

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6246552号  
(P6246552)

(45) 発行日 平成29年12月13日(2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F 7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/038	601	
<b>G03F 7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/039	601	
<b>G03F 7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/004	501	
<b>C08F 220/12</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/004	503A	
		C08F	220/12		

請求項の数 6 (全 88 頁)

(21) 出願番号	特願2013-222155 (P2013-222155)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成25年10月25日(2013.10.25)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2014-112216 (P2014-112216A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成26年6月19日(2014.6.19)	(74) 代理人	110000202
審査請求日	平成28年9月7日(2016.9.7)		新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2012-247206 (P2012-247206)	(72) 発明者	市川 幸司
(32) 優先日	平成24年11月9日(2012.11.9)		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		住友化学株式会社内
		(72) 発明者	向井 優一
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		(72) 発明者	山本 敏
			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

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

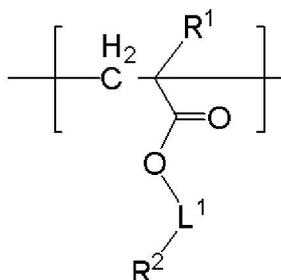
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される構造単位及び式(a4)で表される構造単位を有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂、

式(a1-1)で表される構造単位1種と、式(a1-0)で表される構造単位、式(a1-2)で表される構造単位及び式(a1-5)で表される構造単位からなる群から選ばれる少なくとも1種との少なくとも2種の酸不安定基を有する樹脂、並びに、

式(II)で表される酸発生剤を含有する有機溶剤現像用のレジスト組成物。



(I)

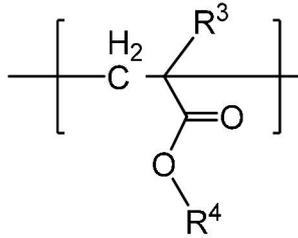
[式(I)中、

R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>2</sup>は、炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。但

し、 $L^1$ との結合位置にある炭素原子に結合する水素原子は、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基で置換されない。

$L^1$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]



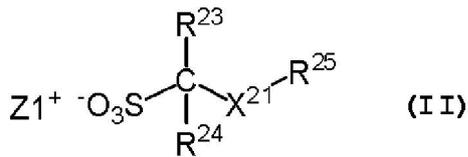
(a4)

10

[ 式 ( a 4 ) 中、

$R^3$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^4$ は、炭素数 1 ~ 20 のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表す。 ]



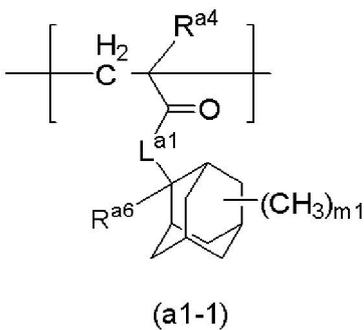
[ 式 ( I I ) 中、

$R^{23}$ 及び $R^{24}$ 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。

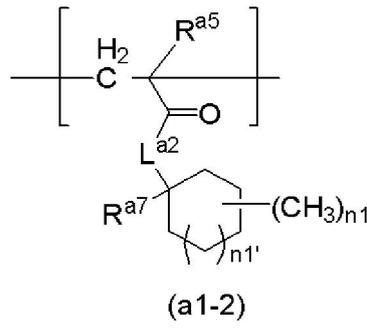
$X^{21}$ は、2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$R^{25}$ は、環状エーテル構造を含む基を表す。

$Z1^+$ は、有機カチオンを表す。 ]



(a1-1)



(a1-2)

30

[ 式 ( a 1 - 1 ) 及び式 ( a 1 - 2 ) 中、

$L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ は、それぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 又は $^*-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k1}-\text{CO}-\text{O}-$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ は $-\text{CO}-$ との結合手を表す。

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

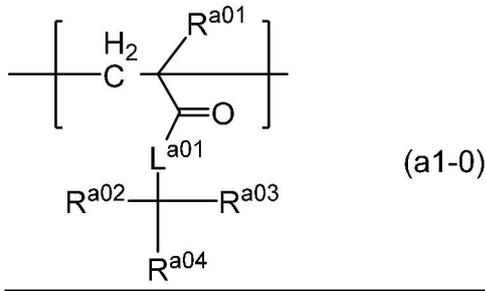
$R^{a6}$ 及び $R^{a7}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。

$m1$ 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。 ]

40

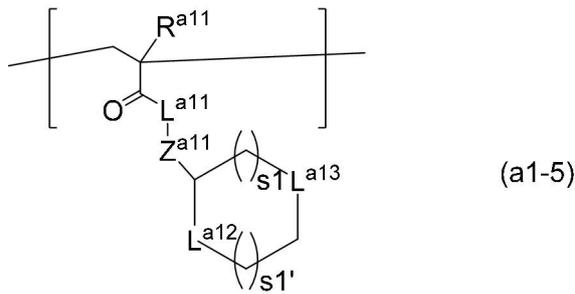


[ 式 ( a 1 - 0 ) 中、  
 $L^{\text{a}01}$  は、酸素原子又は  $* - \text{O} - (\text{CH}_2)_{k01} - \text{CO} - \text{O} -$  を表し、 $k01$  は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$  はカルボニル基との結合手を表す。

$R^{\text{a}01}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{\text{a}02}$ 、 $R^{\text{a}03}$  及び  $R^{\text{a}04}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せた基を表す。 ]

10



式 ( a 1 - 5 ) 中、  
 $R^{\text{a}11}$  は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

$Z^{\text{a}11}$  は、単結合又は  $* - [\text{CH}_2]_{k1'} - \text{CO} - \text{L}^{\text{a}14} -$  を表す。ここで、 $k1'$  は 1 ~ 4 の整数を表す。 $*$  は、 $L^{\text{a}11}$  との結合手を表す。

$L^{\text{a}11}$ 、 $L^{\text{a}12}$ 、 $L^{\text{a}13}$  及び  $L^{\text{a}14}$  は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$s1$  は、1 ~ 3 の整数を表す。

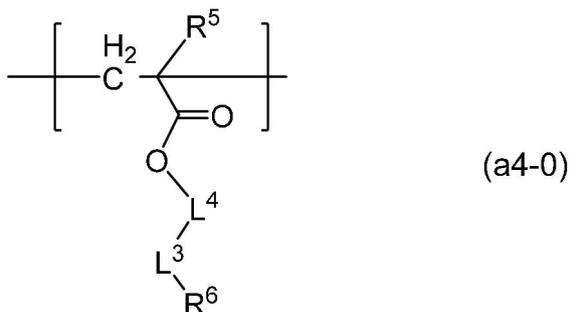
$s1'$  は、0 ~ 3 の整数を表す。

【請求項 2】

式 ( I ) における  $R^2$  が、無置換の炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

式 ( a 4 ) で表される構造単位が、式 ( a 4 - 0 ) で表される構造単位である請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物。



[ 式 ( a 4 - 0 ) 中、

$R^5$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$L^4$  は、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

20

30

40

50

$L^3$ は、炭素数1～8のペルフルオロアルカンジイル基を表す。

$R^6$ は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

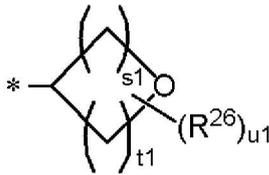
【請求項4】

式(I)で表される構造単位及び式(a4)で表される構造単位を有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂中の式(I)で表される構造単位の含有率は、式(I)で表される構造単位及び式(a4)で表される構造単位を有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂の全構造単位に対して、25～75モル%である請求項1～3のいずれか一項記載のレジスト組成物。

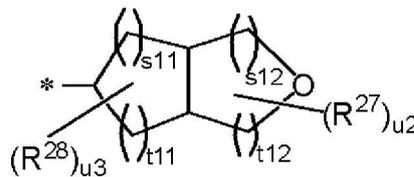
【請求項5】

式(II)における $R^{25}$ が、式(IIA)又は式(II E)で表される基である請求項1～4のいずれか一項記載のレジスト組成物。

10



(IIA)



(II E)

[式(II A)及び式(II E)中、

20

$s1$ は、1～4の整数を表す。 $t1$ は、0～2の整数を表す。但し、 $s1 + t1$ は、1～4である。

$s11$ は、1～4の整数を表す。 $t11$ は、0～2の整数を表す。

$s12$ は、1～4の整数を表す。 $t12$ は、0～2の整数を表す。但し、 $s12 + t12$ は、0～4である。

$R^{26}$ は、炭素数1～12の飽和炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表し、前記飽和炭化水素基及び前記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ニトロ基で置換されていてもよく、 $R^{26}$ の2つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれるメチレン基は、酸素原子に置き換わっていてもよい。

$u1$ は、0～8の整数を表し、 $u1$ が2以上である場合、複数の $R^{26}$ は同一又は相異なる。

30

$R^{27}$ 及び $R^{28}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、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1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数2～7のアシル基、炭素数2～7のアシルオキシ基又は炭素数2～7のアシルアミノ基を表し、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ の2つが互いに結合して単結合又は環を形成してもよい。

$u2$ 及び $u3$ は、それぞれ独立に、0～16の整数を表し、 $u2$ が2以上である場合、複数の $R^{27}$ は同一又は相異なり、 $u3$ が2以上である場合、複数の $R^{28}$ は同一又は相異なる。

\*は $X^{21}$ との結合手である。]

【請求項6】

40

(1) 請求項1～5のいずれか一項記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、  
 (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、  
 (3) 組成物層に露光する工程、  
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び  
 (5) 加熱後の組成物層を有機溶剤で現像する工程、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

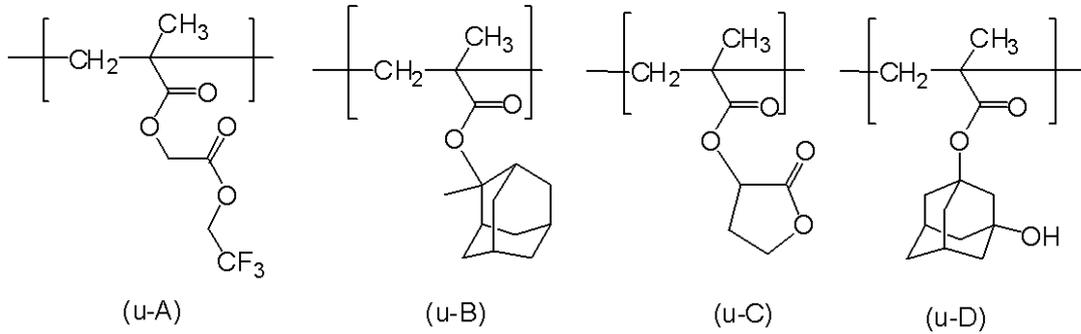
50

等に関する。

【背景技術】

【0002】

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】

【0003】

【特許文献1】特開2010-197413号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のレジスト組成物では、レジストパターン製造時のフォーカスマージン(DOF)が必ずしも十分に満足できない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

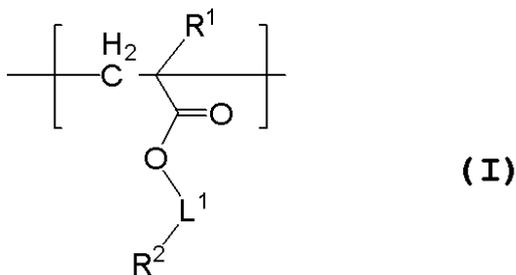
本発明は、以下の発明を含む。

[1] 式(I)で表される構造単位及び式(a4)で表される構造単位を有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂、

30

酸不安定基を有する樹脂、並びに、

式(II)で表される酸発生剤を含有するレジスト組成物。



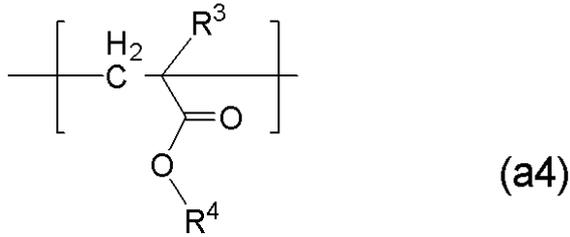
40

[式(I)中、

R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>2</sup>は、炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。但し、L<sup>1</sup>との結合位置にある炭素原子に結合する水素原子は、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基で置換されない。

L<sup>1</sup>は、単結合又は炭素数1～18の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]

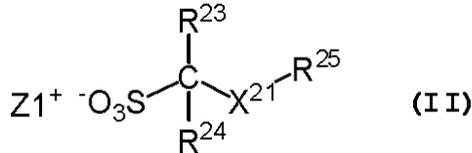


[ 式 ( a 4 ) 中、

$R^3$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^4$  は、炭素数 1 ~ 20 のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表す。 ]

10



[ 式 ( I I ) 中、

$R^{23}$  及び  $R^{24}$  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。

$X^{21}$  は、2 価の炭素数 1 ~ 17 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水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

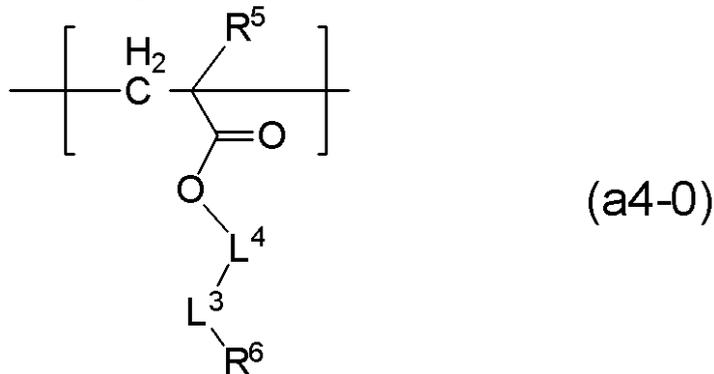
20

$R^{25}$  は、環状エーテル構造を含む基を表す。

$Z1^+$  は、有機カチオンを表す。 ]

[ 2 ] 式 ( I ) における  $R^2$  が、無置換の炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基である [ 1 ] 記載のレジスト組成物。

[ 3 ] 式 ( a 4 ) で表される構造単位が、式 ( a 4 - 0 ) で表される構造単位である [ 1 ] 又は [ 2 ] 記載のレジスト組成物。



30

[ 式 ( a 4 - 0 ) 中、

$R^5$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$L^4$  は、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

40

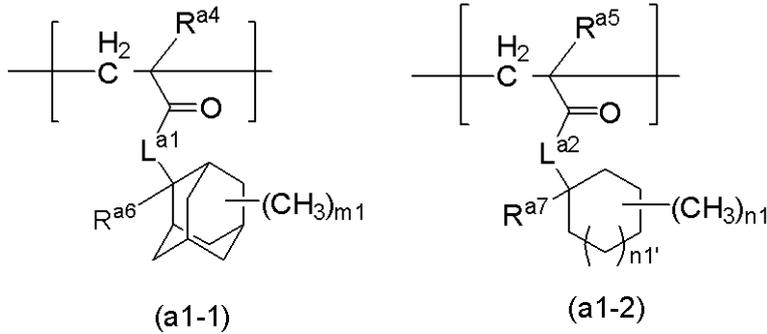
$L^3$  は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルカンジイル基を表す。

$R^6$  は、水素原子又はフッ素原子を表す。 ]

[ 4 ] 式 ( I ) で表される構造単位及び式 ( a 4 ) で表される構造単位を有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂中の式 ( I ) で表される構造単位の含有率は、式 ( I ) で表される構造単位及び式 ( a 4 ) で表される構造単位を有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂の全構造単位に対して、25 ~ 75 モル%である [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載のレジスト組成物。

[ 5 ] 酸不安定基を有する樹脂が、式 ( a 1 - 1 ) で表される構造単位及び式 ( a 1 - 2 ) で表される構造単位からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む樹脂である [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか一項記載のレジスト組成物。

50

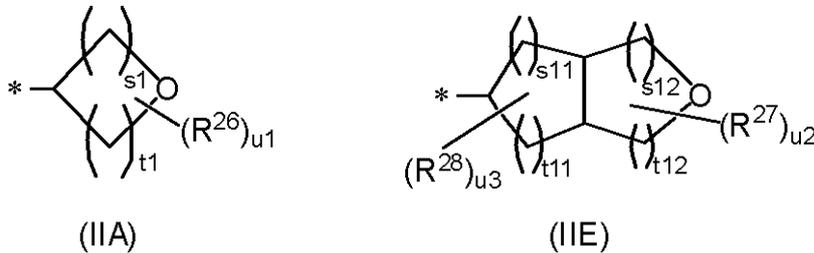


[ 式 ( a 1 - 1 ) 及び式 ( a 1 - 2 ) 中、  
 $L^{a1}$  及び  $L^{a2}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$  又は  $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$  を表し、 $k1$  は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$  は  $-CO-$  との結合手を表す。  
 $R^{a4}$  及び  $R^{a5}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。  
 $R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。  
 $m1$  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。 ]

10

[ 6 ] 式 ( I I ) における  $R^{25}$  が、式 ( I I A ) 又は式 ( I I E ) で表される基である [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか記載のレジスト組成物。

20



[ 式 ( I I A ) 及び式 ( I I E ) 中、  
 $s1$  は、1 ~ 4 の整数を表す。  $t1$  は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、 $s1 + t1$  は、1 ~ 4 である。  
 $s11$  は、1 ~ 4 の整数を表す。  $t11$  は、0 ~ 2 の整数を表す。  
 $s12$  は、1 ~ 4 の整数を表す。  $t12$  は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、 $s12 + t12$  は、0 ~ 4 である。

30

$R^{26}$  は、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、前記飽和炭化水素基及び前記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ニトロ基で置換されていてもよく、 $R^{26}$  の 2 つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれるメチレン基は、酸素原子に置き換わっていてもよい。

$u1$  は、0 ~ 8 の整数を表し、 $u1$  が 2 以上である場合、複数の  $R^{26}$  は同一又は相異なる。

$R^{27}$  及び  $R^{28}$  は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基又は炭素数 2 ~ 7 のアシルアミノ基を表し、 $R^{27}$  及び  $R^{28}$  の 2 つが互いに結合して単結合又は環を形成してもよい。

40

$u2$  及び  $u3$  は、それぞれ独立に、0 ~ 16 の整数を表し、 $u2$  が 2 以上である場合、複数の  $R^{27}$  は同一又は相異なり、 $u3$  が 2 以上である場合、複数の  $R^{28}$  は同一又は相異なる。

\* は  $X^{21}$  との結合手である。 ]

[ 7 ] ( 1 ) 上記 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれか一項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、

50

(3) 組成物層に露光する工程、  
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び  
 (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、  
 を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0006】

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、レジストパターンを製造することができる。また、得られたレジストパターンの欠陥の発生数も少なくできる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本明細書では、特に断りのない限り、化合物の構造式の説明において、「脂肪族炭化水素基」は直鎖状又は分岐状の炭化水素基を意味し、「脂環式炭化水素基」は脂環式炭化水素の環から価数に相当する数の水素原子を取り去った基を意味する。「芳香族炭化水素基」は芳香環に炭化水素基が結合した基をも包含する。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を包含する。

また、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」又は「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」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。

【0008】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある)及び酸発生剤(以下「酸発生剤(B)」という場合がある)を含有する。

本発明のレジスト組成物は、さらに溶剤(E)を含有していることが好ましい。

また、さらに塩基性化合物(C)を含有していることが好ましい。

【0009】

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、

上述した式(I)で表される構造単位及び式(a4)で表される構造単位を有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂(以下「樹脂(A1)」という場合がある)、並びに、酸不安定基を有する樹脂(以下「樹脂(A2)」という場合がある)を含む。

本明細書において、「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、親水性基(例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基)を形成する基を意味する。

樹脂(A)は、さらに、後述するような、樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂が含まれていてもよい。

【0010】

樹脂(A1)

樹脂(A1)は、式(I)で表される構造単位(以下「構造単位(I)」という場合がある)及び式(a4)で表される構造単位(以下「構造単位(a4)」という場合がある)を有する。また、樹脂(A1)は、酸不安定基を有さない限り、つまり、酸不安定基を有する構造単位(以下「構造単位(a)」という場合がある)を有さない限り、さらに、後述する酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(s)」という場合がある)の1種以上を含有していてもよい。

【0011】

構造単位(I)

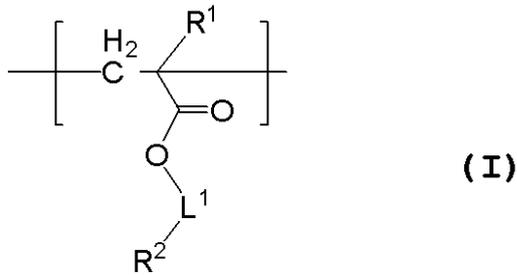
樹脂(A1)は、構造単位(I)を有する。

10

20

30

40



【式(I)中、

$R^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。

10

$R^2$ は、炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。但し、 $L^1$ との結合位置にある炭素原子に結合する水素原子は、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基で置換されない。

$L^1$ は、単結合又は炭素数1～18の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]

【0012】

$R^2$ の脂環式炭化水素基としては、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンチル基及びノルボルニル基等が挙げられる。

20

炭素数1～8の脂肪族炭化水素基は、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。

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

$R^2$ は、好ましくは、無置換の炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基又はシクロヘキシル基である。

【0013】

$L^1$ の2価の飽和炭化水素基としては、2価の脂肪族飽和炭化水素基及び2価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、好ましくは2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

30

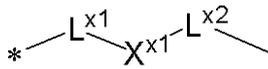
2価の脂肪族飽和炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基及びペンタンジイル基等のアルカンジイル基が挙げられる。

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

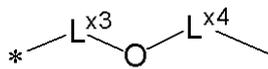
【0014】

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

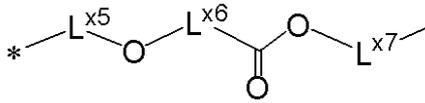
40



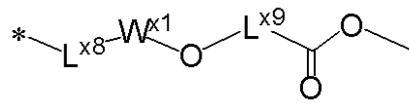
(L1-1)



(L1-2)



(L1-3)



(L1-4)

10

式 ( L 1 - 1 ) 中、

$X^{x1}$  は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

$L^{x1}$  は、炭素数 1 ~ 16 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、 $L^{x1}$  及び  $L^{x2}$  の合計炭素数は、16 以下である。

式 ( L 1 - 2 ) 中、

$L^{x3}$  は、炭素数 1 ~ 17 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、 $L^{x3}$  及び  $L^{x4}$  の合計炭素数は、17 以下である。

式 ( L 1 - 3 ) 中、

$L^{x5}$  は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

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

式 ( L 1 - 4 ) 中、

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

$W^{x1}$  は、炭素数 3 ~ 15 の 2 価の脂環式飽和炭化水素基を表す。

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

20

#### 【 0 0 1 5 】

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

30

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

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

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

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

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

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

40

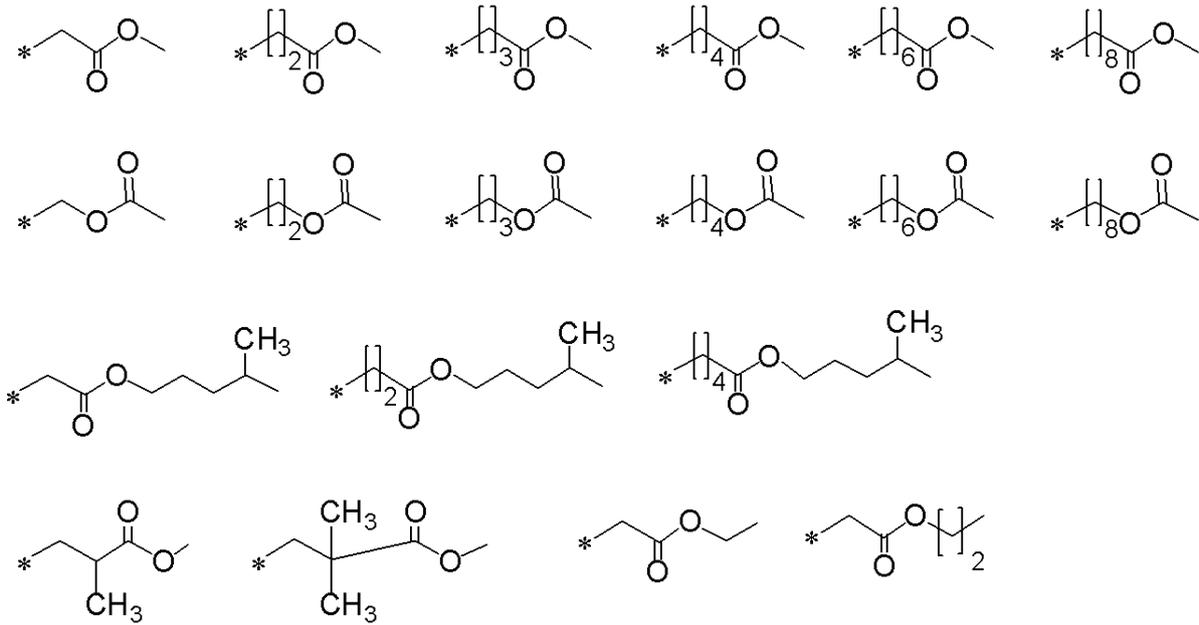
$L^{x8}$  は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

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

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

#### 【 0 0 1 6 】

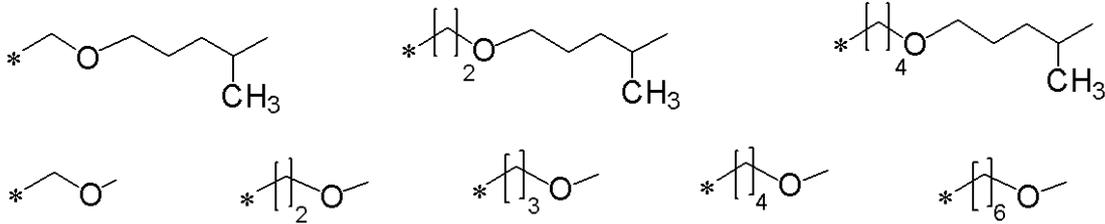
式 ( L 1 - 1 ) で表される基としては、例えば、以下に示す 2 価の基が挙げられる。



10

## 【0017】

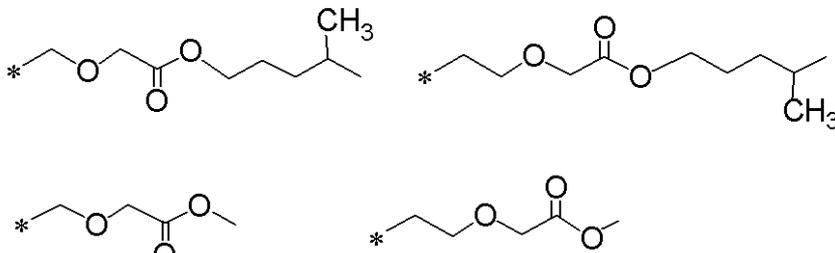
式(L1-2)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



20

## 【0018】

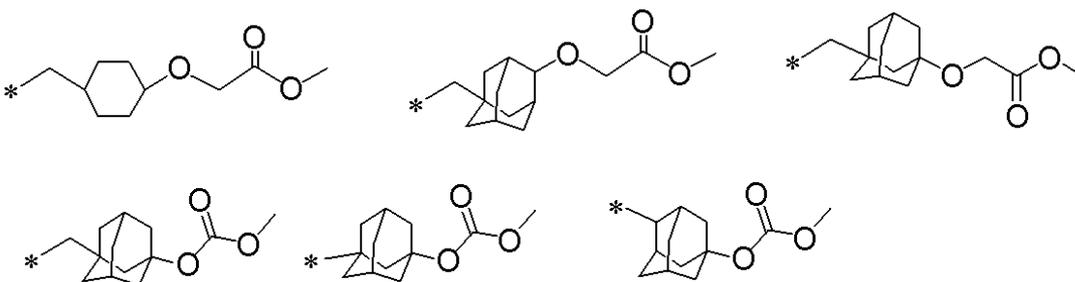
式(L1-3)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



30

## 【0019】

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



40

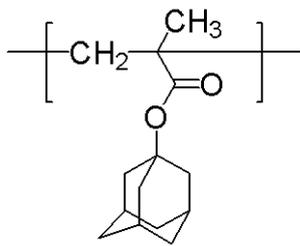
## 【0020】

L<sup>1</sup>は、好ましくは、単結合又は式(L1-1)で表される基である。

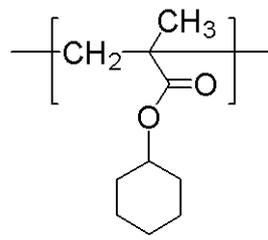
## 【0021】

構造単位(I)としては、以下のもの及び後述の構造単位(a2-1)で挙げるもの等が挙げられる。

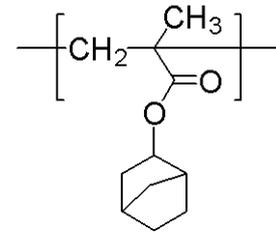
50



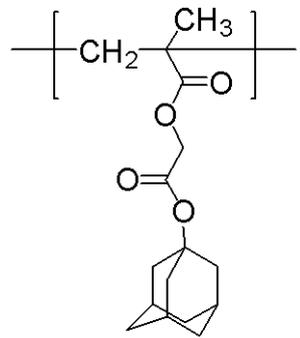
(I-1)



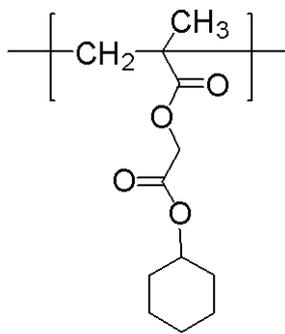
(I-2)



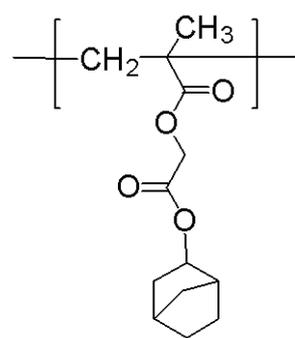
(I-3)



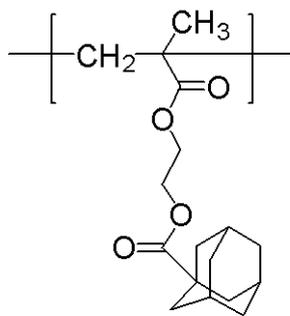
(I-4)



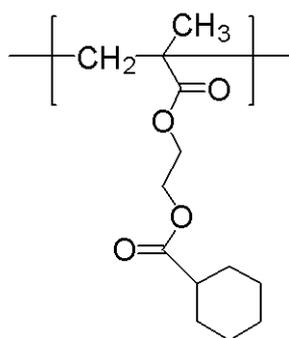
(I-5)



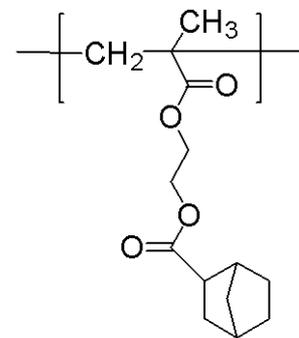
(I-6)



(I-7)



(I-8)



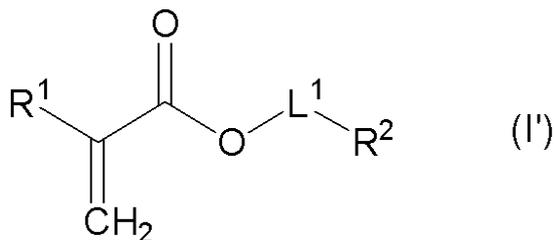
(I-9)

【 0 0 2 2 】

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ができる。

【 0 0 2 3 】

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



(I')

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

【 0 0 2 4 】

化合物 (I') は、市販品であってもよいし、公知の方法で製造したものでよい。ここで、公知の方法とは、例えば、(メタ)アクリル酸又はその誘導體 (例えば、(メタ)アクリル酸クロリド等) と、アルコール ( $HO-L^1-R^2$ ) とを縮合する方法が挙げられ

10

20

30

40

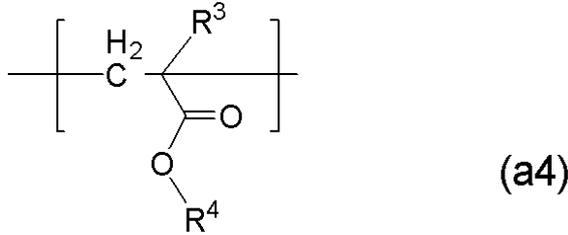
50

る。市販品としては、アダマンタン - 1 - イルメタクリレート、アダマンタン - 1 - イルアクリレート等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

構造単位 ( a 4 )

樹脂 ( A 1 ) は、構造単位 ( a 4 ) を有する。



10

[ 式 ( a 4 ) 中、

R<sup>3</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>4</sup> は、炭素数 1 ~ 20 のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表す。]

