(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-302200
(P2004-302200A)
(43)公開日　平成16年10月28日(2004.10.28)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
G03F 7/039	G03F 7/039	601	2H025
C08F 16/26	C08F 16/26		4J100
C08F 20/26	C08F 20/26		
H01L 21/027	H01L 21/30	502R	

審査請求 未請求　請求項の数 2　OL　（全 71 頁）

(21)出願番号　特願2003-95806(P2003-95806)
(22)出願日　平成15年3月31日(2003.3.31)

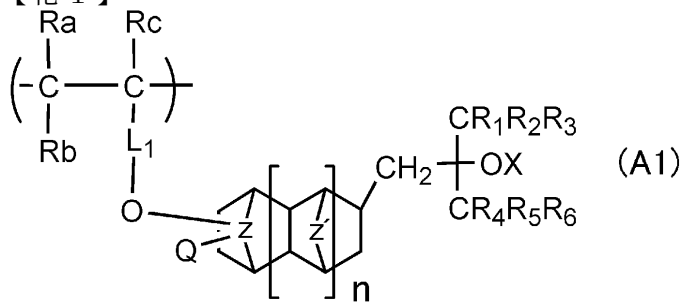
(71)出願人　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100105647
弁理士　小栗　昌平
(74)代理人　100105474
弁理士　本多　弘徳
(74)代理人　100108589
弁理士　市川　利光
(74)代理人　100115107
弁理士　高松　猛
(74)代理人　100090343
弁理士　濱田　百合子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポジ型レジスト組成物

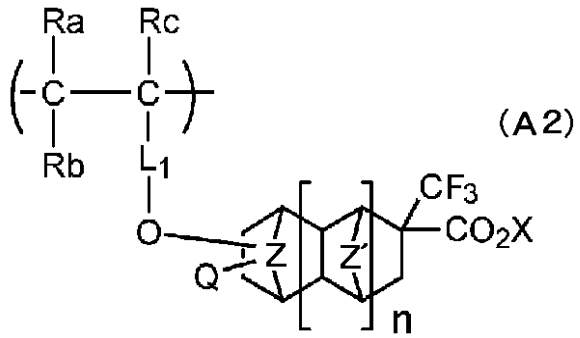
(57)【要約】
【課題】２００ｎｍ以下、特にF_2エキシマレーザー光（１５７ｎｍ）の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には１５７ｎｍの光源使用時に十分な透過性を示し、且つラインエッジラフネス、現像欠陥及びスカムが少ないポジ型レジスト組成物を提供することである。
【解決手段】（Ａ）側鎖にヘテロ原子を有する特定のノルボルナン構造をもった繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂及び
（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）下記一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位及び下記一般式（Ａ２）で表される繰り返し単位の少なくとも１種の繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂、及び、（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。
【化１】



(A1)

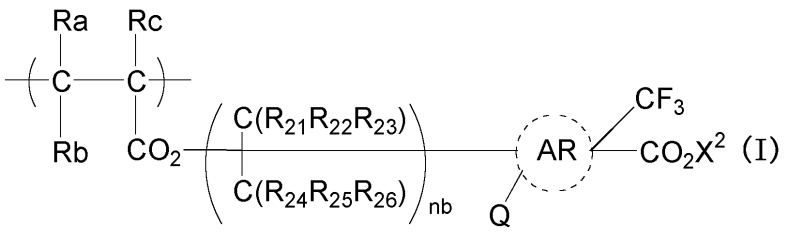
【化２】



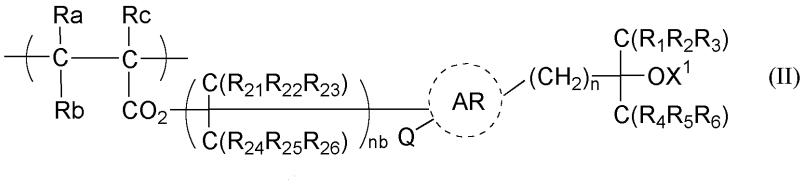
(A2)

一般式（Ａ１）及び（Ａ２）において、
Ｒａ、Ｒｂ及びＲｃは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。
$Ｌ_{1}$は、単結合又は２価の連結基を表す。
Ｘは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。
ｎは、０又は１を表す。
Ｑは、水素原子又は水酸基を表す。
Ｚは、酸素原子、硫黄原子又は－Ｃ（Ｒ′）$_{2}$－を表す。
Ｚ′は、酸素原子、硫黄原子、－$ＣＨ_{2}$－又は－Ｃ（Ｒ′）$_{2}$－を表す。
Ｚ及びＺ’についてのＲ′はアルキル基を示す。
但し、Ｚ及びＺ′の内の少なくとも１つは酸素原子または硫黄原子である。
一般式（Ａ１）において、
$Ｒ_{1}$～$Ｒ_{6}$は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、$Ｒ_{1}$～$Ｒ_{6}$は、少なくとも１つは水素原子ではない。
【請求項２】
樹脂（Ａ）が、更に、下記一般式（Ｉ）～（ＶＩＩＩ）で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位を有することを特徴とする請求項１に記載のポジ型レジスト組成物。

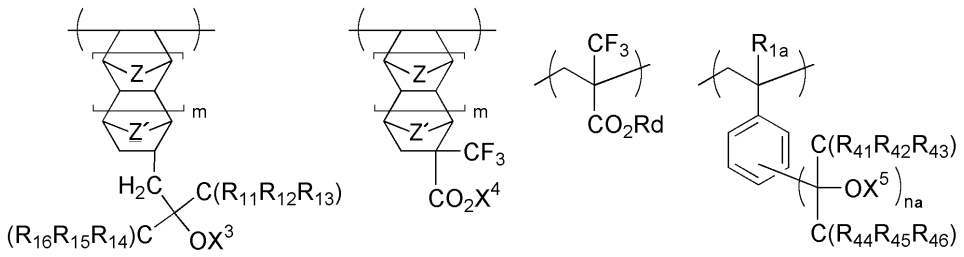
【化３】



【化４】

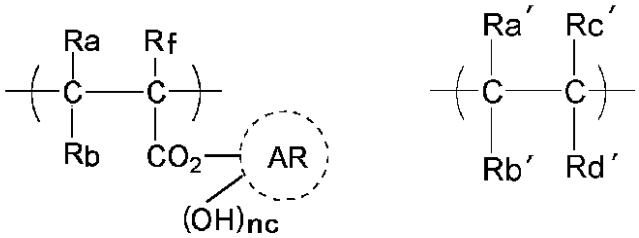


(II)



(III) (IV) (V) (VI)

【化５】



(VII) (VIII)

一般式（Ｉ）～（ＶＩＩＩ）中、
Ｘ^{1}～Ｘ^{5}及びＲｄは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。
Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。
ＡＲは、脂環式炭化水素構造を表す。
Ｑは、水素原子又は水酸基を表す。
Ｒ$_{1}$～Ｒ$_{6}$は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、Ｒ$_{1}$～Ｒ$_{6}$の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
Ｒ$_{2\,1}$～Ｒ$_{2\,6}$は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、Ｒ$_{2\,1}$～Ｒ$_{2\,6}$の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
Ｒ$_{1\,1}$～Ｒ$_{1\,6}$は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、Ｒ$_{1\,1}$～Ｒ$_{1\,6}$の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
Ｚは、酸素原子、硫黄原子又は－Ｃ（Ｒ′）$_{2}$－を表す。
Ｚ′は、酸素原子、硫黄原子、－ＣＨ$_{2}$－又は－Ｃ（Ｒ′）$_{2}$－を表す。
Ｒ′はアルキル基を示す。

但し、Ｚ及びＺ′の内の少なくとも１つは酸素原子または硫黄原子である。
R_{41}～R_{46}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。
但し、R_{41}～R_{46}の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
R_{1a}は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。
Ｒｆは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。
Ｒａ’、Ｒｂ’、Ｒｃ’、Ｒｄ’は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、Ｒａ’、Ｒｂ’、Ｒｃ’、Ｒｄ’の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
ｍは、０又は１を表す。
ｎは、０又は１を表す。
ｎａは、１～５の整数を表す。
ｎｂは、０又は１を表す。
ｎｃは、１～５の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超ＬＳＩ、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、２００ｎｍ以下の真空紫外光をを使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超ＬＳＩなどの半導体基板の製造においては、クオーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【０００３】

例えば６４Ｍビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のｉ線（３６５ｎｍ）が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、０．３μｍ程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また２５６Ｍビット以上集積度の半導体素子の製造には、ｉ線に代わりＫｒＦエキシマレーザー光（２４８ｎｍ）が露光光源として採用されてきた。
更に１Ｇビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるＡｒＦエキシマレーザー光（１９３ｎｍ）の使用、更には０．１μｍ以下のパターンを形成する為にF_2エキシマレーザー光（１５７ｎｍ）の使用が検討されている。

【０００４】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。
ＫｒＦエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、２４８ｎｍ領域での吸収の小さいポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物（光酸発生剤）を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

【０００５】

また、ＡｒＦエキシマレーザー光（１９３ｎｍ）露光用のレジスト組成物として、１９３ｎｍに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

【０００６】

F_2エキシマレーザー光（１５７ｎｍ）に対しては、上記脂環型樹脂においても１５７ｎ

ｍ領域の吸収が大きく、目的とする０．１μｍ以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子（パーフルオロ構造）を導入した樹脂が１５７ｎｍに十分な透明性を有することが非特許文献１（Ｐｒｏｃ．　ＳＰＩＥ．　Ｖｏｌ．３６７８．　１３頁（１９９９））にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が非特許文献２（Ｐｒｏｃ．　ＳＰＩＥ．　Ｖｏｌ．３９９９．　３３０頁（２０００））、非特許文献３（Ｐｒｏｃ．　ＳＰＩＥ．　Ｖｏｌ．３９９９．３５７頁（２０００））、非特許文献４（Ｐｒｏｃ．　ＳＰＩＥ．Ｖｏｌ．３９９９．３６５頁（２０００））、特許文献１（国際公開－００／１７７１２Ａ２号パンフレット）、特許文献２（国際公開－０１／７４９１６Ａ２号パンフレット）、特許文献３（特開２００１－３２８９６４号公報）、特許文献４（特開２００２－１２６２３号公報）等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。また、特許文献５（特開２００２－１４５９６２号公報）では、酸不安定基で保護されたフッ素化アルコール構造を有するノルボルネン構造をもつフッ素樹脂を含有するレジスト組成物を開示している。
また、特許文献６（特開２００２－１５６７６３号公報）は、フッ素原子を含む酸不安定基で保護されたカルボン酸を有するノルボルネンを主鎖に有するフッ素樹脂を含有するレジストを開示している。

【０００７】

しかしながら、F_2エキシマレーザー光露光用のフッ素樹脂を含有するレジスト組成物は、フッ素原子起因の撥水性により現像性能が低下し、具体的にはラインエッジラフネス、現像欠陥、現像残渣（スカム）などに問題があり、これらの点の解決が望まれていた。
ラインエッジラフネスとは、レジストの特性に起因して、レジストのラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することを言う。このパターンを真上から観察するとエッジが凸凹（±数ｎｍ～数十ｎｍ程度）に見える。この凸凹は、エッチング工程により基板に転写されるため、凸凹が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させることになる。

【０００８】

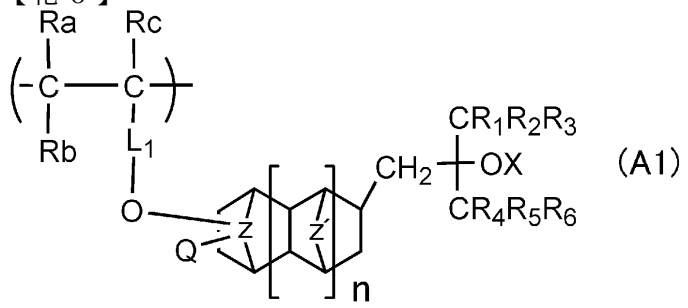
【非特許文献１】
「プロス・エスピィアイイー」（Ｐｒｏｃ．　ＳＰＩＥ．）、１９９９年、第３６７８巻、第１３頁
【非特許文献２】
「プロス・エスピィアイイー」（Ｐｒｏｃ．　ＳＰＩＥ．）、２０００年、第３９９９巻、第３３０頁、第３５７頁、第３６５頁
【特許文献１】
国際公開００／１７７１２Ａ２号パンフレット
【特許文献２】
国際公開０１／７４９１６Ａ２号パンフレット
【特許文献３】
特開２００１－３２８９６４号公報
【特許文献４】
特開２００２－１２６２３号公報
【特許文献５】
特開２００２－１４５９６２号公報
【特許文献６】
特開２００２－１５６７６３号公報

【０００９】

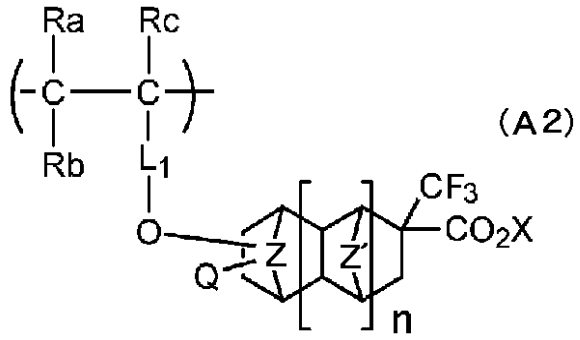
【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、２００ｎｍ以下、特にF_2エキシマレーザー光（１５７ｎｍ）の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には１５７ｎｍの光源使用時に十分な透過性を示し、且つラインエッジラフネス、現像欠陥及びスカムが少ないポジ型レジスト組成物を提供することである。

【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物によって達成されることを見出し、本発明に到達した。
即ち、本発明は下記構成である。
【００１１】
（１）（Ａ）下記一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位及び下記一般式（Ａ２）で表される繰り返し単位の少なくとも１種の繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂、及び、（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物
を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。
【００１２】
【化６】



【００１３】
【化７】

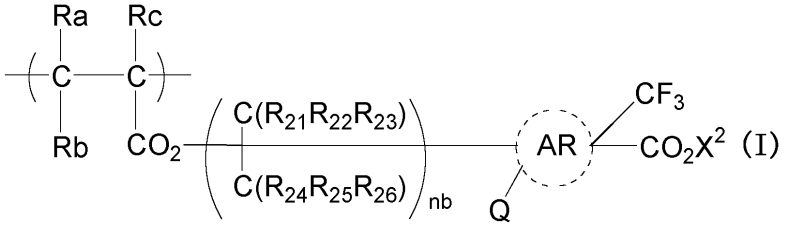


【００１４】
一般式（Ａ１）及び（Ａ２）において、
Ｒａ、Ｒｂ及びＲｃは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。
$Ｌ_{1}$は、単結合又は２価の連結基を表す。
Ｘは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。
ｎは、０又は１を表す。
Ｑは、水素原子又は水酸基を表す。
Ｚは、酸素原子、硫黄原子又は－Ｃ（Ｒ′）$_{2}$－を表す。
Ｚ′は、酸素原子、硫黄原子、－$ＣＨ_{2}$－又は－Ｃ（Ｒ′）$_{2}$－を表す。
Ｚ及びＺ’についてのＲ′はアルキル基を示す。
但し、Ｚ及びＺ′の内の少なくとも１つは酸素原子または硫黄原子である。
一般式（Ａ１）において、
$Ｒ_{1}$～$Ｒ_{6}$は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、$Ｒ_{1}$～$Ｒ_{6}$は、少なくとも１つは水素原子ではない。
【００１５】

（２）樹脂（Ａ）が、更に、下記一般式（Ｉ）～（ＶＩＩＩ）で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位を有することを特徴とする前記（１）に記載のポジ型レジスト組成物。

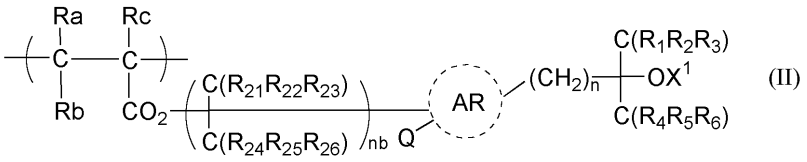
【００１６】

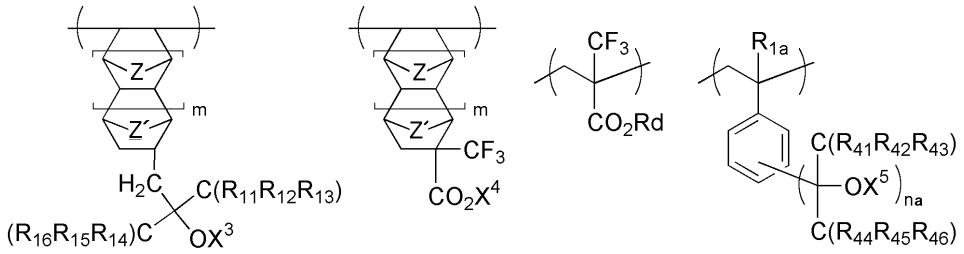
【化８】



【００１７】

【化９】

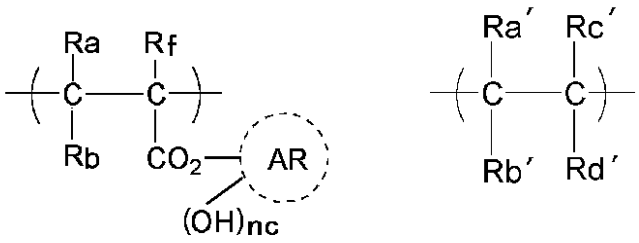




(III) (IV) (V) (VI)

【００１８】

【化１０】



(VII) (VIII)

【００１９】

一般式（Ｉ）～（ＶＩＩＩ）中、

X^1～X^5及びＲｄは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。

ＡＲは、脂環式炭化水素構造を表す。

Ｑは、水素原子又は水酸基を表す。

R_1～R_6は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R_1～R_6の内の少なくとも１つは水素原子ではない。

R_{21}～R_{26}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R_{21}～R_{26}の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
R_{11}～R_{16}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R_{11}～R_{16}の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
Ｚは、酸素原子、硫黄原子又は－Ｃ（Ｒ′）$_2$－を表す。
Ｚ′は、酸素原子、硫黄原子、－ＣＨ$_2$－又は－Ｃ（Ｒ′）$_2$－を表す。
Ｒ′はアルキル基を示す。但し、Ｚ及びＺ′の内の少なくとも１つは酸素原子または硫黄原子である。
R_{41}～R_{46}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R_{41}～R_{46}の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
R_{1a}は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。
Ｒｆは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。
Ｒａ’、Ｒｂ’、Ｒｃ’、Ｒｄ’は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、Ｒａ’、Ｒｂ’、Ｒｃ’、Ｒｄ’の内の少なくとも１つは水素原子ではない。
ｍは、０又は１を表す。
ｎは、０又は１を表す。
ｎａは、１～５の整数を表す。
ｎｂは、０又は１を表す。
ｎｃは、１～５の整数を表す。

【００２０】

以下に、本発明の好ましい態様を挙げる。
（３）　樹脂（Ａ）が、重量平均分子量が３０００～３００００で、且つ分散度が１．１～１．５であることを特徴とする（１）又は（２）に記載のポジ型レジスト組成物。

【００２１】

（４）　樹脂（Ａ）が、ラジカル重合によって得られたポリマーから、分子量の低い成分を除去する操作を経て得られたものであることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【００２２】

（５）　樹脂（Ａ）が、ラジカル重合開始剤の存在下でモノマーを重合させている際に、更にモノマーを連続的若しくは断続的に加えることによって得られたものであることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【００２３】

（６）　（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、（Ｂ１）活性光線又は放射線の照射により、有機スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【００２４】

（７）　（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、更に、（Ｂ２）活性光線又は放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする（６）に記載のポジ型レジスト組成物。

【００２５】

（８）　プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類と、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類又は乳酸アルキル類とを混合した混合溶剤を含有することを特徴とする（１）～（７）のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【００２６】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。
〔１〕（Ａ）一般式（Ａ１）及び（Ａ２）で表される繰り返し単位の少なくとも１種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、一般式（Ａ１）及び（Ａ２）で表される繰り返し単位の少なくとも１種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂（以下、「樹脂（Ａ）」ともいう）を含有する。

【００２７】

一般式（Ａ１）及び（Ａ２）中、Ｒａ、Ｒｂ及びＲｃは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。$Ｌ_1$は、単結合又は２価の連結基を表す。$Ｒ_1$～$Ｒ_6$は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、$Ｒ_1$～$Ｒ_6$は、少なくとも１つは水素原子ではない。Ｘは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。ｎは、０又は１を表す。Ｑは、水素原子又は水酸基を表す。

Ｚは、酸素原子、硫黄原子又は－Ｃ（Ｒ′）$_2$－を表す。

Ｚ′は、酸素原子、硫黄原子、－$ＣＨ_2$－又は－Ｃ（Ｒ′）$_2$－を表す。

Ｒ′はアルキル基を示す。但し、Ｚ及びＺ′の内の少なくとも１つは酸素原子または硫黄原子である。

【００２８】

Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃ及び$Ｒ_1$～$Ｒ_6$のフルオロアルキル基とは、少なくとも１つの水素原子がフルオロ化されたアルキル基をいい、炭素数１～６個のものが好ましく、炭素数１～３個のものが更に好ましい。フルオロアルキル基の具体例としては、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、２－フルオロエチル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、３－フルオロプロピル基等を挙げることができる。特に好ましいものはトリフルオロメチル基である。

Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃ及び$Ｒ_1$～$Ｒ_6$のフルオロアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

Ｒｃは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

【００２９】

Ｘの酸の作用により分解する基（以下、「酸分解性基」ともいう）としては、例えば－Ｃ（$Ｒ_{36}$）（$Ｒ_{37}$）（$Ｒ_{38}$）、－Ｃ（$Ｒ_{36}$）（$Ｒ_{37}$）（$ＯＲ_{39}$）、－ＣＯＯ－Ｃ（$Ｒ_{36}$）（$Ｒ_{37}$）（$Ｒ_{38}$）、－Ｃ（$Ｒ_{01}$）（$Ｒ_{02}$）（$ＯＲ_{39}$）、－Ｃ（$Ｒ_{01}$）（$Ｒ_{02}$）ＣＯＯ－Ｃ（$Ｒ_{36}$）（$Ｒ_{37}$）（$Ｒ_{38}$）等が挙げられる。

$Ｒ_{36}$～$Ｒ_{39}$は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。$Ｒ_{36}$と$Ｒ_{39}$とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$Ｒ_{01}$、$Ｒ_{02}$は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

【００３０】

$Ｒ_{36}$～$Ｒ_{39}$、$Ｒ_{01}$及び$Ｒ_{02}$のアルキル基としては、炭素数１～８個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$Ｒ_{36}$～$Ｒ_{39}$、$Ｒ_{01}$及び$Ｒ_{02}$のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数３～８個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数６～２０個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、α－ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$Ｒ_{36}$～$Ｒ_{39}$、$Ｒ_{01}$及び$Ｒ_{02}$のアリール基としては、炭素数６～１０個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、２，４，６－トリ

メチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、９，１０－ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}のアラルキル基としては、炭素数７～１２のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}のアルケニル基としては、炭素数２～８個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

【００３１】

酸分解性基の好ましい具体例としては、１－アルコキシ－１－エトキシ基、１－アルコキシ－１－メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、ｔ－アルキルオキシカルボニル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、ｔ－アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。

【００３２】

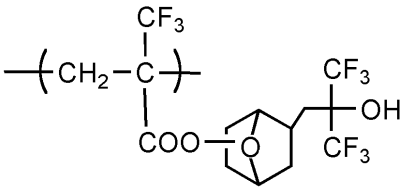
L_1の２価の連結基としては、例えば、カルボニル基、アルキレン基、カルボニルオキシアルキレン基等が挙げられる。アルキレン基及びカルボニルオキシアルキレン基のアルキレン基としては、炭素数１～６個の直鎖、分岐または環状のものが挙げられる。具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。L_1として好ましくは、単結合、カルボニル基、エチレン基である。

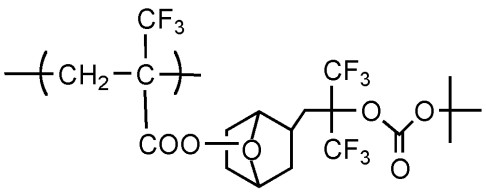
【００３３】

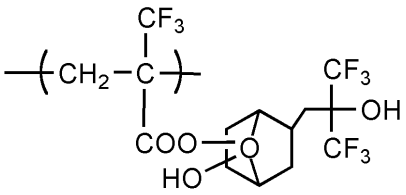
以下、一般式（Ａ１）及び（Ａ２）で表される繰り返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

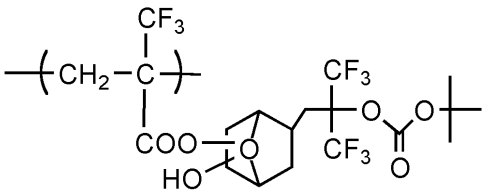
【００３４】

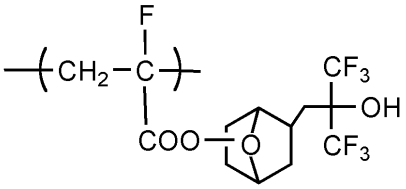
【化１１】

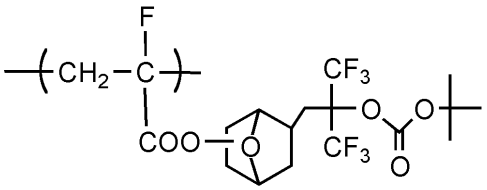


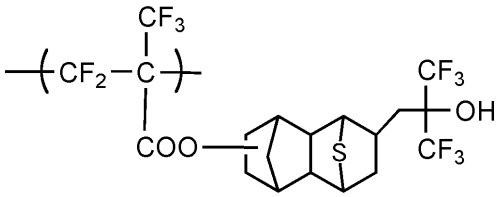


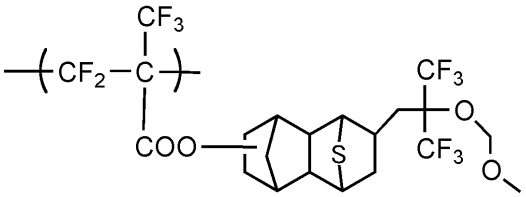


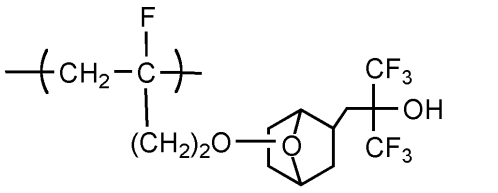


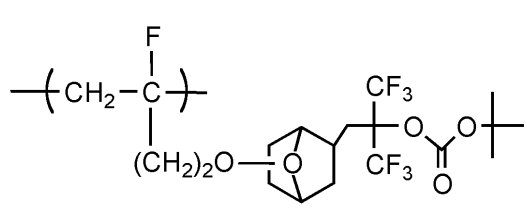


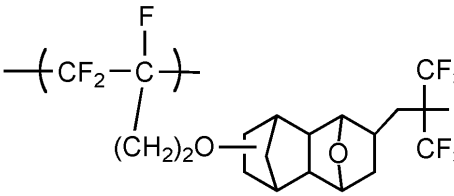


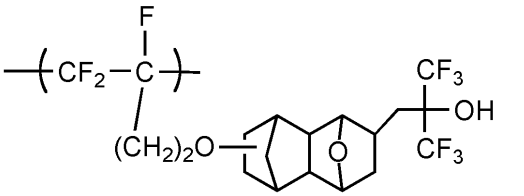








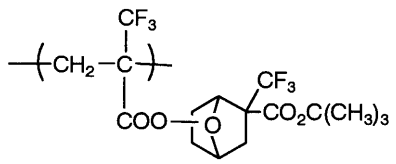
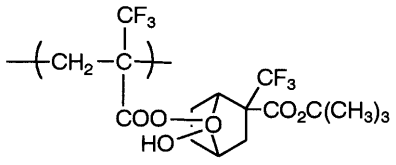
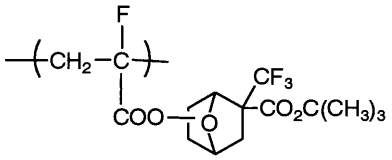
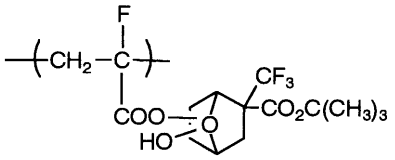
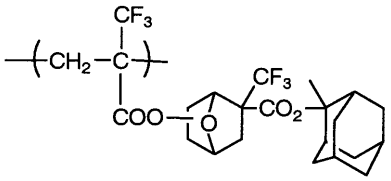
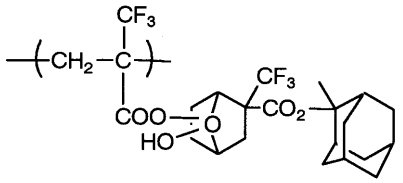
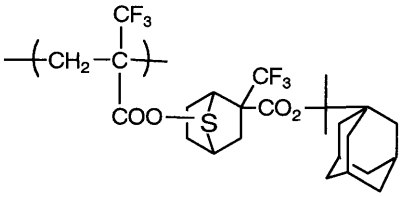
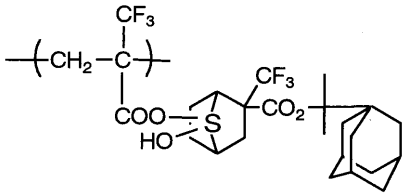
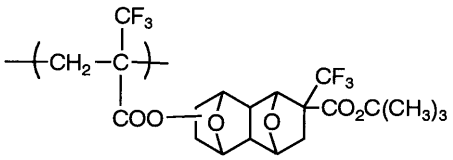
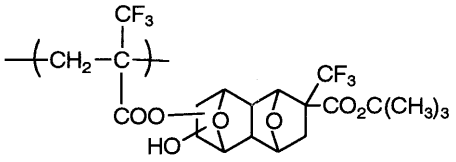
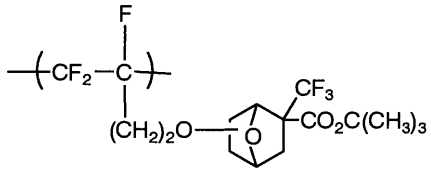
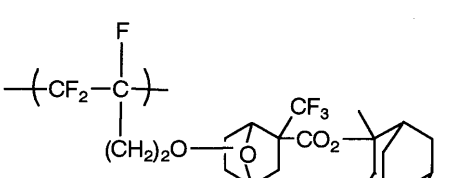
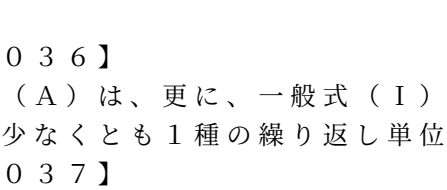
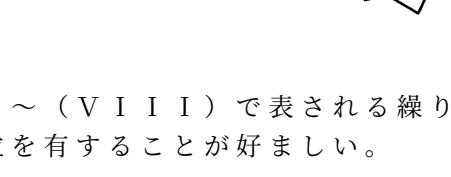






【００３５】

【化１２】

【００３６】

樹脂（Ａ）は、更に、一般式（Ｉ）～（ＶＩＩＩ）で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位を有することが好ましい。

【００３７】

一般式（Ｉ）中、X^2は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。ＡＲは、脂環式炭化水素構造を表す。Ｑは、水素原子又は水酸基を表す。R_{21}～R_{26}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R_{21}～R_{26}は、少なくとも１つは水素原子ではない。ｎｂは、０又は１を表す。

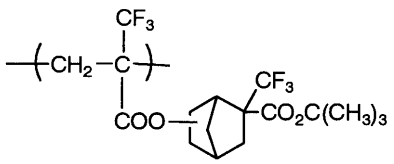
【００３８】

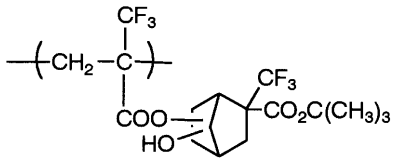
X^2は、一般式（Ａ１）に於けるＸと同義である。

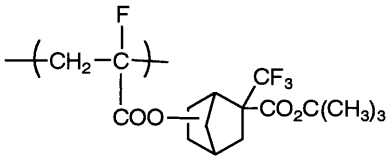
Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃのフルオロアルキル基は、一般式（Ａ１）に於けるR_1～R_6のフルオロアルキル基と同様のものである。

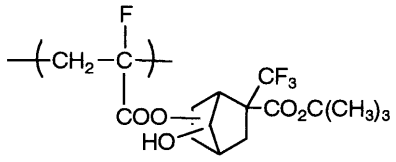
R_{21}～R_{26}は、一般式（Ａ１）に於けるR_1～R_6と同様のものである。

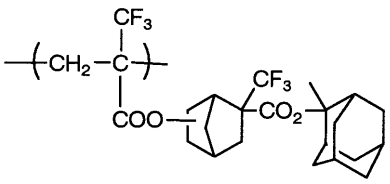
【００３９】
Ｒｃは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。
【００４０】
ＡＲの脂環式炭化水素構造は、単環でも、多環でもよい。具体的には、炭素数５以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式炭化水素構造を挙げることができる。その炭素数は６～３０個が好ましく、特に炭素数７～２５個が好ましい。
ＡＲの脂環式炭化水素構造の好ましいものとしては、アダマンタン、ノルアダマンタン、デカリン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、ノルボルナン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン等を挙げることができる。より好ましくは、アダマンタン、ノルボルナン、シクロヘキサンを挙げることができる。
ＡＲの脂環式炭化水素構造は、更に、アルキル基、アルコキシ基等を置換基として有していてもよい。
【００４１】
以下、一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。
【００４２】
【化１３】

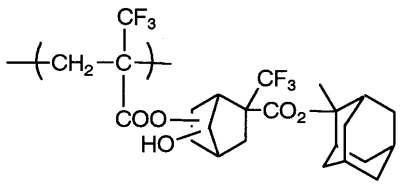


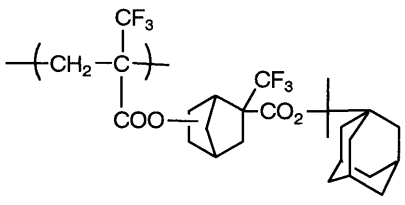


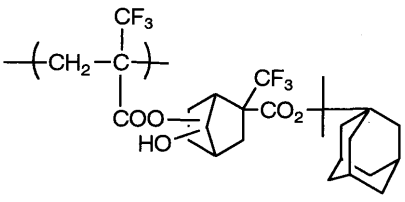


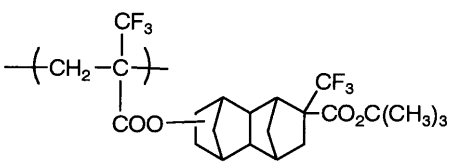


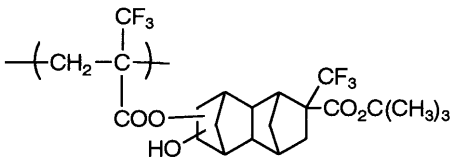




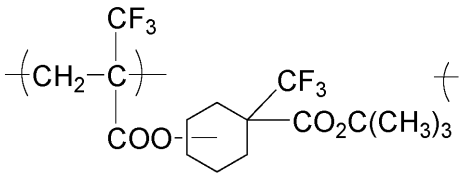
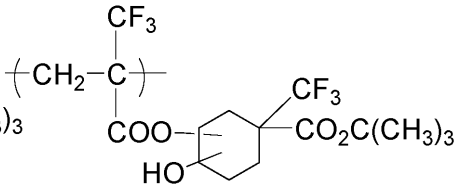
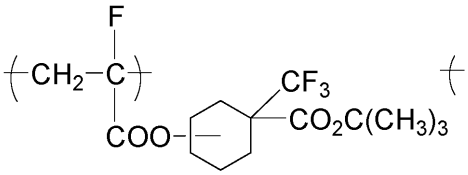
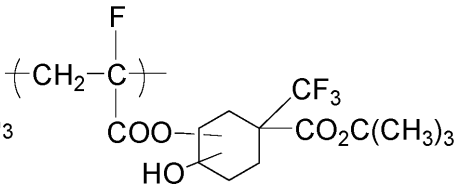
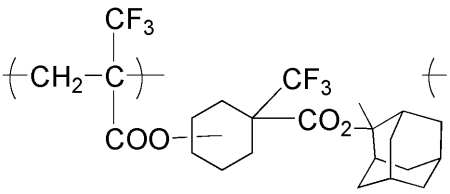
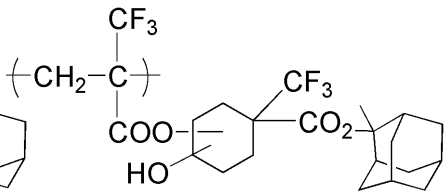
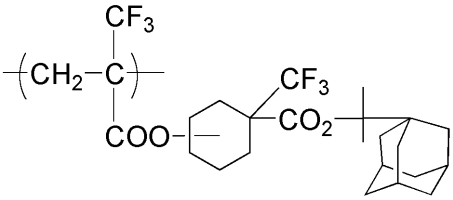
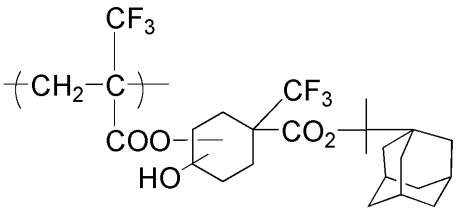
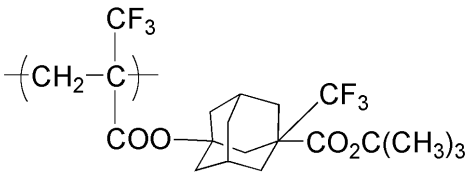








【００４３】
【化１４】

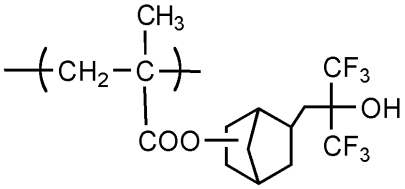
【００４４】
一般式（ＩＩ）中、Ｒａ、Ｒｂ及びＲｃは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。R_1～R_6は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R_1～R_6は、少なくとも１つは水素原子ではない。R_{21}～R_{26}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R_{21}～R_{26}は、少なくとも１つは水素原子ではない。X^1は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。Ｑは、水素原子又は水酸基を表す。ＡＲは、脂環式炭化水素構造を表す。ｎは、０又は１を表す。ｎｂは、０又は１を表す。

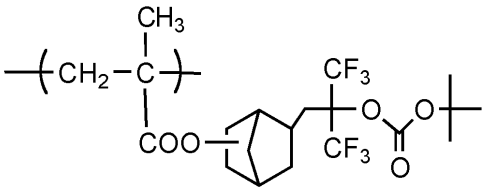
【００４５】
Ｒａ、Ｒｂ及びＲｃは、一般式（Ｉ）におけるＲａ、Ｒｂ及びＲｃと同義である。
ＡＲは、一般式（Ｉ）におけるＡＲと同様である。
X^1は、一般式（Ａ１）におけるＸと同義である。
R_1～R_6は、一般式（Ａ１）に於けるR_1～R_6と同義である。
R_{21}～R_{26}は、一般式（Ａ１）に於けるR_1～R_6と同様のものである。

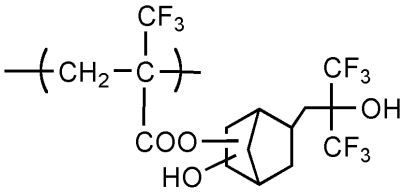
【００４６】
以下、一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

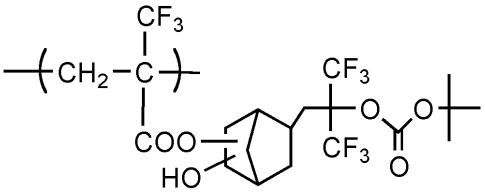
【００４７】

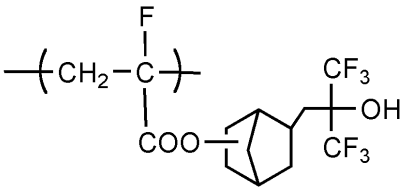
【化１５】

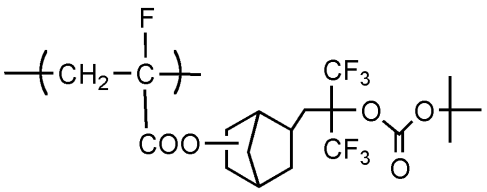


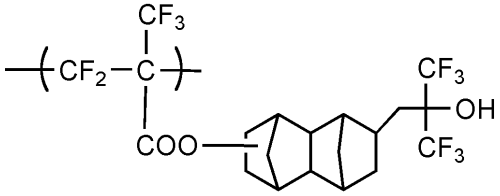


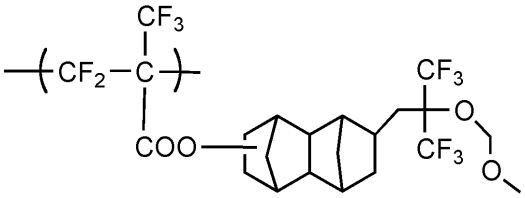






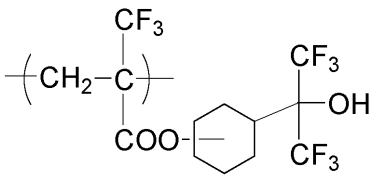
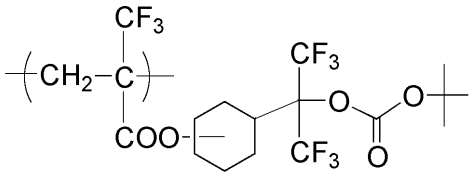
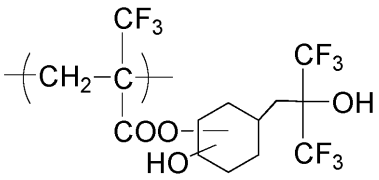
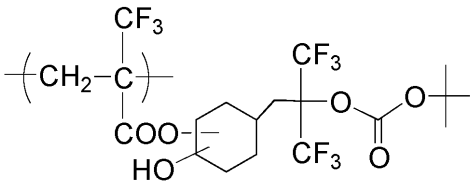
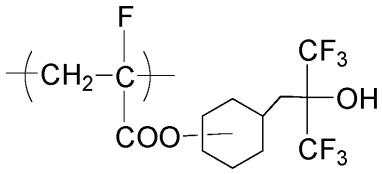
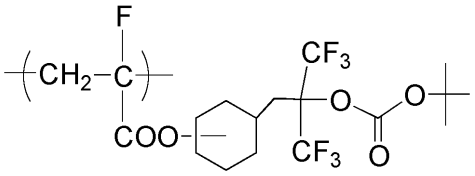
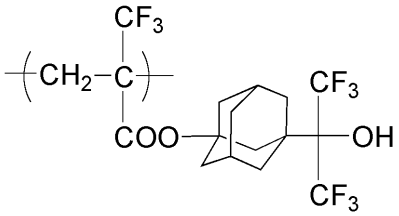
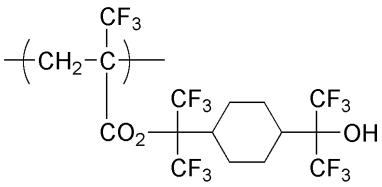




