

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6024496号
(P6024496)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(51) Int.Cl. F I
G03F 7/004 (2006.01) G O 3 F 7/004 5 O 3 A
G03F 7/039 (2006.01) G O 3 F 7/039 6 O 1
C08F 220/38 (2006.01) C O 8 F 220/38

請求項の数 8 (全 67 頁)

(21) 出願番号	特願2013-20153 (P2013-20153)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成25年2月5日(2013.2.5)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(65) 公開番号	特開2013-178508 (P2013-178508A)	(74) 代理人	100151909 弁理士 坂元 徹
(43) 公開日	平成25年9月9日(2013.9.9)	(72) 発明者	杉原 昌子 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
審査請求日	平成28年1月5日(2016.1.5)	(72) 発明者	釜淵 明 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
(31) 優先権主張番号	特願2012-23734 (P2012-23734)		
(32) 優先日	平成24年2月7日(2012.2.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

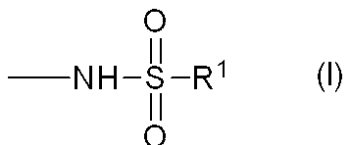
【請求項1】

式(I)で表される基を有する構造単位と式(II)で表される基を有する構造単位とを含む樹脂(E)と、

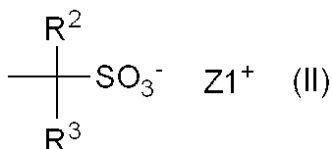
酸に不安定な基を有し、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が増大する樹脂(A)と、

酸発生剤(B)とを含有し、

前記樹脂(E)の含有量は、前記樹脂(A)100質量部あたり、5質量部以上、30質量%以下であるレジスト組成物。



[式(I)中、R¹は、フッ素原子を含む炭素数1～6のアルキル基を表す。]



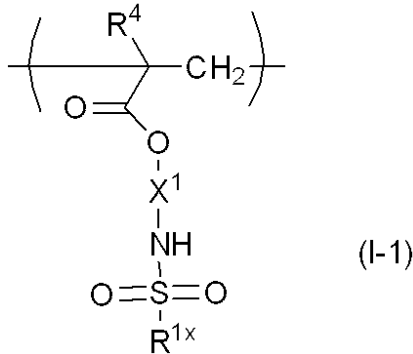
[式(II)中、R²及びR³は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフ

ルオロアルキル基を表す。

Z¹⁺ は、有機カチオンを表す。]

【請求項 2】

式 (I) で表される基を有する構造単位は、式 (I - 1) で表される構造単位である請求項 1 記載のレジスト組成物。



10

[式 (I - 1) 中、

R^{1x} は、フッ素原子を含む炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

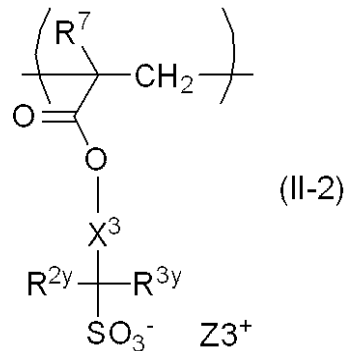
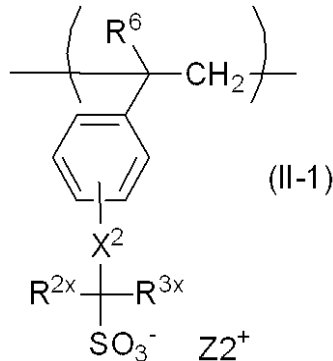
R⁴ は、水素原子又はメチル基を表す。

X¹ は、2 価の炭素数 1 ~ 10 の飽和炭化水素基を表す。]

【請求項 3】

20

式 (II) で表される基を有する構造単位は、式 (II - 1) で表される構造単位、又は式 (II - 2) で表される構造単位である請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物。



30

[式 (II - 1) 及び式 (II - 2) 中、

R^{2x}、R^{3x}、R^{2y} 及び R^{3y} 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。

R⁶ 及び R⁷ は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。

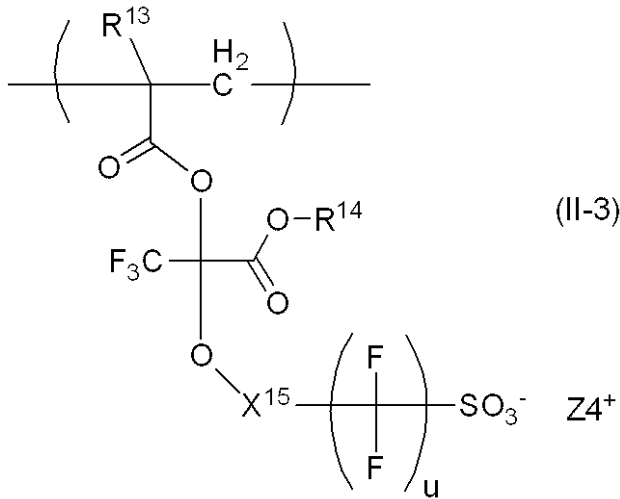
X² 及び X³ は、互いに独立に、2 価の連結基を表す。

Z²⁺ 及び Z³⁺ は、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンを表す。]

【請求項 4】

40

式 (II) で表される基を有する構造単位は、式 (II - 3) で表される構造単位である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。



10

[式中、 R^{13} は、水素原子又はメチル基を表す。

u は、1又は2を表す。

R^{14} は、炭素数1～12の飽和炭化水素基を表す。

X^{15} は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

Z_4^+ は、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンを表す。]

【請求項5】

20

さらにクエンチャーを含有する請求項1～4のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項6】

(1) 請求項1～5のいずれか1項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光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、

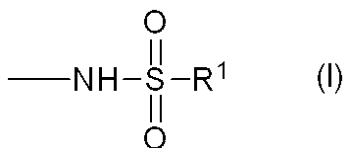
(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

【請求項7】

式(I)

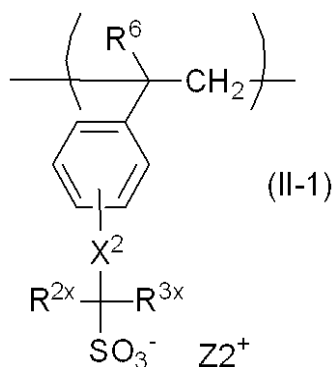
30



[式中、 R^1 は、フッ素原子を含む炭素数1～6のアルキル基を表す。]

で表される基を有する構造単位と、

式(II-1)



40

[式中、

R^{2x} 及び R^{3x} 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。

50

R⁶ は、水素原子又はメチル基を表す。

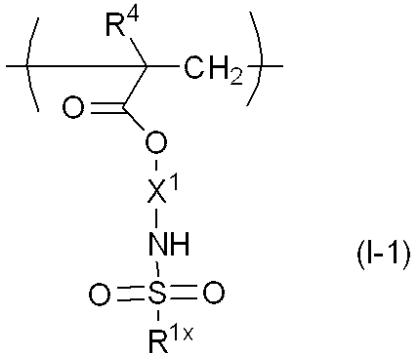
X² は、2 価の連結基を表す。

Z²⁺ は、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンを表す。]

で表される構造単位とを含む樹脂。

【請求項 8】

式 (I) で表される基を有する構造単位は、式 (I - 1) で表される構造単位である請求項 7 記載の樹脂。



10

[式 (I - 1) 中、

R^{1x} は、フッ素原子を含む炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

R⁴ は、水素原子又はメチル基を表す。

X¹ は、2 価の炭素数 1 ~ 10 の飽和炭化水素基を表す。]

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

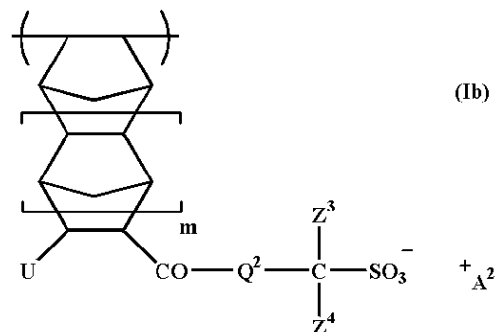
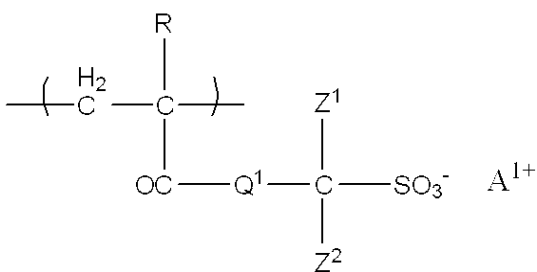
本発明は、樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体の微細加工技術として、レジスト組成物を用いた光リソグラフィ技術が検討されている。特許文献 1 には、光リソグラフィに適用できるレジスト組成物として、下記式 (I a) または下記式 (I b) で示される構造単位を有する樹脂を含有するレジスト組成物が記載されている。

30



40

(式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基を示し、Q¹ および Q² は 2 価の連結基を表す。Z¹、Z²、Z³ および Z⁴ は、互いに独立にフッ素原子または炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基を示す。A¹⁺ および A²⁺ は、互いに独立に、有機対イオンを表す。U は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、あるいは、酸素原子または窒素原子を含む 1 価の極性基を示し、m は 0 ~ 2 の整数を表す。)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007 - 197718 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、解像度に優れたレジストパターンを容易に得ることができるレジスト組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

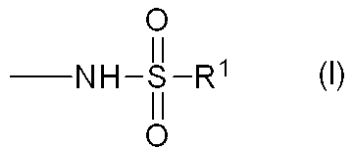
本発明は、以下の発明を含む。

[1] 式(I)で表される基を有する構造単位と式(II)で表される基を有する構造単位とを含む樹脂(E)と、

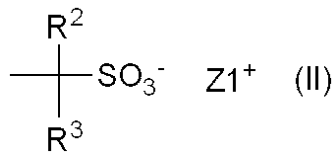
酸に不安定な基を有し、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂(A)と、

酸発生剤(B)とを含有し、

前記樹脂(E)の含有量は、前記樹脂(A)100質量部あたり、5質量部以上、30質量%以下であるレジスト組成物。



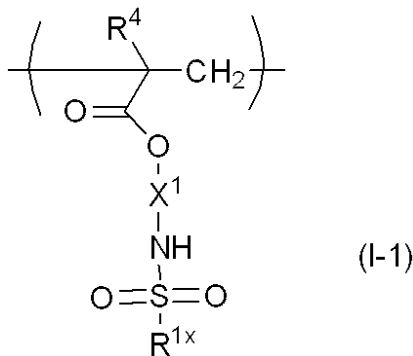
[式(I)中、R¹は、フッ素原子を含む炭素数1~6のアルキル基を表す。]



[式(II)中、R²及びR³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。

Z¹⁺は、有機カチオンを表す。]

[2] 式(I)で表される基を有する構造単位は、式(I-1)で表される構造単位である[1]記載のレジスト組成物。



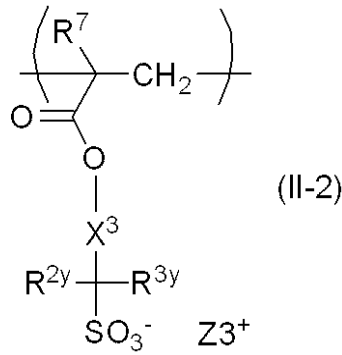
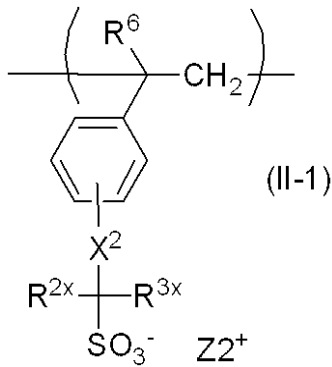
[式(I-1)中、

R^{1x}は、フッ素原子を含む炭素数1~6のアルキル基を表す。

R⁴は、水素原子又はメチル基を表す。

X¹は、2価の炭素数1~10の飽和炭化水素基を表す。]

[3] 式(II)で表される基を有する構造単位は、式(II-1)で表される構造単位、又は式(II-2)で表される構造単位である[1]又は[2]記載のレジスト組成物。



10

[式 (II - 1) 及び式 (II - 2) 中、

R^{2x} 、 R^{3x} 、 R^{2y} 及び R^{3y} 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。

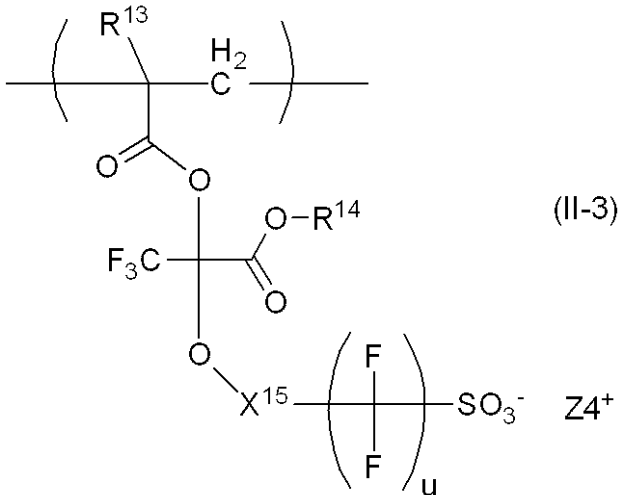
R^6 及び R^7 は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。

X^2 及び X^3 は、互いに独立に、2 価の連結基を表す。

Z^{2+} 及び Z^{3+} は、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンを表す。
。]

[4] 式 (II) で表される基を有する構造単位は、式 (II - 3) で表される構造単位である [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

20



30

[式中、 R^{13} は、水素原子又はメチル基を表す。

u は、1 又は 2 を表す。

R^{14} は、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基を表す。

X^{15} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

Z^{4+} は、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンを表す。]

[5] さらにクエンチャーを含有する [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

40

[6] (1) [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

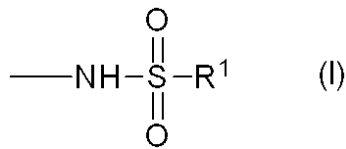
(3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び、

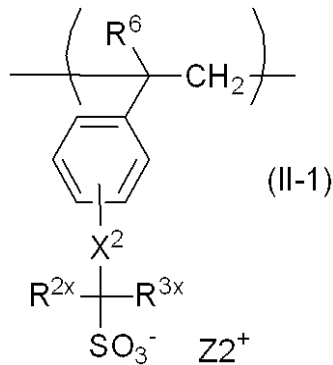
(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

[7] 式 (I)



[式中、 R^1 は、フッ素原子を含む炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。]
 で表される基を有する構造単位と、
 式 (II-1)



10

[式中、

R^{2x} 及び R^{3x} 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。

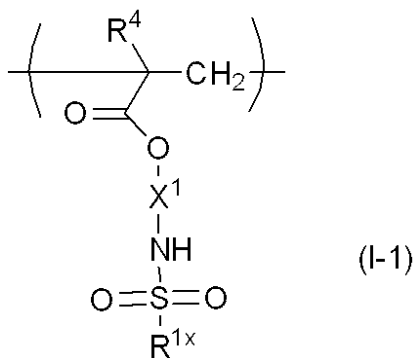
20

R^6 は、水素原子又はメチル基を表す。

X^2 は、2 価の連結基を表す。

Z^{2+} は、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンを表す。]
 で表される構造単位とを含む樹脂。

[8] 式 (I) で表される基を有する構造単位は、式 (I-1) で表される構造単位である [7] 記載の樹脂。



30

[式 (I-1) 中、

R^{1x} は、フッ素原子を含む炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

R^4 は、水素原子又はメチル基を表す。

X^1 は、2 価の炭素数 1 ~ 10 の飽和炭化水素基を表す。]

40

【発明の効果】

【0006】

本発明のレジスト組成物によれば、高解像度なレジストパターンを容易に製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」又は「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも 1 種を意味する。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」並びに「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。

50

【 0 0 0 8 】

本明細書では、特に断りのない限り、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化学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、*は結合をを表す。以下の置換基の例示において、「C」に付して記載した数値は、各々の基の炭素数を示すものである。

【 0 0 0 9 】

本明細書において、「炭化水素基」とは、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの組み合わせを包含する。該脂肪族炭化水素基は、鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基及びこれらの組み合わせた脂肪族炭化水素基を含む。

10

【 0 0 1 0 】

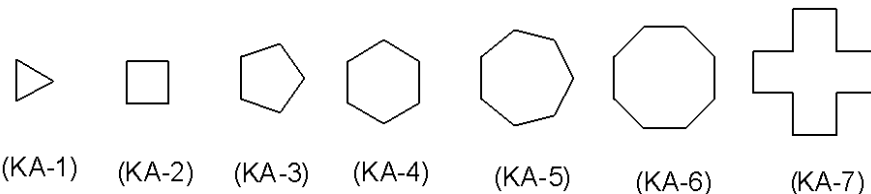
鎖式の脂肪族炭化水素基（以下「鎖式炭化水素基」という場合がある。）のうち1価のものは、例えばアルキル基であり、アルキル基としては、メチル基（ C_1 ）、エチル基（ C_2 ）、プロピル基（ C_3 ）、ブチル基（ C_4 ）、ペンチル基（ C_5 ）、ヘキシル基（ C_6 ）、ヘプチル基（ C_7 ）、オクチル基（ C_8 ）、デシル基（ C_{10} ）、ドデシル基（ C_{12} ）、ヘキサデシル基（ C_{14} ）、ペンタデシル基（ C_{15} ）、ヘキシルデシル基（ C_{16} ）、ヘプタデシル基（ C_{17} ）及びオクタデシル基（ C_{18} ）等が挙げられ、これらは直鎖でも分岐していてもよい。この鎖式炭化水素基は特に限定しない限り、鎖式不飽和炭化水素基でもよいが、鎖式飽和炭化水素基、すなわちアルキル基が好ましい。2価の鎖式炭化水素基としては、例えば、ここに示した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。

20

【 0 0 1 1 】

脂環式の脂肪族炭化水素基（以下「脂環式炭化水素基」という場合がある。）のうち1価のものは、脂環式炭化水素から水素原子1個を取り去った基である。該脂環式炭化水素基は、脂環式不飽和炭化水素基でもよいが、本明細書においては脂環式飽和炭化水素基が好ましい。また、脂環式炭化水素基は単環式でも、多環式でもよい。単環式の脂環式炭化水素は典型的にはシクロアルカンであり、例えば、式（KA-1）で表されるシクロプロパン（ C_3 ）、式（KA-2）で表されるシクロブタン（ C_4 ）、式（KA-3）で表されるシクロペンタン（ C_5 ）、式（KA-4）で表されるシクロヘキサン（ C_6 ）、式（KA-5）で表されるシクロヘプタン（ C_7 ）、式（KA-6）で表されるシクロオクタン（ C_8 ）、及び、式（KA-7）で表されるシクロドデカン（ C_{12} ）等が挙げられる。

30

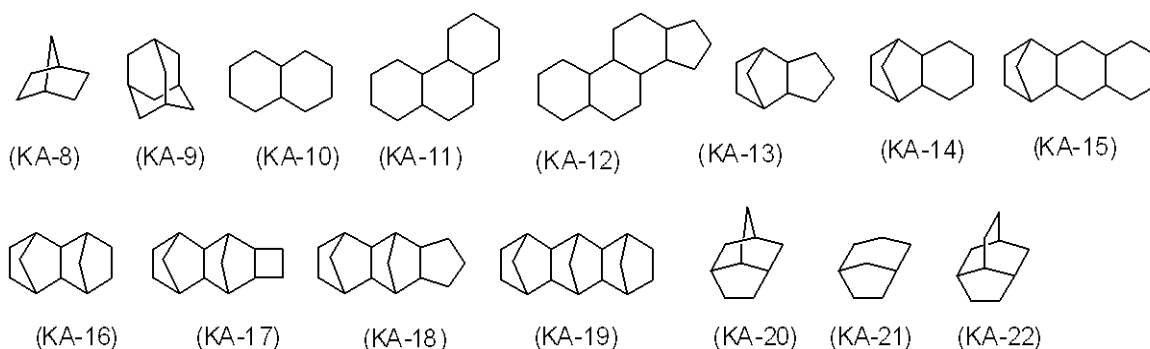


【 0 0 1 2 】

多環式の脂環式炭化水素は例えば、式（KA-8）で示されるビスシクロ〔2・2・1〕ヘプタン（以下「ノルボルナン」という場合がある。）（ C_7 ）、式（KA-9）で示されるアダマンタン（ C_{10} ）、式（KA-10）で示される脂環式炭化水素（ C_{10} ）、式（KA-11）で示される脂環式炭化水素（ C_{14} ）、式（KA-12）で示される脂環式炭化水素（ C_{17} ）、式（KA-13）で示される脂環式炭化水素（ C_{10} ）、式（KA-14）で示される脂環式炭化水素（ C_{11} ）、式（KA-15）で示される脂環式炭化水素（ C_{15} ）、式（KA-16）で示される脂環式炭化水素（ C_{12} ）、式（KA-17）で示される脂環式炭化水素（ C_{14} ）、式（KA-18）で示される脂環式炭化水素（ C_{15} ）、式（KA-19）で示される脂環式炭化水素（ C_{17} ）、式（KA-20）で示される脂環式炭化水素（ C_9 ）、式（KA-21）で示される脂環式炭化水素（ C_8 ）及び、式（KA-22）で示される脂環式炭化水素（ C_{10} ）等が挙げられる。

40

50



2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、式 (K A - 1) ~ 式 (K A - 2 2) 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。

10

【 0 0 1 3 】

本明細書において、1 価の芳香族炭化水素基は、例えば、アリール基であり、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) 等が挙げられる。2 価の芳香族炭化水素基としては、1 価の芳香族炭化水素基から、さらに 1 個の水素原子を取り去ったアリーレン基が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

脂肪族炭化水素基は置換基を有することがある。該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、アリール基、アラルキル基及びアリーロキシ基をが挙げられる。

20

【 0 0 1 5 】

ハロゲン原子は特に限定のない限り、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子である。

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) 等が挙げられ、該アルコキシ基は直鎖でも分岐していてもよい。

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) 等のアルキル基とカルボニル基とが結合したものの、ベンゾイル基 (C ₇) 等のように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。該アシル基のうち、アルキル基とカルボニル基とが結合したものの該アルキル基は直鎖でも分岐でもよい。

30

アリーロキシ基は、上記アリール基と酸素原子とが結合したものが挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、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) 等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

芳香族炭化水素基は置換基を有することがある。該置換基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、アルキル基及びアリーロキシ基を挙げられる。

40

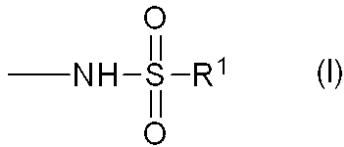
【 0 0 1 7 】

本発明のレジスト組成物は、

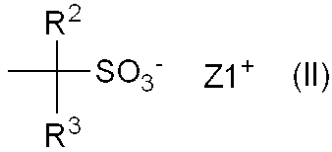
式 (I) で表される基を有する構造単位と式 (I I) で表される基を有する構造単位とを含む樹脂 (E) と、

酸に不安定な基を有し、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が増大する樹脂 (A) と、

酸発生剤 (B) とを含有する。



[式中、 R^1 はフッ素原子を含む炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。]



[式 (II) 中、 R^2 及び R^3 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。

$\text{Z}1^+$ は、有機カチオンを表す。]

本発明のレジスト組成物において、樹脂 (E) の含有量は、樹脂 (A) 100 質量部あたり 5 質量部以上、30 質量% 以下である。

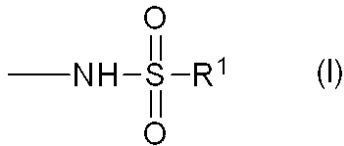
本発明のレジスト組成物は、樹脂 (E) と樹脂 (A) とを含有し、更に樹脂 (E) の含有量が上記範囲内にあるので、解像度が高いレジストパターンを容易に製造することができる。

以下、本発明のレジスト組成物に含まれる各成分について説明する。

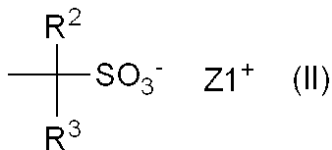
【0018】

<樹脂 (E)>

樹脂 (E) は、式 (I) で表される基を有する構造単位と式 (II) で表される基を有する構造単位とを含む。



[式 (I) 中、 R^1 はフッ素原子を含む炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。]



[式 (II) 中、 R^2 及び R^3 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。

$\text{Z}1^+$ は、有機カチオンを表す。]

【0019】

R^1 により表わされる、フッ素原子を含む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、パー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、3 - (トリフルオロメチル) - 2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチル基、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、パー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

10

20

30

40

50

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。

【0020】

R¹ は、好ましくはフッ素原子を含む炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくは、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基又はパーフルオロプロピル基であり、さらに好ましくは、トリフルオロメチル基である。

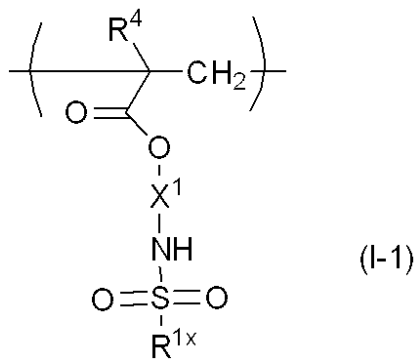
【0021】

式(I)で表される基を有する構造単位としては、例えば、式(I)で表される基と重合性基とを有する化合物に由来する構造単位が挙げられる。

重合性基としては、炭素炭素二重結合を有する基が挙げられ、好ましくはエチレン性二重結合を有する基であり、より好ましくは(メタ)アクリル基である。

【0022】

式(I)で表される基を有する構造単位としては、式(I-1)で表される構造単位が好ましい。



[式(I-1)中、

R^{1x} は、フッ素原子を含む炭素数1～6のアルキル基を表す。

R⁴ は、水素原子又はメチル基を表す。

X¹ は、炭素数1～10の2価の飽和炭化水素基を表す。]

【0023】

R^{1x} により表わされるフッ素原子を含むアルキル基としては、上述のR¹により表わされる基として例示したものが挙げられる。

【0024】

R^{1x} は、好ましくはフッ素原子を含む炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくは、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基及びパーフルオロプロピル基であり、さらに好ましくは、トリフルオロメチル基である。

