

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6287439号
(P6287439)

(45) 発行日 平成30年3月7日(2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日(2018.2.16)

(51) Int.Cl.

F I

G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	503A
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/004	501
C07C 309/19	(2006.01)	G03F 7/039	601
C07D 327/06	(2006.01)	C07C 309/19	
		C07D 327/06	

請求項の数 6 (全 78 頁)

(21) 出願番号 特願2014-63283 (P2014-63283)
 (22) 出願日 平成26年3月26日(2014.3.26)
 (65) 公開番号 特開2014-224991 (P2014-224991A)
 (43) 公開日 平成26年12月4日(2014.12.4)
 審査請求日 平成29年1月5日(2017.1.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-87179 (P2013-87179)
 (32) 優先日 平成25年4月18日(2013.4.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (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
 (72) 発明者 吉田 昌史
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内

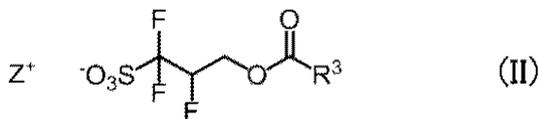
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

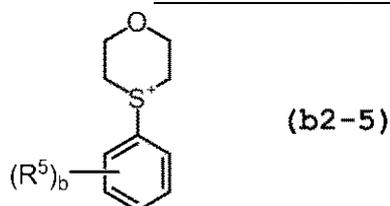
酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂、カルボン酸オニウム塩及び式(II)で表される酸発生剤を含有するレジスト組成物。



[式(II)中、

R³ は、炭素数1~24の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -CH₂- は、
 -O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

Z⁺ は、式(b2-5)で表されるカチオンを表す。



[式(b2-5)中、R⁵ は、炭素数1~12のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる -CH₂- は、
 -O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。b は、0~3の整数

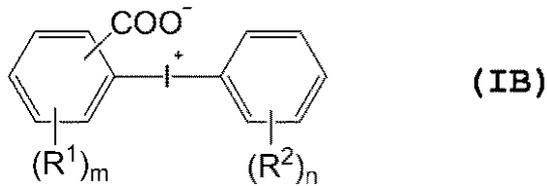
10

20

を表す。bが2以上のとき、複数のR⁵は同一又は相異なる。】】

【請求項2】

カルボン酸オニウム塩が、式(IB)で表される塩である請求項1記載のレジスト組成物。



【式(IB)中、

R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素数1~12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R¹は同一又は相異なり、nが2以上の場合、複数のR²は同一又は相異なる。】

【請求項3】

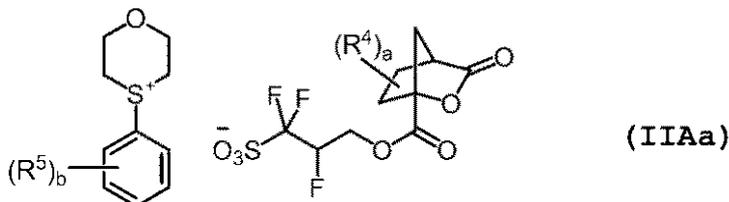
R⁵が、炭素数1~6のアルキル基である請求項1又は2に記載のレジスト組成物。

【請求項4】

(1) 請求項1~3のいずれか一項記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
 (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
 (3) 組成物層に露光する工程、
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び
 (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、
 を含むレジストパターンの製造方法。

【請求項5】

式(IIAa)で表される酸発生剤。



【式(IIAa)中、R⁴は、炭素数1~4のアルキル基を表す。aは、0~3の整数を表す。R⁵は、炭素数1~12のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。bは、0~3の整数を表す。bが2以上のとき、複数のR⁵は同一又は相異なる。】

【請求項6】

R⁵が、炭素数1~6のアルキル基である請求項5に記載の酸発生剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

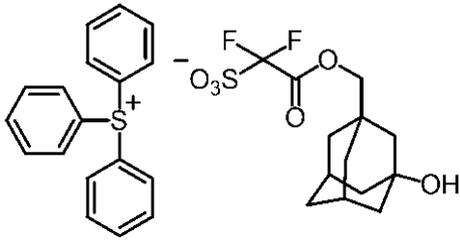
特許文献1には、樹脂と、式(B1-3)で表される塩と、2,6-ジイソプロピルアニリンとを含有するレジスト組成物が記載されている。

10

20

30

40



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

【特許文献1】特開2006-257078号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

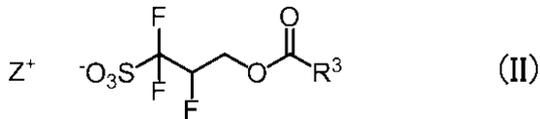
樹脂と、式(B1-3)で表される塩と、2,6-ジイソプロピルアニリンとを含有するレジスト組成物によって形成されたレジストパターンにおいては、CD均一性(CDU)が必ずしも満足できない場合があった。

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂、カルボン酸オニウム塩及び式(II)で表される酸発生剤を含有するレジスト組成物。

20



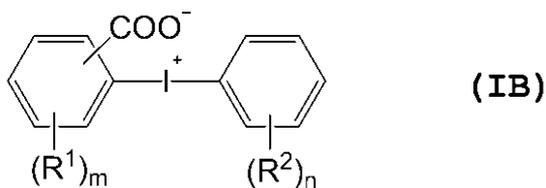
〔式(II)中、

R³は、炭素数1~24の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

〔2〕カルボン酸オニウム塩が、式(IB)で表される塩である〔1〕記載のレジスト組成物。

30



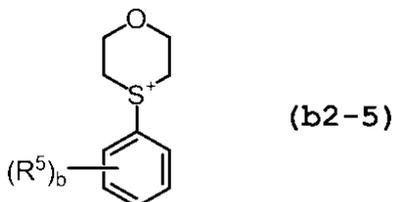
〔式(IB)中、

R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素数1~12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。

40

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R¹は同一又は相異なり、nが2以上の場合、複数のR²は同一又は相異なる。]

〔3〕式(II)におけるZ⁺が、式(b2-5)で表されるカチオンである〔1〕又は〔2〕記載のレジスト組成物。



50

[式(b2-5)中、 R^5 は、炭素数1~12のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。bは、0~3の整数を表す。bが2以上のとき、複数の R^5 は同一又は相異なる。]

[4] R^5 が、炭素数1~6のアルキル基である[3]に記載のレジスト組成物。

[5](1)[1]~[4]のいずれか一項記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2)塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

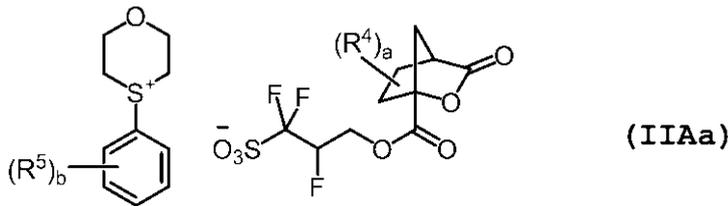
(3)組成物層に露光する工程、

(4)露光後の組成物層を加熱する工程及び

(5)加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

[6]式(IIAa)で表される酸発生剤。



[式(IIAa)中、 R^4 は、炭素数1~4のアルキル基を表す。aは、0~3の整数を表す。 R^5 は、炭素数1~12のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。bは、0~3の整数を表す。bが2以上のとき、複数の R^5 は同一又は相異なる。]

[7] R^5 が、炭素数1~6のアルキル基である[6]に記載の酸発生剤。

【発明の効果】

【0006】

本発明のレジスト組成物によれば、CD均一性(CDU)に優れるレジストパターンを製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

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

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

【0008】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある。)、カルボン酸オニウム塩及び式(II)で表される酸発生剤(以下「酸発生剤(II)」という場合がある。)を含有する。

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、塩基性化合物(C)を含有していてもよい。

【0009】

樹脂(A)

樹脂(A)は、酸不安定基を有する構造単位(以下「構造単位(a)」という場合がある)を含む。さらに、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

10

20

30

40

50

合がある)等を含んでいてもよい。

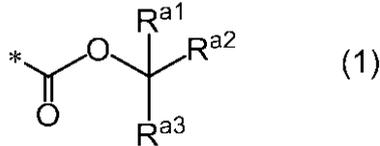
本明細書において、「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸との接触により該脱離基が脱離して、親水性基(例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基)を形成する基を意味する。

【0010】

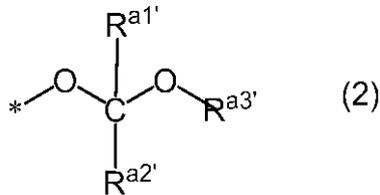
構造単位(a)

構造単位(a)は、上述したように「酸不安定基」を有する構造単位であり、このような構造単位(a)を含むことにより、樹脂(A)は、酸の作用により分解し、酢酸ブチル又は2-ヘプタノンへの溶解性が減少する特性を有することが好ましい。

酸不安定基としては、例えば、式(1)で表される基、式(2)で表される基等が挙げられる。



[式(1)中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基又は炭素数3~20の脂環式炭化水素基を表すか、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して炭素数2~20の2価の炭化水素基を形成する。*は結合手を表す。]

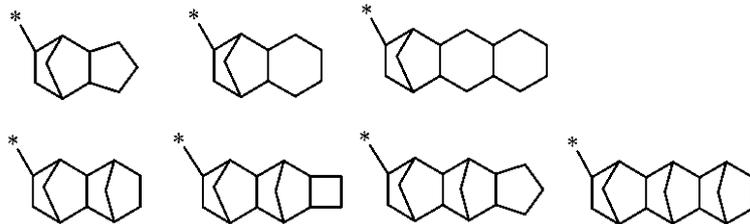


[式(2)中、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$ は、炭素数1~20の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合して炭素数2~20の2価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該2価の炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又は硫黄原子で置き換わってもよい。*は結合手を表す。]

【0011】

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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

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



アルキル基と脂環式炭化水素基とを組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等が挙げられる。

【0012】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して2価の炭化水素基を形成する場合の $-C(R^{a1})(R^{a2})$

10

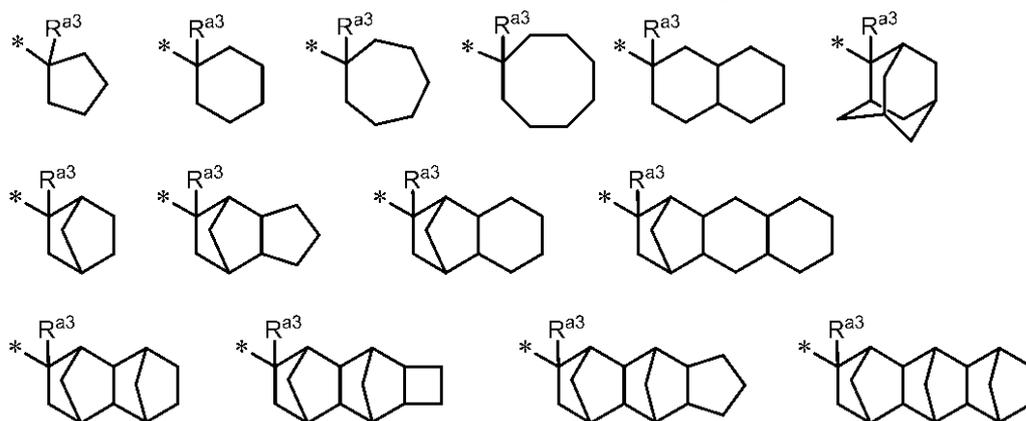
20

30

40

50

) (R^{a3}) としては、例えば、下記の基が挙げられる。2 価の炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。* は - O - との結合手を表す。



10

【0013】

式 (1) で表される基としては、例えば、1, 1 - ジアルキルアルコキシカルボニル基 (式 (1) 中において R^{a1} ~ 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

20

【0014】

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

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

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

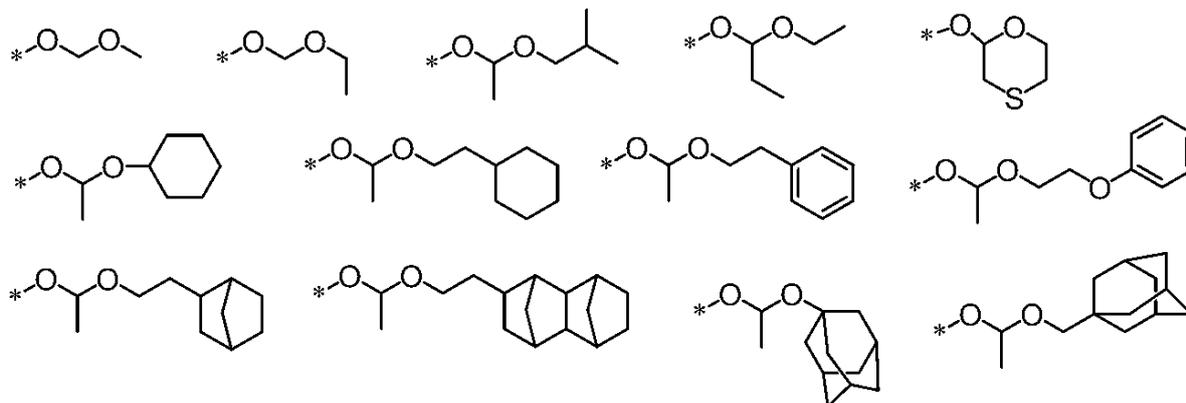
$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が互いに結合して形成する 2 価の炭化水素基としては、例えば、 $R^{a1'}$ ~ $R^{a3'}$ の炭化水素基から水素原子を 1 個取り去った基が挙げられる。

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。

【0015】

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



40

【0016】

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

50

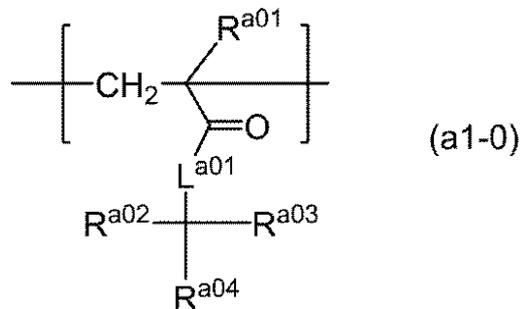
【 0 0 1 7 】

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

【 0 0 1 8 】

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。

【 0 0 1 9 】



[式（a1-0）中、

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

R^{a01} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

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

【 0 0 2 0 】

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

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

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

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

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

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

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} が、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であるか、又は、 R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} のうちの 2 つが、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアル

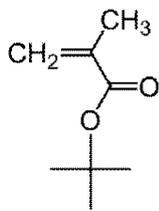
キル基であり、残りの1つが、炭素数5～12の脂環式炭化水素基であることがより好ましい。

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

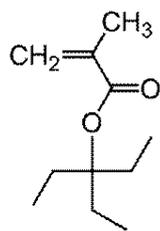
【0021】

構造単位(a1-0)を導くモノマー(以下、「モノマー(a1-0)」という場合がある。)としては、式(a1-0-1)～式(a1-0-12)で表されるモノマー及び式(a1-0-1)～式(a1-0-12)中のメタクリロイル基がアクリロイル基に代

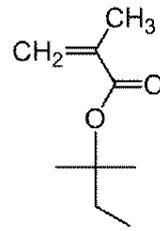
10



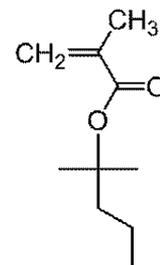
(a1-0-1)



(a1-0-2)

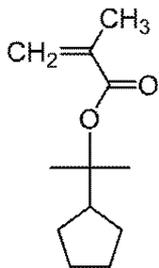


(a1-0-3)

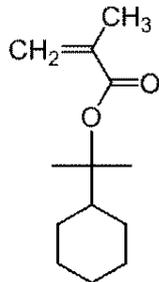


(a1-0-4)

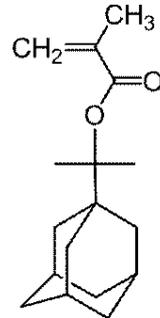
20



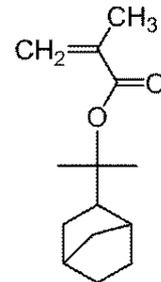
(a1-0-5)



(a1-0-6)



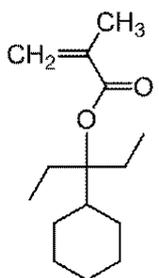
(a1-0-7)



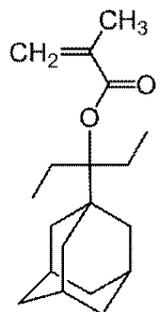
(a1-0-8)

30

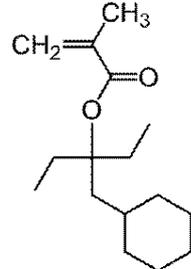
【0022】



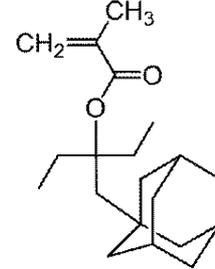
(a1-0-9)



(a1-0-10)



(a1-0-11)



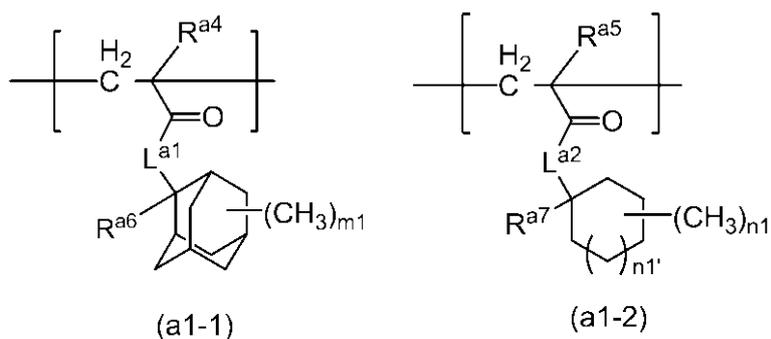
(a1-0-12)

40

【0023】

樹脂(A)が構造単位(a1-0)を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、好ましくは1～70モル%であり、より好ましくは3～65モル%である。

【0024】



[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、
 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。
 R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。
 R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。
 $m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。
 $n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。
 $n1'$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

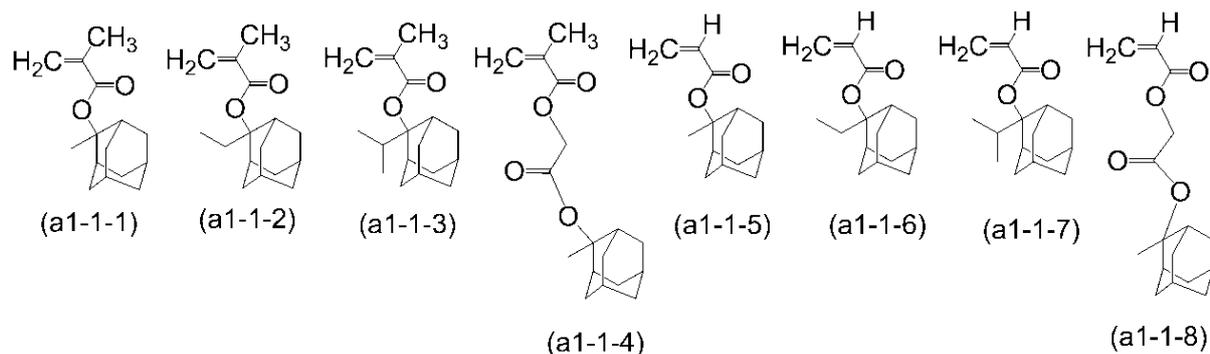
10

【 0 0 2 5 】
 L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ であり、より好ましくは $-O-$ である。 $k1$ は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。
 R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。
 R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組合わせた基としては、式 (1) の $R^{a1} \sim R^{a3}$ で挙げた基と同様の基が挙げられる。
 R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基は、好ましくは炭素数 6 以下である。
 R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 8 以下の脂環式炭化水素基、より好ましくは 6 以下の脂環式炭化水素基である。
 $m1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。
 $n1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。
 $n1'$ は好ましくは 0 又は 1 である。

20

30

【 0 0 2 6 】
モノマー (a 1 - 1) としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 8) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。

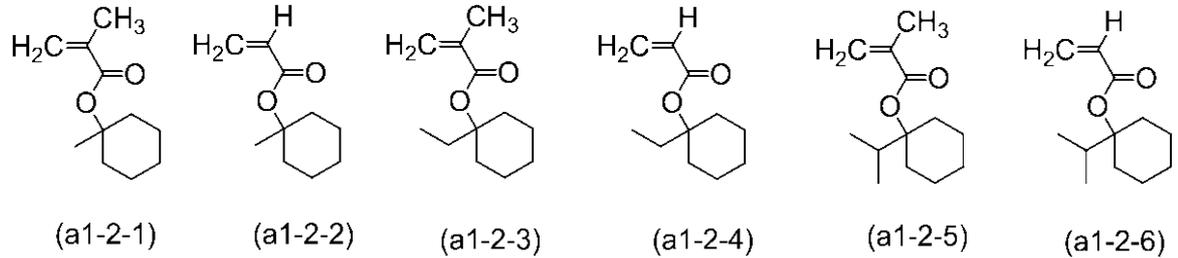


40

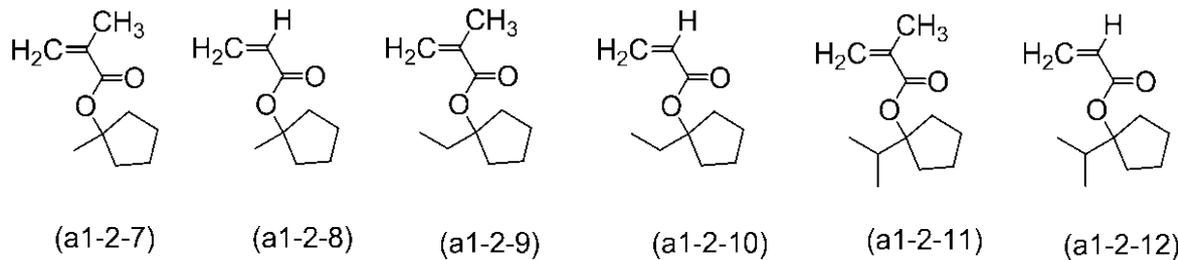
【 0 0 2 7 】
モノマー (a 1 - 2) としては、例えば、1 - エチルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロヘキサン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロヘプタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - メチルシクロペンタン - 1 - イ

50

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



10



20

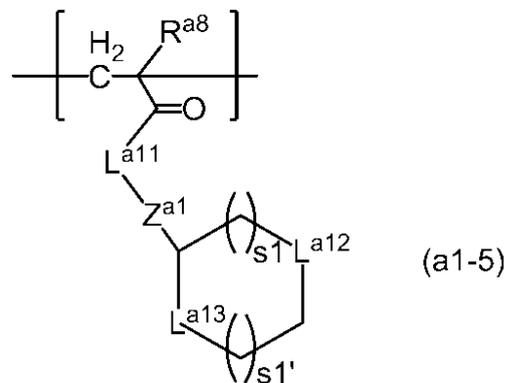
【0028】

樹脂(A)が構造単位(a1-1)及び/又は構造単位(a1-2)を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常10~95モル%であり、好ましくは15~90モル%であり、より好ましくは20~85モル%である。

【0029】

式(2)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)が挙げられる。

【0030】



30

[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 $*(CH_2)_{h3}-CO-L^{a14}$ を表し、 $h3$ は1~4の整数を表し、 $*$ は、 L^{a11} との結合手を表す。

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

$s1$ は、1~3の整数を表す。

$s1'$ は、0~3の整数を表す。]

40

50

【0031】

ハロゲン原子としては、フッ素原子及び塩素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。ハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フルオロメチル基及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

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

L^{a11} は、酸素原子が好ましい。

L^{a12} 及び L^{a13} のうち、一方が酸素原子であり、他方が硫黄原子であることが好ましい。

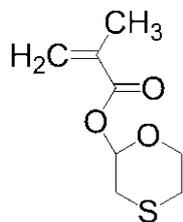
$s1$ は、1が好ましい。

$s1'$ は、0～2の整数が好ましい。

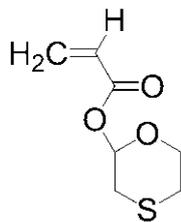
Z^{a1} は、単結合又は $*-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

【0032】

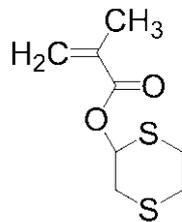
モノマー(a1-5)としては、例えば、特開2010-61117号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式(a1-5-1)～式(a1-5-4)でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式(a1-5-1)又は式(a1-5-2)で表されるモノマーがより好ましい。



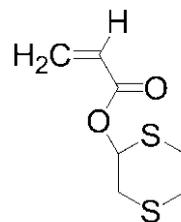
(a1-5-1)



(a1-5-2)



(a1-5-3)



(a1-5-4)

【0033】

樹脂(A)が、構造単位(a1-5)を有する場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1～50モル%が好ましく、3～45モル%がより好ましく、5～40モル%がさらに好ましい。

【0034】

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

構造単位(a1)は、好ましくは、構造単位(a1-1)を含む構造単位である。

【0035】

構造単位(s)

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

構造単位(s)としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a2)」という場合がある)及び/又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a3)」という場合がある)を有する樹脂を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。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

構造単位 (a 2)

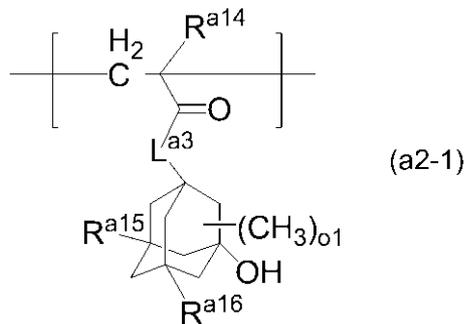
構造単位 (a 2) が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

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

10

【 0 0 3 7 】

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



20

[式 (a 2 - 1) 中、

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

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

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0 ~ 10 の整数を表す。]

【 0 0 3 8 】

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

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

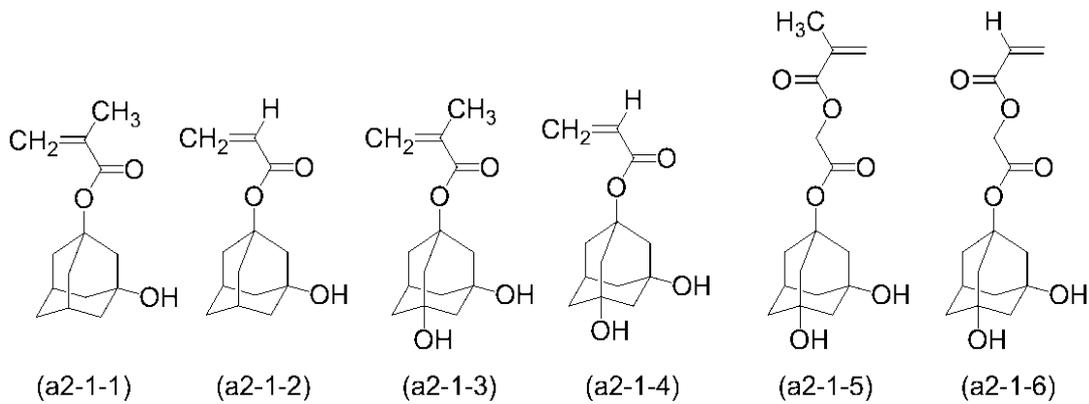
$o1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 0 3 9 】

構造単位 (a 2 - 1) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。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

40



10

【 0 0 4 0 】

樹脂 (A) が構造単位 (a 2 - 1) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 3 ~ 4 5 モル % であり、好ましくは 1 ~ 4 0 モル % であり、より好ましくは 1 ~ 3 5 モル % であり、さらに好ましくは 2 ~ 3 0 モル % である。

【 0 0 4 1 】

構造単位 (a 3)

