

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5844674号
(P5844674)

(45) 発行日 平成28年1月20日(2016.1.20)

(24) 登録日 平成27年11月27日(2015.11.27)

(51) Int.Cl.

F I

C07D 295/08	(2006.01)	C O 7 D 295/08	C S P Z
C07D 295/16	(2006.01)	C O 7 D 295/16	Z
G03F 7/039	(2006.01)	G O 3 F 7/039	6 O 1
G03F 7/004	(2006.01)	G O 3 F 7/004	5 O 3 A
C07C 381/12	(2006.01)	C O 7 C 381/12	

請求項の数 8 (全 82 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-85117 (P2012-85117)
 (22) 出願日 平成24年4月4日(2012.4.4)
 (65) 公開番号 特開2012-224620 (P2012-224620A)
 (43) 公開日 平成24年11月15日(2012.11.15)
 審査請求日 平成27年3月17日(2015.3.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-85490 (P2011-85490)
 (32) 優先日 平成23年4月7日(2011.4.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

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

審査官 三上 晶子

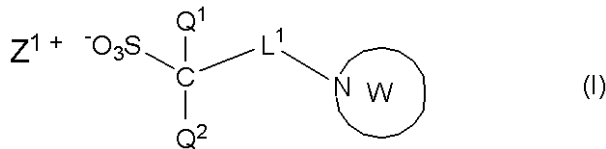
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩、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)で表される塩。



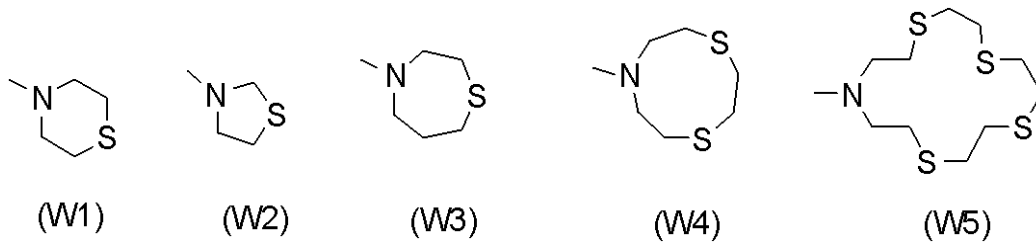
[式(I)中、

Q¹及びQ²は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。 10

L¹は、2価の炭素数1～20の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基を構成する-CH₂-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

Wは、式(W1)～式(W5)から選ばれる式で表される基を表す。

Z¹⁺は、有機対イオンを表す。]



【請求項 2】

Wが、式(W1)で表される基である請求項1記載の塩。

【請求項 3】

L¹が、* - CO - 又は * - CO - O - (CH₂)_n - (*は、- C(Q¹)(Q²)) - との結合手を表し、nは1~18の整数を表す。)である請求項1又は2記載の塩。

【請求項 4】

請求項1~3のいずれかに記載の塩を含有する酸発生剤。

【請求項 5】

請求項4記載の酸発生剤と樹脂とを含み、該樹脂は酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であるレジスト組成物。

【請求項 6】

さらに溶剤を含む請求項5記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

さらに塩基性化合物を含む請求項5又は6記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

(1) 請求項5~7のいずれか1つ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) 組成物層を露光する工程、
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
 (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、
 を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

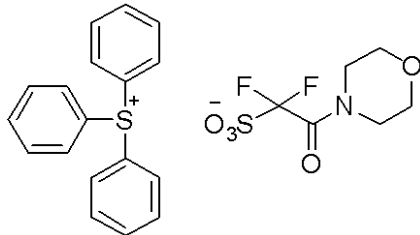
【0001】

本発明は、酸発生剤用の塩、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、酸発生剤用の塩として、以下の式で表される塩が記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2002-214774号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

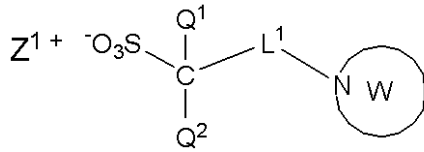
従来から知られる上記の塩を含有するレジスト組成物では、得られるパターンのフォーカスマージン(DOF)が必ずしも十分に満足できない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明は、以下の発明を含む。

〔 1 〕式(I)で表される塩。



10

〔 式(I) 中、

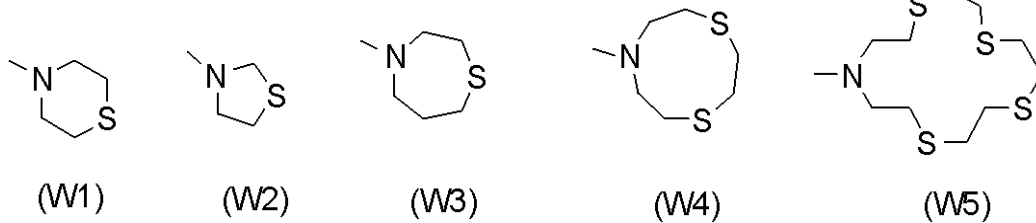
Q¹ 及び Q² は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

L¹ は、2 価の炭素数 1 ~ 2 0 の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基を構成する - CH₂ - は、- O - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。

W は、式(W 1) ~ 式(W 5) から選ばれる式で表される基を表す。

Z¹⁺ は、有機対イオンを表す。]

20



【 0 0 0 6 】

〔 2 〕 W が、式(W 1) で表される基である前記〔 1 〕記載の塩。

〔 3 〕 L¹ が、* - CO - 又は * - CO - O - (CH₂)_n - (* は、- C (Q¹) (Q²) - との結合手を表し、n は 1 ~ 1 8 の整数を表す。) である前記〔 1 〕又は前記〔 2 〕記載の塩。

30

〔 4 〕前記〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれかに記載の塩を含有する酸発生剤。

〔 5 〕前記〔 4 〕記載の酸発生剤と樹脂とを含み、該樹脂は酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であるレジスト組成物。

〔 6 〕さらに塩基性化合物を含む前記〔 5 〕記載のレジスト組成物。

〔 7 〕さらに塩基性化合物を含む前記〔 5 〕又は〔 6 〕記載のレジスト組成物。

〔 8 〕(1)前記〔 5 〕 ~ 〔 7 〕のいずれか 1 つ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、

40

(3)組成物層を露光する工程、

(4)露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5)加熱後の組成物層を現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明の塩を含むレジスト組成物を用いれば、優れたフォーカスマージン(DOF)を有するレジストパターンを製造することができる。

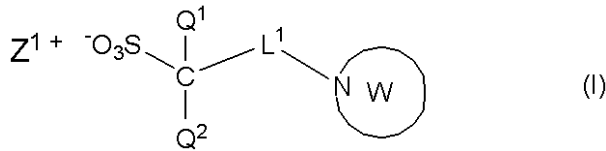
【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

< 塩 >

50

本発明の塩は、式 (I) で表される塩 (以下「塩 (I)」という場合がある) である。



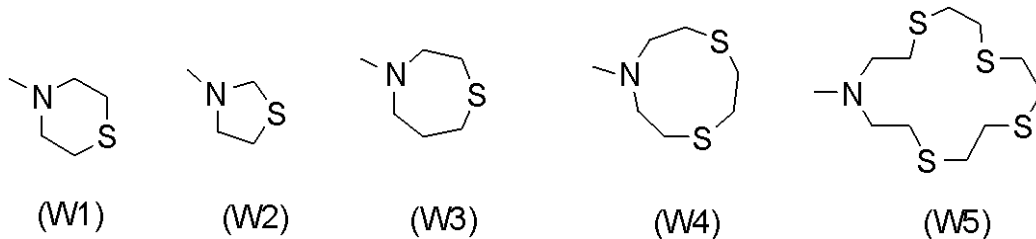
[式 (I) 中、

Q^1 及び Q^2 は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

L^1 は、2 価の炭素数 1 ~ 20 の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基を構成する $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ で置き換わっていてもよい。

W は、式 (W1) ~ 式 (W5) から選ばれる式で表される基を表す。

Z^{1+} は、有機対イオンを表す。]



なお、以下の説明において、塩 (I) のうち、正電荷を有する側を「有機カチオン」と、負電荷を有する側を「スルホン酸アニオン」と、それぞれ称することがある。

【0009】

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

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

【0010】

L^1 の 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の 2 価の脂環式炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせたものでもよい。

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

直鎖状アルキレン基に、アルキル基 (特に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等) の側鎖を有したものの、例えば、ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

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

10

20

30

40

50

ノルボルナン - 2, 3 - ジイル基、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, 2 - 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 価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

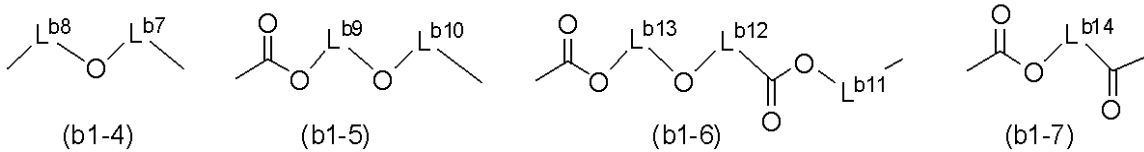
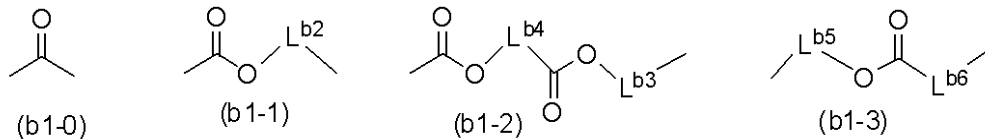
また、後述する 1 価の脂環式炭化水素基における任意の 1 つの水素原子を結合手とした 2 価の脂環式炭化水素基であってもよい。

【 0 0 1 1 】

L^1 の 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、式 (b1-0) ~ 式 (b1-7) が挙げられる。式 (b1-0) ~ 式 (b1-7) は、その左右を式 (I) に合わせて記載しており、左側で $C(Q^1)(Q^2)-$ と結合し、右側で $-Y$ と結合する。以下の式 (b1-0) ~ 式 (b1-7) の具体例も同様である。

10

【 0 0 1 2 】



20

式 (b1-0) ~ 式 (b1-7) 中、

L^{b2} は、炭素数 1 ~ 18 の飽和炭化水素基を表す。

L^{b3} 及び L^{b4} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b5} 及び L^{b6} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b7} 及び L^{b8} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b9} 及び L^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 16 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b11} 、 L^{b12} 及び L^{b13} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

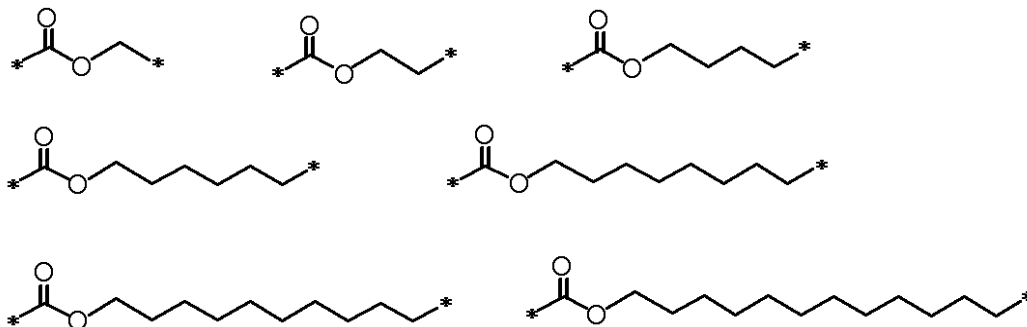
30

L^{b14} は、炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表す。

中でも、 L^1 は、好ましくは式 (b1-0) ~ 式 (b1-4) のいずれか、より好ましくは、式 (b1-0)、式 (b1-1) 又は式 (b1-2)、特に、式 (b1-0) 又は式 (b1-1) で表される 2 価の基が好ましい。

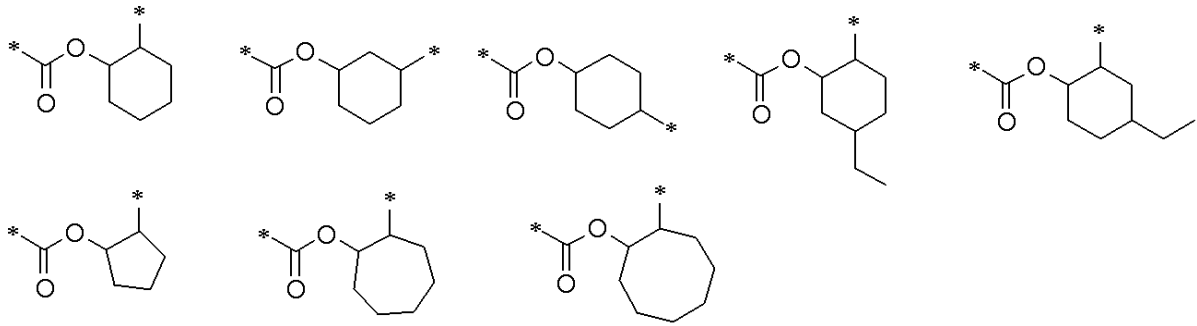
【 0 0 1 3 】

式 (b1-1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

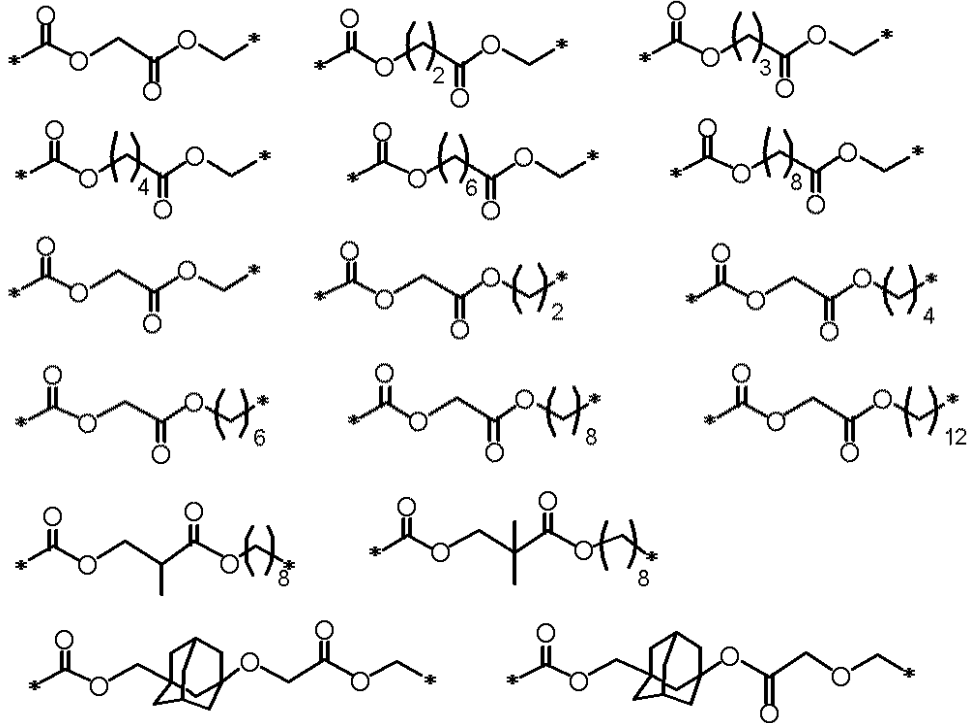
【 0 0 1 4 】



【 0 0 1 5 】

10

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

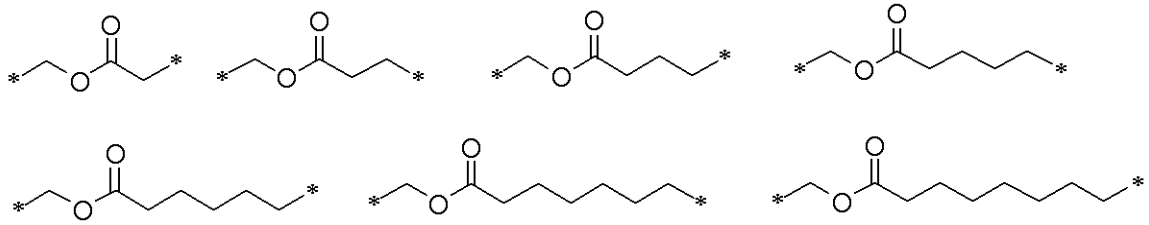


20

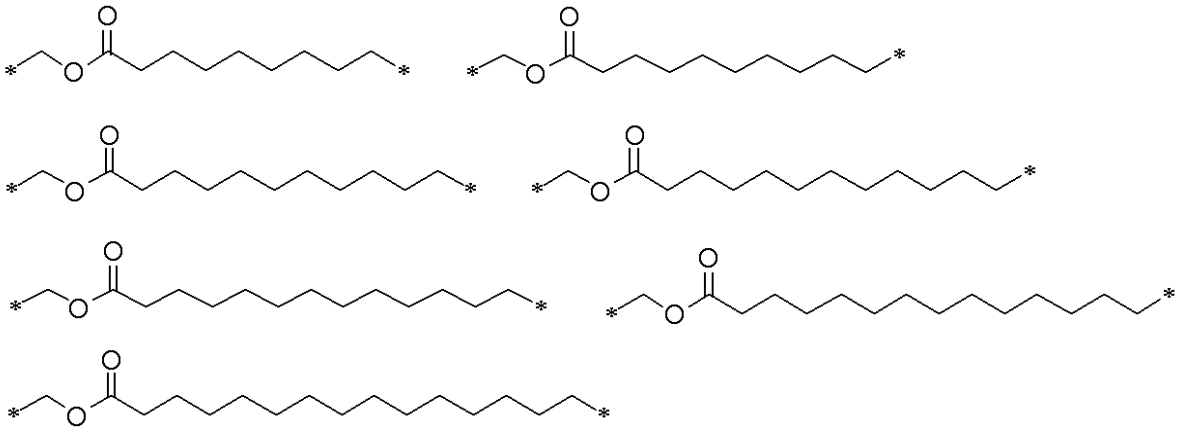
30

【 0 0 1 6 】

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

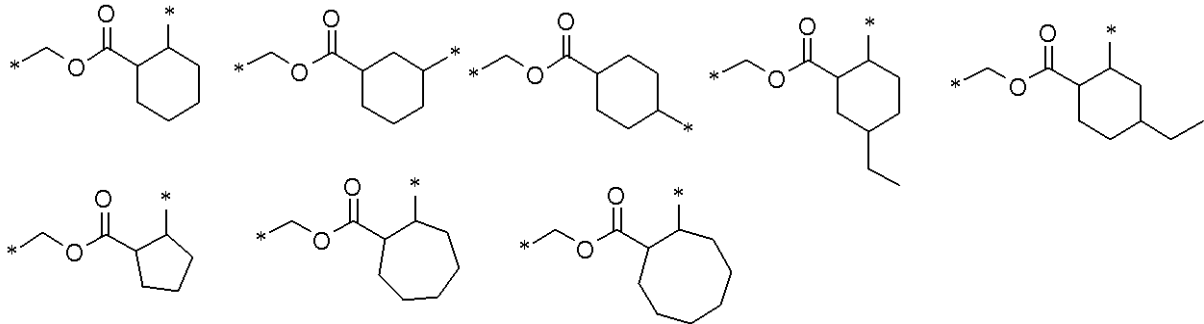


【 0 0 1 7 】



10

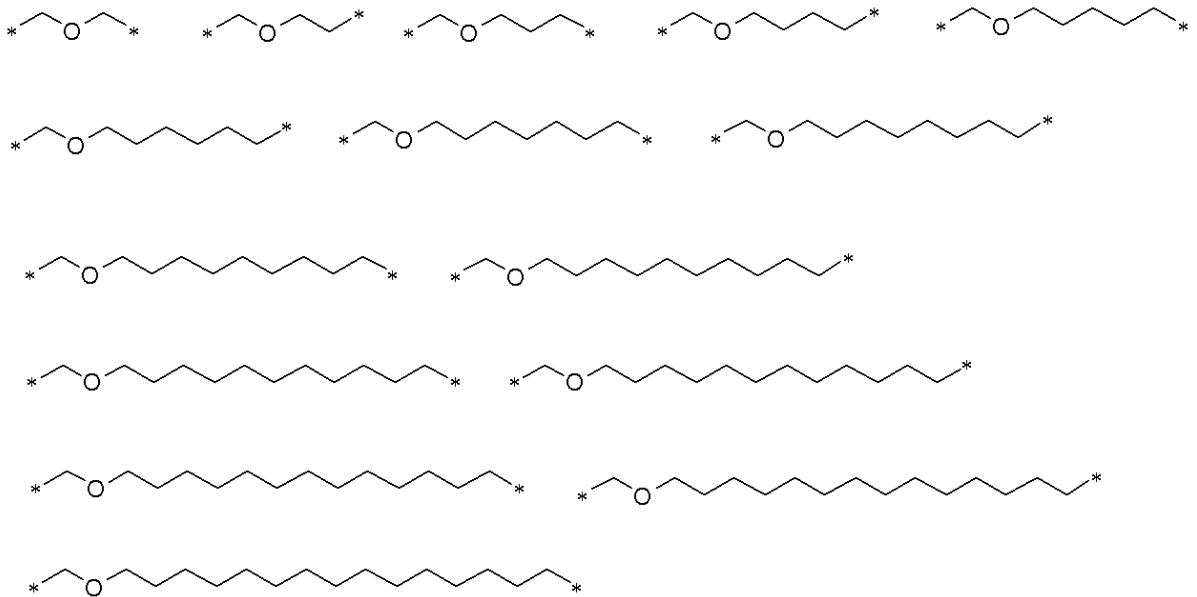
【 0 0 1 8 】



20

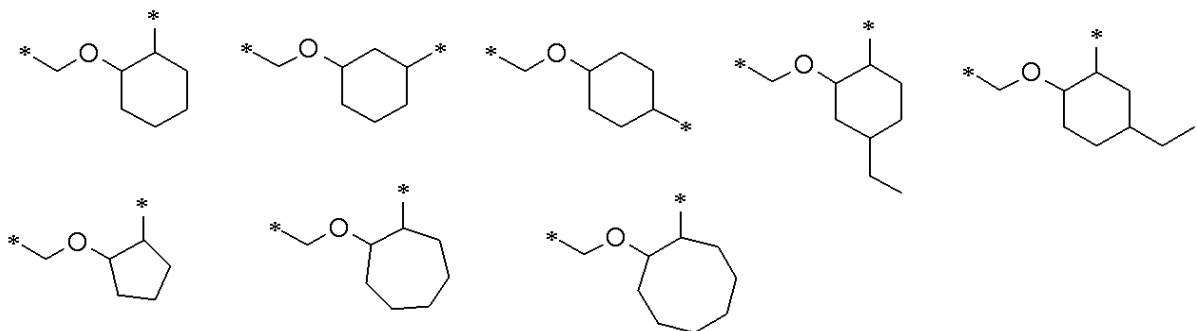
【 0 0 1 9 】

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



30

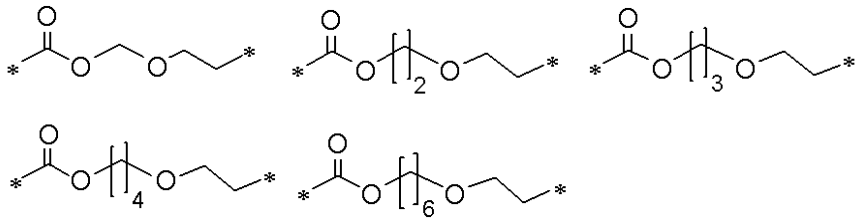
【 0 0 2 0 】



50

【0021】

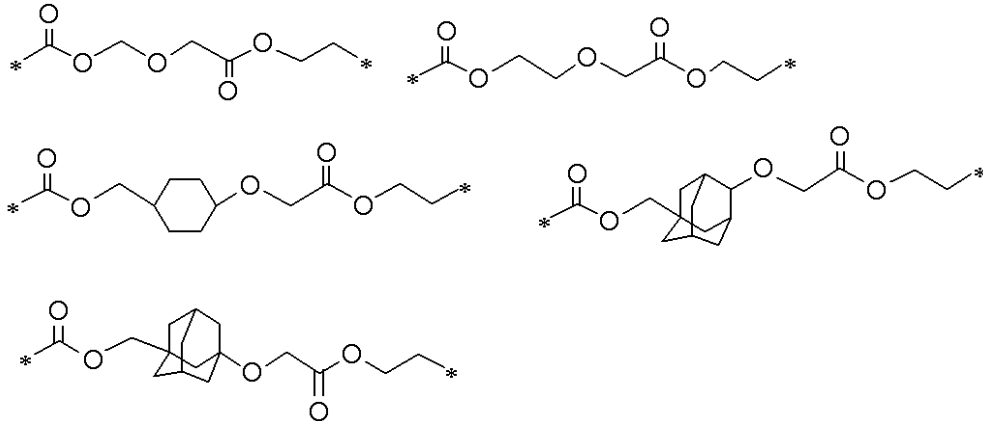
式(b1-5)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0022】

式(b1-6)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

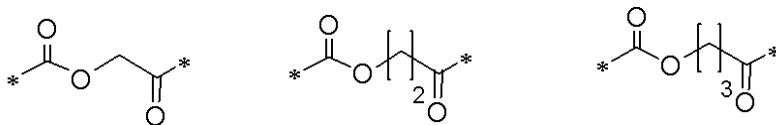
10



20

【0023】

式(b1-7)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



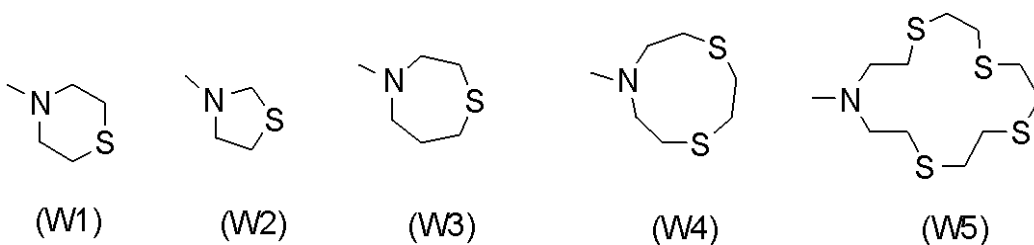
【0024】

L^1 としては、 $*-CO-$ 又は $*-CO-O-(CH_2)_n-$ ($*$ は、 $-C(Q^1)(Q^2)-$ との結合手を表し、 n は1~18の整数を表す。)が好ましい。

30

【0025】

W は、式(W1)~式(W5)から選ばれる式で表される基を表す。

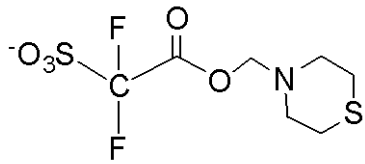


なかでも、式(W1)、式(W2)または式(W3)で表される基が好ましく、式(W1)で表される基がより好ましい。

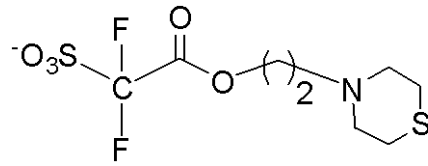
40

【0026】

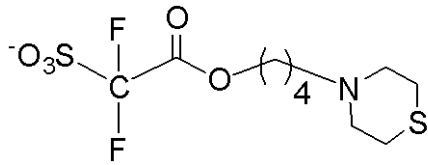
式(I)で表される塩のスルホン酸アニオンとしては、以下のものが挙げられる。



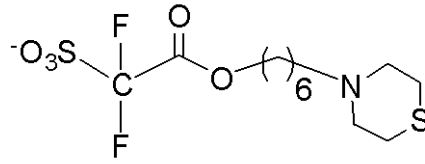
(I-a-1)



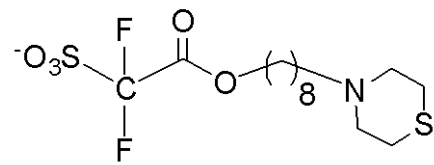
(I-a-2)



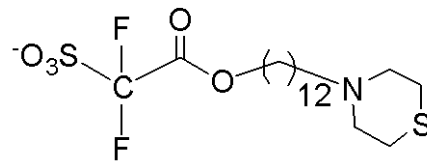
(I-a-3)



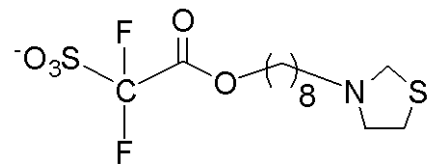
(I-a-4)



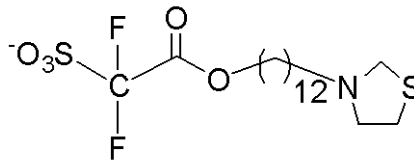
(I-a-5)



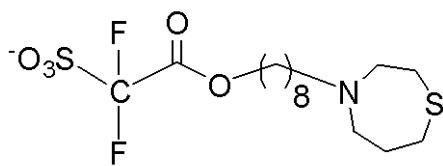
(I-a-6)



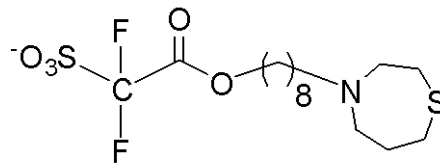
(I-a-7)



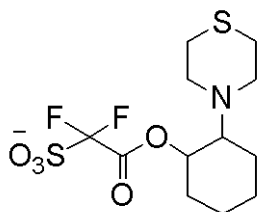
(I-a-8)



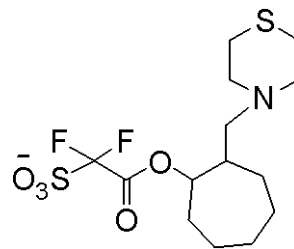
(I-a-9)



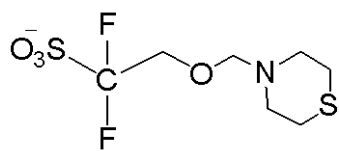
(I-a-10)



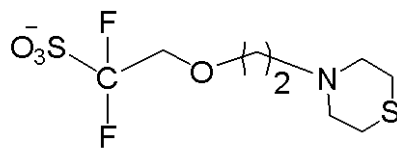
(I-a-11)



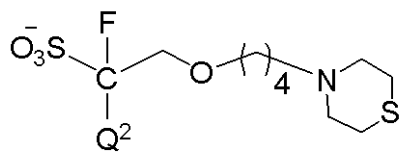
(I-a-12)



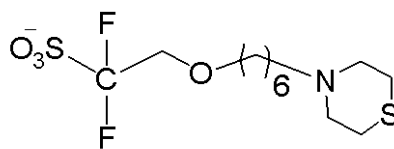
(I-a-13)



(I-a-14)

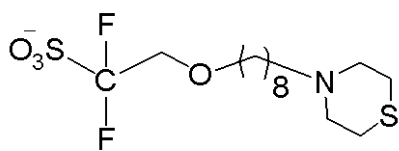


(I-a-15)

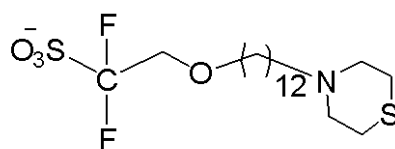


(I-a-16)

10

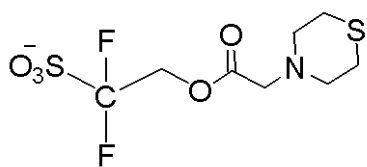


(I-a-17)

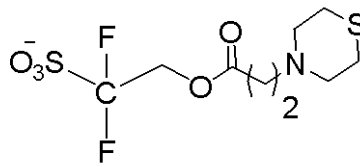


(I-a-18)

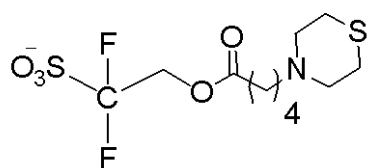
20



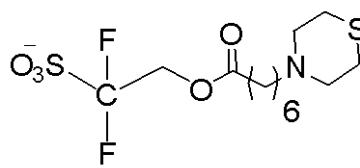
(I-a-19)



(I-a-20)

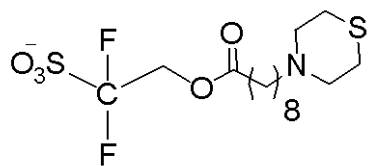


(I-a-21)

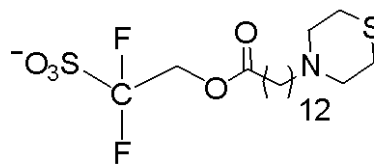


(I-a-22)

30

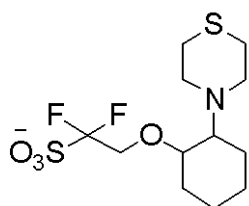


(I-a-23)

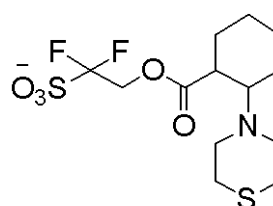


(I-a-24)

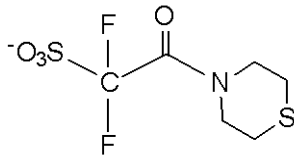
40



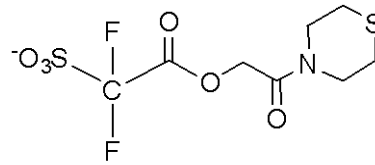
(I-a-25)



(I-a-26)



(I-a-27)



(I-a-28)

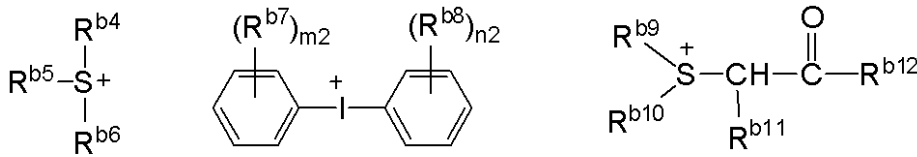
【 0 0 2 9 】

Z¹⁺で示される有機カチオンとしては、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等の有機オニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

10

【 0 0 3 0 】

さらに好ましくは、以下の式 (b2-1)、式 (b2-2)、式 (b2-3) 及び式 (b2-4) のいずれかで表される有機カチオン〔以下、各式の番号に応じて、「カチオン (b2-1)」、「カチオン (b2-2)」、「カチオン (b2-3)」及び「カチオン (b2-4)」ということがある〕である。

