

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6327066号
(P6327066)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日(2018.4.27)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8F	20/28	(2006.01)	CO8F	20/28	
GO3F	7/039	(2006.01)	GO3F	7/039	GO1
GO3F	7/038	(2006.01)	GO3F	7/038	GO1
HO1L	21/027	(2006.01)	HO1L	21/30	HO2R

請求項の数 7 (全 96 頁)

(21) 出願番号	特願2014-175087 (P2014-175087)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成26年8月29日(2014.8.29)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2015-71744 (P2015-71744A)		東京都中央区新川二丁目2番1号
(43) 公開日	平成27年4月16日(2015.4.16)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成29年6月6日(2017.6.6)		弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2013-181852 (P2013-181852)	(74) 代理人	100151909
(32) 優先日	平成25年9月3日(2013.9.3)		弁理士 坂元 徹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	吉田 勲
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		(72) 発明者	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
		審査官	藤井 勲

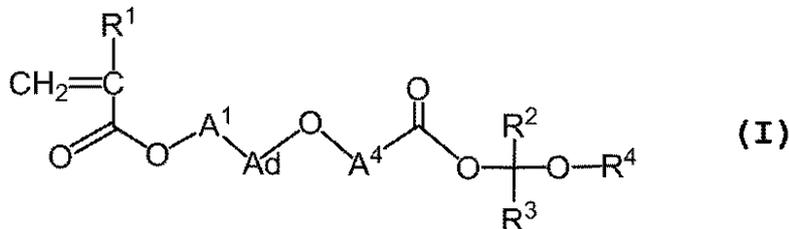
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、樹脂、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)で表される化合物。



[式(I)中、

R¹は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。R²及びR³は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1～6の1価の飽和炭化水素基を表す。R⁴は、炭素数1～6の直鎖もしくは炭素数3～6の分岐の1価の飽和炭化水素基又は炭素数5～12の1価の脂環式飽和炭化水素基を含む基を表す。R⁴が、炭素数1～6の直鎖もしくは炭素数3～6の分岐の1価の飽和炭化水素基を表す場合、R³及びR⁴は、互いに結合してそれらが結合する炭素原子と酸素原子とともに炭素数2～8の複素環を形成してもよい。

A^1 は、単結合又は $* - A^2 - X^1 - (A^3 - X^2)_a -$ を表す。

A^d は 2 価のアダマンタンジイル基を表す。

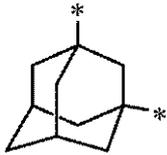
A^2 、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表す。

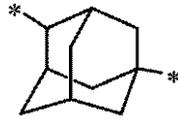
a は、0 又は 1 を表す。]

【請求項 2】

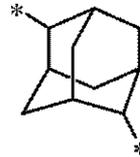
A^d が、式 (Ad-1) ~ 式 (Ad-3) のいずれかで表される化合物である請求項 1 記載の化合物。



(Ad-1)



(Ad-2)



(Ad-3)

10

【請求項 3】

A^1 が、単結合である請求項 1 又は 2 記載の化合物。

【請求項 4】

R^4 が、炭素数 5 ~ 10 の 1 価の脂環式炭化水素基である 1 ~ 3 のいずれか一項記載の化合物。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載の化合物に由来する構造単位を含む樹脂。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載の樹脂及び酸発生剤を含有するレジスト組成物。

【請求項 7】

(1) 請求項 6 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。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

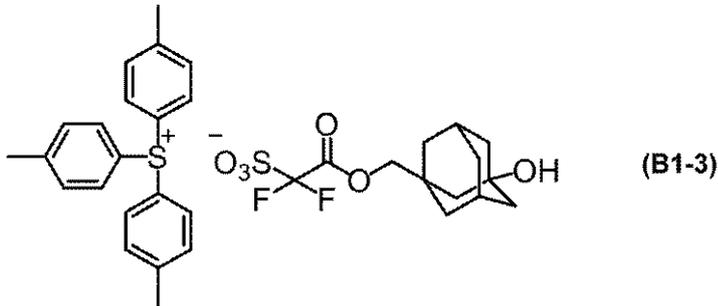
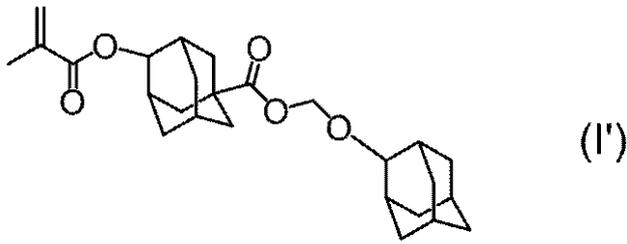
本発明は、化合物、樹脂、レジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、下記式 (I') で表される化合物が記載されている。また、式 (I') で表される化合物に由来する化合物と酸発生剤 (B1-3) とを含有するレジスト組成物が記載されている。

40



10

【0003】

また、レジスト組成物から、フォトリソグラフィによりレジストパターンを形成する際、アルカリ現像液で現像するとポジ型レジストパターンが得られ、有機溶剤で現像するとネガ型レジストパターンが得られることが知られている（非特許文献1）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-007031号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】テクノタイムズ社発行 月刊ディスプレイ '11 6月号 p.31

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

式(I')で表される化合物に由来する構造単位を含む樹脂を含有するレジスト組成物では、得られるネガ型レジストパターン時のフォーカスマージン(DOF)が必ずしも満足できない場合があった。

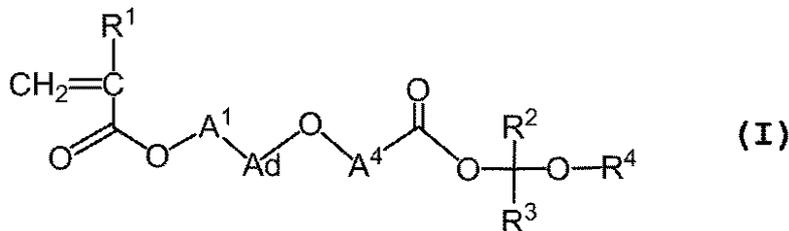
30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の発明を含む。

(1) 式(I)で表される化合物。



40

[式(I)中、

R¹は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数1~6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

R²及びR³は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~6の1価の飽和炭化水素基を表す。

R⁴は、炭素数1~6の直鎖もしくは炭素数3~6の分岐の1価の飽和炭化水素基又は

50

炭素数 5 ~ 12 の 1 価の脂環式炭化水素基を含む基を表す。R⁴ が、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは炭素数 3 ~ 6 の分岐の 1 価の飽和炭化水素基を表す場合、R³ 及び R⁴ は、それらが結合する炭素原子と酸素原子とともに炭素数 2 ~ 8 の複素環を形成してもよい。

A¹ は、単結合又は * - A² - X¹ - (A³ - X²)_a - を表す。

Ad は 2 価のアダマンタンジイル基を表す。

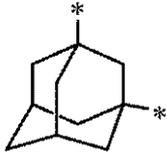
A²、A³ 及び A⁴ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

X¹ 及び X² は、それぞれ独立に、- O -、- C O - O - 又は - O - C O - を表す。

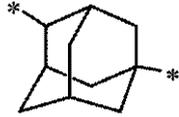
a は、0 又は 1 を表す。]

[2] Ad が、式 (Ad - 1) ~ 式 (Ad - 3) のいずれかで表される 2 価の基である [1] 記載の化合物。

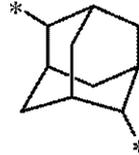
10



(Ad-1)



(Ad-2)



(Ad-3)

[3] A¹ が、単結合である [1] 又は [2] 記載の化合物。

[4] R⁴ が、炭素数 5 ~ 10 の脂環式炭化水素基である [1] ~ [3] のいずれか一項記載の化合物。

20

[5] [1] ~ [4] のいずれか一項記載の化合物に由来する構造単位を含む樹脂。

[6] [1] ~ [5] のいずれか一項記載の樹脂及び酸発生剤を含有するレジスト組成物。

[7] (1) [6] 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。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明の化合物、該化合物に由来する構造単位を含む樹脂、該樹脂を含有するレジスト組成物によれば、優れたフォーカスマージン (DOF) のネガ型レジストパターンを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

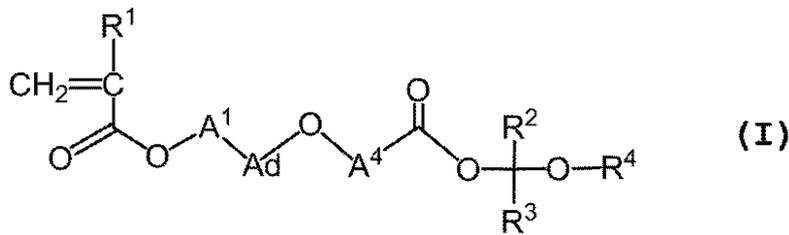
【0009】

本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「CH₂=CH-CO-」又は「CH₂=C(CH₃)-CO-」の構造を有するモノマーの少なくとも 1 種を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも 1 種」及び「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも 1 種」を意味する。

40

【0010】

< 式 (I) で表される化合物 >



[式 (I) 中、

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

R^2 及び R^3 は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の 1 価の飽和炭化水素基を表す。

R^4 は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐の 1 価の飽和炭化水素基あるいは炭素数 5 ~ 12 の 1 価の脂環式炭化水素基を含む基を表す。 R^4 が、炭素数 1 ~ 6 の 1 価の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基を表す場合、 R^3 及び R^4 は、それらが結合する炭素原子と酸素原子とともに炭素数 2 ~ 8 の複素環を形成してもよい。

A^1 は、単結合又は $* - A^2 - X^1 - (A^3 - X^2)_a -$ を表す。

Ad は 2 価のアダマンタンジイル基を表す。

A^2 、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表す。

a は、0 又は 1 を表す。]

【 0 0 1 1 】

R^1 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基及び n -ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基及びエチル基である。

R^1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

R^1 のハロゲン原子を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ sec -ブチル基、ペルフルオロ $tert$ -ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルクロロメチル基、ペルプロモメチル基及びペルヨードメチル基等が挙げられる。

R^1 は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

A^2 、 A^3 及び A^4 の炭素数 1 ~ 6 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、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基及びヘキサン - 1, 6 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基や、直鎖状アルカンジイル基に、アルキル基 (特に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等) の側鎖を有したものの、エタン - 1, 1 - 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 - ジイル基及び 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^2 、 A^3 及び A^4 は、好ましくは炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルカンジイル基である。

A^1 は、単結合又は $* - A^2 - CO - O -$ であることが好ましく、単結合、 $-CH_2 - CO - O -$ 又は $-C_2H_4 - CO - O -$ であることがより好ましく、単結合であることがさらに好ましい。

【 0 0 1 3 】

$* - A^2 - X^1 - (A^3 - X^2)_a -$ としては、 $* - A^2 - O -$ 、 $* - A^2 - CO - O -$

10

20

30

40

50

-、* - A² - O - CO -、* - A² - CO - O - A³ - CO - O -、* - A² - O - CO - A³ - O -、* - A² - O - A³ - CO - O -、* - A² - CO - O - A³ - O - CO -、* - A² - O - CO - A³ - O - CO -、* - A² - O - CO - O -、* - A² - CO - O - A³ - CO - O - 又は * - A² - O - A³ - CO - O - が好ましい。

【0014】

A⁴ は、メチレン基又はエタン - 1, 1 - ジイル基であることが好ましい。

【0015】

R² 及び R³ の炭素数 1 ~ 6 の 1 価の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；及びこれらを組み合わせることにより形成される基が挙げられる。

10

R⁴ の炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは炭素数 3 ~ 6 の分岐の 1 価の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のアルキル基が挙げられる。

R⁴ の炭素数 5 ~ 12 の 1 価の脂環式飽和炭化水素基を含む基としては、炭素数 5 ~ 12 の 1 価の脂環式炭化水素基、及び、炭素数 5 ~ 12 の 1 価の脂環式飽和炭化水素基と炭素数 1 ~ 6 の 1 価の飽和炭化水素基とを組み合わせることにより形成される基等が挙げられ、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルナル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基等が挙げられる。

20

R² 及び R³ は、水素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

R⁴ は、炭素数 5 ~ 10 の 1 価の脂環式炭化水素基であることが好ましく、炭素数 5 ~ 10 の 1 価の単環の脂環式炭化水素基であることがより好ましく、シクロヘキシル基であることがさらに好ましい。

R⁴ は、メチル基、エチル基又はプロピル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。

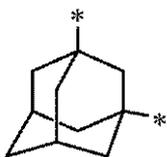
【0016】

R³ 及び R⁴ が一緒になってそれらが結合する炭素原子と酸素原子とともに形成する複素環としては、オキシラン環、オキセタン環、オキソラン環、テトラヒドロピラン環等が挙げられる。

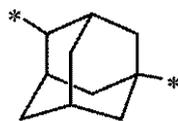
30

【0017】

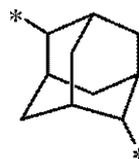
Ad は、式 (Ad - 1) ~ 式 (Ad - 3) のいずれかで表される 2 価の基であることが好ましく、式 (Ad - 1) 又は式 (Ad - 2) で表される 2 価の基であることがより好ましく、式 (Ad - 1) で表される 2 価の基であることがさらに好ましい。



(Ad-1)



(Ad-2)

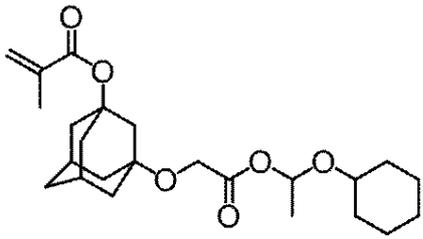


(Ad-3)

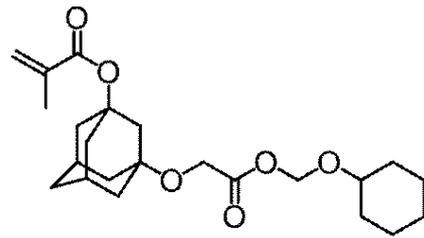
40

【0018】

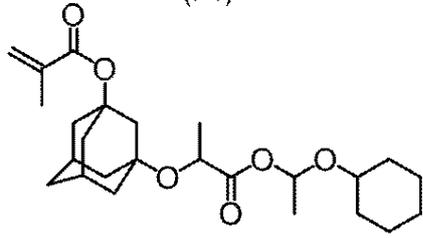
式 (I) で表される化合物は、下記式で表される化合物が挙げられる。



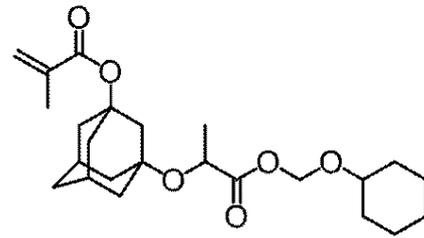
(I-1)



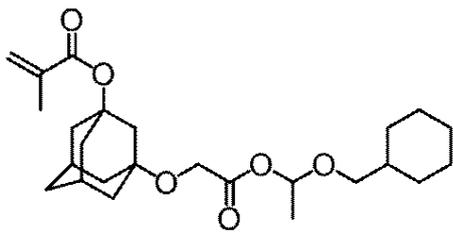
(I-2)



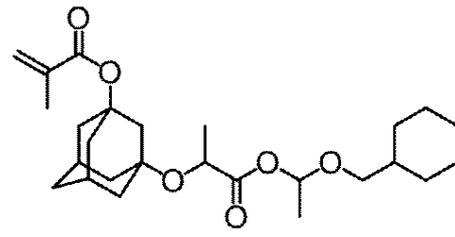
(I-3)



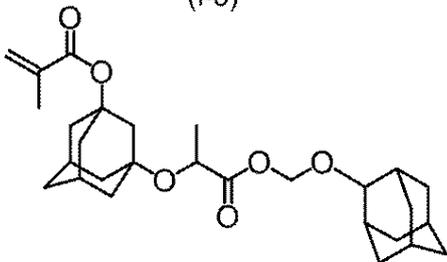
(I-4)



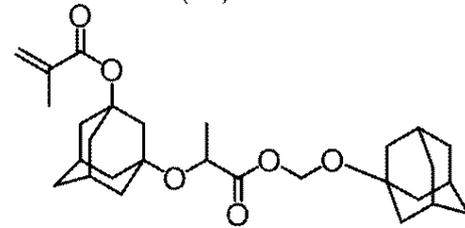
(I-5)



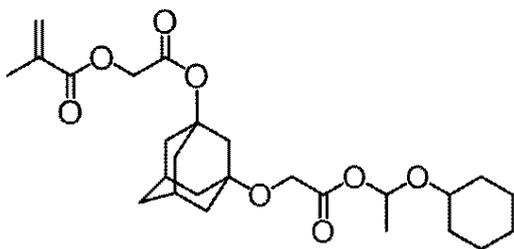
(I-6)



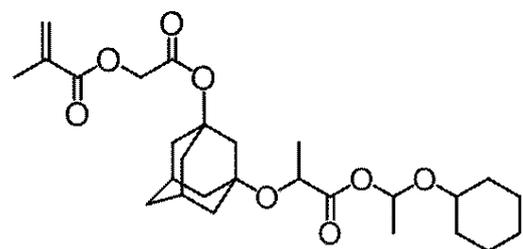
(I-7)



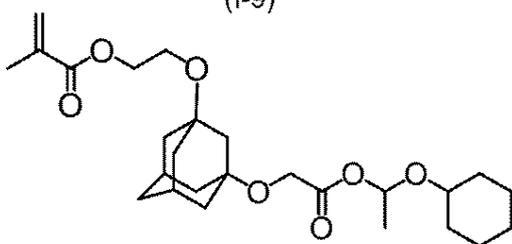
(I-8)



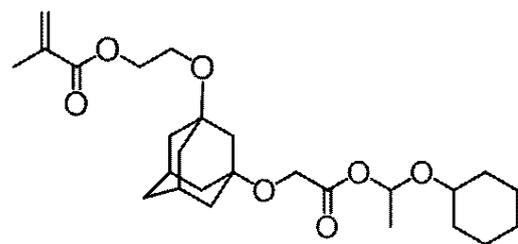
(I-9)



(I-10)



(I-11)



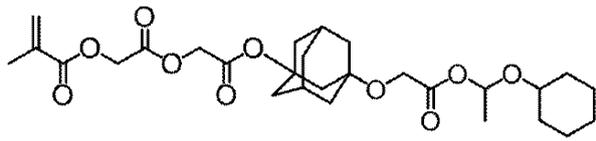
(I-12)

10

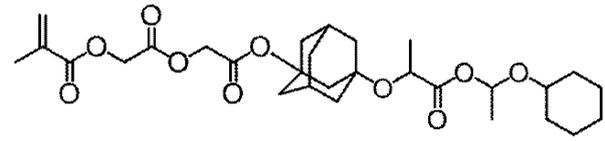
20

30

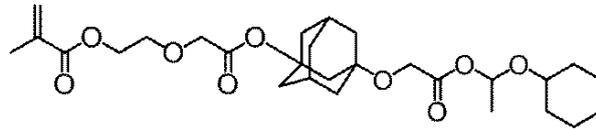
40



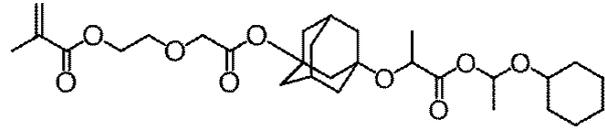
(I-13)



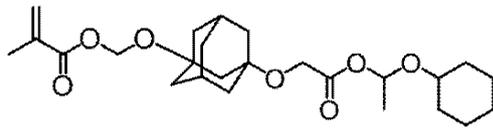
(I-14)



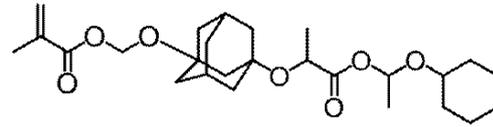
(I-15)



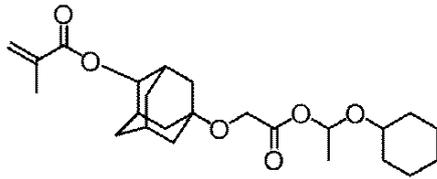
(I-16)



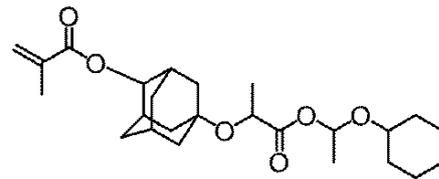
(I-17)



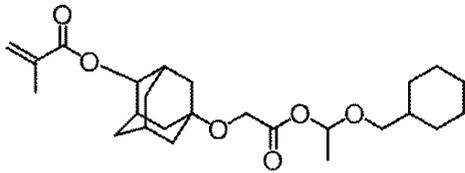
(I-18)



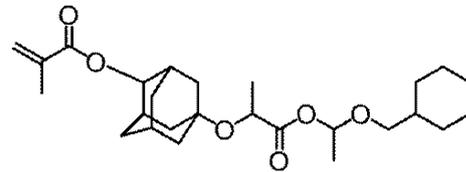
(I-19)



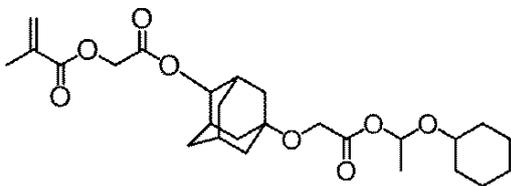
(I-20)



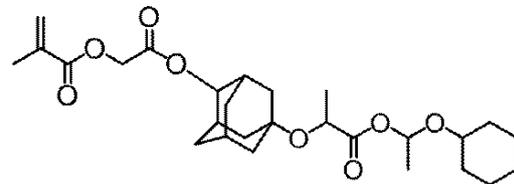
(I-21)



(I-22)



(I-23)



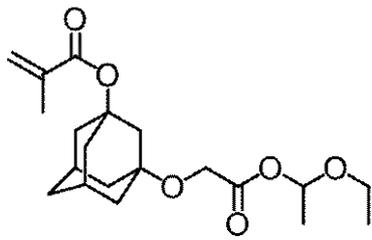
(I-24)

【 0 0 2 0 】

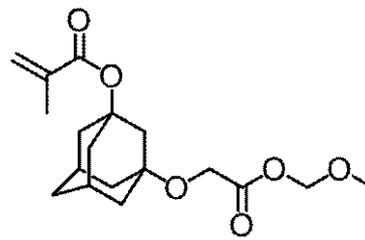
10

20

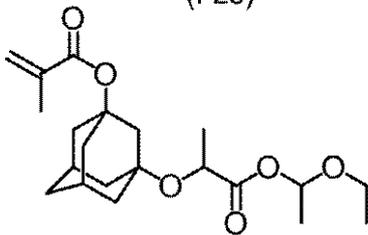
30



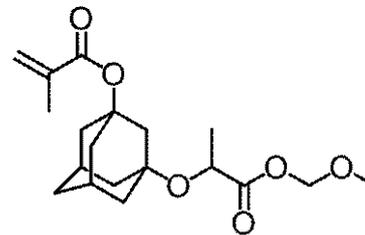
(I-25)



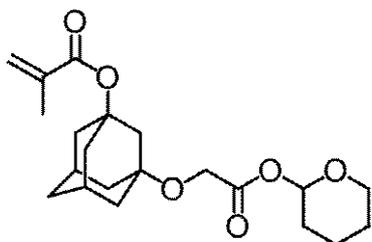
(I-26)



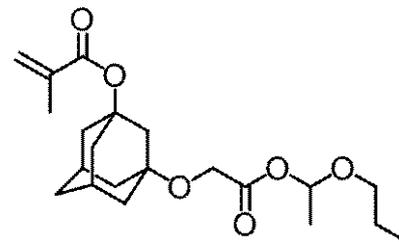
(I-26)



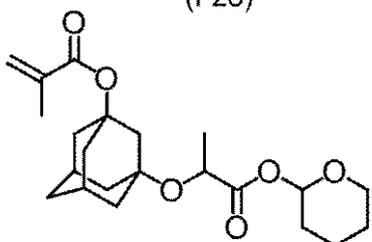
(I-27)



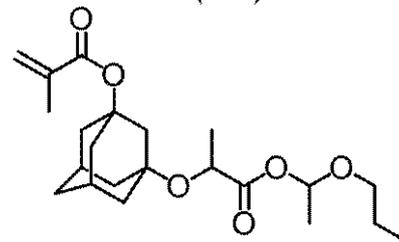
(I-28)



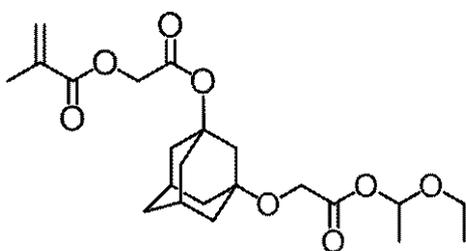
(I-29)



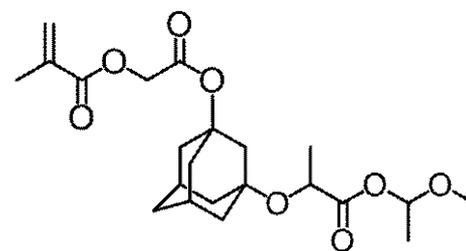
(I-30)



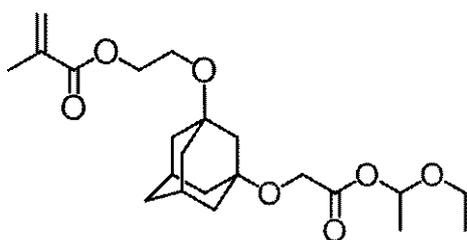
(I-31)



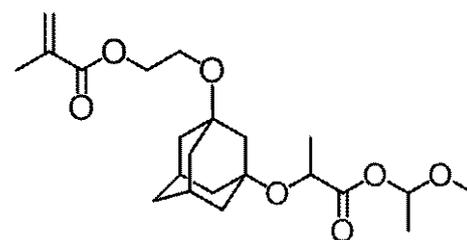
(I-32)



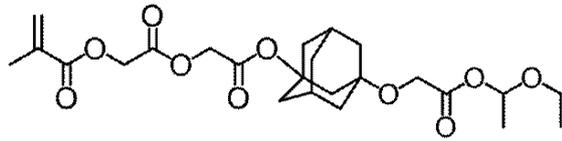
(I-33)



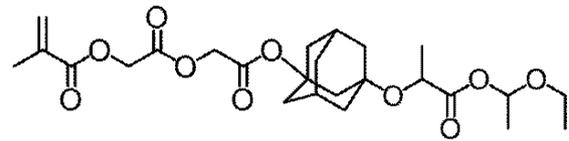
(I-34)



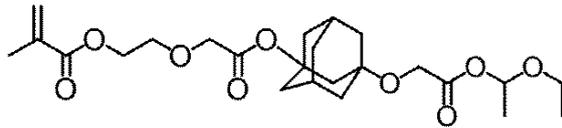
(I-35)



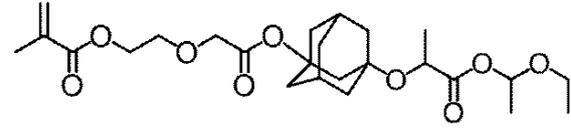
(I-36)



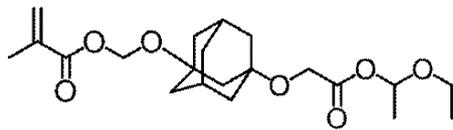
(I-37)



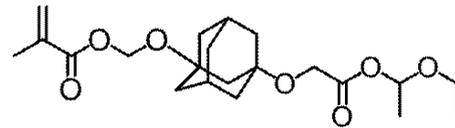
(I-38)



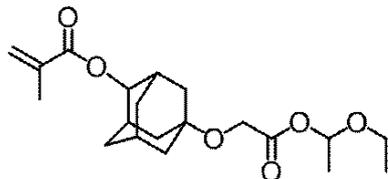
(I-39)



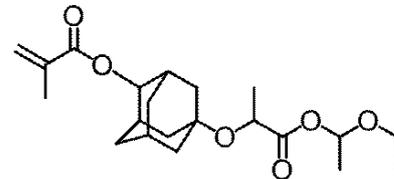
(I-40)



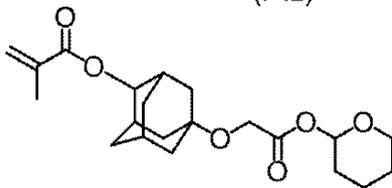
(I-41)



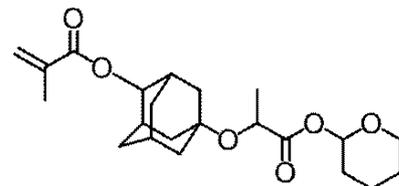
(I-42)



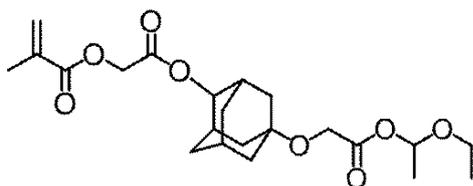
(I-43)



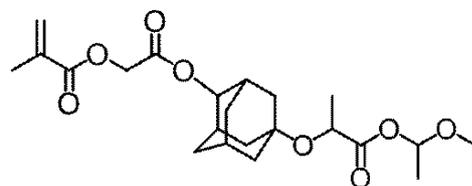
(I-44)



(I-45)

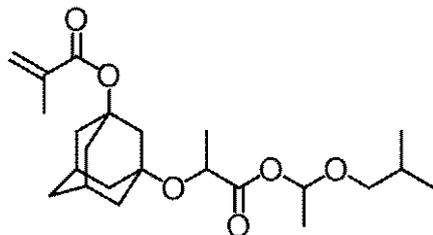


(I-46)

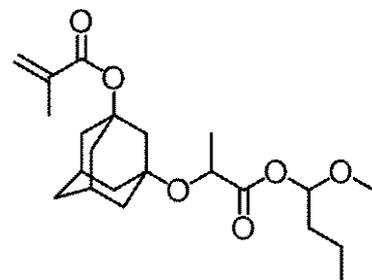


(I-47)

【 0 0 2 2 】



(I-48)



(I-49)

【 0 0 2 3 】

10

20

30

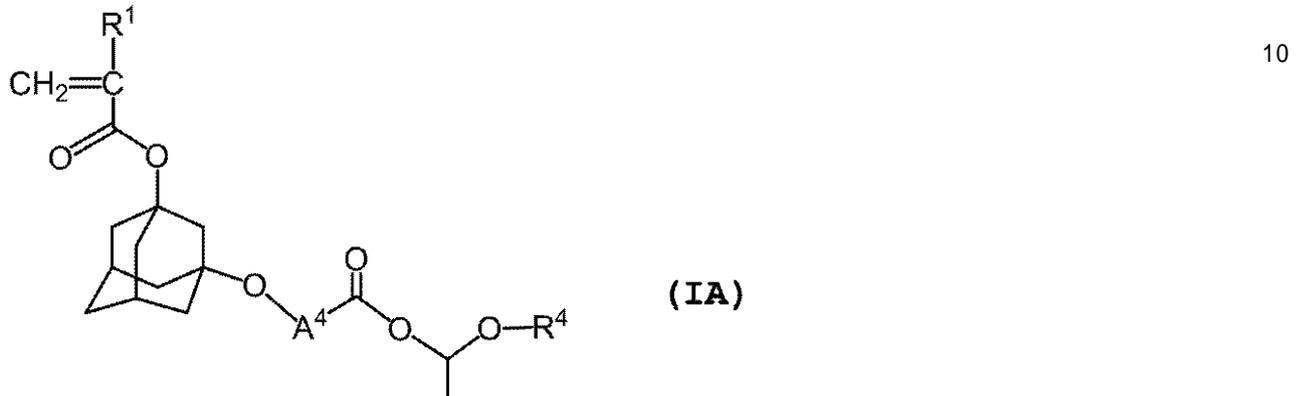
40

50

式(I-1)~式(I-49)でそれぞれ表される化合物において、 R^1 に相当するメチル基が水素原子で置き換わった化合物も、化合物(I)の具体例として挙げるができる。

【0024】

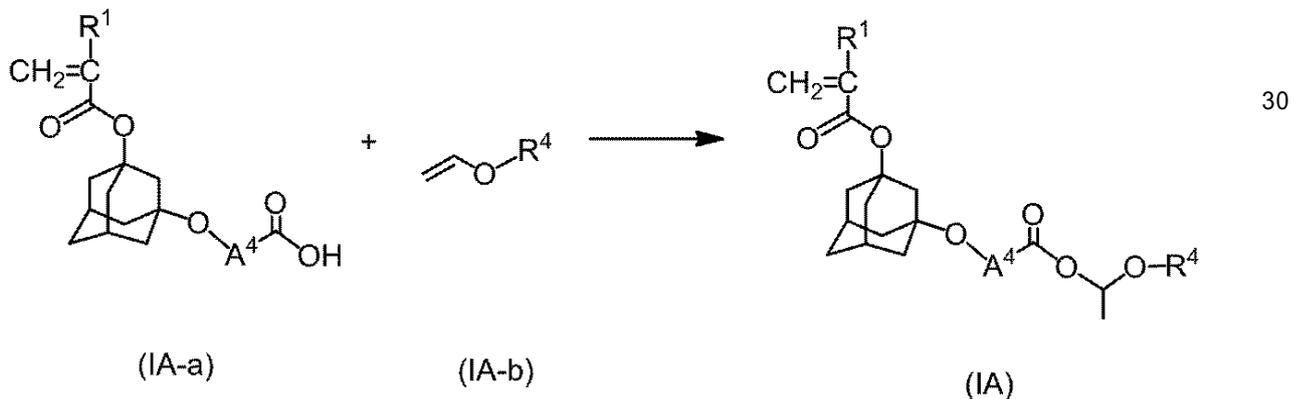
次に、化合物(I)の製造方法について説明する。例えば、式(I)において A^1 が単結合、 A^d が式(A d - 1)で表される2価の基、 R^2 が水素原子、 R^3 がメチル基である式(IA)で表される化合物の製造方法を下記に示す。各式において、符号の定義は前記と同義である。



