

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4007581号  
(P4007581)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int.C1.

F 1

**G03F 7/039 (2006.01)**  
**C08F 20/30 (2006.01)**  
**H01L 21/027 (2006.01)**

**G03F 7/039 601**  
**C08F 20/30**  
**H01L 21/30 502R**

請求項の数 29 (全 97 頁)

(21) 出願番号

特願2002-117801 (P2002-117801)

(22) 出願日

平成14年4月19日 (2002.4.19)

(65) 公開番号

特開2003-316004 (P2003-316004A)

(43) 公開日

平成15年11月6日 (2003.11.6)

審査請求日

平成17年4月18日 (2005.4.18)

(73) 特許権者 306037311

富士フィルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(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 100132986

弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

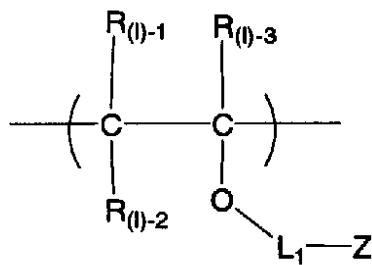
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(I)で示される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に対する溶解度が増大する酸分解性樹脂(但し、下記に樹脂Aとして示す構造からなる樹脂を除く)を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化1】

(I)



10

(式中、R\_{(I)-1} ~ R\_{(I)-3} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

L<sub>1</sub> は、2価の連結基を表す。Z は、酸分解性基を表し、-OC(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)、-OC(R<sub>14a</sub>)(R<sub>15</sub>) 20

$a$ ) ( $O R_{16a}$ )、 $-O-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-O-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-O-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ で示される群から選択される。

(式中、 $R_{11a} \sim R_{13a}$ はそれぞれ独立して、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。

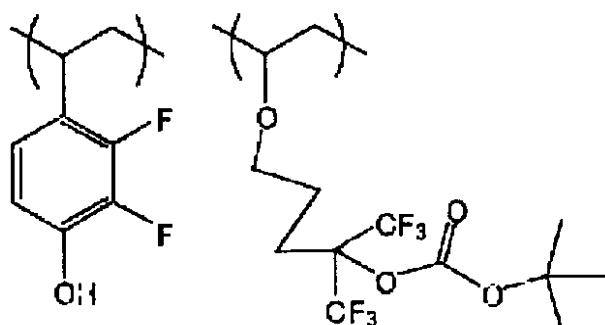
$R_{14a}$ 及び $R_{15a}$ はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_{16a}$ は、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。 10

$R_{11a}$ 、 $R_{12a}$ 、 $R_{13a}$ のうちの2つ、又は $R_{14a}$ 、 $R_{15a}$ 、 $R_{16a}$ のうちの2つが結合して環を形成してもよい。)

## 【化2】

樹脂A



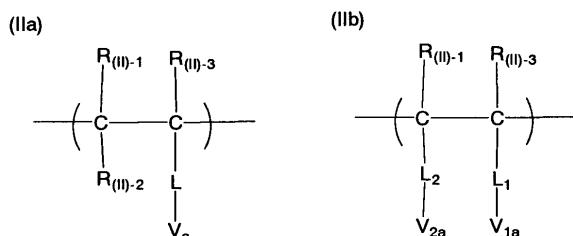
10

20

## 【請求項2】

更に、下記一般式(IId)及び(IIf)で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含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2】



30

(式中、 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$L$ 、 $L_1$ 及び $L_2$ はそれぞれ独立して、単結合又は2価の連結基を表す。

$V_a$ 、 $V_{1a}$ 及び $V_{2a}$ はそれぞれ独立して、酸分解性基又は非酸分解性の有機基を表す。 40

)

## 【請求項3】

前記一般式(IId)中の $V_a$ 、又は、前記一般式(IIf)中の $V_{1a}$ 及び $V_{2a}$ の少なくともいずれか一方が、酸分解性基であることを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項4】

酸分解性基が、 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-O-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-O-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-O-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ (式中、 $R_{11a} \sim R_{16a}$ は、上記に定義される通りである。)で示される群から選択されることを特徴とする

40

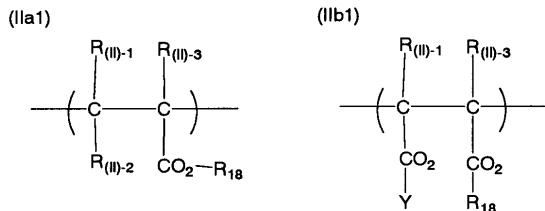
50

、請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

**【請求項5】**

前記一般式(I I a)及び(I I b)で示される繰り返し単位が、それぞれ下記一般式(I I a1)及び(I I b1)で示されることを特徴とする、請求項2～4の何れか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

**【化3】**



10

(式中、R<sub>(II)-1</sub>～R<sub>(II)-3</sub>は、上記に定義される通りである。

R<sub>18</sub>は、-OC(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)又は-OC(R<sub>14a</sub>)(R<sub>15a</sub>)(OR<sub>16a</sub>)  
(式中、R<sub>11a</sub>～R<sub>16a</sub>は、上記に定義される通りである。)で示される基を表す。

Yは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はR<sub>18</sub>を表す。)

**【請求項6】**

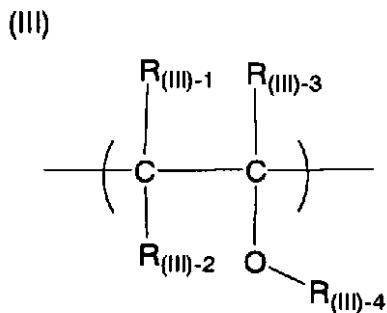
前記一般式(I I a)又は(I I a1)で示される繰り返し単位中のR<sub>(I)-1</sub>～R<sub>(I)-3</sub>のうちの少なくとも1つ、及び、前記一般式(I I b)又は(I I b1)で示される繰り返し単位中のR<sub>(I)-1</sub>及びR<sub>(I)-3</sub>のうちの少なくとも一方が、フッ素原子を含有することを特徴とする、請求項2～5の何れか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

20

**【請求項7】**

更に、下記一般式(I I I)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項1～6の何れか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

**【化4】**



30

(式中、R<sub>(III)-1</sub>～R<sub>(III)-3</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、R<sub>(III)-1</sub>～R<sub>(III)-3</sub>のうち少なくとも2つはフッ素原子である。

40

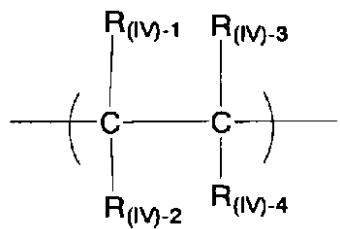
R<sub>(III)-4</sub>は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

**【請求項8】**

更に、下記一般式(I V)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項1～7の何れか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化5】

(IV)



10

(式中、 $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ のうち少なくとも2つはフッ素原子である。)

## 【請求項9】

(A1) 請求項1～8の何れか1項に記載の、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性樹脂、及び、(B)活性光線または放射線の作用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。

## 【請求項10】

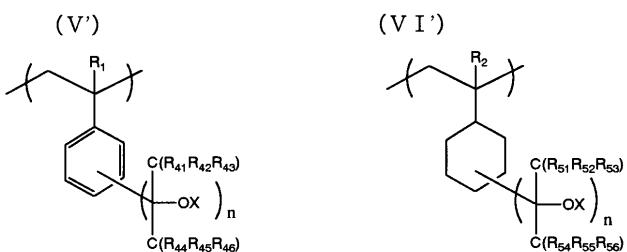
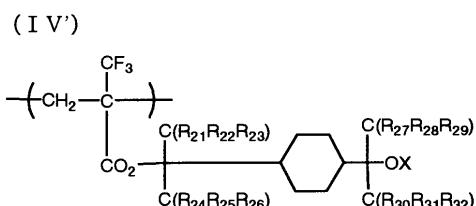
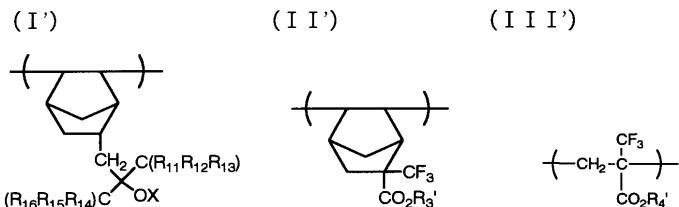
更に、(A1)以外の、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(A2)を含有することを特徴とする、請求項9に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項11】

前記(A2)の樹脂が、下記一般式(I')～(VI')で示される群から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項10に記載のポジ型レジスト組成物。

20

## 【化6】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、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。

Xは、酸の作用により分解する基を表す。

R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、酸の作用により分解する基を表す。

R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>、R<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但しR<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>の少なくとも1つ、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>の少なくとも1つ、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>の少なくとも1つ、又はR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>少なくとも1つはフッ素原子である。

nは、1～5の整数を表す。)

## 【請求項12】

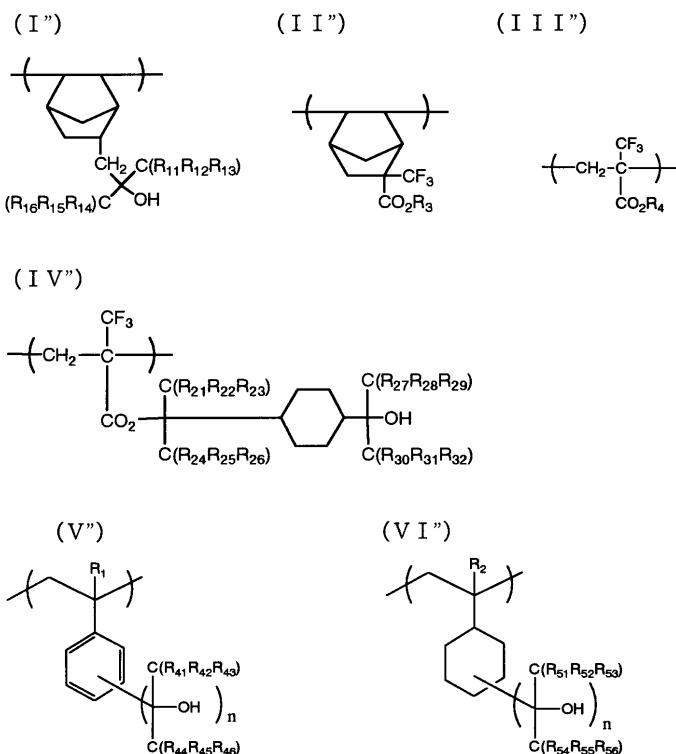
前記(A2)の樹脂が、更に下記一般式(I'')～(VI'')で示される群から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項10又は11に記載のポジ型レジスト組成物。

10

20

30

## 【化7】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、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<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立して、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アリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、該アルキル基、該アラルキル基はそれぞれ途中に-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-を有していても良い。

R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>、R<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し、R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>の少なくとも1つ、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>の少なくとも1つ、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>の少なくとも1つ、またはR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>の少なくとも1つはフッ素原子である。

nは、1～5の整数を表す。)

## 【請求項13】

前記(B)成分が、(B1)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スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする、請求項9～12の何れか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項14】

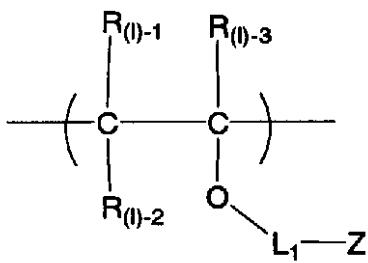
前記(B)成分として、更に(B2)活性光線または放射線の照射により、フッ素原子を含まない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸、または脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする、請求項13に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項15】

下記一般式(I)で示される繰り返し単位を含有し、更に、下記一般式(I I a)及び(I I b)で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性樹脂を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化1】

(I)



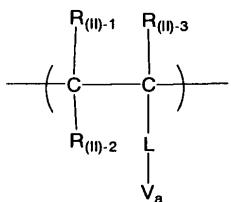
(式中、R<sub>(I)-1</sub>～R<sub>(I)-3</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

L<sub>1</sub>は、2価の連結基を表す。

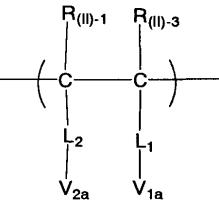
Zは、酸分解性基を表す。)

## 【化2】

(IIa)



(IIb)



20

(式中、R<sub>(II)-1</sub>～R<sub>(II)-3</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

L、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、単結合又は2価の連結基を表す。

V<sub>a</sub>、V<sub>1a</sub>及びV<sub>2a</sub>はそれぞれ独立して、酸分解性基又は非酸分解性の有機基を表す。)

30

)

## 【請求項16】

前記一般式(I)で示される繰り返し単位中の酸分解性基Zが、-OC(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)、-OC(R<sub>14a</sub>)(R<sub>15a</sub>)(OR<sub>16a</sub>)、-O-CO-O(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)、-CO-OC(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)、-CO-OC(R<sub>14a</sub>)(R<sub>15a</sub>)(OR<sub>16a</sub>)で示される群から選択されることを特徴とする、請求項15に記載のポジ型レジスト組成物。

(式中、R<sub>11a</sub>～R<sub>13a</sub>はそれぞれ独立して、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。)

40

R<sub>14a</sub>及びR<sub>15a</sub>はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R<sub>16a</sub>は、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<sub>11a</sub>、R<sub>12a</sub>、R<sub>13a</sub>のうちの2つ、又はR<sub>14a</sub>、R<sub>15a</sub>、R<sub>16a</sub>のうちの2つが結合して環を形成してもよい。)

## 【請求項17】

前記一般式(IIa)中のV<sub>a</sub>、又は、前記一般式(IIb)中のV<sub>1a</sub>及びV<sub>2a</sub>の少なくともいずれか一方が、酸分解性基であることを特徴とする請求項15又は16に記載の

50

ポジ型レジスト組成物。

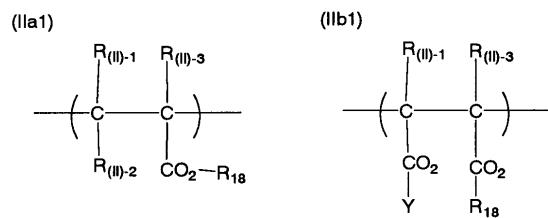
【請求項 18】

酸分解性基が、 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-O-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-O-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-O-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ (式中、 $R_{11a} \sim R_{16a}$ は、上記に定義される通りである。)で示される群から選択されることを特徴とする、請求項 17 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 19】

前記一般式(I I a)及び(I I b)で示される繰り返し単位が、それぞれ下記一般式(I I a 1)及び(I I b 1)で示されることを特徴とする、請求項 15 ~ 18 の何れか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。  
10

【化 3】



20

(式中、 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ は、上記に定義される通りである。)

$R_{18}$ は、 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 又は $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ (式中、 $R_{11a} \sim R_{16a}$ は、上記に定義される通りである。)で示される基を表す。

Yは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は $R_{18}$ を表す。)

【請求項 20】

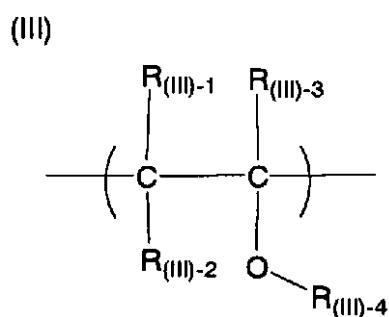
前記一般式(I I a)又は(I I a 1)で示される繰り返し単位中の $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-3}$ のうちの少なくとも 1 つ、及び、前記一般式(I I b)又は(I I b 1)で示される繰り返し単位中の $R_{(I)-1}$ 及び $R_{(I)-3}$ のうちの少なくとも一方が、フッ素原子を含有することを特徴とする、請求項 15 ~ 19 の何れか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 21】

30

更に、下記一般式(I I I)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項 15 ~ 20 の何れか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 4】



40

(式中、 $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$ のうち少なくとも 2 つはフッ素原子である。)

$R_{(III)-4}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

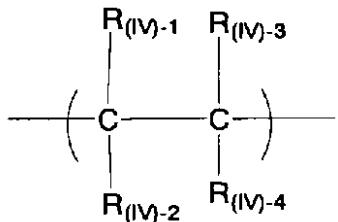
【請求項 22】

50

更に、下記一般式(IV)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項15～21の何れか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化5】

(IV)



10

(式中、 $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ のうち少なくとも2つはフッ素原子である。)

【請求項23】

(A1) 請求項15～22の何れか1項に記載の、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性樹脂、及び、(B)活性光線または放射線の作用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。

20

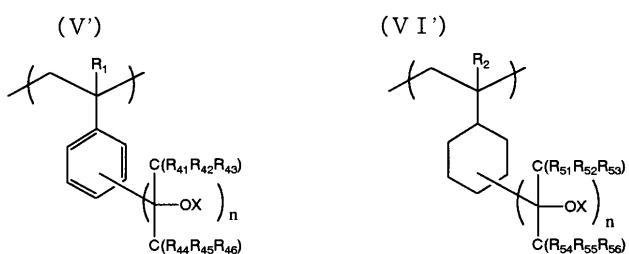
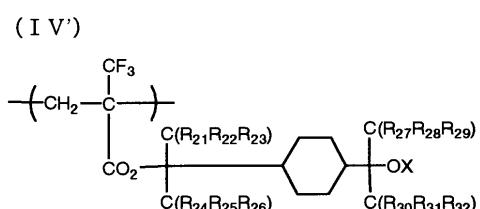
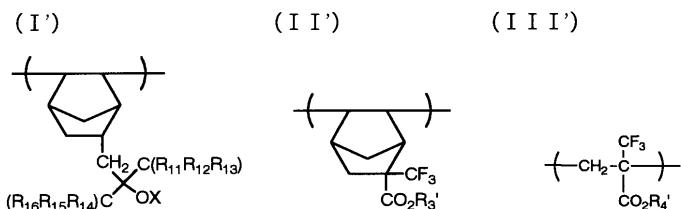
【請求項24】

更に、(A1)以外の、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(A2)を含有することを特徴とする、請求項23に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項25】

前記(A2)の樹脂が、下記一般式(I')～(VI')で示される群から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項24に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化6】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、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。

Xは、酸の作用により分解する基を表す。

R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、酸の作用により分解する基を表す。

R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>、R<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但しR<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>の少なくとも1つ、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>の少なくとも1つ、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>の少なくとも1つ、又はR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>少なくとも1つはフッ素原子である。

nは、1～5の整数を表す。)

## 【請求項26】

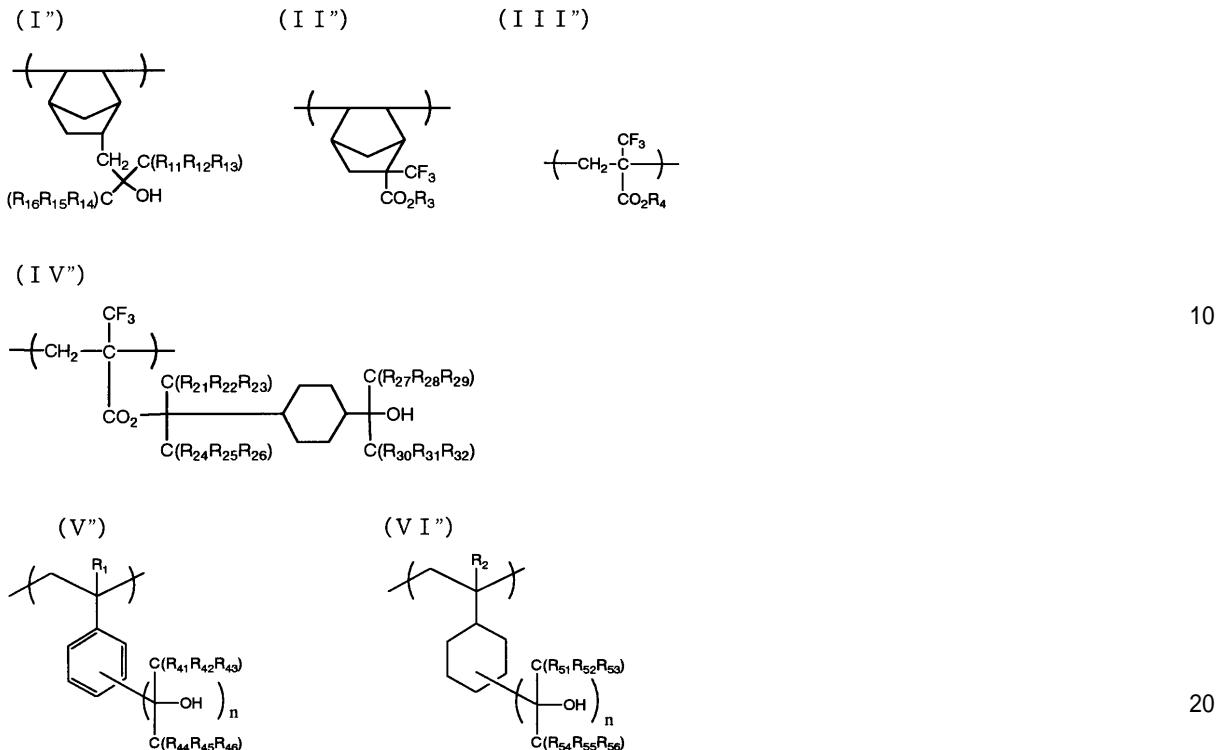
前記(A2)の樹脂が、更に下記一般式(I'')～(VI'')で示される群から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項24又は25に記載のポジ型レジスト組成物。

10

20

30

## 【化7】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、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<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立して、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アリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、該アルキル基、該アラルキル基はそれぞれ途中に-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-を有していても良い。

R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>、R<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し、R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>の少なくとも1つ、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>の少なくとも1つ、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>の少なくとも1つ、またはR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>の少なくとも1つはフッ素原子である。

nは、1～5の整数を表す。)

## 【請求項27】

前記(B)成分が、(B1)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スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする、請求項15～26の何れか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項28】

前記(B)成分として、更に(B2)活性光線または放射線の照射により、フッ素原子を含まない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸、または脂肪族あるいは芳香族の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、請求項27に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項29】

請求項1～28のいずれかに記載のレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

## 【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レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、感度及びコントラストに優れたポジ型レジスト組成物に関するものである。

#### 【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、クオーターミクロノ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。

#### 【0002】

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)が光源として使用してきた。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してきた。

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F2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

#### 【0003】

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、所謂化学增幅型レジストが開発してきた。

#### 【0004】

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增幅型レジストが開発されてきている。

#### 【0005】

F<sub>2</sub>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157nm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Proc. SPIE. Vol.3999. 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案され、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。

#### 【0006】

しかしながら、F<sub>2</sub>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、感度及びコントラストなどに問題があり、これらの点の解決が望まれていた。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光(157nm)の露光光源使用において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、且つ感度及びコントラストに優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

#### 【0008】

##### 【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を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

10

20

30

40

50

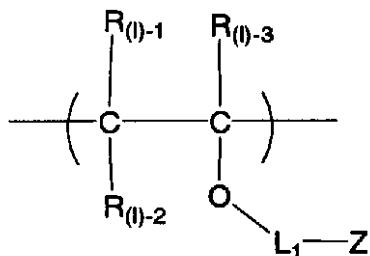
即ち、本発明は下記構成である。

【0009】

(1) 下記一般式(I)で示される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に対する溶解度が増大する酸分解性樹脂を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化8】

(I)



10

【0010】

(式中、R<sub>(1)-1</sub>～R<sub>(1)-3</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

L<sub>1</sub>は、2価の連結基を表す。

Zは、酸分解性基を表す。)

【0011】

本発明は、更に以下の構成で特徴付けられる。

(2) 前記一般式(I)で示される繰り返し単位中の酸分解性基Zが、-OC(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)、-OC(R<sub>14a</sub>)(R<sub>15a</sub>)(OR<sub>16a</sub>)、-O-CO-O(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)、-CO-O-C(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)、-CO-O-C(R<sub>14a</sub>)(R<sub>15a</sub>)(OR<sub>16a</sub>)で示される群から選択されることを特徴とする、前記(1)記載のポジ型レジスト組成物。

30

(式中、R<sub>11a</sub>～R<sub>13a</sub>はそれぞれ独立して、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<sub>14a</sub>及びR<sub>15a</sub>はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R<sub>16a</sub>は、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<sub>11a</sub>、R<sub>12a</sub>、R<sub>13a</sub>のうちの2つ、又はR<sub>14a</sub>、R<sub>15a</sub>、R<sub>16a</sub>のうちの2つが結合して環を形成してもよい。)

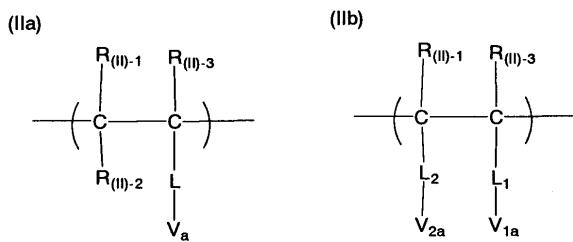
40

【0012】

(3) 更に、下記一般式(IIa)及び(IIb)で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含有することを特徴とする、前記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

【化9】



## 【0014】

(式中、 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。) 10

L、 $L_1$ 及び $L_2$ はそれぞれ独立して、単結合又は2価の連結基を表す。

$V_a$ 、 $V_{1a}$ 及び $V_{2a}$ はそれぞれ独立して、酸分解性基又は非酸分解性の有機基を表す。)

## 【0015】

(4) 前記一般式(IId)中の $V_a$ 、又は、前記一般式(IIf)中の $V_{1a}$ 及び $V_{2a}$ の少なくともいずれか1方が、酸分解性基であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0016】

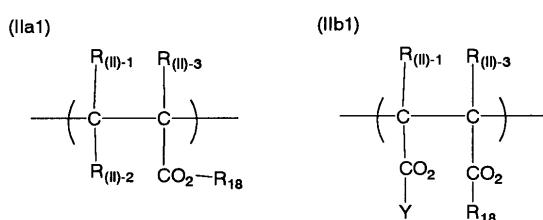
(5) 酸分解性基が、 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-O-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-O(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ (式中、 $R_{11a} \sim R_{16a}$ は、上記に定義される通りである。)で示される群から選択されることを特徴とする、前記(4)記載のポジ型レジスト組成物。 20

## 【0017】

(6) 前記一般式(IId)及び(IIf)で示される繰り返し単位が、それぞれ下記一般式(IId1)及び(IIf1)で示されることを特徴とする、前記(3)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0018】

## 【化10】



30

## 【0019】

(式中、 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ は、上記に定義される通りである。

$R_{18}$ は、 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 又は $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ (式中、 $R_{11a} \sim R_{16a}$ は、上記に定義される通りである。)で示される基を表す。) 40

