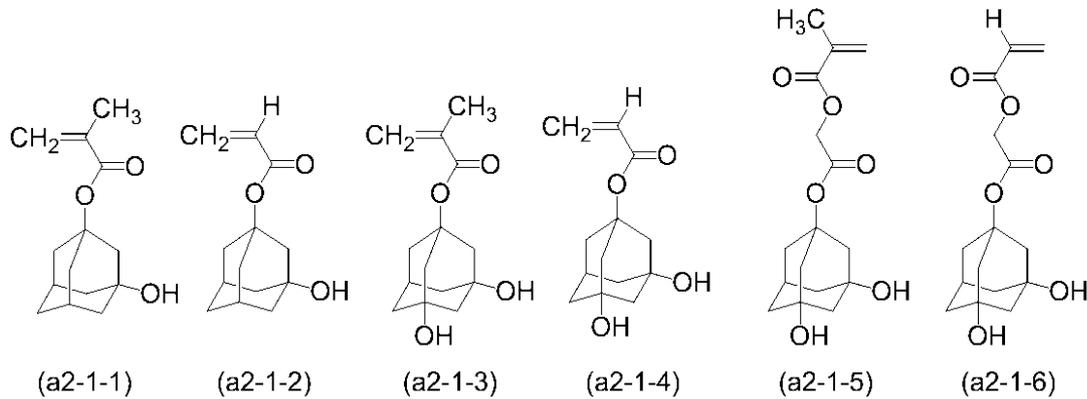
$o1$  は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

## 【 0 1 2 1 】

構造単位 ( a 2 - 1 ) を誘導するモノマーとしては、例えば、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式 ( a 2 - 1 - 1 ) ~ 式 ( a 2 - 1 - 6

50

)のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式(a2-1-1)~式(a2-1-4)のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式(a2-1-1)又は式(a2-1-3)で表されるモノマーがさらに好ましい。



10

## 【0122】

樹脂(A)が構造単位(a2-1)構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常1~45モル%であり、好ましくは1~40モル%であり、より好ましくは1~35モル%であり、さらに好ましくは2~20モル%である。

## 【0123】

構造単位(a3)

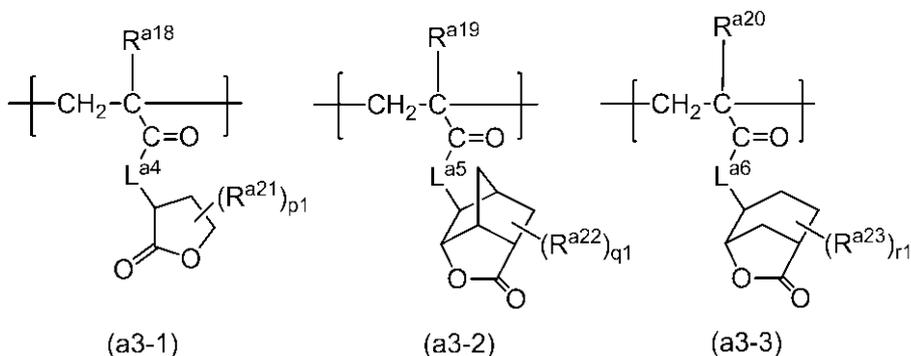
構造単位(a3)が有するラクトン環は、例えば、 $\gamma$ -プロピオラクトン環、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、 $\gamma$ -バレロラクトン環のような単環でもよく、このようなラクトン環構造を含む橋かけ環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、又は、 $\gamma$ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

20

## 【0124】

構造単位(a3)は、好ましくは、式(a3-1)、式(a3-2)又は式(a3-3)で表される構造単位である。これらの1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

## 【0125】



30

[式(a3-1)中、  
L<sup>a4</sup>は、酸素原子又は\* - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>k3</sub> - CO - O - (k3は1~7の整数を表す)で表される基を表す。\*はカルボニル基との結合手を表す。

R<sup>a18</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>a21</sup>は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

p1は0~5の整数を表す。p1が2以上のとき、複数のR<sup>a21</sup>は互いに同一又は相異なる。

式(a3-2)中、

L<sup>a5</sup>は、酸素原子又は\* - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>k3</sub> - CO - O - (k3は1~7の整数を表す)で表される基を表す。\*はカルボニル基との結合手を表す。

R<sup>a19</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

40

50

$R^{a22}$ は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表す。

$q_1$ は、0～3の整数を表す。 $q_1$ が2以上のとき、複数の $R^{a22}$ は互いに同一又は相異なる。

式(a3-3)中、

$L^{a6}$ は、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ( $k_3$ は1～7の整数を表す。)で表される基を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

$R^{a20}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a23}$ は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表す。

$r_1$ は、0～3の整数を表す。 $r_1$ が2以上のとき、複数の $R^{a23}$ は互いに同一又は相異なる。]

10

【0126】

式(a3-1)～式(a3-3)において、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、好ましくは、酸素原子又は、 $k_3$ が1～4の整数である $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ で表される基、より好ましくは酸素原子及び、 $*-O-CH_2-CO-O-$ 、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。

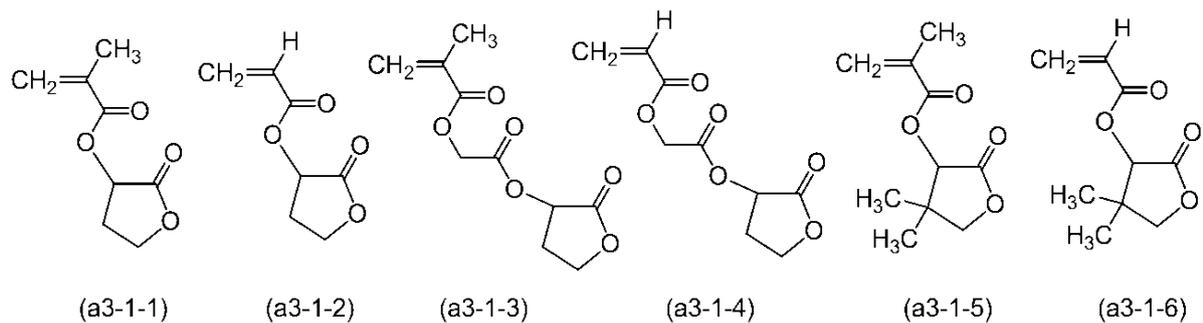
$p_1$ 、 $q_1$ 及び $r_1$ は、それぞれ独立に、好ましくは0～2の整数である。

【0127】

20

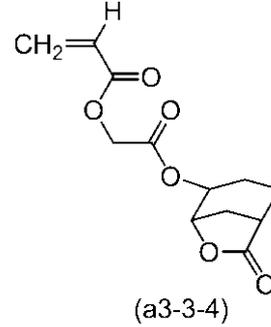
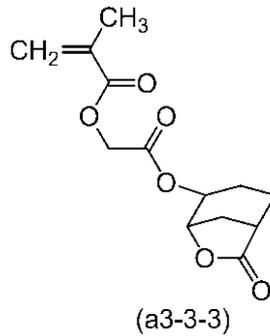
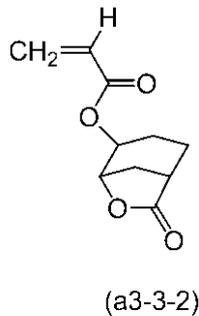
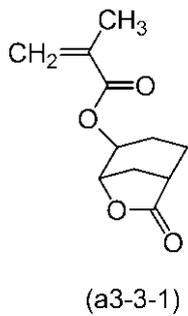
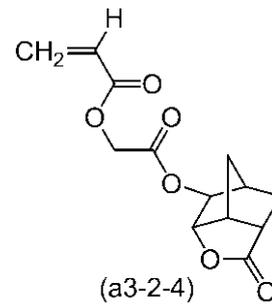
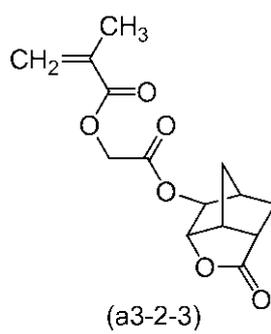
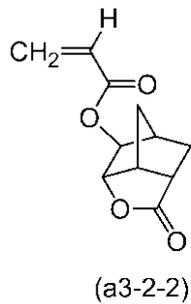
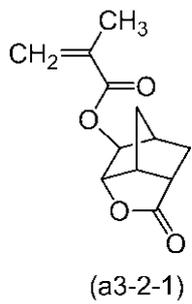
構造単位(a3)を導くモノマーとしては、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式(a3-1-1)～式(a3-1-6)、式(a3-2-1)～式(a3-2-4)及び式(a3-3-1)～式(a3-3-4)のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式(a3-1-1)～式(a3-1-2)及び式(a3-2-3)～式(a3-2-4)のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式(a3-1-1)又は式(a3-2-3)で表されるモノマーがさらに好ましい。

【0128】



30

【0129】



10

【 0 1 3 0 】

樹脂 ( A 2 ) が構造単位 ( a 3 ) を含む場合、その含有率は、樹脂 ( A 2 ) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 7 0 モル%であり、好ましくは 1 0 ~ 6 5 モル%であり、より好ましくは 1 0 ~ 6 0 モル%である。

また、構造単位 ( a 3 - 1 )、構造単位 ( a 3 - 2 ) 及び構造単位 ( a 3 - 3 ) の含有率は、それぞれ、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、5 ~ 6 0 モル%が好ましく、5 ~ 5 0 モル%がより好ましく、1 0 ~ 5 0 モル%がさらに好ましい。

20

【 0 1 3 1 】

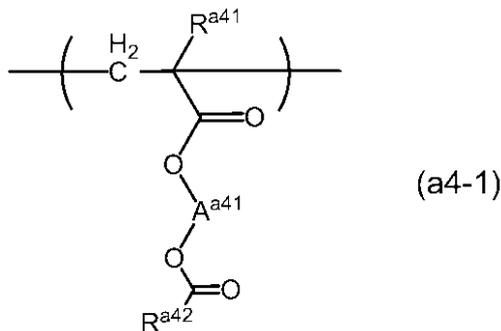
< その他の構造単位 ( s ) >

構造単位 ( s ) としては、構造単位 ( a 2 ) 及び構造単位 ( a 3 ) 以外にハロゲン原子を有する構造単位 ( 以下、場合により「構造単位 ( a 4 ) 」という。 ) が挙げられる。

30

【 0 1 3 2 】

構造単位 ( a 4 ) としては、例えば、式 ( a 4 - 1 ) で表される構造単位が挙げられる。

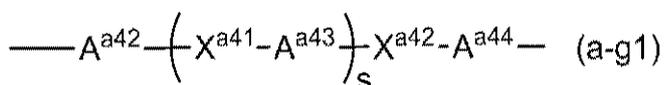


40

[ 式 ( a 4 - 1 ) 中、

R<sup>a41</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

A<sup>a41</sup> 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 - g 1 )



[ 式 ( a - g 1 ) 中、

50

s は 0 又は 1 を表す。

$A^{a42}$  及び  $A^{a44}$  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。

$A^{a43}$  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。

$X^{a41}$  及び  $X^{a42}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$  又は  $-O-CO-$  を表す。

ただし、 $A^{a42}$ 、 $A^{a43}$ 、 $A^{a44}$ 、 $X^{a41}$  及び  $X^{a42}$  の炭素数の合計は 6 以下である。] で表される基を表す。

$R^{a42}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。ただし、 $A^{a41}$  及び  $R^{a42}$  のうち少なくとも一方は、ハロゲン原子を有する基である。]

