

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-226331

(P2012-226331A)

(43) 公開日 平成24年11月15日(2012.11.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 501	2H125
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/004 503A	4J100
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	G03F 7/039 601	
<b>C08F 20/22 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502R	
	C08F 20/22	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願2012-74431 (P2012-74431)  
 (22) 出願日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-85021 (P2011-85021)  
 (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)

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

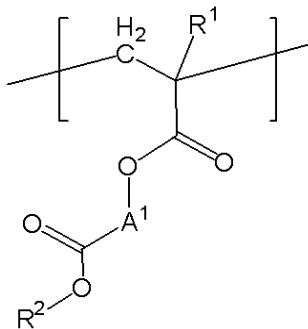
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】レジストパターン製造時のCD均一性が良好であり、レジストパターンを形成した場合に欠陥の発生数を低減することができるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】(A1)式(I)で表される構造単位を有する樹脂、(A2)アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び(B)アルカリ現像液の作用により開裂する構造を有する酸発生剤を含有するレジスト組成物。



(I)

[式(I)中、R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。A<sup>1</sup>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m1</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m3</sub>-又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>m4</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m5</sub>-を表す。m1~m5は、それぞれ独立に、1~6の整数を表す。R<sup>2</sup>は、フッ素原子を有する炭素数1~10の炭化水素基を表す。]

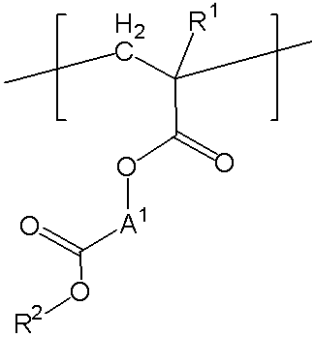
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A1) 式 (I) で表される構造単位を有する樹脂、

(A2) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び

(B) アルカリ現像液の作用により開裂する構造を有する酸発生剤を含有するレジスト組成物。



(I)

10

[ 式 (I) 中、

R<sup>1</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

A<sup>1</sup> は、 $-(CH_2)_{m_1}-$ 、 $-(CH_2)_{m_2}-O-(CH_2)_{m_3}-$  又は  $-(CH_2)_{m_4}-CO-O-(CH_2)_{m_5}-$  を表す。

20

m<sub>1</sub> ~ m<sub>5</sub> は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数を表す。

R<sup>2</sup> は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。]

## 【請求項 2】

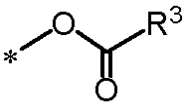
R<sup>2</sup> が、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基である請求項 1 記載のレジスト組成物。

## 【請求項 3】

A<sup>1</sup> が、メチレン基である請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物。

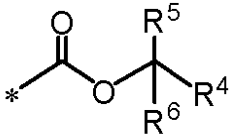
## 【請求項 4】

酸発生剤において、アルカリ現像液の作用により開裂する構造が、式 (Ba) で表される基又は式 (Bb) で表される基である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載のレジスト組成物。



(Ba)

[ 式 (Ba) 中、R<sup>3</sup> は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。]



(Bb)

[ 式 (Bb) 中、R<sup>4</sup> は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

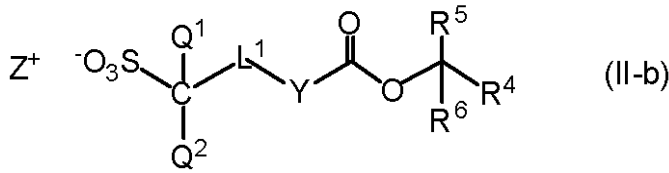
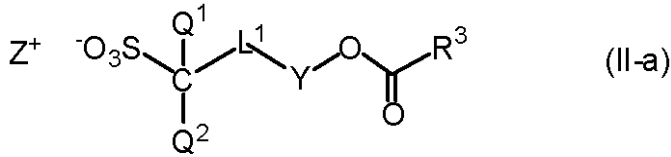
R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表す。]

## 【請求項 5】

アルカリ現像液の作用により開裂する構造を有する酸発生剤が、式 (II-a) で表される酸発生剤又は式 (II-b) で表される酸発生剤である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載のレジスト組成物。

30

40



[式(II-a)又は式(II-b)中、  
Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

L<sup>1</sup>は、単結合又は2価の炭素数1～17のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる-CH<sub>2</sub>-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

Yは、炭素数3～18の2価の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる-CH<sub>2</sub>-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>は、上記と同じ意味を表す。

Z<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。]

【請求項6】

さらに溶剤を含有する請求項1～5のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項7】

- (1) 請求項1～6のいずれか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及び
  - (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、
- を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

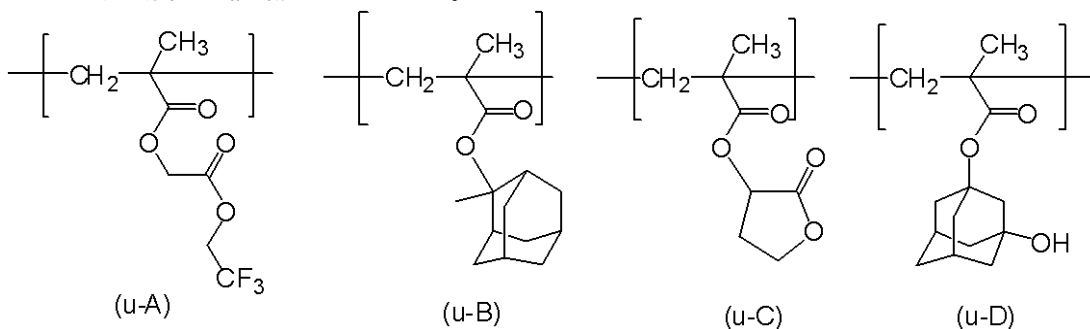
【0001】

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

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、式(u-A)で表される構造単位及び式(u-B)で表される構造単位からなる樹脂と、式(u-C)で表される構造単位、式(u-D)で表される構造単位及び式(u-B)で表される構造単位からなる樹脂と、酸発生剤と、溶剤とを含有するレジスト組成物が記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 1 9 7 4 1 3 号 公 報

【 発 明 の 概 要 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 4 】

従来レジスト組成物から製造されるレジストパターンは、CD均一性が必ずしも満足できない場合や、欠陥が多く発生する場合があった。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 5 】

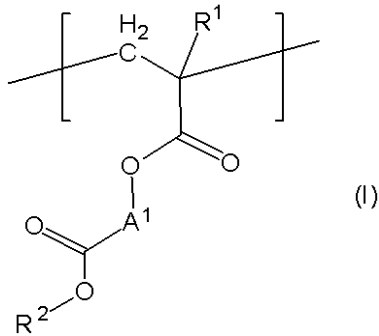
本発明は、以下の発明を含む。

10

[ 1 ] ( A 1 ) 式 ( I ) で 表 さ れ る 構 造 単 位 を 有 す る 樹 脂、

( A 2 ) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び

( B ) アルカリ現像液の作用により開裂する構造を有する酸発生剤を含有するレジスト組成物。



20

[ 式 ( I ) 中、

R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

A<sup>1</sup>は、- ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m 1</sub> -、- ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m 2</sub> - O - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m 3</sub> - 又は - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m 4</sub> - C O - O - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m 5</sub> - を表す。

m 1 ~ m 5 は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数を表す。

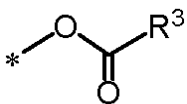
30

R<sup>2</sup>は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表す。]

[ 2 ] R<sup>2</sup>が、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基である [ 1 ] 記載のレジスト組成物。

[ 3 ] A<sup>1</sup>が、メチレン基である [ 1 ] 又は [ 2 ] 記載のレジスト組成物。

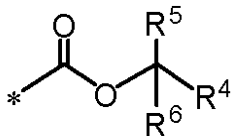
[ 4 ] 酸発生剤において、アルカリ現像液の作用により開裂する構造が、式 ( B a ) で表される基又は式 ( B b ) で表される基である [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか記載のレジスト組成物。



40

(Ba)

[ 式 ( B a ) 中、R<sup>3</sup>は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。]



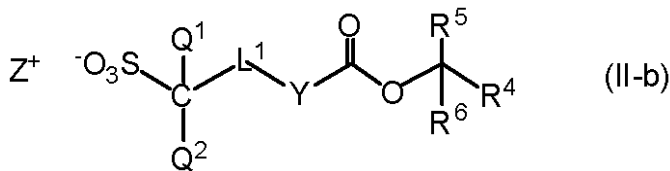
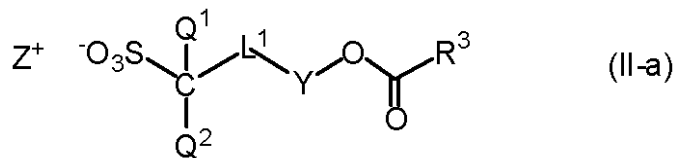
(Bb)

[ 式 ( B b ) 中、R<sup>4</sup>は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表す。]

50

[ 5 ] アルカリ現像液の作用により開裂する構造を有する酸発生剤が、式 ( I I - a ) で表される酸発生剤又は式 ( I I - b ) で表される酸発生剤である [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか記載のレジスト組成物。



[ 式 ( I I - a ) 又は式 ( I I - b ) 中、  
Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

L<sup>1</sup>は、単結合又は2価の炭素数 1 ~ 17 のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

Yは、炭素数 3 ~ 18 の2価の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

R<sup>3</sup> ~ R<sup>6</sup>は、上記と同じ意味を表す。

Z<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。]

[ 6 ] さらに溶剤を含有する [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか記載のレジスト組成物。

[ 7 ] ( 1 ) 上記 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれか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 6 】

本発明のレジスト組成物によれば、優れたCD均一性を有し、且つ、欠陥の発生が少ない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 7 】

本明細書では、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「CH<sub>2</sub>=CH-CO-」又は「CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CO-」の構造を有するモノマーの少なくとも1種を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」及び「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

【 0 0 0 8 】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、

( A ) 樹脂 ( 以下「樹脂 ( A ) 」という場合がある ) 及び

( B ) アルカリ現像液の作用により開裂する構造を有する酸発生剤 ( 以下「酸発生剤 ( B ) 」という場合がある ) を含有する。

ここで、樹脂 ( A ) は以下の樹脂を含む。

( A 1 ) 式 ( I ) で表される構造単位を有する樹脂 ( 以下「樹脂 ( A 1 ) 」という場合がある ) 及び

( A 2 ) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶

10

20

30

40

50

となる樹脂（以下「樹脂（A2）」という場合がある）。

本発明のレジスト組成物は、さらに、溶剤（E）（以下「溶剤（E）」という場合がある）を含有していることが好ましい。

本発明のレジスト組成物は、さらに、塩基性化合物（以下「塩基性化合物（C）」という場合がある）を含有していることが好ましい。

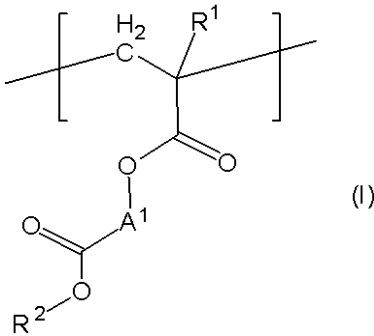
樹脂（A）

本発明のレジスト組成物に含有されている樹脂（A）は、上述した樹脂（A1）及び（A2）を含む。また、後述するような、樹脂（A1）及び（A2）以外の樹脂が含まれていてもよい。

【0009】

樹脂（A1）

樹脂（A1）は、上述した式（I）で表される構造単位（以下「構造単位（I）」という場合がある）を有する。



[式（I）中、

$R^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$A^1$ は、 $-(CH_2)_{m_1}-$ 、 $-(CH_2)_{m_2}-O-(CH_2)_{m_3}-$ 又は $-(CH_2)_{m_4}-CO-O-(CH_2)_{m_5}-$ を表す。

$m_1 \sim m_5$ は、それぞれ独立に、1～6の整数を表す。

$R^2$ は、フッ素原子を有する炭素数1～10の炭化水素基を表す。]

【0010】

式（I）の $A^1$ は、 $-(CH_2)_{m_1}-$ が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

【0011】

$R^2$ の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせを含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

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

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

【0012】

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

フッ素原子を有するアルキル基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチ

10

20

30

40

50

ル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロピル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,1,2,2,3,3-ペプタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘブチル基及びペルフルオロオクチル基等のフッ化アルキル基が挙げられる。

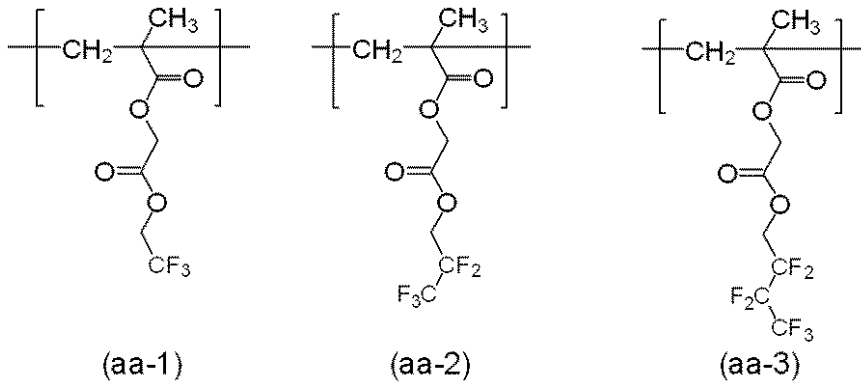
フッ素原子を有する脂環式炭化水素基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロアダマンチル基等のフッ化シクロアルキル基が挙げられる。

R<sup>2</sup>は、フッ化アルキル基が好ましく、炭素数1~6のフッ化アルキル基がより好ましい。

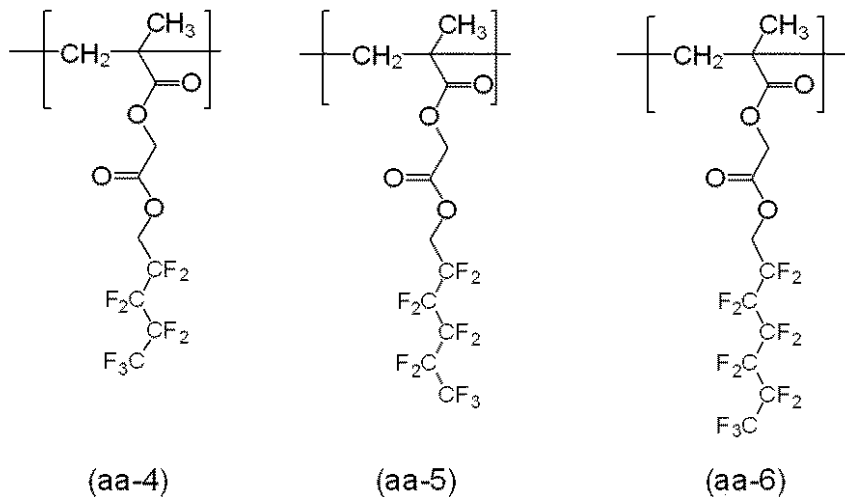
10

## 【0013】

構造単位(I)としては、以下のものが挙げられる。

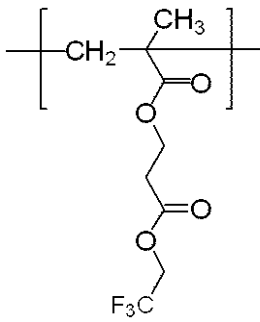


20

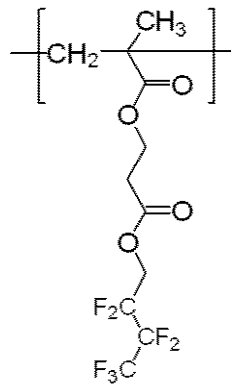


30

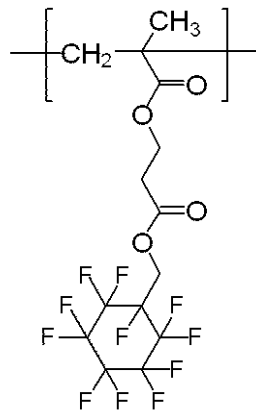
## 【0014】



(aa-7)

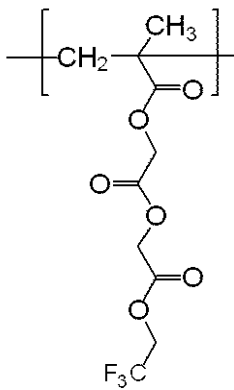


(aa-8)

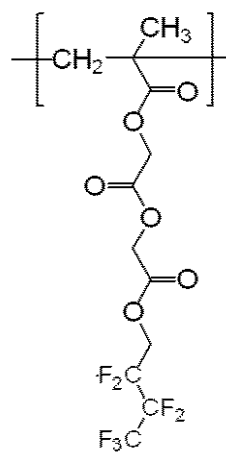


(aa-9)

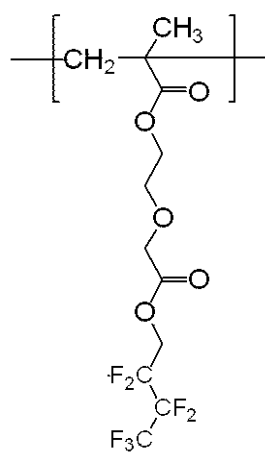
10



(aa-10)

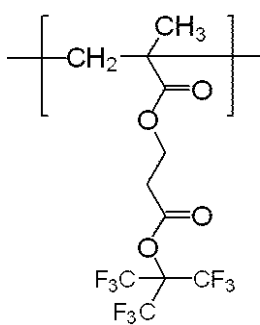


(aa-11)

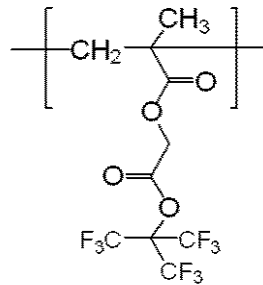


(aa-12)

20



(aa-13)



(aa-14)

30

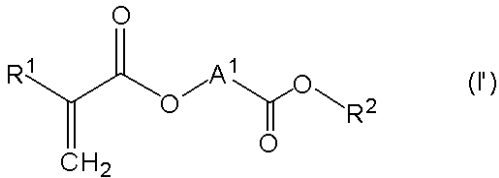
40

## 【 0 0 1 5 】

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

## 【 0 0 1 6 】

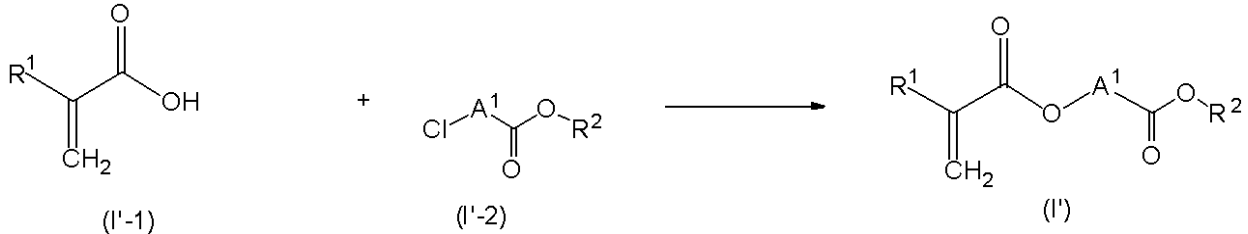
構造単位 (I) は、式 (I') で表される化合物 (以下「化合物 (I') 」という場合がある) から誘導される。



[ 式 ( I ' ) 中、 R <sup>1</sup>、 A <sup>1</sup> 及び R <sup>2</sup> は、上記と同じ意味を表す。 ]

【 0 0 1 7 】

化合物 ( I ' ) は、例えば以下の反応により製造することができる。



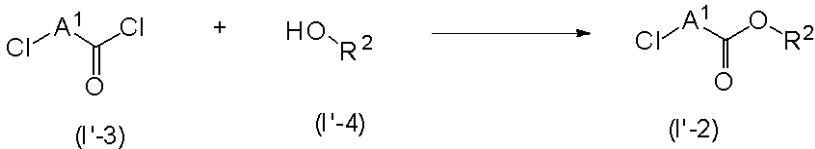
[ 式中、 R <sup>1</sup>、 A <sup>1</sup> 及び R <sup>2</sup> は、上記と同じ意味を表す。 ]

式 ( I ' - 1 ) で表される化合物と式 ( I ' - 2 ) で表される化合物とを、溶媒中、触媒の存在下で反応させることが好ましい。溶媒としては、ジメチルホルムアミドなどが用いられる。触媒としては、炭酸カリウム及びヨウ化カリウムなどを用いられる。