Yは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は $R_{18}$ を表す。)

## 【0020】

(7) 前記一般式(IId)又は(IId1)で示される繰り返し単位中の $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-3}$ のうちの少なくとも1つ、及び、前記一般式(IIf)又は(IIf1)で示される繰り返し単位中の $R_{(I)-1}$ 及び $R_{(I)-3}$ のうちの少なくとも一方が、フッ素原子を含有することを特徴とする、前記(3)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

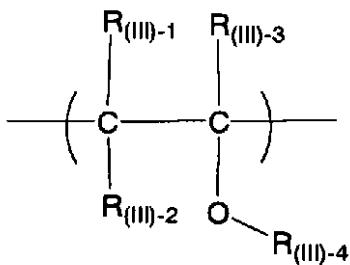
(8) 更に、下記一般式(IIdI)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする、前記(1)～(7)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0021】

50

## 【化11】

(III)



## 【0022】

(式中、 $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$  はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$  のうち少なくとも 2 つはフッ素原子である。

$R_{(III)-4}$  は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

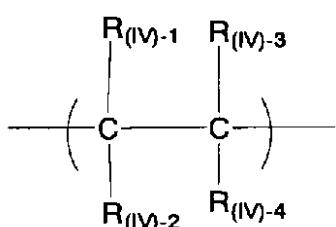
## 【0023】

(9) 更に、下記一般式 (IV) で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする、  
前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0024】

## 【化12】

(IV)



## 【0025】

(式中、 $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$  はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し  $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$  のうち少なくとも 2 つはフッ素原子である。)

## 【0026】

(10) (A1) 前記 (1) ~ (9) に記載の、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性樹脂、及び、

(B) 活性光線または放射線の作用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。

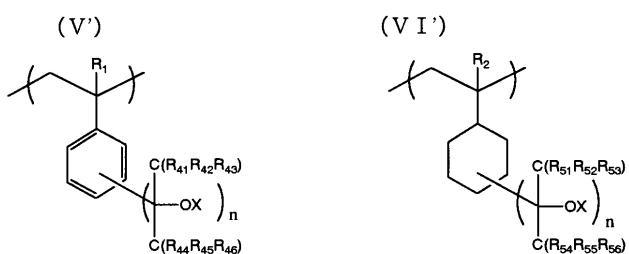
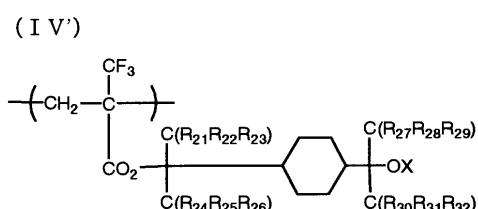
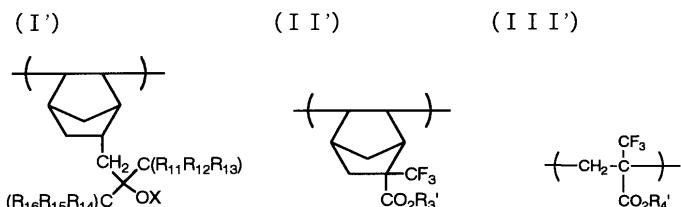
(11) 更に、(A1)以外の、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂 (A2) を含有することを特徴とする、前記 (10) 記載のポジ型レジスト組成物。

(12) 前記 (A2) の樹脂が、下記一般式 (I') ~ (VI') で示される群から選ばれる少なくとも 1 つの繰り返し単位を含有することを特徴とする、前記 (11) に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0027】

50

## 【化13】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、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。)

Xは、酸の作用により分解する基を表す。

R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、酸の作用により分解する基を表す。

R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>、R<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但しR<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>の少なくとも1つ、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>の少なくとも1つ、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>の少なくとも1つ、又はR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>少なくとも1つはフッ素原子である。

nは、1～5の整数を表す。)

## 【0028】

(13)前記(A2)の樹脂が、更に下記一般式(I'')～(VI'')で示される群から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を含有することを特徴とする、前記(11)又は(12)に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0029】

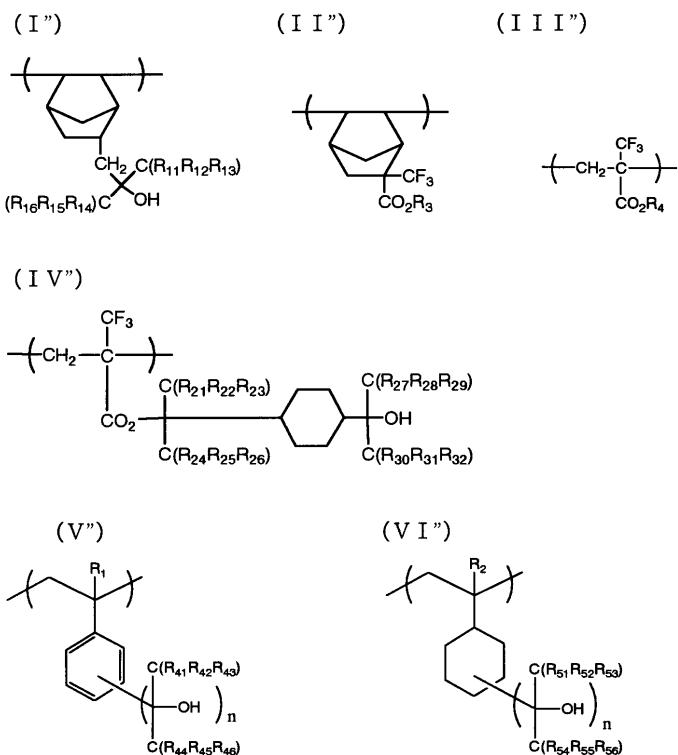
## 【化14】

10

20

30

40



10

20

## 【0030】

(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、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<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立して、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アリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、該アルキル基、該アラルキル基はそれぞれ途中に-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-を有していても良い。

R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>、R<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し、R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>の少なくとも1つ、R<sub>21</sub>～R<sub>32</sub>の少なくとも1つ、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>の少なくとも1つ、またはR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>の少なくとも1つはフッ素原子である。

nは、1～5の整数を表す。)

## 【0031】

(14)前記(B)成分が、(B1)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スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする、前記(10)～(13)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(15)前記(B)成分として、更に(B2)活性光線または放射線の照射により、フッ素原子を含まない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸、または脂肪族あるいは芳香族の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、前記(14)記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0032】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

## [1] 本発明の樹脂

本発明の組成物に含まれる酸分解性樹脂(A1)は、少なくとも上記一般式(I)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする。

## 【0033】

一般式(I)中、R<sub>(1)-1</sub>～R<sub>(1)-3</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原

30

40

50

子、臭素原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。アルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～20の、より好ましくは炭素数1～15の、直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、i-アミル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～10の、より好ましくは炭素数1～6の、直鎖、分岐、環状のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。  
10

#### 【0034】

$L_1$ は、2価の連結基を表す。本発明において $L_1$ は単結合を含まず、また $L_1$ の連結基は置換基を有していてもよい。

2価の連結基としては、好ましくは、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基又は $-O-CO-R_{22a}-$ 、 $-CO-O-R_{22b}-$ 、 $-CO-N(R_{22c})-R_{22d}-$ を表す。 $R_{22a}$ 、 $R_{22b}$ 及び $R_{22d}$ は、同じでも異なっていてもよく、単結合、又は、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基を表す。 $R_{22c}$ は、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ラルキル基若しくは置換基を有していてもよいアリール基を表す。  
20

#### 【0035】

アルキレン基としては、好ましくは炭素数1～8の、より好ましくは炭素数1～4の、直鎖または分岐のアルキレン基が挙げられ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等が挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数3～10の、より好ましくは炭素数5～8のシクロアルキレン基が挙げられ、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは炭素数2～8の、より好ましくは炭素数2～6のアルケニレン基が挙げられ、例えばエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。  
30

アリーレン基は、好ましくは炭素数6～20の、より好ましくは炭素数6～15のアリーレン基が挙げられ、例えばフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

アルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～15の、より好ましくは炭素数1～10の、直鎖状及び分岐状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、i-アミル基、t-アミル基、ヘキシル基等が挙げられる。

シクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～10の、より好ましくは炭素数3～7のシクロアルキル基が挙げられる。具体的には、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。  
40

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アリール基は、置換基を有していてもよく、通常炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、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好ましく挙げることができる。

#### 【0036】

これらアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよく、有し  
50

ていてもよい置換基としては、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基、ハロゲン原子、フッ素化アルキル基等が挙げられ、置換基を有する場合には置換基がフッ素原子またはフッ素化アルキル基であるのが好ましい。

#### 【0037】

$Z$ は、酸分解性基を表し、酸分解性基としては、酸により分解する基であれば限定されるものではないが、 $-O\text{C}(\text{R}_{11a})(\text{R}_{12a})(\text{R}_{13a})$ 、 $-O\text{C}(\text{R}_{14a})(\text{R}_{15a})(\text{OR}_{16a})$ 、 $-O-\text{CO}-\text{O}(\text{R}_{11a})(\text{R}_{12a})(\text{R}_{13a})$ 、 $-\text{CO}-\text{O}\text{C}(\text{R}_{11a})(\text{R}_{12a})(\text{R}_{13a})$ 、 $-\text{CO}-\text{OC}(\text{R}_{14a})(\text{R}_{15a})(\text{OR}_{16a})$ で示される基であるのが好ましい。

尚、 $\text{R}_{11a}$ ～ $\text{R}_{13a}$ はそれぞれ独立して、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。  
10

$\text{R}_{14a}$ 及び $\text{R}_{15a}$ はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$\text{R}_{16a}$ は、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。

$\text{R}_{11a}$ 、 $\text{R}_{12a}$ 、 $\text{R}_{13a}$ のうちの2つ、又は $\text{R}_{14a}$ 、 $\text{R}_{15a}$ 、 $\text{R}_{16a}$ のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

#### 【0038】

$Z$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、及びアリール基は、置換基を有していてよく、上記 $L_1$ で説明した詳細を適用することができる。アルケニル基としては、置換基を有していてもよく、通常炭素数2～6の、好ましくは炭素数2～4の、直鎖又は分岐のアルケニル基が挙げられ、例えば、エテニル基、2-メチルエテニル基等が挙げられる。  
20

#### 【0039】

有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、通常炭素数1～10の、好ましくは炭素数1～6の、直鎖、分岐、環状のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。  
30

#### 【0040】

本発明において、上記 $L_1$ 又は $Z$ が、フッ素原子を含有するのが好ましい。

#### 【0041】

本発明において使用する酸分解性樹脂は、上記一般式(I)の繰り返し単位に加えて、更に、上記一般式(IIa)及び(IIb)で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含有する樹脂であるのが好ましい。

#### 【0042】

一般式(IIa)及び(IIb)中、 $\text{R}_{(11)-1}$ ～ $\text{R}_{(11)-3}$ は、上記一般式(I)中の $\text{R}_{(11)-1}$ ～ $\text{R}_{(11)-3}$ と同様に定義される。

$L$ 、 $L_1$ 及び $L_2$ はそれぞれ独立して、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基は、上記一般式(I)中の $L_1$ と同様である。  
40

$V_a$ 、 $V_{1a}$ 及び $V_{2a}$ は、酸分解性基又は非酸分解性の有機基を表し、酸分解性基は、上記一般式(I)中の $Z$ の好ましい酸分解性基と同様である。

また、非酸分解性の有機基としては、好ましくは $-R$ 、 $-OR$ 、 $-COOR$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-CO-NRR'$ (式中、 $R$ 及び $R'$ は、置換基を有していてもよいアルキル基を示す。)が挙げられる。尚、アルキル基としては、上記で例示されるのと同様の直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられ、このアルキル基も置換基を有していてもよい。

#### 【0043】

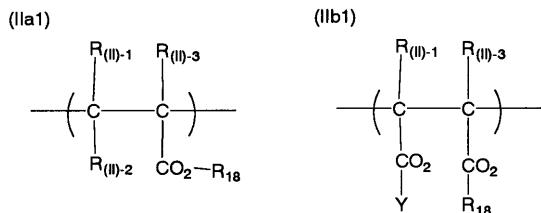
本発明において、上記一般式(IIa)中の $V_a$ 、又は、一般式(IIb)中の $V_{1a}$ 及び $V_{2a}$ の少なくとも1方が、酸分解性基であるのが好ましい。

## 【0044】

また、上記一般式(IIa)及び(IIb)で示される繰り返し単位が、それぞれ下記一般式(IIa1)及び(IIb1)で示される繰り返し単位であるのが好ましい。

## 【0045】

## 【化15】



10

## 【0046】

一般式(IIa1)及び(IIb1)中、R<sub>(II)-1</sub>～R<sub>(II)-3</sub>は、上記に定義される通りである。

R<sub>18</sub>は、-OC(R<sub>11a</sub>)(R<sub>12a</sub>)(R<sub>13a</sub>)、-OC(R<sub>14a</sub>)(R<sub>15a</sub>)(OR<sub>16a</sub>)で示される基(式中、R<sub>11a</sub>～R<sub>16a</sub>は、上記に定義される通りである。)である。

Yは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はR<sub>18</sub>を表す。尚、アルキル基としては、上記で例示されるのと同様の直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられ、このアルキル基も置換基を有していてもよい。

## 【0047】

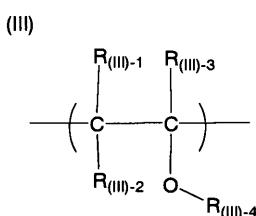
本発明において、上記一般式(IIa)又は(IIa1)で示される繰り返し単位中のR<sub>(I)-1</sub>～R<sub>(I)-3</sub>のうちの少なくとも1つ、及び、前記一般式(IIb)又は(IIb1)で示される繰り返し単位中のR<sub>(I)-1</sub>及びR<sub>(I)-3</sub>のうちの少なくとも一方が、フッ素原子を含有するのが好ましい。

また、本発明で使用する酸分解性樹脂には、更に、下記一般式(III)で示される繰り返し単位を含有するのが好ましい。

## 【0048】

## 【化16】

30



## 【0049】

一般式(III)中、R<sub>(III)-1</sub>～R<sub>(III)-3</sub>は、上記一般式(I)中のR<sub>(I)-1</sub>～R<sub>(I)-3</sub>と同様に定義される。但しR<sub>(III)-1</sub>～R<sub>(III)-3</sub>のうち少なくとも2つはフッ素原子である。

R<sub>(III)-4</sub>は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。アルキル基としては、上記で例示されるのと同様の直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられ、このアルキル基も置換基を有していてもよい。

## 【0050】

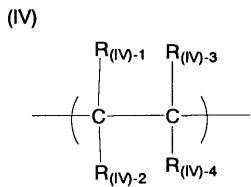
本発明で使用する酸分解性樹脂は、更に、下記一般式(IV)で示される繰り返し単位を含有するのが好ましい。

## 【0051】

## 【化17】

40

50

**【0052】**

一般式(IV)中、 $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ は、上記一般式(I)中の $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-3}$ と同様に定義されるが、但し $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ のうち少なくとも2つはフッ素原子である。 10

**【0053】**

本発明で使用する酸分解性樹脂(A1)において、

一般式(I)で表される繰り返し単位の含量は、一般的に2~90モル%、好ましくは3~80モル%、更に好ましくは5~75モル%の範囲である。

一般式(IIa)で表される繰り返し単位の含量は、一般的に1~90モル%、好ましくは3~80モル%、更に好ましくは5~75モル%の範囲である。

一般式(IIb)で表される繰り返し単位の含量は、一般的に1~90モル%、好ましくは3~80モル%、更に好ましくは5~75モル%の範囲である。

一般式(III)で表される繰り返し単位の含量は、一般的に1~80モル%、好ましくは2~70モル%、更に好ましくは3~60モル%の範囲である。 20

一般式(IV)で表される繰り返し単位の含量は、一般的に1~80モル%、好ましくは2~70モル%、更に好ましくは3~60モル%の範囲である。

**【0054】**

本発明の樹脂(A1)は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に感光性を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

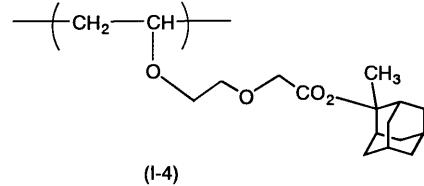
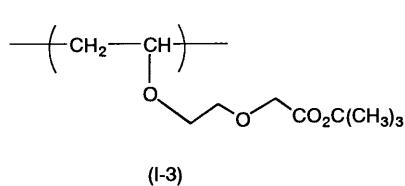
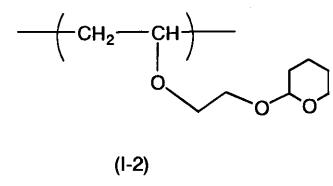
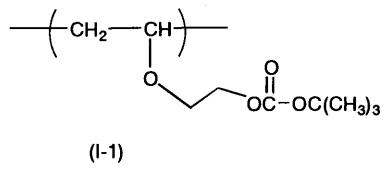
**【0055】**

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外の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などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。 30

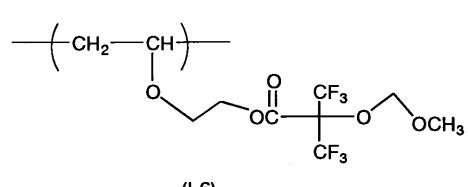
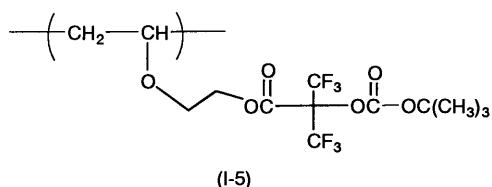
**【0056】**

本発明において、上記一般式(I)で表される繰り返し単位の具体例としては下記のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

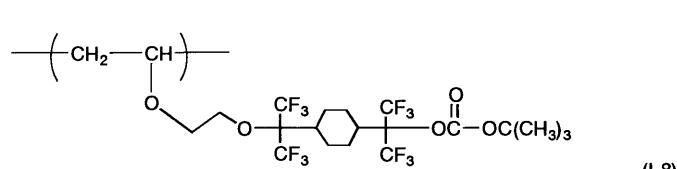
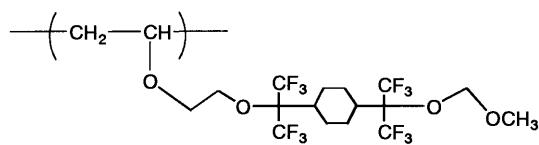
**【0057】****【化18】**



10



20



30

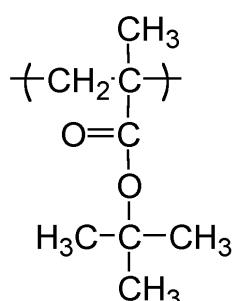
## 【 0 0 5 8 】

本発明において、上記一般式 ( I I a ) 及び ( I I b ) で表される繰り返し単位の具体例としては下記のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

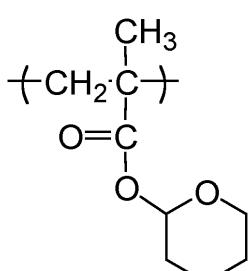
## 【 0 0 5 9 】

## 【 化 1 9 】

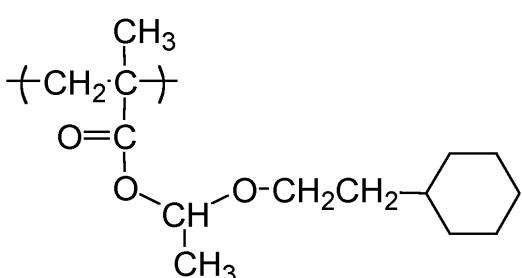
40



(B-1)

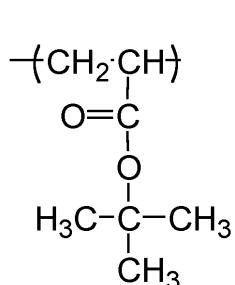


(B-2)

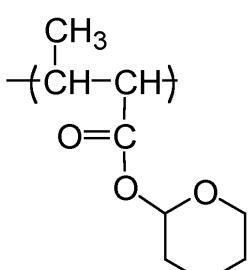


(B-3)

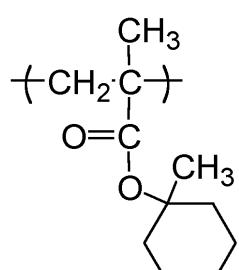
10



(B-4)

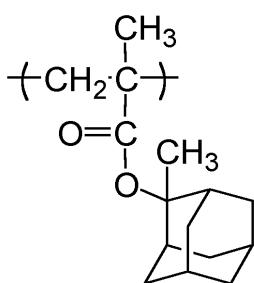


(B-5)

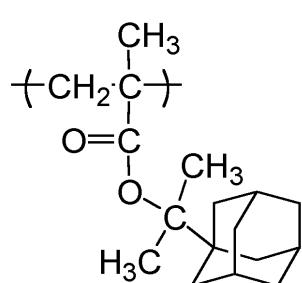


(B-6)

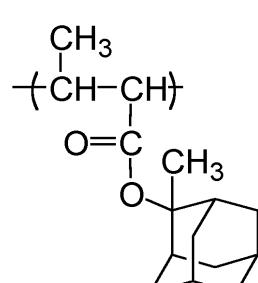
20



(B-7)

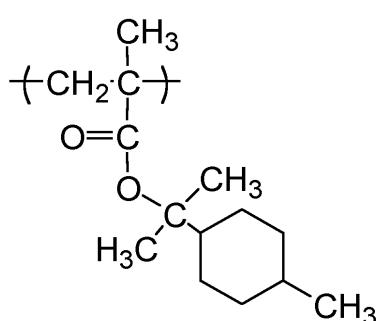


(B-8)

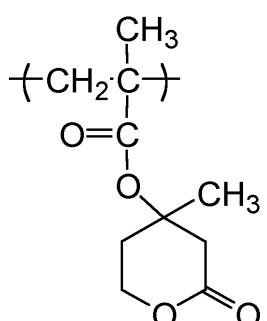


(B-9)

30



(B-10)



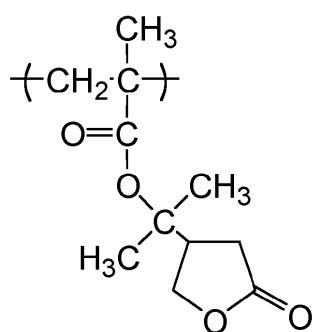
(B-11)

40

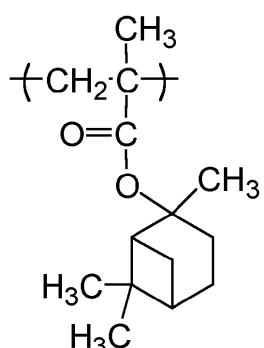
【0060】

【化20】

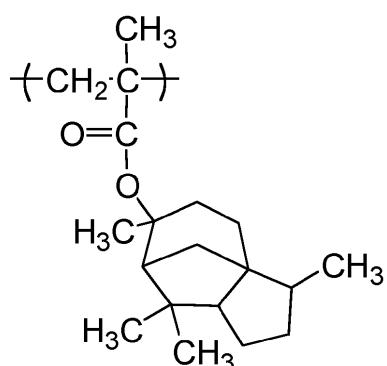
50



( B-13 )



( B-14 )

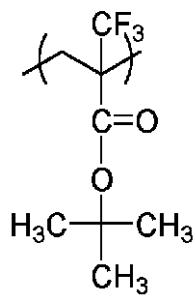


( B-15 )

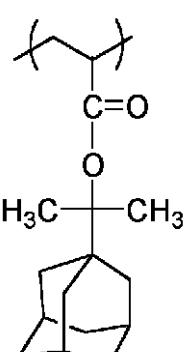
10

【 0 0 6 1 】

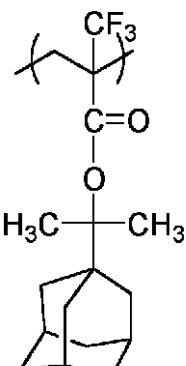
【化 2 1 】



(B-1')



(B-8')

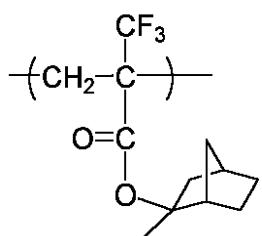


(B-8'')

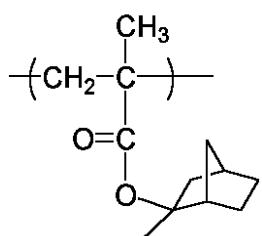
20

【 0 0 6 2 】

【化 2 2 】



(B-12')



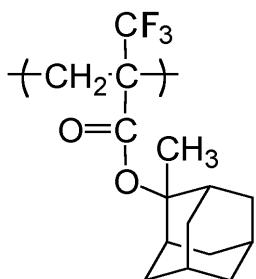
(B-12'')

30

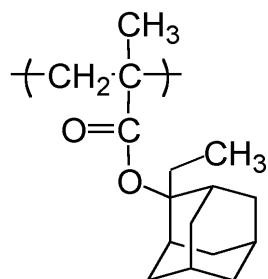
【 0 0 6 3 】

【化 2 3 】

40



(B-7')

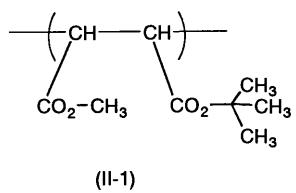


(F-54B)

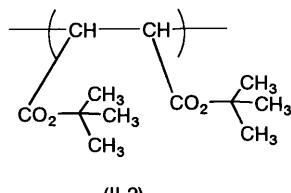
10

【0064】

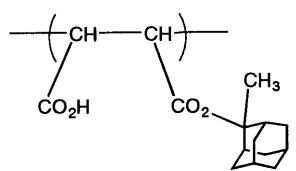
【化24】



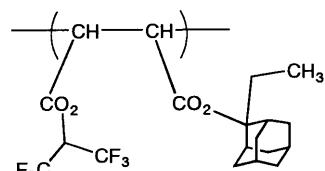
(II-1)



(II-2)



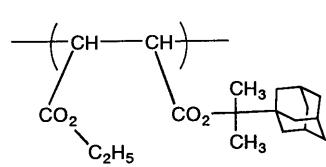
(II-3)



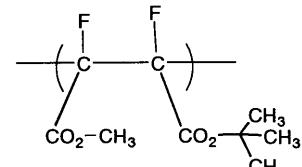
(II-4)

20

30



(II-5)



(II-6)

