

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-66073

(P2016-66073A)

(43) 公開日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	2H125
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H197
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/20 521	4J100
C08F 220/22 (2006.01)	C08F 220/22	
C08F 220/12 (2006.01)	C08F 220/12	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 98 頁)

(21) 出願番号 特願2015-181801 (P2015-181801)
 (22) 出願日 平成27年9月15日 (2015.9.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-187604 (P2014-187604)
 (32) 優先日 平成26年9月16日 (2014.9.16)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 110000202
 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
 (72) 発明者 西村 崇
 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 中野 翔太
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 市川 幸司
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内

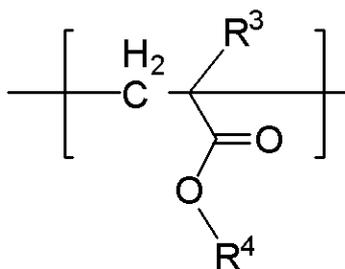
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

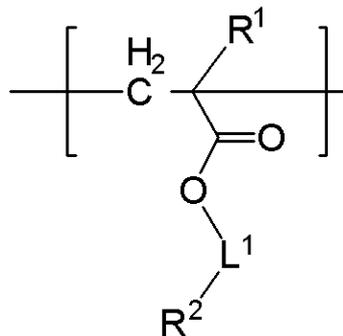
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 良好な保存安定性(欠陥、ラインエッジラフネス)のレジストパターンを製造することができる樹脂及びレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 構造単位(a4)、環を構成する原子として-O-CO-O-を含む環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式(I)で表わされる構造単位を含有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂(A1)、酸不安定基を有する樹脂(A2)並びに酸発生剤を含有するレジスト組成物。



(a4)



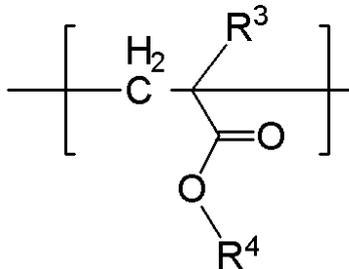
(I)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (a 4) で表される構造単位、環を構成する原子として - O - C O - O - を含む環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式 (I) で表される構造単位を含有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂 (A 1)、

酸不安定基を有する樹脂 (A 2)、並びに、
酸発生剤を含有するレジスト組成物。



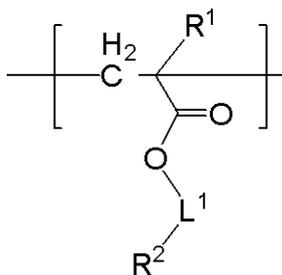
(a4)

10

[式 (a 4) 中、

R³は、水素原子又はメチル基を表す。

R⁴は、炭素数 1 ~ 24 のフッ素原子を有する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。]



(I)

20

[式 (I) 中、

R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

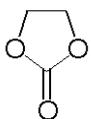
R²は、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。但し、L¹との結合位置にある炭素原子に結合する水素原子は、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基で置換されない。

30

L¹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。]

【請求項 2】

環状炭酸エステル構造が、式 (x 1) で表される環である請求項 1 記載のレジスト組成物。

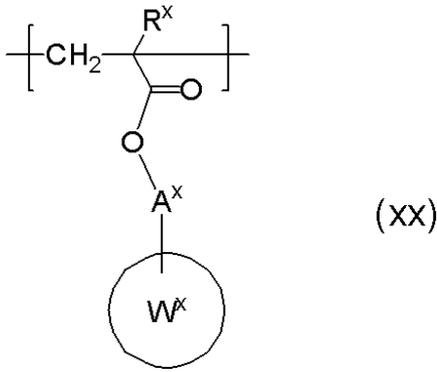


(x1)

40

【請求項 3】

環状炭酸エステル構造を有する構造単位が、式 (x x) 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。



10

[式 (x x) 中、

R^x 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。

A^x 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 - CH_2 - は、- O - 又は - CO - に置き換わっていてもよい。

環 W^x は、置換基を有していてもよい環状炭酸エステル構造の環を表す。]

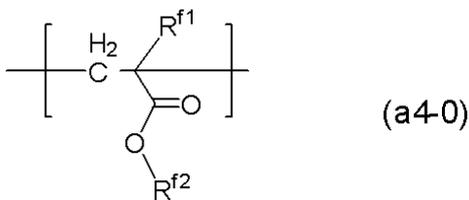
【請求項 4】

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 ~ 3 のいずれかに記載のレジスト組成物。

20

【請求項 5】

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、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からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のレジスト組成物。

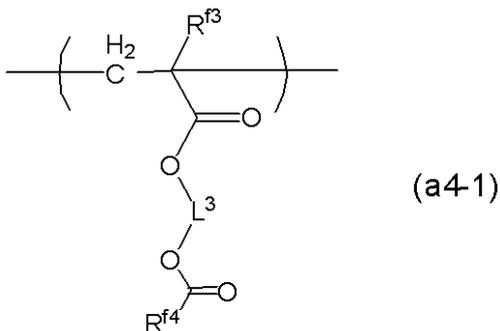


30

[式 (a 4 - 0) 中、

R^{f1} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{f2} 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。]



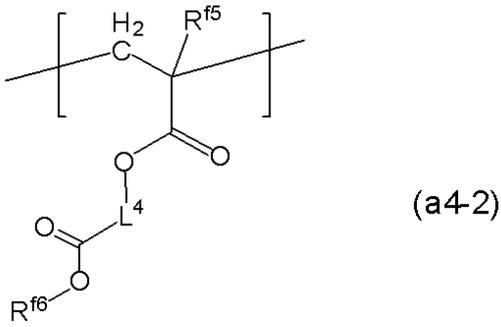
40

[式 (a 4 - 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。]



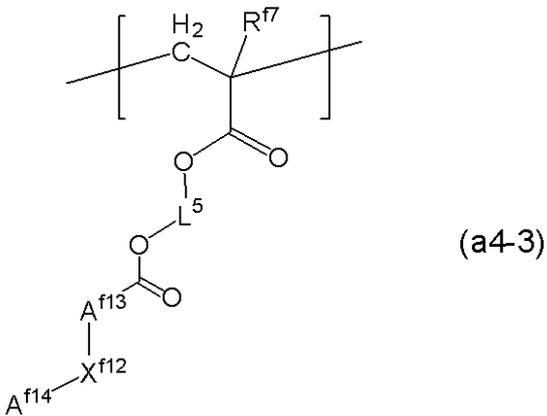
[式 (a 4 - 2) 中、

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^{f6} 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 (a 4 - 3) 中、

R^{f7} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

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

X^{f12} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

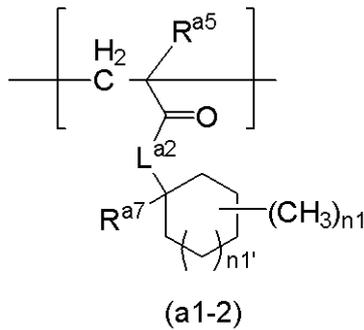
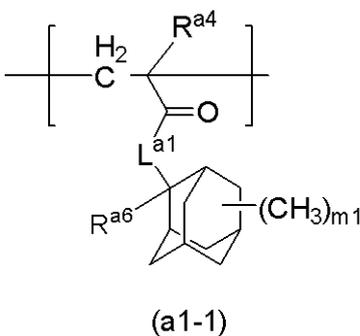
但し、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも 1 つは、フッ素原子を有する。]

20

30

【請求項 6】

樹脂 (A 2) 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請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のレジスト組成物。



[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。

40

50

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み合わせた基を表す。

$m1$ 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。]

【請求項 7】

樹脂 (A2) が、前記式 (a1-1) で表される構造単位及び前記式 (a1-2) で表される構造単位を含む樹脂である請求項 6 に記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

(1) 請求項 1 ~ 7 のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

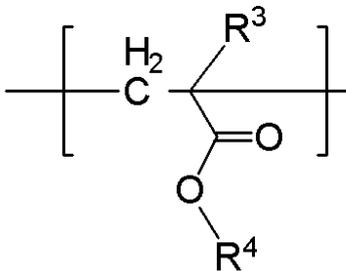
(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程

を含むレジストパターンの製造方法。

【請求項 9】

式 (a4) で表される構造単位、環を構成する原子として -O-CO-O- を含む環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式 (I) で表される構造単位を含有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂。

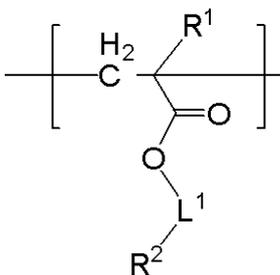


(a4)

[式 (a4) 中、

R^3 は、水素原子又はメチル基を表す。

R^4 は、炭素数 1 ~ 24 のフッ素原子を有する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。]



(I)

[式 (I) 中、

R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

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。]

【請求項 10】

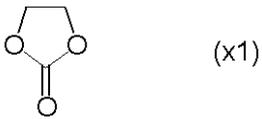
環状炭酸エステル構造が、式 (x1) で表される環である請求項 9 記載の樹脂。

10

20

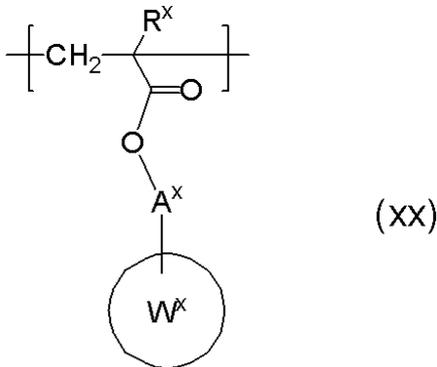
30

40



【請求項 1 1】

環状炭酸エステル構造を有する構造単位が、式 (x x) で表される構造単位である請求項 9 又は 1 0 記載の樹脂。



10

[式 (x x) 中、

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

20

A^x は、炭素数 1 ~ 1 8 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 $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

環 W^x は、置換基を有していてもよい環状炭酸エステル構造の環を表す。]

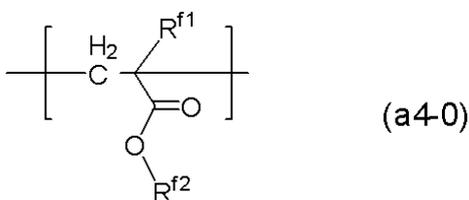
【請求項 1 2】

R^2 が、無置換の炭素数 3 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基である請求項 9 ~ 1 1 のいずれかに記載の樹脂。

【請求項 1 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、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からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 9 ~ 1 2 のいずれかに記載の樹脂。

30

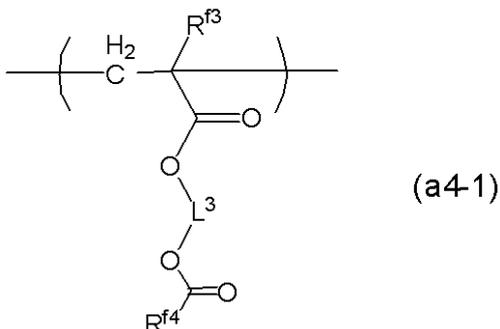


[式 (a 4 - 0) 中、

R^{f1} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{f2} は、炭素数 1 ~ 2 0 のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表す。]

40



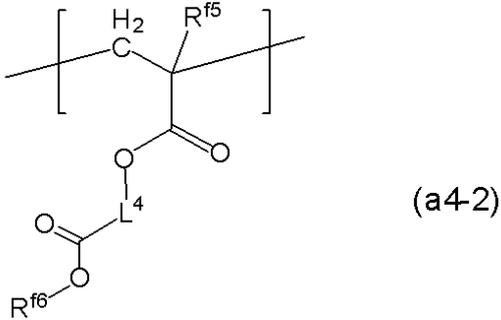
[式 (a 4 - 1) 中、

50

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。]



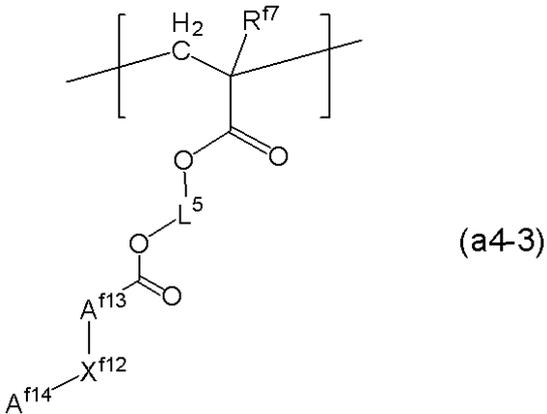
10

[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^{f6} 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。]



20

[式 (a 4 - 3) 中、

R^{f7} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

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

X^{f12} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

但し、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも 1 つは、フッ素原子を有する。]

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

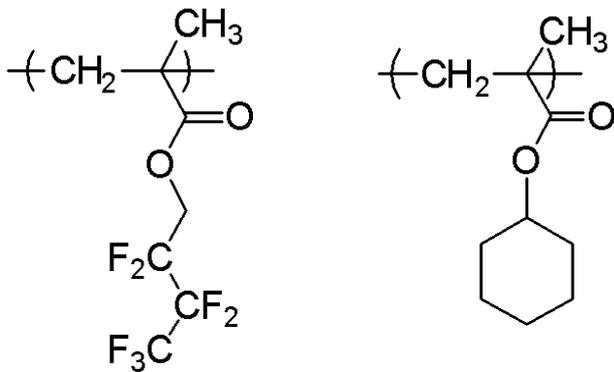
40

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

【背景技術】

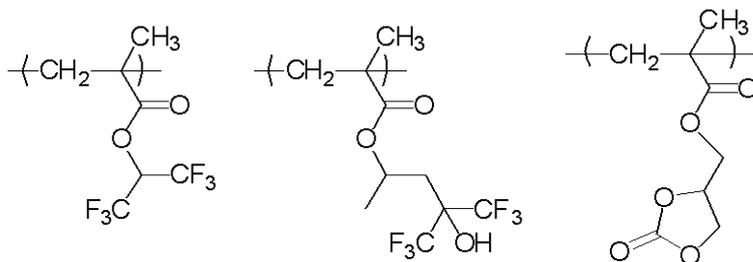
【0002】

特許文献 1 には、下記構造単位の組合せからなる樹脂と、酸不安定基を有する樹脂と、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。



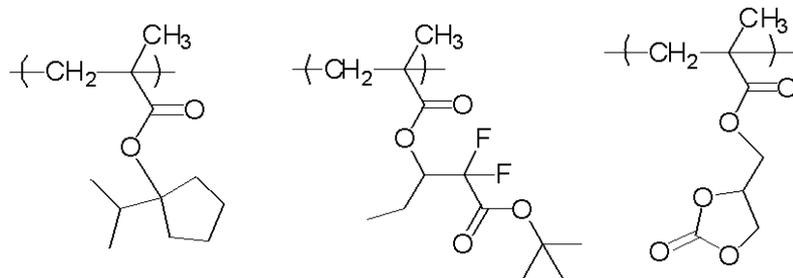
10

特許文献 2 には、下記構造単位の組合せからなる樹脂と、酸不安定基を有する樹脂と、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。



20

特許文献 3 には、下記構造単位の組合せからなる樹脂と、酸不安定基を有する樹脂と、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。



30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2014 - 041346 号公報

【特許文献 2】WO2011/034176 号パンフレット

【特許文献 3】WO2010/140637 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記のレジスト組成物では、保存安定性（欠陥、ラインエッジラフネス）が必ずしも満足できない場合があった。

40

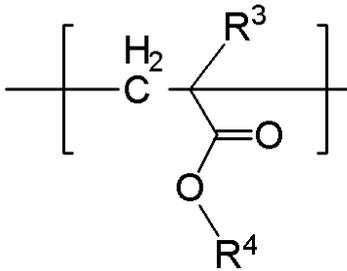
【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕式（a4）で表される構造単位、環を構成する原子として -O-CO-O- を含む環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式（I）で表される構造単位を含有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂（A1）、

酸不安定基を有する樹脂（A2）、並びに、

酸発生剤を含有するレジスト組成物。



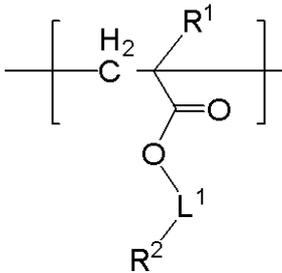
(a4)

[式(a4)中、

R³は、水素原子又はメチル基を表す。

10

R⁴は、炭素数1～24のフッ素原子を有する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。]



(I)

[式(I)中、

R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

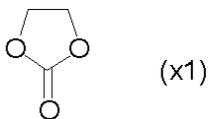
20

R²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、L¹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。

L¹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。]

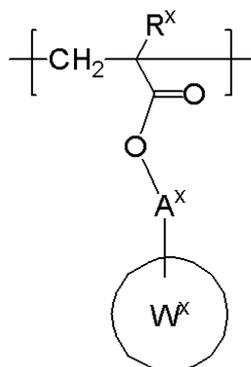
[2]環状炭酸エステル構造が、式(x1)で表される環である[1]記載のレジスト組成物。

30



(x1)

[3]環状炭酸エステル構造を有する構造単位が、式(xx)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。



(xx)

40

[式(xx)中、R^x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。

A^x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 -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。

50

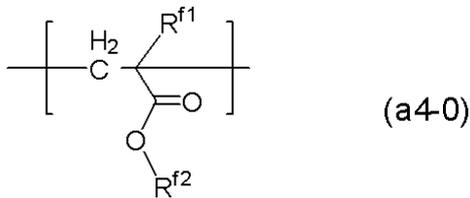
環 W^x は、置換基を有していてもよい環状炭酸エステル構造の環を表す。]

【 0 0 0 6 】

〔 4 〕 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 〕 ~ 〔 3 〕 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【 0 0 0 7 】

〔 5 〕 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、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からなる群から選ばれる少なくとも一種である〔 1 〕 ~ 〔 4 〕 のいずれかに記載のレジスト組成物。

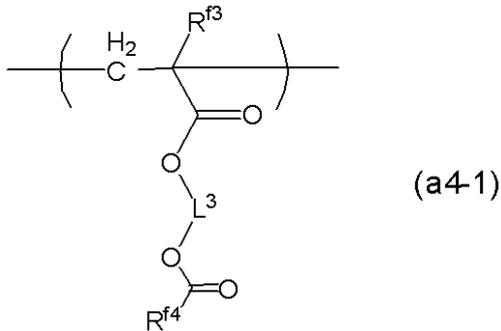


10

〔 式 (a 4 - 0) 中、

R^{f1} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{f2} 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。]



20

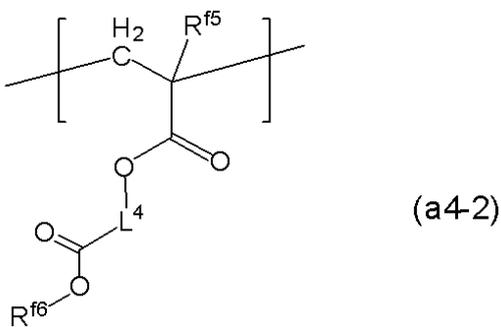
〔 式 (a 4 - 1) 中、

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。

30

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。]



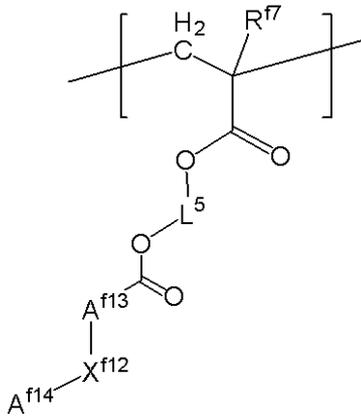
40

〔 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^{f6} 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 (a 4 - 3) 中、

R^{f7} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

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

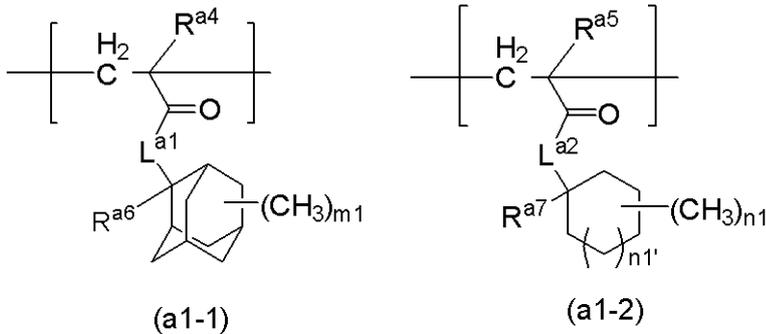
X^{f12} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

但し、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも 1 つは、フッ素原子を有する。]

[6] 樹脂 (A 2) 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] ~ [5] のいずれか一つ記載のレジスト組成物。

20



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、 $-O-$ 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み合わせた基を表す。

$m1$ 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

[7] 樹脂 (A 2) 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を含む樹脂である [6] に記載のレジスト組成物。

【 0 0 0 8 】

[8] (1) [1] ~ [7] のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

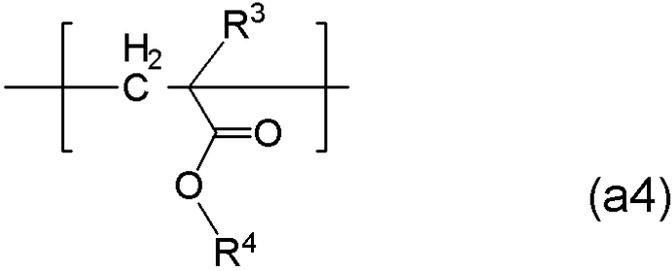
(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

[9] 式 (a 4) で表される構造単位、環を構成する原子として $-O-CO-O-$ を含む環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式 (I) で表される構造単位を含有し、か

50

つ、酸不安定基を有さない樹脂。

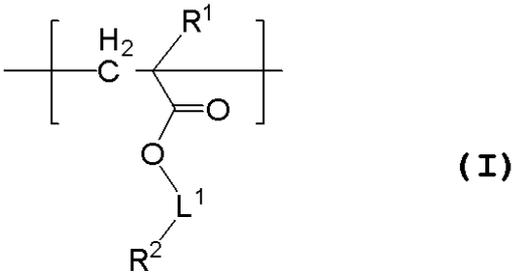


[式(a4)中、

R³は、水素原子又はメチル基を表す。

R⁴は、炭素数1～24のフッ素原子を有する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。]

10



[式(I)中、

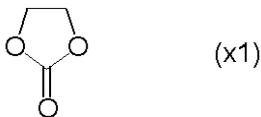
R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

R²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、L¹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。

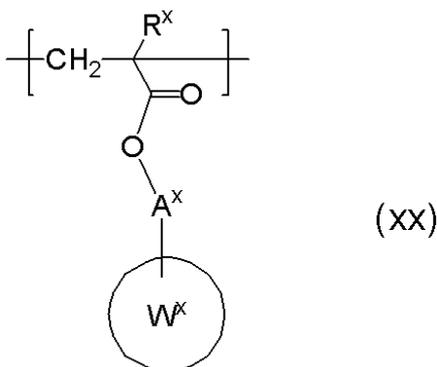
L¹は、単結合又は炭素数1～18の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]

〔10〕環状炭酸エステル構造が、式(x1)で表される環である〔9〕記載の樹脂。

30



〔11〕環状炭酸エステル構造を有する構造単位が、式(xx)で表される構造単位である〔9〕又は〔10〕記載の樹脂。



40

[式(xx)中、

R^x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。

A^x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

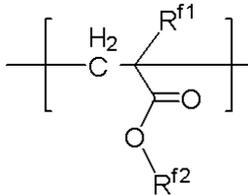
50

-CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。

環 W^x は、置換基を有していてもよい環状炭酸エステル構造の環を表す。]

[12] R² が、無置換の炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基である [9] ~ [11] のいずれかに記載の樹脂。

[13] 式 (a4) で表される構造単位が、式 (a4-0) で表される構造単位、式 (a4-1) で表される構造単位、式 (a4-2) で表される構造単位及び式 (a4-3) 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である [9] ~ [12] のいずれかに記載の樹脂。



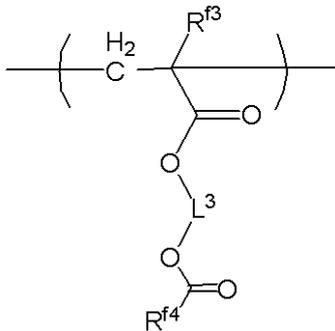
(a40)

10

[式 (a4-0) 中、

R^{f1} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{f2} 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。]



(a41)

20

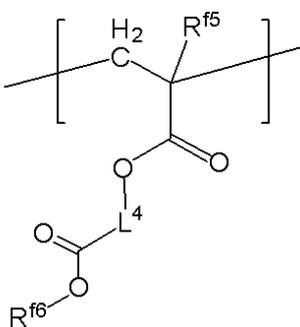
[式 (a4-1) 中、

R^{f3} は、水素原子又はメチル基を表す。

L³ 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。]

30



(a42)

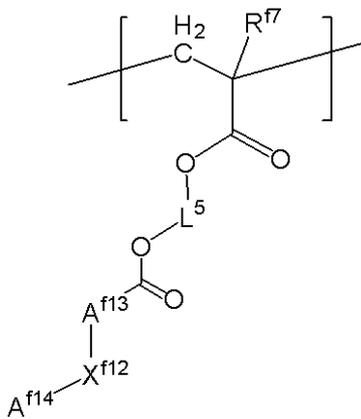
40

[式 (a4-2) 中、

R^{f5} は、水素原子又はメチル基を表す。

L⁴ 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^{f6} 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。]



(a4-3)

10

[式 (a 4 - 3) 中、

R^{f7} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

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

X^{f12} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

但し、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも 1 つは、フッ素原子を有する。]

20

【 発明の 効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明のレジスト組成物を用いることにより、保存安定性（欠陥、ラインエッジラフネス）が良好になる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

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。

30

【 0 0 1 1 】

本明細書において、「（メタ）アクリル系モノマー」とは、「 $CH_2 = CH - CO -$ 」又は「 $CH_2 = C(CH_3) - CO -$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも 1 種を意味する。同様に「（メタ）アクリレート」及び「（メタ）アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも一種」及び「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一種」を意味する。また、本明細書中に記載する基において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【 0 0 1 2 】

樹脂

本発明の樹脂は、後述する、式 (a 4) で表される構造単位、環を構成する原子として $-O-CO-O-$ を含む環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式 (I) で表される構造単位を含有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂である（以下「樹脂 (A 1) 」という場合がある）。

40

この樹脂 (A 1) は、後述するレジスト組成物の樹脂として有用である。

樹脂 (A 1) は、式 (a 4) で表される構造単位、環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式 (I) で表される構造単位のみからなる樹脂であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

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、

50

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。

本発明のレジスト組成物は、さらに、弱酸分子内塩（以下「弱酸分子内塩（D）」という場合がある）等の酸性度の弱い塩等を含むクエンチャー（C）を含有していることが好ましい。

【0014】

樹脂（A）

樹脂（A）は、

上述した式（a4）で表される構造単位、環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式（I）で表される構造単位を含有し、かつ、酸不安定基を有さない樹脂、並びに、

10

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、「環状炭酸エステル構造」とは、環を構成する原子として - O - C - O - O - を有する構造を意味し、「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。

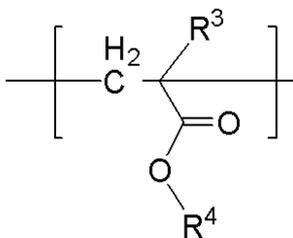
また、樹脂（A）は、樹脂（A1）及び（A2）以外の樹脂（以下「樹脂（X）」という場合がある）を含んでいてもよい。

【0015】

樹脂（A1）

樹脂（A1）は、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）を含有する。

20



(a4)

[式（a4）中、

R³は、水素原子又はメチル基を表す。

30

R⁴は、炭素数1～24のフッ素原子を有する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。]

【0016】

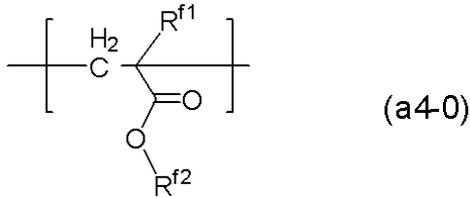
R⁴のフッ素原子を有する飽和炭化水素基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1,1-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1-(トリフルオロメチル)-1,2,2,2-テトラフルオロエチル基、1-(トリフルオロメチル)-2,2,2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,2,2-テトラフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オク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、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。

40

50

【 0 0 1 7 】

構造単位 (a 4) としては、例えば、式 (a 4 - 0) ~ 式 (a 4 - 2) のいずれかで表される構造単位 (以下「構造単位 (a 4 - 0) ~ 構造単位 (a 4 - 2) 」という場合がある) が好ましい。



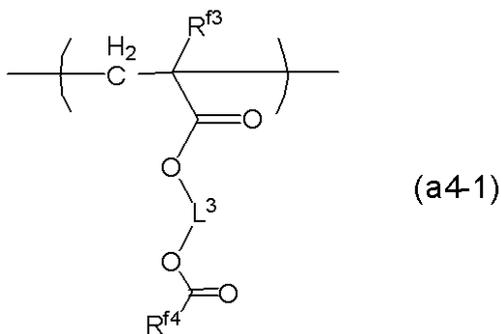
10

[式 (a 4 - 0) 中、

R^{f1} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{f2} 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 1 8 】



20

[式 (a 4 - 1) 中、

R^{f3} は、水素原子又はメチル基を表す。

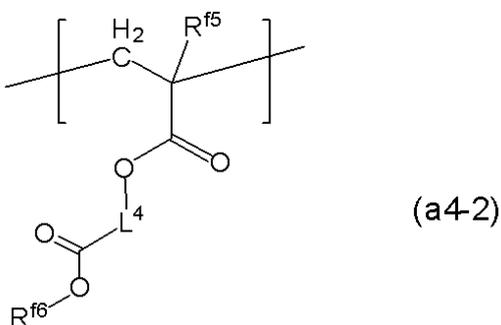
L³ は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

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。]

ただし、L³ 及び R^{f4} の合計炭素数は 21 以下である。該炭素数は、メチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換わる前の炭素数を表す。

30

【 0 0 1 9 】



40

[式 (a 4 - 2) 中、

R^{f5} は、水素原子又はメチル基を表す。

L⁴ 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もよい。

R^{f6} 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。]

ただし、L⁴ 及び R^{f6} の合計炭素数は 21 以下である。

【 0 0 2 0 】

式 (a 4 - 1) 及び式 (a 4 - 2) において、L³ 及び L⁴ の 2 価の飽和炭化水素基としては、脂肪族飽和炭化水素基及び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。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、

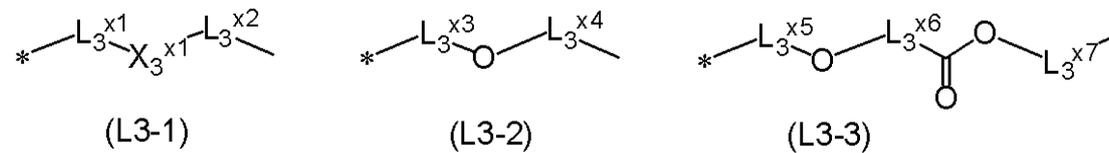
50

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。

L_3 及び L_4 の 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。

【 0 0 2 1 】

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 (L 3 - 1) ~ 式 (L 3 - 3) 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。



10

式 (L 3 - 1) 中、

X_3^{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_3^{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_3^{x2} 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_3^{x1} 及び L_3^{x2} の合計炭素数は、16 以下である。

式 (L 3 - 2) 中、

L_3^{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_3^{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_3^{x3} 及び L_3^{x4} の合計炭素数は、17 以下である。

式 (L 3 - 3) 中、

L_3^{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_3^{x6} 及び L_3^{x7} は、それぞれ独立に、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_3^{x5} 、 L_3^{x6} 及び L_3^{x7} の合計炭素数は、15 以下である。