【 0 0 1 8 】

式 ( I ' - 1 ) で表される化合物は、市場から容易に入手できるもの (市販品) が好ましい。このような市販品は、メタクリル酸などがある。

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



式 ( I ' - 3 ) で表される化合物は、 A <sup>1</sup> の種類に応じて適当なものを用いることができる。

A <sup>1</sup> がメチレン基である場合の式 ( I ' - 2 ) で表される化合物は、式 ( I ' - 3 ) で表される化合物として、例えば、クロロアセチルクロリドなどを用いることにより製造することができる。このクロロアセチルクロリドは市場から容易に入手できる。

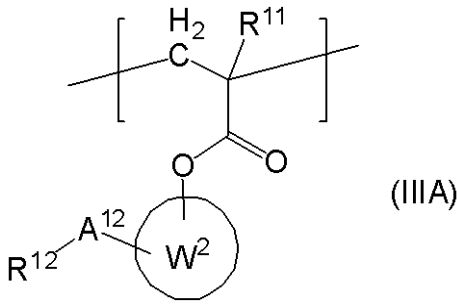
式 ( I ' - 4 ) で表される化合物は、 R <sup>2</sup> の種類に応じて適当なアルコールを用いることができる。

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

【 0 0 1 9 】

樹脂 ( A 1 ) は、構造単位 ( I ) とは異なる構造単位を有していてもよい。

構造単位 ( I ) とは異なる構造単位としては、後述する酸不安定モノマー ( a 1 ) に由来する構造単位、酸安定モノマー ( a 4 ) に由来する構造単位、式 ( I I I A ) で表される構造単位、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位などが挙げられる。好ましくは式 ( I I I A ) で表される構造単位である。



[式(IIIA)中、

R<sup>11</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

環W<sup>2</sup>は、炭素数6～10の炭化水素環を表す。

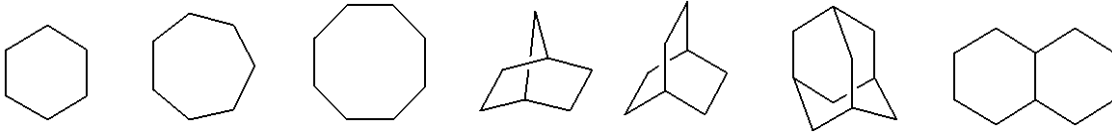
A<sup>12</sup>は、-O-、\*-CO-O-又は\*-O-CO-( \*は環W<sup>1</sup>との結合手を表す。)を表す。

R<sup>12</sup>は、フッ素原子を有する炭素数1～6のアルキル基を表す。]

【0020】

環W<sup>2</sup>の炭化水素環としては、例えば、脂環式炭化水素環が挙げられ、好ましくは、飽和の脂環式炭化水素環である。

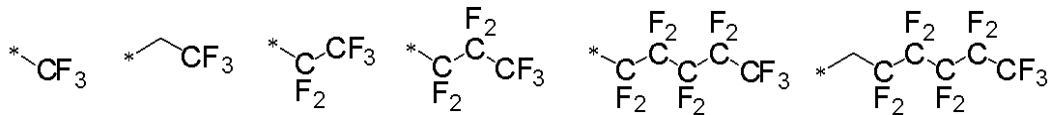
飽和の脂環式炭化水素環としては、例えば、以下の環が挙げられる。



【0021】

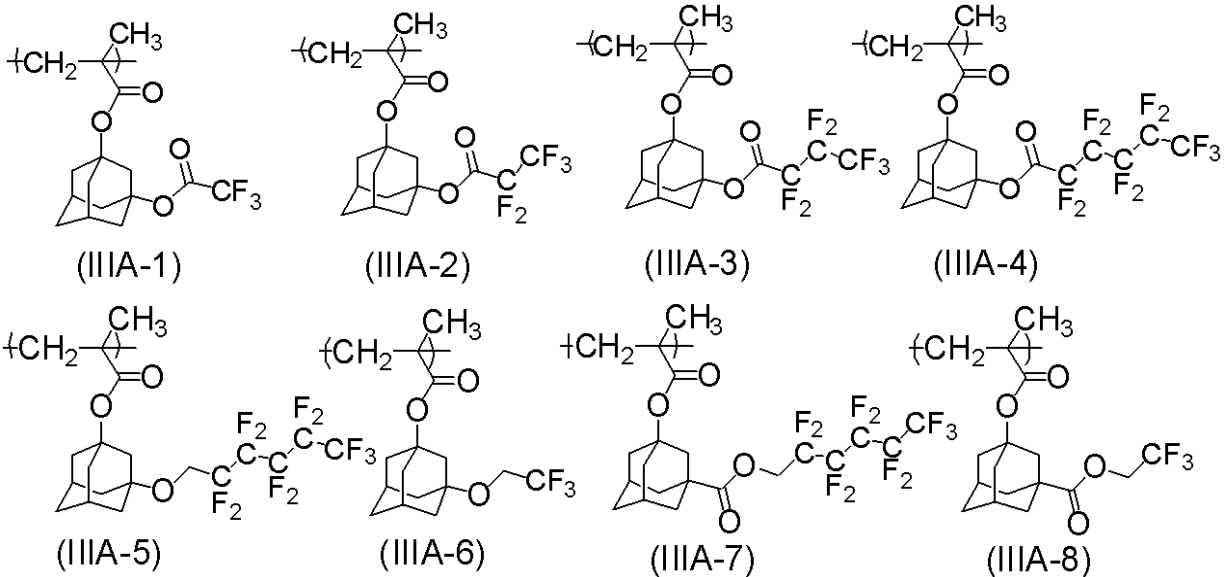
環W<sup>2</sup>としては、好ましくはアダマンタン環又はシクロヘキサン環であり、より好ましくはアダマンタン環である。

R<sup>12</sup>のフッ素原子を有する炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、下記の基が挙げられる。



【0022】

式(IIIA)で表される構造単位としては、以下で表される構造単位が好ましい。



上記の構造単位において、R<sup>11</sup>に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(IIIA)の具体例として挙げるができる。

中でも、式(IIIA-1)で表される構造単位又はR<sup>11</sup>に相当するメチル基が水素

10

20

30

40

50

原子に置き換わった構造単位が特に好ましい。

【0023】

樹脂(A1)中の構造単位(I)の含有割合は、樹脂(A1)の全構造単位に対して、5～100モル%の範囲がより好ましく、10～100モル%の範囲がさらに好ましく、50～100モル%の範囲がさらに好ましく、80～100モル%の範囲がとりわけ好ましい。

樹脂(A1)が構造単位(IIIA)を有する場合、樹脂(A1)中の構造単位(IIIA)の含有割合は、樹脂(A1)の全構造単位に対して、1～95モル%の範囲が好ましく、2～80モル%の範囲がより好ましく、5～70モル%の範囲がさらに好ましく、5～50モル%の範囲がとりわけ好ましく、5～30モル%の範囲が特に好ましい。構造単位(IIIA)を有し、その含有割合が前記の範囲内であると、優れたCD均一性(CDU)を有し、欠陥の発生が少ないレジストパターンを製造できる。

このような含有割合で構造単位(I)及び/又は(IIIA)を有する樹脂(A1)は、樹脂(A1)製造時に用いる全モノマーの総モル量に対する化合物(I')、構造単位(IIIA)を誘導するモノマーの使用モル量を調節することにより製造することができる。

樹脂(A1)を構成する各構造単位(I)及び/又は(IIIA)は、1種のみ又は2種以上を組み合わせ、さらに、任意に、後述する酸安定モノマー(a1)、酸安定モノマー、当該分野で公知のモノマーの1種以上を組み合わせ、公知の重合法(例えばラジカル重合法)によって製造することができる。

樹脂(A1)の重量平均分子量は、好ましくは、5,000以上(より好ましくは7,000以上、さらに好ましくは10,000以上)、80,000以下(より好ましくは50,000以下、さらに好ましくは30,000以下)である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものであり、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

【0024】

樹脂(A2)

樹脂(A2)は、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る。ここで、「酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る」とは、酸に不安定な基(以下「酸不安定基」という場合がある。)を有し、酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にアルカリ水溶液に可溶となることを意味する。

従って、樹脂(A2)は、後述する酸不安定基を有するモノマー(a1)(以下「酸不安定モノマー(a1)」という場合がある)の1種又は2種以上を重合することによって得ることができる。また、樹脂(A2)は、上述した性質を備える限り、後述する酸安定モノマーに由来する構造単位、当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位、上述した構造単位(I)及び式(IIIA)で表される構造単位を含んでもよい。

樹脂(A2)は、樹脂(A1)と互いに異なる別個の樹脂であってもよいし、式(I)で表される構造単位及び式(IIIA)で表される構造単位を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であってもよい。

【0025】

酸不安定モノマー(a1)

「酸に不安定な基」とは、脱離基を有し、酸と接触すると脱離基が脱離して、親水性基(例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基)を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、式(1)で表される基、式(2)で表される基などが挙げられる。

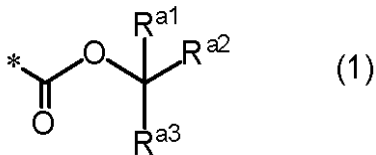
【0026】

10

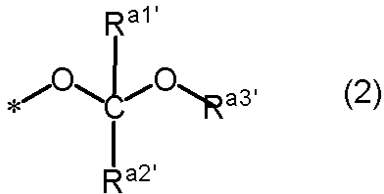
20

30

40



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



10

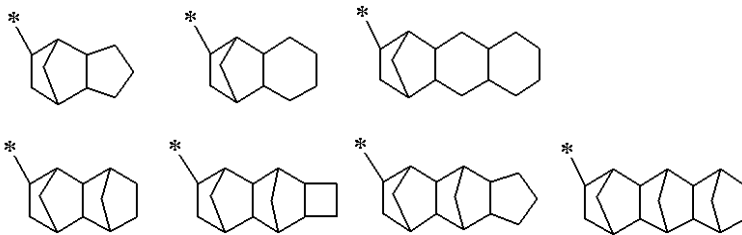
[ 式 ( 2 ) 中、 $R^{a1'}$  及び  $R^{a2'}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$  は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$  及び  $R^{a3'}$  互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を形成し、前記炭化水素基及び前記 2 価の炭化水素基に含まれる -  $CH_2$  - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。 ]

## 【 0 0 2 7 】

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

20

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。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。



30

式 ( 1 ) においては、 $R^{a1}$  ~  $R^{a3}$  の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 16 である。

## 【 0 0 2 8 】

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

40

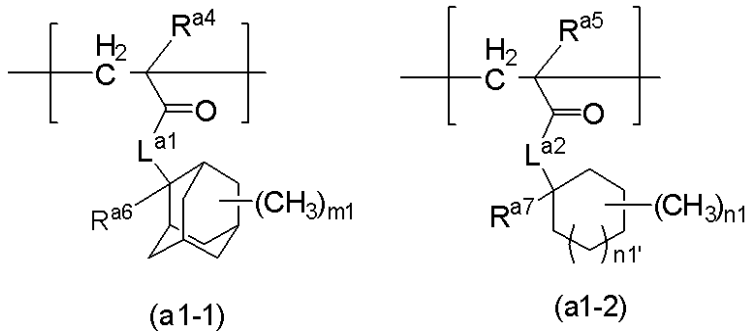


の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有する酸不安定モノマー（a1）を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

【0033】

酸に不安定な基と脂環式炭化水素基とを有する（メタ）アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは式（a1-1）で表される構造単位又は式（a1-2）で表される構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】



10

[式（a1-1）及び式（a1-2）中、

L<sup>a1</sup>及びL<sup>a2</sup>は、それぞれ独立に、-O-又は\* - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>k1</sub> - CO - O -を表し、k1は1～7の整数を表し、\*は-CO-との結合手を表す。

20

R<sup>a4</sup>及びR<sup>a5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>a6</sup>及びR<sup>a7</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数3～10の脂環式炭化水素基を表す。

m1は0～14の整数を表す。

n1は0～10の整数を表す。

n1'は0～3の整数を表す。]

【0035】

L<sup>a1</sup>及びL<sup>a2</sup>は、好ましくは、-O-又は\* - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>k1</sub> - CO - O -であり、より好ましくは-O-である。k1は、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1である。

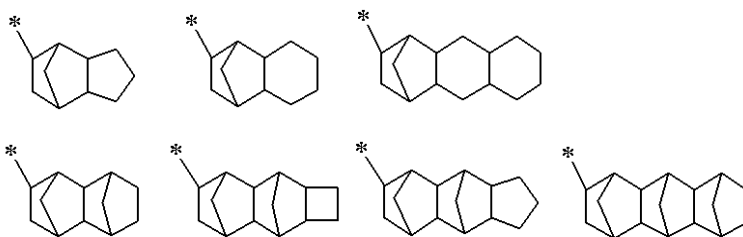
30

R<sup>a4</sup>及びR<sup>a5</sup>は、好ましくはメチル基である。

R<sup>a6</sup>及びR<sup>a7</sup>のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。R<sup>a6</sup>及びR<sup>a7</sup>のアルキル基は、好ましくは炭素数6以下である。

R<sup>a6</sup>及びR<sup>a7</sup>の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、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。

40



脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下、より好ましくは6以下である。

m1は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

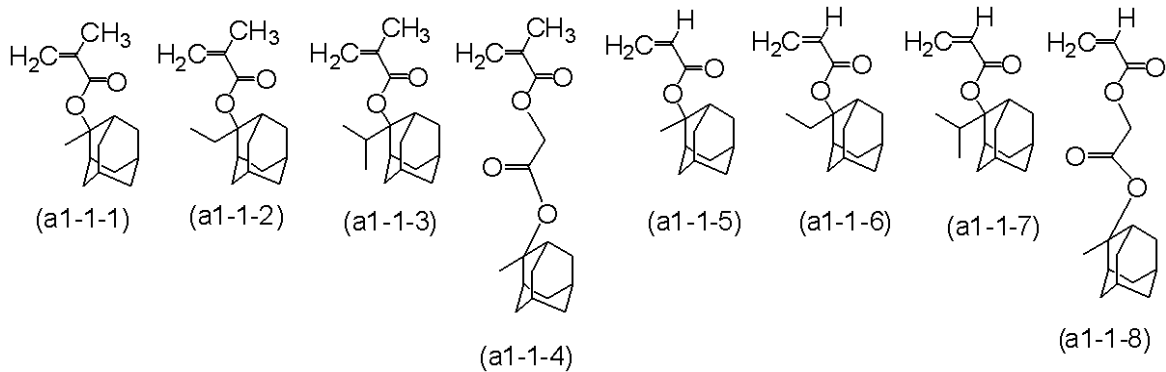
50

$n_1$  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 0 3 6 】

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

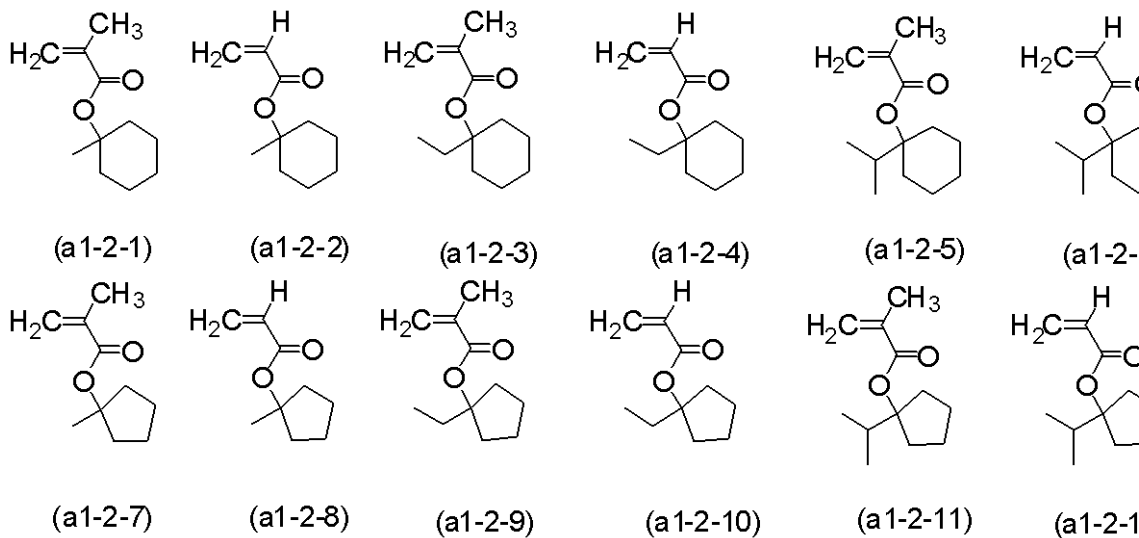


10

【 0 0 3 7 】

式 ( a 1 - 2 ) で表される構造単位を導くモノマーとしては、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 ( a 1 - 2 - 1 ) ~ ( a 1 - 2 - 1 2 ) で表されるモノマーが好ましく、下式 ( a 1 - 2 - 3 ) ~ ( a 1 - 2 - 4 ) 及び下式 ( a 1 - 2 - 9 ) ~ ( a 1 - 2 - 1 0 ) で表されるモノマーがより好ましく、下式 ( a 1 - 2 - 3 ) 及び下式 ( a 1 - 2 - 9 ) で表されるモノマーがさらに好ましい。

20



30

40

【 0 0 3 8 】

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

【 0 0 3 9 】

酸安定モノマー

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「ヒドロキシ基を有する酸安

50

定モノマー（a2）」という場合がある）又はラクトン環を含有する酸安定モノマー（以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）」という場合がある）に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板への密着性を向上させることができる。

【0040】

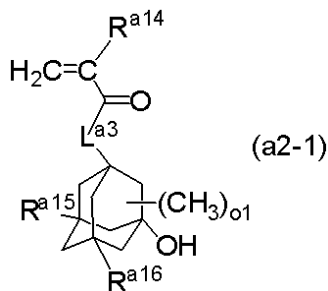
ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a2）

レジスト組成物をKrFエキシマレーザ露光（248nm）、電子線又は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を使用する。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

【0041】

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、式（a2-1）で表されるモノマーが挙げられる。



20

式（a2-1）中、

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

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

$R^{a14}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0～10の整数を表す。

30

【0042】

式（a2-1）では、 $L^{a3}$ は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ であり（前記 $f1$ は、1～4の整数である）、より好ましくは $-O-$ である。

$R^{a14}$ は、好ましくはメチル基である。

$R^{a15}$ は、好ましくは水素原子である。

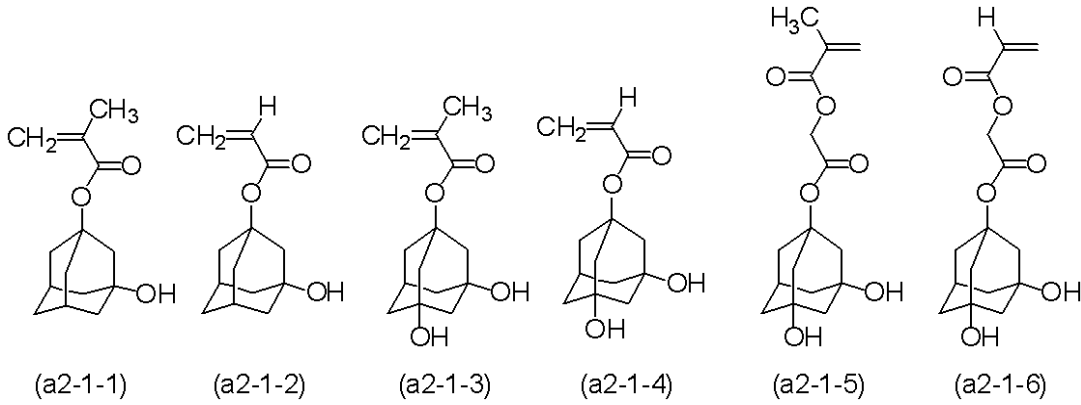
$R^{a16}$ は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

【0043】

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）としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式（a2-1-1）～（a2-1-6）で表されるモノマーが好ましく、下式（a2-1-1）～（a2-1-4）で表されるモノマーがより好ましく、下式（a2-1-1）又は（a2-1-3）で表されるモノマーがさらに好ましい。

40



10

## 【 0 0 4 4 】

樹脂 ( A 2 ) が式 ( a 2 - 1 ) で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂 ( A 2 ) の全構造単位に対して、通常 3 ~ 4 5 モル % であり、好ましくは 3 ~ 4 0 モル % であり、より好ましくは 3 ~ 3 5 モル % である。