【 0 0 2 6 】

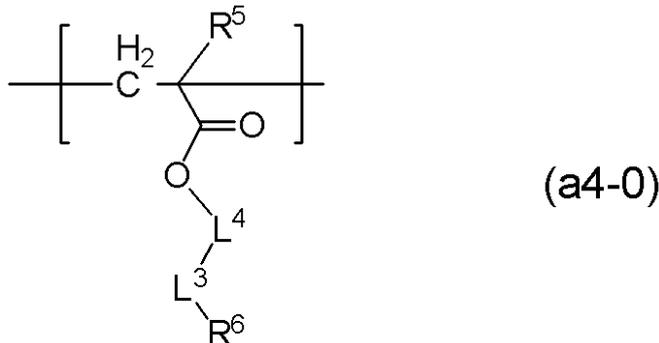
R<sup>4</sup> のフッ素原子を有する飽和炭化水素基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1 - ジフルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1 - (トリフルオロメチル) - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1, 1 - ビス(トリフルオロ)メチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2 - (ペルフルオロプロピル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカフルオロペンチル基、1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、ペルフルオロペンチル基、2 - (ペルフルオロブチル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカフルオロヘキシル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及びペルフルオロヘキシル基等のフッ化アルキル基；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素原子を有する脂環式炭化水素基が挙げられる。

20

30

【 0 0 2 7 】

構造単位 ( a 4 ) は、好ましくは、式 ( a 4 - 0 ) で表される構造単位である。



40

[ 式 ( a 4 - 0 ) 中、

R<sup>5</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

L<sup>4</sup> は、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L<sup>3</sup> は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルカンジイル基を表す。

R<sup>6</sup> は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

【 0 0 2 8 】

50

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

【0029】

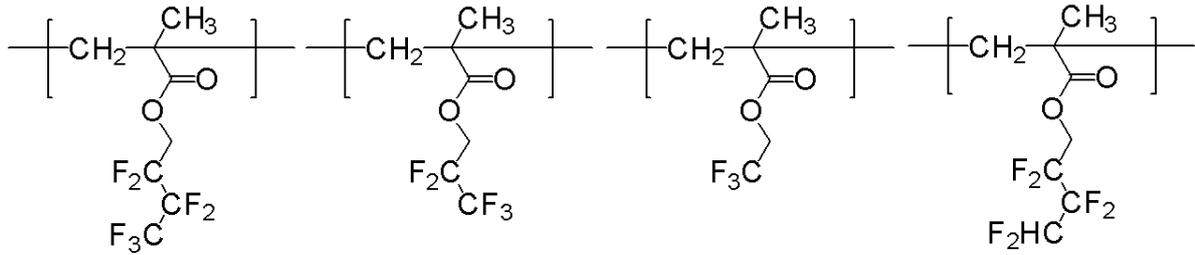
L<sup>4</sup>は、好ましくはメチレン基又はエチレン基であり、より好ましくは、メチレン基である。

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

10

【0030】

構造単位(a4)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



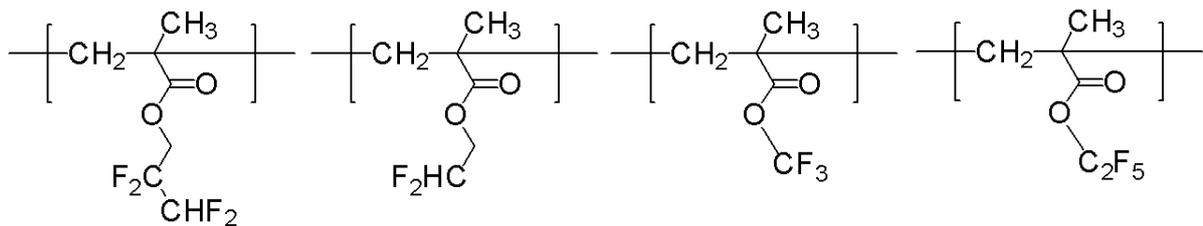
(a4-0-1)

(a4-0-2)

(a4-0-3)

(a4-0-4)

20



(a4-0-5)

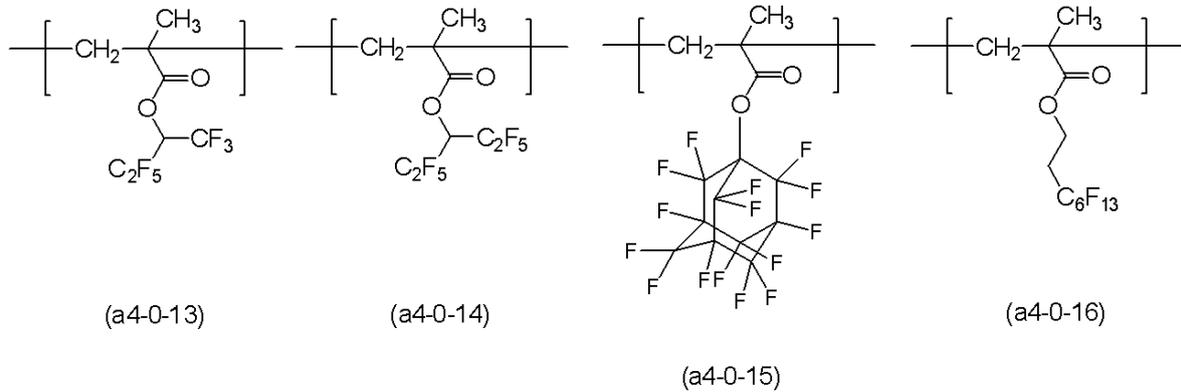
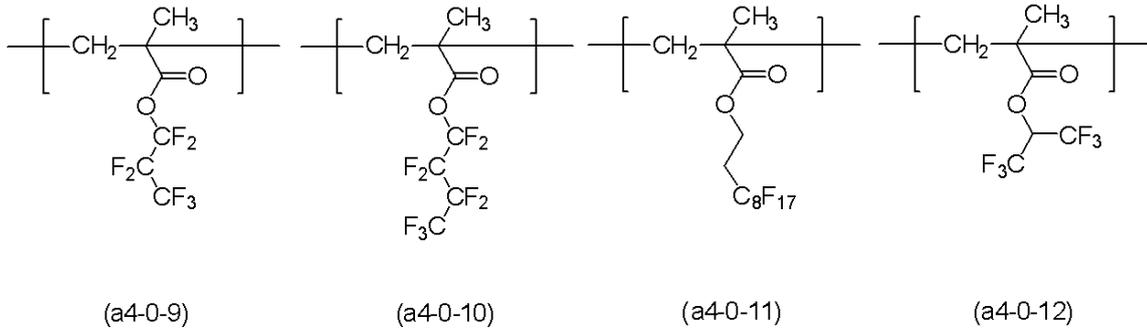
(a4-0-6)

(a4-0-7)

(a4-0-8)

30

【0031】



10

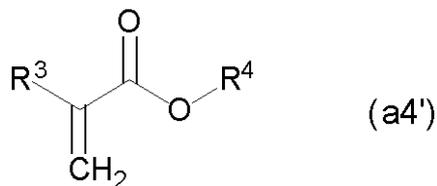
20

## 【 0 0 3 2 】

上記の構造単位において、 $R^5$ 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 ( a 4 ) の具体例として挙げることができる。

## 【 0 0 3 3 】

構造単位 ( a 4 ) は、式 ( a 4 ' ) で表される化合物 ( 以下、「化合物 ( a 4 ' ) 」) という場合がある) から誘導される。

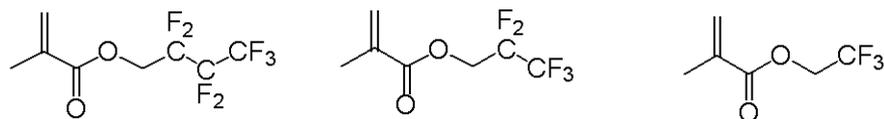


30

[ 式 ( a 4 ' ) 中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、上記と同じ意味を表す。 ]

## 【 0 0 3 4 】

化合物 ( a 4 ' ) は、市販品であってもよいし、公知の方法で製造したものでよい。ここで、公知の方法とは、例えば、(メタ)アクリル酸又はその誘導體 (例えば、(メタ)アクリル酸クロリド等) と、アルコール (  $HO - R^4$  ) とを縮合する方法が挙げられる。市販品としては、以下で表される化合物等が挙げられる。



40

## 【 0 0 3 5 】

樹脂 ( A 1 ) 中の構造単位 ( I ) の含有率は、樹脂 ( A 1 ) の全構造単位に対して、25 ~ 80 モル% が好ましく、25 ~ 75 モル% がより好ましく、30 ~ 70 モル% がさらに好ましく、40 ~ 60 モル% が特に好ましい。

樹脂 ( A 1 ) 中の構造単位 ( a 4 ) の含有率は、樹脂 ( A 1 ) の全構造単位に対して、20 ~ 75 モル% が好ましく、25 ~ 75 モル% がより好ましく、30 ~ 70 モル% がさらに好ましく、40 ~ 60 モル% が特に好ましい。

構造単位 ( I ) 及び構造単位 ( a 4 ) の合計含有率は、樹脂 ( A 1 ) の全構造単位に対して、50 モル% 以上が好ましく、70 モル% 以上がより好ましく、90 モル% 以上がさ

50

らに好ましく、実質的に構造単位 ( I ) 及び構造単位 ( a 4 ) のみであることが特に好ましい。

構造単位 ( I ) 及び構造単位 ( a 4 ) の含有率が前記の範囲内にあると、優れたフォーカスマージン ( D O F ) のレジストパターンを製造できるとともに、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。

【 0 0 3 6 】

樹脂 ( A 1 ) を構成する各構造単位 ( I ) 及び構造単位 ( a 4 ) は、それぞれ 1 種のみ又は 2 種以上を組み合わせることができる。樹脂 ( A 1 ) は、化合物 ( I ' ) 及び化合物 ( a 4 ' ) のそれぞれ 1 種のみ又は 2 種以上を組み合わせ、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 ) が有する各構造単位の含有率は、重合に用いる化合物の使用量で調整できる。

10

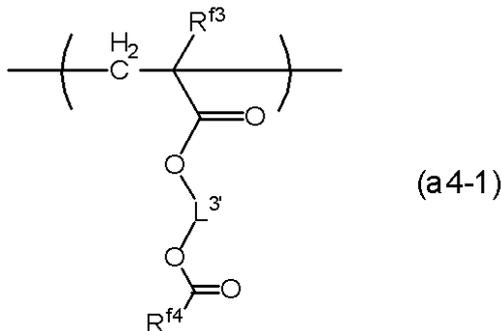
樹脂 ( A 1 ) の重量平均分子量は、好ましくは、5,000 以上 ( より好ましくは 7,000 以上、さらに好ましくは 10,000 以上 )、80,000 以下 ( より好ましくは 50,000 以下、さらに好ましくは 30,000 以下 ) である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものであり、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

【 0 0 3 7 】

樹脂 ( A 1 ) は、構造単位 ( I ) 及び構造単位 ( a 4 ) と異なる構造単位を有していてもよい。

構造単位 ( I ) 及び構造単位 ( a 4 ) とは異なる構造単位としては、式 ( a 4 - 1 ) で表される構造単位、式 ( a 4 - 2 ) で表される構造単位及び式 ( a 4 - 3 ) で表される構造単位、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等が挙げられる。なお、式 ( a 4 - 1 ) で表される構造単位等を、以下式番号に応じて「構造単位 ( a 4 - 1 )」等という場合がある。

20



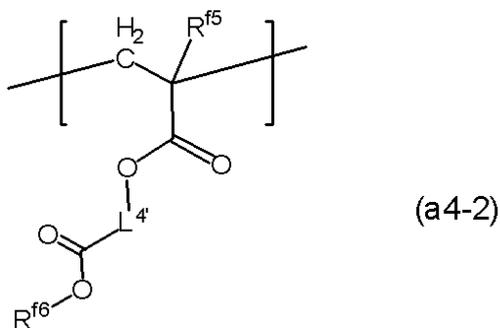
30

[ 式 ( a 4 - 1 ) 中、

$R^{f3}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$L^{3'}$  は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$R^{f4}$  は、炭素数 1 ~ 20 のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表す。 ]



40

[ 式 ( a 4 - 2 ) 中、

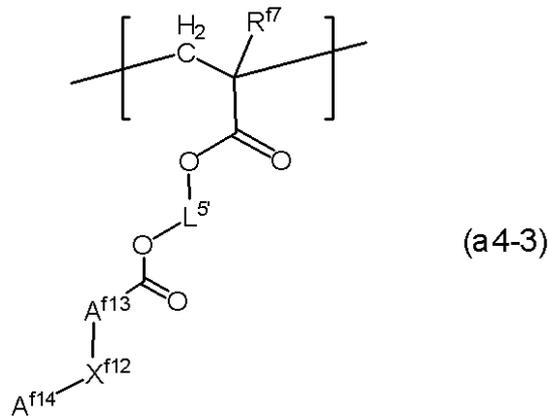
$R^{f5}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$L^{4'}$  は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる

50

メチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

R<sup>f6</sup>は、炭素数1～20のフッ素原子を有する炭化水素基を表す。]



10

[式(a4-3)中、

R<sup>f7</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

L<sup>5'</sup>は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

A<sup>f13</sup>は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～18の2価の飽和炭化水素基を表す。

X<sup>f12</sup>は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

A<sup>f14</sup>は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～17の飽和炭化水素基を表す。

ただし、A<sup>f13</sup>及びA<sup>f14</sup>の少なくとも1つは、フッ素原子を有する。]

ただし、L<sup>5'</sup>、A<sup>f13</sup>及びA<sup>f14</sup>の合計炭素数は20である。

20

【0038】

L<sup>5'</sup>のアルカンジイル基としては、例えば、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。

【0039】

A<sup>f13</sup>の2価の飽和炭化水素基は、例えば、脂肪族飽和炭化水素基及び脂環式飽和炭化水素基である。

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

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

30

40

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

【0040】

A<sup>f14</sup>の飽和炭化水素基は、例えば、脂肪族飽和炭化水素基及び脂環式飽和炭化水素基である。

フッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエ

50

チル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロペンチル基及びペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘブチル基、ペルフルオロヘブチル基、オクチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。

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

脂肪族飽和炭化水素基と脂環式飽和炭化水素基とを組み合わせさせた基としては、アダマンチルメチル基、ノルボルニルメチル基、ペルフルオロアダマンチルメチル基等が挙げられる。

【0041】

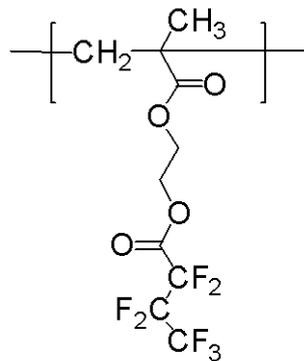
式(a4-3)においては、L<sup>5'</sup>としては、エチレン基が好ましい。

A<sup>f13</sup>は脂肪族飽和炭化水素基が好ましく、該脂肪族飽和炭化水素基は、炭素数1~6が好ましく、2~3がより好ましい。

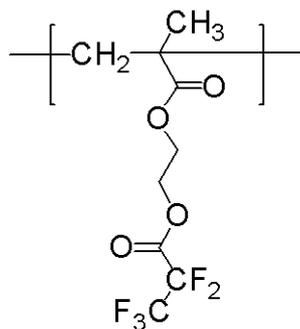
A<sup>f14</sup>の飽和炭化水素基は、炭素数3~12が好ましく、3~10がより好ましい。なかでも、A<sup>f14</sup>は、好ましくは炭素数3~12の脂環式炭化水素基を含む基であり、より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

【0042】

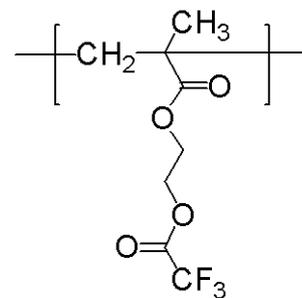
構造単位(a4-1)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



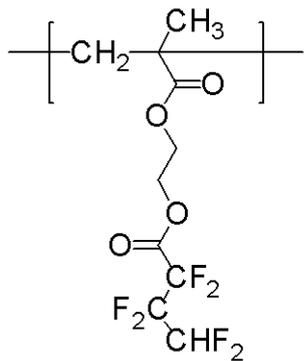
(a4-1-1)



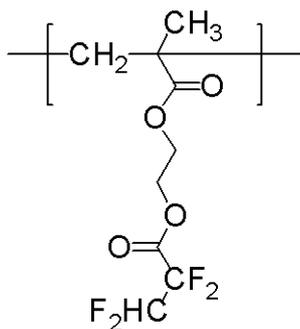
(a4-1-2)



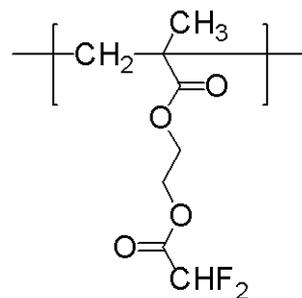
(a4-1-3)



(a4-1-4)



(a4-1-5)



(a4-1-6)

【0043】

10

20

30

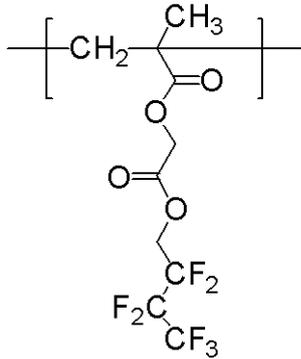
40

50

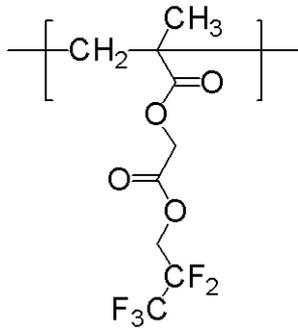
上記の構造単位において、 $R^{f3}$ に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(a4-1)の具体例として挙げることができる。

【0044】

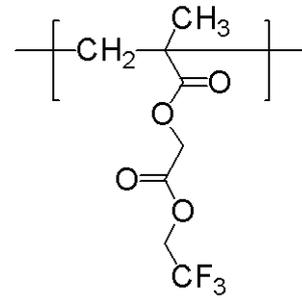
構造単位(a4-2)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



(a4-2-1)

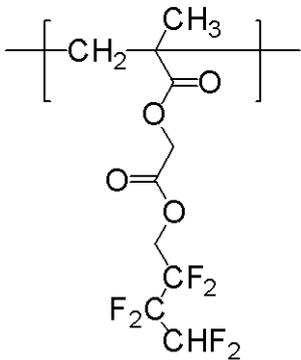


(a4-2-2)

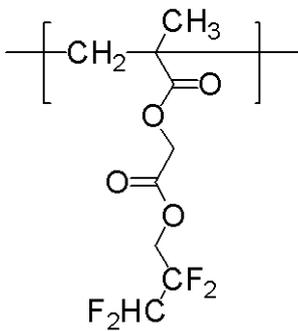


(a4-2-3)

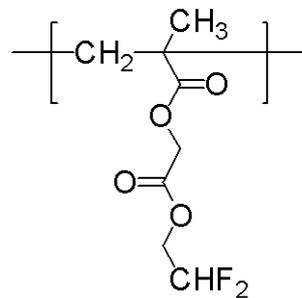
10



(a4-2-4)



(a4-2-5)



(a4-2-6)

20

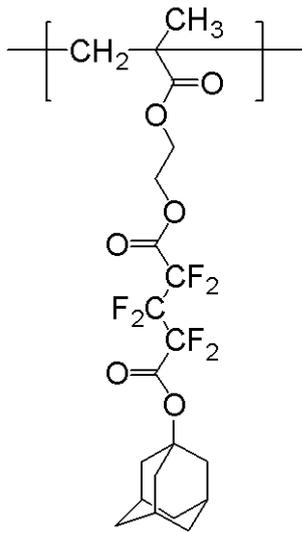
【0045】

上記の構造単位において、 $R^{f5}$ に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(a4-2)の具体例として挙げることができる。

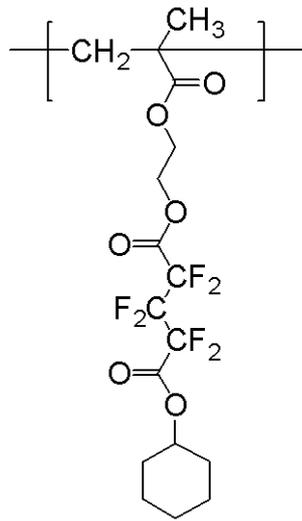
【0046】

構造単位(a4-3)としては、例えば、以下のものが挙げられる。

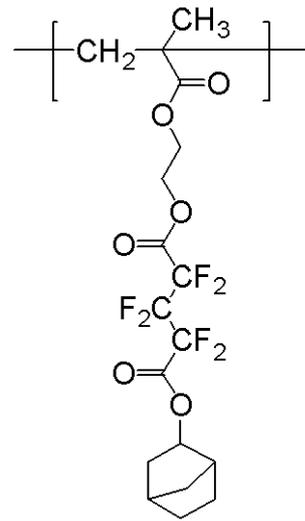
30



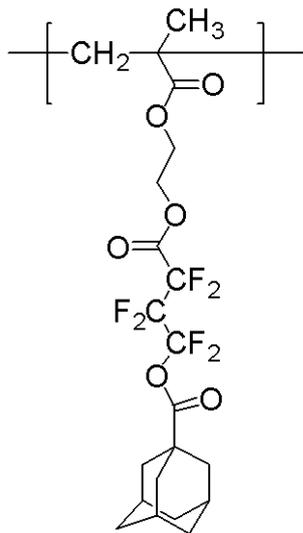
(a4-3-1)



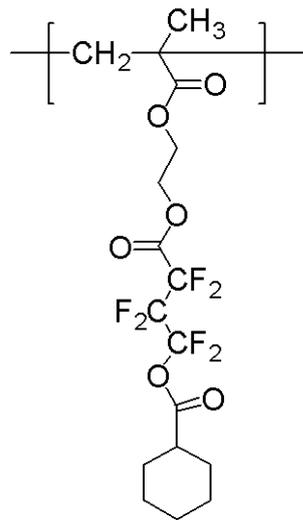
(a4-3-2)



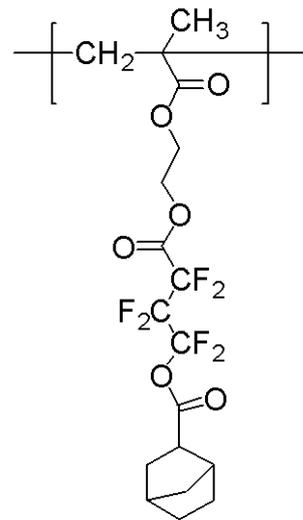
(a4-3-3)



(a4-3-4)



(a4-3-5)



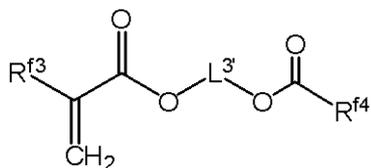
(a4-3-6)

【 0 0 4 7 】

上記の構造単位において、 $R^{f7}$ に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(a4-3)の具体例として挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

構造単位(a4-1)は、式(a4'-1)で表される化合物(以下、「化合物(a4'-1)」という場合がある)から誘導される。



(a4'-1)

[式(a4'-1)中、 $R^{f3}$ 、 $R^{f4}$ 及び $L^{3'}$ は、上記と同じ意味を表す。]

【 0 0 4 9 】

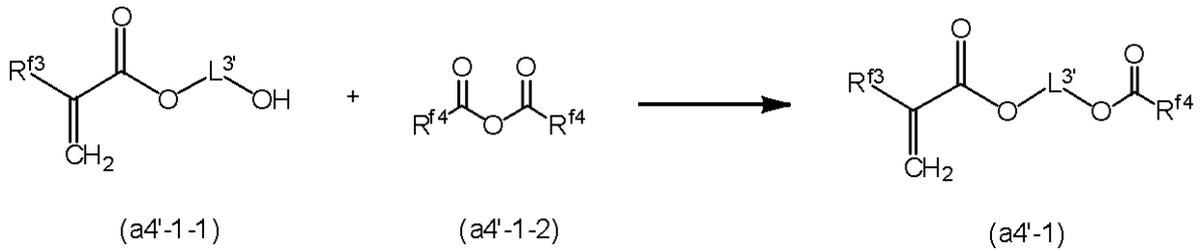
化合物(a4'-1)は、例えば、式(a4'-1-1)で表される化合物と、式(a4'-1-2)で表される化合物とを、溶媒中、塩基性触媒の存在下で反応させることにより製造することができる。

10

20

30

40



[ 式中、 $\text{R}^{\text{f}3}$ 、 $\text{R}^{\text{f}4}$ 及び $\text{L}^{\text{3}'}$ は、上記と同じ意味を表す。 ]

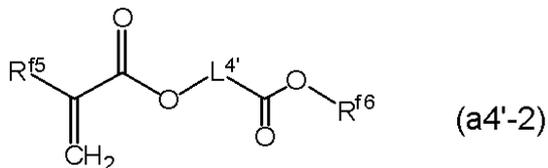
溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。また、塩基性触媒としては、ピリジン等が挙げられる。

式(a4'-1-1)で表される化合物としては、ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられ、市販品を利用することができる。また、例えば、(メタ)アクリル酸又はその誘導体(例えば、(メタ)アクリル酸クロリド等)と、ジオール( $\text{HO}-\text{L}^{\text{3}'}-\text{OH}$ )とを縮合する公知の方法によって得られたものを利用することができる。

式(a4'-1-2)で表される化合物としては、 $\text{R}^{\text{f}4}$ の種類に応じて、対応するカルボン酸を無水物へと変換して用いることができる。市販品としては、ヘプタフルオロ酪酸無水物等がある。

【0050】

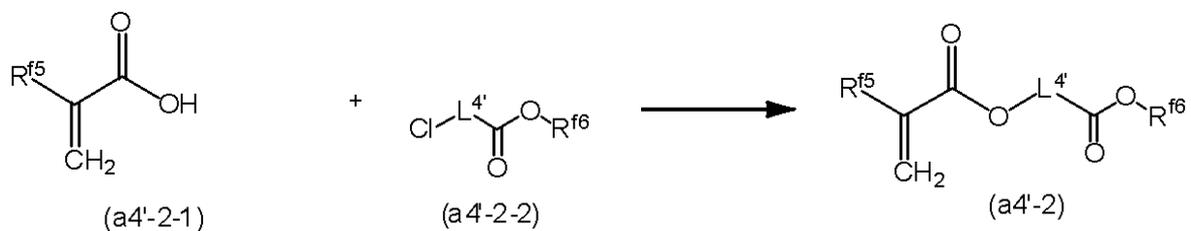
構造単位(a4'-2)は、式(a4'-2)で表される化合物(以下「化合物(a4'-2)」)という場合がある)から誘導される。



[ 式(a4'-2)中、 $\text{R}^{\text{f}5}$ 、 $\text{R}^{\text{f}6}$ 及び $\text{L}^{\text{4}'}$ は、上記と同じ意味を表す。 ]

【0051】

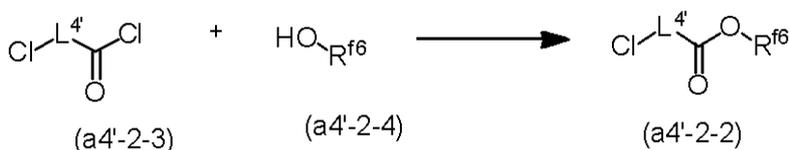
化合物(a4'-2)は、例えば、式(a4'-2-1)で表される化合物と、式(a4'-2-2)で表される化合物とを、溶媒中、触媒の存在下で反応させることにより製造することができる。溶媒としては、ジメチルホルムアミド等が用いられる。触媒としては、炭酸カリウム及びヨウ化カリウム等を用いられる。



【0052】

式(a4'-2-1)で表される化合物は、市販品を利用することができる。このような市販品としては、メタクリル酸等がある。

式(a4'-2-2)で表される化合物は、例えば、式(a4'-2-3)で表される化合物と式(a4'-2-4)で表される化合物とを反応させることにより製造することができる。この反応は、溶媒中、塩基触媒の存在下で行なわれる。この反応で用いる溶媒としては、テトラヒドロフラン等である。塩基触媒としては、ピリジン等が用いられる。



10

20

30

40

50

[ 式中、 $R^{f6}$ 及び $L^{4'}$ は、上記と同じ意味を表す。 ]

式 ( a 4 ' - 2 - 3 ) で表される化合物は、 $L^{4'}$ の種類に応じて適当なものを用いることができる。

式 ( a 4 ' - 2 - 3 ) で表される化合物として、例えば、クロロアセチルクロリド等を用いることにより $L^{4'}$ がメチレン基である場合の式 ( a 4 ' - 2 - 2 ) で表される化合物を製造することができる。このクロロアセチルクロリドは市場から容易に入手できる。

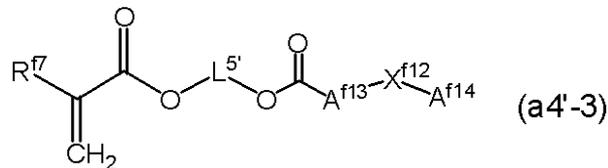
式 ( a 4 ' - 2 - 4 ) で表される化合物は、 $R^{f6}$ の種類に応じて適当なアルコールを用いることができる。

式 ( a 4 ' - 2 - 4 ) で表される化合物として、例えば、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - ブタノール等を用いることにより $R^{f6}$ がフッ素原子で置換された脂肪族炭化水素基である式 ( a 4 ' - 2 - 2 ) で表される化合物を製造することができる。この2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - ブタノールは市場から容易に入手できる。

10

【 0 0 5 3 】

構造単位 ( a 4 - 3 ) は、式 ( a 4 ' - 3 ) で表される化合物 ( 以下、「化合物 ( a 4 ' - 3 ) 」という場合がある ) から誘導される。



20

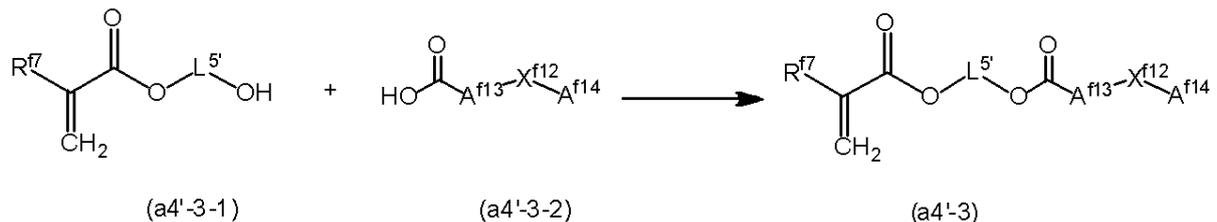
[ 式 ( a 4 ' - 3 ) 中、 $R^{f7}$ 、 $L^{5'}$ 、 $A^{f13}$ 、 $X^{f12}$ 及び $A^{f14}$ は、上記と同じ意味を表す。 ]

【 0 0 5 4 】

式 ( a 4 ' - 3 ) で表される化合物は、例えば、式 ( a 4 ' - 3 - 1 ) で表される化合物と、式 ( a 4 ' - 3 - 2 ) で表されるカルボン酸とを反応させることにより得ることができる。

この反応は通常、溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、テトラヒドロフラン及びトルエン等が用いられる。反応の際には、公知のエステル化触媒 ( 例えば、酸触媒やカルボジイミド触媒等 ) を共存させてもよい。

30



[ 式中、 $R^{f7}$ 、 $L^{5'}$ 、 $A^{f13}$ 、 $X^{f12}$ 及び $A^{f14}$ は、上記と同じ意味を表す。 ]

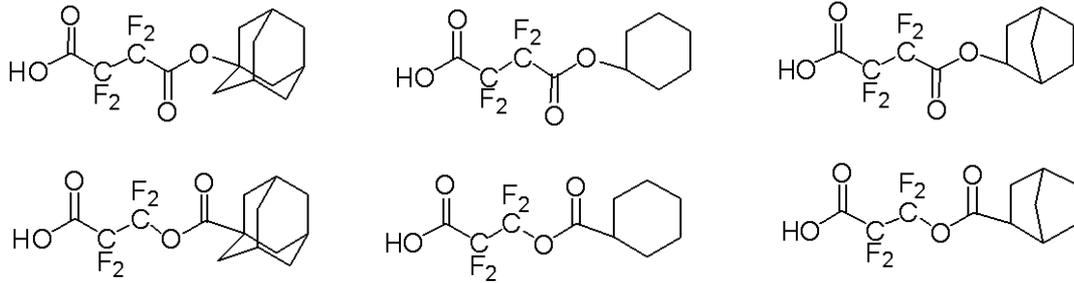
【 0 0 5 5 】

式 ( a 4 ' - 3 - 1 ) で表される化合物としては、市販品を用いてもよいし、公知の方法で製造してもよい。かかる公知の方法とは、例えば、(メタ)アクリル酸又はその誘導体 ( 例えば、(メタ)アクリル酸クロリド等 ) と、ジオール (  $HO - L^{5'} - OH$  ) とを縮合する方法が挙げられる。市販品としては、ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

40

式 ( a 4 ' - 3 - 2 ) で表されるカルボン酸は、公知の方法により製造することができ、例えば、以下のいずれかの化合物を用いればよい。

【 0 0 5 6 】



## 【 0 0 5 7 】

樹脂 ( A 2 )

10

樹脂 ( A 2 ) は、酸不安定基を有する構造単位 ( a ) を含む。

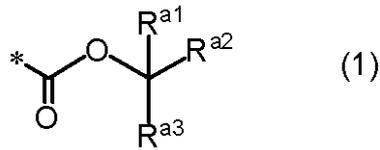
また、樹脂 ( A 2 ) は、酸不安定基を有さない構造単位 ( s ) を含んでいてもよい。