20

【 0 0 2 2 】

L_3^{x1} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L_3^{x2} 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_3^{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_3^{x4} 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_3^{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_3^{x6} 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。

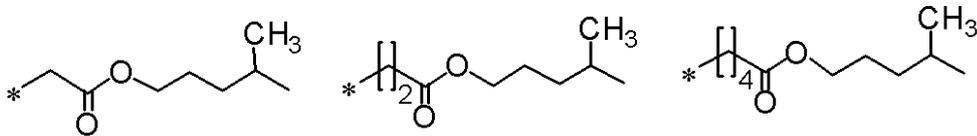
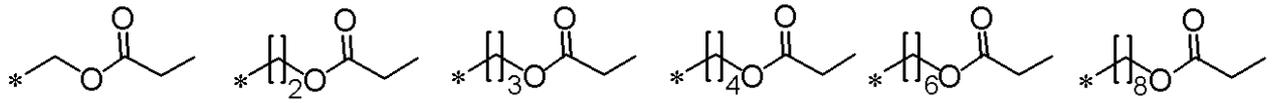
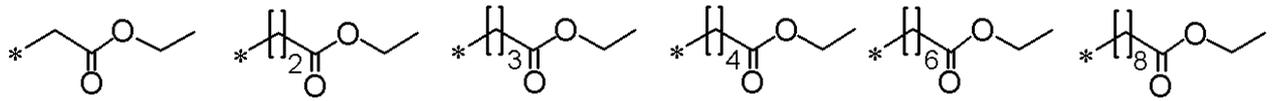
L_3^{x7} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基である。

30

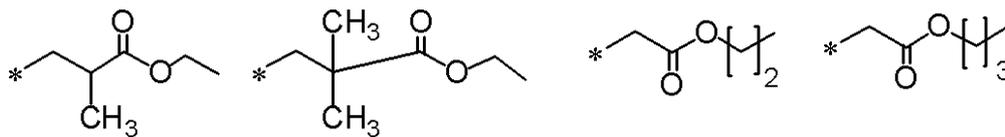
40

【 0 0 2 3 】

式 (L 3 - 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。

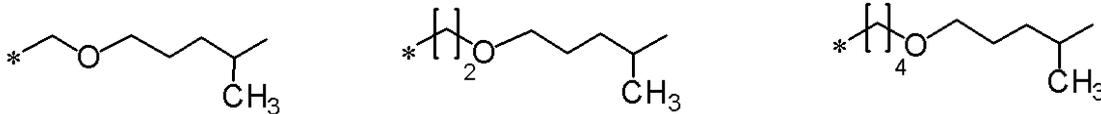


10

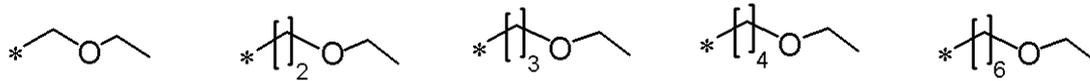


【0024】

式(L3-2)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。

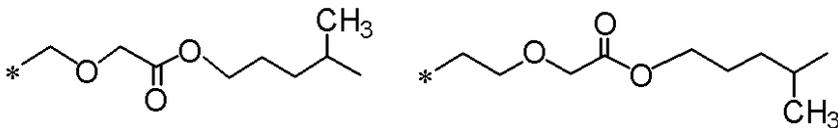


20

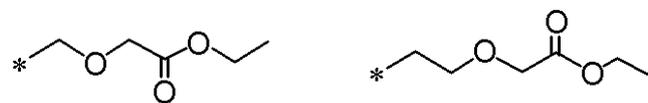


【0025】

式(L3-3)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



【0026】

L³及びL⁴は、好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

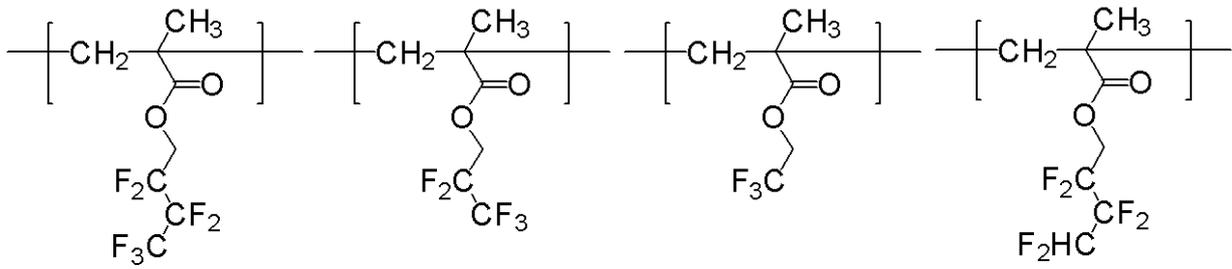
【0027】

フッ素原子を有する飽和炭化水素基としては、式(a4)のR⁴におけるものと同じ基が挙げられる。

40

【0028】

構造単位(a4-0)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



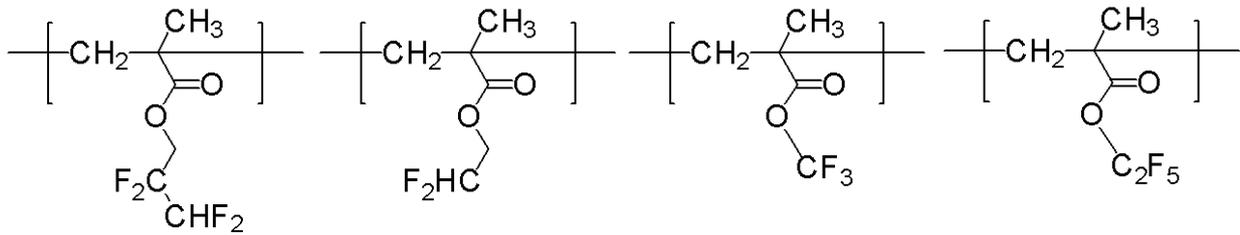
(a4-0-1)

(a4-0-2)

(a4-0-3)

(a4-0-4)

10



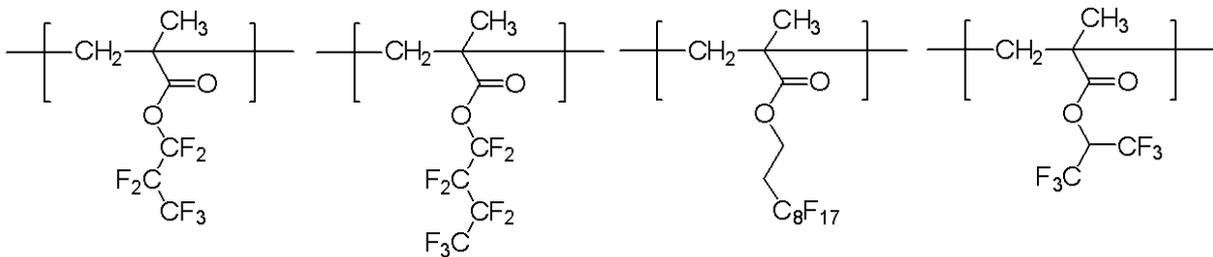
(a4-0-5)

(a4-0-6)

(a4-0-7)

(a4-0-8)

20



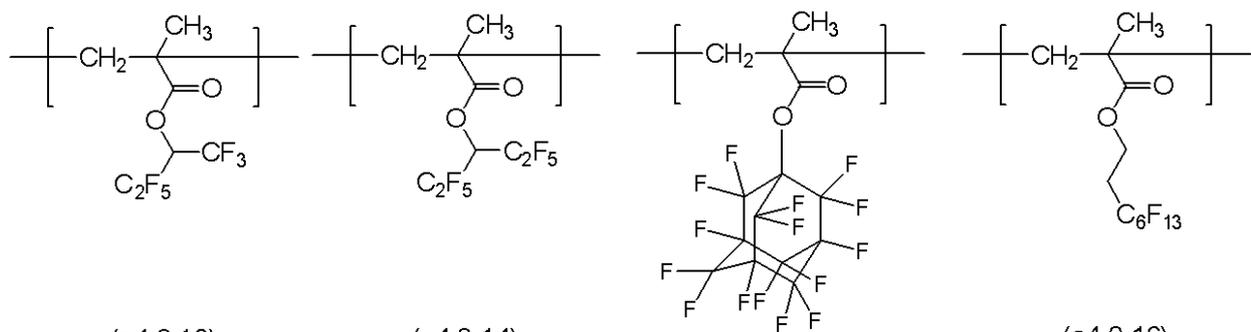
(a4-0-9)

(a4-0-10)

(a4-0-11)

(a4-0-12)

30



(a4-0-13)

(a4-0-14)

(a4-0-15)

(a4-0-16)

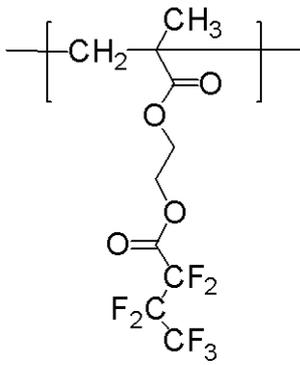
40

【 0 0 2 9 】

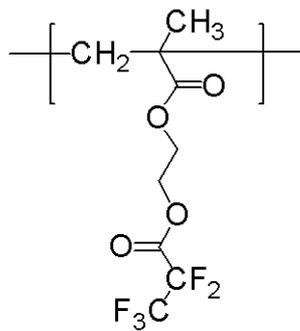
上記の構造単位において、R^{f1}に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(a4-0)の具体例として挙げるができる。

【 0 0 3 0 】

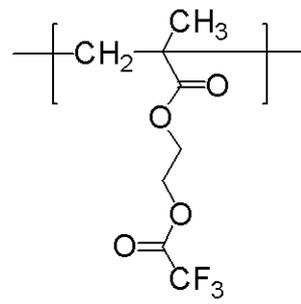
構造単位(a4-1)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



(a4-1-1)

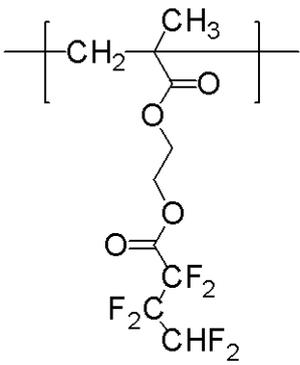


(a4-1-2)

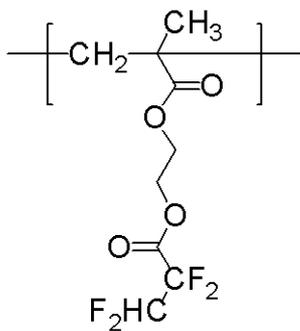


(a4-1-3)

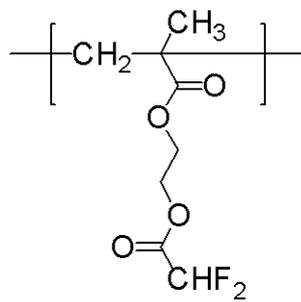
10



(a4-1-4)



(a4-1-5)



(a4-1-6)

20

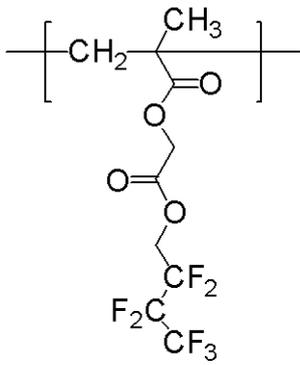
【0031】

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。

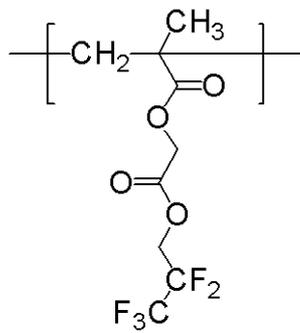
【0032】

構造単位(a4-2)としては、例えば、以下のものが挙げられる。

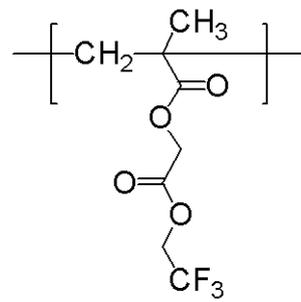
30



(a4-2-1)

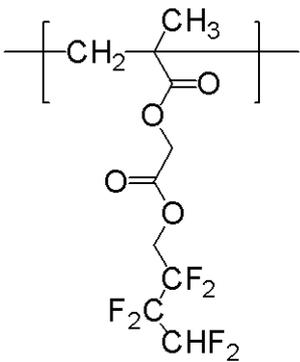


(a4-2-2)

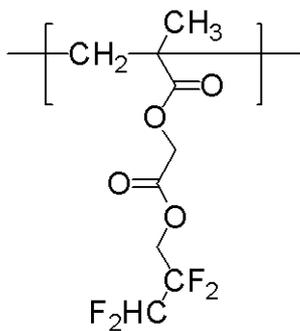


(a4-2-3)

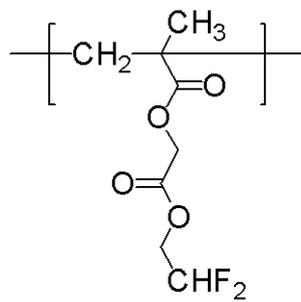
10



(a4-2-4)



(a4-2-5)



(a4-2-6)

20

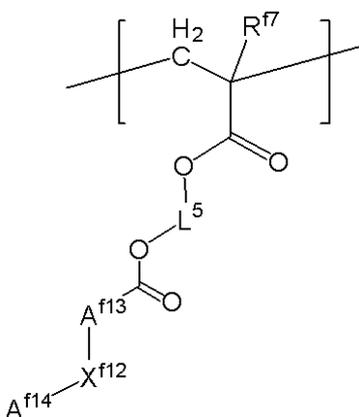
【 0 0 3 3 】

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。

【 0 0 3 4 】

上記以外の構造単位(a4)としては、例えば、式(a4-3)で表される構造単位(以下「構造単位(a4-3)」という場合がある)も挙げることができる。

30



(a4-3)

40

[式(a4-3)中、

R^{f7} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

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

X^{f12} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

ただし、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも1つは、フッ素原子を有する。]

50

ただし、 L^5 、 A^{f13} 及び A^{f14} の合計炭素数は20以下である。

【0035】

L^5 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。

【0036】

A^{f13} 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、並びに、これらを組み合わせることにより形成される2価の脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素基は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

10

A^{f13} のフッ素原子を有していてもよい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。

20

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。

【0037】

A^{f14} 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、並びに、これらを組み合わせることにより形成される2価の脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素基は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

30

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

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。

40

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。

【0038】

式(a4-3)においては、 L^5 としては、エチレン基が好ましい。

A^{f13} 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

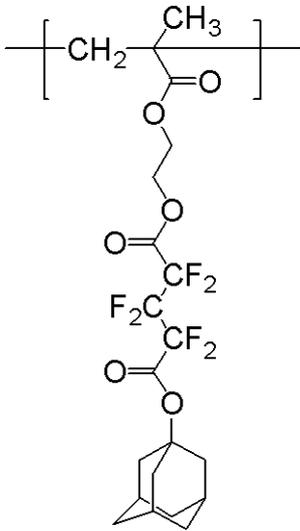
50

が好ましく、炭素数 2 ~ 3 がより好ましい。

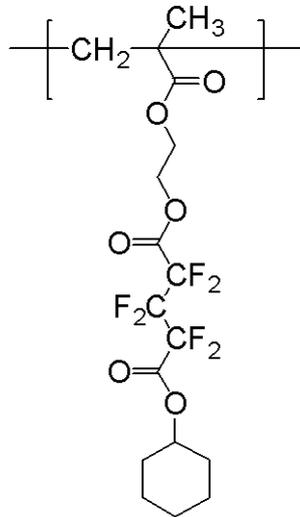
A^{f14}の飽和炭化水素基は、炭素数 3 ~ 12 が好ましく、炭素数 3 ~ 10 がより好ましい。なかでも、A^{f14}は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素基を含む基であり、より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

【0039】

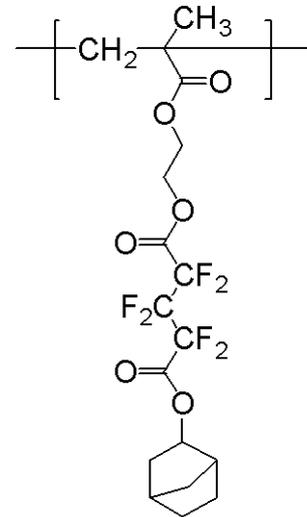
構造単位 (a 4 - 3) としては、例えば、以下のものが挙げられる。



(a4-3-1)



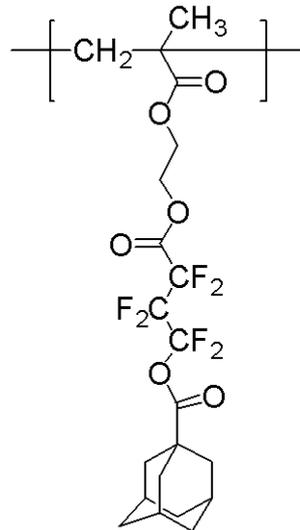
(a4-3-2)



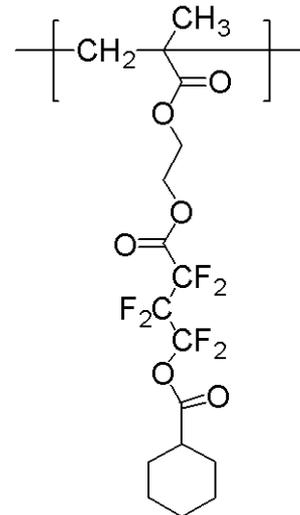
(a4-3-3)

10

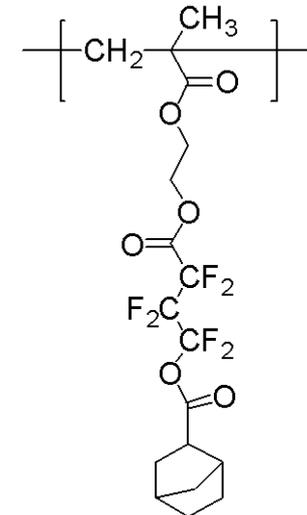
20



(a4-3-4)



(a4-3-5)



(a4-3-6)

30

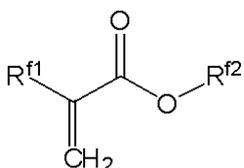
【0040】

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 (a 4 - 3) の具体例として挙げることができる。

40

【0041】

構造単位 (a 4 - 0) は、式 (a 4 ' - 0) で表される化合物 (以下、「化合物 (a 4 ' - 0) 」という場合がある) から誘導される。



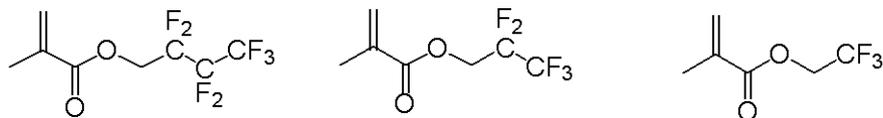
(a4'-0)

[式 (a 4 ' - 0) 中、R^{f1}及びR^{f2}は、上記と同じ意味を表す。]

50

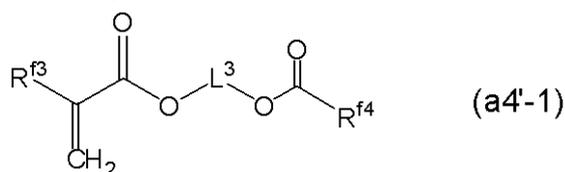
【0042】

化合物(a4'-0)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もよい。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体(例えば、(メタ)アクリル酸クロリド等)と、アルコール(HO-R^{f2})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。



【0043】

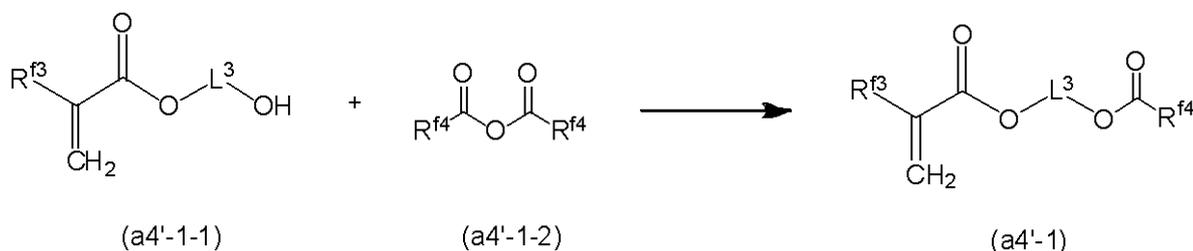
構造単位(a4-1)は、式(a4'-1)で表される化合物(以下、「化合物(a4'-1)」という場合がある)から誘導される。



[式(a4'-1)中、R^{f3}、R^{f4}及びL³は、上記と同じ意味を表す。]

【0044】

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。



[式中、R^{f3}、R^{f4}及びL³は、上記と同じ意味を表す。]

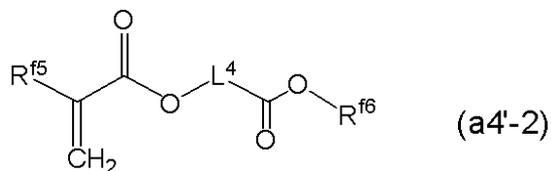
溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。また、塩基性触媒としては、ピリジン等が挙げられる。

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(HO-L³-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、R^{f4}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。

【0045】

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、R^{f5}、R^{f6}及びL⁴は、上記と同じ意味を表す。]

【0046】

化合物(a4'-2)は、例えば、式(a4'-2-1)で表される化合物と、式(a

10

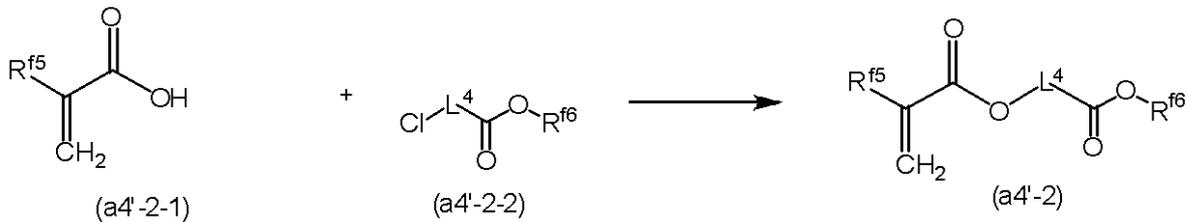
20

30

40

50

4' - 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。

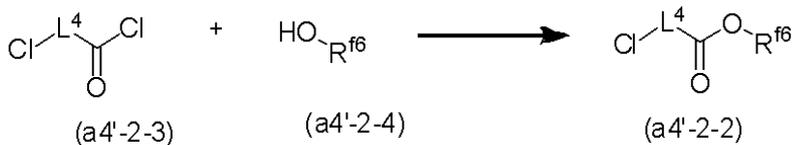


10

【0047】

式(a4'-2-1)で表される化合物は、市場から容易に入手できるもの(市販品)が好ましい。このような市販品は、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。



20

[式中、R^{f6}及びL⁴は、上記と同じ意味を表す。]

式(a4'-2-3)で表される化合物は、L⁴の種類に応じて適当なものを用いることができる。

式(a4'-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、L⁴がメチレン基である場合の式(a4'-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。

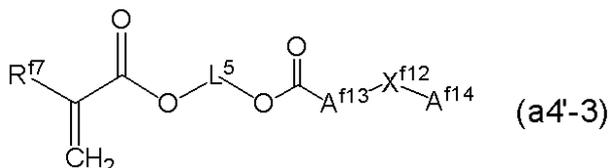
式(a4'-2-4)で表される化合物は、R^{f6}の種類に応じて適当なアルコールを用いることができる。

30

式(a4'-2-4)で表される化合物として、例えば、2,2,3,3,4,4,4-ヘpta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(a4'-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ptaフルオロ-1-ブタノールは市場から容易に入手できる。

【0048】

構造単位(a4-3)は、式(a4'-3)で表される化合物(以下、「化合物(a4'-3)」という場合がある)から誘導される。



40

[式(a4'-3)中、R^{f7}、L⁵、A^{f13}、X^{f12}及びA^{f14}は、上記と同じ意味を表す。]

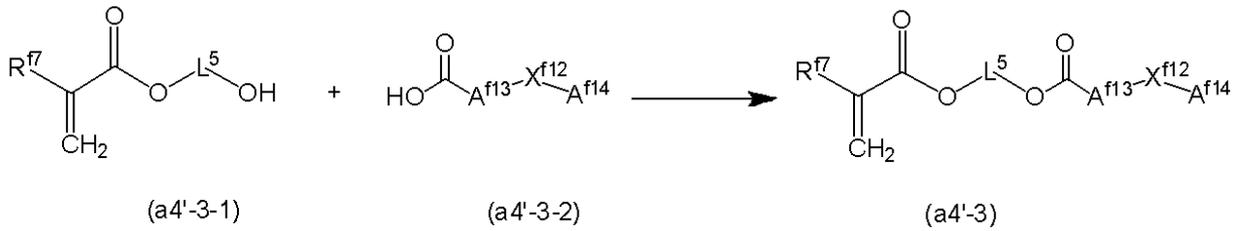
【0049】

式(a4'-3)で表される化合物は、例えば、式(a4'-3-1)で表される化合物と、式(a4'-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

50

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。



[式中、 $\text{R}^{\text{f}7}$ 、 L^5 、 $\text{A}^{\text{f}13}$ 、 $\text{X}^{\text{f}12}$ 及び $\text{A}^{\text{f}14}$ は、上記と同じ意味を表す。]

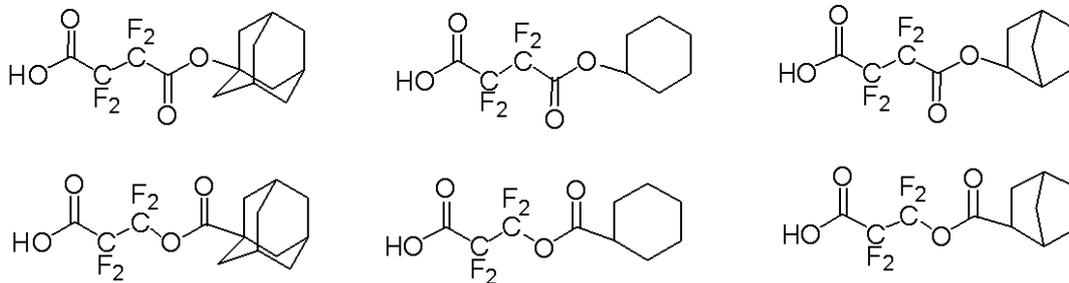
10

【0050】

式(a4'-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用いてもよい。ここでいう公知の方法とは、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（ $\text{HO} - \text{L}^5 - \text{OH}$ ）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。

式(a4'-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る。例えば、以下のいずれかの化合物を用いればよい。

【0051】



20

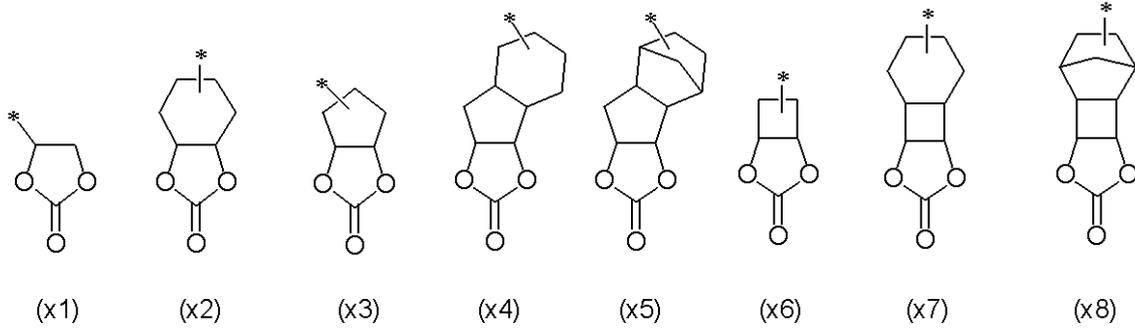
【0052】

樹脂(A1)は、環状炭酸エステル構造を有する構造単位（以下「構造単位(x)」という場合がある。）を含有する。構造単位(x)が有する環状炭酸エステル構造は、単環式でも多環式でもよく、炭酸エステル結合の酸素原子以外のヘテロ原子を有していてもよい。ヘテロ原子としては、1以上の酸素原子、硫黄原子及び窒素原子等が挙げられる。

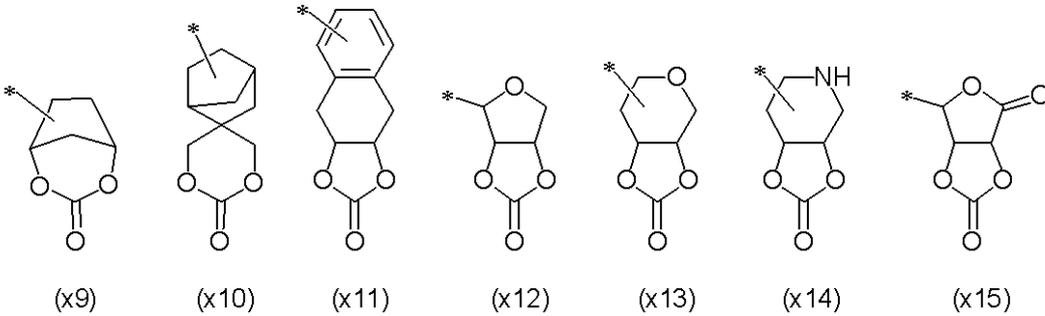
30

前記環状炭酸エステル構造の炭素数は、好ましくは2~18、より好ましくは3~12である。また、前記環状炭酸エステル構造の環は、好ましくは4員環~12員環、より好ましくは5員環~8員環、さらに好ましくは5員環である。

前記環状炭酸エステル構造としては、例えば、式(x1)~式(x15)で表される構造が挙げられ、中でも、式(x1)又は式(x2)で表される構造が好ましく、式(x1)で表される構造がより好ましい。*は結合手を表す。



10



【 0 0 5 3 】

前記環状炭酸エステル構造は、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシ基を有する脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

20

脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基及び n - ヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。

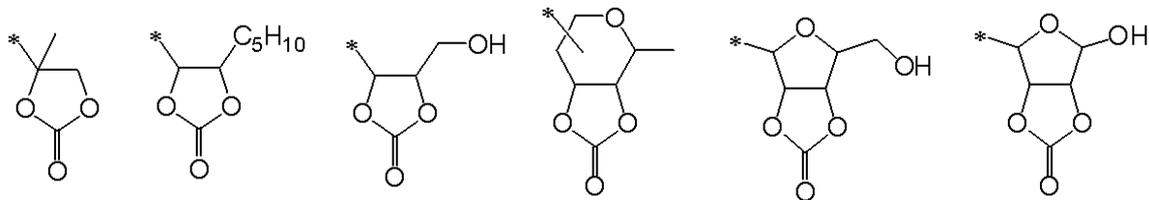
アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等が挙げられる。

ヒドロキシ基を有する脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシメチル基及び 2 - ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

30

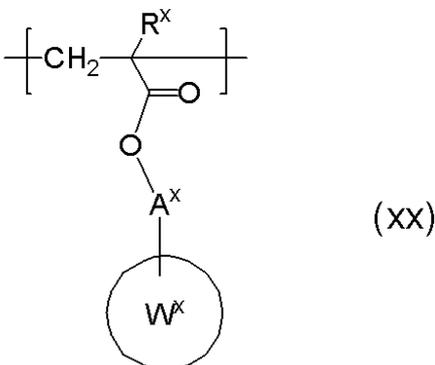
置換基を有する環状炭酸エステル構造としては、例えば、以下の構造が挙げられる。* は結合手を表す。



【 0 0 5 5 】

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

40



50

[式(××)中、R[×]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。

A[×]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 -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。