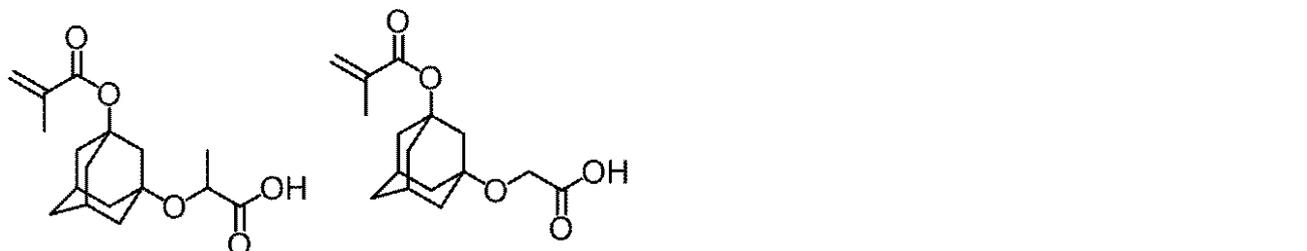
【0025】

式(IA-a)で表される化合物と式(IA-b)で表される化合物とを酸触媒の存在下、溶媒中で、反応させることにより、式(IA-c)で表される化合物を得ることができる。溶媒としては、クロロホルム、tert-ブチルメチルエーテル等が挙げられる。酸触媒としては、カンファースルホン酸等が挙げられ、その使用量は、式(IA-a)で表される化合物1モルに対して、通常0.01~1モルである。

式(IA-b)で表される化合物としては、エチルビニルエーテル等が挙げられる。反応温度は、通常5~60である。



式(IA-a)で表される化合物としては、下記式で表される塩等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



【0026】

<化合物(I)に由来する構造単位を含む樹脂>

本発明の樹脂は、化合物(I)に由来する構造単位(以下「構造単位(I)」)という場

合がある。)を含む樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある。)である。

樹脂(A)において、構造単位(I)の含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1~60モル%が好ましく、3~55モル%がより好ましく、5~50モル%がさらに好ましい。

【0027】

樹脂(A)は、構造単位(I)に加えて、酸不安定基を有するモノマー(但し、式(I)で表される化合物ではない)に由来する構造単位(以下「構造単位(a1)」という場合がある)を含むことが好ましい。

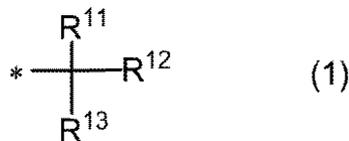
樹脂(A)は、さらに酸不安定基を有しない構造単位(以下「構造単位(s)」という場合がある)を含んでいてもよい。

【0028】

<酸不安定基>

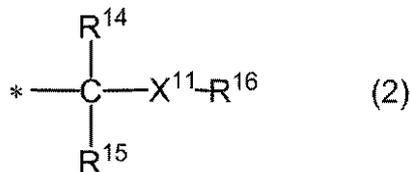
「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、親水性基(例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基)を形成する基を意味する。酸不安定基としては、式(1)~式(3)で表される基(以下、式番号に従って「基(1)」等という場合がある)等が挙げられる。

【0029】



[式(1)中、 R^{11} ~ R^{13} 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1価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表すか、 R^{11} 及び R^{12} 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。

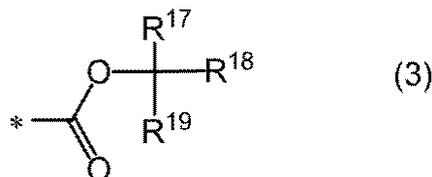
*は結合手を表す。]



[式(2)中、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12の1価の炭化水素基を表し、 R^{16} は、炭素数1~20の1価の炭化水素基を表すか、 R^{15} 及び R^{16} 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1価の炭化水素基及び該2価の炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-S-で置き換わってもよい。

X^{11} は、-O-又は-S-を表す。

*は結合手を表す。]



[式(3)中、 R^{17} ~ R^{19} 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1価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表すか、 R^{17} 及び R^{18} 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。]

【0030】

R^{11} ~ R^{13} 及び R^{17} ~ R^{19} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

R^{11} ~ R^{13} 及び R^{17} ~ R^{19} の1価の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のい

10

20

30

40

50

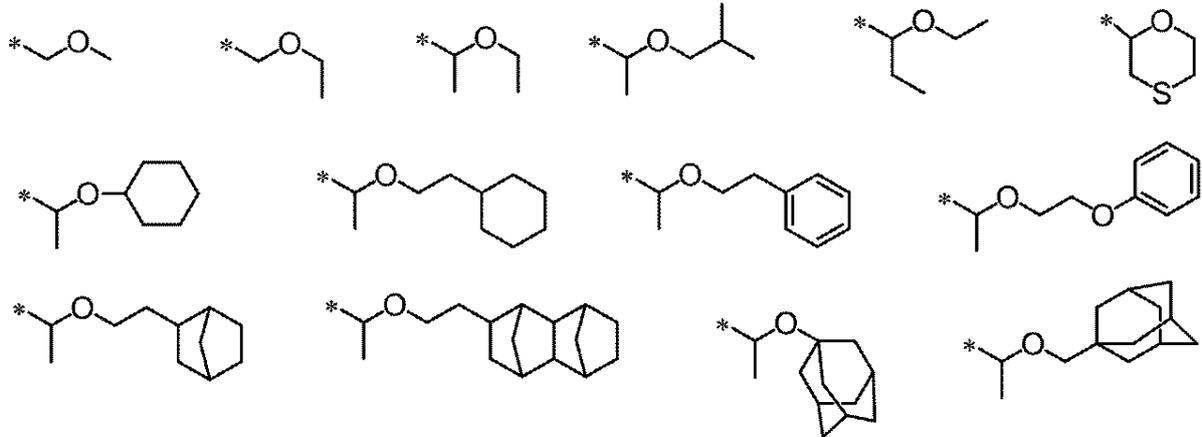
基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

R¹⁵及びR¹⁶が互いに結合して形成する2価の炭化水素基としては、R¹⁴~R¹⁶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。

【0036】

式(2)においては、R¹⁴及びR¹⁵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。

基(2)の具体例としては、以下の基が挙げられる。*は結合手を表す。



10

20

【0037】

構造単位(a1)

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。樹脂(A)においては、基(2)及び/又は基(3)が好ましい。モノマー(a1)は、式(I)で表される化合物ではない。

【0038】

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。

【0039】

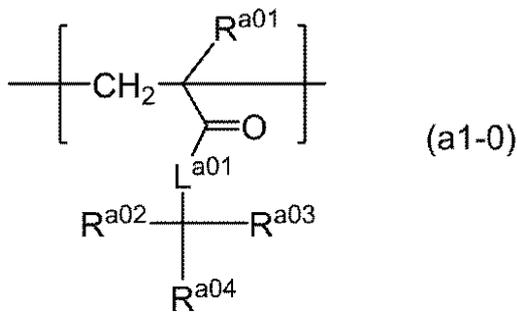
酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー(a1)に由来する構造単位を有する樹脂(A)をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

30

【0040】

基(3)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(a1-0)で表される構造単位、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(a1-0)で表される構造単位、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(a1-0)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)と、構造単位(a1-0)を誘導するモノマー、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(a1-0)、モノマー(a1-1)及びモノマー(a1-2)という場合がある。

40



[式(a1-0)中、
 L^{a01} は、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{k01}-CO-O-$ を表し、 $k01$ は1~7の整数を表し、 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a01} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} 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。]

【0041】

L^{a01} は、好ましくは酸素原子である。 $k01$ は、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1である。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} 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^{a1} ~ R^{a3} で挙げた基と同様の基が挙げられる。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} のアルキル基は、好ましくは炭素数6以下のアルキル基である。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数10以下の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは炭素数6以下の脂環式炭化水素基である。

アルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた基は、これらアルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた合計炭素数が、18以下であることが好ましい。このような基としては、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基及びメチルノルボルニル基が挙げられる。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} が、それぞれ独立して、炭素数1~8のアルキル基であるか、又は、 R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} のうちの2つが、それぞれ独立して、炭素数1~8のアルキル基であり、残りの1つが、炭素数3~18の脂環式炭化水素基であることが好ましい。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} が、それぞれ独立して、炭素数1~6のアルキル基であるか、又は、 R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} のうちの2つが、それぞれ独立して、炭素数1~6のアルキル基であり、残りの1つが、炭素数5~12の脂環式炭化水素基であることがより好ましい。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} が、それぞれ独立して、メチル基、エチル基もしくはプロピル基であるか、又は、 R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} のうちの2つが、それぞれ独立して、メチル基、エチル基もしくはプロピル基であり、残りの1つが、シクロヘキシル基もしくはアダマンチル基であることがさらに好ましい。

【0042】

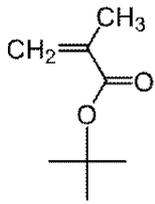
構造単位(a1-0)を導くモノマー(以下、「モノマー(a1-0)」という場合がある。)としては、式(a1-0-1)~式(a1-0-12)で表されるモノマー及び式(a1-0-1)~式(a1-0-12)中のメタクリロイル基がアクリロイル基に代わったモノマーが挙げられ、式(a1-0-1)~式(a1-0-10)で表されるモノマーが好ましい。

10

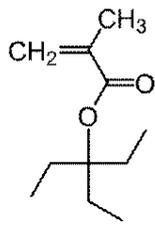
20

30

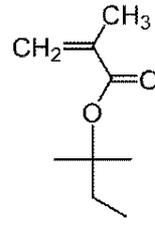
40



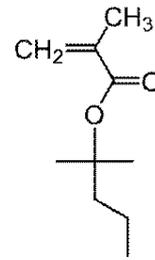
(a1-0-1)



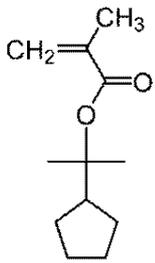
(a1-0-2)



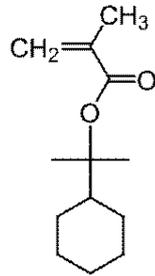
(a1-0-3)



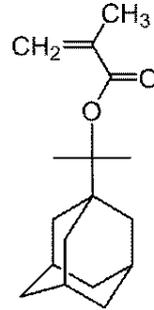
(a1-0-4)



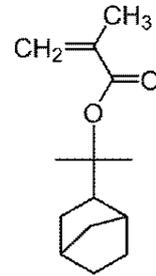
(a1-0-5)



(a1-0-6)

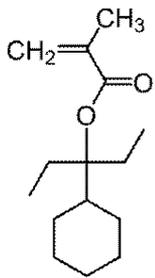


(a1-0-7)

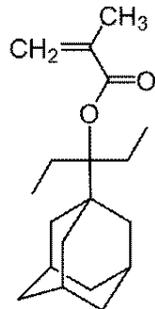


(a1-0-8)

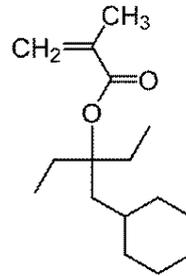
10



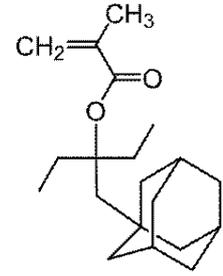
(a1-0-9)



(a1-0-10)



(a1-0-11)



(a1-0-12)

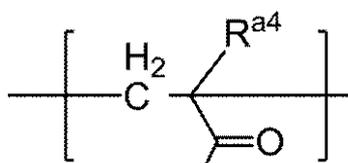
20

30

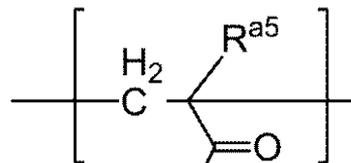
【 0 0 4 3 】

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

【 0 0 4 4 】



(a1-1)



(a1-2)

40

[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ を表

50

し、 k_1 は 1 ~ 7 の整数を表し、* は -CO- との結合手を表す。

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

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の 1 価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表す。

m_1 は 0 ~ 14 の整数を表す。

n_1 は 0 ~ 10 の整数を表す。

n_1' は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【0045】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、-O- 又は * -O- (CH₂) _{k_1} -CO-O- であり、より好ましくは -O- である。 k_1 は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

10

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基、1 価の脂環式炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基としては、式 (1) の R^{11} ~ R^{13} で挙げた基と同様の基が挙げられる。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基は、好ましくは炭素数 6 以下である。

R^{a6} 及び R^{a7} の 1 価の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 8 以下の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは 6 以下の脂環式炭化水素基である。

m_1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

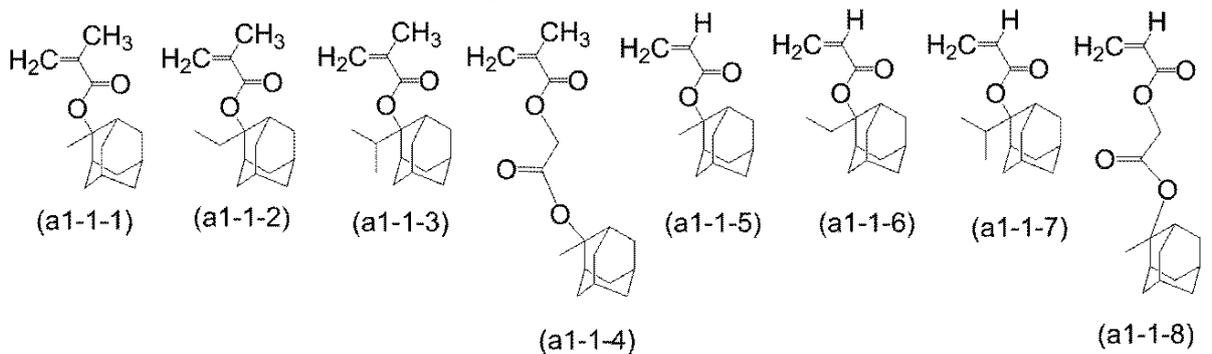
n_1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

n_1' は好ましくは 0 又は 1 である。

20

【0046】

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) のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。

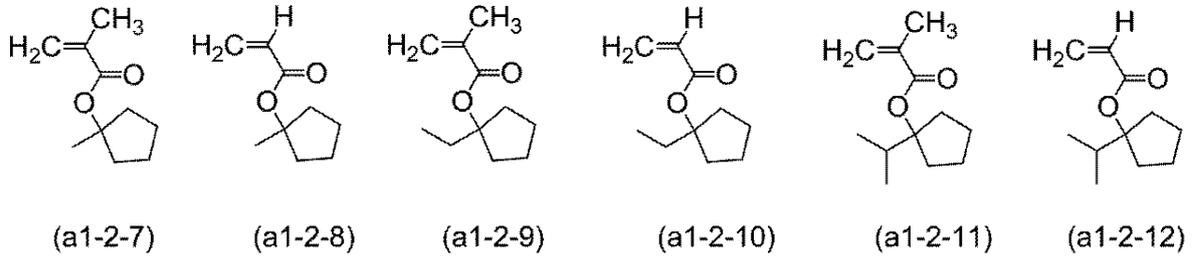
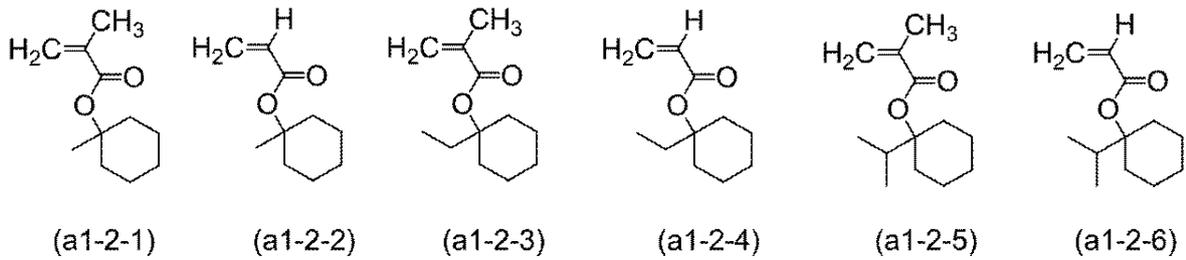


30

【0047】

モノマー (a1-2) としては、1-メチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-メ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-エチルシクロオクタン-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)アクリレート及び1-イソプロピルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。式 (a1-2-1) ~ 式 (a1-2-12) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a1-2-3)、式 (a1-2-4)、式 (a1-2-9) 及び式 (a1-2-10) で表されるモノマーがより好ましく、式 (a1-2-3) 及び式 (a1-2-9) で表されるモノマーがさらに好ましい。

40

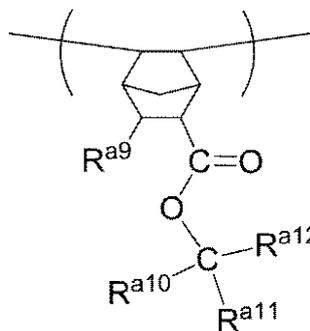


【 0 0 4 8 】

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 4 9 】

さらに、基 (1) を有する構造単位 (a 1) としては、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。



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 1 価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 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 2 0 の 1 価の脂環式炭化水素基、又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表し、該 1 価の脂肪族炭化水素基及び該 1 価の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、該 1 価の脂肪族炭化水素基及び該 1 価の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 ~ 2 0 の 1 価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表すが、 R^{a10} 及び R^{a11} は互いに結合して炭素数 2 ~ 2 0 の 2 価の炭化水素基を形成する。

【 0 0 5 0 】

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。

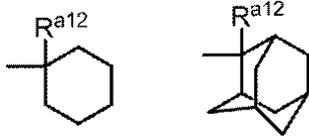
【 0 0 5 1 】

R^{a9} のヒドロキシ基を有していてもよい 1 価の脂肪族炭化水素基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基及び 2 - ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

R^{a13} の1価の脂肪族炭化水素基、1価の脂環式炭化水素基又は炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基と炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基とからなる基としては、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-オキソラン-3-イル基及び2-オキソ-オキソラン-4-イル基等が挙げられる。

$R^{a10} \sim R^{a12}$ は、式(1)の $R^{11} \sim R^{13}$ と同様の基が挙げられる。

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。



10

【0052】

モノマー(a1-3)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。

20

【0053】

構造単位(a1-3)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となるため、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。

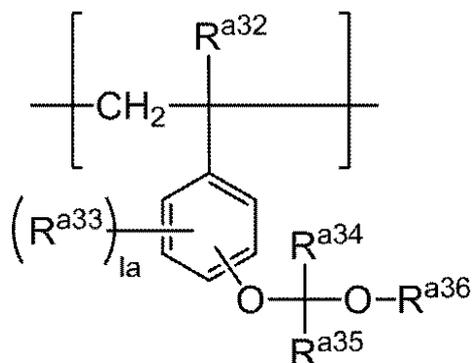
【0054】

樹脂(A)が構造単位(a1-3)を含む場合、その含有量は、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。

30

【0055】

基(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。



(a1-4)

40

[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。

50

1 a は 0 ~ 4 の整数を表す。1 a 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} 及び R^{a35} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基を表し、 R^{a36} は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価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 1 価の炭化水素基及び該 2 価の炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -S- で置き換わってもよい。]

【0056】

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フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

R^{a34} 及び R^{a35} としては、式(2)の R^{14} 及び R^{15} と同様の基が挙げられる。

R^{a36} としては、式(2)の R^{16} と同様の基が挙げられる。

【0057】

式(a1-2)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。

1 a は、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

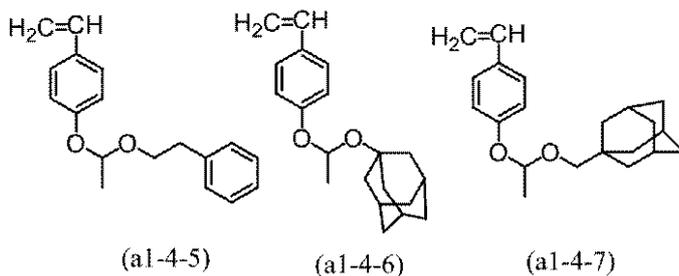
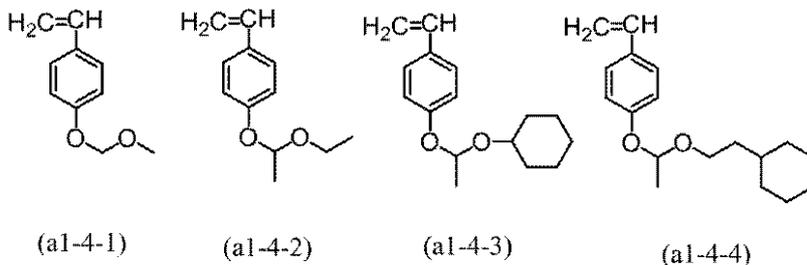
R^{a34} は、好ましくは、水素原子である。

R^{a35} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

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 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基又はこれらが組合わせられた基であり、より好ましくは、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の 1 価の脂環式脂肪族炭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 1 価の脂環式炭化水素基は無置換が好ましい。前記 1 価の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 のアリーロキシ基が好ましい。

【0058】

構造単位モノマー(a1-4)を導くモノマーとしては、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。中でも、式(a1-4-1)~式(a1-4-7)でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式(a1-4-1)~式(a1-4-5)でそれぞれ表されるモノマーがより好ましい。



10

20

30

40

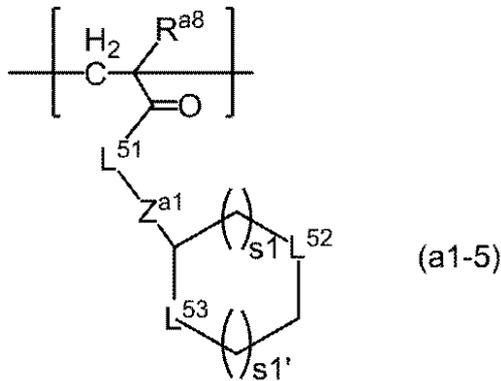
50

【0059】

樹脂(A)が、構造単位(a1-4)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。

【0060】

構造単位(a1)としては、式(a1-5)で表される構造単位(以下「構造単位(a1-5)」という場合がある)も挙げられる。



10

式(a1-5)中、

R^{a8}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。 20

Z^{a1}は、単結合又は*-(CH₂)_{h3}-CO-L⁵⁴-を表し、h3は1~4の整数を表し、*は、L⁵¹との結合手を表す。

L⁵¹、L⁵²、L⁵³及びL⁵⁴は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表す。

s₁は、1~3の整数を表す。

s₁'は、0~3の整数を表す。

【0061】

ハロゲン原子としては、フッ素原子及び塩素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。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、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、フルオロメチル基及びトリフルオロメチル基が挙げられる。 30

式(a1-5)においては、R^{a8}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。

L⁵¹は、酸素原子が好ましい。

L⁵²及びL⁵³のうち、一方が酸素原子であり、他方が硫黄原子であることが好ましい。

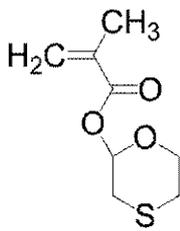
s₁は、1が好ましい。

s₁'は、0~2の整数が好ましい。

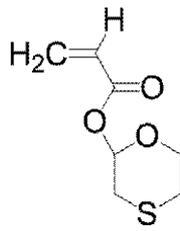
Z^{a1}は、単結合又は*-CH₂-CO-O-が好ましい。

【0062】

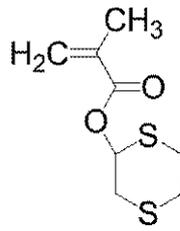
構造単位(a1-5)を導くモノマーとしては、例えば、特開2010-61117号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式(a1-5-1)~式(a1-5-4)でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式(a1-5-1)又は式(a1-5-2)で表されるモノマーがより好ましい。 40



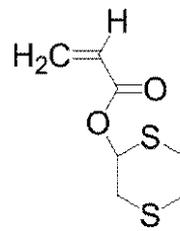
(a1-5-1)



(a1-5-2)



(a1-5-3)



(a1-5-4)

【0063】

樹脂(A)が、構造単位(a1-5)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。

10

【0064】

構造単位(a1)は、好ましくは、構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)、構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-5)からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、構造単位(a1-1)、構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-5)からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくは、構造単位(a1-1)、構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-5)からなる群から選ばれる少なくとも2種であり、特に好ましくは、構造単位(a1-1)、並びに、構造単位(a1-2)及び/又は構造単位(a1-5)である。

20

構造単位(a1)は、好ましくは、構造単位(a1-1)を含む構造単位である。

【0065】

酸不安定基を有さない構造単位

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。構造単位(s)を導くモノマー(以下「モノマー(s)」という場合がある)は、酸不安定基を有さないモノマーであれば特に限定されず、レジスト分野で公知のモノマーを使用できる。

構造単位(s)としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a2)」という場合がある)及び/又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a3)」という場合がある)を有する樹脂を本発明の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及び基板との密着性を向上させることができる。

30

【0066】

構造単位(a2)

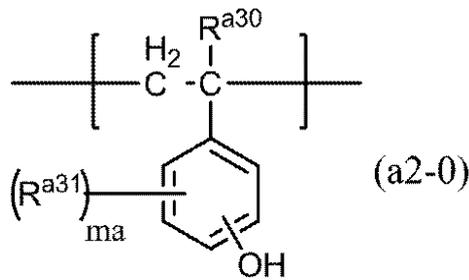
構造単位(a2)が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源としてKrFエキシマレーザ(248nm)、電子線又はEUV(超紫外光)等の高エネルギー線を用いる場合には、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(193nm)等を用いる場合には、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)としては、1種を単独で含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。

40

【0067】

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、

$\text{R}^{\text{a}30}$ 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。

$\text{R}^{\text{a}31}$ 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 $\text{R}^{\text{a}31}$ は互いに同一であっても異なってもよい。】

【0068】

$\text{R}^{\text{a}30}$ 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 $\text{R}^{\text{a}31}$ と同様の基が挙げられる。中でも、 $\text{R}^{\text{a}30}$ 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。

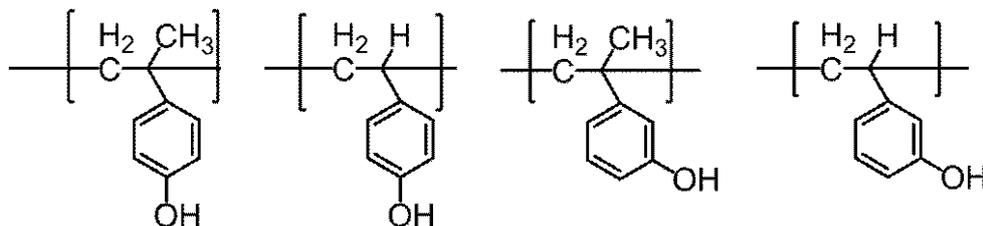
$\text{R}^{\text{a}31}$ のアルコキシ基は、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

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。

【0069】

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。

中でも、構造単位(a2-0)としては、式(a2-0-1)、式(a2-0-2)、式(a2-0-3)及び式(a2-0-4)でそれぞれ表されるものが好ましく、式(a2-0-1)又は式(a2-0-2)で表されるものがより好ましい。



(a2-0-1)

(a2-0-2)

(a2-0-3)

(a2-0-4)

【0070】

構造単位(a2-0)を含む樹脂(A)は、構造単位(a2-0)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(a1)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。このような保護基としては、アセチル基等が挙げられる。

【0071】

樹脂(A)が、構造単位(a2-0)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。

【0072】

10

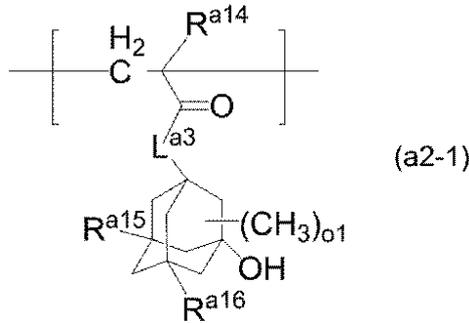
20

30

40

50

アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a2) としては、式 (a2-1) で表される構造単位 (以下「構造単位 (a2-1)」という場合がある。) が挙げられる。



10

式 (a2-1) 中、

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

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

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0 ~ 10 の整数を表す。

【0073】

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

20

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。

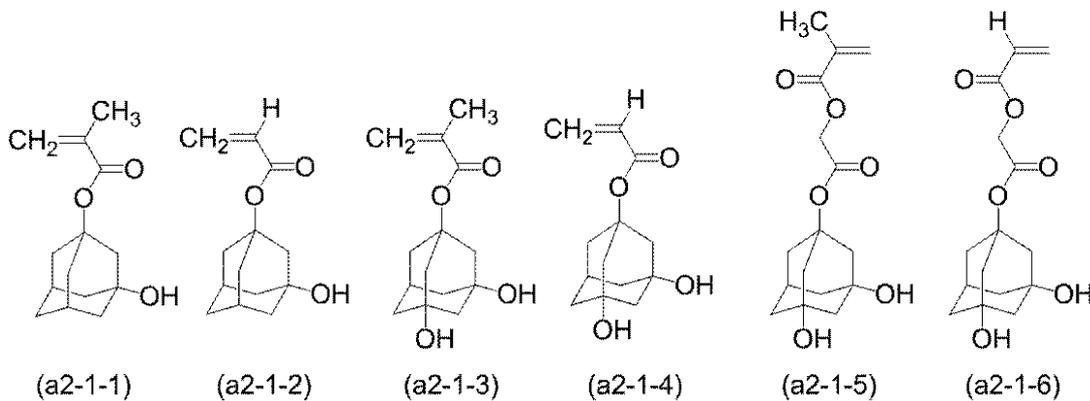
R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ 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。

【0074】

構造単位 (a2-1) 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 (a2-1-1) ~ 式 (a2-1-6) 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。

30



40

【0075】

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。

【0076】

構造単位 (a3)

構造単位 (a3) が有するラクトン環は、例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 γ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、

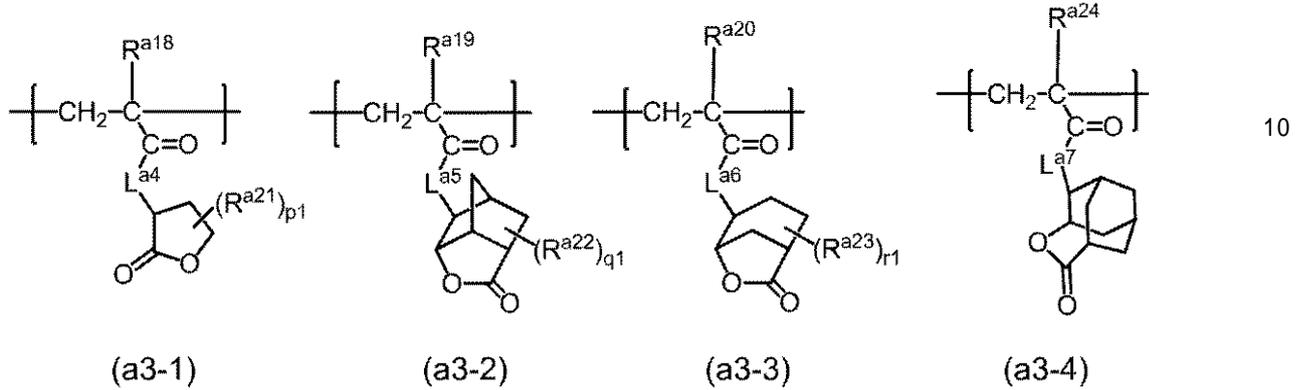
50

又は、 - ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

構造単位 (a 3) は、好ましくは、式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2)、式 (a 3 - 3)
又は式 (a 3 - 4) 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。

【 0 0 7 8 】



[式 (a 3 - 1) 中、
L^{a4} は、酸素原子又は * - O - (C H ₂)_{k3} - C O - 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^{a18} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a21} は炭素数 1 ~ 4 の 1 価の脂肪族炭化水素基を表す。

p 1 は 0 ~ 5 の整数を表す。 p 1 が 2 以上のとき、複数の R^{a21} は互いに同一又は相異なる。

式 (a 3 - 2) 中、

L^{a5} は、酸素原子又は * - O - (C H ₂)_{k3} - C O - 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^{a19} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a22} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 の 1 価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 (a 3 - 3) 中、

L^{a6} は、酸素原子又は * - O - (C H ₂)_{k3} - C O - 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 1 価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。

式 (a 3 - 4) 中、

R^{a24} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

L^{a7} は、単結合、 * - L^{a8} - O - 、 * - L^{a8} - C O - O - 、 * - L^{a8} - C O - O - L^{a9} - C O - O - 又は * - L^{a8} - O - C O - L^{a9} - O - を表す。

* は - O - との結合手を表す。

L^{a8} 及び L^{a9} は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 の 2 価のアルカンジイル基を表す。]

【 0 0 7 9 】

R^{a24} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

R^{a24} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び*n*-ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

