

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 8 月 21 日 (21.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/099725 A1(51) 国際特許分類:
C08F 20/38 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa
(JP). 岩井 武 (IWAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒2110012 神奈
川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業
株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/051907

(22) 国際出願日: 2008 年 2 月 6 日 (06.02.2008)

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo
(JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2007-034588 2007 年 2 月 15 日 (15.02.2007) JP
特願 2007-302250
2007 年 11 月 21 日 (21.11.2007) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京
応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中
丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).

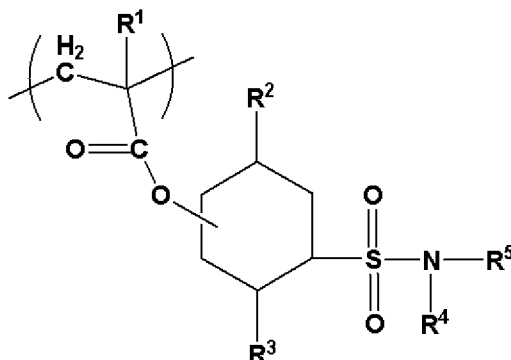
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩下 淳
(IWASHITA, Jun) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市
中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内
Kanagawa (JP). 阿部 翔 (ABE, Sho) [JP/JP]; 〒2110012
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化
工業株式会社内 Kanagawa (JP). 入江 真樹子 (IRIE,
Makiko) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: POLYMERIC COMPOUND, RESIST COMPOSITION, AND METHOD FOR FORMATION OF RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 高分子化合物、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

【化 1】

(57) Abstract: Disclosed is a polymeric compound having
a constituent unit (a0) represented by the general formula
(a0-1), wherein R¹ represents a hydrogen atom, an alkyl
group having 1 to 5 carbon atoms, or a fluorinated alkyl
group having 1 to 5 carbon atoms; R² and R³ independently
represent a hydrogen atom, an alkyl group or an alkoxy
group, or together form an alkylene group which may have
an oxygen atom or a sulfur atom at any position, -O- or -S-;
and R⁴ and R⁵ independently represent a hydrogen atom,
an alkyl group which may have an oxygen atom at any
position, a cycloalkyl group which may have an oxygen
atom at any position, or an alkoxy carbonyl group.(57) 要約: 下記一般式 (a0-1) で表される構成
単位 (a0) を有する高分子化合物。 【化 1】

・ ・ ・ (a0-1) 【式 (a0-1) 中、

R¹ は水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または炭
素数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基であり; R²、R³ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、若しくはアルコキ
シ基、または結合して任意の位置に酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、-O-、若しくは-
S-であり; R⁴、R⁵ はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位
置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基、またはアルコキシカルボニル基を表す。]

明 細 書

高分子化合物、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、リソグラフィー用途に使用できる新規な高分子化合物、レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2007年2月15日に日本国に出願された特願2007-034588号及び2007年11月21日に日本国に出願された特願2007-302250号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、前記レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、EUV(極紫外線)やX線などについても検討が行われている。

[0003] レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。

このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジストが用いられている。

たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、ベース樹脂として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂と酸発生剤とを含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるレジストのベース樹脂としては、波長193nm付近における透明性に優れることから、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(アクリル系樹脂)が主に用いられている(たとえば特許文献1参照)。ここで、「(メタ)アクリル酸」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリレートと、 α 位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。

特許文献1:特開2003-241385号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、応用分野の拡大等が予想されるなか、リソグラフィー用途に使用できる新規な材料に対する要求が高まっている。

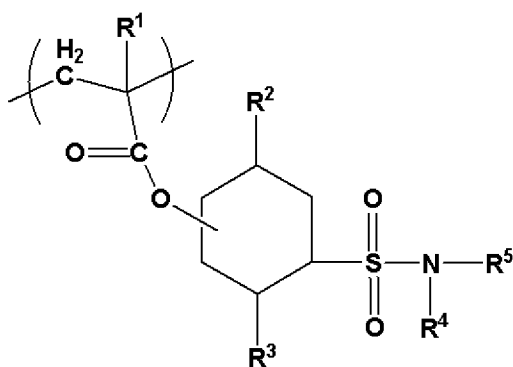
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、リソグラフィー用途に使用可能な新規な高分子化合物、レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、前記課題を解決するために以下の手段を提案する。

すなわち、本発明の第一の態様(aspect)は、下記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)を有する高分子化合物である。

[0006] [化1]



... (a0-1)

[式(a0-1)中、 R^1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基であり; R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、若しくはアルコキシ基、または結合して任意の位置に酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ であり; R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基、またはアルコキシカルボニル基を表す。]

[0007] 本発明の第二の態様(aspect)は、前記第一の態様の高分子化合物を含む樹脂成分(A)と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含有するレジスト組成物である。

[0008] 本発明の第三の態様(aspect)は、前記第二の態様のレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法である。

[0009] 本明細書および請求の範囲において、「構成単位」とは、高分子化合物(樹脂、重合体、共重合体)を構成するモノマー単位(単量体単位)を意味する。

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、 α 位の炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合しているものも含む概念とする。置換基としては、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基及びハロゲンが挙げられる。

なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位(α 位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

「露光」は放射線の照射全般を含む概念とする。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖、分岐鎖および環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。「アルコキシカルボニル基」中のアルキル基も同様である。

「低級アルキル基」は、炭素原子数1～5のアルキル基である。

「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖、分岐鎖および環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基であり、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

発明の効果

[0010] 本発明により、新規な高分子化合物、レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] ≪高分子化合物≫

[構成単位(a0)]

本発明の高分子化合物(以下、高分子化合物(A1)という。)は、前記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)を有する。

[0012] 式(a0-1)中、 R^1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基である。

[0013] R^1 の炭素数1～5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、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの直鎖状または分岐状の低級アルキル基が挙げられる。

R^1 の炭素数1～5のフッ素化アルキル基としては、前記炭素数1～5のアルキル基

の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

R^1 としては、工業上の入手の容易さから、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

[0014] 式(a0-1)中、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、若しくはアルコキシ基、または結合して任意の位置に酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ である。

[0015] R^2 、 R^3 のアルキル基は、直鎖、分岐鎖または環状の1価の飽和炭化水素基であり、好ましくは、炭素数1~10の飽和炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1~6の飽和炭化水素基であり、特に好ましくは、炭素数1~4の飽和炭化水素基である。

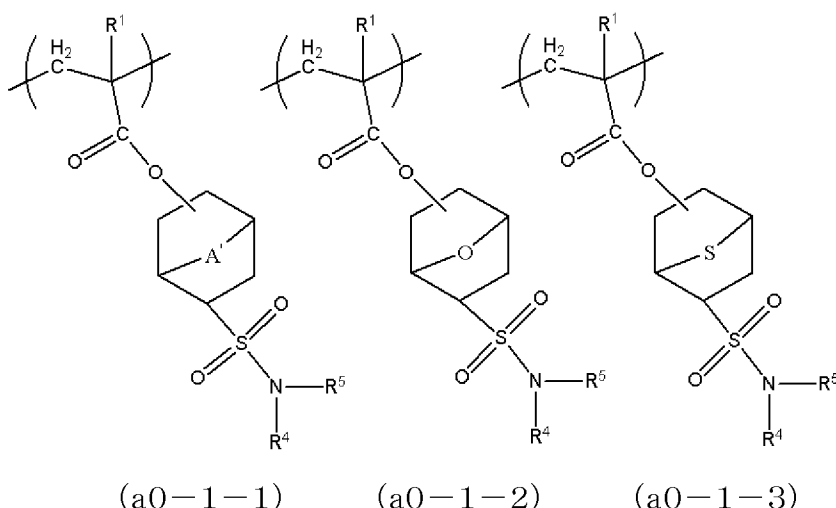
[0016] R^2 、 R^3 のアルコキシ基において、アルキル基は、直鎖、分岐鎖または環状の1価の飽和炭化水素基であり、好ましくは、炭素数1~10の飽和炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1~6の飽和炭化水素基であり、特に好ましくは、炭素数1~4の飽和炭化水素基である。

[0017] 好ましくは、 R^2 および R^3 は結合して任意の位置に酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ である。

R^2 および R^3 が結合して形成されるアルキレン基は、直鎖、分岐鎖および環状の2価の飽和炭化水素基であり、炭素数1~5が好ましく、炭素数1~4がより好ましく、炭素数1~2がより一層好ましく、炭素数1(メチレン基)が特に好ましい。

R^2 および R^3 が、結合して任意の位置に酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ である場合、構成単位(a0)は、下記一般式(a0-1-1)、(a0-1-2)または(a0-1-3)で表される。

[0018] [化2]



[0019] これらの式(a0-1-1)、(a0-1-2)、(a0-1-3)において、 R^1 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)の R^1 、 R^4 、 R^5 と同じである。

式(a0-1-1)において、 A' は任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアルキレン基であり、好ましくは、任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基である。具体的には、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$ 、等が挙げられる。

[0020] 式(a0-1)中、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基、またはアルコキシカルボニル基を表す。

[0021] R^4 、 R^5 のアルキル基は、好ましくは、直鎖、または分岐鎖状の1価の飽和炭化水素基である。好ましくは、炭素数1～10の飽和炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1～6の飽和炭化水素基であり、特に好ましくは、炭素数1～4の飽和炭化水素基である。 R^4 、 R^5 のアルキル基は任意の位置に酸素原子を含んでもよい。かかるアルキル基としては、アルコキシ基、アルコキシアルキル基等を挙げることができる。

[0022] R^4 、 R^5 のシクロアルキル基は、好ましくは、環状の1価の飽和炭化水素基であり、好ましくは、炭素数3～20の飽和炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数4～15の飽和炭化水素基であり、最も好ましくは炭素数5～12の飽和炭化水素基である。 R^4 、 R^5 のシクロアルキル基は任意の位置に酸素原子を含んでもよい。

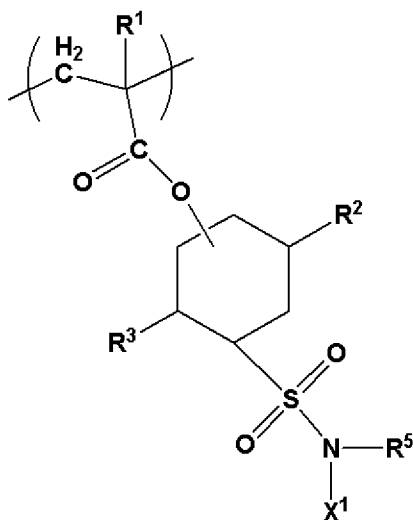
[0023] R^4 、 R^5 のアルコキシカルボニル基において、アルキル基は、好ましくは、直鎖、分岐

鎖または環状の1価の飽和炭化水素基であり、炭素数1～10の飽和炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1～6の飽和炭化水素基である。 R^4 、 R^5 のアルコキシカルボニル基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基などの鎖状第3級アルコキシカルボニル基が特に好ましい。

[0024] 本発明の高分子化合物(A1)が、後述するポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)として用いられる場合において、 R^4 、 R^5 の一方または両方が、酸解離性溶解抑制基であることが好ましい。

たとえば R^4 、 R^5 の一方が酸解離性溶解抑制基である場合、構成単位(a0)として、具体的には、下記一般式(a0-1-4)で表される構成単位が挙げられる。

[0025] [化3]



... (a0-1-4)

[0026] 式(a0-1-4)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は上記式(a0-1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 と同じであり、 X^1 は酸解離性溶解抑制基である。

[0027] 構成単位(a0)の R^4 、 R^5 における酸解離性溶解抑制基(たとえば前記式(a0-1-4)における X^1)は、「任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基、またはアルコキシカルボニル基」であって、レジスト組成物としてレジストパターンを形成する際に、解離前はこの高分子化合物(A1)全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの高分子化合物(A1)全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものである。

前記酸解離性溶解抑制基としては、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。具体的には、後述する構成単位(a1)で説明する酸解離性溶解抑制基のうち、「任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基、またはアルコキシカルボニル基」に該当する基などを挙げることができる。より具体的には、第3級アルキル基や、アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基、アルコキシカルボニル基などを挙げることができる。

[0028] 構成単位(a0)の R^4 、 R^5 における「第3級アルキル基」は、スルホンアミド基(SO_2N 基)の末端の窒素原子に、鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している。この第3級アルキル基は、レジスト組成物としてレジストパターンを形成する際に、酸が作用すると、スルホンアミド基(SO_2N 基)の末端の窒素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

[0029] R^4 、 R^5 の鎖状の第3級アルキル基としては、脂肪族分岐鎖状第3級アルキル基が好ましい。

「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。

R^4 、 R^5 の脂肪族分岐鎖状第3級アルキル基としては、炭素数4～8の第3級アルキル基がより好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。特にtert-ブチル基が好ましい。

[0030] R^4 、 R^5 の環状の第3級アルキル基としては、脂肪族環式基を含有する第3級アルキル基を挙げることができる。

「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

脂肪族環式基の具体例としては、例えば、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのモノシクロアルカン又はポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカン

から1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基を含有する第3級アルキル基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができる。具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1")で示される構成単位において、カルボニルオキシ基の末端の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

[0031] 構成単位(a0)の R^4 、 R^5 において、「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、スルホンアミド基(SO_2N 基)の末端の窒素原子と結合している。このアセタール型酸解離性溶解抑制基においては、レジスト組成物としてレジストパターンを形成する際に、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、窒素原子とアセタール型酸解離性溶解抑制基との間で結合が切断される。

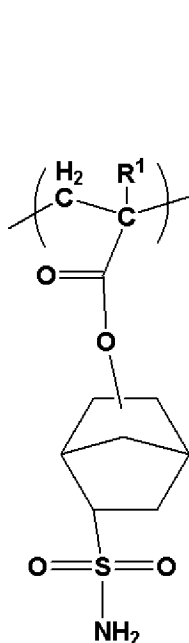
アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、後述する構成単位(a1)におけるアセタール型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

[0032] 構成単位(a0)の R^4 、 R^5 において、「アルコキシカルボニル基」は、スルホンアミド基(SO_2N 基)の末端の窒素原子と結合している。このアルコキシカルボニル基においては、レジスト組成物としてレジストパターンを形成する際に、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、窒素原子とアルコキシカルボニル基との間で結合が切断される。

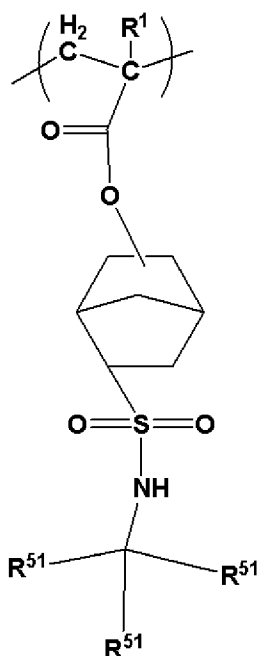
アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基などが挙げられる。なかでも、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基などの鎖状第3級アルコキシカルボニル基が好ましい。

[0033] 構成単位(a0)として、より具体的には、下記式(A0-1-11)～(A0-1-12)で表される構成単位が挙げられる。

[0034] [化4]



(A0-1-11)



(A0-1-12)

[式(A0-1-11)～(A0-1-12)において、R¹は上記式(a0-1)のR¹と同じであり;複数のR⁵¹はそれぞれ同じであっても異なっても良く、少なくとも1つは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり;残りの2つのR⁵¹は、それぞれ独立して炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素数4～20の1価の脂肪族環式基であるか、あるいは、前記残りの2つのR⁵¹は相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂肪族環式基を形成している。]

[0035] R⁵¹の、炭素数4～20の1価の脂肪族環式基としては、前述した、R⁴、R⁵の脂肪族環式基を含有する第3級アルキル基で説明した「脂肪族環式基」と同じ意味であり、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状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、tert-ブチル基である。

複数のR⁵¹がそれぞれ独立して炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基である場合、式(A0-1-12)中の-C(R⁵¹)₃で表される基としては、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基等が挙げられる。

複数のR⁵¹の1つが炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、残

りの2つの R^{51} が、それぞれ独立して炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素数4～20の1価の脂肪族環式基である場合、式(A0-1-12)中の $-C(R^{51})_3$ で表される基としては、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルペンチル基; 1-(1-シクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルペンチル基; 1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルペンチル基、などが挙げられる。

複数の R^{51} の1つが炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、残りの2つの R^{51} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂肪族環式基を形成している場合、式(A0-1-12)中の $-C(R^{51})_3$ で表される基としては、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基などが挙げられる。

[0036] 本発明の高分子化合物(A1)において、構成単位(a0)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、本発明の高分子化合物(A1)は、1種の構成単位(a0)のみからなる重合体(高分子化合物(A1)中、構成単位(a0)の割合は100モル%)であってもよく、2種以上の構成単位(a0)からなる共重合体であってもよく、さらに他の構成単位を含む共重合体であっても良い。

[0037] 本発明の高分子化合物(A1)が構成単位(a0)以外の他の構成単位を含む共重合体である場合においては、高分子化合物(A1)中、構成単位(a0)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、15～80モル%がより好ましく、20～70モル%がさらに好ましく、20～60モル%が最も好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ること

ができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0038] 本発明の高分子化合物(A1)が、構成単位(a0)の他の構成単位を含む共重合体である場合において、構成単位(a0)の他の構成単位としては、以下の構成単位(a1)、構成単位(a2)、構成単位(a3)、構成単位(a4)等を挙げることができる。また、構成単位(a3)として、以下の構成単位(a'3)、構成単位(a"3)等を挙げることができる。

[0039] ・構成単位(a1)

高分子化合物(A1)は、さらに、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有することが好ましい。

なお、本発明において、上記一般式(a0-1)の R^4 、 R^5 の一方または両方が酸解離性溶解抑制基である場合、この一般式(a0-1)で表される構成単位は、酸解離性溶解抑制基を含む点で構成単位(a1)にも該当することになるが、この場合、この樹脂は、構成単位(a1)ではなく構成単位(a0)に該当するものとする。すなわち、構成単位(a1)には、上記一般式(a0-1)で表される構成単位は含まれない。

構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基は、レジスト組成物としてレジストパターンを形成する際に、解離前は高分子化合物(A1)全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの高分子化合物(A1)全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものである。前記酸解離性溶解抑制基としては、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。

[0040] ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基($-C(O)-O-$)の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

[0041] ここで、本請求の範囲及び明細書における「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数4～8の第3級アルキル基が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。特にtert-ブチル基が好ましい。

[0042] 「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位(a1)における「脂肪族環式基」は、好ましくは炭素数4～20であり置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)、等が挙げられる。

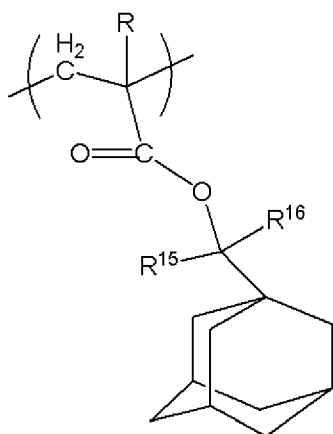
「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。「脂肪族環式基」は、多環式基であることが好ましい。

脂肪族環式基としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリ

シクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができる。具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1'')で示す構成単位において、カルボニルオキシ基($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

[0043] [化5]



...(a1'')

[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し; R^{15} 、 R^{16} はアルキル基(直鎖、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1~5である)を示す。]

[0044] 式(a1'')で示す構成単位において、R(α 位の置換基)のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられる。Rの低級アルキル基として、具体的には、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、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。

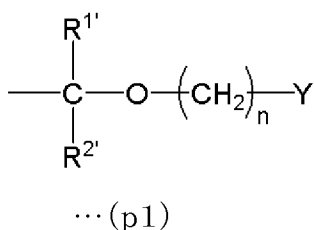
Rのハロゲン化低級アルキル基としては、上記低級アルキル基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子で置換したものが挙げられ、前記ハロゲン原子としては、

フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられる。Rとしては、水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であることが好ましく、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

[0045] 「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、このアセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

[0046] [化6]



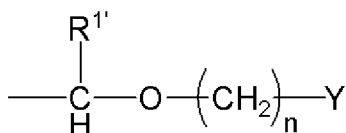
[式中、 $\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し; n は0～3の整数を表し; Y は低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

[0047] 上記式中、 n は、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

$\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$ の低級アルキル基としては、上記 式(a1'')のRの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、 $\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$ のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基(p1)が、下記一般式(p1-1)で表される基であることが好ましい。

[0048] [化7]



…(p1-1)

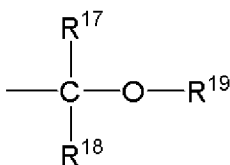
[式中、 $R^{1'}$ 、 n 、 Y は上記式(a1’’)の $R^{1'}$ 、 n 、 Y と同じ意味である。]

[0049] Y の低級アルキル基としては、上記 式(a1’’)の R の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

Y の脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができる。たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

[0050] また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式(p2)で示される基も挙げられる。

[0051] [化8]



…(p2)

[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり; R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である; R^{17} および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} の末端と R^{19} の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

[0052] R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

R^{17} 、 R^{18} の両方が水素原子であるか、または、 R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} の両方が水素原子であることが好ましい。

R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

R^{19} が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることが

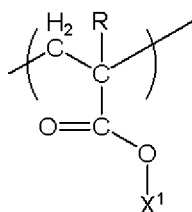
さらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基(好ましくは炭素数1～5のアルキレン基)であって R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、前記酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。前記環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。前記環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

[0053] 構成単位(a1)としては、下記一般式(a1-0-1)で表される構成単位および下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

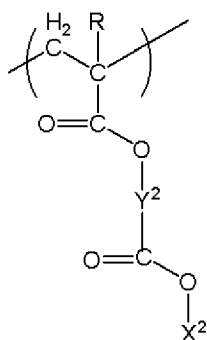
[0054] [化9]



... (a1-0-1)

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し; X^1 は酸解離性溶解抑制基を示す。]

[0055] [化10]



... (a1-O-2)

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； X^2 は酸解離性溶解抑制基を示し； Y^2 はアルキレン基または脂肪族環式基を示す。]

[0056] 一般式(a1-O-1)において、Rの低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルの α 位に結合している低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同じ意味である。前記低級アルキル基及ハロゲン化低級アルキル基における低級アルキル基としては、具体的には、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、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。

X^1 は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定されることはなく、例えば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができる。

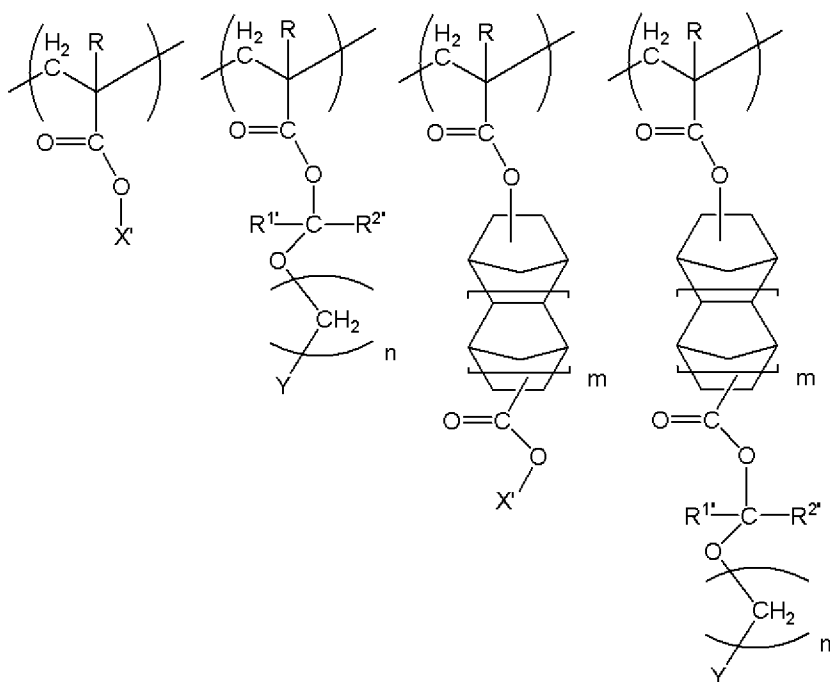
[0057] 一般式(a1-O-2)において、Rは上記一般式(a1-O-1)のRと同じ意味である。

X^2 は、式(a1-O-1)中の X^1 と同じ意味である。

Y^2 は好ましくは炭素数1~4のアルキレン基又は2価の脂肪族環式基である。この脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基が用いられる以外は前記「脂肪族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。