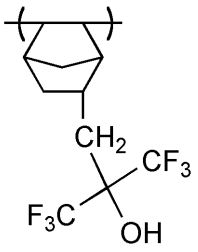


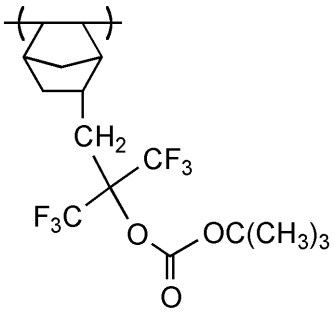
【００４８】

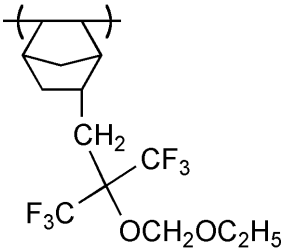
【化１６】

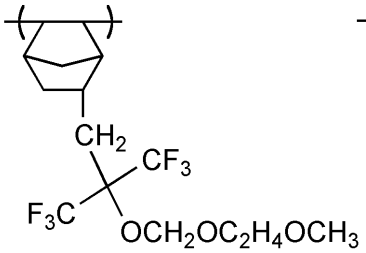









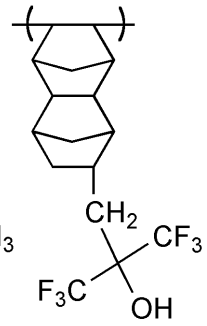
【００４９】
一般式（ＩＩＩ）中、Ｚは、酸素原子、硫黄原子又は－Ｃ（Ｒ′）$_2$－を表す。
Ｚ′は、酸素原子、硫黄原子、－ＣＨ$_2$－又は－Ｃ（Ｒ′）$_2$－を表す。
Ｒ′はアルキル基を示す。但し、Ｚ及びＺ′の内の少なくとも１つは酸素原子または硫黄原子である。
Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{16}$は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{16}$の内の少なくとも１つは水素原子ではない。Ｘ^{3}は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。ｍは、０又は１を示す。
【００５０】
Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{16}$は、一般式（Ａ１）に於けるＲ$_1$～Ｒ$_6$と同様のものである。
Ｘ^{3}の酸の作用により分解する基は、一般式（Ａ１）におけるＸの酸の作用により分解する基と同様である。
【００５１】
以下、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。
【００５２】
【化１７】

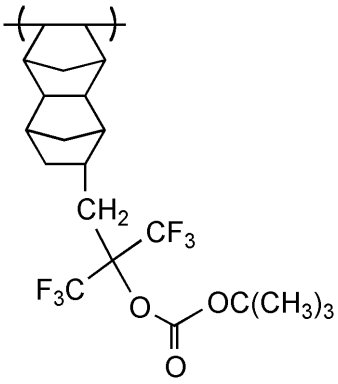

CH2
CF3
F3C
OH

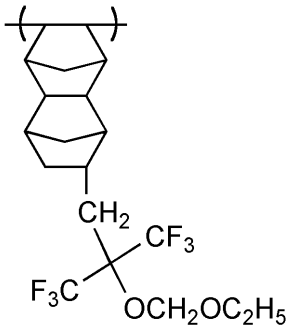

CH2
CF3
F3C
O
OC(CH3)3
O

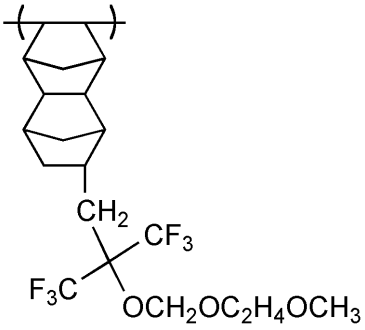

CH2
CF3
F3C
OCH2OC2H5


CH2
CF3
F3C
OCH2OC2H4OCH3

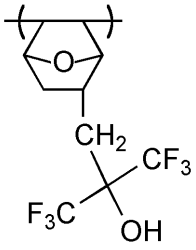
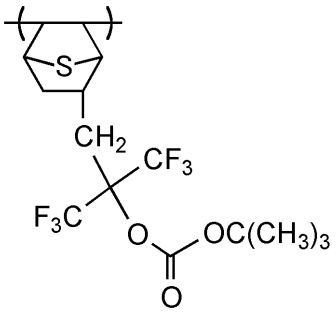
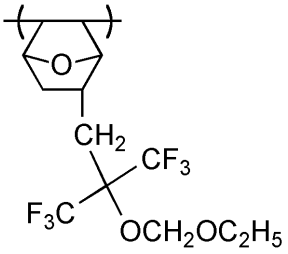
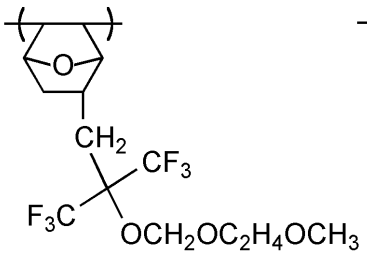
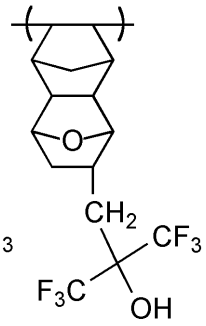
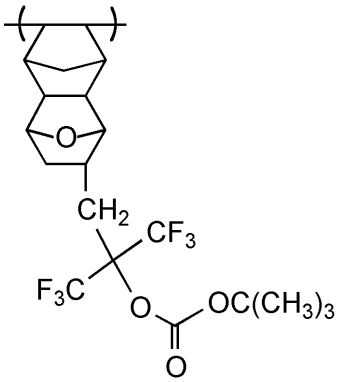
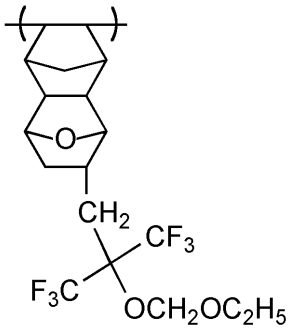
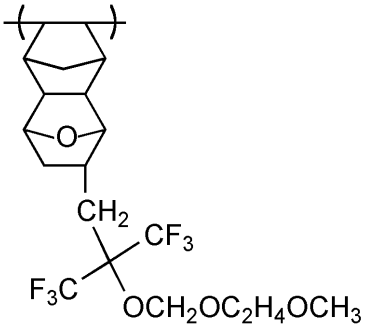

CH2
CF3
F3C
OH


CH2
CF3
F3C
O
OC(CH3)3
O

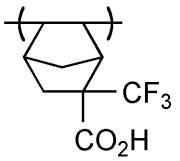
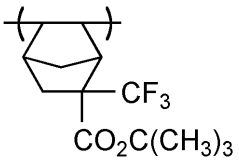
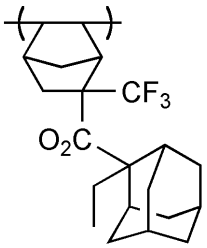
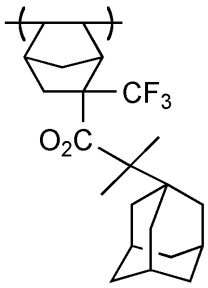
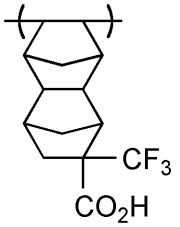
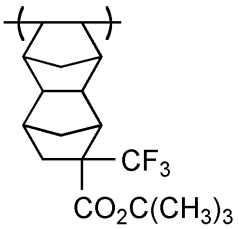
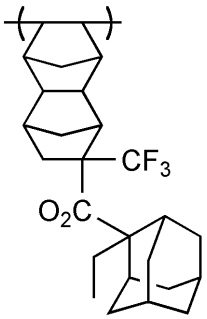
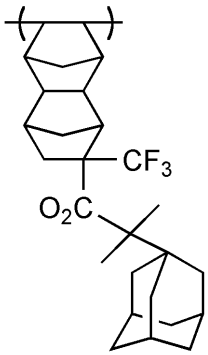

CH2
CF3
F3C
OCH2OC2H5


CH2
CF3
F3C
OCH2OC2H4OCH3

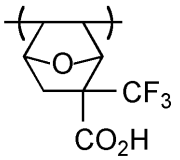
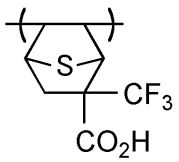
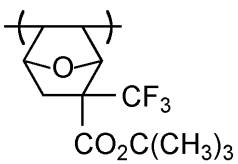
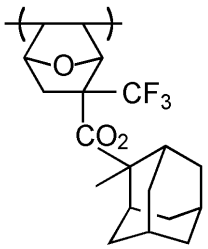
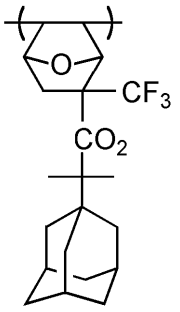
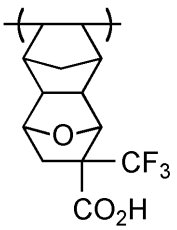
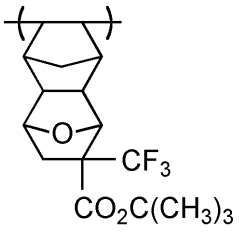
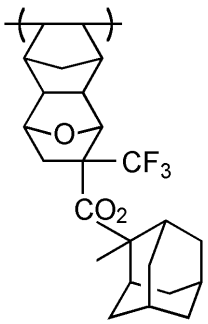
【００５３】
【化１８】

【００５４】
一般式（ＩＶ）中、X^4は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。ｍは、０又は１を示す。
【００５５】
X^4の酸の作用により分解する基は、一般式（Ａ１）に於けるＸの酸の作用により分解する基と同様である。
【００５６】
以下、一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。
【００５７】
【化１９】

【００５８】
【化２０】

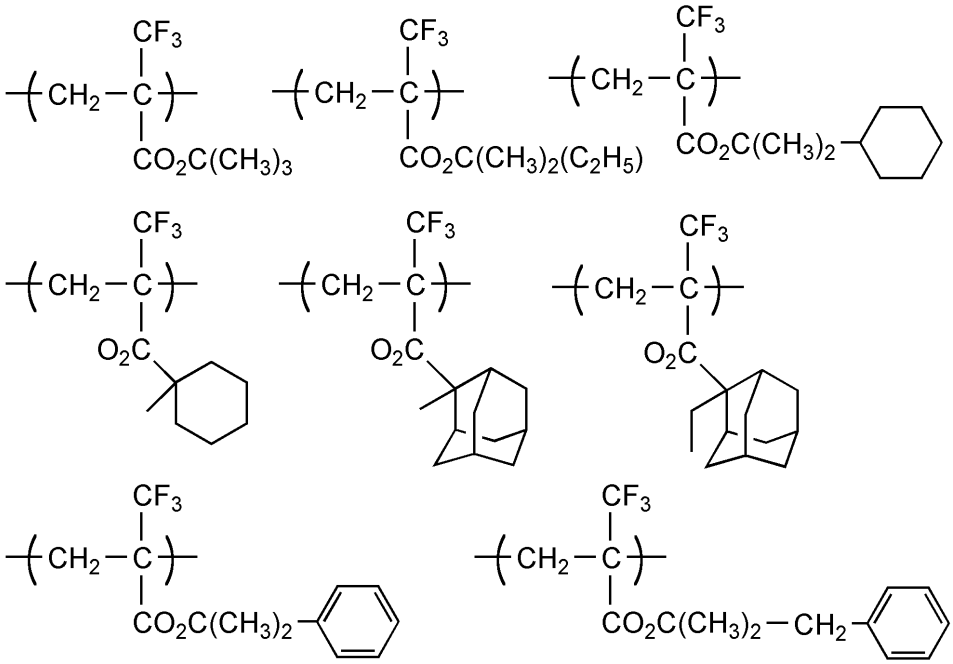









【００５９】
一般式（Ｖ）中、Ｒｄは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

【００６０】
Ｒｄの酸の作用により分解する基は、一般式（Ａ２）におけるＸの酸の作用により分解する基と同様のものを挙げることができる。

【００６１】
以下、一般式（Ｖ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００６２】
【化２１】



【００６３】

一般式（ＶＩ）中、R_{1a}は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。R_{41}～R_{46}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R_{41}～R_{46}の内の少なくとも１つは水素原子ではない。X^5は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。ｎａは、１～５の整数を示す。ｎａが２以上である場合に、２つ以上あるR_{41}～R_{46}及びX^5は、同じでも異なっていてもよい。

【００６４】

R_{41}～R_{46}は、一般式（Ａ１）に於けるR_1～R_6と同様である。

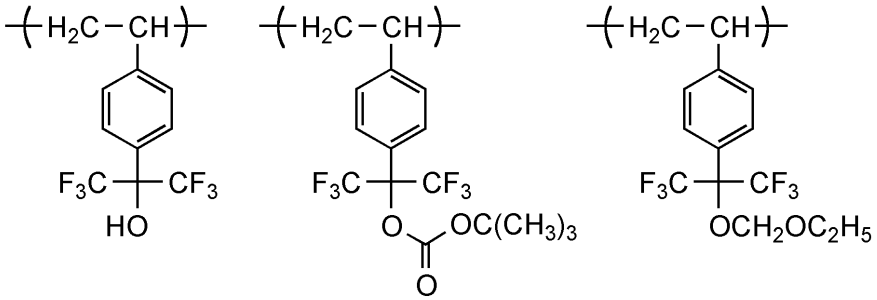
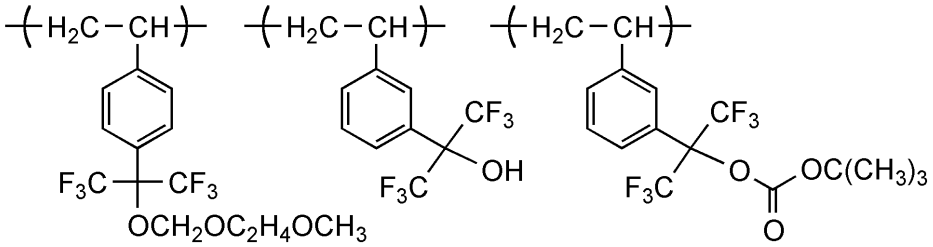
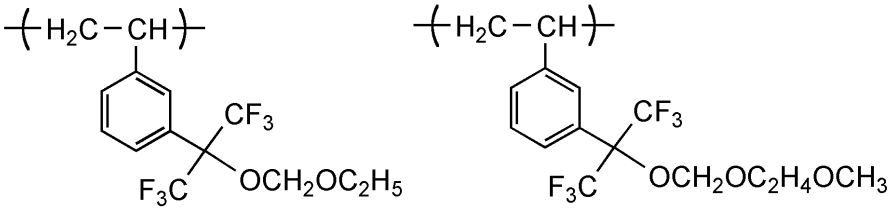
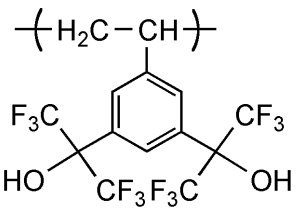
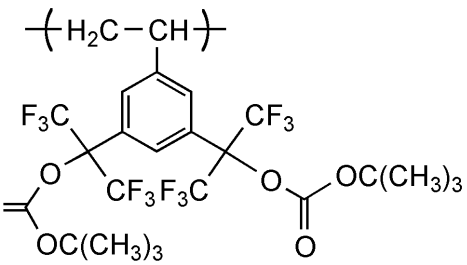
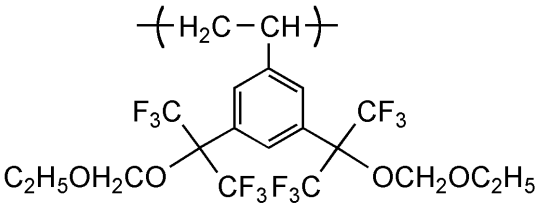
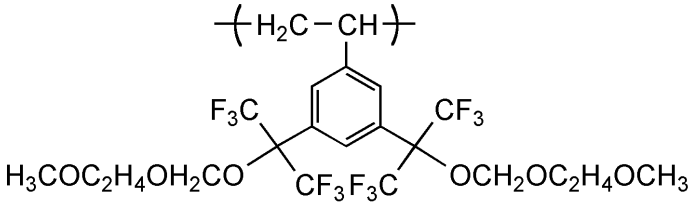
X^5の酸の作用により分解する基は、一般式（Ａ１）に於けるＸの酸の作用により分解する基と同様のものを挙げることができる。

【００６５】

以下、一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００６６】

【化２２】

【００６７】

一般式（ＶＩＩ）中、Ｒａ、Ｒｂは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。Ｒｆは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。ＡＲは、脂環式炭化水素構造を表す。ｎｃは、１～５の整数を表す。

【００６８】

Ｒａ、Ｒｂは、一般式（Ｉ）に於けるＲａ、Ｒｂと同義である。

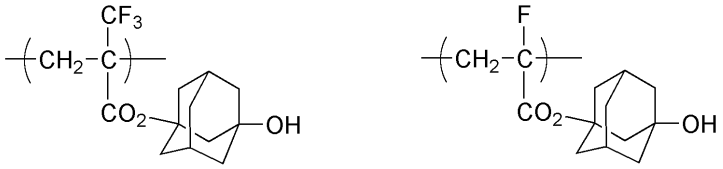
ＡＲは、一般式（Ｉ）に於けるＡＲと同様のものである。

【００６９】

以下、一般式（ＶＩＩ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

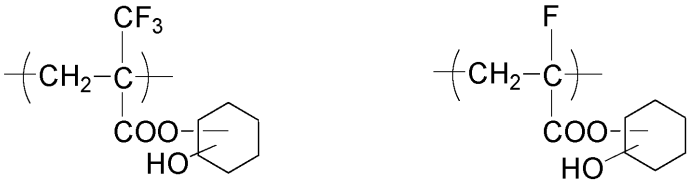
【００７０】

【化２３】



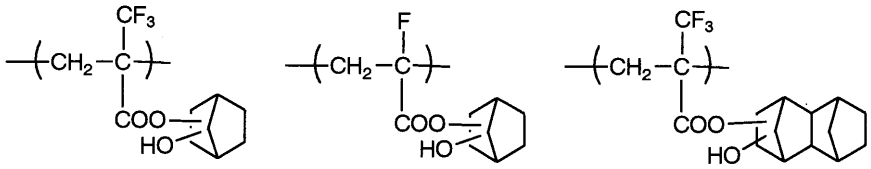
【００７１】

【化２４】



【００７２】

【化２５】



【００７３】

一般式（ＶＩＩＩ）中、Ｒａ’、Ｒｂ’、Ｒｃ’、Ｒｄ’は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、Ｒａ’、Ｒｂ’、Ｒｃ’、Ｒｄ’の内の少なくとも１つは水素原子ではない。

【００７４】

Ｒａ’、Ｒｂ’、Ｒｃ’、Ｒｄ’のフルオロアルキル基は、一般式（Ａ１）に於けるＲ$_1$～Ｒ$_6$のフルオロアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【００７５】

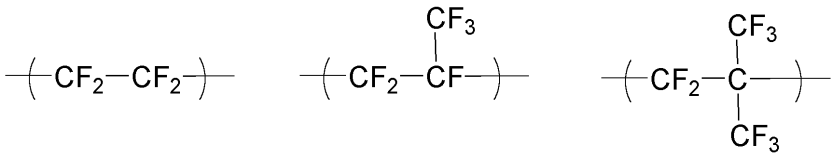
Ｒａ’、Ｒｂ’、Ｒｃ’、Ｒｄ’は、フッ素原子及びフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子及びトリフルオロメチル基がより好ましい。

【００７６】

以下、一般式（ＶＩＩＩ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００７７】

【化２６】



【００７８】

樹脂（Ａ）は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

併用することができる共重合モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸あるいはフマール酸のジアルキルエステル類、無水マレイン酸、マレイミ

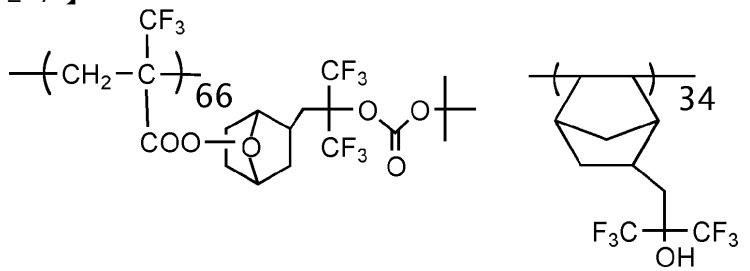
ド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等を挙げることができる。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【００７９】