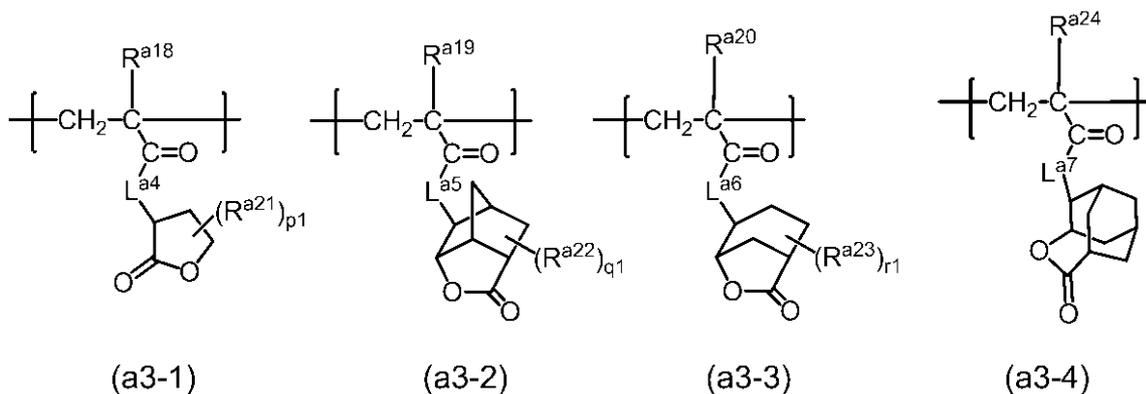
構造単位 (a 3) が有するラクトン環は、例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 γ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環又は γ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

20

【 0 0 4 2 】

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。

【 0 0 4 3 】



30

[式 (a 3 - 1) 中、

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

R^{a18} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a21} は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表す。

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

式 (a 3 - 2) 中、

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

R^{a19} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

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

40

50

式 (a 3 - 3) 中、

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

R^{a20} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

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

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、 $* - L^{a8} - O -$ 、 $* - L^{a8} - CO - O -$ 、 $* - L^{a8} - CO - O - L^{a9} - CO - O -$ 又は $* - L^{a8} - O - CO - L^{a9} - O -$ を表す。

* は $- O -$ との結合手を表す。

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

【 0 0 4 4 】

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

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

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

【 0 0 4 5 】

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 - ジイル基及びヘキサ - 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、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

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

$R^{a18} \sim R^{a21}$ は、好ましくはメチル基である。

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

$p1$ 、 $q1$ 及び $r1$ は、互いに独立に、好ましくは 0 ~ 2 の整数である。

【 0 0 4 7 】

式 (a 3 - 4) において、

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

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

【 0 0 4 8 】

構造単位 (a 3) を導くモノマーとしては、特開 2010 - 204646 号公報に記載

10

20

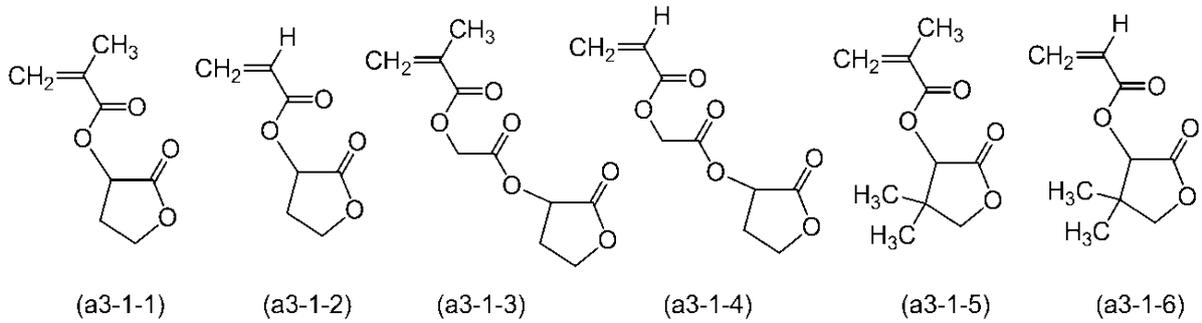
30

40

50

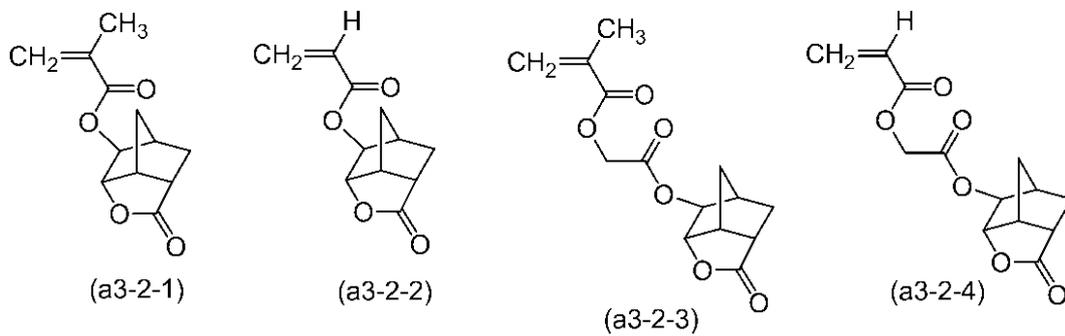
されたモノマー、特開2000-122294号公報に記載されたモノマー、特開2012-41274号公報に記載されたモノマー、例えば、式(a3-1-1)~式(a3-1-6)、式(a3-2-1)~式(a3-2-4)、式(a3-3-1)~式(a3-3-4)及び式(a3-4-1)~式(a3-4-6)のいずれかで表されるモノマーが挙げられる。なかでも、式(a3-1-1)、式(a3-1-2)、式(a3-2-3)、式(a3-2-4)、式(a3-4-1)又は式(a3-4-2)で表されるモノマーに由来する構造単位がより好ましく、式(a3-1-1)、式(a3-2-3)又は式(a3-4-2)で表されるモノマーに由来す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

【0049】

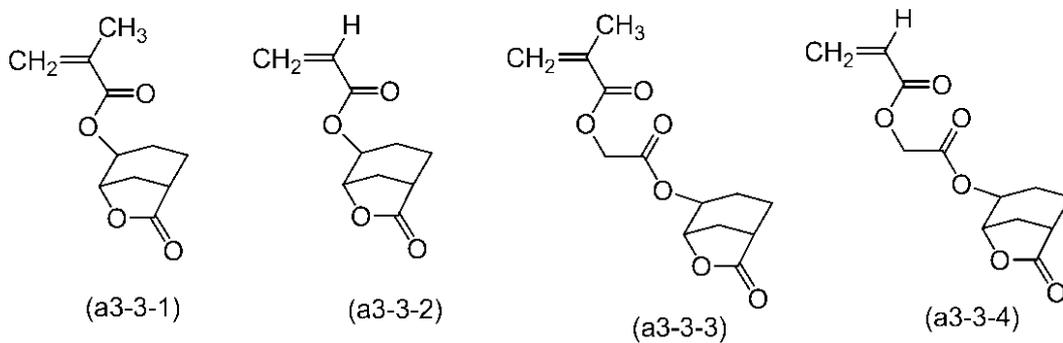


10

【0050】

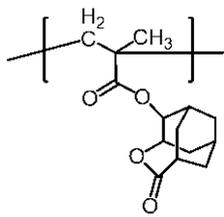


20

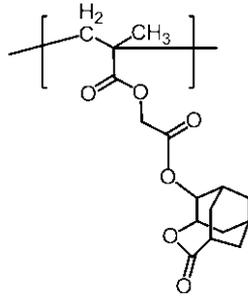


30

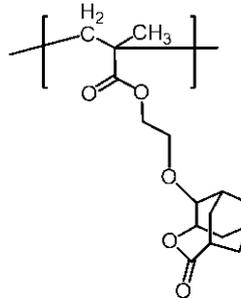
【0051】



(a3-4-1)

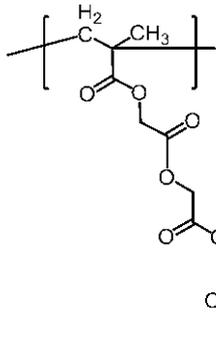


(a3-4-2)

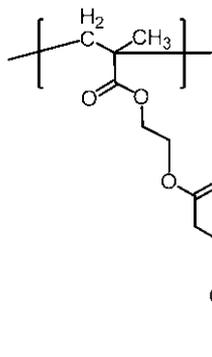


(a3-4-3)

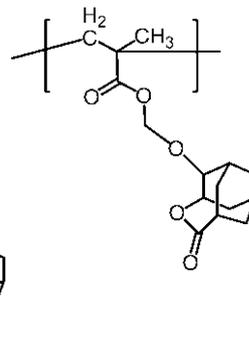
10



(a3-4-4)



(a3-4-5)



(a3-4-6)

20

【0052】

上記の構造単位において、 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 (a3-4) を導くモノマーの具体例として挙げることができる。

【0053】

構造単位 (a3) の中でも、式 (a3-1-1)、式 (a3-1-2)、式 (a3-2-3)、式 (a3-2-4)、式 (a3-4-1) 又は式 (a3-4-2) で表されるモノマーに由来する構造単位がより好ましく、式 (a3-1-1) 又は式 (a3-2-3) 又は式 (a3-4-2) で表されるモノマーに由来する構造単位がさらに好ましい。

30

【0054】

樹脂 (A) が構造単位 (a3) を含む場合、その合計含有率は、樹脂 (A) 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。

また、構造単位 (a3-1)、構造単位 (a3-2)、構造単位 (a3-3)、構造単位 (a3-4) の含有量は、それぞれ、樹脂 (A) 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。

【0055】

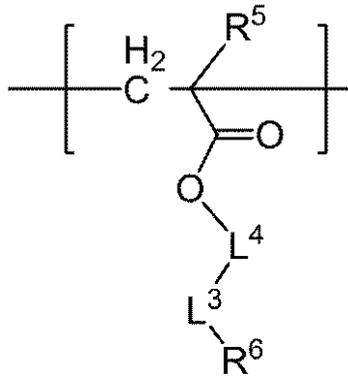
構造単位 (a4)

構造単位 (a4) が有するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。なかでも、構造単位 (a4) は、フッ素原子を有していることが好ましい。

40

【0056】

構造単位 (a4) としては、式 (a4-0) で表される構造単位が挙げられる。



(a4-0)

10

[式(a4-0)中、

R⁵は、水素原子又はメチル基を表す。

L²は、炭素数1～4の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L³は、炭素数1～8のペルフルオロアルカンジイル基を表す。

R⁶は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

【0057】

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

20

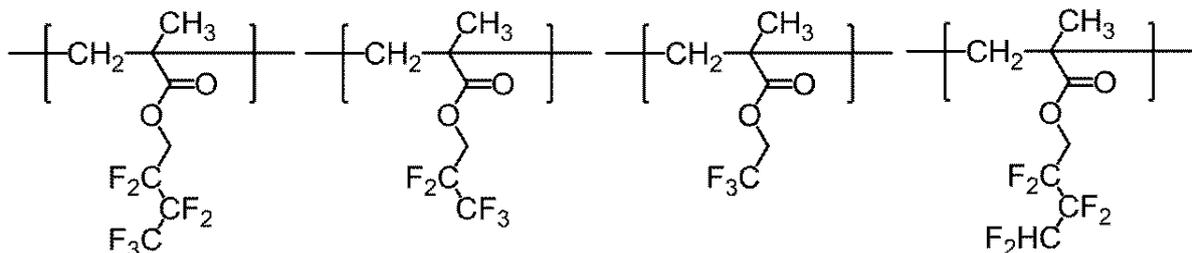
【0058】

L²は、好ましくはメチレン基又はエチレン基であり、より好ましくは、メチレン基である。

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

【0059】

構造単位(a4-0)としては、例えば、以下のものが挙げられる。



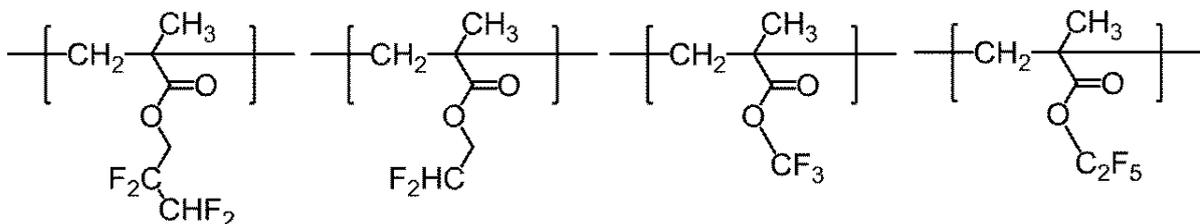
(a4-0-1)

(a4-0-2)

(a4-0-3)

(a4-0-4)

30



(a4-0-5)

(a4-0-6)

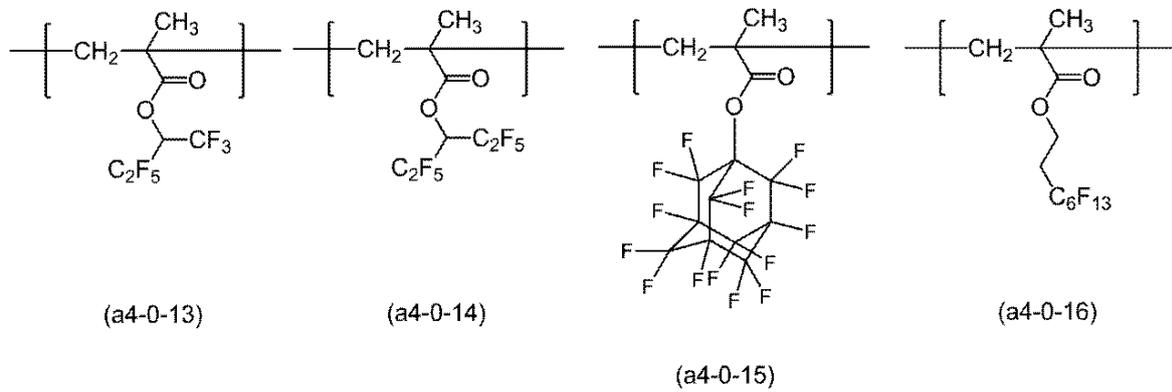
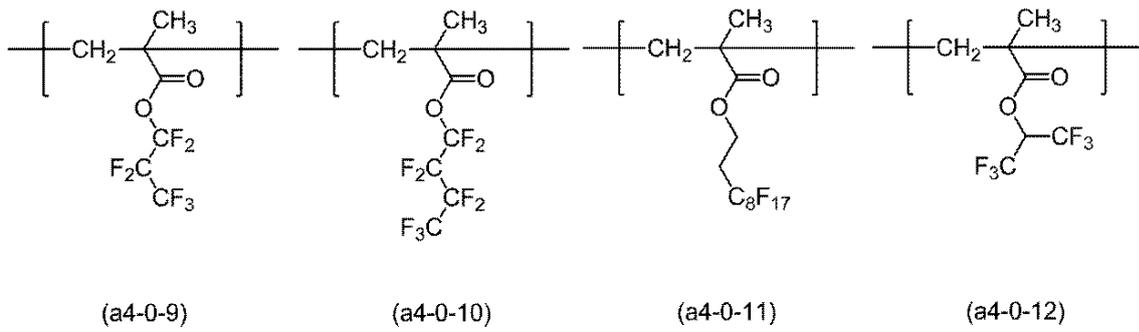
(a4-0-7)

(a4-0-8)

40

【0060】

50



10

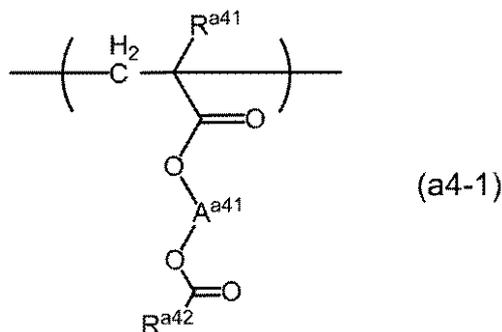
20

【 0 0 6 1 】

上記の構造単位において、 R^3 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 - 0) の具体例として挙げる事ができる。

【 0 0 6 2 】

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

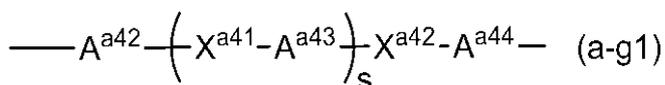


30

[式 (a 4 - 1) 中、

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



40

[式 (a - g 1) 中、

s は 0 又は 1 を表す。

A^{a42} 及び A^{a44} は、互いに独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

A^{a43} は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

X^{a41} 及び X^{a42} は、互いに独立に、 $\text{---}O\text{---}$ 、 $\text{---}CO\text{---}$ 、 $\text{---}CO\text{---}O\text{---}$ 又は $\text{---}O\text{---}CO\text{---}$ を表す。

50

ただし、 A^{a42} 、 A^{a43} 及び A^{a44} の炭素数の合計は7以下である。]
で表される基を表す。

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

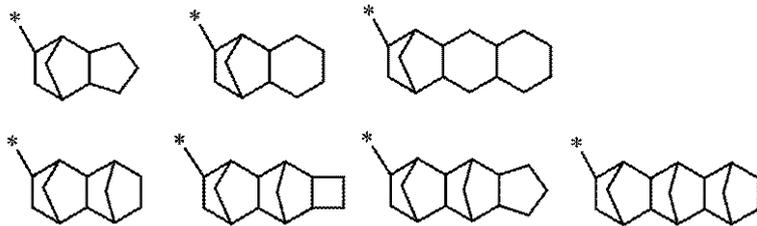
【0063】

R^{a41} としては、式(a3-4)の R^{a24} と同様の基が挙げられる。なかでも、 R^{a41} は、水素原子又はメチル基が好ましい。

R^{a42} の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせた基が挙げられる。脂肪族炭化水素基は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、脂肪族飽和炭化水素基が好ましく、同様に、脂環式炭化水素基は、脂環式飽和炭化水素基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ペンタデシル基、ヘキシルデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基が挙げられる。

脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（*は結合手を表す。）等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。



脂肪族炭化水素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、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、アダマンチルメチル基、ノルボルニルメチル基等が挙げられる。

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

【0064】

R^{a42} の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基が好ましく、脂肪族飽和炭化水素基、脂環式飽和炭化水素基又はこれらを組合わせた基がより好ましい。

【0065】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。

ハロゲン原子を有する炭化水素基は、好ましくは、フッ素原子を有する炭化水素基であり、より好ましくは、フッ素原子を有する脂肪族炭化水素基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基である。

【0066】

フッ素原子を有する脂肪族炭化水素基としては、例えば、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1,1-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1-(トリフルオロメチル)-1,2,2,2-テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,2,2-テトラフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル

10

20

30

40

50

基、ペルフルオロブチル基、1, 1 - ビス(トリフルオロ)メチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2 - (ペルフルオロプロピル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカフルオロペンチル基、1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、ペルフルオロペンチル基、2 - (ペルフルオロブチル)エチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカフルオロヘキシル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基及びペルフルオロオクチル基等のフッ化アルキル基が挙げられ、なかでも、ペルフルオロアルキル基が好ましい。

10

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

ハロゲン原子を有する炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 6、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。

脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とを組み合わせたフッ素原子を有する基としては、例えば、ペルフルオロアダマンチルメチル基等が挙げられる。

【0067】

R^{a42} の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、 $-O-R^{h1}$ 、 $-CO-R^{h2}$ 、 $-O-CO-R^{h3}$ 及び $-CO-O-R^{h4}$ 等が挙げられる。

$R^{h1} \sim R^{h4}$ は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 18 のハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。ただし、 R^{a42} の炭化水素基の炭素数と、前記置換基の炭素数と、前記置換基に含まれる $-O-$ 及び $-CO-$ の数との合計は、20 以下であり、好ましくは 15 以下であり、より好ましくは 12 以下である。

20

【0068】

R^{a42} がハロゲン原子を有する基である場合、 R^{a42} の炭化水素基は、置換基として、ハロゲン原子、 $-O-R^{h1}$ 、 $-CO-R^{h2}$ 、 $-O-CO-R^{h3}$ 及び $-CO-O-R^{h4}$ からなる群から選ばれる少なくとも一種を有することが好ましい。

R^{a42} の炭化水素基が $-O-R^{h1}$ 、 $-CO-R^{h2}$ 、 $-O-CO-R^{h3}$ 又は $-CO-O-R^{h4}$ を有する場合、その個数は1つであることが好ましい。

$R^{h1} \sim R^{h4}$ は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 18 のハロゲン原子を有する炭化水素基を表す。ただし、 R^{a42} の炭化水素基の炭素数と、前記置換基の炭素数と、前記置換基に含まれる $-O-$ 及び $-CO-$ の数との合計は、20 以下であり、好ましくは 15 以下であり、より好ましくは 12 以下である。

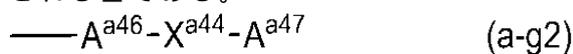
30

$R^{h1} \sim R^{h4}$ の炭化水素基は、好ましくは、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基である。ハロゲン原子を有する炭化水素基は、好ましくは、フッ素原子を有する炭化水素基であり、より好ましくは、フッ素原子を有する脂肪族炭化水素基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基であり、具体的には、前記の基が挙げられる。

【0069】

R^{a42} がハロゲン原子を有する基である場合、 R^{a42} は、好ましくは式(a-g2)で表される基である。

40



[式(a-g2)中、

A^{a46} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の 2 価の炭化水素基を表す。

。

X^{a44} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

A^{a47} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の 1 価の炭化水素基を表す。

。

ただし、 A^{a46} 及び A^{a47} の炭素数の合計は 18 以下であり、 A^{a46} 及び A^{a47} のうち、少

50

なくとも一方は、少なくとも1つのハロゲン原子を有する。]

【0070】

A^{a46}及びA^{a47}のうち、両者がハロゲン原子を有する基であってもよいが、A^{a46}がハロゲン原子を有する基であることが好ましい。

A^{a46}は、好ましくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~17の2価の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数3~17の2価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた炭素数4~17の2価の基であり、より好ましくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~6の2価の脂肪族炭化水素基であり、さらに好ましくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~3の2価の脂肪族炭化水素基である。具体的には、

10

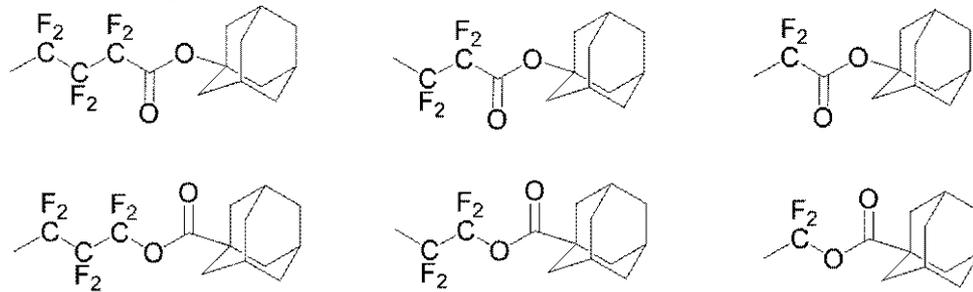
A^{a47}は、好ましくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~17の1価の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数3~17の1価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた炭素数4~17の1価の基であり、より好ましくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~15の1価の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数3~15の1価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた炭素数4~15の1価の基であり、さらに好ましくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数5~12の1価の脂環式炭化水素基である。

A^{a47}は、シクロヘキシル基又はアダマンチル基が特に好ましい。

【0071】

式(a-g2)で表される基としては、例えば、下記の構造が挙げられる。

20



【0072】

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

30

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

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

【0073】

40

A^{a41}の式(a-g1)で表される基(以下、場合により「基(a-g1)」という。)は、A^{a44}が-O-CO-R^{a42}と結合する。

基(a-g1)におけるA^{a42}、A^{a43}及びA^{a44}の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、1-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基等のアルカンジイル基が挙げられる。これらの置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数1~6のアルコキシ基等が挙げられる。

sは、0であることが好ましい。

【0074】

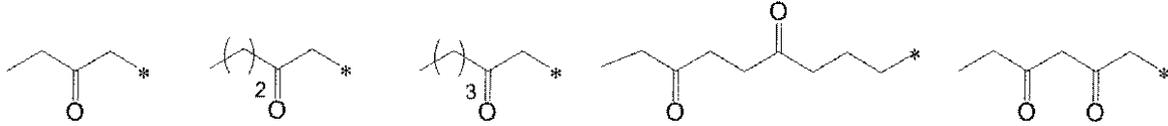
50

X^{a42} が酸素原子である基(a-g1)としては、例えば、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、*は-O-CO-R^{a42}との結合手である。



【0075】

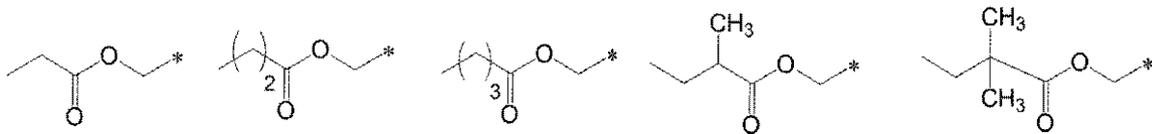
X^{a42} がカルボニル基である基(a-g1)としては、例えば、以下の基等が挙げられる。



10

【0076】

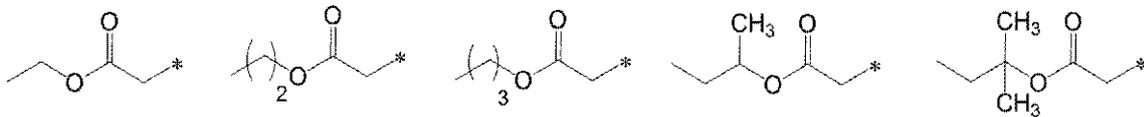
X^{a42} がカルボニルオキシ基である基(a-g1)としては、例えば、以下の基等が挙げられる。



【0077】

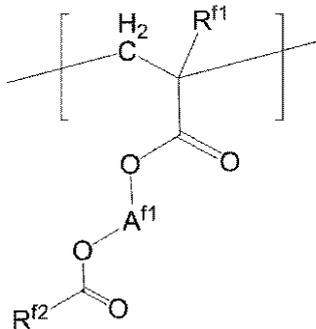
X^{a42} がオキシカルボニル基である基(a-g1)としては、例えば、以下の基等が挙げられる。

20



【0078】

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



(a4-2)

30

[式(a4-2)中、

R^{f1} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f1} は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

R^{f2} は、フッ素原子を有する炭素数1~10の炭化水素基を表す。]

40

【0079】

A^{f1} のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；プロパン-1,2-ジイル基、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。

【0080】

R^{f2} の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素

50

基及びこれらを組み合わせた基を包含する。脂肪族炭化水素基としては、脂肪族飽和炭化水素基が好ましく、脂環式炭化水素基は、脂環式飽和炭化水素基が好ましい。R^{f2}の炭化水素基としては、式(a4-1)におけるR^{a42}の炭化水素基と同様の基が挙げられる。

【0081】

R^{f2}のフッ素原子を有する炭化水素基としては、R^{a42}を表す基として挙げたフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基及びフッ素原子を有する脂環式炭化水素基と同様の基が挙げられる。

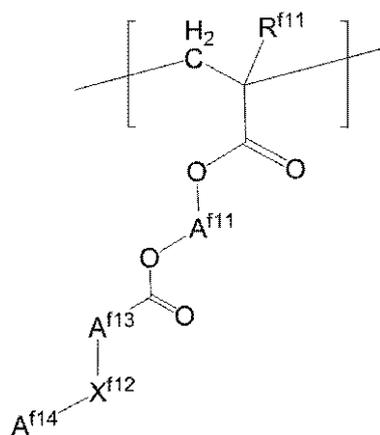
【0082】

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

10

R^{f2}としては、フッ素原子を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基又はフッ素原子を有する炭素数3~10の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数1~6のフッ化アルキル基がより好ましい。

【0083】



(a4-3)

20

[式(a4-3)中、

R^{f11}は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f11}は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

30

A^{f13}は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~17の2価の脂肪族炭化水素基、フッ素原子を有していてもよい炭素数3~17の2価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

X^{f12}は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

A^{f14}は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~17の脂肪族炭化水素基、フッ素原子を有していてもよい炭素数3~17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。

ただし、A^{f13}及びA^{f14}のうち少なくとも一方は、フッ素原子を有する基を表す。]

【0084】

A^{f11}のアルカンジイル基としては、A^{f1}のアルカンジイル基と同様の基が挙げられ、好ましくはエチレン基である。

40

【0085】

A^{f13}のフッ素原子を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい2価の脂環式炭化水素基としては、R^{a42}におけるものと同様の基から水素原子又はフッ素原子を1つ取り去った基が挙げられる。