## 【 0 0 4 5 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 )

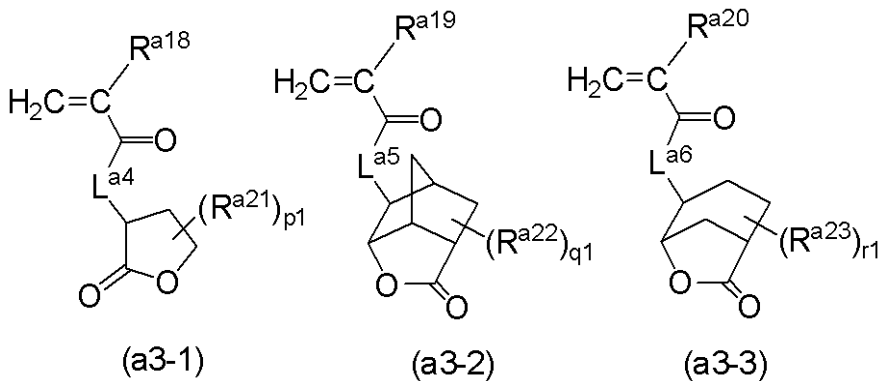
酸安定モノマー ( a 3 ) が有するラクトン環は、例えば、 $\gamma$ -プロピオラクトン環、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、 $\gamma$ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、又は、 $\gamma$ -ブチロラクトン環と他の環との縮合環が挙げられる。

20

## 【 0 0 4 6 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 ) は、好ましくは、式 ( a 3 - 1 )、式 ( a 3 - 2 ) 又は式 ( a 3 - 3 ) で表される。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。

## 【 0 0 4 7 】



30

式 ( a 3 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 3 ) 中、

$L^{a4} \sim L^{a6}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$  又は  $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$  を表す。

。

$k_3$  は 1 ~ 7 の整数を表す。\* は  $-CO-$  との結合手を表す。

40

$R^{a18} \sim R^{a20}$  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。

$p_1$  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。

$q_1$  及び  $r_1$  は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。 $p_1$ 、 $q_1$  又は  $r_1$  が 2 以上のとき、それぞれ、複数の  $R^{a21}$ 、 $R^{a22}$  又は  $R^{a23}$  は、同一又は相異なる。

## 【 0 0 4 8 】

$R^{a21} \sim R^{a23}$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基等が挙げられる。

50

## 【 0 0 4 9 】

式 ( a 3 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 3 ) では、 $L^{a4} \sim L^{a6}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$  又は  $^* -O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$  であることが好ましく、より好ましくは  $-O-$  である。  
 $k3$  は、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、より好ましくは 1 である。

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

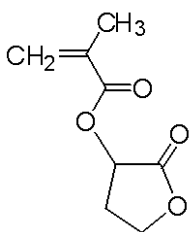
$R^{a22}$  及び  $R^{a23}$  は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

$p1 \sim r1$  は、それぞれ独立に、好ましくは 0 ~ 2、より好ましくは 0 又は 1 である。

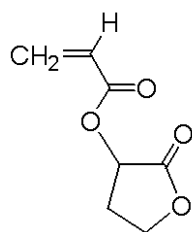
## 【 0 0 5 0 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 ) としては、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 3 - 1 - 1 ) ~ ( a 3 - 1 - 4 )、( a 3 - 2 - 1 ) ~ ( a 3 - 2 - 4 )、( a 3 - 3 - 1 ) ~ ( a 3 - 3 - 4 ) で表されるモノマーが好ましく、下式 ( a 3 - 1 - 1 ) ~ ( a 3 - 1 - 2 )、( a 3 - 2 - 3 ) ~ ( a 3 - 2 - 4 ) で表されるモノマーがより好ましく、下式 ( a 3 - 1 - 1 ) 又は ( a 3 - 2 - 3 ) で表されるモノマーがさらに好ましい。

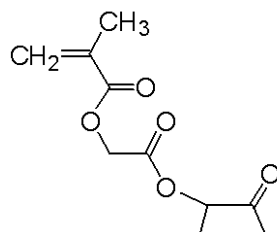
## 【 0 0 5 1 】



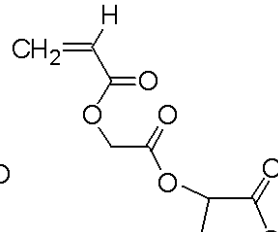
(a3-1-1)



(a3-1-2)

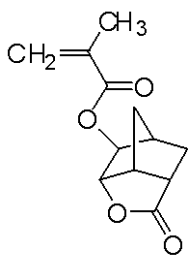


(a3-1-3)

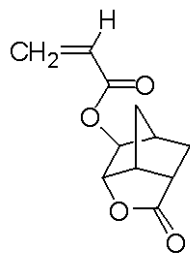


(a3-1-4)

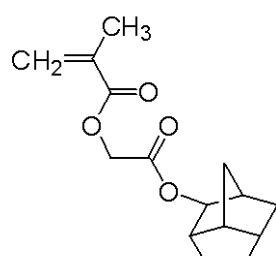
## 【 0 0 5 2 】



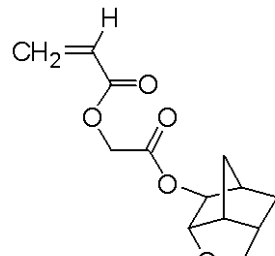
(a3-2-1)



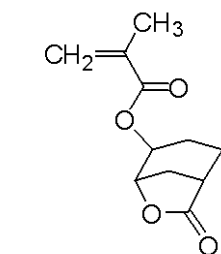
(a3-2-2)



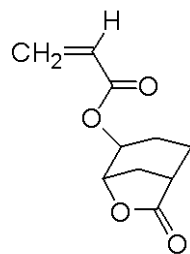
(a3-2-3)



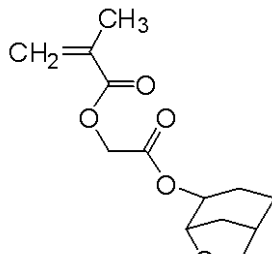
(a3-2-4)



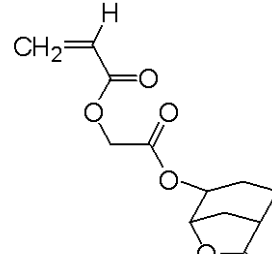
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

## 【 0 0 5 3 】

樹脂 ( A 2 ) がラクトン環を有する酸安定モノマー ( a 3 ) に由来する構造単位を含む場合、その合計含有率は、樹脂 ( A 2 ) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 7 0 モル%であり、好ましくは 1 0 ~ 6 5 モル%であり、より好ましくは 1 0 ~ 6 0 モル%である。

## 【 0 0 5 4 】

樹脂 ( A 2 ) が、酸不安定モノマー ( a 1 ) と酸安定モノマーとの共重合体である場合

10

20

30

40

50

、酸不安定モノマー（a 1）に由来する構造単位は、全構造単位100モル%に対して、好ましくは10～80モル%、より好ましくは20～60モル%である。

アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位（特に、式（a 1 - 1）で表される構造単位）の含有率は、好ましくは酸不安定モノマー（a 1）に由来する構造単位の合計に対して15モル%以上である。アダマンチル基を有するモノマーに由来する構造単位の比率が増えると、レジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。

【0055】

樹脂（A 2）は、好ましくは、酸不安定モノマー（a 1）と、酸安定モノマーとの共重合体である。この共重合体において、酸不安定モノマー（a 1）は、より好ましくはアダマンチル基を有する式（a 1 - 1）で表される構造単位を導くモノマー及び式（a 1 - 2）で表される構造単位を導くモノマー（好ましくはシクロヘキシル基又はシクロペンチル基を有する該モノマー）の少なくとも1種、さらに好ましくは式（a 1 - 1）で表される構造単位を導くモノマーである。また、酸安定モノマーは、好ましくは、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a 2）及びノルボルナン環を有する酸安定モノマー（a 3）である。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー（a 2）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（a 2 - 1）であり、ノルボルナン環を有する酸安定モノマー（a 3）は、より好ましくはγ-ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー（a 3 - 1）及びγ-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（a 3 - 2）の少なくとも1種である。

10

【0056】

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

20

樹脂（A 2）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。

【0057】

樹脂（A 1）及び樹脂（A 2）は、樹脂（A）において、例えば、0.01：10～5：10、好ましくは0.05：10～3：10、より好ましくは0.1：10～2：10、特に好ましくは0.2：10～1：10（質量比）で含有されていることが好ましい。

30

【0058】

樹脂（A 1）及び（A 2）以外の樹脂

本発明のレジスト組成物の樹脂（A）としては、上述した樹脂（A 1）及び（A 2）以外の樹脂、例えば、上述した酸不安定モノマー（a 1）に由来する構造単位、酸安定モノマーに由来する構造単位その他、当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位からなる樹脂等が含有されていてもよい。

本発明のレジスト組成物が、樹脂（A 1）及び（A 2）以外の樹脂を含む場合、これらの含有率は、本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂（A）の合計量に対して、通常0.1～50質量%であり、好ましくは0.5～30質量%であり、より好ましくは1～20質量%である。

40

【0059】

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

【0060】

酸発生剤（B）

酸発生剤（B）は、アルカリ現像液の作用により開裂する構造を有する。

アルカリ現像液の作用により開裂する構造とは、レジストパターンを製造するための現

50

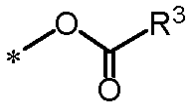
像工程において、アルカリ現像液の作用により開裂する構造をいう。言い換えると、アルカリの作用により分解し、アルカリ可溶性基に変換される塩基解離性基をいう。

このような酸発生剤 ( B ) は、現像工程において、アルカリ現像液と接触すると、この構造が開裂して、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。

なお、本願でいう「開裂」とは、結合が切断されて複数の分子に分かれることを意味し、開環反応は含まない。

【 0 0 6 1 】

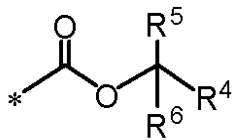
アルカリ現像液の作用により開裂する構造は、以下の式 ( B a ) で表される基又は式 ( B b ) で表される基であることが好ましい。



10

(Ba)

[ 式 ( B a ) 中、 $\text{R}^3$  は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。 ]



20

(Bb)

[ 式 ( B b ) 中、 $\text{R}^4$  は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

$\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表す。 ]

【 0 0 6 2 】

式 ( B a ) 及び式 ( B b ) においては、フッ素原子を有するアルキル基は、上述したフッ化アルキル基と同様のものが挙げられ、例えば、1, 1, 1 - トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロピル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ペプタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基等が好ましい。

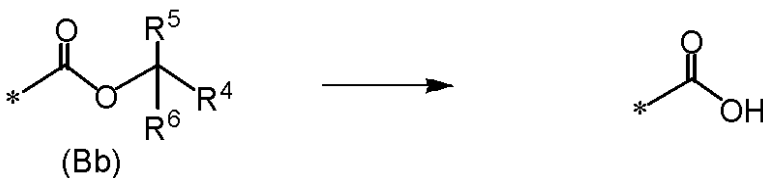
30

【 0 0 6 3 】

例えば、式 ( B a ) で表される基は、アルカリの作用により開裂してヒドロキシ基を発生する。また、式 ( B b ) で表される基は、アルカリの作用により開裂してカルボキシ基を発生する。



40



このような構造 (塩基解離性基) を有する酸発生剤 ( B ) は、以下の方法で、開裂したことを確認できる。

例えば、塩基解離性基を有する酸発生剤を、溶剤に溶解させ、ここにアルカリ現像液を添加し、混合する。これによって、塩基解離性基を、アルカリ可溶性基 (ヒドロキシ基又はカルボキシ基) に変換させることができる。アルカリ可溶性基の確認方法としては、生

50

成した化合物の酸性度測定、NMR測定及びMS測定などが挙げられる。

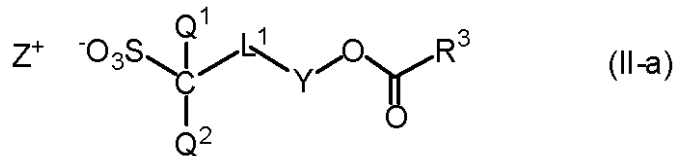
溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが好ましい。

アルカリとしては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

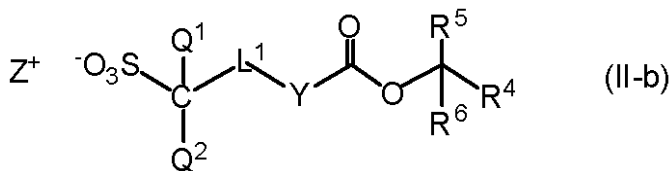
【0064】

酸発生剤(B)は、式(Ba)で表される基又は式(Bb)で表される基をそれぞれ含む、以下の式(II-a)又は式(II-b)で表される酸発生剤であることが好ましい。

【0065】



10



[式(II-a)又は式(II-b)中、

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表す。 20

L<sup>1</sup>は、単結合又は2価の炭素数1~17のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる-CH<sub>2</sub>-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

Yは、炭素数3~18の2価の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる-CH<sub>2</sub>-は、-O-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>は、上記と同じ意味を表す。

Z<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。]

【0066】

式(II-a)及び式(II-b)において、Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>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。 30

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、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。

【0067】

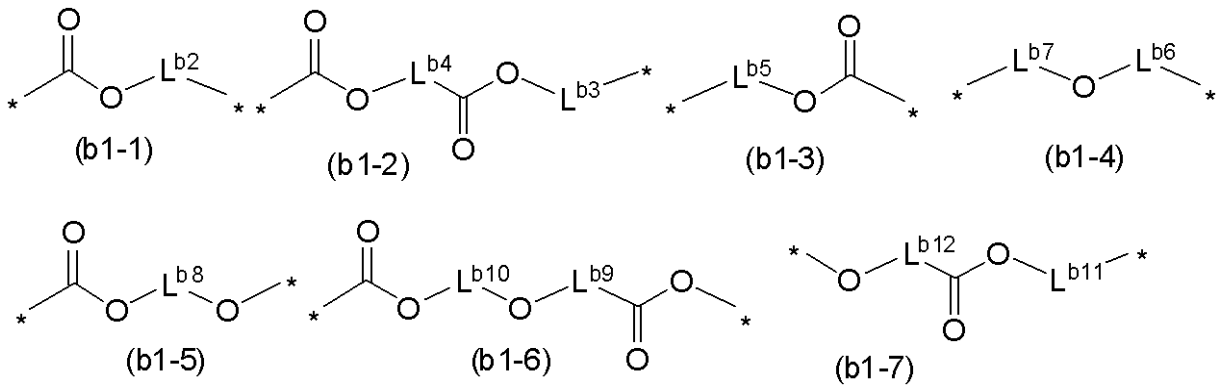
L<sup>1</sup>のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；1-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、1-メチルブタン-1,4-ジイル基、2-メチルブタン-1,4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。 40

【0068】

L<sup>1</sup>のアルカンジイル基に含まれる-CH<sub>2</sub>-が-O-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、以下の式(b1-1)~式(b1-7)のいずれかで示される基が挙げられる。式(b1-1)~式(b1-7)は、その左右を式(II-a)及び式(II-b)に合わせて記載しており、それぞれ\*で示される2つの結合手のうち、左側の結合手はC(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)の炭素原子と結合している。以下の式(b1-1)~式(b1-7)の具体例も同様である。

【0069】

50



10

式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) 中、

$\text{L}^{\text{b}2}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価のアルカンジイル基を表す。

$\text{L}^{\text{b}3}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の 2 価のアルカンジイル基を表す。

$\text{L}^{\text{b}4}$  は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価のアルカンジイル基を表す。但し  $\text{L}^{\text{b}3}$  及び  $\text{L}^{\text{b}4}$  の合計炭素数の上限は 13 である。

$\text{L}^{\text{b}5}$  は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価のアルカンジイル基を表す。

$\text{L}^{\text{b}6}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価のアルカンジイル基を表す。

$\text{L}^{\text{b}7}$  は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価のアルカンジイル基を表す。但し  $\text{L}^{\text{b}6}$  及び  $\text{L}^{\text{b}7}$  の合計炭素数の上限は 16 である。

$\text{L}^{\text{b}8}$  は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価のアルカンジイル基を表す。

20

$\text{L}^{\text{b}9}$  及び  $\text{L}^{\text{b}10}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 のアルカンジイル基を表す。但し  $\text{L}^{\text{b}9}$  及び  $\text{L}^{\text{b}10}$  の合計炭素数の上限は 12 である。

$\text{L}^{\text{b}11}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価のアルカンジイル基を表す。

$\text{L}^{\text{b}12}$  は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価のアルカンジイル基を表す。但し  $\text{L}^{\text{b}11}$  及び  $\text{L}^{\text{b}12}$  の合計炭素数の上限は 14 である。

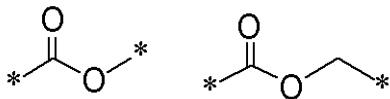
#### 【0070】

中でも、 $\text{L}^1$  は、好ましくは式 (b1-1) ~ 式 (b1-4) のいずれかで示される基であり、より好ましくは式 (b1-1) 又は式 (b1-3) で示される基であり、さらに好ましくは式 (b1-1) で表される 2 価の基である。特に  $\text{L}^{\text{b}2}$  が単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基である式 (b1-1) で表される 2 価の基、即ち  $\text{*}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{(CH}_2\text{)}_u-\text{(u は 0 ~ 6 の 整数を表し、* は、}-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-\text{との結合手を表す)}$  であることが好ましく、単結合又はメチレン基である式 (b1-1) で表される 2 価の基、即ち  $\text{*}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{}$ 、 $\text{*}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{}$  がより好ましい。

30

#### 【0071】

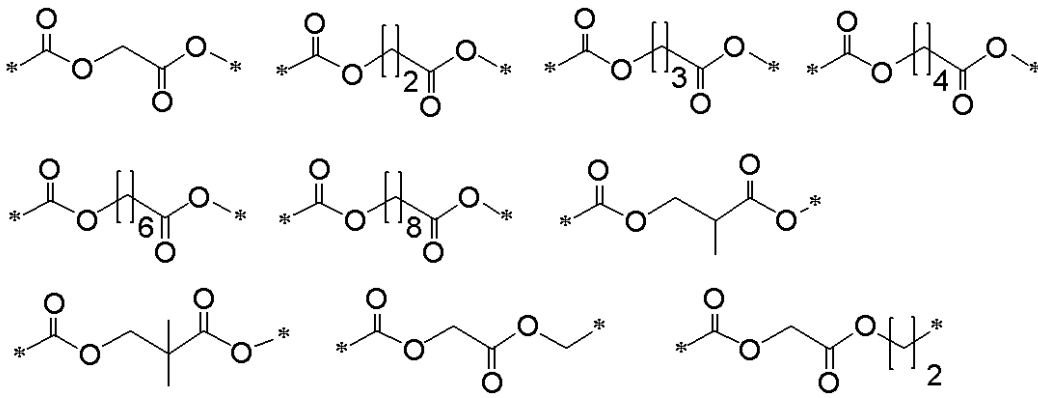
式 (b1-1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



#### 【0072】

式 (b1-2) 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。

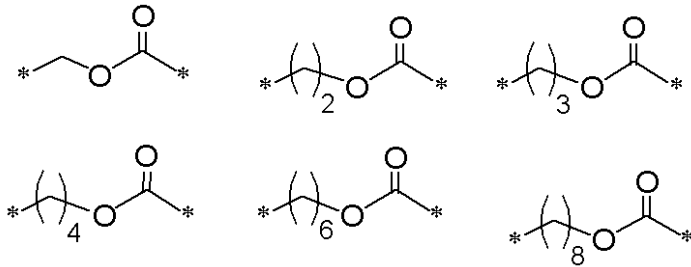
40



10

【0073】

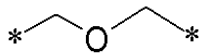
式(b1-3)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

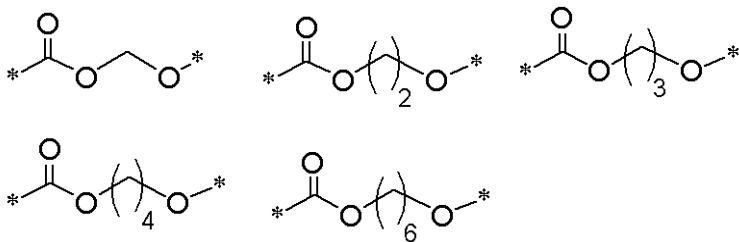
【0074】

式(b1-4)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0075】

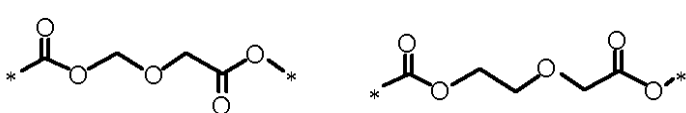
式(b1-5)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【0076】

