

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6664932号
(P6664932)

(45) 発行日 令和2年3月13日(2020.3.13)

(24) 登録日 令和2年2月21日(2020.2.21)

(51) Int.Cl.		F I	
C08F	20/28	(2006.01)	C O 8 F 20/28
C07C	69/675	(2006.01)	C O 7 C 69/675 C S P
G03F	7/039	(2006.01)	G O 3 F 7/039 6 O 1
G03F	7/038	(2006.01)	G O 3 F 7/038 6 O 1

請求項の数 14 (全 90 頁)

(21) 出願番号	特願2015-217358 (P2015-217358)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成27年11月5日(2015.11.5)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2016-104856 (P2016-104856A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成28年6月9日(2016.6.9)	(74) 代理人	110000202
審査請求日	平成30年9月21日(2018.9.21)		新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2014-231760 (P2014-231760)	(72) 発明者	増山 達郎
(32) 優先日	平成26年11月14日(2014.11.14)		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	鈴木 雄喜
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
		(72) 発明者	市川 幸司
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内

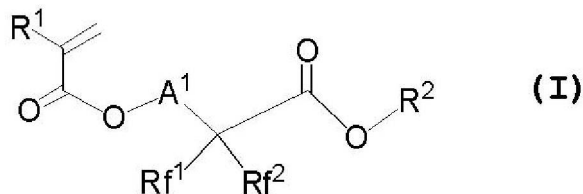
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される化合物に由来する構造単位のみからなる樹脂、又は、
式(I)で表される化合物に由来する構造単位と、式(a4-0)で表される構造単位、
式(a4-1)で表される構造単位、式(a4-4)で表される構造単位及び非脱離炭
化水素基を有しフッ素原子を有さない構造単位の少なくとも1種とを含む樹脂。



【式(I)中、

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

R²は、炭素数5~18の脂環式炭化水素基を有する基を表す。

Rf¹及びRf²は、それぞれ独立に、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基を表す。

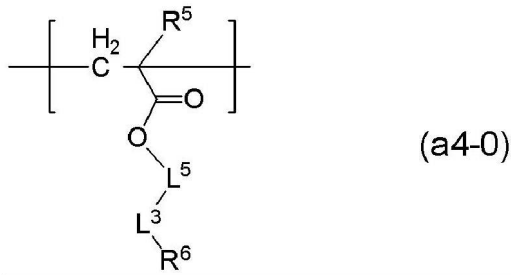
A¹は、単結合、炭素数1~6のアルカンジイル基又は * - A² - X¹ - (A³ - X²)_a - (A⁴)_b - を表す。*は酸素原子との結合手を表す。

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

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

a は、0 又は 1 を表す。

b は、0 又は 1 を表す。]



10

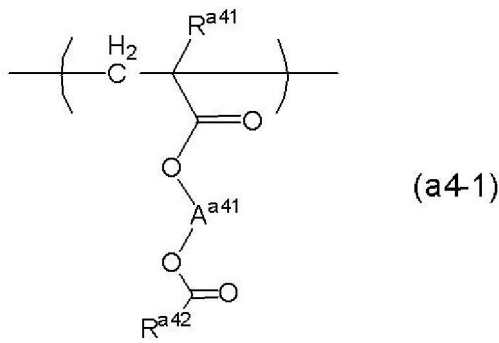
[式 (a 4 - 0) 中、

R^5 は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、単結合又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L^3 は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルカンジイル基又は炭素数 3 ~ 12 のペルフルオロシクロアルカンジイル基を表す。

R^6 は、水素原子又はフッ素原子を表す。]



20

[式 (a 4 - 1) 中、

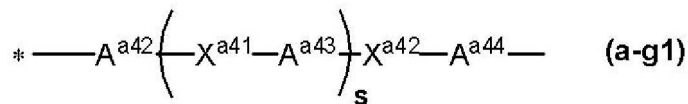
R^{a41} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

30

ただし、 A^{a41} 及び R^{a42} のうち少なくとも一方は、置換基としてハロゲン原子を有する基である。

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) で表される基を表す。



[式 (a - g 1) 中、

40

s は 0 又は 1 を表す。

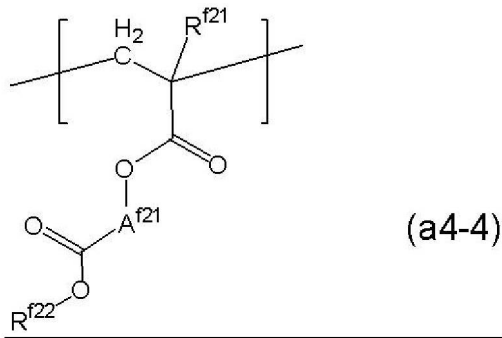
A^{a42} 及び A^{a44} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基を表す。

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 の脂肪族炭化水素基を表す。

X^{a41} 及び X^{a42} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表す。

ただし、 A^{a42} 、 A^{a43} 、 A^{a44} 、 X^{a41} 及び X^{a42} の炭素数の合計は 7 以下である。]

* は $-O-CO-R^{\text{a42}}$ との結合手である。]



[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、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数を表す。

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

【請求項 2】

R^2 が、 $-L^2-R^4$ であり、ここで、 L^2 は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 R^4 は、炭素数 5 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表す請求項 1 記載の樹脂。

【請求項 3】

R^2 が、アダマンチル基を有する基又はシクロヘキシル基を有する基である請求項 1 又は 2 記載の樹脂。

【請求項 4】

R^2 が、 $-(CH_2)_m-$ アダマンチル基又は $-(CH_2)_n-$ シクロヘキシル基を表し、 m 及び n は、それぞれ独立に、1 ~ 3 の整数である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂。

【請求項 5】

A^1 が、単結合である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹脂、酸不安定基を有する樹脂及び酸発生剤を含有するレジスト組成物。

【請求項 7】

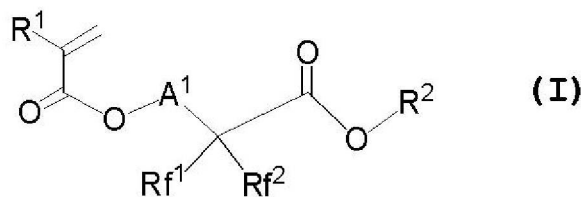
酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する請求項 6 に記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

式 (I) で表される化合物に由来する構造単位を含む樹脂、

式 (a 1 - 1) で表される構造単位及び式 (a 1 - 2) で表される構造単位の少なくとも 1 種を含む樹脂、並びに、

酸発生剤を含有するレジスト組成物。



[式 (I) 中、

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

R^2 は、炭素数 5 ~ 18 の脂環式炭化水素基を有する基を表す。

Rf^1 及び Rf^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基を表す。

A^1 は、単結合、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基又は $^*-A^2-X^1-(A^3-X^2)_a-$

10

20

30

40

50

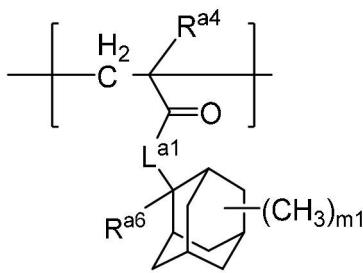
(A⁴)_b - を表す。* は酸素原子との結合手を表す。

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

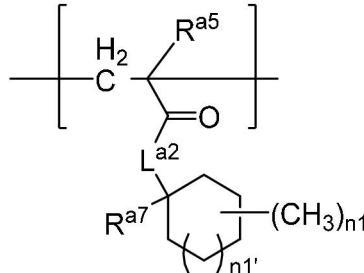
X¹及びX²は、それぞれ独立に、-O-、-CO-O-又は-O-CO-を表す。

aは、0又は1を表す。

bは、0又は1を表す。]



(a1-1)



(a1-2)

10

[式(a1-1)及び式(a1-2)中、

L^{a1}及びL^{a2}は、それぞれ独立に、-O-又は*-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-を表し、k1は1～7の整数を表し、*は-CO-との結合手を表す。

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

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

m1は0～14の整数を表す。

n1は0～10の整数を表す。

n1'は0～3の整数を表す。]

【請求項9】

R²が、-L²-R⁴であり、ここで、L²は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、R⁴は、炭素数5～18の脂環式炭化水素基を表す請求項8記載のレジスト組成物。

【請求項10】

R²が、アダマンチル基を有する基又はシクロヘキシル基を有する基である請求項8又は9記載のレジスト組成物。

【請求項11】

R²が、-(CH₂)_m-アダマンチル基又は-(CH₂)_n-シクロヘキシル基を表し、m及びnは、それぞれ独立に、1～3の整数である請求項8又は9記載のレジスト組成物。

【請求項12】

A¹が、単結合である請求項8～11のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項13】

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する請求項8～12のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項14】

(1) 請求項6～13のいずれかに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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

30

40

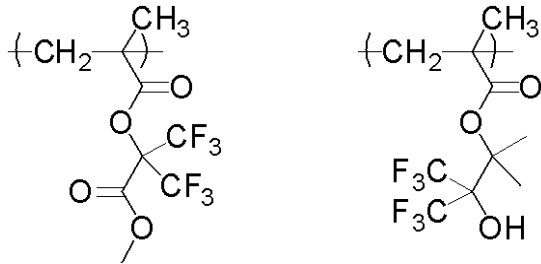
50

本発明は、化合物、当該化合物に由来する構造単位を含む樹脂、当該樹脂を含有するレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、下記構造単位からなる樹脂を含有するレジスト組成物が記載されている。



10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-132273号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

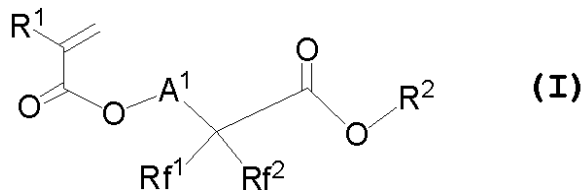
上記のレジスト組成物では、レジストパターンに欠陥が発生しやすく、またラインエッジラフネスが必ずしも満足できない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕式(I)で表される化合物。



30

〔式(I)中、

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

R²は、炭素数5～18の脂環式炭化水素基を有する基を表す。

Rf¹及びRf²は、それぞれ独立に、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基を表す。

A¹は、単結合、炭素数1～6のアルカンジイル基又は^{*}-A²-X¹-(A³-X²)_a-(A⁴)_b-を表す。^{*}は酸素原子との結合手を表す。

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

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

40

aは、0又は1を表す。

bは、0又は1を表す。]

〔2〕R²が、-L²-R⁴であり、ここで、L²は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、R⁴は、炭素数5～18の脂環式炭化水素基を表す〔1〕の化合物。

〔3〕R²が、アダマンチル基を有する基又はシクロヘキシル基を有する基である〔1〕又は〔2〕記載の化合物。

〔4〕R²が、-(CH₂)_m-アダマンチル基又は-(CH₂)_n-シクロヘキシル基を表し、m及びnは、それぞれ独立に、1～3の整数である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の化合物。

〔5〕A¹が、単結合である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の化合物。

50

〔 6 〕〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の化合物に由来する構造単位を含む樹脂。

〔 7 〕〔 6 〕記載の樹脂、酸不安定基を有する樹脂及び酸発生剤を含有するレジスト組成物。

〔 8 〕酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する〔 7 〕に記載のレジスト組成物。

〔 9 〕(1)〔 7 〕又は〔 8 〕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。

10

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明のレジスト組成物を用いることにより、欠陥が少なく、かつラインエッジラフネスが良好なレジストパターンを作製することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

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。直鎖構造と分岐構造の両方をとり得る基は、そのいずれでもよい。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。

20

【 0 0 0 8 】

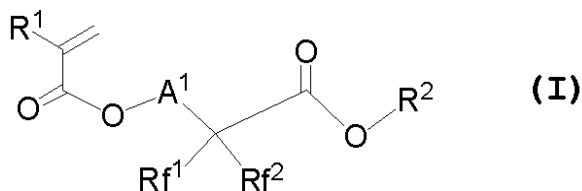
本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} -$ 」又は「 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} -$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも1種を意味する。また、本明細書において「(メタ)アクリレート」とは、それぞれ「アクリレート及びメタアクリレートの少なくとも一種」を意味する。「(メタ)アクリル酸」や「(メタ)アクリロイル」等の表記も、同様の意味を有する。

【 0 0 0 9 】

<式(I)で表される化合物>

30

本発明の化合物は、式(I)で表される(以下、化合物(I)という場合がある。)



[式(I)中、

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

R^2 は、炭素数5～18の脂環式炭化水素基を有する基を表す。

40

Rf^1 及び Rf^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基を表す。

A^1 は、単結合、炭素数1～6のアルカンジイル基又は $^* - A^2 - X^1 - (A^3 - X^2)_a - (A^4)_b -$ を表す。 * は酸素原子との結合手を表す。

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

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

a は、0又は1を表す。

b は、0又は1を表す。]

【 0 0 1 0 】

R^1 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基及び n -ヘキシ

50

ル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基及びエチル基である。

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

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

R^1 は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

10

【0011】

R^{f1} 及び R^{f2} の炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基などが挙げられる。

R^{f1} 及び R^{f2} は、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0012】

R^2 の炭素数 5 ~ 18 の脂環式炭化水素基を有する基としては、シクロペンチル基を有する基、シクロヘキシル基を有する基、ノルボルニル基を有する基、アダマンチル基を有する基等が挙げられる。なかでも、シクロペンチル基を有する基、シクロヘキシル基を有する基、アダマンチル基を有する基が好ましく、アダマンチル基を有する基、シクロヘキシル基を有する基がより好ましく、アダマンチル基を有する基がさらに好ましい。

20

【0013】

脂環式炭化水素基を有する基としては、脂環式炭化水素基自体であってもよいが、脂環式炭化水素基を有する炭化水素基が好ましく、直鎖又は分岐の炭化水素基と脂環式炭化水素基が組み合わせた基がより好ましく、直鎖の炭化水素基と脂環式炭化水素基が組み合わせた基がさらに好ましく、アルカンジイル基と脂環式炭化水素基が組み合わせた基がさらに好ましい。例えば、 $-L^1-R^3$ で表される基が挙げられる。ここで、 L^1 は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 R^3 は、炭素数 5 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、この場合の R^2 の合計炭素数は、18 以下である。なかでも、 $-(CH_2)_m$ -アダマンチル基又は $-(CH_2)_n$ -シクロヘキシル基が特に好ましい。(但し、 m 及び n は、それぞれ独立に、1 ~ 3 の整数を表す。)

30

【0014】

A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 の炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基及びヘキサン-1, 6-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基や、直鎖状アルカンジイル基に、アルキル基(特に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等)の側鎖を有したものの、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基及び 2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

40

【0015】

$*-A^2-X^1-(A^3-X^2)_a-(A^4)_b$ としては、 $*-A^2-O-$ 、 $*-A^2-CO-O-$ 、 $*-A^2-CO-O-A^4-$ 、 $*-A^2-O-CO-$ 、 $*-A^2-CO-O-A^3-CO-O-$ 、 $*-A^2-CO-O-A^3-CO-O-A^4-$ 、 $*-A^2-O-CO-A^3-O-$ 、 $*-A^2-O-A^3-CO-O-$ 、 $*-A^2-CO-O-A^3-O-CO-$ 、 $*-A^2-O-CO-A^3-O-CO-$ が挙げられる。なかでも、 $*-A^2-O-$ 、 $*-A^2-CO-O-$ 、 $*-A^2-CO-O-A^3-CO-O-$ 又は $*-A^2-O-A^3-CO-O-$ が好ましい。 $*$ は酸素原子との結合手を表す。

【0016】

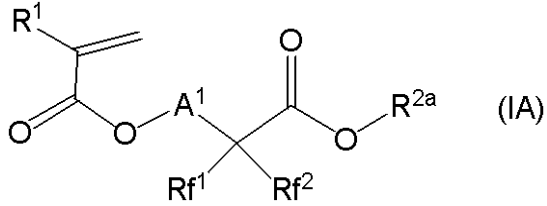
50

A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 は、好ましくは炭素数1～3の2価のアルカンジイル基である。

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

【0017】

式(I)で表される化合物としては、式(IA)で表される化合物が挙げられる。



10

[式(IA)中、 R^1 、 A^1 、 Rf^1 及び Rf^2 は、上記と同義である。

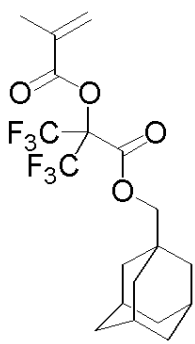
R^{2a} は、 $-L^2 - R^4$ を表す。

L^2 は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、

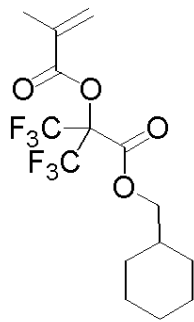
R^4 は、炭素数5～18の脂環式炭化水素基を表す。ただし、 L^2 と R^4 との合計炭素数は18以下である。]

【0018】

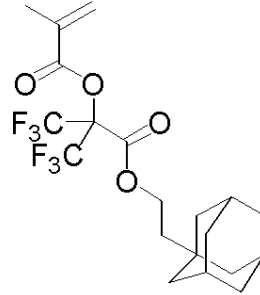
式(I)で表される化合物は、下記式で表される化合物が挙げられる。



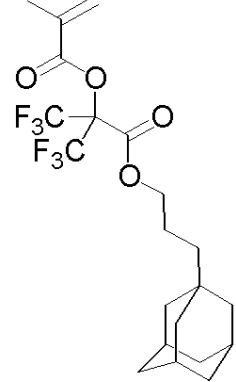
(I-1)



(I-2)



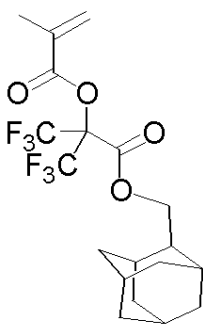
(I-3)



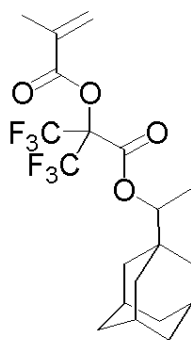
(I-4)

20

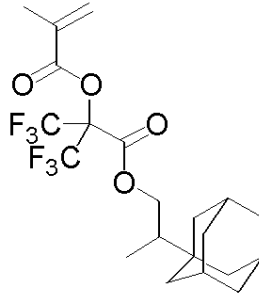
30



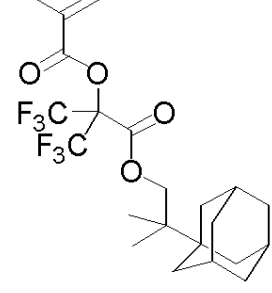
(I-5)



(I-6)

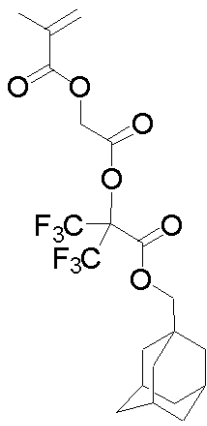


(I-7)

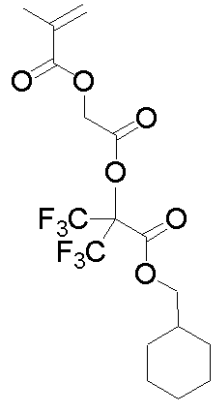


(I-8)

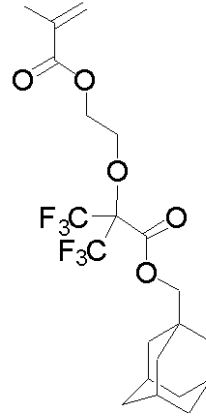
40



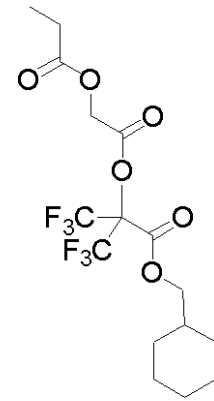
(I-9)



(I-10)



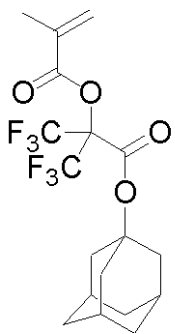
(I-11)



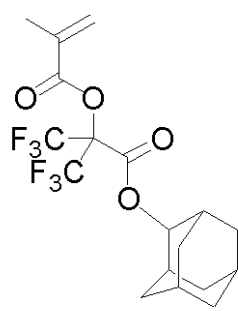
(I-12)

10

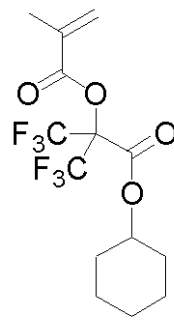
【 0 0 1 9 】



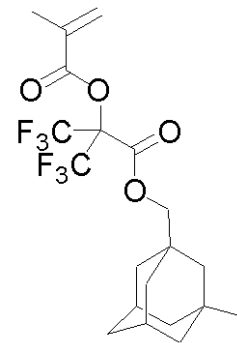
(I-13)



(I-14)

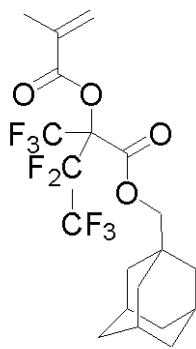


(I-15)

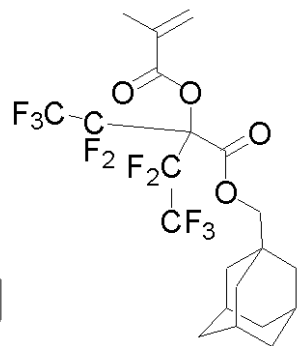


(I-16)

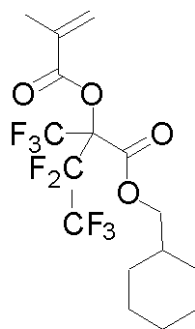
20



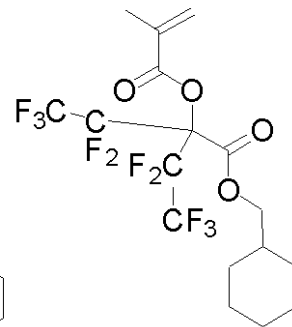
(I-17)



(I-18)



(I-19)



(I-20)

30

【 0 0 2 0 】

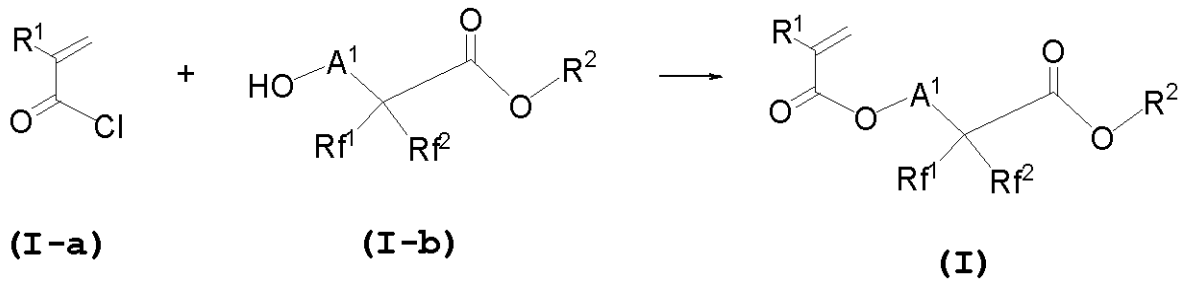
式 (I - 1) ~ 式 (I - 2 0) でそれぞれ表される化合物において、 R^1 に相当するメチル基が水素原子で置き換わった化合物も、化合物 (I) の具体例として挙げることができる。

40

【 0 0 2 1 】

< 化合物 (I) の製造方法 >

化合物 (I) は、式 (I - a) で表される化合物と式 (I - b) で表される化合物とを塩基触媒の存在下、溶媒中で、反応させることにより得ることができる。



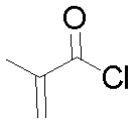
[式中、 R^1 、 R^2 、 Rf^1 、 Rf^2 及び A^1 は、上記と同義である。]

【0022】

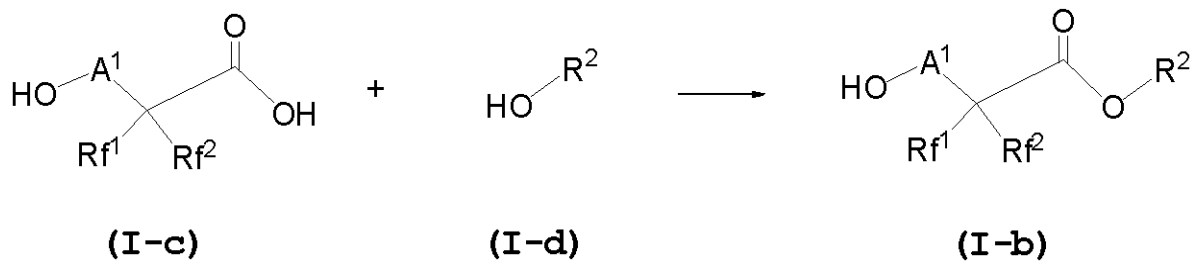
溶媒としては、クロロホルム、テトラヒドロフラン及びトルエンなどが挙げられる。

塩基触媒としては、ピリジン、ジメチルアミノピリジンなどが挙げられる。

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



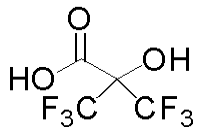
式(I-b)で表される化合物は、式(I-c)で表される化合物と式(I-d)で表される化合物とを、触媒の存在下、溶媒中で、反応させることにより得ることができる。



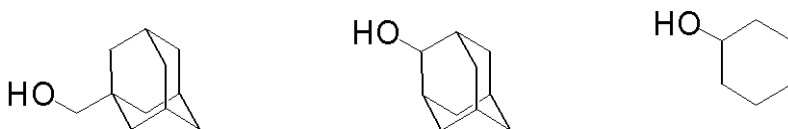
溶媒としては、クロロホルム、テトラヒドロフラン及びトルエンなどが挙げられる。

触媒としては、塩基触媒(例えば、ピリジン、ジメチルアミノピリジン)及び公知のエステル化触媒(例えば、酸触媒やカルボジイミド触媒など)などが挙げられ、塩基触媒及び公知のエステル化触媒を共存させてもよい。

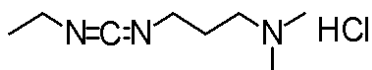
式(I-c)で表される化合物としては、下記式で表される塩等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



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



カルボジイミド触媒としては、下記式で表される塩等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



【0023】

<化合物(I)に由来する構造単位を含む樹脂>

10

20

30

40

50

本発明の樹脂は、化合物（Ⅰ）に由来する構造単位（以下「構造単位（Ⅰ）」という場合がある）を含む樹脂（以下「樹脂（Ⅹ）」という場合がある。）である。

樹脂（Ⅹ）は、１種の構造単位（Ⅰ）を含む単独重合体でもよいし、２種以上の構造単位（Ⅰ）を含む共重合体でもよい。

【 0 0 2 4 】

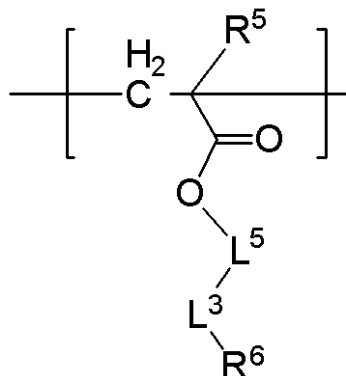
樹脂（Ⅹ）は、構造単位（Ⅰ）のみからなるものであってもよいし、構造単位（Ⅰ）以外の構造単位を含んでいてもよい。構造単位（Ⅰ）以外の構造単位としては、フッ素原子を有する構造単位（以下、場合により「構造単位（a 4）」という。）、非脱離炭化水素基を有する構造単位（以下「構造単位（a 5）」という場合がある）、並びに後述する酸不安定基を有する構造単位（以下「構造単位（a 1）」という場合がある）、酸不安定基を有さない構造単位（以下「構造単位（s）」という場合がある）及びその他の当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位を含んでいてもよい。

樹脂（Ⅹ）が、構造単位（Ⅰ）以外の構造単位を含む場合、構造単位（a 4）及び／又は構造単位（a 5）を含むことが好ましい。

【 0 0 2 5 】

< 構造単位（a 4） >

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



(a4-0)

[式（a 4 - 0）中、

R⁵は、水素原子又はメチル基を表す。

L⁵は、単結合又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L³は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルカンジイル基又は炭素数 3 ~ 12 のペルフルオロシク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。]

【 0 0 2 6 】

L⁵の脂肪族飽和炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基が挙げられ、例えば、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 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基、直鎖状アルカンジイル基に、アルキル基（特に、メチル基、エチル基等）の側鎖を有したものの、エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基及び 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

L⁵は、好ましくは、単結合、メチレン基又はエチレン基であり、より好ましくは、単結合、メチレン基である。

【 0 0 2 7 】

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、ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロブタン - 1, 4 - ジイル基、ペルフルオロブタン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロブタン - 1, 2 - ジイル基、ペルフルオロペンタン - 1, 5 - ジイル基、ペルフルオロペンタン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロペンタン - 3, 3 - ジイル基、ペルフルオロヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ペルフルオロヘキサン - 2, 2 - ジイル