[0058] 構成単位(a1)として、より具体的には、下記一般式(a1-1)~(a1-4)で表される構成単位が挙げられる。

[0059] [化11]



(a1-1) (a1-2) (a1-3) (a1-4)

[上記式中、X'は第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し；Yは炭素数1～5の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し；nは0～3の整数を表し；mは0または1を表し；Rは前記と同じ意味であり；R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。]

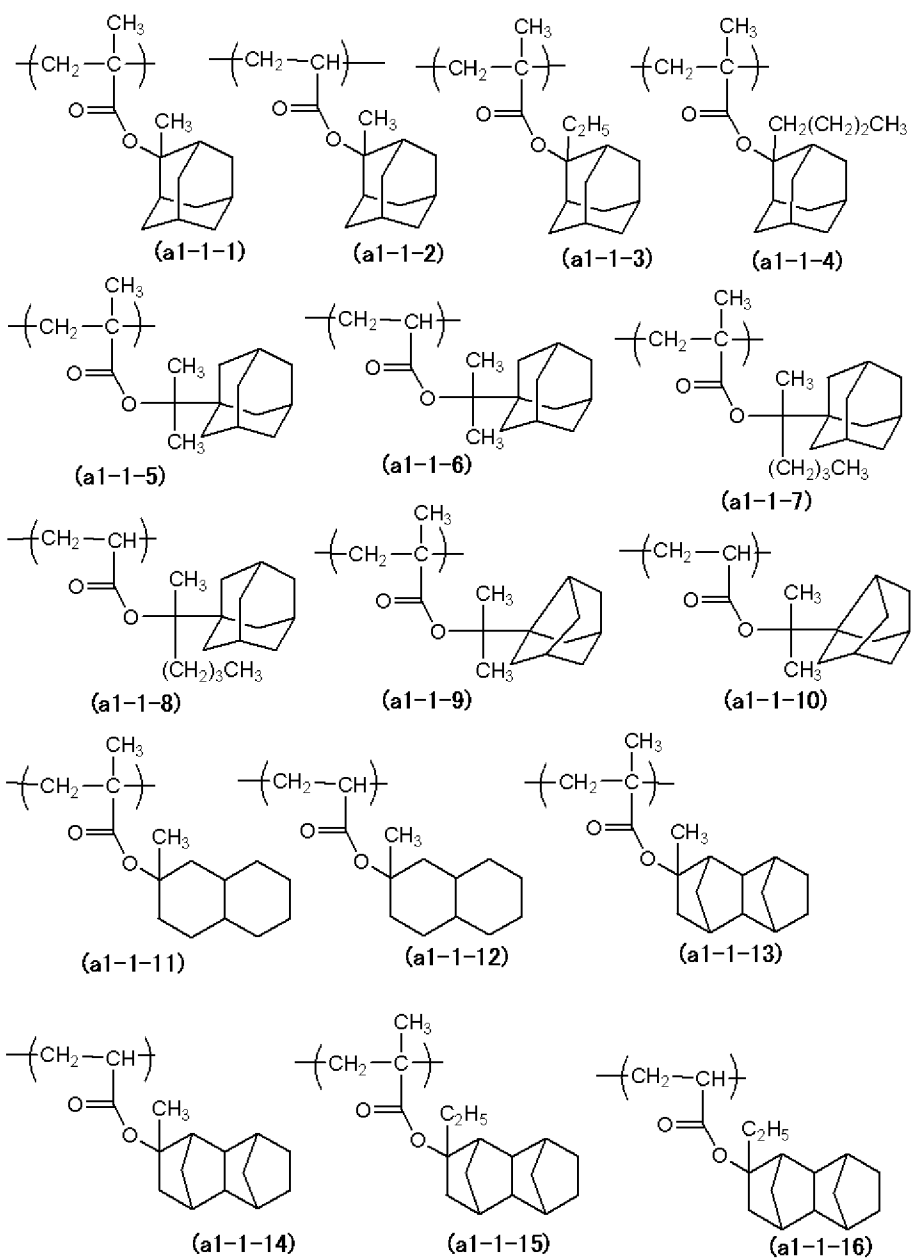
[0060] 前記R^{1'}及びR^{2'}は好ましくは少なくとも1つが水素原子であり、より好ましくは共に水素原子である。nは好ましくは0または1である。

[0061] X'は前記X¹において例示した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものである。

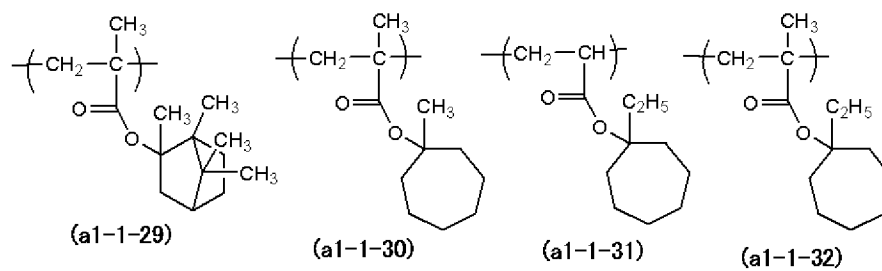
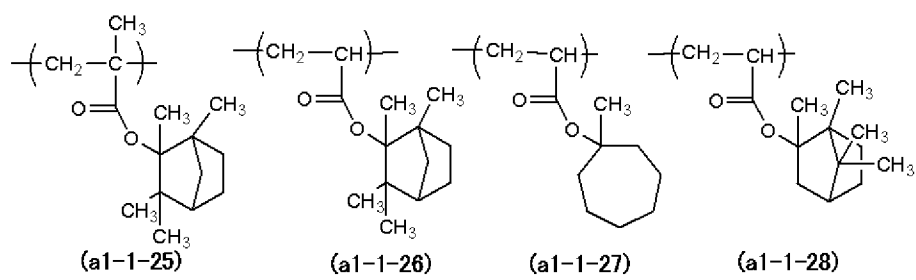
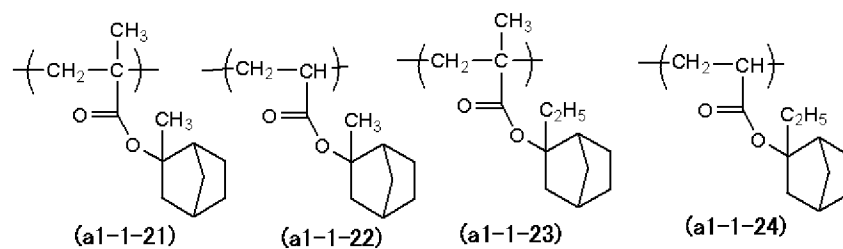
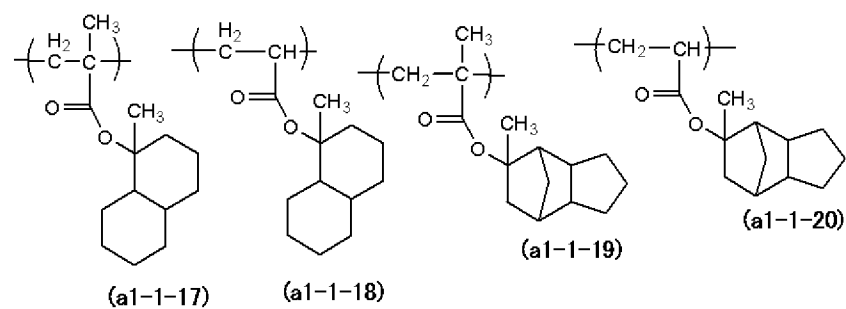
Yの脂肪族環式基については、上述の「脂肪族環式基」の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0062] 以下に、上記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位的具体例を示す。

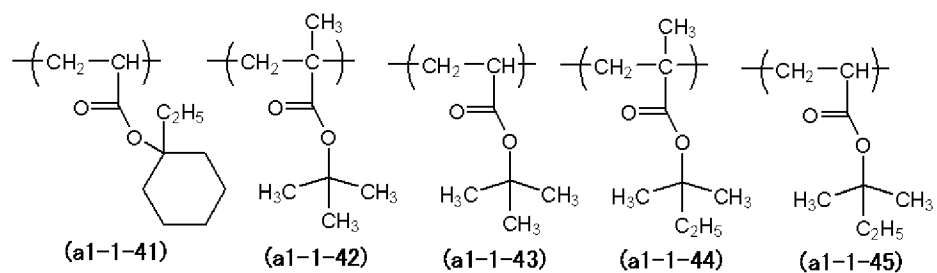
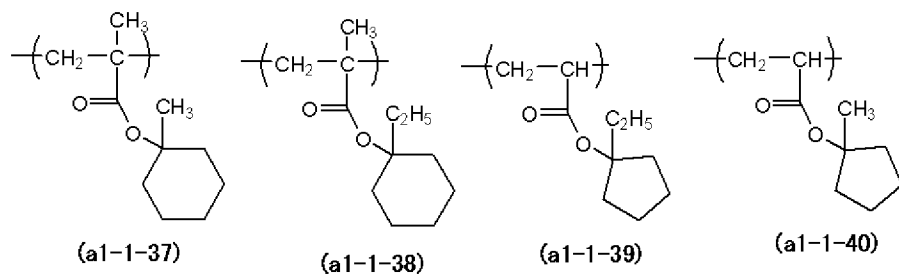
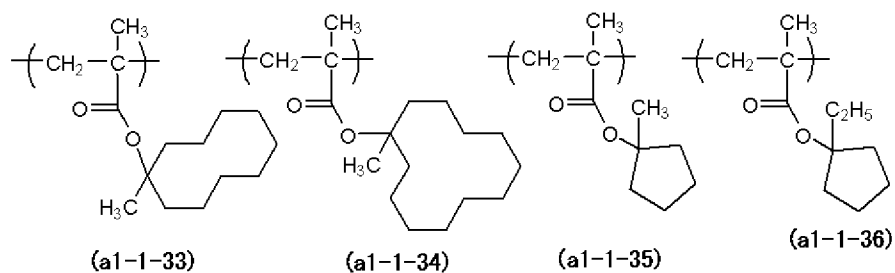
[0063] [化12]



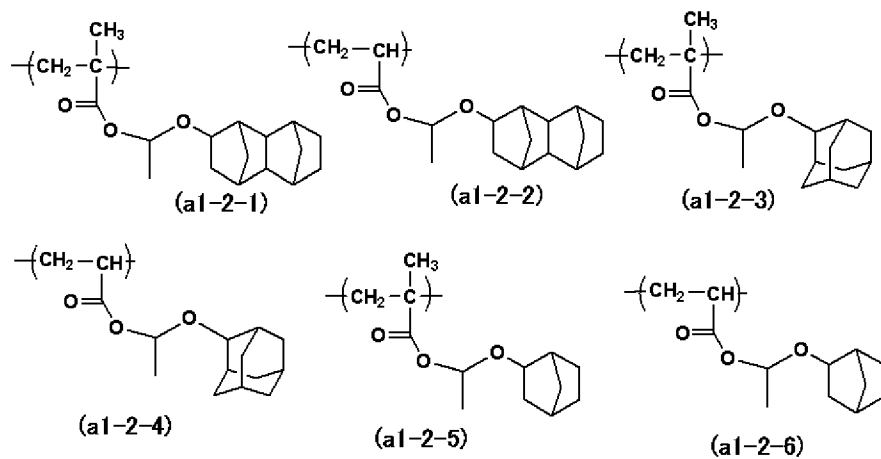
[0064] [化13]



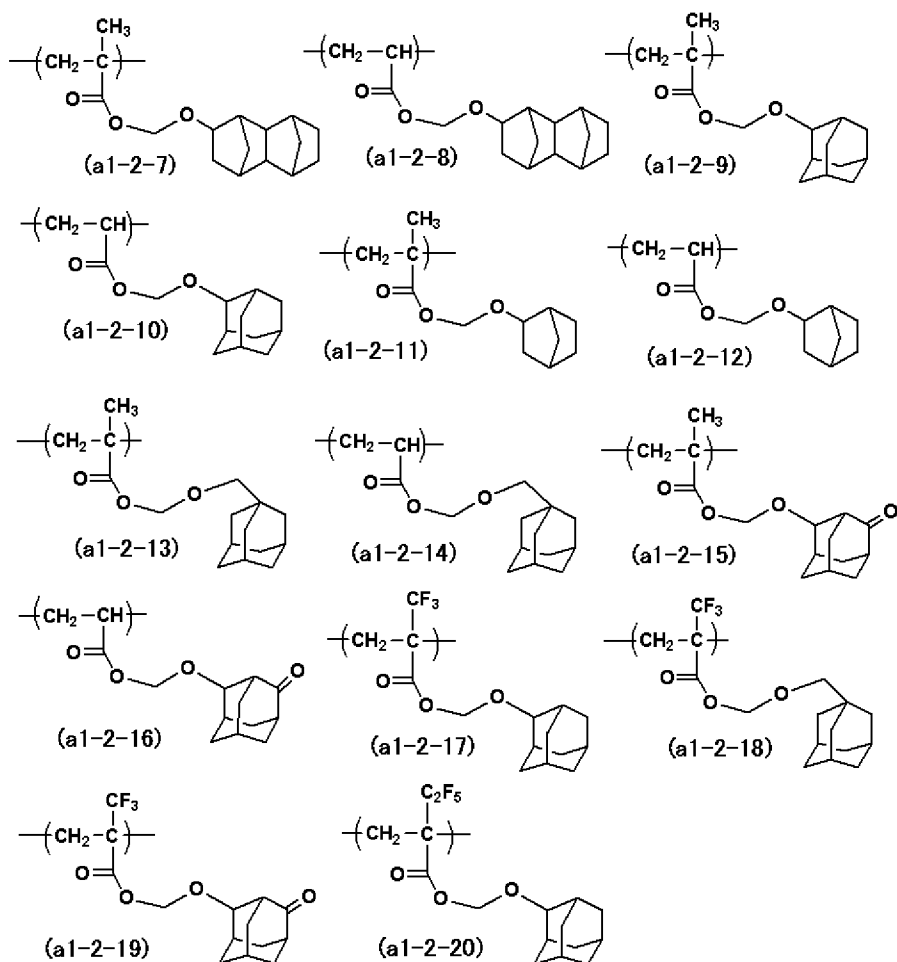
[0065] [化14]



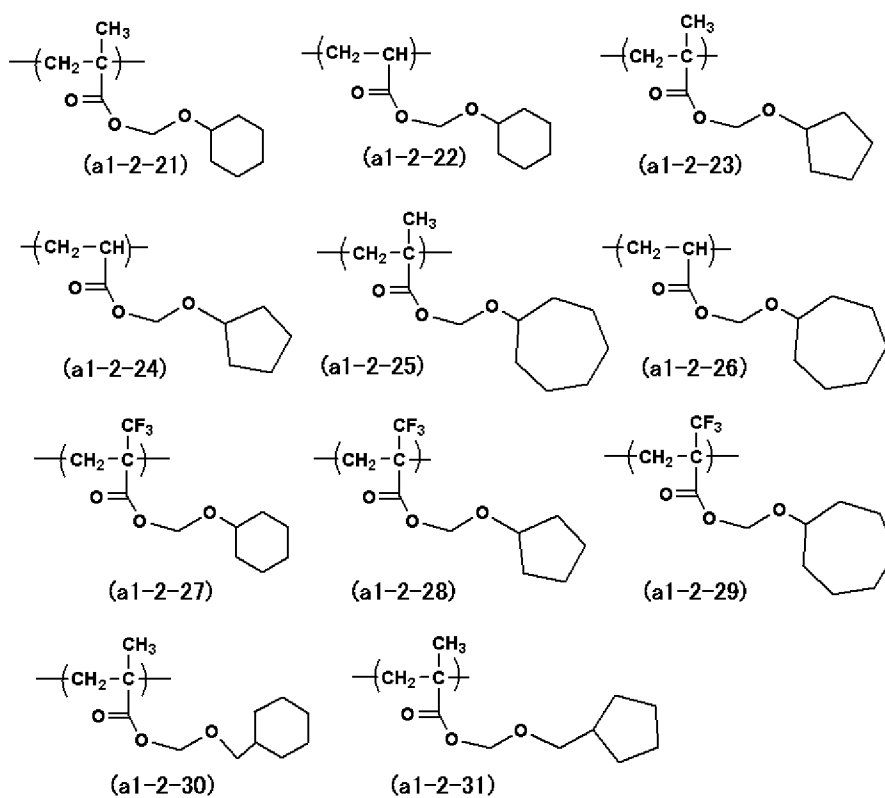
[0066] [化15]



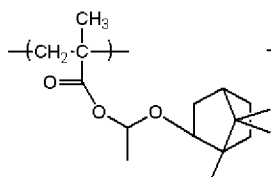
[0067] [化16]



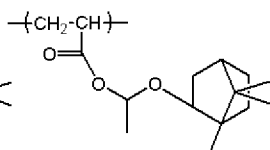
[0068] [化17]



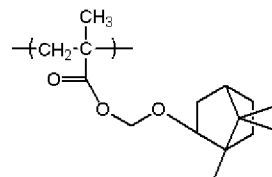
[0069] [化18]



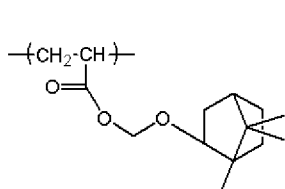
(a1-2-32)



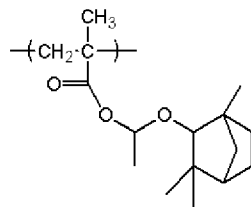
(a1-2-33)



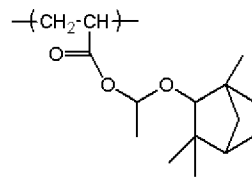
(a1-2-34)



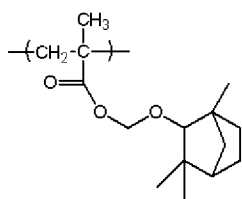
(a1-2-35)



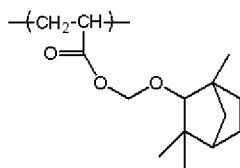
(a1-2-36)



(a1-2-37)

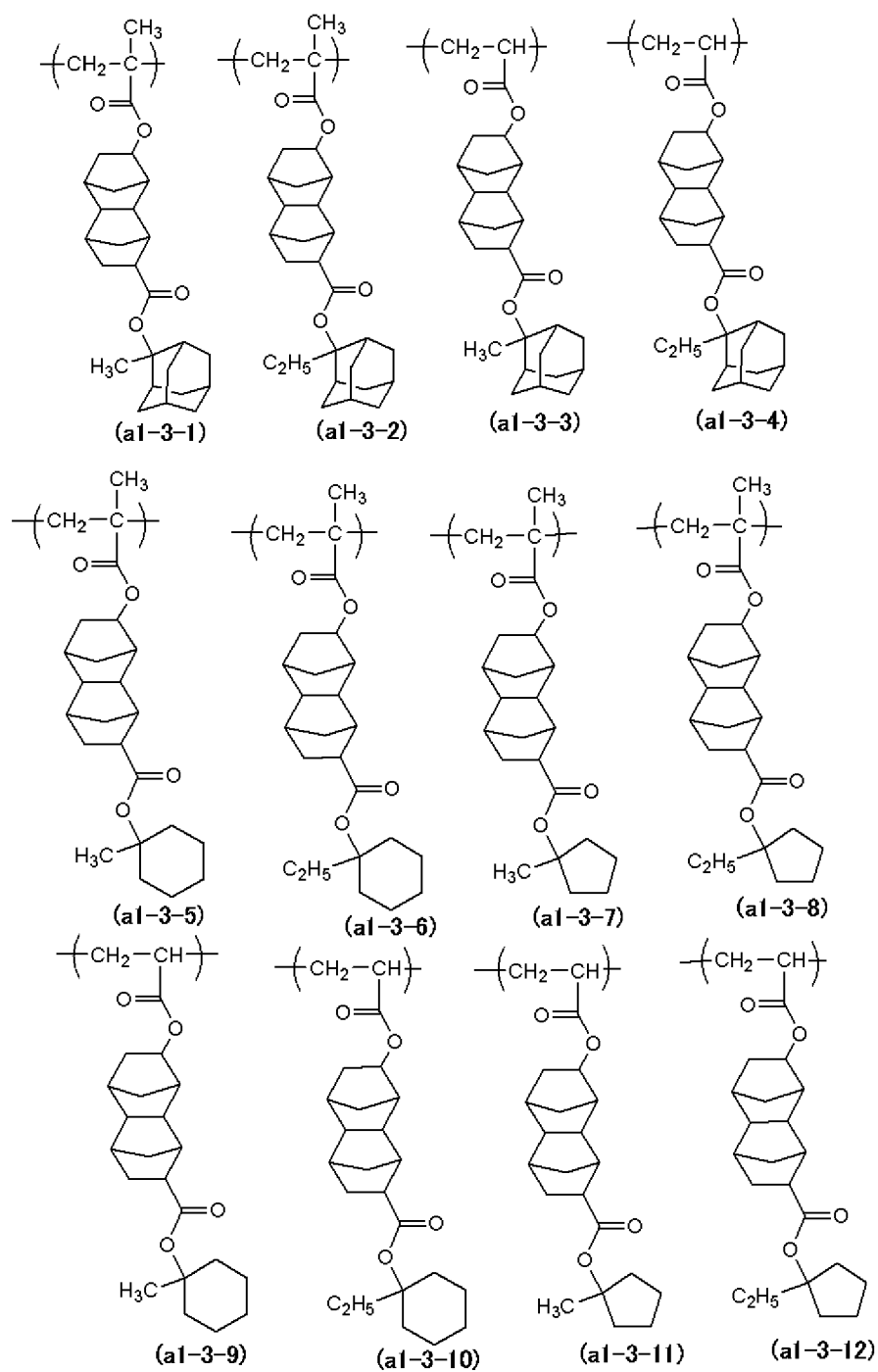


(a1-2-38)

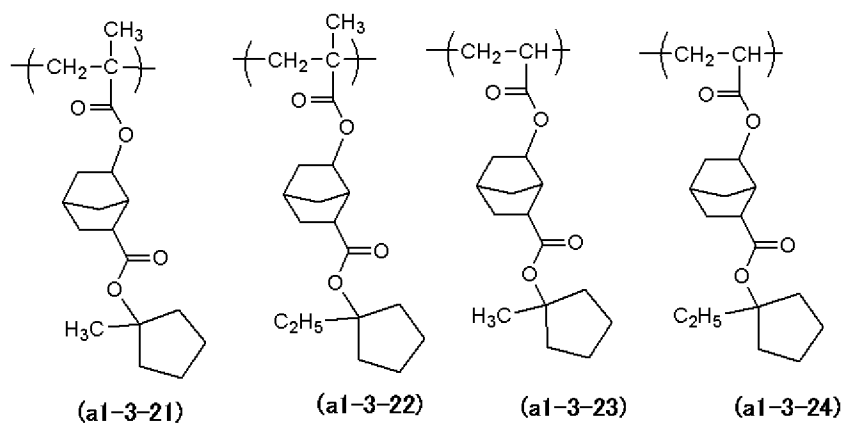
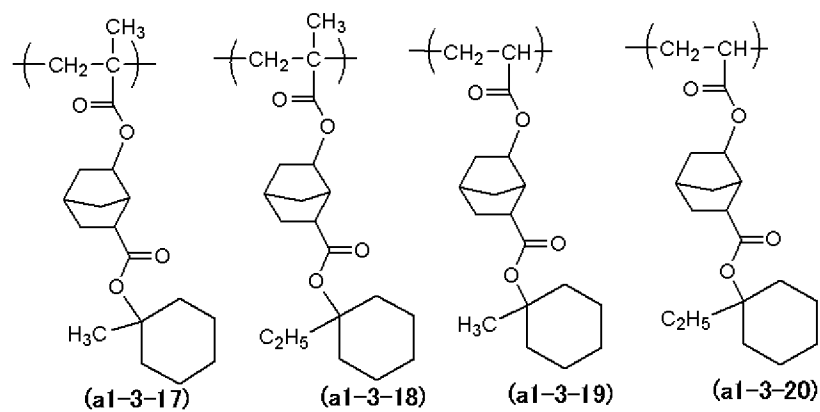
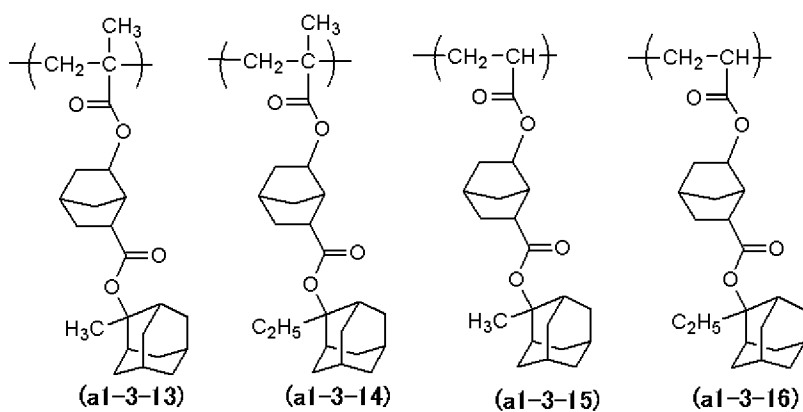