【0025】

X¹ により表わされる2価の飽和炭化水素基としては、炭素数1～10のアルカンジイル基及び炭素数3～10の2価の脂環式炭化水素基が挙げられる。

【0026】

X¹ としては、エチレン基、プロパン-1, 3-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-ジイル基等の炭素数2～5のアルカンジイル基；ノルボルナン-1, 4-ジイル基、ノルボルナン-2, 5-ジイル基、アダマンタン-1, 3-ジイル基、アダマンタン-2, 6-ジイル基等のアダマンタン環またはノボルナン環を有する基が好ましく、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基及び2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基等の炭素数2～4のアルカンジイル基がより好ましい。

【0027】

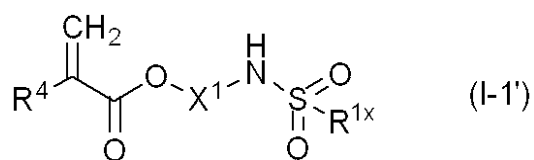
式(I-1)で表される構造単位は、式(I-1')で表される化合物から導かれる。

10

20

30

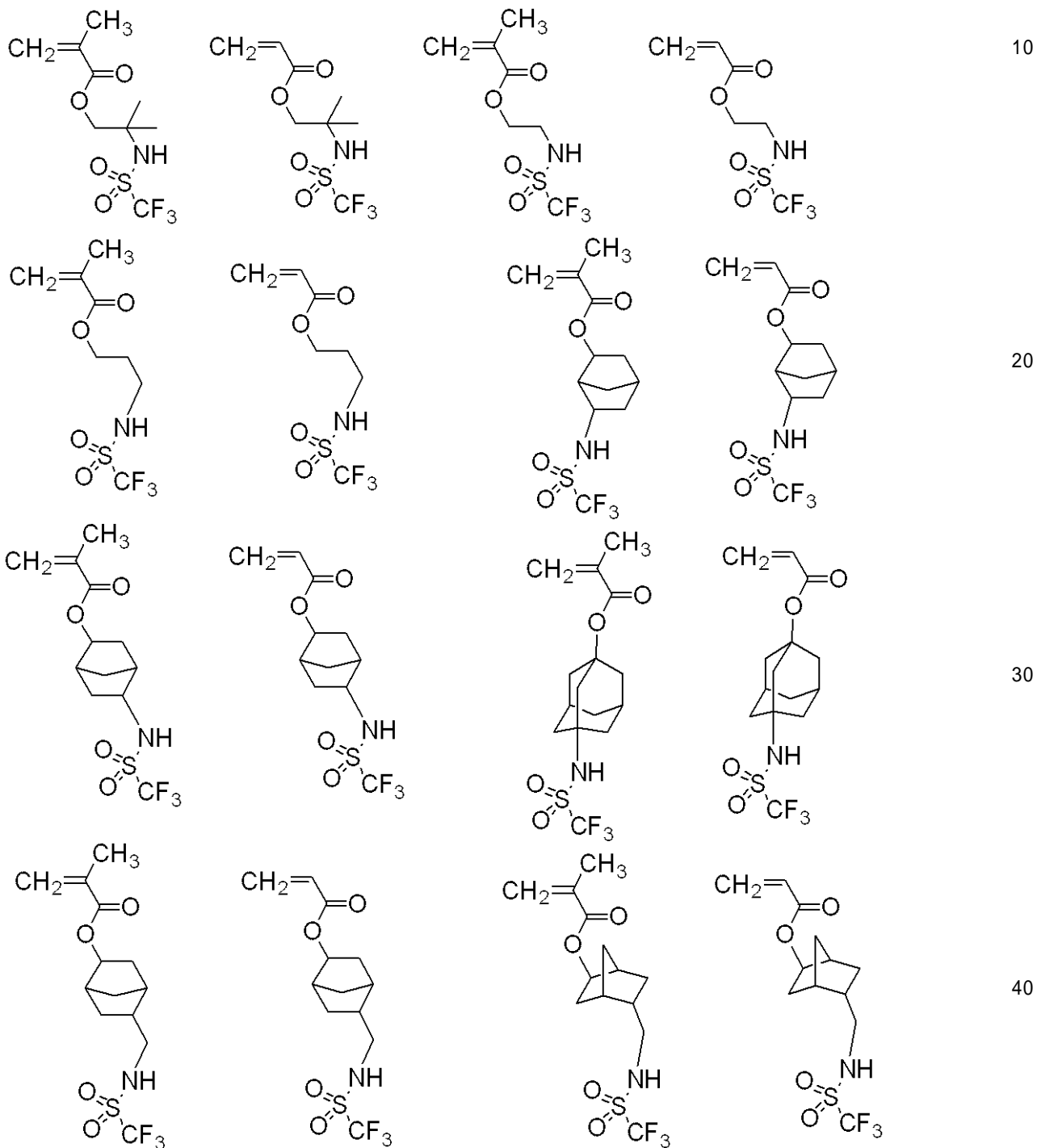
40



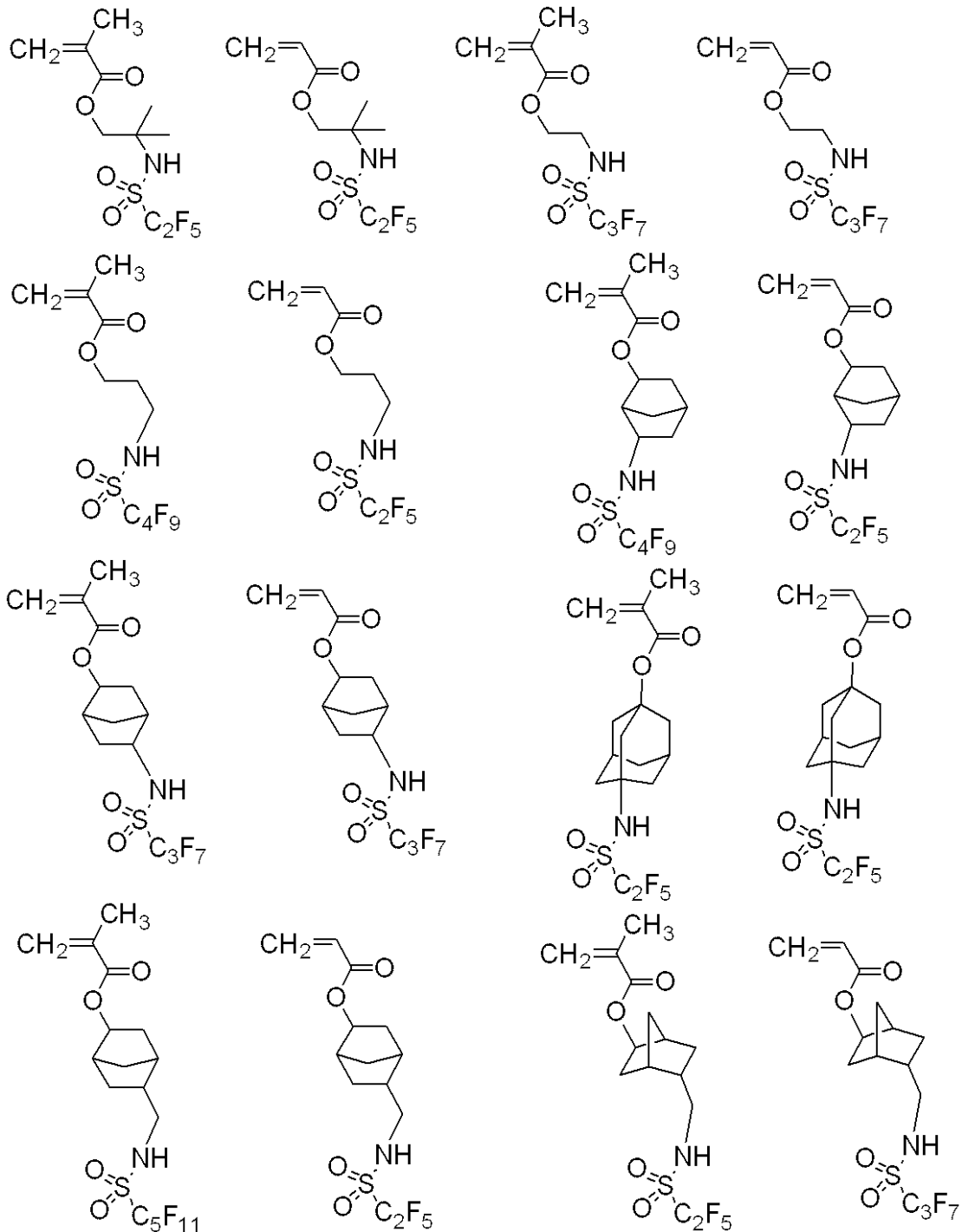
[式 (I - 1 ') 中、各符号は前記と同義である。]

【 0 0 2 8 】

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



【 0 0 2 9 】



10

20

30

【 0 0 3 0 】

式 (I - 1 ') で表される化合物は、特開 2 0 0 5 - 2 3 3 0 4 号公報及び特開 2 0 0 5 - 2 8 1 3 0 1 号公報記載の方法等により製造することができる。

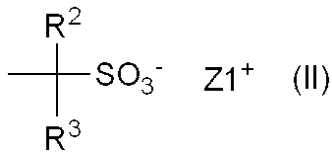
40

【 0 0 3 1 】

式 (I) で表される基を有する構造単位の含有率は、樹脂 (E) の全構造単位に対して、通常 4 0 ~ 9 9 モル%であり、さらに好ましくは 6 0 ~ 9 8 モル%であり、より好ましくは 8 0 ~ 9 7 モル%である。

【 0 0 3 2 】

式 (I I)



で表される基において、 R^2 及び R^3 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。

R^2 及び R^3 により表わされるペルフルオロアルキル基とは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基に含まれる水素原子の全部がフッ素原子に置換されたものであり、例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、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及びペルフルオロヘキシル基が挙げられる。

R^2 及び R^3 は、好ましくは、互いに独立に、ペルフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはともにフッ素原子である。

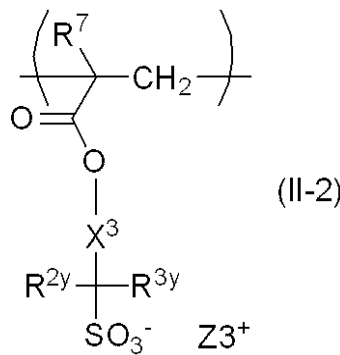
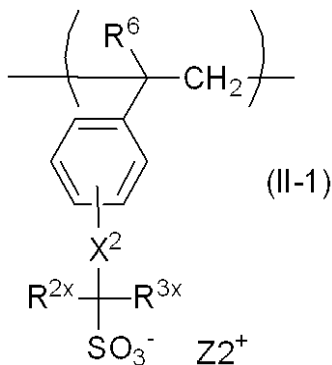
【0033】

式 (II) において、 Z1^+ は、有機カチオンを表す。

Z1^+ で表される有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンソチアゾニウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましい。

【0034】

式 (II) で表される基を有する構造単位としては、式 (II-1) で表される構造単位及び式 (II-2) で表される構造単位が好ましい。



[各式において、 R^{2x} 、 R^{3x} 、 R^{2y} 及び R^{3y} 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。

R^6 及び R^7 は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。

X^2 及び X^3 は、互いに独立に、2 価の連結基を表す。

Z2^+ 及び Z3^+ は、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンを表す。]

【0035】

R^{2x} 、 R^{3x} 、 R^{2y} 及び R^{3y} により表わされるペルフルオロアルキル基としては、 R^2 及び R^3 により表わされる基として例示したものが挙げられる。

R^{2x} 、 R^{3x} 、 R^{2y} 及び R^{3y} は、好ましくは、互いに独立にペルフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0036】

X^2 及び X^3 により表わされる 2 価の連結基は、好ましくは、炭素数 1 ~ 2 3 の 2 価の炭化水素基であり、これらの炭化水素基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。

このような 2 価の連結基としては、例えば、* - CO - O -、* - O -、* - S -、* - CO - X⁴ -、* - CO - O - X⁴ -、* - O - X⁴ -、* - S - X⁴ -、* - CO -

10

20

30

40

50

$O - X^4 - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 - S -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - CO -$ 、 $* - CO - O - X^4 - CO - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - X^5 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - S - X^5 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - CO - O - X^5 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - CO - X^5 -$ 、 $* - X^4 - O - X^5 -$ 、 $* - X^4 - S - X^5 -$ 、 $* - X^4 - CO - O - X^5 -$ 、 $* - X^4 - O - CO - X^5 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - X^5 - O - X^6 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - S - X^5 - S - X^6 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - S - X^5 - O - X^6 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - X^5 - S - X^6 -$ 及び $* - CO - O - X^4 - O - X^5 - CO - X^6 -$ 等 (各式中、 $*$ は $C(R^{2x})(R^{3x})$ または $C(R^{2y})(R^{3y})$ との結合手を表す。 X^4 、 X^5 及び X^6 は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。ただし、各式で表される基において炭素数の合計はそれぞれ 2 3 以下であり、この炭素数は、メチレン基が酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基で置き換わる前の炭素数を表す。)

10

が挙げられる。

X^2 としては、好ましくは、 $* - CO - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 - CO - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - CO -$ 、 $* - X^4 - CO - O - X^5 -$ 、 $* - X^4 - O - CO - X^5 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - X^5 - O - X^6 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - S - X^5 - O - X^6 -$ であり、

より好ましくは、 $* - CO - O - X^4 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - CO -$ 、 $* - CO - O - X^4 - S - X^5 - O - X^6 -$ であり、

更に好ましくは、 $* - CO - O - X^4 - O - CO -$ 、 $* - CO - O - X^4 -$

である。

20

X^3 としては、好ましくは、 $* - X^4 -$ 、 $* - CO - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 - CO - O -$ 、 $* - CO - O - X^4 - CO - O - X^5 -$ 、 $* - X^4 - CO - O - X^5 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - X^5 - CO - X^6 -$ が挙げられ、

より好ましくは、 $* - X^4 -$ 、 $* - CO - O - X^4 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - CO - O - X^5 -$ 、 $* - X^4 - CO - O - X^5 -$ 、 $* - CO - O - X^4 - O - X^5 - CO - X^6 -$ であり、

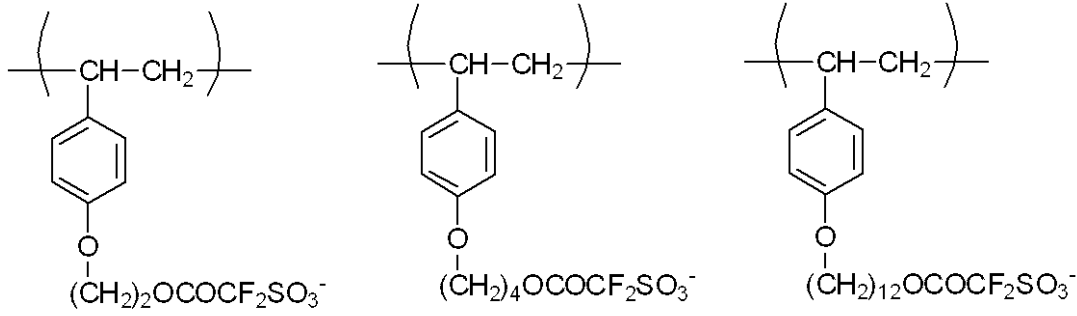
更に好ましくは、 $* - X^4 -$ 、 $* - CO - O - X^4 -$ が挙げられる。

X^4 、 X^5 及び X^6 により表わされる炭化水素基としては、アルカンジイル基 (具体的には炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基)、2 価の脂環式炭化水素基 (具体的には炭素数 3 ~ 12 の 2 価の脂環式炭化水素基、好ましくはアダマンタン - 1, 3 - ジイル基、アダマンタン - 2, 6 - ジイル基等の炭素数 6 ~ 10 の 2 価の脂環式炭化水素基)、2 価の芳香族炭化水素基 (具体的には炭素数 3 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基、好ましくは 1,4-ベンゼン基、1,4-ナフタレン基等の炭素数 6 ~ 10 の 2 価の芳香族炭化水素基)、上記アルカンジイル基および上記 2 価の脂環式炭化水素基が組み合わさった基が挙げられる。

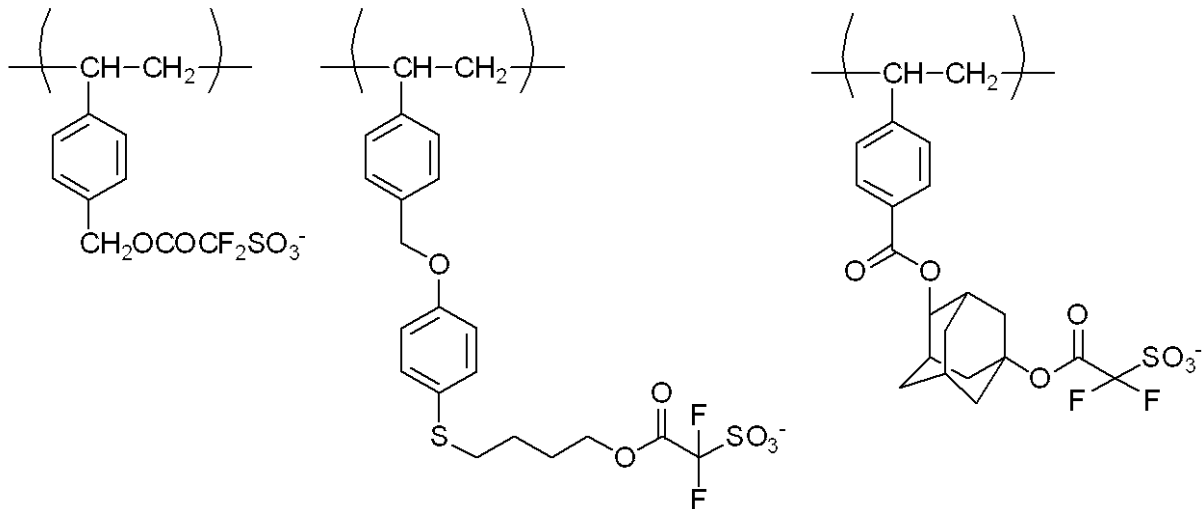
30

【0037】

式 (II - 1) で表される構造単位に含まれるアニオンとしては、例えば、以下の構造単位及び特開 2011 - 158896 号公報記載の構造単位が挙げられる。



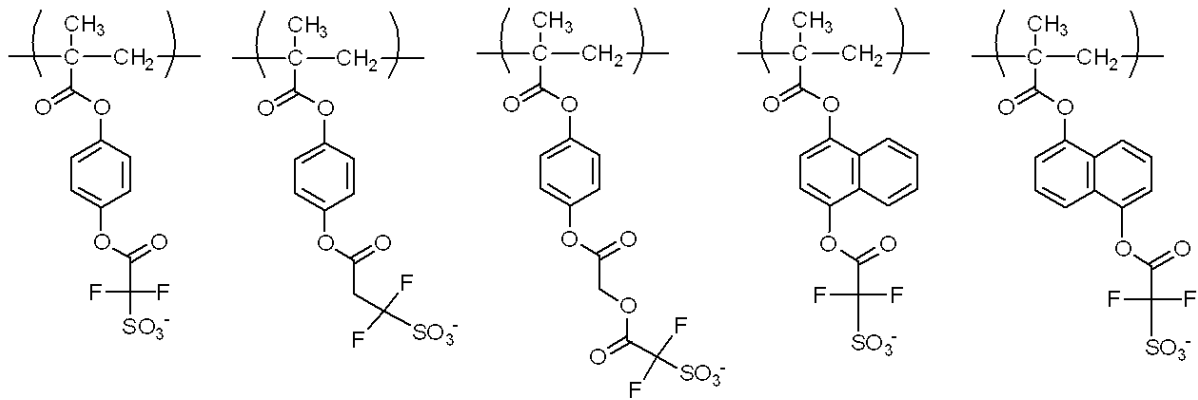
10



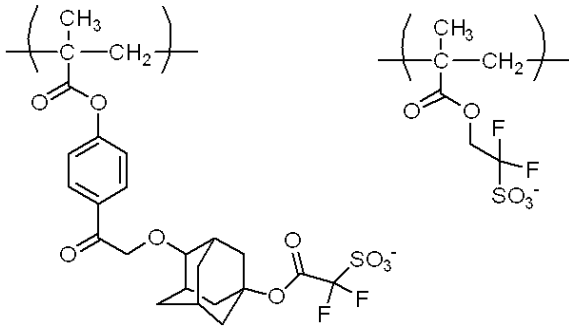
20

【 0 0 3 8 】

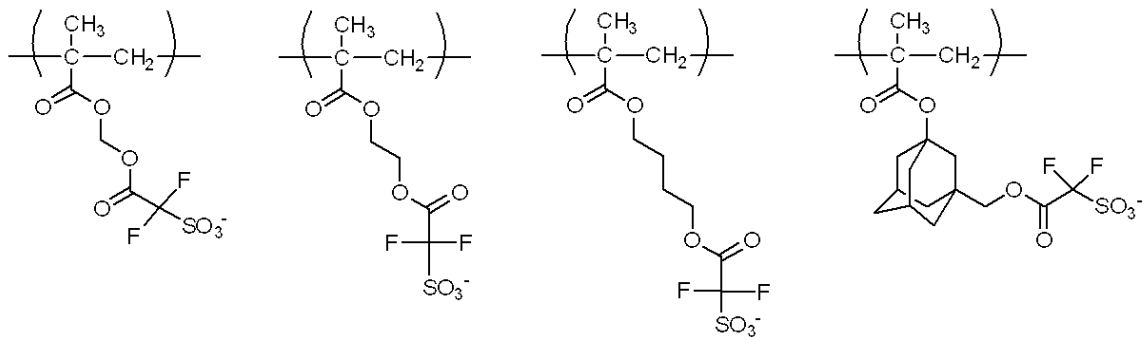
式 (I I - 2) で表される構造単位のアニオンとしては、例えば、以下の構造単位、並びに特開 2 0 1 1 - 7 6 0 8 4 号公報、特開 2 0 1 1 - 1 9 0 2 4 6 号公報、2 0 1 1 - 2 1 9 4 5 9 号公報、特開 2 0 0 7 - 1 9 7 7 1 8 号公報及び特開 2 0 0 6 - 1 7 8 3 1 7 号公報に記載の構造単位が挙げられる。



10

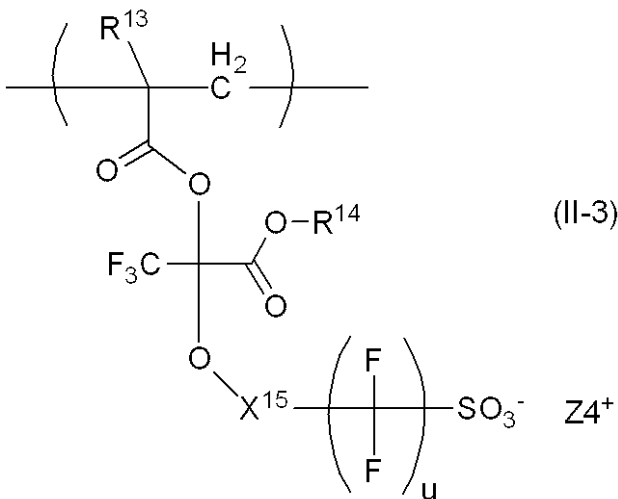


20



式 (II - 2) により表わされる構造単位として、さらに式 (II - 3) で表される構造単位が挙げられる。

30



40

[式中、 R^{13} は、水素原子又はメチル基を表す。

u は、1 又は 2 を表す。

R^{14} は、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基を表す。

X^{15} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

Z^{4+} は、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンを表す。]

50

【 0 0 3 9 】

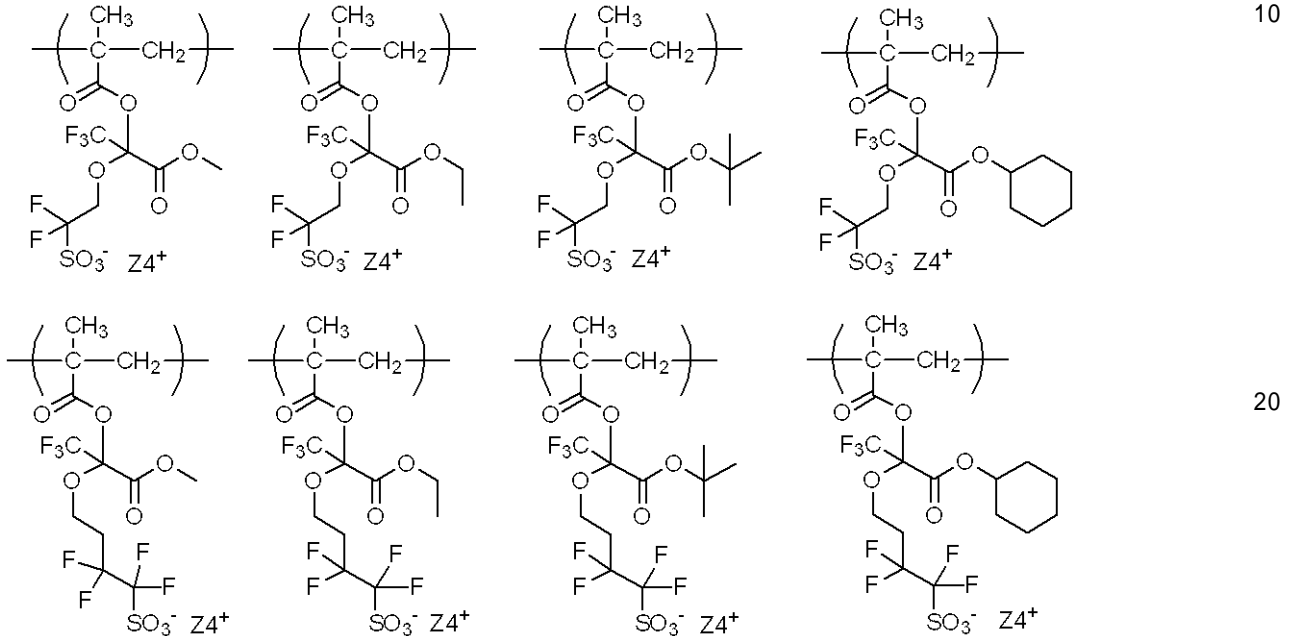
R¹⁴ で表わされる飽和炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 12 の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。