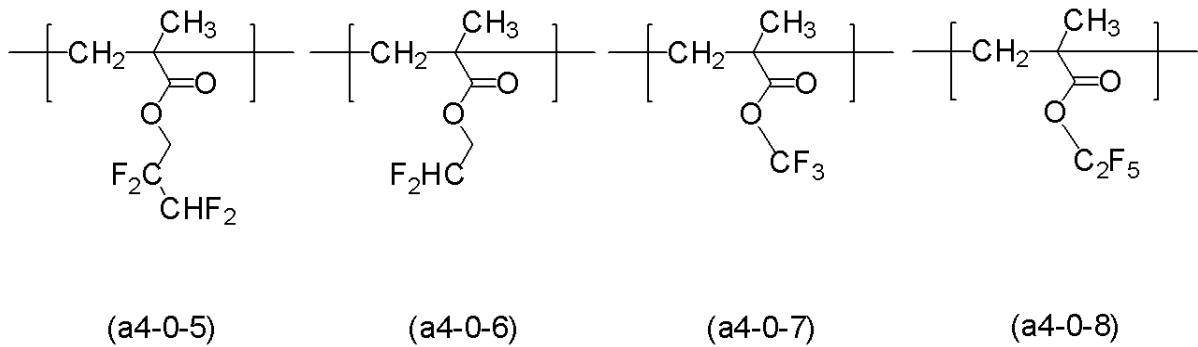
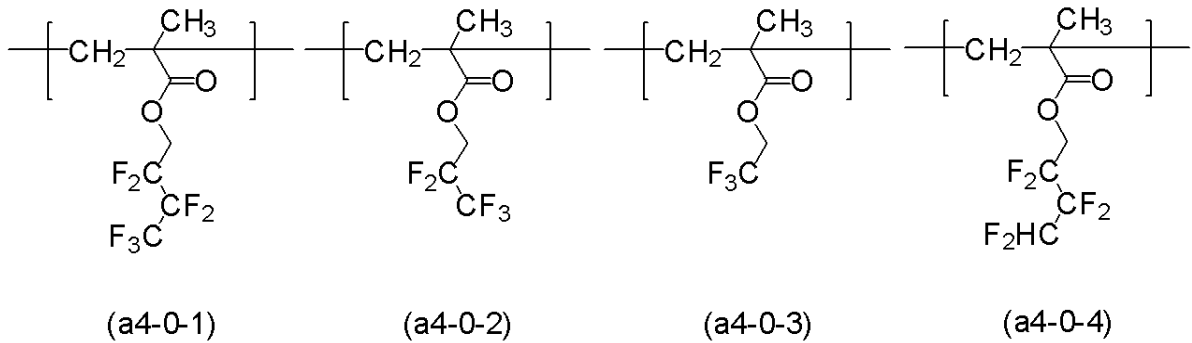
基、ペルフルオロヘキサン - 3 , 3 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 1 , 7 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 2 , 2 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 3 , 4 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 4 , 4 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 1 , 8 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 2 , 2 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 3 , 3 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 4 , 4 - ジイル基等が挙げられる。

L³のペルフルオロシクロアルカンジイル基としては、ペルフルオロシクロヘキサンジイル基、ペルフルオロシクロペンタンジイル基、ペルフルオロシクロヘプタンジイル基、ペルフルオロアダマンタンジイル基等が挙げられる。

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

【 0 0 2 8 】

構造単位 (a 4 - 0) としては、以下のものが挙げられる。

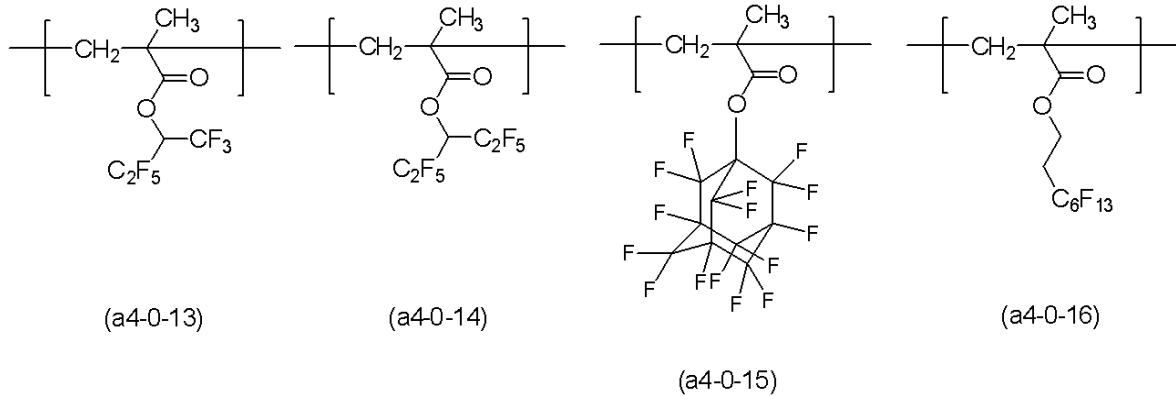
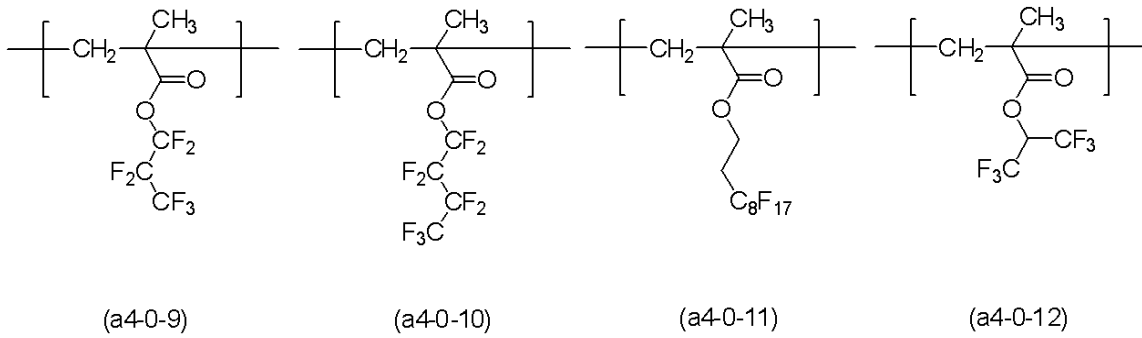


【 0 0 2 9 】

10

20

30



10

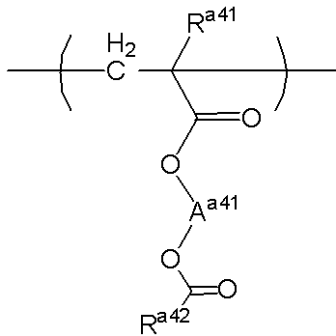
20

【 0 0 3 0 】

上記の構造単位において、 R^5 に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位 (a 4 - 0) の具体例として挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

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、

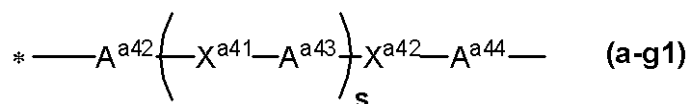
R^{a41} は、水素原子又はメチル基を表す。

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 $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ 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、置換基としてハロゲン原子を有する基である。

40

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) で表される基を表す。



[式 (a - g 1) 中、

s は 0 又は 1 を表す。

A^{a42} 及び A^{a44} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基を表す。

50

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の脂肪族炭化水素基を表す。

X^{a41} 及び X^{a42} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表す。

ただし、 A^{a42} 、 A^{a43} 、 A^{a44} 、 X^{a41} 及び X^{a42} の炭素数の合計は7以下である。]

*は $-O-CO-R^{a42}$ との結合手である。]

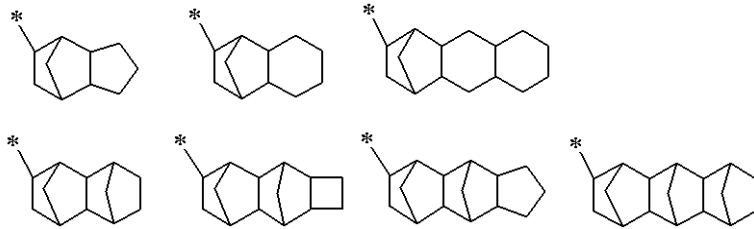
【0032】

R^{a42} の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、並びにこれらを組み合わせることにより形成される基が挙げられる。

鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、鎖式及び環式の脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。該脂肪族飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐のアルキル基及び単環又は多環の脂環式炭化水素基、並びに、アルキル基及び脂環式炭化水素基を組み合わせることにより形成される脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【0033】

鎖式の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ペンタデシル基、ヘキシルデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。環式の脂肪族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（*は結合手を表す。）等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。



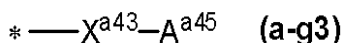
芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、フェナントリル基及びフルオレニル基等が挙げられる。

【0034】

R^{a42} の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基並びにこれらを組み合わせることにより形成される基が好ましく、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、鎖式及び環式の脂肪族飽和炭化水素基並びにこれらを組み合わせることにより形成される基がより好ましい。

【0035】

R^{a42} の置換基としては、ハロゲン原子及び/又は式(a-g3)で表される基が挙げられる。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が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。



[式(a-g3)中、

X^{a43} は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

*は結合手を表す。]

A^{a45} の脂肪族炭化水素基としては、 R^{a42} で例示したものと同様の基が挙げられる。

R^{a42} は、ハロゲン原子を有してもよい脂肪族炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子を有するアルキル基及び/又は式(a-g3)で表される基を有する脂肪族炭化水素基がよ

10

20

30

40

50

り好ましい。

【 0 0 3 6 】

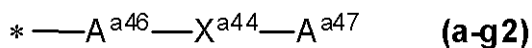
R^{a42}がハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素基である場合、好ましくはフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロシクロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～3のペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。ペルフルオロシクロアルキル基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

10

R^{a42}が、式(a-g3)で表される基を有する脂肪族炭化水素基である場合、式(a-g3)で表される基に含まれる炭素数を含めて、脂肪族炭化水素基の総炭素数は、15以下が好ましく、12以下がより好ましい。式(a-g3)で表される基を置換基として有する場合、その数は1個が好ましい。

【 0 0 3 7 】

式(a-g3)で表される基を有する脂肪族炭化水素基は、さらに好ましくは式(a-g2)で表される基である。



[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の脂肪族炭化水素基を表す。

20

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の脂肪族炭化水素基を表す。

ただし、A^{a46}、A^{a47}及びX^{a44}の炭素数の合計は18以下であり、A^{a46}及びA^{a47}のうち、少なくとも一方は、少なくとも1つのハロゲン原子を有する。

*はカルボニル基との結合手を表す。]

【 0 0 3 8 】

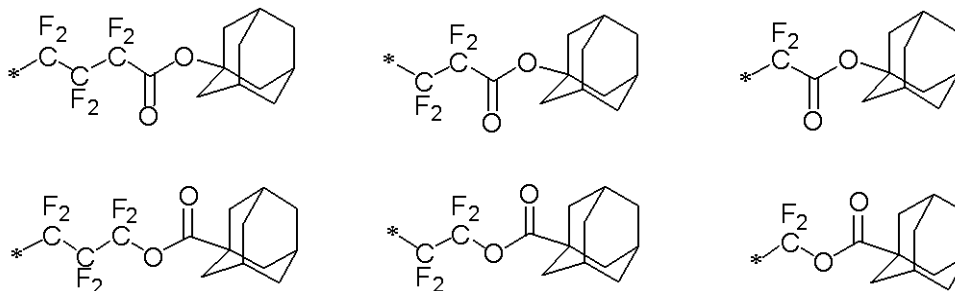
A^{a46}の脂肪族炭化水素基の炭素数は1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

30

A^{a47}の脂肪族炭化水素基の炭素数は4～15が好ましく、5～12がより好ましく、A^{a47}は、シクロヘキシル基又はアダマンチル基がさらに好ましい。

【 0 0 3 9 】

* - A^{a46} - X^{a44} - A^{a47}で表される部分構造のより好ましい構造は、以下の構造である。



40

【 0 0 4 0 】

A^{a41}のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、1-メチルブタン-1,4-ジイル基、2-メチルブタン-1,4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

A^{a41}のアルカンジイル基における置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数1～6の

50

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。

【0041】

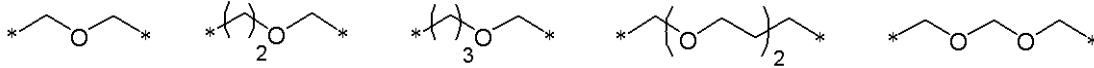
A^{a41} の式(a-g1)で表される基(以下、場合により「基(a-g1)」という。)は、 A^{a44} が $-O-CO-R^{a42}$ と結合する。

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が好ましい。

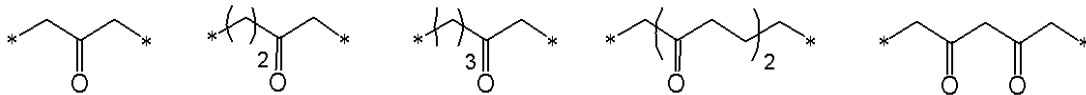
【0042】

X^{a42} が酸素原子である基(a-g1)としては、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、それぞれ*で表される2つの結合手のうち、右側の*が $-O-CO-R^{a42}$ との結合手である。



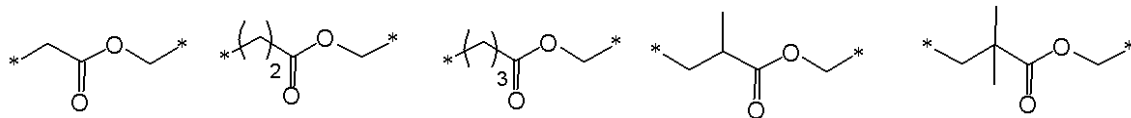
【0043】

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



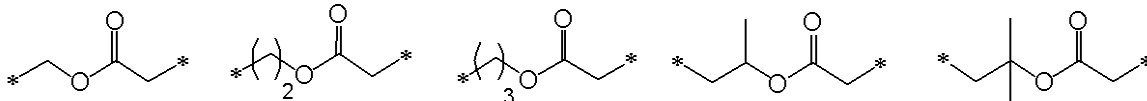
【0044】

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



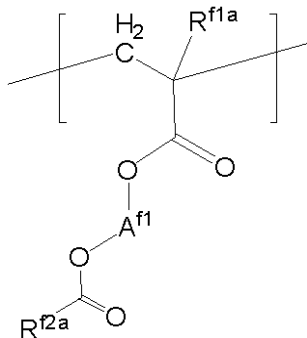
【0045】

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



【0046】

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)

[式(a4-2)中、

R^{f1a} 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^{f2a}は、フッ素原子を有する炭素数1～10の炭化水素基を表す。]

【0047】

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

【0048】

R^{f2a}の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせることにより形成される基を含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

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

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

【0049】

R^{f2a}のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が挙げられる。

具体的には、フッ素原子を有するアルキル基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1,1-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1-(トリフルオロメチル)-1,2,2,2-テトラフルオロエチル基、1-(トリフルオロメチル)-2,2,2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,2,2-テトラフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1,1-ビス(トリフルオロ)メチル-2,2,2-トリフルオロエチル基、2-(ペルフルオロプロピル)エチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロペンチル基、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2-(ペルフルオロブチル)エチル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロヘキシル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及びペルフルオロヘキシル基等のフッ化アルキル基が挙げられる。

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

【0050】

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

R^{f2a}としては、炭素数1～6のフッ化アルキル基が好ましい。

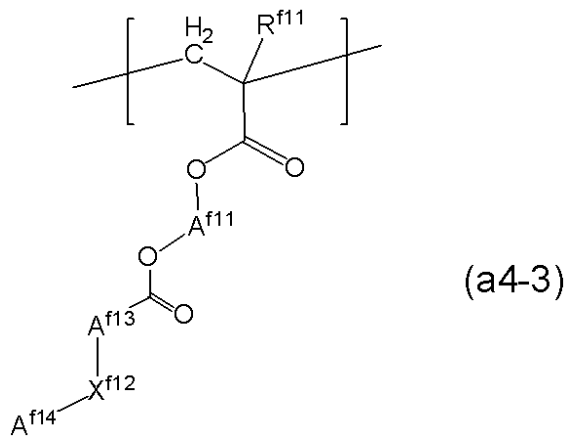
【0051】

10

20

30

40



10

[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。

A^{f13} は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～18の脂肪族炭化水素基を表す。

X^{f12} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

ただし、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも1つは、フッ素原子を有する脂肪族炭化水素基を表す。]

20

【0052】

A^{f11} のアルカンジイル基としては、 A^{f1} のアルカンジイル基と同様の基が挙げられる。

【0053】

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

A^{f13} のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい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。

30

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

フッ素原子を有していてもよい2価の環式の脂肪族炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の2価の脂肪族炭化水素基としては、シクロヘキサジイル基及びペルフルオロシクロヘキサ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。

40

【0054】

A^{f14} の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わせることにより形成される脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素基は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

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としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基である。

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

50

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

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

10

【0055】

式(a4-3)において、A^{f11}は、エチレン基が好ましい。

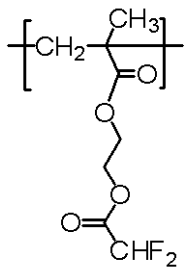
A^{f13}の脂肪族炭化水素基は、炭素数1~6が好ましく、2~3がさらに好ましい。

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

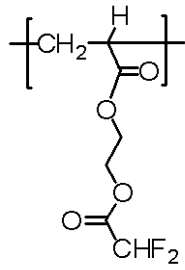
【0056】

20

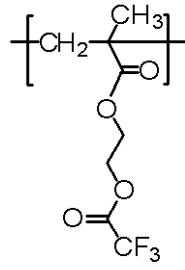
式(a4-2)で表される構造単位としては、式(a4-1-1)~式(a4-1-2)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。



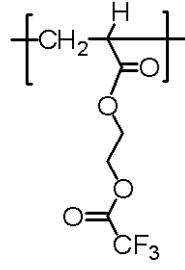
(a4-1-1)



(a4-1-2)

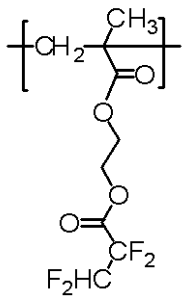


(a4-1-3)

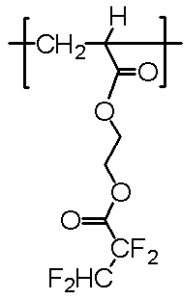


(a4-1-4)

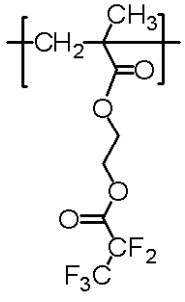
10



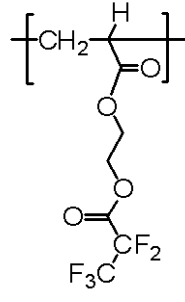
(a4-1-5)



(a4-1-6)

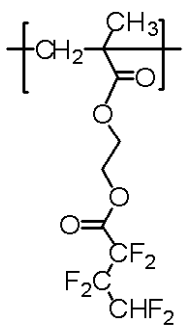


(a4-1-7)

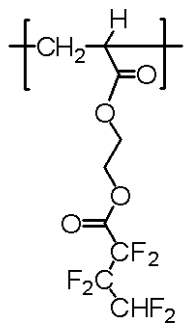


(a4-1-8)

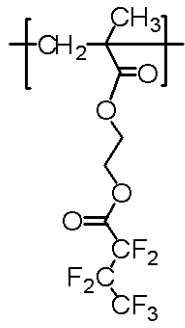
20



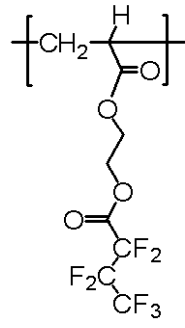
(a4-1-9)



(a4-1-10)

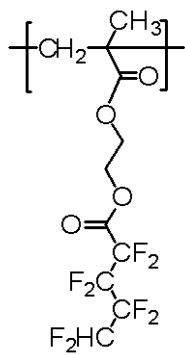


(a4-1-11)

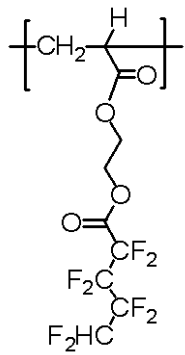


(a4-1-12)

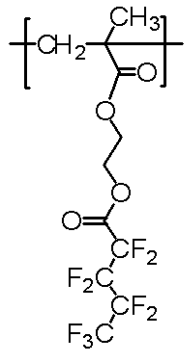
30



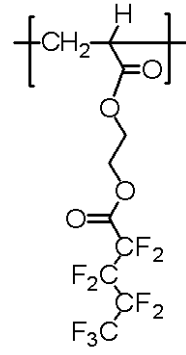
(a4-1-13)



(a4-1-14)

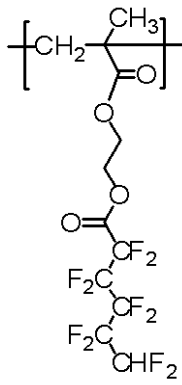


(a4-1-15)

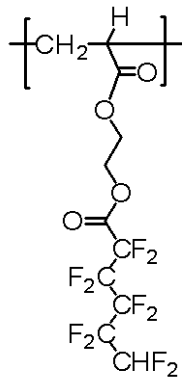


(a4-1-16)

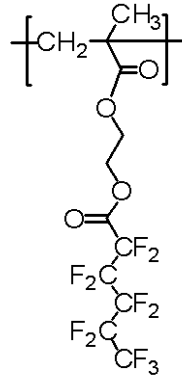
40



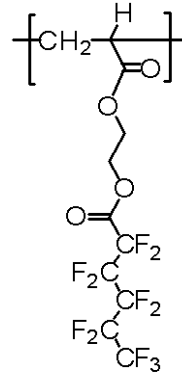
(a4-1-17)



(a4-1-18)

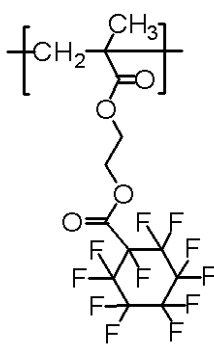


(a4-1-19)

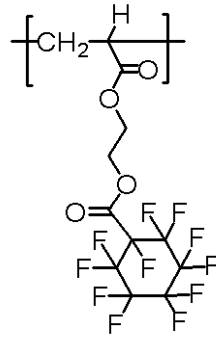


(a4-1-20)

10



(a4-1-21)

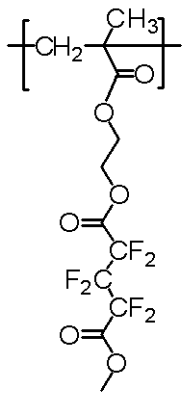


(a4-1-22)

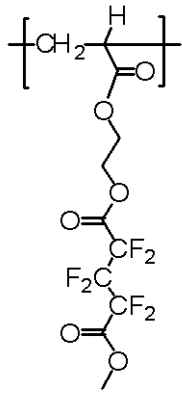
20

【 0 0 5 8 】

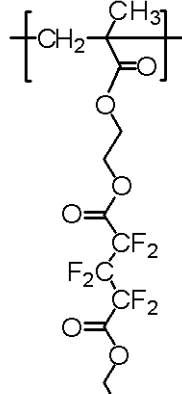
式 (a 4 - 3) で表される構造単位としては、式 (a 4 - 1 ' - 1) ~ 式 (a 4 - 1 ' - 2 2) でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。



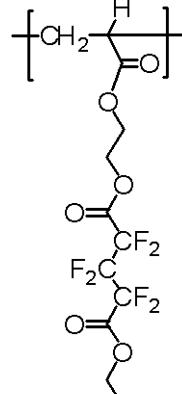
(a4-1'-1)



(a4-1'-2)

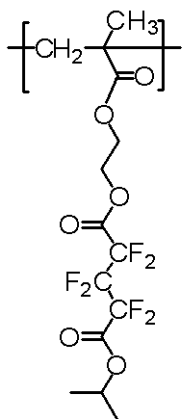


(a4-1'-3)

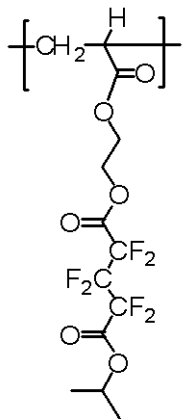


(a4-1'-4)

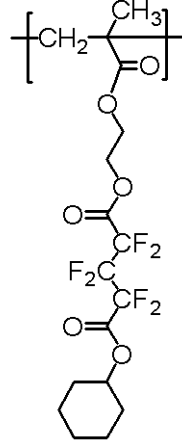
10



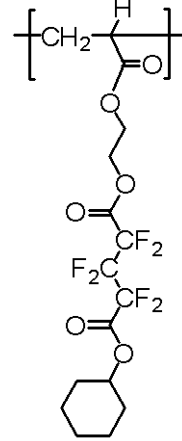
(a4-1'-5)



(a4-1'-6)

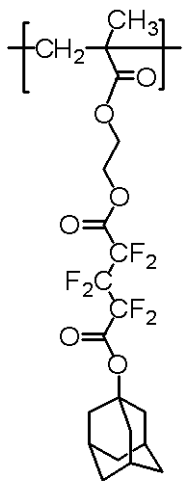


(a4-1'-7)

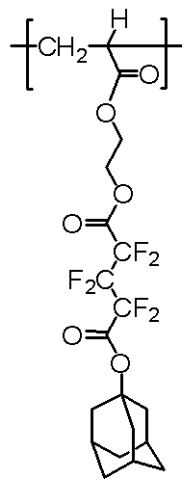


(a4-1'-8)

20



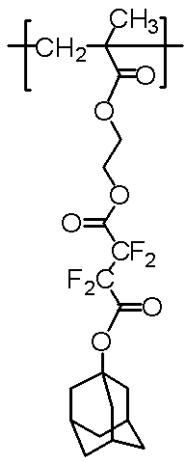
(a4-1'-9)



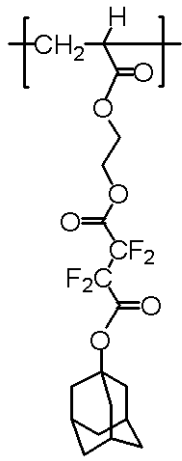
(a4-1'-10)

30

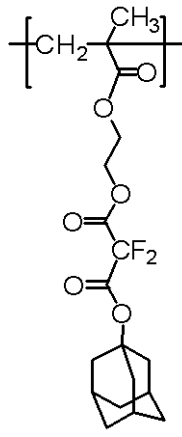
40



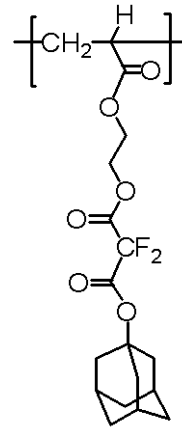
(a4-1'-11)



(a4-1'-12)

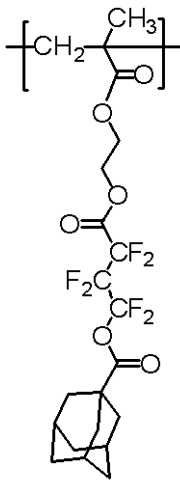


(a4-1'-13)

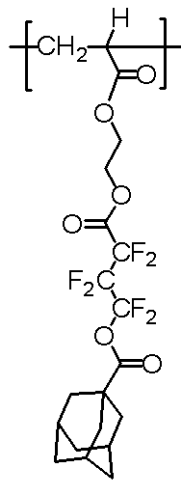


(a4-1'-14)

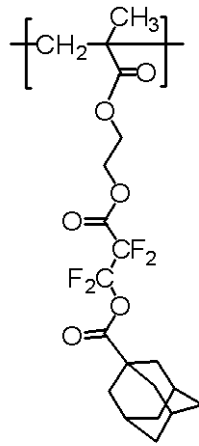
10



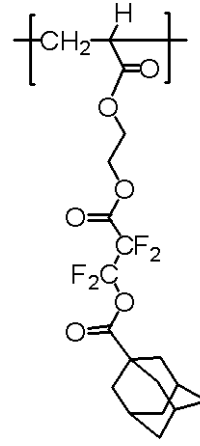
(a4-1'-15)



(a4-1'-16)



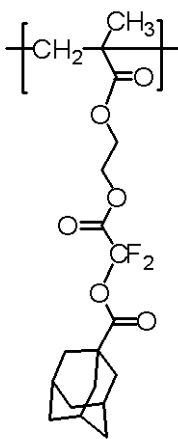
(a4-1'-17)



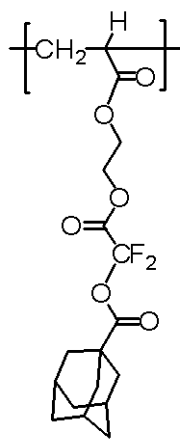
(a4-1'-18)

20

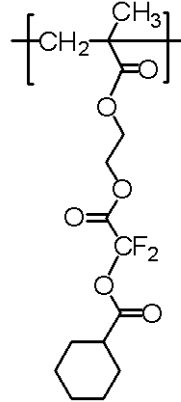
30



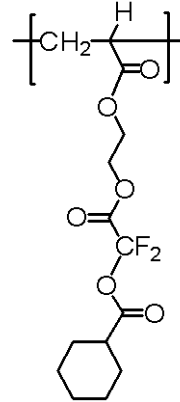
(a4-1'-19)



(a4-1'-20)



(a4-1'-21)

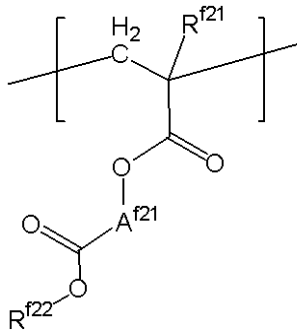


(a4-1'-22)

40

【 0 0 6 0 】

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



(a4-4)