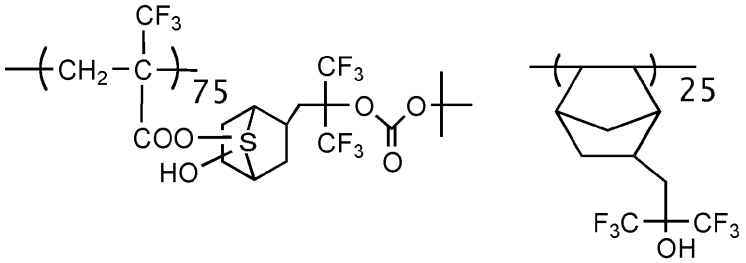
以下、樹脂（Ａ）の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００８０】

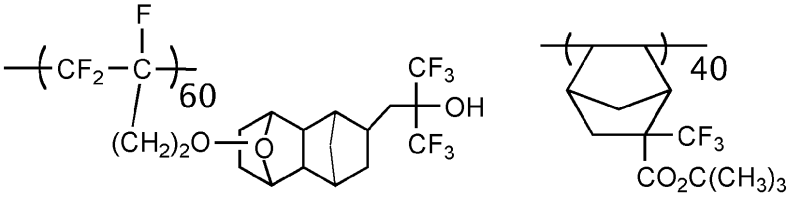
【化２７】



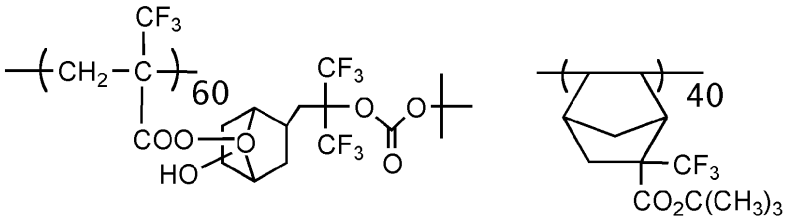
(F-1)



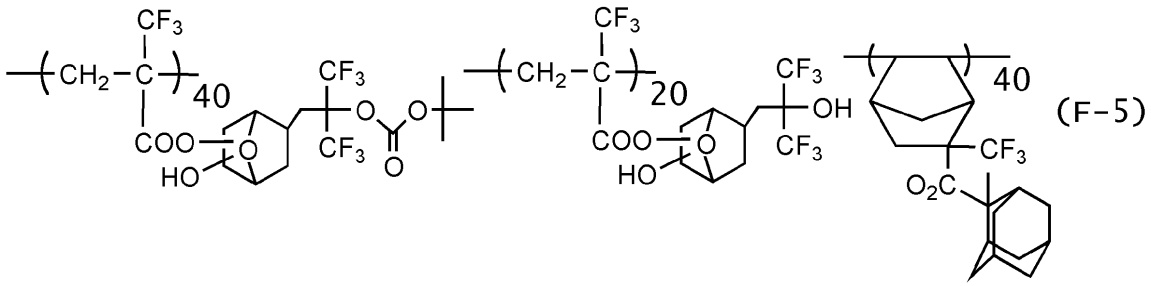
(F-2)



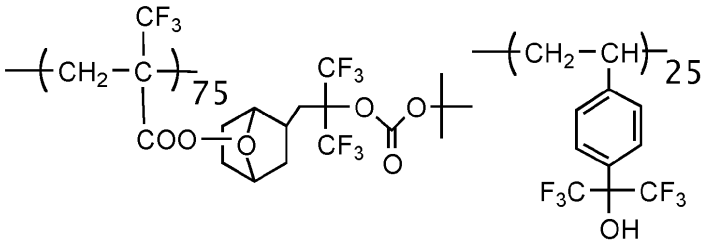
(F-3)



(F-4)



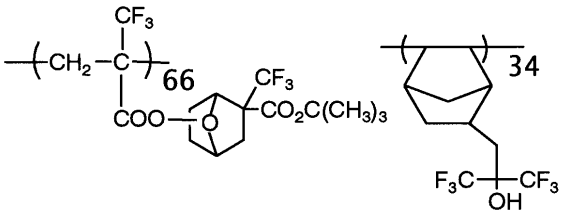
(F-5)



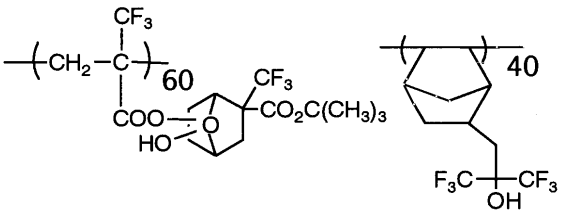
(F-6)

【００８１】

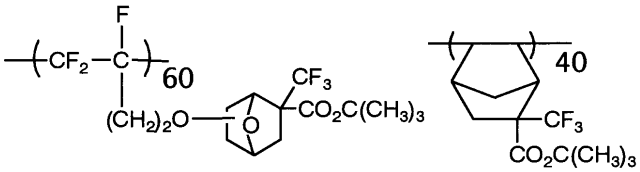
【化２８】



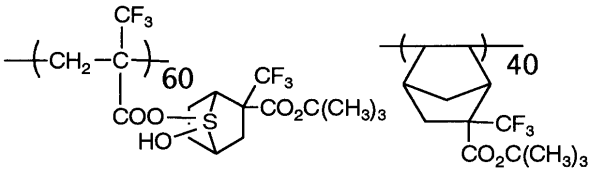
(F-7)



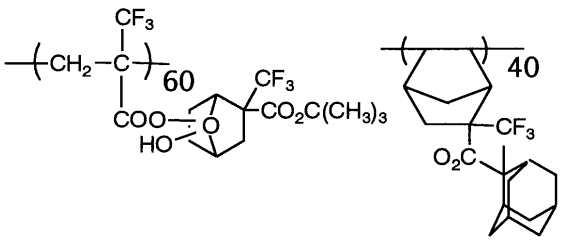
(F-8)



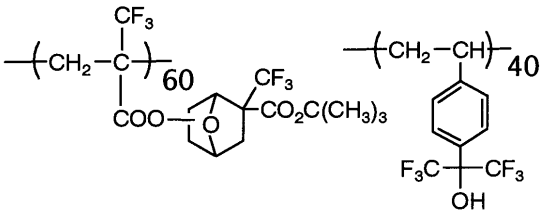
(F-9)



(F-10)



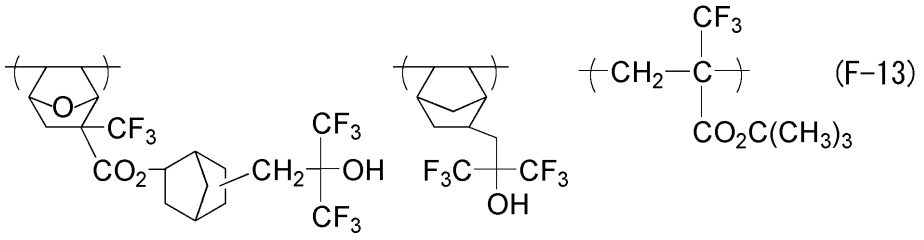
(F-11)

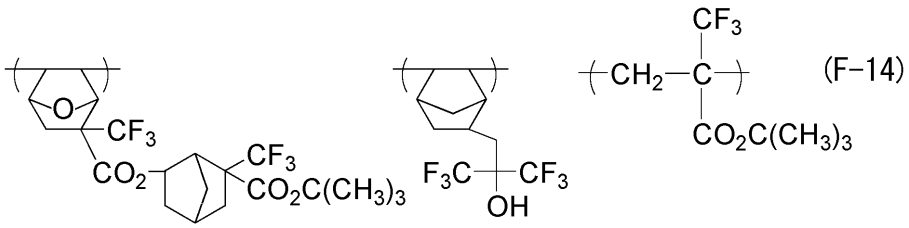


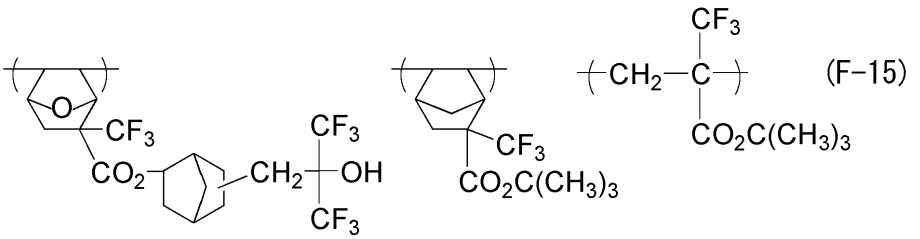
(F-12)

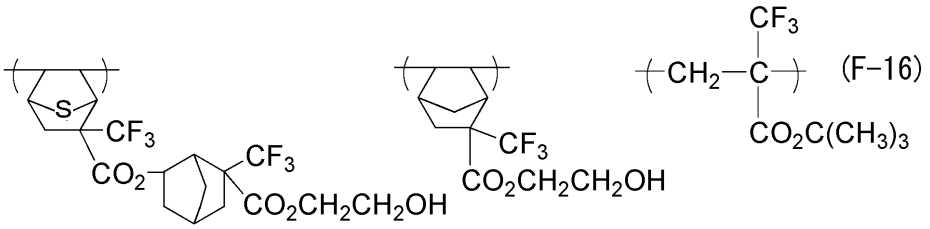
【００８２】

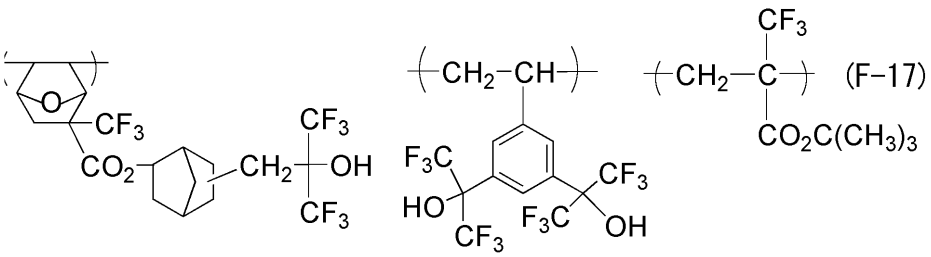
【化２９】

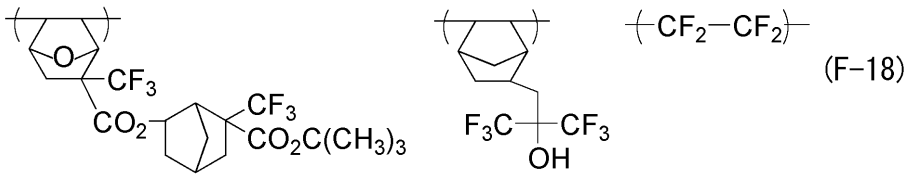












【００８３】

樹脂（Ａ）において、一般式（Ａ１）又は（Ａ２）で表される繰り返し単位の含量は、総量として、全繰り返し単位に対して、１０～６０モル％とすることが好ましく、２０～５０モル％とすることがより好ましい。

樹脂（Ａ）において、一般式（Ｉ）～（ＶＩＩＩ）のいずれかで表される繰り返し単位の含量は、総量として、全繰り返し単位に対して、１０～９０モル％とすることが好ましく、２０～７０モル％とすることがより好ましい。

【００８４】

樹脂（Ａ）は、酸の作用により、酸の作用により分解する基が分解してヒドロキシル基、

カルボキシル基等の親水性基が形成され、これにより酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する。
樹脂（Ａ）において、酸の作用により分解する基を有する繰り返し単位の含量は、１５～５０モル％とすることが好ましく、２０～４０モル％とすることがより好ましい。
【００８５】
樹脂（Ａ）の分子量は、重量平均で２０００～５００００が好ましく、さらに好ましくは３０００～３００００である。分子量が低すぎるとレジストの耐熱性が低下し、高すぎると現像液への溶解性が悪くなり、感度、解像力の悪化をもたらす。
樹脂（Ａ）の分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．０～３．０とすることが好ましく、さらに好ましくは１．１～２．０であり、特に好ましくは１．１～１．５である。分散度を下げる方法としては、通常のラジカル重合で得られたポリマーを、良溶剤に溶かしたのち、貧溶剤を添加して分子量の低い成分を除去する方法、あるいはリビングラジカル重合法などのリビング重合法による方法があり、いずれも好適に使用できる。
リビングラジカル重合法としてはジョージらのニトロキシドを用いる方法、金属錯体を用いる澤本やマチャウフスキーらの方法など、いずれも用いることができる。
またパターンのラフネスが良化するという観点から、上記通常のラジカル重合法においては、滴下重合法（ラジカル重合開始剤の存在下でモノマーをラジカル重合させている際に、さらにモノマーを連続的または断続的に加えるラジカル重合の方法）の適用が好ましい。
滴下重合法においては、最初に反応容器に仕込むモノマーの種類および組成と、ラジカル重合進行中に後から添加するモノマーの種類および組成は同じであっても、異なっていても良い。
また重合開始剤についても後から添加するモノマーとともに更に追加していく方法を利用すると、未反応で残存するモノマーを低減できるので好ましい。
【００８６】
樹脂（Ａ）の添加量は、組成物の全固形分を基準として、一般的に５０～９９．５質量％、好ましくは８０～９９質量％、更に好ましくは９０～９８質量％の範囲で使用される。
【００８７】
〔２〕（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物
本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線、特に波長２００ｎｍ以下の遠紫外線、例えばF_2エキシマレーザー光の照射により、酸を発生する化合物を含有する。
【００８８】
活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物としては、一般に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（酸発生剤）として使用されている化合物の中から選択することができる。
即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（４００～２００ｎｍの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー光）、ＡｒＦエキシマレーザー光、F_2エキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物から適宜選択して使用することができる。
【００８９】
このような化合物としては、たとえばＳ．Ｉ．Ｓｃｈｌｅｓｉｎｇｅｒ，Ｐｈｏｔｏｇｒ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ．，１８，３８７（１９７４）、Ｔ．Ｓ．Ｂａｌ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ，２１，４２３（１９８０）等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第４，０６９，０５５号、同４，０６９，０５６号、同Ｒｅ ２７，９９２号、特開平３－１４０１４０号等に記載のアンモニウム塩、Ｄ．Ｃ．Ｎｅｃｋｅｒ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１７，２４６８（１９８４）、Ｃ．Ｓ．Ｗｅｎ ｅｔ ａｌ，Ｔｅｈ，Ｐｒｏｃ．Ｃｏｎｆ．Ｒａｄ．Ｃｕｒｉｎｇ ＡＳＩＡ，ｐ４７８ Ｔｏｋｙｏ，Ｏｃｔ（１９８８）、米国特許第４

，０６９，０５５号、同４，０６９，０５６号等に記載のホスホニウム塩、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｒｅｃｕｌｅｓ，１０（６），１３０７（１９７７）、Ｃｈｅｍ．＆Ｅｎｇ．Ｎｅｗｓ，Ｎｏｖ．２８，ｐ３１（１９８８）、欧州特許第１０４，１４３号、同３３９，０４９号、同第４１０，２０１号、特開平２－１５０８４８号、特開平２－２９６５１４号等に記載のヨードニウム塩、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｊ．１７，７３（１９８５）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，４３，３０５５（１９７８）、Ｗ．Ｒ．Ｗａｔｔ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，２２，１７８９（１９８４）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｂｕｌｌ．，１４，２７９（１９８５）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｒｅｃｕｌｅｓ，１４（５），１１４１（１９８１）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，１７，２８７７（１９７９）、欧州特許第３７０，６９３号、同１６１，８１１号、同４１０，２０１号、同３３９，０４９号、同２３３，５６７号、同２９７，４４３号、同２９７，４４２号、米国特許第４，９３３，３７７号、同３，９０２，１１４号、同４，７６０，０１３号、同４，７３４，４４４号、同２，８３３，８２７号、獨国特許第２，９０４，６２６号、同３，６０４，５８０号、同３，６０４，５８１号等に記載のスルホニウム塩、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｒｅｃｕｌｅｓ，１０（６），１３０７（１９７７）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，１７，１０４７（１９７９）等に記載のセレノニウム塩、Ｃ．Ｓ．Ｗｅｎ ｅｔ ａｌ，Ｔｅｈ，Ｐｒｏｃ．Ｃｏｎｆ．Ｒａｄ．Ｃｕｒｉｎｇ ＡＳＩＡ，ｐ４７８ Ｔｏｋｙｏ，Ｏｃｔ（１９８８）等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第３，９０５，８１５号、特公昭４６－４６０５号、特開昭４８－３６２８１号、特開昭５５－３２０７０号、特開昭６０－２３９７３６号、特開昭６１－１６９８３５号、特開昭６１－１６９８３７号、特開昭６２－５８２４１号、特開昭６２－２１２４０１号、特開昭６３－７０２４３号、特開昭６３－２９８３３９号等に記載の有機ハロゲン化合物、Ｋ．Ｍｅｉｅｒ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｒａｄ．Ｃｕｒｉｎｇ，１３（４），２６（１９８６）、Ｔ．Ｐ．Ｇｉｌｌ ｅｔ ａｌ，Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，１９，３００７（１９８０）、Ｄ．Ａｓｔｒｕｃ，Ａｃｃ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｓ．，１９（１２），３７７（１８９６）、特開平２－１６１４４５号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、Ｓ．Ｈａｙａｓｅ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，２５，７５３（１９８７）、Ｅ．Ｒｅｉｃｈｍａｎｉｓ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｈｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，２３，１（１９８５）、Ｑ．Ｑ．Ｚｈｕｅｔａｌ，Ｊ．Ｐｈｏｔｏｃｈｅｍ．，３６，８５，３９，３１７（１９８７）、Ｂ．Ａｍｉｔ ｅｔ ａｌ，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔ．，（２４）２２０５（１９７３）、Ｄ．Ｈ．Ｒ．Ｂａｒｔｏｎ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｃｈｅｍ Ｓｏｃ．，３５７１（１９６５）、Ｐ．Ｍ．Ｃｏｌｌｉｎｓ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｐｅｒｋｉｎ Ｉ，１６９５（１９７５）、Ｍ．Ｒｕｄｉｎｓｔｅｉｎ ｅｔ ａｌ，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔ．，（１７），１４４５（１９７５）、Ｊ．Ｗ．Ｗａｌｋｅｒ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１１０，７１７０（１９８８）、Ｓ．Ｃ．Ｂｕｓｍａｎ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｉｍａｇｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｏｌ．，１１（４），１９１（１９８５）、Ｈ．Ｍ．Ｈｏｕｌｉｈａｎ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，２１，２００１（１９８８）、Ｐ．Ｍ．Ｃｏｌｌｉｎｓ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，５３２（１９７２）、Ｓ．Ｈａｙａｓｅ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１８，１７９９（１９８５）、Ｅ．Ｒｅｉｃｈｍａｎｉｓ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．

Ｓｏｃ．，Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，１３０（６）、Ｆ．Ｍ．Ｈｏｕｌｉｈａｎ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｃｕｌｅｓ，２１，２００１（１９８８）、欧州特許第０２９０，７５０号、同０４６，０８３号、同１５６，５３５号、同２７１，８５１号、同０，３８８，３４３号、米国特許第３，９０１，７１０号、同４，１８１，５３１号、特開昭６０－１９８５３８号、特開昭５３－１３３０２２号等に記載の０－ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、Ｍ．ＴＵＮＯＯＫＡ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｐｒｅｐｒｉｎｔｓ Ｊａｐａｎ，３５（８）、Ｇ．Ｂｅｒｎｅｒ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｒａｄ．Ｃｕｒｉｎｇ，１３（４）、Ｗ．Ｊ．Ｍｉｊｓ ｅｔ ａｌ，Ｃｏａｔｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｏｌ．，５５（６９７），４５（１９８３），Ａｋｚｏ、Ｈ．Ａｄａｃｈｉ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｐｒｅｐｒｉｎｔｓ，Ｊａｐａｎ，３７（３）、欧州特許第０１９９，６７２号、同８４５１５号、同０４４，１１５号、同６１８，５６４号、同０１０１，１２２号、米国特許第４，３７１，６０５号、同４，４３１，７７４ 号、特開昭６４－１８１４３号、特開平２－２４５７５６号、特開平３－１４０１０９号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭６１－１６６５４４号等に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

【００９０】

本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物（Ｂ１）が好ましい。

活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物（Ｂ１）としては、活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物（Ｂ１ａ）と、活性光線又は放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物（Ｂ１ｂ）とを挙げることができる。

【００９１】

本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物（Ｂ１）と共に、活性光線又は放射線の照射により分解してカルボン酸を発生する化合物（Ｂ２）を使用することが好ましい。

活性光線又は放射線の照射により分解してカルボン酸を発生する化合物（Ｂ２）としては、活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物（Ｂ２ａ）と、活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物（Ｂ２ｂ）とを挙げることができる。

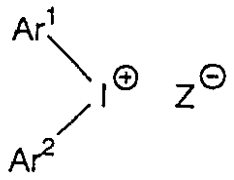
【００９２】

（Ｂ１ａ）活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物

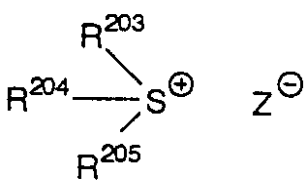
活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、下記の一般式（ＰＡＧ３）で表されるヨードニウム塩、または一般式（ＰＡＧ４）で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【００９３】

【化３０】



(PAG3)