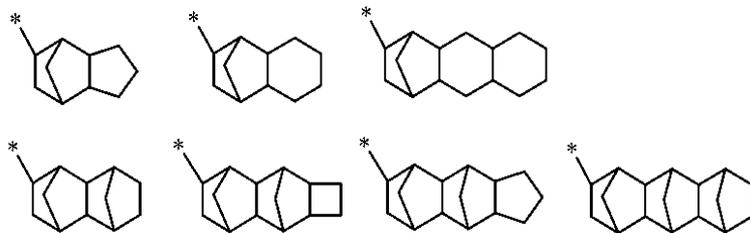
【 0 1 3 3 】

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、好ましくはフッ素原子である。

脂肪族炭化水素基は、炭素炭素不飽和結合を有していてもよいが、脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。該脂肪族飽和炭化水素基としては、アルキル基（当該アルキル基は直鎖でも分岐していてもよい）及び脂環式炭化水素基、並びに、アルキル基及び脂環式炭化水素基を組み合わせた脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

$R^{a42}$  の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、並びに、これらが組合わせられた基が挙げられる。鎖式の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ペンタデシル基、ヘキシルデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。環式の脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（\* は結合手を表す。）等の多環式の脂環式炭化水素基の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。

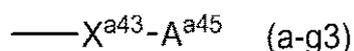


芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、フェナントリル基及びフルオレニル基等が挙げられる。

【 0 1 3 5 】

$R^{a42}$  の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基並びにこれらが組合わせられた基が好ましく、炭素炭素不飽和結合を有していてもよいが、鎖式及び環式の脂肪族飽和炭化水素基並びにこれらが組合わせられた基がより好ましい。具体的には、 $R^{a41}$  と同様の基が挙げられる。

$R^{a42}$  は、脂肪族炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子及び / 又は式 ( a - g 3 ) で表される基を有する脂肪族炭化水素基がより好ましい。



[ 式 ( a - g 3 ) 中、

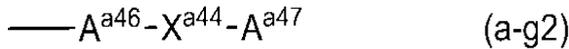
$X^{a43}$  は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

$A^{a45}$ は、少なくとも1つのハロゲン原子を有する炭素数3～17の脂肪族炭化水素基を表す。]

$R^{a42}$ が、式(a-g3)で表される基を有する脂肪族炭化水素基である場合、式(a-g3)で表される基に含まれる炭素数を含めて、脂肪族炭化水素基の総炭素数は、15以下が好ましく、12以下がより好ましい。式(a-g3)で表される基を置換基として有する場合、その数は1個が好ましい。

【0136】

式(a-g3)で表される基を有する脂肪族炭化水素は、さらに好ましくは式(a-g2)で表される基である。



10

[式(a-g2)中、

$A^{a46}$ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数3～17の脂肪族炭化水素基を表す。

$X^{a44}$ は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

$A^{a47}$ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数3～17の脂肪族炭化水素基を表す。

ただし、 $A^{a46}$ 、 $A^{a47}$ 及び $X^{a44}$ の炭素数の合計は18以下であり、 $A^{a46}$ 及び $A^{a47}$ のうち、少なくとも一方は、少なくとも1つのハロゲン原子を有する。]

【0137】

20

好適な $R^{a42}$ である、ハロゲン原子及び式(a-g3)で表される基からなる群より選ばれた置換基を有する脂肪族炭化水素基(式(a-g2)で表される基)について詳述する。

【0138】

$R^{a42}$ がハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素基である場合、好ましくはフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロシクロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～3のペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。ペルフルオロシクロアルキル基としては、例えば、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

30

【0139】

$A^{a46}$ の脂肪族炭化水素基の炭素数は1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

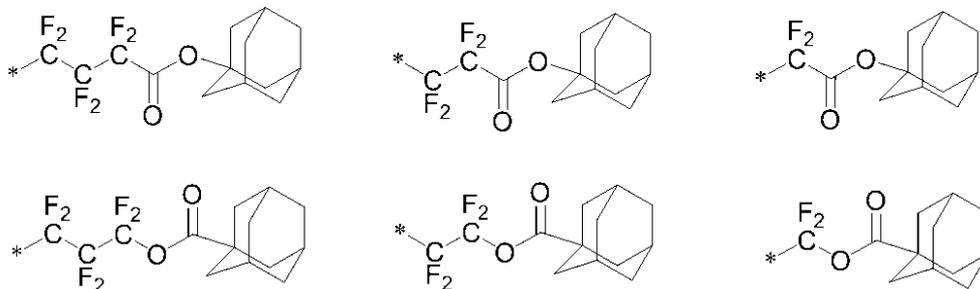
$A^{a47}$ の脂肪族炭化水素基の炭素数は4～15が好ましく、5～12がより好ましく、

$A^{a47}$ は、シクロヘキシル基又はアダマンチル基がさらに好ましい。

【0140】

$A^{a46}$ 及び $A^{a47}$ の組み合わせのうち、より好ましいものを、 $*\text{-}A^{a46}\text{-}X^{a44}\text{-}A^{a47}$ で表される部分構造(\*はカルボニル基との結合手である)で表すと、以下の構造が挙げられる。

40



【0141】

$A^{a41}$ のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジ

50

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

$A^{a41}$ のアルカンジイル基における置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基等が挙げられる。

$A^{a41}$ は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 のアルカンジイル基であり、さらに好ましくはエチレン基である。

【0142】

$A^{a41}$ の式 ( a - g 1 ) で表される基 ( 以下、場合により「基 ( a - g 1 ) 」という。 ) は、 $A^{a44}$ が - O - C O -  $R^{a42}$ と結合する。

基 ( a - g 1 ) における  $A^{a42}$ 、 $A^{a43}$ 及び  $A^{a44}$ の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、1 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基等が挙げられる。これらの置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基等が挙げられる。

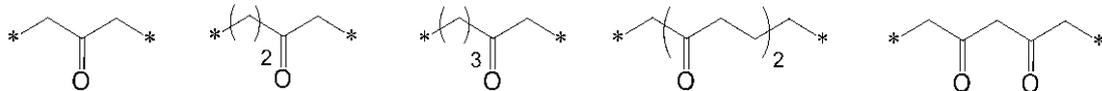
【0143】

$X^{a42}$ が酸素原子である基 ( a - g 1 ) としては、例えば、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、それぞれ \* で表される 2 つの結合手のうち、右側の \* が - O - C O -  $R^{a42}$ との結合手である。



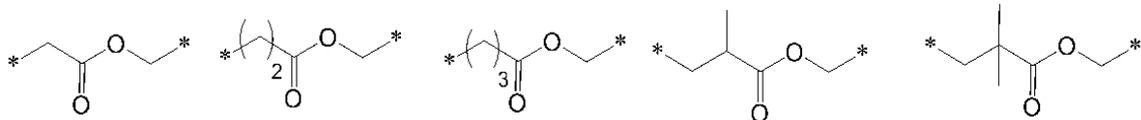
【0144】

$X^{a42}$ がカルボニル基である基 ( a - g 1 ) としては、例えば、以下の基等が挙げられる。



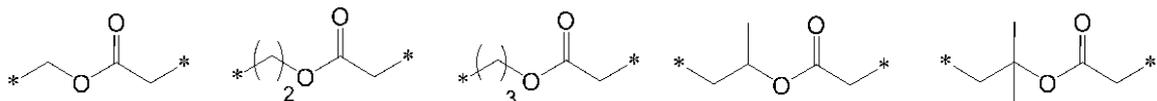
【0145】

$X^{a42}$ がカルボニルオキシ基である基 ( a - g 1 ) としては、例えば、以下の基等が挙げられる。



【0146】

$X^{a42}$ がオキシカルボニル基である基 ( a - g 1 ) としては、例えば、以下の基等が挙げられる。



【0147】

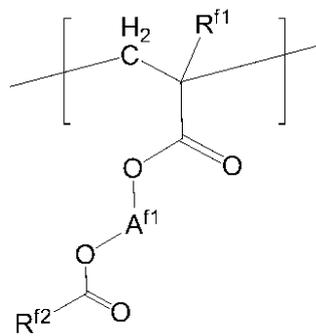
式 ( a 4 - 1 ) で表される構造単位としては、式 ( a 4 - 2 ) 又は式 ( a 4 - 3 ) で表される構造単位が好ましい。

10

20

30

40



(a4-2)

[式(a4-2)中、

$R^{f1}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$A^{f1}$ は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

$R^{f2}$ は、フッ素原子を有する炭素数1～10の炭化水素基を表す。]

【0148】

$A^{f1}$ のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；1-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、1-メチルブタン-1,4-ジイル基、2-メチルブタン-1,4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

【0149】

$R^{f2}$ の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせを含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、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、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基が挙げられる。

【0150】

$R^{f2}$ のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が挙げられる。

具体的には、フッ素原子を有するアルキル基としては、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

10

20

30

40

50

ロブチル)エチル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロヘキシル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及びペルフルオロヘキシル基等のフッ化アルキル基が挙げられる。

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

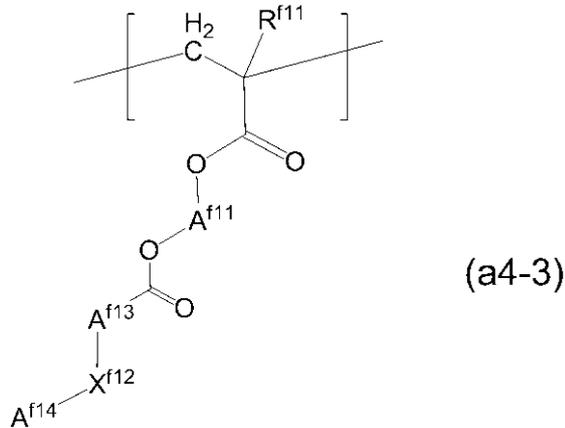
【0151】

式(a4-2)においては、炭素数2~4のアルカンジイル基が好ましく、 $A^{f1}$ としては、エチレン基がより好ましい。

$R^{f2}$ としては、炭素数1~6のフッ化アルキル基が好ましい。

10

【0152】



20

[式(a4-3)中、

$R^{f11}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$A^{f11}$ は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

$A^{f13}$ は、フッ素原子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す。

$X^{f12}$ は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

$A^{f14}$ は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~17の脂肪族炭化水素基を表す。

ただし、 $A^{f13}$ 及び $A^{f14}$ の少なくとも1つは、フッ素原子を有する脂肪族炭化水素基を表す。]

30

【0153】

$A^{f11}$ のアルカンジイル基としては、 $A^{f1}$ のアルカンジイル基と同様の基が挙げられる。

【0154】

$A^{f13}$ の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わせられた2個の脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

$A^{f13}$ のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルカンジイル基である。

40

フッ素原子を有していてもよい2個の鎖式の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基及びペンタンジイル基等のアルカンジイル基；ジフルオロメチレン基、ペルフルオロエチレン基、ペルフルオロプロパンジイル基、ペルフルオロブタンジイル基及びペルフルオロペンタンジイル基等のペルフルオロアルカンジイル基等が挙げられる。

フッ素原子を有していてもよい2個の環式の脂肪族炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂肪族炭化水素基としては、シクロヘキサジイル基及びペルフルオロシクロヘキサジイル基等が挙げられる。多環式の2個の脂肪族炭化水素基としては、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、ペルフルオロアダマンタンジイル

50

基等が挙げられる。

【 0 1 5 5 】

$A^{f 1 4}$  の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わされた脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素 - 炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