環W[×]は、置換基を有していてもよい環状炭酸エステル構造の環を表す。]

環W[×]の置換基は、上述したとおりである。

【0056】

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

R[×]の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、n-ペンチル基及びn-ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

R[×]のハロゲン原子を有する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、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基及びトリヨードメチル基などが挙げられる。

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

【0057】

A[×]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-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。

【0058】

A[×]は、炭素数1～8のアルカンジイル基、炭素数3～8のアルカンジイル基の1～3のメチレン基が酸素又はカルボニルに置き換わった基、アダマンタンジイル基と炭素数3～8のアルカンジイル基の1～3のメチレン基が酸素又はカルボニルに置き換わった基とからなる基が好ましい。A[×]は、-A[×]¹-O-CO-O-A[×]²- がより好ましい。ここで、A[×]¹及びA[×]²は、それぞれ、アダマンタンジイル基又は炭素数3～8のアルカンジイル基である。

【0059】

10

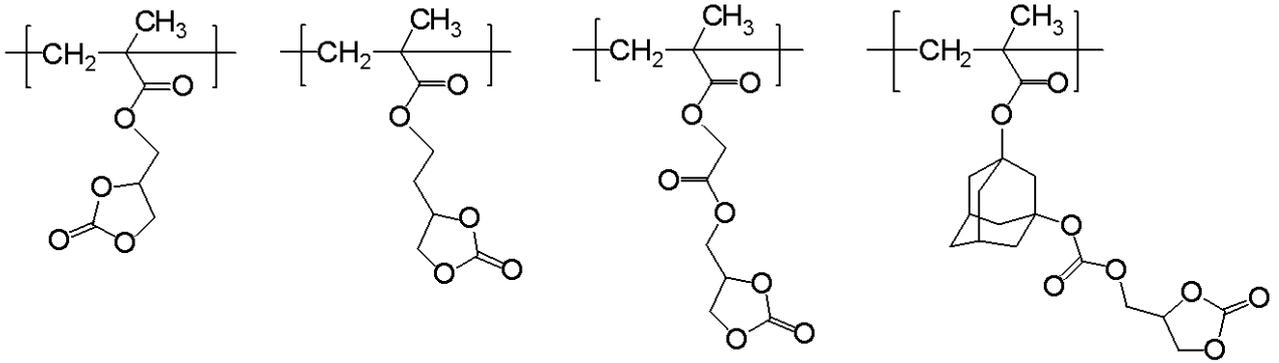
20

30

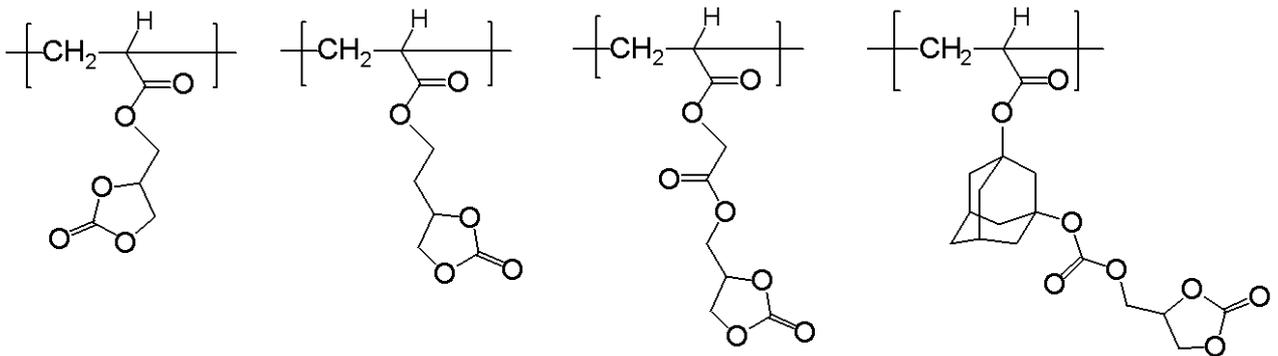
40

50

構造単位 (xx) としては、例えば、以下で表される構造単位などが挙げられる。



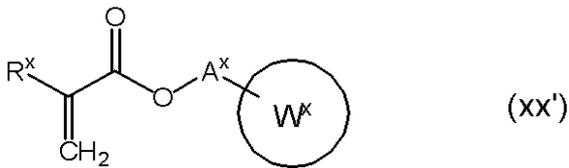
10



20

【0060】

構造単位 (xx) は、式 (xx') で表される化合物 (以下、「化合物 (xx')」) という場合がある) から誘導される。化合物 (xx') は、公知の方法によって製造することができる。



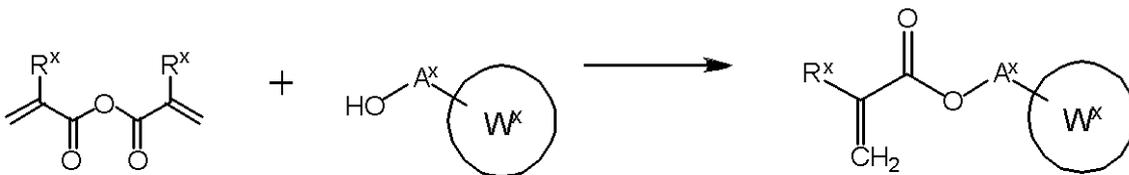
30

[式 (xx') 中、R^x、A^x 及び環 W^x は、上記と同じ意味を表す。]

【0061】

化合物 (xx') は、市販品であってもよいし、以下の方法等で製造したものでよい。

化合物 (xx') は、式 (xx'-a) で表される化合物と式 (xx'-b) で表される化合物とを、溶媒中反応させることにより製造することができる。



40

(xx'-a)

(xx'-b)

(xx')

[式中、R^x、A^x 及び環 W^x は、上記と同じ意味を表す。]

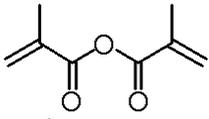
溶媒としては、エチルアセート等が挙げられる。

上記反応は、トリエチルアミン等の塩基性触媒の存在下で行うことができる。

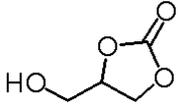
【0062】

式 (xx'-a) で表される化合物としては、以下のものが挙げられる。

50



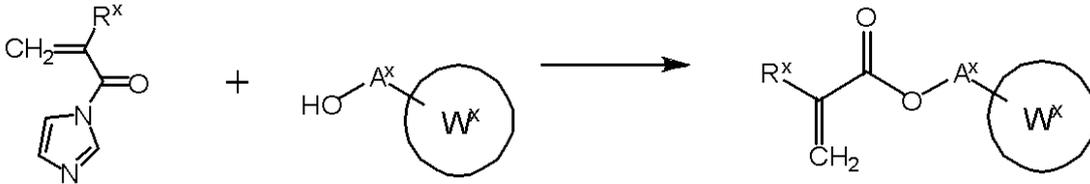
式 (xx' - b) で表される化合物としては、以下のものが挙げられる。



【0063】

また、化合物 (xx') は、式 (xx' - c) で表される化合物と式 (xx' - d) で表される化合物とを、溶媒中反応させることにより製造することができる。

10



(xx'-c)

(xx'-b)

(xx')

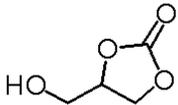
[式中、R^x、A^x 及び環 W^x は、上記と同じ意味を表す。]

溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

20

【0064】

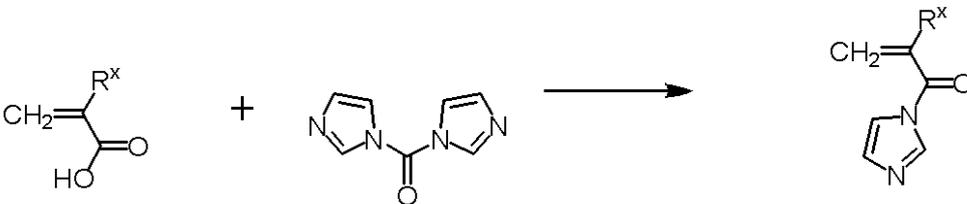
式 (xx' - b) で表される化合物としては、以下のものが挙げられる。



【0065】

式 (xx' - c) で表される化合物は、式 (xx' - d) で表される化合物と式 (xx' - e) で表される化合物とを、溶媒中反応させることにより製造することができる。

30



(xx'-d)

(xx'-e)

(xx'-c)

[式中、R^x は、上記と同じ意味を表す。]

【0066】

溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

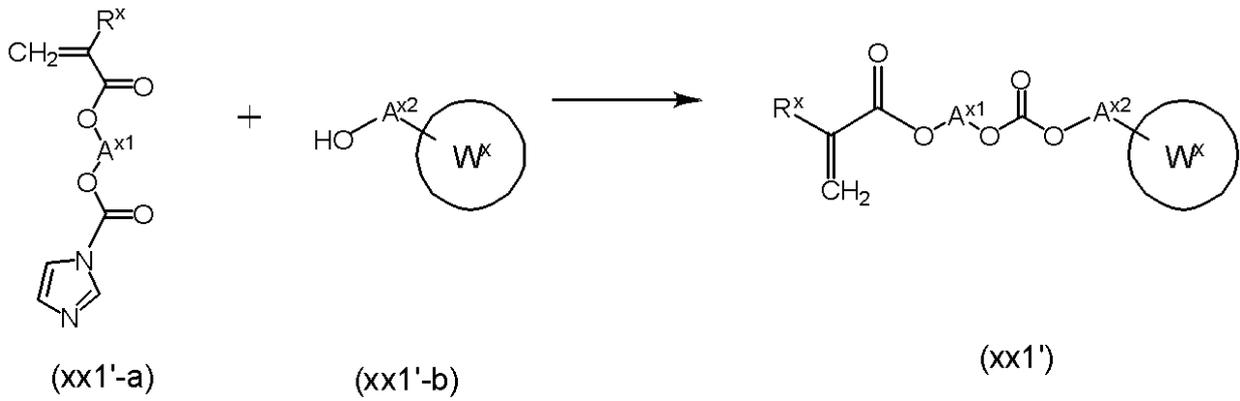
式 (xx' - d) で表される化合物としては、以下のものが挙げられる。

40



【0067】

式 (xx') における A^x が - A^{x1} - O - CO - O - A^{x2} - である式 (xx1') で表される化合物である場合、この化合物は、式 (xx1' - a) で表される化合物と式 (xx1' - b) で表される化合物とを、溶媒中反応させることにより製造することができる。

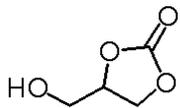


10

[式中、A^x、A^{x1} 及び A^{x2} は、上記と同じ意味を表す。]
 溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

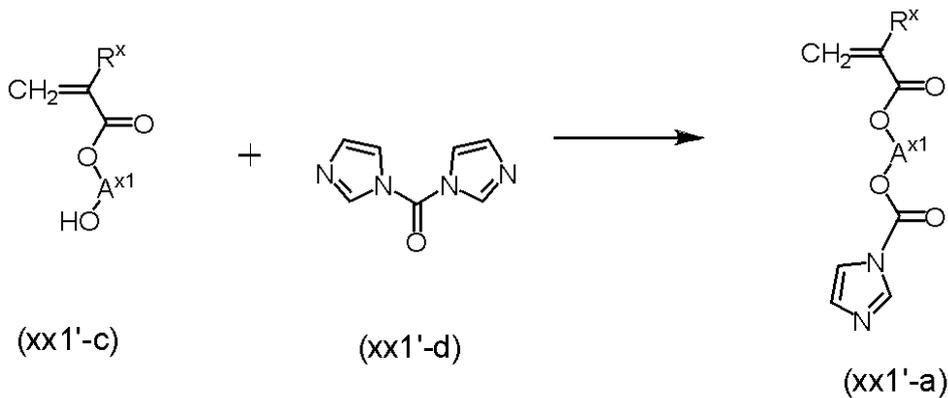
式 (x x 1 ' - b) で表される化合物としては、以下のものが挙げられる。



【 0 0 6 9 】

式 (x x 1 ' - a) で表される化合物は、式 (x x 1 ' - c) で表される化合物と式 (x x 1 ' - d) で表される化合物とを、溶媒中反応させることにより製造することができる。

20

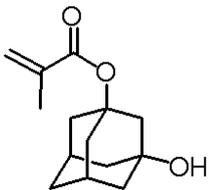


30

[式中、R^x 及び A^x は、上記と同じ意味を表す。]
 溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

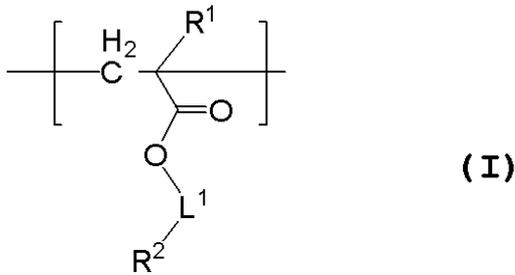
式 (x x 1 ' - c) で表される化合物としては、以下のものが挙げられる。



40

【 0 0 7 1 】

樹脂 (A 1) は、式 (I) で表される構造単位 (以下「構造単位 (I) 」という場合がある) を含有する。但し、構造単位 (I) は、後述する式 (a 2) で表される構造単位を含まないものとする。



〔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。]

【 0 0 7 2 】

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-エチルヘキシル基が挙げられる。

置換基を有する R^2 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。

【 0 0 7 3 】

L^1 の 2 価の飽和炭化水素基としては、脂肪族飽和炭化水素基及び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。具体的には、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が挙げられる。

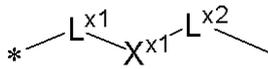
30

L^1 の 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。

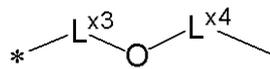
【 0 0 7 4 】

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 (L 1 - 1) ~ 式 (L 1 - 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。

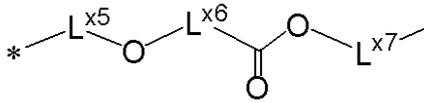
40



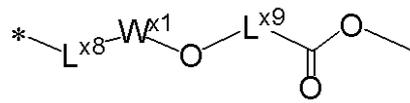
(L1-1)



(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。

20

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。

【 0 0 7 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

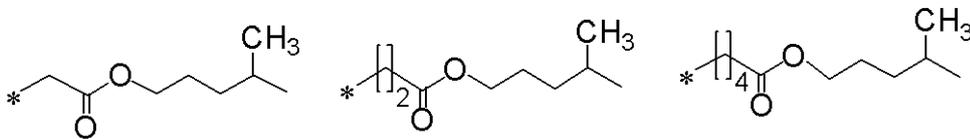
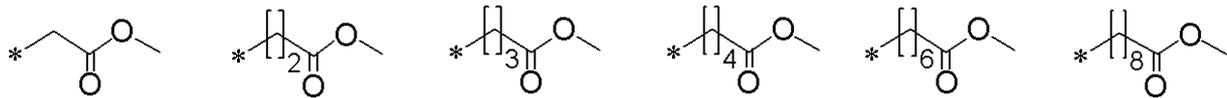
L^{x8} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

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。

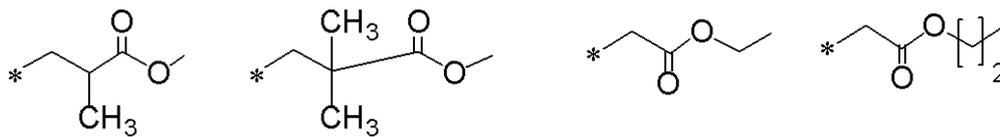
W^{x1} は、好ましくは、炭素数 3 ~ 10 の 2 価の脂環式飽和炭化水素基、より好ましくは、シクロヘキサジイル基又はアダマンタジイル基である。

【 0 0 7 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。

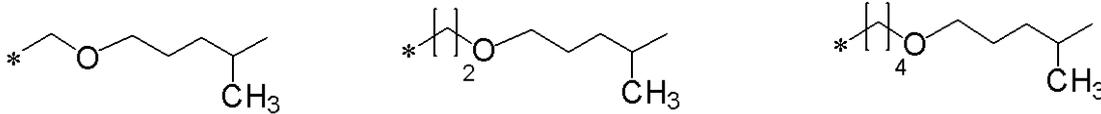


10

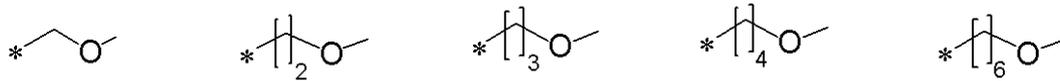


【0077】

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

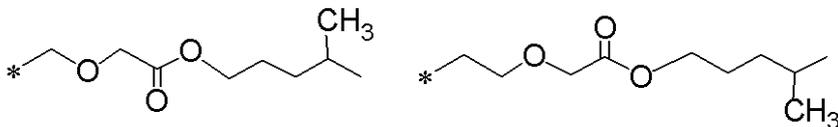


20



【0078】

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

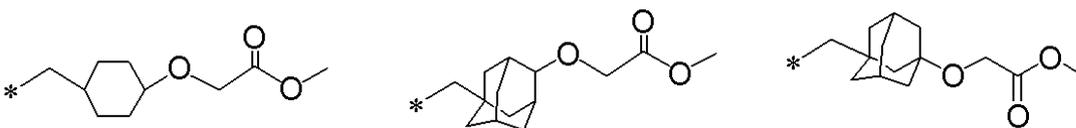


30

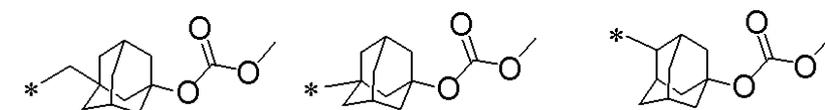


【0079】

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



40

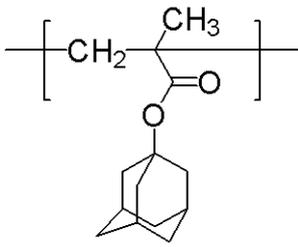


【0080】

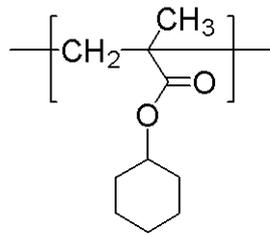
L¹は、好ましくは、単結合又は式(L1-1)で表される基である。

【0081】

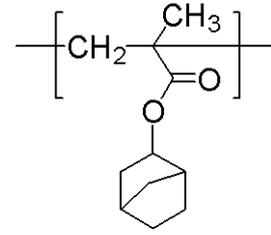
構造単位(I)としては、以下のもの等が挙げられる。



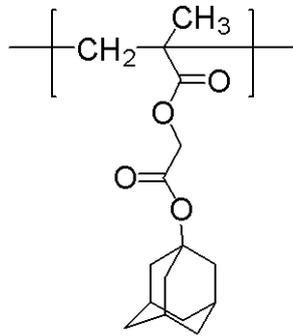
(I-1)



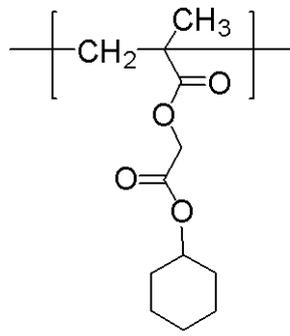
(I-2)



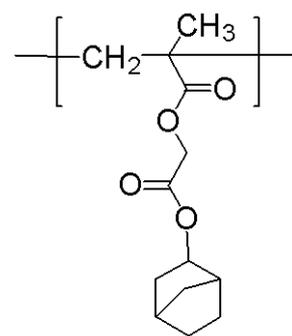
(I-3)



(I-4)



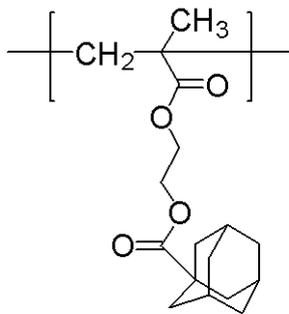
(I-5)



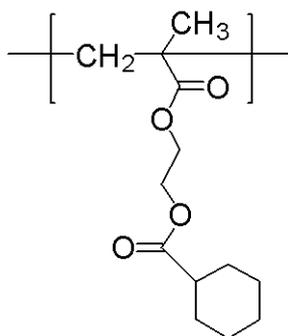
(I-6)

10

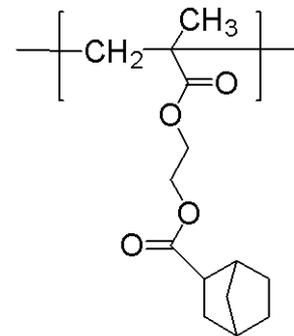
20



(I-7)



(I-8)



(I-9)

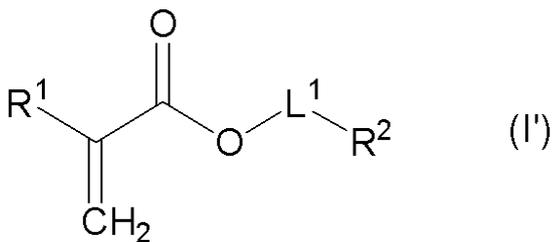
30

【 0 0 8 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ことができる。

【 0 0 8 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。



40

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

【 0 0 8 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

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 8 5 】

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、
 2 0 ~ 8 0 モル % が好ましく、 2 5 ~ 7 0 モル % がより好ましく、 3 0 ~ 6 0 モル % がさ
 らに好ましい。

樹脂 (A 1) 中の環状炭酸エステル構造を有する構造単位の含有率は、樹脂 (A 1) の
 全構造単位に対して、 3 ~ 5 0 モル % が好ましく、 5 ~ 4 0 モル % がより好ましく、 5 ~
 3 0 モル % がさらに好ましく、 7 ~ 2 5 モル % がより一層好ましい。

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、 1
 7 ~ 7 7 モル % が好ましく、 2 5 ~ 7 0 モル % がより好ましく、 3 5 ~ 6 5 モル % がさら
 に好ましい。

構造単位 (a 4)、環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び構造単位 (I) の含有
 率が前記の範囲内にあると、欠陥が少なく、より優れたラインエッジラフネスのレジスト
 パターンを製造できる。

樹脂 (A 1) は、さらに、後述する式 (a 2) で表される構造単位又は式 (a 3) で表
 される構造単位を含んでいてもよい。

【 0 0 8 6 】

樹脂 (A 1) の重量平均分子量は、好ましくは、 5 , 0 0 0 以上 (より好ましくは 7 ,
 0 0 0 以上、さらに好ましくは 1 0 , 0 0 0 以上)、 8 0 , 0 0 0 以下 (より好ましくは
 5 0 , 0 0 0 以下、さらに好ましくは 3 0 , 0 0 0 以下) である。本明細書において、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 8 7 】

樹脂 (A 1) は、構造単位 (a 4)、環を構成する原子として - O - C O - O - を含む
 環状炭酸エステル構造を有する構造単位及び式 (I) で表される構造単位を誘導するモノ
 マーを、それぞれ 1 種のみ又は 2 種以上を組み合わせ、さらに、任意に、後述する酸不
 安定基を有さないモノマーの 1 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。

【 0 0 8 8 】

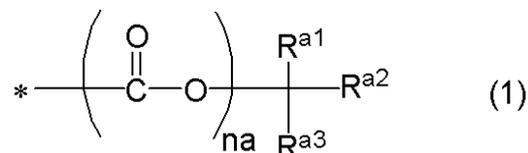
樹脂 (A 2)

樹脂 (A 2) は、酸不安定基を有する構造単位 (以下「構造単位 (a 1) 」という場合
 がある) を有する。構造単位 (a 1) は、酸不安定基を有するモノマー (以下「モノマー
 (a 1) 」という場合がある) から導かれる。樹脂 (A 2) は、さらに、構造単位 (a 1)
 以外の構造単位を含んでいることが好ましい。構造単位 (a 1) 以外の構造単位として
 は、酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (s) 」という場合がある)、構造
 単位 (s) 以外のその他の構造単位 (以下「構造単位 (t) 」という場合がある) が挙げ
 られる。

【 0 0 8 9 】

< 構造単位 (a 1) >

構造単位 (a 1) は、酸不安定基を有するモノマー (以下「モノマー (a 1) 」という
 場合がある) から導かれる。樹脂 (A 2) において、構造単位 (a 1) に含まれる酸不安
 定基は、下記の基 (1) 及び / 又は基 (2) が好ましい。



[式 (1) 中、 R ^{a1} ~ R ^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3

10

20

30

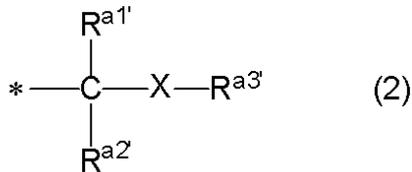
40

50

~ 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^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成する。

n_a は、0 又は 1 を表す。

* は結合手を表す。]



[式 (2) 中、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ 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、 $R^{a3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の 2 価の複素環基を形成し、該炭化水素基及び該 2 価の複素環基に含まれる - CH_2 - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。

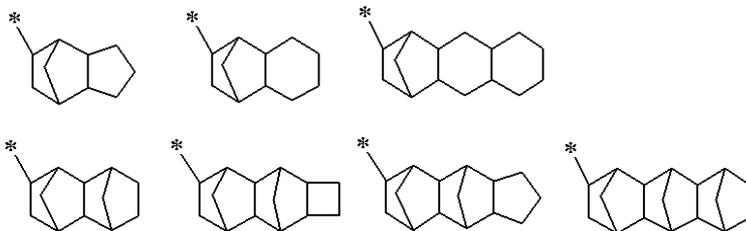
X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

* は結合手を表す。]

【0090】

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

R^{a1} ~ R^{a3} 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^{a1} ~ R^{a3} の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3 ~ 16 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、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ノルボルニルエチル基等が挙げられる。

n_a は、好ましくは 0 である。

【0091】

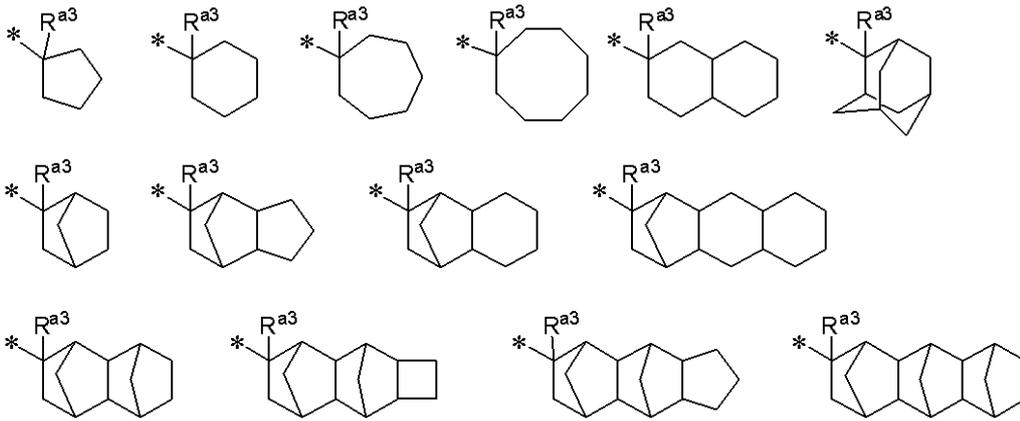
R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して 2 価の脂環式炭化水素基を形成する場合の - $C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ としては、例えば、下記の基が挙げられる。2 価の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。* は - O - との結合手を表す。

10

20

30

40



10

【0092】

式(1)で表される基としては、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} ~ 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。

【0093】

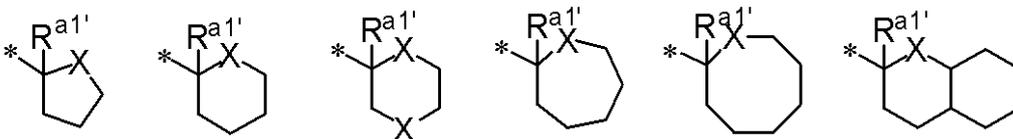
20

$R^{a1'}$ ~ $R^{a3'}$ の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

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 - エチルフェニル基等のアリール基等が挙げられる。

$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が互いに結合してそれらが結合する炭素原子及び X とともに形成する2価の複素環基としては、下記の基が挙げられる。* は、結合手を表す。

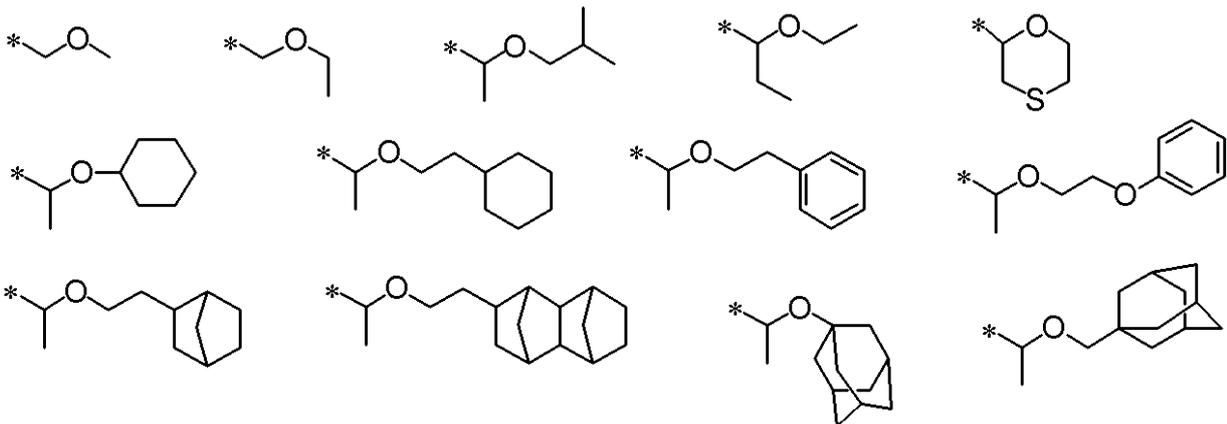


30

$R^{a1'}$ 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。

【0094】

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



40

【0095】

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

50

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。

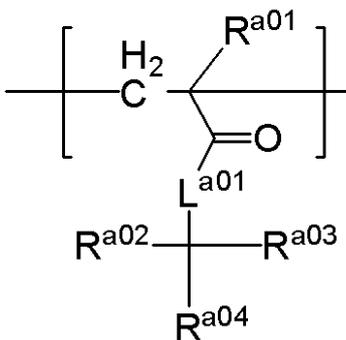
【0096】

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高い構造を有するモノマー（a1）に由来する構造単位を有する樹脂（A2）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。

【0097】

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。

【0098】



(a1-0)

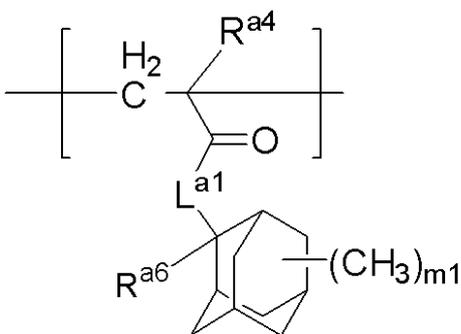
[式（a1-0）中、

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

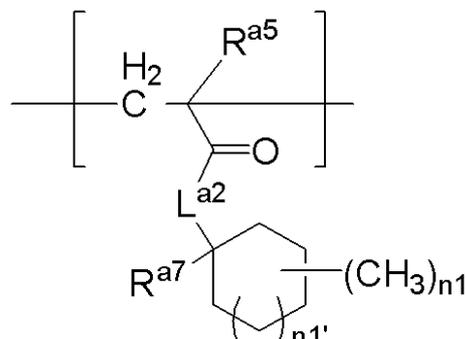
R^{a01} は、水素原子又はメチル基を表す。

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み合わせた基を表す。]

【0099】



(a1-1)



(a1-2)

[式（a1-1）及び式（a1-2）中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $- O -$ 又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ を表し、 $k1$ は1～7の整数を表し、 $*$ は $- CO -$ との結合手を表す。