## 【 0 0 5 8 】

構造単位 ( a )

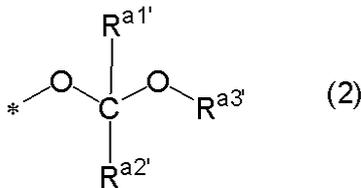
構造単位 ( a ) は、酸不安定基を含む。酸不安定基としては、例えば、式 ( 1 ) で表される基、式 ( 2 ) で表される基等が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】



20

[ 式 ( 1 ) 中、R<sup>a1</sup> ~ R<sup>a3</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表すか、R<sup>a1</sup> 及び R<sup>a2</sup> 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。]



30

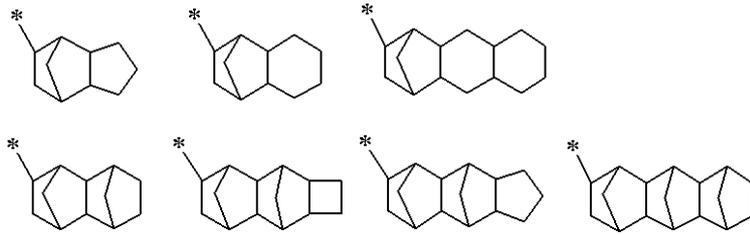
[ 式 ( 2 ) 中、R<sup>a1</sup> 及び R<sup>a2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、R<sup>a3</sup> は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、R<sup>a2</sup> 及び R<sup>a3</sup> は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該 2 価の炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又は硫黄原子で置き換わっていてもよい。]

## 【 0 0 6 0 】

R<sup>a1</sup> ~ R<sup>a3</sup> のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

R<sup>a1</sup> ~ R<sup>a3</sup> の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘ  
 プチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基 ( \* は結合手を表す。 ) 等が挙げられる。R<sup>a1</sup> ~ R<sup>a3</sup> の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 16 である。

40

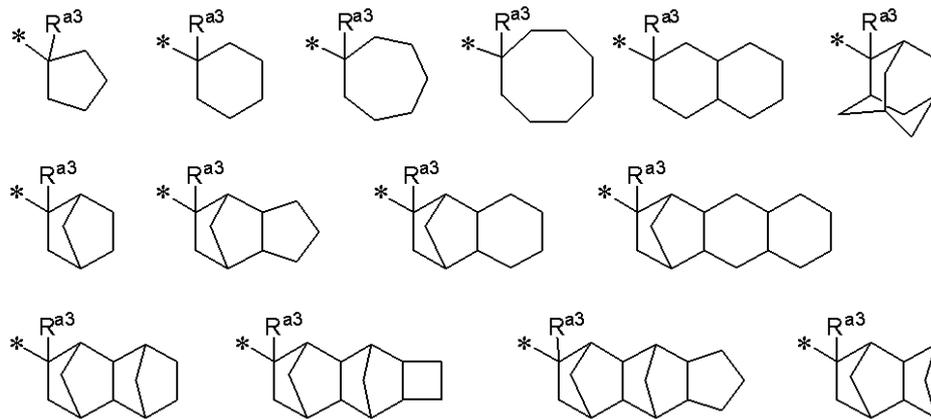


アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた基は、好ましくは炭素数20以下である。

10

## 【0061】

$R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ が互いに結合して2価の炭化水素基を形成する場合の $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ としては、例えば、下記の基が挙げられる。2価の炭化水素基は、好ましくは炭素数3~12である。\*は $-O-$ との結合手を表す。



20

## 【0062】

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

30

## 【0063】

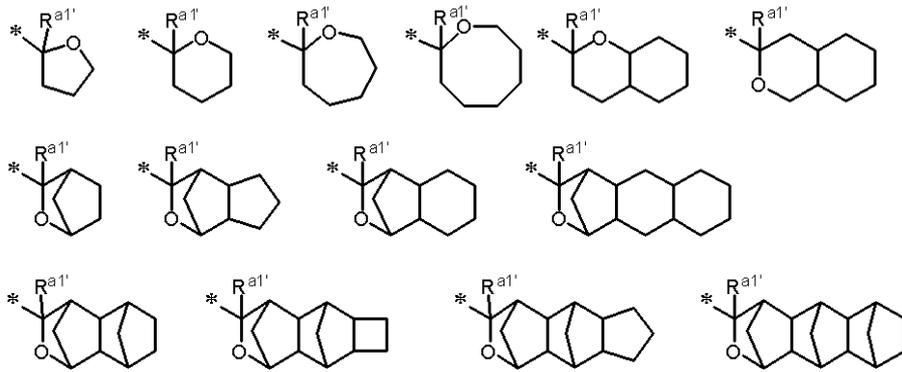
$R^{a1'}$ ~ $R^{a3'}$ の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

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

40

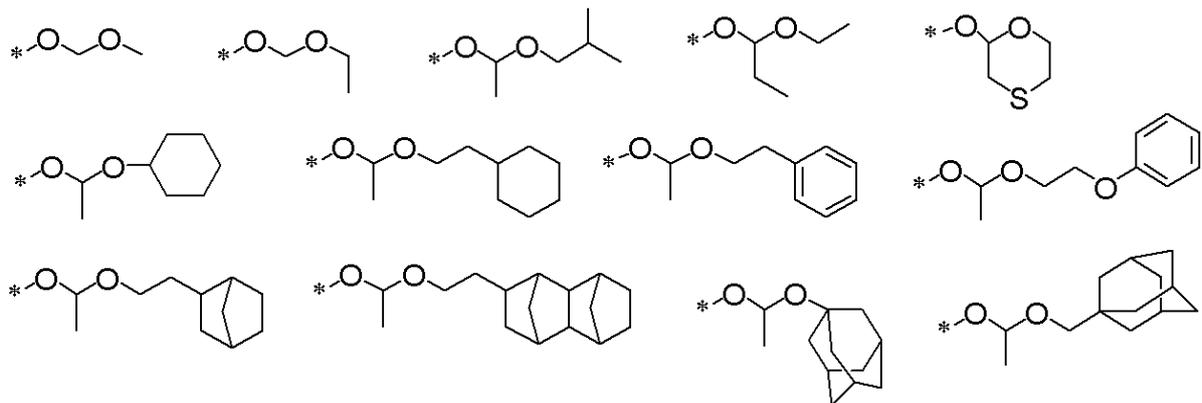
$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が結合して2価の炭化水素基を形成する場合、 $*-C(R^{a1'})(R^{a2'})(OR^{a3'})$ 基としては、下記の基(式中、\*は結合手を表す。)が挙げられる。2価の炭化水素基は、好ましくは炭素数3~12である。



$R^{a1'}$  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。

【0064】

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



【0065】

構造単位(a)を導くモノマーは、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

【0066】

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

式(1)で表される基を有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは、式(a1-0)で表される構造単位、式(a1-1)で表される構造単位又は式(a1-2)で表される構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本明細書では、式(a1-0)で表される構造単位、式(a1-1)で表される構造単位及び式(a1-2)で表される構造単位を、それぞれ構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)と、構造単位(a1-0)を誘導するモノマー、構造単位(a1-1)を誘導するモノマー及び構造単位(a1-2)を誘導するモノマーを、それぞれモノマー(a1-0)、モノマー(a1-1)及びモノマー(a1-2)という場合がある。

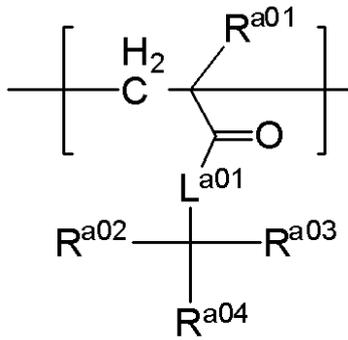
【0067】

10

20

30

40



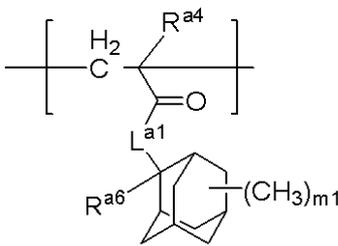
(a1-0)

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

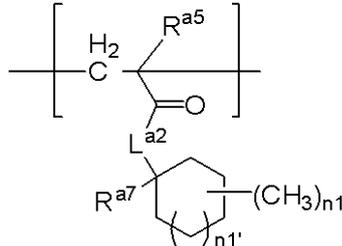
$R^{a01}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a02}$ 、 $R^{a03}$  及び  $R^{a04}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。]

【 0 0 6 8 】



(a1-1)



(a1-2)

[ 式 ( a 1 - 1 ) 及び式 ( a 1 - 2 ) 中、  
 $L^{a1}$  及び  $L^{a2}$  は、酸素原子又は  $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$  を表し、 $k1$  は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$  はカルボニル基との結合手を表す。

$R^{a4}$  及び  $R^{a5}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。

$m1$  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。]

【 0 0 6 9 】

$L^{a01}$  は、好ましくは、酸素原子又は  $k01$  が 1 ~ 4 の整数である  $^* - O - (CH_2)_{k01} - CO - O -$  であり、より好ましくは酸素原子又は  $k01$  が 1 である  $^* - O - (CH_2)_{k01} - CO - O -$  である。

$R^{a02}$ 、 $R^{a03}$  及び  $R^{a04}$  のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組合わせた基としては、式 ( 1 ) の  $R^{a1} \sim R^{a3}$  で挙げた基と同様の基が挙げられる。

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

$R^{a02}$ 、 $R^{a03}$  及び  $R^{a04}$  の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 8 以下、より好ましくは 6 以下である。

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

10

20

30

40

50

$R^{a02}$ 及び $R^{a03}$ は、好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

$R^{a04}$ は、好ましくは炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5～12の脂環式炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。

【0070】

$L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ は、好ましくは、酸素原子又は $k_1$ が1～4の整数である $^* - O - (CH_2)_{k_1} - CO - O -$ であり、より好ましくは酸素原子又は $k_1$ が1である $^* - O - (CH_2)_{k_1} - CO - O -$ である。

$R^{a4}$ 及び $R^{a5}$ は、好ましくはメチル基である。

10

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

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

$R^{a6}$ 及び $R^{a7}$ の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。

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

$m_1$ は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

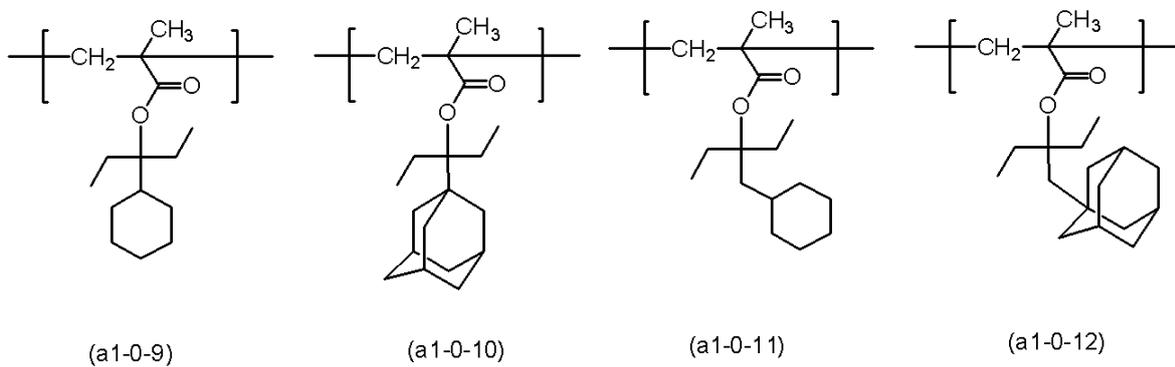
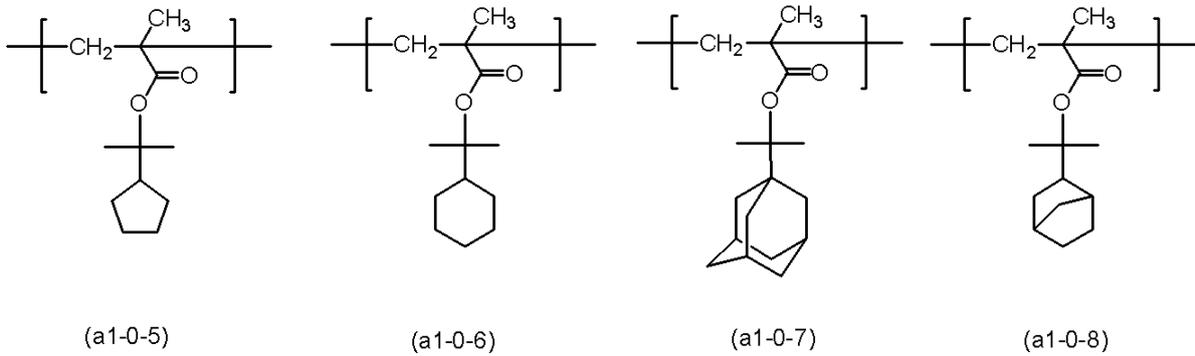
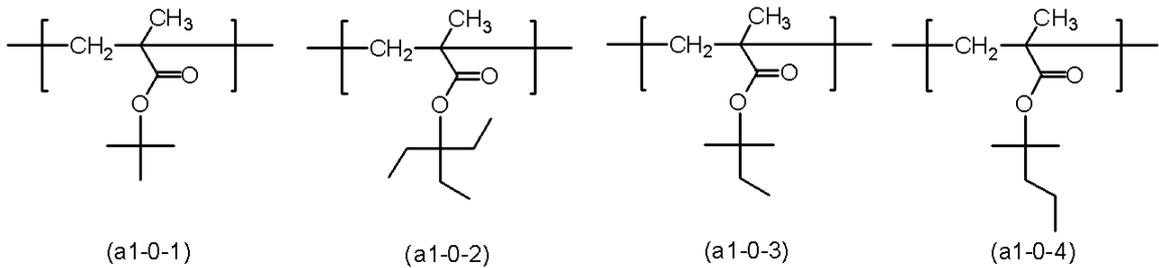
20

$n_1$ は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

$n_1'$ は好ましくは0又は1である。

【0071】

モノマー( $a_1 - 0$ )としては、例えば、式( $a_1 - 0 - 1$ )～式( $a_1 - 0 - 12$ )のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式( $a_1 - 0 - 1$ )～式( $a_1 - 0 - 10$ )のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。

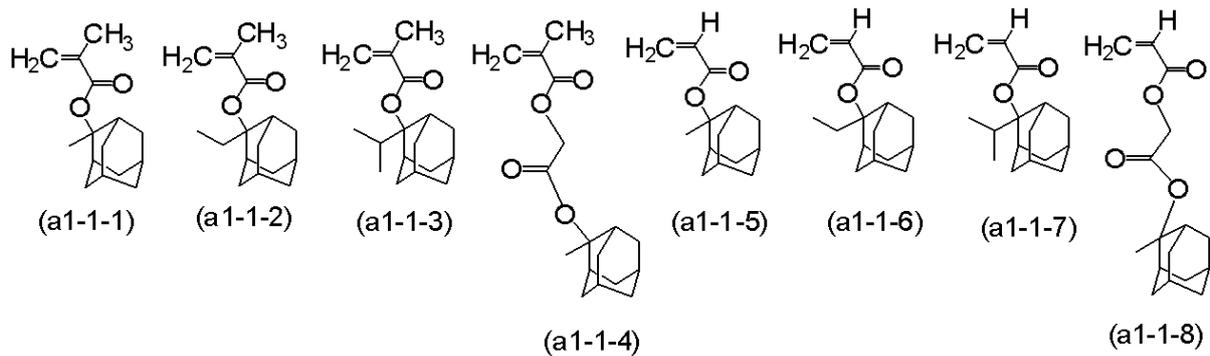


## 【 0 0 7 2 】

上記の構造単位において、 $R^{a01}$ 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(a1-0)の具体例として挙げる事ができる。

## 【 0 0 7 3 】

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



## 【 0 0 7 4 】

モノマー(a1-2)としては、例えば、1-エチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチ

10

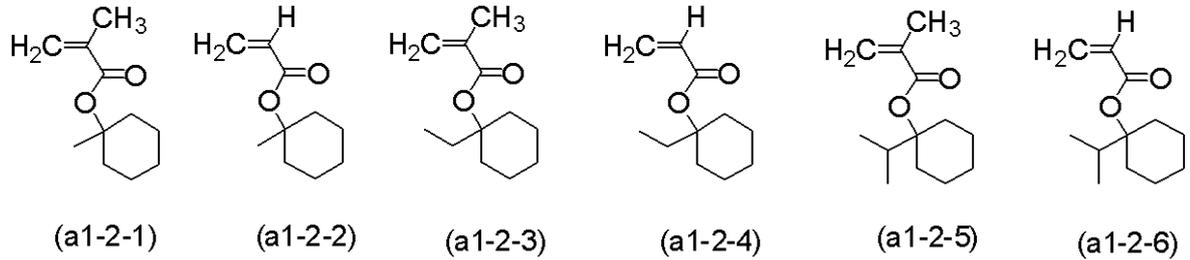
20

30

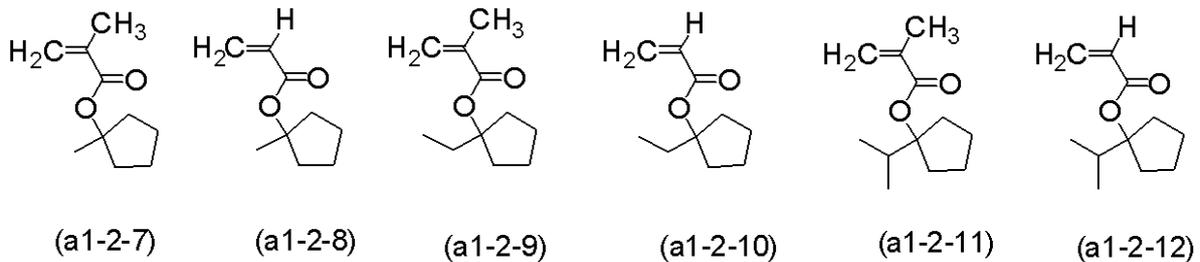
40

50

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、1 - メチルシクロヘキサン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - イソプロピルシクロヘキサン - 1 - イル (メタ) アクリレート等が挙げられる。式 (a1-2-1) ~ 式 (a1-2-12) で表されるモノマーが好ましく、式 (a1-2-3) ~ 式 (a1-2-4) 又は式 (a1-2-9) ~ 式 (a1-2-10) で表されるモノマーがより好ましく、式 (a1-2-3) 又は式 (a1-2-9) で表されるモノマーがさらに好ましい。



10



20

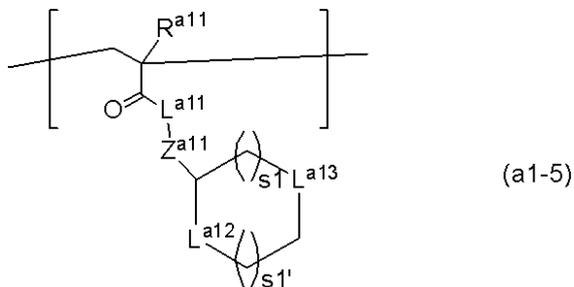
## 【0075】

樹脂 (A2) が構造単位 (a1-0) 及び / 又は構造単位 (a1-1) 及び / 又は構造単位 (a1-2) 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。

## 【0076】

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

30



式 (a1-5) 中、

$R^{a11}$  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。

40

$Z^{a11}$  は、単結合又は  $* - [CH_2]_{k1'} - CO - L^{a14}$  を表す。ここで、 $k1'$  は 1 ~ 4 の整数を表す。 $*$  は、 $L^{a11}$  との結合手を表す。

$L^{a11}$ 、 $L^{a12}$ 、 $L^{a13}$  及び  $L^{a14}$  は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$s1$  は、1 ~ 3 の整数を表す。

$s1'$  は、0 ~ 3 の整数を表す。

## 【0077】

式 (a1-5) において、 $R^{a11}$  は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。

$L^{a11}$  は、酸素原子が好ましい。

50

$L^{a12}$ 及び $L^{a13}$ は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子が好ましい。

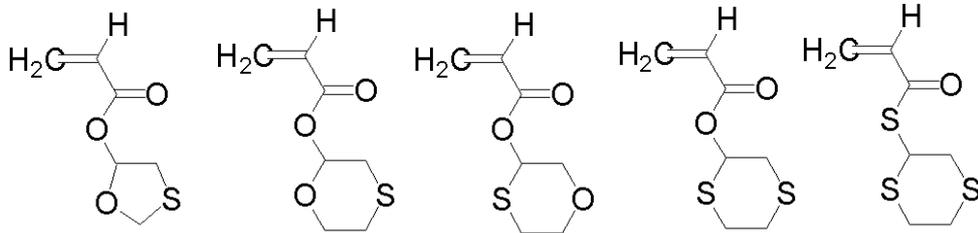
$s1$ は、1が好ましい。

$s1'$ は、0～2の整数が好ましい。

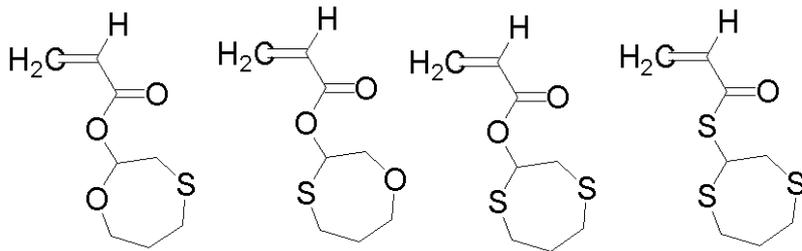
$Z^{a11}$ は、単結合又は $*-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

【0078】

構造単位(a1-5)を誘導するモノマーを、モノマー(a1-5)という場合がある。モノマー(a1-5)としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

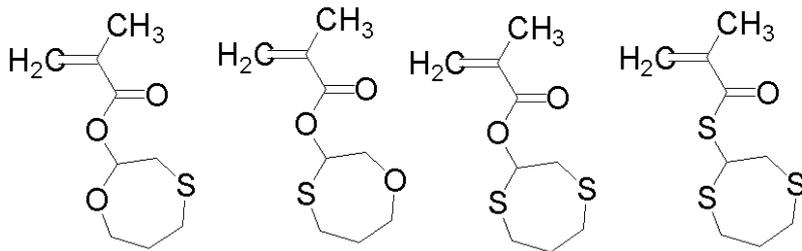
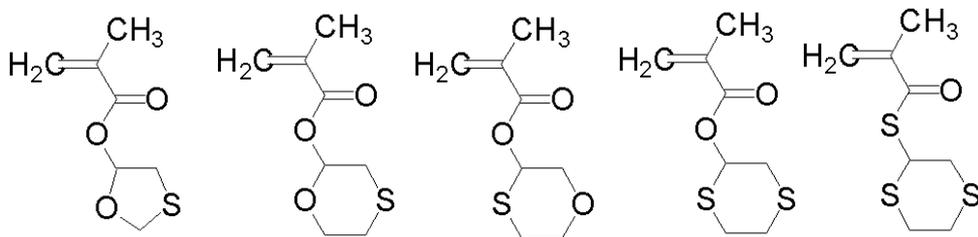


10



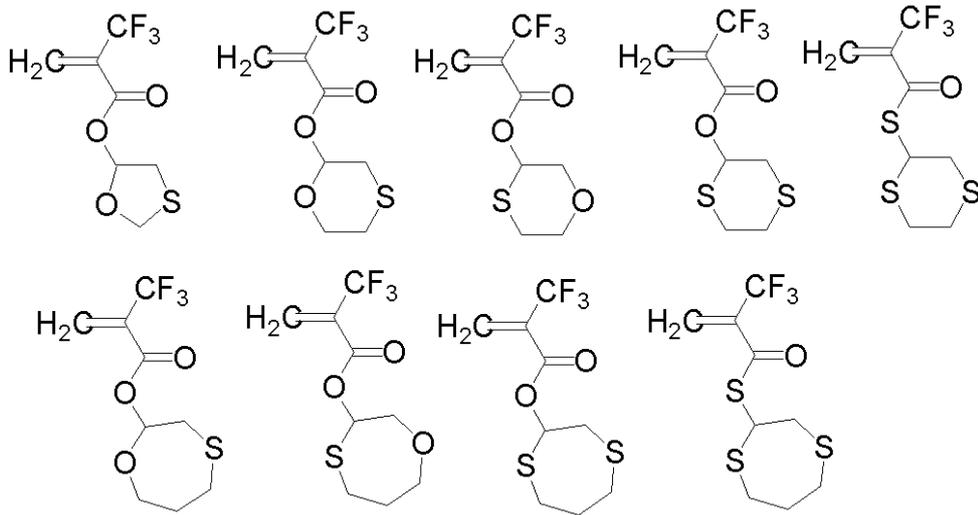
20

【0079】



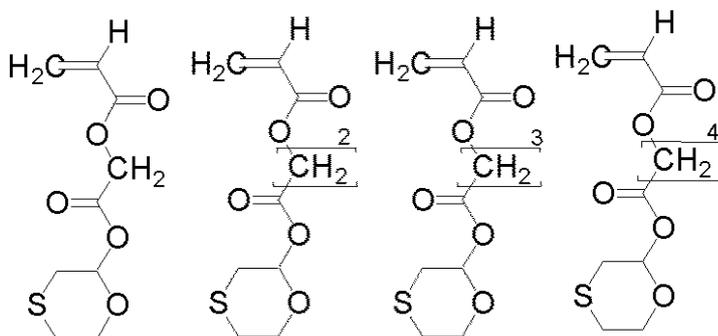
30

【0080】



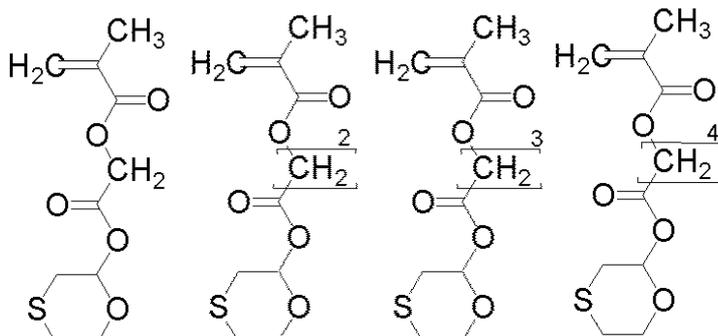
10

【 0 0 8 1 】



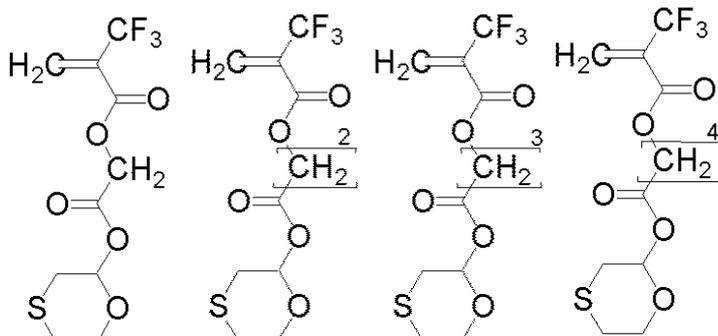
20

【 0 0 8 2 】



30

【 0 0 8 3 】



40

【 0 0 8 4 】

樹脂 ( A 2 ) が、構造単位 ( a 1 - 5 ) を有する場合、その含有率は、樹脂 ( A 2 ) の全構造単位に対して、1 ~ 50 モル% が好ましく、3 ~ 45 モル% がより好ましく、5 ~ 40 モル% がさらに好ましい。

【 0 0 8 5 】

樹脂 ( A 2 ) 中の酸不安定基を有する構造単位 ( a ) としては、構造単位 ( a 1 - 0 )

50

、構造単位 ( a 1 - 1 )、構造単位 ( a 1 - 2 ) 及び構造単位 ( a 1 - 5 ) からなる群から選ばれる一種以上が好ましく、二種以上がより好ましく、構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び構造単位 ( a 1 - 2 ) の組み合わせ、構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び構造単位 ( a 1 - 5 ) の組み合わせ、構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び構造単位 ( a 1 - 0 ) の組み合わせ、構造単位 ( a 1 - 2 ) 及び構造単位 ( a 1 - 0 ) の組み合わせ、構造単位 ( a 1 - 5 ) 及び構造単位 ( a 1 - 0 ) の組み合わせ、構造単位 ( a 1 - 0 )、構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び構造単位 ( a 1 - 2 ) の組み合わせ、又は構造単位 ( a 1 - 0 )、構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び構造単位 ( a 1 - 5 ) の組み合わせがさらに好ましく、構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び構造単位 ( a 1 - 2 ) の組み合わせ、又は構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び構造単位 ( a 1 - 5 ) の組み合わせが特に好ましい。

10

## 【 0 0 8 6 】

酸不安定基を有さない構造単位 ( s )

構造単位 ( s ) は、酸不安定基を有さないモノマー ( 以下「モノマー ( s ) 」という場合がある ) から導かれる。モノマー ( s ) は、酸不安定基を有さないものであればよく、当該分野で用いられる公知のモノマーが挙げられる。

構造単位 ( s ) としては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有する構造単位 ( s ) が挙げられる。ヒドロキシ基を有する構造単位 ( s ) ( 以下「構造単位 ( a 2 ) 」という場合がある ) 及び / 又はラクトン環を含有する構造単位 ( s ) ( 以下「構造単位 ( a 3 ) 」という場合がある ) を有する樹脂をレジスト組成物の調製に使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

20

## 【 0 0 8 7 】

構造単位 ( a 2 )

構造単位 ( a 2 ) が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

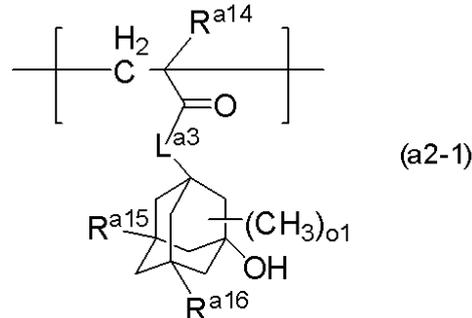
本発明のレジスト組成物を、A r F エキシマレーザ露光 ( 1 9 3 n m ) 等に適用する場合、構造単位 ( a 2 ) として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 ( a 2 ) が好ましい。K r F エキシマレーザ露光 ( 2 4 8 n m )、電子線又は E U V ( 超紫外光 ) 等の高エネルギー線露光に適用する場合、構造単位 ( a 2 ) として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 ( a 2 ) を用いることが好ましい。また、構造単位 ( a 2 ) は、1 種を単独で含有してもよく、2 種以上を併用してもよい。

30

## 【 0 0 8 8 】

樹脂 ( A 2 ) が構造単位 ( a 2 ) を有する場合、構造単位 ( a 2 ) は、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 ( a 2 ) が好ましい。

アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 ( a 2 ) としては、式 ( a 2 - 1 ) で表される構造単位 ( 以下「構造単位 ( a 2 - 1 ) 」という場合がある ) が好ましい。



40

式 ( a 2 - 1 ) 中、

L<sup>a3</sup> は、酸素原子又は \* - O - ( C H <sub>2</sub> )<sub>k2</sub> - C O - O - を表し、k 2 は 1 ~ 7 の整数を表す。\* はカルボニル基との結合手を表す。

R<sup>a14</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>a15</sup> 及び R<sup>a16</sup> 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。

o 1 は、0 ~ 1 0 の整数を表す。

50

## 【 0 0 8 9 】

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

$R^{a14}$  は、好ましくはメチル基である。

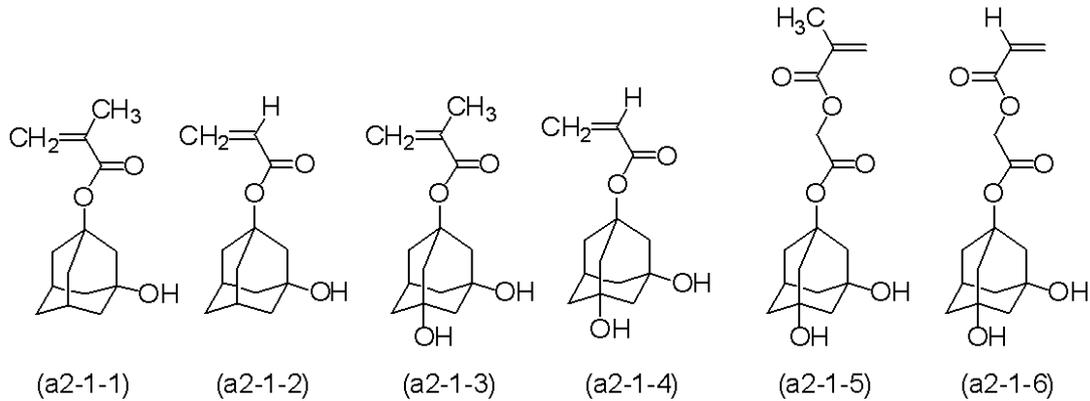
$R^{a15}$  は、好ましくは水素原子である。

$R^{a16}$  は、好ましくは水素原子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 9 0 】

構造単位 ( a 2 - 1 ) を誘導するモノマーとしては、例えば、特開 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。式 ( a 2 - 1 - 1 ) ~ 式 ( a 2 - 1 - 6 ) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 ( a 2 - 1 - 1 ) ~ 式 ( a 2 - 1 - 4 ) のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式 ( a 2 - 1 - 1 ) 又は式 ( a 2 - 1 - 3 ) で表されるモノマーがさらに好ましい。