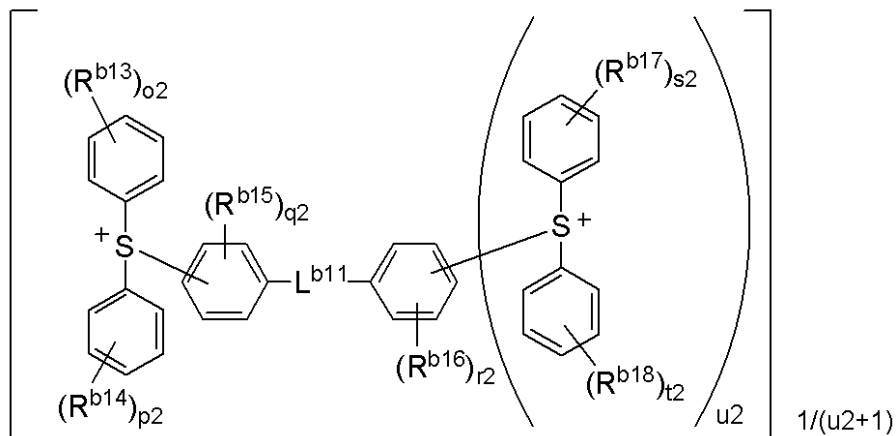


(b2-1)

(b2-2)

(b2-3)

20



(b2-4)

30

【 0 0 3 1 】

式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) において、

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

40

50

【 0 0 3 2 】

R^{b4} と R^{b5} が一緒になって形成してもよいイオウ原子を含む環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよく、イオウ原子を1以上含むものであれば、さらに、1以上のイオウ原子及び/又は1以上の酸素原子を含んでいてもよい。該環としては、炭素数3～18の環が好ましく、炭素数4～13の環がより好ましい。

【 0 0 3 3 】

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

m_2 及び n_2 は、それぞれ独立に0～5の整数を表す。 m_2 が2以上である場合、複数の R^{b7} の全部又は一部は同じであってもよい。 n_2 が2以上である場合、複数の R^{b8} の全部又は一部は同じであってもよい。

10

【 0 0 3 4 】

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表す。

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

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

20

R^{b9} と R^{b10} は、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成していてもよく、 R^{b11} と R^{b12} は、それらが結合する-CH-CO-とともに3員環～12員環（好ましくは3員環～7員環）を形成していてもよく、これらの環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

【 0 0 3 5 】

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

L^{b11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

30

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以上であるとき、複数の R^{b13} の全部又は一部は同じであってもよい。 p_2 が2以上であるとき、複数の R^{b14} の全部又は一部は同じであってもよい。 q_2 が2以上であるとき、複数の R^{b15} の全部又は一部は同じであってもよい。 r_2 が2以上であるとき、複数の R^{b16} の全部又は一部は同じであってもよい。 s_2 が2以上であるとき、複数の R^{b15} の全部又は一部は同じであってもよい。 t_2 が2以上であるとき、複数の R^{b18} の全部又は一部は同じであってもよい。

【 0 0 3 6 】

40

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、1-メチルエチル基（イソプロピル基）、1,1-ジメチルエチル基（tert-ブチル基）、2,2-ジメチルエチル基、プロピル基、1-メチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-プロピルブチル基、ペンチル基、1-メチルペンチル基、ヘキシル基、1,4-ジメチルヘキシル基、ヘプチル基、1-メチルヘプチル基、オクチル基、メチルオクチル基、メチルノニル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基等が挙げられる。

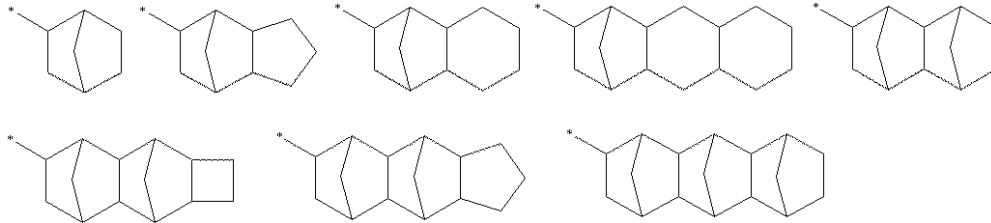
【 0 0 3 7 】

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよい。

50

単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。なお、下記式において*は結合手を表す。

【0038】



10

【0039】

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ア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、n-プロピポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキトキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、2-エチルヘキトキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

20

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

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

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。

置換基が芳香族炭化水素基である脂肪族炭化水素基（アラルキル基）としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

30

【0040】

式(b2-1)～式(b2-4)では、アルキル基は、炭素数が1～12が好ましく、より好ましくは、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。

アルコキシ基は、炭素数が1～12が好ましく、より好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキトキシ基、オクトキシ基及び2-エチルヘキトキシ基が挙げられる。

40

脂環式炭化水素基は、炭素数が4～12が好ましく、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、及びイソボルニル基が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、好ましくは、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

アラルキル基としては、好ましくは、ベンジル基である。

R^{b9}及びR^{b10}が形成する環としては、例えば、チオラン-1-イウム環（テトラヒド

50

ロチオフェニウム環)、チアン - 1 - イウム環、1, 4 - オキサチアン - 4 - イウム環などが挙げられる。

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

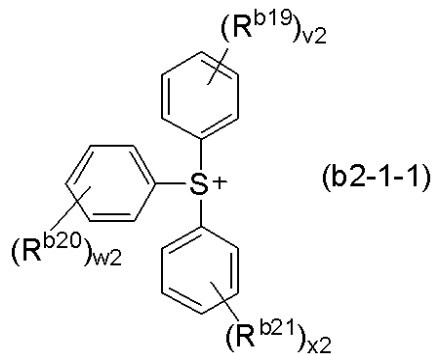
【0041】

式 (b2 - 1) ~ 式 (b2 - 4) でそれぞれ表される有機対イオンとしては、具体的には、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたカチオンが挙げられる。

【0042】

有機対イオンの中でも、カチオン (b2 - 1) が好ましく、以下の式 (b2 - 1 - 1) で表される有機対イオン〔以下、「カチオン (b2 - 1 - 1)」という〕がより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン (式 (b2 - 1 - 1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$ である。) 又はトリトリルスルホニウムカチオン (式 (b2 - 1 - 1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもメチル基である) がさらに好ましい。

10



20

式 (b2 - 1 - 1) 中、

R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子 (より好ましくはフッ素原子)、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表すが、 $R^{b19} \sim R^{b21}$ から選ばれる 2 つが一緒になってヘテロ原子を有してもよい環を形成してもよい。

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

v_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b19} は同一であるか、相異なり、 w_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b20} の全部又は一部は同じであってもよい。 x_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b21} の全部又は一部は同じであってもよい。

30

【0043】

式 (b2 - 1 - 1) においては、アルキル基は、好ましくは炭素数が 1 ~ 12 であり、脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数が 4 ~ 18 である。

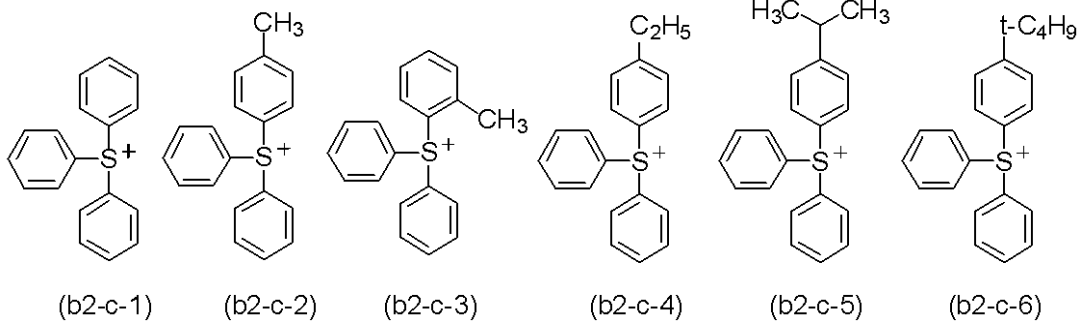
【0044】

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

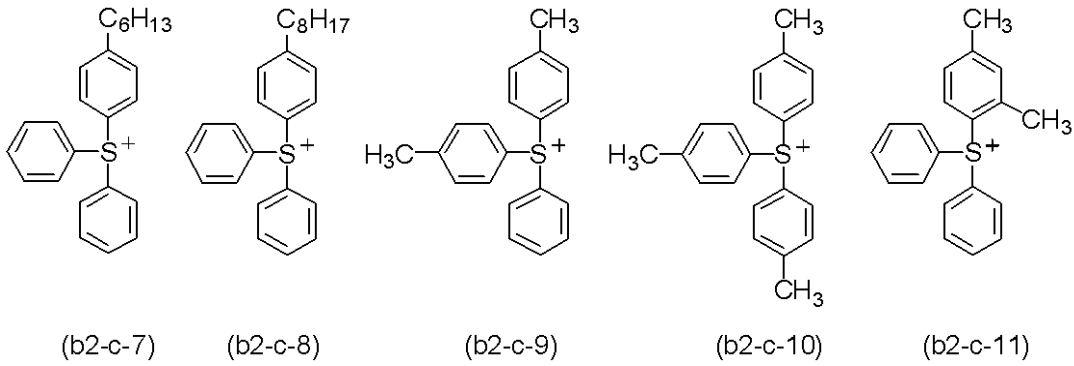
【0045】

カチオン (b2 - 1 - 1) としては、以下のものが挙げられる。

40

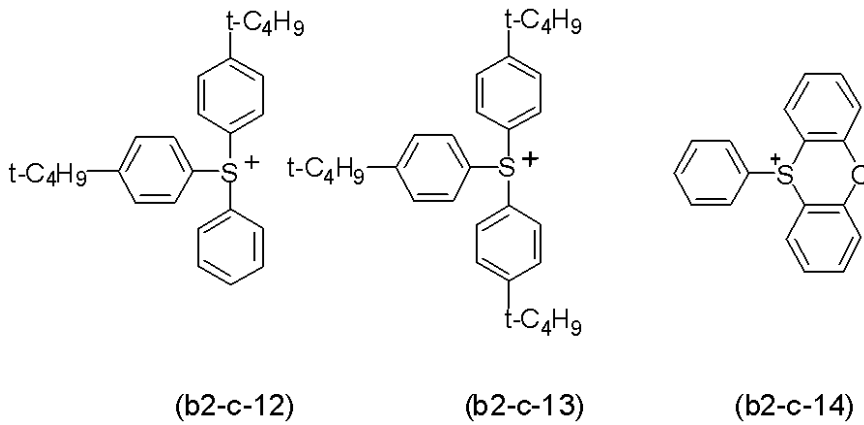


10



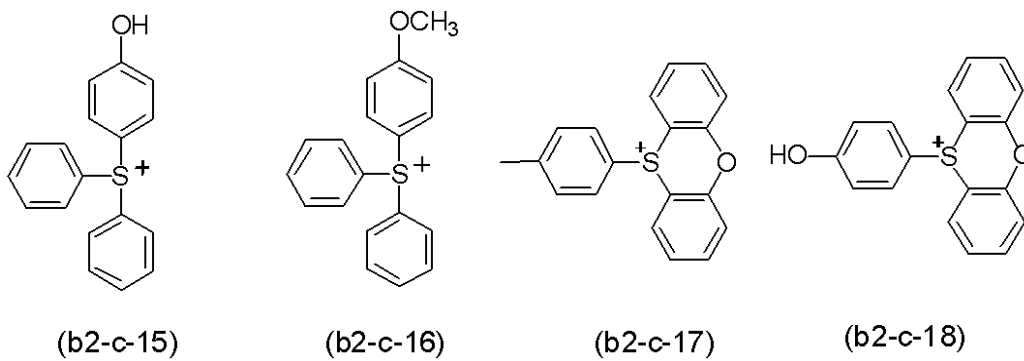
【 0 0 4 6 】

20



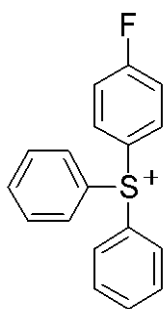
30

【 0 0 4 7 】

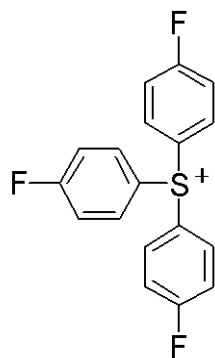


40

【 0 0 4 8 】



(b2-c-19)

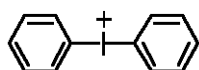


(b2-c-20)

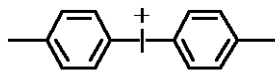
10

【 0 0 4 9 】

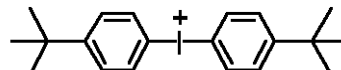
また、有機対イオンとしては、カチオン (b 2 - 2) のうち、以下の有機カチオンも好適なものとして挙げる事ができる。



(b2-c-21)



(b2-c-22)

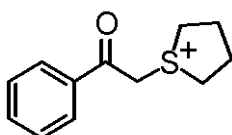


(b2-c-23)

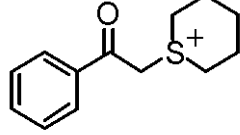
【 0 0 5 0 】

また、有機対イオンとしては、カチオン (b 2 - 3) のうち、以下の有機カチオンも好適なものとして挙げる事ができる。

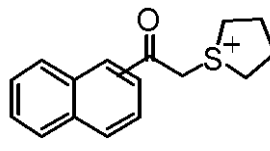
20



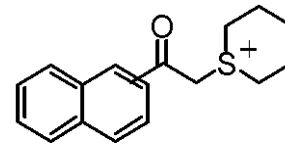
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)



(b2-c-27)

【 0 0 5 1 】

塩 (I) は、上述したスルホン酸アニオン及び有機対イオンの組合せである。これらスルホン酸アニオンと有機対イオンとは任意に組み合わせることができる。

30

塩 (I) としては、例えば、下記表 1 - 1 ~ 表 1 - 3 記載の塩が挙げられる。

40

50

【 0 0 5 2 】

【 表 1 - 1 】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機対イオン
(I-1)	(I-a-5)	(b2-c-1)
(I-2)	(I-a-6)	(b2-c-1)
(I-3)	(I-a-7)	(b2-c-1)
(I-4)	(I-a-8)	(b2-c-1)
(I-5)	(I-a-9)	(b2-c-1)
(I-6)	(I-a-10)	(b2-c-1)
(I-7)	(I-a-11)	(b2-c-1)
(I-8)	(I-a-12)	(b2-c-1)
(I-9)	(I-a-5)	(b2-c-10)
(I-10)	(I-a-6)	(b2-c-10)
(I-11)	(I-a-7)	(b2-c-10)
(I-12)	(I-a-8)	(b2-c-10)
(I-13)	(I-a-9)	(b2-c-10)
(I-14)	(I-a-10)	(b2-c-10)
(I-15)	(I-a-11)	(b2-c-10)
(I-16)	(I-a-12)	(b2-c-10)
(I-17)	(I-a-5)	(b2-c-21)
(I-18)	(I-a-6)	(b2-c-21)
(I-19)	(I-a-7)	(b2-c-21)
(I-20)	(I-a-8)	(b2-c-21)
(I-21)	(I-a-9)	(b2-c-21)
(I-22)	(I-a-10)	(b2-c-21)
(I-23)	(I-a-11)	(b2-c-21)
(I-24)	(I-a-12)	(b2-c-21)
(I-25)	(I-a-5)	(b2-c-24)
(I-26)	(I-a-6)	(b2-c-24)
(I-27)	(I-a-7)	(b2-c-24)
(I-28)	(I-a-8)	(b2-c-24)
(I-29)	(I-a-9)	(b2-c-24)
(I-30)	(I-a-10)	(b2-c-24)
(I-31)	(I-a-11)	(b2-c-24)
(I-32)	(I-a-12)	(b2-c-24)
(I-33)	(I-a-5)	(b2-c-2)
(I-34)	(I-a-6)	(b2-c-2)
(I-35)	(I-a-7)	(b2-c-2)
(I-36)	(I-a-5)	(b2-c-21)
(I-37)	(I-a-6)	(b2-c-21)
(I-38)	(I-a-7)	(b2-c-21)
(I-39)	(I-a-5)	(b2-c-23)
(I-40)	(I-a-6)	(b2-c-23)
(I-41)	(I-a-7)	(b2-c-23)
(I-42)	(I-a-5)	(b2-c-26)

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

【 表 1 - 2 】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機対イオン
(I-43)	(I-a-6)	(b2-c-26)
(I-44)	(I-a-7)	(b2-c-26)
(I-45)	(I-a-5)	(b2-c-6)
(I-46)	(I-a-6)	(b2-c-6)
(I-47)	(I-a-7)	(b2-c-6)
(I-48)	(I-a-5)	(b2-c-15)
(I-49)	(I-a-6)	(b2-c-15)
(I-50)	(I-a-7)	(b2-c-15)
(I-51)	(I-a-1)	(b2-c-1)
(I-52)	(I-a-1)	(b2-c-10)
(I-53)	(I-a-1)	(b2-c-14)
(I-54)	(I-a-2)	(b2-c-1)
(I-55)	(I-a-2)	(b2-c-10)
(I-56)	(I-a-2)	(b2-c-14)
(I-57)	(I-a-3)	(b2-c-1)
(I-58)	(I-a-3)	(b2-c-10)
(I-59)	(I-a-3)	(b2-c-14)
(I-60)	(I-a-4)	(b2-c-1)
(I-61)	(I-a-4)	(b2-c-10)
(I-62)	(I-a-4)	(b2-c-14)
(I-63)	(I-a-13)	(b2-c-1)
(I-64)	(I-a-13)	(b2-c-10)
(I-65)	(I-a-13)	(b2-c-14)
(I-66)	(I-a-14)	(b2-c-1)
(I-67)	(I-a-14)	(b2-c-10)
(I-68)	(I-a-14)	(b2-c-14)
(I-69)	(I-a-15)	(b2-c-1)
(I-70)	(I-a-15)	(b2-c-10)
(I-71)	(I-a-15)	(b2-c-14)
(I-72)	(I-a-16)	(b2-c-1)
(I-73)	(I-a-16)	(b2-c-10)
(I-74)	(I-a-16)	(b2-c-14)
(I-75)	(I-a-17)	(b2-c-1)
(I-76)	(I-a-17)	(b2-c-10)
(I-77)	(I-a-17)	(b2-c-14)
(I-78)	(I-a-18)	(b2-c-1)
(I-79)	(I-a-18)	(b2-c-10)
(I-80)	(I-a-18)	(b2-c-14)
(I-81)	(I-a-19)	(b2-c-1)
(I-82)	(I-a-19)	(b2-c-10)
(I-83)	(I-a-19)	(b2-c-14)
(I-84)	(I-a-20)	(b2-c-1)
(I-85)	(I-a-20)	(b2-c-10)
(I-86)	(I-a-20)	(b2-c-14)
(I-87)	(I-a-21)	(b2-c-1)

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

【表 1 - 3】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機対イオン
(I-88)	(I-a-21)	(b2-c-10)
(I-89)	(I-a-21)	(b2-c-14)
(I-90)	(I-a-22)	(b2-c-1)
(I-91)	(I-a-22)	(b2-c-10)
(I-92)	(I-a-22)	(b2-c-14)
(I-93)	(I-a-23)	(b2-c-1)
(I-94)	(I-a-23)	(b2-c-10)
(I-95)	(I-a-23)	(b2-c-14)
(I-96)	(I-a-24)	(b2-c-1)
(I-97)	(I-a-24)	(b2-c-10)
(I-98)	(I-a-24)	(b2-c-14)
(I-99)	(I-a-25)	(b2-c-1)
(I-100)	(I-a-25)	(b2-c-10)
(I-101)	(I-a-25)	(b2-c-14)
(I-102)	(I-a-26)	(b2-c-1)
(I-103)	(I-a-26)	(b2-c-10)
(I-104)	(I-a-26)	(b2-c-14)
(I-105)	(I-a-27)	(b2-c-1)
(I-106)	(I-a-28)	(b2-c-1)
(I-107)	(I-a-27)	(b2-c-10)
(I-108)	(I-a-28)	(b2-c-10)
(I-109)	(I-a-27)	(b2-c-21)
(I-110)	(I-a-28)	(b2-c-21)
(I-111)	(I-a-27)	(b2-c-24)
(I-112)	(I-a-28)	(b2-c-24)

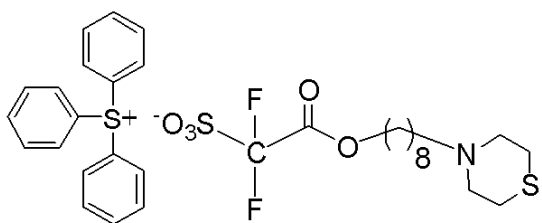
10

20

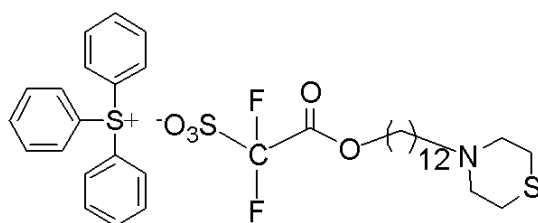
30

【 0 0 5 5 】

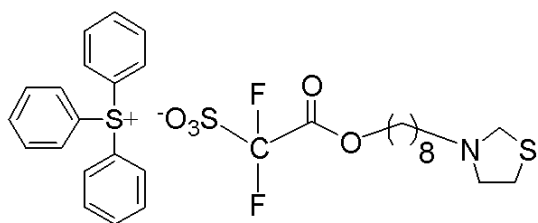
なかでも以下に示す塩が好ましい。



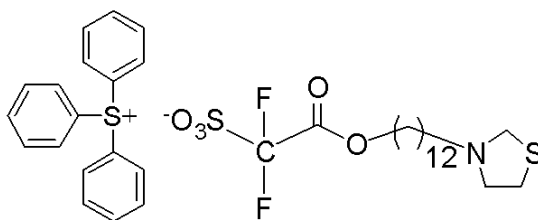
(I-1)



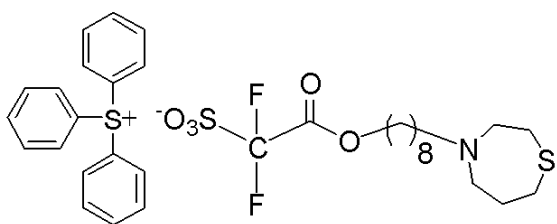
(I-2)



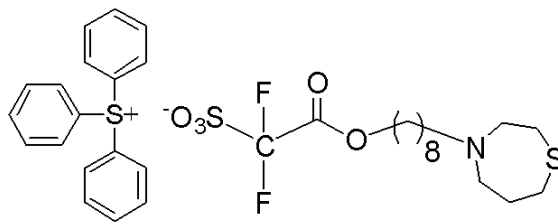
(I-3)



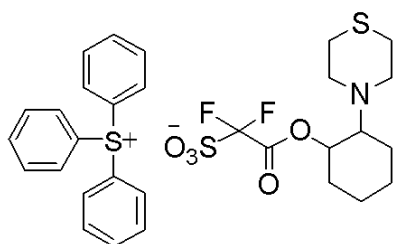
(I-4)



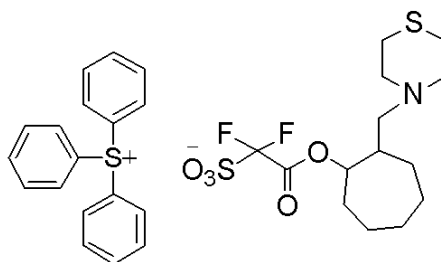
(I-5)



(I-6)

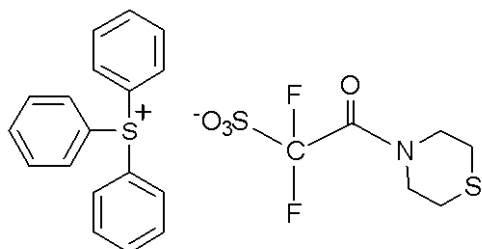


(I-7)

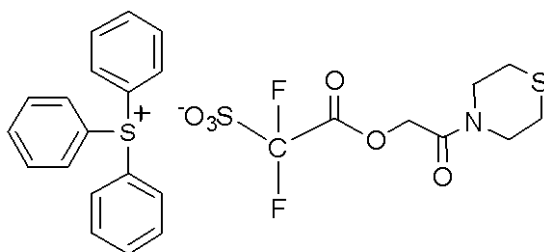


(I-8)

【 0 0 5 6 】



(I-105)



(I-106)

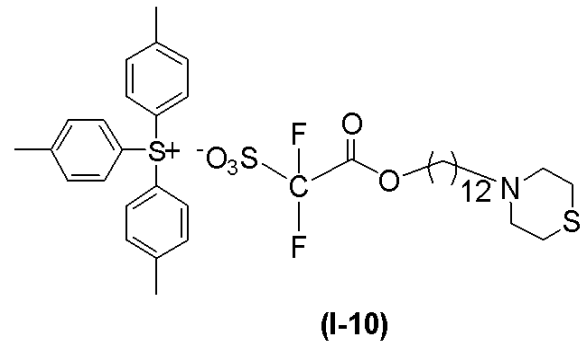
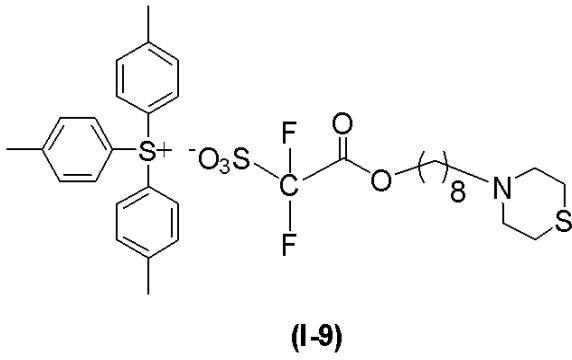
【 0 0 5 7 】

10

20

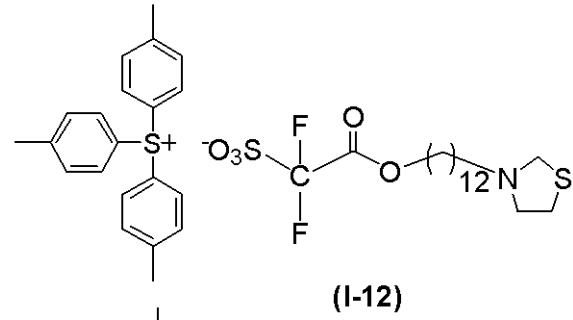
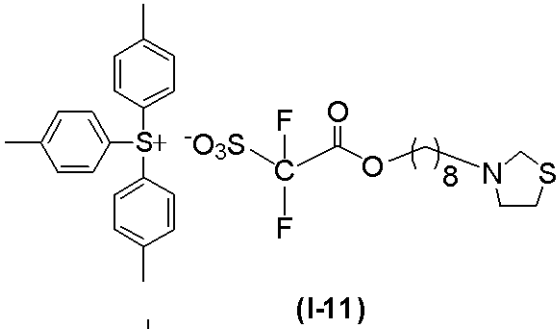
30

40

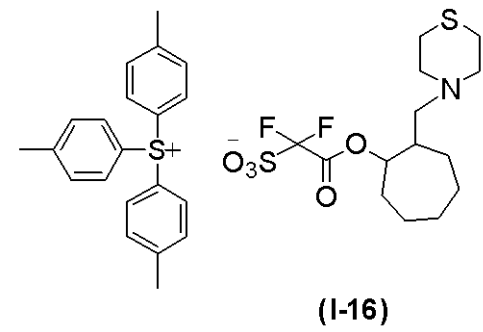
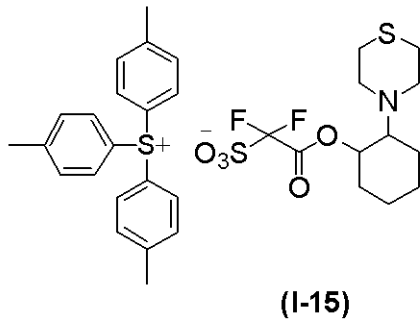
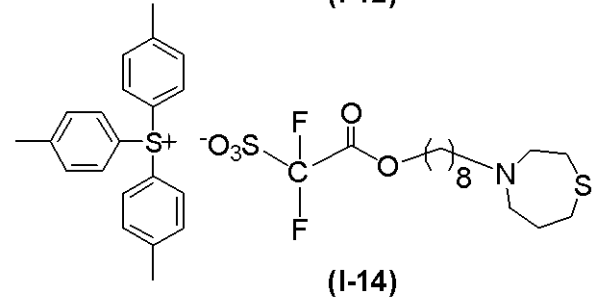
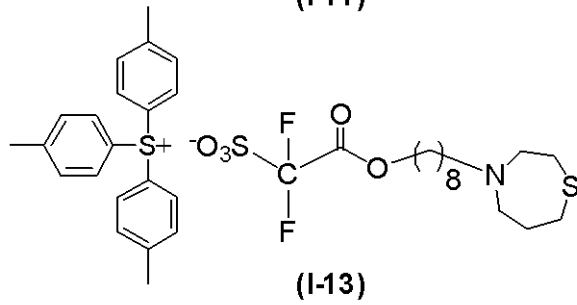


10

【 0 0 5 8 】

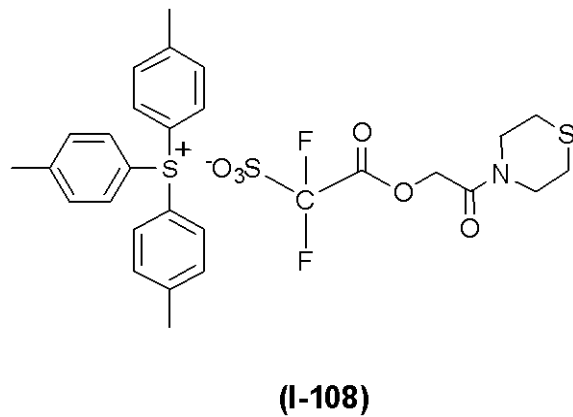
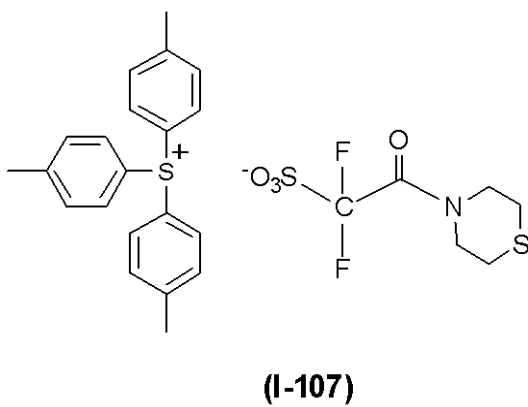


20



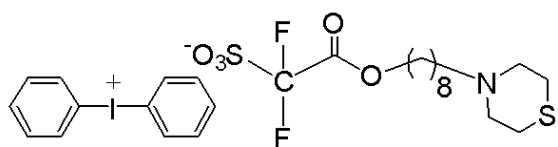
30

【 0 0 5 9 】

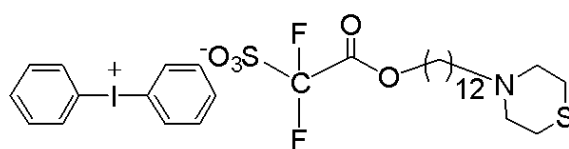


40

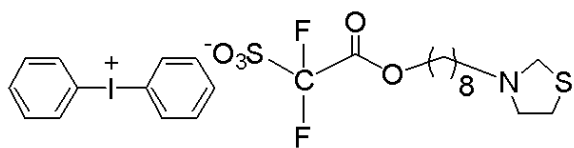
【 0 0 6 0 】



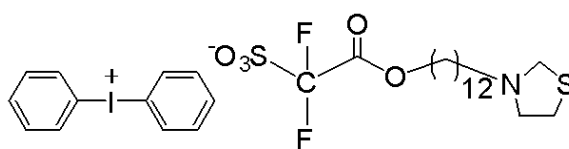
(I-17)



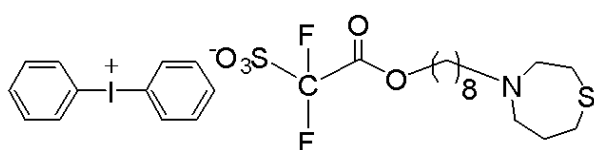
(I-18)



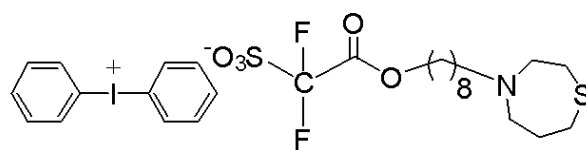
(I-19)



(I-20)

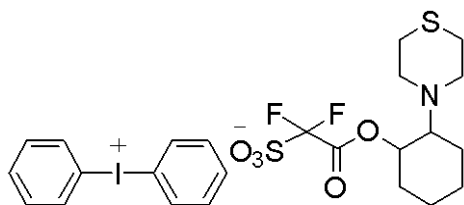


(I-21)

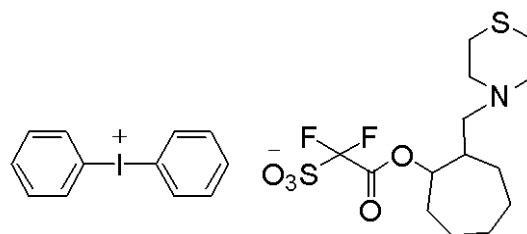


(I-22)

【 0 0 6 1 】

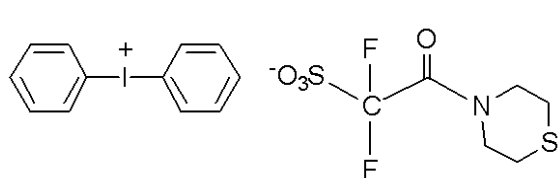


(I-23)

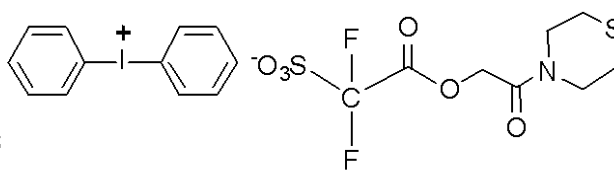


(I-24)

【 0 0 6 2 】



(I-109)



(I-110)

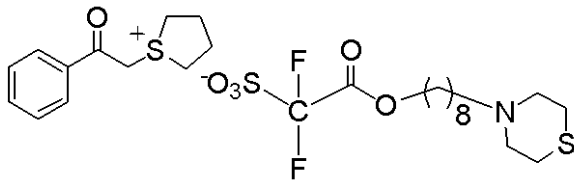
【 0 0 6 3 】

10

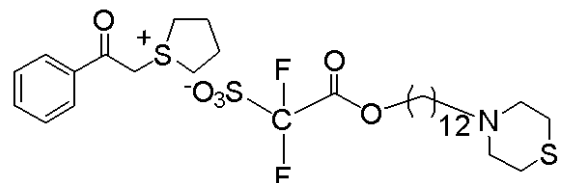
20

30

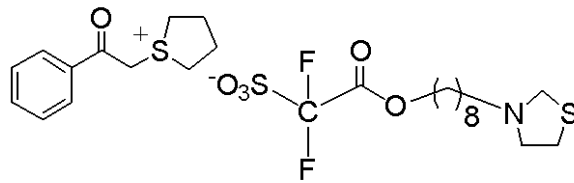
40



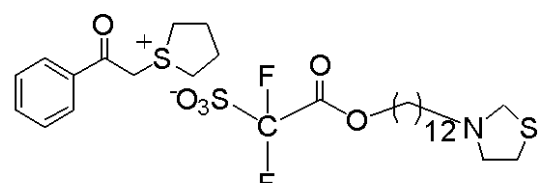
(I-25)