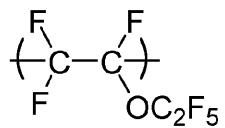
40

【0065】

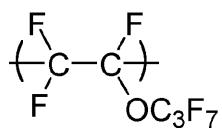
本発明において、上記一般式（III）で表される繰り返し単位の具体例としては下記のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0066】

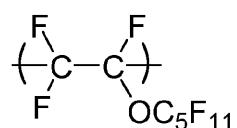
【化25】



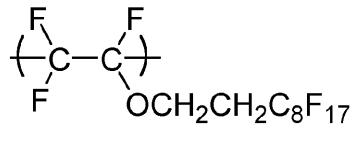
( F-7 )



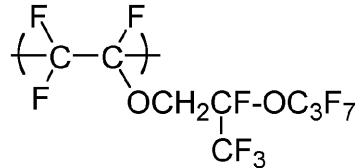
( F-8 )



( F-9 )



( F-10 )



( F-11 )

10

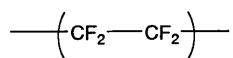
## 【 0 0 6 7 】

本発明において、上記した(IV)で表される繰り返し単位の具体例としては下記のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

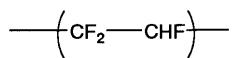
## 【 0 0 6 8 】

## 【 化 2 6 】

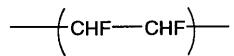
20



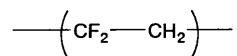
(IV-1)



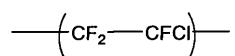
(IV-2)



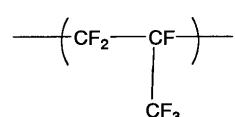
(IV-3)



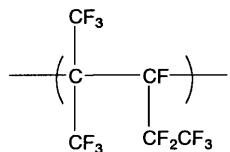
(IV-4)



(IV-5)



(IV-6)



20

30

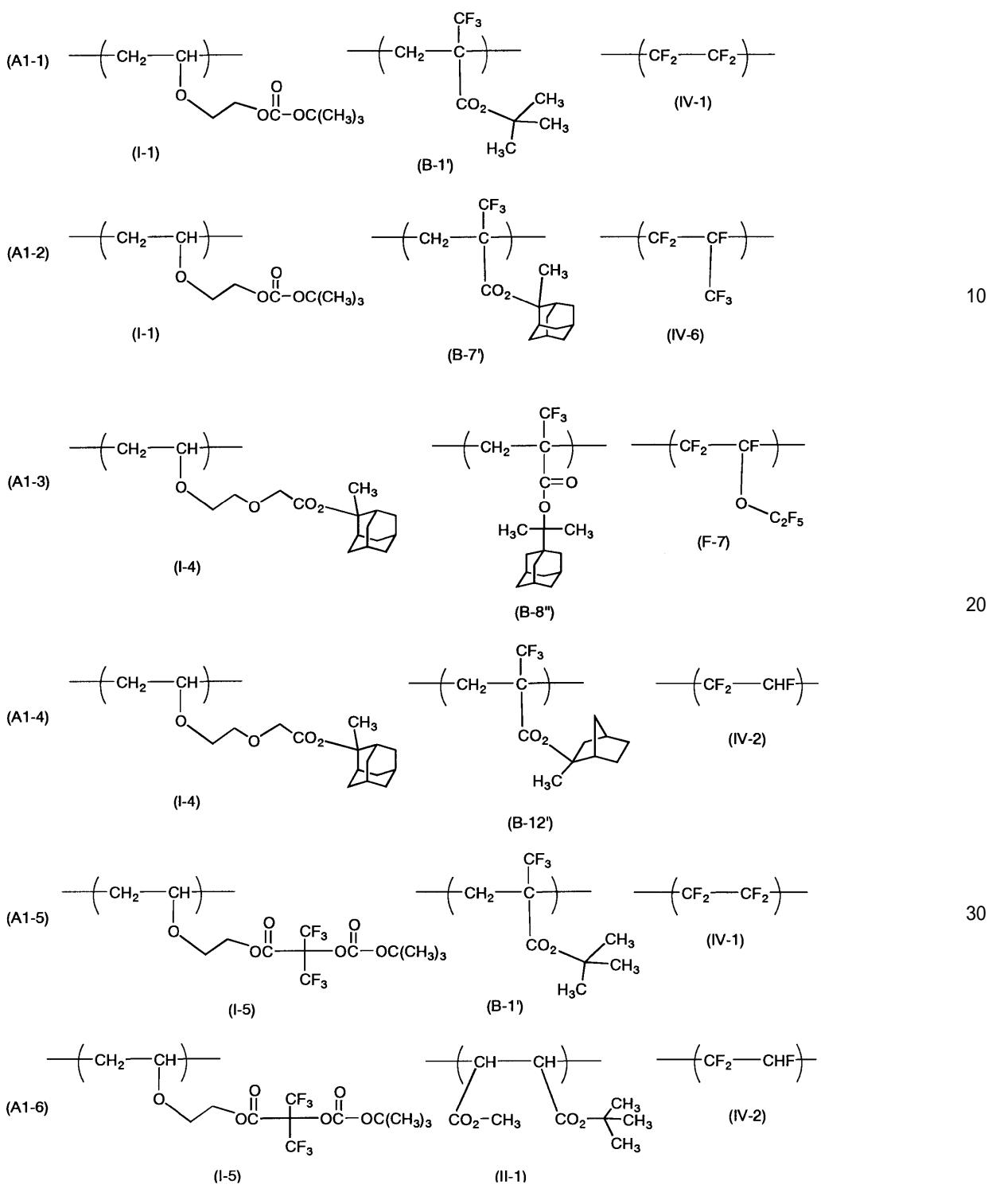
(IV-7)

## 【0069】

本発明における酸分解性樹脂（A1）の具体例としては、下記のものを挙げることができ  
るが、これらに限定されるものではない。

## 【0070】

## 【化27】



## 【0071】

上記繰り返し単位を有する本発明の樹脂(A1)の好ましい分子量は、質量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~200,000の範囲で使用される。分子量分布(分散度)は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど塗布性、感度、コントラストに優れる。本発明においては、分子量が1000以下の樹脂の割合が20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。また、樹脂(A1)中の残存モノマーの割合は10%以下が好ましく、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。

## 【0072】

尚、本発明の酸分解性樹脂( A 1 )は、常法に従って( 例えばラジカル重合 )合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1 , 4 -ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤( アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は100 ~ 150 である、好ましくは30 ~ 120 、さらに好ましくは50 ~ 100 である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座28、高分子合成」( 丸善 )、日本化学会編「新実験化学講座19、高分子化学」( 丸善 )に記載されている。

## 【 0073 】

本発明において、( A )成分の樹脂中に含まれるNa、K、Ca、Fe, Mg等のメタル成分は少量であることが好ましい。具体的には、樹脂中に含まれるメタル種含有量が各300ppb以下であることが好ましく、より好ましくは200ppb以下、さらに好ましくは100ppb以下である。

## 【 0074 】

## [ 2 ] レジスト組成物

本発明で用いる酸分解性樹脂は、好適にはレジスト組成物に含有させて用いる。例えば、下記配合のレジスト組成物を調製することができる。

( A 1 ) 上記酸分解性樹脂及び、

( B ) 活性光線または放射線の作用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。

このレジスト組成物は、更に、( A 2 )として、( A 1 )以外の、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を含有するのが好ましい。

## 【 0075 】

( A 2 )酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂は、限定されるものではないが、下記一般式( I ') ~ ( VI ')で示される群から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を含有する樹脂であるのが好ましく、更に好ましくは、下記一般式( I '') ~ ( VI '')で示される群から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を更に含有する樹脂である。

## 【 0076 】

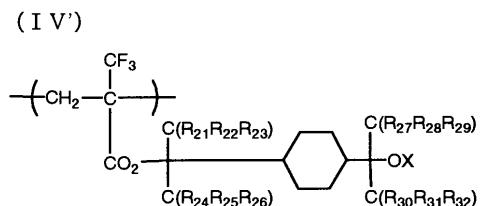
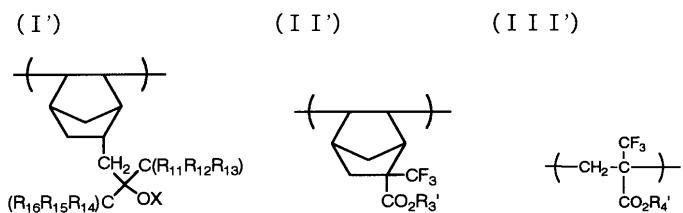
## 【 化28 】

10

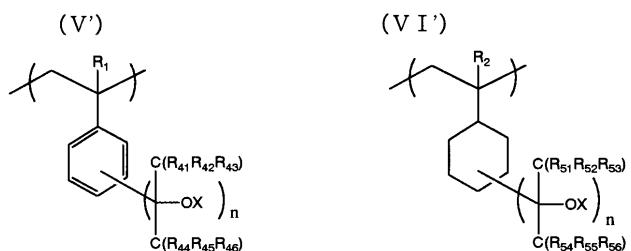
20

20

30



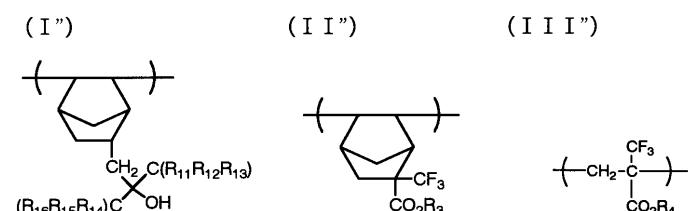
10



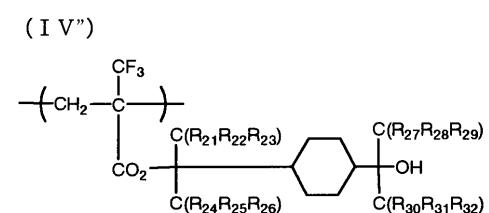
20

【 0 0 7 7 】

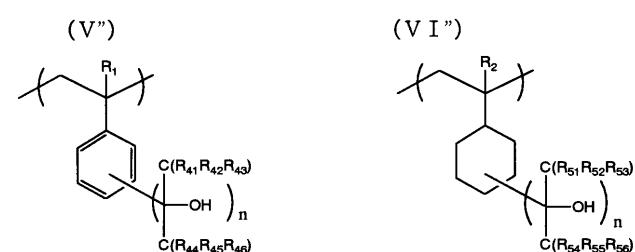
【 化 2 9 】



30



40



【 0 0 7 8 】

50

式中、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ独立して、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。

$X$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、酸の作用により分解する基を表す。

酸の作用により分解する基とは、上記に説明した酸分解性基と同義である。

#### 【0079】

$R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立して、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アリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、該アルキル基、該アラルキル基はそれぞれ途中に -O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-を有していてもよい。

$R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{32}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し、 $R_{11} \sim R_{16}$ の少なくとも1つ、 $R_{21} \sim R_{32}$ の少なくとも1つ、 $R_{41} \sim R_{46}$ の少なくとも1つ、または $R_{51} \sim R_{56}$ の少なくとも1つはフッ素原子である。10

アルキル基、アリール基及びアラルキル基としては、上記にて説明したアルキル基（直鎖状、分岐状及び環状）、アリール基及びアラルキル基が適用できる。

$n$ は、1～5の整数を表す。

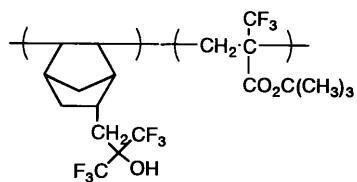
#### 【0080】

本発明の樹脂（A2）の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

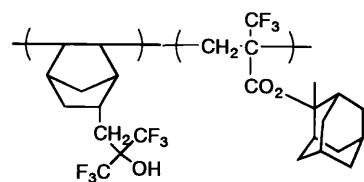
#### 【0081】

#### 【化30】

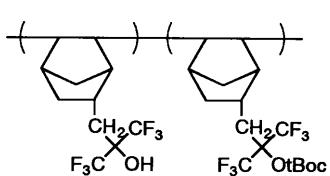
(A2-1)



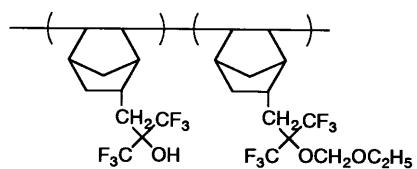
(A2-2)



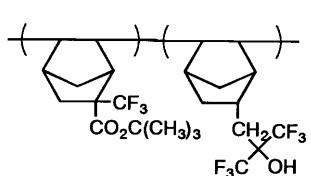
(A2-3)



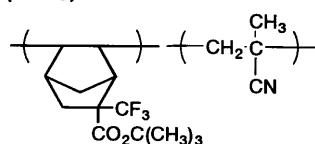
(A2-4)



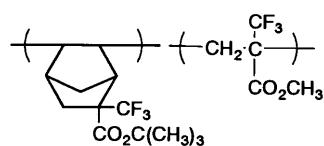
(A2-5)



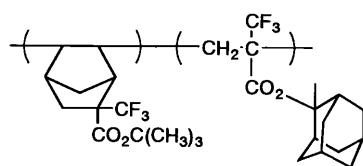
(A2-6)



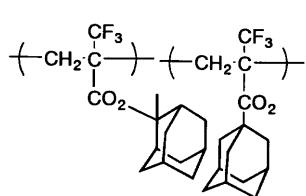
(A2-7)



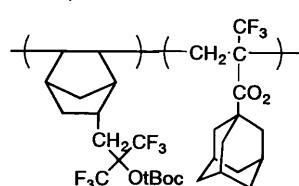
(A2-8)



(A2-9)



(A2-10)



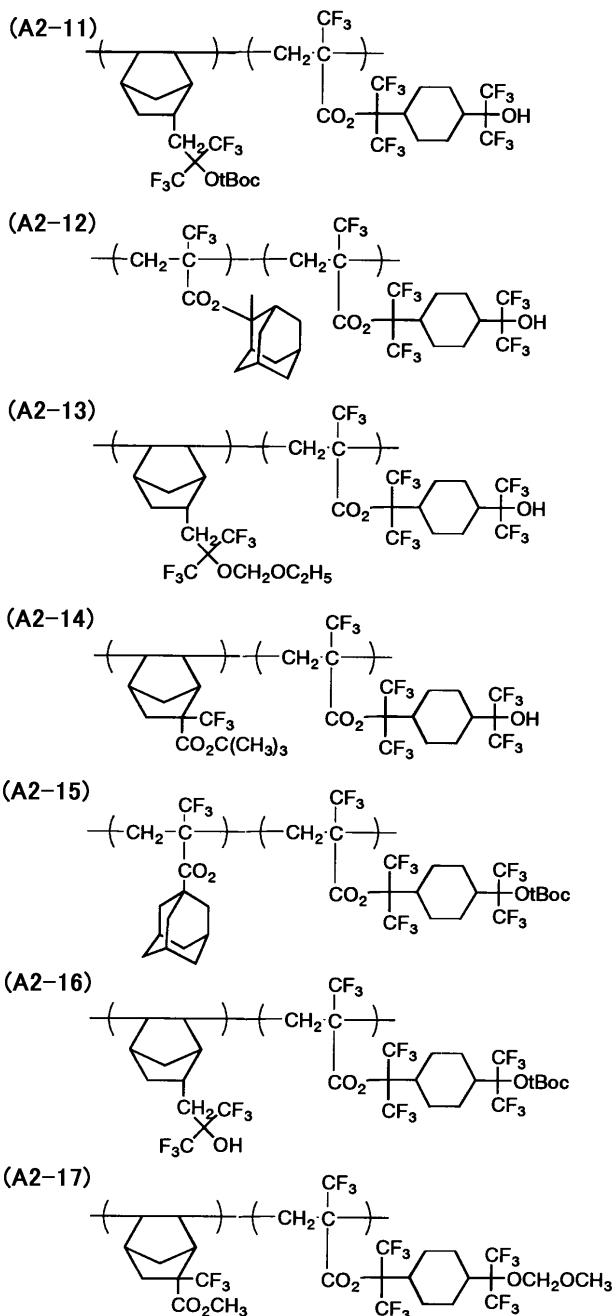
【 0 0 8 2 】

【 化 3 1 】

10

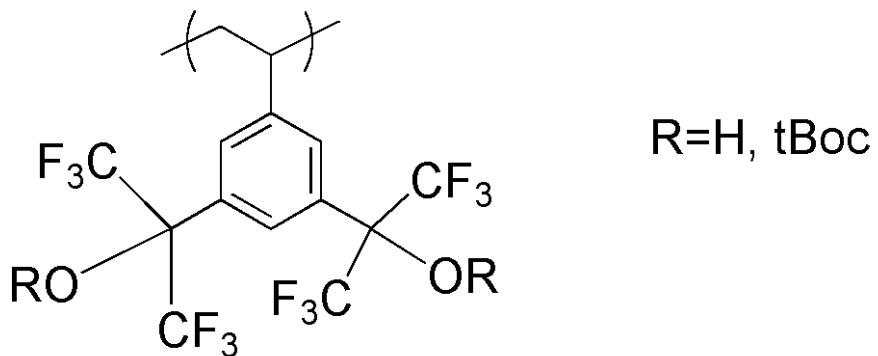
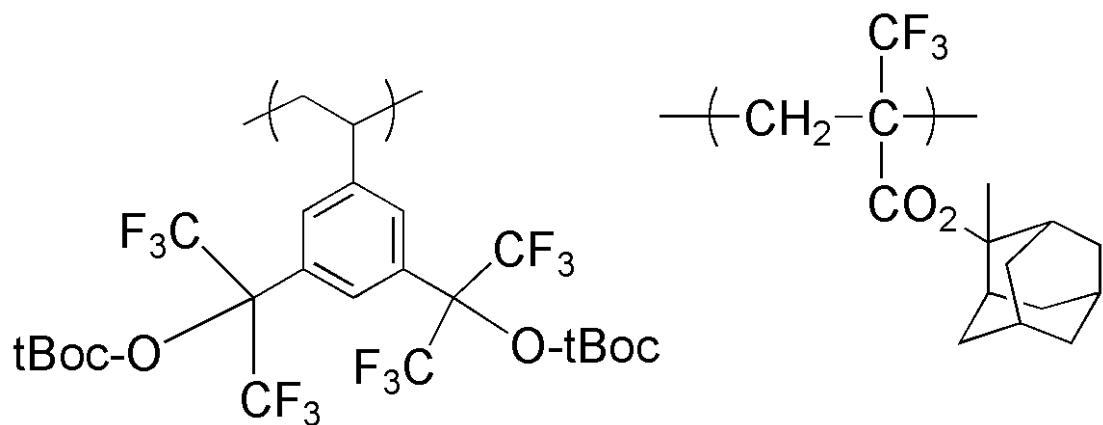
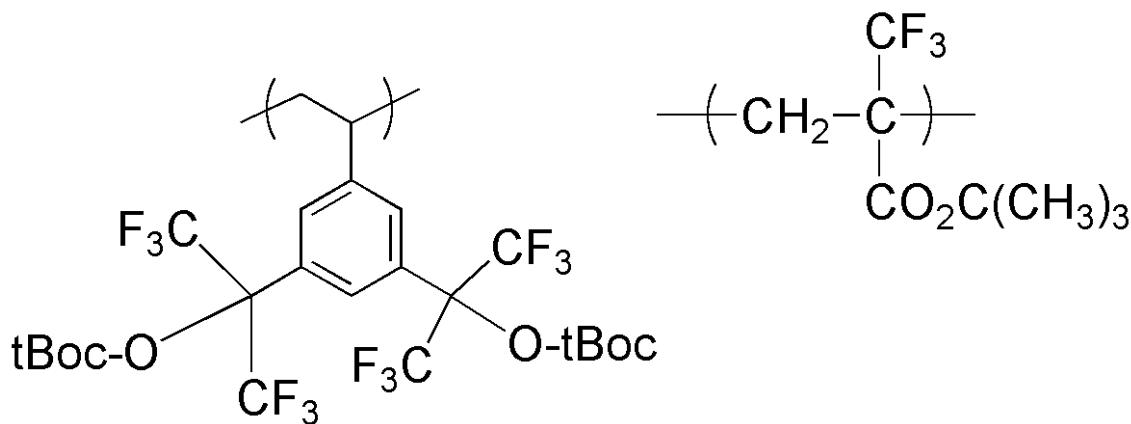
20

30



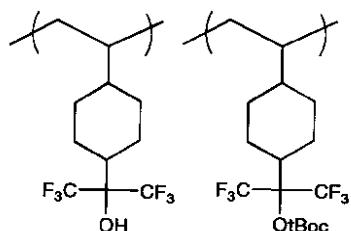
【 0 0 8 3 】

【 化 3 2 】

**(A2-18)****(A2-19)****(A2-20)**

【 0 0 8 4 】  
【 化 3 3 】

(A2-21)



## 【0085】

本発明のレジスト組成物において(A2)樹脂を併用する場合の上記樹脂(A1)/(A2)の質量比は、好ましくは5/95~80/20、より好ましくは10/90~70/30である。(A2)の割合が少なすぎると、アルカリ溶解性が低下するという問題が生じる傾向があり、また逆に(A2)の割合が多すぎると、透過率が低下するという問題が生じる傾向がある。

## 【0086】

レジスト組成物における本発明の樹脂(A1)の含有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60~98質量%、更に好ましくは65~95質量%の範囲である。

## 【0087】

[3] (B)活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物

本発明の好ましい実施態様であるレジスト組成物において、(B)活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物としては、好ましくは(B1)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スルホン酸を発生する化合物である。

尚、本発明においては上記B1成分のほかに、B2成分として、活性光線または放射線の照射により、フッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸、又は、脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生する化合物を組み合わせて使用することができる。

## 【0088】

(B1)成分に対し、(B2)成分を組み合わせることで塗布性、コントラストを高めることができる。

(B1)成分の、脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸とは炭素数1~20が好ましく、より好ましくは2~16であり、更に好ましくは3~12である。

## 【0089】

活性光線または放射線の照射により、酸を発生する化合物(B1成分)と(B2成分)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(光酸発生剤)として使用されているもの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<sub>2</sub>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を適宜に選択して使用することができる。

## 【0090】

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, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同

10

20

30

40

50

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, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、歐州特許第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, Macromolecules, 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 / 有機ハロゲン化合物、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. Zhu et al, 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. Rudinstei 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, Macromolecules, 21, 2001(1988)、歐州特許第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O - ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOKA 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)、歐州特許第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。

### 【0091】

B1成分とB2成分の組み合わせとしては、好ましくは、以下の組み合わせを挙げることができる。

### 【0092】

B1成分として、活性光線または放射線の照射により、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スルホン酸を発生する化合物であり、B2成分として、アニオンとしてフッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、又は、フッ素原子を有していてもよい脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を有するイオン性化合物である組み合わせ。

### 【0093】

[a] 活性光線また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（及びアニオンとしてフッ素含有スルホン酸を有するイオン性化合物）について説明する。

### 【0094】

10

20

30

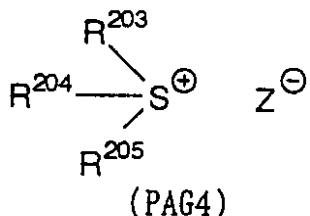
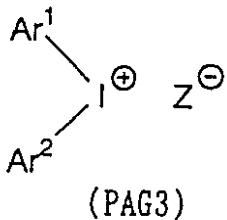
40

50

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。

【0095】

【化34】



10

【0096】

式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ 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。 $\text{Z}^-$ 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 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ のうちの2つおよび $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 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。

【0097】

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ 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。

