

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6232812号  
(P6232812)

(45) 発行日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.		F I		
C O 7 D 233/60	(2006.01)	C O 7 D	233/60	I O 4
C O 7 C 381/12	(2006.01)	C O 7 C	381/12	C S P
C O 7 D 307/33	(2006.01)	C O 7 D	307/32	Q
C O 7 D 307/00	(2006.01)	C O 7 D	307/00	

請求項の数 1 (全 72 頁)

(21) 出願番号	特願2013-160191 (P2013-160191)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成25年8月1日(2013.8.1)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2014-51489 (P2014-51489A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成26年3月20日(2014.3.20)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成28年7月4日(2016.7.4)		弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2012-175690 (P2012-175690)	(74) 代理人	100151909
(32) 優先日	平成24年8月8日(2012.8.8)		弁理士 坂元 徹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	坂本 宏
前置審査			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	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

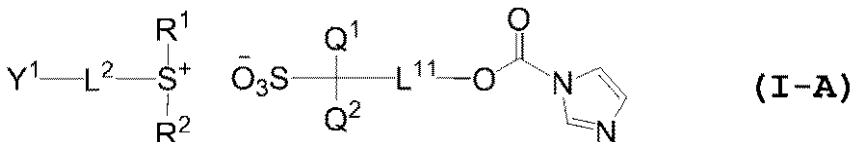
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

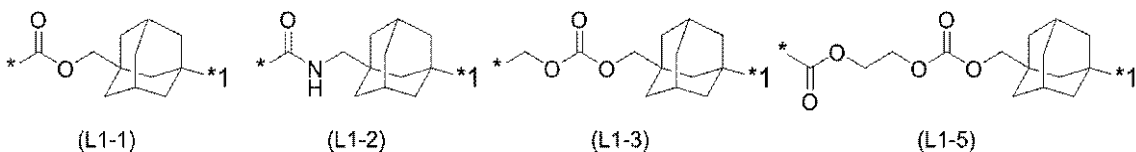
式(I-A)で表される塩。



[式(I-A)中、

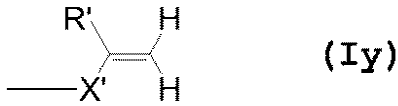
Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

L<sup>11</sup>は、式(L1-1)で表される基、式(L1-2)で表される基、式(L1-3)で表される基、又は式(L1-5)で表される基を表す。



[ \* は、C(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)との結合手を表す。\*1は、イミダゾールに結合する-O-C(=O)基との結合手を表す。]

Y<sup>1</sup>は、式(Iy)



(式 (Iy) 中、R' は、水素原子、フッ素原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を表す。

X' は、単結合、-O-、\*-CO-O-、\*-Ar-O-、\*-Ar-CO-O-、\*-CO-O-Ar-O-又は\*-CO-O-Ar-CO-O-を表す。

Ar は、フェニレン基を表す。

\* は、-C(R')=CH<sub>2</sub>との結合手を表す。)

で表される基を表す。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 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 ~ 36 の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 36 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 ~ 36 の複素環基を表す。

L<sup>2</sup> は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 36 の 2 価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O-、-SO<sub>2</sub>-又は-CO-で置き換わっていてもよい。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びL<sup>2</sup>のうち2つが一緒になって、硫黄原子を含む環を形成してもよい。

。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

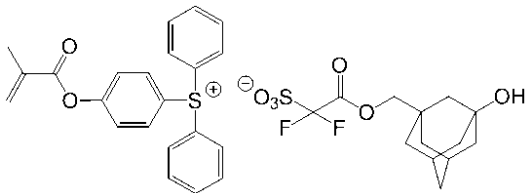
【0001】

本発明は、レジスト組成物及び該レジスト組成物に含有される新規な塩に関する。

【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、下記式で表される塩を酸発生剤として含有するレジスト組成物が記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2011-37836 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

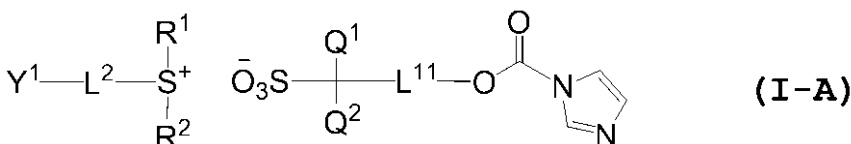
従来から知られる上記レジスト組成物では、レジストパターン製造時のラインエッジラフネス (LER) が必ずしも十分ではない場合があった。

【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-A) で表される塩。



10

20

30

40

50

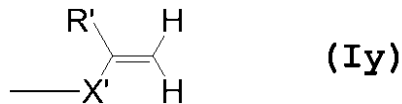
[ 式 ( I ) 中、

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

$L^{11}$  は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-NR^{11}-$  又は  $-CO-$  で置き換わっていてもよい。

$R^{11}$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

$Y^1$  は、式 ( Iy )



10

( 式 ( Iy ) 中、 $R'$  は、水素原子、フッ素原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を表す。

$X'$  は、単結合、 $-O-$ 、 $*-CO-O-$ 、 $*-Ar-O-$ 、 $*-Ar-CO-O-$ 、 $*-CO-O-Ar-O-$  又は  $*-CO-O-Ar-CO-O-$  を表す。

$Ar$  は、フェニレン基を表す。

$*$  は、 $-C(R')=CH_2$  との結合手を表す。 )

で表される基を表す。

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 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 ~ 36 の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 36 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 ~ 36 の複素環基を表す。

20

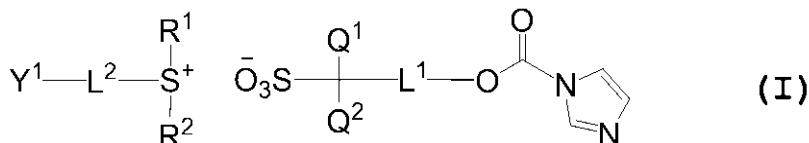
$L^2$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 36 の 2 価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-SO_2-$  又は  $-CO-$  で置き換わっていてもよい。

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $L^2$  のうちの 2 つが一緒になって、硫黄原子を含む環を形成してもよい。 ]

【 0 0 0 6 】

[ 2 ] 式 ( I - A ) で表される塩が、式 ( I ) で表される [ 1 ] に記載の塩。

30



[ 式 ( I ) 中、

$Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Y^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $L^2$  は、それぞれ、上記と同様の基を表す。

$L^1$  は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる  $-CH_2-$  は、 $-O-$  又は  $-CO-$  で置き換わっていてもよい。 ]

[ 3 ] [ 1 ] 又は [ 2 ] 記載の塩に由来する構造単位を有する樹脂。

40

[ 4 ] さらに、酸不安定基を有する構造単位を有する [ 3 ] 記載の樹脂。

[ 5 ] [ 1 ] 記載の塩、[ 3 ] に記載の樹脂又は [ 4 ] 記載の樹脂あるいはその両方を含むレジスト組成物。

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

( 2 ) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

( 3 ) 組成物層に露光する工程、

( 4 ) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

( 5 ) 加熱後の組成物層を現像する工程

を含むレジストパターンの製造方法。

【 発明の 効果 】

50

## 【0007】

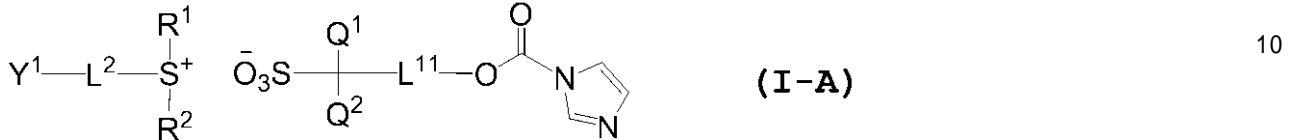
本発明のレジスト組成物は、優れたラインエッジラフネス（LER）で、レジストパターンを製造できる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

<式（I-A）で表される塩>

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



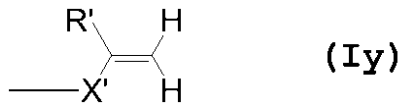
[式（I）中、

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

$L^{11}$ は、炭素数1～20の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-NR^{I1}-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

$R^{I1}$ は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

$Y^1$ は、式（Iy）



（式（Iy）中、 $R'$ は、水素原子、フッ素原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を表す。

$X'$ は、単結合、 $-O-$ 、 $*-CO-O-$ 、 $*-Ar-O-$ 、 $*-Ar-CO-O-$ 、 $*-CO-O-Ar-O-$ 又は $*-CO-O-Ar-CO-O-$ を表す。

$Ar$ は、フェニレン基を表す。

$*$ は、 $-C(R')=CH_2$ との結合手を表す。）

で表される基を表す。

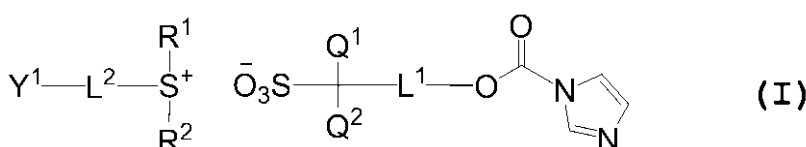
$R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数4～36の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～36の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数3～36の複素環基を表す。

$L^2$ は、置換基を有していてもよい炭素数1～36の2価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $L^2$ のうち2つが一緒になって、硫黄原子を含む環を形成してもよい。

## 【0009】

式（I-A）で表される塩は、式（I）で表される塩（以下、塩（I）という場合がある。）が好ましい。



[式（I）中、

$Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Y^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $L^2$ は、それぞれ、上記と同様の基を表す。

$L^1$ は、炭素数1～20の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる

10

20

30

40

50

水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。]

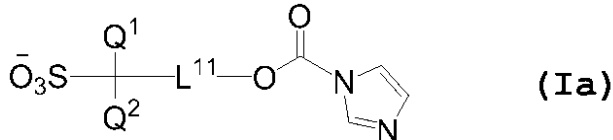
【0010】

以下の説明において、塩 (I-A) に含まれるアニオンを「スルホン酸アニオン」、塩 (I-A) に含まれるカチオンを「有機カチオン」という場合がある。

【0011】

<スルホン酸アニオン>

塩 (I-A) に含まれるスルホン酸アニオンは、式 (Ia) で表される。



10

[式 (Ia) 中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>及び L<sup>11</sup> は、前記と同義である。]

【0012】

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

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

20

【0013】

L<sup>11</sup> の 2 価の飽和炭化水素基は、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組み合わせたものでもよい。

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

30

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

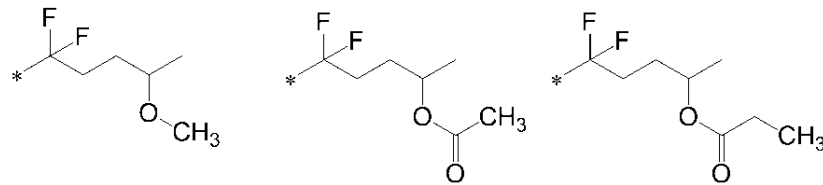
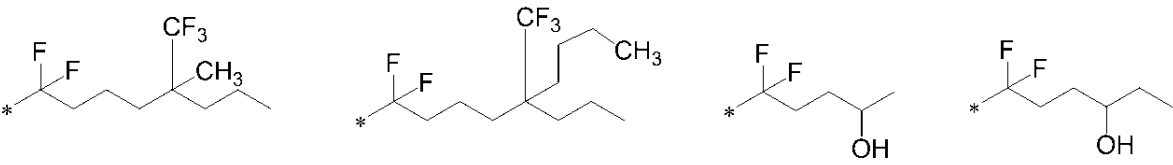
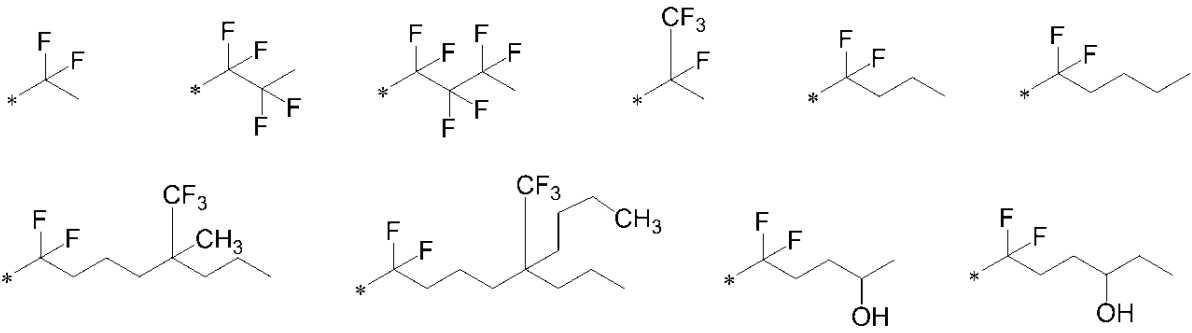
シクロブタン-1, 3-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、シクロオクタン-1, 5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基；

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

40

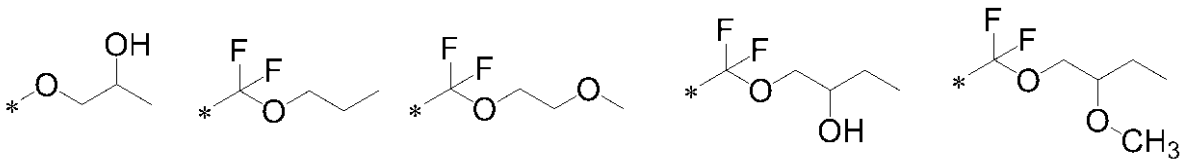
【0014】

L<sup>11</sup> の 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子が、置換基で置換された基としては、例えば、以下に示す 2 価の基等が挙げられる。\* は、C(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)、との結合手を表す。

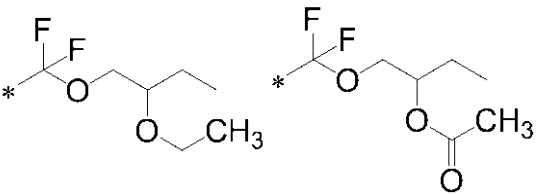


10

【 0 0 1 5 】

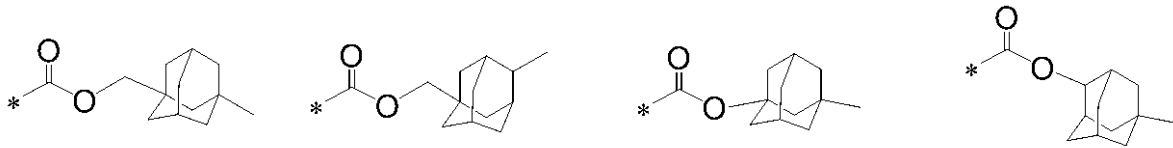
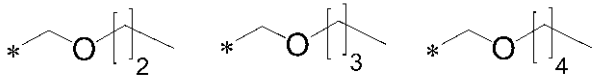
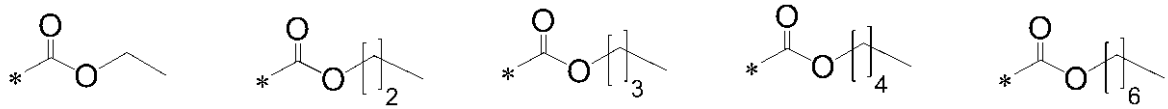


20

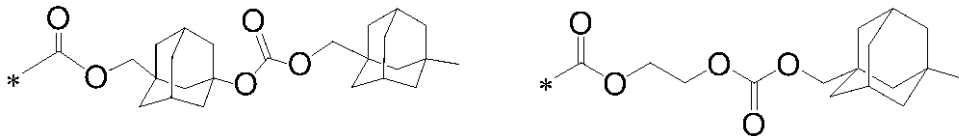
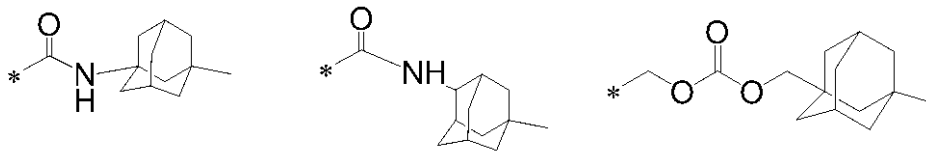


【 0 0 1 6 】

$L^{11}$  の 2 価の飽和炭化水素基に含まれる  $-CH_2-$  が、 $-O-$ 、 $-NR^{11}-$  又は  $-CO-$  で置き換わった基としては、例えば、以下に示す 2 価の基等が挙げられる。



10



20

## 【0017】

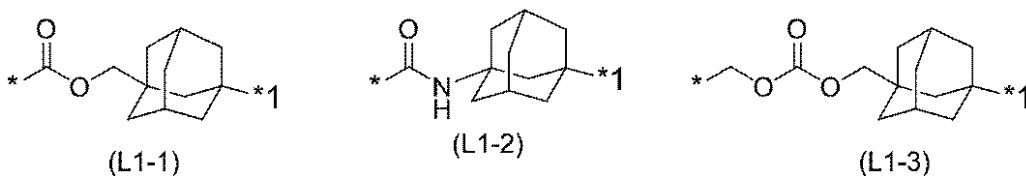
L<sup>11</sup>における2価の飽和炭化水素基に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていることが好ましい。L<sup>11</sup>は、\* -CO-O-A<sup>1</sup>-、\* -CO-NH-A<sup>2</sup>-、\* -CO-O-A<sup>3</sup>-O-CO-O-A<sup>4</sup>-、\* -CH<sub>2</sub>-O-CO-O-A<sup>5</sup>- (A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表す。A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~14の2価の飽和炭化水素基を表す。A<sup>5</sup>は、炭素数1~16の2価の飽和炭化水素基を表す。\*は、C(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)の炭素原子との結合手を表す。) で表される基であることが好ましい。

30

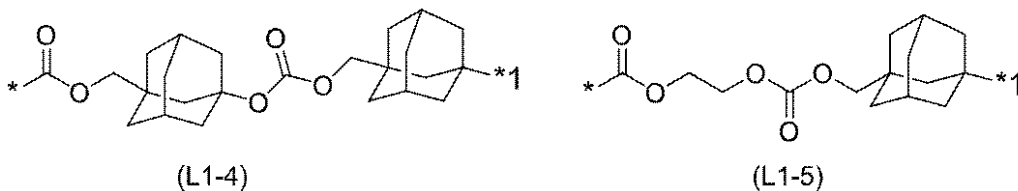
ここで、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>は、好ましくは、アダマンタン環を含む炭素数10~14の2価の飽和炭化水素基又は炭素数1~6のアルカンジイル基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

\*は、C(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)の炭素原子との結合手を表す。

L<sup>11</sup>としては、式(L1-1)~式(L1-5)のいずれかで表される基が好ましい。



40

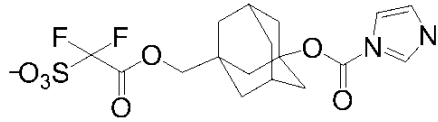


[ \*は、C(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)との結合手を表す。\*1は、イミダゾールに結合する -OC(=O)基との結合手を表す。]

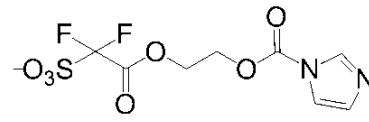
50

## 【 0 0 1 8 】

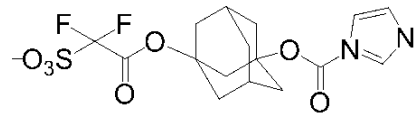
スルホン酸アニオンとしては、下記のもの等が挙げられる。



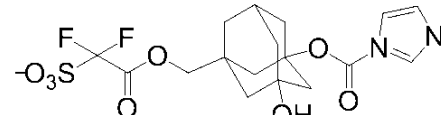
(Ia-1-1)



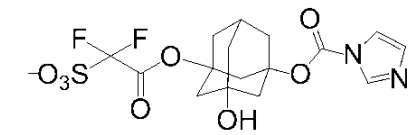
(Ia-1-2)



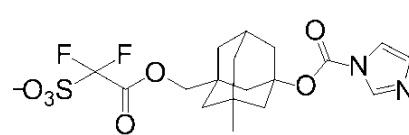
(Ia-1-3)



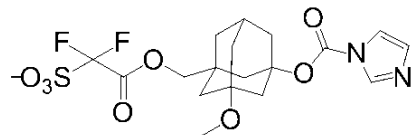
(Ia-1-4)



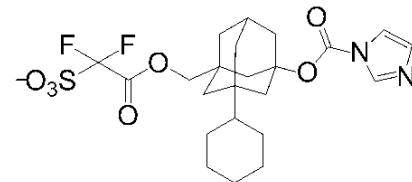
(Ia-1-5)



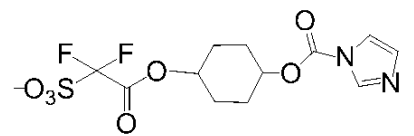
(Ia-1-6)



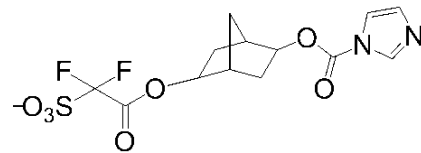
(Ia-1-7)



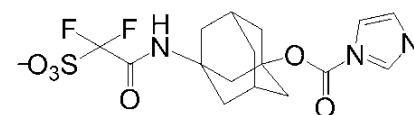
(Ia-1-8)



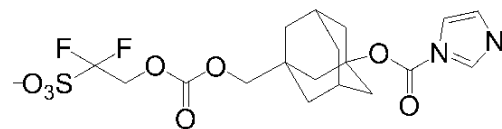
(Ia-1-9)



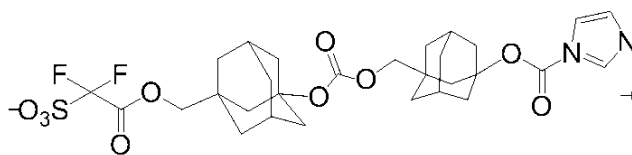
(Ia-1-10)



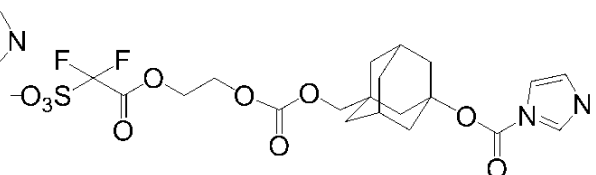
(Ia-1-11)



(Ia-1-12)



(Ia-1-13)



(Ia-1-14)

## 【 0 0 1 9 】

中でも、スルホン酸アニオンとしては、式 ( I a - 1 - 1 ) 又は式 ( I a - 1 - 2 ) で

10

20

30

40

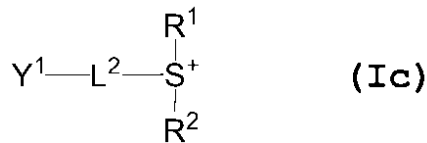
50

表されるスルホン酸アニオンが好ましく、式 ( I a - 1 - 1 ) で表されるスルホン酸アニオンがより好ましい。

【 0 0 2 0 】

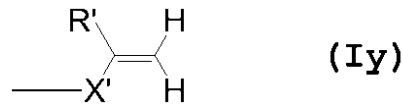
<有機カチオン>

塩 ( I - A ) に含まれる有機カチオンは、式 ( I c ) で表される。



[ 式 ( I c ) 中、

Y<sup>1</sup> は、式 ( I y )



( 式 ( I y ) 中、R' は、水素原子、フッ素原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を表す。

X' は、単結合、- O -、\* - C O - O -、\* - A r - O -、\* - A r - C O - O -、\* - C O - O - A r - O - 又は \* - C O - O - A r - C O - O - を表す。

A r は、フェニレン基を表す。

\* は、- C ( R' ) = C H<sub>2</sub> との結合手を表す。 )

で表される基を表す。

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 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 ~ 36 の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 36 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 ~ 36 の複素環基を表す。

L<sup>2</sup> は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 36 の 2 価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる - C H<sub>2</sub> - は、- O -、- S O<sub>2</sub> - 又は - C O - で置き換わっていてもよい。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び L<sup>2</sup> のうちの 2 つが一緒になって、硫黄原子を含む環を形成してもよい。

【 0 0 2 1 】

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> の炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基及び 2 - エチルヘキシル基が挙げられる。

該脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素基、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアシル基、炭素数 2 ~ 9 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基及び、シクロヘキシル基及びペルフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂肪族炭化水素基を含む基としては、例えば、アダマンチル基及びノルボルニル基等が挙げられる。

該脂環式炭化水素基が有していてもよい置換基としては、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアシル基、炭素数 2 ~ 9 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、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

10

20

30

40

50

トリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、炭素数1~8のアルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1~8のアシル基、炭素数2~8のアシルオキシ基、炭素数2~9のアルコキシカルボニル基、炭素数2~9のアルコキシカルボニルオキシ基、アミノ基、炭素数1~8のアシルアミノ基、炭素数2~9のアルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニル基等が挙げられる。

中でも、好ましくは、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアシル基が挙げられる。

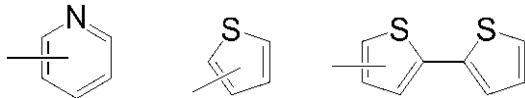
【0024】

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

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

【0025】

炭素数3~36の複素環基としては、例えば、下記式で表される基等が挙げられる。



該複素環基が有していてもよい置換基としては、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【0026】

$L^2$ の2価の炭化水素基としては、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基及びこれら2つ以上を組み合わせた2価の基が挙げられる。

2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、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、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-ジイル基の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基が挙げられる。

【0027】

2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、上述の式(Y1')~式(Y11')で表される基が挙げられる。また、該脂環式炭化水素基に含まれる-CH<sub>2</sub>-が、-O-、-SO<sub>2</sub>-又は-CO-に置き換わった基としては、例えば、式(Y12')~式(Y26')で表される基が挙げられる。

【0028】

2価の脂環式炭化水素基は、好ましくは式(Y1')~式(Y19')のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y11')、式(Y14')、式(Y15')又は式(Y19')で表される基であり、さらに好ましくは式(Y11')又は式(Y14')で表される基である。

【0029】

2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基等が挙げられる。

【0030】

$L^2$ の2価の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキ

10

20

30

40

50

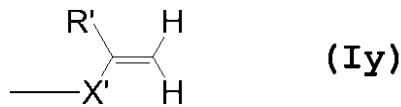
シ基又はニトロ基等が挙げられる。

【0031】

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

【0032】

$Y^1$  は、式 (Iy) で表される基である。



(式 (Iy) 中、 $R'$  は、水素原子、フッ素原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を表す。

$X'$  は、単結合、 $-O-$ 、 $*-CO-O-$ 、 $*-Ar-O-$ 、 $*-Ar-CO-O-$ 、 $*-CO-O-Ar-O-$  又は  $*-CO-O-Ar-CO-O-$  を表す。

$Ar$  は、フェニレン基を表す。

$*$  は、 $-C(R')=CH_2$  との結合手を表す。)

【0033】

炭素数 1 ~ 6 のフッ素原子を有してもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；

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等のフッ化アルキル基が挙げられる。

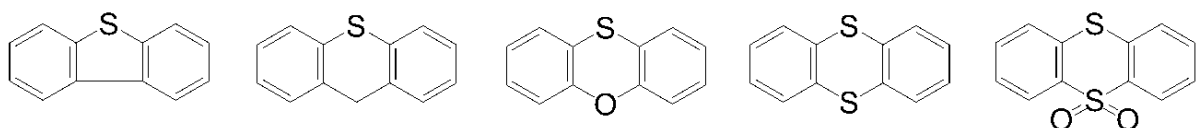
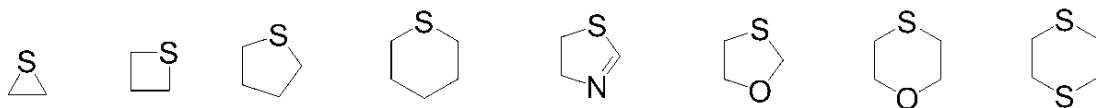
【0034】

$R'$  は、好ましくは、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又はメチル基である。

$X'$  は、好ましくは  $*-CO-O-$  である。

【0035】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $L^2$  のうちの 2 つが結合して形成する環としては、硫黄原子を少なくとも 1 つ含有する複素環が挙げられる。例えば、下記式で表される環等が挙げられる。



10

20

30

40

50

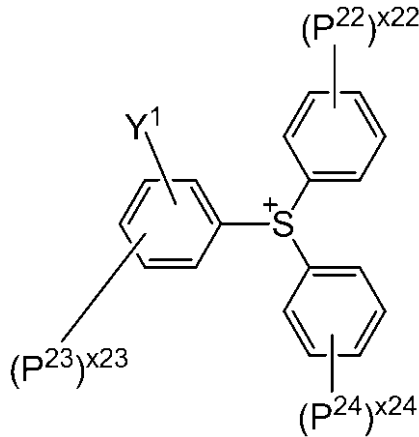
## 【 0 0 3 6 】

なかでも、 $R^1$ 及び $R^2$ は、好ましくは脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、より好ましくは芳香族炭化水素基である。