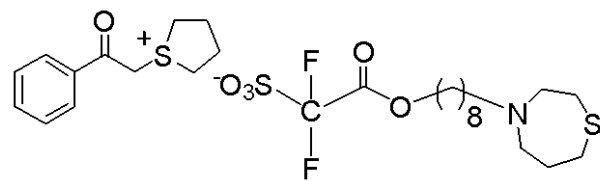
(I-26)



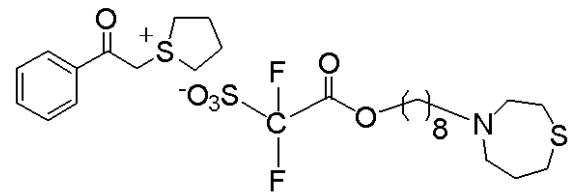
(I-27)



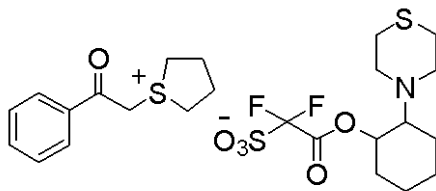
(I-28)



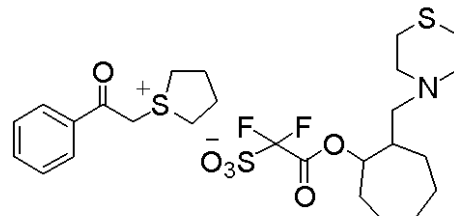
(I-29)



(I-30)

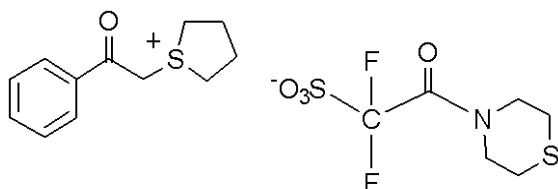


(I-31)

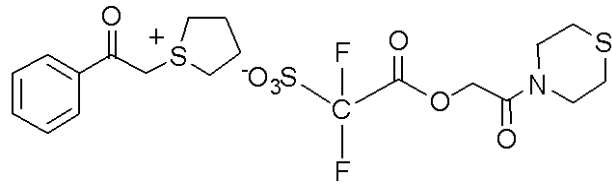


(I-32)

【 0 0 6 4 】



(I-111)



(I-112)

【 0 0 6 5 】

塩 (I) は、以下の方法 (a) 及び (b) 又はこれに準じた方法によって製造することができる。以下の式においては、符号の定義は上記と同じ意味であり、 W^1 は、式 (W1) ~ 式 (W5) から選ばれる式で表される基を表す。

(a) 例えば、式 (I) で表される化合物において、 L^1 が、 $-CO-O-(CH_2)_8-$ である式 (I1) で表される化合物は、式 (I1-a) で表される化合物と式 (I1-b) で表される塩とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。

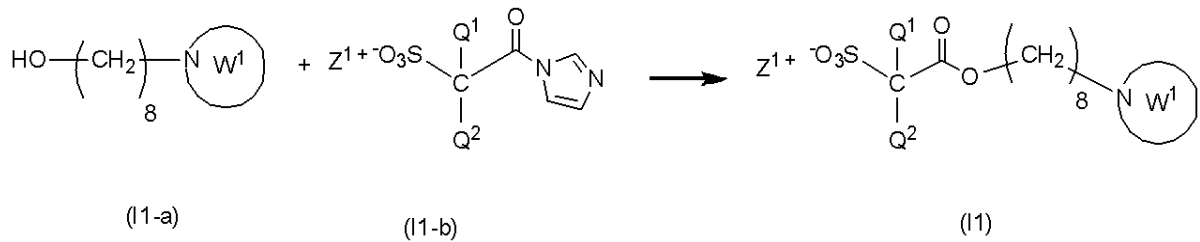
溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

10

20

30

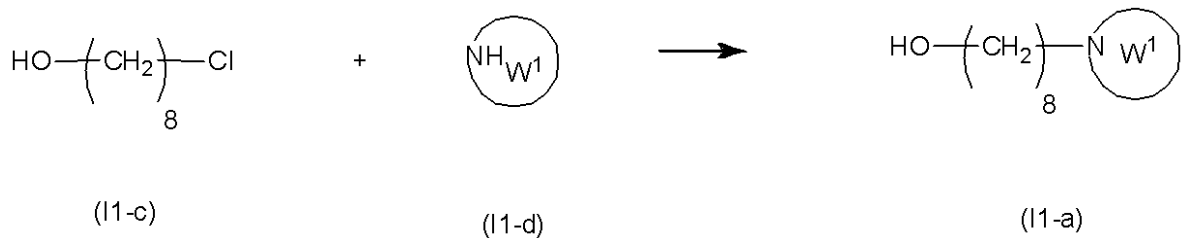
40



【0066】

式(I1-a)で表される化合物は、式(I1-c)で表される化合物と式(I1-d)で表される化合物とを、塩基存在下、溶剤中で反応させることにより得ることができる。塩基としては、N-メチルピロリジン等が挙げられる。溶媒としては、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

10



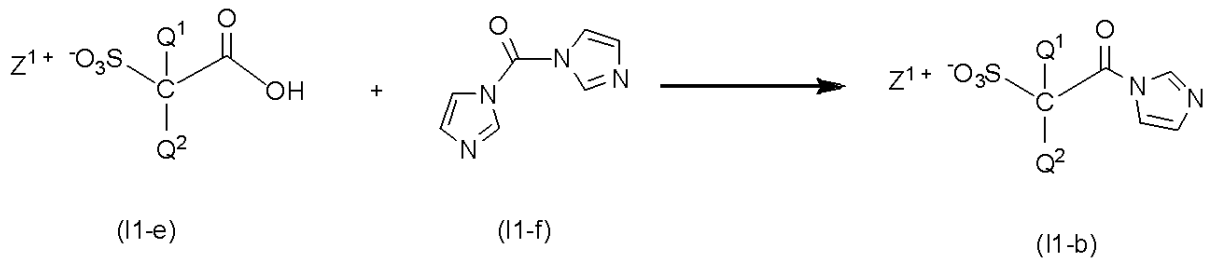
式(I1-d)で表される化合物としては、チオモルホリン等が挙げられる。

20

【0067】

式(I1-b)で表される化合物は、式(I1-e)で表される塩と式(I1-f)で表される化合物とを、溶剤中で反応させることにより得ることができる。

溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。



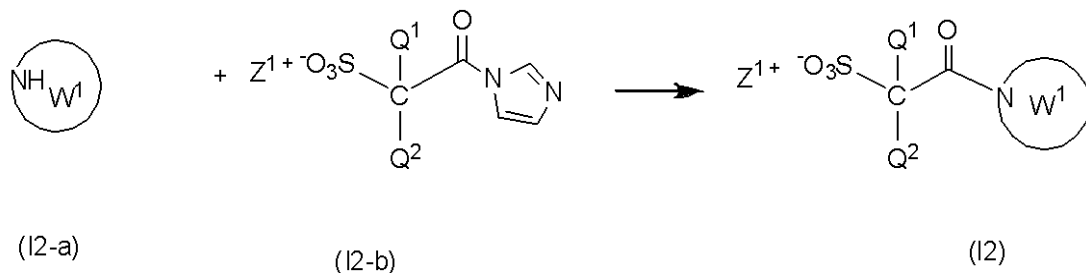
30

式(I1-e)で表される塩は、例えば、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成することができる。

【0068】

(b) 例えば、式(I)で表される化合物において、L¹が、-CO-である式(I2)で表される化合物は、式(I2-a)で表される化合物と式(I2-b)で表される塩とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。

溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。



40

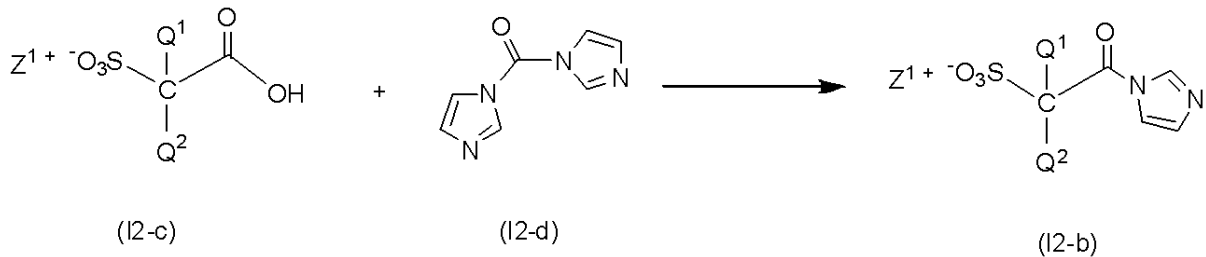
式(I2-a)で表される化合物としては、チオモルホリン等が挙げられる。

【0069】

式(I2-b)で表される化合物は、式(I2-c)で表される塩と式(I2-d)で表される化合物とを、溶剤中で反応させることにより得ることができる。

50

溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。



式(12-c)で表される塩は、例えば、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成することができる。

【0070】

<酸発生剤>

本発明の酸発生剤は、式(I)で表される塩を含有する。本発明の酸発生剤は、1種又は2種以上の塩(I)を含んでもよい。

また、本発明の酸発生剤は、さらに、塩(I)以外の公知の塩(例えば、塩(I)に含まれる有機対イオン及び公知のアニオン(塩(I)に含まれるスルホン酸アニオン以外のアニオン)からなる塩並びに塩(I)に含まれるスルホン酸アニオン及び公知のカチオン(塩(I)に含まれる有機対イオン以外のカチオン)からなる塩等)を含んでもよい。以下、塩(I)以外の酸発生剤を「酸発生剤(B)」という場合がある。酸発生剤(B)は、単独でも複数種を同時に用いてもよい。

【0071】

酸発生剤(B)は、非イオン系とイオン系とに分類されるが、本発明においてはいずれをも用いることができる。

非イオン系酸発生剤としては、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類(例えば2-ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N-スルホニルオキシイミド、N-スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノン4-スルホネート)、スルホン類(例えば、ジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン)等が挙げられる。

イオン系酸発生剤としては、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)等が挙げられる。

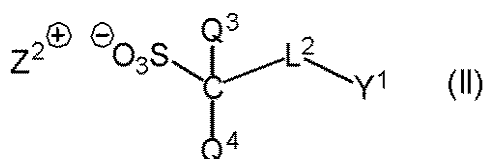
オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

【0072】

酸発生剤(B)としては、例えば特開昭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、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。

【0073】

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(II)で表されるスルホン酸塩である。



式(II)中、

Q³及びQ⁴は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表す。

10

20

30

40

50

L^2 は、2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

Y^1 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基を表し、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 $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

Z^{2+} は、有機対イオンを表す。

【0074】

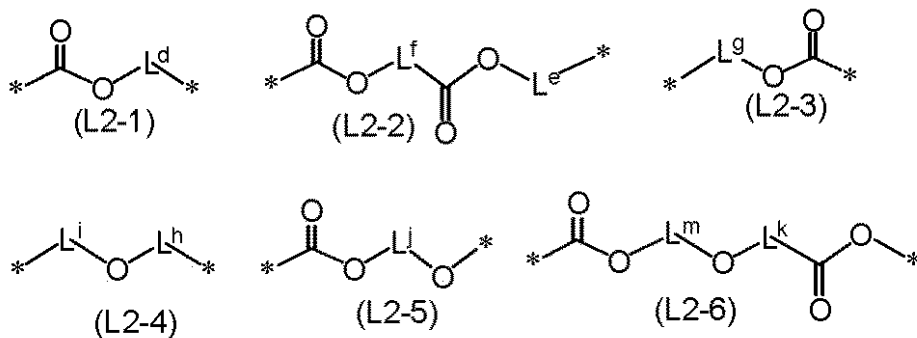
Q^3 及び Q^4 としては、 Q^1 及び Q^2 と同じものが挙げられる。

L^2 の 2 価の飽和炭化水素基は、 L^1 の 2 価の飽和炭化水素基と同じものが挙げられる

10

L^2 の 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、式 (L2-1) ~ 式 (L2-6) が挙げられる。式 (L2-1) ~ 式 (L2-6) は、その左右を式 (II) に合わせて記載しており、左側で $C(Q^3)$ (Q^4) - と結合し、右側で $-Y^1$ と結合する。以下の式 (L2-1) ~ 式 (L2-6) の具体例も同様である。

【0075】



20

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

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

L^f は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し、 L^e 及び L^f の炭素数上限は 13 以下である。

30

L^g は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^h 及び L^i は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し、 $L^h + L^i$ の炭素数上限は 16 以下である。

L^j は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^k 及び L^m は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し、 $L^k + L^m$ の炭素数上限は 12 以下である。

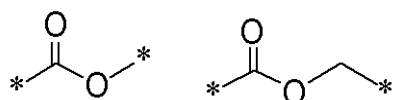
ここでの飽和炭化水素基としては、直鎖及び分岐のアルカンジイル基が好ましいが、直鎖、分岐、環状の 2 価の飽和炭化水素基が混在していてもよい。

なかでも、 L^2 は、好ましくは式 (L2-1) ~ 式 (L2-4) のいずれか、より好ましくは式 (L2-1) 又は式 (L2-2)、さらに好ましくは式 (L2-1) で表される 2 価の基であり、特に、 L^d が単結合、 $-CH_2-$ である式 (L2-1) で表される 2 価の基が好ましい。

40

【0076】

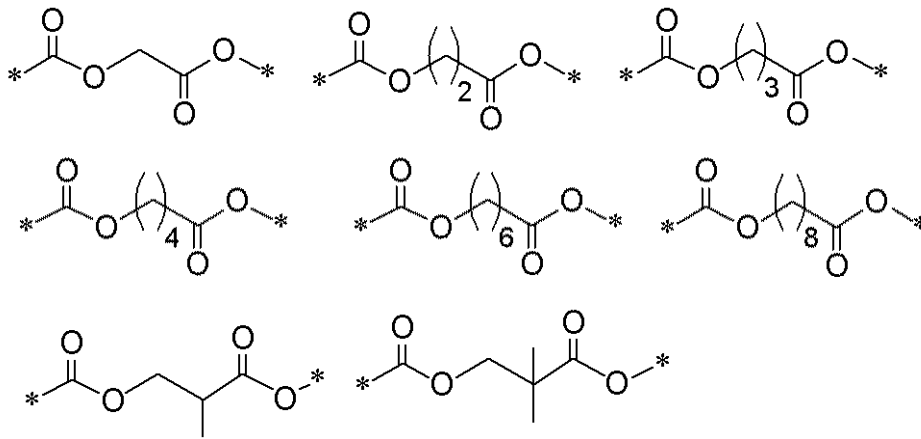
式 (L2-1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0077】

式 (L2-2) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

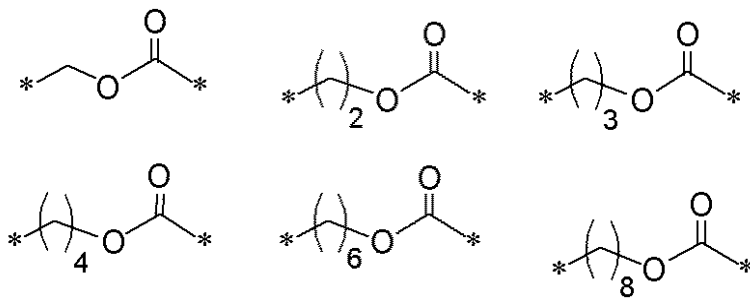
50



10

【0078】

式(L2-3)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

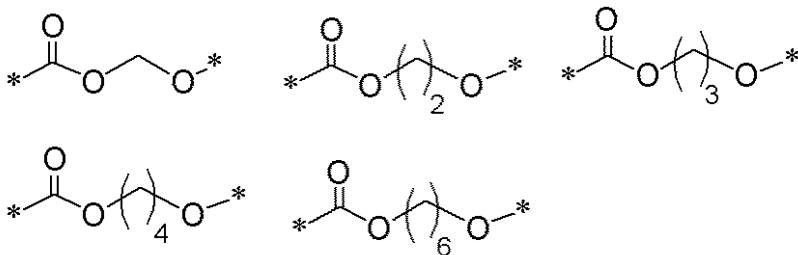
【0079】

式(L2-4)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0080】

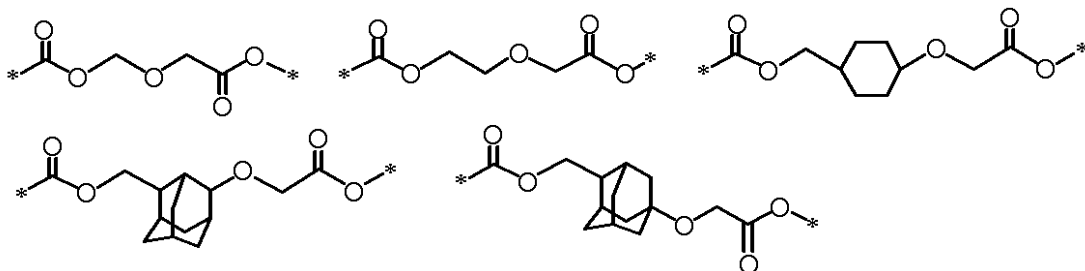
式(L2-5)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0081】

式(L2-6)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【0082】

L²の2価の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基又はグリシジルオキシ基などが挙げられる。

【0083】

50

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

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アル基等が挙げられる。

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

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

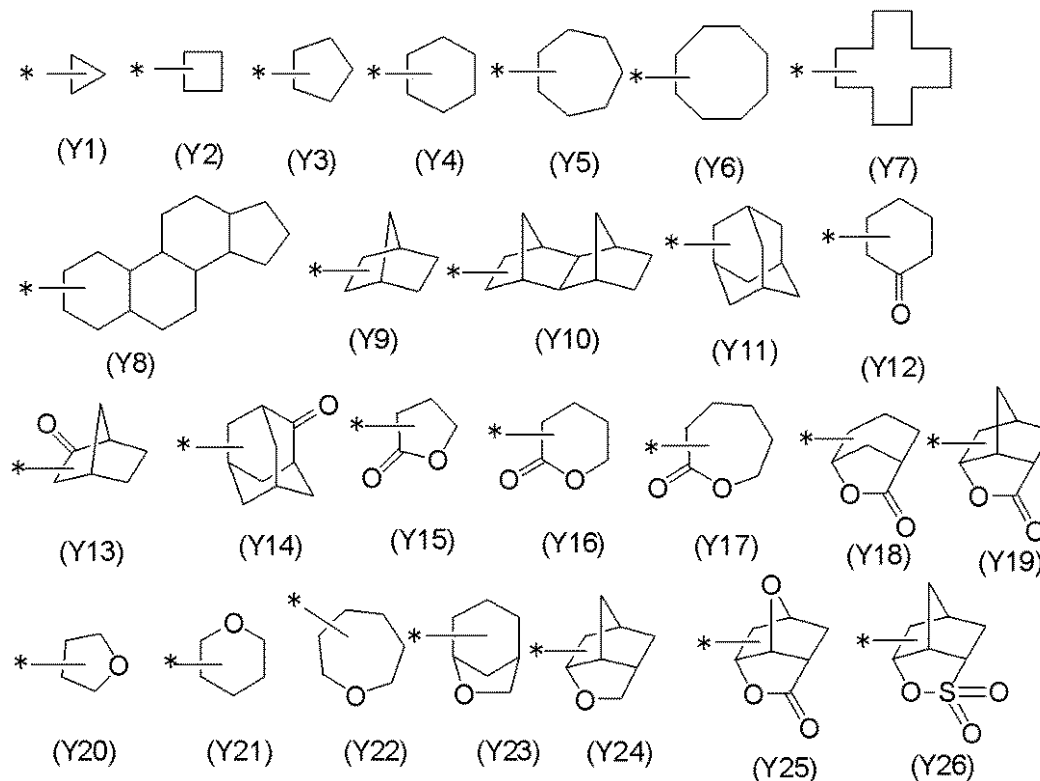
【0084】

Y¹の脂肪族炭化水素基としては、上述したアルキル基と同じものが挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、以下の式(Y1)~式(Y11)でそれぞれで表される基が挙げられる。

【0085】

Y¹の脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基を構成する-CH₂-が-O-、-SO₂-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、上述したアルキル基に含まれる-CH₂-が-O-又は-CO-に置き換わった基、エーテル結合又は環状エーテル基(-CH₂-が-O-で置き換わった基)、オキソ基を有する脂環式炭化水素基(-CH₂-が-CO-で置き換わった基)、スルトン環基(隣り合う2つの-CH₂-が、それぞれ、-O-又は-SO₂-で置き換わった基)又はラクトン環基(隣り合う2つの-CH₂-が、それぞれ、-O-又は-CO-で置き換わった基)等、特に、式(Y12)~式(Y26)で表される基が挙げられる。



【0086】

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

【0087】

Y¹における脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基の置換基としては、ハロゲン原子(但し、フッ素原子を除く)、ヒドロキシ基、オキソ基、炭素数1~12の脂肪族炭化水

10

20

30

40

50

素基、ヒドロキシ基含有炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_m-O-CO-R^a$ 基 (式中、 R^a は、炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。m は、0 ~ 4 の整数を表す) などが挙げられる。なお、これら Y^1 の置換基である脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子 (但し、フッ素原子を除く)、ヒドロキシ基、オキシ基、グリシジルオキシ基、シアノ基、カルボキシル基等が挙げられる。

10

【0088】

ハロゲン原子、芳香族炭化水素基、アラルキル基、アシル基は、上記と同じものが挙げられる。

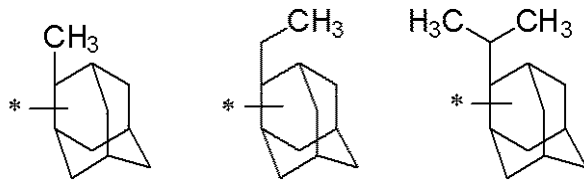
ヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

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

【0089】

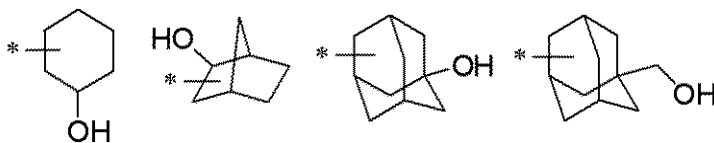
脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 としては、例えば以下のものが挙げられる。

20



【0090】

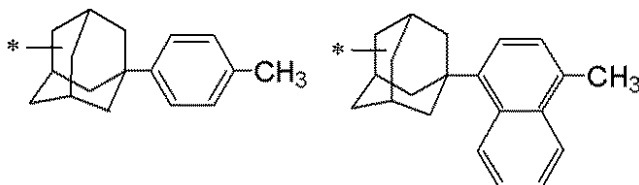
ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0091】

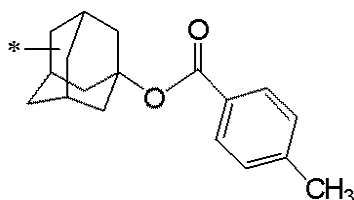
芳香族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

【0092】

$-(CH_2)_m-O-CO-R^a$ 基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 としては、例えば以下のものが挙げられる。



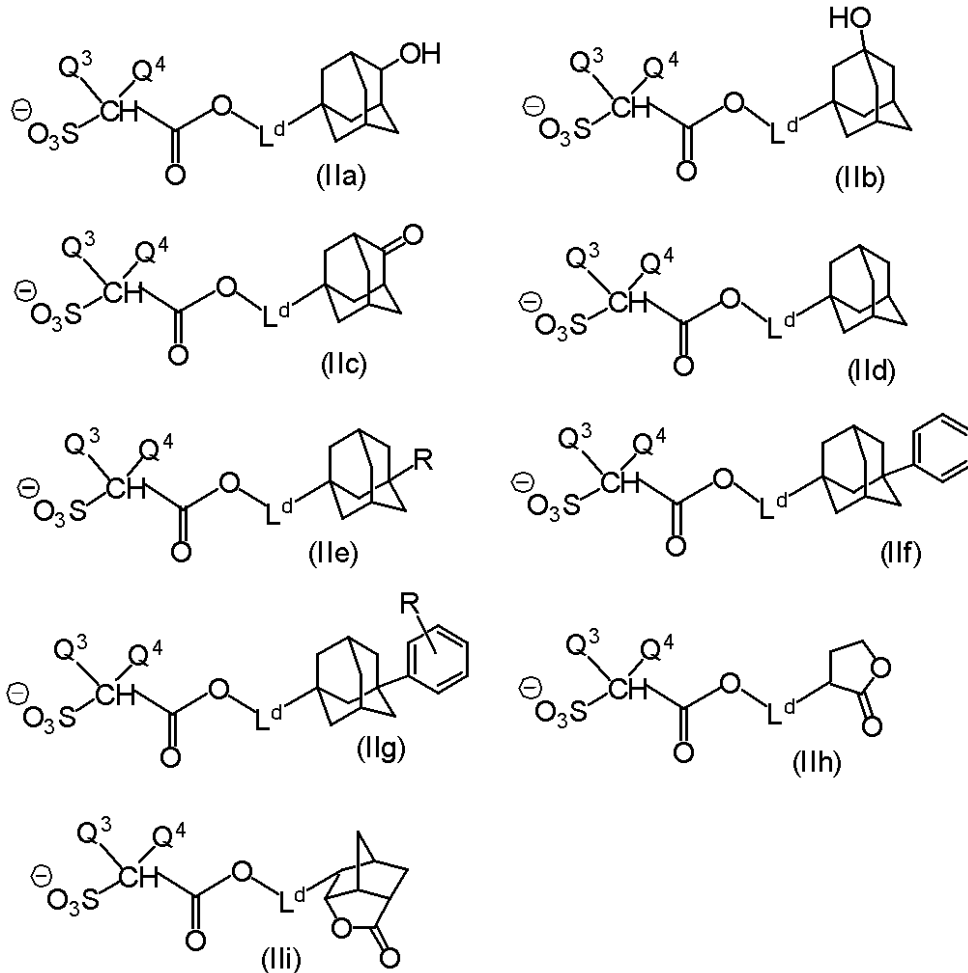
50

【 0 0 9 3 】

Y¹ は、好ましくは置換基（例えば、オキソ基、ヒドロキシ基等）を有していてもよいアダマンチル基であり、より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。

【 0 0 9 4 】

式（I I）で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、例えば、置換基 L² が式（L 2 - 1）である以下の式（I I a）～式（I I i）で表されるアニオンが挙げられる。以下の式においては、符号の定義は上記と同じ意味であり、置換基 R は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基（好ましくは、メチル基）を表す。



10

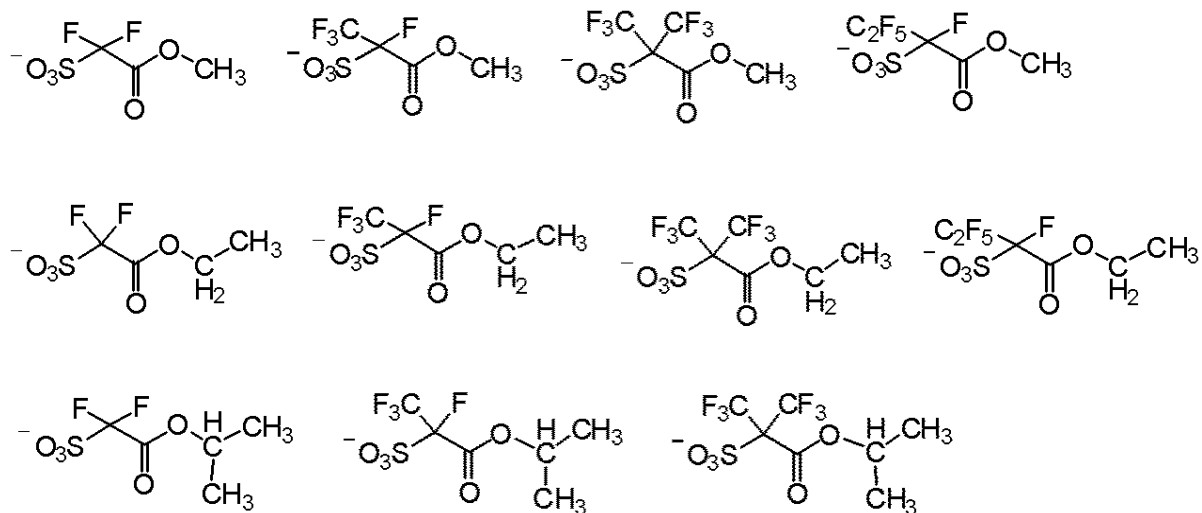
20

30

【 0 0 9 5 】

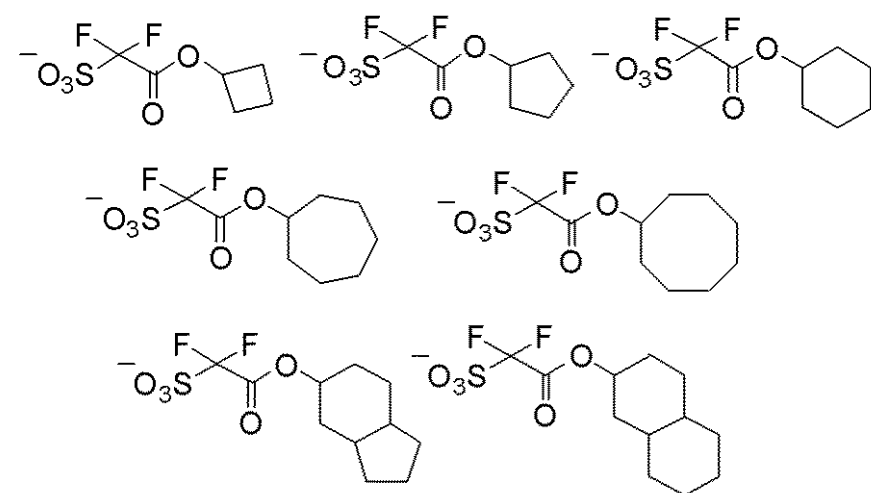
脂肪族炭化水素基又は無置換の脂環式炭化水素基である Y¹ と式（L 2 - 1）で表される 2 価の基を含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y¹ と式（L 2 - 1）で表される 2 価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

40

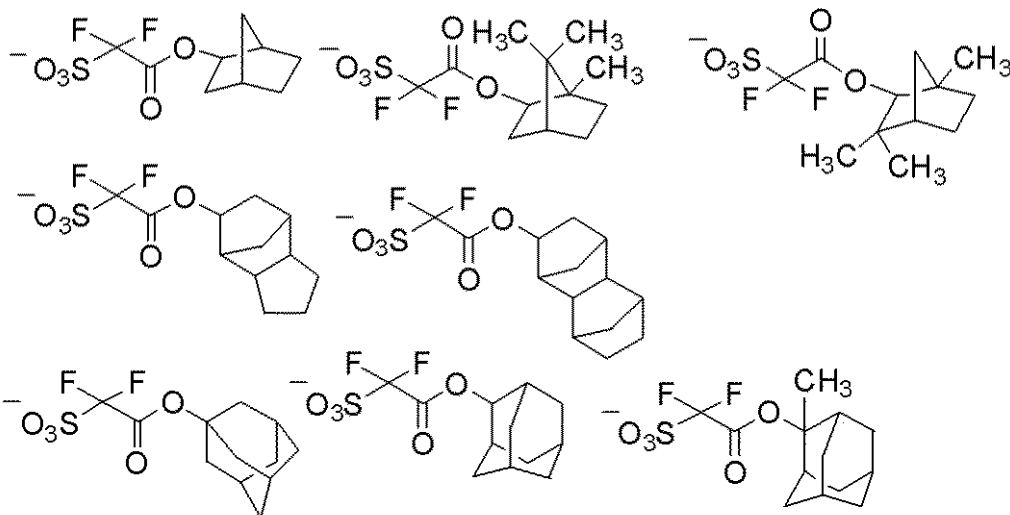


10

[0 0 9 6]

