

(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2012-176936

(P2012-176936A)

(43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 381/12 (2006.01)</b>	C07C 381/12 CSP	2H125
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 503A	4H006
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/039 601	
<b>C07C 309/17 (2006.01)</b>	C07C 309/17	
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 78 頁)

(21) 出願番号 特願2012-11159 (P2012-11159)  
 (22) 出願日 平成24年1月23日 (2012.1.23)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-22352 (P2011-22352)  
 (32) 優先日 平成23年2月4日 (2011.2.4)  
 (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 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 重松 淳二  
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号  
 住友化学株式会社内  
 (72) 発明者 市川 幸司  
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号  
 住友化学株式会社内

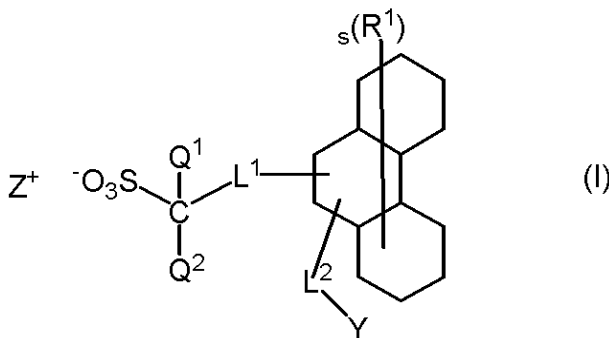
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩、酸発生剤、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】優れたラインエッジラフネス(LEER)を有するレジストパターンを得ることができるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】下記で表される塩。



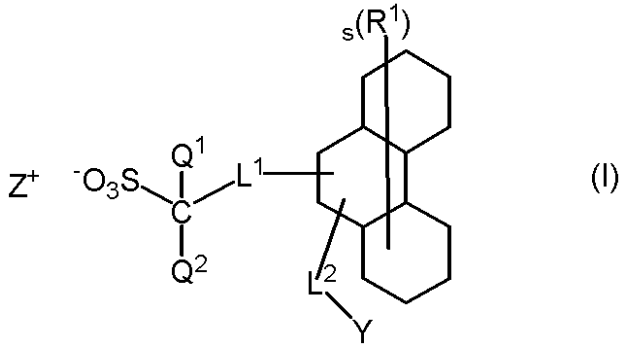
[ 式中、Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> は、互いに独立に、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基； L<sup>1</sup> 及び L<sup>2</sup> は、互いに独立に、2 価の飽和炭化水素基を表し、該基を構成しているメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい； Y は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基を表し、該基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい； Z<sup>+</sup> は、有機対イオンを表す。 ]

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 ( I ) で表される塩。



10

[ 式 ( I ) 中、

Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> 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<sup>1</sup> 及び L<sup>2</sup> は、互いに独立に、2 価の炭素数 1 ~ 8 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

s は、0 ~ 4 の整数を表す。

20

R<sup>1</sup> は、s が 1 の場合、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、s が 2 ~ 4 の場合、互いに独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表すか、複数の R<sup>1</sup> が、これら R<sup>1</sup> が結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

Y は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Z<sup>+</sup> は、有機対イオンを表す。]

## 【請求項 2】

前記 L<sup>1</sup> が、\* - CO - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> -、\* - CO - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - O - CO - 又は \* - CH<sub>2</sub> - O - CO - ( t は 0 ~ 6 の整数を表す。\* は、- C ( Q<sup>1</sup> ) ( Q<sup>2</sup> ) - との結合手を表す。 ) である請求項 1 記載の塩。

30

## 【請求項 3】

前記 L<sup>2</sup> が、- CO - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - \* ( t は 0 ~ 6 の整数を表す。\* は、Y との結合手を表す。 ) である請求項 1 又は 2 記載の塩。

## 【請求項 4】

前記 Z<sup>+</sup> が、トリアリールスルホニウムカチオンである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載の塩。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載の塩を有効成分として含有する酸発生剤。

## 【請求項 6】

40

請求項 5 記載の酸発生剤と樹脂とを含有し、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であり、酸と作用して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 7】

さらに塩基性化合物を含有する請求項 6 記載のレジスト組成物。

## 【請求項 8】

- ( 1 ) 請求項 6 又は 7 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- ( 2 ) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- ( 3 ) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
- ( 4 ) 露光後の組成物層を加熱する工程及び

50

(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】

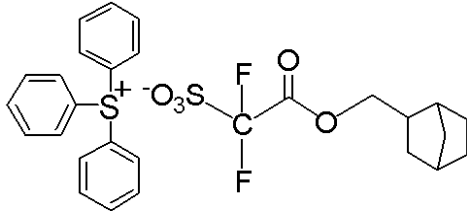
【0001】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる酸発生剤用の塩、酸発生剤、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】

例えば、特許文献1には、酸発生剤用の塩として、下記で表される塩を含む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】

【0003】

【特許文献1】特開2007-145824号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

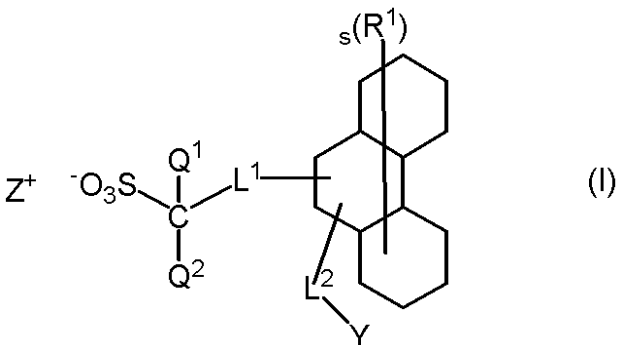
従来から知られる上記酸発生剤を含むレジスト組成物では、得られるレジストパターンのラインエッジラフネス(LER)が必ずしも十分に満足できない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

(1) 式(I)で表される塩。



[式(I)中、

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>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<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>は、互いに独立に、2価の炭素数1～8の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

sは、0～4の整数を表す。

R<sup>1</sup>は、sが1の場合、炭素数1～6のアルキル基を表し、sが2～4の場合、互いに独立して炭素数1～6のアルキル基を表すか、複数のR<sup>1</sup>が、これらR<sup>1</sup>が結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

10

20

30

40

50

Yは、置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Z<sup>+</sup>は、有機対イオンを表す。]

〔2〕前記L<sup>1</sup>が、\* - CO - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - O - CO - 又は\* - CH<sub>2</sub> - O - CO - O - (tは0～6の整数を表す。\*は、- C(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>) - との結合手を表す。)である前記〔1〕記載の塩。

〔3〕前記L<sup>2</sup>が、- CO - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - \* (tは0～6の整数を表す。\*は、Yとの結合手を表す。)である前記〔1〕又は〔2〕記載の塩。

〔4〕前記Z<sup>+</sup>が、アリールスルホニウムカチオンである前記〔1〕～前記〔3〕のいずれか一項記載の塩。

〔5〕前記〔1〕～前記〔4〕のいずれか一項記載の塩を有効成分として含有する酸発生剤。

〔6〕前記〔5〕記載の酸発生剤と樹脂とを含有し、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であり、酸と作用して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。

〔7〕さらに塩基性化合物を含有する前記〔6〕記載のレジスト組成物。

〔8〕(1)前記〔6〕又は前記〔7〕記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程

(2)塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3)組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(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】

【0006】

本発明の塩によれば、該塩を含むレジスト組成物を用いて、優れたラインエッジラフネス(LER)を有するレジストパターンを形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本明細書では、特に断りのない限り、化合物の構造式の説明において、炭素数を適宜選択しながら、以下の置換基の例示は、同様の置換基を有するいずれの構造式においても適用される。直鎖状、分岐状又は環状をとることができるものは、そのいずれをも含み、かつそれらが混在していてもよい。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を包含する。また、\*は結合手を表す。

【0008】

炭化水素基とは、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する。

脂肪族炭化水素基は、鎖式及び環式の双方を含み、特に定義しない限り、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基が組み合わされたものをも包含する。また、これら脂肪族炭化水素基は、その一部に炭素-炭素二重結合を含んでいてもよいが、飽和の基が好ましい。

鎖式の脂肪族炭化水素基のうち1価のものとしては、典型的にはアルキル基が挙げられる。

アルキル基としては、メチル基(C<sub>1</sub>)、エチル基(C<sub>2</sub>)、プロピル基(C<sub>3</sub>)、ブチル基(C<sub>4</sub>)、ペンチル基(C<sub>5</sub>)、ヘキシル基(C<sub>6</sub>)、ヘプチル基(C<sub>7</sub>)、オクチル基(C<sub>8</sub>)、デシル基(C<sub>10</sub>)、ドデシル基(C<sub>12</sub>)、ヘキサデシル基(C<sub>14</sub>)、ペンタデシル基(C<sub>15</sub>)、ヘキシルデシル基(C<sub>16</sub>)、ヘプタデシル基(C<sub>17</sub>)及びオクタデシル基(C<sub>18</sub>)などが挙げられる。

鎖式の脂肪族炭化水素基のうち2価のものとしては、アルキル基から水素原子を1個取り去ったアルカンジイル基が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

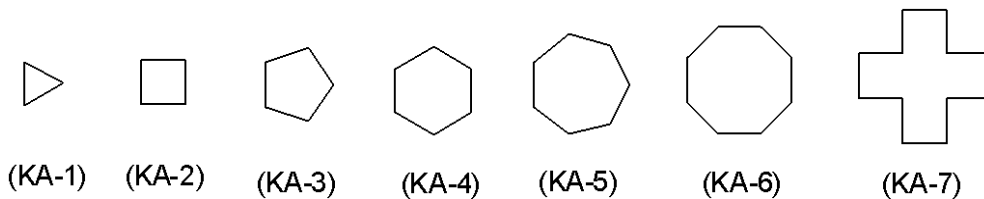
、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基、ウンデカン - 1, 11 - ジイル基、ドデカン - 1, 12 - ジイル基、トリデカン - 1, 13 - ジイル基、テトラデカン - 1, 14 - ジイル基、ペンタデカン - 1, 15 - ジイル基、ヘキサデカン - 1, 16 - ジイル基、ヘプタデカン - 1, 17 - ジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基及びプロパン - 2, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等が挙げられる。

【0009】

環式の脂肪族炭化水素基（以下、場合により「脂環式炭化水素基」という）は、典型的には、シクロアルキル基を意味し、以下に示す単環式及び多環式のいずれをも包含する。

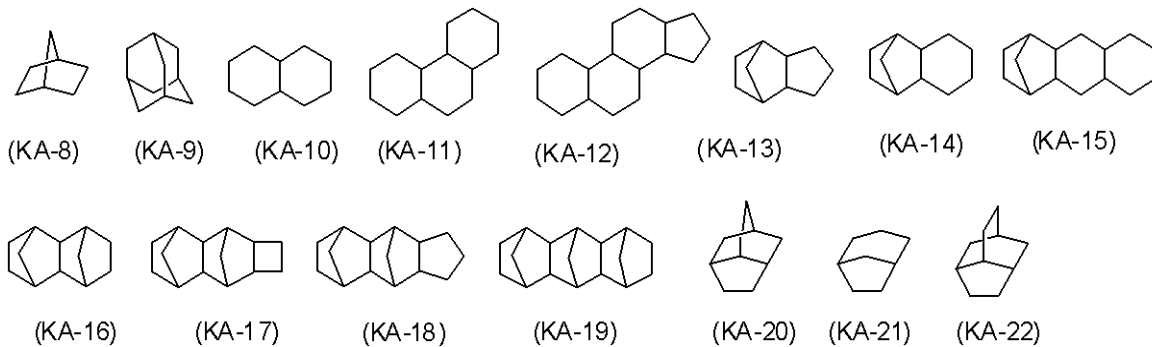
【0010】

脂環式炭化水素基のうち1価のものとして、単環式の脂肪族炭化水素基は、以下の式（KA-1）～（KA-7）で表されるシクロアルカンの水素原子を1個取り去った基である。



【0011】

多環式の脂肪族炭化水素基は、以下の式（KA-8）～（KA-22）で表されるシクロアルカンの水素原子を1個取り去った基である。



【0012】

脂環式炭化水素基のうち2価のものとしては、式（KA-1）～式（KA-22）の脂環式炭化水素から水素原子を2個取り去った基が挙げられる。

なお、上述した単環式及び多環式の脂肪族炭化水素基のうち、特に飽和の基を、場合により「飽和環状炭化水素基」という。また、上述した脂肪族炭化水素基のうち、特に飽和の基を、場合により「飽和炭化水素基」という。

【0013】

脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、特に限定されない限り、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アラルキル基及びアリールオキシ基などが挙げられる。

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

アルコキシ基としては、メトキシ基（ $C_1$ ）、エトキシ基（ $C_2$ ）、プロポキシ基（ $C_3$ ）、ブトキシ基（ $C_4$ ）、ペンチルオキシ基（ $C_5$ ）、ヘキシルオキシ基（ $C_6$ ）、ヘプチルオキシ基（ $C_7$ ）、オクチルオキシ基（ $C_8$ ）、デシルオキシ基（ $C_{10}$ ）及びドデシルオキシ基（ $C_{12}$ ）などが挙げられる。

アルキルチオ基としては、アルコキシ基の酸素原子が硫黄原子に置き換わったものが挙

10

20

30

40

50

げられ、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基及びドデシルチオ基などが挙げられる。

アシル基としては、アセチル基 ( $C_2$ )、プロピオニル基 ( $C_3$ )、ブチリル基 ( $C_4$ )、パレイル基 ( $C_5$ )、ヘキサノイル基 ( $C_6$ )、ヘプタノイル基 ( $C_7$ )、オクタノイル基 ( $C_8$ )、デカノイル基 ( $C_{10}$ ) 及びドデカノイル基 ( $C_{12}$ ) などのアルキル基とカルボニル基とが結合したものと並びにベンゾイル基 ( $C_7$ ) などのアリール基とカルボニル基とが結合したものが挙げられる。

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

アラルキル基としては、ベンジル基 ( $C_7$ )、フェネチル基 ( $C_8$ )、フェニルプロピル基 ( $C_9$ )、ナフチルメチル基 ( $C_{11}$ ) 及びナフチルエチル基 ( $C_{12}$ ) などが挙げられる。

アリールオキシ基としては、フェニルオキシ基 ( $C_6$ )、ナフチルオキシ基 ( $C_{10}$ )、アントリルオキシ基 ( $C_{14}$ )、ピフェニルオキシ基 ( $C_{12}$ )、フェナントリルオキシ基 ( $C_{14}$ ) 及びフルオレニルオキシ基 ( $C_{13}$ ) などのアリール基と酸素原子とが結合したものが挙げられる。

【0014】

芳香族炭化水素基としては、典型的には、アリール基が挙げられる。

アリール基としては、フェニル基 ( $C_6$ )、ナフチル基 ( $C_{10}$ )、アントリル基 ( $C_{14}$ )、ピフェニル基 ( $C_{12}$ )、フェナントリル基 ( $C_{14}$ ) 及びフルオレニル基 ( $C_{13}$ ) などが挙げられる。

芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、特に限定されない限り、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキル基及びアリールオキシ基が挙げられる。

【0015】

飽和炭化水素基とは、上述した脂肪族炭化水素基のうち飽和のもの、つまり、上述した鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基のうち飽和のものを意味する。また、飽和炭化水素基も、脂肪族炭化水素基と同様の置換基を有していてもよい。

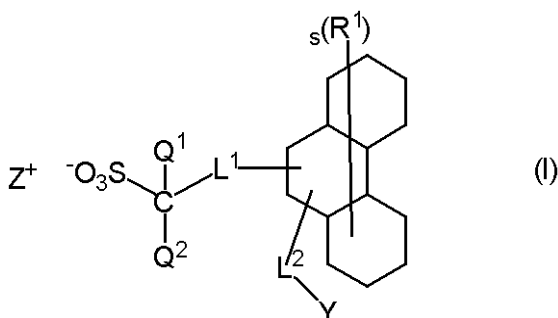
【0016】

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

【0017】

<式(I)で表される塩>

本発明の塩は、式(I)で表される(以下「塩(I)」という場合がある)。



[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。

$L^1$  及び  $L^2$  は、互いに独立に、2 価の炭素数 1 ~ 8 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

$s$  は、0 ~ 4 の整数を表す。

$R^1$  は、 $s$  が 1 の場合、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $s$  が 2 ~ 4 の場合、互いに独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表すか、複数の  $R^1$  が、これら  $R^1$  が結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

$Y$  は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$Z^+$  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  $Z^+$  で示される有機カチオンを除去してなる負電荷を有するものを「スルホン酸アニオン」ということがある。

【0018】

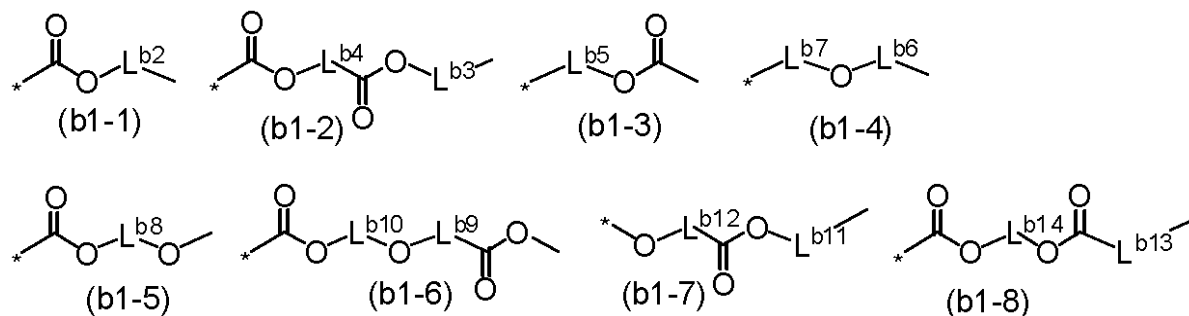
ペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

式 (I) においては、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は、互いに独立に、トリフルオロメチル基又はフッ素原子であることが好ましく、ともにフッ素原子であることがより好ましい。

【0019】

$L^1$  及び  $L^2$  の飽和炭化水素基におけるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、以下の式 (b1-1) ~ 式 (b1-8) のいずれかで示される基が挙げられる。なお、 $L^1$  における \* は、 $-C(Q^1)(Q^2)-$  との結合手を表し、 $L^2$  における \* は、 $Y$  との結合手を表す。以下の式 (b1-1) ~ 式 (b1-8) の具体例も同様である。

【0020】



式 (b1-1) ~ 式 (b1-8) 中、

$L^{b2}$  は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b3}$  は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 4 の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b4}$  は、2 価の炭素数 1 ~ 3 の飽和炭化水素基を表す。但し  $L^{b3}$  及び  $L^{b4}$  の合計炭素数の上限は 4 である。

$L^{b5}$  は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b6}$  は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b7}$  は、2 価の炭素数 1 ~ 7 の飽和炭化水素基を表す。但し  $L^{b6}$  及び  $L^{b7}$  の合計炭素数の上限は 7 である。

$L^{b8}$  は、2 価の炭素数 1 ~ 5 の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b9}$  は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 2 の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b10}$  は、2 価の炭素数 1 ~ 3 の飽和炭化水素基を表す。但し  $L^{b9}$  及び  $L^{b10}$  の合計炭素数の上限は 3 である。

$L^{b11}$  は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 4 の飽和炭化水素基を表す。

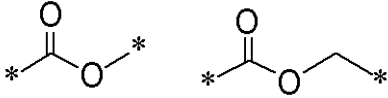
$L^{b12}$ は、2価の炭素数1～5の飽和炭化水素基を表す。但し $L^{b11}$ 及び $L^{b12}$ の合計炭素数の上限は5である。

$L^{b13}$ は、単結合又は2価の炭素数1～3の飽和炭化水素基を表す。

$L^{b14}$ は、2価の炭素数1～4の飽和炭化水素基を表す。但し $L^{b13}$ 及び $L^{b14}$ の合計炭素数の上限は4である。

【0021】

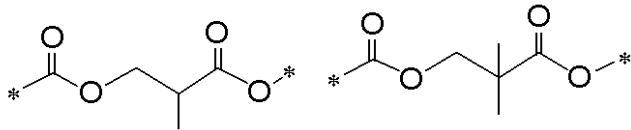
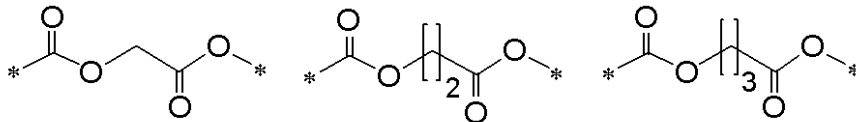
式(b1-1)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



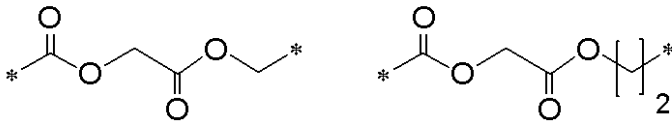
10

【0022】

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。

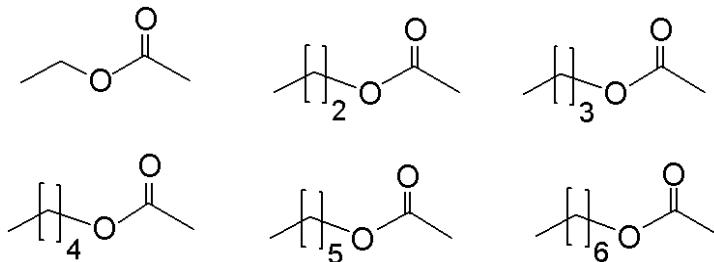


20



【0023】

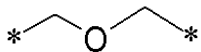
式(b1-3)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



30

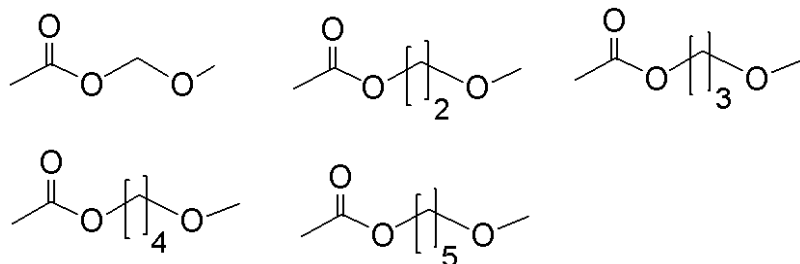
【0024】

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。



【0025】

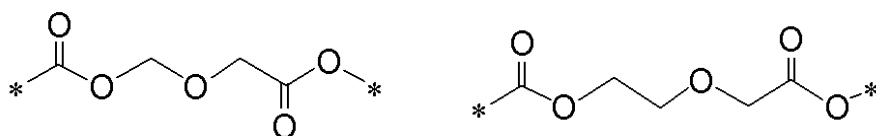
式(b1-5)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



40

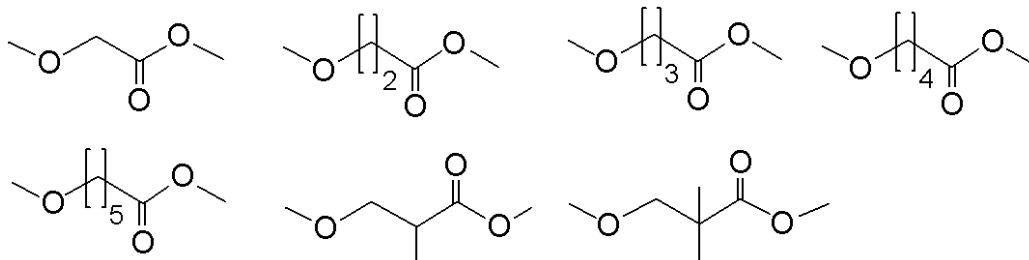
【0026】

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。



## 【0027】

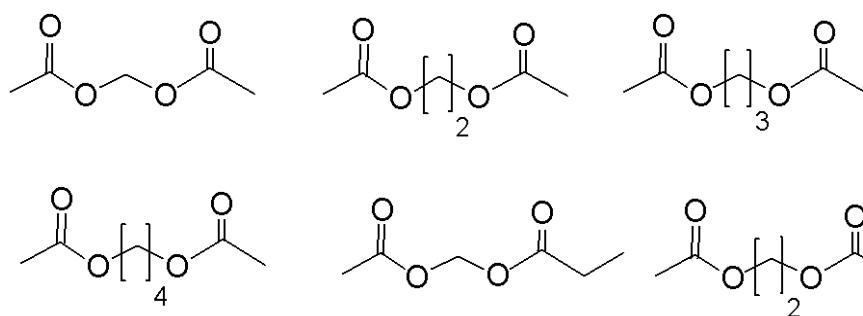
式 (b1-7) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

## 【0028】

式 (b1-8) 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

## 【0029】

中でも、 $L^1$  は、好ましくは式 (b1-1) ~ 式 (b1-3)、式 (b1-8) のいずれかで示される基であり、さらに好ましくは式 (b1-1)、式 (b1-3) 又は式 (b1-8) で示される基であり、特に、 $L^{b2}$  が単結合又はアルキレン基である式 (b1-1) で表される 2 価の基、即ち  $*-CO-O-(CH_2)_t-$ 、 $L^{b13}$  が単結合及び  $L^{b14}$  がアルキレン基である式 (b1-8) で表される 2 価の基、即ち  $*-CO-O-(CH_2)_t-O-CO-$  又は  $L^{b5}$  がアルキレン基である式 (b1-3) で表される 2 価の基、即ち  $*-CH_2-O-CO-$  が好ましい。

30

$L^2$  は、好ましくは式 (b1-1) ~ 式 (b1-3) のいずれかで示される基であり、さらに好ましくは式 (b1-1) 又は式 (b1-3) で示される基であり、特に、 $-CO-O-(CH_2)_t-*$  が好ましい。

ここで、 $t$  は 0 ~ 6 の整数を表す。

## 【0030】

$R^1$  のアルキル基としては、メチル基が好ましい。

特に、 $R^1$  が複数個ある場合、2 つ以上の  $R^1$  が、それぞれの  $R^1$  が結合する炭素原子とともに環を形成してもよく、残りの  $R^1$  がアルキル基であってもよい。環を形成する  $R^1$  は、2 つ、3 つ又は 4 つであってもよい。なお、同一の炭素原子に  $R^1$  が 2 つ以上結合して、互いに独立にアルキル基であってもよい。

40

このような環としては、脂肪族環及び芳香族環が挙げられるが、なかでも脂肪族環が好ましく、シクロヘキサン環などがより好ましい。

## 【0031】

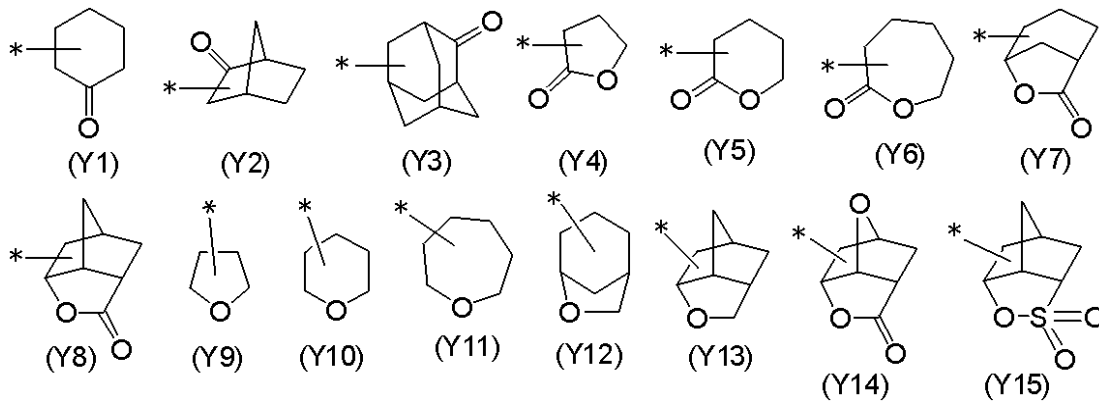
Y における脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (但し、フッ素原子を除く)、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は  $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{i1}$  で表される基 (式中、 $R^{i1}$  は、炭素数 1 ~ 16 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭

50

化水素基を表す。j 2 は、0 ~ 4 の整数を表す。) 等が挙げられる。この脂環式炭化水素基が有する置換基である炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基及び炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基は、さらに、例えば、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

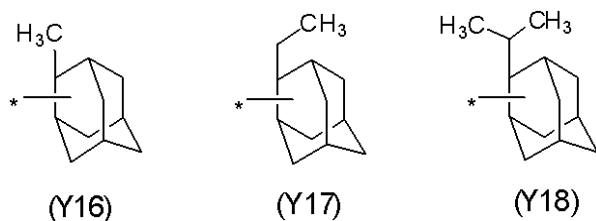
【0032】

Y の脂環式炭化水素基を構成しているメチレン基が酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基で置き換わった基としては、例えば、環状エーテル構造（脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基の 1 つ又は 2 つが酸素原子に置き換わった基）、環状ケトン基（脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基の 1 つ又は 2 つがカルボニル基に置き換わった基）、スルトン環基（脂環基に含まれるメチレン基のうち隣り合う 2 つのメチレン基が、それぞれ、酸素原子及びスルホニル基に置き換わった基）及びラクトン環基（脂環基に含まれるメチレン基のうち隣り合う 2 つのメチレン基が、それぞれ、酸素原子及びカルボニル基に置き換わった基）等が挙げられる。具体的には、以下の式 (Y1) ~ 式 (Y15) のいずれかで表される基が挙げられる。\* は L<sup>1</sup> との結合手を表す。なかでも、式 (Y1) ~ 式 (Y8) 及び式 (Y14) が好ましく、式 (Y3) ~ 式 (Y5) 及び式 (Y14) がより好ましく、式 (Y3) がさらに好ましい。

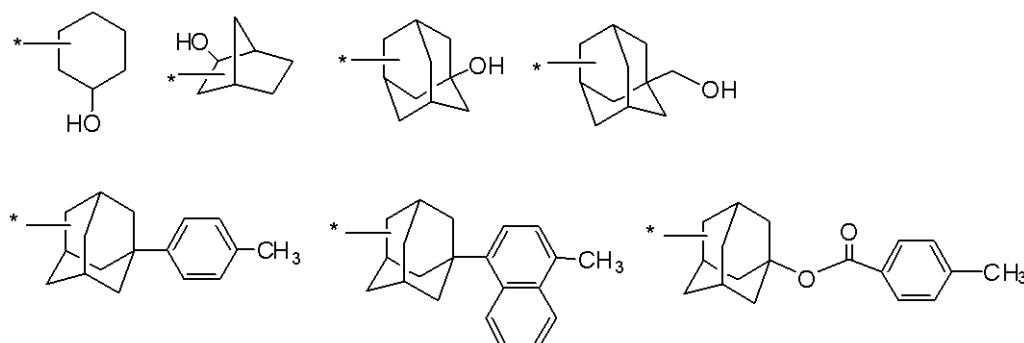


【0033】

Y は、好ましくはシクロアルキル基であり、より好ましくは上述した式 (KA-1) ~ 式 (KA-10) 及び式 (KA-13) で表されるシクロアルキル基、さらに、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基が好ましい。なお、シクロアルキル基は、環原子としてのみ炭素原子を有するシクロアルキル基に留まらず、環原子の炭素原子に炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が結合してなる基も含まれる。例えば、式 (Y16) ~ 式 (Y18) に示す基が挙げられる。



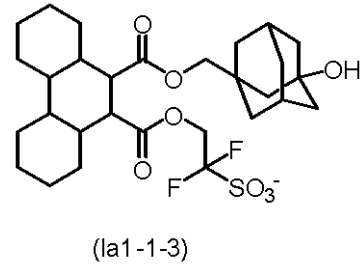
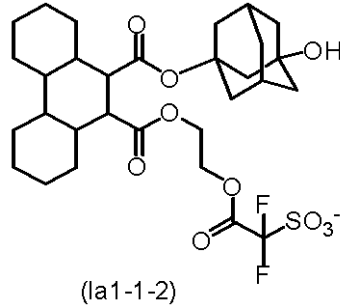
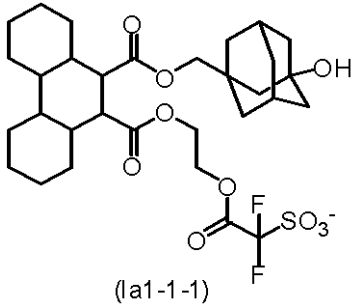
また、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基としては、以下の基が挙げられる。



特に、Yとしては、置換基を有していてもよいアダマンチル基が好ましく、アダマンチル基又はヒドロキシアダマンチル基がより好ましい。

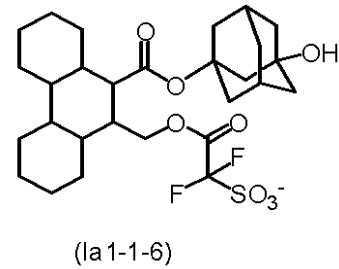
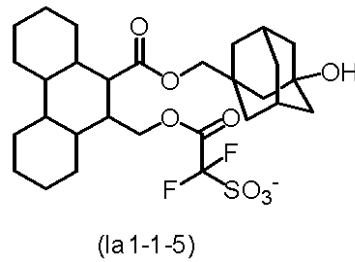
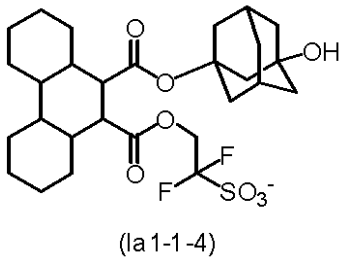
【 0 0 3 4 】