$L^2$ は、好ましくは芳香族炭化水素基を含む2価の基であり、より好ましくは2価の芳香族炭化水素基である。

## 【 0 0 3 7 】

式(Ic)で表されるカチオンは、より好ましくは、式(Ic-z2)で表されるカチオンである。



(Ic-z2)

10

20

[ 式(Ic-z2)中、

$P^{22}$ 、 $P^{23}$ 及び $P^{24}$ は、互いに独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、炭素数1~8のアルコキシ基、アリアルコキシ基、炭素数1~8のアシル基、炭素数2~8のアシルオキシ基、炭素数2~9のアルコキシカルボニル基、炭素数2~9のアルコキシカルボニルオキシ基、アミノ基、炭素数1~8のアシルアミノ基、炭素数2~9のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数7~18のアリアルコキシカルボニル基を表すか、隣接する2つが一緒になって、硫黄原子を含む環を形成していてもよい。

$x^{22}$ 及び $x^{24}$ は、0~5の整数を表す。

$x^{23}$ は、0~4の整数を表す。

$Y^1$ は、上記と同じ意味を表す。]

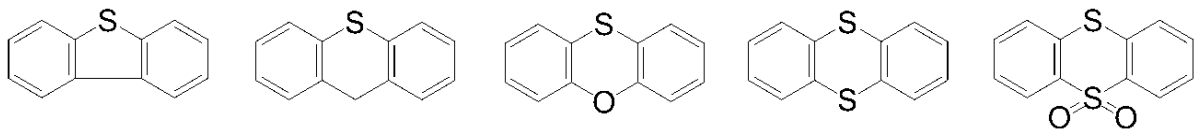
30

## 【 0 0 3 8 】

$P^{22}$ 、 $P^{23}$ 及び $P^{24}$ は、好ましくは、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアシル基が好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

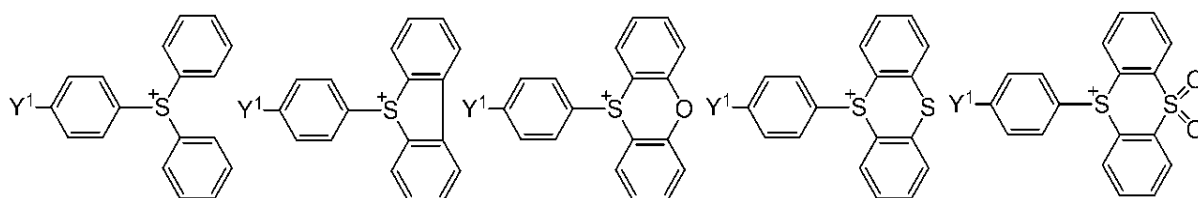
隣接する2つが結合して形成する環としては、下記式で表される環等が挙げられる。



40

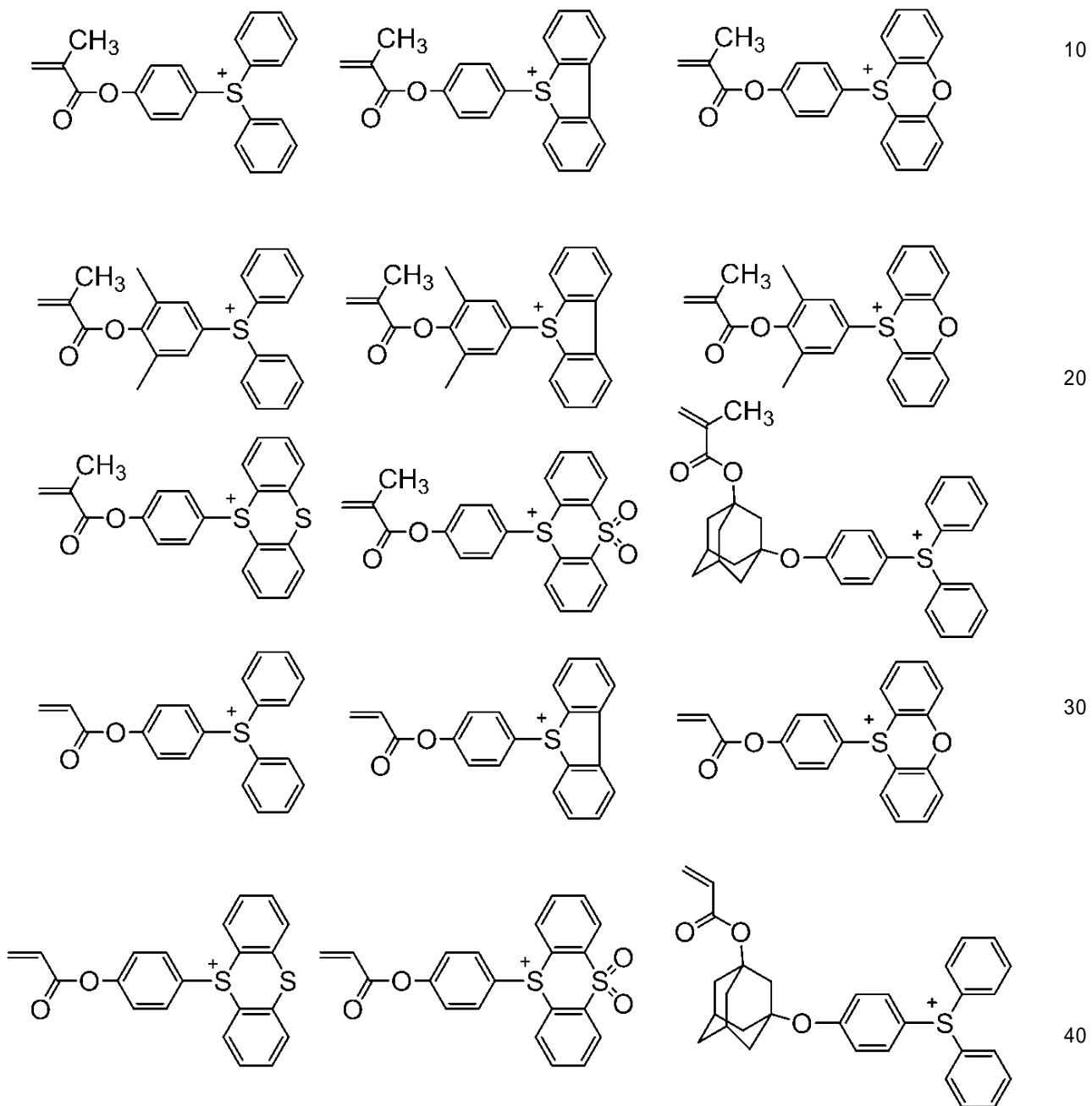
## 【 0 0 4 0 】

式(Ic-z2)で表されるカチオンの具体例としては、下記のもの等が挙げられる。式中、 $Y^1$ は上記と同じ意味を表す。



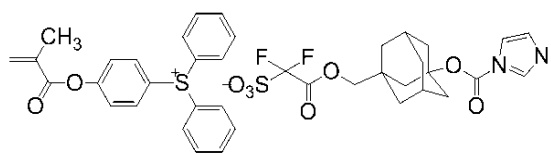
## 【 0 0 4 1 】

式 ( I c ) で表されるカチオンとしては、下記のもの等が挙げられる。

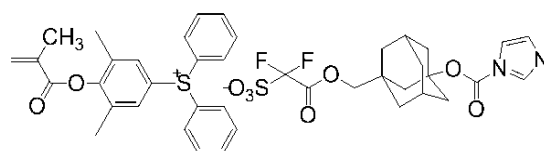


## 【 0 0 4 2 】

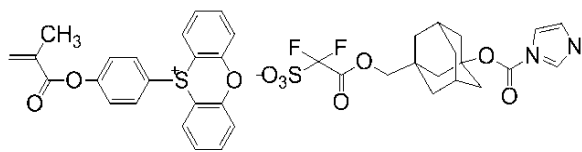
好ましい塩 ( I - A ) としては、以下の塩が挙げられる。



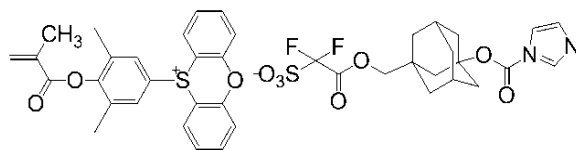
(I-1)



(I-2)



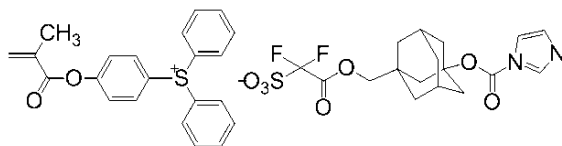
(I-3)



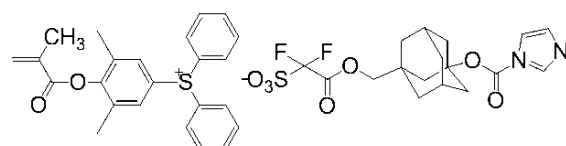
(I-4)

10

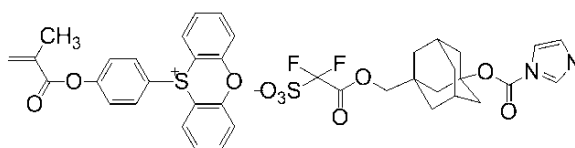
【 0 0 4 3 】



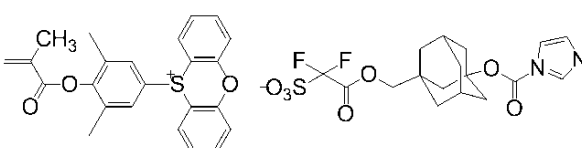
(I-5)



(I-6)



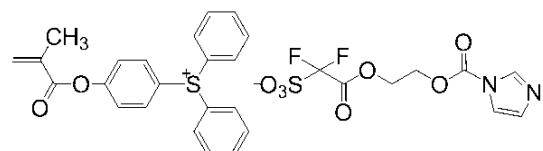
(I-7)



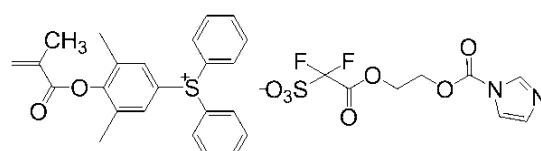
(I-8)

20

【 0 0 4 4 】

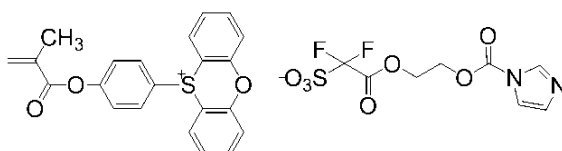


(I-9)

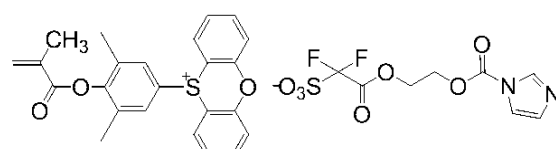


(I-10)

30

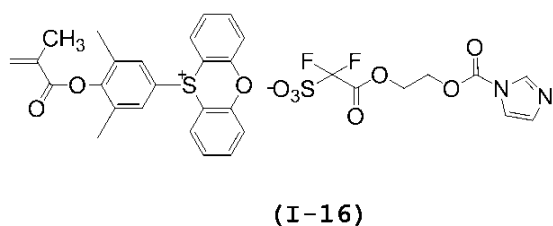
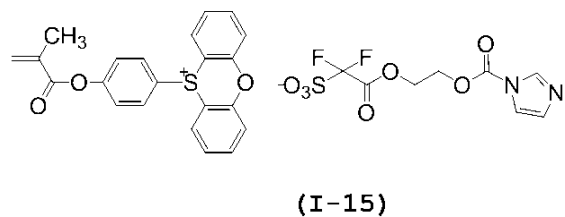
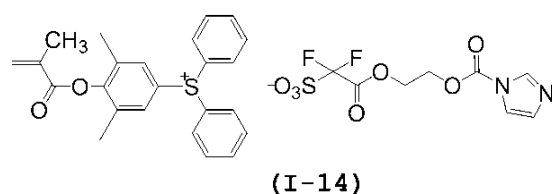
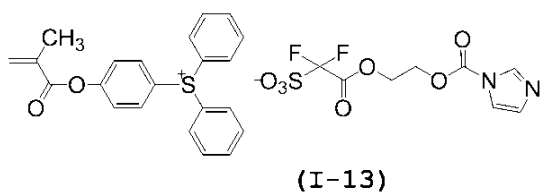


(I-11)

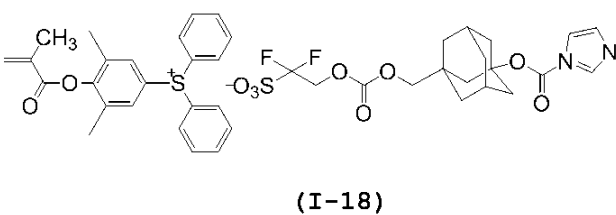
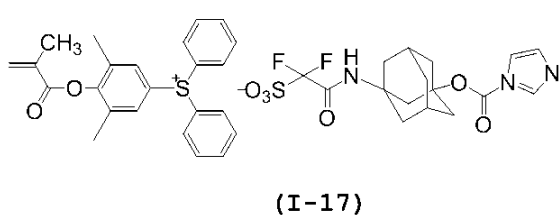


(I-12)

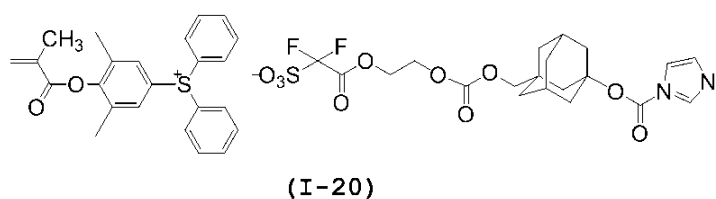
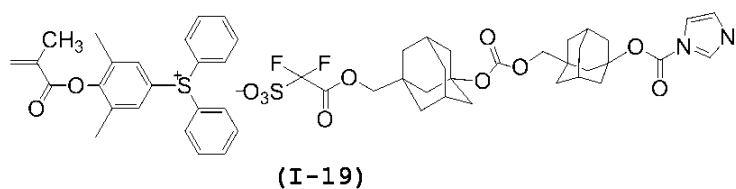
【 0 0 4 5 】



10



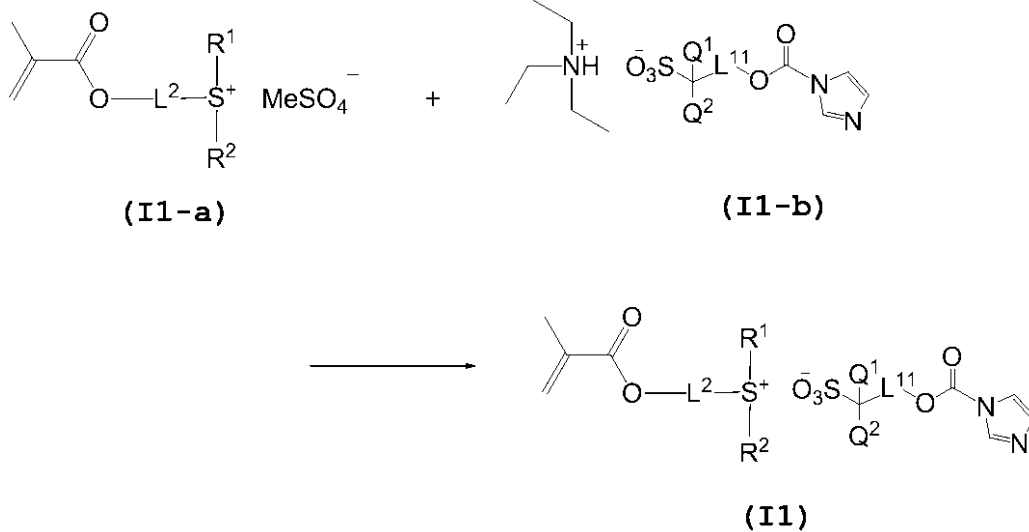
20



30

## 【 0 0 4 6 】

Y<sup>1</sup> がメタクリロイルオキシ基である場合の塩 (I - A) である式 (I 1) で表される塩は、例えば、式 (I 1 - a) で表される塩と、式 (I 1 - b) で表される塩とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。以下の説明において、全ての符号は、それぞれ前記と同義である。

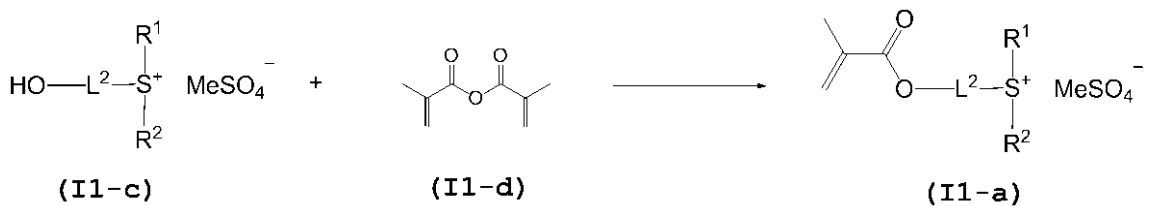


10

この反応の溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

【0047】

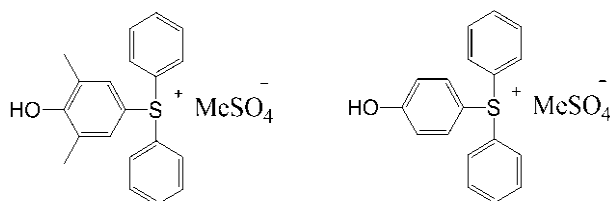
式(I1-a)で表される塩は、式(I1-c)で表される塩と、式(I1-d)で表される化合物とを、塩基触媒下、溶媒中で反応させることにより得ることができる。



20

この塩基触媒としては、トリエチルアミン等が挙げられる。この反応の溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

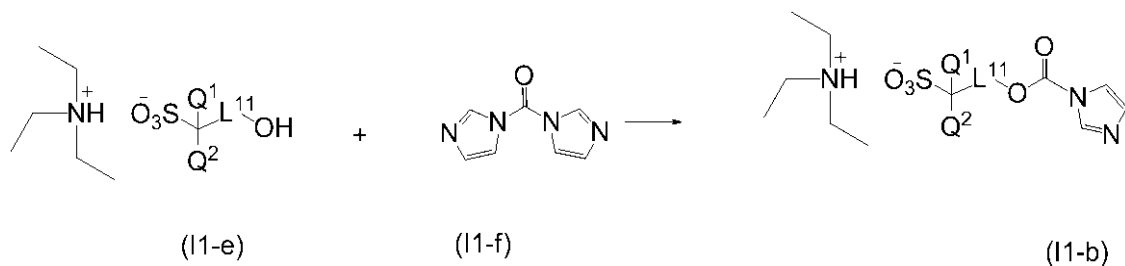
式(I1-c)で表される塩は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、市場から容易に入手できる。



30

【0048】

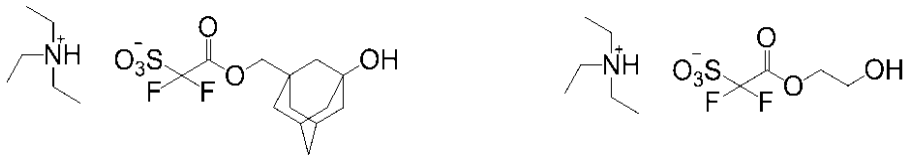
式(I1-b)で表される塩は、式(I1-e)で表される化合物と、式(I1-f)で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより得ることができる。



40

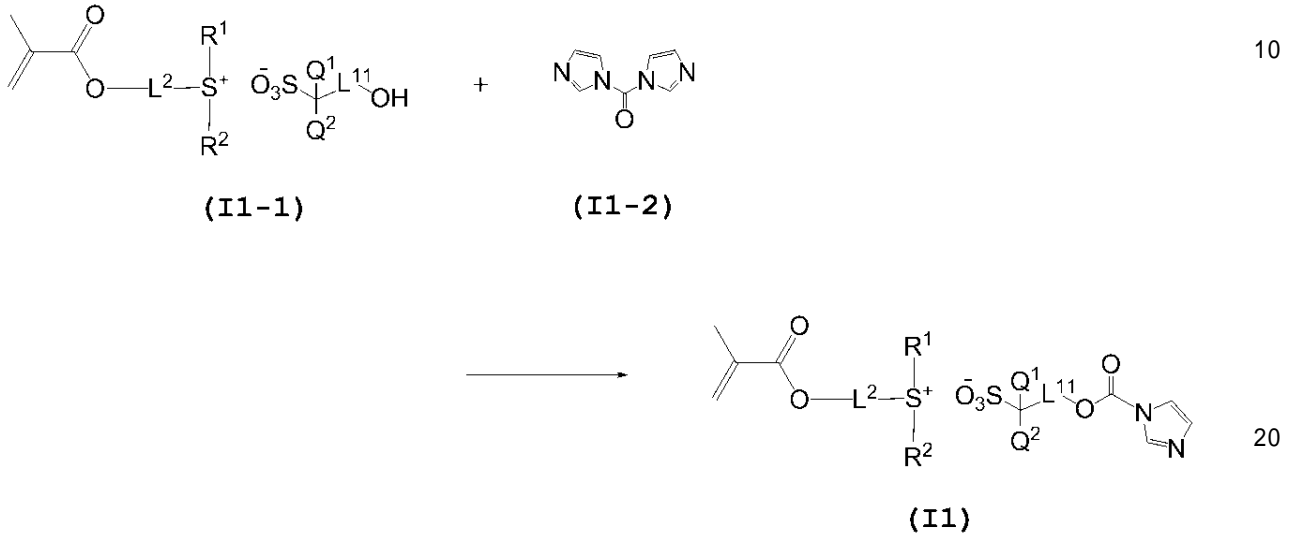
この反応の溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

式(I1-e)で表される化合物は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、市場から容易に入手できる。



## 【0049】

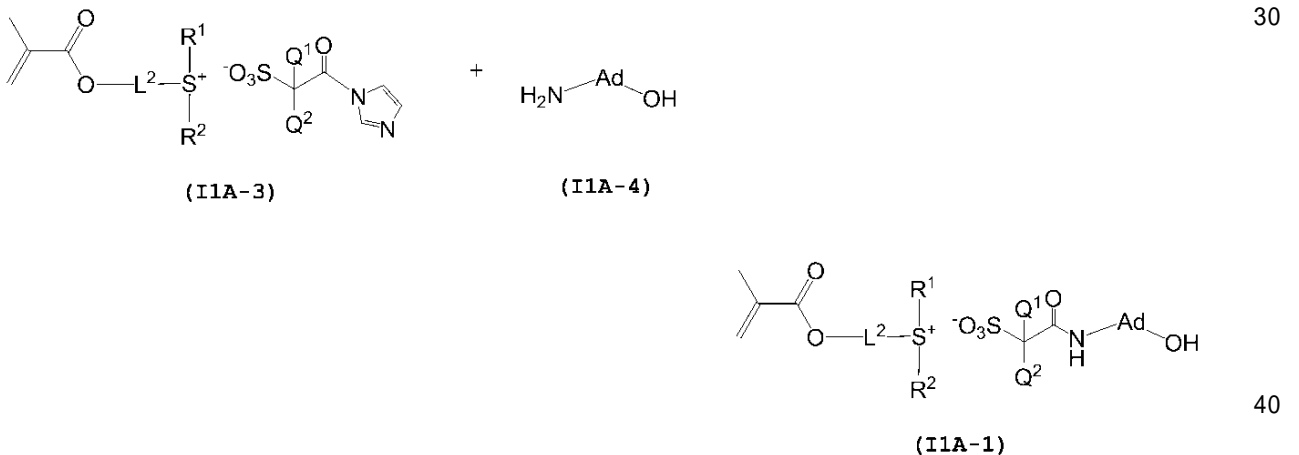
また、式(I1)で表される塩は、例えば、式(I1-1)で表される塩と、式(I1-2)で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造することもできる。



この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

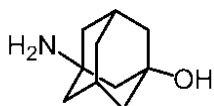
## 【0050】

L<sup>11</sup>が、\* - CO - NH - Ad - (Adは2個のアダマンタン環を表す。\*は-C Q<sup>1</sup> Q<sup>2</sup> - との結合位を表す。)である場合の塩(I1-1)である式(I1A-1)で表される塩は、例えば、式(I1A-3)で表される塩と、式(I1A-4)で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。



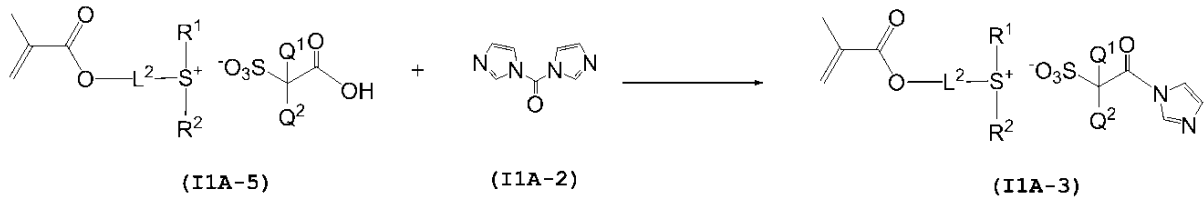
この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

式(I1A-4)で表される化合物は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、市場から容易に入手できる。



## 【0051】

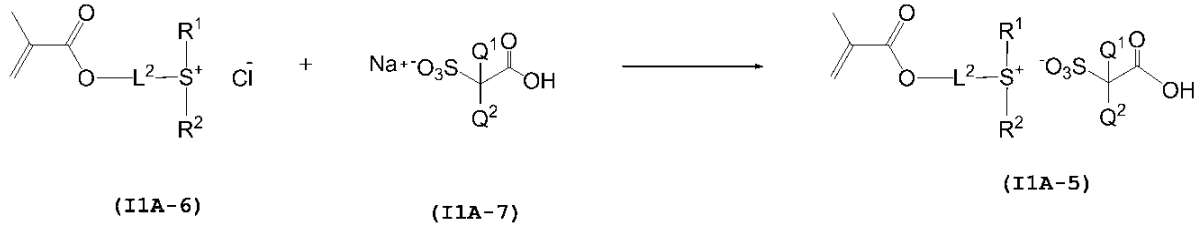
式(I1A-3)で表される塩は、例えば、式(I1A-5)で表される塩と、式(I1A-2)で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。



この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

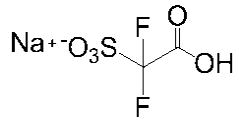
【0052】

式(I1A-5)で表される塩は、例えば、式(I1A-6)で表される塩と、式(I1A-7)で表される塩とを、塩基触媒下、溶媒中で反応させることにより製造することができる。 10



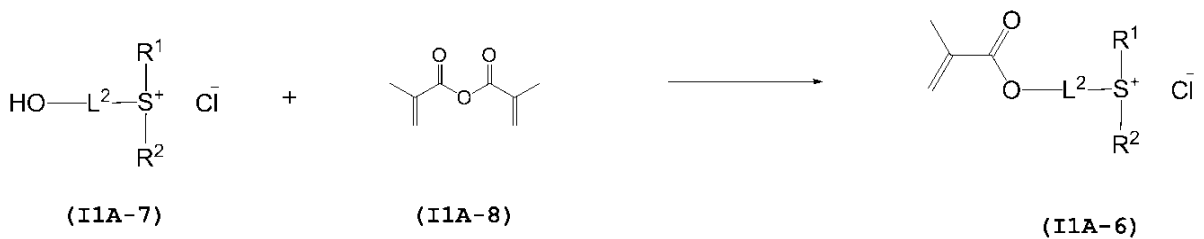
この塩基触媒としては、トリエチルアミン等が挙げられる。この反応の溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

式(I1A-7)で表される塩は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、市場から容易に入手できる。 20



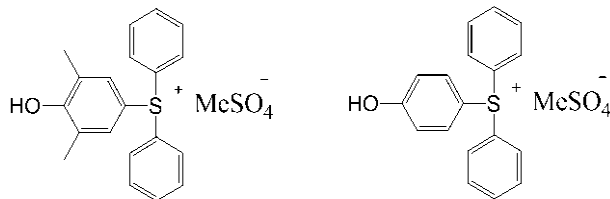
【0053】

式(I1A-6)で表される塩は、式(I1A-7)で表される塩と、式(I1A-8)で表される化合物とを、塩基触媒下、溶媒中で反応させることにより得ることができる。



この塩基触媒としては、トリエチルアミン等が挙げられる。この反応の溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