(a1-2-39)

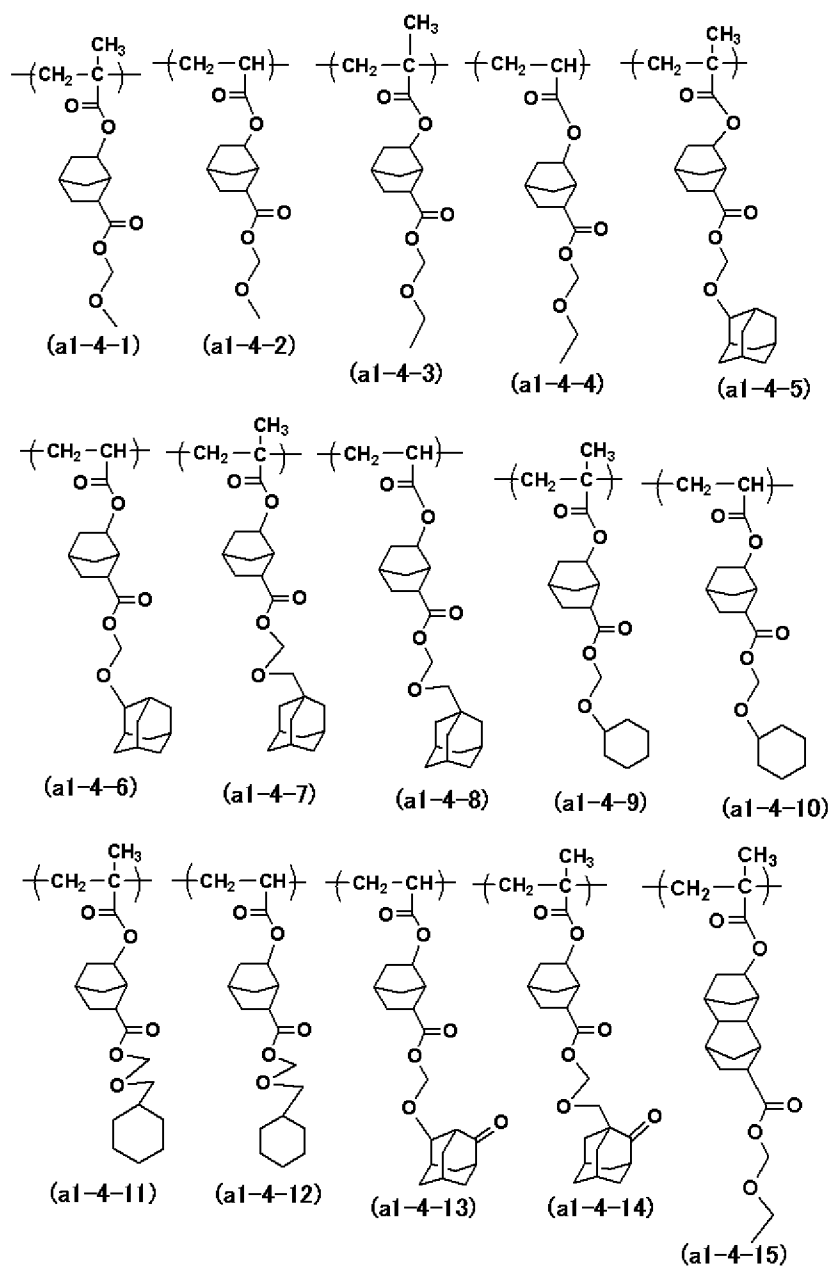
[0070] [化19]



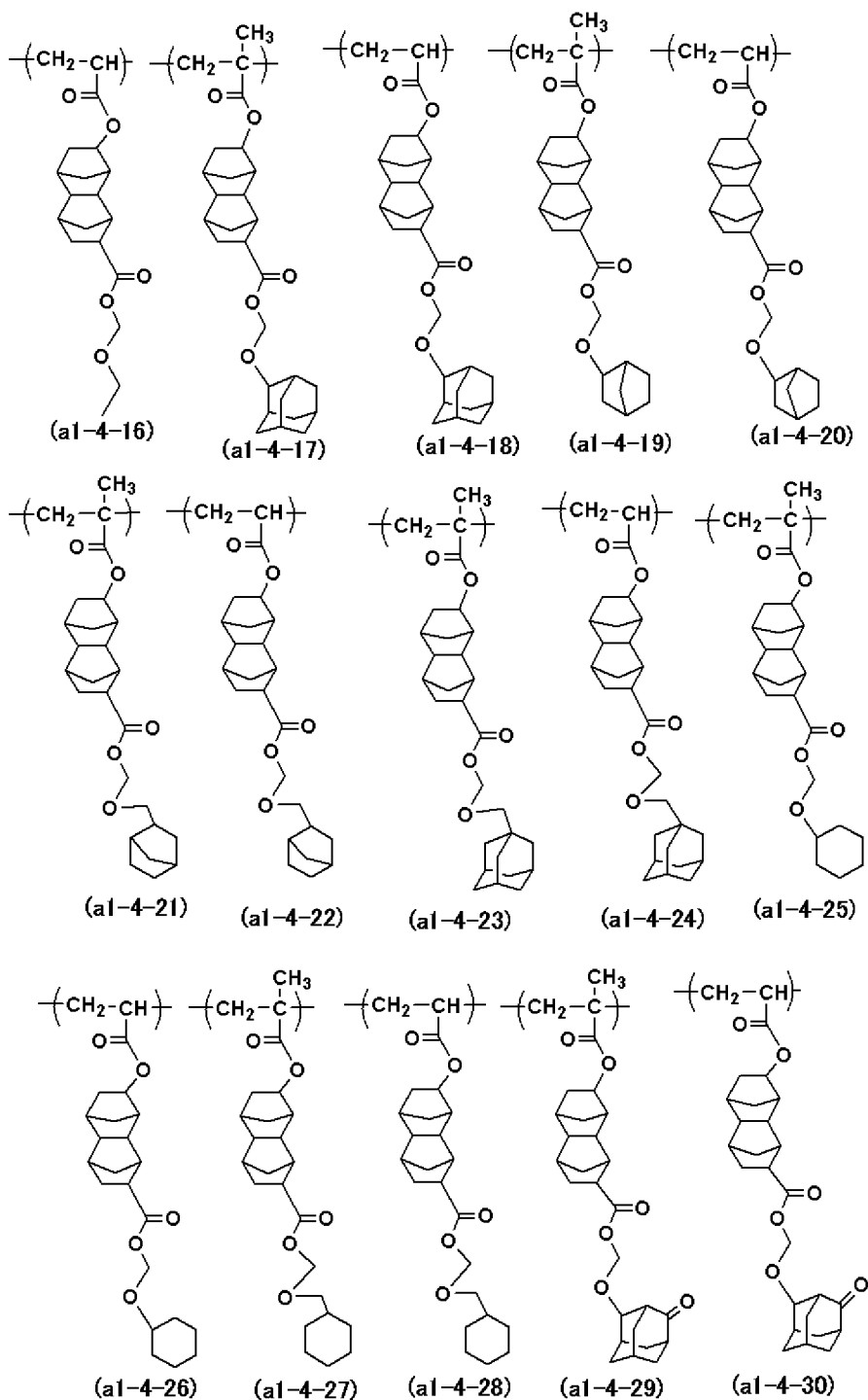
[0071] [化20]



[0072] [化21]



[0073] [化22]

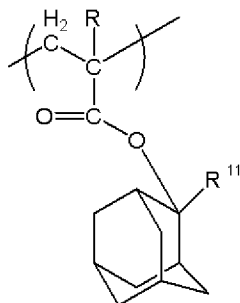


[0074] 高分子化合物(A1)において、構成単位(a1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

その中でも、一般式(a1-1)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)～(a1-1-6)または(a1-1-35)～(a1-1-41)で表される構成単位から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位(a1)としては、特に式(a1-1-1)～式(a1-1-4)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-01)で表されるものや、式(a1-1-35)～(a1-1-41)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-02)も好ましい。

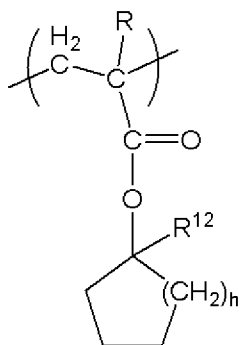
[0075] [化23]



…(a1-1-01)

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し;R¹¹は低級アルキル基を示す。)

[0076] [化24]



…(a1-1-02)

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し;R¹²は低級アルキル基を示し;hは1～3の整数を表す。)

[0077] 一般式(a1-1-01)において、Rについては上記一般式(a1-0-1)のRと同じ意味である。R¹¹の低級アルキル基は前記Rにおける低級アルキル基と同じ意味であり、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0078] 一般式(a1-1-02)において、Rについては上記一般式(a1-0-1)のRと同じ意味である。R¹²の低級アルキル基は前記Rにおける低級アルキル基と同じ意味であり、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。hは1又は2が好まし

く、2が最も好ましい。

[0079] 高分子化合物(A1)中、構成単位(a1)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、5～70モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～55モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができる。上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0080] ・構成単位(a2)

本発明においては、高分子化合物(A1)は、前記構成単位(a0)に加えて、または前記構成単位(a0)および(a1)に加えて、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有していてもよい。

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

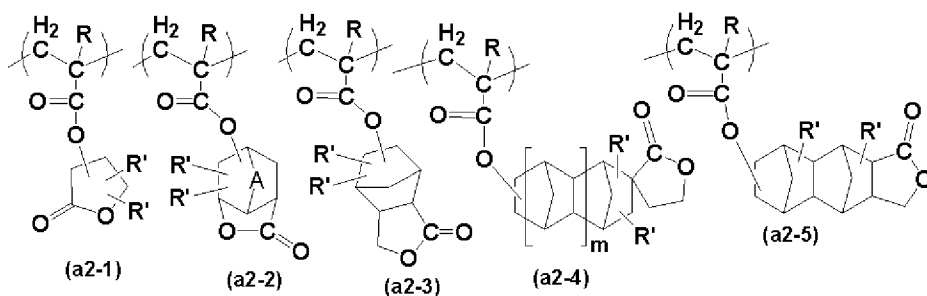
構成単位(a2)のラクトン環式基は、高分子化合物(A1)をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含むアルカリ現像液との親和性を高めたりするうえで有効である。

[0081] 構成単位(a2)としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

[0082] 構成単位(a2)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

[0083] [化25]



[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；R'は水素原子、低級アルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基であり；mは0または1の整数であり；Aは炭素数1～5のアルキレン基または酸素原子である。]

[0084] 一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは前記構成単位(a1)におけるRと同じ意味である。

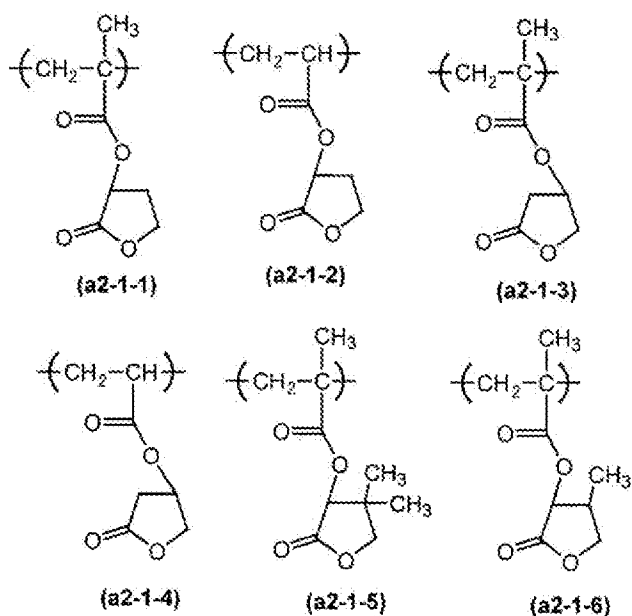
R'の低級アルキル基としては、前記一般式(a1-0-1)におけるRの低級アルキル基と同じ意味である。

Aの炭素数1～5のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

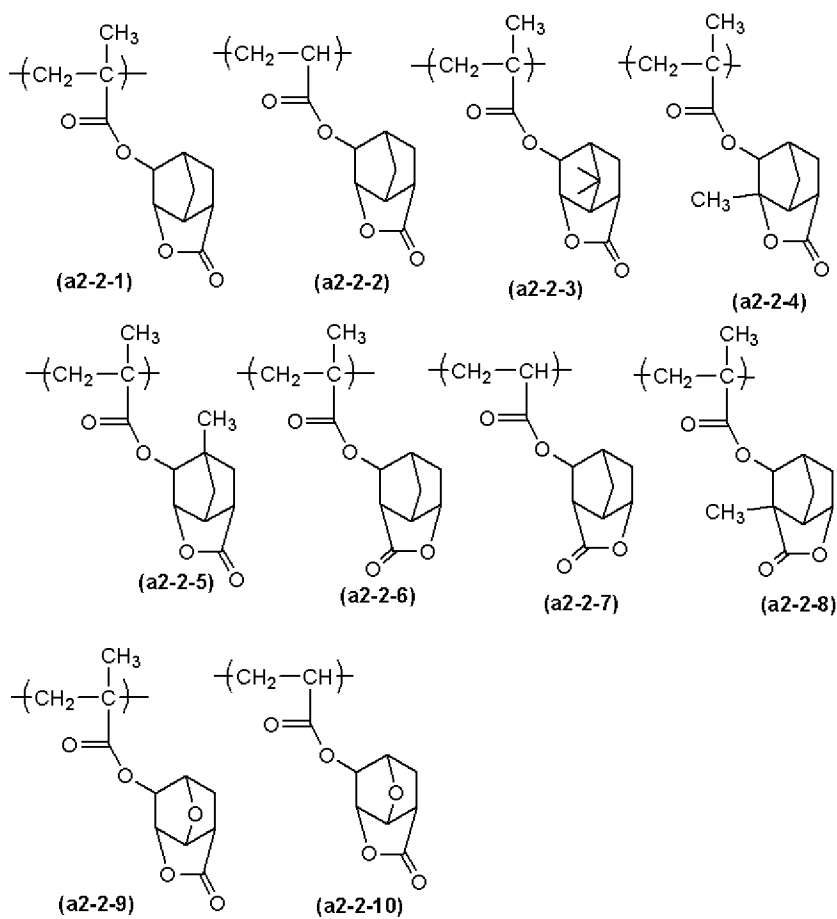
一般式(a2-1)～(a2-5)中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

以下に、前記一般式(a2-1)～(a2-5)の具体的な構成単位を例示する。

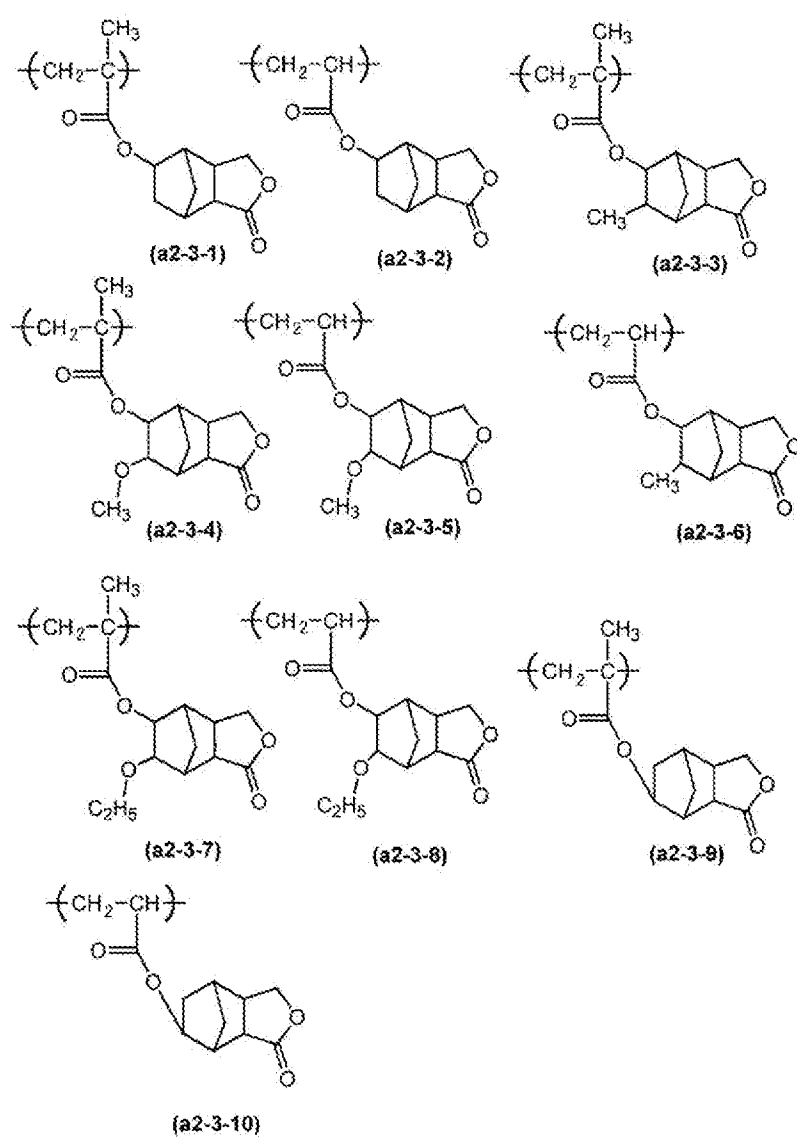
[0085] [化26]



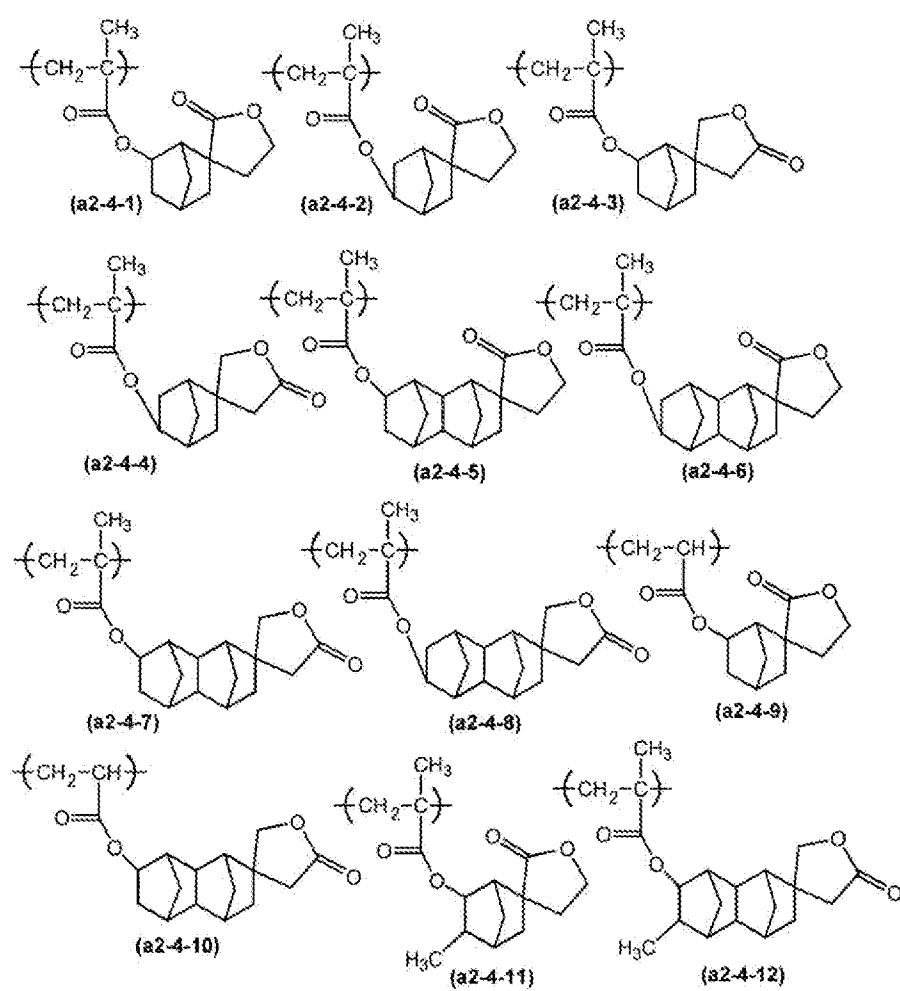
[0086] [化27]



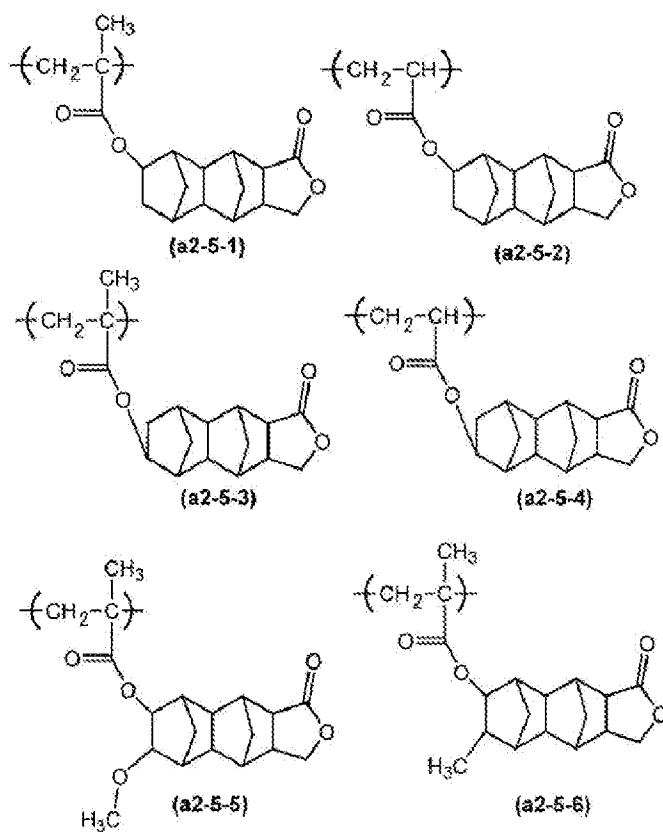
[0087] [化28]



[0088] [化29]



[0089] [化30]



[0090] これらの中でも、一般式(a2-1)～(a2-5)から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、一般式(a2-1)～(a2-3)から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。具体的には、化学式(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-2)、(a2-3-1)、(a2-3-2)、(a2-3-9)及び(a2-3-10)から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0091] 高分子化合物(A1)において、構成単位(a2)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

高分子化合物(A1)中の構成単位(a2)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対して、1～60モル%が好ましく、10～55モル%がより好ましく、20～55モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0092] ・構成単位(a3)

高分子化合物(A1)は、さらに、前記構成単位(a0)に該当しない、極性基含有脂

脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。

構成単位(a3)を有することにより、高分子化合物(A1)の親水性が高まり、この高分子化合物(A1)をポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)に用いてポジレジストパターンを形成する際には、現像液(アルカリ水溶液)との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。また、この高分子化合物(A1)をネガ型レジスト組成物の樹脂成分(A)に用いてネガレジストパターンを形成する際には、構成単位(a'3)、(a"3)の場合で後述するように、架橋反応性および残膜特性の向上に寄与することができる。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