塩 ( I ) を構成するスルホン酸アニオンの具体例としては、以下のものが挙げられる。

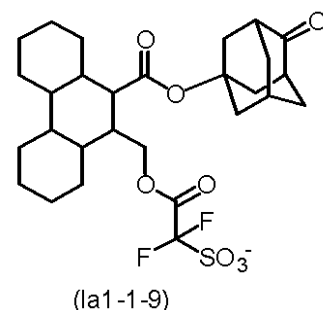
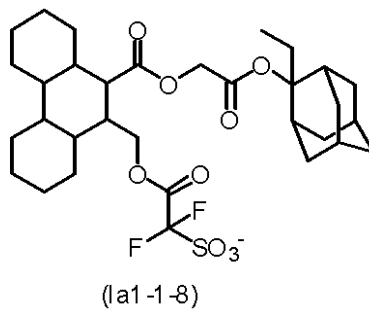
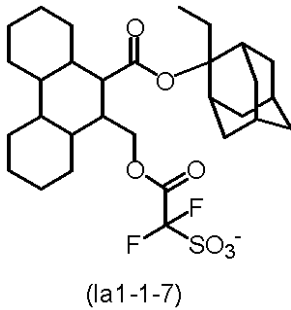


10

【 0 0 3 5 】

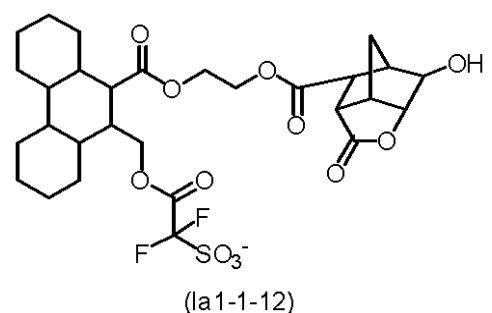
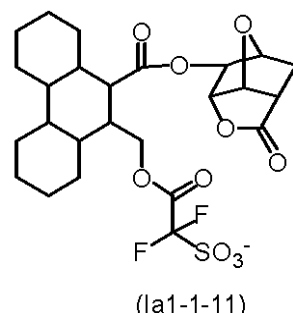
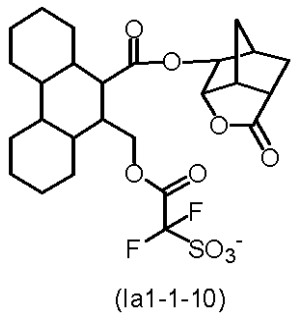


20



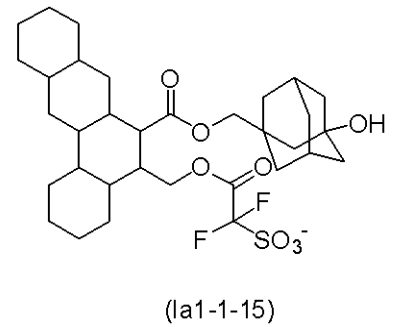
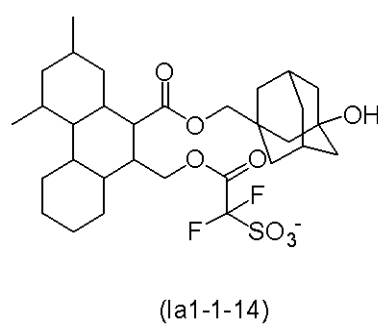
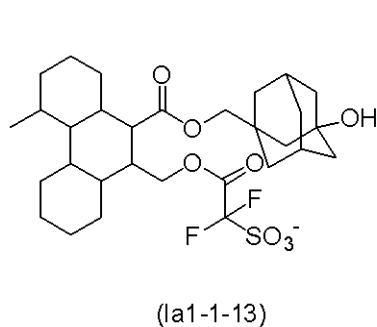
30

【 0 0 3 6 】



40

【 0 0 3 7 】



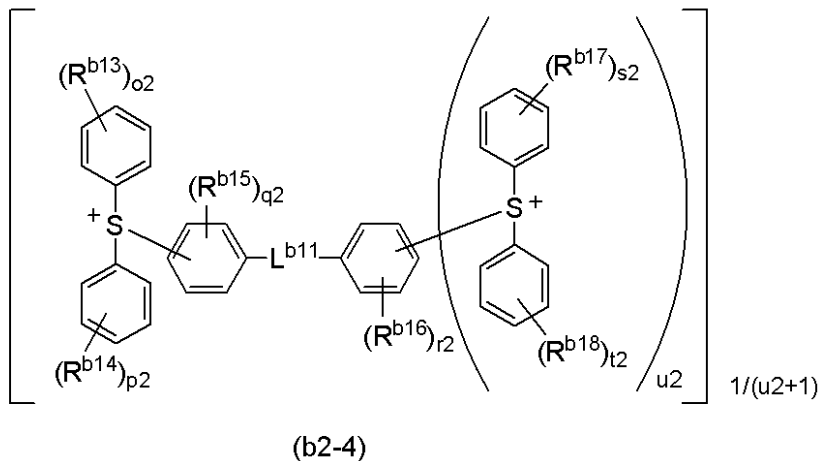
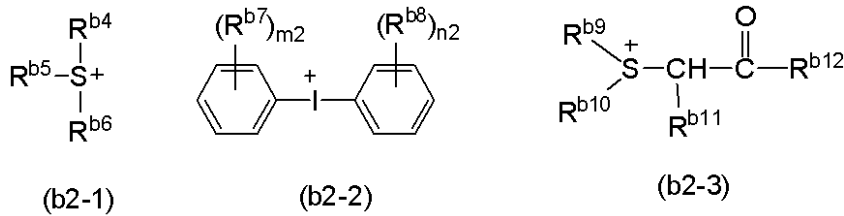
50

## 【 0 0 3 8 】

Z<sup>+</sup>で表される有機対イオンとしては、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、有機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等が挙げられる。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、有機アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

Z<sup>+</sup>で表される有機対イオンとしては、以下の式 ( b 2 - 1 ) ~ 式 ( b 2 - 4 ) のいずれかで表される有機対イオン〔以下、それぞれ「カチオン ( b 2 - 1 )」、「カチオン ( b 2 - 2 )」、「カチオン ( b 2 - 3 )」及び「カチオン ( b 2 - 4 )」という場合がある。〕である。



## 【 0 0 4 0 】

式 ( b 2 - 1 ) ~ 式 ( b 2 - 4 ) において、

R<sup>b4</sup> ~ R<sup>b6</sup>は、互いに独立に、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。R<sup>b4</sup>、R<sup>b5</sup>及びR<sup>b6</sup>から選ばれる2つが一緒になって、イオウ原子を含む環を形成してもよい。

## 【 0 0 4 1 】

R<sup>b4</sup>、R<sup>b5</sup>及びR<sup>b6</sup>から選ばれる2つが一緒になって形成してもよい環としては、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 4 2 】

R<sup>b7</sup>及びR<sup>b8</sup>は、互いに独立に、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。

10

20

30

40

50

$m_2$  及び  $n_2$  は、互いに独立に 0 ~ 5 の整数を表す。 $m_2$  が 2 以上である場合、複数の  $R^{b7}$  は互いに同一であっても異なってもよく、 $n_2$  が 2 以上である場合、複数の  $R^{b8}$  は互いに同一であっても異なってもよい。

【0043】

$R^{b9}$  及び  $R^{b10}$  は、互いに独立に、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。

$R^{b9} \sim R^{b11}$  は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基である。該アルキル基の炭素数は 1 ~ 12 が好ましい。該脂環式炭化水素基の炭素数は 4 ~ 12 が好ましい。

$R^{b12}$  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。

$R^{b9}$  と  $R^{b10}$  及び / 又は  $R^{b11}$  と  $R^{b12}$  は、互いに独立に、互いに結合して、それらが結合している原子とともに 3 員環 ~ 12 員環（好ましくは 3 員環 ~ 7 員環）を形成していてもよく、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。

【0044】

$R^{b13} \sim R^{b18}$  は、互いに独立に、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、互いに独立に、0 ~ 5 の整数を表す。

$q_2$  及び  $r_2$  は、互いに独立に、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  $R^{b13}$  は同一又は異なってもよく、 $p_2$  が 2 以上であるとき、複数の  $R^{b14}$  は同一又は異なってもよく、 $s_2$  が 2 以上であるとき、複数の  $R^{b15}$  は同一又は異なってもよく、 $t_2$  が 2 以上であるとき、複数の  $R^{b18}$  は同一又は異なってもよい。

【0045】

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

【0046】

好ましいアルキル基は、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-エチルヘキシル基である。

好ましい脂環式炭化水素基は、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である。

好ましい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である。

水素原子が芳香族炭化水素基で置換されたアルキル基としては、例えばベンジル基等のアルキル基等が挙げられる。

$R^{b9}$  と  $R^{b10}$  が互いに結合して、それら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 - イウム環等が挙げられる。

$R^{b11}$ と $R^{b12}$ が互いに結合して、それらが結合するメチン基及びカルボニル基それぞれの炭素原子とともに形成する環としては、例えば、オキシシクロヘプタン環、オキシシクロヘキサン環、オキシノルボルナン環及びオキソアダマンタン環等が挙げられる。

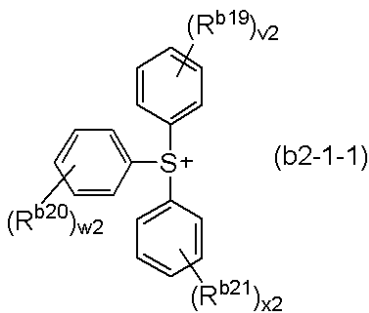
【0047】

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。

【0048】

上述の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) で表される有機対イオン〔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、 $v2 = w2 = x2 = 0$  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、 $v2 = w2 = x2 = 1$  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、

$R^{b19} \sim R^{b21}$  は、互いに独立に、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し、 $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及び  $R^{b21}$  から選ばれる 2 つが一緒になって単結合、-O- 又は炭素数 1 ~ 4 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表し、イオウ原子を含む環を形成してもよい。

30

このアルキル基の炭素数は 1 ~ 12 が好ましい。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い。また、この脂環式炭化水素基の炭素数は 4 ~ 18 が好ましい。この脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 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い。

$v2$ 、 $w2$  及び  $x2$  は、互いに独立に 0 ~ 5 の整数 (好ましくは 0 又は 1) を表す。

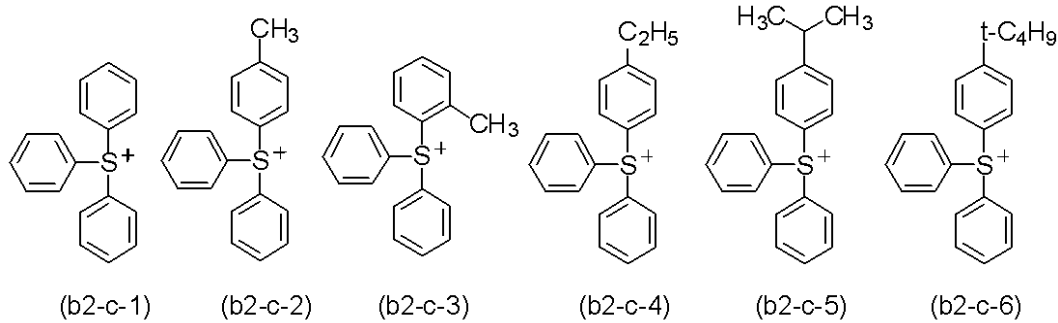
$v2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b19}$  は同一又は異なってもよく、 $w2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b20}$  は同一又は異なってもよく、 $x2$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{b21}$  は同一又は異なってもよい。

なかでも、 $R^{b19} \sim R^{b21}$  は、互いに独立に、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。

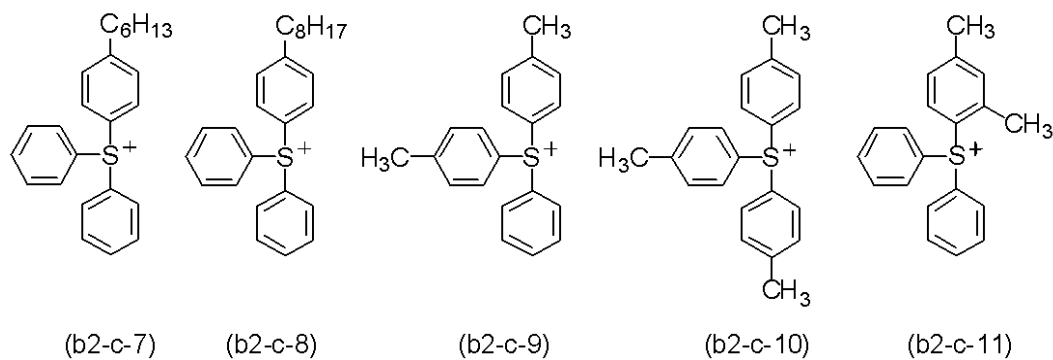
40

【0049】

カチオン (b2-1-1) としては、以下のものが挙げられる。

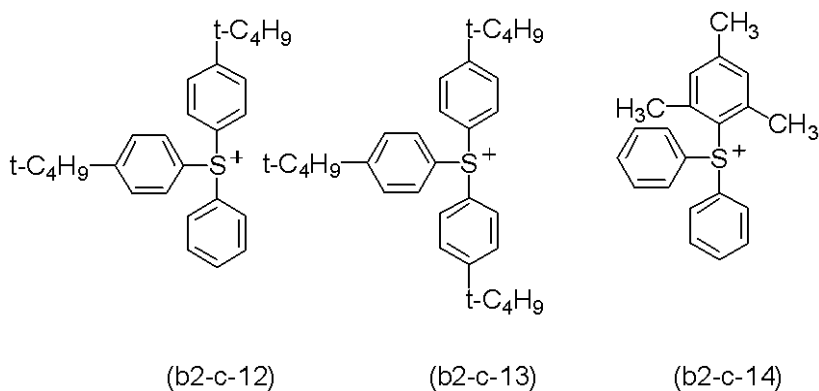


10



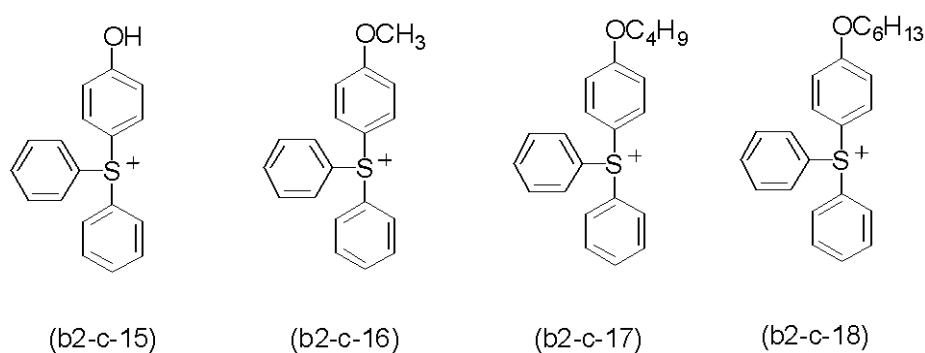
20

【 0 0 5 0 】



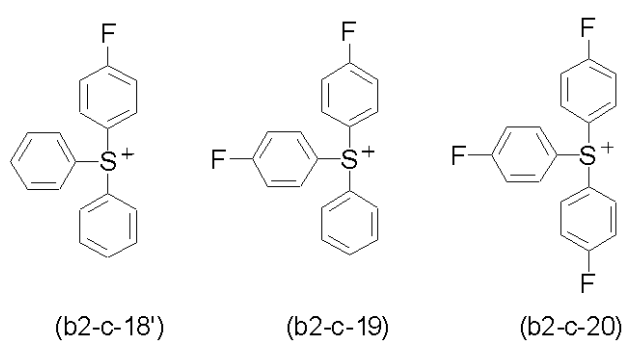
30

【 0 0 5 1 】



40

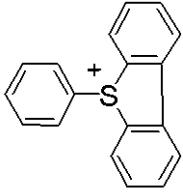
【 0 0 5 2 】



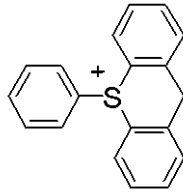
50

## 【 0 0 5 3 】

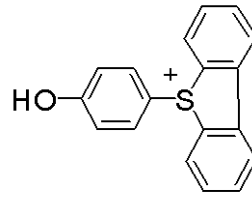
カチオン ( b 2 - 1 - 1 ) のうち、イオウ原子を含む環が形成されたカチオンの具体例としては、以下のものが挙げられる。



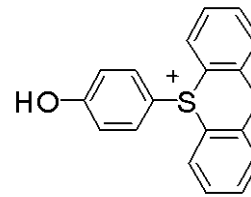
(b2-c-28)



(b2-c-29)

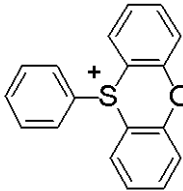


(b2-c-30)

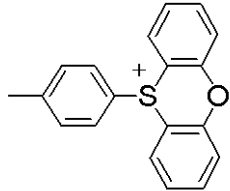


(b2-c-31)

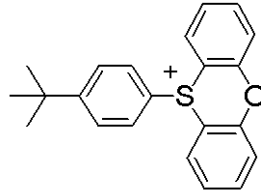
10



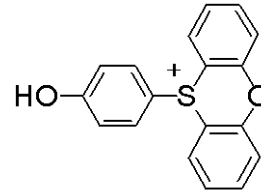
(b2-c-32)



(b2-c-33)



(b2-c-34)

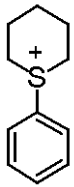


(b2-c-35)

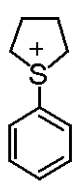
20

## 【 0 0 5 4 】

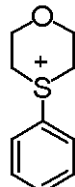
カチオン ( b 2 - 1 ) のうち、イオウ原子を含む環が形成されたカチオンの具体例としては、以下のものが挙げられる。



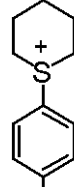
(b2-c-36)



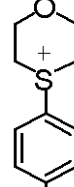
(b2-c-37)



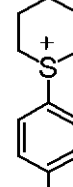
(b2-c-38)



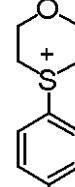
(b2-c-39)



(b2-c-40)



(b2-c-41)

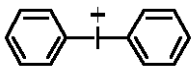


(b2-c-42)

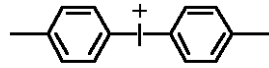
30

## 【 0 0 5 5 】

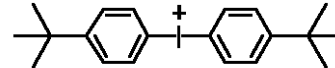
カチオン ( b 2 - 2 ) としては、以下のものが挙げられる。



(b2-c-21)



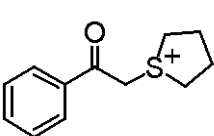
(b2-c-22)



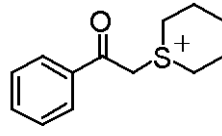
(b2-c-23)

## 【 0 0 5 6 】

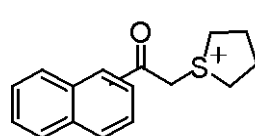
カチオン ( b 2 - 3 ) としては、以下のものが挙げられる。



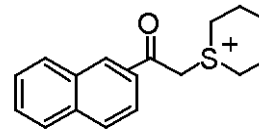
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)



(b2-c-27)

40

## 【 0 0 5 7 】

塩 ( I ) は、スルホン酸アニオン及び有機対イオンの組合せである。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。

塩 ( I ) としては、例えば、表 1 ~ 2 記載の塩が挙げられる。

50

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-1)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-1)
(I-2)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-1)
(I-3)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-1)
(I-4)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-1)
(I-5)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-1)
(I-6)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-1)
(I-7)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-10)
(I-8)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-10)
(I-9)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-10)
(I-10)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-10)
(I-11)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-10)
(I-12)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-10)
(I-13)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-21)
(I-14)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-21)
(I-15)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-21)
(I-16)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-21)
(I-17)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-21)
(I-18)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-21)
(I-19)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-24)
(I-20)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-24)
(I-21)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-24)
(I-22)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-24)
(I-23)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-24)
(I-24)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-24)
(I-25)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-2)
(I-26)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-2)
(I-27)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-2)
(I-28)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-2)
(I-29)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-2)
(I-30)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-2)
(I-31)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-21)
(I-32)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-21)
(I-33)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-21)
(I-34)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-21)
(I-35)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-21)
(I-36)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-21)
(I-37)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-23)
(I-38)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-23)
(I-39)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-23)
(I-40)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-23)
(I-41)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-23)
(I-42)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-23)
(I-43)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-26)

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

【 表 2 】

塩 (I)	スルホン酸アニオン	有機カチオン
(I-44)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-26)
(I-45)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-26)
(I-46)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-26)
(I-47)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-26)
(I-48)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-26)
(I-49)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-6)
(I-50)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-6)
(I-51)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-6)
(I-52)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-6)
(I-53)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-6)
(I-54)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-6)
(I-55)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-15)
(I-56)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-15)
(I-57)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-15)
(I-58)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-15)
(I-59)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-15)
(I-60)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-15)
(I-61)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-32)
(I-62)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-32)
(I-63)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-32)
(I-64)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-32)
(I-65)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-32)
(I-66)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-32)
(I-67)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-38)
(I-68)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-38)
(I-69)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-38)
(I-70)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-38)
(I-71)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-38)
(I-72)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-38)
(I-73)	(I a 1-1-1)	(b 2-c-42)
(I-74)	(I a 1-1-3)	(b 2-c-42)
(I-75)	(I a 1-1-5)	(b 2-c-42)
(I-76)	(I a 1-1-6)	(b 2-c-42)
(I-77)	(I a 1-1-8)	(b 2-c-42)
(I-78)	(I a 1-1-12)	(b 2-c-42)

10

20

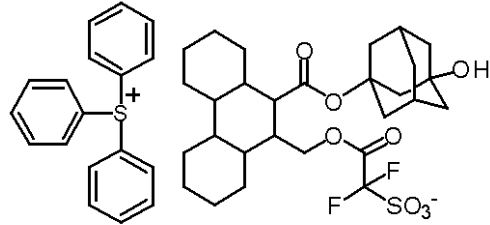
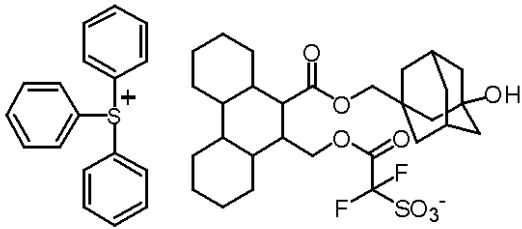
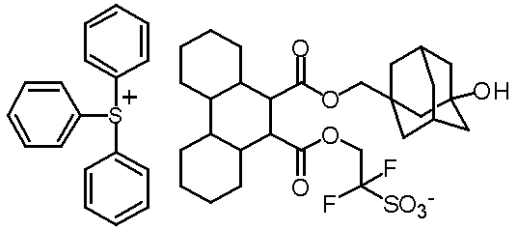
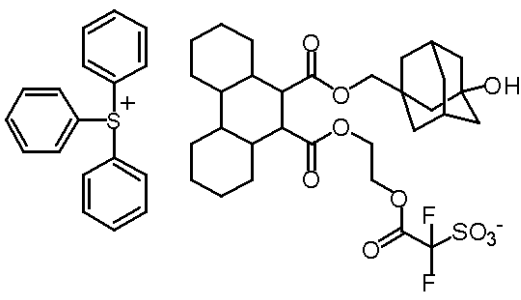
30

40

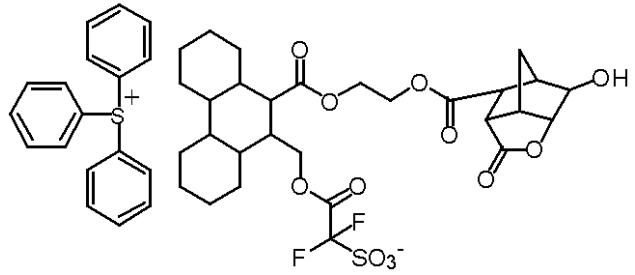
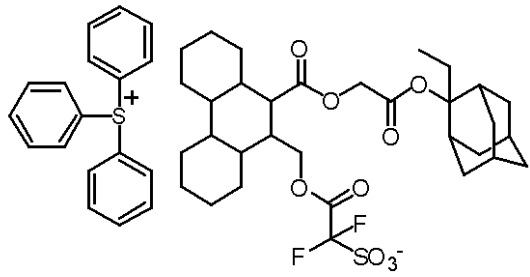
【 0 0 6 0 】

なかでも以下に示す塩が好ましい。

【 0 0 6 1 】

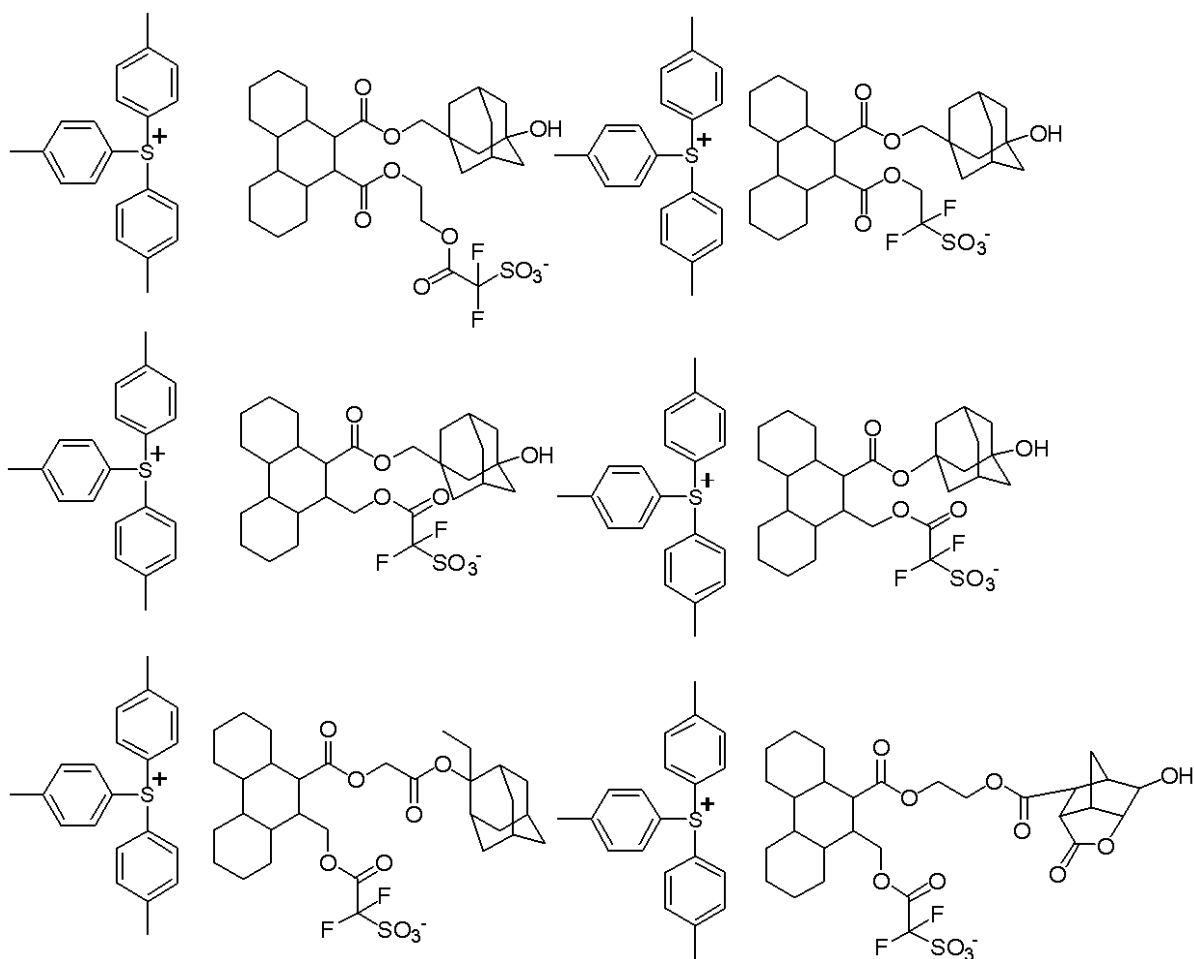


10



20

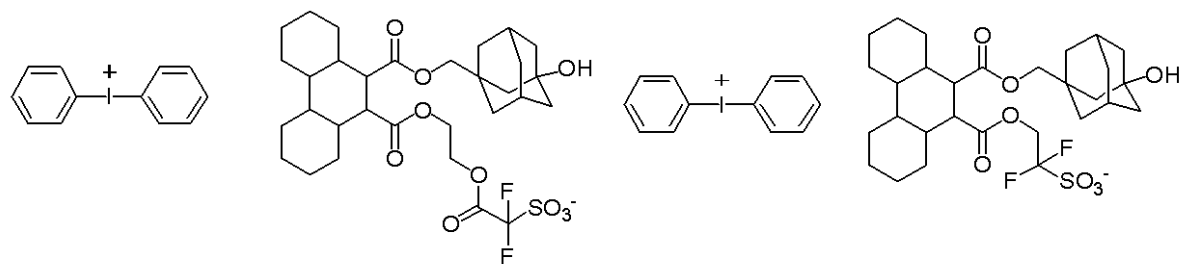
【 0 0 6 2 】



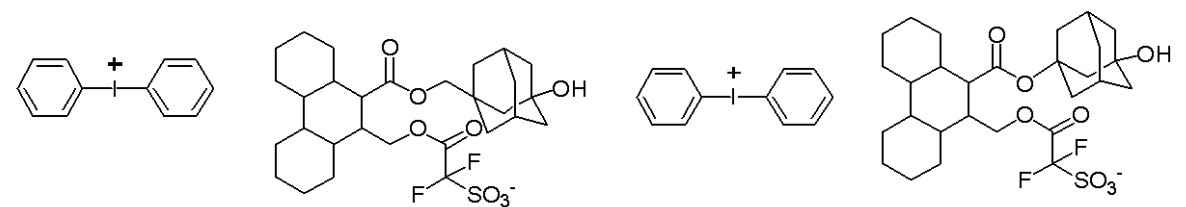
10

20

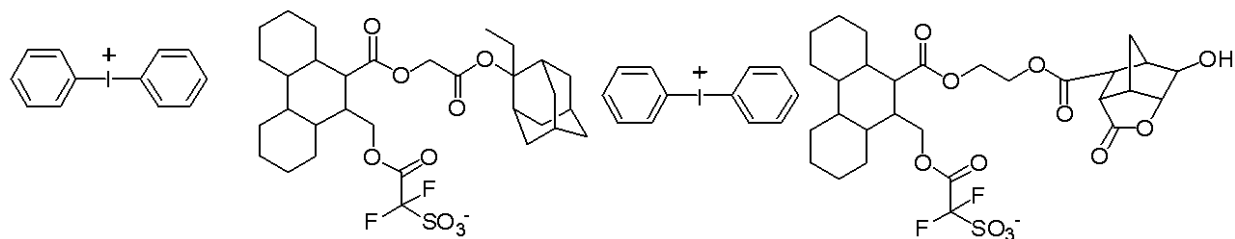
【 0 0 6 3 】



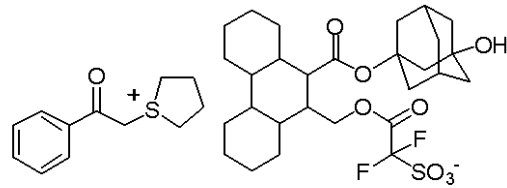
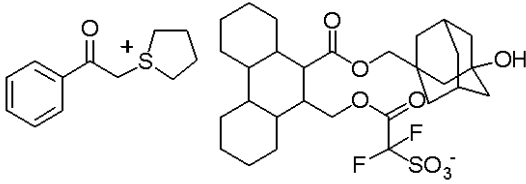
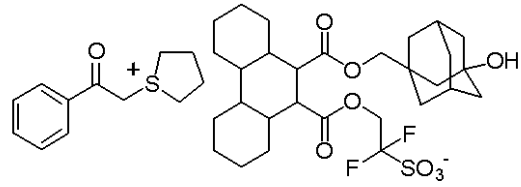
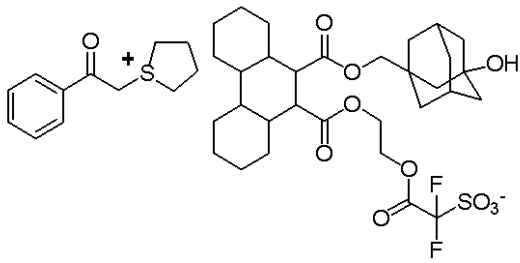
30



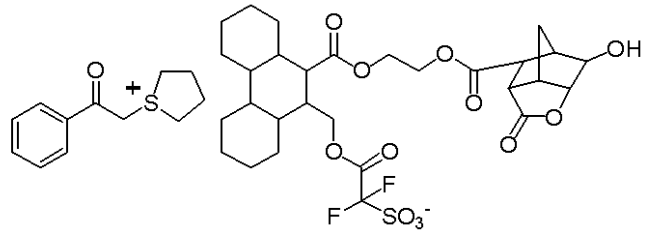
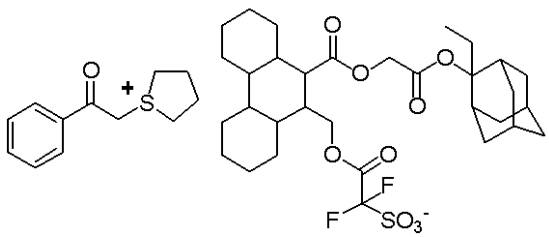
40