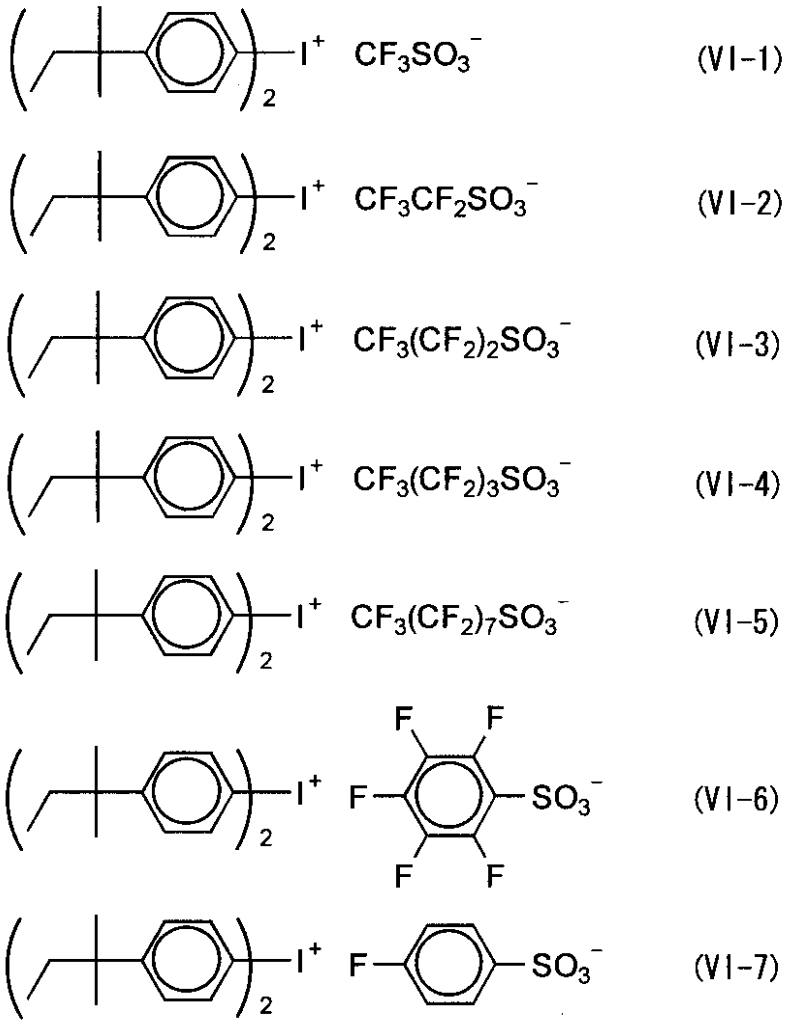


(PAG4)

【００９４】

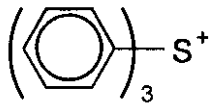
式中、Ar^1、Ar^2は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R^{203}、R^{204}、R^{205}は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

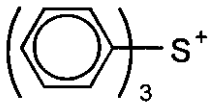
Z^-は、少なくとも１つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。
またR^{203}、R^{204}、R^{205}のうちの２つおよびAr^1、Ar^2はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。
【００９５】
Ar^1、Ar^2、R^{203}、R^{204}、R^{205}としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数６～１４のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数１～８のアルキル基である。
好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～９のアルコキシカルボニル基、炭素数２～９のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数５～１４のアリール基、炭素数６～１５のアリールカルボニル基、カルボキシル基及びハロゲン原子を挙げることができる。
【００９６】
Z^-のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも１つのフッ素原子を有する炭素数１～２０の脂肪族炭化水素及び炭素数５～２０の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数１～１０のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数２～１１のフッ素置換していてもよいアルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数１～１５のアルキル基を挙げることができる。
尚、脂肪族スルホン酸アニオンについては、特に、フッ素原子をスルホン酸のα炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高い。また、パーフルオロ脂肪族スルホン酸は更に酸強度が高い。
【００９７】
以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。
【００９８】
【化３１】

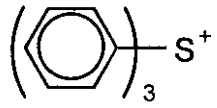

I+ CF3SO3−
(VI-1)
I+ CF3CF2SO3−
(VI-2)
I+ CF3(CF2)2SO3−
(VI-3)
I+ CF3(CF2)3SO3−
(VI-4)
I+ CF3(CF2)7SO3−
(VI-5)
F F F SO3− F F
(VI-6)
F SO3−
(VI-7)
2

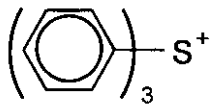
【００９９】

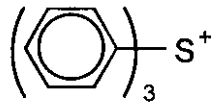
【化３２】

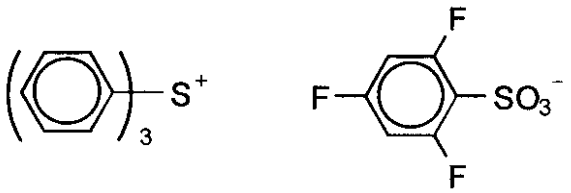

$CF_3SO_3^-$ (VII-1)

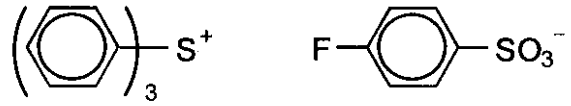

$CF_3CF_2SO_3^-$ (VII-2)

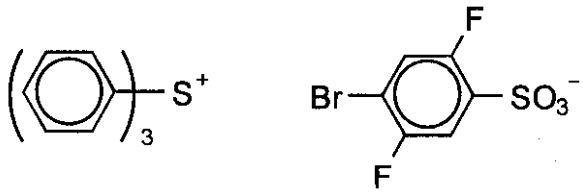

$CF_3(CF_2)_2SO_3^-$ (VII-3)

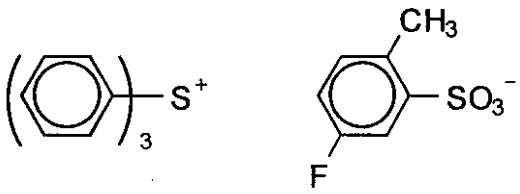

$CF_3(CF_2)_3SO_3^-$ (VII-4)


$CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ (VII-5)

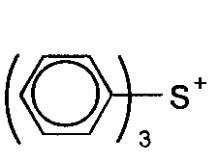
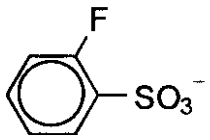

(VII-6)

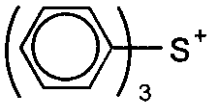

(VII-7)

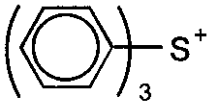

(VII-8)

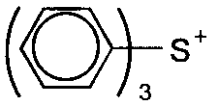
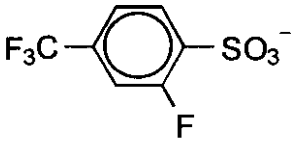

(VII-9)

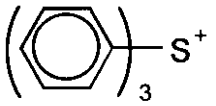
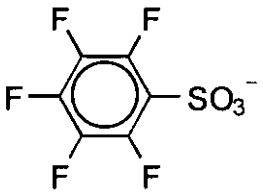
【０１００】
【化３３】

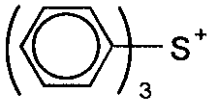


(VII-10)

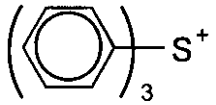

$CF_2HSO_3^-$ (VII-11)

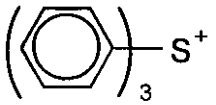
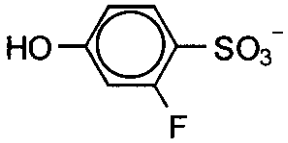

$CF_2ClSO_3^-$ (VII-12)

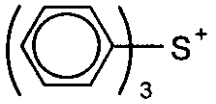


(VII-13)



(VII-14)

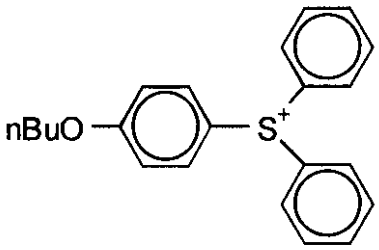

$CF_3CH(OH)SO_3^-$ (VII-15)


$(CF_3)_2C(OH)SO_3^-$ (VII-16)

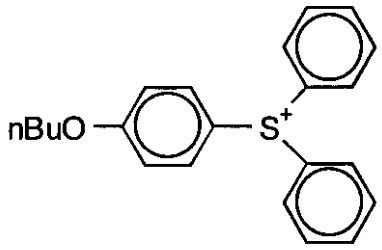


(VII-17)

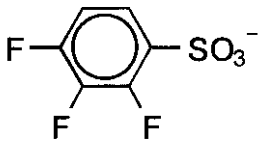

$CF_3(CF_2)_{16}SO_3^-$ (VII-18)

【０１０１】
【化３４】

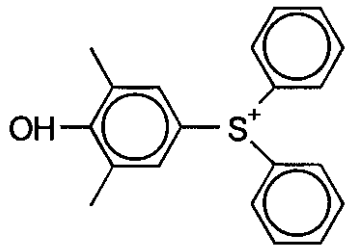


$CF_3CFHSO_3^-$ (VII-19)

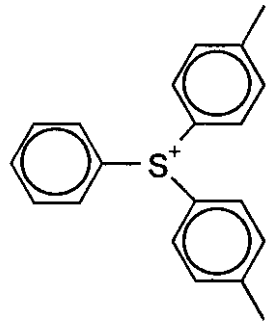




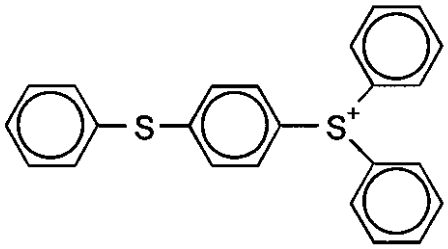
(VII-20)



$CF_3(CF_2)_2SO_3^-$ (VII-21)

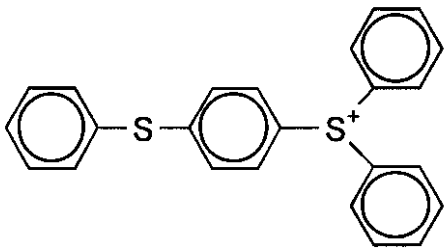


$CF_3(CF_2)_3SO_3^-$ (VII-22)

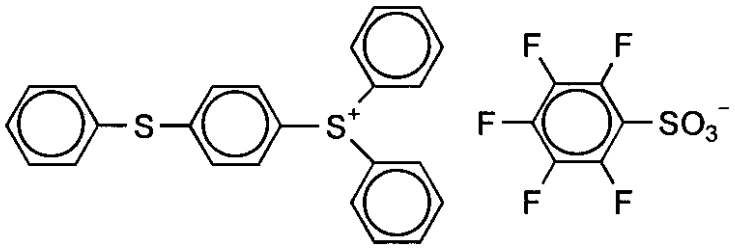


$CF_3SO_3^-$ (VII-23)

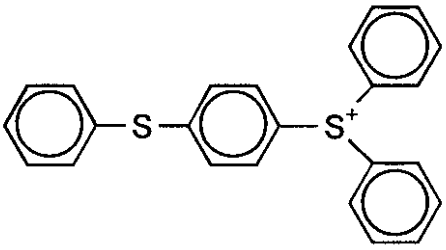
【０１０２】
【化３５】



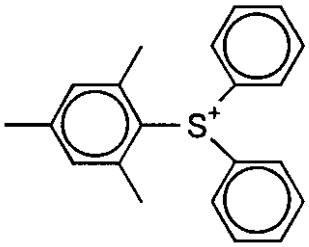
$CF_3(CF_2)_3SO_3^-$ (VII-24)



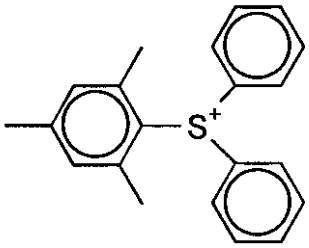
(VII-25)



$(CF_3)_2C(OH)SO_3^-$ (VII-26)

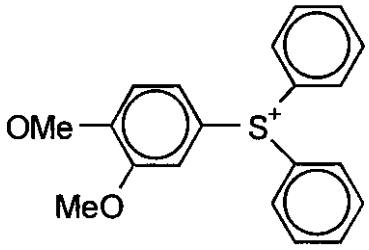


$CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ (VII-27)

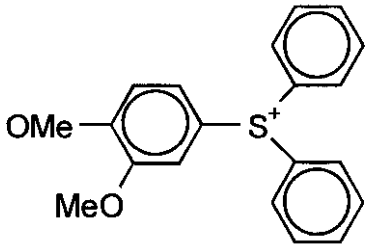


$CF_3(CF_2)_2SO_3^-$ (VII-28)

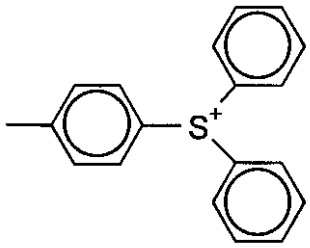
【０１０３】
【化３６】



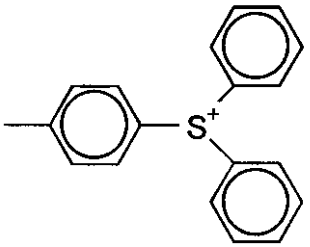
$CF_2ClSO_3^-$ (VII-29)

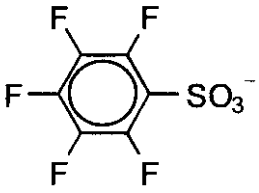


$CF_3(CF_2)_3SO_3^-$ (VII-30)

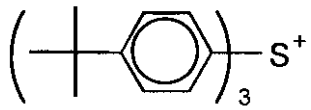


$CF_3(CF_2)_2SO_3^-$ (VII-31)

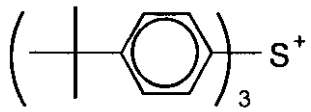




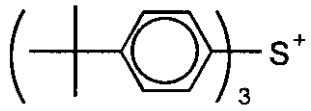
(VII-32)



$CF_3SO_3^-$ (VII-33)

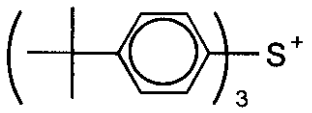


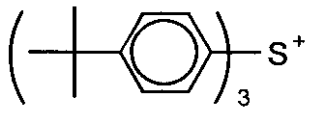
$CF_2HSO_3^-$ (VII-34)

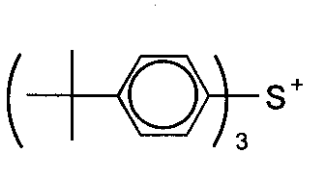


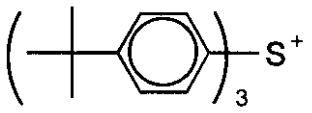
$CF_3(CF_2)_2SO_3^-$ (VII-35)

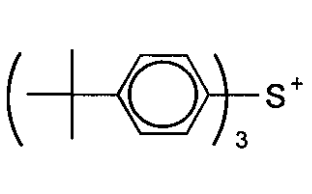
【０１０４】
【化３７】

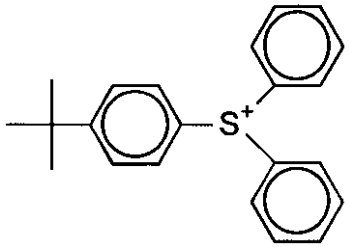

$CF_3(CF_2)_3SO_3^-$ (VII-36)

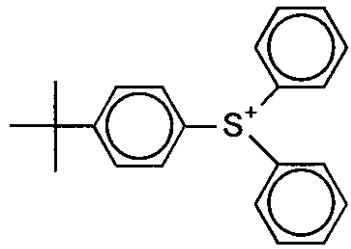

$CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ (VII-37)

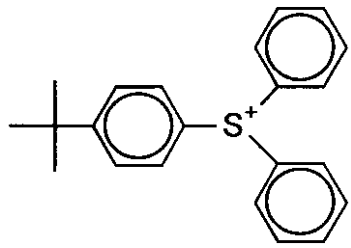

(VII-38)


(VII-39)

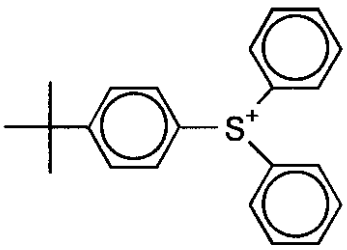

(VII-40)


(VII-41)

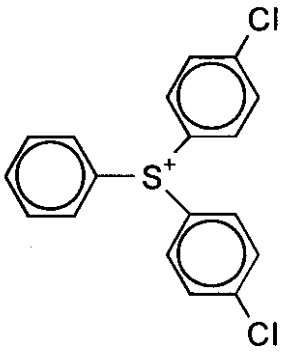

(VII-42)


(VII-43)

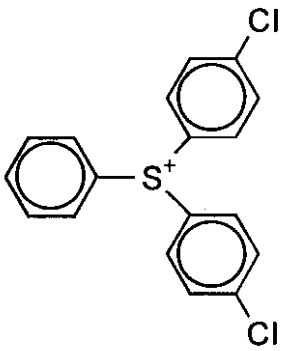
【０１０５】
【化３８】



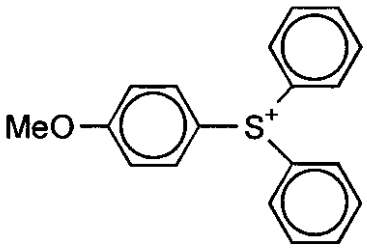
$CF_2ClSO_3^-$ (VII-44)

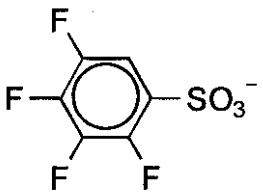


$CF_3(CF_2)_3SO_3^-$ (VII-45)

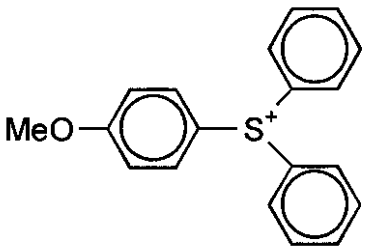


$CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ (VII-46)





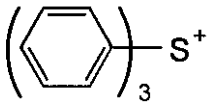
(VII-47)

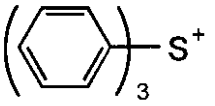


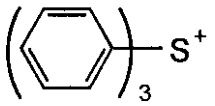
$CF_3(CF_2)_2SO_3^-$ (VII-48)

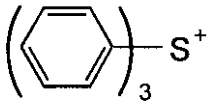
【０１０６】

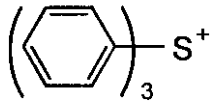
【化３９】

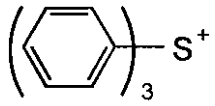

$CF_3(CH_2)_2SO_3^-$ (VII-49)

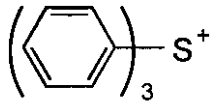

$CF_3CH_2CH(CH_3)SO_3^-$ (VII-50)

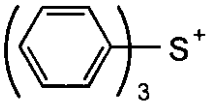

$CF_3CH_2CH(CF_3)SO_3^-$ (VII-51)


$CH_3(CF_2)_7SO_3^-$ (VII-52)

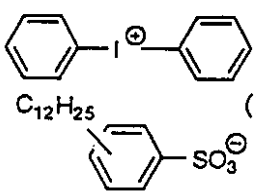

$CF_3(CF_2)_2O(CF_2)_2SO_3^-$ (VII-53)


$CF_3(CF_2)_2OCF(CF_3)SO_3^-$ (VII-54)

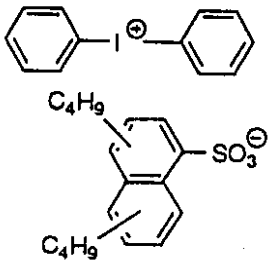

$F[CF(CH_3)CF_2O]_2CF(CF_3)SO_3^-$ (VII-55)


$F[CF(CF_3)CF_2O]_2CF(CF_3)SO_3^-$ (VII-56)

【０１０７】
（Ｂ１ｂ）活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物
活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、先の一般式（ＰＡＧ３）及び（ＰＡＧ４）において、Ｚ－がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。
【０１０８】
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
【０１０９】
【化４０】

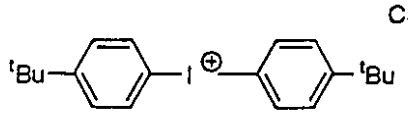


(PAG3-1)



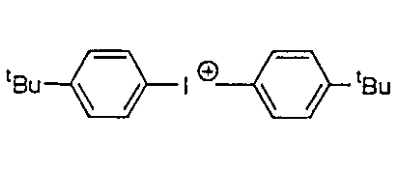
(PAG3-2)

【０１１０】
【化４１】

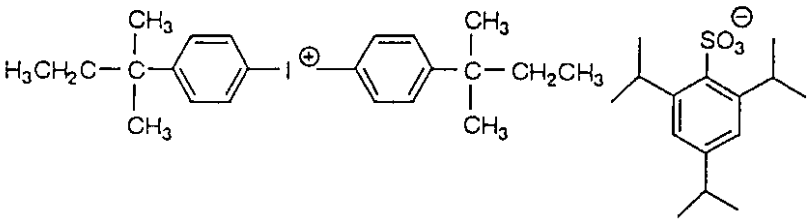


(PAG3-3)

【０１１１】
【化４２】

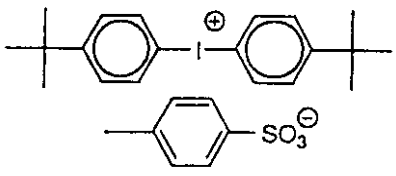


(PAG3-4)



(PAG3-5)