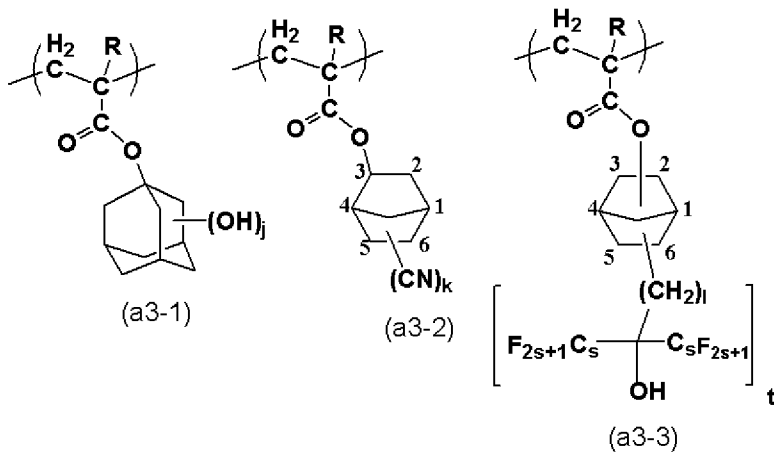
脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、単環式の脂肪族炭化水素基または多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。前記多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。前記多環式基の炭素数は5～30であることが好ましい。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。前記多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから2個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

[0093] 構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭

素数1～10の直鎖状または分岐状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましい。前記炭化水素基が多環式基のときは、下記式(a3-1)で表される構成単位、(a3-2)で表される構成単位、(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

[0094] [化31]



(式中、Rは前記一般式(a1-0-1)のRと同じ意味であり;jは1～3の整数であり;kは1～3の整数であり;t'は1～3の整数であり;lは1～5の整数であり;sは1～3の整数である。)

[0095] 式(a3-1)中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。jは1であることが好ましく、特に水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

[0096] 式(a3-2)中、kは1であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

[0097] 式(a3-3)中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらはアクリル酸のカルボキシ基の末端に2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の5又は6位に結合していることが好ましい。

[0098] 高分子化合物(A1)において、構成単位(a3)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

高分子化合物(A1)をポジ型レジスト組成物に用いる場合には、高分子化合物(A1)中、構成単位(a3)の割合は、この高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%がより好ましく、5～25モル%がさらに好ましい。

高分子化合物(A1)をネガ型レジスト組成物に用いる場合には、高分子化合物(A1)中、構成単位(a3)の割合は、この高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、5～80モル%であることが好ましく、10～70モル%がより好ましく、20～65モル%がさらに好ましい。

[0099] この高分子化合物(A1)をネガ型レジスト組成物に用いる場合には、前記構成単位(a3)は、「水酸基含有脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a'3)」、および／または、「環式構造を有さず、かつ側鎖にアルコール性水酸基を有するアクリル酸から誘導される構成単位(a"3)」であることが、より好ましい。

[0100] ・構成単位(a'3)

構成単位(a'3)は、水酸基含有脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

かかる構成単位(a'3)を有する高分子化合物(A1)をネガ型レジスト組成物に配合すると、この構成単位(a'3)の水酸基(アルコール性水酸基)が、酸発生剤成分(B)から発生する酸の作用によって、架橋剤成分(C)と反応する。これにより高分子化合物(A1)がアルカリ現像液に対して可溶性の性質から不溶性の性質に変化する。

[0101] 「水酸基含有脂肪族環式基」とは、脂肪族環式基に水酸基が結合している基である。水酸基は脂肪族環に直接結合していても良く、ヒドロキシアルキル基として間接に結合していても良い。

脂肪族環式基に結合している水酸基の数は、1～3個が好ましく、さらに好ましくは1個である。

脂肪族環式基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

脂肪族環式基は、炭素及び水素からなる炭化水素基(脂環式基)、および前記脂

環式基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロ環式基等が含まれる。脂肪族環式基としては、脂環式基が好ましい。

脂肪族環式基は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、ArFエキシマレーザー等に対する透明性が高く、解像性や焦点深度幅(DOF)等にも優れることから、飽和であることが好ましい。

脂肪族環式基は、単環式基でも多環式基でもよいが、多環式基であることが好ましい。また、脂環式炭化水素基であることが好ましい。また、飽和であることが好ましい。また、脂肪族環式基の炭素数は、5～30であることが好ましく、5～15であることがさらに好ましい。

脂肪族環式基(水酸基が結合する前の状態)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

[0102] すなわち、単環式基としては、シクロアルカンから、フッ素化されたヒドロキシアルキル基等の極性基で置換されている水素原子を含めて(以下、同様)、2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。さらに具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサンから2個以上の水素原子を除いた基が挙げられ、シクロヘキサンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。

多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。さらに具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

なお、この様な多環式基は、例えばArFエキシマレーザープロセス用のポジ型レジスト組成物用樹脂において、酸解離性溶解抑制基を構成するものとして多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

これらの中でも、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、テトラシクロデカンから2個の水素原子を除いた基が、工業上入手しやすく、好ましい。

これら例示した単環式基、多環式基の中でも、特にノルボルナンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。

構成単位(a'3)の脂肪族環式基としては、上記のなかでも、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が、工業上入手しやすく、好ましい。なかでも、シクロヘキシル基、アダマンチル基が好ましく、アダマンチル基が特に好ましい。

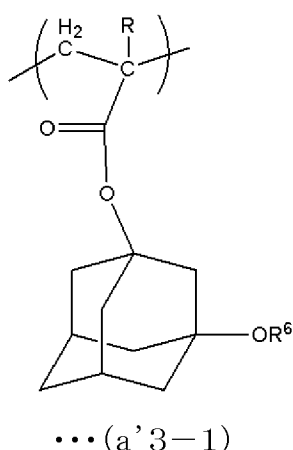
脂肪族環式基には、水酸基以外に、炭素数1～4の直鎖または分岐鎖状のアルキル基が結合していてもよい。

- [0103] 構成単位(a'3)において、水酸基含有脂肪族環式基は、アクリル酸エステルのカルボニルオキシ基 $[-C(O)-O-]$ の末端の酸素原子に結合していることが好ましい。

この場合、構成単位(a'3)において、アクリル酸エステルの α 位(α 位の炭素原子)には、水素原子に代わって、他の置換基が結合していてもよい。置換基としては、好ましくは低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基が挙げられる。これらの α 位に結合可能なもののうち、好ましいのは水素原子または低級アルキル基であって、水素原子またはメチル基が特に好ましく、最も好ましいのは水素原子である。

- [0104] 構成単位(a'3)の具体例として、たとえば下記一般式(a'3-1)で表される構成単位が好ましい。

- [0105] [化32]



- [0106] 前記一般式(a'3-1)中、Rは、上記一般式(a1-0-1)中のRについての説明と同じである。

R^6 は、水酸基を有するアルキル基、または水素原子である。

R^6 におけるアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。前記アル

キル基の炭素数は、特に限定されるものではないが、1～5が好ましく、1～4がより好ましく、2又は3であることが最も好ましい。

R⁶の「水酸基を有するアルキル基」における水酸基の数は、特に限定されるものではないが、1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1又は2であることが最も好ましい。水酸基の結合位置は、特に限定されるものではないが、主鎖又は分岐鎖のアルキル基の末端に結合していることが好ましく、主鎖のアルキル基の末端に結合していることがより好ましい。この水酸基は3級水酸基であっても良いが、2級水酸基を含むことがより好ましく、アルキル基の末端に結合している1級水酸基を含むことが特に好ましい。

本発明においてR⁶は、ヒドロキシアルキル基、ジヒドロキシアルキル基または水素原子が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基、または水素原子がより好ましい。

[0107] 高分子化合物(A1)において、構成単位(a'3)は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

高分子化合物(A1)中の構成単位(a'3)の割合は、前記高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対して5～80モル%であることが好ましく、10～70モル%であることがより好ましく、20～65モル%であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であることにより構成単位(a'3)を含有することによる効果が得られ、上限値以下であることにより他の構成単位とのバランスが良好である。

[0108] ・構成単位(a"3)

構成単位(a"3)は、環式構造を有さず、かつ側鎖にアルコール性水酸基を有するアクリル酸から誘導される構成単位である。

かかる構成単位(a"3)を有する高分子化合物(A1)をネガ型レジスト組成物に配合すると、構成単位(a"3)のアルコール性水酸基が、酸発生剤成分(B)から発生する酸の作用によって架橋剤成分(C)と反応する。

そのため、高分子化合物(A1)がアルカリ現像液に対して可溶性の性質から不溶性の性質に変化しやすくなり、解像性向上の効果が得られる。また、膜減りが抑制できる。また、パターン形成時の架橋反応の制御性が良好となる。さらに、膜密度が向

上する傾向がある。これにより、耐熱性が向上する傾向がある。さらにはエッチング耐性も向上する。

[0109] 「環式構造を有さない」とは、脂肪族環式基や芳香族基を有しないことを意味する。構成単位(a"3)は、環式構造を有さないことにより、構成単位(a'3)と明らかに区別される。

側鎖にアルコール性水酸基を有する構成単位としては、たとえば、ヒドロキシアルキル基を有する構成単位が挙げられる。

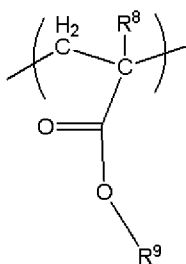
ヒドロキシアルキル基において、アルキル基は、直鎖または分岐鎖状であることが好ましい。このアルキル基の炭素数は、特に限定されるものではないが、1～20が好ましく、4～16がより好ましく、4～12であることが最も好ましい。水酸基の数は、特に限定されるものではないが、1又は2つであることが好ましく、1つであることがさらに好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、たとえば主鎖(アクリル酸のエチレン性二重結合が開裂した部分)の α 位の炭素原子に直接結合していてもよいし、アクリル酸のカルボキシ基の水素原子と置換してエステルを構成していてもよい。構成単位(a"3)においては、これらのうち少なくとも一方あるいは両方に、ヒドロキシアルキル基が存在していることが好ましい。

なお、 α 位にヒドロキシアルキル基が結合していない場合、 α 位の炭素原子には、水素原子に代わって、アルキル基、またはハロゲン化アルキル基が結合していてもよい。これらについては、好ましくは、上記一般式(a1")中のRについての説明と同じである。

[0110] 構成単位(a"3)としては、本発明の効果に優れることから、下記一般式(a"3-1)で表される構成単位が好ましい。

[0111] [化33]



... (a"3-1)

[式中、R⁸は水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはヒドロキシアルキル基であり; R⁹は水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基である; ただし、R⁸、R⁹の少なくとも一方はヒドロキシアルキル基である。]

[0112] 前記式(a"3-1)において、R⁸は、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはヒドロキシアルキル基である。

R⁸におけるヒドロキシアルキル基は、好ましくは炭素数が10以下のヒドロキシアルキル基であり、直鎖状、分岐鎖状であることが好ましく、さらに好ましくは炭素数2~8のヒドロキシアルキル基であり、最も好ましくはヒドロキシメチル基またはヒドロキシエチル基である。水酸基の数および結合位置は、特に限定されるものではないが、通常は1つである。また、この水酸基は3級水酸基であっても良いが、2級水酸基を含むことがより好ましく、アルキル基の末端に結合している1級水酸基を含むことが特に好ましい。

R⁸におけるアルキル基は、好ましくは炭素数が10以下のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1~8のアルキル基であり、最も好ましくはエチル基又はメチル基である。

R⁸におけるハロゲン化アルキル基は、好ましくは炭素数が5以下の低級アルキル基(好ましくはエチル基、メチル基)において、その水素原子の一部または全部がハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換された基である。

R⁹は水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基である。

R⁹におけるアルキル基、ヒドロキシアルキル基としては、R⁸のアルキル基、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

前記一般式(a"3-1)において、R⁸、R⁹の少なくとも一方はヒドロキシアルキル基である。

[0113] 前記一般式(a"3-1)で表される構成単位として具体的には、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸から誘導される構成単位(ただし、ここではアクリル酸エステルから誘導される構成単位は含まない。)、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルから誘導される構成単位、(α -アルキル)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステ

ルから誘導される構成単位が挙げられる。

これらの中で、構成単位(a"3)が、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルから誘導される構成単位を含むと、上記(a3)の効果の向上の点及び膜密度の向上の点から好ましい。なかでも α -(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルエステルまたは α -(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチルエステルから誘導される構成単位が好ましい。

また、構成単位(a"3)が、(α -アルキル)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルから誘導される構成単位を含むと、架橋効率の点で好ましい。なかでも、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステルまたは(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチルエステルから誘導される構成単位が好ましい。

[0114] 高分子化合物(A1)において、構成単位(a"3)は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

高分子化合物(A1)中の構成単位(a"3)の割合は、前記高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対して5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%であることがより好ましく、5～30モル%であることが特に好ましく、10～25モル%であることが最も好ましい。上記範囲の下限値以上であることにより構成単位(a"3)を含有することによる効果が得られ、上限値以下であることにより他の構成単位とのバランスが良好である。

[0115] ・構成単位(a4)

高分子化合物(A1)は、さらに、前記構成単位(a0)～(a3)に該当しない、非酸解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a4)を有することが好ましい。

構成単位(a4)における脂肪族多環式基が非酸解離性であるとは、(B)成分から酸が発生した際に、前記酸が作用しても、この構成単位から解離しないことを意味する。

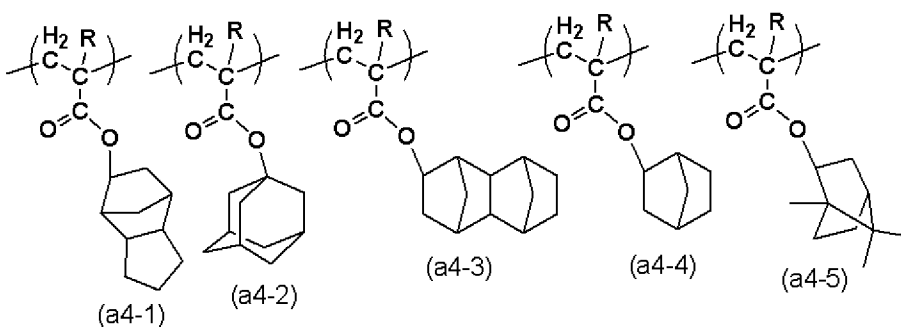
前記脂肪族多環式基は、例えば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるも

のとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1～5の直鎖又は分岐状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位(a4)として、具体的には、下記一般式(a4-1)～(a4-5)の構造のものを例示することができる。

[0116] [化34]



(式中、Rは上記式(a1-0-1)のRと同じ意味である。)

[0117] 高分子化合物(A1)において、構成単位(a4)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

かかる構成単位(a4)を高分子化合物(A1)に含有させる際には、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位(a4)を1～50モル%含有させることが好ましく、5～45モル%含有させることが好ましく、10～45モル%含有させることが特に好ましい。

[0118] ・構成単位(a5)

高分子化合物(A1)は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記構成単位(a0)～(a4)以外の他の構成単位(a5)を有していてもよい。

構成単位(a5)は、上述の構成単位(a0)～(a4)に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

高分子化合物(A1)において、構成単位(a5)は、1種を単独で用いてもよく、2種

以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0119] 本発明において、高分子化合物(A1)は、構成単位(a0)のみからなる重合体であってもよいが、構成単位(a0)および(a1)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体、構成単位(a0)および(a2)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体、構成単位(a0)および(a3)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体、構成単位(a0)、(a1)および(a2)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体、構成単位(a0)および2種の構成単位(a3)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体、構成単位(a0)および(a4)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体、または構成単位(a0)、(a3)および(a4)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体であることが好ましい。

前記構成単位(a0)および2種の構成単位(a3)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体における2種の構成単位(a3)としては、たとえば構成単位(a'3)と構成単位(a"3)との組み合わせ、式(a3-1)で表される構成単位と構成単位(a'3)との組み合わせ、式(a3-1)で表される構成単位と構成単位(a"3)との組み合わせ等が挙げられる。

- [0120] 本発明の高分子化合物(A1)において、好ましくは、例えば、構成単位(a0)および(a1)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体として、下記一般式(A1-11)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-11)等を挙げることができ；

構成単位(a0)および(a2)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体として、下記一般式(A1-12)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-12)、下記一般式(A1-13)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-13)等を挙げることができ；

構成単位(a0)および(a3)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体として、下記一般式(A1-14)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-14)、下記一般式(A1-15)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-15)等を挙げることができ；

構成単位(a0)、(a1)および(a2)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体として、下記一般式(A1-16)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-16))、

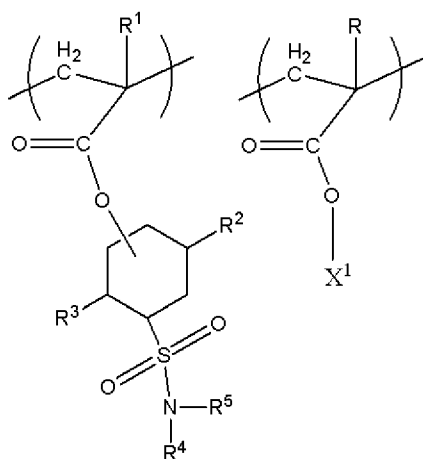
下記一般式(A1-17)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-17)等を挙げることができる;

構成単位(a0)および2種の構成単位(a3)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体として、下記一般式(A1-18)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-18)、下記一般式(A1-19)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-19)等を挙げることができる;

構成単位(a0)および(a4)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体として、下記一般式(A1-20)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-20)等を挙げることができる;

構成単位(a0)、(a3)および(a4)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体として、下記一般式(A1-21)で表される各構成単位を有する共重合体(A1-21)等を挙げることができる。

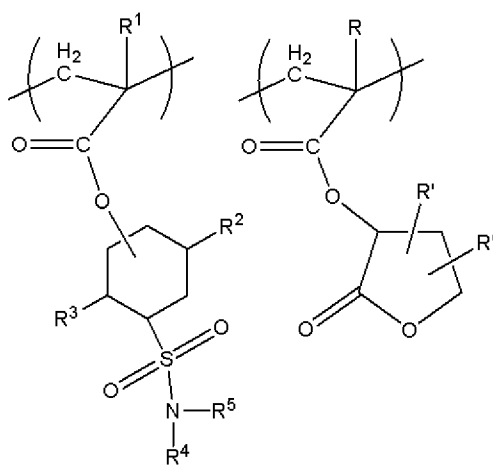
[0121] [化35]



(A1-11)

[式(A1-11)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵は上記式(a0-1)中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵と同じであり;R、X¹は上記式(a1-0-1)中のR、X¹と同じである。]

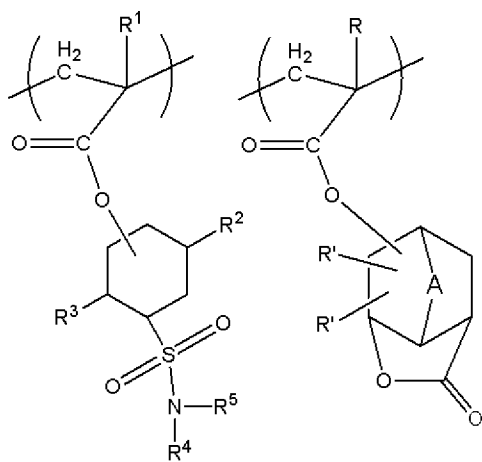
[0122] [化36]



(A1-12)

[式(A1-12)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R 、 R' は上記式(a2-1)中の R 、 R' と同じである。]

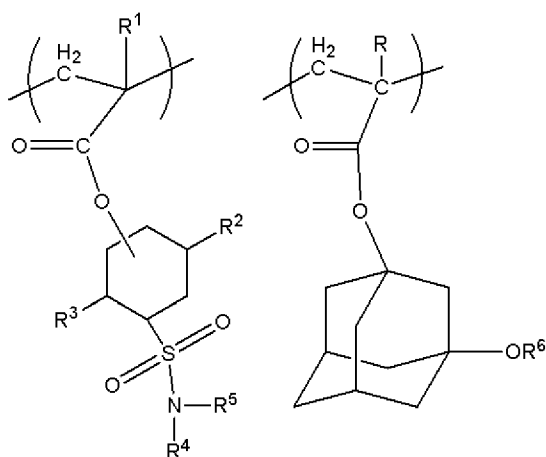
[0123] [化37]



(A1-13)

[式(A1-13)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R 、 R' 、 A は上記式(a2-2)中の R 、 R' 、 A と同じである。]

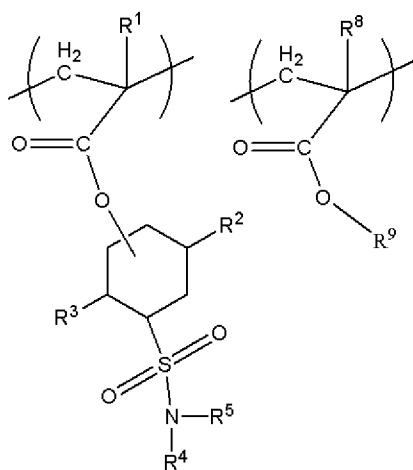
[0124] [化38]



(A1-14)

[式(A1-14)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R 、 R^6 は上記式(a'3-1)中の R 、 R^6 と同じである。]

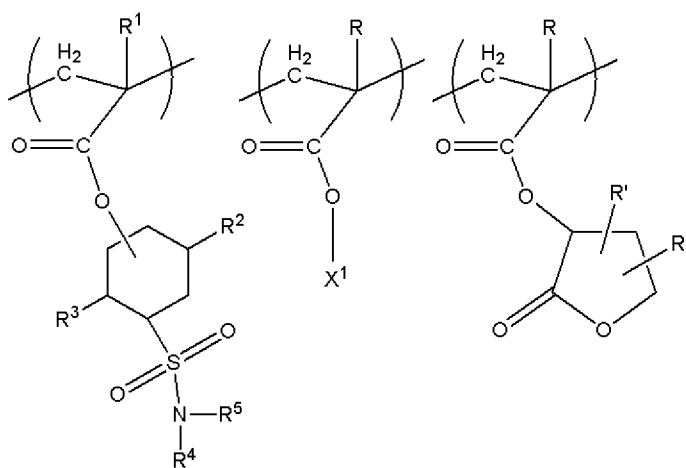
[0125] [化39]



(A1-15)

[式(A1-15)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R^8 、 R^9 は上記式(a''3-1)中の R^8 、 R^9 と同じである。]

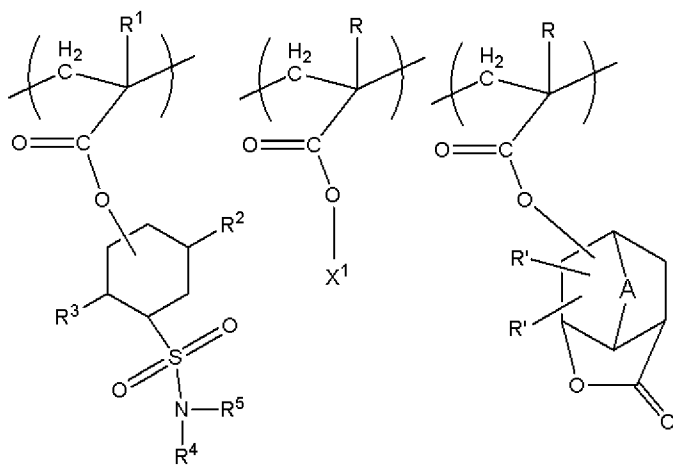
[0126] [化40]



(A1-16)

[式(A1-16)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R 、 X^1 は上記式(a1-0-1)中の R 、 X^1 と同じであり; R 、 R' は上記式(a2-1)中の R 、 R' と同じであり;複数の R は同じであっても異なってもよい。]

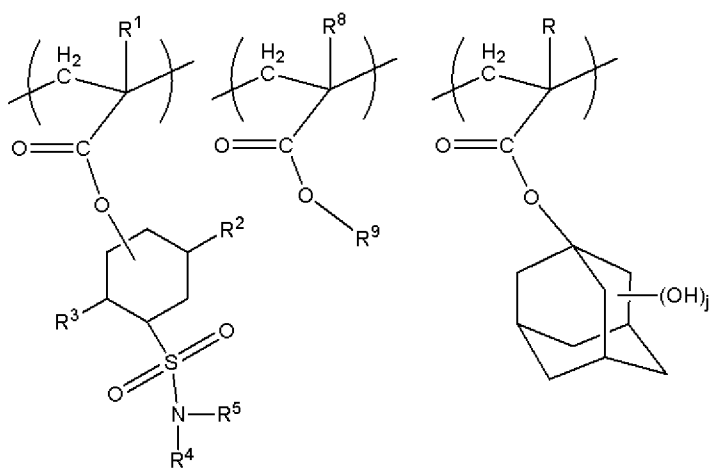
[0127] [化41]



(A1-17)