## 【 0 0 9 1 】

樹脂 ( A 2 ) が構造単位 ( a 2 - 1 ) 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 1 ~ 4 5 モル% であり、好ましくは 1 ~ 4 0 モル% であり、より好ましくは 1 ~ 3 5 モル% であり、さらに好ましくは 2 ~ 2 0 モル% である。

## 【 0 0 9 2 】

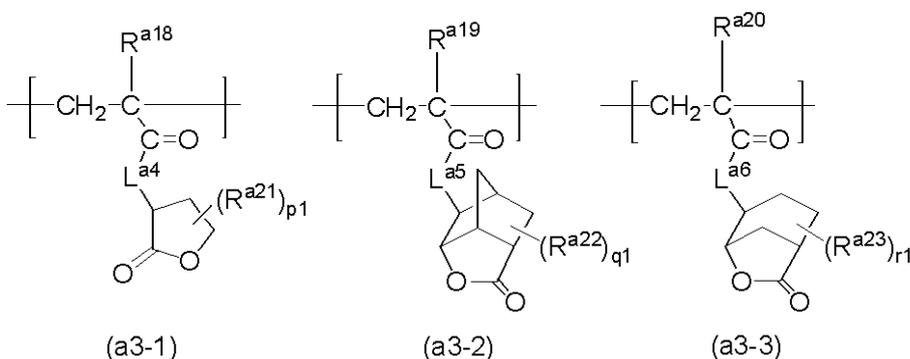
構造単位 ( a 3 )

構造単位 ( 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、 $\gamma$ -バレロラクトン環等の単環でもよく、これら単環式のラクトン環構造を含む橋かけ環でもよい。これらラクトン環のうち、好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、又は、 $\gamma$ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

## 【 0 0 9 3 】

構造単位 ( a 3 ) は、好ましくは、式 ( a 3 - 1 )、式 ( a 3 - 2 ) 又は式 ( a 3 - 3 ) で表される構造単位 (以下、式番号に応じて「構造単位 ( a 3 - 1 )」等という場合がある) である。これらの 1 種を単独で含有してもよく、2 種以上を含有してもよい。

## 【 0 0 9 4 】



[ 式 ( a 3 - 1 ) 中、

10

20

30

40

50

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

$R^{a18}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a21}$ は、炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

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

式(a3-2)中、

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

$R^{a19}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$q1$ は、0~3の整数を表す。 $q1$ が2以上のとき、複数の $R^{a22}$ は互いに同一又は相異なる。

式(a3-3)中、

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

$R^{a20}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$r1$ は、0~3の整数を表す。 $r1$ が2以上のとき、複数の $R^{a23}$ は互いに同一又は相異なる。]

#### 【0095】

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

$R^{a18}$ ~ $R^{a21}$ は、好ましくはメチル基である。

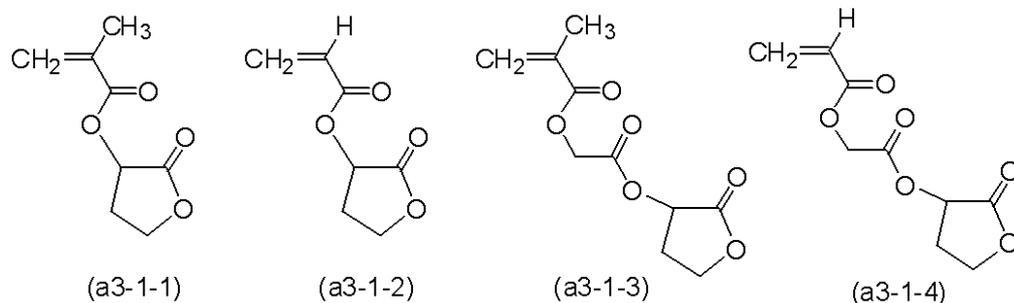
$R^{a22}$ 及び $R^{a23}$ は、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

$p1$ 、 $q1$ 及び $r1$ は、それぞれ独立に、好ましくは0~2の整数であり、より好ましくは0又は1である。

#### 【0096】

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

#### 【0097】



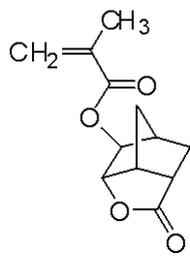
#### 【0098】

10

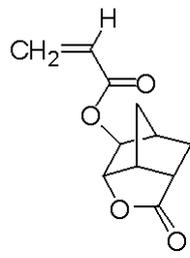
20

30

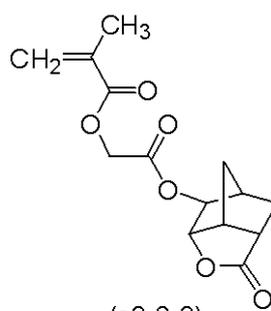
40



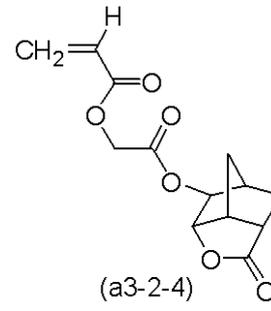
(a3-2-1)



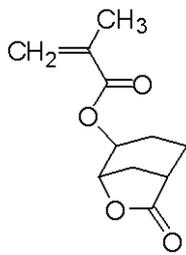
(a3-2-2)



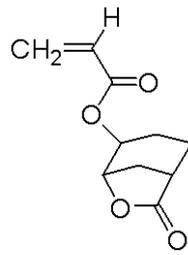
(a3-2-3)



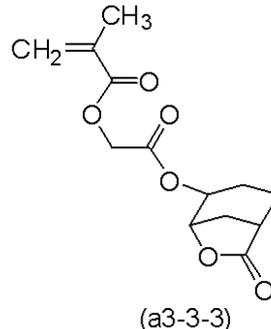
(a3-2-4)



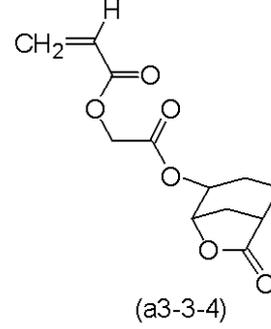
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

10

## 【0099】

樹脂(A2)が構造単位(a3)を含む場合、その合計含有率は、樹脂(A2)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。

また、構造単位(a3-1)、構造単位(a3-2)及び構造単位(a3-3)の含有率は、それぞれ、樹脂(A2)の全構造単位に対して、5~60モル%が好ましく、5~50モル%がより好ましく、10~50モル%がさらに好ましい。

## 【0100】

樹脂(A2)は、構造単位(a)と構造単位(s)とからなる樹脂であることが好ましい。この場合、これらの含有率はそれぞれ、樹脂(A2)の全構造単位に対して、

構造単位(a); 10~95モル%

構造単位(s); 5~90モル%

が好ましく、

構造単位(a); 15~90モル%

構造単位(s); 10~85モル%

がより好ましく、

構造単位(a); 20~85モル%

構造単位(s); 15~80モル%

がさらに好ましい。

## 【0101】

構造単位(a)は、好ましくは構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)(好ましくはシクロヘキシル基、シクロペンチル基を有する該構造単位)の少なくとも一種、より好ましくは構造単位(a1-1)である。

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

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

## 【0102】

樹脂(A2)は、アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位(特に、構造単位(a1-1))を、構造単位(a)の含有量に対して15モル%以上含有していることが好ましい。アダマンチル基を有する構造単位の含有量が増えると、レジストパターンの

20

30

40

50

ドライエッチング耐性が向上する。

【0103】

樹脂(A2)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ることができ、これら構造単位を導くモノマーを用いて、公知の重合法(例えばラジカル重合法)によって製造することができる。樹脂(A2)が有する各構造単位の含有率は、重合に用いるモノマーの使用量で調整できる。

樹脂(A2)の重量平均分子量は、好ましくは、2,500以上(より好ましくは3,000以上、さらに好ましくは4,000以上)、50,000以下(より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは15,000以下)である。

【0104】

本発明のレジスト組成物では、樹脂(A)において、樹脂(A1)及び樹脂(A2)が、例えば、樹脂(A1):樹脂(A2)=0.01:10~5:10、好ましくは0.05:10~3:10、より好ましくは0.1:10~2:10、さらに好ましくは0.2:10~1:10(質量比)で含有されている。

【0105】

樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂

本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂、例えば、構造単位(s)のみからなる樹脂が含有されていてもよい。

【0106】

本発明のレジスト組成物においては、樹脂(A)の含有量は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中80質量%以上99質量%以下である。本明細書において、「レジスト組成物の固形分」とは、レジスト組成物の総量から、後述する溶剤(E)を除いた成分の合計を意味する。レジスト組成物の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定することができる。

【0107】

酸発生剤(B)

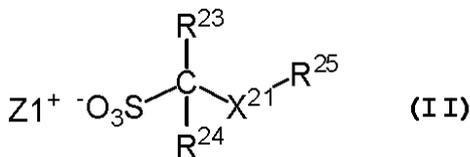
本発明のレジスト組成物に含有されている酸発生剤(B)は、式(II)で表される酸発生剤(以下「酸発生剤(II)」という場合がある)を含む。

酸発生剤(B)は、さらに、酸発生剤(II)以外の酸発生剤を含むことが好ましい。

【0108】

酸発生剤(II)

酸発生剤(II)は、式(II)で表される。



[式(II)中、

R<sup>23</sup>及びR<sup>24</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。

X<sup>21</sup>は、2価の炭素数1~17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水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよく、前記2価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

R<sup>25</sup>は、環状エーテル構造を含む基を表す。

Z1<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。]

式(II)において、正電荷を有する側を「有機カチオン」と、負電荷を有する側を「スルホン酸アニオン」と、それぞれ称することがある。

【0109】

式(II)におけるR<sup>23</sup>及びR<sup>24</sup>のペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフ

10

20

30

40

50

ルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

式 ( I I ) においては、 $R^{23}$  及び  $R^{24}$  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 1 0 】

$X^{21}$  の 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせたものでもよい。

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基に、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；

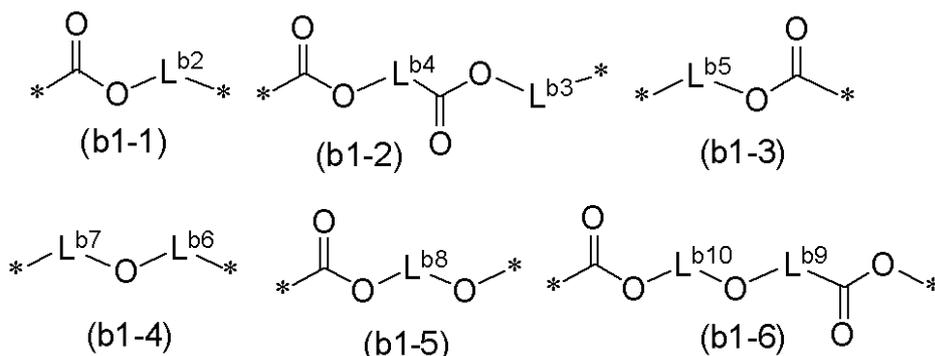
シクロブタン - 1 , 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1 , 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1 , 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基；

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

【 0 1 1 1 】

$X^{21}$  の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換わった基としては、例えば、式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 6 ) で表される 2 価の基が挙げられる。式 ( b 1 - 1 ) で表される 2 価の基 ~ 式 ( b 1 - 6 ) で表される 2 価の基は、その左右を式 ( I I ) に合わせて記載しており、それぞれ \* で表される結合手のうち、左側で C (  $R^{23}$  ) (  $R^{24}$  ) - と結合し、右側で  $R^{25}$  と結合する。以下の式 ( b 1 - 1 ) で表される 2 価の基 ~ 式 ( b 1 - 6 ) で表される 2 価の基の具体例も同様である。

【 0 1 1 2 】



式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 6 ) 中、

$L^{b2}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b3}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b4}$  は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し  $L^{b3}$  及び  $L^{b4}$  の炭素数上

10

20

30

40

50

限は13である。

$L^{b5}$ は、炭素数1～15の2価の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b6}$ 及び $L^{b7}$ 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 $L^{b6}$ 及び $L^{b7}$ の炭素数上限は16である。

$L^{b8}$ は、炭素数1～14の2価の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b9}$ 及び $L^{b10}$ 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 $L^{b9}$ 及び $L^{b10}$ の炭素数上限は12である。

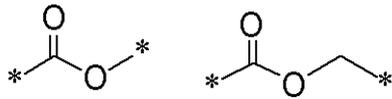
【0113】

中でも、 $X^{21}$ は、好ましくは式(b1-1)で表される基～式(b1-4)で表される基のいずれか、より好ましくは式(b1-1)で表される基又は式(b1-2)で表される基、さらに好ましくは式(b1-1)で表される2価の基である。特に $L^{b2}$ が単結合又は $-CH_2-$ である式(b1-1)で表される2価の基が好ましい。

10

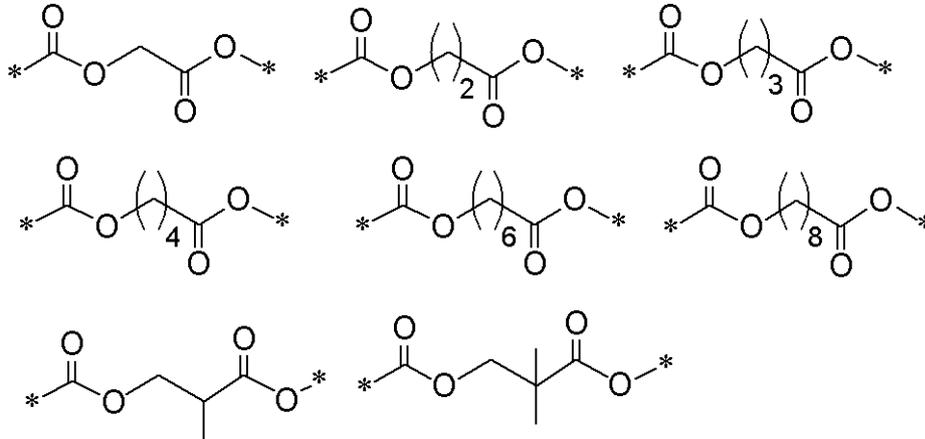
【0114】

式(b1-1)で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0115】

式(b1-2)で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。

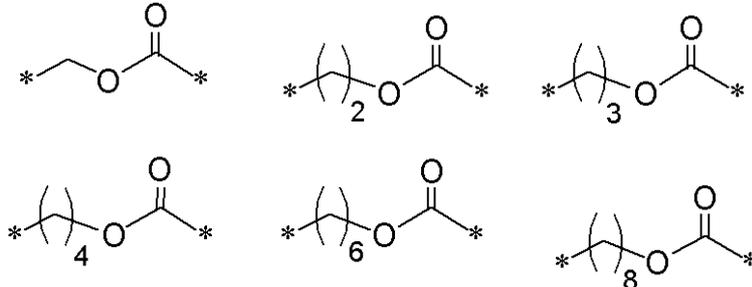


20

30

【0116】

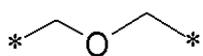
式(b1-3)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

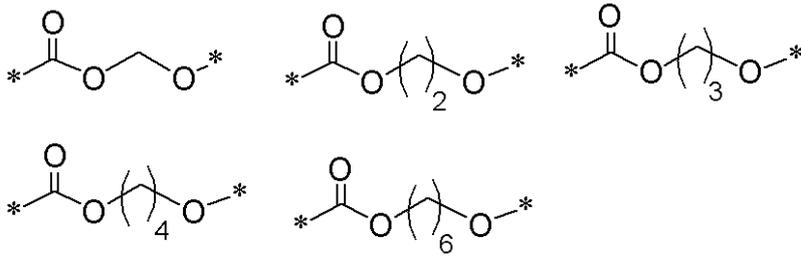
【0117】

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。



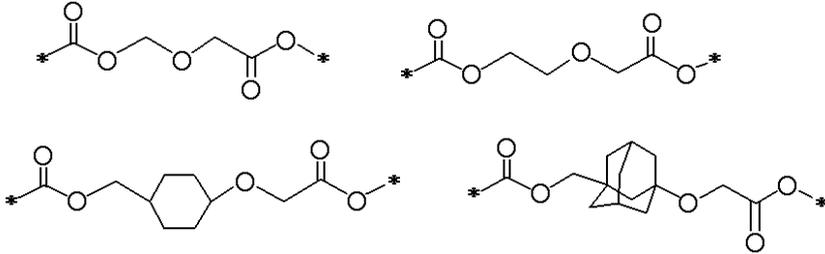
【0118】

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。



【0119】

式 ( b 1 - 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。



10

【0120】

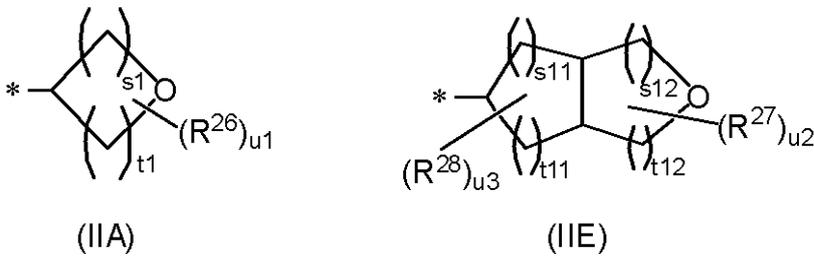
R<sup>25</sup>の環状エーテル構造を含む基としては、単環式又は多環式の環状エーテル構造を含む基が挙げられる。環状エーテル構造を含む基は、置換基を有していてもよい。単環式の環状エーテル構造及び多環式の環状エーテル構造の場合の酸素原子を含む環構造は、例えば、炭素数 2 ~ 5 であることが適している。

20

R<sup>25</sup>の環状エーテル構造を含む基は、単環式又は多環式の環状エーテル構造を構成する炭素原子に、X<sup>21</sup>との結合手を有する。

【0121】

環状エーテル構造を含む基としては、例えば、式 ( I I A ) で表される基及び式 ( I I E ) で表される基などが挙げられる。



30

[ 式 ( I I A ) 及び式 ( I I E ) 中、

s 1 は、1 ~ 4 の整数を表す。t 1 は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、s 1 + t 1 は、1 ~ 4 である。

s 1 1 は、1 ~ 4 の整数を表す。t 1 1 は、0 ~ 2 の整数を表す。

s 1 2 は、1 ~ 4 の整数を表す。t 1 2 は、0 ~ 2 の整数を表す。但し、s 1 2 + t 1 2 は、0 ~ 4 である。

R<sup>26</sup>は、炭素数 1 ~ 1 2 の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基を表し、前記飽和炭化水素基及び前記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ニトロ基で置換されていてもよく、R<sup>26</sup>の 2 つが互いに結合して環を形成してもよく、前記飽和炭化水素基及び環に含まれるメチレン基は、酸素原子に置き換わっていてもよい。

40

u 1 は、0 ~ 8 の整数を表し、u 1 が 2 以上である場合、複数の R<sup>26</sup>は同一又は相異なる。

R<sup>27</sup>及び R<sup>28</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、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 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 2 ~ 7 のアシルオキシ基又は炭素数 2 ~ 7 のアシルアミノ基を表し、R<sup>27</sup>及び R<sup>28</sup>の 2 つが互いに結合して単結合又は環を形成してもよい。

u 2 及び u 3 は、それぞれ独立に、0 ~ 1 6 の整数を表し、u 2 が 2 以上である場合、

50

複数の  $R^{27}$  は同一又は相異なり、 $u_3$  が 2 以上である場合、複数の  $R^{28}$  は同一又は相異なる。

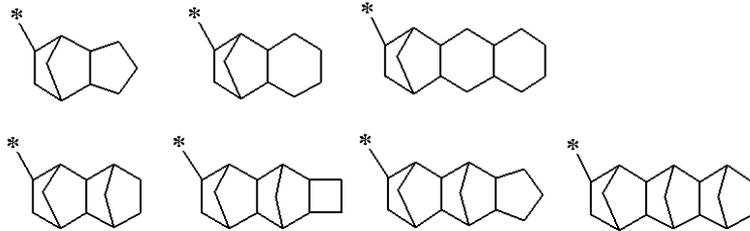
\* は  $X^{21}$  との結合手である。]

【 0 1 2 2 】

式 ( I I A ) 及び式 ( I I E ) において、 $R^{26}$  の飽和炭化水素基としては、アルキル基、単環式又は多環式の環状飽和炭化水素基 ( スピロ環基等を含む ) 及びこれらを組み合わせた基が挙げられる。

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。

環状炭化水素基は、単環式の環状飽和炭化水素基として、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の環状炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。



アルキル基と環状飽和炭化水素基とを組み合わせた基としては、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。

なかでも、シクロアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が好ましい。

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

$R^{26}$  の 2 つが互いに結合して環を形成する場合、この環は、不飽和及び飽和の環のいずれであってもよい。また、環を形成する  $R^{26}$  は、異なる炭素原子に結合する 2 つの  $R^{26}$  であってもよいし、同じ炭素原子に結合する 2 つの  $R^{26}$  であってもよい。

【 0 1 2 3 】

$R^{27}$  及び  $R^{28}$  のアルキル基としては、 $R^{26}$  で例示したものと同様のものが挙げられる。

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

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-ヘキトキシ基等が挙げられる。

ヒドロキシ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。

アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基及びベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基及びベンゾイルアミノ基などが挙げられる。

$R^{27}$  及び  $R^{28}$  において互いに結合して単結合を形成する場合、なかでも、2 つの  $R^{28}$  で形成することが好ましい。

$s_1$  は、1 であることが好ましく、 $t_1$  は 0 又は 1 であることが好ましく、 $s_1 + t_1$  は、1 又は 2 であることが好ましい。

$s_1 2 + t_1 2$  は、1 又は 2 であることが好ましい。

【 0 1 2 4 】

10

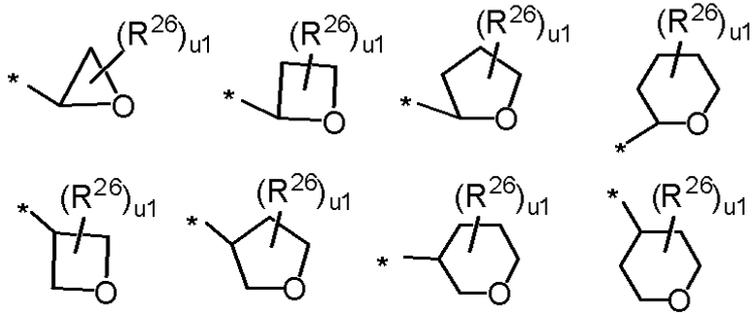
20

30

40

50

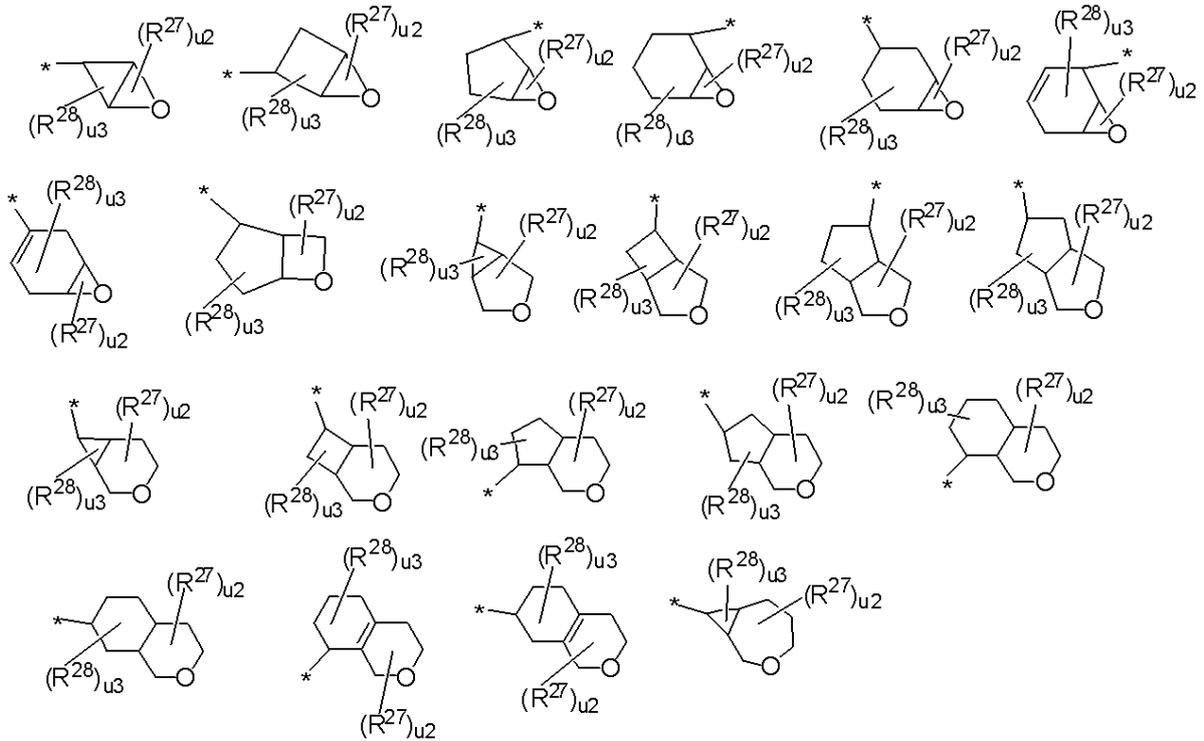
式 ( I I A ) で表される基としては、以下の基が挙げられる。



10

【 0 1 2 5 】

式 ( I I E ) で表される基としては、以下の基が挙げられる。

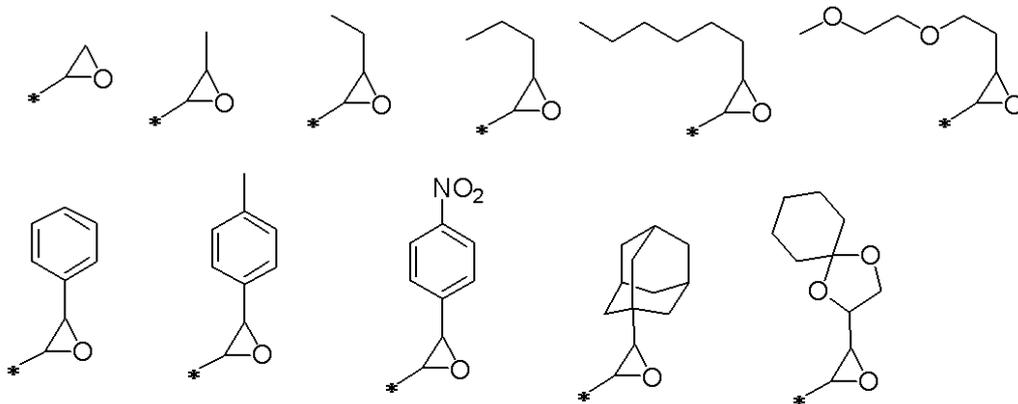


20

30

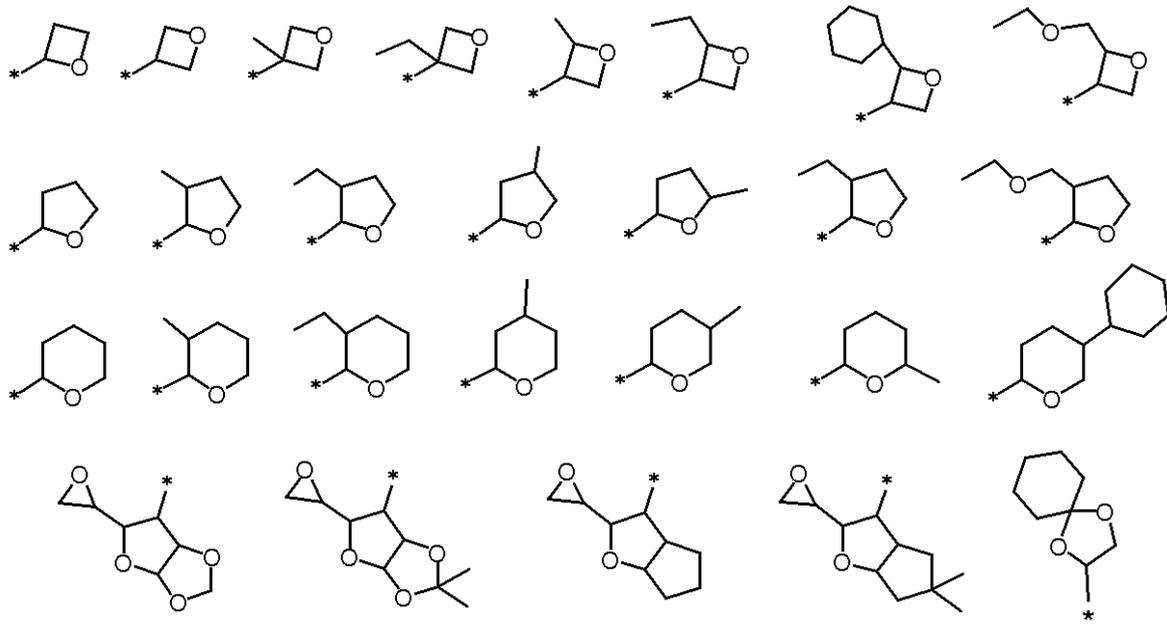
【 0 1 2 6 】

式 ( I I A ) で表される基は、具体的には、以下の基が挙げられる。



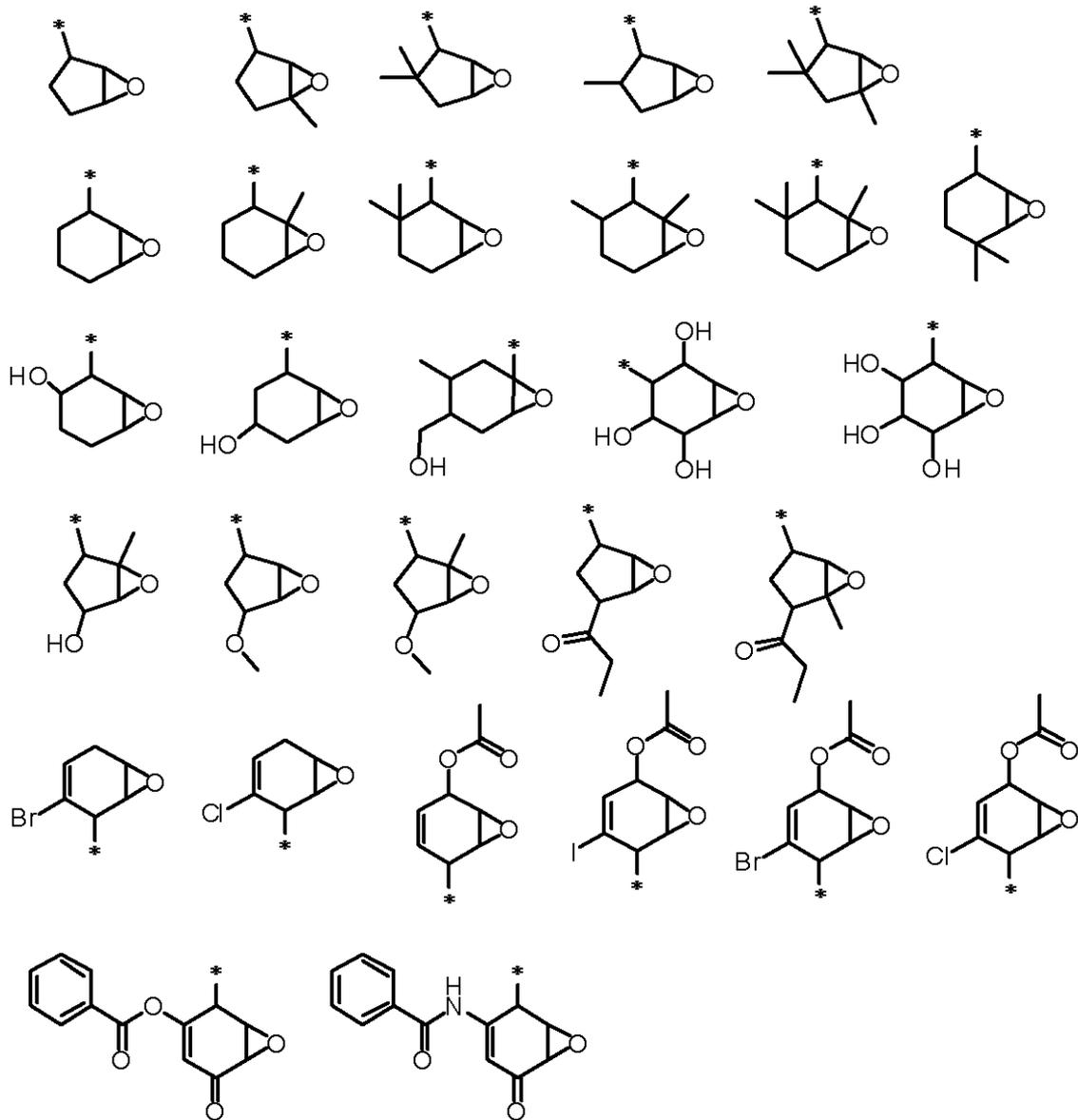
40

【 0 1 2 7 】



【 0 1 2 8 】

式 ( I I E ) で表される基は、具体的には、以下の基が挙げられる。



## 【 0 1 2 9 】

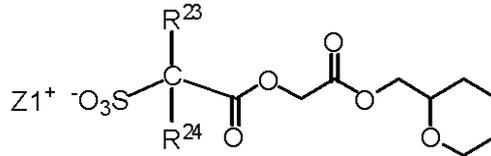
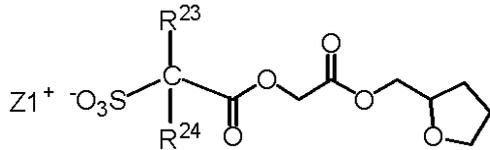
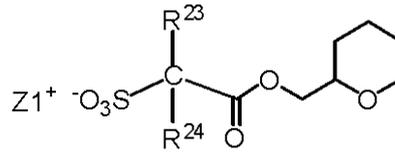
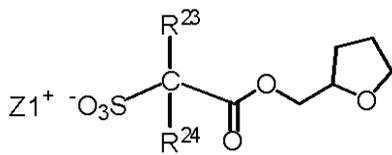
式 ( I I ) における  $R^{25}$  としては、好ましくは炭素数 2 ~ 5 の環状エーテル構造を含むものが挙げられる。具体的には、オキシラン環を含む構造、オキセタン環を含む構造、炭素数 4 の 5 員環エーテル構造 (テトラヒドロフラン環) を含む構造、炭素数 5 の 6 員環エーテル構造 (テトラヒドロピラン環) を含む構造等が挙げられる。なかでも、炭素数 2 又は 3 の環状エーテル構造が好ましく、例えば、炭素数 2 の 3 員環エーテル構造 (オキシラン環) 又は炭素数 3 の 4 員環エーテル構造 (オキセタン環) が好ましく、炭素数 2 の 3 員環エーテル構造 (オキシラン環) がより好ましい。