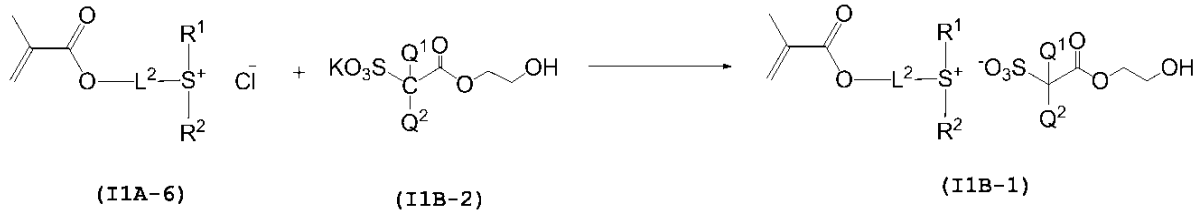
式(I1A-7)で表される塩は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、市場から容易に入手できる。 40



【0054】

L<sup>11</sup>が、\* - CO - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - (\*は - CQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup> - との結合位を表す。)である場合の塩(I1-1)である式(I1B-1)で表される塩は、例えば、式(I1A-6)で表される塩と、式(I1B-2)で表される塩とを、溶媒中で反応させること 50

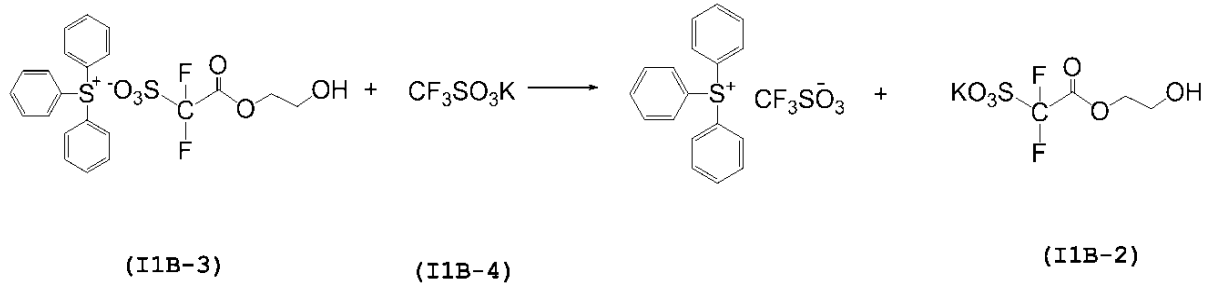
により製造することができる。



この反応の溶媒としては、アセトニトリル、イオン交換水等が挙げられる。

【0055】

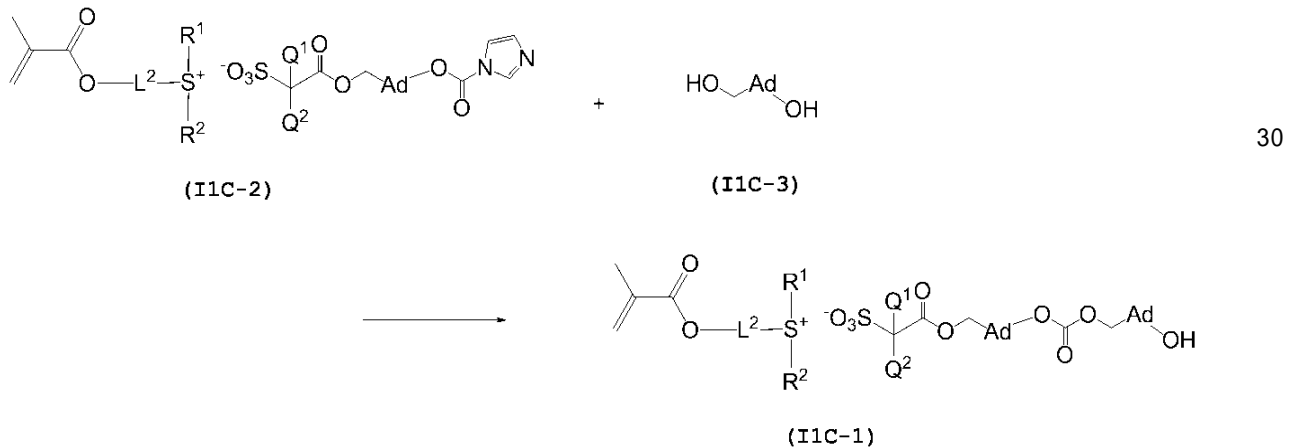
式(I1B-2)で表される塩は、例えば、式(I1B-3)で表される塩と、式(I1B-4)で表される塩とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。



この反応の溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

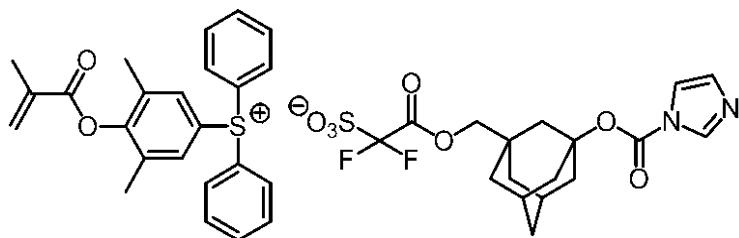
【0056】

L<sup>1-1</sup>が、\* - CO - O - CH<sub>2</sub> - Ad - O - CO - O - CH<sub>2</sub> - Ad - (Adは、それぞれ独立に、2価のアダマンタン環を表す。\*は - CQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup> - との結合位を表す。)である場合の塩(I1-1)である式(I1C-1)で表される塩は、例えば、式(I1C-2)で表される塩と、式(I1C-3)で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。



この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

式(I1C-2)で表される塩は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、上述した式(I1)で表される塩の製造方法により得ることが出来る。



式(I1C-3)で表される化合物は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、市場から容易に入手できる。

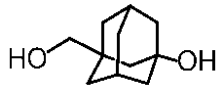
10

20

30

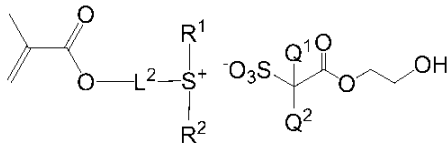
40

50

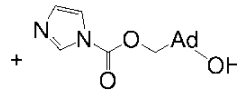


## 【 0 0 5 7 】

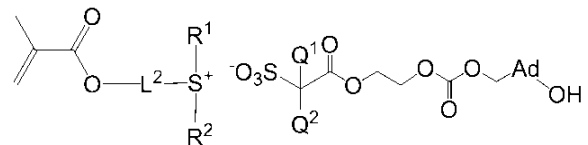
$L^{11}$ が、 $* - CO - O - CH_2CH_2 - O - CO - O - CH_2 - Ad -$  ( $Ad$ は、2価のアダマンタン環を表す。 $*$ は $-CQ^1Q^2-$ との結合位を表す。)である場合の塩 (I1-1) である式 (I1D-1) で表される塩は、例えば、式 (I1D-2) で表される塩と、式 (I1D-3) で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。



(I1D-2)



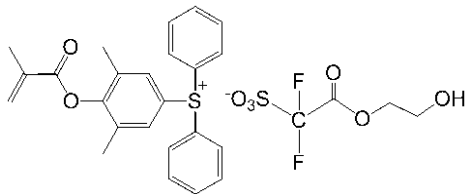
(I1D-3)



(I1D-1)

この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

式 (I1D-2) で表される塩は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、上述した式 (I1B-1) で表される塩の製造方法により得ることが出来る。



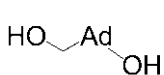
10

20

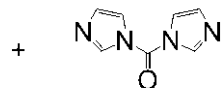
30

## 【 0 0 5 8 】

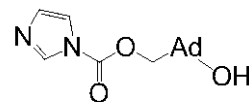
式 (I1D-3) で表される化合物は、例えば、式 (I1C-3) で表される化合物と、式 (I1A-2) で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。



(I1C-3)



(I1A-2)



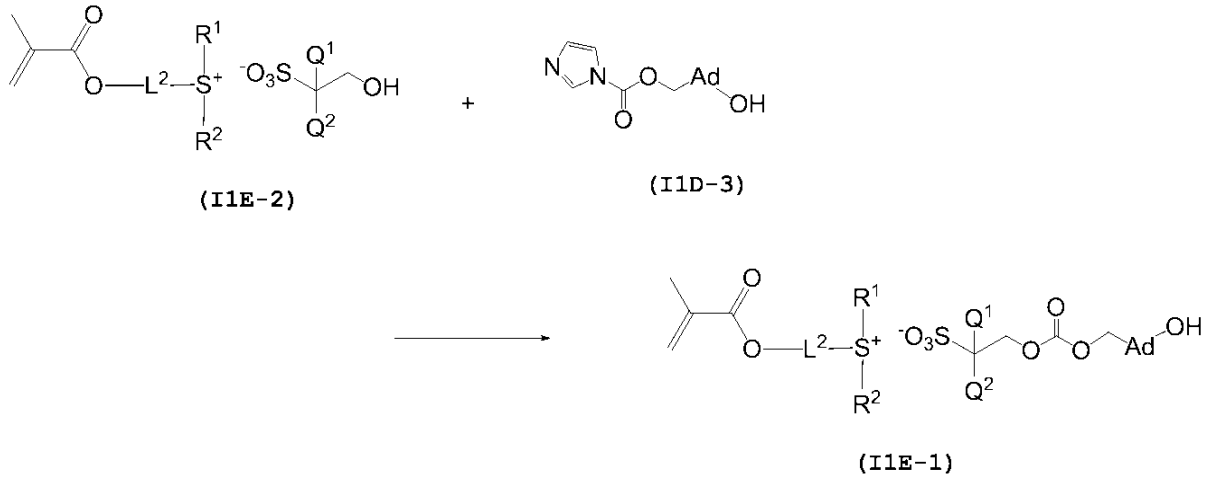
(I1D-3)

この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

$L^{11}$ が、 $* - CH_2 - O - CO - O - CH_2 - Ad -$  ( $Ad$ は、2価のアダマンタン環を表す。 $*$ は $-CQ^1Q^2-$ との結合位を表す。)である場合の塩 (I1-1) である式 (I1E-1) で表される塩は、例えば、式 (I1E-2) で表される塩と、式 (I1D-3) で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。

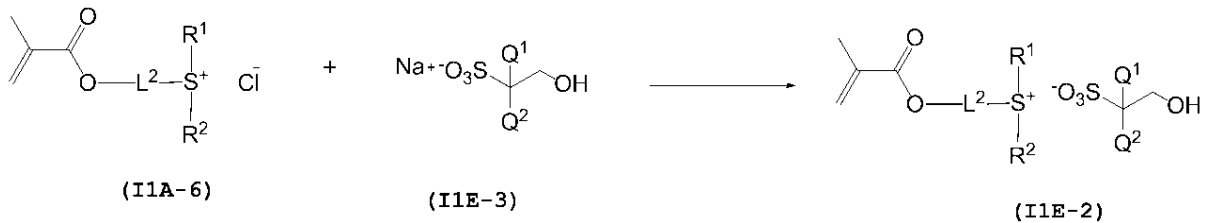
40



10

この反応の溶媒としてはクロロホルム、及びアセトニトリル等が挙げられる。

【0060】

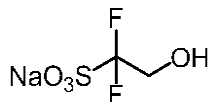


20

式 (I1E-2) で表される塩は、例えば、式 (I1A-6) で表される塩と、式 (I1E-3) で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造することができる。

この反応の溶媒としては、クロロホルム、イオン交換水等が挙げられる。

式 (I1E-3) で表される塩は、例えば、下記式で表される塩等が挙げられ、市場から容易に入手できる。



【0061】

<樹脂>

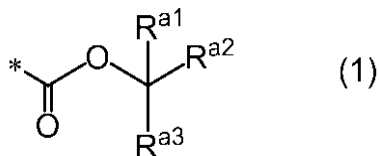
本発明の樹脂（以下「樹脂（A）」という場合がある）は、塩（I-A）に由来する構造単位（以下「構造単位（I-A）」という場合がある）を含む。本発明の樹脂は、さらに、構造単位（I-A）以外の構造単位を含んでいることが好ましい。このような構造単位としては、酸不安定基を有する構造単位以下「構造単位（a1）」という場合がある）と、酸不安定基を有さない構造単位以下「構造単位（s）」という場合がある）とが挙げられる。

【0062】

<構造単位（a1）>

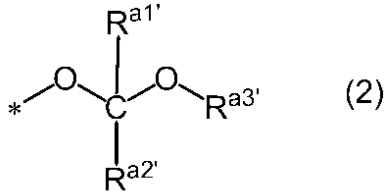
構造単位（a1）は、酸不安定基を有するモノマー（以下「モノマー（a1）」という場合がある）から導かれる。

「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、親水性基（例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基）を形成する基を意味する。酸不安定基としては、例えば、式（1）で表される基（以下「基（1）」という場合がある）、式（2）で表される基（以下「基（2）」という場合がある）等が挙げられる。



50

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

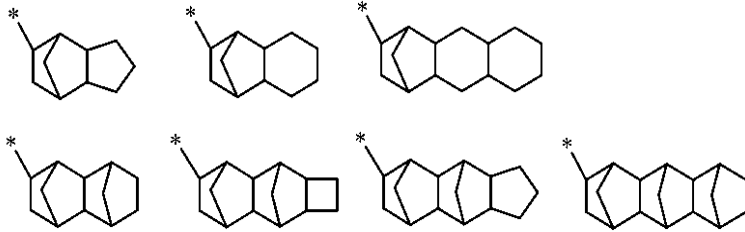


[式(2)中、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1 ~ 12の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$ は、炭素数1 ~ 20の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合して炭素数2 ~ 20の2価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該2価の炭化水素基に含まれる - CH<sub>2</sub> - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。]

【0063】

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

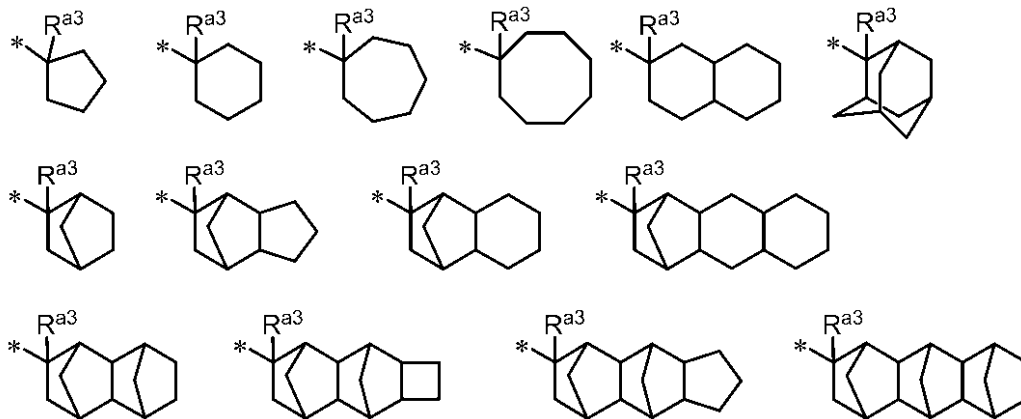
$R^{a1}$  ~  $R^{a3}$ の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、下記の基(\*は結合手を表す。)等が挙げられる。 $R^{a1}$  ~  $R^{a3}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3 ~ 16である。



アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。

【0064】

$R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ が互いに結合して2価の炭化水素基を形成する場合の - C( $R^{a1}$ )( $R^{a2}$ )( $R^{a3}$ )としては、例えば、下記の基が挙げられる。2価の炭化水素基は、好ましくは炭素数3 ~ 12である。各式中、 $R^{a3}$ は上記と同じ意味であり、\*は - O - との結合手を表す。



【0065】

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、 $R^{a1}$  ~  $R^{a3}$ 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

10

20

30

40

50

- アルキルアダマンタン - 2 - イルオキシカルボニル基 (式 (1) 中、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  及び炭素原子がアダマンチル基を形成し、 $R^{a3}$  がアルキル基である基) 及び 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。

【0066】

$R^{a1'}$  ~  $R^{a3'}$  の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせた基が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

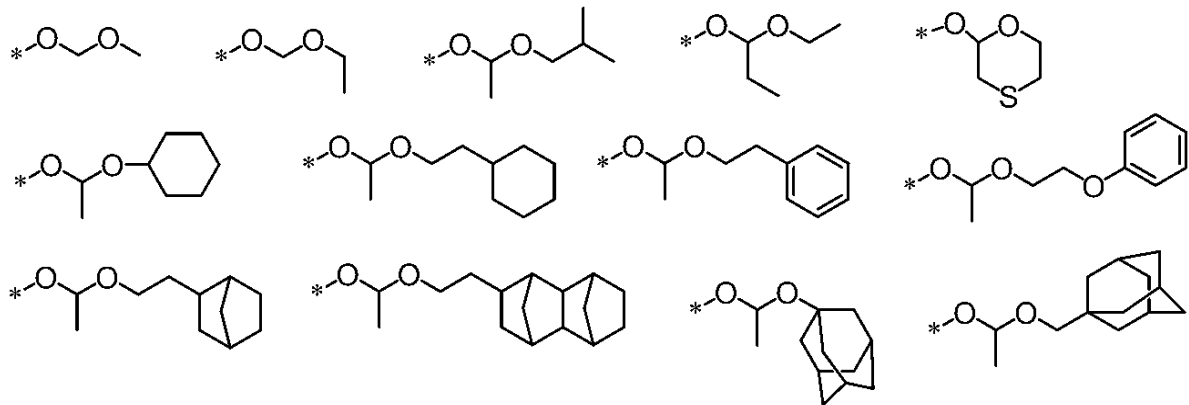
芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p - メチルフェニル基、p - tert - ブチルフェニル基、p - アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

$R^{a2'}$  及び  $R^{a3'}$  が互いに結合して形成する 2 価の炭化水素基としては、例えば、 $R^{a1'}$  ~  $R^{a3'}$  の炭化水素基から水素原子を 1 個取り去った基が挙げられる。

【0067】

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

基 (2) の具体例としては、以下の基が挙げられる。\* は結合手を表す。



【0068】

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

【0069】

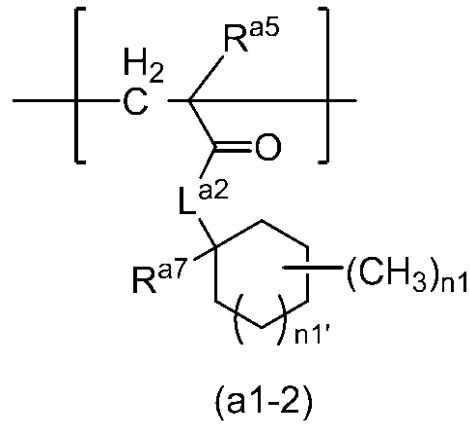
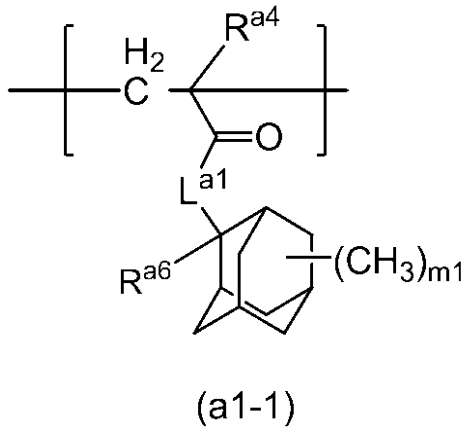
酸不安定基を有する (メタ) アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数 5 ~ 20 の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー (a1) に由来する構造単位を有する樹脂 (A) をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

【0070】

基 (1) を有する (メタ) アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは式 (a1 - 1) で表される構造単位又は式 (a1 - 2) で表される構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。本明細書では、式 (a1 - 1) で表される構造単位及び式 (a1 - 2) で表される構造単位を、それぞれ構造単位 (a1 - 1) 及び構造単位 (a1 - 2) と、構造単位 (a1 - 1) を誘導するモノマー及び構造単位 (a1 - 2) を誘導するモノマーを、それぞれモノマー (a1 - 1) 及びモノマー (a1 - 2) という場合がある。

中でも、樹脂は、構造単位 (a1 - 1) を有することが好ましい。

【0071】



10

[式(a1-1)及び式(a1-2)中、  
 $L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表し、 $k1$ は1~7の整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。  
 $R^{a4}$ 及び $R^{a5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。  
 $R^{a6}$ 及び $R^{a7}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基又はこれらを組合わせた基を表す。  
 $m1$ 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

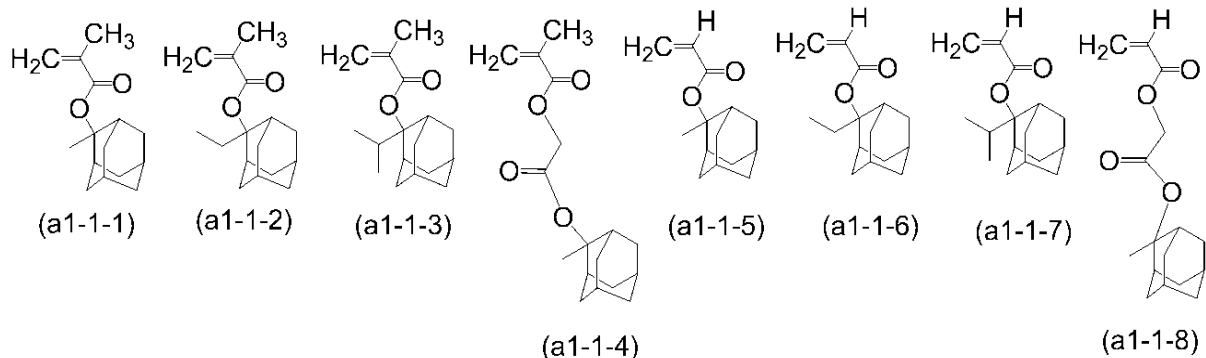
## 【0072】

$L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ は、好ましくは、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ であり、より好ましくは $-O-$ である。 $k1$ は、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1である。  
 $R^{a4}$ 及び $R^{a5}$ は、好ましくはメチル基である。  
 $R^{a6}$ 及び $R^{a7}$ のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組合わせた基としては、式(1)の $R^{a1}$ ~ $R^{a3}$ で挙げた基と同様の基が挙げられる。  
 $R^{a6}$ 及び $R^{a7}$ のアルキル基は、好ましくは炭素数6以下である。  
 $R^{a6}$ 及び $R^{a7}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下、より好ましくは6以下  
 $m1$ 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

## 【0073】

モノマー(a1-1)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。中でも、式(a1-1-1)~式(a1-1-8)のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式(a1-1-1)~式(a1-1-4)のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。

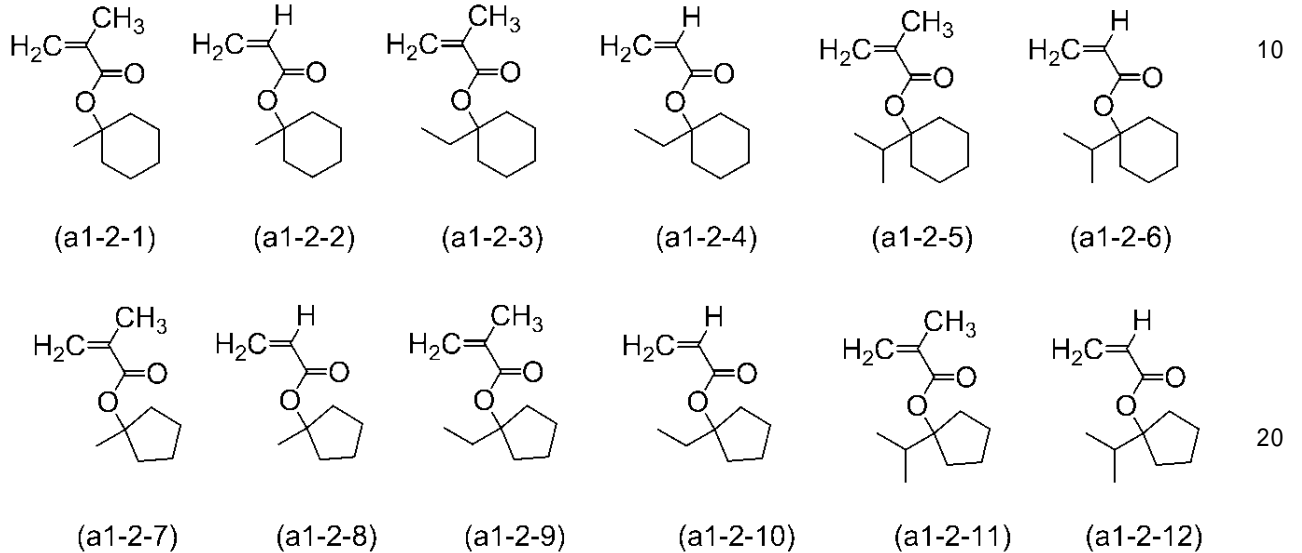


40

## 【0074】

50

モノマー (a1-2) 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。式(a1-2-1)~式(a1-2-12)のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式(a1-2-3)~式(a1-2-4)又は式(a1-2-9)~式(a1-2-10)のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式(a1-2-3)又は式(a1-2-9)で表されるモノマーがさらに好ましい。

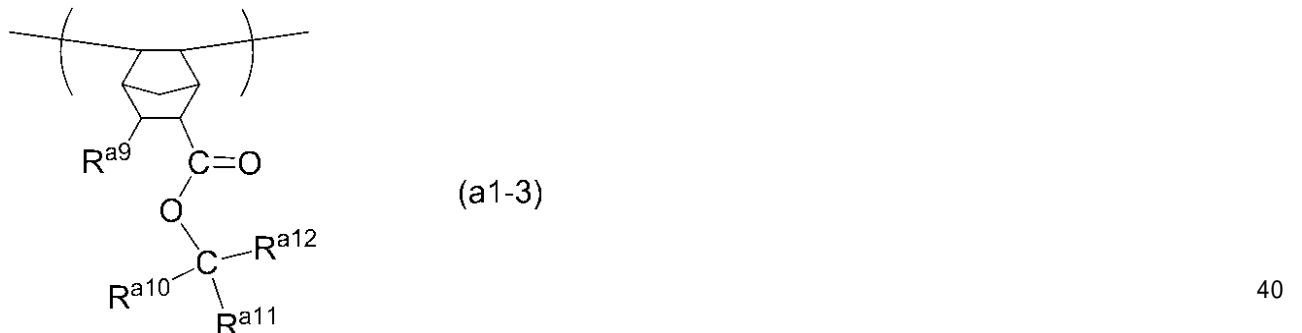


#### 【0075】

樹脂(A)が構造単位(a1-1)及び/又は構造単位(a1-2)を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常10~95モル%であり、好ましくは15~90モル%であり、より好ましくは20~85モル%である。

#### 【0076】

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



式(a1-3)中、

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

$R^{a13}$ は、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基、炭素数3~20の脂環式炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基を表し、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基で置き換わっていてもよい。

$R^{a10}$ 、 $R^{a11}$ 及び $R^{a12}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~

20の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せた基を表すか、 $R^{a10}$ 及び $R^{a11}$ は互いに結合して炭素数2～20の2価の炭化水素基を形成する。

【0077】

ここで、 $R^{a9}$ の $-COOR^{a13}$ は、例えば、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基等のアルコキシ基にカルボニル基が結合した基が挙げられる。

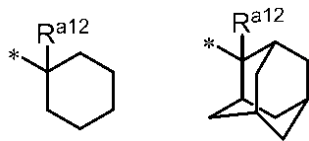
【0078】

$R^{a9}$ のヒドロキシ基を有していてもよい脂肪族炭化水素基は例えば、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等が挙げられる。

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

$R^{a10} \sim R^{a12}$ は、式(1)の $R^{a1} \sim R^{a3}$ と同様の基等が挙げられる。

$R^{a10}$ 及び $R^{a11}$ が互いに結合して2価の炭化水素基を形成する場合の $-C(R^{a10})(R^{a11})(R^{a12})$ としては、下記の基が好ましい。



【0079】

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

【0080】

構造単位(a1-3)を含む樹脂(A)は、立体的に嵩高い構造単位が含まれることとなるため、このような樹脂(A)を含む本発明のレジスト組成物からは、より高解像度でレジストパターンを得ることができる。また、主鎖に剛直なノルボルナン環が導入されるため、得られるレジストパターンは、ドライエッチング耐性に優れる傾向がある。

【0081】

樹脂(A)が構造単位(a1-3)を含む場合、その含有量は、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。

【0082】

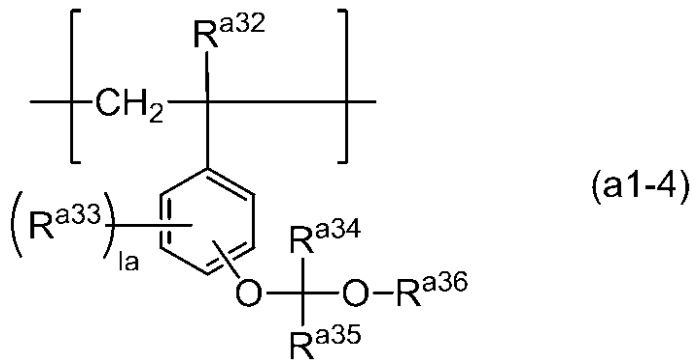
基(2)で表される基を有する構造単位(a1)としては、式(a1-4)で表される構造単位(以下、「構造単位(a1-4)」という場合がある。)が挙げられる。