[式(A1-17)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R 、 X^1 は上記式(a1-0-1)中の R 、 X^1 と同じであり; R' 、 A は上記式(a2-2)中の R' 、 A と同じであり;複数の R は同じであっても異なってもよい。]

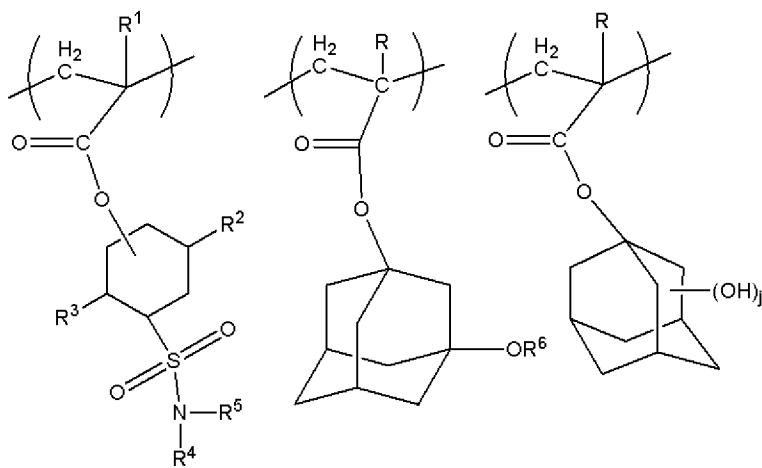
[0128] [化42]



(A1-18)

[式(A1-18)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R^8 、 R^9 は上記式(a'3-1)中の R^8 、 R^9 と同じであり; R 、 j は上記式(a3-1)中の R 、 j と同じである。]

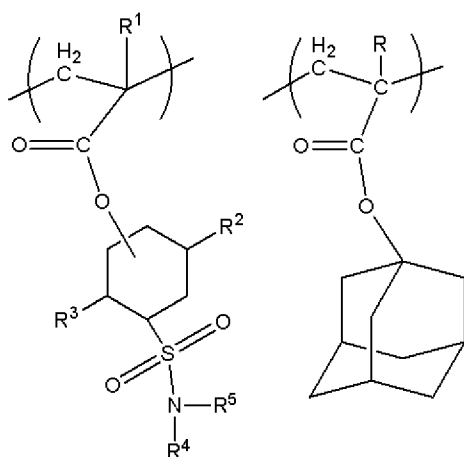
[0129] [化43]



(A1-19)

[式(A1-19)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R 、 j は上記式(a3-1)中の R 、 j と同じであり; R^6 は上記式(a'3-1)中の R^6 のうち「水酸基を有するアルキル基」であり;複数の R は同じであっても異なってもよい。]

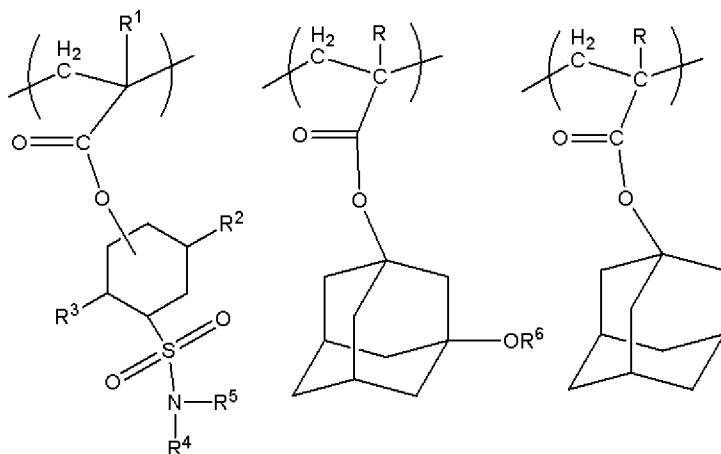
[0130] [化44]



(A1-20)

[式(A1-20)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R は上記式(a4-2)中の R と同じである。]

[0131] [化45]



(A1-21)

[式(A1-21)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じであり; R^6 は上記式(a'3-1)中の R^6 のうち「水酸基を有するアルキル基」であり; R は上記式(a4-2)中の R と同じであり;複数の R は同じであっても異なってもよい。]

[0132] 本発明の高分子化合物(A1)において、より好ましくは、例えば、

構成単位(a0)および(a1)からなる2元共重合体として、上記一般式(A1-11)で表される2種の構成単位からなる共重合体(A1-11')等を挙げることができ;

構成単位(a0)および(a2)からなる2元共重合体として、上記一般式(A1-12)で

表される2種の構成単位からなる共重合体(A1-12')、上記一般式(A1-13)で表される2種の構成単位からなる共重合体(A1-13')等を挙げることができる;

構成単位(a0)および(a3)からなる2元共重合体として、上記一般式(A1-14)で表される2種の構成単位からなる共重合体(A1-14')、上記一般式(A1-15)で表される2種の構成単位からなる共重合体(A1-15')等を挙げることができる;

構成単位(a0)、(a1)および(a2)からなる3元共重合体として、上記一般式(A1-16)で表される3種の構成単位からなる共重合体(A1-16')、上記一般式(A1-17)で表される3種の構成単位からなる共重合体(A1-17')等を挙げることができる;

構成単位(a0)および2種の構成単位(a3)からなる3元共重合体として、上記一般式(A1-18)で表される3種の構成単位からなる共重合体(A1-18')、上記一般式(A1-19)で表される3種の構成単位からなる共重合体(A1-19')等を挙げることができる;

構成単位(a0)および(a4)からなる2元共重合体として、上記一般式(A1-20)で表される2種の構成単位からなる共重合体(A1-20')等を挙げることができる;

構成単位(a0)、(a3)および(a4)からなる3元共重合体として、上記一般式(A1-21)で表される3種の構成単位からなる共重合体(A1-21')等を挙げることができる。

[0133] これらの高分子化合物(A1)のうち、構成単位(a0)のみからなる重合体、構成単位(a0)および(a3)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体、構成単位(a0)および(a4)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体、ならびに構成単位(a0)、(a3)および(a4)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体等は、後述する架橋剤成分(C)を配合させることにより、本発明のレジスト組成物のうち、後述するネガ型レジスト組成物の樹脂成分(A)として好適に用いられる。

上記構成単位(a0)および(a3)からなる2元共重合体、ならびに上記構成単位(a0)および2種の構成単位(a3)からなる3元共重合体、構成単位(a0)および(a4)からなる2元共重合体、ならびに構成単位(a0)、(a3)および(a4)からなる3元共重合体は、特に、ネガ型レジスト組成物の樹脂成分(A)として好適に用いられる。

[0134] また、構成単位(a0)のみからなる重合体、構成単位(a0)および(a1)の少なくとも2

種の構成単位を有する共重合体、構成単位(a0)および(a2)の少なくとも2種の構成単位を有する共重合体、ならびに構成単位(a0)、(a1)および(a2)の少なくとも3種の構成単位を有する共重合体等は、本発明のレジスト組成物のうち、後述するポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)として好適に用いられる。

上記構成単位(a0)のみからなる重合体、上記構成単位(a0)および(a1)からなる2元共重合体、上記構成単位(a0)および(a2)からなる2元共重合体、ならびに上記構成単位(a0)、(a1)および(a2)からなる3元共重合体、特に、ポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)として好適に用いられる。

[0135] 本発明の高分子化合物(A1)において、上記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)のうち R^4 、 R^5 がいずれも水素原子である場合には、後述する本発明のレジスト組成物のうち、ネガ型レジスト組成物の樹脂成分(A)およびポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)の両方に好適に用いられ; R^4 、 R^5 のいずれかが後述する酸解離性溶解抑制基である場合には、後述する本発明のレジスト組成物のうち、ポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)として好適に用いられる。

[0136] 高分子化合物(A1)の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、後述するネガ型レジスト組成物の(A)成分として用いる場合は、1000~8000が好ましく、2000~7000がより好ましく、2500~6500が最も好ましい。後述するポジ型レジスト組成物の(A)成分として用いる場合は、3000~50000が好ましく、4000~30000がより好ましく、4000~20000が最も好ましい。これらの範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、これらの範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

[0137] また、分散度(Mw/Mn)は1.0~5.0が好ましく、1.0~4.0がより好ましく、1.2~3.8が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

[0138] [高分子化合物(A1)の製造]

高分子化合物(A1)は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばジメチルー2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることが

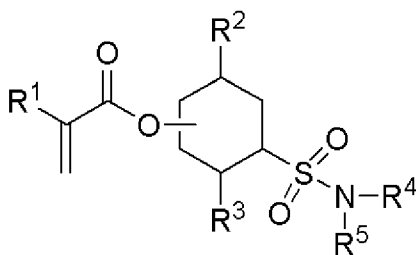
できる。

また、高分子化合物(A1)には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス:ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

[0139] ここで、本発明の高分子化合物(A1)は新規な化合物である。

構成単位(a0)を誘導するモノマーは、下記一般式(I)で表される化合物(以下、化合物(I)という。)である。

[0140] [化46]



... (I)

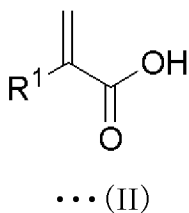
[式(I)中、 R^1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基であり; R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、若しくはアルコキシ基、または結合して任意の位置に酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、若しくは $-\text{S}-$ であり; R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基、またはアルコキシカルボニル基を表す。]

[0141] 式(I)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ前記式(a0-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同じである。

[0142] 化合物(I)の製造方法としては、特に限定されないが、好ましい方法として、例えば、下記一般式(II)で表される α -置換アクリル酸を含有する反応系に、下記一般式(III)で示されるスルホンアミド誘導体を添加して化合物(I)を得る方法(製造法A)、下記一般式(III)で示されるスルホンアミド誘導体を酸の存在下、水と反応させ、続いて下記一般式(II)で表される α -置換アクリル酸とエステル化させることにより化合物(

I)を得る方法(製造法B)などが挙げられる。

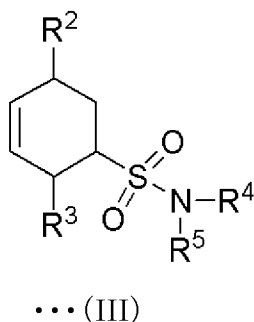
[0143] [化47]



[式(II)中、R¹は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基である。]

[0144] 式(II)中のR¹は前記式(a0-1)中のR¹と同じである。

[0145] [化48]



[式(III)中、R²、R³はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、若しくはアルコキシ基、または結合して任意の位置に酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、-O-、若しくは-S-であり; R⁴、R⁵はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基、またはアルコキシカルボニル基を表す。]

[0146] 式(III)中のR²、R³、R⁴、R⁵はそれぞれ前記式(a0-1)中のR²、R³、R⁴、R⁵と同じである。

[0147] 上記製造法A及び製造法Bのうち、例えば、製造法Aを以下に説明する。

製造法Aは、上記一般式(II)で表されるα-置換アクリル酸を含有する反応系に、上記一般式(III)で示されるスルホンアミド誘導体を添加して化合物(I)を得る方法である。

製造法Aとしては、トリフルオロメタンスルホン酸等の酸触媒を使用することができ、ヒドロキノン、メキシヒドロキノン等の重合禁止剤を反応液に適宜添加してもよい。

製造法Aでは無溶媒で実施することも、溶媒を添加して実施することも可能である。使用される溶媒としては、反応を阻害しなければ特に制限はないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等を使用することができる。

製造法Aの反応温度は、使用するスルホンアミド誘導体(III)、 α -置換アクリル酸(II)、酸触媒によって異なるが、通常は0℃～200℃の範囲であり、50℃～100℃が好ましい。

製造法Aの反応時間は、通常は0.5時間～48時間の範囲が好ましく、1時間～24時間の範囲がより好ましい。

[0148] 製造法Aまたは製造法Bにより得られる反応混合物からの α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)の単離・精製は、有機化合物の単離・精製に一般的に用いられる方法により行うことができる。例えば、アルカリで中和したのち、有機溶剤で抽出し、得られた抽出液を濃縮する。その後、再結晶、蒸留、シリカゲルクロマトグラフィーなどで精製することにより、純度の高い α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)を得ることができる。さらに、精製を繰り返すことにより、純度の高い単一ジアステレオマーを得ることができる。

[0149] 製造法Aまたは製造法Bで得られる α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は、単一のジアステレオマーであっても、ジアステレオマー混合物であっても、フォトレジスト用高分子化合物の原料に好適に使用することができる。

[0150] なお、原料として使用するスルホンアミド誘導体(III)のスルファモイル基は、エキソ体およびエンド体の立体異性体が存在するが、どちらの立体異性体であっても製造法A及び製造法Bにおいて適用することができ、いずれか一方、または両者の混合物を用いることができる。

[0151] スルホンアミド誘導体(III)の製造方法に特に制限はないが、例えば、エチレンスルホンクロリドとシクロペンタジエンから調製するノルボルネンスルホンクロリドをアンモニアで処理することにより合成することができる。(ジャーナル オブ ゼ アメリカン ケミカル ソサイエティー(Journal of the American Chemical Society) 第73巻 3258頁～3260頁参照)

[0152] 高分子化合物(A1)は、下記本発明のレジスト組成物用として好適に用いることができる。

本発明の高分子化合物(A1)は、ポジ型レジスト組成物またはネガ型レジスト組成物に要求される適度なアルカリ可溶性を有する。これは、高分子化合物(A1)の構成単位(a0)が、側鎖末端部に、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^4)\text{R}^5$ で表される構造を含んでいるためであると推定される。

また、本発明の高分子化合物(A1)は、波長193nm付近の透明性に優れている。これは、構成単位(a0)のシクロヘキサン環およびスルホンアミド基(SO_2N 基)のいずれもが比較的透明性に優れる構造であることに起因していると推定される。

[0153] ≪レジスト組成物≫

本発明のレジスト組成物は、前記高分子化合物(A1)を含む樹脂成分(A) (以下、(A)成分という。)と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B) (以下、(B)成分という。)とを含有する。

[0154] <(A)成分>

(A)成分としては、前記高分子化合物(A1)を含む樹脂成分であれば特に限定されない。本発明のレジスト組成物は、(A)成分がアルカリ現像液に対して可溶性の樹脂成分である場合がネガ型、アルカリ現像液に対して可溶性となり得る樹脂成分である場合がポジ型である。

[0155] 本発明のレジスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合には、好ましくは、前記(A)成分中に酸解離性溶解抑制基を含有する。

かかるポジ型レジスト組成物において、(A)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して不溶性であり、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離する。これによって(A)成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、アルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成において、ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することができる。

[0156] 本発明のレジスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合には、(A)成分には、

前記高分子化合物(A1)以外に、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分を含むことができる。

かかる樹脂成分としては、これまで、化学増幅型ポジ型レジスト用のベース樹脂として提案されている任意のものを使用することができる。具体的には、たとえば前記構成単位(a1)を有し、任意に前記構成単位(a2)～(a5)等を有していてもよい樹脂が挙げられる。

[0157] 本発明のレジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合には、前記(A)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して可溶性である。

かかるネガ型レジスト組成物は、レジストパターン形成時に選択的露光がされると、露光部は、露光により前記(B)成分から発生した酸の作用によって、アルカリ現像液に対して可溶性の前記(A)成分と、架橋剤との間で架橋が生じる。これにより、アルカリ現像液に対して不溶性へ変化する一方、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像を行うことによりレジストパターンが形成される。

[0158] 本発明のレジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合には、(A)成分には、アルカリ現像液に対して可溶性の高分子化合物(A1)のほか、アルカリ現像液に対して可溶性の他の樹脂(アルカリ可溶性樹脂)を含むことができる。

かかるアルカリ可溶性樹脂としては、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸、または α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。なお、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸は、カルボキシ基が結合する α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この α 位の炭素原子にヒドロキシアルキル基(好ましくは炭素数1～5のヒドロキシアルキル基)が結合している α -ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方または両方を示す。

[0159] (A)成分において、高分子化合物(A1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

そして、(A)成分は、高分子化合物(A1)以外の樹脂を含むこともできるし、高分子化合物(A1)からなっているもよい。(A)成分中、高分子化合物(A1)の割合は、好

ましくは50質量%以上、より好ましくは80～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

[0160] レジスト組成物中の(A)成分の含有量は、特に限定されず、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。通常、このレジスト組成物の有機溶剤溶液中の(A)成分の濃度が高いほど、形成されるレジスト膜の膜厚が厚くなる。

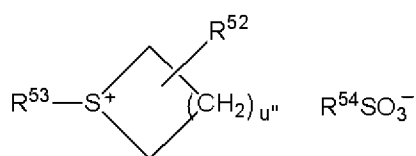
[0161] <(B)成分>

本発明のレジスト組成物は、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という。)を含有する。

(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤;オキシムスルホネート系酸発生剤;ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤;ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤;イミノスルホネート系酸発生剤;ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

[0162] オニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式(b-0)で表される酸発生剤を好適に用いることができる。

[0163] [化49]



... (b-0)

[0164] [式中、 R^{54} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表し; R^{52} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基であり; R^{53} は置換基を有していてもよいアリール基であり; u'' は1～3の整数である。]

[0165] 一般式(b-0)において、 R^{54} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または

直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、炭素数4～12であることが好ましく、炭素数5～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

前記直鎖若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のフッ素化アルキル基としては、炭素数4～12であることが好ましく、炭素数5～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

また、前記フッ素化アルキル基のフッ素化率(前記フッ素化アルキル基中のフッ素原子および水素原子の合計数に対するフッ素原子数の割合(%))は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

R^{54} としては、直鎖状のアルキル基またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

[0166] R^{52} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基である。

R^{52} において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

R^{52} において、アルキル基は、直鎖または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1～5、特に1～4、さらには1～3であることが望ましい。

R^{52} において、ハロゲン化アルキル基は、アルキル基中の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。ここでのアルキル基は、前記 R^{52} における「アルキル基」と同様のものが挙げられる。置換するハロゲン原子としては上記「ハロゲン原子」について説明したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン化アルキル基において、水素原子の全個数の50～100%がハロゲン原子で置換されていることが望

ましく、全て置換されていることがより好ましい。

R^{52} において、アルコキシ基としては、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1～5であり、より好ましくは1～4であり、特に好ましくは1～3である。

R^{52} としては、これらの中でも水素原子が好ましい。

[0167] R^{53} は置換基を有していてもよいアリール基であり、置換基を除いた基本環(母体環)の構造としては、ナフチル基、フェニル基、アントリル基などが挙げられる。本発明の効果やArFエキシマレーザーなどの露光光の吸収の観点から、フェニル基が望ましい。

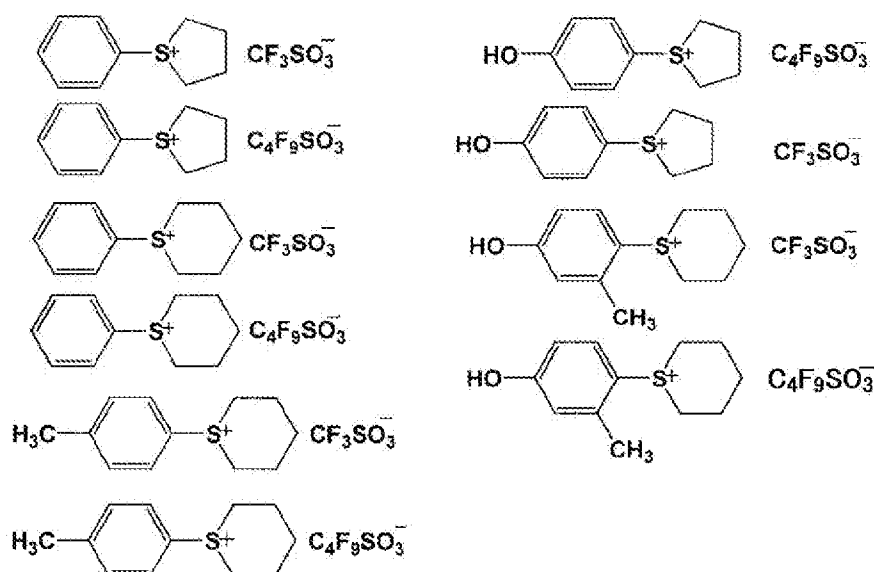
置換基としては、水酸基、低級アルキル基(直鎖または分岐鎖状であり、その好ましい炭素数は5以下であり、特にメチル基が好ましい)などを挙げることができる。

R^{53} のアリール基としては、置換基を有しないものがより好ましい。

u”は1～3の整数であり、2または3であることが好ましく、特に3であることが望ましい。

[0168] 一般式(b-0)で表される酸発生剤の好ましいものは以下の様なものを挙げるができる。

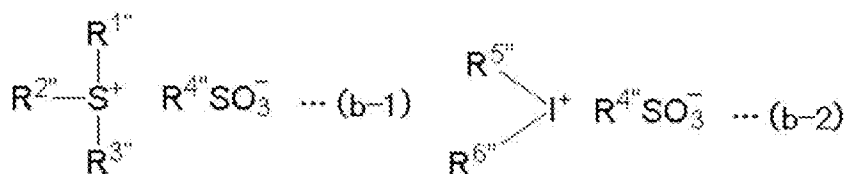
[0169] [化50]



[0170] 一般式(b-0)で表される酸発生剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

[0171] また一般式(b-0)で表される酸発生剤の他のオニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物も好適に用いられる。

[0172] [化51]



[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$, $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し; $\text{R}^{4''}$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し; $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し; $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

[0173] 式(b-1)中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基である。前記アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1

～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

これらの中で、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

[0174] $R^{4''}$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖または分岐のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、前記 $R^{1''}$ で示したような環式基であって、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。また、前記フッ素化アルキル基のフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

$R^{4''}$ としては、直鎖または環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

[0175] 式(b-2)中、 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のすべてがアリール基であることが好ましい。

$R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

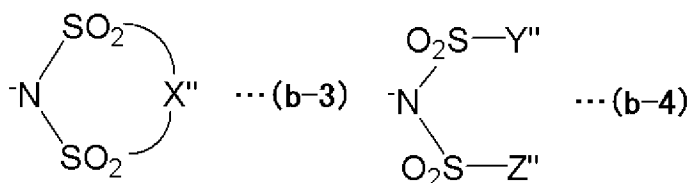
$R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のアルキル基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式(b-2)中の $R^{4''}$ としては上記式(b-1)の $R^{4''}$ と同様のものが挙げられる。

- [0176] 式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。
- [0177] また、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を下記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同じ)。

[0178] [化52]



[式中、X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表す。]

[0179] X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、前記アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

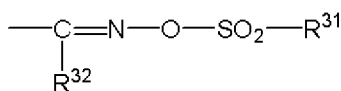
Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

X''のアルキレン基の炭素数またはY''、Z''のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、X''のアルキレン基またはY''、Z''のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。前記アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

[0180] 本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。このようなオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

[0181] [化53]



... (B-1)

(式(B-1)中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に有機基を表す。)

[0182] R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子(たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等)を有していてもよい。

R^{31} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。前記置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1~6の直鎖、分岐または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がより好ましく、炭素数1~8がさらに好ましく、炭素数1~6が特に好ましく、炭素数1~4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基(以下、ハロゲン化アルキル基ということがある)が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリール基は、炭素数4~20が好ましく、炭素数4~10がより好ましく、炭素数6~10が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1

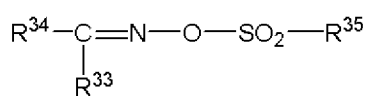
～4のフッ素化アルキル基が好ましい。

- [0183] R^{32} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

- [0184] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

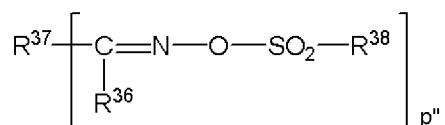
- [0185] [化54]



…(B-2)

[式(B-2)中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基であり; R^{34} はアリール基であり; R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

- [0186] [化55]



…(B-3)

[式(B-3)中、 R^{36} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基であり; R^{37} は2または3価の芳香族炭化水素基であり; R^{38} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基であり; p'' は2または3である。]

- [0187] 前記一般式(B-2)において、 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{33} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化さ

れていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

[0188] R^{34} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{34} のアリール基は、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。前記置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、前記ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

[0189] R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R^{35} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{35} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

[0190] 前記一般式(B-3)において、 R^{36} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{37} の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p'' は好ましくは2である。