40

## 【 0 1 3 0 】

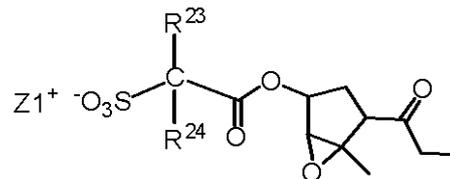
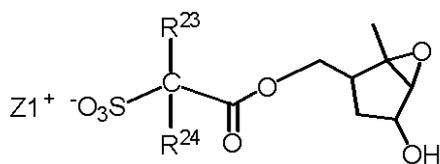
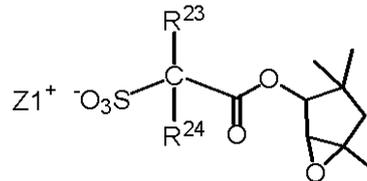
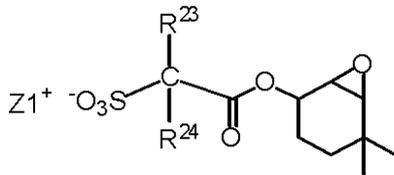
式 ( I I ) で表される酸発生剤は、例えば、式 ( I I - a ) で表される酸発生剤又は式 ( I I - b ) で表される酸発生剤であることが好ましく、式 ( I I - a ) で表される酸発生剤であることがより好ましい。





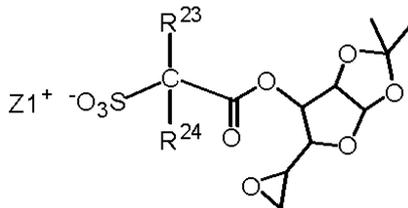
10

【 0 1 3 4 】



20

【 0 1 3 5 】

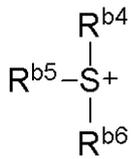


【 0 1 3 6 】

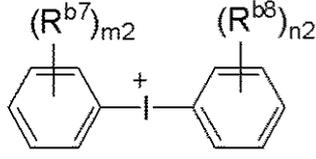
Z1<sup>+</sup>は、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、式(b2-1)~式(b2-4)のいずれかで表されるカチオン〔以下、式番号に応じて「カチオン(b2-1)」等という場合がある。〕がより好ましい。

【 0 1 3 7 】

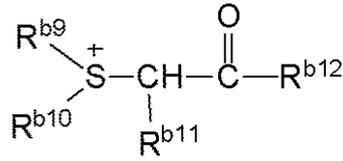
30



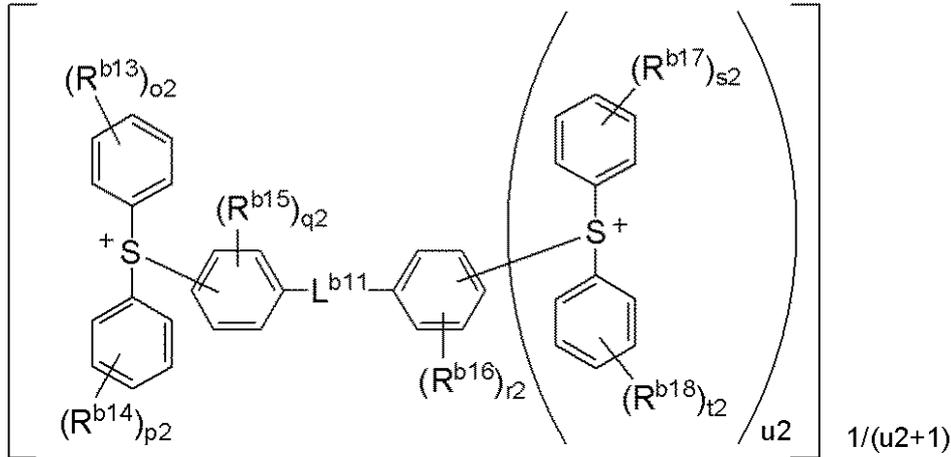
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

## 【0138】

式(b2-1)～式(b2-4)において、

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

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

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に0～5の整数を表す。 $m2$ が2以上のとき、複数の $R^{b7}$ は互いに同一又は相異なり、 $n2$ が2以上のとき、複数の $R^{b8}$ は互いに同一又は相異なる。

## 【0139】

$R^{b9}$ 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、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに環を形成する。

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

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

$R^{b11}$ と $R^{b12}$ とは、一緒になってそれらが結合する $-CH-CO-$ を含む環を形成する。

10

20

30

40

50

## 【0140】

$R^{b13} \sim R^{b18}$ 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、硫黄原子又は酸素原子を表す。

$o_2$ 、 $p_2$ 、 $s_2$ 、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。

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

10

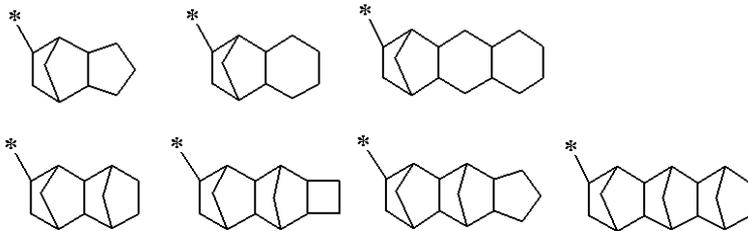
## 【0141】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。特に、 $R^{b9} \sim R^{b12}$ のアルキル基は、好ましくは炭素数1～12である。

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

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

20



30

特に、 $R^{b9} \sim R^{b11}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数4～12である。

## 【0142】

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

## 【0143】

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、4-エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等の置換又は無置換のフェニル基；ピフェニリル基、ナフチル基、フェナントリル基等が挙げられる。

40

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

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

なお、芳香族炭化水素基に、アルキル基又は脂環式炭化水素基が含まれる場合は、炭素

50

数 1 ~ 12 のアルキル基及び炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基が好ましい。

【0144】

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

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

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

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

10

【0145】

$R^{b4}$ と $R^{b5}$ とが一緒になって形成する硫黄原子を含む環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよく、硫黄原子を1以上含むものであれば、さらに1以上の酸素原子を含んでいてもよい。つまり、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ を含んでいてもよい。該環としては、炭素数3~18の環が好ましく、炭素数4~18の環がより好ましい。またこの環は、3員環~12員環が挙げられ、好ましくは3員環~7員環である。

20

$R^{b9}$ 及び $R^{b10}$ が一緒になって形成する硫黄原子を含む環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよく、硫黄原子を1以上含むものであれば、さらに1以上の酸素原子、つまり、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ を含んでいてもよい。この環は、3員環~12員環が挙げられ、好ましくは3員環~7員環である。

$R^{b11}$ 及び $R^{b12}$ が一緒になって形成する $-CH-CO-$ を含む環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよく、 $-CH-CO-$ を含むものであれば、さらに、1以上の硫黄原子及び/又は1以上の酸素原子、つまり、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ を含んでいてもよい。この環は、3員環~12員環が挙げられ、好ましくは3員環~7員環である。

30

【0146】

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

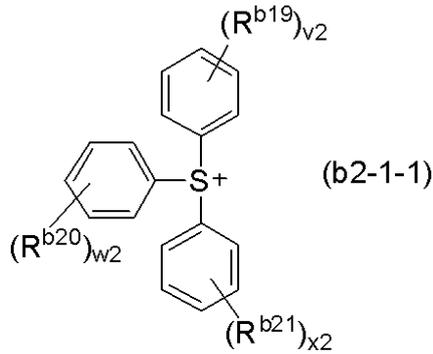
$R^{b11}$ と $R^{b12}$ とが結合する $-CH-CO-$ とともに形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環等が挙げられる。

【0147】

カチオン( $b2-1$ )~カチオン( $b2-4$ )の中でも、好ましくは、カチオン( $b2-1$ )であり、より好ましくは、アリールスルホニウムカチオンであり、さらに好ましくは、式( $b2-1-1$ )で表されるカチオン(以下「カチオン( $b2-1-1$ )」という場合がある)であり、特に好ましくは、トリフェニルスルホニウムカチオン(式( $b2-1-1$ )中、 $v2 = w2 = x2 = 0$ )、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン(式( $b2-1-1$ )中、 $v2 = w2 = 0$ 、 $x2 = 1$ 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、 $v2 = w2 = x2 = 1$ であり、 $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$ 及び $R^{b21}$ がいずれもメチル基である)である。

40

【0148】



10

式 ( b 2 - 1 - 1 ) 中、

$R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及び  $R^{b21}$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表す。または、 $R^{b19} \sim R^{b21}$  から選ばれる 2 つが一緒になって硫黄原子を含む環を形成する。

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

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

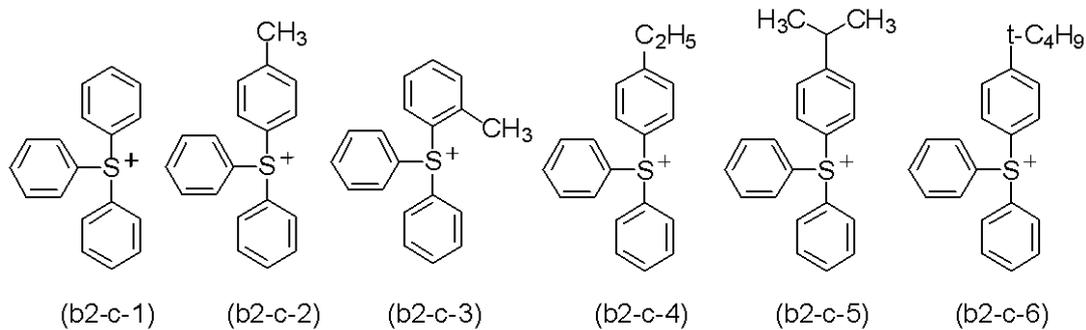
【 0 1 4 9 】

20

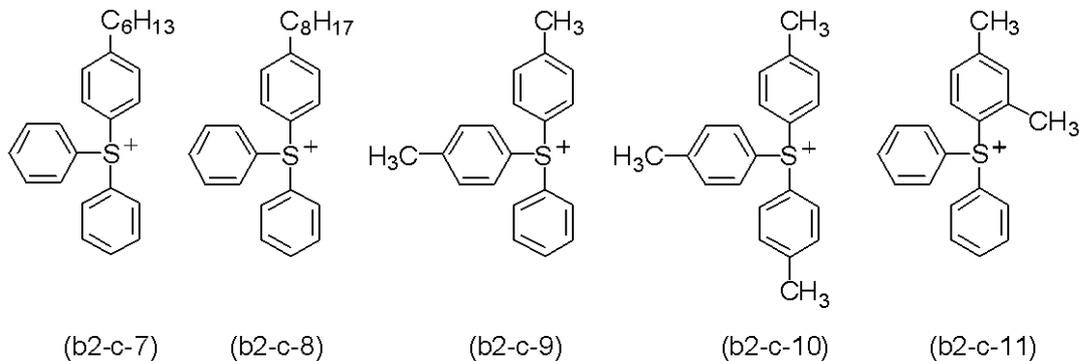
なかでも、 $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及び  $R^{b21}$  は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基である。

【 0 1 5 0 】

カチオン ( b 2 - 1 - 1 ) としては、以下のカチオンが挙げられる。

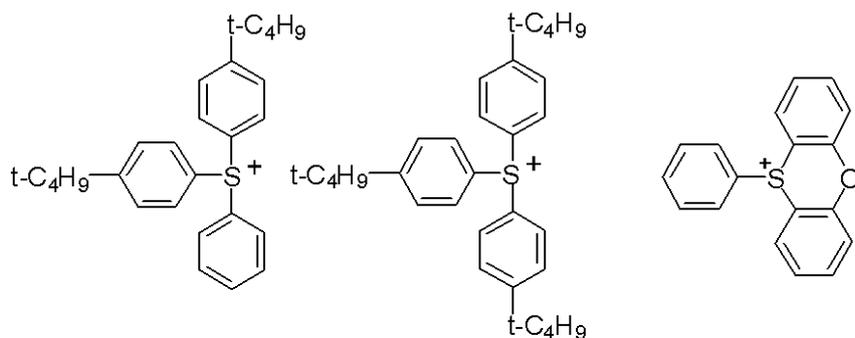


30



40

【 0 1 5 1 】



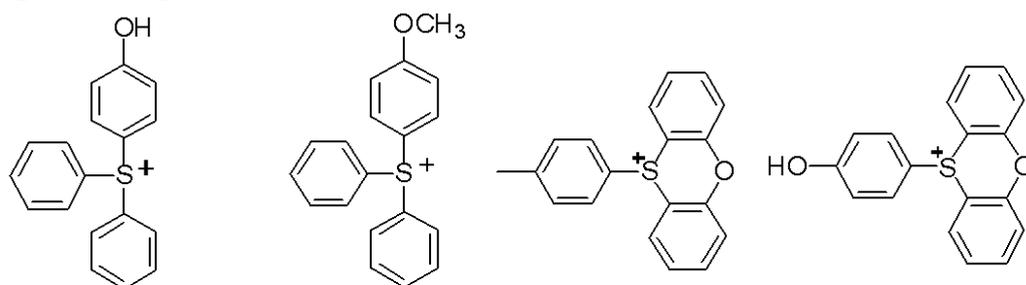
(b2-c-12)

(b2-c-13)

(b2-c-14)

10

【 0 1 5 2 】



(b2-c-15)

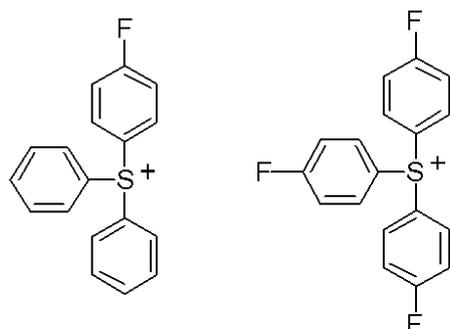
(b2-c-16)

(b2-c-17)

(b2-c-18)

20

【 0 1 5 3 】

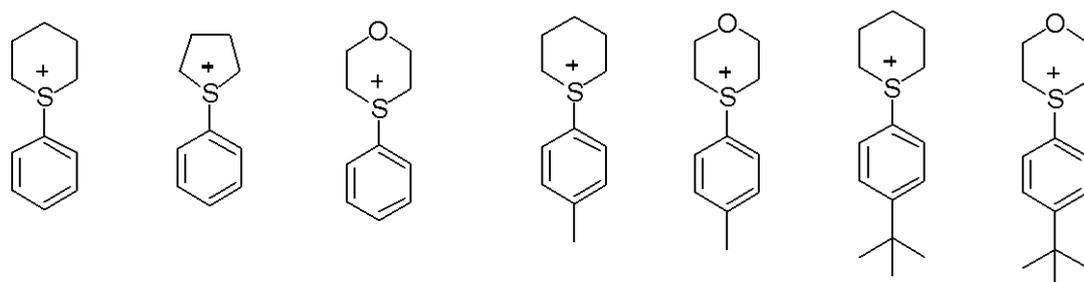


(b2-c-19)

(b2-c-20)

30

【 0 1 5 4 】



(b2-c-21)

(b2-c-22)

(b2-c-23)

(b2-c-24)

(b2-c-25)

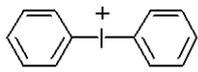
(b2-c-26)

(b2-c-27)

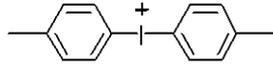
40

【 0 1 5 5 】

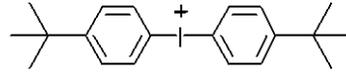
カチオン ( b 2 - 2 ) としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)

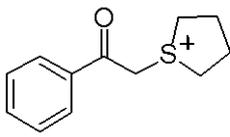


(b2-c-29)

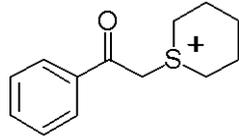


(b2-c-30)

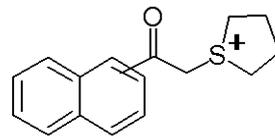
カチオン ( b 2 - 3 ) としては、以下のカチオンが挙げられる。



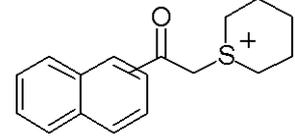
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)



(b2-c-34)

10

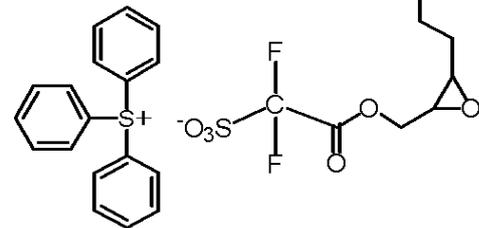
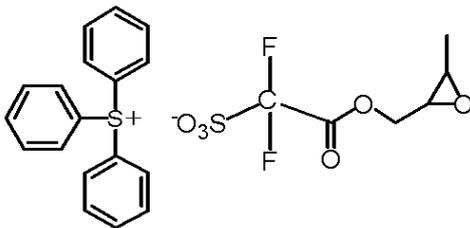
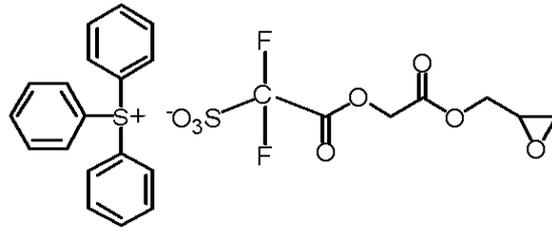
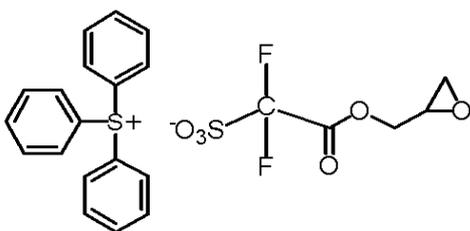
## 【 0 1 5 6 】

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

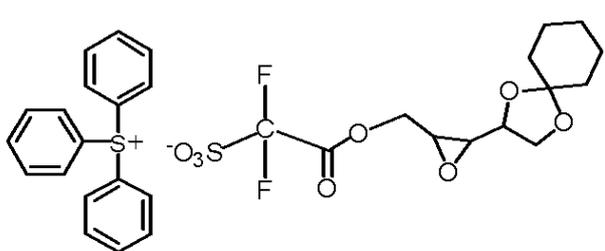
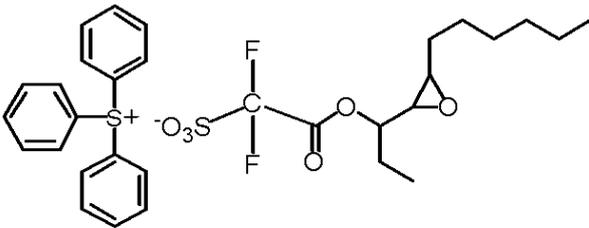
## 【 0 1 5 7 】

式 ( II ) で表される酸発生剤は、上述のアニオン及びカチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができるが、以下で表される塩が好ましい。

20



30

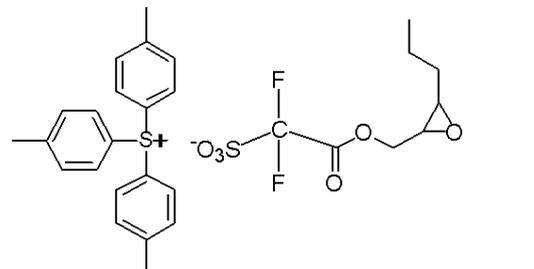
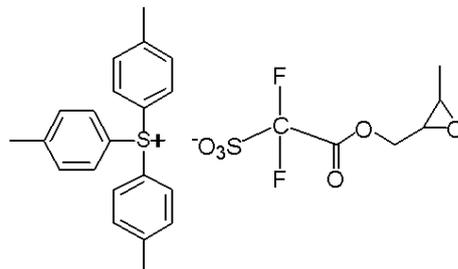
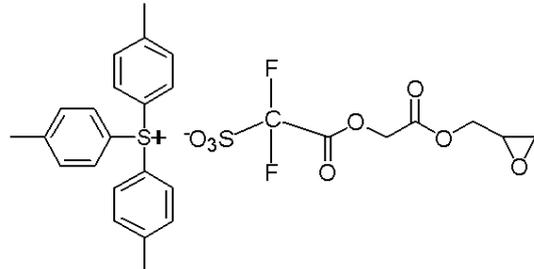
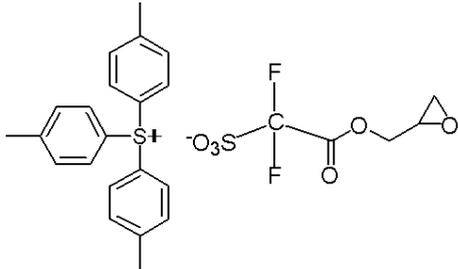


40

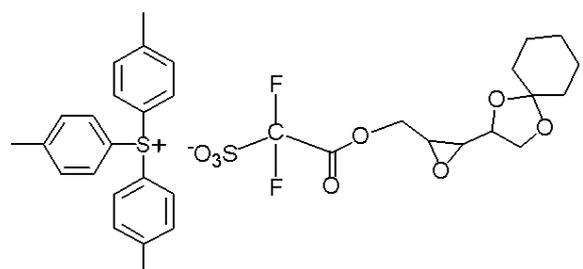
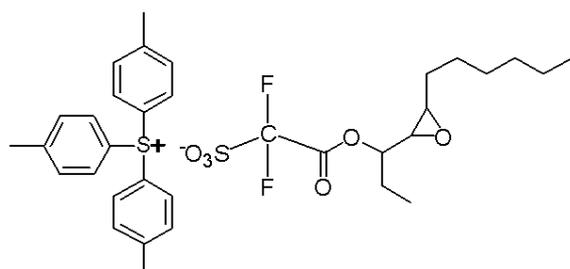
## 【 0 1 5 8 】



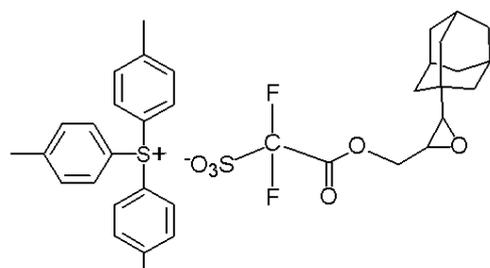
【 0 1 6 2 】



10

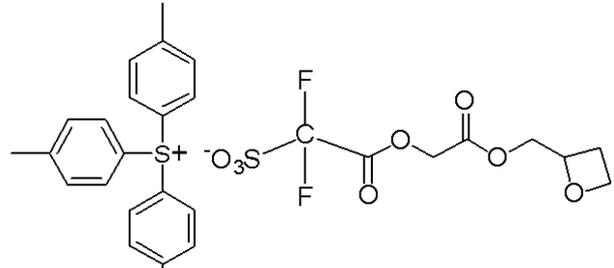
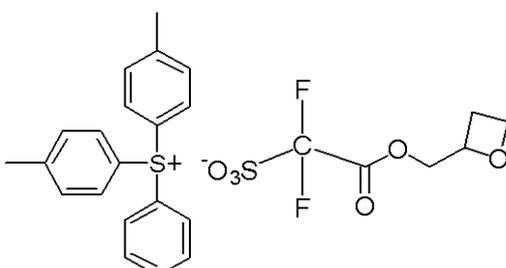


20

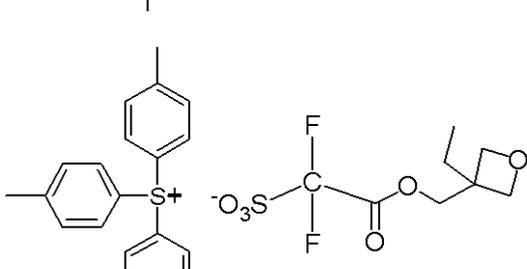
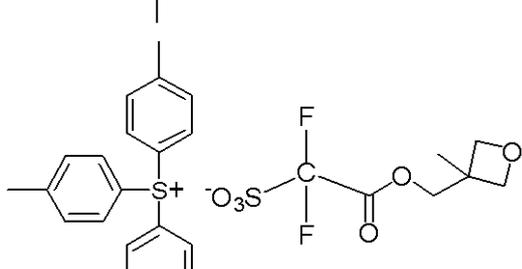


30

【 0 1 6 3 】

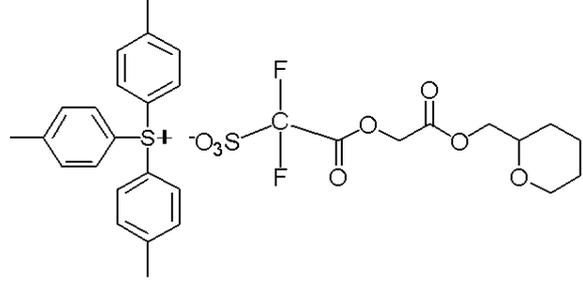
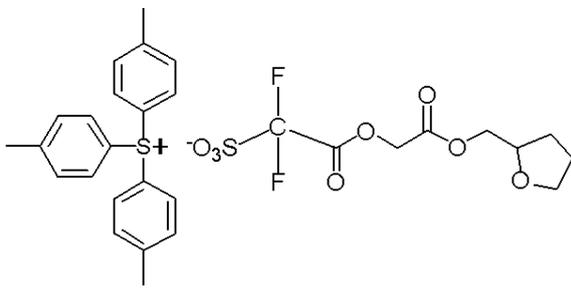
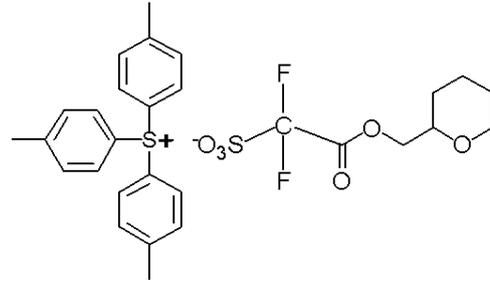
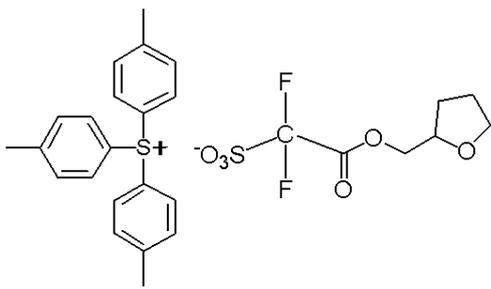


40



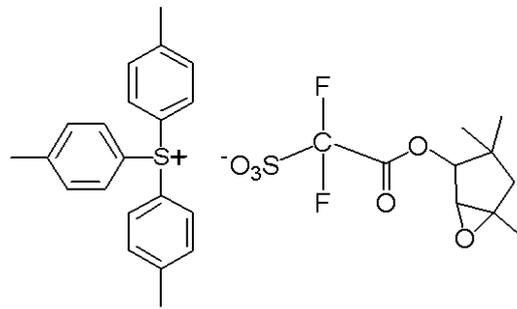
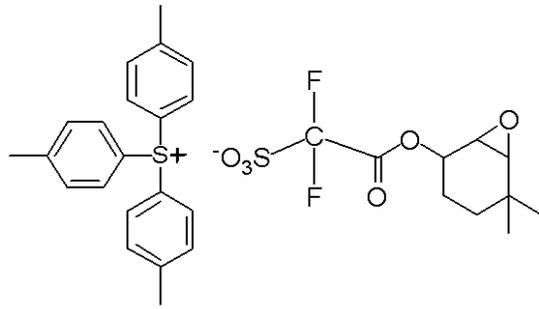
【 0 1 6 4 】

50

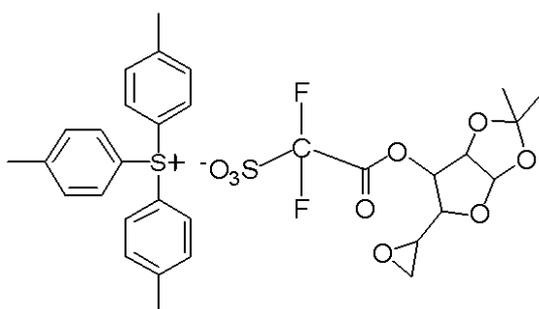


10

【 0 1 6 5 】

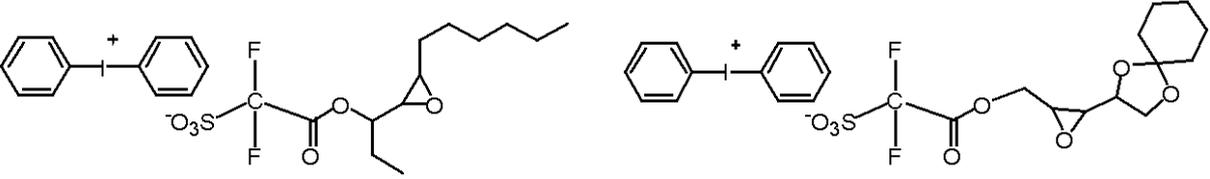
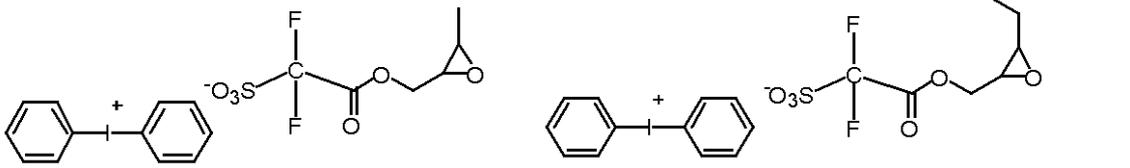
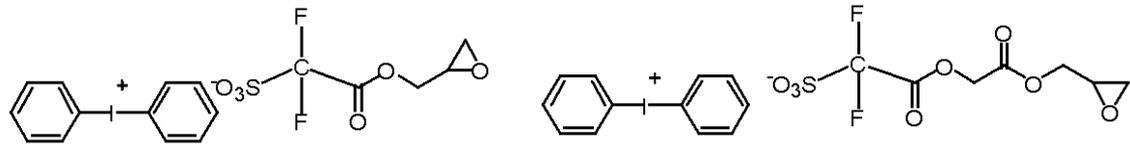


20

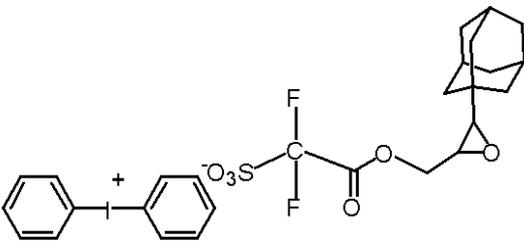


30

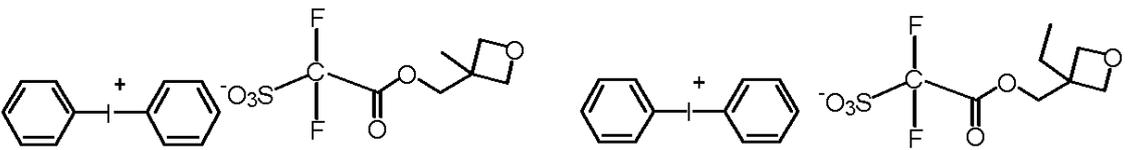
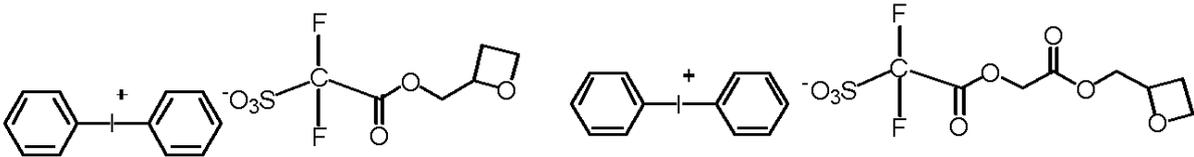
【 0 1 6 6 】