[式 (a 4 - 4) 中、
 R^{f21} は、水素原子又はメチル基を表す。
 A^{f21} は、 $-(CH_2)_{j1}-$ 、 $-(CH_2)_{j2}-O-(CH_2)_{j3}-$ 又は $-(CH_2)_{j4}-CO-O-(CH_2)_{j5}-$ を表す。
 $j1 \sim j5$ は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数を表す。
 R^{f22} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。]

10

【 0 0 6 1 】

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。 R^{f22} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数 3 ~ 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 のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましい。

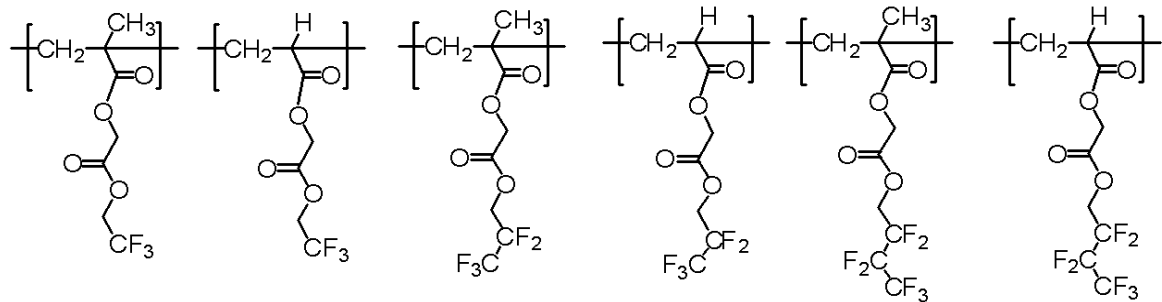
20

【 0 0 6 2 】

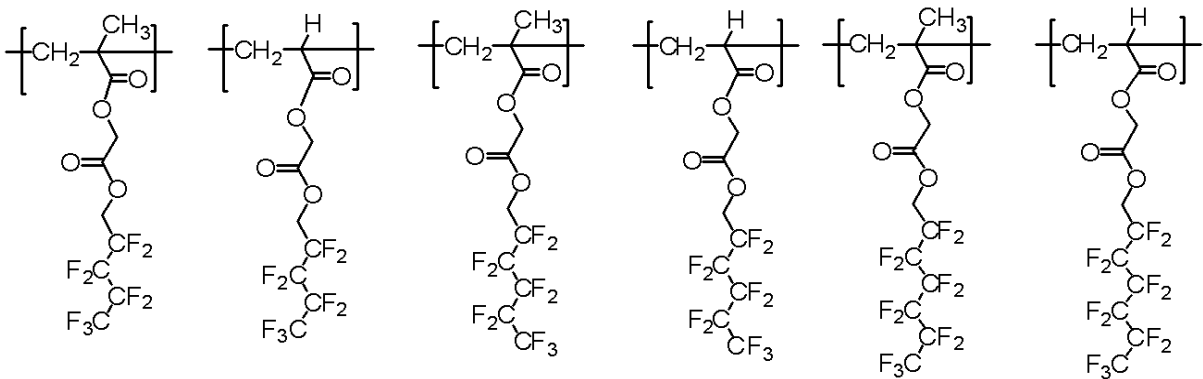
式 (a 4 - 4) において、 A^{f21} としては、 $-(CH_2)_{j1}-$ が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

【 0 0 6 3 】

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

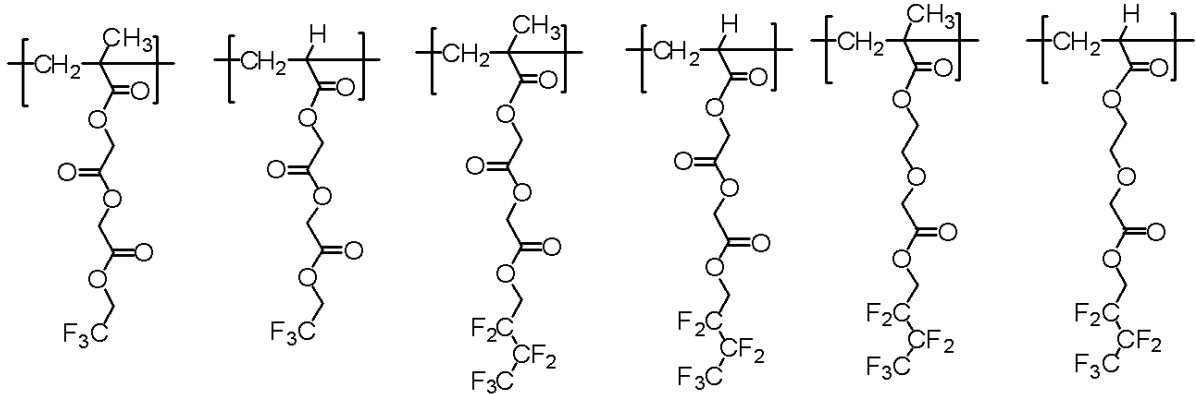
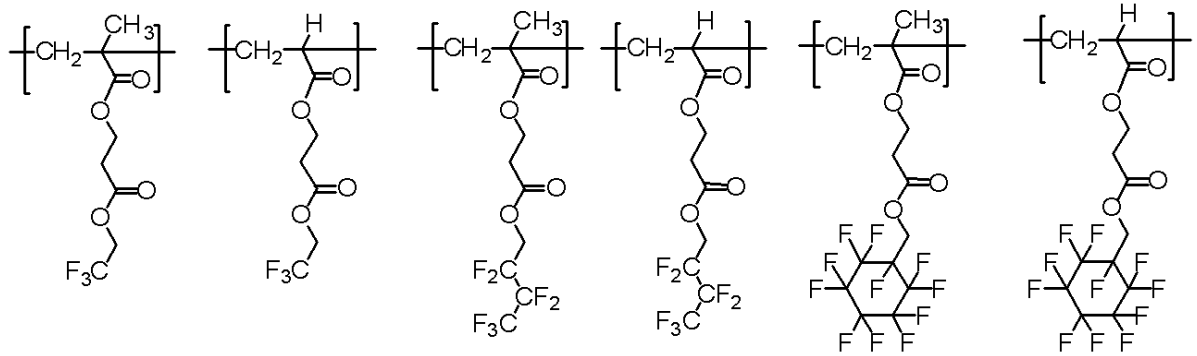


30



40

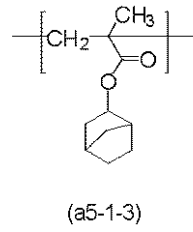
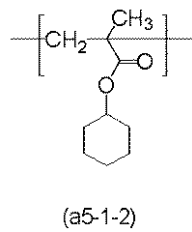
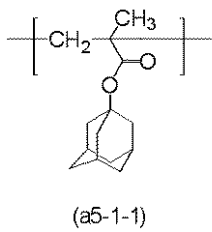
【 0 0 6 4 】



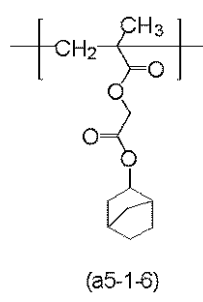
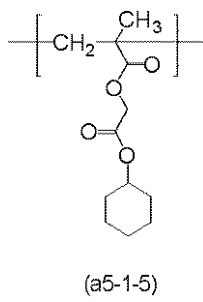
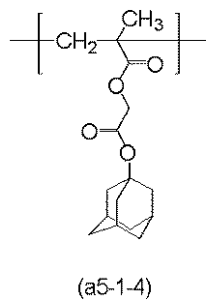
【 0 0 6 5 】

< 構造単位 (a 5) >

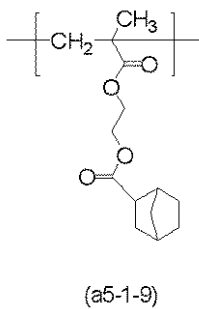
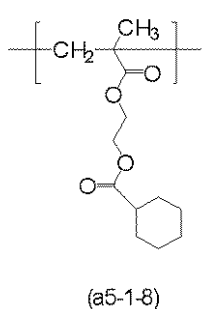
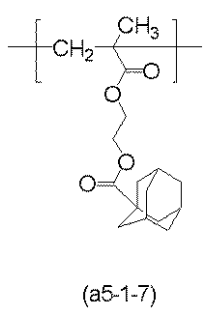
構造単位 (a 5) が有する非脱離炭化水素基としては、直鎖、分岐又は環状の炭化水素基が挙げられる。なかでも、構造単位 (a 5) は、脂環式炭化水素基を含む構造単位であることが好ましい。構造単位 (a 5) としては、以下に記載の構造単位が挙げられる。



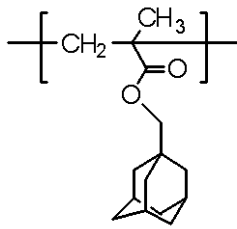
30



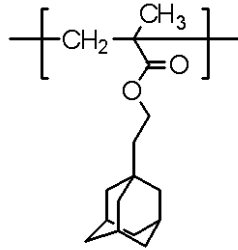
40



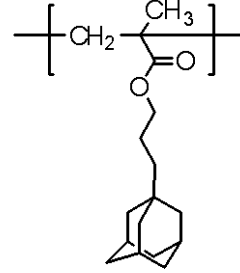
50



(a5-1-10)

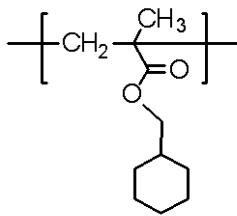


(a5-1-11)

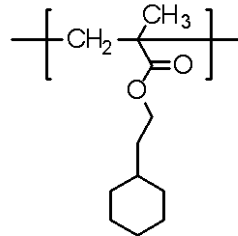


(a5-1-12)

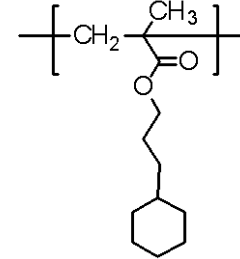
10



(a5-1-13)

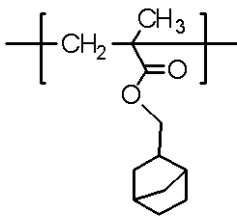


(a5-1-14)

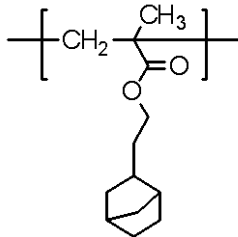


(a5-1-15)

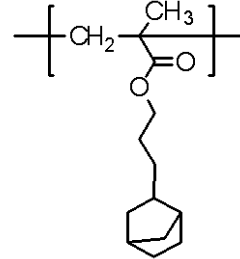
20



(a5-1-16)



(a5-1-17)



(a5-1-18)

30

【 0 0 6 6 】

式 (a 5 - 1 - 1) ~ 式 (a 5 - 1 - 1 8) において、例えば、式 (a 4 - 4) の R^f₂¹ 等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 5 - 1) の具体例として挙げるることができる。

【 0 0 6 7 】

樹脂 (X) において、構造単位 (I) の含有率は、樹脂 (X) の全構造単位に対して、10 ~ 100 モル% が好ましく、20 ~ 100 モル% がより好ましく、30 ~ 100 モル% がさらに好ましく、40 ~ 100 モル% 又は 50 ~ 100 モル% がより一層好ましい。

樹脂 (X) が、構造単位 (a 4) を有する場合、その含有率は、樹脂 (X) の全構造単位に対して、10 ~ 90 モル% が好ましく、10 ~ 80 モル% がより好ましく、10 ~ 70 モル% がさらに好ましく、10 ~ 50 モル% がより一層好ましく、10 ~ 25 モル% が特に好ましい。

40

樹脂 (X) が、構造単位 (a 5) を有する場合、その含有率は、樹脂 (X) の全構造単位に対して、10 ~ 80 モル% が好ましく、10 ~ 75 モル% がより好ましく、10 ~ 70 モル% がさらに好ましく、10 ~ 50 モル% がより一層好ましく、10 ~ 25 モル% が特に好ましい。

【 0 0 6 8 】

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

50

いるモノマーの使用量で調整できる。

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。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものであり、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

【0069】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、本発明の樹脂 (X)、酸不安定基を有する樹脂 (以下「樹脂 (A)」という場合がある) 及び酸発生剤を含有する。さらに、クエンチャー (C) 又は溶剤 (E) を含有することが好ましく、クエンチャー (C) 及び溶剤 (E) の両方を含有することがより好ましい。

【0070】

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 (a1)」という場合がある) を有する。

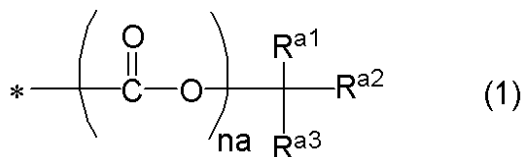
樹脂 (A) は、さらに、構造単位 (a1) 以外の構造単位を含んでいることが好ましい。構造単位 (a1) 以外の構造単位としては、酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (s)」という場合がある)、構造単位 (a1) 及び構造単位 (s) 以外のその他の構造単位 (以下「構造単位 (t)」という場合がある)、ならびにその他の当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位等が挙げられる。

【0071】

< 構造単位 (a1) >

構造単位 (a1) は、酸不安定基を有するモノマー (以下「モノマー (a1)」という場合がある) から導かれる。

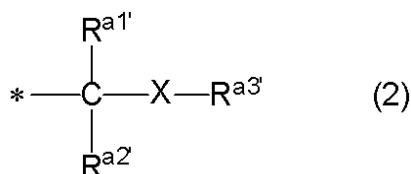
ここでの「酸不安定基」は、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) を形成する基を意味する。樹脂 (A) においては、構造単位 (a1) に含まれる酸不安定基としては、下記の基 (1) 及び/又は基 (2) が好ましい。



[式 (1) 中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表すか、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成する。

na は、0 又は 1 を表す。

* は結合手を表す。]



[式 (2) 中、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合してそれらが結合する炭素原子及び X とともに炭素数 3 ~ 20 の 2 価の複素環基を形成し、該炭化水素基及び該 2 価の複素環基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置き換わってもよい。

X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

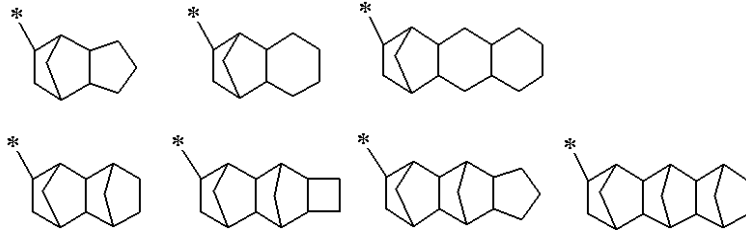
* は結合手を表す。]

【 0 0 7 2 】

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

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

10



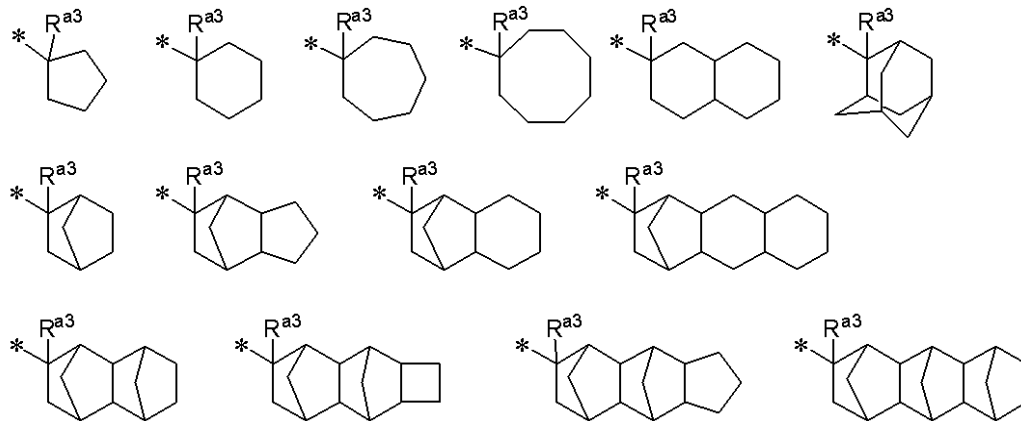
アルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基、メチルアダマンチル基、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ノルボルニルメチル基等が挙げられる。

20

n_a は、好ましくは 0 である。

【 0 0 7 3 】

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



30

【 0 0 7 4 】

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

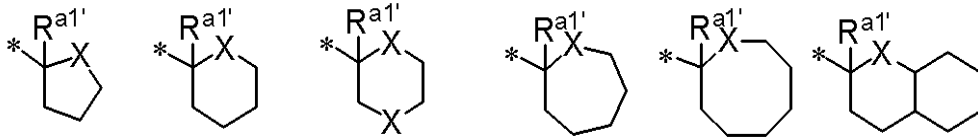
40

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

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

【 0 0 7 5 】

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



【0076】

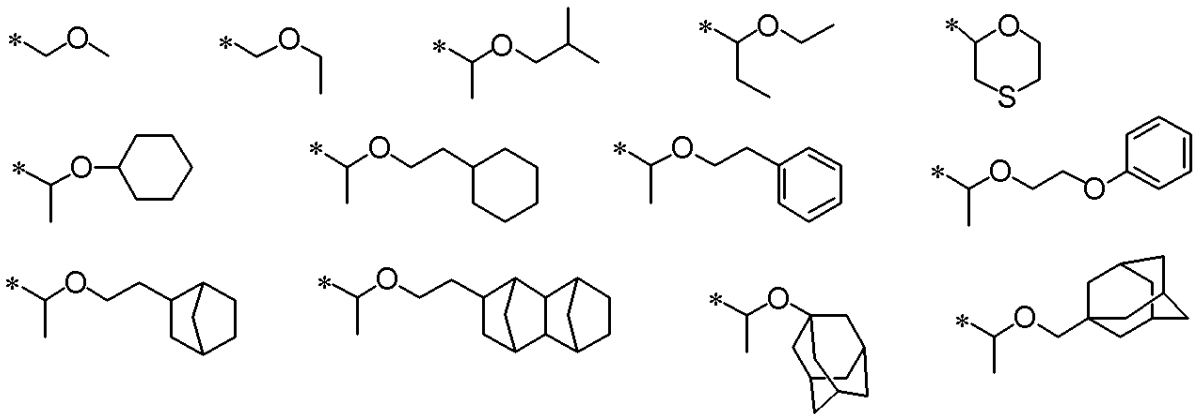
式(1)で表される基としては、例えば、1,1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中において R^{a1} ~ R^{a3} がアルキル基である基、好ましくはtert-ブトキシカルボニル基)、2-アルキルアダマンタン-2-イルオキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及びこれらが結合する炭素原子がアダマンチル基を形成し、 R^{a3} がアルキル基である基)及び1-(アダマンタン-1-イル)-1-アルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} がアルキル基であり、 R^{a3} がアダマンチル基である基)等が挙げられる。

10

$R^{a1'}$ 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。

【0077】

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



20

【0078】

モノマー(a1)は、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

【0079】

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

30

【0080】

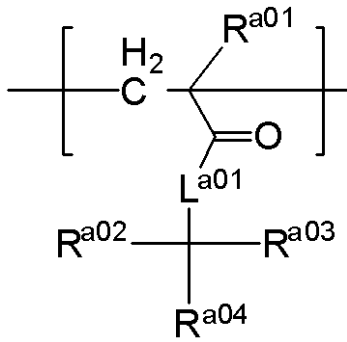
樹脂(A)において、構造単位(a1)の含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、好ましくは30~90モル%であり、より好ましくは35~85モル%であり、さらに好ましくは40~80モル%である。

【0081】

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。

40

【0082】



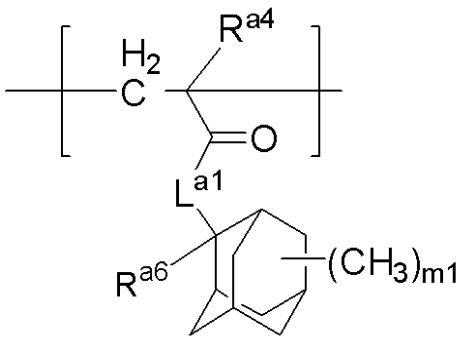
(a1-0)

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

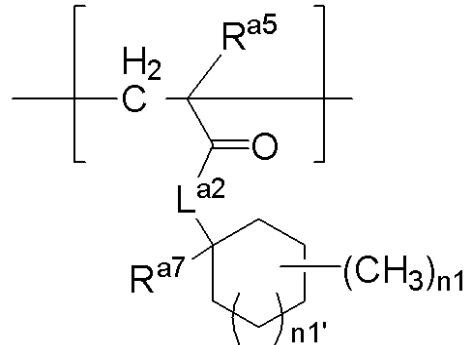
R^{a01} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

【 0 0 8 3 】



(a1-1)



(a1-2)

[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、
 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $- O -$ 又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ は $- CO -$ との結合手を表す。

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

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

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。

$n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。

$n1'$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【 0 0 8 4 】

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

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

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

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

アルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせさせた基は、これらアルキル基と脂環式炭化

10

20

30

40

50

水素基とを組み合わせた合計炭素数が、18以下であることが好ましい。このような基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基、メチルアダマンチル基、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ノルボルニルメチル基等が挙げられる。

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

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

【0085】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ であり（但し、 $k1$ は、1～4の整数であり、好ましくは1である）、より好ましくは $-O-$ 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み合わせることにより形成される基は、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、より好ましくは6以下である。

$m1$ は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

$n1$ は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

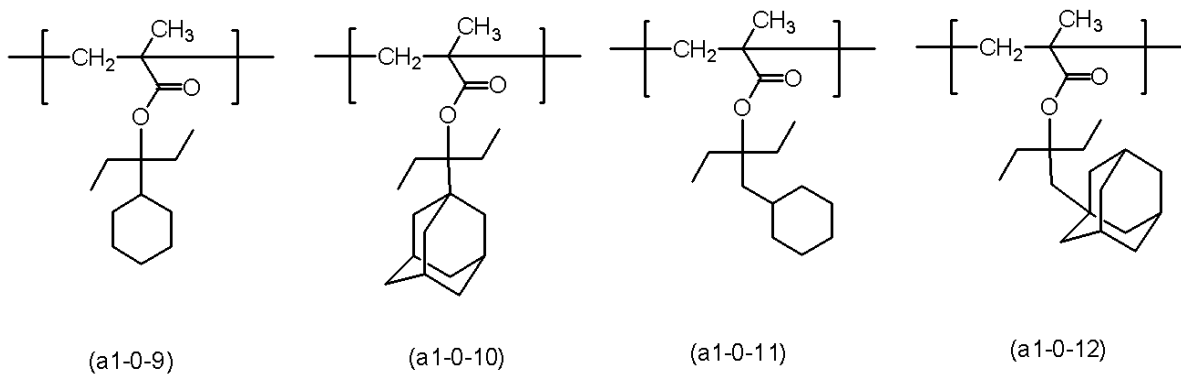
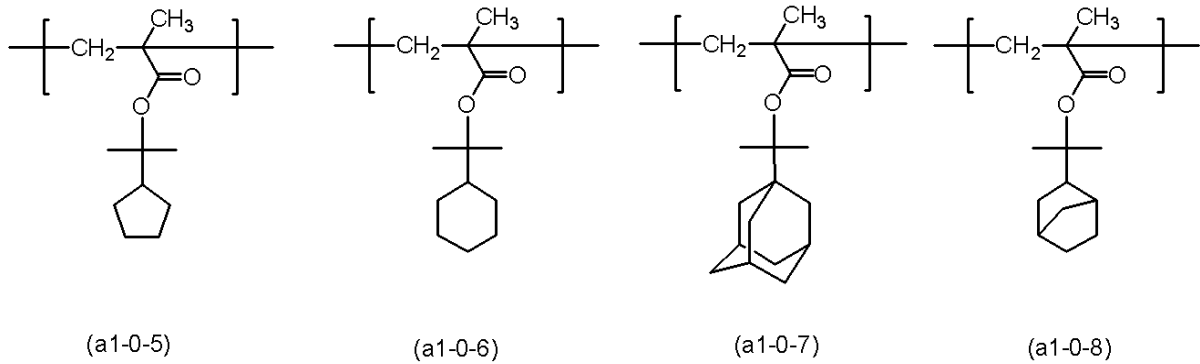
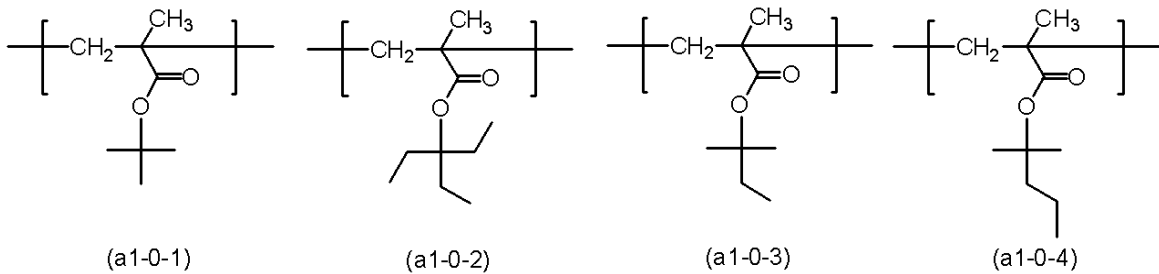
$n1'$ は好ましくは0又は1である。

【0086】

モノマー($a1-0$)としては、例えば、式($a1-0-1$)～式($a1-0-12$)のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式($a1-0-1$)～式($a1-0-10$)のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。

10

20

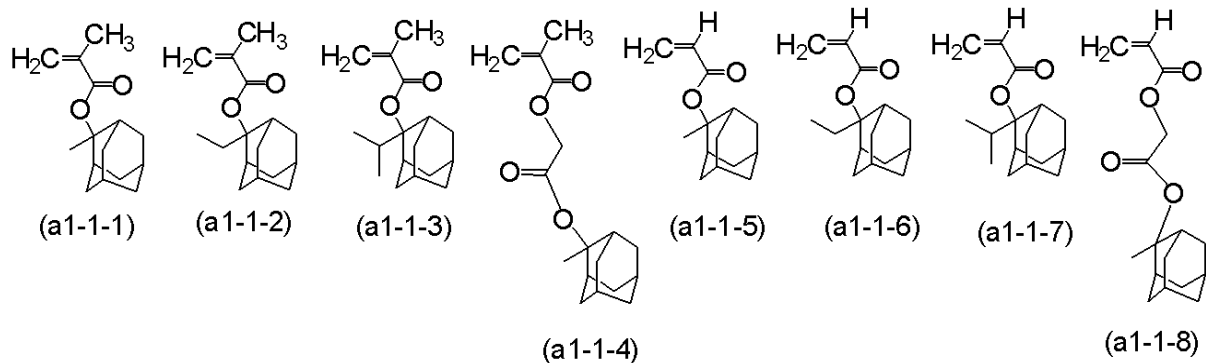


【 0 0 8 7 】

上記の構造単位において、 R^{a01} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位 (a 1 - 0) の具体例として挙げる事ができる。

【 0 0 8 8 】

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。



【 0 0 8 9 】

モノマー (a 1 - 2) としては、1 - メチルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリ

10

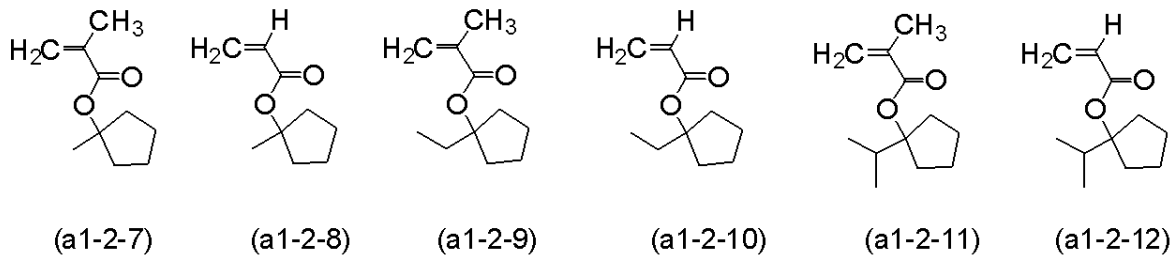
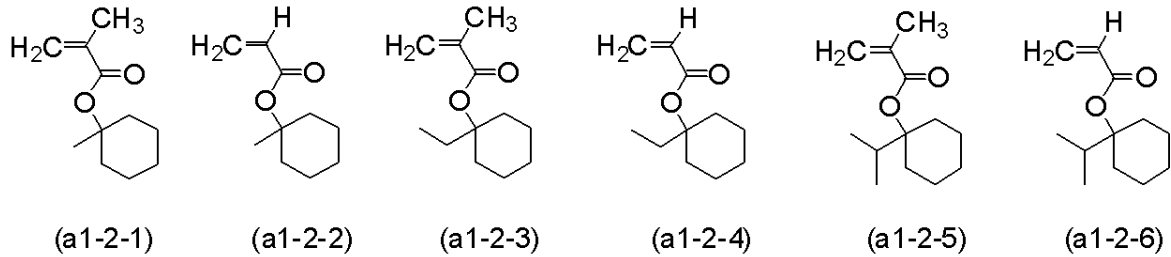
20

30

40

50

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

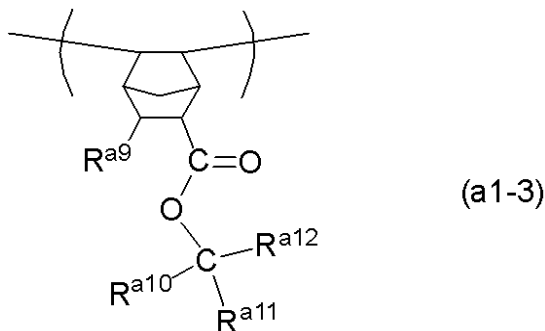


【0090】

樹脂(A)が構造単位(a1-0)及び/又は構造単位(a1-1)及び/又は構造単位(a1-2)を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂(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。