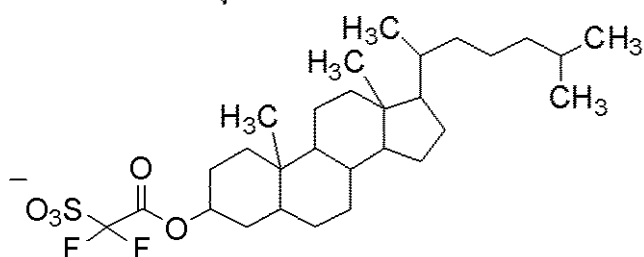


20



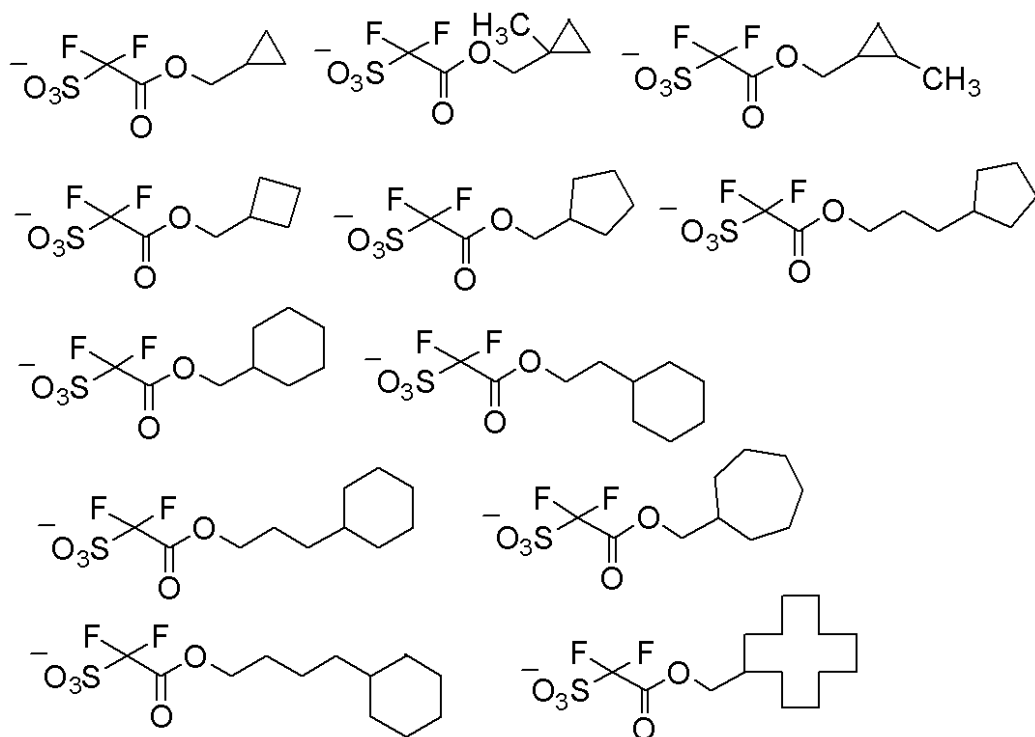
30

40

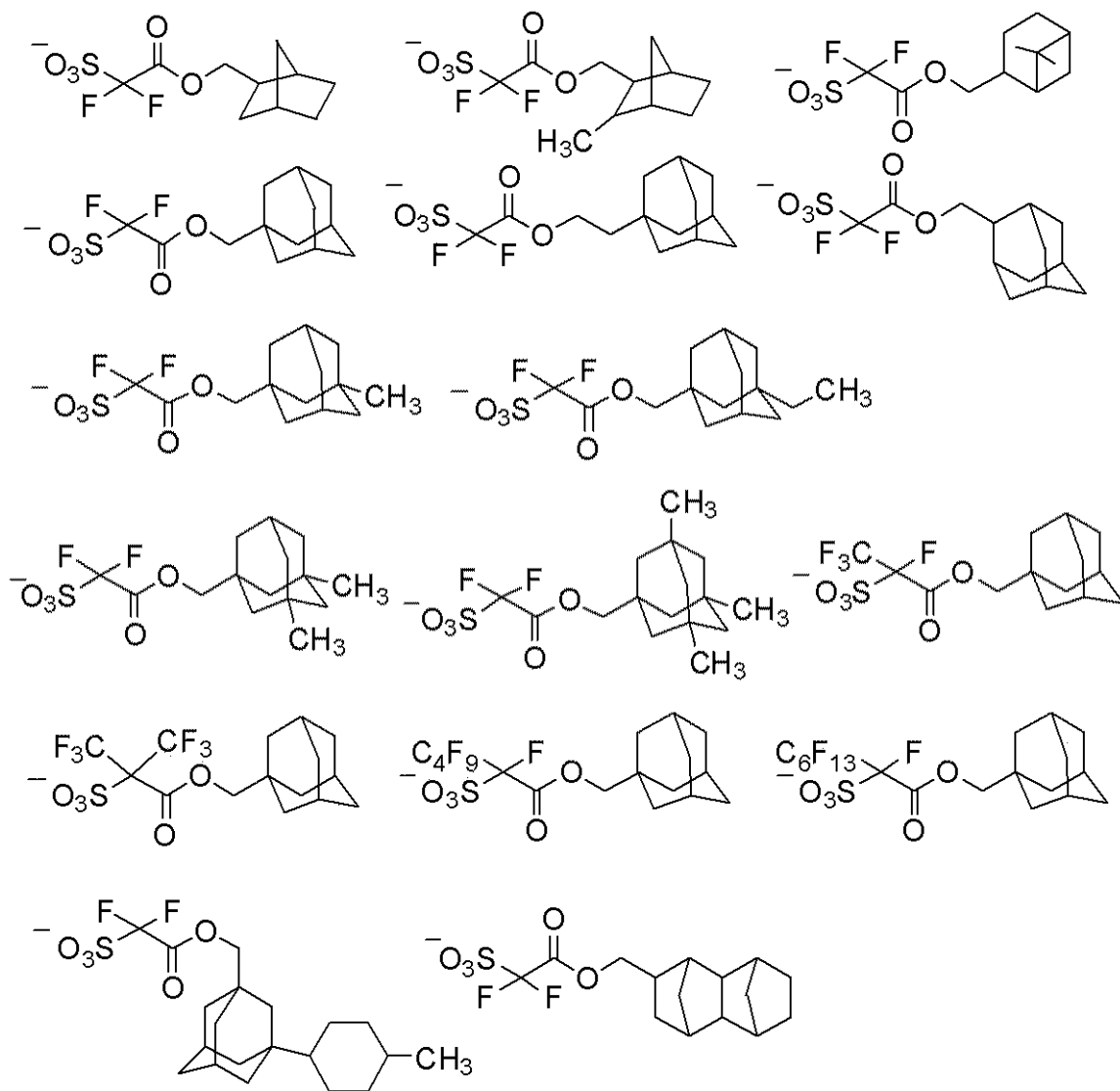


[0 0 9 7]

50



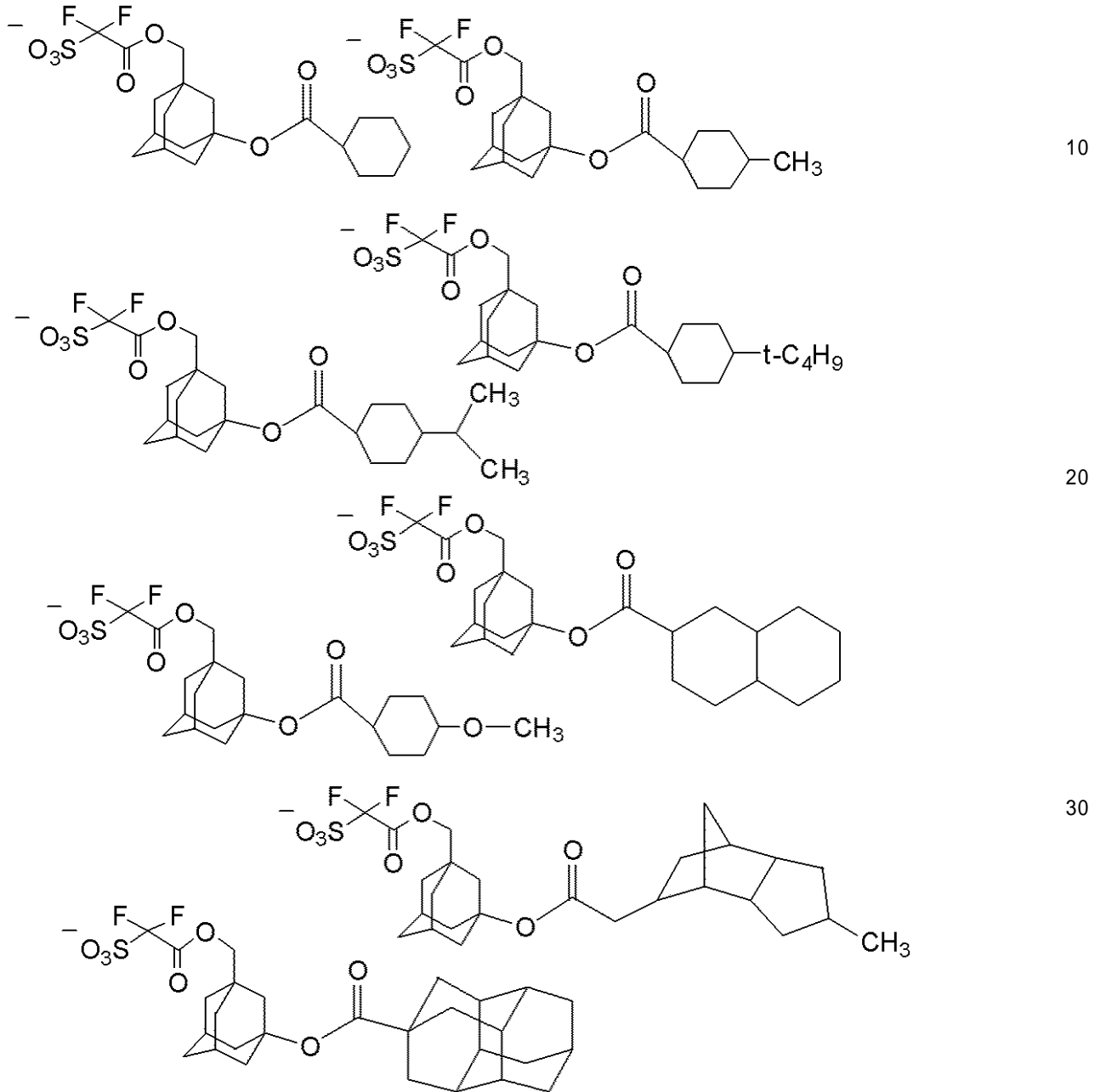
【 0 0 9 8 】



【0099】

- (CH₂)_m - O - CO - R^a基が置換された脂環式炭化水素基であるY¹と式(L2-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

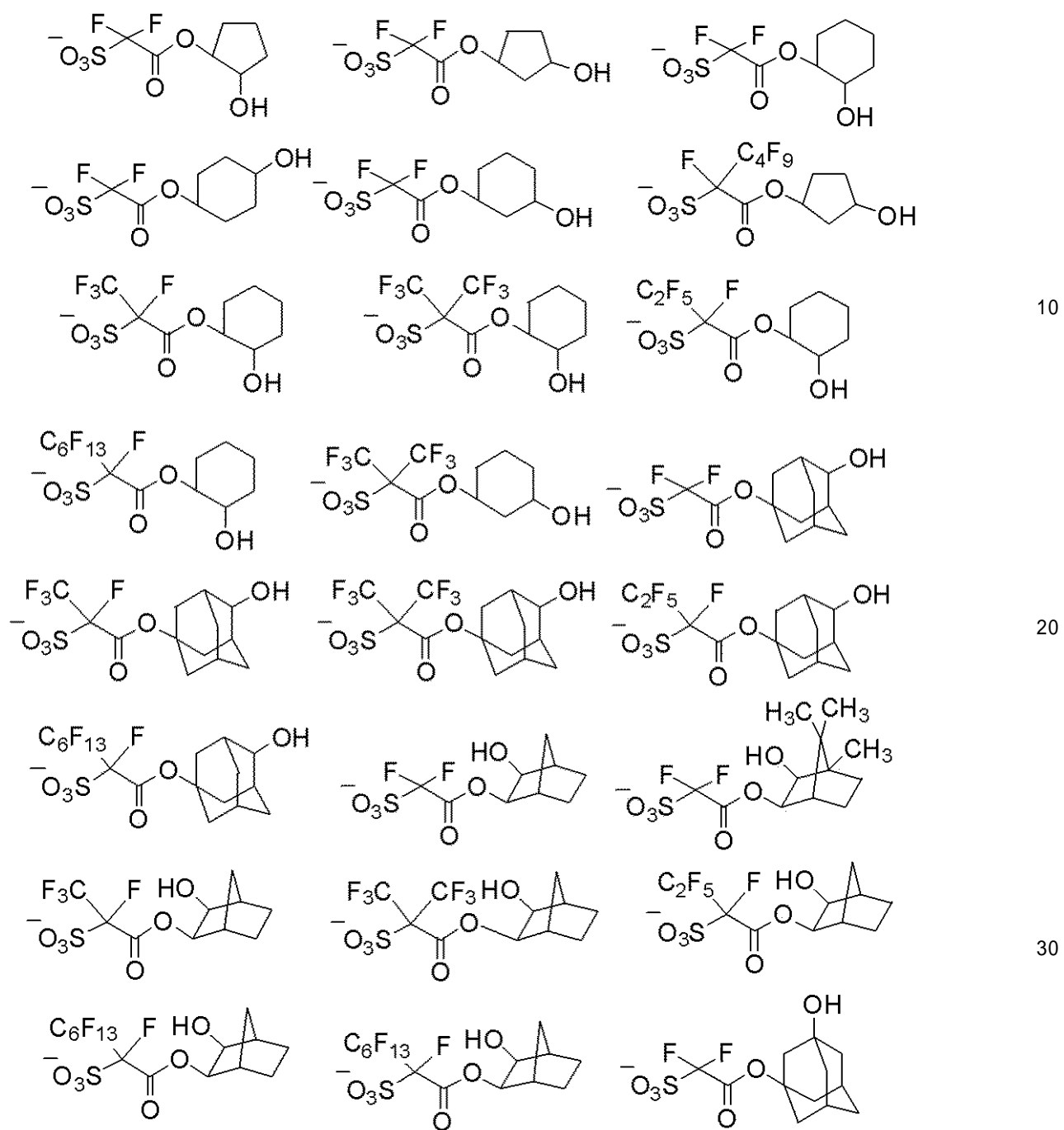
【0100】



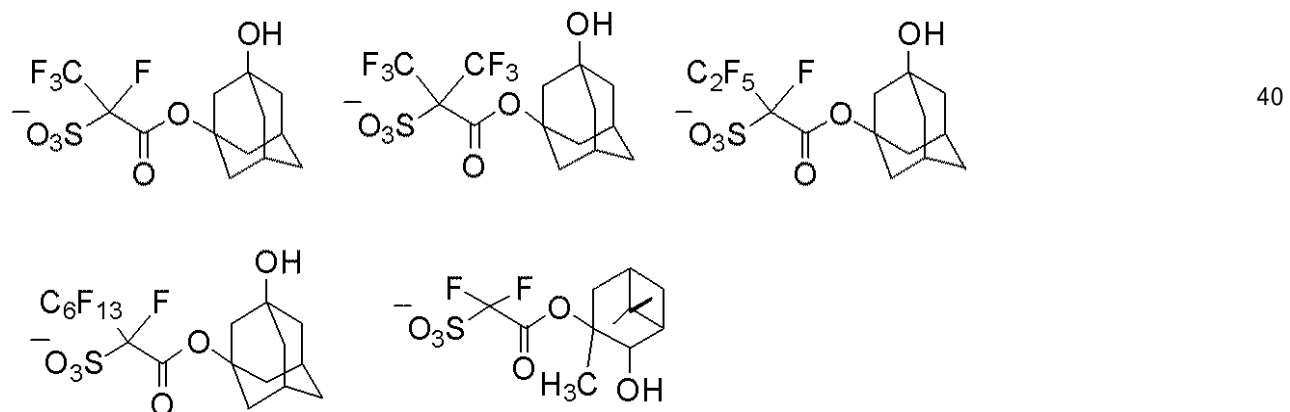
【0101】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基であるY¹と式(L2-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

40



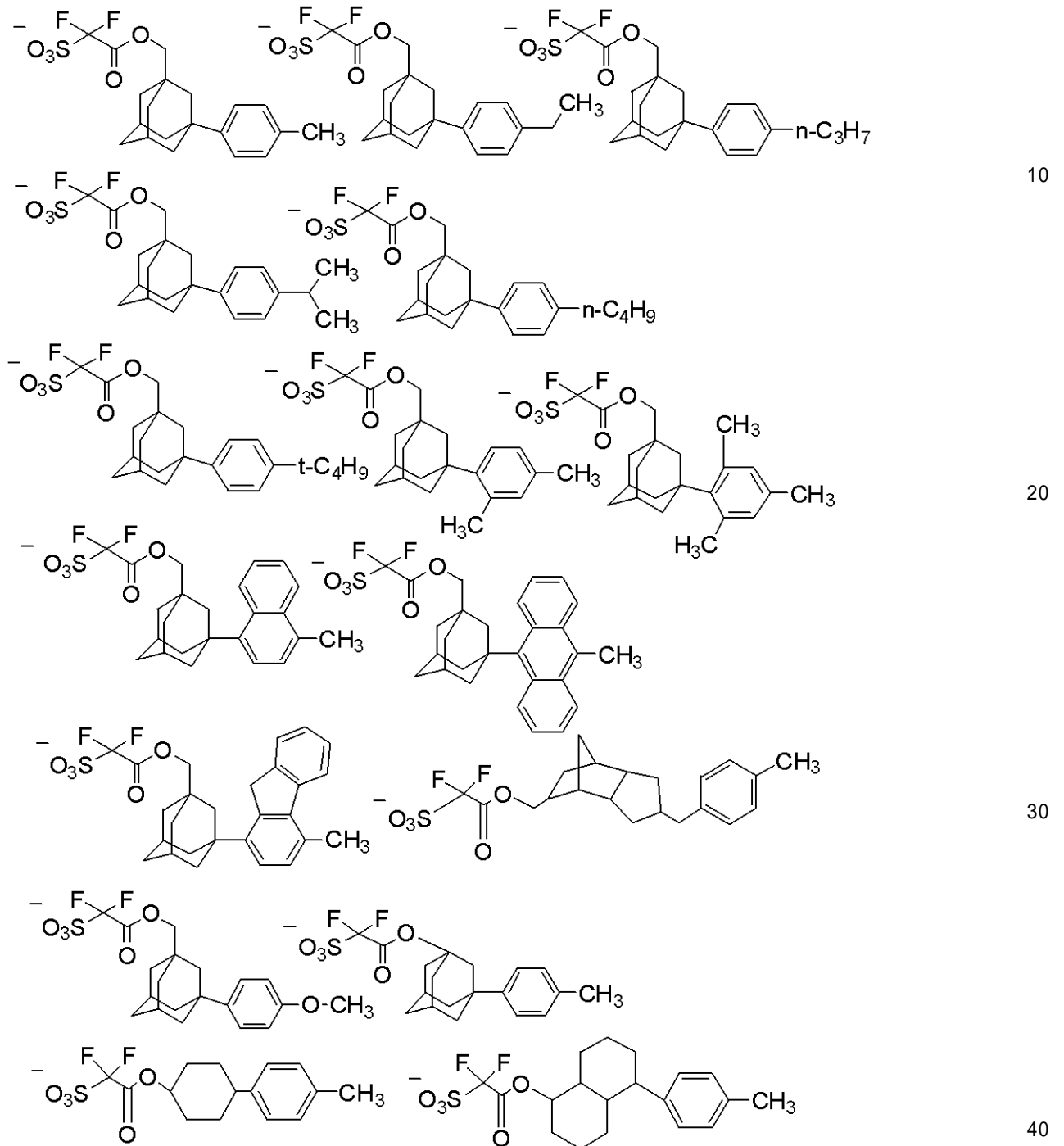
【 0 1 0 2 】



【 0 1 0 3 】

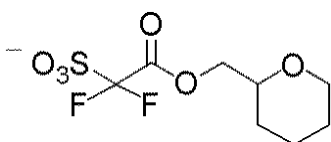
【0105】

芳香族炭化水素基又はアラルキル基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【0106】

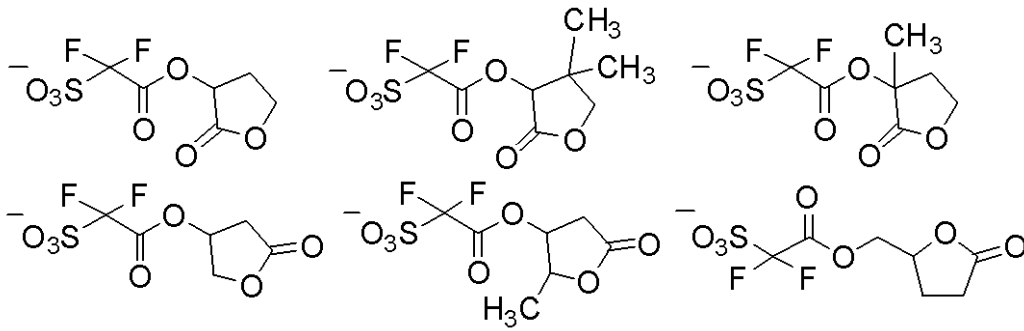
環状エーテルである Y^1 と式(L2-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



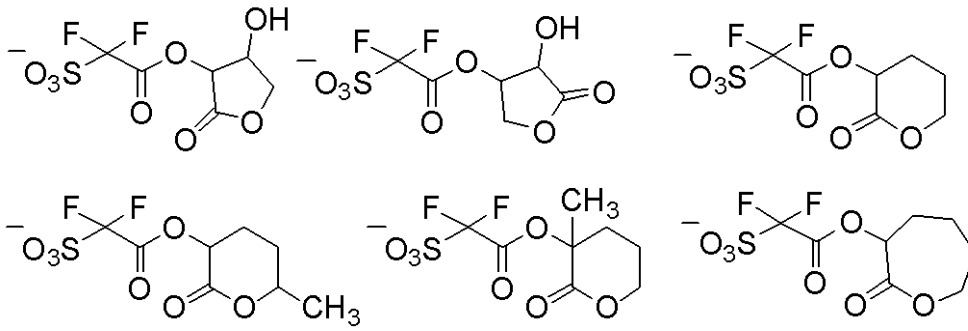
【0107】

ラクトン環である Y^1 と式(L2-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオン

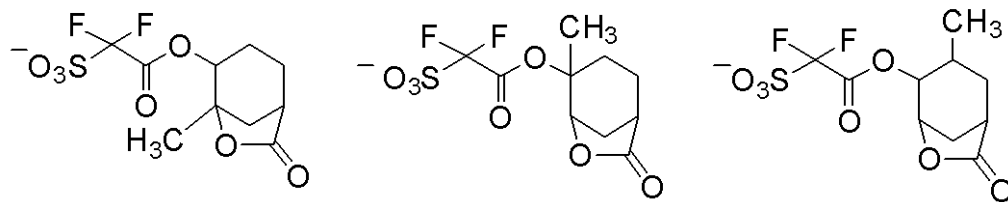
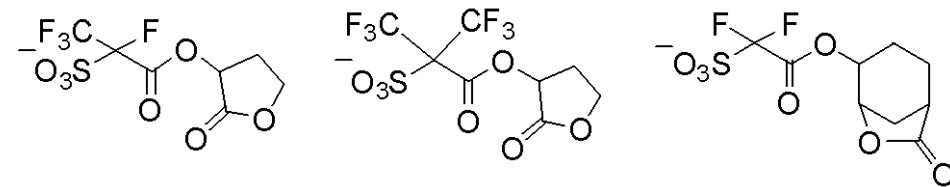
ンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



10

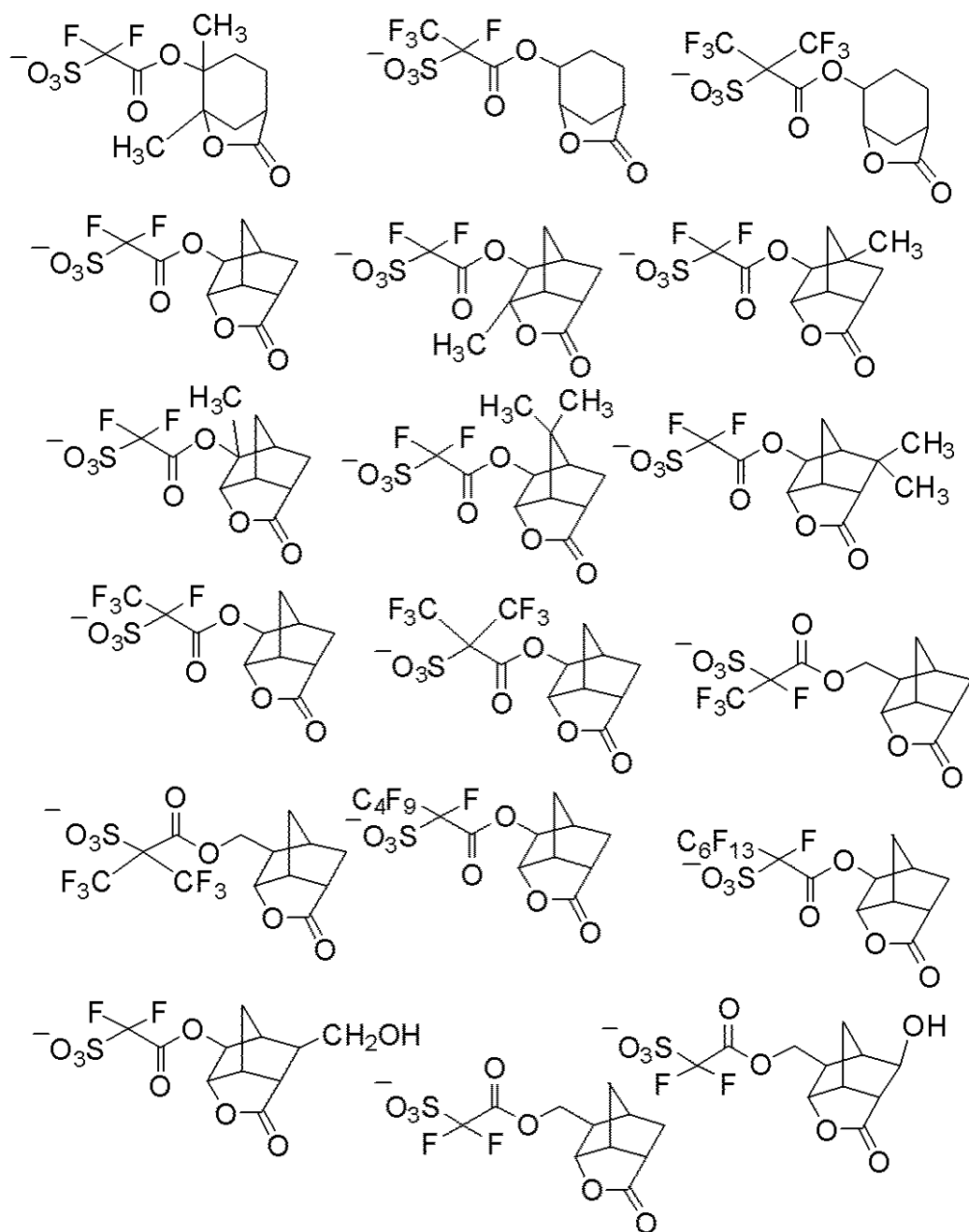


20



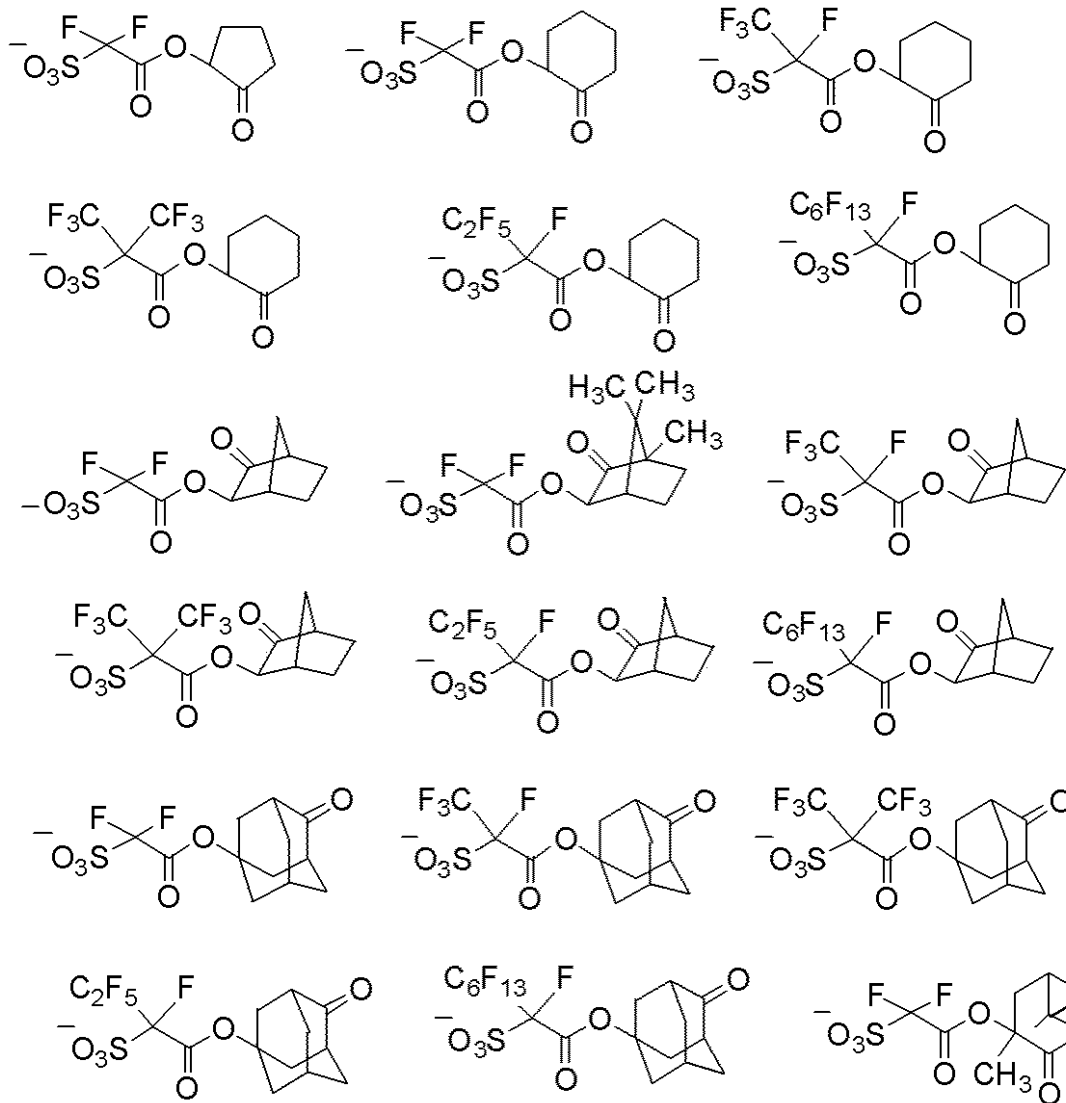
30

【 0 1 0 8 】



【 0 1 0 9 】

オキソ基を有する脂環式炭化水素である Y^1 と式 (L 2 - 1) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



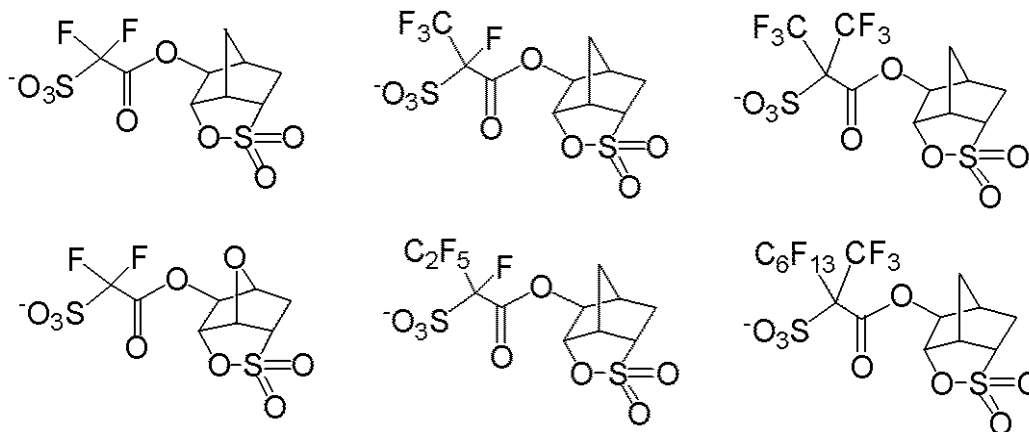
10

20

【0110】

スルオン環である Y^1 と式(L2-1)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

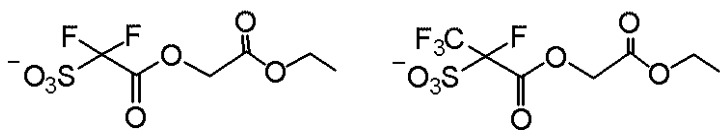
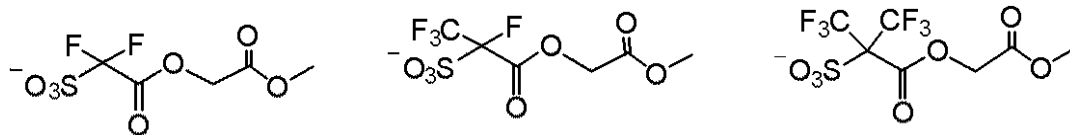
30



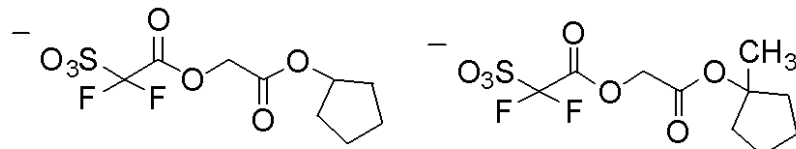
40

【0111】

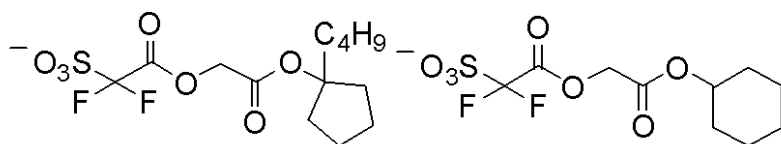
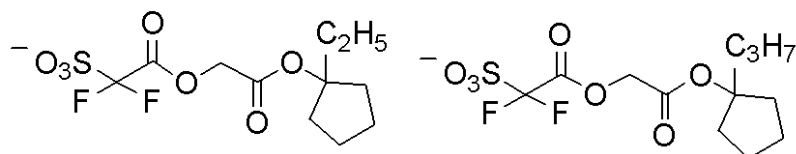
脂肪族炭化水素基又は無置換の脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



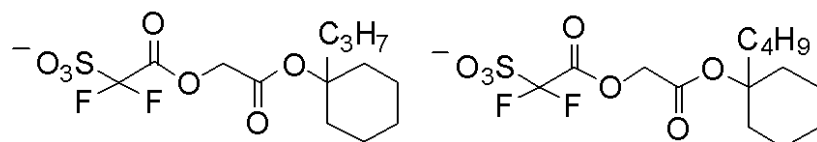
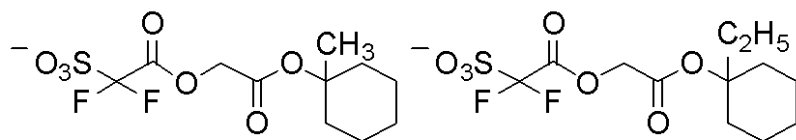
【 0 1 1 2 】



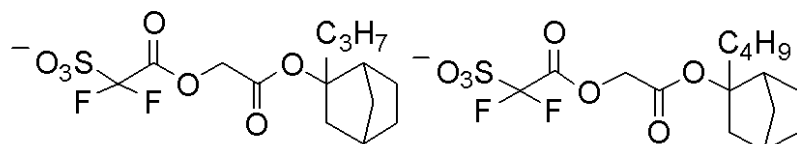
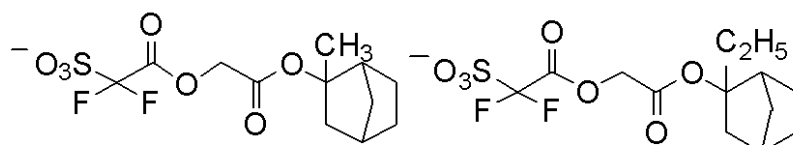
10



20

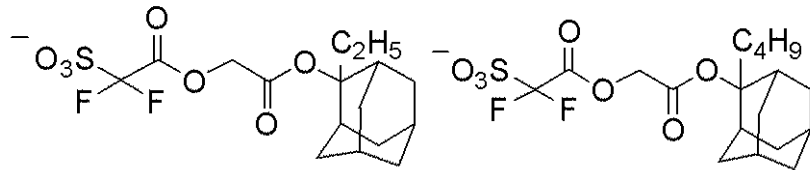
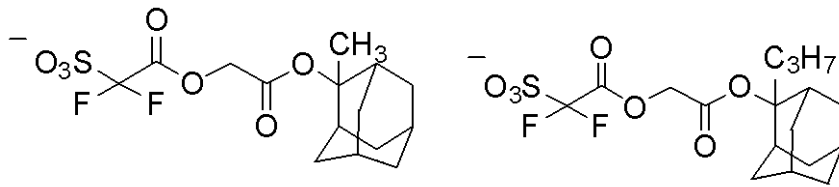