10

20

30

40



10

[ 式 ( a 1 - 4 ) 中、

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

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

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

$R^{a34}$ 、 $R^{a35}$ 及び $R^{a36}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 $R^{a34}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $R^{a35}$ 及び $R^{a36}$ は互いに結合して炭素数 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 - CH<sub>2</sub> - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。]

20

【 0 0 8 3 】

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

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

【 0 0 8 4 】

式 ( a 1 - 2 ) において、 $R^{a32}$ は、水素原子が好ましい。

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

$l a$ は、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

$R^{a34}$ は、好ましくは、水素原子である。

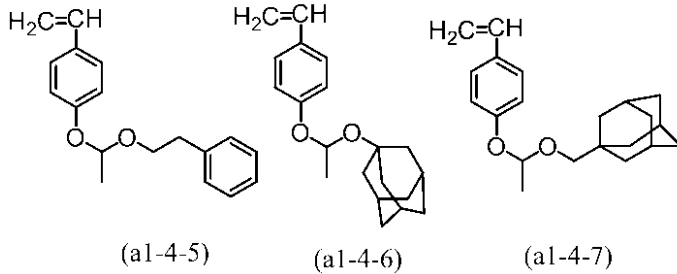
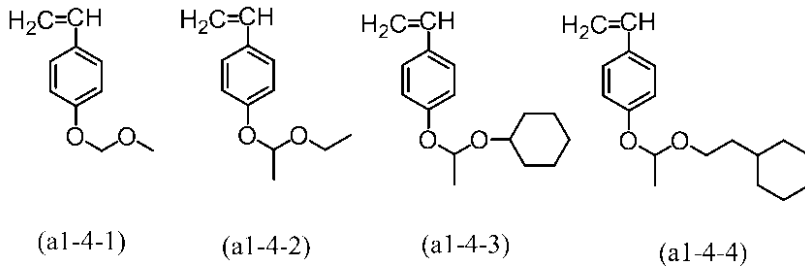
$R^{a35}$ は、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、より好ましくはメチル基及びエチル基である。

$R^{a36}$ の炭化水素基は、好ましくは、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又はこれらが組合わせされた基であり、より好ましくは、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式脂肪族炭化水素基又は炭素数 7 ~ 18 のアラルキル基である。前記アルキル基及び前記脂環式炭化水素基は無置換が好ましい。前記芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基としては炭素数 6 ~ 10 のアリーロキシ基が好ましい。

40

【 0 0 8 5 】

構造単位モノマー ( a 1 - 4 ) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式 ( a 1 - 4 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 4 - 7 ) でそれぞれ表されるモノマーが好ましく、式 ( a 1 - 4 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 4 - 5 ) で表されるモノマーがより好ましい。



10

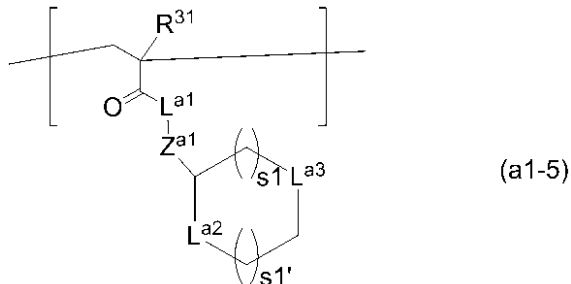
## 【 0 0 8 6 】

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

20

## 【 0 0 8 7 】

構造単位 ( a 1 ) としては、式 ( a 1 - 5 ) で表される構造単位 ( 以下「構造単位 ( a 1 - 5 ) 」という場合がある ) も挙げられる。



30

式 ( a 1 - 5 ) 中、

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

$Z^{a1}$  は、単結合又は  $* - [CH_2]_{k1} - CO - L^{a4} -$  を表す。ここで、 $k1$  は 1 ~ 4 の整数を表す。 $*$  は、 $L^{a1}$  との結合手を表す。

$L^{a1}$ 、 $L^{a2}$ 、 $L^{a3}$  及び  $L^{a4}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$  又は  $-S-$  を表す。

$s1$  は、1 ~ 3 の整数を表す。

$s1'$  は、0 ~ 3 の整数を表す。

## 【 0 0 8 8 】

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

$L^{a1}$  は、 $-O-$  が好ましい。

$L^{a2}$  及び  $L^{a3}$  は、一方が  $-O-$ 、他方が  $-S-$  が好ましい。

$s1$  は、1 が好ましい。

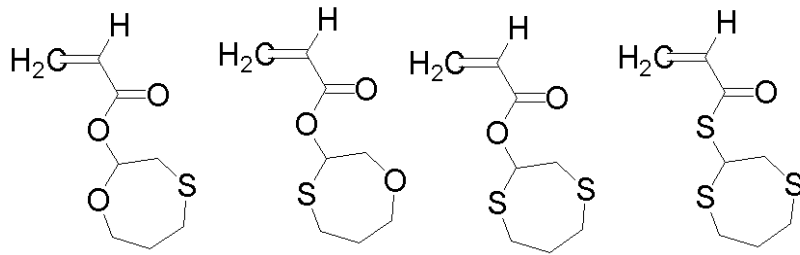
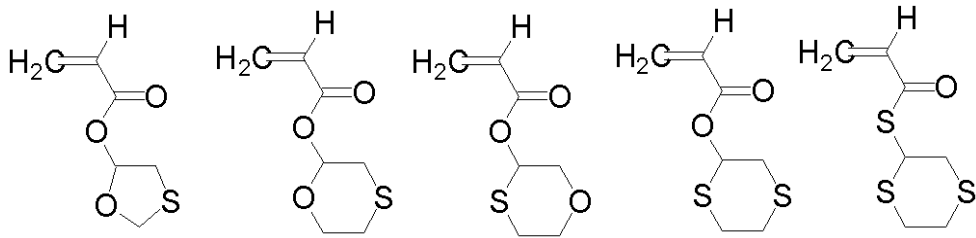
$s1'$  は、0 ~ 2 の整数が好ましい。

$Z^{a1}$  は、単結合又は  $* - CH_2 - CO - O -$  が好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

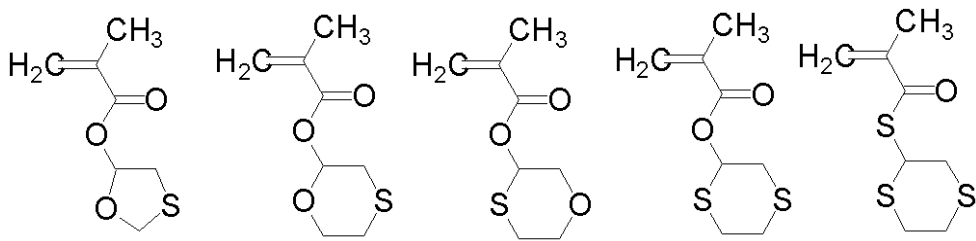
構造単位 ( a 1 - 5 ) を導くモノマーとしては、以下のモノマーが挙げられる。

40

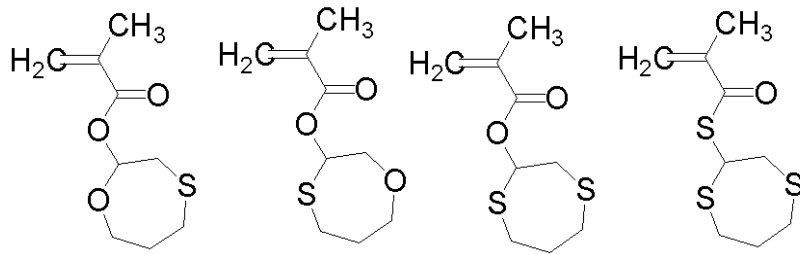


10

【 0 0 9 0 】

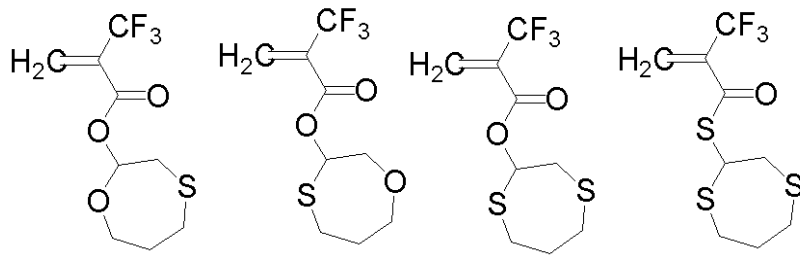
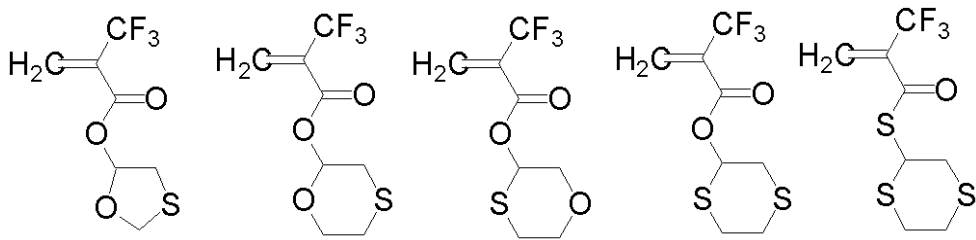


20



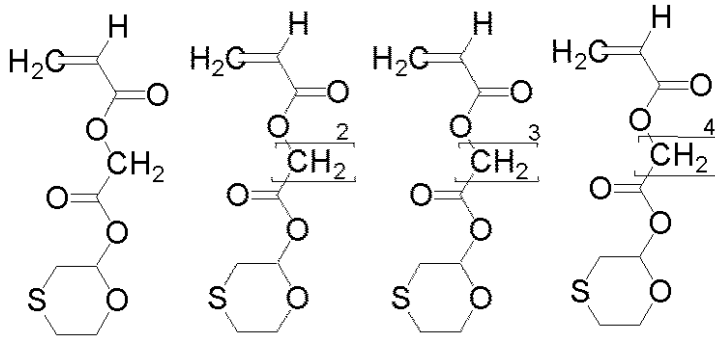
【 0 0 9 1 】

30



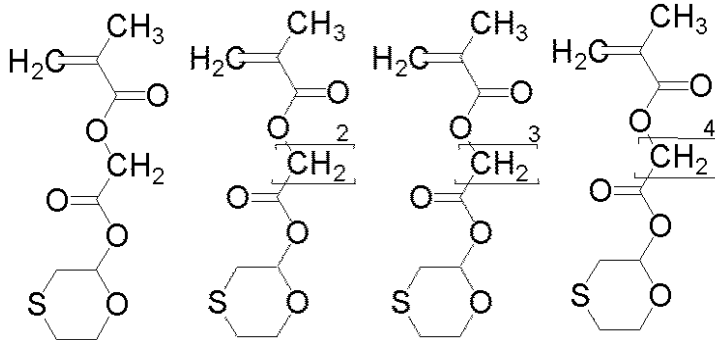
40

【 0 0 9 2 】



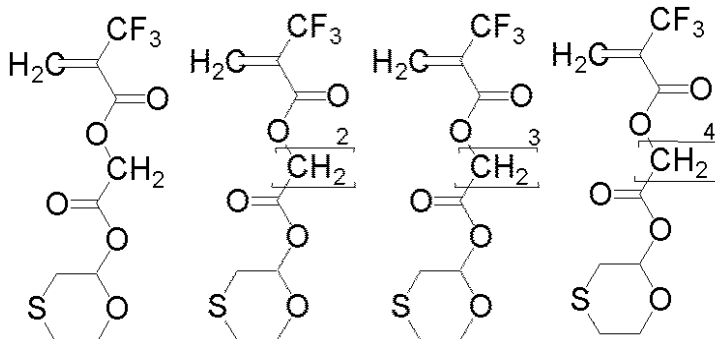
【 0 0 9 3 】

10



【 0 0 9 4 】

20



【 0 0 9 5 】

30

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、1 ~ 5 0 モル % が好ましく、3 ~ 4 5 モル % がより好ましく、5 ~ 4 0 モル % がさらに好ましい。

【 0 0 9 6 】

酸不安定基を有さない構造単位

構造単位 ( s ) は、酸不安定基を有さないモノマー ( 以下「モノマー ( s ) 」という場合がある ) から導かれる。構造単位 ( s ) を導くモノマー ( 以下「モノマー ( s ) 」という場合がある ) は、酸不安定基を有さないモノマーであれば特に限定されず、レジスト分野で公知のモノマーを使用できる。

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

40

【 0 0 9 7 】

構造単位 ( a 2 )

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

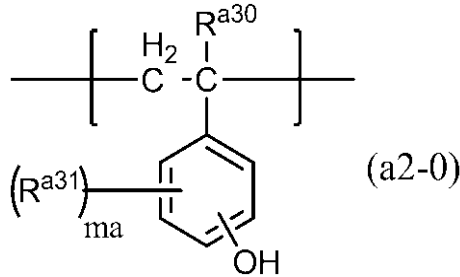
本発明のレジスト組成物を、KrFエキシマレーザ露光 ( 2 4 8 n m ) 、電子線又はE

50

UV（超紫外光）等の高エネルギー線露光に適用する場合、構造単位（a2）として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位（a2）を用いることが好ましい。また、ArFエキシマレーザ露光（193nm）等に適用する場合、構造単位（a2）として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位（a2）が好ましく、構造単位（a2-1）を用いることがより好ましい。構造単位（a2）は、1種を単独で含有してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0098】

フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位（a2）としては、式（a2-0）で表される構造単位（以下「構造単位（a2-0）」という場合がある。）が挙げられる。



[式（a2-0）中、

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

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

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

【0099】

$R^{a30}$ のハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基としては、式（a1-5）の $R^{a31}$ と同様の基が挙げられる。中でも、 $R^{a30}$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

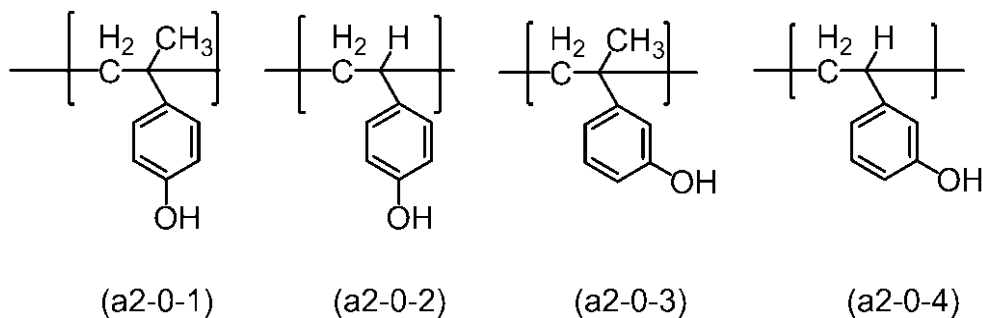
$R^{a31}$ のアルコキシ基は、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

maは0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0が特に好ましい。

【0100】

構造単位（a2-0）を誘導するモノマーとしては、例えば、特開2010-204634号公報に記載されているモノマーが挙げられる。

中でも、構造単位（a2-0）としては、式（a2-0-1）、式（a2-0-2）、式（a2-0-3）及び式（a2-0-4）でそれぞれ表されるものが好ましく、式（a2-0-1）又は式（a2-0-2）で表されるものがより好ましい。



【0101】

構造単位（a2-0）を含む樹脂（A）は、構造単位（a2-0）を誘導するモノマー

10

20

30

40

50

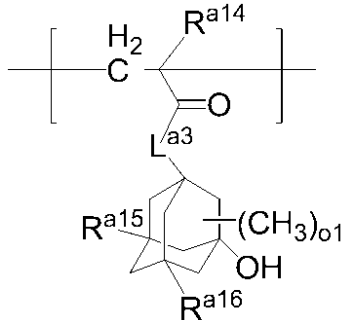
が有するフェノール性ヒドロキシ基を例えば、アセチル基のような保護基で保護したモノマーを用いて重合反応を行い、その後脱保護処理することにより製造できる。ただし、脱保護処理を行う際には、構造単位 ( a 1 ) が有する酸不安定基を著しく損なわないようにして行う必要がある。

【 0 1 0 2 】

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

【 0 1 0 3 】

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



式 ( a 2 - 1 ) 中、

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

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

$R^{a14}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$  は、0 ~ 1 0 の整数を表す。

【 0 1 0 4 】

式 ( a 2 - 1 ) では、 $L^{a3}$  は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$  であり ( 前記  $f1$  は、1 ~ 4 の整数である )、より好ましくは  $-O-$  である。

$R^{a14}$  は、好ましくはメチル基である。

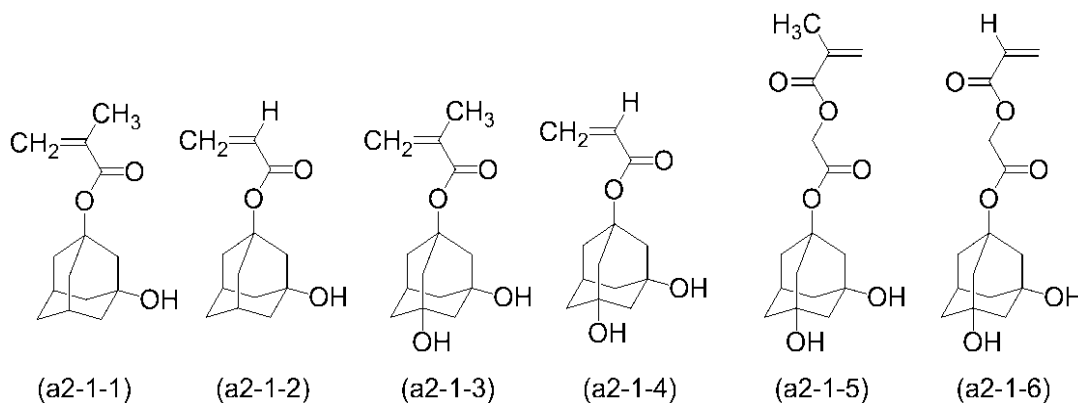
$R^{a15}$  は、好ましくは水素原子である。

$R^{a16}$  は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

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

【 0 1 0 5 】

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



10

20

30

40

50

## 【0106】

樹脂(A)が構造単位(a2-1)構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常1~45モル%であり、好ましくは1~40モル%であり、より好ましくは1~35モル%であり、さらに好ましくは2~20モル%である。

## 【0107】

構造単位(a3)

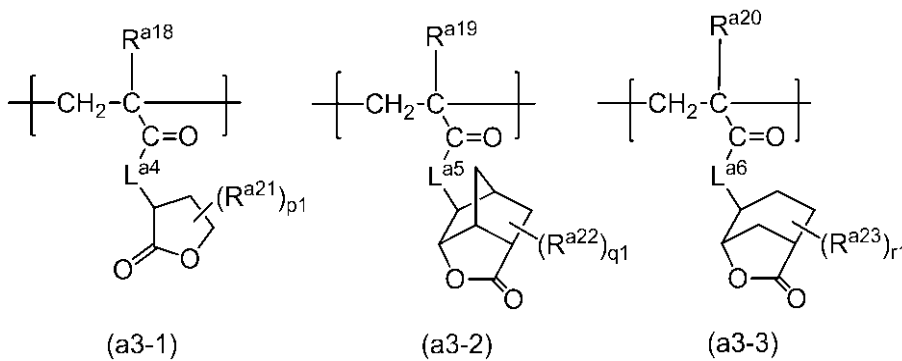
構造単位(a3)が有するラクトン環は、 $\gamma$ -プロピオラクトン環、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、 $\delta$ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、又は、 $\gamma$ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

10

## 【0108】

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。これらの1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

## 【0109】



20

[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。

$R^{a18}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$R^{a21}$ は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

30

$p1$ は0~5の整数を表す。 $p1$ が2以上のとき、複数の $R^{a21}$ は互いに同一又は相異なる。

式(a3-2)中、

$L^{a5}$ 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。

$R^{a19}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$q1$ は、0~3の整数を表す。 $q1$ が2以上のとき、複数の $R^{a22}$ は互いに同一又は相異なる。

式(a3-3)中、

40

$L^{a6}$ 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。

$R^{a20}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$r1$ は、0~3の整数を表す。 $r1$ が2以上のとき、複数の $R^{a23}$ は互いに同一又は相異なる。]

## 【0110】

式(a3-1)~式(a3-3)において、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ は、それぞれ独立に、好ましくは、酸素原子又は、 $k3$ が1~4の整数である $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ で表される基、より好ましくは酸素原子及び、 $*-O-CH_2-CO-O-$ 、さらに好ましくは

50

酸素原子である。

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

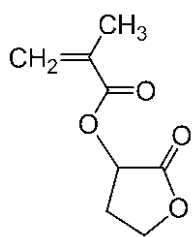
$R^{a22}$ 及び $R^{a23}$ は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

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

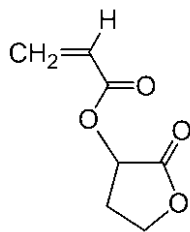
【0111】

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

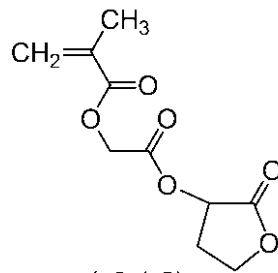
【0112】



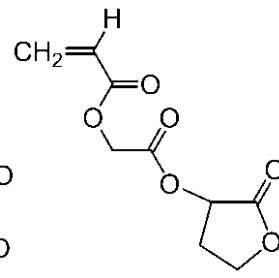
(a3-1-1)



(a3-1-2)

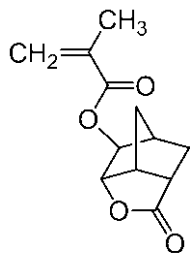


(a3-1-3)

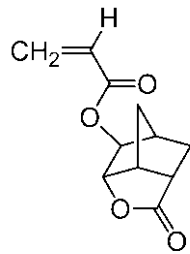


(a3-1-4)

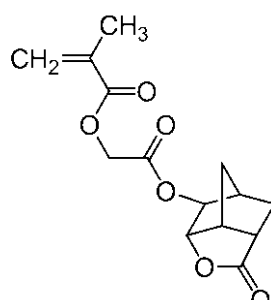
【0113】



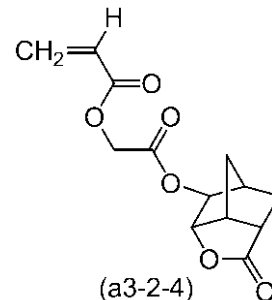
(a3-2-1)



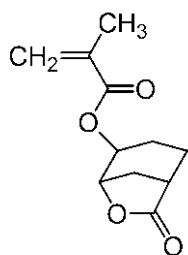
(a3-2-2)



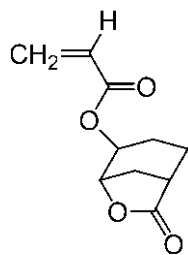
(a3-2-3)



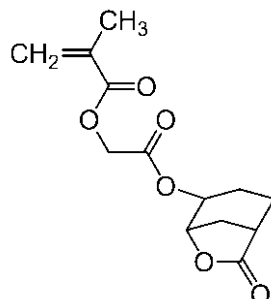
(a3-2-4)



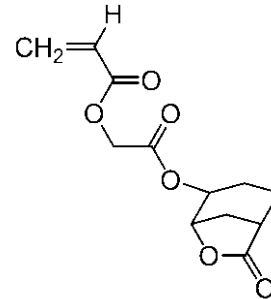
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

【0114】

樹脂(A2)が構造単位(a3)を含む場合、その含有率は、樹脂(A2)の全構造単位に対して、通常5～70モル%であり、好ましくは10～65モル%であり、より好ましくは10～60モル%である。

また、構造単位(a3-1)、構造単位(a3-2)及び構造単位(a3-3)の含有率は、それぞれ、樹脂(A)の全構造単位に対して、5～60モル%が好ましく、5～50モル%がより好ましく、10～50モル%がさらに好ましい。

【0115】

10

20

30

40

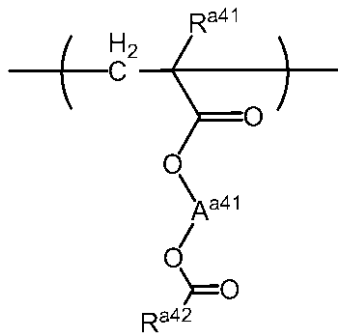
50

< その他の構造単位 ( s ) >

構造単位 ( s ) としては、構造単位 ( a 2 ) 及び構造単位 ( a 3 ) 以外にハロゲン原子を有する構造単位 ( 以下、場合により「構造単位 ( a 4 ) 」という。 ) が挙げられる。

【 0 1 1 6 】

構造単位 ( a 4 ) としては、式 ( a 4 - 1 ) で表される構造単位が挙げられる。



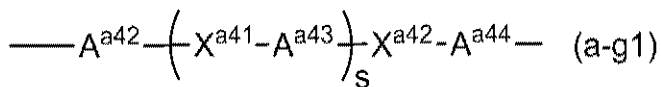
(a4-1)

10

[ 式 ( a 4 - 1 ) 中、

$R^{a41}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$A^{a41}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基又は式 ( a - g 1 )



20

[ 式 ( a - g 1 ) 中、

s は 0 又は 1 を表す。

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

$A^{a43}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基又は単結合を表す。

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

ただし、 $A^{a42}$ 、 $A^{a43}$ 、 $A^{a44}$ 、 $X^{a41}$  及び  $X^{a42}$  の炭素数の合計は 6 以下である。 ]

30

で表される基を表す。

$R^{a42}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。

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

【 0 1 1 7 】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。

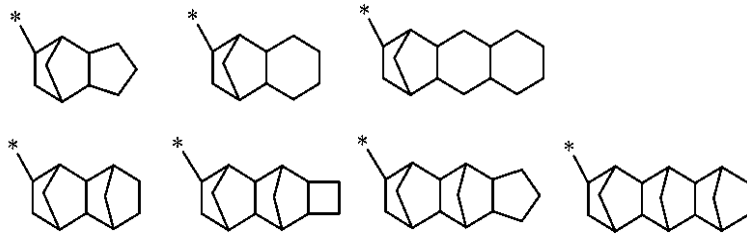
脂肪族炭化水素基は、炭素炭素不飽和結合を有していてもよいが、脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。該脂肪族飽和炭化水素基としては、アルキル基 ( 当該アルキル基は直鎖でも分岐していてもよい ) 及び脂環式炭化水素基、並びに、アルキル基及び脂環式炭化水素基を組み合わせた脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

40

【 0 1 1 8 】

$R^{a42}$  の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、並びに、これらが組合わせられた基が挙げられる。鎖式の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ペンタデシル基、ヘキシルデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。環式の脂肪族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基 ( \* は結合手を表す。 ) 等の多環式の脂環式炭化水素基の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。

50

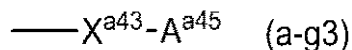


芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェナントリル基及びフルオレニル基等が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

$R^{a42}$ の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基並びにこれらが組合せられた基が好ましく、炭素炭素不飽和結合を有していてもよいが、鎖式及び環式の脂肪族飽和炭化水素基並びにこれらが組合せられた基がより好ましい。具体的には、 $R^{a41}$ と同様の基が挙げられる。

$R^{a42}$ は、脂肪族炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子及び/又は式(a-g3)で表される基を有する脂肪族炭化水素基がより好ましい。



[ 式(a-g3)中、

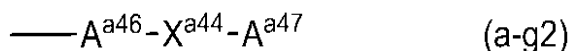
$X^{a43}$ は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

$A^{a45}$ は、少なくとも1つのハロゲン原子を有する炭素数3~17の脂肪族炭化水素基を表す。]

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

【 0 1 2 0 】

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



[ 式(a-g2)中、

$A^{a46}$ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数3~17の脂肪族炭化水素基を表す。

$X^{a44}$ は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

$A^{a47}$ は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数3~17の脂肪族炭化水素基を表す。

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

【 0 1 2 1 】

好適な $R^{a42}$ である、ハロゲン原子及び式(a-g3)で表される基からなる群より選ばれる置換基を有する脂肪族炭化水素基(式(a-g2)で表される基)について詳述する。

【 0 1 2 2 】

$R^{a42}$ がハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素基である場合、好ましくはフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロシクロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数が1~6のペルフルオロアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1~3のペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピ

10

20

30

40

50

ル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。ペルフルオロシクロアルキル基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