$A^{f 1 4}$  のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基である。

フッ素原子を有していてもよい鎖式の脂肪族炭化水素基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 1 - トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロペンチル基及びペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘプチル基、ペルフルオロヘプチル基、オクチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。

等が挙げられる。

フッ素原子を有していてもよい環式の脂肪族炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂肪族炭化水素基を含む基としては、シクロプロピルメチル基、シクロプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂肪族炭化水素基を含む基としては、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、ペルフルオロアダマンチル基、ペルフルオロアダマンチルメチル基等が挙げられる。

【 0 1 5 6 】

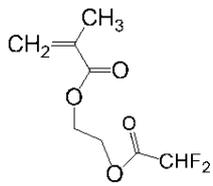
式 ( a 4 - 3 ) においては、 $A^{f 1 1}$  としては、エチレン基が好ましい。

$A^{f 1 3}$  の脂肪族炭化水素基は、炭素数 1 ~ 6 が好ましく、2 ~ 3 がさらに好ましい。

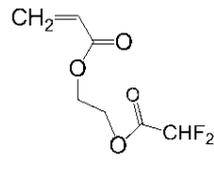
$A^{f 1 4}$  の脂肪族炭化水素基は、炭素数 3 ~ 12 が好ましく、3 ~ 10 がさらに好ましい。なかでも、 $A^{f 1 4}$  は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素基を含む基であり、より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

【 0 1 5 7 】

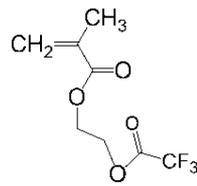
式 ( a 4 - 2 ) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、式 ( a 4 - 1 - 1 ) ~ 式 ( a 4 - 1 - 2 2 ) でそれぞれ表されるモノマーが挙げられる。



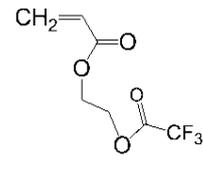
(a4-1-1)



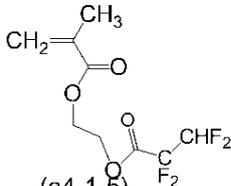
(a4-1-2)



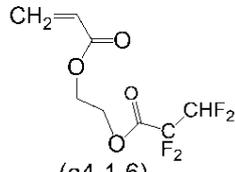
(a4-1-3)



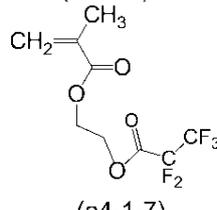
(a4-1-4)



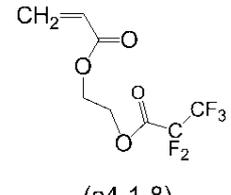
(a4-1-5)



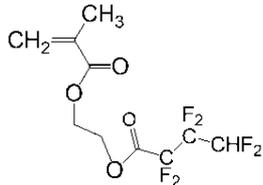
(a4-1-6)



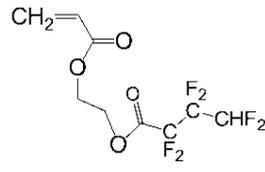
(a4-1-7)



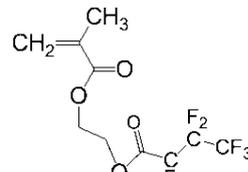
(a4-1-8)



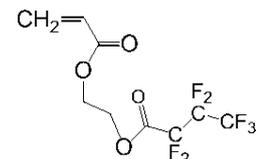
(a4-1-9)



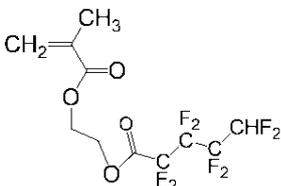
(a4-1-10)



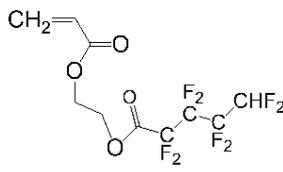
(a4-1-11)



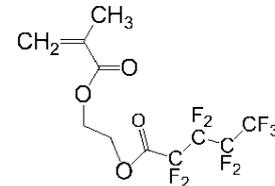
(a4-1-12)



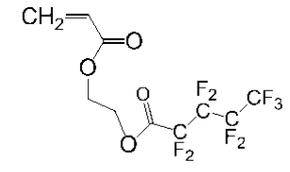
(a4-1-13)



(a4-1-14)

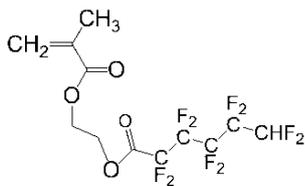


(a4-1-15)

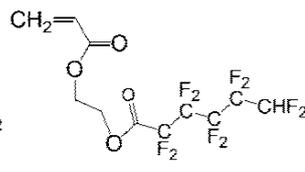


(a4-1-16)

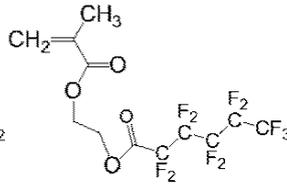
【 0 1 5 8 】



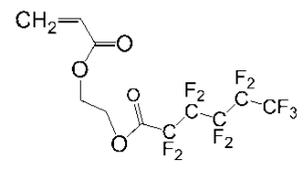
(a4-1-17)



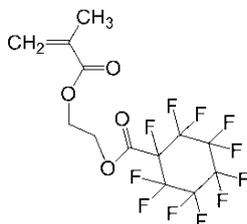
(a4-1-18)



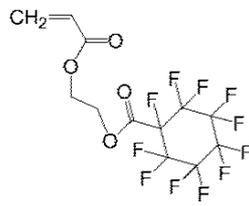
(a4-1-19)



(a4-1-20)



(a4-1-21)



(a4-1-22)

【 0 1 5 9 】

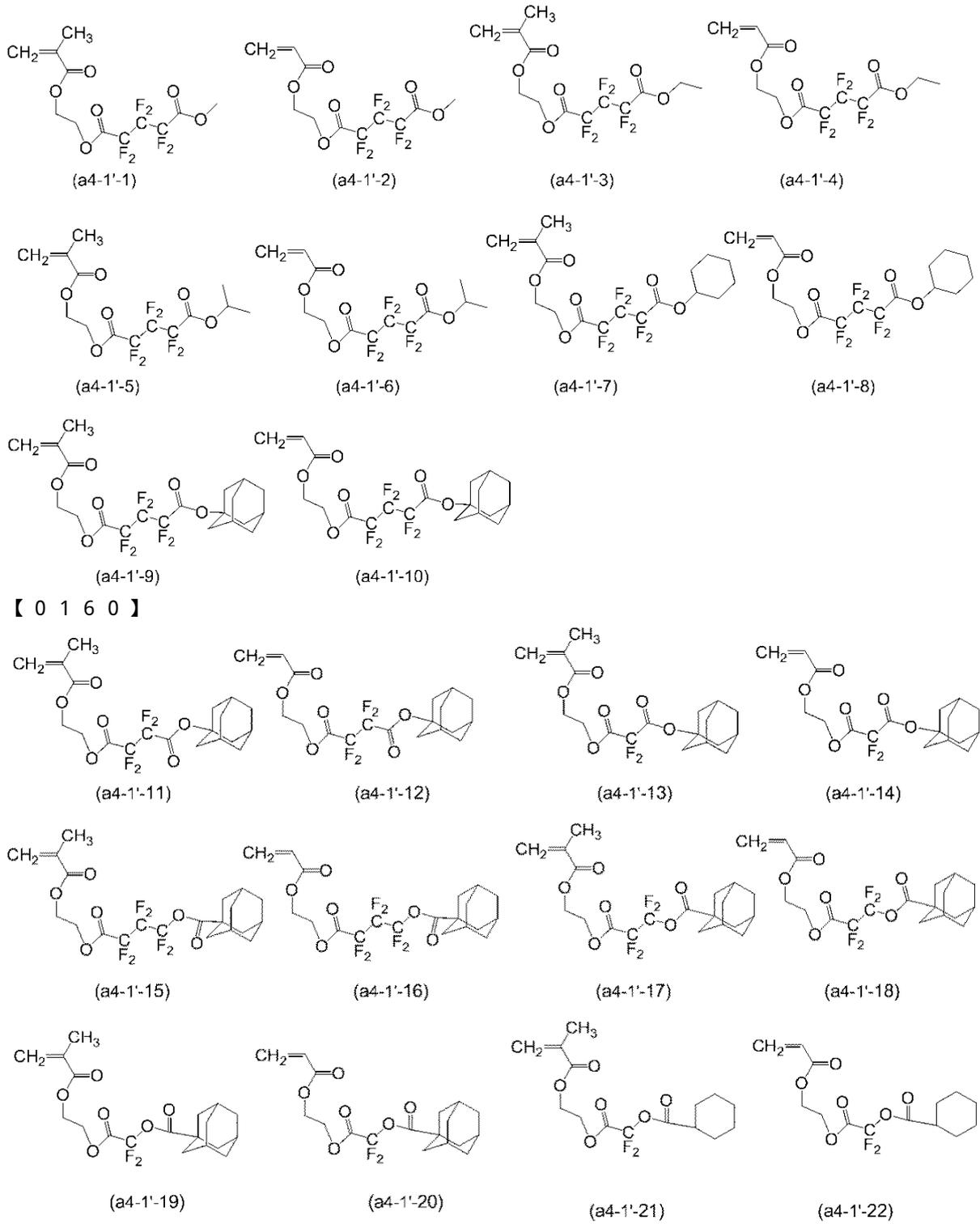
式 ( a 4 - 3 ) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、式 ( a 4 - 1 ' - 1 ) ~ 式 ( a 4 - 1 ' - 2 2 ) でそれぞれ表されるモノマーが挙げられる。

10

20

30

40



10

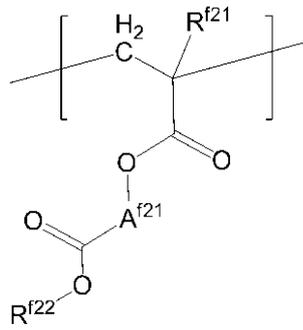
20

30

40

**【 0 1 6 1 】**

構造単位 ( a 4 ) としては、式 ( a 4 - 4 ) で表される構造単位も挙げられる。



(a4-4)

[ 式 ( a 4 - 4 ) 中、  
 R<sup>f21</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。  
 A<sup>f21</sup> は、 - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>j 1</sub> - 、 - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>j 2</sub> - O - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>j 3</sub> - 又は - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>j 4</sub> - C O - O - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>j 5</sub> - を表す。  
 j 1 ~ j 5 は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数を表す。  
 R<sup>f22</sup> は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表す。 ]

10

## 【 0 1 6 2 】

R<sup>f22</sup> のフッ素原子を有する炭化水素基としては、式 ( a 4 - 2 ) における R<sup>f2</sup> の炭化水素基と同じものが挙げられる。R<sup>f22</sup> は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 の脂環式炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6