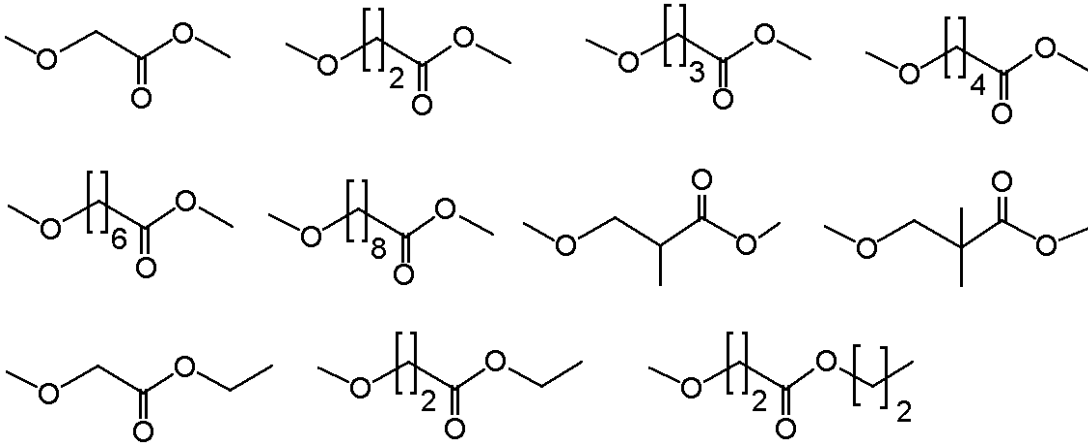
式(b1-6)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0077】

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。

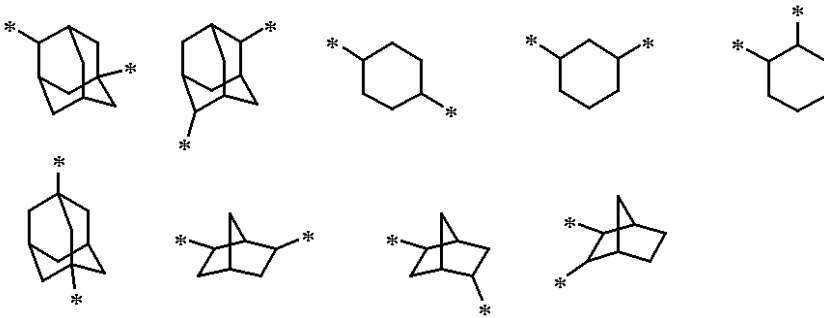
40



10

## 【0078】

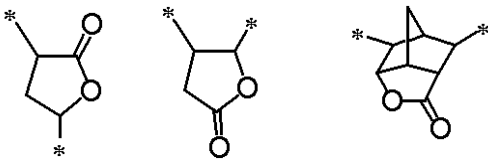
Yの2価の脂環式炭化水素基としては、以下で表される基が好ましい。



20

## 【0079】

2価の脂環式炭化水素基に含まれる -CH<sub>2</sub>- が -O- 又は -CO- で置き換わった基としては、以下で表される基が挙げられる。

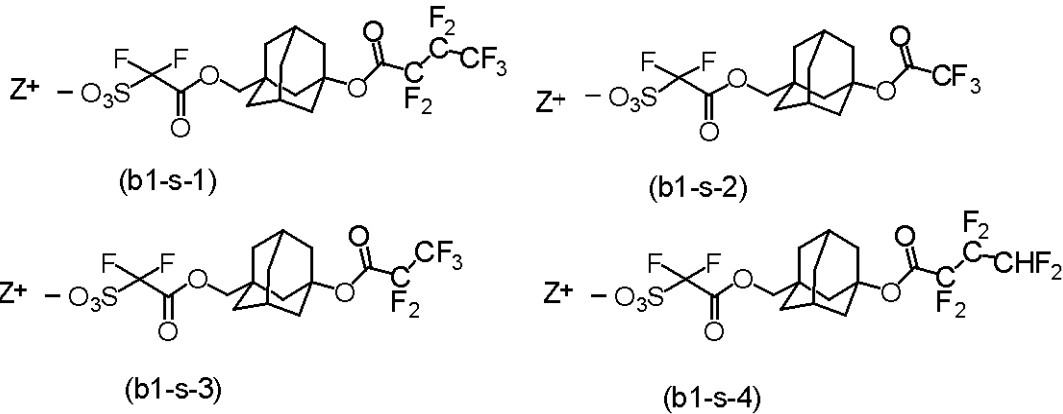


30

Yとしては、多環の脂環式炭化水素基が好ましく、アダマンタン環を含む多環の脂環式炭化水素基がより好ましい。

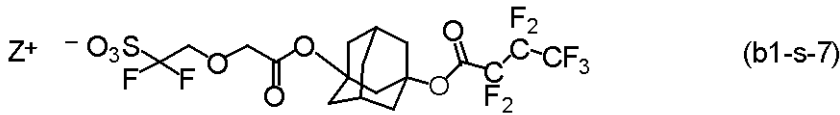
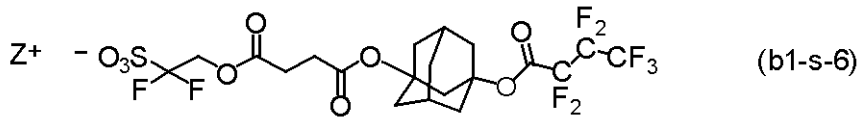
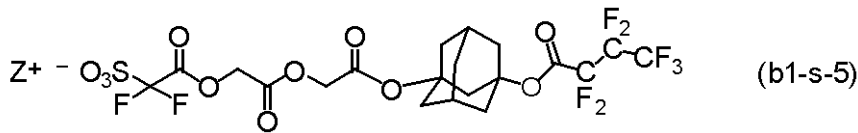
## 【0080】

式(I I - a)で表される塩としては、例えば、以下の塩が挙げられる。

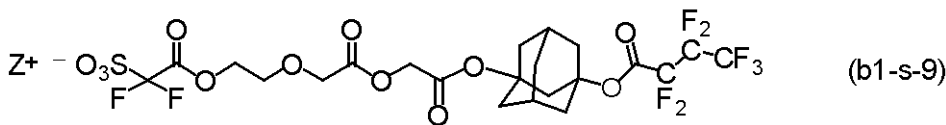
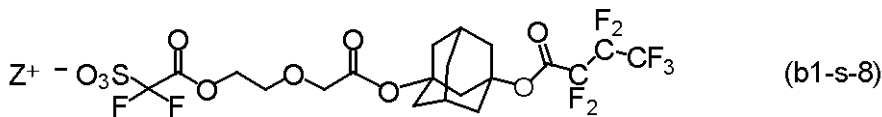


40

## 【0081】



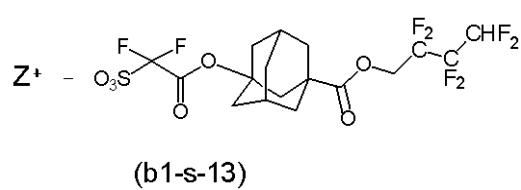
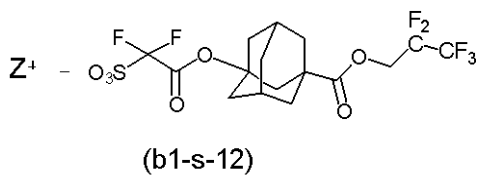
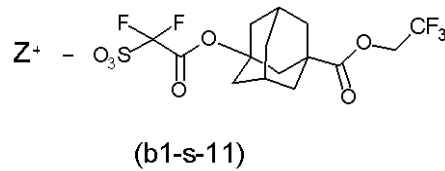
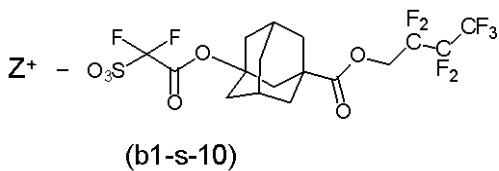
10



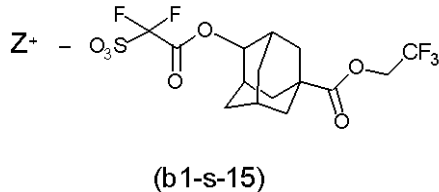
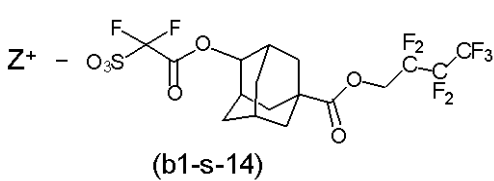
20

【 0 0 8 2 】

式 ( I I - b ) で表される塩としては、例えば、以下の塩が挙げられる。



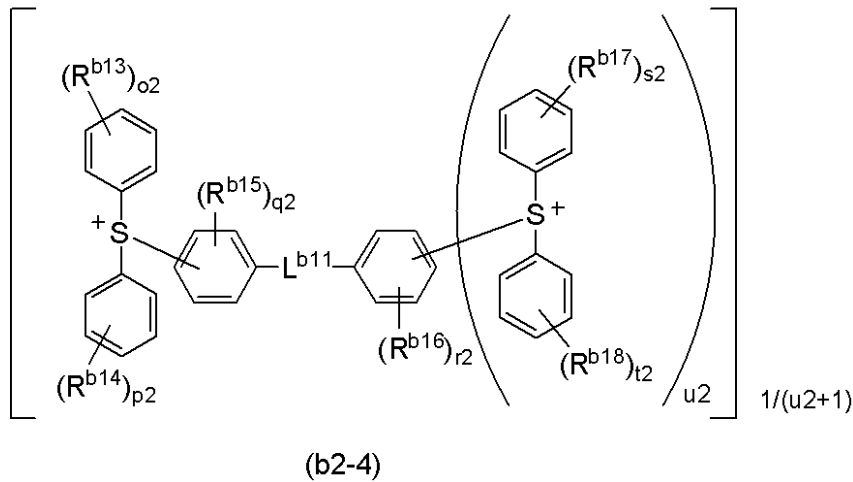
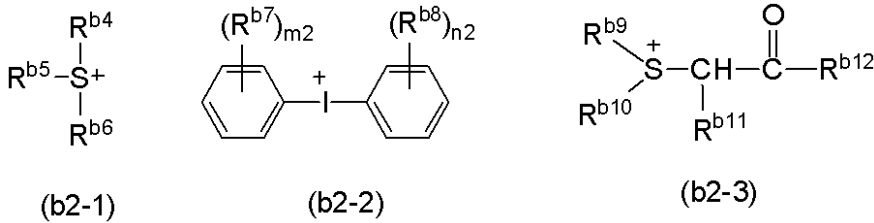
30



40

【 0 0 8 3 】

式 ( I I - a ) 及び式 ( I I - b ) 中の  $Z^+$  は、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、より好ましくは、以下の式 ( b 2 - 1 )、式 ( b 2 - 2 )、式 ( b 2 - 3 ) 及び式 ( b 2 - 4 ) のいずれかで表される有機カチオンである。



10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

式 ( b 2 - 1 ) ~ 式 ( b 2 - 4 ) において、

R<sup>b4</sup> ~ R<sup>b6</sup>は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、この炭化水素基は、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及び炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基が好ましい。前記アルキル基は、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を有していてもよく、前記脂環式炭化水素基は、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を有していてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、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 のアルコキシ基を有していてもよい。また、R<sup>b4</sup>とR<sup>b5</sup>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。

R<sup>b7</sup>及びR<sup>b8</sup>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<sub>2</sub>及びn<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表し、m<sub>2</sub>が2以上であるとき、複数のR<sup>b7</sup>は同一でも異なってもよい、n<sub>2</sub>が2以上であるとき、複数のR<sup>b8</sup>は同一でも異なってもよい。

R<sup>b9</sup>及びR<sup>b10</sup>は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表すか、R<sup>b9</sup>とR<sup>b10</sup>とは、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)を形成する。該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に置き換わってもよい。

R<sup>b11</sup>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<sup>b11</sup>とR<sup>b12</sup>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い。該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に置き換わってもよい。

R<sup>b12</sup>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。

【 0 0 8 5 】

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

$L^{b11}$ は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

$q_2$  及び  $r_2$  は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

$u_2$  は 0 又は 1 を表す。

$o_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b13}$  は同一でも異なってもよく、 $p_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b14}$  は同一でも異なってもよく、 $q_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b15}$  は同一でも異なってもよく、 $r_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b16}$  は同一でも異なってもよく、 $s_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b17}$  は同一でも異なってもよく、 $t_2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b18}$  は、同一でも異なってもよい。

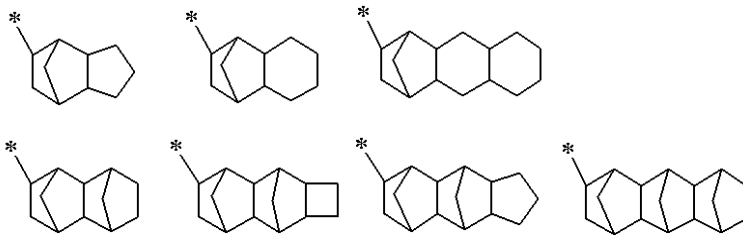
10

#### 【0086】

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

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、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、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、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。

20



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。

30

#### 【0087】

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

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

アシル基としては、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。

40

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。

#### 【0088】

$R^{b9} \sim R^{b12}$  のアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、特に、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-エチルヘキシル基などが好ましい。

50

$R^{b9} \sim R^{b11}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3～18、より好ましくは炭素数4～12であり、特に、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-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキル基及びイソボルニル基などが好ましい。

$R^{b12}$ の芳香族炭化水素基は、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、ピフェニル基及びナフチル基などが好ましい。

$R^{b12}$ の芳香族炭化水素基とアルキル基が結合したものは、典型的にはアラルキル基である。

【0089】

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

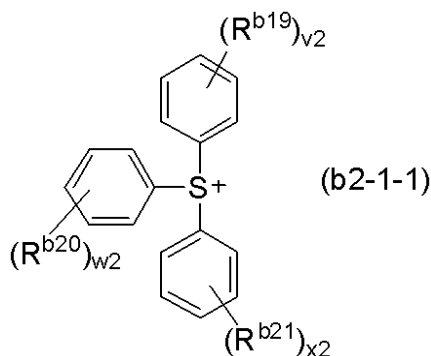
$R^{b11}$ と $R^{b12}$ とが結合する-CH-CO-とともに形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環及びオキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0090】

$R^{b4}$ と $R^{b5}$ と一緒に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。

【0091】

例示した有機カチオンの中でも、カチオン(b2-1)が好ましく、以下の式(b2-1-1)で表される有機カチオン〔以下、「カチオン(b2-1-1)」という場合がある。〕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)、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = 0$ 、 $x_2 = 1$ であり、 $R^{b21}$ がメチル基である。)又はトリトリルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ 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。



式(b2-1-1)中、

$R^{b19} \sim R^{b21}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子(より好ましくはフッ素原子)ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表す。また、 $R^{b19} \sim R^{b21}$ から選ばれる2つと一緒に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 $R^{b19}$ は同一又は相異なり、 $w_2$ が2以上のとき、複数の $R^{b20}$ は同一又は相異なり、 $x_2$ が2以上のとき、複数の $R^{b21}$ は同一又は相異なる。

【0092】

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(

10

20

30

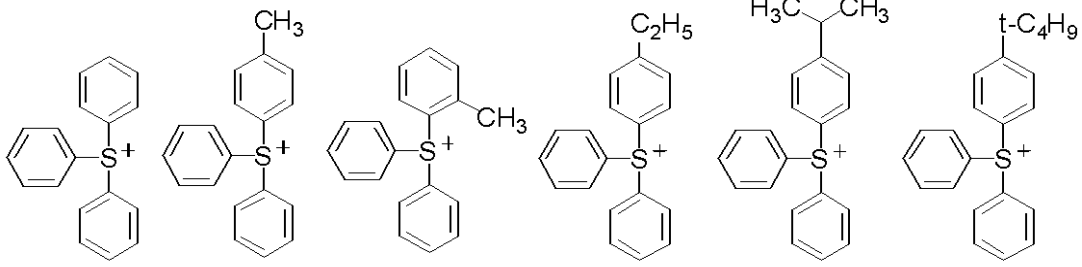
40

50

より好ましくはフッ素原子)、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数4~18の脂環式炭化水素基を含む基又は炭素数1~12のアルコキシ基である。

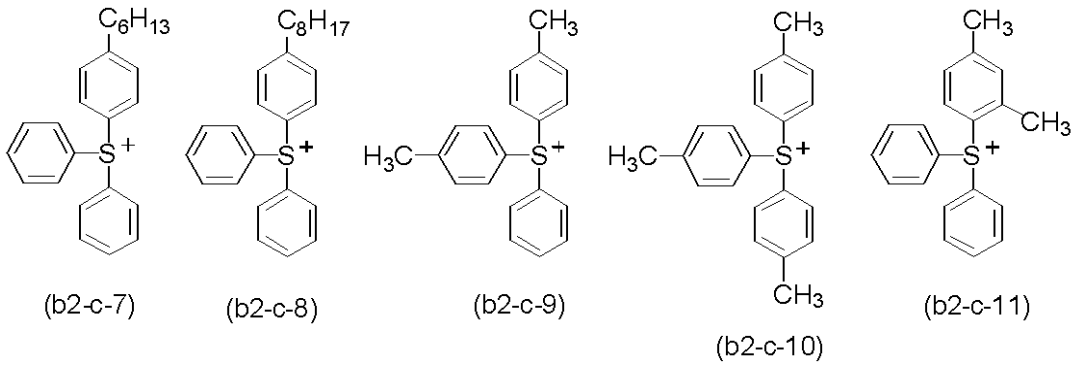
【0093】

カチオン(b2-1-1)としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-1) (b2-c-2) (b2-c-3) (b2-c-4) (b2-c-5) (b2-c-6)

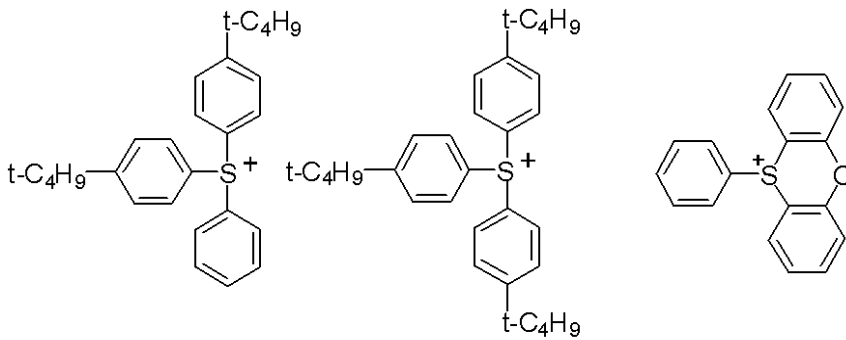
10



(b2-c-7) (b2-c-8) (b2-c-9) (b2-c-10) (b2-c-11)

20

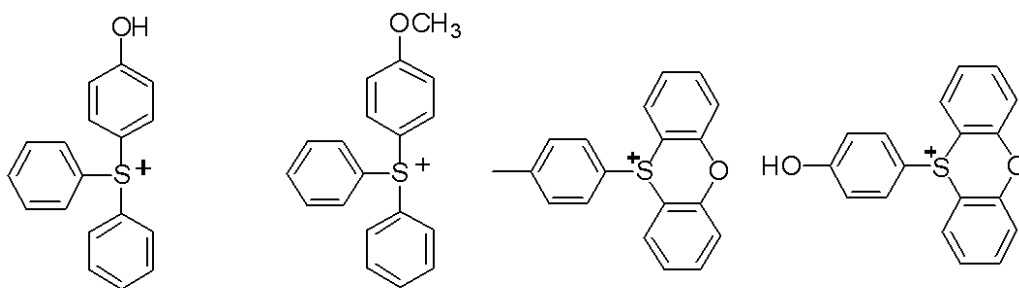
【0094】



(b2-c-12) (b2-c-13) (b2-c-14)

30

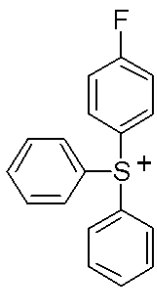
【0095】



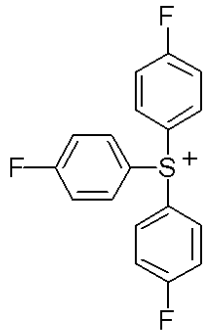
(b2-c-15) (b2-c-16) (b2-c-17) (b2-c-18)

40

【0096】



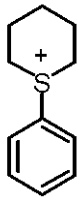
(b2-c-19)



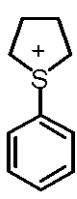
(b2-c-20)

10

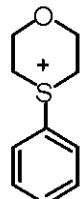
【 0 0 9 7 】



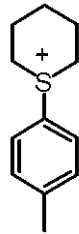
(b2-c-21)



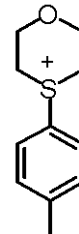
(b2-c-22)



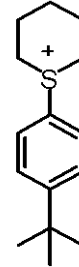
(b2-c-23)



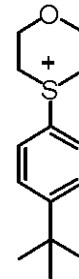
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)

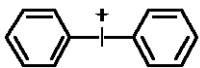


(b2-c-27)