【 0 0 6 4 】

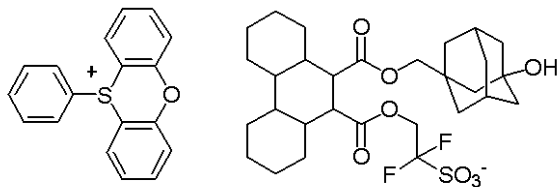
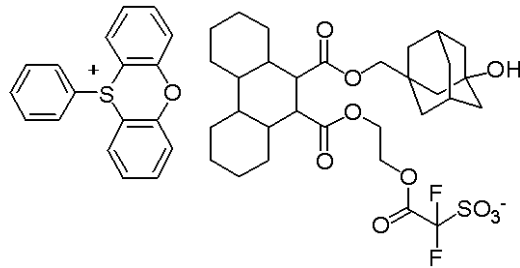


10

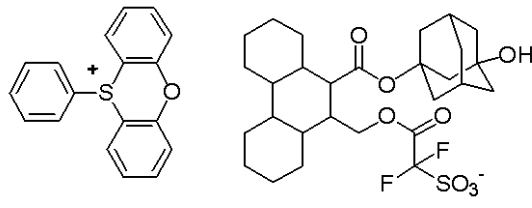
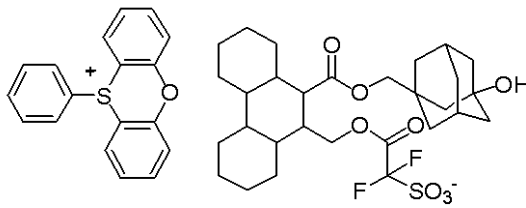


20

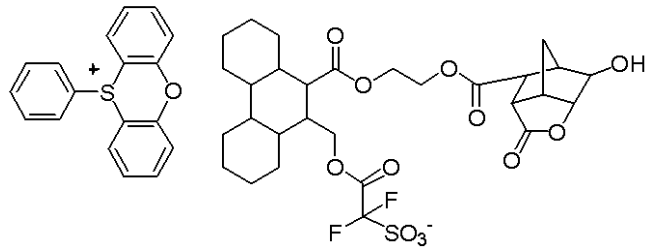
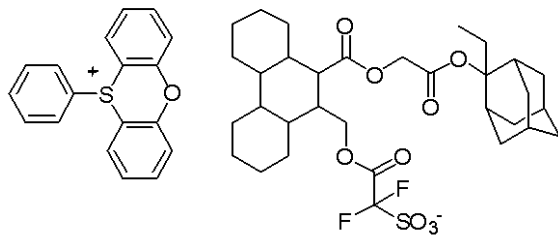
【 0 0 6 5 】



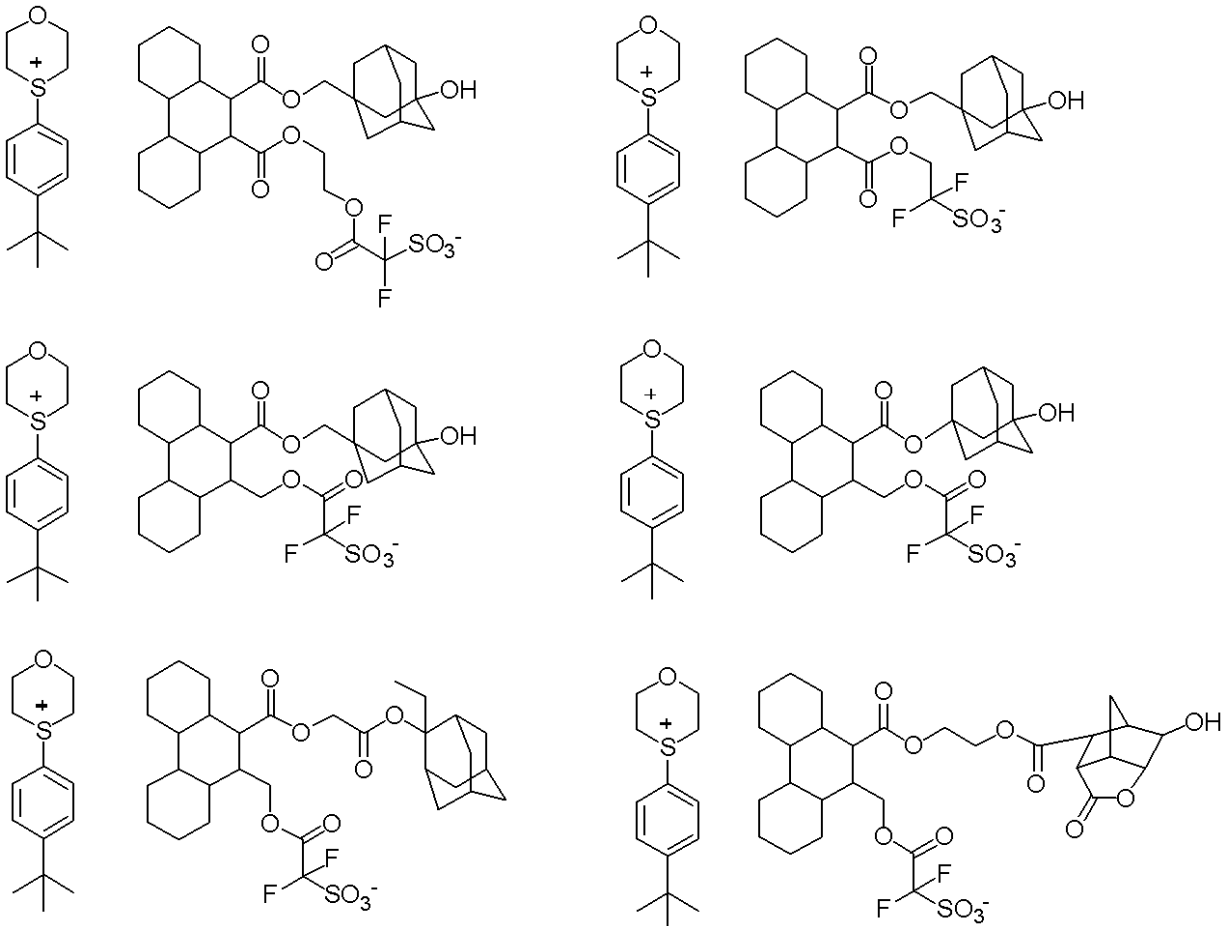
30



40



【 0 0 6 6 】



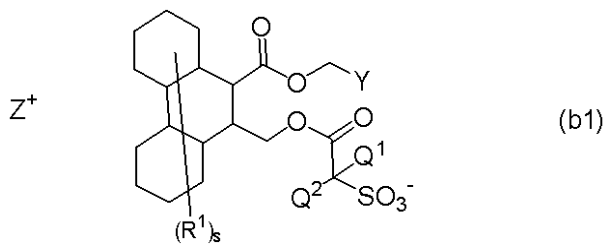
10

20

## 【0067】

例えば、式 (I) において、 $L^1$  が  $* - CO - O - CH_2 - (* \text{は} - C(Q^1)(Q^2) - \text{との結合手を表す})$ 、 $L^2$  が  $- CO - O - CH_2 - *$  ( $*$  は Y との結合手を表す) である塩、つまり、以下の式 (b1) で表される塩は、以下の方法により製造することができる。

30

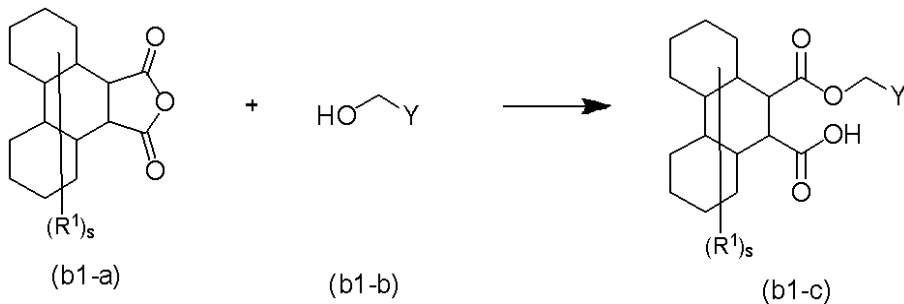


(式中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、Y、 $R^1$ 、s 及び  $Z^+$  は、それぞれ上記と同じ意味を表す。)

## 【0068】

まず、式 (b1-a) で表される化合物と式 (b1-b) で表される化合物とを、塩基触媒下、溶剤中で反応させることにより、式 (b1-c) で表される化合物を得る。

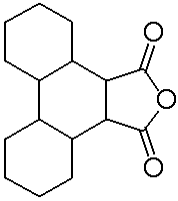
40



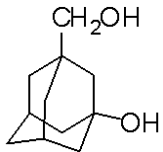
## 【0069】

式 (b1-a) で表される化合物としては、以下で表される化合物等が挙げられる。

50



式 ( b 1 - b ) で表される化合物としては、以下で表される化合物等が挙げられる。

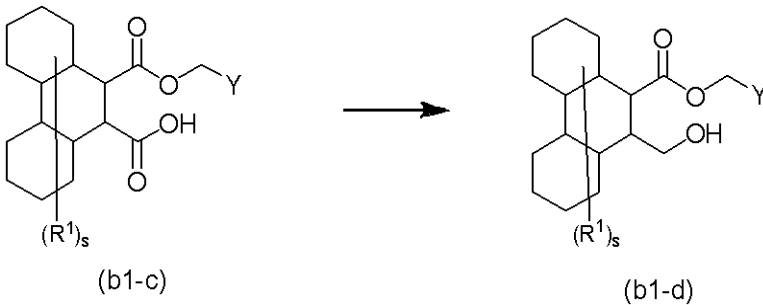


10

塩基触媒としては、N - メチルピロリジン等が挙げられる。溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

次に、式 ( b 1 - c ) で表される化合物を、溶剤中で還元することにより、式 ( b 1 - d ) で表される化合物を得ることができる。



20

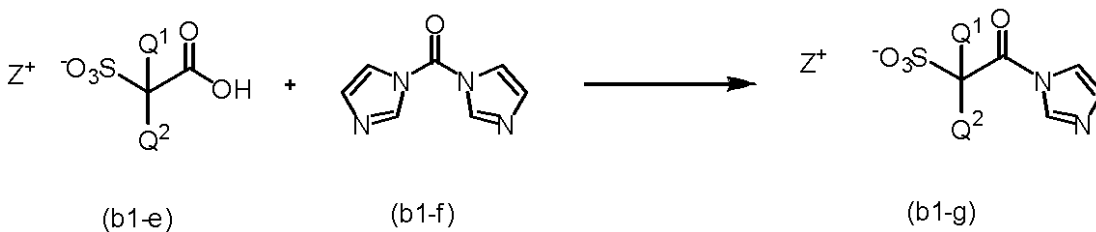
還元剤としては、リチウムアルミニウムヒドライドなどが挙げられる。溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

一方、式 ( b 1 - e ) で表される塩と式 ( b 1 - f ) で表される化合物とを反応させることにより、式 ( b 1 - g ) で表される塩を得る。

式 ( b 1 - e ) で表される塩は、例えば、特開 2 0 0 8 - 1 3 5 5 1 号公報に記載された方法で合成することができる。溶媒としては、アセトニトリル等が挙げられる。

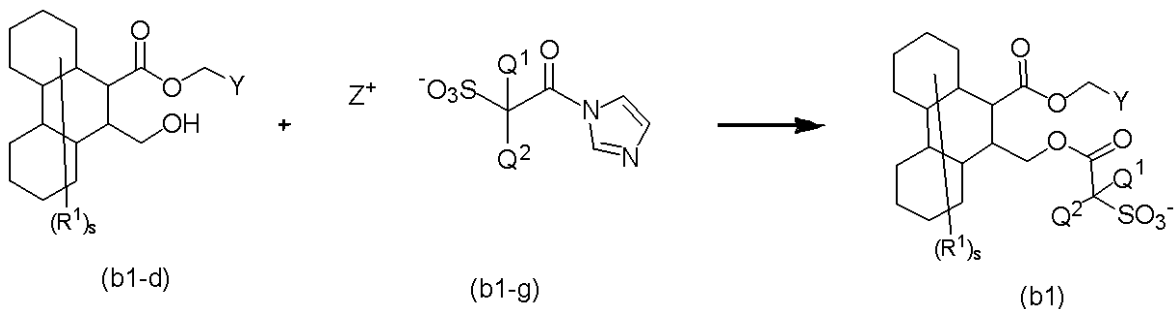
30



【 0 0 7 2 】

式 ( b 1 - d ) で表される化合物と式 ( b 1 - g ) で表される塩とを、溶剤中で反応させることにより、式 ( b 1 ) で表される塩を得ることができる。溶媒としては、アセトニトリル等が挙げられる。

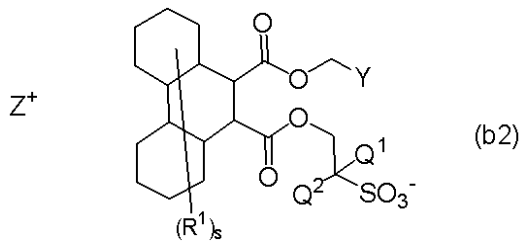
40



50

## 【0073】

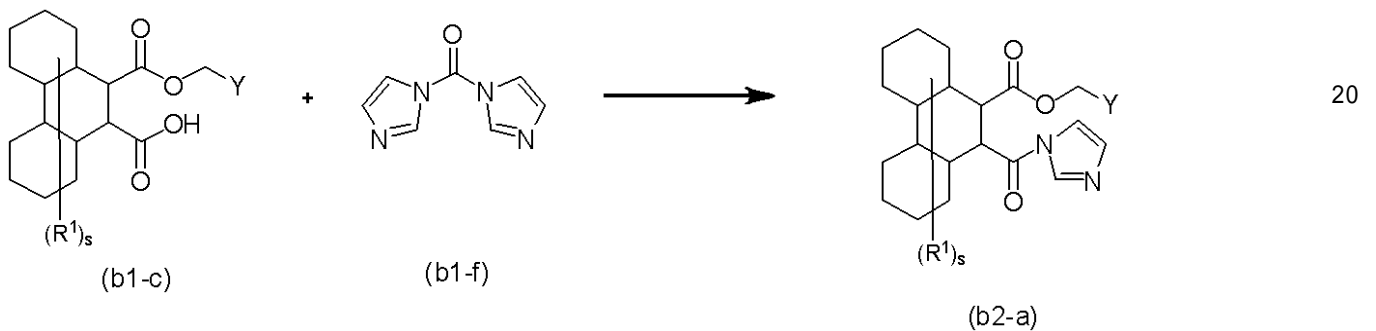
また、式(I)において、 $L^1$ が $*-CH_2-O-CO-$ ( $*$ は、 $-C(Q^1)$ ( $Q^2$ )-との結合手を表す)、 $L^2$ が $-CO-O-CH_2-*$ ( $*$ は、 $Y$ との結合手を表す。)である塩、つまり、式(b2)で表される塩は、以下の方法により製造することができる。



(式中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Y$ 、 $R^1$ 、 $s$ 及び $Z^+$ は、それぞれ上記と同じ意味を表す。)

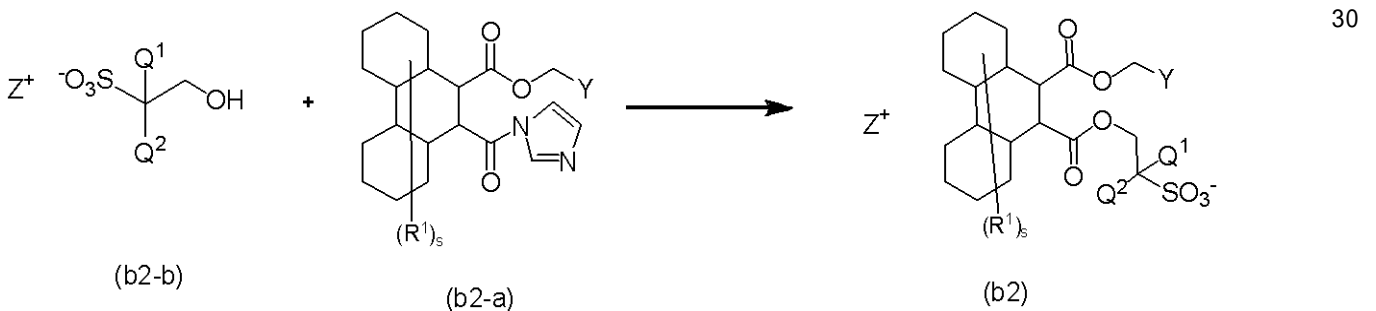
## 【0074】

まず、式(b1-c)で表される化合物と式(b1-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、式(b2-a)で表される化合物を得る。溶媒としては、アセトニトリル等が挙げられる。



## 【0075】

次いで、式(b2-a)で表される化合物と式(b2-b)で表される塩とを、溶剤中で反応させることにより、式(b2)で表される塩を得ることができる。



式(b2-a)で表される塩は、例えば、特開2009-46479号公報に記載された方法で合成することができる。溶媒としては、アセトニトリル等が挙げられる。

## 【0076】

## &lt;酸発生剤&gt;

本発明の酸発生剤は、塩(I)を含有する。塩(I)は、酸発生剤として使用する時、単独でも複数種を同時に用いてもよい。

また、本発明の酸発生剤は、さらに、塩(I)以外の、酸発生剤として公知の塩(以下、「酸発生剤(B)」という場合がある)を含んでもよい。塩(I)以外の塩としては、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)からなる塩等が挙げられる。

## 【0077】

10

20

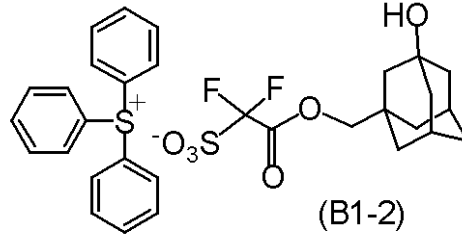
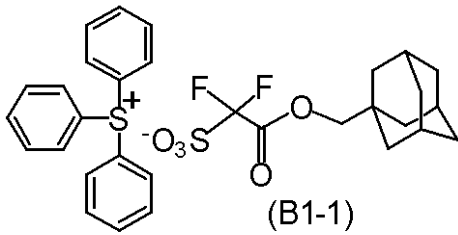
30

40

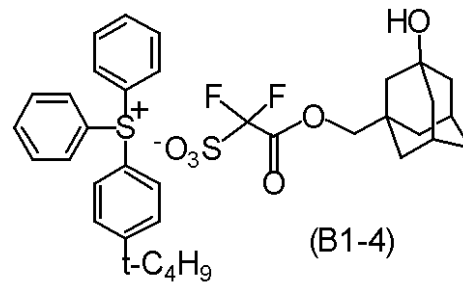
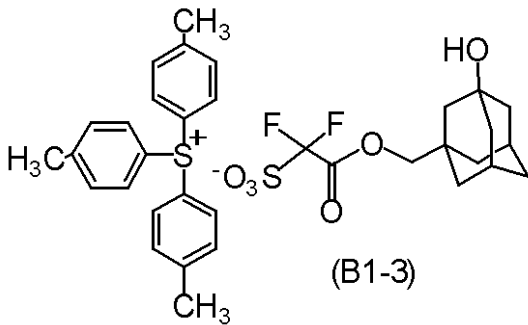
50

塩 (I) と併用する酸発生剤 (B) としては、例えば、それぞれ式 (B1-1) ~ 式 (B1-17) で表される塩が挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオン、トリトリルスルホニウムカチオンを含む塩が好ましく、式 (B1-1)、式 (B1-2)、式 (B1-3)、式 (B1-6)、式 (B1-7)、式 (B1-11)、式 (B1-12)、式 (B1-13) 及び式 (B1-14) でそれぞれ表される塩がさらに好ましい。

【0078】

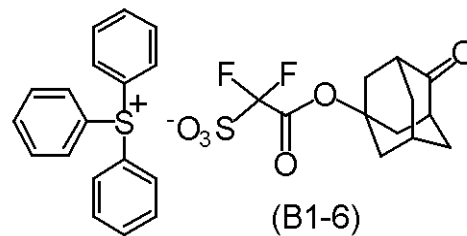
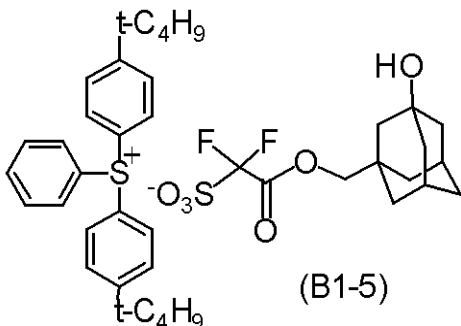


10

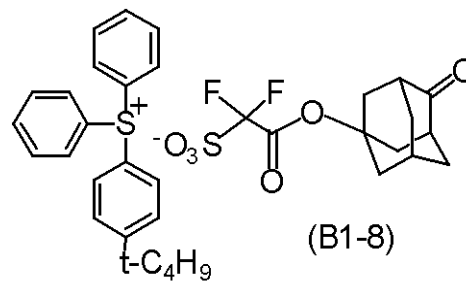
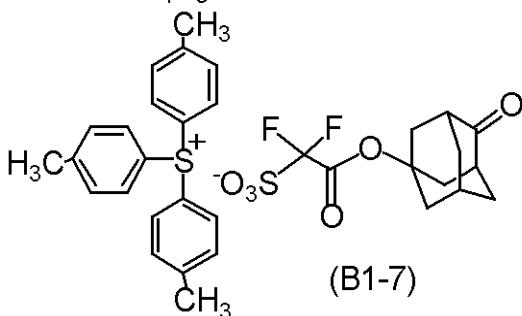


20

【0079】

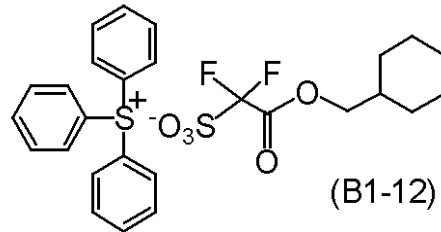
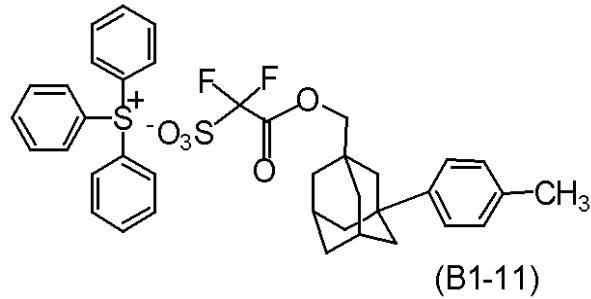
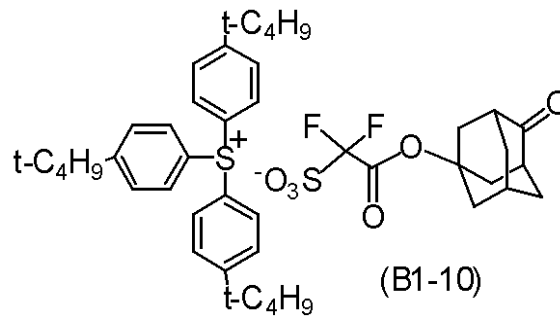
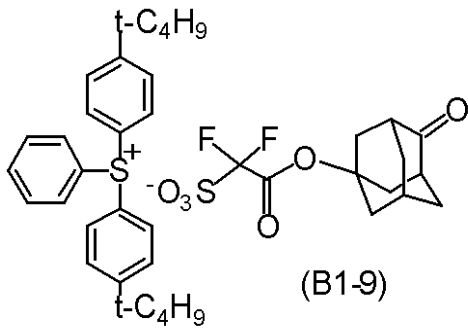


30



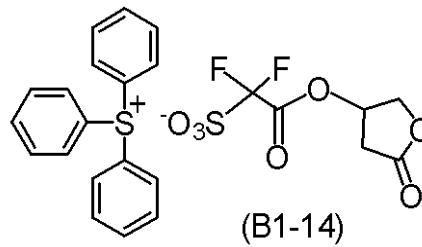
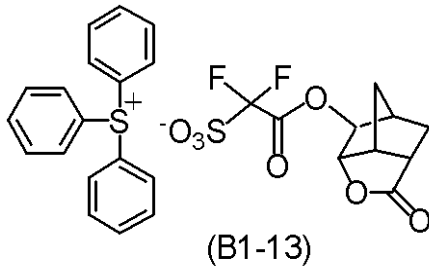
【0080】

40

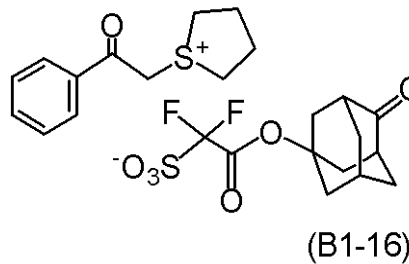
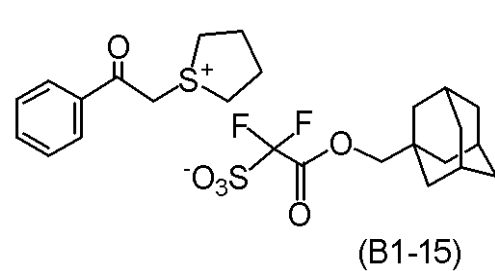


10

【 0 0 8 1 】

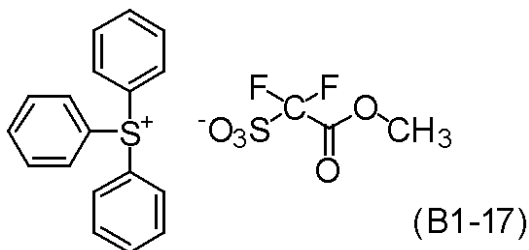


20



30

【 0 0 8 2 】



40

【 0 0 8 3 】

本発明の酸発生剤が塩 (I) と酸発生剤 (B) とを含む場合、塩 (I) の含有量は、酸発生剤全量 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以上 (より好ましくは 30 質量部以上)、好ましくは 100 質量部以下 (より好ましくは 90 質量部以下) である。

【 0 0 8 4 】

<レジスト組成物>

本発明のレジスト組成物は、上述した本発明の酸発生剤と樹脂とを含む。

この樹脂は、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、酸と作用してアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂 (以下「樹脂 (A)」という) である。

50

## 【 0 0 8 5 】

## &lt; 樹脂 ( A ) &gt;

樹脂 ( A ) において、「酸と作用してアルカリ可溶となる」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。このような樹脂 ( A ) は、分子内にある親水性基の一部又は全部が、酸との接触により脱離し得る保護基により保護されているものであり、樹脂 ( A ) が酸と接触すると保護基が脱離して、親水性基が生成することにより、樹脂 ( A ) がアルカリ水溶液に可溶性樹脂となる。該保護基により保護されている親水性基を、以下「酸不安定基」という。親水性基としては、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が挙げられ、カルボキシ基がより好ましい。

10

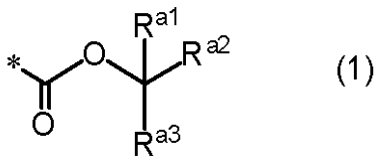
樹脂 ( A ) は、酸不安定基を有するモノマー ( 以下「モノマー ( a 1 ) 」という場合がある ) を重合することによって製造することができる。重合の際には、モノマー ( a 1 ) を 1 種のみ使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 8 6 】

## &lt; モノマー ( a 1 ) &gt;

親水性基がカルボキシ基である場合の酸不安定基は、カルボキシ基の水素原子が、有機残基に置き換わり、オキシ基と結合する該有機残基の炭素原子が第三級炭素原子である基 ( すなわち第三アルコールのエステル ) が挙げられる。このような酸不安定基のうち、好ましい酸不安定基は、例えば、以下の式 ( 1 ) で表されるもの ( 以下、場合により「酸不安定基 ( 1 ) 」という ) である。

20

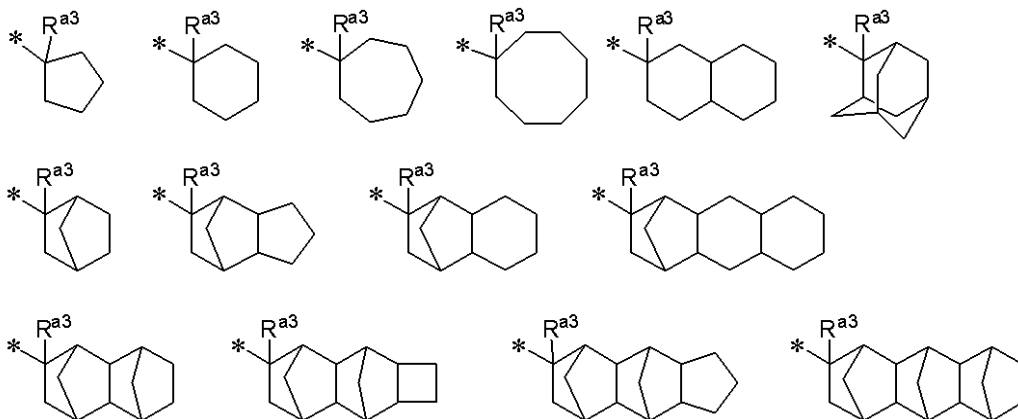


式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$  は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基を表すか、或いは、 $\text{R}^{\text{a}1}$  及び  $\text{R}^{\text{a}2}$  は互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の環を形成する。 $\text{R}^{\text{a}1}$  及び  $\text{R}^{\text{a}2}$  が互いに結合して形成される環、該アルキル基又は該脂環式炭化水素基がメチレン基を有する場合、そのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。 $*$  は結合手を表す。

30

## 【 0 0 8 7 】

$\text{R}^{\text{a}1}$  及び  $\text{R}^{\text{a}2}$  が互いに結合して環を形成する場合、 $-\text{C}(\text{R}^{\text{a}1})(\text{R}^{\text{a}2})(\text{R}^{\text{a}3})$  基としては、下記の基が挙げられる。環は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。



40

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 0 8 8 】

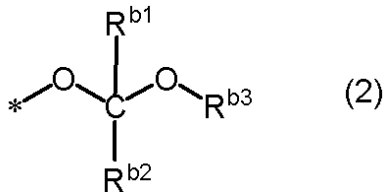
酸不安定基 ( 1 ) の具体例は、1, 1 - ジアルキルアルコキシカルボニル基 ( 式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$  が全てアルキル基である基、このアルキル基のうち、1 つは tert - ブトキシカルボニル基であると好ましい )、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イルオキシカ

50

ルボニル基（式（１）中、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ が互いに結合し、これらが結合する炭素原子とともにアダマンチル環を形成し、 $R^{a3}$ がアルキル基である基）及び１－（アダマンタン－１－イル）－１－アルキルアルコキシカルボニル基（式（１）中、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ がアルキル基であり、 $R^{a3}$ がアダマンチル基である基）などが挙げられる。

【００８９】

一方、親水性基がヒドロキシ基である場合の酸不安定基は、ヒドロキシ基の水素原子が、有機残基に置き換わり、アセタール構造又はケタール構造を含む基となったものが挙げられる。このような酸不安定基のうち、好ましい酸不安定基は、例えば、以下の式（２）で表されるもの（以下、場合により「酸不安定基（２）」という）である。



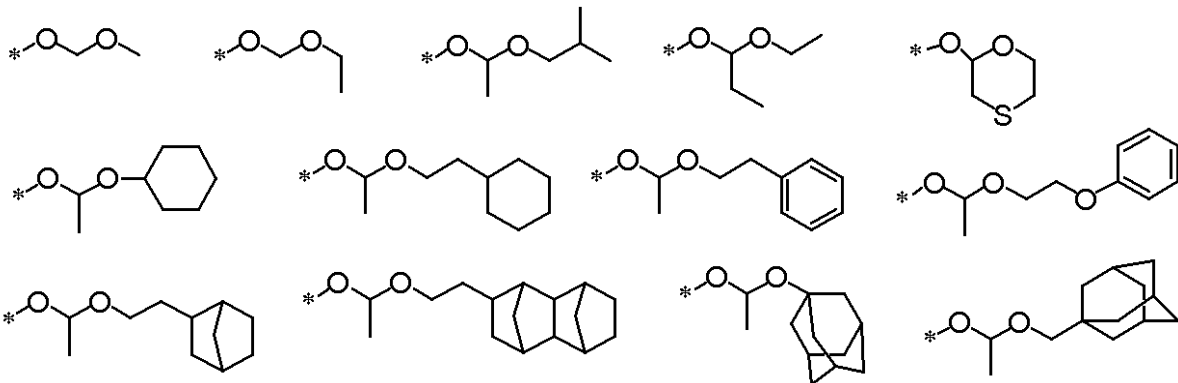
式（２）中、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ は、互いに独立に、水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基を表し、 $R^{b3}$ は、炭素数１～２０の炭化水素基を表すか、或いは、 $R^{b2}$ 及び $R^{b3}$ は互いに結合して、それらが各々結合する炭素原子及び酸素原子とともに炭素数３～２０の環を形成する。 $R^{b2}$ 及び $R^{b3}$ は互いに結合して形成される環又は該炭化水素基メチレン基を有する場合、そのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