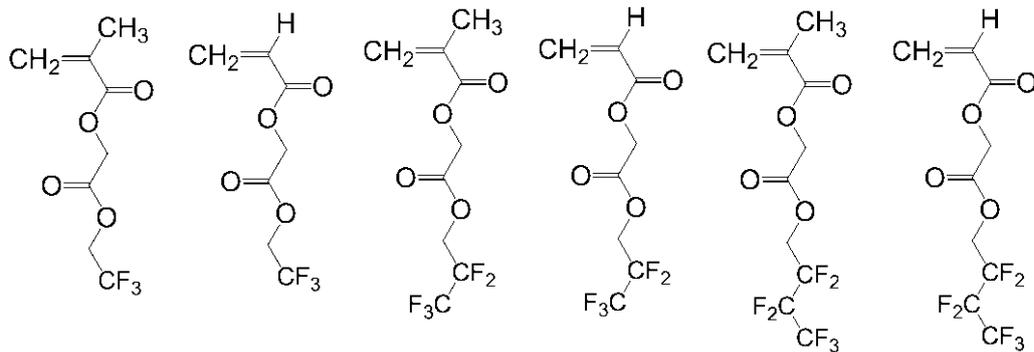
20

## 【 0 1 6 3 】

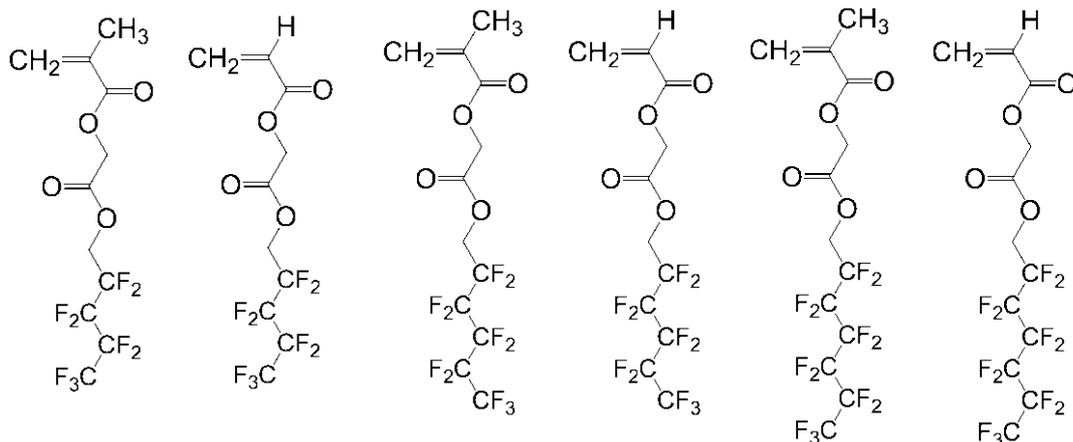
式 ( a 4 - 4 ) では、A<sup>f21</sup> としては、 - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>j 1</sub> - が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

## 【 0 1 6 4 】

式 ( a 4 - 4 ) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。



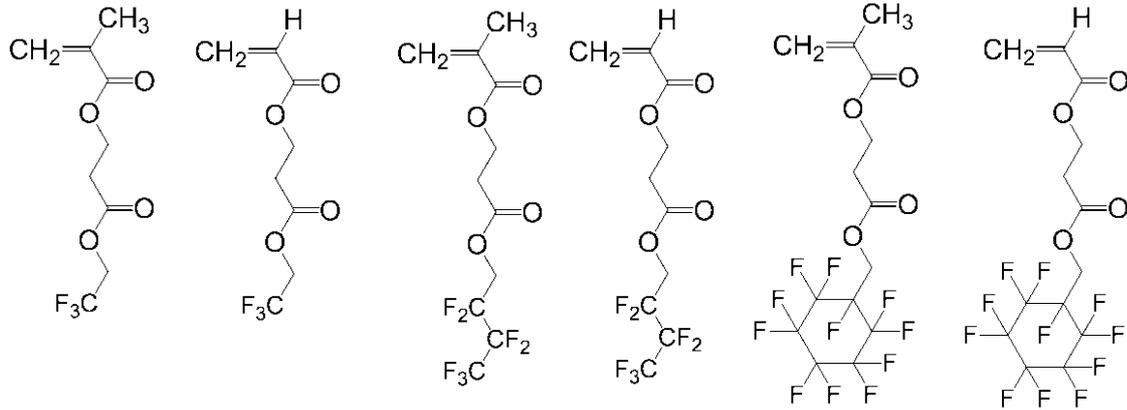
30



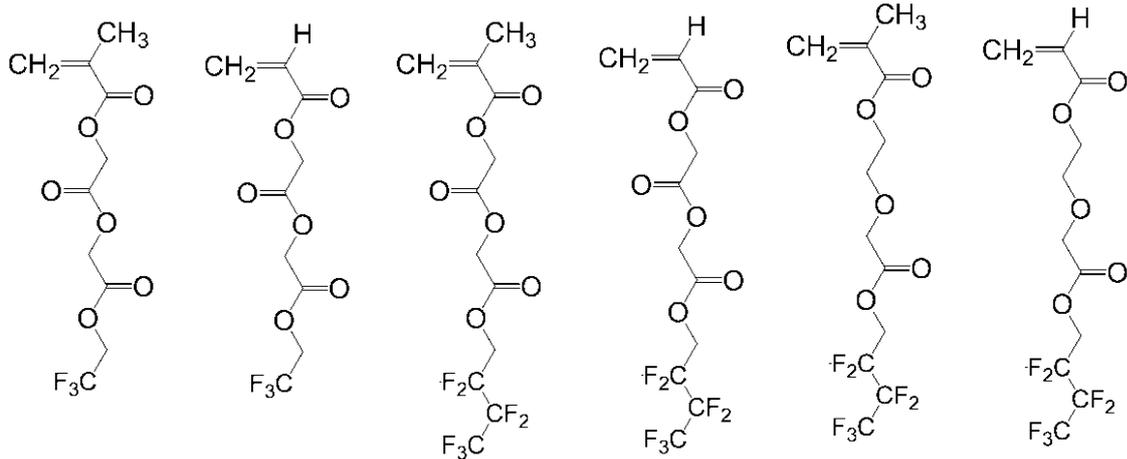
40

50

## 【 0 1 6 5 】



10



20

## 【 0 1 6 6 】

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

## 【 0 1 6 7 】

樹脂 ( A ) は、上述の構造単位以外の構造単位を有していてもよく、かかる構造単位としては、当技術分野で周知の構造単位を挙げられる。

30

## 【 0 1 6 8 】

樹脂 ( A ) は、構造単位 ( a 1 ) と構造単位 ( s ) とからなる樹脂であることが好ましい。この場合、これらの含有率はそれぞれ、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、

構造単位 ( a 1 ) ; 1 0 ~ 9 5 モル %

構造単位 ( s ) ; 5 ~ 9 0 モル %

が好ましく、

構造単位 ( a 1 ) ; 1 5 ~ 9 0 モル %

構造単位 ( s ) ; 1 0 ~ 8 5 モル %

がより好ましく、

構造単位 ( a 1 ) ; 2 0 ~ 8 5 モル %

構造単位 ( s ) ; 1 5 ~ 8 0 モル %

がさらに好ましい。

40

## 【 0 1 6 9 】

構造単位 ( a 1 ) は、好ましくは構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び構造単位 ( a 1 - 2 ) (好ましくはシクロヘキシル基、シクロペンチル基を有する該構造単位) の少なくとも一種、より好ましくは構造単位 ( a 1 - 1 ) である。

構造単位 ( s ) は、好ましくは構造単位 ( a 2 ) 及び構造単位 ( a 3 ) の少なくとも一種である。構造単位 ( a 2 ) は、好ましくは式 ( a 2 - 1 ) で表される構造単位である。

50

構造単位 ( a 3 ) は、好ましくは式 ( a 3 - 1 ) で表される構造単位及び式 ( a 3 - 2 ) で表される構造単位の少なくとも一種である。

【 0 1 7 0 】

樹脂 ( A ) は、アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位 ( 特に、構造単位 ( a 1 - 1 ) ) を、構造単位 ( a 1 ) の含有量に対して 1 5 モル % 以上含有していることが好ましい。アダマンチル基を有する構造単位の含有量が増えると、レジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。

【 0 1 7 1 】

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

樹脂 ( A ) の重量平均分子量は、好ましくは、2 , 5 0 0 以上 ( より好ましくは 3 , 0 0 0 以上、さらに好ましくは 4 , 0 0 0 以上 )、5 0 , 0 0 0 以下 ( より好ましくは 3 0 , 0 0 0 以下、さらに好ましくは 1 5 , 0 0 0 以下 ) である。

【 0 1 7 2 】

< 樹脂 ( A ) 以外の樹脂 >

本発明のレジスト組成物は、樹脂 ( A ) 以外の樹脂を含んでもよい。このような樹脂としては、構造単位 ( s ) のみからなる樹脂が挙げられる。

中でも、樹脂 ( A ) 以外の樹脂としては、構造単位 ( a 4 ) を有する樹脂 ( 以下「樹脂 ( X ) 」という場合がある。 ) が好ましい。樹脂 ( X ) において、構造単位 ( a 4 ) の含有割合は、樹脂 ( X ) の全構造単位に対して、8 0 モル % 以上が好ましく、8 5 モル % 以上がより好ましく、9 0 モル % 以上がさらに好ましい。

樹脂 ( X ) がさらに有していてもよい構造単位としては、例えば、モノマー ( a 2 ) に由来する構造単位、モノマー ( a 3 ) に由来する構造単位及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

樹脂 ( X ) の重量平均分子量は、好ましくは、8 , 0 0 0 以上 ( より好ましくは 1 0 , 0 0 0 以上 )、8 0 , 0 0 0 以下 ( より好ましくは 6 0 , 0 0 0 以下 ) である。かかる樹脂 ( X ) の重量平均分子量の測定手段は、樹脂 ( A ) の場合と同様である。

【 0 1 7 3 】

本発明のレジスト組成物が樹脂 ( X ) を含む場合、その含有量は、樹脂 ( A ) 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 6 0 質量部であり、より好ましくは 3 ~ 5 0 質量部であり、さらに好ましくは 5 ~ 4 0 質量部であり、特に好ましくは 7 ~ 3 0 質量部である。

【 0 1 7 4 】

本発明のレジスト組成物における樹脂の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、8 0 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下が好ましい。本明細書において、「レジスト組成物の固形分」とは、レジスト組成物の総量から、後述する溶剤 ( D ) を除いた成分の合計を意味する。レジスト組成物の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定することができる。

【 0 1 7 5 】

溶剤 ( D )

溶剤 ( D ) の含有率は、例えばレジスト組成物中 9 0 質量 % 以上、好ましくは 9 2 質量 % 以上、より好ましくは 9 4 質量 % 以上であり、例えば 9 9 . 9 質量 % 以下、好ましくは 9 9 質量 % 以下である。溶剤 ( D ) の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

【 0 1 7 6 】

溶剤 ( D ) としては、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセ

10

20

30

40

50

トン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； -ブチロラク톤のような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤(D)は、1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

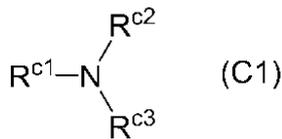
【0177】

塩基性化合物(C)

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

10

【0178】

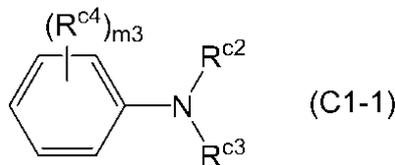


[式(C1)中、R<sup>c1</sup>、R<sup>c2</sup>及びR<sup>c3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~10の脂環式炭化水素基又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基又は炭素数1~6のアルコキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数5~10の脂環式炭化水素又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