20

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。

【0098】

$\text{Z}^-$ 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ができる。

30

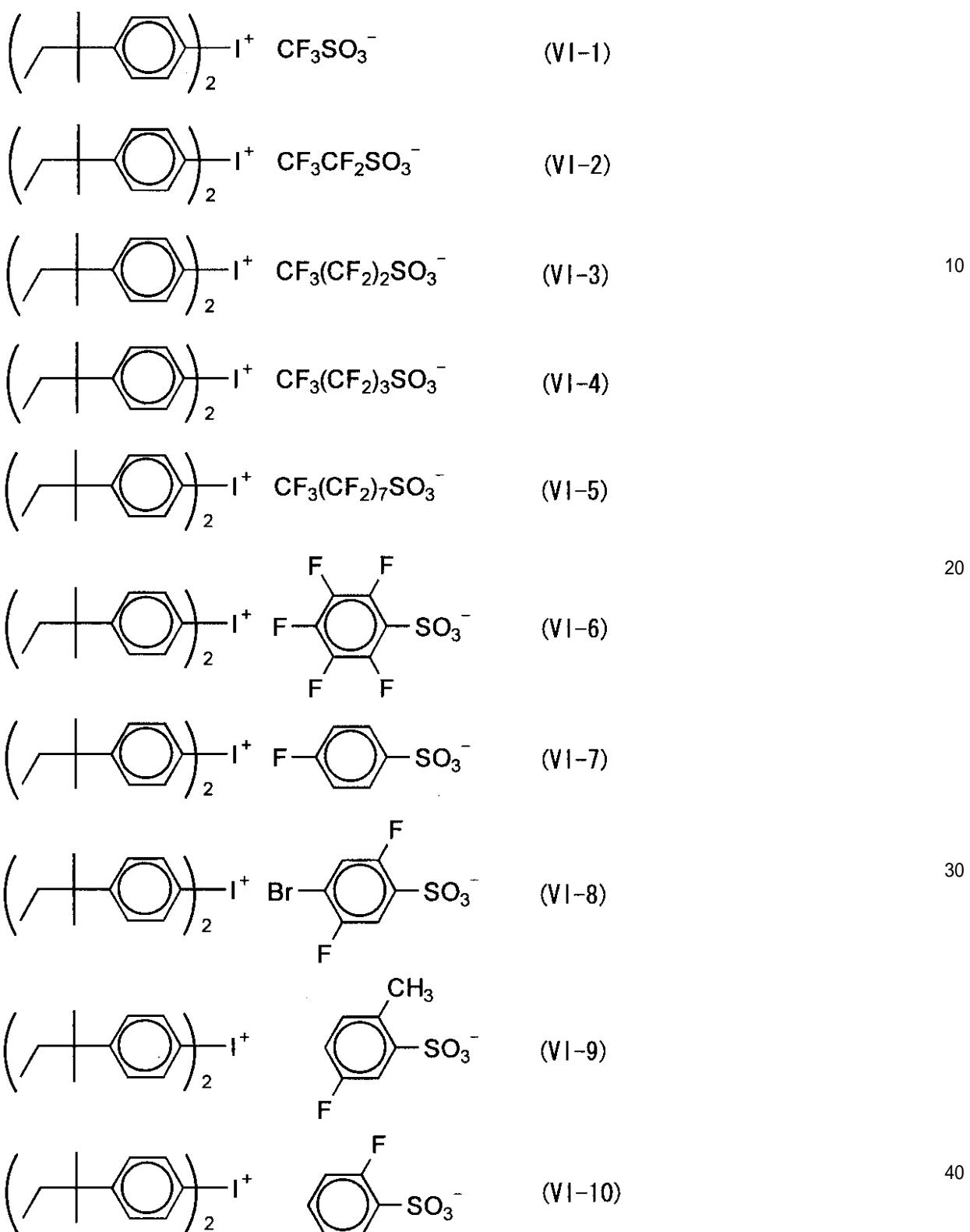
【0099】

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。

【0100】

【化35】

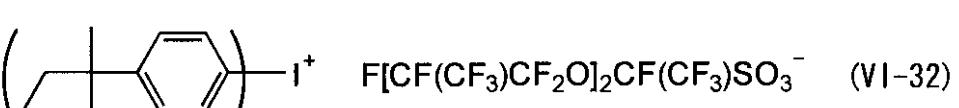
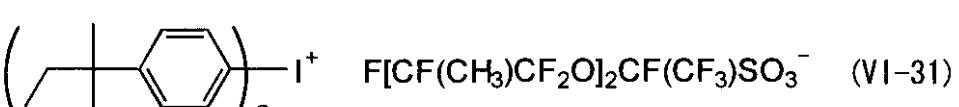
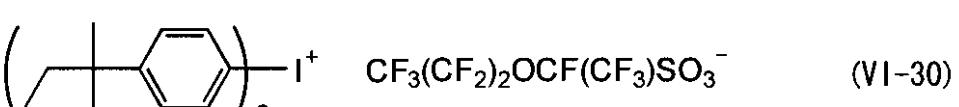
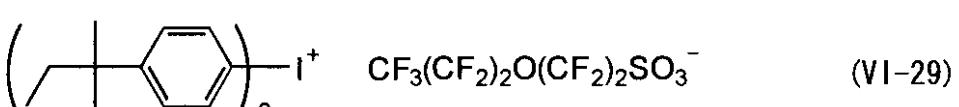
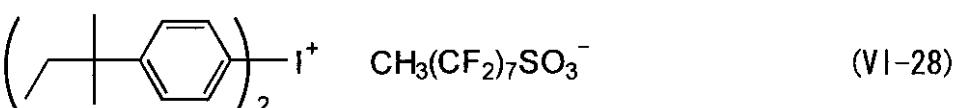
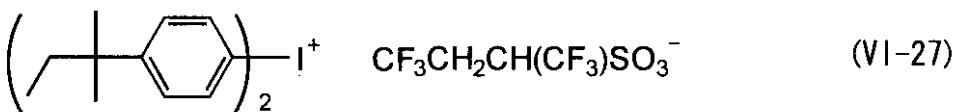
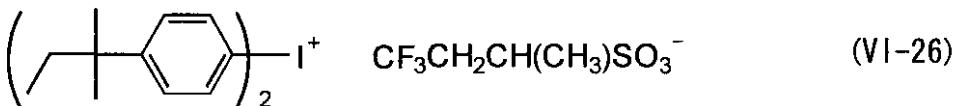
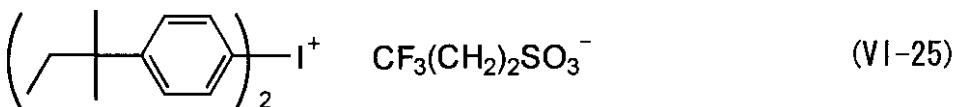
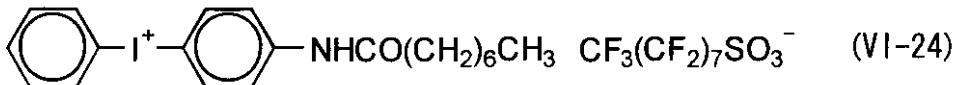
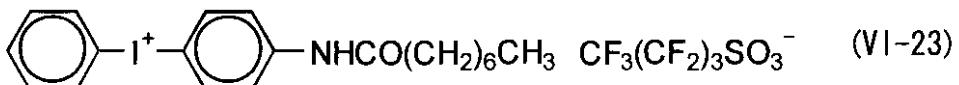
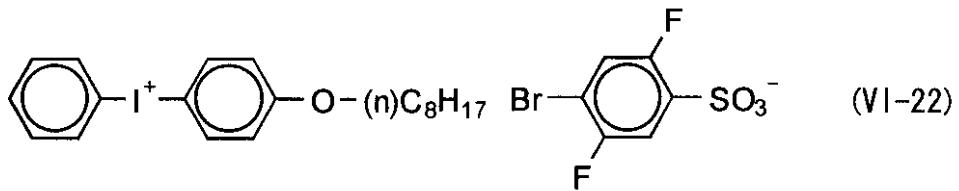
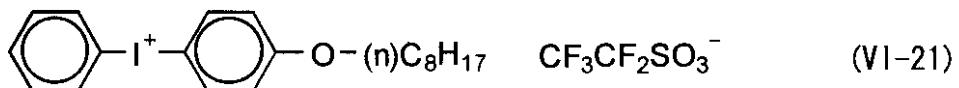
40



【0101】  
【化36】

	$\text{CF}_2\text{HSO}_3^-$	(VI-11)	
	$\text{CF}_2\text{ClSO}_3^-$	(VI-12)	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$	(VI-13)	10
		(VI-14)	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$	(VI-15)	20
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$	(VI-16)	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$	(VI-17)	
		(VI-18)	30
	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	(VI-19)	
		(VI-20)	40

【0 1 0 2】  
【化 3 7】



【 0 1 0 3 】

【 化 3 8 】

	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	(VII-1)
	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	(VII-2)
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$	(VII-3)
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$	(VII-4)
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$	(VII-5)
		(VII-6)
		(VII-7)
		(VII-8)
		(VII-9)

【 0 1 0 4 】  
【 化 3 9 】

10

20

30

40

		(VII-10)
		(VII-11)
		(VII-12)
		(VII-13)
		(VII-14)
		(VII-15)
		(VII-16)
		(VII-17)
		(VII-18)

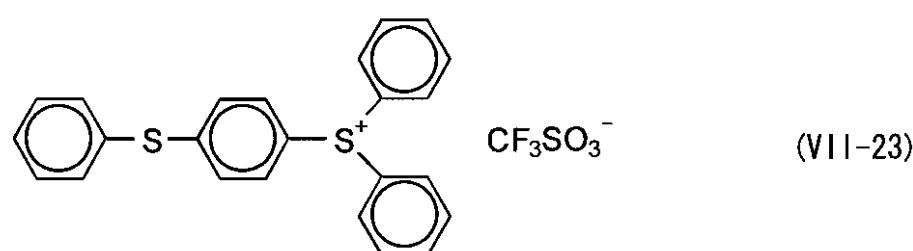
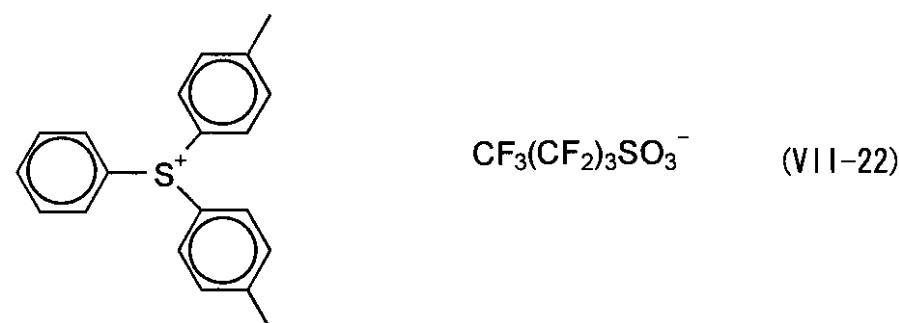
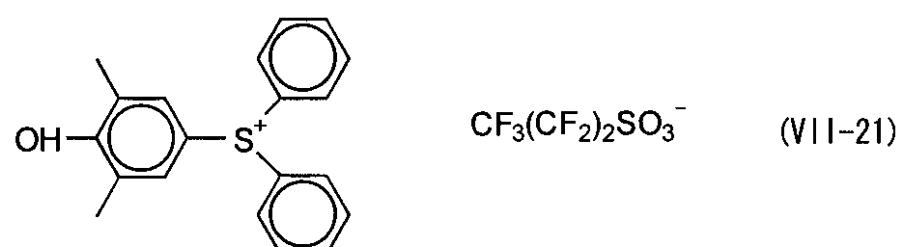
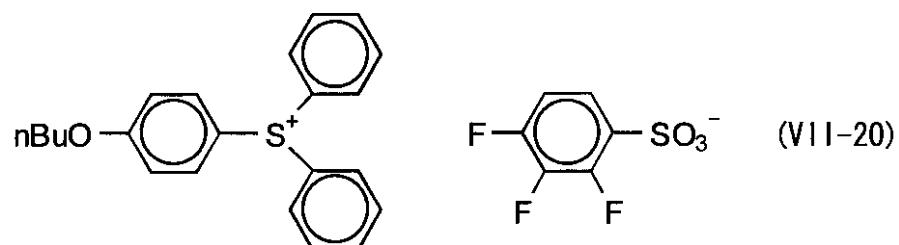
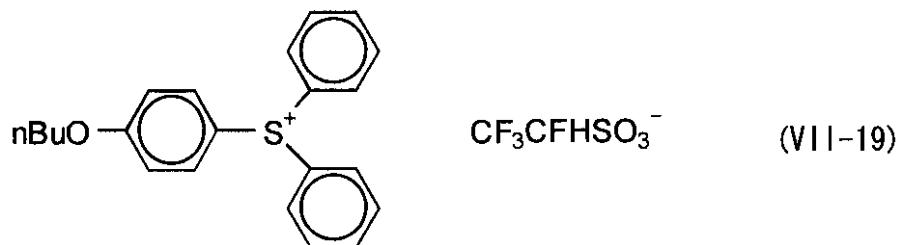
【0 1 0 5】  
【化40】

10

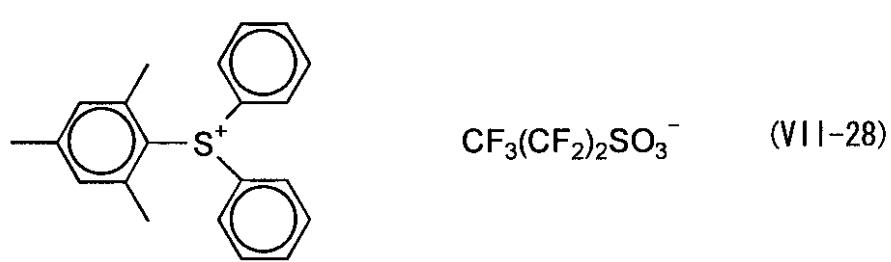
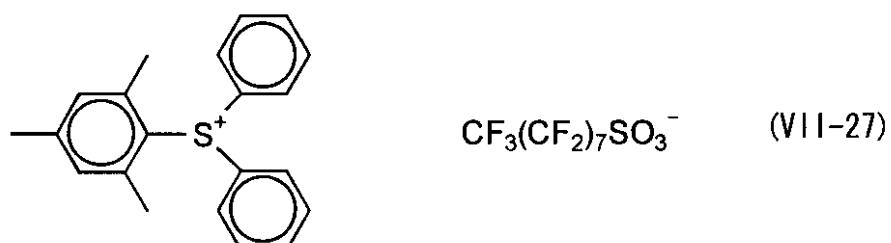
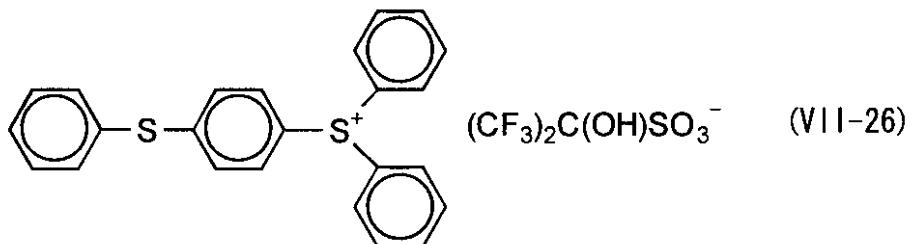
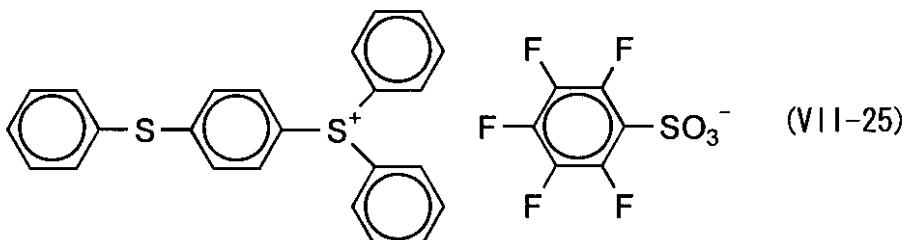
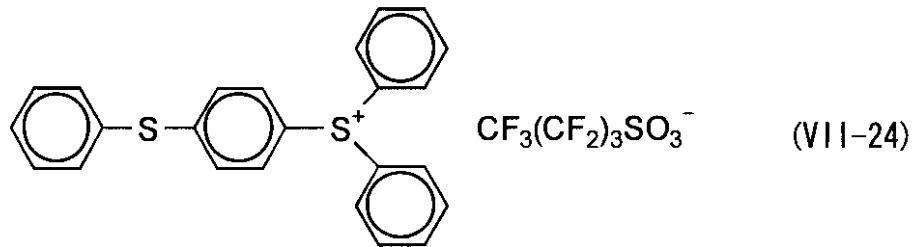
20

30

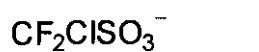
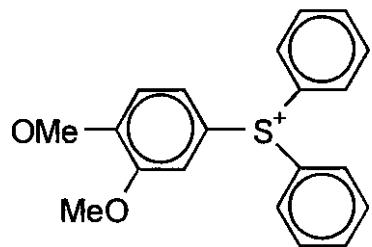
40



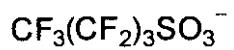
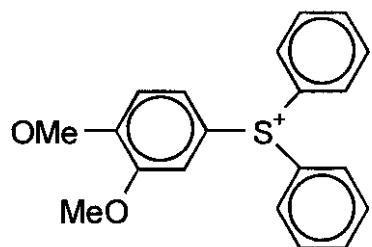
【0106】  
【化41】



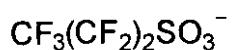
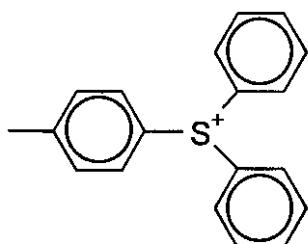
【0107】  
【化42】



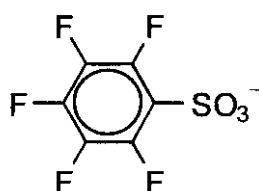
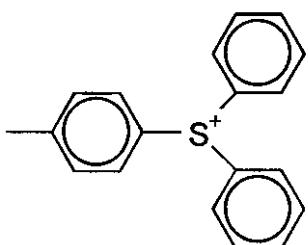
(VII-29)



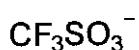
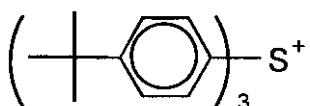
(VII-30)



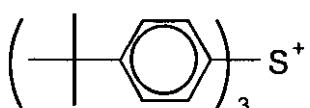
(VII-31)



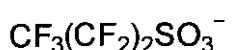
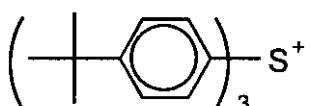
(VII-32)



(VII-33)



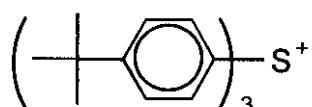
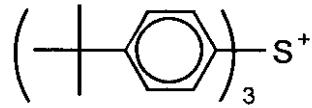
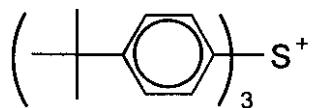
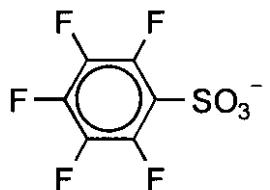
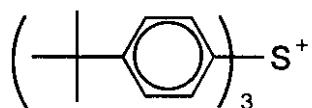
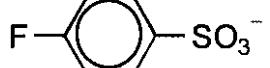
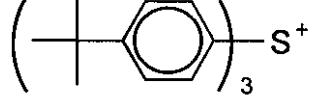
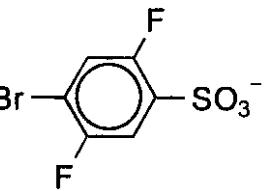
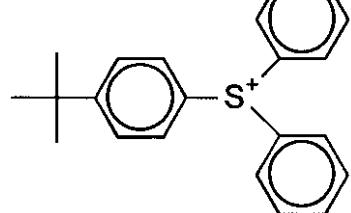
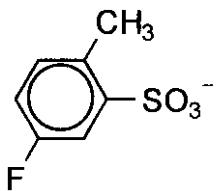
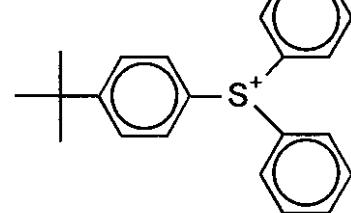
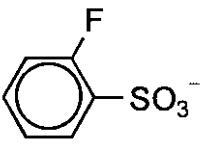
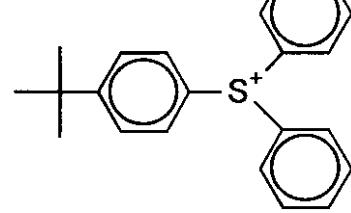
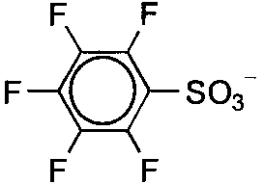
(VII-34)



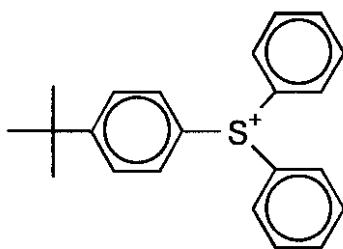
(VII-35)

【 0 1 0 8 】

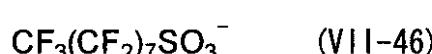
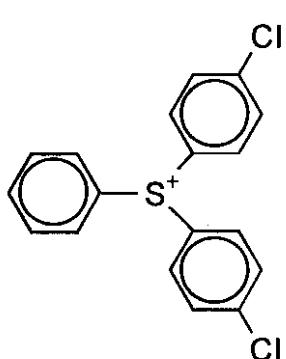
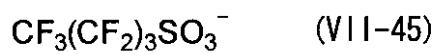
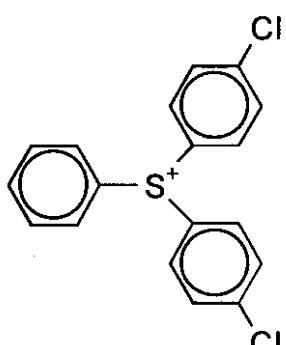
【 化 4 3 】

	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$	(VII-36)
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$	(VII-37)
		(VII-38) 10
		(VII-39)
		(VII-40) 20
		(VII-41)
		(VII-42) 30
		(VII-43) 40

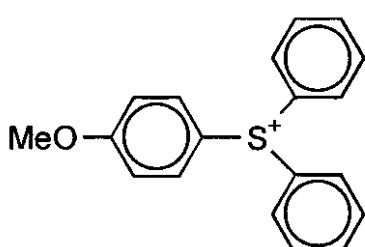
【0109】  
【化44】



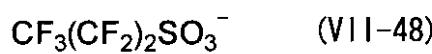
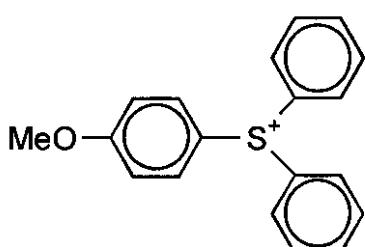
10



20

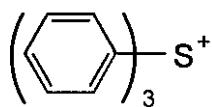
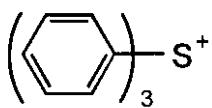
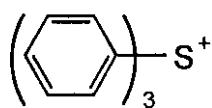
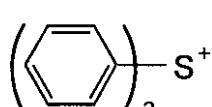
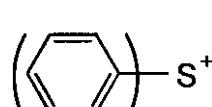
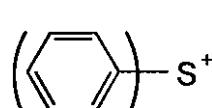
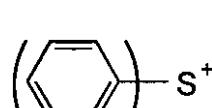
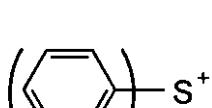


30



40

【 0 1 1 0 】  
【 化 4 5 】

	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$	(VII-49)	
	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3^-$	(VII-50)	
	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-$	(VII-51)	10
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$	(VII-52)	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$	(VII-53)	20
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-$	(VII-54)	
	$\text{F}[\text{CF}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-$	(VII-55)	
	$\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-$	(VII-56)	30

## 【0111】

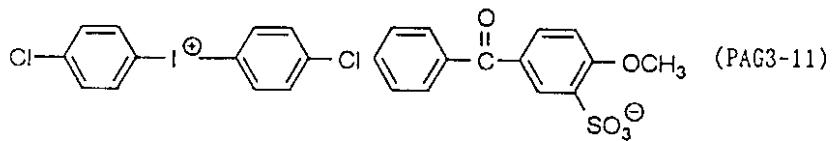
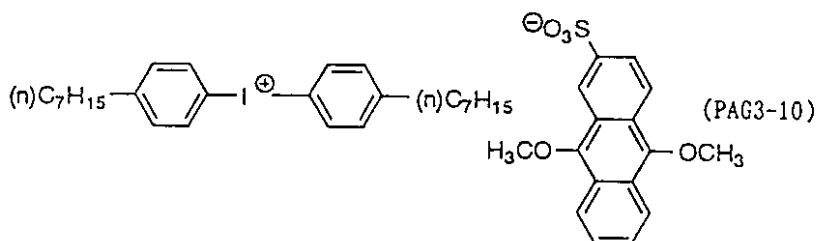
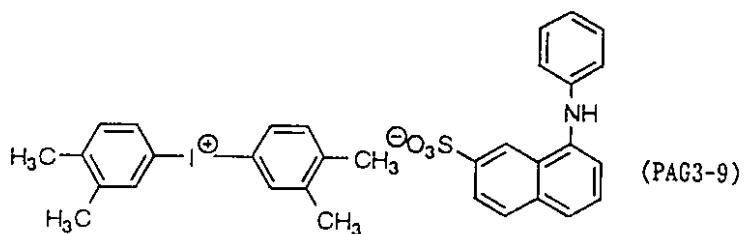
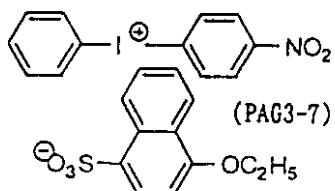
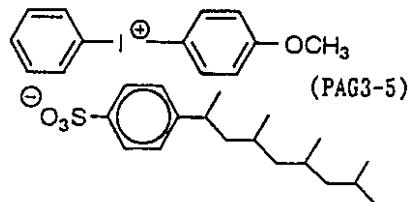
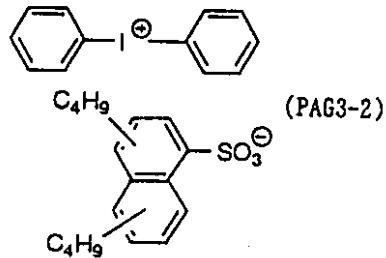
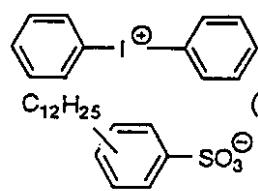
(b) 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素非含有スルホン酸を有するイオン性化合物として、例えば、先の一般式 (PAG3) 及び (PAG4) において、 $Z^-$  がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

## 【0112】

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。

## 【0113】

## 【化46】



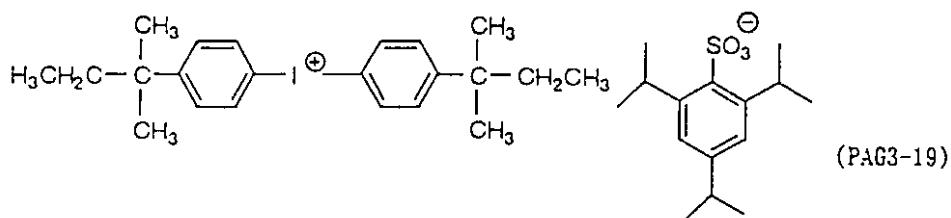
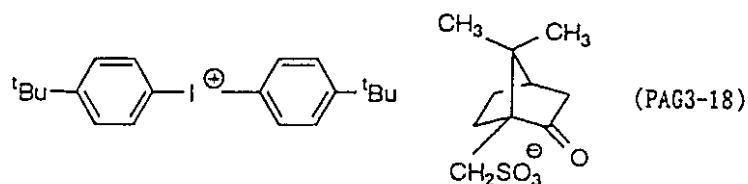
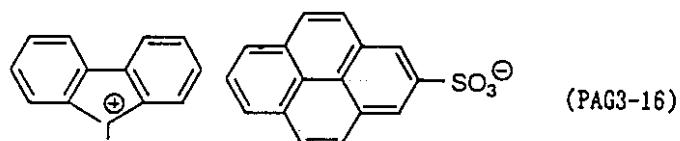
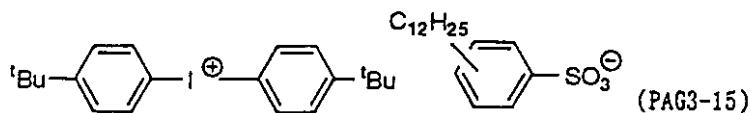
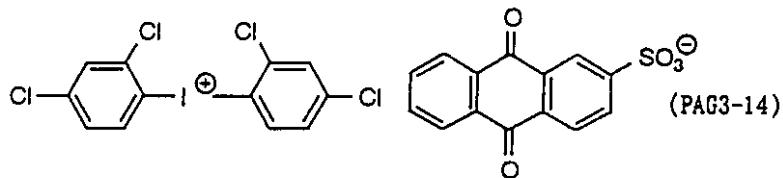
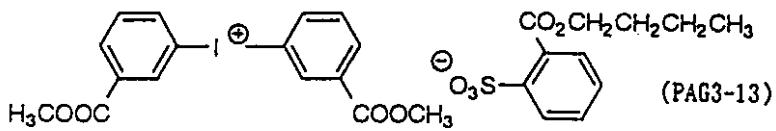
【 0 1 1 4 】