【0091】

さらに、基(1)を有する構造単位(a1)としては、式(a1-3)で表される構造単位も挙げられる。式(a1-3)で表される構造単位を、構造単位(a1-3)という場合がある。また、構造単位(a1-3)を誘導するモノマーを、モノマー(a1-3)という場合がある。



式(a1-3)中、

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

R^{a13} は、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基、炭素数3~20の脂環式炭化水素基、又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き

10

20

30

40

50

換わっていてもよい。

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

【0092】

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

【0093】

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

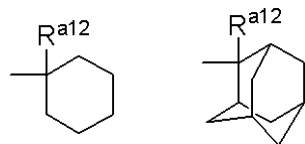
R^{a13} の炭素数1～8の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。

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

R^{a10} ～ R^{a12} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。

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

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



【0094】

モノマー(a1-3)は、具体的には、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-*tert*-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル及び5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル等が挙げられる。

【0095】

構造単位(a1-3)を含む樹脂(A)は、立体的に嵩高い構造単位が含まれることとなるため、このような樹脂(A)を含む本発明のレジスト組成物からは、より高解像度で

10

20

30

40

50

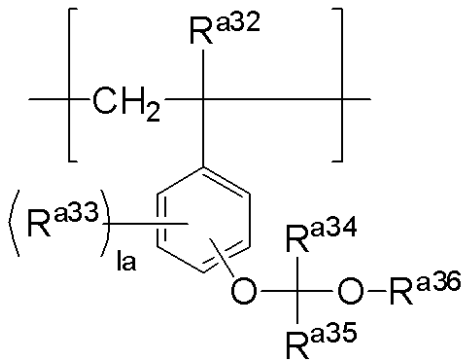
レジストパターンを得ることができる。また、主鎖に剛直なノルボルナン環が導入されるため、得られるレジストパターンは、ドライエッチング耐性に優れる傾向がある。

【0096】

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

【0097】

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



10

[式(a1-4)中、

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

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

1aは0~4の整数を表す。1aが2以上である場合、複数の R^{a33} は互いに同一であっても異なってもよい。

R^{a34} 及び R^{a35} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表し、 R^{a36} は、炭素数1~20の炭化水素基を表すか、 R^{a35} 及び R^{a36} は互いに結合してこれが結合するC-Oとともに炭素数3~20の2価の複素環基を形成し、該炭化水素基及び該2価の複素環基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-S-で置き換わってもよい。]

20

30

【0098】

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

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

【0099】

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

40

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

50

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基が挙げられる。

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

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

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

【0100】

式(a1-4)において、 R^{a32} は、水素原子が好ましい。

10

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

1aは、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

R^{a34} は、好ましくは、水素原子である。

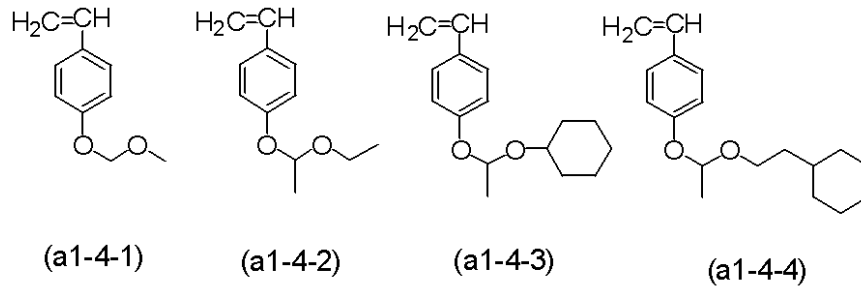
R^{a35} は、好ましくは、炭素数1~12の炭化水素基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

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

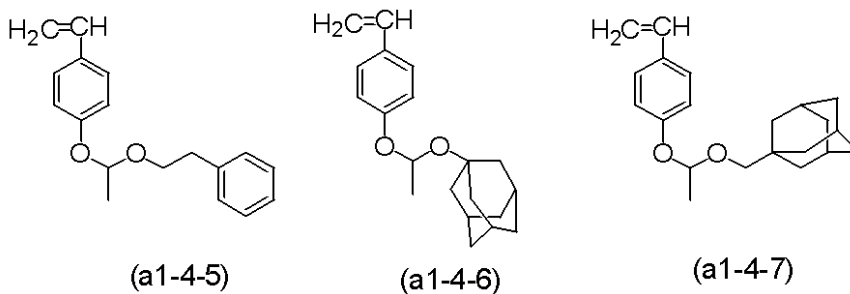
20

【0101】

構造単位(a1-4)を導くモノマーとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式(a1-4-1)~式(a1-4-8)でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式(a1-4-1)~式(a1-4-5)及び式(a1-4-8)でそれぞれ表されるモノマーがより好ましい。



30



40

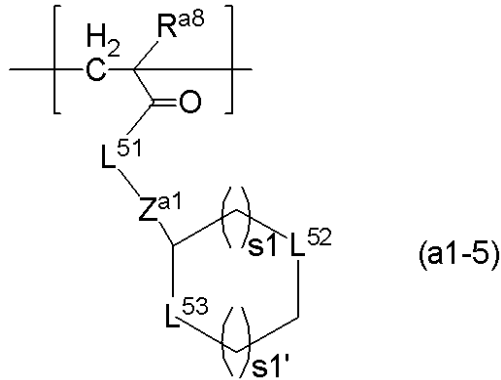
【0102】

樹脂(A)が、構造単位(a1-4)を有する場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、10~95モル%が好ましく、15~90モル%がより好ましく、20~85モル%がさらに好ましい。

【0103】

50

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)も挙げられる。



10

式(a1-5)中、

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

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

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

20

$s1$ は、1~3の整数を表す。

$s1'$ は、0~3の整数を表す。

【0104】

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

L^{51} は、酸素原子が好ましい。

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

$s1$ は、1が好ましい。

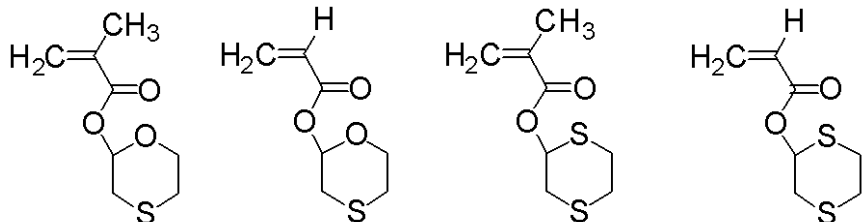
$s1'$ は、0~2の整数が好ましい。

Z^{a1} は、単結合又は $* - CH_2 - CO - O -$ が好ましい。 $*$ は L^{51} との結合手を表す。

30

【0105】

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



(a1-5-1)

(a1-5-2)

(a1-5-3)

(a1-5-4)

40

【0106】

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。

【0107】

樹脂(A)中の酸不安定基を有する構造単位(a)としては、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

50

選ばれる少なくとも一種以上が好ましく、少なくとも二種以上がより好ましく、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 2) の組み合わせ、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 5) の組み合わせ、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 0) の組み合わせ、構造単位 (a 1 - 2) 及び構造単位 (a 1 - 0) の組み合わせ、構造単位 (a 1 - 5) 及び構造単位 (a 1 - 0) の組み合わせ、構造単位 (a 1 - 0)、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 2) の組み合わせ、構造単位 (a 1 - 0)、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 5) の組み合わせがさらに好ましく、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 2) の組み合わせ、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 5) の組み合わせがさらにより好ましい。

【 0 1 0 8 】

構造単位 (s)

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

構造単位 (s) としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (a 2) 」という場合がある) 及びノ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 (a 3) 」という場合がある) を有する樹脂を本発明のレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

【 0 1 0 9 】

構造単位 (a 2)

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

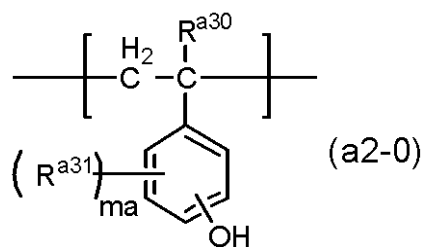
本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源として Kr F エキシマレーザ (2 4 8 n m)、電子線又は EU V (超紫外光) 等の高エネルギー線を用いる場合には、構造単位 (a 2) として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) を用いることが好ましい。また、Ar F エキシマレーザ (1 9 3 n m) 等を用いる場合には、構造単位 (a 2) として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) が好ましく、構造単位 (a 2 - 1) を用いることがより好ましい。構造単位 (a 2) としては、1 種を単独で含んでいてもよく、2 種以上を含んでいてもよい。

【 0 1 1 0 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 2) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、5 ~ 9 5 モル % が好ましく、1 0 ~ 8 0 モル % がより好ましく、1 5 ~ 8 0 モル % がさらに好ましい。

【 0 1 1 1 】

フェノール性ヒドロキシ基有する構造単位 (a 2) としては、式 (a 2 - 0) で表される構造単位 (以下「構造単位 (a 2 - 0) 」という場合がある。) が挙げられる。



[式 (a 2 - 0) 中、

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

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

10

20

30

40

50

オキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

$m a$ は 0 ~ 4 の整数を表す。 $m a$ が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a31} は互いに同一であっても異なってもよい。]

【 0 1 1 2 】

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

10

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

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基が挙げられる。

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

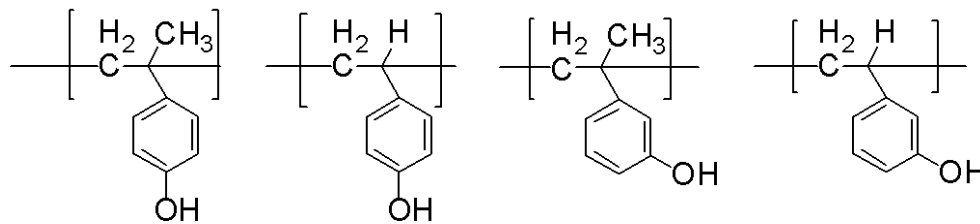
20

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

【 0 1 1 3 】

構造単位 (a 2 - 0) を誘導するモノマーとしては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 3 4 号公報に記載されているモノマーが挙げられる。

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



30

(a2-0-1)

(a2-0-2)

(a2-0-3)

(a2-0-4)

【 0 1 1 4 】

構造単位 (a 2 - 0) を含む樹脂 (A) は、構造単位 (a 2 - 0) を誘導するモノマーが有するフェノール性ヒドロキシ基を保護基で保護したモノマーを用いて重合反応を行い、その後脱保護処理することにより製造できる。ただし、脱保護処理を行う際には、構造単位 (a 1) が有する酸不安定基を著しく損なわないようにして行う必要がある。このような保護基としては、アセチル基等が挙げられる。

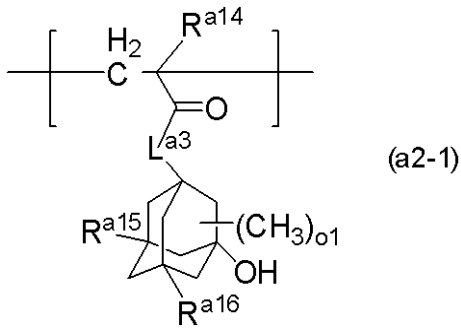
40

【 0 1 1 5 】

樹脂 (A) が、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2 - 0) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、5 ~ 95 モル % が好ましく、10 ~ 80 モル % がより好ましく、15 ~ 80 モル % がさらに好ましい。

【 0 1 1 6 】

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



式 (a 2 - 1) 中、

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

$k2$ 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 1 1 7 】

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。

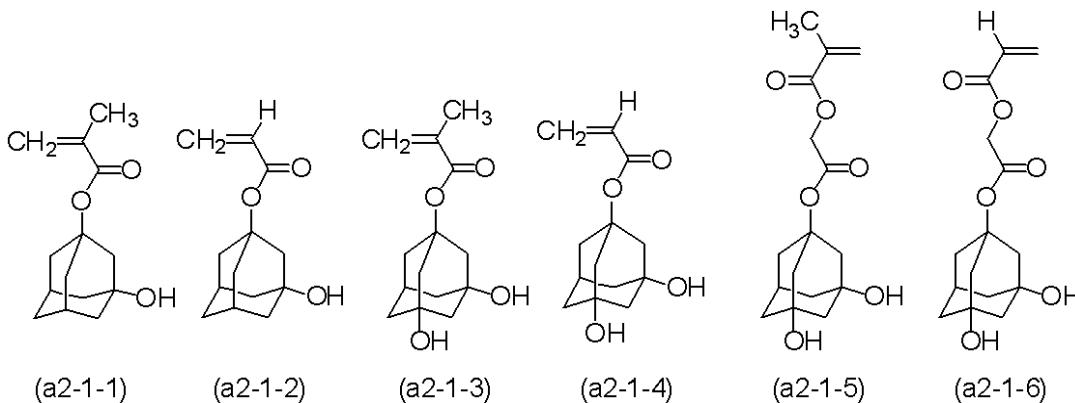
R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

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 1 1 8 】

構造単位 (a 2 - 1) を誘導するモノマーとしては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式 (a 2 - 1 - 1) ~ 式 (a 2 - 1 - 6) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a 2 - 1 - 1) ~ 式 (a 2 - 1 - 4) のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式 (a 2 - 1 - 1) 又は式 (a 2 - 1 - 3) で表されるモノマーがさらに好ましい。



【 0 1 1 9 】

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 1 ~ 4 5 モル % であり、好ましくは 1 ~ 4 0 モル % であり、より好ましくは 1 ~ 3 5 モル % であり、さらに好ましくは 2 ~ 2 0 モル % である。

【 0 1 2 0 】

構造単位 (a 3)

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

【 0 1 2 1 】

10

20

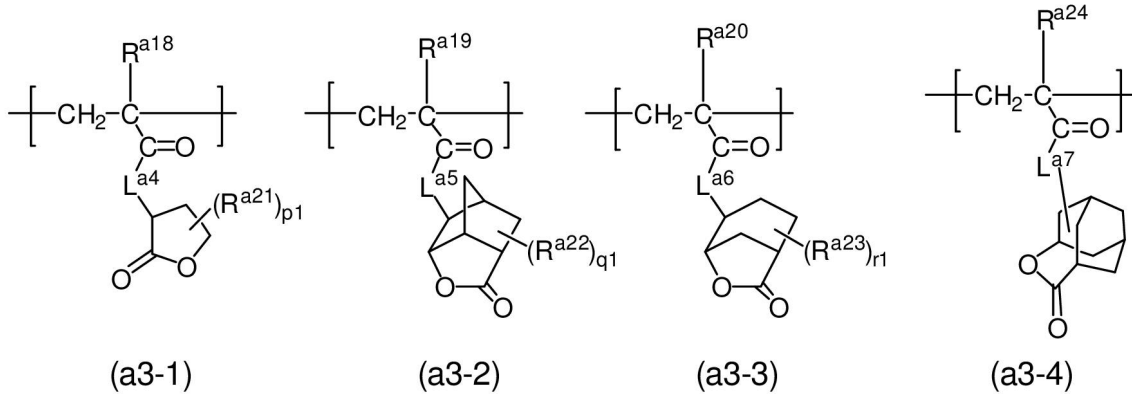
30

40

50

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

【 0 1 2 2 】



10

[式 (a 3 - 1) 中、
L^{a4} は、 - O - 又は * - O - (C H ₂)_{k3} - C O - O - (k 3 は 1 ~ 7 の整数を表す。
) で表される基を表す。 * はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a18} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a21} は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表す。

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

式 (a 3 - 2) 中、

L^{a5} は、 - O - 又は * - O - (C H ₂)_{k3} - C O - O - (k 3 は 1 ~ 7 の整数を表す。
) で表される基を表す。 * はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a19} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

q 1 は、 0 ~ 3 の整数を表す。 q 1 が 2 以上のとき、複数の R^{a22} は互いに同一又は相異なる。

式 (a 3 - 3) 中、

L^{a6} は、 - O - 又は * - O - (C H ₂)_{k3} - C O - O - (k 3 は 1 ~ 7 の整数を表す。
) で表される基を表す。 * はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a20} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

r 1 は、 0 ~ 3 の整数を表す。 r 1 が 2 以上のとき、複数の R^{a23} は互いに同一又は相異なる。

式 (a 3 - 4) 中、

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

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

* はカルボニル基との結合手を表す。

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

【 0 1 2 3 】

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

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

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

50

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

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

【0124】

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

10

【0125】

式(a3-1)~式(a3-3)において、 L^{a4} ~ L^{a6} は、それぞれ独立に、好ましくは、-O-又は、 k_3 が1~4の整数である $*-O-(CH_2)_{k_3}-CO-O-$ で表される基、より好ましくは-O-及び、 $*-O-CH_2-CO-O-$ 、さらに好ましくは酸素原子である。

R^{a18} ~ R^{a21} は、好ましくはメチル基である。

20

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

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

【0126】

式(a3-4)において、

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

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

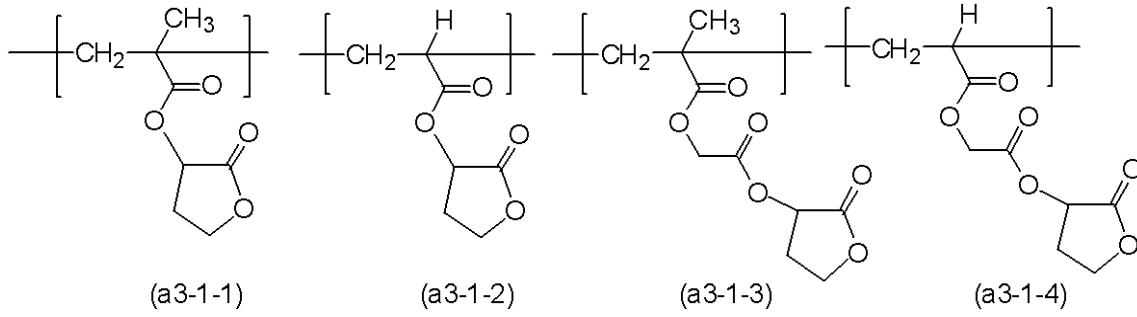
30

【0127】

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

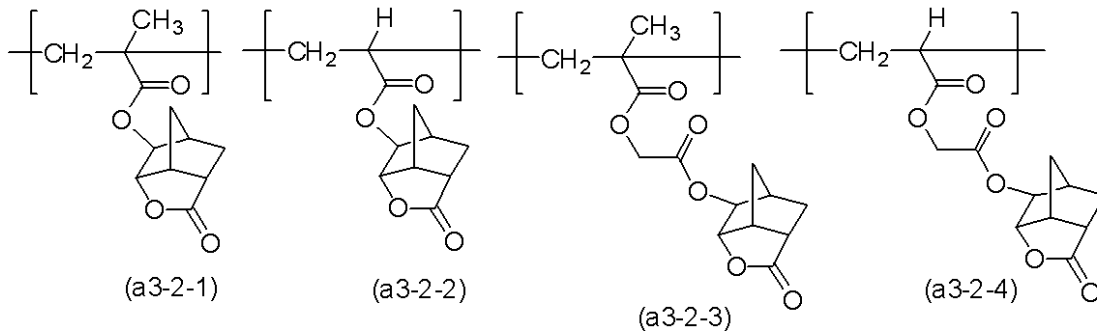
40

【0128】

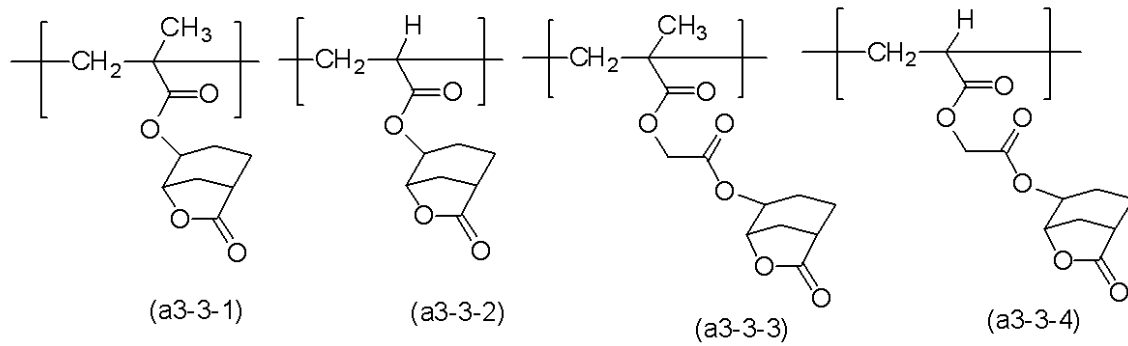


【 0 1 2 9 】

10



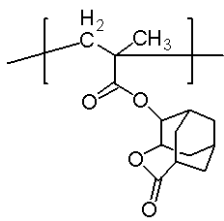
20



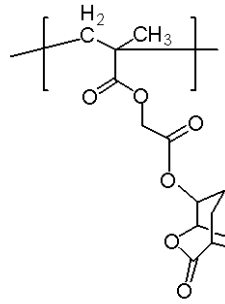
【 0 1 3 0 】

30

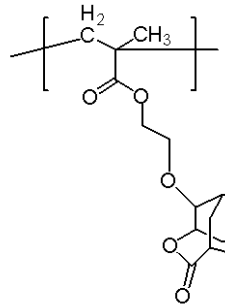
以下の構造単位においては、 R^{a24} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった化合物も、構造単位 (a 3 - 4) の具体例として挙げることができる。



(a3-4-1)

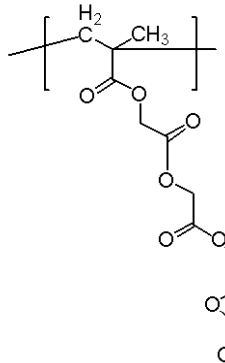


(a3-4-2)

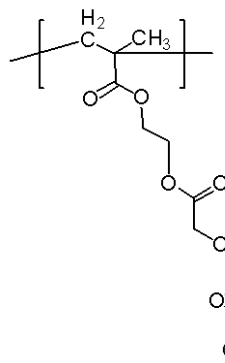


(a3-4-3)

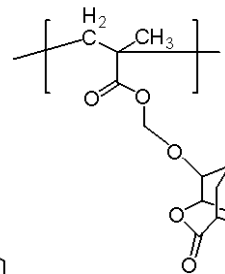
10



(a3-4-4)



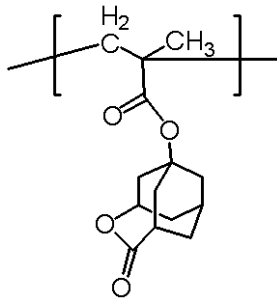
(a3-4-5)



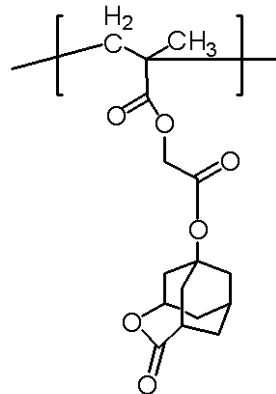
(a3-4-6)

20

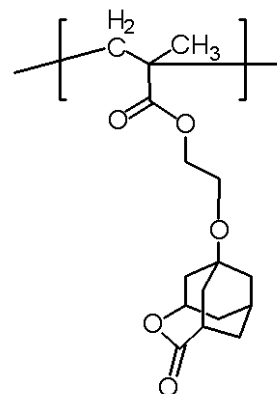
【 0 1 3 1 】



(a3-4-7)

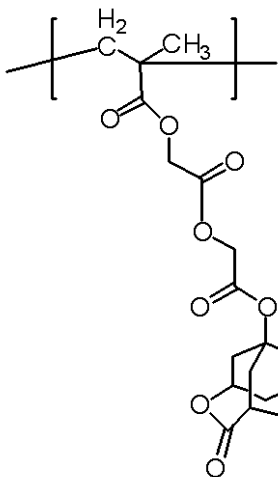


(a3-4-8)

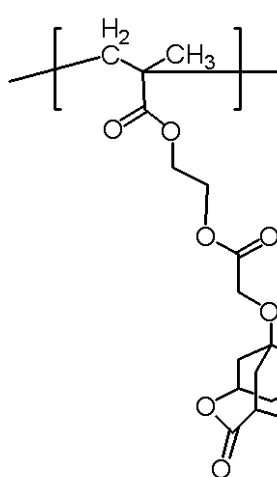


(a3-4-9)

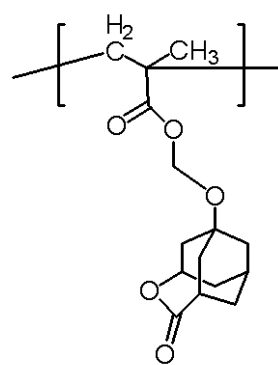
30



(a3-4-10)



(a3-4-11)



(a3-4-12)

40

50

【 0 1 3 2 】

樹脂 (A) が構造単位 (a 3) 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 ~ 7 0 モル % であり、好ましくは 1 0 ~ 6 5 モル % であり、より好ましくは 1 0 ~ 6 0 モル % である。

また、構造単位 (a 3 - 1)、構造単位 (a 3 - 2)、構造単位 (a 3 - 3) 及び構造単位 (a 3 - 4) の含有率は、それぞれ、樹脂 (A) の全構造単位に対して、5 ~ 6 0 モル % が好ましく、5 ~ 5 0 モル % がより好ましく、1 0 ~ 5 0 モル % がさらに好ましい。

【 0 1 3 3 】

その他の構造単位 (t)

構造単位 (t) としては、構造単位 (a 2) 及び構造単位 (a 3) 以外に上述した構造単位 (a 4) 及び構造単位 (a 5) などが挙げられる。

10

【 0 1 3 4 】

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

【 0 1 3 5 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 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 ~ 3 0 モル % が好ましく、2 ~ 2 0 モル % がより好ましく、3 ~ 1 5 モル % がさらに好ましい。

【 0 1 3 6 】

樹脂 (A) は、好ましくは、構造単位 (a 1) と構造単位 (s) とからなる樹脂、すなわち、モノマー (a 1) とモノマー (s) との共重合体である。

20

構造単位 (a 1) は、好ましくは、構造単位 (a 1 - 0)、構造単位 (a 1 - 1)、構造単位 (a 1 - 2) (好ましくはシクロヘキシル基、シクロペンチル基を有する該構造単位) 及び構造単位 (a 1 - 5) の少なくとも一種、より好ましくは構造単位 (a 1 - 1) 又は構造単位 (a 1 - 2) (好ましくはシクロヘキシル基、シクロペンチル基を有する該構造単位) である。

構造単位 (s) は、好ましくは構造単位 (a 2) 及び構造単位 (a 3) の少なくとも一種である。構造単位 (a 2) は、好ましくは式 (a 2 - 1) で表される構造単位である。構造単位 (a 3) は、好ましくは - ブチロラクトン環、 - ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環又はアダマンタンラクトン環で表される構造単位の少なくとも一種である。

30

【 0 1 3 7 】

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 (a 1 - 1)) を、構造単位 (a 1) の含有量に対して 1 5 モル % 以上含有していることが好ましい。アダマンチル基を有する構造単位の含有量が増えると、レジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。

【 0 1 3 8 】

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) が有する各構造単位の含有率は、重合に用いるモノマーの使用量で調整できる。

40

樹脂 (A) の重量平均分子量は、好ましくは、2 , 0 0 0 以上 (より好ましくは 2 , 5 0 0 以上、さらに好ましくは 3 , 0 0 0 以上)、5 0 , 0 0 0 以下 (より好ましくは 3 0 , 0 0 0 以下、さらに好ましくは 1 5 , 0 0 0 以下) である。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【 0 1 3 9 】

レジスト組成物における樹脂 (X) 含有量は、樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 6 0 質量部であり、より好ましくは 1 ~ 5 0 質量部であり、さらに好ましくは 1 ~ 4 0 質量部であり、特に好ましくは 2 ~ 3 0 質量部、2 ~ 2 5 質量部又は 2 ~ 8 質量部である。

50

【 0 1 4 0 】

樹脂（A）と樹脂（X）との合計含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99質量%以下が好ましく、90～99質量%がより好ましい。本明細書において、「レジスト組成物の固形分」とは、レジスト組成物の総量から、後述する溶剤（E）を除いた成分の合計を意味する。レジスト組成物の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定することができる。

【 0 1 4 1 】

< 酸発生剤（B） >

酸発生剤は、非イオン系とイオン系とに分類されるが、本発明のレジスト組成物の酸発生剤（B）においては、いずれを用いてもよい。非イオン系酸発生剤としては、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、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノ 4-スルホネート）、スルホン類（例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン）等が挙げられる。イオン系酸発生剤としては、オニウムカチオンを含むオニウム塩（例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩）が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

10

【 0 1 4 2 】

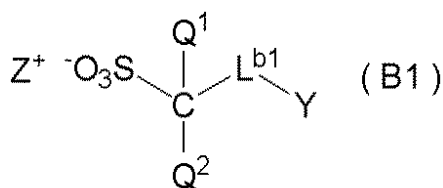
酸発生剤（B）としては、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号や、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独 国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。また、公知の方法で製造した化合物を使用してもよい。酸発生剤（B）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【 0 1 4 3 】

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

【 0 1 4 4 】



30

[式（B1）中、

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

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

40

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

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 4 5 】

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

50

ンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

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

【0146】

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

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

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

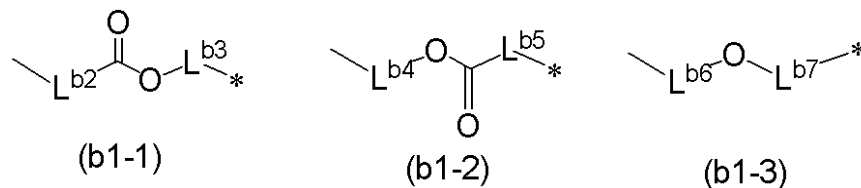
シクロブタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基、シクロオクタン-1,5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