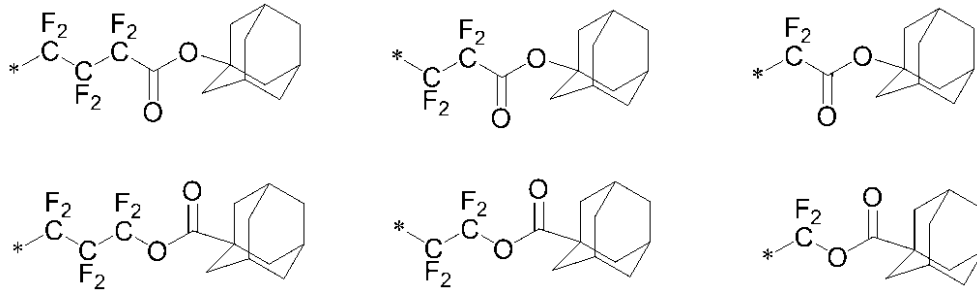
## 【 0 1 2 3 】

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

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

## 【 0 1 2 4 】

A<sup>a46</sup>及びA<sup>a47</sup>の組み合わせのうち、より好ましいものを、\* - A<sup>a46</sup> - X<sup>a44</sup> - A<sup>a47</sup>で表される部分構造 (\*はカルボニル基との結合手である)で表すと、以下の構造が挙げられる。



## 【 0 1 2 5 】

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

A<sup>a41</sup>のアルカンジイル基における置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数1～6のアルコキシ基等が挙げられる。

A<sup>a41</sup>は、好ましくは炭素数1～4のアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数2～4のアルカンジイル基であり、さらに好ましくはエチレン基である。

## 【 0 1 2 6 】

A<sup>a41</sup>の式 ( a - g 1 ) で表される基 ( 以下、場合により「基 ( a - g 1 ) 」という ) は、A<sup>a44</sup>が - O - C O - R<sup>a42</sup>と結合する。

基 ( a - g 1 ) におけるA<sup>a42</sup>、A<sup>a43</sup>及びA<sup>a44</sup>の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、1 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基等が挙げられる。これらの置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数1～6のアルコキシ基等が挙げられる。

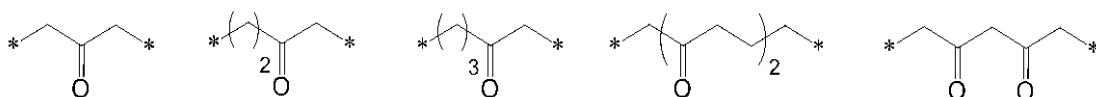
## 【 0 1 2 7 】

X<sup>a42</sup>が酸素原子である基 ( a - g 1 ) としては、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、それぞれ\*で表される2つの結合手のうち、右側の\*が - O - C O - R<sup>a42</sup>との結合手である。



## 【 0 1 2 8 】

X<sup>a42</sup>がカルボニル基である基 ( a - g 1 ) としては、以下の基等が挙げられる。



## 【 0 1 2 9 】

X<sup>a42</sup>がカルボニルオキシ基である基 ( a - g 1 ) としては、以下の基等が挙げられる

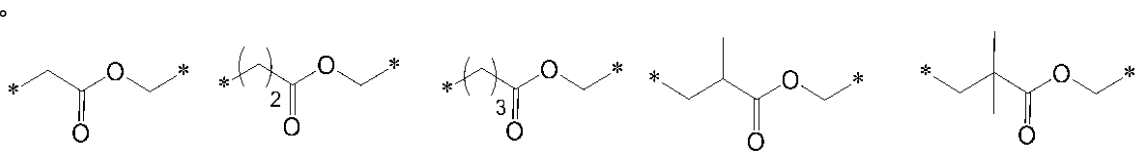
10

20

30

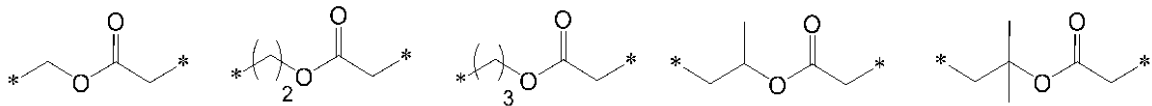
40

50



## 【 0 1 3 0 】

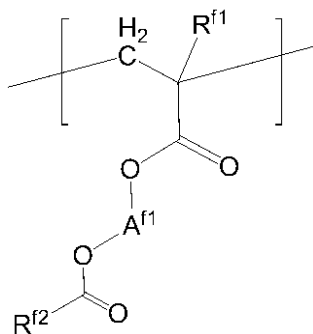
X<sup>a42</sup>がオキシカルボニル基である基 ( a - g 1 ) としては、以下の基等が挙げられる



10

## 【 0 1 3 1 】

式 ( a 4 - 1 ) で表される構造単位としては、式 ( a 4 - 2 ) 又は式 ( a 4 - 3 ) で表される構造単位が好ましい。



(a4-2)

20

[ 式 ( a 4 - 2 ) 中、

R<sup>f1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

A<sup>f1</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R<sup>f2</sup>は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 ]

## 【 0 1 3 2 】

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

30

## 【 0 1 3 3 】

R<sup>f2</sup>の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせを含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

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

40

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

## 【 0 1 3 4 】

50

$R^{f2}$ のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が挙げられる。

具体的には、フッ素原子を有するアルキル基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1 - ジフルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1 - (トリフルオロメチル) - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、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等のフッ化アルキル基が挙げられる。

10

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

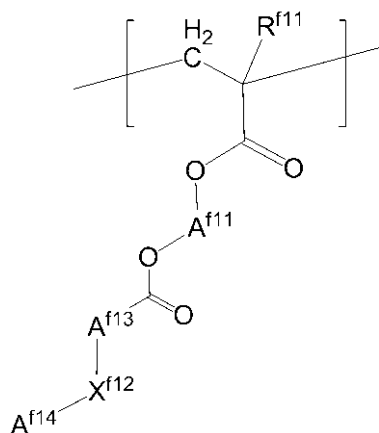
20

【0135】

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

$R^{f2}$ としては、炭素数1~6のフッ化アルキル基が好ましい。

【0136】



(a4-3)

30

[式(a4-3)中、

$R^{f11}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$A^{f11}$ は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

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

$X^{f12}$ は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

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

【0137】

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

【0138】

$A^{f13}$ の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み

50

合わせられた2価の脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

$A^{f13}$ のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルカンジイル基である。

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

10

フッ素原子を有していてもよい2価の環式の脂肪族炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂肪族炭化水素基としては、シクロヘキサンジイル基及びペルフルオロシクロヘキサンジイル基等が挙げられる。多環式の2価の脂肪族炭化水素基としては、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、ペルフルオロアダマンタンジイル基等が挙げられる。

#### 【0139】

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

$A^{f14}$ のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基である。

20

フッ素原子を有していてもよい鎖式の脂肪族炭化水素基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロペンチル基及びペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘプチル基、ペルフルオロヘプチル基、オクチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。

等が挙げられる。

30

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

#### 【0140】

式(a4-3)においては、 $A^{f11}$ としては、エチレン基が好ましい。

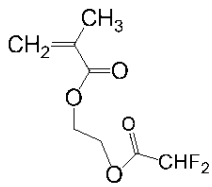
$A^{f13}$ の脂肪族炭化水素基は、炭素数1~6が好ましく、2~3がさらに好ましい。

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

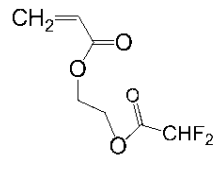
40

#### 【0141】

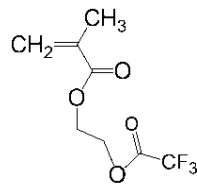
式(a4-2)で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、式(a4-1-1)~式(a4-1-22)でそれぞれ表されるモノマーが挙げられる。



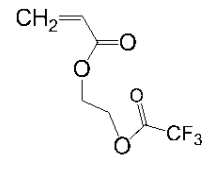
(a4-1-1)



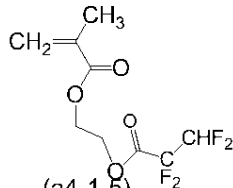
(a4-1-2)



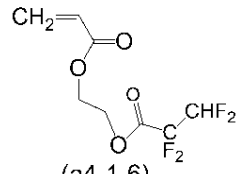
(a4-1-3)



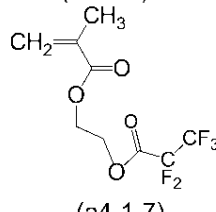
(a4-1-4)



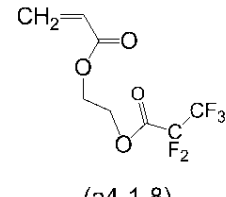
(a4-1-5)



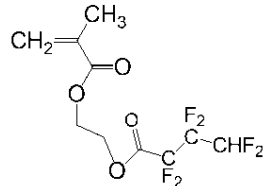
(a4-1-6)



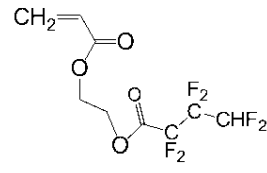
(a4-1-7)



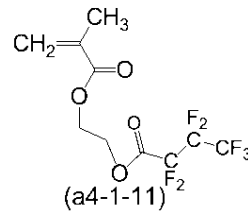
(a4-1-8)



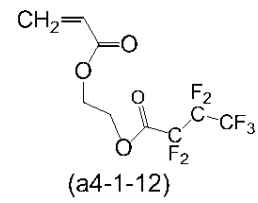
(a4-1-9)



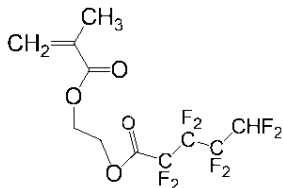
(a4-1-10)



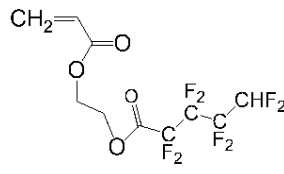
(a4-1-11)



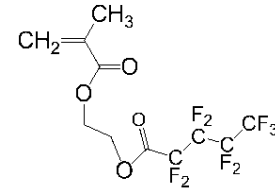
(a4-1-12)



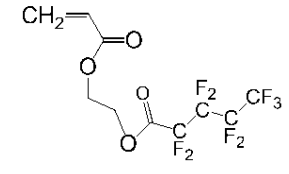
(a4-1-13)



(a4-1-14)

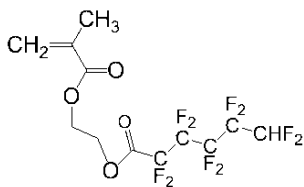


(a4-1-15)

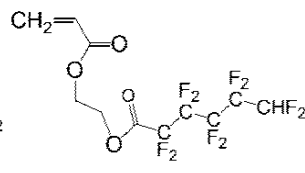


(a4-1-16)

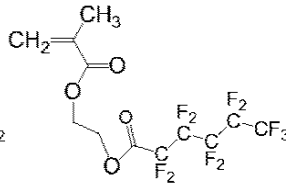
【 0 1 4 2 】



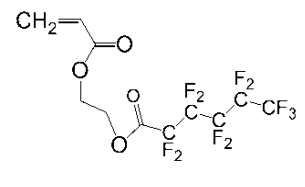
(a4-1-17)



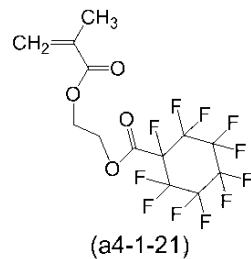
(a4-1-18)



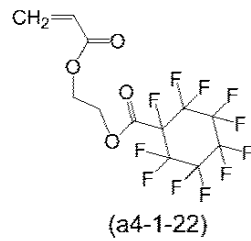
(a4-1-19)



(a4-1-20)



(a4-1-21)



(a4-1-22)

【 0 1 4 3 】

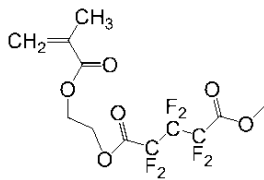
式 ( a 4 - 3 ) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、式 ( a 4 - 1 ' - 1 ) ~ 式 ( a 4 - 1 ' - 2 2 ) でそれぞれ表されるモノマーが挙げられる。

10

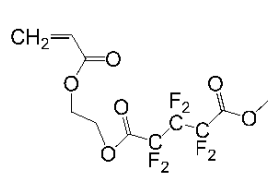
20

30

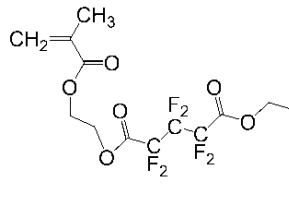
40



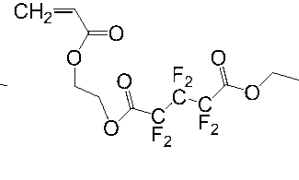
(a4-1'-1)



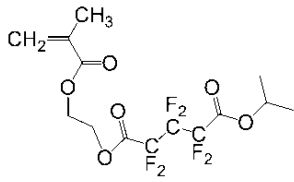
(a4-1'-2)



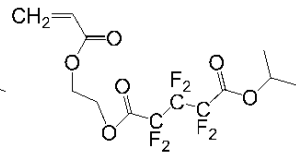
(a4-1'-3)



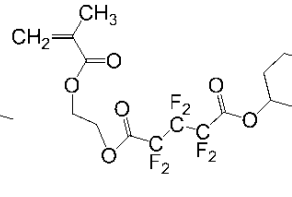
(a4-1'-4)



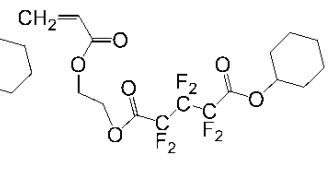
(a4-1'-5)



(a4-1'-6)

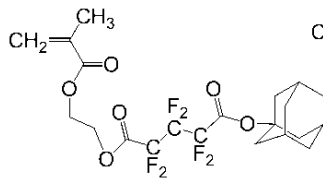


(a4-1'-7)

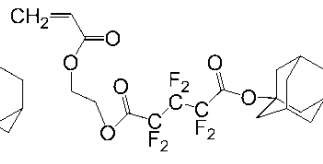


(a4-1'-8)

10



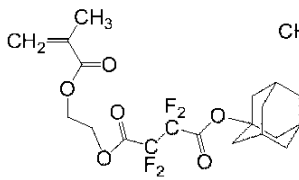
(a4-1'-9)



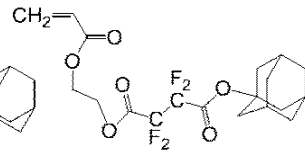
(a4-1'-10)

【 0 1 4 4 】

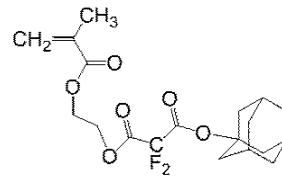
20



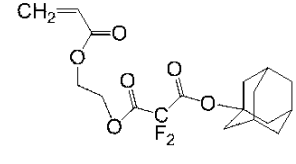
(a4-1'-11)



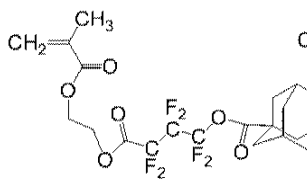
(a4-1'-12)



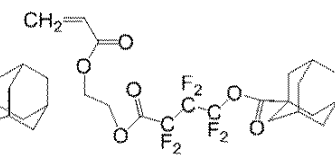
(a4-1'-13)



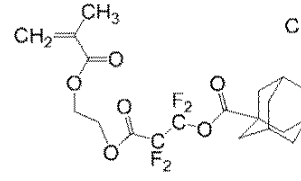
(a4-1'-14)



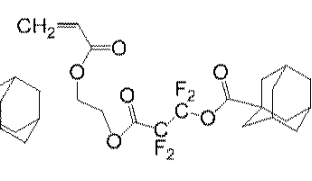
(a4-1'-15)



(a4-1'-16)

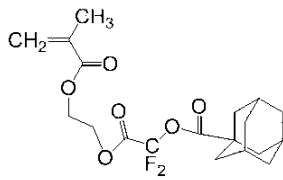


(a4-1'-17)

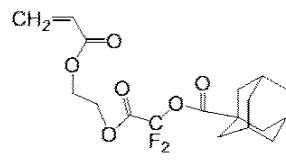


(a4-1'-18)

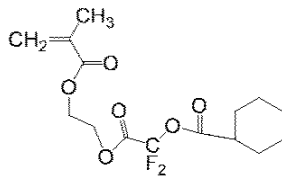
30



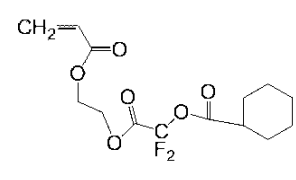
(a4-1'-19)



(a4-1'-20)



(a4-1'-21)

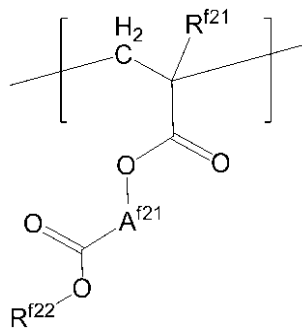


(a4-1'-22)

40

【 0 1 4 5 】

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



(a4-4)

[ 式 ( a 4 - 4 ) 中、

$R^{f21}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$A^{f21}$  は、 $-(CH_2)_{j1}-$ 、 $-(CH_2)_{j2}-O-(CH_2)_{j3}-$  又は  $-(CH_2)_{j4}-CO-O-(CH_2)_{j5}-$  を表す。

$j1 \sim j5$  は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数を表す。

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

【 0 1 4 6 】

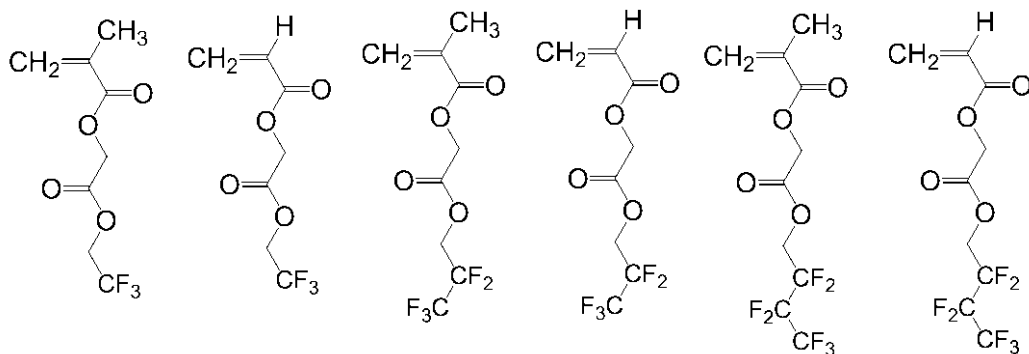
$R^{f22}$  のフッ素原子を有する炭化水素基としては、式 ( a 4 - 2 ) における  $R^{f2}$  の炭化水素基と同じものが挙げられる。 $R^{f22}$  は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の脂環式炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましい。

【 0 1 4 7 】

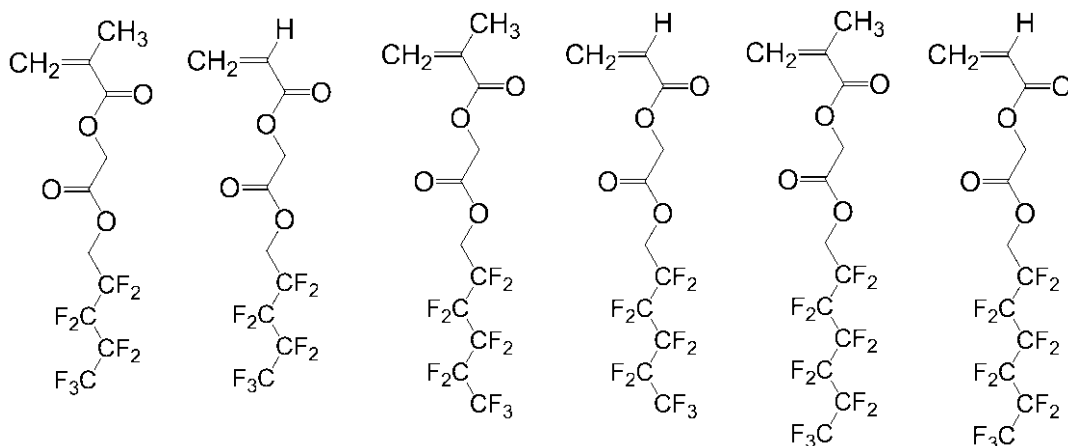
式 ( a 4 - 4 ) では、 $A^{f21}$  としては、 $-(CH_2)_{j1}-$  が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

【 0 1 4 8 】

式 ( a 4 - 4 ) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、以下のモノマーが挙げられる。



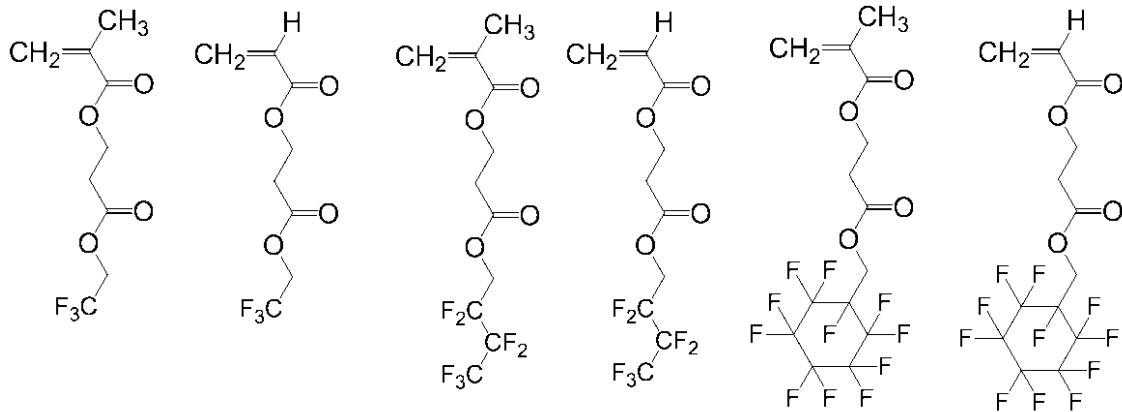
30



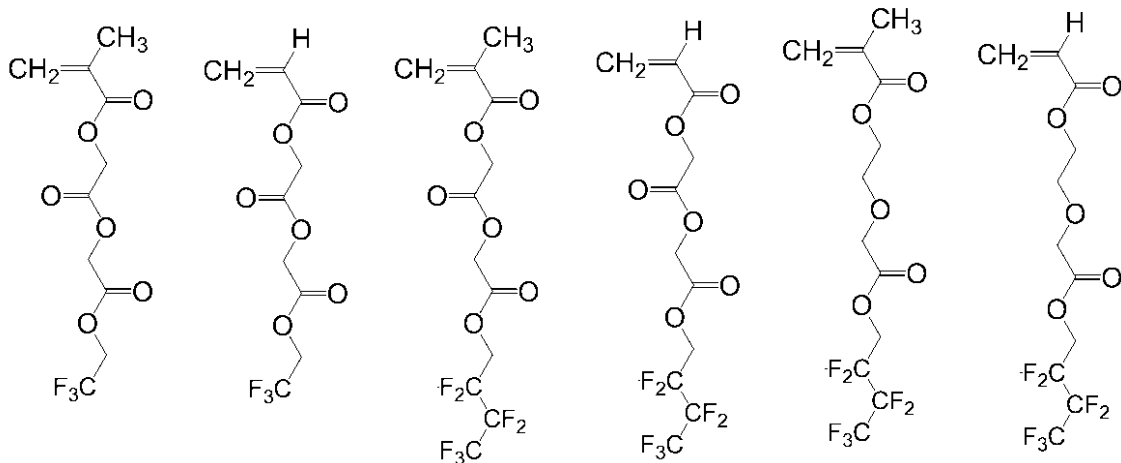
40

50

## 【 0 1 4 9 】



10



20

## 【 0 1 5 0 】

樹脂 ( A ) が、構造単位 ( a 4 ) を有する場合、その含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、1 ~ 2 0 モル % が好ましく、2 ~ 1 5 モル % がより好ましく、3 ~ 1 0 モル % がさらに好ましい。

## 【 0 1 5 1 】

樹脂 ( A ) は、上述の構造単位以外の構造単位を有していてもよく、かかる構造単位としては、当技術分野で周知の構造単位を挙げられる。

30

## 【 0 1 5 2 】

樹脂 ( A ) が、構造単位 ( I - A ) と構造単位 ( a 1 ) と構造単位 ( s ) とからなる樹脂である場合、これらの含有率はそれぞれ、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、

構造単位 ( I - A ) ; 1 ~ 6 0 モル %

構造単位 ( a 1 ) ; 1 5 ~ 7 4 モル %

構造単位 ( s ) ; 2 5 ~ 8 4 モル %

が好ましく、

構造単位 ( I - A ) ; 2 ~ 5 0 モル %

構造単位 ( a 1 ) ; 2 5 ~ 7 3 モル %

構造単位 ( s ) ; 2 5 ~ 7 3 モル %

がより好ましく、

構造単位 ( I - A ) ; 3 ~ 4 0 モル %

構造単位 ( a 1 ) ; 3 0 ~ 6 7 モル %

構造単位 ( s ) ; 3 0 ~ 6 7 モル %

がさらに好ましい。

40

## 【 0 1 5 3 】

樹脂 ( A ) は、好ましくは、構造単位 ( I - A ) と構造単位 ( a 1 ) と構造単位 ( s ) とからなる樹脂、すなわち、塩 ( I - A ) とモノマー ( a 1 ) とモノマー ( s ) との共重

50

合体である。

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

構造単位 ( s ) は、好ましくは構造単位 ( a 2 ) 及び構造単位 ( a 3 ) の少なくとも一種である。構造単位 ( a 2 ) は、好ましくは式 ( a 2 - 1 ) で表される構造単位である。構造単位 ( a 3 ) は、好ましくは式 ( a 3 - 1 ) で表される構造単位及び式 ( a 3 - 2 ) で表される構造単位の少なくとも一種である。

【 0 1 5 4 】

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

10

【 0 1 5 5 】

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

樹脂 ( A ) の重量平均分子量は、好ましくは、2 , 0 0 0 以上 ( より好ましくは 2 , 5 0 0 以上、さらに好ましくは 3 , 0 0 0 以上 )、5 0 , 0 0 0 以下 ( より好ましくは 3 0 , 0 0 0 以下、さらに好ましくは 1 5 , 0 0 0 以下 ) である。

20

【 0 1 5 6 】

< レジスト組成物 >

本発明のレジスト組成物は、本発明の塩である塩 ( I - A ) 及び本発明の樹脂である樹脂 ( A ) からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有する。

本発明のレジスト組成物は、さらに、酸発生剤 ( B ) を含有していることが好ましい。

本発明のレジスト組成物は、さらに、溶剤 ( D ) を含有していることが好ましい。

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

本発明のレジスト組成物が、本発明の塩である塩 ( I - A ) を含有する場合は、樹脂 ( A ) 及び / 又は樹脂 ( A ) 以外の構造単位 ( a 1 ) を有する樹脂を、塩 ( I - A ) とともに含有することが好ましい。

30

【 0 1 5 7 】

< 樹脂 ( A ) 以外の樹脂 >

本発明のレジスト組成物は、樹脂 ( A ) 以外の樹脂を含んでもよい。このような樹脂としては、構造単位 ( I - A ) を有さない樹脂であればよく、例えば、構造単位 ( a 1 ) と構造単位 ( s ) とのみからなる樹脂、構造単位 ( s ) のみからなる樹脂が挙げられる。

【 0 1 5 8 】

樹脂 ( A ) 以外の樹脂としては、構造単位 ( a 1 ) と構造単位 ( s ) とのみからなる樹脂 ( 以下「樹脂 ( A 1 ) 」という場合がある。 ) が好ましい。樹脂 ( A 1 ) において、構造単位 ( a 1 ) の含有率は、樹脂 ( A 1 ) の全構造単位に対して、1 ~ 8 0 モル % が好ましく、1 ~ 7 5 モル % がより好ましく、3 ~ 7 0 モル % がさらに好ましい。

40

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

構造単位 ( s ) は、好ましくは構造単位 ( a 2 ) 及び構造単位 ( a 3 ) の少なくとも一種である。構造単位 ( a 2 ) は、好ましくは式 ( a 2 - 1 ) で表される構造単位である。構造単位 ( a 3 ) は、好ましくは式 ( a 3 - 1 ) で表される構造単位及び式 ( a 3 - 2 ) で表される構造単位の少なくとも一種である。

樹脂 ( A 1 ) の重量平均分子量は、好ましくは、2 , 5 0 0 以上 ( より好ましくは 3 ,

50

000以上、さらに好ましくは4,000以上)、50,000以下(より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは15,000以下)である。

本発明のレジスト組成物が樹脂(A1)を含む場合、その含有率は、本発明のレジスト組成物における樹脂の総量に対して、好ましくは5~80質量%である。

本発明のレジスト組成物が塩(I-A)を含む場合は、本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂が樹脂(A1)のみでもよい。

#### 【0159】

樹脂(A)以外の樹脂としては、構造単位(a4)を有する樹脂(以下「樹脂(X)」という場合がある。)も好ましい。樹脂(X)において、構造単位(a4)の含有率は、樹脂(X)の全構造単位に対して、80モル%以上が好ましく、85モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。

10

樹脂(X)がさらに有していてもよい構造単位としては、例えば、構造単位(a2)、構造単位(a3)及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