30

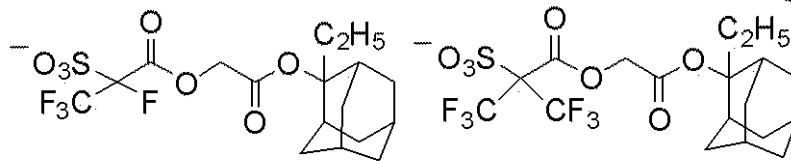
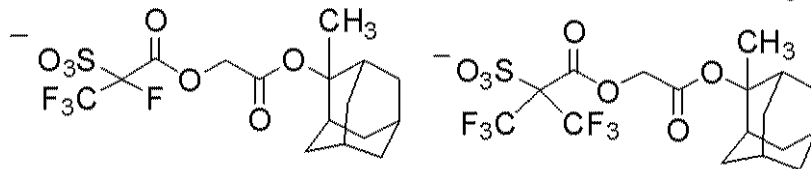
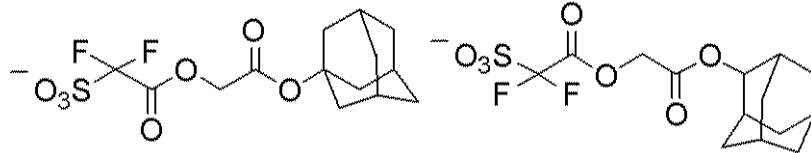


【 0 1 1 3 】

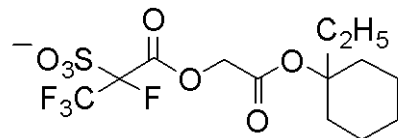
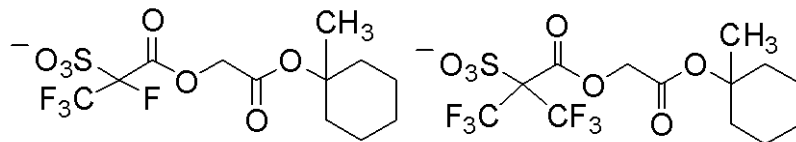
40



10

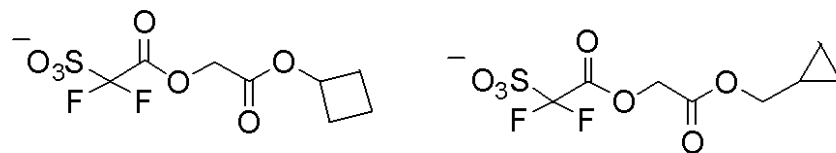
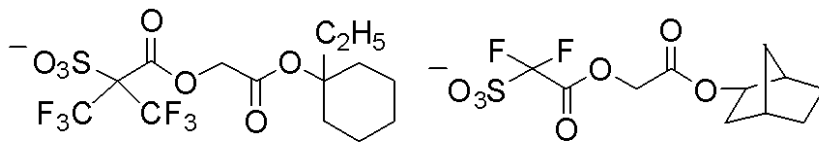


20



30

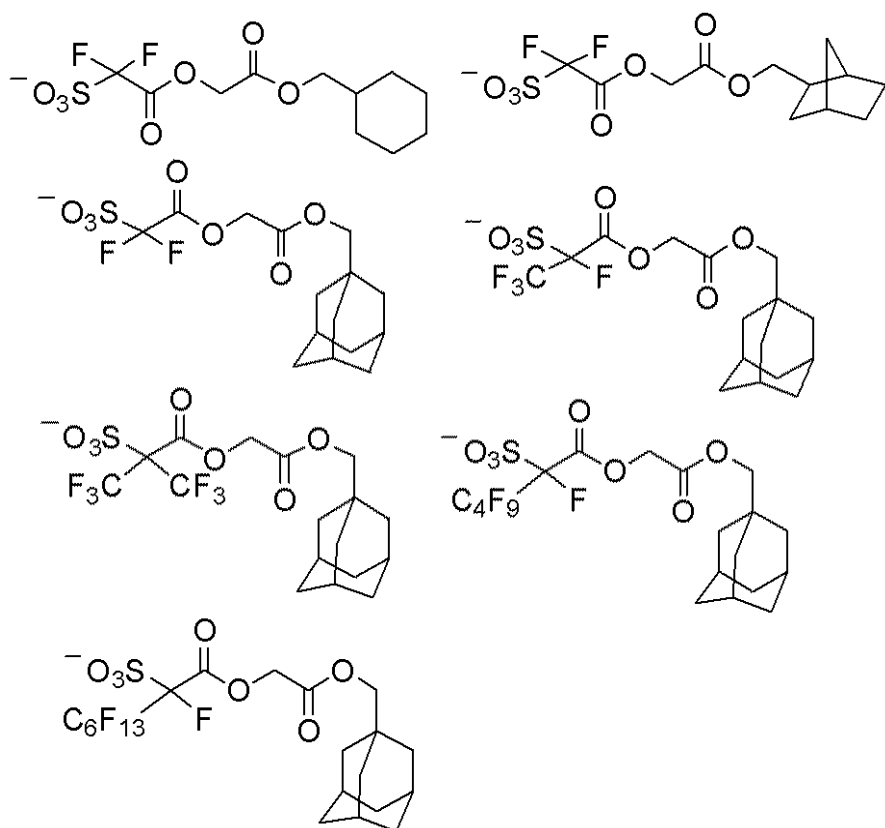
【 0 1 1 4 】



40



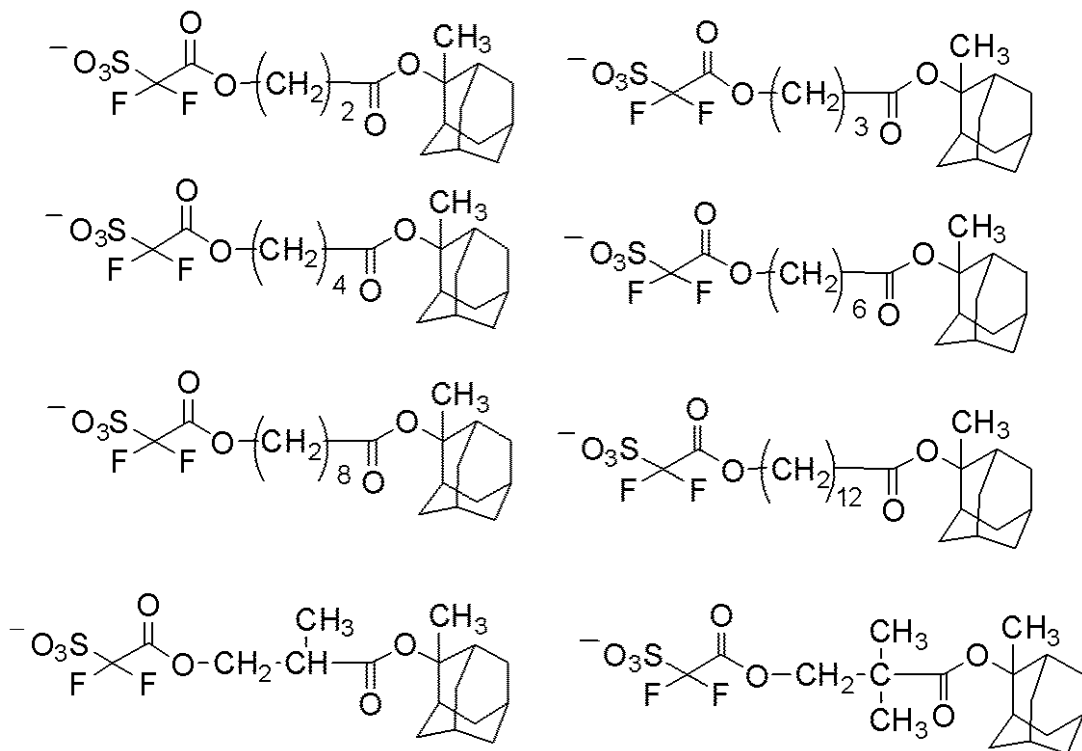
【 0 1 1 5 】



10

20

【 0 1 1 6 】

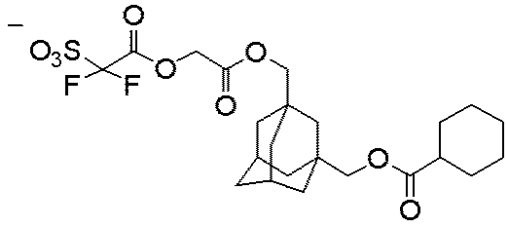


30

40

【 0 1 1 7 】

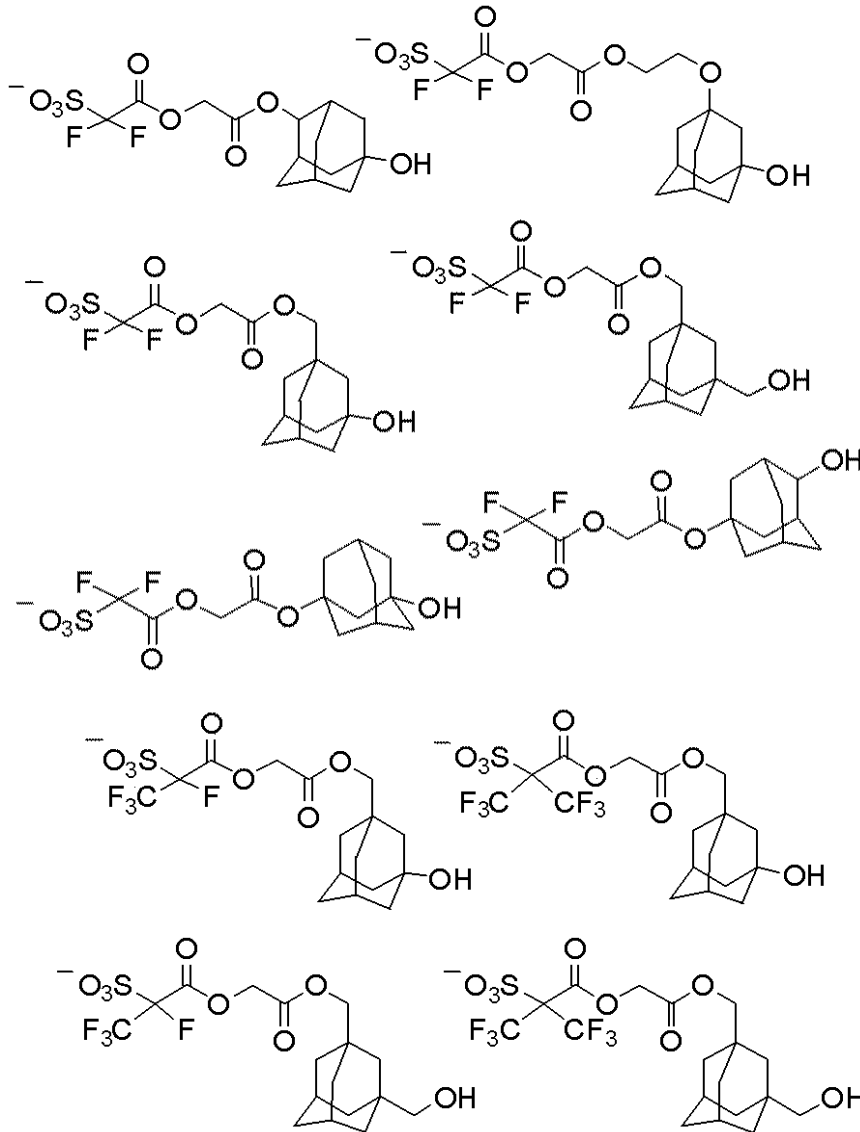
- (CH₂)_m - O - CO - R^a基が置換された脂環式炭化水素基であるY¹と式(L 2 - 2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【0118】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-2)で表される2価の基を含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

10

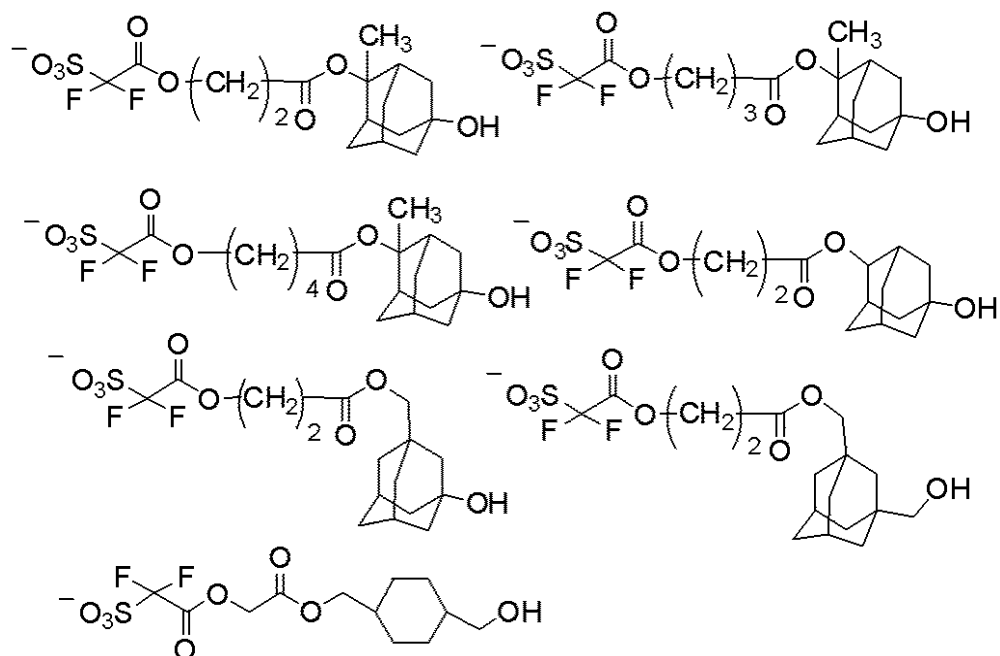


20

30

40

【0119】

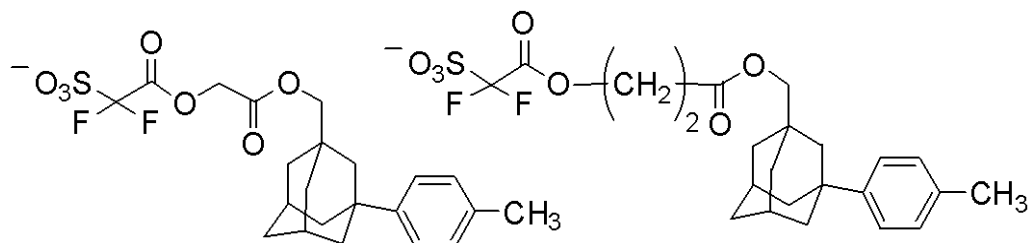


10

【0120】

芳香族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

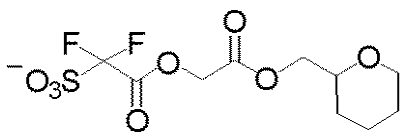
20



【0121】

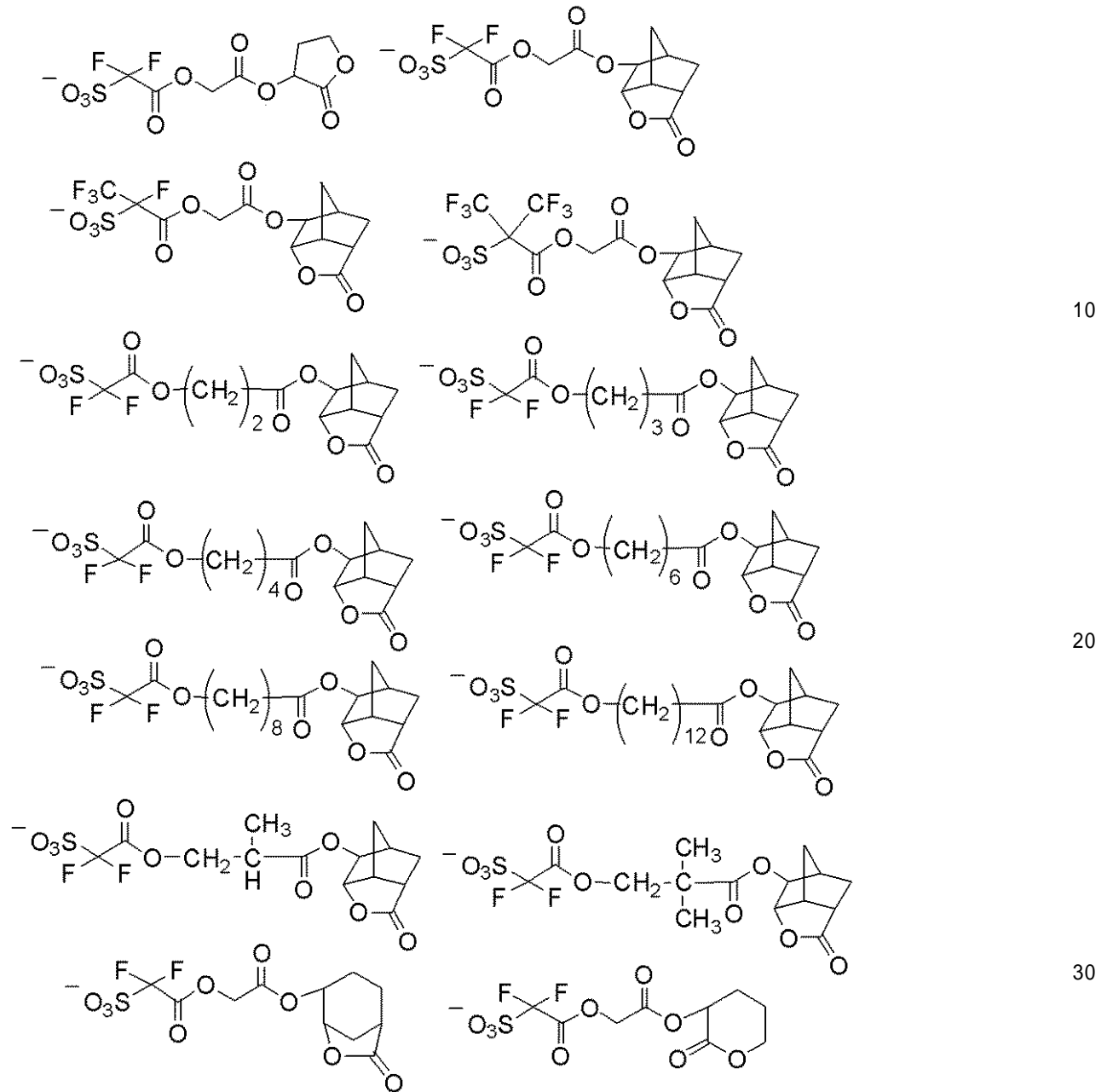
環状エーテルである Y^1 と式(L2-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

30



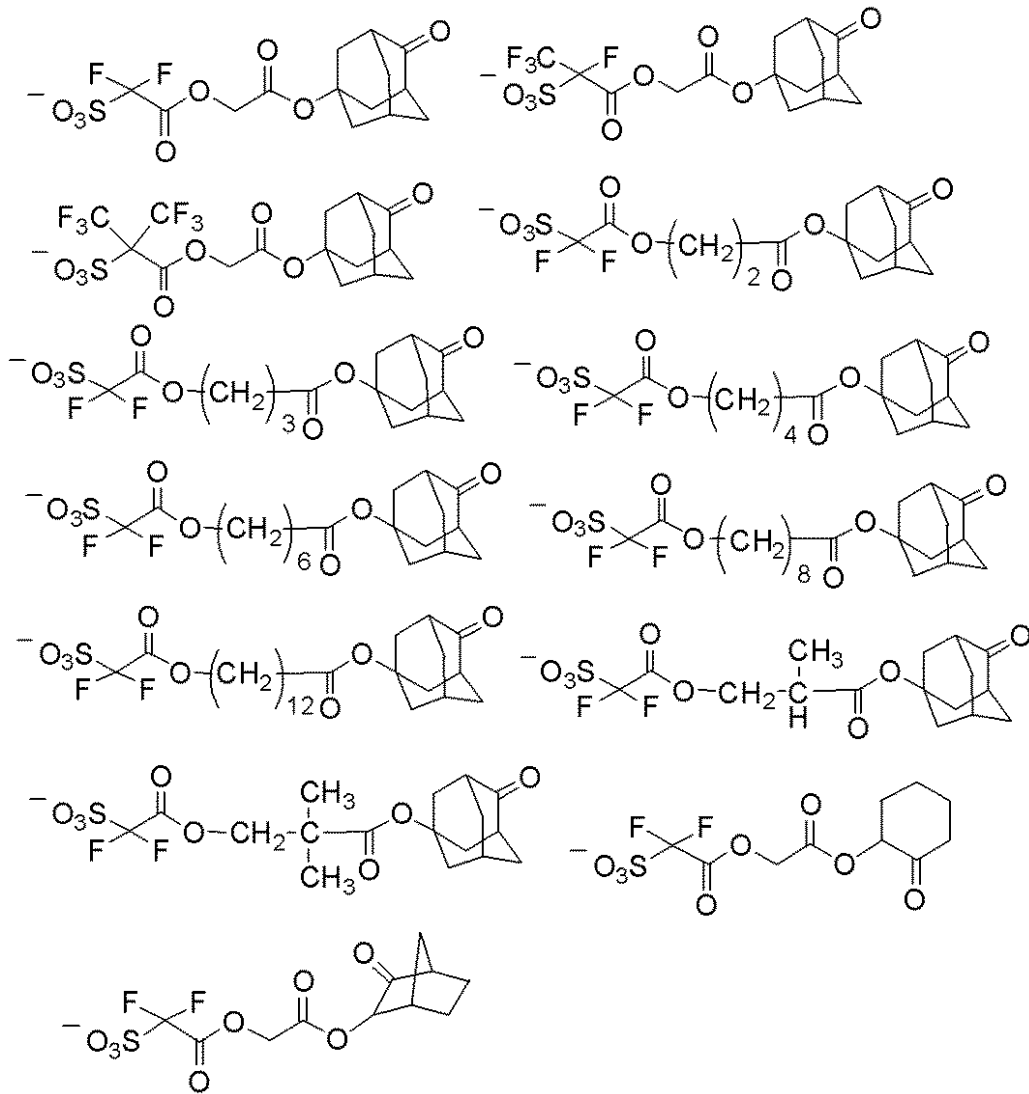
【0122】

ラクトン環である Y^1 と式(L2-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



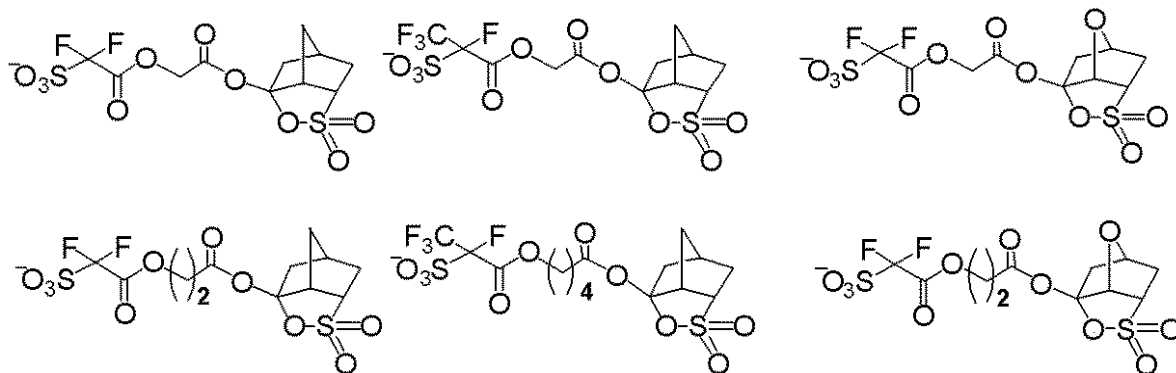
【 0 1 2 3 】

オキソ基を有する Y¹ と式 (L2 - 2) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



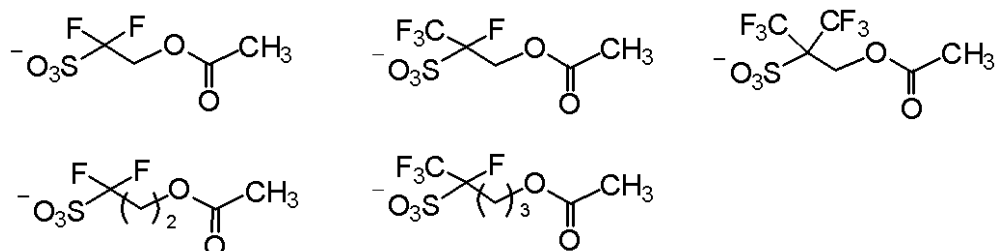
【 0 1 2 4 】

スルオン環である Y^1 と式(L2-2)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

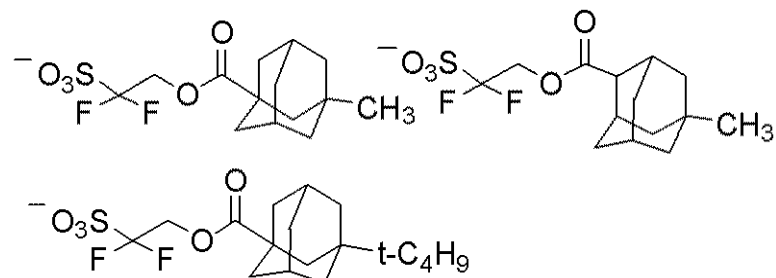


【 0 1 2 5 】

脂肪族炭化水素基又は無置換の脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオン又は脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



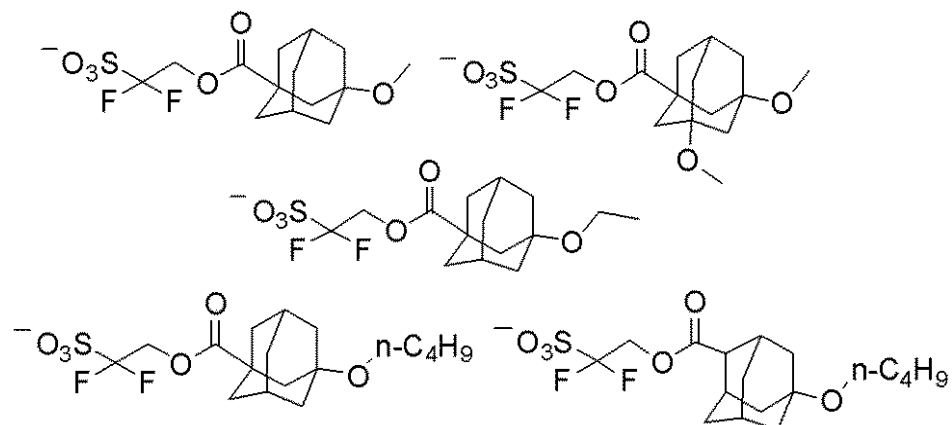
【 0 1 2 6 】



10

【 0 1 2 7 】

アルコキシ基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

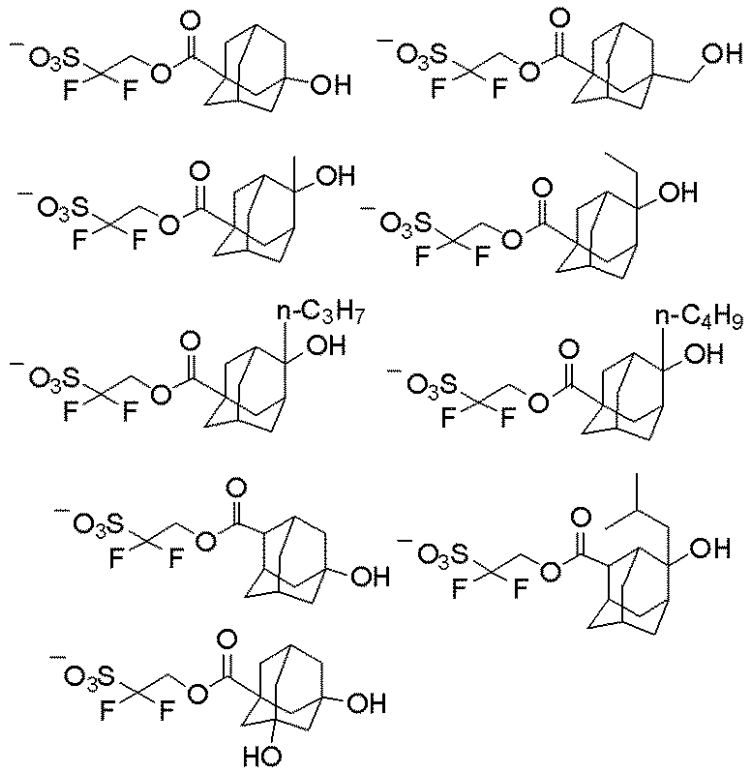


20

30

【 0 1 2 8 】

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

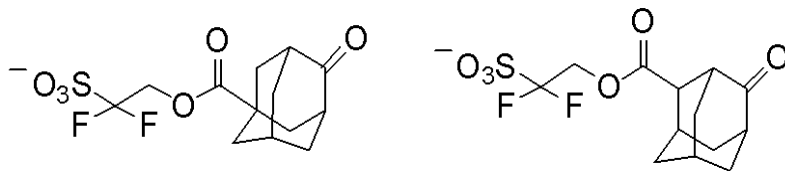


10

20

【0129】

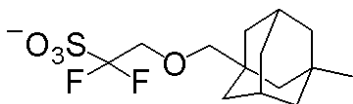
オキソ基を有する Y^1 と式(L2-3)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



【0130】

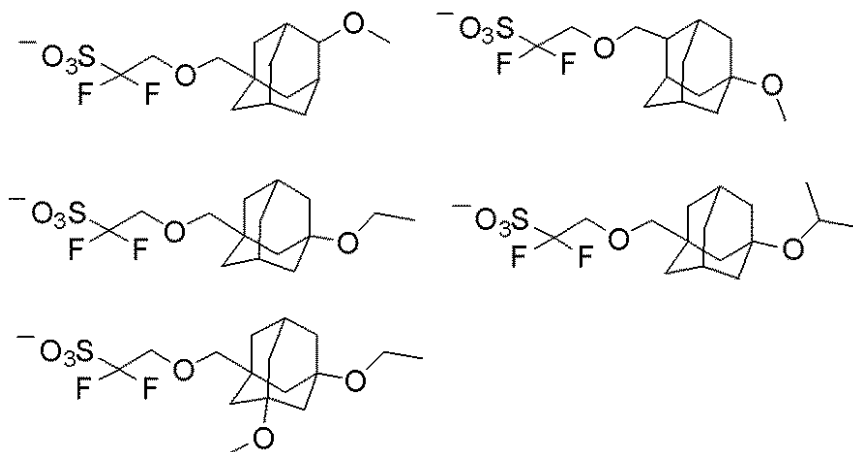
脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

30



【0131】

アルコキシ基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式(L2-4)で表される2価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

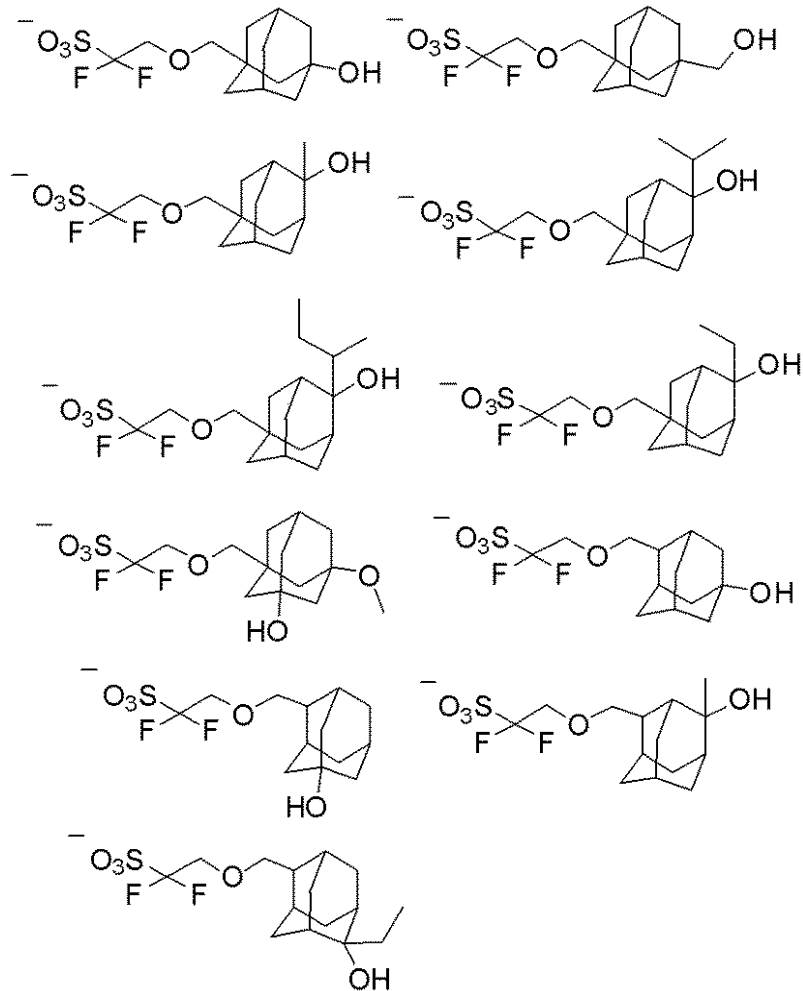


40

【0132】

50

ヒドロキシ基又はヒドロキシ基含有脂肪族炭化水素基が置換された脂環式炭化水素基である Y^1 と式 (L2-4) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

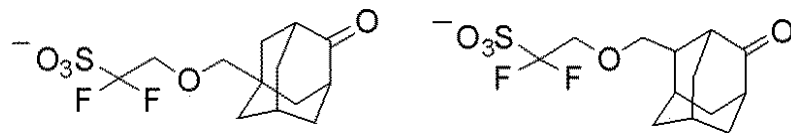


10

20

【0133】

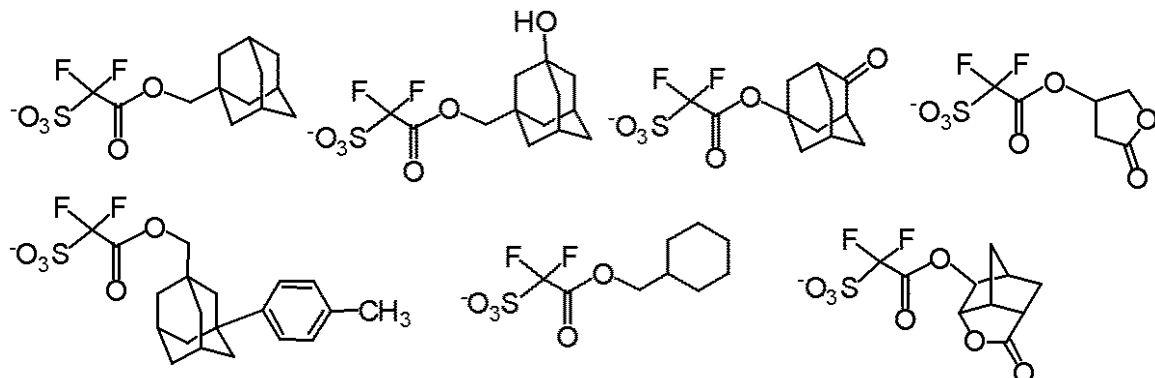
オキソ基を有する脂環式炭化水素基である Y^1 と式 (L2-4) で表される 2 価の基とを含むスルホン酸アニオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0134】