【００９０】

式（２）では、 $R^{b2}$ 及び $R^{b3}$ が結合して形成する環は、上述した $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ が互いに結合して形成する環の１つの炭素原子が１つの酸素原子と置き換わったものが挙げられる。

$R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ のうち、好ましくは、少なくとも１つは水素原子である。

酸不安定基（２）の具体例としては、以下の基が挙げられる。



【００９１】

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

【００９２】

モノマー（ $a1$ ）は、好ましくは、酸不安定基（１）及び／又は酸不安定基（２）と、炭素－炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーであり、酸不安定基（１）及び／又は酸不安定基（２）と（メタ）アクリル基とをともに分子内に有するモノマーであり、さらに好ましくは、酸不安定基（１）を有する（メタ）アクリル系モノマーである。

【００９３】

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の脂肪族環を有するものが好ましい。このような立体的に高い脂肪族環を有するモノマー（ $a1$ ）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

10

20

30

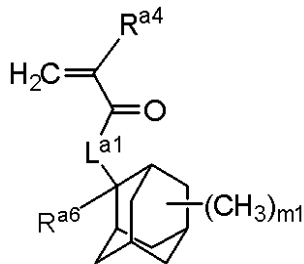
40

50

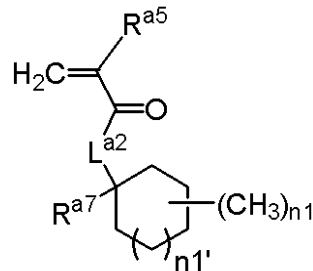
いてレジストパターンを製造すれば、より良好なラインエッジラフネス（LER）でレジストパターンを製造することができる。

【0094】

脂肪族環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としては、式（a1-1）で表されるモノマー（以下「モノマー（a1-1）」という場合がある）又は式（a1-2）で表されるモノマー（以下「モノマー（a1-2）」という場合がある）が好ましい。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。



(a1-1)



(a1-2)

10

式（a1-1）及び式（a1-2）中、

$L^{a1}$  及び  $L^{a2}$  は、互いに独立に、酸素原子又は  $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$  で表される基を表す。ここで、 $k1$  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。

20

$R^{a4}$  及び  $R^{a5}$  は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  は、互いに独立に、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 又は 1 の整数を表す。

なお、式（a1-1）においてアダマンタン環にある「 $-(CH_3)_{m1}$ 」の表記は、アダマンタン環にあるメチレン基及び/又はメチン基の水素原子が、メチル基に置き換わっており、アダマンタン環に結合しているメチル基の個数が  $m1$  個であることを意味する。

30

【0095】

$L^{a1}$  及び  $L^{a2}$  は、好ましくは、酸素原子又は  $* - O - (CH_2)_{f1} - CO - O -$ （但し、 $f1$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $*$  はカルボニル基（ $-CO-$ ）との結合手である。）で表される基であり、より好ましくは酸素原子である。 $f1$  は、より好ましくは 1 である。

$R^{a4}$  及び  $R^{a5}$  は、好ましくはメチル基である。

$R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  の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、好ましくは炭素数 6 以下のアルキル基である。 $R^{a6}$  又は  $R^{a7}$  の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 8 以下であり、より好ましくは 6 以下である。

$R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  の脂肪族炭化水素基としては、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、オクチル基などが好ましい。

40

$R^{a6}$  及び  $R^{a7}$  の飽和環状炭化水素基としては、例えばシクロヘプチル基、メチルシクロヘプチル基、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、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基などが好ましい。

$m1$  は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

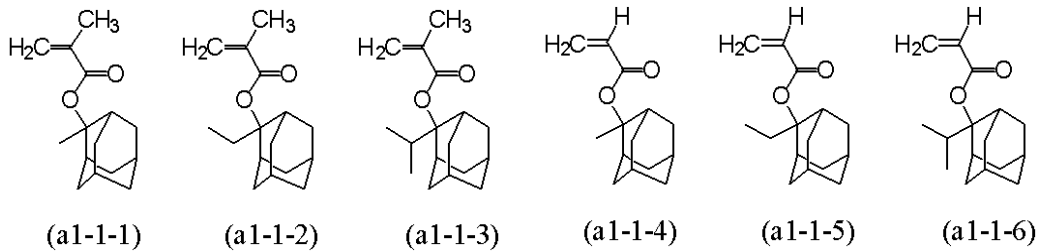
$n1$  は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

50

\*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。

【0096】

式(a1-1)で表されるモノマーとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式(a1-1-1)~(a1-1-6)で表されるモノマーが好ましく、下式(a1-1-1)~(a1-1-3)で表されるモノマーがより好ましい。

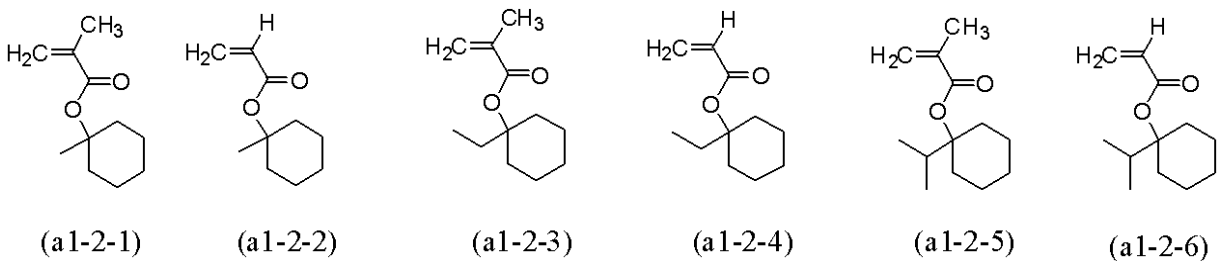


10

【0097】

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



30

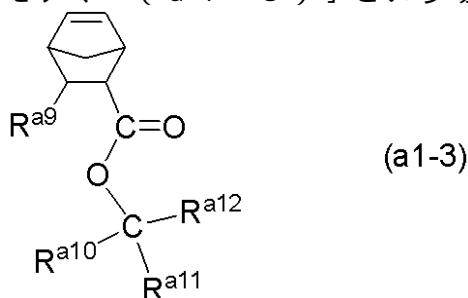
【0098】

樹脂(A)をモノマー(a1-1)及び/又はモノマー(a1-2)を用いて製造する場合、得られる樹脂(A)の全構造単位を100モル%としたとき、これらモノマーに由来する構造単位の含有量の合計は、10~95モル%の範囲が好ましく、15~90モル%の範囲がより好ましく、20~85モル%の範囲がさらに好ましい。モノマー(a1-1)に由来する構造単位及び/又はモノマー(a1-2)に由来する構造単位の含有量の合計を、このような範囲にするためには、樹脂(A)を製造する際に、全モノマーの使用量に対するモノマー(a1-1)及び/又はモノマー(a1-2)の使用量を調整すればよい。

【0099】

さらに、酸不安定基(1)と炭素-炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーとして例えば、以下の式(a1-3)で表されるノルボルネン環を有するモノマー(以下「モノマー(a1-3)」という場合がある)が挙げられる。

40



50

式 ( a 1 - 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にメチレン基が含まれる場合、そのメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

$R^{a10} \sim R^{a12}$  は、互いに独立に、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 の環を形成してもよく、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、ヒドロキシ基等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にメチレン基が含まれる場合、そのメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

10

#### 【 0 1 0 0 】

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。

$R^{a10}$  及び  $R^{a11}$  が互いに結合して形成される環は、脂肪族環が好ましく、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。

#### 【 0 1 0 1 】

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

20

#### 【 0 1 0 2 】

モノマー ( a 1 - 3 ) を用いて樹脂 ( A ) を製造した場合、この樹脂 ( A ) にはモノマー ( a 1 - 3 ) に由来する、立体的に嵩高い構造単位が含まれることになる。この構造単位を有する樹脂 ( 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、より良好なラインエッジラフネス ( L E R ) でレジストパターンを得ることができる。さらにモノマー ( a 1 - 3 ) を用いることにより、樹脂 ( A ) の主鎖に剛直なノルボルナン環を導入できるため、樹脂 ( A ) を含む本レジスト組成物から得られるレジストパターンは、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られ易いという傾向がある。

30

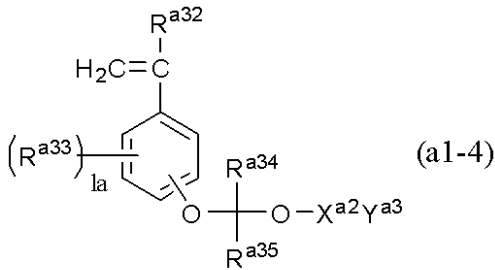
#### 【 0 1 0 3 】

上述のように、良好なラインエッジラフネス ( L E R ) でレジストパターンを製造できることや、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られ易いという点では、樹脂 ( A ) の全構造単位 ( 1 0 0 モル % ) に対する、モノマー ( a 1 - 3 ) に由来する構造単位の含有量は 1 0 ~ 9 5 モル % の範囲が好ましく、1 5 ~ 9 0 モル % の範囲がより好ましく、2 0 ~ 8 5 モル % の範囲がさらに好ましい。

40

#### 【 0 1 0 4 】

酸不安定基 ( 2 ) と炭素 - 炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーとしては、以下の式 ( a 1 - 4 ) で表されるモノマー ( 以下「モノマー ( a 1 - 4 ) 」という場合がある ) を用いることもできる。



[ 式 ( a 1 - 4 ) 中、

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

$R^{a33}$  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。

$l a$  は 0 ~ 4 の整数を表す。 $l a$  が 2 以上である場合、複数の  $R^{a33}$  は同一又は異なっているてもよい。

$R^{a34}$  及び  $R^{a35}$  は互いに独立に、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、該飽和炭化水素基にメチレン基が含まれる場合、そのメチレン基は、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基 ( - S O <sub>2</sub> - ) 又は - N ( R<sup>c</sup> ) - で表される基で置き換わっているてもよい。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又は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 ~ 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。]

【 0 1 0 5 】

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などが挙げられる。

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。

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。

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好ましい。

【 0 1 0 6 】

式 ( a 1 - 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。

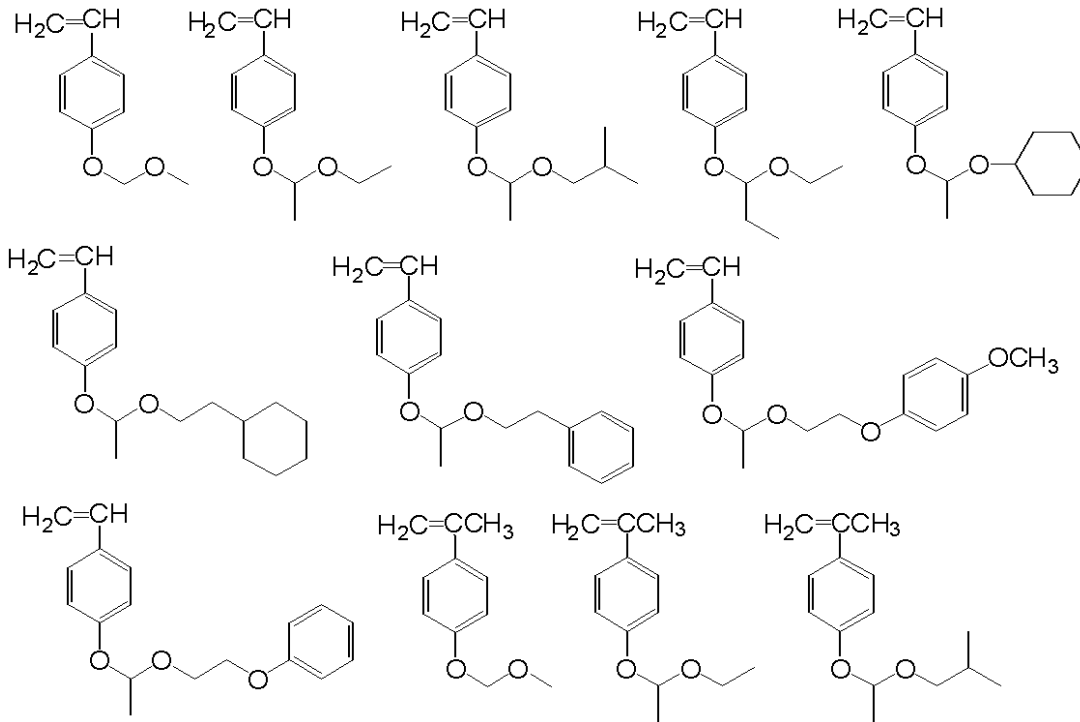
$R^{a33}$  としては、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

$R^{a34}$  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  $Y^{a3}$  の置換基としては、ヒドロキシ基が好ましい。

【0107】

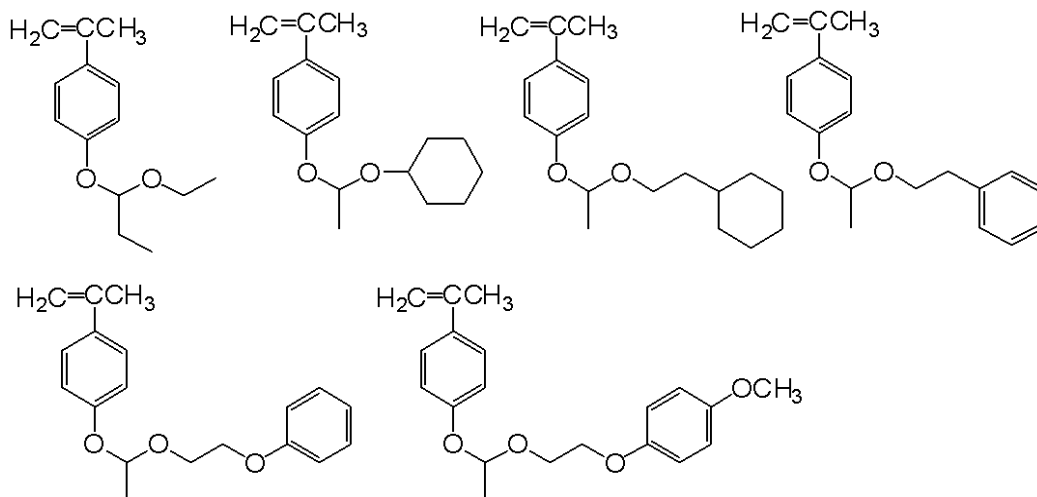
モノマー (a1-4) としては、以下のものが挙げられる。



10

20

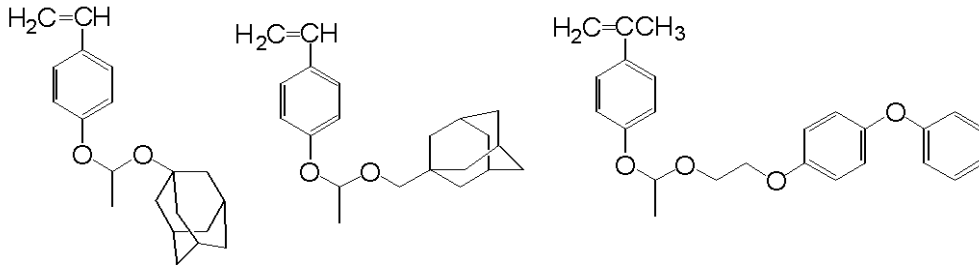
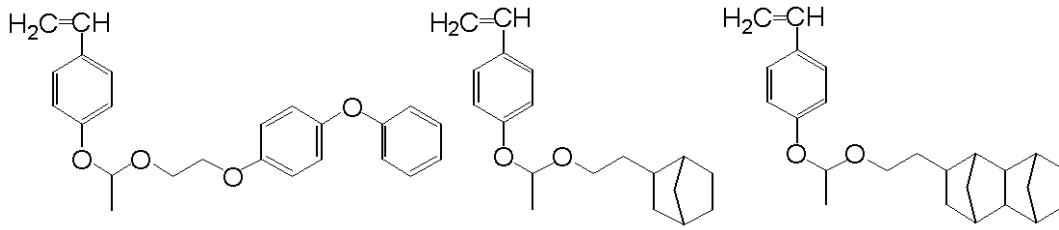
【0108】



30

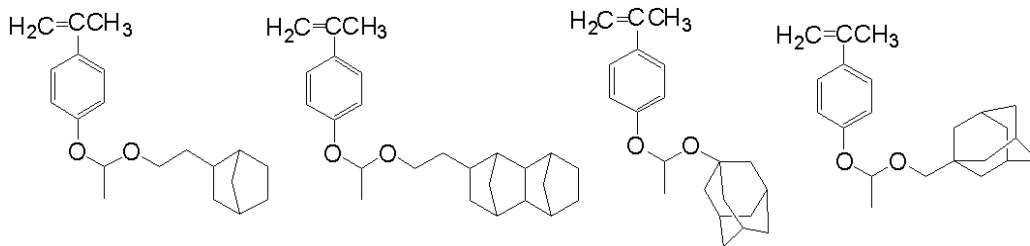
40

【0109】



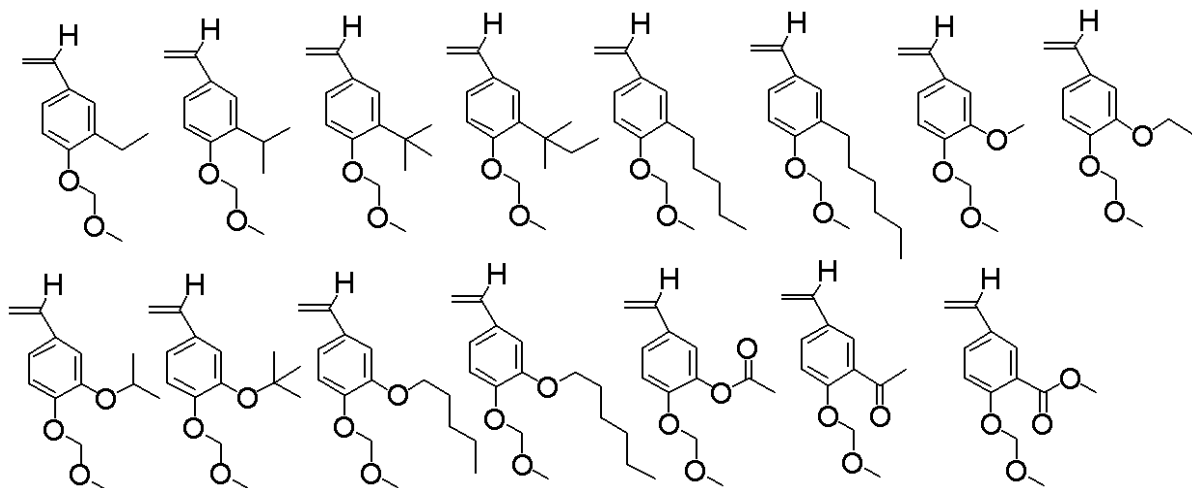
10

【 0 1 1 0 】



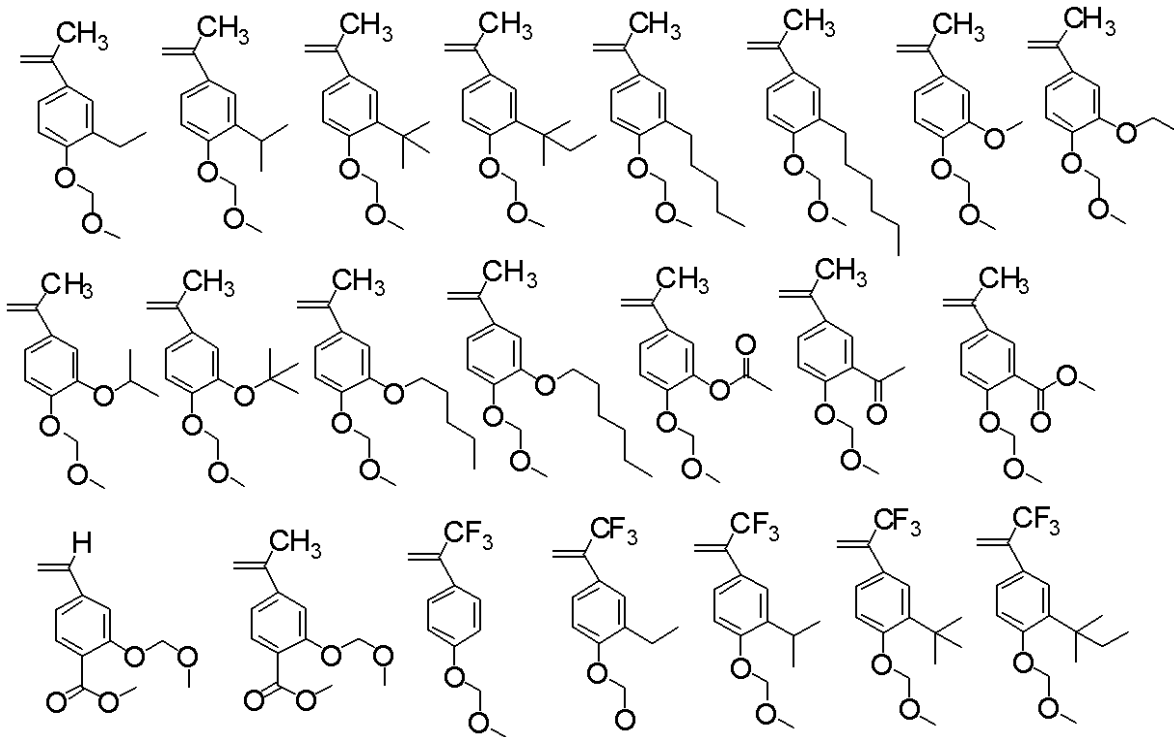
20

【 0 1 1 1 】



30

【 0 1 1 2 】



10

20

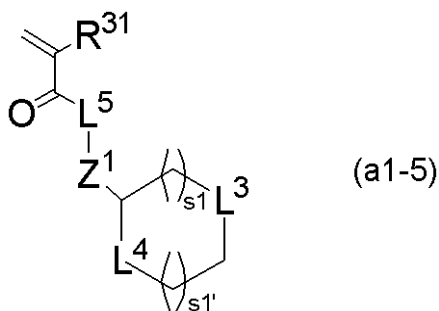
## 【0113】

樹脂(A)が、モノマー(a1-4)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(100モル%)に対して、10~95モル%の範囲が好ましく、15~90モル%の範囲がより好ましく、20~85モル%の範囲がさらに好ましい。

## 【0114】

さらに、酸不安定基(2)と炭素-炭素二重結合とをともに分子内に有するモノマーとしては、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)が挙げられる。

30



【式(a1-5)中、

$R^{31}$ 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。

$L^3 \sim L^5$ は、オキシ基、チオキシ基又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ 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中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、互いに独立して、0~4の整数を表す。]

## 【0115】

式(a1-5)においては、

$R^{31}$ としては、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

50

$L^3$  及び  $L^4$  は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子であることが好ましい。

$L^5$  は、酸素原子又は硫黄原子であり、酸素原子が好ましい。

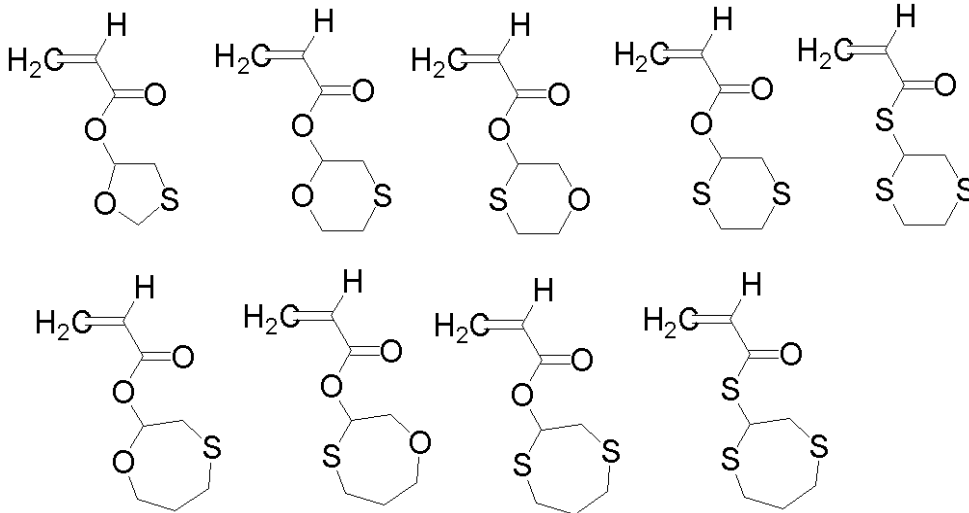
$s_1$  は、1 が好ましい。

$s_1'$  は、0 ~ 2 の整数が好ましい。

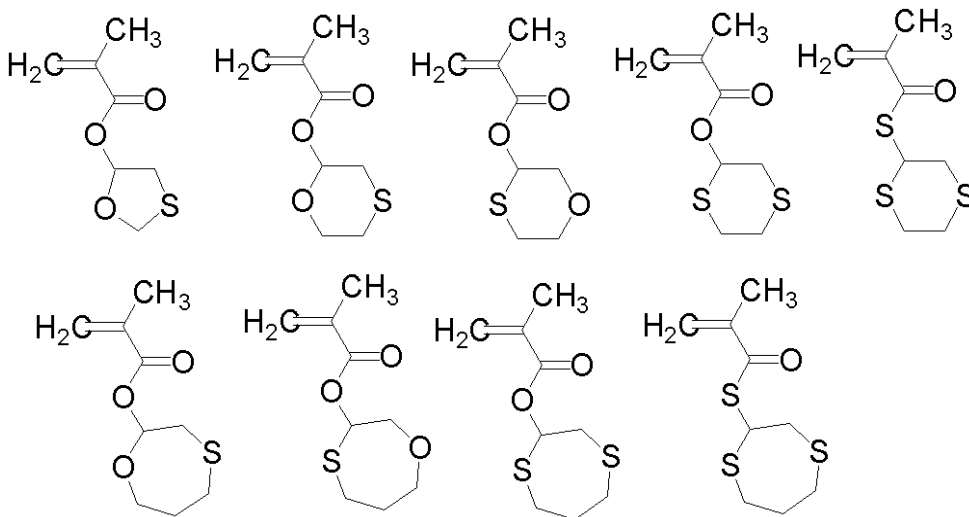
$Z^1$  は、好ましくは、単結合、 $* - (CH_2)_{n_4} - O -$  又は  $* - (CH_2)_{n_4} - CO - O -$  (各  $n_4$  は 1 ~ 4 の整数であり、1 が好ましい。各  $*$  は、 $L^5$  との結合手を表す。) である。

【0116】

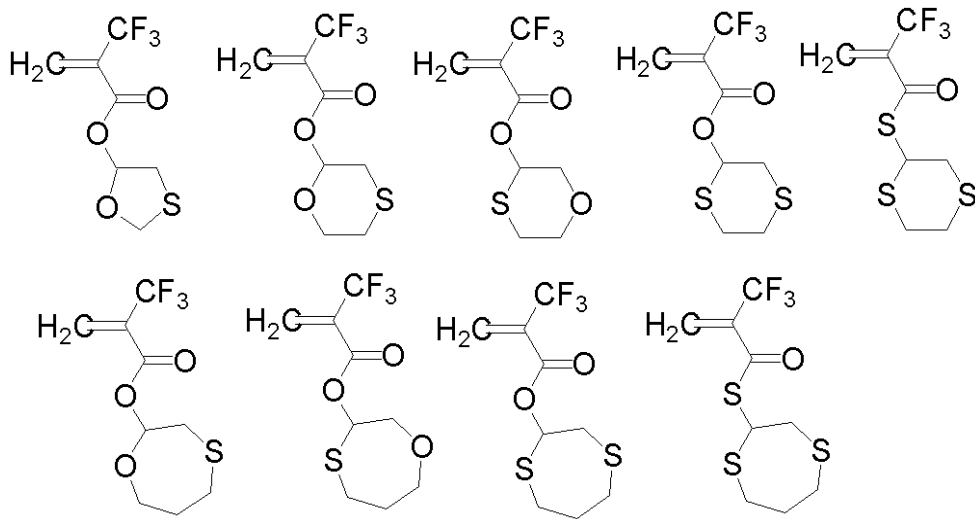
モノマー (a1 - 5) としては、以下のものが挙げられる。



【0117】

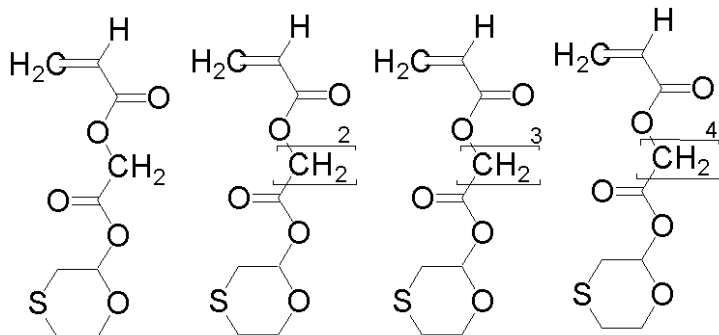


【0118】



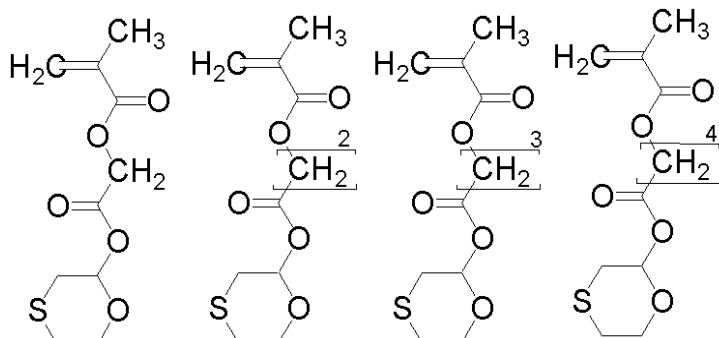
10

【 0 1 1 9 】



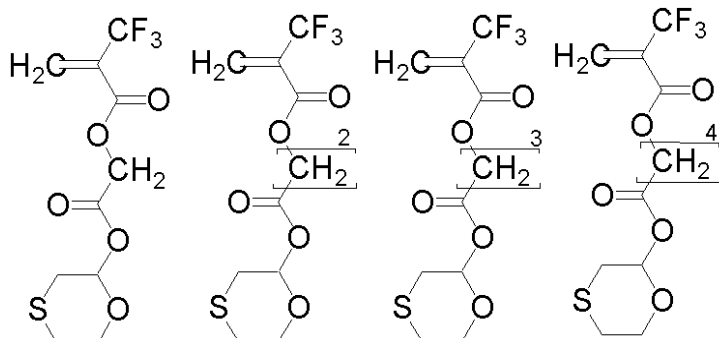
20

【 0 1 2 0 】



30

【 0 1 2 1 】



40

【 0 1 2 2 】

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 (100モル%) に対して、10～95モル%の範囲が好ましく、15～90モル%の範囲がより好ましく、20～85モル%の範囲がさらに好ましい。

【 0 1 2 3 】

50

モノマー ( a 1 ) として、アダマンチル基を有するモノマー ( 特に、モノマー ( a 1 - 1 ) ) を用いる場合、モノマー ( a 1 ) の使用量の総量 ( 1 0 0 モル % ) に対して、アダマンチル基を有するモノマーの使用量を 1 5 モル % 以上とすることが好ましい。このようにすると、樹脂 ( A ) を含むレジスト組成物から得られるレジストパターンのドライエッチング耐性がより良好になる傾向がある。

【 0 1 2 4 】

< 酸安定モノマー >

樹脂 ( A ) は、モノマー ( a 1 ) に加えて、酸不安定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 ) を用いて得られる共重合体であることが好ましい。また、レジスト組成物に用いる添加物として、酸安定モノマーから得られる樹脂を用いてもよい。

10

【 0 1 2 5 】

酸安定モノマーを併用して樹脂 ( A ) を製造する場合、酸安定性モノマーの使用量は、モノマー ( a 1 ) の使用量を基準にして定めるとよい。モノマー ( a 1 ) の使用量と酸安定モノマーの使用量の割合は、〔モノマー ( a 1 ) 〕 / 〔酸安定モノマー〕で表して、好ましくは 1 0 ~ 8 0 モル % / 9 0 ~ 2 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 6 0 モル % / 8 0 ~ 4 0 モル % である。

【 0 1 2 6 】

酸安定モノマーとしては、ヒドロキシ基又はラクトン環を分子内に有するものが好ましい。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 / 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。このレジスト組成物は良好なラインエッジラフネス ( L E R ) で、レジストパターンを製造することができる。