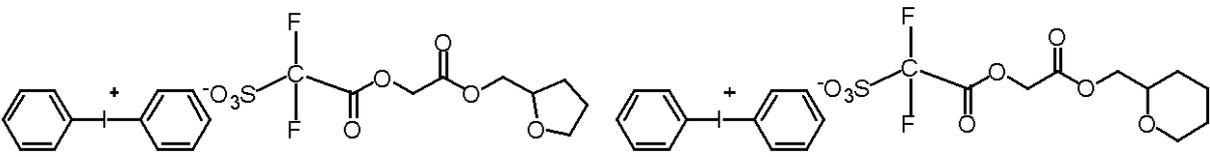
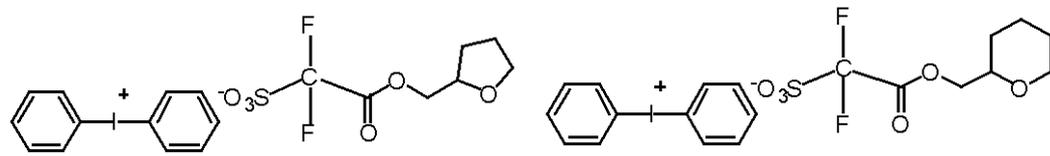
【 0 1 6 7 】



【 0 1 6 8 】



【 0 1 6 9 】



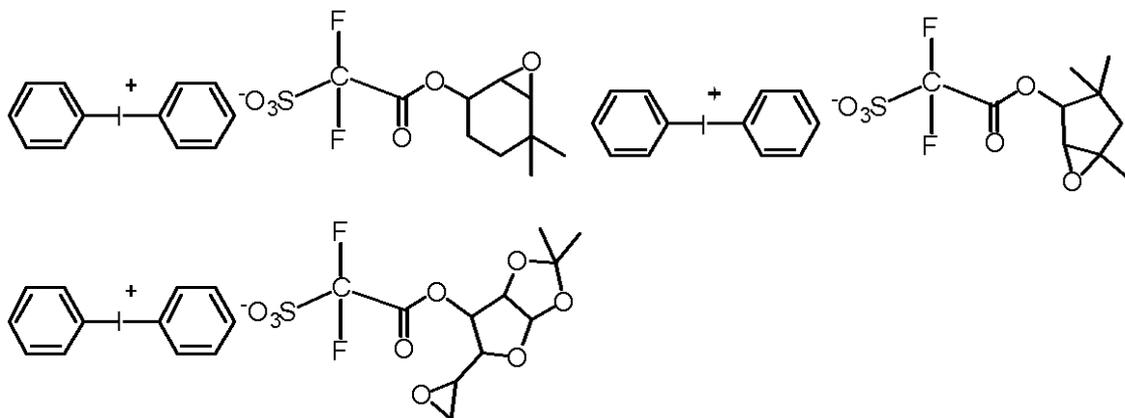
【 0 1 7 0 】

10

20

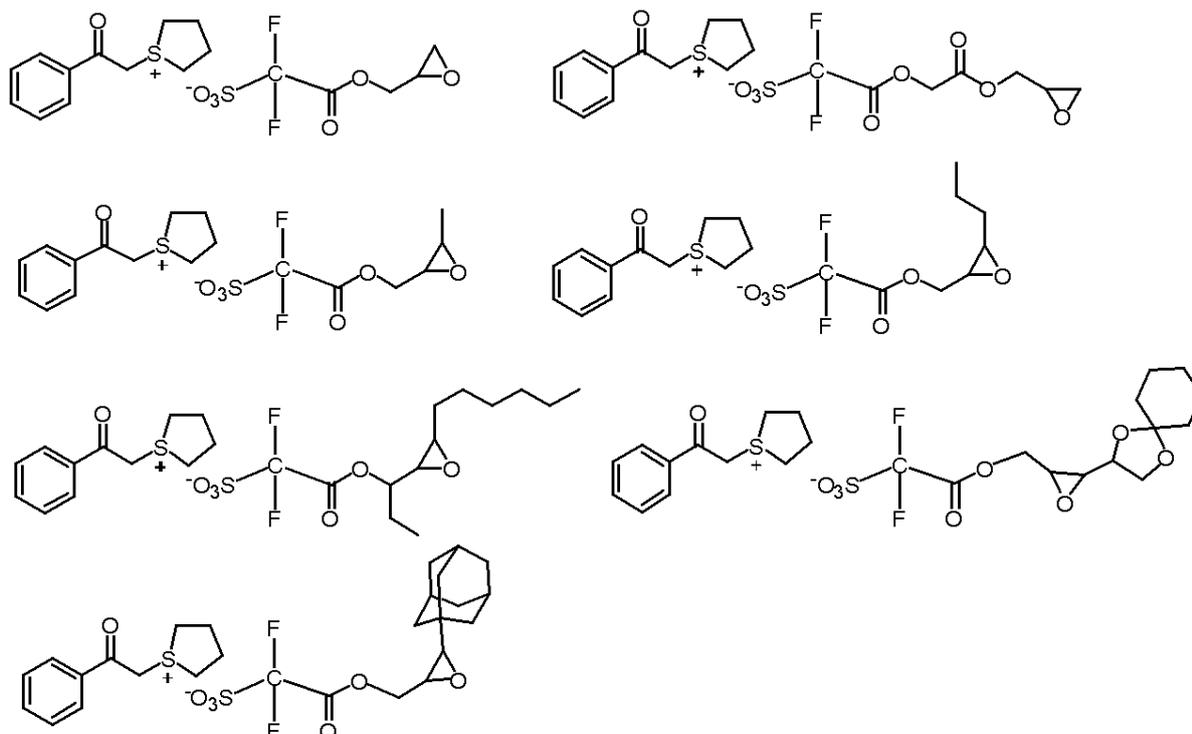
30

40



10

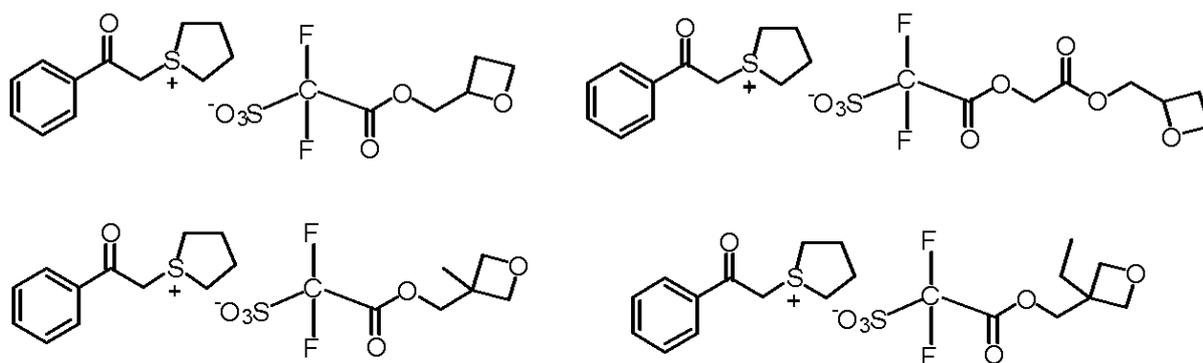
【 0 1 7 1 】



20

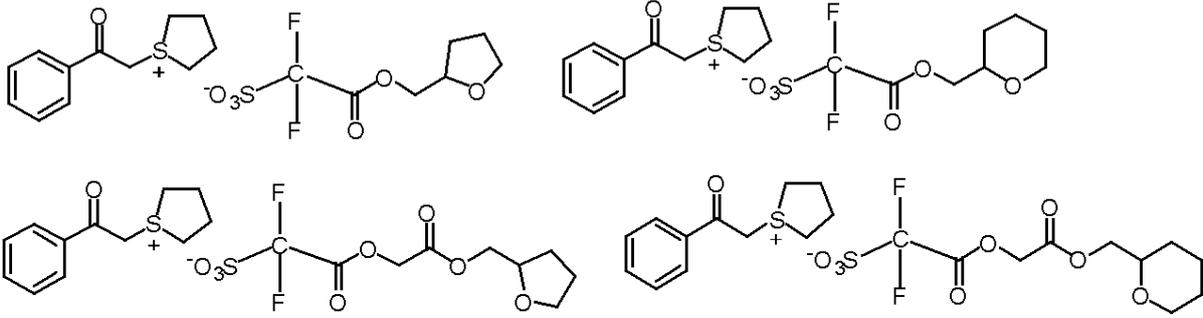
30

【 0 1 7 2 】

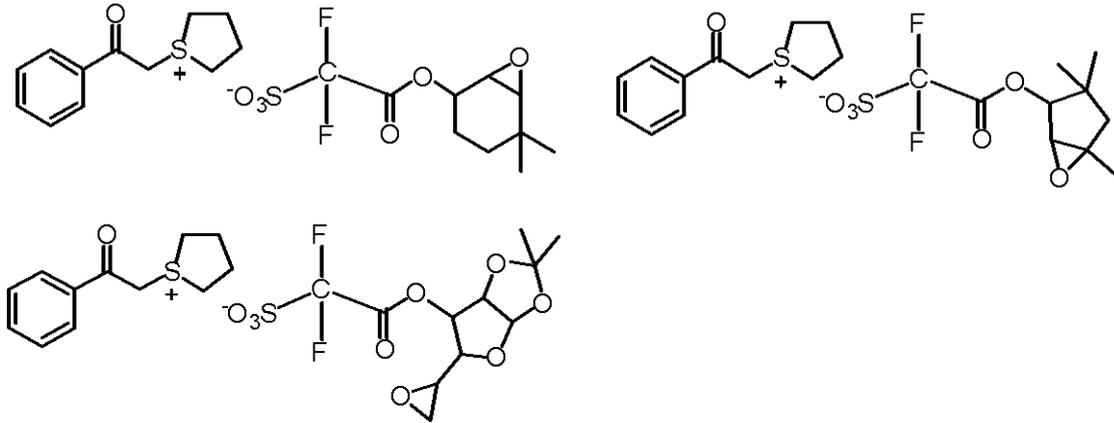


40

【 0 1 7 3 】



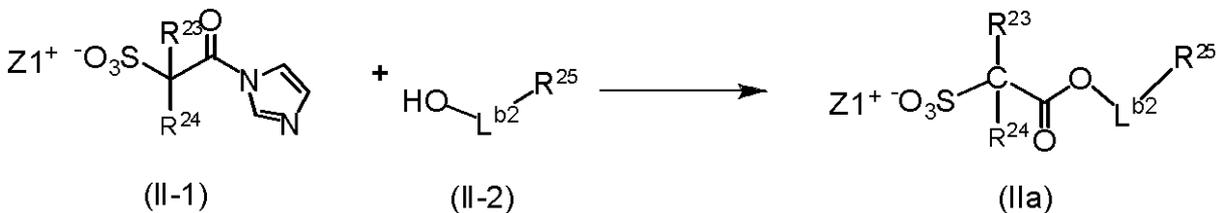
【 0 1 7 4 】



【 0 1 7 5 】

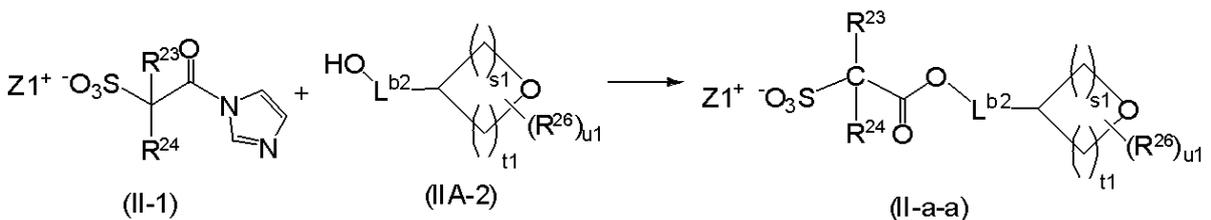
式 (II) で表される酸発生剤は、以下の方法 (1) ~ (3) 又はそれに準じた方法によって製造することができる。なお、以下の式における置換基の定義は、特に断りのない限り上記と同じ意味である。

(1)  $X^{21}$  が式 (b1-1) で表される基 (-CO-O-L<sup>b2</sup>-) である式 (IIa) で表される酸発生剤は、式 (II-1) で表される塩と式 (II-2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。



【 0 1 7 6 】

(2)  $X^{21}$  が式 (b1-1) で表される基 (-CO-O-L<sup>b2</sup>-) である式 (II-a-a) で表される酸発生剤は、式 (II-1) で表される塩と式 (IIA-2) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。



式 (IIA-2) で表される化合物としては、グリシドール、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-オキセタンメタノールなどが挙げられる。

式 (II-1) で表される塩は、式 (IIA-3) で表される塩と式 (IIA-4) で

10

20

30

40

50



式 ( I I B - 5 ) で表される化合物としては、プロモ酢酸等が挙げられる。

【 0 1 8 0 】

式 ( I I ) 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。

【 0 1 8 1 】

< 酸発生剤 ( I I ) 以外の酸発生剤 >

本発明のレジスト組成物は、上述した酸発生剤 ( I I ) 以外の酸発生剤 ( 以下「その他の酸発生剤」という場合がある ) を含有していてもよい。

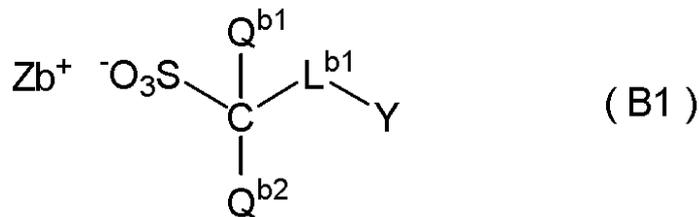
その他の酸発生剤は、非イオン系とイオン系とのいずれを用いてもよい。非イオン系酸発生剤としては、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類 ( 例えば 2 - ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N - スルホニルオキシイミド、N - スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノン 4 - スルホネート )、スルホン類 ( 例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン ) 等が挙げられる。イオン系酸発生剤は、オニウムカチオンを含むオニウム塩 ( 例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩 ) 等が挙げられる。オニ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

10

【 0 1 8 2 】

その他の酸発生剤は、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 ) で表される酸発生剤 ( 以下「酸発生剤 ( B 1 ) 」という場合がある ) である。

【 0 1 8 3 】



20

[ 式 ( B 1 ) 中、

$\text{Q}^{\text{b1}}$  及び  $\text{Q}^{\text{b2}}$  は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

30

$\text{L}^{\text{b1}}$  は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$\text{Y}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$\text{Zb}^+$  は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 8 4 】

$\text{Q}^{\text{b1}}$  及び  $\text{Q}^{\text{b2}}$  のペルフルオロアルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec* - ブチル基、ペルフルオロ *tert* - ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

40

$\text{Q}^{\text{b1}}$  及び  $\text{Q}^{\text{b2}}$  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 8 5 】

$\text{L}^{\text{b1}}$  の 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基又は分岐状アルカンジイル基等の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、単環式又は多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられ、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,

50

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；

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

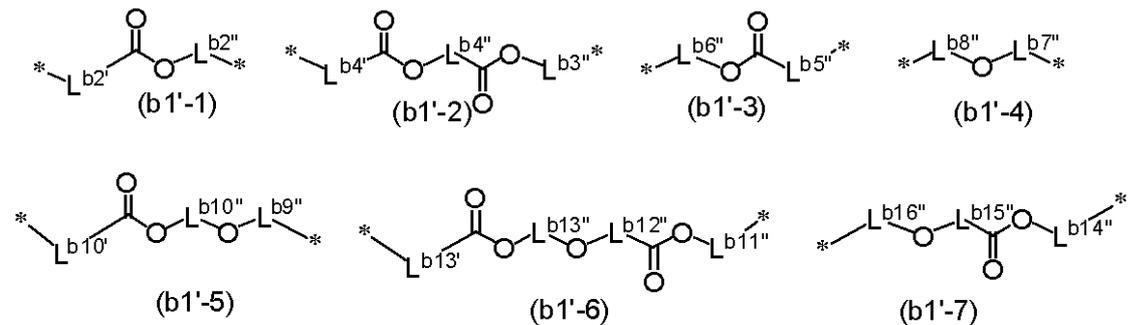
シクロブタン - 1 , 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1 , 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1 , 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

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

【 0 1 8 6 】

L<sup>b1</sup>の2価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換わった基としては、例えば、式 ( b 1 ' - 1 ) ~ 式 ( b 1 ' - 7 ) のいずれかで表される基が挙げられる。式 ( b 1 ' - 1 ) ~ 式 ( b 1 ' - 7 ) は、その左右を式 ( B 1 ) に合わせて記載しており、それぞれ\*で表される2つの結合手のうち、左側でC ( Q<sup>b1</sup> ) ( Q<sup>b2</sup> ) - と結合し、右側で - Y と結合する。以下の式 ( b 1 ' - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 7 ' ) の具体例も同様である。

【 0 1 8 7 】



式 ( b 1 ' - 1 ) ~ 式 ( b 1 ' - 7 ) 中、

L<sup>b2''</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L<sup>b2'</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該脂肪族飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。

L<sup>b3''</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L<sup>b4''</sup> は、炭素数 1 ~ 13 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L<sup>b4'</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該脂肪族飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。但し L<sup>b3''</sup>、L<sup>b4''</sup> 及び L<sup>b4'</sup> の合計炭素数の上限は 14 である。

L<sup>b5''</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 14 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L<sup>b6''</sup> は、炭素数 1 ~ 15 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該脂肪族飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。但し L<sup>b5''</sup> 及び L<sup>b6''</sup> の合計炭素数の上限は 15 である。

L<sup>b7''</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L<sup>b8''</sup> は、炭素数 1 ~ 16 の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該脂肪族飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。但し L<sup>b7''</sup> 及び L<sup>b8''</sup> の合計炭素数の上限は 16 である。

10

20

30

40

50

$L^{b9'}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$L^{b10'}$  は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$L^{b10'}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該脂肪族飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。但し  $L^{b9'}$ 、 $L^{b10'}$  及び  $L^{b10'}$  の合計炭素数の上限は 14 である。

$L^{b11'}$  及び  $L^{b12'}$  は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 11 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$L^{b13'}$  は、炭素数 1 ~ 12 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$L^{b13'}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 11 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該脂肪族飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。但し  $L^{b11'}$ 、 $L^{b12'}$ 、 $L^{b13'}$  及び  $L^{b13'}$  の合計炭素数の上限は 12 である。

$L^{b14'}$  及び  $L^{b15'}$  は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

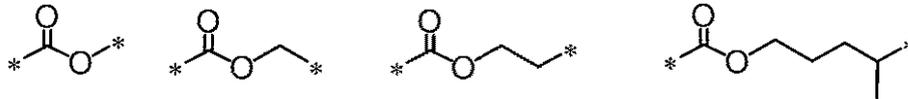
$L^{b16'}$  は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該脂肪族飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。但し  $L^{b14'}$ 、 $L^{b15'}$  及び  $L^{b16'}$  の合計炭素数の上限は 14 である。

【 0 1 8 8 】

$L^{b1}$  は、好ましくは式 ( b 1 ' - 1 ) ~ 式 ( b 1 ' - 4 ) のいずれかで表される基、より好ましくは式 ( b 1 ' - 1 ) 又は式 ( b 1 ' - 2 ) で表される基が挙げられる。

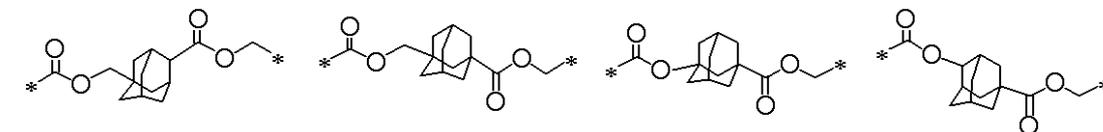
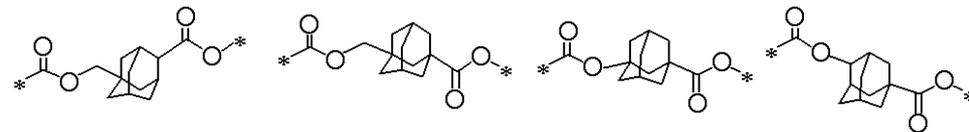
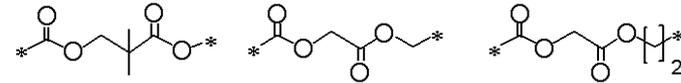
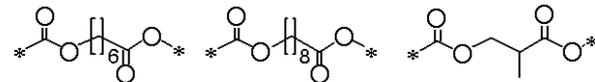
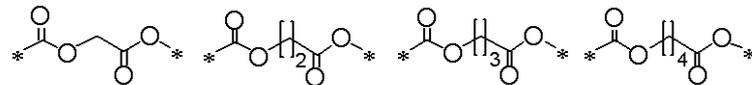
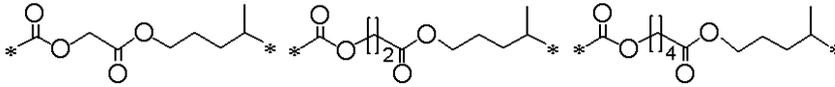
【 0 1 8 9 】

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



【 0 1 9 0 】

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



【 0 1 9 1 】

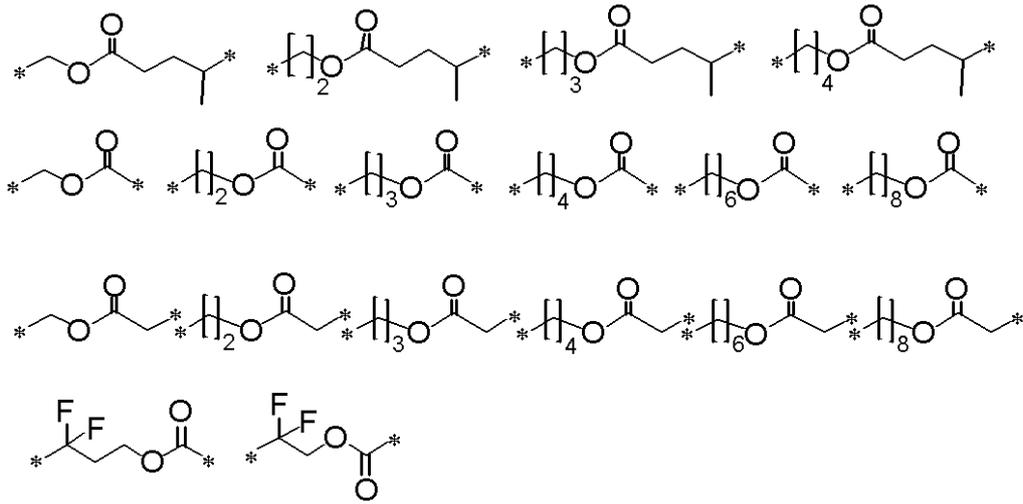
式 ( b 1 ' - 3 ) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10

20

30

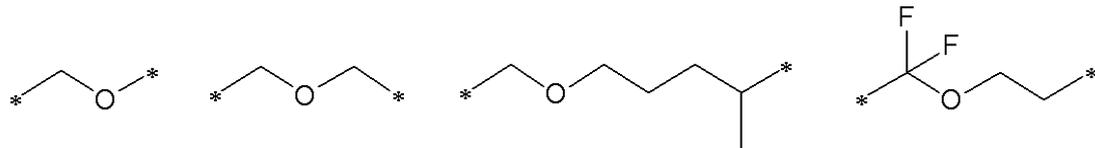
40



10

【0192】

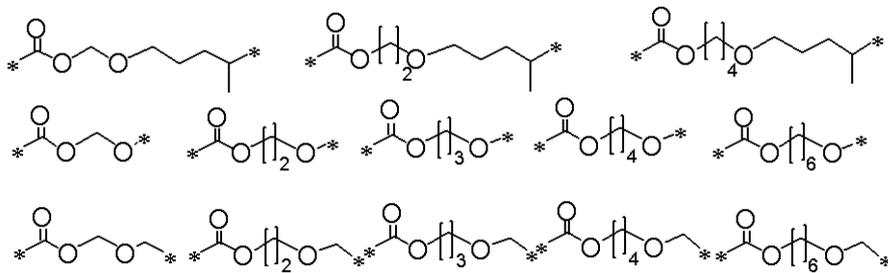
式 ( b 1 ' - 4 ) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

【0193】

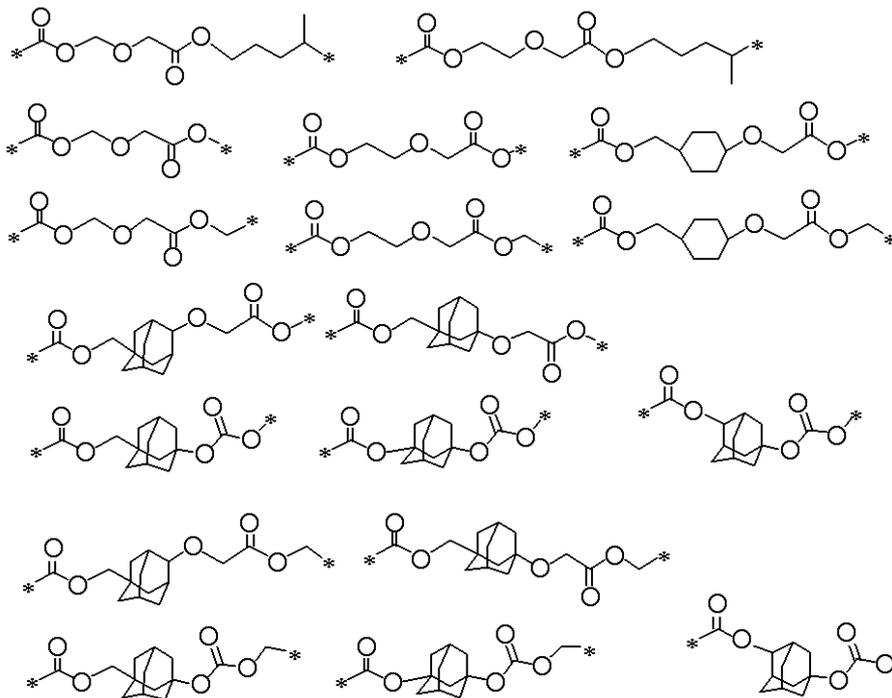
式 ( b 1 ' - 5 ) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0194】

式 ( b 1 ' - 6 ) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。

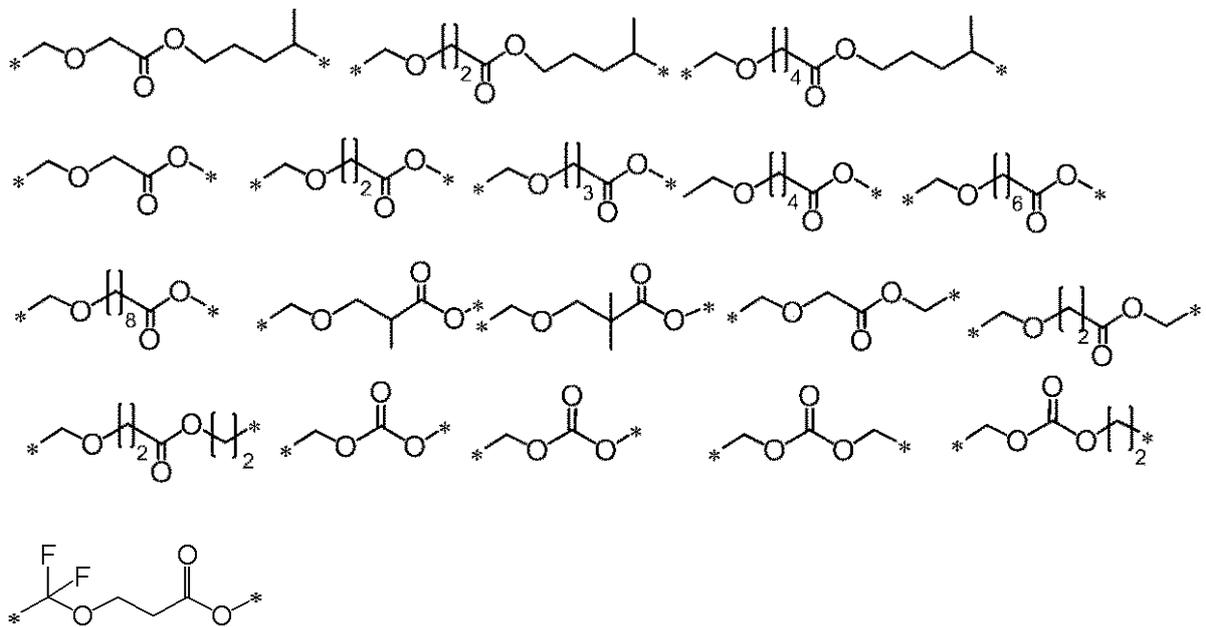


10

【 0 1 9 5 】

20

式 ( b 1 ' - 7 ) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。

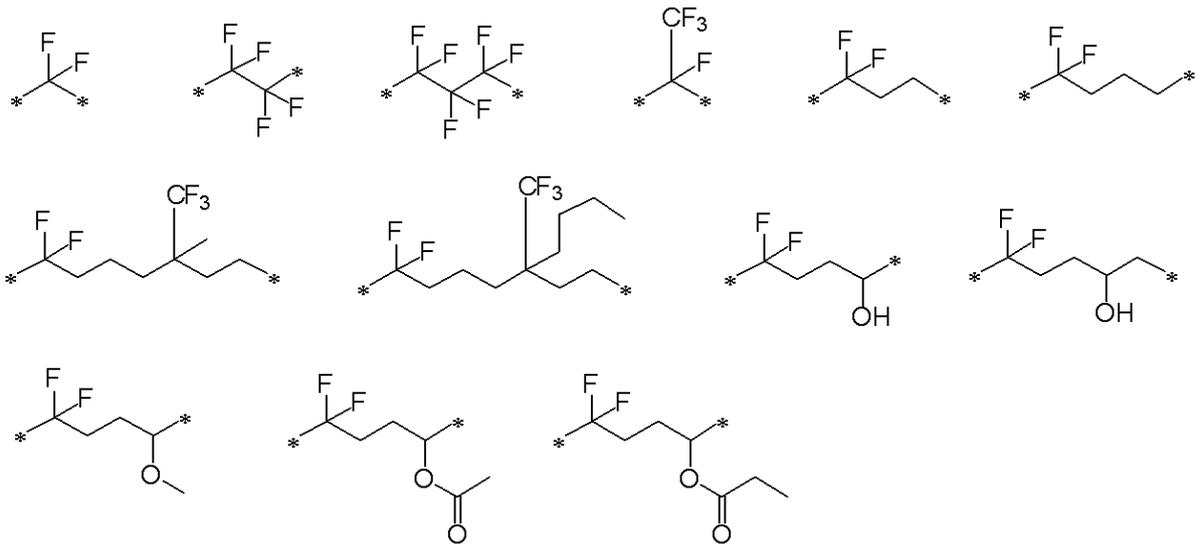


30

【 0 1 9 6 】

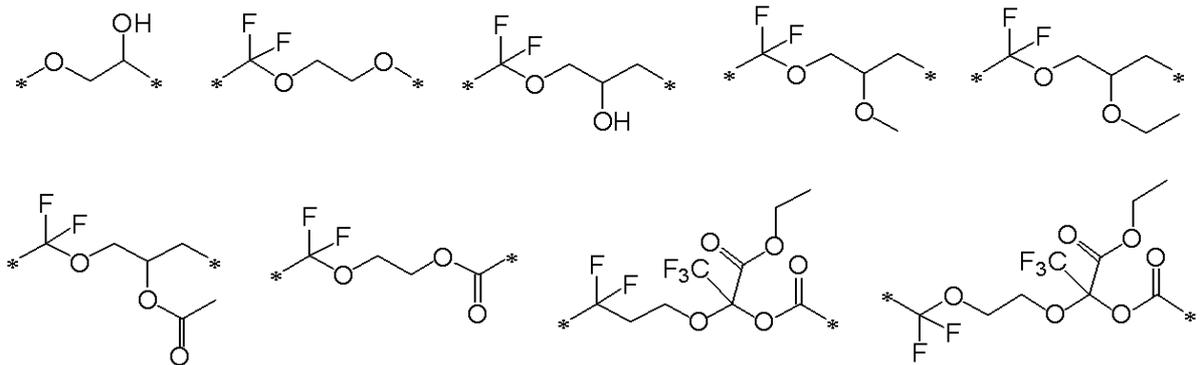
40

L<sup>b1'</sup> の 2 価の飽和炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子 ( 好ましくはフッ素原子 )、ヒドロキシ基等が挙げられる。水素原子がフッ素原子又はヒドロキシ基で置換された基としては、例えば、以下に示す 2 価の基等が挙げられる。



