

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6034025号  
(P6034025)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int. Cl. F I  
**G03F 7/004 (2006.01)** G O 3 F 7/004 5 O 1  
**G03F 7/039 (2006.01)** G O 3 F 7/004 5 O 3 A  
**C08F 20/22 (2006.01)** G O 3 F 7/039 6 O 1  
 C O 8 F 20/22

請求項の数 7 (全 63 頁)

(21) 出願番号	特願2012-33537 (P2012-33537)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成24年2月20日(2012.2.20)	(74) 代理人	110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(65) 公開番号	特開2012-190003 (P2012-190003A)	(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
(43) 公開日	平成24年10月4日(2012.10.4)	(72) 発明者	山口 訓史 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
審査請求日	平成27年1月20日(2015.1.20)	審査官	清水 裕勝
(31) 優先権主張番号	特願2011-39459 (P2011-39459)		
(32) 優先日	平成23年2月25日(2011.2.25)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

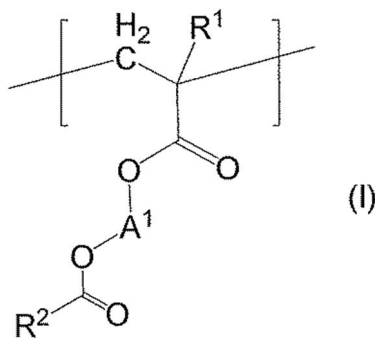
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

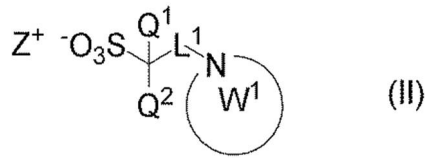
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A1) 式(I)で表される構造単位を有する樹脂、
- (A2) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び、
- (B) 式(II)で表される酸発生剤を含有するレジスト組成物。



[式(I)中、  
 R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。  
 A<sup>1</sup>は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。  
 R<sup>2</sup>は、フッ素原子を有する炭素数1～10の炭化水素基を表す。]



[式(II)中、

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>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<sup>1</sup>は、\* - CO - O - L<sup>a</sup> - 又は \* - CH<sub>2</sub> - O - L<sup>b</sup> - を表す。\*は - C(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>) - との結合手を表す。L<sup>a</sup>及びL<sup>b</sup>は、互いに独立に、2価の炭素数1～15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 - CH<sub>2</sub> - は、- O - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。

環W<sup>1</sup>は、前記L<sup>1</sup>と結合する窒素原子と炭素数2～36の炭化水素基とから形成される複素環であり、該複素環構造を形成する - CH<sub>2</sub> - は、- O - で置き換わっていてもよい。

Z<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。]

【請求項2】

式(I)において、R<sup>2</sup>が炭素数1～6のフッ化アルキル基である請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】

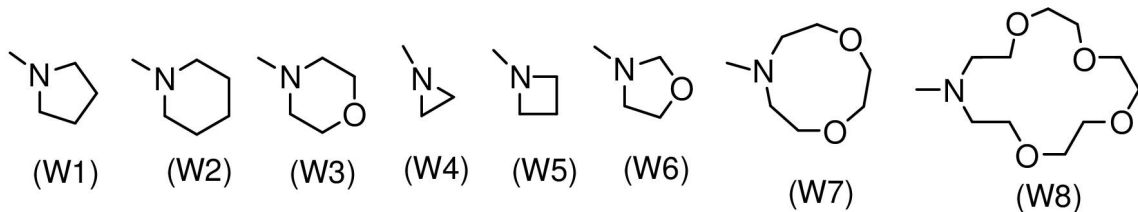
式(I)において、A<sup>1</sup>が炭素数2～4のアルカンジイル基である請求項1又は2記載のレジスト組成物。

【請求項4】

式(II)において、L<sup>1</sup>は\* - CO - O - L<sup>a</sup> - (L<sup>a</sup>は、2価の炭素数1～15の飽和炭化水素基を表し、\*は - CQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup> - との結合手を表す。)である請求項1～3のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項5】

式(II)において、環W<sup>1</sup>は式(W1)～(W8)からなる群から選択される少なくとも1つである請求項1～4のいずれか記載のレジスト組成物。



【請求項6】

さらに溶剤を含有する請求項1～5のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項7】

- (1) 請求項1～6のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層を露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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等に関する。

【背景技術】

10

20

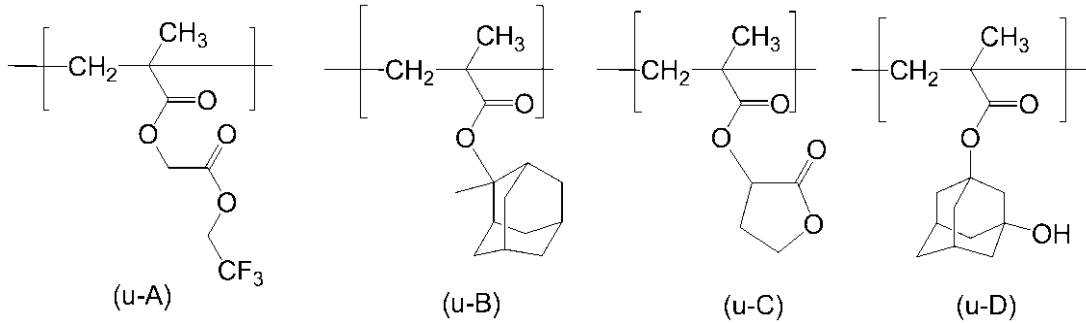
30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

特許文献 1 には、式 (u - A) で表される構造単位及び式 (u - B) で表される構造単位からなる樹脂と、式 (u - C) で表される構造単位、式 (u - D) で表される構造単位及び式 (u - B) で表される構造単位からなる樹脂と、酸発生剤と、溶剤とを含有するレジスト組成物が記載されている。



10

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 1 9 7 4 1 3 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

20

## 【 0 0 0 4 】

従来レジスト組成物は、レジストパターン製造時のフォーカスマージン ( D O F ) が必ずしも満足できない場合や、欠陥が発生する場合があった。

## 【 課題を解決するための手段 】

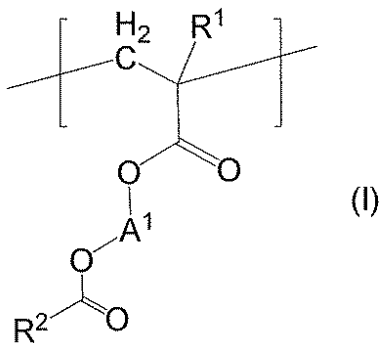
## 【 0 0 0 5 】

本発明は、以下の発明を含む。

[ 1 ] ( A 1 ) 式 ( I ) で表される構造単位を有する樹脂、  
( A 2 ) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び、

( B ) 式 ( I I ) で表される酸発生剤を含有するレジスト組成物。

30



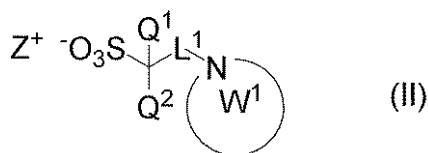
[ 式 ( I ) 中、

R<sup>1</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

A<sup>1</sup> は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R<sup>2</sup> は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表す。 ]

40



[ 式 ( I I ) 中、

Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> 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

50

基を表す。

$L^1$  は、 $* - CO - O - L^a -$  又は  $* - CH_2 - O - L^b -$  を表す。 $*$  は  $- C(Q^1)$  ( $Q^2$ ) - との結合手を表す。 $L^a$  及び  $L^b$  は、互いに独立に、2 価の炭素数 1 ~ 15 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  $- CH_2 -$  は、 $- O -$  又は  $- CO -$  で置き換わっていてもよい。

環  $W^1$  は、炭素数 2 ~ 36 の複素環を表す。

$Z^+$  は、有機カチオンを表す。]

[ 2 ] 式 ( I ) において、 $R^2$  が炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基である [ 1 ] 記載のレジスト組成物。

[ 3 ] 式 ( I ) において、 $A^1$  が炭素数 2 ~ 4 のアルカンジイル基である [ 1 ] 又は [ 2 ] 記載のレジスト組成物。

[ 4 ] 式 ( II ) において、 $L^1$  は  $* - CO - O - L^a -$  ( $L^a$  は、2 価の炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基を表し、 $*$  は  $- CQ^1Q^2 -$  との結合手を表す。) である [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか記載のレジスト組成物。

[ 5 ] さらに溶剤を含有する [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか記載のレジスト組成物。

[ 6 ] ( 1 ) [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程

( 2 ) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

( 3 ) 組成物層を露光する工程、

( 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。

【 0 0 0 6 】

本発明は、以下の発明をも含む。

[ 7 ] 式 ( I ) において、 $A^1$  がエチレン基である [ 1 ] 又は [ 2 ] 記載のレジスト組成物。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明の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、かつ欠陥が少ないレジストパターンを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

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

【 0 0 0 9 】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、

( A ) 樹脂 (以下「樹脂 ( A )」という場合がある) 及び、

( B ) 式 ( II ) で表される酸発生剤 (以下「酸発生剤 ( II )」という場合がある) を含有する。

ここで、樹脂 ( A ) は以下の樹脂を含む。

( A 1 ) 式 ( I ) で表される構造単位を有する樹脂 (以下「樹脂 ( A 1 )」という場合がある) 及び

( A 2 ) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂 (以下「樹脂 ( A 2 )」という場合がある)。

本発明のレジスト組成物は、さらに溶剤 (以下「溶剤 ( E )」という場合がある) 及び / 又は塩基性化合物 (以下「塩基性化合物 ( C )」という場合がある) を含有していることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

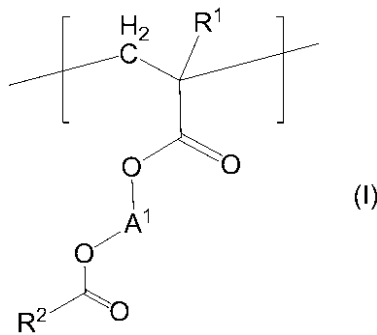
## 樹脂 ( A )

本発明のレジスト組成物に含有されている樹脂 ( A ) は、上述した樹脂 ( A 1 ) 及び ( A 2 ) を含む。また、後述するような、樹脂 ( A 1 ) 及び ( A 2 ) 以外の樹脂が含まれていてもよい。

## 【 0 0 1 1 】

## 樹脂 ( A 1 )

樹脂 ( A 1 ) は、式 ( I ) で表される構造単位 ( 以下「構造単位 ( I ) 」という ) を有する。



10

[ 式 ( I ) 中、

$R^1$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$A^1$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

$R^2$  は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 ]

20

## 【 0 0 1 2 】

式 ( I ) において、 $A^1$  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。

## 【 0 0 1 3 】

$R^2$  の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせを含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

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

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などのシクロアルキル基が挙げられる。

多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イル基、1 - (アダマンタン - 1 - イル) アルカン - 1 - イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基が挙げられる。

## 【 0 0 1 4 】

$R^2$  のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が好ましい。

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 - (

30

40

50

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。

10

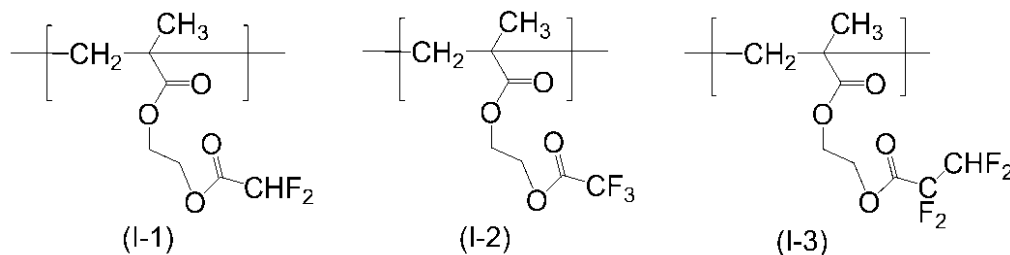
フッ素原子を有する脂環式炭化水素基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロアダマンチル基等のフッ化シクロアルキル基が挙げられる。

## 【0015】

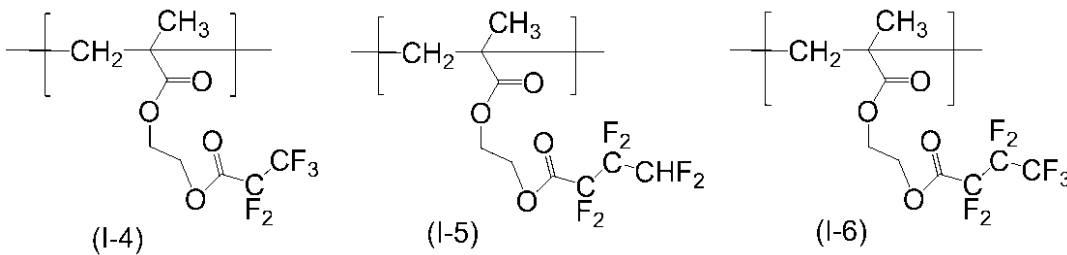
式(I)においては、A<sup>1</sup>としては、炭素数2~4のアルカンジイル基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

R<sup>2</sup>としては、フッ化アルキル基が好ましく、なかでも、炭素数1~6のフッ化アルキル基が好ましい。

構造単位(I)としては、以下のものが挙げられる。

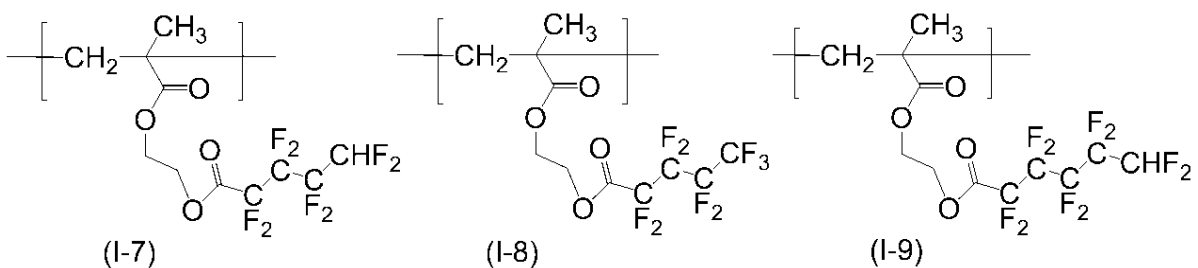


20

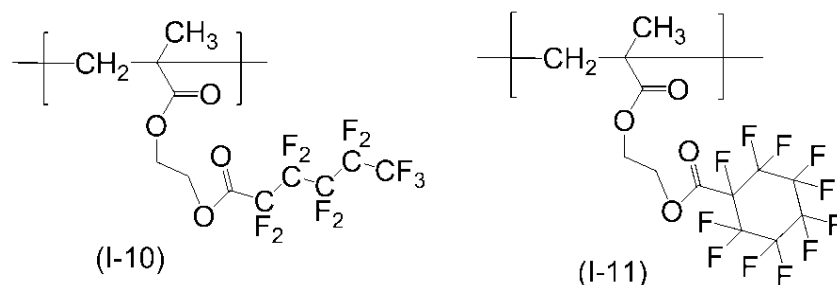


30

## 【0016】



40



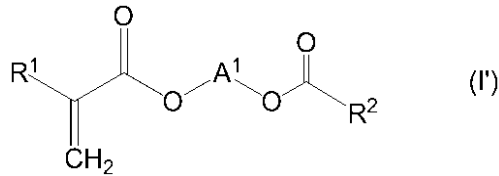
50

## 【 0 0 1 7 】

上記の構造単位において、 $R^1$  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 (I) の具体例として挙げる事ができる。

## 【 0 0 1 8 】

構造単位 (I) は、式 (I') で表される化合物 (以下「化合物 (I')」) というから誘導される。

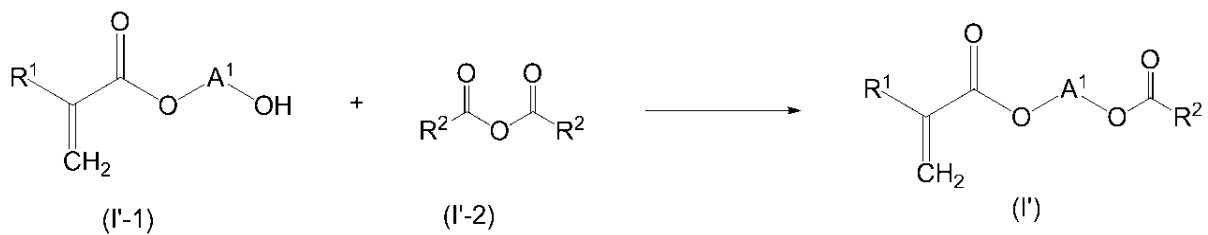


10

[ 式 (I') 中、 $R^1$ 、 $A^1$  及び  $R^2$  は、上記と同じ意味を表す。 ]

## 【 0 0 1 9 】

化合物 (I') は、例えば以下の反応により製造することができる。



20

[ 式中、 $R^1$ 、 $A^1$  及び  $R^2$  は、上記と同じ意味を表す。 ]

式 (I'-1) で表される化合物と式 (I'-2) で表される化合物とを、塩基性触媒の存在下で反応させることにより、化合物 (I') が得られる。この反応は、通常、溶媒の存在下で行われ、溶媒としては、テトラヒドロフランなどが用いられる。塩基性触媒としては、ピリジンなどを用いればよい。

式 (I'-1) で表される化合物としては、市販品が挙げられる。市販品としては、ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

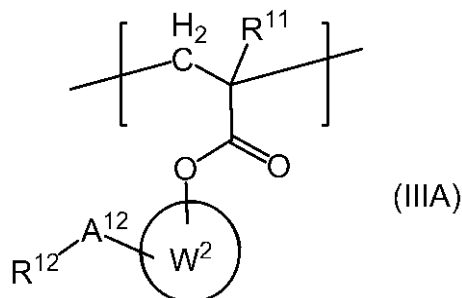
式 (I'-2) で表される化合物は、 $R^2$  の種類に応じて、対応するカルボン酸を無水物へと変換することで得ることができる。市販品としては、ヘプタフルオロ酪酸無水物などが挙げられる。

30

## 【 0 0 2 0 】

樹脂 (A1) は、構造単位 (I) とは異なる構造単位を有していてもよい。

構造単位 (I) とは異なる構造単位としては、後述する酸に不安定な基 (以下「酸不安定基」という場合がある) を有するモノマー (以下「酸不安定モノマー (a1)」) という場合がある) に由来する構造単位、後述する酸不安定基を有さないモノマー (以下「酸安定モノマー」という場合がある) に由来する構造単位、当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位、後述する式 (IIIA) で表される構造単位が挙げられる。好ましくは式 (IIIA) で表される構造単位である。



40

[ 式 (IIIA) 中、

$R^{11}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

環  $W^2$  は、炭素数 6 ~ 10 の炭化水素環を表す。

50

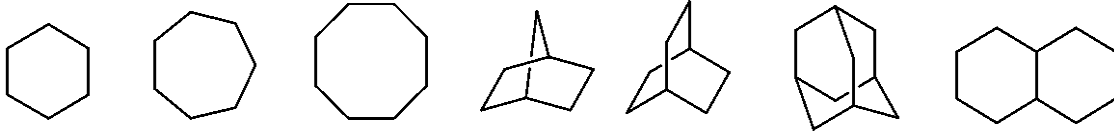
A<sup>1 2</sup>は、-O-、\* -CO-O-又は\* -O-CO-（\*は環W<sup>2</sup>との結合手を表す）を表す。

R<sup>1 2</sup>は、フッ素原子を有する炭素数1～6のアルキル基を表す。]

【0021】

炭化水素環としては、例えば、脂環式炭化水素環が挙げられ、好ましくは、飽和の脂環式炭化水素環である。

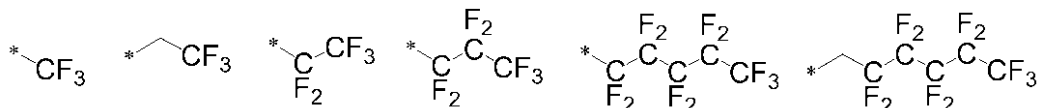
飽和の脂環式炭化水素環としては、以下の環が挙げられる。



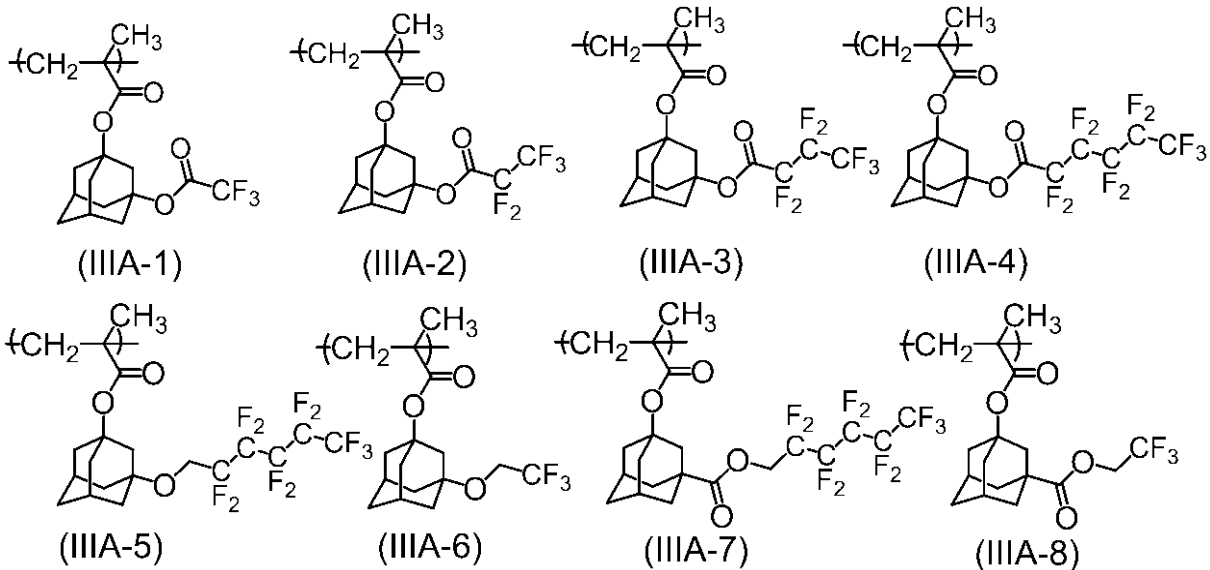
10

環W<sup>2</sup>としては、アダマンタン環又はシクロヘキサン環が好ましく、アダマンタン環がより好ましい。

R<sup>1 2</sup>としては、下記の基が挙げられる。



式(IIIA)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好ましい。



20

30

上記の構造単位において、R<sup>1 1</sup>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(IIIA)の具体例として挙げることができる。

中でも、式(IIIA-1)で表される構造単位又はR<sup>1 1</sup>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が特に好ましい。

【0022】

樹脂(A1)中の構造単位(I)の含有割合は、樹脂(A1)の全構造単位に対して、5～100モル%の範囲が好ましく、10～100モル%の範囲がより好ましく、50～100モル%の範囲がさらに好ましく、80～100モル%の範囲がとりわけ好ましく、実質的に構造単位(I)のみであることが特に好ましい。構造単位(I)の含有割合が前記の範囲内であると、フォーカスマージン(DOF)が良好で、特に、欠陥の発生が少ないレジストパターンを製造できる。

40

樹脂(A1)が構造単位(IIIA)を有する場合、樹脂(A1)中の構造単位(IIIA)の含有割合は、樹脂(A1)の全構造単位に対して、1～95モル%の範囲が好ましく、2～80モル%の範囲がより好ましく、5～70モル%の範囲がさらに好ましく、5～50モル%の範囲がとりわけ好ましい。

このような含有割合で構造単位(I)及び/又は(IIIA)を有する樹脂(A1)は、樹脂(A1)製造時に用いる全モノマーの総モル量に対する化合物(I')、構造単位

50



( I I I A ) を誘導するモノマーの使用モル量を調節することにより製造することができる。

【 0 0 2 3 】

樹脂 ( A 1 ) を構成する各構造単位は、1種のみ又は2種以上を組み合わせ用いてもよく、さらに、任意に、後述する、酸不安定モノマー ( a 1 )、酸安定モノマー、当該分野で公知のモノマーの1種以上を組み合わせ用いてもよく、これら構造単位を誘導するモノマーを用いて、公知の重合法 (例えばラジカル重合法) によって製造することができる。