20

【 0 1 2 7 】

< 酸安定モノマー ( a 2 ) >

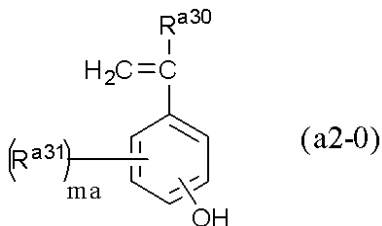
酸安定モノマー ( a 2 ) を樹脂 ( A ) の製造に用いる場合、樹脂 ( A ) を含む本レジスト組成物からレジストパターンを得る際の露光源の種類によって、各々、好適な酸安定モノマー ( a 2 ) を 1 種又は 2 種以上選択することができる。例えば、本レジスト組成物を、K r F エキシマレーザ露光 ( 波長 : 2 4 8 n m ) 、電子線あるいは E U V 光などの高エネルギー線露光に用いる場合には、酸安定モノマー ( a 2 ) として、フェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー ( a 2 - 0 ) [ 例えば、ヒドロキシスチレン類等 ] を樹脂 ( A ) の製造に用いることが好ましい。一方、短波長の A r F エキシマレーザ露光 ( 波長 : 1 9 3 n m ) を用いる場合は、酸安定モノマー ( a 2 ) として、後述の式 ( a 2 - 1 ) で表される酸安定モノマーを樹脂 ( A ) の製造に用いることが好ましい。

30

【 0 1 2 8 】

酸安定モノマー ( a 2 ) としては、以下の式 ( a 2 - 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 ( 以下「酸安定モノマー ( a 2 - 0 ) 」という場合がある ) が挙げられる。

40



[ 式 ( a 2 - 0 ) 中、

R <sup>a 3 0</sup> 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。

50

$R^{a31}$ 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。

$m a$ は0～4の整数を表す。 $m a$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{a31}$ は同一又は異なってもよい。]

【0129】

式(a2-0)においては、 $R^{a30}$ は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

$R^{a31}$ は、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

10

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

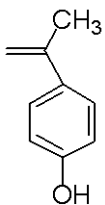
【0130】

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、塩基によって脱アセチルすることによって得ることができる。

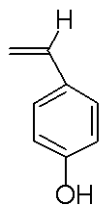
【0131】

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。

20



(a2-0-1)



(a2-0-2)

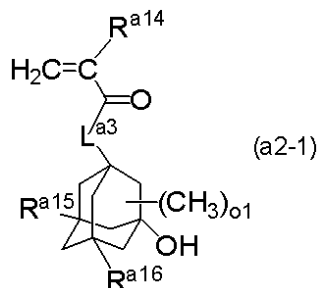
【0132】

30

樹脂(A)が、酸安定モノマー(a2-0)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(100モル%)に対して、5～95モル%の範囲が好ましく、10～80モル%の範囲がより好ましく、15～80モル%の範囲がさらに好ましい。

【0133】

酸安定モノマー(a2)として、以下の式(a2-1)で表されるモノマー(以下、「酸安定モノマー(a2-1)」という場合がある)を用いてもよい。



(a2-1)

40

式(a2-1)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、互いに独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシ基を表す。

50

o 1 は、0 ~ 10 の整数を表す。

【0134】

式(a2-1)では、L<sup>a3</sup>は、好ましくは、酸素原子又は\* - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>f2</sub> - 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<sup>a14</sup>は、好ましくはメチル基である。

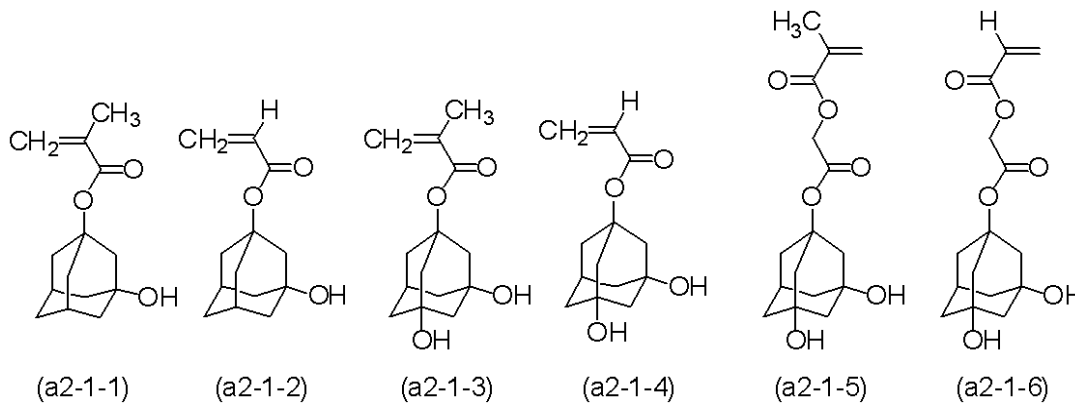
R<sup>a15</sup>は、好ましくは水素原子である。

R<sup>a16</sup>は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

o 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。

【0135】

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。それぞれ下式(a2-1-1) ~ 式(a2-1-6)で表されるモノマーが好ましく、それぞれ式(a2-1-1) ~ 式(a2-1-4)で表されるモノマーがより好ましく、それぞれ式(a2-1-1)又は式(a2-1-3)で表されるモノマーがさらに好ましい。



【0136】

樹脂(A)が、酸安定モノマー(a2-1)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(100モル%)に対して、3 ~ 45モル%の範囲が好ましく、5 ~ 40モル%の範囲がより好ましく、5 ~ 35モル%の範囲がさらに好ましく、5 ~ 20モル%の範囲がさらに好ましい。

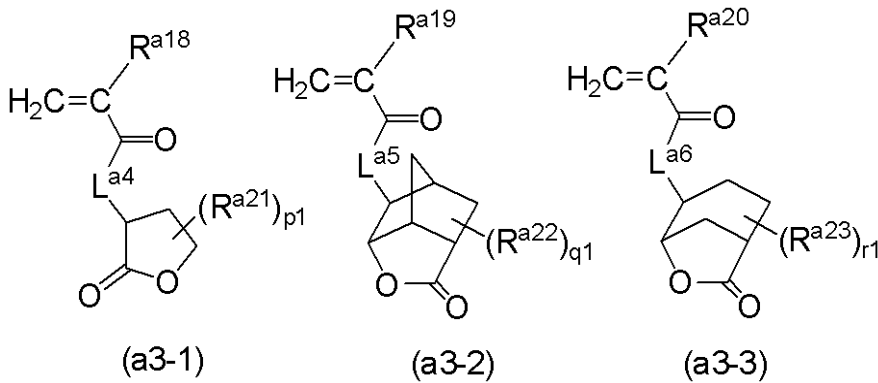
【0137】

<酸安定モノマー(a3)>

酸安定モノマー(a3)は、ラクトン環を含有する酸安定モノマーである。ラクトン環は、例えば、 $\gamma$ -プロピオラクトン環、 $\epsilon$ -ブチロラクトン環及び $\delta$ -バレロラクトン環のような単環式でもよく、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、 $\epsilon$ -ブチロラクトン環及び $\delta$ -バレロラクトン環と他の環との縮合環が好ましい。

【0138】

酸安定モノマー(a3)は好ましくは、以下の式(a3-1)、式(a3-2)又は式(a3-3)で表されるものである。樹脂(A)の製造においては、これらのうち1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、以下の説明においては、式(a3-1)で示される酸安定モノマー(a3)を「酸安定モノマー(a3-1)」という場合があり、式(a3-2)で示される酸安定モノマー(a3)を「酸安定モノマー(a3-2)」という場合があり、式(a3-3)で示される酸安定モノマー(a3)を「酸安定モノマー(a3-3)」という場合がある。



10

式 ( a 3 - 1 )、式 ( a 3 - 2 ) 及び式 ( a 3 - 3 ) か中、

L<sup>a4</sup> ~ L<sup>a6</sup> は、互いに独立に、酸素原子又は \* - O - ( C H<sub>2</sub> )<sub>k3</sub> - C O - O - を表す

。

k<sub>3</sub> は 1 ~ 7 の整数を表す。\* は - C O - との結合手を表す。

R<sup>a18</sup> ~ R<sup>a20</sup> は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>a21</sup> は、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表す。

p<sub>1</sub> は 0 ~ 5 の整数を表す。

R<sup>a22</sup> 及び R<sup>a23</sup> は、互いに独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基を表す。

q<sub>1</sub> 及び r<sub>1</sub> は、互いに独立に 0 ~ 3 の整数を表す。

20

p<sub>1</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>a21</sup> は、互いに同一であっても異なってもよい。

q<sub>1</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>a22</sup> は、互いに同一であっても異なってもよい。

r<sub>1</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>a23</sup> は、互いに同一であっても異なってもよい。

#### 【 0 1 3 9 】

式 ( a 3 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 3 ) において、L<sup>a4</sup> ~ L<sup>a6</sup> は、互いに独立に、酸素原子又は \* - O - ( C H<sub>2</sub> )<sub>d1</sub> - C O - O - であることが好ましく ( ここで d<sub>1</sub> は、1 ~ 4 の整数である )、より好ましくは酸素原子である。

R<sup>a18</sup> ~ R<sup>a21</sup> は、それぞれ独立に、好ましくはメチル基である。

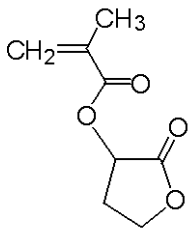
R<sup>a22</sup> 及び R<sup>a23</sup> は、互いに独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

30

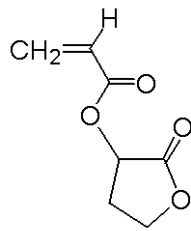
p<sub>1</sub>、q<sub>1</sub> 及び r<sub>1</sub> は、互いに独立に、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

#### 【 0 1 4 0 】

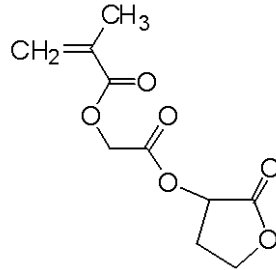
酸安定モノマー ( a 3 ) としては、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。それぞれ式 ( a 3 - 1 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 1 - 4 )、式 ( a 3 - 2 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 2 - 4 )、式 ( a 3 - 3 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 3 - 4 ) で表されるモノマーが好ましく、それぞれ式 ( a 3 - 1 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 1 - 2 )、式 ( a 3 - 2 - 3 ) ~ 式 ( a 3 - 2 - 4 ) で表されるモノマーがより好ましく、それぞれ式 ( a 3 - 1 - 1 ) 又は式 ( a 3 - 2 - 3 ) で表されるモノマーがさらに好ましい。



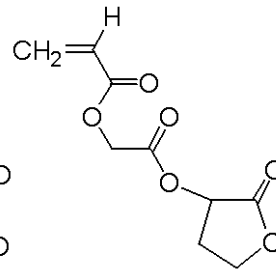
(a3-1-1)



(a3-1-2)

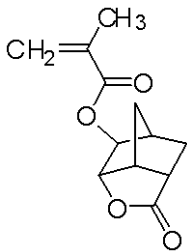


(a3-1-3)

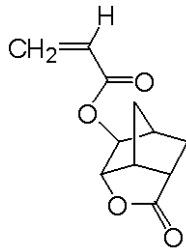


(a3-1-4)

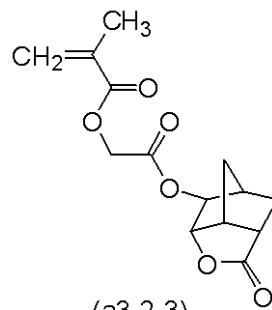
10



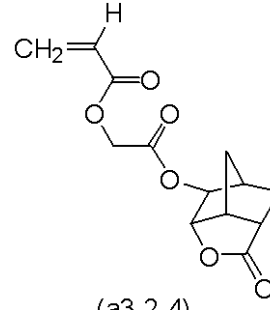
(a3-2-1)



(a3-2-2)

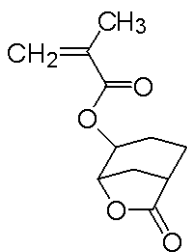


(a3-2-3)

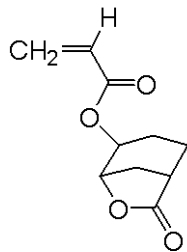


(a3-2-4)

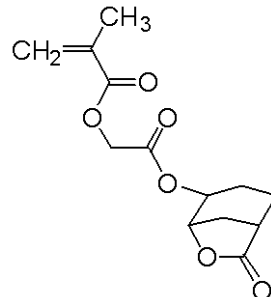
20



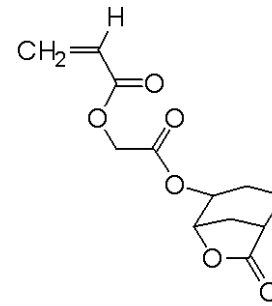
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

30

## 【0141】

樹脂(A)が、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る構造単位〔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(A)の全構造単位(100モル%)に対して、5~70モル%の範囲が好ましく、10~65モル%の範囲がより好ましく、10~60モル%の範囲がさらに好ましい。

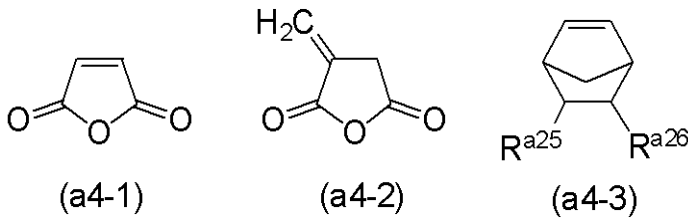
また、モノマー(a3-1)に由来する構造単位、モノマー(a3-2)に由来する構造単位及びモノマー(a3-3)に由来する構造単位それぞれの含有量は、樹脂(A)の全構造単位(100モル%)に対して、5~60モル%が好ましく、10~55モル%がより好ましく、10~50モル%がさらに好ましい。

## 【0142】

<酸安定モノマー(a4)>

樹脂(A)製造には、酸安定モノマー(a4)として、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。)を用いることもできる。

40



式 ( a 4 - 3 ) 中、

$R^{a25}$  及び  $R^{a26}$  は、互いに独立に、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  $-COOR^{a27}$  を表すが、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、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。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)。

【 0 1 4 3 】

式 ( a 4 - 3 ) においては、 $R^{a27}$  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 - オキサラン - 3 - イル基及び 2 - オキソ - オキサラン - 4 - イル基などが好ましい。

【 0 1 4 4 】

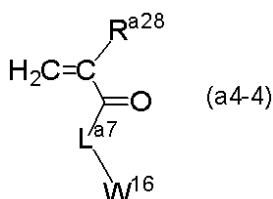
ノルボルネン環を有する酸安定モノマー ( a 4 - 3 ) としては、例えば、2 - ノルボルネン、2 - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - ヒドロキシ - 1 - エチル、5 - ノルボルネン - 2 - メタノール、5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

【 0 1 4 5 】

樹脂 ( A ) が、式 ( a 4 - 1 ) で表される無水マレイン酸に由来する構造単位、式 ( a 4 - 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 ( a 4 - 3 ) に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 ( a 4 ) 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、2 ~ 40 モル % の範囲が好ましく、3 ~ 30 モル % の範囲がより好ましく、5 ~ 20 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 1 4 6 】

酸安定モノマー ( a 4 ) としては、例えば、式 ( a 4 - 4 ) で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー ( 以下、「酸安定モノマー ( a 4 - 4 ) 」という場合がある ) が挙げられる。



式 ( a 4 - 4 ) 中、

$L^{a7}$  は、酸素原子又は  $*-O-(CH_2)_{k4}-CO-O-$  を表し、

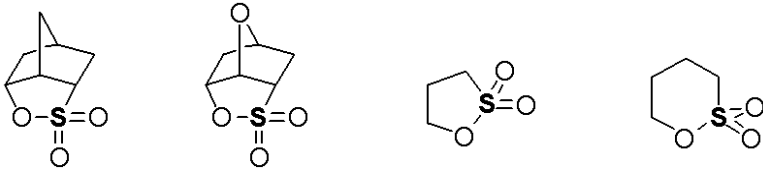
$k4$  は 1 ~ 7 の整数を表す。\* はカルボニル基 (  $-CO-$  ) との結合手を表す。

$R^{a28}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$W^{16}$  は、置換基を有していてもよいスルトン環を含む残基を表す。

## 【 0 1 4 7 】

スルトン環としては、下記に示すものが挙げられる。スルトン環を含む残基の代表例は、下記スルトン環にある水素原子の1つが、結合手に置き換わったものである。

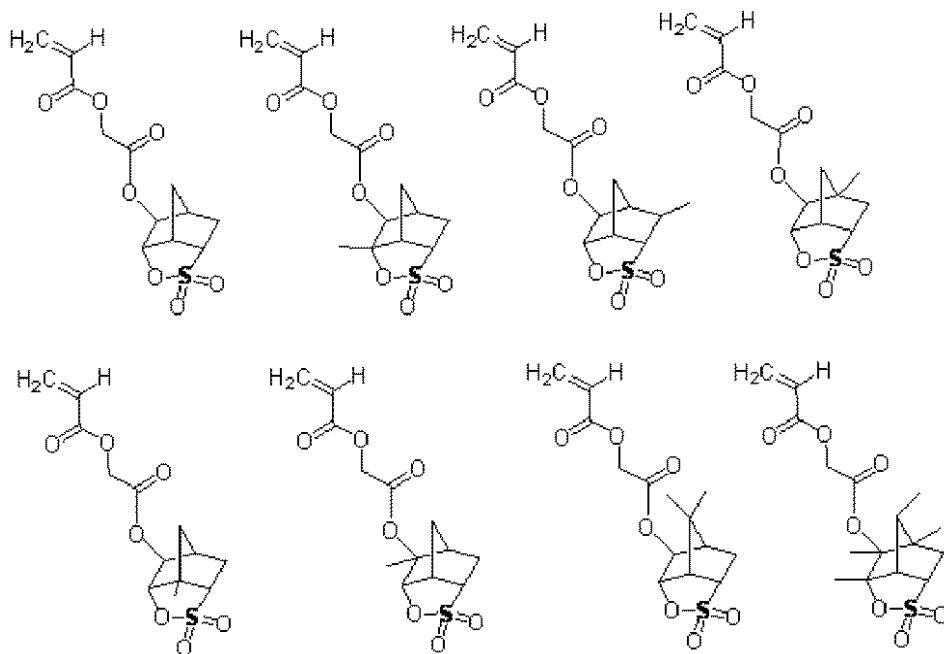


置換基を有していてもよいスルトン環を含む残基とは、上述の結合手に置き換わった水素原子以外の水素原子がさらに置換基で置換されたものであり、該置換基は、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフッ素化アルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～7のアルコキシカルボニル基、炭素数1～7のアシル基及び炭素数1～8のアシルオキシ基からなる群より選ばれる。

10

## 【 0 1 4 8 】

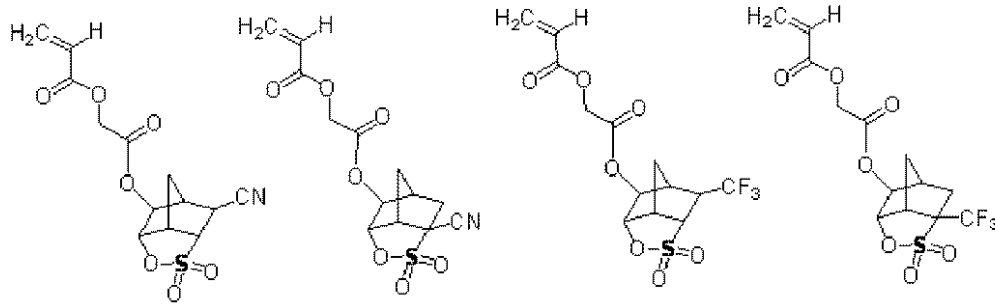
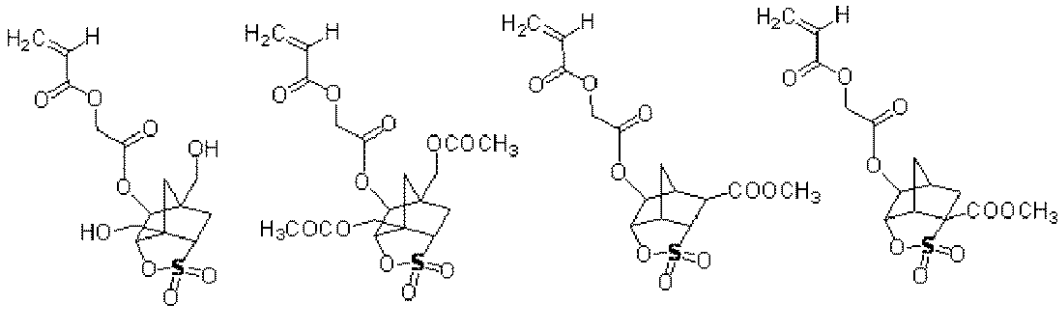
式(a4-4)で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー(a4)の具体例を示す。



20

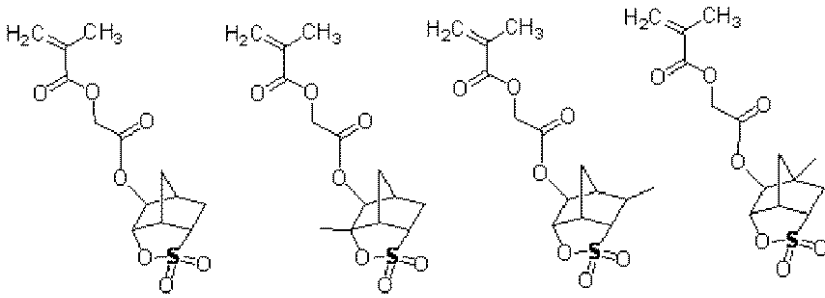
30

## 【 0 1 4 9 】

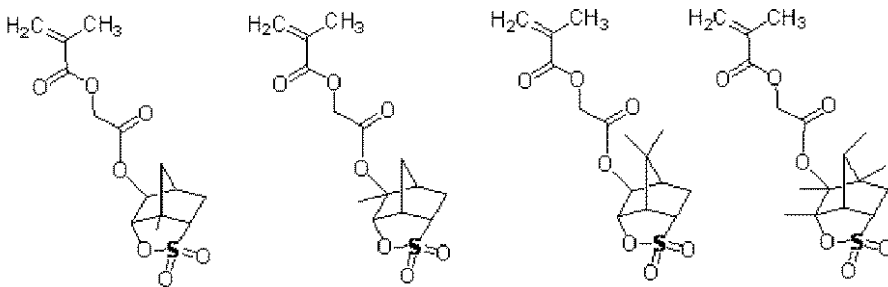


10

【 0 1 5 0 】

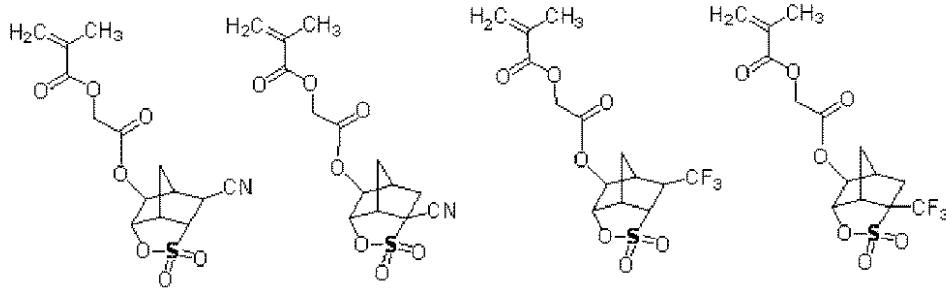
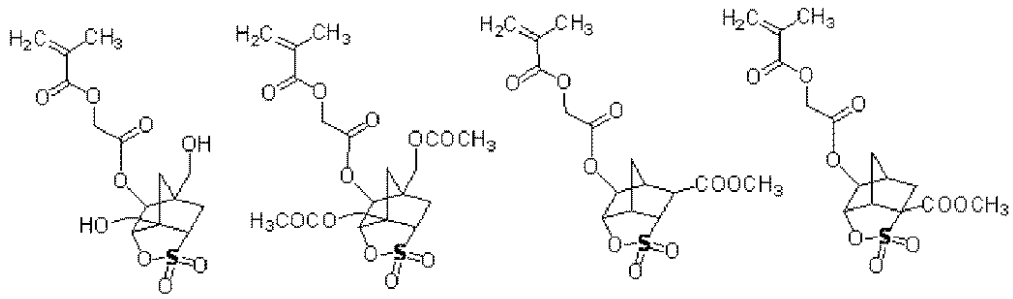


20



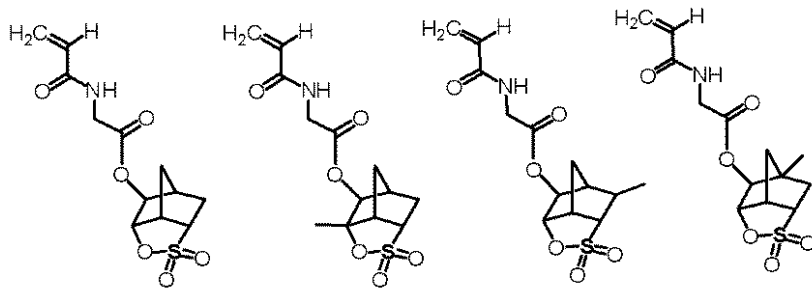
30

【 0 1 5 1 】

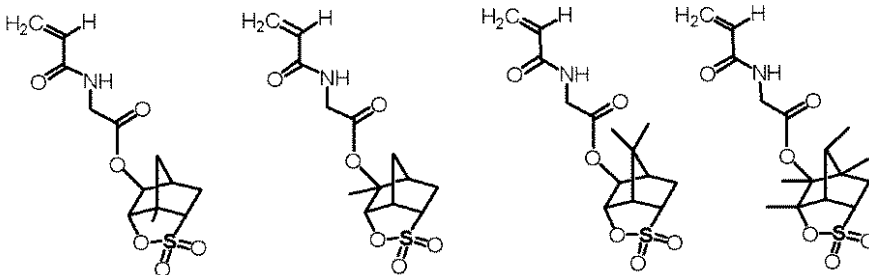


10

【 0 1 5 2 】

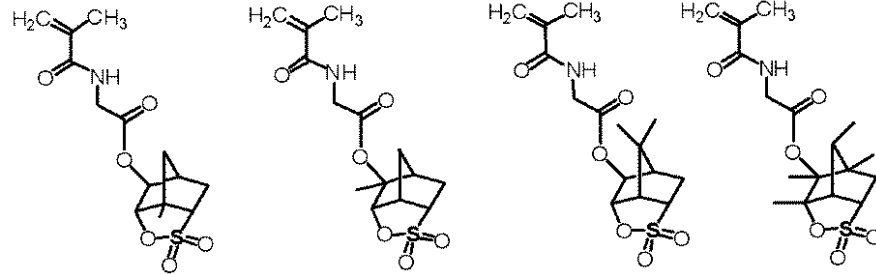
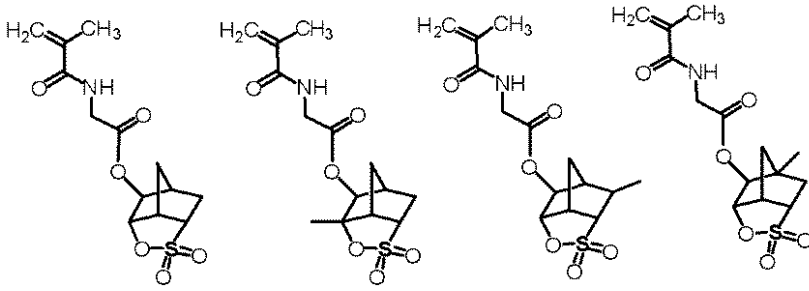