20

【0179】

式(C1)で表される化合物は、好ましくは式(C1-1)で表される化合物である。



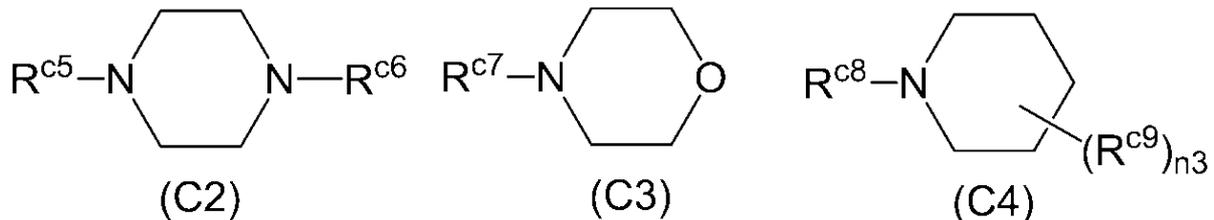
30

[式(C1-1)中、R<sup>c2</sup>及びR<sup>c3</sup>は、上記と同じ意味を表す。

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

m<sub>3</sub>は0~3の整数を表し、m<sub>3</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>c4</sup>は同一又は相異なる。]

【0180】



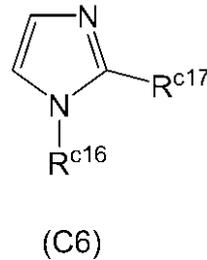
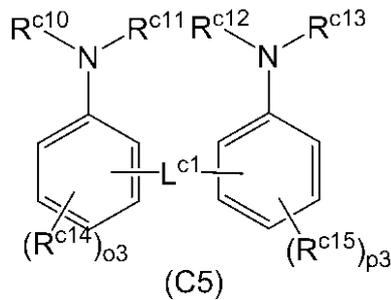
40

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

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

n<sub>3</sub>は0~8の整数を表し、n<sub>3</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>c9</sup>は同一又は相異なる。]

【0181】



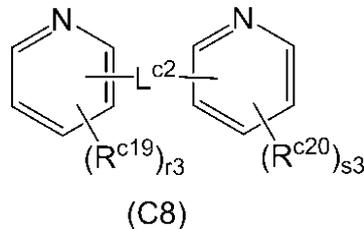
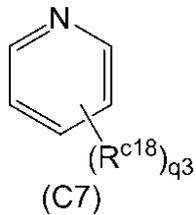
【式(C5)及び式(C6)中、 $R^{c10}$ 、 $R^{c11}$ 、 $R^{c12}$ 、 $R^{c13}$ 及び $R^{c16}$ は、それぞれ独立に、 $R^{c1}$ と同じ意味を表す。

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

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

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

【0182】



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

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

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

【0183】

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

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

【0184】

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

10

20

30

40

50

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、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2,6-ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

【0185】

式(C2)で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式(C3)で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

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

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

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

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

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

【0186】

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

【0187】

塩基性化合物(C)の含有率は、レジスト組成物の固形分中、好ましくは、0.01~5質量%程度であり、より好ましく0.01~3質量%程度であり、特に好ましく0.01~1質量%程度である。

【0188】

その他の成分

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、上述の成分以外の成分(以下「その他の成分(F)」という場合がある。)を含有していてもよい。その他の成分(F)に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤、染料等を利用できる。

【0189】

レジスト組成物の調製

本発明のレジスト組成物は、樹脂及び本発明の酸発生剤、並びに、必要に応じて用いられる溶剤(D)、塩基性化合物(C)及びその他の成分(F)を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10~40の範囲から、樹脂等の種類や樹脂等の溶剤(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、0.5~24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

各成分を混合した後は、孔径0.003~0.2μm程度のフィルターを用いてろ過す

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

【0190】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

【0191】

レジスト組成物を基板上に塗布するには、スピコート等、通常、用いられる装置によって行うことができる。基板としては、シリコンウェハ等の無機基板が挙げられる。レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄したり、基板上に反射防止膜等が形成されていてもよい。

【0192】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるプリベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は、例えば、50～200が好ましく、加熱時間は、例えば、10～180秒間が好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$  Pa程度が好ましい。

【0193】

得られた組成物層に、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F<sub>2</sub>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又は真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。尚、本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光の際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源が電子線の場合は、マスクを用いずに直接描画により露光してもよい。

【0194】

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

【0195】

加熱後の組成物層を、通常、現像装置を用いて、現像液を利用して現像する。現像方法としては、ディップ法、パドル法、スプレー法、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。現像温度は、例えば、5～60が好ましく、現像時間は、例えば、5～300秒間が好ましい。現像液の種類を以下のとおりに選択することにより、ポジ型レジストパターン又はネガ型レジストパターンを製造できる。

【0196】

本発明のレジスト組成物からポジ型レジストパターンを製造する場合は、現像液としてアルカリ現像液を用いる。アルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であればよい。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液等が挙げられる。アルカリ現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。

現像後レジストパターンを超純水で洗浄し、次いで、基板及びパターン上に残った水を除去することが好ましい。

【0197】

本発明のレジスト組成物からネガ型レジストパターンを製造する場合は、現像液として有機溶剤を含む現像液（以下「有機系現像液」という場合がある）を用いる。

有機系現像液に含まれる有機溶剤としては、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル溶剤；酢酸ブチル等のエステル溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル溶剤；N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド溶剤；アニソール等の芳香族炭化水素溶剤等が挙げられる。

有機系現像液中、有機溶剤の含有率は、90質量%以上100質量%以下が好ましく、95質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に有機溶剤のみであることがさらに好ましい。

10

中でも、有機系現像液としては、酢酸ブチル及びノ又は2-ヘプタノンを含む現像液が好ましい。有機系現像液中、酢酸ブチル及び2-ヘプタノンの合計含有率は、50質量%以上100質量%以下が好ましく、90質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に酢酸ブチル及びノ又は2-ヘプタノンのみであることがさらに好ましい。

有機系現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。また、有機系現像液には、微量の水分が含まれていてもよい。

現像の際、有機系現像液とは異なる種類の溶剤に置換することにより、現像を停止してもよい。

#### 【0198】

現像後のレジストパターンをリンス液で洗浄することが好ましい。リンス液としては、レジストパターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができ、好ましくはアルコール溶剤又はエステル溶剤である。

20

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

#### 【0199】

##### 用途

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、ArFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、電子線（EB）露光用のレジスト組成物又はEUV露光用のレジスト組成物、特にEB又はEUV露光用のレジスト組成物として好適であり、半導体の微細加工に有用である。

#### 【実施例】

30

#### 【0200】

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

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

重量平均分子量は、下記条件で、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。

装置：HLC-8120GPC型（東ソー社製）

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

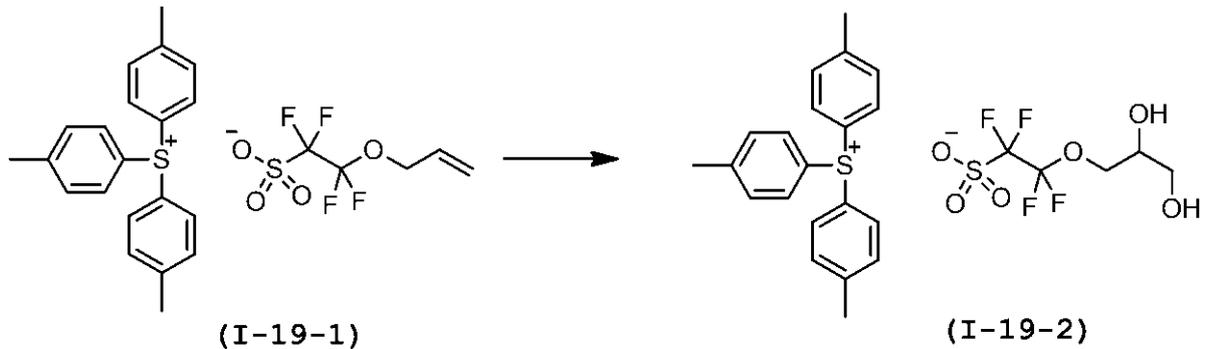
注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

40

#### 【0201】

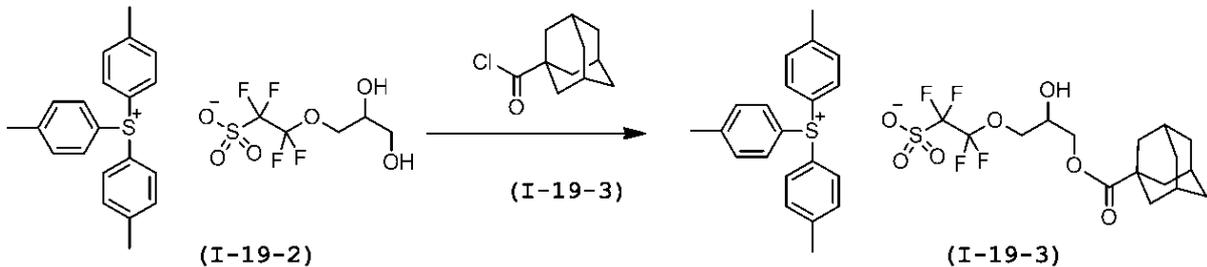
実施例1 [式(I-19)で表される塩の合成]



10

式 (I - 19 - 1) で表される塩 20 . 20 部と、クロロホルム 100 部とを混合した溶液に、4 - メチルモルホリン N - オキシド 50 % 水溶液 9 . 16 部と四酸化オスミウム 4 . 0 % 水溶液 0 . 64 部とを加えて得られた混合物を、23 で 24 時間攪拌した。反応混合溶液に 1 % シュウ酸溶液 30 部を加え、クロロホルムにより抽出し、イオン交換水で洗浄した。抽出した有機層を減圧濃縮し、得られた残渣にアセトニトリル、2 - メトキシ - 2 - メチルプロパンと n - ヘプタンの混合溶液を加えて攪拌した後、上澄みを除去し、残渣を乾燥することで、式 (I - 19 - 2) で表される塩 21 . 95 部を得た。

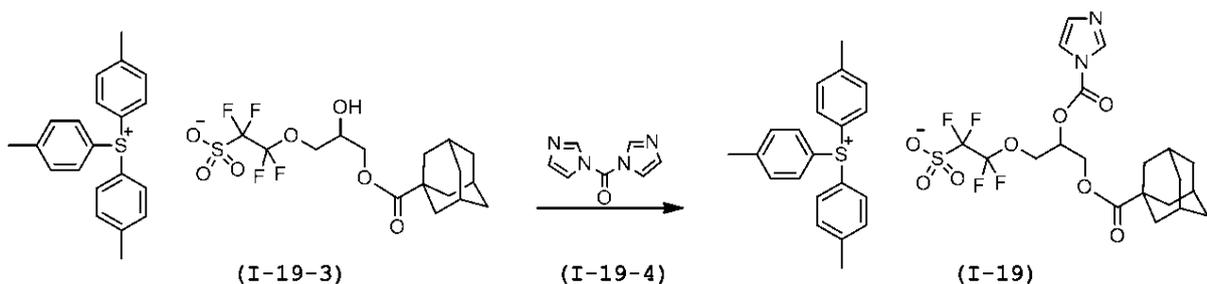
【 0 2 0 2 】



20

式 (I - 19 - 2) で表される塩 5 . 10 部と、クロロホルム 72 部とを混合した溶液に、N - メチルピロリジン 1 . 11 部と式 (I - 19 - 3) で表される化合物 2 . 10 部とを加えて得られた混合物を、23 で 4 時間攪拌した。反応混合溶液に 1 % シュウ酸溶液 100 部を加え、クロロホルムにより抽出し、イオン交換水で洗浄した。抽出した有機層を減圧濃縮し、得られた残渣にアセトニトリル、2 - メトキシ - 2 - メチルプロパンと n - ヘプタンの混合溶液を加えて攪拌した後、上澄みを除去し、残渣を乾燥することで、式 (I - 19 - 3) で表される塩 2 . 82 部を得た。