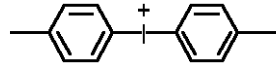
20

【 0 0 9 8 】

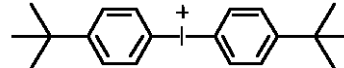
カチオン ( b 2 - 2 ) としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-28)

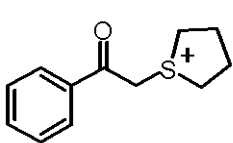


(b2-c-29)

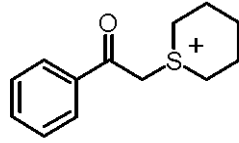


(b2-c-30)

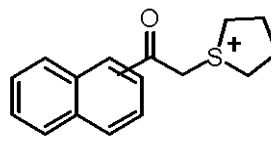
カチオン ( b 2 - 3 ) としては、以下のカチオンが挙げられる。



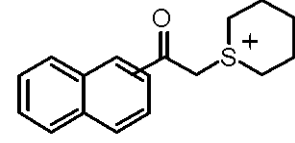
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)



(b2-c-34)

30

【 0 0 9 9 】

また、カチオンとして、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたカチオンであってもよい。

【 0 1 0 0 】

式 ( I I - a ) 又は式 ( I I - b ) で表される酸発生剤は、スルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。これらスルホン酸アニオンと有機カチオンとは任意に組み合わせることができる。式 ( I I - a ) 又は式 ( I I - b ) で表される酸発生剤の具体例を以下の表 1 に示す。なお、以下の表 1 において、式 ( b 1 - s - 1 ) で表される塩などを、その式番号に応じて、「 ( b 1 - s - 1 ) 」などと表し、式 ( b 2 - c - 1 ) で表される有機カチオンなどを、その式番号に応じて、「 ( b 2 - c - 1 ) 」などと表す。

40

【 0 1 0 1 】

【表 1】

酸発生剤	塩	有機カチオン (Z <sup>+</sup> )
(I I-1)	(b 1-s-1)	(b 2-c-1)
(I I-2)	(b 1-s-1)	(b 2-c-2)
(I I-3)	(b 1-s-1)	(b 2-c-6)
(I I-4)	(b 1-s-1)	(b 2-c-10)
(I I-5)	(b 1-s-1)	(b 2-c-12)
(I I-6)	(b 1-s-1)	(b 2-c-15)
(I I-7)	(b 1-s-1)	(b 2-c-21)
(I I-8)	(b 1-s-1)	(b 2-c-23)
(I I-9)	(b 1-s-2)	(b 2-c-1)
(I I-10)	(b 1-s-2)	(b 2-c-2)
(I I-11)	(b 1-s-2)	(b 2-c-6)
(I I-12)	(b 1-s-2)	(b 2-c-10)
(I I-13)	(b 1-s-2)	(b 2-c-12)
(I I-14)	(b 1-s-2)	(b 2-c-15)
(I I-15)	(b 1-s-2)	(b 2-c-21)
(I I-16)	(b 1-s-2)	(b 2-c-23)
(I I-17)	(b 1-s-10)	(b 2-c-1)
(I I-18)	(b 1-s-10)	(b 2-c-2)
(I I-19)	(b 1-s-10)	(b 2-c-6)
(I I-20)	(b 1-s-10)	(b 2-c-10)
(I I-21)	(b 1-s-10)	(b 2-c-12)
(I I-22)	(b 1-s-10)	(b 2-c-15)
(I I-23)	(b 1-s-10)	(b 2-c-21)
(I I-24)	(b 1-s-10)	(b 2-c-23)
(I I-25)	(b 1-s-3)	(b 2-c-1)
(I I-26)	(b 1-s-3)	(b 2-c-10)
(I I-27)	(b 1-s-4)	(b 2-c-1)
(I I-28)	(b 1-s-4)	(b 2-c-10)
(I I-29)	(b 1-s-5)	(b 2-c-1)
(I I-30)	(b 1-s-5)	(b 2-c-10)
(I I-31)	(b 1-s-6)	(b 2-c-1)
(I I-32)	(b 1-s-6)	(b 2-c-10)
(I I-33)	(b 1-s-7)	(b 2-c-1)
(I I-34)	(b 1-s-7)	(b 2-c-10)
(I I-35)	(b 1-s-8)	(b 2-c-1)
(I I-36)	(b 1-s-8)	(b 2-c-10)
(I I-37)	(b 1-s-9)	(b 2-c-1)
(I I-38)	(b 1-s-9)	(b 2-c-10)
(I I-39)	(b 1-s-11)	(b 2-c-1)
(I I-40)	(b 1-s-11)	(b 2-c-10)
(I I-41)	(b 1-s-12)	(b 2-c-1)
(I I-42)	(b 1-s-12)	(b 2-c-10)
(I I-43)	(b 1-s-13)	(b 2-c-1)
(I I-44)	(b 1-s-13)	(b 2-c-10)
(I I-45)	(b 1-s-14)	(b 2-c-1)
(I I-46)	(b 1-s-14)	(b 2-c-10)
(I I-47)	(b 1-s-15)	(b 2-c-1)
(I I-48)	(b 1-s-15)	(b 2-c-10)

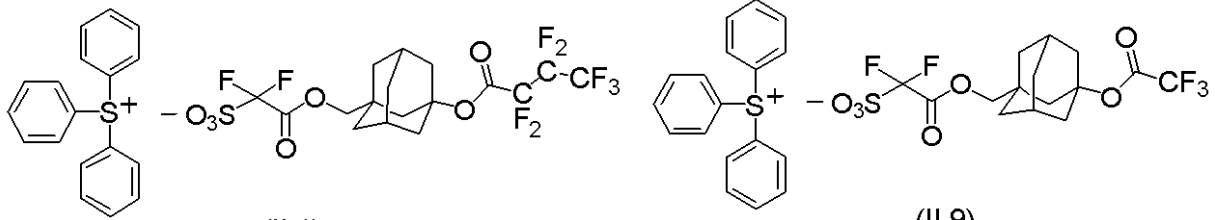
10

20

30

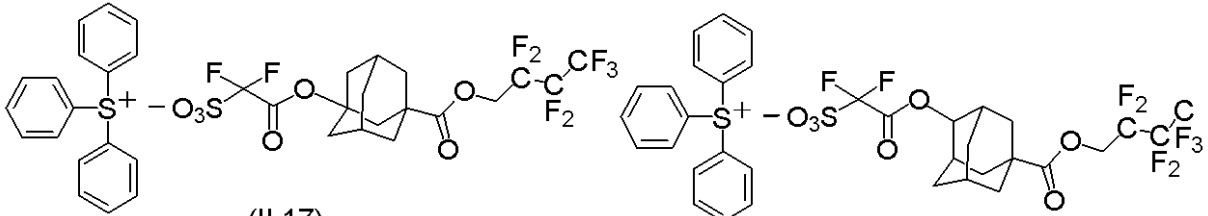
40

さらに好ましい酸発生剤 ( B ) としては、以下の塩が挙げられる。



(II-1)

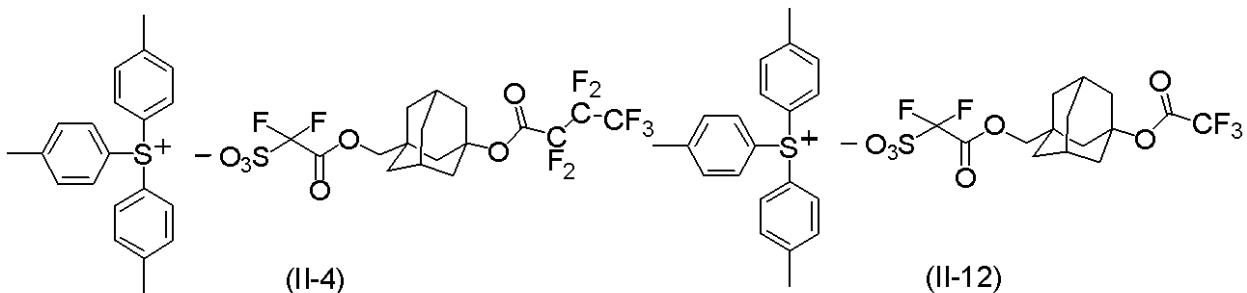
(II-9)



(II-17)

(II-45)

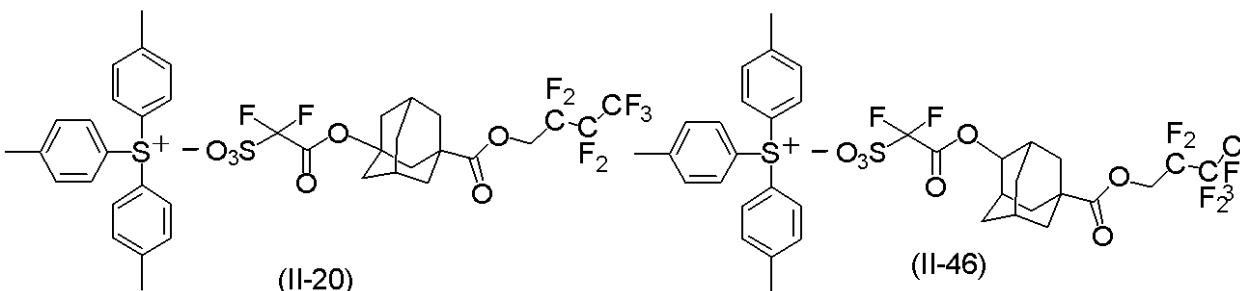
10



(II-4)

(II-12)

20



(II-20)

(II-46)

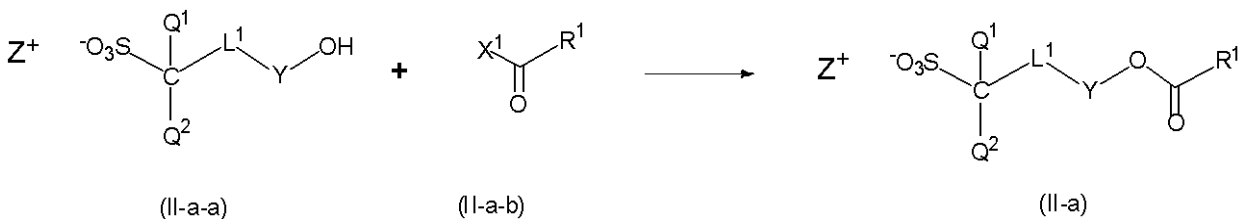
30

【 0 1 0 3 】

酸発生剤 ( B ) は、以下の製造方法又はこれに準じた方法によって製造することができる。

例えば、式 ( II - a ) で表される塩は、式 ( II - a - a ) で表される化合物と式 ( II - a - b ) で表される化合物とを、塩基性触媒下で反応させることにより、製造することができる。溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。塩基触媒としては、N - メチルピロリジン等が挙げられる。

40



(II-a-a)

(II-a-b)

(II-a)

[ 式中、X<sup>1</sup> は、ハロゲン原子又は - O - C O - R<sup>1</sup> を表す。その他の符号は、上記と同義である。 ]

【 0 1 0 4 】

式 ( II - a - a ) で表される化合物としては、特開 2 0 0 6 - 2 5 7 0 7 8 号公報に記載された化合物などが挙げられる。

50

式 ( I I - a - b ) で表される化合物としては、ヘプタフルオロブチリルクロリドなどが挙げられる。

【 0 1 0 5 】

式 ( I I - a ) で表される酸発生剤又は式 ( I I - b ) で表される酸発生剤は、それぞれ単独でも複数種を組み合わせてもよいし、双方を同時に用いてもよい。

【 0 1 0 6 】

本発明のレジスト組成物は、酸発生剤 ( B ) のほかに、公知の酸発生剤 ( 以下「その他の酸発生剤」という場合がある ) を含んでいてもよい。

その他の酸発生剤としては、非イオン系とイオン系とに分類されるが、本発明のレジスト組成物においては、いずれを用いてもよい。

非イオン系酸発生剤には、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類 ( 例えば 2 - ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N - スルホニルオキシイミド、N - スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノ 4 - スルホネート )、スルホン類 ( 例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン ) 等が含まれる。イオン系酸発生剤は、オニウムカチオンを含むオニウム塩 ( 例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩 ) が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等がある。

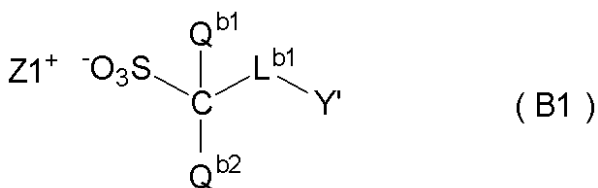
【 0 1 0 7 】

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

【 0 1 0 8 】

その他の酸発生剤は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式 ( B 1 ) で表されるスルホン酸塩 ( 以下「酸発生剤 ( B 1 ) 」という場合がある ) である。

【 0 1 0 9 】



[ 式 ( B 1 ) 中、

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

$\text{L}^{\text{b1}}$  は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 1 7 の飽和炭化水素基を表し、前記 2 価の飽和炭化水素基に含まれる -  $\text{CH}_2$  - は、-  $\text{O}$  - 又は -  $\text{CO}$  - で置き換わっていてもよい。

$\text{Y}'$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基を表し、前記アルキル基及び前記脂環式炭化水素基に含まれる -  $\text{CH}_2$  - は、-  $\text{O}$  - 、-  $\text{SO}_2$  - 又は -  $\text{CO}$  - で置き換わっていてもよい。

[  $\text{Z1}^+$  は、有機カチオンを表す。 ]

【 0 1 1 0 】

$\text{Q}^{\text{b1}}$  及び  $\text{Q}^{\text{b2}}$  のペルフルオロアルキル基としては、上述した式 ( I I - a ) 及び式 ( I I - b ) における  $\text{Q}^1$  及び  $\text{Q}^2$  のペルフルオロアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

## 【 0 1 1 1 】

$L^{b1}$ の2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせただのもでもよい。

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

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

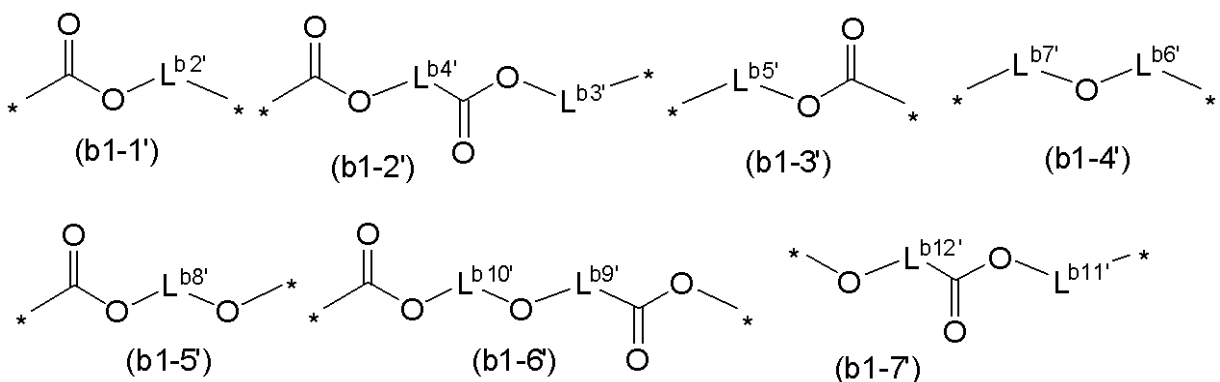
シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

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

## 【 0 1 1 2 】

$L^{b1}$ の飽和炭化水素基に含まれる - CH<sub>2</sub> - が - O - 又は - CO - で置き換わった基としては、例えば、式 ( b 1 - 1 ' ) ~ 式 ( b 1 - 6 ' ) が挙げられる。式 ( b 1 - 1 ' ) ~ 式 ( b 1 - 6 ' ) は、その左右を式 ( B 1 ) に合わせて記載しており、それぞれ \* で現される2つの結合手のうち、左側で C ( Q<sup>b1</sup> ) ( Q<sup>b2</sup> ) - と結合し、右側で - Y' と結合する。以下の式 ( b 1 - 1 ' ) ~ 式 ( b 1 - 6 ' ) の具体例も同様である。

## 【 0 1 1 3 】



式 ( b 1 - 1 ' ) ~ 式 ( b 1 - 6 ' ) 中、

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

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

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

$L^{b5'}$  は、炭素数1～15の2価の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b6'}$  及び  $L^{b7'}$  は、それぞれ独立に、炭素数1～15の2価の飽和炭化水素基を表す。但し  $L^{b6'}$  及び  $L^{b7'}$  の炭素数上限は16である。

$L^{b8'}$  は、炭素数1～14の2価の飽和炭化水素基を表す。

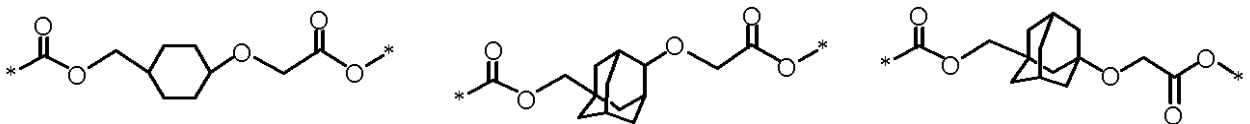
$L^{b9}$  及び  $L^{b10}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 11 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し  $L^{b9}$  及び  $L^{b10}$  の炭素数上限は 12 である。

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

【0114】

式 (b1-1') ~ 式 (b1-5') 及び式 (b1-7') で表される 2 価の基としては、上述した式 (b1-1) ~ 式 (b1-5) 及び式 (b1-7) の 2 価の基と同様のものが挙げられる。

式 (b1-6') で表される 2 価の基としては、式 (b1-6) で表される 2 価の基に加え、例えば以下のものが挙げられる。



10

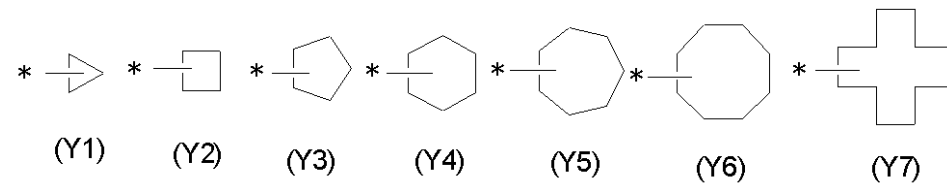
【0115】

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

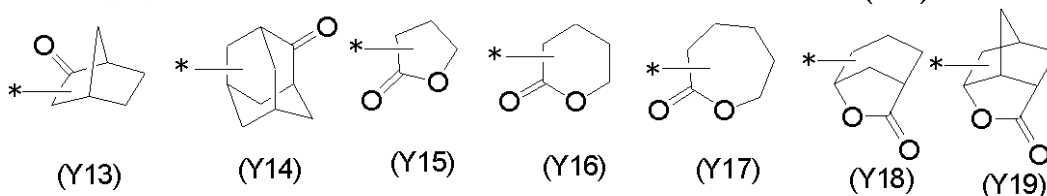
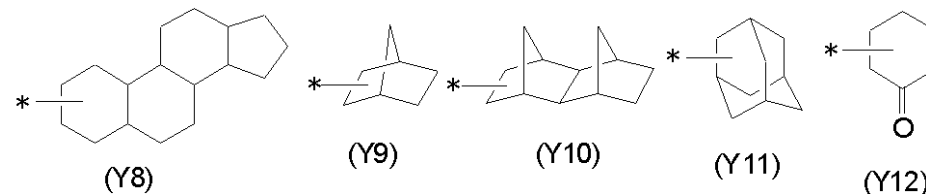
20

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

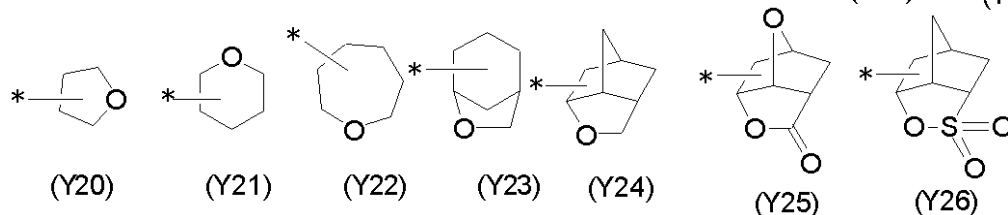
$Y'$  の脂環式炭化水素基における  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-SO_2-$  又は  $-CO-$  で置き換わった基としては、例えば、式 (Y12) ~ 式 (Y26) で表される基が挙げられる。



30



40



【0116】

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

50

あり、さらに好ましくは式 ( Y 1 1 ) 又は式 ( Y 1 4 ) で表される基である。

【 0 1 1 7 】

Y' のアルキル基及び脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は  $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$  基 ( 式中、 $R^{b1}$  は、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。j2 は、0 ~ 4 の整数を表す ) などが挙げられる。Y' の置換基であるアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基等は、さらに置換基を有していてもよい。ここでの置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基等が挙げられる。