R¹⁴ としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基及び炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基がより好ましい。

X¹⁵ は、好ましくはメチレン基又はエチレン基である。

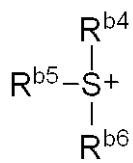
【 0 0 4 0 】

式 (I - 3) で表される構造単位としては、例えば、以下の構造単位及び W O 2 0 1 2 / 0 5 0 0 1 5 記載の構造単位が挙げられる。

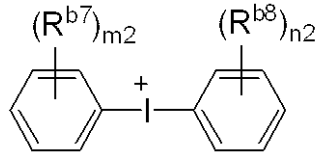


【 0 0 4 1 】

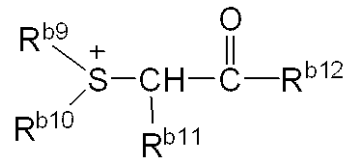
Z²⁺、Z³⁺ 及び Z⁴⁺ で表わされるカチオンとしては、式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオンが挙げられる。



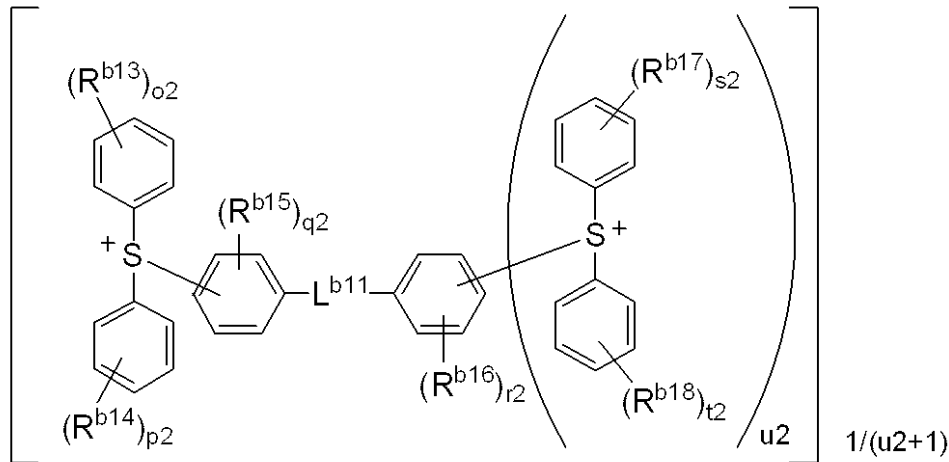
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

【 0 0 4 2 】

[式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) 中、

R^{b4} 、 R^{b5} 及び R^{b6} は、互いに独立に、置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基を表す。

R^{b7} 及び R^{b8} 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。

$m2$ 及び $n2$ は、互いに独立に0~5の整数を表す。

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か、 R^{b9} と R^{b10} とは、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して3員環~12員環(好ましくは3員環~7員環)を形成する。該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

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

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

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

R^{b13} 、 R^{b14} 、 R^{b15} 、 R^{b16} 、 R^{b17} 及び 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。

$o2$ 、 $p2$ 、 $s2$ 及び $t2$ は、互いに独立に、0~5の整数を表す。

$q2$ 及び $r2$ は、互いに独立に、0~4の整数を表す。

$u2$ は0又は1を表す。

$o2$ が2以上のとき、複数の R^{b13} は同一でも異なってもよく、 $p2$ が2以上のとき、複数の R^{b14} は同一でも異なってもよく、 $s2$ が2以上のとき、複数の R^{b15} は同一でも異

10

20

30

40

50

なってもよく、 t_2 が2以上のとき、複数の R^{b18} は同一でも異なってもよい。]

【0043】

R^{b4} 、 R^{b5} 及び R^{b6} により表わされる炭化水素基としては、好ましくは、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であり、前記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、前記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、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18の飽和環状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。

10

【0044】

R^{b12} により表わされるアルキルカルボニルオキシ基としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、 n -プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、 n -ブチルカルボニルオキシ基、 sec -ブチルカルボニルオキシ基、 $tert$ -ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基及び2-エチルヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0045】

R^{b9} 、 R^{b10} 、 R^{b11} 及び R^{b12} により表わされるアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基等が好ましい。

20

R^{b9} 、 R^{b10} 及び R^{b11} により表わされる脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、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等が好ましい。

R^{b12} により表わされる芳香族炭化水素基としては、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等が好ましい。

R^{b12} により表わされる芳香族炭化水素基とアルキル基が結合したものは、典型的にはアラルキル基である。

30

R^{b9} と R^{b10} とが結合して形成する環としては、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} とが結合して形成する環としては、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環及びオキソアダマンタン環等が挙げられる。

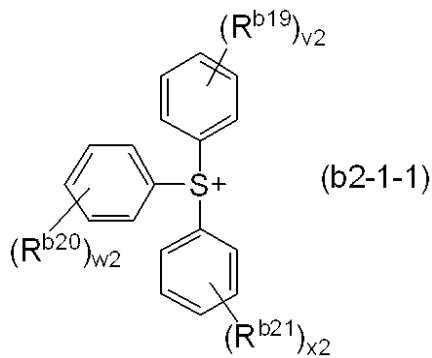
【0046】

式(b2-1)~式(b2-4)で表されるカチオンとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたものが挙げられる。

【0047】

式(b2-1)~式(b2-4)で表されるカチオンの中でも、式(b2-1)で表されるカチオン及び式(b2-2)で表されるカチオンが好ましく、式(b2-1)で表されるカチオンがより好ましく、式(b2-1-1)で表されるカチオンが更に好ましい。式(b2-1-1)で表されるカチオンとしては、トリフェニルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$ である。)又はトリトリルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもメチル基である。)がさらに好ましい。

40



10

[式 (b 2 - 1 - 1) 中、

R^{b19} 、 R^{b20} 及び 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、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

$v2$ 、 $w2$ 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} は互いに同一でも異なってもよく、 $w2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b20} は互いに同一でも異なってもよく、 $x2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b21} は互いに同一でも異なってもよい。]

【 0 0 4 8 】

R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} により表わされる脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 18 の脂環式炭化水素基である。上記脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基として、ハロゲン原子、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 2 ~ 4 のアシル基及びグリシジルオキシ基が挙げられる。

20

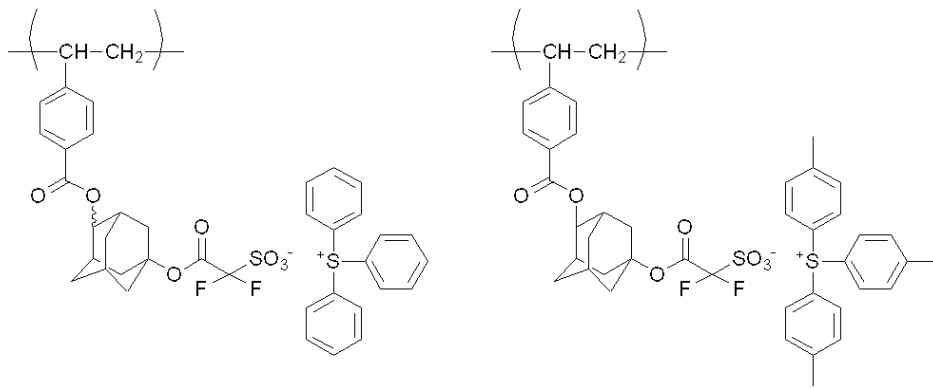
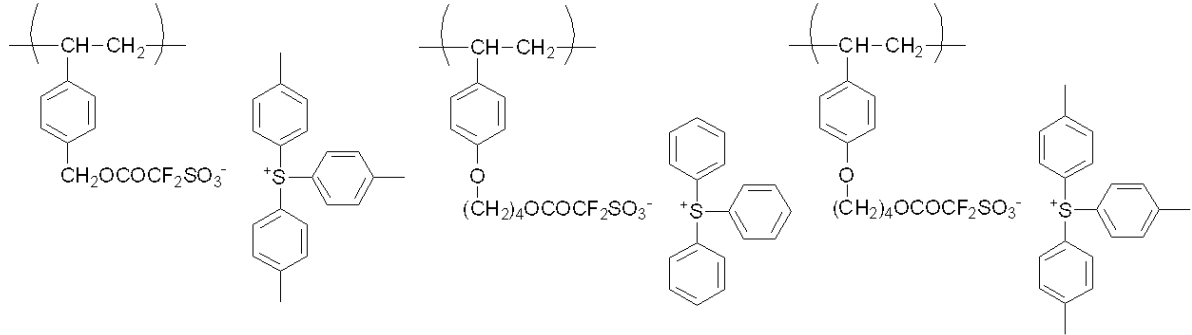
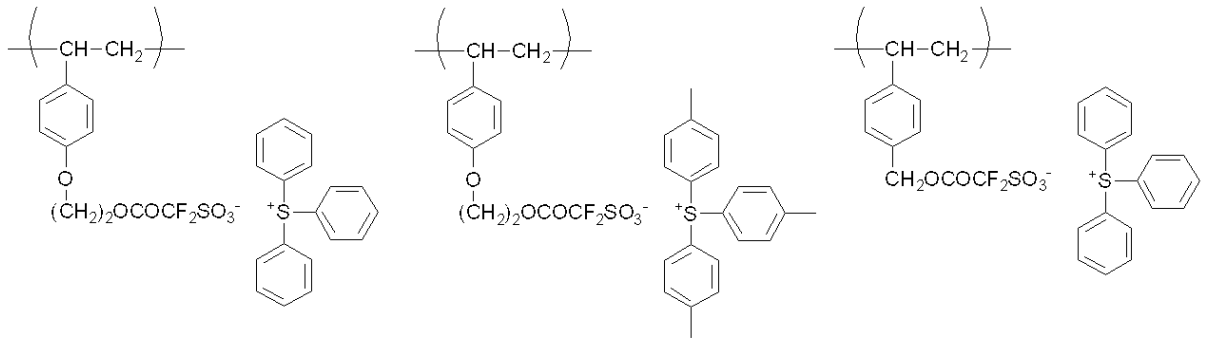
R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} は、好ましくは、互いに独立に、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基である。

【 0 0 4 9 】

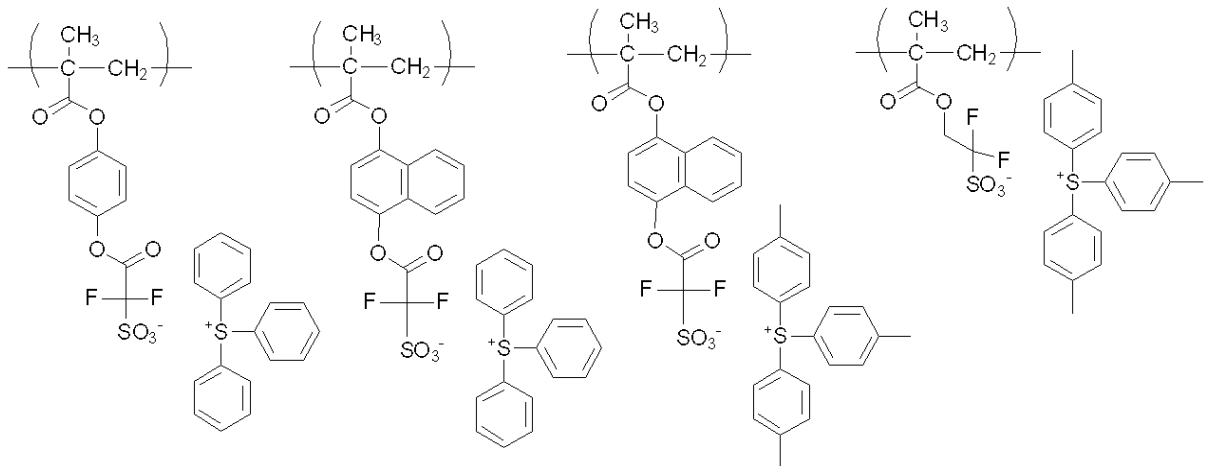
式 (I I) で表される構造単位としては、上述のアニオン及び上述の有機カチオンの組合せが挙げられる。これらは任意に組み合わせることができ、例えば、以下の構造単位が挙げられる。

30

【 0 0 5 0 】



【 0 0 5 1 】



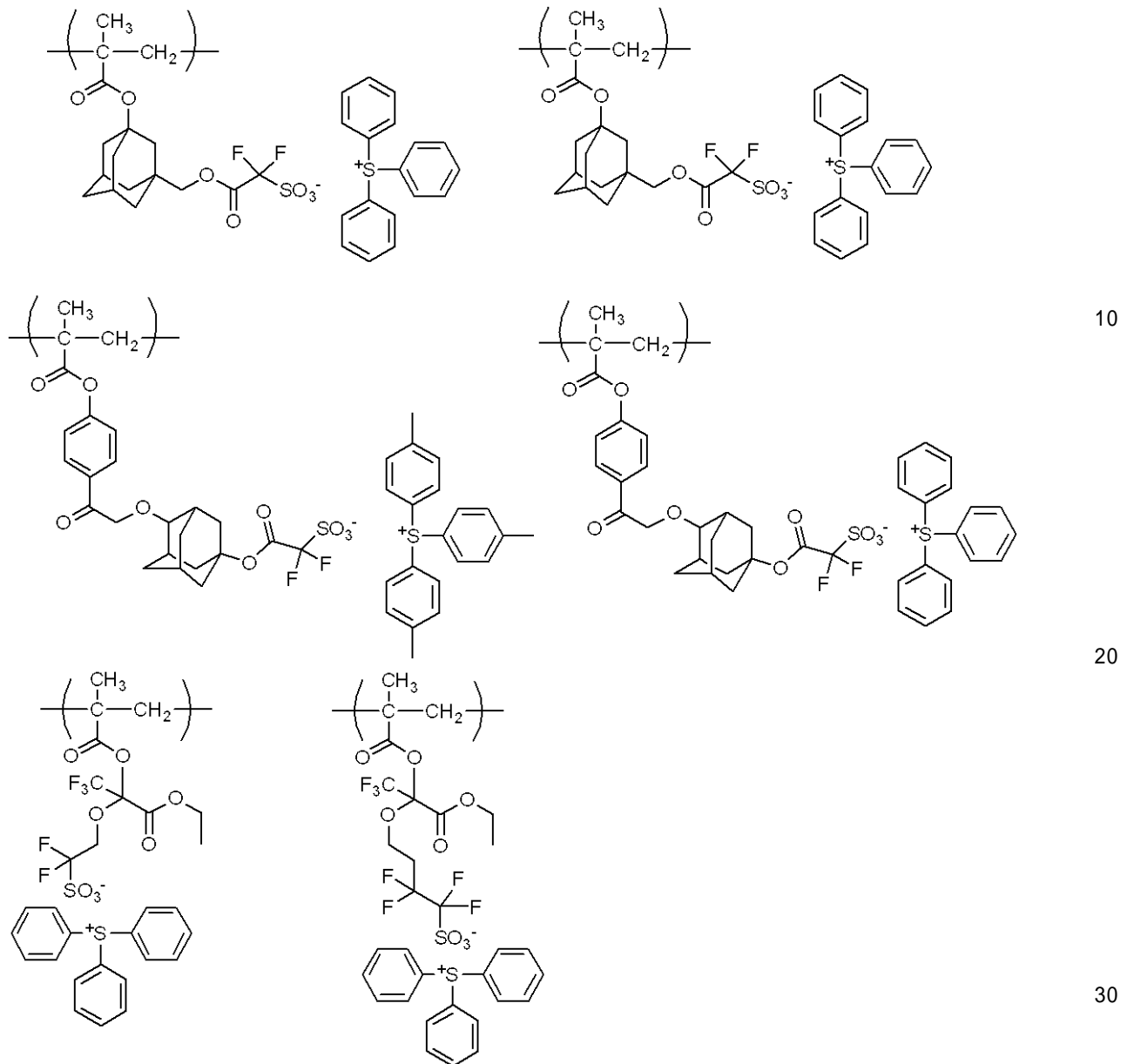
【 0 0 5 2 】

10

20

30

40



【 0 0 5 3 】

式 (I I) で表される基を含む構造単位の含有量は、樹脂 (E) の全構造単位に対して通常 1 ~ 2 5 モル % であり、さらに好ましくは 2 ~ 2 0 モル % であり、より好ましくは 3 ~ 1 5 モル % である。

樹脂 (E) は、式 (I) で表される基を含む構造単位及び式 (I I) で表される基を含む構造単位を、それぞれ 1 種のみ又は 2 種以上を有していてもよく、これら構造単位を導くモノマーを用いて、公知の重合法 (例えばラジカル重合法) によって製造することができる。各構造単位の含有率は、樹脂 (E) を製造する際に用いるモノマーの使用量で調整できる。

40

【 0 0 5 4 】

上記樹脂 (E) のうち、上述の式 (I) で表される基を有する構造単位と、上述の式 (I I - 1) で表される構造単位とを含む樹脂は、新たに見出された樹脂であり、本願発明の 1 つである。

本願発明の樹脂における各構造単位的具体例及び好ましい範囲は、樹脂 (E) に関する説明で挙げたものと同様である。

【 0 0 5 5 】

< 樹脂 (A) >

樹脂 (A) は、酸に不安定な基 (以下「酸不安定基」という場合がある。) を有し、酸

50

の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が增大する特性（以下、場合により「酸作用特性」という。）を有するものである。なお、「酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が增大する」とは、酸との接触によりアルカリ水溶液への溶解性が增大することを意味する。酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸との接触後にアルカリ水溶液に可溶となることが好ましい。

なお、樹脂（A）は、式（I I）で表される基を有しない点で樹脂（E）と異なる。

【0056】

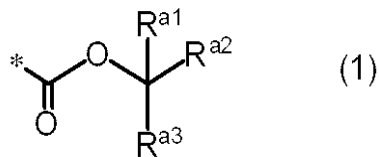
樹脂（A）は、酸不安定基を有する。つまり、樹脂（A）は、酸不安定基を有するモノマー（以下「モノマー（a1）」という場合がある）に由来する構造単位を有する。

【0057】

<酸不安定を有する構造単位>

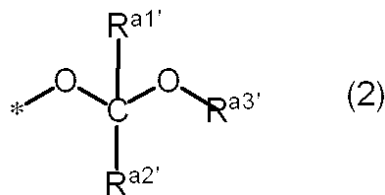
「酸不安定基」は、脱離基を有し、酸と接触すると脱離基が脱離して、親水性基（例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基）を形成する基を意味する。

酸不安定基としては、例えば、式（1）で表される基（以下「酸不安定基（1）」という場合がある。）、式（2）で表される基（以下「酸不安定基（2）」という場合がある。）等が挙げられる。



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

【0058】



【式（2）中、 $\text{R}^{\text{a}1'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2'}$ 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、 $\text{R}^{\text{a}3'}$ は、炭素数1～20の炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}1'}$ は、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、 $\text{R}^{\text{a}2'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}3'}$ は互いに結合して炭素数2～20の2価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該2価の炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又は硫黄原子で置き換わってもよい。*は結合手を表す。】

【0059】

$\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}2}$ 及び $\text{R}^{\text{a}3}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3～16である。

【0060】

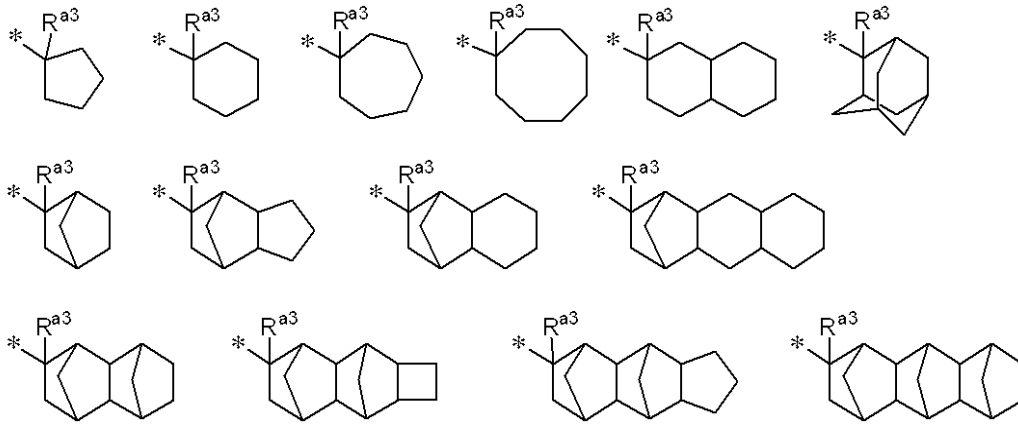
$\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ が互いに結合して2価の炭化水素基を形成する場合の $-\text{C}(\text{R}^{\text{a}1})(\text{R}^{\text{a}2})(\text{R}^{\text{a}3})$ としては、例えば、下記の基が挙げられる。該2価の炭化水素基は、好ましくは炭素数3～12である。

10

20

30

40



10

【0061】

酸不安定基(1)としては、例えば、1,1-ジアルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} がアルキル基である基、好ましくはtert-ブトキシカルボニル基)、2-アルキルアダマンタン-2-イルオキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} が結合してアダマンチル基を形成し、 R^{a3} がアルキル基である基)及び1-(アダマンタン-1-イル)-1-アルキルアルコキシカルボニル基(式(1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} がアルキル基であり、 R^{a3} がアダマンチル基である基)等が挙げられる。

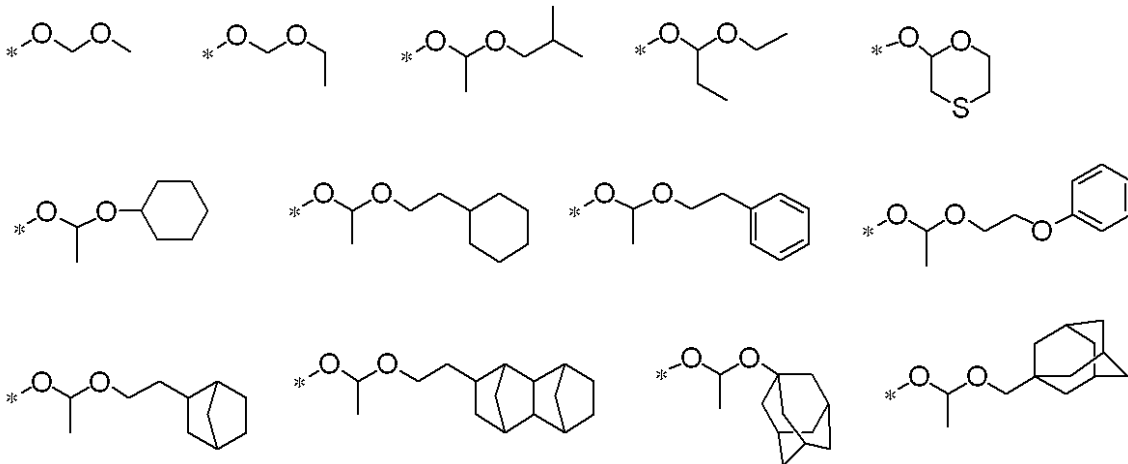
【0062】

酸不安定基(2)の $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ の炭化水素基は例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基等である。 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ のうち少なくとも1つは水素原子が好ましい。

20

【0063】

酸不安定基(2)の具体例としては、以下の基が挙げられる。



30

【0064】

モノマー(a1)は、酸不安定基と炭素-炭素二重結合とを有するモノマーが好ましく、酸不安定基と(メタ)アクリル基とを有するモノマーがより好ましい。

40

モノマー(a1)は、酸不安定基(1)及び/又は酸不安定基(2)を有するモノマー(a1)が好ましく、酸不安定基(1)及び/又は酸不安定基(2)を有する(メタ)アクリル系モノマーが特に好ましい。

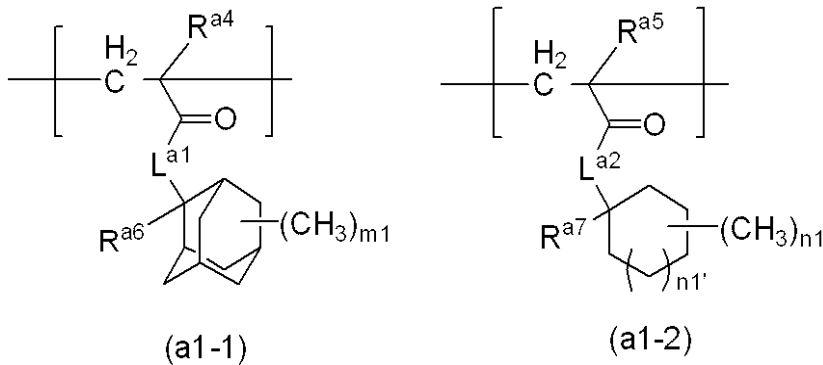
また、モノマー(a1)は、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するモノマー(a1)が好ましい。このようなモノマー(a1)を用いて得られる樹脂(A)は、嵩高い構造である脂環式炭化水素基を有するので、該樹脂(A)を含有する本発明のレジスト組成物から得られるレジストパターンの解像度が一層高くなる傾向がある。

【0065】

モノマー(a1)に由来する構造単位としては、式(a1-1)で表される構造単位(以下、場合により「構造単位(a1-1)」という。)及び式(a1-2)で表される構

50

造単位（以下、場合により「構造単位（a1-2）」という。）が好ましく、構造単位（a1-1）がより好ましい。



10

[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、互いに独立に、酸素原子又は $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 * はカルボニル基との結合手を表す。

R^{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 ~ 10 の脂肪族炭化水素基を表す。

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。

$n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。

$n1'$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

20

【 0 0 6 6 】

L^{a1} 及び L^{a2} の $^* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ における $k1$ は、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、より好ましくは 1 である。 L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは酸素原子である。

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は、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基である。該アルキル基は、好ましくは炭素数 8 以下であり、より好ましくは炭素数 6 以下である。該脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 8 以下であり、より好ましくは炭素数 6 以下である。