30



40

式 (I - 19 - 3) で表される塩 2 . 32 部及びクロロホルム 30 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。その後、式 (I - 19 - 4) で表される化合物 1 . 70 部を添加し、23 で 5 時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過し、回収されたろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 70 部及びイオン交換水 20 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 20 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。この水洗の操作をさらに 7 回行った。得られた有機層に活性炭 1 . 00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 24 部及びクロロホルム 6 部を加えて攪拌した。上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物

50

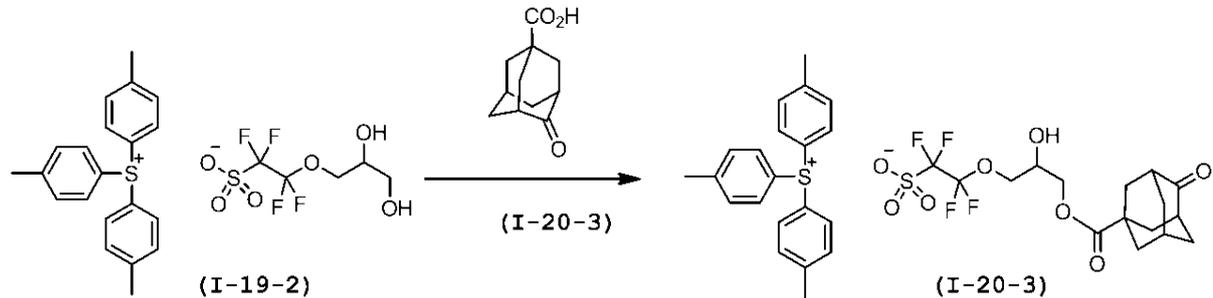
に、tert-ブチルメチルエーテル16部、n-ヘプタン16部及びクロロホルム4部を加えて攪拌した。上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式(I-19)で表される塩1.80部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 305.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 527.1

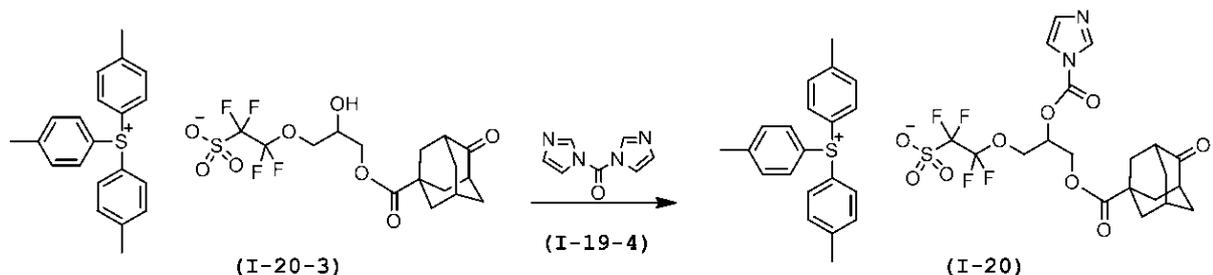
【0203】

実施例2：式(I-20)で表される塩の合成



式(I-20-3)で表される化合物7.12部と、クロロホルム28部とを混合した溶液に、1,1'-カルボニルジイミダゾール5.95部とを加えて得られた混合物を、23で3時間攪拌した。得られた反応混合溶液に、式(I-19-2)で表される塩14.10部とクロロホルム50部とを混合した溶液を加え、23で1時間攪拌した。反応混合溶液に炭酸カリウム水溶液を加え、クロロホルムにより抽出した。抽出した有機層をイオン交換水で洗浄した後、減圧濃縮した。得られた残渣にアセトニトリル2-メトキシ-2-メチルプロパンとn-ヘプタンの混合溶液を加えて攪拌した後、上澄みを除去し、残渣を乾燥することで、式(I-20-3)で表される塩12.00部を得た。

20



式(I-20-3)で表される塩2.36部及びクロロホルム30部を仕込み、23で30分間攪拌した。その後、式(I-19-4)で表される化合物1.70部を添加し、23で5時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過し、回収されたろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム70部及びイオン交換水20部を加え、23で30分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水20部を加え、23で30分間攪拌した。この水洗の操作をさらに7回行った。得られた有機層に活性炭1.00部を仕込み、23で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル24部及びクロロホルム6部を加えて攪拌した。上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル20部、n-ヘプタン15部及びクロロホルム5部を加えて攪拌した。上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮した。得られた濃縮物をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式(I-20)で表される塩1.80部を得た。

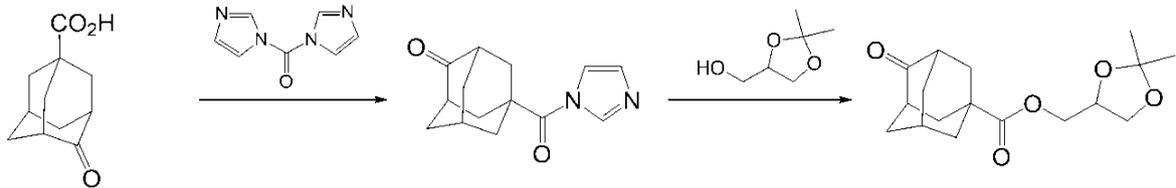
40

MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 305.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 541.1

【0204】

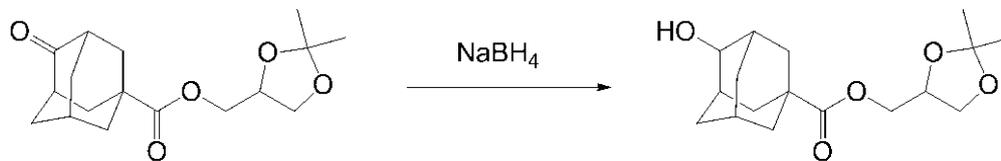
実施例3：式(I-7)で表される塩の合成



(I-7-1) (I-7-2) (I-7-3) (I-7-4) (I-7-5)  
 式(I-7-1)で表される化合物6.00部及びクロロホルム30部を仕込み、23  
 で30分間攪拌した。得られた混合物に、式(I-7-2)で表される化合物5.51  
 部を仕込み、60 で1時間攪拌することにより、式(I-7-3)で表される化合物を  
 含む溶液を得た。

10

得られた式(I-7-3)で表される化合物を含む溶液を23 まで冷却し、式(I-  
 7-4)で表される化合物3.67部及びクロロホルム3.67部の混合溶液を30分か  
 けて滴下し、さらに23 で12時間攪拌した。得られた反応マスに、イオン交換水15  
 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を3回行った。得られた有機層をろ過した後、回  
 収されたる液を濃縮することにより、式(I-7-5)で表される塩6.12部を得た。

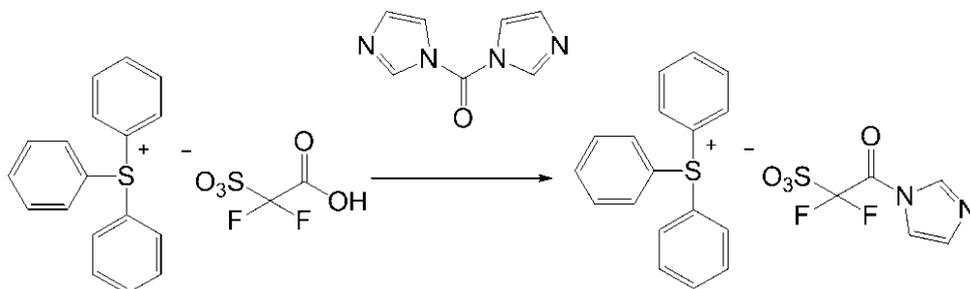


20

(I-7-5) (I-7-6)

式(I-7-5)で表される化合物5.00部及びアセトニトリル27.85部を仕込  
 み、23 で30分間攪拌した。得られた混合物を0 まで冷却し、水素化ホウ素ナトリ  
 ウム0.31部及びイオン交換水3.07部の混合溶液を10分かけて滴下し、更に、0  
 で2時間攪拌した。得られた反応溶液に、1N塩酸8.11部を仕込み、23 で30  
 分間攪拌した後、濃縮した。得られた濃縮マスに、クロロホルム44.56部及びイオン  
 交換水11.14部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を3回行った。得られた有機層  
 をろ過した後、回収されたる液を濃縮し、得られた濃縮マスに、N-ヘプタン37.70  
 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮する  
 ことにより、式(I-7-6)で表される化合物3.27部を得た。

30



(I-7-7)

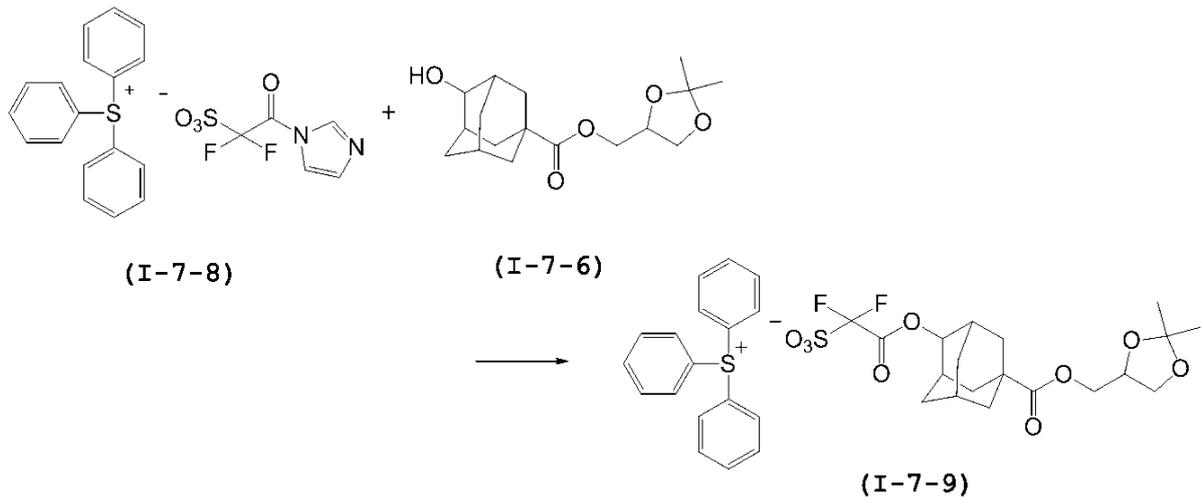
(I-7-2)

(I-7-8)

40

式(I-7-7)で表される塩を、特開2008-127367号公報に記載された方  
 法で合成した。

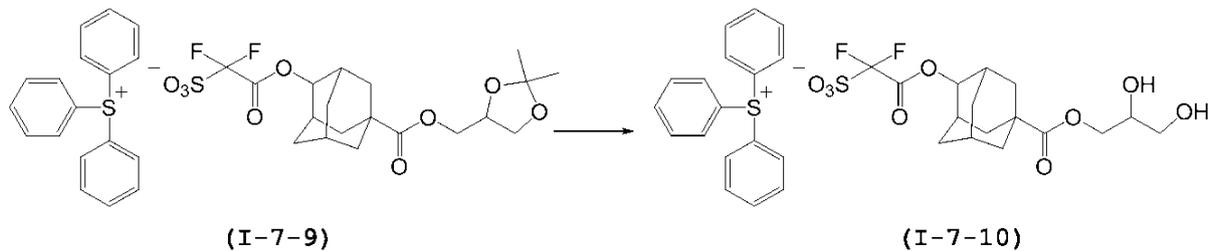
式(I-7-7)で表される塩3.87部及びアセトニトリル19.41部を仕込み、  
 30 で30分間攪拌した。得られた混合物に、式(I-7-2)で表される化合物1.  
 71部を仕込み、80 で1時間攪拌することにより、式(I-7-8)で表される化  
 合物を含む溶液を得た。