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

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～18の脂環

10

20

30

40

50

式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表す。

m_1 は 0 ~ 14 の整数を表す。

n_1 は 0 ~ 10 の整数を表す。

n_1' は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【0100】

L^{a01} は、好ましくは、酸素原子又は $^* - O - (CH_2)_{k01} - CO - O -$ であり、より好ましくは酸素原子である。 k_{01} は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組み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 3 ~ 8、より好ましくは 3 ~ 6 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。

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。

【0101】

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

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*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、*n*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。

R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロ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、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基等が挙げられる。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせることにより形成された基としては、アラルキル基が挙げられ、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

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 3 ~ 8、より好ましくは 3 ~ 6 である。

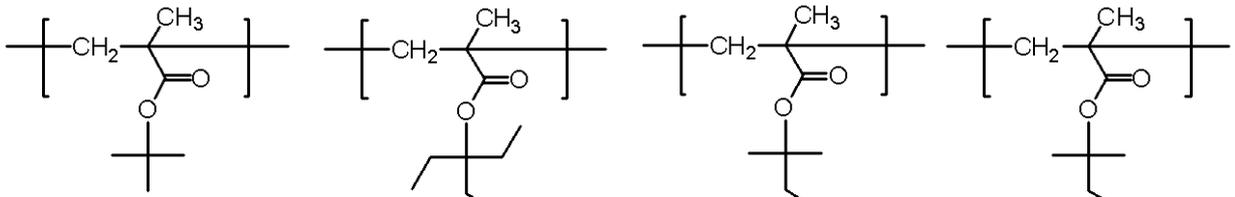
m_1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

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

n_1' は好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

【0102】

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。

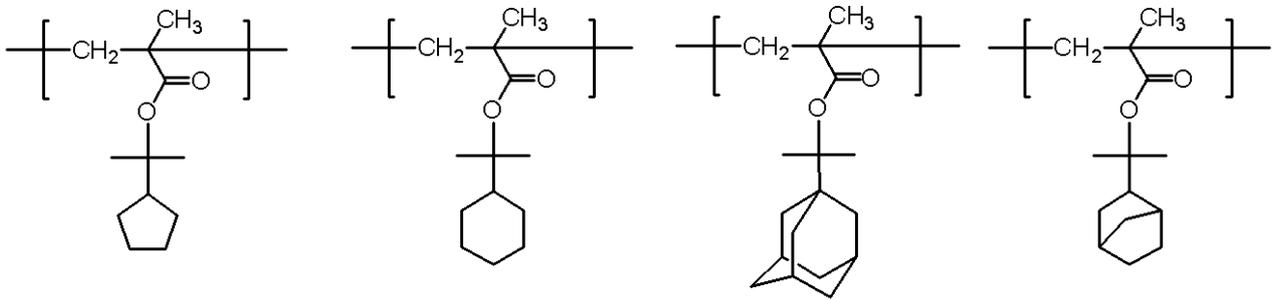


(a1-0-1)

(a1-0-2)

(a1-0-3)

(a1-0-4)



(a1-0-5)

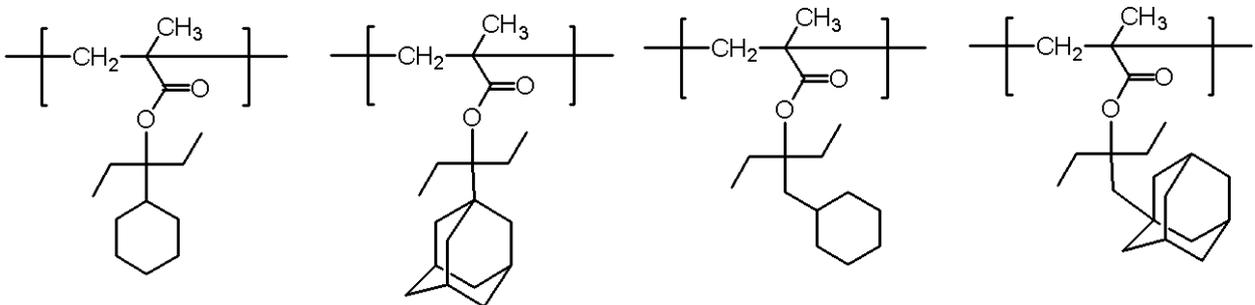
(a1-0-6)

(a1-0-7)

(a1-0-8)

10

20



(a1-0-9)

(a1-0-10)

(a1-0-11)

(a1-0-12)

30

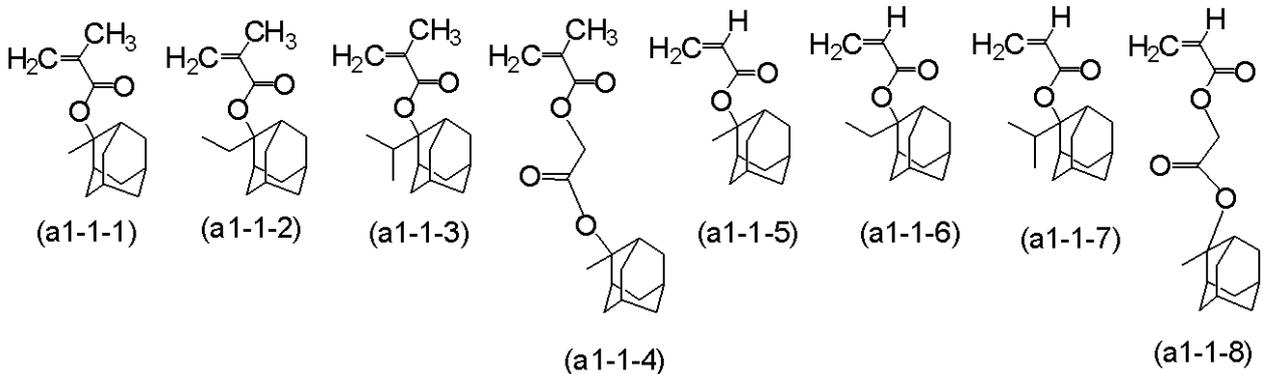
【0103】

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ことができる。

【0104】

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。

40



(a1-1-1)

(a1-1-2)

(a1-1-3)

(a1-1-4)

(a1-1-5)

(a1-1-6)

(a1-1-7)

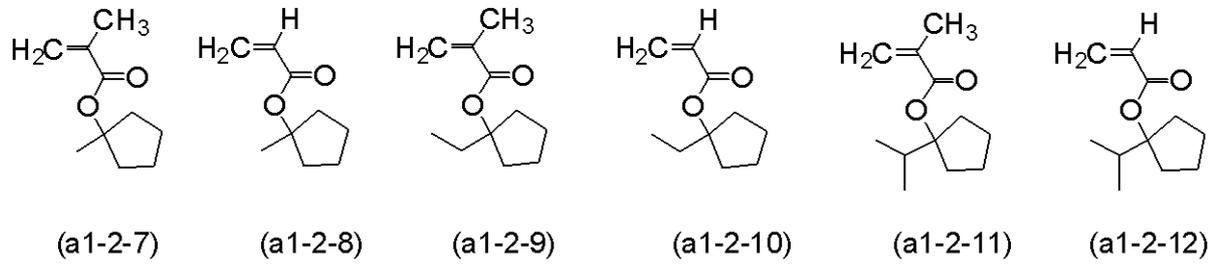
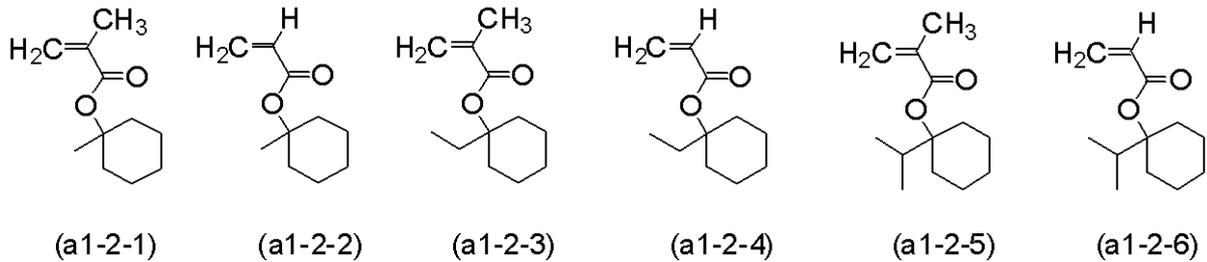
(a1-1-8)

【0105】

50

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

10



20

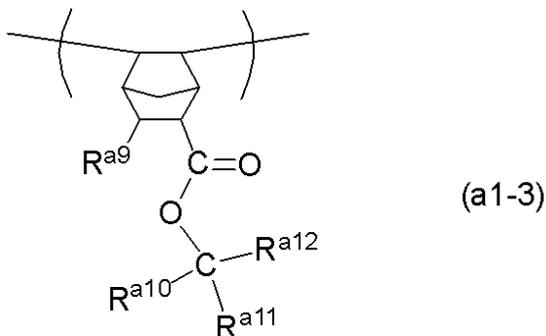
【 0 1 0 6 】

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

30

【 0 1 0 7 】

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



40

[式 (a 1 - 3) 中、

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

R^{a13} は、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 2 0 の脂環式炭化水素基、又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、該脂肪族炭

50

化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる - C H₂ - は、 - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

R^{a10}、R^{a11}及びR^{a12}は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～20の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表すか、R^{a10}及びR^{a11}は互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに炭素数2～20の2価の炭化水素基を形成する。]

【0108】

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

【0109】

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

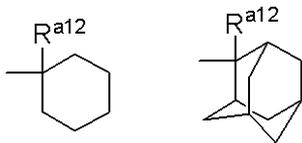
R^{a13}の炭素数1～8の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられる。

R^{a13}の炭素数3～20の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロプロピル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-アダマンチル-1-メチルエチル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基及び2-オキソ-オキソラン-4-イル基等が挙げられる。

R^{a10}～R^{a12}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、n-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられる。

R^{a10}～R^{a12}の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基等が挙げられる。

R^{a10}及びR^{a11}が互いに結合して、それらが結合している炭素原子とともに2価の炭化水素基を形成する場合の - C (R^{a10}) (R^{a11}) (R^{a12}) としては、下記の基が好ましい。



【0110】

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

【0111】

構造単位 (a 1 - 3) を含む樹脂 (A 2) は、立体的に嵩高い構造単位が含まれること

10

20

30

40

50

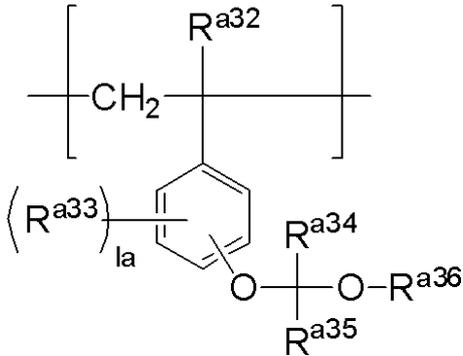
になるため、このような樹脂(A2)を含む本発明のレジスト組成物からは、より高解像度でレジストパターンを得ることができる。また、主鎖に剛直なノルボルナン環が導入されるため、得られるレジストパターンは、ドライエッチング耐性に優れる傾向がある。

【0112】

樹脂(A2)が構造単位(a1-3)を含む場合、その含有量は、樹脂(A2)の全構造単位に対して、10~95モル%が好ましく、15~90モル%がより好ましく、20~85モル%がさらに好ましい。

【0113】

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



[式(a1-4)中、

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

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

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

R^{a34} 及び R^{a35} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表し、 R^{a36} は、炭素数1~20の炭化水素基を表すか、 R^{a35} 及び R^{a36} は互いに結合してそれらが結合するC-Oとともに炭素数2~20の2価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該2価の炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ で置き換わってもよい。]

【0114】

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

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

【0115】

ハロゲン原子を有してもよいアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ペルフルオロヘキシ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、ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、炭素数1~4のアルコキシ

10

20

30

40

50

基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基が挙げられる。

アシルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。

R^{a34} 及び R^{a35} の炭化水素基としては、式(2)の $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ と同様の基が挙げられる。

R^{a36} としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基が挙げられる。

10

【0116】

式(a1-4)において、 R^{a32} は、水素原子が好ましい。

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

1aは、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

R^{a34} は、好ましくは、水素原子である。

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

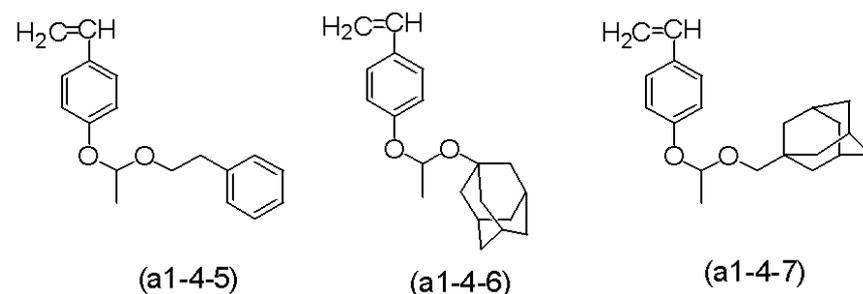
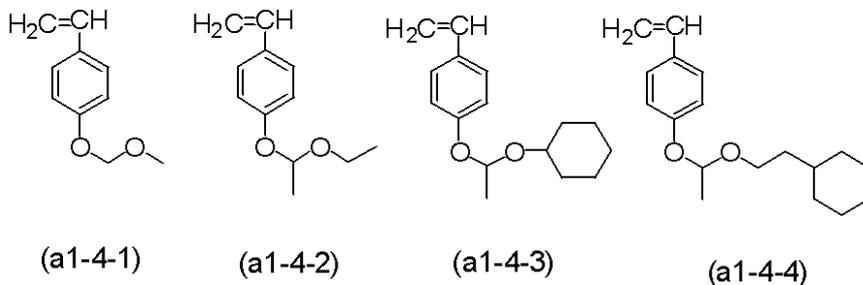
R^{a36} の炭化水素基は、好ましくは、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基であり、より好ましくは、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18の脂環式脂肪族炭化水素基又は炭素数7~18のアラルキル基である。 R^{a36} におけるアルキル基及び前記脂環式炭化水素基は無置換が好ましい。 R^{a36} における芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基としては炭素数6~10のアールオキシ基が好ましい。

20

【0117】

構造単位(a1-4)を導くモノマーとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式(a1-4-1)~式(a1-4-7)でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式(a1-4-1)~式(a1-4-5)でそれぞれ表されるモノマーがより好ましい。

30



40

【0118】

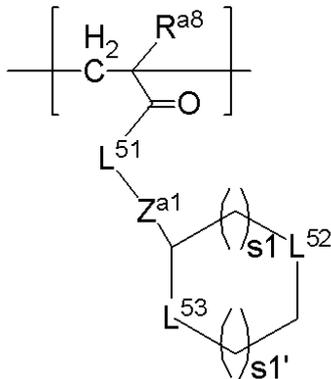
樹脂(A2)が、構造単位(a1-4)を有する場合、その含有率は、樹脂(A2)の全構造単位に対して、10~95モル%が好ましく、15~90モル%がより好ましく、

50

20 ~ 85 モル% がさらに好ましい。

【0119】

酸不安定基を有する構造単位としては、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。



(a1-5)

10

[式(a1-5)中、

R^{a8} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数1~6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

Z^{a1} は、単結合又は $* - (CH_2)_{h3} - CO - L^{54} -$ を表し、 $h3$ は1~4の整数を表し、 $*$ は、 L^{51} との結合手を表す。

20

L^{51} 、 L^{52} 、 L^{53} 及び L^{54} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。

$s1$ は、1~3の整数を表す。

$s1'$ は、0~3の整数を表す。]

【0120】

式(a1-5)においては、 R^{a8} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。

L^{51} は、酸素原子が好ましい。

L^{52} 及び L^{53} は、一方が $-O-$ 、他方が $-S-$ であることが好ましい。

$s1$ は、1が好ましい。

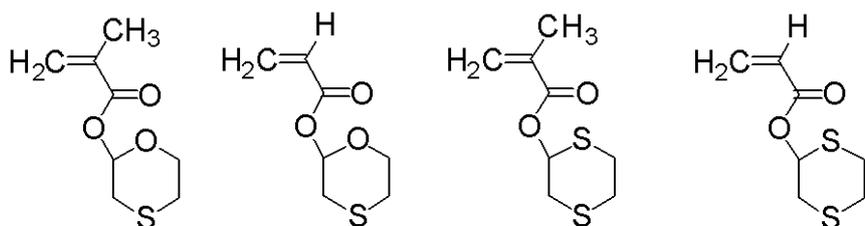
$s1'$ は、0~2の整数が好ましい。

30

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

【0121】

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



(a1-5-1)

(a1-5-2)

(a1-5-3)

(a1-5-4)

40

【0122】

樹脂(A2)が、構造単位(a1-5)を有する場合、その含有率は、樹脂(A2)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。

【0123】

樹脂(A2)中の酸不安定基を有する構造単位(a1)としては、構造単位(a1-0

50

)、構造単位(a1-1)、構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-5)からなる群から選ばれる少なくとも一種以上が好ましく、少なくとも二種以上がより好ましく、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)の組み合わせ、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-5)の組み合わせ、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-0)の組み合わせ、構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-0)の組み合わせ、構造単位(a1-5)及び構造単位(a1-0)の組み合わせ、構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)の組み合わせ、構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-5)の組み合わせがさらに好ましく、構造単位(a1-1)又は構造単位(a1-2)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)の組み合わせが特に好ましい。

10

【0124】

酸不安定基を有さない構造単位

構造単位(s)は、酸不安定基を有さないモノマー(以下「モノマー(s)」という場合がある)から導かれる。構造単位(s)を導くモノマー(s)は、レジスト分野で公知の酸不安定基を有さないモノマーを使用できる。

構造単位(s)としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a2)」という場合がある)及び/又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a3)」という場合がある)を有する樹脂を本発明のレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

20

【0125】

構造単位(a2)

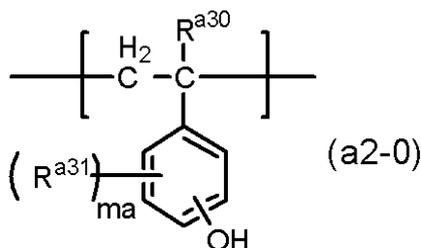
構造単位(a2)が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源としてKrFエキシマレーザ(248nm)、電子線又はEUV(超紫外光)等の高エネルギー線を用いる場合には、構造単位(a2)として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2)を用いることが好ましい。また、ArFエキシマレーザ(193nm)等を用いる場合には、構造単位(a2)として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2)が好ましく、後述する式(a2-1)で表される構造単位を用いることがより好ましい。構造単位(a2)としては、1種を単独で含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。

30

【0126】

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



40

[式(a2-0)中、

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

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

maは0~4の整数を表す。maが2以上の整数である場合、複数のR^{a31}は互いに同

50

一であっても異なってもよい。]

【0127】

R^{a30}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、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

ハロゲン原子を有してもよい炭素数1~6のアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。R^{a30}は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

10

R^{a31}の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、ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基が挙げられる。

アシルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。

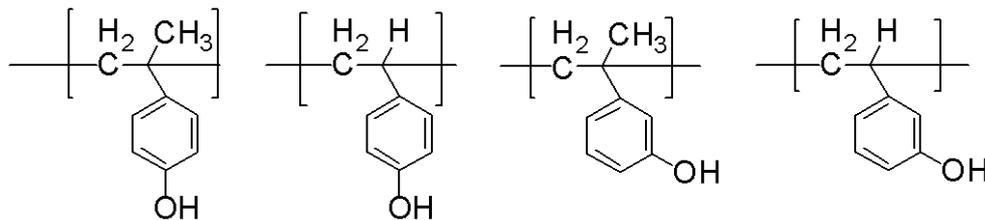
20

m aは0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

【0128】

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

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



30

(a2-0-1)

(a2-0-2)

(a2-0-3)

(a2-0-4)

【0129】

構造単位(a2-0)を含む樹脂(A2)は、構造単位(a2-0)を誘導するモノマーが有するフェノール性ヒドロキシ基を保護基で保護したモノマーを用いて重合反応を行い、その後脱保護処理することにより製造できる。ただし、脱保護処理を行う際には、構造単位(a1)が有する酸不安定基を著しく損なわないようにして行う必要がある。このような保護基としては、アセチル基等が挙げられる。

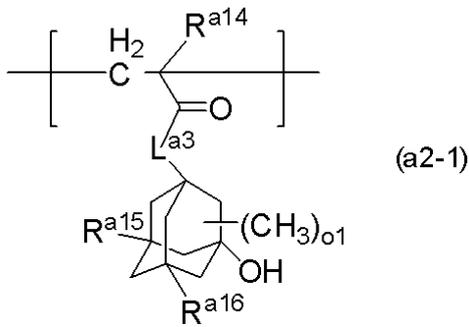
40

【0130】

樹脂(A2)が、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2-0)を有する場合、その含有率は、樹脂(A2)の全構造単位に対して、5~95モル%が好ましく、10~80モル%がより好ましく、15~80モル%がさらに好ましい。

【0131】

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



[式 (a 2 - 1) 中、

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

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

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0 ~ 10 の整数を表す。]

10

【 0 1 3 2 】

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

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

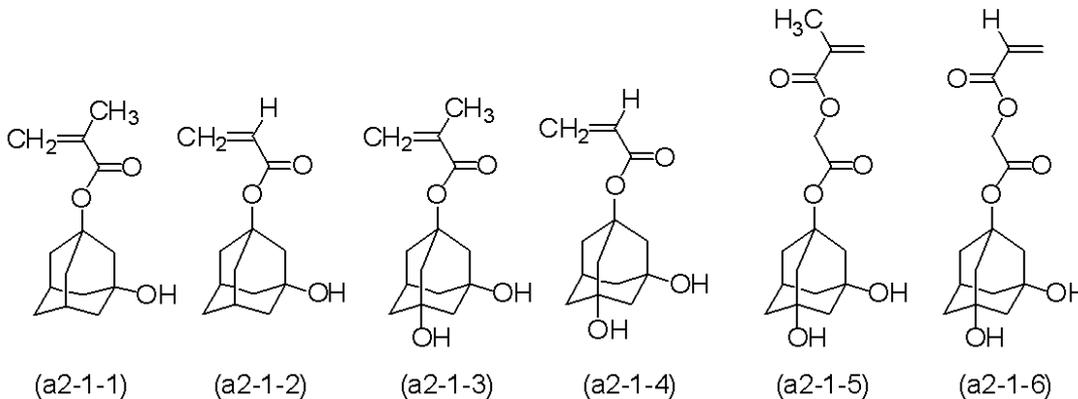
$o1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

20

【 0 1 3 3 】

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

30



【 0 1 3 4 】

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 ~ 45 モル % であり、好ましくは 1 ~ 40 モル % であり、より好ましくは 1 ~ 35 モル % であり、さらに好ましくは 2 ~ 20 モル % である。

40

【 0 1 3 5 】

構造単位 (a 3)

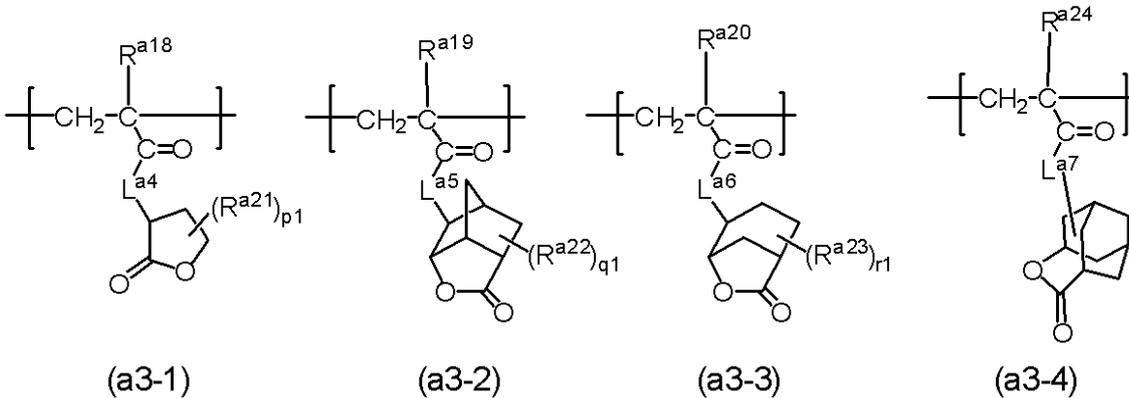
構造単位 (a 3) が有するラクトン環は、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 δ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよく、ラクトン環として、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、アダマンタンラクトン環又は γ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

【 0 1 3 6 】

50

構造単位 (a 3) は、好ましくは、式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2)、式 (a 3 - 3)
又は式 (a 3 - 4) で表される構造単位である。これらの 1 種を単独で含有してもよく、
2 種以上を含有してもよい。

【 0 1 3 7 】



10

[式 (a 3 - 1) 中、
L^{a4} は、 - O - 又は * - O - (C H₂)_{k3} - C O - O - (k 3 は 1 ~ 7 の 整 数 を 表 す 。
) で 表 さ れ る 基 を 表 す 。 * は カ ル ボ ニ ル 基 と の 結 合 手 を 表 す 。

R^{a18} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a21} は、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表す。

20

p 1 は 0 ~ 5 の 整 数 を 表 す 。 p 1 が 2 以 上 の と き 、 複 数 の R^{a21} は 互 い に 同 一 又 は 相 異
な る 。

式 (a 3 - 2) 中、

L^{a5} は、 - O - 又は * - O - (C H₂)_{k3} - C O - O - (k 3 は 1 ~ 7 の 整 数 を 表 す 。
) で 表 さ れ る 基 を 表 す 。 * は カ ル ボ ニ ル 基 と の 結 合 手 を 表 す 。

R^{a19} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

q 1 は、 0 ~ 3 の 整 数 を 表 す 。 q 1 が 2 以 上 の と き 、 複 数 の R^{a22} は 互 い に 同 一 又 は 相
異 なる 。

式 (a 3 - 3) 中、

L^{a6} は、 - O - 又は * - O - (C H₂)_{k3} - C O - O - (k 3 は 1 ~ 7 の 整 数 を 表 す 。
) で 表 さ れ る 基 を 表 す 。 * は カ ル ボ ニ ル 基 と の 結 合 手 を 表 す 。

R^{a20} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

r 1 は、 0 ~ 3 の 整 数 を 表 す 。 r 1 が 2 以 上 の と き 、 複 数 の R^{a23} は 互 い に 同 一 又 は 相
異 なる 。

30

式 (a 3 - 4) 中、

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

L^{a7} は、単結合、 * - L^{a8} - O - 、 * - L^{a8} - C O - O - 、 * - L^{a8} - C O - O - L^{a9}
- C O - O - 又は * - L^{a8} - O - C O - L^{a9} - O - を 表 す 。

40

* はカルボニル基との結合手を表す。

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

【 0 1 3 8 】

R^{a21}、R^{a22} 及び R^{a23} の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n - プロ
ピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基及びtert - ブチル基等の
アルキル基が挙げられる。

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

R^{a24} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基

50

、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び*n*-ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

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

【0139】

L^{a8} 及び L^{a9} のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基及び2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。

10

【0140】

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、-O-又は、 k_3 が1~4の整数である*-O-(CH₂)_{k₃}-CO-O-で表される基、より好ましくは-O-及び、*-O-CH₂-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。

20

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

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

【0141】

式(a3-4)において、

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

L^{a7} は、好ましくは、単結合又は*- L^{a8} -CO-O-であり、より好ましくは、単結合、-CH₂-CO-O-又は-C₂H₄-CO-O-である。

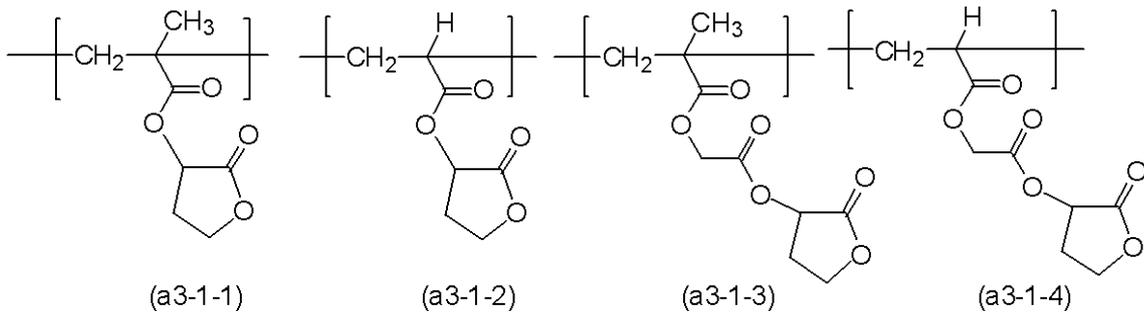
30

【0142】

構造単位(a3)を導くモノマーとしては、特開2010-204646号公報に記載されたモノマー、特開2000-122294号公報に記載されたモノマー、特開2012-41274号公報に記載されたモノマーが挙げられる。構造単位(a3)としては、式(a3-1-1)~式(a3-1-4)、式(a3-2-1)~式(a3-2-4)、式(a3-3-1)~式(a3-3-4)及び式(a3-4-1)~式(a3-4-12)のいずれかで表される構造単位が好ましく、式(a3-1-1)、式(a3-1-2)、式(a3-2-3)~式(a3-2-4)及び式(a3-4-1)~式(a3-4-12)のいずれかで表される構造単位がより好ましく、式(a3-4-1)~式(a3-4-12)のいずれかで表される構造単位がさらに好ましく、式(a3-4-1)~式(a3-4-6)のいずれかで表される構造単位がさらにより好ましい。

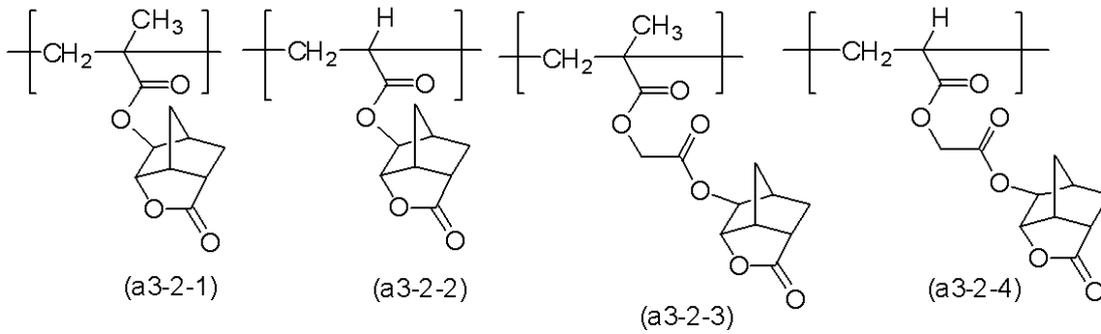
40

【0143】

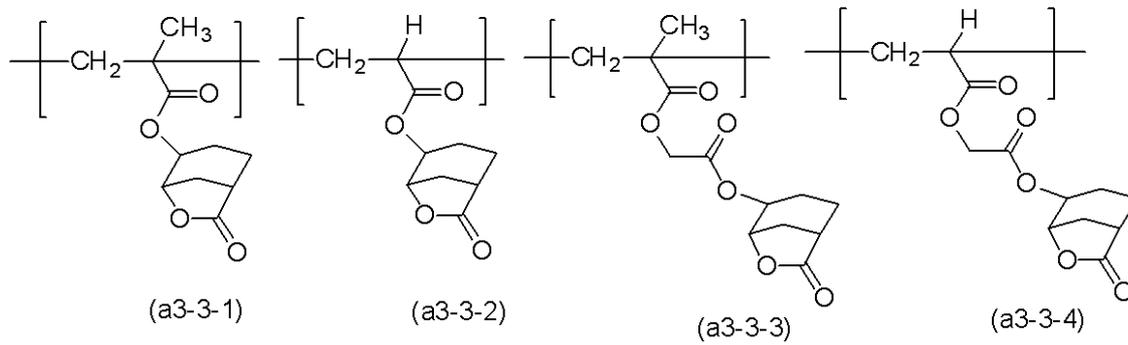


【 0 1 4 4 】

10



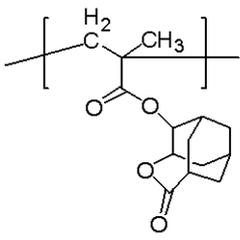
20



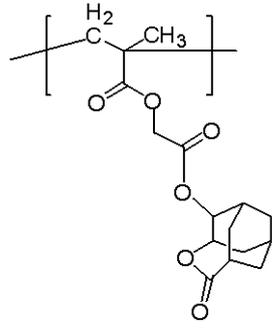
【 0 1 4 5 】

30

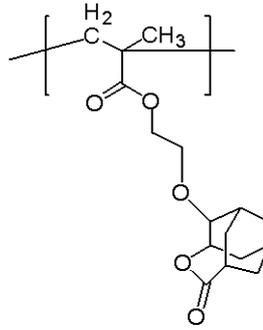
以下の式 (a 3 - 4 - 1) ~ 式 (a 3 - 4 - 1 2) で表される構造単位においては、R^{a24}に相当するメチル基が水素原子に置き換わった化合物も、構造単位 (a 3 - 4) の具体例として挙げることができる。