A^{f13}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

50

フルオロブタンジイル基及びペルフルオロペンタンジイル基等のペルフルオロアルカンジイル基等が挙げられる。

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

フッ素原子を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい2価の脂環式炭化水素基を組み合わせた2価の基は、合計炭素数が17以下である。

A^{f13} は、好ましくは、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~6の2価の脂肪族炭化水素基、フッ素原子を有していてもよい炭素数3~6の2価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた炭素数4~6の2価の基であり、より好ましくは、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~6の2価の脂肪族炭化水素基であり、さらに好ましくは、フッ素原子を有していてもよい炭素数2~3の2価の脂肪族炭化水素基である。

【0086】

A^{f14} のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい脂環式炭化水素基としては、 R^{a42} におけるものと同様の基が挙げられる。フッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基は、フッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有していてもよい脂環式炭化水素基は、フッ素原子を有していてもよい脂環式飽和炭化水素基が好ましい。フッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい脂環式炭化水素基を組み合わせた基は、合計炭素数が17以下である。

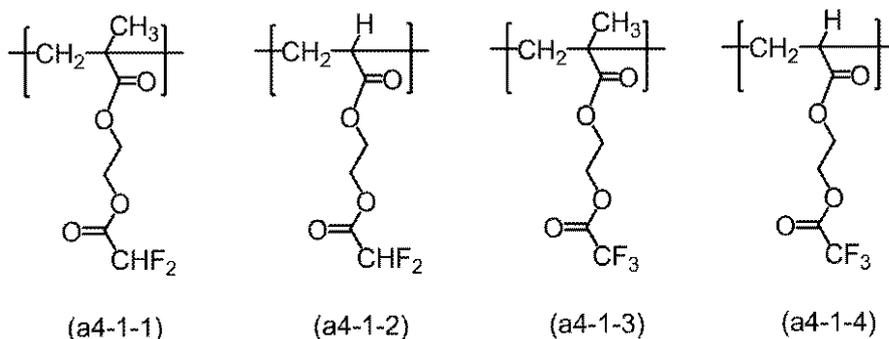
A^{f14} は、好ましくは、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、フッ素原子を有していてもよい炭素数3~12の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた炭素数4~12の基であり、より好ましくは、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、炭素数3~10の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた炭素数4~12の基であり、さらに好ましくは、炭素数3~10の脂環式炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基を組み合わせた炭素数4~10の基である。 A^{f14} は、特に、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基又はアダマンチル基であることが好ましい。

【0087】

A^{f13} 及び A^{f14} のうち少なくとも一方は、フッ素原子を有する基であり、好ましくは、 A^{f13} がフッ素原子を有する基であることが好ましい。

【0088】

式(a4-2)で表される構造単位としては、例えば、式(a4-1-1)~式(a4-1-22)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。



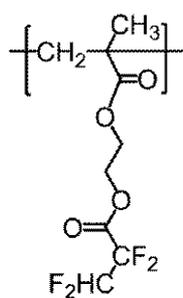
【0089】

10

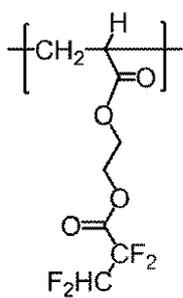
20

30

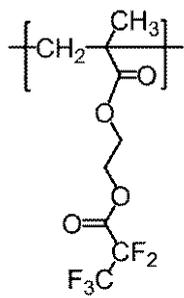
40



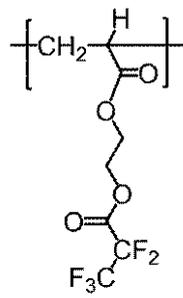
(a4-1-5)



(a4-1-6)

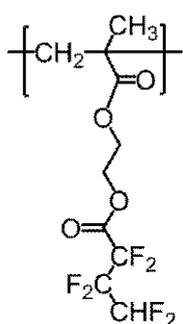


(a4-1-7)

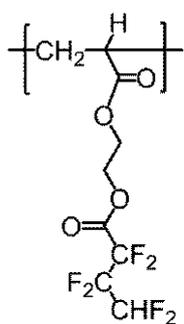


(a4-1-8)

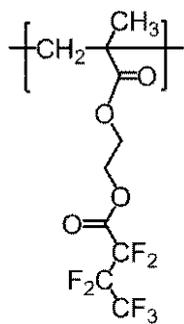
10



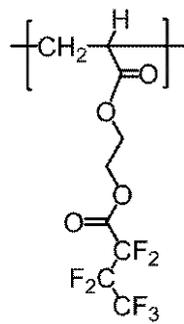
(a4-1-9)



(a4-1-10)

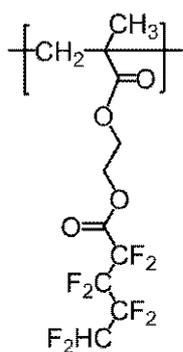


(a4-1-11)

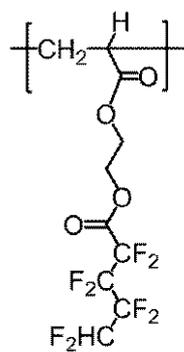


(a4-1-12)

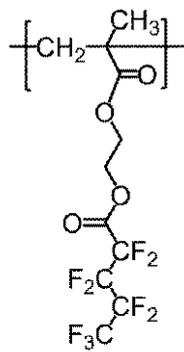
20



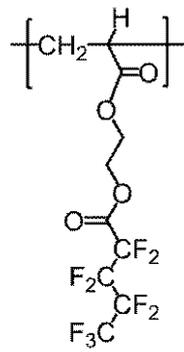
(a4-1-13)



(a4-1-14)



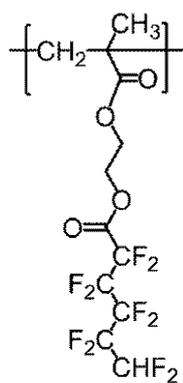
(a4-1-15)



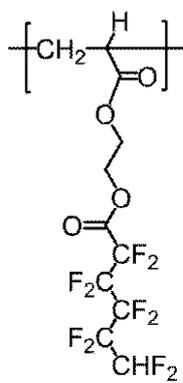
(a4-1-16)

30

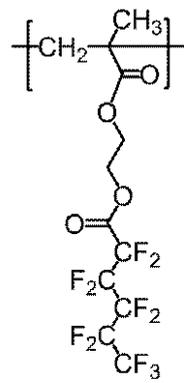
【 0 0 9 0 】



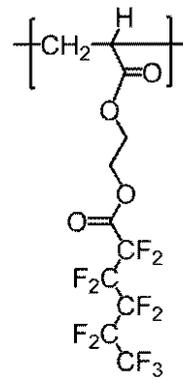
(a4-1-17)



(a4-1-18)



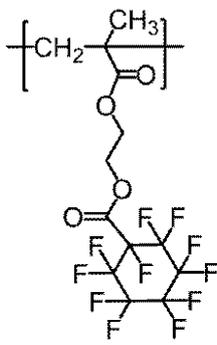
(a4-1-19)



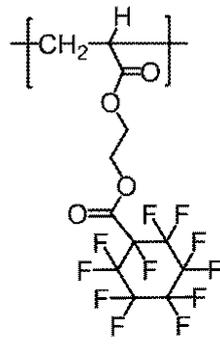
(a4-1-20)

40

【 0 0 9 1 】



(a4-1-21)

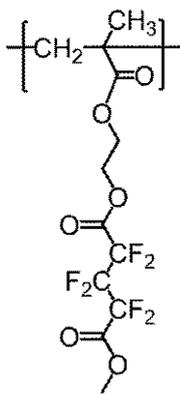


(a4-1-22)

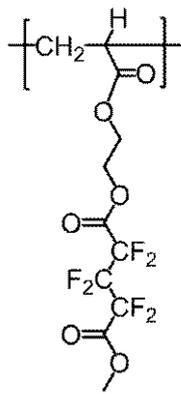
10

【 0 0 9 2 】

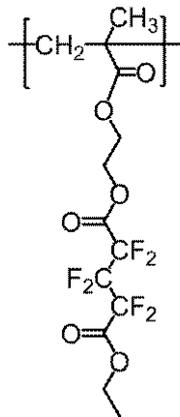
式 (a 4 - 3) で表される構造単位としては、例えば、式 (a 4 - 1 ' - 1) ~ 式 (a 4 - 1 ' - 2 2) でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。



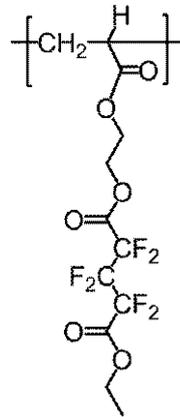
(a4-1'-1)



(a4-1'-2)



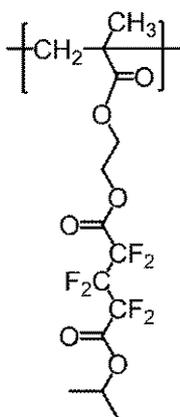
(a4-1'-3)



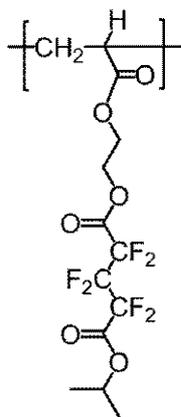
(a4-1'-4)

20

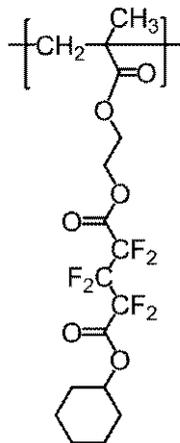
【 0 0 9 3 】



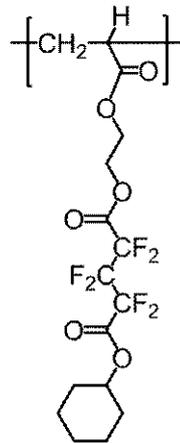
(a4-1'-5)



(a4-1'-6)



(a4-1'-7)

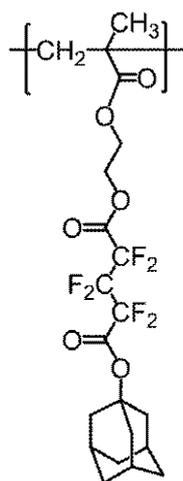


(a4-1'-8)

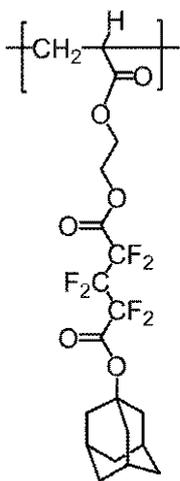
30

40

【 0 0 9 4 】



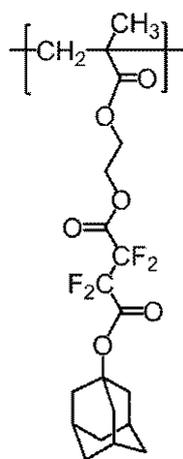
(a4-1'-9)



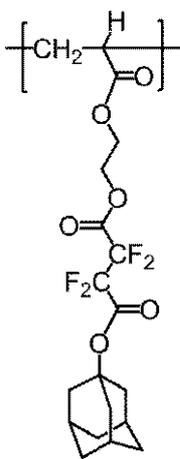
(a4-1'-10)

10

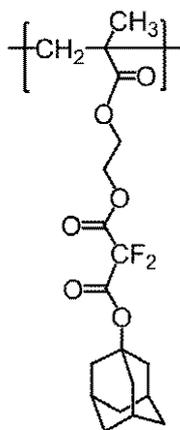
【 0 0 9 5 】



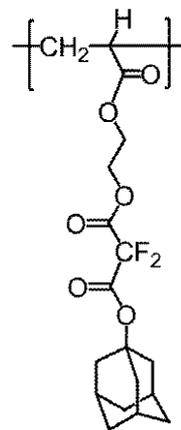
(a4-1'-11)



(a4-1'-12)



(a4-1'-13)

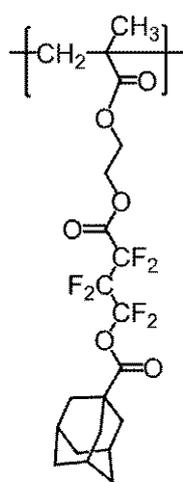


(a4-1'-14)

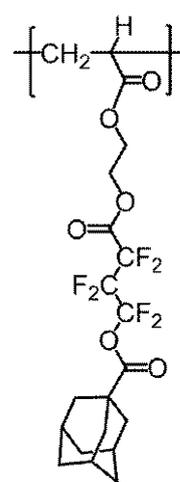
20

30

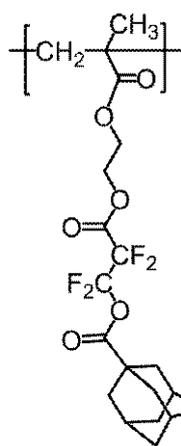
【 0 0 9 6 】



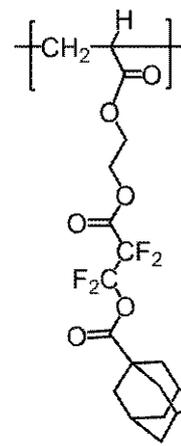
(a4-1'-15)



(a4-1'-16)



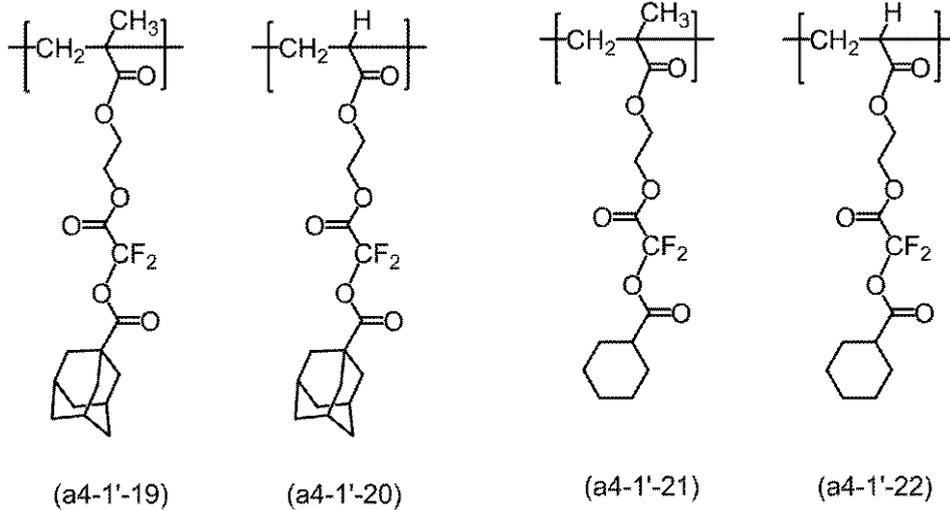
(a4-1'-17)



(a4-1'-18)

40

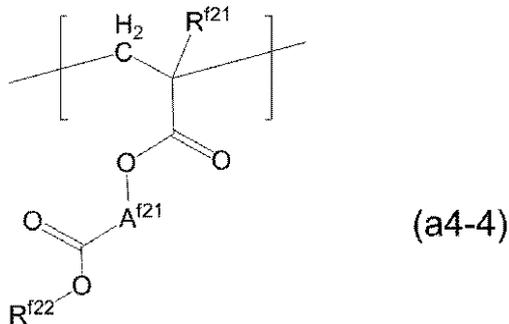
【 0 0 9 7 】



10

【 0 0 9 8 】

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



20

[式 (a 4 - 4) 中、

R^{f21} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f21} は、 $-(CH_2)_{j1}-$ 、 $-(CH_2)_{j2}-O-(CH_2)_{j3}-$ 又は $-(CH_2)_{j4}-CO-O-(CH_2)_{j5}-$ を表す。

$j1 \sim j5$ は、互いに独立に、1 ~ 6 の整数を表す。

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

30

【 0 0 9 9 】

R^{f22} のフッ素原子を有する炭化水素基としては、式 (a 4 - 2) における R^{f2} の炭化水素基と同じものが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

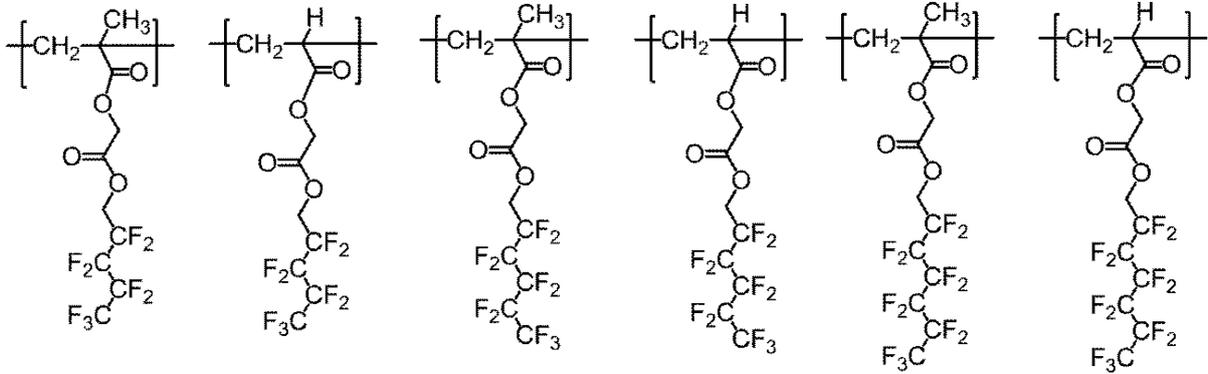
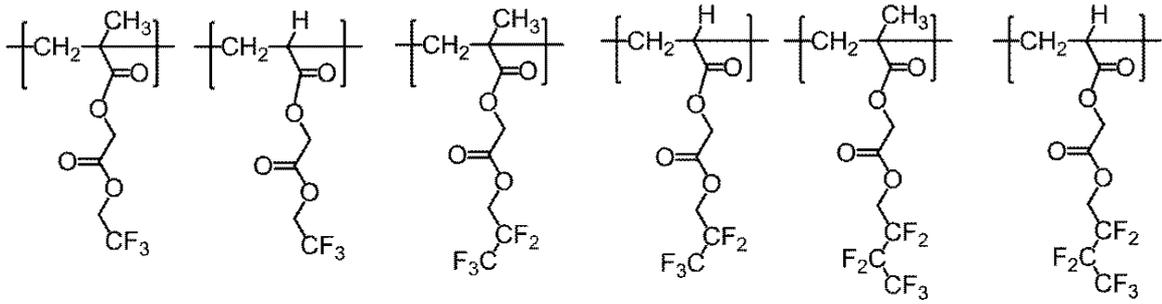
式 (a 4 - 4) では、 A^{f21} としては、 $-(CH_2)_{j1}-$ が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

R^{f22} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基又はフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の脂環式炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の脂肪族飽和炭化水素基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 の脂肪族飽和炭化水素基がさらに好ましい。

40

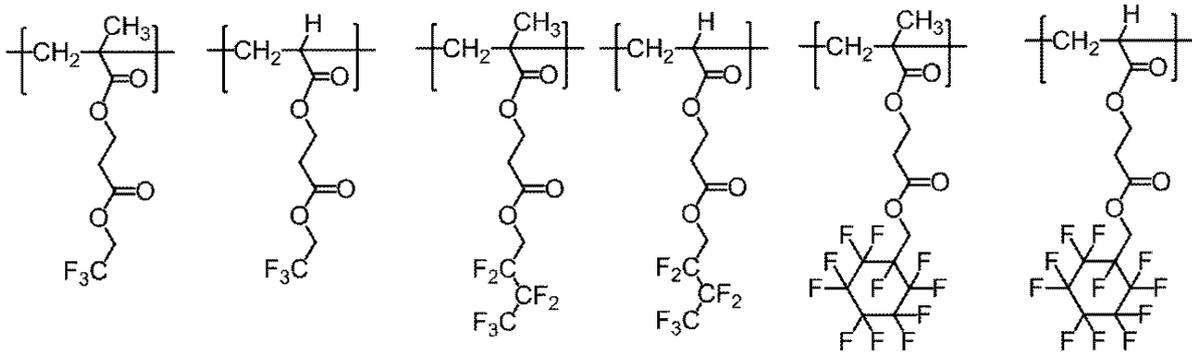
【 0 1 0 1 】

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

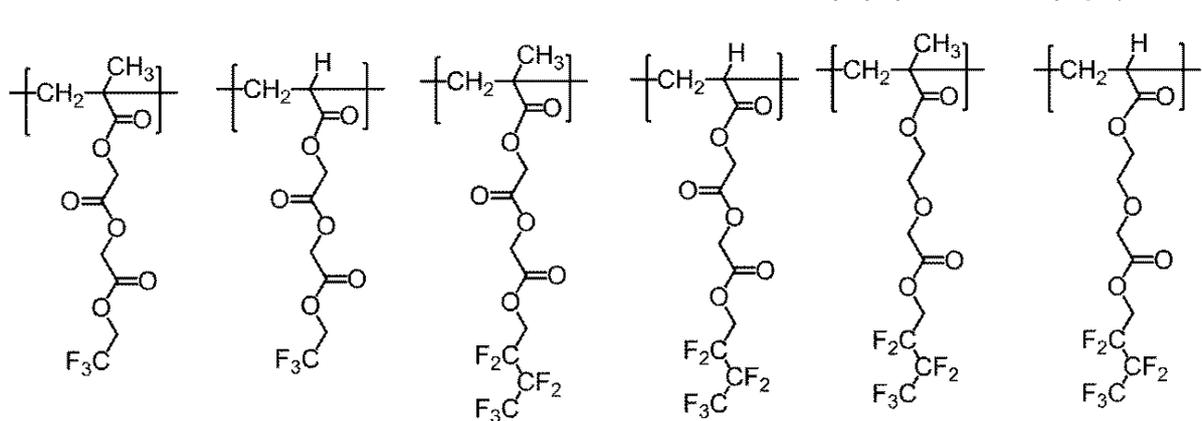


10

【 0 1 0 2 】



20



30

【 0 1 0 3 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 4) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 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。

【 0 1 0 4 】

< その他の構造単位 (t) >

構造単位 (t) としては、構造単位 (a 2)、構造単位 (a 3) 及び、構造単位 (a 4) 以外に非脱離炭化水素基を有する構造単位 (s) (以下「構造単位 (a 5)」という場合がある) などが挙げられる。

40

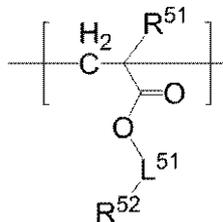
50

【 0 1 0 5 】

< 構造単位 (a 5) >

構造単位 (a 5) が有する非脱離炭化水素基としては、直鎖、分岐又は環状の炭化水素基が挙げられる。なかでも、構造単位 (a 5) は、脂環式炭化水素基であることが好ましい。

構造単位 (a 5) としては、例えば、式 (a 5 - 1) で表される構造単位が挙げられる。



(a5-1)

10

[式 (a 5 - 1) 中、

R^{51} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{52} 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^{51} 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^{51} 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。]

20

【 0 1 0 6 】

R^{52} の脂環式炭化水素基としては、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンチル基及びノルボルニル基等が挙げられる。

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

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

30

R^{52} 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 1 0 7 】

L^{51} の 2 価の飽和炭化水素基としては、2 価の脂肪族飽和炭化水素基及び 2 価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、好ましくは 2 価の脂肪族飽和炭化水素基である。

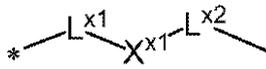
2 価の脂肪族飽和炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基及びペンタンジイル基等のアルカンジイル基が挙げられる。

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

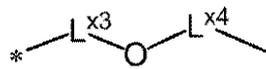
40

【 0 1 0 8 】

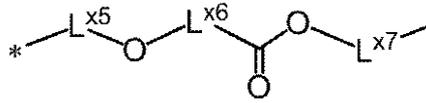
飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、式 (L 1 - 1) ~ 式 (L 1 - 4) で表される基が挙げられる。下記式中、* は酸素原子との結合手を表す。



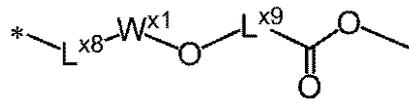
(L1-1)



(L1-2)



(L1-3)



(L1-4)

10

式 (L 1 - 1) 中、

X^{x1} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

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

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

式 (L 1 - 2) 中、

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

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

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

式 (L 1 - 3) 中、

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

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

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

式 (L 1 - 4) 中、

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

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

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

20

【 0 1 0 9 】

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

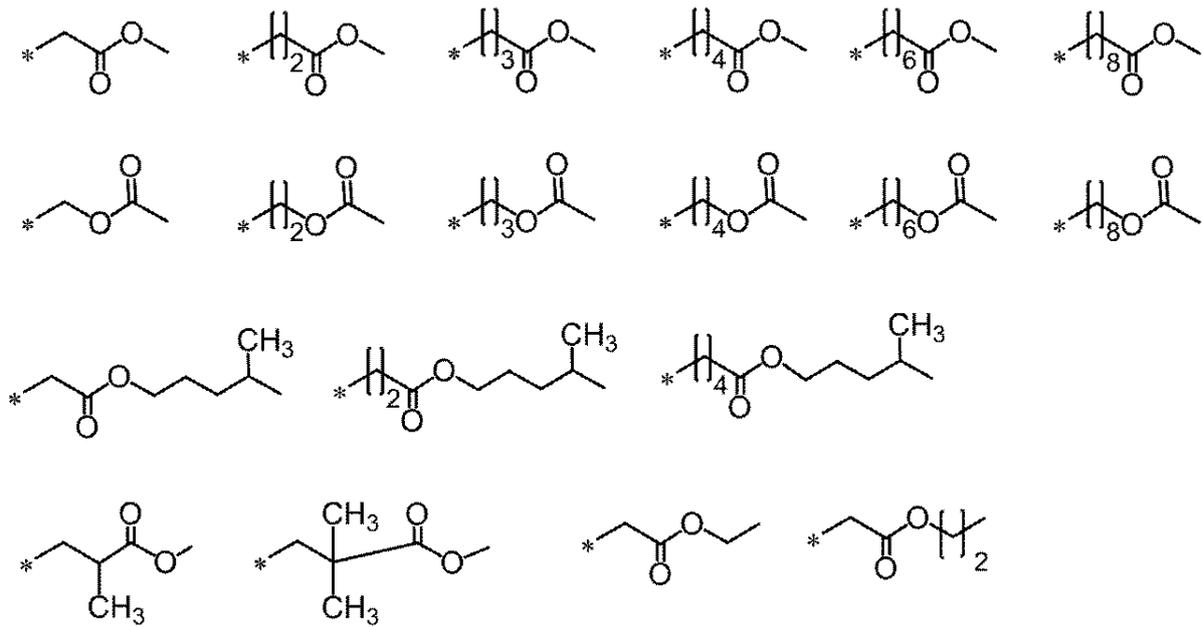
L^{x8} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

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、シクロヘキサンジイル基又はアダマンタンジイル基である。

【 0 1 1 0 】

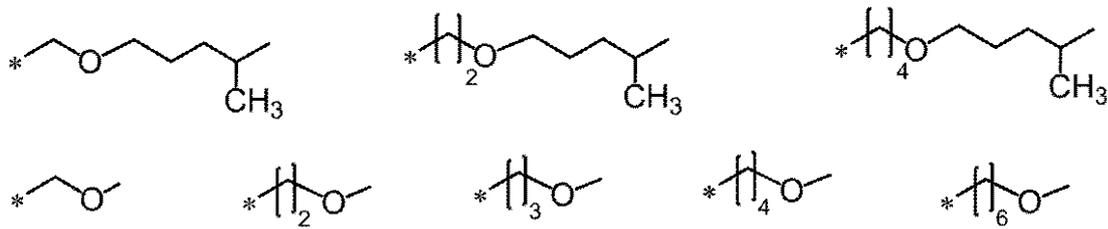
式 (L 1 - 1) で表される基としては、例えば、以下に示す 2 価の基が挙げられる。



10

【0111】

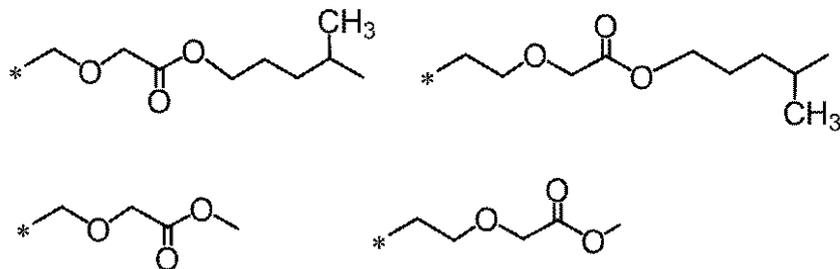
式(L1-2)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



20

【0112】

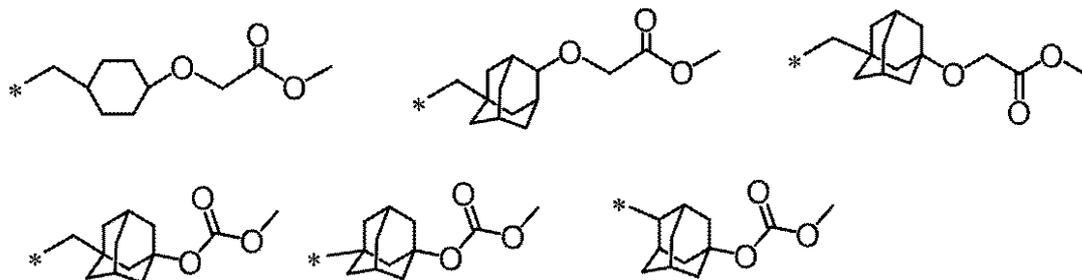
式(L1-3)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



30

【0113】

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



40

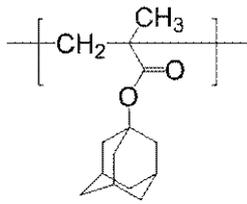
【0114】

L⁵¹は、好ましくは、単結合又は式(L1-1)で表される基である。

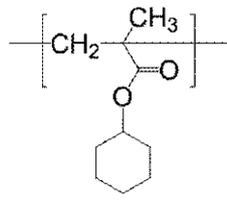
【0115】

構造単位(a5-1)としては、以下のもの等が挙げられる。

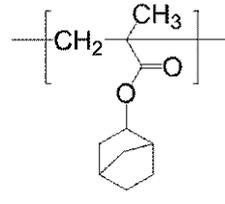
50



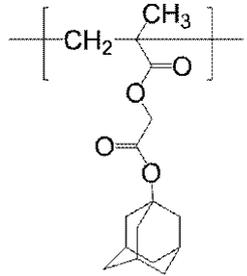
(a5-1-1)



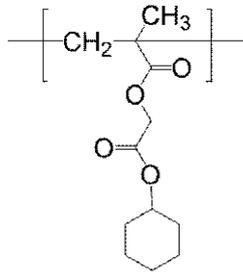
(a5-1-2)



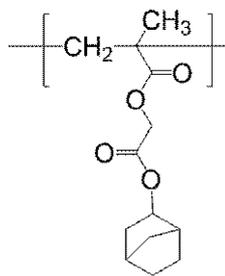
(a5-1-3)



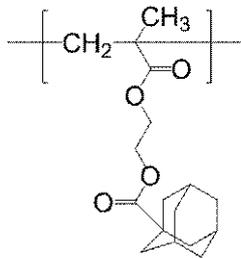
(a5-1-4)



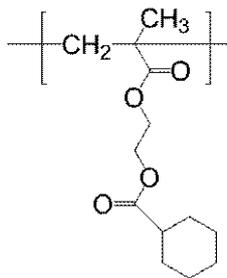
(a5-1-5)



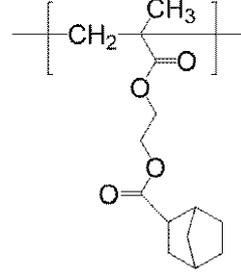
(a5-1-6)



(a5-1-7)



(a5-1-8)



(a5-1-9)

【0116】

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

【0117】

樹脂(A)における構造単位(a)の含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1~100モル%が好ましく、10~95モル%がより好ましく、15~90モル%がさらに好ましく、20~85モル%が特に好ましい。

このような含有率で構造単位(a)を有する樹脂(A)は、樹脂(A)製造時に用いる全モノマーの総モル量に対するモノマーの使用モル量を調節することにより製造することができる。

【0118】

樹脂(A)が、構造単位(a)と構造単位(s)からなる樹脂である場合、これらの含有率はそれぞれ、樹脂(A)の全構造単位に対して、

構造単位(a) ; 10~95モル%

構造単位(s) ; 5~90モル%が好ましく、

構造単位(a) ; 15~90モル%

構造単位(s) ; 10~85モル%がより好ましく、

構造単位(a) ; 20~85モル%

構造単位(s) ; 15~80モル%がさらに好ましい。

【0119】

樹脂(A)は、アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位(特に、構造単位(a1-1))を、全構造単位(a)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率が多いと、レジストパターンのドライエッ

10

20

30

40

50

チング耐性が向上する。

【0120】

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

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

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

10

【0121】

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

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

【0122】

樹脂(A)以外の樹脂

本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂(A)以外の樹脂、例えば、構造単位(s)、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位から選択される少なくとも1種を有する樹脂等が含有されていてもよい。

20

【0123】

中でも、樹脂(A)以外の樹脂としては、構造単位(a4)を有する樹脂(以下「樹脂(X)」という場合がある。)が好ましい。樹脂(X)において、構造単位(a4)の含有割合は、樹脂(X)の全構造単位に対して、80モル%以上が好ましく、85モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。

樹脂(X)がさらに有していてもよい構造単位としては、例えば、構造単位(a2)に、構造単位(a3)及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

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

30

【0124】

本発明のレジスト組成物が、樹脂(A)以外の樹脂を含む場合、その含有率は、本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂の総量に対して、通常0.1~50質量%であり、好ましくは0.5~30質量%であり、より好ましくは1~20質量%である。

【0125】

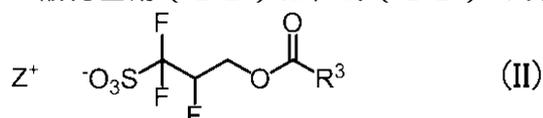
本発明のレジスト組成物においては、樹脂〔樹脂(A)と樹脂(A)以外の樹脂〕の合計含有率は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中80質量%以上99.9質量%以下である。本明細書において「組成物中の固形分」とは、後述する溶剤(E)を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定することができる。

40

【0126】

酸発生剤(II)

酸発生剤(II)は、式(II)で表される。



50

[式(II)中、

R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【0127】

R^3 の炭化水素基としては、飽和及び不飽和のいずれでもよく、例えば、直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、単環式又は多環式の脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせたものでもよい。

直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

分岐状アルキル基としては、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

直鎖状又は分岐状のアルケニル基としては、ビニル基、 α -メチルビニル基等が挙げられる。

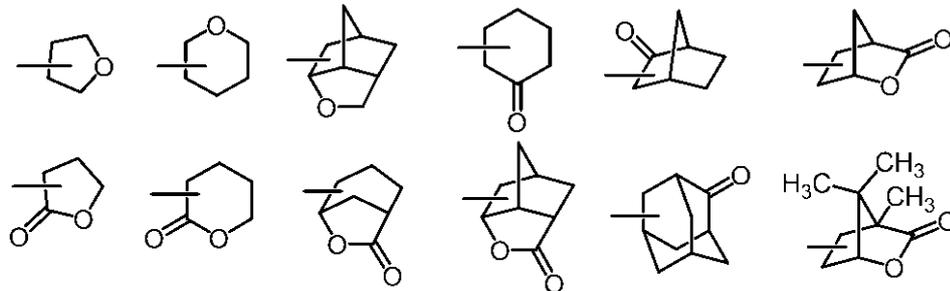
単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

多環式の脂環式炭化水素基としては、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、*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、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等が挙げられる。

【0128】

炭化水素基を構成す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、アルコキシアルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アシルオキシアルキル基又は、以下で表される基等が挙げられる。



【0129】

アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基等が挙げられる。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

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等が挙げられる。

アシルオキシアルキル基としては、アセチルオキシメチル基、プロピオニルオキシエチル基等が挙げられる。

【0130】

R^3 の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、シアノ基等が挙げられる。

【0131】

R^3 は、好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよく、より好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 12 の炭化水素基を表し、該炭化水素基は脂環式炭化水素構造を有し、該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

【0132】

10

20

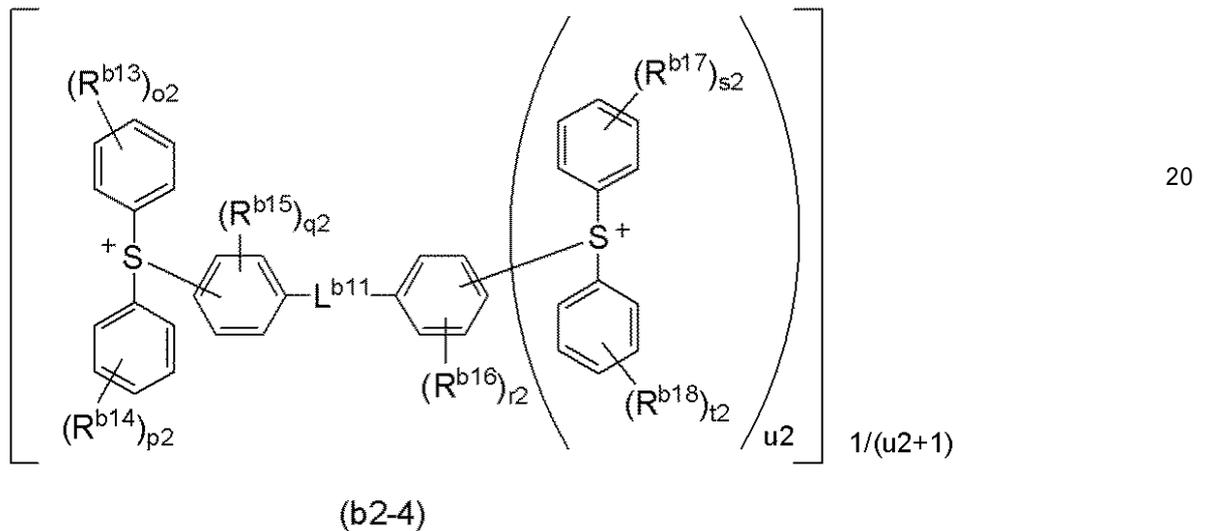
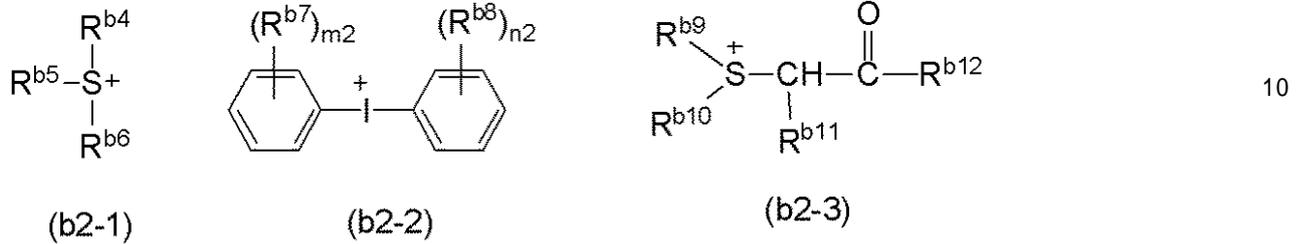
30

40

50

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

【0133】



【0134】

式(b2-1)~式(b2-4)において、

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

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

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

R^{b9}及びR^{b10}は、それぞれ独立に、炭素数1~18のアルキル基又は炭素数3~18の脂環式炭化水素基を表すか、R^{b9}とR^{b10}とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに3員環~12員環(好ましくは3員環~7員環)を形成する。該環を構成する-CH₂-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1~18のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表す。

10

20

30

40

50

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

R^{b11} と R^{b12} とは、一緒になってそれらが結合する $-CH-CO-$ とともに3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成していてもよい。該環を構成する $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

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

L^{b11} は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

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

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

u_2 は0又は1を表す。

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

【0135】

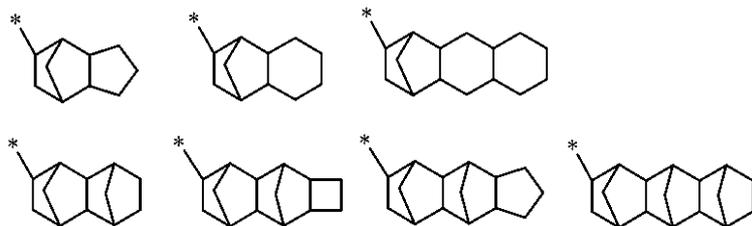
R^{b4} と R^{b5} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成してもよい。

【0136】

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

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

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



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

【0137】

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

【0138】

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基

10

20

30

40

50

、メシチル基、4-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等の置換又は無置換のフェニル基；ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等が挙げられる。

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

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

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

【0139】

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

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

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

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

【0140】

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

【0141】

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

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

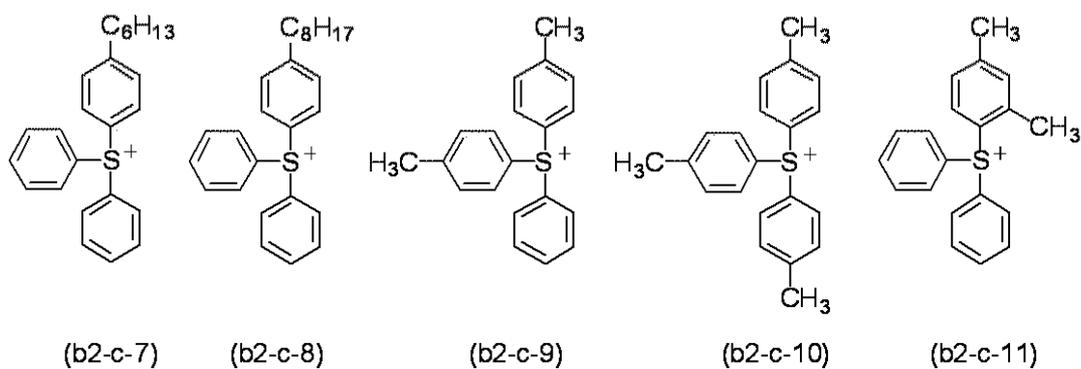
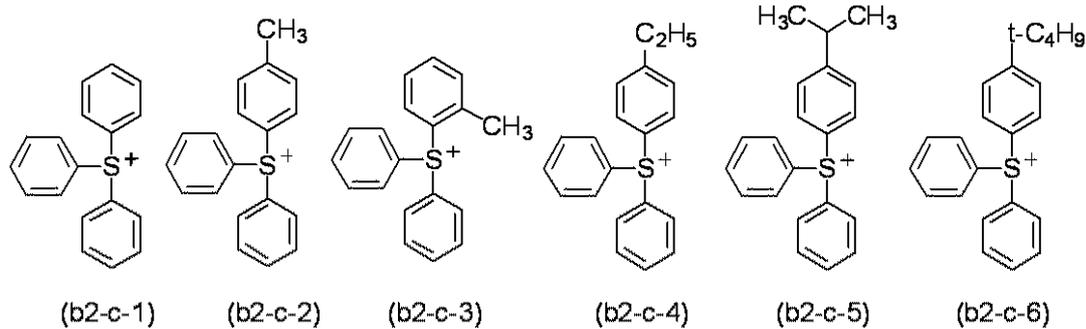
【0142】

カチオン($b2-1$)としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。

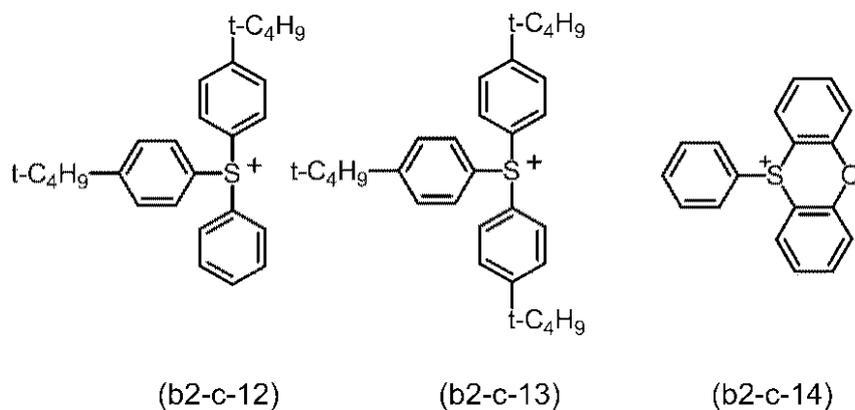
10

20

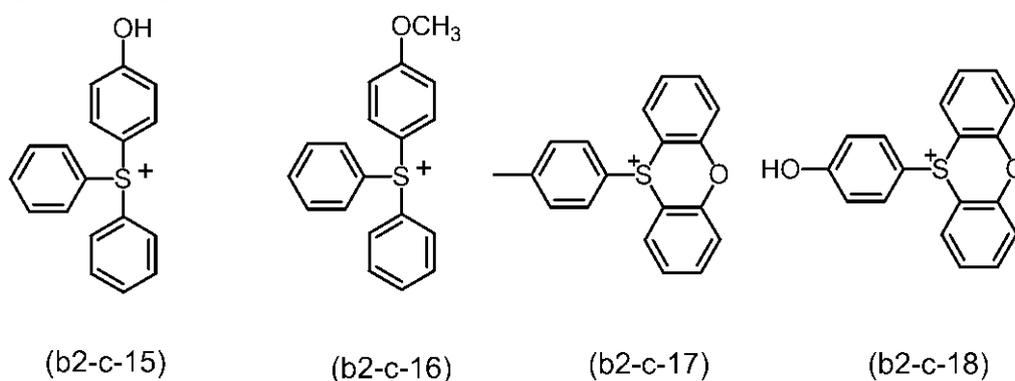
30



【 0 1 4 3 】



【 0 1 4 4 】



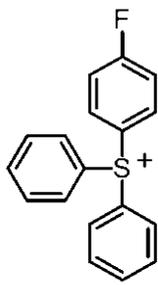
【 0 1 4 5 】

10

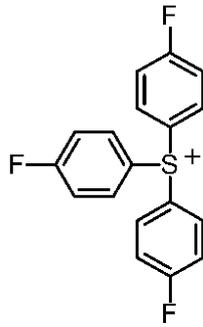
20

30

40



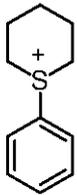
(b2-c-19)



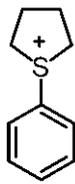
(b2-c-20)

10

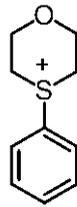
【 0 1 4 6 】



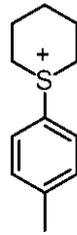
(b2-c-21)



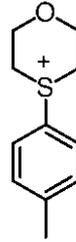
(b2-c-22)



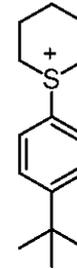
(b2-c-23)



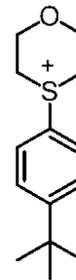
(b2-c-24)



(b2-c-25)



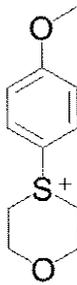
(b2-c-26)



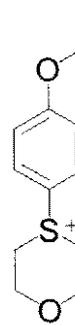
(b2-c-27)

20

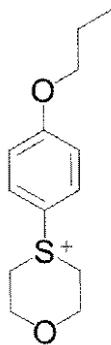
【 0 1 4 7 】



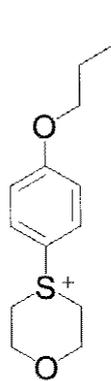
(b2-c-35)



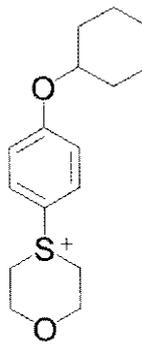
(b2-c-36)



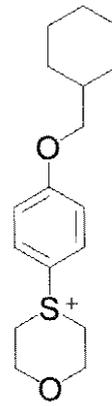
(b2-c-37)



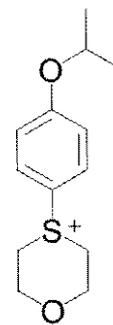
(b2-c-38)



(b2-c-39)



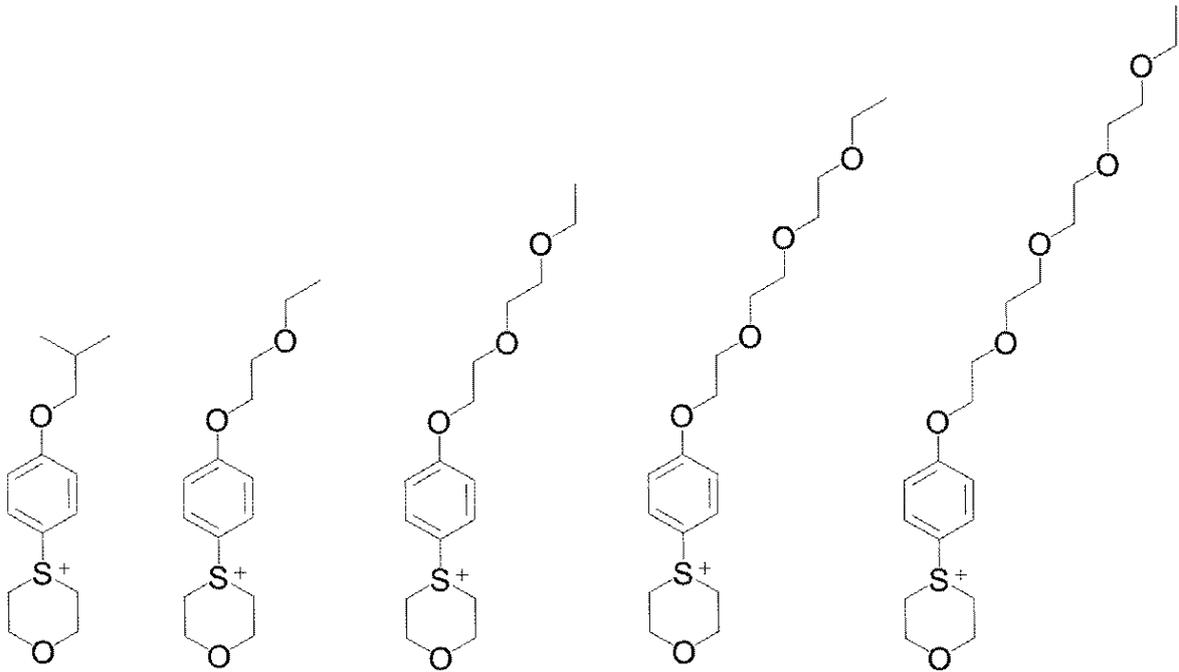
(b2-c-40)



(b2-c-41)

30

【 0 1 4 8 】



(b2-c-42)

(b2-c-43)

(b2-c-44)

(b2-c-45)

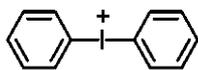
(b2-c-46)

10

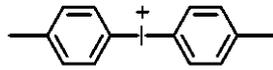
20

【0149】

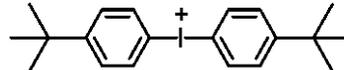
カチオン (b2-2) としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)



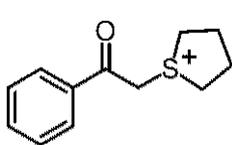
(b2-c-29)



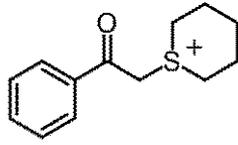
(b2-c-30)

【0150】

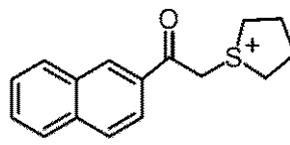
カチオン (b2-3) としては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。



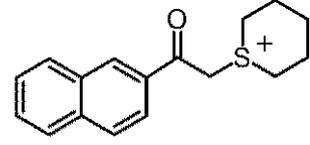
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)

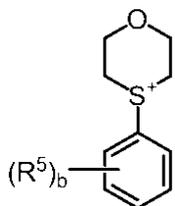


(b2-c-34)

30

【0151】

Z⁺としては、式 (b2-5) で表されるカチオンが好ましい。



(b2-5)

40

[式 (b2-5) 中、R⁵ は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。b は、0 ~ 3 の整数を表す。b が 2 以上のとき、複数の R⁵ は同一又は相異なる。]

R⁵ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、n-オク

50

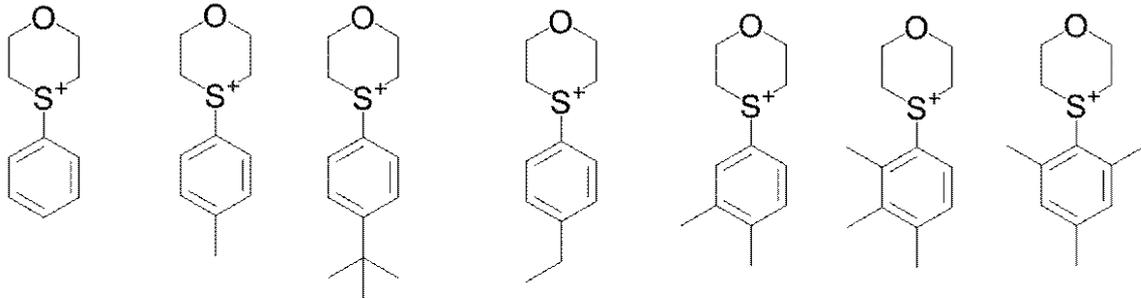
チル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられ、なかでも、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基がより好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基がさらに好ましく、メチル基、*tert*-ブチル基がさらに好ましい。

アルキル基に含まれる -CH₂- が、-O- 又は -CO- に置き換わった基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、エトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシエトキシエトキシ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、アセチルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

10

【0152】

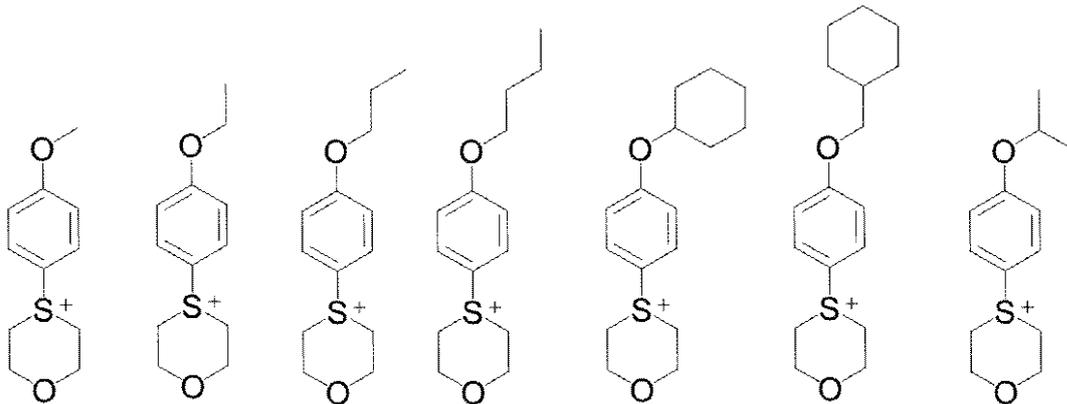
式(b2-5)で表されるカチオンとしては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。



20

(b2-c-23) (b2-c-25) (b2-c-27) (b2-c-28) (b2-c-29) (b2-c-30) (b2-c-31)