R^{a24} のハロゲン原子を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ*sec*-ブチル基、ペルフルオロ*tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、トリヨードメチル基等が挙げられる。

【0080】

L^{a8} 及び L^{a9} の2価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、ブタン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基及び2-メチルブタン-1,4-ジイル基等が挙げられる。

【0081】

式(a3-1)~式(a3-3)において、 L^{a4} ~ 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 $*-O-(CH_2)_{k_3}-CO-O-$ 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} ~ R^{a21} は、好ましくはメチル基である。

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

p_1 、 q_1 及び r_1 は、それぞれ独立に、好ましくは0~2の整数であり、より好ましくは0又は1である。

【0082】

式(a3-4)において、

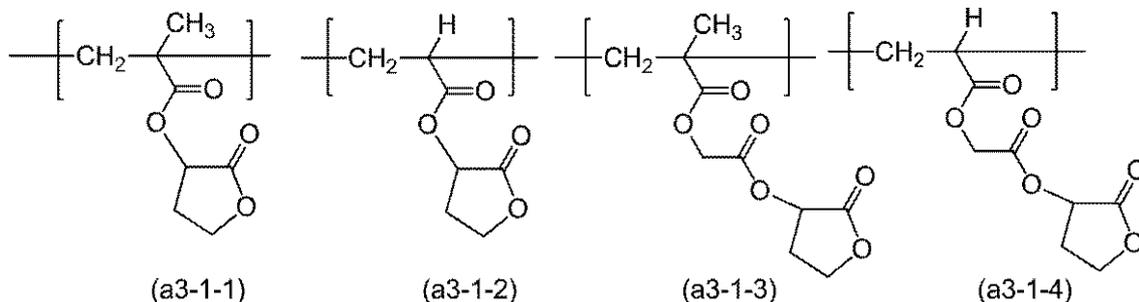
R^{a24} は、好ましくは、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基又はエチル基であり、さらに好ましくは、水素原子又はメチル基である。

L^{a7} は、好ましくは、単結合又は $*-L^{a8}-CO-O-$ であり、より好ましくは、単結合、 $-CH_2-CO-O-$ 又は $-C_2H_4-CO-O-$ である。

【0083】

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、特開2000-122294号公報に記載されたモノマー、特開2012-41274号公報に記載されたモノマーが挙げられる。構造単位(a3)としては、式(a3-1-1)~式(a3-1-6)、式(a3-2-1)~式(a3-2-4)、式(a3-3-1)~式(a3-3-4)及び式(a3-4-1)~式(a3-4-6)のいずれかで表される構造単位が好ましく、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構造単位がより好ましく、式(a3-1-1)又は式(a3-2-3)で表される構造単位がさらに好ましい。

【0084】



10

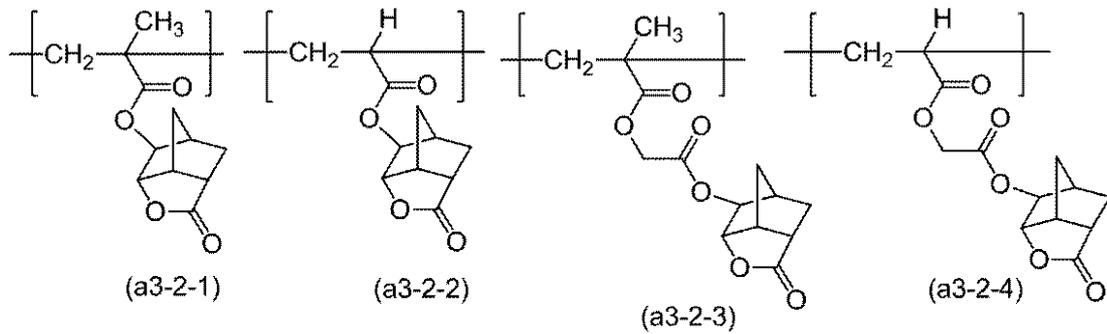
20

30

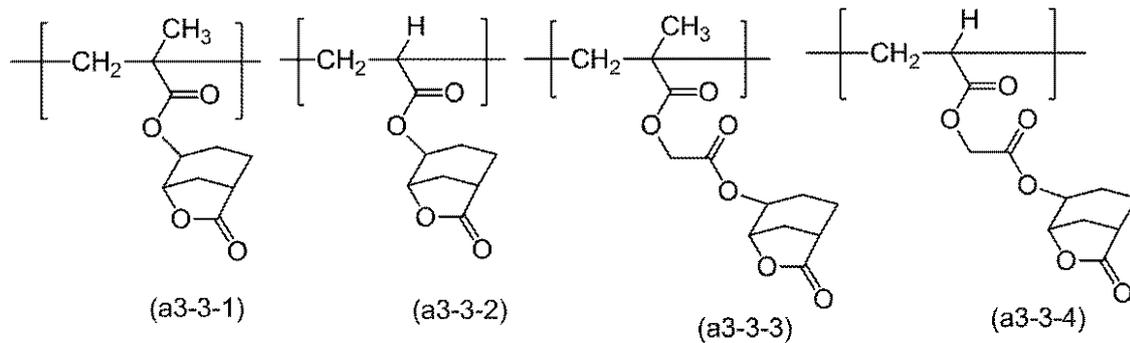
40

50

【 0 0 8 5 】



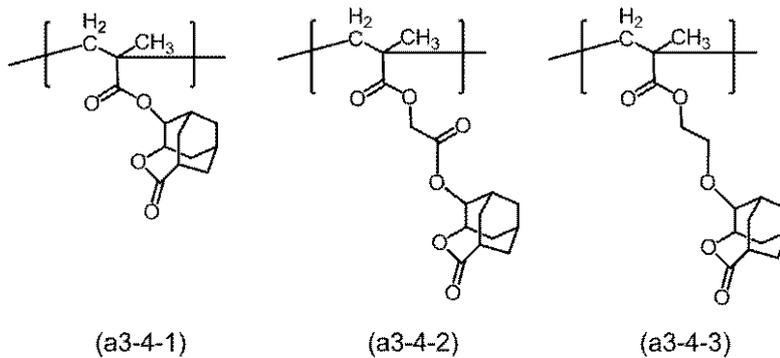
10



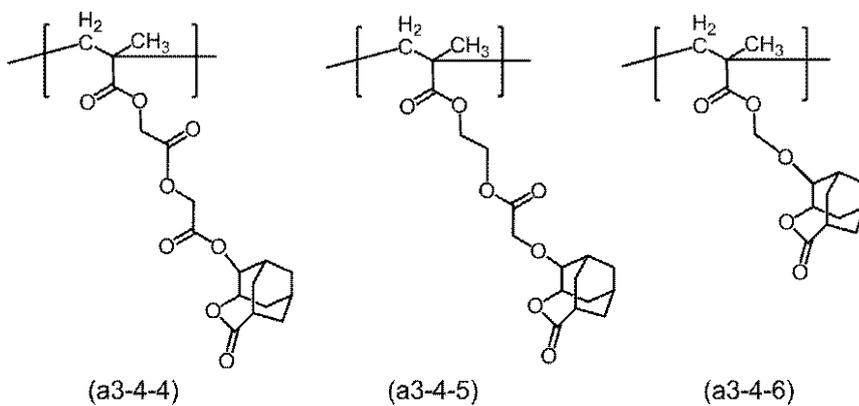
20

【 0 0 8 6 】

以下の構造単位においては、 R^{a24} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった化合物も、構造単位 (a 3 - 4) の具体例として挙げることができる。



30



40

【 0 0 8 7 】

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) 、構造単位 (a 3 - 3) 及び構造

50

単位 (a 3 - 4) 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。

【 0 0 8 8 】

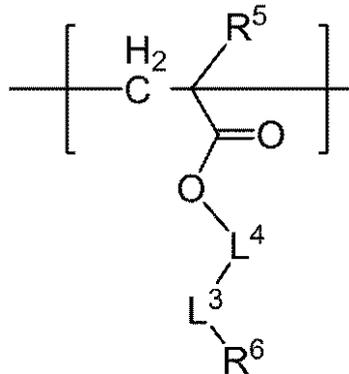
< その他の構造単位 (s) >

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。

構造単位 (a 4) が有するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。なかでも、構造単位 (a 4) は、フッ素原子を有していることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

構造単位 (a 4) としては、式 (a 4 - 0) で表される構造単位が挙げられる。



(a4-0)

[式 (a 4 - 0) 中、

R⁵ は、水素原子又はメチル基を表す。

L⁴ は、単結合又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L³ は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルカンジイル基又は炭素数 3 ~ 1 0 の二価の脂環式のペルフルオロ置換炭化水素基を表す。

R⁶ は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

【 0 0 9 0 】

L³ のペルフルオロアルカンジイル基としては、ジフルオロメチレン基、ペルフルオロエチレン基、ペルフルオロエチルフルオロメチレン基、ペルフルオロプロパン - 1 , 3 - ジイル基、ペルフルオロプロパン - 1 , 2 - ジイル基、ペルフルオロブタン - 1 , 4 - ジイル基、ペルフルオロペンタン - 1 , 5 - ジイル基、ペルフルオロヘキサン - 1 , 6 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 1 , 7 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 1 , 8 - ジイル基等が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

L⁴ は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基であり、より好ましくはメチレン基又はエチレン基であり、さらに好ましくは、メチレン基である。

L³ は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルカンジイル基である。

【 0 0 9 2 】

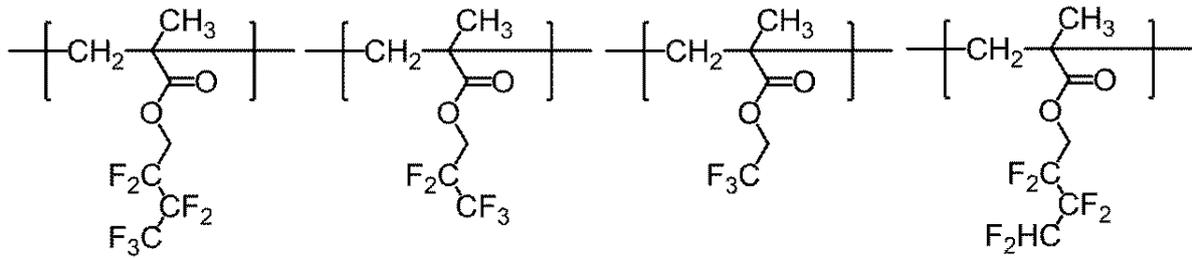
構造単位 (a 4 - 0) としては、例えば、以下のものが挙げられる。

10

20

30

40



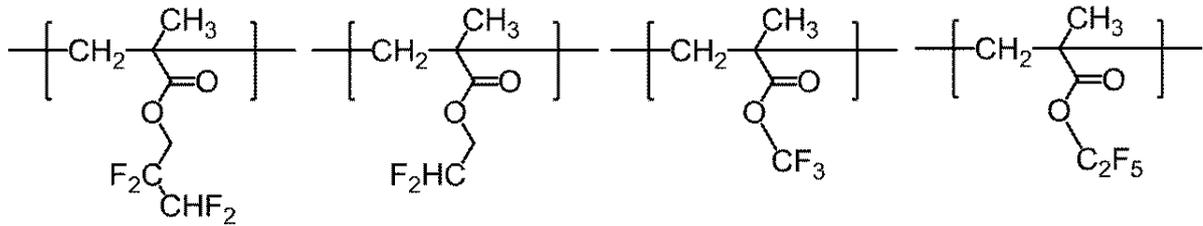
(a4-0-1)

(a4-0-2)

(a4-0-3)

(a4-0-4)

10



(a4-0-5)

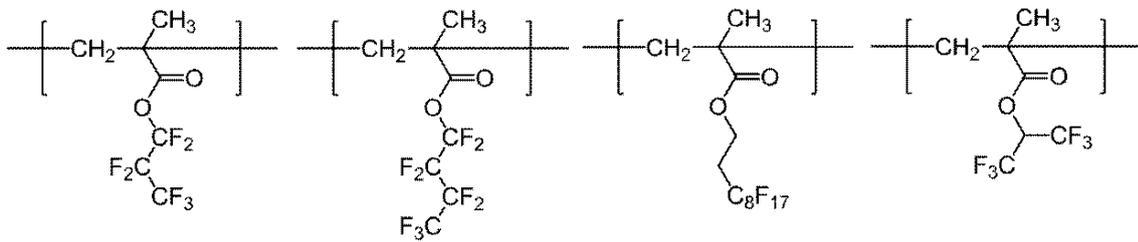
(a4-0-6)

(a4-0-7)

(a4-0-8)

20

【 0 0 9 3 】



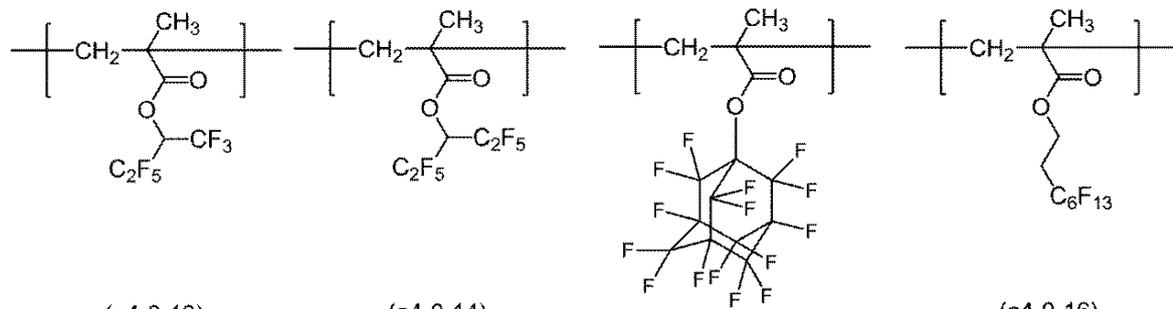
(a4-0-9)

(a4-0-10)

(a4-0-11)

(a4-0-12)

30



(a4-0-13)

(a4-0-14)

(a4-0-15)

(a4-0-16)

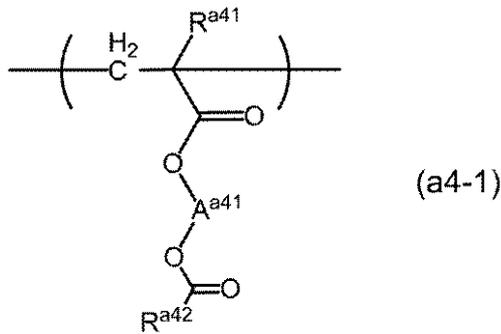
40

【 0 0 9 4 】

上記の構造単位において、R⁵に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(a4-0)の具体例として挙げることができる。

【 0 0 9 5 】

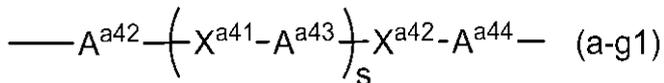
構造単位(a4)としては、例えば、式(a4-1)で表される構造単位が挙げられる。



[式 (a 4 - 1) 中、

R^{a41} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{a41} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 の 2 価のアルカンジイル基又は式 (a - g 1)



[式 (a - g 1) 中、

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 2 価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 2 価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、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\text{CO}-$ 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。]

R^{a42} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価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。

A^{a44} は、 $-\text{O}-\text{CO}-R^{a42}$ と結合する。]

【 0 0 9 6 】

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。

2 価の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、2 価の脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。該 2 価の脂肪族飽和炭化水素基としては、アルカンジイル基 (当該アルカンジイル基は直鎖でも分岐していてもよい) 及び 2 価の脂環式炭化水素基、並びに、アルキル基及び 2 価の脂環式炭化水素基を組み合わせることにより形成される 2 価の脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

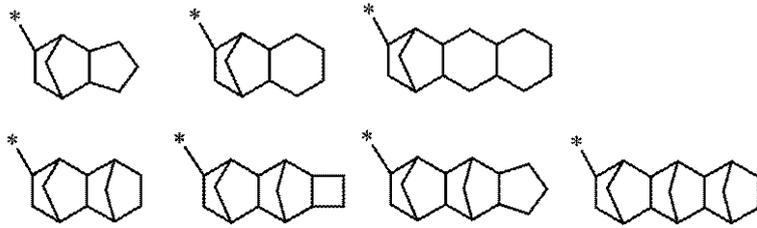
R^{a42} の 1 価の炭化水素基としては、鎖式及び環式の 1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基、並びに、これらが組み合わせられた基が挙げられる。鎖式の 1 価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ペンタデシル基、ヘキシルデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。環式の 1 価の脂肪族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基 (* は結合手を表す。) 等の多環式の 1 価の脂環式炭化水素基が挙げられる。

10

20

30

40



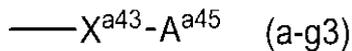
1 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、フェナントリル基及びフルオレニル基等が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

10

R^{a42} の 1 価の炭化水素基としては、鎖式及び環式の 1 価の脂肪族炭化水素基並びにこれらが組み合わされた基が好ましく、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 1 価の脂肪族飽和炭化水素基並びにこれらが組み合わさ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、置換基を有していてもよい 1 価の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 1 価の脂肪族炭化水素基がより好ましい。



[式 (a - g 3) 中、

20

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。

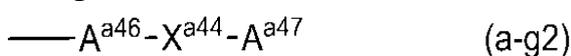
A^{a45} は、少なくとも 1 つのハロゲン原子を有する炭素数 3 ~ 17 の 1 価の脂肪族炭化水素基を表す。]

R^{a42} が、式 (a - g 3) で表される基を有する 1 価の脂肪族炭化水素基である場合、式 (a - g 3) で表される基に含まれる炭素数を含めて、2 価の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 - g 3) 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。

【 0 0 9 9 】

式 (a - g 3) で表される基を有する 1 価の脂肪族炭化水素は、さらに好ましくは式 (a - g 2) で表される基である。

30



[式 (a - g 2) 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 2 価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 1 価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。]

40

【 0 1 0 0 】

好適な R^{a42} である、ハロゲン原子及び式 (a - g 3) で表される基からなる群より選ばれた置換基を有する 1 価の脂肪族炭化水素基 (式 (a - g 2) で表される基) について詳述する。

【 0 1 0 1 】

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 1 価の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

50

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、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

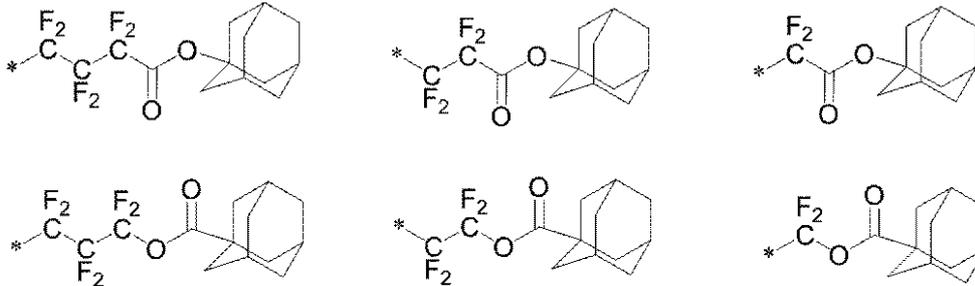
【0102】

A^{a46}の2価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1価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。

【0103】

A^{a46}及びA^{a47}の組み合わせのうち、より好ましいものを、* - A^{a46} - X^{a44} - 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。



【0104】

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, 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。

【0105】

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 - CO - R^{a42}と結合する。

基(a - g 1)におけるA^{a42}、A^{a43}及びA^{a44}の2価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。

【0106】

X^{a42}が酸素原子である基(a - g 1)としては、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 - CO - R^{a42}との結合手である。



【0107】

X^{a42}がカルボニル基である基(a - g 1)としては、以下の基等が挙げられる。*で表される2つの結合手のうち、右側の*が - O - CO - R^{a42}との結合手である。

10

20

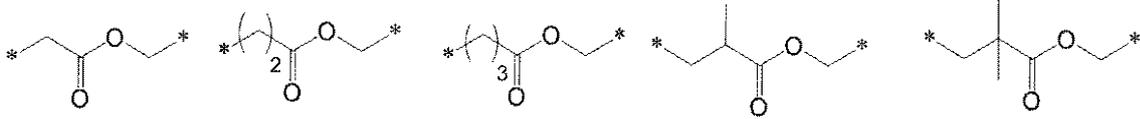
30

40



【0108】

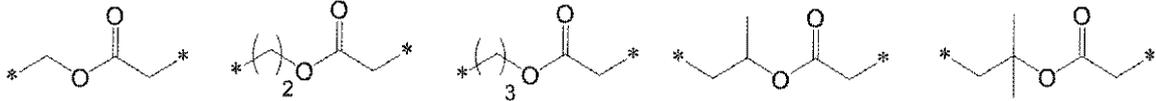
X^{a42} がカルボニルオキシ基である基(a-g1)としては、以下の基等が挙げられる。
*で表される2つの結合手のうち、右側の*が $-O-CO-R^{a42}$ との結合手である。



10

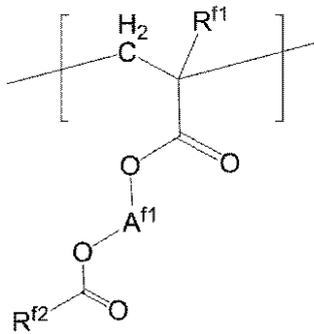
【0109】

X^{a42} がオキシカルボニル基である基(a-g1)としては、以下の基等が挙げられる。
*で表される2つの結合手のうち、右側の*が $-O-CO-R^{a42}$ との結合手である。



【0110】

式(a4-1)で表される構造単位としては、式(a4-2)又は式(a4-3)で表される構造単位が好ましい。



(a4-2)

20

[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1~20の1価の炭化水素基を表す。]

30

【0111】

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。

【0112】

R^{f2} の1価の炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基及び1価の芳香族炭化水素基を包含し、1価の脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせることにより形成される基を含む。1価の脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、1価の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。

1価の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の1価の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、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

40

50

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 1 価の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、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。

【 0 1 1 3 】

R^{f2} は、好ましくは、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基である。

【 0 1 1 4 】

R^{f2} のフッ素原子を有する 1 価の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 1 価の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。

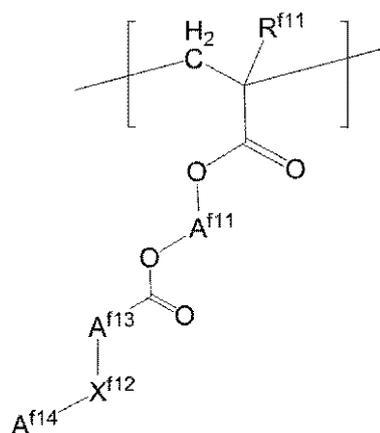
フッ素原子を有する 1 価の脂環式炭化水素基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロアダマンチル基等のフッ化シクロアルキル基が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

式 (a 4 - 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。

【 0 1 1 6 】



(a4-3)

[式 (a 4 - 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 2 価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1価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。]

【0117】

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。

【0118】

A^{f13} の2価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、これらを組み合わせることにより形成される2価の脂肪族炭化水素基が包含される。この2価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2価の脂肪族炭化水素基である。

10

A^{f13} のフッ素原子を有していてもよい2価の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2価の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。

フッ素原子を有していてもよい2価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。

20

フッ素原子を有していてもよい2価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2価の脂肪族炭化水素基としては、シクロヘキサンジイル基及びペルフルオロシクロヘキサンジイル基等が挙げられる。多環式の2価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基等が挙げられる。

【0119】

A^{f14} の1価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、これらを組み合わせることにより形成される1価の脂肪族炭化水素基が包含される。この1価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1

30

価の脂肪族炭化水素基である。
 A^{f14} のフッ素原子を有していてもよい1価の脂肪族飽和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1価の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1価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。

40

等が挙げられる。
フッ素原子を有していてもよい環式の1価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1価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1価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。

【0120】

50

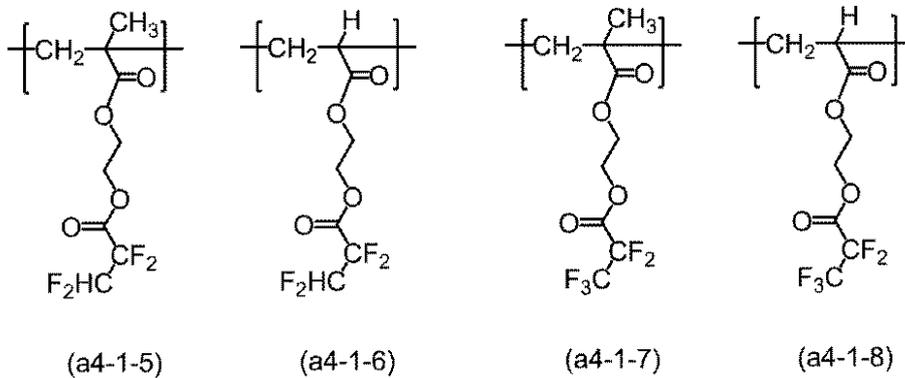
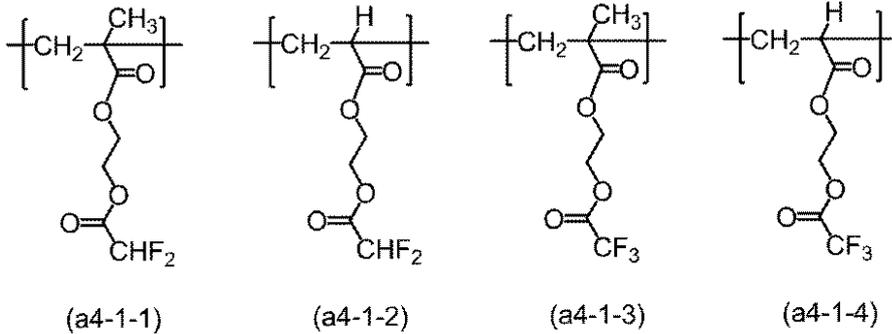
式 (a 4 - 3) においては、 A^{f11} としては、エチレン基が好ましい。

A^{f13} の 2 価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^{f14} の 1 価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^{f14} は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 の 1 価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 2 1 】

式 (a 4 - 2) で表される構造単位としては、式 (a 4 - 1 - 1) ~ 式 (a 4 - 1 - 2) でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。

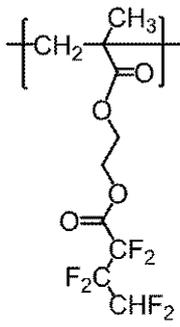


【 0 1 2 2 】

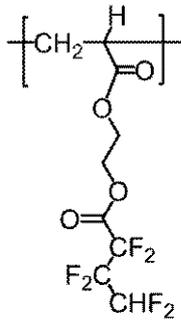
10

20

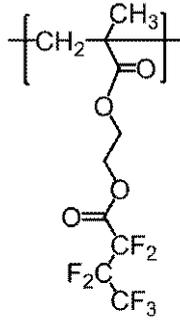
30



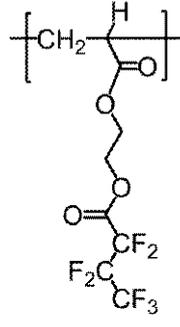
(a4-1-9)



(a4-1-10)

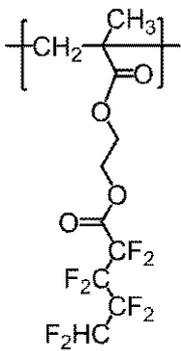


(a4-1-11)

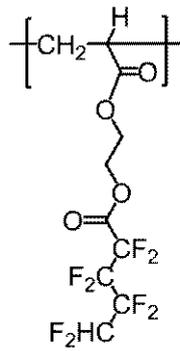


(a4-1-12)

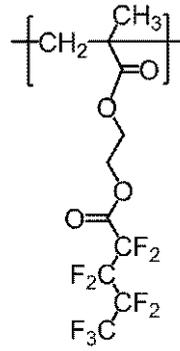
10



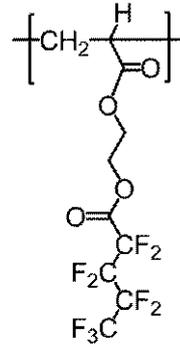
(a4-1-13)



(a4-1-14)



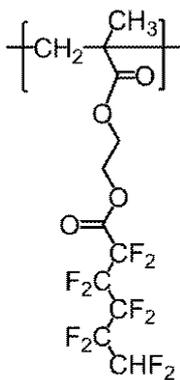
(a4-1-15)



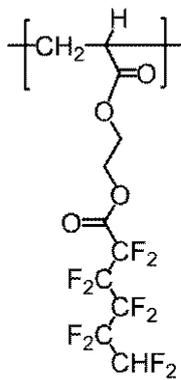
(a4-1-16)

20

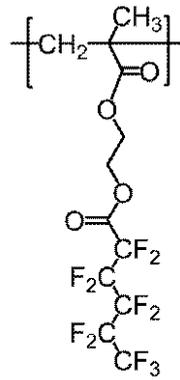
【 0 1 2 3 】



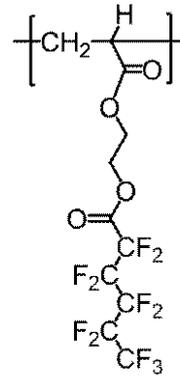
(a4-1-17)



(a4-1-18)

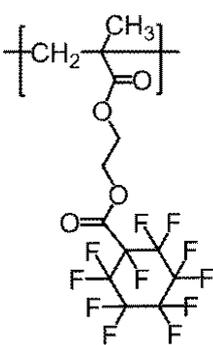


(a4-1-19)

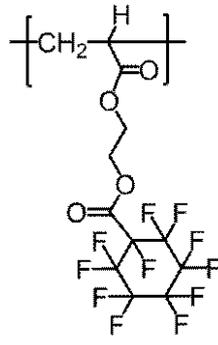


(a4-1-20)

30



(a4-1-21)



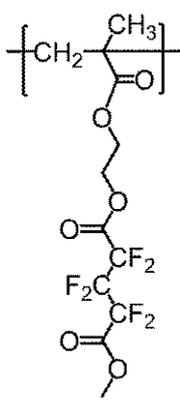
(a4-1-22)

40

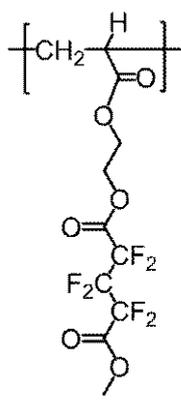
【 0 1 2 4 】

50

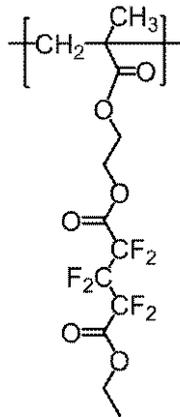
式(a4-3)で表される構造単位としては、例えば、式(a4-1'-1)~式(a4-1'-22)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。



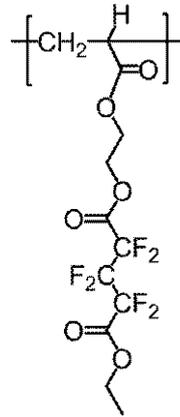
(a4-1'-1)



(a4-1'-2)



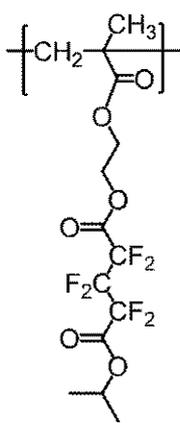
(a4-1'-3)



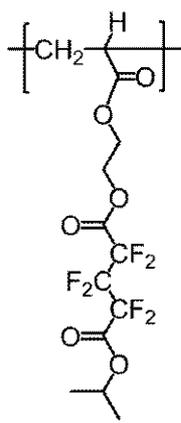
(a4-1'-4)

10

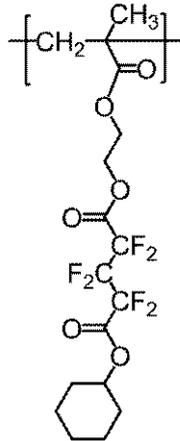
【 0 1 2 5 】



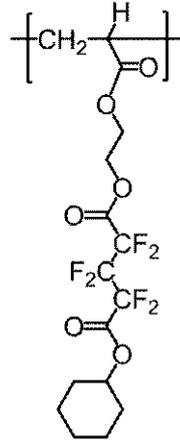
(a4-1'-5)



(a4-1'-6)



(a4-1'-7)

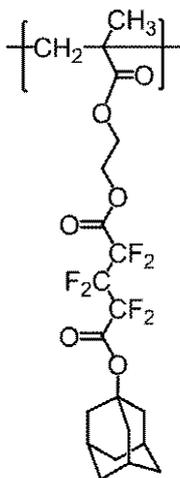


(a4-1'-8)

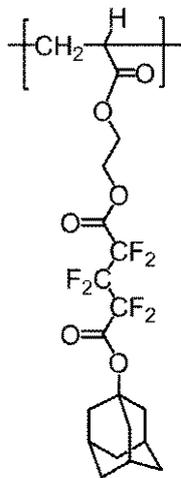
20

30

【 0 1 2 6 】



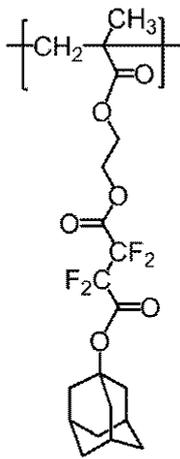
(a4-1'-9)



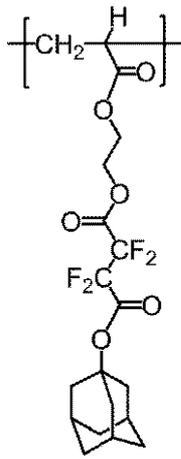
(a4-1'-10)