樹脂 ( A 1 ) の重量平均分子量は、好ましくは、5,000以上 (より好ましくは7,000以上、さらに好ましくは10,000以上)、80,000以下 (より好ましくは50,000以下、さらに好ましくは30,000以下) である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものであり、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

10

【 0 0 2 4 】

樹脂 ( A 2 )

樹脂 ( A 2 ) は、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る。ここで、「酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る」とは、酸に不安定な基を有し、酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にアルカリ水溶液に可溶となることを意味する。

従って、樹脂 ( A 2 ) は、後述する酸に不安定な基を有するモノマー ( a 1 ) の1種又は2種以上を有している。

20

また、樹脂 ( A 2 ) は、上述した性質を備える限り、酸安定モノマー及びノ又は当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位、上述した構造単位 ( I ) 及び式 ( I I I A ) で表される構造単位の1種以上を含んでいてもよい。

つまり、樹脂 ( A 2 ) は、樹脂 ( A 1 ) と互いに異なる別個の樹脂であってもよいし、式 ( I ) で表される構造単位及び式 ( I I I A ) で表される構造単位を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であってもよい。

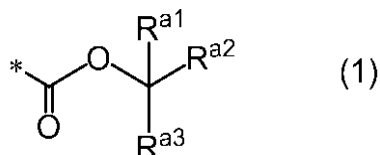
【 0 0 2 5 】

酸不安定基を有するモノマー ( a 1 )

「酸不安定基」とは、酸と接触すると脱離基が開裂して、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。酸に不安定な基としては、例えば、式 ( 1 ) で表される基、式 ( 2 ) で表される基などが挙げられる。

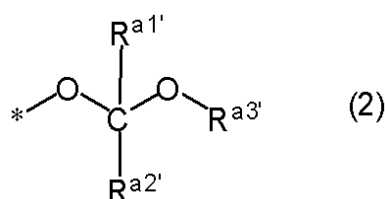
30

【 0 0 2 6 】



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

40



[ 式 ( 2 ) 中、 $\text{R}^{\text{a}1'}$  及び  $\text{R}^{\text{a}2'}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 $\text{R}^{\text{a}3'}$  は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}2'}$  及び  $\text{R}^{\text{a}3'}$  は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の2価の炭化水素基を形成し、前記炭化水素

50

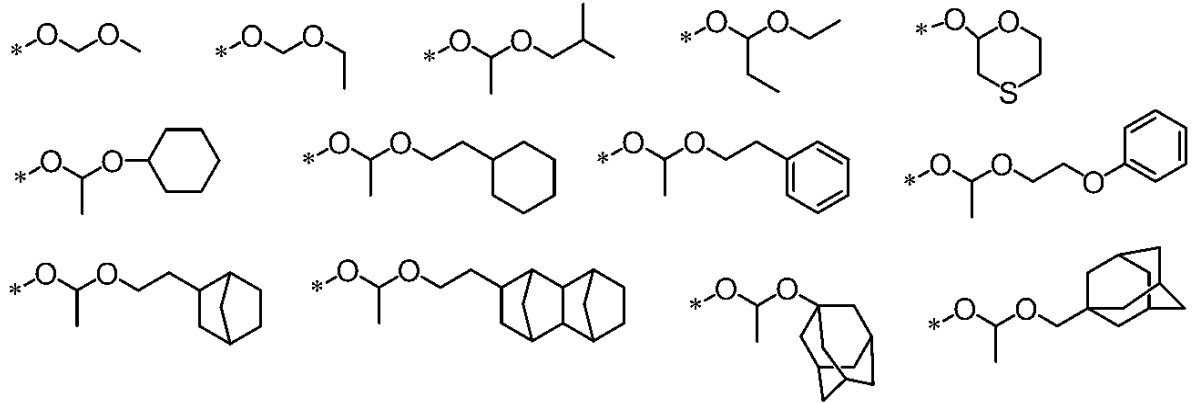


の炭化水素から水素原子を1つ取り去った基が挙げられる。

【0031】

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

式(2)で表される基の具体例としては、以下の基が挙げられる。



10

【0032】

酸に不安定な基を有するモノマー(a1)は、好ましくは、酸に不安定な基と炭素-炭素二重結合とを有するモノマー、より好ましくは酸に不安定な基を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

20

【0033】

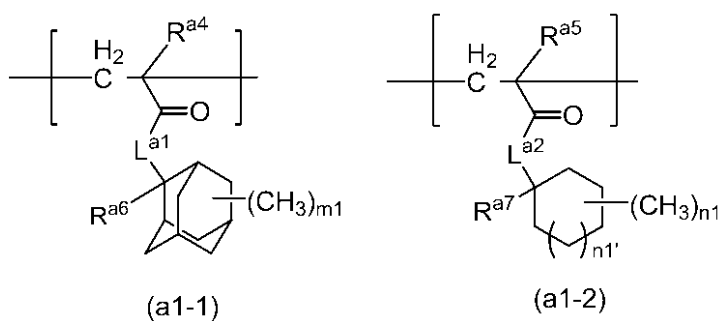
酸に不安定な基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー(a1)を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストの解像度を向上させることができる。

【0034】

酸不安定基と脂環式炭化水素基とを有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは式(a1-1)で表されるモノマー又は式(a1-2)で表されるモノマーに由来す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。

30

【0035】



(a1-1)

(a1-2)

40

[式(a1-1)及び式(a1-2)中、

$L^{a1}$  及び  $L^{a2}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$  又は  $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$  を表し、 $k1$  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のアルキル基又は炭素数3~10の脂環式炭化水素基を表す。

$m1$  は0~14の整数を表す。

$n1$  は0~10の整数を表す。

$n1'$  は0~3の整数を表す。]

【0036】

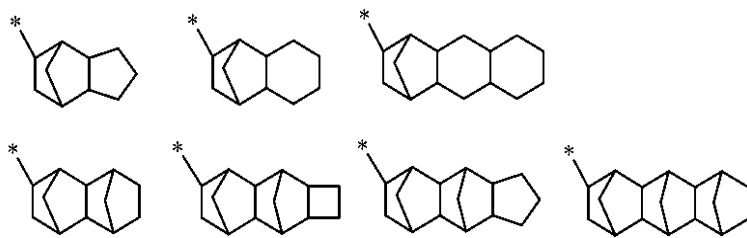
50

$L^{a1}$  及び  $L^{a2}$  は、好ましくは、 $-O-$  又は  $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$  であり、より好ましくは  $-O-$  である。 $k1$  は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

$R^{a4}$  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。好ましくは炭素数 6 以下である。

$R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  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、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 8 以下、より好ましくは 6 以下である。



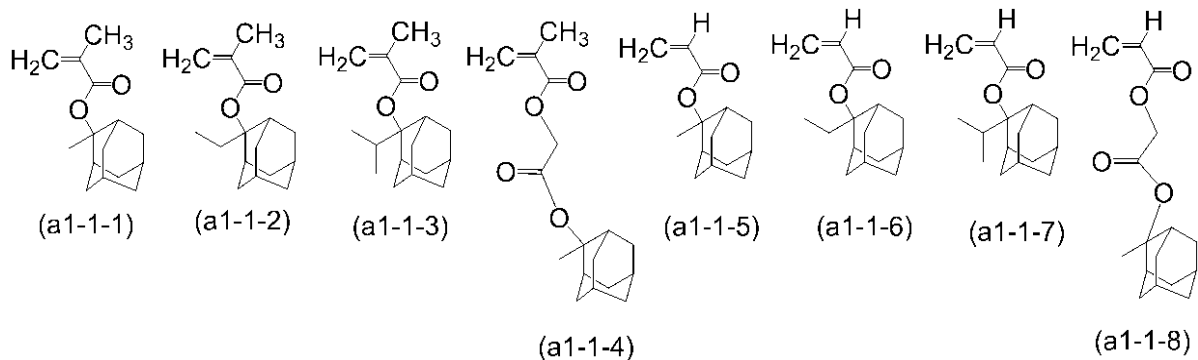
$m1$  は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

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

$n1'$  は好ましくは 0 又は 1 である。

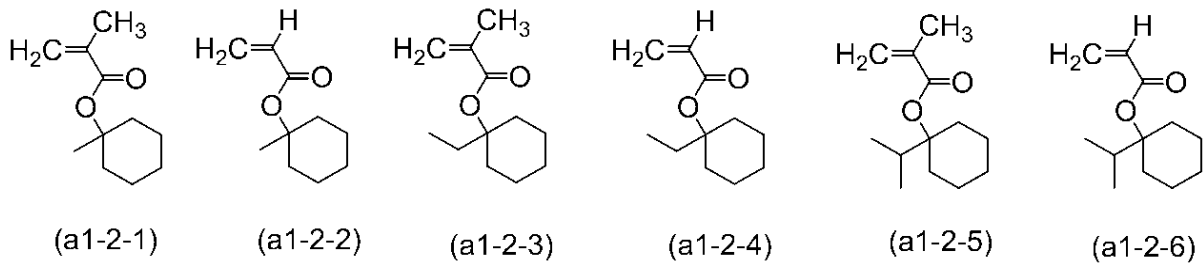
#### 【0037】

式 (a1-1) で表され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。下式 (a1-1-1) ~ (a1-1-8) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a1-1-1) ~ (a1-1-4) で表されるモノマーがより好ましい。



#### 【0038】

式 (a1-2) で表されるモノマーとしては、例えば、1-エチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘプタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-メチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-イソプロピルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。下式 (a1-2-1) ~ (a1-2-6) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a1-2-3) ~ (a1-2-4) で表されるモノマーがより好ましく、下式 (a1-2-3) で表されるモノマーがさらに好ましい。



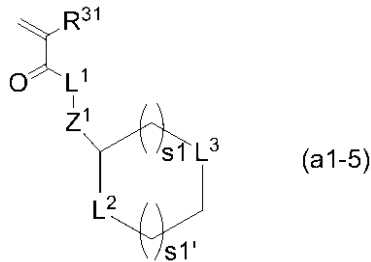
## 【0039】

樹脂(A2)が式(a1-1)で表されるモノマー及び/又は式(a1-2)で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂(A2)の全構造単位に対して、通常10~95モル%であり、好ましくは15~90モル%であり、より好ましくは20~85モル%である。

10

## 【0040】

他のモノマー(a1)としては、例えば、酸不安定基(2)を有する(メタ)アクリル系モノマーである式(a1-5)で表されるモノマー(以下「モノマー(a1-5)」という場合がある)を用いてもよい。本発明のレジスト組成物に、モノマー(a1-5)に由来する構造単位を有する樹脂(A2)を用いると、得られるレジストパターンは、欠陥の発生が少ない傾向がある。



20

式(a1-5)中、

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

$L^1 \sim L^3$ は、オキシ基、チオキシ基又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ は1~7の整数を表し、 $*$ はカルボニル基( $-CO-$ )との結合手である。

30

$Z^1$ は、単結合又は炭素数1~6のアルカンジイル基であり、該アルカンジイル基中に含まれるメチレン基は、オキシ基又はカルボニル基に置き換わってもよい。

$s1$ 及び $s1'$ は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。

## 【0041】

式(a1-5)においては、 $R^{31}$ は、水素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましい。

$L^1$ は、酸素原子が好ましい。

$L^2$ 及び $L^3$ は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子であると好ましい。

40

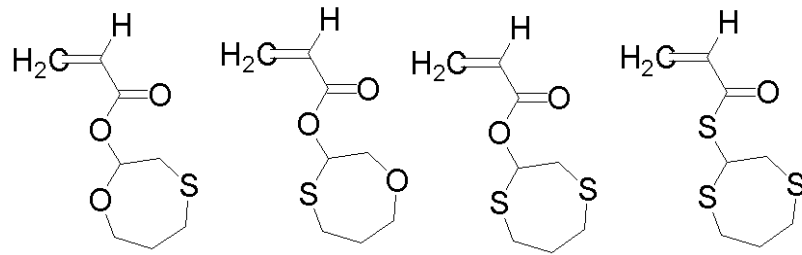
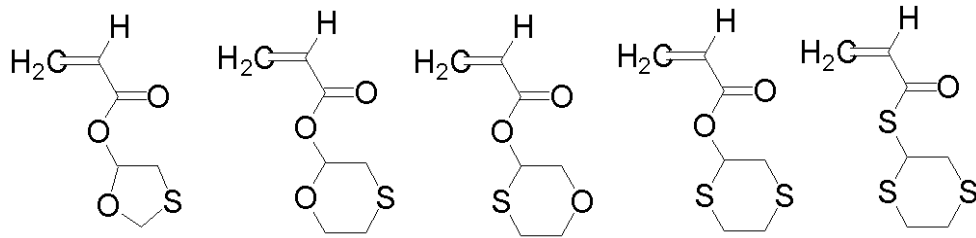
$s1$ は、1が好ましい。

$s1'$ は、0~2の整数が好ましい。

$Z^1$ は、単結合又は $-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

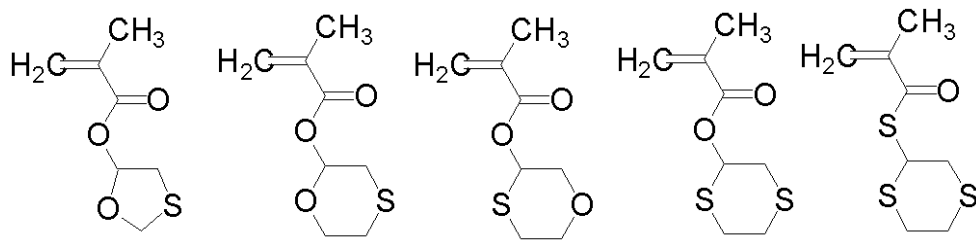
## 【0042】

モノマー(a1-5)としては、以下のモノマーが挙げられる。

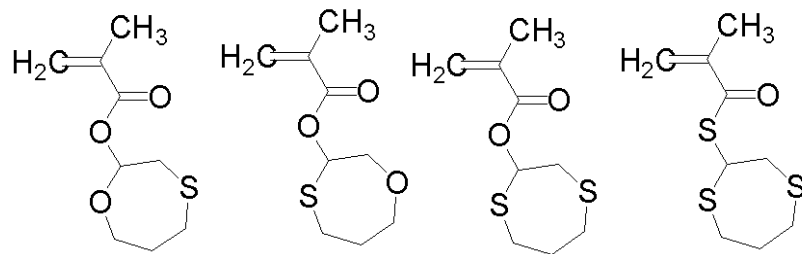


10

【 0 0 4 3 】

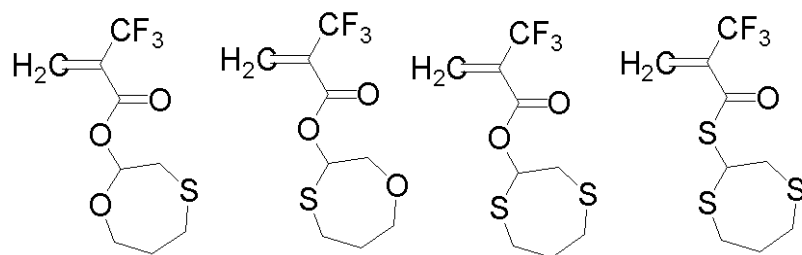
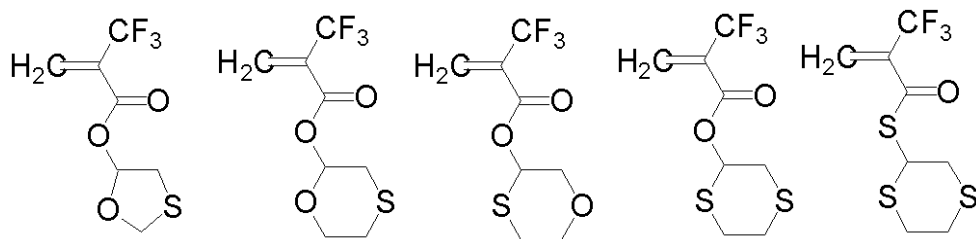


20



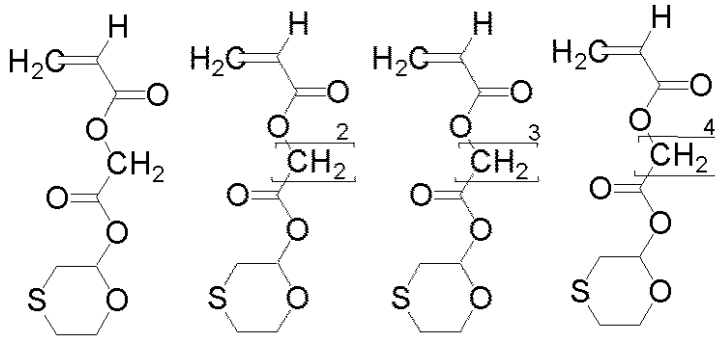
【 0 0 4 4 】

30



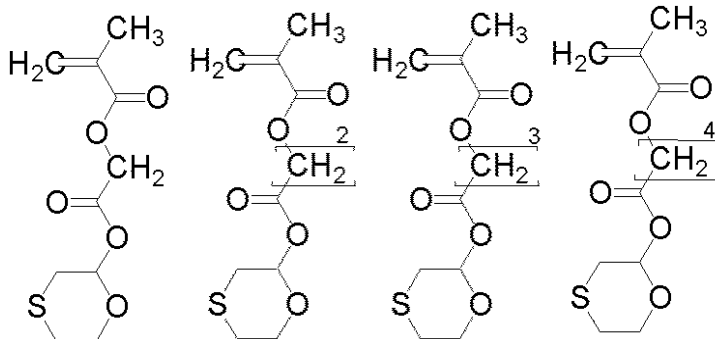
40

【 0 0 4 5 】



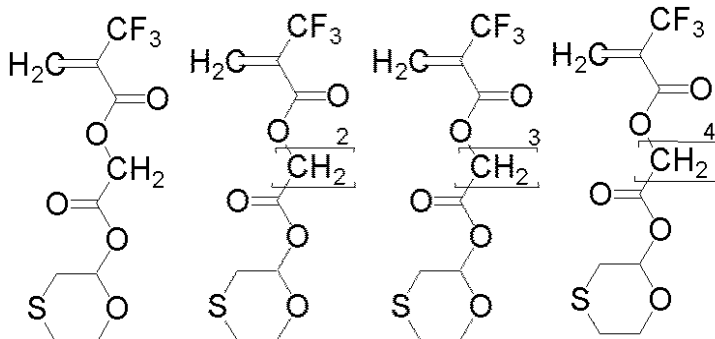
【 0 0 4 6 】

10



【 0 0 4 7 】

20



【 0 0 4 8 】

30

樹脂 ( A 2 ) が、モノマー ( a 1 - 5 ) に由来する構造単位を有する場合、その含有割合は、樹脂 ( A 2 ) の全構造単位 ( 1 0 0 モル % ) に対して、1 ~ 5 0 モル % の範囲が好ましく、3 ~ 4 5 モル % の範囲がより好ましく、5 ~ 4 0 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 4 9 】

#### 酸安定モノマー

酸安定モノマーとしては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するモノマーが挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー ( 以下「ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー ( a 2 ) 」という場合がある ) 又はラクトン環を含有する酸安定モノマー ( 以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 ) 」という場合がある ) に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストの解像度及び基板への密着性を向上させることができる。

40

【 0 0 5 0 】

#### ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー ( a 2 )

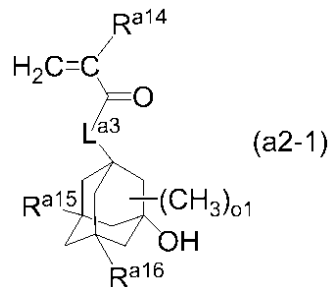
レジスト組成物を Kr F エキシマレーザ露光 ( 2 4 8 n m ) 、電子線又は E U V 光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー ( a 2 ) として、好ましくは、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマーを使用する。短波長の Ar F エキシマレーザ露光 ( 1 9 3 n m ) などを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー ( a 2 ) として、好ましくは、式 ( a 2 - 1 ) で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用する。ヒドロキシ

50

基を有する酸安定モノマー ( a 2 ) は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 1 】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーとして、式 ( a 2 - 1 ) で表されるモノマーが挙げられる。



10

式 ( a 2 - 1 ) 中、

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

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

$R^{a14}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$  は、0 ~ 10 の整数を表す。

【 0 0 5 2 】

20

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

$R^{a14}$  は、好ましくはメチル基である。

$R^{a15}$  は、好ましくは水素原子である。

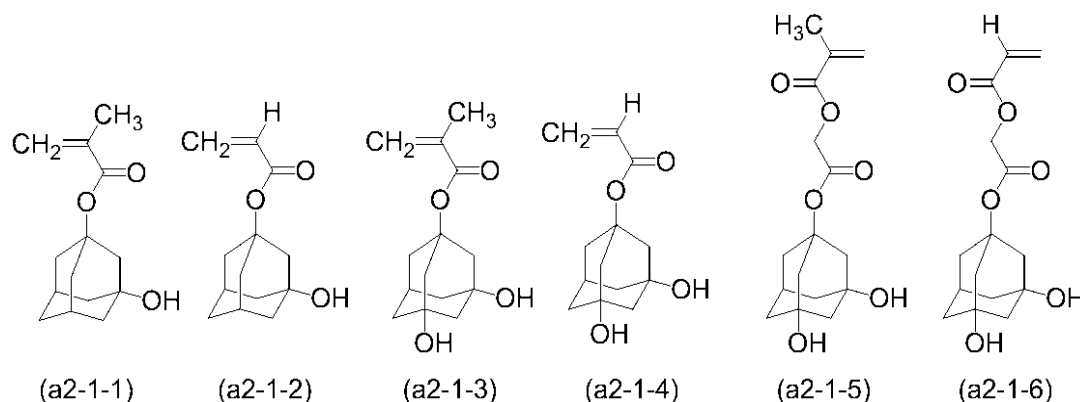
$R^{a16}$  は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

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

【 0 0 5 3 】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー ( a 2 - 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。下式 ( a 2 - 1 - 1 ) ~ ( a 2 - 1 - 6 ) で表されるモノマーが好ましく、下式 ( a 2 - 1 - 1 ) ~ ( a 2 - 1 - 4 ) で表されるモノマーがより好ましく、下式 ( a 2 - 1 - 1 ) 又は ( a 2 - 1 - 3 ) で表されるモノマーがさらに好ましい。

30



40

【 0 0 5 4 】

樹脂 ( A 2 ) が式 ( a 2 - 1 ) で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂 ( A 2 ) の全構造単位に対して、通常 3 ~ 40 モル% であり、好ましくは 5 ~ 35 モル% であり、より好ましくは 5 ~ 30 モル% であり、さらに好ましくは 5 ~ 20 モル% である。

【 0 0 5 5 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 )

50

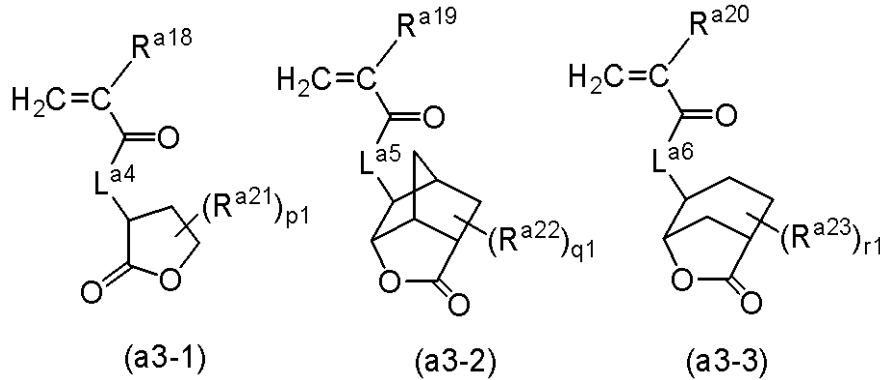


酸安定モノマー ( a 3 ) が有するラクトン環は、例えば、 $\gamma$ -プロピオラクトン環、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、 $\gamma$ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、又は、 $\gamma$ -ブチロラクトン環と他の環との縮合環が挙げられる。