(a3-4-1)

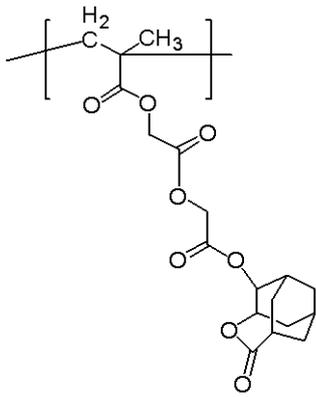


(a3-4-2)

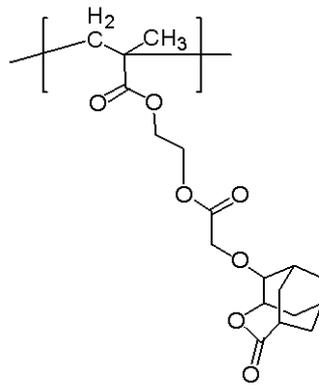


(a3-4-3)

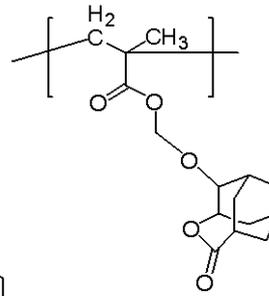
10



(a3-4-4)

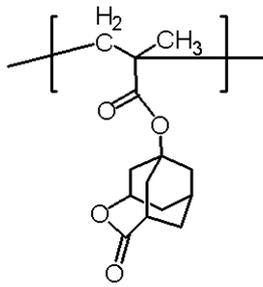


(a3-4-5)

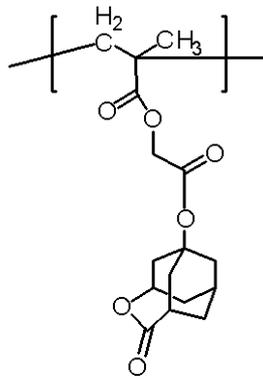


(a3-4-6)

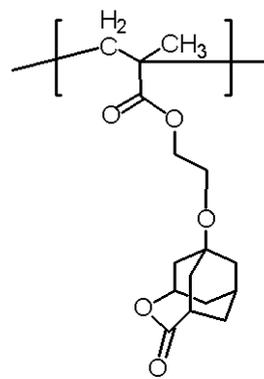
20



(a3-4-7)

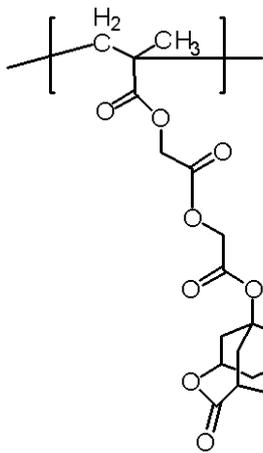


(a3-4-8)

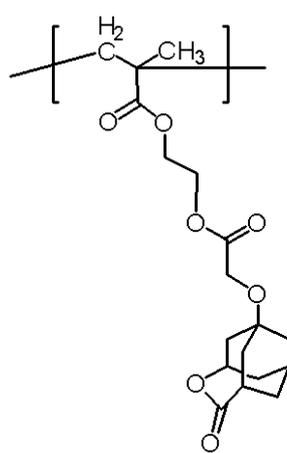


(a3-4-9)

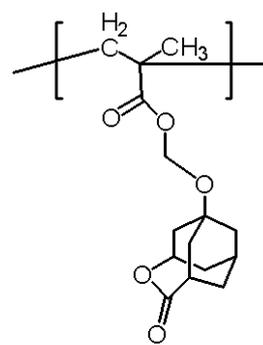
10



(a3-4-10)



(a3-4-11)



(a3-4-12)

20

【 0 1 4 6 】

樹脂 (A 2) が構造単位 (a 3) を含む場合、その合計含有率は、樹脂 (A 2) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 70 モル% であり、好ましくは 10 ~ 65 モル% であり、より好ましくは 10 ~ 60 モル% である。

30

また、構造単位 (a 3 - 1)、構造単位 (a 3 - 2)、構造単位 (a 3 - 3) 及び構造単位 (a 3 - 4) の含有率は、それぞれ、樹脂 (A 2) 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。

【 0 1 4 7 】

その他の構造単位 (t)

樹脂 (A 2) は、構造単位 (a 1) 及び構造単位 (s) 以外の構造単位として、その他の構造単位 (t) を含んでいてもよい。構造単位 (t) としては、構造単位 (a 2) 及び構造単位 (a 3) 以外に上述した構造単位 (a 4) 及び構造単位 (I) などが挙げられる。樹脂 (A 2) は、上述の構造単位以外の構造単位を有していてもよく、このような構造単位としては、当技術分野で周知の構造単位を挙げられる。

40

【 0 1 4 8 】

樹脂 (A 2) が、構造単位 (a 4) 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 ~ 20 モル% が好ましく、2 ~ 15 モル% がより好ましく、3 ~ 10 モル% がさらに好ましい。

樹脂 (A 2) が、構造単位 (I) 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 ~ 30 モル% が好ましく、2 ~ 20 モル% がより好ましく、3 ~ 15 モル% がさらに好ましい。

【 0 1 4 9 】

樹脂 (A 2) は、好ましくは、構造単位 (a 1) と構造単位 (s) とからなる樹脂、す

50

なわち、モノマー（a1）とモノマー（s）との共重合体である。

構造単位（a1）は、好ましくは、構造単位（a1-0）、構造単位（a1-1）、構造単位（a1-2）（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）及び構造単位（a1-5）の少なくとも一種、より好ましくは構造単位（a1-1）又は構造単位（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）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、好ましくは式（a2-1）で表される構造単位である。構造単位（a3）は、好ましくは - ブチロラクトン環、 - ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環又はアダマンタンラクトン環で表される構造単位の少なくとも一種である。

10

【0150】

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（a1）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ドライエッチング耐性が向上する。

【0151】

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用いてもよく、これら構造単位を誘導するモノマーを用いて、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造することができる。樹脂（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。

20

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

【0152】

レジスト組成物における樹脂（A1）の含有量は、樹脂（A2）100質量部に対して、好ましくは1~60質量部であり、より好ましくは1~50質量部であり、さらに好ましくは1~40質量部であり、特に好ましくは2~30質量部である。

【0153】

<樹脂（X）>

本発明のレジスト組成物は、樹脂（A1）及び樹脂（A2）以外の樹脂（X）を含んでもよい。樹脂（X）としては、例えば、構造単位（s）のみからなる樹脂、構造単位（a2）、構造単位（a3）及び/又はその他の公知のモノマーに由来する構造単位からなる樹脂が挙げられる。

30

樹脂（X）の重量平均分子量は、好ましくは、6,000以上（より好ましくは7,000以上）、80,000以下（より好ましくは60,000以下）である。

レジスト組成物が樹脂（X）を含む場合、その含有量は、樹脂（A1）及び樹脂（A2）の合計100質量部に対して、好ましくは1~60質量部であり、より好ましくは1~50質量部であり、さらに好ましくは1~40質量部であり、特に好ましくは2~30質量部である。

【0154】

40

樹脂（A2）と樹脂（A1）との合計含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99質量%以下が好ましく、90質量%以上99質量%以下がより好ましい。

レジスト組成物が樹脂（X）を含む場合、樹脂（A2）と樹脂（A1）と樹脂（X）との合計含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99質量%以下が好ましく、90質量%以上99質量%以下がより好ましい。

本明細書において、「レジスト組成物の固形分」とは、レジスト組成物の総量から、後述する溶剤（E）を除いた成分の合計を意味する。レジスト組成物の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、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。

50

【 0 1 5 5 】

< 酸発生剤 (B) >

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

10

【 0 1 5 6 】

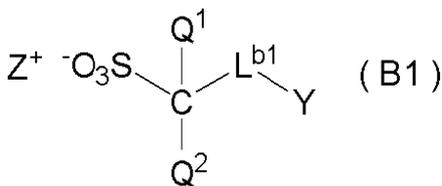
酸発生剤 (B) としては、特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号、米国特許第 3 , 7 7 9 , 7 7 8 号、米国特許第 3 , 8 4 9 , 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、欧州特許第 1 2 6 , 7 1 2 号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。また、公知の方法で製造した化合物を使用してもよい。

【 0 1 5 7 】

酸発生剤 (B) は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式 (B 1) で表される塩 (以下「酸発生剤 (B 1) 」という場合がある) である。

20

【 0 1 5 8 】



[式 (B 1) 中、

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

30

L^{b1} は、炭素数 1 ~ 2 4 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - CO - に置き換わっていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 1 8 の 1 価の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基及び該 1 価の脂環式炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O - 、- SO₂ - 又は - CO - に置き換わっていてもよい。

Z⁺ は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 5 9 】

Q¹ 及び Q² のペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ sec - ブチル基、ペルフルオロ tert - ブチル基、ペルフルオロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

40

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

【 0 1 6 0 】

L^{b1} の 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせることにより形成される基でもよい。

50

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

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

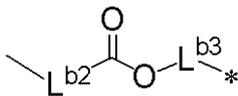
シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

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

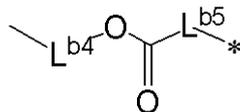
【0161】

L^{b1} の2価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、式 (b1-1) ~ 式 (b1-3) のいずれかで表される基が挙げられる。なお、式 (b1-1) ~ 式 (b1-3) 及び下記の具体例において、* は Y との結合手を表す。

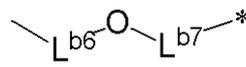
【0162】



(b1-1)



(b1-2)



(b1-3)

式 (b1-1) 中、

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

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

ただし、 L^{b2} と L^{b3} との炭素数合計は、22 以下である。

式 (b1-2) 中、

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

L^{b5} は、単結合又は炭素数 1 ~ 22 の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

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

式 (b1-3) 中、

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

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

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

【0163】

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

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

【0164】

L^{b2} は、好ましくは単結合である。

L^{b3} は、好ましくは炭素数1~4の2価の飽和炭化水素基である。

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

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

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

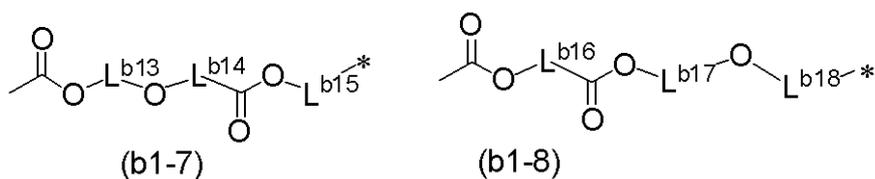
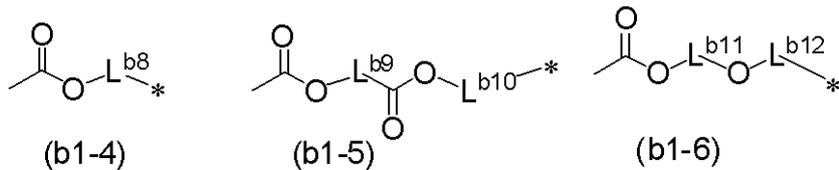
L^{b7} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該2価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

【0165】

中でも、式(b1-1)又は式(b1-3)で表される基が好ましい。

【0166】

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



式(b1-4)中、

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

式(b1-5)中、

L^{b9} は、炭素数1~20の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、 L^{b9} 及び L^{b10} の合計炭素数は20以下である。

式(b1-6)中、

L^{b11} は、炭素数1~21の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、 L^{b11} 及び L^{b12} の合計炭素数は21以下である。

式(b1-7)中、

10

20

30

40

50

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

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

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

式 (b1-8) 中、

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

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

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

10

【0167】

L^{b8} は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基である。

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

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

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

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

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

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

20

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

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

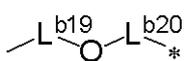
L^{b17} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 6 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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

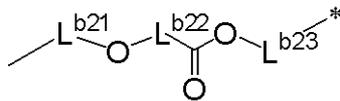
【0168】

式 (b1-3) としては、式 (b1-9) ~ 式 (b1-11) でそれぞれ表される基が挙げられる。

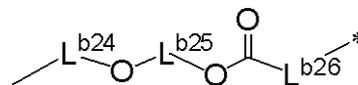
30



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

式 (b1-9) 中、

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

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

40

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

式 (b1-10) 中、

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

L^{b22} は、単結合又は炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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

50

に置き換わっていてもよく、該アシルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

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

式(b1-11)中、

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

L^{b25} は、炭素数1~21の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

10

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

【0169】

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

【0170】

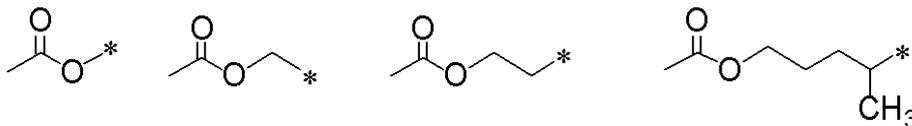
アシルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、アダマンチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

20

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

【0171】

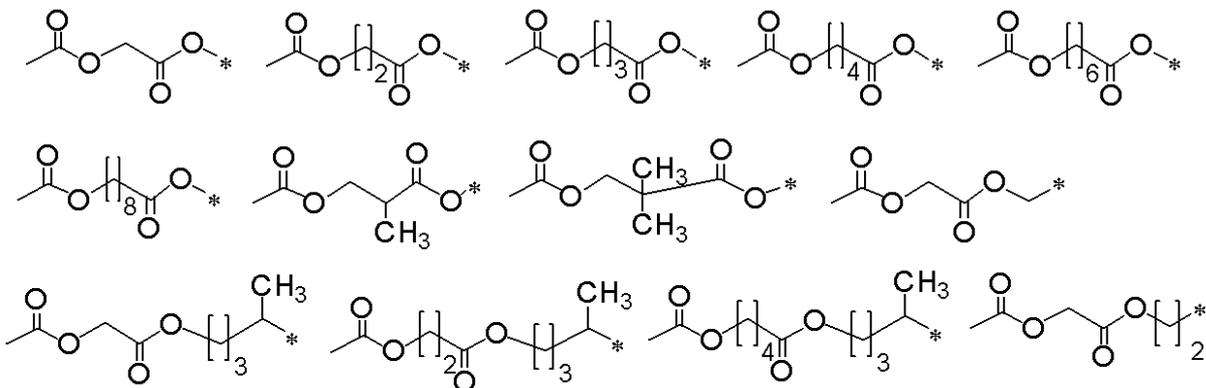
式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-4)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【0172】

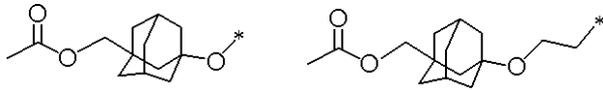
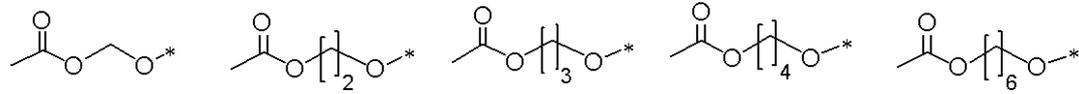
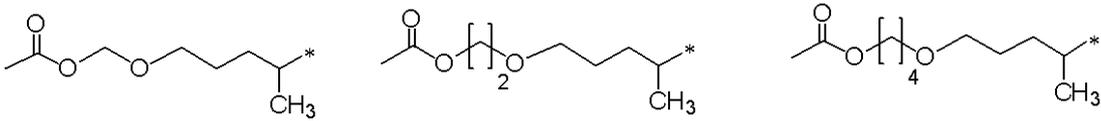
式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-5)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



40

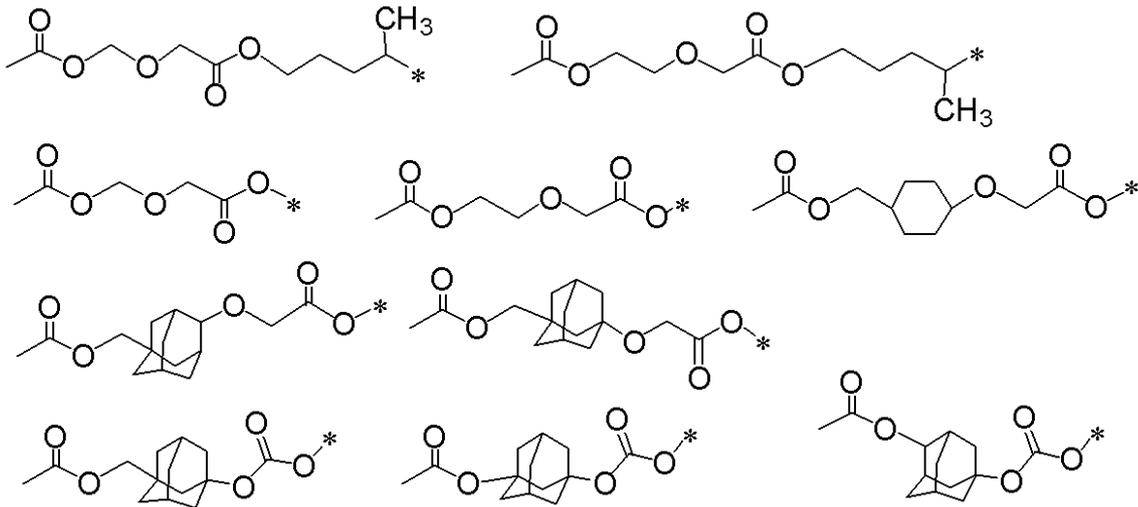
【0173】

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



【0174】

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



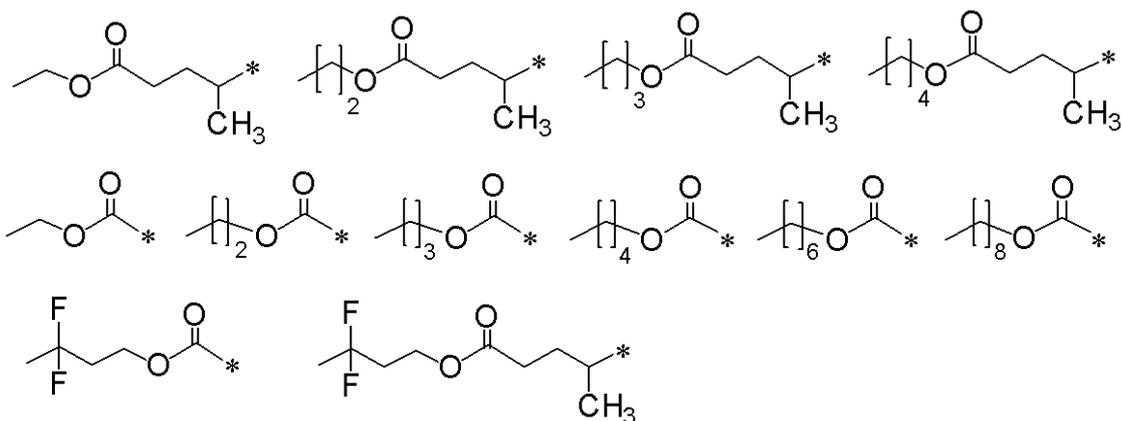
【0175】

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



【0176】

式 (b 1 - 2) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0177】

式 (b 1 - 3) で表される基のうち、式 (b 1 - 9) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

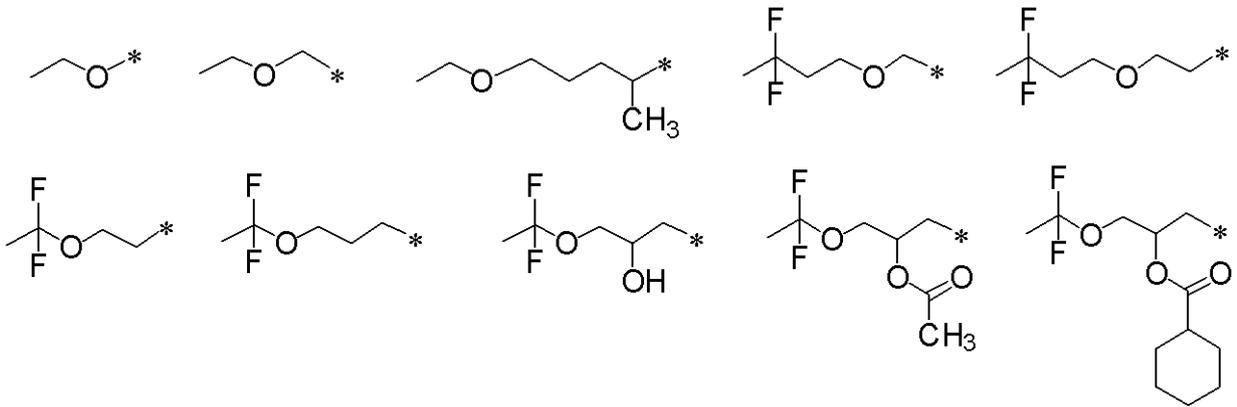
10

20

30

40

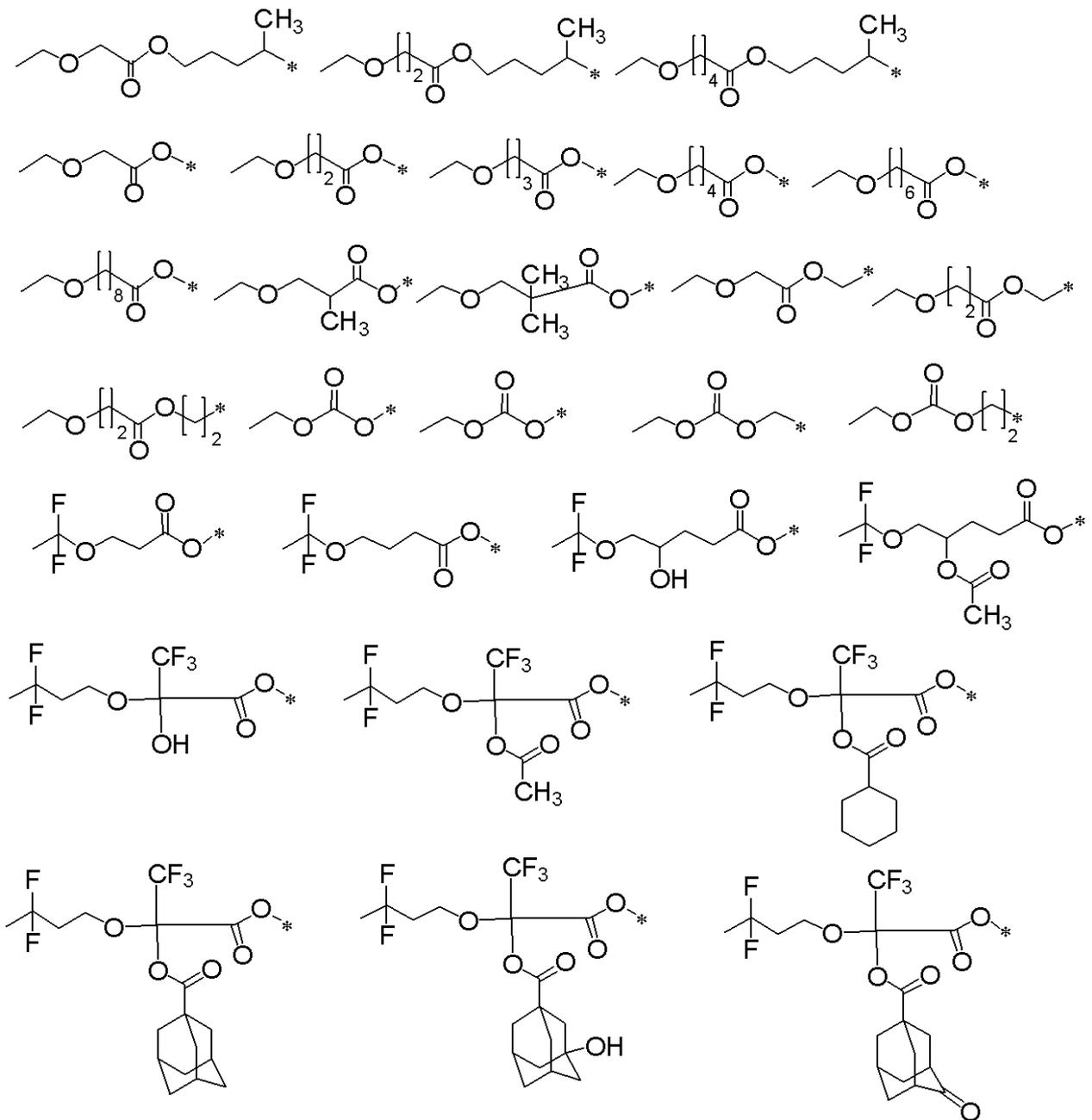
50



10

【0178】

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



20

30

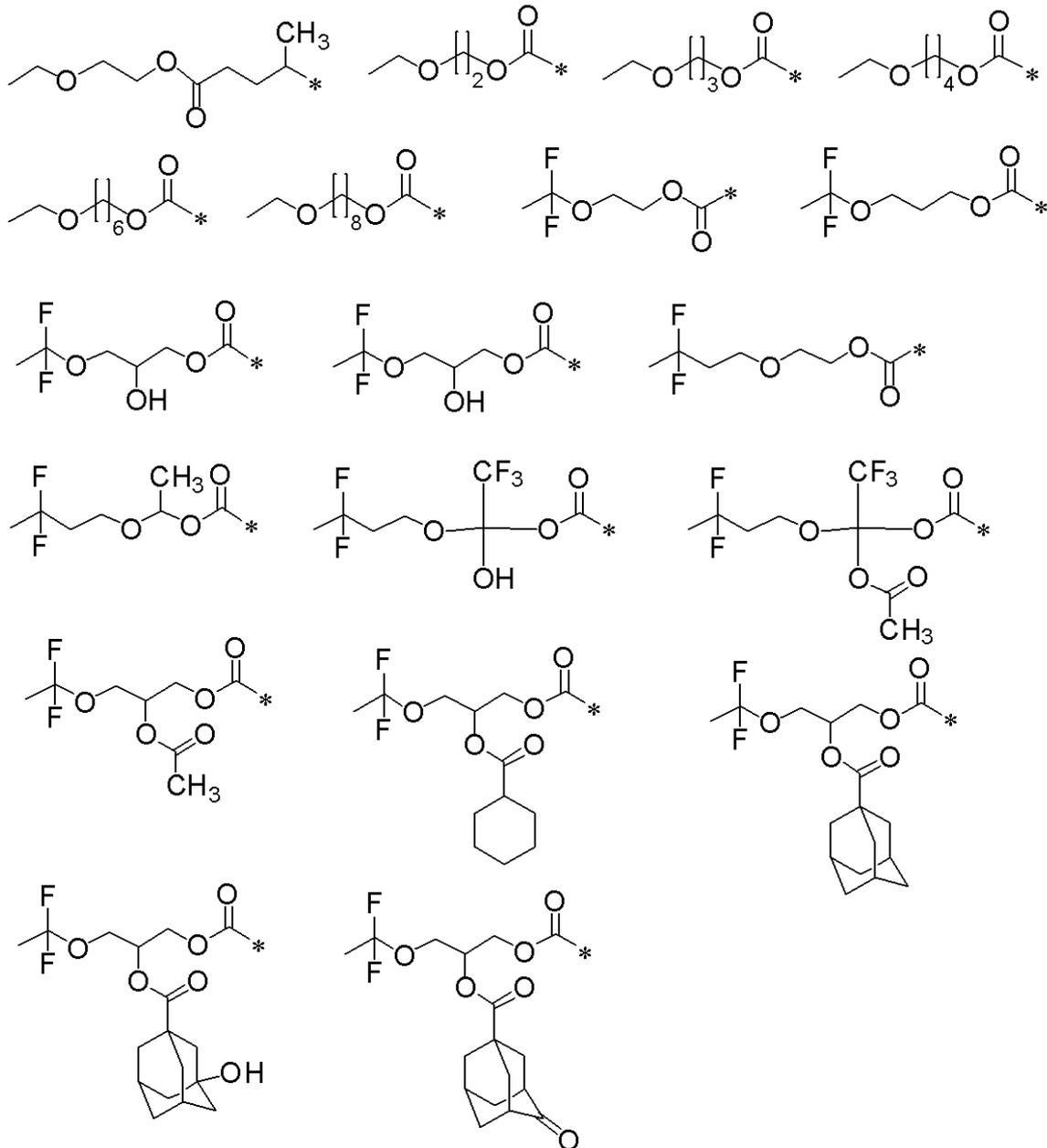
40

【0179】

式(b1-3)で表される基のうち、式(b1-11)で表される基としては、以下の

50

ものが挙げられる。



10

20

30

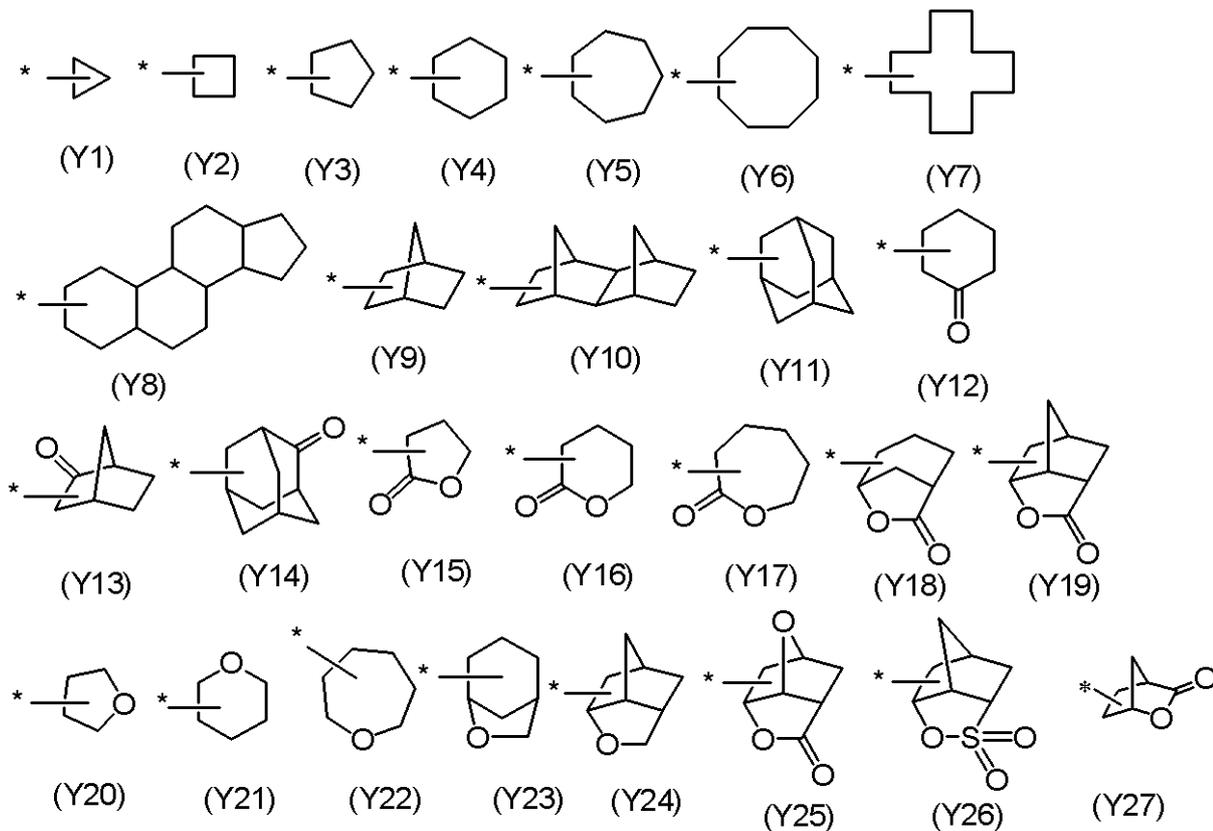
40

【0180】

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

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

Yで表される1価の脂環式炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わった基としては、式(Y12)~式(Y27)で表される基が挙げられる。



