

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-62154
(P2004-62154A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	G03F 7/039 601	2H025
G03F 7/004	G03F 7/004 503A	
H01L 21/027	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2003-153730 (P2003-153730)	(71) 出願人	000004178 J S R 株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成15年5月30日 (2003.5.30)	(74) 代理人	100100985 弁理士 福沢 俊明
(31) 優先権主張番号	特願2002-162150 (P2002-162150)	(72) 発明者	島 基之 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株 式会社内
(32) 優先日	平成14年6月3日 (2002.6.3)	(72) 発明者	石井 寛之 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株 式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】特にA r F エキシマレーザーに代表される遠紫外線に対する感度、解像度が優れ、パターン形状等にも優れる新規な化学増幅型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】感放射線性樹脂組成物は、(A)ヒドロキシル基あるいはカルボキシル基の水素原子がアルカリ溶解抑止能を有する酸解離性基で置換され、該酸解離性基が解離したときアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂、および(B1)1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート等で代表されるスルホニウム塩と(B2)トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート等で代表されるスルホニウム塩とを含む感放射線性酸発生剤を含有する。

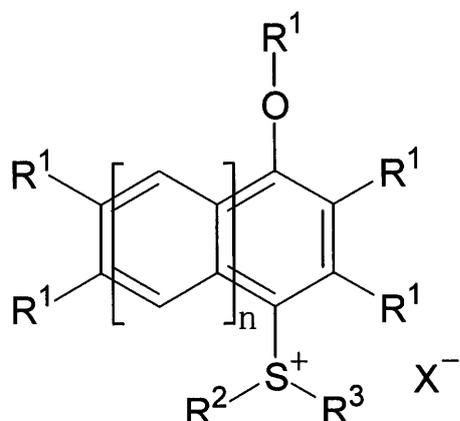
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ヒドロキシル基あるいはカルボキシル基の水素原子がアルカリ溶解抑止能を有する酸解離性基で置換され、放射線の照射により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離してアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂および (B) 感放射線性酸発生剤を含有してなる感放射線性樹脂組成物であって、(B) 成分が (B1) 下記一般式 (1) で表される化合物と (B2) 下記一般式 (2) で表される化合物とを含むことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



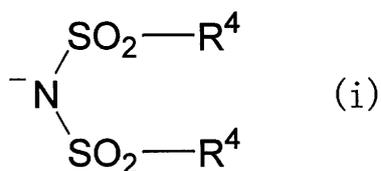
(1)

10

20

〔一般式 (1) において、各 R¹ は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、n は 0 または 1 であり、R² および R³ は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示すか、あるいは R² と R³ とが相互に結合して式中の硫黄原子と共に 3 ~ 6 員の環状構造を形成しており、X⁻ は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキルスルホン酸アニオンまたは下記式 (i) で表されるジスルホニルイミド酸アニオンを示す。

【化 2】

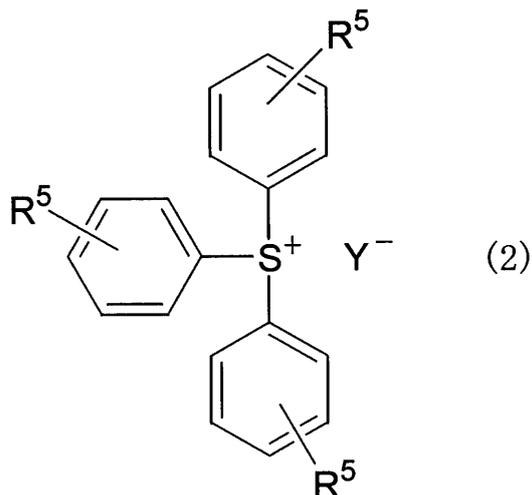


(i)

30

(式中、各 R⁴ は相互に独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基を示す。)

【化 3】



10

〔一般式(2)において、各 R^5 は相互に独立に水素原子、ヒドロキシル基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、 Y^- は置換基を有してもよい炭素数2~15の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキルスルホン酸アニオンを示す。〕

20

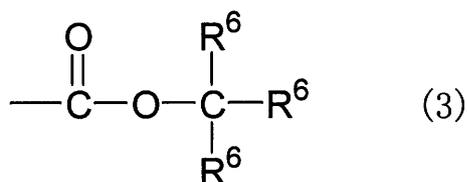
【請求項 2】

(A)成分が、少なくとも(A-1)酸解離性基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位と(A-2)ラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位とを有する共重合体を含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 3】

(A)成分における酸解離性が下記一般式(3)で表される基である、請求項1または請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 4】