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

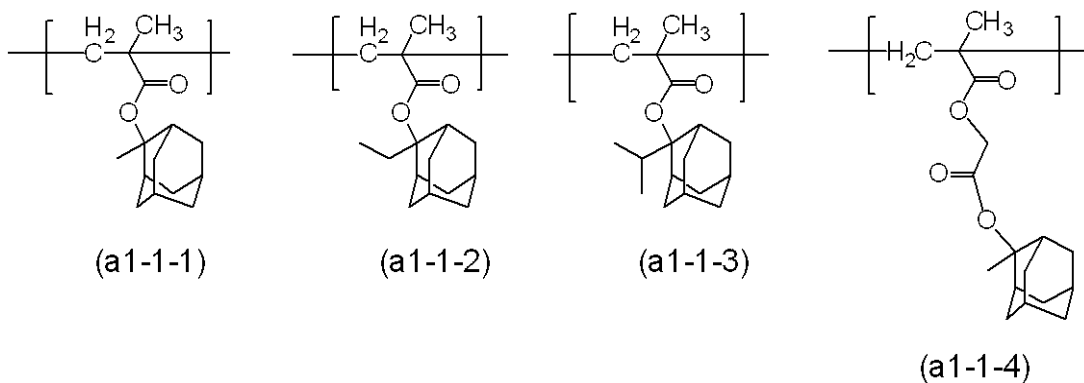
$n1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

$n1'$ は好ましくは 0 又は 1 である。

30

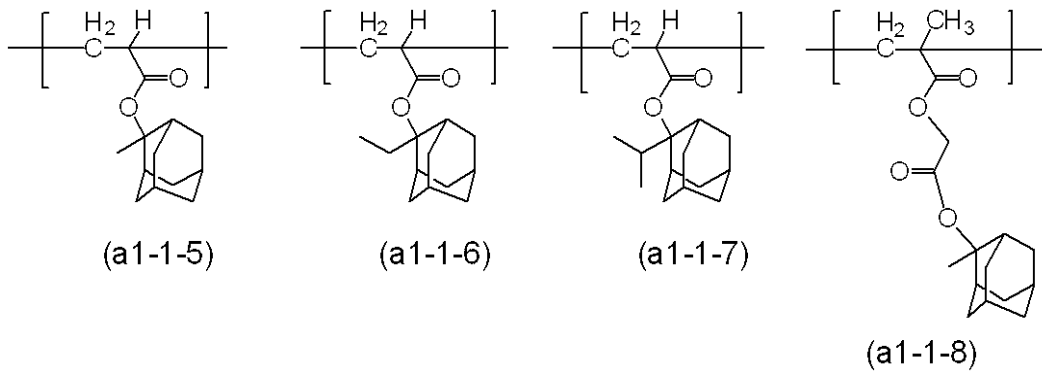
【 0 0 6 7 】

構造単位 (a 1 - 1) としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーに由来する構造単位が挙げられる。式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 8) のいずれかで表される構造単位が好ましく、式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表される構造単位がより好ましい。



40

【 0 0 6 8 】



10

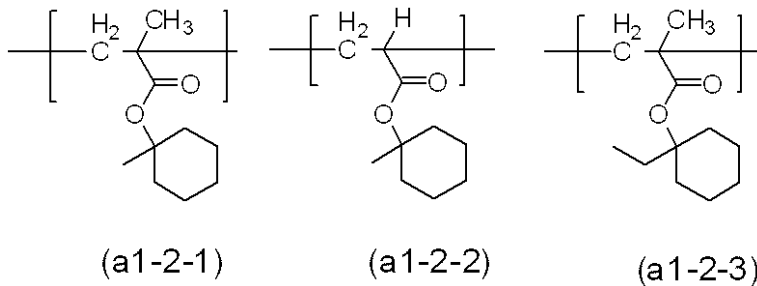
【 0 0 6 9 】

構造単位 (a 1 - 2) を導くモノマー (a 1) 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) アクリレート及び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

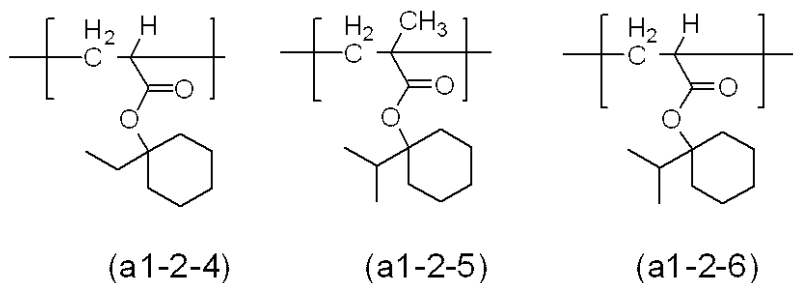
【 0 0 7 0 】

構造単位 (a 1 - 2) としては、好ましくは、式 (a 1 - 2 - 1) ~ 式 (a 1 - 2 - 6) のいずれかで表される構造単位がであり、より好ましくは、式 (a 1 - 2 - 3) 又は (a 1 - 2 - 4) で表される構造単位 (a 1 - 2) であり、さらに好ましくは式 (a 1 - 2 - 3) で表される構造単位である。

20



30



【 0 0 7 1 】

樹脂 (A) 中、モノマー (a 1) に由来する構造単位の含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、10 ~ 95 モル % が好ましく、15 ~ 90 モル % がより好ましく、20 ~ 85 モル % がさらに好ましく、20 ~ 60 モル % が特に好ましい。

40

樹脂 (A) が構造単位 (a 1 - 1) 及び / 又は構造単位 (a 1 - 2) を有する場合、これらの合計含有率が上記の範囲内であることが好ましい。

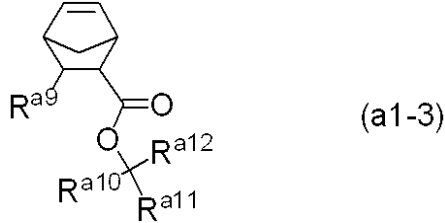
また、構造単位 (a 1) としては、アダマンチル基を有する構造単位 (a 1) (特に好ましくは、構造単位 (a 1 - 1)) を有していることが好ましい。この場合、アダマンチル基を有する構造単位 (a 1) の含有率は、構造単位 (a 1) の合計に対して、15 モル % 以上が好ましい。樹脂 (A) が、このような含有率で、アダマンチル基を有する構造単位 (a 1) を有すると、該樹脂 (A) を含有するレジスト組成物から製造されるレジスト

50

パターンのドライエッチング耐性が良好となる傾向がある。

【0072】

モノマー(a1)としては、さらに、式(a1-3)で表されるモノマー(以下「モノマー(a1-3)」という場合がある。)が挙げられる。このようなモノマーから得られる、主鎖に剛直なノルボルナン環を含む樹脂(A)を本発明のレジスト組成物に用いると、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンを製造できる傾向がある。



10

式(a1-3)中、

R^{a9} は、水素原子、置換基(例えばヒドロキシ基)を有していてもよい炭素数1~3の脂肪族炭化水素基、カルボキシ基、シアノ基、又は $-COOR^{a13}$ で表される基を表し、 R^{a13} は、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子はヒドロキシ基等に置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

R^{a10} 、 R^{a11} 及び R^{a12} は、互いに独立に、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基を表すか、 R^{a10} 及び R^{a11} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子とともに環を形成し、 R^{a12} は、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基を表す。該脂肪族炭化水素基及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、該脂肪族炭化水素基を構成するメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

20

【0073】

R^{a9} 、 R^{a10} 、 R^{a11} 及び R^{a12} で表される脂肪族炭化水素基としては、アルキル基が挙げられる。置換基、特にヒドロキシ基を有する脂肪族炭化水素基としては、ヒドロキシメチル基及び2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

R^{a13} としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-オキソ-オキソラン-3-イル基及び2-オキソ-オキソラン-4-イル基等が挙げられる。

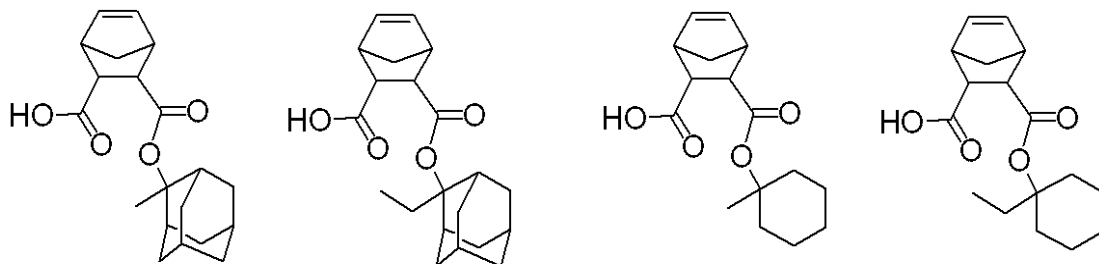
【0074】

R^{a10} と R^{a11} とが結合しこれらが結合する炭素原子とともに形成される環としては、シクロヘキサン環及びアダマンタン環等が挙げられる。

30

【0075】

モノマー(a1-3)としては、例えば特開2010-204646号公報に記載されたものが用いられる。これらの中でも、以下の式(a1-3-1)、式(a1-3-2)、式(a1-3-3)及び式(a1-3-4)でそれぞれ表されるモノマー(a1-3)が好ましく、式(a1-3-2)又は(a1-3-4)で表されるモノマー(a1-3)がより好ましく、式(a1-3-2)で表されるモノマー(a1-3)がさらに好ましい。



(a1-3-1)

(a1-3-2)

(a1-3-3)

(a1-3-4)

40

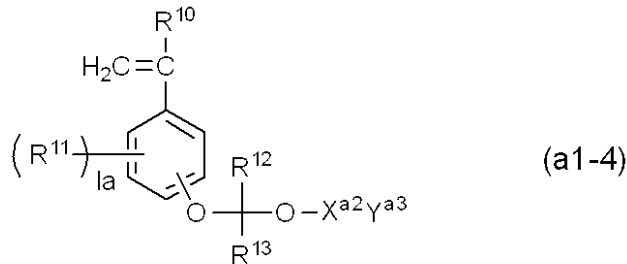
【0076】

50

樹脂(A)が、モノマー(a1-3)に由来する構造単位を有する場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、10~95モル%が好ましく、15~90モル%がより好ましく、20~85モル%がさらに好ましい。

【0077】

モノマー(a1)としては、さらに、式(a1-4)で表されるモノマー(以下「モノマー(a1-4)」)という場合がある。)が挙げられる。



10

式(a1-4)中、

R^{10} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数1~6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

l^a は0~4の整数を表す。

R^{11} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~4のアシル基、炭素数2~4のアシルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表し、 l^a が2以上である場合、複数の R^{11} は互いに同一であっても異なってもよい。

20

R^{12} 及び R^{13} 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、置換基を有していてもよい炭素数1~17の脂肪族炭化水素基又は単結合を表し、該脂肪族炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基又は $-N(R^c)-$ (ただし、 R^c は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す)で置き換わっていてもよい。

Y^{a3} は、置換基を有していてもよい炭素数1~18の炭化水素基を表す。

【0078】

R^{10} で表される、炭素数1~6のアルキル基が有していてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。フッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、式(I-1)の R^1 におけるものと同じ基が挙げられる。

30

R^{10} 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^{11} で表されるアルコキシ基は、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、メトキシ基が特に好ましい。

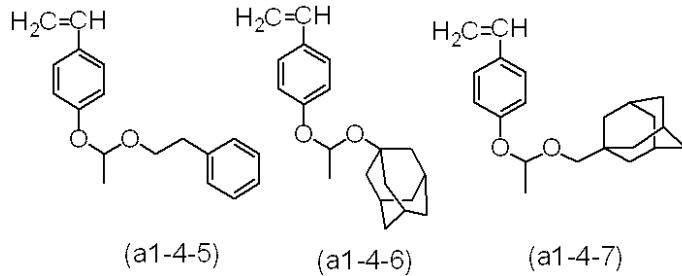
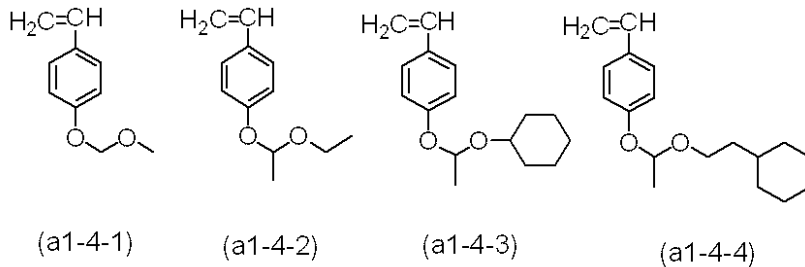
R^{12} 、 R^{13} 及び Y^{a3} の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。

X^{a2} で表される脂肪族炭化水素基としては、2価の鎖式炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基又は、これらが組み合わさった2価の基が挙げられる。

40

【0079】

モノマー(a1-4)としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、以下の式(a1-4-1)、式(a1-4-2)、式(a1-4-3)、式(a1-4-4)、式(a1-4-5)、式(a1-4-6)、及び式(a1-4-7)[式(a1-4-1)~式(a1-4-7)]でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式(a1-4-1)~式(a1-4-5)で表されるモノマーがより好ましい。



10

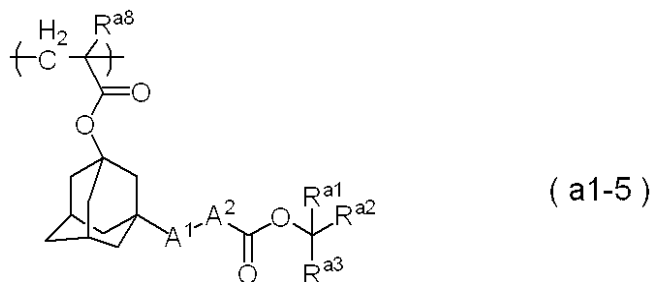
【 0 0 8 0 】

樹脂 (A) がモノマー (a 1 - 4) に由来する構造単位を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、10 ~ 95 モル%が好ましく、15 ~ 90 モル%がより好ましく、20 ~ 85 モル%がさらに好ましい。

20

【 0 0 8 1 】

モノマー (a 1) に由来する構造単位としては、さらに、式 (a 1 - 5) で表されるモノマー (以下「モノマー (a 1 - 5) 」という場合がある。) に由来する構造単位 (a 1) が挙げられる。



30

式 (a 1 - 5) 中、

R^{a8} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^1 は、単結合、酸素原子又はカルボニル基を表す。

A^2 は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、前記と同義である。

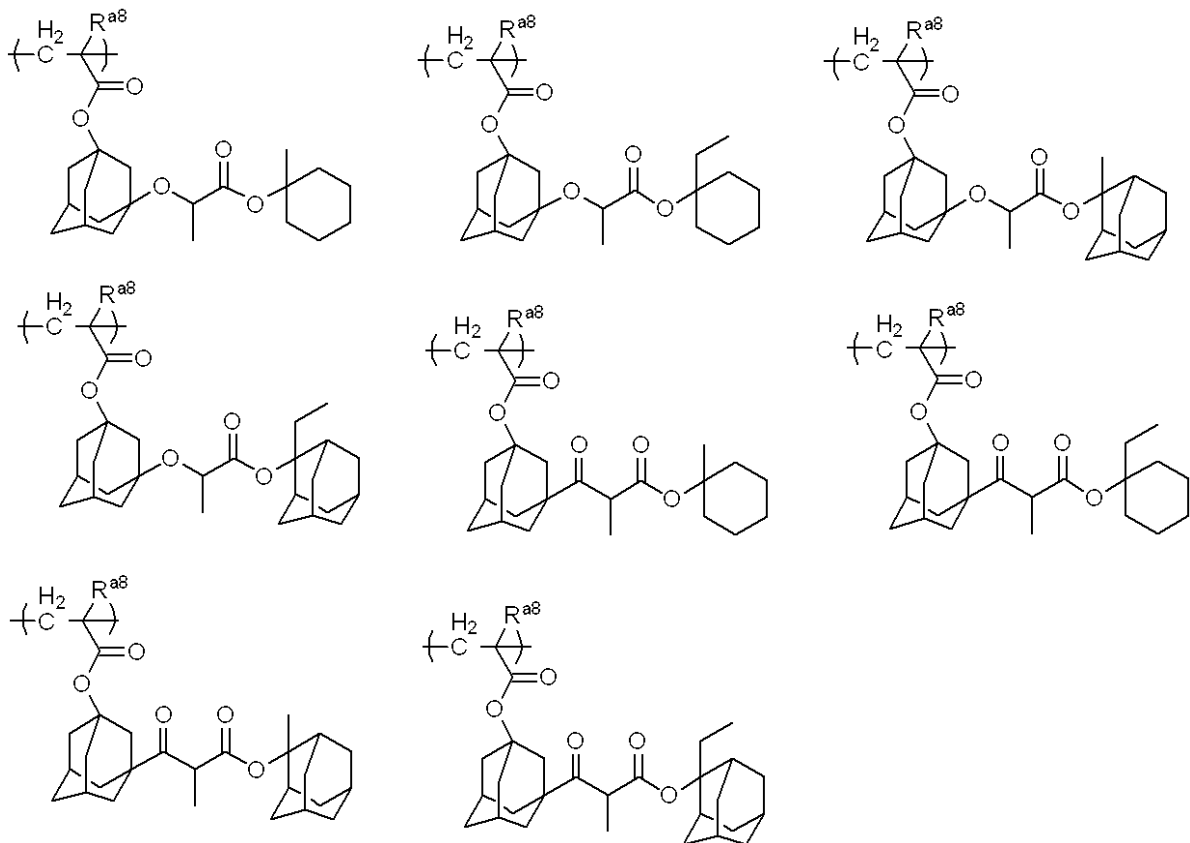
【 0 0 8 2 】

構造単位 (a 1 - 5) の R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、互いに独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基及びヘキシル基であるか、 R^2 及び R^3 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに、炭素数 3 ~ 12 の環を形成していることが好ましい。該環は、アダマンタン環又はシクロヘキサン環等が好ましい。

40

【 0 0 8 3 】

構造単位 (a 1 - 5) としては、例えば、以下の構造単位が挙げられる。式中、 R^{a8} は、水素原子又はメチル基を表す。



【 0 0 8 4 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 1 - 5) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、3 ~ 80 モル % が好ましく、5 ~ 70 モル % がより好ましく、5 ~ 60 モル % がさらに好ましい。

【 0 0 8 5 】

< 酸安定構造単位 >

樹脂 (A) は、モノマー (a 1) に由来する構造単位とともに、酸不安定基を有さない構造単位 (以下「酸安定構造単位」という場合がある) を有することが好ましい。酸安定構造単位は、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) から導かれる。

【 0 0 8 6 】

樹脂 (A) が酸安定構造単位を有する場合、モノマー (a 1) に由来する構造単位と酸安定性構造単位との含有比 ([モノマー (a 1) に由来する構造単位] / [酸安定構造単位] ; モル比) は、好ましくは 10 / 90 ~ 80 / 20 であり、より好ましくは 20 / 80 ~ 60 / 40 である。このような含有比であると、本発明の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一層良好になる傾向がある。

【 0 0 8 7 】

酸安定構造単位としては、ヒドロキシ基を有する酸安定構造単位 (以下「酸安定構造単位 (a 2) 」という場合がある。) 及びラクトン環を有する酸安定構造単位 (以下「酸安定構造単位 (a 3) 」という場合がある。) が挙げられる。これらの構造単位を有する樹脂 (A) を用いると、本発明のレジスト組成物を基板に塗布した膜及び / 又は組成物層は、基板と密着性に優れる傾向があるため、高解像度で、レジストパターンを製造できる。

【 0 0 8 8 】

< 酸安定構造単位 (a 2) >

酸安定構造単位 (a 2) は、本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造する際の露光源の種類によって選択できる。例えば、該露光源が、KrFエキシマレーザ (波長 : 248 nm)、電子線あるいは EUV 光等の高エネルギー線の場合には、酸安定構造

10

20

30

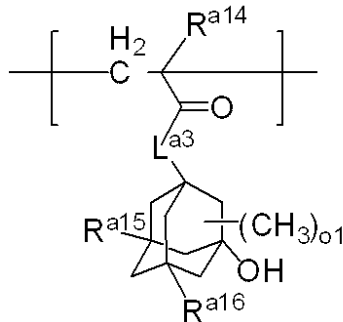
40

50

単位 (a 2) としては、後述のフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定構造単位 (a 2 - 0) が好ましい。該露光源が、A r F エキシマレーザ (波長 : 1 9 3 n m) の場合は、酸安定構造単位 (a 2) として、式 (a 2 - 1) で表される酸安定構造単位が好ましい。

【 0 0 8 9 】

酸安定構造単位 (a 2) としては、式 (a 2 - 1) で表される構造単位 (以下「酸安定構造単位 (a 2 - 1) 」という場合がある。) が挙げられる。



(a2-1)

10

式 (a 2 - 1) 中、

L^{a3} は、酸素原子又は $* - O - (CH_2)_{k2} - CO - O -$ ($k2$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ はカルボニル基 ($-CO-$) との結合手を表す。) で表される基を表す。

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。

20

$o1$ は、0 ~ 10 の整数を表す。

【 0 0 9 0 】

L^{a3} は、好ましくは、酸素原子又は、 $k2$ が 1 ~ 4 の整数である $-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ で表される基であり、より好ましくは、酸素原子又は、 $-O-CH_2-CO-O-$ であり、さらに好ましくは酸素原子である。

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

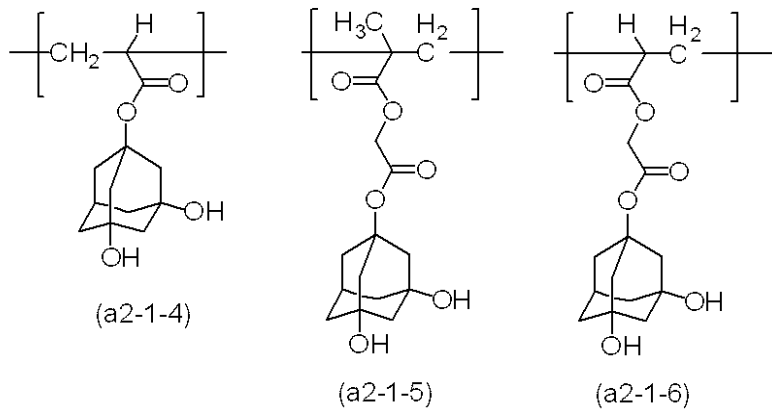
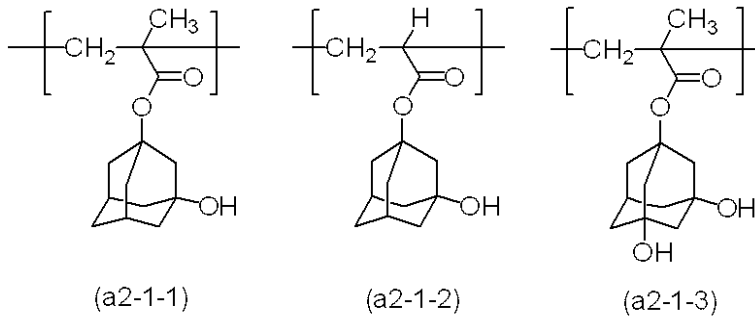
R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

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

【 0 0 9 1 】

酸安定構造単位 (a 2 - 1) としては、例えば、以下のもの及び特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

30



10

20

【 0 0 9 2 】

これらの中でも、式 (a 2 - 1 - 1)、式 (a 2 - 1 - 2)、式 (a 2 - 1 - 3) 及び式 (a 2 - 1 - 4) のいずれかで表される酸安定構造単位が好ましく、式 (a 2 - 1 - 1) 又は (a 2 - 1 - 3) で表される酸安定構造単位がさらに好ましい。

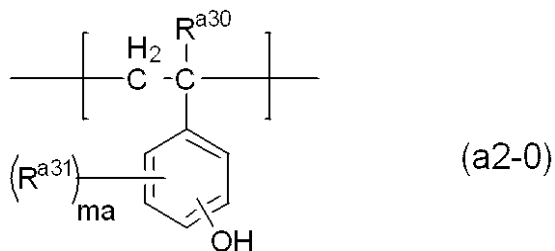
【 0 0 9 3 】

樹脂 (A) が酸安定構造単位 (a 2 - 1) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 45 モル % が好ましく、2 ~ 35 モル % がより好ましく、3 ~ 30 モル % がさらに好ましい。

【 0 0 9 4 】

酸安定構造単位 (a 2) としては、式 (a 2 - 0) で表される構造単位 (以下「酸安定構造単位 (a 2 - 0) 」という場合がある。) が挙げられる。

30



式 (a 2 - 0) 中、

R^{a30} 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^{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、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

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

40

【 0 0 9 5 】

R^{a30} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基及びエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

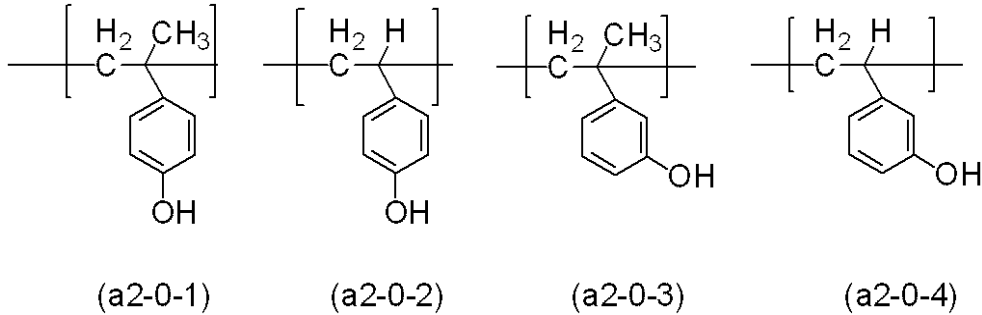
50

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

$m a$ 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。

【0096】

酸安定構造単位(a2-0)としては、式(a2-0-1)、式(a2-0-2)、式(a2-0-3)又は式(a2-0-4)で表されるものが好ましい。かかる構造単位を導く酸安定モノマーとしては、例えば、特開2010-204634号公報に記載のモノマーが挙げられる。



10

【0097】

酸安定構造単位(a2-0)を含む樹脂(A)は、酸安定構造単位(a2-0)を導くモノマー(a2)にあるフェノール性ヒドロキシ基を、酸又は塩基で脱離可能な保護基で予め保護して重合し、次いで、酸又は塩基で保護基を脱離させることにより製造できる。構造単位(a1)を著しく損なわないために、該脱保護は塩基で行うことが好ましい。保護基としては、例えば、アセチル基が挙げられる。

20

【0098】

樹脂(A)が酸安定構造単位(a2-0)を有する場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、5～90モル%が好ましく、10～85モル%がより好ましく、15～80モル%がさらに好ましい。