20



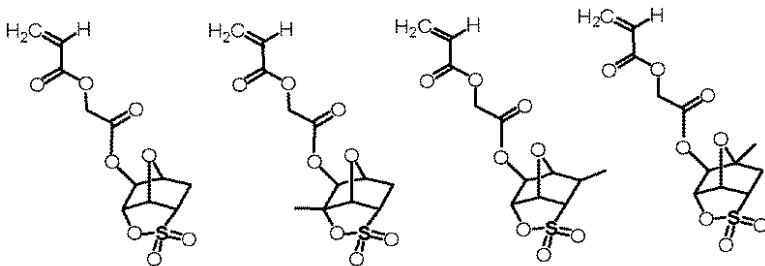
30

【 0 1 5 3 】

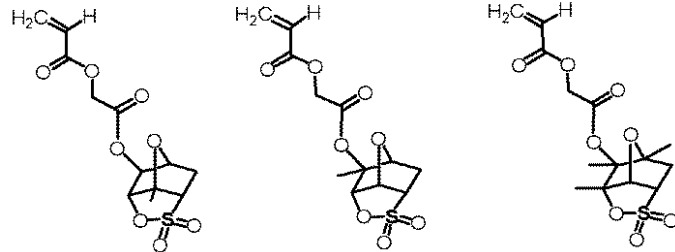


10

【 0 1 5 4 】

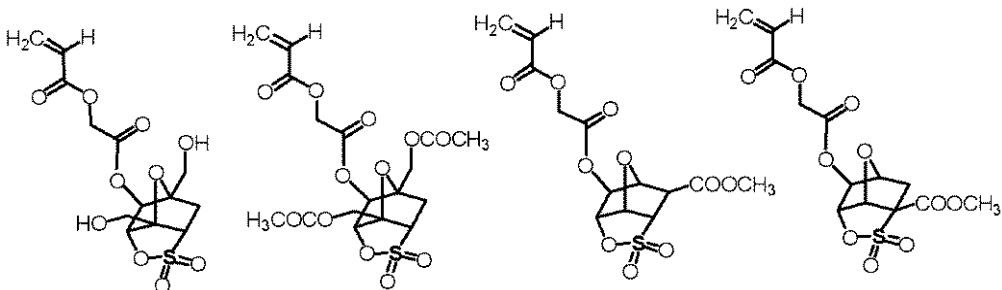


20

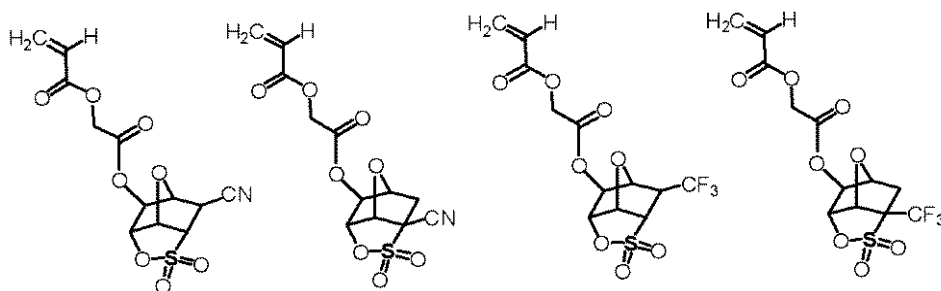


30

【 0 1 5 5 】

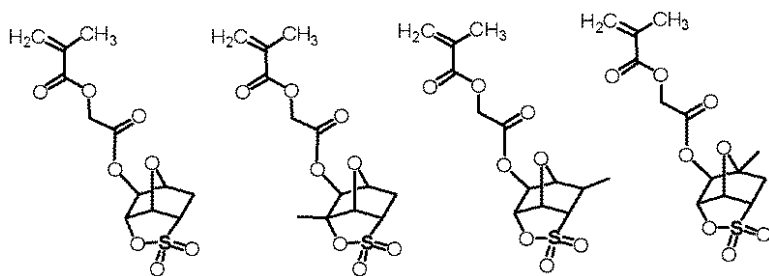


40

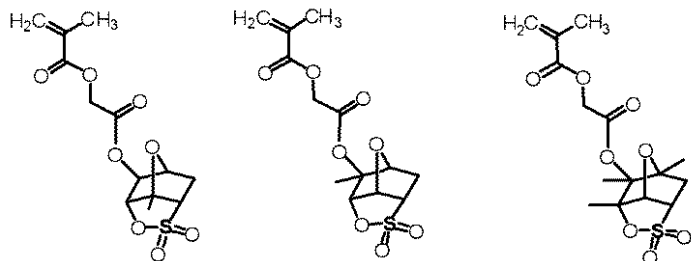


50

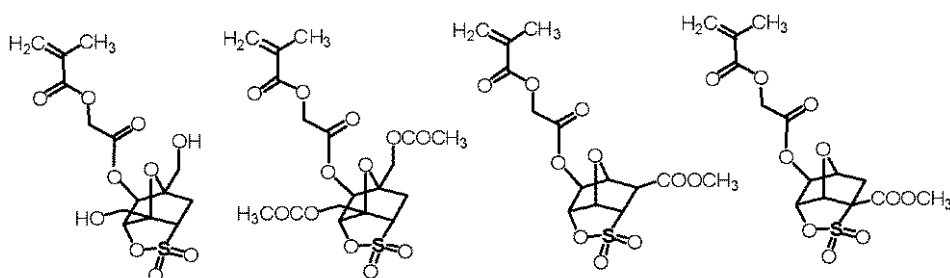
【 0 1 5 6 】



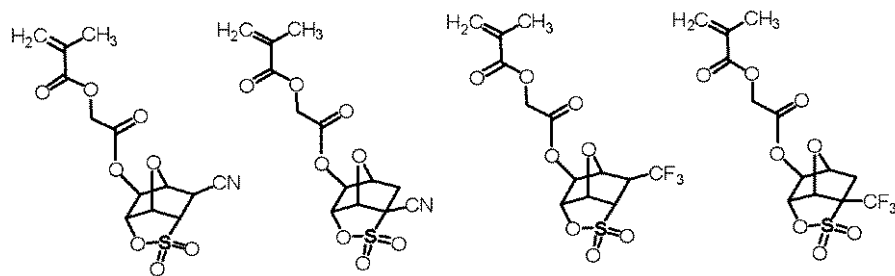
10



【 0 1 5 7 】

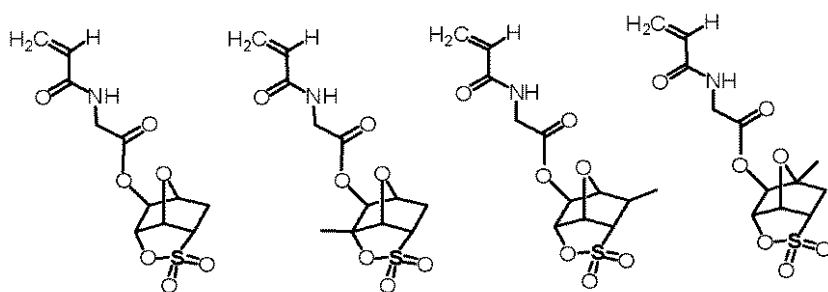


20

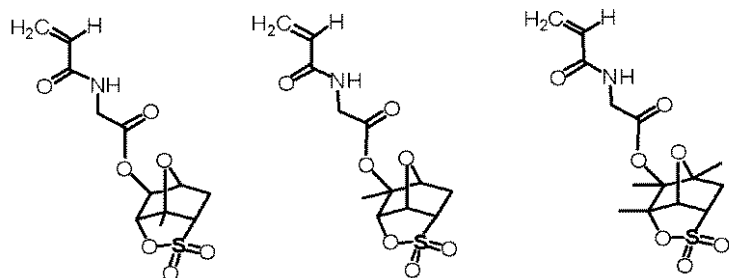


30

【 0 1 5 8 】

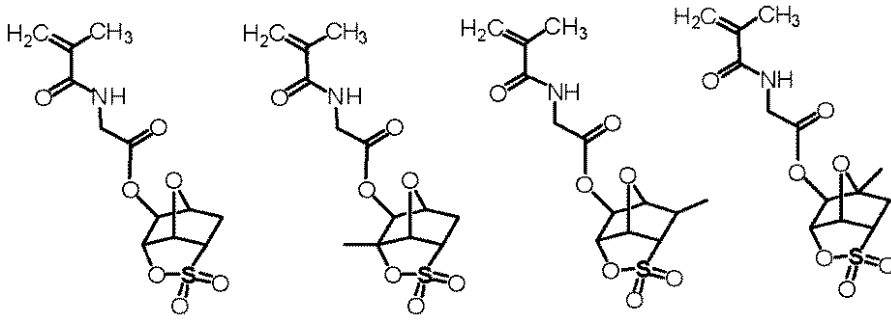


40

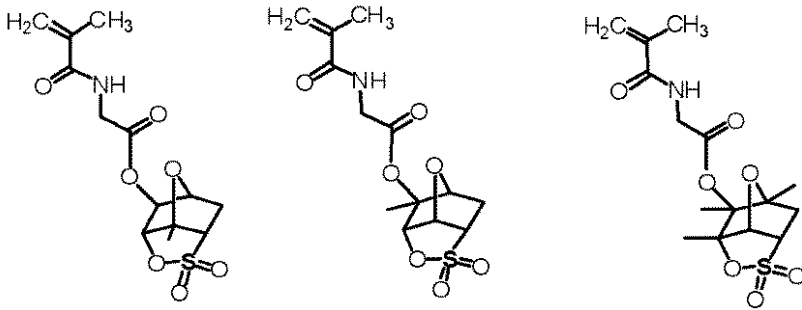


50

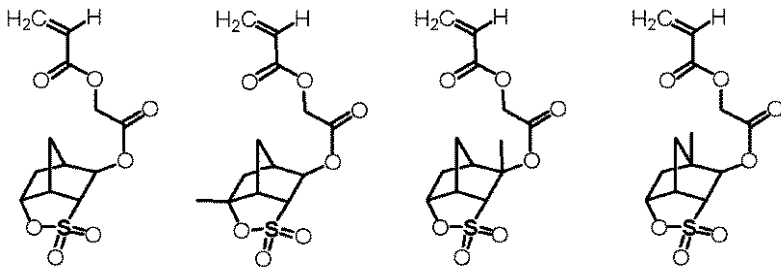
【 0 1 5 9 】



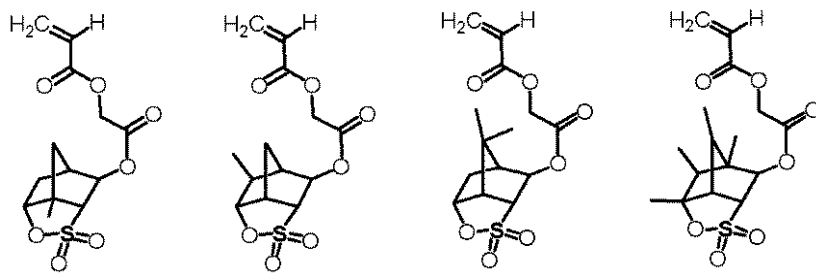
10



【 0 1 6 0 】

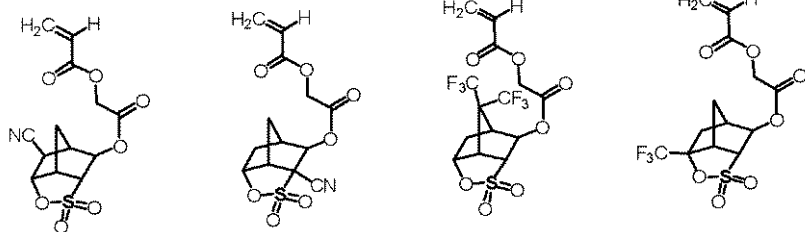
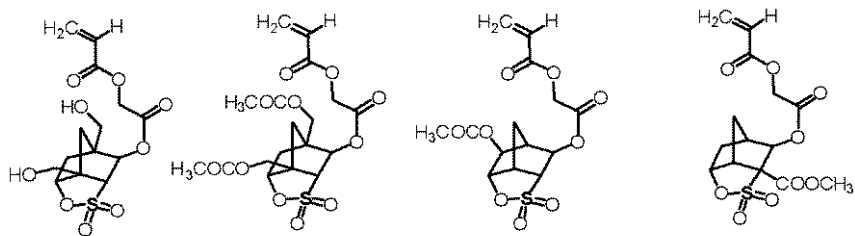


20



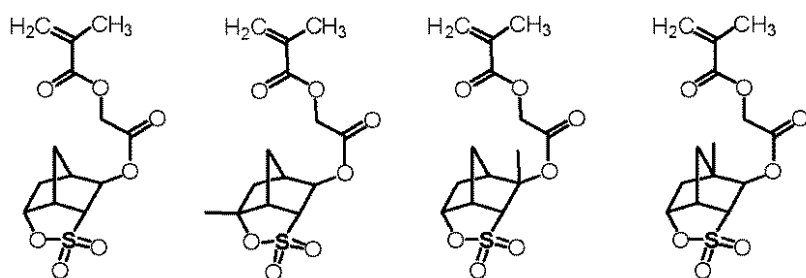
30

【 0 1 6 1 】

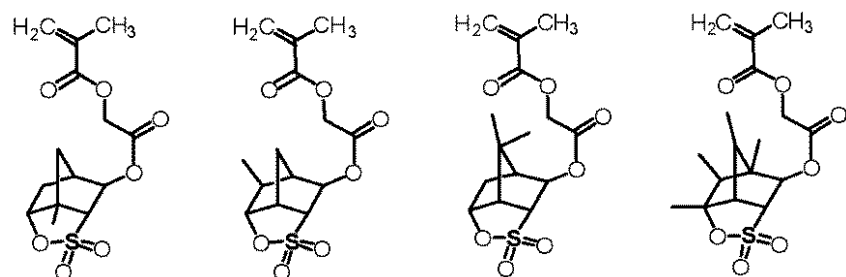


10

【 0 1 6 2 】

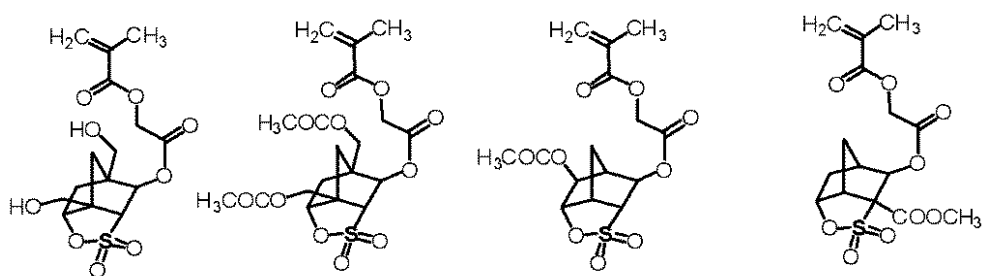


20

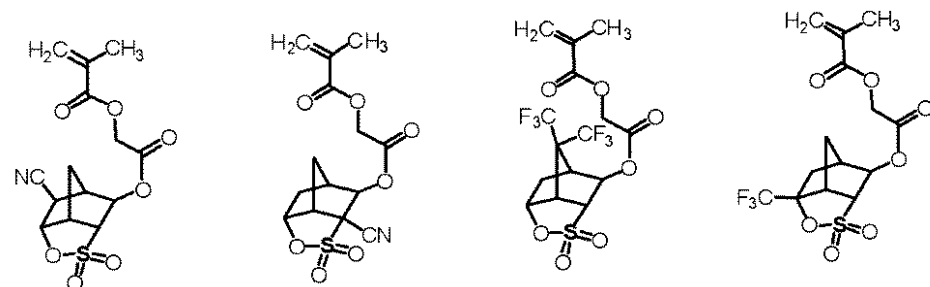


30

【 0 1 6 3 】

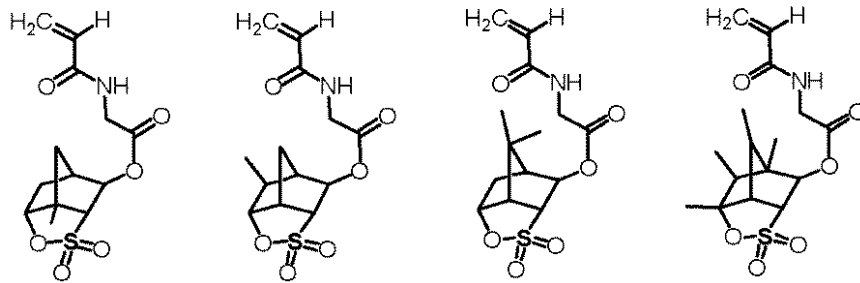
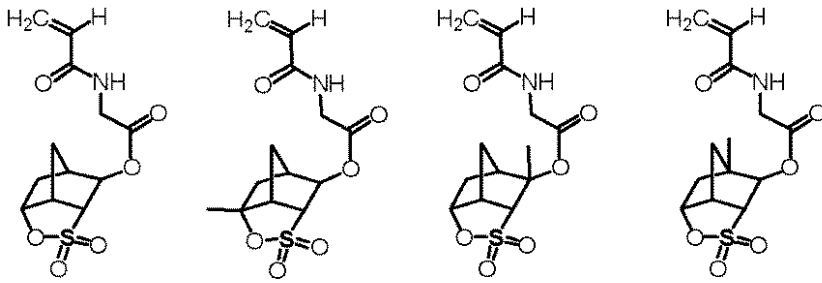


40



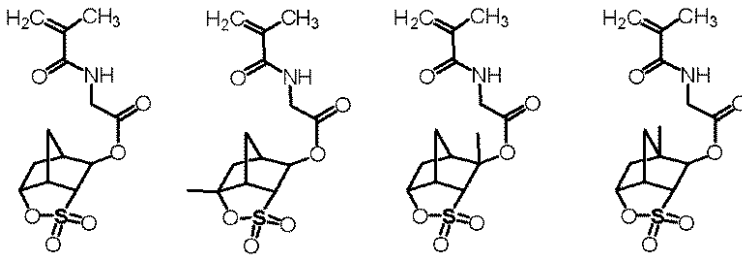
【 0 1 6 4 】

50

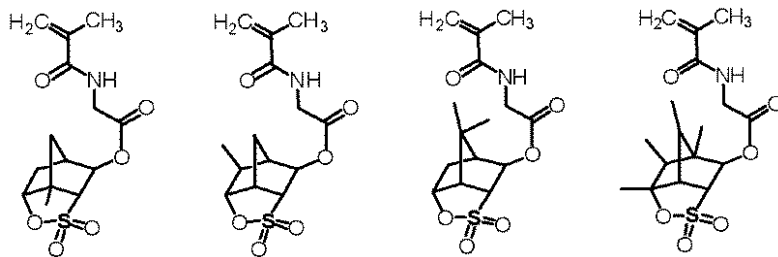


10

**【 0 1 6 5 】**

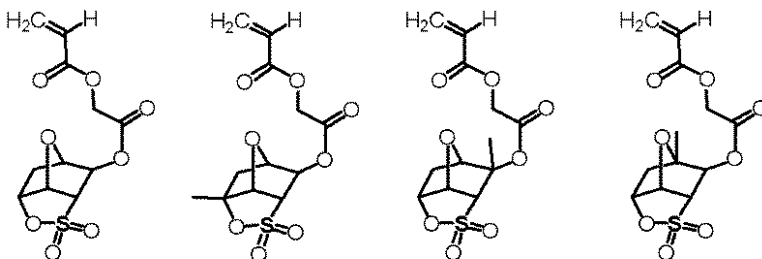


20

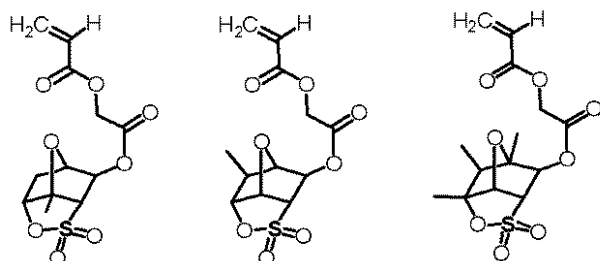


30

**【 0 1 6 6 】**

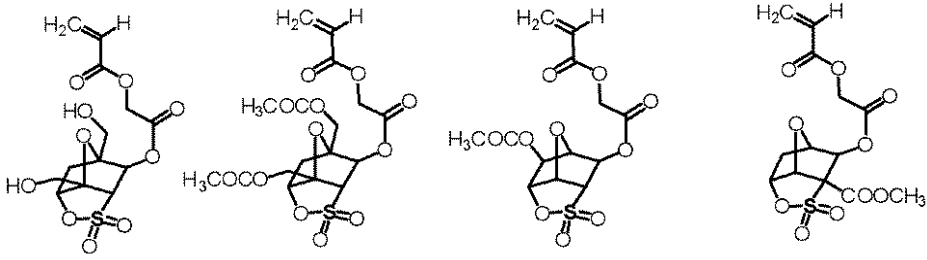


40

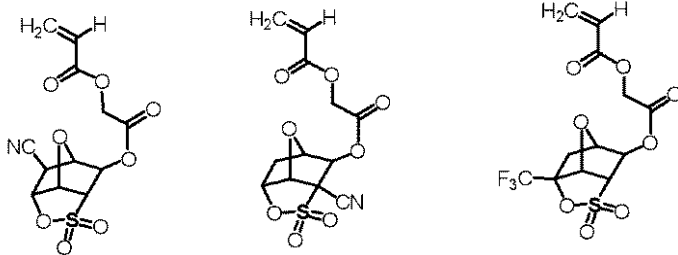


50

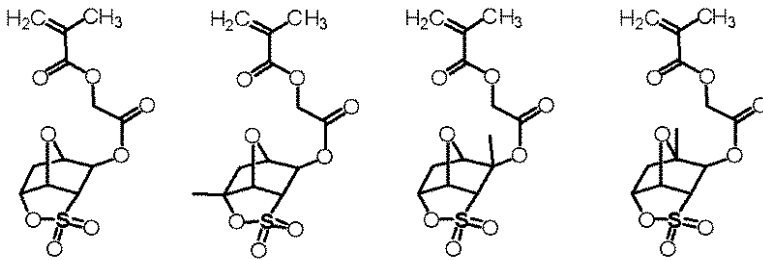
【 0 1 6 7 】



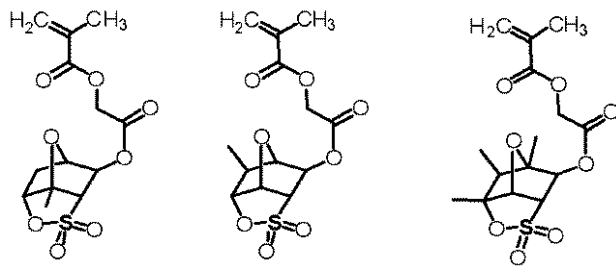
10



【 0 1 6 8 】

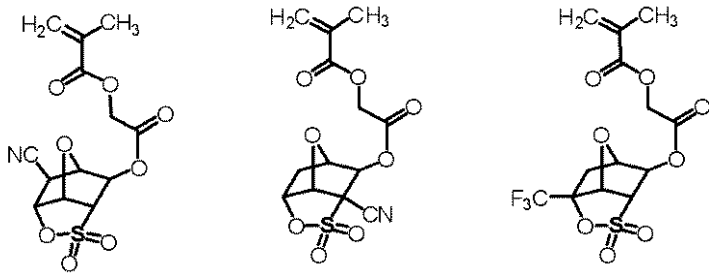
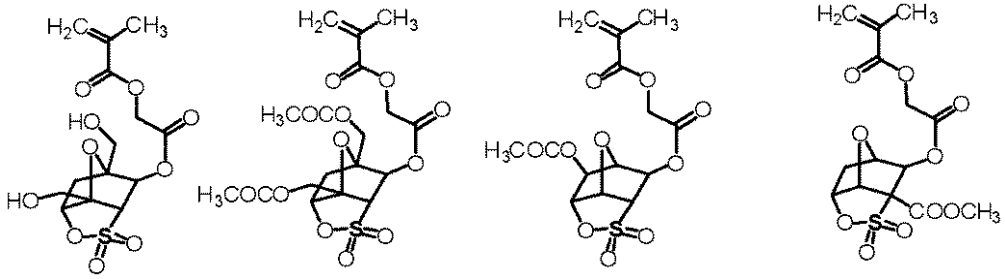


20



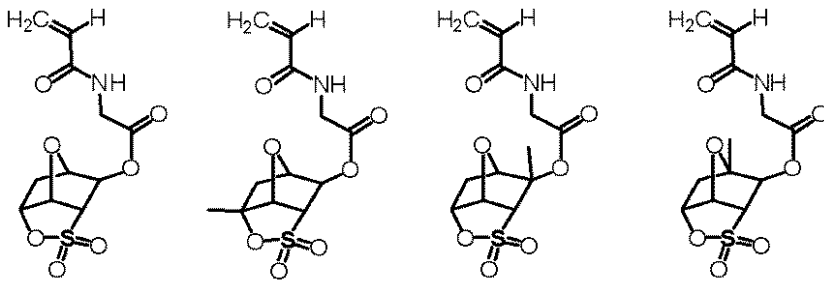
30

【 0 1 6 9 】

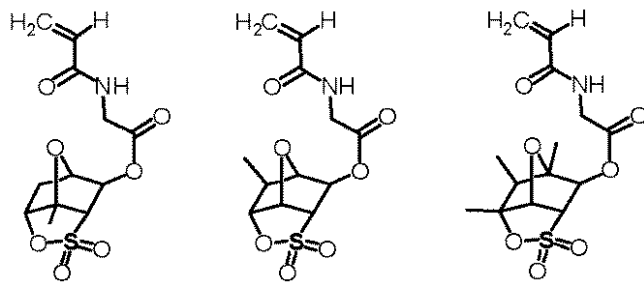


10

【 0 1 7 0 】

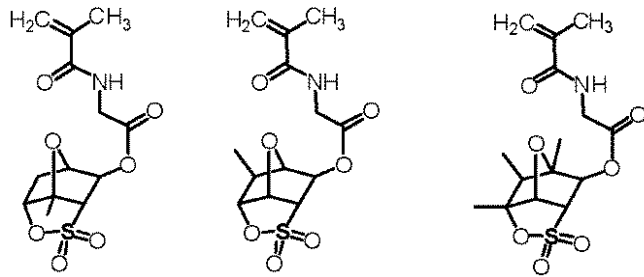
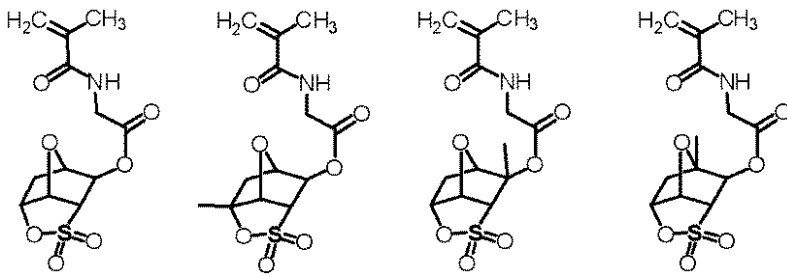


20



30

【 0 1 7 1 】



10

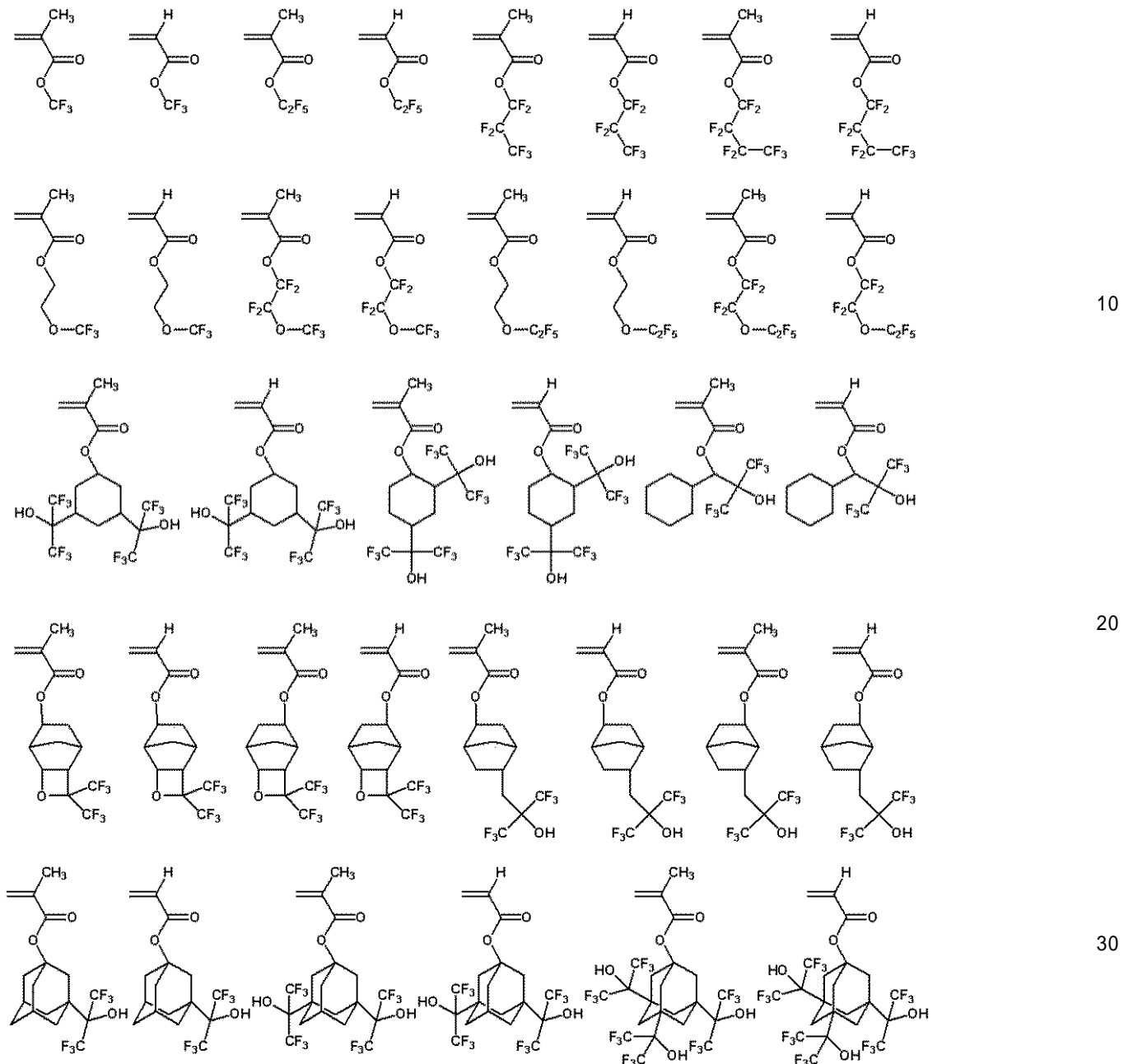
## 【0172】

樹脂(A)が、式(a4-4)で表されるスルトン環を有する酸安定モノマー(a4)に由来する構造単位を有する場合、その含有量は、樹脂(A)の全構造単位(100モル%)に対して、2~40モル%の範囲が好ましく、3~35モル%の範囲がより好ましく、5~30モル%の範囲がさらに好ましい。

20

## 【0173】

また、酸安定モノマー(a4)としては、例えば、以下に示すようなフッ素原子を有するモノマー(以下「モノマー(a4-5)」という場合がある)も挙げられる。



## 【 0 1 7 4 】

モノマー ( a 4 - 5 ) の中でも、単環式又は多環式の脂環式炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸 5 - ( 3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - ヒドロキシ - 2 - [ トリフルオロメチル ] プロピル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 6 - ( 3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - ヒドロキシ - 2 - [ トリフルオロメチル ] プロピル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 4 , 4 - ビス ( トリフルオロメチル ) - 3 - オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>2</sup> . 5 ] ノニルが好ましい。

## 【 0 1 7 5 】

樹脂 ( A ) が、モノマー ( a 4 - 5 ) 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 ( 1 0 0 モル % ) に対して、1 ~ 2 0 モル % の範囲が好ましく、2 ~ 1 5 モル % の範囲がより好ましく、3 ~ 1 0 モル % の範囲がさらに好ましい。

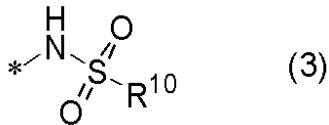
## 【 0 1 7 6 】

< 特定の基を有するその他の酸安定モノマー >

酸安定モノマーとしては、式 ( 3 ) で表される基を有する酸安定モノマー [ 以下「モノマー ( a 5 ) 」という場合がある ] が挙げられる。

< モノマー ( a 5 ) >

モノマー ( a 5 ) は以下の式 ( 3 ) で表される基を有する。



[ 式 ( 3 ) 中、 $\text{R}^{10}$  は、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基を表す。 ]

【 0 1 7 7 】

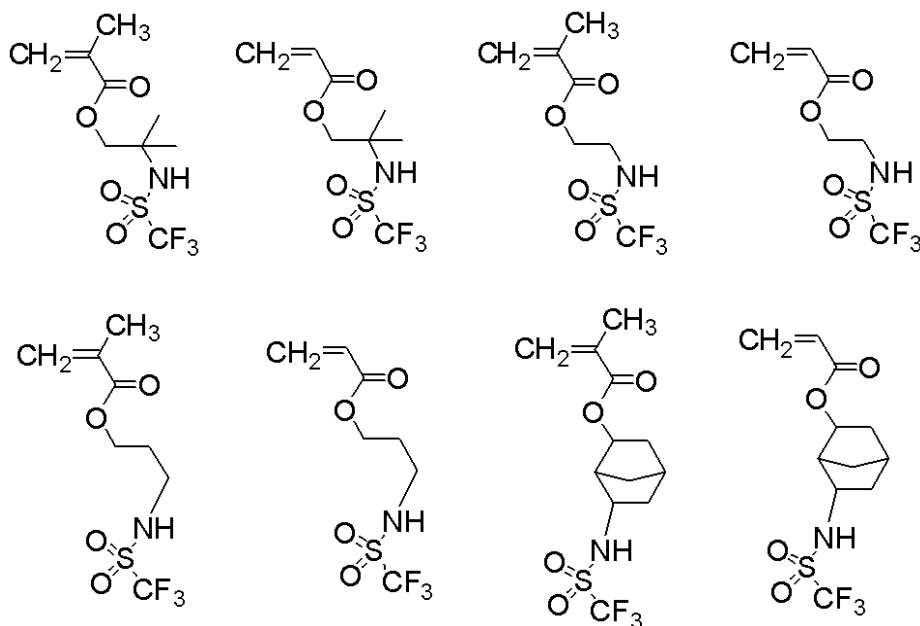
フッ化アルキル基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1 - ジフルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1 - (トリフルオロメチル) - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3,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

【 0 1 7 8 】

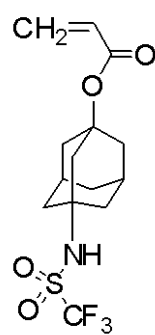
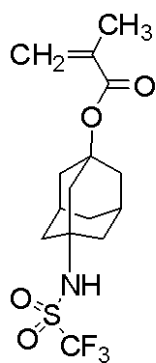
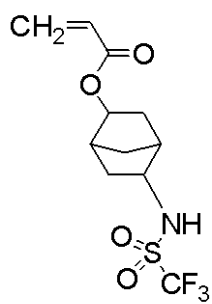
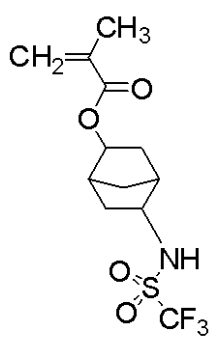
式 ( 3 ) では、 $\text{R}^{10}$  のフッ化アルキル基は、その炭素数が 1 ~ 4 であると好ましく、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基及びペルフルオロプロピル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

【 0 1 7 9 】

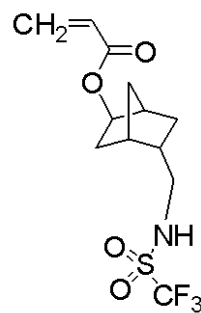
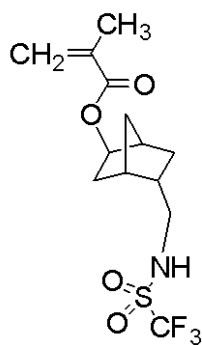
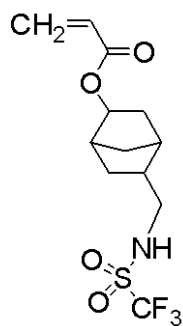
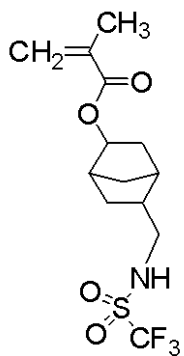
式 ( 3 ) で表される基を有するモノマー ( a 5 ) としては、例えば、以下で表されるものが挙げられる。



【 0 1 8 0 】

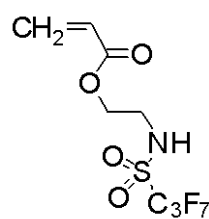
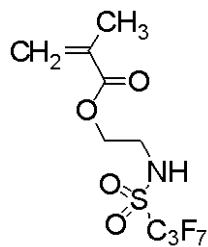
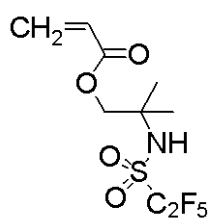
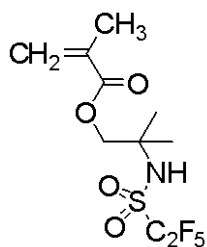


10

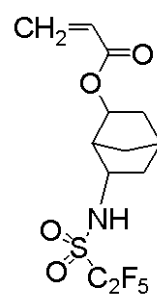
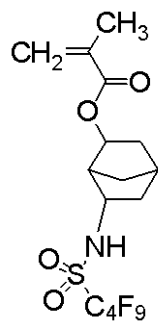
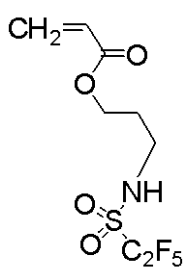
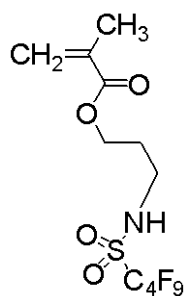


20

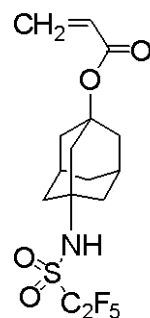
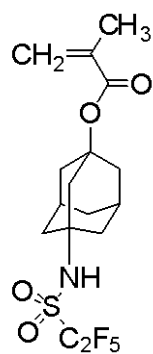
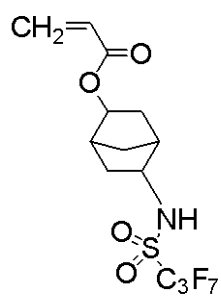
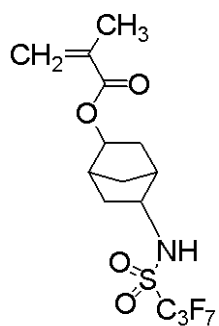
【 0 1 8 1 】