40

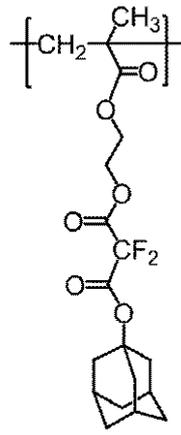
【 0 1 2 7 】



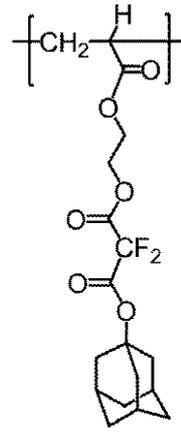
(a4-1'-11)



(a4-1'-12)



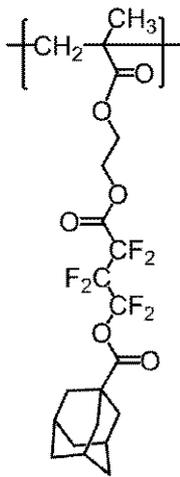
(a4-1'-13)



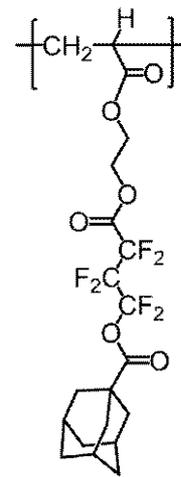
(a4-1'-14)

10

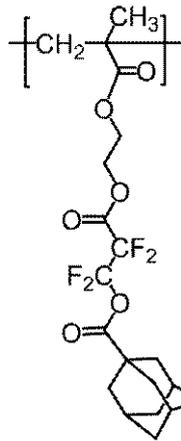
【 0 1 2 8 】



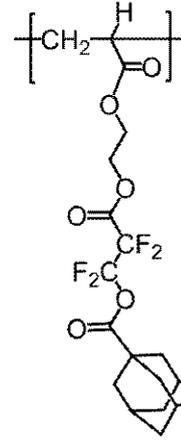
(a4-1'-15)



(a4-1'-16)



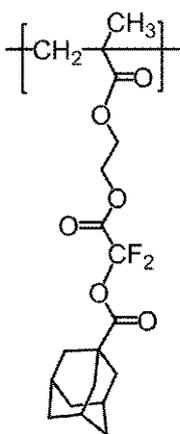
(a4-1'-17)



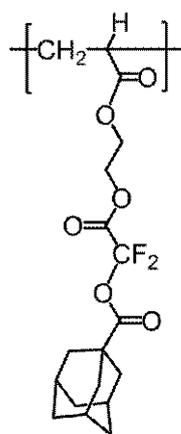
(a4-1'-18)

20

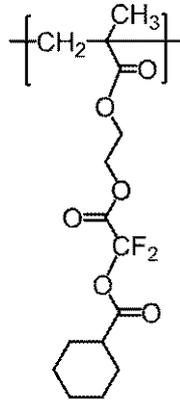
30



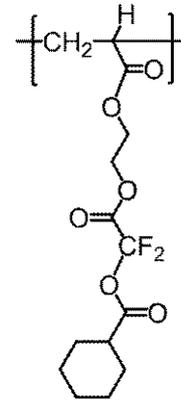
(a4-1'-19)



(a4-1'-20)



(a4-1'-21)

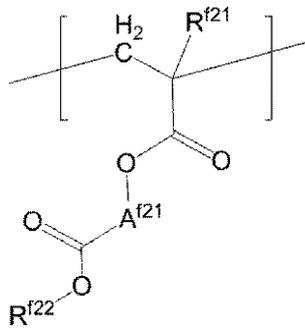


(a4-1'-22)

40

【 0 1 2 9 】

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^{f21}は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f21}は、- (C H ₂) _{j 1} - 、 - (C H ₂) _{j 2} - O - (C H ₂) _{j 3} - 又は - (C H ₂) _{j 4} - C O - O - (C H ₂) _{j 5} - を表す。

j 1 ~ j 5 は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数を表す。

R^{f22}は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表す。]

【 0 1 3 0 】

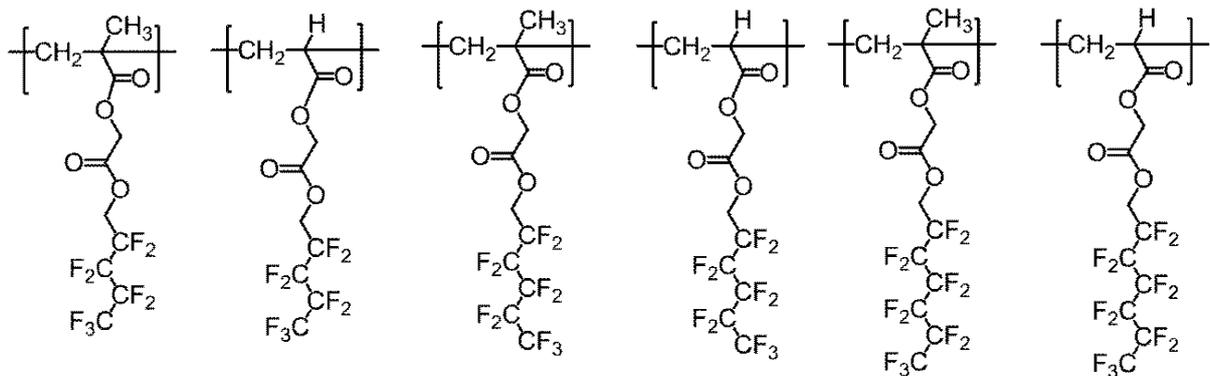
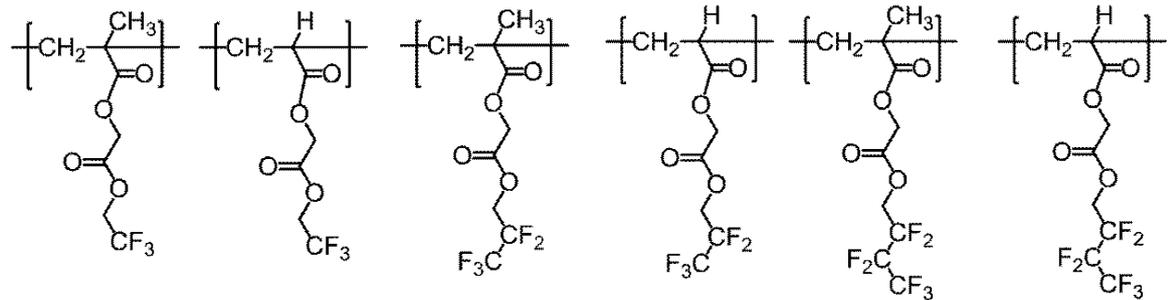
R^{f22}のフッ素原子を有する 1 価の炭化水素基としては、式 (a 4 - 2) における R^{f2} の 1 価の炭化水素基と同じものが挙げられる。R^{f22}は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の 1 価の脂環式炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましい。

【 0 1 3 1 】

式 (a 4 - 4) では、A^{f21}としては、- (C H ₂) _{j 1} - 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 3 2 】

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



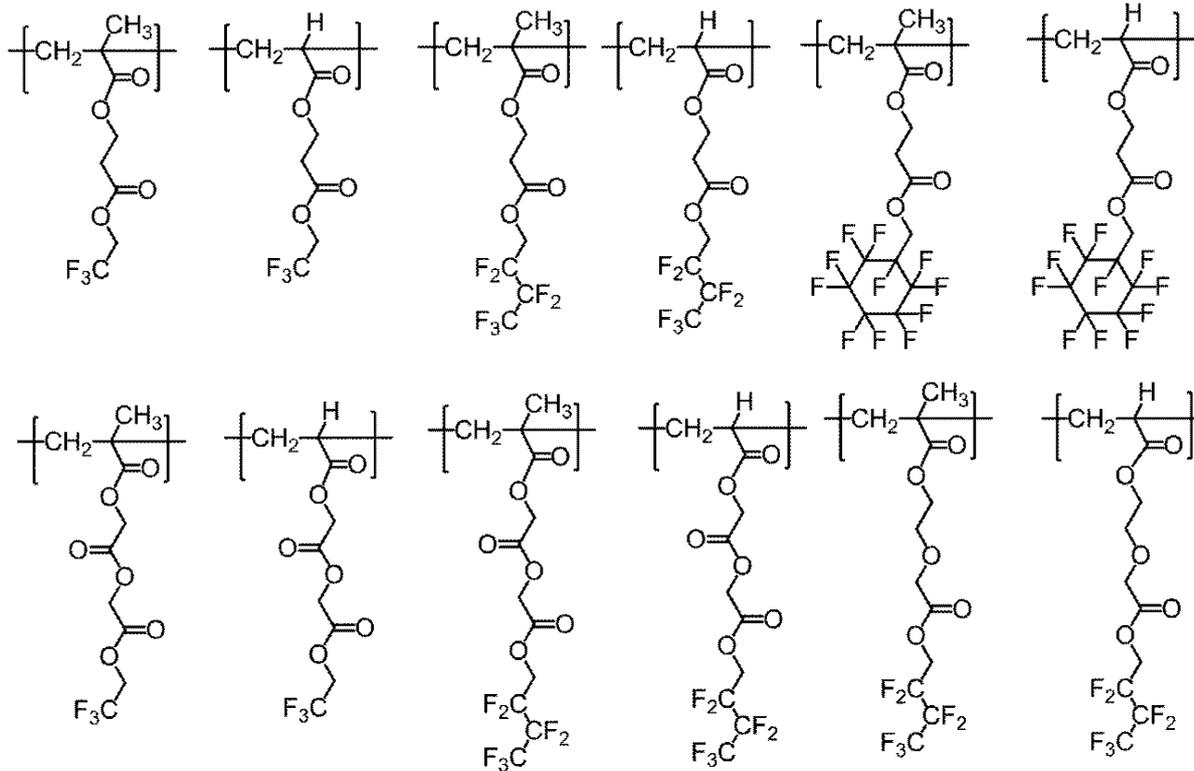
【 0 1 3 3 】

10

20

30

40



10

20

【0134】

樹脂(A)が、構造単位(a4)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、1~20モル%が好ましく、2~15モル%がより好ましく、3~10モル%がさらに好ましい。

【0135】

<その他の構造単位(t)>

構造単位(t)としては、構造単位(a2)、構造単位(a3)及び、構造単位(a4)以外に非脱離炭化水素基を有する構造単位(s)(以下「構造単位(a5)」という場合がある)などが挙げられる。

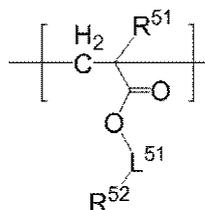
30

【0136】

<構造単位(a5)>

構造単位(a5)が有する非脱離炭化水素基としては、直鎖、分岐又は環状の炭化水素基が挙げられる。なかでも、構造単位(a5)は、脂環式炭化水素基であることが好ましい。

構造単位(a5)としては、例えば、式(a5-1)で表される構造単位が挙げられる。



(a5-1)

40

[式(a5-1)中、

R⁵¹は、水素原子又はメチル基を表す。

R⁵²は、炭素数3~18の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は炭素数1~8の脂肪族炭化水素基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。但し、L⁵¹との結合位置にある炭素原子に結合する水素原子は、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基で置換されない。

L⁵¹は、単結合又は炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基

50

に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]

【0137】

R⁵²の脂環式炭化水素基としては、単環式及び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、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンチル基及びノルボルニル基等が挙げられる。

炭素数1～8の脂肪族炭化水素基は、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。

置換基を有した脂環式炭化水素基としては、3-ヒドロキシアダマンチル基、3-メチルアダマンチル基などが挙げられる。

R⁵²は、好ましくは、無置換の炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基又はシクロヘキシル基である。

【0138】

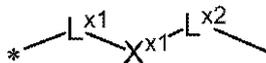
L⁵¹の2価の飽和炭化水素基としては、2価の脂肪族飽和炭化水素基及び2価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、好ましくは2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

2価の脂肪族飽和炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基及びペンタンジイル基等のアルカンジイル基が挙げられる。

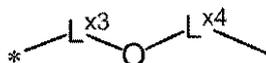
2価の脂環式飽和炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンタンジイル基及びシクロヘキサンジイル基等のシクロアルカンジイル基が挙げられる。多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基としては、アダマンタンジイル基及びノルボルナンジイル基等が挙げられる。

【0139】

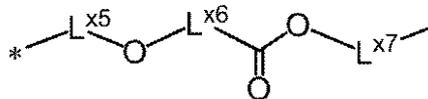
飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、式(L1-1)～式(L1-4)で表される基が挙げられる。下記式中、*は酸素原子との結合手を表す。



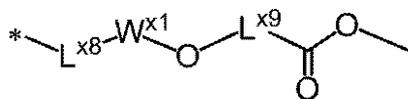
(L1-1)



(L1-2)



(L1-3)



(L1-4)

式(L1-1)中、

X^{x1}は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

L^{x1}は、炭素数1～16の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L^{x2}は、単結合又は炭素数1～15の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

ただし、L^{x1}及びL^{x2}の合計炭素数は、16以下である。

式(L1-2)中、

L^{x3}は、炭素数1～17の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L^{x4}は、単結合又は炭素数1～16の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

ただし、L^{x3}及びL^{x4}の合計炭素数は、17以下である。

式(L1-3)中、

L^{x5}は、炭素数1～15の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L^{x6}及びL^{x7}は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1～14の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

ただし、L^{x5}、L^{x6}及びL^{x7}の合計炭素数は、15以下である。

式(L1-4)中、

L^{x8} 及び L^{x9} は、単結合又は炭素数1~12の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

W^{x1} は、炭素数3~15の2価の脂環式飽和炭化水素基を表す。

ただし、 L^{x8} 、 L^{x9} 及び W^{x1} の合計炭素数は、15以下である。

【0140】

L^{x1} は、好ましくは、炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L^{x2} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合である。

L^{x3} は、好ましくは、炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

L^{x4} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

L^{x5} は、好ましくは、炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L^{x6} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L^{x7} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

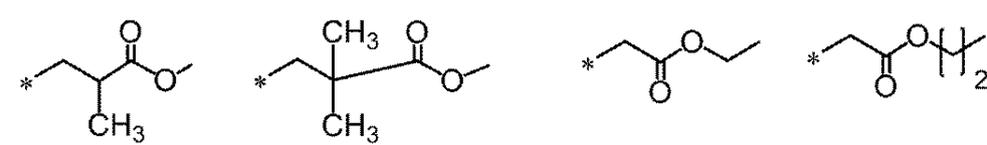
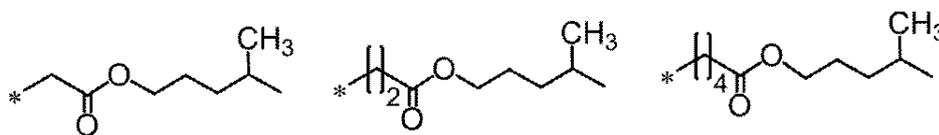
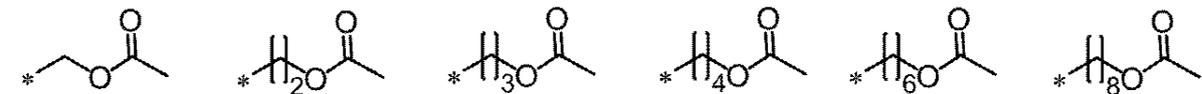
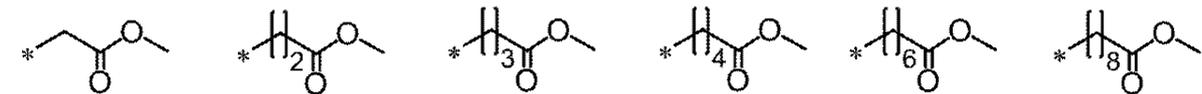
L^{x8} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

L^{x9} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

W^{x1} は、好ましくは、炭素数3~10の2価の脂環式飽和炭化水素基、より好ましくは、シクロヘキサンジイル基又はアダマンタンジイル基である。

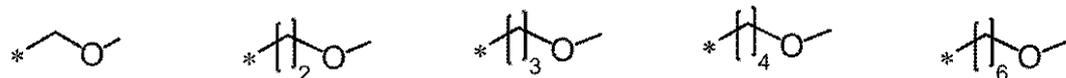
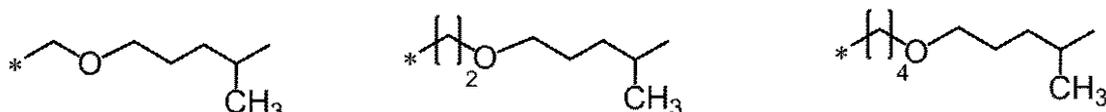
【0141】

式(L1-1)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



【0142】

式(L1-2)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



10

20

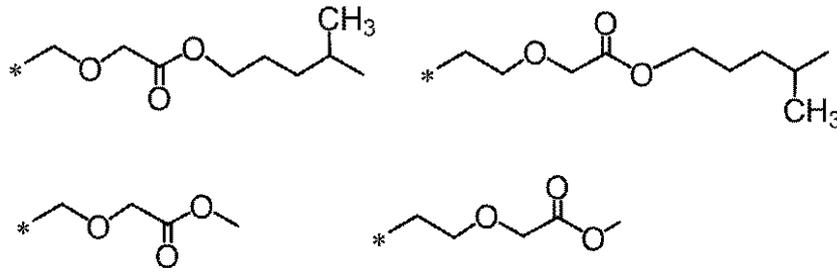
30

40

50

【0143】

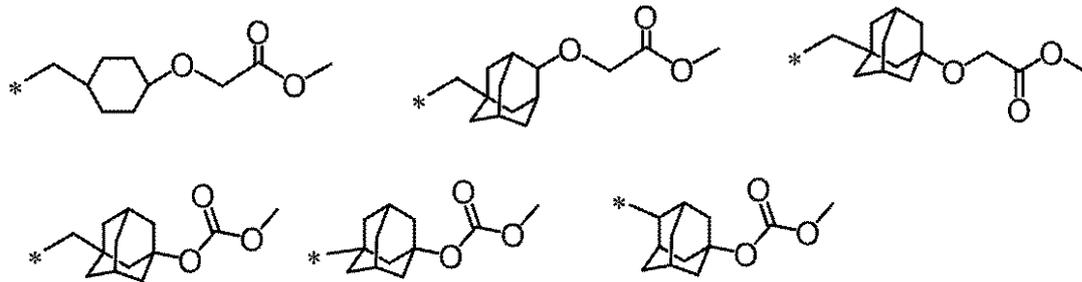
式(L1-3)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



10

【0144】

式(L1-4)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



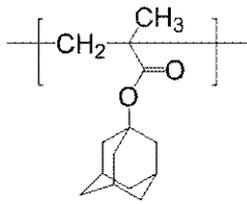
20

【0145】

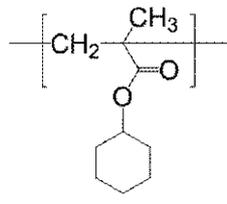
L^{51} は、好ましくは、単結合又は式(L1-1)で表される基である。

【0146】

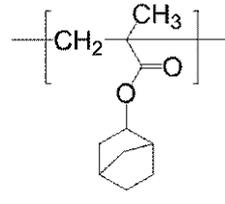
構造単位(a5-1)としては、以下のもの等が挙げられる。



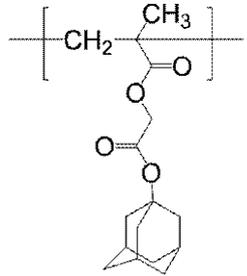
(a5-1-1)



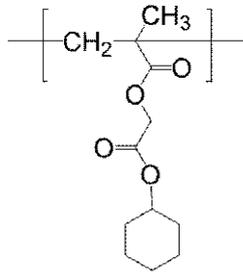
(a5-1-2)



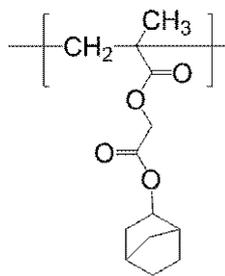
(a5-1-3)



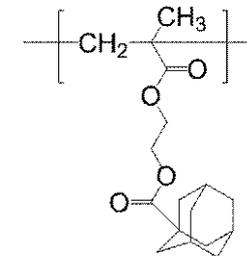
(a5-1-4)



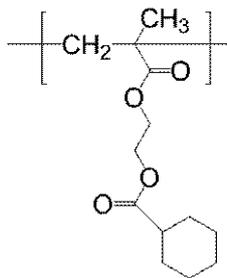
(a5-1-5)



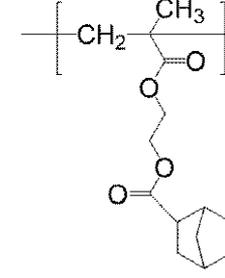
(a5-1-6)



(a5-1-7)



(a5-1-8)



(a5-1-9)

【 0 1 4 7 】

上記の構造単位において、R⁵¹に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(a5-1)の具体例として挙げることができる。

【 0 1 4 8 】

樹脂(A)は、上述の構造単位以外の構造単位をさらに有していてもよく、このような構造単位としては、当技術分野で周知の構造単位を挙げられる。

樹脂(A)が上述の構造単位以外の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1~50モル%、好ましくは3~40モル%である。

【 0 1 4 9 】

本発明の樹脂が、構造単位(I)と、構造単位(a1)と、構造単位(s)からなる樹脂である場合、これらの含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、それぞれ、

構造単位(I) ; 1~60モル%

構造単位(a1) ; 20~69モル%

構造単位(s) ; 20~79モル%

が好ましく、

構造単位(I) ; 3~55モル%

構造単位(a1) ; 25~62モル%

構造単位(s) ; 20~72モル%

がより好ましく、

構造単位(I) ; 5~50モル%

構造単位(a1) ; 30~55モル%

構造単位(s) ; 20~65モル%

がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0150】

樹脂(A)は、好ましくは、構造単位(I)と構造単位(a1)と構造単位(s)とからなる樹脂である。

構造単位(a1)は、好ましくは構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)(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(a1-2)である。

構造単位(s)は、好ましくは構造単位(a2)及び構造単位(a3)の少なくとも一種である。構造単位(a2)は、好ましくは構造単位(a2-1)である。構造単位(a3)は、好ましくは構造単位(a3-1)、構造単位(a3-2)及び構造単位(a3-4)の少なくとも一種である。

10

【0151】

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て用いてもよく、これら構造単位を導くモノマーを用いて、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、共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、2,500以上(より好ましくは3,000以上)、50,000以下(より好ましくは30,000以下)である。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものである。この分析の詳細な分析条件は、本願の実施例に記載する。

20

【0152】

<レジスト組成物>

本発明のレジスト組成物は、樹脂(A)と酸発生剤(B)とを含有する。

本発明のレジスト組成物は、後述の式(D)で表される化合物(以下「化合物(D)」)という場合がある。)を含有していることが好ましい。

また、さらに溶剤(E)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、さらにクエンチャー(C)を含有していてもよい。

また、さらに樹脂(A)以外の樹脂を含有していてもよい。

【0153】

本発明のレジスト組成物における樹脂(A)の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99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(E)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。

30

【0154】

<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、例えば、構造単位(s)からなる樹脂が挙げられる。

【0155】

樹脂(A)以外の樹脂としては、構造単位(a4)を含む樹脂(ただし、構造単位(a1)を含まない。；以下「樹脂(X)」)という場合がある。)が好ましい。

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、構造単位(a2)、構造単位(a3)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、8,000以上(より好ましくは10,000以上)、80,000以下(より好ましくは60,000以下)である。かかる樹脂(X)の重量平均分子量の測定手段は、樹脂(A)の場合と同様である。

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)100質量部に対して、好ましくは1~60質量部であり、より好ましくは3~50質量部であり、さらに好ましくは5~40質量部であり、特に好ましくは7~30質量部である。

40

50

【 0 1 5 6 】

本発明のレジスト組成物においては、レジスト組成物の固形分の全量が、本発明のレジスト組成物における樹脂〔樹脂（A）と樹脂（A）以外の樹脂との合計〕の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99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、本発明の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 5 7 】

酸発生剤（B）

酸発生剤は、非イオン系とイオン系とに分類されるが、本発明のレジスト組成物の酸発生剤（B）においては、いずれを用いてもよい。非イオン系酸発生剤には、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類（例えば2-ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N-スルホニルオキシイミド、N-スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノン 4-スルホネート）、スルホン類（例えばジスルホン、ケツスルホン、スルホニルジアゾメタン）等が含まれる。イオン系酸発生剤は、オニウムカチオンを含むオニウム塩（例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩）が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等がある。

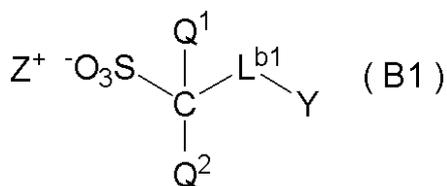
【 0 1 5 8 】

酸発生剤（B）としては、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号や、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。また、公知の方法で製造した化合物を使用してもよい。

【 0 1 5 9 】

酸発生剤（B）は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式（B1）で表される塩（以下「酸発生剤（B1）」という場合がある）である。

【 0 1 6 0 】



[式（B1）中、

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

L^{b1}は、炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わっていてもよく、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Yは、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3～18の1価の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基及び該1価の脂環式炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-、-SO₂-又は-CO-に置き換わっていてもよい。

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 6 1 】

Q¹及びQ²のペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチ

ル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

Q¹ 及び Q² はそれぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基が好ましく、Q¹ 及び Q² はともにフッ素原子がより好ましい。

【0162】

L^{b1}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2価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るにより形成される基でもよい。

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、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基及びヘプタデカン-1,17-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

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

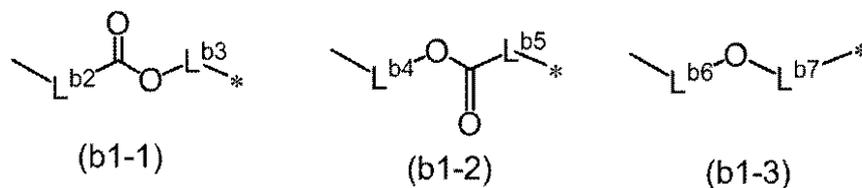
シクロブタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基、シクロオクタン-1,5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

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。

【0163】

L^{b1}の2価の飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、式(b1-1)～式(b1-3)のいずれかで表される基が挙げられる。なお、式(b1-1)～式(b1-3)及び下記の具体例において、*は-Yとの結合手を表す。

【0164】



式(b1-1)中、

L^{b2}は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b3}は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和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に置き換わっていてもよい。

ただし、L^{b2}とL^{b3}との炭素数合計は、22以下である。

式(b1-2)中、

L^{b4}は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b5}は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和

10

20

30

40

50

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に置き換わっていてもよい。

ただし、 L^{b4} と L^{b5} との炭素数合計は、22以下である。

式(b1-3)中、

L^{b6} は、単結合又は炭素数1~23の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

L^{b7} は、単結合又は炭素数1~23の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和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に置き換わっていてもよい。

10

ただし、 L^{b6} と L^{b7} との炭素数合計は、23以下である。

【0165】

なお、式(b1-1)~式(b1-3)においては、飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。

2価の飽和炭化水素基としては、 L^{b1} の2価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0166】

L^{b2} は、好ましくは単結合である。

L^{b3} は、好ましくは炭素数1~4のアルカンジイル基である。

L^{b4} は、好ましくは、炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基であり、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b5} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b6} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~4の2価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b7} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該2価の飽和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に置き換わっていてもよい。

20

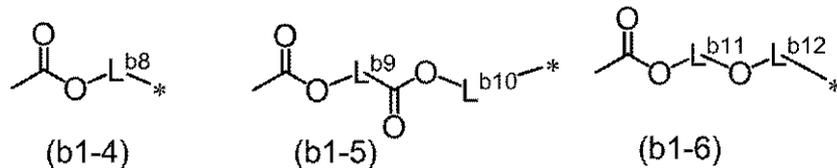
【0167】

中でも、式(b1-1)又は式(b1-3)で表される基が好ましい。

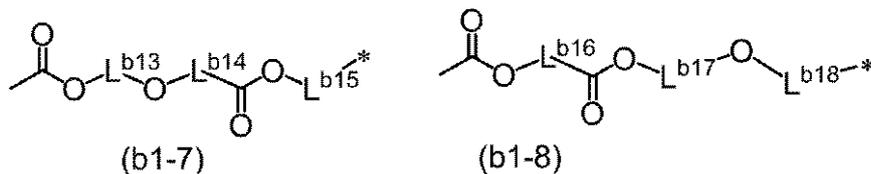
【0168】

式(b1-1)としては、式(b1-4)~式(b1-8)でそれぞれ表される基が挙げられる。

30



40



式(b1-4)中、

L^{b8} は、単結合又は炭素数1~22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

式(b1-5)中、

L^{b9} は、炭素数1~20の2価の飽和炭化水素基を表す。

50

L^{b10} は、単結合又は炭素数 1 ~ 19 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。ただし、 L^{b9} 及び L^{b10} の合計炭素数は 20 以下である。

式 (b 1 - 6) 中、

L^{b11} は、炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b12} は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。ただし、 L^{b11} 及び L^{b12} の合計炭素数は 21 以下である。

式 (b 1 - 7) 中、

L^{b13} は、炭素数 1 ~ 19 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b14} は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b15} は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。ただし、 L^{b13} 、 L^{b14} 及び L^{b15} の合計炭素数は 19 以下である。

式 (b 1 - 8) 中、

L^{b16} は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b17} は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b18} は、単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。ただし、 L^{b16} 、 L^{b17} 及び L^{b18} の合計炭素数は 19 以下である。

【 0 1 6 9 】

L^{b8} は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基である。

L^{b9} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。

L^{b10} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 19 の 2 価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。

L^{b11} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。

L^{b12} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。

L^{b13} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基である。

L^{b14} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 6 の 2 価の飽和炭化水素基である。

L^{b15} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。

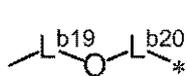
L^{b16} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b17} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 6 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

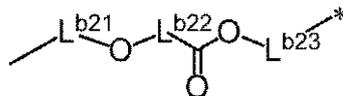
L^{b18} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、

【 0 1 7 0 】

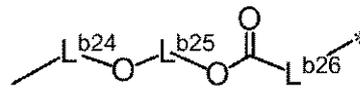
式 (b 1 - 3) としては、式 (b 1 - 9) ~ 式 (b 1 - 11) でそれぞれ表される基が挙げられる。



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

式 (b 1 - 9) 中、

L^{b19} は、単結合又は炭素数 1 ~ 23 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b20} は、単結合又は炭素数 1 ~ 23 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアシルオキシ基に置換されていてもよい。該アシルオキシ基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該アシルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置

10

20

30

40

50

換されていてもよい。

ただし、 L^{b19} 及び L^{b20} の合計炭素数は23以下である。

式(b1-10)中、

L^{b21} は、単結合又は炭素数1~21の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b22} は、単結合又は炭素数1~21の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b23} は、単結合又は炭素数1~21の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアシルオキシ基に置換されていてもよい。該アシルオキシ基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該アシルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

10

ただし、 L^{b21} 、 L^{b22} 及び L^{b23} の合計炭素数は21以下である。

式(b1-11)中、

L^{b24} は、単結合又は炭素数1~20の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b25} は、炭素数1~21の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b26} は、単結合又は炭素数1~20の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアシルオキシ基に置換されていてもよい。該アシルオキシ基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該アシルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

20

ただし、 L^{b24} 、 L^{b25} 及び L^{b26} の合計炭素数は21以下である。

【0171】

なお、式(b1-10)及び式(b1-11)においては、2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子がアシルオキシ基に置換されている場合、アシルオキシ基の炭素数、エステル結合中のC O及びOの数をも含めて、該2価の飽和炭化水素基の炭素数とする。

【0172】

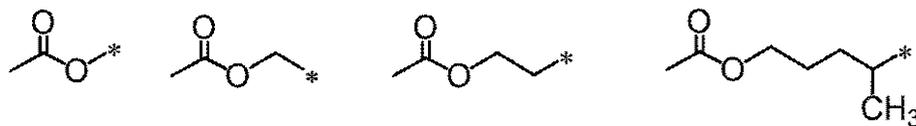
アシルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、アダマンチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

30

置換基を有するアシルオキシ基としては、オキソアダマンチルカルボニルオキシ基、ヒドロキシアダマンチルカルボニルオキシ基、オキソシクロヘキシルカルボニルオキシ基、ヒドロキシシクロヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0173】

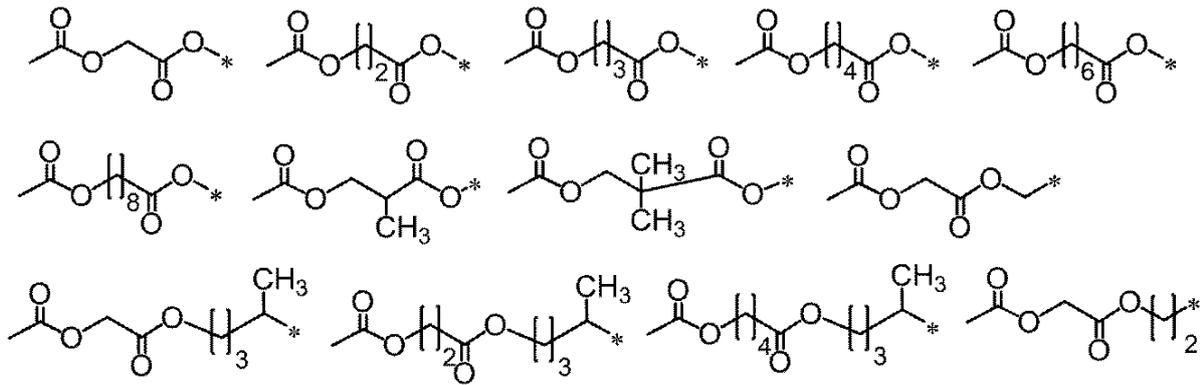
式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-4)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