10

## 【 0 1 9 7 】



20

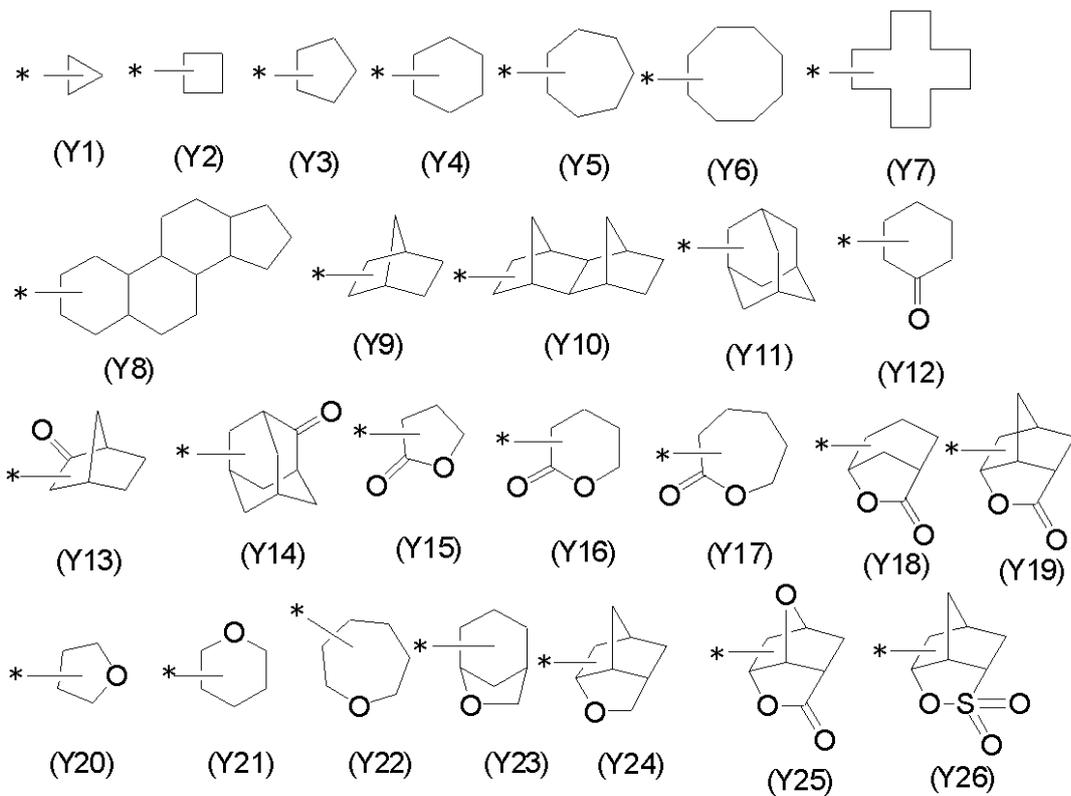
## 【 0 1 9 8 】

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

30

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

Yの脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わった基としては、例えば、式(Y12)~式(Y26)で表される基が挙げられる。



10

20

## 【0199】

なかでも、Yの脂環式炭化水素基としては、好ましくは式(Y1)～式(Y19)のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y11)、式(Y14)、式(Y15)又は式(Y19)で表される基であり、さらに好ましくは式(Y11)又は式(Y14)で表される基である。

## 【0200】

Yにおけるアルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、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)等が挙げられる。

30

Yにおける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、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)等が挙げられる。

40

前記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、ヒドロキシ基等が挙げられる。

## 【0201】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

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等が挙げられる。

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

50

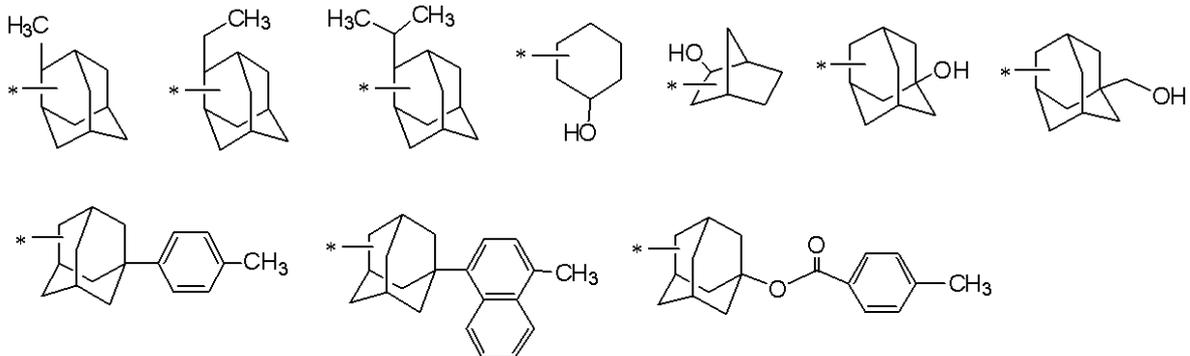
芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基；トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

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

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

#### 【0202】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10

20

#### 【0203】

なお、Yがアルキル基であり、かつL<sup>b1</sup>が炭素数1~17の2価の直鎖状又は分岐状飽和炭化水素基である場合、Yとの結合位置にある該2価の飽和炭化水素基のメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていることが好ましい。この場合、Yのアルキル基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わらない。Yのアルキル基及び/又はL<sup>b1</sup>の2価の直鎖状又は分岐状飽和炭化水素基に含まれる水素原子が置換基で置換されている場合も同様である。

#### 【0204】

Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数5~18の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基を有していてもよいアダマンチル基であり、これらの基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。Yは、さらに好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

30

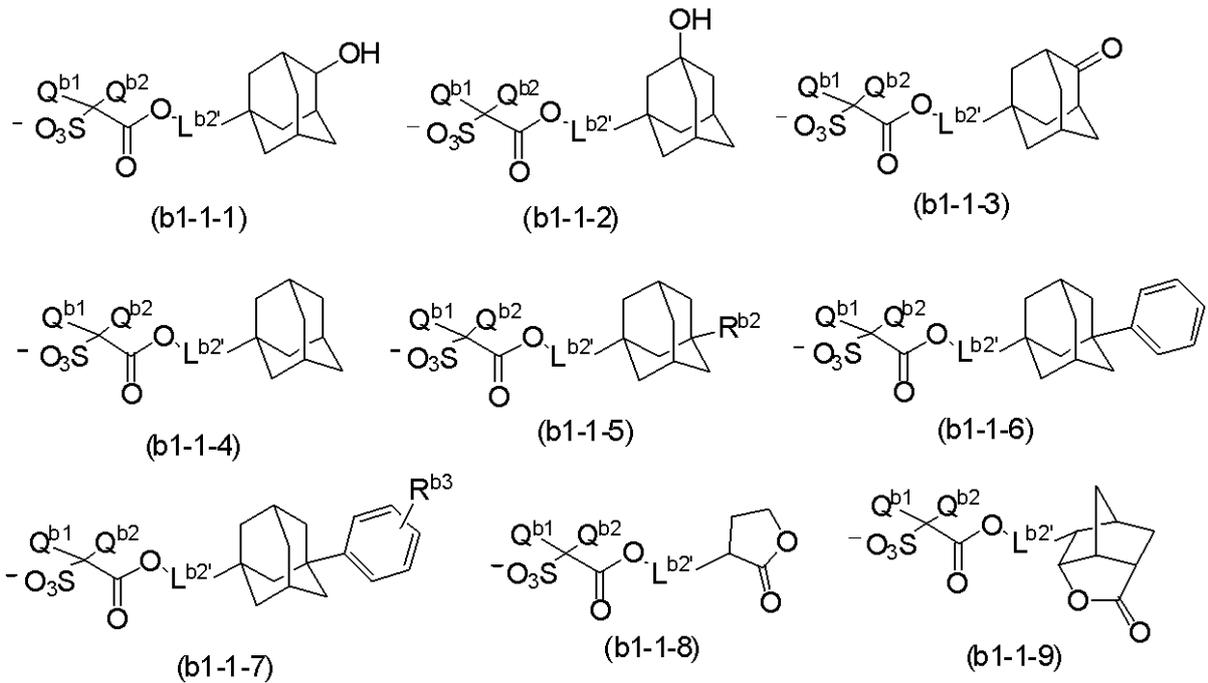
#### 【0205】

酸発生剤(B1)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、R<sup>b2</sup>及びR<sup>b3</sup>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。

酸発生剤(B1)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。

40

#### 【0206】



10

## 【 0 2 0 7 】

酸発生剤 ( B 1 ) に含まれる有機カチオン ( Z <sup>b+</sup> ) は、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン等の有機オニウムカチオンが挙げられ、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、上述した式 ( b 2 - 1 ) ~ 式 ( b 2 - 4 ) のいずれかで表されるカチオンと同様のものであり、さらに好ましくは、アリールスルホニウムカチオンである。

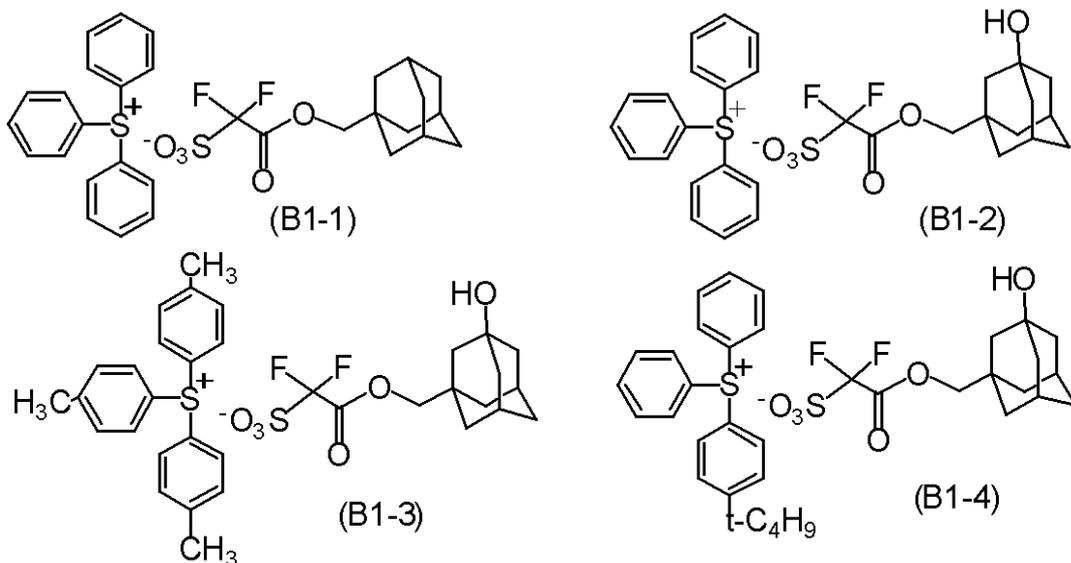
20

## 【 0 2 0 8 】

酸発生剤 ( B 1 ) としては、例えば、式 ( B 1 - 1 ) ~ 式 ( B 1 - 2 2 ) のいずれかで表されるものが挙げられる。中でもトリアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式 ( B 1 - 1 )、式 ( B 1 - 2 )、式 ( B 1 - 3 )、式 ( B 1 - 5 )、式 ( B 1 - 6 )、式 ( B 1 - 7 )、式 ( B 1 - 1 1 )、式 ( B 1 - 1 2 )、式 ( B 1 - 1 3 )、式 ( B 1 - 1 4 )、式 ( B 1 - 1 3 )、式 ( B 1 - 2 0 )、式 ( B 1 - 2 1 ) 及び式 ( B 1 - 2 2 ) のいずれかで表される塩がさらに好ましい。

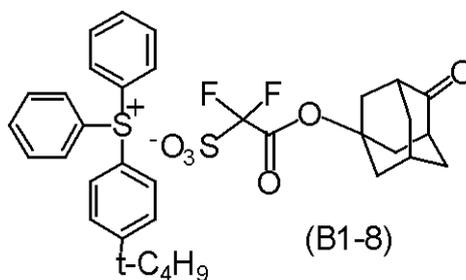
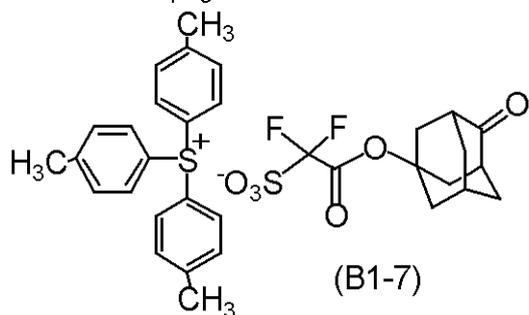
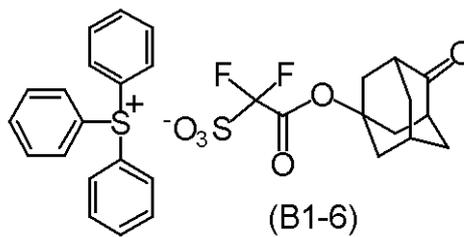
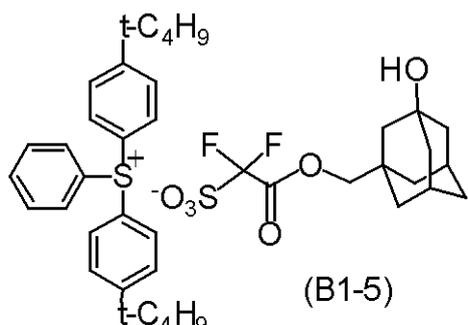
30

## 【 0 2 0 9 】



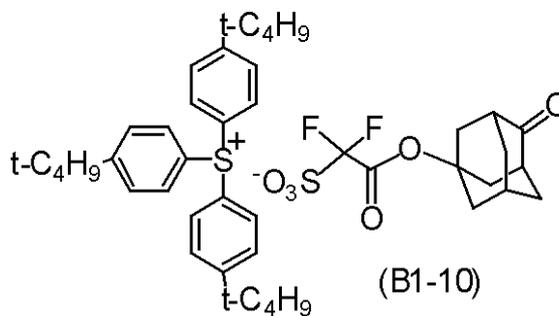
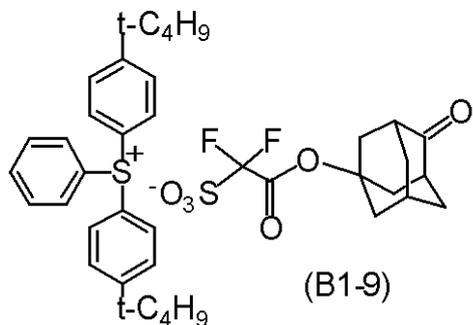
40

## 【 0 2 1 0 】

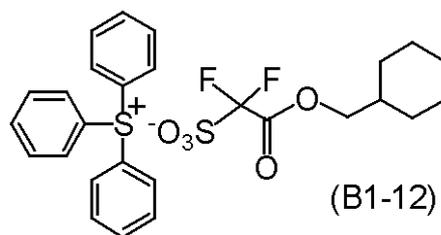
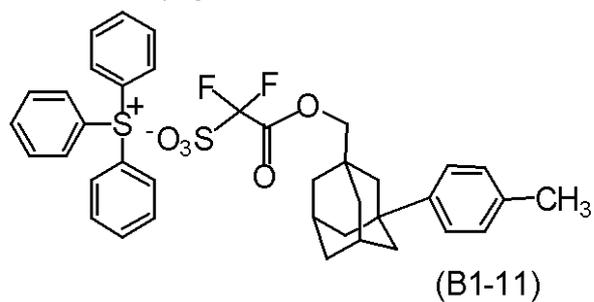


10

【 0 2 1 1 】

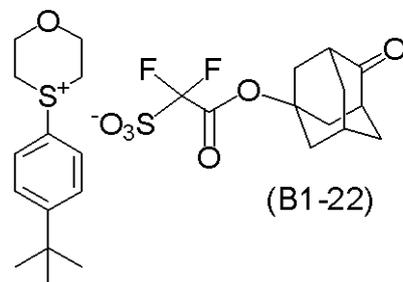
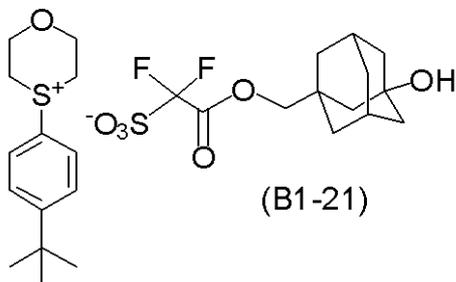
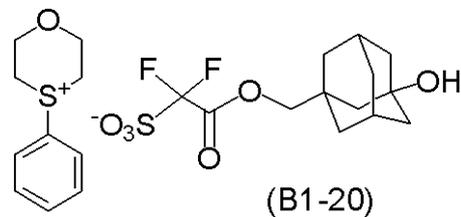
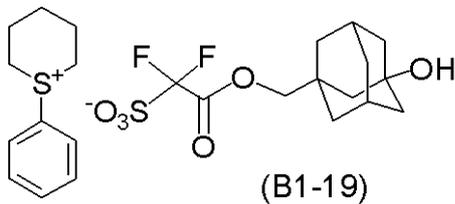
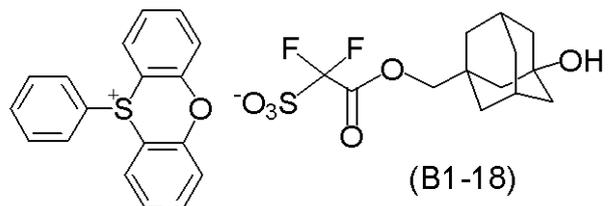
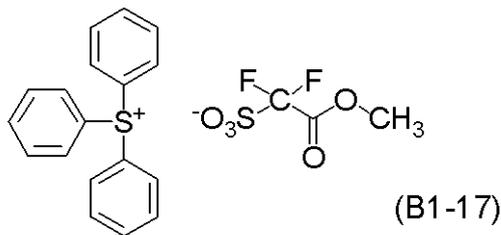
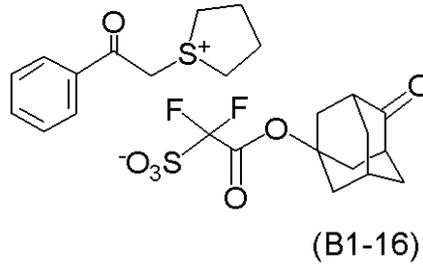
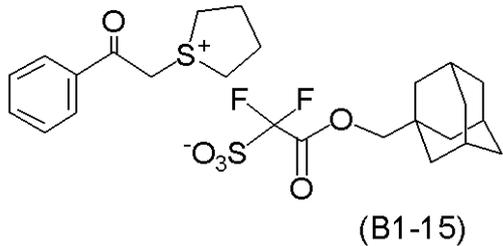
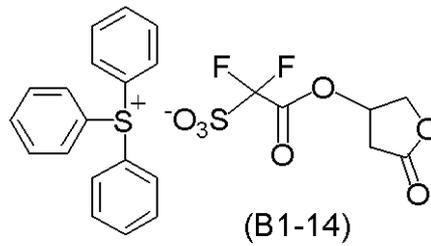
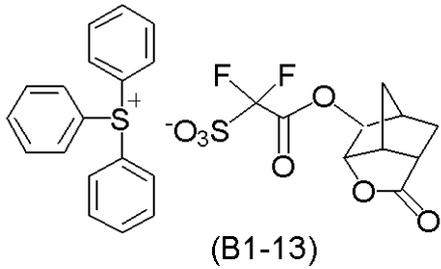


20



30

【 0 2 1 2 】



## 【 0 2 1 3 】

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

本発明のレジスト組成物がその他の酸発生剤を含む場合、酸発生剤 (I I) とその他の酸発生剤 (好ましくは酸発生剤 (B 1)) との含有量比は、質量基準で、例えば、5 : 95 ~ 95 : 5、好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10、より好ましくは 15 : 85 ~ 85 : 15 である。

酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上であり、より好ましくは 3 質量部以上である。また、樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 40 質量部以下であり、より好ましくは 35 質量部以下である。

## 【 0 2 1 4 】

10

20

30

40

50

### 溶剤 ( E )

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。

#### 【 0 2 1 5 】

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等のグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤は、1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

10

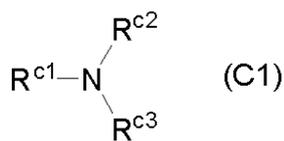
#### 【 0 2 1 6 】

### 塩基性化合物 ( C )

塩基性化合物 ( C ) は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えばアミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミン、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 ( C 1 ) ~ 式 ( C 8 ) 及び式 ( C 1 - 1 ) のいずれかで表される化合物が挙げられ、より好ましくは式 ( C 1 - 1 ) で表される化合物が挙げられる。

20

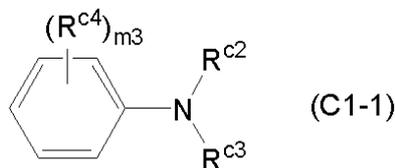
#### 【 0 2 1 7 】



[ 式 ( C 1 ) 中、 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$  及び  $R^{c3}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 の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。]

30

#### 【 0 2 1 8 】



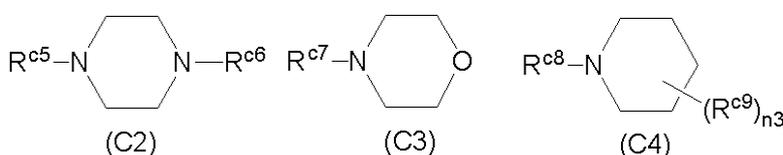
[ 式 ( C 1 - 1 ) 中、 $R^{c2}$  及び  $R^{c3}$  は、上記と同じ意味を表す。

$R^{c4}$  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。

40

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

#### 【 0 2 1 9 】



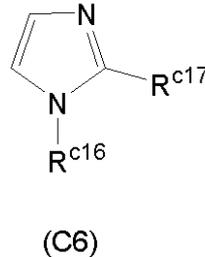
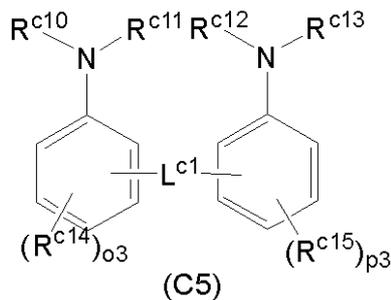
[ 式 ( C 2 )、式 ( C 3 ) 及び式 ( C 4 ) 中、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{c7}$  及び  $R^{c8}$  は、それぞれ独立に、 $R^{c1}$  と同じ意味を表す。

50

$R^{c9}$ 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2～7のアシル基を表す。

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

【0220】



10

【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。

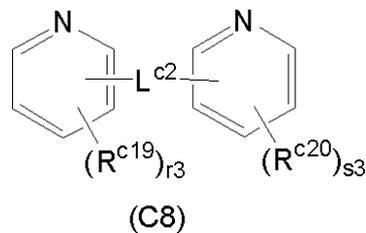
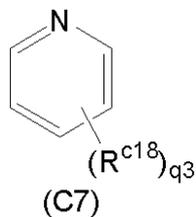
$R^{c14}$ 、 $R^{c15}$ 及び $R^{c17}$ は、それぞれ独立に、 $R^{c4}$ と同じ意味を表す。

$o_3$ 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 $R^{c14}$ は互いに同一又は相異なり、 $p_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c15}$ は互いに同一又は相異なる。

$L^{c1}$ 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個の基を表す。]

20

【0221】



【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。

30

$q_3$ 、 $r_3$ 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 $R^{c18}$ は互いに同一又は相異なり、 $r_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c19}$ は互いに同一又は相異なり、 $s_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c20}$ は互いに同一又は相異なる。

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

【0222】

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

40

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

【0223】

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

50

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、トリスプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-  
10  
-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。

#### 【0224】

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。  
20

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

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

式(C8)で表される化合物としては、1,2-ジ(2-ピリジル)エタン、1,2-ジ(4-ピリジル)エタン、1,2-ジ(2-ピリジル)エテン、1,2-ジ(4-ピリジル)エテン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ジ(4-ピリジルオキシ)エタン、ジ(2-ピリジル)ケトン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルジスルフィド、2,2'-ジピリジルアミン、2,2'-ジピコリルアミン、ピ  
30  
ピリジン等が挙げられる。

#### 【0225】

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。

#### 【0226】

本発明のレジスト組成物が塩基性化合物(C)を含有する場合、その含有量は、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。  
40

#### 【0227】

その他の成分

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

#### 【0228】

レジスト組成物の調製

レジスト組成物は、樹脂(A)及び酸発生剤(II)並びに、必要に応じて用いられる  
50

酸発生剤 ( B )、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、樹脂等の種類や樹脂等の溶剤 ( E ) に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5 ~ 24 時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

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

#### 【0229】

##### レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

10

#### 【0230】

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

20

#### 【0231】

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

#### 【0232】

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。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長 248 nm）、ArFエキシマレーザ（波長 193 nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザ（波長 157 nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域又は真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光は、通常、所望するレジストパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源が電子線の場合は、フォトマスクを使用せずに、所望のパターンを直接描画してもよい。

30

#### 【0233】

露光後の組成物層を、樹脂 ( A ) の酸不安定基の脱保護反応を促進するために加熱処理（いわゆるポストエクスポージャーベーク）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。

40

#### 【0234】

加熱後の組成物層を、通常、現像装置を用いて、現像液を利用して現像する。現像方法としては、ディップ法、パドル法、スプレー法、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。現像温度は、例えば、5 ~ 60 が好ましく、現像時間は、例えば、5 ~ 300 秒間が好ましい。

#### 【0235】

現像液の種類を選択することにより、ポジ型レジストパターン又はネガ型レジストパターンを製造できる。

50

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

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

#### 【0236】

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

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

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

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

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

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

#### 【0237】

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

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

#### 【0238】

##### 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、電子線露光用のレジスト組成物又はEUV露光用のレジスト組成物、特に液浸露光用のレジスト組成物として好適であり、半導体の微細加工に有用である。

#### 【実施例】

#### 【0239】

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

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

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

装置：HLC-8120GPC型(東ソー社製)

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

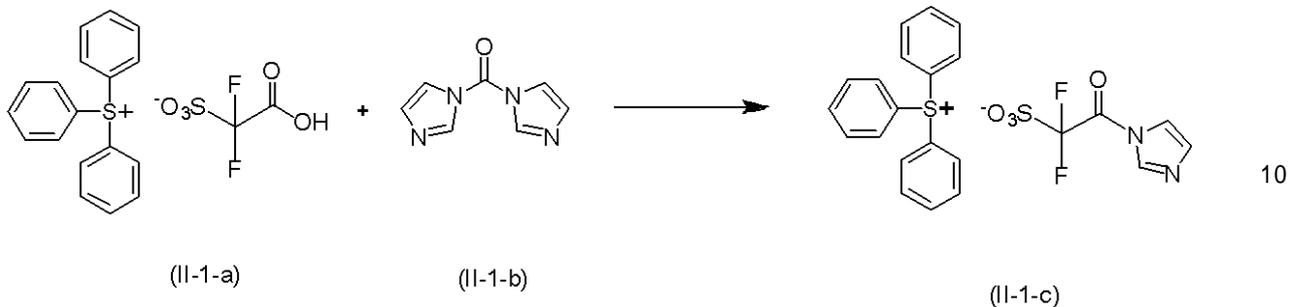
カラム温度：40

注入量：100  $\mu$ l

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

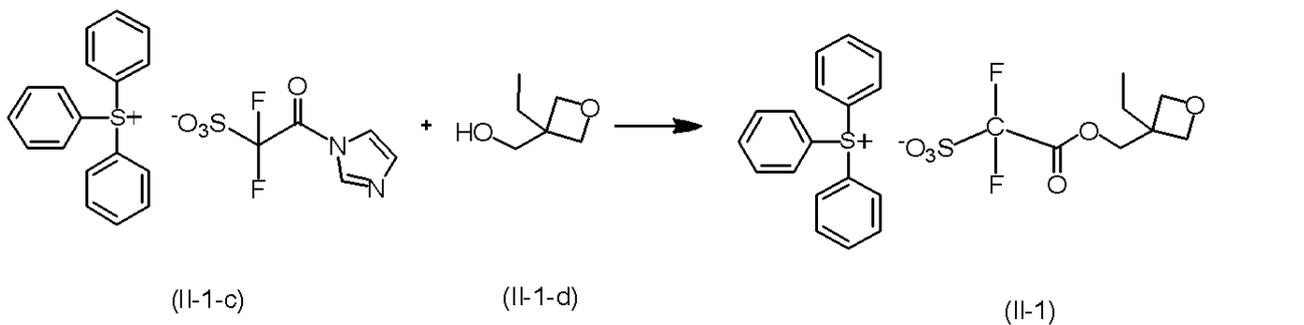
【0240】

合成例1：〔式（II-1）で表される塩の合成〕



式（II-1-a）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-1-a）で表される塩10.00部、アセトニトリル50部、式（II-1-b）で表される化合物（商品名：カルボニルジイミダゾール 東京化成製）4.44部を仕込み、80℃で30分間攪拌した。その後、得られた反応物を23℃まで冷却し、ろ過して、式（II-1-c）で表される塩を含有する溶液59.48部を得た。

【0241】



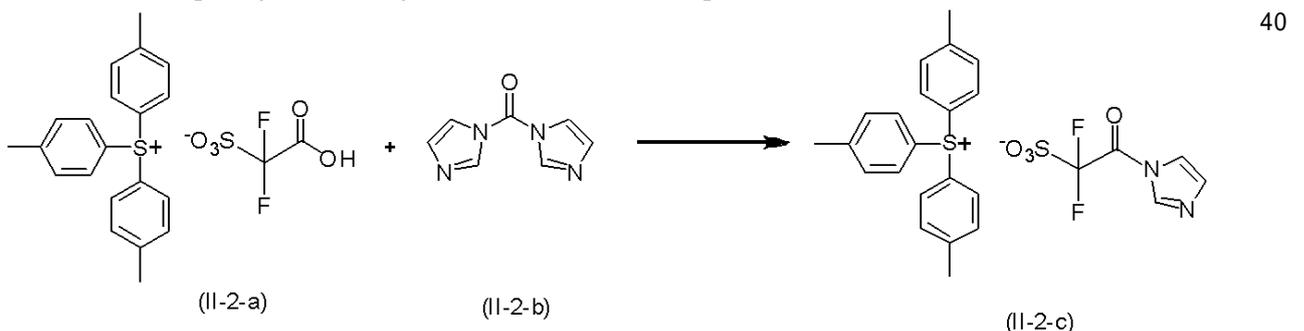
式（II-1-c）で表される塩を含有する溶液59.48部、式（II-1-d）で表される化合物（商品名：3-エチル-オキサタンメタノール 東京化成製）2.57部を仕込み、23℃で1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式（II-1）で表される塩8.73部を得た。

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

MS (ESI(-)) Spectrum) :  $M^-$  273.0

【0242】

合成例2：〔式（II-2）で表される塩の合成〕

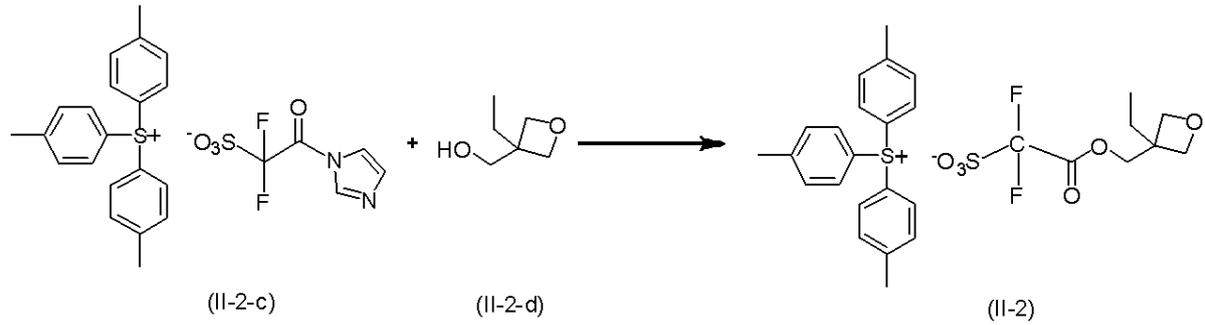


式（II-2-a）で表される塩10.96部、アセトニトリル50部、式（II-2-b）で表される化合物（商品名：カルボニルジイミダゾール 東京化成製）4.44部

50

を仕込み、80 で30分間攪拌した。得られた反応物を23 まで冷却し、ろ過して、式(II-2-c)で表される塩を含有する溶液60.54部を得た。

【0243】



10

式(II-2-c)で表される塩を含有する溶液60.54部、式(II-2-d)で表される化合物(商品名:3-エチル-オキセタンメタノール 東京化成製)2.57部を仕込み、23 で1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式(II-2)で表される塩8.92部を得た。