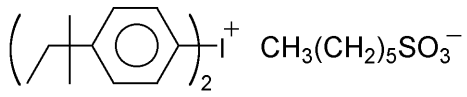
【０１１２】
【化４３】



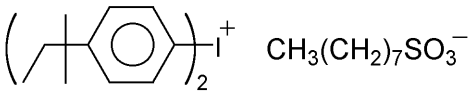
(PAG3-6)

【０１１３】
【化４４】

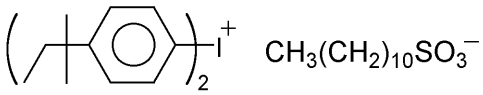
(PAG3-7)



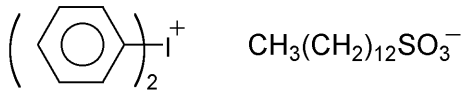
(PAG3-8)



(PAG3-9)

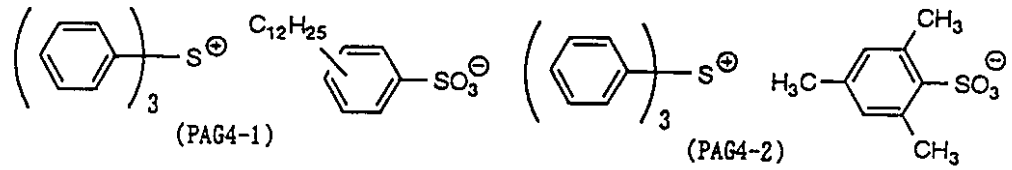


(PAG3-10)



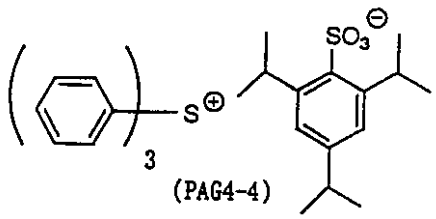
【０１１４】

【化４５】

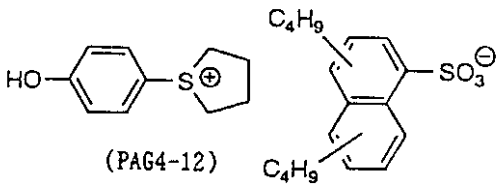


(PAG4-1)

(PAG4-2)



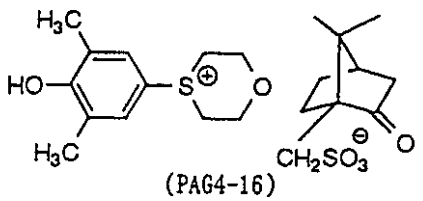
(PAG4-4)



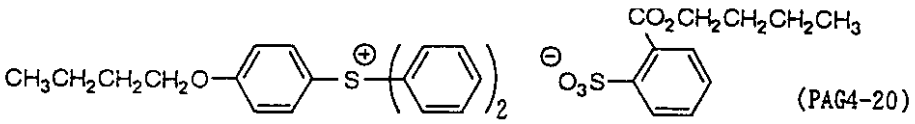
(PAG4-12)

【０１１５】

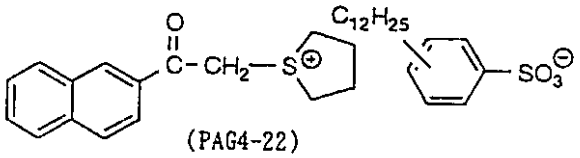
【化４６】



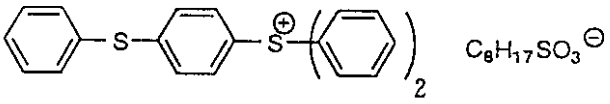
(PAG4-16)



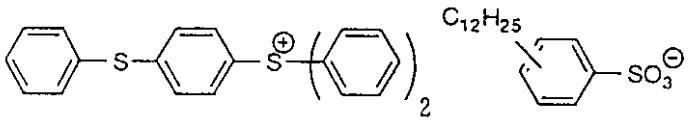
(PAG4-20)



(PAG4-22)



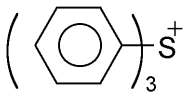
(PAG4-24)



(PAG4-25)

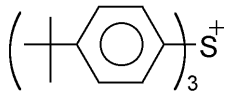
【０１１６】
【化４７】

(PAG4-33)



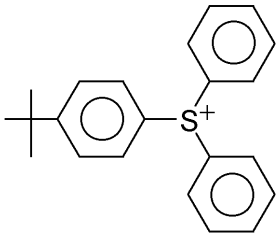
$CH_3(CH_2)_5SO_3^-$

(PAG4-34)



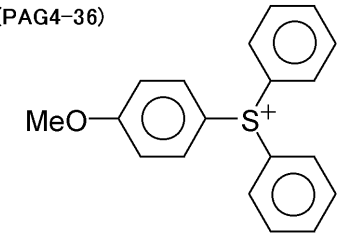
$CH_3(CH_2)_7SO_3^-$

(PAG4-35)



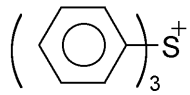
$CH_3(CH_2)_{10}SO_3^-$

(PAG4-36)



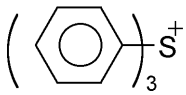
$CH_3(CH_2)_{12}SO_3^-$

(PAG4-37)



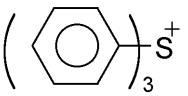
$CH_3(CH_2)_{14}SO_3^-$

(PAG4-38)



$CH_3(CH_2)_{18}SO_3^-$

(PAG4-39)



$C_4H_5SO_3^-$

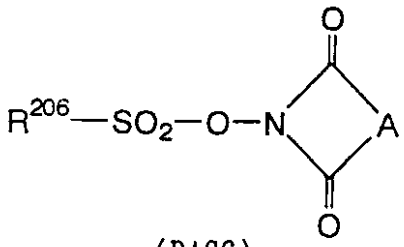
【０１１７】

また、下記一般式（ＰＡＧ５）で表されるジスルホン誘導体または一般式（ＰＡＧ６）で表されるイミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【０１１８】

【化４８】

(PAG5)



(PAG6)

【０１１９】

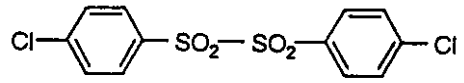
式中、Ar^3、Ar^4は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R^{206}は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Ａは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

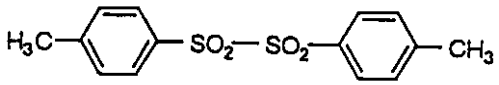
【０１２０】

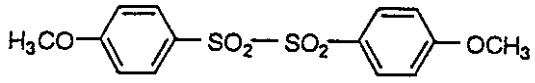
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

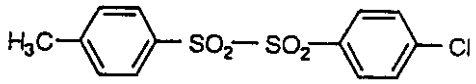
【０１２１】

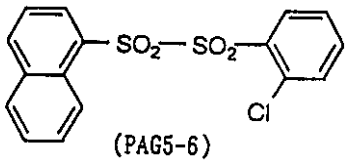
【化４９】


(PAG5-1)

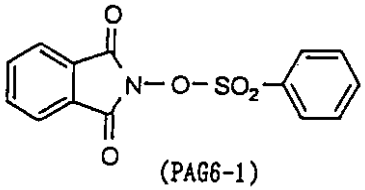

(PAG5-2)

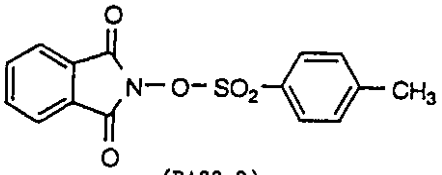

(PAG5-3)


(PAG5-4)

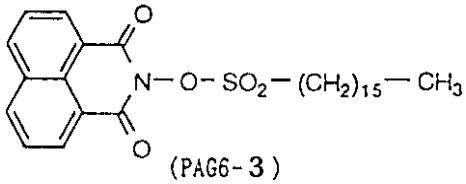

(PAG5-6)

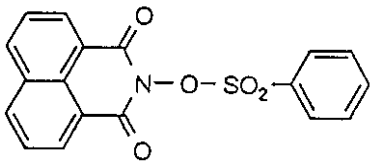
【０１２２】
【化５０】


(PAG6-1)

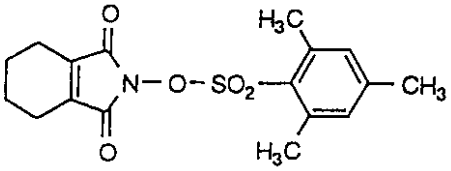

(PAG6-2)

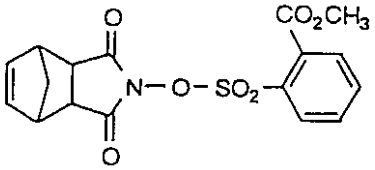
【０１２３】
【化５１】


(PAG6-3)


(PAG6-4)

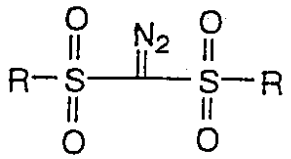
【０１２４】
【化５２】


(PAG6-5)


(PAG6-6)

【０１２５】
また、下記一般式（ＰＡＧ７）で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【０１２６】
【化５３】

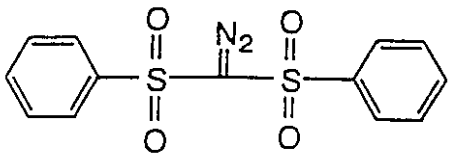


(PAG7)

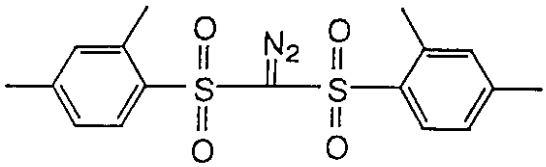
【０１２７】
式中、Ｒは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【０１２８】
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

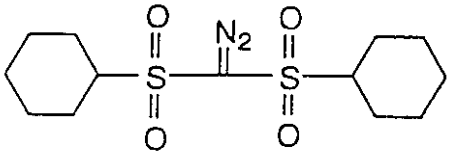
【０１２９】
【化５４】



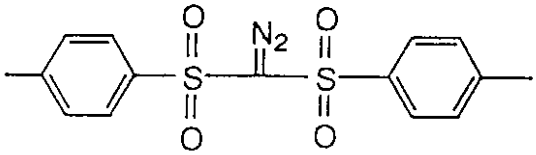
(PAG7-1)



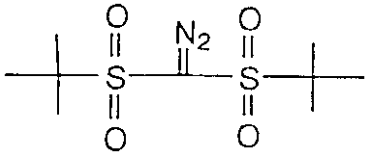
(PAG7-2)



(PAG7-3)



(PAG7-4)



(PAG7-5)

【０１３０】
上記（Ｂ１ａ）及び（Ｂ１ｂ）の化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。

また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる

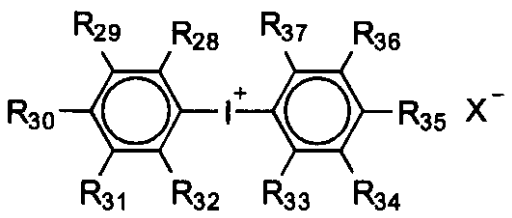
。
塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。
【０１３１】
（Ｂ２ａ）活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物
フッ素含有カルボン酸としては、フッ素置換された脂肪族カルボン酸と、フッ素置換された芳香族カルボン酸を挙げることができる。
【０１３２】
フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、ｎ－酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。
好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。
Ｌ－（CH_2）ｐ（CF_2）ｑ（CH_2）ｒ－ＣＯＯＨ
一般式中、Ｌは、水素原子又はフッ素原子を表す。ｐ及びｒは、各々独立に０～１５の整数、ｑは１～１５の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基（好ましくは炭素数１～５）、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数１～５）、または、水酸基で置換されていてもよい。
上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が２～２０、より好ましくは４～２０である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を４個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数４～１８個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。
【０１３３】
フッ素置換された芳香族族カルボン酸としては、炭素数が７～２０、より好ましくは７～１５であり、更に好ましくは７～１１である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。
【０１３４】
これらフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸は、カルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子の１個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。
尚、脂肪族カルボン酸アニオンについては、特に、フッ素原子をカルボン酸のα炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高い。また、パーフルオロ脂肪族カルボン酸は更に酸強度が高い。
【０１３５】
活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物として

は、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物或いはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。

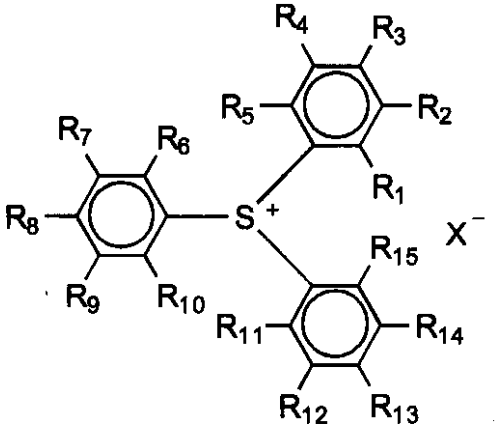
より好ましくは下記一般式（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物は、活性光線又は放射線の照射により分解して一般式（Ｉ）～（ＩＩＩ）のＸ$^-$に相当する少なくとも１つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族或いは芳香族のカルボン酸を発生する。

【０１３６】

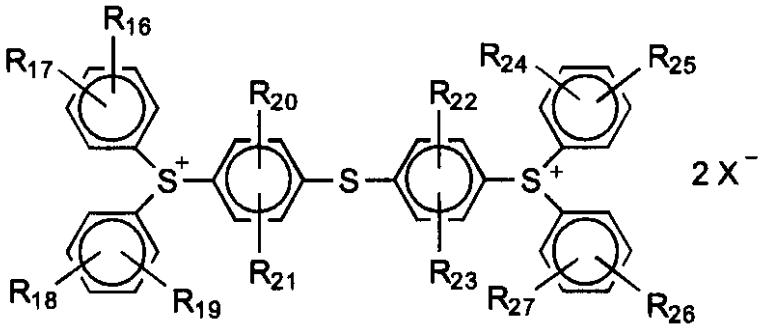
【化５５】



(I)



(II)



(III)

【０１３７】

（上記式中、Ｒ$_1$　～Ｒ$_{37}$は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または－Ｓ－Ｒ$_{38}$基を表す。ここでＲ$_{38}$は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。Ｘ$^-$は、少なくとも１つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。）

Ｘ$^-$は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数４個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【０１３８】

一般式（Ｉ）～（ＩＩＩ）における、Ｒ$_1$～Ｒ$_{38}$の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基のような炭素数１～４個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のよ

うな炭素数３～８個のものが挙げられる。
R_1～R_{37}のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基のような炭素数１～４個のものが挙げられる。
R_1～R_{37}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。
R_{38}のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数６～１４個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。
これらの置換基として好ましくは、炭素数１～４個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数６～１０個のアリール基、炭素数２～６個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【０１３９】

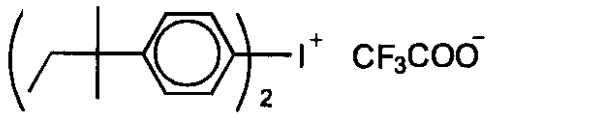
本発明で使用される一般式（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオンX^-として、少なくとも１つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸（－ＣＯＯＨ）の水素原子が離脱したアニオン（－COO^-）である。

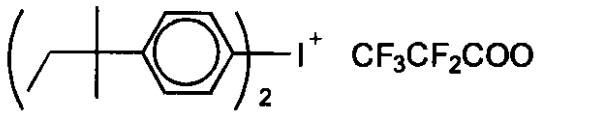
【０１４０】

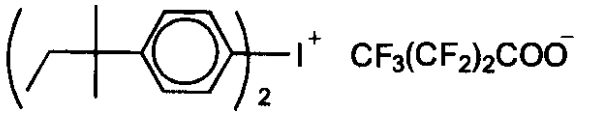
以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。
一般式（Ｉ）で表される化合物の具体例：

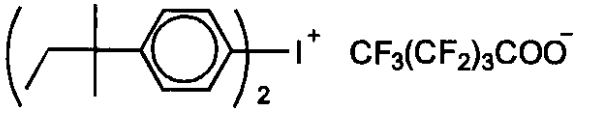
【０１４１】

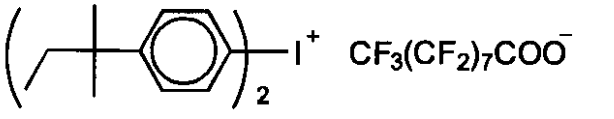
【化５６】

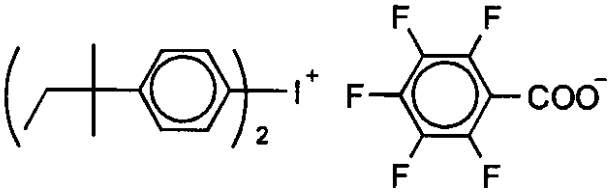

(I-1f)


(I-2f)


(I-3f)


(I-4f)


(I-5f)

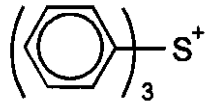

(I-6f)

【０１４２】

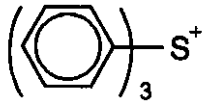
一般式（ＩＩ）で表される化合物の具体例：

【０１４３】

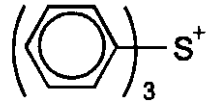
【化５７】



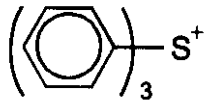
CF_3COO^- (II-1f)



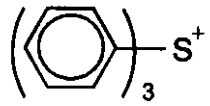
$CF_3CF_2COO^-$ (II-2f)



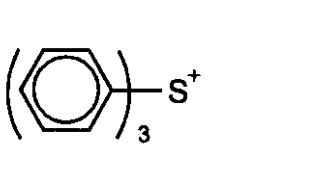
$CF_3(CF_2)_2COO^-$ (II-3f)



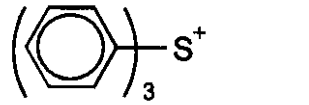
$CF_3(CF_2)_3COO^-$ (II-4f)



$CF_3(CF_2)_7COO^-$ (II-5f)



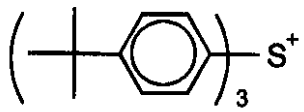
(II-6f)



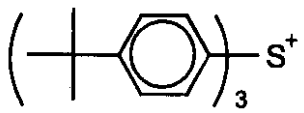
(II-7f)

【０１４４】

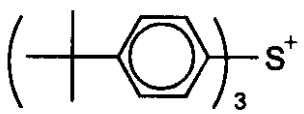
【化５８】



CF_3COO^- (II-8f)



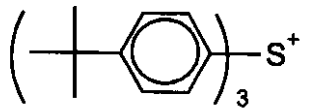
CF_2HCOO^- (II-9f)

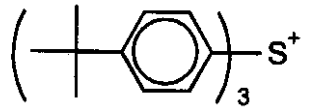


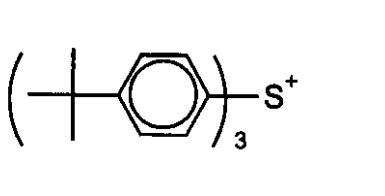
$CF_3(CF_2)_2COO^-$ (II-10f)

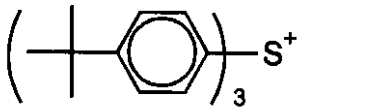
【０１４５】

【化５９】

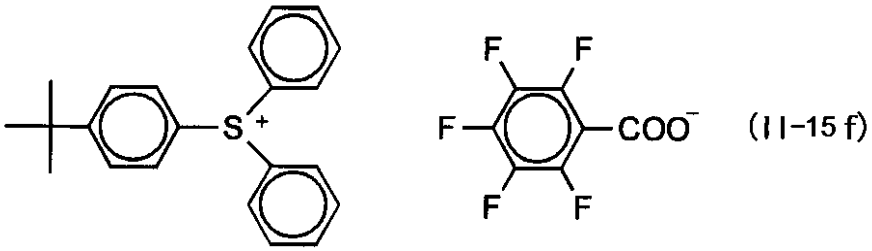

$CF_3(CF_2)_3COO^-$ (II-11f)


$CF_3(CF_2)_7COO^-$ (II-12f)

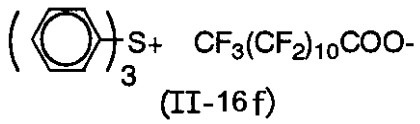

(II-13f)

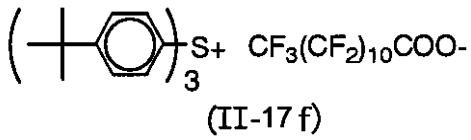

(II-14f)

【０１４６】
【化６０】

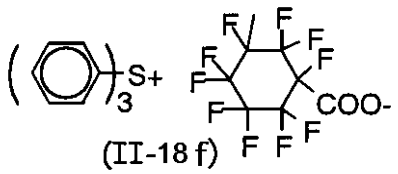

(II-15f)

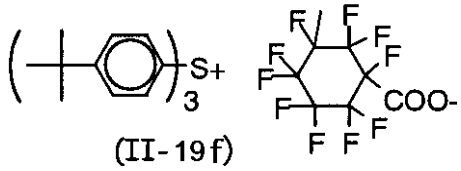
【０１４７】
【化６１】


(II-16f)