30

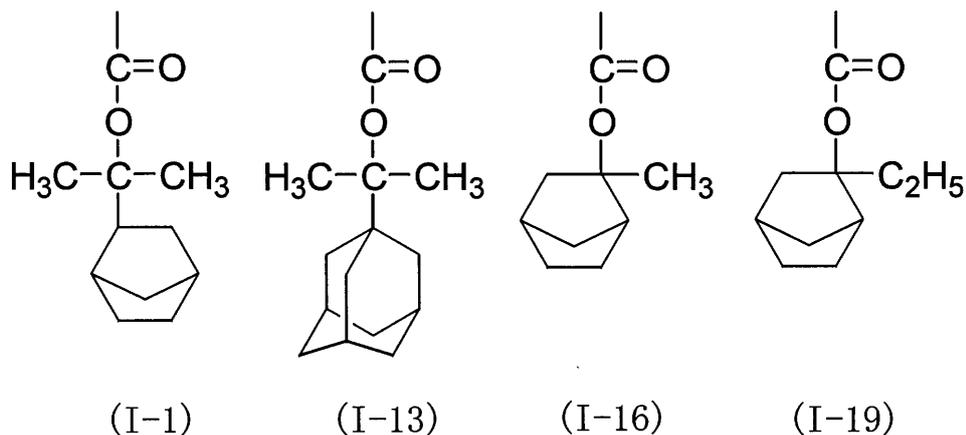
〔一般式(3)において、各 R^6 は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環族構造を有する炭素数4~20の1価の炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^6 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に脂環族構造を有する炭素数4~20の2価の炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^6 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環族構造を有する炭素数4~20の1価の炭化水素基もしくはその誘導体である。〕

40

【請求項 4】

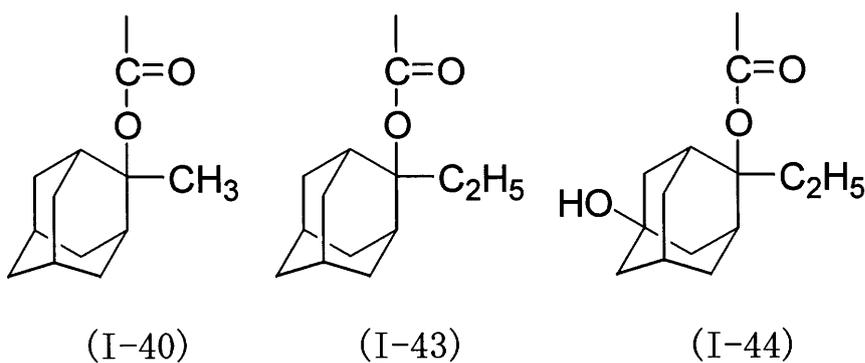
(A)成分における酸解離性が下記式(I-1)、式(I-13)、式(I-16)、式(I-19)、式(I-40)、式(I-43)、式(I-44)、式(I-46)、式(I-47)、式(I-48)または式(I-49)で表される基の群から選ばれる基である、請求項3に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 5】



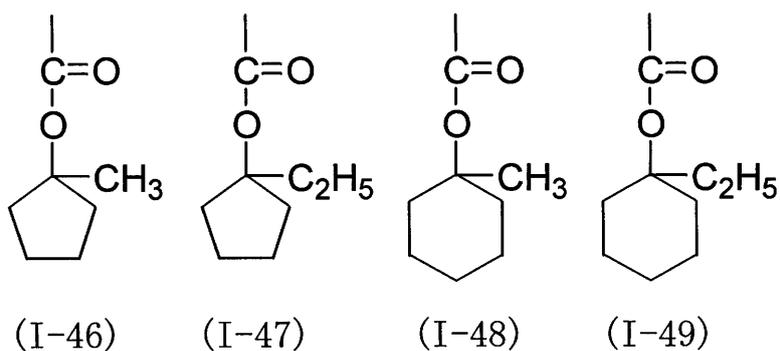
10

【化 6】



20

【化 7】



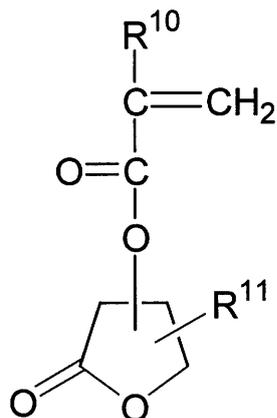
30

【請求項 5】

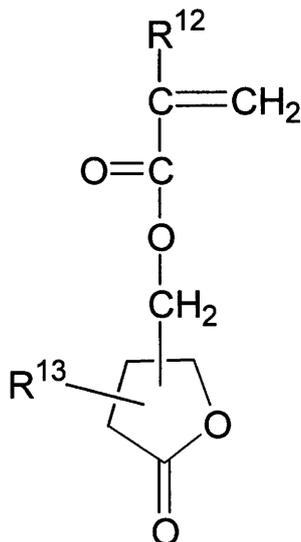
(A) 成分における (A-2) ラクトン構造を有する (メタ) アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位が下記式 (9) ~ (13) で表される化合物に由来する繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも 1 種からなる、請求項 2 ~ 4 の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