## 【 0 0 5 6 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 ) は、好ましくは、式 ( a 3 - 1 )、式 ( a 3 - 2 ) 又は式 ( a 3 - 3 ) で表される。これらの 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 5 7 】



10

式 ( a 3 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 3 ) 中、

L<sup>a4</sup> ~ L<sup>a6</sup> は、それぞれ独立に、- O - 又は \* - O - ( C H <sub>2</sub> )<sub>k3</sub> - C O - O - を表す

20

。 k 3 は 1 ~ 7 の整数を表す。 \* は - C O - との結合手を表す。

R<sup>a18</sup> ~ R<sup>a20</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>a21</sup> は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

p 1 は 0 ~ 5 の整数を表す。

R<sup>a22</sup> 及び R<sup>a23</sup> は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

q 1 及び r 1 は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。 p 1 が 2 以上のとき、複数の R<sup>a21</sup> は同一又は相異なり、 q 1 が 2 以上のとき、複数の R<sup>a22</sup> は同一又は相異なり、 r 1 が 2 以上のとき、複数の R<sup>a23</sup> は、同一又は相異なる。

30

## 【 0 0 5 8 】

式 ( a 3 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 3 ) では、L<sup>a4</sup> ~ L<sup>a6</sup> は、それぞれ独立に、- O - 又は \* - O - ( C H <sub>2</sub> )<sub>k3</sub> - C O - O - であることが好ましく、より好ましくは - O - である。

k 3 は、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、より好ましくは 1 である。

R<sup>a18</sup> ~ R<sup>a21</sup> は、好ましくはメチル基である。

R<sup>a22</sup> 及び R<sup>a23</sup> 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。

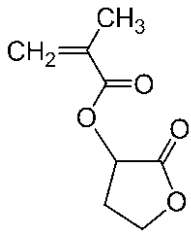
p 1 ~ r 1 は、それぞれ独立に、好ましくは 0 ~ 2、より好ましくは 0 又は 1 である。

## 【 0 0 5 9 】

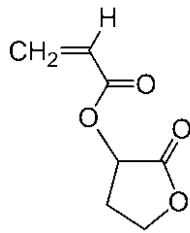
ラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 ) としては、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式 ( a 3 - 1 - 1 ) ~ ( a 3 - 1 - 4 )、( a 3 - 2 - 1 ) ~ ( a 3 - 2 - 4 )、( a 3 - 3 - 1 ) ~ ( a 3 - 3 - 4 ) で表されるモノマーが好ましく、下式 ( a 3 - 1 - 1 ) ~ ( a 3 - 1 - 2 )、( a 3 - 2 - 3 ) ~ ( a 3 - 2 - 4 ) で表されるモノマーがより好ましく、下式 ( a 3 - 1 - 1 ) 又は ( a 3 - 2 - 3 ) で表されるモノマーがさらに好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

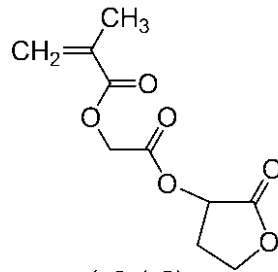
40



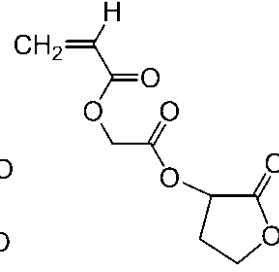
(a3-1-1)



(a3-1-2)

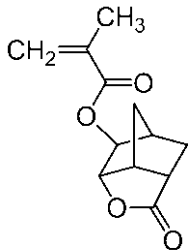


(a3-1-3)

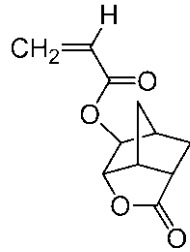


(a3-1-4)

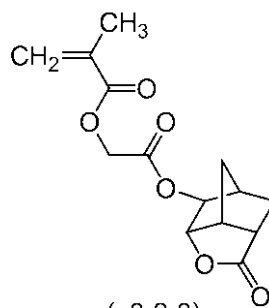
## 【 0 0 6 1 】



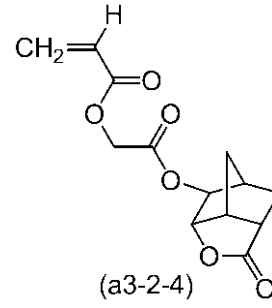
(a3-2-1)



(a3-2-2)

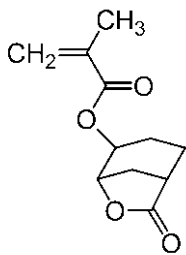


(a3-2-3)

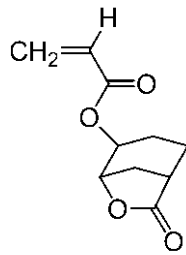


(a3-2-4)

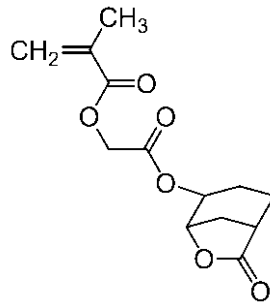
10



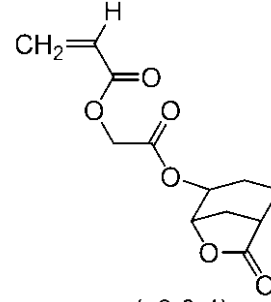
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

20

## 【 0 0 6 2 】

樹脂 (A 2) がラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) に由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂 (A 2) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 70 モル%であり、好ましくは 10 ~ 65 モル%であり、より好ましくは 15 ~ 60 モル%である。

30

## 【 0 0 6 3 】

樹脂 (A 2) が、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) に由来する構造単位は、全構造単位 100 モル%に対して、好ましくは 10 ~ 80 モル%、より好ましくは 20 ~ 60 モル%である。

アダマンチル基を有するモノマー (特に酸に不安定な基を有するモノマー (a 1 - 1)) に由来する構造単位の含有率は、好ましくは酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) に対して 15 モル%以上である。アダマンチル基を有するモノマーの比率が増えると、レジストのドライエッチング耐性が向上する。

40

## 【 0 0 6 4 】

樹脂 (A 2) は、好ましくは、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と、酸安定モノマーとの共重合体である。この共重合体において、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1 - 1) 及びシクロヘキシル基を有するモノマー (a 1 - 2) の少なくとも 1 種 (さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1 - 1)) である。また、酸安定モノマーは、好ましくは、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 及び/又はラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) である。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー (a 2 - 1) であり、ラクトン環を有する酸安

50

定モノマー ( a 3 ) は、より好ましくは - ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 - 1 ) 及び - ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー ( a 3 - 2 ) の少なくとも 1 種である。

【 0 0 6 5 】

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

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

樹脂 ( A 1 ) 及び樹脂 ( A 2 ) は、樹脂 ( A ) において、例えば、 0 . 0 1 : 1 0 ~ 5 : 1 0、好ましくは 0 . 0 5 : 1 0 ~ 3 : 1 0、より好ましくは 0 . 1 : 1 0 ~ 2 : 1 0、特に好ましくは 0 . 2 : 1 0 ~ 1 : 1 0 ( 質量比 ) で含有されていることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

樹脂 ( A 1 ) 及び ( A 2 ) 以外の樹脂

本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂 ( A 1 ) 及び ( A 2 ) 以外の樹脂、例えば、上述した酸不安定モノマー ( a 1 ) に由来する構造単位、酸安定モノマーに由来する構造単位その他、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位からなる樹脂が含有されていてもよい。

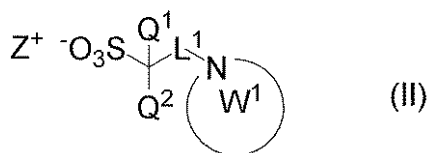
本発明のレジスト組成物が、樹脂 ( A 1 ) 及び ( A 2 ) 以外の樹脂を含む場合、これらの含有率は、本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂 ( A ) の合計量に対して、通常 0 . 1 ~ 5 0 質量 % であり、好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 質量 % であり、より好ましくは 1 ~ 2 0 質量 % である。

【 0 0 6 7 】

本発明のレジスト組成物においては、樹脂 ( A ) の含有率は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中 8 0 質量 % 以上である。本明細書において「組成物中の固形分」とは、後述する溶剤 ( E ) を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂 ( A ) 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などの公知の分析手段で測定することができる。

【 0 0 6 8 】

式 ( I I ) で表される酸発生剤



[ 式 ( I I ) 中、

Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> 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<sup>1</sup> は、\* - C O - O - L<sup>a</sup> - 又は \* - C H<sub>2</sub> - O - L<sup>b</sup> - を表す。\* は - C ( Q<sup>1</sup> ) ( Q<sup>2</sup> ) - との結合手を表す。L<sup>a</sup> 及び L<sup>b</sup> は、互いに独立に、2 価の炭素数 1 ~ 1 5 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 - C H<sub>2</sub> - は、- O - 又は - C O - で置き換わっていてもよい。

環 W<sup>1</sup> は、炭素数 2 ~ 3 6 の複素環を表す。

Z<sup>+</sup> は、有機カチオンを表す。]

【 0 0 6 9 】

Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> のペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ s e c - ブチル基、ペルフルオロ t e r t - ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

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

【0070】

$L^1$ 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価の脂環式炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、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；

直鎖状アルカンジイルに、アルキル基（特に、炭素数1~4のアルキル基、例えば、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、例えば、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；

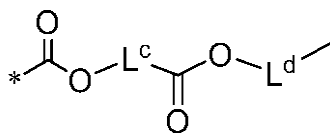
シクロブタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基、シクロオクタン-1,5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式炭化水素基；

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脂環式炭化水素基等が挙げられる。

【0071】

$L^a$ の2価の飽和炭化水素基における $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった場合の $*-CO-O-L^a-$ としては、例えば、式(L1-2)が好ましい。なお、式(L1-2)は、その左右を式(II)に合わせて記載しており、左側で $C(Q^1)(Q^2)-$ と結合し、右側で窒素原子と結合する（以下同様）。

【0072】



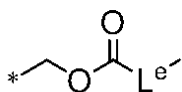
(L1-2)

ここで、 $L^c$ 及び $L^d$ は、それぞれ独立に、炭素数1~12の2価の飽和炭化水素基を表す。

【0073】

$L^b$ の2価の飽和炭化水素基における $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった場合の $*-CH_2-O-L^b-$ としては、例えば、式(L1-4)が好ましい。

【0074】



(L1-4)

ここで、 $L^e$ は、炭素数1~14の2価の飽和炭化水素基を表す。

【0075】

$*-CO-O-L^a-$ で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

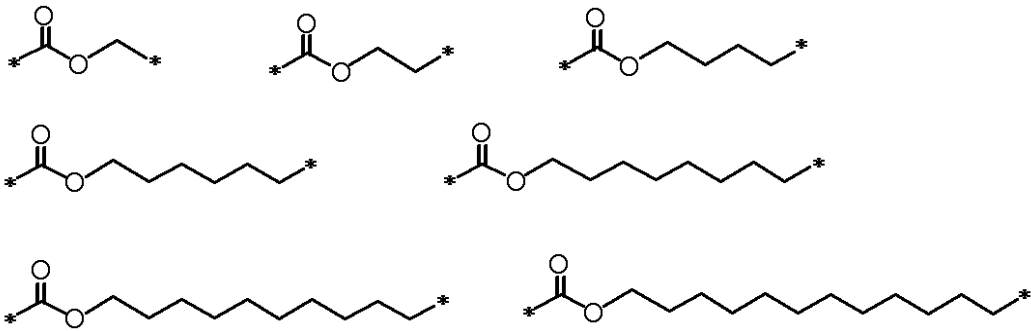
10

20

30

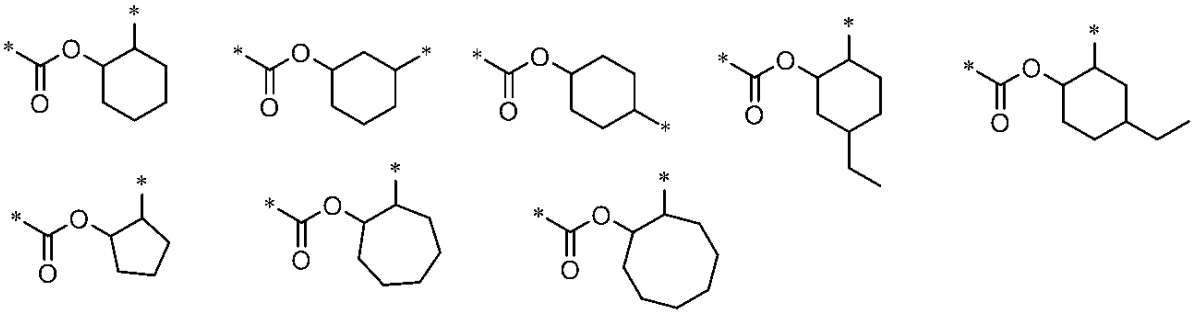
40

50



【 0 0 7 6 】

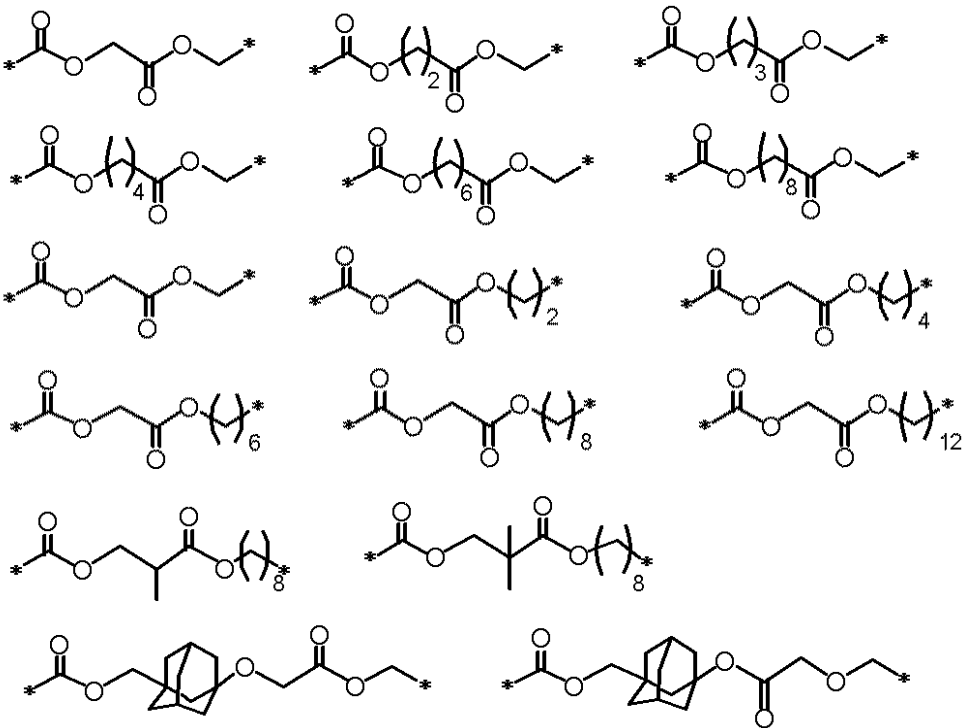
10



【 0 0 7 7 】

20

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

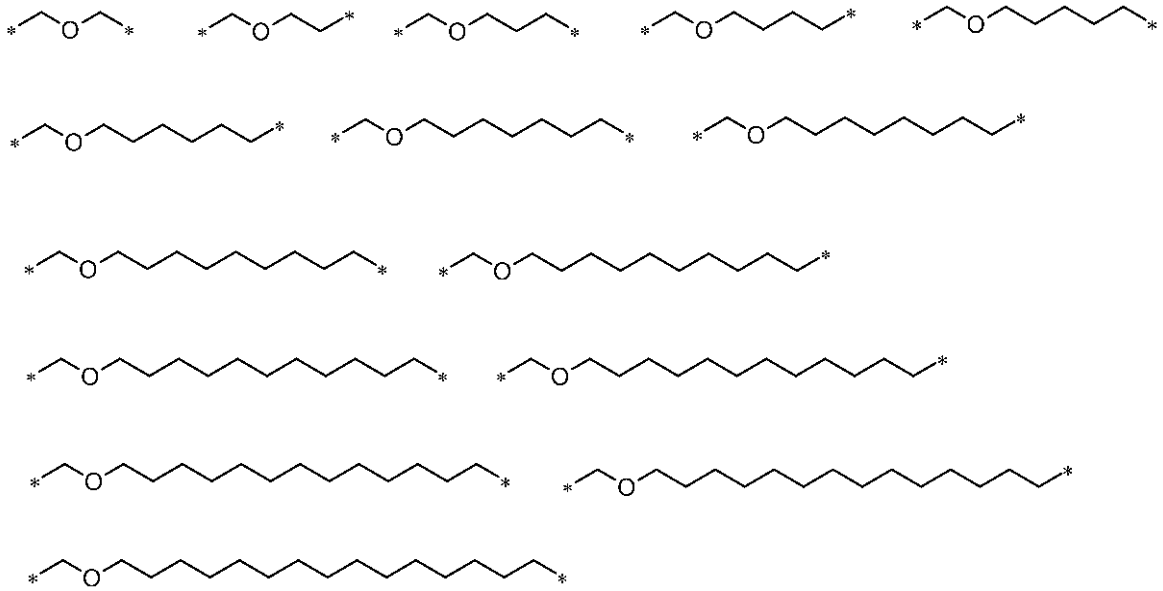


【 0 0 7 8 】

40

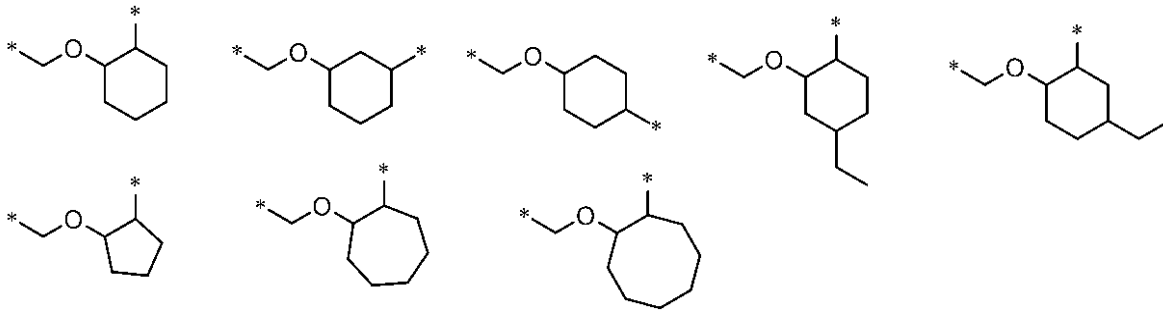
\* - C H <sub>2</sub> - O - L <sup>b</sup> - で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

。



10

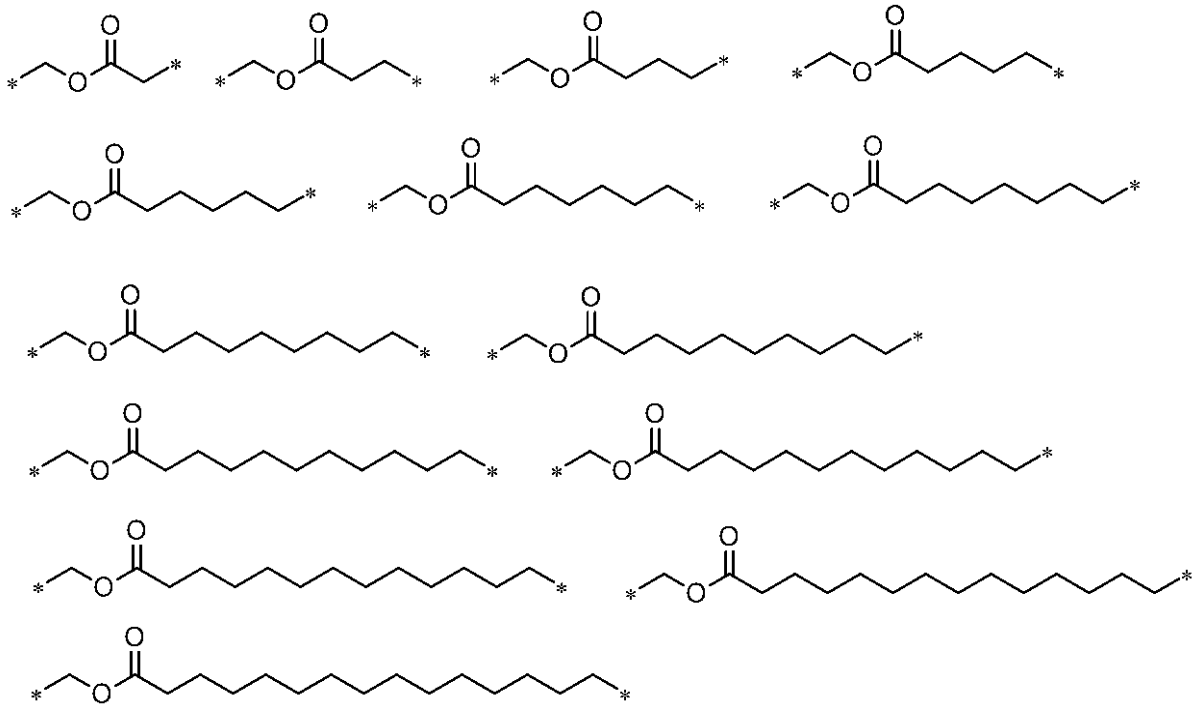
【 0 0 7 9 】



20

【 0 0 8 0 】

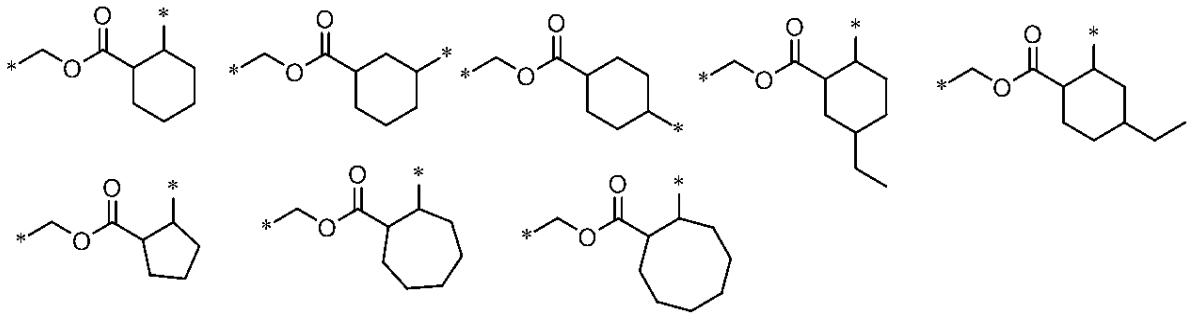
式 ( L 1 - 4 ) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

40

【 0 0 8 1 】

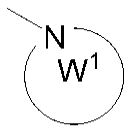


## 【 0 0 8 2 】

10

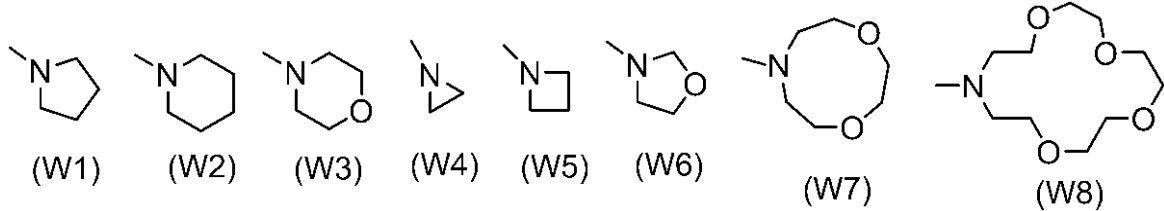
環  $W^1$  の複素環は、窒素原子を 1 つ含有しているものであればよく、1 以上の酸素原子を含有していてもよい。また、芳香族複素環であってもよいし、芳香性を有さないものであってもよく、単環式及び多環式のいずれであってもよい。