樹脂(X)の重量平均分子量は、好ましくは、8,000以上(より好ましくは10,000以上)、80,000以下(より好ましくは60,000以下)である。かかる樹脂(X)の重量平均分子量の測定手段は、樹脂(A)の場合と同様である。

本発明のレジスト組成物が樹脂(X)を含む場合、その含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1~60質量部であり、より好ましくは3~50質量部であり、さらに好ましくは5~40質量部であり、特に好ましくは7~30質量部である。

#### 【0160】

20

本発明のレジスト組成物においては、レジスト組成物の固形分の全量が、樹脂(A)のみ、又は、樹脂(A)と樹脂(A)以外の樹脂とのみでもよいが、本発明のレジスト組成物における樹脂〔樹脂(A)と樹脂(A)以外の樹脂との合計〕の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99質量%以下が好ましい。本明細書において、「レジスト組成物の固形分」とは、本発明のレジスト組成物の総量から、後述する溶剤(D)を除いた成分の合計を意味する。レジスト組成物の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、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。

#### 【0161】

<酸発生剤>

30

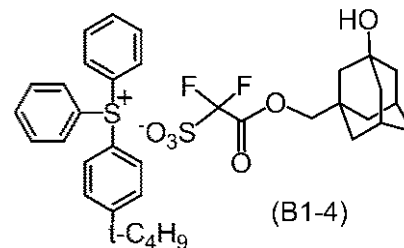
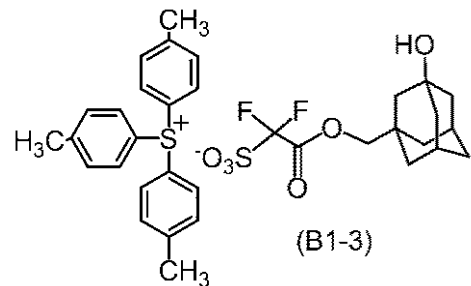
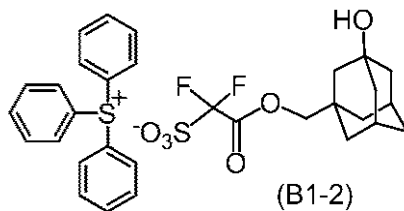
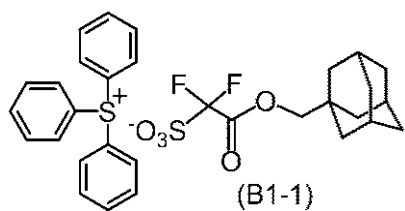
本発明のレジスト組成物においては、塩(I-A)、又は、樹脂(A)が有する構造単位(I-A)が酸発生剤として働くが、本発明のレジスト組成物は、塩(I-A)及び樹脂(A)以外の酸発生剤(以下、場合により「酸発生剤(B)」という。)をさらに含有することが好ましい。

酸発生剤(B)としては、公知の酸発生剤が利用でき、イオン性酸発生剤でも、非イオン性酸発生剤でもよいが、イオン性酸発生剤が好ましい。該イオン性酸発生剤としては、例えば、塩(I-A)を構成するスルホン酸アニオンと塩(I-A)を構成する有機カチオン以外のカチオンとの組み合わせからなるイオン性酸発生剤、塩(I-A)を構成する有機カチオンと塩(I-A)を構成するスルホン酸アニオン以外のアニオンとの組み合わせからなるイオン性酸発生剤、公知のカチオンと公知のアニオンのとの組み合わせからなるイオン性酸発生剤が挙げられる。

40

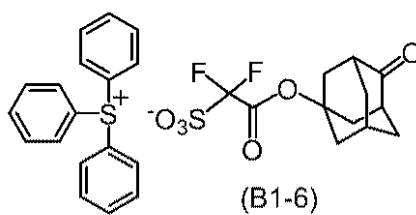
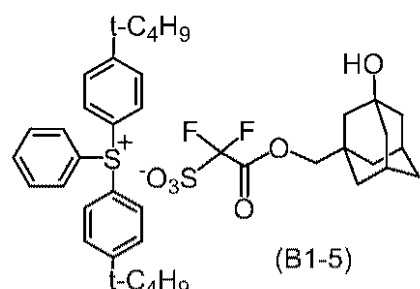
#### 【0162】

酸発生剤(B)としては、例えば、式(B1-1)~式(B1-24)のいずれかで表される塩が挙げられる。

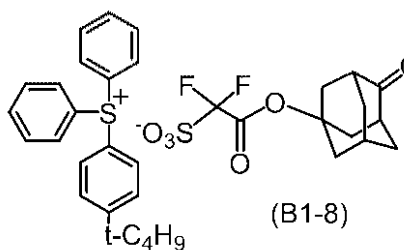
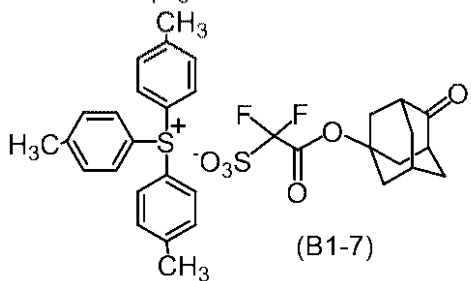


10

【 0 1 6 3 】

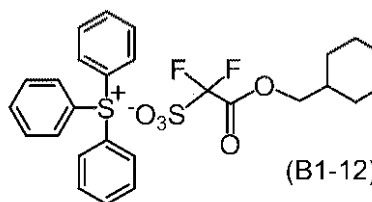
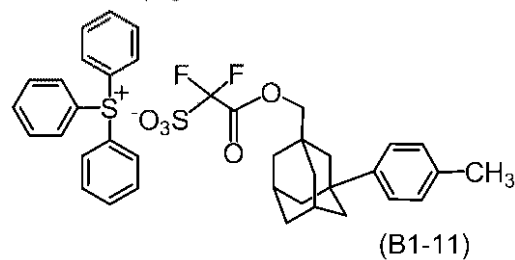
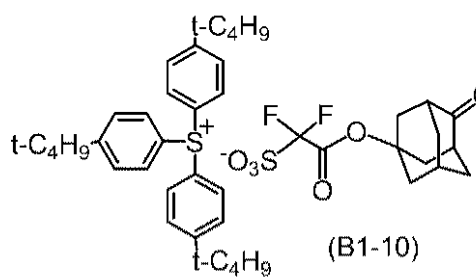
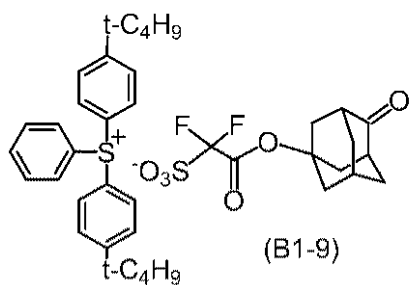


20



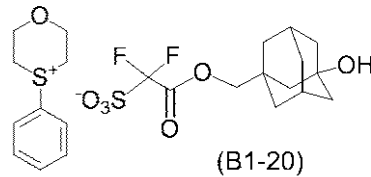
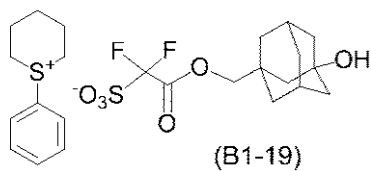
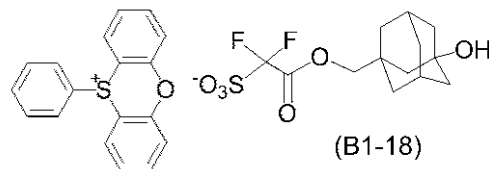
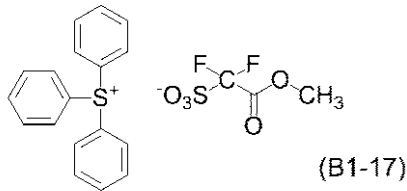
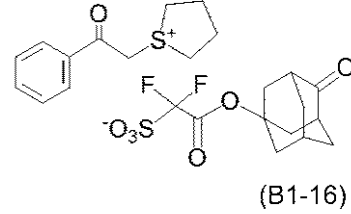
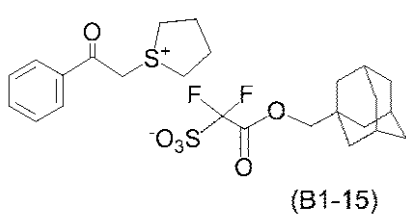
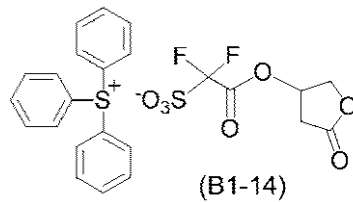
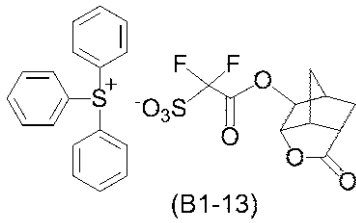
30

【 0 1 6 4 】

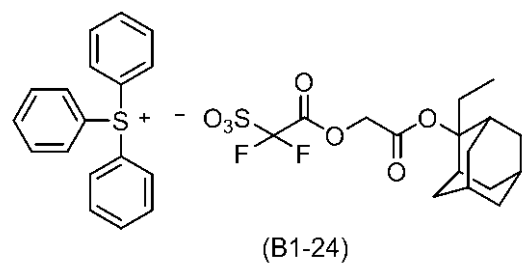
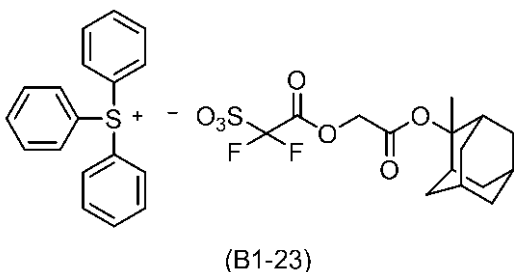
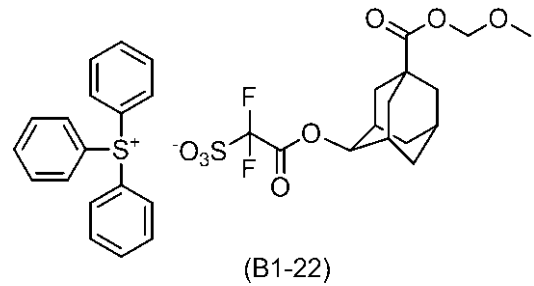
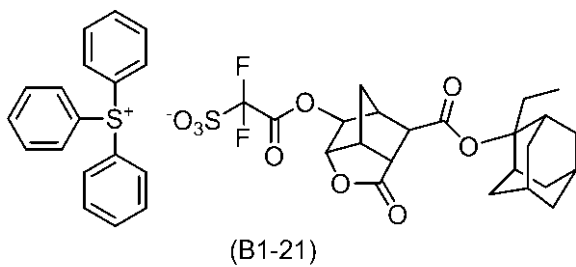


40

【 0 1 6 5 】



【 0 1 6 6 】



【 0 1 6 7 】

中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましい。このような塩としては、式(B1-1)、式(B1-2)、式(B1-3)、式(B1-6)、式(B1-7)、式(B1-11)、式(B1-12)、式(B1-13)、式(B1-14)、式(B1-21)、式(B1-22)、式(B1-23)及び式(B1-24)のいずれかで表される塩が挙げられる。

また、酸不安定基を有するアニオンを含むものがさらに好ましい。このような塩としては、式(B1-21)~式(B1-24)のいずれかで表される塩が挙げられる。ここで、酸不安定基としては、上述の式(1)で表される基、式(2)で表される基等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【 0 1 6 8 】

本発明のレジスト組成物が酸発生剤 ( B ) を含む場合、その含有量は、樹脂の総量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 ( より好ましくは 3 質量部以上 )、好ましくは 3 0 質量部以下 ( より好ましくは 2 5 質量部以下 ) である。

本発明のレジスト組成物においては、酸発生剤 ( B ) は、1 種を単独で含有してもよく、複数種を含有してもよい。

【 0 1 6 9 】

溶剤 ( D )

溶剤 ( D ) の含有率は、レジスト組成物中 9 0 質量 % 以上、好ましくは 9 2 質量 % 以上、より好ましくは 9 4 質量 % 以上であり、9 9 . 9 質量 % 以下、好ましくは 9 9 質量 % 以下である。溶剤 ( D ) の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

10

【 0 1 7 0 】

溶剤 ( D ) 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； $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル類；等を挙げられる。溶剤 ( D ) は、1 種を単独で含有してもよく、2 種以上を含有してもよい。

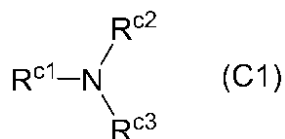
20

【 0 1 7 1 】

塩基性化合物 ( C )

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、アミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。塩基性化合物 ( C ) として、好ましくは、式 ( C 1 ) ~ 式 ( C 8 ) 及び式 ( C 1 - 1 ) のいずれかで表される化合物が挙げられ、より好ましくは式 ( C 1 - 1 ) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 7 2 】



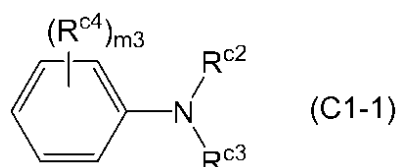
30

[ 式 ( C 1 ) 中、 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$  及び  $R^{c3}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 1 0 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 1 0 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 ~ 1 0 の脂環式炭化水素又は炭素数 6 ~ 1 0 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

40

【 0 1 7 3 】

式 ( C 1 ) で表される化合物は、好ましくは式 ( C 1 - 1 ) で表される化合物である。



[ 式 ( C 1 - 1 ) 中、 $R^{c2}$  及び  $R^{c3}$  は、上記と同じ意味を表す。

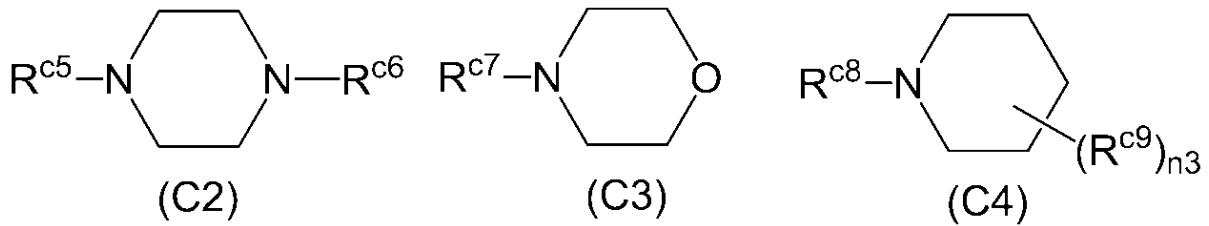
$R^{c4}$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 5 ~ 1 0 の

50

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。

$m_3$  は 0 ~ 3 の整数を表し、 $m_3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c4}$  は同一又は相異なる。]

【 0 1 7 4 】

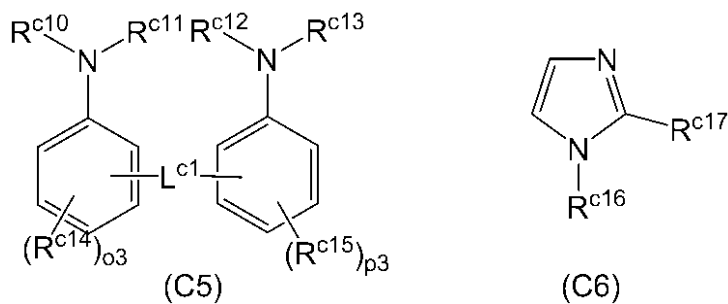


[ 式 ( C 2 )、式 ( C 3 ) 及び式 ( C 4 ) 中、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{c7}$  及び  $R^{c8}$  は、それぞれ独立に、 $R^{c1}$  と同じ意味を表す。 10

$R^{c9}$  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。

$n_3$  は 0 ~ 8 の整数を表し、 $n_3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c9}$  は同一又は相異なる。]

【 0 1 7 5 】



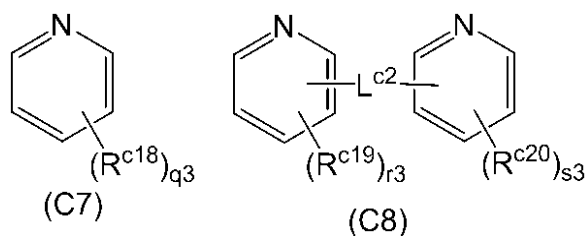
[ 式 ( C 5 ) 及び式 ( C 6 ) 中、 $R^{c10}$ 、 $R^{c11}$ 、 $R^{c12}$ 、 $R^{c13}$  及び  $R^{c16}$  は、それぞれ独立に、 $R^{c1}$  と同じ意味を表す。 20

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

$o_3$  及び  $p_3$  は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $o_3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c14}$  は同一又は相異なり、 $p_3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c15}$  は、同一又は相異なる。

$L^{c1}$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$  又はこれらを組合せた 2 個の基を表す。] 30

【 0 1 7 6 】



[ 式 ( C 7 ) 及び式 ( C 8 ) 中、 $R^{c18}$ 、 $R^{c19}$  及び  $R^{c20}$  は、それぞれ独立に、 $R^{c4}$  と同じ意味を表す。 40

$q_3$ 、 $r_3$  及び  $s_3$  は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $q_3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c18}$  は同一又は相異なり、 $r_3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c19}$  は同一又は相異なり、及び  $s_3$  が 2 以上のとき、複数の  $R^{c20}$  は同一又は相異なる。

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

【 0 1 7 7 】

式 ( C 1 ) ~ 式 ( C 8 ) 及び式 ( C 1 - 1 ) においては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アルカンジイル基は、上述したものと同様のものが挙げられる。

アルカノイル基としては、アセチル基、2 - メチルアセチル基、2 , 2 - ジメチルアセ 50

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。

【0178】

式(C1)で表される化合物としては、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-,3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリアクチルアミン、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、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2,6-ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

10

20

【0179】

式(C2)で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式(C3)で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

式(C4)で表される化合物としては、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。

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

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

30

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

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

【0180】

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。

40

【0181】

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

【0182】

50

### その他の成分

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、上述の成分以外の成分（以下「その他の成分（F）」という場合がある。）を含有していてもよい。その他の成分（F）に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤、染料等を利用できる。

#### 【0183】

##### レジスト組成物の調製

本発明のレジスト組成物は、樹脂（A）及び/又は塩（I-A）、並びに、必要に応じて用いられる樹脂（A）以外の樹脂、溶剤（D）、酸発生剤（B）、塩基性化合物（C）及びその他の成分（F）を混合することにより調製することができる。混合順は任意であり、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10～40の範囲から、樹脂等の種類や樹脂等の溶剤（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。

10

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

#### 【0184】

##### レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

20

#### 【0185】

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

#### 【0186】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるプリベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は、50～200が好ましく、加熱時間は、10～180秒間が好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^{-5}$  Pa程度が好ましい。

30

#### 【0187】

得られた組成物層に、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。尚、本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光の際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源が電子線の場合は、マスクを用いずに直接描画により露光してもよい。

40

#### 【0188】

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

#### 【0189】

50

加熱後の組成物層を、通常、現像装置を用いて、現像液を利用して現像する。現像方法としては、ディップ法、パドル法、スプレー法、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。現像温度は、5～60℃が好ましく、現像時間は、5～300秒間が好ましい。現像液の種類を以下のとおりに選択することにより、ポジ型レジストパターン又はネガ型レジストパターンを製造できる。

【0190】

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

10

アルカリ現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。  
現像後レジストパターンを超純水で洗浄し、次いで、基板及びパターン上に残った水を除去することが好ましい。

【0191】

本発明のレジスト組成物からネガ型レジストパターンを製造する場合は、現像液として有機溶剤を含む現像液(以下「有機系現像液」という場合がある)を用いる。

有機系現像液に含まれる有機溶剤としては、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル溶剤；酢酸ブチル等のエステル溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル溶剤；N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド溶剤；アニソール等の芳香族炭化水素溶剤等が挙げられる。

20

有機系現像液中、有機溶剤の含有率は、90質量%以上100質量%以下が好ましく、95質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に有機溶剤のみであることがさらに好ましい。

中でも、有機系現像液としては、酢酸ブチル及びノルボルネン又は2-ヘプタノンを含む現像液が好ましい。有機系現像液中、酢酸ブチル及び2-ヘプタノンの合計含有率は、50質量%以上100質量%以下が好ましく、90質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に酢酸ブチル及びノルボルネン又は2-ヘプタノンのみであることがさらに好ましい。

有機系現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。また、有機系現像液には、微量の水分が含まれていてもよい。

30

現像の際、有機系現像液とは異なる種類の溶剤に置換することにより、現像を停止してもよい。

【0192】

現像後のレジストパターンをリンス液で洗浄することが好ましい。リンス液としては、レジストパターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができ、好ましくはアルコール溶剤又はエステル溶剤である。

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

【0193】

用途

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

40

【実施例】

【0194】

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。

化合物の構造は、MASS(LC:Agilent製1100型、MASS:Agilent製LC/MSD型又はLC/MSD TOF型)で確認した。

重量平均分子量は、下記条件で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求め

50

た値である。

装置：HLC-8120GPC型（東ソー社製）

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

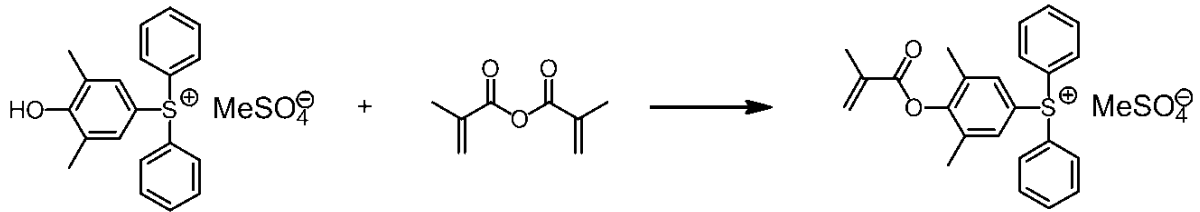
注入量：100 $\mu$ l

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

【0195】

10

実施例1 [式(I-2)で表される塩の合成]



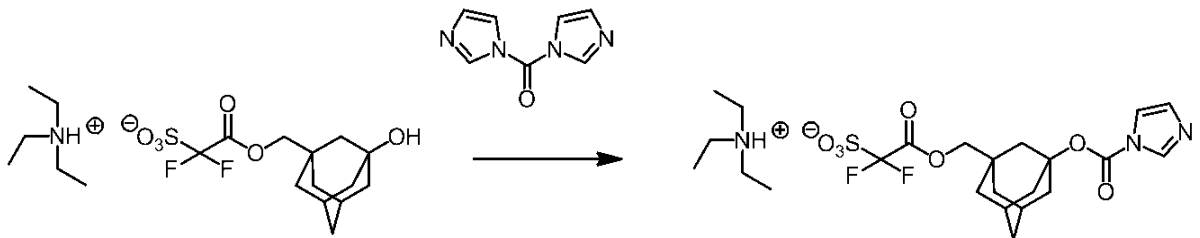
(I-2-1)

(I-2-2)

(I-2-3)

式(I-2-1)で表される塩10.00部、式(I-2-2)で表される化合物4.05部及びククロホルム100部を仕込み、攪拌下、トリエチルアミン2.90部を滴下し、23で2時間攪拌した。得られた反応物に、イオン交換水30部を添加、攪拌し、分液を行った。この水洗操作を5回行った。その後、回収された有機層を濃縮することにより、式(I-2-3)で表される塩11.54部を得た。

20



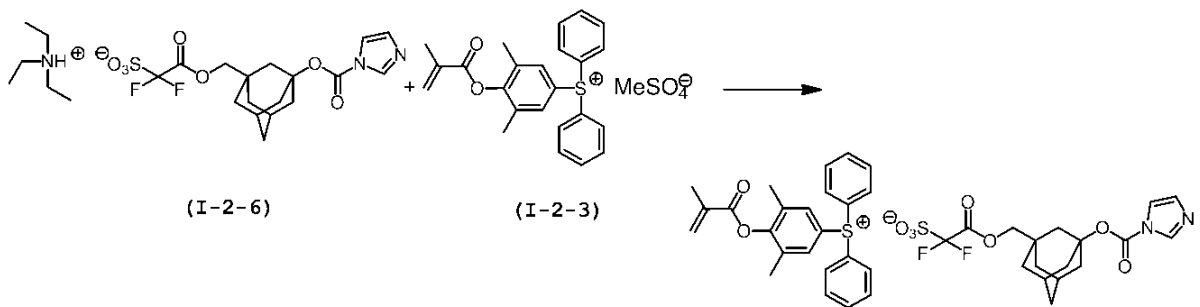
(I-2-4)

(I-2-5)

(I-2-6)

30

式(I-2-4)で表される塩50.00部、式(I-2-5)で表される化合物23.87部及びククロホルム400部を仕込み、60で14時間攪拌した後、23まで冷却した。得られた反応物に、イオン交換水150部を添加、攪拌し、分液を行った。この水洗操作を4回行った。得られた有機層を濃縮した後、得られた濃縮マスにtert-ブチルメチルエーテル80部を仕込み、23で1時間攪拌した後、ろ過することにより、式(I-2-6)で表される塩44.04部を得た。



(I-2-6)

(I-2-3)

(I-2)

40

式(I-2-3)で表される塩11.54部、式(I-2-6)で表される塩12.1

50

6部及びクロロホルム120部を仕込み、23で1時間攪拌した。得られた反応混合物に、イオン交換水40部を添加、23で1時間攪拌し、分液を行った。この水洗操作を6回行った。得られた有機層を濃縮し、アセトニトリル60部を加えて攪拌し、濃縮した。得られた濃縮マスにtert-ブチルメチルエーテル80部を加えて攪拌した。得られた上澄液を除去し、上澄液除去後の残渣をさらに濃縮することにより、式(I-2)で表される塩17.07部を得た。

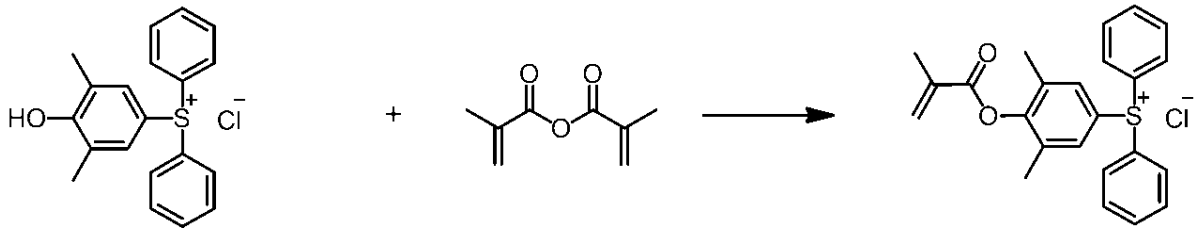
MASS (ESI(+)) Spectrum :  $M^+$  375.1

MASS (ESI(-)) Spectrum :  $M^-$  433.1

【0196】

実施例2 [式(I-17)で表される塩の合成]

10



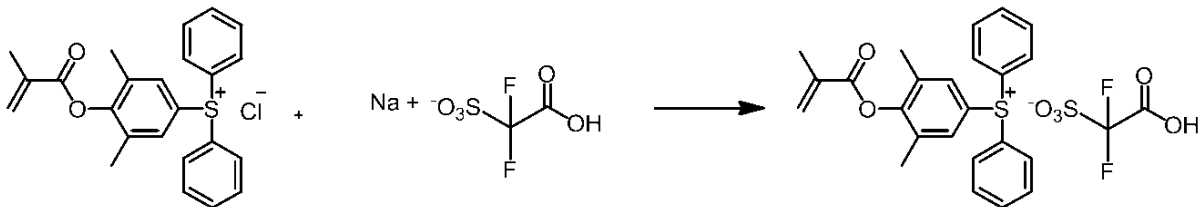
(I-17-1)

(I-17-2)

(I-17-3)

式(I-17-1)で表される塩8.19部、式(I-17-2)で表される化合物4.05部及びクロロホルム100部を仕込み、攪拌下、トリエチルアミン2.90部を滴下し、23で2時間攪拌した。得られた反応物に、イオン交換水30部を添加、攪拌し、分液を行った。この水洗操作を5回行った。その後、回収された有機層を濃縮することにより、式(I-17-3)で表される塩8.89部を得た。

20



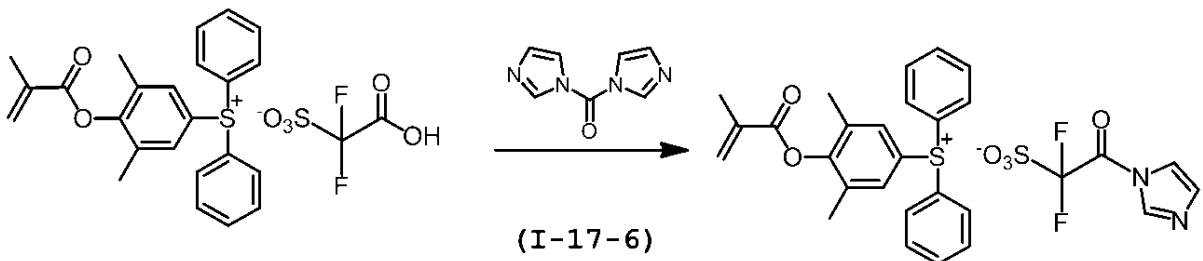
(I-17-3)