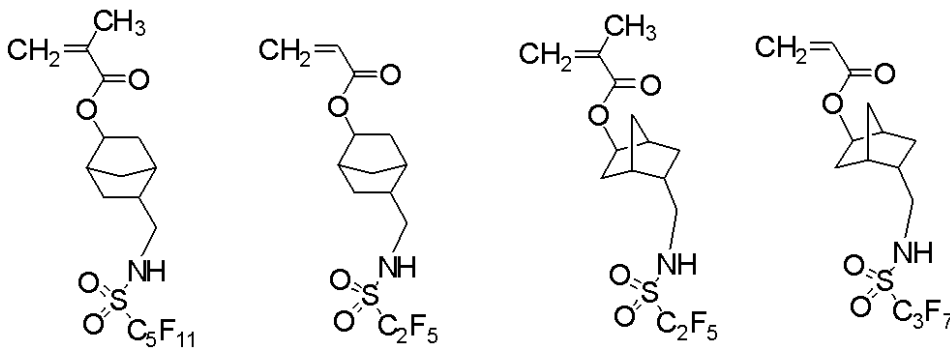
30



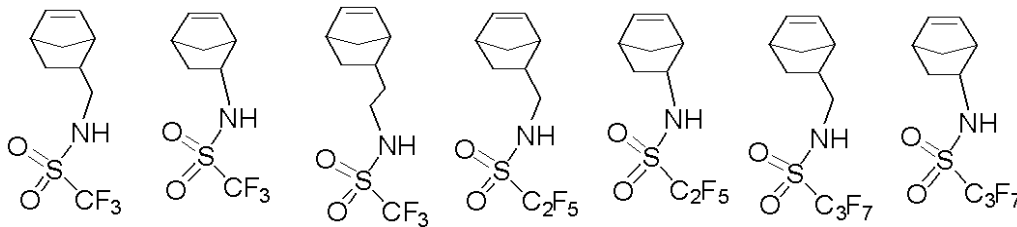
40



【 0 1 8 2 】



【 0 1 8 3 】



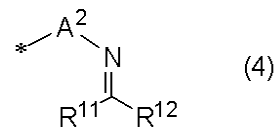
【 0 1 8 4 】

樹脂 (A) が、モノマー (a 5) に由来する構造単位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 (100 モル%) に対して、5 ~ 90 モル% の範囲が好ましく、10 ~ 80 モル% の範囲がより好ましく、20 ~ 70 モル% の範囲がさらに好ましい。

【 0 1 8 5 】

< モノマー (a 6) >

酸安定モノマーとしては、さらに、式 (4) で表される基を有するモノマー (以下「モノマー (a 6)」という場合がある) が挙げられる。



[ 式 (4) 中、 $R^{11}$  は、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表す。

$R^{12}$  は、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基又はシアノ基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく、該炭化水素基を構成するメチレン基は酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わっていてもよい。

$A^2$  は、単結合、 $* - (CH_2)_m - SO_2 - O -$  又は  $* - (CH_2)_m - CO - O -$  を表し、該  $[-(CH_2)_m -]$  に含まれるメチレン基は、オキシ基、カルボニル基又はスルホニル基で置き換わっていてもよく、該  $[-(CH_2)_m -]$  に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。ここで、各  $*$  は式 (4) 中の  $*$  に対応し、モノマー (a 6) の他の部分との結合手を表す。

$m$  は、1 ~ 12 の整数を表す。]

【 0 1 8 6 】

式 (4) においては、 $R^{11}$  における芳香族炭化水素基は、フェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基及びアントリル基などが好ましい。

$R^{11}$  の置換基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、フェニルオキシ基及び *tert*-ブチルフェニル基などが挙げられる。

【 0 1 8 7 】

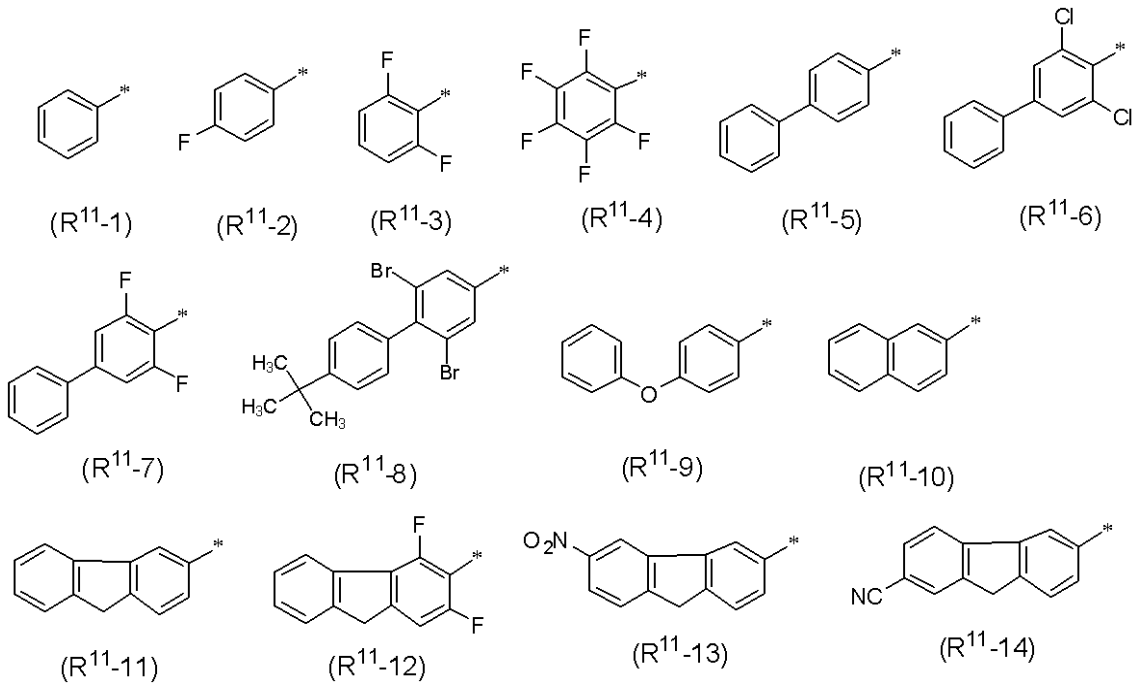
$R^{11}$  としては、例えば、以下の基が挙げられる。なお、 $*$  は炭素原子との結合手である。

10

20

30

40

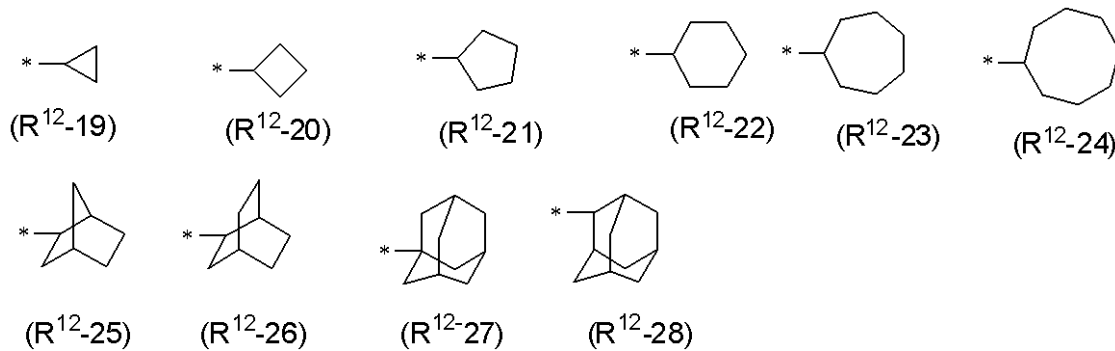


10

## 【 0 1 8 8 】

脂環式炭化水素基としては、以下に表される基が挙げられる。

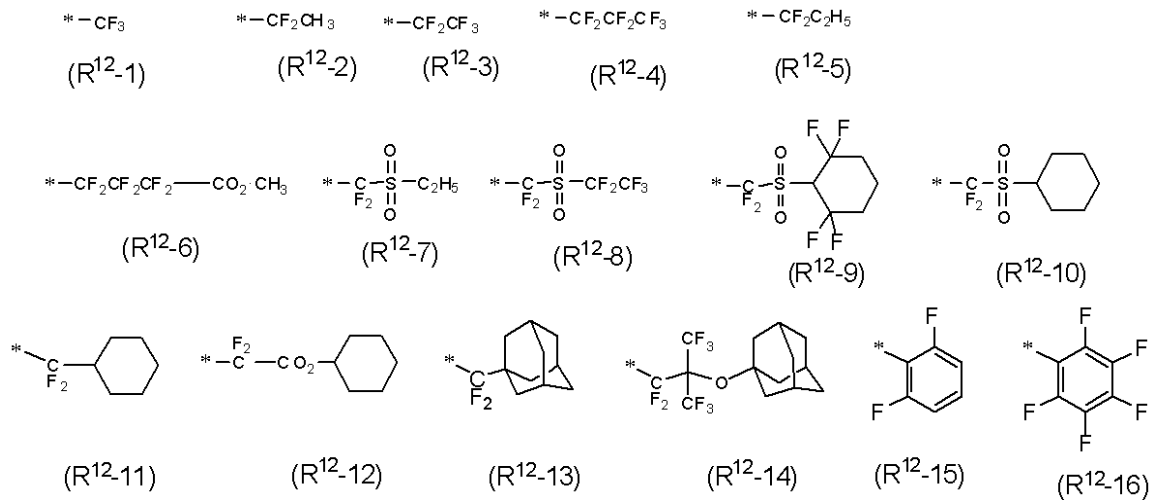
20



30

## 【 0 1 8 9 】

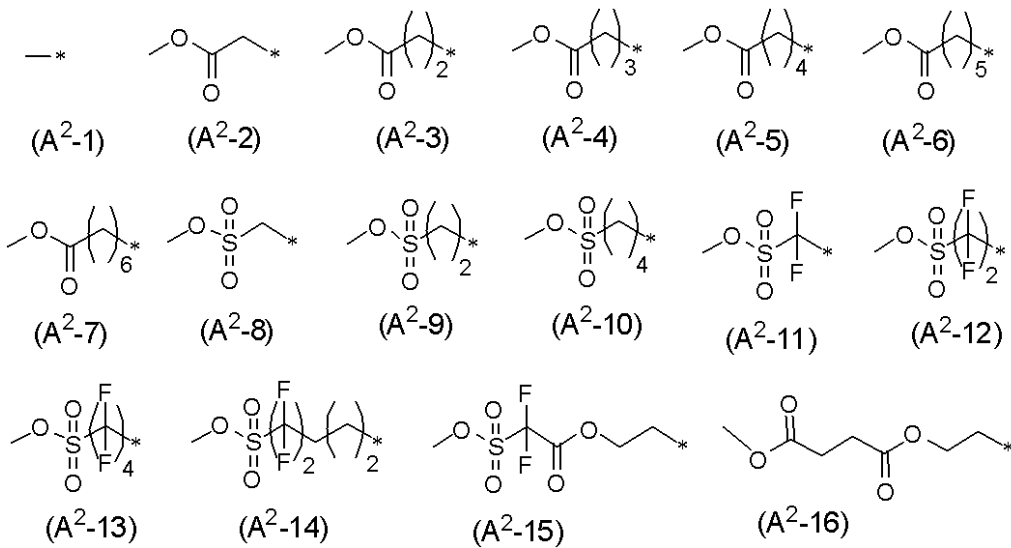
R<sup>1 2</sup>において、ハロゲン置換炭化水素基及び炭化水素基を構成するメチレン基が酸素原子、カルボニル基又はスルホニル基に置き換わった基としては、例えば、以下の基が挙げられる。



40

## 【 0 1 9 0 】

A<sup>2</sup>としては、下記の基が挙げられる。

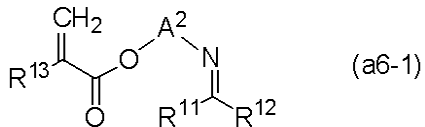


10

20

## 【 0 1 9 1 】

式(4)で表される基を含むモノマー(a6)としては、例えば、式(a6-1)で表されるモノマーが挙げられる。

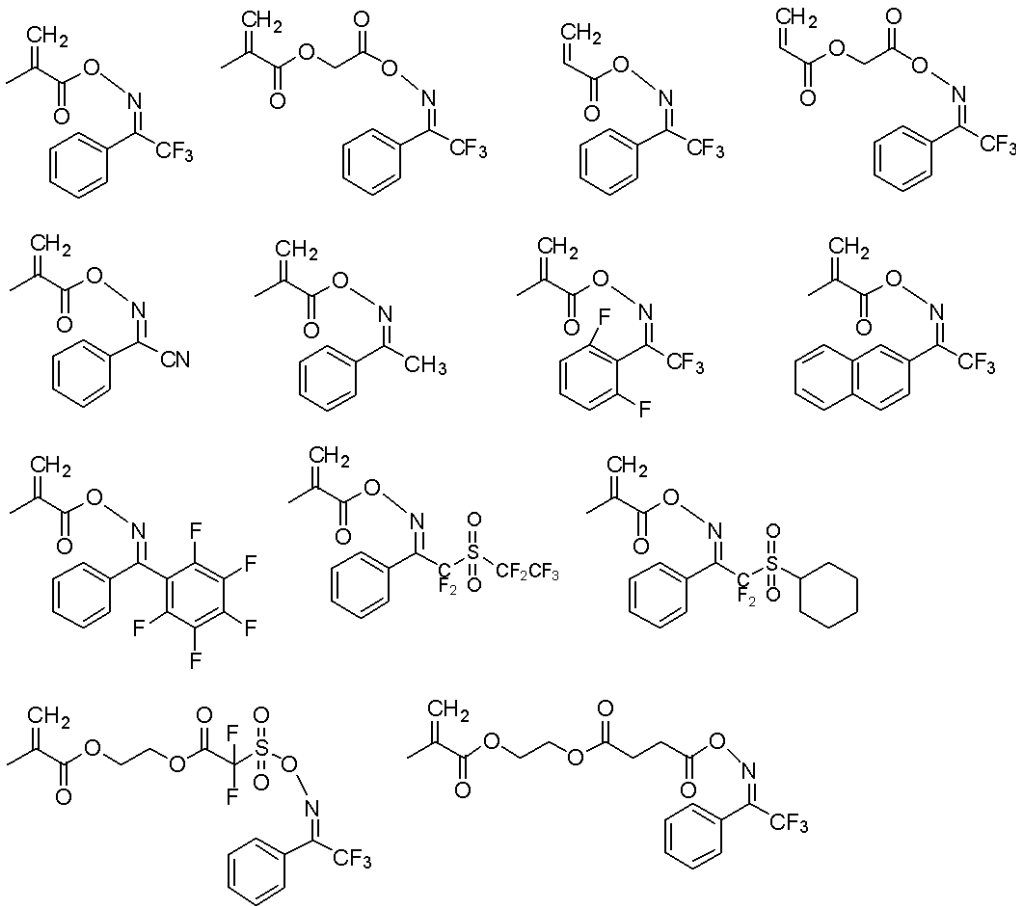


[ 式(a6-1)中、R<sup>13</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びA<sup>2</sup>は、上記と同じ意味を表す。]

## 【 0 1 9 2 】

式(a6-1)で表される化合物としては、例えば、以下で表される化合物が挙げられる。



10

20

## 【0193】

樹脂(A)が、モノマー(a6)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(100モル%)に対して、5~90モル%の範囲が好ましく、10~80モル%の範囲がより好ましく、20~70モル%の範囲がさらに好ましい。

## 【0194】

好ましい樹脂(A)は、モノマー(a1)と、酸安定モノマー(a2)及び/又は酸安定モノマー(a3)とを重合させて得られる共重合体である。この好ましい共重合体において、モノマー(a1)として、上述のモノマー(a1-1)及びモノマー(a1-2)の少なくとも1種を用いることが好ましく、モノマー(a1-1)を用いることがさらに好ましい。酸安定モノマー(a2)としては、酸安定モノマー(a2-1)が好ましく、酸安定モノマー(a3)としては、酸安定モノマー(a3-1)及び酸安定モノマー(a3-2)の少なくとも1種が好ましい。

30

## 【0195】

樹脂(A)は、モノマー(a1)と、必要に応じて、酸安定モノマー(a2)、酸安定モノマー(a3)及び酸安定モノマー(a4)からなる群より選ばれる酸安定モノマーとを用い、これらが上述のとおり樹脂(A)の全構造単位に対する好適な含有量になるようにして使用量を調節した後、公知の重合法(例えばラジカル重合法)により製造することができる。

40

樹脂(A)の重量平均分子量は、好ましくは2,500以上であり、より好ましくは3,000以上である。該重量平均分子量の上限は50,000以下が好ましく、30,000以下がさらに好ましい。なお、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。

## 【0196】

<塩基性化合物(以下「塩基性化合物(C)」という場合がある)>

本レジスト組成物は、さらに、塩基性化合物(C)を含有していることが好ましい。「

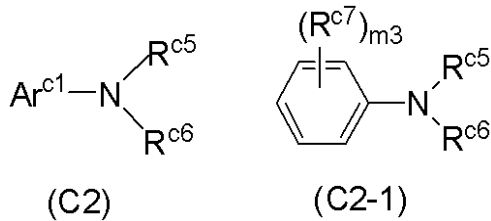
50

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、既に説明した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。

【0197】

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を挙げることができる。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でも使用できる。芳香族アミンは、アニリンのような芳香環にアミノ基が結合したものの、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、以下の式（C2）で表される芳香族アミン、より好ましい塩基性化合物（C）として、以下の式（C2-1）で表されるアニリン類が挙げられる。

10



ここで、 $Ar^{c1}$ は、芳香族炭化水素基を表す。

$R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ は、互いに独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは、炭素数1～6のアルキル基である）、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る）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である）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。

20

$R^{c7}$ は、アルキル基（好ましくは、炭素数1～6のアルキル基である）、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である）又はニトロ基を表し、該アルキル基、アルコキシ基、脂環式炭化水素基及び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、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。

30

$m3$ は0～3の整数を表す。 $m3$ が2以上のとき、複数の $R^{c7}$ は、同一又は異なっているもよい。

【0198】

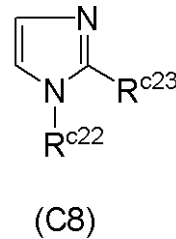
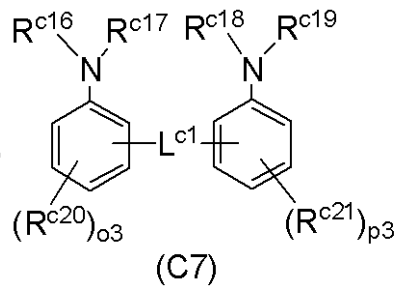
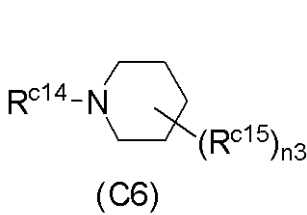
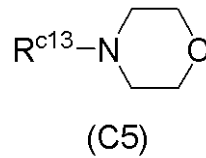
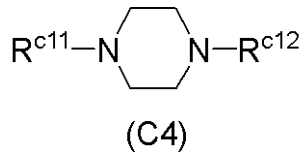
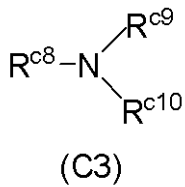
式（C2）で表される芳香族アミンは、例えば、1-ナフチルアミン及び2-ナフチルアミン等が挙げられる。

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。

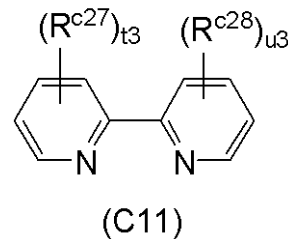
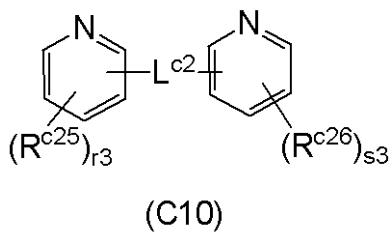
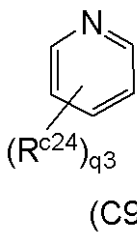
【0199】

また、以下の式（C3）～式（C11）のいずれかで表される化合物（以下、ここでいう化合物を、式番号に応じて、「化合物（C3）」～「化合物（C11）」のように表記する）も用いることができる。

40



10



20

式(C3)~式(C11)中、

$R^{c8}$ 、 $R^{c20}$ 、 $R^{c21}$ 、 $R^{c23}$ 、 $R^{c24}$ 、 $R^{c25}$ 、 $R^{c26}$ 、 $R^{c27}$ 及び $R^{c28}$ は互いに独立に、 $R^{c7}$ 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、互いに同一でも異なってもよく、 $R^{c5}$ 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、互いに独立に0~3の整数を表す。 $o_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c20}$ は同一又は異なってもよく、 $p_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c21}$ は同一又は異なってもよく、 $q_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c24}$ は同一又は異なってもよく、 $r_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c25}$ は同一又は異なってもよく、 $s_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c26}$ は同一又は異なってもよく、 $t_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c27}$ は同一又は異なってもよく、 $u_3$ が2以上であるとき、複数の $R^{c28}$ は同一又は異なってもよい。

30

$R^{c15}$ は、アルキル基(好ましくは、炭素数1~6のアルキル基である)、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である)又はアルカノイル基(好ましくは、炭素数2~6のアルカノイル基である)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 $R^{c15}$ は同一でも異なってもよい。

$L^{c1}$ 及び $L^{c2}$ は、互いに独立に、2価のアルカンジイル基(好ましくは、炭素数1~6のアルカンジイル基である)、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。

40

#### 【0200】

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。

#### 【0201】

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

50

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、トリス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も用いることができる。

10

## 【0202】

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、イミダゾール及び4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

20

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

## 【0203】

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である。

30

## 【0204】

本レジスト組成物に用いる塩基性化合物(C)としては、これらの中でもジイソプロピルアニリンが好ましく、2,6-ジイソプロピルアニリンが特に好ましい。

## 【0205】

<溶剤(以下「溶剤(D)」という場合がある)>

本レジスト組成物は、溶剤(D)を含むことが好ましい。溶剤(D)は、用いる塩(I)の種類及びその量と、樹脂(A)の種類及びその量と、酸発生剤(B)の種類及びその量とに応じ、さらに後述するレジストパターンの製造において、基板上に本レジスト組成物を塗布する際の塗布性が良好となるという点から適宜、最適なものを選ぶことができる。

40

## 【0206】

溶剤(D)の例としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソ

50

ブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類； -ブチロラクトン等の環状エステル類を挙げることができる。溶剤(D)は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0207】

<その他の成分>

本レジスト組成物は、必要に応じて、塩(I)及び樹脂(A)並びに必要に応じて用いられる溶剤(D)、酸発生剤(B)及び塩基性化合物(C)以外の構成成分を含んでもよい。この構成成分を「成分(F)」という場合がある。成分(F)としては、本技術分野で公知の添加剤、例えば、樹脂(A)以外的高分子化合物、増感剤、溶解抑制剤、界面活性剤、安定剤及び染料等である。

10

#### 【0208】

<本レジスト組成物の調製>

本レジスト組成物は、通常、溶剤(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。塩基性化合物(C)を混合することが好ましい。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、用いる塩(I)等の種類や塩(I)等の溶剤(D)に対する溶解度等に応じて適切な温度範囲を選ぶことができる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5~24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

20

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。

#### 【0209】

溶剤(D)の含有量は、本レジスト組成物総質量に対して90質量%以上であると好ましく、より好ましくは92質量%以上であり、さらに好ましくは94質量%以上であり、99.9質量%以下が好ましく、より好ましくは99質量%以下である。このような含有量で溶剤(D)を含む本レジスト組成物は、例えば後述するレジストパターン製造方法において、厚み30~300nm程度の組成物層を形成しやすい。

#### 【0210】

樹脂(A)の含有量は、本レジスト組成物の固形分の総質量に対して、80質量%以上99質量%以下であると好ましい。

30

なお本明細書において「組成物の固形分」とは、後述する溶剤(D)を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。例えば、溶剤(D)の含有量が90質量%である本発明のレジスト組成物において、レジスト組成物の固形分は10質量%に相当する。組成物の固形分及びこれに対する各成分の含有量は、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することができる。

#### 【0211】

塩(I)の含有量は、本レジスト組成物に含まれる樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1質量部以上であり、より好ましくは3質量部以上である。また、樹脂(A)100質量部に対して、塩(I)が好ましくは30質量部以下であり、より好ましくは25質量部以下である。

40

レジスト組成物に酸発生剤(B)を用いる場合、塩(I)と酸発生剤(B)との合計含有量は、本レジスト組成物に含まれる樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1質量部以上であり、より好ましくは3質量部以上である。また、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは40質量部以下であり、より好ましくは35質量部以下である。

#### 【0212】

塩基性化合物(C)を用いる場合、その含有量は、本レジスト組成物の固形分の総質量に対して、0.01~1質量%程度であると好ましい。なお、塩基性化合物(C)の含有量は、塩(I)及び酸発生剤(B)の合計含有量よりも低くしておくことが好ましい。

#### 【0213】

50

なお、成分（F）を本レジスト組成物に用いる場合には、成分（F）の種類に応じて、適切な含有量を調節可能である。

【0214】

このように、塩（I）、樹脂（A）及び溶剤（D）並びに必要に応じて用いられる酸発生剤（B）、塩基性化合物（C）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0.01～0.2μm程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

【0215】

<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) 本レジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
- (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。

10

【0216】

工程（1）における本レジスト組成物の基板上への塗布は、スピンコーター等、半導体の微細加工のレジスト材料塗布用として広く用いられている塗布装置によって行うことができる。このようにして基板上にレジスト組成物からなる塗布膜が形成される。塗布装置の条件（塗布条件）を種々調節することで、塗布膜の膜厚は調整可能であり、適切な予備実験等を行うことにより、所望の膜厚の塗布膜になるように塗布条件を選ぶことができる。本レジスト組成物を塗布する前の基板は、微細加工を実施しようとする種々のものを選ぶことができる。なお、本レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄したり、反射防止膜を形成しておいたりすることもできる。この反射防止膜の形成には、例えば、市販の有機反射防止膜用組成物を用いることができる。

20

【0217】

工程（2）においては、基板上に塗布された本レジスト組成物、すなわち塗布膜を乾燥させて、溶剤（D）を除去する。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）又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、塗布膜から溶剤を蒸発させることにより行われる。乾燥条件は、本レジスト組成物に含まれる溶剤（D）の種類等に応じて選択でき、例えばホットプレートを用いる加熱手段では、該ホットプレートの表面温度を50～200程度の範囲にして行うことが好ましい。また、減圧手段では、適当な減圧機の中に、塗布膜が形成された基板を封入した後、減圧機の内部圧力を1～1.0×10<sup>5</sup>Pa程度にすればよい。塗布膜から溶剤を除去することにより、基板上には組成物層を形成することができる。

30

【0218】

工程（3）は、組成物層を露光する工程であり、好ましくは、露光機を用いて組成物層を露光する工程である。露光には、微細加工を実施しようとする所望のパターンが形成されたマスク（フォトマスク）を介して露光を行う。露光機の露光光源としては、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等、種々のものを用いることができる。また、該露光機は液浸露光機であってもよい。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。

40

マスクを介して露光することにより、該組成物層には露光された部分（露光部）及び露光されていない部分（未露光部）が生じる。露光部の組成物層では該組成物層に含まれる塩（I）及び酸発生剤（B）が露光エネルギーを受けて酸を発生し、さらに発生した酸との作用により、樹脂（A）にある酸不安定基が脱保護反応により親水性を生じるため、露光部の組成物層にある樹脂（A）はアルカリ水溶液に可溶なものとなる。一方、未露光部

50

では露光エネルギーを受けないため、樹脂（A）はアルカリ水溶液に対して不溶又は難溶のままとなる。露光部にある組成物層と未露光部にある組成物層とは、アルカリ水溶液に対する溶解性が著しく相違することとなる。

【0219】

工程（4）においては、露光後の組成物層に加熱処理（いわゆるポストエキスポージャーベーク）を行う。加熱処理は前記工程（2）で示したホットプレートを用いる加熱手段等が好ましい。工程（4）において、ホットプレートを用いる加熱手段を行う場合、該ホットプレートの表面温度は50～200程度が好ましく、70～150程度がより好ましい。当該加熱処理により、上記脱保護反応が促進される。

【0220】

工程（5）は、加熱後の組成物層を現像する工程であり、好ましくは、加熱後の組成物層を現像装置により現像する。現像する工程で、加熱後の組成物層をアルカリ水溶液と接触させると、露光部の組成物層は該アルカリ水溶液に溶解して除去され、未露光部の組成物層は基板上に残るため、基板上にレジストパターンを製造することができる。

前記アルカリ水溶液としては、「アルカリ現像液」と称される本技術分野で公知のものを用いることができる。該アルカリ水溶液としては例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液や（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。

【0221】

現像後、レジストパターンは、好ましくは超純水等でリンス処理を行うことが好ましい。さらに基板及びレジストパターン上に残存している水分を除去することが好ましい。

【0222】

<用途>

本レジスト組成物は、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露光機用のレジスト組成物、さらに液浸露光用のレジスト組成物として好適である。

【実施例】

【0223】

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。

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。

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）

【0224】

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

【0225】

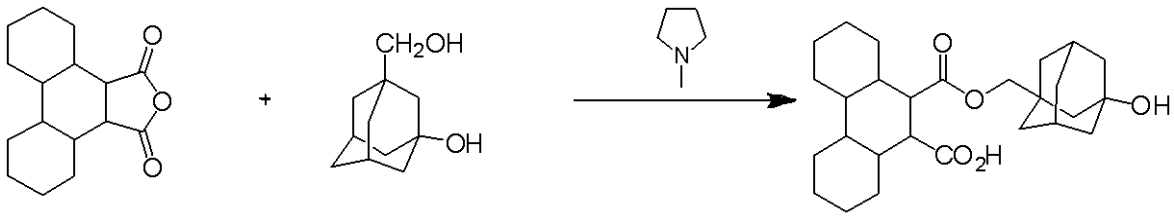
実施例1：式（I4）で表される塩の合成

10

20

30

40



(I4-a)

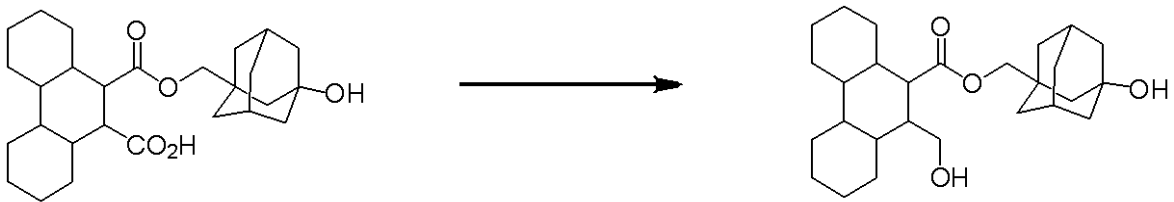
(I4-b)

(I4-c)

式 ( I 4 - a ) で表される化合物 15 . 60 部、式 ( I 4 - b ) で表される化合物 10 . 80 部及びテトラヒドロフラン 100 部を添加し 23 で 3 時間攪拌した。得られた混合溶液に、N - メチルピロリジン 6 . 10 部を滴下し、23 で 6 時間攪拌した。得られた反応マスに、クロロホルム 300 部及びイオン交換水 75 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 3 回行った。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に、n - ヘプタン 250 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、濃縮することにより、式 ( I 4 - c ) で表される化合物 14 . 86 部を得た。

10

【 0 2 2 6 】



(I4-c)

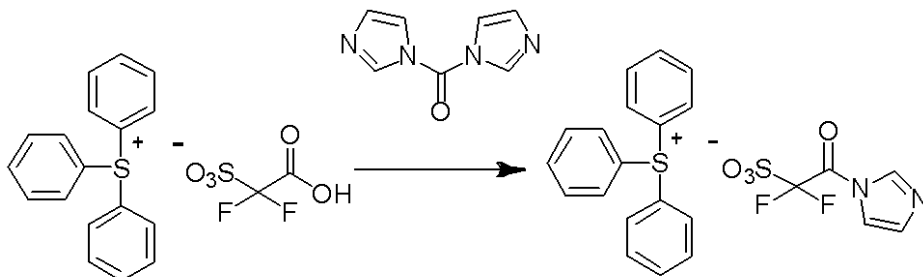
(I4-d)

20

テトラヒドロフラン 10 部を仕込み、0 で 1 時間攪拌した。冷却したテトラヒドロフランに、リチウムアルミニウムヒドライド 0 . 22 部を添加し、次いで、式 ( I 4 - c ) で表される化合物 2 . 54 部をテトラヒドロフラン 25 部に溶解した溶液を、30 分かけて添加した。23 まで昇温し、23 で 6 時間攪拌した。得られた反応液に、酢酸エチル 80 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。その後、これに、イオン交換水 30 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 3 回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式 ( I 4 - d ) で表される化合物 1 . 68 部を得た。

30

【 0 2 2 7 】



(I4-e)

(I4-f)

(I4-g)