【 化 4 7 】

10

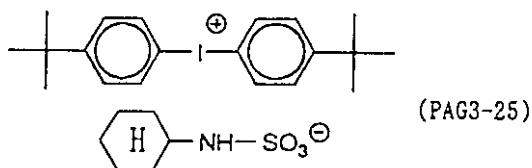
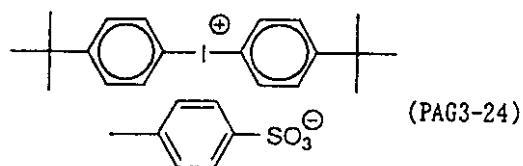
20

30



【0 1 1 5】

【化48】



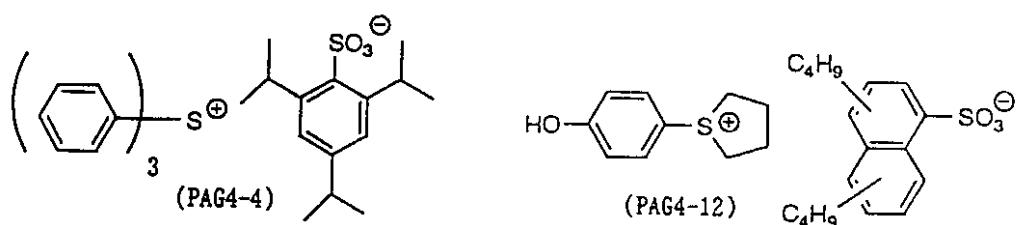
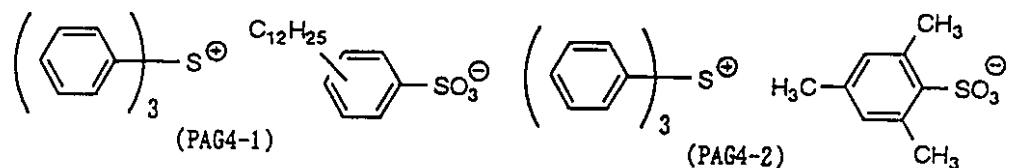
【0 1 1 6】

【化49】

(PAG3-26)		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3^-$	
(PAG3-27)		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3^-$	
(PAG3-28)		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3^-$	10
(PAG3-29)		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_3^-$	
(PAG3-30)		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SO}_3^-$	
(PAG3-31)		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{SO}_3^-$	20

【 0 1 1 7 】

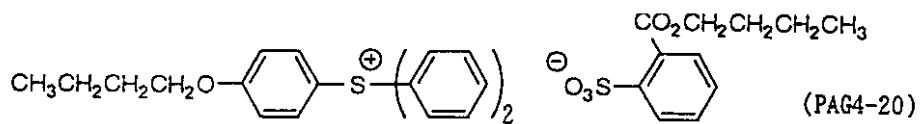
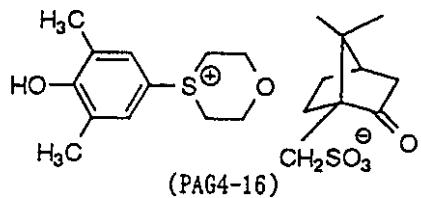
【 化 5 0 】



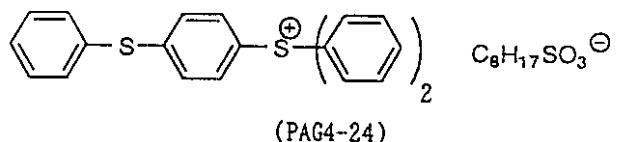
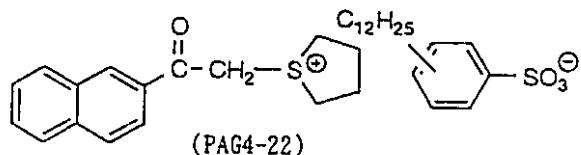
【 0 1 1 8 】

【 化 5 1 】

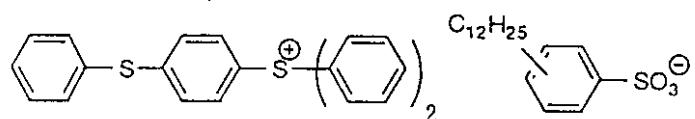
30



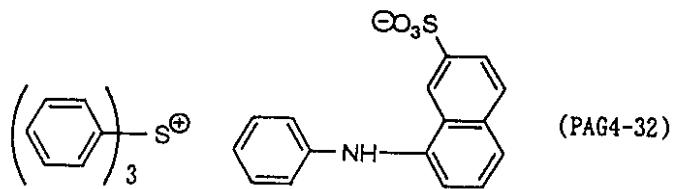
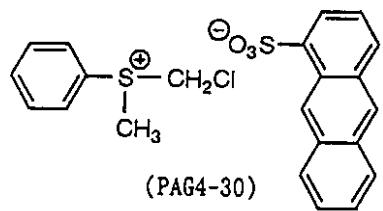
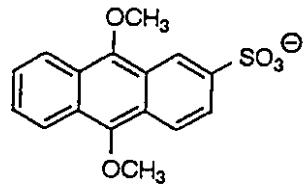
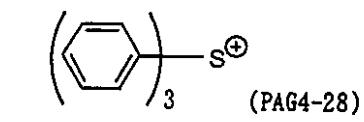
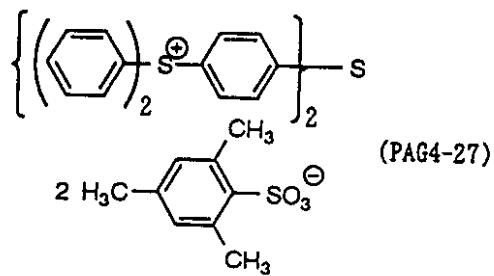
10



20



【 0 1 1 9 】  
 【 化 5 2 】

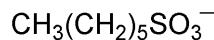
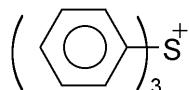


【 0 1 2 0 】

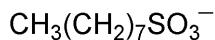
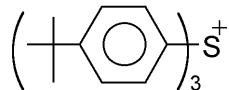
【 化 5 3 】

30

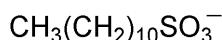
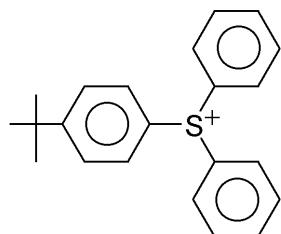
(PAG4-33)



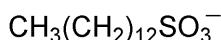
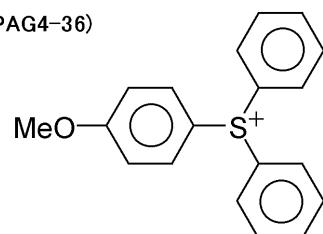
(PAG4-34)



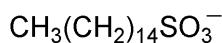
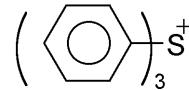
(PAG-35)



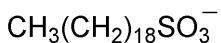
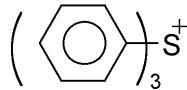
(PAG4-36)



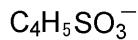
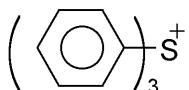
(PAG4-37)



(PAG4-38)



(PAG4-39)

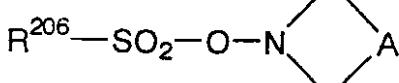
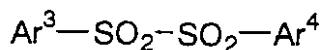


## 【 0 1 2 1 】

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。

## 【 0 1 2 2 】

## 【 化 5 4 】



(PAG5)

(PAG6)

## 【 0 1 2 3 】

式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ 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。

## 【 0 1 2 4 】

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。

## 【 0 1 2 5 】

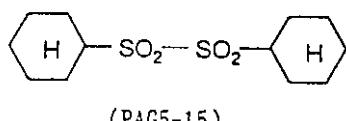
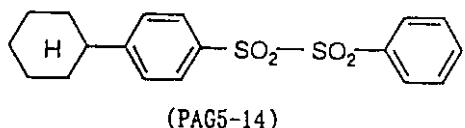
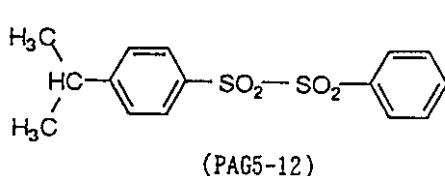
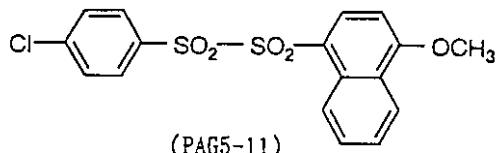
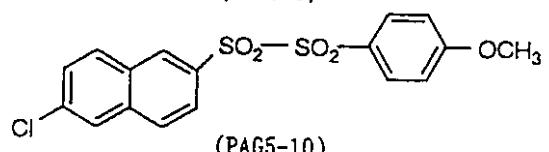
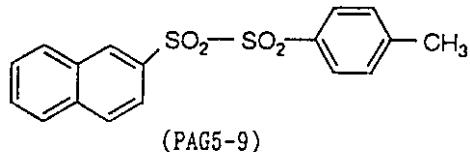
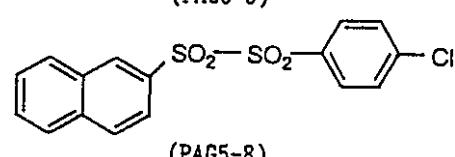
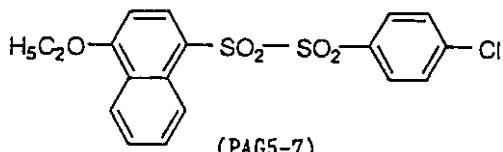
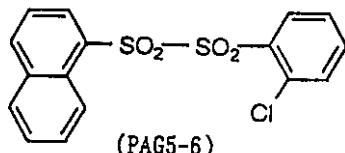
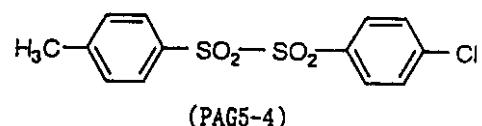
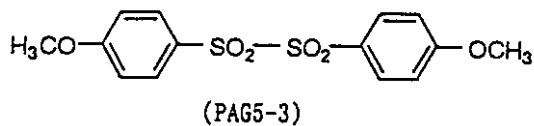
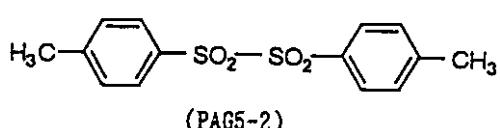
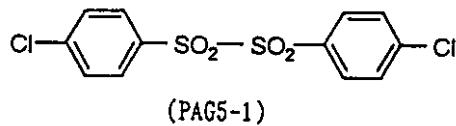
## 【 化 5 5 】

10

20

30

40

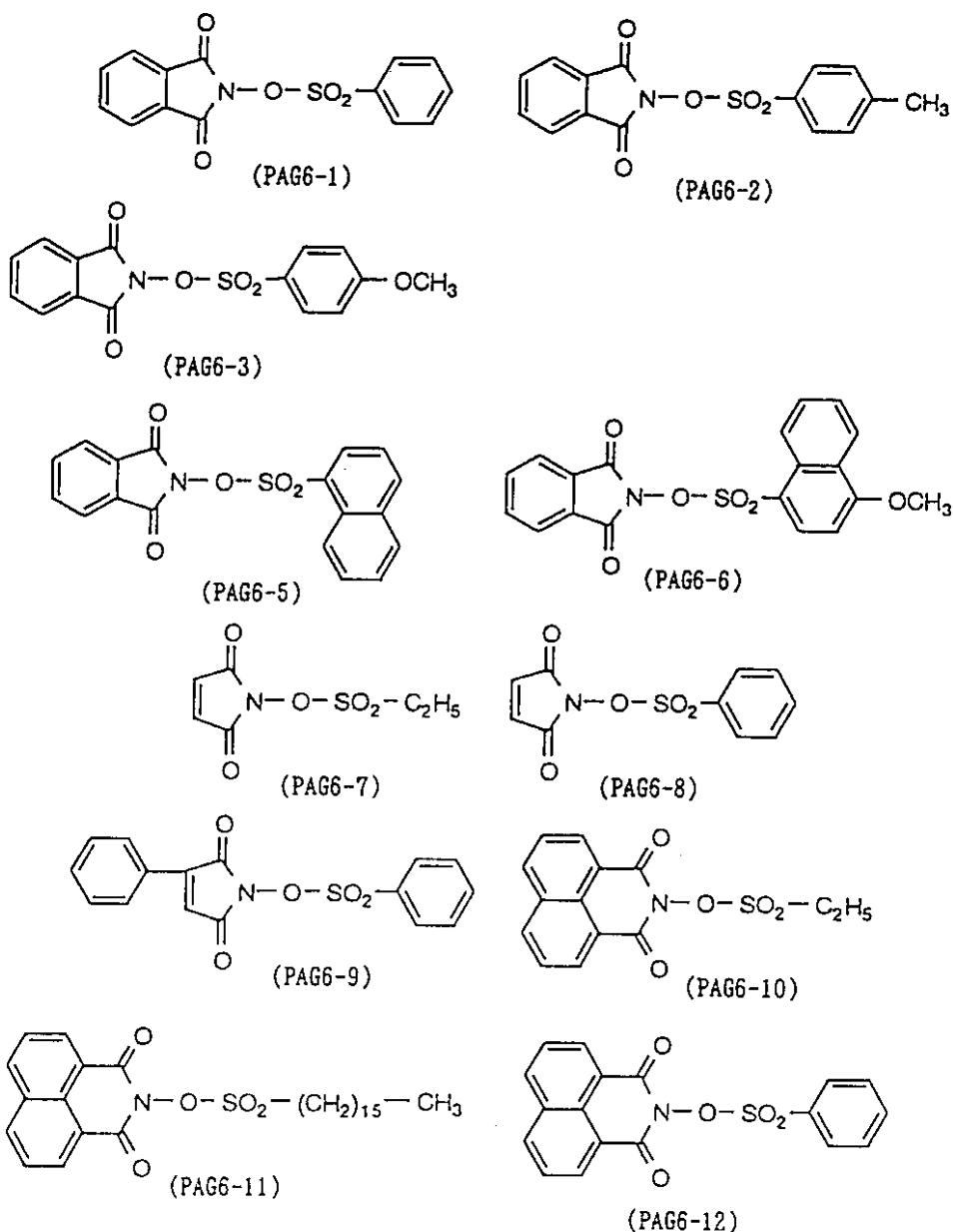


【 0 1 2 6 】  
【 化 5 6 】

10

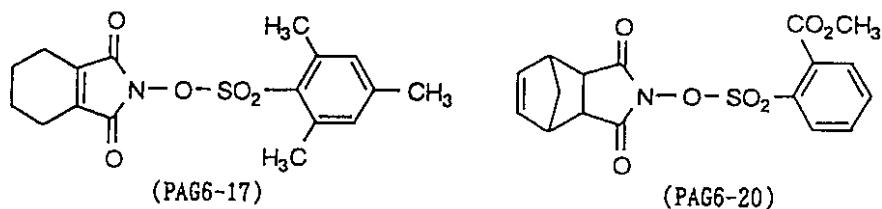
20

30



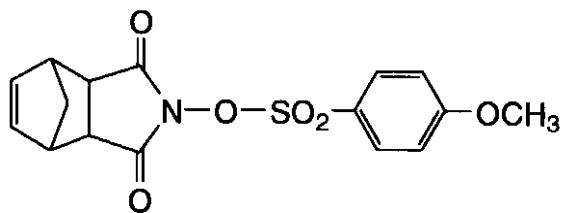
【0 1 2 7】

【化57】



【0 1 2 8】

【化58】



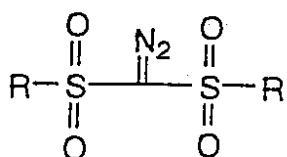
(PAG6-22)

【0129】

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。  
。

【0130】

【化59】



(PAG7)

10

20

【0131】

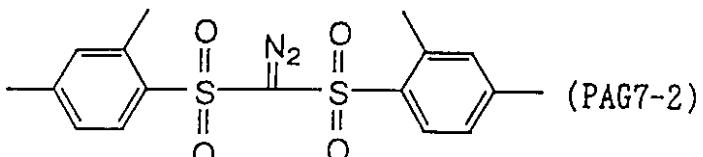
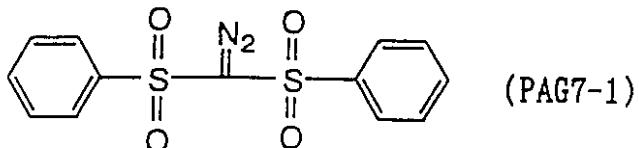
式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0132】

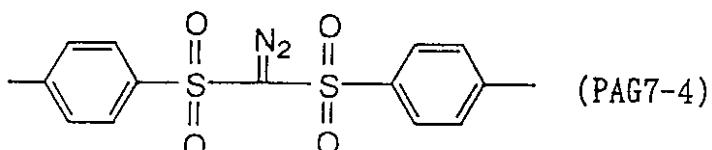
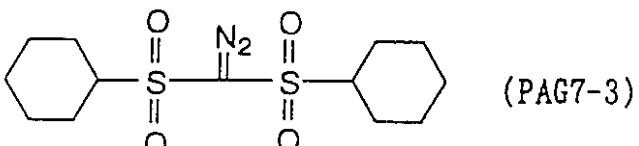
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0133】

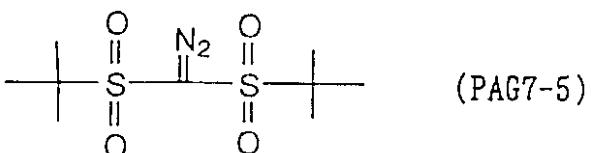
【化60】



10



20



## 【0134】

上記〔a〕及び〔b〕で説明した化合物は、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。

30

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ヤ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。

40

## 【0135】

〔c〕活性光線または放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素含有カルボン酸を有するイオン性化合物について説明する。

## 【0136】

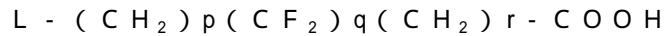
フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その

50

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。

#### 【0137】

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。



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。

10

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。

#### 【0138】

また、上記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、ナフト工酸、置換ナフト工酸、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、アシリル基、アシリルオキシ基、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。

20

#### 【0139】

これら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ある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。

30

#### 【0140】

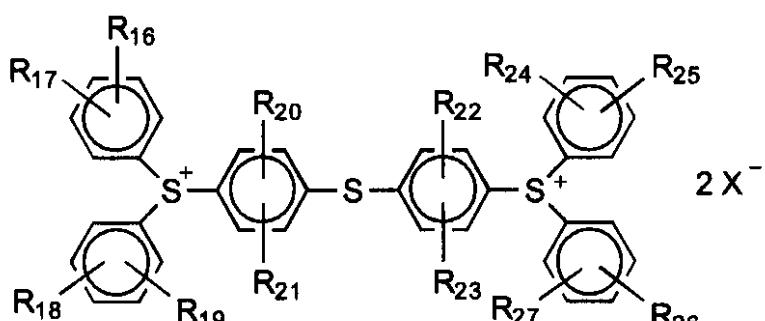
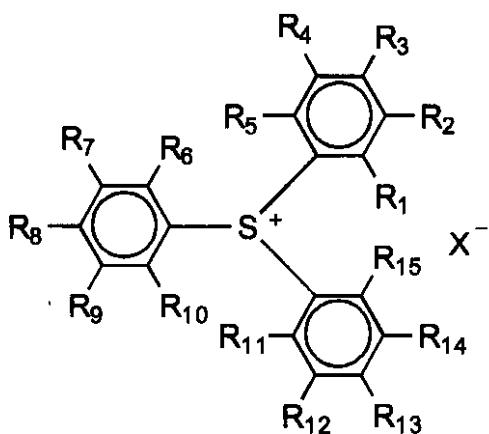
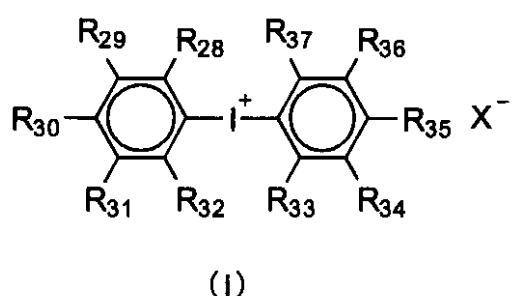
好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエ斯特ル化合物等が挙げられる。

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。この化合物に活性光線または放射線を照射することにより、下記一般式(I)～(III)のX<sup>-</sup>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あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

40

#### 【0141】

#### 【化61】



#### 【0142】

(上記式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>37</sub>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<sub>38</sub>基を表す。ここでR<sub>38</sub>は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。X<sup>-</sup>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<sup>-</sup>は、好ましくはパーカルボン酸あるいはパー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。

#### 【0143】

一般式(I)~(III)における、R<sub>1</sub> ~ R<sub>38</sub>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<sub>1</sub> ~ R<sub>37</sub>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<sub>1</sub> ~ R<sub>37</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

R<sub>38</sub>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、ヨウ素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアル

10

20

30

40

50

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。

【0144】

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<sup>-</sup>)である。

【0145】

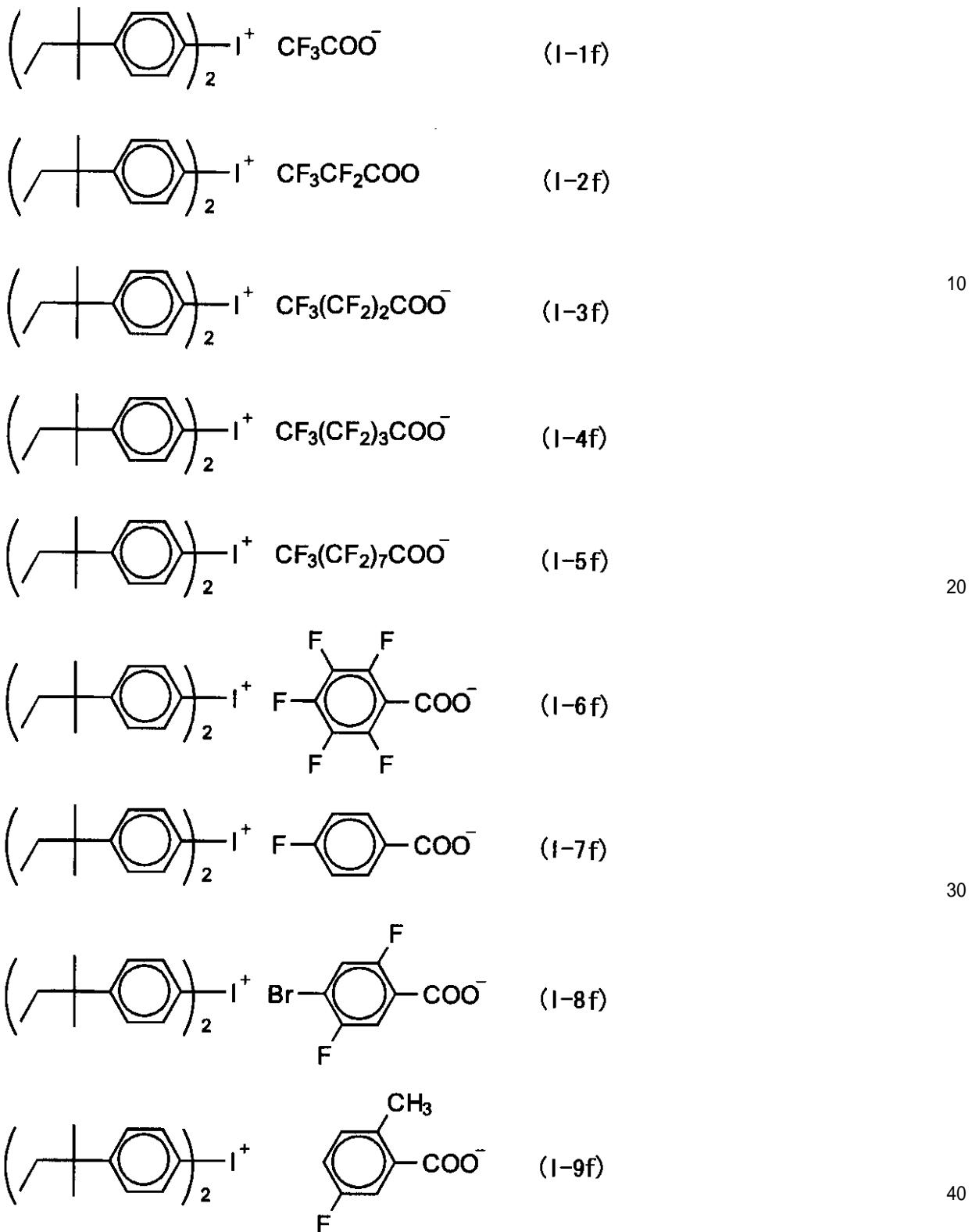
以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式(I)で表される光酸発生剤の具体例(I-1f)～(I-36f)：

10

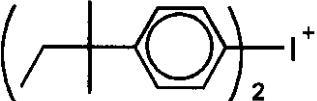
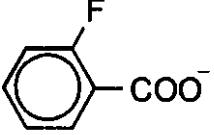
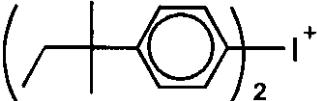
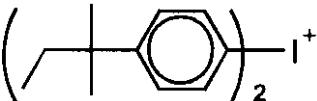
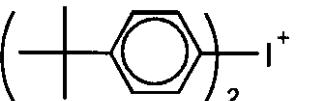
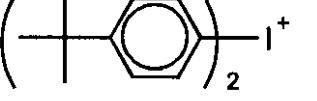
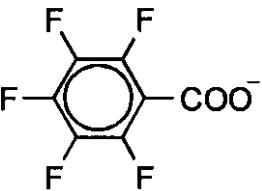
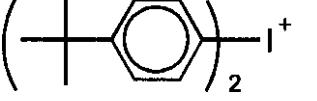
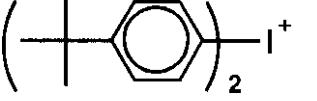
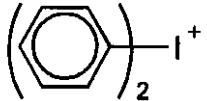
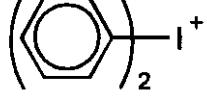
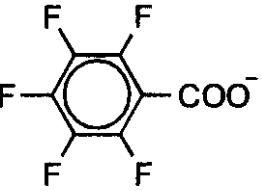
【0146】