【0099】

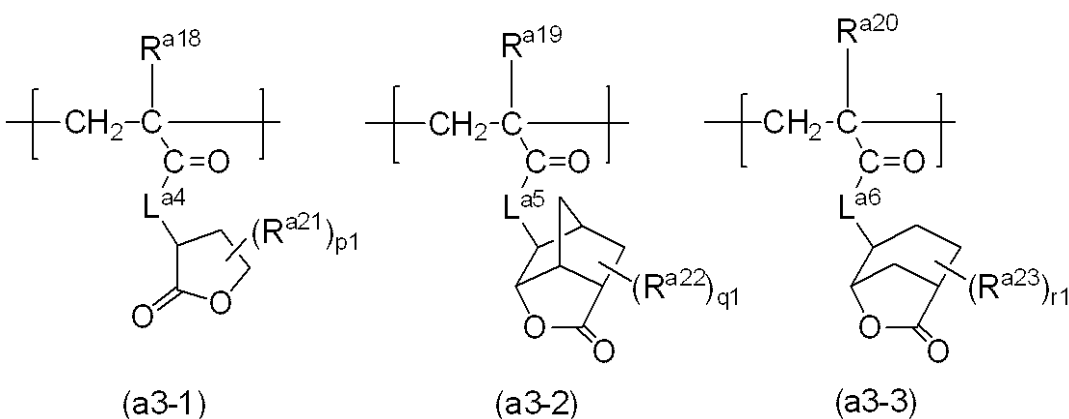
<酸安定構造単位(a3)>

酸安定構造単位(a3)が有するラクトン環は例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環及び γ -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、 γ -ブチロラクトン環及び γ -ブチロラクトン環と他の環との縮合環が好ましい。

30

【0100】

酸安定構造単位(a3)は好ましくは、式(a3-1)、式(a3-2)又は式(a3-3)で表される構造単位である。



40

[式(a3-1)中、

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

50

R^{a18} は、水素原子又はメチル基を表す。

p_1 は0～5の整数を表す。

R^{a21} は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 p_1 が2以上の場合、複数の R^{a21} は互いに同一でも異なってもよい。

式(a3-2)中、

L^{a5} は、酸素原子又は $^* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ (k_3 は1～7の整数を表す。)で表される基を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

q_1 は、0～3の整数を表す。

R^{a22} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 q_1 が2以上の場合、複数の R^{a22} は互いに同一でも異なってもよい。

式(a3-3)中、

L^{a6} は、酸素原子又は $^* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ (k_3 は1～7の整数を表す。)で表される基を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a20} は、水素原子又はメチル基を表す。

r_1 は、0～3の整数を表す。

R^{a23} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 r_1 が2以上の場合、複数の R^{a23} は互いに同一でも異なってもよい。]

【0101】

式(a3-1)～式(a3-3)において、 L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} は、式(a2-1)の L^{a3} で説明したものと同一ものが挙げられる。

L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} は、互いに独立に、酸素原子又は、 k_3 が1～4の整数である $^* - O - (CH_2)_{k3} - CO - O -$ で表される基が好ましく、酸素原子及び、 $^* - O - CH_2 - CO - O -$ がより好ましく、さらに好ましくは酸素原子である。

R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a21} は、好ましくはメチル基である。

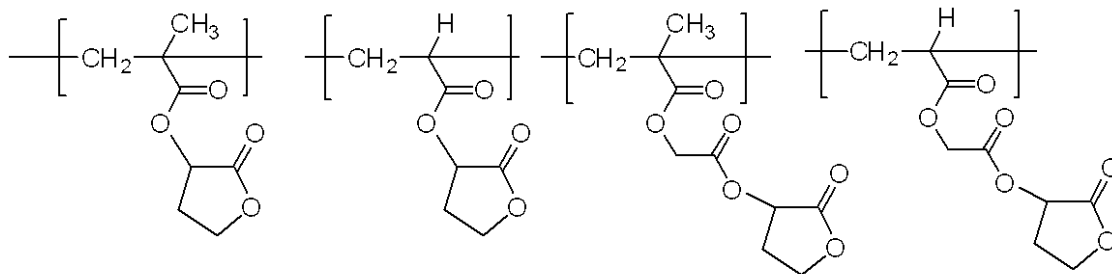
R^{a22} 及び R^{a23} は、互いに独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

p_1 、 q_1 及び r_1 は、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。

【0102】

式(a3-1)、式(a3-2)又は式(a3-3)で表される構造単位としては、特開2010-204646号公報に記載された酸安定モノマーに由来する構造単位が挙げられる。

式(a3-1)で表される構造単位は、式(a3-1-1)、式(a3-1-2)、式(a3-1-3)又は式(a3-1-4)で表される構造単位が好ましい。



(a3-1-1)

(a3-1-2)

(a3-1-3)

(a3-1-4)

【0103】

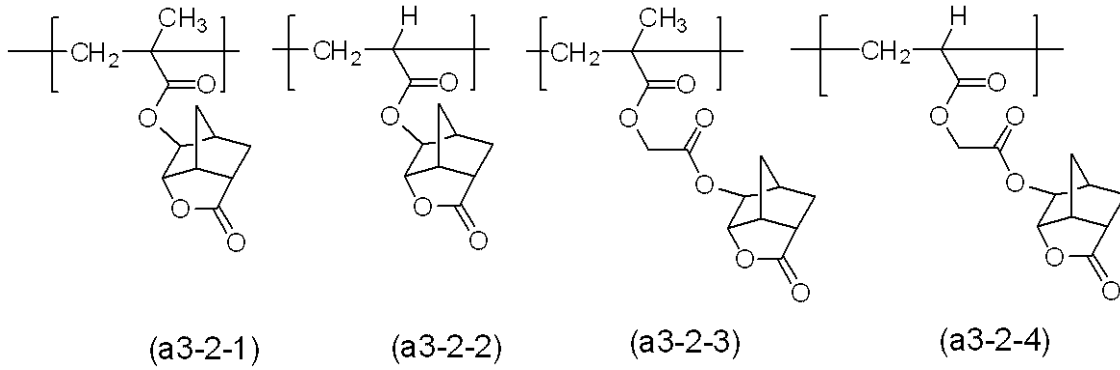
式(a3-2)で表される構造単位は、以下の式(a3-2-1)、式(a3-2-2)、式(a3-2-3)又は式(a3-2-4)で表される構造単位が好ましい。

10

20

30

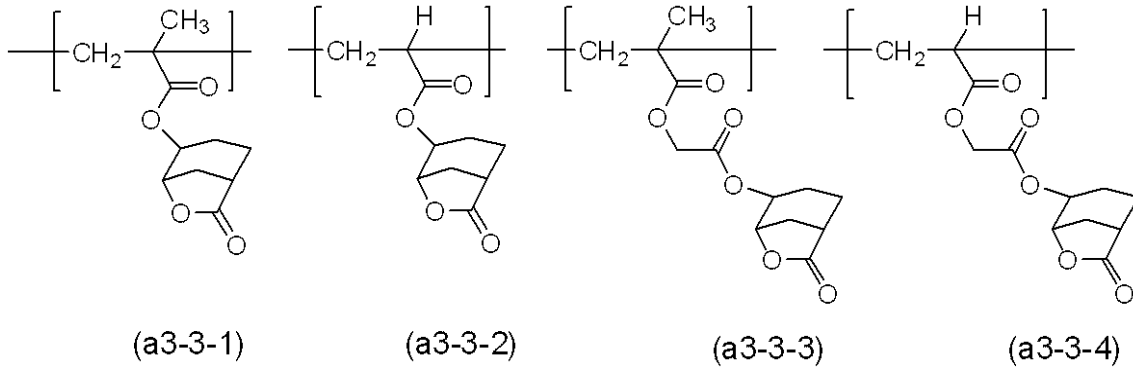
40



10

【 0 1 0 4 】

式 (a 3 - 3) で表される構造単位は、以下の式 (a 3 - 3 - 1)、式 (a 3 - 3 - 2)、式 (a 3 - 3 - 3) 又は式 (a 3 - 3 - 4) で表される構造単位が好ましい。



20

【 0 1 0 5 】

特に、酸安定構造単位 (a 3) は、式 (a 3 - 1) で表される構造単位又は式 (a 3 - 2) で表される構造単位が好ましく、式 (a 3 - 1 - 1) ~ 式 (a 3 - 1 - 2) 又は式 (a 3 - 2 - 3) ~ 式 (a 3 - 2 - 4) で表される構造単位がより好ましく、式 (a 3 - 1 - 1) 又は式 (a 3 - 2 - 3) で表される構造単位がさらに好ましい。

【 0 1 0 6 】

樹脂 (A) が、酸安定構造単位 (a 3) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、5 ~ 70 モル% が好ましく、10 ~ 65 モル% がより好ましく、10 ~ 60 モル% がさらに好ましい。

30

【 0 1 0 7 】

< その他の酸安定構造単位 >

樹脂 (A) は、上記以外のその他の酸安定構造単位 (以下「酸安定構造単位 (a 4) 」 という場合がある。) を有してもよい。

酸安定構造単位 (a 4) を導く酸安定モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、イソイソボロニルアクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート及びテトラシクロドデセニル (メタ) アクリレート等が挙げられ、好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン及び3-メチルスチレンが挙げられる。

40

【 0 1 0 8 】

樹脂 (A) が、このような酸安定構造単位 (a 4) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 50 モル% が好ましく、2 ~ 40 モル% がより好ましく、3 ~ 30 モル% がさらに好ましい。

【 0 1 0 9 】

< 樹脂 (A) の製造方法 >

樹脂 (A) を構成する各構造単位は、1種のみ又は2種以上を有していてもよく、これら構造単位を導くモノマーを用いて、公知の重合法 (例えばラジカル重合法) によって製造することができる。各構造単位の含有率は、樹脂 (A) を製造する際に用いるモノマー

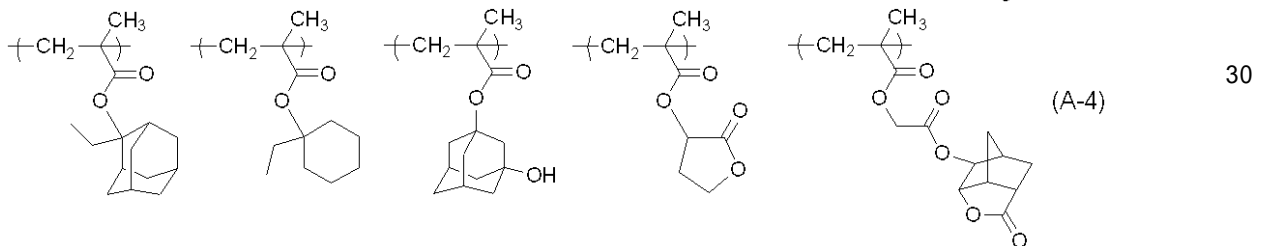
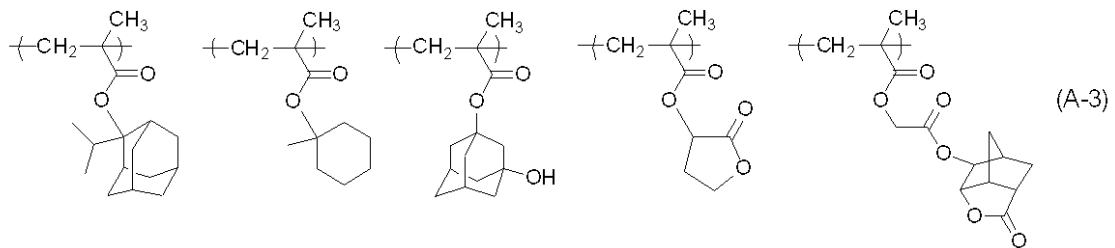
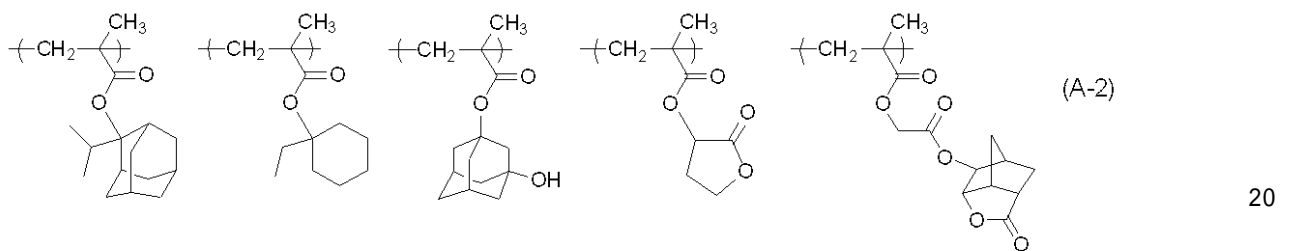
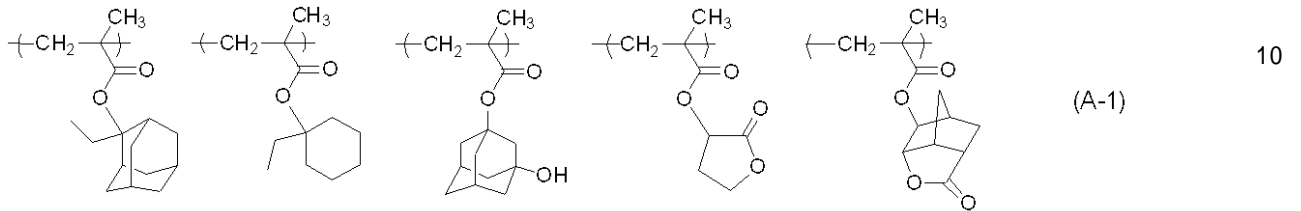
50

の使用量で調整できる。

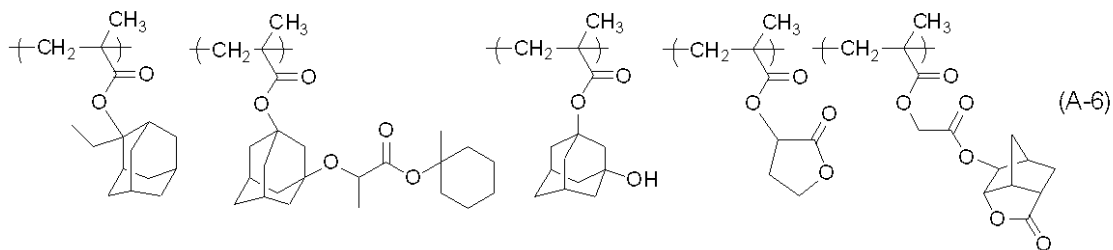
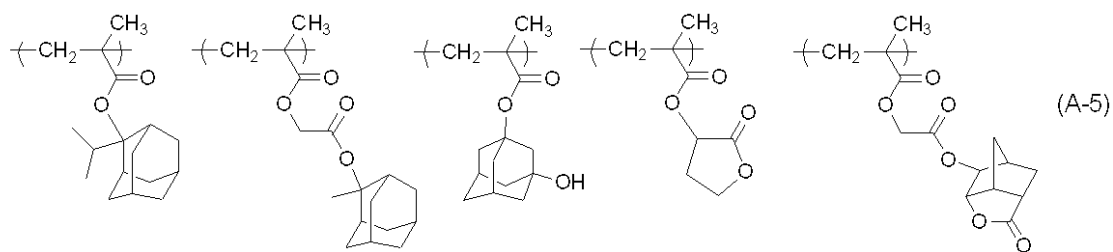
樹脂(A)は、好ましくは、モノマー(a1)と酸安定モノマーとの共重合体であり、より好ましくは、構造単位(a1-1)を導くモノマー及び/又は構造単位(a1-2)を導くモノマー(a1)と、酸安定構造単位(a2)を導くモノマー及び/又は酸安定構造単位(a3)を導く酸安定モノマーとの共重合体である。

【0110】

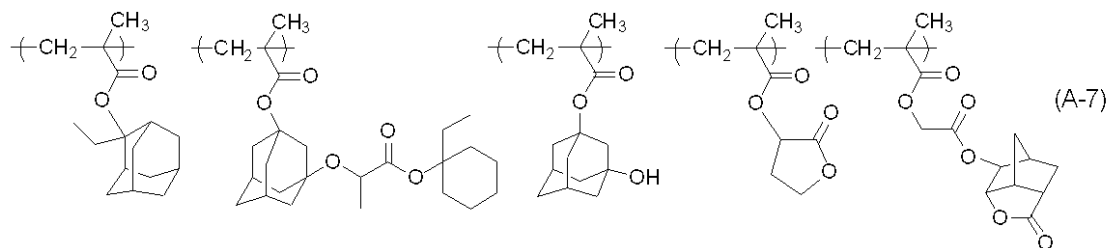
樹脂(A)の具体例を構造単位の組み合わせで示すと、例えば、式(A-1)~式(A-21)で表される樹脂が挙げられる。



【0111】

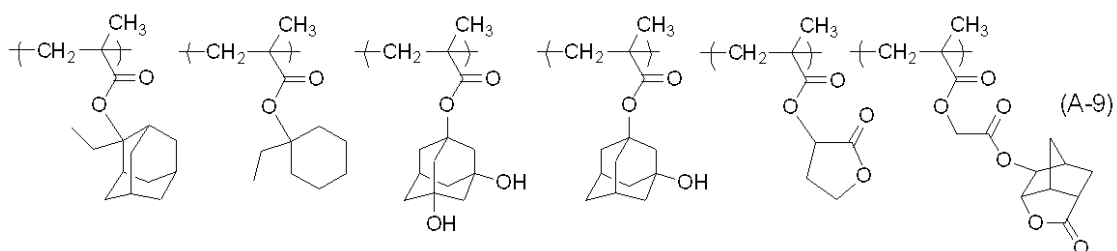
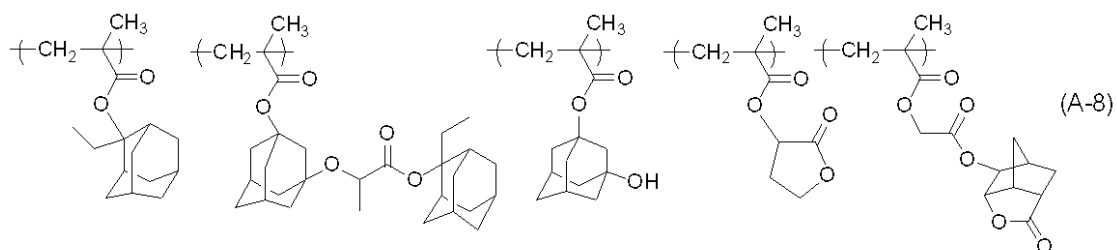


10

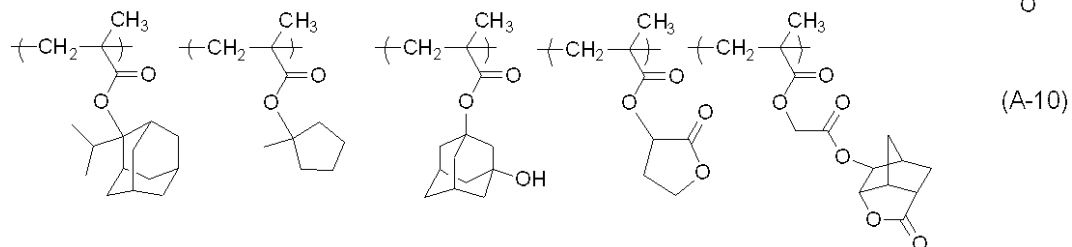


20

【 0 1 1 2 】

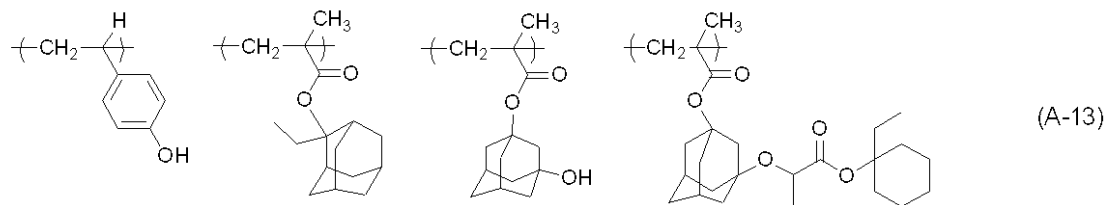
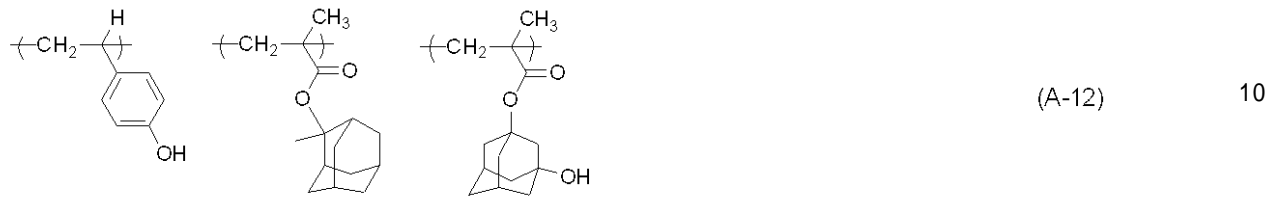
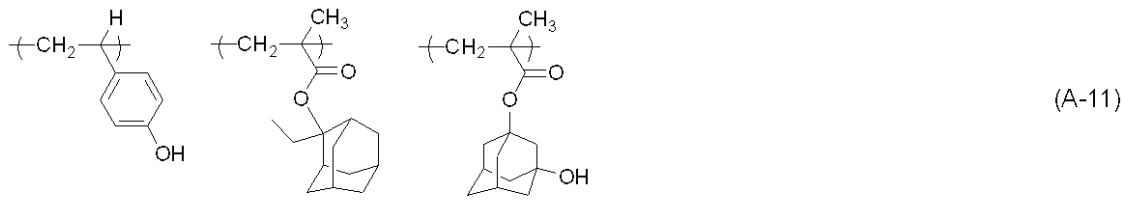


30

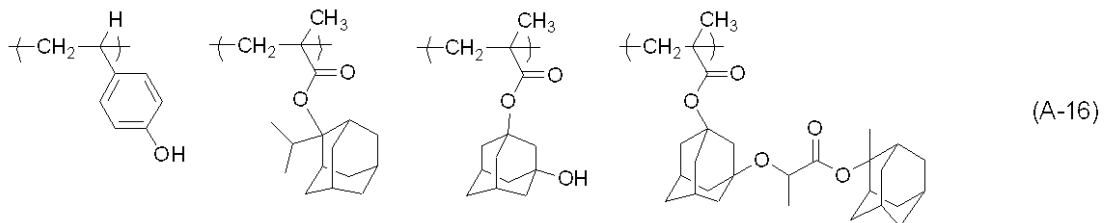
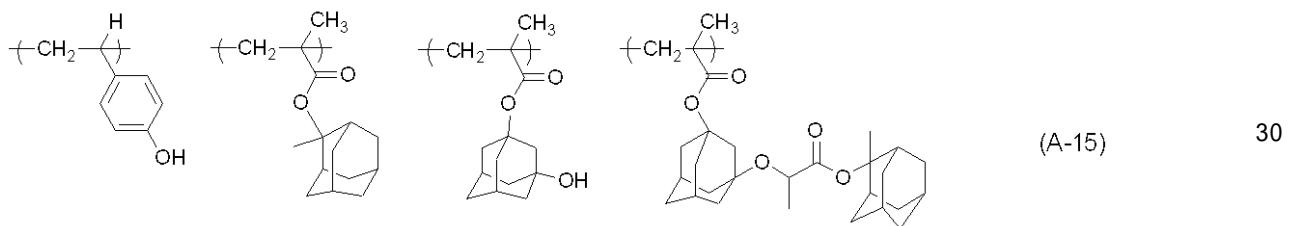
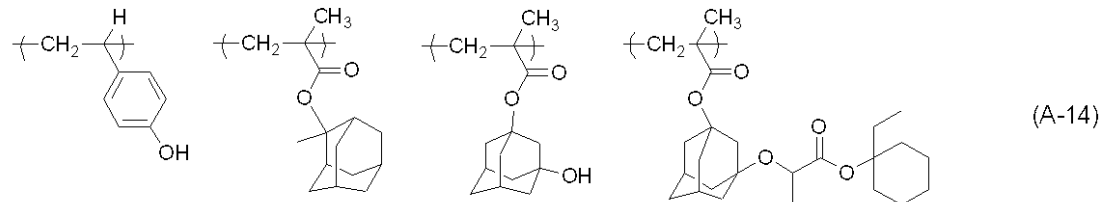


40

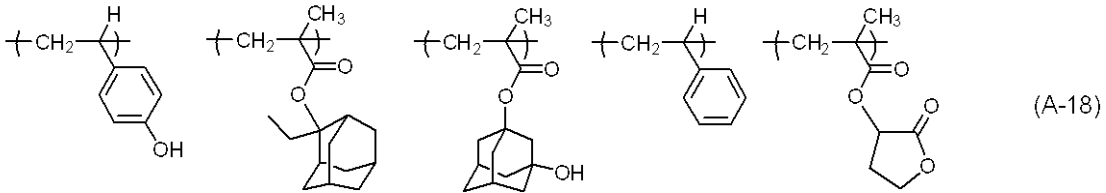
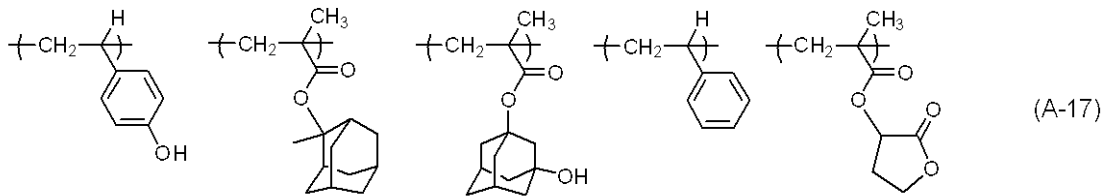
【 0 1 1 3 】