40

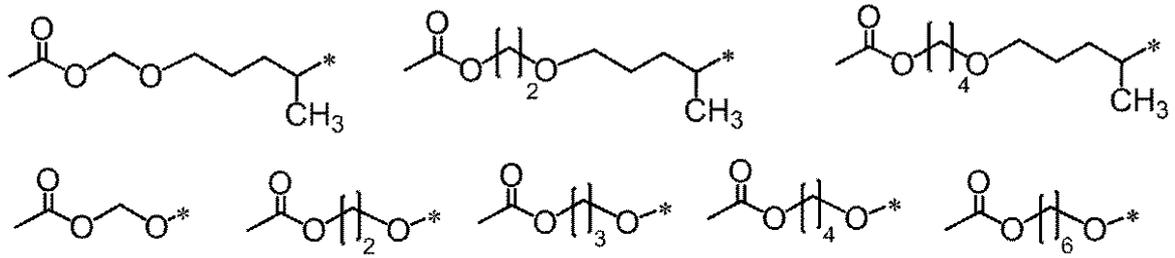
【0174】

式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-5)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



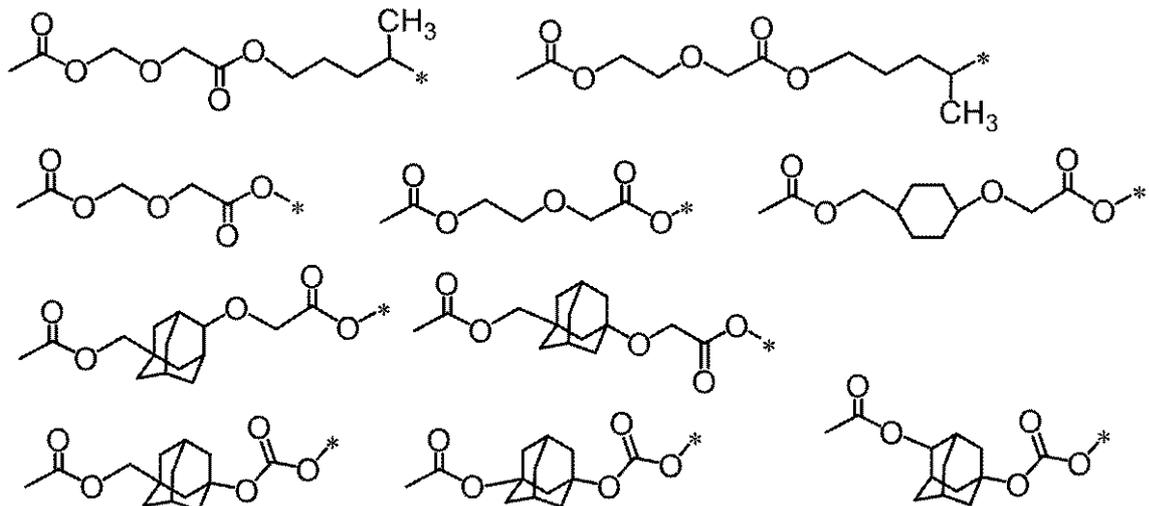
【0175】

式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-6)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0176】

式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-7)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



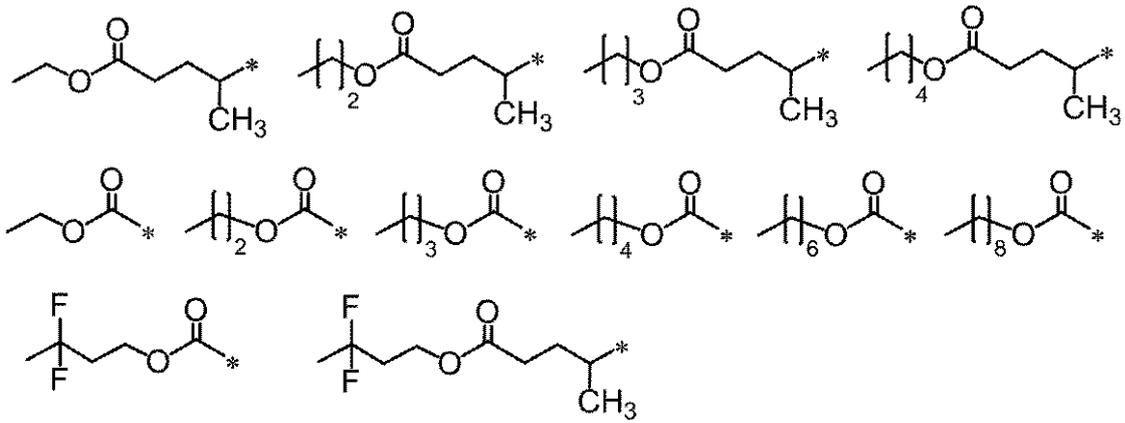
【0177】

式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-8)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0178】

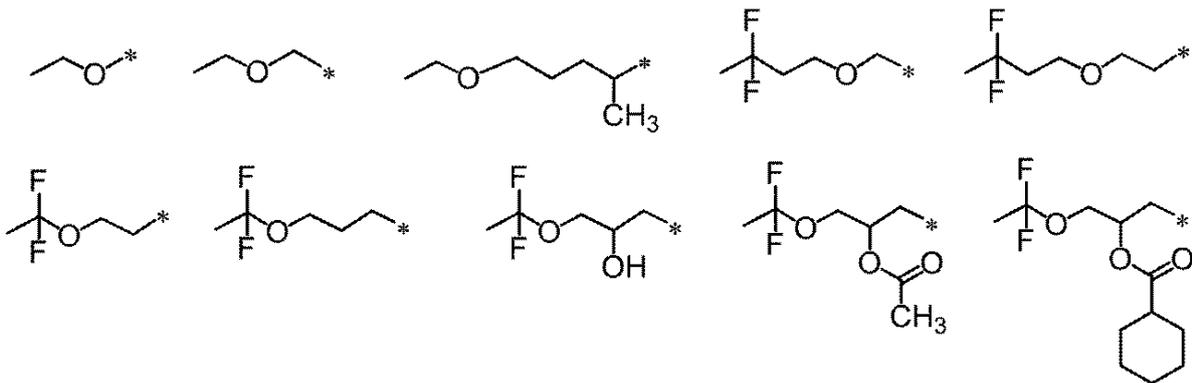
式(b1-2)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



10

【0179】

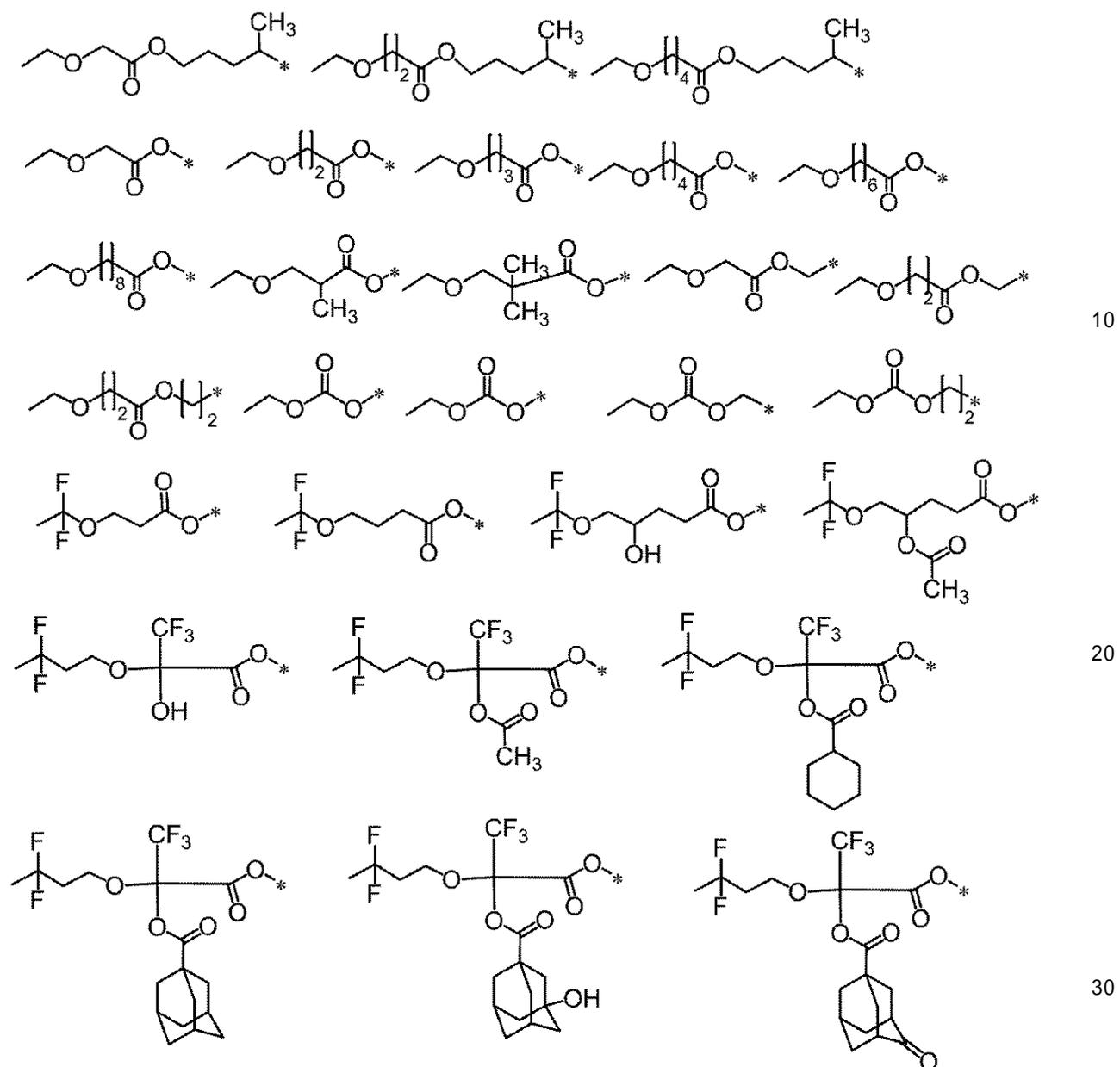
式(b1-3)で表される基のうち、式(b1-9)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

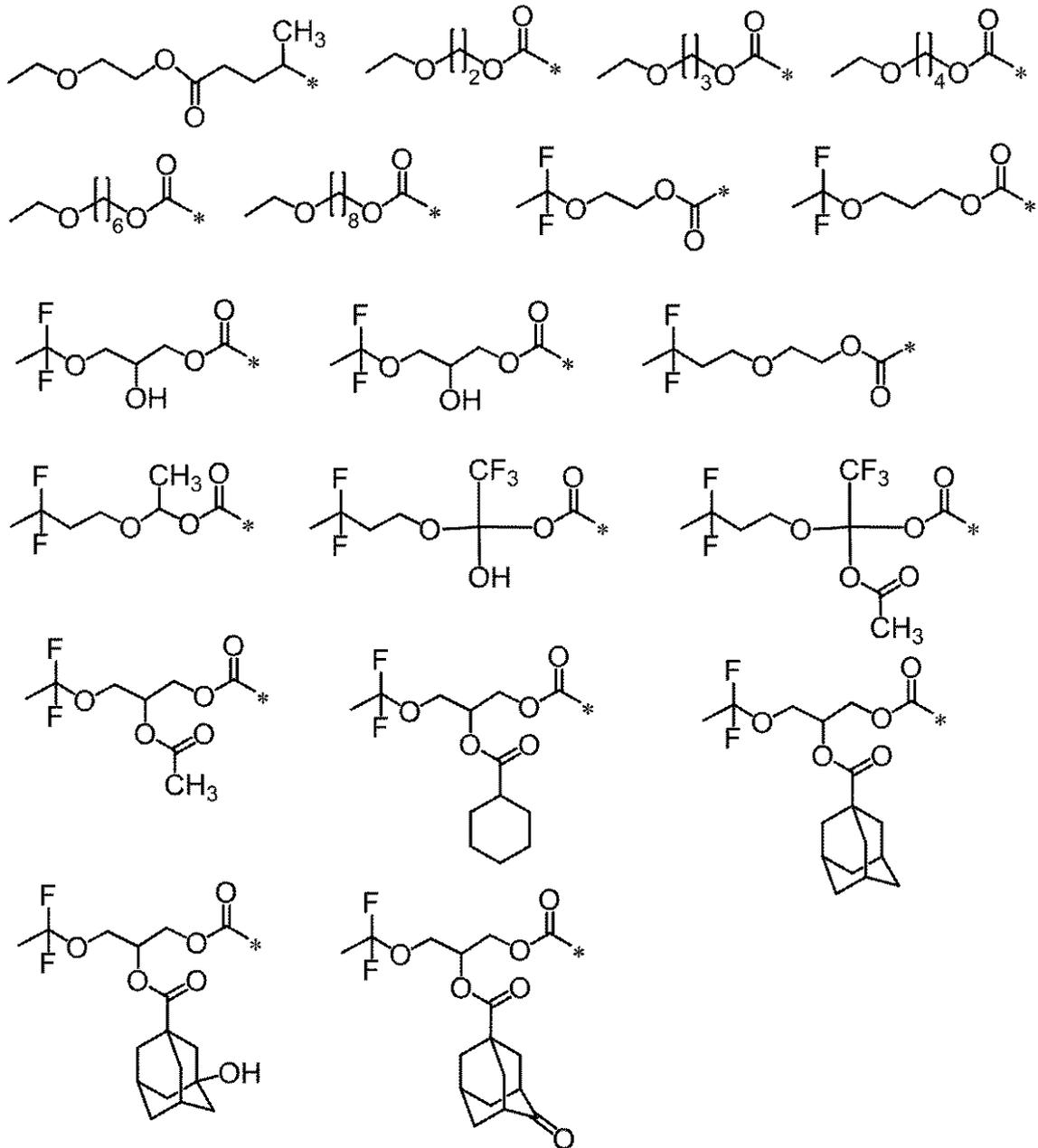
【0180】

式(b1-3)で表される基のうち、式(b1-10)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【 0 1 8 1 】

式 (b 1 - 3) で表される基のうち、式 (b 1 - 1 1) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【 0 1 8 2 】

Yで表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基が挙げられ、好ましくは、炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

Yで表される1価の脂環式炭化水素基としては、式(Y1)~式(Y11)で表される基が挙げられる。

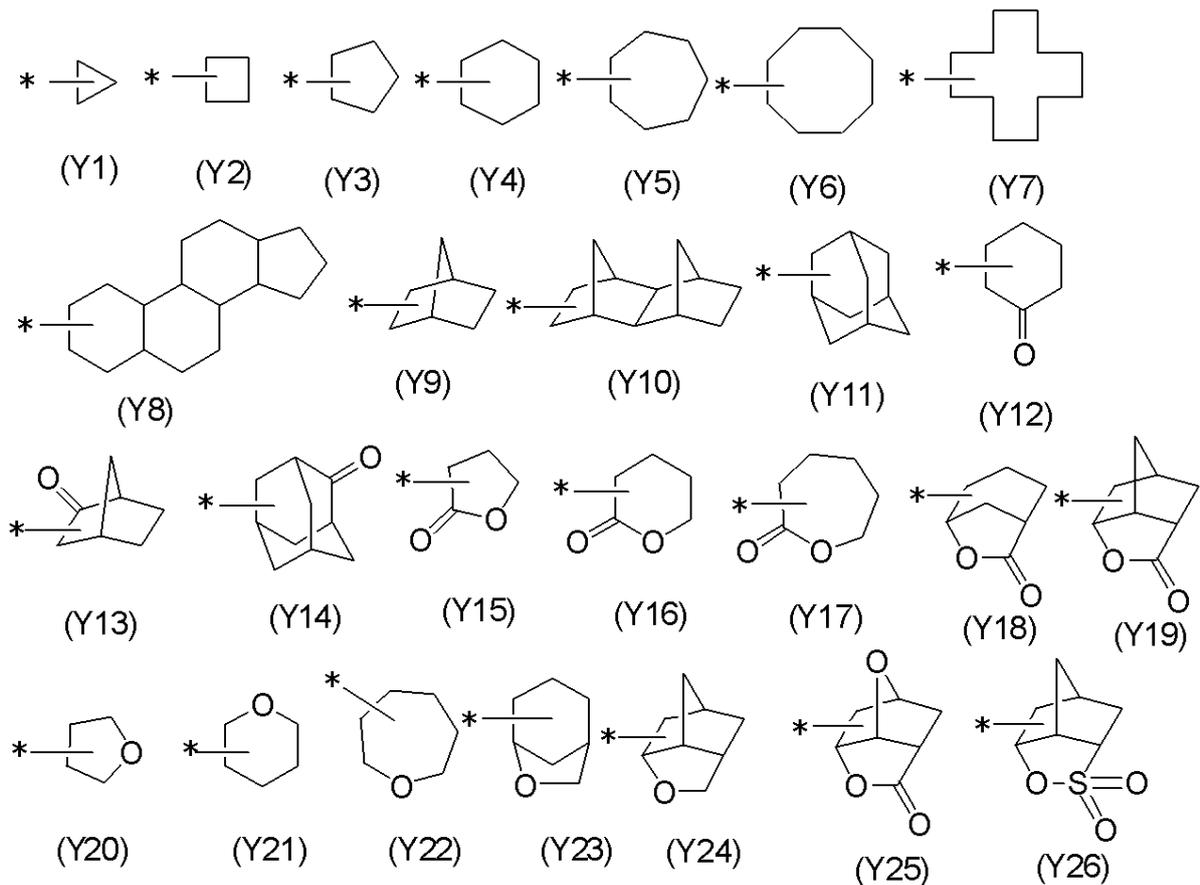
Yで表される1価の脂環式炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わった基としては、式(Y12)~式(Y26)で表される基が挙げられる。

10

20

30

40



10

20

【 0 1 8 3 】

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

【 0 1 8 4 】

Yで表されるアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数3～16の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j_a}-O-CO-R^{b1}$ 基(式中、 R^{b1} は、炭素数1～16のアルキル基、炭素数3～16の1価の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基を表す。j_aは、0～4の整数を表す)等が挙げられる。

30

Yで表される1価の脂環式炭化水素基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～16の1価の脂環式炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j_a}-O-CO-R^{b1}$ 基(式中、 R^{b1} は、炭素数1～16のアルキル基、炭素数3～16の1価の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基を表す。j_aは、0～4の整数を表す)等が挙げられる。

40

【 0 1 8 5 】

ヒドロキシ基含有アルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

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。

1価の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。

50

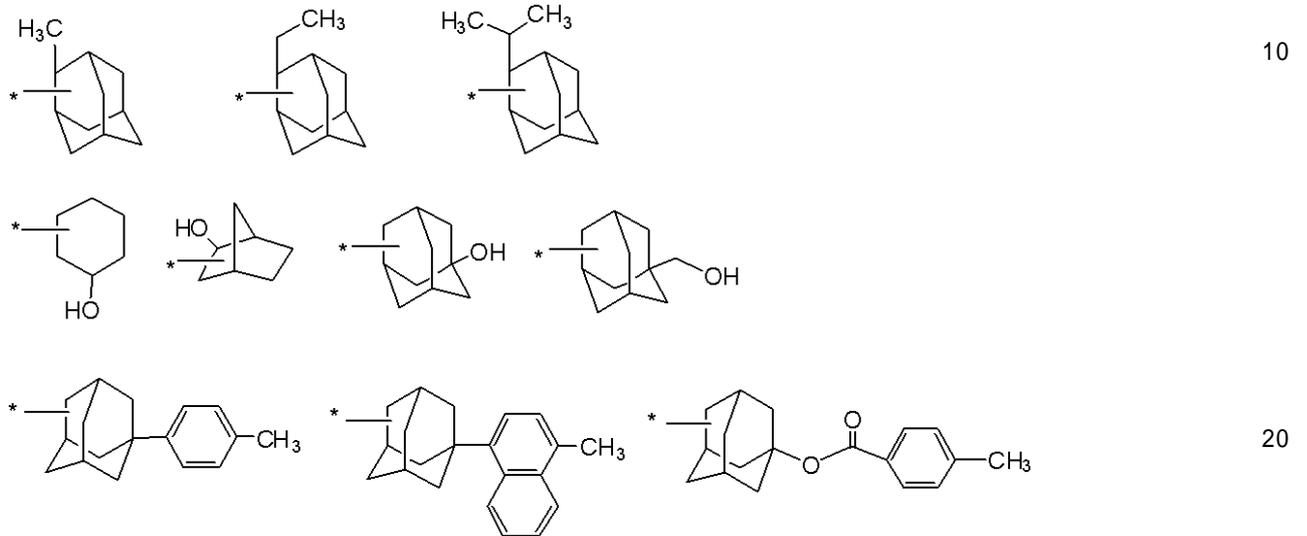
アルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基及びナフチルエチル基等が挙げられる。

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。

【0186】

Yとしては、以下のものが挙げられる。



【0187】

なお、Yがアルキル基であり、かつL^{b1}が炭素数1～17の2価の直鎖状又は分岐状飽和炭化水素基である場合、Yとの結合位置にある該2価の飽和炭化水素基の-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わっていることが好ましい。この場合、Yのアルキル基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わらない。Yのアルキル基及び/又はL^{b1}の2価の直鎖状又は分岐状飽和炭化水素基に含まれる水素原子が置換基で置換されている場合も同様である。

【0188】

Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～18の1価の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基を有していてもよいアダマンチル基であり、これらの基を構成するメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。Yは、さら特に好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

【0189】

式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、式(I-A-1)～式(I-A-33)で表されるアニオン〔以下、式番号に応じて「アニオン(I-A-1)」等という場合がある。〕が好ましく、式(I-A-1)～式(I-A-4)、式(I-A-9)、式(I-A-10)、式(I-A-24)～式(I-A-33)のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。また、Rⁱ²～Rⁱ⁷は、例えば、炭素数1～4のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基である。Rⁱ⁸は、例えば、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数5～12の1価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。L⁴は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基である。

式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、具体的には、特開2010-204646号公報に記載されたアニオンが挙げられる。

【0190】

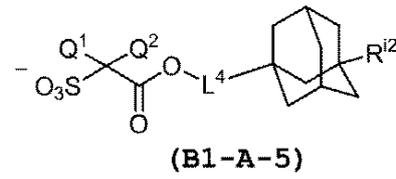
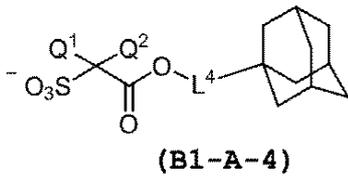
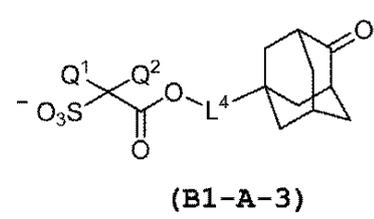
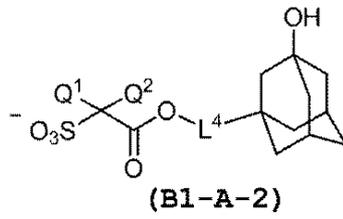
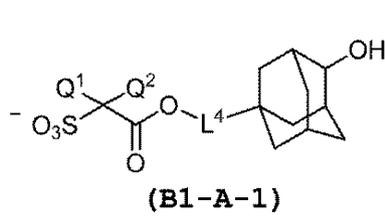
10

20

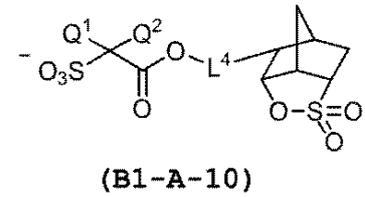
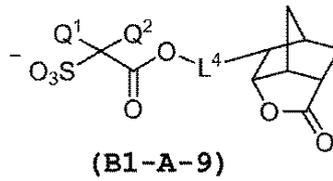
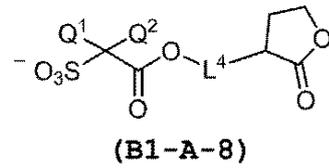
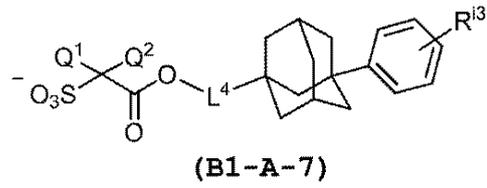
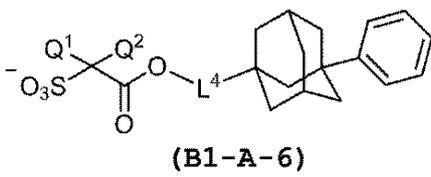
30

40

50

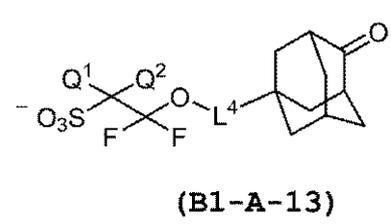
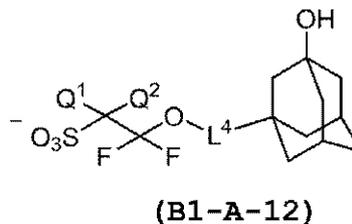
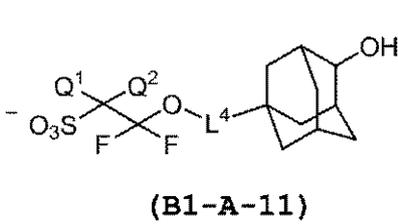


10



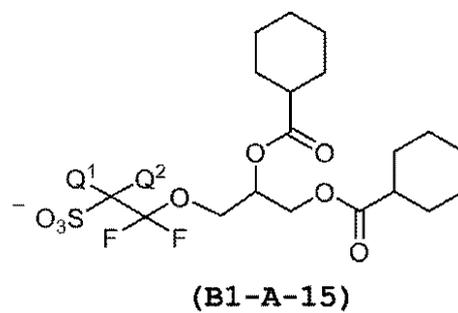
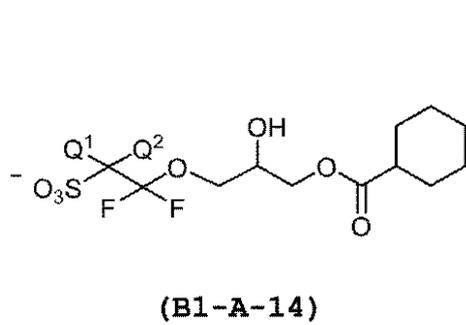
20

[0 1 9 1]

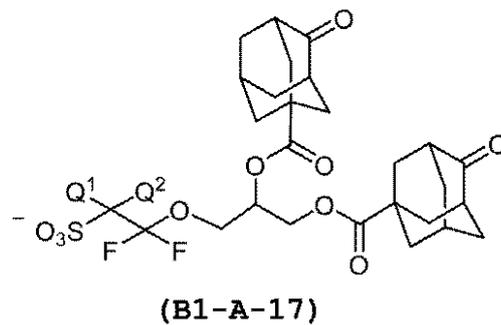
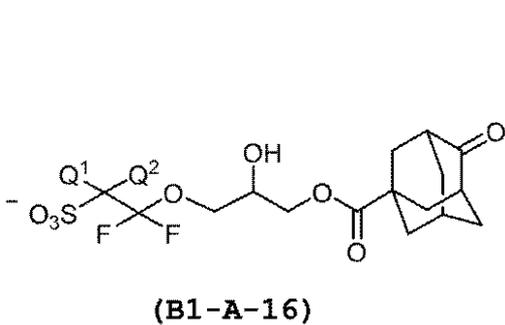


30

[0 1 9 2]

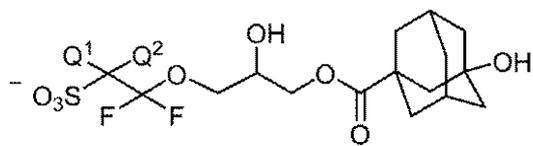


40

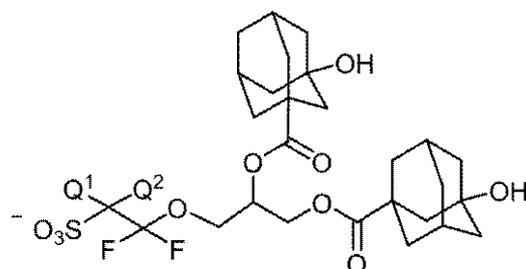


[0 1 9 3]

50



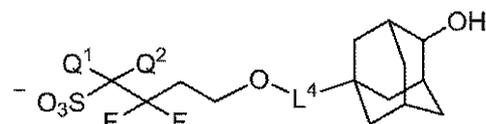
(B1-A-18)



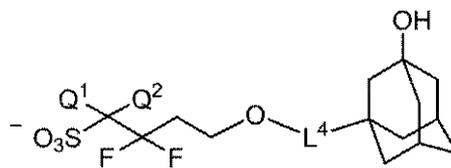
(B1-A-19)

[0 1 9 4]

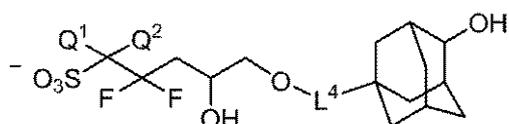
10



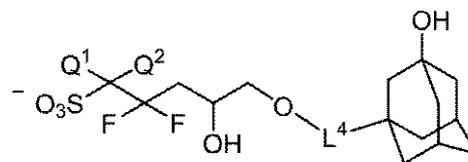
(B1-A-20)



(B1-A-21)



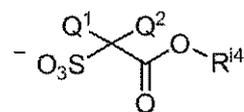
(B1-A-22)



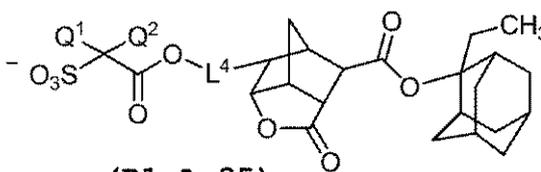
(B1-A-23)

20

[0 1 9 5]

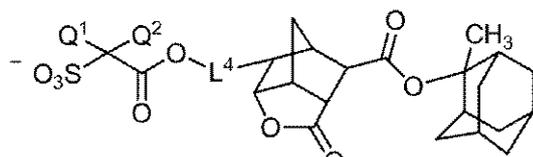


(B1-A-24)

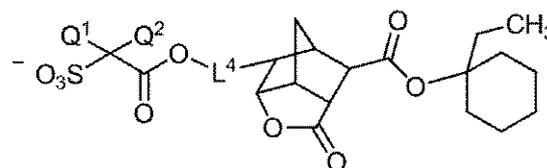


(B1-A-25)

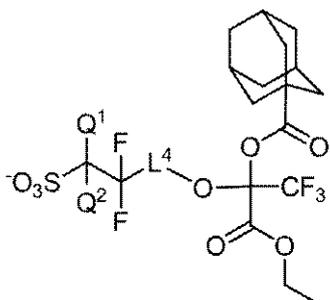
30



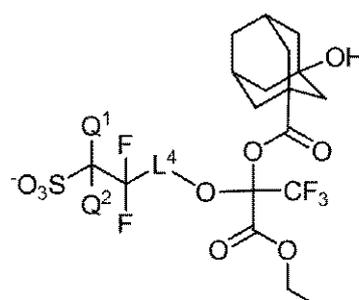
(B1-A-26)



(B1-A-27)



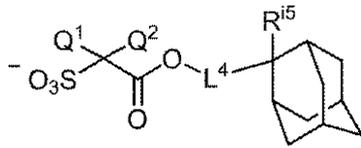
(B1-A-28)



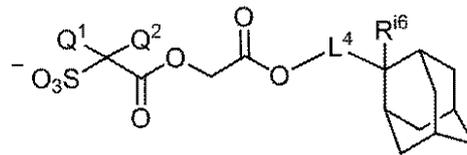
(B1-A-29)

40

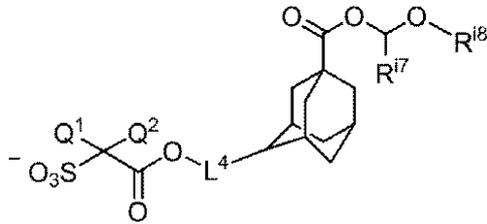
[0 1 9 6]



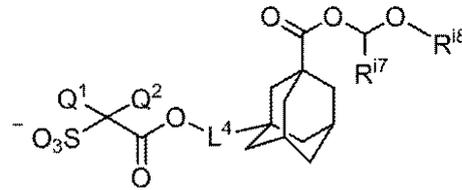
(B1-A-30)



(B1-A-31)



(B1-A-32)

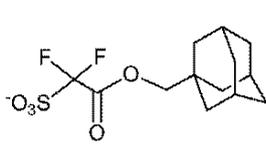


(B1-A-33)