10

【 0 1 1 8 】

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。

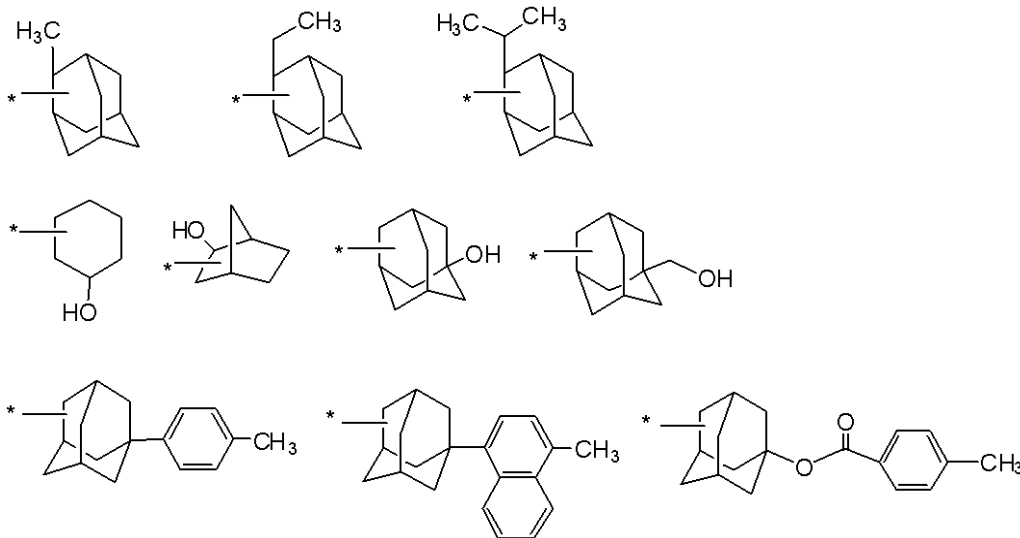
アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキトキシ基等が挙げられる。

20

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

【 0 1 1 9 】

Y' としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

【 0 1 2 0 】

なお、Y' がアルキル基であり、かつ  $L^{b1}$  が炭素数 1 ~ 17 の 2 価の脂肪族炭化水素基である場合、Y' と結合する該 2 価の脂肪族炭化水素基のメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていることが好ましい。この場合、Y' のアルキル基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わらない。

40

【 0 1 2 1 】

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

Y' は、アルカリ現像液の作用により開裂する構造は含まないものが好ましい。

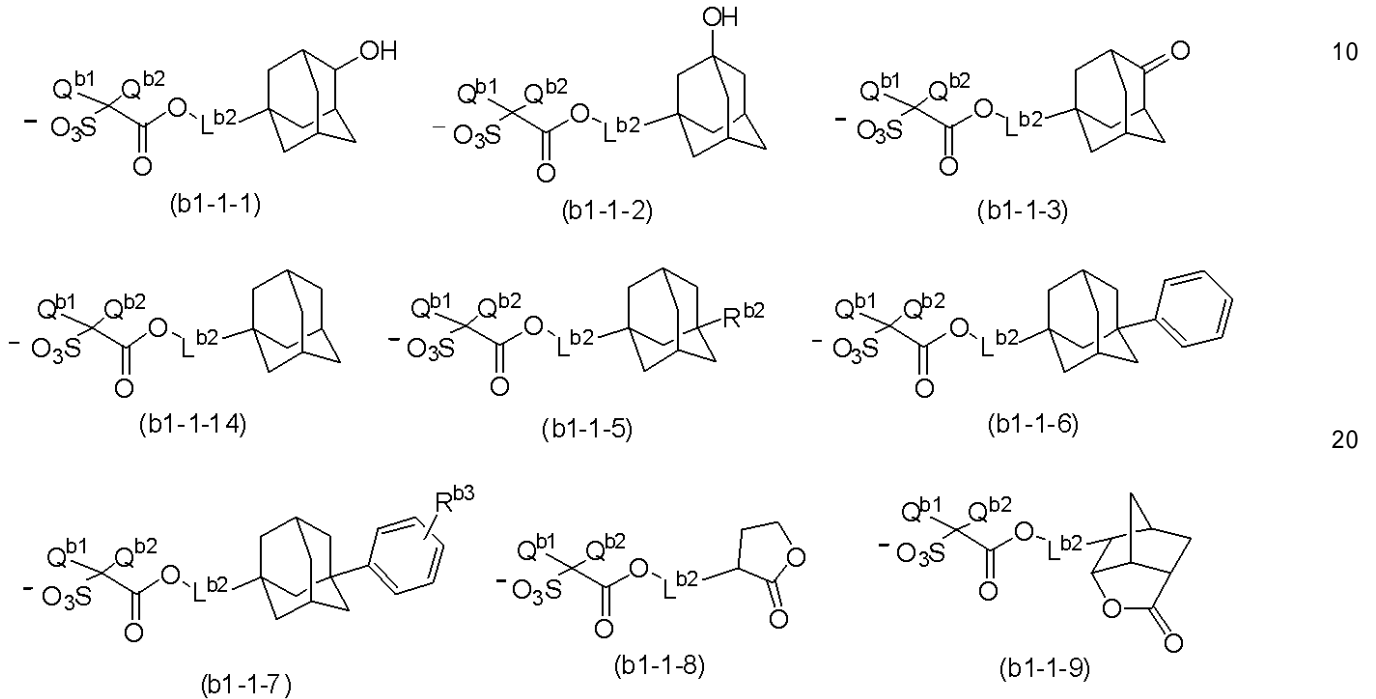
50

## 【 0 1 2 2 】

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

また、式 ( B 1 ) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたアニオンであってもよい。

## 【 0 1 2 3 】



## 【 0 1 2 4 】

酸発生剤 ( B 1 ) に含まれる有機カチオンは、上述した式 ( I I - a ) 又は式 ( I I - b ) に含まれる有機カチオンと同様のものが挙げられる。

## 【 0 1 2 5 】

酸発生剤 ( B 1 ) は、上述のスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。上述のアニオンとカチオンとは任意に組み合わせることができ、好ましくは、アニオン ( b 1 - 1 - 1 ) ~ アニオン ( b 1 - 1 - 9 ) のいずれかとカチオン ( b 2 - 1 - 1 ) との組合せ並びにアニオン ( b 1 - 1 - 3 ) ~ ( b 1 - 1 - 5 ) のいずれかとカチオン ( b 2 - 3 ) との組合せが挙げられる。

## 【 0 1 2 6 】

酸発生剤 ( B 1 ) としては、好ましくは、式 ( B 1 - 1 ) ~ 式 ( B 1 - 2 0 ) で表される塩が挙げられ、より好ましくは、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 ( B 1 - 1 )、( B 1 - 2 )、式 ( B 1 - 3 )、( B 1 - 6 )、式 ( B 1 - 7 )、( B 1 - 1 1 )、( B 1 - 1 2 )、( B 1 - 1 3 ) 及び ( B 1 - 1 4 ) が挙げられる。

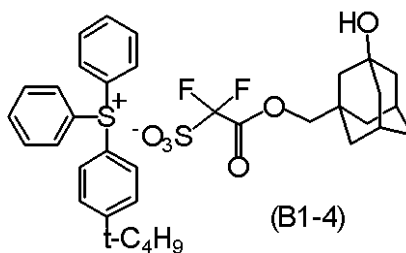
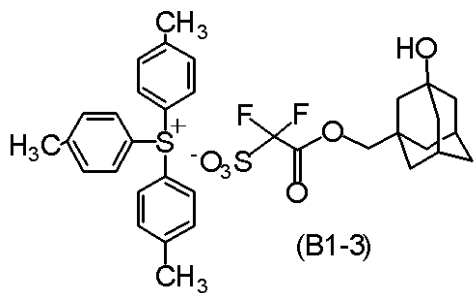
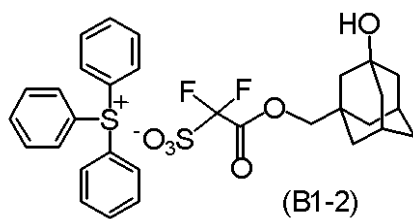
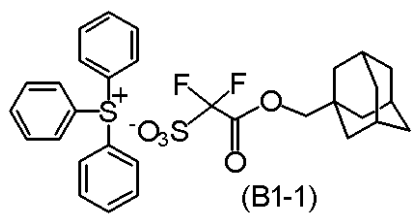
## 【 0 1 2 7 】

10

20

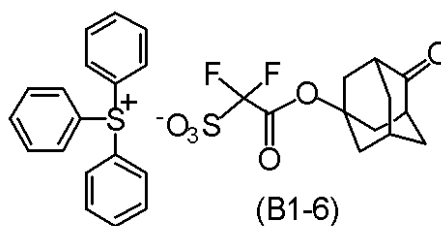
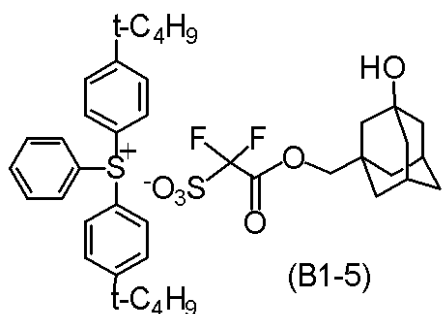
30

40

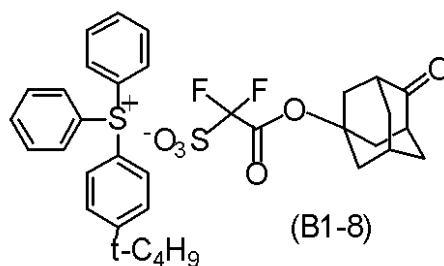
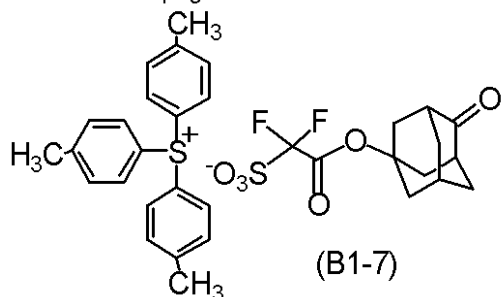


10

【 0 1 2 8 】

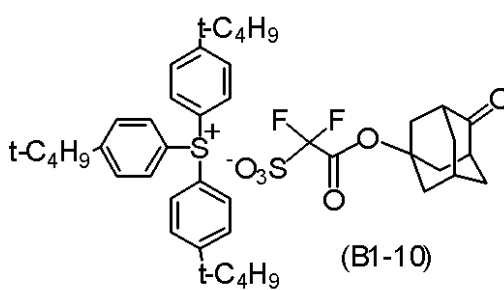
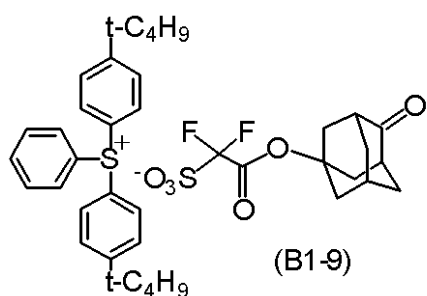


20

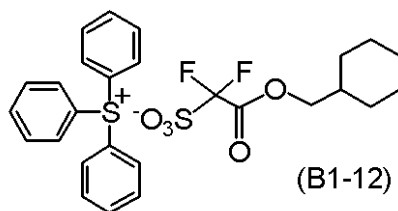
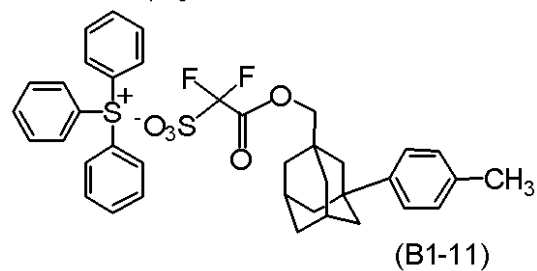


30

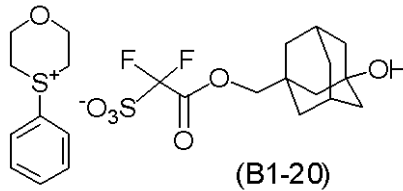
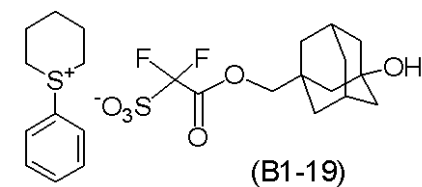
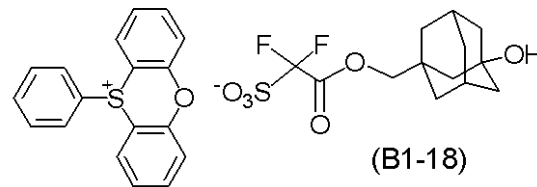
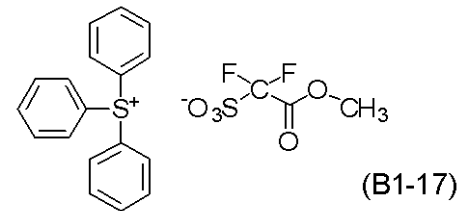
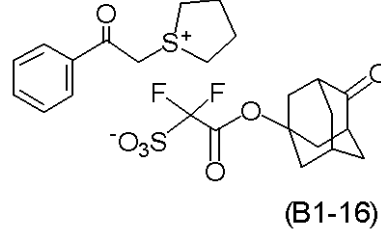
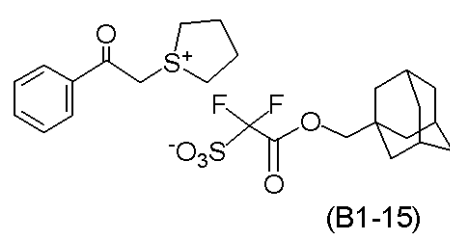
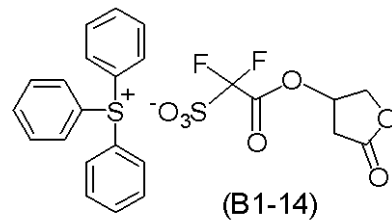
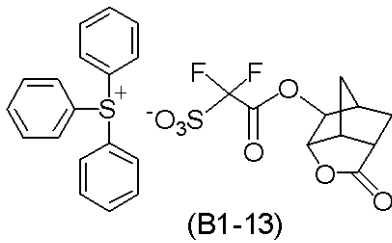
【 0 1 2 9 】



40



【 0 1 3 0 】



### 【 0 1 3 1 】

本発明のレジスト組成物において、酸発生剤として酸発生剤 ( B ) のみを含有する場合、酸発生剤 ( B ) の含有量は、樹脂 ( A ) 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 ( より好ましくは 3 質量部以上 )、好ましくは 40 質量部以下 ( より好ましくは 35 質量部以下 ) である。

また、酸発生剤 ( B 1 ) 等のその他の酸発生剤を含有する場合には、酸発生剤 ( B ) とその他の酸発生剤との合計含有量は、樹脂 ( A ) 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 ( より好ましくは 3 質量部以上 )、好ましくは 40 質量部以下 ( より好ましくは 35 質量部以下 ) である。

レジスト組成物が酸発生剤 ( B ) 及びその他の酸発生剤を含有する場合、酸発生剤 ( B ) とその他の酸発生剤との含有量の比 ( 質量 ) は、例えば、5 : 95 ~ 95 : 5、好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10、より好ましくは 15 : 85 ~ 85 : 15 である。

### 【 0 1 3 2 】

#### 溶剤 ( E )

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

### 【 0 1 3 3 】

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ピ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

; - ブチロラクトンのような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤（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。

【0134】

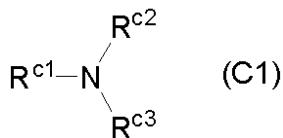
塩基性化合物（以下「塩基性化合物（C）」という場合がある）

塩基性化合物（C）はクエンチャーとして作用する化合物である。

塩基性化合物（C）は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えばアミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。塩基性化合物（C）として、好ましくは、式（C1）で表される化合物～式（C8）で表される化合物が挙げられ、より好ましくは式（C1-1）で表される化合物が挙げられる。

10

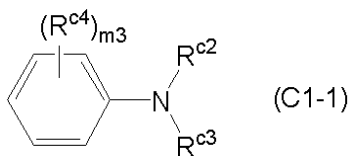
【0135】



[式（C1）中、 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 及び $\text{R}^{\text{c}3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～10の脂環式炭化水素又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

20

【0136】



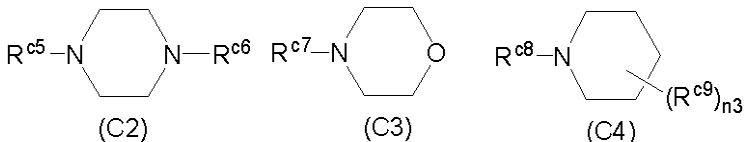
[式（C1-1）中、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 及び $\text{R}^{\text{c}3}$ は、上記と同じ意味を表す。

30

$\text{R}^{\text{c}4}$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～10の脂環式炭化水素又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。

$\text{m}3$ は0～3の整数を表し、 $\text{m}3$ が2以上のとき、複数の $\text{R}^{\text{c}4}$ は同一又は相異なる。]

【0137】



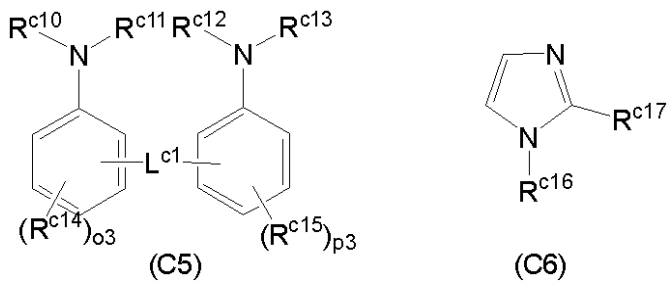
[式（C2）、式（C3）及び式（C4）中、 $\text{R}^{\text{c}5}$ 、 $\text{R}^{\text{c}6}$ 、 $\text{R}^{\text{c}7}$ 及び $\text{R}^{\text{c}8}$ は、それぞれ独立に、 $\text{R}^{\text{c}1}$ と同じ意味を表す。

40

$\text{R}^{\text{c}9}$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基又は炭素数2～6のアルカノイル基を表す。

$\text{n}3$ は0～8の整数を表し、 $\text{n}3$ が2以上のとき、複数の $\text{R}^{\text{c}9}$ は同一又は相異なる。]

【0138】



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

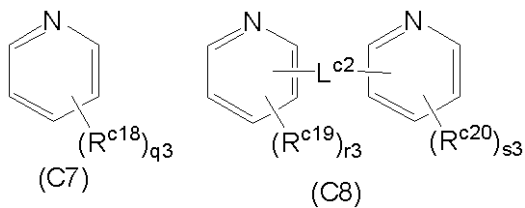
10

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

$q3$ 及び $p3$ は、それぞれ独立に0~3の整数を表す。 $q3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c14}$ は同一又は相異なり、 $p3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c15}$ は、同一又は相異なる。

$L^{c1}$ は、炭素数1~6のアルカンジイル基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$ 又はこれらを組合せた2価の基を表す。〕

【0139】



20

〔式(C7)及び式(C8)中、 $R^{c18}$ 、 $R^{c19}$ 及び $R^{c20}$ は、それぞれ独立に、 $R^{c4}$ と同じ意味を表す。〕

$q3$ 、 $r3$ 及び $s3$ は、それぞれ独立に0~3の整数を表す。 $q3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c18}$ は同一又は相異なり、 $r3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c19}$ は同一又は相異なり、及び $s3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c20}$ は同一又は相異なる。

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

30

【0140】

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

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。

【0141】

式(C1)で表される化合物としては、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、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

40

50

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、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2, 6-ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

#### 【0142】

式(C2)で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式(C3)で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

式(C4)で表される化合物としては、ペリリジン及び特開平11-52575号公報に記載されているペリリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

式(C5)で表される化合物としては、2, 2'-メチレンビスアニリン等が挙げられる。

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

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

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

#### 【0143】

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。

#### 【0144】

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

#### 【0145】

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。その他の成分(F)に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤、染料等を利用できる。

#### 【0146】

<レジスト組成物の調製>

本発明のレジスト組成物は、樹脂(A1)及び樹脂(A2)を含む樹脂(A)、酸発生剤(B)、並びに必要に応じて用いられる溶剤(E)、その他の酸発生剤、塩基性化合物(C)及びその他の成分(F)を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10~40の範囲から、樹脂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。

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

## 【0147】

## レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

- (1) 本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層を露光する工程、
- (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。

## 【0148】

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

10

## 【0149】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるプリベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行い、溶剤が除去された組成物層を形成する。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、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$  Pa 程度が好ましい。