複素環を含む下記の基



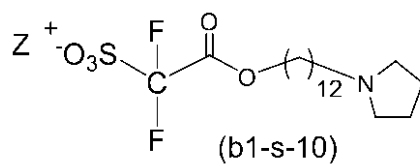
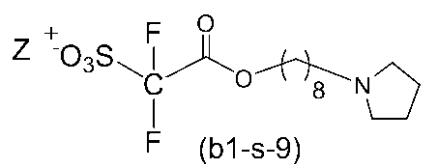
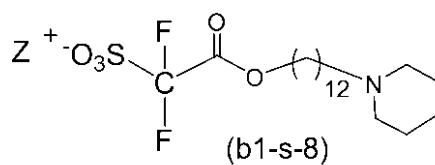
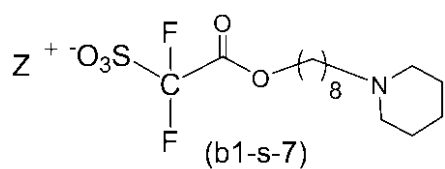
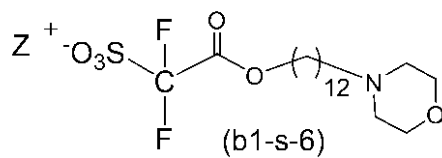
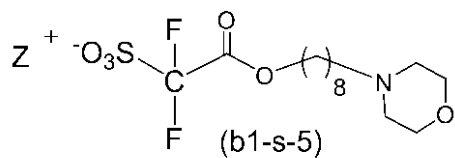
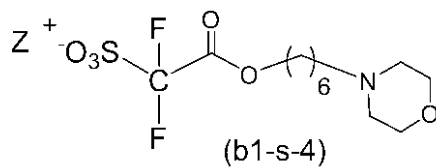
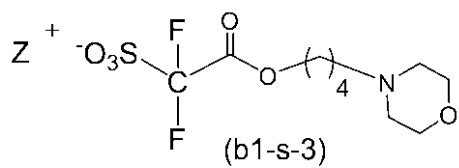
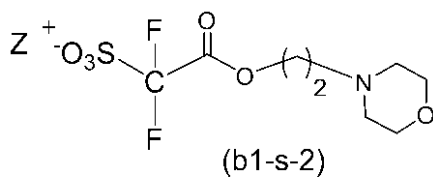
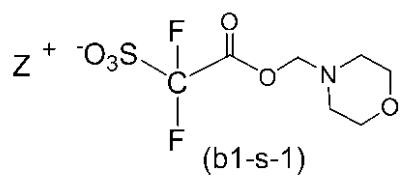
としては、例えば、以下の基が挙げられる。なかでも、式 (W1)、式 (W2) または式 (W3) で表される基が好ましい。

20

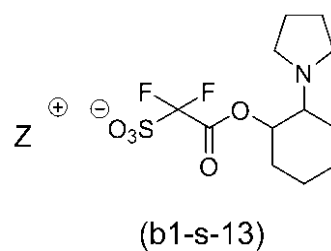
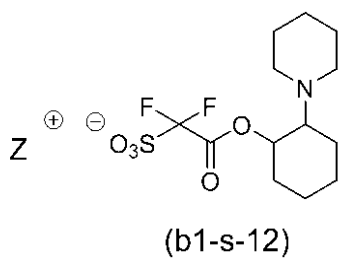
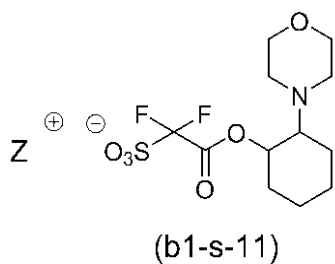


## 【 0 0 8 3 】

式 (I I) で表される酸発生剤としては、例えば以下の塩が挙げられる。



【 0 0 8 4 】



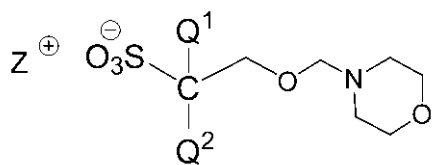
【 0 0 8 5 】

10

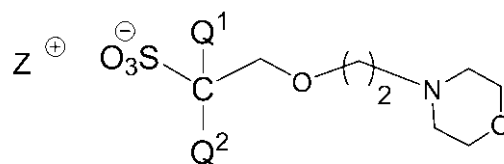
20

30

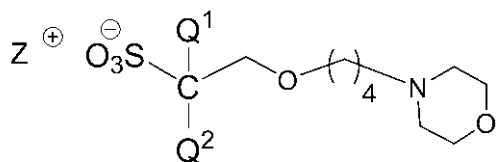




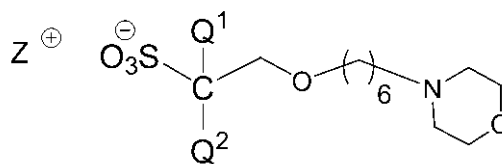
(b1-s-14)



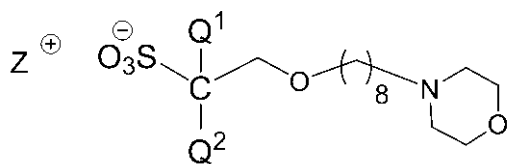
(b1-s-15)



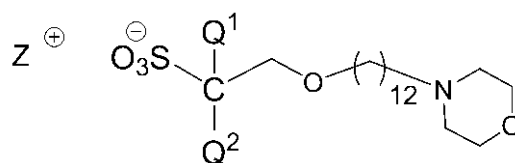
(b1-s-16)



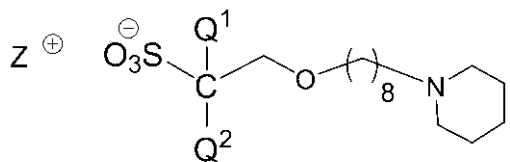
(b1-s-17)



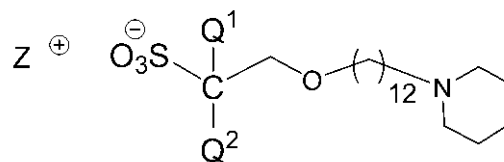
(b1-s-18)



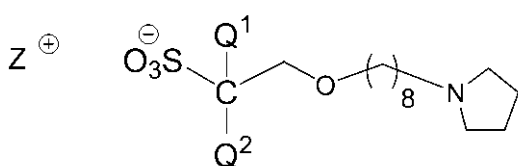
(b1-s-19)



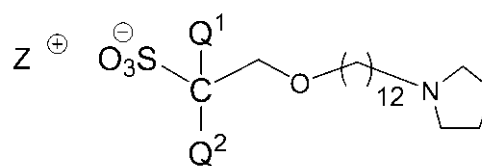
(b1-s-20)



(b1-s-21)

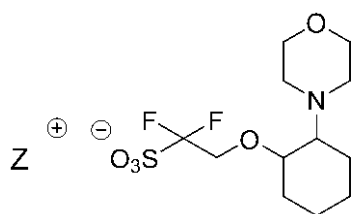


(b1-s-22)

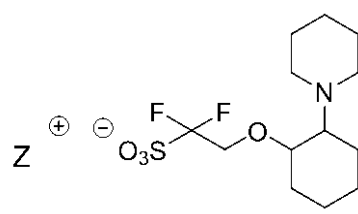


(b1-s-23)

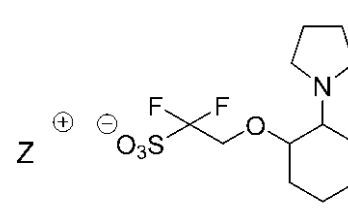
【 0 0 8 6 】



(b1-s-24)



(b1-s-25)



(b1-s-26)

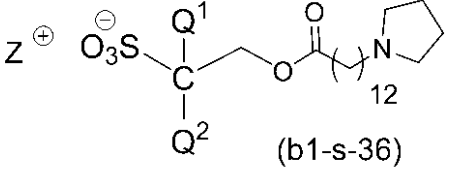
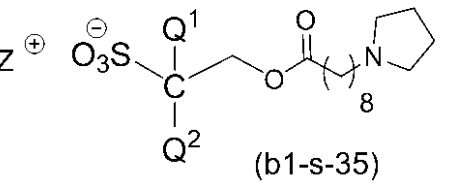
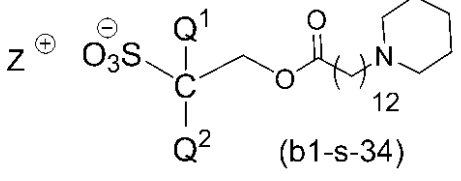
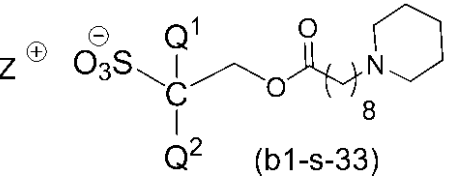
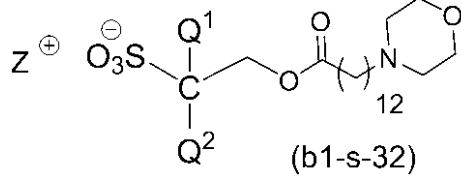
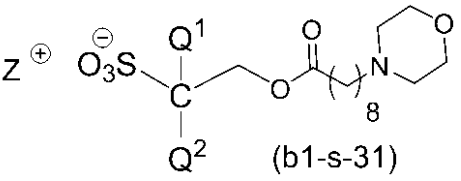
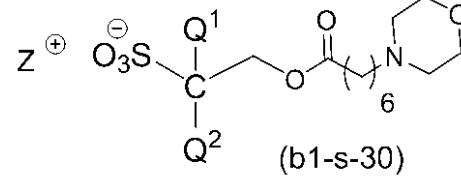
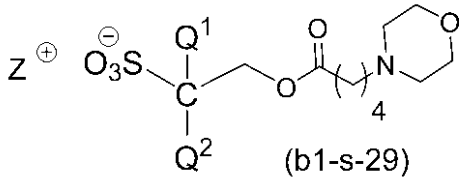
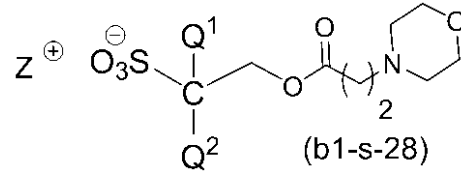
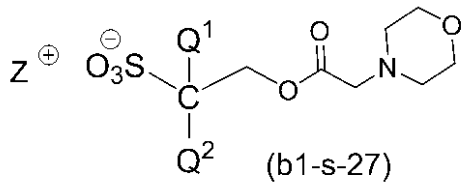
【 0 0 8 7 】

10

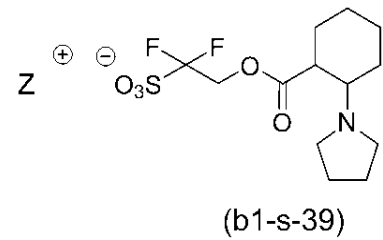
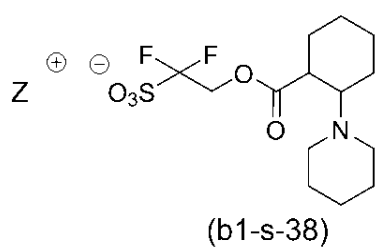
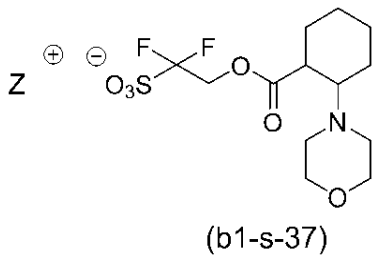
20

30

40



## 【 0 0 8 8 】



## 【 0 0 8 9 】

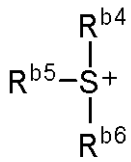
式 ( I I ) で表される酸発生剤に含まれるカチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、有機ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、以下の式 ( b 2 - 1 )、式 ( b 2 - 2 )、式 ( b 2 - 3 ) 及び式 ( b 2 - 4 ) のいずれかで表される有機カチオンである。

10

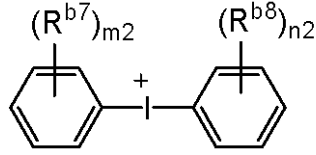
20

30

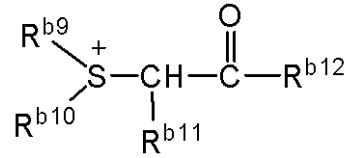
40



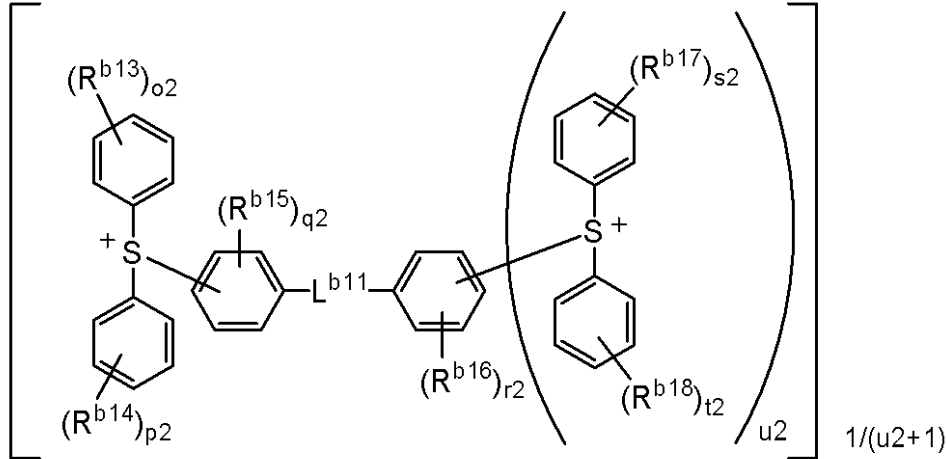
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

## 【0090】

式(b2-1)～式(b2-4)において、

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

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

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に0～5の整数を表し、 $m2$ が2以上であるとき、複数の $R^{b7}$ は同一又は相異なり、 $n2$ が2以上であるとき、複数の $R^{b8}$ は同一又は相異なる。

## 【0091】

$R^{b9}$ 及び $R^{b10}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表すか、 $R^{b9}$ と $R^{b10}$ とは、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して3員環～12員環(好ましくは3員環～7員環)を形成する。該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

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

$R^{b9}$ ～ $R^{b11}$ のアルキル基は、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3～18、より好ましくは炭素数4～12である。

$R^{b12}$ は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表す。該芳香族炭化水素基は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数1～12のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

$R^{b11}$ と $R^{b12}$ とは、それらが結合する-CH-CO-とともに3員環～12員環(好ま

10

20

30

40

50

しくは3員環～7員環)を形成していてもよく、該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

【0092】

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

$L^{b11}$ は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$o_2$ 、 $p_2$ 、 $s_2$ 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。

$o_2 \sim t_2$ のいずれかが2以上であるとき、それぞれ、複数の $R^{b13} \sim R^{b18}$ は、同一又は相異なる。

10

【0093】

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などが挙げられる。

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などが挙げられる。

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。

20

【0094】

$R^{b9} \sim R^{b12}$ のアルキル基は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基などが好ましい。

$R^{b9} \sim R^{b11}$ の脂環式炭化水素基は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基及びイソボルニル基などが好ましい。

30

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

$R^{b12}$ の芳香族炭化水素基とアルキル基が結合したものは、典型的にはアラルキル基である。

$R^{b9}$ と $R^{b10}$ とが結合して形成する環としては、例えば、チオラン-1-イウム環(テトラヒドロチオフェニウム環)、チアン-1-イウム環及び1,4-オキサチアン-4-イウム環などが挙げられる。

40

$R^{b11}$ と $R^{b12}$ とが結合して形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環及びオキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0095】

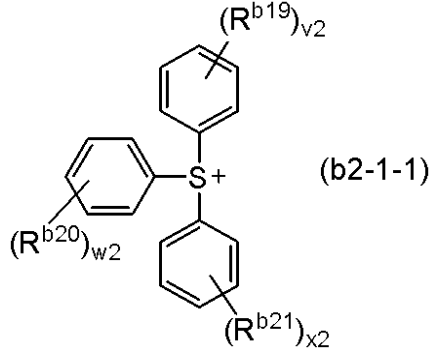
式(b2-1)～式(b2-4)で表される有機カチオンの具体例は、特開2010-204646号公報に記載されたものを挙げるができる。

【0096】

例示した有機カチオンの中でも、カチオン(b2-1)が好ましく、以下の式(b2-1-1)で表される有機カチオン〔以下、「カチオン(b2-1-1)」という場合がある〕がより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2$

50

=  $w_2 = x_2 = 0$  である。) 、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。) がさらに好ましい。



10

式 (b2-1-1) 中、

$R^{b19} \sim R^{b21}$  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 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基、アルコキシ基及び脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 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い。

20

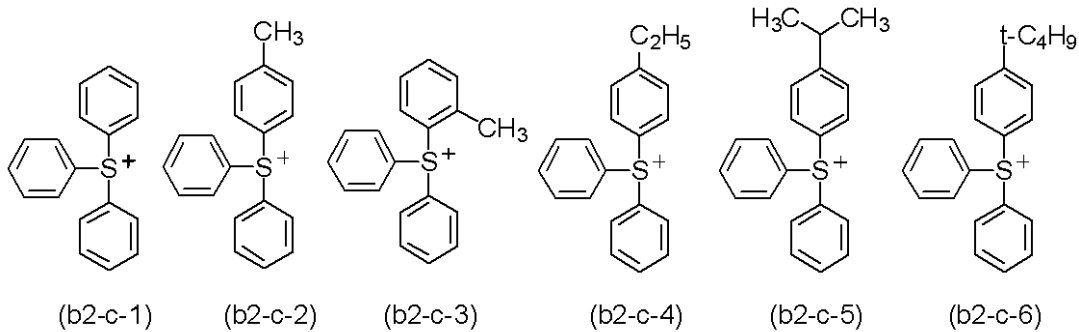
$v_2$ 、 $w_2$  及び  $x_2$  は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数 (好ましくは 0 又は 1) を表す。

$v_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b19}$  は同一又は相異なり、 $w_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b20}$  は同一又は相異なり、 $x_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b21}$  は同一又は相異なる。

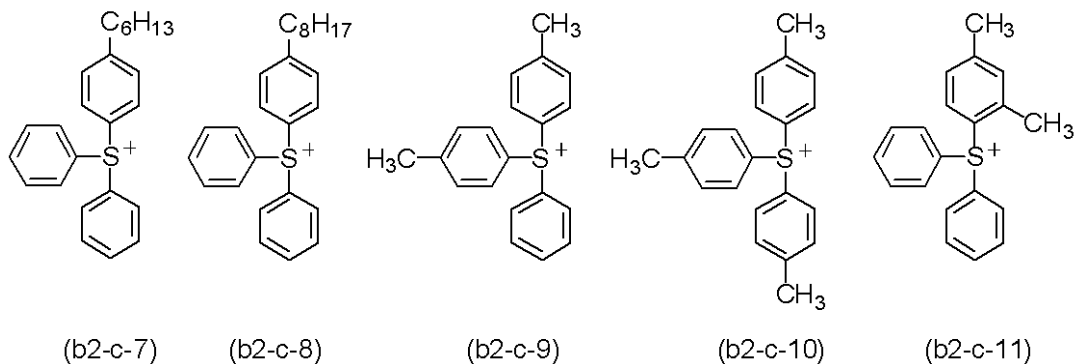
なかでも、 $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及び  $R^{b21}$  は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子 (より好ましくはフッ素原子)、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基である。

【0097】

カチオン (b2-1-1) としては、以下のカチオンが挙げられる。

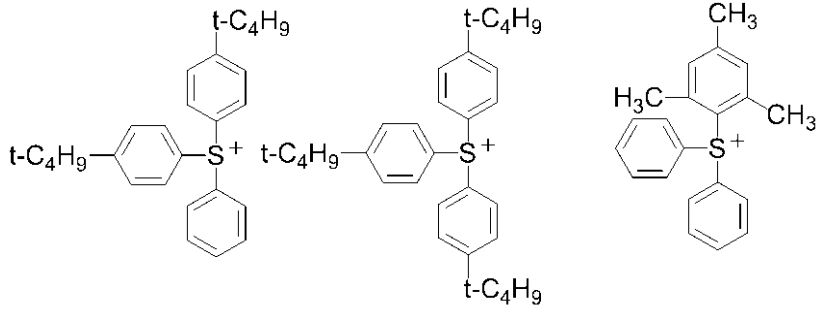


30



40

【0098】



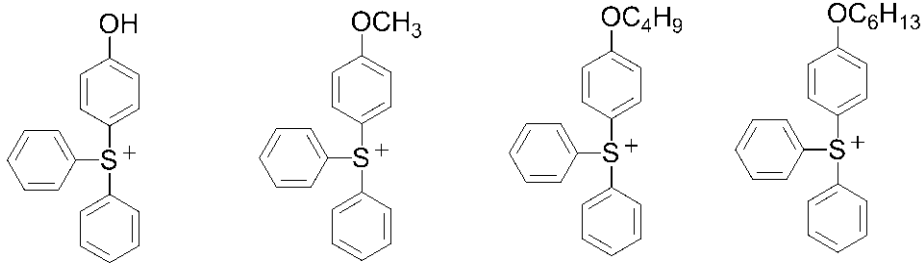
(b2-c-12)

(b2-c-13)

(b2-c-14)

10

【 0 0 9 9 】



(b2-c-15)

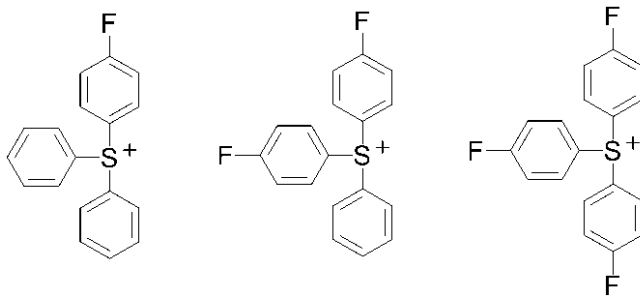
(b2-c-16)

(b2-c-17)

(b2-c-18)

20

【 0 1 0 0 】



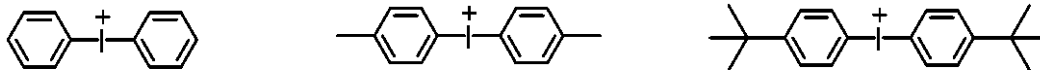
(b2-c-19)

(b2-c-20)

30

【 0 1 0 1 】

カチオン ( b 2 - 2 ) としては、以下のものが挙げられる。



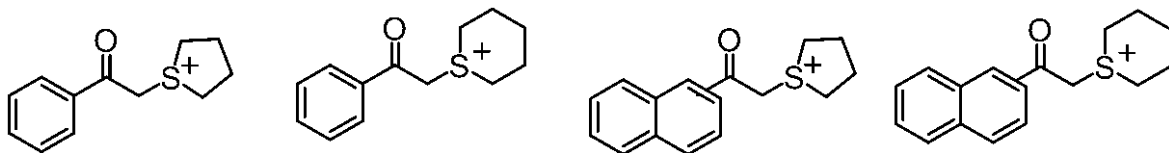
(b2-c-21)

(b2-c-22)

(b2-c-23)

【 0 1 0 2 】

カチオン ( b 2 - 3 ) としては、以下のものが挙げられる。



(b2-c-24)

(b2-c-25)

(b2-c-26)

(b2-c-27)

40

【 0 1 0 3 】

式 ( I I ) で表される酸発生剤は、スルホン酸アニオン及び有機カチオンを組合せた塩である。スルホン酸アニオンと有機カチオンとは任意に組み合わせることができる。この

50

ようなスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組み合わせを以下の表に示す。なお、表において、式 (b 1 - s - 1) で表されるスルホン酸アニオンなどを、その式番号に応じて、「(b 1 - s - 1)」などと表し、式 (b 2 - c - 1) で表される有機カチオンなどを、その式番号に応じて、「(b 2 - c - 1)」などと表す。