【化62】



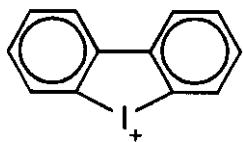
【 0 1 4 7 】

【 化 6 3 】

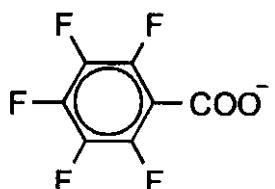
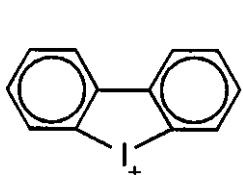
		(I-10f)
	$\text{CF}_2\text{HCOO}^-$	(I-11f)
	$\text{CF}_2\text{ClCOO}^-$	10 (I-12f)
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$	(I-13f)
		20 (I-14f)
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-$	(I-15f)
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$	30 (I-16f)
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$	(I-17f)
		40 (I-18f)

【 0 1 4 8 】

【 化 6 4 】

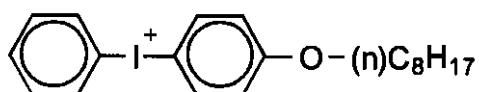


(I-19f)

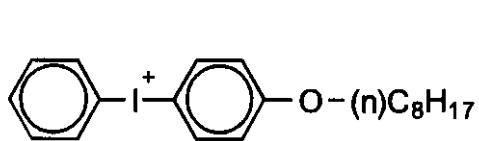


(I-20f)

10

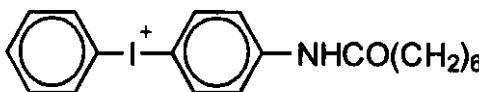


(I-21f)

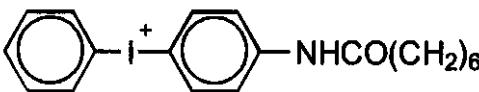


(I-21f)

20



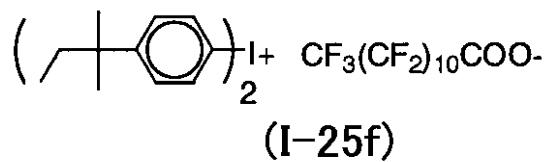
(I-23f)



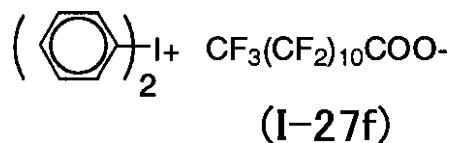
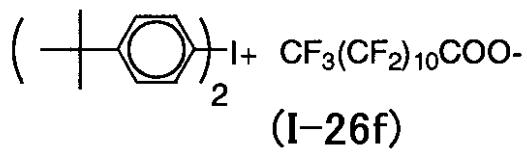
(I-24f)

【 0 1 4 9 】

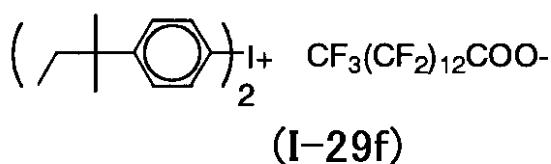
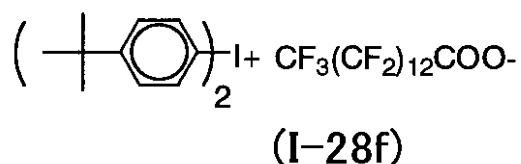
【 化 6 5 】



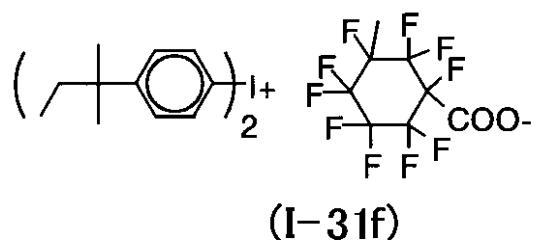
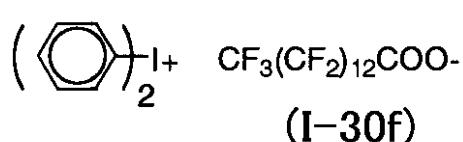
10



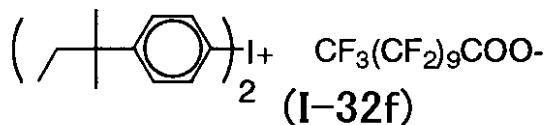
20



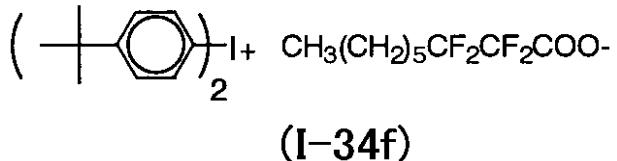
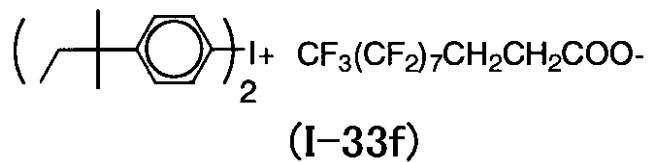
30



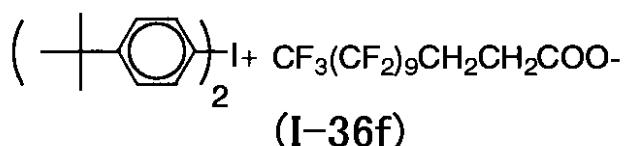
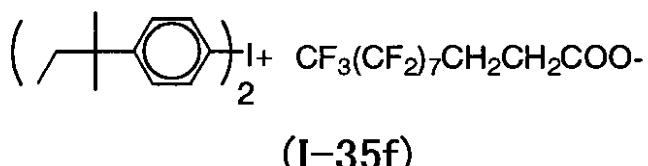
40



【0 1 5 0】  
【化 6 6】



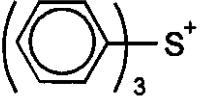
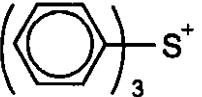
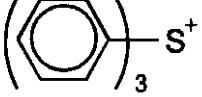
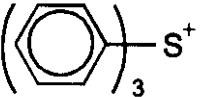
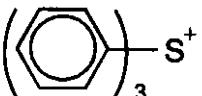
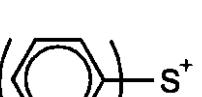
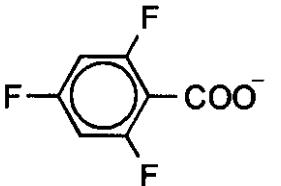
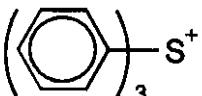
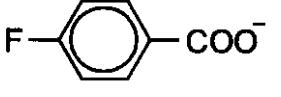
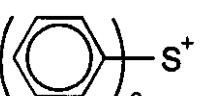
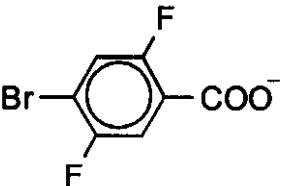
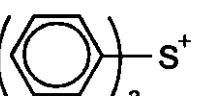
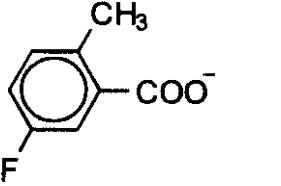
10



20

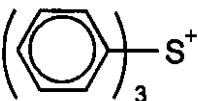
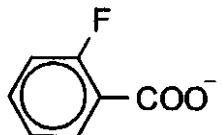
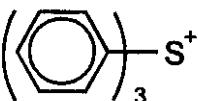
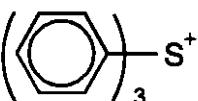
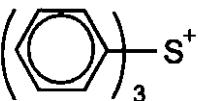
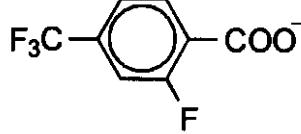
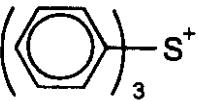
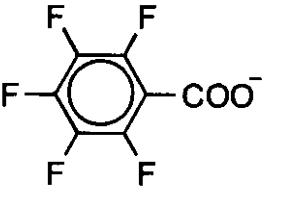
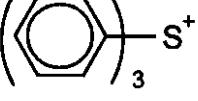
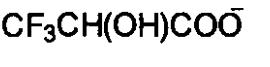
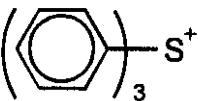
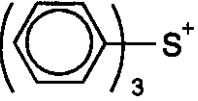
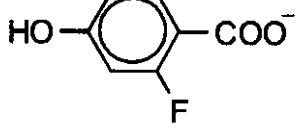
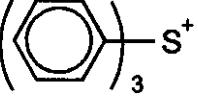
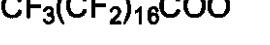
## 【0 1 5 1】

一般式(I)で表される光酸発生剤の具体例(I-1f)~(I-67f)：  
【化67】

	$\text{CF}_3\text{COO}^-$	(II-1f)	
	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}^-$	(II-2f)	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-$	(II-3f)	10
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$	(II-4f)	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$	(II-5f)	
		(II-6f)	20
		(II-7f)	
		(II-8f)	30
		(II-9f)	

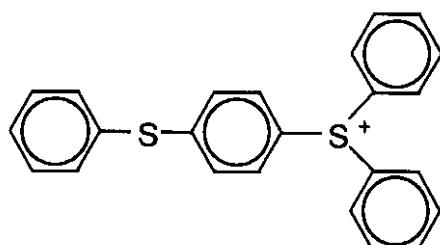
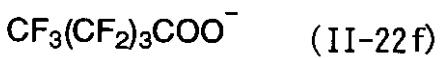
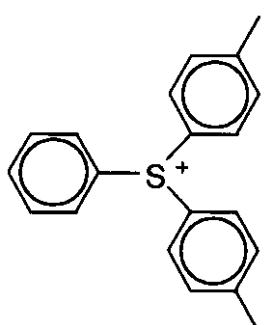
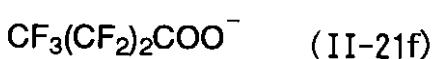
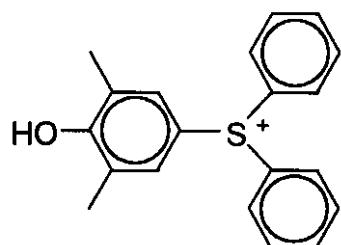
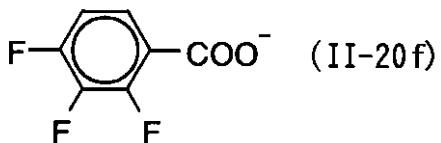
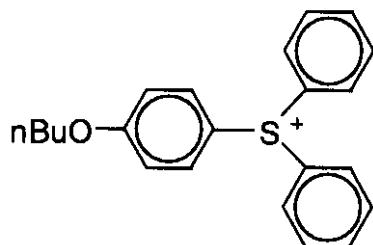
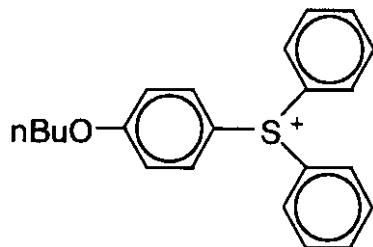
【 0 1 5 2 】

【 化 6 8 】

		(II-10f)
		(II-11f)
		(II-12f) 10
		(II-13f)
		(II-14f) 20
		(II-15f)
		(II-16f) 30
		(II-17f)
		(II-18f)

【 0 1 5 3 】

【 化 6 9 】



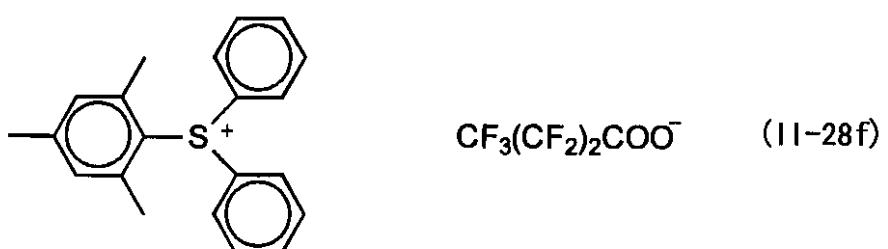
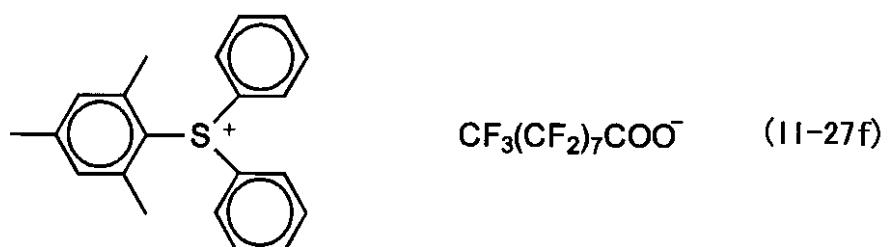
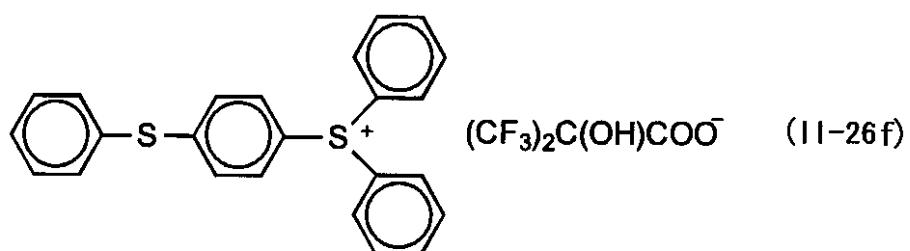
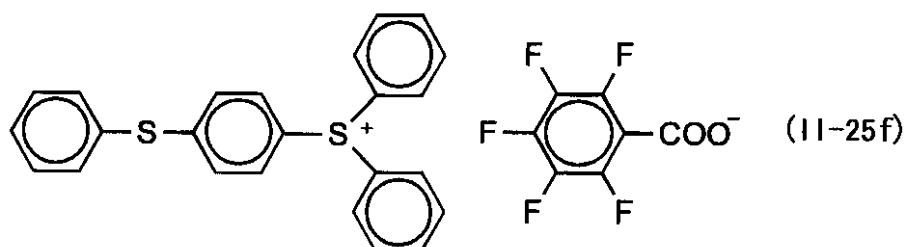
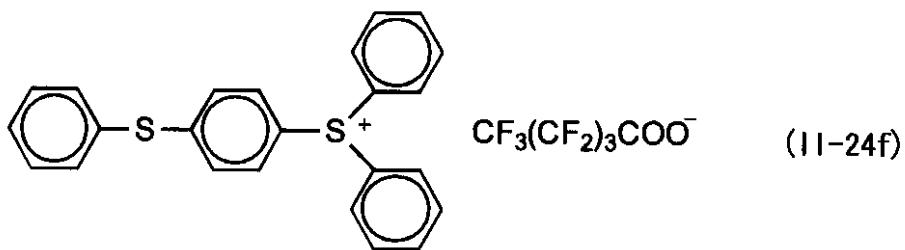
【0 1 5 4】  
【化70】

10

20

30

40



【0 1 5 5】

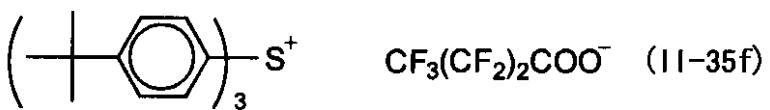
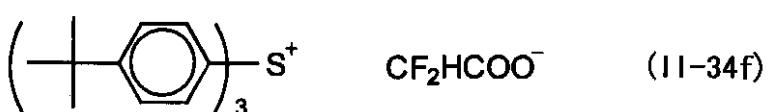
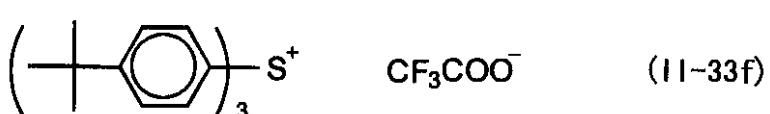
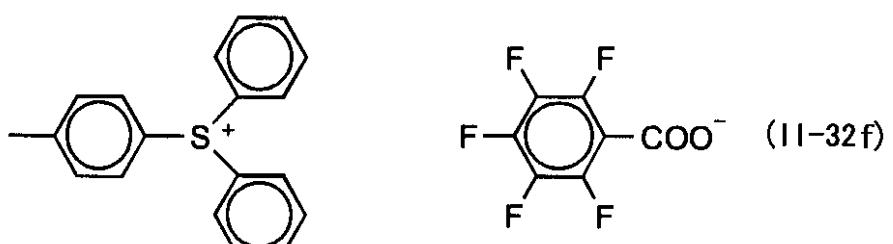
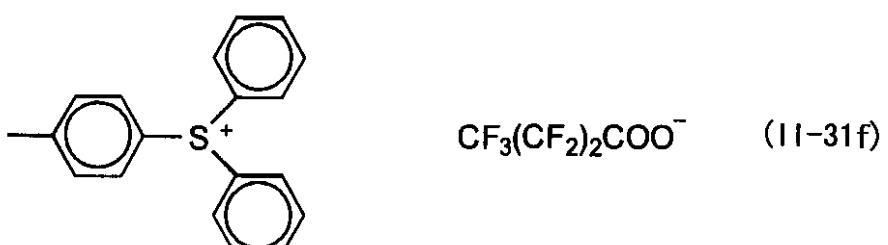
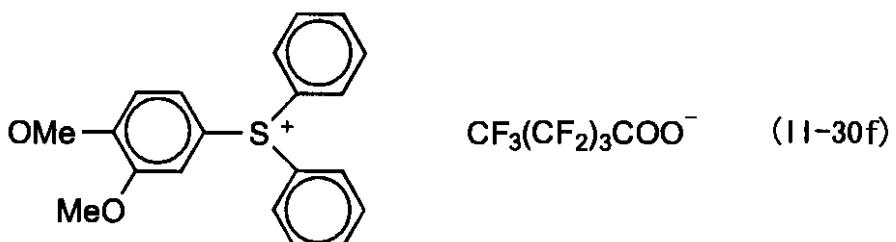
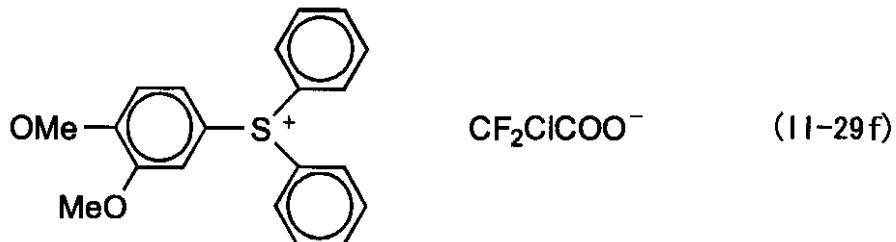
【化71】

10

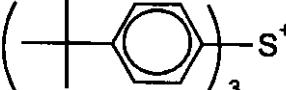
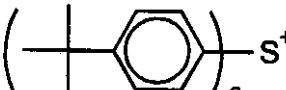
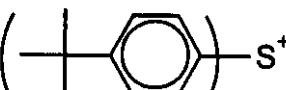
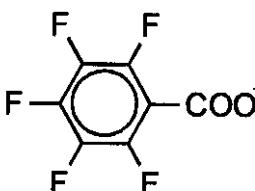
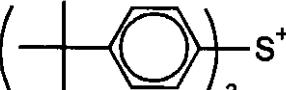
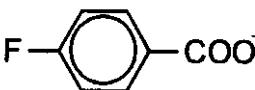
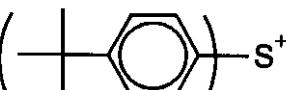
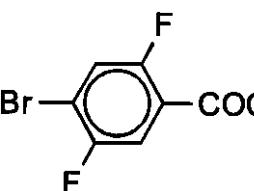
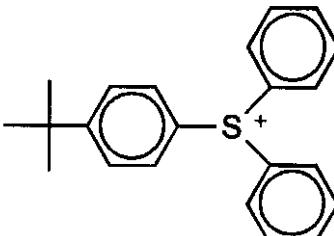
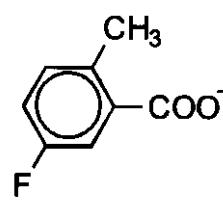
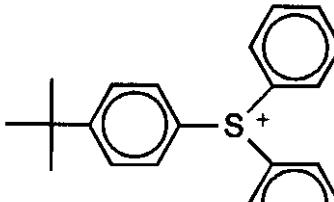
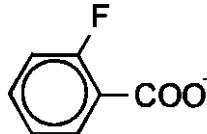
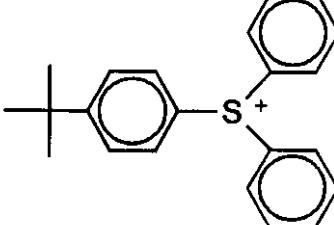
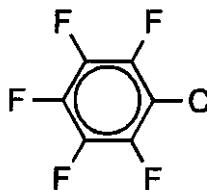
20

30

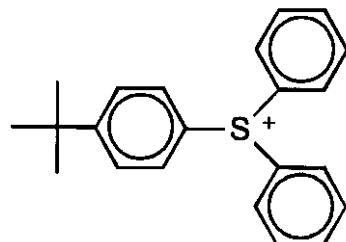
40



【 0 1 5 6 】  
【 化 7 2 】

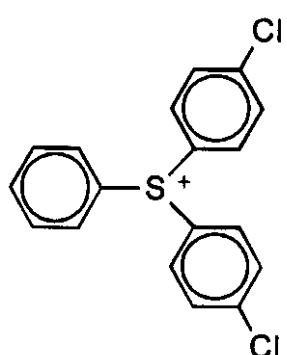
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$	(II-36f)	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$	(II-37f)	
		(II-38f)	10
		(II-39f)	
		(II-40f)	20
		(II-41f)	
		(II-42f)	30
		(II-43f)	40

【0157】  
【化73】

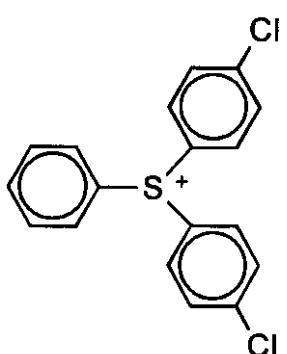


$\text{CF}_2\text{ClCOO}^-$  (II-44f)

10

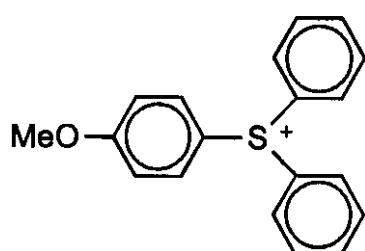


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$  (II-45f)



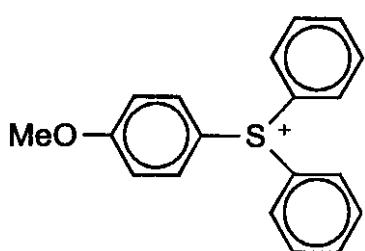
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$  (II-46f)

20



(II-47f)

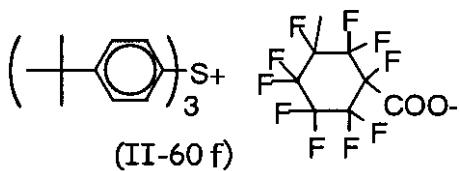
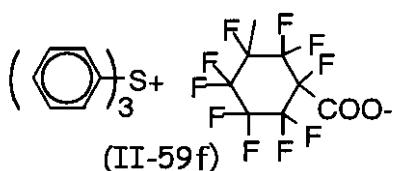
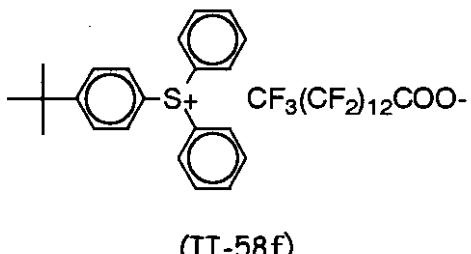
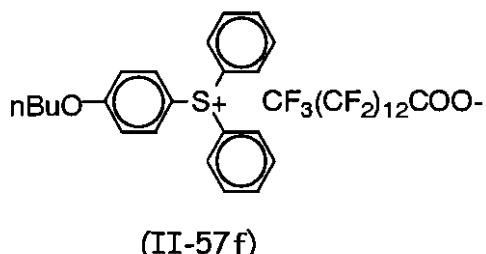
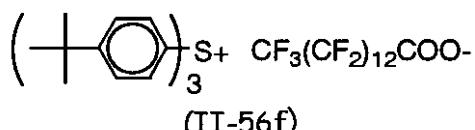
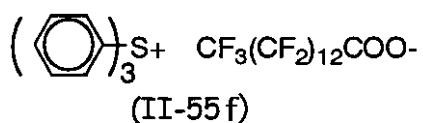
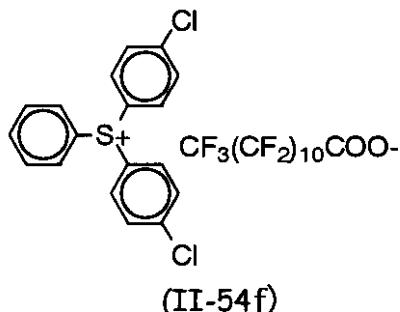
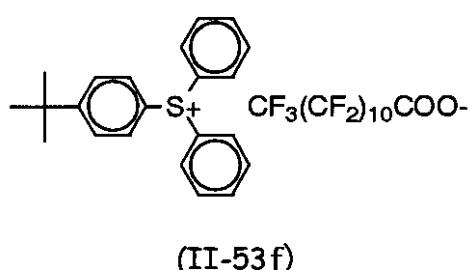
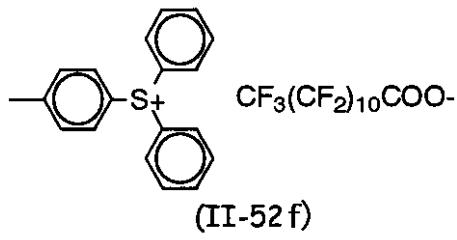
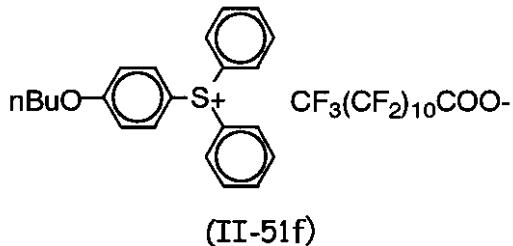
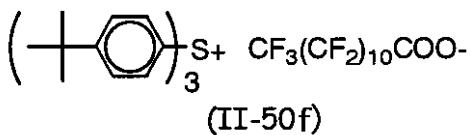
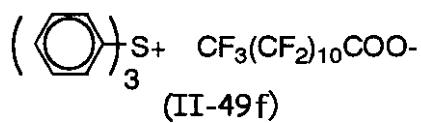
30