## 【0150】

得られた組成物層は、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。

20

## 【0151】

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

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。

30

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。

## 【0152】

## 用途

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

40

## 【実施例】

## 【0153】

実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。例中、含有量ないし使用量を表す「%」及び「部」は、特記しないかぎり質量基準である。樹脂（A）の組成比（樹脂（A）製造に用いた各モノマーに由来する構造単位の、樹脂（A）に対する共重合比）は、重合終了後の反応液における未反応モノマー量を、液体クロマトグラフィーを用いて測定し、得られた結果から重合に用いられたモノマー量を求めることにより算出した。また重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

50

装置：HLC-8120GPC型（東ソー社製）

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

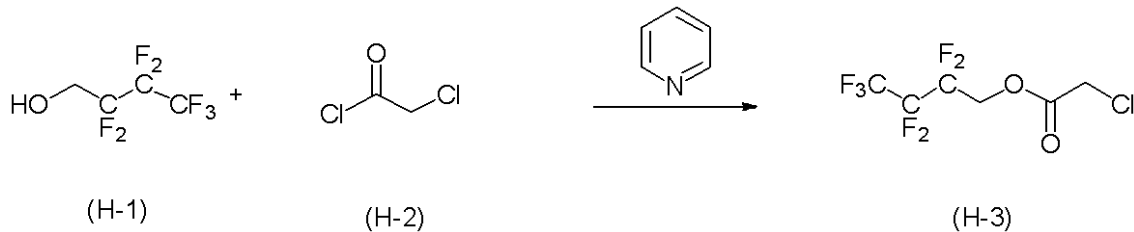
注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

【0154】

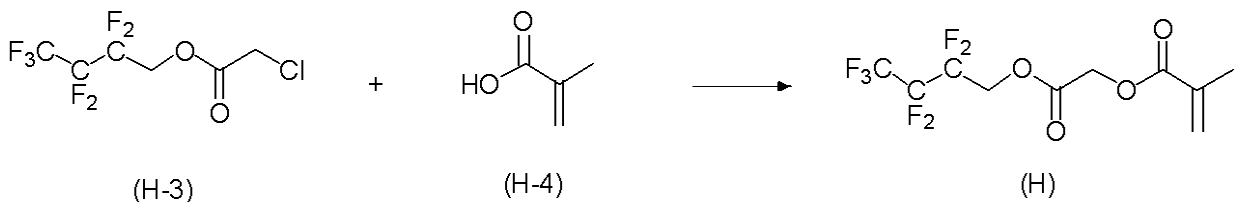
合成例1：式（H）で表される化合物の合成

10



式（H-1）で表される化合物25部、テトラヒドロフラン175部及びピリジン11.86部を仕込み、23で30分間攪拌した後、5に冷却し、式（H-2）で表される化合物14.82部を30分かけて添加した。5で1時間攪拌した後、酢酸エチル340部、5%塩酸66部及びイオン交換水85部を添加し、攪拌後、分液を行った。回収された有機層に、10%炭酸カリウム水溶液55部を添加し、攪拌後、分液を行った。回収された有機層に、イオン交換水85部を添加し、攪拌後、分液を行った。この水洗の操作を5回行った。回収された有機層を濃縮することにより、式（H-3）で表される化合物28.62部を得た。

20



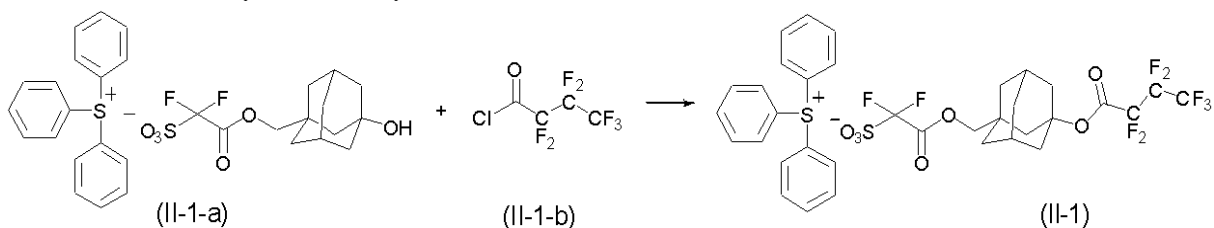
30

式（H-4）で表される化合物10.69部、ジメチルホルムアミド53.47部、炭酸カリウム8.58部及びヨウ化カリウム1.03部を仕込み、40で1時間攪拌した後、式（H-3）で表される化合物28.62部及びジメチルホルムアミド57.24部の混合溶液を30分かけて添加した。40で6時間攪拌した後、23まで冷却した。得られた反応マスに、クロロホルム670部及び5%シュウ酸水溶液166部を添加し、攪拌後、分液を行った。回収された有機層に、イオン交換水265部を添加し、攪拌後、分液を行った。この水洗の操作を6回行った。回収された有機層を濃縮した後、得られた濃縮マスに、アセトニトリル7.58部及び酢酸エチル26.53部を添加、3時間攪拌した後、ろ過することにより、式（H）で表される化合物32.13部を得た。

40

【0155】

合成例2：式（II-1）で表される塩の合成



【0156】

式（II-1-a）で表される塩を特開2006-257078号公報の実施例2に記

50

載された方法で合成した。式 (II - 1 - a) で表される塩 3.00 部、クロロホルム 30.00 部及び N - メチルピロリジン 0.85 部を仕込み、0 で 30 分間攪拌した。その後、ここに、式 (II - 1 - b) で表される化合物 1.74 部を仕込み、0 で 3 時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 150 部及び 5 % シュウ酸水溶液 40 部を仕込み、攪拌、分液を行った。回収された有機層に、イオン交換水 50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。この水洗を 5 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 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、アセトニトリル 10 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 20 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 20 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮して、式 (II - 1) で表される塩 2.19 部を得た。

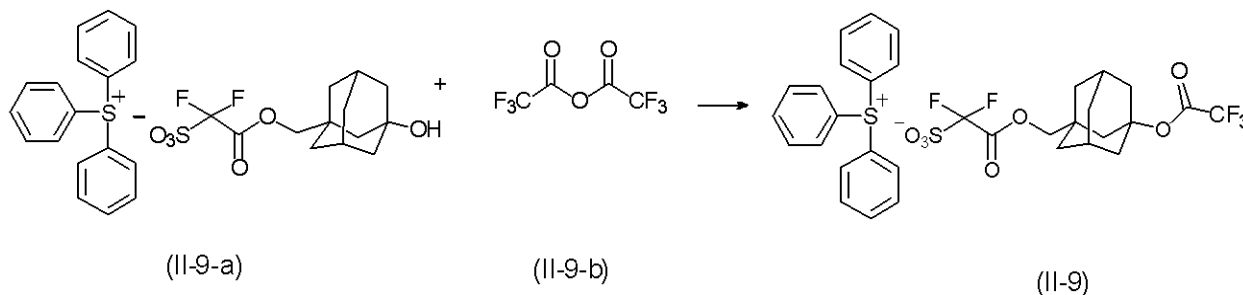
10

【0157】

MS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 263.1MS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 535.1

【0158】

合成例 3 : 式 (II - 9) で表される塩の合成



20

【0159】

式 (II - 9 - a) で表される塩を特開 2006 - 257078 号公報の実施例 2 に記載された方法で合成した。式 (II - 9 - a) で表される塩 3.00 部、クロロホルム 30.00 部及び N - メチルピロリジン 0.85 部を仕込み、0 で 30 分間攪拌した。その後、ここに、式 (II - 9 - b) で表される化合物 1.57 部を仕込み、0 で 3 時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 150 部及び 5 % シュウ酸水溶液 40 部を仕込み、攪拌、分液を行った。回収された有機層に、イオン交換水 50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。この水洗を 5 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 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、アセトニトリル 10 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 20 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 20 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮して、式 (II - 9) で表される塩 1.84 部を得た。

30

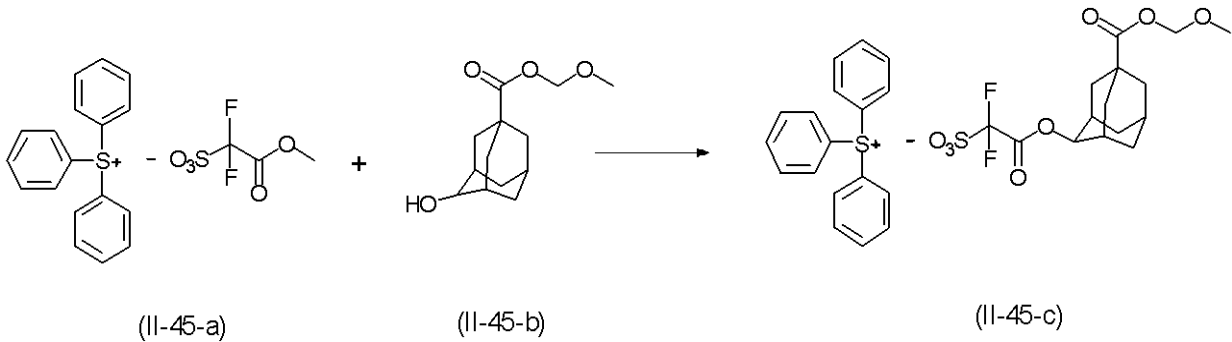
【0160】

MS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 263.1MS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 435.1

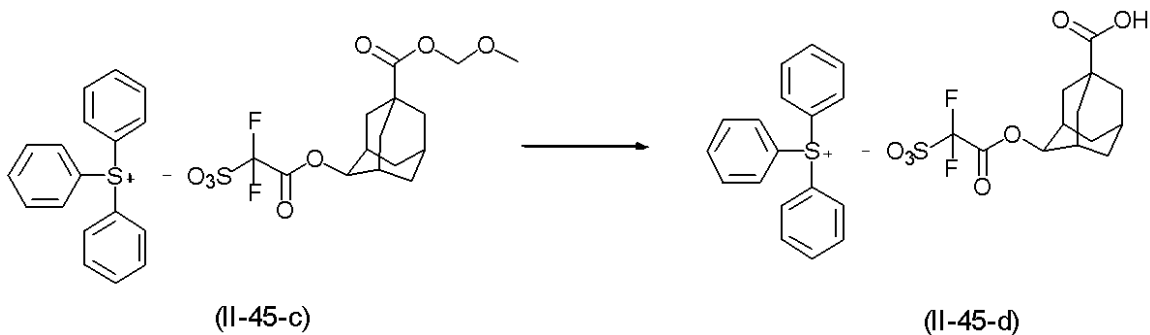
40

【0161】

合成例 4 : 式 (II - 45) で表される塩の合成



式 (II-45-a) で表される塩 10.00 部及びクロロホルム 80.00 部を仕込み、これを攪拌して溶解させた。これに式 (II-45-b) で表される化合物 7.97 部 (純度 97.1%) を仕込み、次いで、リチウムアミド 0.15 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。さらに、モレキュラーシーブ (5A; 和光純薬工業 (株) 製) 13.00 部を添加し、60 で 8 時間加熱攪拌した。23 まで冷却し、濾過して、濾液を取り出した。濾液にイオン交換水 24.53 部を添加、攪拌し、分液を行って有機層を回収した。回収された有機層を、水洗する操作を 2 回行った。水洗後の有機層に活性炭 1.33 部を添加、攪拌し、濾過して濾液を回収した。この濾液を濃縮することにより、淡黄色オイル 20.20 部を得た。得られた淡黄色オイル 20.20 部にアセトニトリル 60.60 部を添加して溶解し、濃縮した。更にこれに、酢酸エチル 81.80 部を添加した。得られた溶液を濃縮し、メチル-tert-ブチルエーテル 76.60 部を添加し、これを攪拌した。その後、2 層に分離したので、上澄み液を除去して下層を取り出し、これを濃縮した。得られた濃縮液に、酢酸エチル 66.00 部を添加して、攪拌した。2 層に分離したので、上澄み液を除去し、下層を取り出してこれを濃縮することにより、式 (II-45-c) で表される塩 11.96 部を得た。



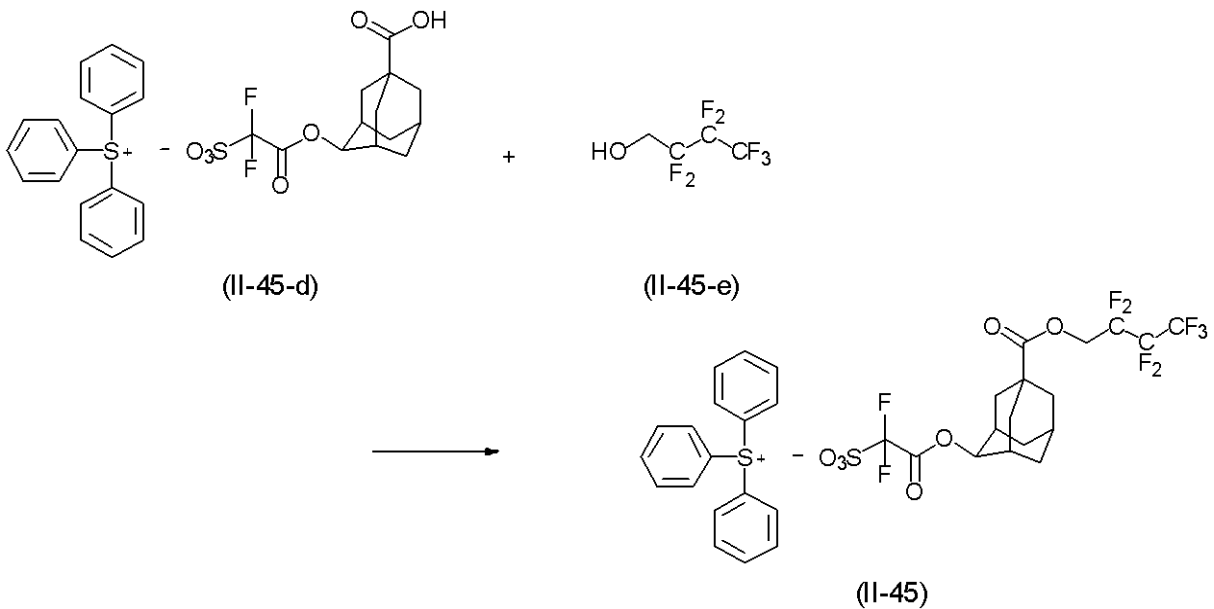
式 (II-45-c) で表される塩 6.60 部、クロロホルム 40.00 部、1N 塩酸水溶液 7.70 部とメタノール 7.70 部の混合溶液を仕込み、23 で 15 時間攪拌した。その後、1N 炭酸水素ナトリウム水溶液 40.00 部を仕込み、これを攪拌後、分液した。イオン交換水 40.00 部を仕込み、これを攪拌し、分液した。有機層を、水洗する操作を 3 回行った。水洗後の有機層に活性炭 1.00 部を添加、攪拌し、濾過して濾液を回収した。この濾液を濃縮することにより、淡黄色オイルとして、式 (II-45-d) で表される塩 7.71 部を得た。

10

20

30

40



10

20

式 (II-45-d) で表される塩 3.09 部、アセトニトリル 15.50 部及びカルボニルジイミダゾール 0.89 部を仕込み、50℃で2時間攪拌した。その後40℃まで冷却し、式 (II-45-e) で表される化合物 1.00 部をアセトニトリル 9.00 部に溶解した溶液を滴下し、40℃で3時間反応した。反応後冷却し、クロロホルム 30 部、イオン交換水 30 部を加えて攪拌し、分離した。有機層をイオン交換水 30 部で水層が中性になるまで水洗を繰り返した。有機層に活性炭 1.00 部を加えて攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、酢酸エチル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。残渣に tert-ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮して、式 (II-45) で表される塩 2.24 部を得た。

【0162】

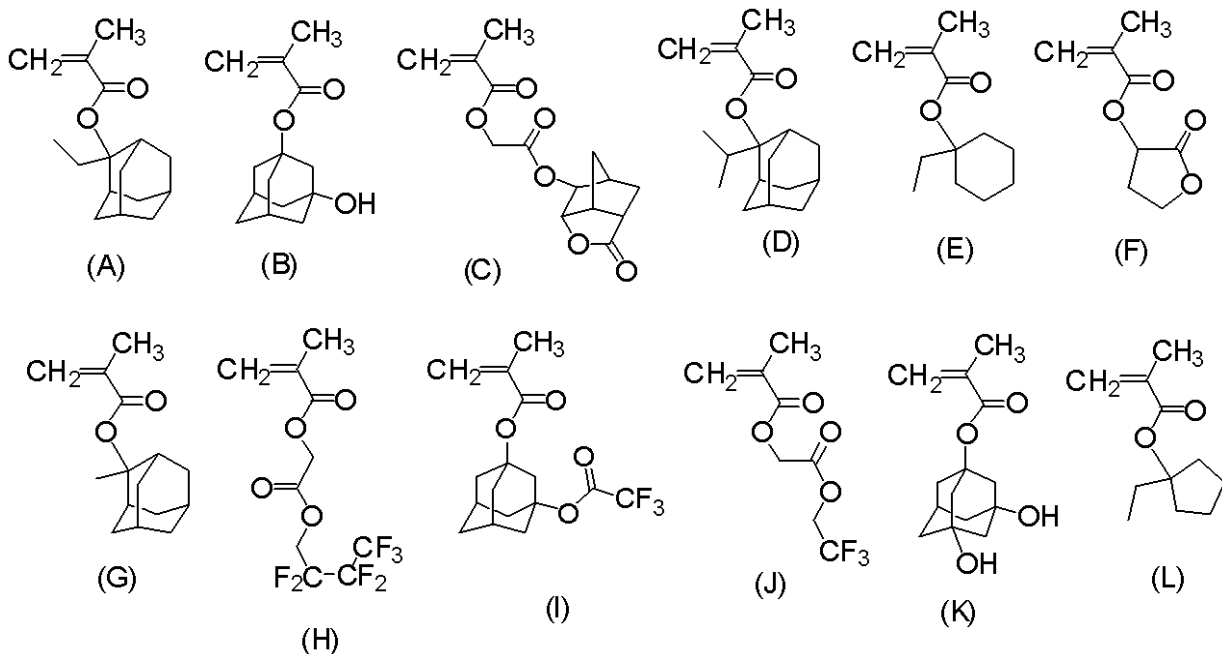
MS (ESI(+)) Spectrum) : M + 263.1

MS (ESI(-)) Spectrum) : M - 535.1

【0163】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用したモノマーを下記に示す。



30

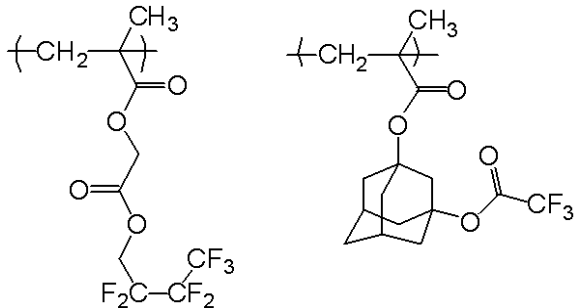
40

【0164】

〔樹脂 A1-1 の合成〕

50

モノマーとして、モノマー（H）及びモノマー（I）を用い、そのモル比（モノマー（H）：モノマー（I））が90：10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72で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のn-ヘプタンに注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 $1.4 \times 10^4$ の樹脂A1-1（共重合体）を収率75%で得た。この樹脂A1-1は、以下の構造単位を有するものである。



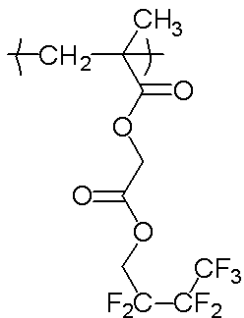
10

【0165】

〔樹脂A1-2の合成〕

モノマーとして、モノマー（H）を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のn-ヘプタンに注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 $1.8 \times 10^4$ の樹脂A1-2を収率75%で得た。この樹脂A1-2は、以下の構造単位を有するものである。

20



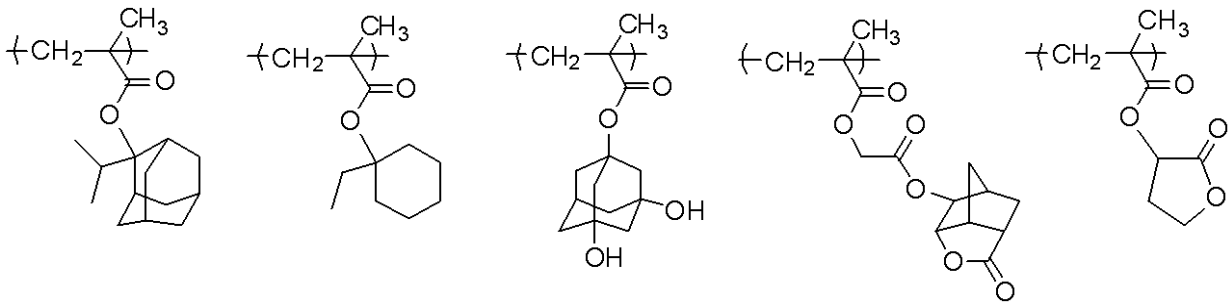
30

【0166】

〔樹脂A2-1の合成〕

モノマー（D）、モノマー（E）、モノマー（K）、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（K）：モノマー（C）：モノマー（F）〕が50：5：4：33：8となるように混合し、全モノマー量の1.2質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1.8mol%及び5.4mol%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 $4.7 \times 10^3$ の樹脂A2-1（共重合体）を収率71%で得た。この樹脂A2-1は、以下の構造単位を有するものである。各構造単位のモル比は、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）=40.6：5.1：4.8：39.7：9.8であった。