10

20

【0181】

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

【0182】

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

30

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

40

【0183】

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

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

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

50

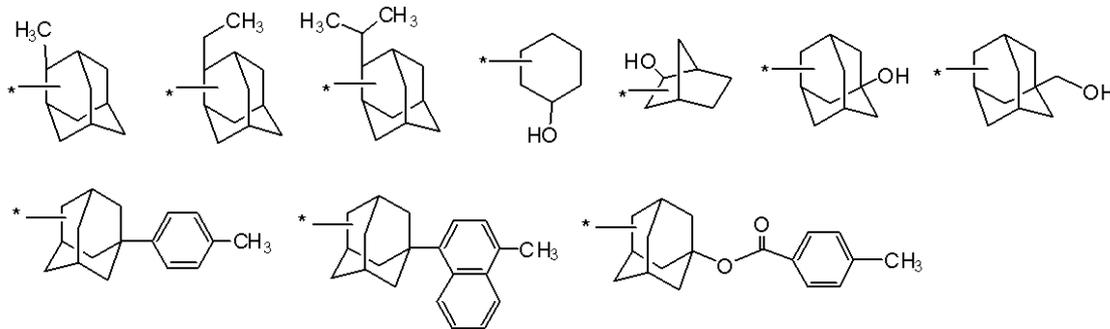
アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基及びナフチルエチル基等が挙げられる。

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。

【0184】

Yとしては、以下のものが挙げられる。以下の基において、*はL^{b1}との結合手である。



10

【0185】

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

20

【0186】

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

30

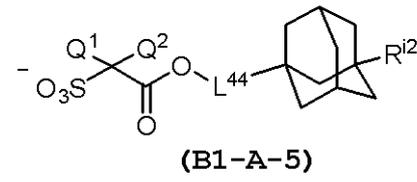
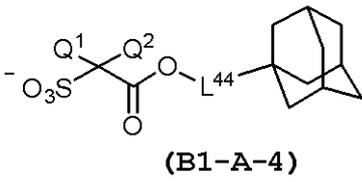
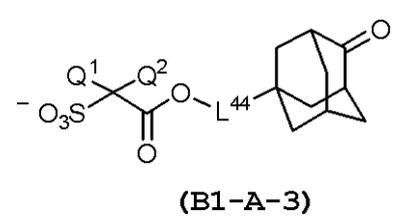
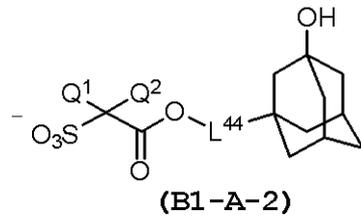
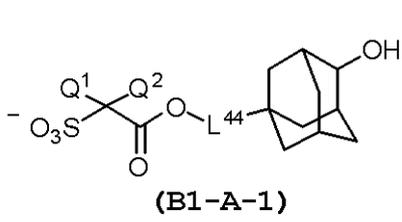
【0187】

式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、式(B1-A-1)～式(B1-A-33)で表されるアニオン〔以下、式番号に応じて「アニオン(B1-A-1)」等という場合がある。〕が好ましく、式(B1-A-1)～式(B1-A-4)、式(B1-A-9)、式(B1-A-10)、式(B1-A-24)～式(B1-A-33)のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。また、式(B1-A-5)、式(B1-A-7)、式(B1-A-24)、式(B1-A-30)～式(B1-A-33)において、Rⁱ²～Rⁱ⁷は、例えば、炭素数1～4のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基である。式(B1-A-32)及び式(B1-A-33)において、Rⁱ⁸は、例えば、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数5～12の1価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。L⁴⁴は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基である。Q¹及びQ²は、上記と同じ意味を表す。

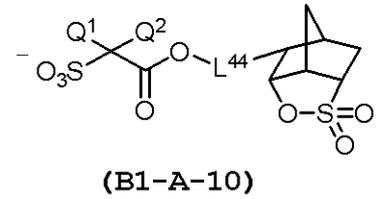
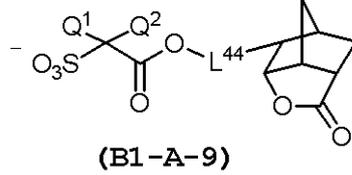
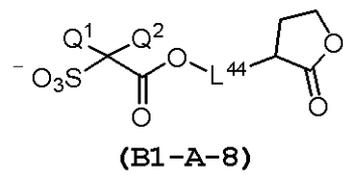
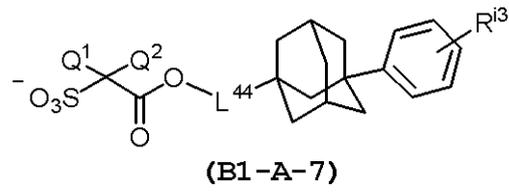
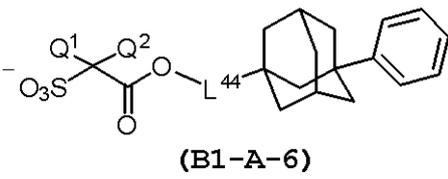
40

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

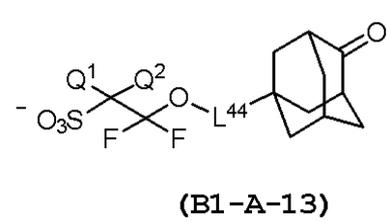
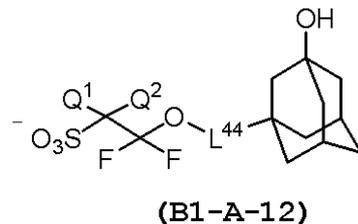
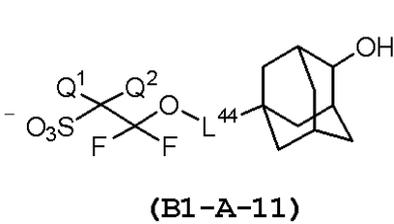
【0188】



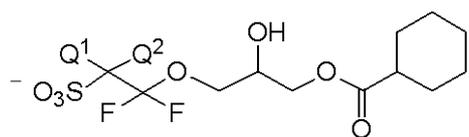
10



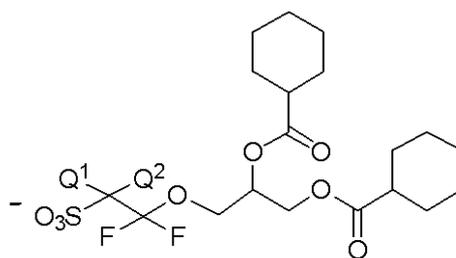
20



30

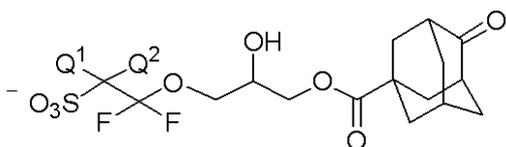


(B1-A-14)

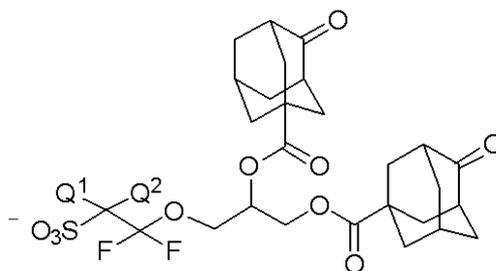


(B1-A-15)

10

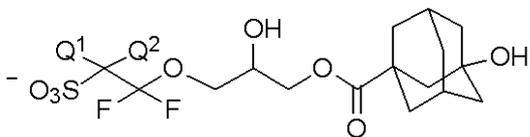


(B1-A-16)

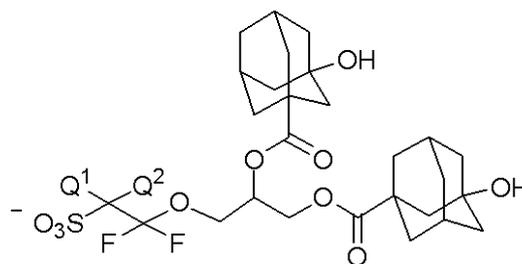


(B1-A-17)

20

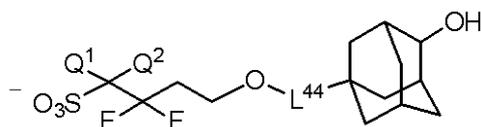


(B1-A-18)

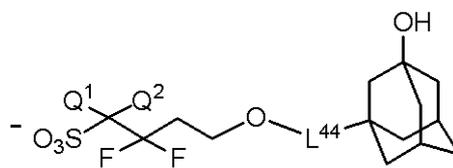


(B1-A-19)

【 0 1 8 9 】

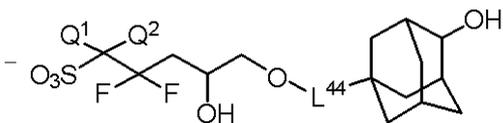


(B1-A-20)

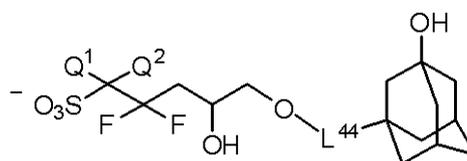


(B1-A-21)

30

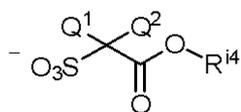


(B1-A-22)

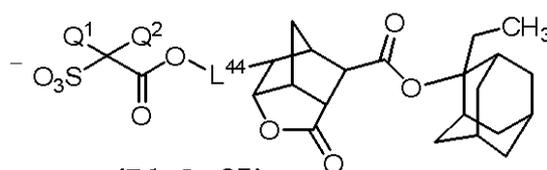


(B1-A-23)

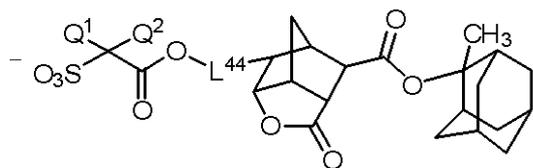
40



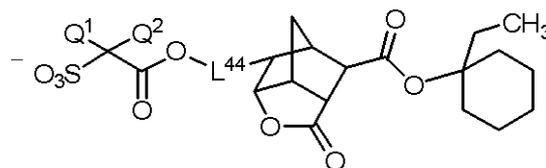
(B1-A-24)



(B1-A-25)

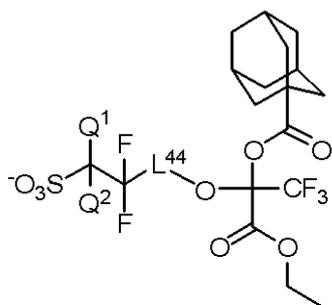


(B1-A-26)

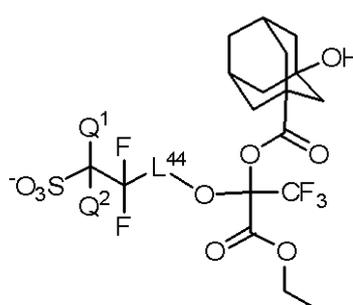


(B1-A-27)

10

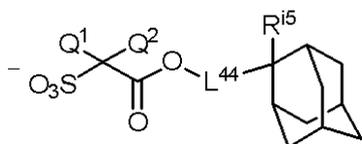


(B1-A-28)

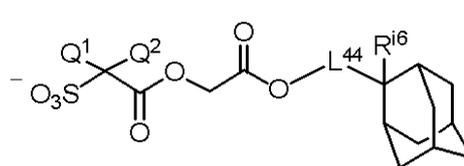


(B1-A-29)

20

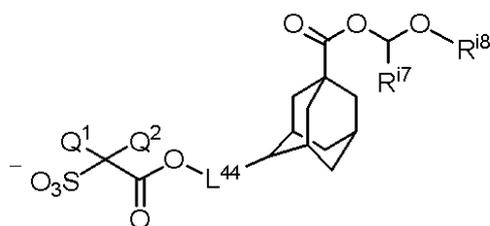


(B1-A-30)

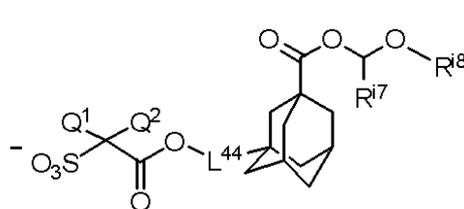


(B1-A-31)

30



(B1-A-32)

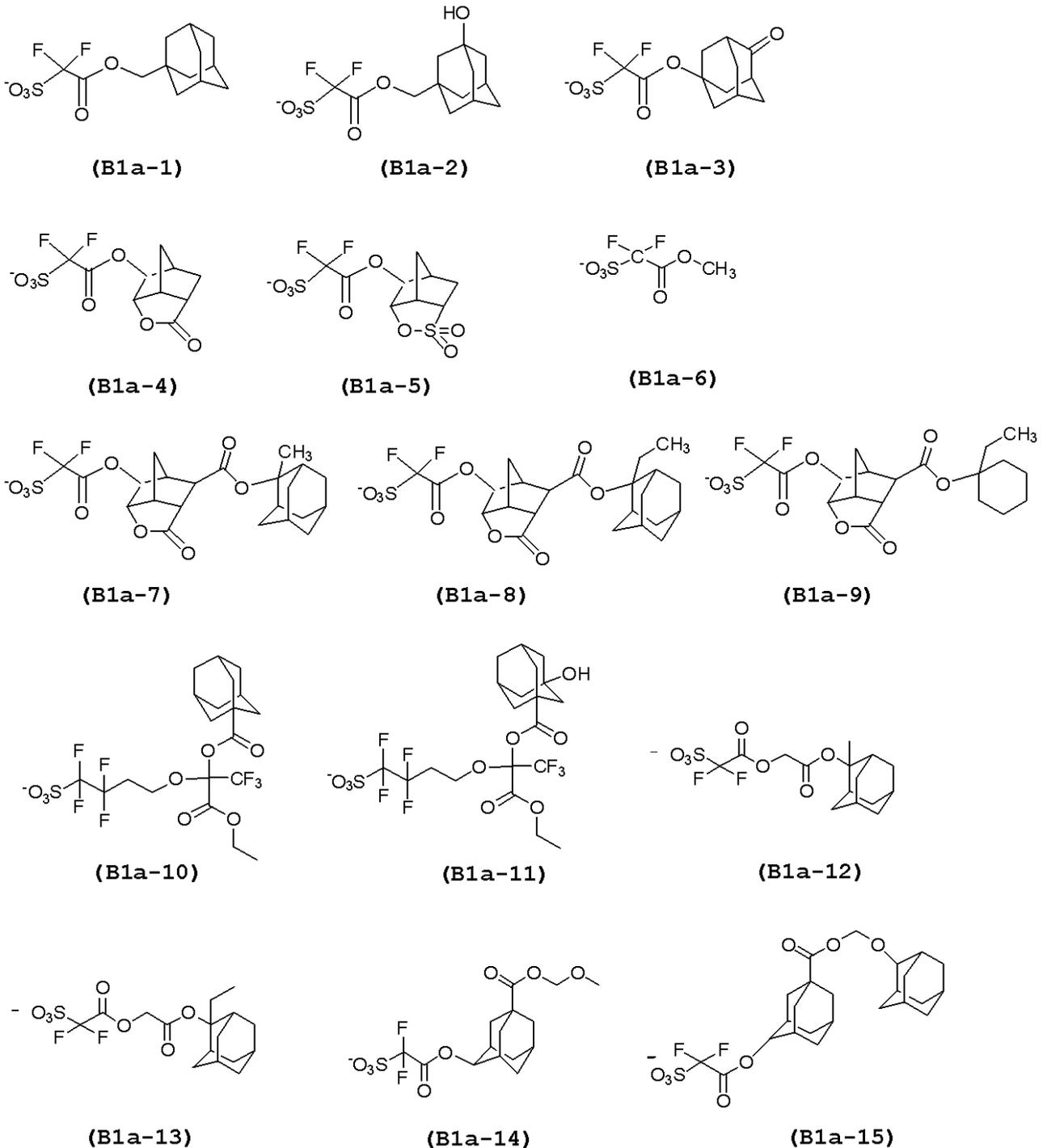


(B1-A-33)

40

【 0 1 9 0 】

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



10

20

30

40

50

【 0 1 9 1 】

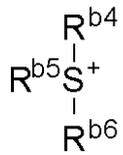
式 (B 1) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 3) 及び式 (B 1 a - 7) ~ 式 (B 1 a - 1 5) のいずれかで表されるアニオンが好ましい。

【 0 1 9 2 】

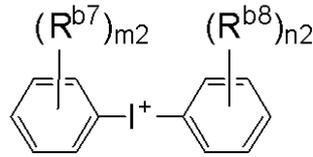
Z⁺の有機カチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン等が挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、アリールスルホニウムカチオンである。

式 (B 1) 中の Z⁺は、好ましくは式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオン〔以下、式番号に応じて「カチオン (b 2 - 1) 」等という場合がある。〕である。

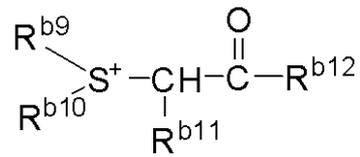
【 0 1 9 3 】



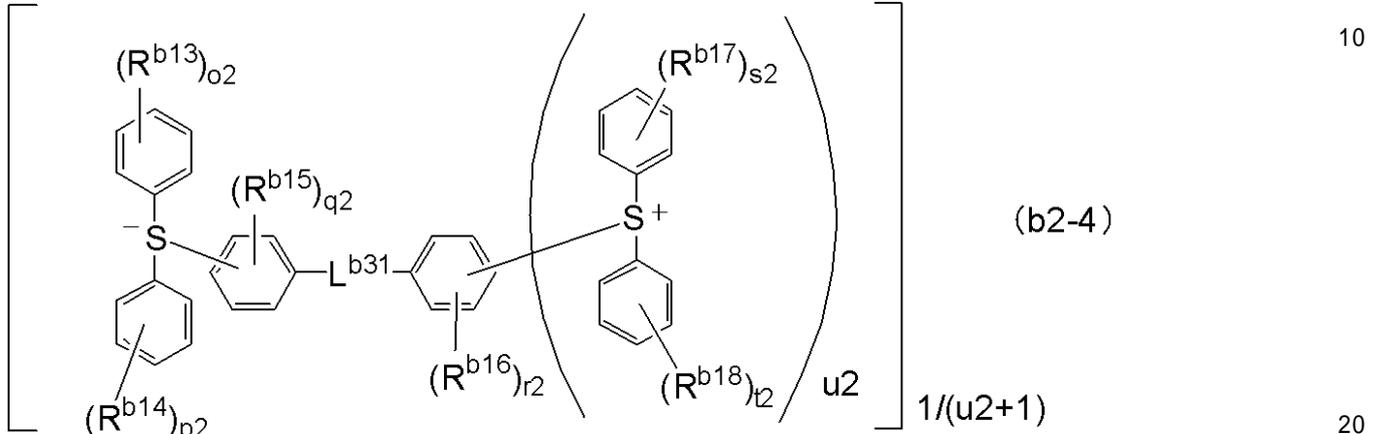
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

10

20

【 0 1 9 4 】

式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の 1 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の 1 価の芳香族炭化水素基を表し、該 1 価の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 12 の 1 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該 1 価の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、該 1 価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

30

R^{b4} と R^{b5} とは、それらが結合する硫黄原子とともに環を形成してもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

【 0 1 9 5 】

R^{b7} 及び R^{b8} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。

$m2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b7} は同一でも異なってもよく、 $n2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b8} は同一でも異なってもよい。

【 0 1 9 6 】

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

R^{b9} と R^{b10} とは、それらが結合する硫黄原子とともに環を形成してもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

R^{b11} は、水素原子、炭素数 1 ~ 36 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の 1 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{b12} は、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の 1 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基を表し、該 1 価の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該 1 価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ

40

50

基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

R^{b11} と R^{b12} とは、一緒になってそれらが結合する - CH - CO - を含む環を形成していてもよく、該環に含まれる - CH₂ - は、- O -、- SO - 又は - CO - に置き換わってもよい。

【0197】

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

L^{b31} は、- S - 又は - O - を表す。

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

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

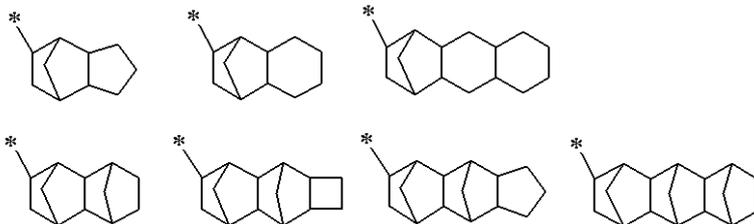
u_2 は 0 又は 1 を表す。

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

【0198】

1 価の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基のアルキル基が挙げられる。特に、 R^{b9} ~ R^{b12} の 1 価の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 である。

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



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

【0199】

水素原子が脂肪族炭化水素基で置換された 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられる。水素原子が 1 価の脂肪族炭化水素基で置換された 1 価の脂環式炭化水素基においては、1 価の脂環式炭化水素基と 1 価の脂肪族炭化水素基との合計炭素数が好ましくは 20 以下である。

【0200】

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

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

水素原子がアルコキシ基で置換された 1 価の芳香族炭化水素基としては、*p*-メトキシ

10

20

30

40

50

フェニル基等が挙げられる。

水素原子が芳香族炭化水素基で置換された 1 価の脂肪族炭化水素基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。

【0201】

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

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。

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

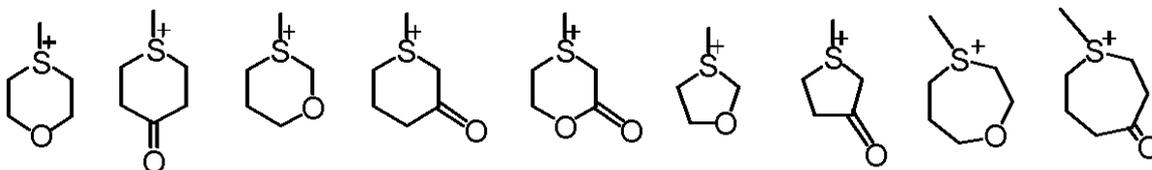
10

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

【0202】

R^{b4} と R^{b5} とがそれらが結合している硫黄原子とともに形成してもよい環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、炭素数 3~18 の環が挙げられ、好ましくは炭素数 4~18 の環である。また、硫黄原子を含む環は、3 員環~12 員環が挙げられ、好ましくは 3 員環~7 員環であり、例えば、下記の環が挙げられる。

20



【0203】

R^{b9} と R^{b10} とがそれらが結合している硫黄原子とともに形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、3 員環~12 員環が挙げられ、好ましくは 3 員環~7 員環である。例えば、チオラン-1-イウム環 (テトラヒドロチオフフェニウム環)、チアン-1-イウム環、1,4-オキサチアン-4-イウム環等が挙げられる。

30

R^{b11} と R^{b12} とが一緒になって形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、3 員環~12 員環が挙げられ、好ましくは 3 員環~7 員環である。例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環等が挙げられる。

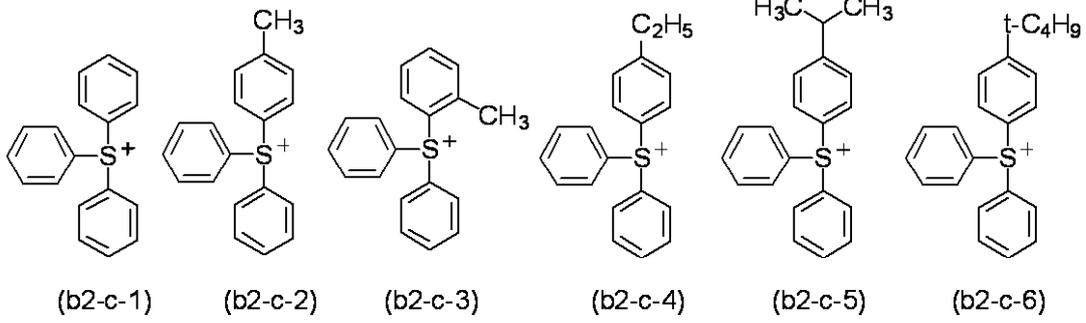
【0204】

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) が挙げられる。

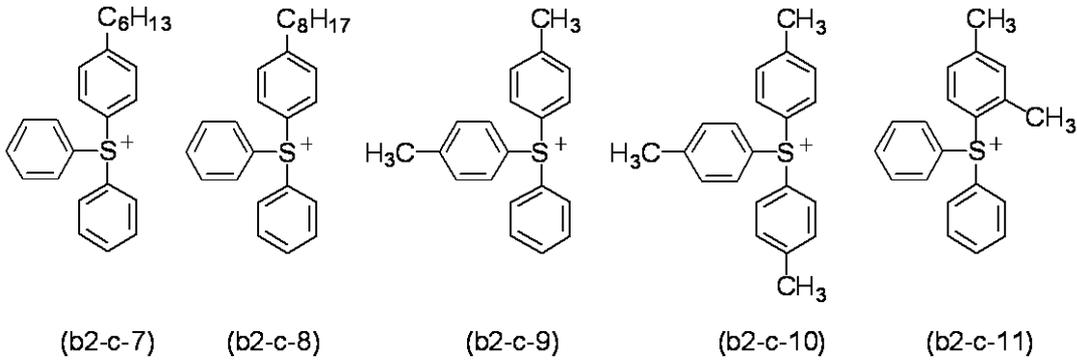
40

【0205】

カチオン (b2-1) としては、以下のカチオンが挙げられる。

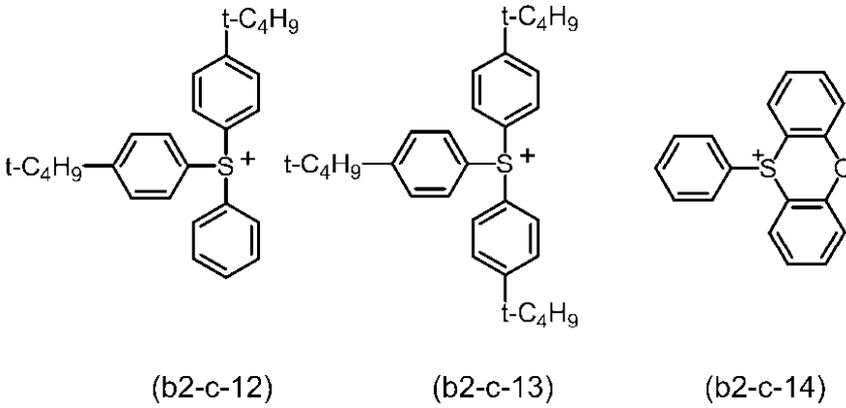


10



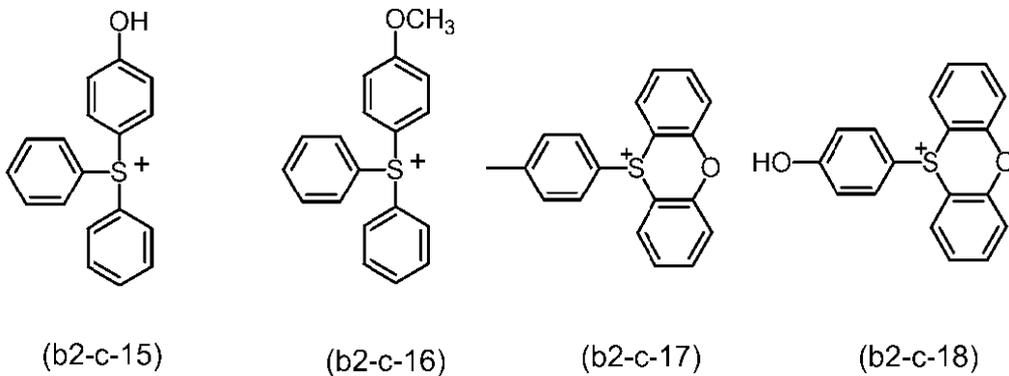
20

【 0 2 0 6 】



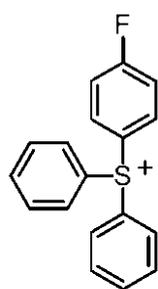
30

【 0 2 0 7 】



40

【 0 2 0 8 】



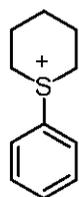
(b2-c-19)



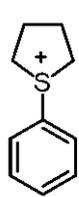
(b2-c-20)

10

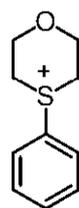
【 0 2 0 9 】



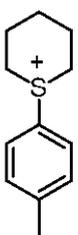
(b2-c-21)



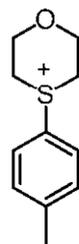
(b2-c-22)



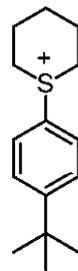
(b2-c-23)



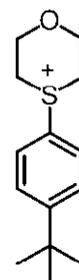
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)

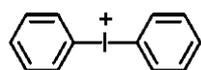


(b2-c-27)

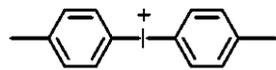
20

【 0 2 1 0 】

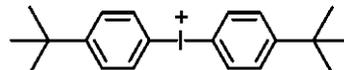
カチオン (b 2 - 2) としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)



(b2-c-29)

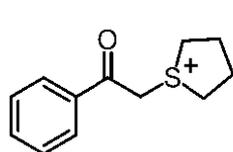


(b2-c-30)

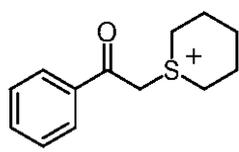
30

【 0 2 1 1 】

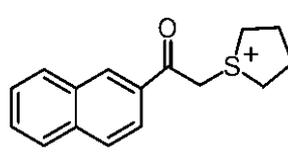
カチオン (b 2 - 3) としては、以下のカチオンが挙げられる。



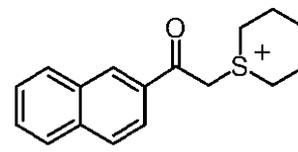
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)

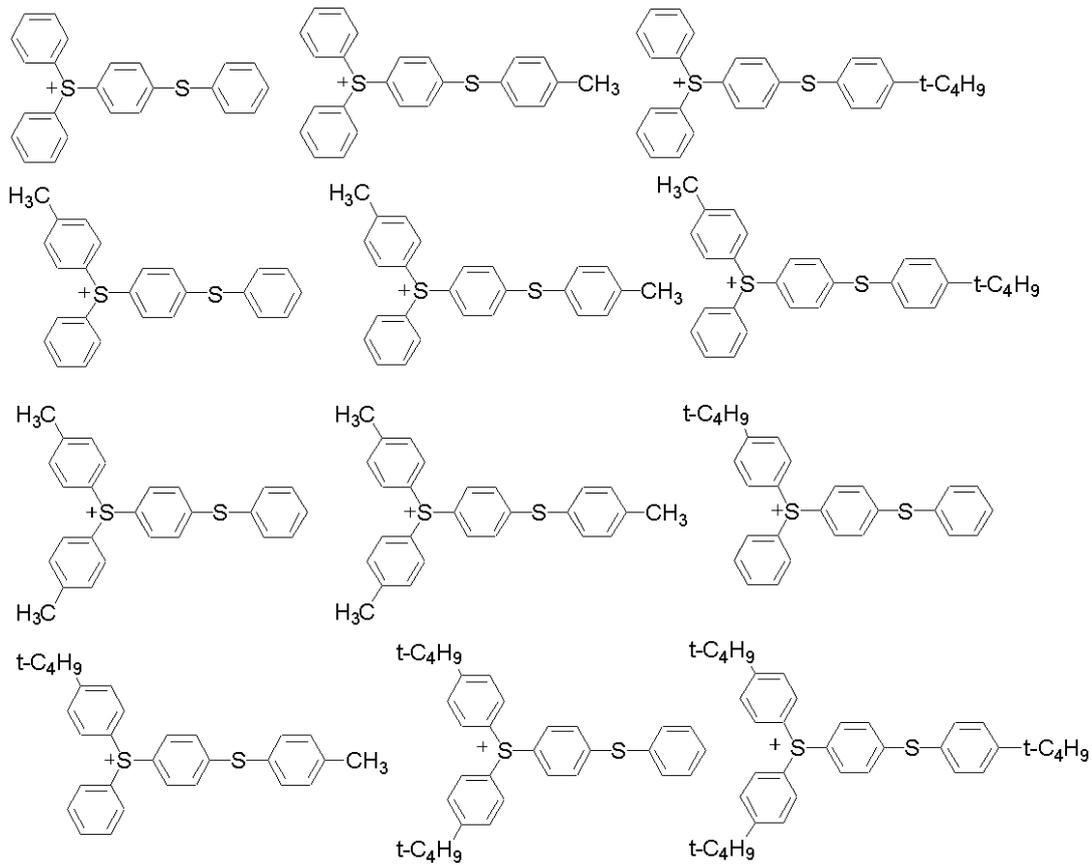


(b2-c-34)

40

【 0 2 1 2 】

カチオン (b 2 - 4) としては、以下のカチオンが挙げられる。



10

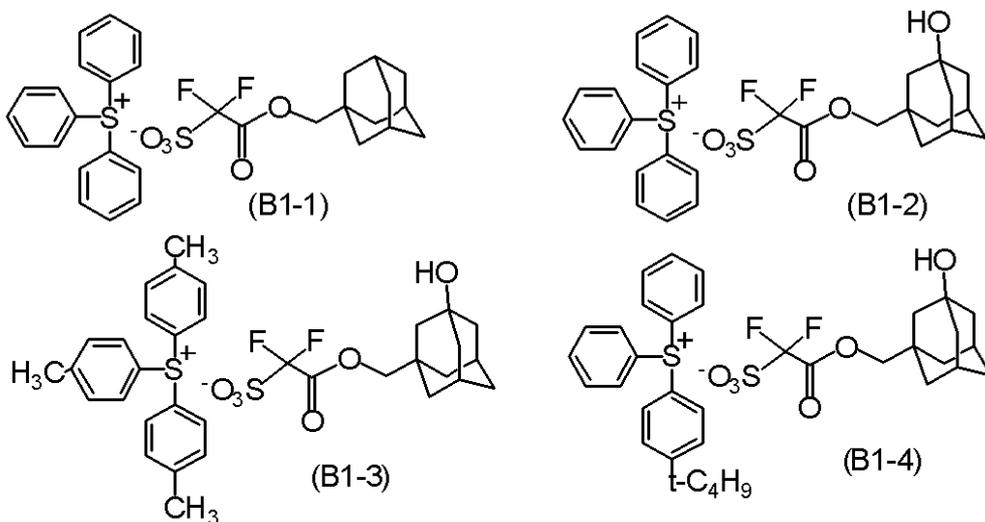
20

【 0 2 1 3 】

酸発生剤 (B 1) としては、好ましくは、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 30) でそれぞれ表されるものが挙げられる、中でもアリールスルホニウムカチオンを含む式 (B 1 - 1)、式 (B 1 - 2)、式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 5)、式 (B 1 - 6)、式 (B 1 - 7)、式 (B 1 - 11)、式 (B 1 - 12)、式 (B 1 - 13)、式 (B 1 - 14)、式 (B 1 - 17)、式 (B 1 - 20)、式 (B 1 - 21)、式 (B 1 - 23)、式 (B 1 - 24)、式 (B 1 - 25)、式 (B 1 - 26) 又は式 (B 1 - 29) でそれぞれ表されるものがとりわけ好ましい。

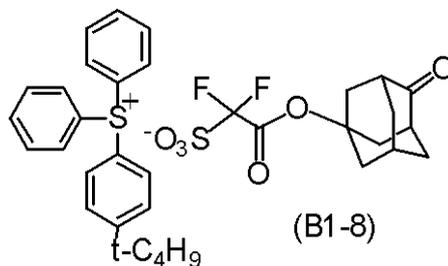
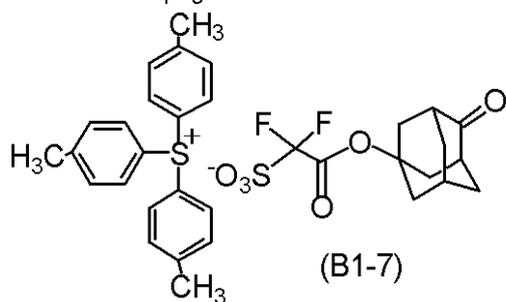
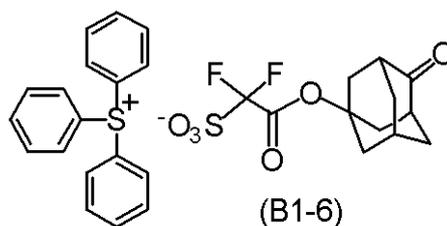
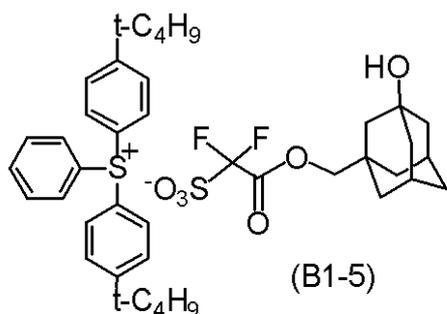
30

【 0 2 1 4 】



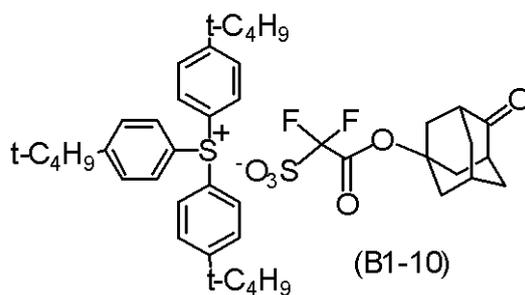
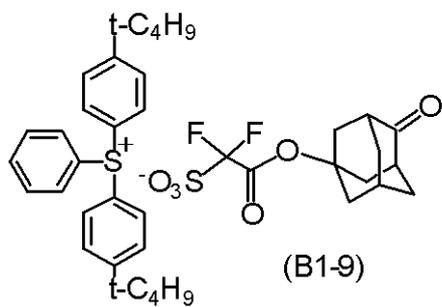
40

【 0 2 1 5 】

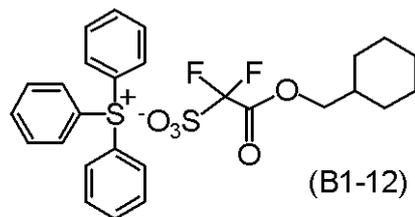
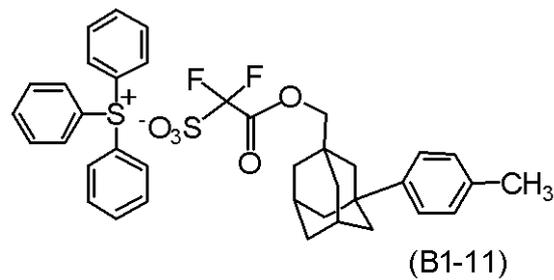


10

【 0 2 1 6 】

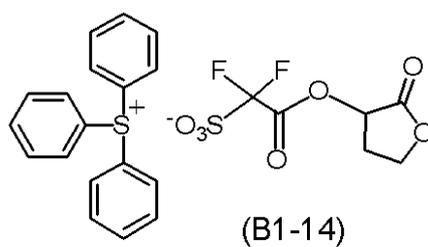
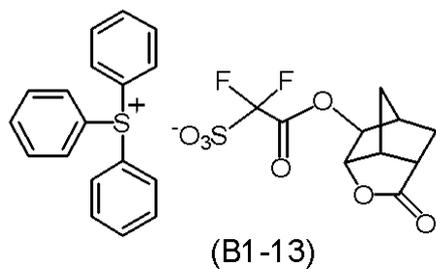


20

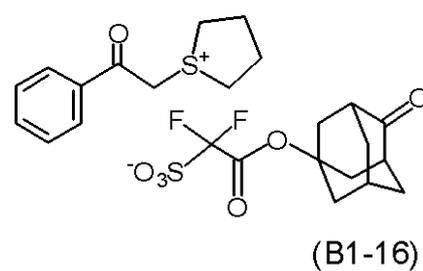
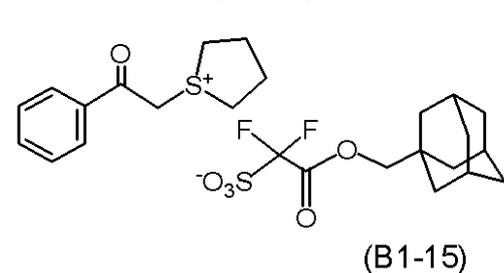


30

【 0 2 1 7 】

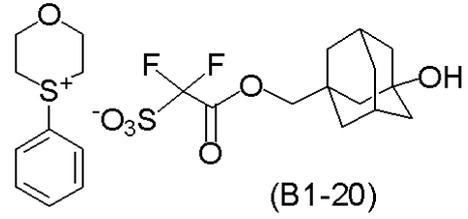
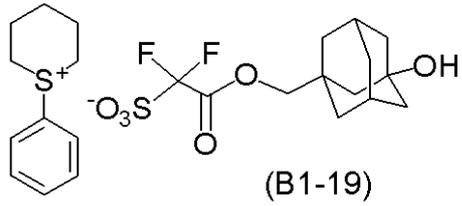
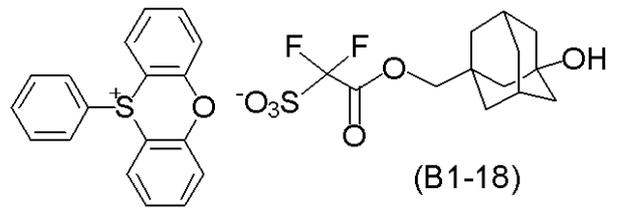
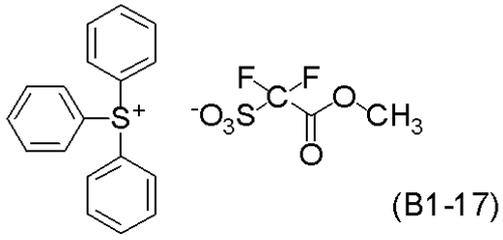


40

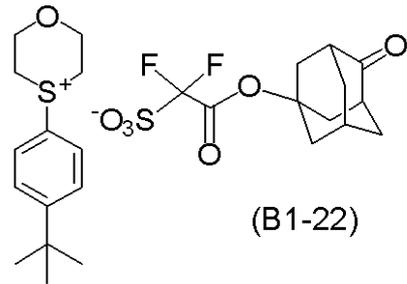
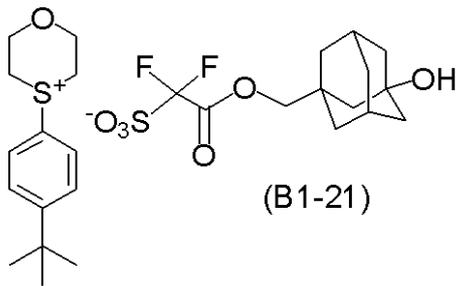


【 0 2 1 8 】

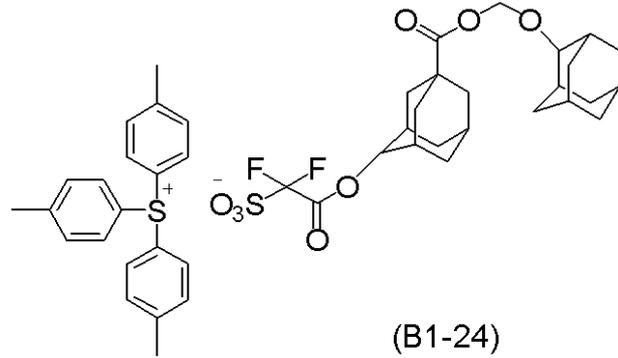
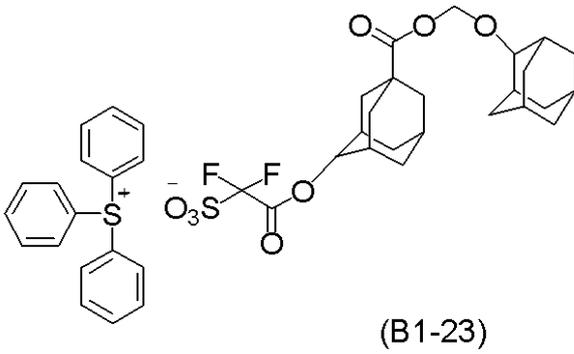
50



10

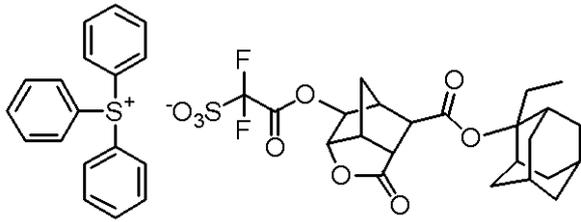


20

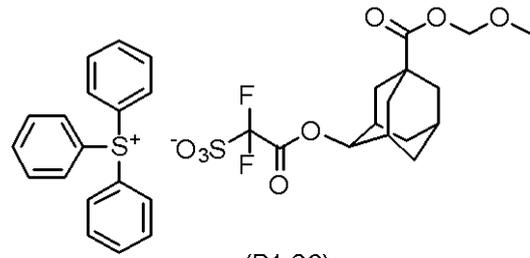


30

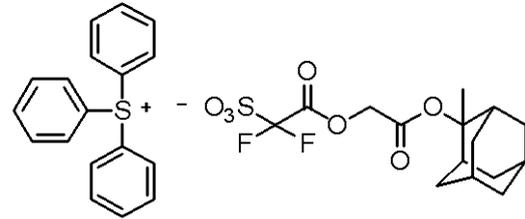
【 0 2 1 9 】



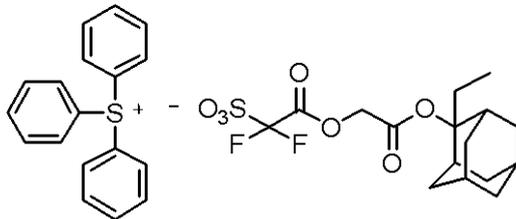
(B1-25)



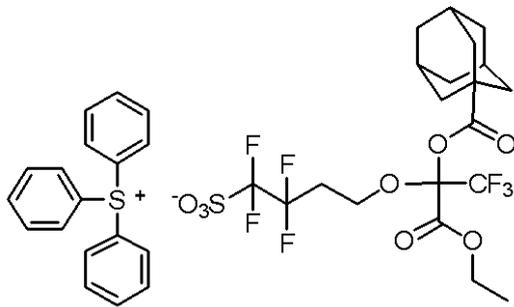
(B1-26)



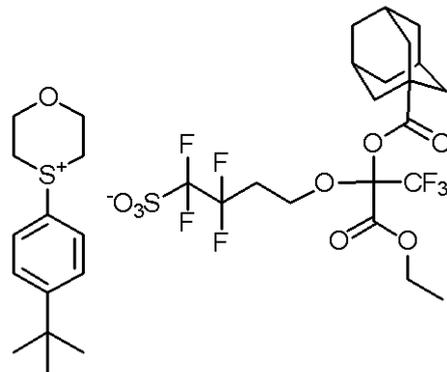
(B1-27)



(B1-28)



(B1-29)



(B1-30)

10

20

30

40

50

【0220】

酸発生剤 (B1) の含有率は、酸発生剤 (B) の総量に対して、30質量%以上100質量%以下が好ましく、50質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に酸発生剤 (B1) のみであることがさらに好ましい。

酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A1) 100質量部に対して、好ましくは1質量部以上 (より好ましくは3質量部以上)、好ましくは30質量部以下 (より好ましくは25質量部以下) である。本発明のレジスト組成物は、酸発生剤 (B) の1種を単独で含有してもよく、複数種を含有してもよい。

【0221】

溶剤 (E)

溶剤 (E) の含有率は、通常、レジスト組成物中90質量%以上、好ましくは92質量%以上、より好ましくは94質量%以上であり、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。

【0222】

溶剤 (E) としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピル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； ϵ -ブチロラクトン等の環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤 (E) の1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

【 0 2 2 3 】

クエンチャー (C)

本発明のレジスト組成物は、クエンチャー (C) を含有していてもよい。クエンチャー (C) の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、0 . 0 1 ~ 5 質量 % 程度であることが好ましい。

【 0 2 2 4 】

クエンチャー (C) は、塩基性の含窒素有機化合物又は酸発生剤 (B) から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩が挙げられる。塩基性の含窒素有機化合物としては、アミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。

10

【 0 2 2 5 】

含窒素有機化合物

含窒素有機化合物としては、1 - ナフチルアミン、2 - ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2 - , 3 - 又は 4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、N - メチルアニリン、N , N - ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル 〕アミン、トリアイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4 , 4 ' - ジアミノ - 1 , 2 - ジフェニルエタン、4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジエチルジフェニルメタン、2 , 2 ' - メチレンビスアニリン、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、ピリジン、4 - メチルピリジン、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、ピピリジン等が挙げられ、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。

20

30

【 0 2 2 6 】

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レート及びコリン等が挙げられる。

40

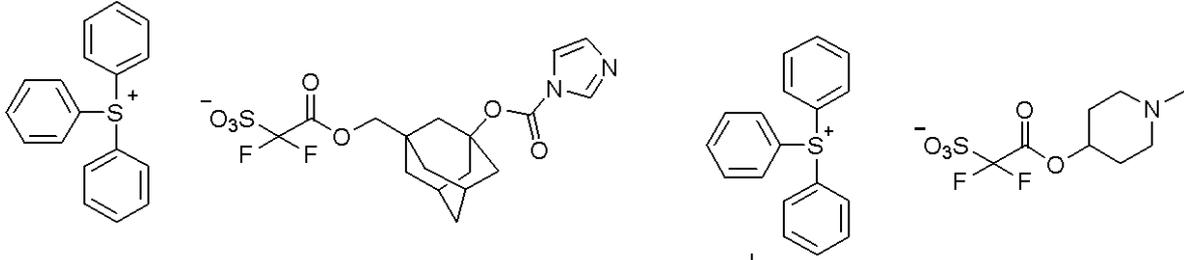
【 0 2 2 7 】

酸性度の弱い塩

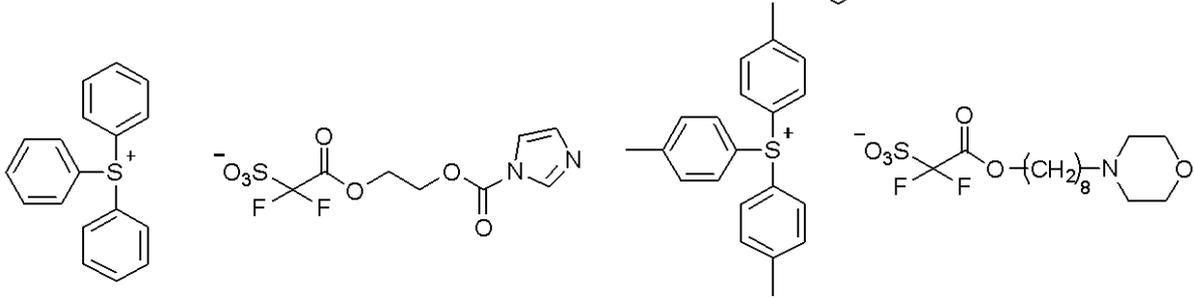
酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩における酸性度は酸解離定数 (p K a) で示される。酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い塩は、該塩から発生する酸の p K a が、通常 - 3 < p K a の塩であり、好ましくは - 1 < p K a < 7 の塩であり、より好ましくは 0 < p K a < 5 の塩である。酸発生剤から発生する酸よりも弱い塩

50

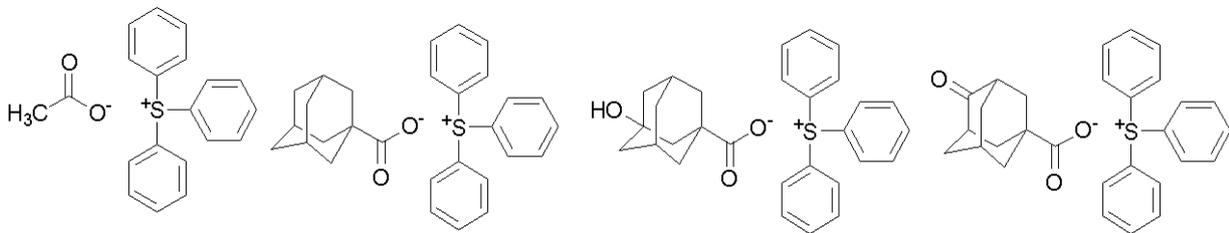
としては、下記式で表される塩、式(D)で表される弱酸分子内塩、並びに特開2012-229206号公報、特開2012-6908号公報、特開2012-72109号公報、特開2011-39502号公報及び特開2011-191745号公報記載の塩が挙げられる。



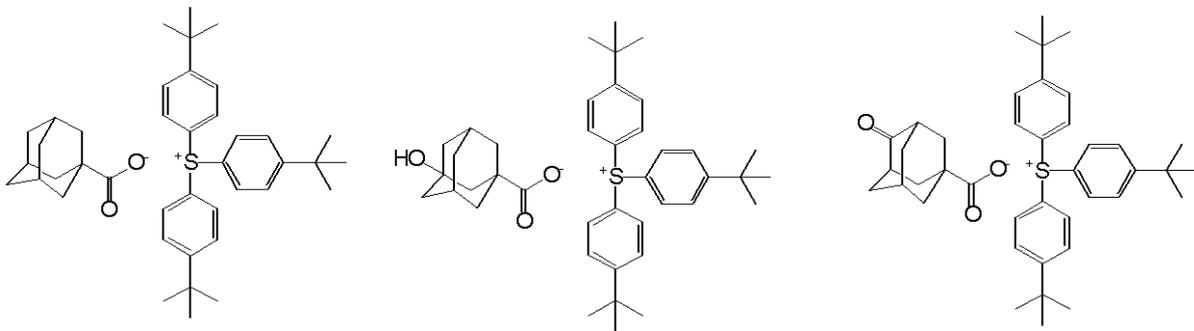
10



20

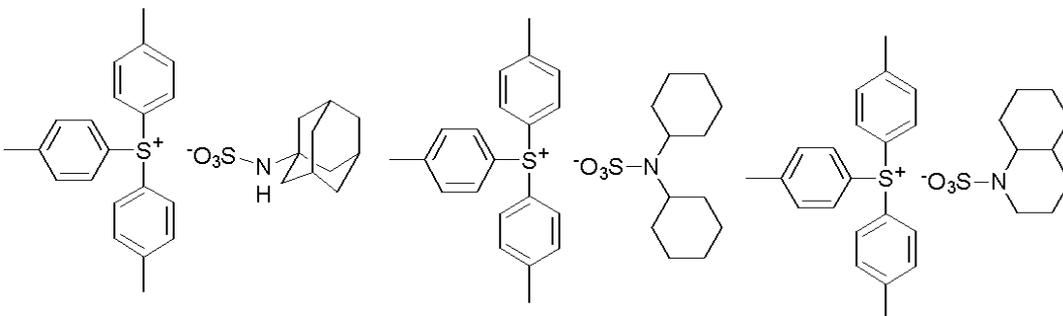


30

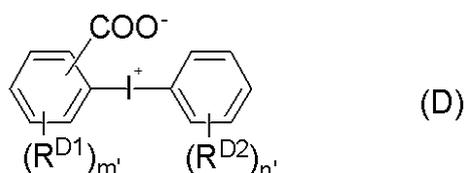


40

【0228】



【0229】



[式 (D) 中、

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

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

10

【 0 2 3 0 】

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

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

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

20

1 価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、アントリル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等のアリール基等が挙げられる。

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

30

【 0 2 3 1 】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

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

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

40

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

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【 0 2 3 2 】

式 (D) においては、 R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子が好ましい。

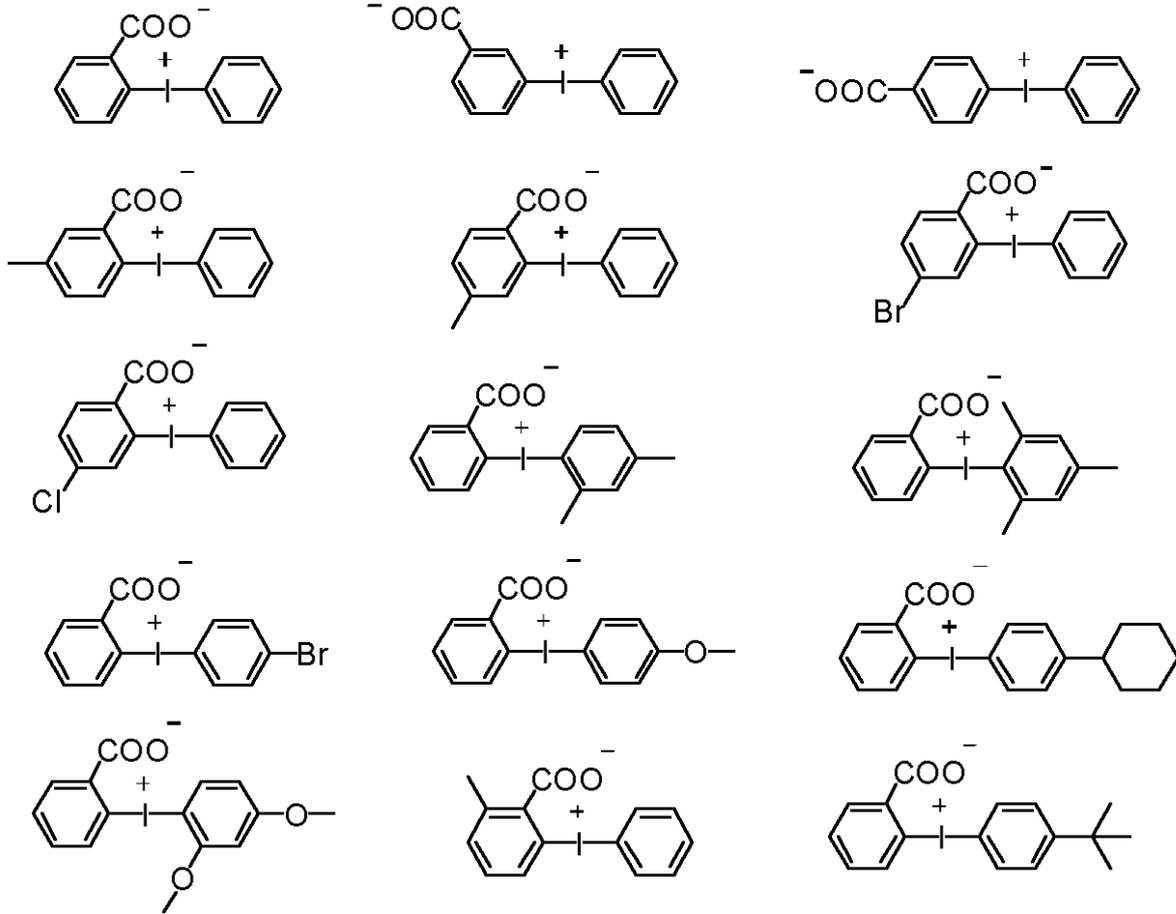
m' 及び n' は、それぞれ独立に、0 ~ 2 の整数が好ましく、0 がより好ましい。 m'

50

が 2 以上の場合、複数の R^{D1} は同一又は相異なり、 n' が 2 以上の場合、複数の R^{D2} は同一又は相異なる。

【0233】

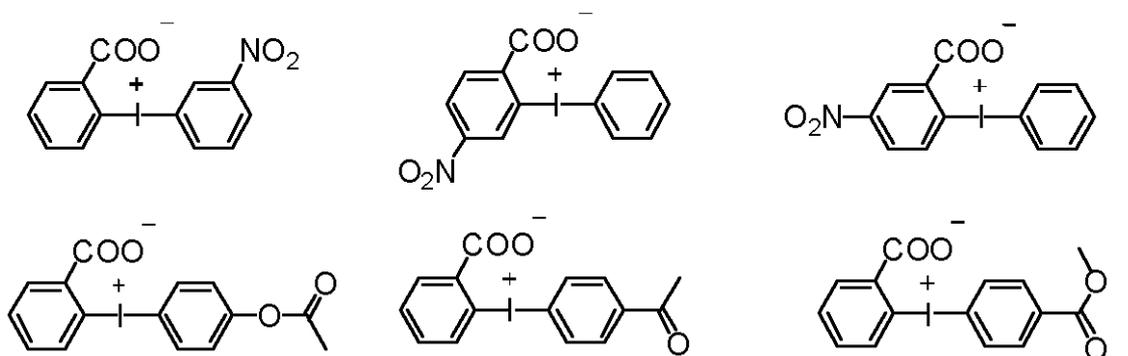
弱酸分子内塩 (D) としては、以下の化合物が挙げられる。



10

20

【0234】



30

40

【0235】

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

【0236】

酸性度の弱い塩、特に弱酸分子内塩 (D) の含有率は、レジスト組成物の固形分中、好ましくは、0.01~5質量%であり、より好ましくは0.01~4質量%であり、特に好ましくは0.01~3質量%である。

【0237】

その他の成分

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、上述の成分以外の成分 (以下「その他の成

50

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。

【0238】

レジスト組成物の調製

本発明のレジスト組成物は、樹脂（A1）、樹脂（A2）及び酸発生剤、並びに、必要に応じて用いられるクエンチャー（C）、樹脂（X）、弱酸分子内塩（D）等の酸性度の弱い塩、溶剤（E）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を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5～24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

10

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

【0239】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

20

【0240】

レジスト組成物を基板上に塗布するには、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。基板としては、シリコンウェハ等の無機基板が挙げられる。レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄してもよいし、基板上に反射防止膜等を形成してもよい。

【0241】

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50～200が好ましく、加熱時間は10～180秒間が好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、1～1.0×10⁵Pa程度が好ましい。

30

【0242】

得られた組成物層に、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。尚、本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光の際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源が電子線の場合は、マスクを用いずに直接描画により露光してもよい。

40

【0243】

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

【0244】

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

50

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

【0245】

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

10

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

【0246】

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

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

20

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

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

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

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

30

【0247】

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。

【0248】

用途

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

40

【実施例】

【0249】

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。

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で下記条件により求めた値である。

装置：HLC-8120GPC型(東ソー社製)