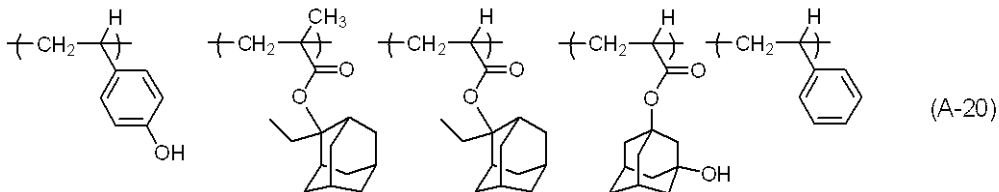
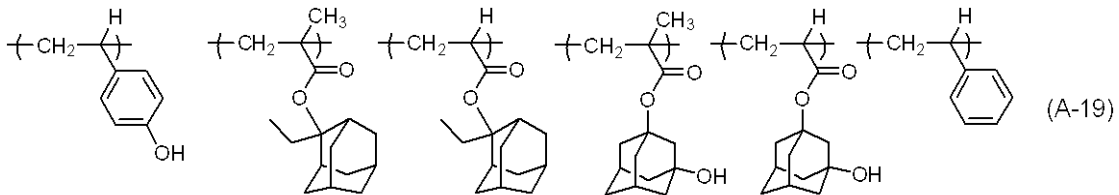
【 0 1 1 4 】 20



【 0 1 1 5 】 40



10



20



30

【 0 1 1 6 】

樹脂 (A) の重量平均分子量は、好ましくは、 2 , 5 0 0 以上 5 0 , 0 0 0 以下であり、より好ましくは 3 , 0 0 0 以上 3 0 , 0 0 0 以下である。なお、ここでいう重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、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る。この分析の詳細な分析条件は、本願の実施例に記載する。

【 0 1 1 7 】

< 酸発生剤 (B) >

酸発生剤 (B) は、非イオン系とイオン系とに分類されるが、いずれでもよい。

40

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

イオン系酸発生剤としては、オニウムカチオンを含むオニウム塩 (例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩) 等が挙げられる。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、及びスルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

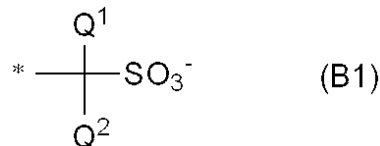
【 0 1 1 8 】

50

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

【 0 1 1 9 】

酸発生剤 (B) は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは、式 (B 1) で表される基を含み且つ炭化水素基や水酸基を末端に含むアニオンを有する化合物からなる酸発生剤である。このような酸発生剤としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報記載の塩等が挙げられる。

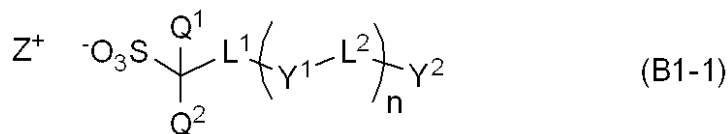


[式 (B 1) 中、

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

【 0 1 2 0 】

酸発生剤 (B) としては、式 (B 1) で表される基を含み、かつ炭素数 1 7 以上のアニオンを有する塩が好ましく、式 (B 1 - 1) で表される塩がより好ましい。



[式 (B 1 - 1) 中、

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

Y¹ は、2 価の炭素数 6 ~ 1 8 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で置き換わってもよい。

Y² は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基、フッ素原子または水素原子を表し、該脂肪族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で置き換わってもよい。

L¹ は、単結合又は炭素数 1 ~ 1 7 の 2 価の直鎖または分岐鎖の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されてもよく、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わってもよい。

L² は、単結合又は炭素数 1 ~ 1 7 の 2 価の直鎖または分岐鎖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もよい。

n は、0 又は 1 を表す。

Z⁺ は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 2 1 】

Q¹ 及び Q² のペルフルオロアルキル基としては、上述の式 (I I) における R² 及び R³ と同じ基が挙げられ、好ましくは、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り、より好ましくは、ともにフッ素原子である。

【 0 1 2 2 】

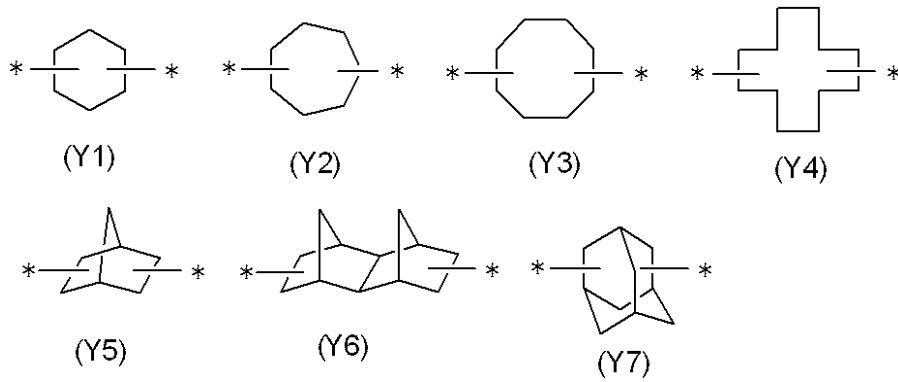
Y¹ で表される脂環式炭化水素基は、好ましくは、式 (Y 1) ~ 式 (Y 7) のいずれかで表される基である。* は結合手を表す。

10

20

30

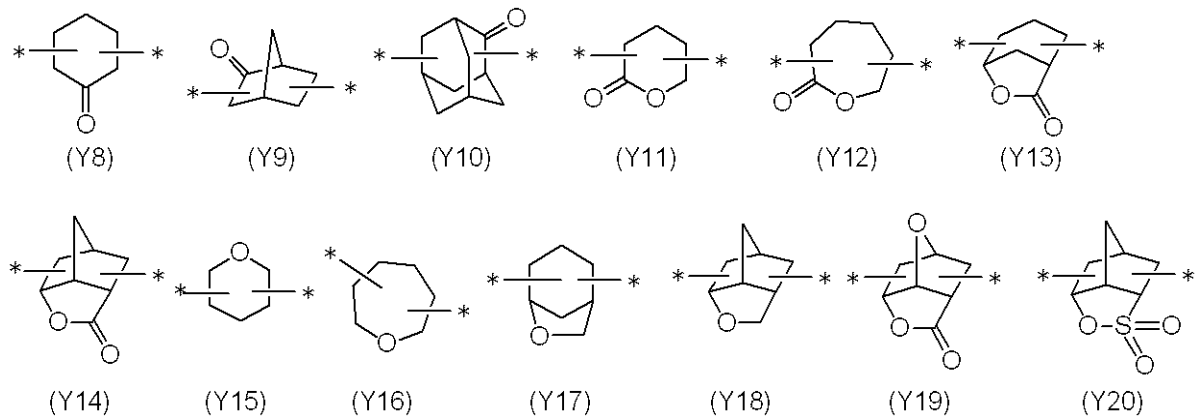
40



10

【 0 1 2 3 】

Y¹ で表される脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基が、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、式 (Y 8) ~ 式 (Y 2 0) で表される基が挙げられる。



20

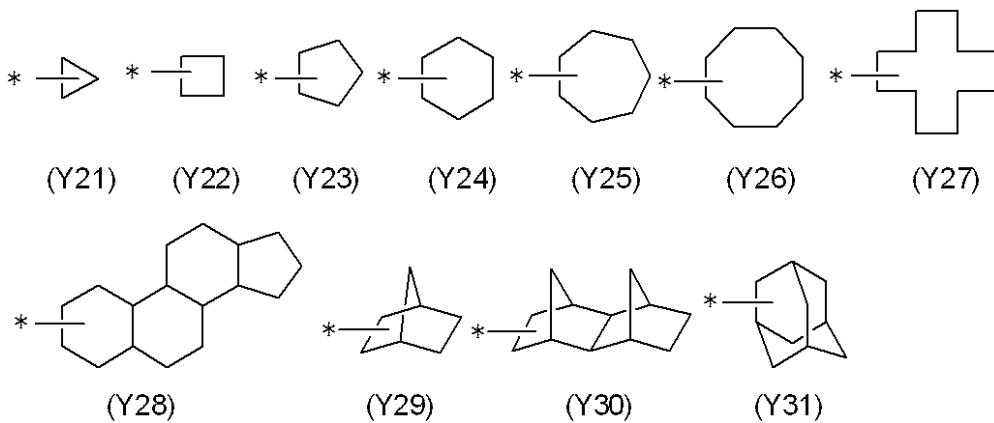
【 0 1 2 4 】

Y¹ は、好ましくは式 (Y 1) ~ 式 (Y 1 6) のいずれかで表される基であり、より好ましくは式 (Y 7)、式 (Y 8)、式 (Y 1 0) 又は式 (Y 1 4) で表される基であり、さらに好ましくは式 (Y 7) 又は式 (Y 1 4) で表される基である。

【 0 1 2 5 】

Y² で表される脂環式炭化水素基としては、式 (Y 2 1) ~ 式 (Y 3 1) で表される基が挙げられる。

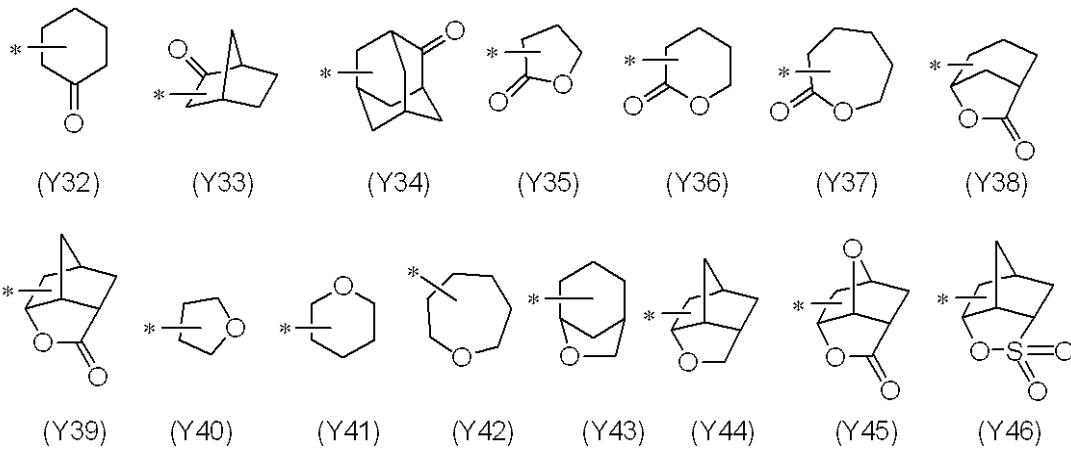
30



40

【 0 1 2 6 】

Y² で表される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で置き換わった基としては、例えば、式 (Y 3 2) ~ 式 (Y 4 6) で表される基が挙げられる。



10

【0127】

Y^2 は、好ましくは式(Y21)～式(Y39)のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y23)、式(Y24)、式(Y31)、式(Y34)、式(Y35)又は式(Y39)で表される基であり、さらに好ましくは式(Y24)、式(Y31)または式(Y34)で表される基であり、特に好ましくは式(Y24)又は式(Y31)で表される基である。

【0128】

Y^2 で表される脂環式炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、グリジルオキシ基、 $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ (式中、 R^{b1} は、炭素数1～16のアルキル基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表す。 $j2$ は、0～4の整数を表す。)、 $-CO-O-R^{b2}-O-R^{b3}$ (式中、 R^{b2} は炭素数1～4のアルキレン基を表す。 R^{b3} は炭素数1～4のアルキル基を表す。)等が挙げられる。

20

脂環式炭化水素基の置換基であるアルキル基において、その水素原子は、炭素数1～6のアルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよく、脂環式炭化水素基の置換基である脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアラルキル基において、その水素原子は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。

30

【0129】

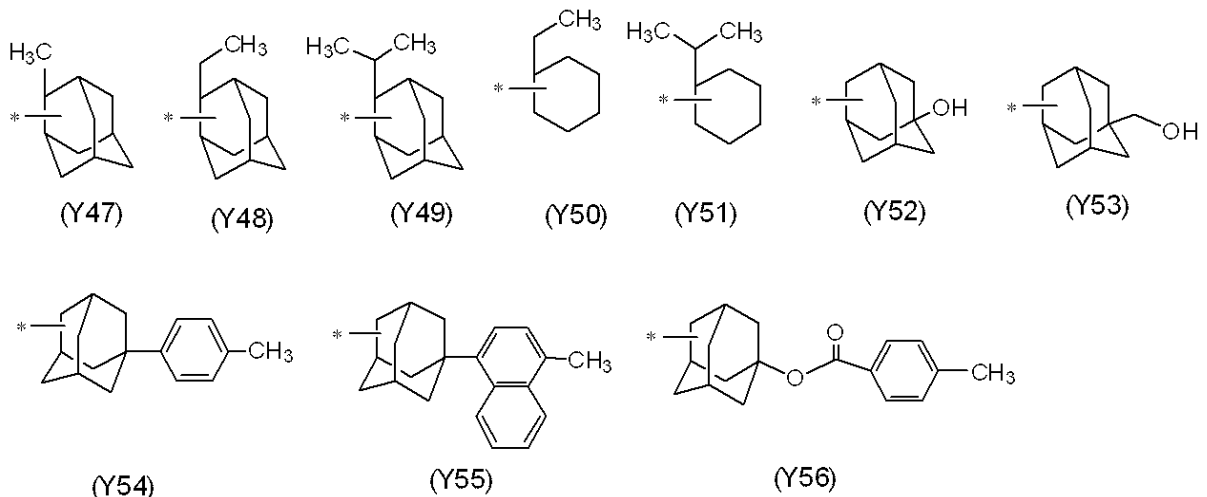
ハロゲン原子としては、すでに例示したもののいずれでもよい。

ヒドロキシ基を有するアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、及びヒドロキシエチル基等が挙げられる。

【0130】

Y^2 で表される脂環式炭化水素基のうち、置換基を有する基としては、例えば、式(Y47)～式(Y56)で表される基が挙げられる。

40



10

【 0 1 3 1 】

Y² は、好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、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で置き換わってもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基又は芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。

20

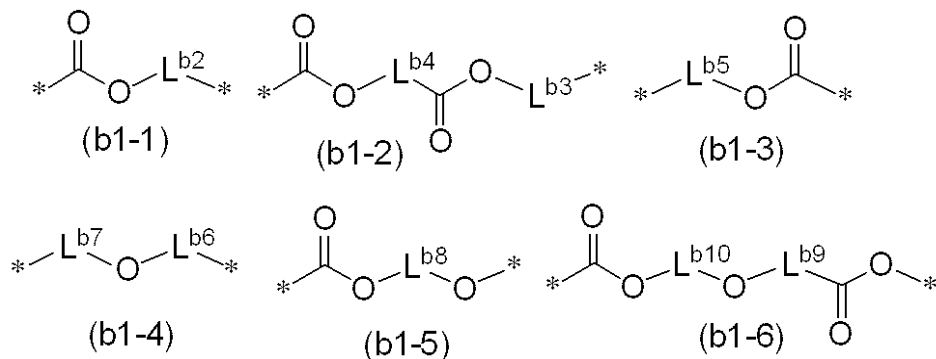
Y² は、より好ましくは、置換基を有していてもよいアダマンチル基であり、この場合の置換基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ヒドロキシ基及び炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基が挙げられる。n = 1 の場合、無置換又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するアダマンチル基がさらに好ましく、n = 0 の場合、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を有するアダマンチル基がさらに好ましい。

【 0 1 3 2 】

L¹ で表される飽和炭化水素基は、直鎖状又は分岐状の飽和炭化水素基が好ましい。

L¹ で表される飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基に置き換わったものとしては、例えば、式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) のいずれかで表される基が挙げられる。なお、式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) では、その左右を式 (B1-1) に合わせて記載しており、左側で C(Q¹)(Q²) と結合し、右側で Y¹ (又は Y²) と結合する。

30



40

式 (b1-1) ~ 式 (b1-6) 中、

L^{b2} は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 のアルカンジイル基を表す。

L^{b3} は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基を表す。

L^{b4} は、炭素数 1 ~ 13 のアルカンジイル基を表す。但し L^{b3} 及び L^{b4} の合計炭素数の上限は 13 である。

L^{b5} は、単結合又は、炭素数 1 ~ 15 のアルカンジイル基を表す。

L^{b6} 及び L^{b7} は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 15 のアルカンジイル基を表す。但し L^{b6} 及び L^{b7} の合計炭素数の上限は 16 である。

50

L^{b^8} は、炭素数1～14のアルキレン基を表す。

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

L^1 は、式(b1-1)で表される基が好ましく、 L^{b^2} が単結合又はメチレン基である式(b1-1)で表される基がより好ましい。

【0133】

L^1 の飽和炭化水素基は、直鎖状又は分岐状の飽和炭化水素基であって、そのメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換わった基が好ましい。

L^2 の飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基に置き換わった基としては、 L^1 と同じ基が挙げられる。

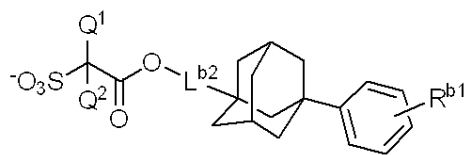
L^2 は、式(b1-1)で表される基又は式(b1-5)で表される基が好ましく、 L^{b^2} が単結合又はメチレン基である式(b1-1)で表される基、又は L^{b^8} がメチレン基である式(b1-5)で表される基がより好ましい。

【0134】

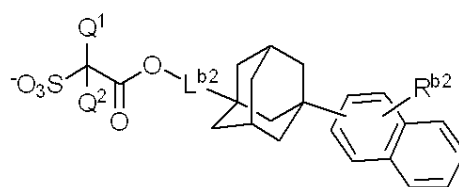
式(B1-1)で表される塩のアニオンとしては、例えば、式(b1-1-1)～式(b1-1-14)のいずれかで表されるアニオン、並びに特開2011-46694号公報及び特開2008-74843号公報に記載のスルホン酸アニオンが挙げられる。式中、 L^1 、 L^{b^2} 及び L^{b^8} は前記と同義であり、好ましくは式(b1-1)又は式(b1-5)で表される基である。 R^{b^1} 及び R^{b^2} は、炭素数1～4のアルキル基を表し、好ましくはメチル基である。

10

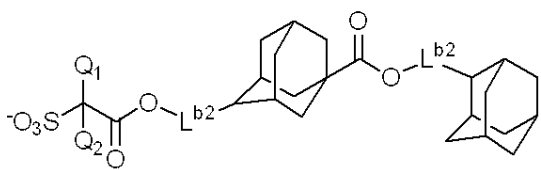
20



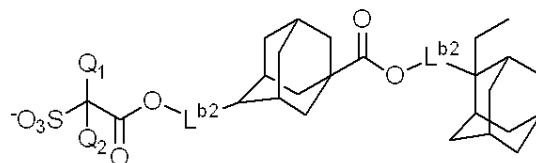
(b1-1-1)



(b1-1-2)

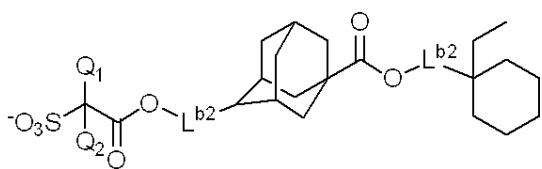


(b1-1-3)

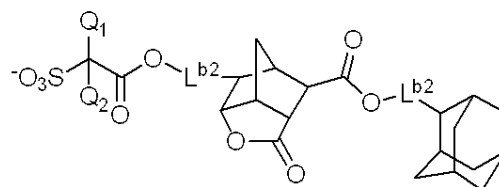


(b1-1-4)

10

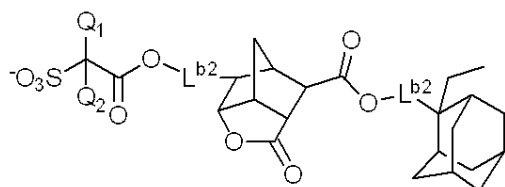


(b1-1-5)

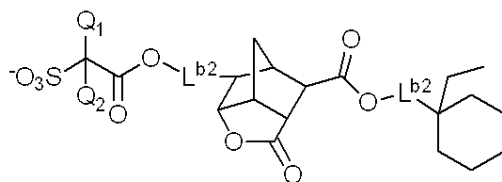


(b1-1-6)

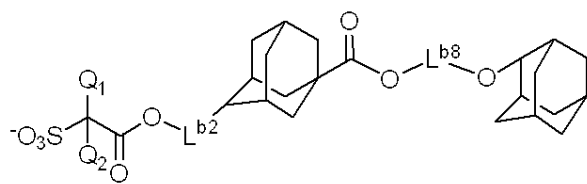
20



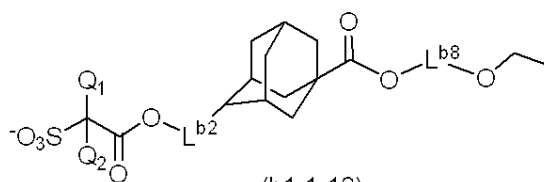
(b1-1-7)



(b1-1-8)

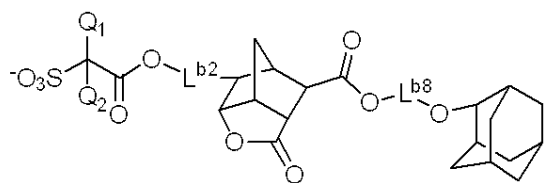


(b1-1-9)

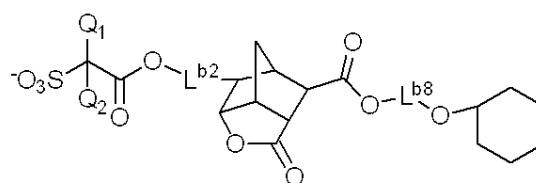


(b1-1-10)

30

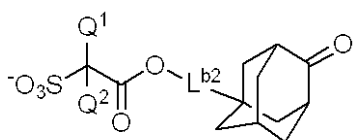


(b1-1-11)

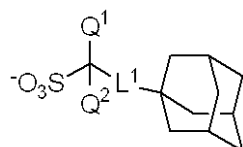


(b1-1-12)

40



(b1-1-13)



(b1-1-14)

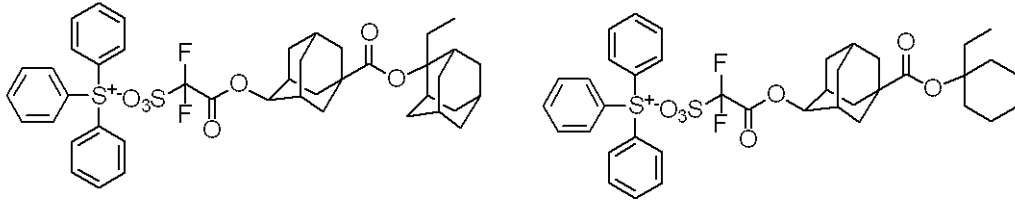
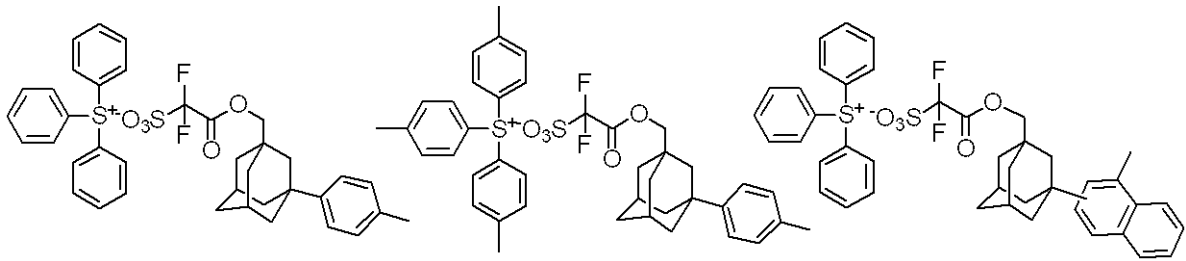
50

【 0 1 3 5 】

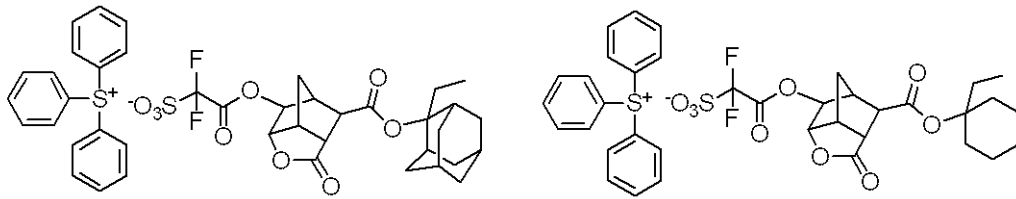
式 (B 1 - 1) の Z^+ としては、例えば、式 (I I) の $Z 1^+$ 、 $Z 2^+$ 及び $Z 3^+$ と同様の有機カチオンが挙げられ、好ましくは、式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオンである。

【 0 1 3 6 】

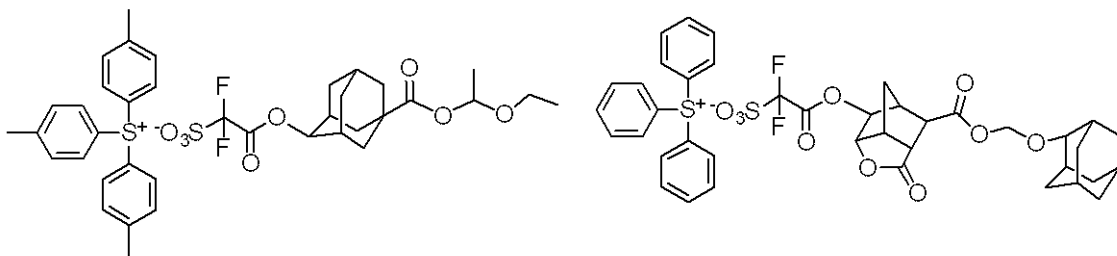
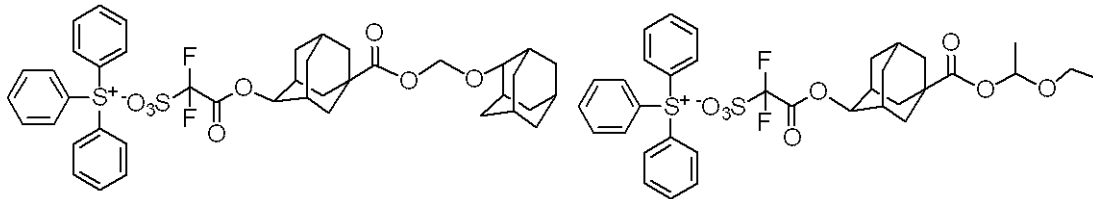
式 (B 1 - 1) で表される塩は、上述のアニオンと上述の有機カチオンとの組合せである。これらは任意に組み合わせることができ、好ましい組み合わせとしては、例えば、下記式で表される塩である。