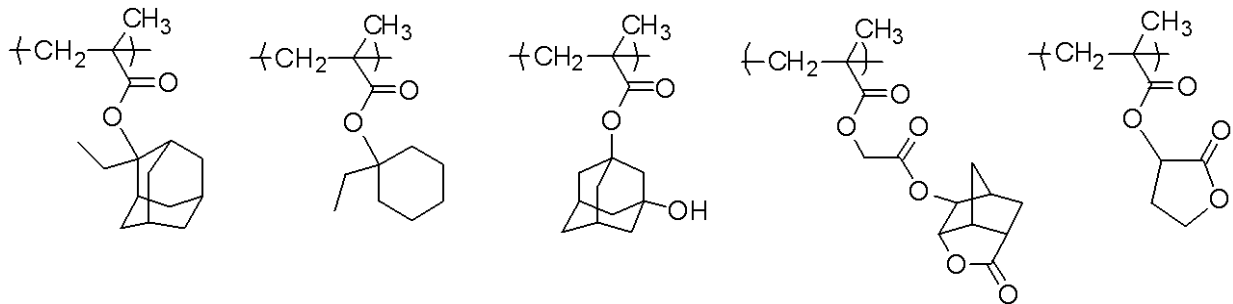
40



## 【0167】

## 〔樹脂 A 2 - 2 の合成〕

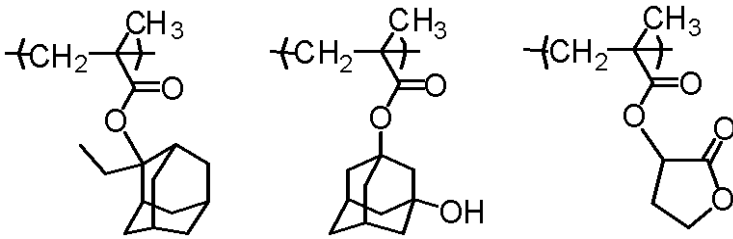
モノマー (A)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (C) 及びモノマー (F) を、そのモル比〔モノマー (A) : モノマー (E) : モノマー (B) : モノマー (C) : モノマー (F)〕が 45 : 5 : 9 : 33 : 8 となるように混合し、全モノマー量の 1.2 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、2.0 mol % 及び 6.0 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、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  $4.2 \times 10^3$  の樹脂 A 2 - 2 (共重合体) を収率 80 % で得た。この樹脂 A 2 - 2 は、以下の構造単位を有するものである。各構造単位のモル比は、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) = 35.2 : 5.4 : 9.8 : 39.8 : 9.8 であった。



## 【0168】

## 〔樹脂 A 2 - 3 の合成〕

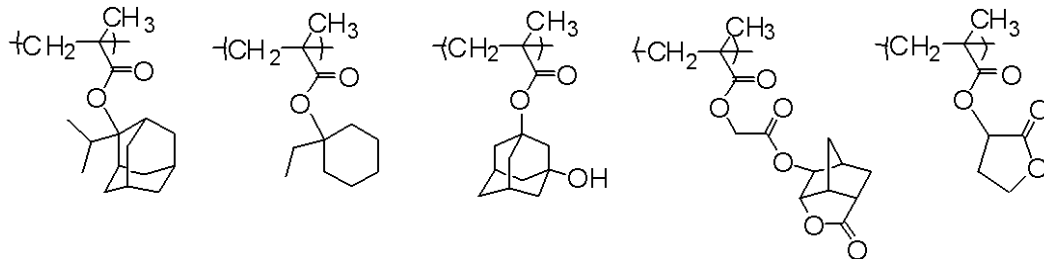
モノマー (A)、モノマー (B) 及びモノマー (F) を、そのモル比〔モノマー (A) : モノマー (B) : モノマー (F)〕が、50 : 25 : 25 となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1 mol % と 3 mol % との割合で添加し、これを 80 で約 8 時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒 (質量比メタノール : 水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



## 【 0 1 6 9 】

## 〔樹脂 A 2 - 4 の合成〕

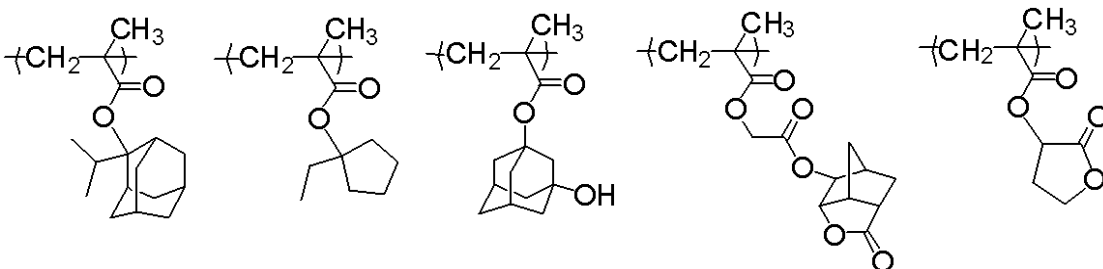
モノマー (D)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (C) 及びモノマー (F) を、そのモル比〔モノマー (D) : モノマー (E) : モノマー (B) : モノマー (C) : モノマー (F)〕が、30 : 14 : 6 : 20 : 30 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1 mol % 及び 3 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量  $7.0 \times 10^3$  の共重合体を収率 60 % で得た。この共重合体は、モノマー (D)、モノマー (E)、モノマー (B)、モノマー (F) 及びモノマー (C) に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 - 4 とする。



## 【 0 1 7 0 】

## 〔樹脂 A 2 - 5 の合成〕

モノマー (D)、モノマー (L)、モノマー (B)、モノマー (C) 及びモノマー (F) 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、1 mol % 及び 3 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、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  $8.2 \times 10^3$  の共重合体を収率 68 % で得た。この樹脂 A 2 - 5 は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 - 5 とする。



## 【 0 1 7 1 】

## 〔樹脂 A 2 - 6 の合成〕

10

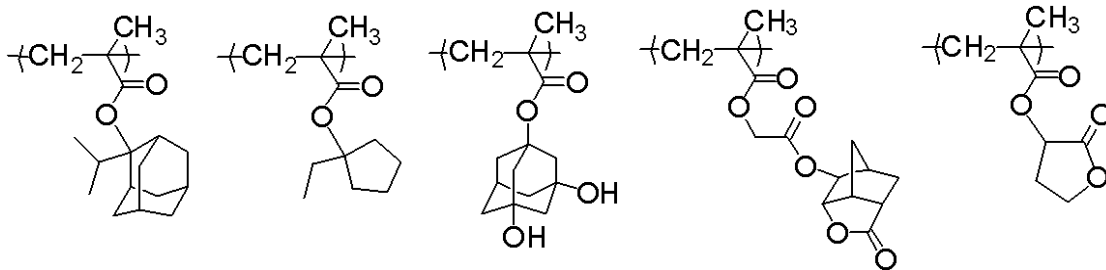
20

30

40

50

モノマー(D)、モノマー(L)、モノマー(K)、モノマー(C)及びモノマー(F)が、35:15:3:27:20となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、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、ジオキサラ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 $7.9 \times 10^3$ の共重合体を収率73%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A2-6とする。



10

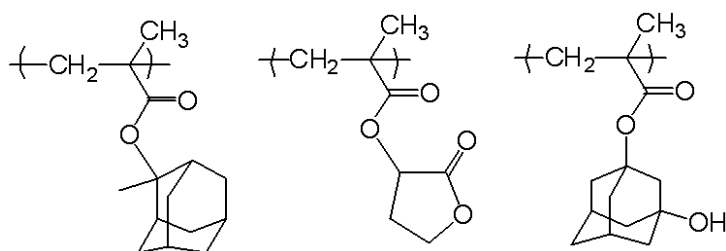
## 【0172】

〔樹脂X1の合成〕

モノマーとして、モノマー(G)、モノマー(F)及びモノマー(B)を用い、そのモル比(モノマー(G):モノマー(F):モノマー(B))が35:45:20となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1.0mol%及び3.0mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサランに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 $7.0 \times 10^3$ の樹脂X1(共重合体)を収率75%で得た。この樹脂X1は、以下の構造単位を有するものである。各構造単位のモル比は、構造単位(G):構造単位(F):構造単位(B)=34.7:45.4:19.9。

20

30



## 【0173】

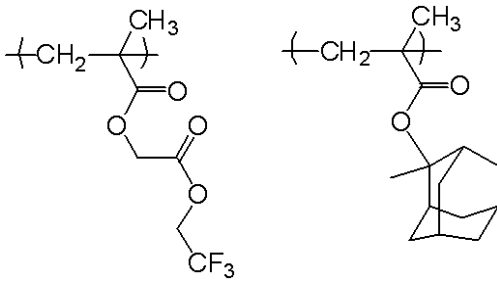
〔樹脂X2の合成〕

モノマーとして、モノマー(J)及びモノマー(G)を用い、そのモル比(モノマー(J):モノマー(G))が80:20となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.5mol%及び1.5mol%添加し、これらを70℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサラ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 $2.8 \times 10^4$ の樹脂X2(共重合体)を収率70%で得た。この樹脂X2は、

40

50

以下の構造単位を有するものである。各構造単位のリットル比は、構造単位（J）：構造単位（G）＝80.2：19.8であった。



10

## 【0174】

<レジスト組成物の調製>

表2に示す各成分を混合して溶解することにより得られた混合物を孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過し、レジスト組成物を調製した。

## 【0175】

【表2】

	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	PB/PEB
実施例1	A1-1/A2-1=0.3/10部	II-1=1.2部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例2	A1-1/A2-2=0.3/10部	II-1=1.2部	C1=0.07部	110°C/105°C
実施例3	A1-1/A2-1=0.3/10部	II-1/B1=0.6/0.6部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例4	A1-1/A2-4=0.3/10部	II=1.2部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例5	A1-1/A2-4=0.3/10部	II-9=1.2部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例6	A1-1/A2-4=0.3/10部	II-45=1.2部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例7	A1-1/A2-5=0.3/10部	II-9=1.2部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例8	A1-1/A2-6=0.3/10部	II-9=1.2部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例9	A1-2/A2-5=0.3/10部	II-9=1.2部	C1=0.07部	95°C/85°C
実施例10	A1-2/A2-6=0.3/10部	II-9=1.2部	C1=0.07部	95°C/85°C
比較例1	X2/X1=0.3/10部	B2/B3=1.0/0.1部	C1=0.07部	110°C/105°C

20

30

## 【0176】

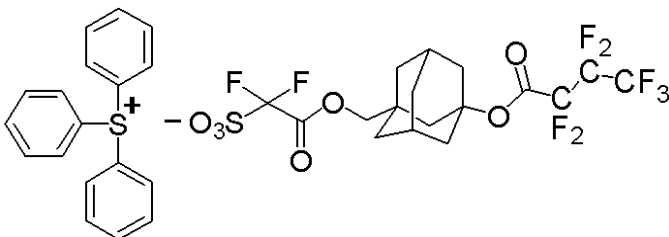
<樹脂>

樹脂の合成で合成したA1-1、A1-2、A2-1～A2-6、X1、X2

## 【0177】

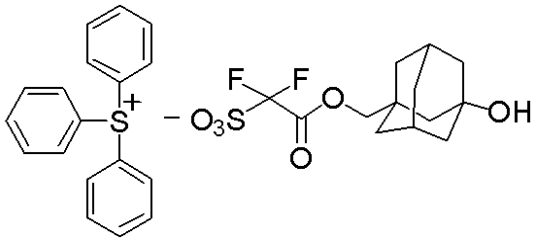
<酸発生剤>

II-1：上記合成例で合成した式（II-1）で表される塩



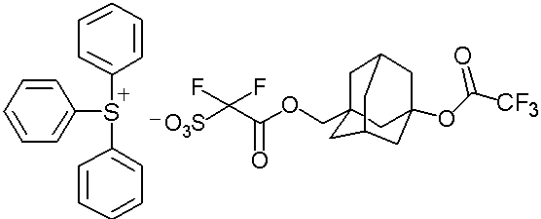
40

酸発生剤II-1の50mgをジメチルスルホキシド0.7924gに溶解し、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0.25gを添加し、23で1時間攪拌したあと、酸発生剤II-1の分解物を確認したところ、塩基解離性基が開裂して以下の化合物が生成されていることを確認した。



【 0 1 7 8 】

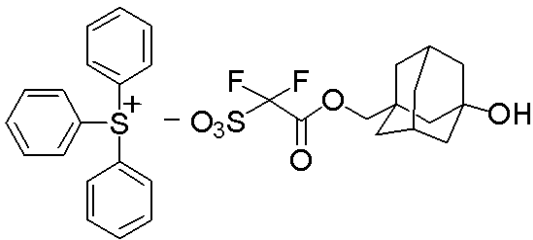
I I - 9 :



10

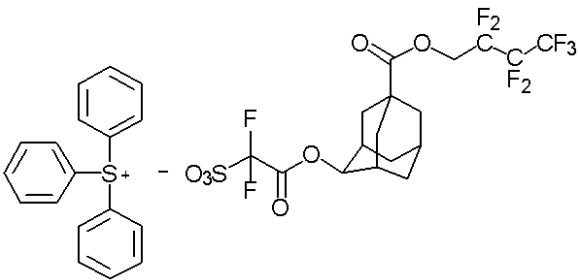
酸発生剤 I I - 9 の 5 0 m g をジメチルスルホキシド 0 . 7 9 2 4 g に溶解し、 2 . 3 8 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 0 . 2 5 g を添加し、 2 3 で 1 時間攪拌したあと、酸発生剤 I I - 9 の分解物を確認したところ、塩基解離性基が開裂して以下の化合物が生成されていることを確認した。

20



【 0 1 7 9 】

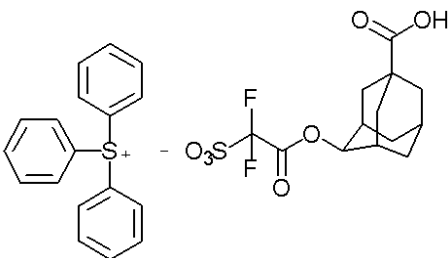
I I - 4 5 :



30

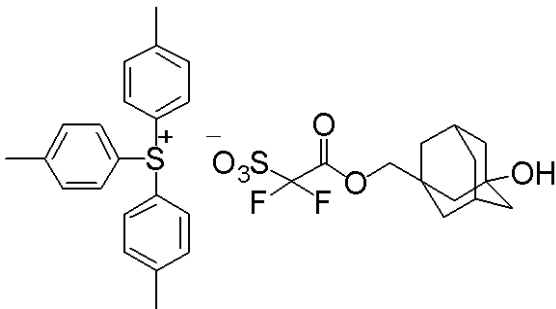
酸発生剤 I I - 4 5 の 5 0 m g をジメチルスルホキシド 0 . 7 9 2 4 g に溶解し、 2 . 3 8 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 0 . 2 5 g を添加し、 2 3 で 1 時間攪拌したあと、酸発生剤 I I - 4 5 の分解物を確認したところ、塩基解離性基が開裂して以下の化合物が生成されていることを確認した。

40



【 0 1 8 0 】

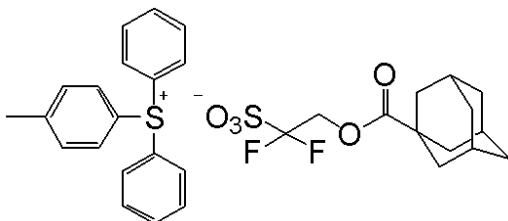
B 1 : 特開 2 0 1 0 - 1 5 2 3 4 1 号公報の実施例に従って合成



酸発生剤 B 1 の 50 mg をジメチルスルホキシド 0.7966 g に溶解し、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 0.25 g を添加し、23 で 1 時間 10 攪拌したあと、この溶液を確認したが、酸発生剤 B 1 の分解物は確認できなかった。

【0181】

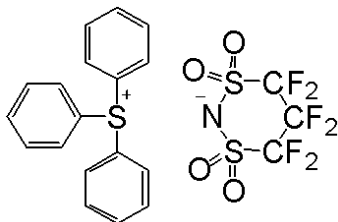
B 2 : WO 2008 / 99869 号の実施例及び、特開 2010 - 26478 の実施例 10 に従って合成



酸発生剤 B 2 の 50 mg をジメチルスルホキシド 0.7998 g に溶解し、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 0.25 g を添加し、23 で 1 時間 20 攪拌したあと、この溶液を確認したが、酸発生剤 B 2 の分解は確認物できなかった。

【0182】

B 3 : 特開 2005 - 221721 の実施例に従って合成



酸発生剤 B 3 の 50 mg をジメチルスルホキシド 0.7981 g に溶解し、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 0.25 g を添加し、23 で 1 時間 30 攪拌したあと、この溶液を確認したが、酸発生剤 B 3 の分解物は確認できなかった。

【0183】

< 塩基性化合物 : クエンチャー >

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

【0184】

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	265.0部	40
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0部	
2 - ヘプタノン	20.0部	
- ブチロラクトン	3.5部	

【0185】

< レジスト組成物の液浸露光評価 >

シリコンウェハに、有機反射防止膜用組成物 (ARC - 29 ; 日産化学 (株) 製) を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、ウェハ上に膜厚 78 nm の有機反射防止膜を形成した。次いで、この有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 (プリベーク) 後の膜厚が 85 nm となるように塗布 (スピンコート) した。塗布後、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「PB」欄に記載された 50

温度で60秒間プリベークし、組成物層を形成した。組成物層が形成されたシリコンウェハに、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）で、コンタクトホールパターン（ホールピッチ100nm/ホール径70nm）を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、前記シリコンウェハを、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、加熱（ポストエキスポージャーベーク処理）した。次いでこのシリコンウェハを、2.38%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。

【0186】

現像後に得られたレジストパターンにおいて、前記マスクを用いて形成したホール径が55nmとなる露光量を実効感度とした。

【0187】

<CD均一性(CDU)評価>

実効感度において、ホール径70nmのマスクで形成したパターンのホール径を、一つのホールにつき24回測定し、その平均値を一つのホールの平均ホール径とした。同一ウェハ内の、ホール径70nmのマスクで形成したパターンの平均ホール径を400箇所測定したものを母集団として標準偏差を求め、

標準偏差が1.85nm未満の場合を「○」、

標準偏差が1.85nm以上2.00nm未満の場合を「△」、

標準偏差が2.00nm以上の場合を「×」として判断した。

その結果を表3に示す。カッコ内の数値は、標準偏差(nm)を示す。

【0188】

<欠陥評価>

12インチのシリコン製ウェハ（基板）に、レジスト組成物を、乾燥後の膜厚が0.15μmとなるように塗布（スピンコート）した。塗布後、ダイレクトホットプレート上にて、表2のPB欄に示す温度で60秒間プリベーク（PB）し、ウェハ上に組成物層を形成した。

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

その後、欠陥検査装置[KL A-2360；KL Aテンコール製]を用いて、ウェハ上の欠陥数を測定した。結果を表3に示す。

【0189】

【表3】

	CDU	欠陥
実施例1	◎(1.68)	380
実施例2	◎(1.62)	390
実施例3	◎(1.56)	360
実施例4	◎(1.56)	360
実施例5	◎(1.52)	310
実施例6	◎(1.66)	390
実施例7	◎(1.48)	320
実施例8	◎(1.45)	290
実施例9	◎(1.47)	380
実施例10	◎(1.46)	360
比較例1	×(2.28)	720

【産業上の利用可能性】

【0190】

本発明のレジスト組成物によれば、レジストパターン製造時のCD均一性(CDU)が良好であり、レジストパターンを形成した場合に欠陥の発生数を低減することができる。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF38P AF45P AF70P AH17 AH19 AH24 AH29 AJ14X  
AJ64X AJ65X AJ68X AJ69X AM22P AM99P AN38P AN39P AN54P AN65P  
BA02P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15 FA03  
4J100 AL08P AL08Q BA15P BA15Q BB18P BB18Q BC09Q CA01 CA04 DA01  
JA38

【要約の続き】

【選択図】なし