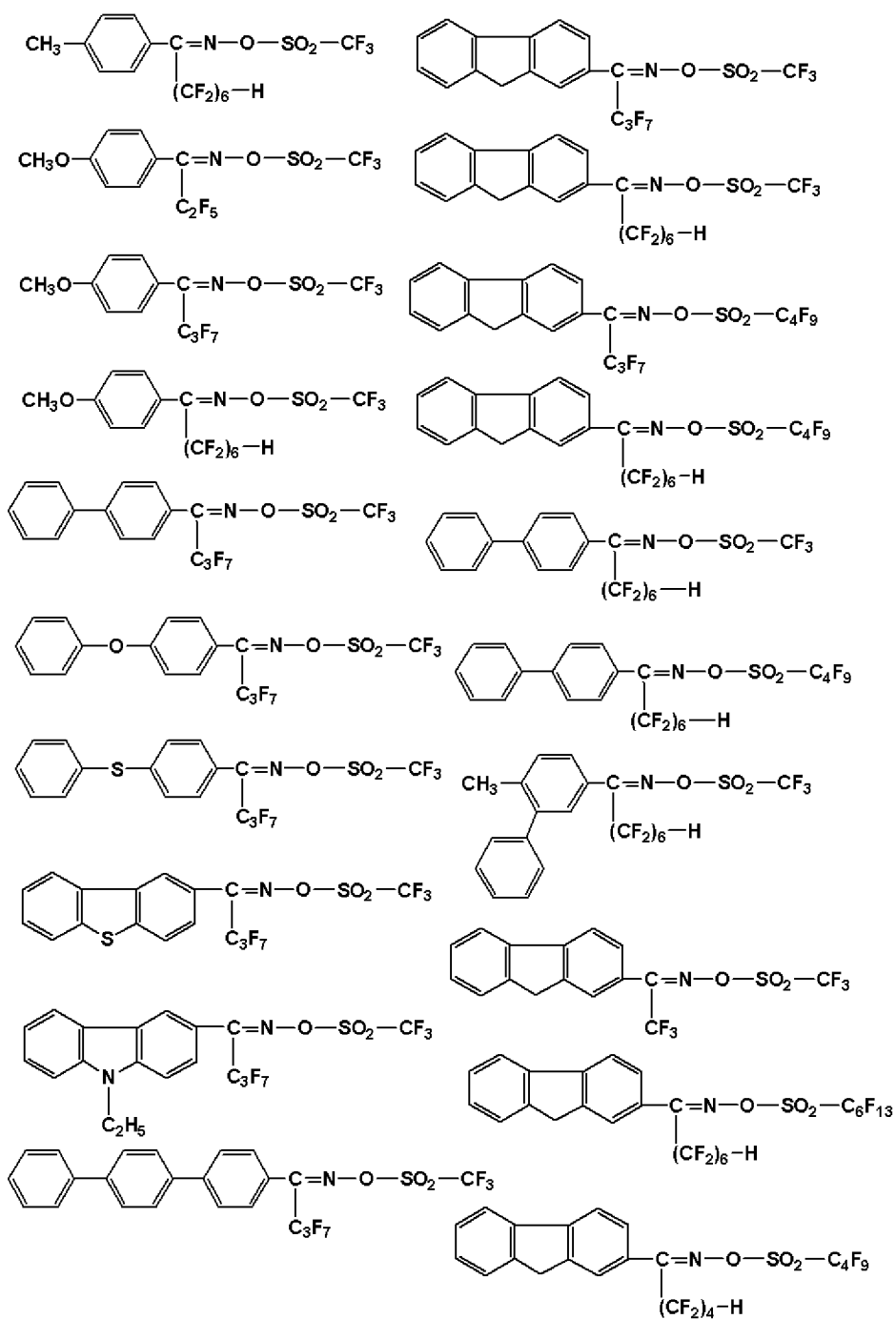
[0191] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p -トルエンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p -クロロベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(2-クロロベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p -トルエンスルホンイルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(ドデシルベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -(トシルオキシイミノ)-4-チエニルシアニド、 α -(メチルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホンイルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(エチルスルホンイルオキシイミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホンイルオキシイミノ)-プロピルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホンイルオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホンイルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(n -ブチルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホンイルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(n -ブチルスルホン

ルオキシイミノ)－1－シクロヘキセニルアセトニトリル、 α －(メチルスルホニルオキシイミノ)－フェニルアセトニトリル、 α －(メチルスルホニルオキシイミノ)－p－メトキシフェニルアセトニトリル、 α －(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)－フェニルアセトニトリル、 α －(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)－p－メトキシフェニルアセトニトリル、 α －(エチルスルホニルオキシイミノ)－p－メトキシフェニルアセトニトリル、 α －(プロピルスルホニルオキシイミノ)－p－メチルフェニルアセトニトリル、 α －(メチルスルホニルオキシイミノ)－p－ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

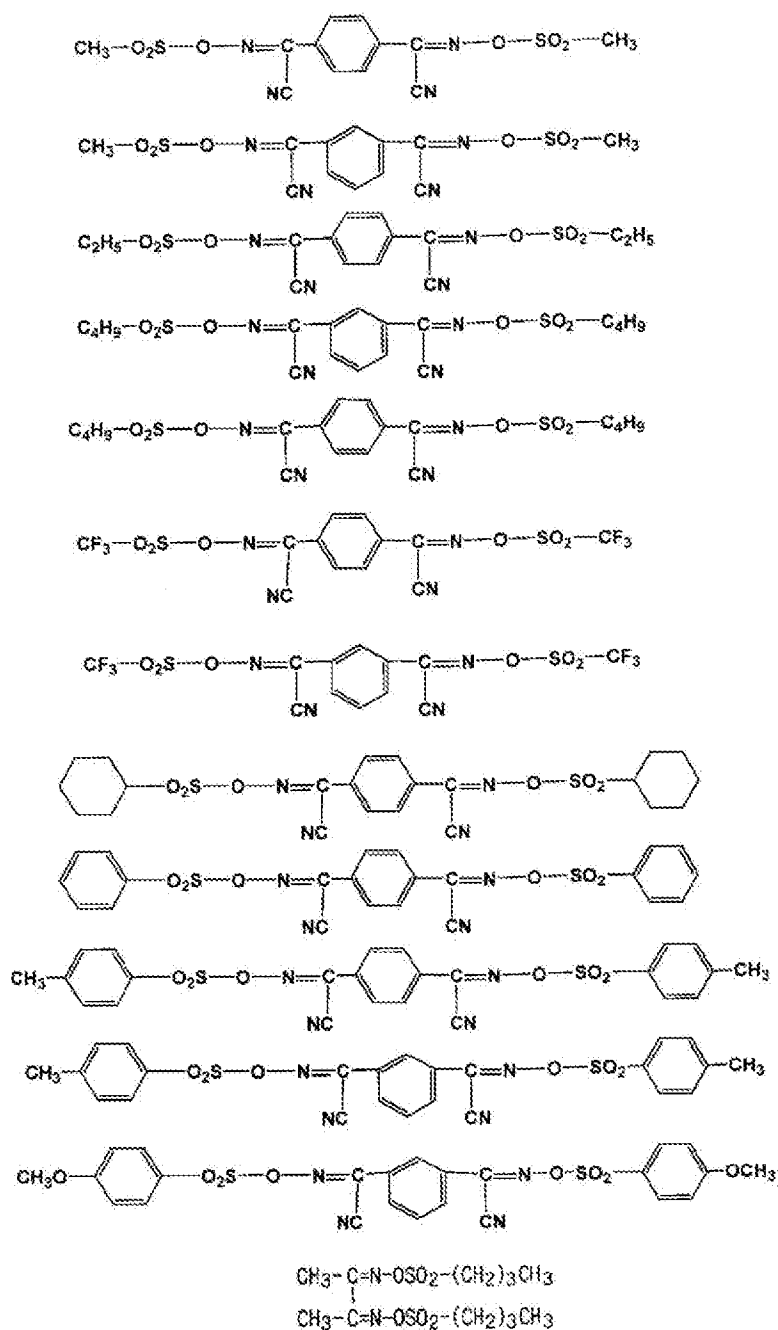
また、特開平9－208554号公報(段落[0012]～[0014]の[化18]～[化19])に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2(65～85頁目のExample1～40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

[0192] [化56]

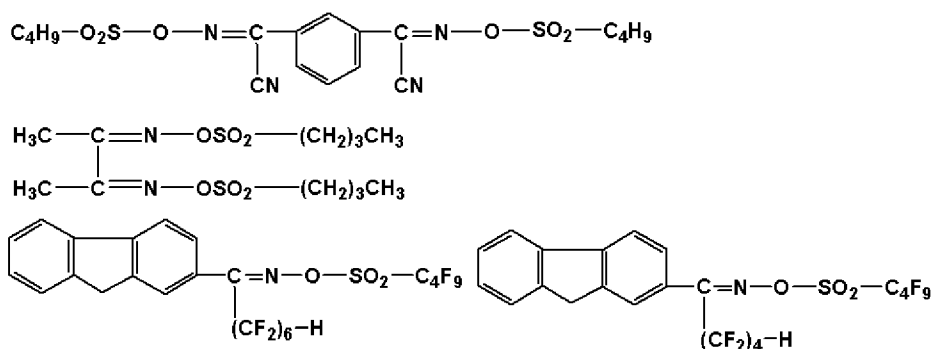


[0193] [化57]



[0194] 上記例示化合物の中でも、下記の4つの化合物が好ましい。

[0195] [化58]



[0196] ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平11-035551号公報、特開平11-035552号公報、特開平11-035573号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、特開平11-322707号公報に開示されている、1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン、1,6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカンなどを挙げることができる。

[0197] (B)成分としては、これらの酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、中でも(B)成分としてフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を用いることが好ましい。

本発明のレジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。上記範囲とすることでパター

ン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

[0198] <(C)成分>

本発明のレジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合には、好ましくは、さらに架橋剤成分(以下、(C)成分という。)が配合される。

(C)成分は、特に限定されず、これまでに知られている化学増幅型のネガ型レジスト組成物に用いられている架橋剤の中から任意に選択して用いることができる。

具体的には、例えば2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8(又は9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1, 4-ジオキサソ-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素又はその含酸素誘導体が挙げられる。

[0199] また、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、前記アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物、エポキシ基を有する化合物が挙げられる。

これらのうち、メラミンを用いたものをメラミン系架橋剤、尿素を用いたものを尿素系架橋剤、エチレン尿素、プロピレン尿素等のアルキレン尿素を用いたものをアルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリルを用いたものをグリコールウリル系架橋剤、エポキシ基を有する化合物を用いたものをエポキシ系架橋剤という。

(C)成分としては、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤およびエポキシ系架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、特にグリコールウリル系架橋剤が好ましい。

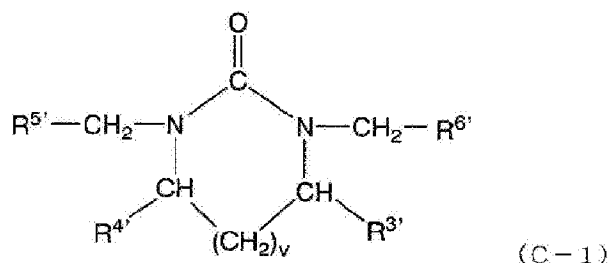
[0200] メラミン系架橋剤としては、メラミンとホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、メラミンとホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化

合物等が挙げられる。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等が挙げられ、なかでもヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

[0201] 尿素系架橋剤としては、尿素とホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、尿素とホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化合物等が挙げられる。具体的には、ビスメトキシメチル尿素、ビスエトキシメチル尿素、ビスプロポキシメチル尿素、ビスブトキシメチル尿素等が挙げられ、なかでもビスメトキシメチル尿素が好ましい。

[0202] アルキレン尿素系架橋剤としては、下記一般式(C-1)で表される化合物が挙げられる。

[0203] [化59]



[式中の $\text{R}^{\text{5}'}$ と $\text{R}^{\text{6}'}$ はそれぞれ独立に水酸基又は低級アルコキシ基であり; $\text{R}^{\text{3}'}$ と $\text{R}^{\text{4}'}$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基又は低級アルコキシ基であり; v は0又は1~2の整数である。]

[0204] $\text{R}^{\text{5}'}$ と $\text{R}^{\text{6}'}$ が低級アルコキシ基であるとき、好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基であり、直鎖状でもよく分岐状でもよい。 $\text{R}^{\text{5}'}$ と $\text{R}^{\text{6}'}$ は同じであってもよく、互いに異なっているてもよい。同じであることがより好ましい。

$\text{R}^{\text{3}'}$ と $\text{R}^{\text{4}'}$ が低級アルコキシ基であるとき、好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基であり、直鎖状でもよく分岐状でもよい。 $\text{R}^{\text{3}'}$ と $\text{R}^{\text{4}'}$ は同じであってもよく、互いに異なっているてもよい。同じであることがより好ましい。

v は、0又は1~2の整数であり、好ましくは0または1である。

アルキレン尿素系架橋剤としては、特に、 v が0である化合物(エチレン尿素系架橋

剤)および/または v が1である化合物(プロピレン尿素系架橋剤)が好ましい。

[0205] 上記一般式(C-1)で表される化合物は、アルキレン尿素とホルマリンを縮合反応させることにより、またこの生成物を低級アルコールと反応させることにより得ることができる。

[0206] アルキレン尿素系架橋剤の具体例としては、例えば、モノ及び/又はジヒドロキシメチル化エチレン尿素、モノ及び/又はジメトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び/又はジエトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び/又はジプロポキシメチル化エチレン尿素、モノ及び/又はジブトキシメチル化エチレン尿素等のエチレン尿素系架橋剤;モノ及び/又はジヒドロキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び/又はジメトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び/又はジエトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び/又はジプロポキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び/又はジブトキシメチル化プロピレン尿素等のプロピレン尿素系架橋剤;1, 3-ジ(メトキシメチル)4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(メトキシメチル)-4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリジノンなどを挙げられる。

[0207] グリコールウリル系架橋剤としては、N位がヒドロキシアルキル基および炭素数1~4のアルコキシアルキル基の一方又は両方で置換されたグリコールウリル誘導体が挙げられる。かかるグリコールウリル誘導体は、グリコールウリルとホルマリンとを縮合反応させることにより、またこの生成物を低級アルコールと反応させることにより得ることができる。

グリコールウリル系架橋剤の具体例としては、例えばモノ、ジ、トリ及び/又はテトラヒドロキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び/又はテトラメトキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び/又はテトラエトキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び/又はテトラプロポキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び/又はテトラブトキシメチル化グリコールウリルなどが挙げられる。

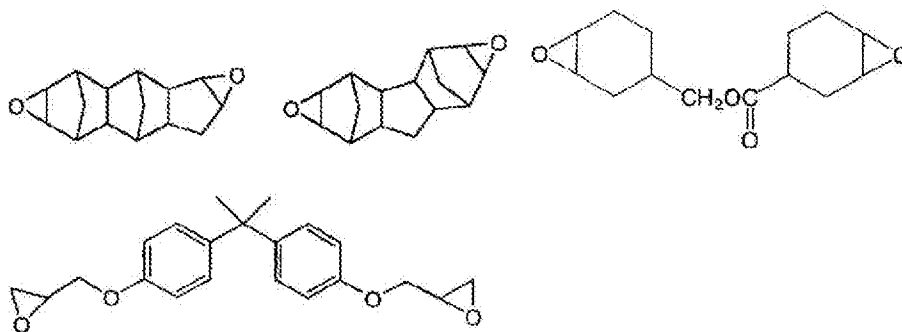
[0208] エポキシ系架橋剤としては、エポキシ基を有するものであれば特に限定されず、任意に選択して用いることができる。その中でも、エポキシ基を2つ以上有するものが好ましい。エポキシ基を2つ以上有することにより、架橋反応性が向上する。

エポキシ基の数は、2つ以上であることが好ましく、より好ましくは2~4つであり、最

も好ましくは2つである。

エポキシ系架橋剤として好適なものを以下に示す。

[0209] [化60]



[0210] (C)成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
また、(C)成分としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤を用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。

[0211] (C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して1～50質量部であることが好ましく、3～30質量部がより好ましく、3～15質量部がさらに好ましく、5～10質量部が最も好ましい。(C)成分の含有量が下限値以上であると、架橋形成が充分に進行し、膨潤の少ない良好なレジストパターンが得られる。また、この上限値以下であると、レジスト塗布液の保存安定性が良好であり、感度の経時的劣化が抑制される。

[0212] <(D)成分>

本発明のレジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern-wise exposure of the resist layer)などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という)を配合することができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、環式アミン、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、前記脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

[0213] 脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以

下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)が挙げられる。その具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン;ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン;トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デカニルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン;ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリーイソプロパノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミン等が挙げられる。

これらの中でも、アルキルアルコールアミン及びトリアルキルアミンが好ましく、トリーイソプロパノールアミン、トリ-*n*-ペンチルアミンがより好ましい。

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。前記複素環化合物としては、単環式のもの(脂肪族単環式アミン)であっても多環式のもの(脂肪族多環式アミン)であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

[0214] これらの(D)成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0. 01~5. 0質量部の範囲で用いられる。

[0215] <任意成分>

本発明のレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリン

のオキシ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E) (以下、(E)成分という)を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキシ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキシ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキシ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分を配合する場合、その含有量は、(A)成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

[0216] 本発明のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0217] <有機溶剤>

本発明のレジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下、(S)成分ということがある)に溶解させて製造することができる。

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよい。従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のもの

を1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類;アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル- n -ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類;エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類;エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物;前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体[これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい];ジオキサンのような環式エーテル類;乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類;アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤;ジメチルスルホキシド(DMSO)などを挙げることができる。

[0218] これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、ELが好ましい。

また、PGMEAまたはPGMEと極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAまたはPGMEと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~9:1であり、より好ましくは2:8~8:2の範囲である。

[0219] より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。また、極性溶剤としてPGM

Eを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

また更に、PGMEとジメチルスルホキシドとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは9:1~1:9であり、より好ましくは8:2~2:8であり、最も好ましくは7:3~5:5である。

[0220] (S)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2~20質量%、好ましくは3~15質量%の範囲内となる様に用いられる。

[0221] ≪レジストパターン形成方法≫

本発明のレジストパターン形成方法は、前記本発明のレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを含む。

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜(無機BARC)が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜(有機BARC)が挙げられる。

[0222] 本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、上記レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80~150℃の温度条件下、プレバーク(ポストアプライバーク(PAB))を40~120秒間、好ましくは60~90秒間施す。次いで、これに例えばArF露光装置などにより、ArF

エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行うことにより、レジストパターンを形成できる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

また、露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるレジスト組成物は、特に、ArFエキシマレーザーに対して有効である。

[0223] 上記本発明のレジスト組成物は、従来知られていない新規なものである。

本発明のレジスト組成物は、波長193nm付近の透明性に優れているうえに、ポジ型レジストパターンを形成する際、パターンの膨潤やパターン倒れを防止することができる。その結果、解像性に優れたレジストパターンが形成できる。

ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるポジ型レジスト用樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、従来、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有するアクリル系樹脂が主に用いられている。ところが、(メタ)アクリル酸の溶解速度が過度に高いことに起因して、パターンサイズの微細化に伴って、パターンの膨潤やパターン倒れが顕著な問題となっている。

本発明の高分子化合物(A1)は、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^4)\text{R}^5$ で表される側鎖末端部を有しており、その側鎖末端部が酸解離して生成する SO_2NH_2 基は適度なアルカリ可溶性を有している。また、本発明の高分子化合物(A1)は、ポジ型レジスト組成物用に知られているフッ素化ヒドロキシアルキル基を有する高分子化合物に比べて屈折率が高く、ガラス転移温度(Tg)が高い。これらの理由から、パターンの膨潤やパターン倒れを防止して、解像性に優れたポジレジストパターンが形成できると考えられる。

[0224] また、本発明のレジスト組成物において、架橋剤成分(C)が配合された場合には、解像性に優れたネガレジストパターンを形成することができる。

従来のネガ型レジスト組成物において、フッ素化ヒドロキシアルキル基を有する高分子化合物は、適度なアルカリ可溶性を有する点で優れているとされている。ところが、このフッ素化ヒドロキシアルキル基の水酸基は、フッ素化アルキル基に起因する立体障害の影響により、架橋反応に寄与しないので、架橋密度の向上を妨げる原因となっている。

一方、本発明の高分子化合物(A1)を用いたネガ型レジスト組成物では、波長193 nm付近の優れた透明性を有し、かつ適度なアルカリ可溶性を有するうえに、側鎖末端部のスルホンアミド基(SO_2N 基)が架橋剤成分(C)と架橋反応するので、ネガレジストパターンを形成する際、露光部の架橋密度を容易に向上させることができる。このため、露光部のレジスト組成物のアルカリ不溶性が向上することにより、解像性に優れたネガレジストパターンが形成できる。

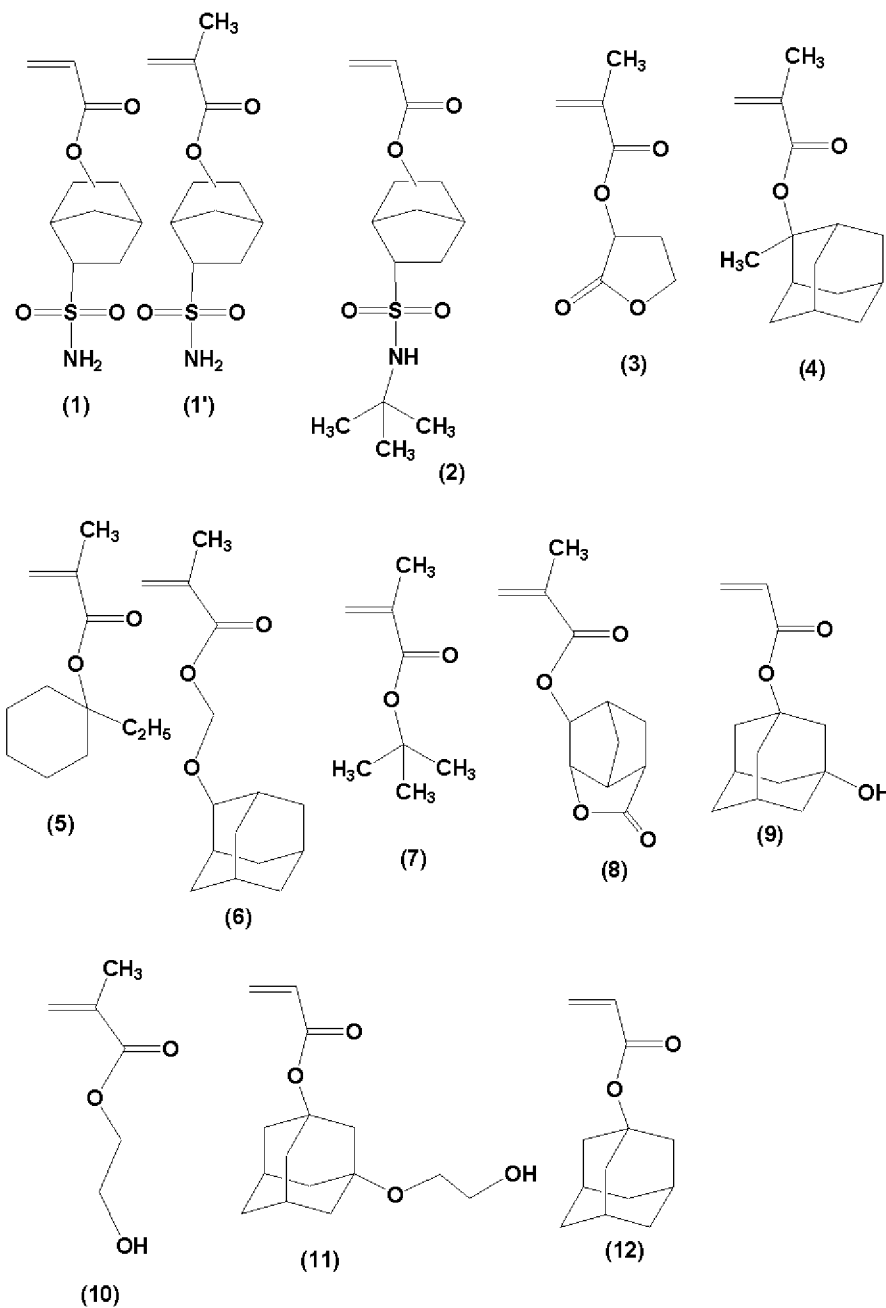
実施例

[0225] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0226] <高分子化合物(A)>

以下の実施例において、高分子化合物(A)－1～(A)－15－3を合成するに際して、下記モノマー(1)～(12)を用いた。

[0227] [化61]