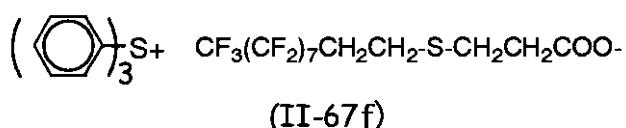
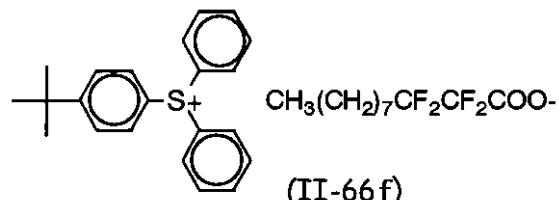
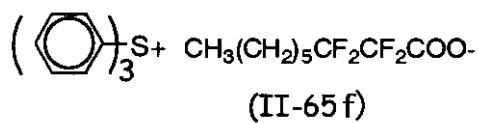
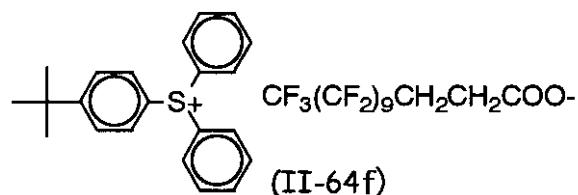
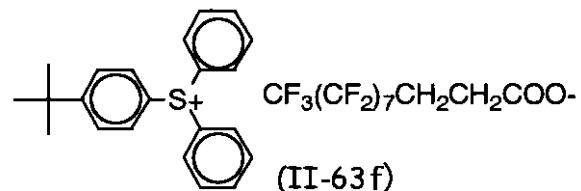
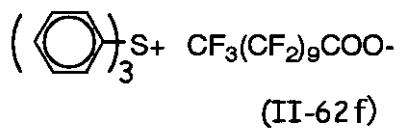
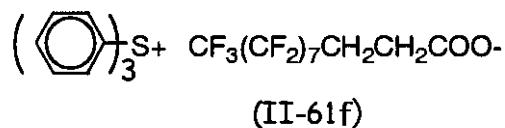
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-$  (II-48f)

40

【0 1 5 8】  
【化74】



【 0 1 5 9 】  
【 化 7 5 】

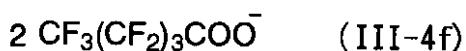
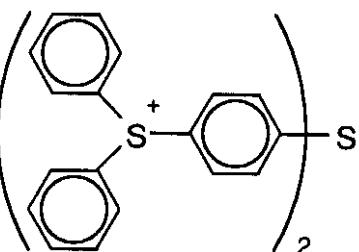
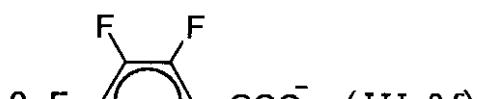
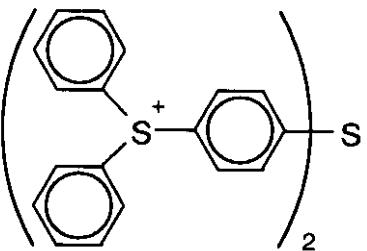
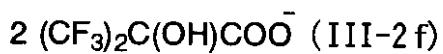
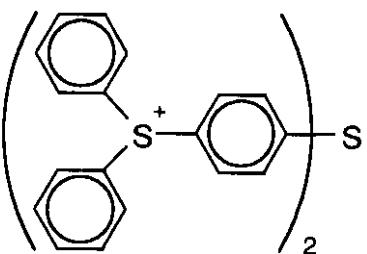
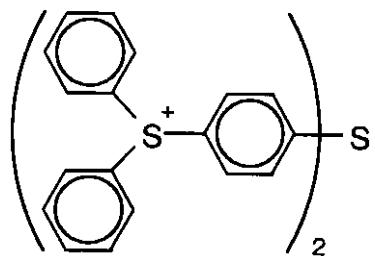


【0160】

一般式 (III) で表される光酸発生剤の具体例 (III-1f) ~ (III-4f) :

【0161】

【化76】



【 0 1 6 2 】

その他の光酸発生剤の具体例 (IV - 1 f) ~ (V ~ 4 f) :

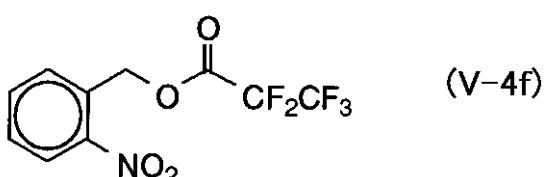
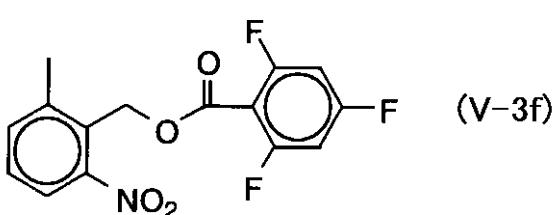
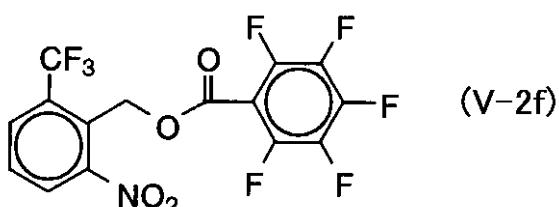
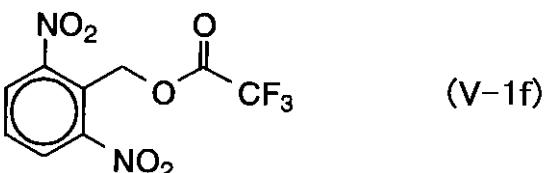
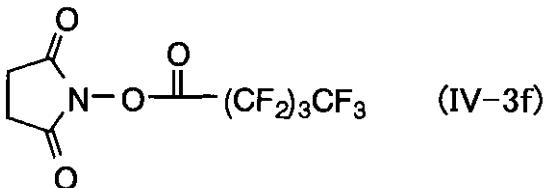
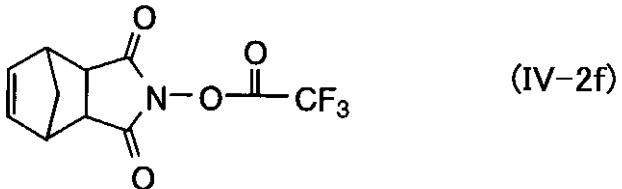
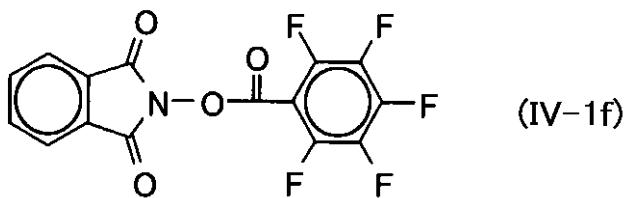
【 0 1 6 3 】

【 化 7 7 】

10

20

30



## 【 0 1 6 4 】

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ヤ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 / 五酸化ニ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、

10

20

30

40

50

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。

【0165】

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。

【0166】

[d] 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有するイオン性化合物の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0167】

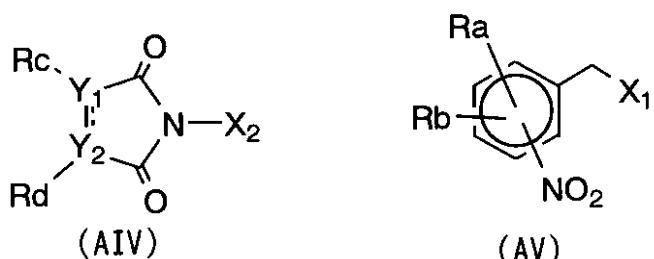
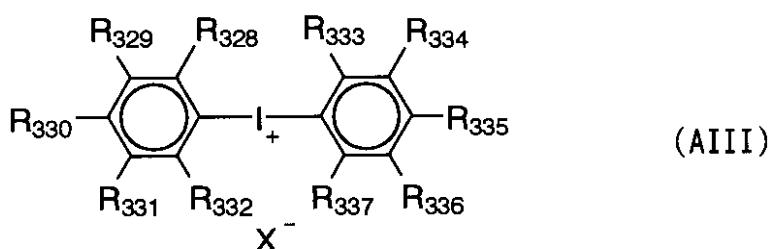
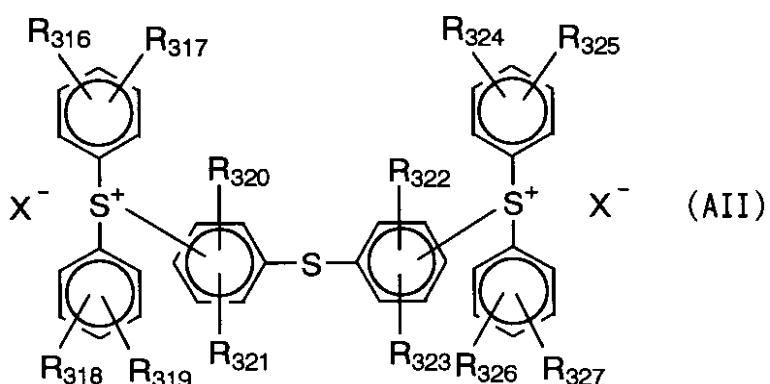
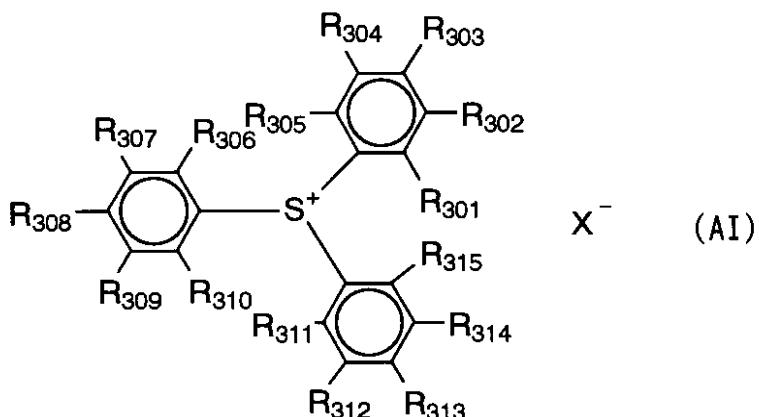
例えば、下記一般式（A I）～（A V）で示される化合物を挙げることができる。

【0168】

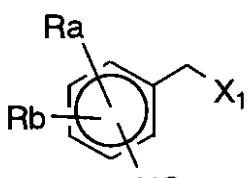
【化78】

10

20



(AV)



## 【0169】

上記式において、R<sub>301</sub> ~ R<sub>337</sub>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<sub>0</sub>基を表す。R<sub>0</sub>は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。

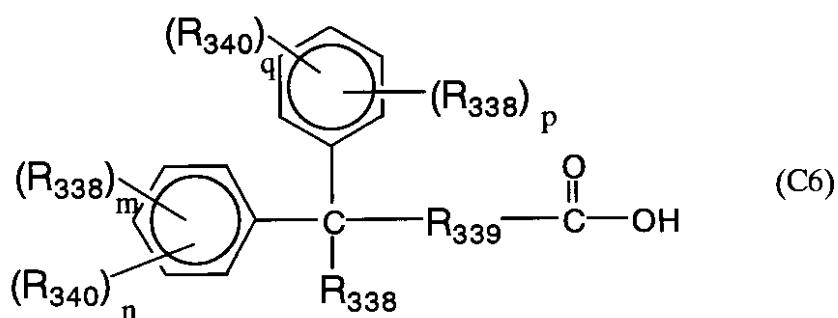
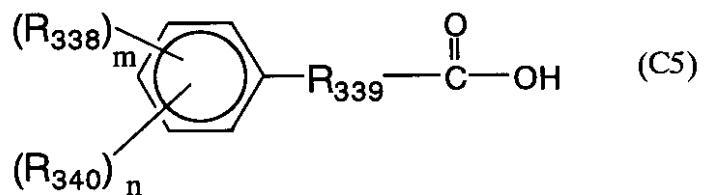
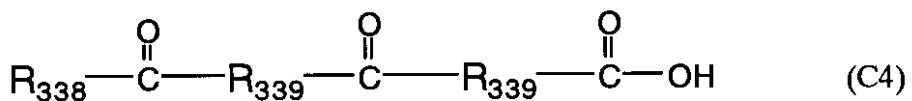
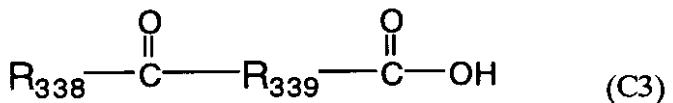
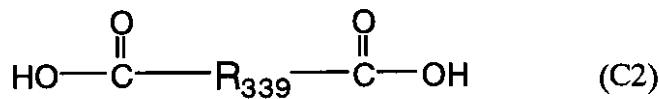
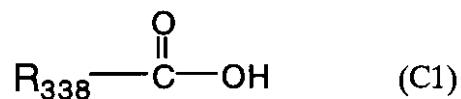
R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてよい、アルキル基又はアリール基を表す。R<sub>c</sub>とR<sub>d</sub>とが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてよい）を形成してもよい。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は、炭素原子を表し、Y<sub>1</sub>-Y<sub>2</sub>結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記X<sup>-</sup>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<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>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。

40

50

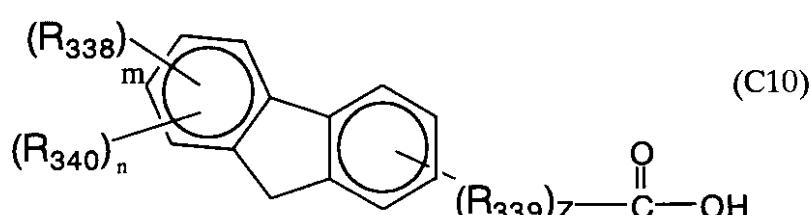
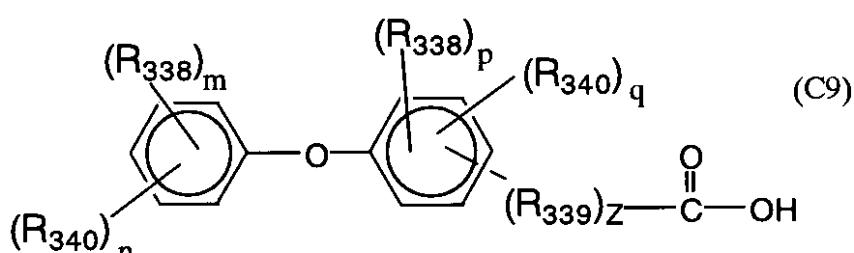
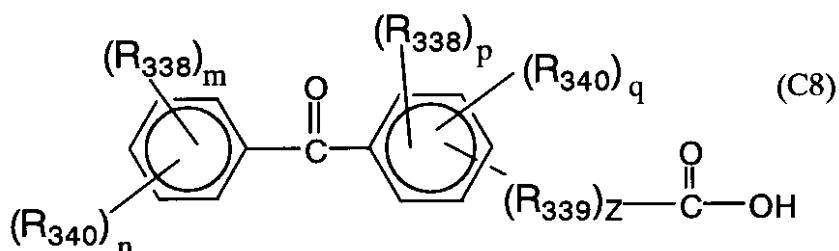
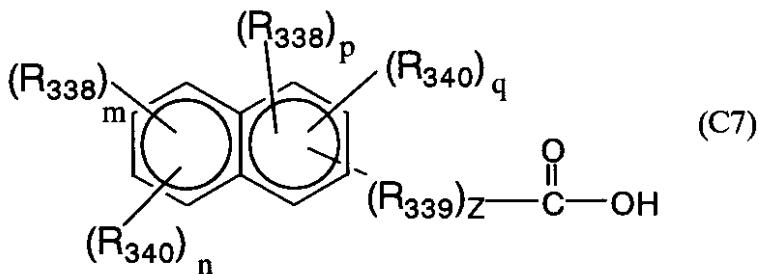
【 0 1 7 0 】

【 化 7 9 】



【 0 1 7 1 】

【 化 8 0 】



### 【0172】

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リル基、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、アルコキシリル基、アシル基、アルコキカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

### 【0173】

$R_{339}$ 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<sub>338</sub>、R<sub>339</sub> は相互に同一でも異なってもよい。

#### 【 0 1 7 4 】

R<sub>340</sub> は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在する R<sub>340</sub> 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。

#### 【 0 1 7 5 】

前記一般式 (A I) ~ (A V) における、R<sub>301</sub> ~ R<sub>337</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>0</sub> 10 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、シクロペニチル基、シクロヘキシリル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。

R<sub>301</sub> ~ R<sub>337</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub> 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<sub>301</sub> ~ R<sub>337</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 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<sub>0</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 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。

#### 【 0 1 7 6 】

R<sub>c</sub> と R<sub>d</sub> 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。

#### 【 0 1 7 7 】

本発明で使用される一般式 (A I) ~ (A III) 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<sup>-</sup> として、上記式 (C 1) ~ (C 10) 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リル基 (-COOH) がアニオン (-COO<sup>-</sup>) となったものを含む。

本発明で使用される一般式 (A IV) ~ (A V) で表される化合物は、置換基 X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> として、上記式 (C 1) ~ (C 10) 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リル基 (-COOH) がエステル基 (-COO-) となった置換基を含む。

#### 【 0 1 7 8 】

R<sub>338</sub> 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、ヘキシリル、シクロヘキシリル、ドデシリル、1 - エトキシリル、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、シクロヘキシリルオキシ、イソブトキシ、ドデシリルオキシ等が挙げられる。

10

20

30

40

50

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、アシリル基、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。

【0179】

$R_{339}$ 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。

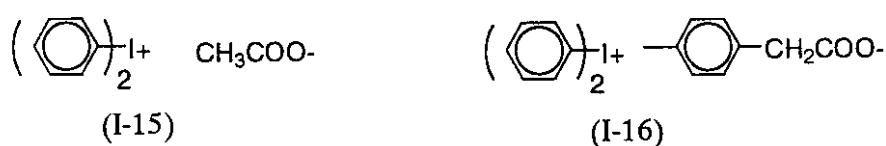
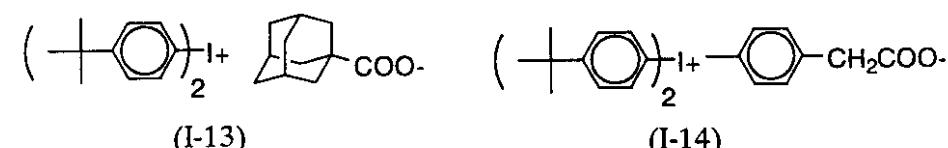
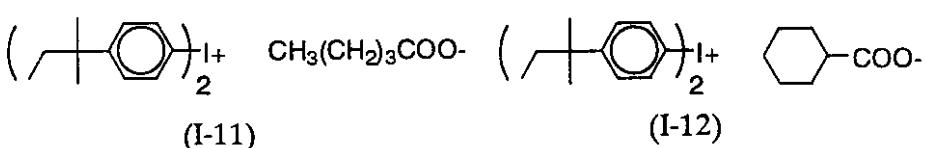
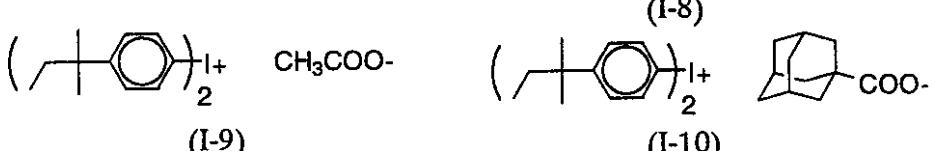
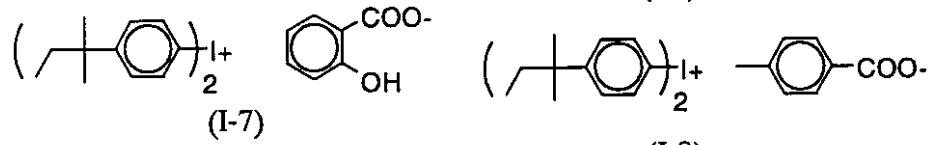
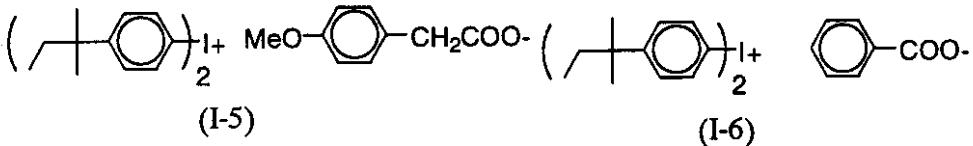
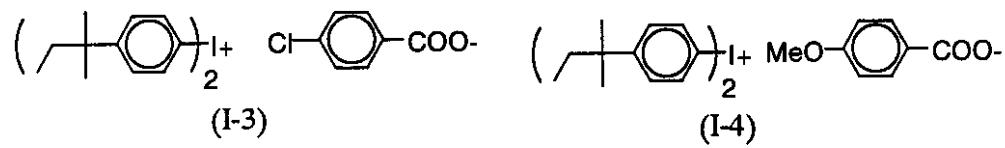
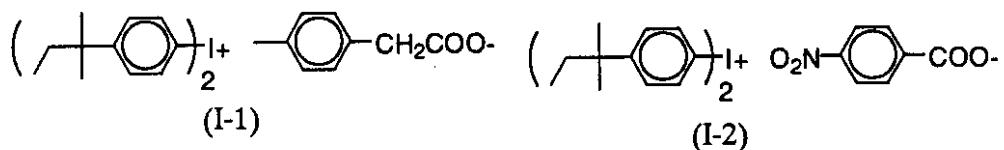
炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。 10

【0180】

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。

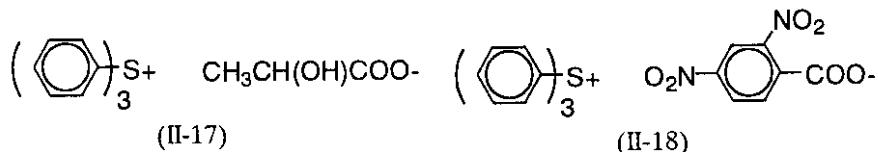
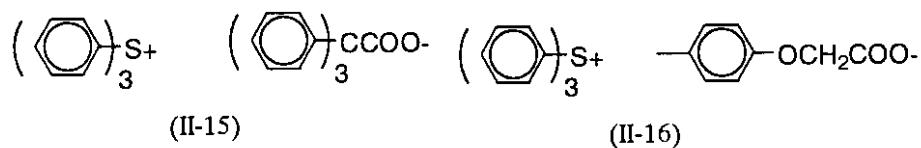
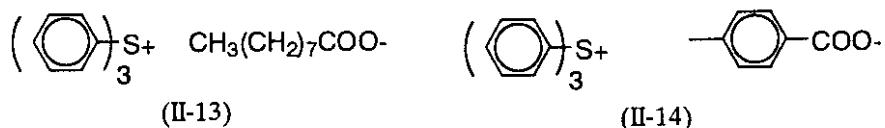
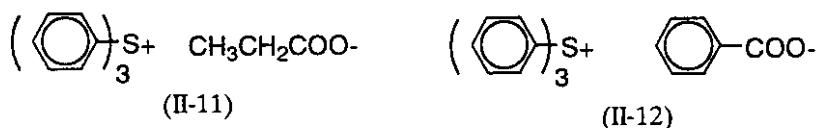
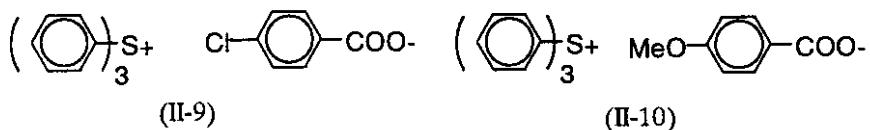
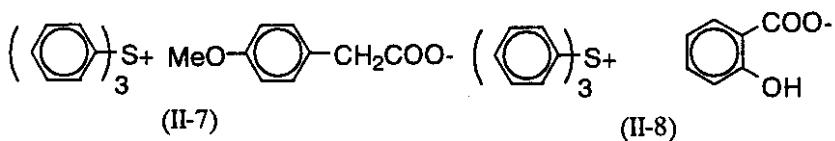
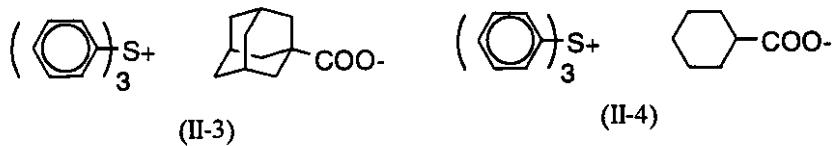
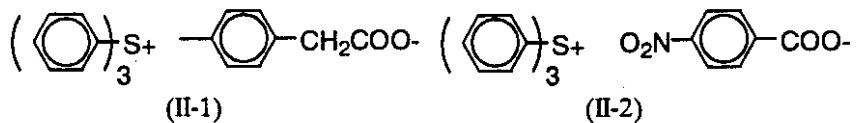
【0181】

【化81】

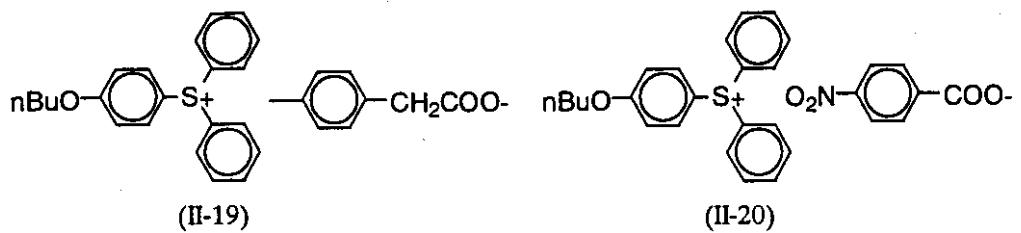


【 0 1 8 2 】

【 化 8 2 】

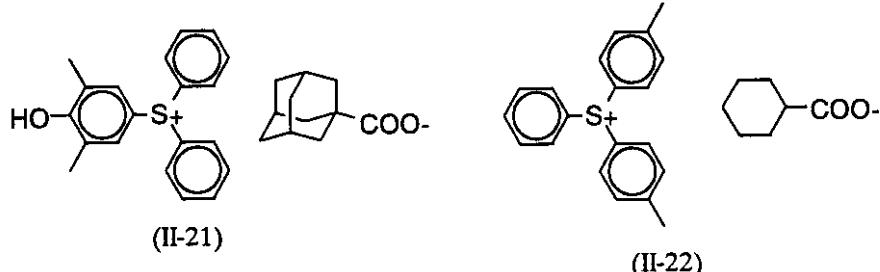


【0 1 8 3】  
【化 8 3】



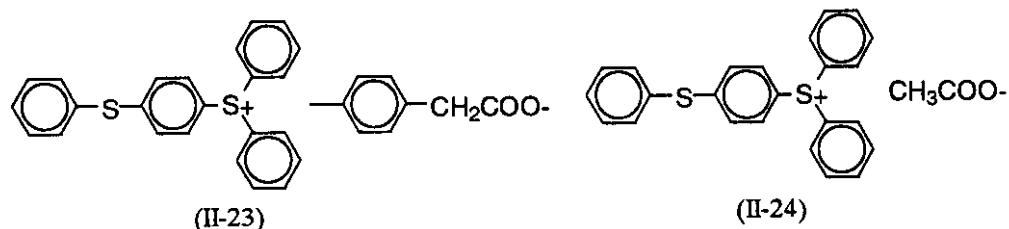
(II-19)