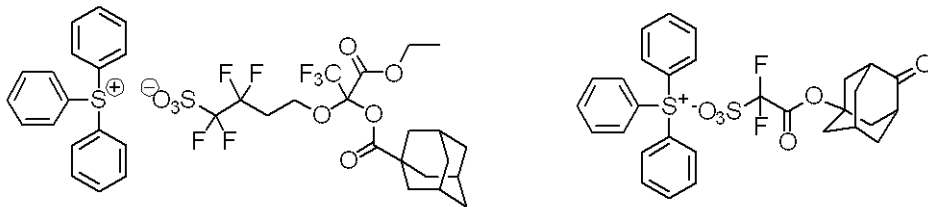
10



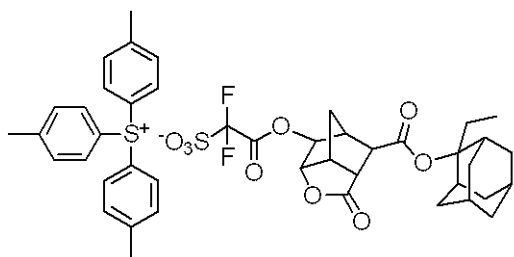
20



30



40



【 0 1 3 7 】

< クエンチャー (C) >

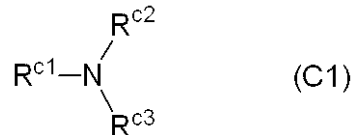
50

本発明のレジスト組成物は、更にクエンチャーを含有してもよい。
 本発明のレジスト組成物におけるクエンチャーは、酸拡散抑制作用、つまり、露光により酸発生剤から発生する酸をトラップする作用を有する化合物であればよく、この作用に加えて、自ら酸を発生し得る化合物であってもよい。例えば、塩基性の含窒素有機化合物及び弱酸塩が挙げられる。

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

アミンとしては、例えば、式(C1)～式(C8)のいずれかで表される化合物が挙げられ、好ましくは式(C1-1)で表される化合物である。

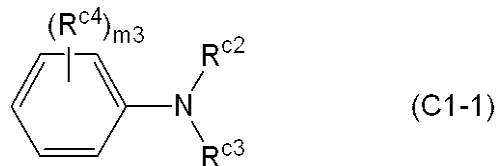
【0138】



[式(C1)中、

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

【0139】



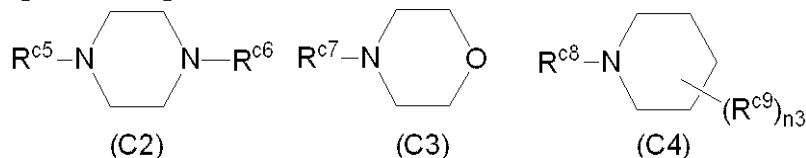
[式(C1-1)中、

R^{c2} 及び R^{c3} は、前記と同義である。

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

$m3$ は0～3の整数を表し、 $m3$ が2以上のとき、複数の R^{c4} は、互いに同一でも異なってもよい。]

【0140】



[式(C2)、式(C3)及び式(C4)中、

R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、互いに独立に、 R^{c1} と同義である。

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

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

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

【0141】

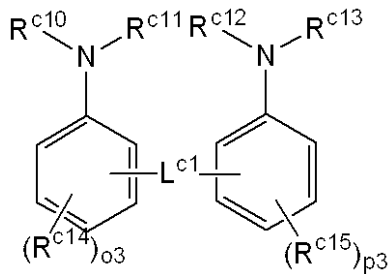
10

20

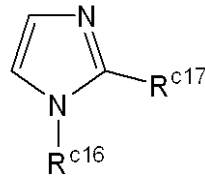
30

40

50



(C5)



(C6)

[式 (C 5) 及び式 (C 6) 中、

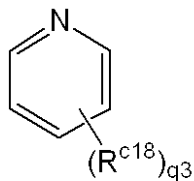
R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 及び R^{c16} は、互いに独立に、 R^{c4} と同義である。

R^{c14} 、 R^{c15} 及び R^{c17} は、互いに独立に、 R^{c4} と同義である。

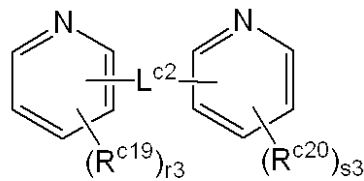
$o3$ 及び $p3$ は、互いに独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $o3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c14} は互いに同一でも異なってもよく、 $p3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c15} は互いに同一でも異なってもよい。

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

【 0 1 4 2 】



(C7)



(C8)

[式 (C 7) 及び式 (C 8) 中、

R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c20} は、互いに独立に、 R^{c4} と同義である。

$q3$ 、 $r3$ 及び $s3$ は、互いに独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $q3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c18} は互いに同一でも異なってもよく、 $r3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c19} は互いに同一でも異なってもよく、 $s3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c20} は互いに同一でも異なってもよい。

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

【 0 1 4 3 】

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

10

20

30

40

50

ジエチルジフェニルメタン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは 2, 6 - ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

【 0 1 4 4 】

式 (C 2) で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式 (C 3) で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

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

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

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

10

式 (C 7) で表される化合物としては、ピリジン及び 4 - メチルピリジン等が挙げられる。

式 (C 8) で表される化合物としては、1, 2 - ジ (2 - ピリジル) エタン、1, 2 - ジ (4 - ピリジル) エタン、1, 2 - ジ (2 - ピリジル) エテン、1, 2 - ジ (4 - ピリジル) エテン、1, 3 - ジ (4 - ピリジル) プロパン、1, 2 - ジ (4 - ピリジロキシ) エタン、ジ (2 - ピリジル) ケトン、4, 4' - ジピリジルスルフィド、4, 4' - ジピリジルスルフィド、2, 2' - ジピリジリアミン、2, 2' - ジピコリルアミン及びビピリジン等が挙げられる。

【 0 1 4 5 】

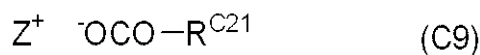
20

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

【 0 1 4 6 】

弱酸塩としては、酸発生剤 (B) より発生する酸よりも弱い酸の塩が挙げられる。弱酸塩としては、例えば、カルボン酸塩やスルホン酸塩が挙げられ、中でも、式 (C 9) で表されるカルボン酸塩及び式 (C 1 0) 又は式 (C 1 1) で表されるスルホン酸塩が好ましい。

30



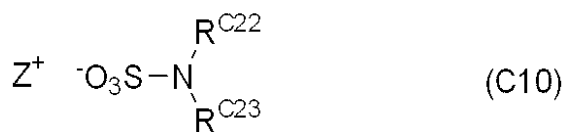
[式 (C 9) 中、

R^{C 2 1} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 1 0 の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 3 6 の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 3 6 の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 3 6 の複素環基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

Z⁺ は、有機カチオンを表す。]

40

【 0 1 4 7 】

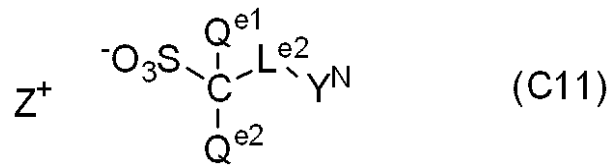


[式 (C 1 0) 中、

R^{C 2 2} 及び R^{C 2 3} は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 2 0 の脂環式飽和炭化水素基、炭素数 6 ~ 2 0 の芳香族炭化水素基又は炭素数 7 ~ 2 1 のアラルキル基を表し、該脂肪族炭化水素基、該脂環式飽和炭化水素基、該芳香族炭化水素基及びアラルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシル基、シアノ基、

50

フッ素原子、トリフルオロメチル基又はニトロ基で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよく、 R^{C22} 及び R^{C23} は互いに結合してこれらが結合する窒素原子とともに炭素数4~20の環を形成してもよい。]



[式(C11)中、

Q^{e1} 及び Q^{e2} 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^{e2} は、単結合または炭素数1~17の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、該脂肪族飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Y^N は窒素原子を含む有機基を表す。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【0148】

Q^{e1} 及び Q^{e2} としては、式(b1-1)の Q^1 及び Q^2 と同じ基が挙げられ、好ましいものも同じである。

L^{e2} で表わされる脂肪族飽和炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基などの炭素数1~17のアルキレン基；アダマンチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数3~17の脂環式炭化水素基；及び該アルキレン基と該脂環式炭化水素基とを組み合わせさせた基等が挙げられる。

L^{e2} としては、メチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置き換わった炭素数5~10のアルキレン基、及び該アルキレン基と脂環式炭化水素とが組み合わさった基であることが好ましい。

Y^N は、好ましくは窒素原子を含む複素環基である。該複素環としては、イミダゾール環、モリホリン環等が挙げられる。

【0149】

Z^+ の有機カチオンとしては、式(I)の Z^{1+} と同様の有機カチオンが挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、式(b2-1)~式(b2-4)のいずれかで表されるカチオン、更に好ましくは式(b2-1)で表されるカチオンである。

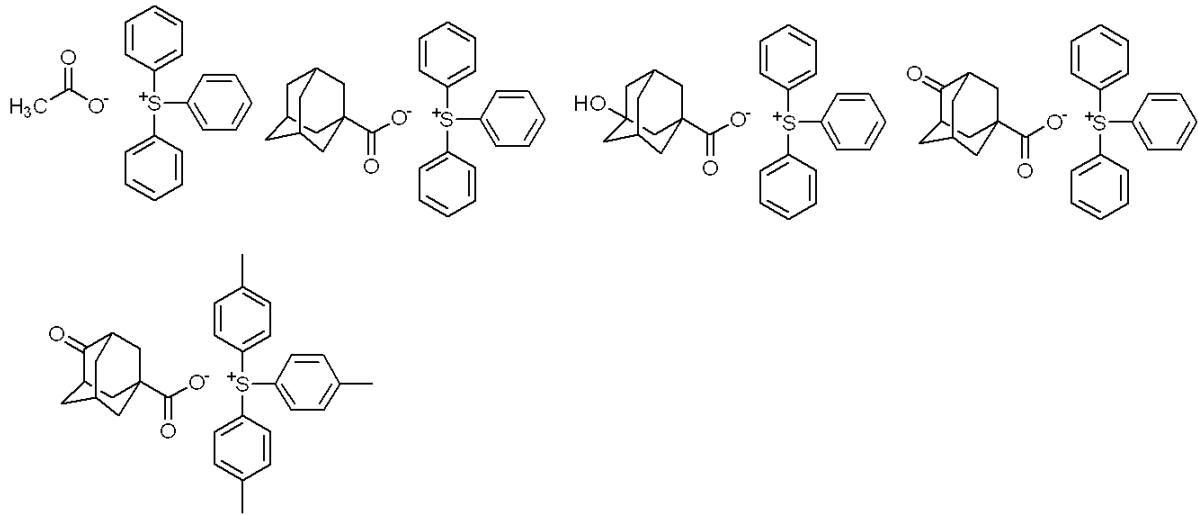
【0150】

式(C9)で表される化合物としては、例えば、下記の化合物及び特開2011-39502号公報記載の化合物が挙げられる。

10

20

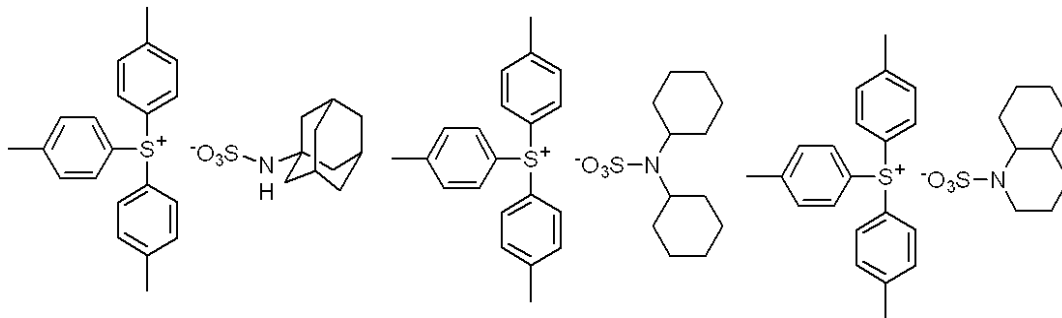
30



10

【0151】

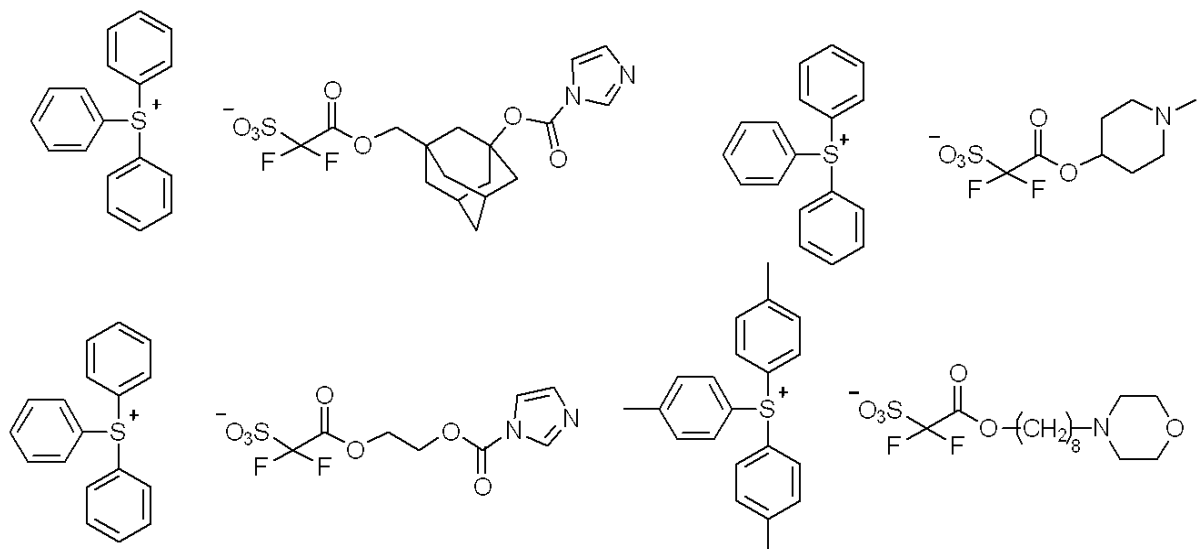
式(C10)で表される化合物としては、例えば、下記の化合物及び特開2011-191745号公報記載の化合物が挙げられる。



20

【0152】

式(C11)で表される塩としては、例えば、下記式で表される塩及び特開2012-6908号公報記載の塩が挙げられる。



30

40

【0153】

< 溶剤 (D) >

本発明のレジスト組成物は、通常、溶剤を含む。

溶剤 (D) は、本発明のレジスト組成物に含まれる成分を溶解するものであれば、特に限定されず、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類；

50

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ピン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類； ϵ -ブチロラクトン等のラクトン類等、及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

【0154】

<その他の成分（以下「その他の成分（F）」という場合がある）>

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、その他の成分（F）を含有していてもよい。その他の成分（F）に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑制剤、界面活性剤、安定剤及び染料等が挙げられる。

【0155】

<レジスト組成物の製造方法>

本発明のレジスト組成物は、樹脂（E）、樹脂（A）及び酸発生剤（B）、並びに、必要に応じて用いられる及び溶剤（D）、クエンチャー（C）及びその他の成分（F）を混合することにより調製できる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、樹脂の種類や溶剤（D）への溶解度等に応じて、10～40の範囲で適宜選択できる。混合時間は、混合温度に応じて、0.5～24時間の範囲で適宜選択できる。なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。各成分を混合した後は、孔径0.003～0.2 μ m程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

【0156】

本発明のレジスト組成物中の樹脂の総含有量は、固形分の総量に対して、好ましくは80質量%以上99質量%以下である。

【0157】

本発明のレジスト組成物中の樹脂（E）の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、5質量部以上、30質量部以下であり、好ましくは25質量部以下である。

【0158】

酸発生剤（B）の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以上35質量部以下であり、より好ましくは3質量部以上30質量部以下である。

【0159】

本発明のレジスト組成物がクエンチャー（C）を含む場合、その含有率は、固形分の総量に対して、0.01～4質量%程度が好ましい。

尚、本明細書において「固形分」とは、本発明のレジスト組成物から溶剤（D）を除いた成分の合計を意味する。該固形分の質量及び本発明のレジスト組成物に含まれ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等の公知の分析手段で測定することができる。

【0160】

溶剤（D）の含有率は、本発明のレジスト組成物の総量に対して、90質量%以上が好ましく、92質量%以上がより好ましく、94質量%以上がさらに好ましく、99.9質量%以下が好ましく、99.5質量%以下がより好ましい。溶剤（D）の含有率が上記範囲内であると、レジストパターンを製造する際に、厚み30～300nm程度の組成物層を形成しやすい。

【0161】

その他の成分（F）を用いる場合、その含有量は、その他の成分（F）の種類に応じて適宜選択する。

【0162】

<レジストパターンの製造方法>

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

10

20

30

40

50

(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。

【0163】

工程(1)における本発明のレジスト組成物の基板上への塗布は、スピンコーター等、通常、当該分野で用いられている塗布装置によって行うことができる。基板としては、例えば、シリコンウェハ等が挙げられる。本発明のレジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄したり、反射防止膜等が形成されていてもよい。

【0164】

工程(2)により、塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤が除去され、基板上に組成物層が形成される。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乾燥(いわゆるプリベーク)、減圧装置を用いた減圧乾燥、或いはこれらの手段を組み合わせで行われる。この場合の温度は、例えば、50~200 程度が好ましい。また、圧力は、1~1.0×10⁵ Pa程度が好ましい。

【0165】

得られた組成物層は、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、F₂エキシマレーザ(波長157nm)のような紫外域のレーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光(EUV)を照射するもの、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又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。該露光機は液浸露光機であってもよい。

【0166】

工程(3)は該組成物層を露光する工程であり、好ましくは、露光機を用いて該組成物層を露光する工程である。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、F₂エキシマレーザ(波長157nm)のような紫外域のレーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光(EUV)を照射するもの、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又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。該露光機は液浸露光機であってもよい。尚、本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。

【0167】

工程(4)は、露光後の組成物層を加熱する工程(いわゆるポストエキスポージャーベーク)であり、好ましくは、加熱装置により現像する工程である。加熱装置としては、ホットプレート等が挙げられる。加熱温度としては、通常、50~200、好ましくは、70~150 である。加熱時間としては、通常、20~90秒、好ましくは、30~70秒である。工程(4)を行うことにより、樹脂(A)の脱保護反応が促進される。

【0168】

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液で現像する工程である。現像方法は、ポジ型現像、ネガ型現像の何れであってもよい。現像液として、ケトン溶剤、エステル溶剤、アミド溶剤、エーテル溶剤、炭化水素溶剤等の有機溶剤やアルカリ現像液を用いることができる。現像には、通常、アルカリ現像液が利用される。該アルカリ現像液としては例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液等が挙げられる。

現像後、超純水等でリンス処理を行い、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。

【0169】

10

20

30

40

50

<用途>

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、ArFエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、電子線（EB）照射用のレジスト組成物又はEUV露光用のレジスト組成物等に有用である。特に、高解像度のレジストパターンを製造できるため、電子線用又はEUV用のレジスト組成物に有用である。

【実施例】

【0170】

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。

樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー株式会社製HLC-8120GPC型）により求めた値である。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 H_{XL}-M x 3 + guardcolumn（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100 µl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

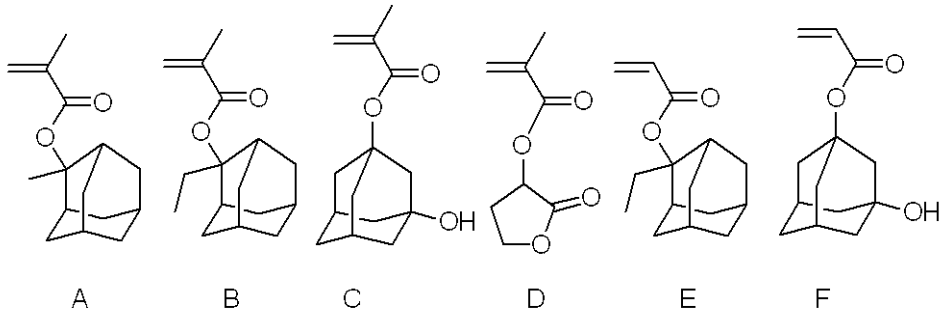
【0171】

樹脂の合成

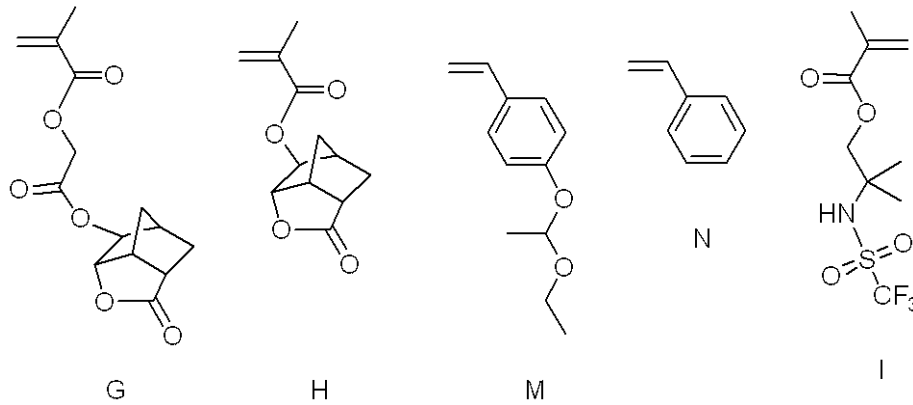
樹脂の合成に使用した化合物（モノマー）を下記に示す。

10

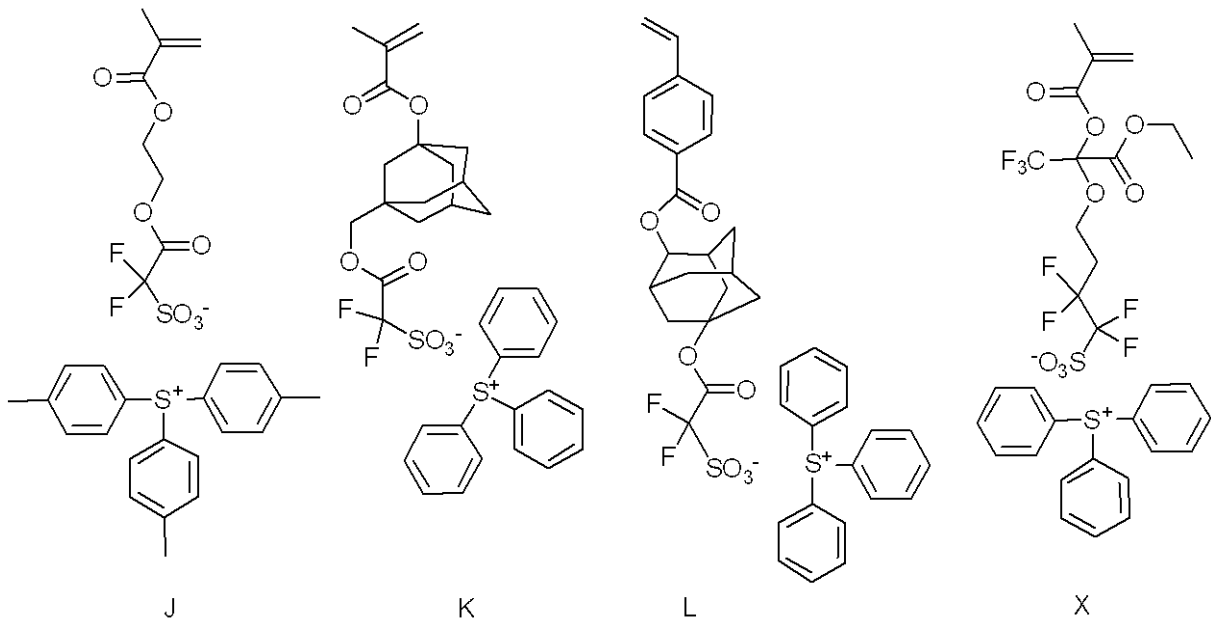
20



10



20



30

40

【0172】

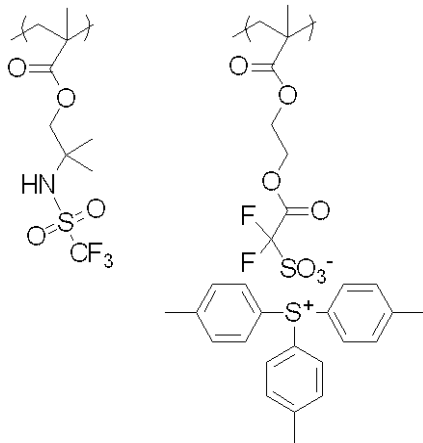
合成例1 (樹脂E1の合成)

モノマーJを特開2007-197718号公報に記載された方法で合成した。

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに、アセトニトリル6.30部を仕込み、60まで昇温した。そこへモノマーI(セントラル硝子社製)20.47部、モノマーJ4.66部〔モル比;モノマーI:モノマーJ=90:10〕及びアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル0.488部をアセトニトリル24.12部に溶解した溶液を1時間かけて滴下した。その後60を保ったまま5時間攪拌を継続した。反応溶液を40に冷却した。次にn-ヘプタン653部を10に冷却し、そこへ反応溶液を注ぐことにより、樹脂を析出させた。濾取した樹脂をテトラヒドロフラン65.3部に溶解した。さら

50

に 10 に冷却した n - ヘプタン 6 4 3 部に溶解した樹脂を注ぎ樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾取し減圧乾燥して、重量平均分子量 5.2×10^3 の樹脂を 2 3 . 4 部得た。この樹脂を樹脂 E 1 とする。この樹脂 E 1 は、以下の構造単位を有する。