カラム：TSKgel Multipore H_{XL}-M x 3 + guardcolumn(東ソー社製)

50

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100 μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

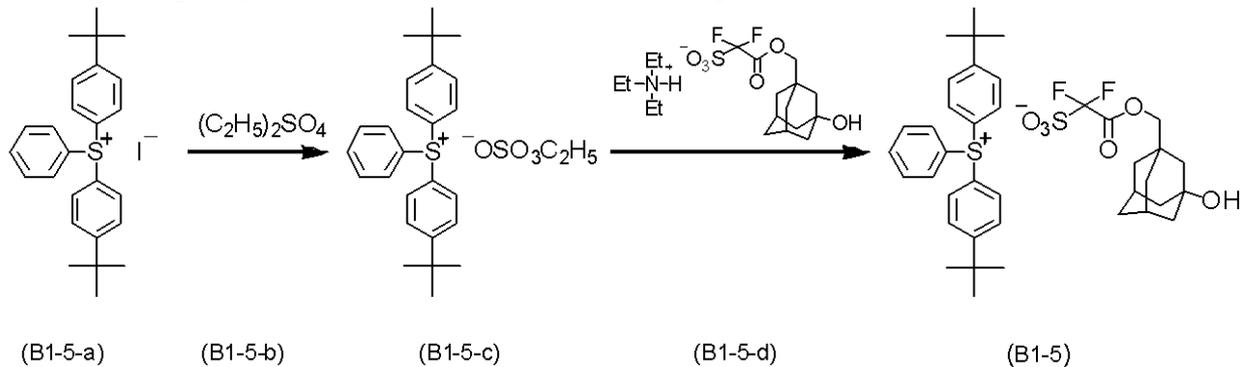
【0250】

また、化合物の構造は、質量分析（LCはAgilent製1100型、MASSはAgilent製LC/MSD型）を用い、分子ピークを測定することで確認した。以下の実施例ではこの分子ピークの値を「MASS」で示す。

10

【0251】

合成例1 [式(B1-5)で表される塩の合成]



20

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、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、さらに、この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、ろ過した。回収されたろ液を濃縮し、得られた残渣に、アセトニトリル125.87部を添加攪拌し、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、上澄み液を除去し、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、ろ過することにより、式(B1-5)で表される塩61.54部を得た。

30

【0252】

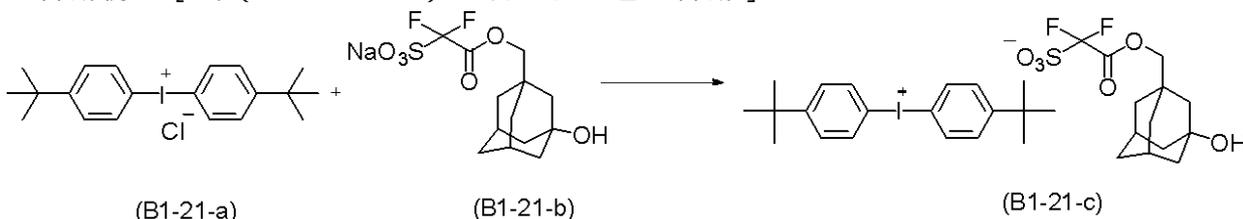
MASS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 375.2

MASS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 339.1

【0253】

合成例2 [式(B1-21)で表される塩の合成]

40



【0254】

特開2008-209917号公報に記載された方法によって得られた式(B1-21-b)で表される化合物30.00部、式(B1-21-a)で表される塩35.50部、クロロホルム100部及びイオン交換水50部を仕込み、23で15時間攪拌した。

50

合物 1 . 7 0 部及びモノクロロベンゼン 4 6 . 8 4 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合液に、二安息香酸銅 (I I) 0 . 1 2 部を添加し、更に、1 0 0 で 3 0 分間攪拌した。得られた反応溶液を濃縮した。得られた残渣に、クロロホルム 5 0 部及びイオン交換水 1 2 . 5 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液して有機層を取り出した。回収された有機層にイオン交換水 1 2 . 5 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 8 回繰り返した。得られた有機層を濃縮した。得られた残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 5 0 部を加えて攪拌し、ろ過することにより、式 (B 1 - 2 2) で表される塩 6 . 8 4 部を得た。

【 0 2 5 9 】

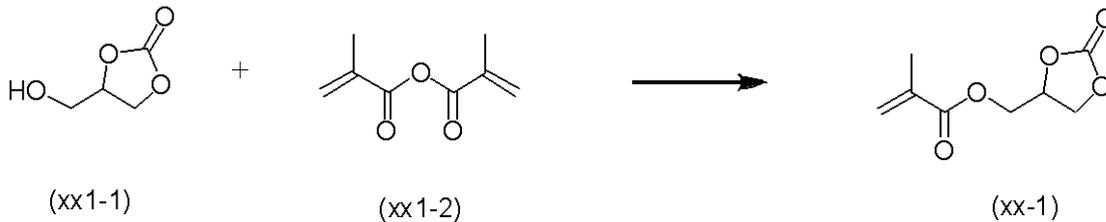
MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 237 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 323 . 0

10

【 0 2 6 0 】

合成例 4 (モノマー (xx-1) の合成)



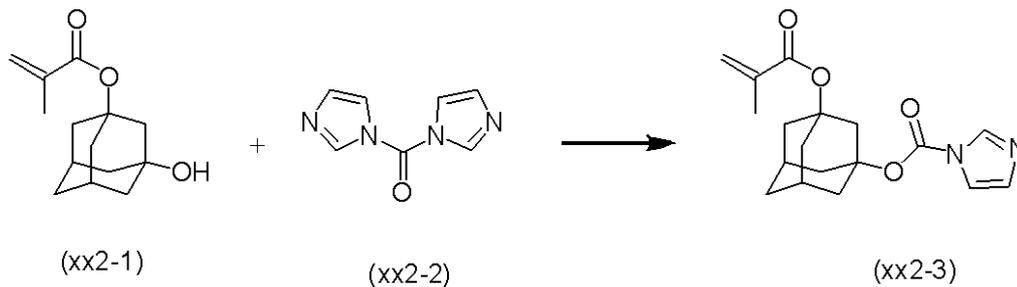
式 (xx1-1) で表される化合物 1 0 . 0 0 部、酢酸エチル 1 0 0 部及びメタクリル酸 1 4 . 3 6 部を、反応器に仕込み、混合した。得られた混合物に、トリエチルアミン 1 0 . 2 8 部を加え、2 3 で 1 8 時間攪拌した。得られた反応溶液に、イオン交換水 4 0 部を加え、分液操作により、有機層を回収した。この水洗の操作をさらに 6 回行った。回収された有機層を濃縮して、式 (xx-1) で表される化合物 1 2 . 6 1 部を得た。

20

MS (質量分析) : 186 . 1 (分子イオンピーク)

【 0 2 6 1 】

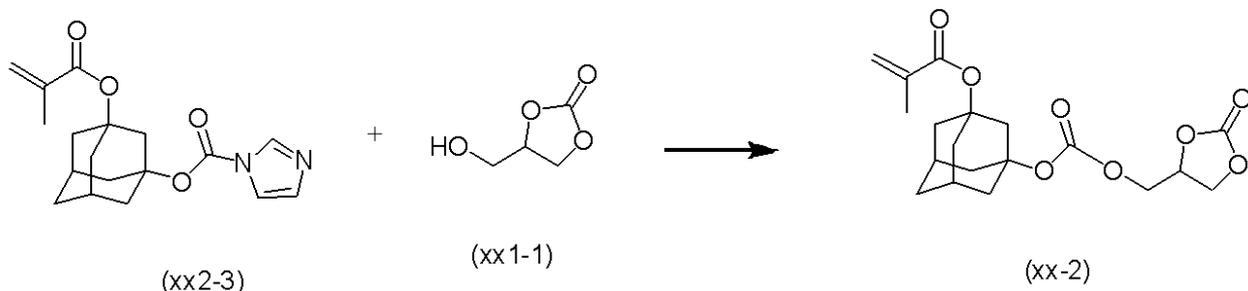
合成例 5 (モノマー (xx-2) の合成)



30

式 (xx2-1) で表される化合物 2 0 . 0 0 部及びクロロホルム 2 4 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、式 (xx2-2) で表される化合物 1 5 . 1 0 部を添加し、6 0 で 1 2 時間攪拌した。得られた反応物に、イオン交換水 6 0 部を添加し、3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を回収した。この水洗の操作を 6 回行った。回収された有機層を濃縮することにより、式 (xx2-3) で表される化合物 2 7 . 0 0 部を得た。

40



式 (xx2-3) で表される化合物 2 5 . 4 9 部、式 (xx1-1) で表される化合物 9 . 0 0 部及びクロロホルム 2 0 0 部を仕込み、2 3 で 3 時間攪拌した。得られた反応

50

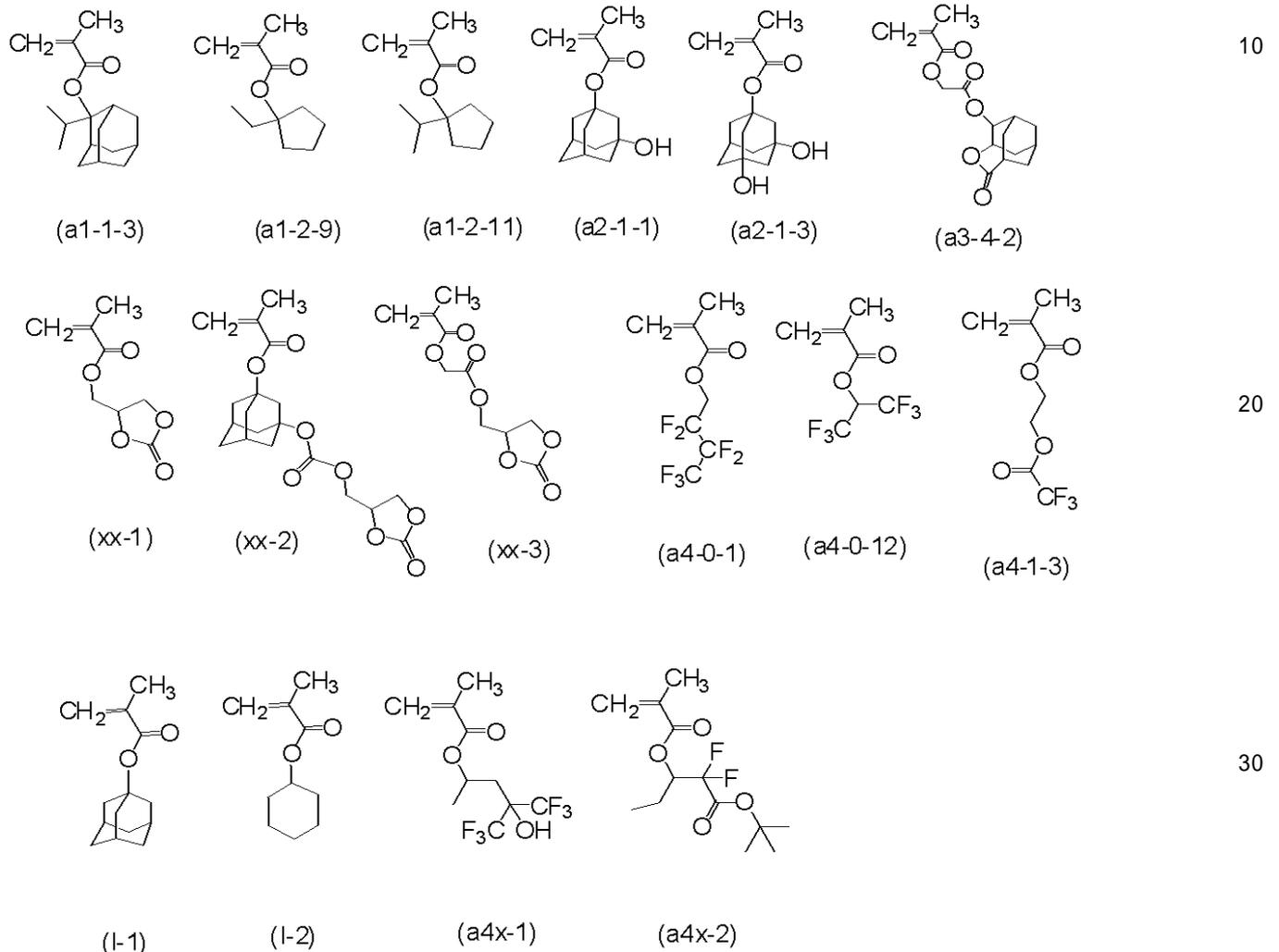
マスに、シュウ酸 0.5 部をイオン交換水 50 部に溶解した水溶液を添加攪拌し、分液した。回収された有機層に、イオン交換水 50 部を添加攪拌し、分液した。この水洗操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 (xx-2) で表される化合物 28.98 部を得た。

MS (質量分析) : 380.2 (分子イオンピーク)

【0262】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物 (モノマー) を下記に示す。

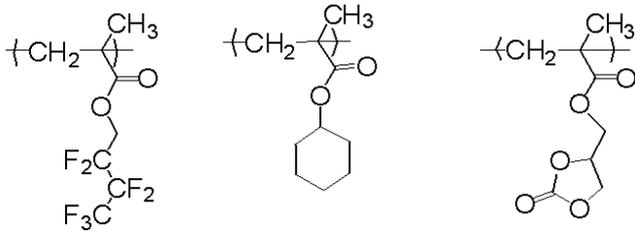


以下、これらのモノマーを式番号に応じて「モノマー (a1-1-3)」等という。

【0263】

実施例 1 [樹脂 A1-1 の合成]

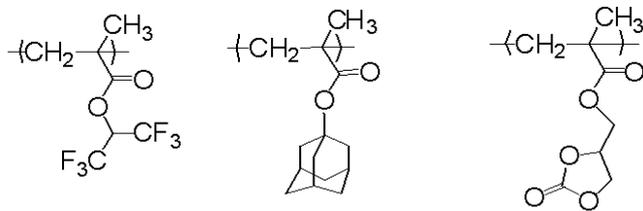
モノマーとして、モノマー (a4-0-1)、モノマー (I-2) 及びモノマー (xx-1) を用い、そのモル比 [モノマー (a4-0-1) : モノマー (I-2) : モノマー (xx-1)] が 50 : 35 : 15 となるように混合し、全モノマー量の 1.2 質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.85 mol% 及び 2.55 mol% 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 1.4×10^4 の樹脂 A1-1 を収率 78% 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。



【 0 2 6 4 】

実施例 2〔樹脂 A 1 - 2 の合成〕

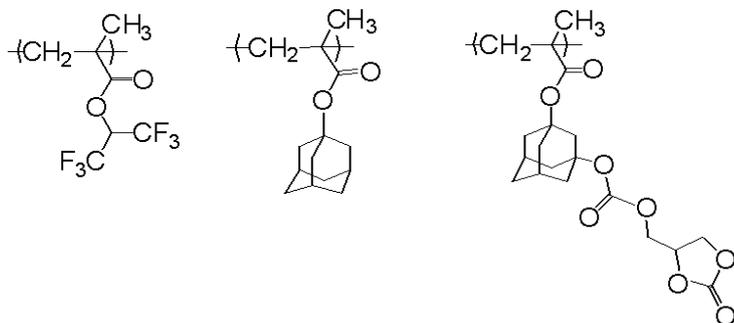
モノマーとして、モノマー (a 4 - 0 - 1 2)、モノマー (I - 1) 及びモノマー (x x - 1) を用い、そのモル比〔モノマー (a 4 - 0 - 1 2) : モノマー (I - 1) : モノマー (x x - 1)〕が 5 0 : 4 5 : 5 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 2 質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、 0 . 8 5 m o l % 及び 2 . 5 5 m o l % 添加し、これらを 7 5 °C 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、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 $1 . 3 \times 1 0 ^ 4$ の樹脂 A 1 - 2 を収率 7 8 % で得た。この樹脂 A 1 - 2 は、以下の構造単位を有するものである。



【 0 2 6 5 】

実施例 3〔樹脂 A 1 - 3 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a 4 - 0 - 1 2)、モノマー (I - 1) 及びモノマー (x x - 2) を用い、そのモル比〔モノマー (a 4 - 0 - 1 2) : モノマー (I - 1) : モノマー (x x - 2)〕が 5 0 : 4 5 : 5 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 2 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。得られた溶液に、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 . 8 5 m o l % 及び 2 . 5 5 m o l % 添加し、これらを 7 5 °C 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、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 $1 . 2 \times 1 0 ^ 4$ の樹脂 A 1 - 3 を収率 7 0 % で得た。この樹脂 A 1 - 3 は、以下の構造単位を有するものである。



【 0 2 6 6 】

実施例 4〔樹脂 A 1 - 4 の合成〕

10

20

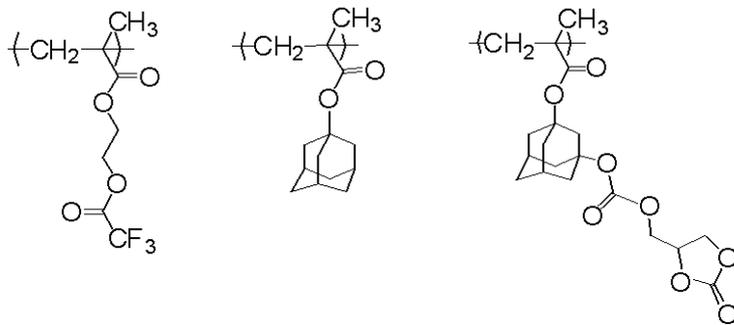
30

40

50

モノマーとして、モノマー(a 4 - 1 - 3)、モノマー(I - 1)及びモノマー(x x - 2)を用い、そのモル比〔モノマー(a 4 - 1 - 3)：モノマー(I - 1)：モノマー(x x - 2)〕が50：45：5となるように混合し、全モノマー量の1.2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。得られた溶液に、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、0.85 mol%及び2.55 mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 1.3×10^4 の樹脂A 1 - 4を収率65%で得た。この樹脂A 1 - 4は、以下の構造単位を有するものである。

10



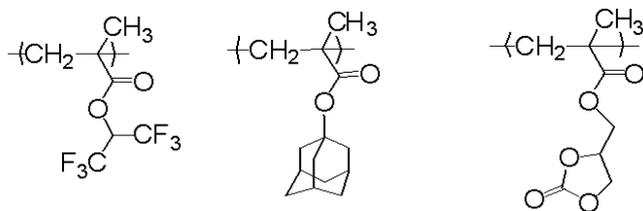
20

【0267】

実施例5〔樹脂A 1 - 5の合成〕

モノマーとして、モノマー(a 4 - 0 - 12)、モノマー(I - 1)及びモノマー(x x - 1)を用い、そのモル比〔モノマー(a 4 - 0 - 12)：モノマー(I - 1)：モノマー(x x - 1)〕が50：45：5となるように混合し、全モノマー量の1.2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。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1 mol%及び3 mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 8.5×10^3 の樹脂A 1 - 5を収率82%で得た。この樹脂A 1 - 5は、以下の構造単位を有するものである。

30



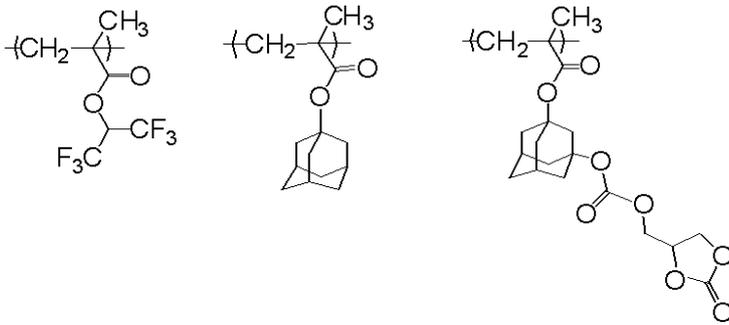
40

【0268】

実施例6〔樹脂A 1 - 6の合成〕

モノマーとして、モノマー(a 4 - 0 - 12)、モノマー(I - 1)及びモノマー(x x - 2)を用い、そのモル比〔モノマー(a 4 - 0 - 12)：モノマー(I - 1)：モノマー(x x - 2)〕が50：45：5となるように混合し、全モノマー量の1.2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。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1 mol%及び3 mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 8.2×10^3 の樹脂A 1 - 6を収率75%で得た。この樹脂A 1 - 6は、以下の構造単位を有するものである。

50



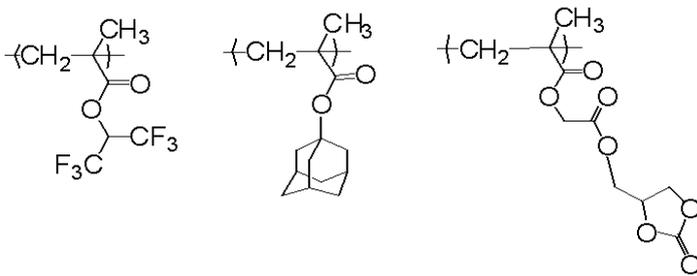
【0269】

10

実施例7〔樹脂A1-7の合成〕

モノマーとして、モノマー(a4-0-12)、モノマー(I-1)及びモノマー(x-x-3)を用い、そのモル比〔モノマー(a4-0-12)：モノマー(I-1)：モノマー(x-x-3)〕が50：45：5となるように混合し、全モノマー量の1.2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。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリバルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 8.2×10^3 の樹脂A1-7を収率75%で得た。この樹脂A1-7は、以下の構造単位を有するものである。

20



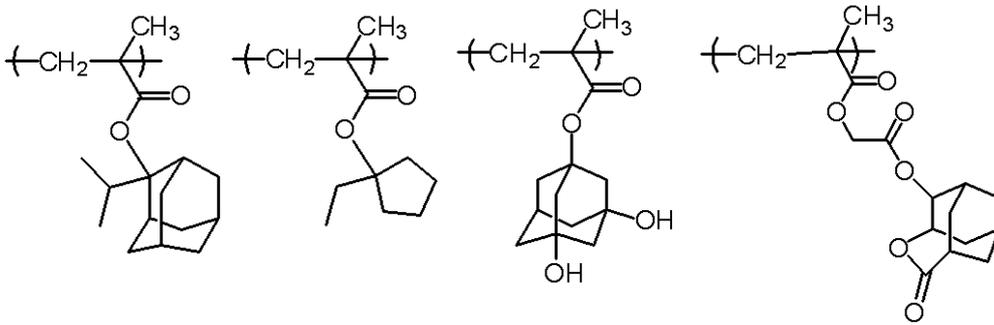
【0270】

30

合成例6〔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)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-4-2)〕が45：14：2.5：38.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。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/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 7.6×10^3 の樹脂A2-1(共重合体)を収率68%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る。

40



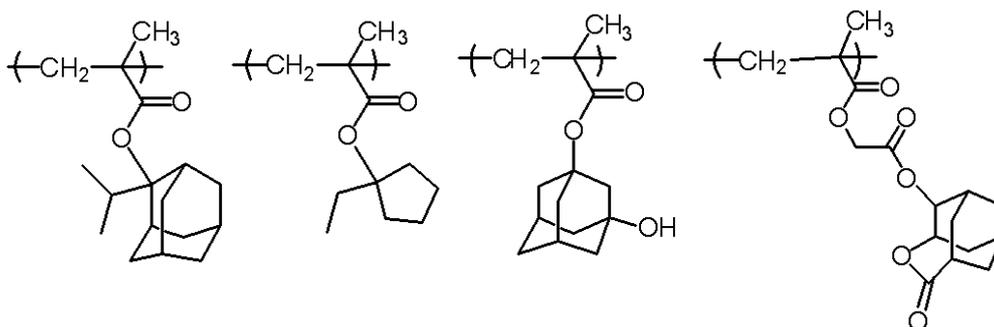
【0271】

10

合成例7〔樹脂A2-2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(a2-1-1)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-4-2)〕が45：14：2.5：38.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。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/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 7.9×10^3 の樹脂A2-2(共重合体)を収率67%で得た。この樹脂A2-2は、以下の構造単位を有するものである。

20



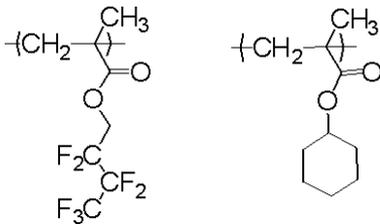
30

【0272】

合成例8〔樹脂A1X-1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a4-0-1)及びモノマー(I-2)を用い、そのモル比〔モノマー(a4-0-1)：モノマー(I-2)〕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。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.9mol%及び2.7mol%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、メタノールに注いでリバルブし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 1.2×10^4 の樹脂A1X-1を収率90%で得た。この樹脂A1X-1は、以下の構造単位を有するものである。

40

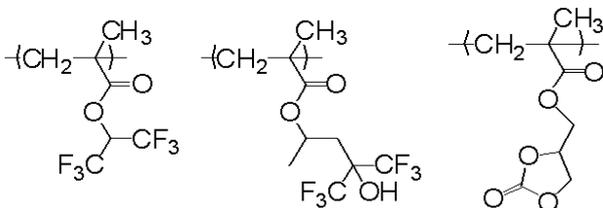


【0273】

合成例9〔樹脂A1X-2の合成〕

モノマーとして、モノマー(a4-0-12)、モノマー(a4x-1)及びモノマー(x x-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a4-0-12)：モノマー(a4x-1)：モノマー(x x-1)〕が42：29：29となるように混合し、全モノマー量の1.2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。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 7.6×10^3 の樹脂A1X-2を収率65%で得た。この樹脂A1X-2は、以下の構造単位を有するものである。

10



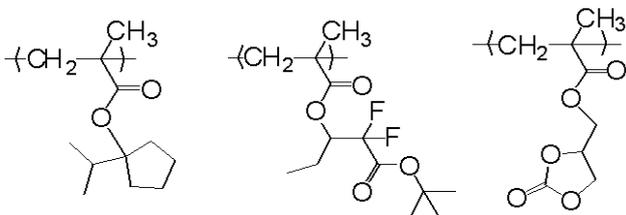
20

【0274】

合成例10〔樹脂A1X-3の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-2-11)、モノマー(a4x-2)及びモノマー(x x-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-2-11)：モノマー(a4x-2)：モノマー(x x-1)〕が60：25：15となるように混合し、全モノマー量の1.2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。得られた溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 6.9×10^3 の樹脂A1X-3を収率60%で得た。この樹脂A1X-3は、以下の構造単位を有するものである。

30



40

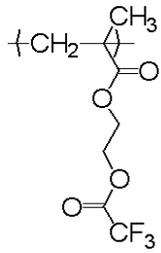
【0275】

合成例11〔樹脂A1X-4の合成〕

モノマーとして、モノマー(a4-1-3)を用い、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。得られた溶液に、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、0.85mol%及び2.55mol%添加し、こ

50

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、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 1.2×10^4 の樹脂 A1X-4 を収率77%で得た。この樹脂 A1X-4 は、以下の構造単位を有するものである。



10

【0276】

<レジスト組成物の調製>

以下に示す成分の各々を表1に示す質量部で溶剤に溶解し、さらに孔径0.2 μm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。調製したレジスト組成物を30 で3週間保存した後、レジスト特性評価を行った。

【0277】

【表 1】

リスト組成物	樹脂	酸発生剤	弱酸分子内塩 (D)	PB/PEB
組成物 1	A1-1/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 2	A1-1/A2-1 =0.7/10部	B1-5/B1-22 =0.4/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 3	A1-2/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 4	A1-3/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 5	A1-4/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 6	A1-5/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 7	A1-6/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 8	A1-7/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 9	A1-5/A2-2 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 10	A1-6/A2-2 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 11	A1-7/A2-2 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
比較組成物 1	A1X-1/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
比較組成物 2	A1X-2/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
比較組成物 3	A1X-3/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
比較組成物 4	A1X-4/A2-1 =0.7/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C

10

20

30

【0278】

< 樹脂 >

A1-1 ~ A1-7 : 樹脂 A1-1 ~ 樹脂 A1-7

A2-1、A2-2、A1X-1 ~ A1X-4 : 樹脂 A2-1、樹脂 A2-2、樹脂 A1X-1 ~ 樹脂 A1X-4

40

< 酸発生剤 >

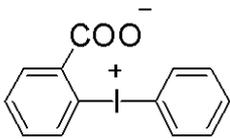
B1-5 : 式 (B1-5) で表される塩

B1-21 : 式 (B1-21) で表される塩

B1-22 : 式 (B1-22) で表される塩

< 弱酸分子内塩 (D) >

D1 : (東京化成工業 (株) 製)



< 溶剤 >

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

【0279】

<レジストパターンの製造及びその評価>

12インチのシリコンウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [ARC-29; 日産化学(株)製] を塗布して、205℃、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥(プリベーク)後の組成物層の膜厚が100nmとなるようにスピコートした。塗布後、このシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベークして、シリコンウェハ上に組成物層を形成した。

シリコンウェハ上に形成された組成物層に、液浸露光用ArFエキシマレーザステッパー [XT:1900Gi; ASML社製、NA=1.35、Annular illumination、NA=0.85、NA=0.65、XY-pol.照明] で、トレンチパターン(ピッチ120nm/トレンチ幅40nm)を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表1の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行った。次いで、このシリコンウェハ上の組成物層を、現像液として酢酸ブチル(東京化成工業(株)製)を用いて、23℃で20秒間ダイナミックディスプレイ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。

【0280】

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

【0281】

<ラインエッジラフネス評価(LER)>

得られたレジストパターンについて、壁面の凹凸の振れ幅を走査型電子顕微鏡で観察測定した。この振れ幅が、

3nm以下であるものを、

3nmを超えるものをxとした。結果を表2に示す。括弧内の数値は、振れ幅(nm)を示す。

【0282】

<欠陥評価>

液浸露光用ArFエキシマレーザステッパー [XT:1900Gi; ASML社製、NA=1.35、3/4 Annular illumination、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、線幅40nm)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。

【0283】

10

20

30

40

【表 2】

	レジスト組成物	LER	欠陥
実施例 8	組成物 1	○(2.88)	380
実施例 9	組成物 2	○(2.87)	360
実施例 10	組成物 3	○(2.83)	290
実施例 11	組成物 4	○(2.85)	250
実施例 12	組成物 5	○(2.94)	590
実施例 13	組成物 6	○(2.78)	290
実施例 14	組成物 7	○(2.75)	240
実施例 15	組成物 8	○(2.77)	280
実施例 16	組成物 9	○(2.76)	270
実施例 17	組成物 10	○(2.72)	220
実施例 18	組成物 11	○(2.75)	260
比較例 1	比較組成物 1	×(3.01)	980
比較例 2	比較組成物 2	×(3.48)	5860
比較例 3	比較組成物 3	×(3.27)	1820
比較例 4	比較組成物 4	×(3.14)	1480

10

【0284】

20

上記の結果から、本発明の樹脂及びレジスト組成物によれば、保存安定性（欠陥、ラインエッジラフネス）が良好であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0285】

本発明の樹脂及びレジスト組成物は、保存安定性（欠陥、ラインエッジラフネス）が良好であり、半導体の微細加工に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H125 AF11P AF16P AF18P AF27P AF38P AF41P AF70P AH12 AH17 AH19
AH24 AH29 AJ14X AJ64X AJ65X AJ66X AJ69X AM22P AM23P AM27P
AM91P AM99P AN38P AN39P AN45P AN54P BA02P BA26P CA12 CB09
CC01 CC15 FA03 FA05
2H197 AA12 CA07 CA08 CA09 CA10 CE01 GA01 HA03 JA22 JA24
4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S BA03R BA11R BA11S BA15P BA15R BA15S
BA22R BB18P BC03Q BC04Q BC09P BC09Q BC09R BC53S BC60R CA05
CA06 DA01 JA38

【要約の続き】

【選択図】なし