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

【0147】

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

【0148】



式(b1-1)中、

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

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

ただし、L^{b2}とL^{b3}との炭素数合計は、22以下である。

式(b1-2)中、

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

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

10

20

30

40

50

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

式(b1-3)中、

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

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

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

【0149】

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

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

【0150】

L^{b2} は、好ましくは単結合である。

L^{b3} は、好ましくは炭素数1~4の飽和炭化水素基である。

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

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

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

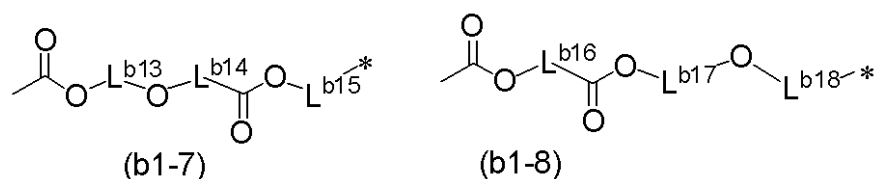
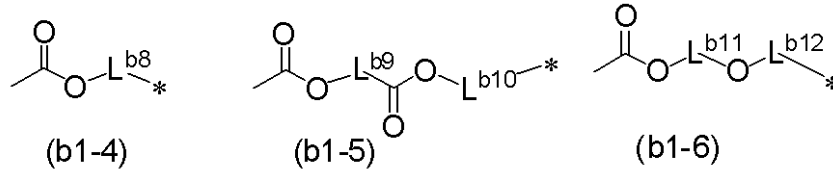
L^{b7} は、好ましくは、単結合又は炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該2価の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

【0151】

中でも、式(b1-1)又は式(b1-3)で表される基が好ましい。

【0152】

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



式(b1-4)中、

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

式(b1-5)中、

L^{b9} は、炭素数1~20の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

10

20

30

40

50

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

式(b1-6)中、

L^{b11} は、炭素数1~21の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

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

式(b1-7)中、

L^{b13} は、炭素数1~19の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b14} は、単結合又は炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、 L^{b13} 、 L^{b14} 及び L^{b15} の合計炭素数は19以下である。

式(b1-8)中、

L^{b16} は、炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b17} は、炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、 L^{b16} 、 L^{b17} 及び L^{b18} の合計炭素数は19以下である。

【0153】

L^{b8} は、好ましくは炭素数1~4の飽和炭化水素基である。

L^{b9} は、好ましくは、炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基である。

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

L^{b11} は、好ましくは、炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基である。

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

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

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

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

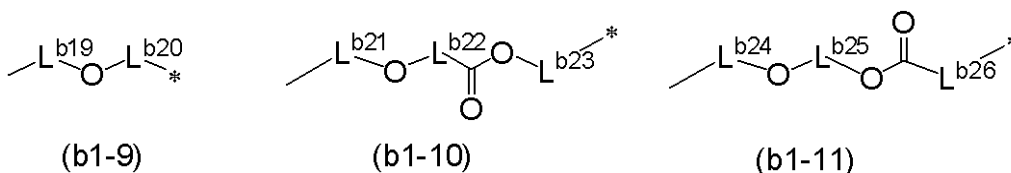
L^{b16} は、好ましくは、炭素数1~12の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b17} は、好ましくは、炭素数1~6の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

【0154】

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



式(b1-9)中、

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

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

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

式 (b 1 - 1 0) 中、

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

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

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

ただし、 L^{b21} 、 L^{b22} 及び L^{b23} の合計炭素数は 2 1 以下である。

10

式 (b 1 - 1 1) 中、

L^{b24} は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b25} は、炭素数 1 ~ 2 1 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b26} は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアシルオキシ基に置換されていてもよい。該アシルオキシ基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該アシルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

ただし、 L^{b24} 、 L^{b25} 及び L^{b26} の合計炭素数は 2 1 以下である。

20

【 0 1 5 5 】

なお、式 (b 1 - 9) から式 (b 1 - 1 1) においては、2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子がアシルオキシ基に置換されている場合、アシルオキシ基の炭素数、エステル結合中の C O 及び O の数をも含めて、該 2 価の飽和炭化水素基の炭素数とする。

【 0 1 5 6 】

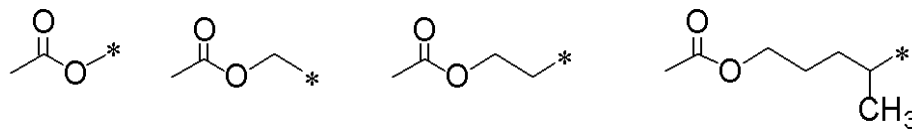
アシルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、アダマンチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

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

30

【 0 1 5 7 】

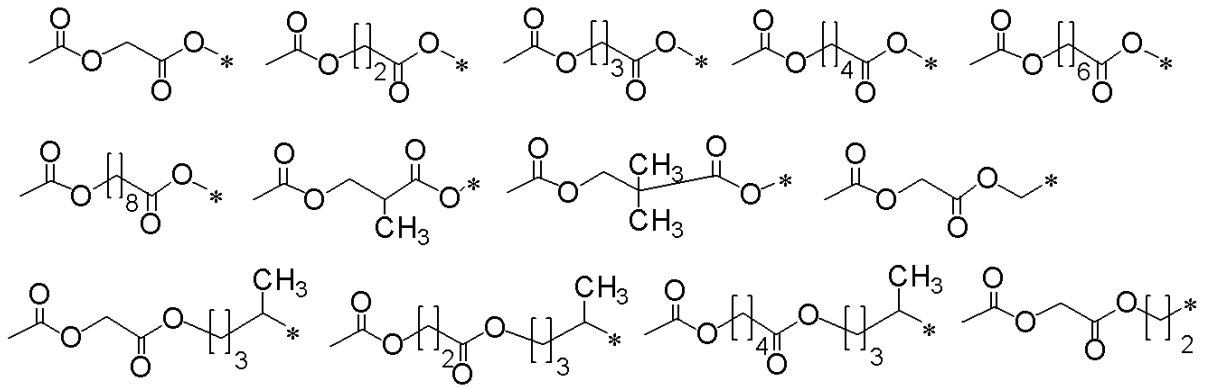
式 (b 1 - 1) で表される基のうち、式 (b 1 - 4) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【 0 1 5 8 】

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

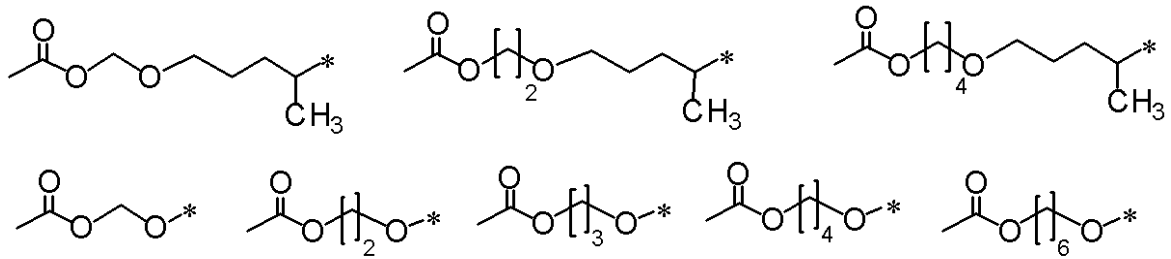
40



10

【0159】

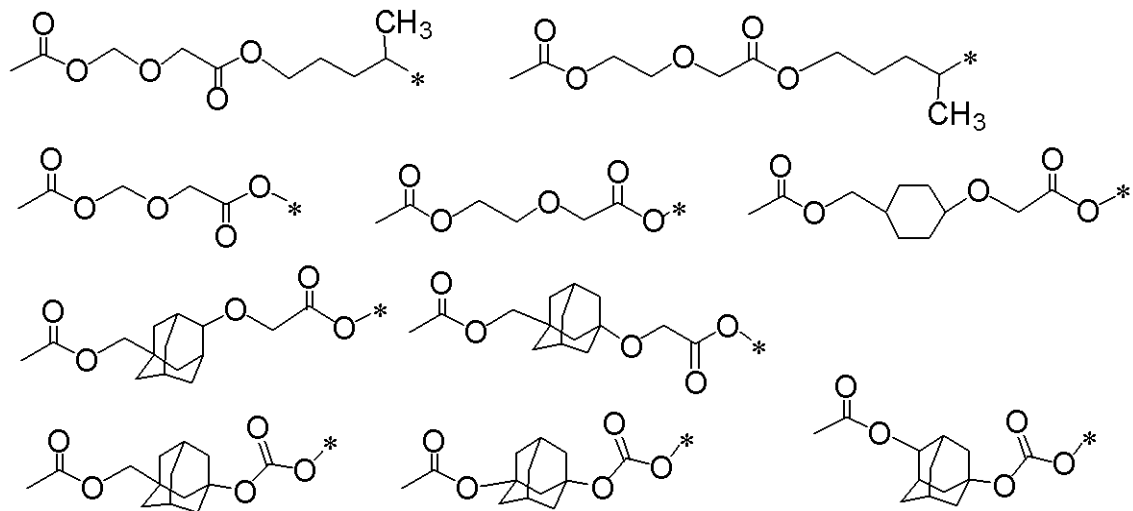
式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-6)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

【0160】

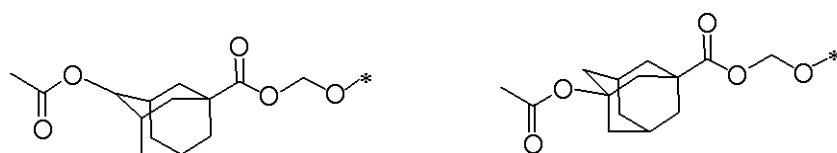
式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-7)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【0161】

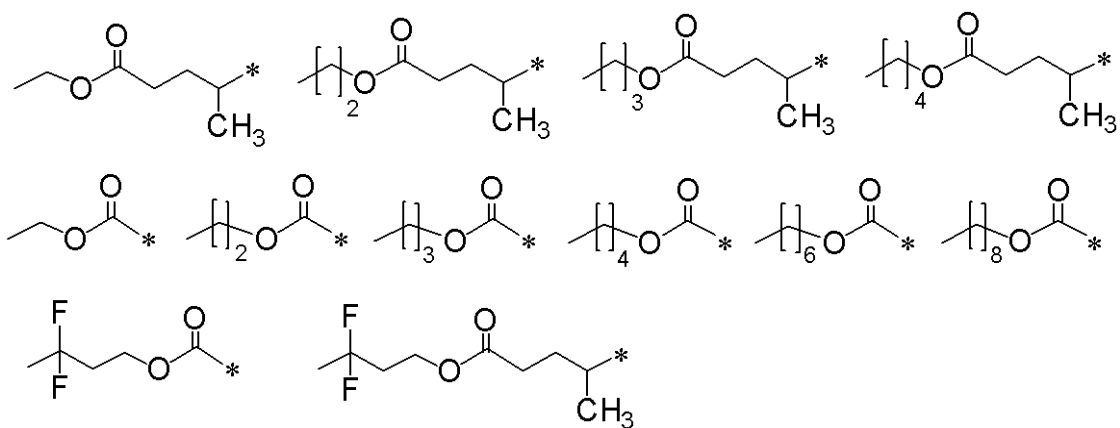
式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-8)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0162】

式(b1-2)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

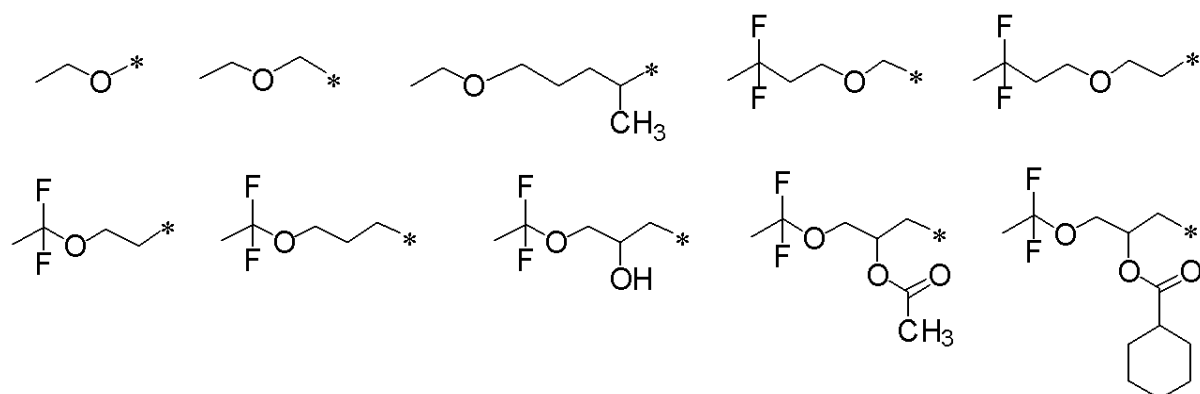
50



10

【0163】

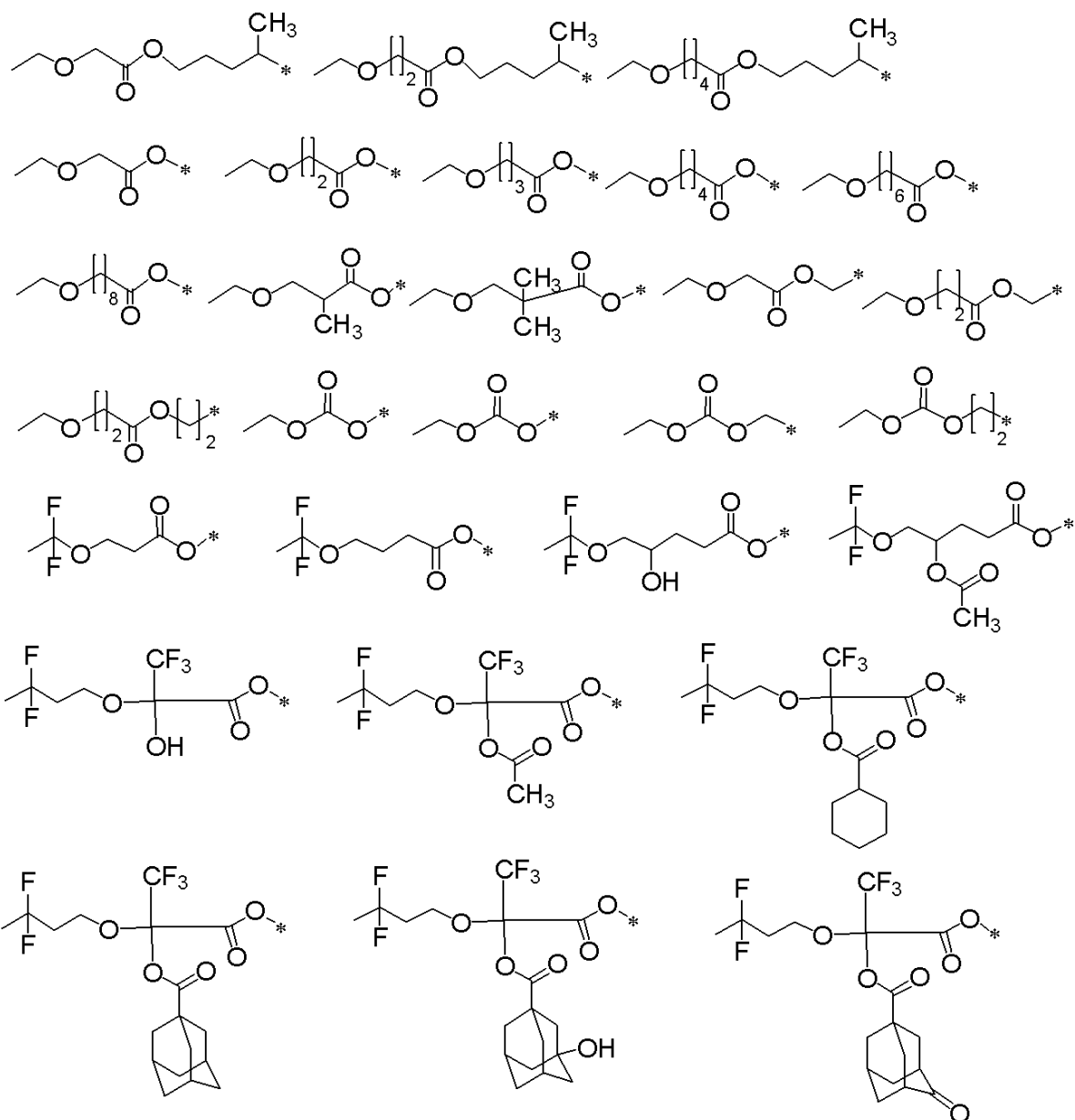
式(b1-3)で表される基のうち、式(b1-9)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

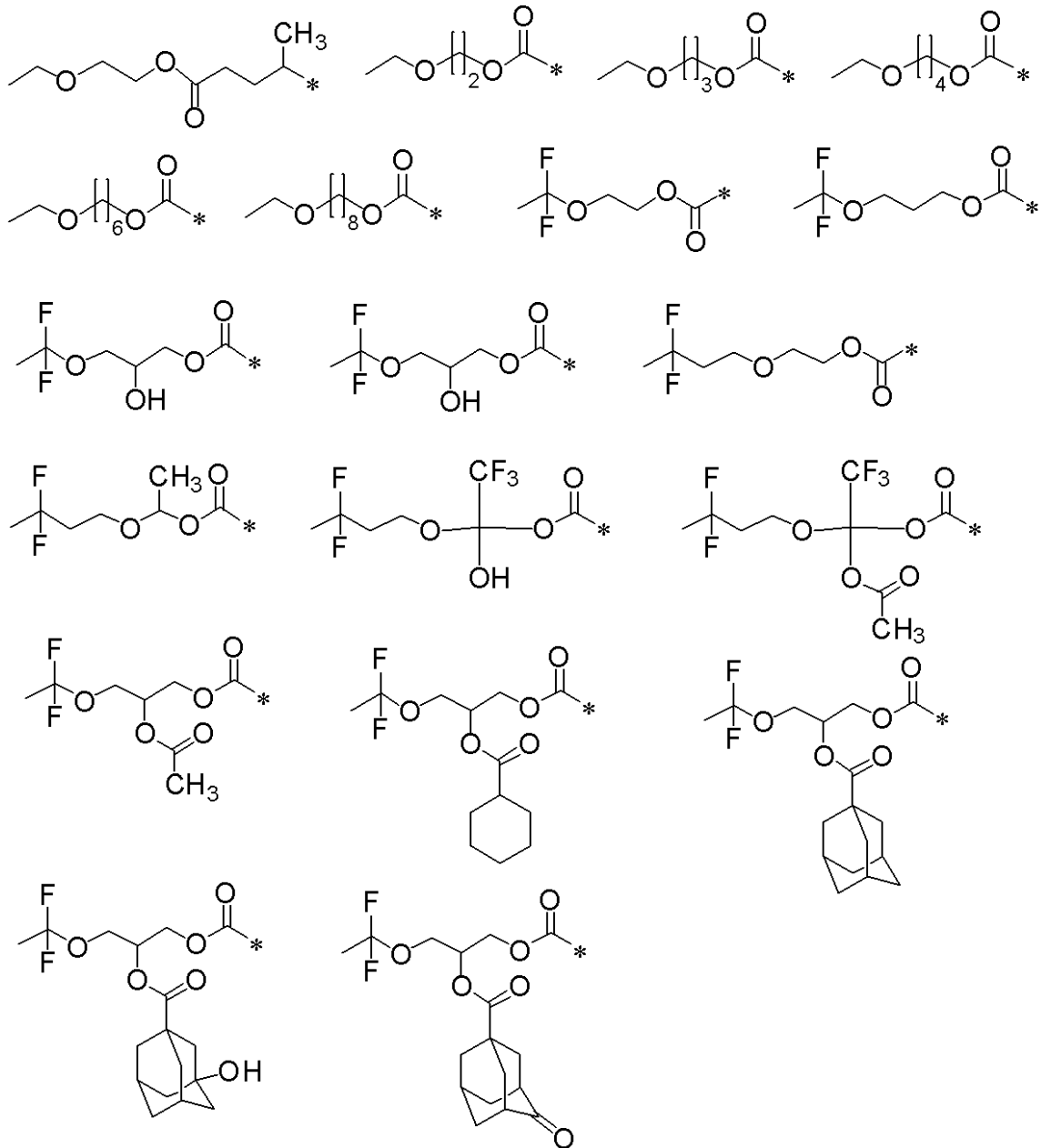
【0164】

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



【 0 1 6 5 】

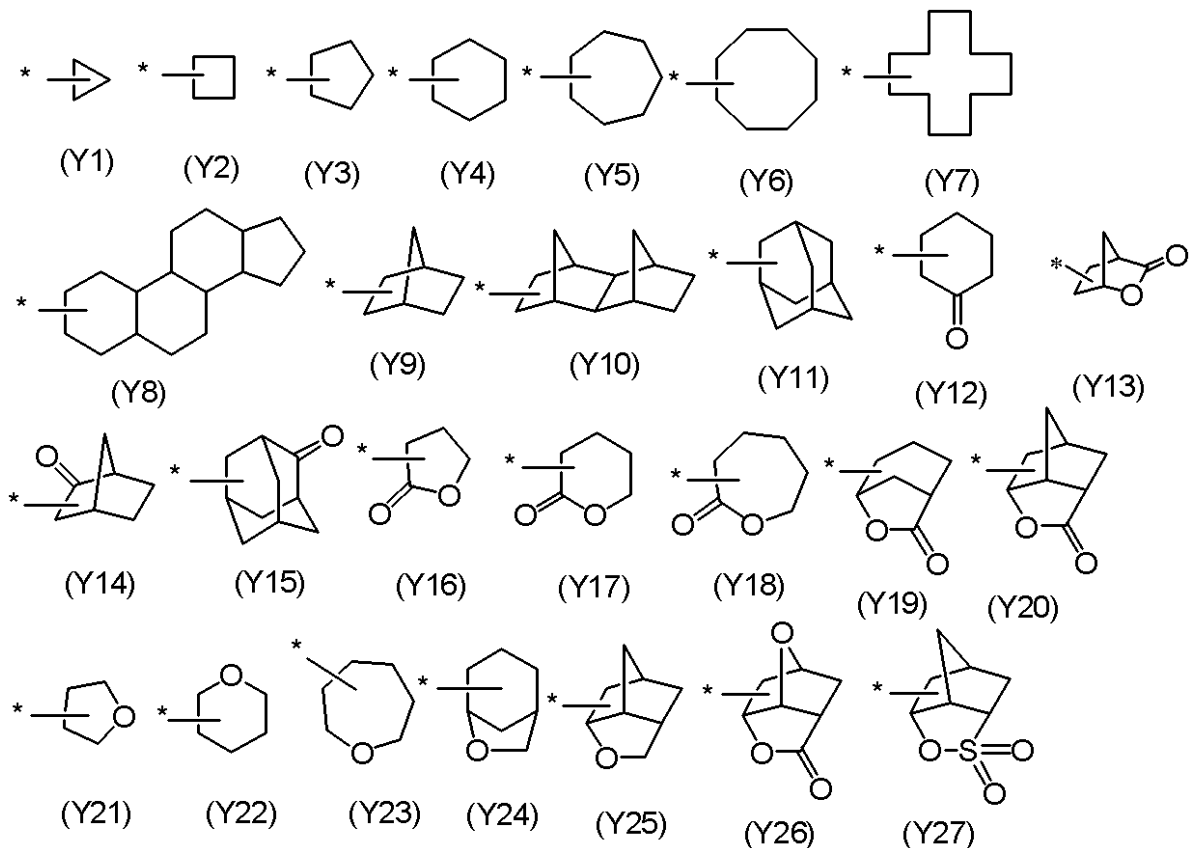
式 (b 1 - 3) で表される基のうち、式 (b 1 - 1 1) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【 0 1 6 6 】

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

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



10

20

【 0 1 6 7 】

なかでも、好ましくは式(Y1)~式(Y20)のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y11)、式(Y15)、式(Y16)又は式(Y20)で表される基であり、さらに好ましくは式(Y11)又は式(Y15)で表される基である。

【 0 1 6 8 】

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

30

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

【 0 1 6 9 】

40

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

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

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

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

50

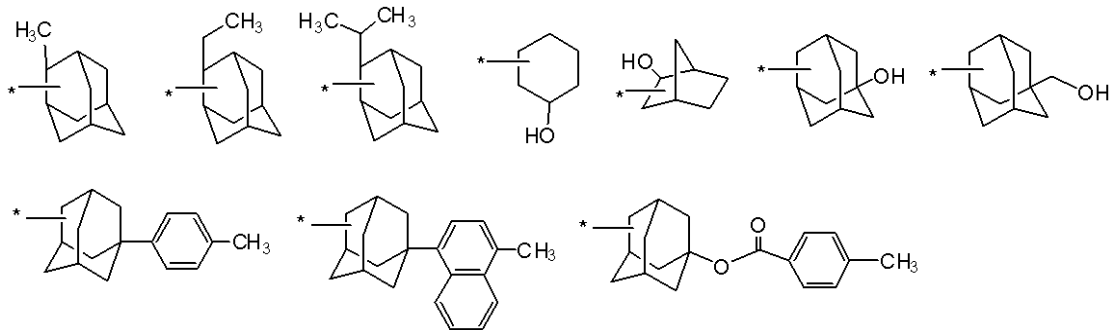
チル基及びナフチルエチル基等が挙げられる。

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

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

【0170】

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



10

【0171】

なお、Yがメチル基であり、かつL^{b1}が炭素数1～17の2価の直鎖状又は分岐状飽和炭化水素基である場合、Yとの結合位置にある該2価の飽和炭化水素基の-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わっていることが好ましい。この場合、Yのメチル基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わらない。Yのメチル基及び/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

【0172】

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

30

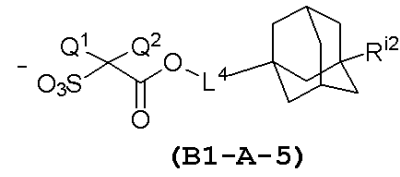
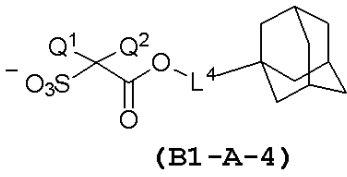
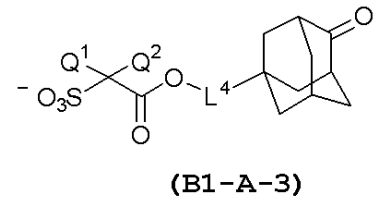
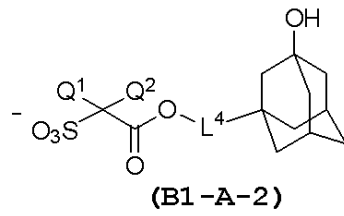
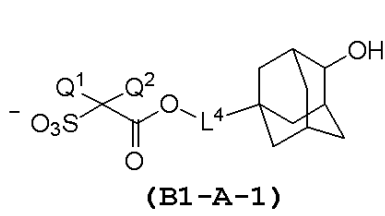
【0173】

式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、式(B1-A-1)～式(B1-A-33)で表されるアニオン〔以下、式番号に応じて「アニオン(B1-A-1)」等という場合がある。〕が好ましく、式(B1-A-1)～式(B1-A-4)、式(B1-A-9)、式(B1-A-10)、式(B1-A-24)～式(B1-A-33)のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。また、式(B1-A-5)、式(B1-A-7)、式(B1-A-24)、式(B1-A-30)～式(B1-A-33)において、Rⁱ²～Rⁱ⁷は、例えば、炭素数1～4のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基である。式(B1-A-32)及び式(B1-A-33)において、Rⁱ⁸は、例えば、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数5～12の1価の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。L⁴は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基である。Q¹及びQ²は、上記と同じ意味を表す。

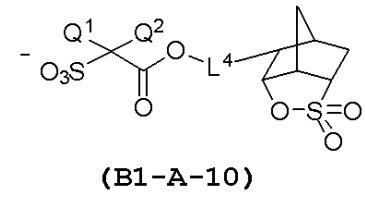
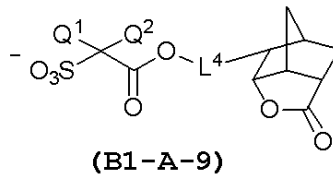
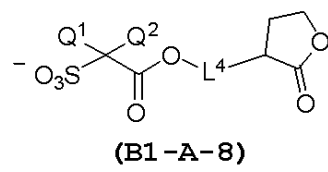
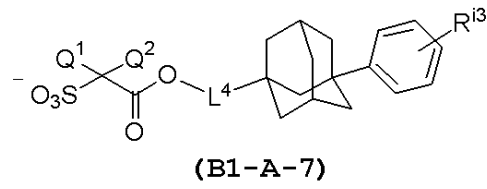
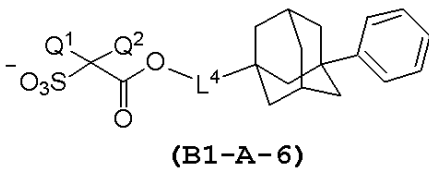
40