(I-17-4)

(I-17-5)

30

式(I-17-3)で表される塩6.18部、式(I-17-4)で表される塩2.99部、アセトニトリル40部及びイオン交換水20部を仕込み、23で15時間攪拌した。得られた反応マスを濃縮した後、クロロホルム40部で抽出した。回収された有機層を濃縮することにより、式(I-17-5)で表される塩7.56部を得た。



(I-17-5)

(I-17-6)

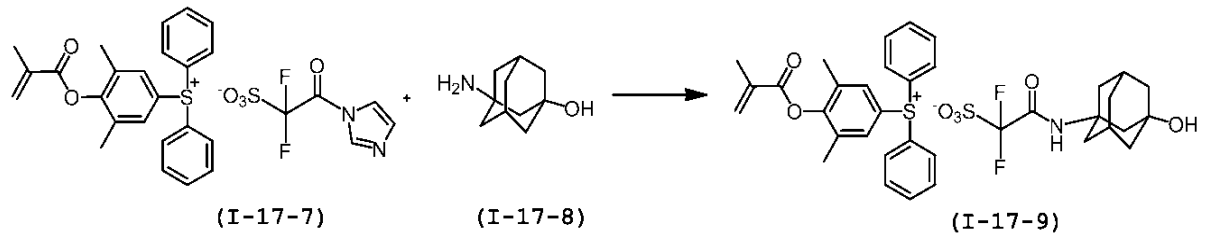
(I-17-7)

40

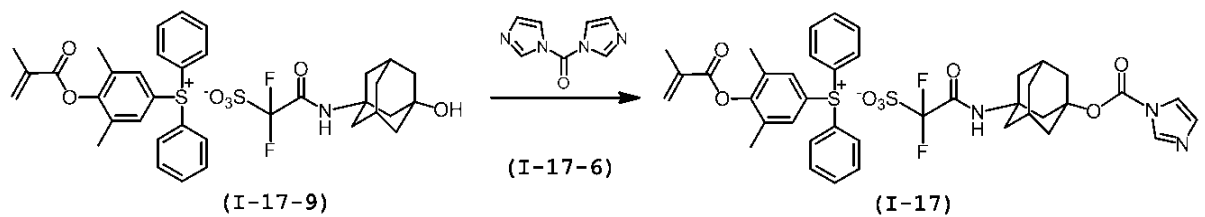
式(I-17-5)で表される塩5.51部及びアセトニトリル30部を仕込み、23で30分間攪拌した。その後、式(I-17-6)で表される化合物1.70部を添加し、60で1時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過した後、回収されたる液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム30部及びイオン交換水15部を加え、23で30分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水15部を加え、23で30分間攪拌した。この水洗の操作をさらに3回行った。得

50

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。ろ液を濃縮することにより、式 (I-17-7) で表される塩 5.52 部を得た。



式 (I-17-7) で表される塩 3.00 部、式 (I-17-8) で表される化合物 0.83 部及びアセトニトリル 30 部を仕込み、23 で 5 時間攪拌した。得られた混合物を濃縮し、クロロホルム 30 部及びイオン交換水 15 部を加えた後、分液操作により、有機層を回収した。回収された有機層をイオン交換水 15 部で洗浄した後、得られた有機層を濃縮した。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た後、濃縮し、更に酢酸エチル 10 部を添加した。得られた溶液を濃縮した後、メチル-tert-ブチルエーテル 10 部を添加し、これを攪拌した後、上澄み液を除去して下層を取り出し、これを濃縮した。得られた濃縮液に、酢酸エチル 10 部を添加して、攪拌した後、上澄み液を除去し、下層を取り出し、これを濃縮することにより、式 (I-17-9) で表される塩 3.02 部を得た。



式 (I-17-9) で表される塩 2.33 部及びアセトニトリル 10 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。その後、式 (I-17-6) で表される化合物 0.57 部を添加し、60 で 1 時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過し、回収されたる液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 10 部及びイオン交換水 5 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 5 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。この水洗の操作をさらに 3 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。ろ液を濃縮することにより、式 (I-17) で表される塩 2.42 部を得た。

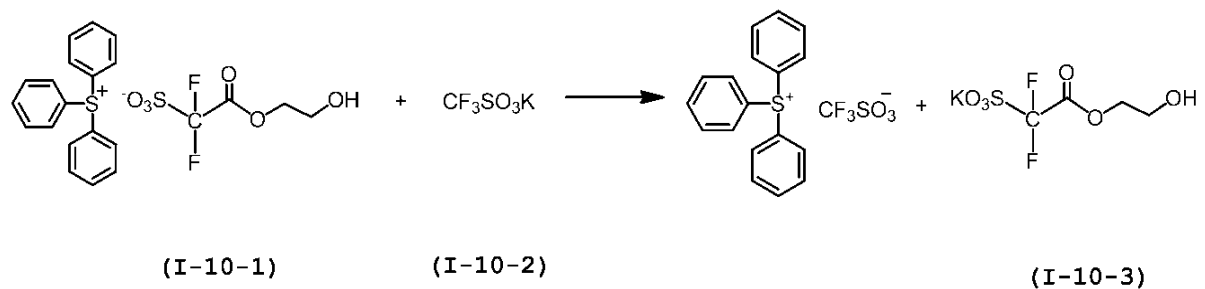
【0197】

MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 375.1

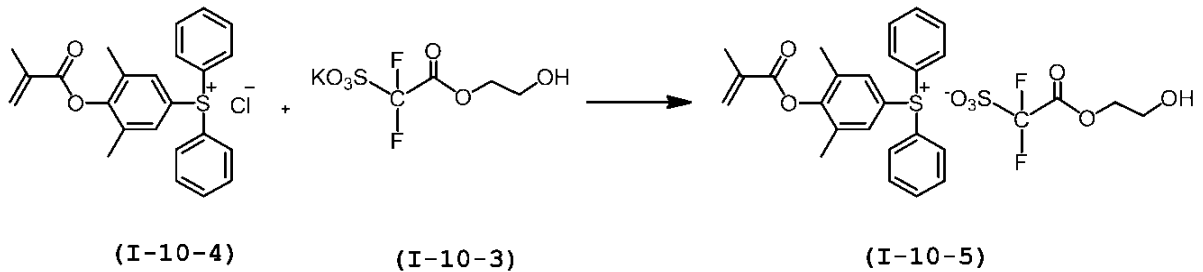
MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 418.1

【0198】

実施例 3 [式 (I-10) で表される塩の合成]

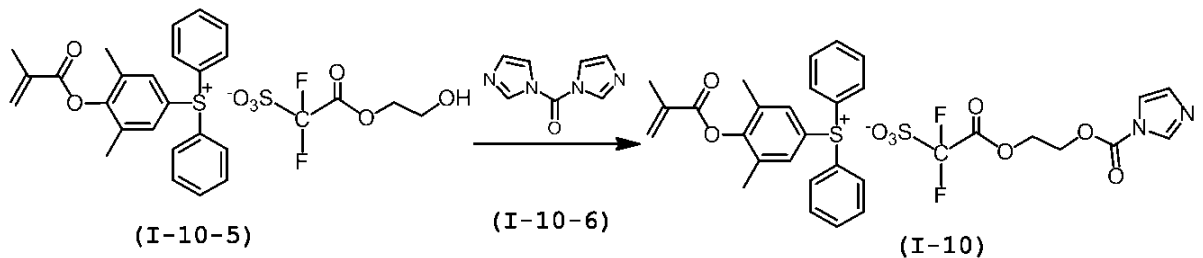


式 (I-10-1) で表される塩 10.00 部及びクロロホルム 30 部を添加し、23 で 30 分間攪拌した後、式 (I-10-2) で表される塩 3.12 部を添加し、23 で 36 時間攪拌した。得られた反応マスをろ過することにより、式 (I-10-3) で表される塩 1.71 部を得た。



式 ( I - 10 - 4 ) で表される塩 2 . 0 6 部、式 ( I - 10 - 3 ) で表される塩 1 . 3 0 部、アセトニトリル 2 0 部及びイオン交換水 1 0 部を仕込み、2 3 で 1 5 時間攪拌した。得られた反応マスを濃縮した後、クロロホルム 2 0 部で抽出した。回収された有機層を濃縮することにより、式 ( I - 10 - 5 ) で表される塩 2 . 6 8 部を得た。

10



式 ( I - 10 - 5 ) で表される塩 2 . 0 0 部及びアセトニトリル 3 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、式 ( I - 10 - 6 ) で表される化合物 0 . 5 7 部を添加し、6 0 で 1 時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過した後、回収されたる液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 1 0 部及びイオン交換水 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。この水洗の操作をさらに 3 回行った。得られた有機層に活性炭 0 . 3 0 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮することにより、式 ( I - 10 ) で表される塩 2 . 0 1 部を得た。

20

【 0 1 9 9 】

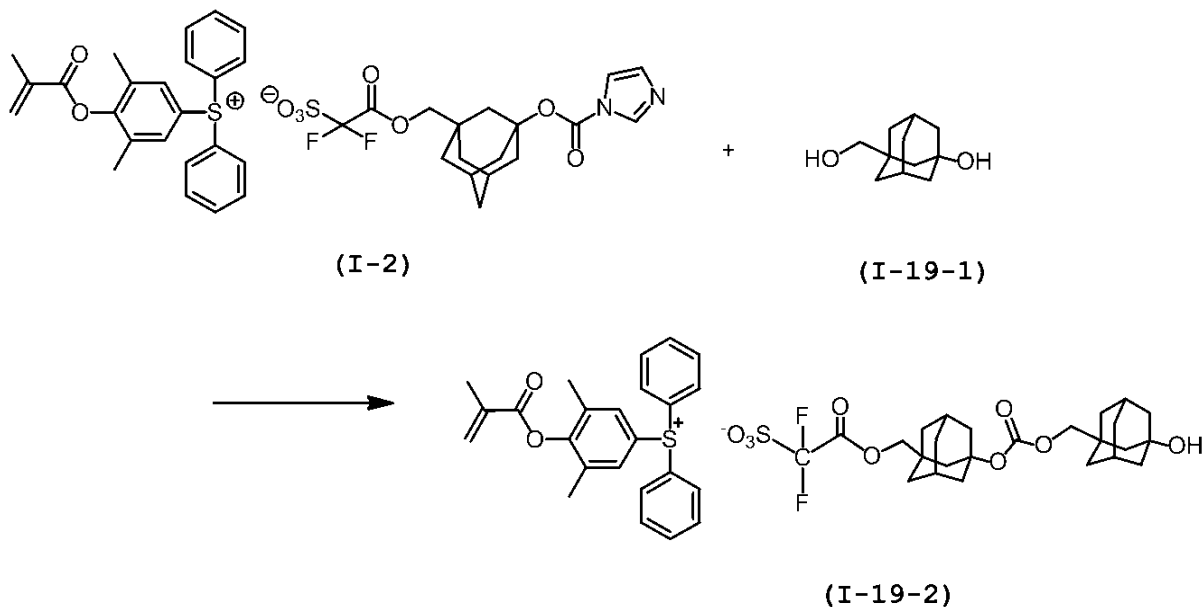
MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 375 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 313 . 0

30

【 0 2 0 0 】

実施例 4 [ 式 ( I - 1 9 ) で表される塩の合成 ]

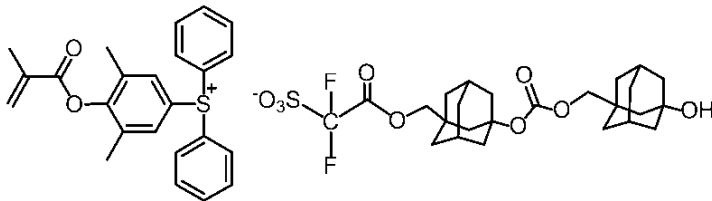


40

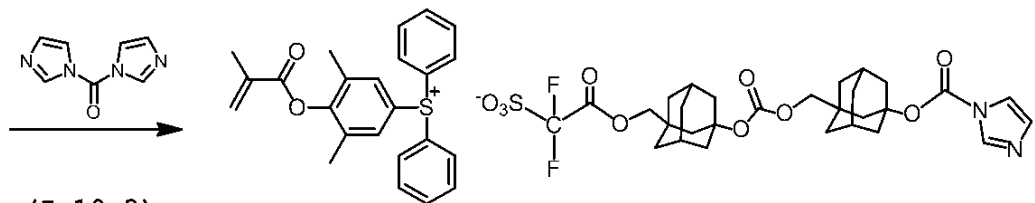
式 ( I - 2 ) で表される化合物 5 . 8 0 部、ジメチルホルムアミド 3 0 部及び式 ( I - 1 9 - 1 ) で表される化合物 1 . 3 7 部を仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌し、炭酸カリウ

50

ム 0 . 1 0 部を仕込み、2 3 で2 時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 6 0 部及びイオン交換水 2 0 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 6 回行った。得られた有機層に活性炭 1 . 0 0 部を仕込み、2 3 で3 0 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル 2 0 部を添加して溶解し、濃縮した。その後、これに、tert - ブチルメチルエーテル 5 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式 ( I - 1 9 - 2 ) で表される塩 5 . 8 8 部を得た。



(I-19-2)



(I-19-3)

(I-19)

式 ( I - 1 9 - 2 ) で表される塩 3 . 0 7 部及びアセトニトリル 1 0 部を仕込み、2 3 で3 0 分間攪拌した。その後、式 ( I - 1 9 - 3 ) で表される化合物 0 . 5 7 部を添加し、6 0 で1 時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過し、回収されたる液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 1 0 部及びイオン交換水 5 部を加え、2 3 で3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 5 部を加え、2 3 で3 0 分間攪拌した。この水洗の操作をさらに 3 回行った。得られた有機層に活性炭 0 . 3 0 部を仕込み、2 3 で3 0 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮することにより、式 ( I - 1 9 ) で表される塩 3 . 1 2 部を得た。

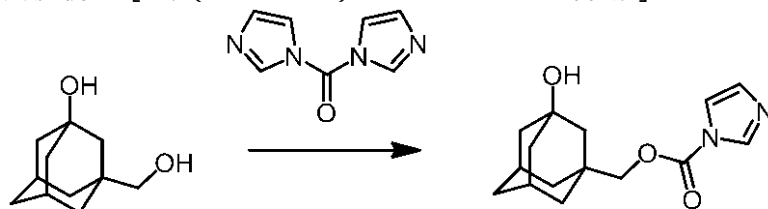
【 0 2 0 1 】

MASS ( ESI ( + ) Spectrum ) : M <sup>+</sup> 3 7 5 . 1

MASS ( ESI ( - ) Spectrum ) : M <sup>-</sup> 6 4 1 . 2

【 0 2 0 2 】

実施例 5 [ 式 ( I - 2 0 ) で表される塩の合成 ]



(I-20-1)

(I-20-2)

(I-20-3)

【 0 2 0 3 】

式 ( I - 2 0 - 1 ) で表される化合物 2 0 . 0 0 部、クロロホルム 1 4 0 . 0 0 部及び式 ( I - 2 0 - 2 ) で表される化合物 1 9 . 5 7 部を仕込み、2 3 で1 時間攪拌した。得られた反応物に、イオン交換水 5 0 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 5 回行った。得られた有機層に活性炭 1 . 0 0 部を仕込み、2 3 で3 0 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 1 0 0 部を加えて

10

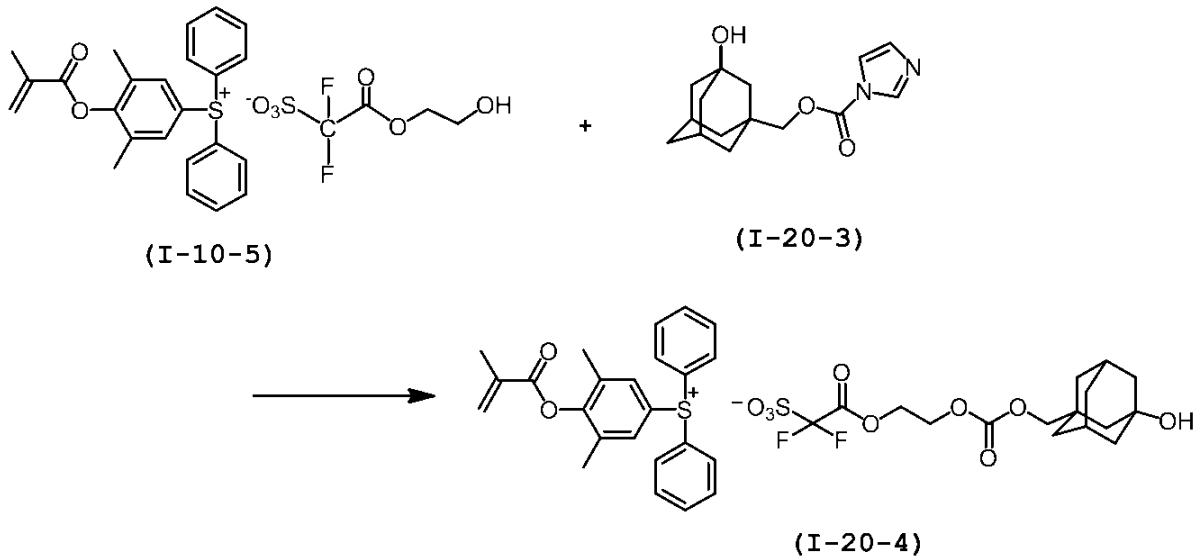
20

30

40

50

攪拌し、ろ過することにより、式 ( I - 20 - 3 ) で表される塩 24.94 部を得た。



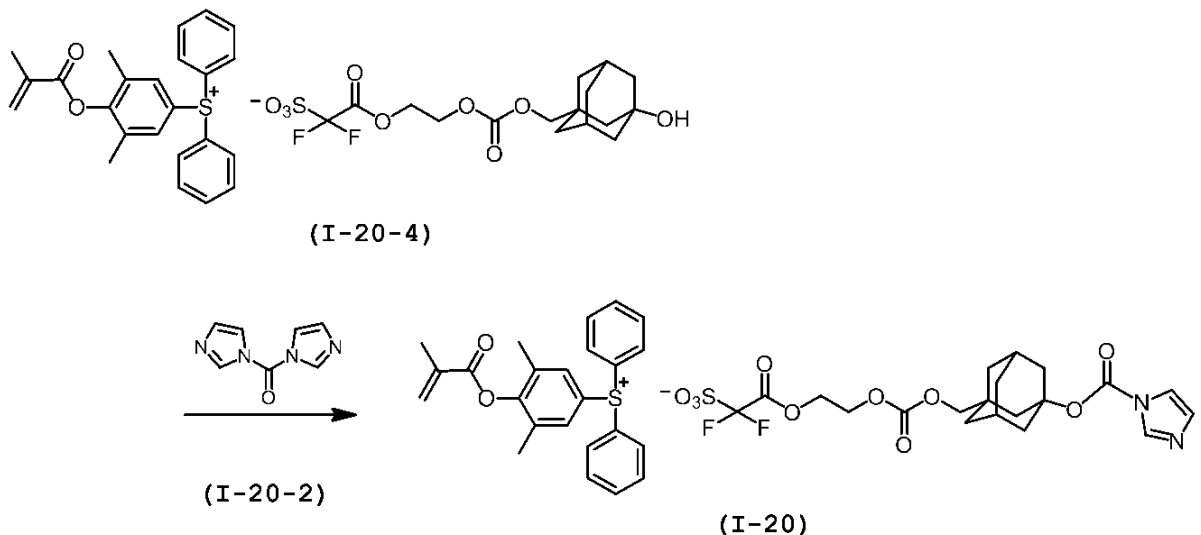
10

【 0 2 0 4 】

式 ( I - 10 - 5 ) で表される化合物 2.05 部、ジメチルホルムアミド 10 部及び式 ( I - 20 - 3 ) で表される化合物 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。その後、これに、炭酸カリウム 0.05 部を仕込み、40 で 2 時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 30 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、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、濃縮した。その後、これに、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 - 20 - 4 ) で表される塩 2.28 部を得た。

20

【 0 2 0 5 】



30

40

式 ( I - 20 - 4 ) で表される塩 1.34 部及びアセトニトリル 10 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。その後、式 ( I - 20 - 2 ) で表される化合物 0.29 部を添加し、60 で 1 時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過し、回収されたる液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 10 部及びイオン交換水 5 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 5 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。この水洗の操作をさらに 3 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。ろ液を濃縮することにより、式 ( I - 20 ) で表される塩 1.39 部を得た。

【 0 2 0 6 】

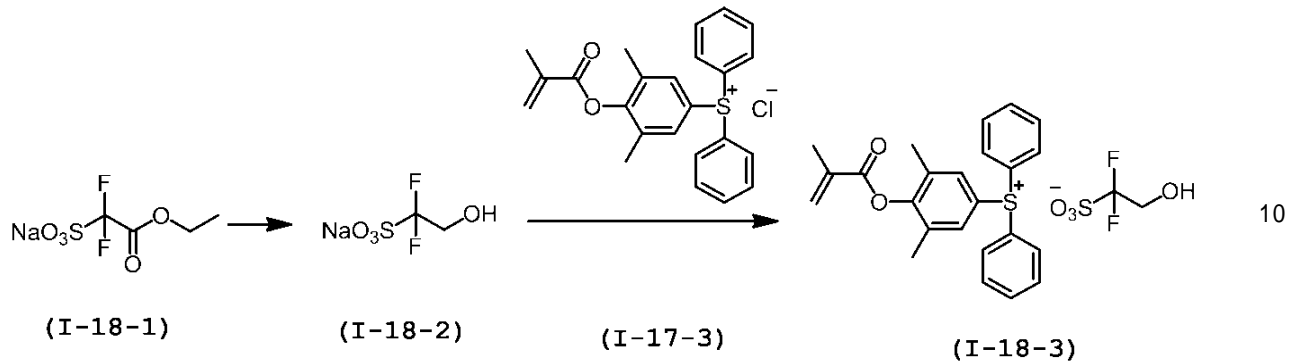
50

MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 375.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 521.1

【0207】

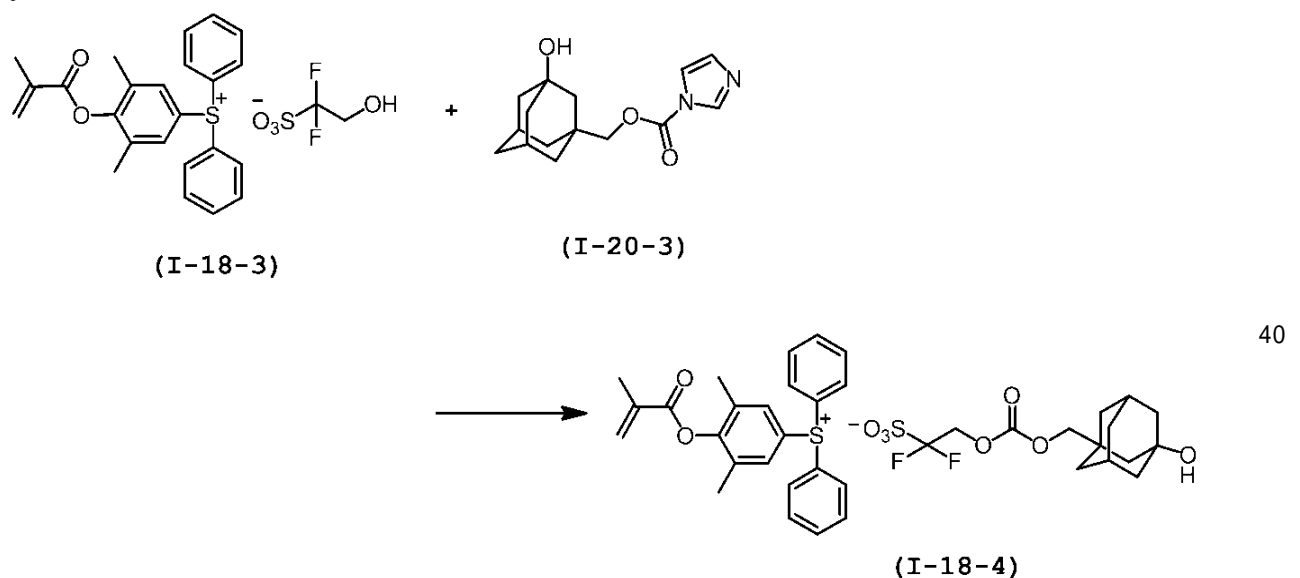
実施例6 [式(I-18)で表される塩の合成]



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(I-18-1)で表される塩62.2部を無水THF900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、攪拌して、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(I-18-2)で表される塩84.7部(純度60%)を得た。

【0208】

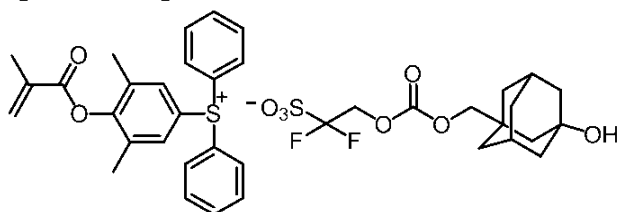
得られた式(I-18-2)で表される化合物6.13部、式(I-17-3)で表される化合物8.22部及びクロロホルム100部を仕込み、23で3時間攪拌した。得られた反応マスに、イオン交換水50部を添加、分液水洗を行った。この操作を3回行った。得られた有機層に活性炭1.00部を仕込み、23で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル100部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル100部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣にtert-ブチルメチルエーテル100部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式(I-18-3)で表される塩8.96部を得た。



式(I-18-3)で表される化合物5.56部、ジメチルホルムアミド30部及び式(I-20-3)で表される化合物3.01部を仕込み、23で30分間攪拌し、炭酸カリウム0.14部を仕込み、40で2時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム80部及びイオン交換水30部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を8回行った。得

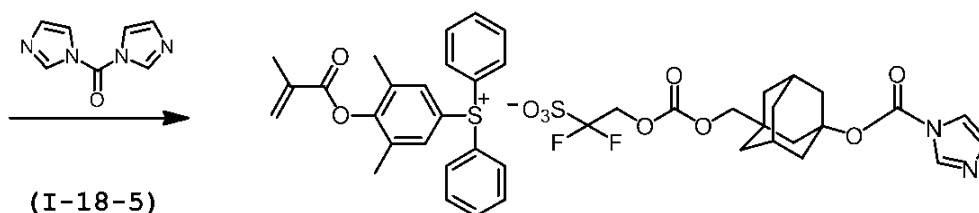
られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物に、アセトニトリル 20 部を添加して溶解し、濃縮した。その後、これに、tert-ブチルメチルエーテル 50 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式 (I-18-4) で表される塩 7.22 部を得た。

【0209】



(I-18-4)

10



(I-18-5)

(I-18)

20

式 (I-18-4) で表される塩 1.24 部及びアセトニトリル 10 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。その後、式 (I-18-5) で表される化合物 0.29 部を添加し、60 で 1 時間攪拌した。得られた反応溶液をろ過し、回収されたる液を濃縮した。得られた濃縮物に、クロロホルム 10 部及びイオン交換水 5 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 5 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。この水洗の操作をさらに 3 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。ろ液を濃縮することにより、式 (I-18) で表される塩 1.28 部を得た。

【0210】

MASS (ESI (+) Spectrum) :  $M^+$  375.1

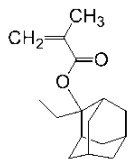
MASS (ESI (-) Spectrum) :  $M^-$  463.1

【0211】

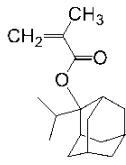
樹脂 (A) の合成

樹脂 (A) の合成に使用した化合物 (モノマー) を下記に示す。以下、これらの化合物をその式番号に応じて、「モノマー (a1-1-2)」等という。

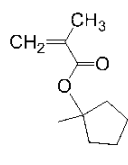
30



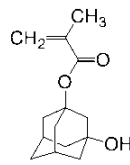
(a1-1-2)



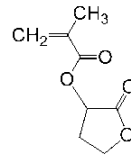
(a1-1-3)



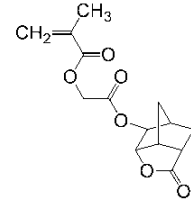
(a1-2-7)



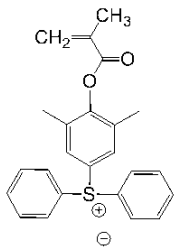
(a2-1-1)



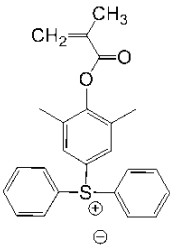
(a3-1-1)



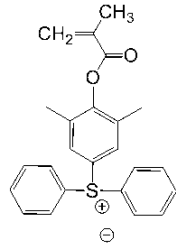
(a3-2-3)