なかでも、式 (L2-1) で表される 2 価の基を有する以下のスルホン酸アニオンが好ましい。



40

【0135】

50

酸発生剤 (B) に含まれるカチオンは、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン等の有機オニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

【0136】

式 (II) 中の Z^{2+} は、好ましくは、上記式 (b2-1) ~ (b2-4) で表されるカチオンと同様のものが挙げられ、特に式 (b2-1) が好ましく、式 (b2-1-1) で表されるカチオンがより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$ である) 又はトリトリルスルホニウムカチオン (式 (b2-1-1) 中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもメチル基である) がさらに好ましい。

10

これら式で示される具体的なカチオンも上記と同様のものが挙げられる。

【0137】

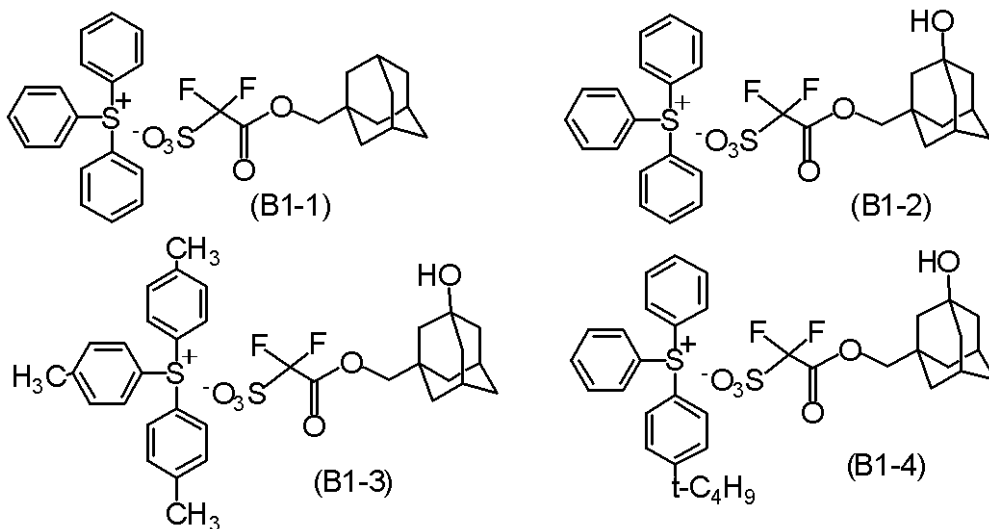
式 (II) で表される塩は、上述のスルホン酸アニオン及び有機対イオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができるが、式 (II a) ~ 式 (II i) で表されるアニオンのいずれかと式 (b2-1-1) で表されるカチオンとの組合せ、並びに式 (II c) ~ (II e) で表されるアニオンのいずれかと式 (b2-3) で表されるカチオンとの組合せが好ましい。

【0138】

好ましい酸発生剤 (B1) は、式 (B1-1) ~ 式 (B1-20) で表されるものであり、なかでも、トリフェニルスルホニウムカチオン又はトリトリルスルホニウムカチオンを含む酸発生剤 (B1-1)、(B1-2)、式 (B1-3)、(B1-6)、式 (B1-7)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13) 又は (B1-14) がより好ましい。

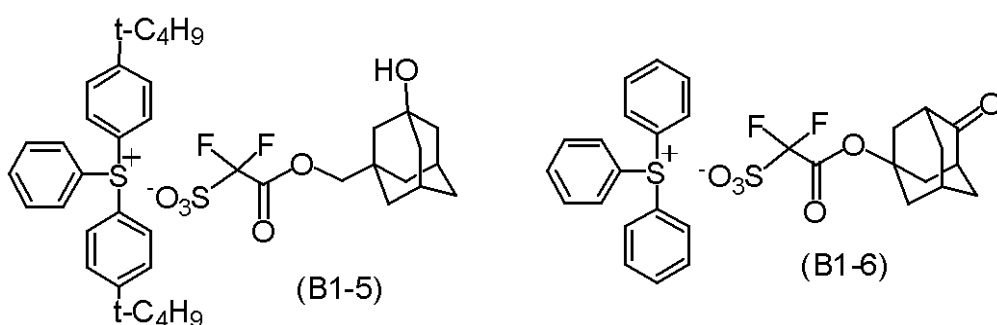
20

【0139】



30

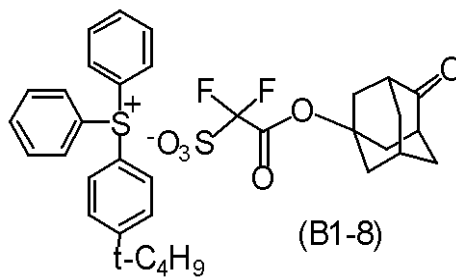
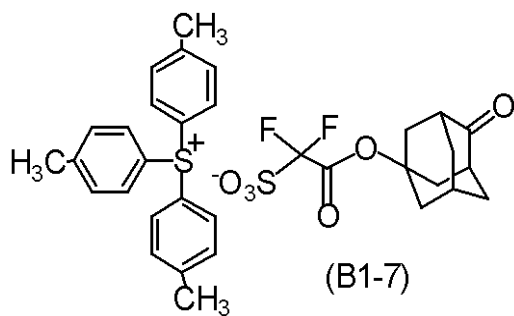
【0140】



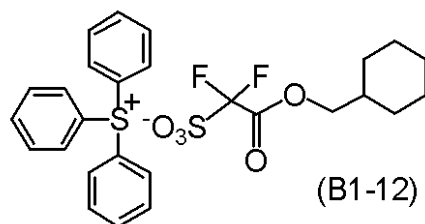
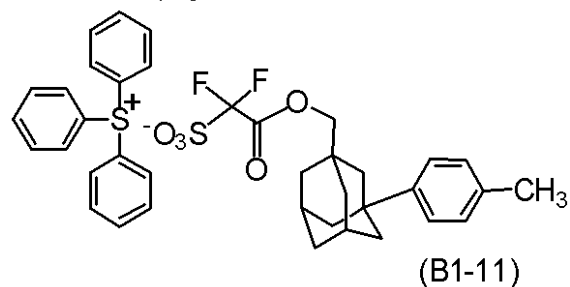
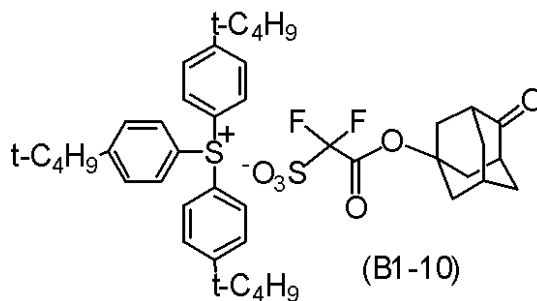
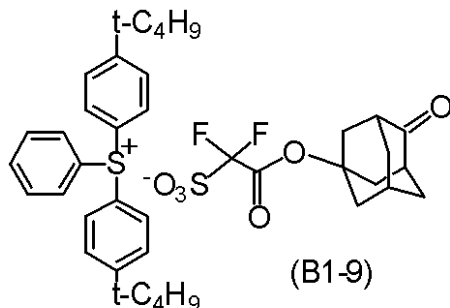
40

50

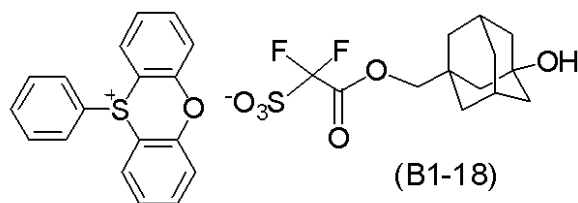
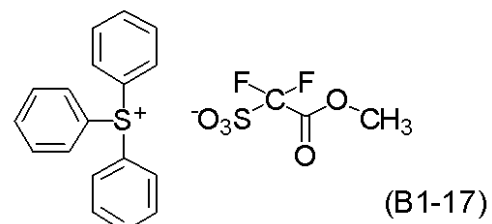
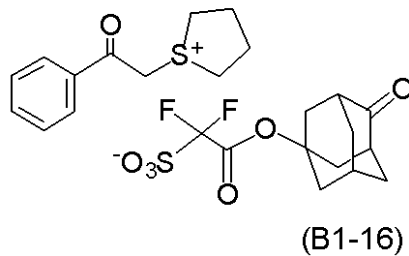
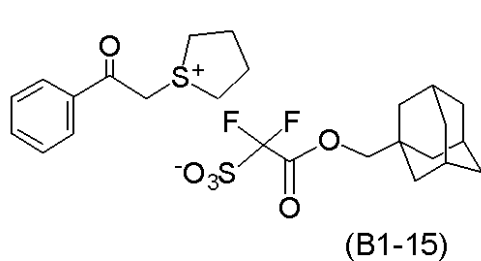
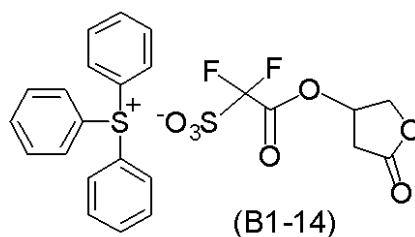
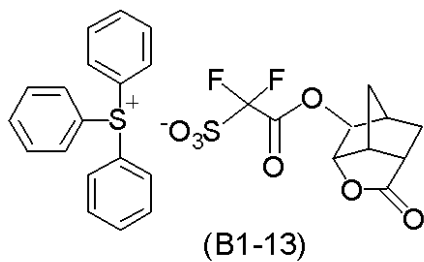
【 0 1 4 1 】



【 0 1 4 2 】



【 0 1 4 3 】



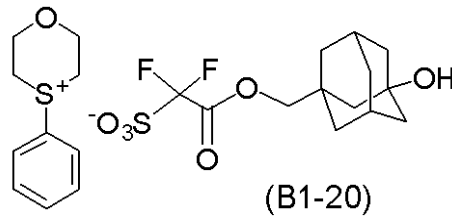
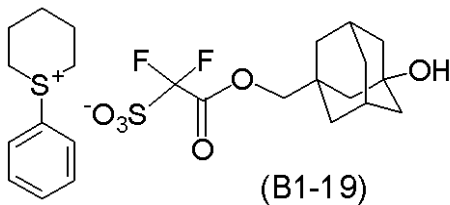
【 0 1 4 4 】

10

20

30

40



【 0 1 4 5 】

式 (I I) で表される塩は、当該分野で公知の方法によって製造することができる。

本発明の酸発生剤においては、塩 (I) の含有量は、酸発生剤全量 1 0 0 質量部に対して、5 質量部以上、好ましくは 1 0 質量部以上 (より好ましくは 3 0 質量部以上)、1 0

0 質量部以下、好ましくは 9 5 質量部以下 (より好ましくは 9 0 質量部以下) である。また、塩 (I) と酸発生剤 (B) との含有量の比 (質量) は、例えば、5 : 9 5 ~ 1 0

【 0 1 4 6 】

< レジスト組成物 >

本発明のレジスト組成物は、上述した酸発生剤と、樹脂 (以下「樹脂 (A) 」ということがある) と、必要に応じて溶剤 (以下「溶剤 (E) 」ということがある) とを含む。また、塩基性化合物 (以下「塩基性化合物 (C) 」ということがある) を含むことが好ましい。

本発明のレジスト組成物においては、式 (I) で表される塩の含有量は、樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 質量部以上 (より好ましくは 0 . 2 質量部以上)、好ましくは 1 0 質量部以下 (より好ましくは 5 質量部以下) である。

酸発生剤 (B) を併用する場合、酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 (より好ましくは 3 質量部以上)、好ましくは 3 0 質量部以下 (より好ましくは 2 5 質量部以下) である。

【 0 1 4 7 】

< 樹脂 (A) >

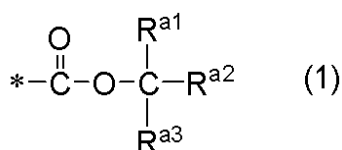
樹脂 (A) は、酸に不安定な基を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶性樹脂であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る特性を有する。「酸の作用によりアルカリ溶解し得る」とは、酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶性であるが、酸との接触後にはアルカリ水溶液に可溶となることを意味する。樹脂 (A) は、酸に不安定な基を有するモノマー (以下「酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) 」という場合がある) を重合することによって製造することができる。酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 1 4 8 】

酸に不安定な基を有するモノマー (a 1)

「酸に不安定な基」とは、酸と接触すると脱離基が開裂して、親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、- O - が第三級炭素原子と結合した式 (1) で表されるアルコキシカルボニル基が挙げられる。以下、式 (1) で表される基を「酸に不安定な基」という場合がある。

【 0 1 4 9 】



式 (1) 中、

R^{a1} ~ R^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 2 0 の脂環式炭化水素基を表すか或いは R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して炭素数 3 ~ 2 0 の環を形成する。* は結合手を表す。

10

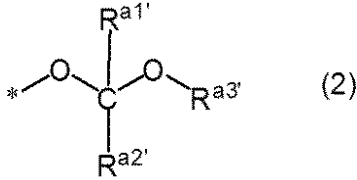
20

30

40

50

【 0 1 5 0 】



式(2)中、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$ は、炭素数1~20の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合して炭素数2~20の2価の炭化水素基を形成し、前記炭化水素基及び前記2価の炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O$ 又は $-S-$ で置き換わってもよい。

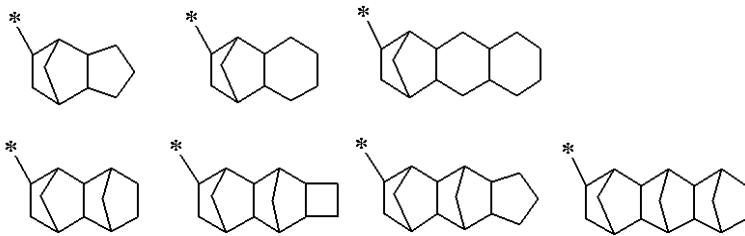
10

【 0 1 5 1 】

R^{a1} ~ R^{a3} の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の飽和炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。

20

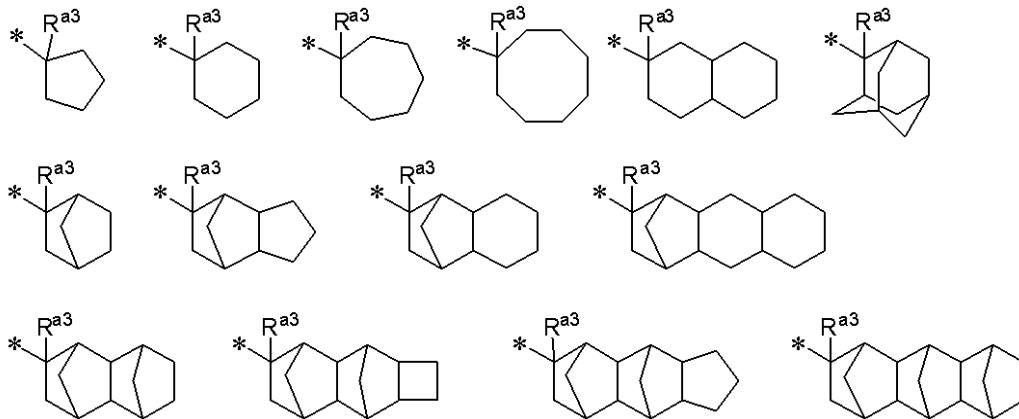


式(1)では、脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは炭素数3~16である。

【 0 1 5 2 】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して環を形成する場合、 $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ 基としては、以下式でそれぞれ表される基が挙げられる。このような環の炭素数は、好ましくは炭素数3~12である。

30



40

【 0 1 5 3 】

酸に不安定な基としては、例えば、

1, 1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 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

50

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) などが挙げられる。

【0154】

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

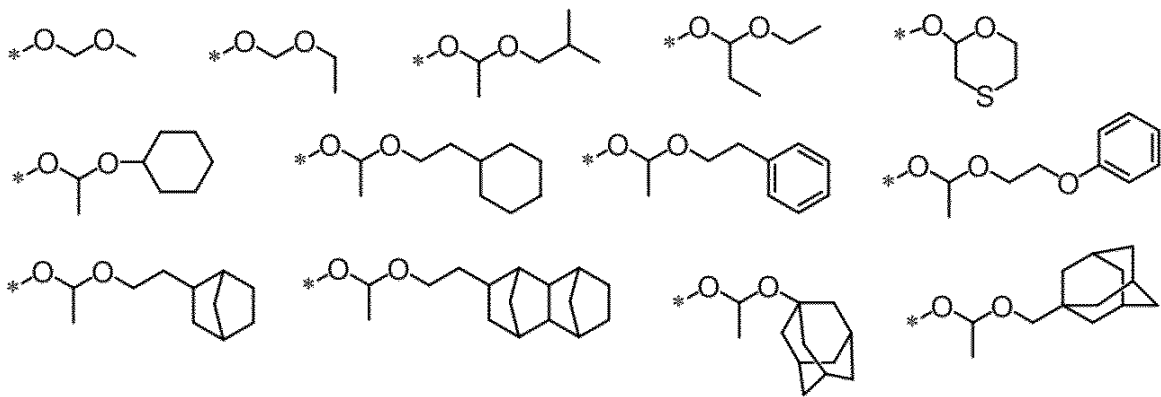
芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p - メチルフェニル基、p - tert - ブチルフェニル基、p - アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

10

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

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

式 (2) で表される基の具体例としては、例えば、以下の基が挙げられる。



20

【0155】

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

30

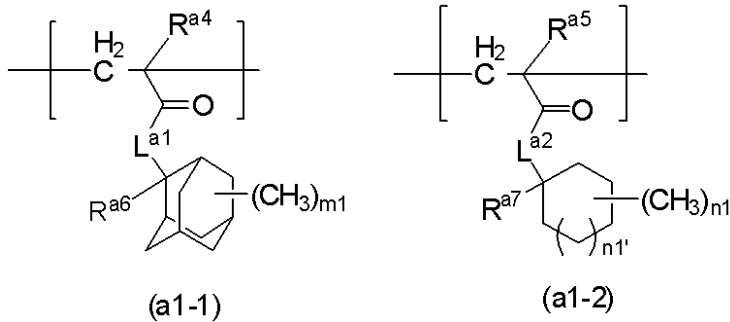
【0156】

酸不安定基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーの中でも、酸不安定基 (1) が、炭素数 5 ~ 20 の脂環式炭化水素基を有するものが好ましい。このような立体的に嵩高い脂環式炭化水素基を有するモノマー (a1) を重合して得られる樹脂 (A) を含む本レジスト組成物を用いてレジストパターンを製造すれば、より良好な解像度でレジストパターンを製造することができる。なお、脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

【0157】

脂環式炭化水素基を部分構造とする酸不安定基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーの中でも、式 (a1 - 1) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (a1 - 1)」という場合がある) 又は式 (a1 - 2) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (a1 - 2)」という場合がある) を誘導するモノマーが好ましい。以下、構造単位 (a1 - 1) を誘導するモノマーを「モノマー (a1 - 1)」という場合があり、構造単位 (a1 - 2) を誘導するモノマーを「モノマー (a1 - 2)」という場合がある。樹脂 (A) を製造する際、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。

40



[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 - (C H ₂)_{k1} - C O - O - を表し、 k 1 は 1 ~ 7 の整数を表し、 * は - C O - との結合手を表す。
 R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。
 R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 1 0 の脂環式炭化水素基を表す。
 m 1 は 0 ~ 1 4 の整数を表す。
 n 1 は 0 ~ 1 0 の整数を表す。
 n 1 ' は 0 ~ 3 の整数を表す。]

10

【 0 1 5 8 】

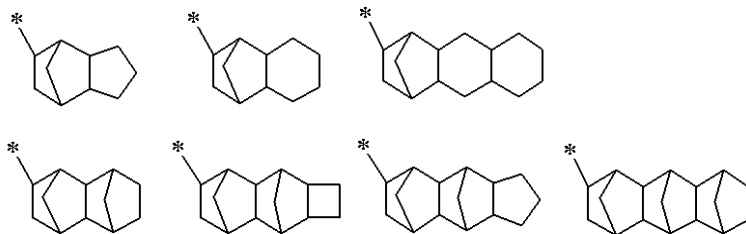
L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 - O - 又は * - O - (C H ₂)_{k1} - C O - O - であり、
 より好ましくは - O - である。 k 1 は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

20

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。
 R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。 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。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。

R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の飽和炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。 * は、アダマンタン環又はシクロヘキサン環との結合手を表す。

30

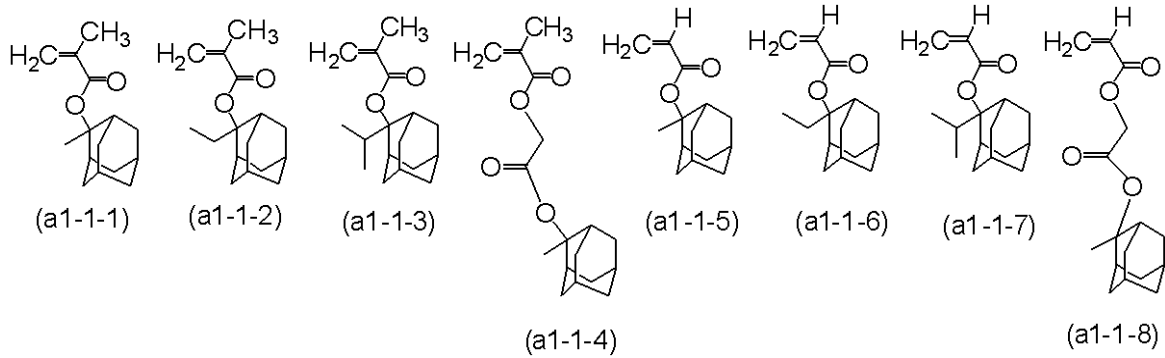


40

m 1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。
 n 1 は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。
 n 1 ' は好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 1 5 9 】

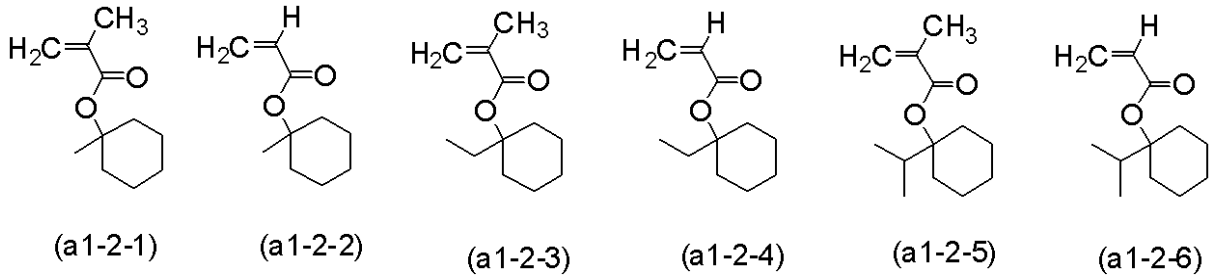
式 (a 1 - 1) で表されるモノマーとしては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 8) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 4) で表されるモノマーがより好ましい。



10

【0160】

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



20

【0161】

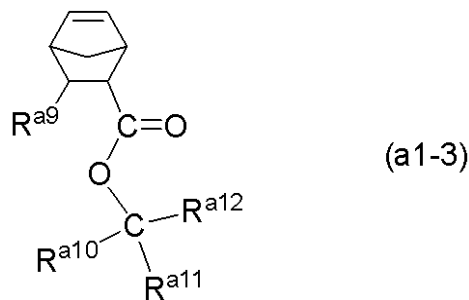
樹脂(A)における構造単位(a1-1)及び/又は構造単位(a1-2)の合計含有量は、樹脂(A)の全構造単位を100モル%としたとき、通常10~95モル%であり、好ましくは15~90モル%であり、より好ましくは20~85モル%である。

30

【0162】

酸に不安定な基と炭素-炭素二重結合とを有するモノマーとしては、例えば、式(a1-3)で表されるノルボルネン環を有するモノマーが挙げられる。ノルボルネン環を有するモノマー(a-3)に由来する構造単位を有する樹脂は、嵩高い構造を有するので、レジストの解像度を向上させることができる。また、樹脂の主鎖に剛直なノルボルナン環が導入されているため、レジストのドライエッチング耐性を向上させることができる。

【0163】



40

式(a1-3)中、

R^{a9} は、水素原子、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1~3のアルキル基、カルボキシ基、シアノ基又は $-COOR^{a13}$ を表す。

R^{a13} は、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炭素数1~8のアルキル基と炭素数3~20の脂環式炭化水素基とからなる基を表し、該アルキ

50

ル基及び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、該アルキル基及び脂環式炭化水素基を構成する -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

R^{a10} ~ R^{a12} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基を表すか、或いは、R^{a10} 及び R^{a11} が互いに結合して、これらが結合している炭素原子とともに、炭素数 3 ~ 20 の環を形成し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基を構成する -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

【0164】

R^{a9} の -COOR^{a13} としては、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。

R^{a9} のヒドロキシ基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基及び 2 - ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

R^{a13} のアルキル基、脂環式炭化水素基及び炭素数 1 ~ 8 のアルキル基と炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基とからなる基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1 - アダマンチル - 1 - メチルエチル基、2 - オキソ - オキソラン - 3 - イル基及び 2 - オキソ - オキソラン - 4 - イル基などが挙げられる。

【0165】

R^{a10} ~ R^{a12} のアルキル基及び脂環式炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、オキソシクロヘキシル基及びアダマンチル基等が挙げられる。

R^{a10} 及び R^{a11} が互いに結合して形成される環は脂環式炭化水素環が好ましく、具体的には、シクロヘキサン環及びアダマンタン環等が挙げられる。

【0166】

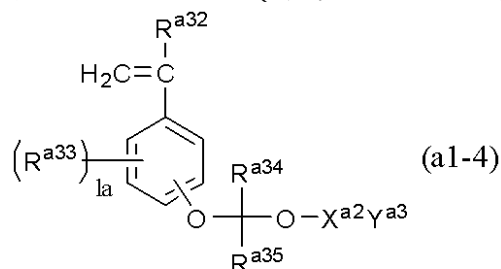
ノルボルネン環を有するモノマー (a1-3) としては、例えば、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 - tert - ブチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - メチルシクロヘキシル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - (4 - メチルシクロヘキシル) - 1 - メチルエチル、5 - 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、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - (1 - アダマンチル) - 1 - メチルエチルなどが挙げられる。

【0167】

樹脂 (A) が式 (a1-3) で表されるモノマーに由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂の全構造単位 (100 モル%) 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。

【0168】

酸に不安定な基と炭素 - 炭素二重結合とを有するモノマーとしては、式 (a1-4) で表されるモノマー (以下「モノマー (a1-4)」という場合がある) が挙げられる。



10

20

30

40

50

[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、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

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} は同一であるか、相異なる。

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の炭化水素基を表す。

X^{a2} は、単結合又は2価の炭素数1~17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、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のアシル基又は炭素数2~4のアシルオキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基を構成する $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-N(R^c)-$ で置き換わっていてもよい。ここで、 R^c は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。

Y^{a3} は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基の各々に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~4のアシル基又は炭素数2~4のアシルオキシ基で置換されていてもよい。]

【0169】

R^{a32} 及び R^{a33} 、 X^{a2} 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。

R^{a32} のハロゲン原子を有してもよいアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基及びトリヨードメチル基等が挙げられる。

R^{a33} 、 X^{a2} 、 R^c 、 Y^{a3} のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基及びn-ヘキシル基などが挙げられる。

R^{a33} 、 X^{a2} のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピポキシ基、イソプロピポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基及びn-ヘキトキシ基などが挙げられる。

R^{a33} 、 X^{a2} のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基などが挙げられる。

R^{a33} 、 X^{a2} のアシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基及びブチリルオキシ基などが挙げられる。

【0170】

R^{a34} 及び R^{a35} の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。該アルキル基としては、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好ましい。該脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、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-イル基及びイソボルニル基等が好ましい。該芳香族炭化水素基は典型的にはアリール基であり、具体的にいえば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基及び2-メチル-6-エチルフェニル等が挙げられる。

【0171】

10

20

30

40

50

X^{a2} の2価の飽和炭化水素基としては、上述したアルキル基及び脂環式炭化水素基を2価基としたものが挙げられる。

Y^{a3} の脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

【0172】

式(a1-4)においては、 R^{a32} 及び R^{a33} としては、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、メチル基が特に好ましい。

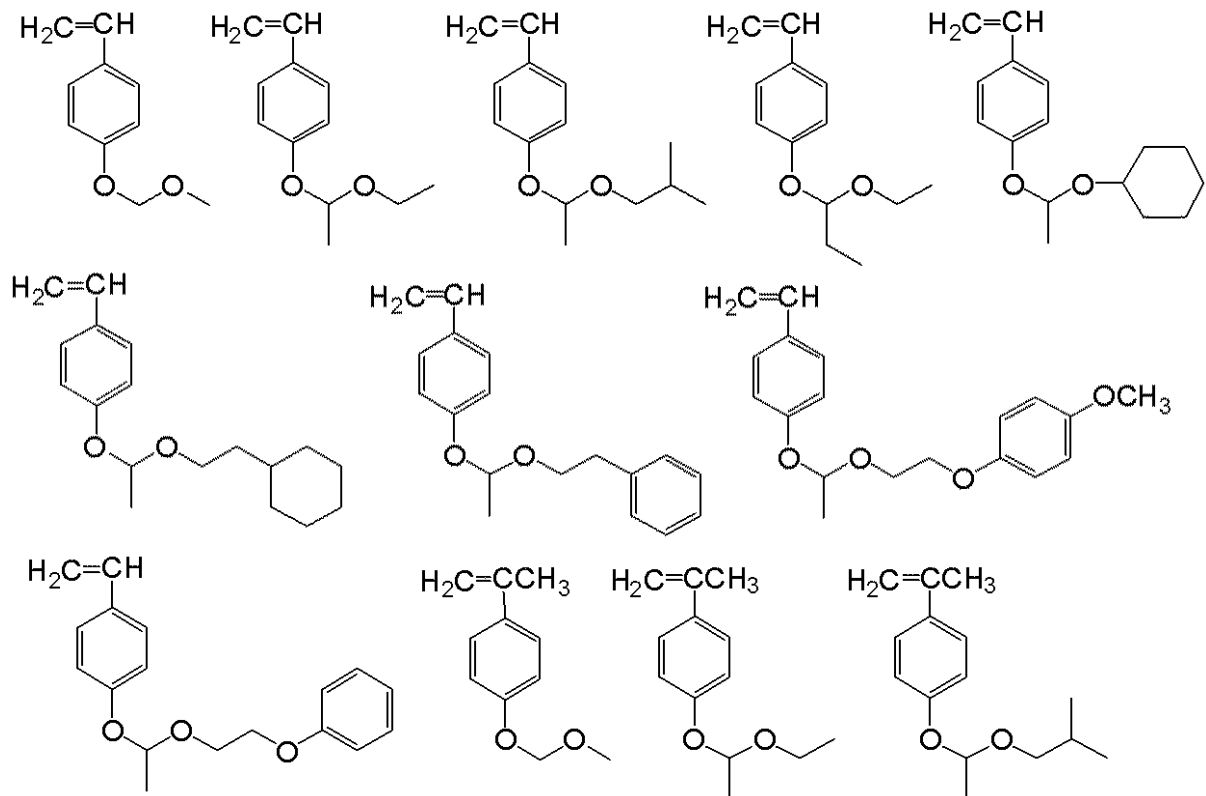
R^{a33} としては、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

R^{a34} 及び R^{a35} としては、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、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、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-イル基及びイソボルニル基等が好ましい。

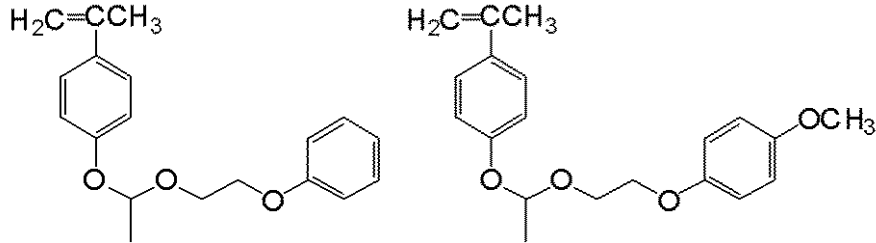
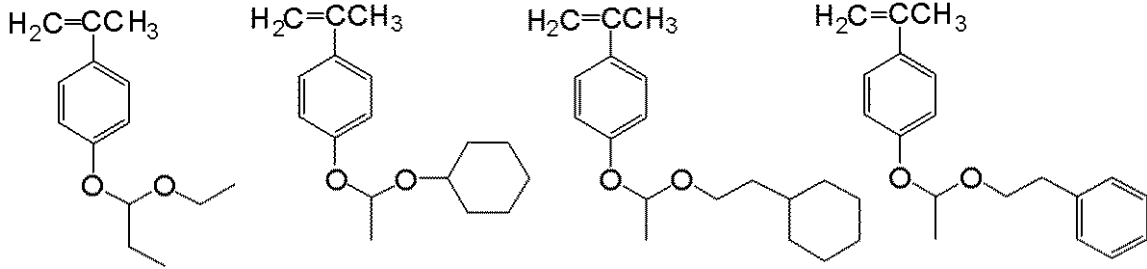
X^{a2} 及び Y^{a3} が置換基を有する場合、好ましくはヒドロキシ基である。