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

【0174】

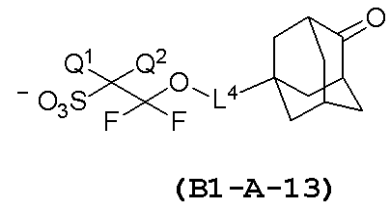
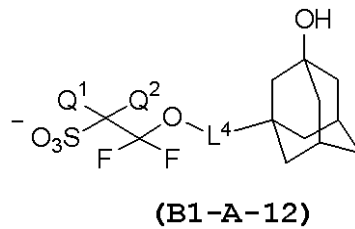
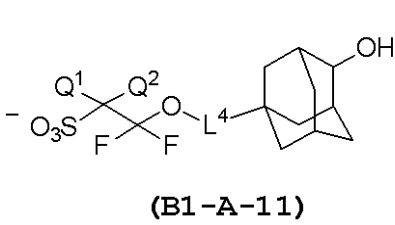


10



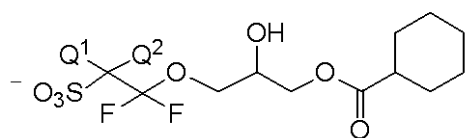
20

【 0 1 7 5 】

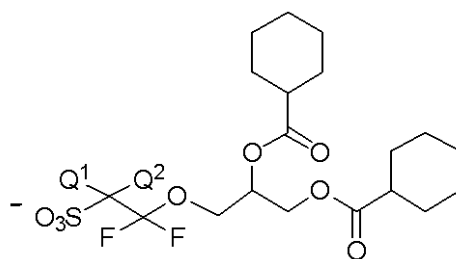


30

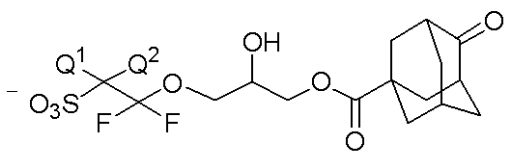
【 0 1 7 6 】



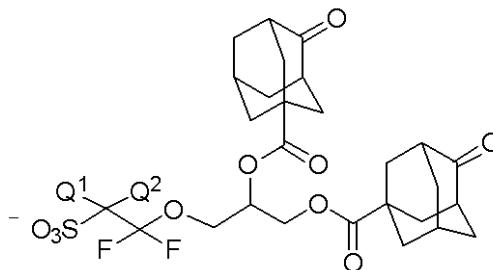
(B1-A-14)



(B1-A-15)

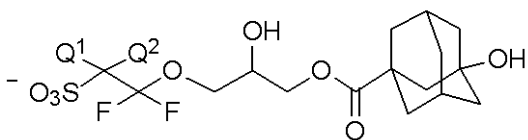


(B1-A-16)

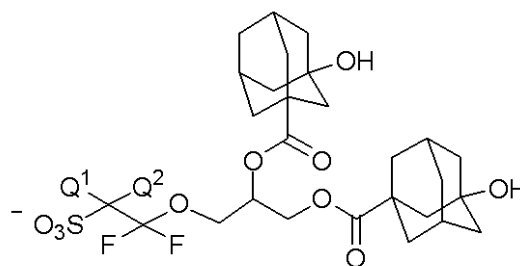


(B1-A-17)

10



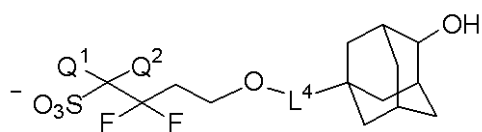
(B1-A-18)



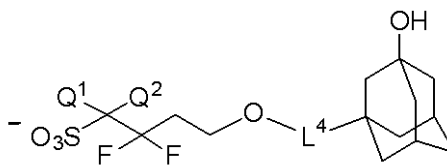
(B1-A-19)

20

【 0 1 7 7 】

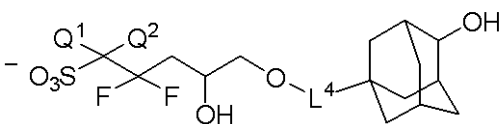


(B1-A-20)

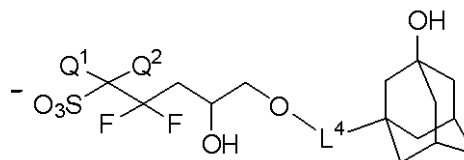


(B1-A-21)

30



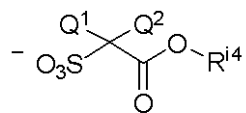
(B1-A-22)



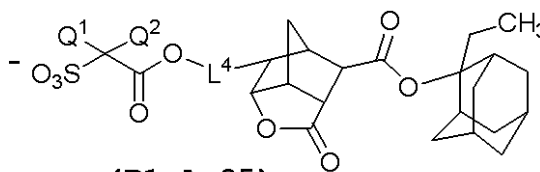
(B1-A-23)

40

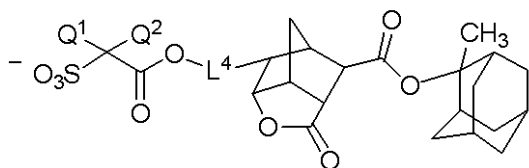
【 0 1 7 8 】



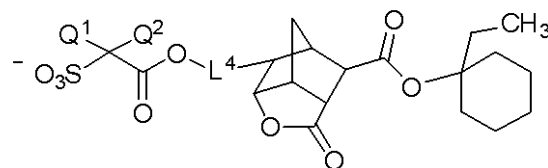
(B1-A-24)



(B1-A-25)

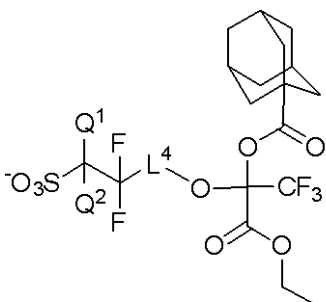


(B1-A-26)

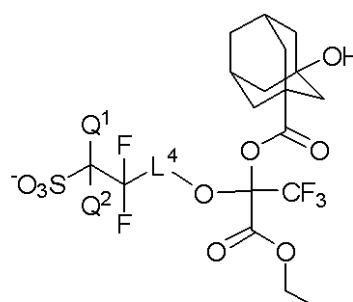


(B1-A-27)

10

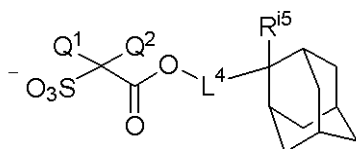


(B1-A-28)

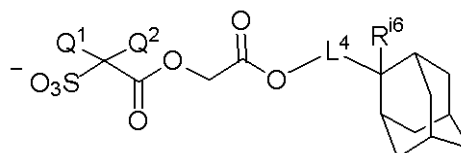


(B1-A-29)

20

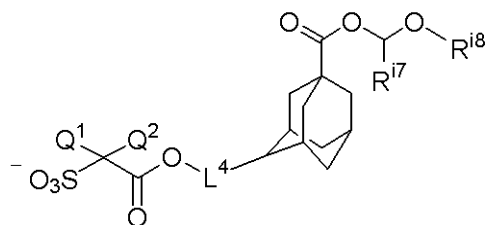


(B1-A-30)

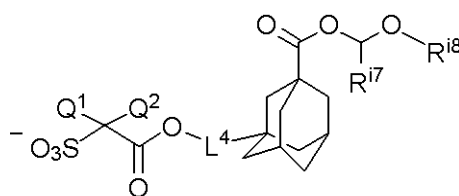


(B1-A-31)

30



(B1-A-32)

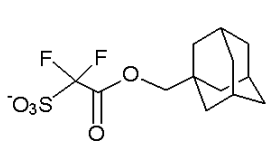


(B1-A-33)

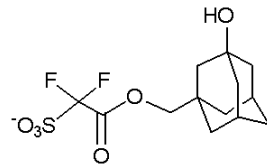
【 0 1 7 9 】

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

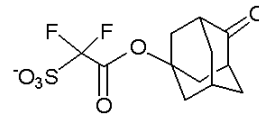
40



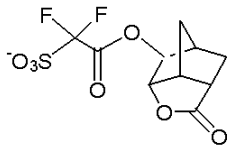
(B1a-1)



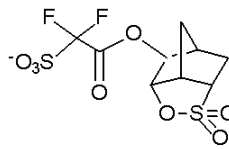
(B1a-2)



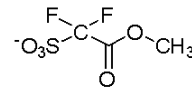
(B1a-3)



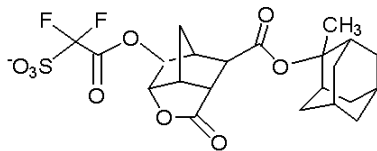
(B1a-4)



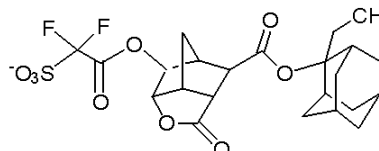
(B1a-5)



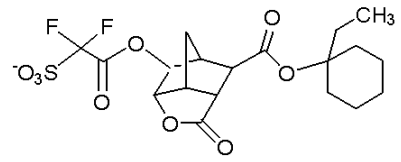
(B1a-6)



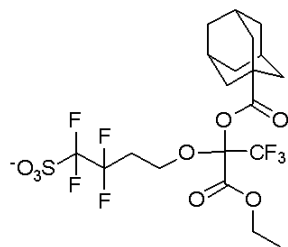
(B1a-7)



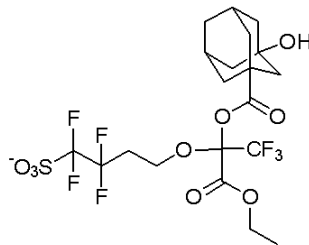
(B1a-8)



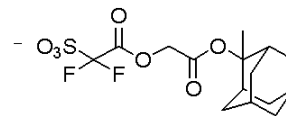
(B1a-9)



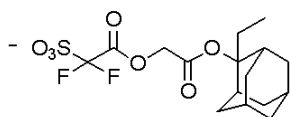
(B1a-10)



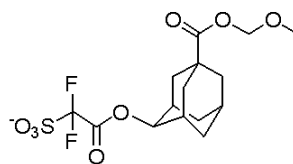
(B1a-11)



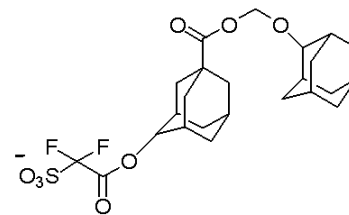
(B1a-12)



(B1a-13)



(B1a-14)



(B1a-15)

【 0 1 8 0 】

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

【 0 1 8 1 】

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

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

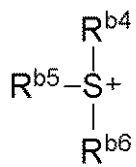
【 0 1 8 2 】

10

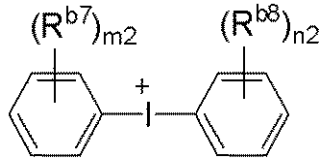
20

30

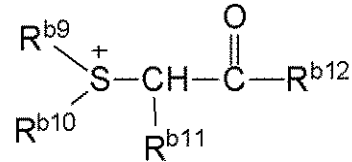
40



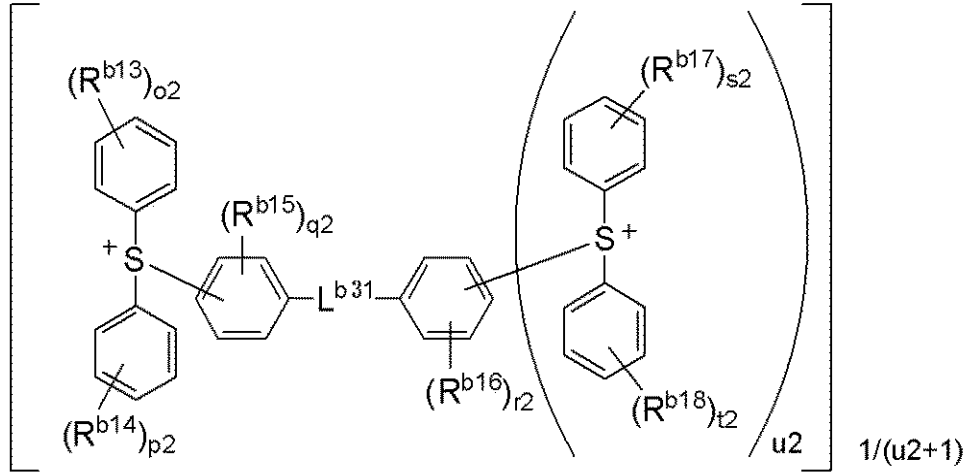
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

【0183】

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

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

【0184】

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

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に0～5の整数を表す。

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

【0185】

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

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

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

R^{b12} は、炭素数1～12の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～18の1価の脂環式

10

20

30

40

50

炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基を表し、該 1 価の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該 1 価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

R^{b11} と R^{b12} とは、一緒になってそれらが結合する $-CH-CO-$ を含む環を形成してもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

【0186】

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

L^{b31} は、 $-S-$ 又は $-O-$ を表す。

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

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

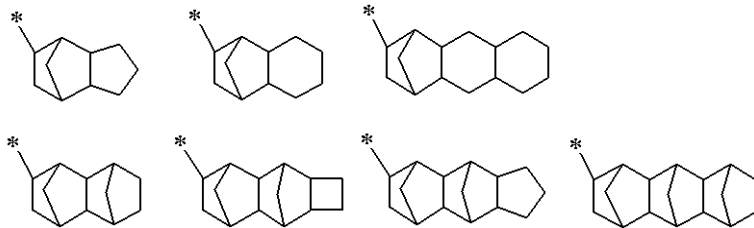
u_2 は 0 又は 1 を表す。

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

【0187】

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

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



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

【0188】

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

【0189】

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

なお、1 価の芳香族炭化水素基に、1 価の脂肪族炭化水素基又は 1 価の脂環式炭化水素

10

20

30

40

50

基が含まれる場合は、炭素数 1 ~ 18 の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 18 の 1 価の脂環式炭化水素基が好ましい。

水素原子がアルコキシ基で置換された 1 価の芳香族炭化水素基としては、p - メトキシフェニル基等が挙げられる。

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

【0190】

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

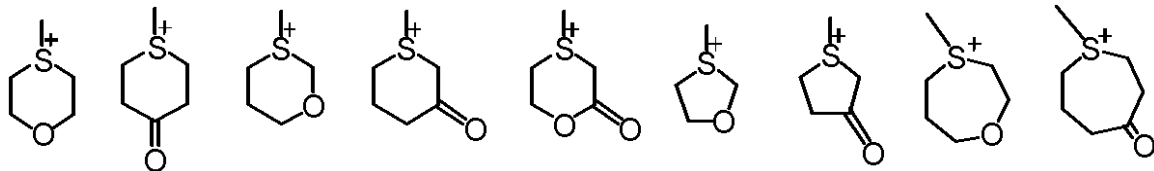
アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。

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

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

【0191】

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



【0192】

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

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

【0193】

カチオン (b2 - 1) ~ カチオン (b2 - 4) の中でも、好ましくは、カチオン (b2 - 1) である。

【0194】

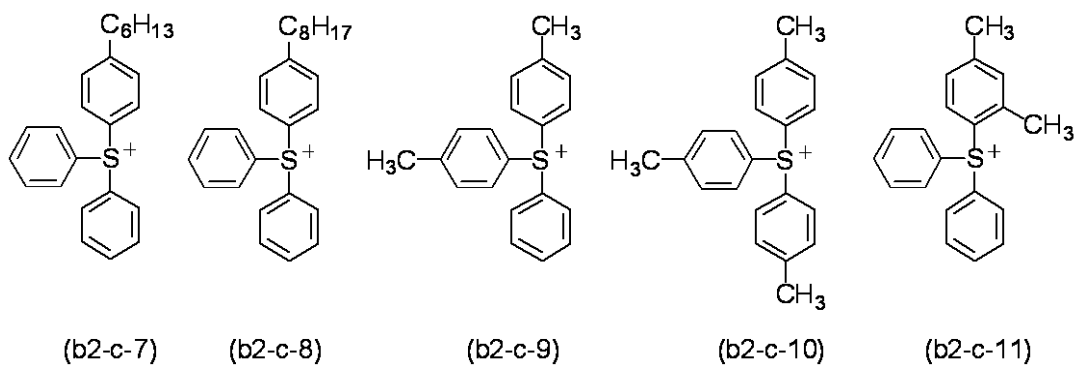
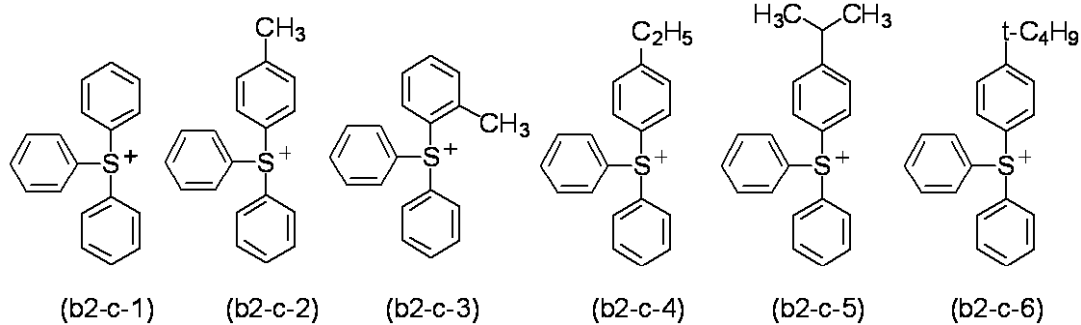
カチオン (b2 - 1) としては、以下のカチオンが挙げられる。

10

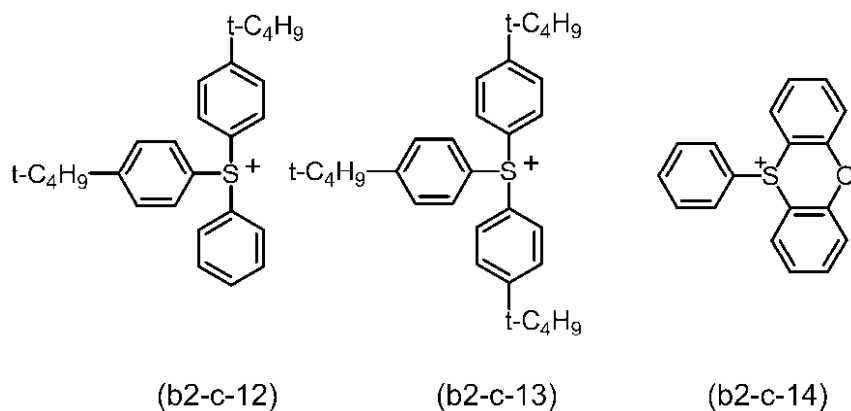
20

30

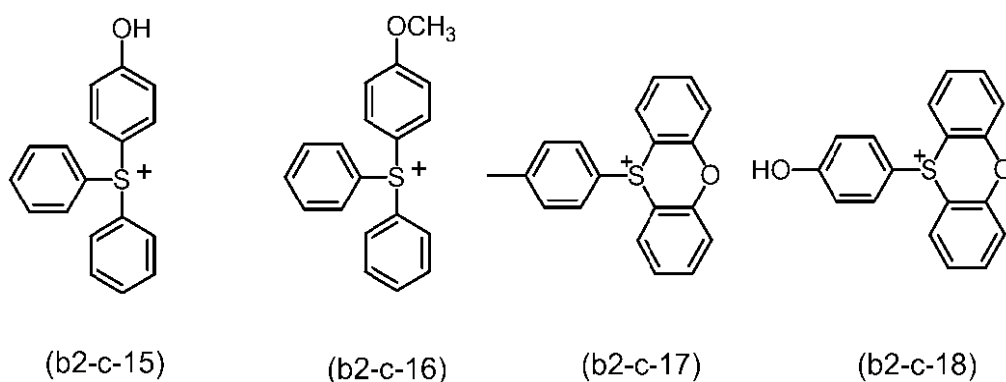
40



【 0 1 9 5 】



【 0 1 9 6 】



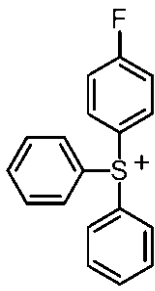
【 0 1 9 7 】

10

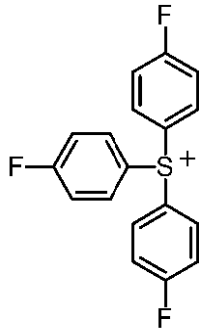
20

30

40



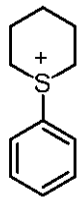
(b2-c-19)



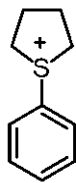
(b2-c-20)

10

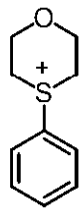
【 0 1 9 8 】



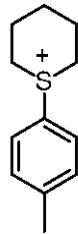
(b2-c-21)



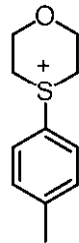
(b2-c-22)



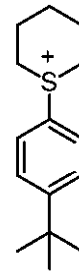
(b2-c-23)



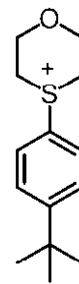
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)

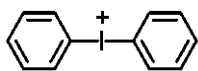


(b2-c-27)

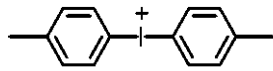
20

【 0 1 9 9 】

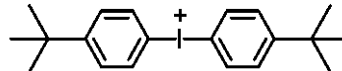
カチオン (b 2 - 2) としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)



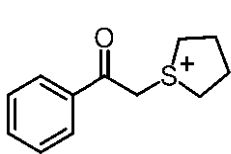
(b2-c-29)



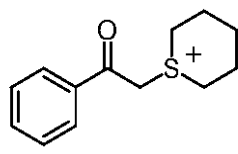
(b2-c-30)

【 0 2 0 0 】

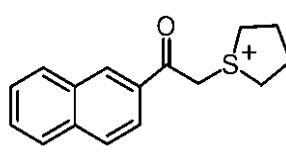
カチオン (b 2 - 3) としては、以下のカチオンが挙げられる。



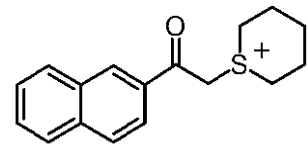
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)



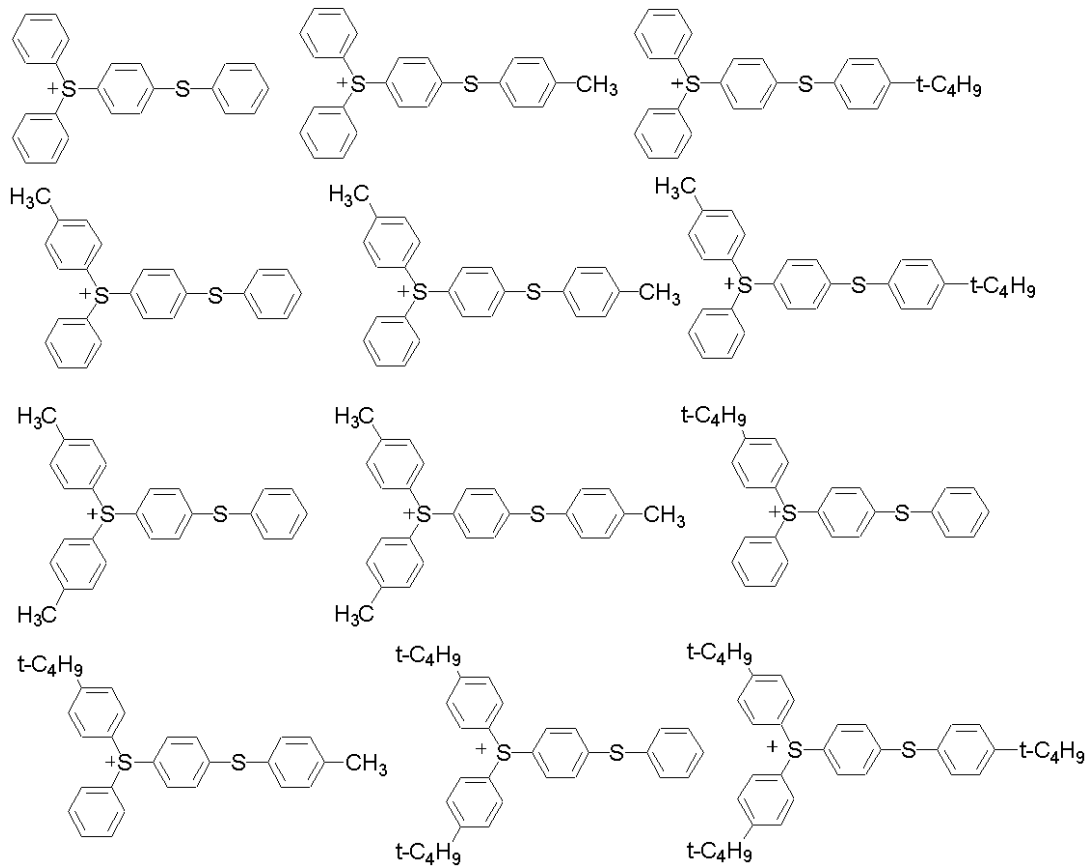
(b2-c-34)

30

【 0 2 0 1 】

カチオン (b 2 - 4) のとしては、以下のカチオンが挙げられる。

40



10

20

【 0 2 0 2 】

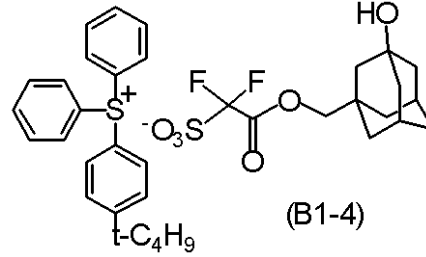
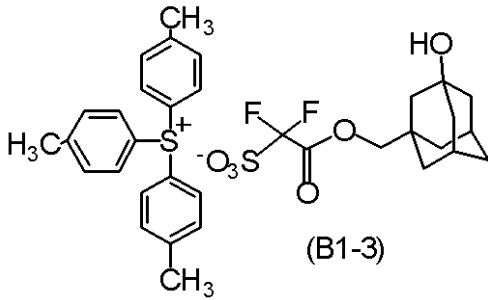
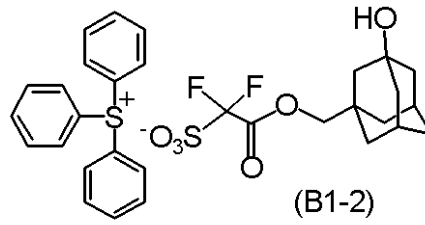
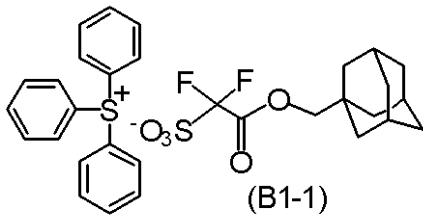
酸発生剤 (B 1) は、上述のスルホン酸アニオン及び上述の有機カチオンの組合せであり、これらは任意に組み合わせることができる。酸発生剤 (B 1) としては、好ましくは、式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 3) 及び式 (B 1 a - 7) ~ 式 (B 1 a - 15) のいずれかで表されるアニオンと式 (b 2 - 1) 又は式 (b 2 - 3) で表されるカチオンとの組合せが挙げられる。

【 0 2 0 3 】

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

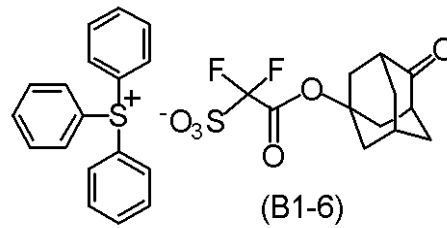
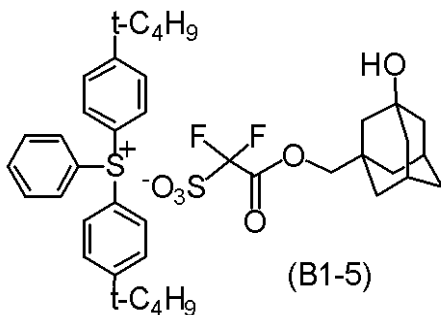
【 0 2 0 4 】

30

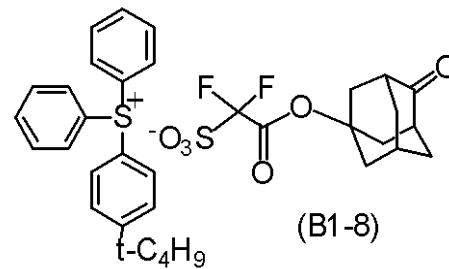
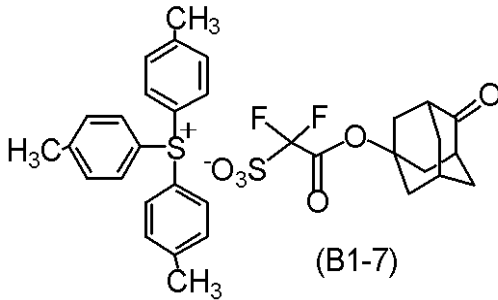


10

【 0 2 0 5 】

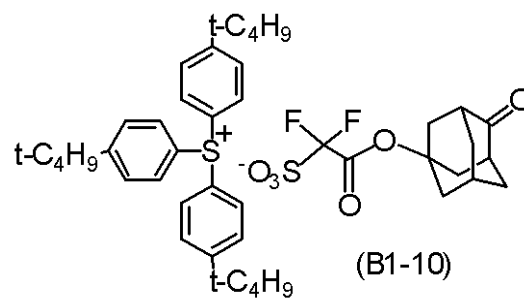
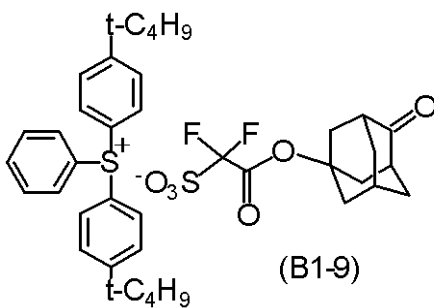