【0104】

【表1】

酸発生剤	アニオン	カチオン
(I I - 1)	(b 1 - s - 1)	(b 2 - c - 1)
(I I - 2)	(b 1 - s - 2)	(b 2 - c - 1)
(I I - 3)	(b 1 - s - 3)	(b 2 - c - 1)
(I I - 4)	(b 1 - s - 4)	(b 2 - c - 1)
(I I - 5)	(b 1 - s - 5)	(b 2 - c - 1)
(I I - 6)	(b 1 - s - 6)	(b 2 - c - 1)
(I I - 7)	(b 1 - s - 7)	(b 2 - c - 1)
(I I - 8)	(b 1 - s - 8)	(b 2 - c - 1)
(I I - 9)	(b 1 - s - 9)	(b 2 - c - 1)
(I I - 10)	(b 1 - s - 10)	(b 2 - c - 1)
(I I - 11)	(b 1 - s - 11)	(b 2 - c - 1)
(I I - 12)	(b 1 - s - 12)	(b 2 - c - 1)
(I I - 13)	(b 1 - s - 13)	(b 2 - c - 1)
(I I - 14)	(b 1 - s - 14)	(b 2 - c - 1)
(I I - 15)	(b 1 - s - 15)	(b 2 - c - 1)
(I I - 16)	(b 1 - s - 16)	(b 2 - c - 1)
(I I - 17)	(b 1 - s - 17)	(b 2 - c - 1)
(I I - 18)	(b 1 - s - 18)	(b 2 - c - 1)
(I I - 19)	(b 1 - s - 19)	(b 2 - c - 1)
(I I - 20)	(b 1 - s - 20)	(b 2 - c - 1)
(I I - 21)	(b 1 - s - 21)	(b 2 - c - 1)
(I I - 22)	(b 1 - s - 22)	(b 2 - c - 1)
(I I - 23)	(b 1 - s - 23)	(b 2 - c - 1)
(I I - 24)	(b 1 - s - 24)	(b 2 - c - 1)
(I I - 25)	(b 1 - s - 25)	(b 2 - c - 1)
(I I - 26)	(b 1 - s - 26)	(b 2 - c - 1)
(I I - 27)	(b 1 - s - 27)	(b 2 - c - 1)
(I I - 28)	(b 1 - s - 28)	(b 2 - c - 1)
(I I - 29)	(b 1 - s - 29)	(b 2 - c - 1)
(I I - 30)	(b 1 - s - 30)	(b 2 - c - 1)
(I I - 31)	(b 1 - s - 31)	(b 2 - c - 1)
(I I - 32)	(b 1 - s - 32)	(b 2 - c - 1)
(I I - 33)	(b 1 - s - 33)	(b 2 - c - 1)
(I I - 34)	(b 1 - s - 34)	(b 2 - c - 1)
(I I - 35)	(b 1 - s - 35)	(b 2 - c - 1)
(I I - 36)	(b 1 - s - 36)	(b 2 - c - 1)
(I I - 37)	(b 1 - s - 37)	(b 2 - c - 1)
(I I - 38)	(b 1 - s - 38)	(b 2 - c - 1)
(I I - 39)	(b 1 - s - 39)	(b 2 - c - 1)

10

20

30

40

50

【 0 1 0 5 】

【表 2】

酸発生剤 ( I I )	スルホン酸アニオン	有機カチオン
( I I - 4 0 )	( b 1 - s - 1 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 1 )	( b 1 - s - 2 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 2 )	( b 1 - s - 3 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 3 )	( b 1 - s - 4 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 4 )	( b 1 - s - 5 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 5 )	( b 1 - s - 6 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 6 )	( b 1 - s - 7 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 7 )	( b 1 - s - 8 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 8 )	( b 1 - s - 9 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 4 9 )	( b 1 - s - 1 0 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 0 )	( b 1 - s - 1 1 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 1 )	( b 1 - s - 1 2 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 2 )	( b 1 - s - 1 3 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 3 )	( b 1 - s - 1 4 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 4 )	( b 1 - s - 1 5 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 5 )	( b 1 - s - 1 6 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 6 )	( b 1 - s - 1 7 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 7 )	( b 1 - s - 1 8 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 8 )	( b 1 - s - 1 9 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 5 9 )	( b 1 - s - 2 0 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 0 )	( b 1 - s - 2 1 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 1 )	( b 1 - s - 2 2 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 2 )	( b 1 - s - 2 3 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 3 )	( b 1 - s - 2 4 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 4 )	( b 1 - s - 2 5 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 5 )	( b 1 - s - 2 6 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 6 )	( b 1 - s - 2 7 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 7 )	( b 1 - s - 2 8 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 8 )	( b 1 - s - 2 9 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 6 9 )	( b 1 - s - 3 0 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 0 )	( b 1 - s - 3 1 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 1 )	( b 1 - s - 3 2 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 2 )	( b 1 - s - 3 3 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 3 )	( b 1 - s - 3 4 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 4 )	( b 1 - s - 3 5 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 5 )	( b 1 - s - 3 6 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 6 )	( b 1 - s - 3 7 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 7 )	( b 1 - s - 3 8 )	( b 2 - c - 1 0 )
( I I - 7 8 )	( b 1 - s - 3 9 )	( b 2 - c - 1 0 )

10

20

30

40

50



【 0 1 0 6 】

【表 3】

酸発生剤 ( I I )	スルホン酸アニオン	有機カチオン
( I I - 7 9 )	( b 1 - s - 1 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 0 )	( b 1 - s - 2 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 1 )	( b 1 - s - 3 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 2 )	( b 1 - s - 4 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 3 )	( b 1 - s - 5 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 4 )	( b 1 - s - 6 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 5 )	( b 1 - s - 7 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 6 )	( b 1 - s - 8 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 7 )	( b 1 - s - 9 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 8 )	( b 1 - s - 1 0 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 8 9 )	( b 1 - s - 1 1 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 0 )	( b 1 - s - 1 2 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 1 )	( b 1 - s - 1 3 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 2 )	( b 1 - s - 1 4 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 3 )	( b 1 - s - 1 5 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 4 )	( b 1 - s - 1 6 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 5 )	( b 1 - s - 1 7 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 6 )	( b 1 - s - 1 8 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 7 )	( b 1 - s - 1 9 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 8 )	( b 1 - s - 2 0 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 9 9 )	( b 1 - s - 2 1 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 0 )	( b 1 - s - 2 2 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 1 )	( b 1 - s - 2 3 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 2 )	( b 1 - s - 2 4 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 3 )	( b 1 - s - 2 5 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 4 )	( b 1 - s - 2 6 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 5 )	( b 1 - s - 2 7 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 6 )	( b 1 - s - 2 8 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 7 )	( b 1 - s - 2 9 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 8 )	( b 1 - s - 3 0 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 0 9 )	( b 1 - s - 3 1 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 1 0 )	( b 1 - s - 3 2 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 1 1 )	( b 1 - s - 3 3 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 1 2 )	( b 1 - s - 3 4 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 1 3 )	( b 1 - s - 3 5 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 1 4 )	( b 1 - s - 3 6 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 1 5 )	( b 1 - s - 3 7 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 1 6 )	( b 1 - s - 3 8 )	( b 2 - c - 2 1 )
( I I - 1 1 7 )	( b 1 - s - 3 9 )	( b 2 - c - 2 1 )

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

【表 4】

酸発生剤 ( I I )	スルホン酸アニオン	有機カチオン
( I I - 1 1 8 )	( b 1 - s - 1 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 1 9 )	( b 1 - s - 2 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 0 )	( b 1 - s - 3 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 1 )	( b 1 - s - 4 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 2 )	( b 1 - s - 5 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 3 )	( b 1 - s - 6 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 4 )	( b 1 - s - 7 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 5 )	( b 1 - s - 8 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 6 )	( b 1 - s - 9 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 7 )	( b 1 - s - 1 0 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 8 )	( b 1 - s - 1 1 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 2 9 )	( b 1 - s - 1 2 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 0 )	( b 1 - s - 1 3 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 1 )	( b 1 - s - 1 4 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 2 )	( b 1 - s - 1 5 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 3 )	( b 1 - s - 1 6 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 4 )	( b 1 - s - 1 7 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 5 )	( b 1 - s - 1 8 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 6 )	( b 1 - s - 1 9 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 7 )	( b 1 - s - 2 0 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 8 )	( b 1 - s - 2 1 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 3 9 )	( b 1 - s - 2 2 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 0 )	( b 1 - s - 2 3 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 1 )	( b 1 - s - 2 4 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 2 )	( b 1 - s - 2 5 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 3 )	( b 1 - s - 2 6 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 4 )	( b 1 - s - 2 7 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 5 )	( b 1 - s - 2 8 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 6 )	( b 1 - s - 2 9 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 7 )	( b 1 - s - 3 0 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 8 )	( b 1 - s - 3 1 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 4 9 )	( b 1 - s - 3 2 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 5 0 )	( b 1 - s - 3 3 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 5 1 )	( b 1 - s - 3 4 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 5 2 )	( b 1 - s - 3 5 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 5 3 )	( b 1 - s - 3 6 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 5 4 )	( b 1 - s - 3 7 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 5 5 )	( b 1 - s - 3 8 )	( b 2 - c - 2 4 )
( I I - 1 5 6 )	( b 1 - s - 3 9 )	( b 2 - c - 2 4 )

10

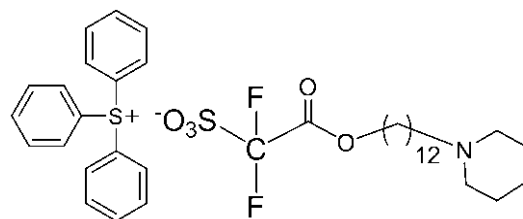
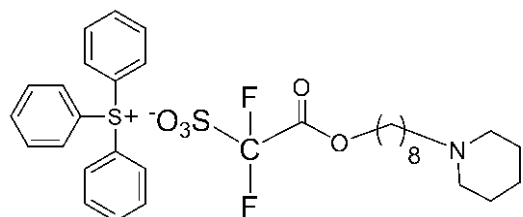
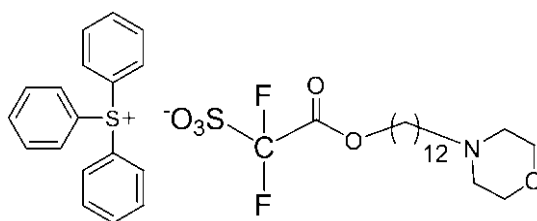
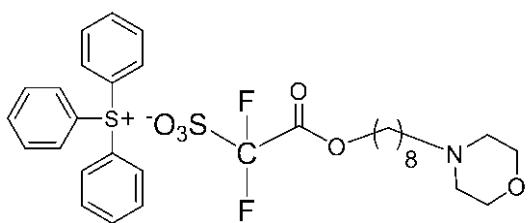
20

30

40

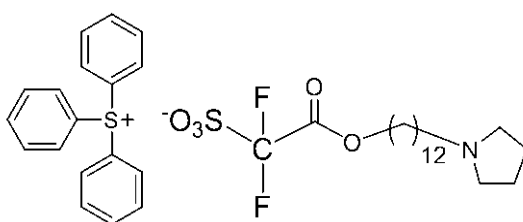
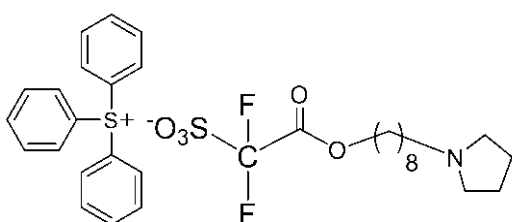
【 0 1 0 8 】

さらに好ましい式 ( I I ) で表される酸発生剤としては、以下のものが挙げられる。

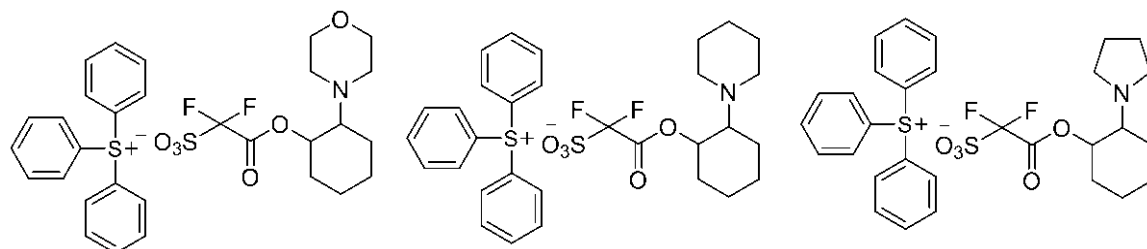


10

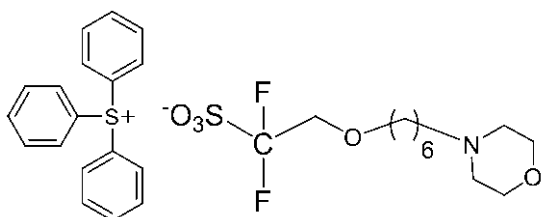
【 0 1 0 9 】



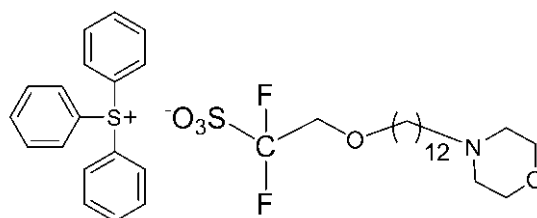
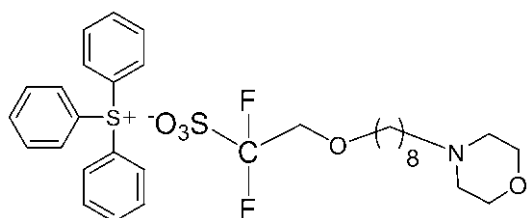
20



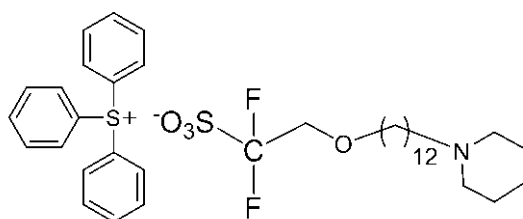
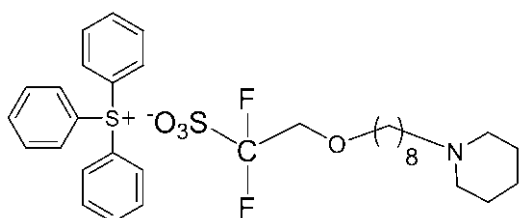
【 0 1 1 0 】



30

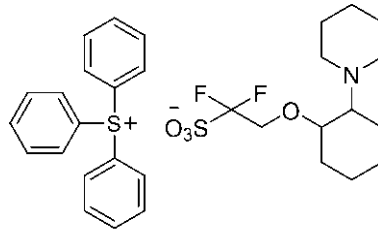
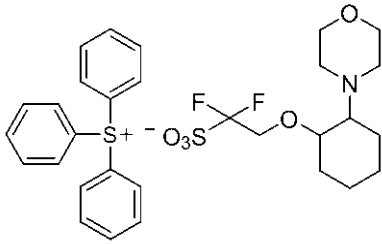
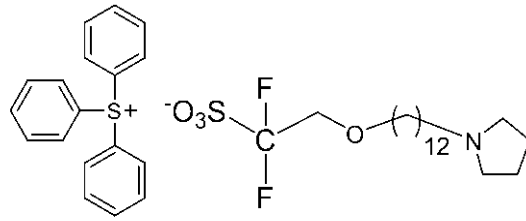
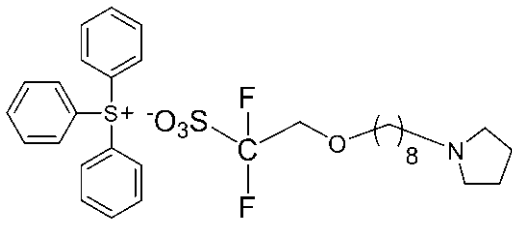


40

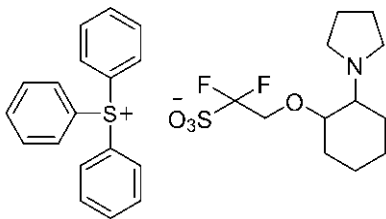


【 0 1 1 1 】

50

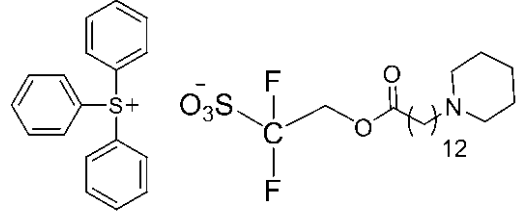
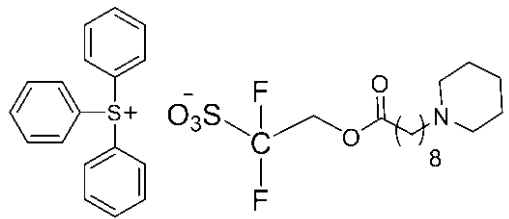
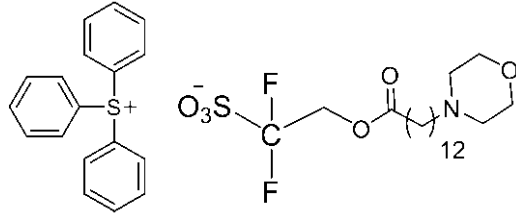
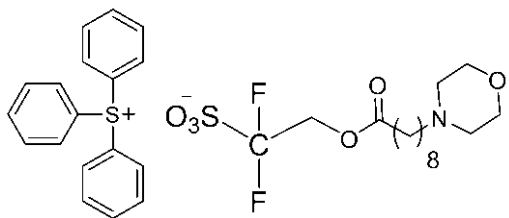


10

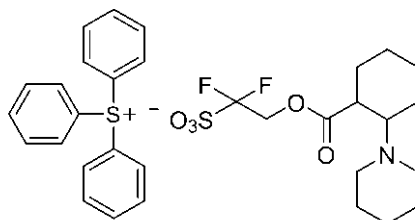
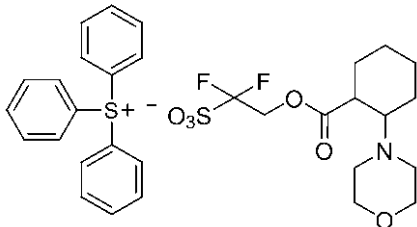


20

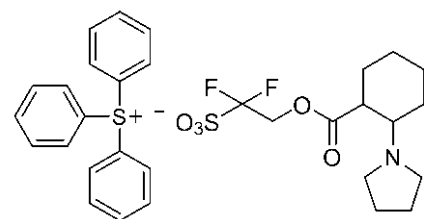
【 0 1 1 2 】



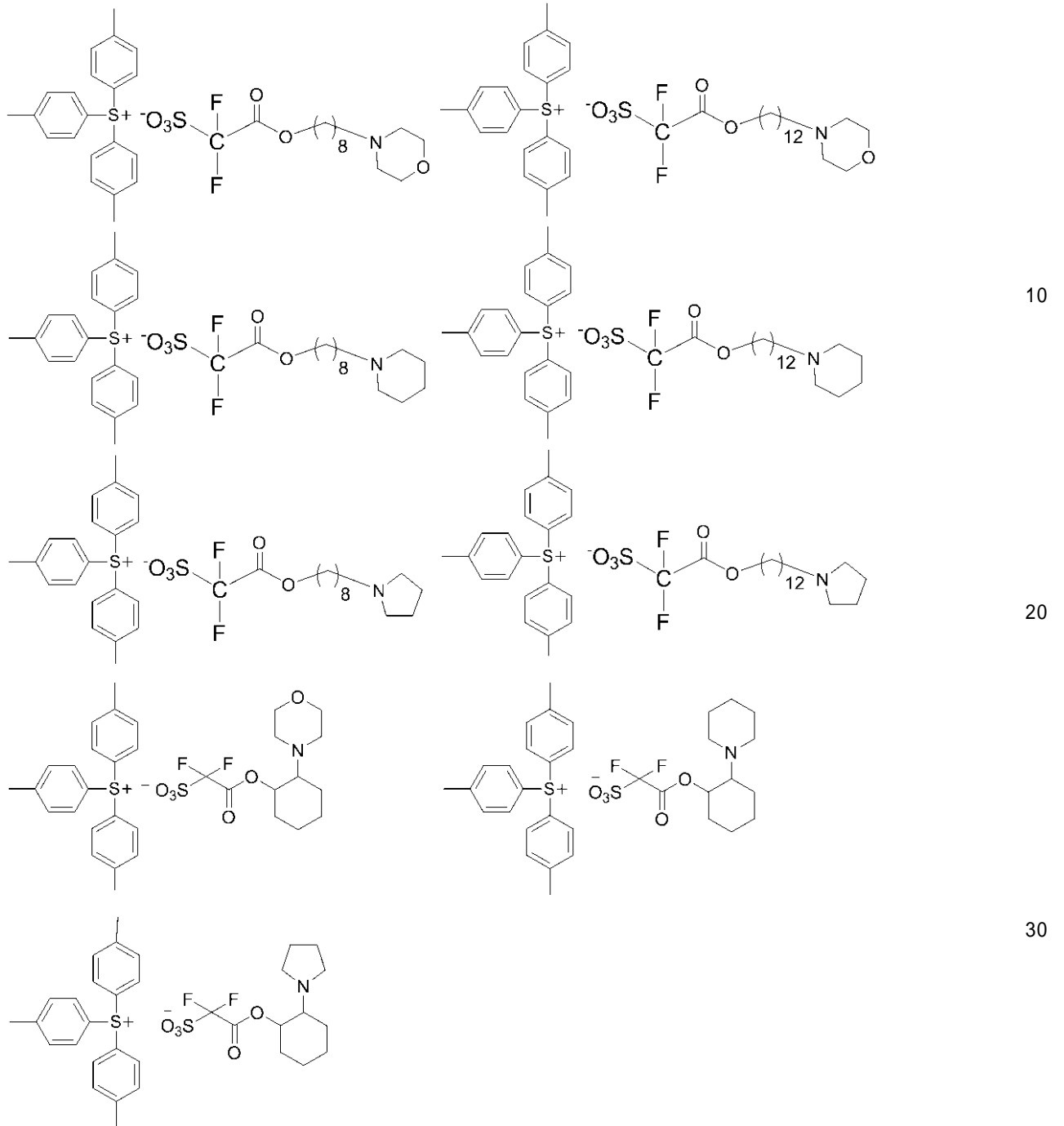
30



40



【 0 1 1 3 】



## 【 0 1 1 4 】

式 ( I I ) で表される酸発生剤は、当該分野で公知の方法又はそれに準じた方法によって製造することができる。

例えば、式 ( I I ) で表される酸発生剤のうち、 $L^1$  が  $* - CO - O - L^a -$  ( \* は  $-C(Q^1)(Q^2)-$  との結合手を表し、 $L^a$  は 2 価の炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基を表す) である式 ( I I a ) で表される塩は、式 ( I I b ) で表される化合物と式 ( I I c ) で表される塩とを触媒下で反応させることにより得ることができる。なお、以下の式における置換基の定義は、特に断りのない限り上記と同じ意味である。

用いる溶媒は、クロロホルム等が挙げられる。触媒としては、リチウムアミド等が挙げられる。

式 ( I I b ) で表される化合物としては、4 - ( 8 - ヒドロキシオクチル ) モルホリン、4 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) モルホリン等が挙げられる。