[0228] (モノマー(1)の合成)

ノルボルネン-2-スルホンアミドのアクリレート化

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた200mlガラス四つ口フラスコに、ハイドロキノン0.0541g、アクリル酸36.2g(0.5mol)、トリフルオロメタンスルホン酸0.19g(0.0013mol)を仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温した。そこへ、ノルボルネン-2-スルホンアミド17.32g(0.1mol)を3時間かけて添加した。その後、内温80℃～85℃を保ったまま、4時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、攪拌

しながら、蒸留水30g、ついで酢酸エチル100gを加え、25%アンモニア水24.3g(0.36mol)でpH7.2まで中和した。これを分液ロートに移し、水層を除去したのち、有機層を蒸留水30gで2回洗浄した。水層を除去した有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行った。その結果、上記化学式(1)で表されるアクリル酸エステルが19.6g(0.08mol)得られた。

(収率80%)

[0229] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS)

δ : 6.38(1H, m), 6.06(1H, m), 5.79(1H, m), 5.52(0.5×1H, s), 5.41(0.3×1H, m), 5.35(0.5×1H, s), 5.28(1H, s), 4.78(0.3×1H, m), 4.70(0.4×1H, m), 3.54(0.3×1H, m), 3.44(0.3×1H, m), 3.02(0.4×1H, m), 2.77(1H, m), 2.48(1H, m), 1.99–1.84(2H, m), 1.80–1.49(3H, m), 1.37(1H, m)

[0230] (モノマー(2)の合成)

ノルボルネン-2-N-tert-ブチルスルホンアミドのアクリレート化

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた200mlガラス四つ口フラスコに、メトキシヒドロキノン0.0214g、アクリル酸13.8g(0.19mol)、トルエン62g、トリフルオロメタンスルホン酸0.56g(0.0037mol)を仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温した。そこへ、ノルボルネン-2-N-tert-ブチルスルホンアミド14.1g(0.06mol)を3時間かけて添加した。その後、内温80℃～85℃を保ったまま、2時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、攪拌しながら、酢酸エチル100gを加え、10%炭酸ナトリウム水溶液106.7g(0.10mol)でpH7.7まで中和した。これを分液ロートに移し、水層を除去したのち、有機層を蒸留水100gで2回洗浄した。水層を除去した有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行った。その結果、上記化学式(2)で表されるアクリル酸エステルが15.4g(0.051mol)得られた。(収率85%)

[0231] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS)

δ : 6.35(1H, m), 6.09(1H, m), 5.80(1H, m), 5.44(0.36×1H, m), 4.81(0.28×1H, m), 4.71(0.36×1H, m), 4.92(0.33×1H, s), 4.19(

0.67×1H, s), 3.41(0.36×1H, m), 3.33(0.28×1H, m), 2.88(0.36×1H, m), 2.75(1H, m), 2.49(1H, m), 2.05–1.80(2H, m), 1.70–1.55(3H, m), 1.41(3H, s), 1.36(6H, s), 1.30(1H, m)

[0232] (モノマー(1')の合成)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた内容積200mlの四つ口フラスコに、ハイドロキノン0.0541g、メタクリル酸43.0g(0.5mol)、およびトリフルオロメタンスルホン酸0.19g(0.0013mol)を仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温した後、同温度で、5-ノルボルネン-2-スルホンアミド17.32g(0.1mol)を3時間かけて添加した。反応混合物を内温80℃～85℃で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。この反応混合物に蒸留水30g、ついで酢酸エチル100gを加えた後、25%アンモニア水24.3g(0.36mol)を加えた。このとき、反応混合物のpHは7.2であった。反応混合物を水層と有機層に分離し、有機層を蒸留水30gで2回洗浄した後に濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン/酢酸エチル、50/50)で精製した。その結果、上記化学式(1')で表されるメタクリル酸エステル21.5g(0.083mol)を得た。(収率83%)

[0233] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 6.03(1H, m), 5.51(1H, m), 5.47(0.6×1H, s), 5.35(0.33×1H, m), 5.29(0.6×1H, s), 5.24(0.8×1H, s), 4.75(0.33×1H, m), 4.64(0.33×1H, m), 3.53(0.33×1H, m), 3.43(0.33×1H, m), 3.01(0.33×1H, m), 2.75(1H, m), 2.47(1H, m), 2.02–1.88(2H, m), 1.87(3H, s), 1.78–1.50(3H, m), 1.39(1H, m)

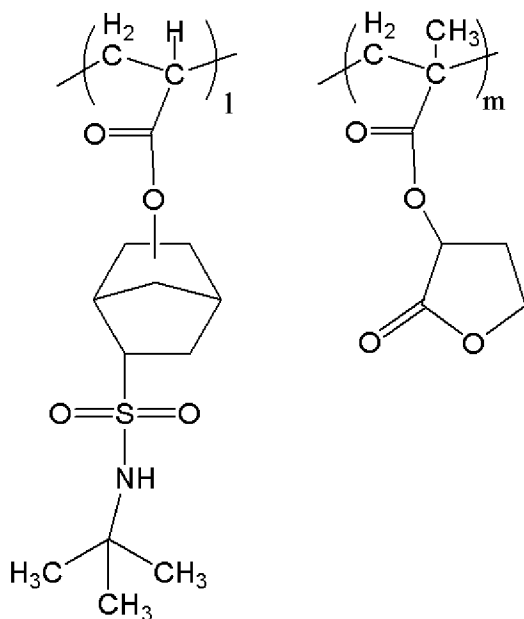
[0234] [合成実施例]

(高分子化合物(A)-1の合成)

モノマー(2)2.5gと、モノマー(3)1.03gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.30gとを、テトラヒドロフラン(THF)35.3g(10wt%)中、70℃で5時間攪拌して重合させた。これをヘプタン704g(20wt%)中に投入することにより析出させ、乾燥させて白色粉末(高分子化合物(A)-1)2.64gを得た。

下記式(A)－1において、組成比l:mは50:50である。高分子化合物(A)－1の質量平均分子量(Mw)は11200、分散度(Mw/Mn)は4.70であった。

[0235] [化62]



(A)－1

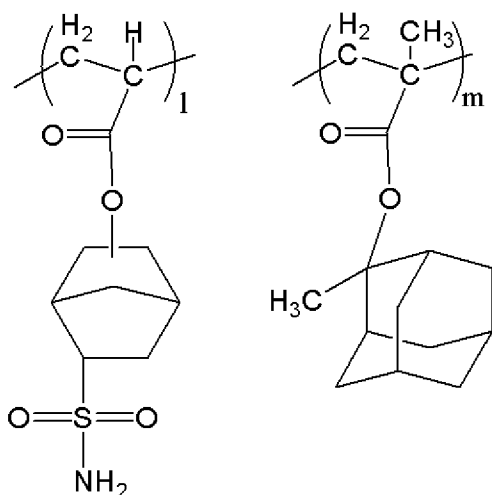
[0236] (高分子化合物(A)－2の合成)

モノマー(1)4.28gと、モノマー(4)4.07gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF)150mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをヘプタン1000mlにて樹脂を析出させ、濾過した。更に、得られた樹脂をTHF40mLに溶解し、水450ml/メタノール50mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させ、濾過した。得られた樹脂を、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)－2)3.40gを得た。

下記式(A)－2において、組成比l:mは50:50である。高分子化合物(A)－2の質量平均分子量(Mw)は4800、分散度(Mw/Mn)は2.16であった。

[0237] [化63]



(A) - 2

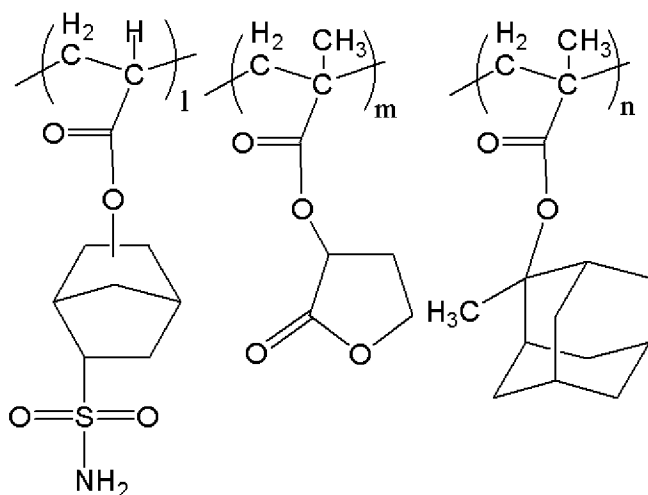
[0238] (高分子化合物(A) - 3の合成)

モノマー(1) 1.71gと、モノマー(3) 2.38gと、モノマー(4) 3.27gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF) 200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF 60mLに溶解し、水 900ml/メタノール 100mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させ、濾過した。更に、得られた樹脂を、THF 40mLに溶解し、水 250ml/メタノール 250mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させ、濾過した。得られた樹脂を、乾燥させて白色固体 2.45gを得た。そして、この白色固体を高分子化合物(A) - 3とした。

下記式(A) - 3において、組成比l:m:nは20:40:40である。高分子化合物(A) - 3の質量平均分子量(Mw)は7100、分散度(Mw/Mn)は1.83であった。

[0239] [化64]



(A) - 3

[0240] (高分子化合物(A)-3'の合成)

モノマー(1) 1.71gと、モノマー(3) 2.38gと、モノマー(4) 3.27gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF) 200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF 70mLに溶解し、イソプロパノール200mlに注ぎ込み、更に、ヘプタン1000mlを加えることにより樹脂を析出させ、濾過した。得られた樹脂を、乾燥させて白色固体2.8gを得た。そして、この白色固体を高分子化合物(A)-3'とした。

高分子化合物(A)-3'は、上記式(A)-3において、組成比 $l:m:n$ が20:40:40である。高分子化合物(A)-3'の質量平均分子量(M_w)は4900、分散度(M_w/M_n)は2.38であった。

[0241] (高分子化合物(A)-3''の合成)

モノマー(1) 1.71gと、モノマー(3) 2.38gと、モノマー(4) 3.27gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF) 150mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反

応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF 70mLに溶解し、イソプロパノール200mlに注ぎ込み、更に、ヘプタン1000mlを加えることにより樹脂を析出させ、濾過した。得られた樹脂を、乾燥させて白色固体2.8gを得た。そして、この白色固体を高分子化合物(A)-3”とした。

高分子化合物(A)-3”は、上記式(A)-3において、組成比l:m:nが20:40:40である。高分子化合物(A)-3”の質量平均分子量(Mw)は8300、分散度(Mw/Mn)は2.02であった。

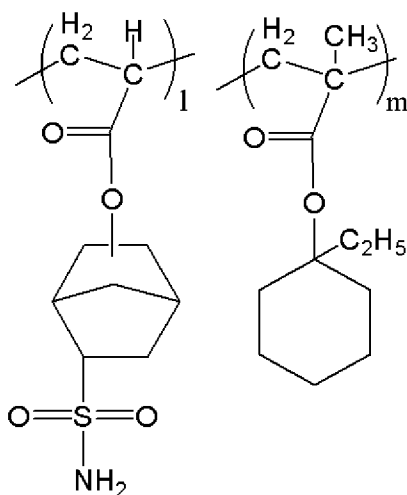
[0242] (高分子化合物(A)-4の合成)

モノマー(1)4.28gと、モノマー(5)3.41gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF)150mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF 60mLに溶解し、水900ml/メタノール100mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させ、濾過した。更に、THF 60mLに溶解し、ヘプタン1000mlにて結晶を析出させて、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)-4)2.37gを得た。

下記式(A)-4において、組成比l:mは50:50である。高分子化合物(A)-4の質量平均分子量(Mw)は5200、分散度(Mw/Mn)は2.88であった。

[0243] [化65]



(A) - 4

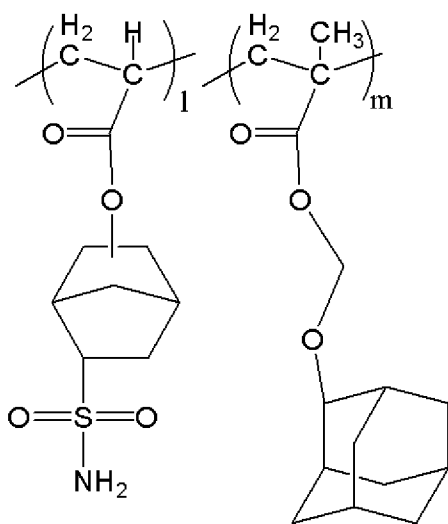
[0244] (高分子化合物(A) - 5の合成)

モノマー(1) 4.28gと、モノマー(6) 4.35gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF) 60mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをTHF 60mLに溶解し、ヘプタン 1000mlにて結晶を析出させ、濾過した。更に、THF 40mLに溶解し、水 1000ml / メタノール 500mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させ、濾過した。更に、THF 40mLに溶解し、水 450ml / メタノール 50mlにて結晶を析出させて、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A) - 5) 2.44gを得た。

下記式(A) - 5において、組成比l:mは50:50である。高分子化合物(A) - 5の質量平均分子量(Mw)は15700、分散度(Mw/Mn)は2.14あった。

[0245] [化66]



(A) - 5

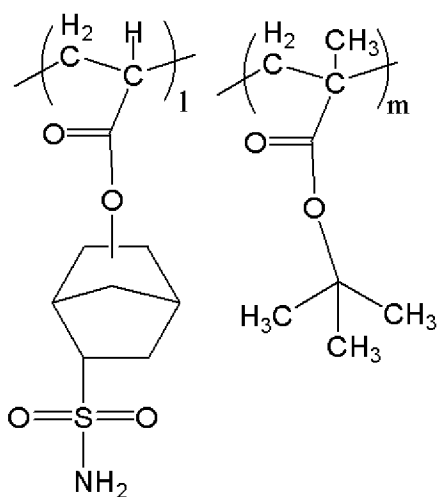
[0246] (高分子化合物(A) - 6の合成)

モノマー(1) 4.28gと、モノマー(7) 2.48gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF) 150mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮した。その後、この濃縮液をTHF70mLに溶解し、イソプロパノール200mlに注ぎ込み、更に、ヘプタン1000mlを加えることにより樹脂を析出させ、濾過した。得られた樹脂を、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)－6)3.87gを得た。

下記式(A)－6において、組成比l:mは50:50である。高分子化合物(A)－6の質量平均分子量(Mw)は5000、分散度(Mw/Mn)は1.93であった。

[0247] [化67]



(A)－6

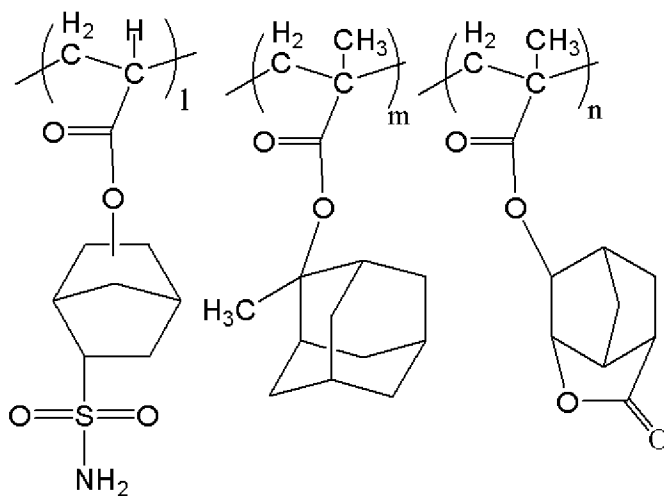
[0248] (高分子化合物(A)－7の合成)

モノマー(1)1.71gと、モノマー(4)2.46gと、モノマー(8)3.89gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF)200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF70mLに溶解し、イソプロパノール200mlに注ぎ込み、更に、ヘプタン1000mlを加えることにより樹脂を析出させ、濾過した。得られた樹脂を、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)－7)4.0gを得た。

下記式(A)－7において、組成比l:m:nは20:30:50である。高分子化合物(A)－7の質量平均分子量(Mw)は7200、分散度(Mw/Mn)は1.77であった。

[0249] [化68]



(A)－7

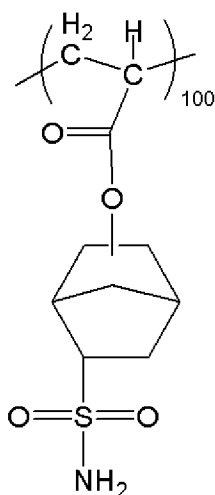
[0250] (高分子化合物(A)－8の合成)

モノマー(1)4.0gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.11gとを、テトラヒドロフラン(THF)32mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。最終的にTHF中に樹脂が析出した。得られた樹脂を、再析出させ、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)－8)2.18gを得た。

高分子化合物(A)－8の質量平均分子量(Mw)は5920、分散度(Mw/Mn)は3.68であった。

[0251] [化69]



(A) - 8

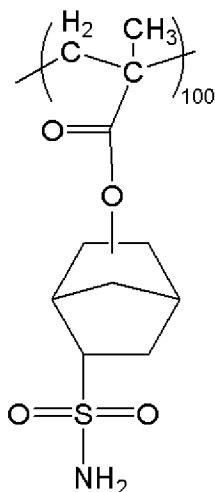
[0252] (高分子化合物(A)-8'の合成)

モノマー(1') 5.0gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF)150mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。最終的にTHF中に樹脂が析出した。得られた樹脂を、ジメチルスルホキシド(DMSO)50mlに溶解した後、イソブタノール(IBA)500ml中に滴下し、これにヘプタン500mlを加えて結晶を析出させた。これをろ過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)-8')4.04gを得た。

高分子化合物(A)-8'は、下記式(A)-8'で表される。高分子化合物(A)-8'の質量平均分子量(Mw)は13000、分散度(Mw/Mn)は4.2であった。

[0253] [化70]



(A)－8'

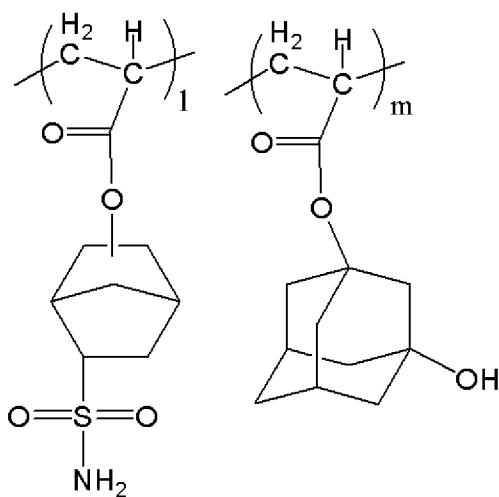
[0254] (高分子化合物(A)－9の合成)

モノマー(1)2.85gと、モノマー(9)1.72gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF)30ml/ジメチルスルホキシド(DMSO)2mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。最終的にTHF中に樹脂が析出した。得られた樹脂を、再析出させ、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)－9)2.17gを得た。

下記式(A)－9において、組成比l:mは60:40である。高分子化合物(A)－9の質量平均分子量(Mw)は5520、分散度(Mw/Mn)は2.94であった。

[0255] [化71]



(A)－9

[0256] (高分子化合物(A)－9－1の合成)

モノマー(1)5.14gと、モノマー(9)3.10gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF)60mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液をろ過した後、ろ液を濃縮乾固させた。析出物をTHF60mlに溶解した後、イソブタノール200ml/ヘプタン800ml

の混合液に投入して結晶を析出させ、ろ過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－9－1)4.8gを得た。

高分子化合物(A)－9－1は、上記式(A)－9における組成比l:mが59:41である。高分子化合物(A)－9－1の質量平均分子量(Mw)は3400、分散度(Mw/Mn)は1.76であった。

[0257] (高分子化合物(A)－9－2の合成)

モノマー(1)3.43gと、モノマー(9)4.66gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF)60mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをTHF60mLに溶解し、ヘプタン1000mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させ、濾過した。更に、得られた樹脂を、THF50mLに溶解し、イソブタノール200ml／ヘプタン800mlの混合溶剤に注ぎ込むことにより樹脂を析出させた。これを濾過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－9－2)5.92gを得た。

高分子化合物(A)－9－2は、上記式(A)－9において、組成比l:mは38:62である。高分子化合物(A)－9－2の質量平均分子量(Mw)は5900、分散度(Mw/Mn)は2.26であった。

[0258] (高分子化合物(A)－9－3の合成)

モノマー(1)4.28gと、モノマー(9)3.87gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF)60mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF60mLに溶解し、ヘプタン1000mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させ、濾過した。更に、得られた樹脂を、THF50mLに溶解し、イソブタノール200ml／ヘプタン800mlの混合溶剤に注

ぎ込むことにより樹脂を析出させ、ろ過した。更に、得られた樹脂を、THF 50mlに溶解し、イソブタノール 200mlに滴下した後、ヘプタン 800mlを添加して樹脂を析出させ、濾過し乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)－9－3) 4.98gを得た。

高分子化合物(A)－9－3は、上記式(A)－9において、組成比l:mは48:52である。高分子化合物(A)－9－3の質量平均分子量(M_w)は3400、分散度(M_w/M_n)は1.83であった。

[0259] (高分子化合物(A)－9－4の合成)

モノマー(1) 4.28gと、モノマー(9) 3.87gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF) 60mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次いで、反応液をろ過した後、ろ液を濃縮・乾固させた。これをTHF 60mlに溶解した後、イソブタノール 200ml／ヘプタン 800mlの混合液に投入して結晶を析出させた。これをろ過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－9－4) 6.89gを得た。

高分子化合物(A)－9－4は、上記式(A)－9において、組成比l:mは51:49である。高分子化合物(A)－9－4の質量平均分子量(M_w)は4300、分散度(M_w/M_n)は1.86であった。

[0260] (高分子化合物(A)－9－5の合成)

モノマー(1) 2.5gと、モノマー(9) 1.42gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.18gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME) 200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次いで、反応液をろ過した後、ろ液を濃縮・乾固させ、これをPGME 50mlに溶解した。その後、得られた溶液をイソブタノール 200ml中に滴下し、これにヘプタン 1000mlを加えて結晶を析出させた。これをろ過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－9－5) 2.20gを得た。

高分子化合物(A)－9－5は、上記式(A)－9において、組成比l:mは68:32であ

る。高分子化合物(A)－9－5の質量平均分子量(M_w)は2900、分散度(M_w/M_n)は2.60であった。

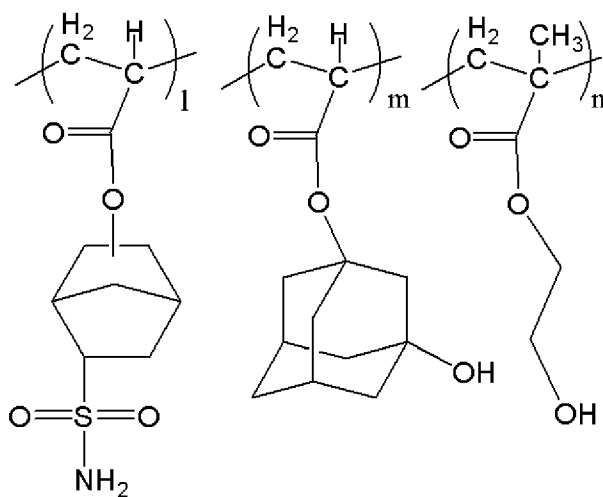
[0261] (高分子化合物(A)－10の合成)

モノマー(1)4.28gと、モノマー(9)2.59gと、モノマー(10)0.758gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF)80mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次いで、反応液をろ過した後、ろ液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF70mLに溶解し、ヘプタン1000mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させた。これを濾過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－10)4.98gを得た。

下記式(A)－10において、組成比l:m:nは50:33:17である。高分子化合物(A)－10の質量平均分子量(M_w)は4400、分散度(M_w/M_n)は2.01であった。

[0262] [化72]



(A)－10

[0263] (高分子化合物(A)－10－1の合成)

モノマー(1)4.28gと、モノマー(9)2.59gと、モノマー(10)0.758gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF)60mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら

ら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次いで、反応液をろ過した後、ろ液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF70mLに溶解し、ヘプタン1000mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させた。これを濾過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－10－1)3.05gを得た。

高分子化合物(A)－10－1は、上記式(A)－10において、組成比l:m:nが46:37:17である。高分子化合物(A)－10－1の質量平均分子量(Mw)は3200、分散度(Mw/Mn)は1.97であった。