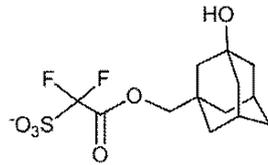
10

【 0 1 9 7 】

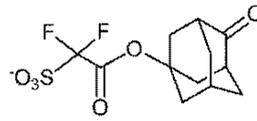
中でも、好ましい式 (B 1) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 1 5) でそれぞれ表されるアニオンが挙げられる。



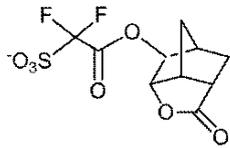
(B1a-1)



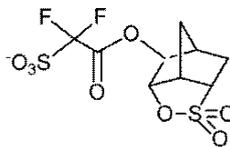
(B1a-2)



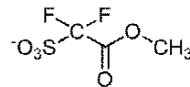
(B1a-3)



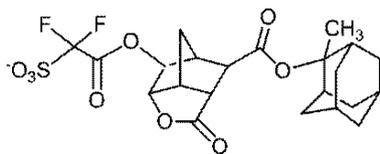
(B1a-4)



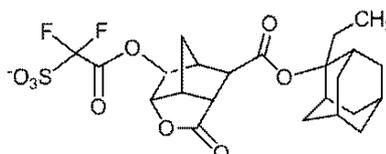
(B1a-5)



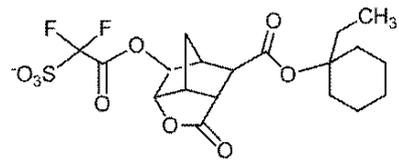
(B1a-6)



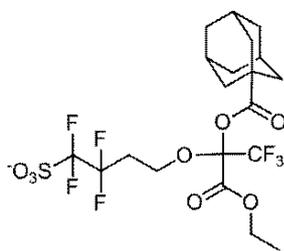
(B1a-7)



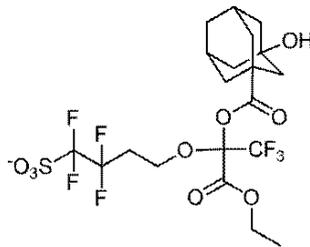
(B1a-8)



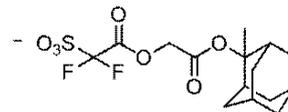
(B1a-9)



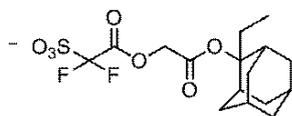
(B1a-10)



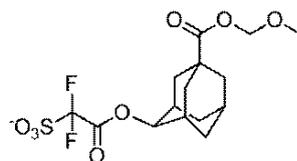
(B1a-11)



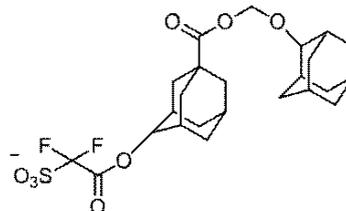
(B1a-12)



(B1a-13)



(B1a-14)



(B1a-15)

【 0 1 9 8 】

中でも、 A^- としては、式(B1a-1)~式(B1a-3)及び式(B1a-7)~式(B1a-15)のいずれかで表されるアニオンが好ましい。

【 0 1 9 9 】

Z^+ の有機カチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン等が挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、アリールスルホニウムカチオンである。

式(B1)中の Z^+ は、好ましくは式(b2-1)~式(b2-4)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(b2-1)」等という場合がある。〕である。

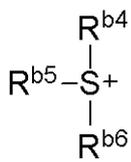
【 0 2 0 0 】

10

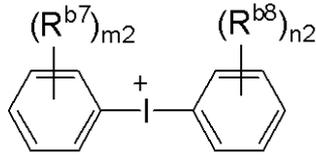
20

30

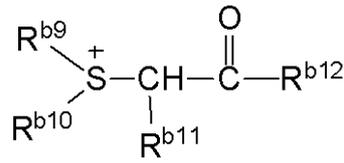
40



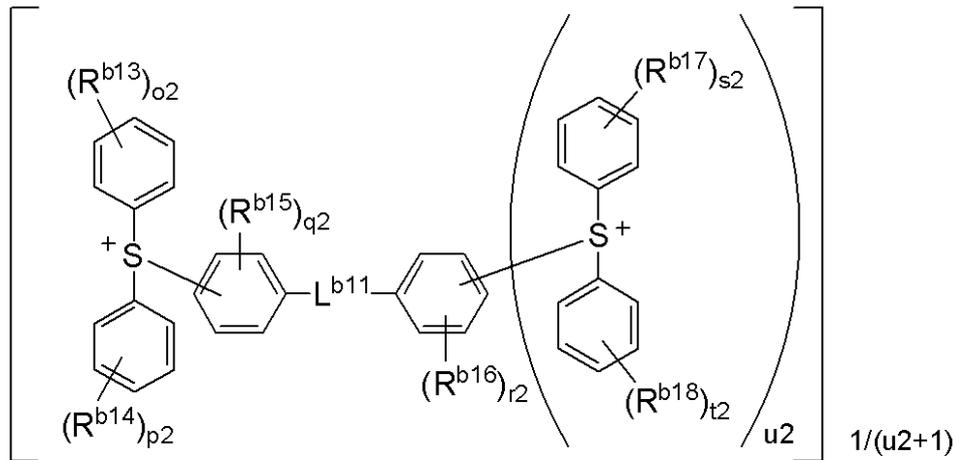
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

【0201】

式(b2-1)～式(b2-4)において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～30の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～36の1価の脂環式炭化水素基又は炭素数6～36の1価の芳香族炭化水素基を表し、該1価の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1価の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該1価の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1価の脂肪族炭化水素基、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1価の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^{b4} と R^{b5} とは、それらが結合する硫黄原子とともに環を形成してもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

【0202】

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1価の脂肪族炭化水素基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す。

$m2$ 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} は同一でも異なってもよく、 $n2$ が2以上のとき、複数の R^{b8} は同一でも異なってもよく

【0203】

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数1～36の1価の脂肪族炭化水素基又は炭素数3～36の1価の脂環式炭化水素基を表す。

R^{b9} と R^{b10} とは、それらが結合する硫黄原子とともに環を形成してもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ 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1～36の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～36の1価の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{b12} は、炭素数1～12の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～18の1価の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基を表し、該1価の脂肪族炭化水

10

20

30

40

50

素に含まれる水素原子は、炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該 1 価の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 $-CH-CO-$ を含む環を形成していてもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

【0204】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

L^{b11} は、 $-S-$ 又は $-O-$ を表す。

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

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

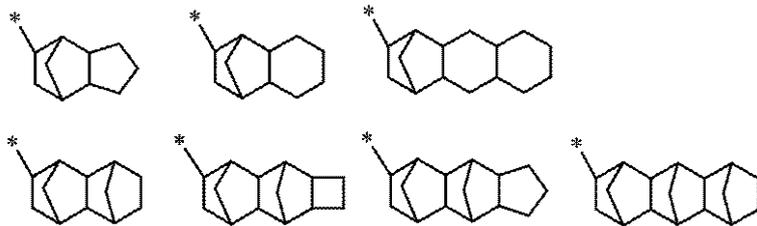
u_2 は 0 又は 1 を表す。

o_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b13} は同一又は相異なり、 p_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b14} は同一又は相異なり、 q_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b15} は同一又は相異なり、 r_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b16} は同一又は相異なり、 s_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b17} は同一又は相異なり、 t_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b18} は同一又は相異なる。

【0205】

1 価の脂肪族炭化水素基としては、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-エチルヘキシル基のアルキル基が挙げられる。特に、 $R^{b9} \sim R^{b12}$ の 1 価の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 である。

1 価の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の 1 価の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、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 1 価の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。



特に、 $R^{b9} \sim R^{b12}$ の 1 価の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 18、より好ましくは炭素数 4 ~ 12 である。

【0206】

水素原子が脂肪族炭化水素基で置換された 1 価の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。水素原子が 1 価の脂肪族炭化水素基で置換された 1 価の脂環式炭化水素基においては、1 価の脂環式炭化水素基と 1 価の脂肪族炭化水素基との合計炭素数が好ましくは 20 以下である。

【0207】

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

なお、1 価の芳香族炭化水素基に、1 価の脂肪族炭化水素基又は 1 価の脂環式炭化水素基が含まれる場合は、炭素数 1 ~ 18 の 1 価の脂肪族炭化水素基及び炭素数 3 ~ 18 の 1

10

20

30

40

50

価の脂環式炭化水素基が好ましい。

水素原子がアルコキシ基で置換された 1 価の芳香族炭化水素基としては、*p*-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 1 価の脂肪族炭化水素基としては、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のアラルキル基が挙げられる。

【0208】

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。

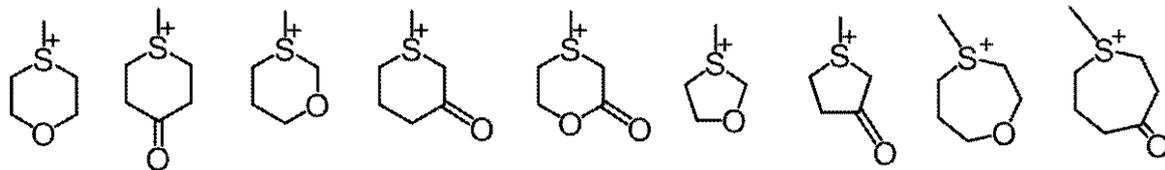
アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。

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、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。

【0209】

R^{b4} と R^{b5} とがそれらが結合している硫黄原子とともに形成してもよい環は、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い。この環は、炭素数 3 ~ 18 の環が挙げられ、好ましくは炭素数 4 ~ 18 の環である。また、硫黄原子を含む環は、3 員環 ~ 12 員環が挙げられ、好ましくは 3 員環 ~ 7 員環である。例えば、下記の環が挙げられる。



【0210】

R^{b9} と R^{b10} とがそれらが結合している硫黄原子とともに形成する環は、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い。この環は、3 員環 ~ 12 員環が挙げられ、好ましくは 3 員環 ~ 7 員環である。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^{b11} と R^{b12} とが一緒になって形成する環は、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い。この環は、3 員環 ~ 12 員環が挙げられ、好ましくは 3 員環 ~ 7 員環である。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。

【0211】

カチオン (b2-1) ~ カチオン (b2-4) の中でも、好ましくは、カチオン (b2-1) であり、より好ましくは、式 (b2-1-1) で表されるカチオン (以下「カチオン (b2-1-1)」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 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$)、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = 0$ 、 $x_2 = 1$ であり、 R^{b21} がメチル基である。) 又はトリトリルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもメチル基である。) である。

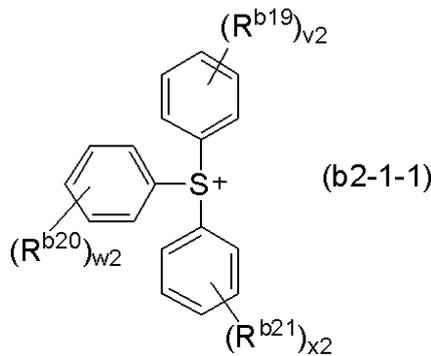
【0212】

10

20

30

40



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、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 18 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 18 の 1 価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 の整数を表す。

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

【 0 2 1 3 】

$R^{b19} \sim R^{b21}$ から選ばれる 2 つが一緒になって形成する環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性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いてもよい。

$R^{b19} \sim R^{b21}$ の 1 価の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 4 ~ 18 である。

なかでも、 $R^{b19} \sim R^{b21}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子 (より好ましくはフッ素原子)、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表すか、 $R^{b19} \sim R^{b21}$ から選ばれる 2 つが一緒になって酸素原子と硫黄原子とを含む環を形成することが好ましい。

$v2$ 、 $w2$ 及び $x2$ は、それぞれ独立に、好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 2 1 4 】

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 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表すか、 $R^{b19} \sim R^{b21}$ から選ばれる 2 つが一緒になって酸素原子と硫黄原子とを含む環を形成することが好ましい。

$v2$ 、 $w2$ 及び $x2$ は、それぞれ独立に、好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 2 1 5 】

カチオン (b 2 - 1 - 1) としては、具体的には、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたカチオンが挙げられる。

【 0 2 1 6 】

酸発生剤 (B 1) は、上述のスルホン酸アニオン及び上述の有機カチオンの組合せであり、これらは任意に組み合わせることができる。酸発生剤 (B 1) としては、好ましくは、式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 3) 及び式 (B 1 a - 7) ~ 式 (B 1 a - 15) のいずれかで表されるアニオンとカチオン (b 2 - 1 - 1) 又はカチオン (b 2 - 3) との組合せが挙げられる。

【 0 2 1 7 】

酸発生剤 (B 1) としては、好ましくは、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 28) でそれぞれ表されるものが挙げられる、中でもアリールスルホニウムカチオンを含む式 (B 1 - 1)、式 (B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 5)、式 (B 1 - 6)、式 (B 1 - 7)、式 (B 1 - 11)、式 (B 1 - 12)、式 (B 1 - 13)、式 (B 1 - 14)、式 (B 1 - 13)、式 (B 1 - 20)、式 (B 1 - 21)、式 (B 1 - 23)、式 (B 1 - 2

20

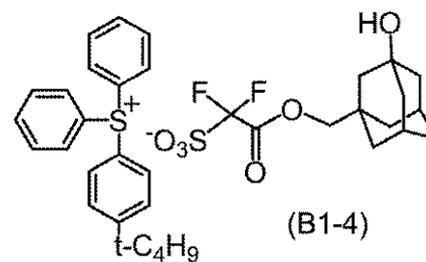
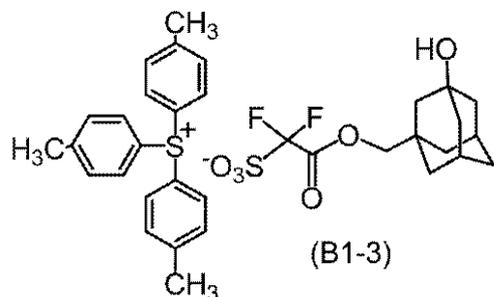
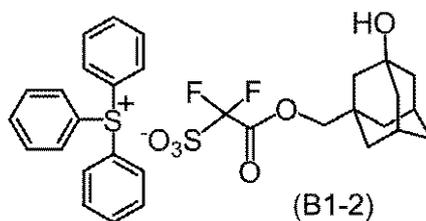
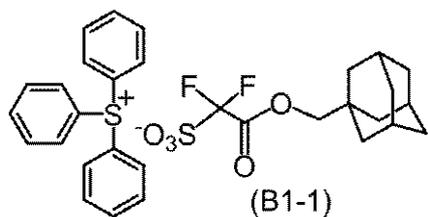
30

40

50

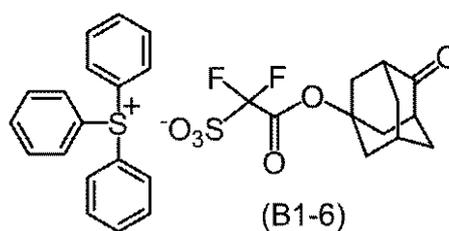
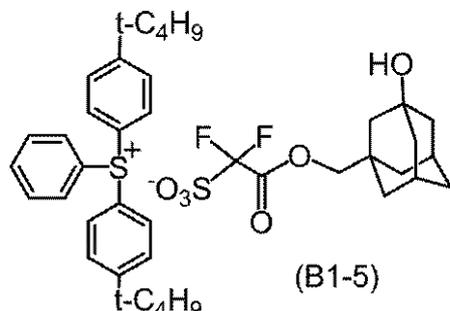
4)、式(B1-25)又は式(B1-26)でそれぞれ表されるものがとりわけ好ましい。

【0218】

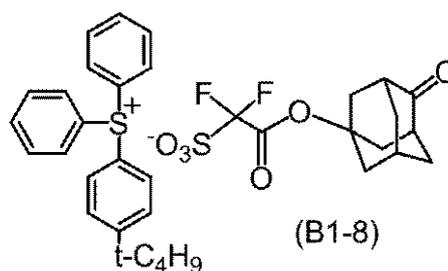
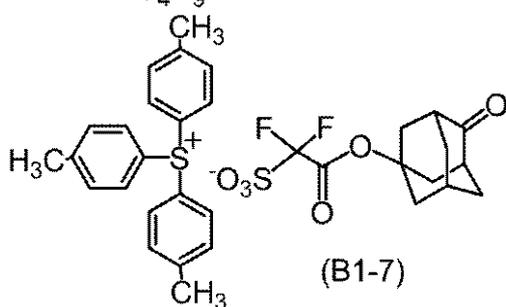


10

【0219】

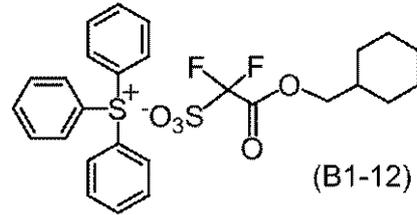
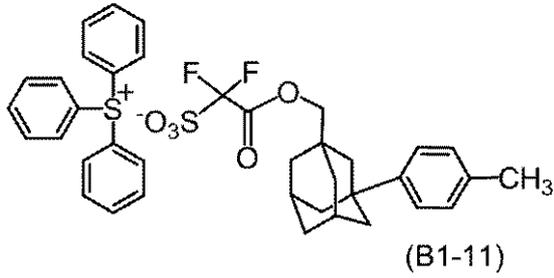
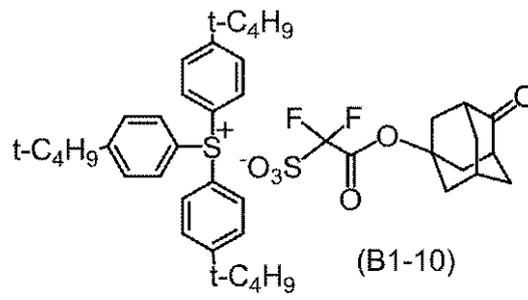
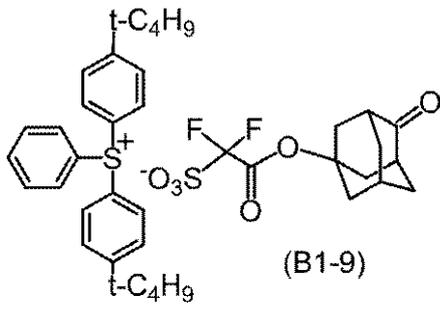


20



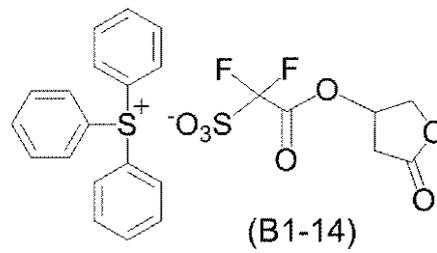
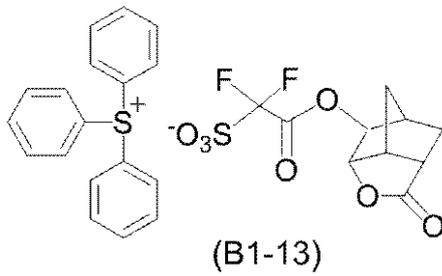
30

【0220】

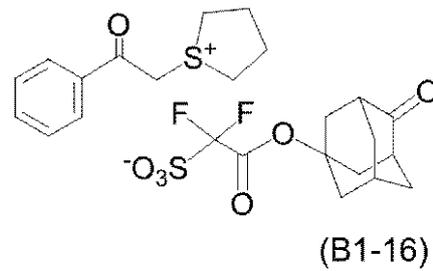
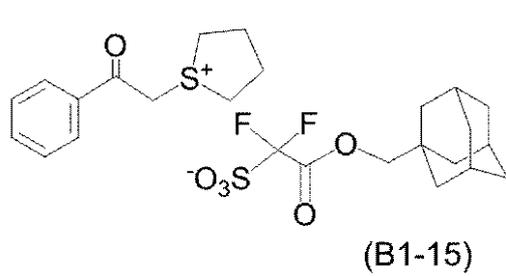


10

【 0 2 2 1 】

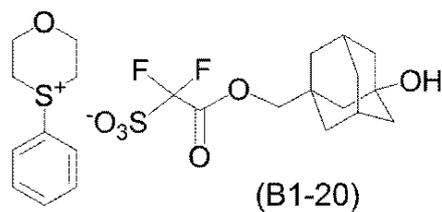
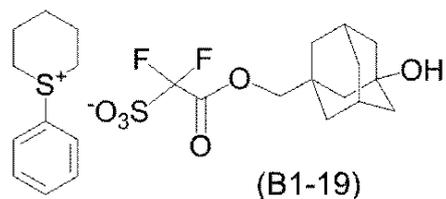
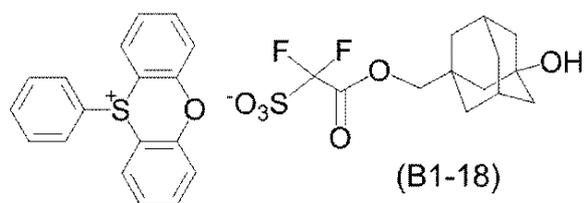
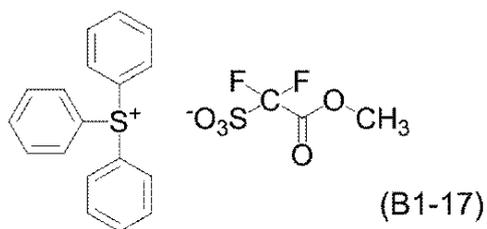


20

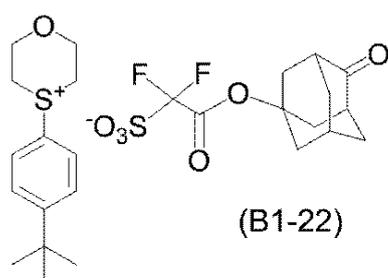
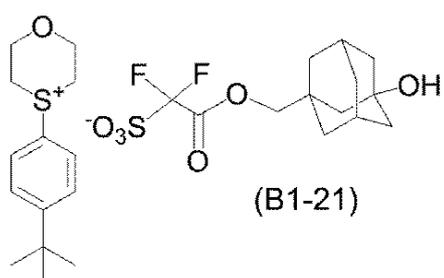


30

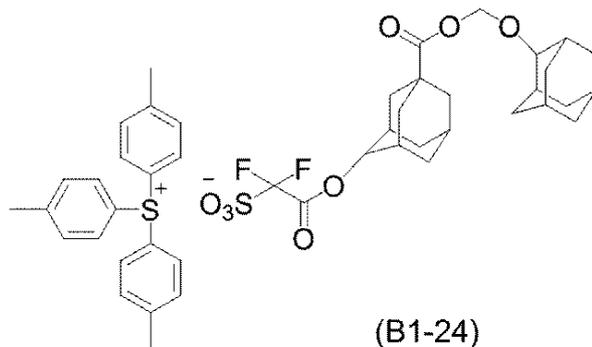
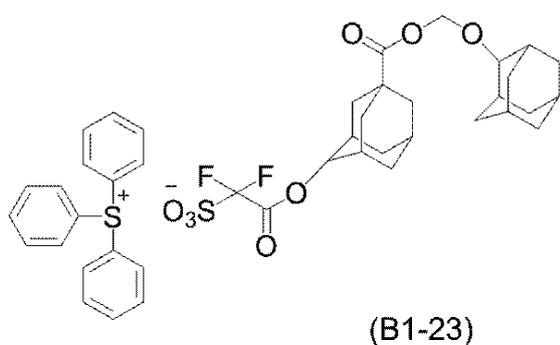
【 0 2 2 2 】



10

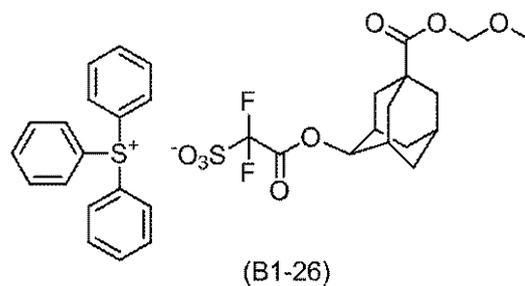
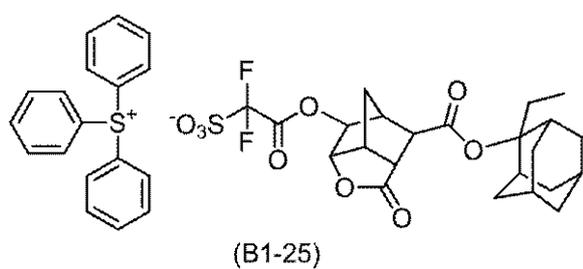


20

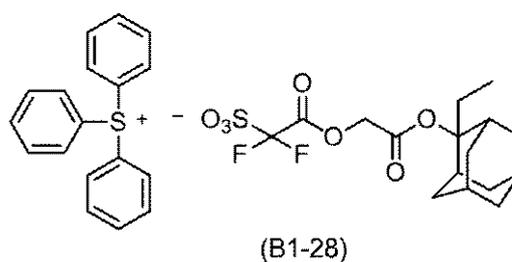
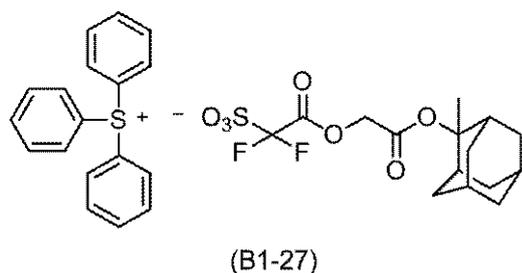


30

【 0 2 2 3 】



40



【 0 2 2 4 】

50

酸発生剤 (B 1) の含有率は、酸発生剤 (B) の総量に対して、30 質量%以上100 質量%以下が好ましく、50 質量%以上100 質量%以下がより好ましく、実質的に酸発生剤 (B 1) のみであることがさらに好ましい。

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

本発明のレジスト組成物は、酸発生剤 (B) の1種を単独で含有してもよく、複数種を含有してもよい。

【 0 2 2 5 】

溶剤 (E)

溶剤 (E) の含有率は、通常、レジスト組成物中90 質量%以上、好ましくは92 質量%以上、より好ましくは94 質量%以上であり、例えば99 . 9 質量%以下、好ましくは99 質量%以下である。溶剤 (E) の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

【 0 2 2 6 】

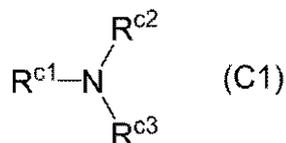
溶剤 (E) としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルピン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類； γ - ブチロラクトン等の環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤 (E) の1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

【 0 2 2 7 】

クエンチャー (C)

クエンチャー (C) は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物又は酸発生剤 (B) から発生する酸よりも酸性度の弱い塩であり、例えばアミン、アンモニウム塩及び酸発生剤 (B) から発生する酸よりも弱い酸の塩が挙げられる。クエンチャーは、露光により酸発生剤から発生する酸を捕捉する作用を有する化合物である。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミン；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) としては、好ましくは、式 (C 1) ~ 式 (C 8) のいずれかで表される化合物であり、より好ましくは式 (C 1) で表される化合物であり、さらに好ましくは式 (C 1 - 1) で表される化合物である。

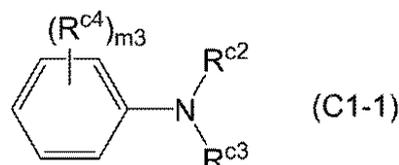
【 0 2 2 8 】



[式 (C 1) 中、 R^{c1} 、 R^{c2} 及び R^{c3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数5 ~ 10の1価の脂環式炭化水素基又は炭素数6 ~ 20の1価の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基及び該1価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、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1価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1 ~ 6のアルコキシ基で置換されていてもよい。]

【 0 2 2 9 】

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



10

20

30

40

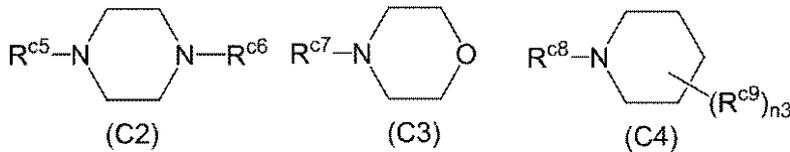
50

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

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

m_3 は0~3の整数を表し、 m_3 が2以上のとき、複数の R^{c4} は同一又は相異なる。]

【0230】



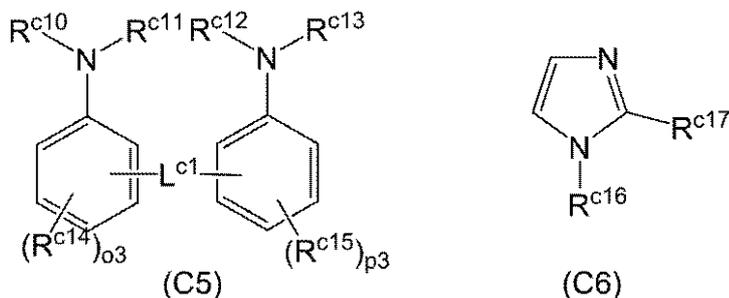
10

【式(C2)、式(C3)及び式(C4)中、 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

R^{c9} は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6の1価の脂環式炭化水素基又は炭素数2~7のアシル基を表す。

n_3 は0~8の整数を表し、 n_3 が2以上のとき、複数の R^{c9} は同一又は相異なる。]

【0231】



20

【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。

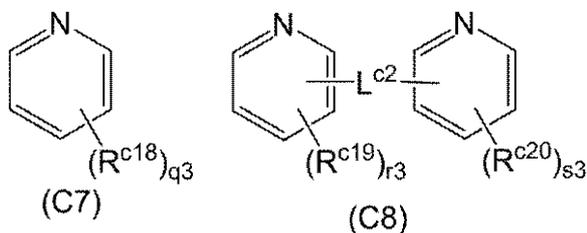
R^{c14} 、 R^{c15} 及び R^{c17} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。

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。]

30

【0232】



【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。

40

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、 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。]

【0233】

式(C1)~式(C8)及び式(C1-1)においては、アルキル基、1価の脂環式炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、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。

50

アシル基としては、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。

【0234】

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、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノ - 1, 2 - ジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、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。

10

20

【0235】

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。

30

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 - ピリジロキシ)エタン、ジ(2 - ピリジル)ケトン、4, 4' - ジピリジルスルフィド、4, 4' - ジピリジルスルフィド、2, 2' - ジピリジルアミン、2, 2' - ジピコリルアミン、ピペリジン等が挙げられる。

【0236】

40

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。

【0237】

弱酸塩としては、本発明のレジスト組成物に含有される酸発生剤(B)から発生する酸よりも弱い酸の塩が挙げられ、例えば、カルボン酸塩やスルホン酸塩であり、好ましくは、式(C10)又は式(C11)で表される塩である。

50

【 0 2 3 8 】



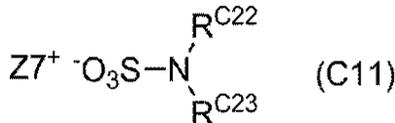
[式 (C 1 0) 中、

R^{C21} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 36 の 1 価の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 36 の 1 価の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 36 の 1 価の複素環基を表し、該 1 価の脂肪族炭化水素基及び該 1 価の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に置き換わっていてもよい。

$Z6^+$ は、有機カチオンを表す。]

10

【 0 2 3 9 】



[式 (C 1 1) 中、

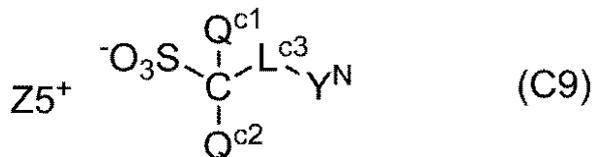
R^{C22} 及び R^{C23} は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式飽和炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基又は炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基を表し、該 1 価の脂肪族炭化水素基、該 1 価の脂環式飽和炭化水素基、該 1 価の芳香族炭化水素基及びアラルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、シアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基又はニトロ基で置換されていてもよく、該 1 価の脂肪族炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、 R^{C22} 及び R^{C23} は一緒になってこれらが結合する窒素原子とともに炭素数 4 ~ 20 の環を形成してもよい。

20

$Z7^+$ は、有機カチオンを表す。]

【 0 2 4 0 】

クエンチャーとしては、窒素原子を有するスルホン酸塩、例えば、式 (C 9) で表される塩も挙げられる。



30

[式 (C 9) 中、

Q^{C1} 及び Q^{C2} は、互いに独立に、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^{C3} は、単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和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に置き換わっていてもよい。

。

Y^N は窒素原子を含む 1 価の有機基を表す。

40

$Z5^+$ は、有機カチオンを表す。]

【 0 2 4 1 】

Q^{C1} 及び Q^{C2} は、式 (I) の R^1 及び R^2 と同じ基が挙げられ、好ましいものも同じである。

Y^N は、好ましくは、窒素原子を含む 1 価の複素環基である。該 1 価の複素環を構成する複素環としては、例えば、イミダゾール環、モリホリン環等が挙げられる。

【 0 2 4 2 】

L^{C3} の 2 価の飽和炭化水素基は、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 2 価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るにより形成される基でもよい。

50

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基、ウンデカン - 1, 11 - ジイル基、ドデカン - 1, 12 - ジイル基、トリデカン - 1, 13 - ジイル基、テトラデカン - 1, 14 - ジイル基、ペンタデカン - 1, 15 - ジイル基、ヘキサデカン - 1, 16 - ジイル基、ヘプタデカン - 1, 17 - ジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基及びプロパン - 2, 2 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