10

得られた式 ( I - 7 - 8 ) で表される化合物を含む溶液を 23 まで冷却し、式 ( I - 7 - 6 ) で表される化合物 3 . 27 部及びアセトニトリル 3 . 27 部の混合溶液を仕込み、80 で 12 時間攪拌した。得られた反応マスを濃縮した後、得られた濃縮マスを、クロロホルム 38 . 82 部及びイオン交換水 9 . 70 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 5 回行った。得られた有機層に活性炭 1 . 00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 37 . 90 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセトニトリルに溶解し、濃縮した。その後、得られた濃縮物に、アセトニトリル 1 . 84 部及び tert - ブチルメチルエーテル 27 . 60 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式 ( I - 7 - 9 ) で表される塩 2 . 96 部を得た。

20

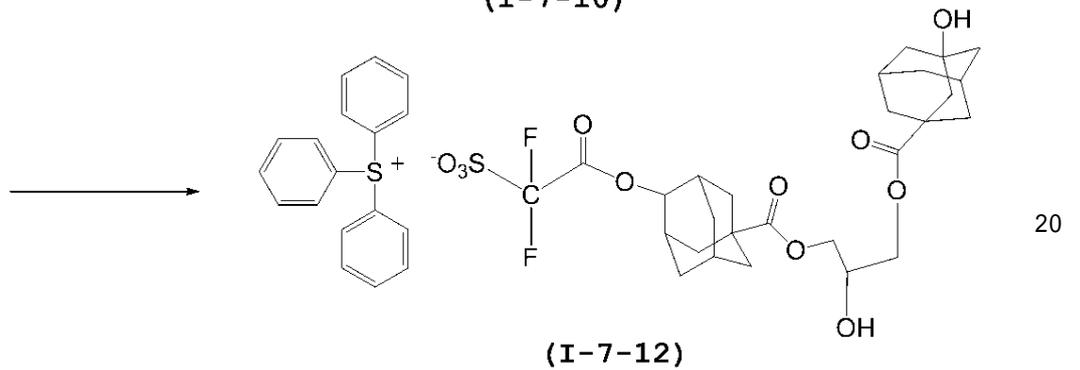
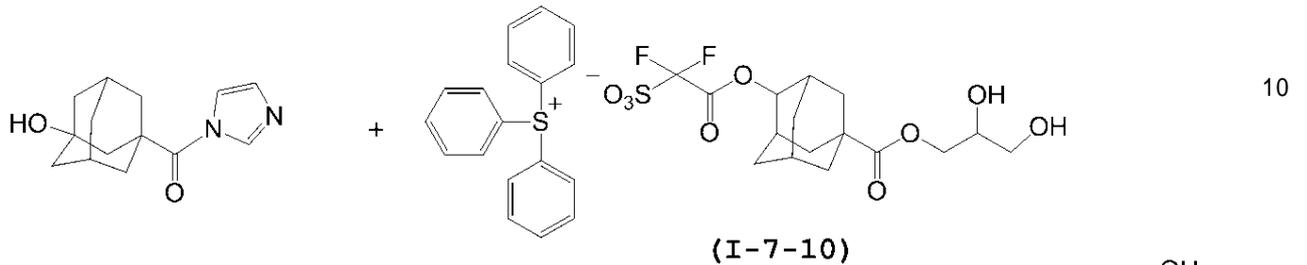
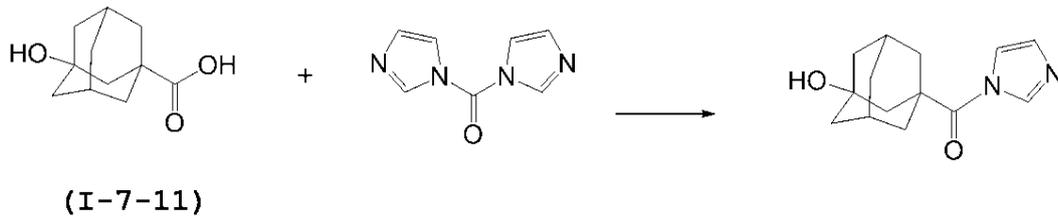


30

式 ( I - 7 - 9 ) で表される塩 2 . 96 部及びアセトニトリル 16 . 80 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。得られた混合物にシュウ酸 0 . 10 部及びイオン交換水 0 . 51 部の混合溶液を添加し、80 で 10 時間攪拌した後、濃縮した。得られた濃縮マスを、クロロホルム 40 . 32 部、イオン交換水 10 . 08 部及び 28 % アンモニア水 0 . 3 部を仕込み、攪拌、分液を行った。得られた有機層に、アセトニトリル 3 . 36 部及びイオン交換水 10 . 08 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 2 回行った。得られた有機層をろ過した後、回収されたる液を濃縮し、得られた濃縮マスを、tert - ブチルメチルエーテル 16 . 75 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式 ( I - 7 - 10 ) で表される化合物 1 . 09 部を得た。

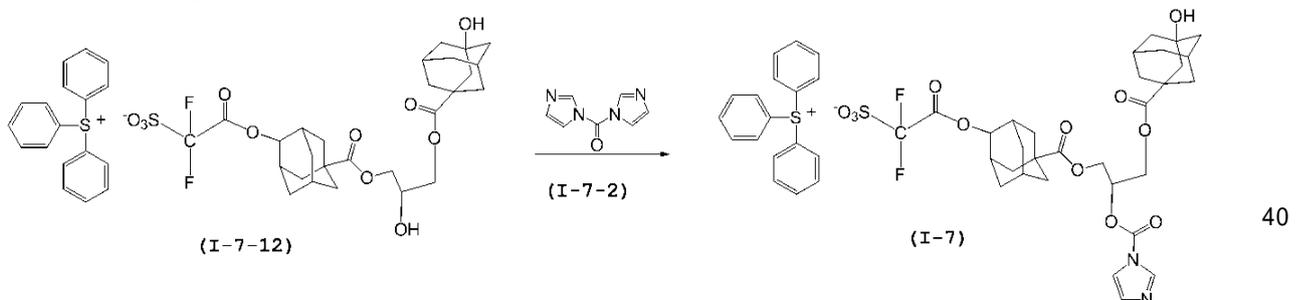
40

【 0 2 0 5 】



式 ( I - 7 - 1 1 ) で表される化合物 0 . 2 8 部及びクロロホルム 1 0 部を混合した溶液に、1 , 1 ' - カルボニルジイミダゾール 0 . 2 4 部を加えた。得られた混合物を、2 3 で 3 時間攪拌した。得られた反応溶液に、式 ( I - 7 - 1 0 ) で表される塩 1 . 0 0 部及びクロロホルム 1 0 . 0 0 部を混合した溶液を加え、2 3 で 1 時間攪拌した。反応混合溶液に炭酸カリウム水溶液を加え、クロロホルムにより抽出した。抽出した有機層をイオン交換水で洗浄した後、濃縮した。得られた残渣をアセトニトリルに溶解し、濃縮した。

その後、得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 6 . 2 5 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式 ( I - 7 - 1 2 ) で表される塩 0 . 7 8 部を得た。



式 ( I - 7 - 1 2 ) で表される塩 0 . 6 8 部及びクロロホルム 1 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合物に、式 ( I - 7 - 2 ) で表される化合物 0 . 4 3 部を添加し、2 3 で 5 時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過し、回収されたる液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 7 0 部及びイオン交換水 2 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 2 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。この水洗の操作をさらに 5 回行った。得られた有機層に活性炭 0 . 3 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 1 0 部を加えて攪拌した

。上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮することにより、式 ( I - 7 ) で表される塩 0 . 7 0 部を得た。

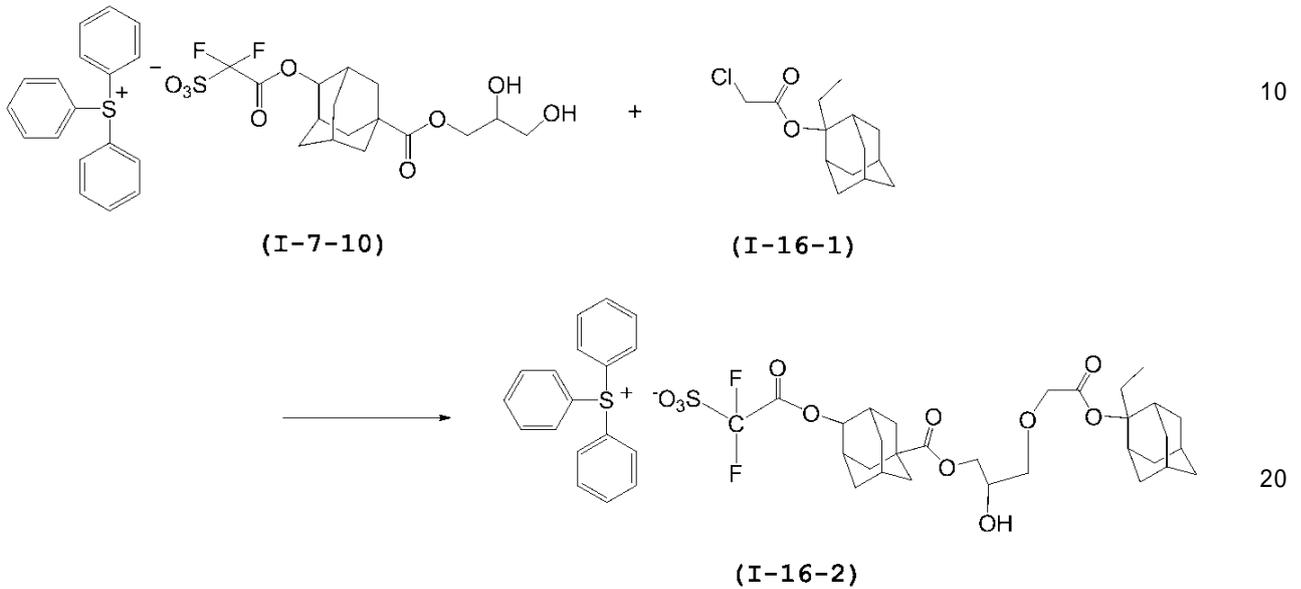
【 0 2 0 6 】

MASS ( ESI ( + ) Spectrum ) : M <sup>+</sup> 263 . 1

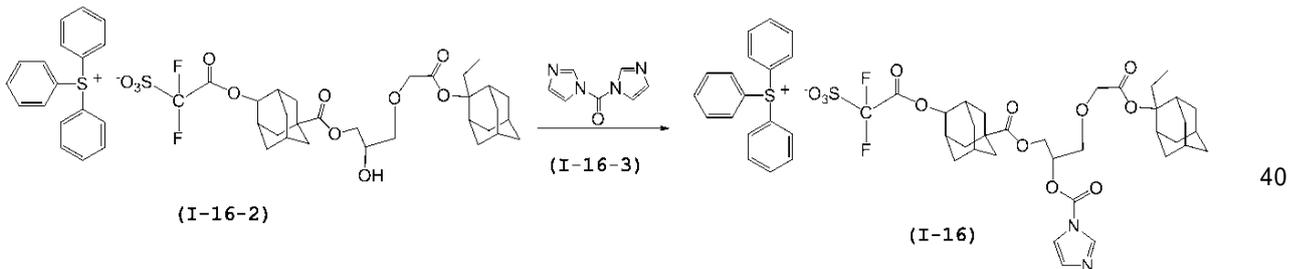
MASS ( ESI ( - ) Spectrum ) : M <sup>-</sup> 699 . 2