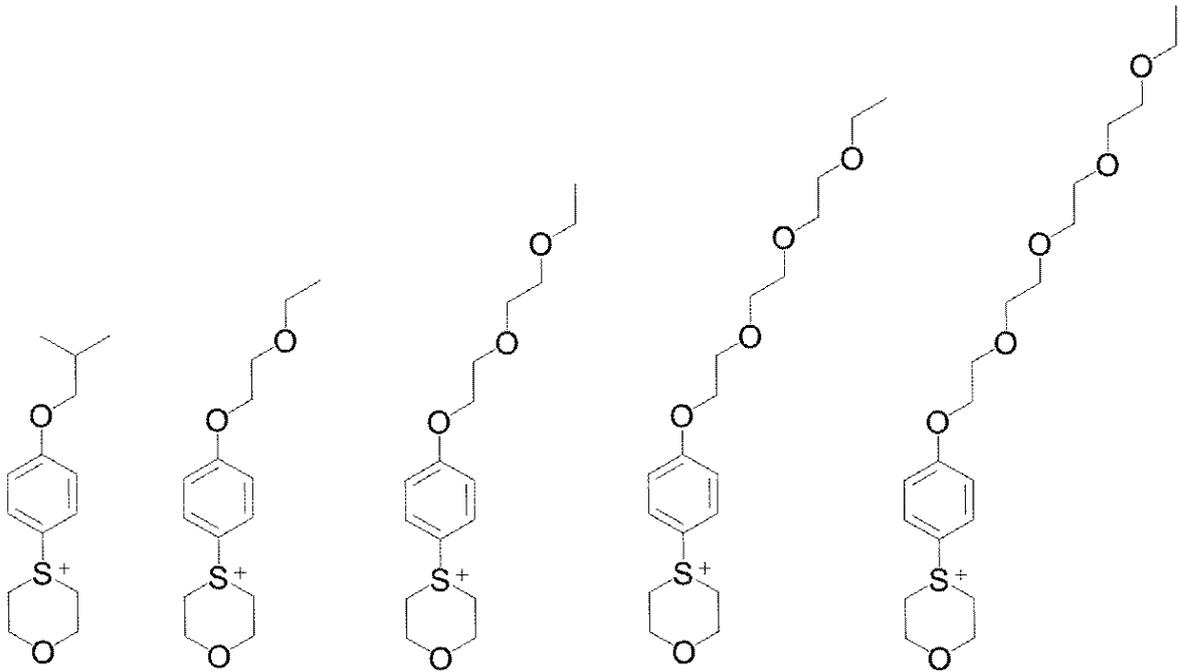
【0153】



30

(b2-c-35) (b2-c-36) (b2-c-37) (b2-c-38) (b2-c-39) (b2-c-40) (b2-c-41)

【0154】



(b2-c-42)

(b2-c-43)

(b2-c-44)

(b2-c-45)

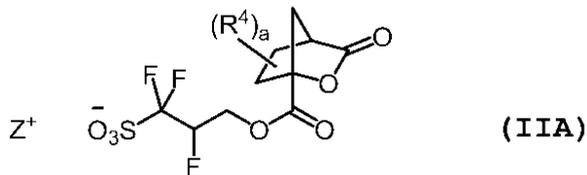
(b2-c-46)

10

20

【 0 1 5 5 】

酸発生剤 (I I) は、なかでも、式 (I I A) で表される酸発生剤であることが好ましい。



(IIA)

[式 (I I A) 中、 R^4 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

a は、0 ~ 3 の整数を表す。

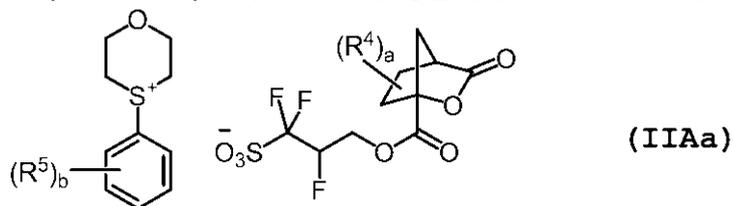
Z^+ は、上記と同じ意味を表す。]

R^4 は、メチル基が好ましい。

30

【 0 1 5 6 】

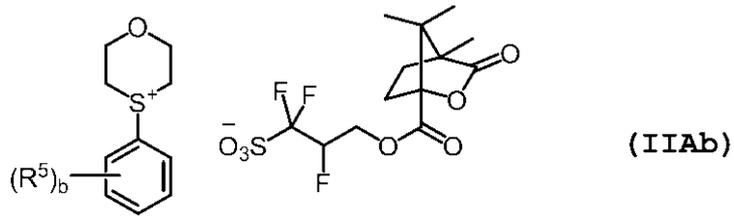
式 (I I A) で表される酸発生剤は、式 (I I A a) で表される酸発生剤が好ましく、式 (I I A b) で表される酸発生剤が特に好ましい。



(IIAa)

40

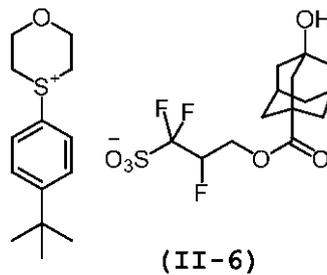
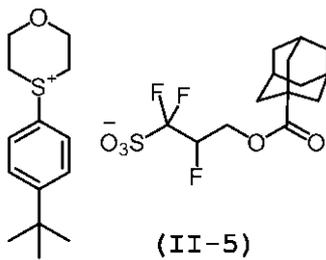
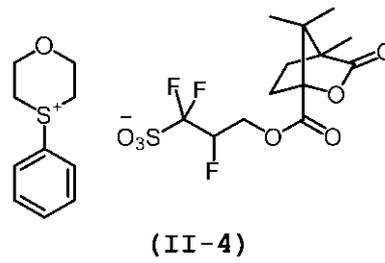
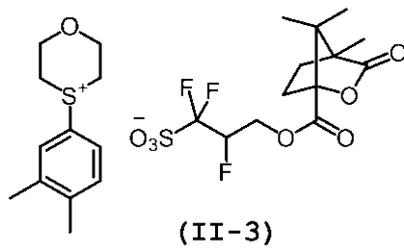
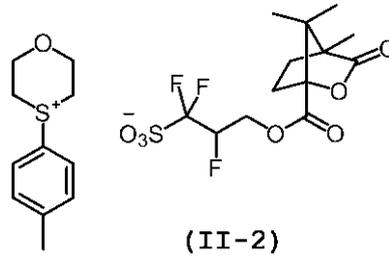
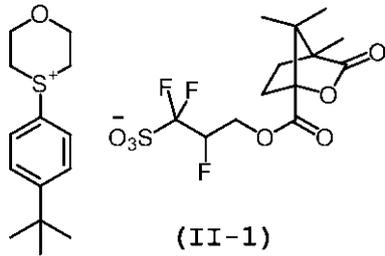
[式 (I I A a) 中、 Z^+ は、 R^5 は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。 b は、0 ~ 3 の整数を表す。 b が 2 以上のとき、複数の R^5 は同一又は相異なる。 R^4 は、上記と同じ意味を表す。]



[式 (I I A b) 中、 R^5 及び b は、上記と同じ意味を表す。]

【 0 1 5 7 】

なかでも、好ましい酸発生剤 (I I) としては、以下のものが挙げられる。

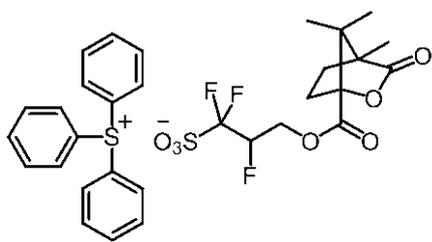


【 0 1 5 8 】

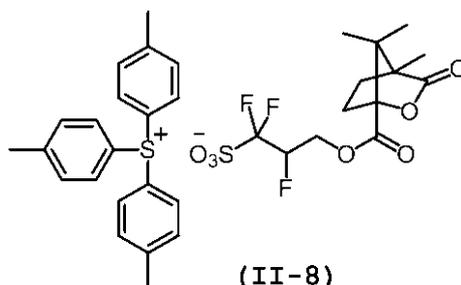
10

20

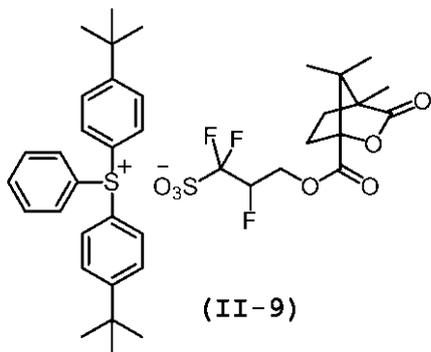
30



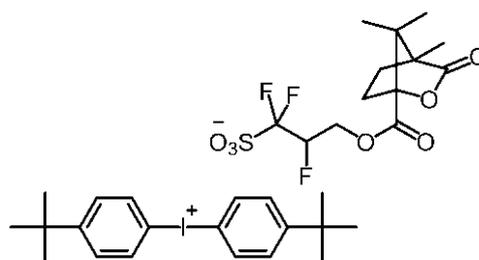
(II-7)



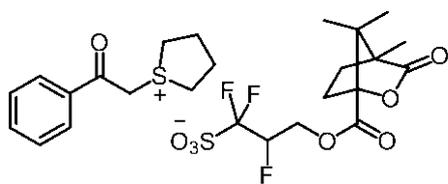
(II-8)



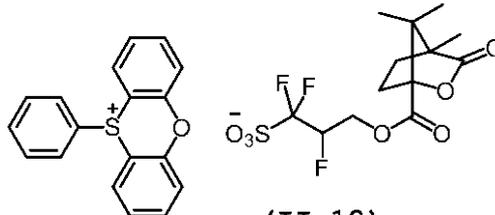
(II-9)



(II-10)

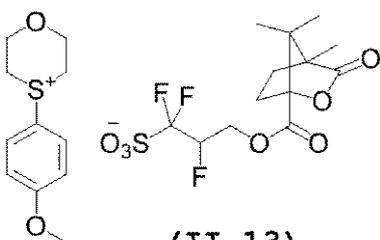


(II-11)

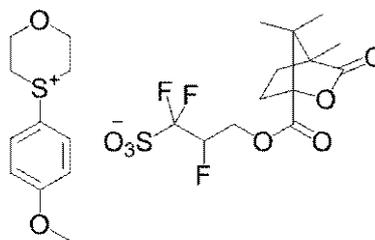


(II-12)

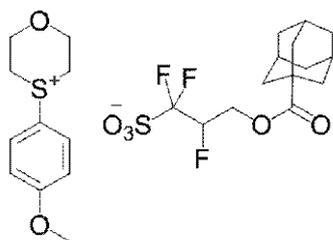
【 0 1 5 9 】



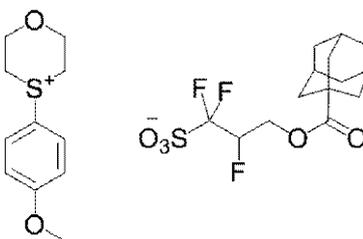
(II-13)



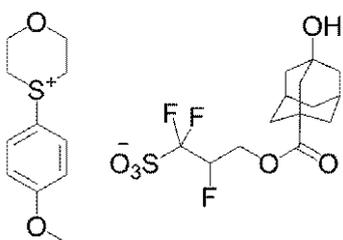
(II-14)



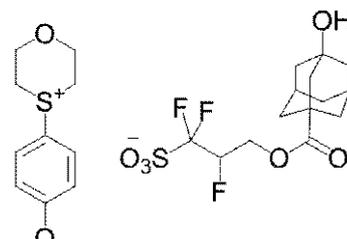
(II-15)



(II-16)



(II-17)



(II-18)

10

20

30

40

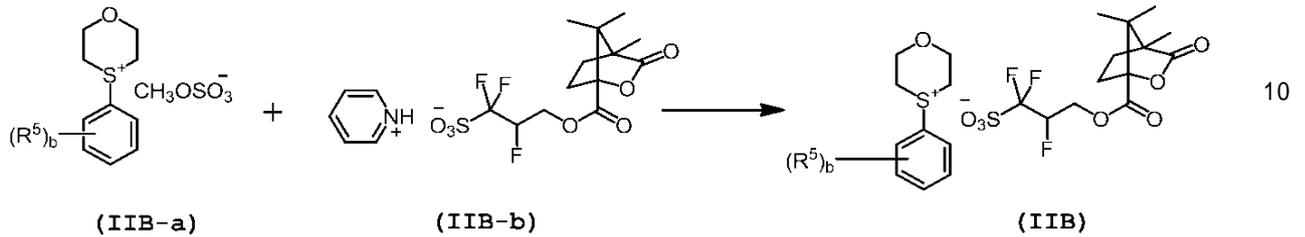
50

【0160】

酸発生剤 (II) は、例えば、WO2011/104127号パンフレットに記載された方法によって製造することができる。

【0161】

なかでも、酸発生剤 (IIB) は、式 (IIB-a) で表される塩と式 (IIB-b) で表される塩とを溶剤中で反応させることにより製造することができる。各式における符号は、上記と同じ意味を表す。

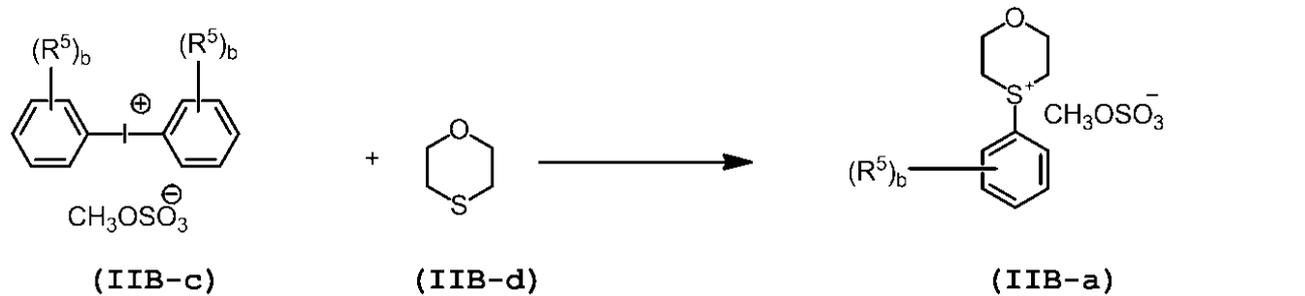


溶剤としては、クロロホルム、イオン交換水等が挙げられる。

式 (IIB-b) で表される塩は、WO2011/104127号パンフレットに記載された方法によって製造することができる。

【0162】

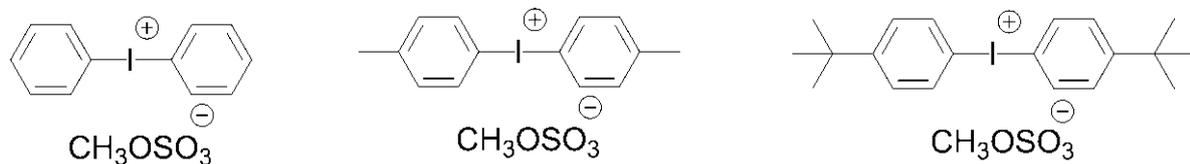
式 (IIB-a) で表される塩は、式 (IIB-c) で表される塩と式 (IIB-d) で表される塩とを触媒存在下、溶剤中で反応させることにより製造することができる。



触媒としては、酢酸銅 (II) 等が挙げられる。

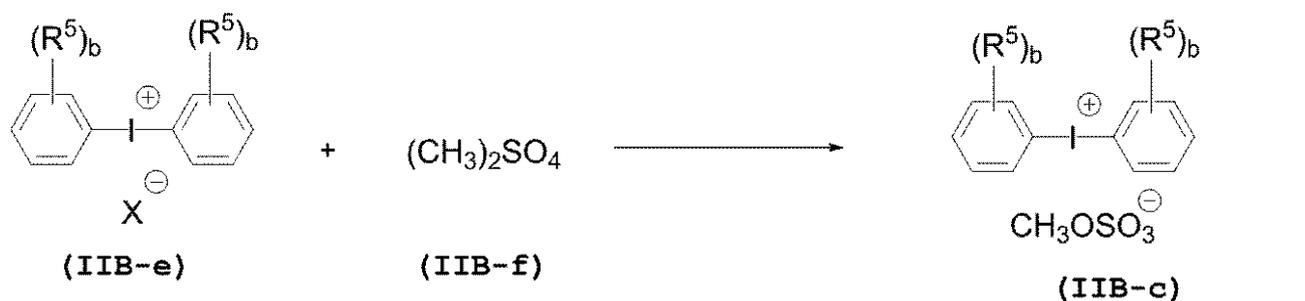
溶剤としては、クロロホルム等が挙げられる。

式 (IIB-c) で表される塩は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、市場から容易に入手できる。



【0163】

また、式 (IIB-c) で表される塩は、式 (IIB-e) で表される塩と式 (IIB-f) で表される化合物とを、溶剤中で反応させることにより製造することができる。

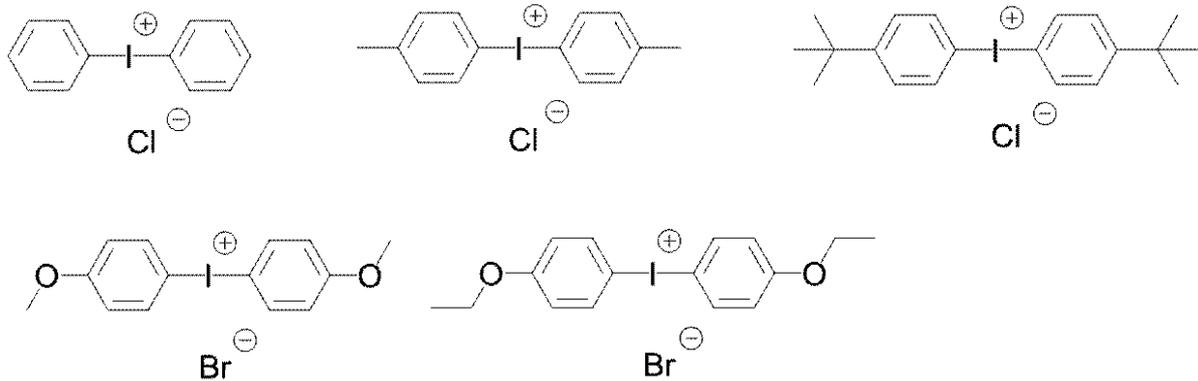


X は、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

溶剤としては、クロロホルム等が挙げられる。

【 0 1 6 4 】

式 (I I B - e) で表される塩は、例えば、下記式で表される塩などが挙げられ、これらは市場から容易に入手できる。



10

【 0 1 6 5 】

酸発生剤 (I I) は、単独でも複数種を同時に用いてもよい。

【 0 1 6 6 】

酸発生剤 (I I) 以外の酸発生剤

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

20

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

【 0 1 6 7 】

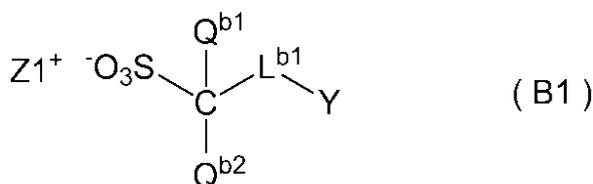
酸発生剤 (B) としては、例えば特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号、米国特許第 3 , 7 7 9 , 7 7 8 号、米国特許第 3 , 8 4 9 , 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、欧州特許第 1 2 6 , 7 1 2 号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。

30

【 0 1 6 8 】

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「塩 (B 1) 」という場合がある) である。

【 0 1 6 9 】



40

[式 (B 1) 中、

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

L^{b1} は、単結合又は炭素数 1 ~ 1 7 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基

50

を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

Yは、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基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。

Z¹⁺は、有機カチオンを表す。]

【0170】

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

10

Q^{b1}及びQ^{b2}は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0171】

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脂環式飽和炭化水素基等の2価の脂肪族飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

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

20

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；

30

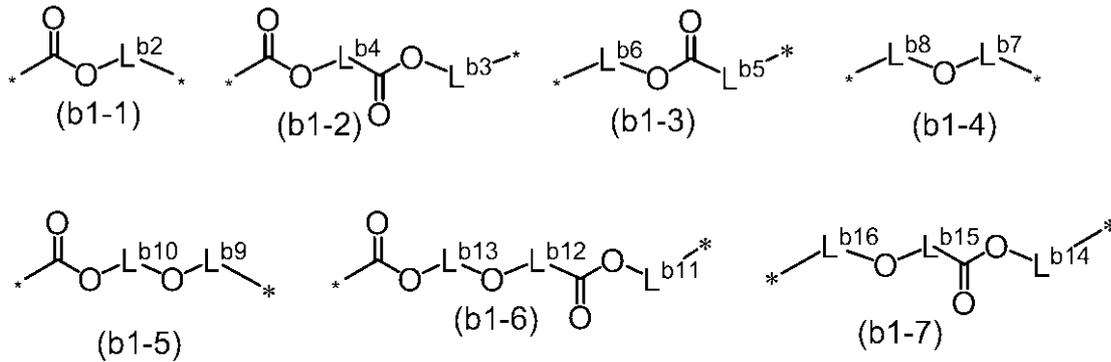
ノルボルナン-1,4-ジイル基、ノルボルナン-2,5-ジイル基、アダマンタン-1,5-ジイル基、アダマンタン-2,6-ジイル基等の多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

【0172】

L^{b1}の2価の飽和炭化水素基を構成す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(b1-1)～式(b1-7)のいずれかで表される基が挙げられる。L^{b1}は、好ましくは式(b1-1)～式(b1-4)のいずれかで表される基、より好ましくは式(b1-1)又は式(b1-2)で表される基が挙げられる。なお、式(b1-1)～式(b1-7)は、その左右を式(B1)に合わせて記載しており、それぞれ*で表される2つの結合手のうち、左側でC(Q^{b1})(Q^{b2})-と結合し、右側で-Yと結合する。以下の式(b1-1)～式(b1-7)の具体例も同様である。

40

【0173】



10

式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) 中、

$\text{L}^{\text{b}2}$ 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。

$\text{L}^{\text{b}3}$ 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。

$\text{L}^{\text{b}4}$ は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}3}$ 及び $\text{L}^{\text{b}4}$ の合計炭素数の上限は 13 である。

$\text{L}^{\text{b}5}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 14 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}6}$ は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}5}$ 及び $\text{L}^{\text{b}6}$ の合計炭素数の上限は 15 である。

$\text{L}^{\text{b}7}$ 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。

$\text{L}^{\text{b}8}$ は、炭素数 1 ~ 16 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}7}$ 及び $\text{L}^{\text{b}8}$ の合計炭素数の上限は 16 である。

20

$\text{L}^{\text{b}9}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}10}$ は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}9}$ 及び $\text{L}^{\text{b}10}$ の合計炭素数の上限は 14 である。

$\text{L}^{\text{b}11}$ 及び $\text{L}^{\text{b}12}$ は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 11 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{b}13}$ は、炭素数 1 ~ 12 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}11}$ 、 $\text{L}^{\text{b}12}$ 及び $\text{L}^{\text{b}13}$ の合計炭素数の上限は 12 である。

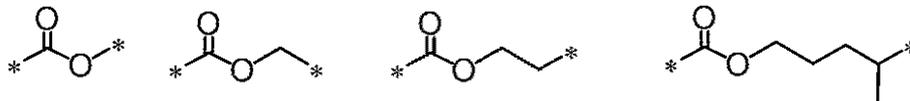
$\text{L}^{\text{b}14}$ 及び $\text{L}^{\text{b}15}$ は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

30

$\text{L}^{\text{b}16}$ は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。但し $\text{L}^{\text{b}14}$ 、 $\text{L}^{\text{b}15}$ 及び $\text{L}^{\text{b}16}$ の合計炭素数の上限は 14 である。

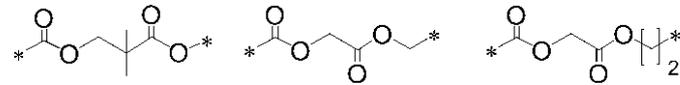
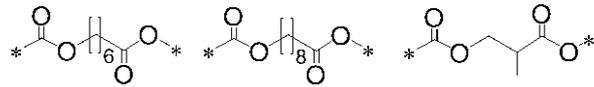
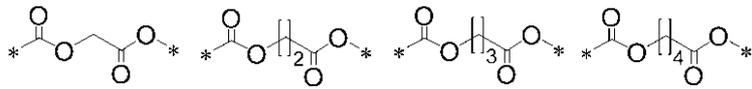
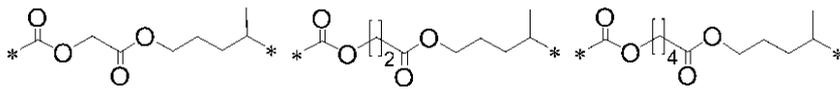
【0174】

式 (b1-1) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。

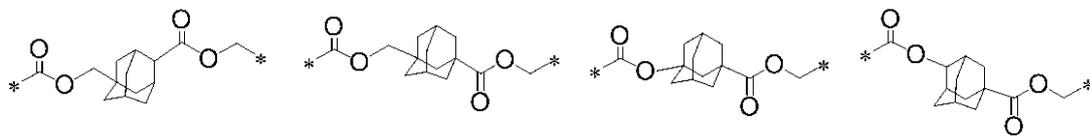
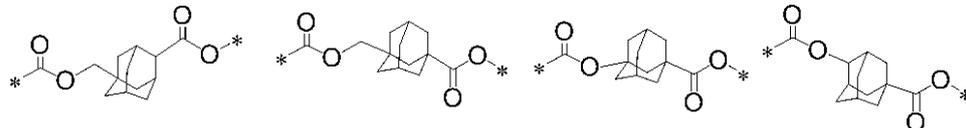


【0175】

式 (b1-2) で表される基としては、例えば以下のものが挙げられる。



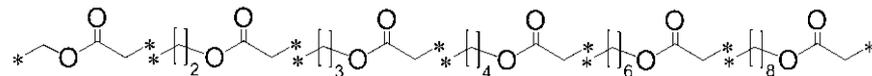
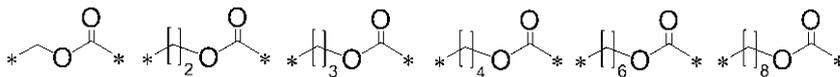
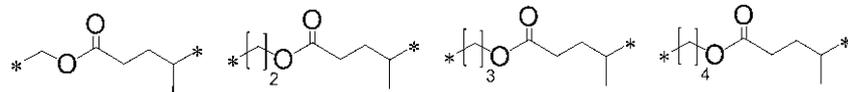
10



【 0 1 7 6 】

20

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



30

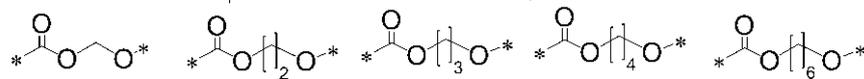
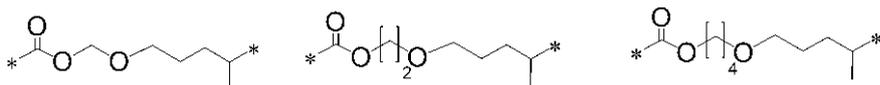
【 0 1 7 7 】

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

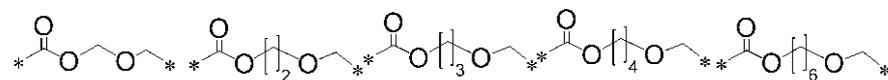


【 0 1 7 8 】

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

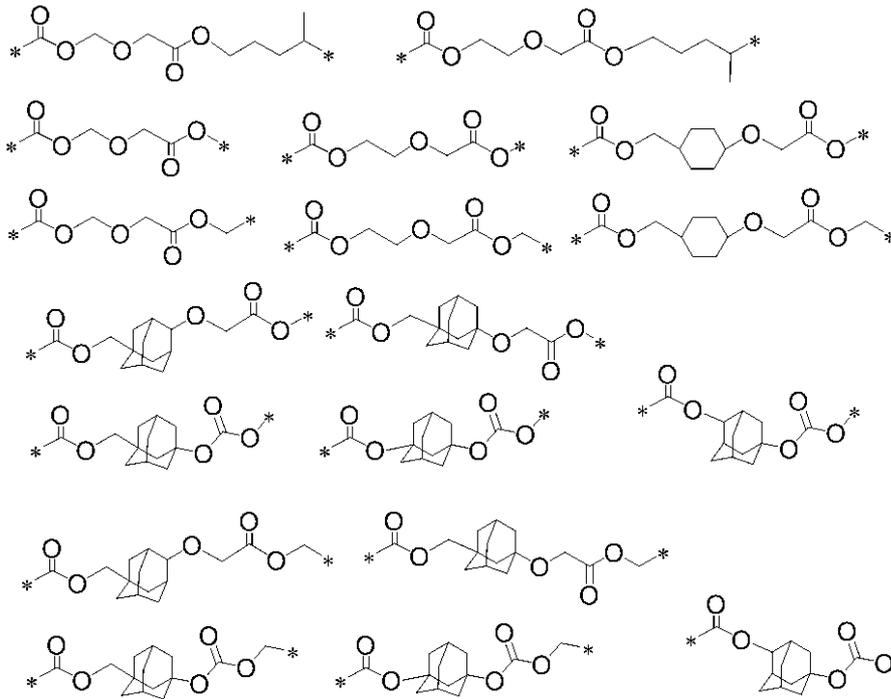


40



【 0 1 7 9 】

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

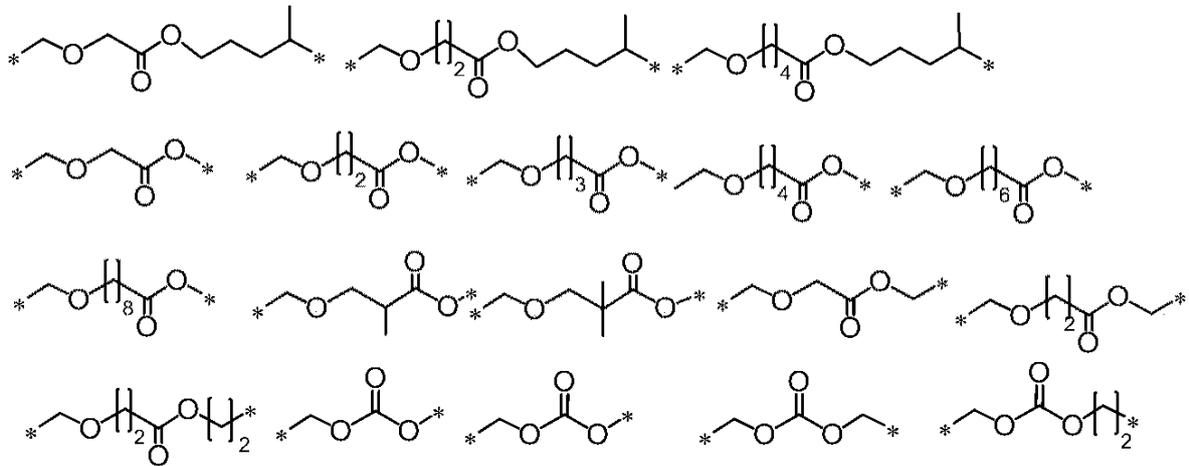


10

【0180】

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

20



30

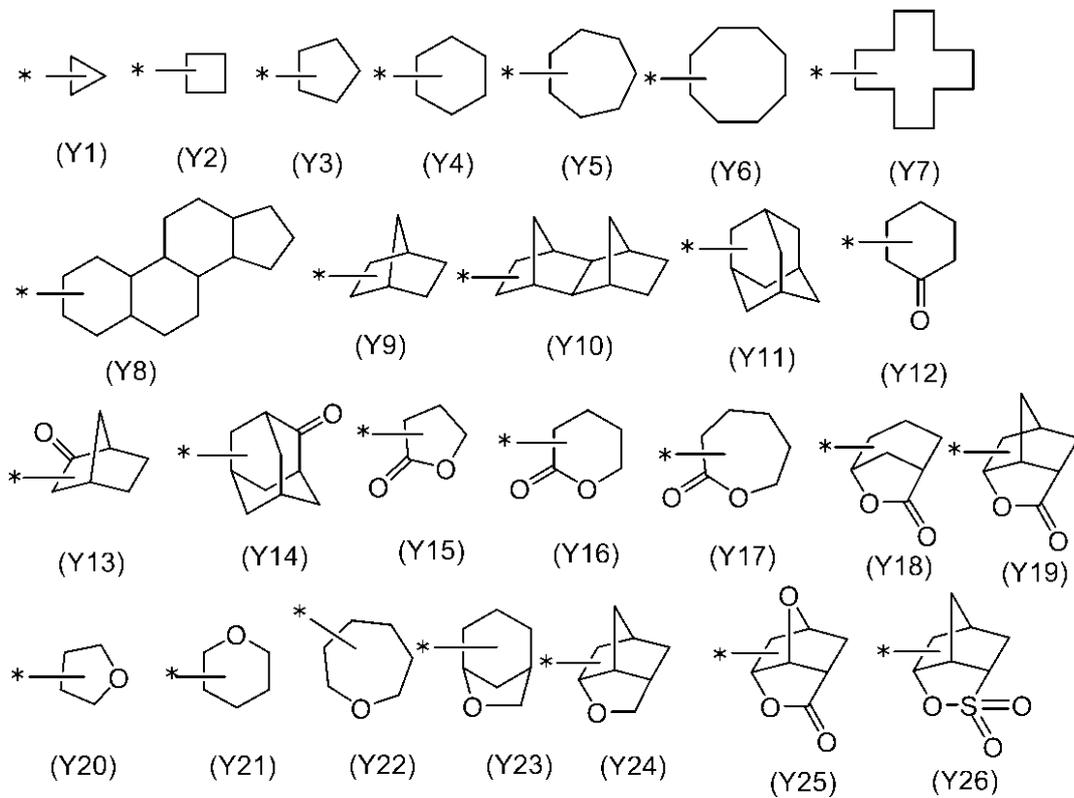
【0181】

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

40

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

Y の脂環式炭化水素基を構成する - C H 2 - が - O - 、 - S O 2 - 又は - C O - で置き換わった基としては、例えば、式 (Y 1 2) ~ 式 (Y 2 6) で表される基が挙げられる。



10

20

【0182】

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。

【0183】

Yにおけるアルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

Yにおける脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基、炭素数1~12のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基、炭素数7~21のアラルキル基、炭素数2~4のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ 基(式中、 R^{b1} は、炭素数1~16のアルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表す。 $j2$ は、0~4の整数を表す)等が挙げられる。

30

【0184】

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

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

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

40

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

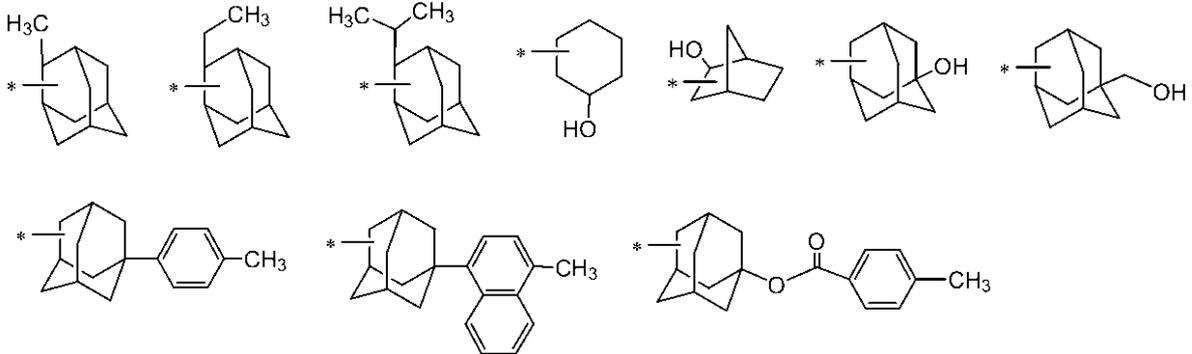
アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基及びナフチルエチル基等が挙げられる。

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

50

【0185】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0186】

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メチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていることが好ましい。この場合、Yのアルキル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わらない。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

【0187】

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

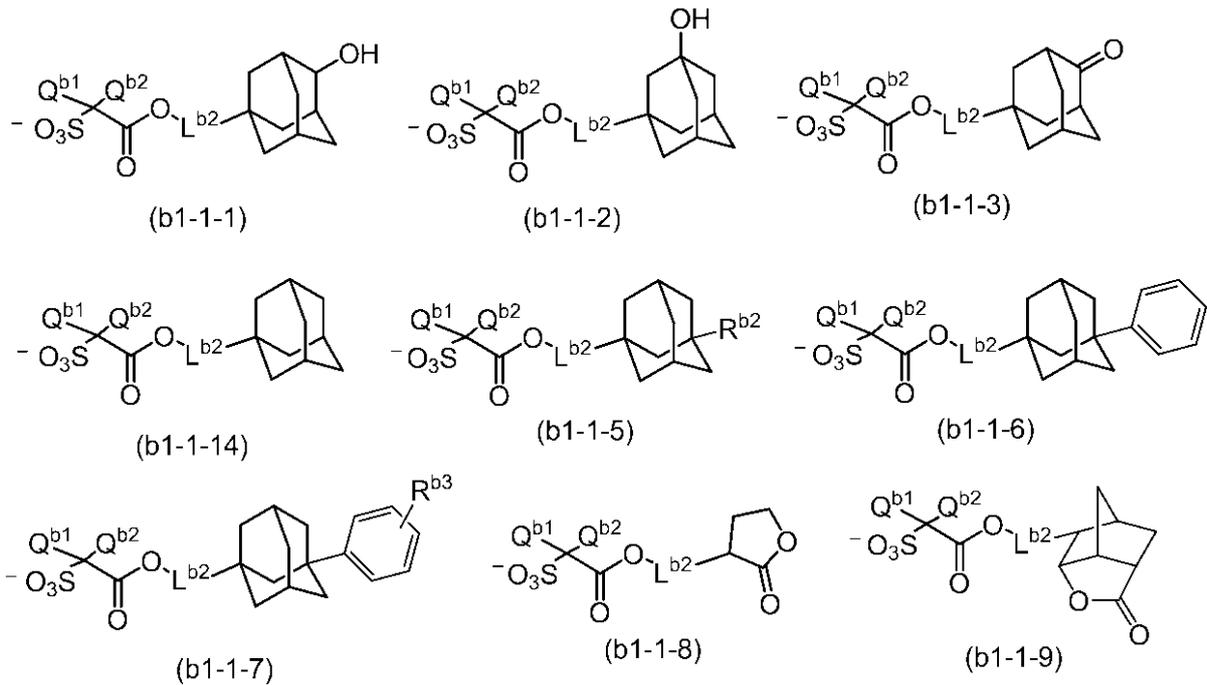
【0188】

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

30

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

【0189】



10

【0190】

塩(B1)に含まれる有機カチオン(Z¹⁺)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、上述した式(b2-1)~式(b2-4)のいずれかで表されるカチオンである。

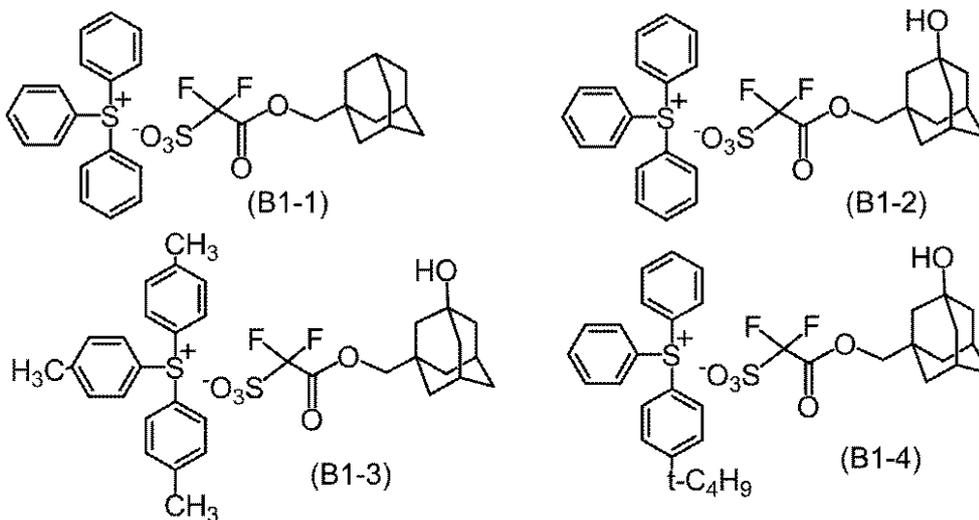
20

【0191】

塩(B1)としては、例えば、式(B1-1)~式(B1-20)で表される塩が挙げられる。中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式(B1-1)、式(B1-2)、式(B1-3)、式(B1-6)、式(B1-7)、式(B1-11)、式(B1-12)、式(B1-13)、式(B1-14)、式(B1-21)、式(B1-22)、式(B1-23)、式(B1-24)、式(B1-25)又は式(B1-26)で表される塩がより好ましい。

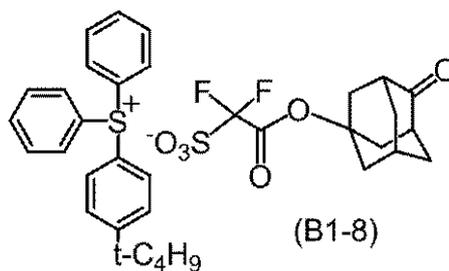
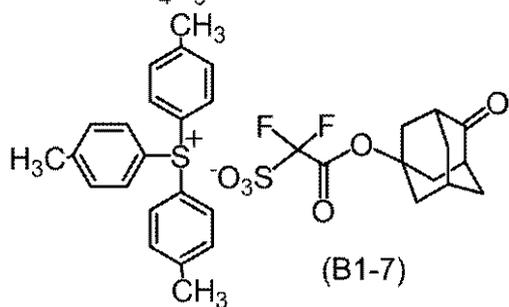
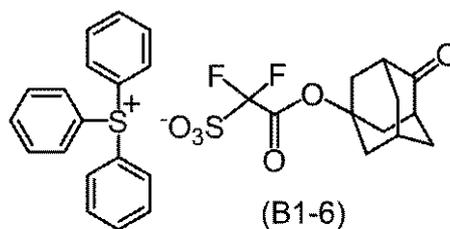
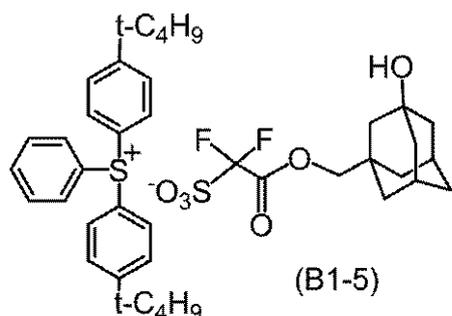
30

【0192】

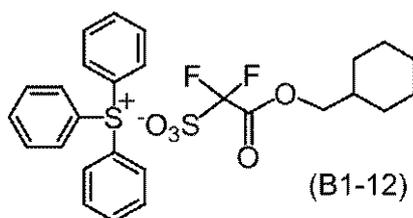
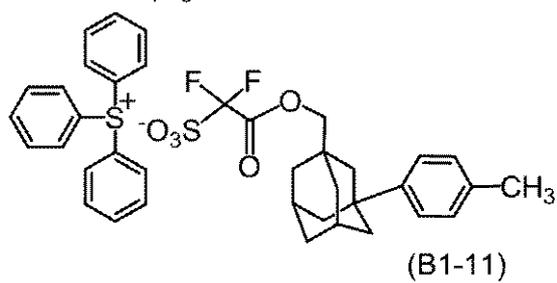
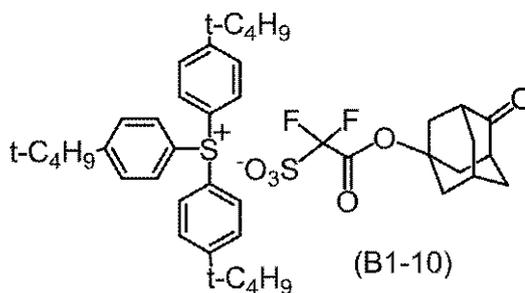
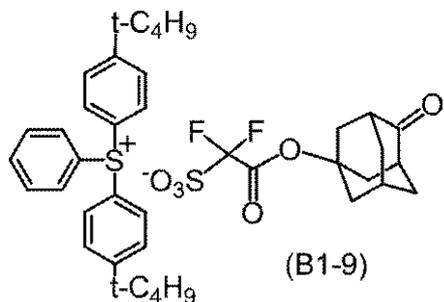


40

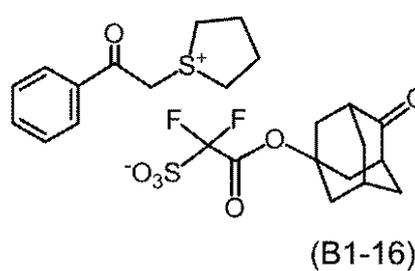
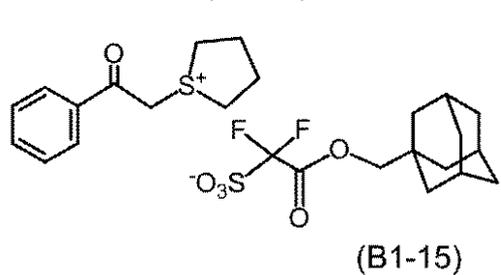
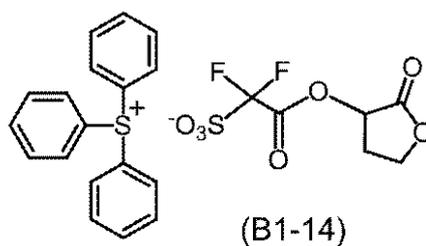
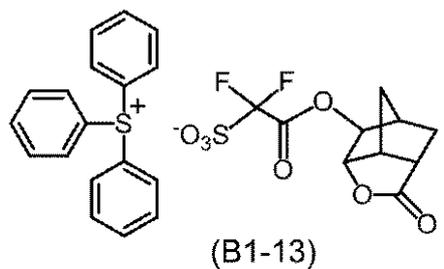
【0193】



【 0 1 9 4 】



【 0 1 9 5 】



10

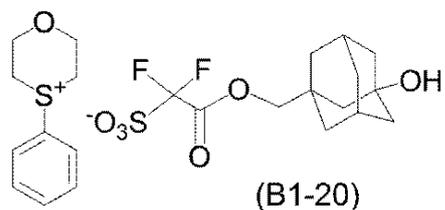
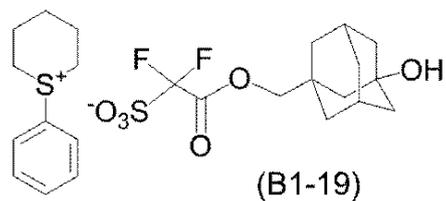
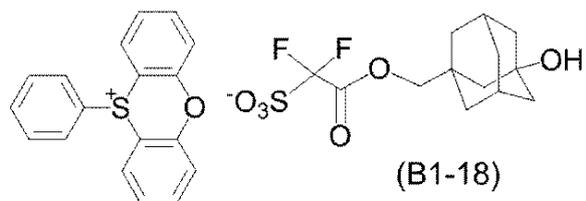
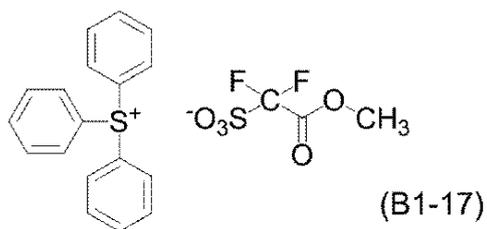
20

30

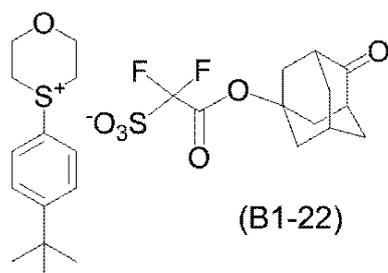
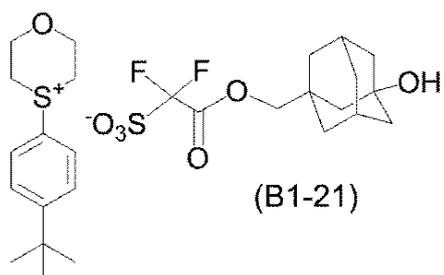
40

50

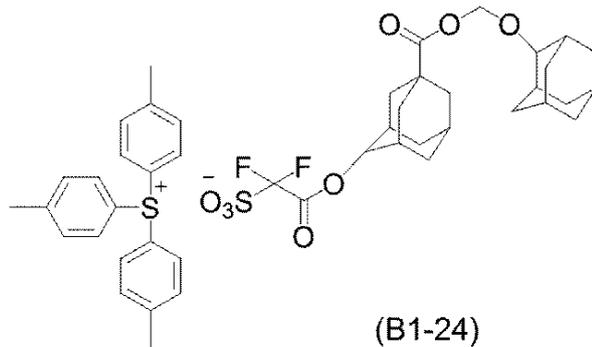
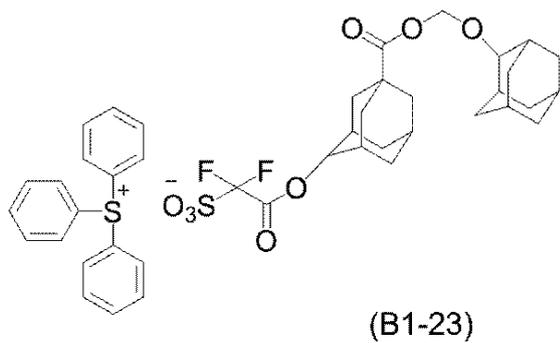
【 0 1 9 6 】



10

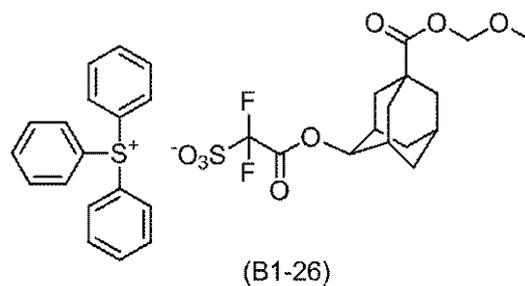
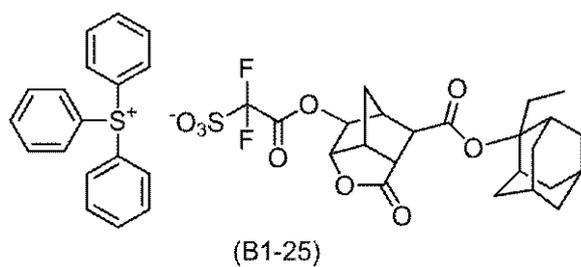


20

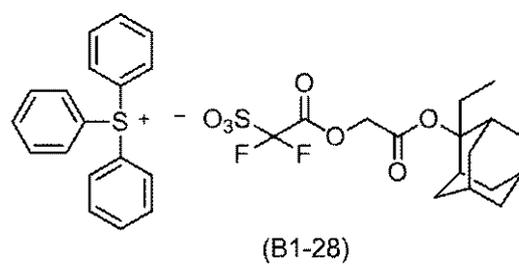
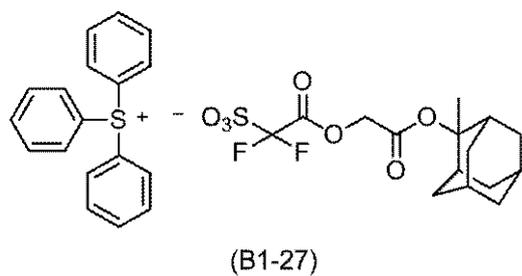


30

【 0 1 9 7 】



40



50

【 0 1 9 8 】

レジスト組成物において、酸発生剤として酸発生剤（ I I ）のみを含有する場合、酸発生剤（ I I ）の含有率は、樹脂（ A ） 1 0 0 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 3 0 質量部以下（より好ましくは 2 5 質量部以下）である。

レジスト組成物が、酸発生剤（ I I ）と酸発生剤（ B ）とを含有する場合、酸発生剤（ I I ）と酸発生剤（ B ）との合計含有率は、樹脂（ A ） 1 0 0 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 4 0 質量部以下（より好ましくは 3 5 質量部以下）である。

また、酸発生剤（ I I ）と酸発生剤（ B ）との含有比（質量比）は、例えば、 5 : 9 5 ~ 9 5 : 5、好ましくは 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0、より好ましくは 1 5 : 8 5 ~ 8 5 : 1 5 である。

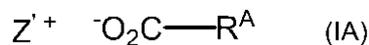
10

【 0 1 9 9 】

カルボン酸オニウム塩

本発明のレジスト組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有する。カルボン酸オニウム塩は、有機オニウムカチオンとカルボン酸との塩であり、分子内塩を形成していてもよい。オニウム塩としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられ、好ましくは、スルホニウム塩又はヨードニウム塩である。

カルボン酸オニウム塩としては、式（ I A ）で表される塩が挙げられる。



20

[式（ I A ）中、

R^A は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 6 の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 3 6 の複素環基を表す。

Z'⁺ は、有機オニウムカチオンを表す。

R^A と Z'⁺ が一緒になって、分子内塩を形成してもよい。]

【 0 2 0 0 】

R^A の炭化水素基は、式（ 2 ）で表される基と同様のものが挙げられる。

該炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、グリシジルオキシ基又は炭素数 2 ~ 4 のアシル基等が挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、特に、フッ素原子が好ましい。

30

【 0 2 0 1 】

R^A の複素環基としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、インドリル基、ベンゾフリル基及びカルバゾリル基等が挙げられる。

該複素環基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 1 2 のアリアル基、炭素数 7 ~ 1 2 のアラルキル基、グリシジルオキシ基又は炭素数 2 ~ 4 のアシル基等が挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、特に、フッ素原子が好ましい。

【 0 2 0 2 】

R^A は、好ましくは、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又はアダマンチル基であり、アダマンチル基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 1 2 のアリアル基、炭素数 7 ~ 1 2 のアラルキル基、グリシジルオキシ基又は炭素数 2 ~ 4 のアシル基で置換されていてもよく、アダマンチル基に含まれるメチレン基は、カルボニル基又は酸素原子で置換されていてもよい。

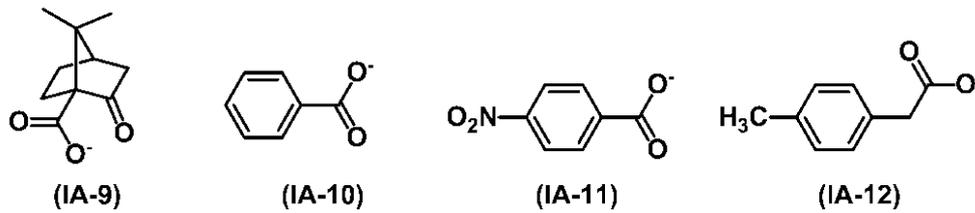
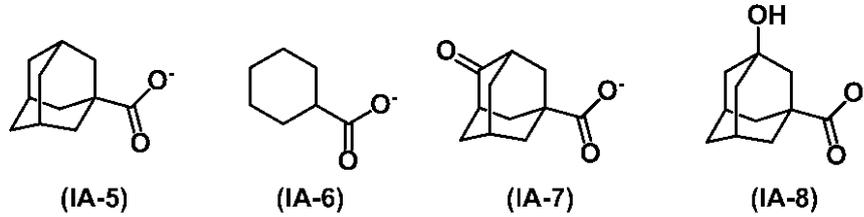
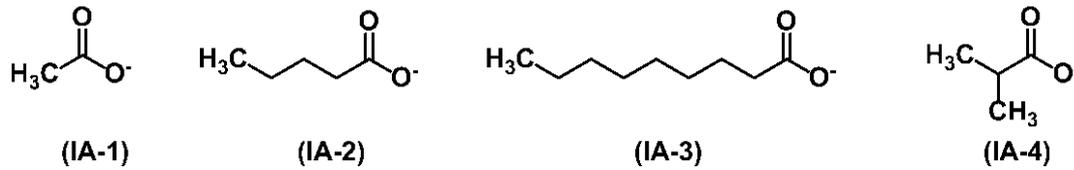
40

【 0 2 0 3 】

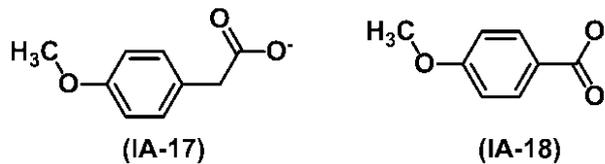
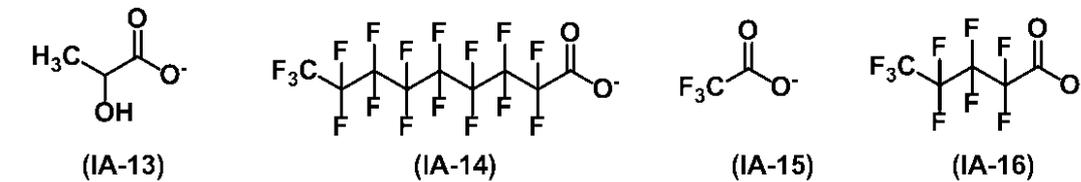
例えば、カルボン酸アニオンとしては、式（ I A - 1 ） ~ 式（ I A - 1 8 ）でそれぞれ表されるアニオン；フルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸、ヘプタフルオロ酪酸、ペルフルオロドデカン酸、ペルフルオロトリデカン酸、ペルフルオロシクロヘキサンカルボン酸又は 2 , 2 - ビストリフルオロメチルプロピオン酸に由来するア