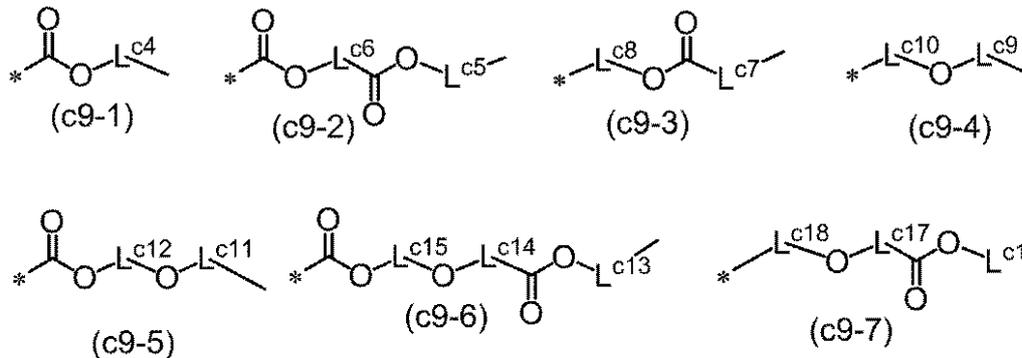
1 - メチルブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

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。

【0243】

L^{C^3} の2価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換わったものとしては、式(c9-1)～式(c9-7)でそれぞれ表される基が挙げられる。 $*$ は、 $C(Q^{C^1})(Q^{C^2})$ との結合手を表す。以下の式(c9-1)～式(c9-7)の具体例も同様である。



式(c9-1)～式(c9-7)中、

L^{C^4} は、単結合又は炭素数1～15の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{C^5} は、単結合又は炭素数1～12の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{C^6} は、炭素数1～13の2価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{C^5} 及び L^{C^6} の合計炭素数の上限は13である。

L^{C^7} は、単結合又は炭素数1～14の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{C^8} は、炭素数1～15の2価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{C^7} 及び L^{C^8} の合計炭素数の上限は15である。

L^{C^9} は、単結合又は炭素数1～15の2価の飽和炭化水素基を表す。

$L^{C^{10}}$ は、炭素数1～16の2価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{C^9} 及び $L^{C^{10}}$ の合計炭素数の上限は16である。

$L^{C^{11}}$ は、単結合又は炭素数1～13の2価の飽和炭化水素基を表す。

$L^{C^{12}}$ は、炭素数1～14の2価の飽和炭化水素基を表す。但し $L^{C^{11}}$ 及び $L^{C^{12}}$ の合計炭素数の上限は14である。

$L^{C^{13}}$ 及び $L^{C^{14}}$ は、単結合又は炭素数1～11の2価の飽和炭化水素基を表す。

$L^{C^{15}}$ は、炭素数1～12の2価の飽和炭化水素基を表す。但し $L^{C^{13}}$ 、 $L^{C^{14}}$ 及び $L^{C^{15}}$ の合計炭素数の上限は12である。

$L^{C^{16}}$ 及び $L^{C^{17}}$ は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1～13の2価の飽和炭化水素

10

20

30

40

50

基を表す。

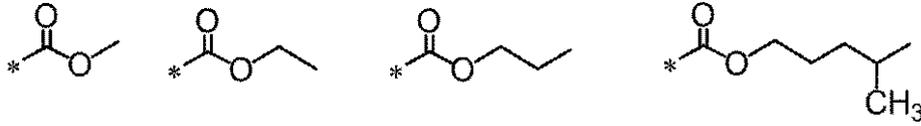
L^{C18} は、炭素数 1 ~ 14 の飽和炭化水素基を表す。但し L^{C16} 、 L^{C17} 及び L^{C18} の合計炭素数の上限は 14 である。

【 0 2 4 4 】

L^{C3} は、式 (c 9 - 1) で表される基が好ましく、 L^{C4} が単結合又は炭素数 1 ~ 6 の脂肪族飽和炭化水素基である式 (c 9 - 1) で表される基がより好ましい。

【 0 2 4 5 】

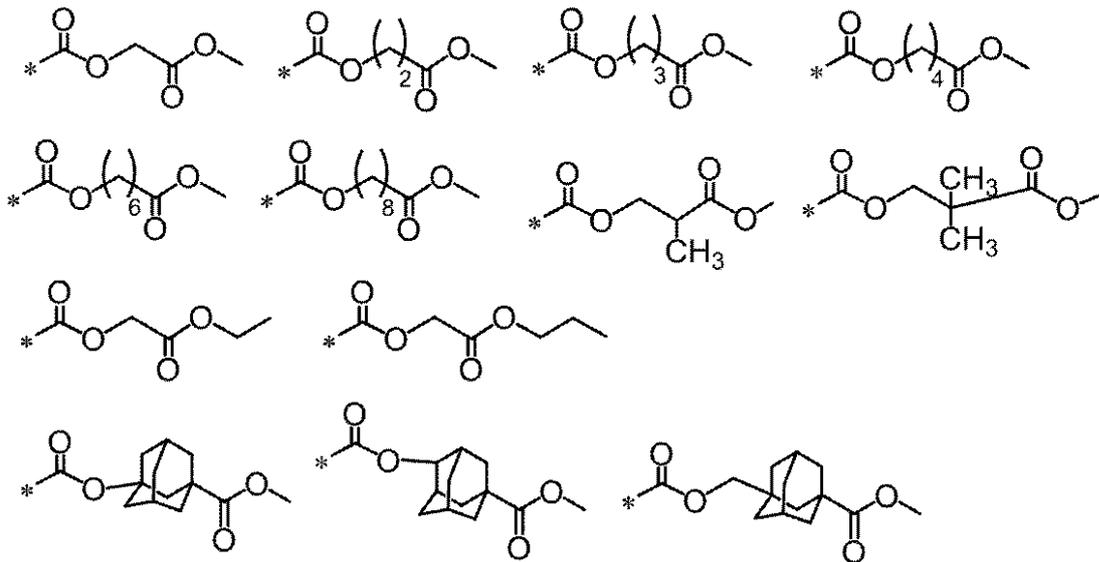
式 (c 9 - 1) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



10

【 0 2 4 6 】

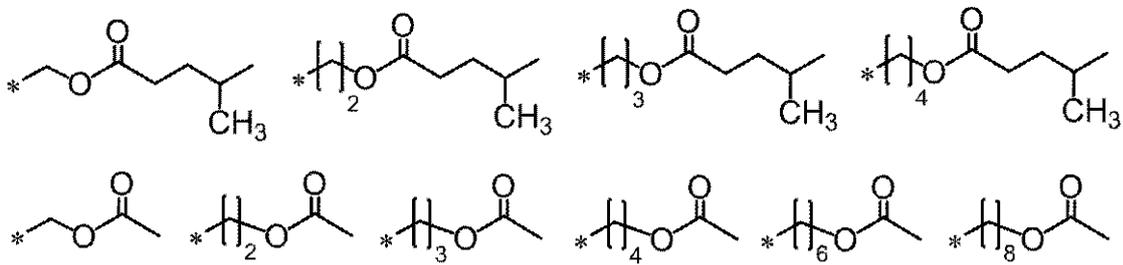
式 (c 9 - 2) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

【 0 2 4 7 】

式 (c 9 - 3) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【 0 2 4 8 】

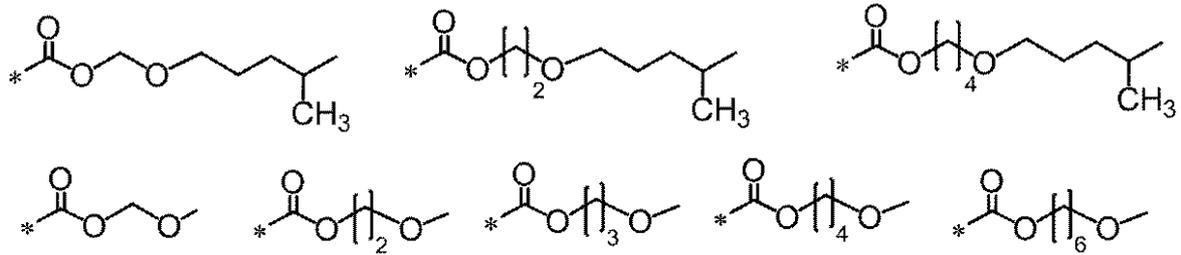
式 (c 9 - 4) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



40

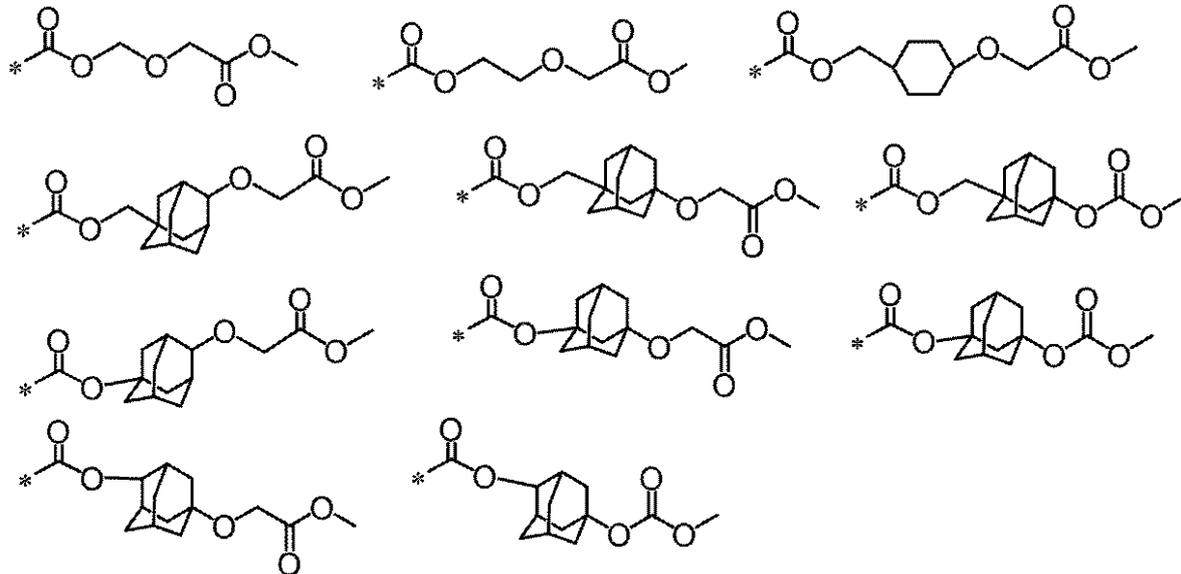
【 0 2 4 9 】

式 (c 9 - 5) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



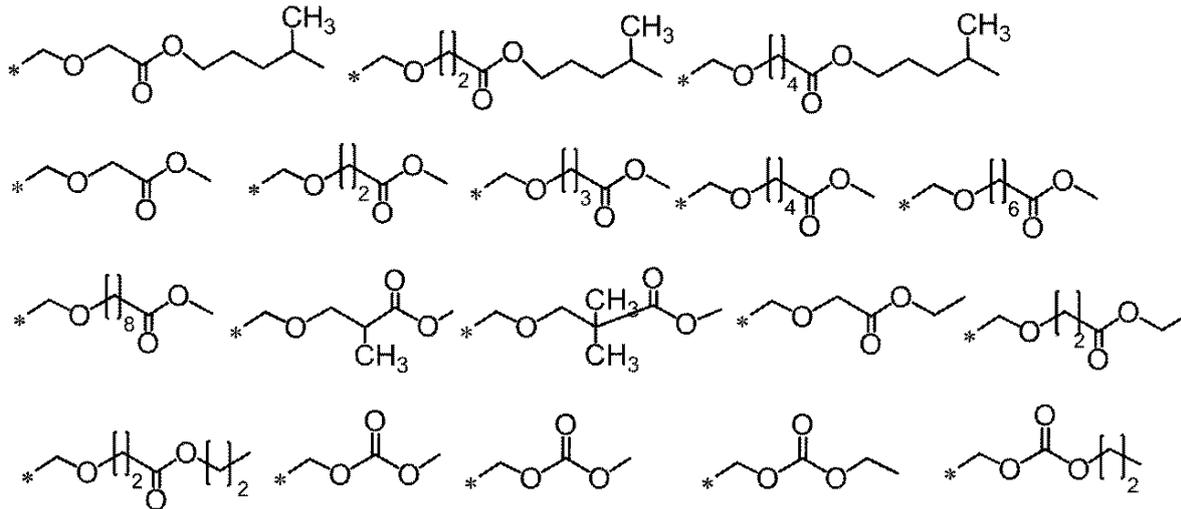
【0250】

式(c9-6)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0251】

式(c9-7)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0252】

Z5⁺、Z6⁺及びZ7⁺の有機カチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン等が挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは式(b2-1)～式(b2-4)のいずれかで表されるカチオンである。具体的には、酸発生剤のカチオンと同様である。

【0253】

式(c9)で表される塩としては、下記式で表される塩及び特開2012-6908号

10

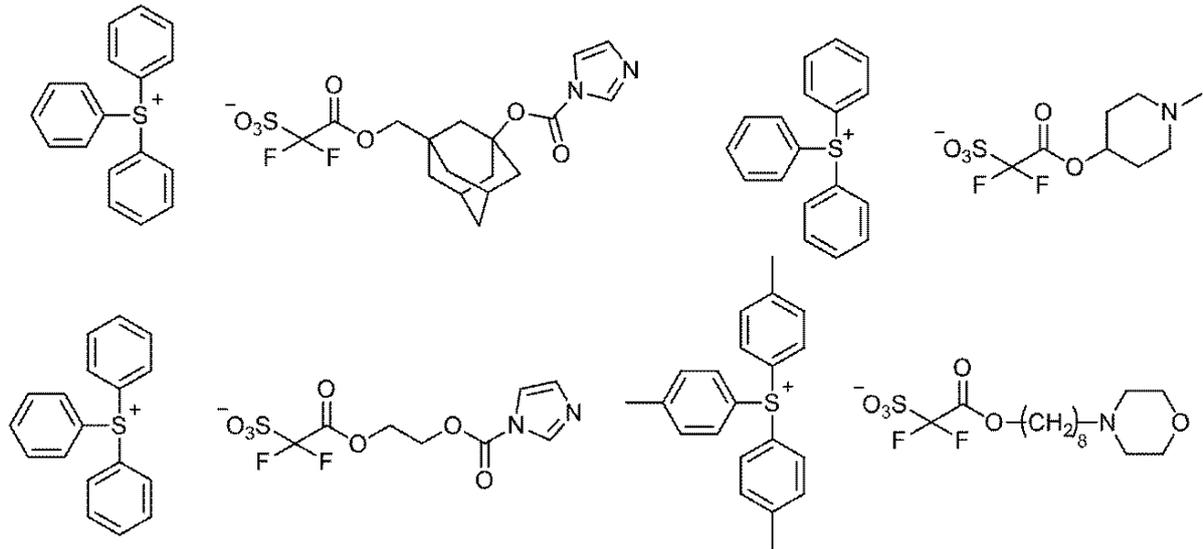
20

30

40

50

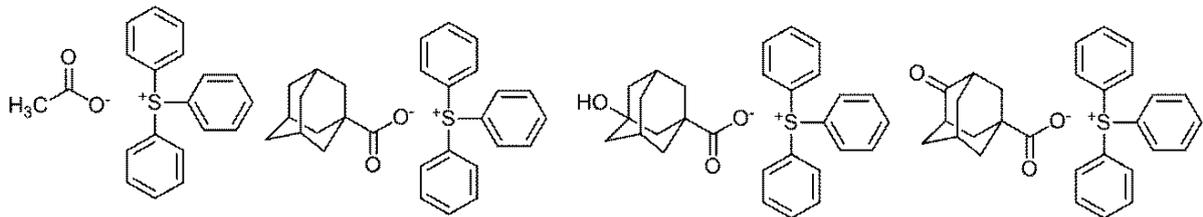
公報及び特開 2012-72109 号公報記載の塩が挙げられる。



10

【0254】

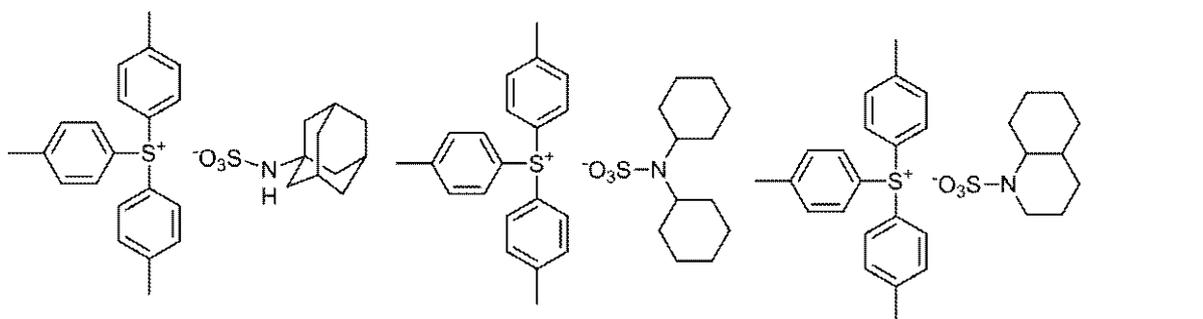
式(C10)で表される塩としては、下記で表される塩及び特開2011-39502号公報記載の塩が挙げられる。



20

【0255】

式(C11)で表される塩としては、下記で表される塩及び特開2011-191745号公報記載の塩が挙げられる。



30

【0256】

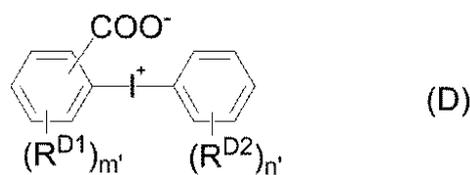
塩基性化合物(C)の含有率は、レジスト組成物の固形分中、好ましくは、0.01~5質量%であり、より好ましく0.01~3質量%であり、特に好ましく0.01~1質量%である。

40

【0257】

弱酸分子内塩(D)

弱酸分子内塩(D)は式(D)で表される化合物である。



[式(D)中、

50

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。

m' 及び n' は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、 m' が 2 以上の場合、複数の R^{D1} は同一又は相異なり、 n' が 2 以上の場合、複数の R^{D2} は同一又は相異なる。]

【0258】

式(D)で表される化合物においては、 R^{D1} 及び R^{D2} の炭化水素基としては、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の脂環式炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基及びこれらの組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

1 価の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基等のアルキル基が挙げられる。

1 価の脂環式炭化水素基としては、単環式及び多環式のいずれでもよく、飽和及び不飽和のいずれでもよい。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、シクロノニル基、シクロドデシル基等のシクロアルキル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

1 価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、アントリル基、*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。

これらを組み合わせることにより形成される基としては、アルキル-シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アラルキル基(例えば、フェニルメチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニル-1-プロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニル-1-プロピル基、4-フェニル-1-ブチル基、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基等)等が挙げられる。

【0259】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、シクロヘキサノイル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、上記アシル基にオキシ基(-O-)が結合した基等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、上記アルコキシ基にカルボニル基(-CO-)が結合した基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0260】

式(D)においては、 R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、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、炭素数 2 ~ 4 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子が好ましい。

m' 及び n' は、それぞれ独立に、0 ~ 2 の整数が好ましく、0 がより好ましい。 m' が 2 以上の場合、複数の R^{D1} は同一又は相異なり、 n' が 2 以上の場合、複数の R^{D2} は同一又は相異なる。

【0261】

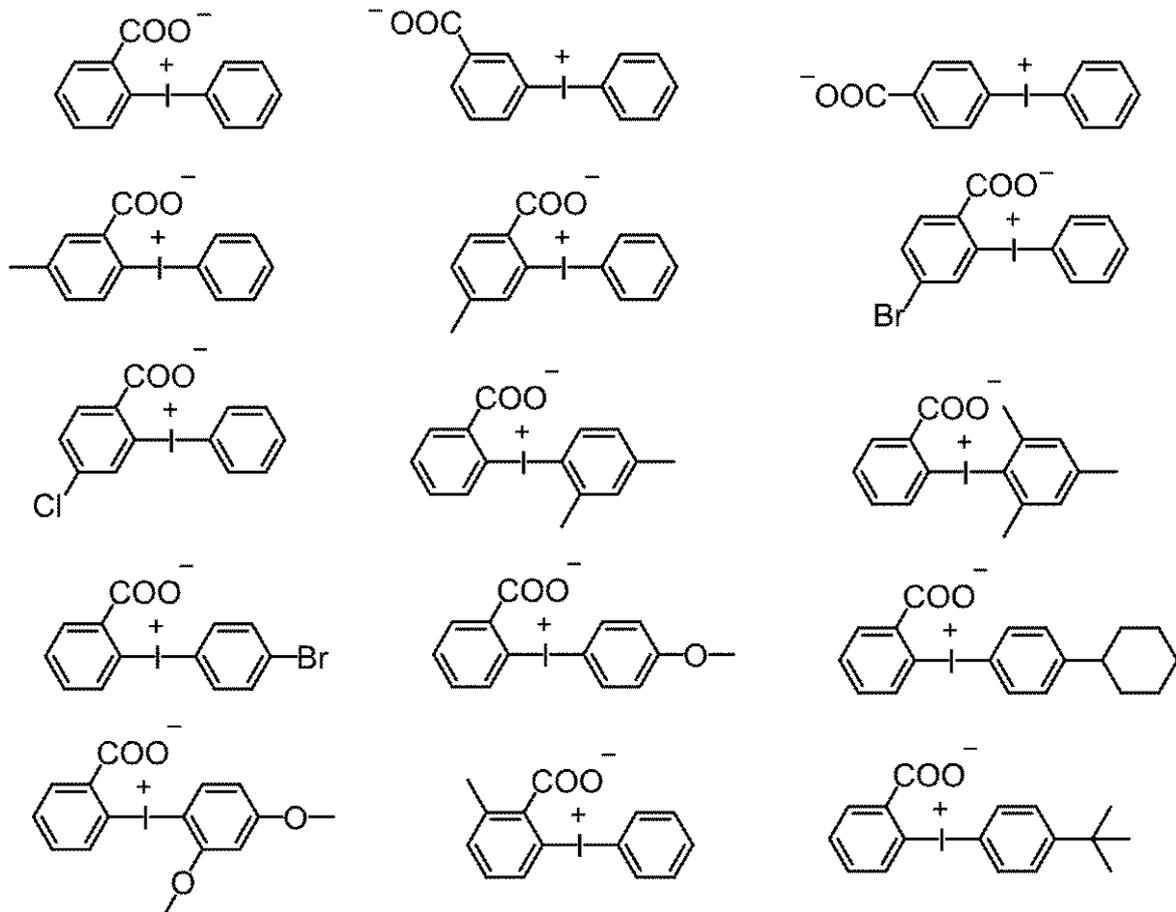
化合物(D)としては、以下の化合物が挙げられる。

10

20

30

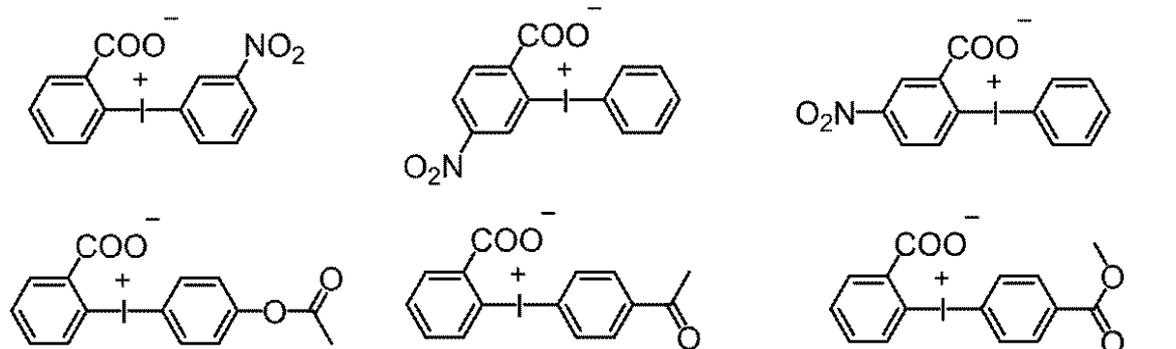
40



10

20

【0262】



30

【0263】

化合物(D)は、「Tetrahedron Vol. 45, No. 19, p6281-6296」に記載の方法で製造することができる。また、化合物(D)は、市販されている化合物を用いることができる。

【0264】

化合物(D)の含有率は、樹脂(A)100質量部に対して、0.01~12質量部が好ましく、0.03~10質量部がより好ましく、0.06~6質量部がさらに好ましい。また、化合物(D)の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、好ましくは0.01~10質量%であり、より好ましくは0.03~8質量%であり、さらに好ましくは0.05~5質量%である。

40

【0265】

その他の成分

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、上述の成分以外のその他の成分(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

50

剤、安定剤、染料等を利用できる。

【0266】

<レジスト組成物の調製>

本発明のレジスト組成物は、樹脂(A)及び酸発生剤(B)、並びに必要に応じて用いられる樹脂(A)以外の樹脂、溶剤(E)、塩基性化合物(C)、化合物(D)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(E)に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5~24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

10

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ることが好ましい。

【0267】

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。

20

【0268】

レジスト組成物の基体上への塗布は、スピンコーター等、通常、用いられる装置によって行うことができる。塗布装置の条件を調節することにより、塗布後の組成物の膜厚を調整することができる。基板としては、例えば、シリコンウェハ等が挙げられる。この基板は、レジスト組成物を塗布する前に、洗浄したり、市販の有機反射防止膜用組成物を用いて反射防止膜を形成してもよい。

【0269】

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、1~1.0×10⁵Pa程度が好ましい。

30

【0270】

得られた組成物層は、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)、F₂エキシマレーザ(波長157nm)のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源(YAG又は半導体レーザ等)からのレーザ光を波長変換して遠紫外域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。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。露光は、通常、所望するレジスト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、フォトリソマスクを使用せずに、所望のパターンを直接描画してもよい。

40

【0271】

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(いわゆるポストエキ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。

【0272】

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

50

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。

【0273】

現像液の種類を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。

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。

10

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。

【0274】

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。

20

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。

中でも、有機系現像液としては、酢酸ブチル及び/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/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。

30

【0275】

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。

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。

【0276】

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、特に液浸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。

40

【実施例】

【0277】

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、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、下記の条件で求めた値である。

50

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

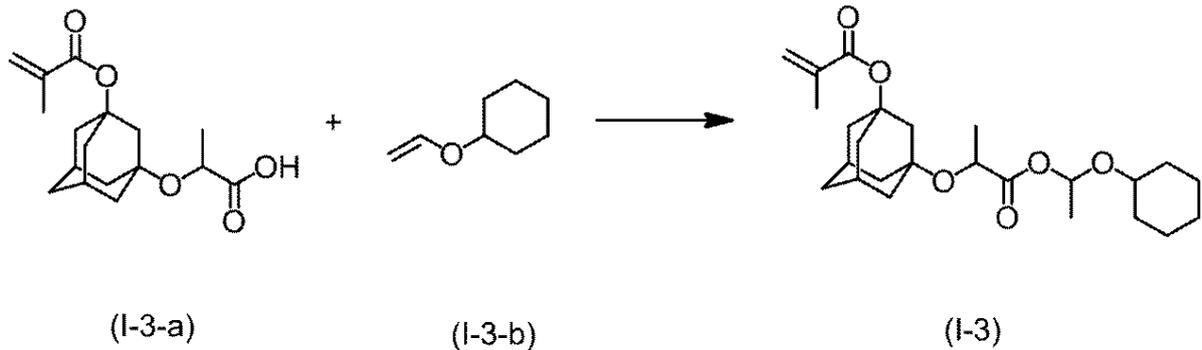
カラム温度：40

注入量：100 μ l

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

【0278】

実施例1〔式(I-3)で表される化合物の合成〕

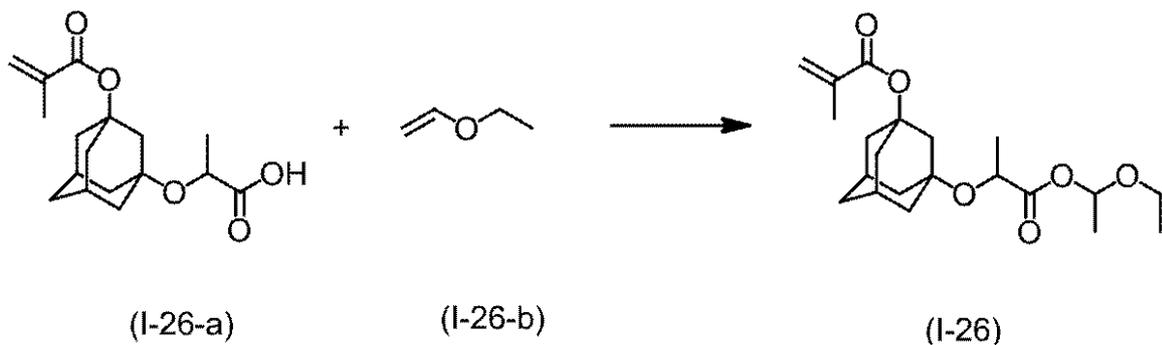


式(I-3-a)で表される化合物19.80部、クロロホルム160部及びtert-ブチルメチルエーテル20部を仕込み、23℃で30分間攪拌混合した後、0.2%カンファースルホン酸のクロロホルム溶液2.13部を仕込み、23℃で30分間攪拌混合した。得られた混合物に、式(I-3-b)で表される化合物11.33部を23℃で1時間かけて滴下した後、23℃で24時間攪拌混合した。得られた反応物に、トリエチルアミン0.014部を添加し、更に、2%炭酸水素ナトリウム水溶液5.4部を加え、23℃で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、イオン交換水70部を加え、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような水洗操作を3回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮することにより、式(I-3)で表される化合物10.98部を得た。

MS（質量分析）：434.3（分子イオンピーク）

【0279】

実施例2〔式(I-26)で表される化合物の合成〕



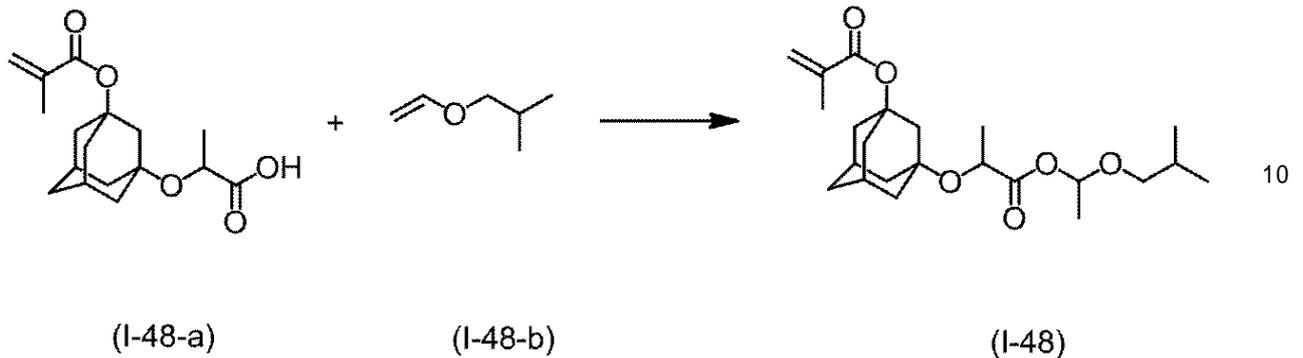
式(I-26-a)で表される化合物19.80部及びtert-ブチルメチルエーテル140部を仕込み、23℃で30分間攪拌混合した後、0.2%カンファースルホン酸のクロロホルム溶液2.13部を仕込み、23℃で30分間攪拌混合した。得られた混合物に、式(I-26-b)で表される化合物6.50部を23℃で1時間かけて滴下した後、23℃で24時間攪拌混合した。得られた反応物に、トリエチルアミン0.014部を添加し、更に、2%炭酸水素ナトリウム水溶液5.4部を加え、23℃で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、イオン交換水70部を加え、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような水洗操作を

3回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮することにより、式(I-26)で表される化合物23.74部を得た。

MS(質量分析): 380.2(分子イオンピーク)

【0280】

実施例3〔式(I-48)で表される化合物の合成〕

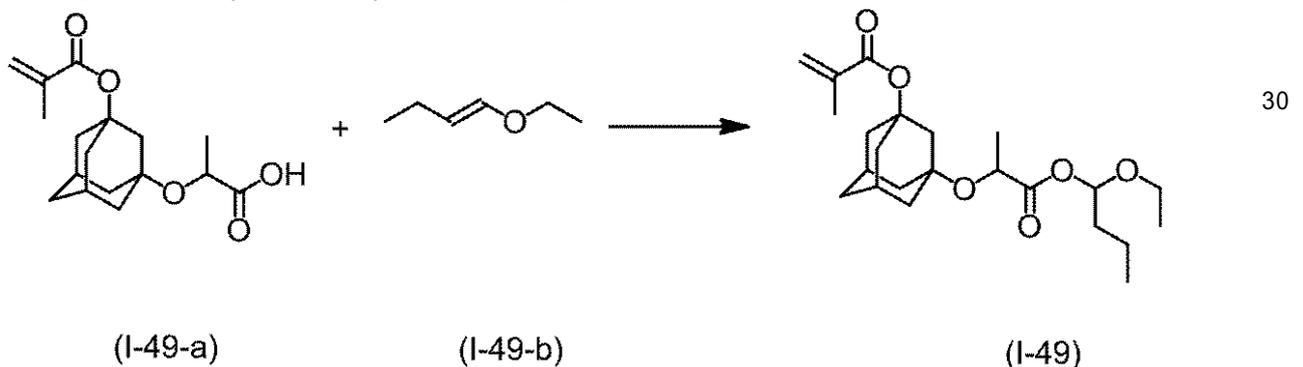


式(I-48-a)で表される化合物2.60部及びクロロホルム26部を仕込み、23で30分間攪拌混合した後、0.2%カンファースルホン酸のクロロホルム溶液0.28部を仕込み、23で30分間攪拌混合した。得られた混合物に、式(I-48-b)で表される化合物1.20部を23で30分かけて滴下した後、23で4時間攪拌混合した。得られた反応物に、トリエチルアミン0.01部を添加し、更に、5%炭酸カリウム水溶液11.65部を加え、23で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、イオン交換水13部を加え、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮することにより、式(I-48)で表される化合物2.58部を得た。