40

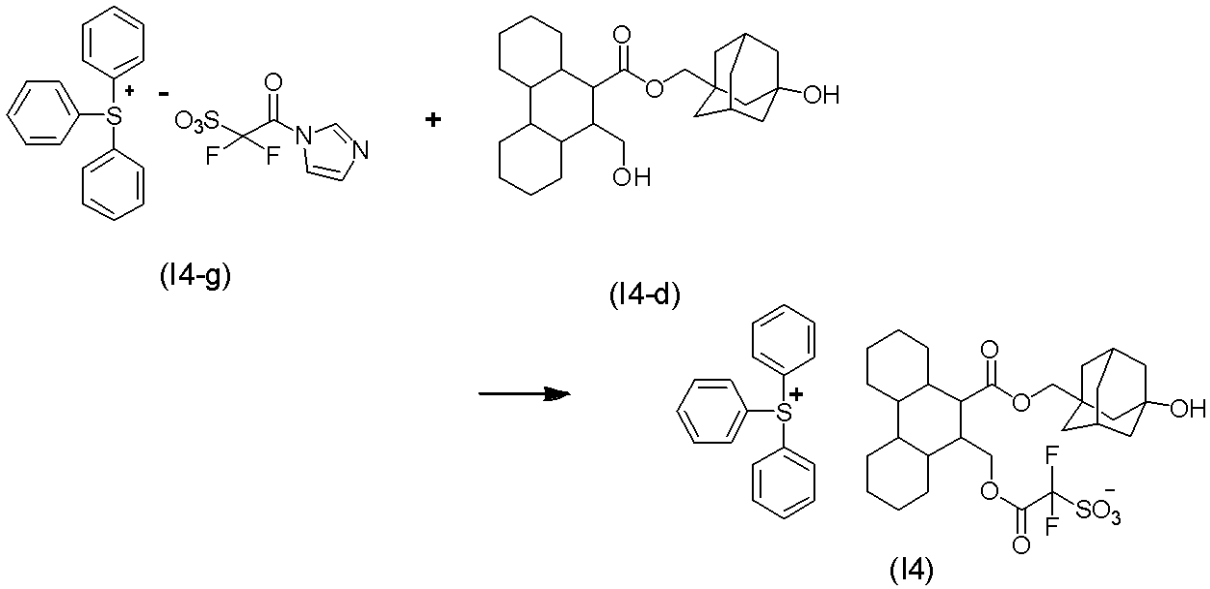
【 0 2 2 8 】

式 ( I 4 - e ) で表される塩を、特開 2008 - 127367 号公報に記載された方法で合成した。

式 ( I 4 - e ) で表される塩 1 . 00 部及びクロロホルム 20 部を仕込み、30 で 30 分間攪拌し、式 ( I 4 - f ) で表される化合物 0 . 36 部を仕込み、60 で 1 時間攪拌することにより、式 ( I 4 - g ) で表される化合物を含む溶液を得た。

50

【 0 2 2 9 】



10

【 0 2 3 0 】

得られた式 ( I 4 - g ) で表される化合物を含む溶液に、式 ( I 4 - d ) で表される化合物 0 . 90 部を仕込み、23 で3時間攪拌した。得られた反応マスに、イオン交換水 10 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を3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 10 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、濃縮した。得られた濃縮物に、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。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式 ( I 4 ) で表される塩 1 . 02 部を得た。

20

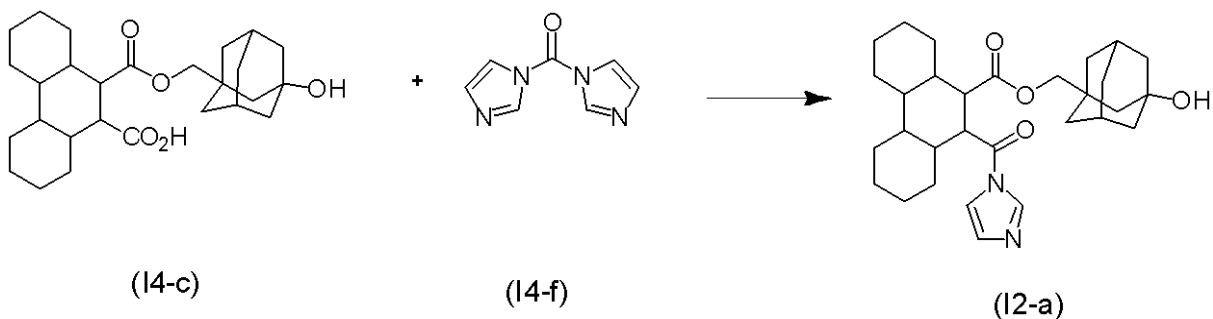
【 0 2 3 1 】

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

MS (ESI (-) Spectrum) :  $M^-$  587.3

【 0 2 3 2 】

実施例 2 : 式 ( I 2 ) で表される塩の合成

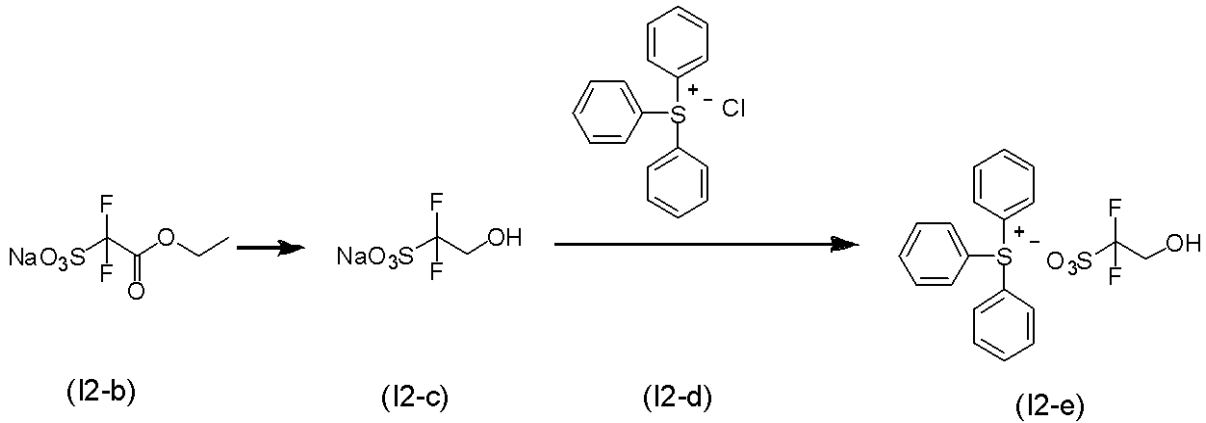


30

40

式 ( I 4 - c ) で表される化合物 4 . 45 部及びクロロホルム 50 部を仕込み、30 で30分間攪拌し、式 ( I 4 - f ) で表される化合物 1 . 95 部を仕込み、60 で1時間攪拌することにより、式 ( I 2 - a ) で表される化合物を含む溶液を得た。

【 0 2 3 3 】



10

リチウムアルミニウムヒドライド 10.4 部、無水テトラヒドロフラン 120 部を仕込み 23 で 30 分間攪拌した。次いで、式 (I2-b) で表される塩 62.2 部を無水 THF 900 部に溶かした溶液を氷冷下で滴下し、23 で 5 時間攪拌した。反応マスに酢酸エチル 50.0 部、6N 塩酸 50.00 部を添加、攪拌し、分液を行った。有機層を濃縮し、カラム (メルク シリカゲル 60 - 200 メッシュ 展開溶媒 : クロロホルム / メタノール = 5 / 1) 分取することにより、式 (I2-c) で表される塩 84.7 部 (純度 60%) を得た。

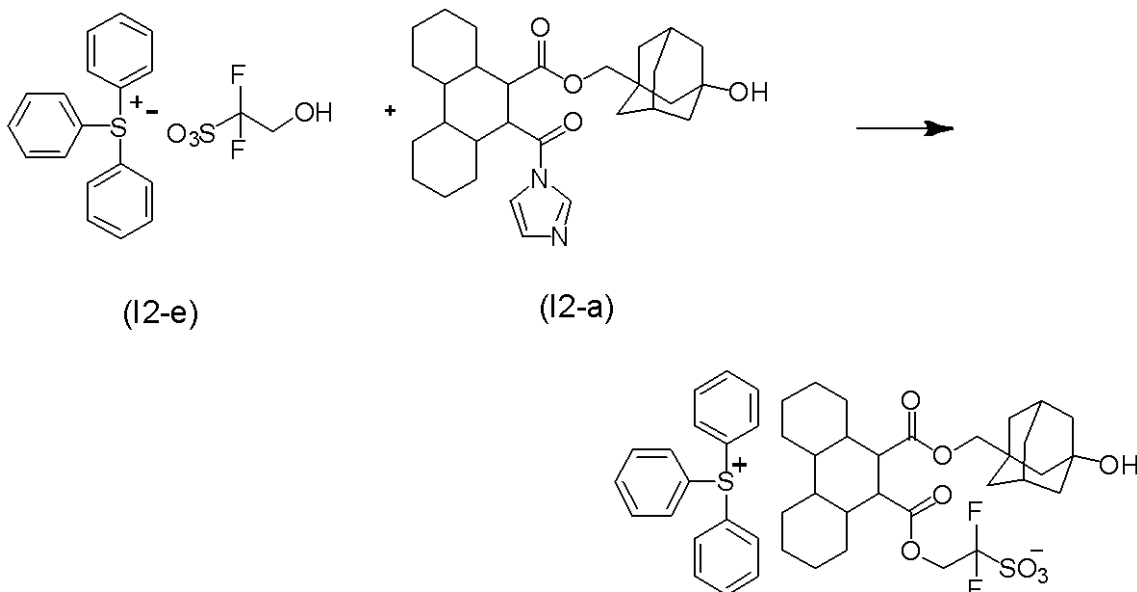
【0234】

得られた式 (I2-c) で表される化合物 6.13 部、式 (I2-d) で表される化合物 5.98 部及びクロロホルム 100 部を仕込み、23 で 3 時間攪拌した。得られた反応マスに、イオン交換水 50 部を添加、分液水洗を行った。この操作を 3 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 100 部を添加して溶解した。これを濃縮し、酢酸エチル 100 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 100 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、得られた濃縮物をカラム (メルク シリカゲル 60 - 200 メッシュ 展開溶媒 : クロロホルム / メタノール = 5 / 1) 分取することにより、式 (I2-e) で表される塩 4.96 部を得た。

20

【0235】

30



40

【0236】

先に得られた式 (I2-a) で表される化合物を含む溶液に、式 (I2-e) で表され

50

る化合物 4.24部を仕込み、23 で3時間攪拌した。得られた反応マスに、イオン交換水15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、tert-ブチルメチルエーテル25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、濃縮した。得られた濃縮物に、tert-ブチルメチルエーテル25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、濃縮することにより、式(I2)で表される塩3.36部を得た。

【0237】

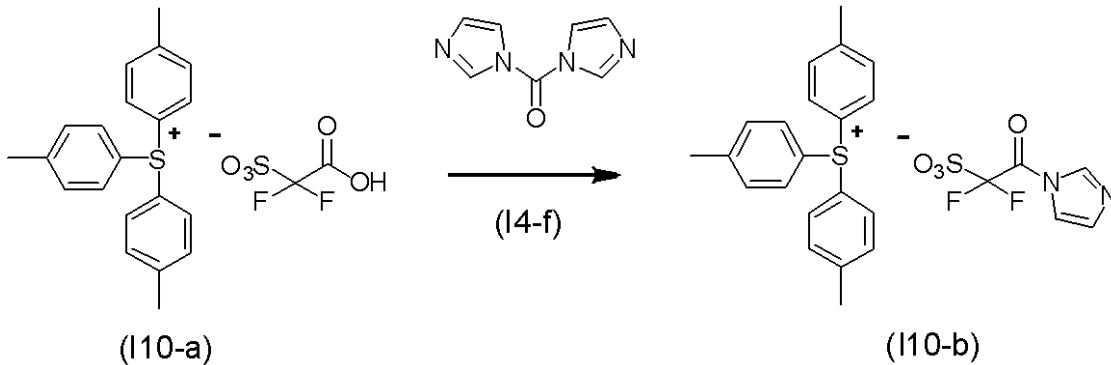
MS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 587.3

10

【0238】

実施例3：式(I10)で表される塩の合成

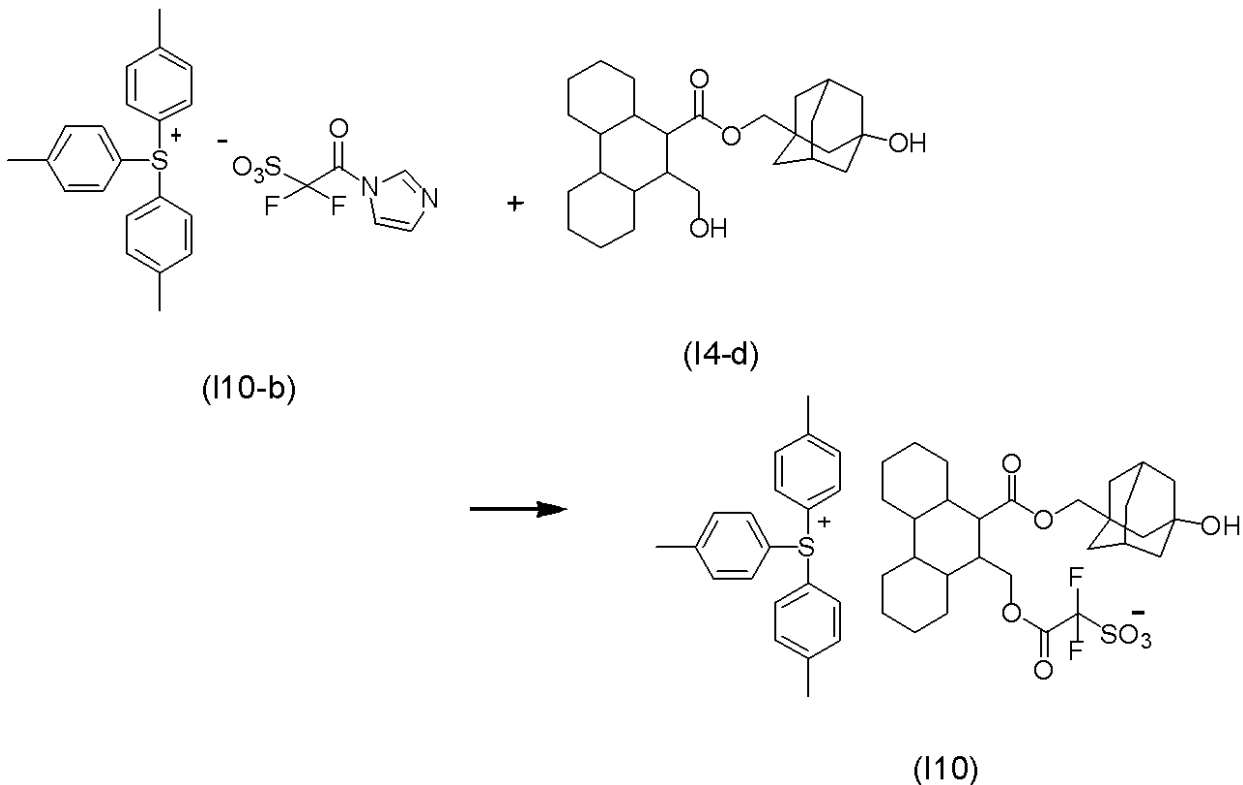


20

【0239】

式(I10-a)で表される塩1.10部及びアセトニトリル6.60部を仕込み、40 で30分間攪拌し、式(I4-f)で表される化合物0.44部を仕込み、50 で1時間攪拌することにより、式(I10-b)で表される化合物を含む溶液を得た。

【0240】



30

40

【0241】

得られた式(I10-b)で表される化合物を含む溶液に、式(I4-d)で表される

50

化合物 0.93 部を仕込み、23 で 1 時間攪拌した。得られた反応マスに、クロロホルム 20 部及びイオン交換水 10 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 0.30 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した後、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 10 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 10 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、濃縮することにより、式 (I 10) で表される塩 1.22 部を得た。

## 【0242】

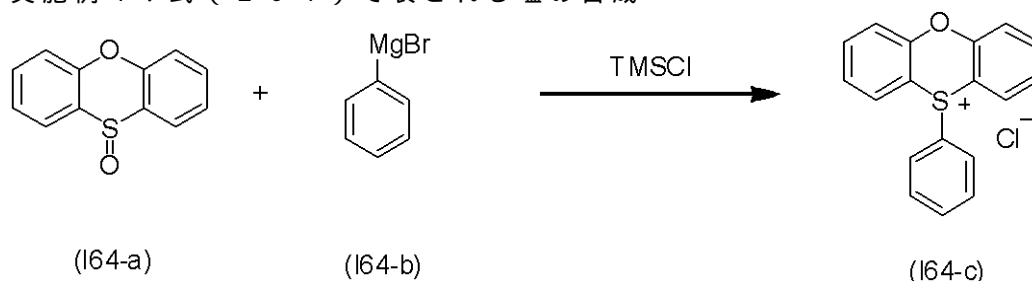
MS (ESI (+) Spectrum) :  $M^+$  305.1

MS (ESI (-) Spectrum) :  $M^-$  587.3

10

## 【0243】

実施例 4 : 式 (I 64) で表される塩の合成



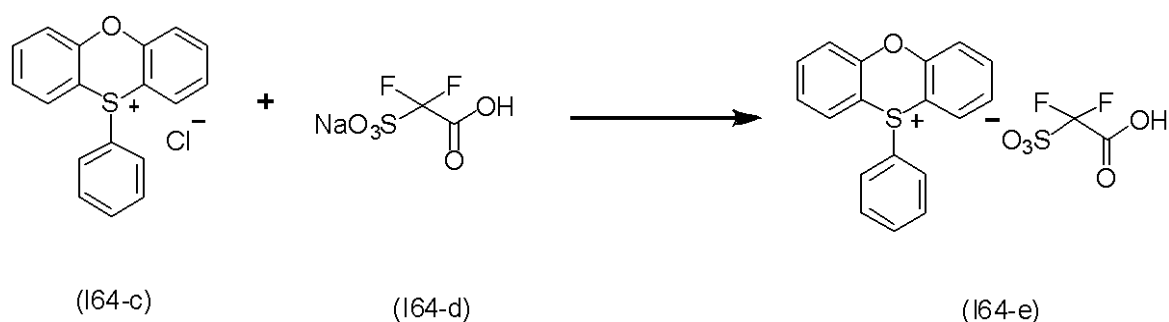
20

## 【0244】

式 (I 64 - a) で表される化合物 50.00 部及びテトラヒドロフラン 250 部を、反応器中に仕込み、30 で 30 分間攪拌した後、トリメチルシリルクロリド 50.23 部を滴下した。得られた混合液を 0 まで冷却した後、式 (I 64 - b) で表される化合物 (純度 32% 東京化成製) 157.20 部を 30 分かけて滴下し、さらに、23 まで昇温した後、同温度で 1 時間攪拌した。得られた反応混合物に、1 N 塩酸 125 部を仕込み、攪拌・静置し、分液することで水層を回収した。回収された水層に、tert-ブチルメチルエーテル 125 部を加えて攪拌・静置し、分液することで水層を回収した。回収された水層に、クロロホルム 125 部を加えて攪拌・静置し、分液することで有機層を回収した。回収された有機層をろ過した後、得られたろ液を濃縮した。濃縮残渣に、アセトニトリル 28.33 部及び tert-ブチルメチルエーテル 354.15 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、析出した結晶をろ過することにより、式 (I 64 - c) で表される化合物 53.00 部を得た。

30

## 【0245】



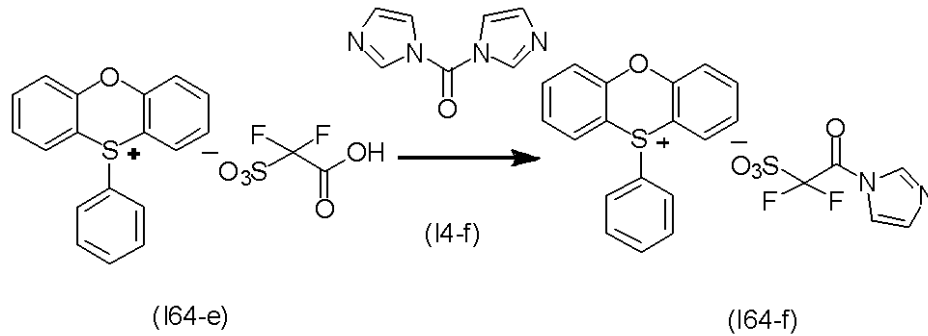
40

まず、式 (I 64 - d) で表される化合物を、特開 2006 - 257078 号公報に記載された方法で合成した。式 (I 64 - d) で表される化合物 13.12 部及びクロロホルム 73.86 部を、反応器中に仕込み、30 で 30 分間攪拌した後、式 (I 64 - c) で表される塩 20.71 部及びイオン交換水 62.27 部を添加した。次いで、35% 塩酸 6.90 部を滴下した後、23 で 12 時間攪拌した。得られた反応混合物に、28% アンモニア水 12.00 部を滴下した後、分液することで有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水 50 部を仕込み、攪拌、静置及び分液といった水洗操作を計 5

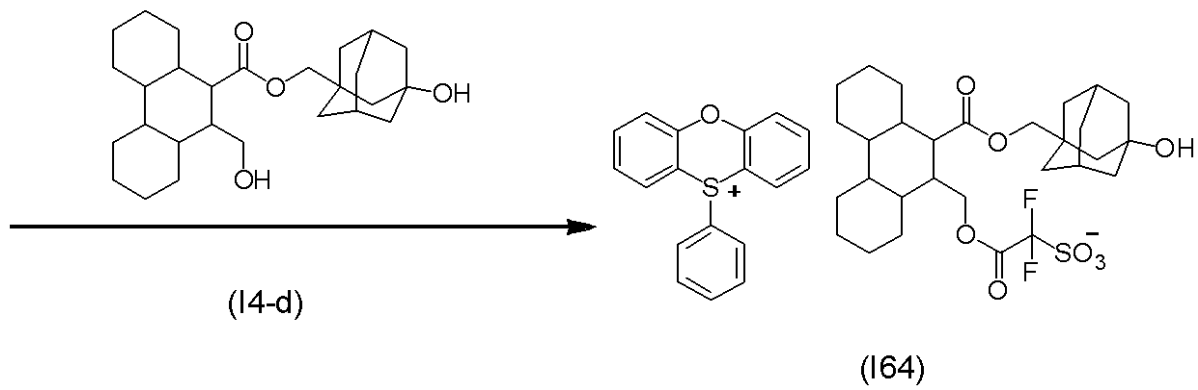
50

回行った。得られた有機層に活性炭 2.00 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 30 部及び tert - ブチルメチルエーテル 150 部を加えて攪拌し、ろ過することにより、式 (I 64 - e) で表される塩 14.28 部を得た。

【0246】



10



20

【0247】

式 (I 64 - e) で表される塩 1.03 部及びアセトニトリル 6.18 部を仕込み、40 で 30 分間攪拌し、式 (I 4 - f) で表される化合物 0.44 部を仕込んだ。これを 50 で 1 時間攪拌することにより、式 (I 64 - f) で表される化合物を含む溶液を得た。得られた式 (I 64 - f) で表される化合物を含む溶液に、式 (I 4 - d) で表される化合物 0.93 部を仕込み、50 で 3 時間攪拌した。得られた反応マスに、クロロホルム 20 部及びイオン交換水 10 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 0.30 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した後、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 10 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 10 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、濃縮することにより、式 (I 64) で表される化合物 0.78 部を得た。

30

【0248】

MS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 277.1

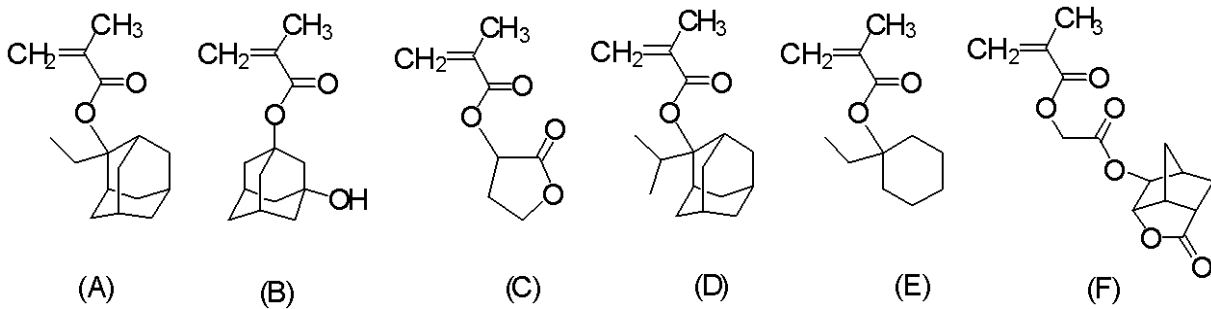
MS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 587.3

40

【0249】

合成例 1 (樹脂 (A) の合成)

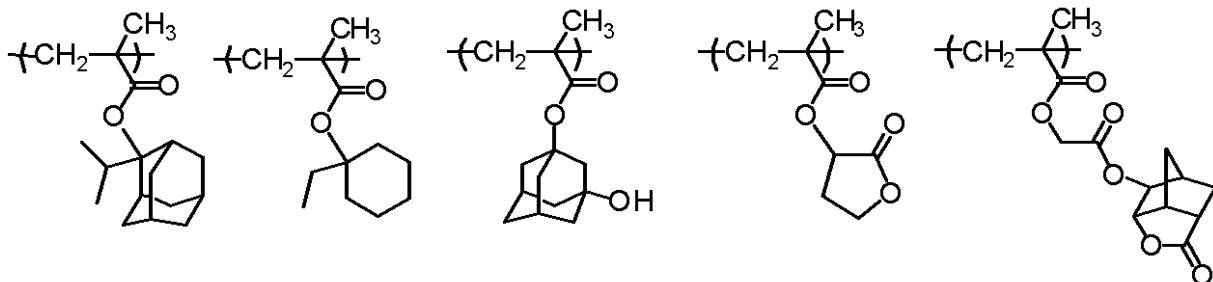
樹脂の合成において使用した化合物 (モノマー) を下記に示す。以下、これらのモノマーを「モノマー (A)」~「モノマー (F)」という。



【0250】

〔樹脂A1の合成〕

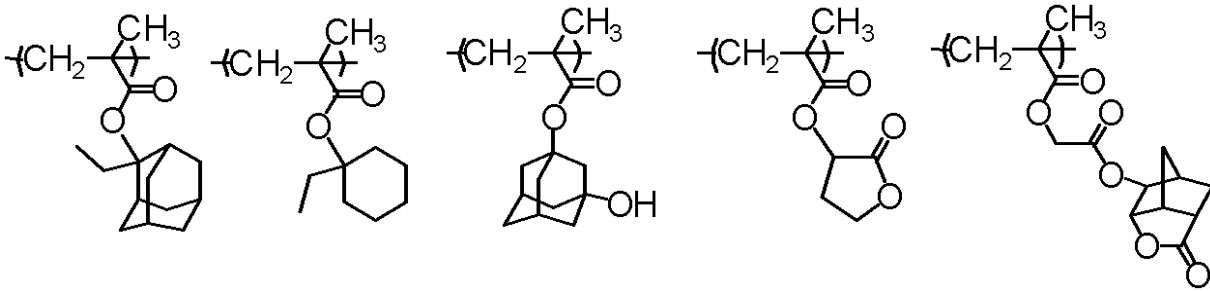
モノマー(D)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)を、そのモル比〔モノマー(D)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(F)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%となるように添加し、これを73で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大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、ジオキサランに溶解させ、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 $8.1 \times 10^3$ である共重合体を収率65%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(C)及びモノマーに各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。



【0251】

〔樹脂A2の合成〕

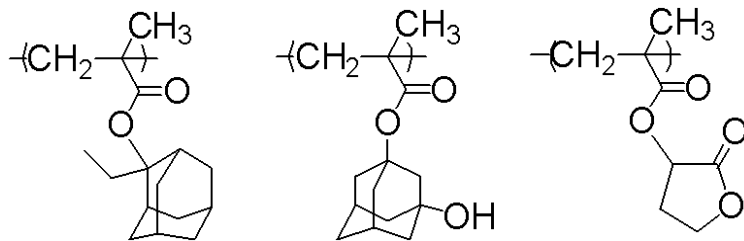
モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(F)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%との割合で添加し、これを73で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(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・回収した。得られた樹脂を、再度、ジオキサランに溶解させ、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 $7.8 \times 10^3$ である共重合体を収率68%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)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A2とする。



## 【0252】

〔樹脂A3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・回収した。得られた樹脂を、再度、ジオキサランに溶解させ、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 $9.2 \times 10^3$ である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(B)及びモノマー(C)に各々由来する、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂A3とする。



## 【0253】

実施例5~12及び比較例1

&lt;レジスト組成物の調製&gt;

合成例1で得られた樹脂A1、樹脂A2又は樹脂A3と、以下に示す酸発生剤と、以下に示すクエンチャーとを表3に示す質量部で、以下に示す溶剤と混合し、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て、レジスト組成物を調製した。

## 【0254】

【表3】

	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	PB/PEB
実施例5	A2=10部	I4=1.10部	C1=0.07部	105℃/105℃
実施例6	A1=10部	I4=1.10部	C1=0.07部	95℃/95℃
実施例7	A2=10部	I2=1.10部	C1=0.07部	105℃/105℃
実施例8	A2=10部	I4/B2=0.6/0.5部	C1=0.07部	105℃/105℃
実施例9	A3=10部	I4=1.10部	C1=0.07部	105℃/105℃
実施例10	A2=10部	I10=1.10部	C1=0.07部	105℃/105℃
実施例11	A2=10部	I64=1.10部	C1=0.07部	105℃/105℃
実施例12	A2=10部	I10/I64=0.80/0.30部	C1=0.07部	105℃/105℃
比較例1	A3=10部	B1=1.10部	C1=0.07部	105℃/105℃

## 【0255】

<樹脂>

樹脂 A 1 ~ A 3

<酸発生剤>

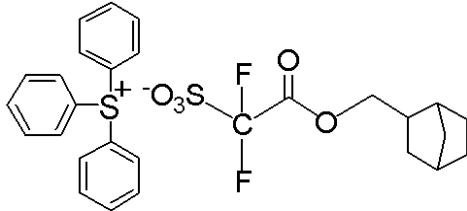
酸発生剤 I 4 : 式 ( I 4 ) で表される塩

酸発生剤 I 2 : 式 ( I 2 ) で表される塩

酸発生剤 I 1 0 : 式 ( I 1 0 ) で表される塩

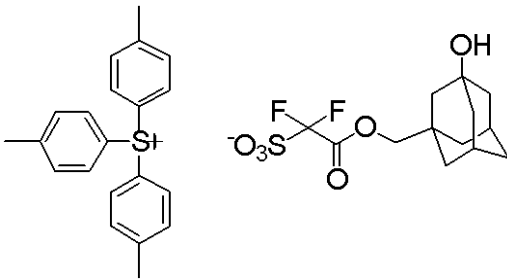
酸発生剤 I 6 4 : 式 ( I 6 4 ) で表される塩

酸発生剤 B 1 : 特開 2 0 0 7 - 1 4 5 8 2 4 号の酸発生剤の合成例 3 に従って合成



10

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



20

## 【0256】

<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

- ブチロラクトン 3 . 5 部

30

## 【0257】

<レジストパターンの製造>

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

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 3 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。こうしてレジスト組成物膜を形成したウェハに、液浸露光用 A r F エキシマステッパー [ X T : 1 9 0 0 G i ; A S M L 社製、 N A = 1 . 3 5 、 3 / 4 A n n u l a r X - Y 偏光 ] 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。尚、液浸媒体としては超純水を使用した。

40

露光後、ホットプレート上にて、表 3 の「 P E B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間ポストエキスポージャーバーク ( P E B ) を行い、さらに 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で 6 0 秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

## 【0258】

各レジスト膜において、5 0 n m 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。

50

## 【 0 2 5 9 】

<ラインエッジラフネス評価 ( L E R ) >

リソグラフィプロセス後のレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの側壁の凹凸の触れ幅が、

4 n m以下であるものを

4 n mを超え、4 . 5 n m以下であるものを、

4 . 5 n mを超えるものを×とした。

以上のようにして求められた解像度評価及びラインエッジラフネス評価 ( L E R ) の結果を表 4 に示す。

## 【 0 2 6 0 】

10

## 【表 4】

	L E R
実施例 5	◎ (3.63)
実施例 6	◎ (3.72)
実施例 7	◎ (3.68)
実施例 8	◎ (3.58)
実施例 9	○ (4.34)
実施例 1 0	◎ (3.48)
実施例 1 1	◎ (3.56)
実施例 1 2	◎ (3.39)
比較例 1	× (5.38)

20

## 【 0 2 6 1 】

式 ( I ) で表される塩を含有する本レジスト組成物は、そのラインエッジラフネス ( L E R ) が「 ◎ 」又は「 ○ 」の結果であり、ラインエッジラフネス ( L E R ) が良好なレジストパターンを製造できた。一方、塩 ( I ) を含まない比較例 1 のレジスト組成物は、ラインエッジラフネス ( L E R ) が不良 ( × ) であった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 2 6 2 】

30

本発明の式 ( I ) で表される塩及び該式 ( I ) で表される塩を含む本レジスト組成物は、半導体の微細加工に利用できる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF38P AF70P AH17 AH19 AJ14X AJ65X AJ69X AN38P  
AN39P AN45P AN54P AN65P BA02P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15  
FA03  
4H006 AA01 AA03 AB76 AB78