(II-20)



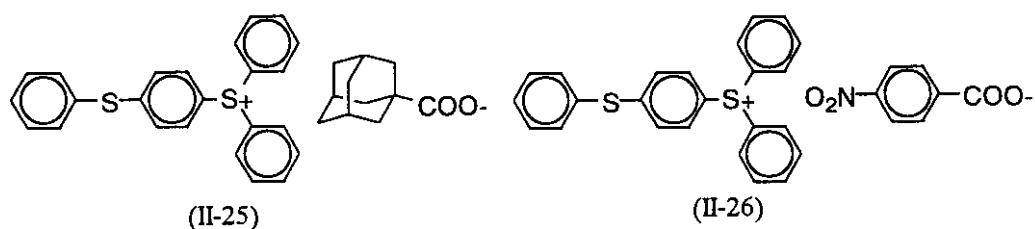
(II-21)

(II-22)



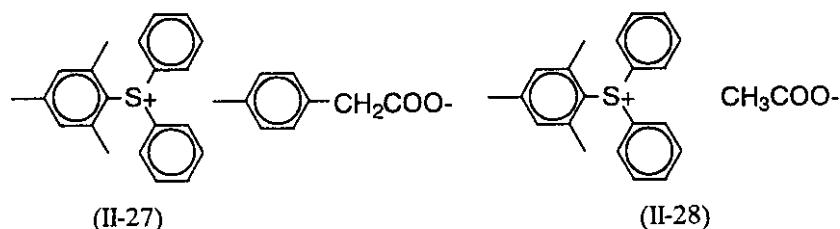
(II-23)

(II-24)



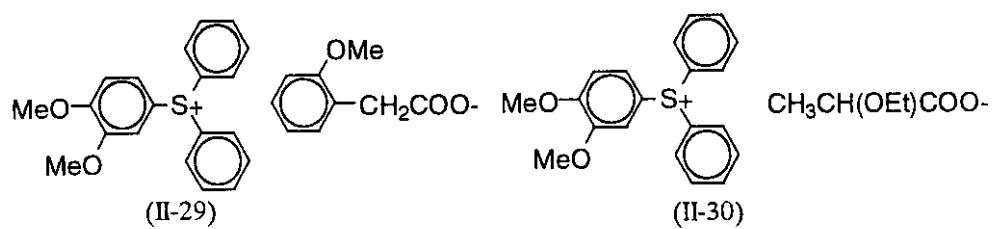
(II-25)

(II-26)



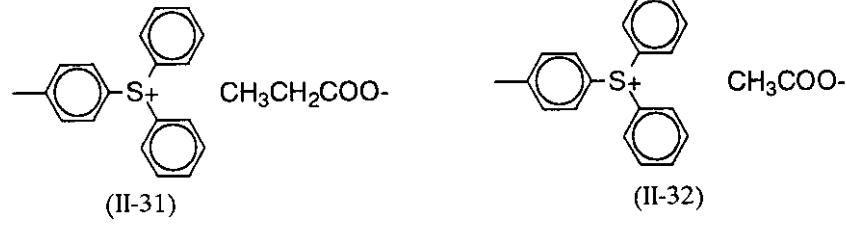
(II-27)

(II-28)



(II-29)

(II-30)

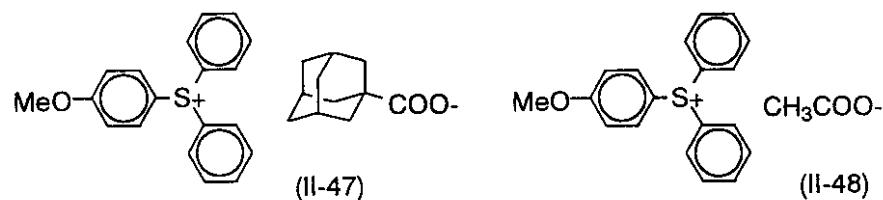
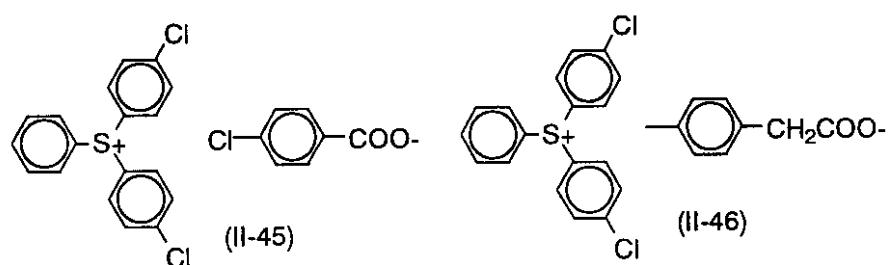
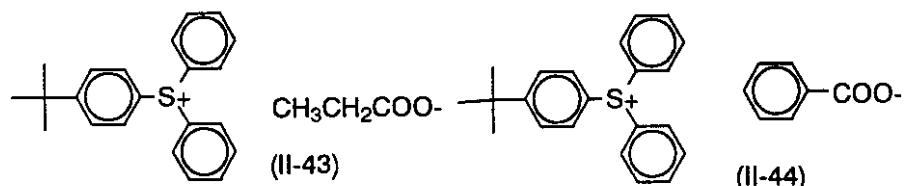
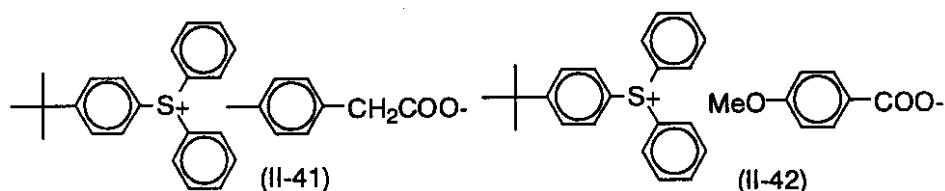
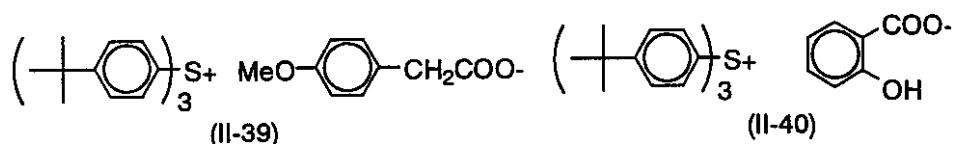
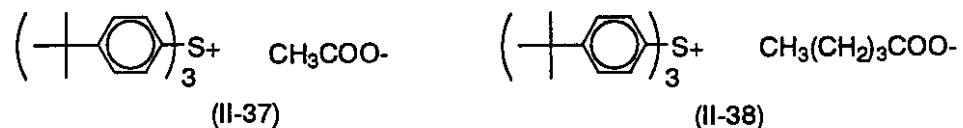
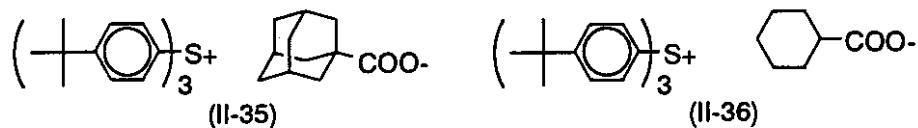
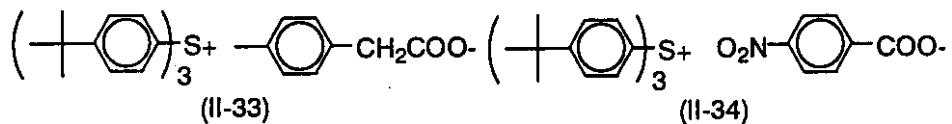


(II-31)

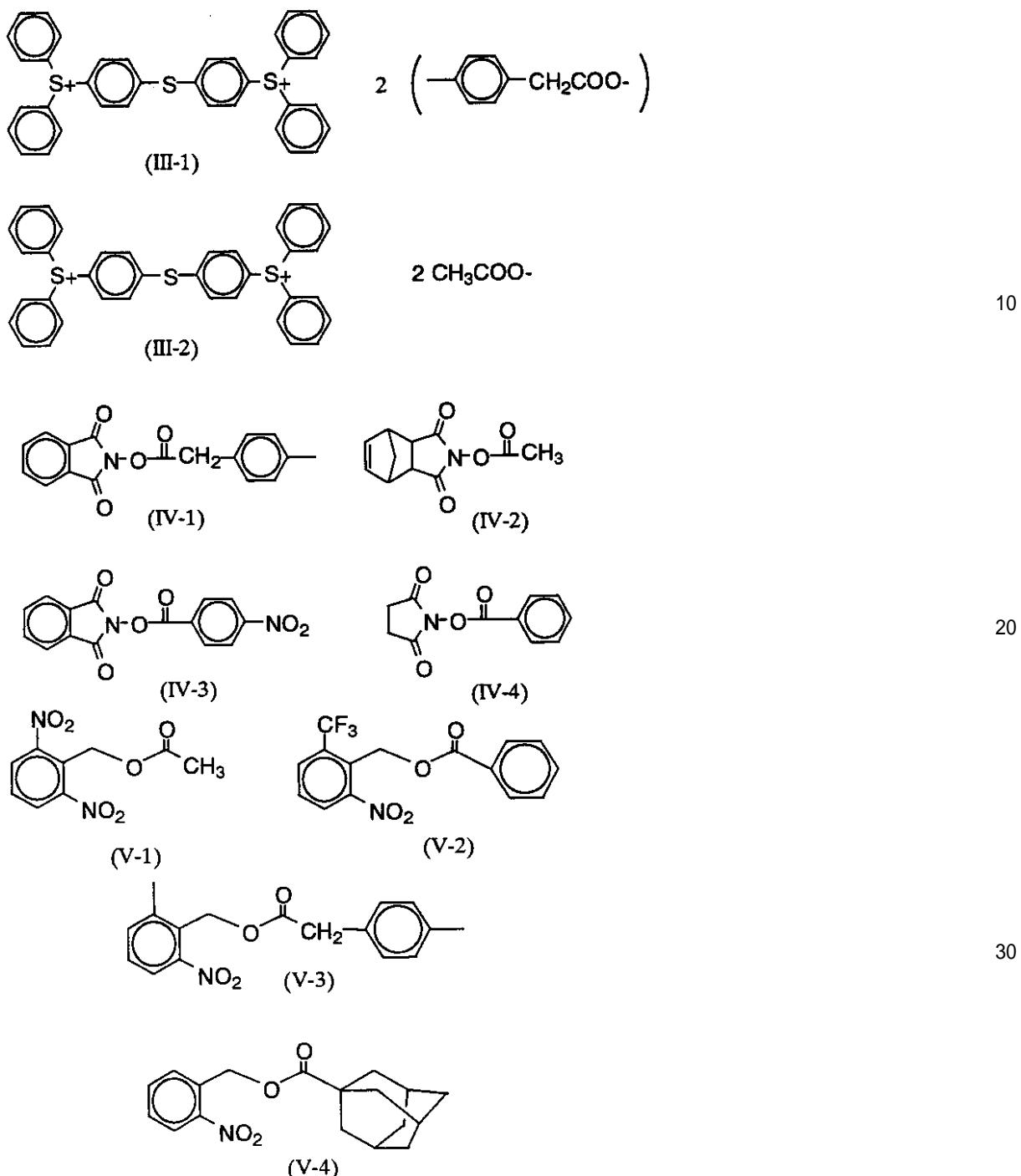
(II-32)

【 0 1 8 4 】

【化 8 4】



【 0 1 8 5 】  
 【 化 8 5 】



## 【0186】

上記光酸発生剤、すなわち一般式(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。

## 【0187】

B1成分とB2成分の添加量の質量比は、通常1/1~50/1、好ましくは1/1~10/1、特に好ましくは2/1~5/1である。

40

50

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。

#### 【0188】

##### [4] 溶剤

本発明のレジスト組成物は、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。ここで使用し得る溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペタノン、2-ヘプタノン、-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、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノールが特に好ましい。これらの溶剤は、単独あるいは混合して使用される。

#### 【0189】

##### [5] 界面活性剤

本発明のレジスト組成物は、界面活性剤を含有するが、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、本発明のレジスト組成物は、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種以上を特に好ましく含有することができる。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。

#### 【0190】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号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。

このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(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(株)製)、アサヒガードAG710、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(トロイケミカル社製)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。

#### 【0191】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001質量%～2質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

#### 【0192】

##### [6] 酸拡散抑制剤

本発明のレジスト組成物は、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、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制

10

20

30

40

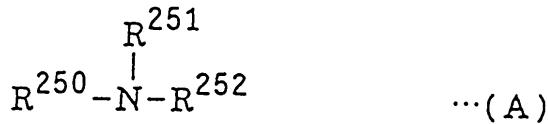
50

剤としては、有機塩基性化合物であり、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  $pK_a$  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。

【0193】

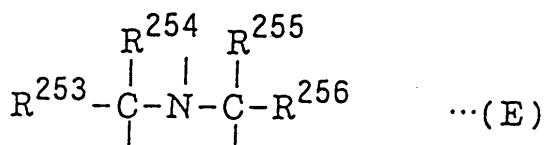
【化 8 6】



10



20



【0194】

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、  $R^{25}$   
1 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。

【0195】

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。

【0196】

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

30

40

50

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、

#### 【0197】

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 10 、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。

#### 【0198】

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。 20

#### 【0199】

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、本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、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、 rinsing、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。

#### 【0200】

本発明のレジスト組成物の現像液としては、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 - 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。 40

#### 【0201】

##### 【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、本発明の内容はこれにより限定されるものではない。

#### 【0202】

(1)樹脂(A1)の合成例

例示樹脂(A1-1)の合成

エチレングリコールモノビニルエーテルのt - プトキシカルボニル保護体[繰り返し単位具体例(I-1)に相当する単量体]17.42g(0.1mol)、- - トリフォルオロメ

チル - t ブチルアクリレート[繰り返し単位具体例 (B - 1') に相当する单量体] 14.7  
 1 g (0.075 mol)、テトラヒドロフラン 20 g、重合開始剤アゾビスピロニト  
 リル (AIBN) 1.23 g (0.0075 mol) をオートクレーブに添加し、系中を窒  
 素置換した後、密閉した。この反応器をドライアイスで冷却しながら、テトラフルオロエ  
 チレン [繰り返し単位具体例 (IV - 1) に相当する单量体] を反応系中に導入し加圧した。  
 その後、60 に昇温し、12 時間反応させた。反応器を室温まで放冷し、粘度の高い  
 ポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール中に滴下して粉体を取り出し、減圧  
 下で乾燥して樹脂 (A1 - 1) を 19.02 g 得た。得られた粉体のゲルパークエーショ  
 ンクロマトグラフィー (GPC) 測定による質量平均分子量は 7600、分散度は 1.5  
 6 であった。また、<sup>1</sup>H - NMR および<sup>13</sup>C - NMR 解析による繰り返し単位 (I - 1) /  
 (B - 1') / (IV - 1) のモル比は 42 / 33 / 25 であった。

## 【0203】

使用する单量体を変更した以外は同様の方法で、例示樹脂 (A1 - 2) ~ (A1 - 10) を得た。得られた各樹脂の組成、質量平均分子量、分散度を下記表 1 に示す。

## 【0204】

## 【表 1】

表 1

ポリマー	モノマー組成	組成比 (モル比)	質量平均 分子量	分散度
(A1-1)	(I-1)/(B-1')/(IV-1)	42/33/25	7600	1.56
(A1-2)	(I-1)/(B-7')/(IV-6)	40/31/29	7400	1.54
(A1-3)	(I-4)/(B-8'')/(F-7)	30/43/27	8600	1.53
(A1-4)	(I-4)/(B-12')/(IV-2)	38/41/29	8200	1.6
(A1-5)	(I-5)/(B-1')/(IV-1)	41/30/29	7900	1.58
(A1-6)	(I-5)/(II-1)/(IV-2)	52/28/20	7100	1.57
(A1-7)	(I-6)/(B-1')/(IV-6)	51/28/21	6800	1.54
(A1-8)	(I-6)/(B-7')/(IV-1)	47/32/21	7600	1.55
(A1-9)	(I-7)/(B-8'')/(F-7)	50/38/12	7800	1.53
(A1-10)	(I-7)/(B-1')/(IV-2)	54/26/20	8600	1.59

10

20

30

## 【0205】

## (2) 酸発生剤の合成

## (B1) トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートの合成

トリフェニルスルホニウムヨージド 20 g をメタノール 500 ml に溶解させ、これに酸化銀 12.5 g を加えて室温で 4 時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロロブタンスルホニックアシッド 14.9 g を加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル 300 ml を加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を 2 回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が 18 g 得られた。

40

## 【0206】

(B2) トリフェニルスルホニウム 4 - ドデシルベンゼンスルホネート (PAG4 - 1)  
 の合成

トリフェニルスルホニウムヨージド 10 g をメタノール 500 ml に溶解させ、これに酸化銀 4.44 g を加えて室温で 4 時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液に 4 - ドデシルベンゼンスルホニックアシッド 4.67 g を加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル 300 ml を加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を 2 回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が 6 g 得られた。

## 【0207】

50

## (3) 樹脂(A1)の透過率測定

上記にて得られた樹脂(A1-1)~(A1-10)及び比較のために下記構造の比較樹脂(1)の透過率の測定を下記の通り行った。

各樹脂1.36gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5gに溶解させ、0.1μmのテフロンフィルターでろ過した後、スピンドルアセテートによりフッ化カルシウムディスク上に塗布し、120℃、5分間で加熱乾燥して膜厚0.1μmの膜を得た。これらの塗膜をActon CAMS-507スペクトロメーターで吸収を測定し、157nmにおける透過率を算出した。

結果は以下の通りである。

【0208】

10

【表2】

表2

実施例	樹脂(A1)	膜厚0.1μmでの 157nmの透過率 (%)
(T-1)	(A1-1)	75
(T-2)	(A1-2)	74
(T-3)	(A1-3)	69
(T-4)	(A1-4)	73
(T-5)	(A1-5)	68
(T-6)	(A1-6)	71
(T-7)	(A1-7)	72
(T-8)	(A1-8)	76
(T-9)	(A1-9)	75
(T-10)	(A1-10)	78
(Th-1)	比較樹脂(1)	25

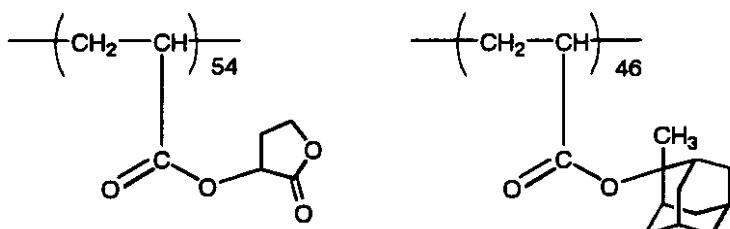
20

【0209】

【化87】

30

## 比較樹脂(1)



40

【0210】

本発明の樹脂を用いた塗膜の透過率は157nmに十分な透明性を有することがわかる。

【0211】

## (4) 現像液の接触角測定

上記にて得られた樹脂(A1-1)~(A1-10)及び比較のために下記構造の比較樹脂(2)各1.2gと、トリフェニルスルホニウムのノナフルオロブタンスルホネート塩0.024gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)19.6g

50

に溶解し、 $0.1 \mu\text{m}$ のテフロンフィルターでろ過してレジスト溶液を調製した。ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー上に各レジスト組成物をスピンドルコーターにより塗布し、ウェハーを $120^\circ\text{C}$ で60秒間加熱乾燥して $0.1 \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成させた。これらの膜上に $2.38$ 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で接触角を測定した。

結果は以下の通りである。

【0212】

【表3】

表3

10

実施例	樹脂	接触角(度)
(S-1)	A1-1	41
(S-2)	A1-2	46
(S-3)	A1-3	44
(S-4)	A1-4	47
(S-5)	A1-5	42
(S-6)	A1-6	50
(S-7)	A1-7	46
(S-8)	A1-8	44
(S-9)	A1-9	42
(S-10)	A1-10	49
(Sh-1)	比較樹脂 (2)	63

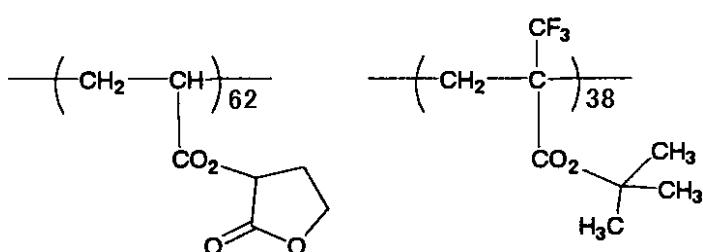
20

【0213】

【化88】

比較樹脂(2)

30



40

【0214】

上記結果から、本発明の樹脂を用いたレジスト組成物では、現像性の向上が期待できる。この効果は、樹脂中の極性基と現像液の親和性が関係するものと推定する。

【0215】

(5) 画像形成性評価

上記にて得られた樹脂(A1-1)~(A1-10)及び比較のための上記と同様の比較樹脂(1)単独、又は場合により樹脂(A1)と(A2)の混合物(樹脂(A2)は樹脂(A1)に対して15質量%混合)各1.2gと、(B1)トリフェニルスルホニウムのノナフルオロブタンスルホネート塩0.024g、場合により(B2)成分0.006gを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.6gに溶解させ、0.1

50

$\mu\text{m}$ のテフロンフィルターでろ過した。ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に各組成物をスピンドルコーターにより塗布し、ウエハーを120で60秒間加熱乾燥して $0.1\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、157nmのレーザー露光・溶解拳動解析装置VUVES-4500（リソテックジャパン製）を用い、157nm露光による感度、露光部／未露光部の溶解コントラストを評価した。

ここでいう感度とは、露光後のウエハーを130で90秒間加熱乾燥した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23で60秒間現像を行い、純水で30秒間リノスし乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚がゼロになる最小の露光量を指す。

ここでいうコントラストとは、露光量 - 溶解速度曲線の傾き（tan $\theta$ ）を指す。

結果は以下の通りである。尚、併用した樹脂（A2）の構造は、下記の通りである。

### 【0216】

#### 【表4】

表4

実施例	樹脂（A1）	樹脂（A2）*	(B2) 成分	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	コントラスト
(J-1)	(A1-1)	なし	なし	2.4	6.3
(J-1-2)	(A1-1)	(A2-a)	なし	2	6.7
(J-1-3)	なし	(A2-a)	なし	2.5	6.4
(J-1-4)	(A1-1)	なし	(PAG4-1)	2.3	6.5
(J-2)	(A1-2)	なし	なし	1.8	6.8
(J-3)	(A1-3)	なし	なし	2.7	6.4
(J-4)	(A1-4)	なし	なし	2.1	6.6
(J-5)	(A1-5)	なし	なし	2.2	6.7
(J-6)	(A1-6)	なし	なし	2.4	6.6
(J-7)	(A1-7)	なし	なし	2.5	6.4
(J-8)	(A1-8)	なし	なし	2.2	6.7
(J-9)	(A1-9)	なし	なし	2.3	6.6
(J-10)	(A1-10)	なし	なし	2.7	6.2
(J-10-2)	(A1-10)	(A2-b)	なし	2.2	6.8
(Jh-1)	比較樹脂（1）	なし	なし	8.5	5.2

\*樹脂を混合する場合、樹脂（A2）は樹脂（A1）に対し15質量%添加

### 【0217】

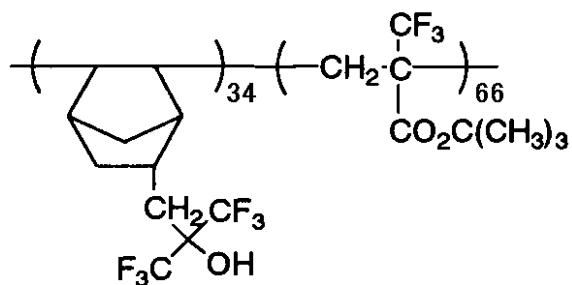
#### 【化89】

10

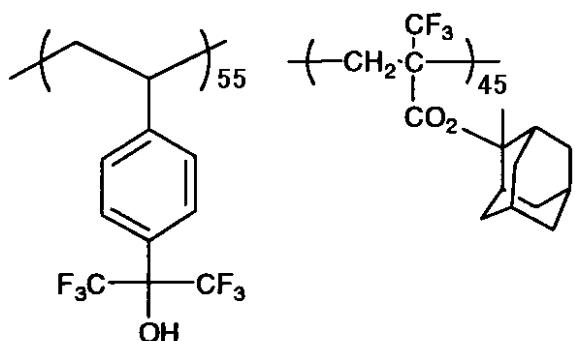
20

30

## 樹脂 (A2-a)



## 樹脂 (A2-b)



## 【0218】

各実施例と J h - 1との比較から、本発明に従う酸分解性樹脂を含むレジスト組成物は、  
感度及びコントラストに優れることが判る。

また、更に樹脂 (A2) 又は (B2) 成分を添加することで感度またはコントラスト、も  
しくはその両方が向上することが判る。

## 【0219】

## 【発明の効果】

本発明により、十分な透過性を示し、且つ感度及びコントラストに優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 佐々木 知也  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

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

(72)発明者 漢那 慎一  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開2001-350264(JP,A)  
特開2002-220416(JP,A)  
特表2002-543469(JP,A)  
特開2001-296660(JP,A)  
特開2001-133979(JP,A)  
特開2002-014471(JP,A)  
特開2003-096136(JP,A)  
特表2002-525683(JP,A)  
特開2003-280205(JP,A)  
特開2002-072484(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42