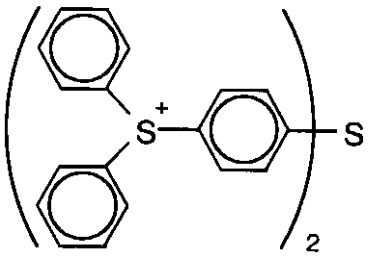

(II-17f)

【０１４８】
【化６２】

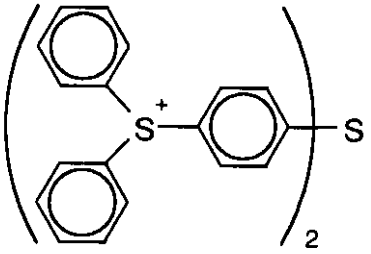

(II-18f)


(II-19f)

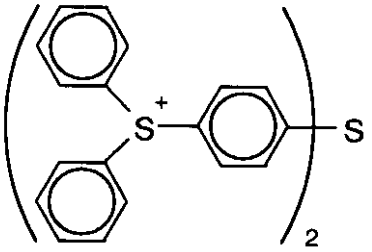
【０１４９】
一般式（ＩＩＩ）で表される化合物の具体例：
【０１５０】
【化６３】

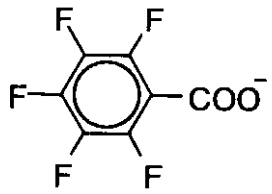


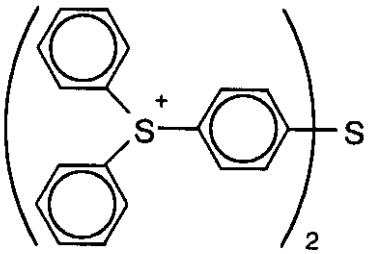
$2\ CF_3COO^-$ (III-1f)



$2\ (CF_3)_2C(OH)COO^-$ (III-2f)

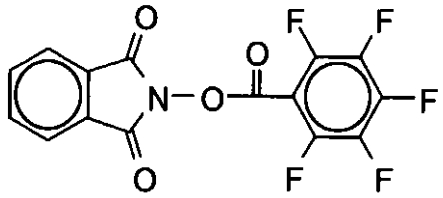


2  (III-3f)

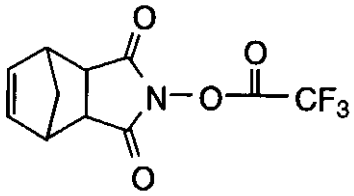


$2\ CF_3(CF_2)_3COO^-$ (III-4f)

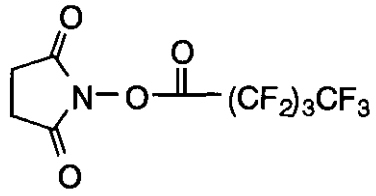
【０１５１】
その他の化合物の具体例：
【０１５２】
【化６４】



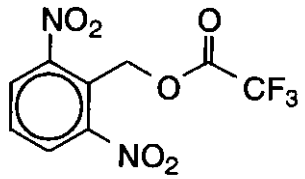
(IV-1f)



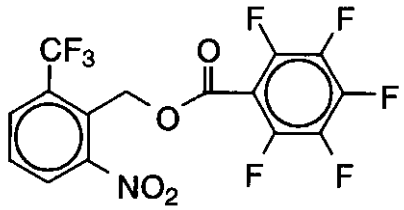
(IV-2f)



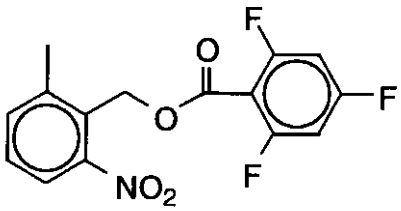
(IV-3f)



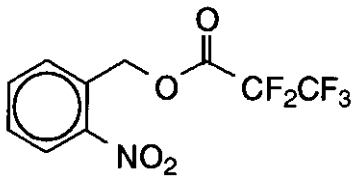
(V-1f)



(V-2f)



(V-3f)

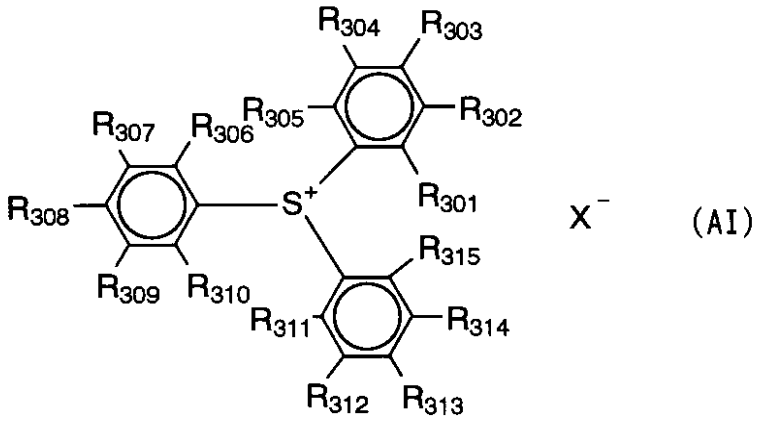


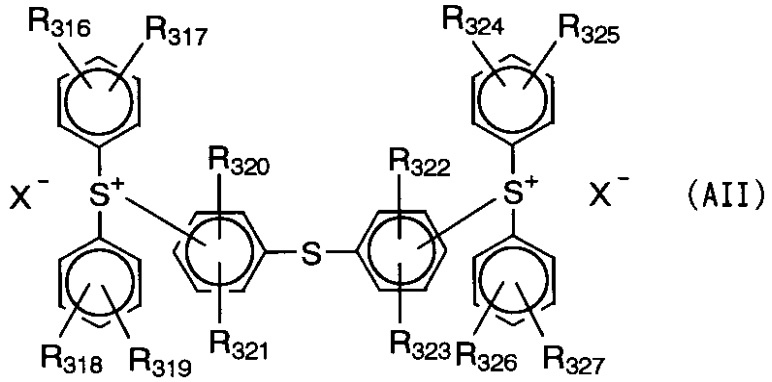
(V-4f)

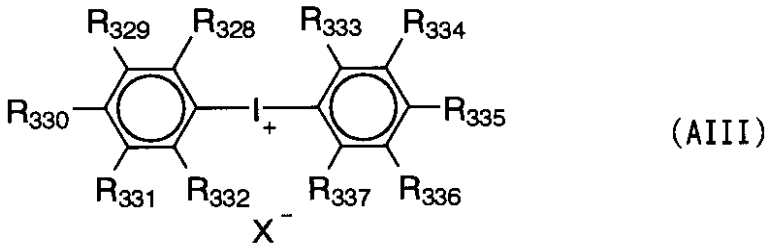
【０１５３】

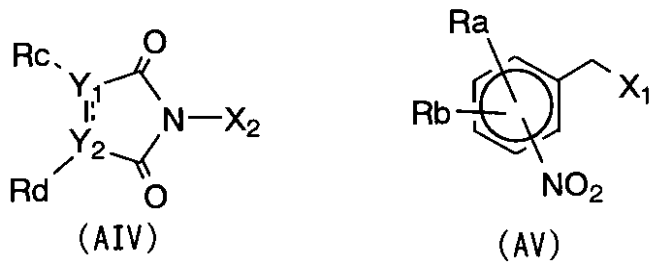
上記一般式（Ｉ）で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。一般式（ＩＩ）、一般式（ＩＩＩ）で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮

合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。
塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。
【０１５４】
アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」（監修：石川延男、発行：株式会社シーエムシー、１９８７）の１１７～１１８ページや、「Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｆｌｕｏｒｉｎｅ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ ＩＩ」（Ｍｏｎｏｇｒａｐｈ １８７，Ｅｄ ｂｙ Ｍｉｌｏｓ Ｈｕｄｌｉｃｋｙ ａｎｄ Ａｔｔｉｌａ Ｅ．Ｐａｖｌａｔｈ，Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ １９９５）の７４７－７５２ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテローゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である（Ｓｃｈｅｍｅ－１に例を示した）。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。
【０１５５】
（Ｂ２ｂ）活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物
活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物としては、例えば、下記一般式（ＡＩ）～（ＡＶ）で示される化合物を挙げることができる。
【０１５６】
【化６５】





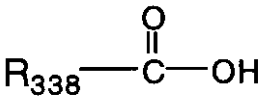




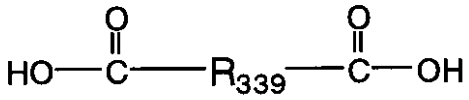
【０１５７】

上記式において、R_{301}～R_{337}は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または－Ｓ－R_0基を表す。R_0は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。Ｒａ、Ｒｂは、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。Ｒｃ、Ｒｄは、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。ＲｃとＲｄとが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）を形成してもよい。Y_1、Y_2は、炭素原子を表し、Y_1－Y_2結合は、単結合でも２重結合でもよい。上記X^-は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。X_1、X_2は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

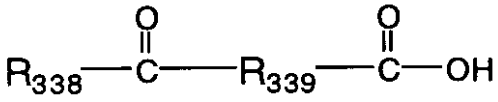
【０１５８】
【化６６】



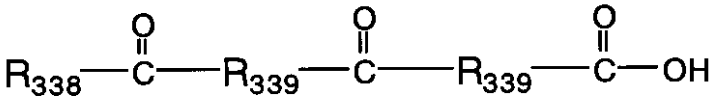
(C1)



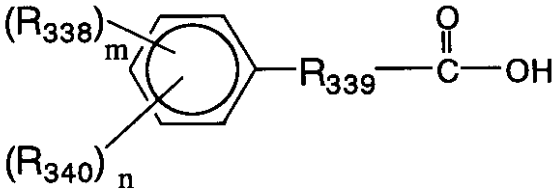
(C2)



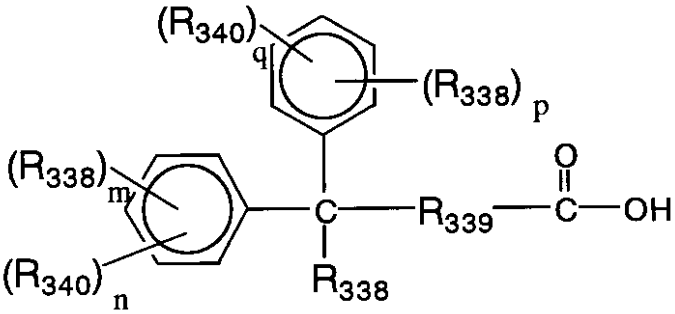
(C3)



(C4)

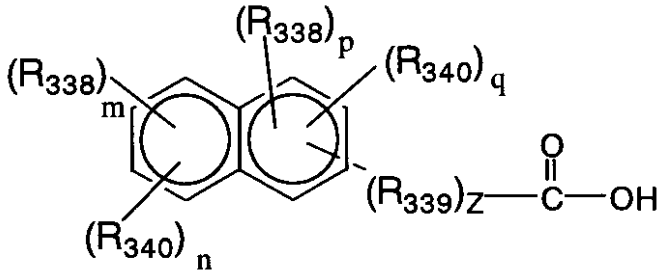


(C5)

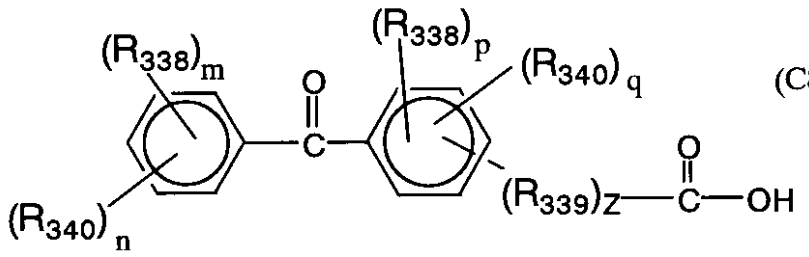


(C6)

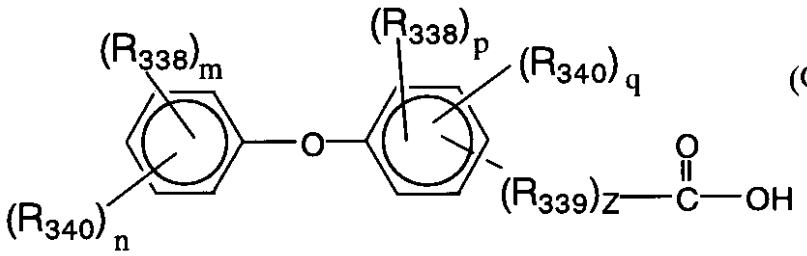
【０１５９】
【化６７】



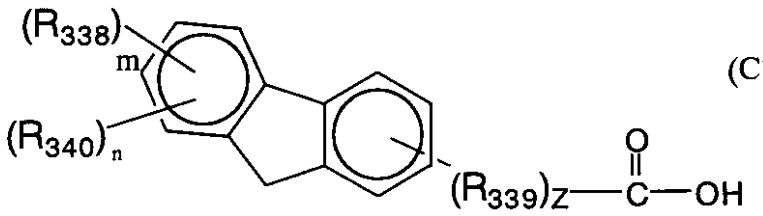
(C7)



(C8)



(C9)



(C10)

【０１６０】

上記式中、R_{338}は、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、あるいは炭素数６～２０の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【０１６１】

R_{339}は、単結合あるいは、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子

の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数２～２０のアルコキアルキレン基を示し、複数存在するR_{338}、R_{339}は相互に同一でも異なってもよい。

【０１６２】

R_{340}は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在するR_{340}は相互に同一でも異なってもよい。ｍ、ｎ、ｐおよびｑは各々独立に、０～３の整数で、ｍ＋ｎ≦５、ｐ＋ｑ≦５である。ｚは０または１である。

【０１６３】

前記一般式（ＡＩ）～（ＡＶ）における、R_{301}～R_{337}、Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃ、Ｒｄ、R_0における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基のような炭素数１～４個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数３～８個のものが挙げられる。

R_{301}～R_{337}、Ｒａ、Ｒｂのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基のような炭素数１～４個のものが挙げられる。

R_{301}～R_{337}、Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃ、Ｒｄのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_0、Ｒｃ、Ｒｄのアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数６～１４個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数１～４個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数６～１０個のアリール基、炭素数２～６個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【０１６４】

ＲｃとＲｄとが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【０１６５】

本発明で使用される一般式（ＡＩ）～（ＡＩＩＩ）で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオンX^-として、上記式（Ｃ１）～（Ｃ１０）で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも１種の化合物のカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）がアニオン（$-COO^-$）となったものを含む。

本発明で使用される一般式（ＡＩＶ）～（ＡＶ）で表される化合物は、置換基X_1、X_2として、上記式（Ｃ１）～（Ｃ１０）で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも１種の化合物のカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）がエステル基（－ＣＯＯ－）となった置換基を含む。

【０１６６】

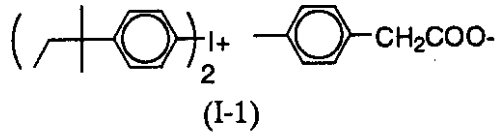
R_{338}における、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、１－エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。

炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。

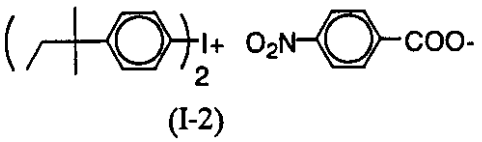
炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。

炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキ

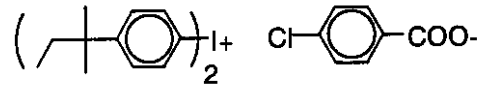
シ等が挙げられる。
炭素数６～２０の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。
アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。
【０１６７】
R_{339}における、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。
炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。
【０１６８】
具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【０１６９】
【化６８】



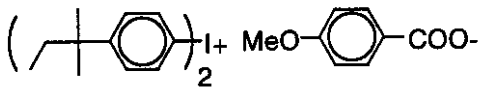
(I-1)



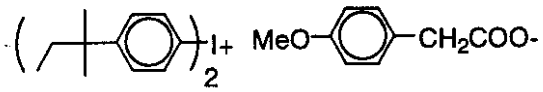
(I-2)



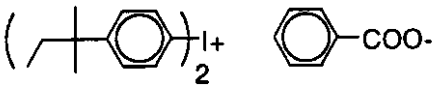
(I-3)



(I-4)

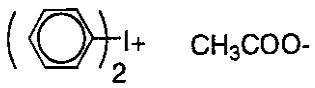


(I-5)

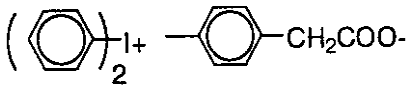


(I-6)

【０１７０】
【化６９】

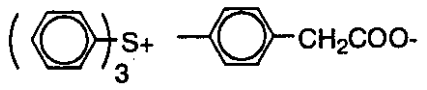


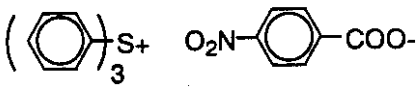
(I-7)

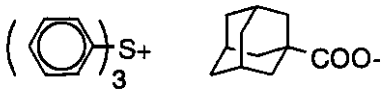


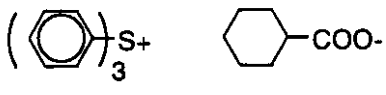
(I-8)

【０１７１】
【化７０】

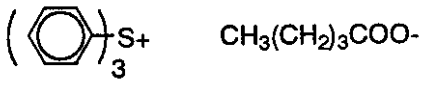

(II-1)

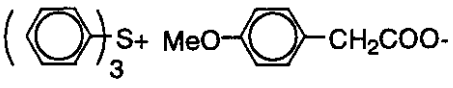

(II-2)

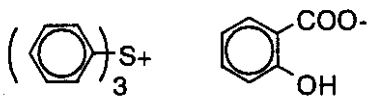

(II-3)

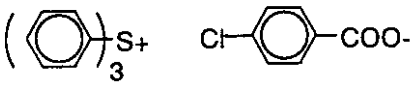

(II-4)

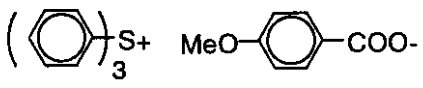

(II-5)

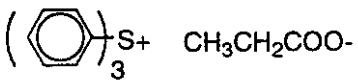

(II-6)

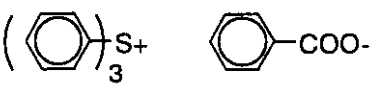

(II-7)

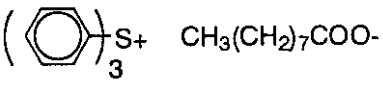

(II-8)


(II-9)


(II-10)

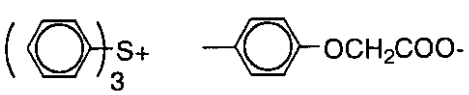

(II-11)

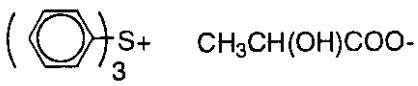

(II-12)

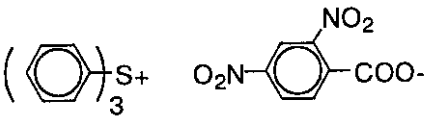

(II-13)


(II-14)

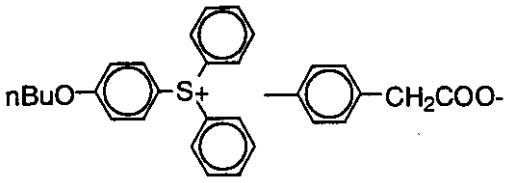

(II-15)


(II-16)


(II-17)


(II-18)

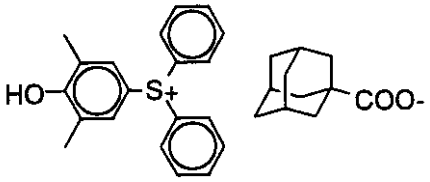
【０１７２】
【化７１】



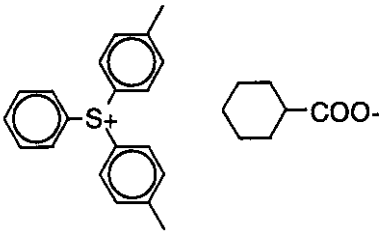
(II-19)



(II-20)



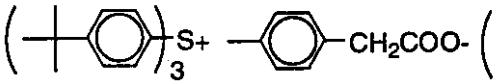
(II-21)



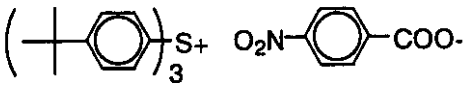
(II-22)

【０１７３】

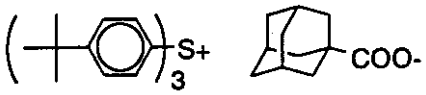
【化７２】



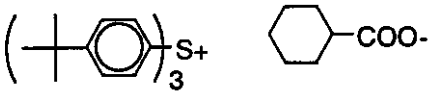
(II-23)



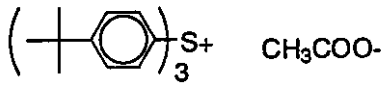
(II-24)



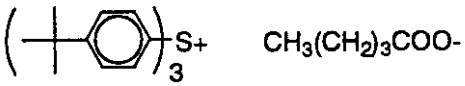
(II-25)



(II-26)