【0173】

モノマー(a-4)としては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

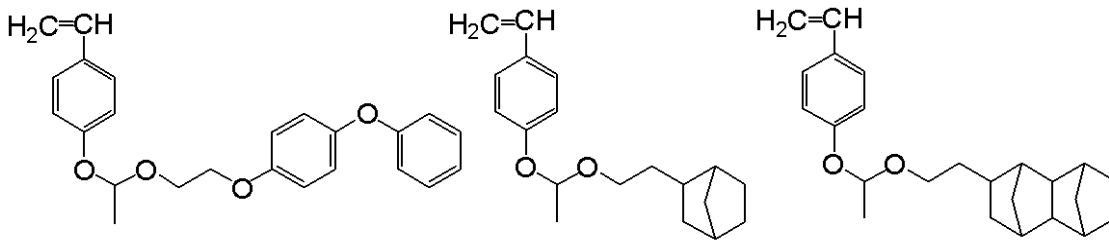


【0174】

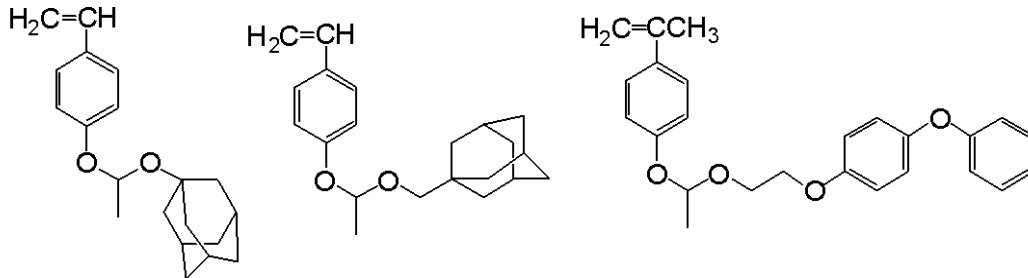


10

【 0 1 7 5 】

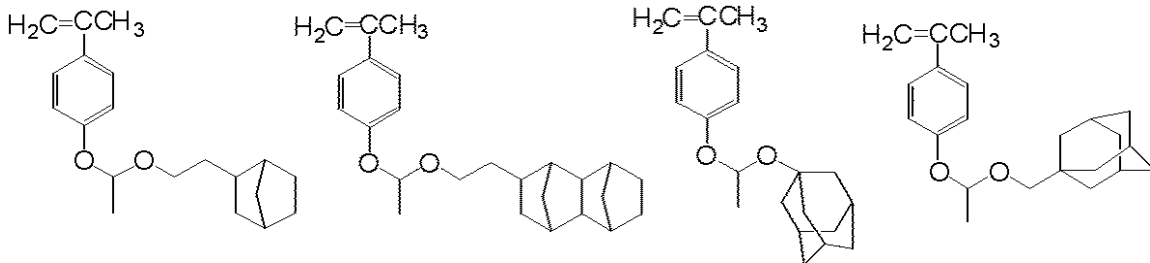


20



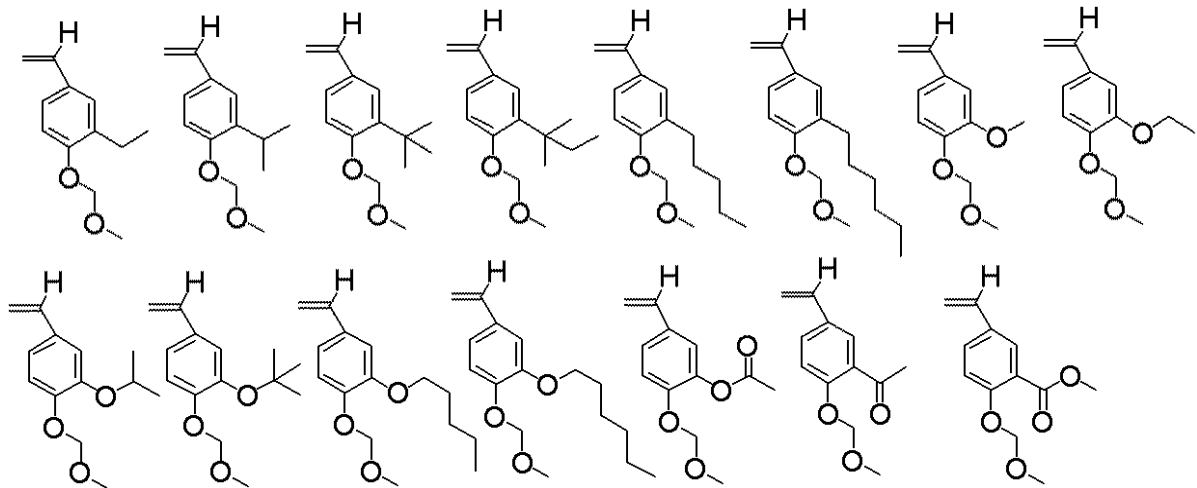
30

【 0 1 7 6 】



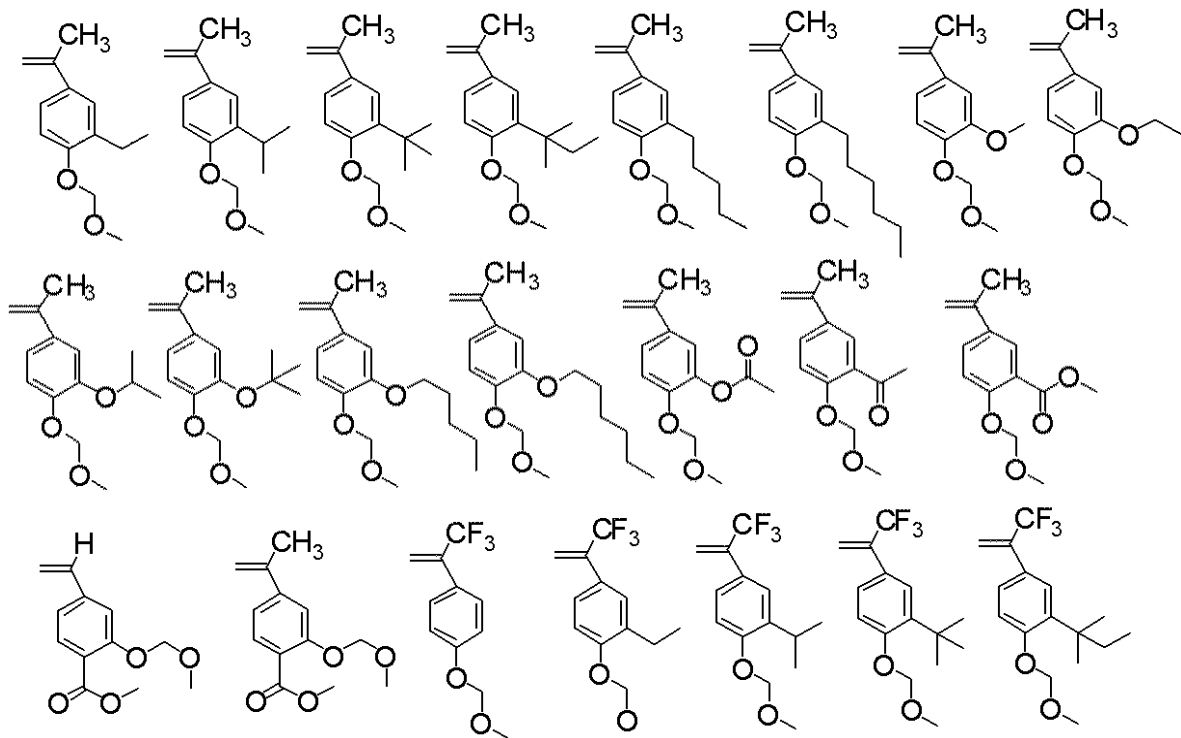
40

【 0 1 7 7 】



10

【 0 1 7 8 】



20

30

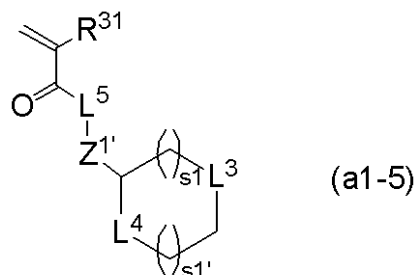
【 0 1 7 9 】

樹脂 (A) が式 (a1-4) で表されるモノマーに由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂の全構造単位 (100モル%) 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。

【 0 1 8 0 】

他のモノマー (a1) としては、例えば、酸不安定基 (2) を有する (メタ) アクリル系モノマーである式 (a1-5) で表されるモノマー (以下「モノマー (a1-5)」という場合がある) を用いてもよい。

40



50

式 (a 1 - 5) 中、

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

$L^3 \sim L^5$ は、オキシ基、チオキシ基又は $* - O - (CH_2)_{k4} - CO - O -$ で表される基を表す。ここで、 $k4$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基 ($- CO -$) との結合手である。

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

$s1$ 及び $s1'$ は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数を表す。

【 0 1 8 1 】

式 (a 1 - 5) においては、 R^{31} は、水素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましい。

L^3 は、酸素原子が好ましい。

L^4 及び L^5 は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子であると好ましい。

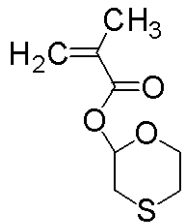
$s1$ は、1 が好ましい。

$s1'$ は、0 ~ 2 の整数が好ましい。

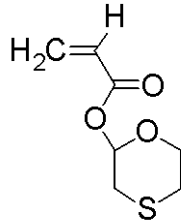
Z^1 は、単結合又は $- CH_2 - CO - O -$ が好ましい。

【 0 1 8 2 】

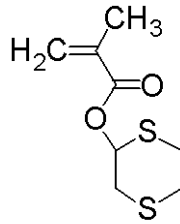
モノマー (a 1 - 5) としては、以下のモノマーが挙げられる。



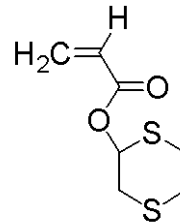
(a1-5-1)



(a1-5-2)



(a1-5-3)



(a1-5-4)

【 0 1 8 3 】

樹脂 (A) が、モノマー (a 1 - 5) に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂 (A) の全構造単位 (1 0 0 モル%) に対して、1 ~ 9 5 モル% の範囲が好ましく、3 ~ 9 0 モル% の範囲がより好ましく、5 ~ 8 5 モル% の範囲がさらに好ましい。

【 0 1 8 4 】

酸安定モノマー

樹脂 (A) は、好ましくは、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と、酸に不安定な基を有さないモノマー (以下「酸安定モノマー」という場合がある) との共重合体である。酸安定モノマーは、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

樹脂 (A) が酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) に由来する構造単位は、全構造単位 1 0 0 モル% に対して、好ましくは 1 0 ~ 8 0 モル%、より好ましくは 2 0 ~ 6 0 モル% である。またアダマンチル基を有するモノマー (特に酸に不安定な基を有するモノマー (a 1 - 1)) に由来する構造単位を、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) 1 0 0 モル% に対して 1 5 モル% 以上とすることが好ましい。アダマンチル基を有するモノマーの比率が増えると、レジストのドライエッチング耐性が向上する。

【 0 1 8 5 】

酸安定モノマーとしては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を分子内に有するモノマーが挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (以下、「酸安定モノマー (a 2) 」という場合がある) 及びノ又はラクトン環を含有する酸安定モノマー (以下、「酸安定モノマー (a 3) 」という場合がある) に由来する構造単位を有する樹脂 (A) は、樹脂 (A) を含むレジスト組成物を基板に塗布したとき、基板上に形成される塗布膜又は塗布膜から得られる組成物層と基板との間の密着性に優れるため、良好な解像度で、

10

20

30

40

50

レジストパターンを製造することができる。

【0186】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a2)

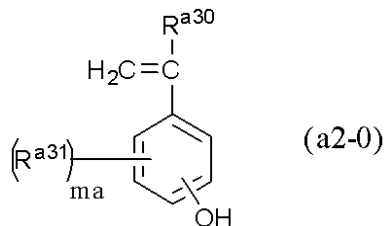
レジスト組成物をKrFエキシマレーザ露光(248nm)、電子線あるいはEUV光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a2) として、好ましくは、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a2-0) を使用する。

一方、短波長のArFエキシマレーザ露光(193nm)などを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a2) として、好ましくは、式(a2-1)で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用する。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a2) は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0187】

フェノール性ヒドロキシ基を有するモノマー (a2-0) として、式(a2-0)で表されるp-又はm-ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーが挙げられる。この式(a2-0)は、フェノール性ヒドロキシ基が適当な保護基で保護されていない形式で示すものである。



20

[式(a2-0)中、

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

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

maは0~4の整数を表す。maが2以上の整数である場合、複数のR^{a31}は同一であるか、相異なる。]

30

【0188】

R^{a30}及びR^{a31}は、式(a1-4)におけるR^{a32}及びR^{a33}と同様のものが挙げられる。

特に、アルキル基としては、炭素数1~4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。

アルコキシ基としては、炭素数1~4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。

ma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。

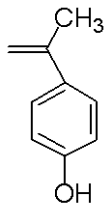
【0189】

このような酸安定モノマー (a2-0) に由来する構造単位を有する共重合樹脂を得る場合は、該当する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン及び/又は他の重合性モノマーとをラジカル重合した後、塩基を用いて脱アセチルすることによって得ることができる。

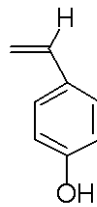
40

【0190】

酸安定モノマー (a2-0) としては、例えば、特開2010-204634号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式(a2-0-1)及び(a2-0-2)で表されるモノマーが好ましい。樹脂(A)を製造する際には、これらにあるフェノール性ヒドロキシ基が適当な保護基で保護したものを用いることもできる。



(a2-0-1)



(a2-0-2)

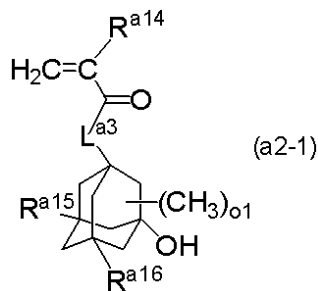
【 0 1 9 1 】

樹脂 (A) が式 (a 2 - 0) で表されるモノマーに由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂 (A) の全構造単位 (1 0 0 モル %) に対して、通常 5 ~ 9 0 モル % であり、好ましくは 1 0 ~ 8 5 モル % であり、より好ましくは 1 5 ~ 8 0 モル % である。

10

【 0 1 9 2 】

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



(a2-1)

20

式 (a 2 - 1) 中、

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

$k2$ は 1 ~ 7 の整数を表す。* はカルボニル基 ($-CO-$) 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 9 3 】

30

式 (a 2 - 1) では、 L^{a3} は、好ましくは、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{f2} - CO - O -$ (ここで $f2$ は、1 ~ 4 の整数である) であり、より好ましくは酸素原子である。

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

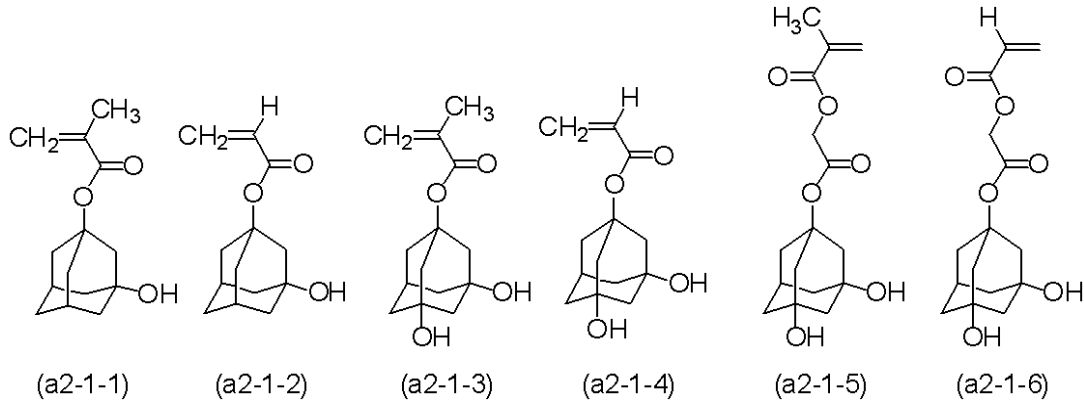
R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

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

【 0 1 9 4 】

酸安定モノマー (a 2 - 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。それぞれ下式 (a 2 - 1 - 1) ~ (a 2 - 1 - 6) で表されるモノマーが好ましく、それぞれ下式 (a 2 - 1 - 1) ~ (a 2 - 1 - 4) で表されるモノマーがより好ましく、それぞれ下式 (a 2 - 1 - 1) 又は (a 2 - 1 - 3) で表されるモノマーがさらに好ましい。

40



10

【0195】

樹脂(A)が、式(a2-1)で表されるモノマーに由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂の全構造単位(100モル%)に対して、通常3~45モル%であり、好ましくは5~40モル%であり、より好ましくは5~35モル%であり、さらに好ましくは5~20モル%である。

【0196】

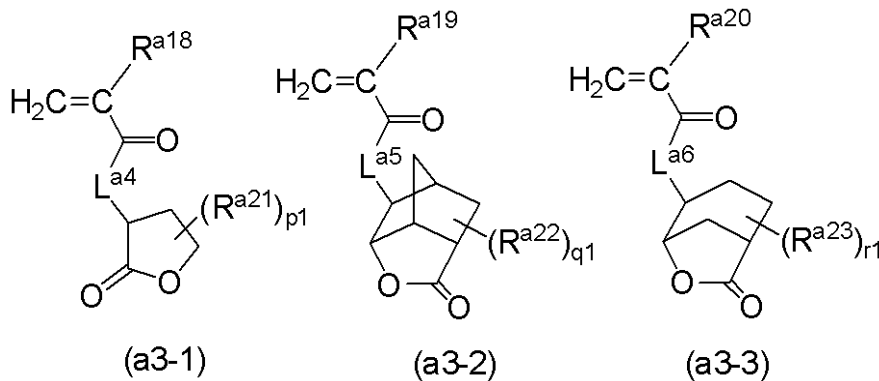
ラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)

酸安定モノマー(a3)が有するラクトン環は、例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 γ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環又は γ -ブチロラクトン環と他の環との縮合環が挙げられる。

20

【0197】

ラクトン環を有する酸安定モノマー(a3)は、好ましくは、式(a3-1)、式(a3-2)又は式(a3-3)で表される。これらの1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。



30

式(a3-1)、式(a3-2)及び式(a3-3)中、 L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} は、それぞれ独立に、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ を表す。

$k3$ は1~7の整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

40

R^{a18} 、 R^{a19} 及び R^{a20} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a21} は、炭素数1~4のアルキル基を表す。

$p1$ は0~5の整数を表す。

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

$q1$ 及び $r1$ は、それぞれ独立に0~3の整数を表す。 $p1$ 、 $q1$ 又は $r1$ が2以上のとき、それぞれ、複数の R^{a21} 、 R^{a22} 又は R^{a23} は同一であるか、相異なる。

【0198】

式(a3-1)~式(a3-3)においては、 L^{a4} ~ L^{a6} は、それぞれ独立に、酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{d1}-CO-O-$ であることが好ましく(ここで $d1$ は、1~4

50

の整数である)、より好ましくは酸素原子である。

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

R^{a22} 及び R^{a23} は、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。

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

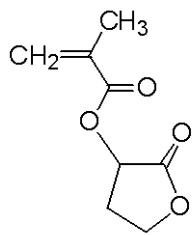
$p1$ が2のとき、複数の R^{a21} の全部又は一部は同じであってもよい。

$q1$ が2のとき、複数の R^{a22} の全部又は一部は同じであってもよい。

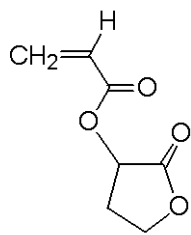
$r1$ が2のとき、複数の R^{a23} の全部又は一部は同じであってもよい。

【0199】

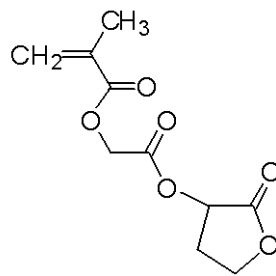
酸安定モノマー(a3)としては、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。それぞれ下式(a3-1-1)~(a3-1-4)、(a3-2-1)~(a3-2-4)、(a3-3-1)~(a3-3-4)で表されるモノマーが好ましく、それぞれ下式(a3-1-1)~(a3-1-2)、(a3-2-3)~(a3-2-4)で表されるモノマーがより好ましく、それぞれ下式(a3-1-1)又は(a3-2-3)で表されるモノマーがさらに好ましい。



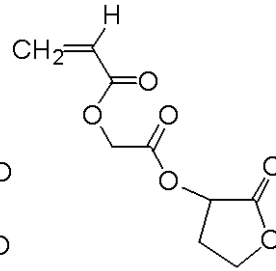
(a3-1-1)



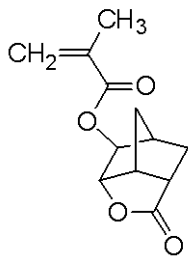
(a3-1-2)



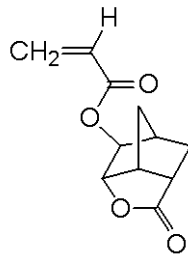
(a3-1-3)



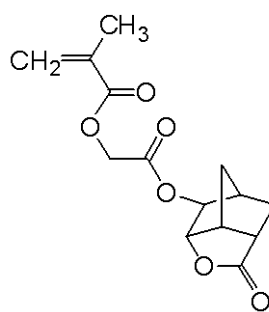
(a3-1-4)



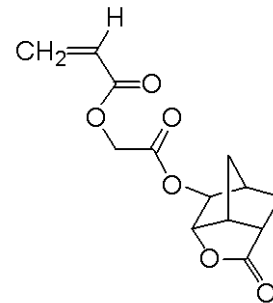
(a3-2-1)



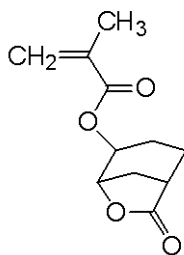
(a3-2-2)



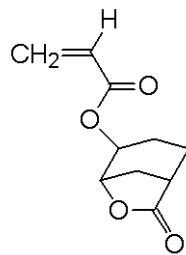
(a3-2-3)



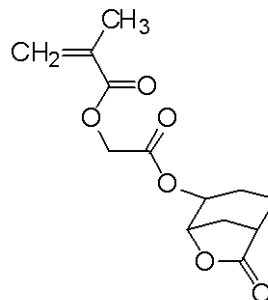
(a3-2-4)



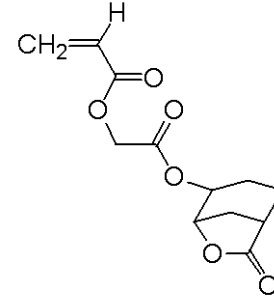
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

【0200】

10

20

30

40

50

樹脂(A)におけるモノマー(a3-1)に由来する構造単位、モノマー(a3-2)に由来する構造単位及びモノマー(a3-3)に由来する構造単位からなる群より選ばれた構造単位〔酸安定モノマー(a3)に由来する構造単位〕を有する場合、その合計含有量は、樹脂の全構造単位(100モル%)に対して、通常5~70モル%であり、好ましくは10~65モル%であり、より好ましくは10~60モル%である。

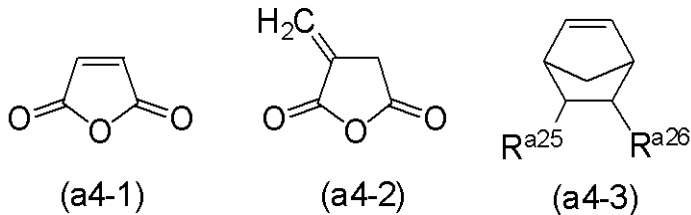
また、モノマー(a3-1)に由来する構造単位、モノマー(a3-2)に由来する構造単位及びモノマー(a3-3)に由来する構造単位それぞれの含有量は、樹脂(A)の全構造単位(100モル%)に対して、5~60モル%が好ましく、5~50モル%の範囲がより好ましく、10~50モル%の範囲がさらに好ましい。

【0201】

<酸安定モノマー(a4)>

樹脂(A)製造には、以下に示す酸安定モノマー(a4)を用いることができる。

酸安定モノマー(a4)としては、下記式(a4-1)で表される無水マレイン酸、下記式(a4-2)で表される無水イタコン酸及び下記式(a4-3)で表されるノルボルネン環を有する酸安定モノマー(以下、「酸安定モノマー(a4-3)」という場合がある)などが挙げられる。



式(a4-3)中、

R^{a25} 及び R^{a26} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1~3のアルキル基、シアノ基、カルボキシ基又は $-COOR^{a27}$ を表すか、或いは R^{a25} 及び R^{a26} は互いに結合して $-CO-O-CO-$ を形成する。

R^{a27} は、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~20の脂環式炭化水素基、又は、炭素数1~8のアルキル基と炭素数3~20の脂環式炭化水素基とからなる基を表し、該アルキル基及び脂環式炭化水素基を構成する $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。但し $-COOR^{a27}$ が酸不安定基となるものは除く(例えば、 R^{a27} は、第三級炭素原子が $-O-$ と結合するものを含まない)。

【0202】

R^{a25} 及び R^{a26} のヒドロキシ基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基及び2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

R^{a27} のアルキル基は、好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~6の基である。脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数4~18、より好ましくは炭素数4~12の基である。この R^{a27} としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基及び2-オキソ-オキソラン-4-イル基などが好ましい。

【0203】

ノルボルネン環を有する酸安定モノマー(a4-3)としては、例えば、2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0204】

樹脂(A)における式(a4-1)で表される無水マレイン酸に由来する構造単位、式(a4-2)で表される無水イタコン酸に由来する構造単位及びモノマー(a4-3)に

10

20

30

40

50

由来する構造単位からなる群より選ばれる構造単位〔酸安定モノマー（a4）に由来する構造単位〕を有する場合、その合計含有量は、樹脂（A）の全構造単位（100モル%）に対して、通常2～40モル%であり、好ましくは3～30モル%であり、より好ましくは5～20モル%である。

【0205】

好ましい樹脂（A）は、少なくとも、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）及び/又はラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）を重合させた共重合体である。この好ましい共重合体において、酸に不安定な基を有するモノマー（a1）は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1）及びシクロヘキシル基を有するモノマー（a1-2）の少なくとも1種（さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー（a1-1））であり、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（a2-1）であり、ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）は、より好ましくは-ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a3-1）及び-ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー（a3-2）の少なくとも1種である。

【0206】

樹脂（A）は、公知の重合法（例えば、ラジカル重合法）によって製造することができる。

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは、2,500以上（より好ましくは3,000以上、さらに好ましくは4,000以上）、50,000以下（より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは15,000以下）である。ここでいう重量平均分子量は、ゲルパーミュ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。

【0207】

樹脂（A）の含有量は、組成物の固形分中80質量%以上99質量%以下であることが好ましい。なお本明細書において「組成物中の固形分」とは、溶剤を除いた組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂（A）の含有量は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定できる。

【0208】

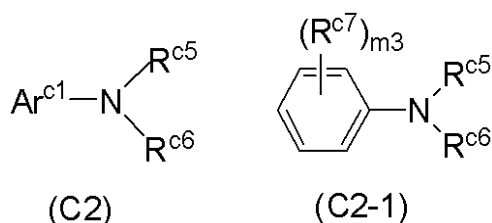
<塩基性化合物（C）>

本発明のレジスト組成物は、さらに、塩基性化合物（C）を含有していることが好ましい。「塩基性化合物」とは、酸を捕捉するという特性を有する化合物（以下、「クエンチャー」という場合がある）、特に、酸発生剤から発生する酸を捕捉するという特性を有する化合物を意味する。この塩基性化合物（C）の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、0.01～1質量%であることが好ましい。

【0209】

塩基性化合物（C）は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物（例えばアミン及びアンモニウム塩）である。アミンは、脂肪族アミンでも、芳香族アミンでもよい。脂肪族アミンは、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンのいずれもよい。芳香族アミンは、アニリンのような芳香族環にアミノ基が結合したものや、ピリジンのような複素芳香族アミンのいずれでもよい。好ましい塩基性化合物（C）として、式（C2）で表される芳香族アミン、特に式（C2-1）で表されるアニリンが挙げられる。

【0210】



10

20

30

40

50

ここで、 Ar^{c1} は、芳香族炭化水素基を表す。

R^{c5} 及び R^{c6} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは、炭素数1～6のアルキル基）、脂環式炭化水素基（好ましくは、炭素数5～10の脂環式炭化水素基）又は芳香族炭化水素基（好ましくは、炭素数6～10の芳香族炭化水素基）を表し、該アルキル基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基にある水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよく、このアミノ基はさらに、炭素数1～4のアルキル基を有していてもよい。

R^{c7} は、アルキル基（好ましくは、炭素数1～6のアルキル基）、炭素数1～6のアルコキシ基、脂環式炭化水素基（好ましくは、炭素数5～10の脂環式炭化水素基であり、さらに好ましくは、炭素数5～10のシクロアルキル基である）、芳香族炭化水素基（好ましくは、炭素数6～10の芳香族炭化水素基）又はニトロ基を表し、該アルキル基、該アルコキシ基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよく、該アミノ基はさらに、炭素数1～4のアルキル基を有していてもよい。

$m3$ は0～3の整数を表す。 $m3$ が2以上のとき、複数の R^{c7} の全部又は一部は同じであってもよい。

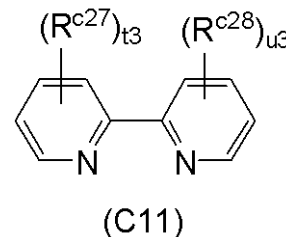
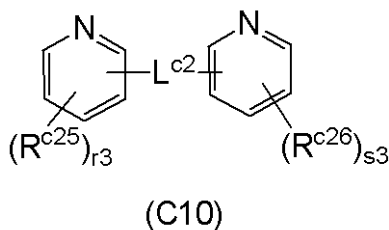
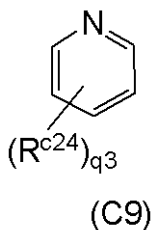
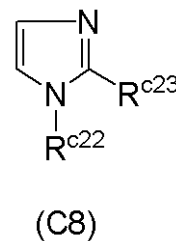
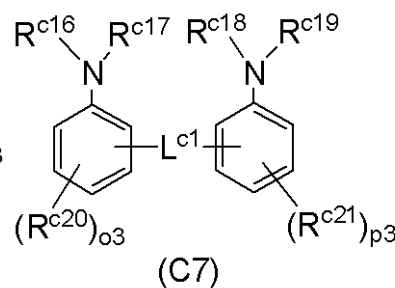
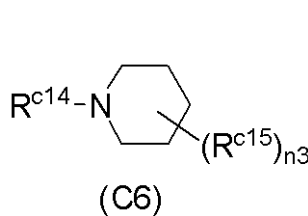
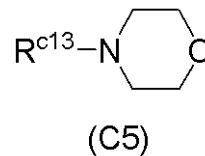
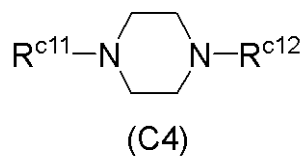
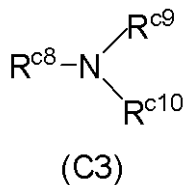
【0211】

式(C2)で表される芳香族アミンは、例えば、1-ナフチルアミン及び2-ナフチルアミン等が挙げられる。

式(C2-1)で表されるアニリン類は、例えば、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-ジメチルアニリン及びジフェニルアミン等が挙げられる。

【0212】

また、以下の式(C3)～式(C11)のいずれかで表される化合物を用いることができる。



式中、

R^{c8} 、 R^{c20} 、 R^{c21} 、 R^{c23} 、 R^{c24} 、 R^{c25} 、 R^{c26} 、 R^{c27} 及び R^{c28} は、それぞれ独立して、 R^{c7} で説明したいずれかの基を表す。

R^{c9} 、 R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 、 R^{c14} 、 R^{c16} 、 R^{c17} 、 R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c22} は

10

20

30

40

50

、それぞれ独立して、 R^{c5} 及び R^{c6} で説明したいずれかの基を表す。

o_3 、 p_3 、 q_3 、 r_3 、 s_3 、 t_3 及び u_3 は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。 o_3 が2以上であるとき、複数の R^{c20} の全部又は一部は同じであってもよい。 p_3 が2以上であるとき、複数の R^{c21} の全部又は一部は同じであってもよい。 q_3 が2以上であるとき、複数の R^{c24} の全部又は一部は同じであってもよい。 r_3 が2以上であるとき、複数の R^{c25} の全部又は一部は同じであってもよい。 s_3 が2以上であるとき、複数の R^{c26} の全部又は一部は同じであってもよい。 t_3 が2以上であるとき、複数の R^{c27} の全部又は一部は同じであってもよい。 u_3 が2以上であるとき、複数の R^{c28} の全部又は一部は同じであってもよい。

R^{c15} は、アルキル基（好ましくは、炭素数1～6のアルキル基）、脂環式炭化水素基（好ましくは、炭素数3～6の脂環式炭化水素基）又はアルカノイル基（好ましくは、炭素数2～6のアルカノイル基）を表す。

n_3 は0～8の整数を表す。 n_3 が2以上のとき、複数の R^{c15} は、互いに同一でも異なってもよい。

L^{c1} 及び L^{c2} は、それぞれ独立に、2価のアルキレン基（好ましくは、炭素数1～6のアルキレン基である）、カルボニル基、 $-C(=NH)-$ 、 $-C(=NR^{c3})-$ （但し、 R^{c3} は、炭素数1～4のアルキル基を表す）、チオキシ基、ジスルフィド結合（ $-S-S-$ ）又はこれらの組合せを表す。

【0213】

式(C2)～式(C11)においては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アルキレン基は、上述したものと同様のものが挙げられる。

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

【0214】

化合物(C3)としては、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリエチルアミン、トリイソプロパノールアミンエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン等が挙げられる。

【0215】

化合物(C4)としては、例えば、ピペラジン等が挙げられる。

化合物(C5)としては、例えば、モルホリン等が挙げられる。

化合物(C6)としては、例えば、ピペリジン及び特開平11-52575号公報に記載されているピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

化合物(C7)としては、例えば、2,2'-メチレンビスアニリン等が挙げられる。

化合物(C8)としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

化合物(C9)としては、例えば、ピリジン、4-メチルピリジン等が挙げられる。

化合物(C10)としては、例えば、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

10

20

30

40

50

ル)エテン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ジ(4-ピリジルオキシ)エタン、ジ(2-ピリジル)ケトン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルスルフィド、2,2'-ジピリジルアミン、2,2'-ジピコリルアミン等が挙げられる。

化合物(C11)としては、例えば、ピピリジン等が挙げられる。

【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。

10

【0217】

<溶剤(以下「溶剤(E)」という場合がある)>

本レジスト組成物は、溶剤(E)を含むことが好ましい。溶剤(E)の含有量は、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)、99.9質量%以下(好ましくは99質量%以下)である。溶剤(E)の含有量は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定できる。

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

20

【0218】

<その他の成分(以下「その他の成分(F)」という場合がある)>

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、その他の成分(F)を含有していてもよい。成分(F)に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば樹脂(A)以外の高分子化合物、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤、染料などを利用できる。

30

【0219】

<レジスト組成物の調製方法>

レジスト組成物は、通常、溶媒(D)の存在下で、塩(I)及び樹脂(A)を混合することで調製することができる。さらに、上述のとおり必要に応じて酸発生剤(B)、塩基性化合物(C)及び/又は成分(F)を混合してもよい。その混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10~40の範囲から、樹脂などの種類や樹脂等の溶剤(E)に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5~24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合などを用いることができる。