式 ( I I c ) で表される塩は、例えば、特開 2 0 0 8 - 1 3 5 5 1 号公報に記載された方法で合成することができる。

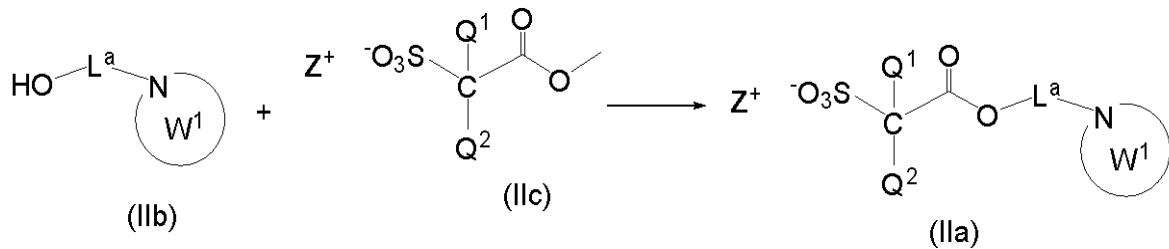
10

20

30

40

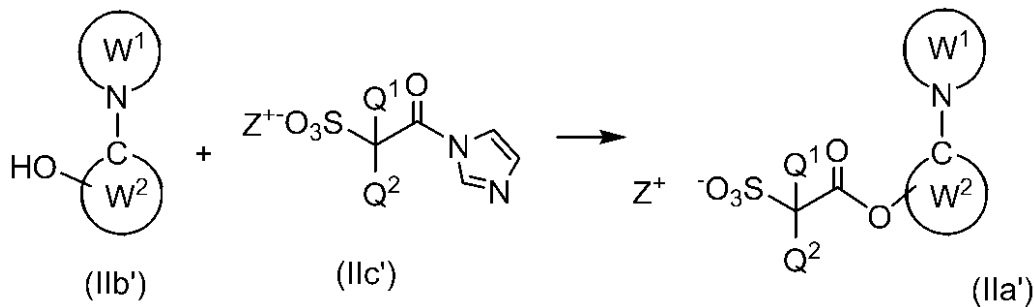
50



## 【0115】

特に、例えば、式(II)で表される酸発生剤のうち、 $\text{L}^1$ が $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^a-$ であり、かつ $\text{L}^a$ が2個の脂環式炭化水素である式(IIa')で表される塩は、式(IIb')で表される化合物と式(IIc')で表される塩とを触媒下で反応させることにより得ることができる。用いる溶媒は、クロロホルム等が挙げられる。

10



20

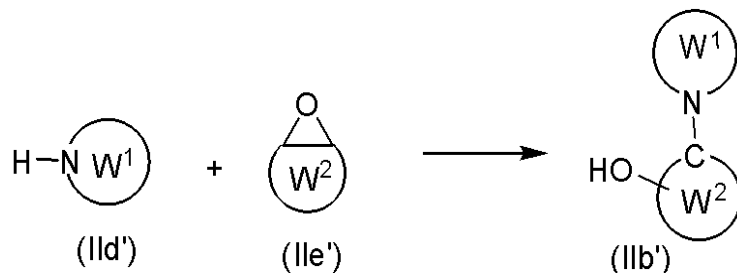
式中、 $\text{W}^2$ は、2個の脂環式炭化水素基を表す。

## 【0116】

式(IIb')で表される化合物は、式(II d')で表される化合物と式(II e')で表される化合物とを反応させることにより、得ることができる。

式(II d')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(II e')で表される化合物としては、1,2-エポキシシクロヘキサン等が挙げられる。



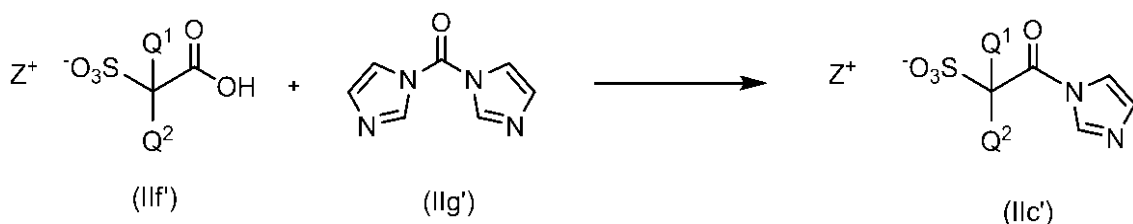
30

## 【0117】

式(IIc')で表される化合物は、式(II f')で表される塩と式(II g')で表される化合物とを反応させることにより、得ることができる。

式(II f')で表される塩は、例えば、特開2008-13551号公報に記載された方法で合成することができる。

40



## 【0118】

式(II)で表される酸発生剤は、単独でも複数種を併用してもよい。

また、本発明のレジスト組成物の酸発生剤は、上述した式(II)で表される酸発生剤以外の酸発生剤を含有していてもよい。つまり、本発明のレジスト組成物は、式(II)

50

で表される酸発生剤と、式 ( I I ) で表される酸発生剤とは異なり、複素環を含まない、他の酸発生剤 ( 以下「酸発生剤 ( B ) 」という場合がある ) を含有していてもよい。

【 0 1 1 9 】

< 酸発生剤 ( B ) >

酸発生剤 ( B ) 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 4 - スルホネート )、スルホン類 ( 例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン ) 等が含まれる。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。

10

【 0 1 2 0 】

酸発生剤 ( B ) としては、例えば特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号、米国特許第 3 , 7 7 9 , 7 7 8 号、米国特許第 3 , 8 4 9 , 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、欧州特許第 1 2 6 , 7 1 2 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。

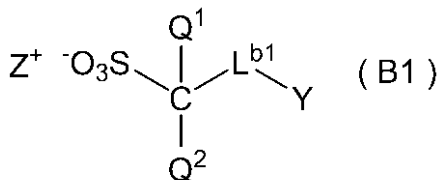
20

また、公知の方法によって製造された化合物を使用してもよい。

【 0 1 2 1 】

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 ( B 1 ) で表されるスルホン酸塩である。

【 0 1 2 2 】



30

[ 式 ( B 1 ) 中、

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

L<sup>b1</sup> は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 1 7 の飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - C H<sub>2</sub> - は、- O - 又は - C O - で置き換わっていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基を表し、前記アルキル基及び前記脂環式炭化水素基に含まれる - C H<sub>2</sub> - は、- O - 、- S O<sub>2</sub> - 又は - C O - で置き換わっていてもよい。

40

Z<sup>+</sup> は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 2 3 】

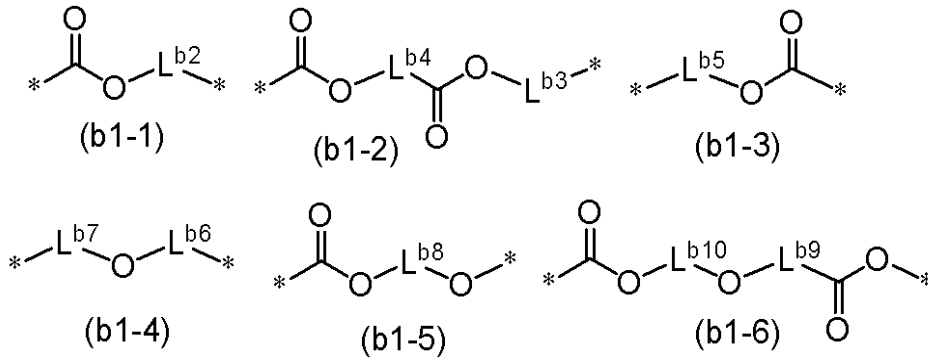
式 ( B 1 ) では、Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【 0 1 2 4 】

L<sup>b1</sup> の飽和炭化水素基に含まれる - C H<sub>2</sub> - が - O - 又は - C O - で置き換わった基としては、例えば、式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 6 ) が挙げられる。なお、式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 6 ) は、その左右を式 ( B 1 ) に合わせて記載しており、左側で C ( Q<sup>1</sup> ) ( Q<sup>2</sup> ) - と結合し、右側で - Y と結合する。以下の式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 6 ) の具体例も同様である。

50

## 【 0 1 2 5 】



10

式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 6 ) 中、

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

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

$\text{L}^{\text{b}4}$  は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し  $\text{L}^{\text{b}3}$  及び  $\text{L}^{\text{b}4}$  の炭素数上限は 13 である。

$\text{L}^{\text{b}5}$  は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}6}$  及び  $\text{L}^{\text{b}7}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し  $\text{L}^{\text{b}6}$  及び  $\text{L}^{\text{b}7}$  の炭素数上限は 16 である。

$\text{L}^{\text{b}8}$  は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

20

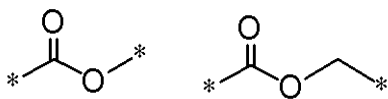
$\text{L}^{\text{b}9}$  及び  $\text{L}^{\text{b}10}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し  $\text{L}^{\text{b}9}$  及び  $\text{L}^{\text{b}10}$  の炭素数上限は 12 である。

## 【 0 1 2 6 】

なかでも、 $\text{L}^{\text{b}1}$  は、好ましくは式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 4 ) のいずれか、より好ましくは式 ( b 1 - 1 ) 又は式 ( b 1 - 2 )、さらに好ましくは式 ( b 1 - 1 ) で表される 2 価の基であり、特に好ましくは、 $\text{L}^{\text{b}2}$  が単結合又は  $-\text{CH}_2-$  である式 ( b 1 - 1 ) で表される 2 価の基である。

## 【 0 1 2 7 】

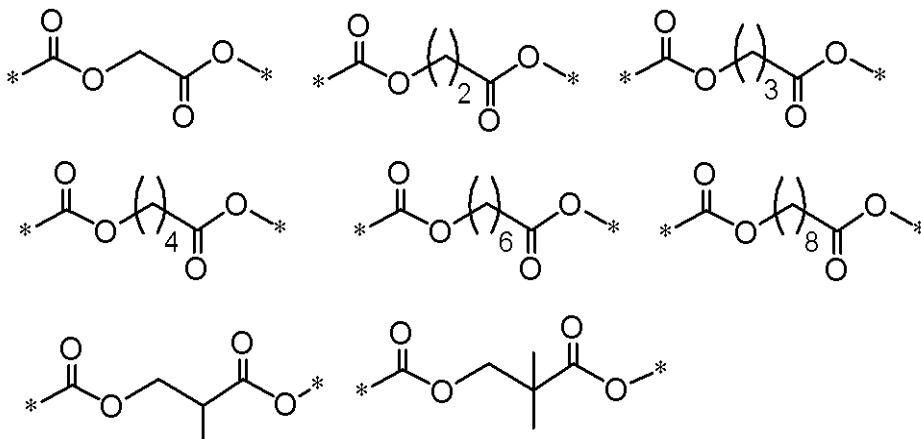
式 ( b 1 - 1 ) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

## 【 0 1 2 8 】

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

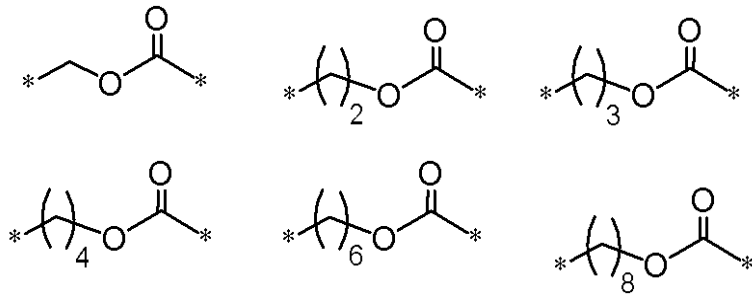


40

## 【 0 1 2 9 】

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

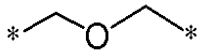




## 【0130】

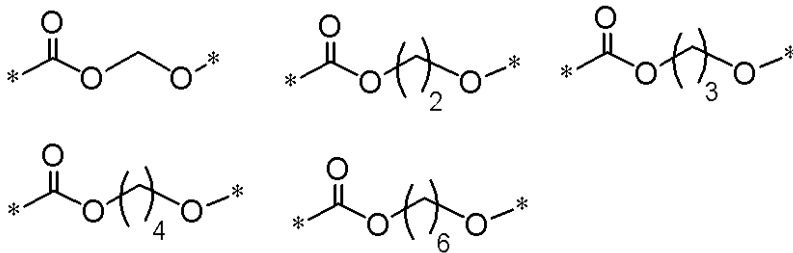
式 (b1-4) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10



## 【0131】

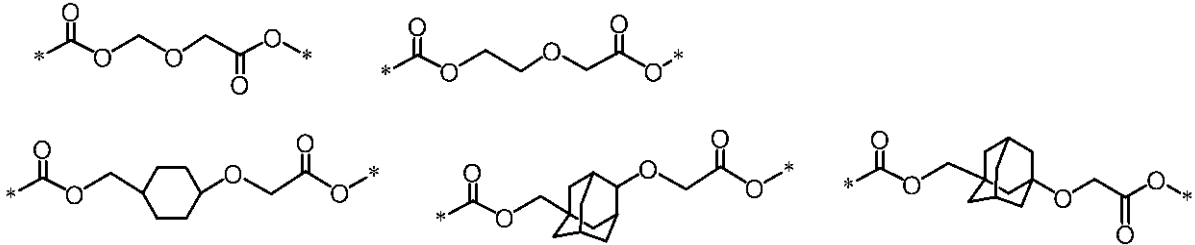
式 (b1-5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

## 【0132】

式 (b1-6) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

## 【0133】

Y のアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基、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  $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$  基 (式中、 $R^{b1}$  は、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。j2 は、0 ~ 4 の整数を表す) などが挙げられる。Y の置換基であるアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基等が挙げられる。

40

## 【0134】

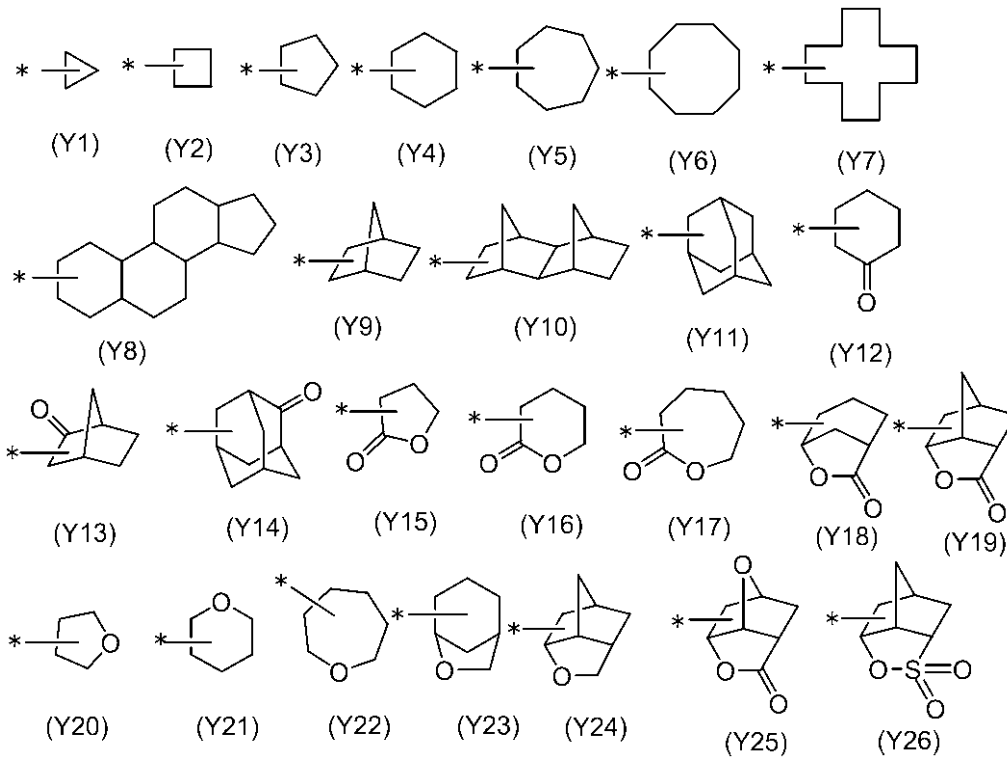
ヒドロキシ基含有アルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

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

## 【0135】

Y の脂環式炭化水素基としては、以下の式 (Y1) ~ 式 (Y26) で表される基が挙げられる。

50



10

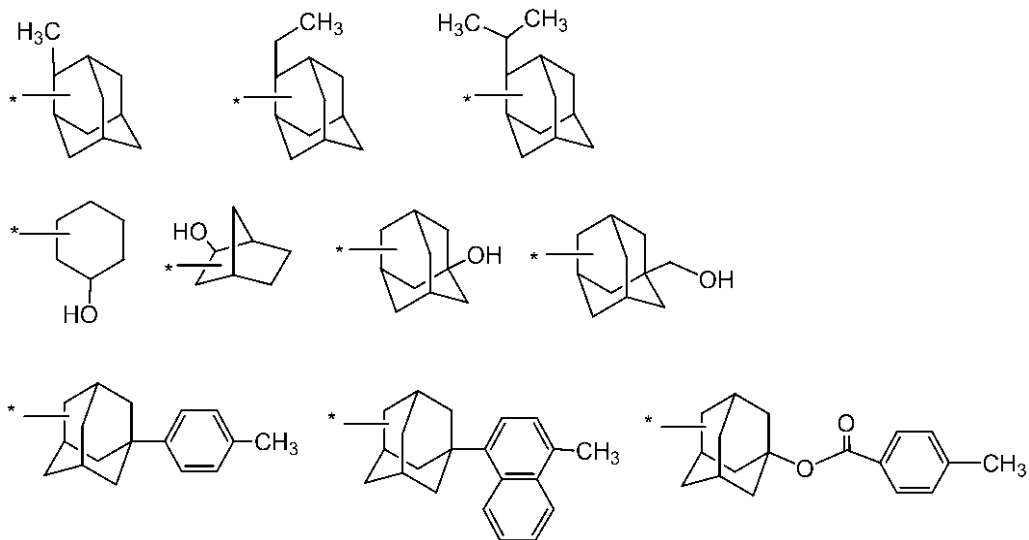
20

## 【 0 1 3 6 】

なかでも、好ましくは式 ( Y 1 ) ~ 式 ( Y 1 9 ) のいずれかで表される基であり、より好ましくは式 ( Y 1 1 )、式 ( Y 1 4 )、式 ( Y 1 5 ) 又は式 ( Y 1 9 ) で表される基であり、さらに好ましくは式 ( Y 1 1 ) 又は式 ( Y 1 4 ) で表される基である。

## 【 0 1 3 7 】

Y としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

40

## 【 0 1 3 8 】

なお、Y がアルキル基であり、かつ L<sup>b</sup> 1 が炭素数 1 ~ 17 の 2 価の脂肪族炭化水素基である場合、Y と結合する該 2 価の脂肪族炭化水素基のメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていることが好ましい。この場合、Y のアルキル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わらない。

## 【 0 1 3 9 】

Y は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基 ( 例えば、オキソ基、ヒドロキシ基等 ) を有していてもよいアダマンチル基であり、さら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

50

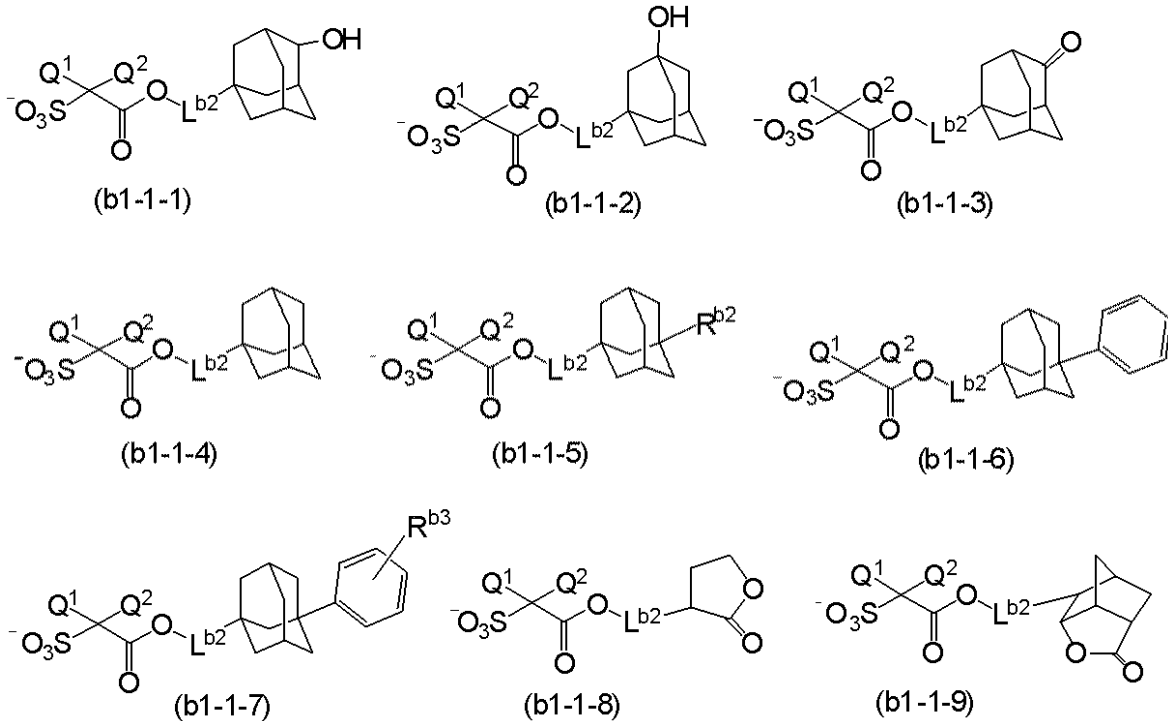
キソアダマンチル基である。

【0140】

式(B1)で表されるスルホン酸塩におけるスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、式(b1-1-1)~式(b1-1-9)で表されるアニオンが挙げられる。以下の式においては、符号の定義は上記と同じ意味であり、置換基 $R^{b2}$ 及び $R^{b3}$ は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基(好ましくは、メチル基)を表す。

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。

【0141】



10

20

【0142】

酸発生剤(B)に含まれるカチオンは、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、有機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などが挙げられ、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、有機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、上述した式(b2-1)~式(b2-4)のいずれかで表されるカチオンと同様のものが挙げられる。

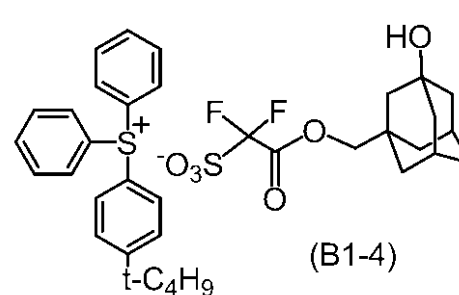
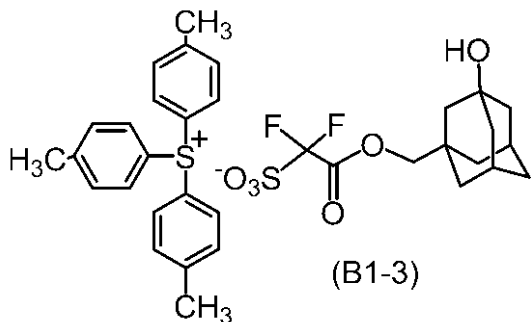
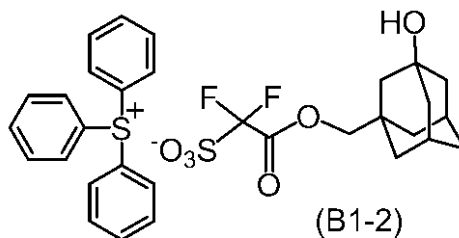
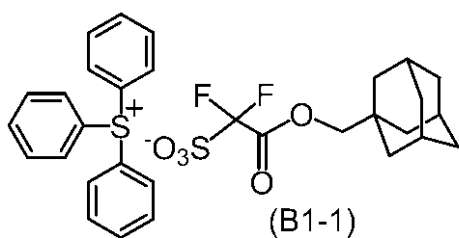
【0143】

酸発生剤(B)としては、例えば、式(B1-1)~式(B1-17)で表されるものが挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオン又はトリトリルスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式(B1-1)、式(B1-2)、式(B1-3)、式(B1-6)、式(B1-7)、式(B1-11)、式(B1-12)、式(B1-13)及び式(B1-14)でそれぞれ表される塩がさらに好ましい。