20

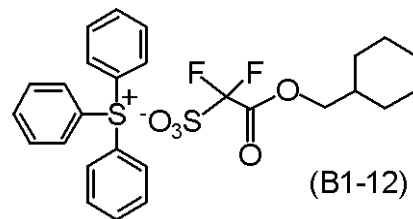
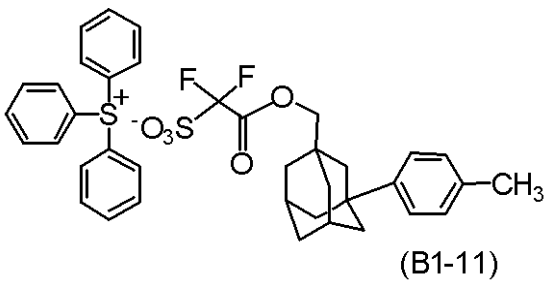


30

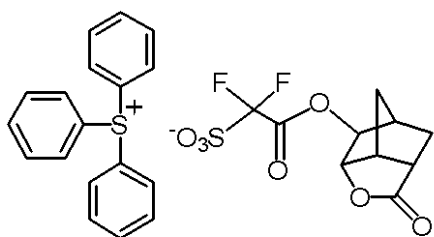
【 0 2 0 6 】



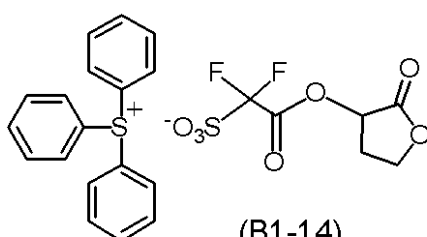
40



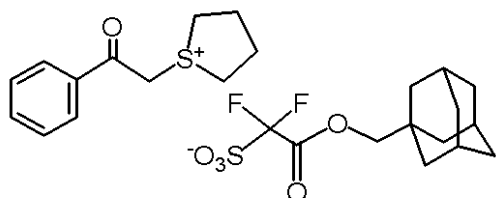
【 0 2 0 7 】



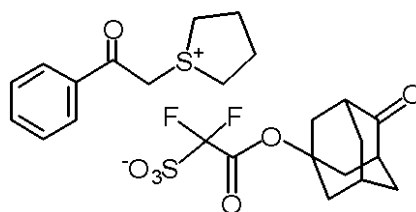
(B1-13)



(B1-14)



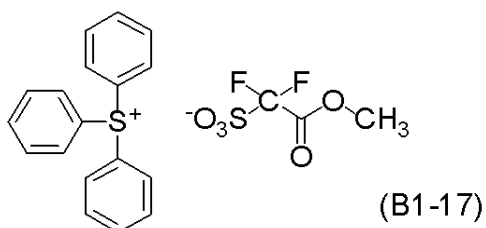
(B1-15)



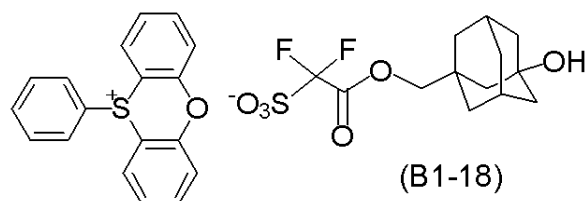
(B1-16)

10

【 0 2 0 8 】

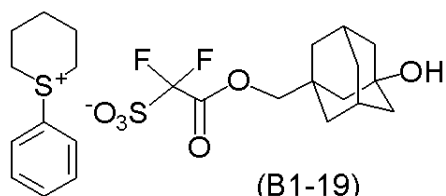


(B1-17)

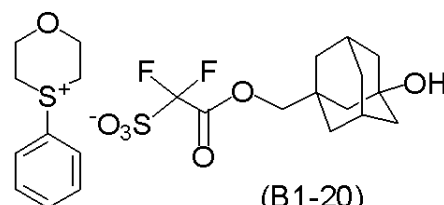


(B1-18)

20

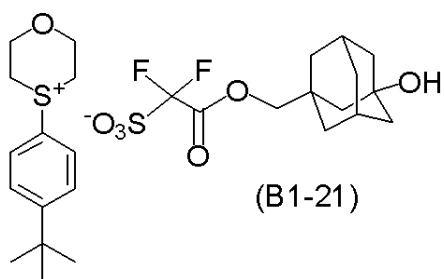


(B1-19)

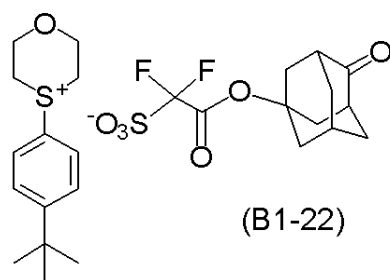


(B1-20)

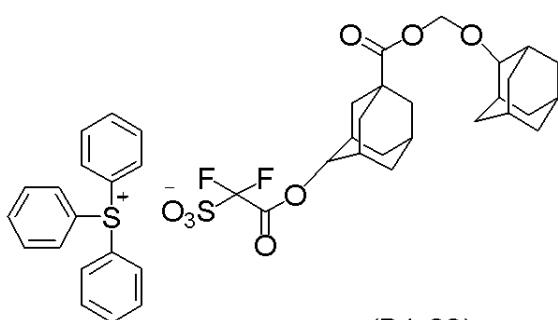
30



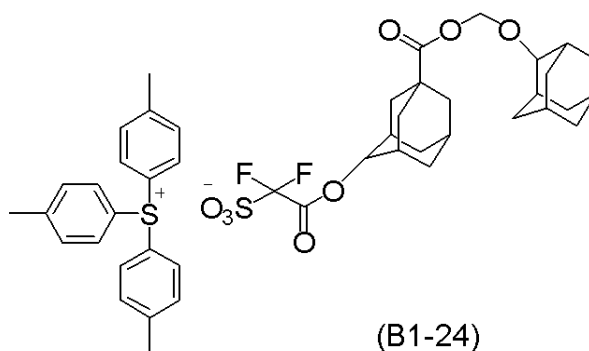
(B1-21)



(B1-22)



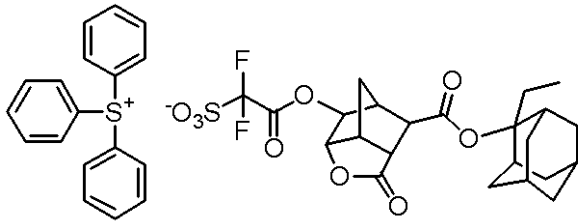
(B1-23)



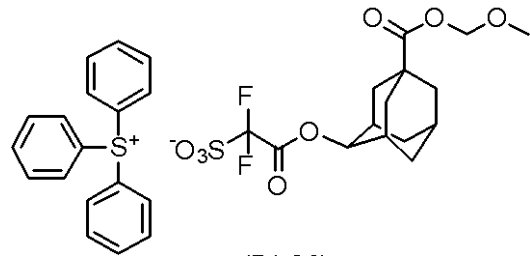
(B1-24)

40

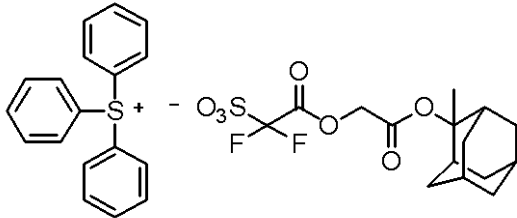
【 0 2 0 9 】



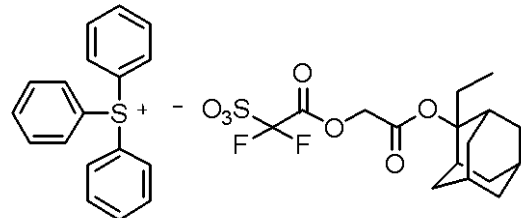
(B1-25)



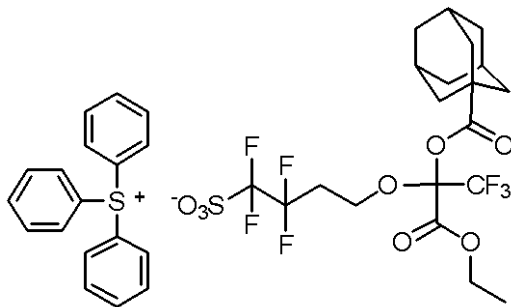
(B1-26)



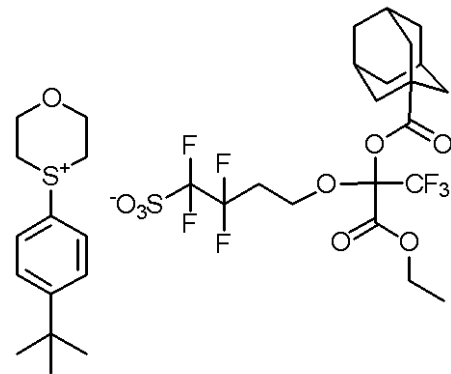
(B1-27)



(B1-28)



(B1-29)



(B1-30)

【 0 2 1 0 】

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

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

【 0 2 1 1 】

溶剤 (E)

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

【 0 2 1 2 】

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

【 0 2 1 3 】

10

20

30

40

50

クエンチャー (C)

本発明のレジスト組成物は、クエンチャー (以下「クエンチャー (C)」という場合がある) を含有していてもよい。クエンチャー (C) は、塩基性の含窒素有機化合物又は酸発生剤 (B) から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩が挙げられる。

【0214】

塩基性の含窒素有機化合物

塩基性の含窒素有機化合物としては、アミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。

【0215】

具体的には、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、トリエチルプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4 , 4 ' - ジアミノ - 1 , 2 - ジフェニルエタン、4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジエチルジフェニルメタン、2 , 2 ' - メチレンビスアニリン、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、ピリジン、4 - メチルピリジン、1 , 2 - ジ (2 - ピリジル) エタン、1 , 2 - ジ (4 - ピリジル) エタン、1 , 2 - ジ (2 - ピリジル) エテン、1 , 2 - ジ (4 - ピリジル) エテン、1 , 3 - ジ (4 - ピリジル) プロパン、1 , 2 - ジ (4 - ピリジルオキシ) エタン、ジ (2 - ピリジル) ケトン、4 , 4 ' - ジピリジルスルフィド、4 , 4 ' - ジピリジルジスルフィド、2 , 2 ' - ジピリジルアミン、2 , 2 ' - ジピコリルアミン、ピピリジン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは 2 , 6 - ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

【0216】

アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3 - (トリフルオロメチル) フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ - n - ブチルアンモニウムサリチラート及びコリン等が挙げられる。

【0217】

酸性度の弱い塩

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩における酸性度は酸解離定数 (pKa) で示される。酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩は、該塩から発生する酸の pKa が、通常 - 3 < pKa の塩であり、好ましくは - 1 < pKa < 7 の塩であり、より好ましくは 0 < pKa < 5 の塩である。酸発生剤から発生する酸よりも弱い酸を発生する塩としては、下記式で表される塩、式 (D) で表される弱酸分子内塩、並びに特開 2012 - 229206 号公報、特開 2012 - 6908 号公報、特開 2012 - 72109 号公報、特開 2011 - 39502 号公報及び特開 2011 - 19

10

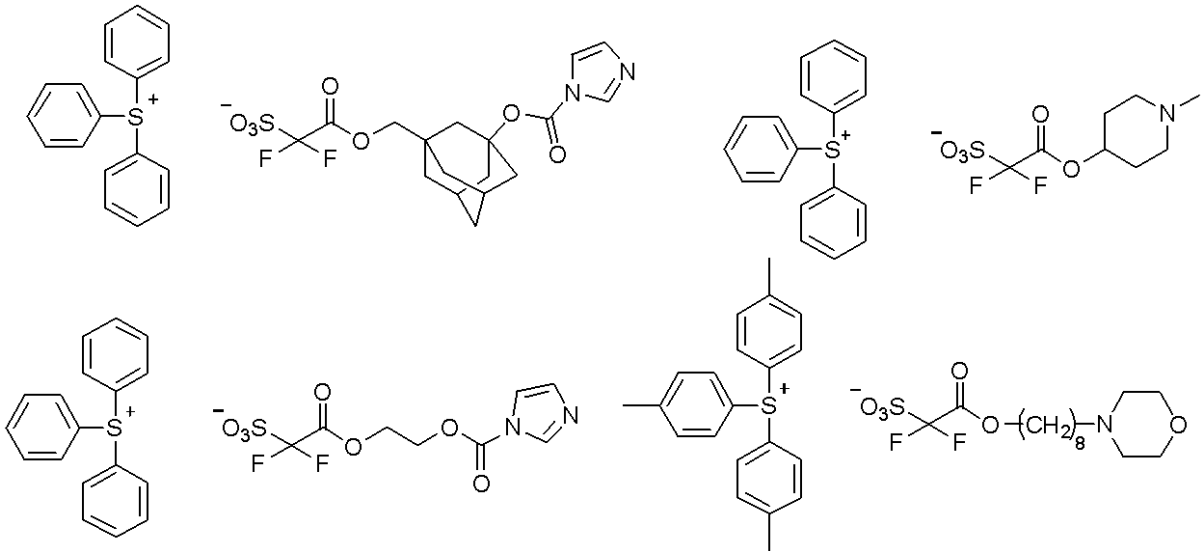
20

30

40

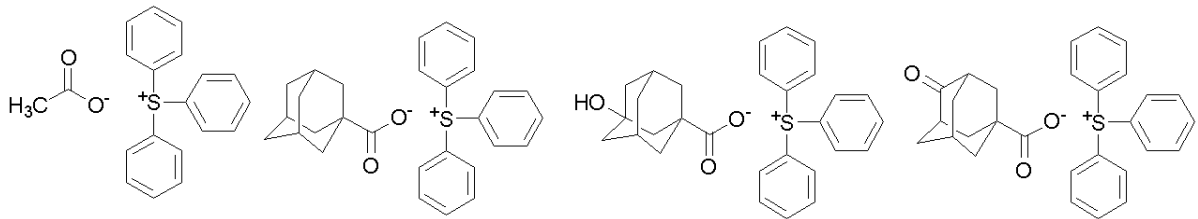
50

1745号公報記載の塩が挙げられる。



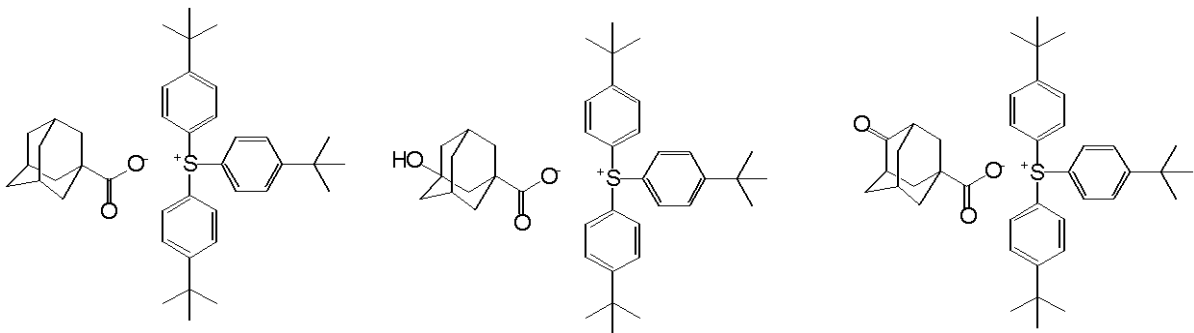
10

【0218】



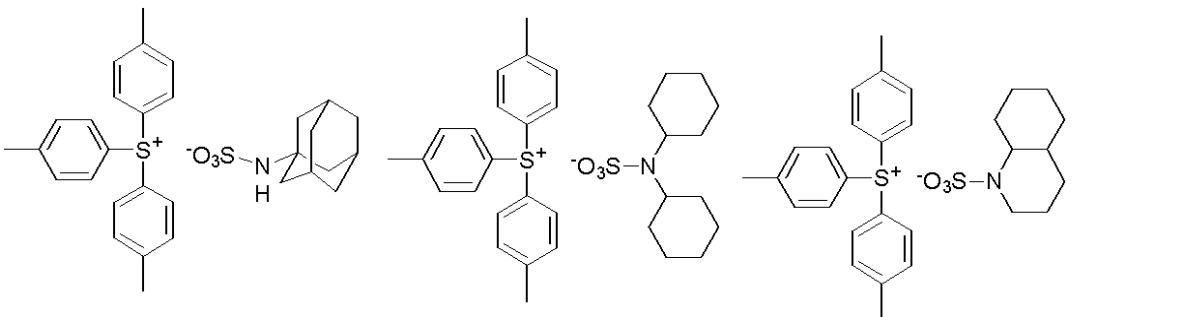
20

【0219】



30

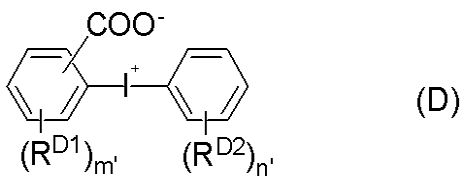
【0220】



40

【0221】

弱酸分子内塩 (D) は式 (D) で表される化合物である。



(D)

50

[式(D)中、

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

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

【0222】

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

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

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

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

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

【0223】

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。

【0224】

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

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

【0225】

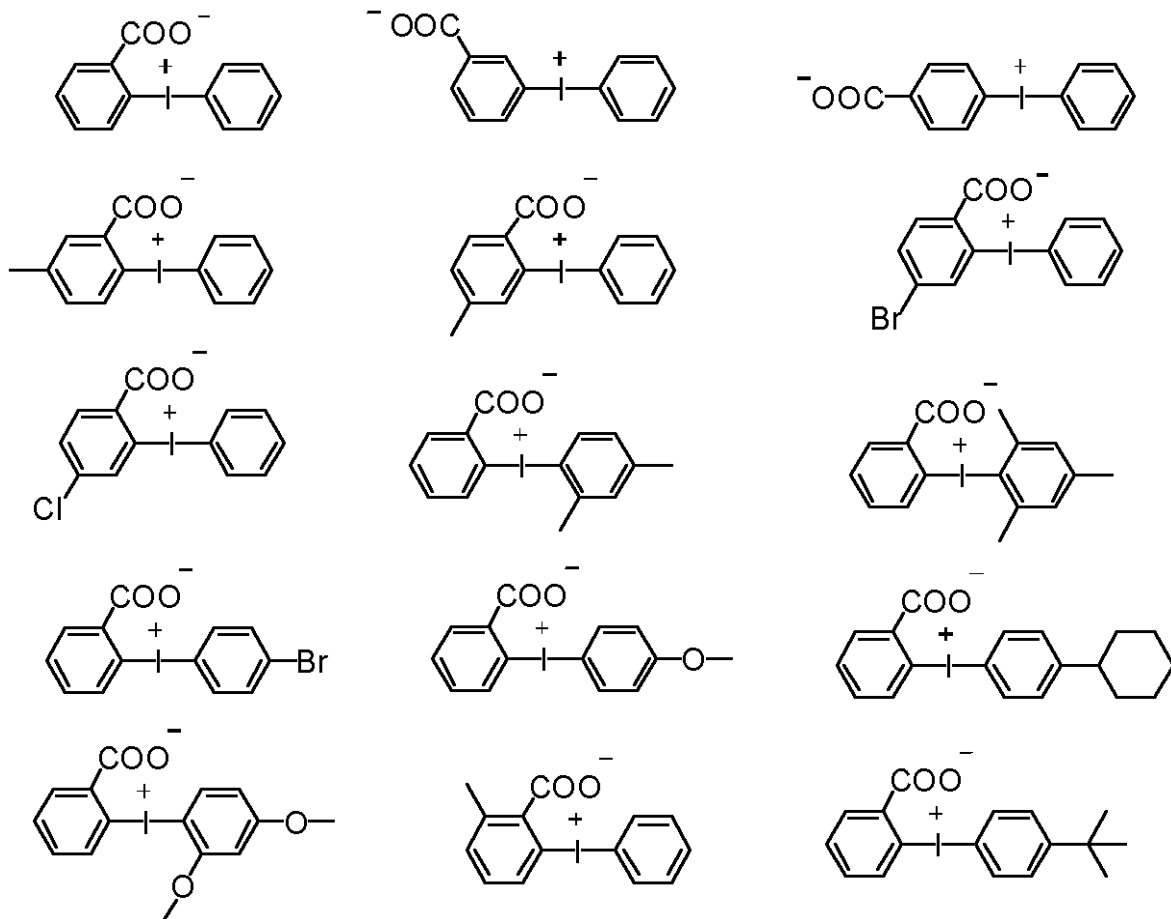
弱酸分子内塩(D)としては、以下の化合物が挙げられる。

10

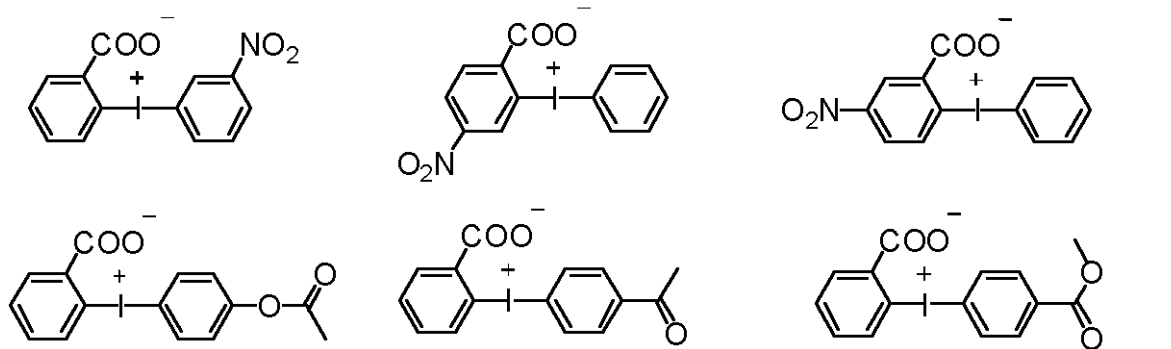
20

30

40



【 0 2 2 6 】



【 0 2 2 7 】

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

【 0 2 2 8 】

クエンチャー (C) の含有率は、レジスト組成物の固形分中、好ましくは、0.01 ~ 5 質量%であり、より好ましく 0.01 ~ 4 質量%であり、特に好ましく 0.01 ~ 3 質量%である。

【 0 2 2 9 】

その他の成分

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

【 0 2 3 0 】

10

20

30

40

50

レジスト組成物の調製

本発明のレジスト組成物は、本発明の樹脂（X）、樹脂（A）及び酸発生剤（B）、並びに、必要に応じて用いられるクエンチャー（C）、溶剤（E）及びその他の成分（F）を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10～40 から、樹脂等の種類や樹脂等の溶剤（E）に対する溶解度等に応じて適切な温度を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5～24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

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

【0231】

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。

【0232】

レジスト組成物を基板上に塗布するには、スピンコーター等、通常、用いられる装置によって行うことができる。基板としては、シリコンウェハ等の無機基板が挙げられる。レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄してもよいし、基板上に反射防止膜等が形成されていてもよい。

【0233】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるプリベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は50～200 が好ましく、加熱時間は10～180秒間が好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、1～1.0×10⁵Pa程度が好ましい。

【0234】

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

【0235】

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

【0236】

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5～60 が好ましく、現像時間は5～300秒間が好ましい。現像液の種類を以下のとおりを選択することにより、ポジ型レジストパターン又はネガ型レジストパターンを製造できる。

【0237】

10

20

30

40

50

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

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。

【0238】

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。

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。

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。

【0239】

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。

【0240】

用途

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

【実施例】

【0241】

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

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで下記条件により求めた値である。

装置：HLC-8120GPC型(東ソー社製)

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100 µl

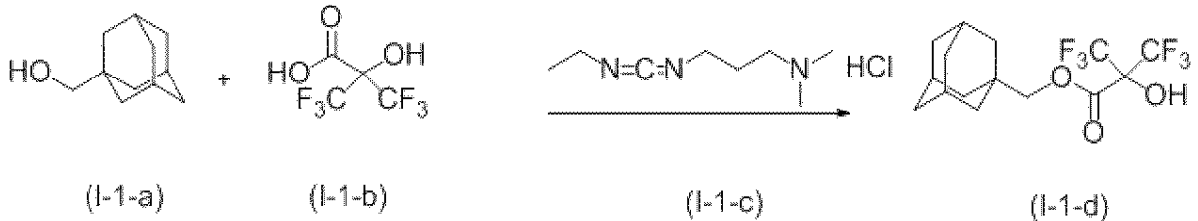
分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

【0242】

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

【0243】

実施例1〔式(I-1)で表される化合物の合成〕

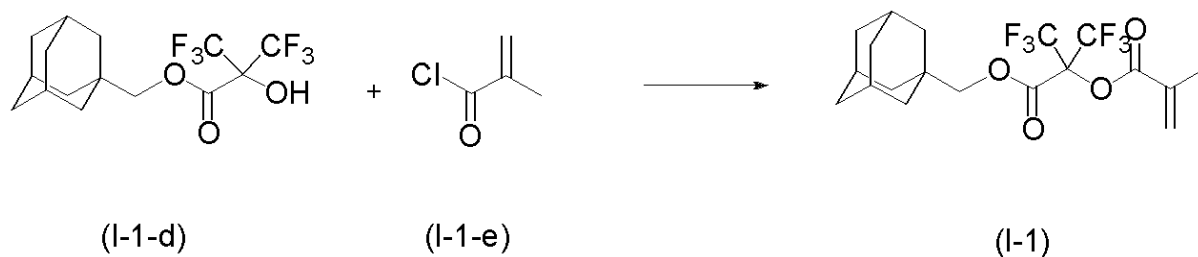


10

式(I-1-b)で表される化合物20部、クロロホルム100部、ピリジン8.95部、式(I-1-a)で表される化合物17.25部及び式(I-1-c)で表される化合物19.89部を添加した後、23℃で4時間攪拌した。得られた反応混合物に、酢酸エチル165部を加えた後、5%塩酸75部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水85部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液32部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、イオン交換水85部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。回収された有機層を濃縮した。濃縮マスをカラム（関東化学 シリカゲル60N（球状、中性）100-210μm 展開溶媒：酢酸エチル）分取することにより、式(I-1-d)で表される化合物13.68部を得た。

20

【0244】



30

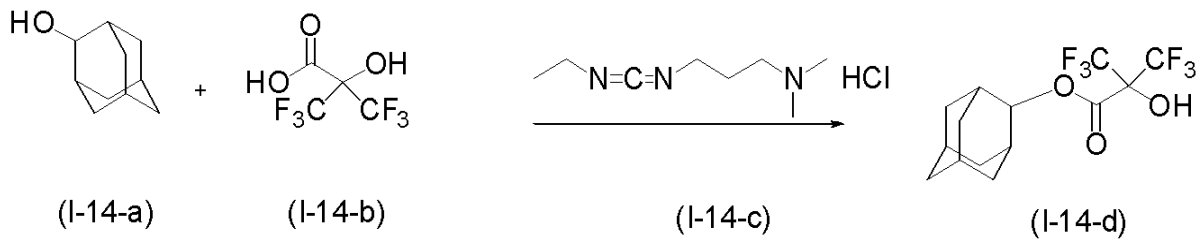
式(I-1-d)で表される化合物13.50部、テトラヒドロフラン70部及びジメチルアミノピリジン6.32部を添加した後、23℃で30分間攪拌した。得られた混合溶液に、式(I-1-e)で表される化合物5.41部を添加した後、23℃で1時間攪拌した後、n-ヘプタン190部を添加し、さらに、23℃で2時間攪拌した。得られた反応混合液に、5%塩酸22部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を2回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水20部を仕込み、23℃で30分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を5回繰り返した。回収された有機層を濃縮した。濃縮マスをカラム（関東化学 シリカゲル60N（球状、中性）100-210μm 展開溶媒：酢酸エチル）分取することにより、式(I-1)で表される化合物18.95部を得た。

40

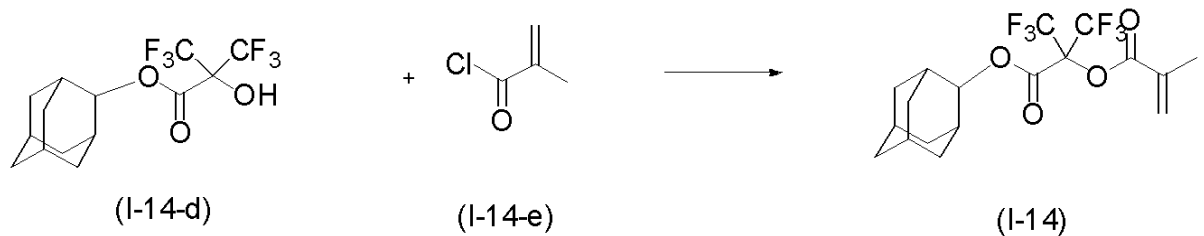
MS（質量分析）：428.1（分子イオンピーク）

【0245】

実施例2〔式(I-14)で表される化合物の合成〕



式 (I - 1 4 - b) で表される化合物 2 0 部、クロロホルム 1 0 0 部、ピリジン 8 . 9 5 部、式 (I - 1 4 - a) で表される化合物 1 5 . 7 9 部及び式 (I - 1 4 - c) で表される化合物 1 9 . 8 9 部を添加した後、2 3 で 4 時間攪拌した。得られた反応混合物に、酢酸エチル 1 6 5 部を加えた後、5 % 塩酸 7 5 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水 8 5 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 3 2 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、イオン交換水 8 5 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。回収された有機層を濃縮した。濃縮マスをカラム (関東化学 シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m 展開溶媒 : 酢酸エチル) 分取することにより、式 (I - 1 4 - d) で表される化合物 1 3 . 2 2 部を得た。