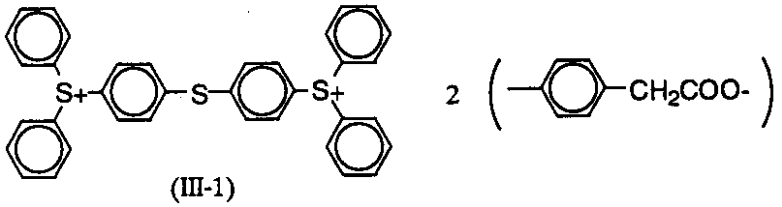
(II-27)



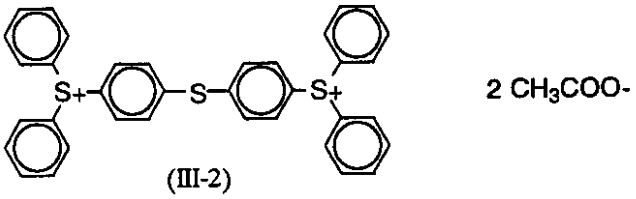
(II-28)

【０１７４】

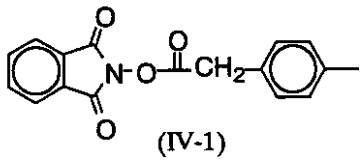
【化７３】



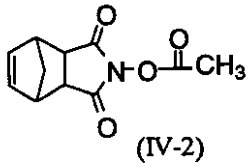
(III-1)



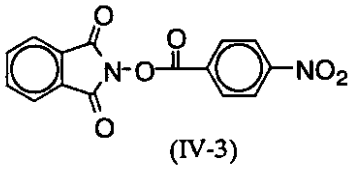
(III-2)



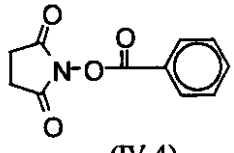
(IV-1)



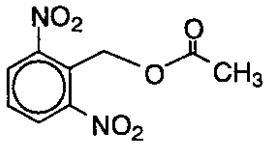
(IV-2)



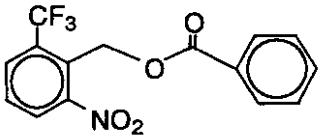
(IV-3)



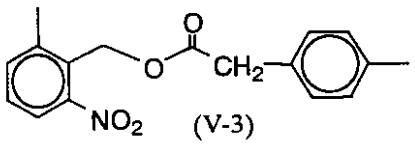
(IV-4)



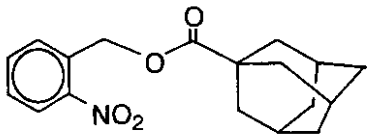
(V-1)



(V-2)



(V-3)



(V-4)

【０１７５】

一般式（ＡＩ）、一般式（ＡＩＩ）、一般式（ＡＩＩＩ）で表される化合物は、米国特許第３，７３４，９２８号明細書に記載の方法、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，ｖｏｌ．１０，１３０７（１９７７），Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，ｖｏｌ．５５，４２２２（１９９０），Ｊ．Ｒａｄｉａｔ．Ｃｕｒｉｎｇ，ｖｏｌ．５（１），２（１９７８）に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式（ＡＩＶ）、一般式（ＡＶ）で表される化合物は、Ｎ－ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

【０１７６】

本発明に於いては、（Ｂ１）成分と（Ｂ２）成分とを併用することにより、活性光線又は

放射線の照射部／非照射部の界面（低エネルギー量照射部域）近傍に於ける活性光線又は放射線の照射により発生した強酸の濃度分布のコントラストを高めることができる。

【０１７７】

（Ｂ１）成分と（Ｂ２）成分の添加量の質量比は、通常１００／１００～１００／０、好ましくは１００／１００～１００／１０、特に好ましくは１００／５０～１００／２０である。

（Ｂ１）成分と（Ｂ２）成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常０．５～２０質量％、好ましくは０．７５～１５質量％、より好ましくは１～１０質量％の範囲である。

（Ｂ１）成分及び（Ｂ２）成分は各々複数種含有してもよい。

【０１７８】

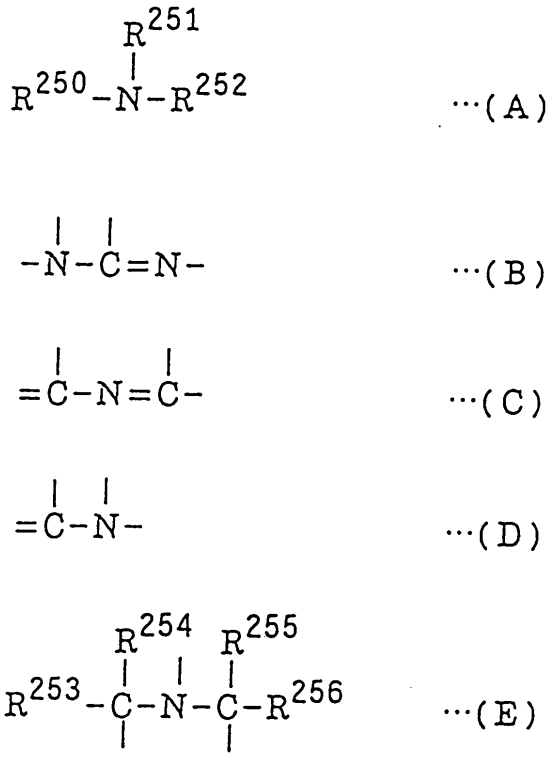
〔３〕有機塩基性化合物

本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動（パターンのＴ－ｔｏｐ形状形成、感度変動、パターン線幅変動等）や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、有機塩基性化合物を添加することが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のｐＫａ値で４以上の化合物が好ましく使用される。

具体的には下記式（Ａ）～（Ｅ）の構造を挙げることができる。

【０１７９】

【化７４】



【０１８０】

ここで、R^{250}、R^{251}及びR^{252}は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数１～６個のアルキル基、炭素数１～６個のアミノアルキル基、炭素数１～６個のヒドロキシアルキル基又は炭素数６～２０個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R^{251}とR^{252}は、互いに結合して環を形成してもよい。R^{253}、R^{254}、R^{255}及びR^{256}は、同一でも異なってもよく、炭素数１～６個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を２個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む

環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【０１８１】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【０１８２】

特に好ましい化合物として、グアニジン、１，１－ジメチルグアニジン、１，１，３，３，－テトラメチルグアニジン、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、４－メチルイミダゾール、Ｎ－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、４，５－ジフェニルイミダゾール、２，４，５－トリフェニルイミダゾール、２－アミノピリジン、３－アミノピリジン、４－アミノピリジン、２－ジメチルアミノピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、２－ジエチルアミノピリジン、２－（アミノメチル）ピリジン、２－アミノ－３－メチルピリジン、２－アミノ－４－メチルピリジン、２－アミノ－５－メチルピリジン、２－アミノ－６－メチルピリジン、３－アミノエチルピリジン、４－アミノエチルピリジン、

【０１８３】

３－アミノピロリジン、ピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペリジン、４－アミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ピペリジノピペリジン、２－イミノピペリジン、１－（２－アミノエチル）ピロリジン、ピラゾール、３－アミノ－５－メチルピラゾール、５－アミノ－３－メチル－１－ｐ－トリルピラゾール、ピラジン、２－（アミノメチル）－５－メチルピラジン、ピリミジン、２，４－ジアミノピリミジン、４，６－ジヒドロキシピリミジン、２－ピラゾリン、３－ピラゾリン、Ｎ－アミノモルフォリン、Ｎ－（２－アミノエチル）モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは２種以上一緒に用いられる。

【０１８４】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、（酸発生剤）／（有機塩基性化合物）（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。該モル比が２．５未満では低感度となり、解像力が低下する場合があり、また、３００を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。（酸発生剤）／（有機塩基性化合物）（モル比）は、好ましくは５．０～２００、更に好ましくは７．０～１５０である。

【０１８５】

〔４〕界面活性剤

本発明の組成物は、界面活性剤、特にフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明の組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは２種以上を含有することが好ましい。これらフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【０１８６】

これらのフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭６２－３６６３号公報、特開昭６１－２２６７４６号公報、特開昭６１－２２６７４５号公報、特開昭６２－１７０９５０号公報、特開昭６３－３４５４０号公報、特開平７－２３０１６５号

公報、特開平８－６２８３４号公報、特開平９－５４４３２号公報、特開平９－５９８８号公報、特開２００２－２７７８６２号公報、米国特許第５４０５７２０号明細書、同５３６０６９２号明細書、同５５２９８８１号明細書、同５２９６３３０号明細書、同５４３６０９８号明細書、同５５７６１４３号明細書、同　５２９４５１１号明細書、同５８２４４５１号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、（新秋田化成（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１（住友スリーエム（株）製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｒ０８（大日本インキ化学工業（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【０１８７】

また、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は２元共重合体ばかりでなく、異なる２種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる２種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した３元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、メガファックＦ１７８、Ｆ－４７０、Ｆ－４７３、Ｆ－４７５、Ｆ－４７６、Ｆ－４７２（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、C_6F_{13}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C_6F_{13}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C_8F_{17}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C_8F_{17}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【０１８８】

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは０．０００１～２質量％、より好ましくは０．００１～１質量％、特に好ましくは０．０１質量％～１質量％である。

【０１８９】

〔５〕溶剤

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、２－メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

本発明に於いては、溶剤として、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プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類と、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類又は乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキル類とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。

【０１９０】

上記各成分を溶剤に溶解させた際の固形分濃度は、３～１５質量％とすることが好ましく、５～１０質量％とすることがより好ましい。

【０１９１】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ＩＴＯ基板等の透明基板等）上に、本発明の組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【０１９２】

本発明の組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％、ｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

【０１９３】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【０１９４】

＜樹脂の合成＞

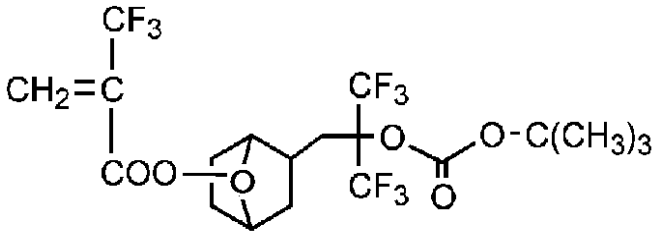
合成例１（樹脂（Ｆ－１）の合成）

下記式（１）で示されるモノマー５１．３ｇと下記式（２）で示されるモノマー１３．７ｇを窒素下で攪拌しているところに、アゾ系重合開始剤Ｖ－６５（和光純薬工業社製）１．２４ｇを添加し、そのまま６５℃にて１時間攪拌して反応させた。そこに、別途準備した下記式（１）で示されるモノマー５１．３ｇと式（２）で示されるモノマー１３．７ｇおよびＶ－６５（和光純薬工業社製）２．４８ｇをＭＥＫ６０ｇに溶かして１０℃に保っ

た溶液を、６５℃で攪拌下反応中の重合反応液に４時間かけて滴下していった。
反応液にヘキサン５００ｍｌを加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。残った粘調なポリマーをアセトン５０ｍｌに溶かし、再度ヘキサン１Ｌを加えることで、ポリマーを分別処理し、未反応モノマーおよびオリゴマー成分を除去した。得られた樹脂（Ｆ－１）をＧＰＣにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は１２５００、分散度は１．５であった。

【０１９５】

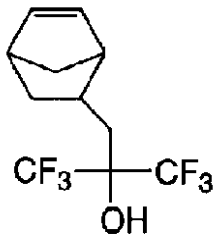
【化７５】



(1)

【０１９６】

【化７６】



(2)

【０１９７】

合成例２（リビングラジカル重合による樹脂（Ｆ－１）Ａの合成）
合成例１と同じく式（１）で示されるモノマー５１．３ｇと式（２）で示されるモノマー１３．７ｇを窒素下で攪拌しているところに、ＡＩＢＮ１．２４ｇおよびＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ－ｐｉｐｅｒｉｄｉｎｙｌ－１－ｏｘｙ）１．１７ｇを添加、８０℃に加熱した後、１８時間攪拌下にて反応させた。
反応液にヘキサン５００ｍｌを加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。得られた樹脂（Ｆ－１）ＡをＧＰＣにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は１３０００、分散度は１．４５であった。

【０１９８】

合成例１と同様にして、先に例示の（Ｆ－２）～（Ｆ－６）の構成を有するポリマーを得た。繰り返し単位のモル比、重量平均分子量、分散度については、下記表１に示すとおりである。

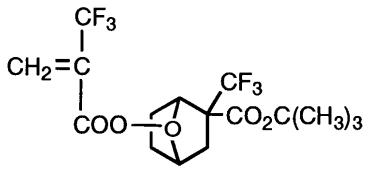
【０１９９】

【表１】

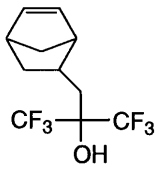
表1

樹脂	繰り返し単位 モル比	重量平均 分子量	分散度
(F−1)	66／34	12500	1．50
(F−2)	75／25	10500	1．45
(F−3)	60／40	10000	1．40
(F−4)	60／40	8500	1．50
(F−5)	40／20／40	9200	1．40
(F−6)	75／25	11000	1．40
(F−1)A	66／34	13000	1．45

【０２００】
合成例３（樹脂Ｆ－７の合成）
下記式（３）で示されるモノマー　４０．８ｇと式（４）で示されるモノマー１３．７ｇを窒素下で攪拌しているところに、アゾ系重合開始剤Ｖ－６５（和光純薬工業（株）製）１．２４ｇを添加し、そのまま６５℃にて１時間攪拌して反応させた。そこに、別途準備した下記式（３）で示されるモノマー４０．８ｇと式（４）で示されるモノマー１３．７ｇおよびＶ－６５（和光純薬工業（株）製）２．４８ｇをメチルエチルケトン（ＭＥＫ）６０ｇに溶かして１０℃に保った溶液を、６５℃で攪拌下反応中の重合反応液に４時間かけて滴下していった。
反応液にヘキサン５００ｍｌを加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。残った粘調なポリマーをアセトン５０ｍｌに溶かし、再度ヘキサン１Ｌを加えることで、ポリマーを分別処理し、未反応モノマーおよびオリゴマー成分を除去した。　得られたポリマーをＧＰＣにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は９５００、分散度は１．５であった。
【０２０１】
【化７７】



（３）



（４）

【０２０２】
合成例４　リビングラジカル法による樹脂（Ｆ－７）Ａの合成
合成例３と同じく式（３）で示されるモノマー　４０．２ｇと式（４）で示されるモノマー２７．４ｇを窒素下で攪拌しているところに、ＡＩＢＮ１．２４ｇおよびＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌｐｉｐｅｒｉｄｉｎｙｌ－１－ｏｘｙ）１．１７ｇを添加、８０℃に加熱した後、１８時間攪拌下にて反応させた。
反応液にヘキサン５００ｍｌを加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。　得られたポリマーをＧＰＣにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は１２０００、分散度は１．３５であった。
【０２０３】
合成例３と同様にして、先に例示の（Ｆ－１０）、（Ｆ－１１）、（Ｆ－１３）、（Ｆ－

１４）及び（Ｆ－１６）の構成を有するポリマーを得た。繰り返し単位のモル比、重量平均分子量、分散度については、下記表２に示すとおりである。

【０２０４】

合成例５（比較例の樹脂（Ｃ－１）の合成）

上記式（４）で表されるモノマー２７．５ｇとα－トリフルオロメチルアクリル酸ｔ－ブチルエステル１９．６ｇを窒素下で攪拌しているところに、アゾ系重合開始剤Ｖ－６５（和光純薬工業社製）１．２４ｇを添加し、そのまま７０℃にて１０時間攪拌して反応させた。

反応液にヘキサン５００ｍｌを加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。残った粘調なポリマーをアセトン５０ｍｌに溶かし、再度ヘキサン１Ｌを加えることで、ポリマーを分別処理し、未反応モノマーおよびオリゴマー成分を除去した。得られた樹脂（Ｃ－１）をＧＰＣにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は８１００、分散度は１．９であった。

【０２０５】

【表２】

表2

樹脂	繰り返し単位 モル組成比	重量平均 分子量	分散度
(F−7)	66／34	9500	1.5
(F−7)A	66／34	12000	1.35
(F−10)	60／40	10000	1.45
(F−11)	60／40	12000	1.4
(F−13)	60／40	9500	1.5
(F−14)	60／40	7900	1.5
(F−16)	60／40	12000	1.4

【０２０６】

実施例１～１４及び比較例１

下記表３及び４に示す樹脂：１．２ｇ、酸発生剤：０．０３０ｇ、界面活性剤：樹脂溶液に対し１００ｐｐｍ、有機塩基性化合物：０．００１２ｇを溶剤１９．６ｇに溶解した樹脂溶液を０．１μｍのポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過しポジ型レジスト液を調製した。

【０２０７】

【表３】

表3

	樹脂	酸発生剤（質量比）	溶剤（質量比）	有機塩基性化合物	界面活性剤
実施例1	(F－1)	(VII-4)	S-2	N-1	W-1
実施例2	(F－2)	(VII-4)	S-2	N-1	W-1
実施例3	(F－3)	(VII-24)	S-2	N-1	W-1
実施例4	(F－4)	(VII-36)/(PAG4-1) (50/50)	S-2/S-3 (80/20)	N-2	W-2
実施例5	(F－5)	(VII-53)/(II-1f) (50/50)	S-2/S-1 (80/20)	N-3	W-1
実施例6	(F－6)	(VII-53)/(II-1f) (50/50)	S-2	N-1	W-2
実施例7	(F－1)A	(VII-4)	S-2	N-1	W-1

【０２０８】

【表４】

表4

	樹脂	酸発生剤（質量比）	溶剤（質量比）	有機塩基性化合物	界面活性剤
実施例8	(F－7)	(VII-4)	S-2	N-1	W-1
実施例9	(F－10)	(VII-4)	S-2	N-1	W-1
実施例10	(F－11)	(VII-24)	S-2	N-1	W-1
実施例11	(F－13)	(VII-36)/(PAG4-1) (50/50)	S-2/S-3 (80/20)	N-2	W-2
実施例12	(F－14)	(VII-53)/(II-1f) (50/50)	S-2/S-1 (80/20)	N-3	W-1
実施例13	(F－16)	(VII-53)/(II-1f) (50/50)	S-2	N-1	W-2
実施例14	(F－7)A	(VII-4)	S-2	N-1	W-1
比較例1	(C－1)	(VII-4)	S-2	N-1	W-1

【０２０９】

表３及び４における記号の内容は以下のとおりである。

Ｎ－１：ヘキサメチレンテトラミン

Ｎ－２：１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン

Ｎ－３：１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン

Ｗ－１：メガファックＦ１７６（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）

Ｗ－２：メガファックＲ０８（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素及びシリコン系）

Ｓ－１：乳酸メチル

Ｓ－２：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

Ｓ－３：プロピレングリコールモノメチルエーテル

【０２１０】

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピンコータを利用して反射防止膜（ＤＵＶ４２－６　ＢｒｅｗｅｒＳｃｉｅｎｃｅ．Ｉｎｃ．製）を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、１２０℃６０秒間加熱乾燥を行い、膜厚０．１μｍのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、ＡｒＦマイクロステッパーを用いラインアンドスペース用マスク（ライン幅１５０ｎｍ、ライン／スペース＝１：１）を使用してパターン

露光し、露光後すぐに１１０℃９０秒間ホットプレート上で加熱した。更に２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で２３℃にて３０秒間現像し、３０秒間純粋にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを下記の方法で評価した。

【０２１１】

〔ラインエッジラフネス評価〕

ラインパターンの長手方向のエッジ５μｍの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長ＳＥＭ（（株）日立製作所製Ｓ－８８４０）により５０ポイント測定し、標準偏差を求め、３σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【０２１２】

〔現像欠陥評価〕

上記の様にして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール社製のＫＬＡ－２１１２機により現像欠陥数を測定し、得られた１次データ値を測定結果とした。

【０２１３】

〔スカム発生評価〕

線幅０．１５ミクロンのレジストパターンにおけるスカム（現像残渣）の残り具合で評価し、残さが観察されなかったものをＡ、かなり観察されたものをＣ、その中間をＢとして評価した。

性能評価結果を表５及び６に示した。

【０２１４】

【表５】

表5

	ラインエッジラフネス（ｎｍ）	現像欠陥数	スカム発生の程度
実施例1	１０．０	２４	Ａ
実施例2	９．５	３０	Ａ
実施例3	１０．８	２８	Ｂ
実施例4	１０．０	３２	Ａ
実施例5	９．８	３８	Ａ
実施例6	９．０	３０	Ａ
実施例7	１０．０	３６	Ａ

【０２１５】

【表６】

表6

	ラインエッジラフネス（ｎｍ）	現像欠陥数	スカム発生の程度
実施例8	９．５	３１	Ａ
実施例9	１０．５	３０	Ａ
実施例10	１０．０	２８	Ｂ
実施例11	９．５	３５	Ａ
実施例12	９．８	３１	Ａ
実施例13	９．０	３６	Ａ
実施例14	１０．２	３２	Ａ
比較例1	１４．６	６９	Ｃ

【０２１６】
表５及び６の結果より、本発明のポジ型レジスト組成物は、ラインエッジラフネス、現像欠陥性能、スカム発生が改善されていることが判る。
【０２１７】
【発明の効果】
本発明により、ラインエッジラフネス、現像欠陥性能、スカム発生が改善されたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　水谷　一良
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士写真フイルム株式会社内

Ｆターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB08 CB14 CB16 CB41 CB43 CB45 FA17
4J100 AE09P AL08P BA03P BA15P BB00P BB07P BC08P BC12P BC52P BC83P
CA01 CA03 DA61 JA37 JA38