【0244】

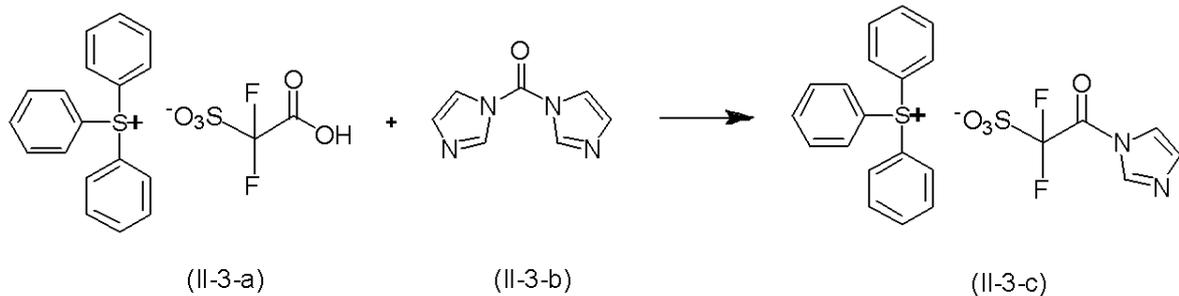
MS(ESI(+))Spectrum):  $M^+$  305.1

MS(ESI(-))Spectrum):  $M^-$  273.0

20

【0245】

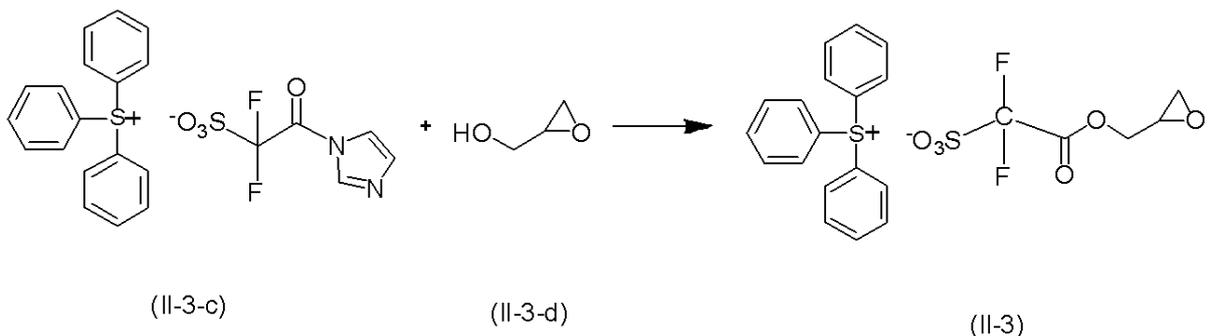
合成例3: [式(II-3)で表される塩の合成]



30

式(II-3-a)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-3-a)で表される塩10.00部、アセトニトリル50.00部、式(II-3-b)で表される化合物(商品名:カルボニルジイミダゾール 東京化成製)4.44部を仕込み、80 で30分間攪拌した後、得られた反応物を23 まで冷却し、ろ過して、式(II-3-c)で表される塩を含有する溶液59.68部を得た。

【0246】



40

式(II-3-c)で表される塩を含有する溶液59.68部、式(II-3-d)で表される化合物(商品名:グリシドール アルドリッチ製)1.64部を仕込み、23 で1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム

50

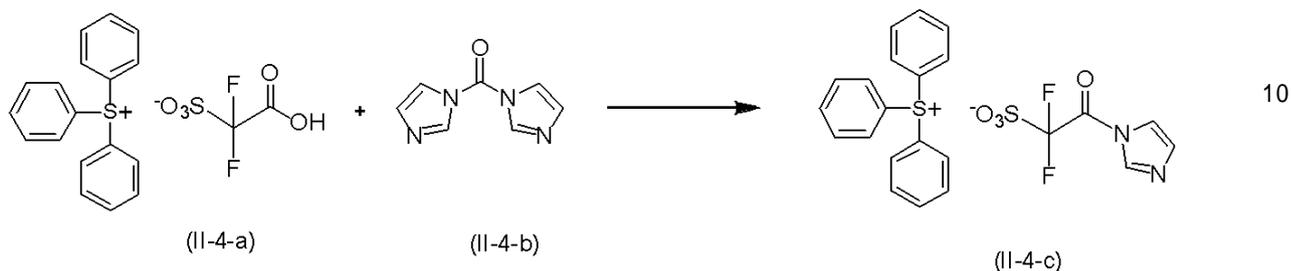
100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式(II-3)で表される塩5.80部を得た。

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

MS(ESI(-))Spectrum):  $M^-$  231.0

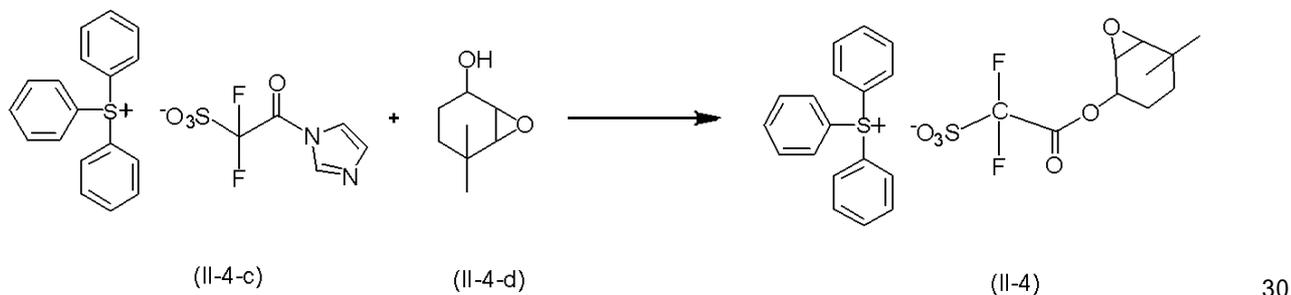
【0247】

合成例4: [式(II-4)で表される塩の合成]



式(II-4-a)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-4-a)で表される塩10.00部、アセトニトリル50.00部、式(II-4-b)で表される化合物(商品名:カルボニルジイミダゾール 東京化成製)4.44部を仕込み、80℃で30分間攪拌した。得られた反応物を23℃まで冷却し、ろ過して、式(II-4-c)で表される塩を含有する溶液59.88部を得た。

【0248】



式(II-4-c)で表される塩を含有する溶液59.88部、式(II-4-d)で表される化合物(商品名:5,5-ジメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ペンタン-2-オール アルドリッチ製)3.15部を仕込み、23℃で1時間攪拌し、ろ過した。回収された濾液を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム100部及びイオン交換水30部を仕込み、30分間攪拌し、分液した。この水洗操作を3回繰り返した。回収された有機層を濃縮することにより、式(II-4)で表される塩5.42部を得た。

【0249】

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

MS(ESI(-))Spectrum):  $M^-$  299.0

【0250】

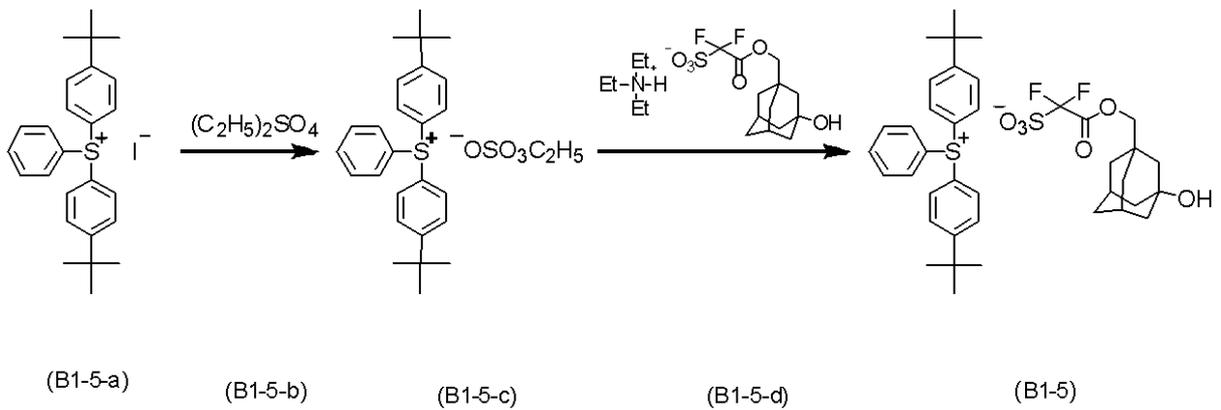
合成例5: 式(B1-5)で表される塩の合成

10

20

30

40



10

式(B1-5-a)で表される塩50.49部及びクロロホルム252.44部を反応器に仕込み、23で30分間攪拌した後、式(B1-5-b)で表される化合物16.27部を滴下し、23で1時間攪拌することにより、式(B1-5-c)で表される塩を含む溶液を得た。得られた式(B1-5-c)で表される塩を含む溶液に、式(B1-5-d)で表される塩48.80部及びイオン交換水84.15部を添加し、23で12時間攪拌した。得られた反応液が2層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水84.15部を添加し、水洗した。この操作を5回繰り返した。得られたクロロホルム層に、活性炭3.88部を添加攪拌した後、ろ過した。回収されたる液を濃縮し、得られた残渣に、アセトニトリル125.87部を添加攪拌後、濃縮した。得られた残渣に、アセトニトリル20.62部及びtert-ブチルメチルエーテル309.30部を加えて23で30分間攪拌した後、上澄み液を除去した後、濃縮した。得られた残渣に、n-ヘプタン200部を添加、23で30分間攪拌した後、ろ過することにより、式(B1-5)で表される塩61.54部を得た。

20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 375.2

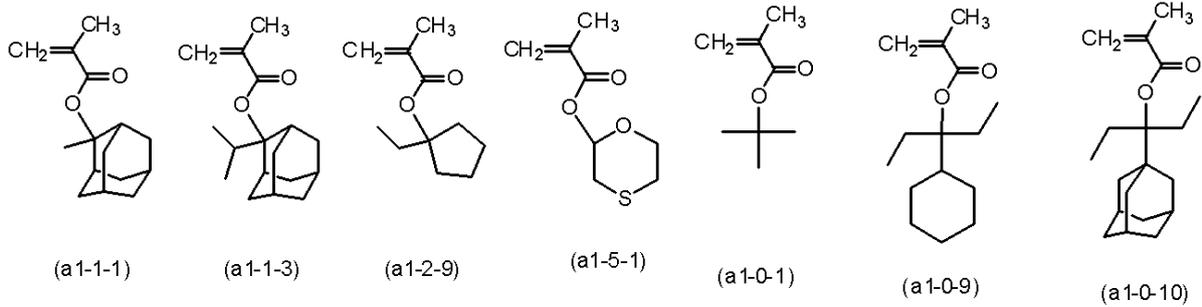
MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 339.1

【0251】

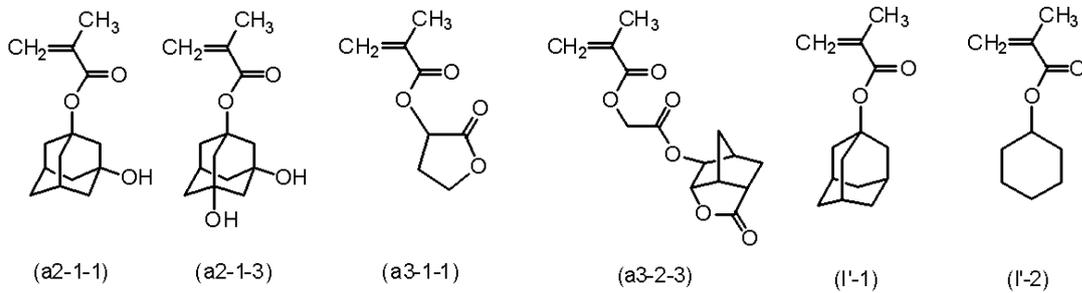
樹脂(A)の合成

樹脂(A)の合成に使用した化合物を下記に示す。

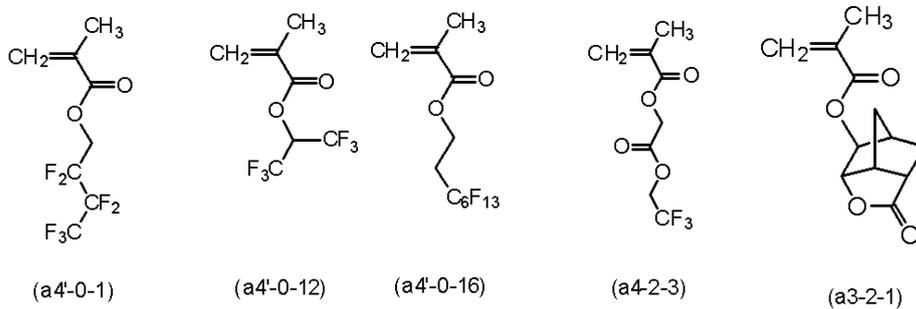
30



10



20



以下、これらの化合物をその式番号に応じて、「モノマー(a1-1-1)」などという。

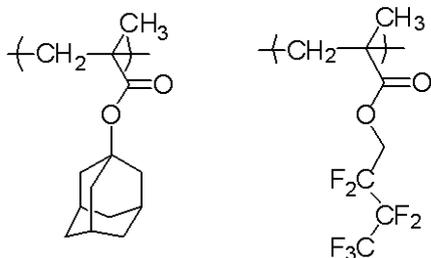
30

## 【0252】

## 合成例6〔樹脂A1-1の合成〕

モノマーとして、モノマー(I'-1)及びモノマー(a4'-0-1)を用い、そのモル比(モノマー(I'-1):モノマー(a4'-0-1))が50:50となるように混合し、全モノマー量の1.2質量倍のメチルイソブチルケト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(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して4mol%添加し、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、重量平均分子量 $1.1 \times 10^4$ の樹脂A1-1(共重合体)を収率89%で得た。この樹脂A1-1は、以下の構造単位を有するものである。

40



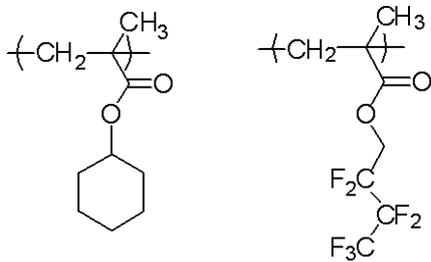
## 【0253】

## 合成例7〔樹脂A1-2の合成〕

モノマーとして、モノマー(I'-2)及びモノマー(a4'-0-1)を用い、その

50

モル比（モノマー（I' - 2）：モノマー（a4' - 0 - 1））が50：50となるように混合し、全モノマー量の1.2質量倍のメチルイソブチルケト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（2,4 - ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して4mol%添加し、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、重量平均分子量 $1.2 \times 10^4$ の樹脂A1 - 2（共重合体）を収率92%で得た。この樹脂A1 - 2は、以下の構造単位を有するものである。



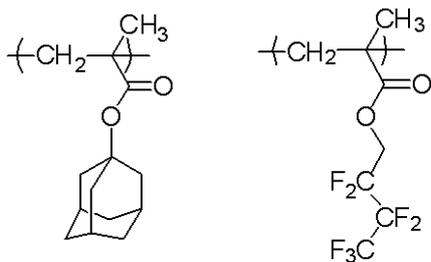
10

## 【0254】

合成例8〔樹脂A1 - 3の合成〕

モノマーとして、モノマー（I' - 1）及びモノマー（a4' - 0 - 1）を用い、そのモル比（モノマー（I' - 1）：モノマー（a4' - 0 - 1））が75：25となるように混合し、全モノマー量の1.2質量倍のメチルイソブチルケト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（2,4 - ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して4mol%添加し、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、重量平均分子量 $9.8 \times 10^3$ の樹脂A1 - 3（共重合体）を収率87%で得た。この樹脂A1 - 3は、以下の構造単位を有するものである。

20



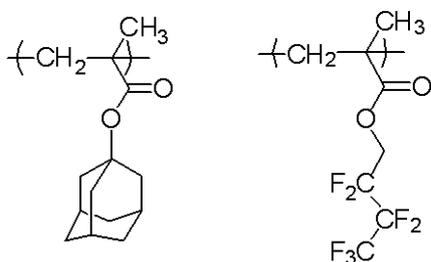
30

## 【0255】

合成例9〔樹脂A1 - 4の合成〕

モノマーとして、モノマー（I' - 1）及びモノマー（a4' - 0 - 1）を用い、そのモル比（モノマー（I' - 1）：モノマー（a4' - 0 - 1））が25：75となるように混合し、全モノマー量の1.2質量倍のメチルイソブチルケト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（2,4 - ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して4mol%添加し、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、重量平均分子量 $1.3 \times 10^4$ の樹脂A1 - 4（共重合体）を収率90%で得た。この樹脂A1 - 4は、以下の構造単位を有するものである。

40

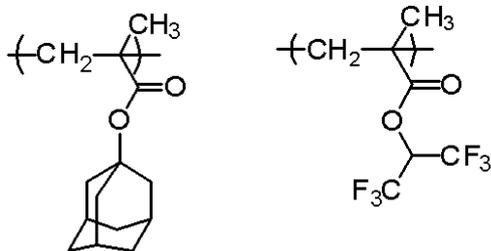


## 【0256】

合成例10〔樹脂A1 - 5の合成〕

50

モノマーとして、モノマー(I'-1)及びモノマー(a4'-0-12)を用い、そのモル比〔モノマー(I'-1)：モノマー(a4'-0-12)〕が50：50となるように混合し、全モノマー量の1.2質量倍のメチルイソブチルケト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(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して3mol%添加し、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、重量平均分子量 $1.0 \times 10^4$ の樹脂A1-5(共重合体)を収率91%で得た。この樹脂A1-5は、以下の構造単位を有するものである。



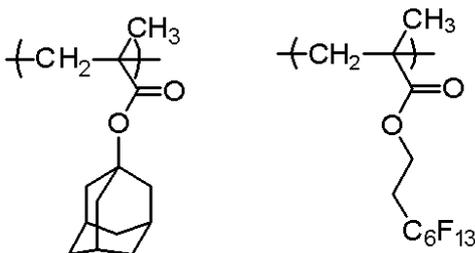
10

## 【0257】

## 合成例11〔樹脂A1-6の合成〕

モノマーとして、モノマー(I'-1)及びモノマー(a4'-0-16)を用い、そのモル比〔モノマー(I'-1)：モノマー(a4'-0-16)〕が50：50となるように混合し、全モノマー量の1.2質量倍のメチルイソブチルケト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(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して4.5mol%添加し、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、重量平均分子量 $1.2 \times 10^4$ の樹脂A1-6(共重合体)を収率98%で得た。この樹脂A1-6は、以下の構造単位を有するものである。

20



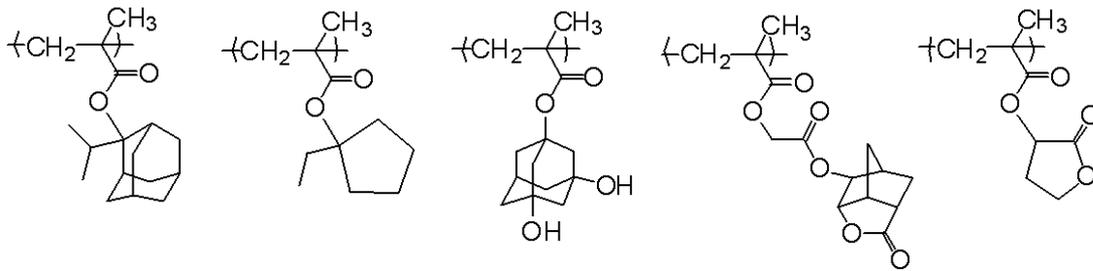
30

## 【0258】

## 合成例12〔樹脂A2-1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-3)、モノマー(a3-2-3)及びモノマー(a3-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-1-1)〕が45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。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、0.95mol%及び2.85mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/イオン交換水=4/1の混合溶液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 $7.8 \times 10^3$ の樹脂A2-1(共重合体)を収率73%で得た。この樹脂A2-1は、以下の構造単位を有するものであり、酢酸ブチルに可溶なものであった。

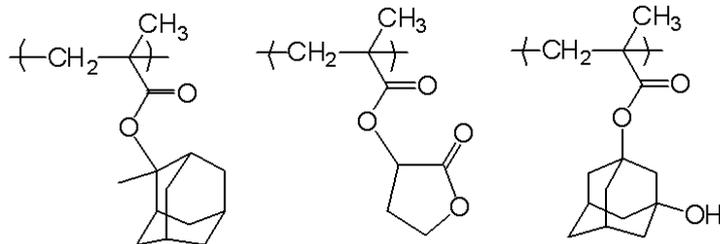
40



## 【0259】

## 合成例13〔樹脂A2-2の合成〕

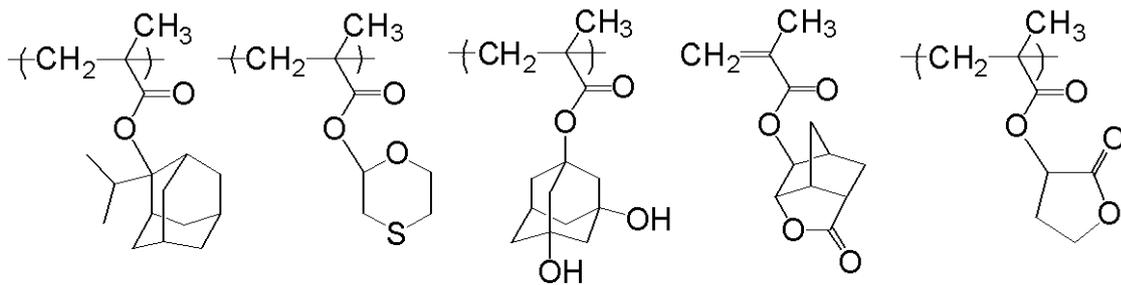
モノマーとして、モノマー(a1-1-1)、モノマー(a3-1-1)及びモノマー(a2-1-1)を用い、そのモル比(モノマー(a1-1-1):モノマー(a3-1-1):モノマー(a2-1-1))が35:45:20となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1.0mol%及び3.0mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、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A2-2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。



## 【0260】

## 合成例14〔樹脂A2-3の合成〕

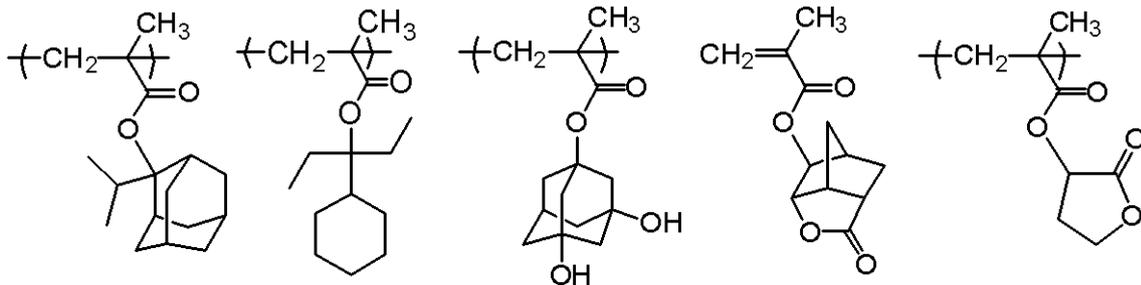
モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-5-1)、モノマー(a2-1-3)、モノマー(a3-2-1)及びモノマー(a3-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3):モノマー(a1-5-1):モノマー(a2-1-3):モノマー(a3-2-1):モノマー(a3-1-1)〕が、45:14:2.5:22:16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.95mol%及び2.85mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール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 $7.6 \times 10^3$ の樹脂A2を収率68%で得た。この樹脂A2は、以下の構造単位を有するものである。



## 【0261】

## 合成例15〔樹脂A2-4の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-0-9)、モノマー(a2-1-3)、モノマー(a3-2-1)及びモノマー(a3-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-0-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-2-1)：モノマー(a3-1-1)〕が、45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。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-ジメチルパレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール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 $7.6 \times 10^3$ の樹脂A2-4を収率70%で得た。この樹脂A2-4は、以下の構造単位を有するものである。



## 【0262】

## 合成例16〔樹脂A2-5の合成〕

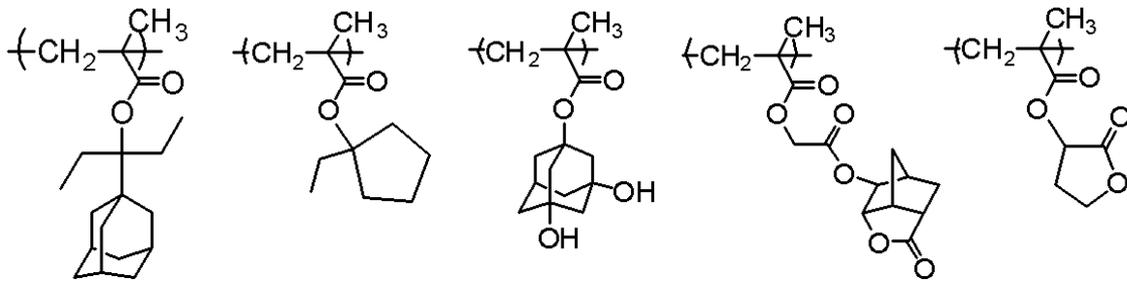
モノマーとして、モノマー(a1-0-10)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-3)、モノマー(a3-2-3)及びモノマー(a3-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-0-10)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-1-1)〕が、45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1.6mol%及び4.8mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール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 $7.7 \times 10^3$ の樹脂A2-5を収率80%で得た。この樹脂A2-5は、以下の構造単位を有するものである。

10

20

30

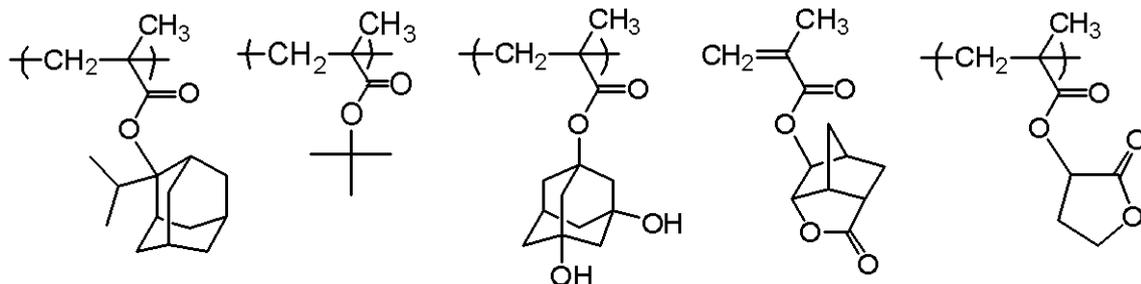
40



## 【0263】

合成例17〔樹脂A2-6の合成〕

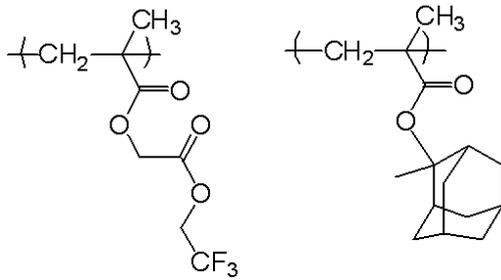
モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-0-1)、モノマー(a2-1-3)、モノマー(a3-2-1)及びモノマー(a3-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-0-1)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-2-1)：モノマー(a3-1-1)〕が、45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール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 $7.6 \times 10^3$ の樹脂A2-6を収率70%で得た。この樹脂A2-6は、以下の構造単位を有するものである。



## 【0264】

合成例18〔樹脂X1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a4-2-3)及びモノマー(a1-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a4-2-3)：モノマー(a1-1-1)〕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。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、0.5mol%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。得られた樹脂を再び、ジオキサンを溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 $2.8 \times 10^4$ の樹脂X1(共重合体)を収率70%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。



## 【 0 2 6 5 】

実施例 1 ~ 1 4 及び比較例 1

&lt; レジスト組成物の調製 &gt;

表 1 に示すように、各成分を混合して溶解し、さらに孔径 0 . 2 μ 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。

## 【 0 2 6 6 】

## 【表 1】

	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-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 2	A1-2/A2-1=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 3	A1-3/A2-1=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 4	A1-4/A2-1=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
参考例 5	A1-2/A2-2=0.3/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	110°C/105°C
実施例 6	A1-1/A2-3=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 7	A1-1/A2-4=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
参考例 8	A1-1/A2-5=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 9	A1-1/A2-6=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 1 0	A1-5/A2-3=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 1 1	A1-6/A2-3=0.7/10 部	II-1/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 1 2	A1-1/A2-3=0.7/10 部	II-2/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 1 3	A1-1/A2-3=0.7/10 部	II-3/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
実施例 1 4	A1-1/A2-3=0.7/10 部	II-4/B1-5=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	95°C/85°C
比較例 1	X1/A2-2=0.3/10 部	B2/B3=0.2/0.4 部	C1=0.05 部	110°C/105°C

## 【 0 2 6 7 】

&lt; 樹脂 &gt;

A 1 - 1 ~ A 1 - 6 : 樹脂 A 1 - 1 ~ A 1 - 6

A 2 - 1 ~ A 2 - 6 : 樹脂 A 2 - 1 ~ A 2 - 6

X 1 : 樹脂 X 1

&lt; 酸発生剤 &gt;

I I - 1 : 式 ( I I 1 ) で表される塩

I I - 2 : 式 ( I I - 2 ) で表される塩

I I - 3 : 式 ( I I - 3 ) で表される塩

I I - 4 : 式 ( I I - 4 ) で表される塩

B 1 - 5 : 式 ( B 1 - 5 ) で表される塩

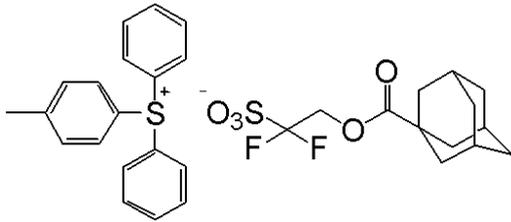
B 2 : W O 2 0 0 8 / 9 9 8 6 9 号公報の実施例及び特開 2 0 1 0 - 2 6 4 7 8 号公報の実施例に従って合成

10

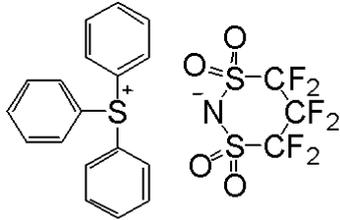
20

30

40



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



10

【 0 2 6 8 】

< 塩基性化合物 : クエンチャー >

C 1 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン ( 東京化成工業 ( 株 ) 製 )

【 0 2 6 9 】

< 溶剤 ( E ) >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	2 6 5 部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2 0 部	20
2 - ヘプタノン	2 0 部	
- ブチロラクトン	3 . 5 部	

【 0 2 7 0 】

< ネガ型レジストパターンの製造 >

1 2 インチのシリコンウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [ A R C - 2 9 ; 日産化学 ( 株 ) 製 ] を塗布して、2 0 5 、 6 0 秒の条件でベークすることによって、厚さ 7 8 n m の有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 ( プリベーク ) 後の組成物層の膜厚が 8 5 n m となるようにスピコートした。レジスト組成物が塗布されたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表 2 の「 P B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間プリベークして、シリコンウェハ上に組成物層を形成した。シリコンウェハ上に形成された組成物層に、液浸露光用 A r F エキシマレーザーステッパー [ X T : 1 9 0 0 G i ; A S M L 社製、NA = 1 . 3 5 、 D i p o l e 0 . 9 0 0 / 0 . 7 0 0 Y - p o l . 照明 ] で、トレンチパターン ( ピッチ 1 2 0 n m / トレンチ幅 4 0 n m ) を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。露光後、ホットプレート上にて、表 2 の「 P E B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間ポストエキスポージャーベークを行った。次いで、加熱後の組成物層を、現像液として酢酸ブチル ( 東京化成工業 ( 株 ) 製 ) を用いて、2 3 で 2 0 秒間ダイナミックディスペンス法によって現像を行うことにより、ネガ型レジストパターンを製造した。

30

【 0 2 7 1 】

得られたレジストパターンにおいて、トレンチパターンの線幅が 4 0 n m となる露光量を実効感度とした。

40

【 0 2 7 2 】

< フォーカスマージン評価 ( D O F ) >

実効感度において、フォーカスを段階的に変化させて露光する以外は上記と同様の操作を行ってネガ型レジストパターンを製造した。得られたレジストパターンにおいて、トレンチパターンの幅が 4 0 n m ± 5 % ( 3 8 ~ 4 2 n m ) となるフォーカス範囲を D O F とした。結果を表 2 に示す。

【 0 2 7 3 】

< 欠陥評価 >

50

液浸露光用ArFエキシマレーザーステッパー〔XT:1900Gi;ASML社製、NA=1.35、3/4 Annular X-Y偏光照明〕で、1:1ラインアンドスペースパターン(ピッチ80nm)を形成するためのマスクを用いて、得られる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になる露光量で露光する以外は、上記と同様の操作を行うことにより、ネガ型レジストパターンを製造した。

その後、欠陥検査装置〔KLA-2360;KLAテンコール製〕を用いて、ウェハ上のラインパターン上にある欠陥数(個)を測定した。その結果を表2に示す。

【0274】

【表2】

	DOF	欠陥数(個)
実施例1	120nm	250
実施例2	120nm	290
実施例3	105nm	330
実施例4	105nm	150
参考例5	45nm	400
実施例6	135nm	230
実施例7	105nm	210
参考例8	90nm	300
実施例9	120nm	330
実施例10	135nm	170
実施例11	120nm	220
実施例12	135nm	210
実施例13	105nm	250
実施例14	120nm	220
比較例1	15nm	780

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0275】

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、ネガ型レジストパターンを製造することができるとともに、得られたレジストパターンの欠陥の発生数も少ない。

---

フロントページの続き

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2011-145424(JP,A)  
特開2012-190005(JP,A)  
特開2010-250063(JP,A)  
特開2012-073401(JP,A)  
国際公開第2012/046607(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F7/004-7/06;7/075-7/115;  
7/16-7/18