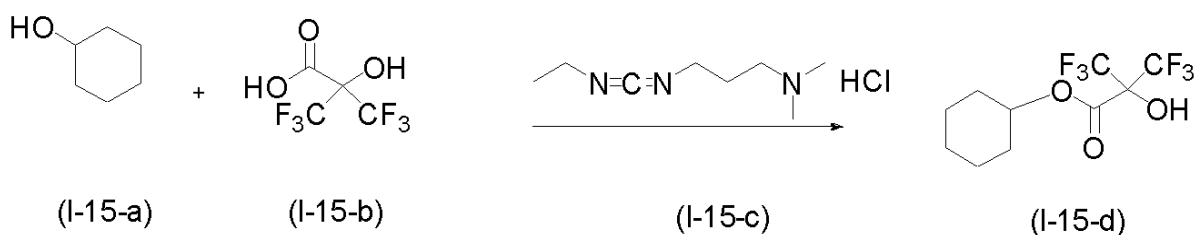


式 (I - 1 4 - d) で表される化合物 1 2 . 9 7 部、テトラヒドロフラン 7 0 部及びジメチルアミノピリジン 6 . 3 2 部を添加した後、2 3 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合溶液に、式 (I - 1 4 - e) で表される化合物 5 . 4 1 部を添加した後、2 3 で 1 時間攪拌した後、n - ヘプタン 1 9 0 部を添加し、さらに、2 3 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合液に、5 % 塩酸 2 2 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水 2 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。回収された有機層を濃縮した。濃縮マスをカラム (関東化学 シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m 展開溶媒 : 酢酸エチル) 分取することにより、式 (I - 1 4) で表される化合物 1 7 . 6 6 部を得た。

MS (質量分析) : 4 1 4 . 1 (分子イオンピーク)

【 0 2 4 6 】

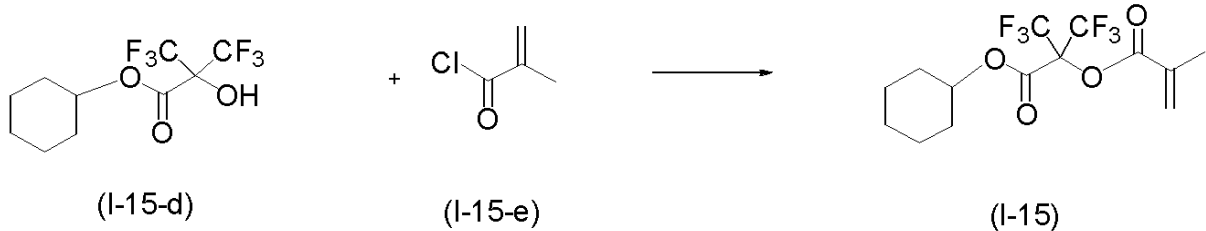
実施例 3 [式 (I - 1 5) で表される化合物の合成]



式 (I - 1 5 - b) で表される化合物 2 0 部、クロロホルム 1 0 0 部、ピリジン 8 . 9 5 部、式 (I - 1 5 - a) で表される化合物 1 0 . 3 9 部及び式 (I - 1 5 - c) で表さ

れる化合物 19.89 部を添加し、23 で 4 時間攪拌した。得られた反応混合物に、酢酸エチル 165 部を加えた後、5% 塩酸 75 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水 85 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 32 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、イオン交換水 85 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。回収された有機層を濃縮した後、濃縮マスをカラム（関東化学 シリカゲル 60N（球状、中性）100 - 210 μm 展開溶媒：酢酸エチル）分取することにより、式（I-15-d）

10



式（I-15-d）で表される化合物 11.02 部、テトラヒドロフラン 70 部及びジメチルアミノピリジン 6.32 部を添加し、23 で 30 分間攪拌した。得られた混合溶液に、式（I-15-e）で表される化合物 5.41 部を添加し、23 で 1 時間攪拌し、n-ヘプタン 190 部を添加し、さらに、23 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、5% 塩酸 22 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水 20 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。回収された有機層を濃縮した。濃縮マスをカラム（関東化学 シリカゲル 60N（球状、中性）100 - 210 μm 展開溶媒：酢酸エチル）分取することにより、式（I-15）で表される化合物 10.98 部を得た。

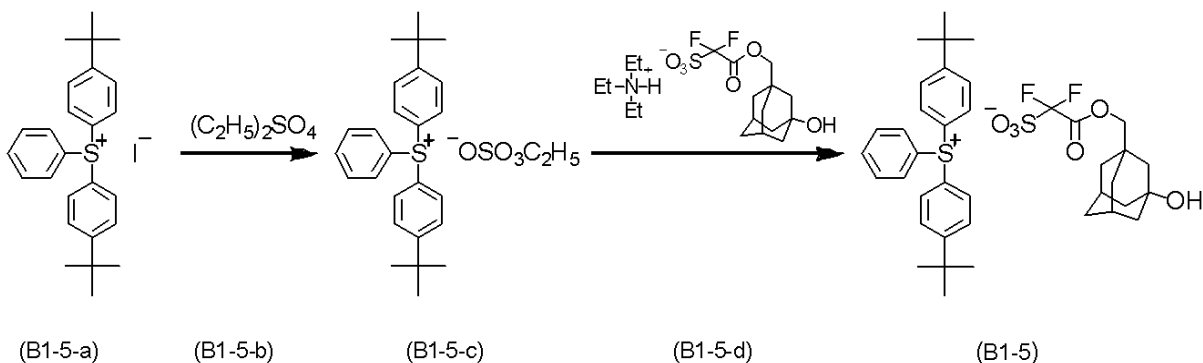
20

MS（質量分析）：362.1（分子イオンピーク）

30

【0247】

合成例 1〔式（B1-5）で表される塩の合成〕



40

式（B1-5-a）で表される塩 50.49 部及びクロロホルム 252.44 部を反応器に仕込み、23 で 30 分間攪拌し、式（B1-5-b）で表される化合物 16.27 部を滴下し、23 で 1 時間攪拌することにより、式（B1-5-c）で表される塩を含む溶液を得た。得られた式（B1-5-c）で表される塩を含む溶液に、式（B1-5-d）で表される塩 48.80 部及びイオン交換水 84.15 部を添加し、23 で 12 時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、さらに、該クロロホルム層にイオン交換水 84.15 部を添加し、水洗した。この操作を 5 回繰り返した。得られたクロロホルム層に、活性炭 3.88 部を添加攪拌した後

50

、ろ過した。回収されたろ液を濃縮し、得られた残渣に、アセトニトリル125.87部を添加攪拌し、濃縮した。得られた残渣に、アセトニトリル20.62部及びtert-ブチルメチルエーテル309.30部を加えて23で30分間攪拌し、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた残渣に、n-ヘプタン200部を添加、23で30分間攪拌し、ろ過することにより、式(B1-5)で表される塩61.54部を得た。

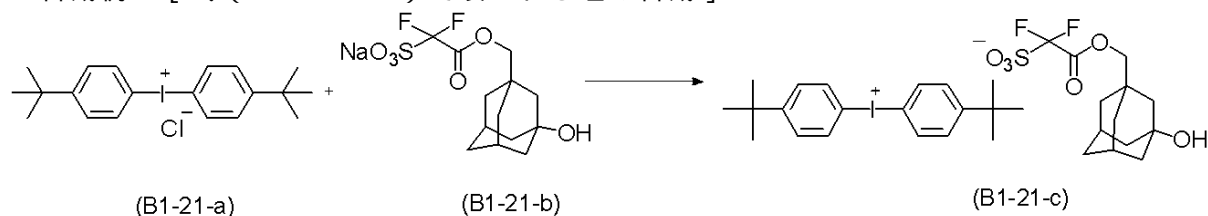
【0248】

MASS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 375.2

MASS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 339.1

【0249】

合成例2 [式(B1-21)で表される塩の合成]



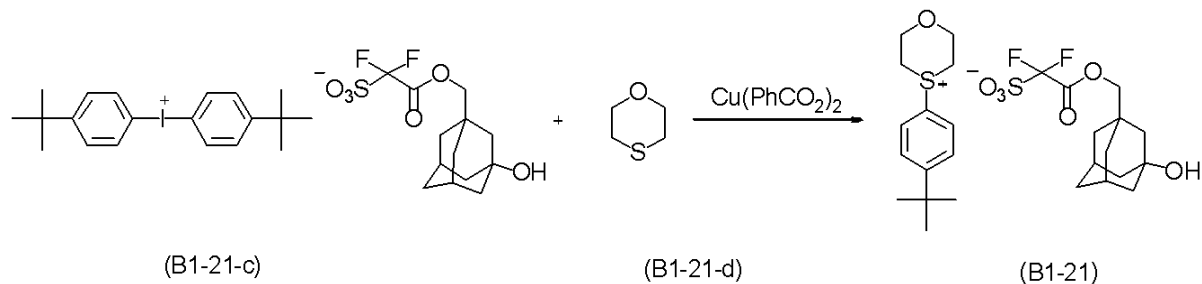
10

【0250】

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

20

【0251】



30

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。更に、100で1時間攪拌した。得られた反応溶液を濃縮した。得られた残渣に、クロロホルム200部及びイオン交換水50部を加えて23で30分間攪拌し、分液して有機層を取り出した。回収された有機層にイオン交換水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。得られた残渣を、アセトニトリル53.51部に溶解し、濃縮し、tert-ブチルメチルエーテル113.05部を加えて攪拌し、ろ過することにより、式(B1-21)で表される塩10.47部を得た。

40

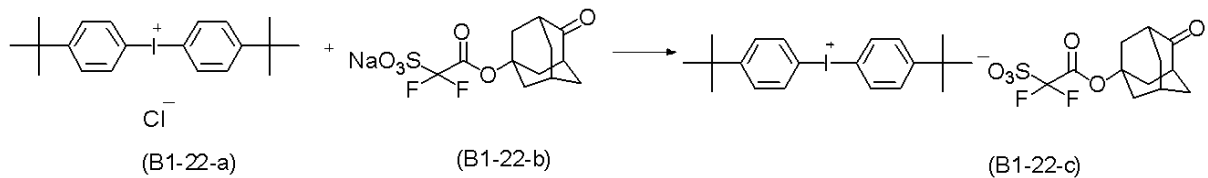
【0252】

MASS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 237.1

MASS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 339.1

【0253】

合成例3 [式(B1-22)で表される塩の合成]

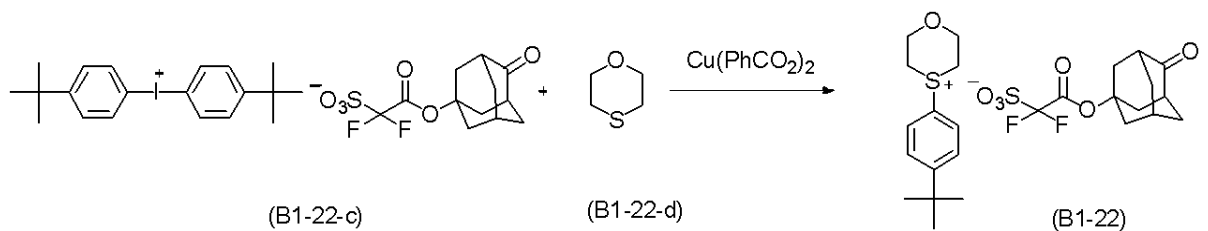


【0254】

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、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。

10

【0255】



20

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、更に、100℃で30分間攪拌した。得られた反応溶液を濃縮した。得られた残渣に、クロロホルム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、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、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を8回繰り返した。得られた有機層を濃縮した。得られた残渣に、tert-ブチルメチルエーテル50部を加えて攪拌し、ろ過することにより、式(B1-22)で表される塩6.84部を得た。

【0256】

MASS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 237.1

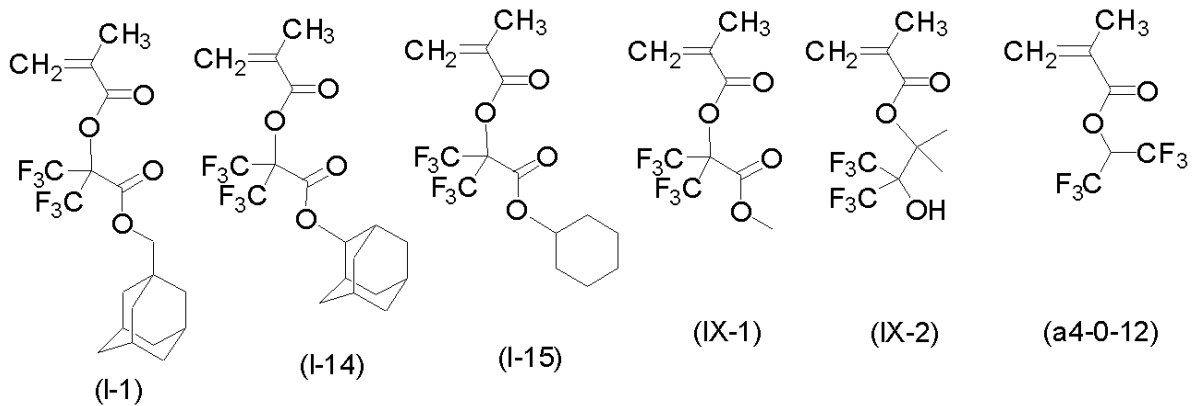
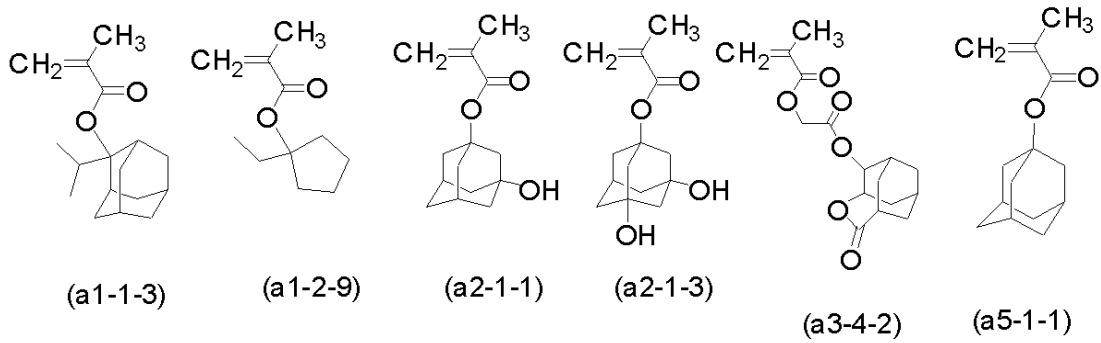
MASS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 323.0

30

【0257】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物(モノマー)を下記に示す。



10

20

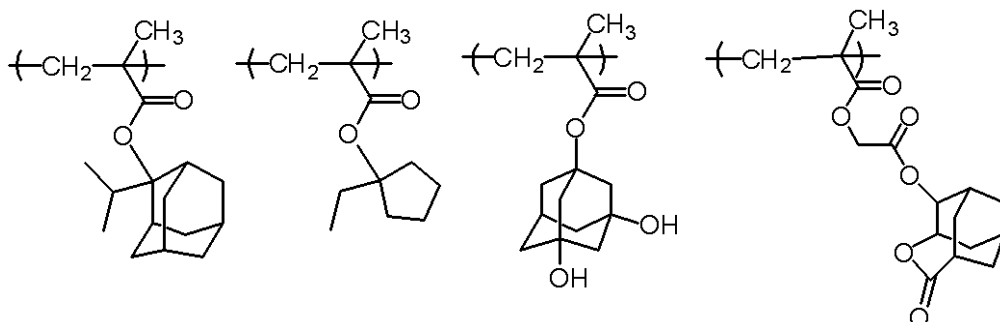
以下、これらのモノマーを式番号に応じて「モノマー(a1-1-3)」等という。

【0258】

合成例4〔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(a2-1-3)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-3)：モノマー(a3-4-2)〕が45：14：2.5：38.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを73で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.6×10^3 の樹脂A1(共重合体)を収率68%で得た。この樹脂A1は、以下の構造単位を有するものである。

30



40

【0259】

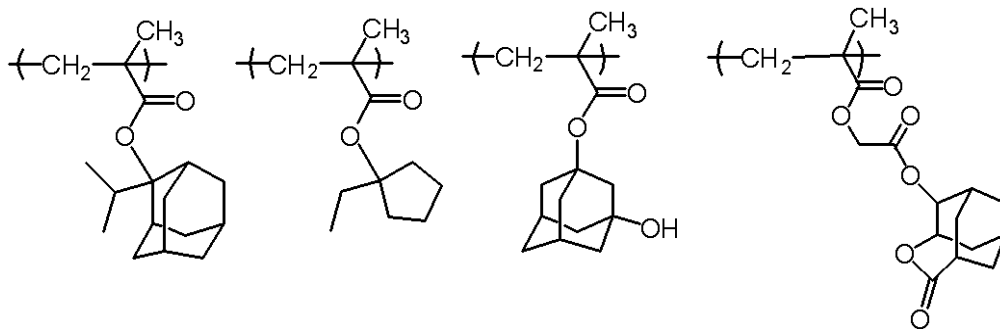
合成例5〔樹脂A2の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-2-9)、モノマー(a2-1-1)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-1) 50

50

- 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 4 - 2) が 4 5 : 1 4 : 2 . 5 : 3 8 . 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 m o l % 及び 3 m o l % 添加し、これらを 7 3 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 $7 . 9 \times 1 0 ^ 3$ の樹脂 A 2 (共重合体) を収率 7 0 % で得た。この樹脂 A 2 は、以下の構造単位を有するものである。

10



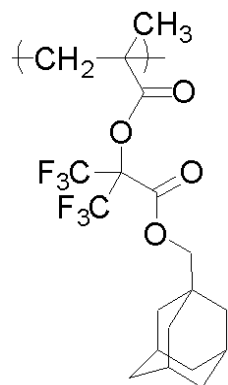
20

【 0 2 6 0 】

実施例 4 [樹脂 X 1 の合成]

モノマーとして、モノマー (I - 1) を用い、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、 0 . 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、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 $1 . 3 \times 1 0 ^ 4$ の樹脂 X 1 を収率 7 6 % で得た。この樹脂 X 1 は、以下の構造単位を有するものである。

30



40

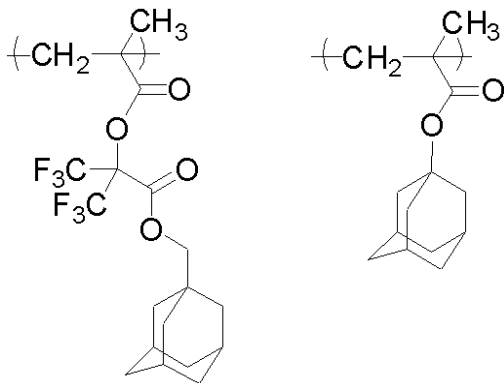
【 0 2 6 1 】

実施例 5 [樹脂 X 2 の合成]

モノマーとして、モノマー (I - 1) 及びモノマー (a 5 - 1 - 1) を用い、そのモル比 [モノマー (I - 1) : モノマー (a 5 - 1 - 1)] が 5 0 : 5 0 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 . 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、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分

50

分子量 1.3×10^4 の樹脂 X 2 (共重合体) を収率 72% で得た。この樹脂 X 2 は、以下の構造単位を有するものである。



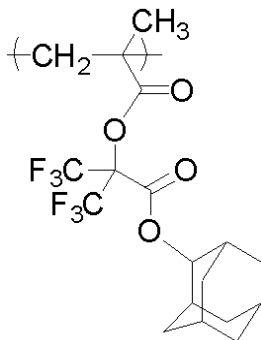
10

【0262】

実施例 6 (樹脂 X 3 の合成)

モノマーとして、モノマー (I - 14) を用い、全モノマー量の 1.5 質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、0.7 mol% 及び 2.1 mol% 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 1.4×10^4 の樹脂 X 3 を収率 79% で得た。この樹脂 X 3 は、以下の構造単位を有するものである。

20



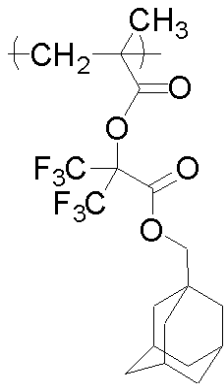
30

【0263】

実施例 7 (樹脂 X 4 の合成)

モノマーとして、モノマー (I - 1) を用い、全モノマー量の 1.5 質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1 mol% 及び 3 mol% 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 8.4×10^3 の樹脂 X 4 を収率 70% で得た。この樹脂 X 4 は、以下の構造単位を有するものである。

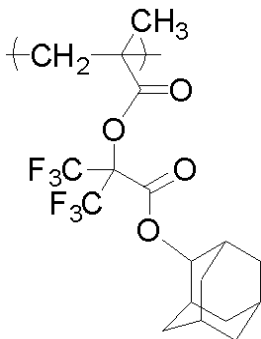
40



【0264】

実施例8〔樹脂X5の合成〕

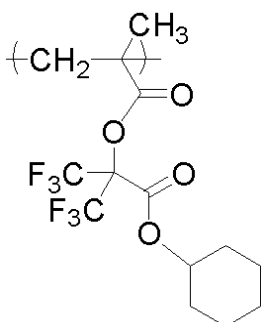
モノマーとして、モノマー(I-14)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 8.6×10^3 の樹脂X5を収率72%で得た。この樹脂X5は、以下の構造単位を有するものである。



【0265】

実施例9〔樹脂X6の合成〕

モノマーとして、モノマー(I-15)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 8.8×10^3 の樹脂X6を収率82%で得た。この樹脂X6は、以下の構造単位を有するものである。



【0266】

実施例10〔樹脂X7の合成〕

10

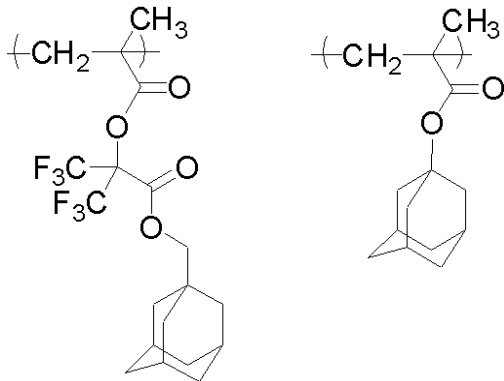
20

30

40

50

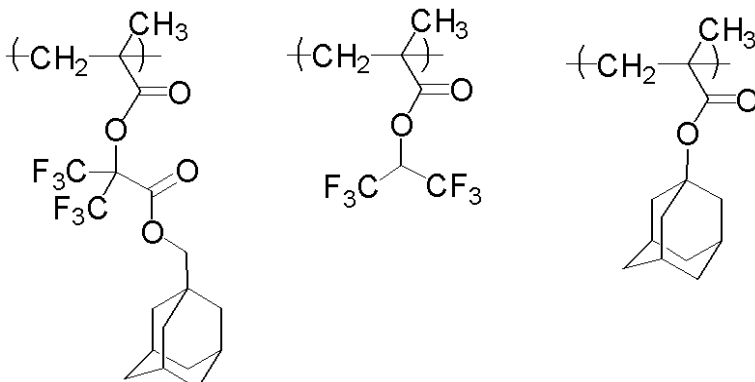
モノマーとして、モノマー(I-1)及びモノマー(a5-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(I-1)：モノマー(a5-1-1)〕が50：50となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 8.0×10^3 の樹脂X7(共重合体)を収率68%で得た。この樹脂X7は、以下の構造単位を有するものである。



【0267】

実施例11〔樹脂X8の合成〕

モノマーとして、モノマー(I-1)、モノマー(a4-0-12)及びモノマー(a5-1-1)を用い、そのモル比〔モノマー(I-1)：モノマー(a4-0-12)：モノマー(a5-1-1)〕が50：25：25となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 7.9×10^3 の樹脂X8(共重合体)を収率60%で得た。この樹脂X8は、以下の構造単位を有するものである。



【0268】

合成例6〔樹脂Xx1の合成〕

モノマーとして、モノマー(IX-1)及びモノマー(IX-2)を用い、そのモル比〔モノマー(IX-1)：モノマー(IX-2)〕が60：40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

10

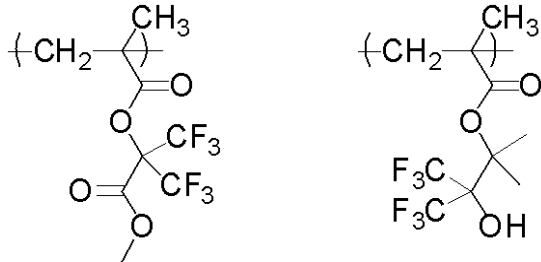
20

30

40

50

、4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを70℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 9.2×10^3 の樹脂X×1(共重合体)を収率68%で得た。この樹脂X×1は、以下の構造単位を有するものである。



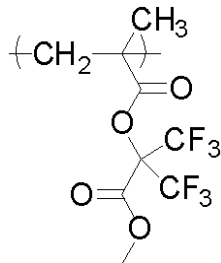
10

【0269】

合成例7〔樹脂X×2の合成〕

モノマーとして、モノマー(I X - 1)を用い、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、メタノールに注いでリパルプし、この樹脂をろ過することにより、重量平均分子量 1.3×10^4 の樹脂X×2を収率89%で得た。この樹脂X×2は、以下の構造単位を有するものである。

20



30

【0270】

<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 $0.2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。調製したレジスト組成物を30℃で3週間保存した後、レジスト特性評価を行った。

【0271】

【表 1】

樹脂組成物	樹脂	酸発生剤	弱酸分子内塩 (D)	P B / P E B
組成物 1	X1/A1 =0.5/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 2	X1/A1 =0.5/10部	B1-5/B1-22 =0.4/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 3	X2/A1 =0.5/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 4	X3/A1 =0.5/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 5	X1/A2 =0.5/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 6	X1/A2 =0.4/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 7	X4/A2 =0.4/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 8	X5/A2 =0.4/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 9	X6/A2 =0.4/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 10	X7/A2 =0.4/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
組成物 11	X8/A2 =0.4/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
比較組成物 1	Xx1/A1 =0.5/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C
比較組成物 2	Xx2/A1 =0.5/10部	B1-21/B1-22 =0.9/0.4部	D1=0.28部	90°C/85°C

10

20

30

【 0 2 7 2 】

< 樹脂 >

A 1、A 2、X 1 ~ X 8、X x 1、X x 2 : 樹脂 A 1、樹脂 A 2、樹脂 X 1 ~ 樹脂 X 8、樹脂 X x 1、樹脂 X x 2

< 酸発生剤 >

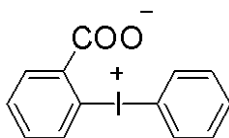
B 1 - 5 : 式 (B 1 - 5) で表される塩

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

< 弱酸分子内塩 (D) >

D 1 : (東京化成工業 (株) 製)



40

< 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

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

50

【0273】

<ネガ型レジストパターンの製造>

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

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

露光後、ホットプレート上にて、表1の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行った。次いで、このシリコンウェハ上の組成物層を、現像液として酢酸ブチル(東京化成工業(株)製)を用いて、23で20秒間ダイナミックディスプレイ法によって現像を行うことにより、ネガ型レジストパターンを製造した。

【0274】

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

【0275】

<欠陥評価>

12インチのシリコン製ウェハ(基板)に、レジスト組成物を、乾燥後の膜厚が0.15 μ mとなるように塗布(スピコート)した。塗布後、ダイレクトホットプレート上にて、表1のPB欄に示す温度で60秒間プリベーク(PB)し、ウェハ上に組成物層を形成させた。

このようにして組成物層を形成したウェハに、現像機[ACT-12;東京エレクトロン(株)製]を用いて、60秒間、水リンスを行った。

その後、欠陥検査装置[KLA-2360;KLAテンコール製]を用いて、ウェハ上の欠陥数を測定した。結果を表2に示す。

【0276】

<ラインエッジラフネス評価(LER)>

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

3nm以下であるものを、

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

【0277】

10

20

30

【表 2】

	レジスト組成物	欠陥	LER
実施例 1 2	組成物 1	180	○(2.71)
実施例 1 3	組成物 2	170	○(2.78)
実施例 1 4	組成物 3	210	○(2.72)
実施例 1 5	組成物 4	280	○(2.89)
実施例 1 6	組成物 5	130	○(2.69)
実施例 1 7	組成物 6	140	○(2.68)
実施例 1 8	組成物 7	150	○(2.66)
実施例 1 9	組成物 8	140	○(2.71)
実施例 2 0	組成物 9	240	○(2.69)
実施例 2 1	組成物 1 0	180	○(2.68)
実施例 2 2	組成物 1 1	110	○(2.71)
比較例 1	比較組成物 1	820	×(3.36)
比較例 2	比較組成物 2	640	×(3.12)

10

20

【0278】

上記の結果から、本発明の化合物、この化合物に由来する構造単位を含む樹脂及びレジスト組成物によれば、欠陥が少なく、ラインエッジラフネスが良好であるレジストパターンを製造することができることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0279】

本発明の化合物、この化合物に由来する構造単位を含む樹脂及びレジスト組成物は、欠陥が少なく、ラインエッジラフネスが良好であるレジストパターンを製造することができ、半導体の微細加工に有用である。

フロントページの続き

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開2004-101934(JP,A)
特開2011-132273(JP,A)
特開2014-112208(JP,A)
特開2013-041265(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 20/00 - 20/70
CAplus/REGISTRY(STN)