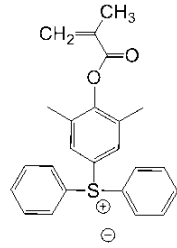
(I-2)



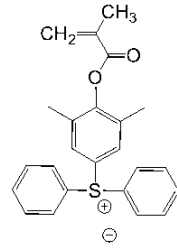
(I-17)



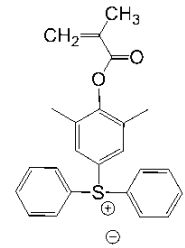
(I-10)



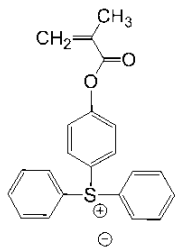
(I-19)



(I-20)



(I-18)



(IX-1)

【 0 2 1 2 】

実施例 7〔樹脂 A 1 の合成〕

モノマーとして、モノマー ( a 1 - 1 - 3 )、モノマー ( a 1 - 2 - 7 )、モノマー ( a 2 - 1 - 1 )、モノマー ( a 3 - 2 - 3 )、モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) 及びモノマー ( I - 2 ) を用い、そのモル比〔モノマー ( a 1 - 1 - 3 ) : モノマー ( a 1 - 2 - 7 ) : モノマー ( a 2 - 1 - 1 ) : モノマー ( a 3 - 2 - 3 ) : モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) : モノマー ( I - 2 )〕が 2 8 : 1 5 : 5 : 1 5 : 3 2 : 5 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のケチルエチルケトン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とアゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) を全モノマー量に

10

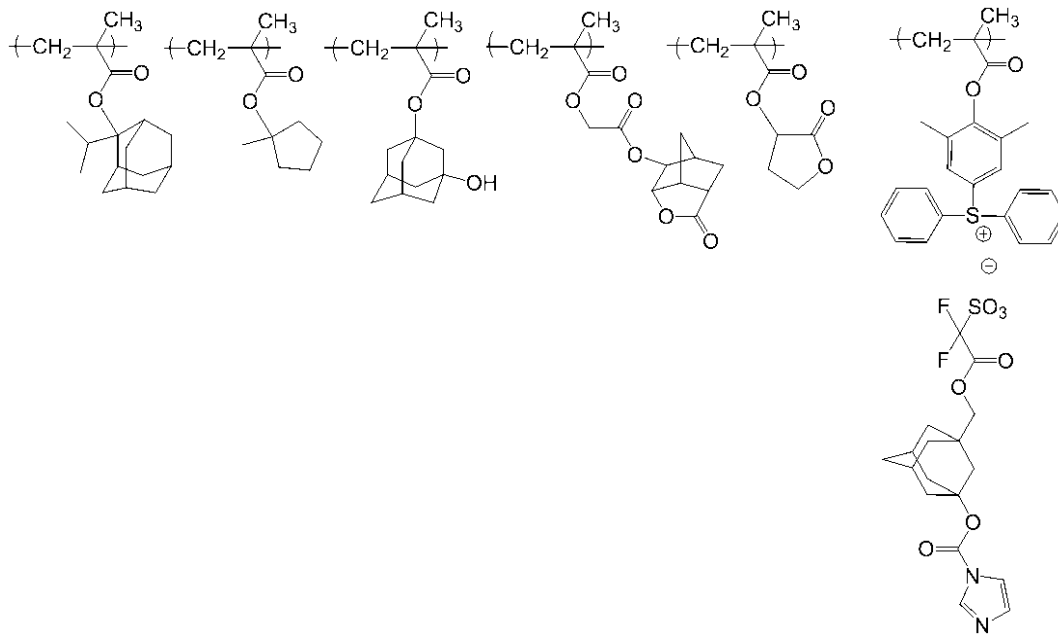
20

30

40

50

対してそれぞれ 1.2 mol %、3.6 mol % 添加し、75 で約 5 時間加熱した。得られた樹脂溶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。再度、ケチルエチルケトンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 2 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が  $5.8 \times 10^3$  である共重合体を収率 57 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。



10

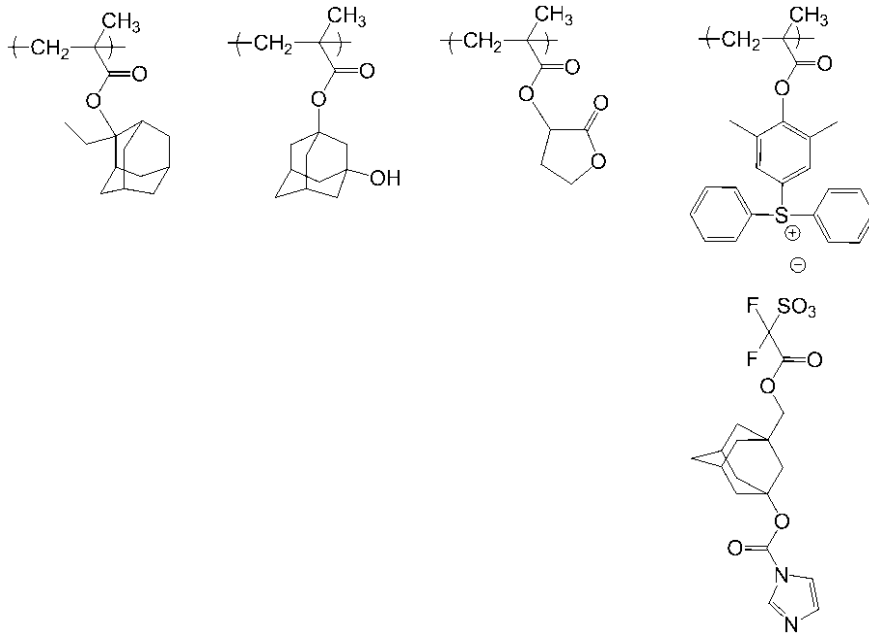
20

### 【 0 2 1 3 】

#### 実施例 8 [ 樹脂 A 2 の合成 ]

モノマーとして、モノマー ( a 1 - 1 - 2 )、モノマー ( a 2 - 1 - 1 )、モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) 及びモノマー ( I - 2 ) を用い、そのモル比 [モノマー ( a 1 - 1 - 2 ) : モノマー ( a 2 - 1 - 1 ) : モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) : モノマー ( I - 2 ) ] が 40 : 25 : 25 : 10 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のケチルエチルケトン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とアゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 mol %、3 mol % 添加し、75 で約 5 時間加熱した。得られた樹脂溶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。再度、ケチルエチルケトンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 2 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が  $6.9 \times 10^3$  である共重合体を収率 68 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 とする。

30



10

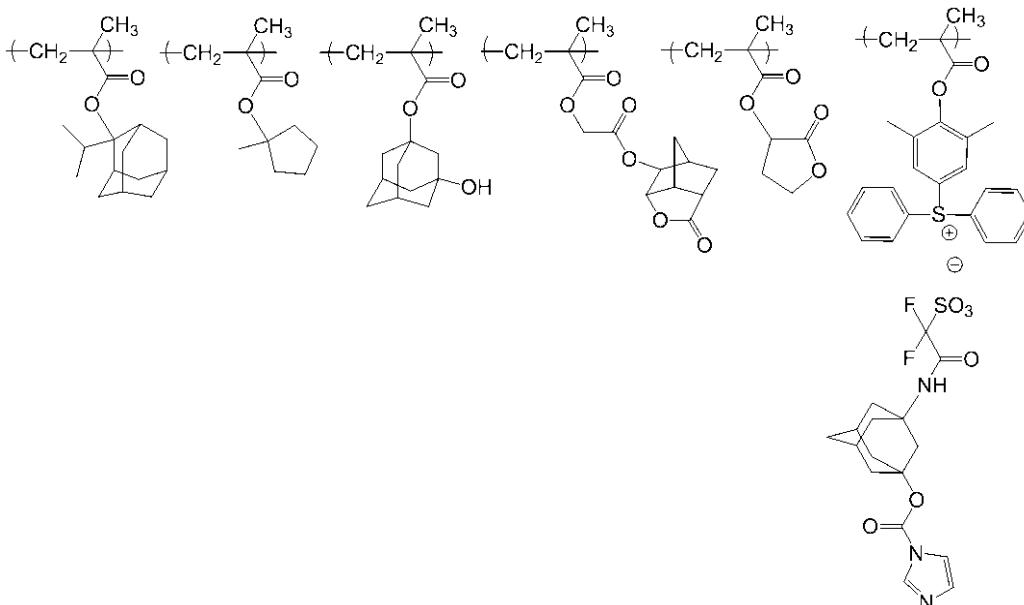
## 【 0 2 1 4 】

## 実施例 9〔樹脂 A 3 の合成〕

モノマーとして、モノマー ( a 1 - 1 - 3 )、モノマー ( a 1 - 2 - 7 )、モノマー ( a 2 - 1 - 1 )、モノマー ( a 3 - 2 - 3 )、モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) 及びモノマー ( I - 1 7 ) を用い、そのモル比〔モノマー ( a 1 - 1 - 3 ) : モノマー ( a 1 - 2 - 7 ) : モノマー ( a 2 - 1 - 1 ) : モノマー ( a 3 - 2 - 3 ) : モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) : モノマー ( I - 1 7 )〕が 2 8 : 1 5 : 5 : 1 5 : 3 2 : 5 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のケチルエチルケトン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とアゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 . 2 m o l %、3 . 6 m o l % 添加し、7 5 °C で約 5 時間加熱した。得られた樹脂溶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。再度、ケチルエチルケトンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 2 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が  $6 . 2 \times 1 0 ^ 3$  である共重合体を収率 4 8 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 3 とする。

20

30



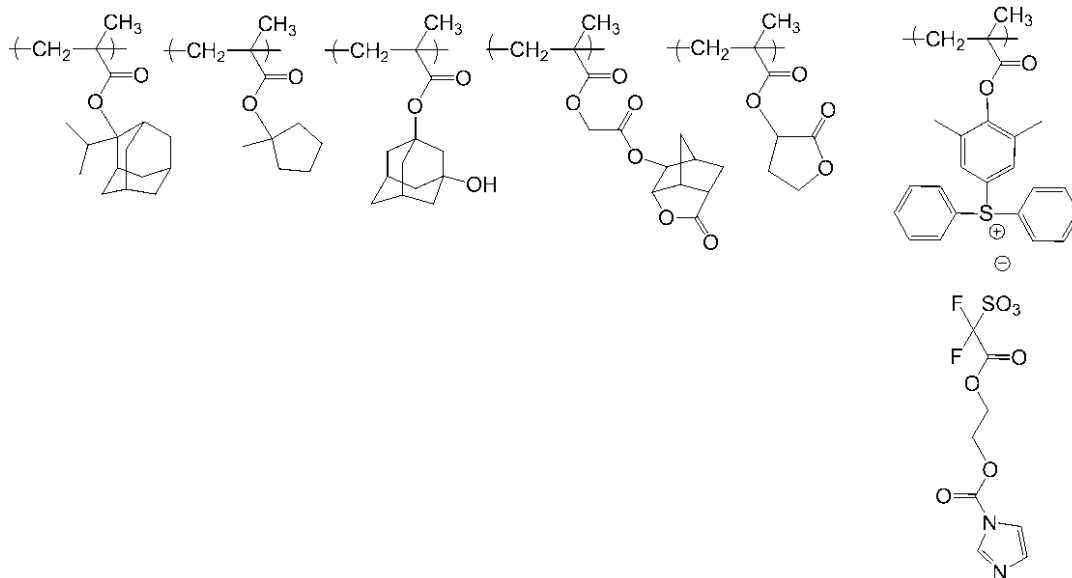
40

## 【 0 2 1 5 】

50

## 実施例 10〔樹脂 A 4 の合成〕

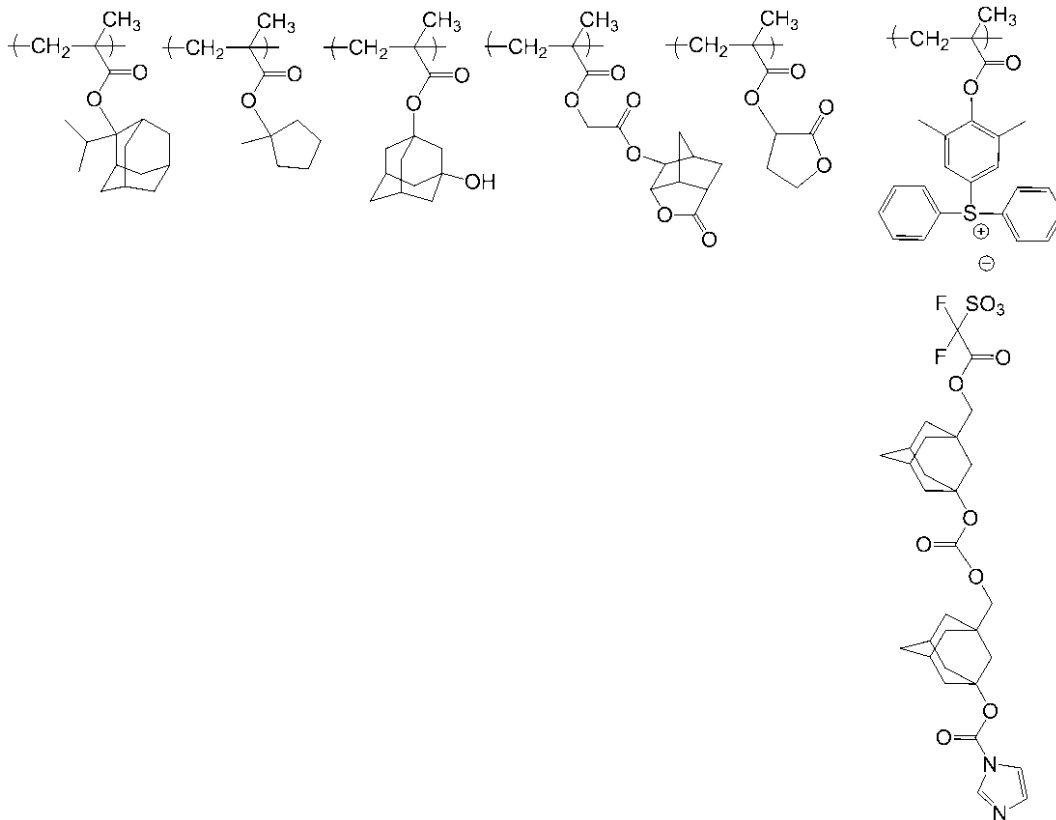
モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-2-7)、モノマー(a2-1-1)、モノマー(a3-2-3)、モノマー(a3-1-1)及びモノマー(I-10)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-7)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-1-1)：モノマー(I-10)〕が28：15：5：15：32：5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のケチルエチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対してそれぞれ1.2mol%、3.6mol%添加し、75℃で約5時間加熱した。得られた樹脂溶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。再度、ケチルエチルケトンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が $5.5 \times 10^3$ である共重合体を収率59%で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A4とする。



## 【0216】

## 実施例 11〔樹脂 A 5 の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-1-3)、モノマー(a1-2-7)、モノマー(a2-1-1)、モノマー(a3-2-3)、モノマー(a3-1-1)及びモノマー(I-19)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-7)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-2-3)：モノマー(a3-1-1)：モノマー(I-19)〕が28：15：5：15：32：5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のケチルエチルケトン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とアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対してそれぞれ1.2mol%、3.6mol%添加し、75℃で約5時間加熱した。得られた樹脂溶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。再度、ケチルエチルケトンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が $5.7 \times 10^3$ である共重合体を収率62%で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A5とする。



10

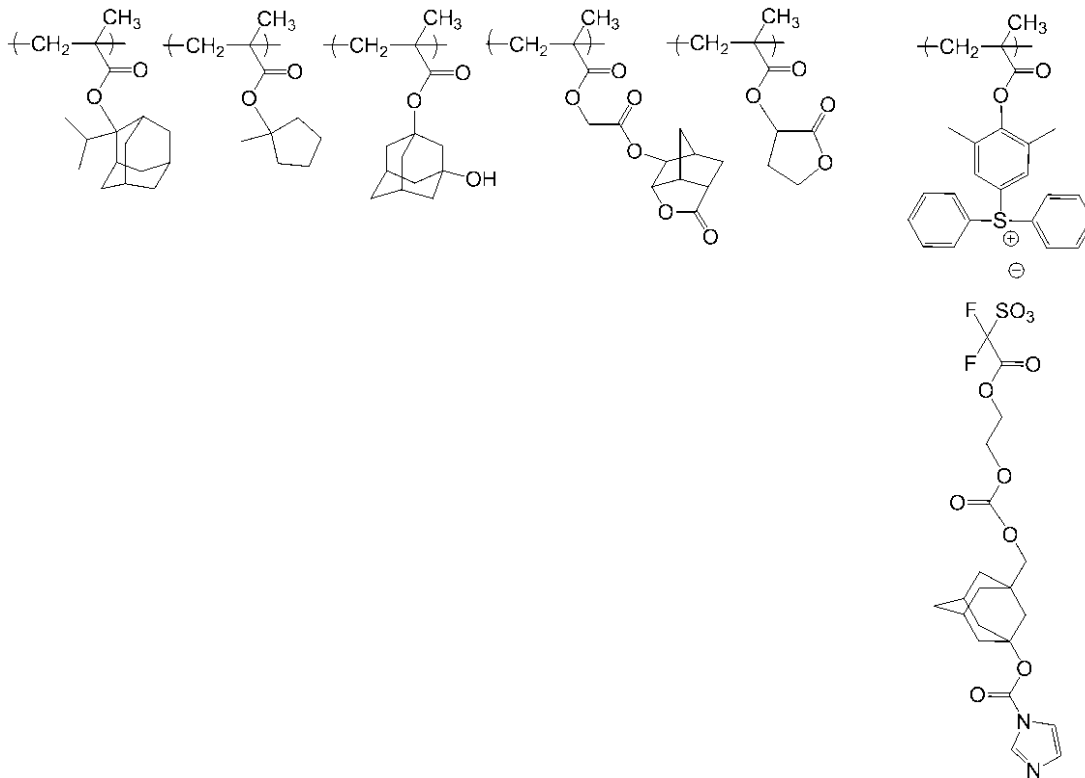
20

## 【 0 2 1 7 】

## 実施例 1 2 [ 樹脂 A 6 の合成 ]

モノマーとして、モノマー ( a 1 - 1 - 3 )、モノマー ( a 1 - 2 - 7 )、モノマー ( a 2 - 1 - 1 )、モノマー ( a 3 - 2 - 3 )、モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) 及びモノマー ( I - 2 0 ) を用い、そのモル比 [ モノマー ( a 1 - 1 - 3 ) : モノマー ( a 1 - 2 - 7 ) : モノマー ( a 2 - 1 - 1 ) : モノマー ( a 3 - 2 - 3 ) : モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) : モノマー ( I - 2 0 ) ] が 2 8 : 1 5 : 5 : 1 5 : 3 2 : 5 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のケチルエチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソプロチロニトリルとアゾビス ( 2 , 4 - ジメチルパレロニトリル ) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 . 2 m o l %、3 . 6 m o l % 添加し、7 5 ° で約 5 時間加熱した。得られた樹脂溶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。再度、ケチルエチルケトンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 2 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が  $6 . 0 \times 1 0 ^ 3$  である共重合体を収率 5 4 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 6 とする。

30



10

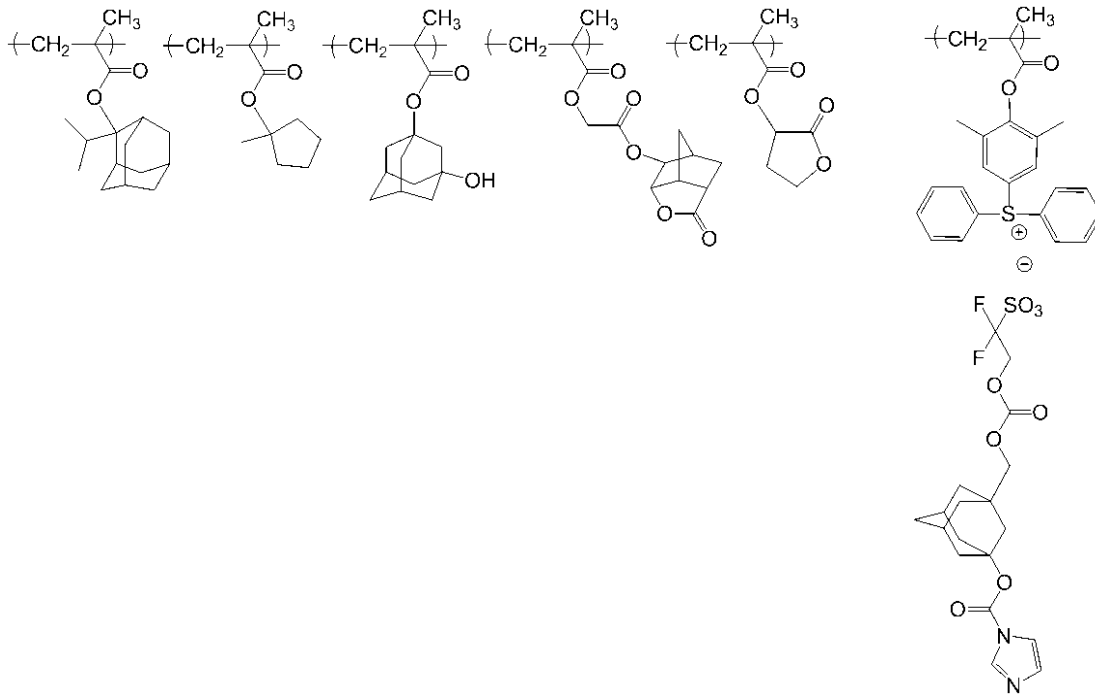
20

## 【 0 2 1 8 】

## 実施例 1 3〔樹脂 A 7 の合成〕

モノマーとして、モノマー ( a 1 - 1 - 3 )、モノマー ( a 1 - 2 - 7 )、モノマー ( a 2 - 1 - 1 )、モノマー ( a 3 - 2 - 3 )、モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) 及びモノマー ( I - 1 8 ) を用い、そのモル比〔モノマー ( a 1 - 1 - 3 ) : モノマー ( a 1 - 2 - 7 ) : モノマー ( a 2 - 1 - 1 ) : モノマー ( a 3 - 2 - 3 ) : モノマー ( a 3 - 1 - 1 ) : モノマー ( I - 1 8 )〕が 2 8 : 1 5 : 5 : 1 5 : 3 2 : 5 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のケチルエチルケトン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とアゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 . 2 m o l %、3 . 6 m o l % 添加し、7 5 °C で約 5 時間加熱した。得られた樹脂溶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。再度、ケチルエチルケトンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 2 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が  $6 . 4 \times 1 0 ^ 3$  である共重合体を収率 4 5 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 7 とする。

30



10

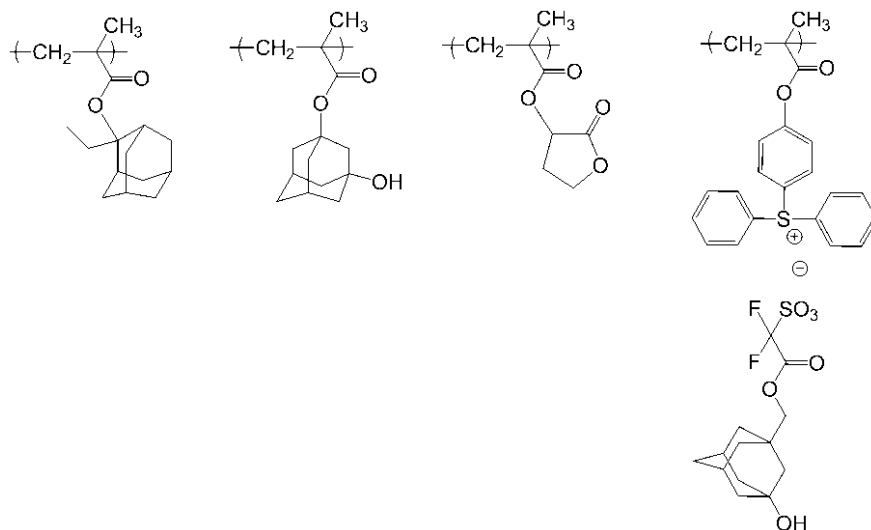
## 【0219】

合成例1〔樹脂AX1の合成〕

20

モノマーとして、モノマー(a1-1-2)、モノマー(a2-1-1)、モノマー(a3-1-1)及びモノマー(IX-1)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-2)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-1-1)：モノマー(IX-1)〕が40：25：25：10となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のケチルエチルケトン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とアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対してそれぞれ1mol%、3mol%添加し、75℃で約5時間加熱した。得られた樹脂溶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。再度、ケチルエチルケトンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が $6.9 \times 10^3$ である共重合体を収率62%で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂AX1とする。

30



40

## 【0220】

(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溶剤に溶解させた後、孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターでろ過して、レジスト組成物を調製した。

50

## 【 0 2 2 1 】

【表 1】

レジスト組成物	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	PB/PEB
組成物1	A1=10部	B1-21=2部	---	100°C/100°C
組成物2	A2=10部	B1-21=2部	---	110°C/110°C
組成物3	A1=10部	B1-21=2部	C1=0.1部	100°C/100°C
組成物4	A2=10部	B1-21=2部	C1=0.1部	110°C/110°C
組成物5	A3=10部	B1-21=2部	C1=0.1部	100°C/100°C
組成物6	A4=10部	B1-21=2部	C1=0.1部	100°C/100°C
組成物7	A5=10部	B1-21=2部	C1=0.1部	100°C/100°C
組成物8	A6=10部	B1-21=2部	C1=0.1部	100°C/100°C
組成物9	A7=10部	B1-21=2部	C1=0.1部	100°C/100°C
比較組成物1	AX1=10部	B1-21=2部	---	110°C/110°C
比較組成物2	AX1=10部	B1-21=2部	C1=0.1部	110°C/110°C

10

## 【 0 2 2 2 】

&lt; 樹脂 ( A ) &gt;

A 1 : 樹脂 A 1

A 2 : 樹脂 A 2

A 3 : 樹脂 A 3

A 4 : 樹脂 A 4

A 5 : 樹脂 A 5

A 6 : 樹脂 A 6

A 7 : 樹脂 A 7

A X 1 : 樹脂 A X 1

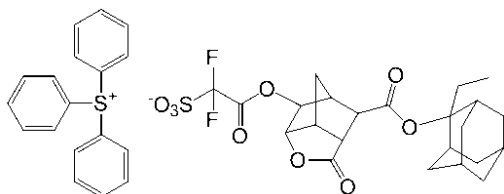
20

## 【 0 2 2 3 】

&lt; 酸発生剤 ( B ) &gt;

B 1 - 2 1 : 式 ( B 1 - 2 1 ) 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



&lt; 塩基性化合物 ( C ) : クエンチャー &gt;

C 1 : テトラ - n - ブチルアンモニウムサリチラート ( 東京化成工業 ( 株 ) 製 )

&lt; 溶剤 &gt;

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

40

## 【 0 2 2 4 】

実施例 2 3 ~ 3 1 及び比較例 1 ~ 2

( 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。ウ

50

エハ上に形成された組成物層に、電子線描画機〔(株)日立製作所製の「HL-800D 50keV」〕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直接描画した。

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60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、60nm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。

【0225】

ラインエッジラフネス評価(LER):実効感度で製造されたレジストパターンの側壁面の凹凸の振れ幅を走査型電子顕微鏡で測定し、ラインエッジラフネスを求めた。その結果を表2に示す。

【0226】

【表2】

	レジスト組成物	LER(nm)
実施例23	組成物1	4.22
実施例24	組成物2	4.23
実施例25	組成物3	4.02
実施例26	組成物4	4.11
実施例27	組成物5	4.04
実施例28	組成物6	4.08
実施例29	組成物7	3.88
実施例30	組成物8	3.98
実施例31	組成物9	4.06
比較例1	比較組成物1	5.83
比較例2	比較組成物2	4.96

【0227】

実施例32、33

(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ザンを用いて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60秒間プリベークして組成物層を形成した。ウェハ上に形成された組成物層に、EUV露光機を用い、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。

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60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22nm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。

【0228】

ラインエッジラフネス評価(LER):実効感度で製造されたレジストパターンの側壁面の凹凸の振れ幅を走査型電子顕微鏡で測定し、ラインエッジラフネスを求めた。その結果を表3に示す。

【0229】

10

20

30

40

【表 3】

	レジスト組成物	LER(nm)
実施例32	組成物3	3.31
実施例33	組成物7	3.18

## 【産業上の利用可能性】

## 【0230】

本発明のレジスト組成物は、得られるレジストパターンのLERに優れるため、半導体の微細加工に好適であり、産業上、極めて有用である。

---

フロントページの続き

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

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開2010-116351(JP,A)  
特開2012-002933(JP,A)  
特開2012-072109(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C, C07D  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)