50

ニオン等が挙げられる。



【 0 2 0 4 】



【 0 2 0 5 】

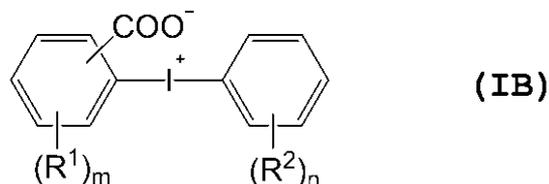
式 (I A) で表される塩の有機オニウムカチオン Z'^{+} としては、酸発生剤 (I I) における Z^{+} と同様のカチオンが挙げられる。

また、式 (I A) で表される塩の Z'^{+} と酸発生剤 (I I) における Z^{+} とが同種のカチオンであると、得られるレジストパターンの形状及びラフネスが良好であって、 C D U にも優れる傾向があるため好ましい。

【 0 2 0 6 】

R^A と Z'^{+} が一緒になって、分子内塩を形成するカルボン酸オニウム塩としては、式 (I B) で表される塩が挙げられる。カルボン酸オニウム塩の中でも、式 (I B) で表される塩が好ましい。

【 0 2 0 7 】



[式 (I B) 中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 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

10

20

30

40

50

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R¹は同一又は相異なり、nが2以上の場合、複数のR²は同一又は相異なる。]

【0208】

R¹及びR²の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

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

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

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

これらの組み合わせとしては、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。

【0209】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

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

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

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

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0210】

式(ⅠB)においては、R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基、炭素数2～4のアシルオキシ基、炭素数2～4のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子が好ましい。

m及びnは、それぞれ独立に、0～2の整数が好ましく、0がより好ましい。mが2以上の場合、複数のR¹は同一又は相異なり、nが2以上の場合、複数のR²は同一又は相異なる。

【0211】

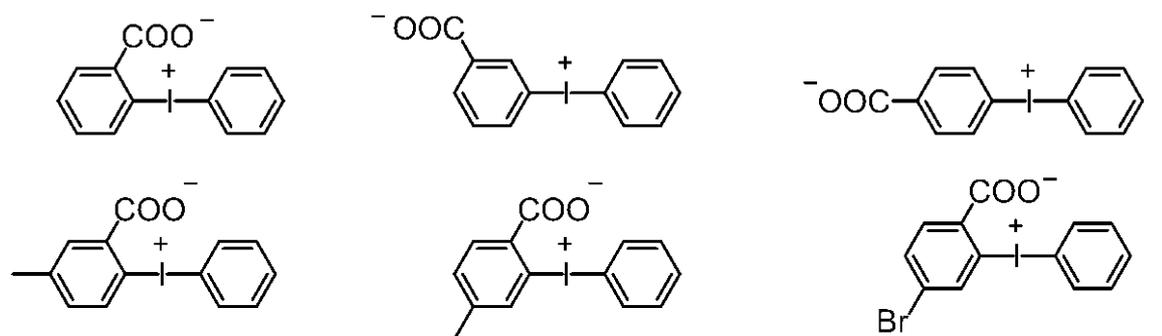
式(ⅠB)で表される塩としては、以下の化合物が挙げられる。

10

20

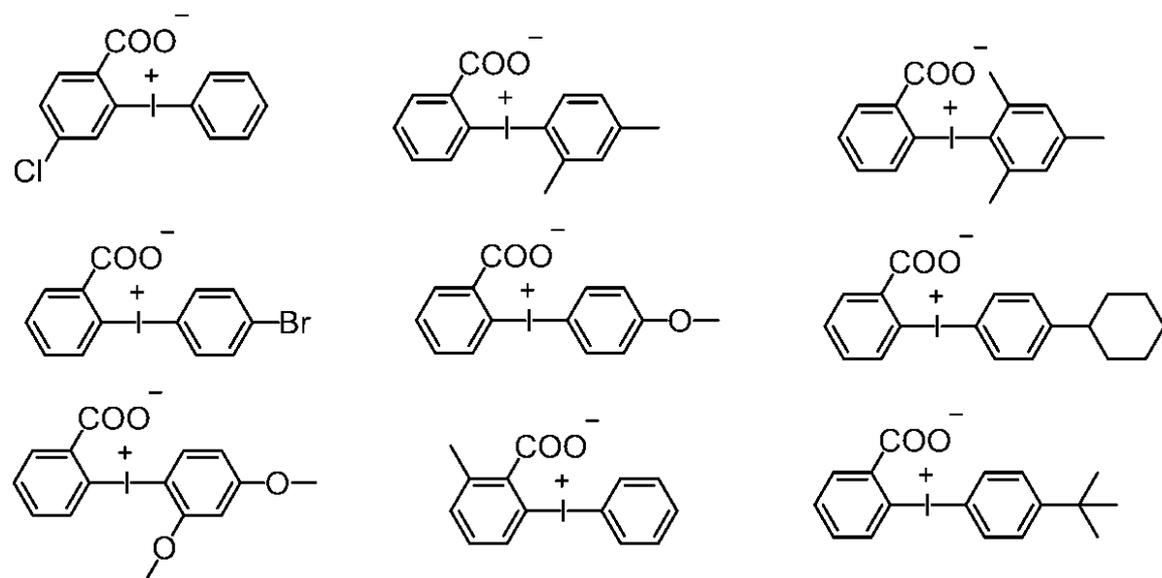
30

40



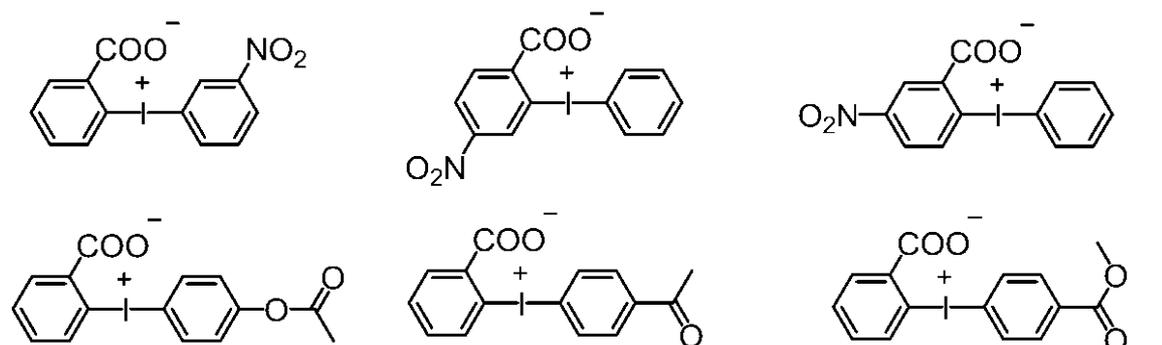
【 0 2 1 2 】

10



【 0 2 1 3 】

20



【 0 2 1 4 】

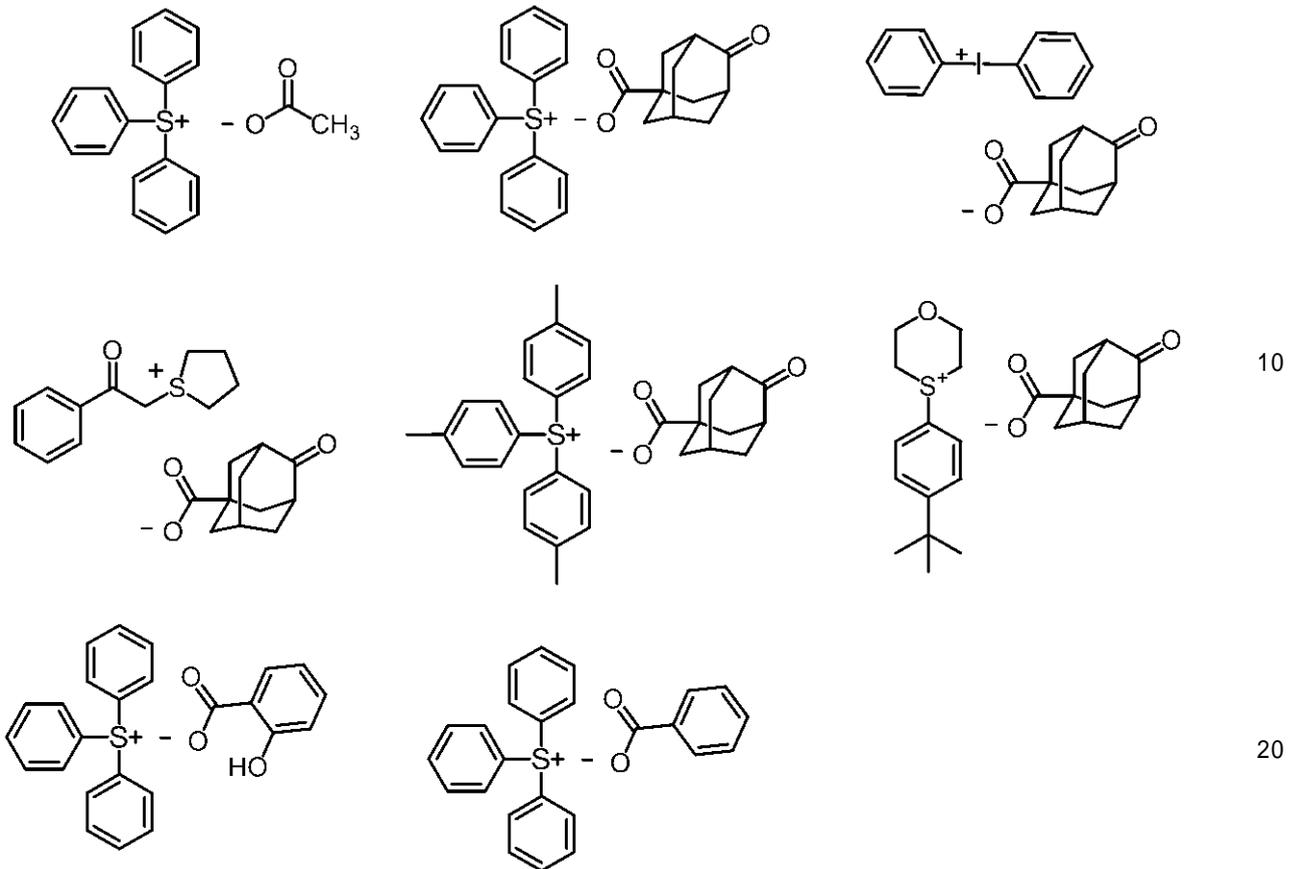
30

式 (I B) で表される塩は、「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、式 (I B) で表される塩は、市販されている化合物を用いることができる。

40

【 0 2 1 5 】

式 (I B) で表される塩以外の式 (I A) で表される塩としては、例えば、下記式で表される塩が挙げられる。



【 0 2 1 6 】

カルボン酸オニウム塩の含有率は、レジスト組成物の固形分中、好ましくは、0.01 ~ 5 質量%であり、より好ましく0.01 ~ 3 質量%であり、さらに好ましく0.01 ~ 1 質量%である。

【 0 2 1 7 】

溶剤 (E)

溶剤 (E) の含有率は、例えばレジスト組成物中90質量%以上、好ましくは92質量%以上、より好ましくは94質量%以上であり、例えば99.9質量%以下、好ましくは99質量%以下である。溶剤 (E) の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

【 0 2 1 8 】

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

【 0 2 1 9 】

塩基性化合物 (C)

塩基性化合物 (C) は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えばアミン及びアンモニウム塩が挙げられる。塩基性化合物 (C) は、本発明のレジスト組成物においてはクエンチャーとして用いられる。クエンチャーは、露光により酸発生剤から発生する酸を捕捉する作用を有する化合物である。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミン；第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。塩基性化合物 (C) としては、好ましくは、式 (C 1) ~ 式 (C 8) のいずれかで表される化合物であり、より好ましくは式 (C 1) で表される化合物であり、さらに好ましくは式 (C 1 - 1) で表さ

10

20

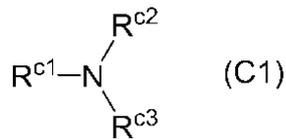
30

40

50

れる化合物である。

【 0 2 2 0 】

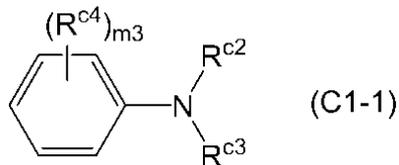


【式(C1)中、 R^{c1} 、 R^{c2} 及び R^{c3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~10の脂環式炭化水素基又は炭素数6~20の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基又は炭素数1~6のアルコキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1~6のアルコキシ基で置換されていてもよい。】

10

【 0 2 2 1 】

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



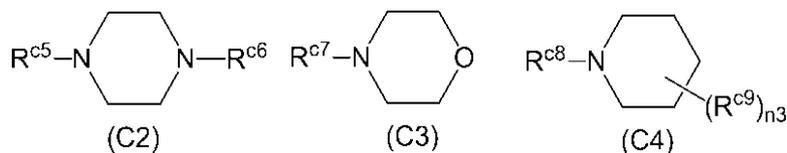
【式(C1-1)中、 R^{c2} 及び R^{c3} は、上記と同じ意味を表す。

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

20

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

【 0 2 2 2 】



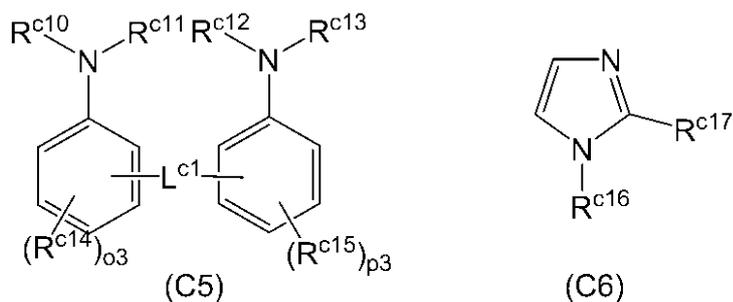
【式(C2)、式(C3)及び式(C4)中、 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

30

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

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

【 0 2 2 3 】



40

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

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

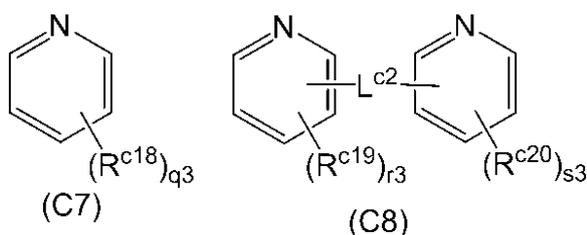
$o3$ 及び $p3$ は、それぞれ独立に、0~3の整数を表し、 $o3$ が2以上のとき、複数の R^{c14} は同一又は相異なり、 $p3$ が2以上のとき、複数の R^{c15} は同一又は相異なる。

L^{c1} は、炭素数1~6のアルカンジイル基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$ 又は

50

これらを組合せた 2 価の基を表す。]

【 0 2 2 4 】



[式 (C 7) 及び式 (C 8) 中、 R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c20} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。 10

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

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

【 0 2 2 5 】

式 (C 1) ~ 式 (C 8) 及び式 (C 1 - 1) においては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アルカンジイル基は、上述したものと同様のものが挙げられる。 20

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

【 0 2 2 6 】

式 (C 1) で表される化合物としては、1 - ナフチルアミン、2 - ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2 - , 3 - 又は 4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、N - メチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル〕アミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノ - 1, 2 - ジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジエチルジフェニルメタン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは 2, 6 - ジイソプロピルアニリンが挙げられる。 30 40

【 0 2 2 7 】

式 (C 2) で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式 (C 3) で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

式 (C 4) で表される化合物としては、ピペリジン及び特開平 1 1 - 5 2 5 7 5 号公報に記載されているピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

式 (C 5) で表される化合物としては、2, 2' - メチレンビスアニリン等が挙げられる。

式 (C 6) で表される化合物としては、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール等が挙 50

げられる。

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

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

【0228】

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及びコリン等が挙げられる。

【0229】

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

【0230】

その他の成分

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

【0231】

<レジスト組成物の調製>

レジスト組成物は、樹脂(A)、カルボン酸オニウム塩及び酸発生剤(II)、並びに、必要に応じて用いられる溶剤(E)、酸発生剤(B)、塩基性化合物(C)及びその他の成分(F)を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10~40の範囲から、樹脂等の種類や樹脂等の溶剤(E)に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5~24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

各成分を混合した後は、孔径0.003~0.2 μ m程度のフィルターを用いてる過すことが好ましい。

【0232】

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。

【0233】

レジスト組成物の基板上への塗布は、スピナー等、通常、用いられる装置によって行うことができる。塗布装置の条件を調節することにより、塗布後の組成物の膜厚を調整することができる。基板としては、例えば、シリコンウェハ等が挙げられる。この基板には、SiO₂等の保護膜や、市販の有機反射防止膜用組成物を用いて反射防止膜を形成してもよい。また、この基板は、レジスト組成物を塗布する前に洗浄してもよい。

10

20

30

40

50

【0234】

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

【0235】

得られた組成物層は、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長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。本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光は、通常、所望するレジストパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源が電子線の場合は、フォトマスクを使用せずに、所望のパターンを直接描画してもよい。

10

【0236】

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

20

【0237】

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

【0238】

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

30

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。

【0239】

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。

40

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

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

50

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。

【0240】

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。

【0241】

用途

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

【実施例】

【0242】

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

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

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

装置：HLC-8120GPC型（東ソー社製）

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

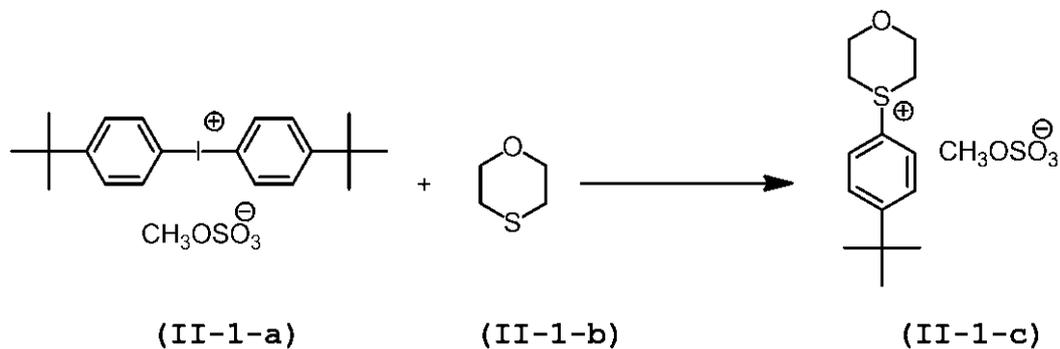
カラム温度：40

注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

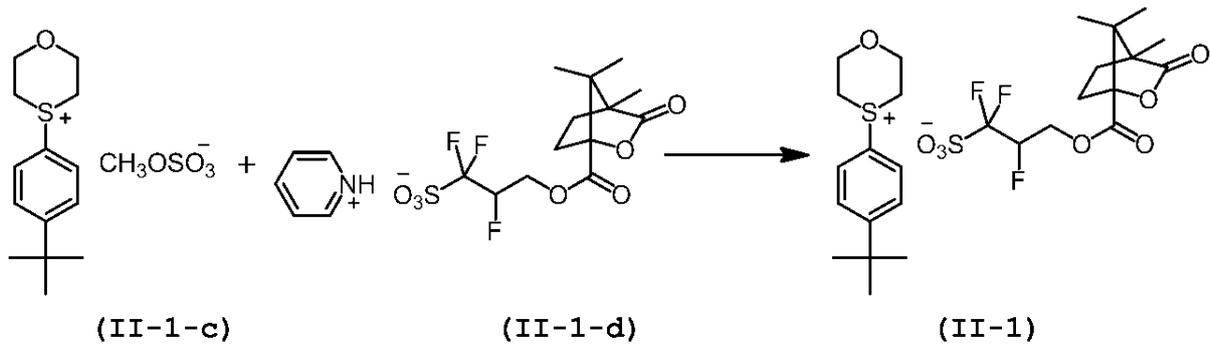
【0243】

実施例1：[式（II-1）で表される塩の合成]



式（II-1-a）で表される化合物50部、式（II-1-b）で表される化合物10.33部及びクロロホルム350部を仕込み、23で30分間攪拌した後、酢酸銅（II）0.20部を仕込み、80で2時間還流した後、濃縮した。回収された濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル440部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式（II-1-c）で表される塩32.96部を得た。

【0244】



式 (II-1-c) で表される塩 6.00 部、式 (II-1-d) で表される化合物 7.81 部、クロロホルム 90 部及びイオン交換水 20 部を仕込んだ後、23 で 5 時間攪拌した。得られた反応液を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 20 部を加えて 23 で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 3 回繰り返した。得られた残渣を濃縮した後、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル 40 部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式 (II-1) で表される塩 9.29 部を得た。

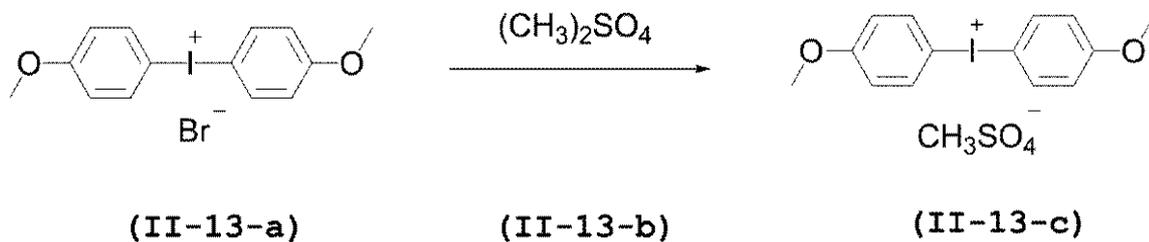
【0245】

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 237.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 373.1

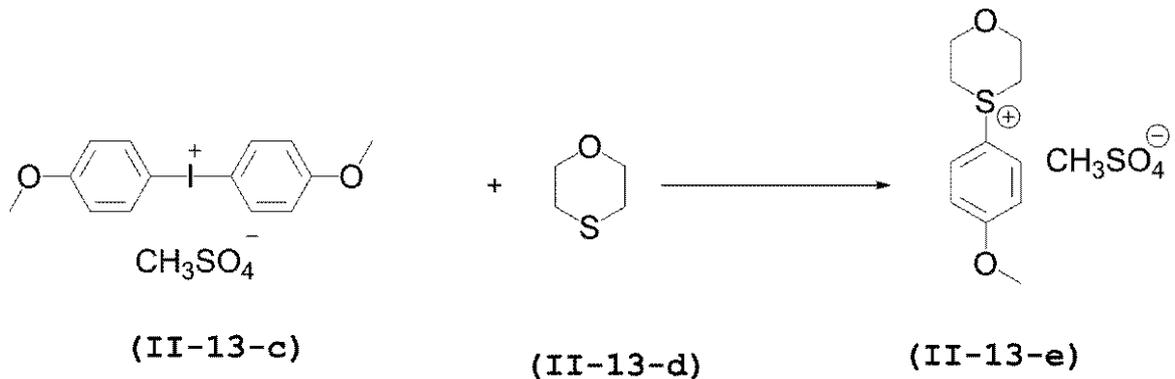
【0246】

実施例 2 : 式 (II-13) で表される塩の合成



式 (II-13-a) で表される塩 295 部、式 (II-13-b) で表される化合物 88.25 部及びクロロホルム 750 部を仕込み、23 で 1 時間攪拌した。得られた反応液を濃縮した後、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル 1000 部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式 (II-13-c) で表される塩 328 部を得た。

【0247】



式 (II-13-c) で表される化合物 45 部、式 (II-13-d) で表される化合物 10.33 部及びクロロホルム 350 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した後、酢酸銅 (II) 0.20 部を仕込み、80 で 2 時間還流した後、濃縮した。回収された濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル 400 部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式 (II-13-e) で表される塩 29.98 部を得た。

【0248】

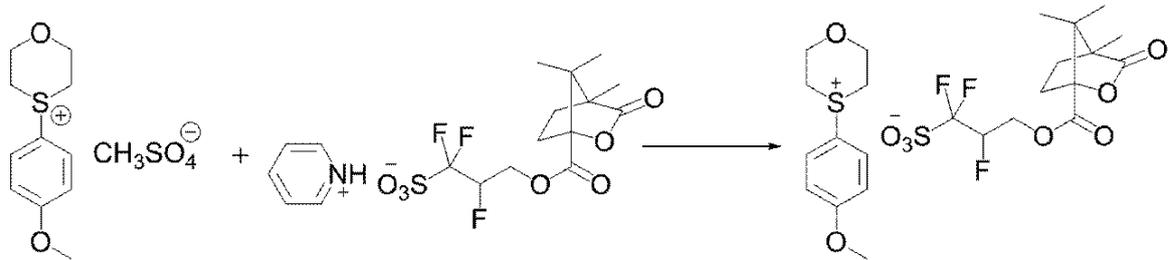
10

20

30

40

50



(II-13-e)

(II-13-f)

(II-13)

式 (II-13-e) で表される塩 5.55 部、式 (II-13-f) で表される化合物 7.81 部、クロロホルム 90 部及びイオン交換水 20 部を仕込んだ後、23 で 5 時間攪拌した。得られた反応液を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 20 部を加えて 23 で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 3 回繰り返した。得られた残渣を濃縮した後、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル 40 部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式 (II-13) で表される塩 8.92 部を得た。

10

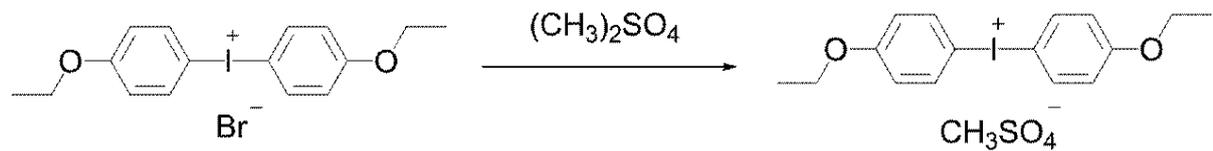
【0249】

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 211.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 373.1

【0250】

実施例 3 : 式 (II-14) で表される塩の合成



(II-14-a)

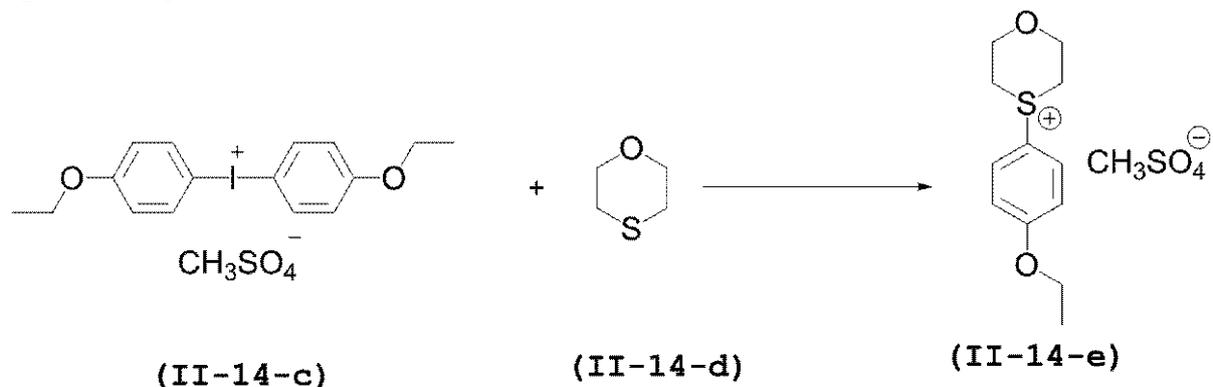
(II-14-b)

(II-14-c)

式 (II-14-a) で表される塩 315 部、式 (II-14-b) で表される化合物 88.25 部及びクロロホルム 750 部を仕込み、23 で 1 時間攪拌した。得られた反応液を濃縮した後、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル 1000 部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式 (II-14-c) で表される塩 338 部を得た。

30

【0251】



(II-14-c)

(II-14-d)