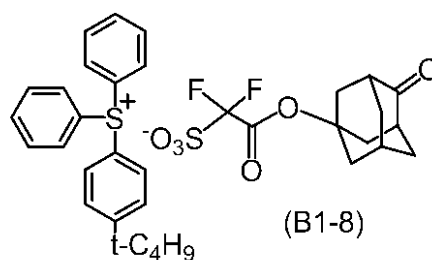
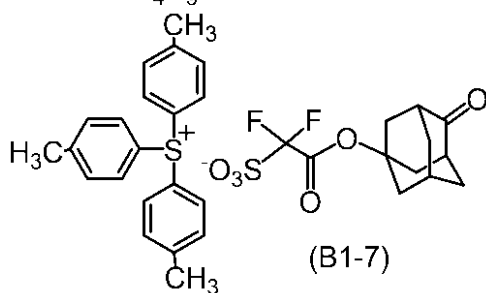
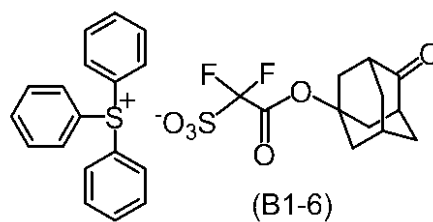
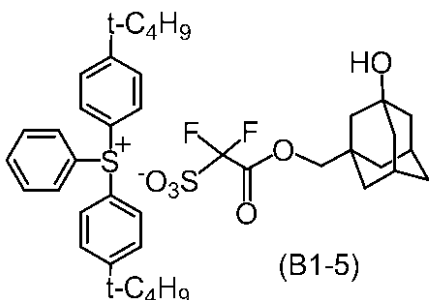
【0144】

30

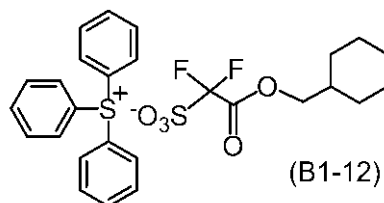
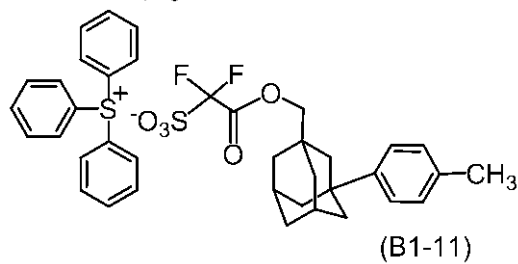
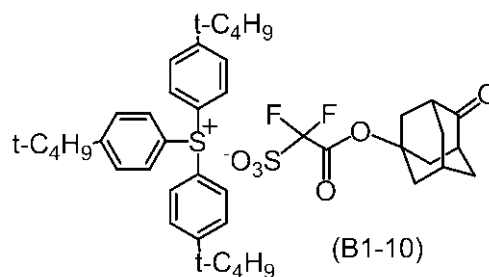
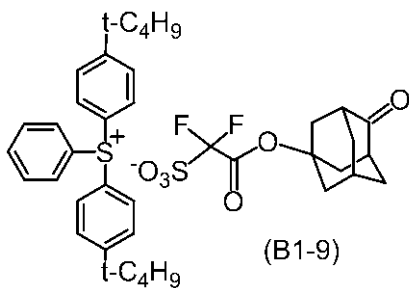
40



【 0 1 4 5 】



【 0 1 4 6 】



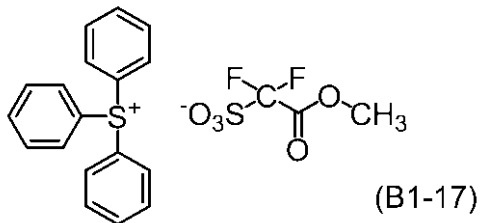
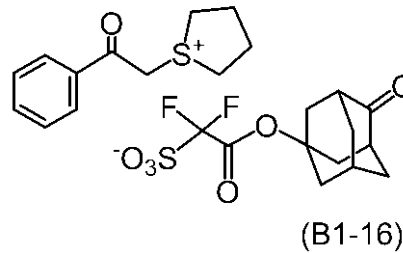
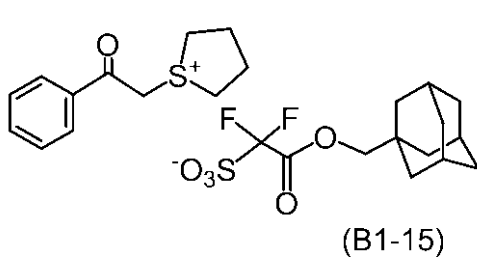
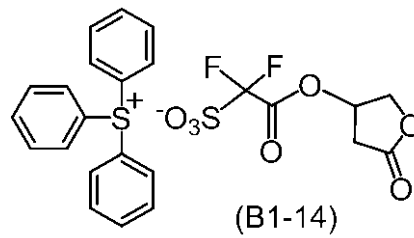
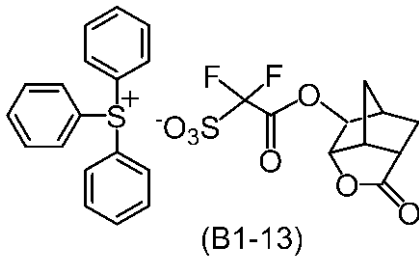
【 0 1 4 7 】

10

20

30

40



## 【0148】

本発明のレジスト組成物においては、酸発生剤として式(I I)で表される酸発生剤のみを含有する場合、式(I I)で表される酸発生剤の含有率は、樹脂(A 2)に対して、好ましくは1質量%以上(より好ましくは3質量%以上)、好ましくは30質量%以下(より好ましくは25質量%以下)である。

本発明のレジスト組成物が式(I I)で表される酸発生剤と酸発生剤(B)とを含有する場合には、式(I I)で表される酸発生剤と酸発生剤(B)との合計含有率は、樹脂(A 2)に対して、好ましくは1質量%以上(より好ましくは3質量%以上)、好ましくは40質量%以下(より好ましくは35質量%以下)である。

また、式(I I)で表される酸発生剤とその他の酸発生剤との含有量の比(質量)は、例えば、1:99~99:1、好ましくは3:97~50:50、より好ましくは5:95~30:70である。

## 【0149】

## 溶剤(E)

本発明のレジスト組成物に含有される溶剤(E)の含有率は、例えばレジスト組成物中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。

## 【0150】

溶剤(E)としては、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルピン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0151】

塩基性化合物(以下「塩基性化合物(C)」という場合がある)

塩基性化合物(C)はクエンチャーとして作用する化合物である。

10

20

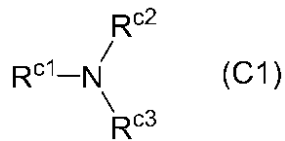
30

40

50

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

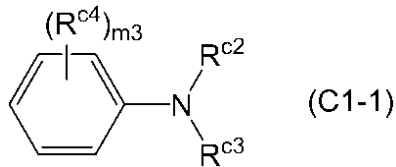
【0152】



10

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

【0153】



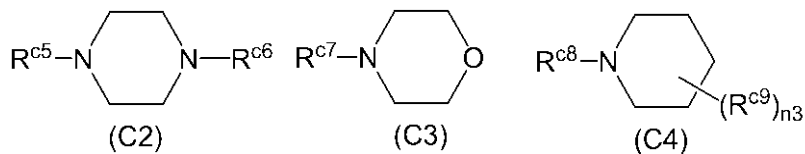
20

[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 の脂環式炭化水素又は炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基を表す。

$m3$  は 0～3 の整数を表し、 $m3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c4}$  は同一又は相異なる。]

【0154】



30

[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。

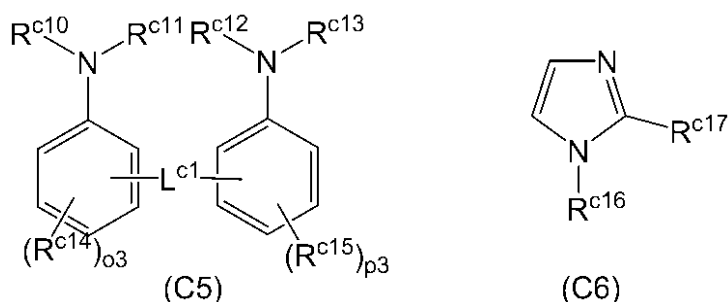
$R^{c9}$  は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基又は炭素数 2～6 のアルカノイル基を表す。

$n3$  は 0～8 の整数を表し、 $n3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c9}$  は同一又は相異なる。]

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

40

【0155】



50

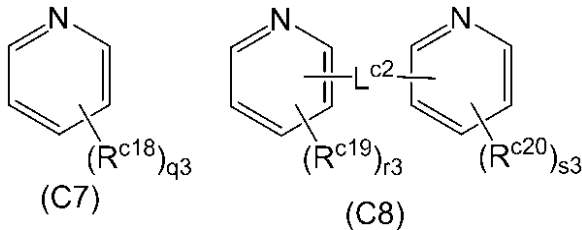
[式(C5)及び式(C6)中、 $R^{c10}$ 、 $R^{c11}$ 、 $R^{c12}$ 、 $R^{c13}$ 及び $R^{c16}$ は、それぞれ独立に、 $R^{c1}$ と同じ意味を表す。

$R^{c14}$ 、 $R^{c15}$ 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以上であるとき、複数の $R^{c14}$ は同一又は相異なり、 $p_3$ が2以上であるとき、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。]

【0156】



10

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

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

20

$L^{c2}$ 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。]

【0157】

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。

30

40

【0158】

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

50

げられる。

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

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

#### 【0159】

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。

#### 【0160】

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

#### 【0161】

その他の成分(以下「その他の成分(F)」という場合がある)

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、その他の成分(F)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、溶解抑制剤、界面活性剤、安定剤、染料等を利用できる。

#### 【0162】

<レジスト組成物の調製>

本発明のレジスト組成物は、樹脂(A1)及び樹脂(A2)を含む樹脂(A)及び酸発生剤、並びに必要に応じて用いられる溶剤(E)、塩基性化合物(C)及びその他の成分(F)を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10~40の範囲から、樹脂など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、攪拌混合などを用いることができる。

各成分を混合した後は、孔径0.003~0.2μm程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

#### 【0163】

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) 組成物層を露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

#### 【0164】

レジスト組成物の基体上への塗布は、スピナー等、通常、用いられる装置によって行うことができる。

#### 【0165】

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

10

20

30

40

50



ク)により行うか、あるいは減圧装置を用いて行い、溶剤が除去された組成物層を形成する。この場合の温度は、例えば、50～200 程度が好ましい。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$  Pa 程度が好ましい。

【0166】

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)、F<sub>2</sub>エキシマレーザ(波長157nm)のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源(YAG又は半導体レーザ等)からのレーザ光を波長変換して遠紫外域また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。

10

【0167】

露光後の組成物層を、脱保護基反応を促進するために加熱処理(いわゆるポストエクスポージャーバーク)する。加熱温度としては、通常50～200 程度、好ましくは70～150 程度である。

加熱後の組成物層を、現像装置を用いて、通常、アルカリ現像液を利用して現像する。ここで用いられ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。

現像後、超純水でリンスし、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。

20

【0168】

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る。

【実施例】

【0169】

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。

30

樹脂(A)の組成比(樹脂(A)製造に用いた各モノマーに由来する構造単位の、樹脂(A)に対する共重合比)は、重合終了後の反応液における未反応モノマー量を、液体クロマトグラフィーを用いて測定し、得られた結果から重合に用いられたモノマー量を求めることにより算出した。

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求めた値である。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

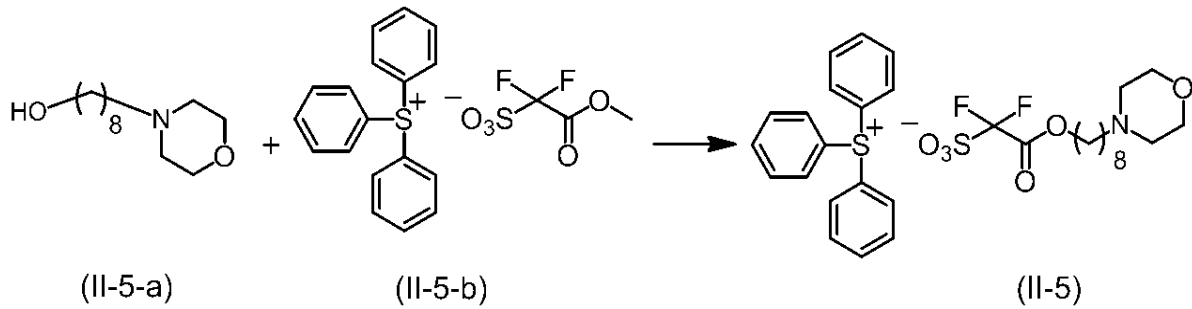
注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン(東ソー社製)

40

【0170】

合成例1：式(II-5)で表される塩の合成



式 (II-5-b) で表される塩を、特開 2008-13551 号公報に記載された方法で合成した。

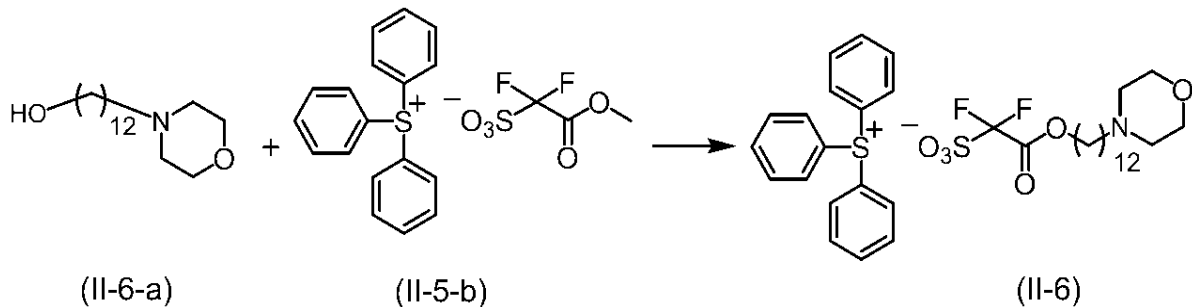
式 (II-5-b) で表される化合物 10.00 部、クロロホルム 60.00 部、式 (II-5-a) で表される化合物 5.71 部、モレキュラーシーブ (商品名: モレキュラーシーブ 5A 和光純薬製) 14.00 部及びリチウムアミド 0.33 部を仕込み、80 で 24 時間加熱還流し、ろ過した。得られたろ液に、3.6% シュウ酸水溶液 15 部を仕込み、攪拌、分液を行った。得られた有機層に、イオン交換水 15 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 6 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル 100 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 200 部を加えて攪拌し、30 分間攪拌し、ろ過することにより、式 (II-5) で表される塩 6.64 部を得た。

MS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 372.1

【0171】

合成例 2 : 式 (II-6) で表される塩の合成



式 (II-5-b) で表される塩を、特開 2008-13551 号公報に記載された方法で合成した。

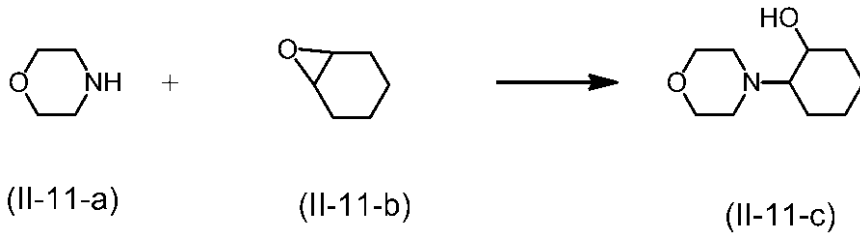
式 (II-5-b) で表される化合物 10.00 部、クロロホルム 60.00 部、式 (II-6-a) で表される化合物 7.20 部、モレキュラーシーブ (商品名: モレキュラーシーブ 5A 和光純薬製) 14.00 部及びリチウムアミド 0.33 部を仕込み、80 で 24 時間加熱還流し、ろ過した。得られたろ液に、3.6% シュウ酸水溶液 15 部を仕込み、攪拌、分液を行った。得られた有機層に、イオン交換水 15 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 6 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル 100 部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 200 部を加えて攪拌し、30 分間攪拌し、ろ過することにより、式 (II-6) で表される塩 6.81 部を得た。

MS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 428.2

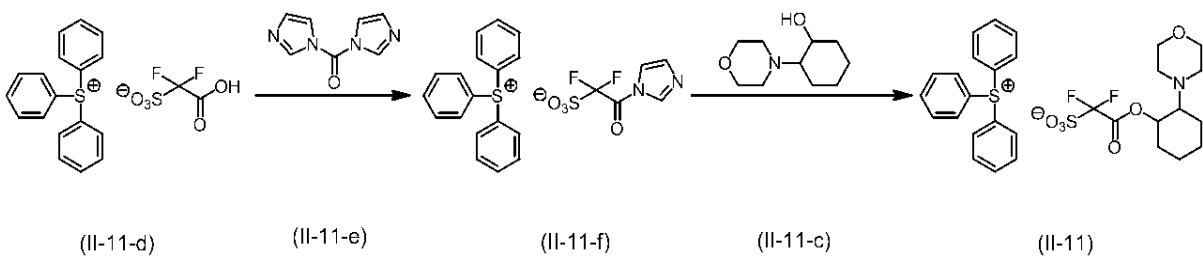
【0172】

合成例 3 : 式 (II-11) で表される塩の合成



式(II-11-a)で表される化合物46.60部、イオン交換水27.54部及び式(II-11-b)で表される化合物50.00部を仕込み、105℃で2時間加熱還流し、23℃まで冷却した。得られた反応液に、飽和水酸化ナトリウム水溶液450部及びtert-ブチルメチルエーテル400部を仕込み、攪拌、分液を行った。得られた有機層に硫酸マグネシウム5.00部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を減圧蒸留し、沸点が、104~107℃/2~3mmHg範囲の液体を分留することにより、式(II-11-c)で表される化合物62.69部を得た。

【0173】



式(II-11-d)で表される塩を、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成した。

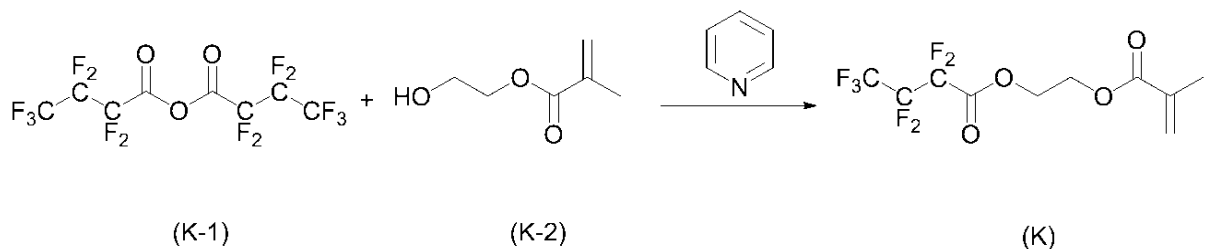
式(II-11-d)で表される塩10.00部及びアセトニトリル60.00部を仕込み、40℃で30分間攪拌した後、式(II-11-e)で表される化合物4.34部を仕込み、50℃で2時間攪拌した。得られた反応物を23℃まで冷却し、ろ過することにより、式(II-11-f)で表される化合物を含む溶液を得た。式(II-11-c)で表される化合物3.78部及びクロロホルム7.57部を仕込み、23℃で1時間攪拌した後、先に得られた式(II-11-f)で表される化合物を含む溶液を仕込み、23℃で1時間攪拌した。得られた反応物を濃縮し、濃縮物にクロロホルム60部及びイオン交換水30部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を6回行った。得られた有機層に活性炭1.00部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル100部を添加して溶解し、濃縮した。得られた残渣にtert-ブチルメチルエーテル200部を加えて攪拌し、30分間攪拌し、ろ過することにより、式(II-11)で表される塩6.03部を得た。

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

MS(ESI(-))Spectrum):  $M^-$  342.1

【0174】

合成例4:〔式(K)で表される化合物の合成〕



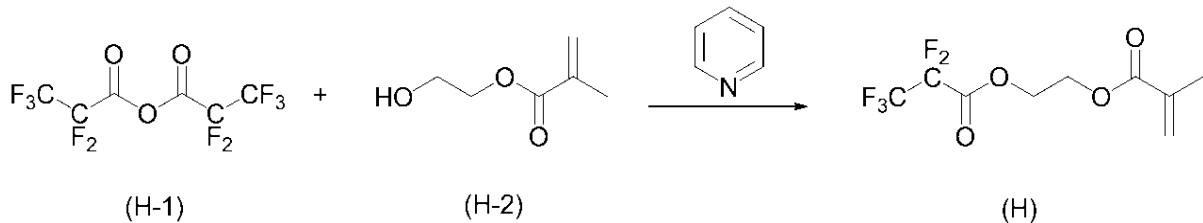
式(K-2)で表される化合物10.00部、テトラヒドロフラン40.00部及びピリジン7.29部を反応器に仕込み、23℃で30分間攪拌し、0℃まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(K-1)で表される化合物33.08部を、

1時間かけて添加し、更に、温度を上げ、23 に到達した時点で、同温度で3時間攪拌した。得られた反応物に、酢酸エチル361.51部及び5%塩酸水溶液20.19部を加え、23 で30分間攪拌した。攪拌し、静置し、分液した。回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液81.42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回収した。回収された有機層に、イオン交換水90.38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水洗した。この水洗操作を5回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮し、式(K)で表される化合物23.40部を得た。

MS(質量分析): 326.0(分子イオンピーク)

【0175】

合成例5:〔式(H)で表される化合物の合成〕

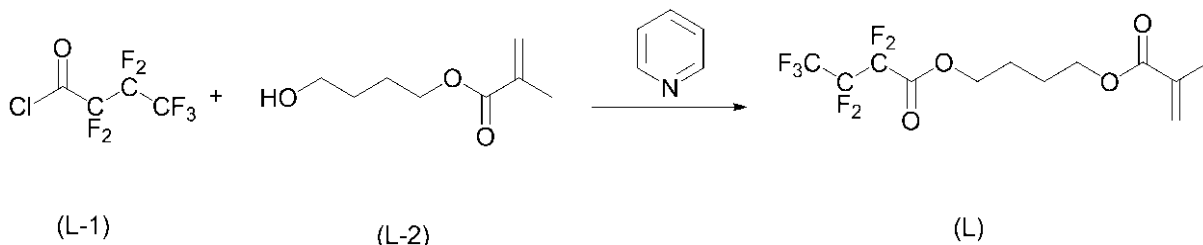


式(H-2)で表される化合物88.00部、メチルイソブチルケトン616.00部及びピリジン60.98部を、23 で30分間攪拌混合し、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(H-1)で表される化合物199.17部を、1時間かけて添加し、更に、10 程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物に、n-ヘプタン1446.22部及び2%塩酸水溶液703.41部を加え、23 で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、2%塩酸水溶液337.64部を仕込み、23 で30分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水361.56部を仕込み23 で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液443.92部を仕込み、23 で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水361.56部を仕込み、23 で30分間攪拌、静置した後、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。回収された有機層を濃縮し式(H)で表される化合物163.65部を得た。

MS(質量分析): 276.0(分子イオンピーク)

【0176】

合成例6:〔式(L)で表される化合物の合成〕



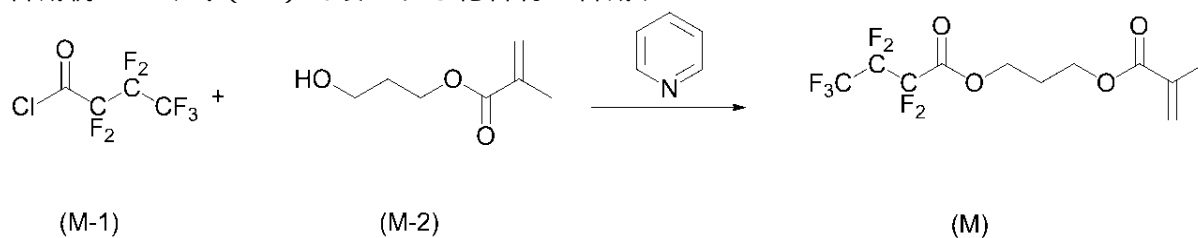
式(L-2)で表される化合物30.00部、メチルイソブチルケトン210.00部及びピリジン18.00部を、23 で30分間攪拌混合した後、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(L-1)で表される化合物48.50部を、1時間かけて添加し、更に、5 程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物を、酢酸エチル630部、5%塩酸水溶液99.68部及びイオン交換水126部に添加し、23 で30分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液86.50部を仕込み、23 で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を洗浄した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水157.50部を仕込み、23 で30分間攪拌し、静置、分