MS(質量分析): 408.3(分子イオンピーク)

【0281】

実施例4〔式(I-49)で表される化合物の合成〕

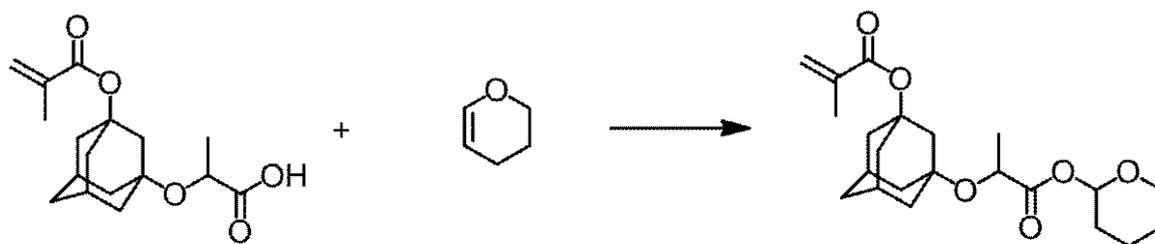


式(I-49-a)で表される化合物2.50部及びクロロホルム25部を仕込み、23で30分間攪拌混合した後、0.2%カンファースルホン酸のクロロホルム溶液0.27部を仕込み、23で30分間攪拌混合した。得られた混合物に、式(I-49-b)で表される化合物1.27部を23で15分かけて滴下した後、23で32時間攪拌混合した。得られた反応物に、トリエチルアミン0.01部を添加し、更に、5%炭酸カリウム水溶液11.5部を加え、23で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、イオン交換水12部を加え、23で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮することにより、式(I-49)で表される化合物2.32部を得た。

MS(質量分析): 408.3(分子イオンピーク)

【0282】

実施例5〔式(I-30)で表される化合物の合成〕



(I-30-a)

(I-30-b)

(I-30)

10

式 (I - 3 0 - a) で表される化合物 2 . 6 0 部及びクロロホルム 2 6 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌混合した後、0 . 2 % カンファースルホン酸のクロロホルム溶液 0 . 2 8 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌混合した。得られた混合物に、式 (I - 3 0 - b) で表される化合物 1 . 0 1 部を 2 3 で 1 5 分かけて滴下した後、2 3 で 3 2 時間攪拌混合した。得られた反応物に、トリエチルアミン 0 . 0 1 部を添加し、更に、5 % 炭酸カリウム水溶液 1 1 . 6 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、イオン交換水 1 3 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮することにより、式 (I - 3 0) で表される化合物 2 . 4 4 部を得た。

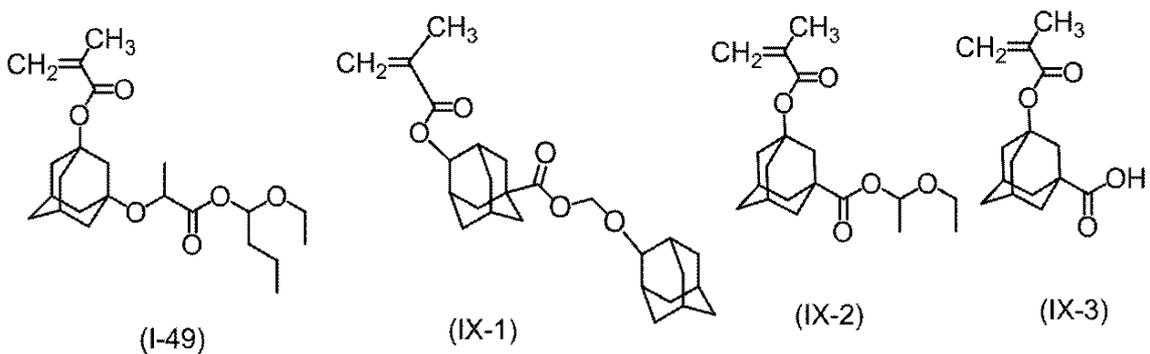
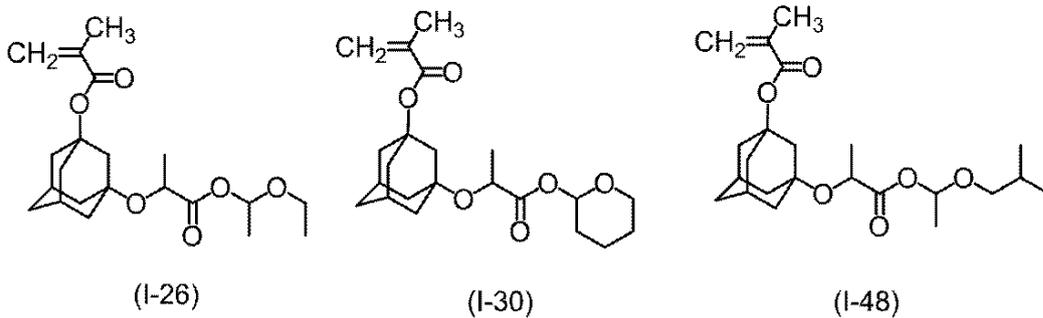
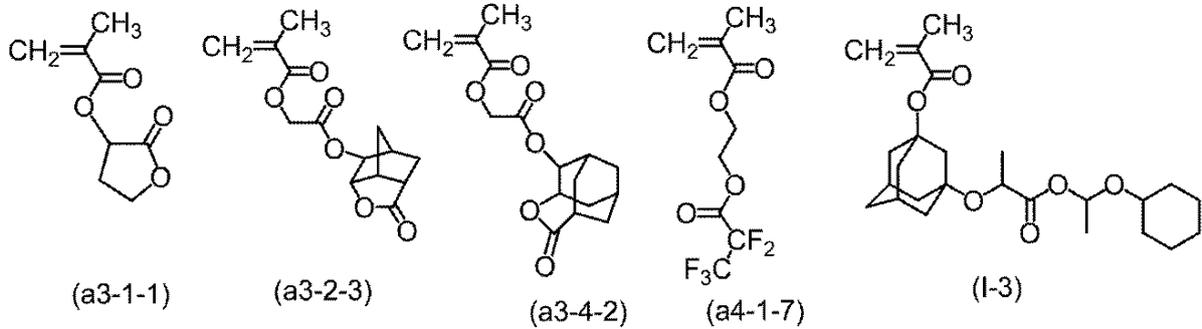
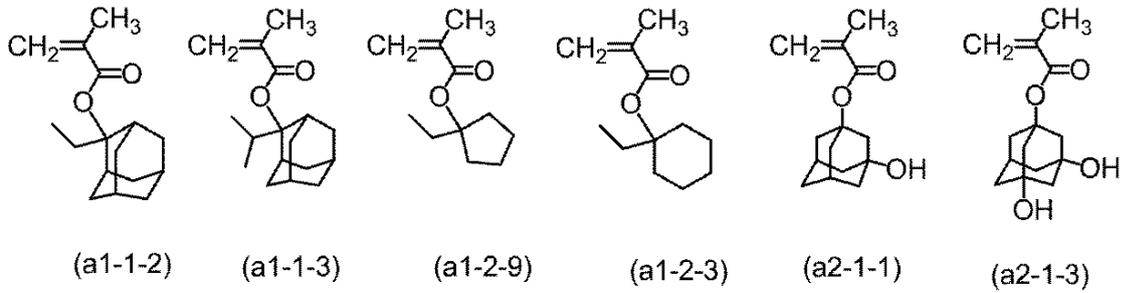
MS (質量分析) : 3 9 2 . 2 (分子イオンピーク)

20

【 0 2 8 3 】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物 (モノマー) を下記に示す。



以下、これらのモノマーを式番号に応じて「モノマー（a1-1-2）」等という。

【0284】

実施例6〔樹脂A1の合成〕

モノマーとして、モノマー（I-3）、モノマー（a1-2-9）、モノマー（a2-1-1）及びモノマー（a3-4-2）を用い、そのモル比〔モノマー（I-3）：モノマー（a1-2-9）：モノマー（a2-1-1）：モノマー（a3-4-2）〕が45：14：2.5：38.5となるように混合し、全モノマー量の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加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿さ

10

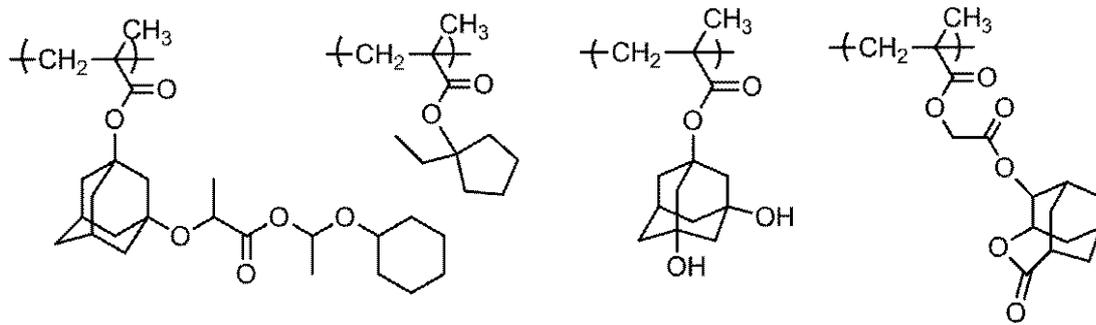
20

30

40

50

せ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で攪拌し、ろ過することにより、重量平均分子量 8.2×10^3 の樹脂 A 1 (共重合体) を収率 82% で得た。この樹脂 A 1 は、以下の構造単位を有するものである。



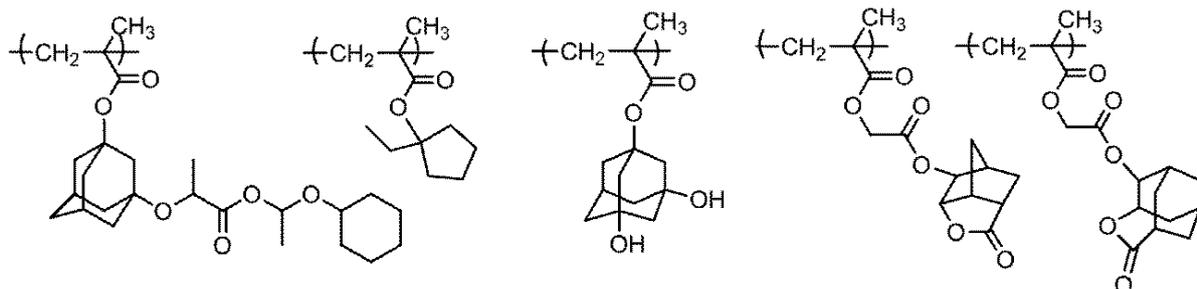
10

【0285】

実施例 7 [樹脂 A 2 の合成]

モノマーとして、モノマー (I - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 9)、モノマー (a 2 - 1 - 3)、モノマー (a 3 - 2 - 3) 及びモノマー (a 3 - 4 - 2) を用い、そのモル比 [モノマー (I - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 2 - 3) : モノマー (a 3 - 4 - 2)] が 45 : 14 : 2.5 : 22 : 16.5 となるように混合し、全モノマー量の 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加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1 mol% 及び 3 mol% 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で攪拌し、ろ過することにより、重量平均分子量 7.9×10^3 の樹脂 A 2 (共重合体) を収率 79% で得た。この樹脂 A 2 は、以下の構造単位を有するものである。

20



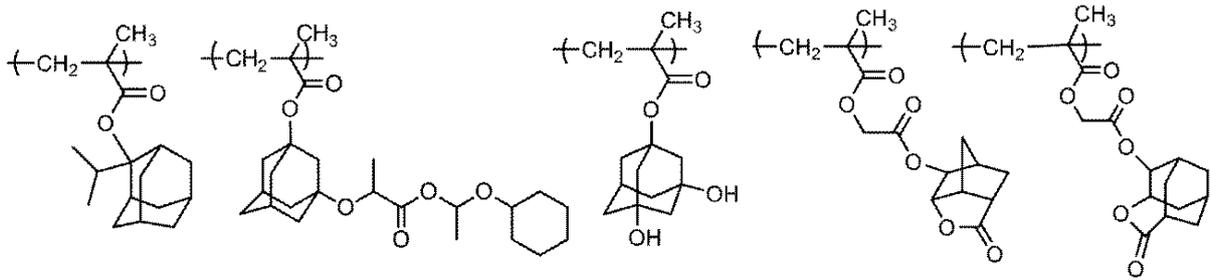
30

【0286】

実施例 8 [樹脂 A 3 の合成]

モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (I - 3)、モノマー (a 2 - 1 - 3)、モノマー (a 3 - 2 - 3) 及びモノマー (a 3 - 4 - 2) を用い、そのモル比 [モノマー (a 1 - 1 - 3) : モノマー (I - 3) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 2 - 3) : モノマー (a 3 - 4 - 2)] が 45 : 14 : 2.5 : 22.5 : 16 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1 mol% 及び 3 mol% 添加し、これらを 73 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンの溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 8.1×10^3 の樹脂 A 3 (共重合体) を収率 58% で得た。この樹脂 A 3 は、以下の構造単位を有するものである。

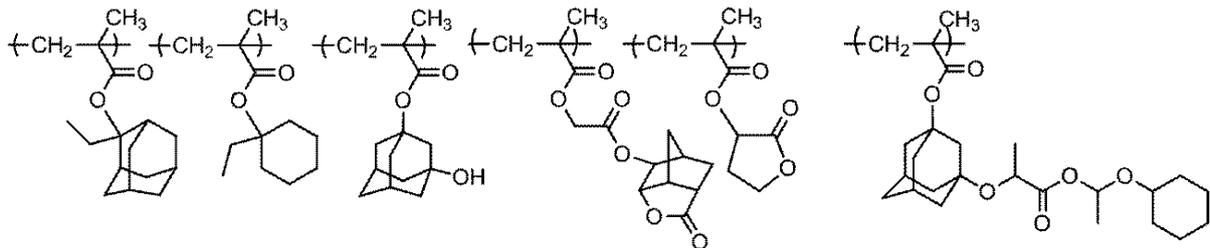
40



【0287】

実施例9〔樹脂A4の合成〕

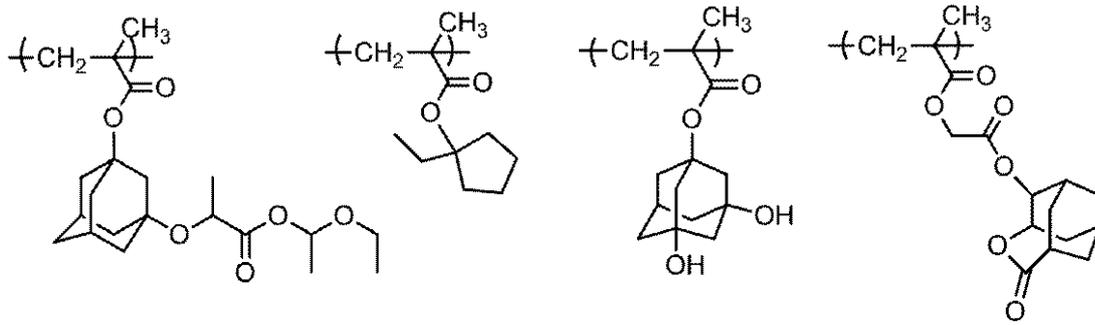
モノマーとして、モノマー(a1-1-2)、モノマー(1-2-3)、モノマー(a2-1-1)、モノマー(a3-2-3)、モノマー(a3-1-1)及びモノマー(I-3)を用い、そのモル比(モノマー(a1-1-2):モノマー(1-2-3):モノマー(a2-1-1):モノマー(a3-2-3):モノマー(a3-1-1):モノマー(I-3))が30:6:8:20:30:6となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.8×10^3 の樹脂A4(共重合体)を収率78%で得た。この樹脂A4は、以下の構造単位を有するものである。



【0288】

実施例10〔樹脂A5の合成〕

モノマーとして、モノマー(I-26)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-3)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(I-26):モノマー(a1-2-9):モノマー(a2-1-3):モノマー(a3-4-2)〕が45:14:2.5:38.5となるように混合し、全モノマー量の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加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で攪拌し、ろ過することにより、重量平均分子量 8.4×10^3 の樹脂A5(共重合体)を収率88%で得た。この樹脂A5は、以下の構造単位を有するものである。



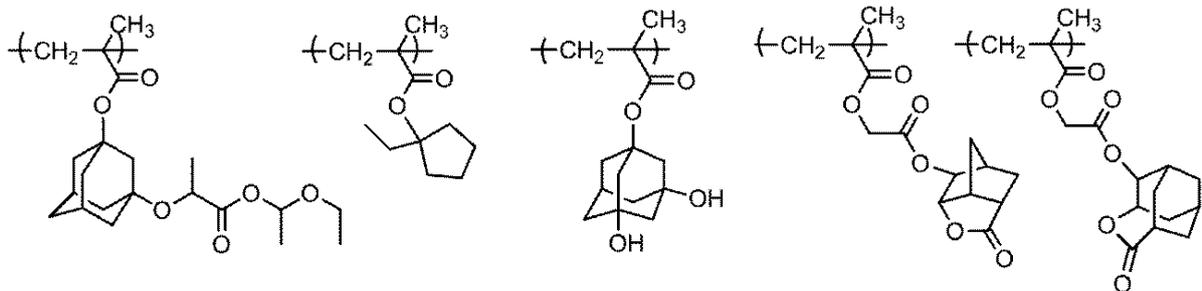
【0289】

10

実施例11〔樹脂A6の合成〕

モノマーとして、モノマー(I-26)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-3)、モノマー(a3-2-3)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(I-26)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-4-2)〕が45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の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加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で攪拌し、ろ過することにより、重量平均分子量 8.1×10^3 の樹脂A6(共重合体)を収率83%で得た。この樹脂A6は、以下の構造単位を有するものである。

20



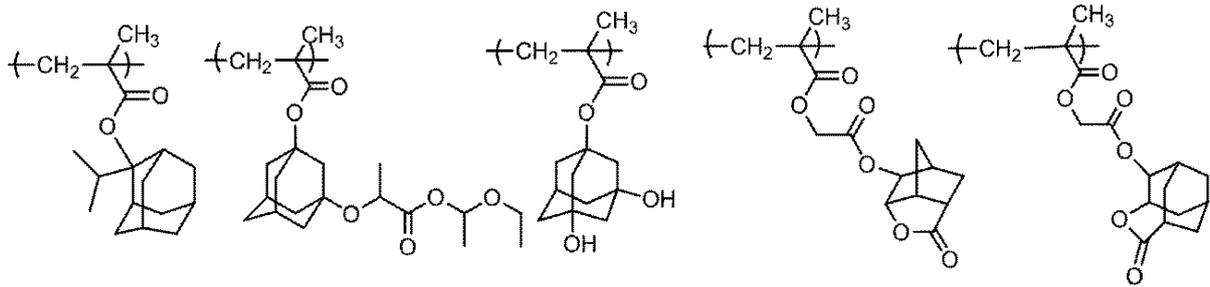
30

【0290】

実施例12〔樹脂A7の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(I-26)、モノマー(a2-1-3)、モノマー(a3-2-3)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(I-26)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-4-2)〕が45：14：2.5：22.5：16となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 8.5×10^3 の樹脂A3(共重合体)を収率60%で得た。この樹脂A3は、以下の構造単位を有するものである。

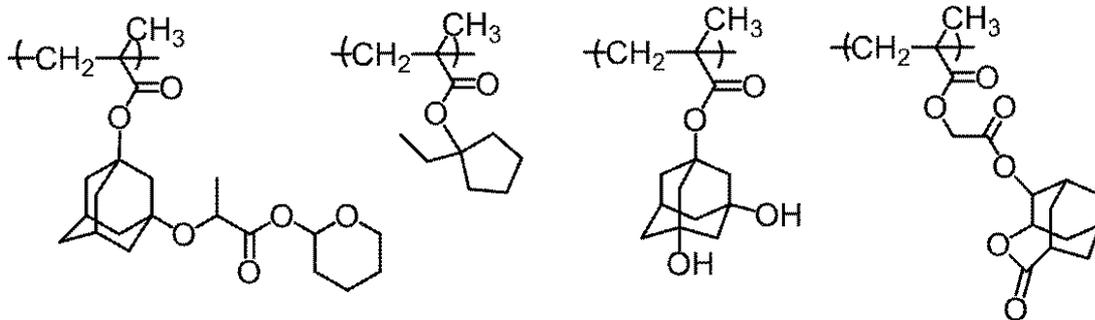
40



【0291】

実施例13〔樹脂A8の合成〕

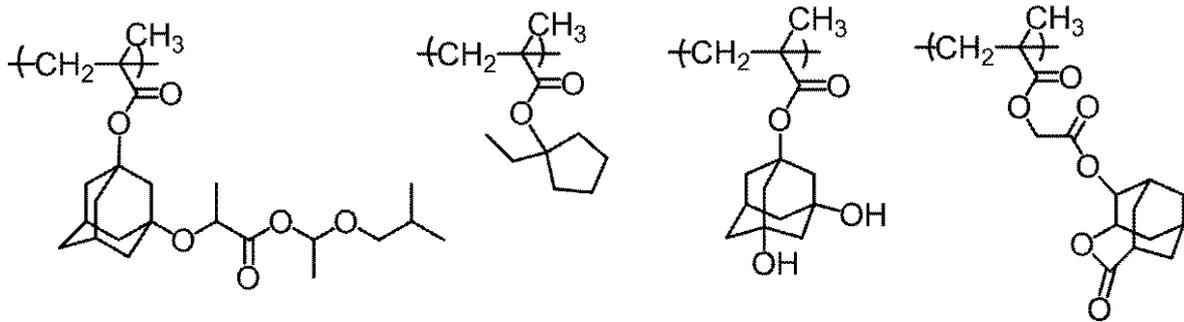
モノマーとして、モノマー(I-30)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-3)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(I-30)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-4-2)〕が45：14：2.5：38.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で攪拌し、ろ過することにより、重量平均分子量 7.9×10^3 の樹脂A8(共重合体)を収率85%で得た。この樹脂A8は、以下の構造単位を有するものである。



【0292】

実施例14〔樹脂A9の合成〕

モノマーとして、モノマー(I-48)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-3)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(I-48)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-4-2)〕が45：14：2.5：38.5となるように混合し、全モノマー量の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加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で攪拌し、ろ過することにより、重量平均分子量 8.0×10^3 の樹脂A9(共重合体)を収率87%で得た。この樹脂A9は、以下の構造単位を有するものである。



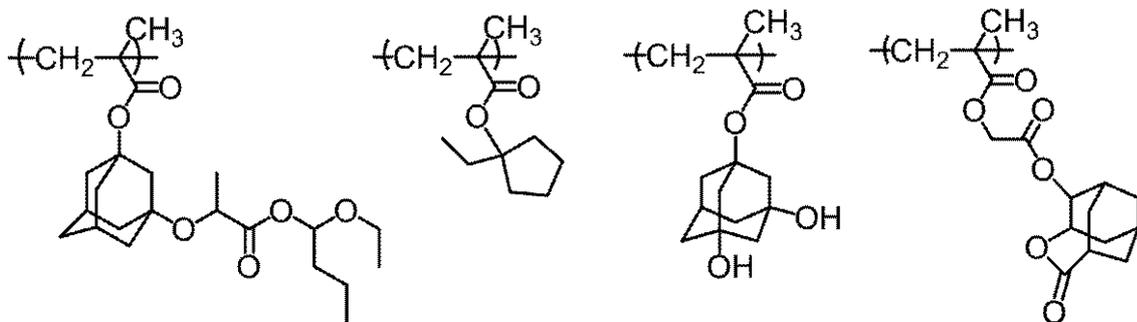
【0293】

10

実施例15〔樹脂A10の合成〕

モノマーとして、モノマー(I-49)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-3)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(I-49)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-4-2)〕が45：14：2.5：38.5となるように混合し、全モノマー量の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加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で攪拌し、ろ過することにより、重量平均分子量 8.0×10^3 の樹脂A9(共重合体)を収率87%で得た。この樹脂A9は、以下の構造単位を有するものである。

20



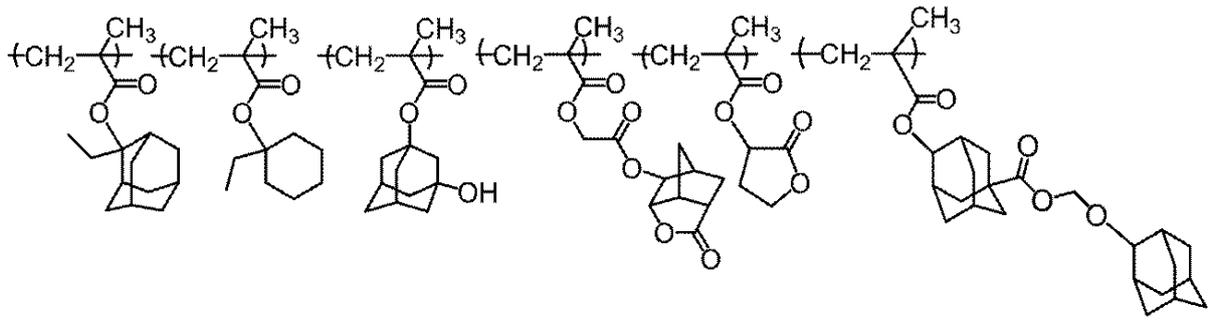
30

【0294】

合成例1〔樹脂H1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-1-2)、モノマー(1-2-3)、モノマー(a2-1-1)、モノマー(a3-2-3)、モノマー(a3-1-1)及びモノマー(IX-1)を用い、そのモル比(モノマー(a1-1-2)：モノマー(1-2-3)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-1-1)：モノマー(IX-1))が30：6：8：20：30：6となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 8.2×10^3 の樹脂H1(共重合体)を収率85%で得た。この樹脂H1は、以下の構造単位を有するものである。

40



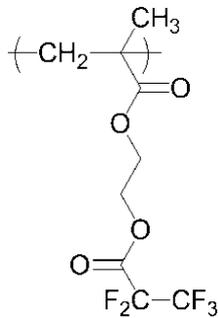
【0295】

10

合成例2〔樹脂X1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a4-1-7)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 1.8×10^4 の樹脂X1を収率77%で得た。この樹脂X1は、以下の構造単位を有するものである。

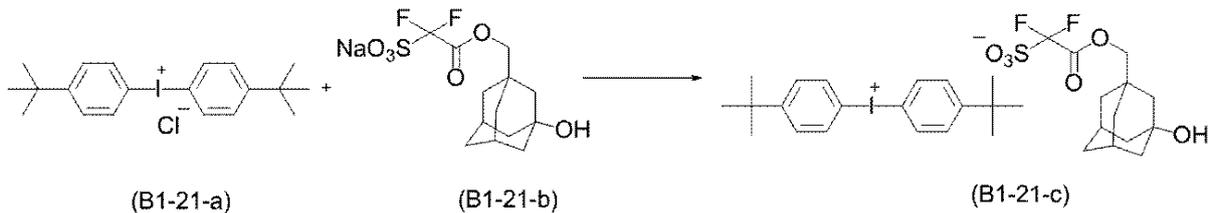
20



【0296】

30

合成例3〔式(B1-21)で表される塩の合成〕



【0297】

40

特開2008-209917号公報に記載された方法によって得られた式(B1-21-b)で表される化合物30.00部、式(B1-21-a)で表される塩35.50部、クロロホルム100部及びイオン交換水50部を仕込み、23℃で15時間攪拌した。得られた反応液が2層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水30部を添加し、水洗した。この操作を5回繰り返した。クロロホルム層を濃縮し、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル100部を加えて23℃で30分間攪拌した後、ろ過することにより、式(B1-21-c)で表される塩48.57部を得た。

【0298】

【表 1】

レジスト組成物	樹脂	酸発生剤	化合物 (D)	PB/PEB
組成物1	X1/A1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物2	X1/A2 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物3	X1/A3 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物4	X1/A4 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物5	X1/A4 =0.7/10部	B1-3=0.60部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物6	X1/A5 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物7	X1/A6 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物8	X1/A7 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物9	X1/A7 =0.7/10部	B1-5=0.60部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物10	X1/A8 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物11	X1/A9 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物12	X1/A10 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.95/0.40部	D1=0.28部	90°C/85°C
比較組成物1	X1/H1 =0.7/10部	B1-3=0.60部	D1=0.28部	90°C/85°C

10

20

30

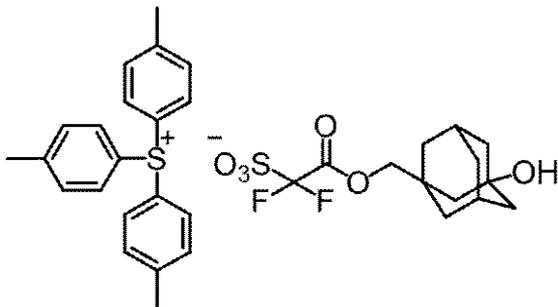
【 0 3 0 7 】

< 樹脂 >

A 1 ~ A 1 0、H 1、X 1 : 樹脂 A 1 ~ 樹脂 A 1 0、樹脂 H 1、樹脂 X 1

< 酸発生剤 >

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



40

B 1 - 2 1 : 式 (B 1 - 2 1) で表される塩

B 1 - 2 2 : 式 (B 1 - 2 2) で表される塩

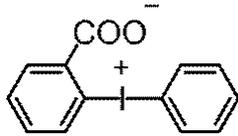
B 1 - 5 : 式 (B 1 - 5) で表される塩

【 0 3 0 8 】

< 化合物 (D) >

50

D 1 : (東京化成工業(株)製)



【0309】

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	265部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20部	
2-ヘプタノン	20部	10
- ブチロラクトン	3.5部	

【0310】

< ネガ型レジストパターンの製造 >

12インチのシリコンウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [ARC-29 ; 日産化学(株)製] を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥(プリベーク)後の組成物層の膜厚が85nmとなるようにスピコートした。レジスト組成物が塗布されたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表2の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベークして、シリコンウェハ上に組成物層を形成した。シリコンウェハ上に形成された組成物層に、液浸露光用ArFエキシマレーザステッパー [XT: 1900Gi ; ASML社製、NA=1.35、Dipole 0.900/0.700 Y-pol. 照明] で、トレンチパターン(ピッチ120nm/トレンチ40nm)を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。露光後、ホットプレート上にて、表2の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエキスポジャーベークを行った。次いで、加熱後の組成物層を、現像液として酢酸ブチル(東京化成工業(株)製)を用いて、23で20秒間ダイナミックディスペンス法によって現像を行うことにより、ネガ型レジストパターンを製造した。

【0311】

得られたレジストパターンにおいて、トレンチパターンの線幅が40nmとなる露光量を実効感度とした。

【0312】

< フォーカスマージン評価(DOF) >

実効感度において、フォーカスを段階的に変化させて露光する以外は上記と同様の操作を行ってネガ型レジストパターンを製造した。得られたレジストパターンにおいて、トレンチパターンの幅が40nm±5%(38~42nm)となるフォーカス範囲をDOF(nm)とした。結果を表2に示す。値が大きいほど、DOFが良好である。

【0313】

【表 2】

	レジスト組成物	DOF
実施例16	組成物1	135
実施例17	組成物2	120
実施例18	組成物3	105
実施例19	組成物4	75
実施例20	組成物5	60
実施例21	組成物6	135
実施例22	組成物7	120
実施例23	組成物8	105
実施例24	組成物9	90
実施例25	組成物10	135
実施例26	組成物11	135
実施例27	組成物12	135
比較例1	比較組成物1	45

10

【0314】

上記の結果から、本発明の化合物から製造された樹脂を含むレジスト組成物によれば、優れたフォーカスマージン(DOF)でネガ型レジストパターンを製造できることがわかる。

20

【産業上の利用可能性】

【0315】

本発明の化合物によれば、該化合物から製造された樹脂を含むレジスト組成物から、良好なフォーカスマージン(DOF)のネガ型レジストパターンを製造することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-098614(JP,A)
特開2000-241977(JP,A)
特開2007-231202(JP,A)
特開2008-058538(JP,A)
特開2009-234956(JP,A)
特開2009-235184(JP,A)
特開2010-039143(JP,A)
特開2013-007031(JP,A)
特開2013-023594(JP,A)
特開2013-068781(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 20/00 - 20/70
G03F 7/004 - 7/18
H01L 21/30 - 21/30, 531
H01L 21/30, 561 - 21/30, 579
H01L 21/46
CAplus/REGISTRY(STN)