40

本発明のレジスト組成物を調製する際に用いる各成分の使用量を選択することにより、本発明のレジスト組成物中の各成分の含有量を調節することができる。

【0220】

このように、樹脂(A)、塩(I)及び酸発生剤(B)並びに必要に応じて用いられる塩基性化合物(C)、溶剤(E)又は成分(F)の各々を好ましい含有量で混合した後は、孔径0.0031~0.2 μ m程度のフィルタを用いてろ過等することにより、レジスト組成物を調製することができる。

【0221】

<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、

50

- (1) 上述した本発明のフォトリソ組成物を基板上に塗布する工程、
 (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
 (3) 組成物層を露光する工程、
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
 (5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

【0222】

レジスト組成物の基板上への塗布は、スピンコーターなど、通常、用いられる装置によって行うことができる。

乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いた加熱手段（いわゆるプリベーク）、あるいは減圧装置を用いた減圧手段により、或いはこれらの手段を組み合わせることにより行われる。この場合の温度は、例えば、50～200 程度が好ましい。また、圧力は、1～1.0×10⁵ Pa程度が好ましい。

10

得られた組成物層は、通常、露光機を用いて露光する。この際、液浸露光機を用いてもよい。また、一般に、求められるパターンが形成されたマスク（フォトマスク）を介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、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等、種々のものを用いることができる。また、露光機は、電子線、超紫外光（EUV）を照射するものであってもよい。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。

20

【0223】

露光後の組成物層は、脱保護基反応を促進するための加熱処理（いわゆるポストエキスポージャーベーク）が行われる。加熱温度としては、通常50～200 程度、好ましくは70～150 程度である。

加熱後の組成物層を、現像装置を用いて、通常、アルカリ現像液を利用して現像する。ここで用いられるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であればよい。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液等が挙げられる。

現像後、超純水でリンスし、基板及びパターン上に残った水を除去することが好ましい。

30

【0224】

<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）照射用のレジスト組成物又はEUV露光用のレジスト組成物あるいは液浸露光用のレジスト組成物として好適であり、半導体の微細加工に有用である。

【実施例】

【0225】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。実施例及び比較例中、含有量及び使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり質量基準である。

40

重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（東ソー株式会社製HLC-8120GPC型）により求めた値である。

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

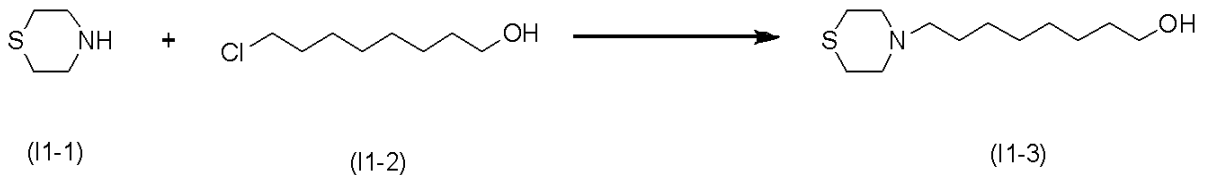
注入量：100 μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

50

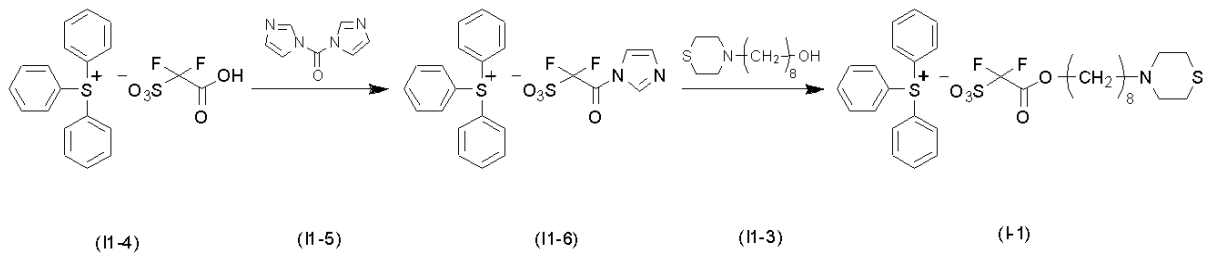
【 0 2 2 6 】

実施例 1：式 (I - 1) で表される塩の合成



式 (I 1 - 2) で表される化合物 5 . 0 0 部、メチルイソブチルケトン 2 5 . 0 0 部及び N - メチルピロリジン 1 . 3 7 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、式 (I 1 - 1) で表される化合物 6 . 2 7 部を 3 0 分かけて滴下した。その後、1 0 0 で 2 0 時間加熱した。得られた反応マスに、イオン交換水 1 2 . 5 0 部を仕込み、攪拌、分液を行った。この水洗操作を 5 回行った。得られた有機層に活性炭 0 . 2 6 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮することにより、式 (I 1 - 3) で表される化合物 3 . 7 4 部を得た。

【 0 2 2 7 】



式 (I 1 - 4) で表される塩を、特開 2 0 0 8 - 1 2 7 3 6 7 号公報に記載された方法で合成した。

式 (I 1 - 4) で表される塩 5 . 0 0 部及びクロロホルム 2 5 . 1 0 部を仕込み、4 0 で 3 0 分間攪拌した。これに、式 (I 1 - 5) で表される化合物 2 . 2 1 部を仕込み、6 0 で 1 時間攪拌した。得られた反応物を 2 3 まで冷却し、ろ過することにより、式 (I 1 - 6) で表される化合物を含む溶液を得た。式 (I 1 - 6) で表される化合物を含む溶液に、式 (I 1 - 3) で表される化合物 3 . 5 4 部及びクロロホルム 3 . 5 4 部を仕込み、2 3 で 1 2 時間攪拌した。得られた反応物にイオン交換水 1 2 . 5 5 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 5 回行った。得られた有機層に活性炭 0 . 5 9 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 5 2 . 3 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセトニトリルに溶解し、濃縮することにより、式 (I - 1) で表される塩 2 . 8 2 部を得た。

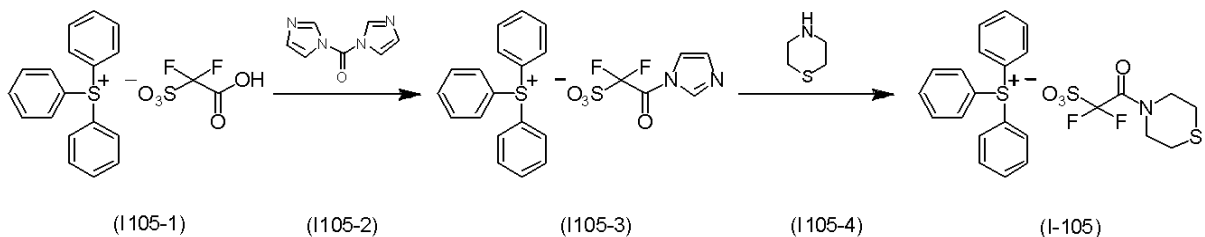
【 0 2 2 8 】

MS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 2 6 3 . 1

MS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 3 8 8 . 1

【 0 2 2 9 】

実施例 2：式 (I - 1 0 5) で表される塩の合成



式 (I 1 0 5 - 1) で表される塩を、特開 2 0 0 8 - 1 2 7 3 6 7 号公報に記載された方法で合成した。

式 (I 1 0 5 - 1) で表される塩 4 . 9 8 部及びクロロホルム 2 5 部を仕込み、2 3

で30分間攪拌した。これに、式(I105-2)で表される化合物2.20部を仕込み、70で2時間攪拌した。得られた反応物を23まで冷却し、ろ過することにより、式(I105-3)で表される化合物を含む溶液を得た。式(I105-3)で表される化合物を含む溶液に、式(I105-4)で表される化合物1.17部を仕込み、23で12時間攪拌した。得られた反応物を濃縮した後、得られた残渣にクロロホルム4.0部及びイオン交換水13.33部を仕込み、攪拌、分液を行った。この水洗操作を5回行った。得られた有機層に活性炭0.50部を仕込み、23で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル34.80部を加えて攪拌し、ろ過することにより、式(I-105)で表される塩4.13部を得た。

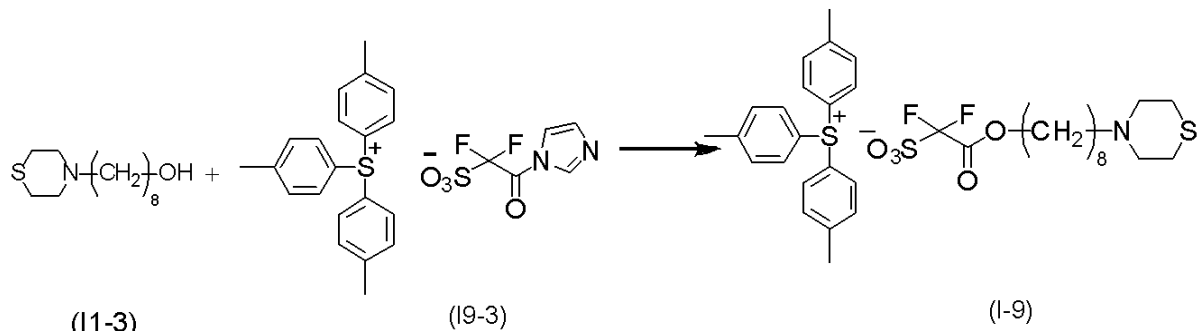
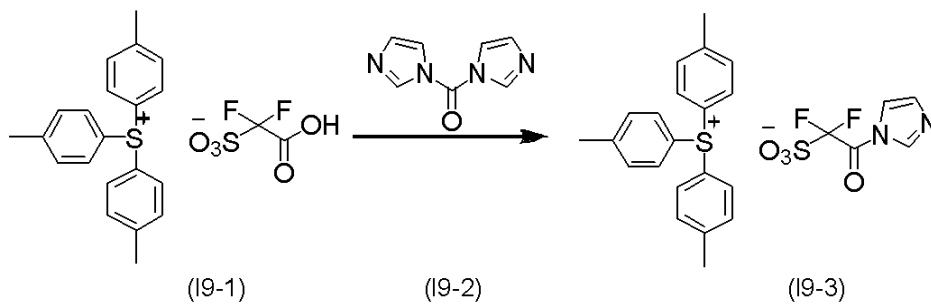
【0230】

MS(ESI(+))Spectrum): M⁺ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum): M⁻ 260.0

【0231】

実施例3:式(I 9)で表される塩の合成



式(I9-1)で表される塩3.28部及びアセトニトリル15部を仕込み、23で30分間攪拌した後、式(I9-2)で表される化合物1.30部を仕込み、70で2時間攪拌した。得られた反応物を23まで冷却した後、ろ過することにより、式(I9-3)で表される化合物を含む溶液を得た。式(I9-3)で表される化合物を含む溶液に、式(I1-3)で表される化合物1.36部をクロロホルム4.08部に溶解した溶液を仕込み、23で23時間攪拌した。得られた反応物を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム6.0部及び2%シュウ酸水溶液3.0部を仕込み、攪拌、分液を行った。このシュウ酸水溶液洗浄を2回行った。回収された有機層に、イオン交換水3.0部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を5回行った。得られた有機層を濃縮し、得られた濃縮物をアセトニトリル3.0部に溶解した後、濃縮した。得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル5.0部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式(I 9)で表される塩1.63部を得た。

【0232】

MASS(ESI(+))Spectrum): M⁺ 305.1

MASS(ESI(-))Spectrum): M⁻ 388.1

【0233】

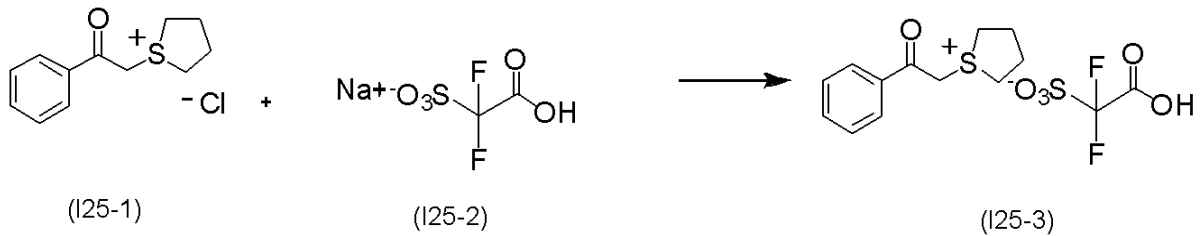
実施例4:式(I 25)で表される塩の合成

10

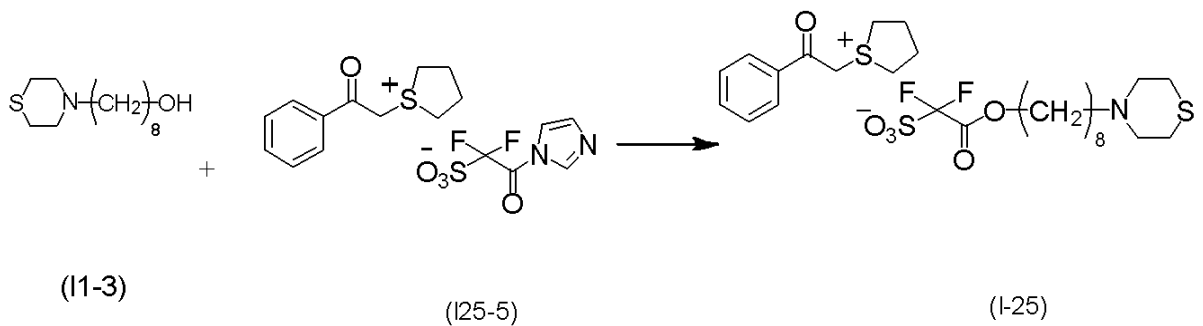
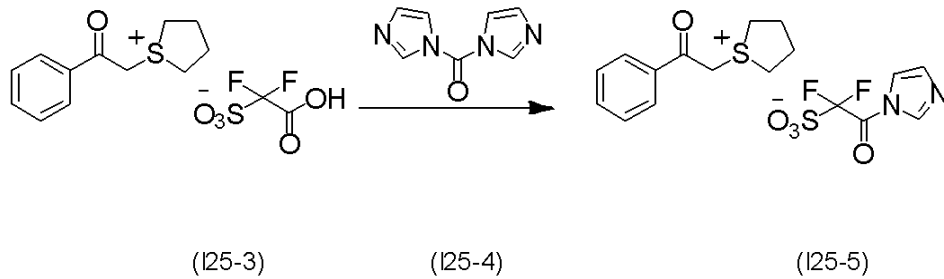
20

30

40



式 (I 2 5 - 1) で表される塩 1 0 . 9 5 部、式 (I 2 5 - 2) で表される塩 8 . 9 6 部、アセトニトリル 1 0 0 部及びイオン交換水 5 0 部を仕込み、2 3 で 1 5 時間攪拌した。得られた反応マスを濃縮した後、クロロホルム 1 0 0 部で抽出した。回収された有機層を濃縮することにより、式 (I 2 5 - 3) で表される塩 1 4 . 6 3 部を得た。



式 (I 2 5 - 3) で表される塩 2 . 6 1 部及びアセトニトリル 1 5 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、式 (I 2 5 - 4) で表される化合物 1 . 3 0 部を仕込み、7 0 で 2 時間攪拌した。得られた反応物を 2 3 まで冷却した後、ろ過することにより、式 (I 2 5 - 5) で表される化合物を含む溶液を得た。式 (I 2 5 - 5) で表される化合物を含む溶液に、式 (I 1 - 3) で表される化合物 1 . 3 6 部をクロロホルム 4 . 0 8 部に溶解した溶液を仕込み、2 3 で 2 3 時間攪拌した。得られた反応物を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム 6 0 部及び 2 % シュウ酸水溶液 3 0 部を仕込み、攪拌、分液を行った。このシュウ酸水溶液洗浄を 2 回行った。回収された有機層に、イオン交換水 3 0 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、得られた濃縮物をアセトニトリル 3 0 部に溶解した後、濃縮した。得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル 5 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式 (I - 2 5) で表される塩 1 . 2 1 部を得た。

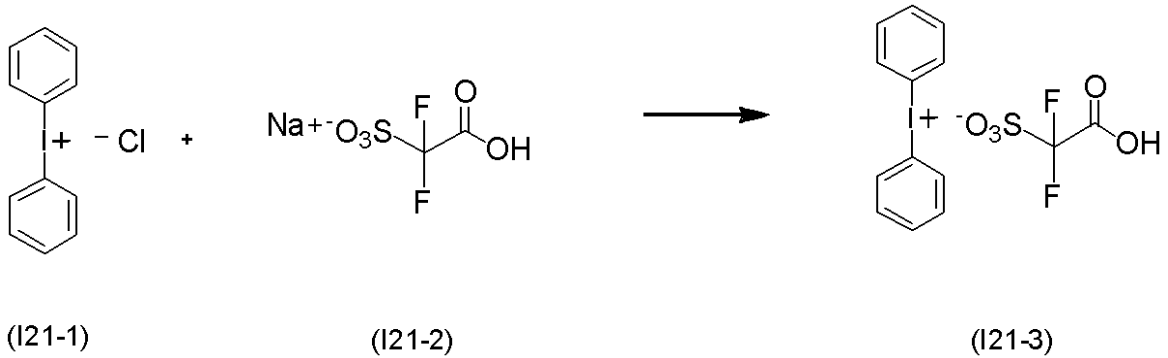
【 0 2 3 4 】

MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 2 0 7 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 3 8 8 . 1

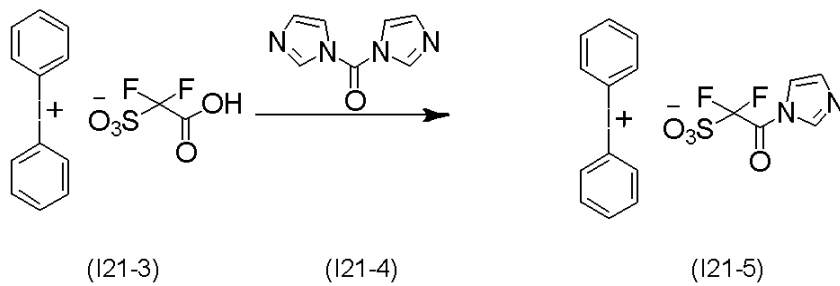
【 0 2 3 5 】

実施例 5 : 式 (I - 2 1) で表される塩の合成

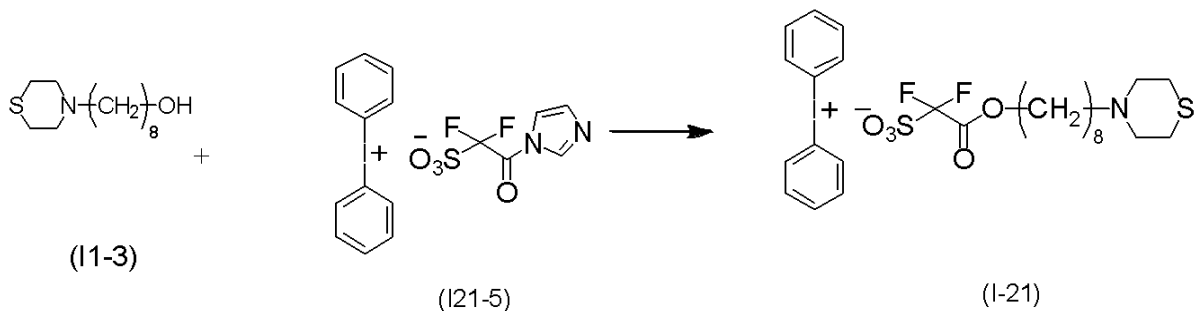


10

式(I21-1)で表される塩14.28部、式(I21-2)で表される塩8.96部、アセトニトリル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。得られた反応マスを濃縮した後、クロロホルム100部で抽出した。回収された有機層を濃縮することにより、式(I21-3)で表される塩19.30部を得た。



20



30

式(I21-3)で表される塩3.11部及びアセトニトリル15部を仕込み、23で30分間攪拌した後、式(I21-4)で表される化合物1.30部を仕込み、70で2時間攪拌した。得られた反応物を23まで冷却した後、ろ過することにより、式(I21-5)で表される化合物を含む溶液を得た。式(I21-5)で表される化合物を含む溶液に、式(I1-3)で表される化合物1.36部をクロロホルム4.08部に溶解した溶液を仕込み、23で23時間攪拌した。得られた反応物を濃縮し、得られた濃縮物に、クロロホルム60部及び2%シュウ酸水溶液30部を仕込み、攪拌、分液を行った。このシュウ酸水溶液洗浄を2回行った。回収された有機層に、イオン交換水30部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を5回行った。得られた有機層を濃縮し、得られた濃縮物をアセトニトリル30部に溶解した後、濃縮した。得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル50部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセトニトリルに溶解した後、濃縮することにより、式(I-21)で表される塩1.92部を得た。

40

【0236】

MASS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 281.0

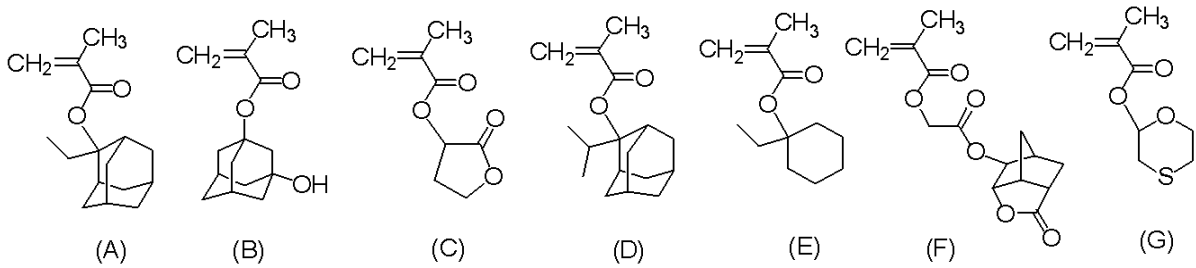
MASS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 388.1

【0237】

樹脂の合成

50

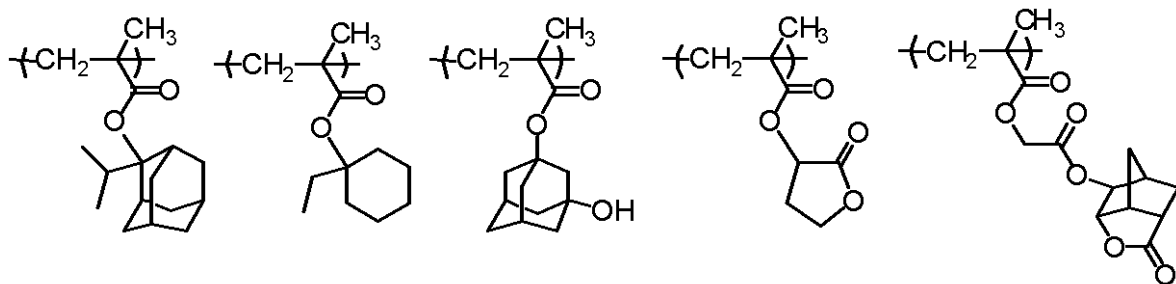
樹脂の合成において使用した化合物（モノマー）を下記に示す。以下、これらのモノマーを「モノマー（A）」～「モノマー（G）」という。



【0238】

〔樹脂A1の合成〕

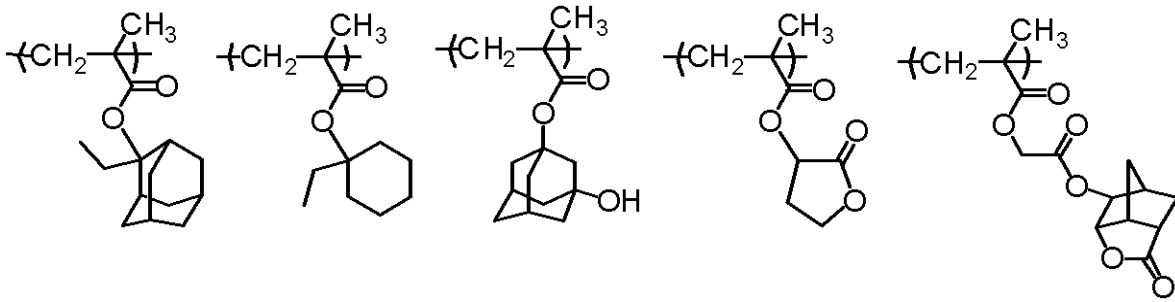
モノマー（D）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（F）を、そのモル比〔モノマー（D）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（F）〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%となるように添加し、これを73で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水=4：1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。得られた樹脂を、再度ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 8.1×10^3 である共重合体を収率65%で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。



【0239】

〔樹脂A2の合成〕

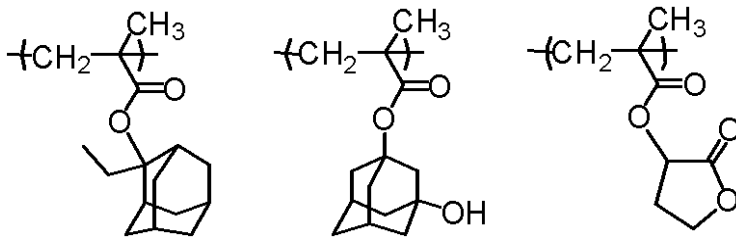
モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（F）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（F）〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%との割合で添加し、これを73で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混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



【 0 2 4 0 】

〔樹脂 A 3 の合成〕

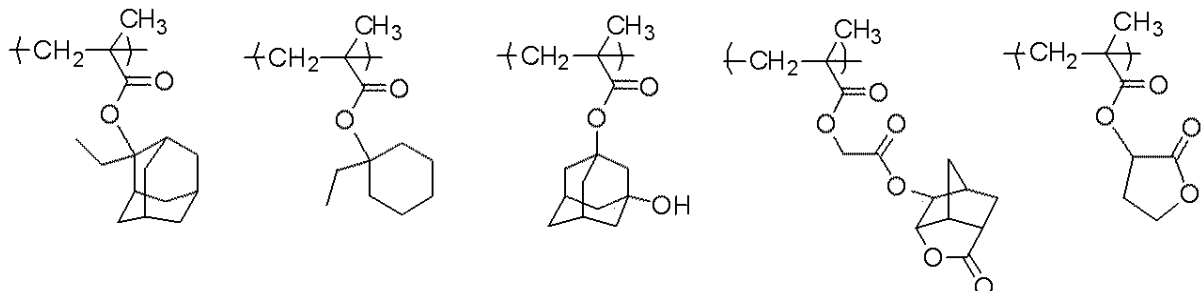
モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（C）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（B）：モノマー（C）〕が、50：25：25となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを80℃で約8時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水＝4：1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキササンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 9.2×10^3 である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A3とする。



【 0 2 4 1 】

〔樹脂 A 4 の合成〕

モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（F）及びモノマー（C）を、モル比が30：14：6：20：30となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキササンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキササンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.2×10^3 の共重合体A4を収率78%で得た。この樹脂A4は、以下の構造単位を有するものである。



【 0 2 4 2 】

10

20

30

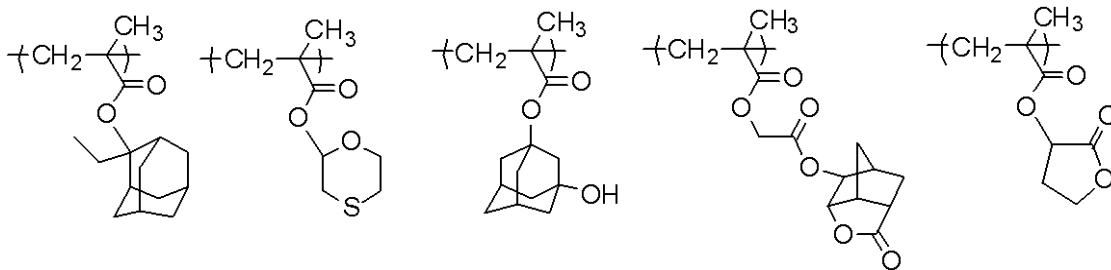
40

50

〔樹脂 A 5 の合成〕

モノマー(A)、モノマー(G)、モノマー(B)、モノマー(F)及びモノマー(C)を、モル比が30:14:6:20:30となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.2×10^3 の共重合体A5を収率78%で得た。この樹脂A5は、以下の構造単位を有するものである。

10



【0243】

20

<レジスト組成物の調製>

表2に示すように、以下の各成分を混合し、得られた混合物を孔径0.2 μ mのフッ素樹脂製フィルタで濾過することにより、レジスト組成物を調製した。

【0244】

【表2】

	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	PB/PEB
実施例6	A1=10部	I1/B1=0.05/0.85部	---	100°C/95°C
実施例7	A2=10部	I1/B1=0.05/0.85部	---	110°C/105°C
実施例8	A1=10部	I1/B1=0.025/0.85部	C1=0.07部	100°C/95°C
実施例9	A2=10部	I1/B1=0.025/0.85部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例10	A3=10部	I1/B3=0.05/0.85部	---	110°C/105°C
実施例11	A3=10部	I1/B3=0.025/0.85部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例12	A3=10部	I1/B2=0.05/0.85部	---	110°C/110°C
実施例13	A4=10部	I1/B1=0.05/0.85部	---	110°C/105°C
実施例14	A5=10部	I1/B1=0.05/0.85部	---	110°C/105°C
実施例15	A5=10部	I105/B1=0.05/0.85部	---	110°C/105°C
実施例16	A4=10部	I25/B1=0.05/0.85部	---	110°C/105°C
実施例17	A4=10部	I21/B1=0.05/0.85部	---	110°C/105°C
実施例18	A4=10部	I9/B1=0.05/0.85部	---	110°C/105°C
比較例1	A3=10部	X1/B2=0.05/0.85部	---	110°C/110°C
参考例1	A3=10部	B3=0.85部	C1=0.07部	110°C/105°C

30

40

【0245】

<樹脂>

上記合成例で得られた樹脂A1~A3

<酸発生剤>

酸発生剤I-1:式(I-1)で表される塩

酸発生剤I-105:式(I-105)で表される塩

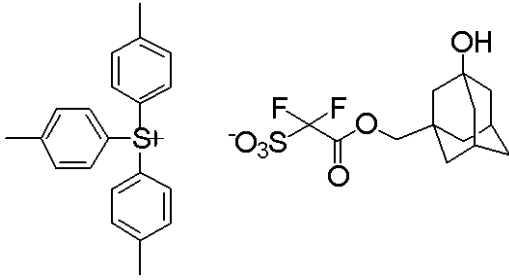
酸発生剤I-9:式(I-9)で表される塩

酸発生剤I-25:式(I-25)で表される塩

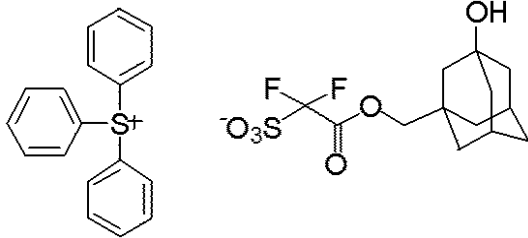
酸発生剤I-21:式(I-21)で表される塩

50

酸発生剤 B 1 : 特開平 2 0 1 0 - 1 5 2 3 4 1 号の実施例に従って合成

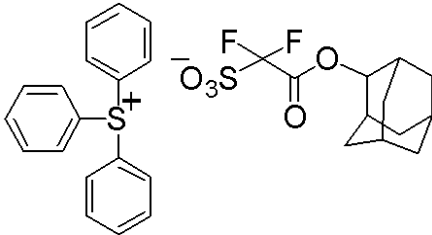


酸発生剤 B 2 : 特開平 2 0 1 0 - 1 5 2 3 4 1 号の実施例に従って合成



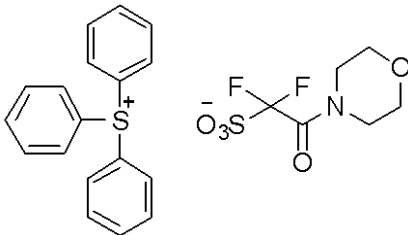
10

酸発生剤 B 3 : 特開平 2 0 0 7 - 1 6 1 7 0 7 号の実施例に従って合成



20

酸発生剤 X 1 : 特開 2 0 0 2 - 2 1 4 7 7 4 号の実施例に従って合成



30

【 0 2 4 6 】

< 塩基性化合物 : クエンチャー >

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

< 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	
2 - ヘプタノン	2 0 . 0 部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2 0 . 0 部	40
- ブチロラクトン	3 . 5 部	

【 0 2 4 7 】

< レジストパターンの製造及びその評価 >

1 2 インチのシリコン製ウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [A R C - 2 9 ; 日産化学 (株) 製] を塗布して、2 0 5 、 6 0 秒の条件でバークすることによって、厚さ 7 8 n m の有機反射防止膜を形成した。

次いで、有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 (プリバーク) 後の膜厚が 8 5 n m となるようにスピンコートした。

レジスト組成物塗布後、得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表 2 の「 P B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間プリバーク (P B) した。こうしてレジス

50

ト組成物膜を形成したウェハに、液浸露光用ArFエキシマステッパー〔XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、3/4 Annular X-Y偏光〕を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表2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（PEB）を行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

【0248】

各レジスト膜において、50nmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量となる露光量を実効感度とした。

【0249】

フォーカスマージン評価（DOF）：実効感度において、フォーカスを振った場合、線幅が $50\text{nm} \pm 5\%$ の幅にある範囲（ $47.5 \sim 52.5\text{nm}$ ）を線幅指標とした。DOFが、

- 0.17 μm を超えるものを、
- 0.06 μm を超え、0.17 μm 以下のものを、
- 0.06 μm 以下であるものを×とした。

その結果を表3に示す。なお、括弧内の数値は、線幅指標を示す。

【0250】

【表3】

	DOF
実施例6	◎ (0.18)
実施例7	◎ (0.21)
実施例8	◎ (0.18)
実施例9	◎ (0.18)
実施例10	○ (0.12)
実施例11	○ (0.09)
実施例12	◎ (0.18)
実施例13	◎ (0.21)
実施例14	◎ (0.21)
実施例15	○ (0.15)
実施例16	◎ (0.21)
実施例17	◎ (0.21)
実施例18	◎ (0.21)
比較例1	× (0.06)
参考例1	× (0.06)

【産業上の利用可能性】

【0251】

本発明の塩を含むレジスト組成物を用いれば、優れたフォーカスマージン（DOF）を有するレジストパターンを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>C 0 7 C</i>	<i>25/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i>	<i>25/18</i>
<i>C 0 7 D</i>	<i>333/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D</i>	<i>333/46</i>
<i>C 0 9 K</i>	<i>3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i>	<i>3/00</i> <i>K</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/027</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>21/30</i> <i>5 0 2 R</i>

(56)参考文献 特開2002-214774(JP,A)
 特開2010-138330(JP,A)
 特開2010-39145(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D 2 9 5 / 0 0 - 2 9 5 / 2 2
C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0
C 0 7 D 3 2 7 / 0 0 - 3 4 7 / 0 0
C 0 9 K 3 / 0 0
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 0 3 9
H 0 1 L 2 1 / 0 2 7
 CAplus/REGISTRY(STN)