液することにより有機層を水洗した。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し式(L)で表される化合物27.61部を得た。

MS(質量分析): 354.1(分子イオンピーク)

【0177】

合成例7: [式(M)で表される化合物の合成]



10

式(M-2)で表される化合物27.34部、メチルイソブチルケトン190.00部及びピリジン18.00部を、23℃で30分間攪拌混合し、0℃まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式(M-1)で表される化合物48.50部を、1時間かけて添加し、更に、5℃程度まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌した。得られた反応物を、酢酸エチル570部、5%塩酸水溶液99.68部及びイオン交換水126部に添加し、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、10%炭酸カリウム水溶液86.50部を仕込み、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。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水150部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。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し式(M)で表される化合物23.89部を得た。

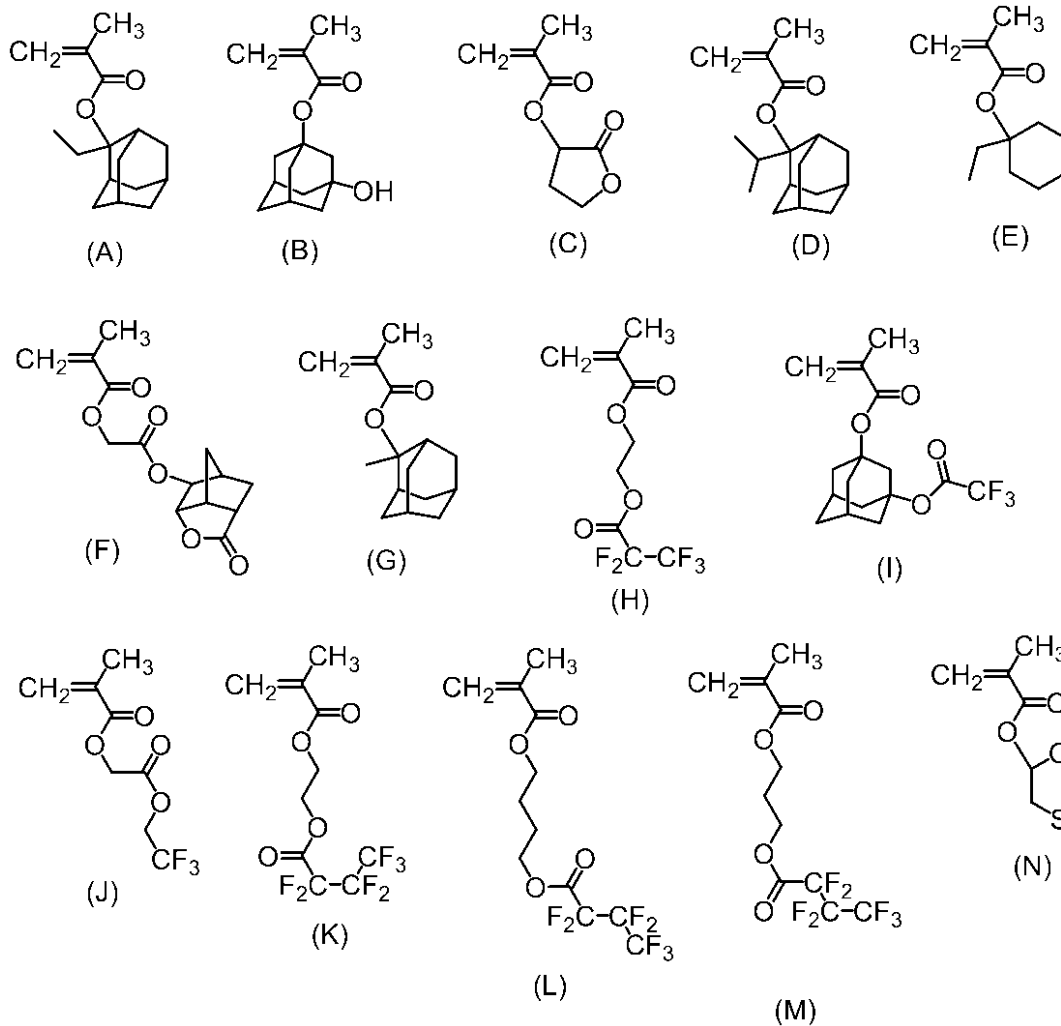
20

MS(質量分析): 340.1(分子イオンピーク)

【0178】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物(モノマー)を下記に示す。



10

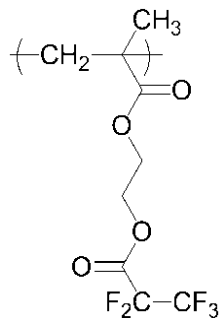
20

## 【 0 1 7 9 】

合成例 8 : [ 樹脂 A 1 - 1 の合成 ]

モノマーとして、モノマー (H) 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。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、0.7 mol% 及び 2.1 mol% 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンの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  $1.8 \times 10^4$  の樹脂 A 1 - 1 (共重合体) を収率 77% で得た。この樹脂 A 1 - 1 は、以下の構造単位を有するものである。

30



40

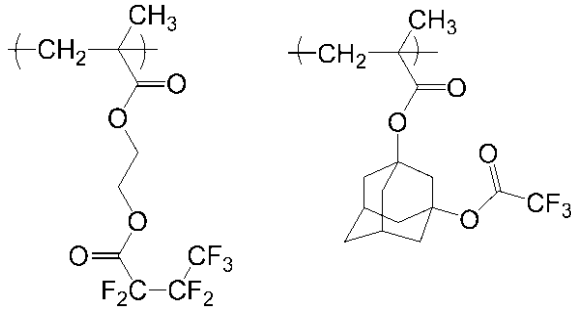
## 【 0 1 8 0 】

合成例 9 : [ 樹脂 A 1 - 2 の合成 ]

モノマーとして、モノマー (K) 及びモノマー (I) を用い、そのモル比 (モノマー (

50

K) : モノマー ( I ) が 90 : 10 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。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 72 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量の n - ヘプタンに注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量  $1.3 \times 10^4$  の樹脂 A 1 - 2 ( 共重合体 ) を収率 70 % で得た。この樹脂 A 1 - 2 は、以下の構造単位を有するものである。



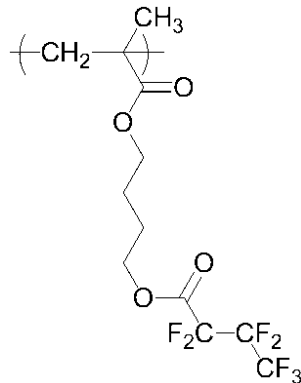
10

## 【 0 1 8 1 】

合成例 10 : [ 樹脂 A 1 - 3 の合成 ]

モノマーとして、モノマー ( L ) 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。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、0.7 mol % 及び 2.1 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンの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  $1.9 \times 10^4$  の樹脂 A 1 - 3 ( 共重合体 ) を収率 73 % で得た。この樹脂 A 1 - 3 は、以下の構造単位を有するものである。

20



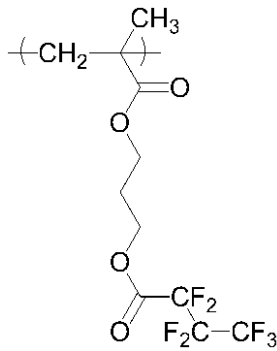
30

## 【 0 1 8 2 】

合成例 11 : [ 樹脂 A 1 - 4 の合成 ]

モノマーとして、モノマー ( M ) 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。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、0.7 mol % 及び 2.1 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンの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  $1.8 \times 10^4$  の樹脂 A 1 - 4 ( 共重合体 ) を収率 76 % で得た。この樹脂 A 1 - 4 は、以下の構造単位を有するものである。

40



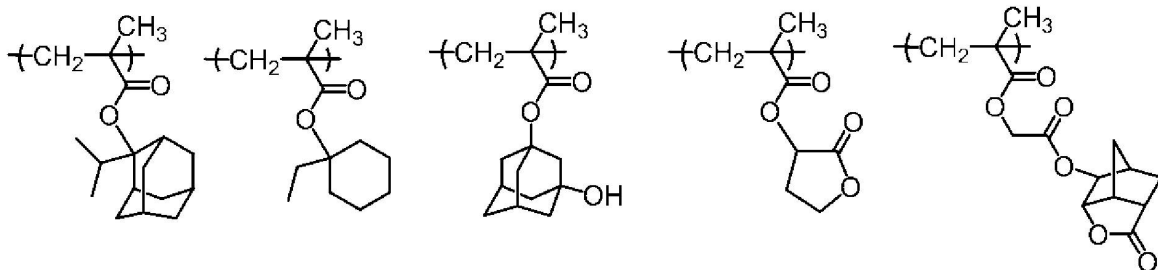
## 【0183】

10

合成例12：〔樹脂A2-1の合成〕

モノマー(D)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)を、そのモル比〔モノマー(D)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(F)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合した。さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%となるように添加し、これを73℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール：水=4：1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。得られた樹脂を再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで、樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 $8.1 \times 10^3$ である共重合体を収率65%で得た。この共重合体は、モノマー(D)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-1とする。

20



30

## 【0184】

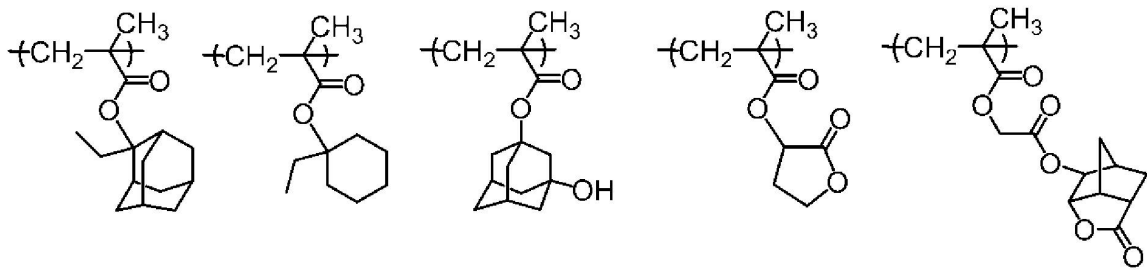
合成例13：〔樹脂A2-2の合成〕

モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(F)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%との割合で添加し、これを73℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール：水=4：1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。得られた樹脂を、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂を、ろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 $7.8 \times 10^3$ である共重合体を収率68%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-2とする。

40

50

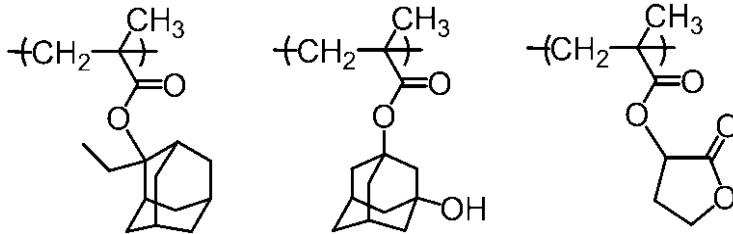




## 【 0 1 8 5 】

合成例 1 4 : [ 樹脂 A 2 - 3 の合成 ]

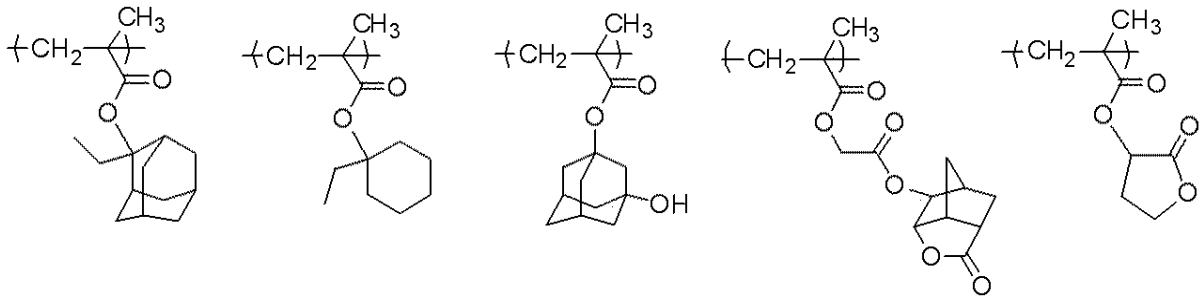
モノマー ( A )、モノマー ( B ) 及びモノマー ( C ) を、そのモル比 [ モノマー ( A ) : モノマー ( B ) : モノマー ( C ) ] が、5 0 : 2 5 : 2 5 となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1 . 5 質量倍のジオキササンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1 m o l % と 3 m o l % との割合で添加し、これを 8 0 ° で約 8 時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 ( 質量比メタノール : 水 = 4 : 1 ) に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。得られた樹脂を、再度、ジオキササンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 3 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約  $9 . 2 \times 1 0 ^ 3$  である共重合体を収率 6 0 % で得た。この共重合体は、モノマー ( A )、モノマー ( B ) 及びモノマー ( C ) に各々由来する、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 - 3 とする。



## 【 0 1 8 6 】

合成例 1 5 [ 樹脂 A 2 - 4 の合成 ]

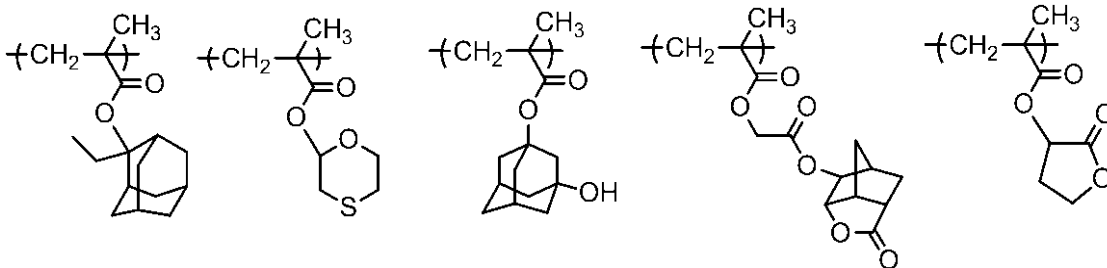
モノマー ( A )、モノマー ( E )、モノマー ( B )、モノマー ( F ) 及びモノマー ( C ) を、そのモル比 [ モノマー ( A ) : モノマー ( E ) : モノマー ( B ) : モノマー ( F ) : モノマー ( C ) ] が、3 0 : 1 4 : 6 : 2 0 : 3 0 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のジオキササンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) を全モノマー量に対して各々、1 m o l % 及び 3 m o l % 添加し、これらを 7 5 ° で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキササンに溶解させて得られる溶解液をメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量  $7 . 2 \times 1 0 ^ 3$  の共重合体を収率 7 8 % で得た。この共重合体は、モノマー ( A )、モノマー ( E )、モノマー ( B )、モノマー ( F ) 及びモノマー ( C ) に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 - 4 とする。



## 【0187】

合成例16〔樹脂A2-5の合成〕

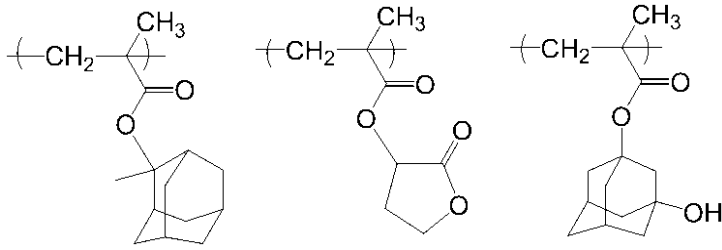
モノマー(A)、モノマー(N)、モノマー(B)、モノマー(F)及びモノマー(C)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(N)：モノマー(B)：モノマー(F)：モノマー(C)〕が、30：14：6：20：30となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 $7.2 \times 10^3$ の共重合体を収率78%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(N)、モノマー(B)、モノマー(F)及びモノマー(C)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-5とする。



## 【0188】

合成例17〔樹脂X1の合成〕

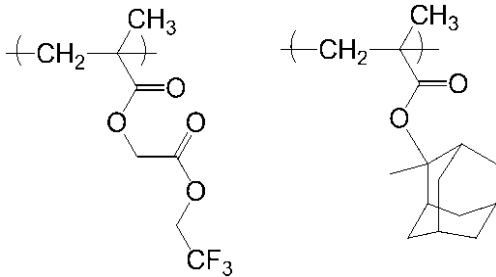
モノマーとして、モノマー(G)、モノマー(C)及びモノマー(B)を用い、そのモル比(モノマー(G)：モノマー(C)：モノマー(B))が35：45：20となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1.0mol%及び3.0mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水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 $7.0 \times 10^3$ の樹脂X1(共重合体)を収率75%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。各構造単位のモル比は、構造単位(G)：構造単位(C)：構造単位(B) = 34.7：45.4：19.9。



## 【0189】

## 合成例18〔樹脂X2の合成〕

モノマーとして、モノマー(J)及びモノマー(G)を用い、そのモル比(モノマー(J):モノマー(G))が80:20となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.5mol%及び1.5mol%添加し、これらを70℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサン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 $2.8 \times 10^4$ の樹脂X2(共重合体)を収率70%で得た。この樹脂X2は、以下の構造単位を有するものである。各構造単位のモル比は、構造単位(J):構造単位(G)=80.2:19.8であった。



## 【0190】

## ＜レジスト組成物の調製＞

以下に示す成分の各々を表5に示す質量部で溶剤に溶解し、さらに孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

## 【0191】

## 【表5】

	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	PB/PEB
実施例1	A1-1/A2-1=0.7/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	95℃/85℃
実施例2	A1-1/A2-2=0.7/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例3	A1-2/A2-1=0.3/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	95℃/85℃
実施例4	A1-2/A2-2=0.3/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例5	A1-1/A2-1=0.7/10部	II-6/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	95℃/85℃
実施例6	A1-1/A2-3=0.7/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	120℃/115℃
実施例7	A1-1/A2-4=0.7/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例8	A1-1/A2-5=0.7/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例9	A1-1/A2-5=0.7/10部	II-6/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例10	A1-1/A2-5=0.7/10部	II-11/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例11	A1-3/A2-5=0.7/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	110℃/105℃
実施例12	A1-4/A2-5=0.7/10部	II-5/B1=0.1/1.0部	C1=0.07部	110℃/105℃
比較例1	X2/X1=0.3/10部	B2/B3=1.0/0.1部	C1=0.07部	120℃/115℃

## 【0192】

10

20

30

40

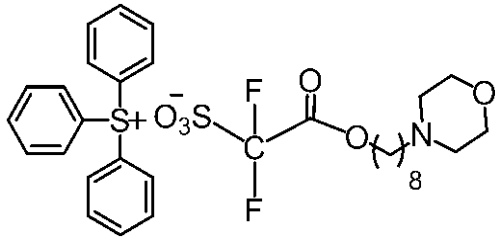
50

< 樹脂 >

上述した合成例で合成した樹脂

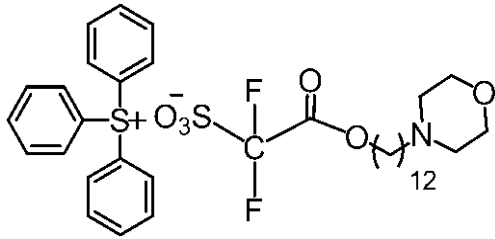
< 酸発生剤 >

II - 5 :

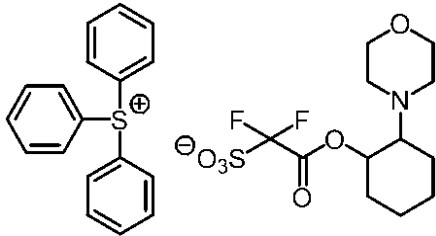


10

II - 6 :

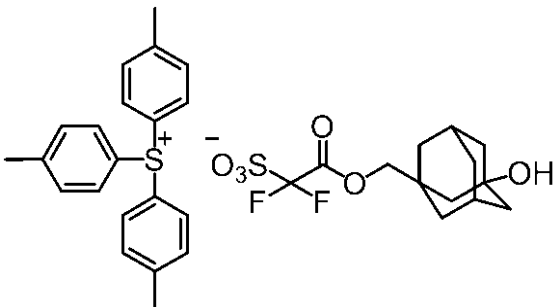


II - 11 :



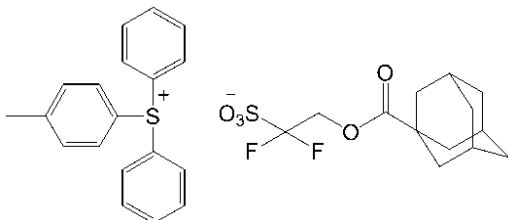
20

B 1 : 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



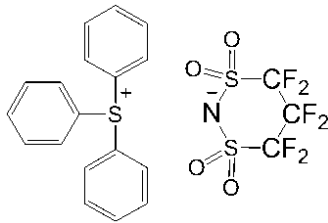
30

B 2 : WO 2 0 0 8 / 9 9 8 6 9 号の実施例及び、特開 2 0 1 0 - 2 6 4 7 8 の実施例に従って合成



40

B 3 : 特開 2 0 0 5 - 2 2 1 7 2 1 の実施例に従って合成



## 【0193】

<塩基性化合物：クエンチャー>

C1：2，6-ジイソプロピルアニリン（東京化成工業（株）製）

## 【0194】

<溶剤>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	265.0部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0部
2-ヘプタノン	20.0部
-ブチロラクトン	3.5部

## 【0195】

<レジストパターンの製造及びその評価>

12インチのシリコン製ウェハ上に、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。この有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥後の膜厚が85nmとなるようにスピコートした。

レジスト組成物を塗布して得ら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5の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベーク（PB）し、組成物層を形成した。

組成物層が形成されたウェハに、液浸露光用ArFエキシマステッパー [XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、3/4Annular X-Y偏光] を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。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5の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエキスポージャーベーク（PEB）を行った。

さらに、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

## 【0196】

得られたレジストパターンにおいて、50nmのラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが1：1となる露光量を実効感度とした。

## 【0197】

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レジストパターンを形成し、得られたレジストパターンの線幅が50nm±5%（47.5～52.5nm）にあるフォーカス範囲を指標（DOF）とし、DOFが、

0.17μm以上であるものを、

0.15μm以上であるものを、

0.15μm未満であるものを×とした。

その結果を表6に示す。括弧内の数値はDOF値（μm）を示す。

## 【0198】

<欠陥評価>

12インチのシリコン製ウェハ（基板）に、レジスト組成物を、乾燥後の膜厚が0.15μmとなるように塗布（スピコート）した。塗布後、ダイレクトホットプレート上にて、表5のPB欄に示す温度で60秒間プリベーク（PB）し、ウェハ上に組成物層を形成した。

このようにして組成物層を形成したウェハに、現像機 [ACT-12；東京エレクトロ

10

20

30

40

50

ン（株）製]を用いて、60秒間、水リンスを行った。

その後、欠陥検査装置[KLA-2360; KLAテンコール製]を用いて、ウェハ上の欠陥数を測定した。その結果を表6に示す。

【0199】

【表6】

	DOF	欠陥
実施例1	◎(0.21)	210
実施例2	◎(0.21)	220
実施例3	◎(0.18)	220
実施例4	◎(0.18)	250
実施例5	◎(0.21)	210
実施例6	○(0.15)	300
実施例7	◎(0.24)	180
実施例8	◎(0.24)	160
実施例9	◎(0.21)	180
実施例10	◎(0.24)	210
実施例11	◎(0.21)	130
実施例12	◎(0.21)	150
比較例1	×(0.09)	720

10

20

【産業上の利用可能性】

【0200】

本発明の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、かつ欠陥が少ないレジストパターンを得ることができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2011/034176(WO, A1)

特開2011-095623(JP, A)

特開2011-128226(JP, A)

特開2011-126944(JP, A)

特開2012-113302(JP, A)

特開2012-141614(JP, A)

特表2013-513827(JP, A)

特開2012-197261(JP, A)

特開2012-006908(JP, A)

特開2012-031134(JP, A)

特開平08-202038(JP, A)

特開2011-227437(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

CAplus/REGISTRY(STN)