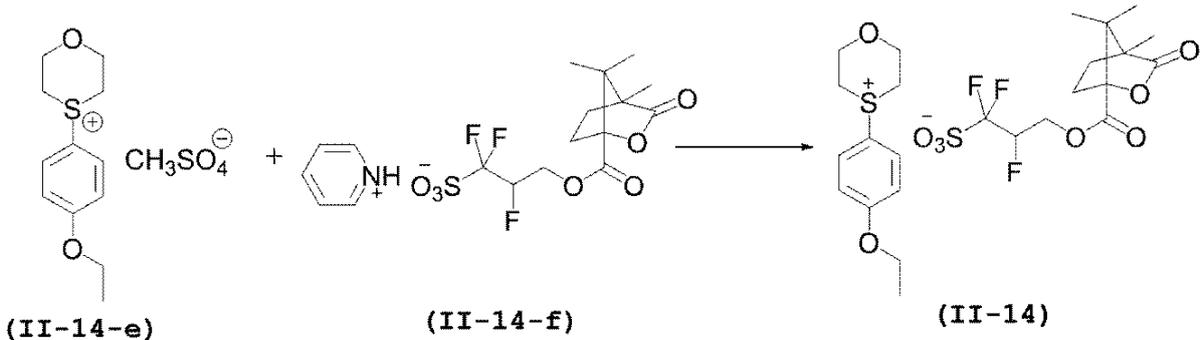
(II-14-e)

式 (II-14-c) で表される化合物 48 部、式 (II-14-d) で表される化合物 10.33 部及びクロロホルム 350 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した後、酢酸銅 (II) 0.20 部を仕込み、80 で 2 時間還流した後、濃縮した。回収された濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル 400 部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式 (II-14-e) で表される塩 31.12 部を得た。

40

50

【 0 2 5 2 】



10

式 (I I - 1 4 - e) で表される塩 5 . 7 9 部、式 (I I - 1 4 - f) で表される化合物 7 . 8 1 部、クロロホルム 9 0 部及びイオン交換水 2 0 部を仕込んだ後、2 3 で 5 時間攪拌した。得られた反応液を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 2 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 3 回繰り返した。得られた残渣を濃縮した後、得られた残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 4 0 部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式 (I I - 1 4) で表される塩 8 . 9 7 部を得た。

【 0 2 5 3 】

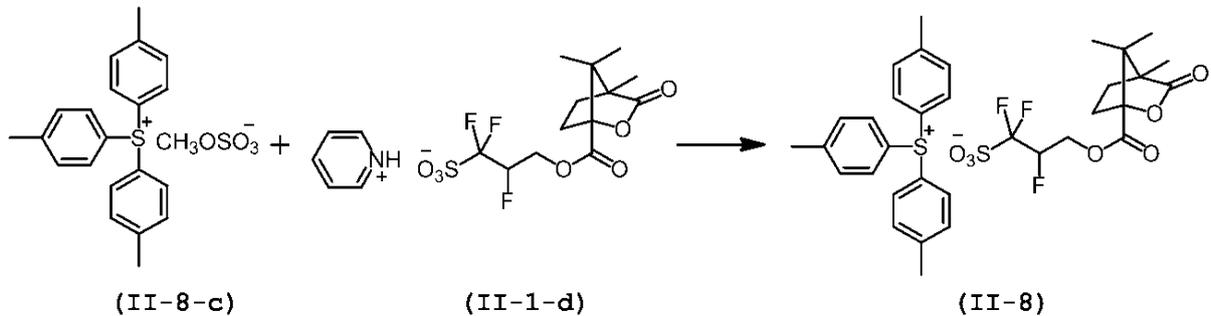
MASS (ESI (+) Spectrum) : M ⁺ 2 2 5 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M ⁻ 3 7 3 . 1

20

【 0 2 5 4 】

合成例 1 : [式 (I I - 8) で表される塩の合成]



30

式 (I I - 8 - c) で表される塩 7 . 0 0 部、式 (I I - 1 - d) で表される化合物 7 . 6 2 部、クロロホルム 8 4 部及びイオン交換水 3 0 部を仕込んだ後、2 3 で 5 時間攪拌した。得られた反応液を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 3 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 3 回繰り返した。得られた残渣を濃縮した後、得られた残渣に、アセトニトリル 4 0 部を加えて攪拌した後、濃縮することにより、式 (I I - 8) で表される塩 1 0 . 2 7 部を得た。

【 0 2 5 5 】

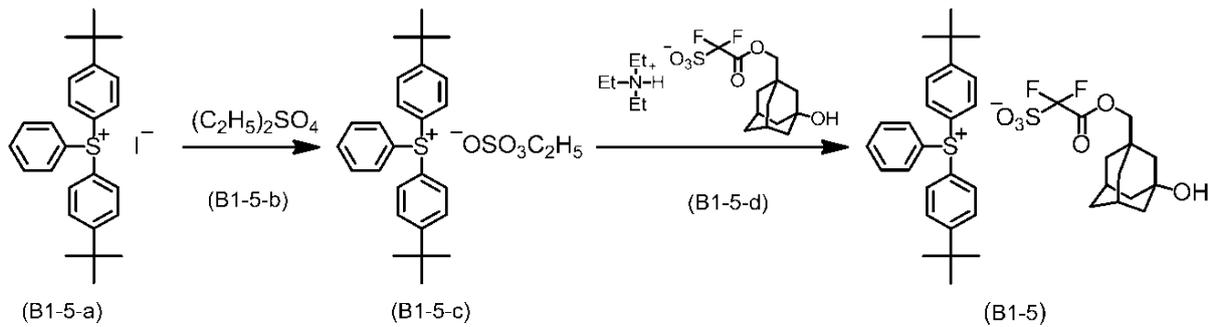
MASS (ESI (+) Spectrum) : M ⁺ 3 0 5 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M ⁻ 3 7 3 . 1

40

【 0 2 5 6 】

合成例 2 : 式 (B 1 - 5) で表される塩の合成



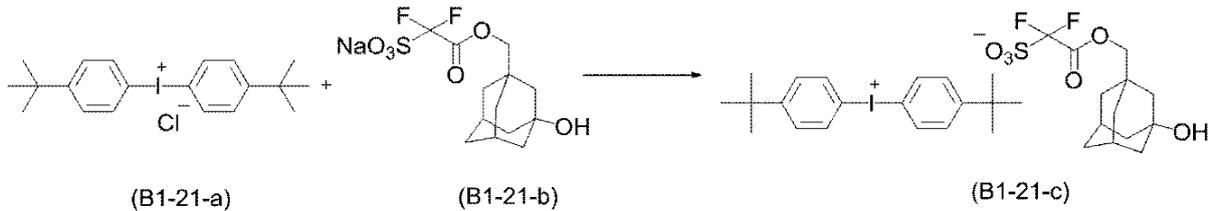
式 (B 1 - 5 - a) で表される塩 5 0 . 4 9 部及びクロロホルム 2 5 2 . 4 4 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、式 (B 1 - 5 - b) で表される化合物 1 6 . 2 7 部を滴下し、2 3 で 1 時間攪拌することにより、式 (B 1 - 5 - c) で表される塩を含む溶液を得た。得られた式 (B 1 - 5 - c) で表される塩を含む溶液に、式 (B 1 - 5 - d) で表される塩 4 8 . 8 0 部及びイオン交換水 8 4 . 1 5 部を添加し、2 3 で 1 2 時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水 8 4 . 1 5 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 . 8 8 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 1 2 5 . 8 7 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 2 0 . 6 2 部及び *tert*-ブチルメチルエーテル 3 0 9 . 3 0 部を加えて 2 3 で 3 0 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 2 0 0 部を添加、2 3 で 3 0 分間攪拌し、ろ過することにより、式 (B 1 - 5) で表される塩 6 1 . 5 4 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 375.2

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 339.1

【 0 2 5 7 】

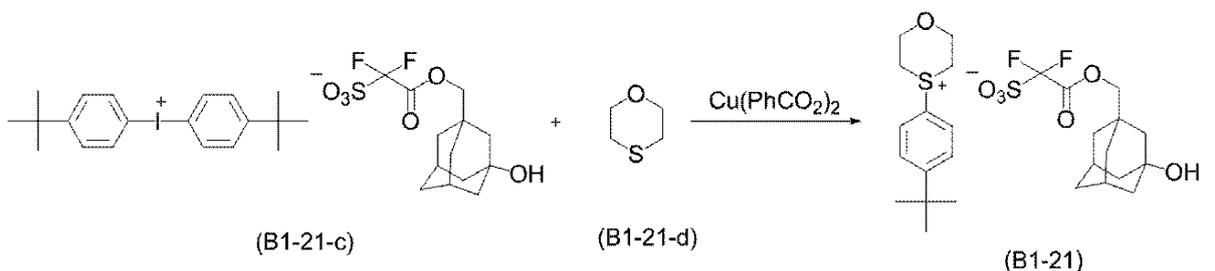
合成例 3 [式 (B 1 - 2 1) で表される塩の合成]



【 0 2 5 8 】

特開 2 0 0 8 - 2 0 9 9 1 7 号公報に記載された方法によって得られた式 (B 1 - 2 1 - b) で表される化合物 3 0 . 0 0 部、式 (B 1 - 2 1 - a) で表される塩 3 5 . 5 0 部、クロロホルム 1 0 0 部及びイオン交換水 5 0 部を仕込み、2 3 で 1 5 時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水 3 0 部を添加し、水洗した。この操作を 5 回繰り返した。クロロホルム層を濃縮し、得られた残渣に、*tert*-ブチルメチルエーテル 1 0 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (B 1 - 2 1 - c) で表される塩 4 8 . 5 7 部を得た。

【 0 2 5 9 】



10

20

30

40

50

式(B1-21-c)で表される塩20.00部、式(B1-21-d)で表される化合物2.84部及びモノクロロベンゼン250部を仕込み、23で30分間攪拌した。得られた混合液に、二安息香酸銅(II)0.21部を添加した後、更に、100で1時間攪拌した。得られた反応溶液を濃縮した後、得られた残渣に、クロロホルム200部及びイオン交換水50部を加えて23で30分間攪拌した後、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50部を加えて23で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を5回繰り返した。得られた有機層を濃縮した後、得られた残渣に、アセトニトリル53.51部に溶解し、濃縮した後、tert-ブチルメチルエーテル113.05部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式(B1-21)で表される塩10.47部を得た。

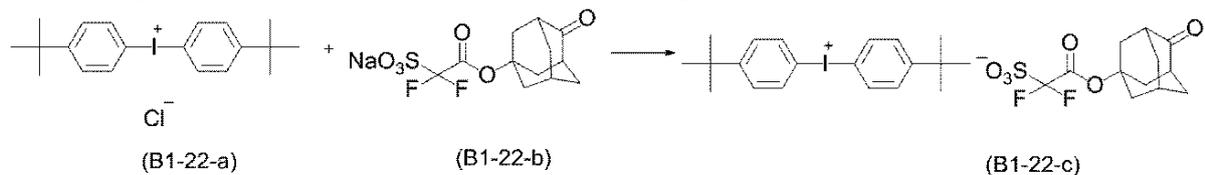
10

【0260】

MASS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 237.1MASS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 339.1

【0261】

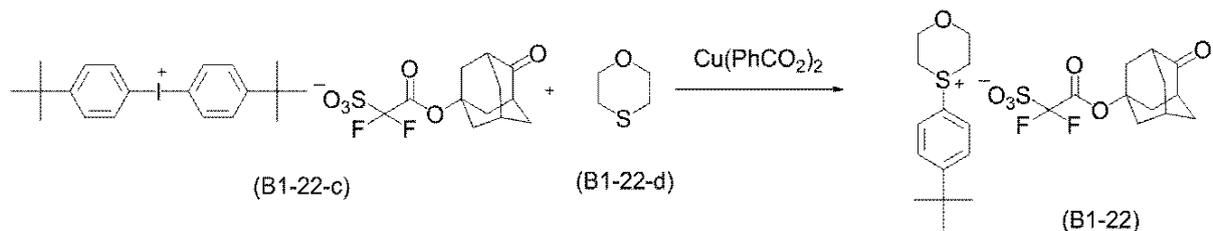
合成例4 [式(B1-22)で表される塩の合成]



20

式(B1-22-a)で表される塩11.26部、式(B1-22-b)で表される化合物10.00部、クロロホルム50部及びイオン交換水25部を仕込み、23で15時間攪拌した。得られた反応液が2層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水15部を添加し、水洗した。この操作を5回繰り返した。クロロホルム層を濃縮し、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル50部を加えて23で30分間攪拌した後、ろ過することにより、式(B1-22-c)で表される塩11.75部を得た。

【0262】



30

式(B1-22-c)で表される塩11.71部、式(B1-22-d)で表される化合物1.70部及びモノクロロベンゼン46.84部を仕込み、23で30分間攪拌した。得られた混合液に、二安息香酸銅(II)0.12部を添加した後、更に、100で30分間攪拌した。得られた反応溶液を濃縮した後、得られた残渣に、クロロホルム50部及びイオン交換水12.50部を加えて23で30分間攪拌した後、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12.50部を加えて23で30分間攪拌した後、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後、得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル50部を加えて攪拌した後、ろ過することにより、式(B1-22)で表される塩6.84部を得た。

40

【0263】

MASS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 237.1MASS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 323.0

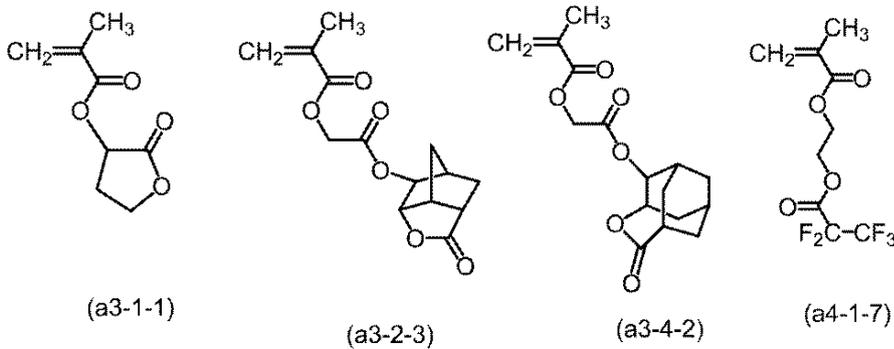
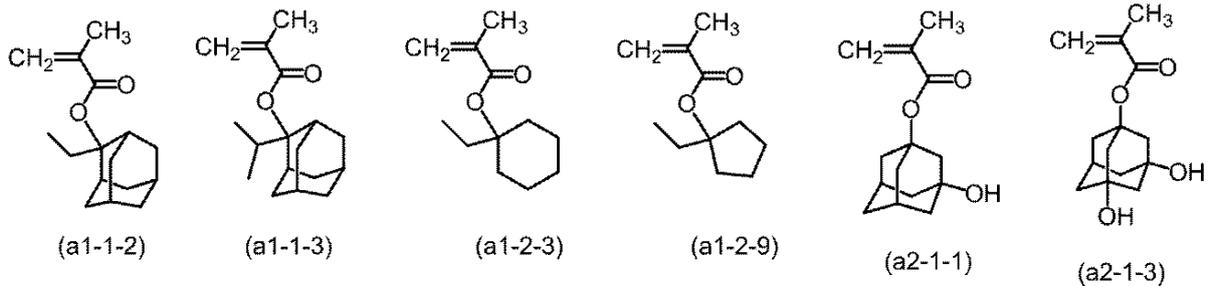
【0264】

樹脂(A)の合成

樹脂(A)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

50

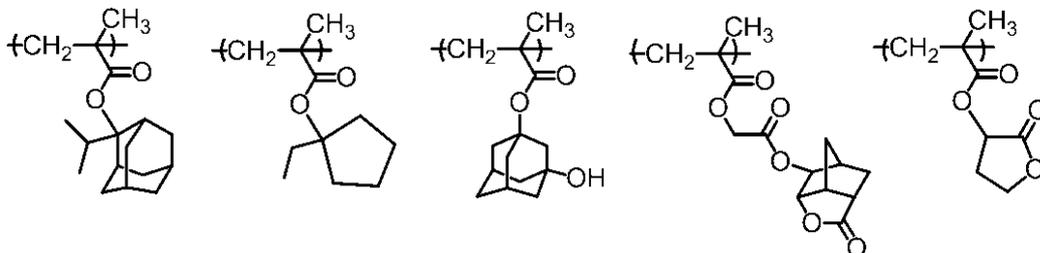
モノマーをその式番号に応じて、「モノマー(a1-1-2)」等という。



【0265】

合成例5〔樹脂A1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)、モノマー(a3-2-3)及びモノマー(a3-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-1-1)〕が21.6：14.2：6.6：23.1：34.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.95mol%及び2.85mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/イオン交換水=4/1の混合用液に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 1.0×10^4 の樹脂A1(共重合体)を収率70%で得た。この樹脂A1は、以下の構造単位を有するものであり、酢酸ブチルに可溶なものであった。

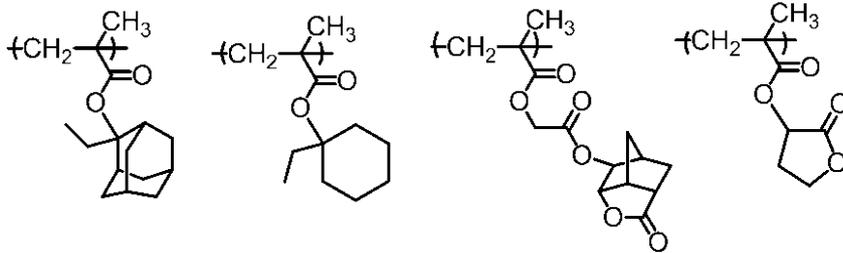


【0266】

合成例6〔樹脂A2の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-1-2)、モノマー(a1-2-3)、モノマー(a3-2-3)及びモノマー(a3-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-2)：モノマー(a1-2-3)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-1-1)〕が27：14：15：44となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.8mol%及び2.4mol%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

タノールノイオン交換水 = 4 / 1 の混合用液に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 1.3×10^4 の樹脂 A 2 (共重合体) を収率 84% で得た。この樹脂 A 2 は、以下の構造単位を有するものであり、酢酸ブチルに可溶なものであった。



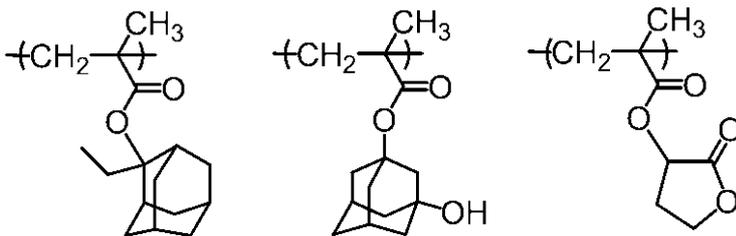
10

【0267】

合成例 7 [樹脂 A 3 の合成]

モノマー (a 1 - 1 - 2)、モノマー (a 2 - 1 - 1) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) を、そのモル比 [モノマー (a 1 - 1 - 2) : モノマー (2 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1)] が、50 : 25 : 25 となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1 mol% と 3 mol% との割合で添加した。これを 80 で約 8 時間加熱することにより重合した。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 (質量比メタノール : 水 = 4 : 1) に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、樹脂をジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで、樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 3 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 9.2×10^3 の樹脂 A 3 (共重合体) を収率 60% で得た。この樹脂 A 3 は、以下の構造単位を有するものであり、酢酸ブチルに可溶なものであった。

20



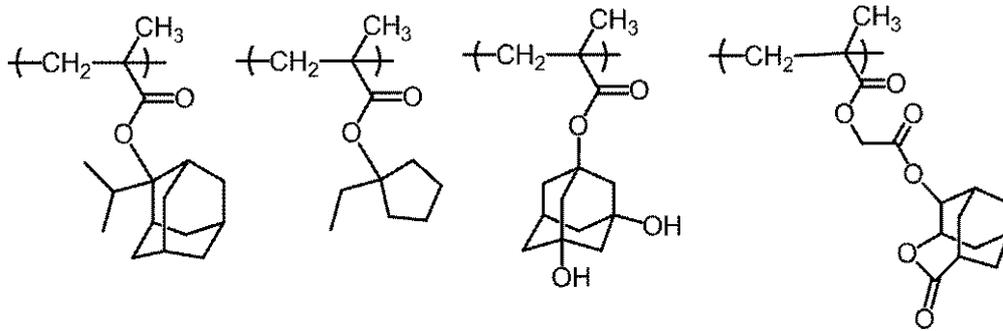
30

【0268】

合成例 8 [樹脂 A 4 の合成]

モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 9)、モノマー (a 2 - 1 - 3) 及びモノマー (a 3 - 4 - 2) を用い、そのモル比 [モノマー (a 1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 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、1 mol% 及び 3 mol% 添加し、これらを 73 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、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 A 4 (共重合体) を収率 68% で得た。この樹脂 A 4 は、以下の構造単位を有するものである。

40



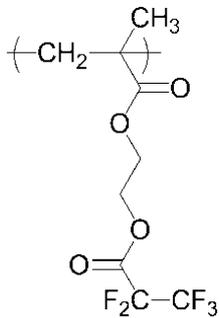
【 0 2 6 9 】

10

合成例 9〔樹脂 X 1 の合成〕

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

20



【 0 2 7 0 】

30

実施例 4 ~ 1 6、比較例 1 及び 2

< 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 μ m のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

【 0 2 7 1 】

【表 1】

レジスト組成物	樹脂	酸発生剤	化合物(I)	塩基性化合物	PB/PEB
組成物 1	A1/X1 =10/0.7部	II-1/B1-3 =0.7/1.0部	D1=0.11部	---	100°C/80°C
組成物 2	A1/X1 =10/0.7部	II-7/B1-3 =0.7/1.0部	D1=0.11部	---	100°C/80°C
組成物 3	A1/X1 =10/0.7部	II-8/B1-3 =0.7/1.0部	D1=0.11部	---	100°C/80°C
組成物 4	A2/X1 =10/0.7部	II-1/B1-3 =0.5/1.0部	D1=0.37部	---	100°C/90°C
組成物 5	A2/X1 =10/0.7部	II-8/B1-3 =0.5/1.0部	D1=0.37部	---	100°C/90°C
組成物 6	A3/X1 =10/0.7部	II-1/B1-3 =0.5/1.0部	D1=0.11部	---	100°C/90°C
組成物 7	A3/X1 =10/0.7部	II-8/B1-3 =0.5/1.0部	D1=0.11部	---	100°C/90°C
組成物 8	A3 =10部	II-7/B1-3 =0.5/1.0部	D1=0.11部	---	100°C/90°C
組成物 9	A1/X1 =10/0.7部	II-1/B1-5 =0.7/1.2部	D1=0.11部	---	100°C/80°C
組成物 10	A1/X1 =10/0.7部	II-1/B1-21/B1-22 =0.7/0.9/0.6部	D1=0.11部	---	100°C/80°C
組成物 11	A4/X1 =10/0.7部	II-1/B1-3 =0.7/1.0部	D1=0.11部	---	100°C/80°C
組成物 12	A1/X1 =10/0.7部	II-13/B1-5 =0.7/1.2部	D1=0.11部	---	100°C/80°C
組成物 13	A1/X1 =10/0.7部	II-14/B1-5 =0.7/1.2部	D1=0.11部	---	100°C/80°C
比較組成物 1	A3=10部	B1-3=1.0部	---	C1=0.07部	100°C/90°C
比較組成物 2	A3=10部	B1-3=1.5部	---	C1=0.11部	100°C/90°C

【0272】

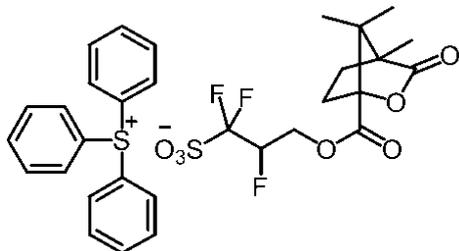
< 樹脂 >

上述した合成例で合成した樹脂 A 1 ~ A 4、樹脂 X 1

< 酸発生剤 >

II-1 : 式 (II - 1) で表される塩

II-7 : 式 (II - 7) で表される塩 (BASF ジャパン (株) より入手)



II-8 : 式 (II - 8) で表される塩

II-13 : 式 (II - 13) で表される塩

II-14 : 式 (II - 14) で表される塩

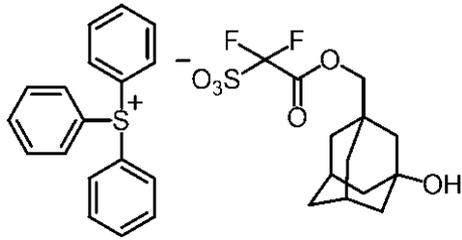
B1-3 : 特開 2006 - 257078 号 (住友化学) の実施例に従って合成

10

20

30

40



B 1 - 5 : 式 (B 1 - 5) で表される塩

B 1 - 2 1 : 式 (B 1 - 2 1) で表される塩

B 1 - 2 2 : 式 (B 1 - 2 2) で表される塩

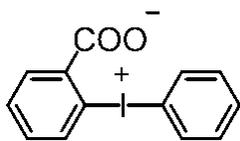
< 塩基性化合物 : クエンチャー >

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

< 式 (I) で表される化合物 >

D 1 : (東京化成工業 (株) 製)

10



< 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

2 6 5 部

20

プロピレングリコールモノメチルエーテル

2 0 部

2 - ヘプタノン

2 0 部

- ブチロラクトン

3 . 5 部

【 0 2 7 3 】

< レジストパターンの製造 >

シリコンウェハに、有機反射防止膜用組成物 (A R C - 2 9 ; 日産化学 (株) 製) を塗布して、2 0 5 、 6 0 秒の条件でベークすることによって、厚さ 7 8 n m の有機反射防止膜を形成した。次いで、この有機反射防止膜の上に、上記表 1 の各レジスト組成物を、乾燥後の膜厚が 8 5 n m となるようにスピコートした。レジスト組成物が塗布されたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表 1 の「 P B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間プリベークし、組成物層を形成した。シリコンウェハ上に形成された組成物層に、液浸露光用 A r F エキシマレーザステッパー (X T : 1 9 0 0 G i ; A S M L 社製、N A = 1 . 3 5 、 3 / 4 A n n u l a r X - Y 偏光) で、コンタクトホールパターン (ホールピッチ 1 0 0 n m / ホール径 7 0 n m) を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

30

露光後、前記シリコンウェハを、ホットプレート上にて、表 1 の「 P E B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間ポストエキスポジャーパーベーク処理した。次いでこのシリコンウェハを、2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 6 0 秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

【 0 2 7 4 】

各レジストパターンにおいて、ホール径が 5 5 n m となる露光量を実効感度とした。

40

【 0 2 7 5 】

< C D 均一性 (C D U) 評価 >

実効感度において、レジストパターンのホール径を、一つのホールにつき 2 4 回測定し、その平均値を一つのホールの平均ホール径とした。同一ウェハ上に形成された 4 0 0 個のホールについて平均ホール径を測定し、これらを母集団として標準偏差を求めた。

標準偏差が 1 . 5 5 n m 未満の場合を「 」、

標準偏差が 1 . 5 5 n m 以上 2 . 0 0 n m 未満の場合を「 」、

標準偏差が 2 . 0 0 n m 以上の場合を「 x 」、

として、それぞれ判断した。その結果を表 2 に示す。表 2 においては、括弧内の数字は、

50

標準偏差値 (n m) を示す。

【 0 2 7 6 】

【 表 2 】

	レジスト組成物	C D U
実施例 4	組成物 1	◎ (1.25)
実施例 5	組成物 2	○ (1.63)
実施例 6	組成物 3	○ (1.56)
実施例 7	組成物 4	◎ (1.32)
実施例 8	組成物 5	○ (1.64)
実施例 9	組成物 6	◎ (1.52)
実施例 10	組成物 7	○ (1.81)
実施例 11	組成物 8	○ (1.86)
実施例 12	組成物 9	◎ (1.22)
実施例 13	組成物 10	◎ (1.20)
実施例 14	組成物 11	◎ (1.29)
実施例 15	組成物 12	◎ (1.26)
実施例 16	組成物 13	◎ (1.23)
比較例 1	比較組成物 1	× (2.18)
比較例 2	比較組成物 2	× (2.48)

10

20

【 0 2 7 7 】

上記の結果から、本発明のレジスト組成物によれば、C D 均一性 (C D U) に優れるレジストパターンを製造できることがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 7 8 】

本発明のレジスト組成物によれば、C D 均一性 (C D U) に優れるレジストパターンを製造することができる。

フロントページの続き

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

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 国際公開第2012/133352(WO, A1)
特開2012-226325(JP, A)
国際公開第2011/104127(WO, A1)
国際公開第2013/058250(WO, A1)
特開2012-234155(JP, A)
特開2012-189977(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18