10

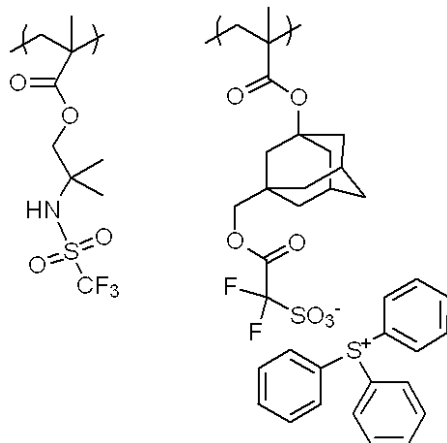
【 0 1 7 3 】

合成例 2 (樹脂 E 2 の合成)

モノマー K を特開 2 0 0 7 - 1 9 7 7 1 8 号公報に記載された方法で合成した。

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに、アセトニトリル 6 . 3 0 部を仕込み、6 0 まで昇温した。そこへモノマー I (セントラル硝子社製) 2 0 . 4 7 部、モノマー K 5 . 2 7 部〔モル比; モノマー I : モノマー K = 9 0 : 1 0 〕及びアゾビス - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル 0 . 4 8 8 部をアセトニトリル 2 4 . 1 2 部に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。その後 6 0 を保ったまま 5 時間攪拌を継続した。反応溶液を 4 0 に冷却した。次に n - ヘプタン 6 5 3 部を 1 0 に冷却し、そこへ反応溶液を注ぐことにより、樹脂を析出させた。濾取した樹脂をテトラヒドロフラン 6 5 . 3 部に溶解した。さらに 1 0 に冷却した n - ヘプタン 6 4 3 部に溶解した樹脂を注ぎ樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾取し減圧乾燥して、重量平均分子量 5.0×10^3 の樹脂を 2 3 . 9 部得た。この樹脂を樹脂 E 2 とする。この樹脂 E 2 は、以下の構造単位を有する。

20



30

【 0 1 7 4 】

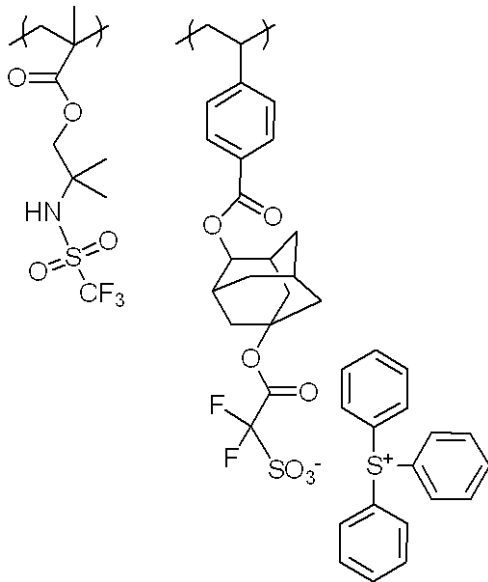
合成例 3 (樹脂 E 3 の合成)

モノマー L を特開 2 0 1 1 - 7 6 0 8 4 号公報に記載された方法で合成した。

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに、アセトニトリル 6 . 3 0 部を仕込み、6 0 まで昇温した。そこへモノマー I (セントラル硝子社製) 2 0 . 4 7 部、モノマー L 5 . 6 5 部〔モル比; モノマー I : モノマー L = 9 0 : 1 0 〕及びアゾビス - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル 0 . 4 8 8 部をアセトニトリル 2 4 . 1 2 部に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。その後 6 0 を保ったまま 5 時間攪拌を継続した。反応溶液を 4 0 に冷却した。次に n - ヘプタン 6 5 3 部を 1 0 に冷却し、そこへ反応溶液を注ぐことにより、樹脂を析出させた。濾取した樹脂をテトラヒドロフラン 6 5 . 3 部に溶解した。さら

50

に 10 に冷却した n - ヘプタン 643 部に溶解した樹脂を注ぎ樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾取し減圧乾燥して、重量平均分子量 5.3×10^3 の樹脂を 24.0 部得た。この樹脂を樹脂 E 3 とする。この樹脂 E 3 は、以下の構造単位を有する。



10

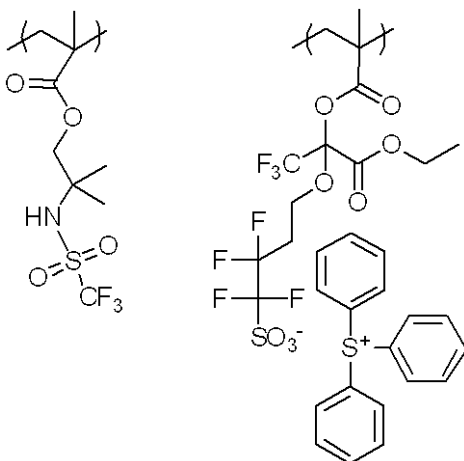
【 0 1 7 5 】

合成例 4〔樹脂 E 4 の合成〕

20

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに、1,4-ジオキサン 4.60 部を仕込み、60 まで昇温した。そこへモノマー I (セントラル硝子社製) 15.00 部、モノマー X (セントラル硝子社製) 9.98 部〔モル比；モノマー I：モノマー X = 90：10〕及びアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 0.243 部を 1,4-ジオキサン 15.63 部に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。その後 60 を保ったまま 5 時間攪拌を続けた。反応溶液を 40 に冷却した。次に n - ヘプタン 499 部を 10 に冷却し、そこへ反応溶液を注ぐことにより、樹脂を析出させた。濾取した樹脂をテトラヒドロフラン 49.8 部に溶解した。さらに 10 に冷却した n - ヘプタン 499 部に溶解した樹脂を注ぎ樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾取し減圧乾燥して、重量平均分子量 5.6×10^3 の樹脂を 18.3 部得た。この樹脂を樹脂 E 4 とする。この樹脂 E 4 は、以下の構造単位を有する。

30



40

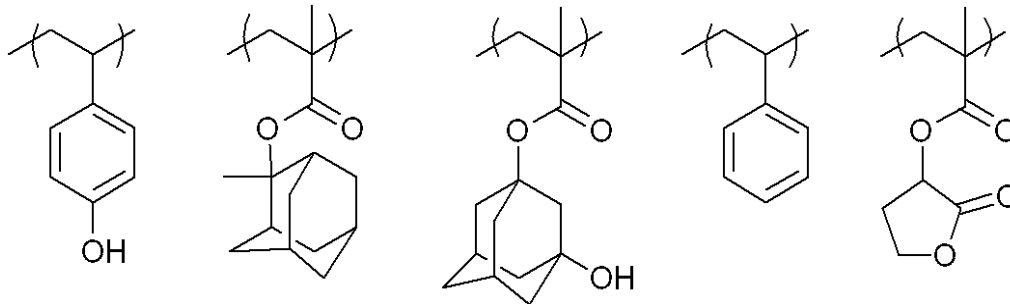
【 0 1 7 6 】

合成例 5〔樹脂 A 1 の合成〕

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに、1,4-ジオキサンを 92.8 部及びモノマー A 16.7 部仕込み、85 まで昇温した。そこへモノマー M 60.0 部、モノマー A 39.0 部、モノマー C 9.22 部、モノマー N 4.06 部、モノマー D 26.6 部〔モル比；モノマー M：モノマー A：モノマー C：モノマー N：モノマー D = 40：30：5：5：20〕及びアゾビスイソブチロニトリル 11.5 部を 1,4-ジオキサン 138

50

5部に溶解した溶液を、1時間かけて滴下した。その後85を保ったまま6時間攪拌を継続した。反応溶液を40に冷却後、メタノール1609部及び水402部の混合溶液を十分冷却し、ここに反応溶液を注ぐことにより、樹脂を析出させた。得られた樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、p-トルエンスルホン酸3.09部及び水309.4部を加え6時間攪拌した。静置・分液して回収された有機層を、3回程度水洗した後、水洗後の有機層をn-ヘプタン2010部に注ぎ樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾取し減圧乾燥して、重量平均分子量 5.2×10^3 の樹脂を129部得た。この樹脂を樹脂A1とする。この樹脂A1は、以下の構造単位を有する。



10

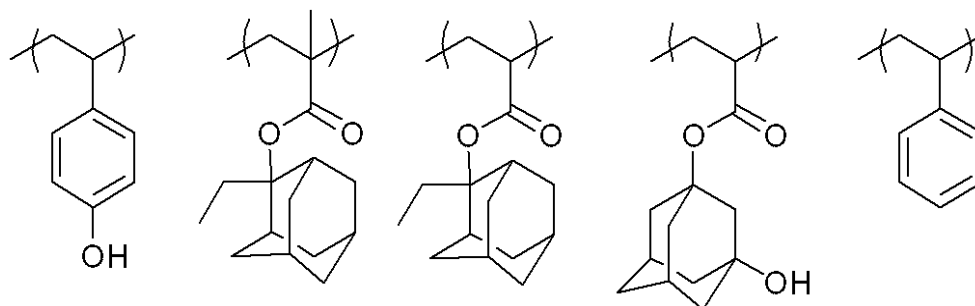
【0177】

合成例6〔樹脂A2の合成〕

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに、1,4-ジオキサン15.1部を仕込み、85まで昇温した。そこへモノマーM12.0部、モノマーB4.65部、モノマーE5.85部、モノマーF1.39、モノマーN1.30部〔モル比；モノマーM：モノマーB：モノマーE：モノマーF：モノマーN=50：15：20：5：10〕及びアゾビスイソブチロニトリル1.84部を1,4-ジオキサン22.7部に溶解した溶液を、1時間かけて滴下した。その後85を保ったまま6時間攪拌を継続した。反応溶液を40に冷却後、メタノール262部及び水65部の混合溶液を十分冷却し、ここに反応溶液を注ぐことにより、樹脂を析出させた。得られた樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、p-トルエンスルホン酸0.50部及び水50.4部を加え6時間攪拌した。静置・分液して回収された有機層を、3回程度水洗した後、水洗後の有機層をn-ヘプタン327部に注ぎ樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾取し減圧乾燥して、重量平均分子量 4.9×10^3 の樹脂を18.1部得た。この樹脂を樹脂A2とする。この樹脂A2は、以下の構造単位を有する。

20

30



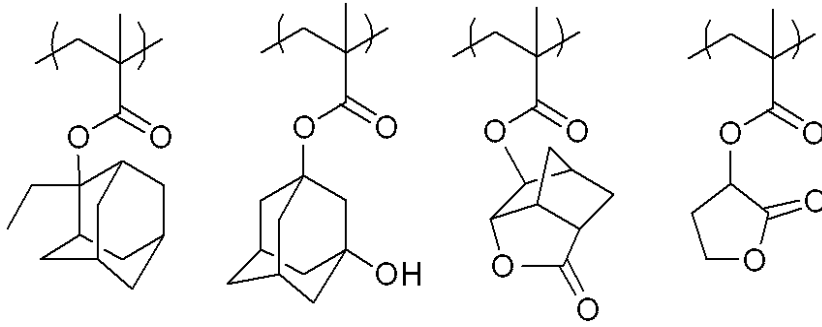
【0178】

合成例7〔樹脂A3の合成〕

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに、モノマーB15.0部、モノマーC3.57部、モノマーH3.36部及びモノマーD5.14部〔モル比；モノマーB：モノマーC：モノマーH：モノマーD=50：12.5：12.5：25〕を仕込み、1,4-ジオキサン40.6部を加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.2部とアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.9部を添加し、77で約5時間加熱した。その後、反応液を大量の含水メタノールに注いで沈殿させた後、大量の含水メタノールで沈殿物を洗浄する動作を3回行うことで精製し、重量平均分子量 8.1×10^3 の樹脂を21.1部得た。これを樹脂A3とする。この樹脂A3は、以下の構造単位を有する。

40

50



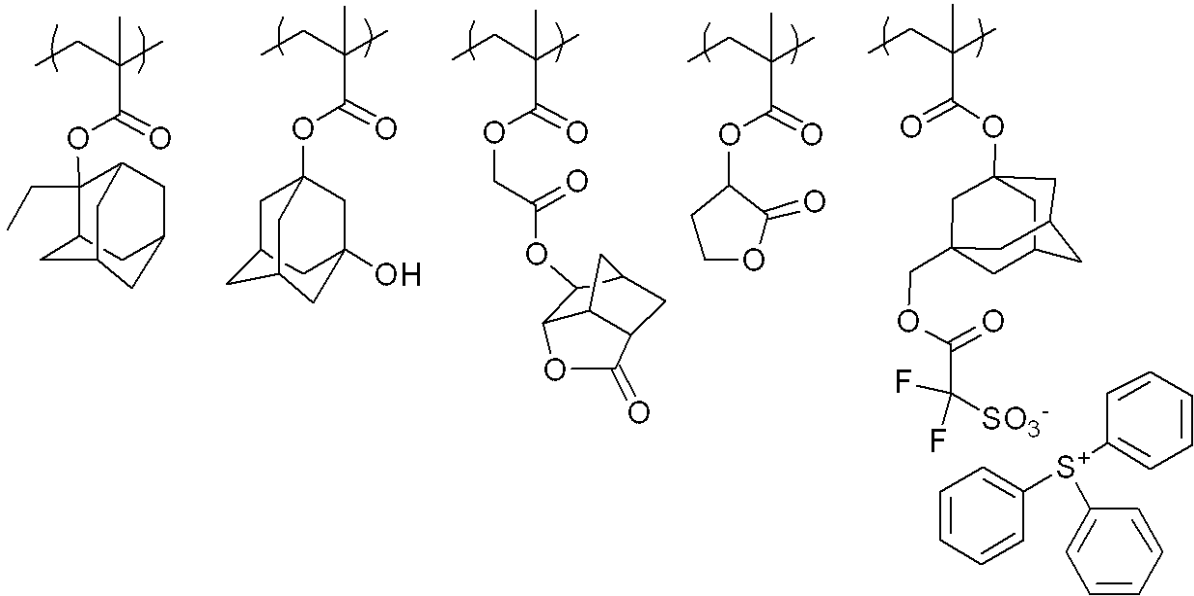
【0179】

10

合成例8〔樹脂Hの合成〕

冷却管、攪拌機を備えた四つ口フラスコに、モノマーB 10.00部、モノマーC 3.26部、モノマーG 7.42部、モノマーD 3.92部及びモノマーK 7.72部〔モル比；モノマーB：モノマーC：モノマーG：モノマーD：モノマーK = 35：12：23：20：10〕を仕込み、1,4-ジオキサジオキサン 48.4部を加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.23部とアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 1.03部を添加し、73 で約5時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させた後、大量のメタノールで沈殿物を洗浄する動作を3回行うことで精製し、重量平均分子量 2.1×10^3 の共重合体を 4.8部で得た。この樹脂を樹脂Hとする。この樹脂Hは、以下の構造単位を有する。

20



30

【0180】

実施例1～16及び比較例1～4

(レジスト組成物の調製)

以下に示す成分の各々を表1に示す質量部で混合して下記溶剤に溶解させた後、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターでろ過して、レジスト組成物1～19及びH1を調製した。

40

【0181】

【表 1】

レジスト組成物	樹脂 (A)	酸発生剤 (B)	塩基性化合物 (C)	P B / P E B
1	A1=10部,E1=1部	B1=3部	C1=0.55部	100°C/100°C
2	A1=10部,E2=1部	B1=3部	C1=0.55部	100°C/100°C
3	A1=10部,E3=1部	B1=3部	C1=0.55部	100°C/100°C
4	A2=10部,E1=1部	B1=3部	C1=0.55部	100°C/100°C
5	A2=10部,E1=1部	B1=3部	C2=0.30部	110°C/110°C
6	A2=10部,E1=1部	B1=3部	C5=0.25部	110°C/110°C
7	A2=10部,E1=1部	B2=3部	C1=0.55部	110°C/110°C
8	A2=10部,E2=1部	B1=3部	C1=0.55部	110°C/110°C
9	A2=10部,E2=1部	B2=3部	C1=0.55部	110°C/110°C
10	A2=10部,E2=1部	B2=3部	C2=0.30部	110°C/110°C
11	A2=10部,E3=1部	B2=3部	C1=0.55部	110°C/110°C
12	A3=10部,E2=1部	B3=2部	C6=0.07部	110°C/110°C
13	A2=10部,E4=1部	B4=3部	C1=0.56部	130°C/110°C
14	A2=10部,E4=1部	B2=2部	C3=0.2部	110°C/90°C
15	A2=10部,E4=1部	B4=3部	C3=0.43部	110°C/90°C
16	A2=10部,E4=1部	B2=1.5部	C2=0.15部	110°C/100°C
17	A2=10部,E4=3.5部	B2=2部	C3=0.2部	110°C/90°C
18	A2=10部,E4=0.05部	B2=2部	C3=0.2部	110°C/90°C
19	A2=10部	B2=2部	C3=0.2部	110°C/90°C
H1	A3=8部,H=2部	B3=0.9部	C6=0.07部	110°C/110°C

10

20

【 0 1 8 2 】

表 1 に示された各符号は、以下の化合物を表わす。

< 樹脂 (A) >

A 1 : 樹脂 A 1

A 2 : 樹脂 A 2

A 3 : 樹脂 A 3

E 1 : 樹脂 E 1

E 2 : 樹脂 E 2

E 3 : 樹脂 E 3

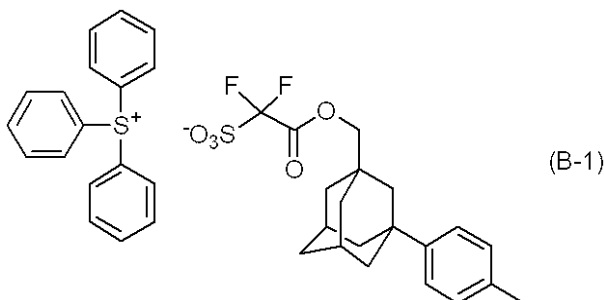
E 4 : 樹脂 E 4

H : 樹脂 H

【 0 1 8 3 】

< 酸発生剤 >

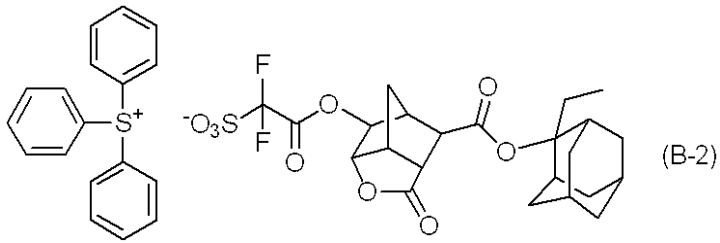
B 1 : 式 (B - 1) で表される塩 ; 特開 2 0 0 8 - 7 4 8 4 3 号公報記載の方法で合成



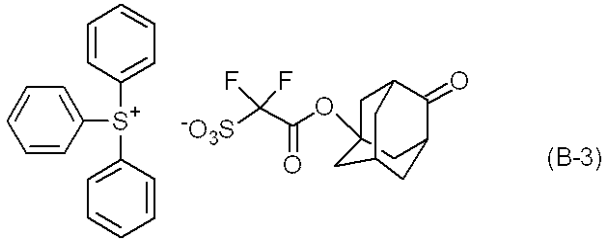
B 2 : 式 (B - 2) で表される塩 ; 特開 2 0 1 1 - 1 2 6 8 6 9 号公報記載の方法で合成

30

40

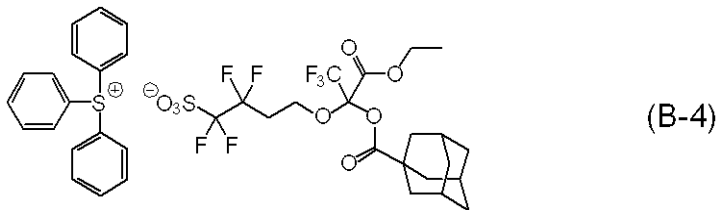


B 3 : 式 (B - 3) で表される塩 ; 特開 2 0 0 7 - 2 2 4 0 0 8 号公報記載の方法で合成



10

B 4 : セントラル硝子社製

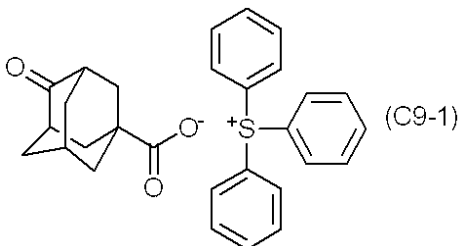


20

【 0 1 8 4 】

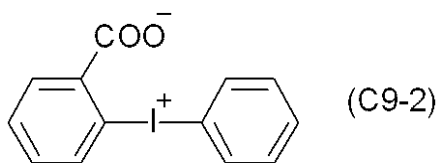
< クエンチャー (C) >

C 1 : 式 (C 9 - 1) で表される塩 ; 特開 2 0 1 1 - 3 9 5 0 2 号公報記載の方法で合成



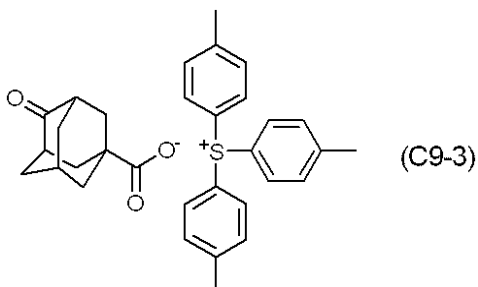
30

C 2 : 式 (C 9 - 2) で表される塩 ; (東京化成工業 (株) 製)



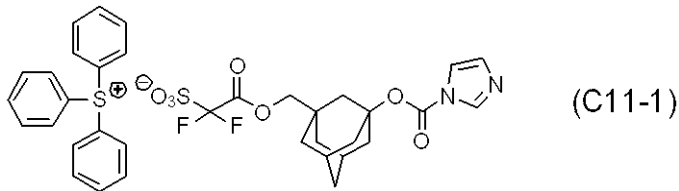
40

C 3 : 式 (C 9 - 3) で表される塩 ; 特開 2 0 1 1 - 3 9 5 0 2 号公報記載の方法で合成



50

C 4 : 式 (C 1 1 - 1) で表される塩 ; 特開 2 0 1 2 - 7 2 1 0 9 号記載の方法で合成



C 5 : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (東京化成工業 (株) 製)

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

10

【 0 1 8 5 】

< 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	4 0 0 部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	1 5 0 部
- ブチロラクトン	5 部

【 0 1 8 6 】

(レジスト組成物の電子線露光評価)

6 インチのシリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上で、ヘキサメチルジシラザンを用いて 9 0 で 6 0 秒処理した。このシリコンウェハに、レジスト組成物を、組成物層の膜厚が 0 . 0 4 μ m となるようにスピコートした。その後、ダイレクトホットプレート上で、表 1 の「PB」欄に示す温度で 6 0 秒間プリベークして組成物層を形成した。組成物層が形成されたウェハに、電子線描画機〔 (株) 日立製作所製の「HL - 8 0 0 D 5 0 k e V」〕を用い、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露光した。

20

露光後、ホットプレート上にて表 1 の「PEB」欄に示す温度で 6 0 秒間ポストエクスポージャーベークを行い、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うことにより、レジストパターンを得た。

得られたレジストパターン (ラインアンドスペースパターン) を走査型電子顕微鏡で観察し、線幅 1 0 0 n m のラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが 1 : 1 となる露光量を実効感度とした。

30

【 0 1 8 7 】

解像度評価 : 上記実効感度において得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンが倒れずに解像する最小線幅を解像度とした。その結果を表 2 に示す。

倒れマージン評価 : 6 0 n m のラインアンドスペースパターンにおいて、下記式に従って倒れマージンを求めた。値が大きいほど倒れが発生しにくく、パターン形成のための露光量の調整が容易であることを示す。その結果を表 2 に示した。

$$\text{倒れマージン}(\%) = (E_2 - E_1) / E_1 \times 100$$

[E₁ は、レジストパターンが分離する最小露光量を表す。

E₂ は、レジストパターンが倒れることなく形成される最大露光量を表す。]

40

【 0 1 8 8 】

【表 2】

	レジスト組成物	解像度(nm)	倒れマージン(%)
実施例1	1	50	32
実施例2	2	50	32
実施例3	3	50	32
実施例4	4	50	36
実施例5	5	50	32
実施例6	6	50	27
実施例7	7	50	43
実施例8	8	50	36
実施例9	9	50	43
実施例10	10	50	36
実施例11	11	50	43
実施例12	12	50	27
実施例13	13	50	45
実施例14	14	50	40
実施例15	15	50	45
実施例16	16	50	40
比較例1	17	残膜率低い。	-
比較例2	18	50	33
比較例3	19	50	33
比較例4	H1	50	17

10

20

【0189】

実施例17～22

(レジスト組成物のEUV露光評価)

8インチのシリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上で、ヘキサメチルジシランを用いて90℃で60秒処理した。このシリコンウェハに、レジスト組成物を組成物層の膜厚が0.035μmとなるようにスピンコートした。

30

その後、ダイレクトホットプレート上で、表1の「PB」欄に示す温度で60秒間プリベークして組成物層を形成した。寸法24nmまたは22nmの1:1のラインアンドスペースをウェハ上に形成できる反射型マスクとEUV露光機(NA0.3、ダイポールで露光)とを用い、露光量を段階的に変化させて、上記ウェハの組成物層上にラインアンドスペースパターンを露光した。

露光後、ホットプレート上にて表1の「PEB」欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間のパドル現像を行うことにより、レジストパターンを得た。

得られたレジストパターン(ラインアンドスペースパターン)を走査型電子顕微鏡で観察し、線幅24nmのラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが1:1となる露光量を実効感度とした。

40

【0190】

解像度評価：EUV露光における実効感度において得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンが倒れずに解像する最小線幅を解像度とした。その結果を表3に示す。

【0191】

【表 3】

	レジスト組成物	解像度(nm)
実施例17	4	22
実施例18	7	22
実施例19	13	22
実施例20	14	22
実施例21	15	22
実施例22	16	22

【産業上の利用可能性】

10

【0192】

本発明のレジスト組成物によれば、高解像度のレジストパターンを容易に製造できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 山下 裕子
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 松嶋 千幸
大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 国際公開第2010/044372(WO, A1)
特開2010-152344(JP, A)
特開2013-067777(JP, A)
特開2012-102323(JP, A)
特開2013-227466(JP, A)
国際公開第2013/111667(WO, A1)
特開2009-098509(JP, A)
特開2007-197718(JP, A)
特開2012-088658(JP, A)
特開2011-076084(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18,
C08F 220/38,
CAplus/REGISTRY(STN)