【 0 2 0 7 】

実施例 4 : 式 ( I - 1 6 ) で表される塩の合成



式 ( I - 7 - 1 0 ) で表される塩 1 . 0 0 部及びクロロホルム 1 0 . 0 0 部を仕込み、23 で 3 0 分間攪拌した後、ピリジン 0 . 1 4 部を仕込み、40 に昇温した。得られた混合物に、式 ( I - 1 6 - 1 ) で表される化合物 0 . 3 7 部及びクロロホルム 5 部の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、40 で 8 時間攪拌し、23 に温度を下げた。得られた反応溶液に、イオン交換水 1 0 部を添加、攪拌し、分液により有機層を回収した。回収された有機層に、5 の 1 0 % 炭酸カリウム水溶液 1 0 部を添加して洗浄し、分液して有機層を回収した後、回収された有機層にさらに、イオン交換水 1 0 部を添加して水洗し、分液を行って有機層を回収した。この水洗操作を 3 回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮した後、得られた残渣をアセトニトリルに溶解し、濃縮した。その後、得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 5 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式 ( I - 1 6 - 2 ) で表される塩 0 . 3 8 部を得た。



式 ( I - 1 6 - 2 ) で表される塩 0 . 3 6 部及びクロロホルム 5 部を仕込み、23 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合物に、式 ( I - 1 6 - 3 ) で表される化合物 0 . 2 2 部を添加し、23 で 5 時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過し、回収されたろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 2 0 部及びイオン交換水 1 0 部を加え、23 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 1 0 部を加え、23 で 3 0 分間攪拌した。この水洗の操作をさらに 5 回行った。得られた有機層に活性炭 0 . 1 0 部を仕込み、23 で 3 0 分間攪拌し、ろ過した。ろ液

を濃縮し、得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル5部を加えて攪拌した。上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮することにより、式(I-16)で表される塩0.33部を得た。

【0208】

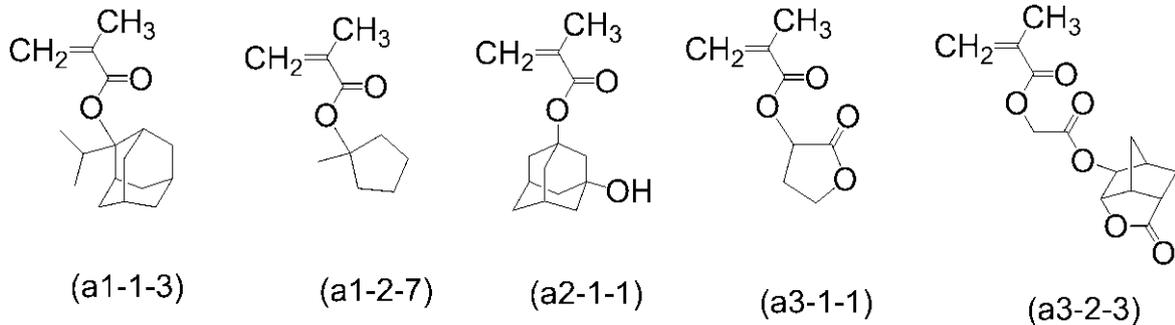
MASS (ESI (+) Spectrum) :  $M^+$  263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) :  $M^-$  741.3

【0209】

樹脂(A)の合成

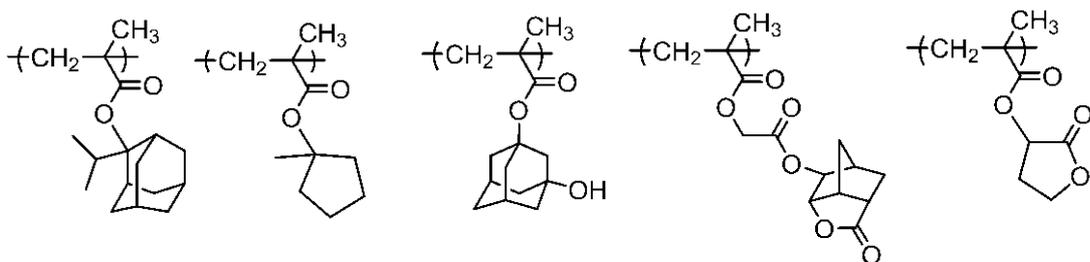
樹脂(A)の合成に使用した化合物(モノマー)を下記に示す。以下、化合物の式番号に従って、「モノマー(a1-1-3)」等という。



【0210】

合成例1〔樹脂A1の合成〕

モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-2-7)、モノマー(a2-1-1)、モノマー(a3-2-3)及びモノマー(a3-1-1)を、そのモル比〔モノマー(a1-1-3) : モノマー(a1-2-8) : モノマー(a2-1-1) : モノマー(a3-2-3) : モノマー(a3-1-1)〕が、28 : 15 : 5 : 20 : 32の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%となるように添加した。これを75℃で約5時間加熱することにより重合した。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール : 水 = 4 : 1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が $7.5 \times 10^3$ である共重合体を収率63%で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。



【0211】

(レジスト組成物の調製)

以下に示す成分の各々を表5に示す質量部で混合して溶剤に溶解させた後、孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターでろ過して、レジスト組成物を調製した。

【0212】

【表 5】

レジスト組成物	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	PB/PEB
組成物1	A1=10部	B1-21/I-19=2/0.15部	---	100°C/100°C
組成物2	A1=10部	B1-21/I-20=2/0.15部	---	100°C/100°C
組成物3	A1=10部	B1-21/I-19=2/0.15部	C1=0.05部	100°C/100°C
組成物4	A1=10部	B1-21/I-20=2/0.15部	C1=0.05部	100°C/100°C
組成物5	A1=10部	B1-21/I-7=2/0.15部	---	100°C/100°C
組成物6	A1=10部	B1-21/I-16=2/0.15部	---	100°C/100°C
比較組成物1	A1=10部	B1-21/BX=2/0.15部	---	100°C/100°C

10

## 【 0 2 1 3 】

&lt; 樹脂 ( A ) &gt;

A 1 : 樹脂 A 1

## 【 0 2 1 4 】

&lt; 塩 ( I ) &gt;

I - 1 9 : 式 ( I - 1 9 ) で表される塩

I - 2 0 : 式 ( I - 2 0 ) で表される塩

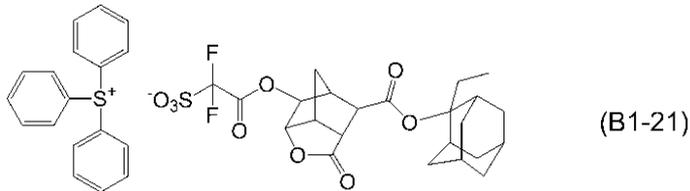
I - 7 : 式 ( I - 7 ) で表される塩

I - 1 6 : 式 ( I - 1 6 ) で表される塩

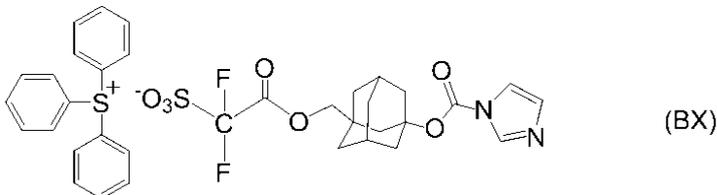
&lt; 酸発生剤 ( B ) &gt;

B 1 - 2 1 : 式 ( B 1 - 2 1 ) で表される塩 ; 特開 2 0 1 1 - 1 2 6 8 6 9 号公報記載の方法で合成

20



B X : 式 ( B X ) で表される塩 ; 特開 2 0 1 2 - 7 2 1 0 9 号公報記載の方法で合成



30

&lt; 塩基性化合物 ( C ) : クエンチャー &gt;

C 1 : テトラ - n - ブチルアンモニウムサリチラート ( 東京化成工業 ( 株 ) 製 )

&lt; 溶剤 &gt;

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4 0 0 部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 1 5 0 部

- ブチロラクトン 5 部

40

## 【 0 2 1 5 】

実施例 1 1 ~ 1 6 及び比較例 1

( レジスト組成物の電子線露光評価 )

6 インチのシリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上で、ヘキサメチルジシラザンを用いて 9 0 で 6 0 秒処理した。このシリコンウェハに、レジスト組成物を、組成物層の膜厚が 0 . 0 4 μ m となるようにスピコートした。その後、ダイレクトホットプレート上で、表 5 の「PB」欄に示す温度で 6 0 秒間プリベークして組成物層を形成した。ウェハ上に形成された組成物層に、電子線描画機〔 ( 株 ) 日立製作所製の「H L - 8 0 0 D 5 0 k e V」〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを

50

直接描画した。

露光後、ホットプレート上にて表5の「PEB」欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行うことにより、レジストパターンを得た。

得られたレジストパターン(ラインアンドスペースパターン)を走査型電子顕微鏡で観察し、60nmのラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが1:1となる露光量を実効感度とした。

【0216】

<パターン倒れ評価>

パターン倒れ評価(PCM):60nmのラインアンドスペースパターンにおいて、露光量をアップさせた時、線幅が55nmより細くなっても倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察されない場合を、55nm以上の線幅で、倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察される場合を×とした。

その結果を表6に示す。括弧内の数字は、倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察されなかったレジストパターンの最小線幅(nm)を示す。

【0217】

【表6】

	レジスト組成物	PCM(nm)
実施例11	組成物1	○(50)
実施例12	組成物2	○(51)
実施例13	組成物3	○(50)
実施例14	組成物4	○(52)
実施例15	組成物5	○(49)
実施例16	組成物6	○(48)
比較例1	比較組成物1	×(56)

【0218】

実施例17、18

(レジスト組成物のEUV露光評価)

8インチのシリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上で、ヘキサメチルジシラザンを用いて90で60秒処理した。このシリコンウェハに、レジスト組成物を組成物層の膜厚が0.035μmとなるようにスピコートした。

その後、ダイレクトホットプレート上で、表5の「PB」欄に示す温度で60秒間プリベークして組成物層を形成した。ウェハ上に形成された組成物層に、EUV露光機を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。

露光後、ホットプレート上にて表5の「PEB」欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行うことにより、レジストパターンを得た。

得られたレジストパターン(ラインアンドスペースパターン)を走査型電子顕微鏡で観察し、線幅40nmのラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが1:1となる露光量を実効感度とした。

【0219】

<パターン倒れ評価>

パターン倒れ評価(PCM):40nmのラインアンドスペースパターンにおいて、露光量をアップさせた時、線幅が30nmより細くなっても倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察されない場合を、30nm以上の線幅で、倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察される場合を×とした。

その結果を表7に示す。括弧内の数字は、倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察されなかったレジストパターンの最小線幅(nm)を示す。

【0220】

10

20

30

40

50

【表 7】

	レジスト組成物	P C M(nm)
実施例17	組成物1	○(24)
実施例18	組成物6	○(22)

## 【産業上の利用可能性】

## 【0221】

本発明のレジスト組成物は、レジストパターン製造時のパターン倒れ耐性に優れるため、半導体の微細加工に好適であり、産業上、極めて有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 増山 達郎  
大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開2012-072109(JP,A)  
特開2012-230362(JP,A)  
特開2011-051981(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 7 D  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )