

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-85499

(P2010-85499A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	2H025
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	4H006
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/004 501	4J100
C08F 212/14 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C07C 309/29 (2006.01)	C08F 212/14	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 96 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-251918 (P2008-251918)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成20年9月29日 (2008. 9. 29)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	高橋 秀知
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	土村 智孝
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】超微細領域での、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足する電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】特定のオキシムスルホネート構造を有する繰り返し単位及び酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する樹脂を含有することを特徴とする電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法。

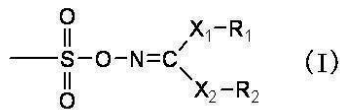
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されるオキシムスルホネート構造を有する繰り返し単位 (A)、および、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基を有する繰り返し単位 (B) を含有する樹脂 (P) を含有することを特徴とする電子線、X 線又は E U V 光用ポジ型レジスト組成物。

【化 1】



10

一般式 (I) に於いて、

R₁ 及び R₂ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。ここで、アリール基、アラルキル基における芳香環は、芳香族複素環であってもよい。

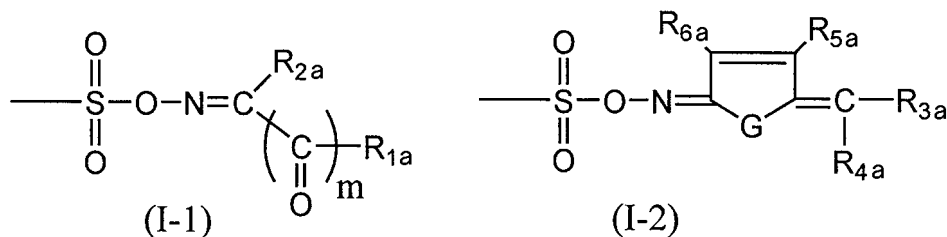
X₁ 及び X₂ は、各々独立に、単結合あるいは 2 価の連結基を表す。X₁ および X₂ が 2 価の連結基である場合、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【請求項 2】

前記繰り返し単位 (A) が、下記一般式 (I-1) あるいは (I-2) のいずれかで表されるオキシムスルホネート構造を有する繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子線、X 線又は E U V 光用ポジ型レジスト組成物。

20

【化 2】



30

一般式 (I-1) および一般式 (I-2) に於いて、

R_{1a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基又はフェノキシカルボニル基を表す。

R_{2a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アルカノイル基、ベンゾイル基、ニトロ基、-S(O)_p-アルキル基、-S(O)_p-アリール基、-SO₂O-アルキル基又は -SO₂O-アリール基を表す。p は 1 又は 2 を表す。

R_{1a} 及び R_{2a} は、結合して 5 ~ 7 員環を形成してもよい。

40

m は、0 又は 1 を表す。

R_{3a} 及び R_{4a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アルカノイル基、ベンゾイル基、ニトロ基、シアノ基、-S(O)_p-アルキル基、-S(O)_p-アリール基、-SO₂O-アルキル基又は -SO₂O-アリール基を表す。p は 1 又は 2 を表す。

R_{3a} 及び R_{4a} は、結合して 5 ~ 7 員環を形成してもよい。

R_{5a} 及び R_{6a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

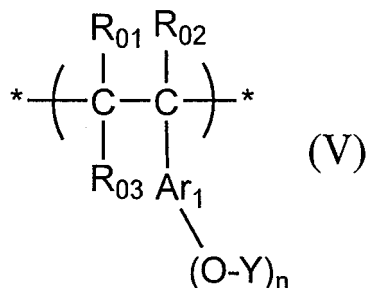
G は、エーテル基又はチオエーテル基を表す。

50

【請求項 3】

前記繰り返し単位 (B) が、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電子線、X 線又は E U V 光用ポジ型レジスト組成物。

【化 3】



10

一般式 (V) に於いて、

R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また、 R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

20

Ar_1 は、芳香環基を表す。

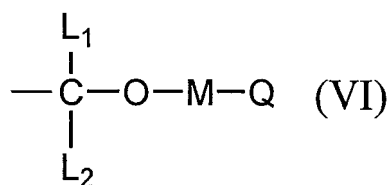
n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 n 個の Y の内の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1 ~ 4 の整数を表す。

【請求項 4】

前記一般式 (V) 中の Y が、下記一般式 (VI) で表される基であることを特徴とする請求項 3 に記載の電子線、X 線又は E U V 光用ポジ型レジスト組成物。

【化 4】



30

一般式 (VI) に於いて、

L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

M は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい脂環基、ヘテロ原子を含んでもよい芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

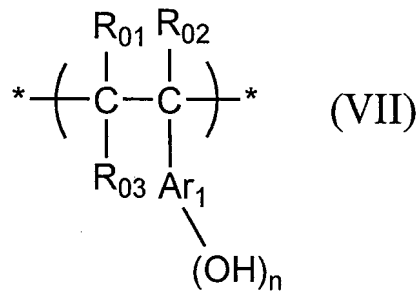
40

Q 、 M 、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

【請求項 5】

前記樹脂が、更に、下記一般式 (VII) で表される繰り返し単位 (C) を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子線、X 線又は E U V 光用ポジ型レジスト組成物。

【化 5】



10

一般式 (VII) に於いて、

R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また、 R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n は、1~4 の整数を表す。

【請求項 6】

前記樹脂の重量平均分子量が、1000~100000 の範囲であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載の電子線、X 線又は EUV 光用ポジ型レジスト組成物。

20

【請求項 7】

前記樹脂が、繰返し単位 (A) を 0.5~80 モル%、繰返し単位 (B) を 3~90 モル%、繰返し単位 (C) を 3~90 モル% 有することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の電子線、X 線又は EUV 光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】

更に、塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載の電子線、X 線又は EUV 光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 9】

請求項 1~8 のいずれかに記載の電子線、X 線又は EUV 光用ポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトリソグラフィケーションプロセスに好適に用いられる電子線、X 線又は EUV 光用ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、IC や LSI などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長も g 線から i 線に、さらに KrF エキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線や X 線、あるいは EUV 光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

40

【0003】

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のポジ型レジストが望まれている。特にウェーハ処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ポジ型レジストにおいて

50

は、高感度化を追求しようとする、解像力の低下のみならず、ラインエッジラフネスの悪化が起こり、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させる。特に0.25 μm 以下の超微細領域ではラインエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

【0004】

X線やEUV光を用いるリソグラフィーにおいても同様に高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足させることが重要な課題となっており、これらの解決が必要である。

【0005】

これらの問題を解決する一つの方法として、主鎖、又は側鎖にイオン性の光酸発生剤を有する樹脂の使用が検討されている（特許文献1～6、非特許文献1）。しかし、特許文献1～3における検討では、露光により発生する酸自体は低分子単量体の為、レジスト膜中での酸の拡散性に問題があり、高解像性、良好なラインエッジラフネスを達成することは困難であった。また、特許文献4～6、非特許文献1における検討では、露光により発生する酸が結合した樹脂の検討も行われているが、超微細領域での、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスは同時に満足できていないのが現状である。

一方、主鎖、又は側鎖に中性の光酸発生剤を有する樹脂の使用も検討されている（特許文献7～9）。特許文献7では、オキシムスルホネート構造を含有する樹脂を用いたポジ型レジスト組成物が開示されているが、電子線やX線、あるいはEUV光を用いた場合については記載は一切なされていない。また、特許文献8では、酸発生基を含有する樹脂を利用した電子線やX線、あるいはEUV光用ポジ型レジスト組成物が開示されている。特にジスルホニル基を有する樹脂に関して詳細に検討されているが、超微細領域での、感度、解像性、パターン形状、ラインエッジラフネスは十分とはいえない。特許文献9では、オキシムスルホネート構造を含有する樹脂を用いたレジスト組成物が開示されており、EUV光を用いたパターン形成の検討が行われているものの、感度に関する記載はなく、十分な感度を実現できるとは考えにくい。

【0006】

【特許文献1】特開平2-302758号公報

【特許文献2】特開平4-230645号公報

【特許文献3】米国特許5260410号明細書

【特許文献4】特開平9-325497号公報

【特許文献5】特開平10-221852号公報

【特許文献6】特開2006-178317号公報

【特許文献7】特開平4-25847号公報

【特許文献8】特開2002-72483号公報

【特許文献9】特開2008-111120号公報

【非特許文献1】Proc. Of SPIE Vol. 6923, 692312, 2008

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、超微細領域での、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足する電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

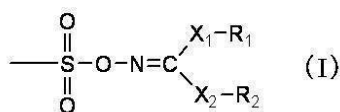
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

(1) 下記一般式 (I) で表されるオキシムスルホネート構造を有する繰り返し単位 (A)、および、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基を有する繰り返し単位 (B) を含有する樹脂 (P) を含有することを特徴とする電子線、X 線又は E U V 光用ボジ型レジスト組成物。

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 0 】

一般式 (I) に於いて、

R_1 及び R_2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。ここで、アリール基、アラルキル基における芳香環は、芳香族複素環であってもよい。

X_1 及び X_2 は、各々独立に、単結合あるいは 2 価の連結基を表す。 X_1 および X_2 が 2 価の連結基である場合、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

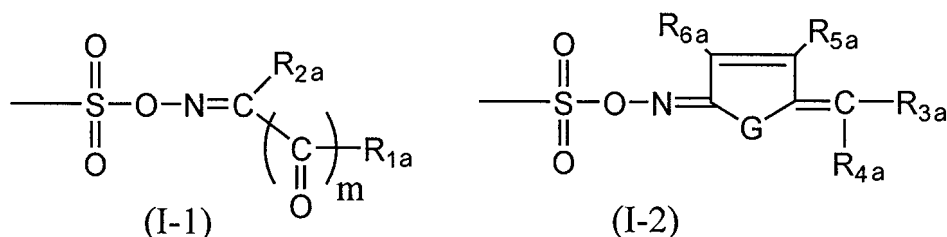
【 0 0 1 1 】

(2) 前記繰り返し単位 (A) が、下記一般式 (I - 1) あるいは (I - 2) のいずれかで表されるオキシムスルホネート構造を有する繰り返し単位であることを特徴とする上記 (1) に記載の電子線、X 線又は E U V 光用ボジ型レジスト組成物。

20

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



30

【 0 0 1 3 】

一般式 (I - 1) および一般式 (I - 2) に於いて、

R_{1a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基又はフェノキシカルボニル基を表す。

R_{2a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アルカノイル基、ベンゾイル基、ニトロ基、 $-\text{S}(\text{O})_p$ -アルキル基、 $-\text{S}(\text{O})_p$ -アリール基、 $-\text{SO}_2\text{O}$ -アルキル基又は $-\text{SO}_2\text{O}$ -アリール基を表す。 p は 1 又は 2 を表す。

40

R_{1a} 及び R_{2a} は、結合して 5 ~ 7 員環を形成しててもよい。

m は、0 又は 1 を表す。

R_{3a} 及び R_{4a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アルカノイル基、ベンゾイル基、ニトロ基、シアノ基、 $-\text{S}(\text{O})_p$ -アルキル基、 $-\text{S}(\text{O})_p$ -アリール基、 $-\text{SO}_2\text{O}$ -アルキル基又は $-\text{SO}_2\text{O}$ -アリール基を表す。 p は 1 又は 2 を表す。

R_{3a} 及び R_{4a} は、結合して 5 ~ 7 員環を形成しててもよい。

50

R_{5a} 及び R_{6a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

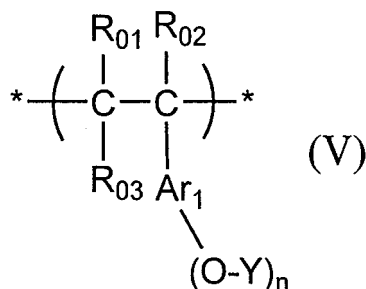
G は、エーテル基又はチオエーテル基を表す。

【0014】

(3) 前記繰り返し単位 (B) が、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の電子線、X 線又は EUV 光用ポジ型レジスト組成物。

【0015】

【化3】



10

【0016】

一般式 (V) に於いて、

R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また、 R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、n 個の Y の内の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1~4 の整数を表す。

【0017】

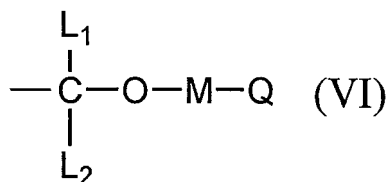
(4) 前記一般式 (V) 中の Y が、下記一般式 (VI) で表される基であることを特徴とする上記 (3) に記載の電子線、X 線又は EUV 光用ポジ型レジスト組成物。

20

30

【0018】

【化4】



40

【0019】

一般式 (VI) に於いて、

L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい脂環基、ヘテロ原子を含んでもよい芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M、 L_1 の少なくとも2つが結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

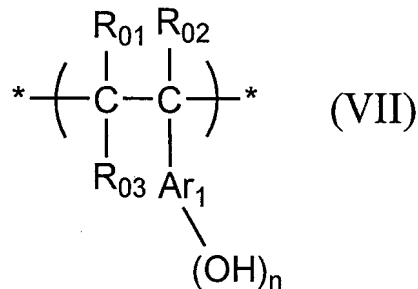
【0020】

50

(5) 前記樹脂が、更に、下記一般式(VII)で表される繰り返し単位(C)を有することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載の電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物。

【0021】

【化5】



10

【0022】

一般式(VII)に於いて、

R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また、 R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

20

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n は、1~4の整数を表す。

【0023】

(6) 前記樹脂の重量平均分子量が、1000~100000の範囲であることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載の電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物。

(7) 前記樹脂が、繰り返し単位(A)を0.5~80モル%、繰り返し単位(B)を3~90モル%、繰り返し単位(C)を3~90モル%有することを特徴とする上記(5)または(6)に記載の電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物。

(8) 更に、塩基性化合物を含有することを特徴とする上記(1)~(7)のいずれかに記載の電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物。

30

【0024】

(9) 上記(1)~(8)のいずれかに記載の電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0025】

本発明により、超微細領域での、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足する電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

【0027】

<樹脂(P)>

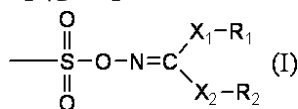
本発明の電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物が含有する樹脂(P)は、

50

下記一般式 (I) で表されるオキシムスルホネート構造を有する繰り返し単位 (A)、および、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基を有する繰り返し単位 (B) を含有する樹脂である。

【0028】

【化6】



【0029】

一般式 (I) に於いて、

10

R_1 及び R_2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基を表す。ここで、アリール基、アラルキル基における芳香環は、芳香族複素環であってもよい。

X_1 及び X_2 は、各々独立に、単結合あるいは2価の連結基を表す。 X_1 および X_2 が2価の連結基である場合、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

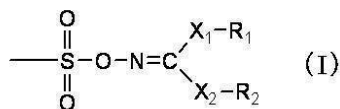
【0030】

(1) 一般式 (I) で表されるオキシムスルホネート構造を有する基を有する繰り返し単位 (A)

【0031】

【化7】

20



【0032】

一般式 (I) に於いて、

R_1 及び R_2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基を表す。ここで、アリール基、アラルキル基における芳香環は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有する芳香族複素環であってもよい。

30

X_1 及び X_2 は、各々独立に、単結合あるいは2価の連結基を表す。また、 X_1 と X_2 は、結合して環構造を形成していてもよい。

【0033】

R_1 及び R_2 のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数30以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数18以下のアルキル基が挙げられる。

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよいシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは置換基を有していても良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3~30個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

40

アルケニル基、シクロアルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良いビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2~30個のものが挙げられる。

アリール基としては、置換基を有していても良い炭素数6~30個の単環、多環の芳香族基が好ましく、具体的にはフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。またアリール基同士が結合して、複環を形成していてもよい。

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等の置換基を有していても良い炭素数7~15個のものが挙げられる。

アリール基、アラルキル基における芳香環は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有す

50

る複素環構造を有する芳香族複素環であってもよい。

【0034】

上記各基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、 $R_1 \sim R_2$ で挙げたアルキル基、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、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

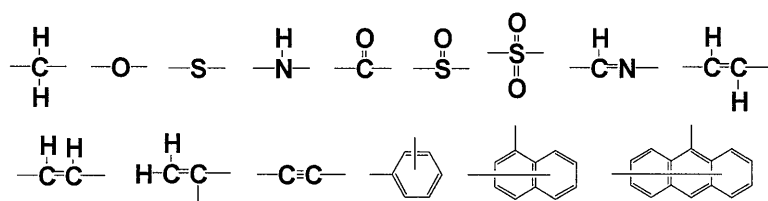
X_1 及び X_2 は、各々独立に、単結合あるいは2価の連結基を表す。また、 X_1 と X_2 は、結合して環構造を形成していてもよい。

10

X_1 及び X_2 の2価の連結基としては、たとえば、下記構造単位または該構造単位が複数組み合わせられて構成される基を挙げることができる。また2価の連結基は置換基を有していてもよい。 X_1 又は X_2 としての2価の連結基の原子数は40以下が好ましい。

【0035】

【化8】



20

【0036】

前記2価の連結基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、 $R_1 \sim R_2$ で挙げたアルキル基、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、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

30

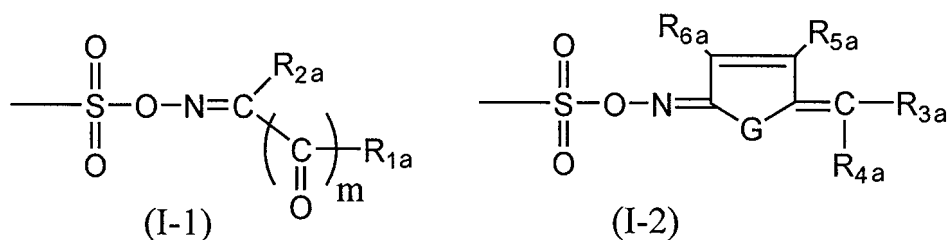
X_1 と X_2 が結合して形成する環構造としては、例えば、5～7員環構造を挙げることができる。硫黄原子、不飽和結合を含んでいてもよい。

【0037】

一般式(I)は、下記一般式(I-1)～(I-2)から選択される少なくとも1つで表されることがより好ましい。

【0038】

【化9】



40

【0039】

一般式(I-1)及び(I-2)に於いて、 R_{1a} は、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～18、鎖中に2価の連結基を有していてもよい。）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～30、環内に2価の連結基を有していてもよい）、単環若しくは多環

50

のアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、複数のアリール基が単結合、エーテル基、チオエーテル基を介して結合してもよい）、ヘテロアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 12）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数 4 ~ 30）、アラルキル基（好ましくは炭素数 7 ~ 15、ヘテロ原子を有していてもよい）、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 6）又はフェノキシカルボニル基を表す。

R_{2a} は、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 18、鎖中に 2 価の連結基を有していてもよい。）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 30、環内に 2 価の連結基を有していてもよい）、単環若しくは多環のアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、複数のアリール基が単結合、エーテル基、チオエーテル基を介して結合してもよい）、ヘテロアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 12）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数 4 ~ 30）、アラルキル基（好ましくは炭素数 7 ~ 15、ヘテロ原子を有していてもよい）、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 6）、フェノキシカルボニル基、アルカノイル基（好ましくは炭素数 2 ~ 18）、ベンゾイル基、ニトロ基、 $-S(O)_p$ -アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 18、式中 p は 1 又は 2 を表す）、 $-S(O)_p$ -アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 12、式中 p は 1 又は 2 を表す）、 $-SO_2O$ -アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 18）又は $-SO_2O$ -アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 12）を表す。

R_{1a} 及び R_{2a} は、結合して 5 ~ 7 員環を形成してもよい。

m は、0 又は 1 を表す。

【0040】

R_{3a} および R_{4a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 18、鎖中に 2 価の連結基を有していてもよい。）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 30、環内に 2 価の連結基を有していてもよい）、単環若しくは多環のアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、複数のアリール基が単結合、エーテル基、チオエーテル基を介して結合してもよい）、ヘテロアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 12）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数 4 ~ 30）、シアノ基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 6）、フェノキシカルボニル基、アルカノイル基（好ましくは炭素数 2 ~ 18）、ベンゾイル基、ニトロ基、シアノ基、 $-S(O)_p$ -アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 18、式中 p は 1 又は 2 を表す）、 $-S(O)_p$ -アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 12、式中 p は 1 又は 2 を表す）、 $-SO_2O$ -アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 18）又は $-SO_2O$ -アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 12）を表す。

R_{3a} 及び R_{4a} は、結合して 5 ~ 7 員環を形成してもよい。

R_{5a} 及び R_{6a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 18）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 30、環内に 2 価の連結基を有していてもよい）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30）又はヘテロアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30）を表す。

$R_{1a} \sim R_{6a}$ 中の 2 価の連結基としては、前記一般式 (I) における X_1 および X_2 と同様の 2 価の連結基が挙げられ、エーテル基又はチオエーテル基がより好ましい。

G は、エーテル基又はチオエーテル基を表す。

【0041】

上記各基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、一般式 (I) の $R_1 \sim R_2$ で挙げたアルキル基、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、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

【0042】

10

20

30

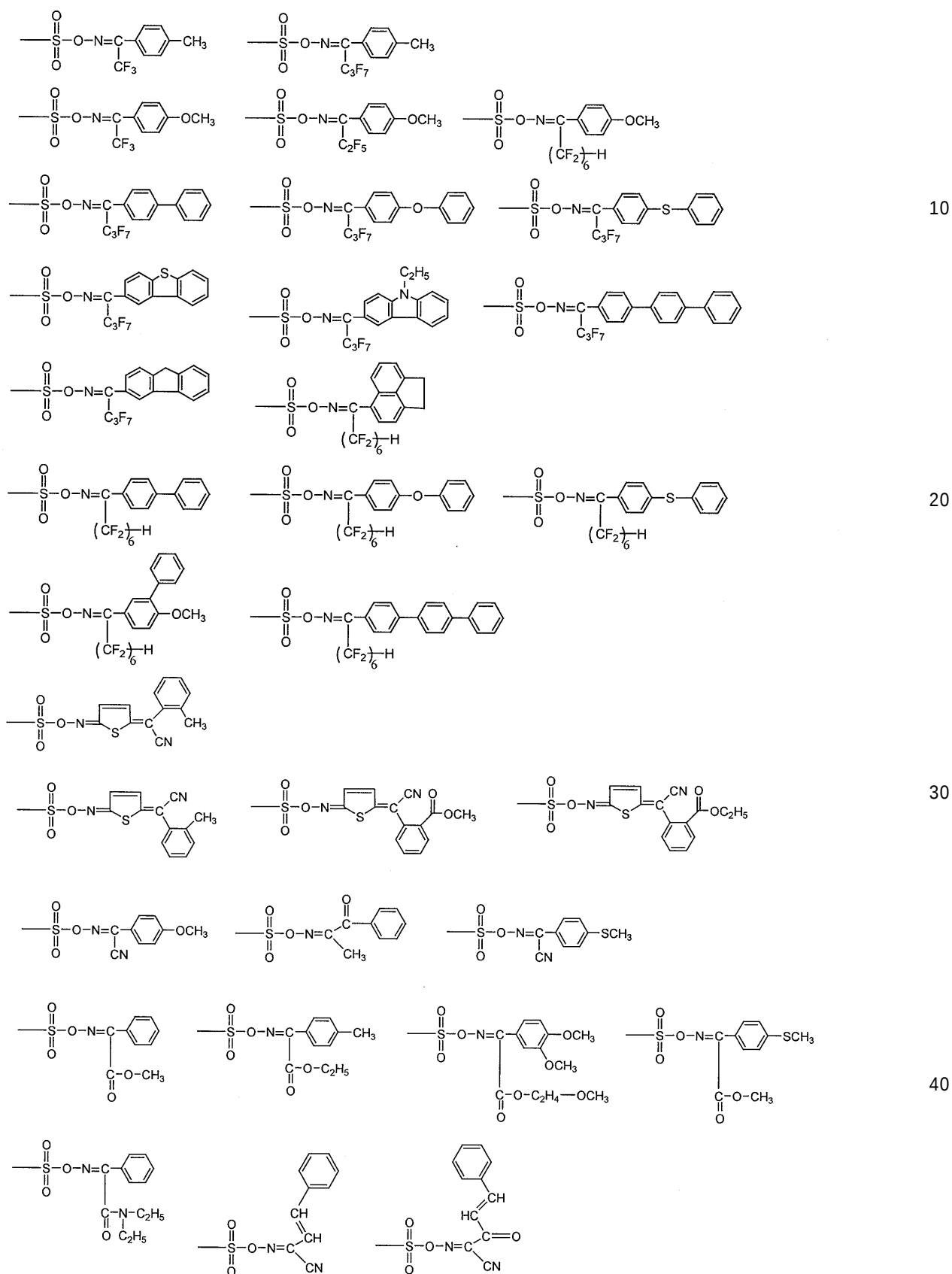
40

50

以下、一般式（Ⅰ - 1）又は（Ⅰ - 2）で表される基の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 0 4 3 】

【化 1 0】



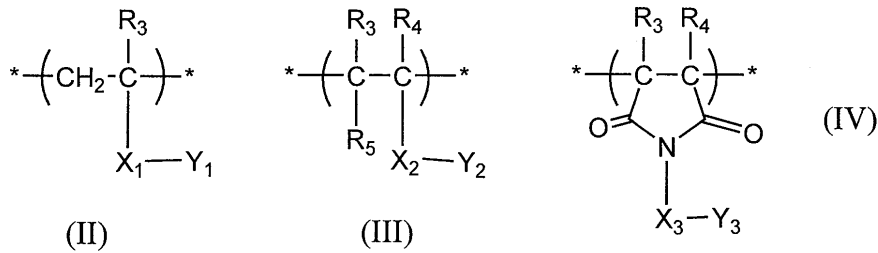
【 0 0 4 4 】

繰り返し単位 (A) としては、下記一般式 (I I) ~ (I V) で表される繰り返し単位

から選択される少なくとも 1 種類の繰り返し単位が好ましい。

【 0 0 4 5 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 4 6 】

一般式 (I I) ~ (I V) に於いて、

R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_5 は、シアノ基、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{25}$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{26})(\text{R}_{27})$ を表す。

$\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{33})-$ 又はこれら複数を組み合わせた 2 価の連結基を表す。

20

R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

$\text{Y}_1 \sim \text{Y}_3$ は、各々独立に、前記一般式 (I) で表される、オキシムスルホネート構造を有する基を表す。

【 0 0 4 7 】

一般式 (I I) ~ (I V) において、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_4$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数 20 以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基が挙げられる。

30

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよいシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは置換基を有していても良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 個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子がより好ましい。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $\text{R}_3 \sim \text{R}_4$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

40

$\text{R}_{25} \sim \text{R}_{27}$ 、 R_{33} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数 20 以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基が挙げられる。

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよいシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは置換基を有していても良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 個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良いビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数 2 ~ 6 個のものが挙げられる。

50

アリール基としては、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 14 個の単環、多環の芳香族基が好ましく、具体的にはフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。またアリール基同士が結合して、複環を形成していてもよい。

アルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等の置換基を有していても良い炭素数 7 ~ 15 個のものが挙げられる。R₂₆とR₂₇が各々結合して窒素原子とともに形成する環としては、5 ~ 8 員環を形成するものが好ましいが、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

X₁ ~ X₃のアリーレン基は、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 14 個のものが好ましく、具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 5 ~ 8 個のものが挙げられる。

前記一般式 (I I) ~ (I V) における各基の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、アルキル基、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、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

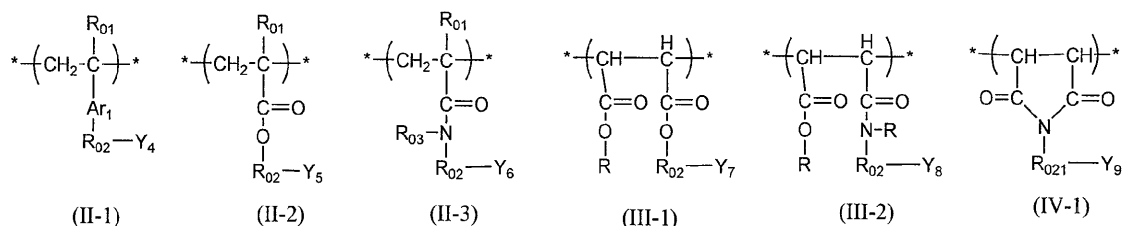
Y₁ ~ Y₃は、前記一般式 (I - 1) 又は (I - 2) で表されることがより好ましい。

【0048】

一般式 (I I) ~ (I V) で表される繰り返し単位は、下記一般式 (I I - 1) ~ (I V - 1) で表されることがより好ましい。

【0049】

【化12】



【0050】

一般式 (I I - 1) ~ (I V - 1) に於いて、

Ar₁は、前記一般式 (I I I) ~ (I V)、X₁ ~ X₃で示したアリーレン基と同様の置換基を有していても良いアリーレン基を表す。

R₀₁は、水素原子、メチル基、クロロメチル基又はシアノ基を表す。

R₀₂及びR₀₂₁は、前記一般式 (I I I) ~ (I V)、X₁ ~ X₃で示したものと同様の、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、CO-、-N(R₃₃)-又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。

R₀₃及びRは、各々独立に、水素原子、前記一般式 (I)、R₁及びR₂に於けると同様のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアルキル基を表す。

Y₄ ~ Y₉は、前記一般式 (I) で表されるオキシムスルホネート構造を有する基を表し、前記一般式 (I - 1) 又は (I - 2) で表されることがより好ましい。

【0051】

本発明の樹脂中における繰り返し構造単位 (A) の含有量は、全繰り返し単位に対して、0.5 ~ 80 モル%の範囲で含有することが好ましく、1 ~ 60 モル%の範囲で含有す

10

20

30

40

50

ることがより好ましく、3～40モル%の範囲で含有することが特に好ましい。

繰り返し単位(A)に対応するモノマーの合成方法としては、特に制限されないが、例えば、オキシム化合物と、重合性基を含有するスルホニルハライド化合物とを0で反応させ、イオン交換水で洗浄して有機塩基を除去した後、再結晶あるいはカラムクロマトグラフィー精製する方法により合成することができる。また、オキシム化合物とスルホニルハライド化合物との反応生成物と、重合性基を有する化合物とを反応させる方法によっても合成することができる。

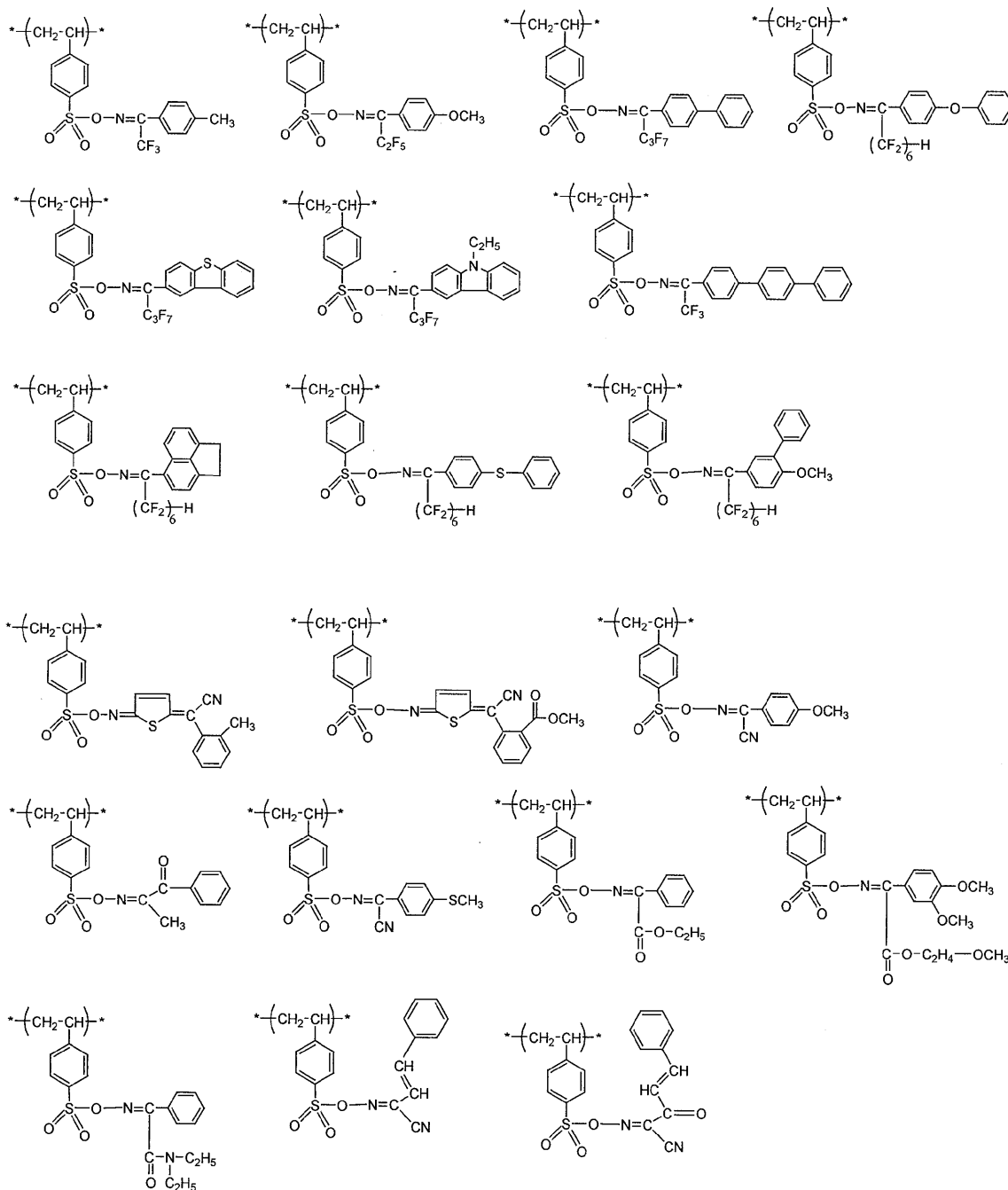
【0052】

以下に一般式(II)～(IV)で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

10

【0053】

【化13】



20

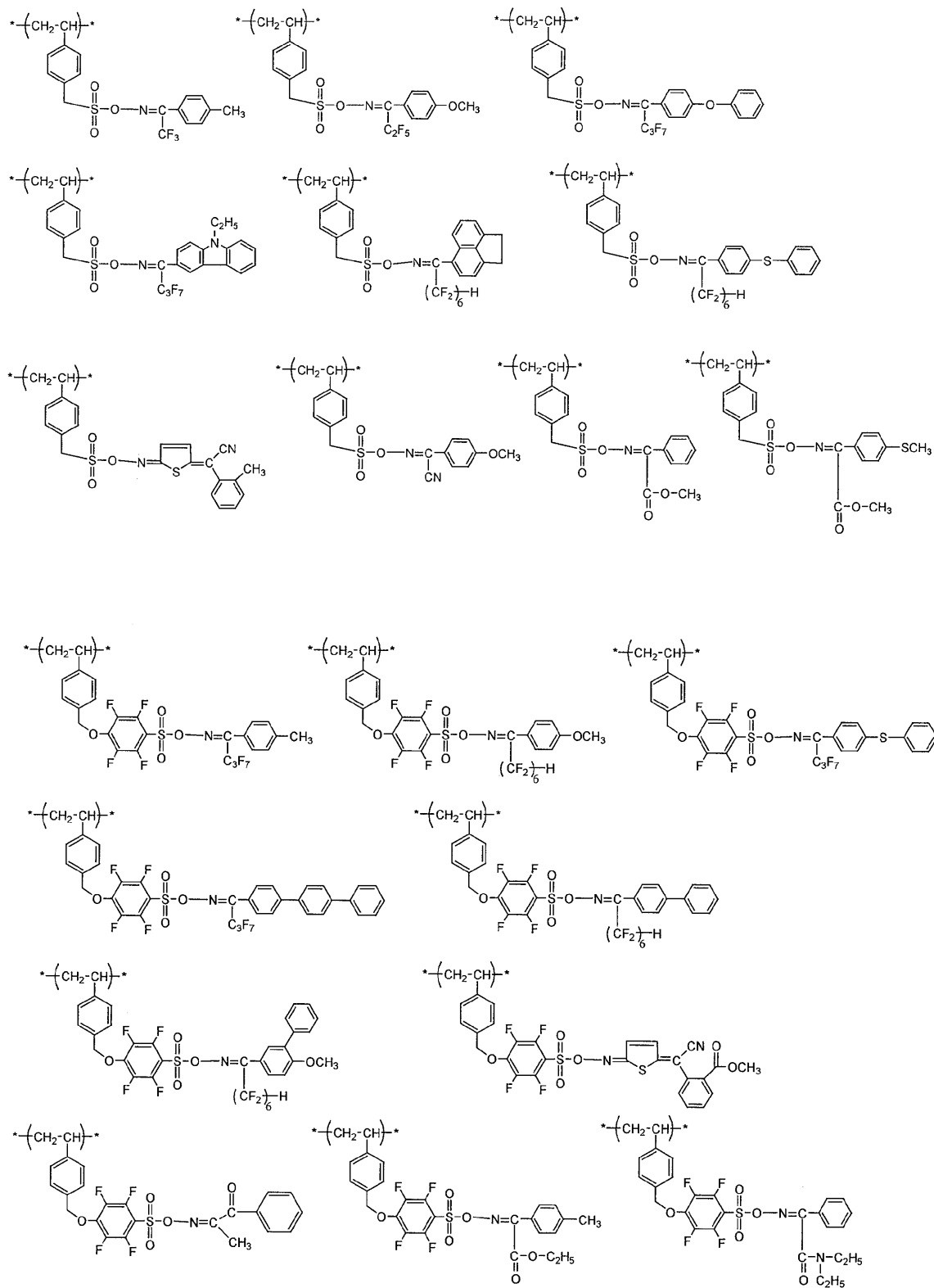
30

40

【0054】

50

【化 1 4】



10

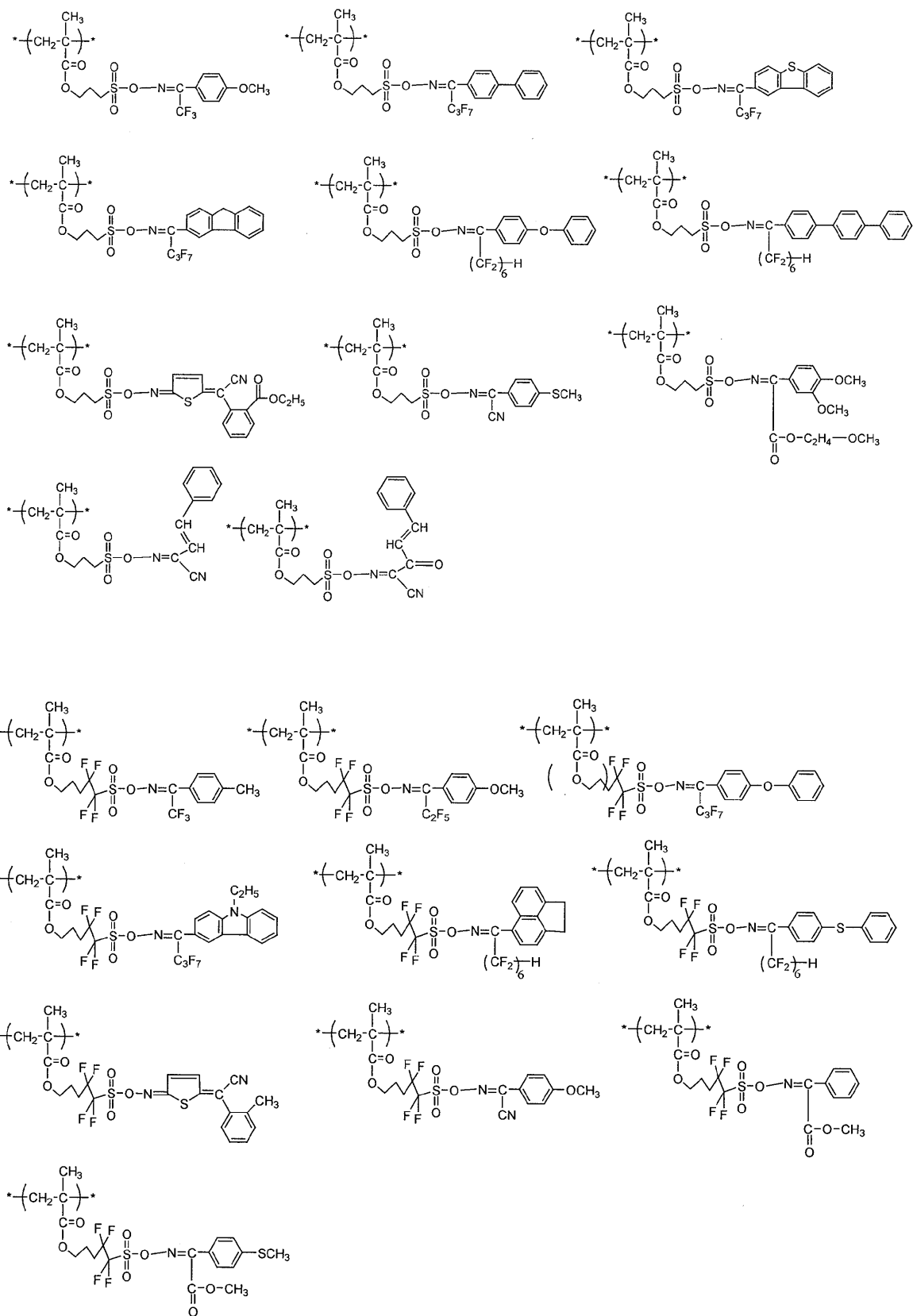
20

30

40

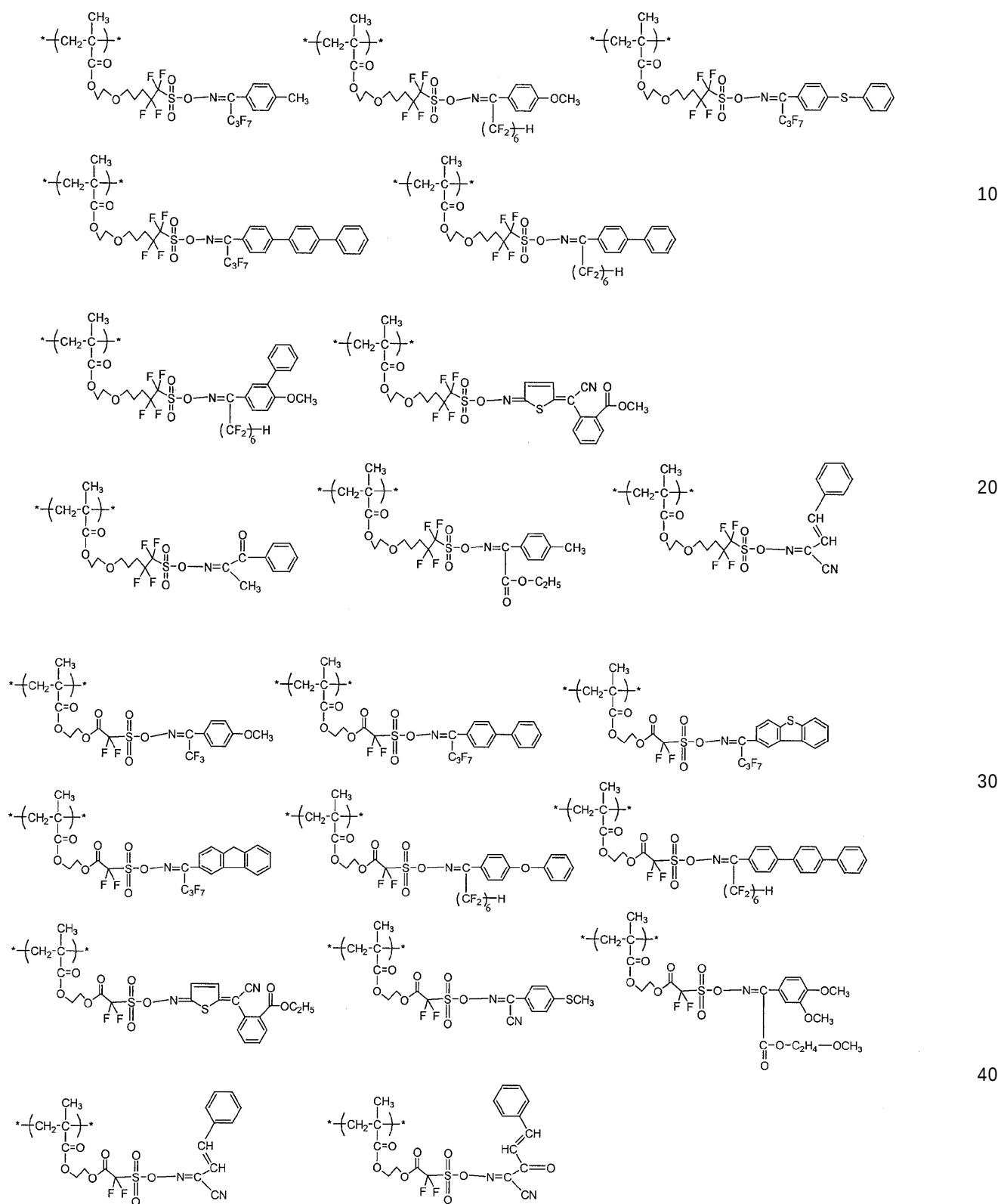
【 0 0 5 5 】

【化 15】



【0056】

【化 16】



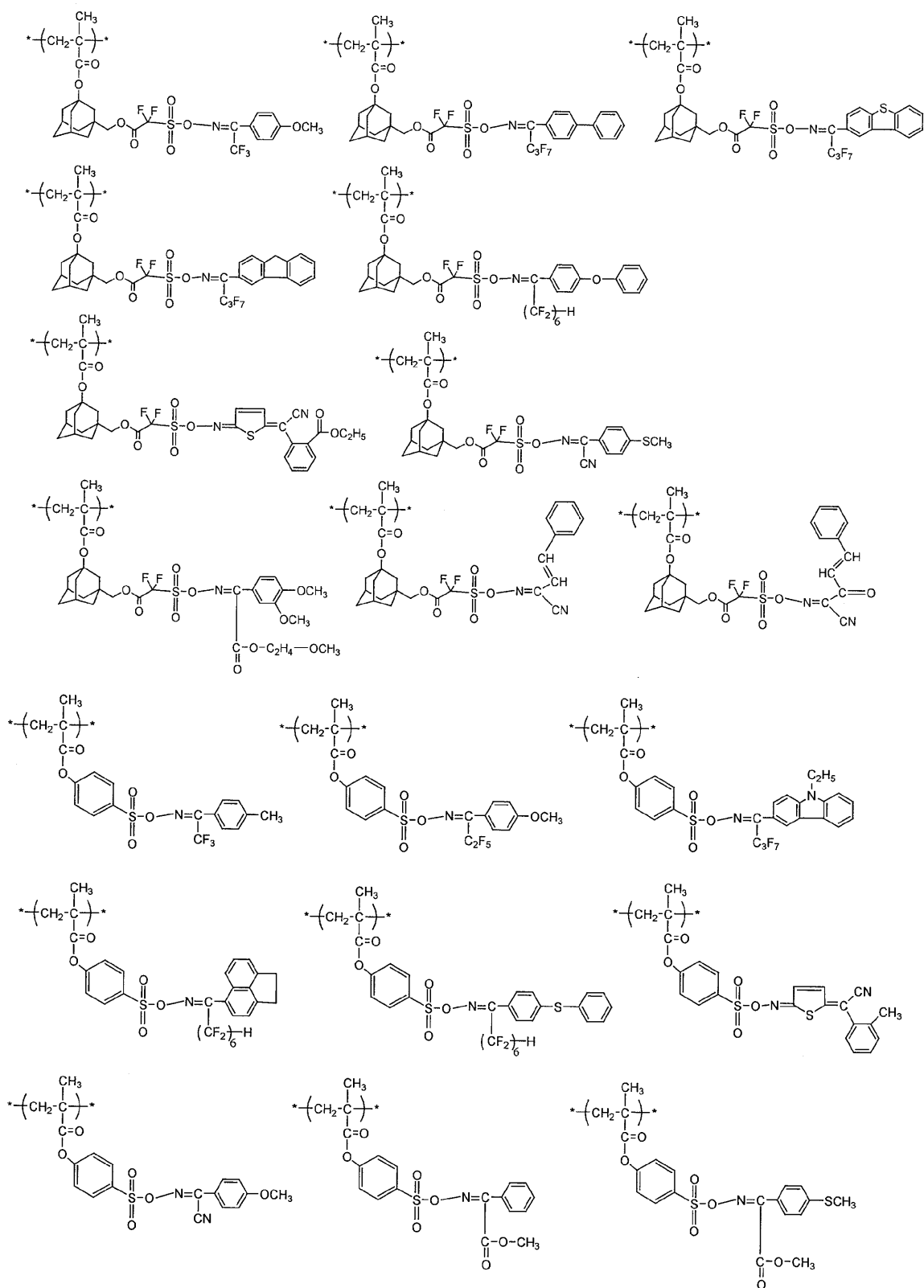
【0057】

10



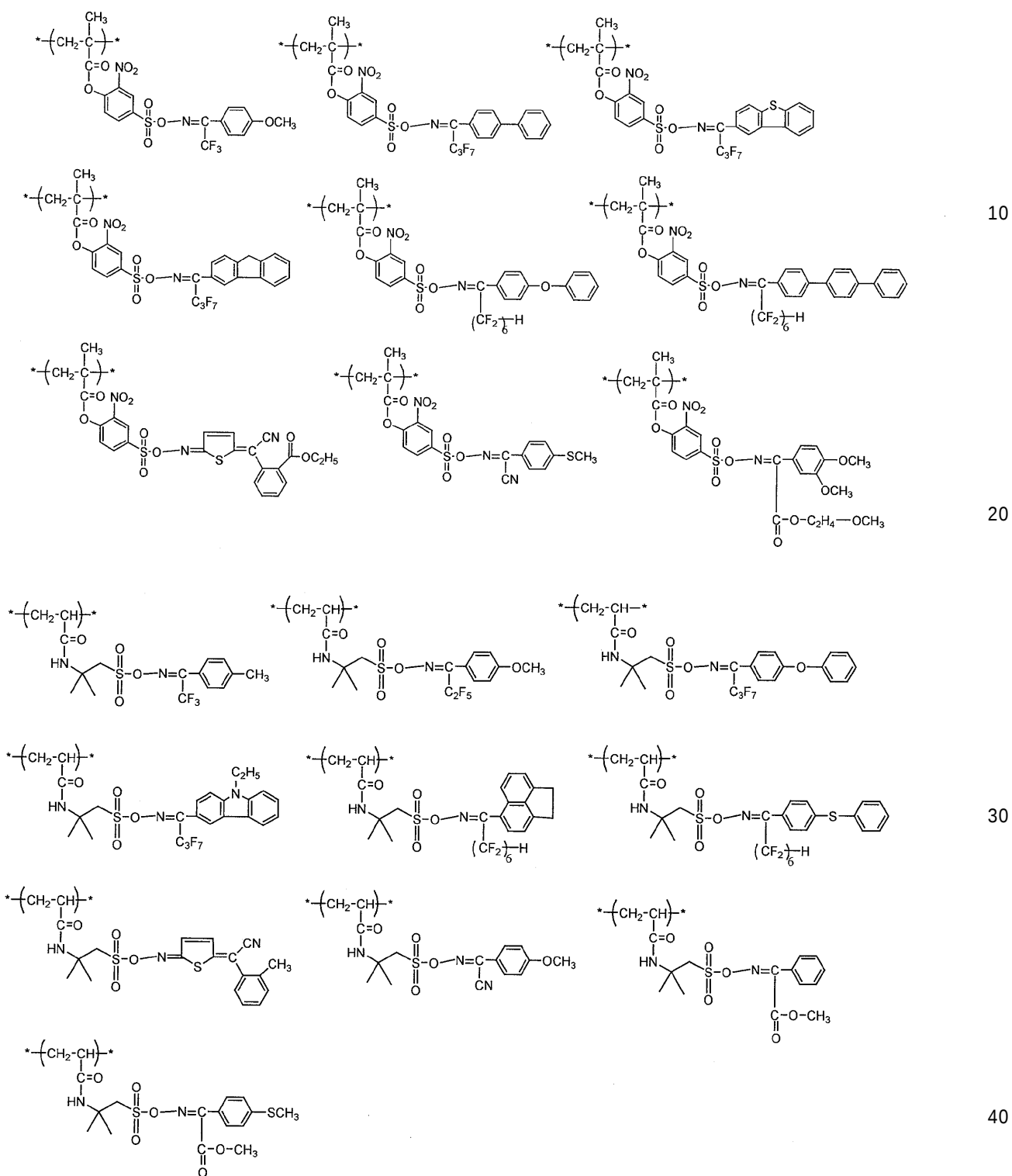
【 0 0 5 8 】

【化 18】



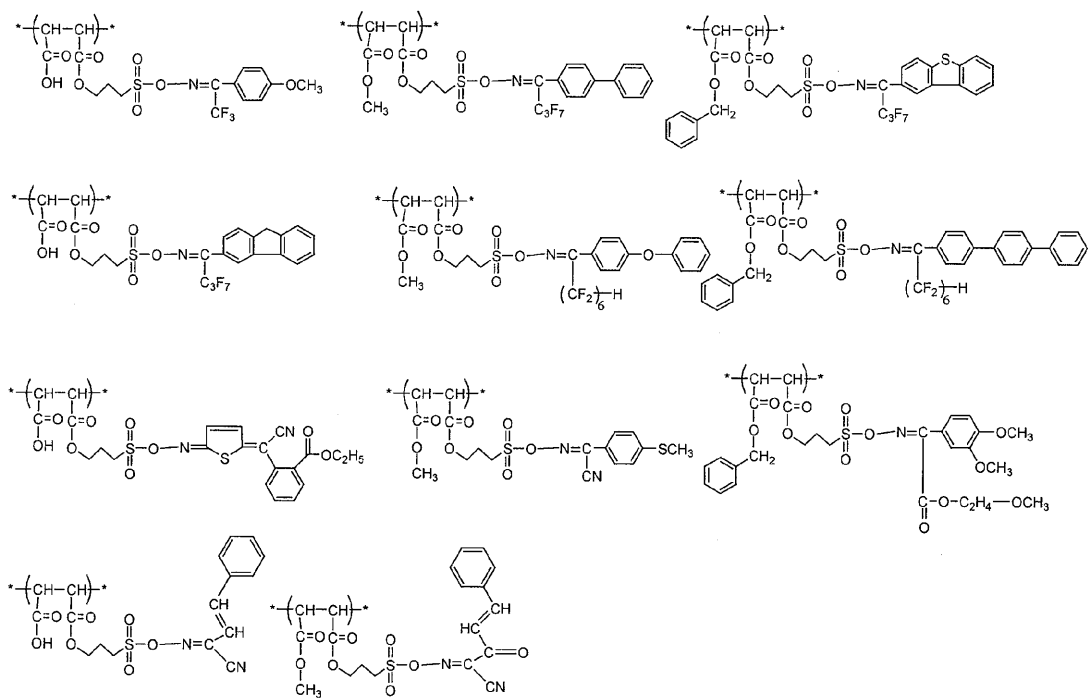
【0059】

【化 19】



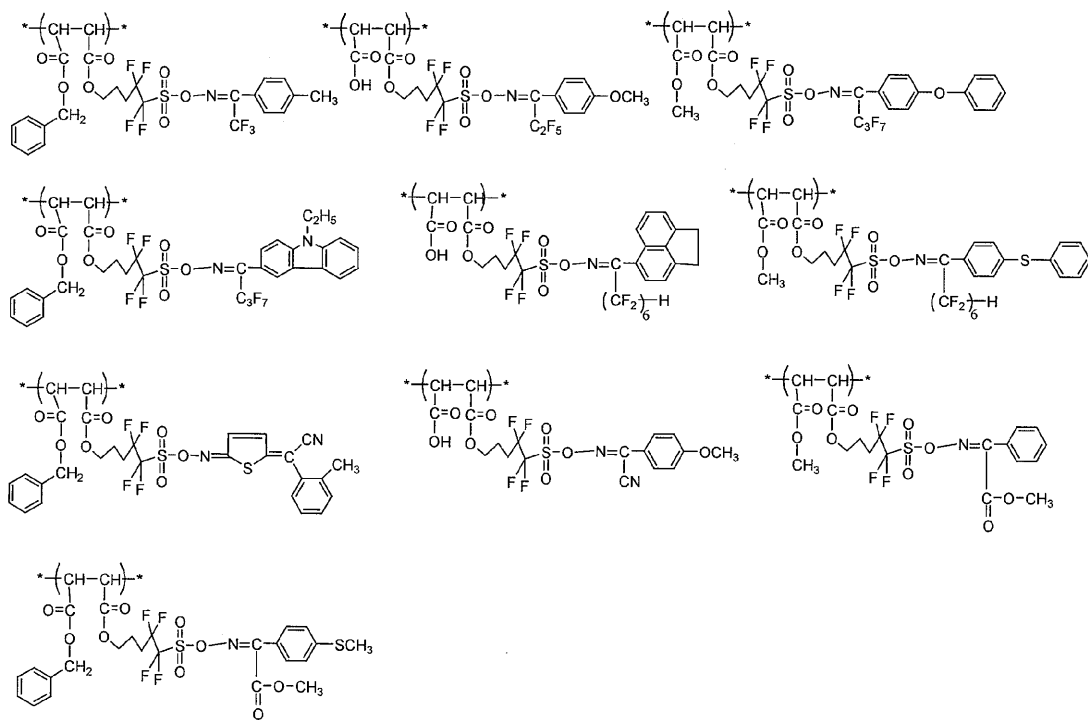
【0060】

【化 20】



10

20

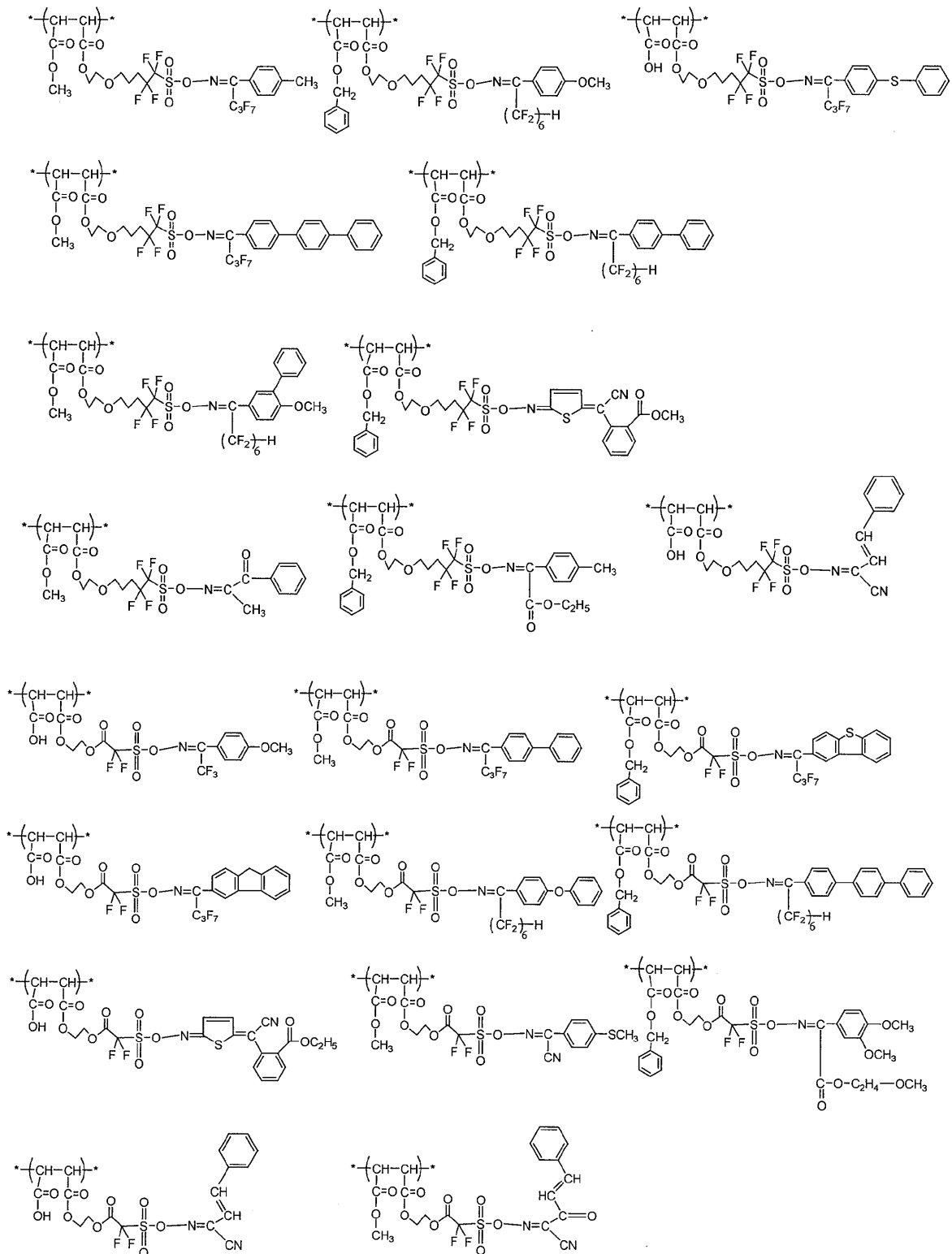


30

40

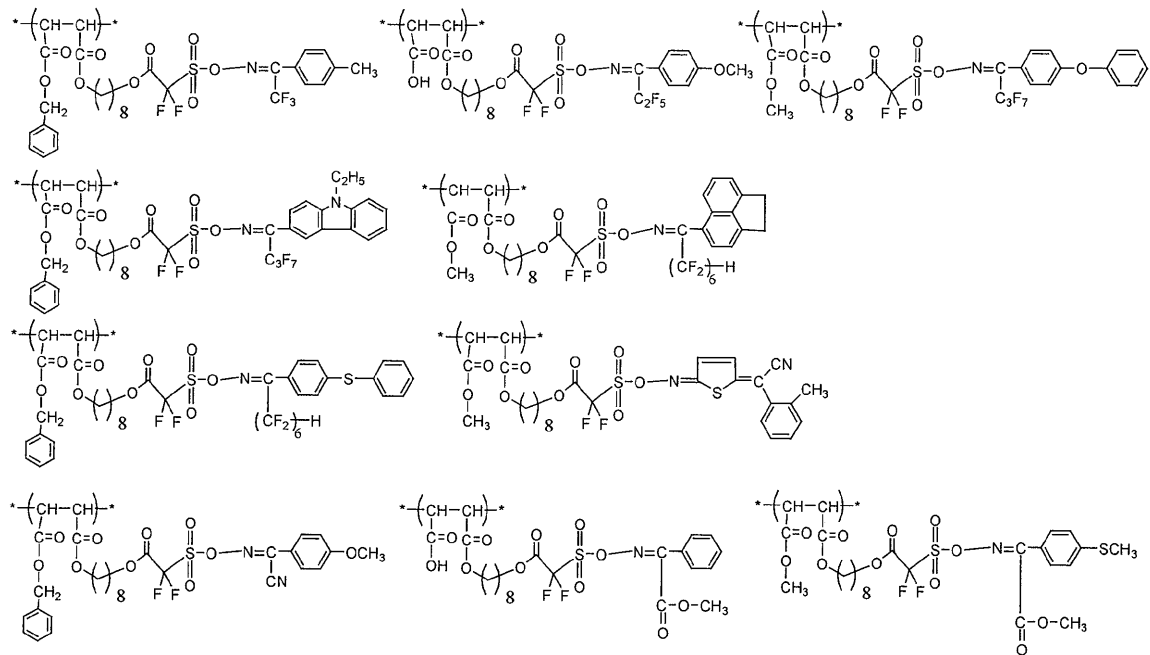
【0061】

【化 2 1】



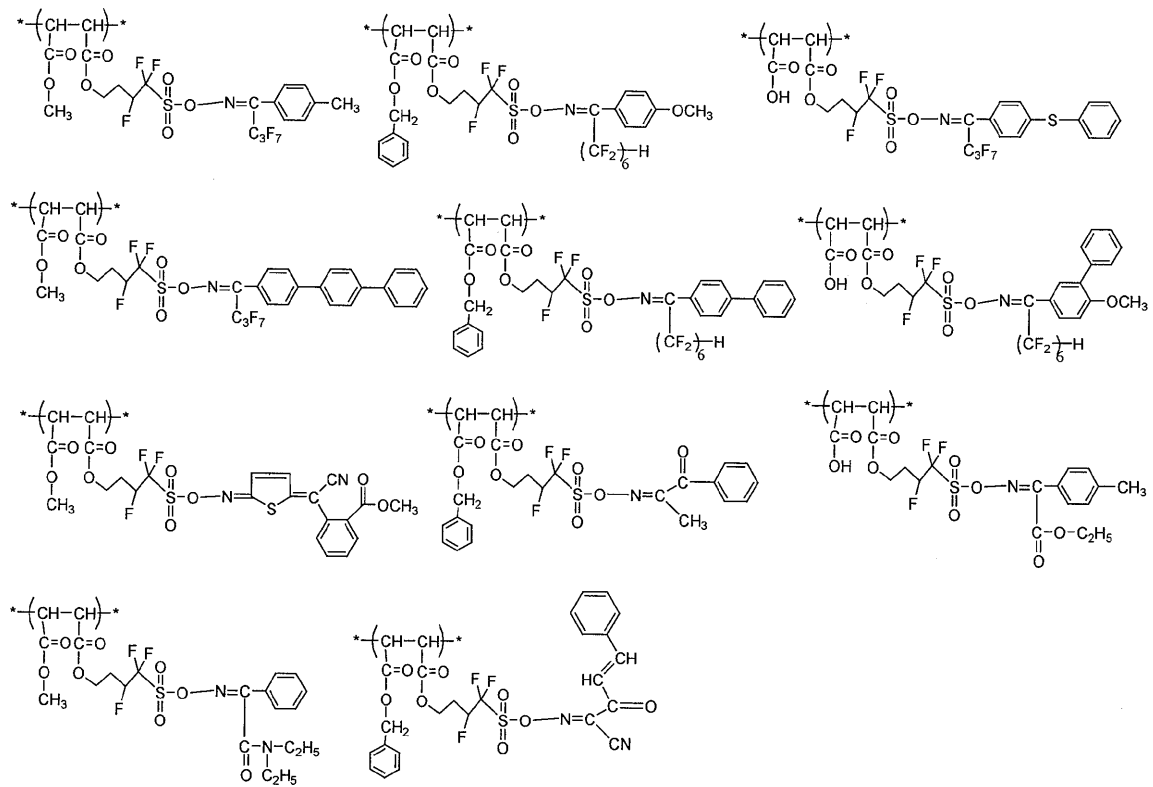
【 0 0 6 2】

【化 2 2】



10

20

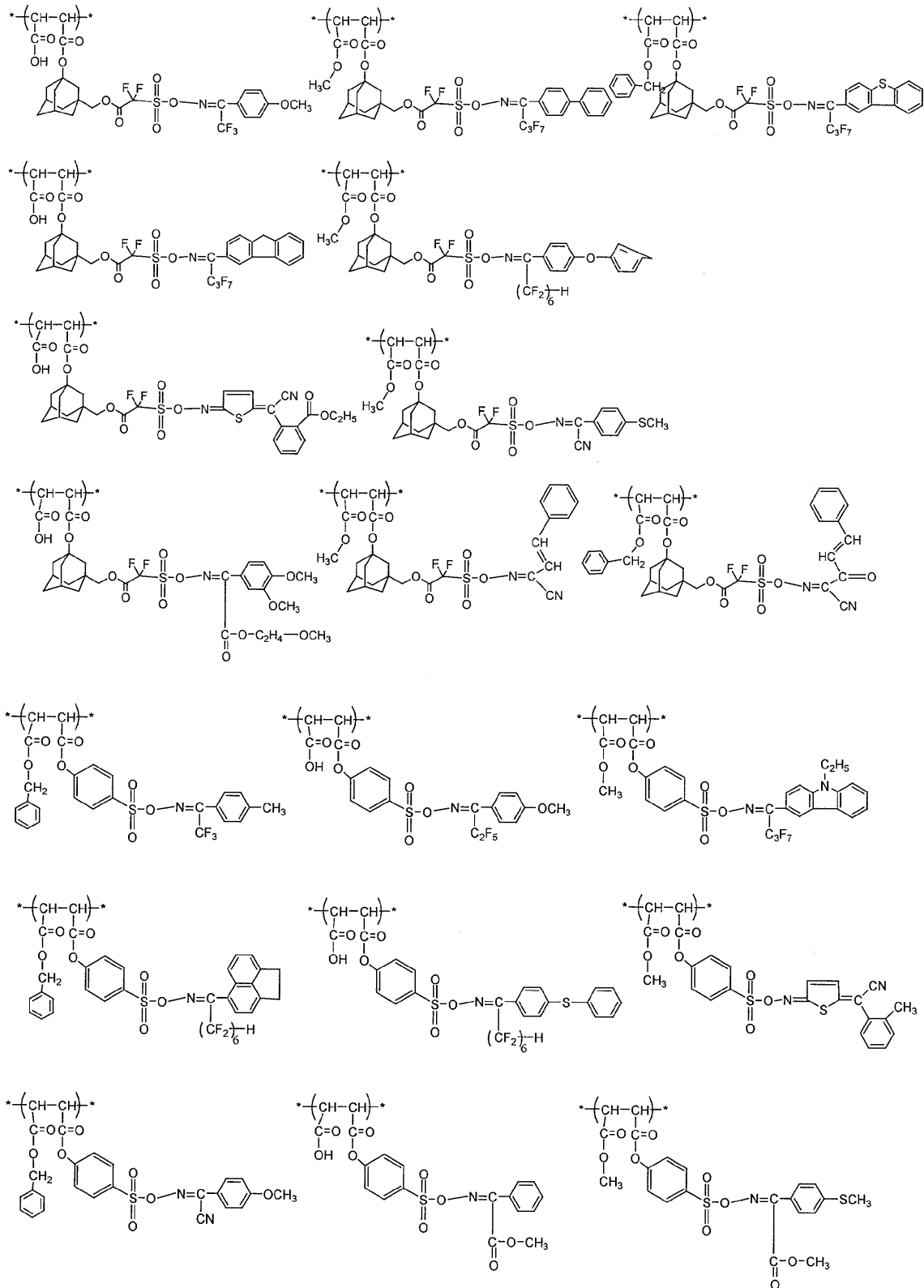


30

40

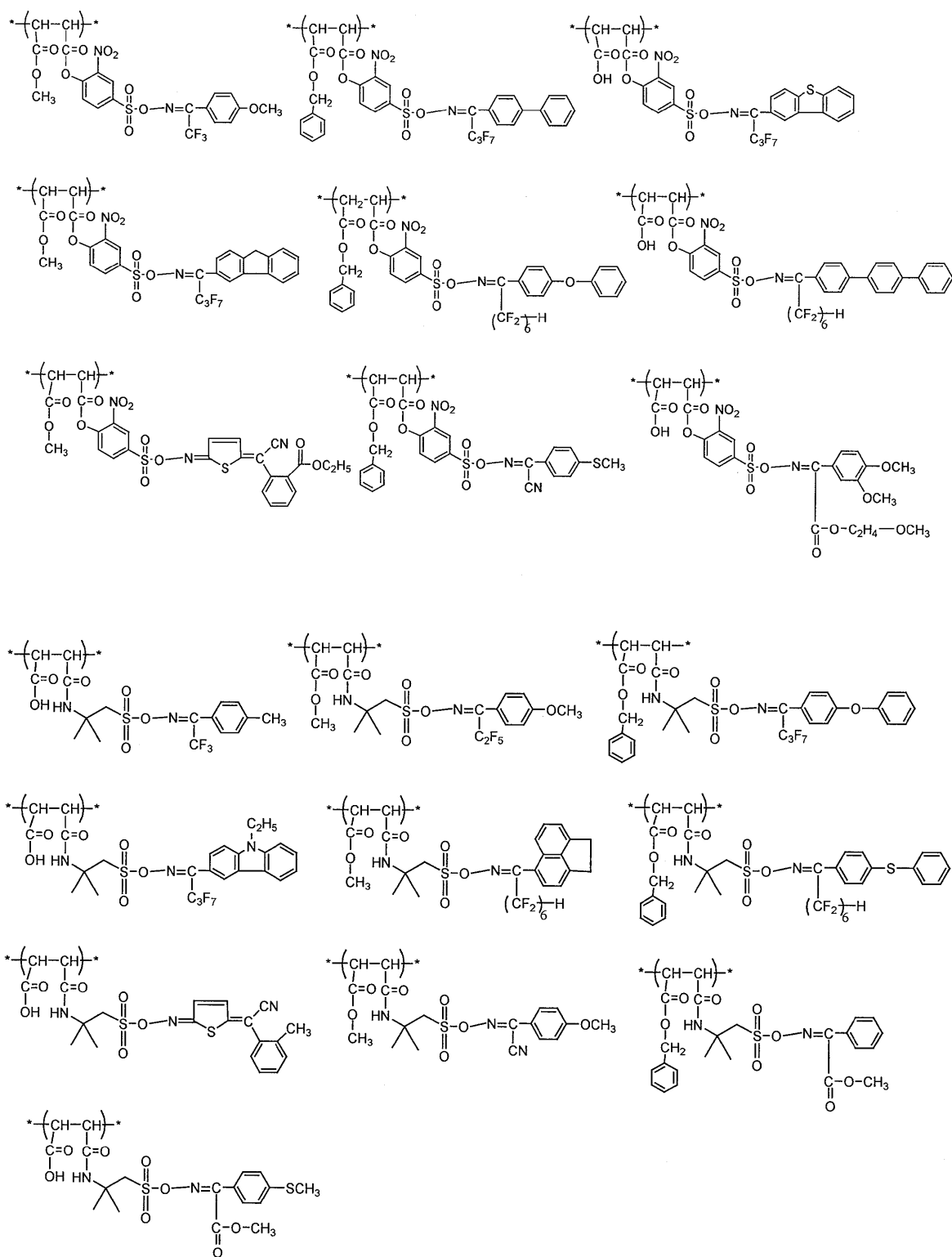
【 0 0 6 3】

【化 2 3】



【0064】

【化 2 4】



10

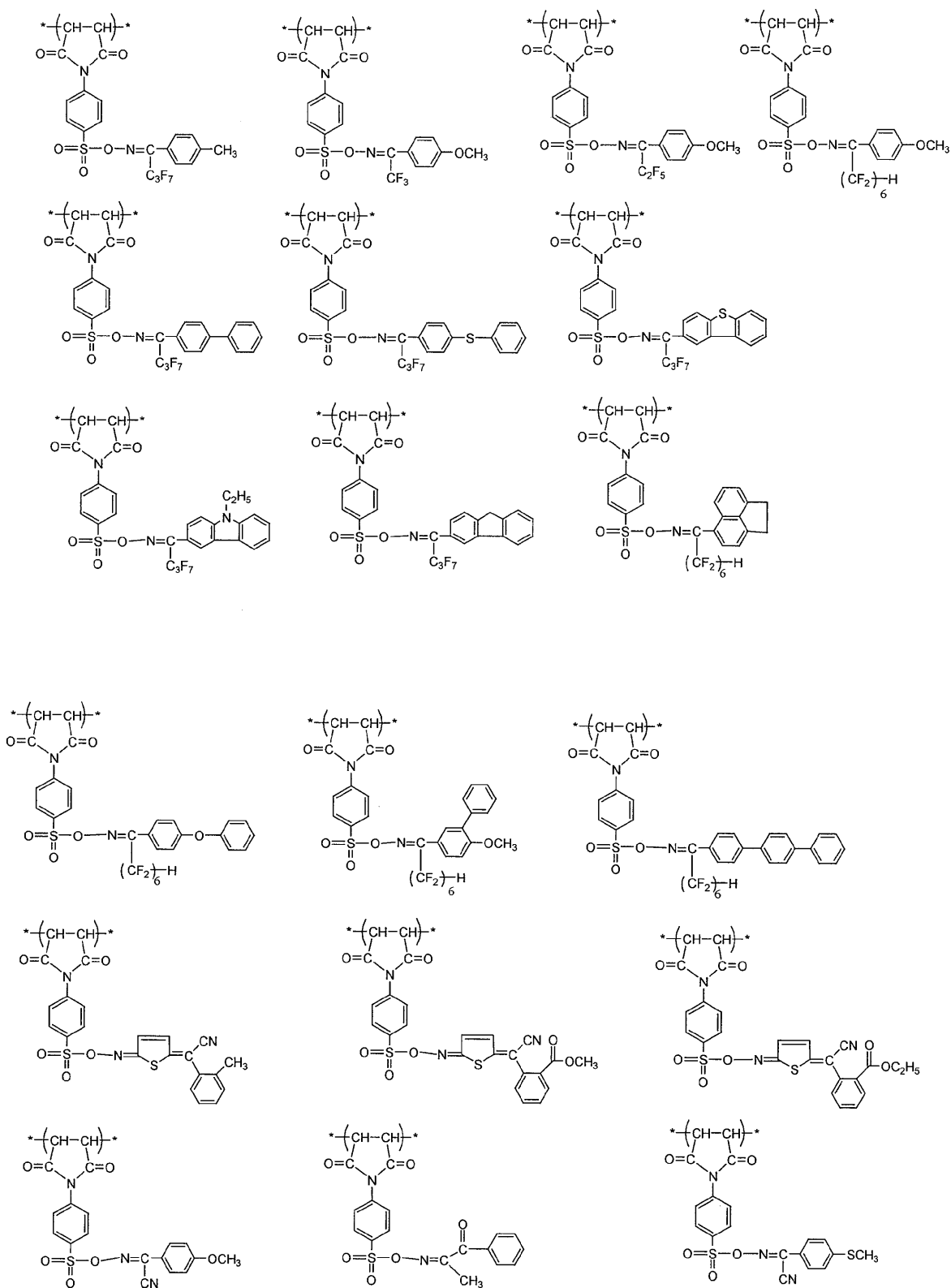
20

30

40

【 0 0 6 5 】

【化 2 5】



10

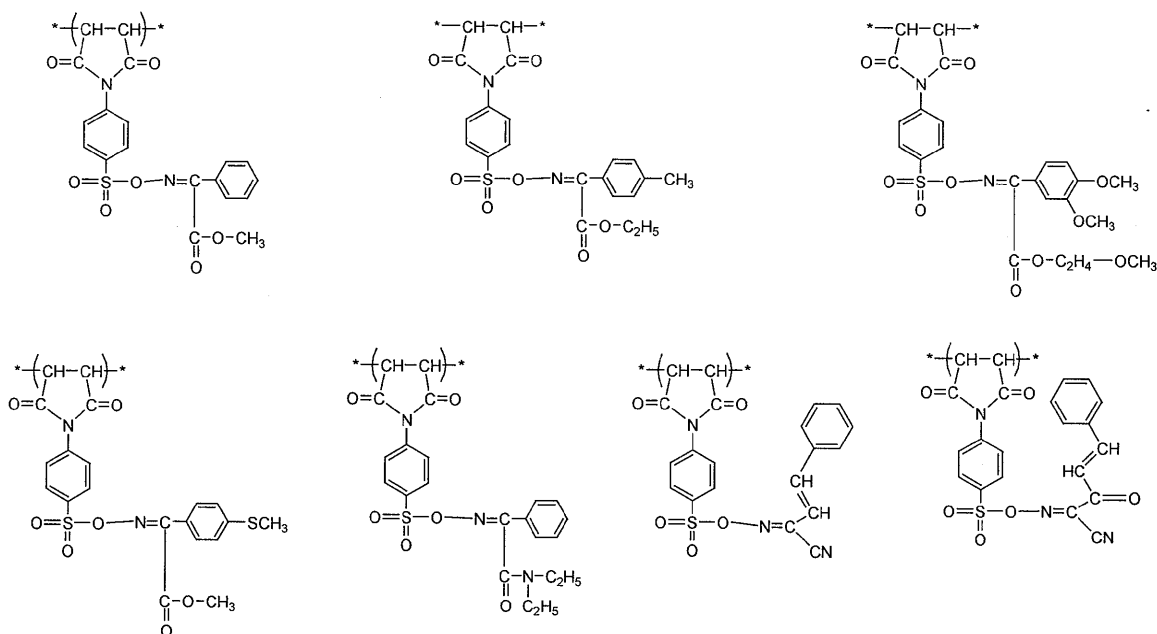
20

30

40

【 0 0 6 6 】

【化 2 6】



10

20

【0067】

(2) 酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基を有する繰り返し単位 (B)

本発明に係る樹脂は、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基 (以下、「酸分解性基」ともいう) を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

酸分解性基としては、例えば、 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基などのアルカリ可溶性基の水素原子を酸の作用により脱離する基で置換した基が好ましい。

酸の作用により脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-CH(R_{36})(Ar)$ 等を挙げることができる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$R_{01} \sim R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基又はアルケニル基を表す。

Ar は、アリール基を表す。

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

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

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 及び Ar のアリール基は、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

30

40

50

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

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

R_{36} と R_{37} とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等を挙げることができる。尚、シクロアルカン構造中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

10

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

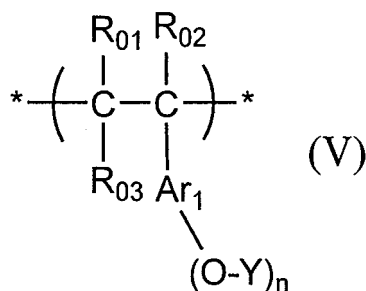
【0068】

前記繰り返し単位(B)としては、例えば、下記一般式(V)で表される繰り返し構造単位が好ましい。

20

【0069】

【化27】



30

【0070】

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

40

n は、1～4の整数を表す。

【0071】

一般式における $R_{01} \sim R_{03}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよいシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは置換基を有していても良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個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

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

50

フッ素原子がより好ましい。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{01} \sim R_{03}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

R_{03} がアルキレン基を表す場合、アルキレン基としては、置換基を有していてもよく、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。

【0072】

Ar_1 の芳香環基は、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 14 個のものが好ましく、具体的にはベンゼン環、トルエン環、ナフタレン環等が挙げられる。

【0073】

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 n 個中の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する基を表す。

酸の作用により脱離する基 Y としては、例えば、前述した $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-CH(R_{36})(Ar)$ 等を挙げることができる。

【0074】

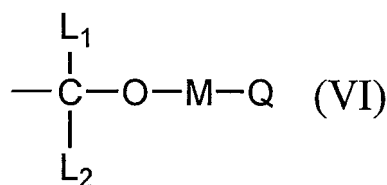
$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01} \sim R_{03}$ 、 Ar 及び Ar_1 は、置換基を有していてもよい。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01} \sim R_{03}$ 、 Ar 及び Ar_1 が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

【0075】

酸の作用により脱離する基 Y としては、下記一般式 (VI) で表される構造がより好ましい。

【0076】

【化28】



【0077】

ここで、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

M は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい脂環基、ヘテロ原子を含んでもよい芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q 、 M 、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して 5 員若しくは 6 員環を形成しても良い。

【0078】

L_1 及び L_2 としてアルキル基は、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

L_1 及び L_2 としてシクロアルキル基は、例えば炭素数 3 ~ 15 個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマン

チル基を好ましく挙げることができる。

L_1 及び L_2 としてアリール基は、例えば炭素数 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、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

L_1 及び L_2 としてアラルキル基は、例えば、炭素数 6 ~ 20 であって、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

【0079】

M としての 2 価の連結基は、例えば、アルキレン基（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、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基など）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、およびこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基である。 R_0 は、水素原子またはアルキル基（例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など）である。

Q としてのアルキル基、シクロアルキル基は、上述の L_1 及び L_2 としての各基と同様である。

Q としてのヘテロ原子を含んでいてもよい脂環基及びヘテロ原子を含んでいてもよい芳香環基に於ける脂環基及び芳香環基としては、上述の L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基、アリール基などが挙げられ、好ましくは、炭素数 3 ~ 15 である。

ヘテロ原子を含む脂環基及びヘテロ原子を含む芳香環基としては、例えば、チラン、シクロチオラン、チオフエン、フラン、ピロール、ベンゾチオフエン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

【0080】

Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して形成してもよい 5 員または 6 員環としては、Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する 5 員または 6 員環を形成する場合が挙げられる。

一般式 (VI) における L_1 、 L_2 、Q、M 表される各基についても、置換基を有していてもよく、例えば、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01} \sim R_{03}$ 、Ar 及び Ar_1 が有していてもよい置換基として挙げたものが挙げられ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

【0081】

$-M-Q$ で表される基として、炭素数 1 ~ 30 個で構成される基が好ましく、炭素数 5 ~ 20 個で構成される基がより好ましい。

【0082】

一般式 (V) で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0083】

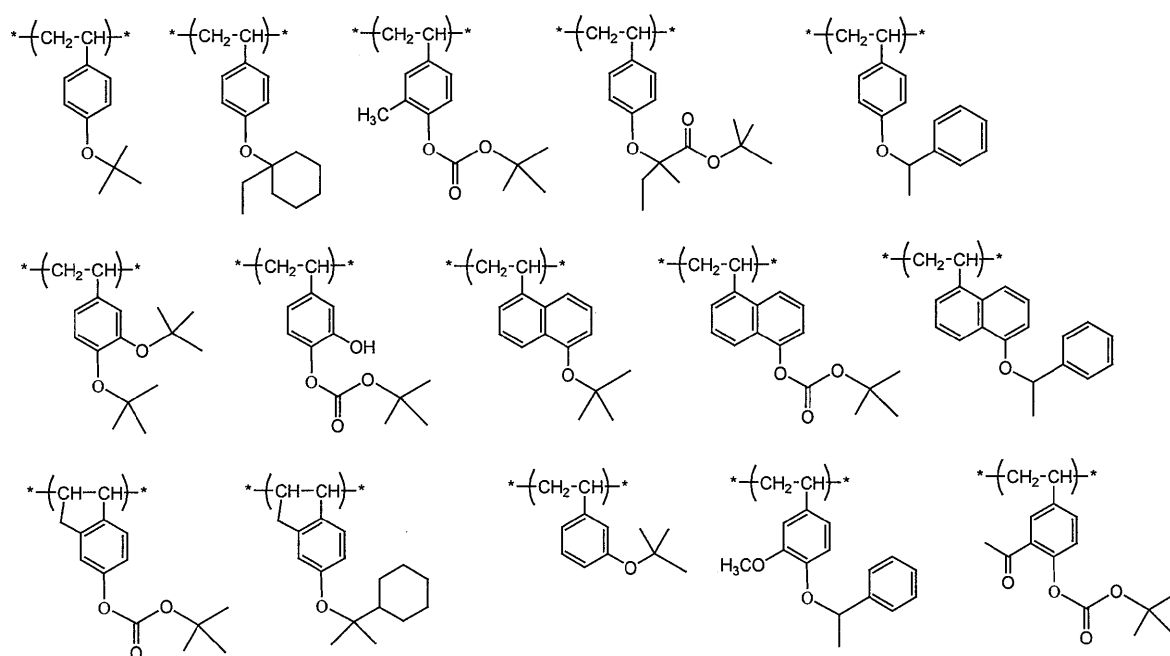
10

20

30

40

【化 2 9】

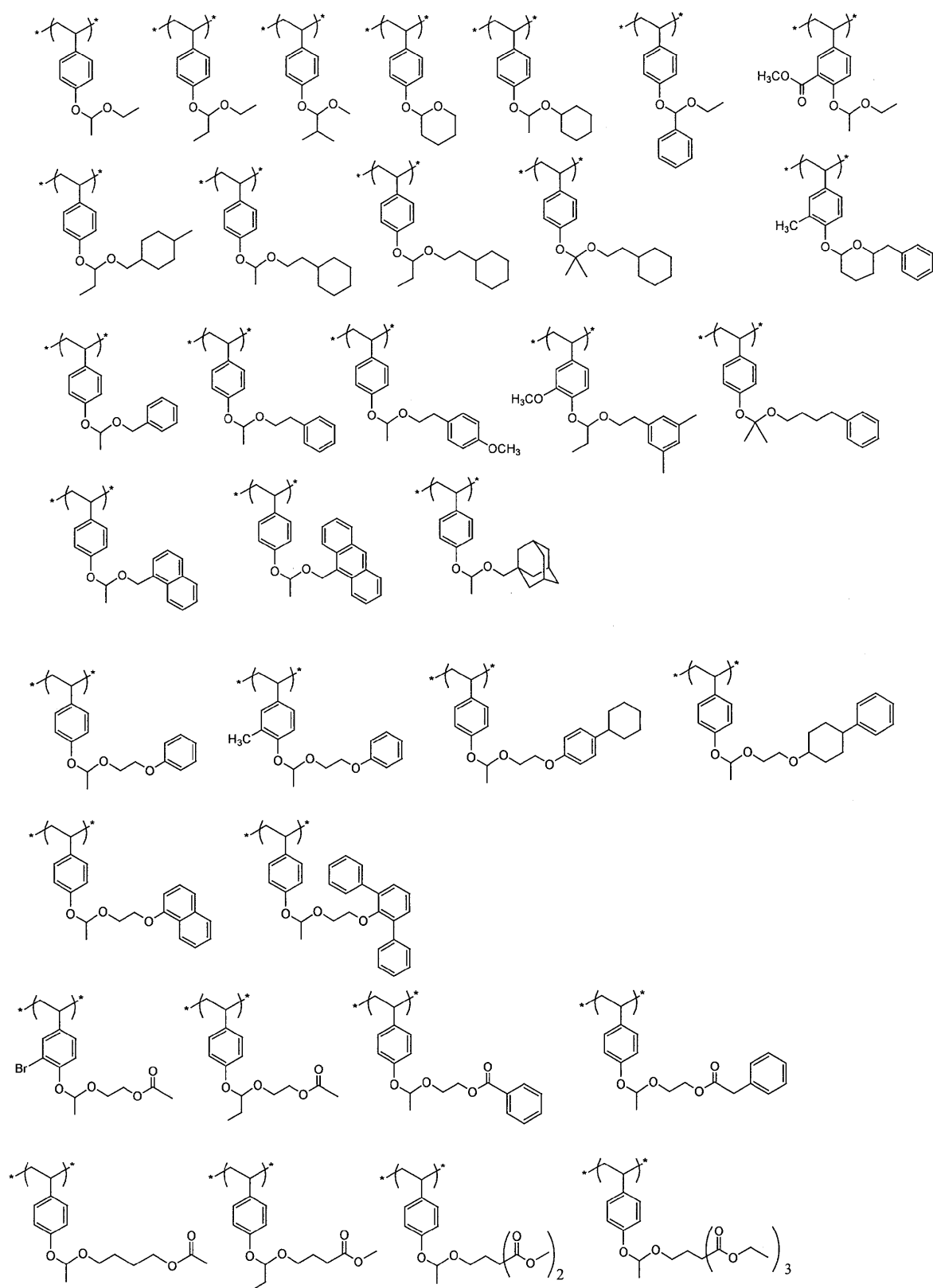


10

20

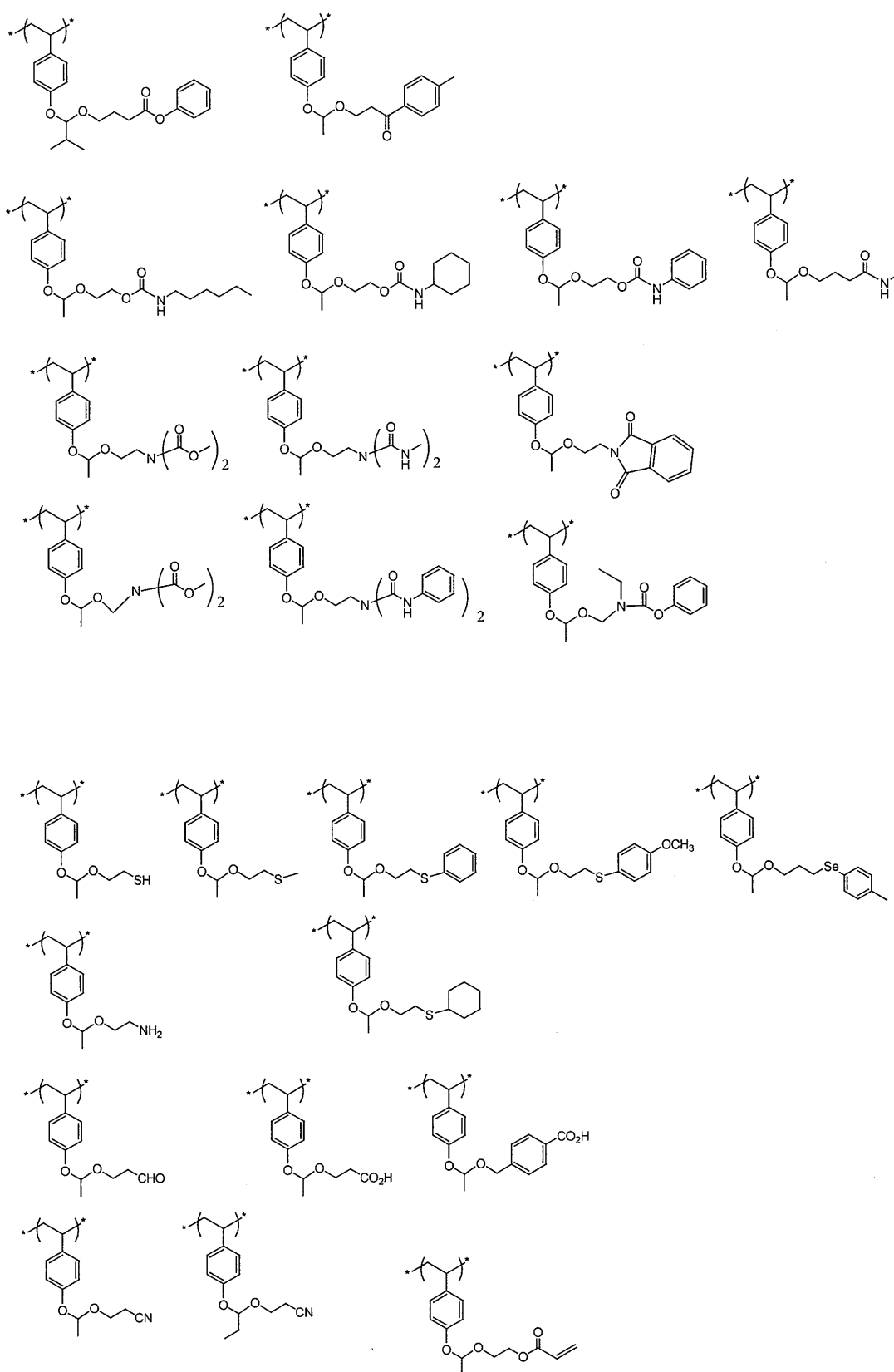
【 0 0 8 4 】

【化 3 0】



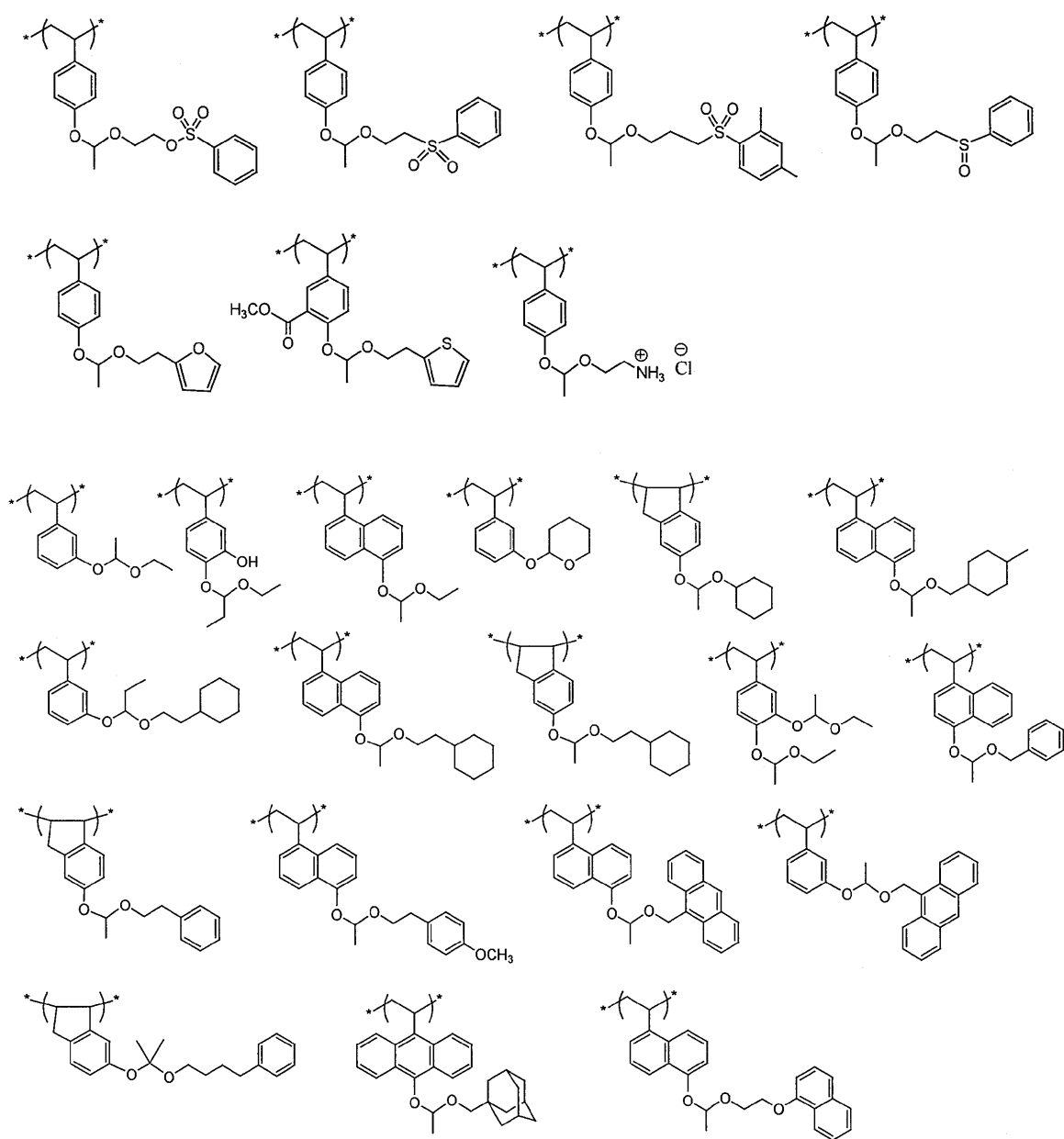
【 0 0 8 5】

【化 3 1】



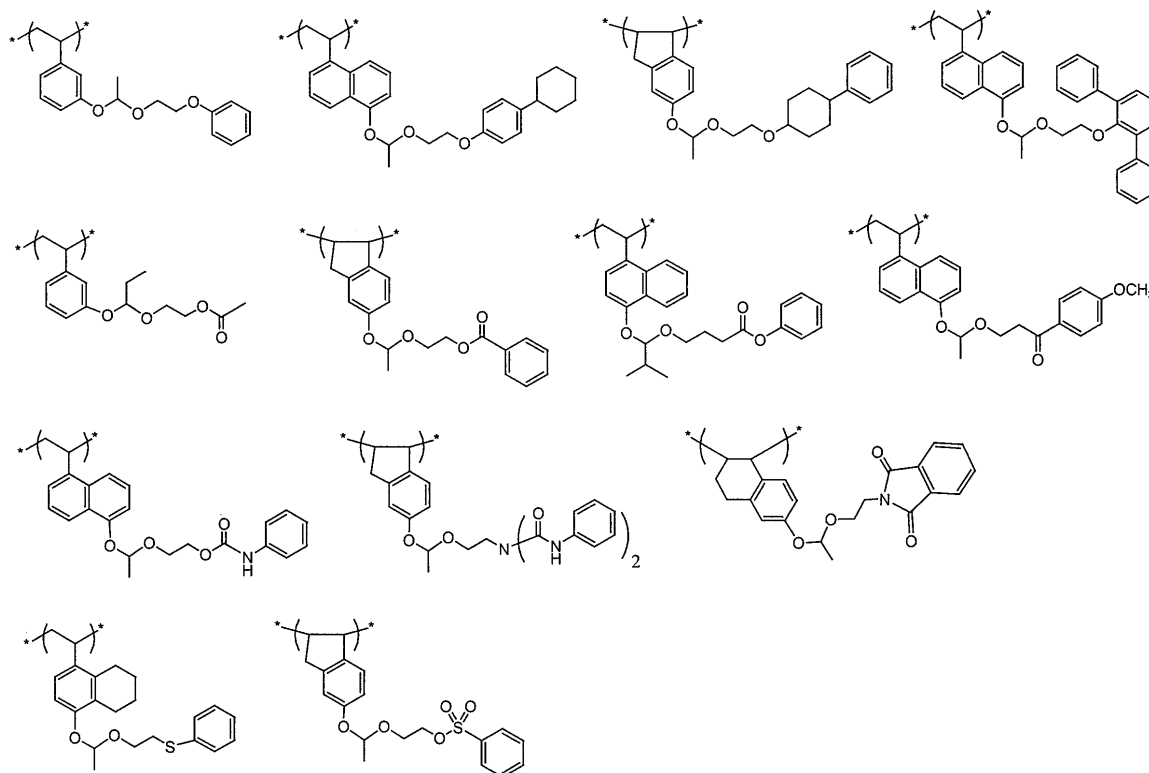
【 0 0 8 6 】

【化 3 2】



【 0 0 8 7 】

【化 3 3】



10

20

【0088】

本発明の樹脂中における繰り返し単位（B）の含有量は、全繰り返し単位に対して、3～90モル％の範囲で含有することが好ましく、5～80モル％の範囲で含有することがより好ましく、7～70モル％の範囲で含有することが特に好ましい。

樹脂中の繰り返し単位（A）と繰り返し単位（B）との比率（Aのモル数 / Bのモル数）は、0.04～1.0が好ましく、0.05～0.9がより好ましく、0.06～0.8が特に好ましい。

30

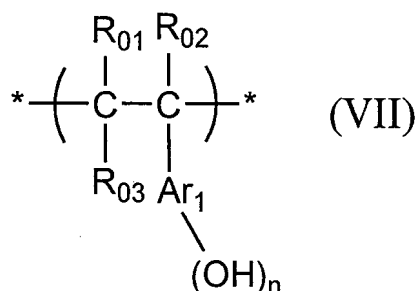
【0089】

（3）繰り返し単位（C）

本発明における樹脂には、更に、下記一般式（VII）で表される繰り返し単位（C）を有することが好ましい。

【0090】

【化 3 4】



40

【0091】

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレ

50

ン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n は、1～4の整数を表す。

【0092】

一般式(VII)に於ける、 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 Ar_1 及び n は、一般式(V)に於ける、 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 Ar_1 及び n と同様のものである。

一般式(VII)における R_{01} ～ R_{03} 、 Ar_1 は、置換基を有していても良い。 R_{01} ～ R_{03} 、 Ar_1 が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。置換基の炭素数は8以下が好ましい。

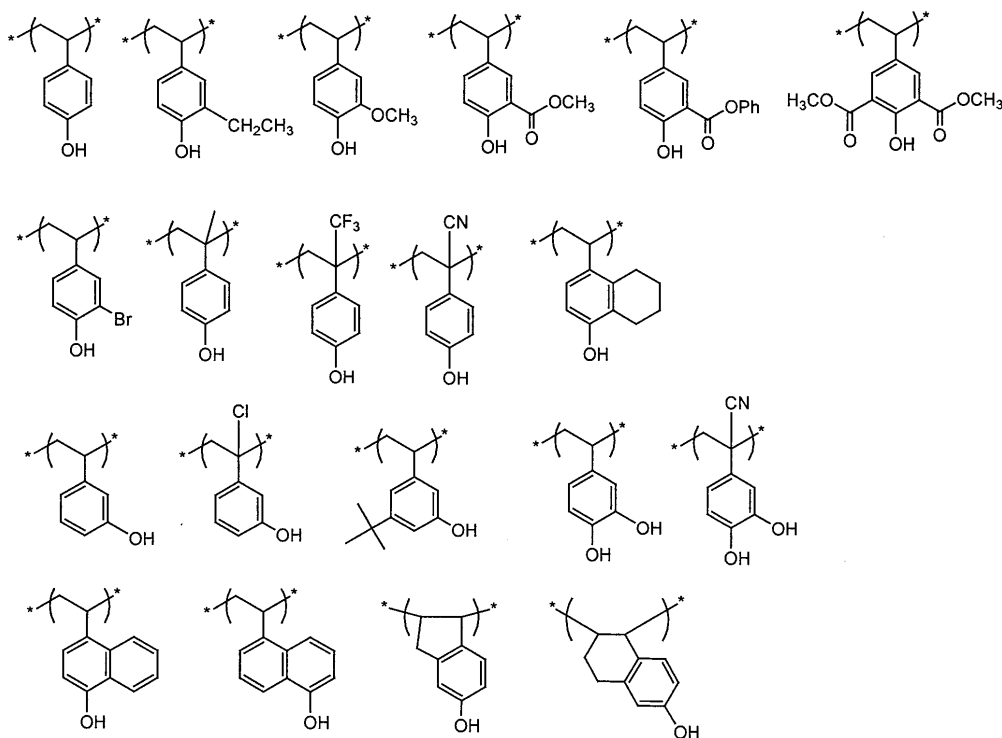
10

【0093】

一般式(VII)で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0094】

【化35】



20

30

40

【0095】

本発明の樹脂中における繰り返し単位(C)の含有量は、全繰り返し単位に対して、3～90モル%の範囲で含有することが好ましく、5～80モル%の範囲で含有することがより好ましく、7～70モル%の範囲で含有することが特に好ましい。

【0096】

(4) 本発明の樹脂(P)の形態、重合方法、分子量など

本発明の樹脂の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

上述の繰り返し単位(A)、(B)を含有する本発明に係わる樹脂、あるいは繰り返し単位(A)、(B)、(C)を含有する本発明に係わる樹脂は、例えば、各構造に対応す

50

る不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

【0097】

本発明に係る樹脂は、繰返し単位(A)を0.5~80モル%、繰返し単位(B)を3~90モル%、繰返し単位(C)を3~90モル%有することが好ましい。

【0098】

本発明に係わる樹脂の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が1000~100000の範囲であることが好ましく、1500~70000の範囲であることがより好ましく、2000~50000の範囲であることが特に好ましい。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC(キャリア:THFあるいはN-メチル-ピロリドン(NMP))によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

また分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.00~5.00、より好ましくは1.03~3.50であり、更に好ましくは、1.05~2.50である。

【0099】

また本発明に係わる樹脂の性能を向上させる目的で、耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマー由来の繰返し単位を有していても良い。

その他の重合性モノマーの樹脂中の含有量としては、全繰返し単位に対して、一般的に50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。使用することができるその他の重合性モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、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。

具体的には、(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-t-オクチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルなどが挙げられる。

(メタ)アクリルアミド類としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリール(メタ)アクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N,N-アリール(メタ)アクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0100】

アリル化合物としては、例えば、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなどが挙げられる。

ビニルエーテル類としては、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチル

ビニルエーテル、1 - メチル - 2 , 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリアルエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル - 2 , 4 - ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど)が挙げられる。

ビニルエステル類としては、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - β - フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなどが挙げられる。

スチレン類としては、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、アルキルカルボニルオキシスチレン(例えば、4 - アセトキシスチレン、4 - シクロヘキシルカルボニルオキシスチレン)、アリアルカルボニルオキシスチレン(例えば、4 - フェニルカルボニルオキシスチレン)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2 - ブロム - 4 - トリフルオルメチルスチレン、4 - フルオル - 3 - トリフルオルメチルスチレンなど)、シアノスチレン、カルボキシスチレンなどが挙げられる。

クロトン酸エステル類としては、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど)が挙げられる。

イタコン酸ジアルキル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類としては、例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなどが挙げられる。

その他にも、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等をあげることができる。また一般に前記本発明にかかわる繰り返し単位と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば、特に制限されず用いることができる。

【0101】

前記繰り返し単位を有する本発明の樹脂は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。前記樹脂の含量は、本発明のボジ型レジスト組成物中の全固形分を基準にして、30 ~ 100質量%が好ましく、50 ~ 100質量%がより好ましく、70 ~ 100質量%が特に好ましい。

【0102】

前記繰り返し単位を有する本発明の樹脂の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0103】

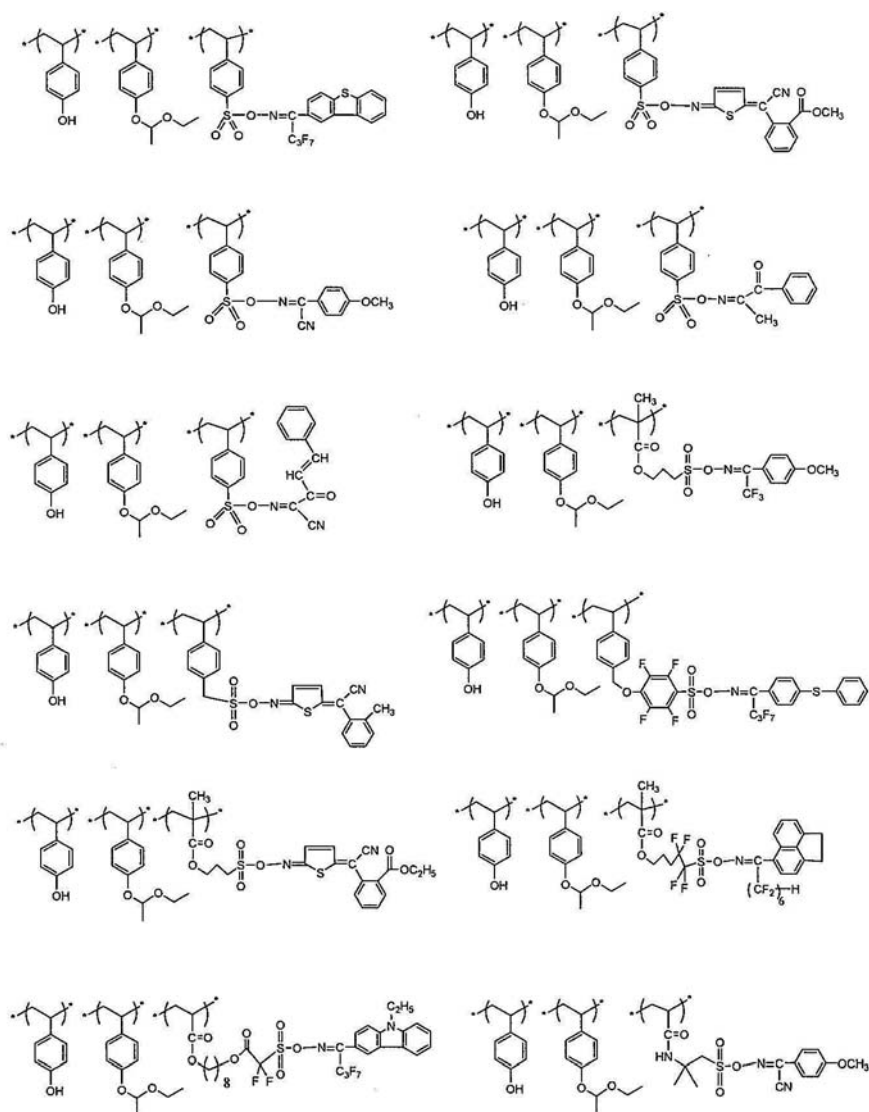
10

20

30

40

【化 3 6】



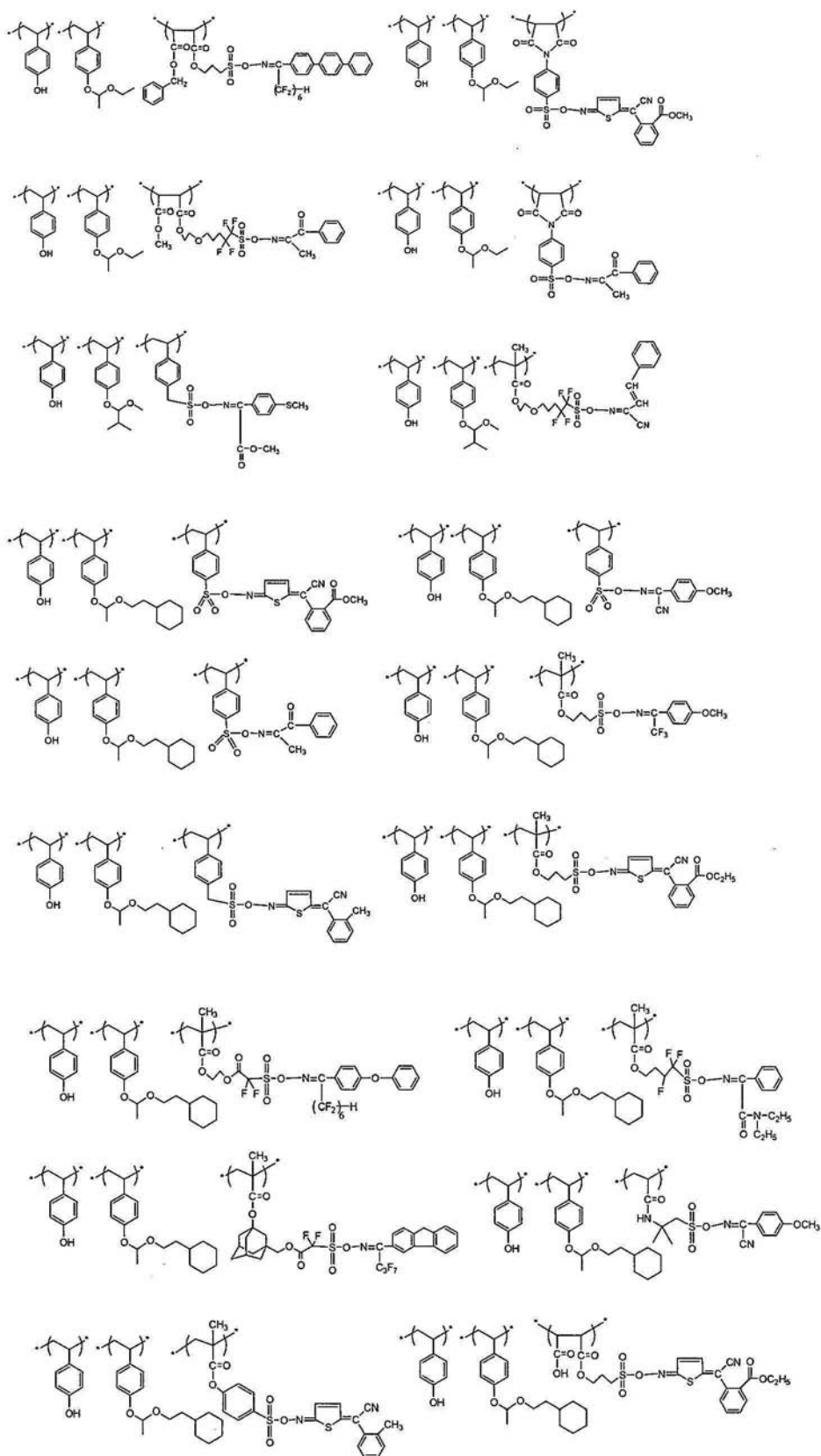
10

20

30

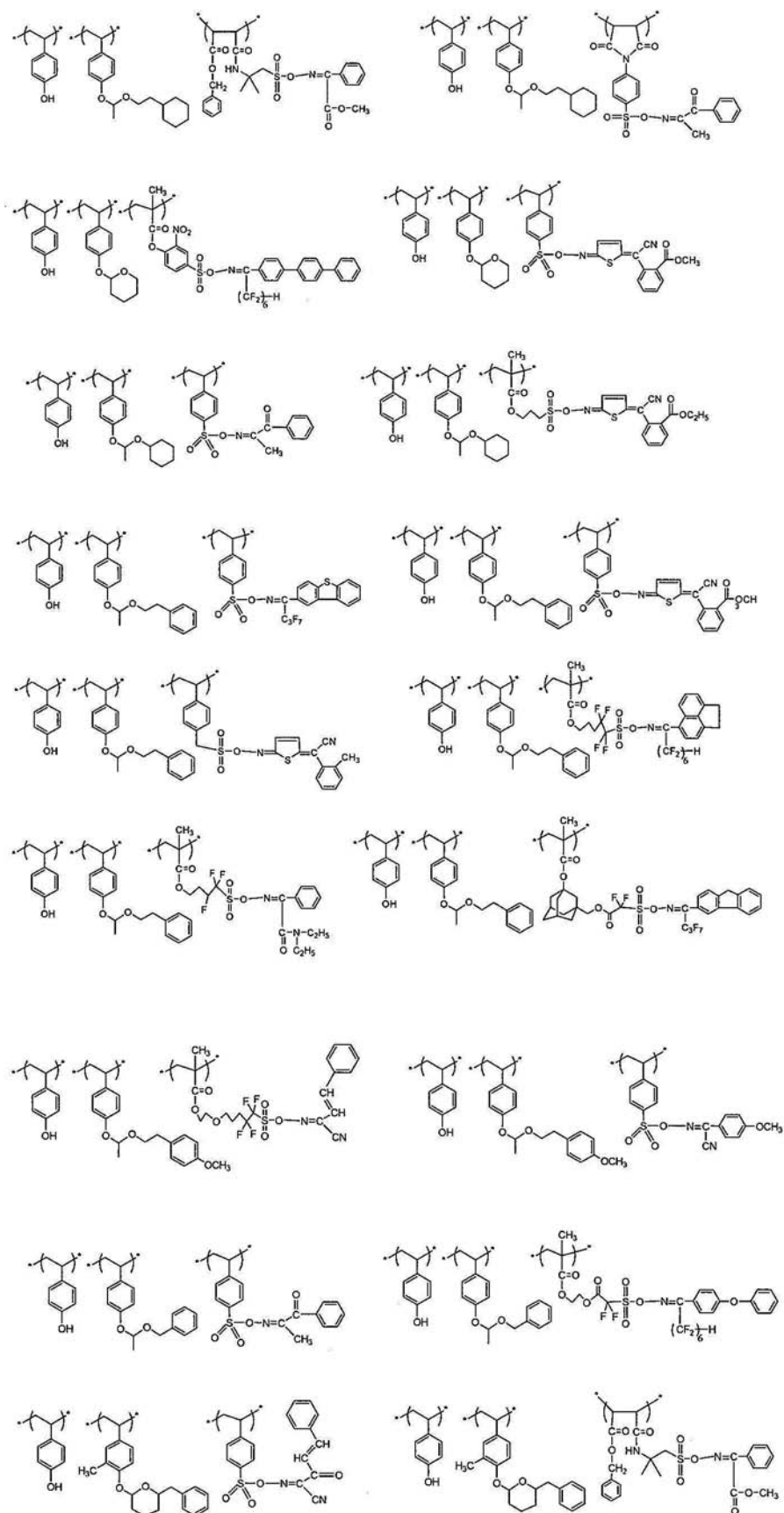
【 0 1 0 4】

【化 3 7】



【 0 1 0 5 】

【化 3 8】



10

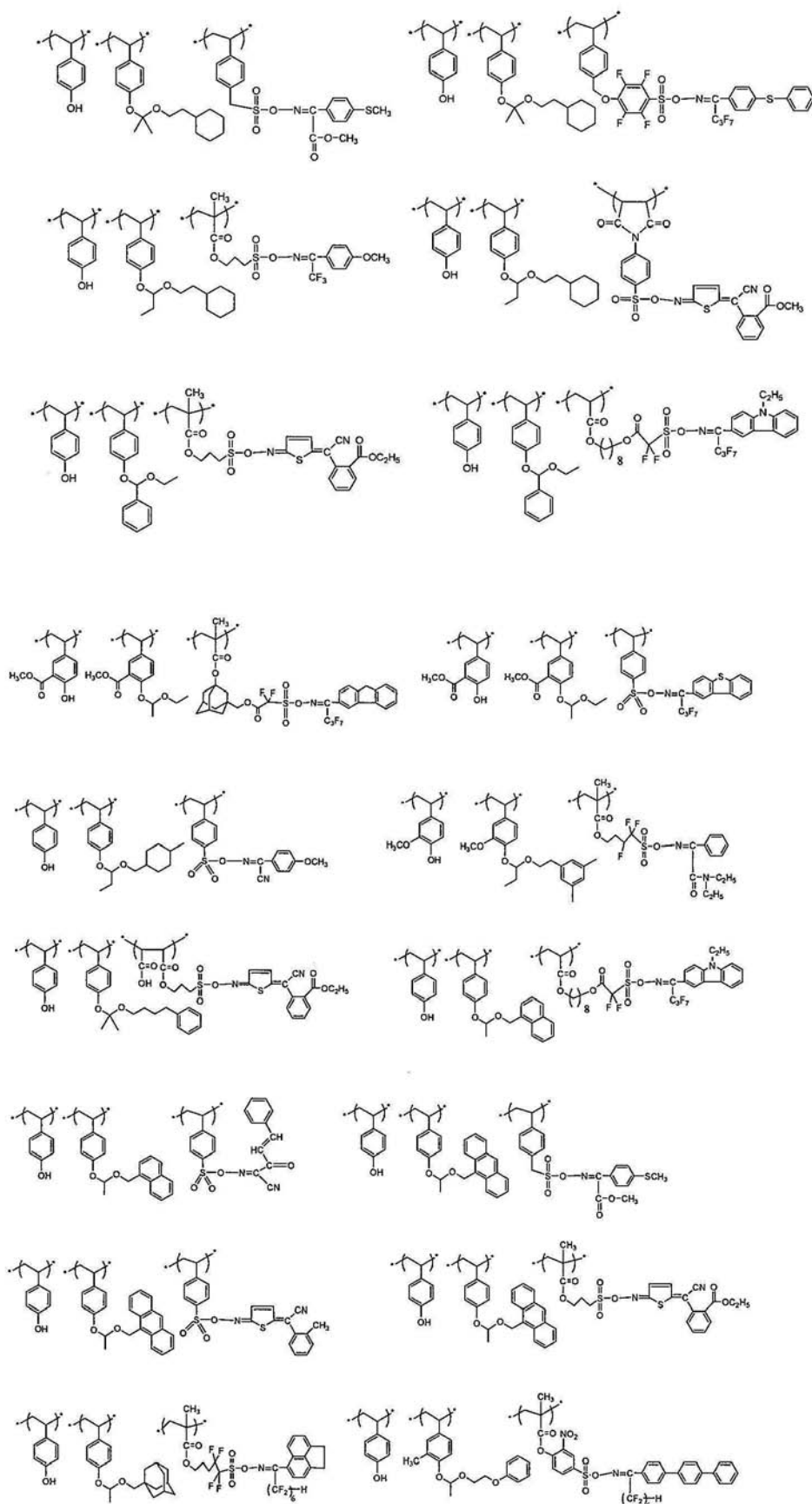
20

30

40

【 0 1 0 6】

【化 3 9】



10

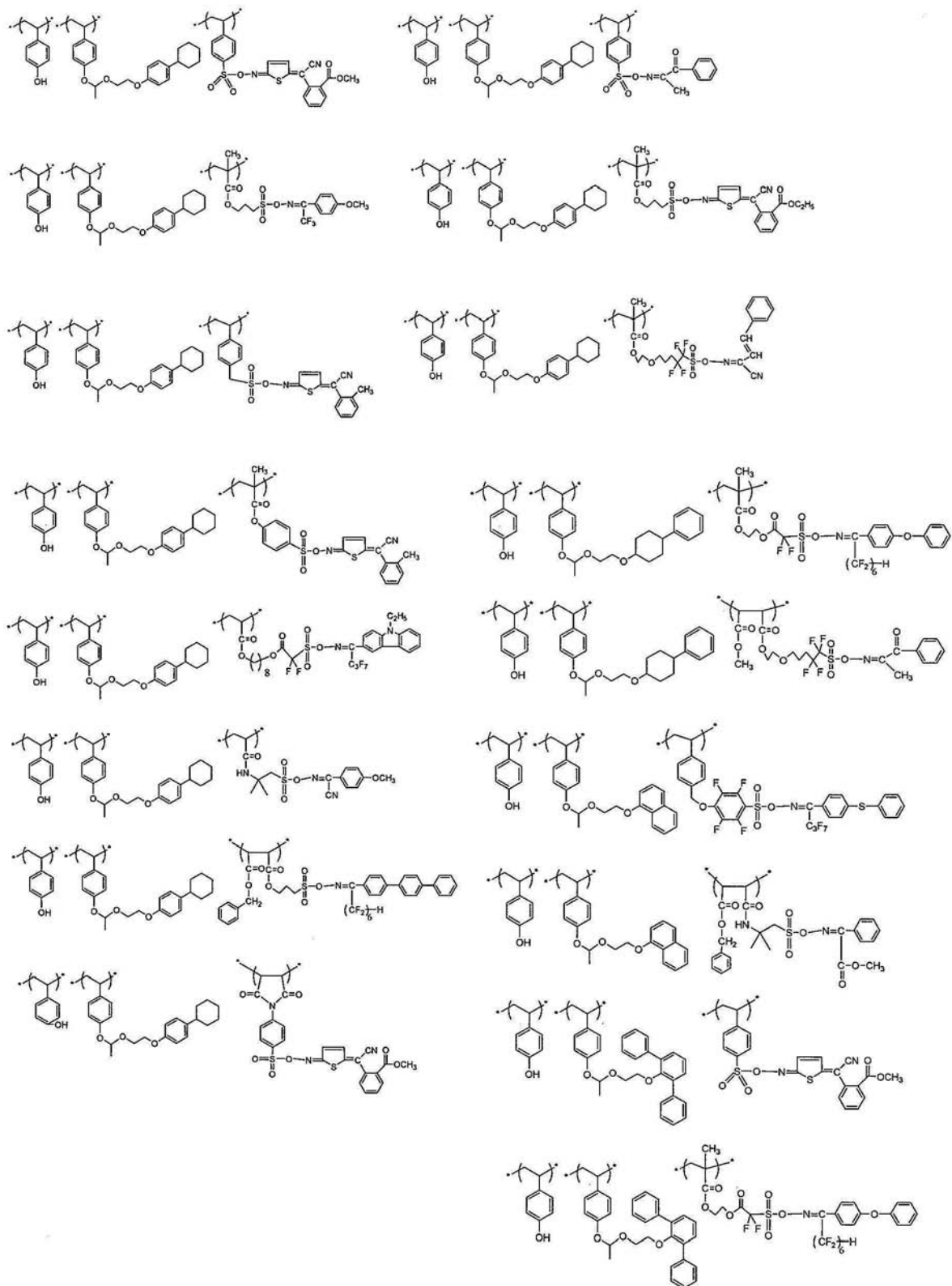
20

30

40

【 0 1 0 7 】

【化 4 0】



10

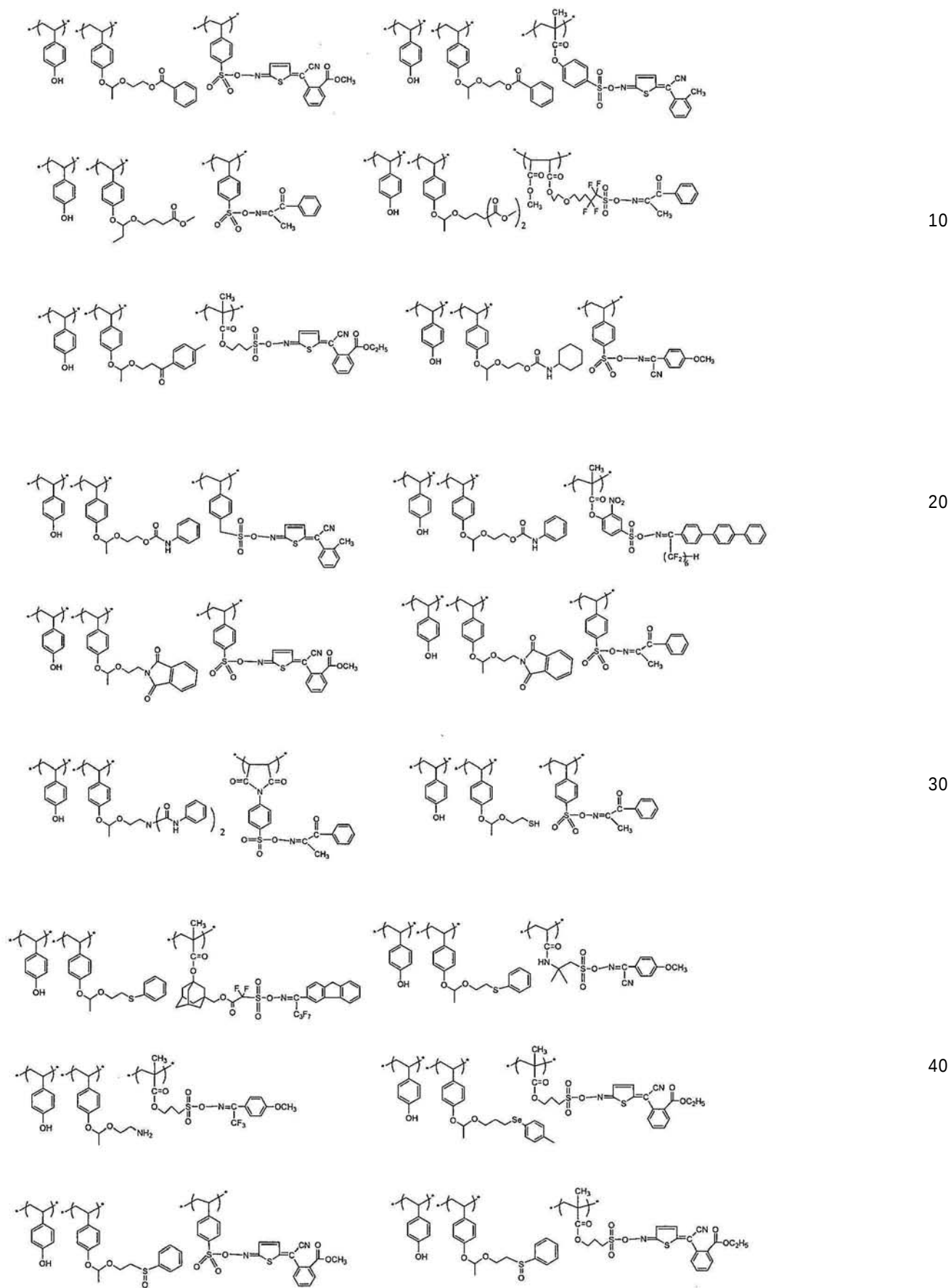
20

30

40

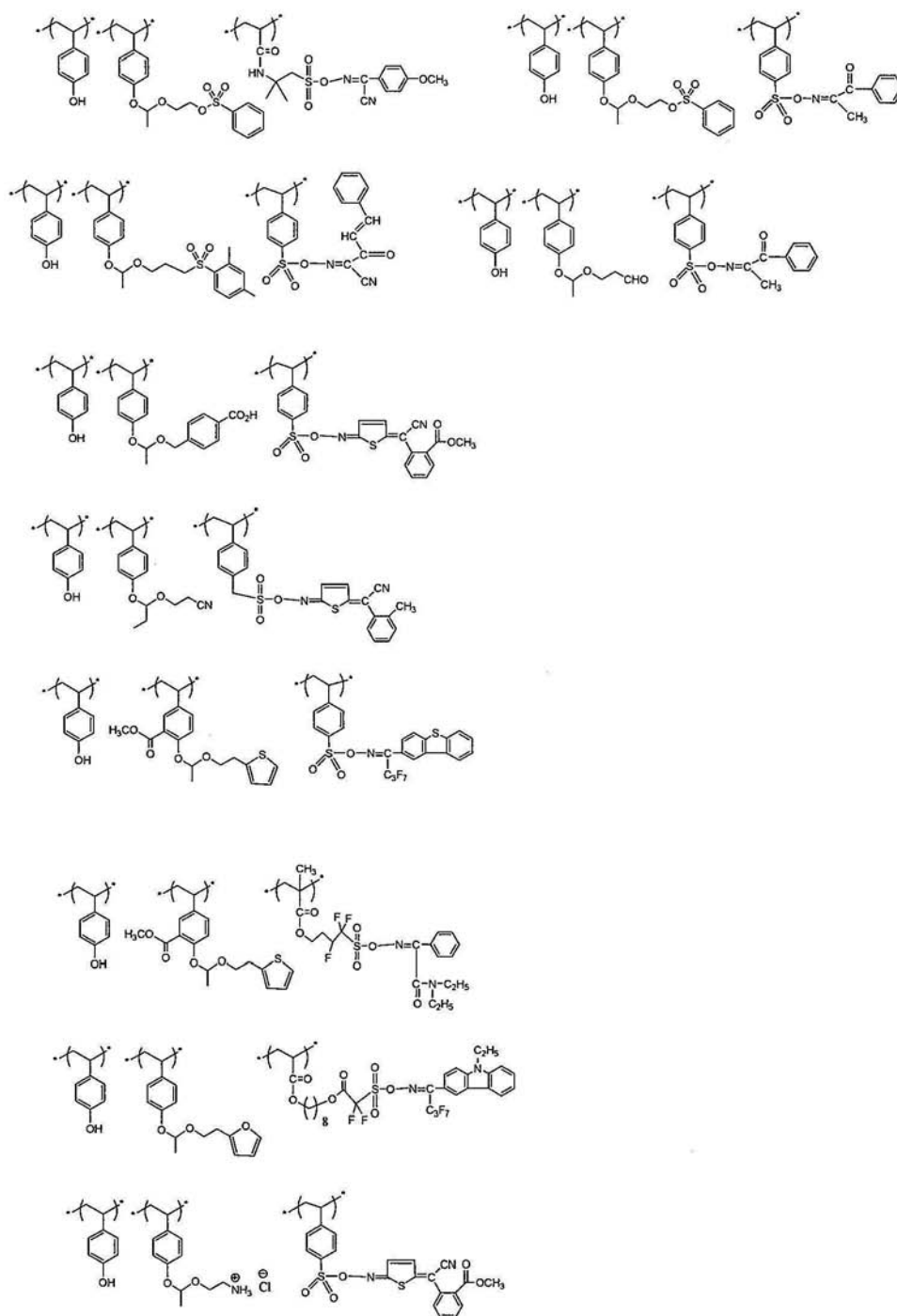
【 0 1 0 8】

【化 4 1】



【 0 1 0 9 】

【化 4 2】



10

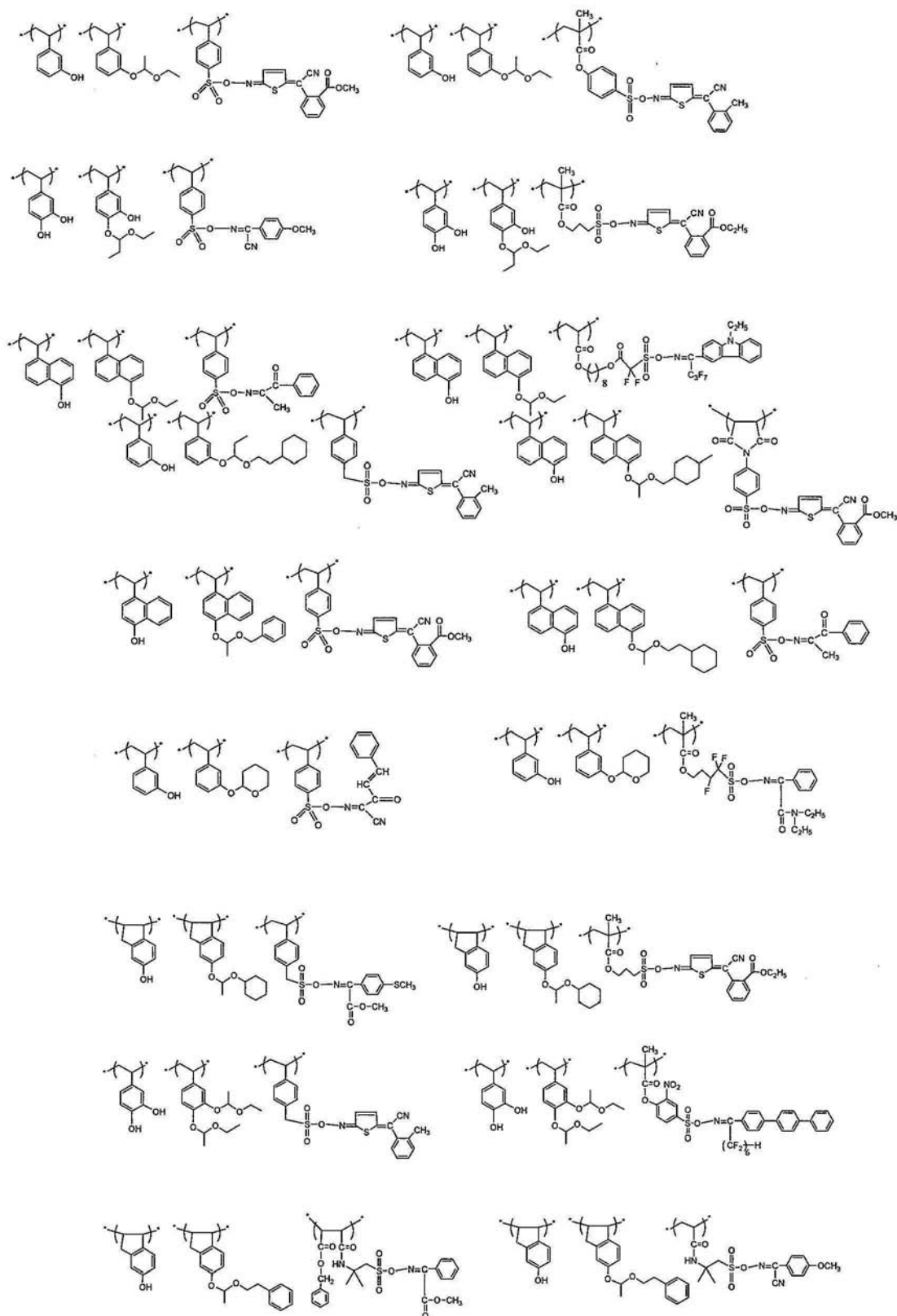
20

30

40

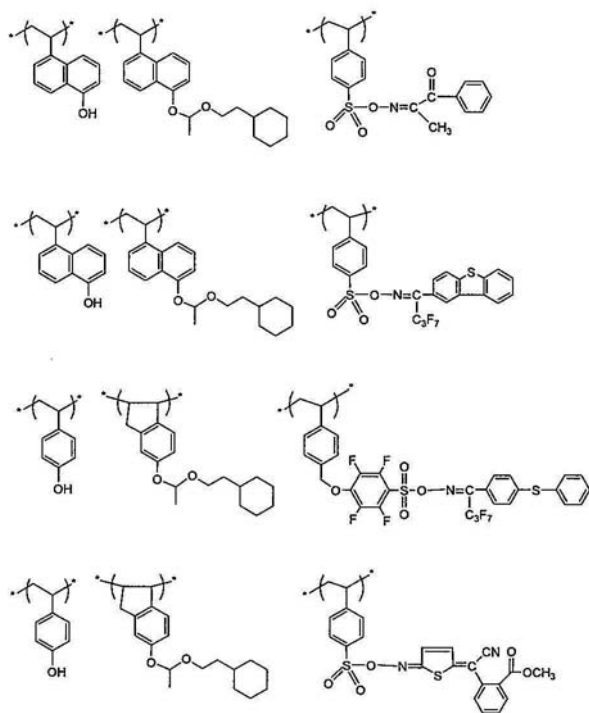
【 0 1 1 0 】

【化 4 3】



【 0 1 1 1 】

【化 4 4】

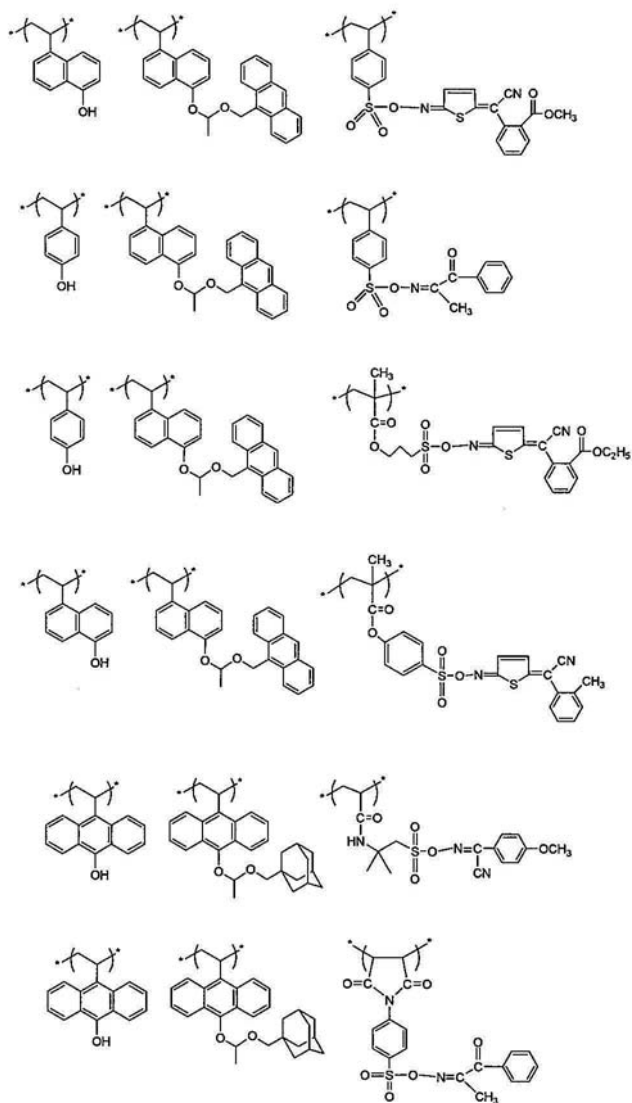


10

20

【 0 1 1 2】

【化 4 5】



10

20

30

【0113】

(5) 本発明に使用されるその他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には、樹脂（P）以外に、必要に応じて更に、塩基性化合物、酸の作用により分解してアルカリ水溶性に対する溶解速度が増大する樹脂、従来型の光酸発生剤、有機溶剤、界面活性剤、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解促進性化合物、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物等を含むことができる。

【0114】

< 塩基性化合物 >

本発明のポジ型レジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減あるいは、露光によって発生した酸の膜中拡散性を制御するために、塩基性化合物を含むのもよい。

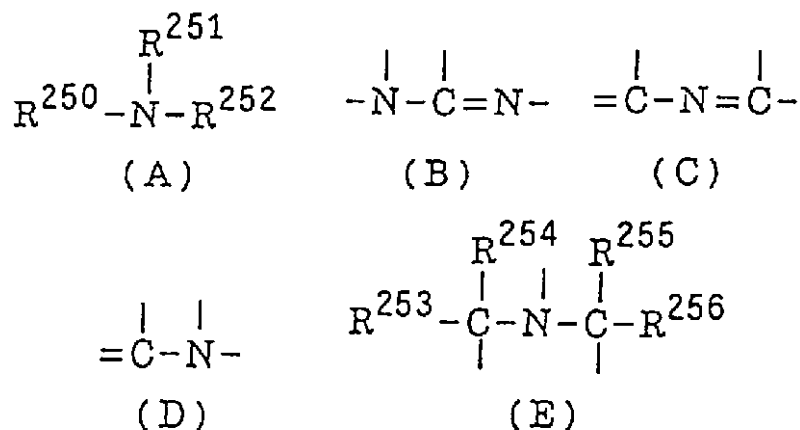
【0115】

好ましい塩基性化合物として、下記一般式（A）～（E）で示される構造を有する塩基性化合物を挙げることができる。

【0116】

40

【化 4 6】



10

【0117】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～20）であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。

これらは置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基又は炭素数3～20のアミノシクロアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基又は炭素数3～20のヒドロキシシクロアルキル基が好ましい。

20

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【0118】

式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）又はシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～6）を示す。

【0119】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ペペリジンを挙げることができ、置換基を有していてもよい。更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

30

【0120】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン等を挙げることが

40

50

できる。アニリン化合物としては、2, 6 - ジイソプロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス (メトキシエトキシエチル) アミン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N, N - ビス (ヒドロキシエチル) アニリン等を挙げることができる。

【0121】

更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物から選ばれる少なくとも1種類の含窒素化合物を挙げることができる。

10

【0122】

アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基 (好ましくは炭素数1 ~ 20) が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数3 ~ 20) 又はアリール基 (好ましくは炭素数6 ~ 12) が窒素原子に結合していてもよい。

また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3 ~ 9個、さらに好ましくは4 ~ 6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) もしくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$) もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

20

【0123】

アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基 (好ましくは炭素数1 ~ 20) が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数3 ~ 20) 又はアリール基 (好ましくは炭素数6 ~ 12) が窒素原子に結合していてもよい。

アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3 ~ 9個、さらに好ましくは4 ~ 6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) もしくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$) もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、ヒドロキサイド、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、ヒドロキサイド、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1 ~ 20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数1 ~ 20のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1 ~ 6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3 ~ 6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的には、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられ

30

40

50

る。他の置換基としては炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

【0124】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラキル基、アシルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2 ~ 6 位のいずれであってもよい。置換基の数は、1 ~ 5 の範囲で何れであってもよい。

10

【0125】

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも 1 つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ~ 9 個、さらに好ましくは 4 ~ 6 個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 (- CH₂CH₂O -) もしくはオキシプロピレン基 (- CH(CH₃)CH₂O - もしくは - CH₂CH₂CH₂O -) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0126】

スルホン酸エステル基を有するアミン化合物、スルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物に於ける、スルホン酸エステル基としては、アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステルのいずれであっても良く、アルキルスルホン酸エステルの場合にアルキル基は炭素数 1 ~ 20、シクロアルキルスルホン酸エステルの場合にシクロアルキル基は炭素数 3 ~ 20、アリールスルホン酸エステルの場合にアリール基は炭素数 6 ~ 12 が好ましい。アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステルは置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基が好ましい。

20

【0127】

スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも 1 つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ~ 9 個、さらに好ましくは 4 ~ 6 個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 (- CH₂CH₂O -) もしくはオキシプロピレン基 (- CH(CH₃)CH₂O - もしくは - CH₂CH₂CH₂O -) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

30

【0128】

フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する 1 または 2 級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1 または 2 級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

40

【0129】

また、塩基性化合物として、感光性の塩基化合物を用いても良い。感光性の塩基化合物としては特に限定されないが、例えば、特表 2003 - 524799 号広報、J. Photopolym. Sci & Tech. Vol. 8, P. 543 - 553 (1995) 等に記載の化合物を用いることができる。

【0130】

塩基性化合物の分子量は、250 ~ 2000 であることが好ましく、更に好ましくは 400 ~ 1000 である。

【0131】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは 2 種以上で用いられる。

50

塩基性化合物の含有量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対して、0～8.0質量%であることが好ましく、更に好ましくは0～5.0質量%、特に好ましくは0～4.0質量%である。

【0132】

< 酸の作用により分解してアルカリ水溶性に対する溶解速度が増大する樹脂 >

本発明のポジ型レジスト組成物は、樹脂(P)以外に、酸の作用により分解してアルカリ水溶性に対する溶解速度が増大する樹脂を含有していてもよい。

【0133】

酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する樹脂(以下、「酸分解性樹脂」ともいう)は、樹脂の主鎖又は側鎖、或いは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基(酸分解性基)を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

10

【0134】

酸分解性樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に記載されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

酸分解性基としては、例えば、-COOH基、-OH基などのアルカリ可溶性基を有する樹脂において、左記のアルカリ可溶性基の水素原子を酸の作用により脱離する基で置換した基が好ましい。

20

酸分解性基として具体的には、前述した本発明の樹脂で説明した酸分解性基(例えば、樹脂(P)における繰り返し単位(B)として説明した酸分解性基)と同様の基を好ましい例として挙げることができる。

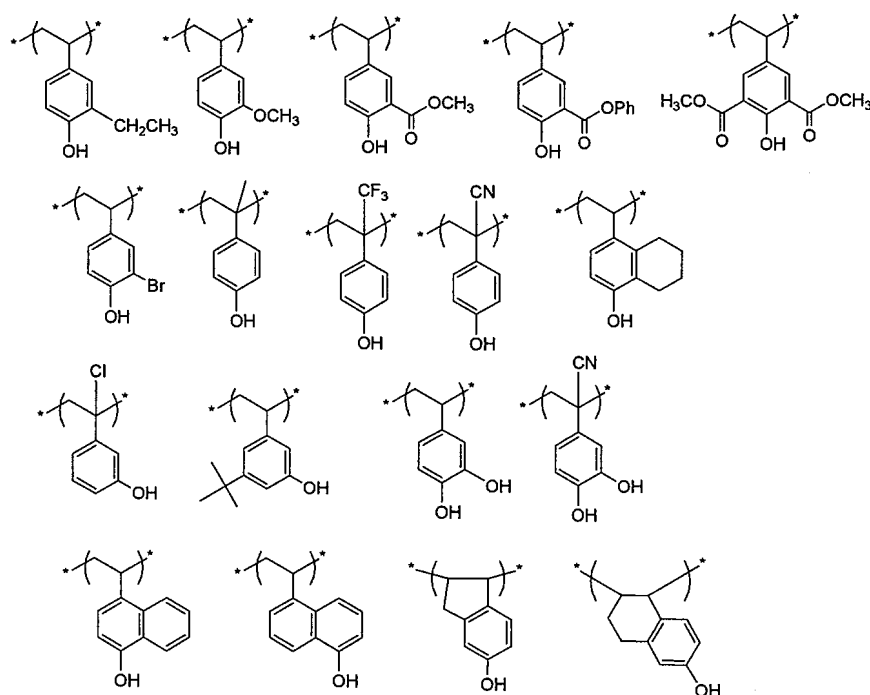
【0135】

前記アルカリ可溶性基を有する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリ(o-ヒドロキシスチレン)、ポリ(m-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、下記構造で表される置換基を有するポリ(ヒドロキシスチレン)類、およびフェノール性水酸基を有する樹脂、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(メタ)アクリル酸、ノルボルネンカルボン酸などのカルボキシル基を有する繰り返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

30

【0136】

【化 4 7】



10

20

【0137】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）で測定（23）して170 / 秒以上が好ましい。特に好ましくは330 / 秒以上である。

【0138】

前記アルカリ可溶性樹脂モノマーとしては、特に限定されないが、例えば、アルキルカルボニルオキシスチレン（例えば、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、1-アルコキシエトキシスチレン、*t*-ブトキシスチレン）、（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル（例えば、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアルキル（1-アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートなど）等を挙げることができる。

30

【0139】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基を有する繰り返し単位の数（B）と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の数（S）をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は、好ましくは0.01～0.7、より好ましくは0.05～0.50、更に好ましくは0.05～0.40である。

【0140】

酸分解性樹脂としては、特に限定されないが、芳香族基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、ヒドロキシスチレンを繰り返し単位として有する酸分解性樹脂（例えば、ポリ（ヒドロキシスチレン/酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン）、ポリ（ヒドロキシスチレン/酸分解基で保護された（メタ）アクリル酸）など）がより好ましい。

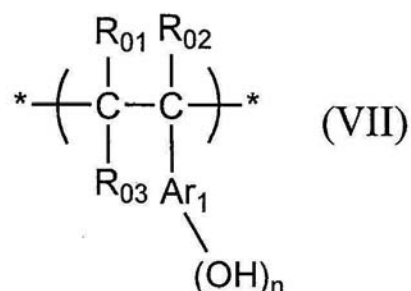
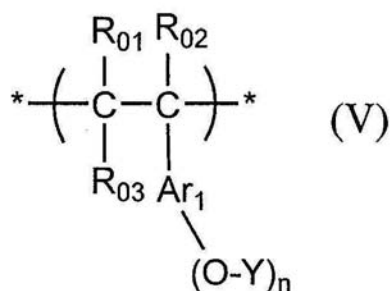
40

【0141】

酸分解性樹脂としては、特に下記一般式（V）で表される繰り返し単位及び一般式（VII）で表される繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

【0142】

【化 4 8】



10

【0143】

一般式(V)は、前記一般式(V)と同様のものであり、一般式(VII)は、前記一般式(VII)と同様のものである。

【0144】

また、酸分解性樹脂は、他の重合性モノマー由来の繰り返し単位を有していてもよい。

その他の重合性モノマー由来の繰り返し単位の樹脂中の含有量としては、全繰り返し単位に対して一般的に50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。使用することができるその他の共重合モノマー由来の繰り返し単位としては、前記のその他の重合性モノマー由来の繰り返し単位と同様の繰り返し単位を挙げることができる。

20

【0145】

水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基などアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有率は、酸分解性樹脂を構成する全繰り返し単位中、好ましくは1~99モル%、より好ましくは3~95モル%、特に好ましくは5~90モル%である。

【0146】

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、酸分解性樹脂を構成する全繰り返し単位中、好ましくは3~95モル%、より好ましくは5~90モル%、特に好ましくは10~85モル%である。

【0147】

酸分解性樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、50,000以下が好ましく、より好ましくは1,000~20,000、特に好ましくは、1,000~10,000である。

30

酸分解性樹脂の分散度(Mw/Mn)は、1.0~3.0が好ましく、より好ましくは1.05~2.0であり、更に好ましくは1.1~1.7である。

【0148】

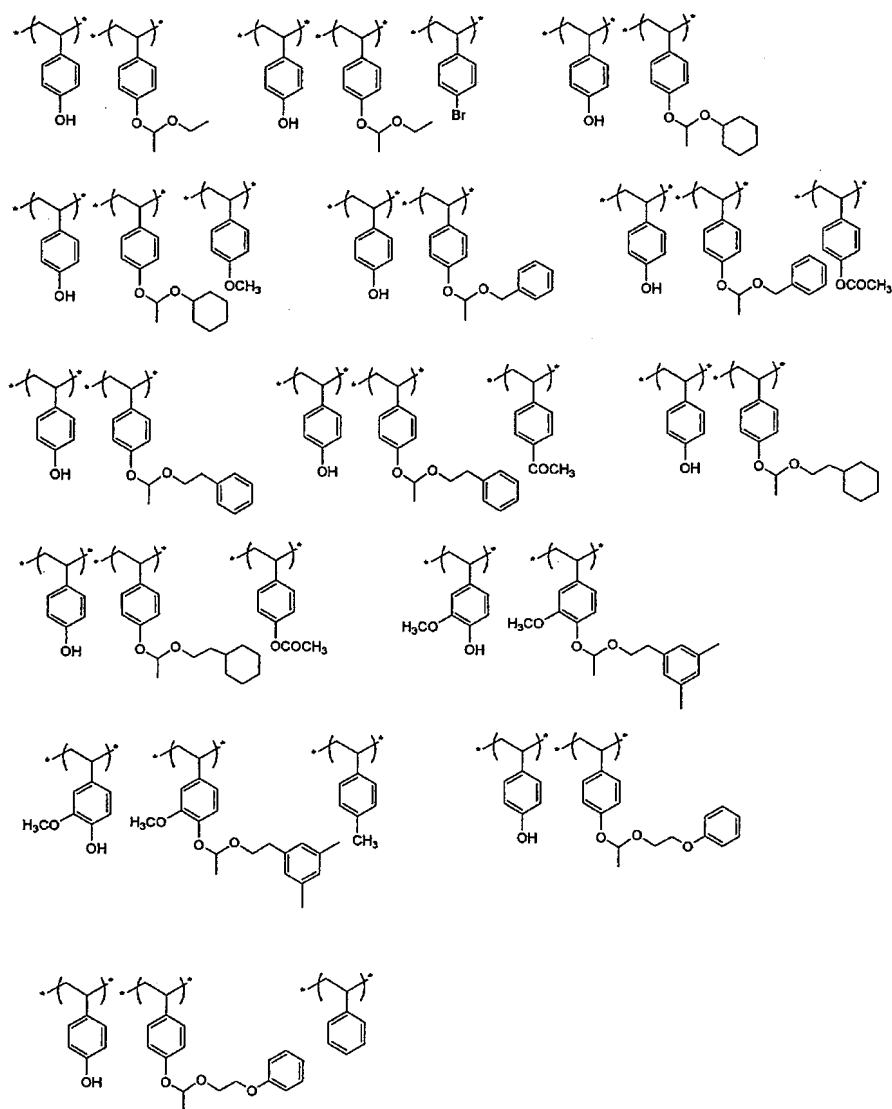
また、酸分解性樹脂は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0149】

酸分解性樹脂の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0150】

【化 4 9】



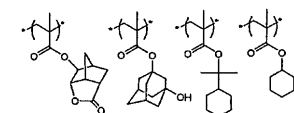
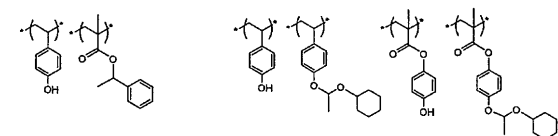
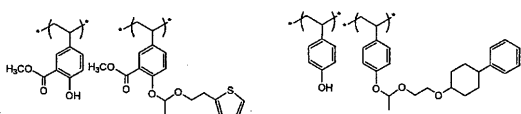
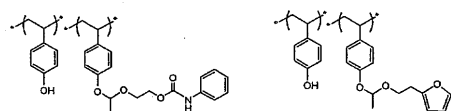
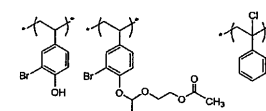
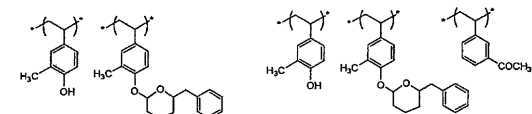
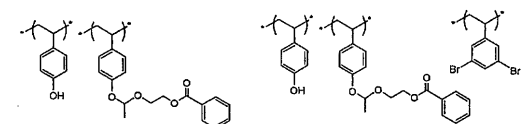
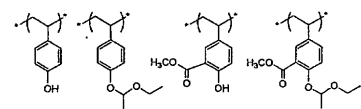
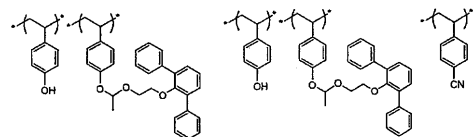
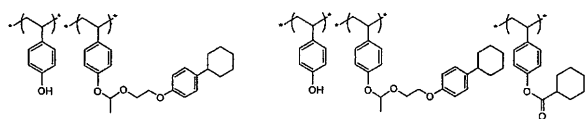
10

20

30

【 0 1 5 1 】

【化 5 0】



10

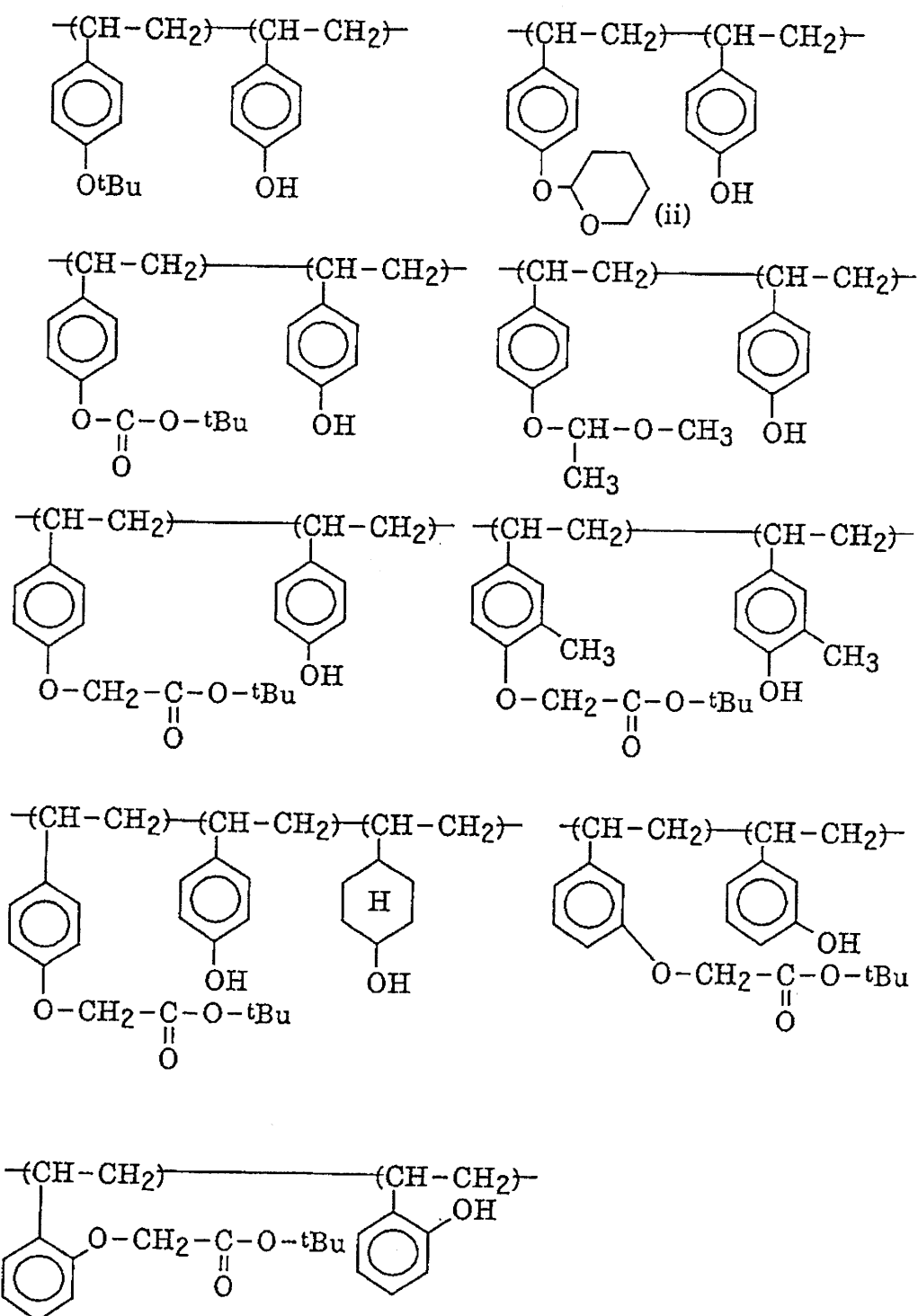
20

30

40

【 0 1 5 2】

【化 5 1】



10

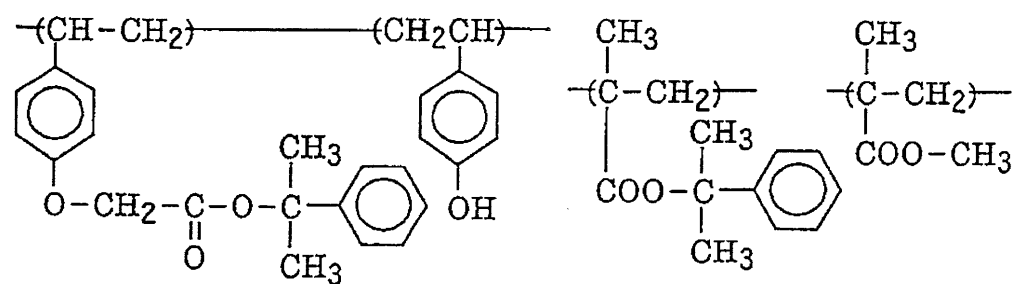
20

30

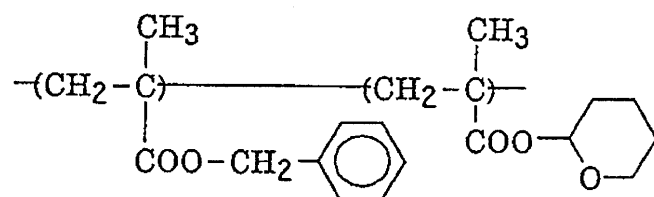
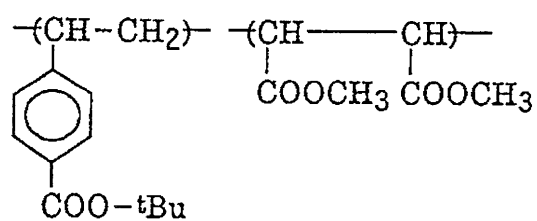
40

【 0 1 5 3 】

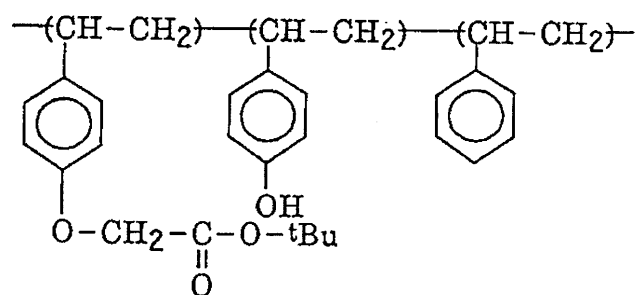
【化 5 2】



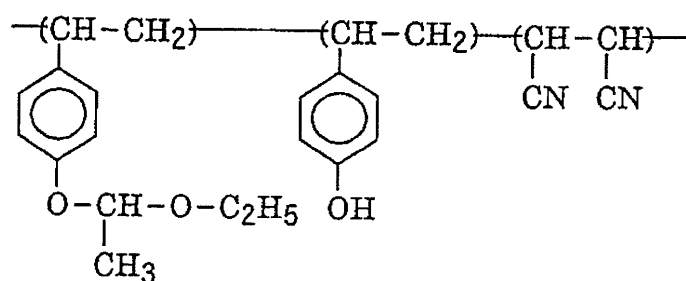
10



20



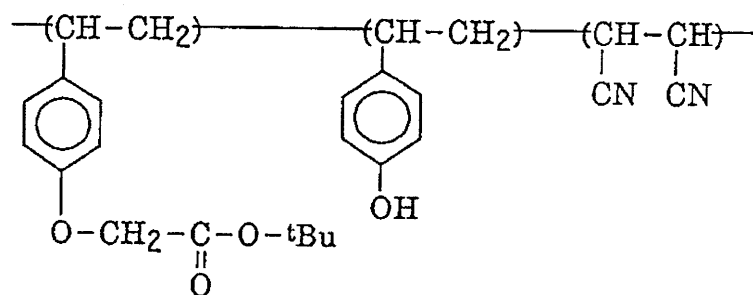
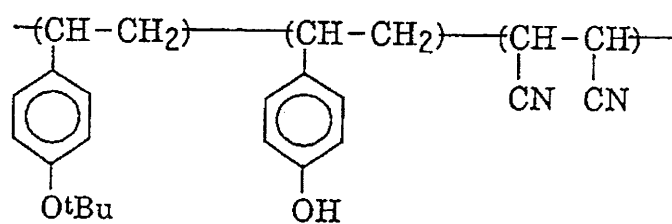
30



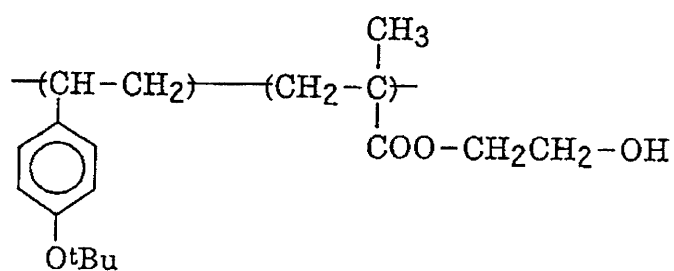
40

【 0 1 5 4 】

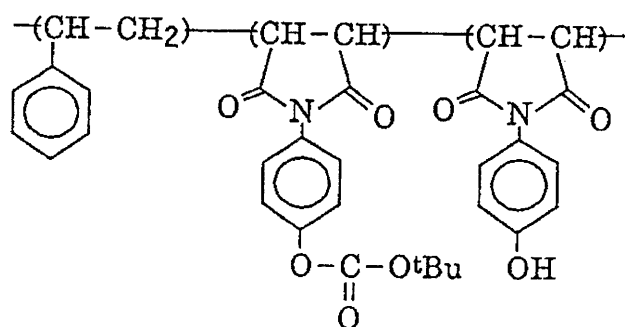
【化 5 3】



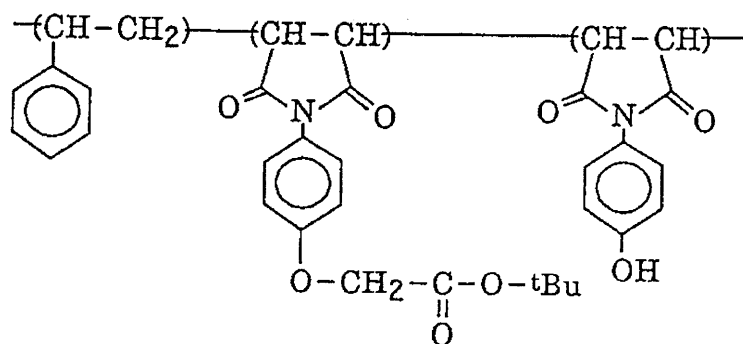
10



20



30



40

【 0 1 5 5 】

10



本発明のポジ型レジスト組成物において、樹脂（P）を除く酸分解性樹脂の組成物中の配合量は、組成物の全固形分中0～70質量％が好ましく、より好ましくは0～50質量％、更により好ましくは0～30質量％である。

< 酸発生剤 >

本発明のポジ型レジスト組成物では、光酸発生構造を有する樹脂（P）を含有しているが、該樹脂（P）以外に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する低分子の化合物（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有してもよい。

そのような酸発生剤としては、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活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の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。

50

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げるができる。

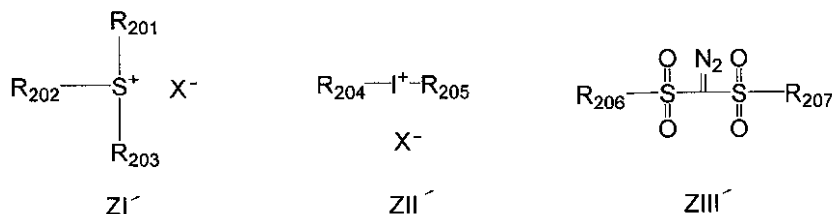
【0159】

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の中で好ましい化合物として、下記一般式（Z I'）、（Z I I'）及び（Z I I I'）で表される化合物を挙げるができる。

【0160】

【化55】

10



【0161】

一般式（Z I'）及び（Z I I'）において、

20

$R_{201} \sim R_{205}$ は、前記一般式（Z I）及び（Z I I）における $R_{201} \sim R_{205}$ と同義である。

X^- は、非求核性アニオンを表し、好ましくはスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス（アルキルスルホニル）アミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- などが挙げられ、好ましくは炭素原子を含有する有機アニオンである。

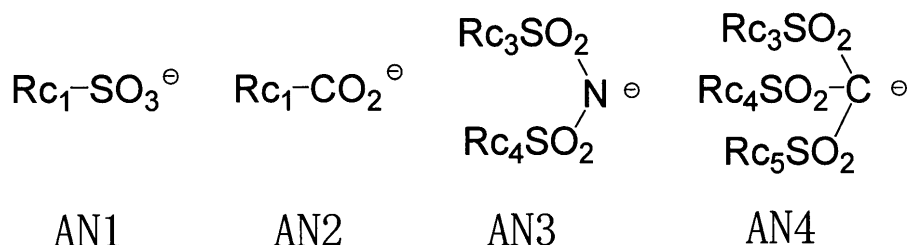
【0162】

より好ましい有機アニオンとしては、下記一般式（AN 1）～（AN 4）に示す有機アニオンが挙げられる。

【0163】

30

【化56】



40

【0164】

一般式（AN 1）及び（AN 2）に於いて、 Rc_1 は、有機基を表す。

【0165】

Rc_1 における有機基として炭素数 1～30 のものが挙げられ、好ましくは置換していてもよいアルキル基、アリール基、またはこれらの複数が、単結合、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-SO_2N(Rd_1)-$ などの連結基で連結された基を挙げるができる。

Rd_1 は水素原子、アルキル基を表し、結合しているアルキル基、アリール基と環構造を形成してもよい。

50

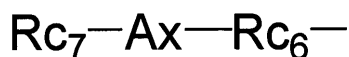
Rc_1 の有機基としてより好ましくは 1 位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子またはフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。 Rc_1 において炭素原子を 5 個以上有する時、少なくとも 1 つの炭素原子は全ての水素原子がフッ素原子で置換されているのではなく、水素原子の一部が残されていることが好ましく、水素原子の数がフッ素原子より多いことがより好ましい。炭素数 5 以上のパーフロロアルキル基を有さないことにより生態への毒性が軽減する。

Rc_1 の最も好ましい様態としては、下記一般式で表される基である。

【0166】

10

【化57】



【0167】

上記一般式に於いて、

Rc_6 は、炭素数 4 以下、より好ましくは 2 ~ 4、更に好ましくは 2 ~ 3 のパーフロロアルキレン基、又は 1 ~ 4 個のフッ素原子及び / 又は 1 ~ 3 個のフロロアルキル基で置換されたフェニレン基を表す。

20

Ax は連結基（好ましくは単結合、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-SO_2N(Rd_1)-$ ）を表す。 Rd_1 は水素原子、アルキル基を表し、 Rc_7 と結合して環構造を形成してもよい。

Rc_7 は、水素原子、フッ素原子、置換していてもよい、直鎖若しくは分岐状アルキル基、単環または多環のシクロアルキル基又はアリアル基を表す。置換していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基は置換基としてフッ素原子を含有しないことが好ましい。

前記一般式（AN3）及び（AN4）に於いて、 Rc_3 、 Rc_4 及び Rc_5 は、有機基を表す。

30

【0168】

一般式（AN3）及び（AN4）に於ける、 Rc_3 、 Rc_4 、 Rc_5 の有機基として、好ましくは Rc_1 における好ましい有機基と同じものを挙げることができる。

Rc_3 と Rc_4 が結合して環を形成していてもよい。

Rc_3 と Rc_4 が結合して形成される基としてはアルキレン基、アリーレン基が挙げられる。好ましくは炭素数 2 ~ 4 のパーフロロアルキレン基である。 Rc_3 と Rc_4 が結合して環を形成することにより光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上し、好ましい。

【0169】

尚、一般式（Z1'）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z1'）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式（Z1'）で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

40

【0170】

前記一般式（Z111'）中、

$R_{206} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリアル基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{206} \sim R_{207}$ のアリアル基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{206} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル

50

基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

$R_{206} \sim R_{207}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

$R_{206} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

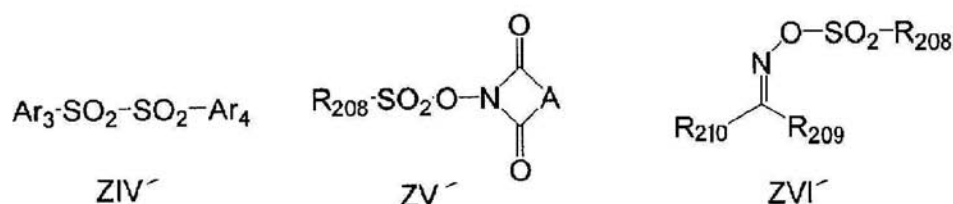
【0171】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、更に、下記一般式(ZIV')、(ZV')、(ZVI')で表される化合物を挙げること

10

【0172】

【化58】



20

【0173】

一般式(ZIV')～(ZVI')中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{208} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{209} 及び R_{210} は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は電子吸引性基を表す。 R_{209} として好ましくは、アリール基である。 R_{210} として好ましくは、電子吸引性基であり、より好ましくはシアノ基、フロロアルキル基である。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

これらの基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、 $R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

30

また、一般式(ZVI')で表される化合物以外に、本発明の樹脂(P)が含有していてもよい前記一般式(I-1)あるいは(I-2)から選択される構造を有するオキシムスルホネート化合物も好適に挙げることができる。

【0174】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、より好ましくは、一般式(ZI')、(ZIII')、(ZVI')で表される化合物、および、前記一般式(I-1)あるいは(I-2)から選択される構造を有するオキシムスルホネート化合物であり、更に好ましくは、一般式(ZI-1')、(ZIII')、(ZVI')および前記一般式(I-1)あるいは(I-2)から選択される構造を有するオキシムスルホネート化合物で表される化合物である。

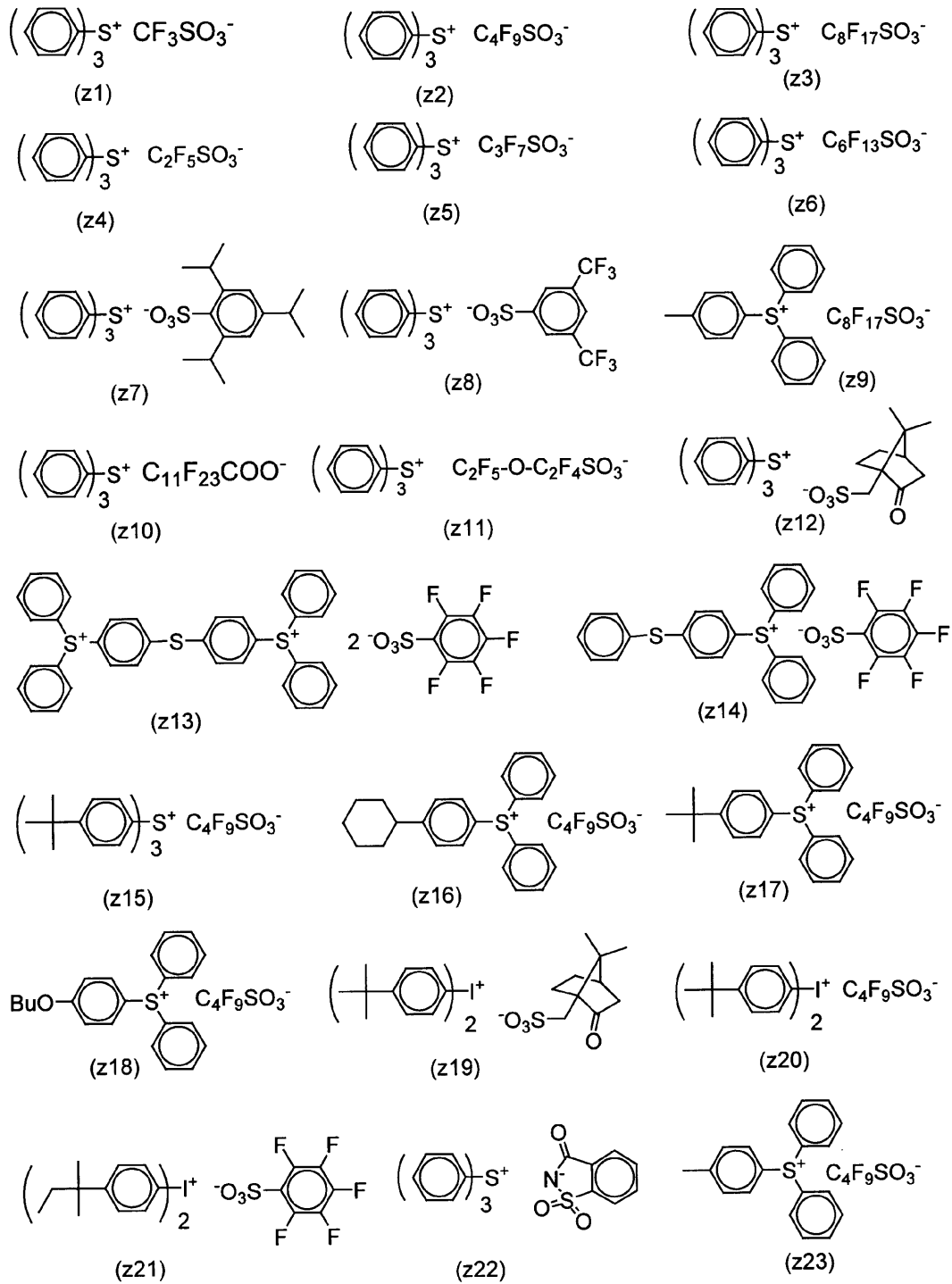
40

【0175】

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は、特に限定されないが、以下の化合物を具体例として挙げることができる。

【0176】

【化 5 9】



10

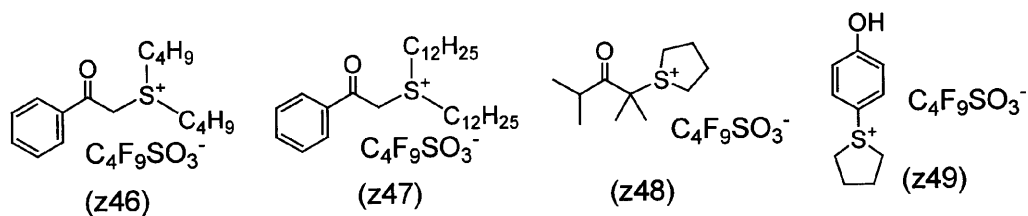
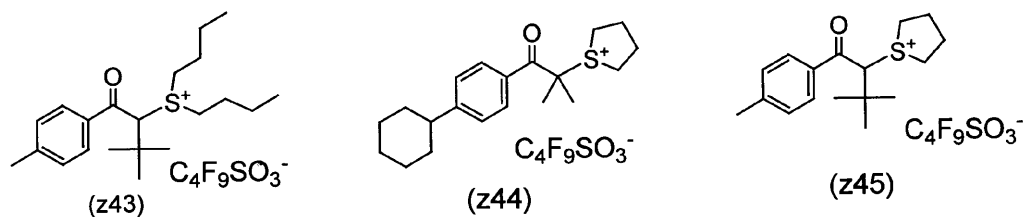
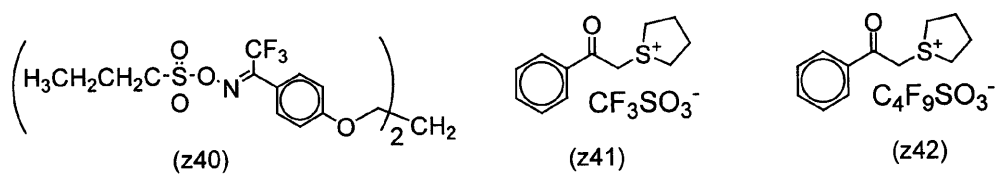
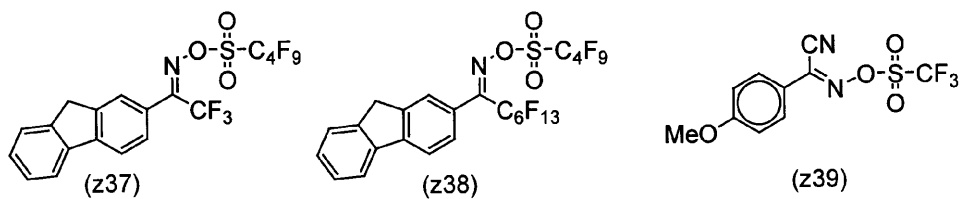
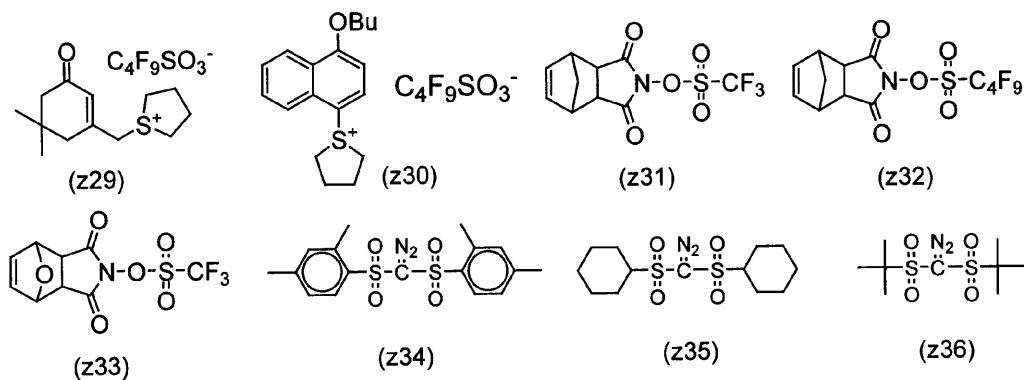
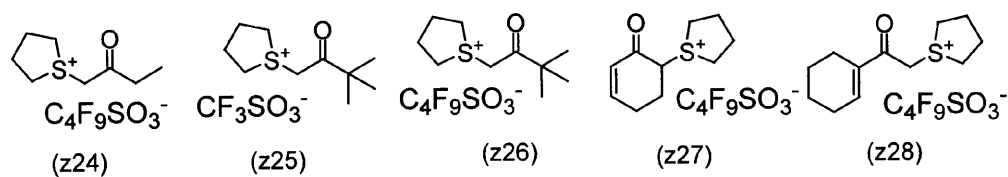
20

30

40

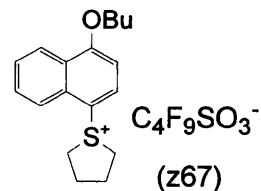
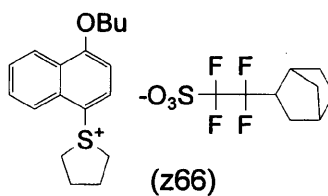
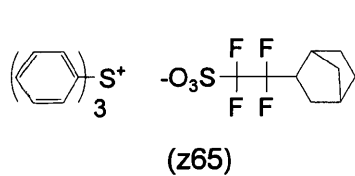
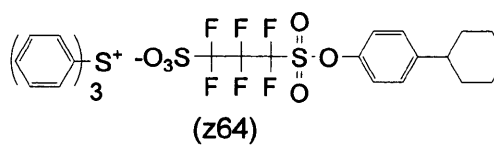
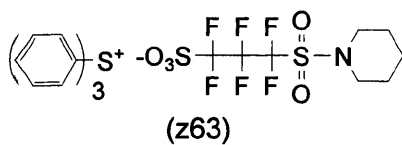
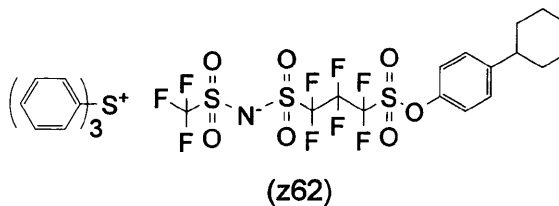
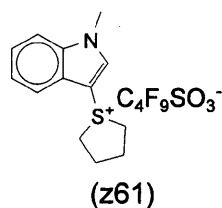
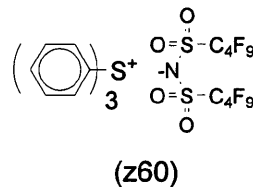
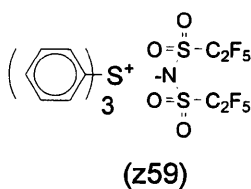
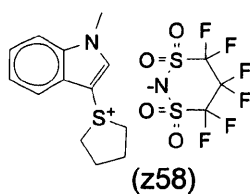
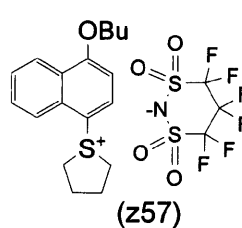
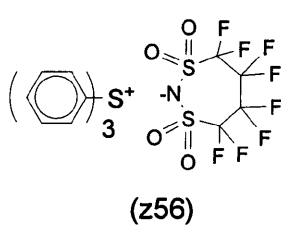
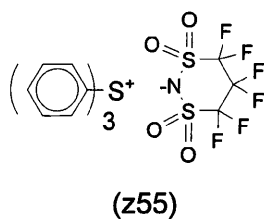
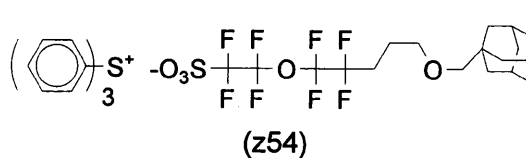
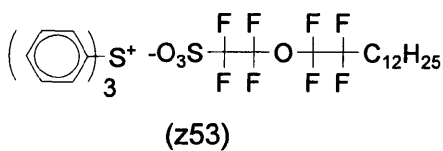
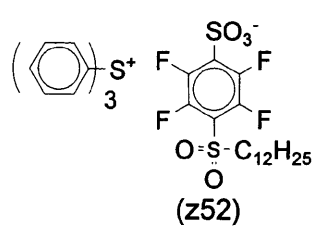
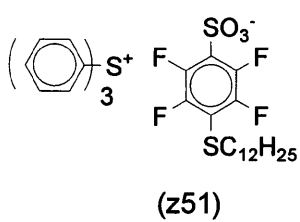
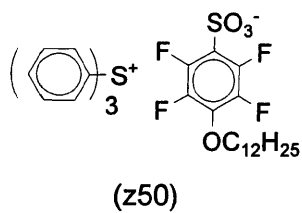
【 0 1 7 7 】

【化 6 0】



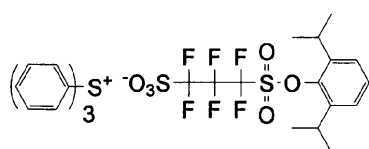
【 0 1 7 8 】

【化 6 1】

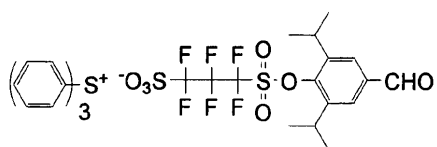


【 0 1 7 9】

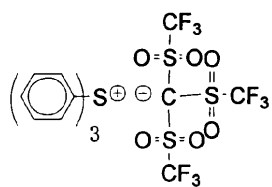
【化 6 2】



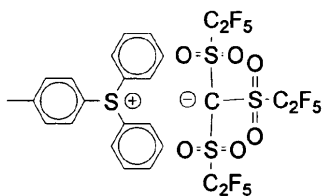
(z68)



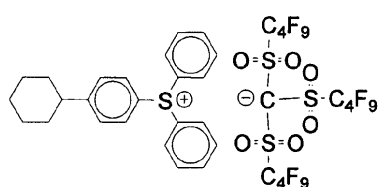
(z69)



(z70)

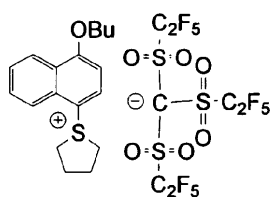


(z71)

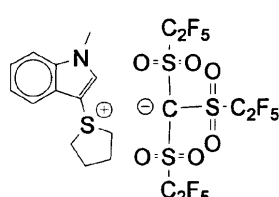


(z72)

10



(z73)

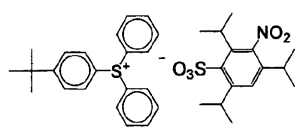


(z74)

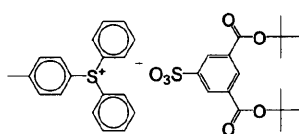
20

【 0 1 8 0】

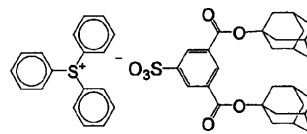
【化 6 3】



(z75)

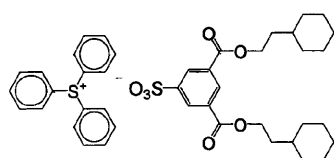


(z76)

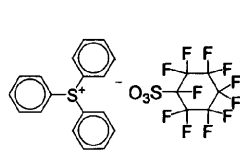


(z77)

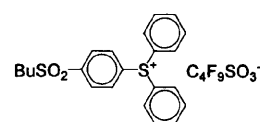
30



(z78)



(z79)

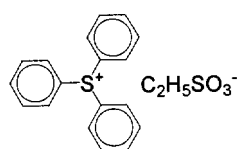


(z80)

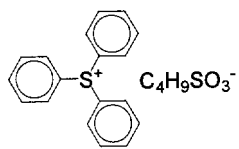
40

【 0 1 8 1】

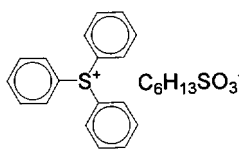
【化 6 4】



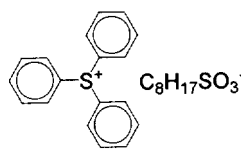
(z81)



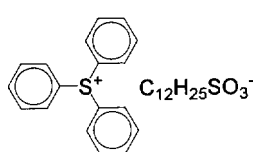
(z82)



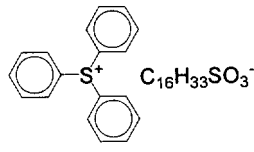
(z83)



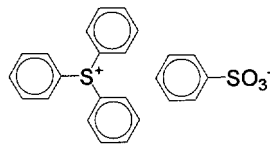
(z84)



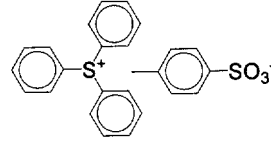
(z85)



(z86)



(z87)

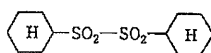
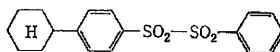
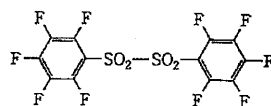
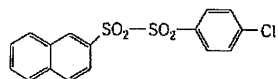
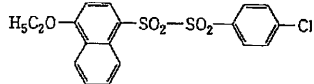
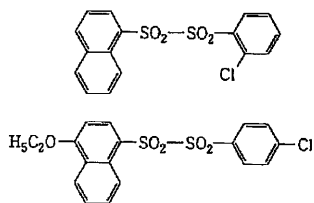
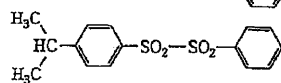
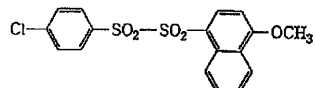
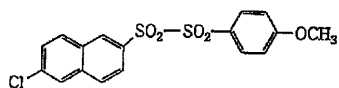
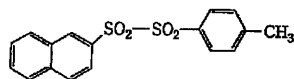
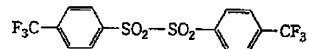
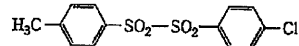
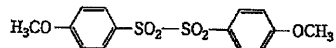
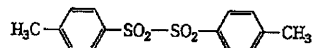
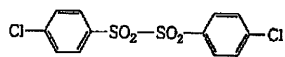


(z88)

10

【 0 1 8 2】

【化 6 5】



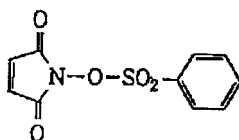
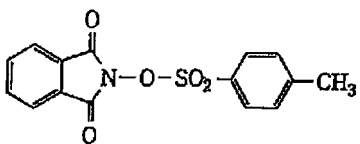
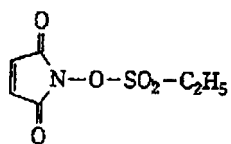
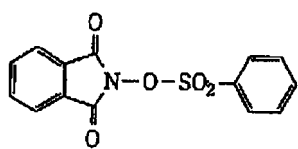
20

30

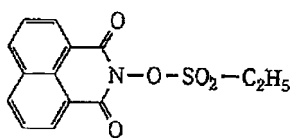
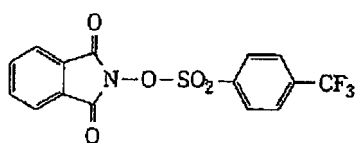
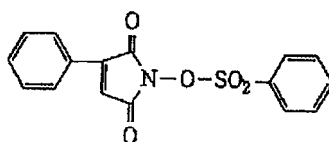
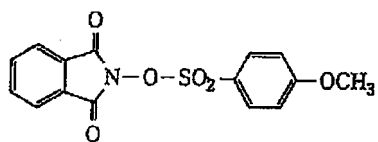
40

【 0 1 8 3】

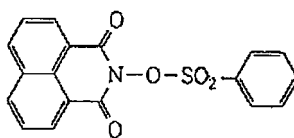
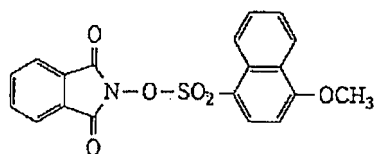
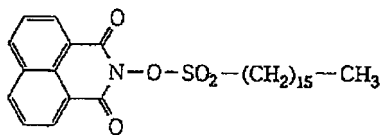
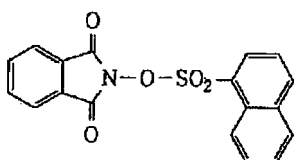
【化 6 6】



10



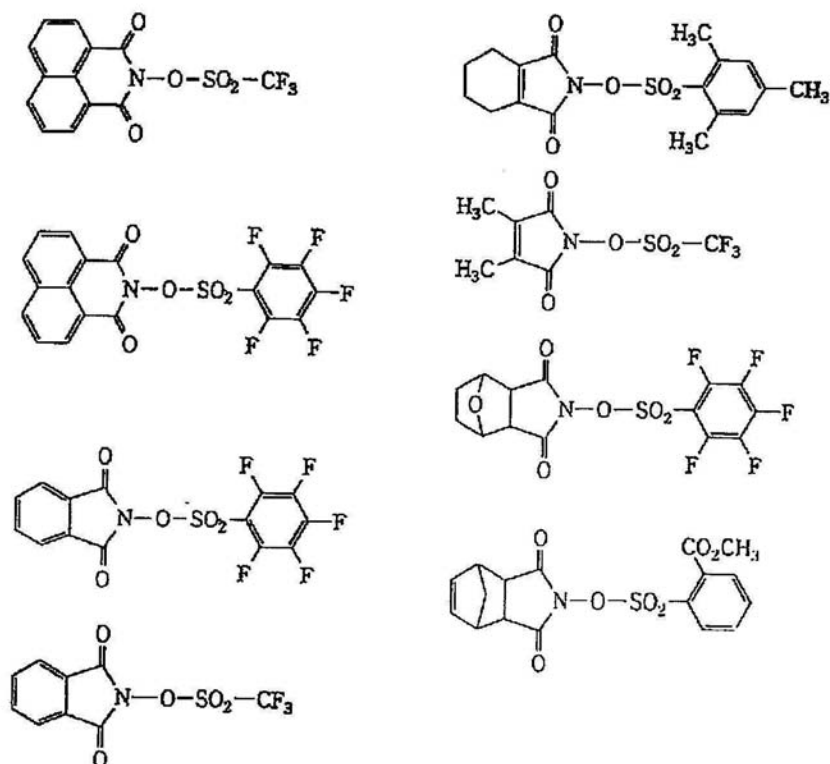
20



30

【 0 1 8 4】

【化 6 7】

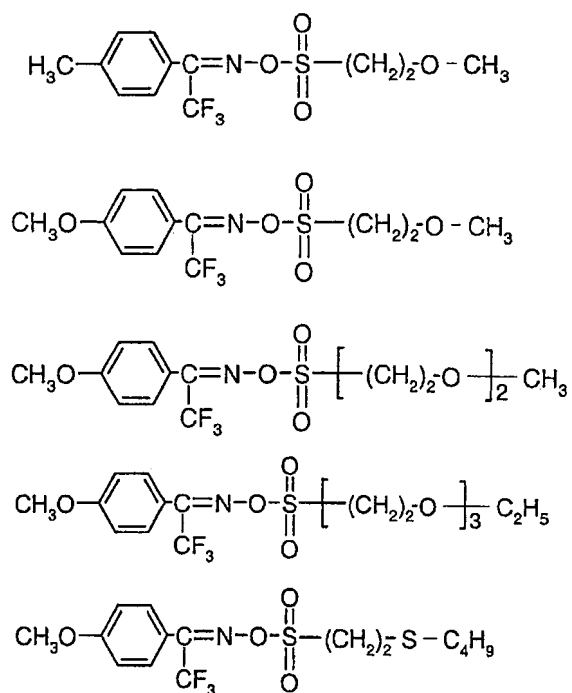


10

20

【 0 1 8 5】

【化 6 8】

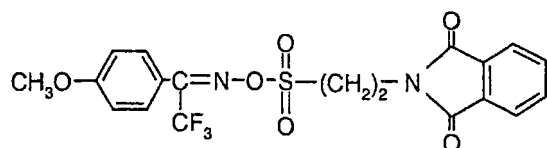
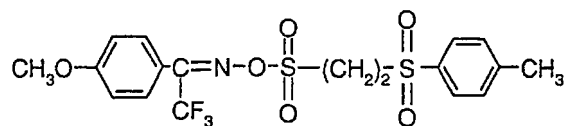
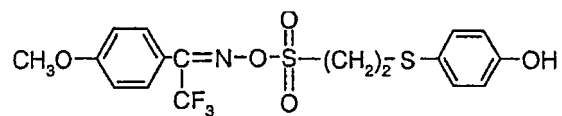
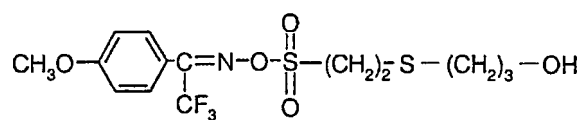


30

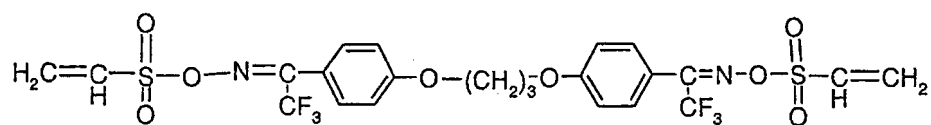
40

【 0 1 8 6】

【化 6 9】



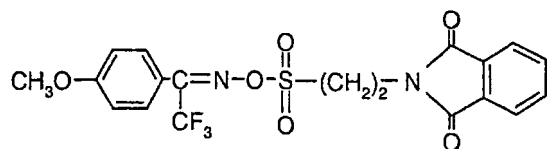
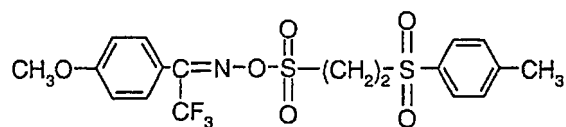
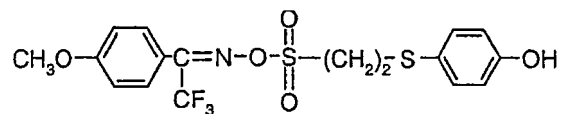
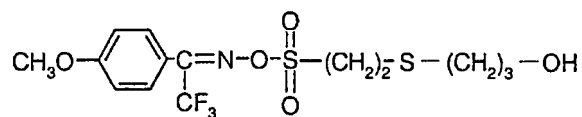
10



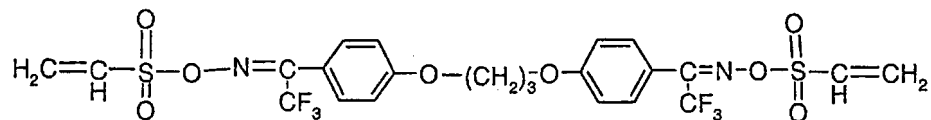
20

【 0 1 8 7 】

【化 7 0】

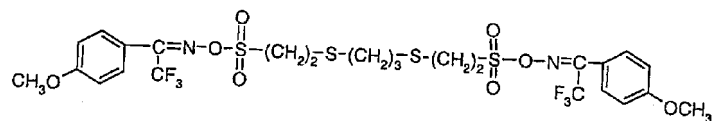
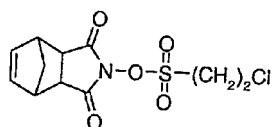
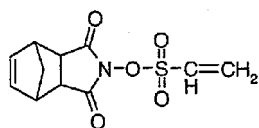
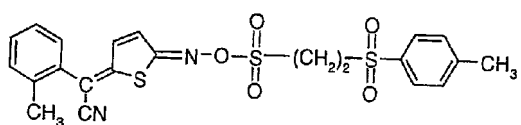
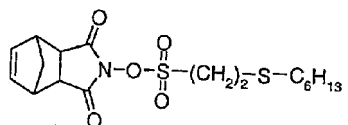
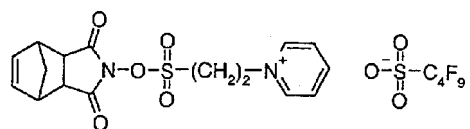


30



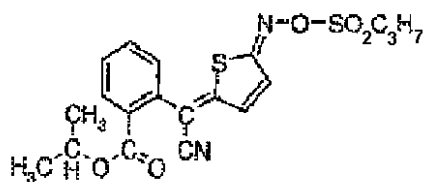
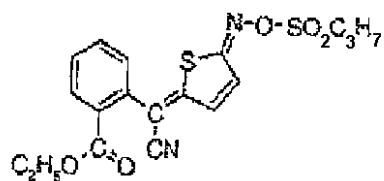
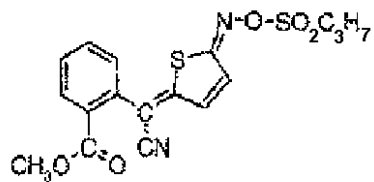
40

【 0 1 8 8 】

Cc1ccc(cc1)C(=N)C(F)(F)FOS(=O)(=O)C=CCc1ccccc1C(=C2C=CC(=N2)OS(=O)(=O)CCOS(=O)(=O)C)C#NO=C1C(=O)N2C(=O)C3C(C1C=C2)C4C(C3)C(C4)S(=O)(=O)CC5CCCCC5C1=CC=C2C(=C1)C(=O)N(S(=O)(=O)CCN(C)C)C2=OO=C1C(=O)N2C(=O)C3C1C=CC=C3C2OS(=O)(=O)CC[N+]1=CC=CC=C1.[Cl-]

【 0 1 8 9 】

【化 7 2】

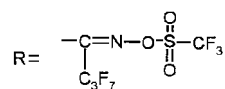
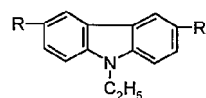
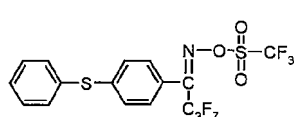
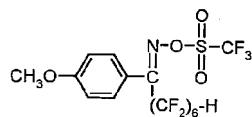
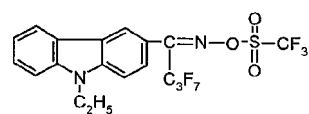
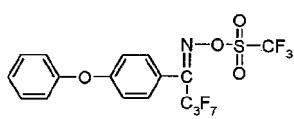
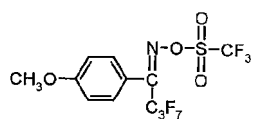
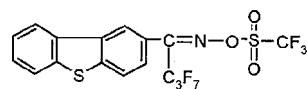
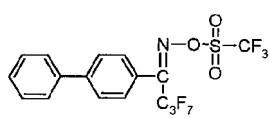
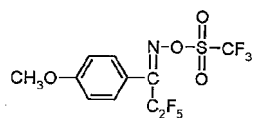
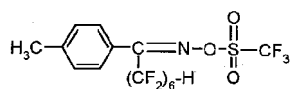
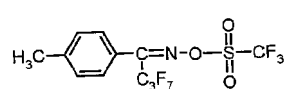


10

【 0 1 9 0】

20

【化 7 3】

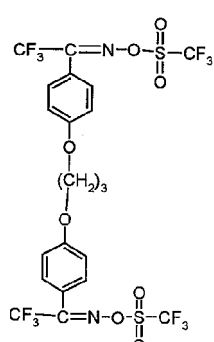
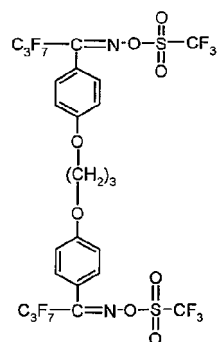
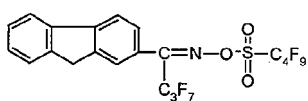
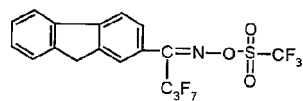
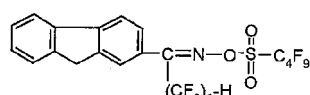
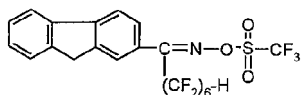
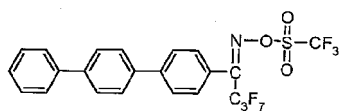


30

40

【 0 1 9 1】

【化 7 4】

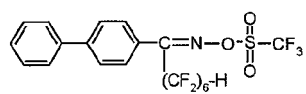
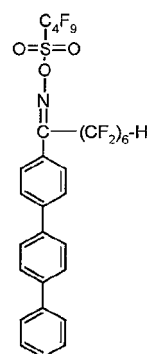
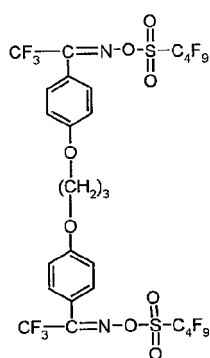


10

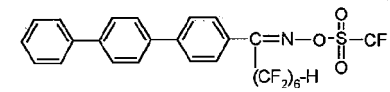
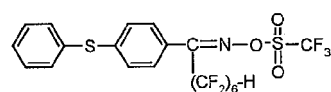
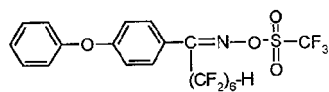
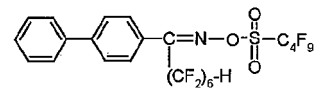
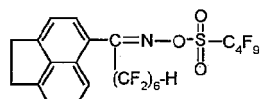
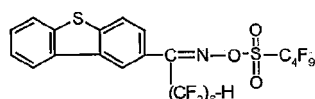
20

【 0 1 9 2】

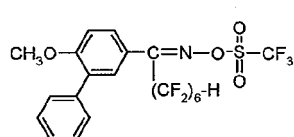
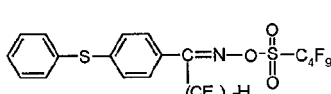
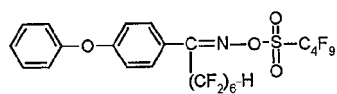
【化 7 5】



30

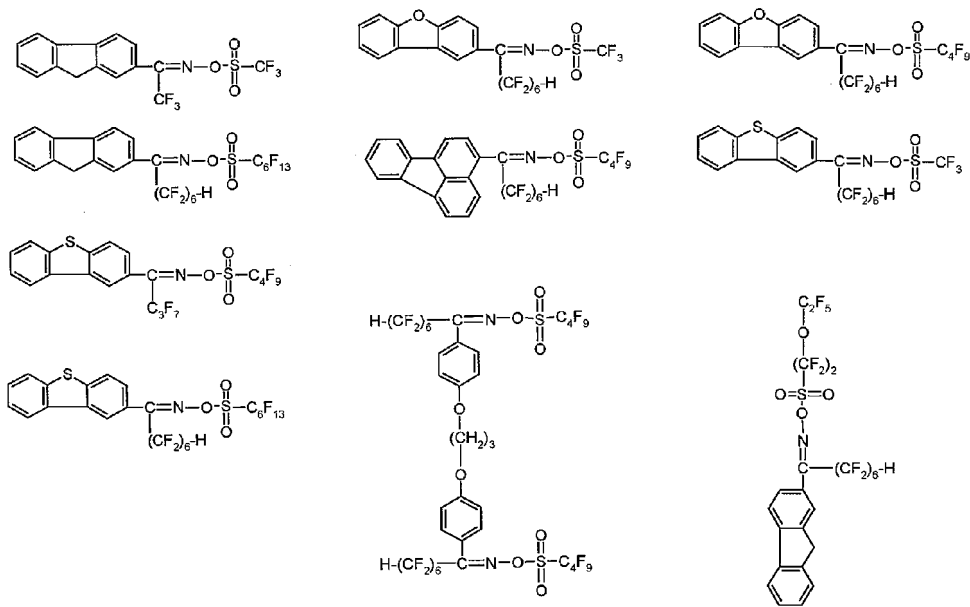


40



【 0 1 9 3】

【化 7 6】

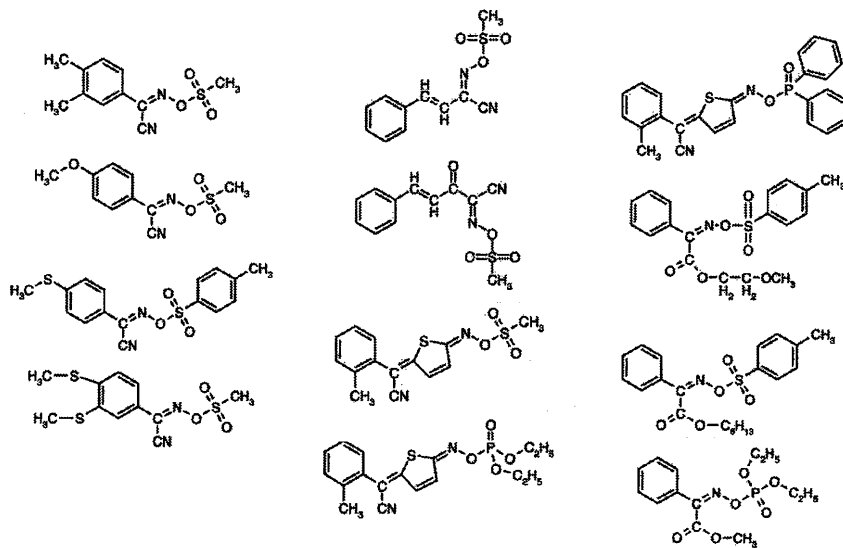


10

【 0 1 9 4 】

20

【化 7 7】



30

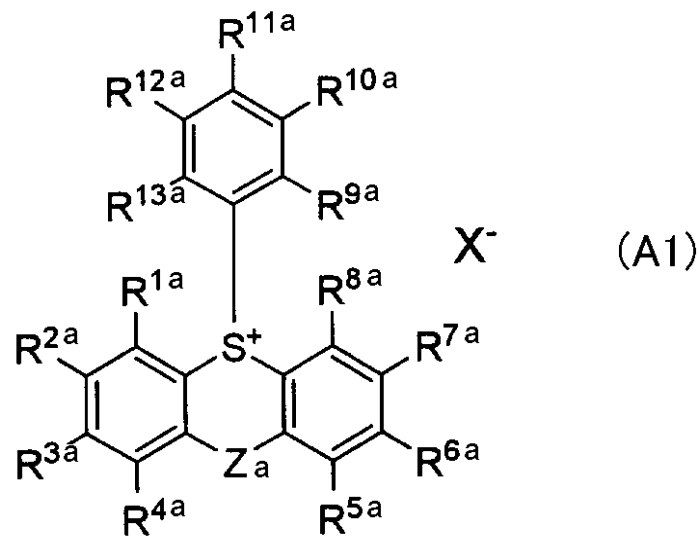
【 0 1 9 5 】

また酸発生剤の好ましい例として、下記一般式 (A 1) で表される化合物を挙げること
もできる。

【 0 1 9 6 】

40

【化 7 8】



10

【0197】

一般式 (A1) 中、

$R^{1a} \sim R^{13a}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち少なくとも1つはアルコール性水酸基を含む置換基である。

20

Z_a は、単結合または2価の連結基である。

X^- は、対アニオンを表す。

【0198】

本発明におけるアルコール性水酸基とはアルキル基の炭素原子に結合した水酸基を表す。

【0199】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含む置換基である場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、 $-W-Y$ で表される。ただし、 Y は、水酸基で置換されたアルキル基であり、 W は、単結合または2価の連結基である。

30

【0200】

Y のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができ、好ましくはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基であり、更に好ましくはエチル基、プロピル基、イソプロピル基である。 Y は、特に好ましくは $-CH_2CH_2OH$ 構造を含有する。

40

【0201】

W で表される2価の連結基としては、特に制限は無いが、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリアルスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリアルスルフィニル基、アルキル及びアリアルスルホニル基、アシル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などの一価の基における任意の水素原子を単結合で置き換えた二価の基を挙げることができる。

【0202】

50

Wとして好ましくは単結合、アルコキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基における任意の水素原子を単結合で置き換えた二価の基であり、更に好ましくは単結合、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基における任意の水素原子を単結合で置き換えた二価の基である。

【0203】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含む置換基である場合、含まれる炭素数は好ましくは2～10個であり、更に好ましくは2～6個であり、特に好ましくは2～4個である。

$R^{1a} \sim R^{13a}$ としてのアルコール性水酸基を含む置換基は、アルコール性水酸基を2つ以上有しても良い。 $R^{1a} \sim R^{13a}$ としてのアルコール性水酸基を含む置換基の有するアルコール性水酸基の数としては1個から6個であり、好ましくは1個から3個が好ましく、更に好ましくは1個であることが好ましい。

一般式(A1)で表される化合物の有するアルコール性水酸基の数は、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ すべてあわせて1個から10個であり、好ましくは1個から6個であり、更に好ましくは1個から3個である。

【0204】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含有しない場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、各々独立に水素原子または置換基であり、置換基としては、いかなるものでも良く、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基(ヘテロ環基と言っても良い)、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基($-B(OH)_2$)、ホスファト基($-OP(O)(OH)_2$)、スルファト基($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基、が例として挙げられる。

【0205】

また、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうちの隣接する2つが、共同して環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環。これらは、さらに組み合わせられて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。)を形成することもできる。

【0206】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含有しない場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、好ましくは水素原子又はハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシク

10

20

30

40

50

ロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、シリル基、ウレイド基である。

【0207】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含有しない場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、更に好ましくは水素原子又はハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、シアノ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。

更に、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含有しない場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、特に好ましくは水素原子又はアルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、ハロゲン原子、アルコキシ基である。

【0208】

一般式(A1)中、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち少なくとも1つはアルコール性水酸基を含み、好ましくは、 $R^9 \sim R^{13}$ のうち少なくとも1つがアルコール性水酸基を含む。

【0209】

Zaは、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては例えば、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミド基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、ジスルフィド基、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、等であり、置換基を有しても良い。これらの置換基としては上の $R^{1a} \sim R^{13a}$ に示した置換基と同様である。Zaとして好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基など電子求引性を持たない置換基であり、更に好ましくは単結合、エーテル基、チオエーテル基であり、特に好ましくは単結合である。

【0210】

一般式(A1)における X^- としての対アニオンは、前述の酸発生剤、一般式(ZI')または(ZII')で表される酸発生剤における X^- としての非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0211】

一般式(A1)で表される化合物の分子量は、200~2000が好ましく、特に好ましくは400~1000である。

【0212】

以下に、一般式(A1)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0213】

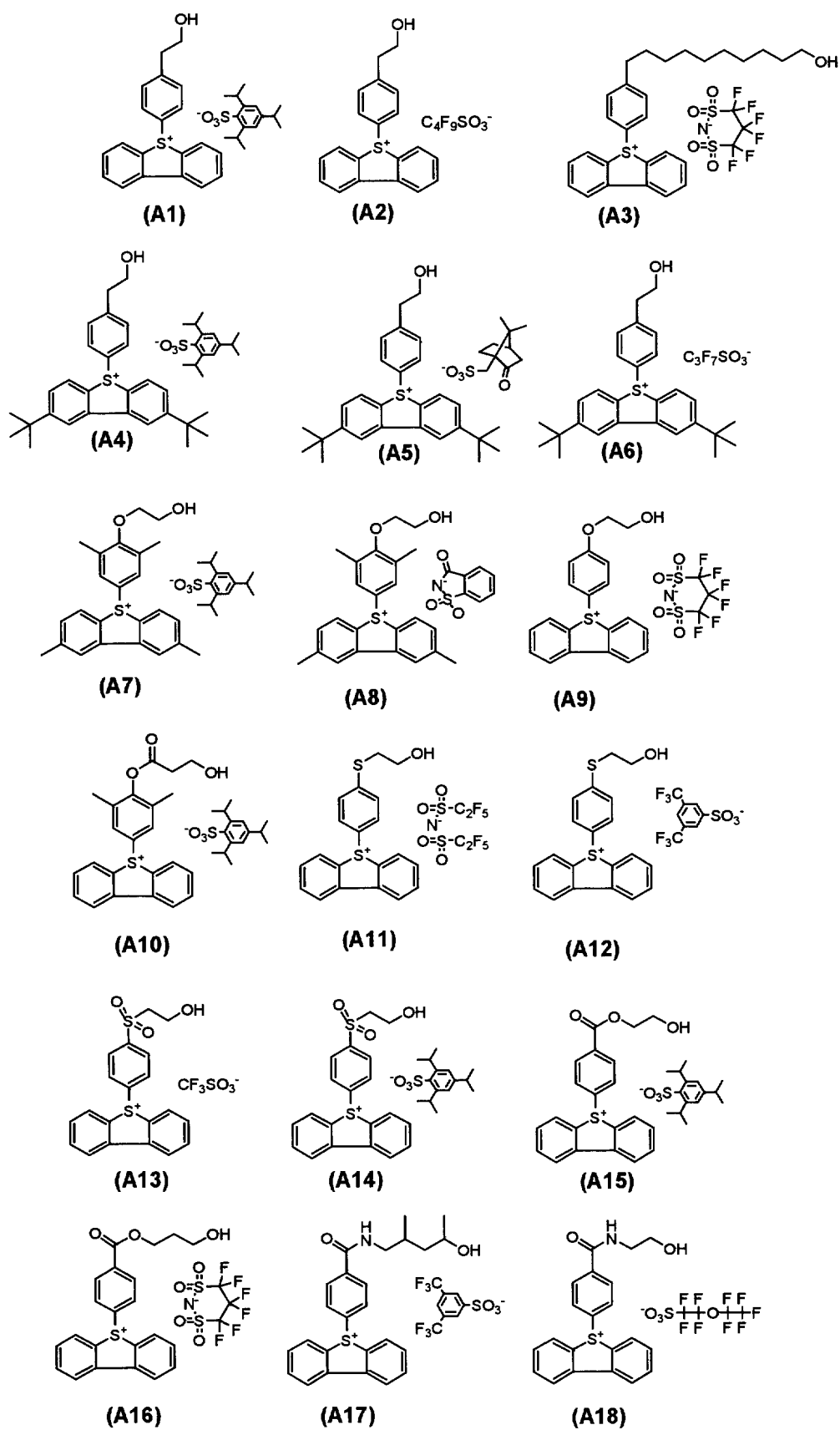
10

20

30

40

【化 7 9】



10

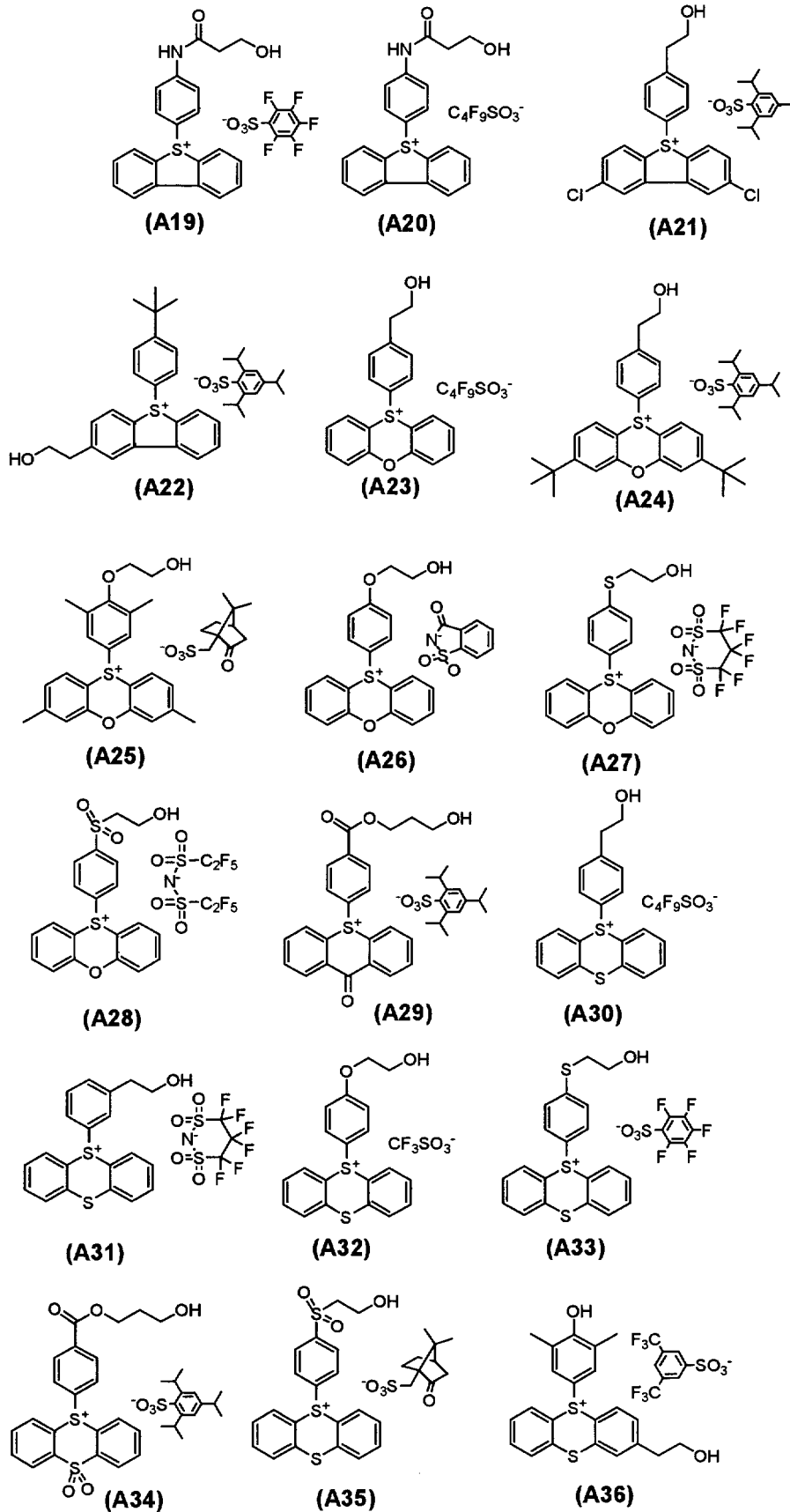
20

30

40

【 0 2 1 4 】

【化 8 0】



10

20

30

40

【 0 2 1 5】

一般式 (A 1) で表される酸発生剤は、例えば、特開2007-210904号公報に記載の方法

50

に従って合成することができる。

【0216】

本発明のポジ型レジスト組成物において、光酸発生構造を有する樹脂（P）以外に、酸発生剤を用いる場合には、酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。2種以上を組み合わせる使用の際には、水素原子を除く全原子数が2以上異なる2種の有機酸を発生する化合物を組み合わせることが好ましい。

酸発生剤の組成物中の含量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0～20質量％が好ましく、より好ましくは0～10質量％、更に好ましくは0～7質量％である。

【0217】

<有機溶剤>

前記各成分を溶解させてポジ型レジスト組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を含有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

【0218】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ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プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブ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オネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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を好ましく挙げられる。

【0219】

乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルを好ましく挙げられる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

【0220】

環状ラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -オクタノイックラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

【0221】

環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-ヘキセン-2-オン、3-ペンテン-2-オン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2,2-ジメチルシクロペンタノン、

2, 4, 4 - トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3 - メチルシクロヘキサノン、4 - メチルシクロヘキサノン、4 - エチルシクロヘキサノン、2, 2 - ジメチルシクロヘキサノン、2, 6 - ジメチルシクロヘキサノン、2, 2, 6 - トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2 - メチルシクロヘプタノン、3 - メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

【0222】

アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートが好ましく挙げられる。

アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸 - 2 - メトキシエチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、酢酸 - 3 - メトキシ - 3 - メチルブチル、酢酸 - 1 - メトキシ - 2 - プロピルが好ましく挙げられる。

ビルビン酸アルキルとしては、例えば、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピルが好ましく挙げられる。

【0223】

好ましく使用できる溶剤としては、2 - ヘプタノン、シクロペンタノン、 γ - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、乳酸エチル、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アセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。特に好ましい溶剤としては、プロピレングリコールモノメ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が挙げられる。

本発明に於いては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0224】

<界面活性剤>

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0225】

本発明のポジ型レジスト組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、35

2、EF801、EF802、EF601（（株）ジェムコ製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520（OMNOVA社製）、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D（（株）ネオス製）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。

【0226】

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

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

【0227】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体などを挙げることができる。

【0228】

また、本発明では、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0229】

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

【0230】

10

20

30

40

50

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは 0.0001 ~ 2 質量%、より好ましくは 0.001 ~ 1 質量%である。

【0231】

< 酸分解性溶解阻止化合物 >

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）を含有することができる。

溶解阻止化合物としては、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、前記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

10

本発明のポジ型レジスト組成物を、電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を 1 ~ 9 個含有するものが好ましく、さらに好ましくは 2 ~ 6 個含有するものである。

【0232】

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000 以下であり、好ましくは 300 ~ 3000、更に好ましくは 500 ~ 2500 である。

【0233】

溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対し、好ましくは 0 ~ 50 質量%であり、より好ましくは 0 ~ 40 質量%である。

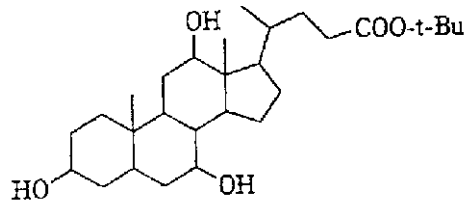
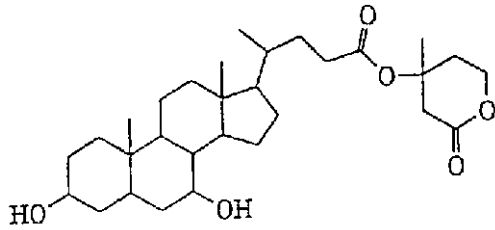
20

【0234】

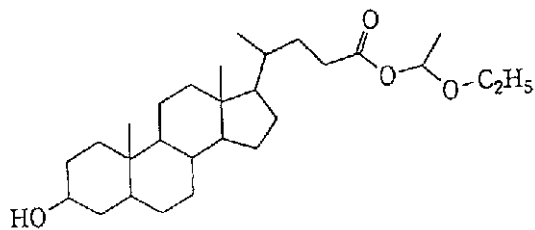
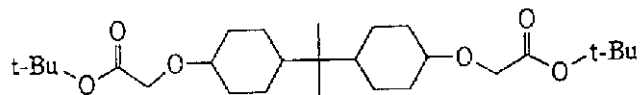
以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0235】

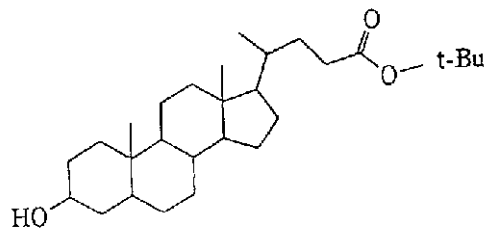
【化 8 1】



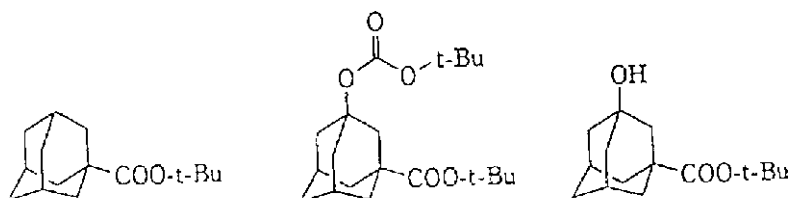
10



20



30



40

【0236】

< 染料 >

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー # 101、オイルイエロー # 103、オイルピンク # 312、オイルグリーン BG、オイルブルー BOS、オイルブルー # 603、オイルブラック BY、オイルブラック BS、オイルブラック T-505 (以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット (CI 42555)、メチルバイオレット (CI 42535)、ローダミン B (CI 45170B)、マラカイトグリーン (CI 42000)、メチレンブルー (CI 52015) 等を挙げることができる。

【0237】

露光による酸発生効率を向上させるため、さらに、下記に挙げるような光増感剤を添加

50

することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p' - テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p' - テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2 - クロロチオキサントロン、アントロン、9 - エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン - T、9, 10 - ジフェニルアントラセン、9 - フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2 - ニトロフルオレン、5 - ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、N - アセチル - p - ニトロアニリン、p - ニトロアニリン、N - アセチル - 4 - ニトロ - 1 - ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2 - エチルアントラキノ、2 - tert - ブチルアントラキノ 1, 2 - ベンズアンスラキノ、3 - メチル - 1, 3 - ジアザ - 1, 9 - ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2 - ナフトキノ、3, 3' - カルボニル - ビス (5, 7 - ジメトキシカルボニルクマリン) 及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

10

【0238】

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

【0239】

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、酸分解性樹脂に対して0~50質量%であり、さらに好ましくは0~30質量%である。現像残渣抑制、現像時パターン変形防止の点で50質量%以下が好ましい。

20

【0240】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

【0241】

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0242】

また、特開2006-208781号公報や、特開2007-286574号公報等に記載の、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物も、本願組成物に対して好適に用いることができる。

30

【0243】

<パターン形成方法>

本発明のポジ型レジスト組成物は、基板など支持体上に塗布され、レジスト膜を形成する。このレジスト膜の膜厚は、0.02~0.1μmが好ましい。

【0244】

基板上に塗布する方法としては、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000~3000rpmが好ましい。

40

【0245】

例えば、ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。なお、予め公知の反射防止膜を塗設することもできる。

当該レジスト膜に、通常はマスクを通して、電子線(EB)、X線又はEUV光を照射し、好ましくはバーク(加熱)を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

【0246】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液

50

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、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド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性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 0.1 ~ 20 質量% である。

10

アルカリ現像液の pH は、通常 10.0 ~ 15.0 である。

【実施例】

【0247】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0248】

合成例 1 (モノマー (M-1) の合成)

スチレンスルホニルクロリド 10.1 質量部、ベンゾイルアセトオキシム 8.2 質量部をアセトン / N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) (質量比 5 / 1) 180 質量部に溶解した。この溶液にトリエチルアミン / N, N - ジメチルアミノピリジン = 4.6 質量部 / 0.6 質量部 (0.045 モル / 0.005 モル) とアセトン / DMF (質量比 5 / 1) 30 質量部の混合溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌を 5 時間続けた後、反応溶液をイオン交換水 1.5 質量部に激しく攪拌しながら投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗した後、シリカゲルクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 1 (体積比)) にて精製し、淡黄色粉体の下記モノマー (M-1) を 9.9 質量部得た。

20

【0249】

合成例 2 (モノマー (M-2) の合成)

ナトリウムメトキシド 4.3 質量部とメタノール 35 質量部の混合溶液に、トルエン 7 質量部中のメチル - 2 - シアノメチルベンゾエート 4.0 質量部及びトルエン 10 質量部中の 2 - ニトロチオフエン 2.9 質量部を 0 で連続的に添加した。同じ温度で 1.5 時間攪拌した後、反応混合物を、水に注ぎ、酢酸で中和した。粗生成物を、酢酸エチルで 3 回抽出し、水で 2 回洗浄し、MgSO₄ で乾燥させた。MgSO₄ を濾過した後、濾液を減圧下で濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン / 酢酸エチル (体積比)) にて精製し、異性体混合物として 2 - [シアノ - (5 - ヒドロキシイミノ - 5 H - チオフエン - 2 - イリデン) - メチル] - 安息香酸メチルエステル 6.5 g を得た。生成物を更に、トルエンからの再結晶で精製し、生成物 2.0 g を得た。この生成物は、単一の異性体として、黄色固体であった。

30

テトラヒドロフラン (THF) 10 質量部中と上記で合成したオキシム 2.0 質量部 (7.0 mmol) の混合溶媒に、スチレンスルホニルクロリド 1.56 質量部及びトリエチルアミン 1.06 質量部を 0 で連続的に添加した。同じ温度で 2.5 時間攪拌した後、反応混合物を水に注いだ。粗生成物を酢酸エチルで 2 回抽出し、3% 硫酸で 2 回洗浄し、水で 3 回洗浄し、そして MgSO₄ で乾燥させた。MgSO₄ を濾過した後、濾液を減圧下濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン / 酢酸エチル (体積比)) にて精製し、淡黄色粉体の下記モノマー (M-2) を 1.6 質量部得た。

40

【0250】

合成例 3 (モノマー (M-3) の合成)

合成例 2 において、スチレンスルホニルクロリド 1.56 質量部の代わりにメタクリル酸 3 - スルホニルクロリド 1.75 質量部を用いた以外は、合成例 2 と同様にして反応させ、下記モノマー (M-3) を 1.7 質量部得た。

【0251】

50

合成例 4 (モノマー (M-4) の合成)

酢酸エチル 80 質量部に、p-ヒドロキシスチレン 10 質量部、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩 0.01 質量部を室温で溶解させた。この液を攪拌させながら、エチルビニルエーテル 6.1 質量部と酢酸エチル 20 質量部の混合液を室温で滴下した。滴下後、更に室温で 24 時間反応させた。

反応液にトリエチルアミンを加えて塩基性にし、イオン交換水で洗浄した後、有機層を濃縮し、ヘキサン/酢酸エチルでカラムクロマトグラフィー精製することにより、下記モノマー (M-1) を 10.5 質量部得た。

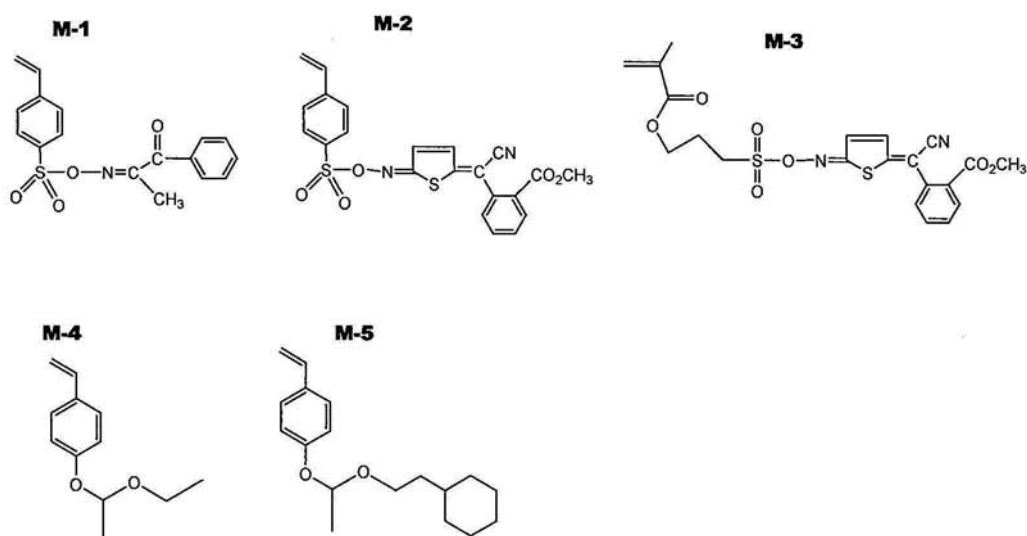
【0252】

合成例 5 (モノマー (M-5) の合成)

合成例 4 において、エチルビニルエーテルの代わりに 2-シクロヘキシルエチルビニルエーテルを 13.1 質量部 (85mmol) 用いた以外は、合成例 4 と同様にして反応させ、下記モノマー (M-5) を 14.7 質量部得た。

【0253】

【化 8 2】



10

20

30

40

50

【0254】

合成例 6 (樹脂 P-1 の合成)

1-メトキシ-2-プロパノール 4.66 質量部を窒素気流下、80 に加熱した。この液を攪拌しながら、4-ヒドロキシスチレン (以下、「HOST」ともいう) 2.87 質量部、上記合成例 1 にて得られたモノマー (M-1) 0.59 質量部、上記合成例 4 にて得られたモノマー (M-4) 6.54 質量部、1-メトキシ-2-プロパノール 18.6 質量部、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル [V-601、和光純薬工業 (株) 製] 1.37 質量部の混合溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80 で更に 4 時間攪拌した。反応液を放冷後、多量のヘキサン/酢酸エチルで再沈殿・真空乾燥を行うことで、本発明の樹脂 (P-1) を 6.0 質量部得た。

得られた樹脂 (P-1) の GPC (キャリア: N-メチル-2-ピロリドン (NMP)) から求めた重量平均分子量 (M_w : ポリスチレン換算) は、 $M_w = 13700$ 、分散度 (M_w / M_n (以下、「MWD」ともいう)) = 1.71 であった。

【0255】

合成例 7 ~ 13 (樹脂 (P-2) ~ (P-8) の合成)

以下、合成例 6 と同様にして、本発明の樹脂 (P-2) ~ (P-8) を合成した。使用したモノマー、その仕込み (質量部)、合成した樹脂の組成比 (モル比)、重合濃度 (反応液濃度: 質量%)、重合開始剤仕込み (質量部)、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分散度 (MWD) を下記表 1 に示す。

【 0 2 5 6 】
【 表 1 】

	仕込み組成(質量部)						組成(mol%)						重合 濃度	V-601 質量		分子量(NMP GPC)	
	繰返し単位A	繰返し単位B	繰返し単位C	繰返し単位D	繰返し単位E	繰返し単位F	繰返し単位A	繰返し単位B	繰返し単位C	繰返し単位D	繰返し単位E	繰返し単位F		Mw	Mn	MWD	
P-1	HOST	2.87	M-4	6.54	M-1	0.59	HOST	40	M-4	57	M-1	3	30	1.37	13700	8000	1.71
P-2	HOST	2.58	M-4	6.70	M-2	0.71	HOST	37	M-4	60	M-2	3	30	1.34	14100	8100	1.74
P-3	HOST	2.69	M-4	5.71	M-2	1.60	HOST	40	M-4	53	M-2	7	30	1.29	18600	10800	1.72
P-4	HOST	4.60	M-5	4.70	M-2	0.70	HOST	67	M-5	30	M-2	3	30	1.32	13100	7700	1.70
P-5	HOST	4.18	M-5	4.55	M-1	1.27	HOST	63	M-5	30	M-1	7	30	1.27	17900	10200	1.75
P-6	HOST	3.59	M-5	4.94	M-2	1.47	HOST	58	M-5	35	M-2	7	30	1.18	18300	10500	1.74
P-7	HOST	3.32	M-5	5.24	M-2	1.44	HOST	55	M-5	38	M-2	7	20	3.47	4300	2500	1.72
P-8	HOST	4.34	M-5	4.36	M-3	1.30	HOST	66	M-5	29	M-3	5	30	1.26	16500	9800	1.68

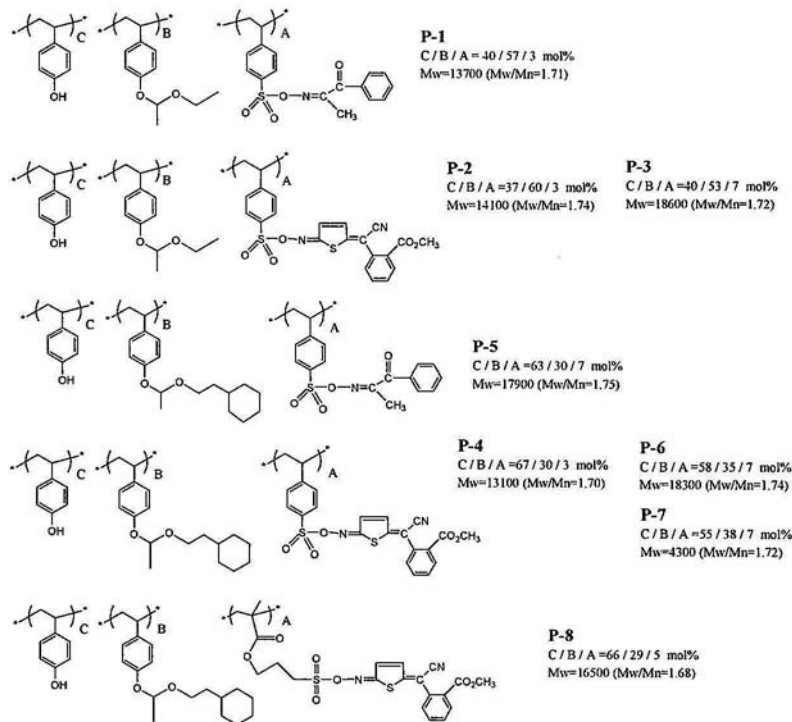
【 0 2 5 7 】

10

20

30

【化 8 3】



10

20

【 0 2 5 8 】

〔実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 ~ 4〕

< ポジ型レジスト組成物の調製 >

下記表 2 に示した成分を、表 2 に示した混合溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して表 2 に示す全固形分濃度（質量％）のポジ型レジスト組成物（レジスト溶液）を調製し、下記のとおり評価を行った。表 2 に記載した各成分の濃度（質量％）は、全固形分を基準とする。界面活性剤の添加量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対して 0.05 質量％である。

< 評価（EB） >

30

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜を、電子線照射装置（（株）日立製作所製HL750、加速電圧50keV）を用いて電子線照射を行った。照射後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量％の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秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターンを形成し、得られたパターンを下記方法で評価した。

〔感度〕

40

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いて観察した。100nmライン（ライン：スペース=1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

〔解像力〕

上記の感度を示す照射量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像力とした。

〔ラインエッジラフネス（LER）〕

上記の感度を示す照射量における100nmラインパターンの長さ方向50μmにおける任意の30点について、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いてエッジがあるべき基準線からの距離を測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。

〔パターン形状〕

50

上記の感度を示す照射量における100nmラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察し、矩形、ややテーパー、テーパの3段階評価を行った。

【0259】

【表2】

EB露光での評価結果

	本発明 の樹脂	濃度	その他の 樹脂	濃度	従来の 酸発生剤	濃度	塩基性 化合物	濃度	有機 溶剤(D)	質量 比	界面 活性剤	全固形分 濃度	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	パターン 形状	LER (nm)
実施例1	P-1	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	24.1	65	矩形	4.7
実施例2	P-2	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	24.5	65	矩形	4.5
実施例3	P-3	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-2	4.0	22.8	60	矩形	4.4
実施例4	P-4	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-3	4.0	23.9	65	矩形	4.6
実施例5	P-5	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	23.1	60	矩形	4.8
実施例6	P-6	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	22.5	60	矩形	4.3
実施例7	P-7	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	22.7	55	矩形	4.1
実施例8	P-8	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-2	4.0	23.5	60	矩形	4.6
実施例9	P-2	84.95	P-9	15	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	26.3	70	矩形	5.2
実施例10	P-2	98.65	無し		PAG-1	1	TPI	0.3	S1/S2	40/60	W-2	4.0	28.4	65	矩形	5.3
実施例11	P-6	69.95	P-10	30	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	24.6	65	矩形	4.7
実施例12	P-6	99.65	無し		無し		TPI	0.3	S1/S2	40/60	W-3	4.0	31.1	55	矩形	4.0
実施例13	P-6	97.45	無し		PAG-2	2	TBAH	0.5	S1/S2	40/60	W-1	4.0	19.2	55	矩形	4.2
比較例1	無し		P-9	91.95	PAG-2	8	無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	100nmL/Sパターン形成ができなかった。			
比較例2	無し		P-9	89.45	PAG-2	8	TPI	2.5	S1/S2	40/60	W-1	4.0	41.2	90	テーパー	12.9
比較例3	無し		P-11	99.95	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	100nmL/Sパターン形成ができなかった。			
比較例4	無し		P-11	98.45	無し		TBAH	1.5	S1/S2	40/60	W-1	4.0	37.6	85	テーパー	7.3

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

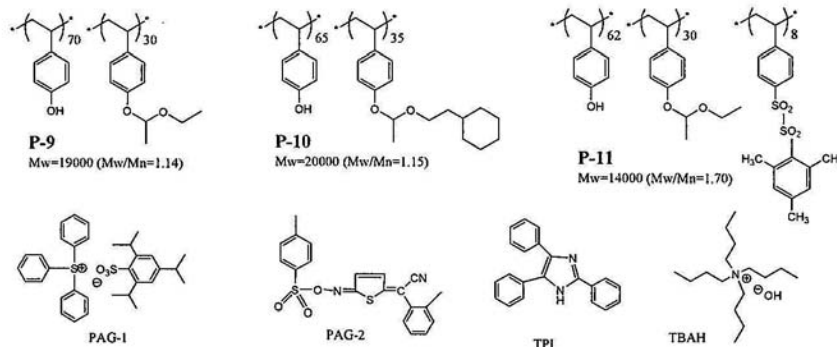
【0260】

実施例、比較例で用いた素材（その他の樹脂、従来の酸発生剤、塩基性化合物）の構造

を以下に示す。

【 0 2 6 1 】

【 化 8 4 】



10

【 0 2 6 2 】

実施例で用いた界面活性剤、溶剤を以下に示す。

W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製、フッ素系)

W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製、フッ素及びシリコン系)

W - 3 : ポリシロキサンポリマー (信越化学工業 (株) 製、シリコン系)

S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)

S 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

20

【 0 2 6 3 】

比較例 1 及び 3 では、100nm のラインアンドスペースパターン (L / S = 1 / 1) が形成できなかった。

表 2 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、電子線照射に於いて、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足することが明らかである。

【 0 2 6 4 】

〔 実施例 1 4 ~ 1 5 〕

下記表 3 に示した成分を、表 3 に示した混合溶剤に溶解させ、これを 0 . 1 μ m のポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して表 3 に示す全固形分濃度 (質量 %) のポジ型レジスト溶液を調製し、下記のとおり評価を行った。表 3 に記載した各成分の濃度 (質量 %) は、全固形分を基準とする。界面活性剤の添加量は、ポジ型レジスト溶液の全固形分に対して 0 . 0 5 質量 % である。

30

< 評価 (E U V 光) >

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 で 90 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚 100nm のレジスト膜を形成させた。

レジスト膜を、EUV露光装置 (リソテックジャパン社製、波長 13nm) で照射し、照射後直ぐに 110 で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度 2 . 3 8 質量 % の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 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターンを形成し、得られたパターンを下記方法で評価した。

40

〔 感 度 〕

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S - 9220) を用いて観察した。100nm ライン (ライン : スペース = 1 : 1) を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

〔 パターン形状 〕

上記の感度を示す照射量における 100nm ラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S - 4300) を用いて観察し、矩形、ややテーパ、テーパ

50

の 3 段階評価を行った。

【 0 2 6 5 】

【表 3】

EUV露光での評価結果														
	本発明 の樹脂	濃度	その他の 樹脂	濃度	従来の 酸発生剤	濃度	塩基性 化合物	濃度	有機 溶剤(D)	質量 比	界面 活性剤	全固形分 濃度	感度 (mJ/cm ²)	パターン 形状
	実施例14	P-2	99.95	無し	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	28.5	矩形
	実施例15	P-6	99.95	無し	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	4.0	26.3	矩形

10

20

30

40

【 0 2 6 6 】

表 3 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、EUV 光においても、高感度、良好なパターン形状を同時に満足することが明らかである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 C 309/29

(72)発明者 土橋 徹

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 山下 克宏

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 西川 尚之

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 椿 英明

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC05 AC06 AD03 BE00 BE07 BF02

BF15 CC04 CC20 FA17

4H006 AA01 AB46 AC61

4J100 AB07P AB07Q AB07R AB15P AL08P AL39P AL41P AL74Q AL79P AM21P

AM37P AM39P AM47P AP12Q AR09Q AR09R AU21P BA02P BA02Q BA03Q

BA03R BA04Q BA05P BA05Q BA05R BA06Q BA12P BA12Q BA13Q BA14Q

BA15P BA15R BA16Q BA20P BA20Q BA20R BA22Q BA29Q BA32Q BA34Q

BA35P BA35Q BA40P BA40Q BA40R BA41P BA46P BA51P BA51Q BA52Q

BA53P BA55P BA55Q BA58Q BB03R BB07P BB12P BB17P BB18P BB18R

BC04Q BC09P BC09Q BC12P BC43P BC43Q BC43R BC44P BC48Q BC49Q

BC53Q BC65P BC66Q BC83P BC83Q CA05 DA01 DA04 FA03 FA19

JA38