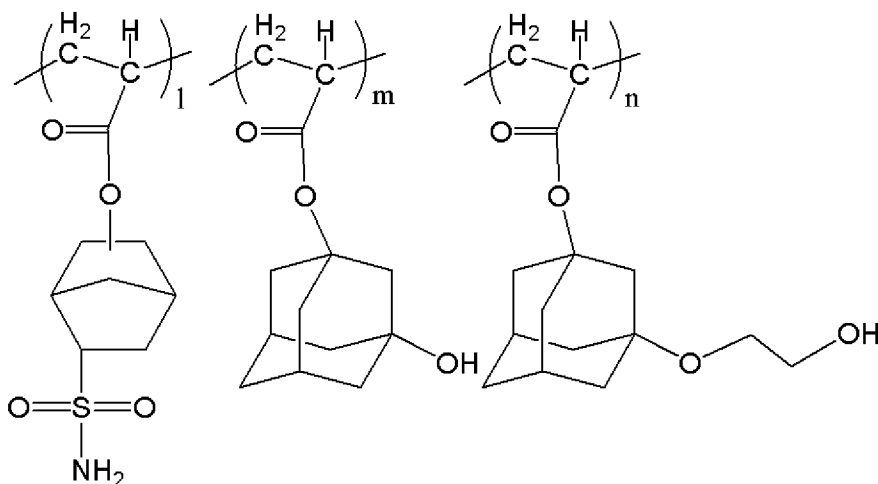
[0264] (高分子化合物(A)－11の合成)

モノマー(1)3.43gと、モノマー(9)3.10gと、モノマー(11)1.86gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF)60mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた。その後、これをTHF40mLに溶解し、ヘプタン1000mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させた。これを濾過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－11)6.97gを得た。

下記式(A)－11において、組成比l:m:nは39:40:21である。高分子化合物(A)－11の質量平均分子量(Mw)は5000、分散度(Mw/Mn)は1.89であった。

[0265] [化73]



(A)－11

[0266] (高分子化合物(A)-11-1の合成)

モノマー(1)6.86gと、モノマー(9)3.10gと、モノマー(11)7.44gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.24gとを、PGME100mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME50mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。同じ操作をもう一度繰り返し、得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)-11-1)15.22gを得た。

高分子化合物(A)-11-1は、上記式(A)-11において、組成比l:m:nが36:24:40である。高分子化合物(A)-11-1の質量平均分子量(M_w)は11100、分散度(M_w/M_n)は2.32であった。

[0267] (高分子化合物(A)-11-2の合成)

モノマー(1)3.43gと、モノマー(9)1.55gと、モノマー(11)3.72gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.24gとを、PGME200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME100mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)-11-2)5.3gを得た。

高分子化合物(A)-11-2は、上記式(A)-11において、組成比l:m:nが40:23:37である。高分子化合物(A)-11-2の質量平均分子量(M_w)は4100、分散度(M_w/M_n)は1.82であった。

[0268] (高分子化合物(A)-11-3の合成)

モノマー(1)4.28gと、モノマー(9)2.59gと、モノマー(11)1.55gと、重合開始

剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.24gとを、PGME200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME100mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)-11-3)6.10gを得た。

高分子化合物(A)-11-3は、上記式(A)-11において、組成比 $l:m:n$ が51:32:17である。高分子化合物(A)-11-3の質量平均分子量(M_w)は2700、分散度(M_w/M_n)は1.67であった。

[0269] (高分子化合物(A)-11-4の合成)

モノマー(1)5.71gと、モノマー(9)1.72gと、モノマー(11)1.03gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.24gとを、PGME200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME100mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)-11-4)5.30gを得た。

高分子化合物(A)-11-4は、上記式(A)-11において、組成比 $l:m:n$ が67:21:12である。高分子化合物(A)-11-4の質量平均分子量(M_w)は2000、分散度(M_w/M_n)は1.63であった。

[0270] (高分子化合物(A)-11-5の合成)

モノマー(1)4.28gと、モノマー(9)2.59gと、モノマー(11)1.55gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.24gとを、PGME150mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME100mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－11－5)1.76gを得た。

高分子化合物(A)－11－5は、上記式(A)－11において、組成比l:m:nが52:31:17である。高分子化合物(A)－11－5の質量平均分子量(Mw)は4000、分散度(Mw/Mn)は1.76であった。

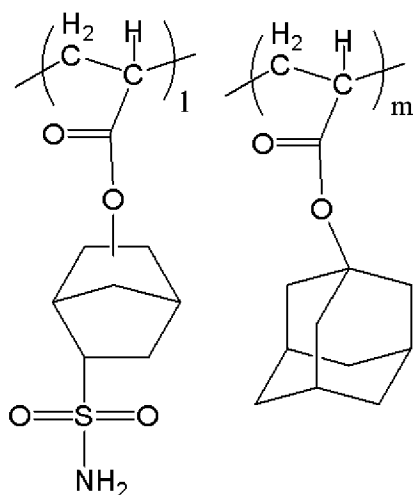
[0271] (高分子化合物(A)－13の合成)

モノマー(1)5.14gと、モノマー(12)2.88gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.12gとを、PGME50mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME60mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－13)6.47gを得た。

下記式(A)－13において、組成比l:mは59:41である。高分子化合物(A)－13の質量平均分子量(Mw)は7100、分散度(Mw/Mn)は2.06であった。

[0272] [化74]



(A) - 13

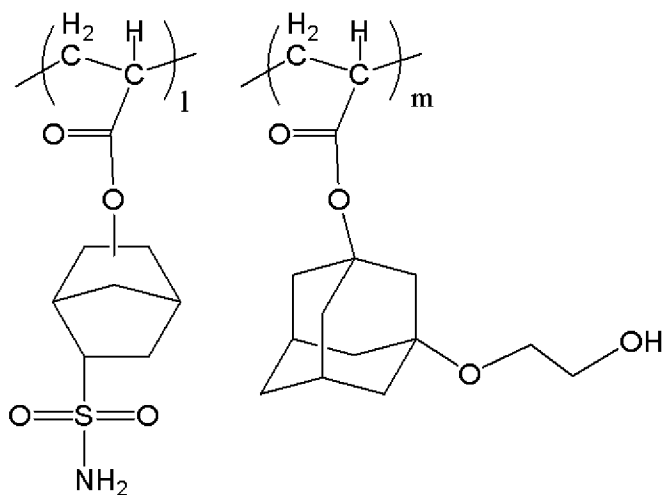
[0273] (高分子化合物(A) - 14の合成)

モノマー(1) 3.43gと、モノマー(11) 5.58gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.12gとを、PGME 50mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME 50mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA 200ml中に滴下し、これにヘプタン 1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。同じ操作をもう一度繰り返し、得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A) - 14) 8.54gを得た。

下記式(A) - 14において、組成比1:mは37:63である。高分子化合物(A) - 14の質量平均分子量(M_w)は12300、分散度(M_w/M_n)は2.30であった。

[0274] [化75]



(A) - 14

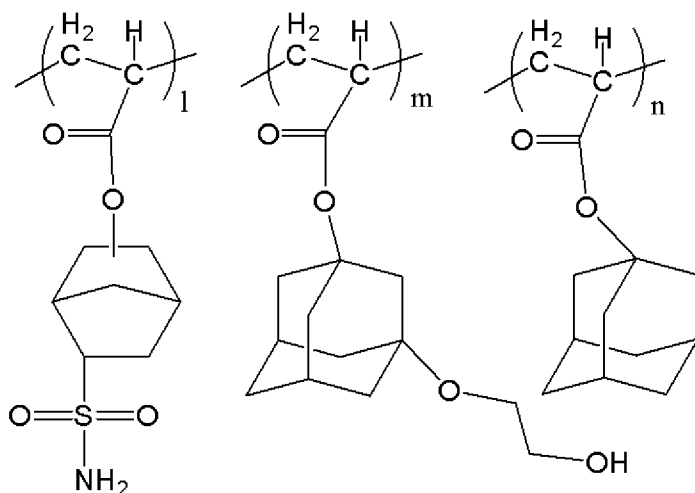
[0275] (高分子化合物(A) - 15の合成)

モノマー(1) 6.86gと、モノマー(11) 7.44gと、モノマー(12) 2.88gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.24gとを、PGME 100mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME 50mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA 200ml中に滴下し、これにヘプタン 1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。同じ操作をもう一度繰り返し、得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A) - 15) 15.58gを得た。

下記式(A) - 15において、組成比 $l:m:n$ は36:42:22である。高分子化合物(A) - 15の質量平均分子量(M_w)は13300、分散度(M_w/M_n)は2.36であった。

[0276] [化76]



(A) - 15

[0277] (高分子化合物(A) - 15-1の合成)

モノマー(1)6.86gと、モノマー(11)7.44gと、モノマー(12)2.88gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.24gとを、PGME200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME100mLに溶解した。その後、得られた溶液を2つに分け、これらをそれぞれ、IBA200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。同じ操作をもう一度繰り返した。得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A) - 15-1)15.3gを得た。

高分子化合物(A) - 15-1は、上記式(A) - 15において、組成比l:m:nが39:40:21である。高分子化合物(A) - 15-1の質量平均分子量(Mw)は7200、分散度(Mw/Mn)は2.08であった。

[0278] (高分子化合物(A) - 15-2の合成)

モノマー(1)3.43gと、モノマー(11)3.72gと、モノマー(12)1.44gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.24gとを、PGME200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで

濃縮・乾固させた後、これをPGME50mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA 200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－15－2)5.7gを得た。

高分子化合物(A)－15－2は、上記式(A)－15において、組成比 $l:m:n$ が39:40:21である。高分子化合物(A)－15－2の質量平均分子量(M_w)は5000、分散度(M_w/M_n)は1.96であった。

[0279] (高分子化合物(A)－15－3の合成)

モノマー(1)3.85gと、モノマー(11)4.19gと、モノマー(12)0.72gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製)0.24gとを、PGME200mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをPGME50mLに溶解した。その後、得られた溶液をIBA 200ml中に滴下し、これにヘプタン1000mlを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取した。得られた結晶を乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－15－3)4.6gを得た。

高分子化合物(A)－15－3は、上記式(A)－15において、組成比 $l:m:n$ が44:44:12である。高分子化合物(A)－15－3の質量平均分子量(M_w)は3300、分散度(M_w/M_n)は1.68であった。

[0280] 高分子化合物(A)－1～(A)－11－5、(A)－13～(A)－15－3は、前記モノマー(1)～(12)により誘導される各構成単位を、それぞれの割合で有する樹脂である。割合は各樹脂を構成する全構成単位の合計に対する各構成単位の割合(組成比;モル%)を示す。

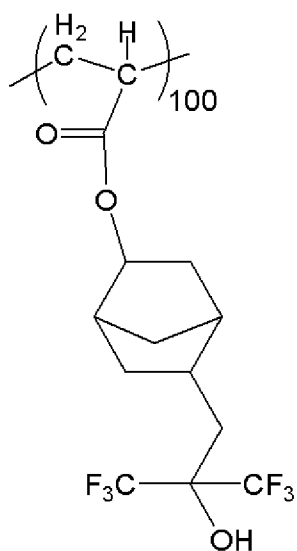
各高分子化合物を構成する全構成単位の合計に対する各構成単位の割合(組成比;モル%)、各高分子化合物の質量平均分子量(M_w)および分散度(M_w/M_n)を、表1、表2に示した。

なお、質量平均分子量(M_w)、分散度(M_w/M_n)は、ゲルパーミエーションクロ

マトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算基準で求めた。組成比はカーボンNMRで算出したモル比を示す。

比較樹脂として、下記化学式(A)-12で表される高分子化合物を用いた(質量平均分子量(Mw)は5000、分散度(Mw/Mn)は1.34)。

[0281] [化77]



(A)-12

[0282] [表1]

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	Mw	Mw/Mn
(A)-1	-	50	50	-	-	-	-	-	11200	4.70
(A)-2	50	-	-	50	-	-	-	-	4800	2.16
(A)-3	20	-	40	40	-	-	-	-	7100	1.83
(A)-3'	20	-	40	40	-	-	-	-	4900	2.38
(A)-3''	20	-	40	40	-	-	-	-	8300	2.02
(A)-4	50	-	-	-	50	-	-	-	5200	2.88
(A)-5	50	-	-	-	-	50	-	-	15700	2.14
(A)-6	50	-	-	-	-	-	50	-	5000	1.93
(A)-7	20	-	-	30	-	-	-	50	7200	1.77

[0283] [表2]

	(1)	(1')	(9)	(10)	(11)	(12)	Mw	Mw/Mn
(A)-8	100	-	-	-	-	-	5920	3.68
(A)-8'	-	100	-	-	-	-	13000	4.2
(A)-9	60	-	40	-	-	-	5520	2.94
(A)-9-1	59	-	41	-	-	-	3400	1.76
(A)-9-2	38	-	62	-	-	-	5900	2.26
(A)-9-3	48	-	52	-	-	-	3400	1.83
(A)-9-4	51	-	49	-	-	-	4300	1.86
(A)-9-5	68	-	32	-	-	-	2900	2.60
(A)-10	50	-	33	17	-	-	4400	2.01
(A)-10-1	46	-	37	17	-	-	3200	1.97
(A)-11	39	-	40	-	21	-	5000	1.89
(A)-11-1	36	-	24	-	40	-	11100	2.32
(A)-11-2	40	-	23	-	37	-	4100	1.82
(A)-11-3	51	-	32	-	17	-	2700	1.67
(A)-11-4	67	-	21	-	12	-	2000	1.63
(A)-11-5	52	-	31	-	17	-	4000	1.76
(A)-13	59	-	-	-	-	41	7100	2.06
(A)-14	37	-	-	-	63	-	12300	2.30
(A)-15	36	-	-	-	42	22	13300	2.36
(A)-15-1	39	-	-	-	40	21	7200	2.08
(A)-15-2	39	-	-	-	40	21	5000	1.96
(A)-15-3	44	-	-	-	44	12	3300	1.68

[0284] <ポジ型レジスト組成物>

表3に示す各成分を混合し、有機溶剤に溶解してポジ型レジスト組成物を調製した。

[0285] [表3]

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分
実施例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(D)-1 [1.2]	(S)-1 [2000]
実施例2	(A)-2 [100]	(B)-1 [8]	(D)-1 [1.2]	(S)-1 [2000]
実施例3	(A)-3 [100]	(B)-1 [8]	(D)-1 [1.2]	(S)-1 [2000]
実施例4	(A)-4 [100]	(B)-1 [8]	(D)-1 [1.2]	(S)-1 [2000]
実施例5	(A)-5 [100]	(B)-1 [8]	(D)-1 [1.2]	(S)-1 [2000]

[0286] 表3中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(A)－1～(A)－5:それぞれ上記の高分子化合物(A)－1～(A)－5。

(B)－1:(4－メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート。

(D)－1:トリ－n－ペンチルアミン。

(S)－1:プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)。

[0287] (リソグラフィー特性の評価)

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、以下に示すリソグラフィー特性の評価を行った。

有機系反射防止膜組成物「ARC29A」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて8インチシリコンウェーハ上に均一に塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。

前記反射防止膜上に、表3のポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、100℃で60秒間のプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR－S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、「ライン幅120nm、スペース幅120nm、ライン幅:スペース幅=1:1」をターゲットとするマスクパターンを介して、選択的に照射した。

そして、100℃で60秒間のPEB処理を行った。さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間現像し、その後30秒間水洗し、乾燥した。表4に示す各露光量において、ライン幅120nm、ピッチ120nmのラインアンドスペース(1:1)のレジストパターンの解像が確認された。

[0288] [表4]

	露光量 (mJ/cm ²)
実施例1	45
実施例2	29
実施例3	7
実施例4	13
実施例5	29

[0289] <ネガ型レジスト組成物>

表5～6に示す各成分を混合し、有機溶剤に溶解してネガ型レジスト組成物を調製した。

[0290] [表5]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(S)成分
実施例6	(A)-8 [100]	(B)-2 [2]	(C)-1 [5]	(D)-2 [0.4]	(S)-1 [1000] (S)-2 [1000]
実施例7	(A)-9 [100]	(B)-2 [2]	(C)-1 [5]	(D)-2 [0.4]	(S)-1 [1000] (S)-2 [1000]
実施例8	(A)-9-2 [100]	(B)-2 [2]	(C)-1 [5]	(D)-2 [0.4]	(S)-1 [2000]
実施例9	(A)-10 [100]	(B)-2 [2]	(C)-1 [5]	(D)-2 [0.4]	(S)-1 [2000]
実施例10	(A)-11 [100]	(B)-2 [2]	(C)-1 [5]	(D)-2 [0.4]	(S)-1 [2000]
比較例1	(A)-12 [100]	(B)-2 [2]	(C)-1 [5]	(D)-2 [0.4]	(S)-1 [2000]

[0291] [表6]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(S)成分
実施例11	(A)－10－1 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例12	(A)－9－3 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例13	(A)－9－4 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例14	(A)－9－4 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [10]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例15	(A)－13－1 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例16	(A)－8－1 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例17	(A)－15 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例18	(A)－15－1 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例19	(A)－11－1 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例20	(A)－11－2 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例21	(A)－9－5 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例22	(A)－15－2 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
実施例23	(A)－15－3 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]

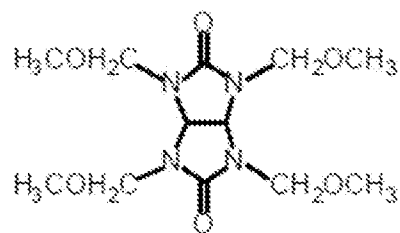
[0292] 表5～6中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(A)－8～(A)－15－3:それぞれ上記の高分子化合物(A)－8～(A)－15－3。

(B)－2:トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート。

(C)－1:テトラメトキシメチル化グリコールウリル(製品名:ニカラックMX－270、三和ケミカル社製)。

[0293] [化78]



[0294] (D)－2:トリイソプロパノールアミン。

(S)－1:プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)。

(S)－2:ジメチルスルホキシド(DMSO)。

[0295] (残膜特性の評価)

得られたネガ型レジスト組成物を用いて、以下に示す残膜特性の評価を行った。

有機系反射防止膜組成物「ARC29」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて8インチシリコンウェーハ上に均一に塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。

前記有機系反射防止膜上に、表5～6のネガ型レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、80℃で60秒間のプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。

次いで、前記レジスト膜に対して、ArF露光装置NSR－S302(製品名、Nikon社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、1～30mJ/cm²の露光量で露光した。

そして、100℃で60秒間の露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像した。その後30秒間水洗し、レジスト膜の膜厚を測定した。

そして、露光量30mJ/cm²のときの残膜率(現像後のレジスト膜厚/成膜時(露光前)のレジスト膜厚)を求めた結果を表7に示す。

[0296] [表7]

	残膜率(%)
実施例6	42
実施例7	30
実施例8	69
実施例9	70
実施例10	85
比較例1	0
実施例11	75
実施例12	82
実施例13	80
実施例14	75
実施例15	95
実施例16	90
実施例17	99
実施例18	99
実施例19	97
実施例20	96
実施例21	33
実施例22	92
実施例23	90

[0297] 比較例1の組成物の場合では、 $1\sim 30\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で残膜率が常に0%であり、架橋反応が進行せず、ネガ型レジスト組成物として機能しないことがわかった。

これに対し、本実施例においては、残膜特性が優れており、ネガ型レジスト組成物として機能することが確認された。

[0298] (リソグラフィー特性の評価)

実施例8、9、10のネガ型レジスト組成物を用いて、以下に示すリソグラフィー特性の評価を行った。

有機系反射防止膜組成物「ARC29」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて8インチシリコンウェハ上に均一に塗布し、ホットプレート上で 205°C 、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。

前記有機系反射防止膜上に、実施例8、9、10のネガ型レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、 80°C で60秒間のプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。

次いで、前記レジスト膜に対して、ArF露光装置NSR-S302(製品名、Nikon社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)

を、ラインアンドスペース(1:1)のマスクパターンを介して、選択的に照射した。

そして、得られたレジスト膜を100℃で60秒間のPEB処理を行い、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像した。その後、この現像されたレジスト膜を30秒間水洗し、乾燥して、表8に示す各ライン幅のラインアンドスペースのレジストパターンの解像が確認された。

[0299] [表8]

	露光量 (mJ/cm ²)	ライン幅 (nm)
実施例8	28.0	200
実施例9	24.0	150
実施例10	27.0	140

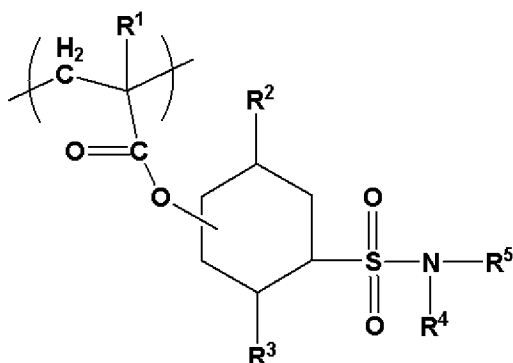
産業上の利用可能性

[0300] 本発明により、リソグラフィ用途に使用可能な新規な高分子化合物、レジスト組成物およびレジストパターン形成方法が提供される。従って、本願発明は産業上極めて有用である。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)を有する高分子化合物。

[化1]



... (a0-1)

[式(a0-1)中、 R^1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基であり; R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、若しくはアルコキシ基、または結合して任意の位置に酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ であり; R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基、またはアルコキシカルボニル基を表す。]

- [2] さらに、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する請求項1記載の高分子化合物。
- [3] さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有する請求項1に記載の高分子化合物。
- [4] さらに、前記構成単位(a0)に該当しない、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する請求項1に記載の高分子化合物。
- [5] 前記構成単位(a3)が、水酸基含有脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a'3)、および／または環式構造を有さず、かつ側鎖にアルコール性水酸基を有するアクリル酸から誘導される構成単位(a"3)である請求項4記載の高分子化合物。
- [6] さらに、前記構成単位(a0)～(a3)に該当しない、非酸解離性の脂肪族多環式基

を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a4)を有する請求項1に記載の高分子化合物。

- [7] 請求項1に記載の高分子化合物を含む樹脂成分(A)と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含有するレジスト組成物。
- [8] 請求項7記載のレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/051907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/38(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/00-22/40, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, Cplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4289865 A (J.C. Wilson, P.D. Yacobucci (Eastman Kodak Co.)), 15 September, 1981 (15.09.81), Claim 1; column 12, line 38 to column 13, line 39 & US 4335254 A	1-8
A	JP 2003-525311 A (The BF Goodrich Co.), 26 August, 2003 (26.08.03), Claims 1, 4; Par. No. [0159] & US 6235849 B1 & WO 2000/046267 A1	1-8
A	JP 2004-117883 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 April, 2004 (15.04.04), Claim 1; Par. No. [0031] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 February, 2008 (21.02.08)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2008 (04.03.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/051907

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-151355 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claim 1; Par. No. [0034] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-186191 A (Sony Corp.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims 1, 12; Par. Nos. [0005], [0013] & US 2003/0118935 A1	1-8
A	JP 2001-296663 A (Shibley Co., L.L.C.), 25 October, 2001 (25.10.01), Claims 1, 26; Par. No. [0019] & US 6777157 B1 & US 2003/0215742 A1 & EP 1128213 A2	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F20/38 (2006.01)i, G03F7/039 (2006.01)i, H01L21/027 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F20/00-22/40, G03F7/039, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4289865 A (J.C. Wilson, P.D. Yacobucci (Eastman Kodak Company)) 1981.09.15, 請求の範囲 1, 第 1 2 欄第 3 8 行—第 1 3 欄第 3 9 行 & US 4335254 A	1-8
A	JP 2003-525311 A (ザ ビー エフ グッドリッチ カンパニー) 2003.08.26, 請求項 1, 4, 【0 1 5 9】 & US 6235849 B1 & WO 2000/046267 A1	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 2 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-117883 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.04.15, 請求項1, 【0031】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-151355 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.05.27, 請求項1, 【0034】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-186191 A (ソニー株式会社) 2003.07.03, 請求項1, 12, 【0005】, 【0013】 & US 2003/0118935 A1	1-8
A	JP 2001-296663 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 2001.10.25, 請求項1, 26, 【0019】 & US 6777157 B1 & US 2003/0215742 A1 & EP 1128213 A2	1-8