40

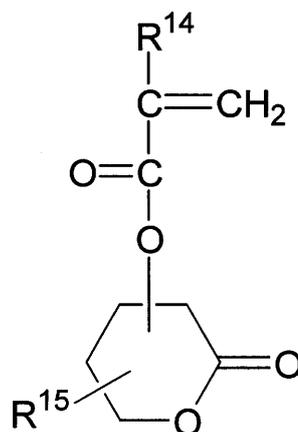
【化 8】



(9)



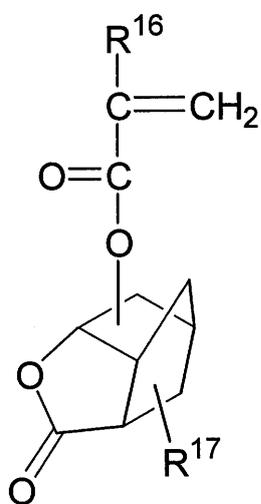
(10)



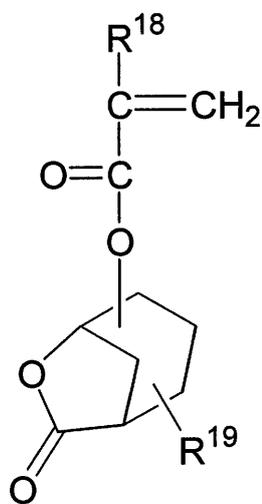
(11)

10

【化 9】



(12)



(13)

20

30

〔式(9)～(13)において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は相互に独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

【請求項 6】

(B1)成分が、請求項1に記載の一般式(1)における R^2 と R^3 とが相互に結合して式中の硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環を形成している化合物からなる、請求項1～5の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

40

【請求項 7】

(B1)成分が、一般式(1)における X^- が $C_4F_9SO_3^-$ または $C_8F_{17}SO_3^-$ である化合物からなる、請求項1～6の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 8】

(B2)成分が、一般式(2)における Y^- が $C_4F_9SO_3^-$ または $C_8F_{17}SO_3^-$ である化合物からなる、請求項1～7の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

50

【請求項 9】

(B2)成分の含有割合が(B1)成分に対して5~30重量%の範囲である、請求項1~8の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーあるいはF₂エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0.20μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはF₂エキシマレーザー(波長157nm)が注目されている。

20

このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤による化学増幅効果を利用したレジスト(以下、「化学増幅型レジスト」という。)が数多く提案されている。

【0003】

このような化学増幅型レジストにおいては、感放射線性酸発生剤がレジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られており、今日では、放射線の照射による酸発生の量子収率が高く、感度が比較的高いなどの理由から、オニウム塩化合物が化学増幅レジストの感放射線性酸発生剤として広く使用されている。

30

感放射線性酸発生剤として使用されるオニウム塩化合物は、オニウムカチオンとカウンターアニオンとで構成されており、その構造については既に幅広い検討がなされてきており、特にオニウムカチオンが、露光時の酸発生の量子効率を支配するのみならず、オニウム塩化合物の性状、例えば、レジスト用溶剤への溶解度、融点、熱分解温度、酸拡散制御剤等の種々のレジスト用添加剤に対する化学的安定性、レジストの樹脂成分との親和性などを左右し、化学増幅型レジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られている。

【0004】

そして、オニウムカチオンが4-ヒドロキシフェニルスルホニウムカチオン、4-ヒドロキシナフチルスルホニウムカチオンやそれらの誘導体等からなるオニウム塩は、ArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線領域での吸収が小さいため、解像度高く矩形性のよいレジストパターンが得られるが、感度が低いという問題がある。また、オニウムカチオンがトリフェニルスルホニウムカチオンやその誘導体等からなるオニウム塩は高感度であるが、ArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線領域での吸収が大きく、解像度が低下しやすいという問題がある。

40

そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、特にArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線に適応可能であり、レジストとしての基本物性に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物の開発が重要な課題となっ

50

ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、特に ArF エキシマレーザーに代表される遠紫外線に対する感度、解像度が優れるとともに、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れる新規な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

本発明は、

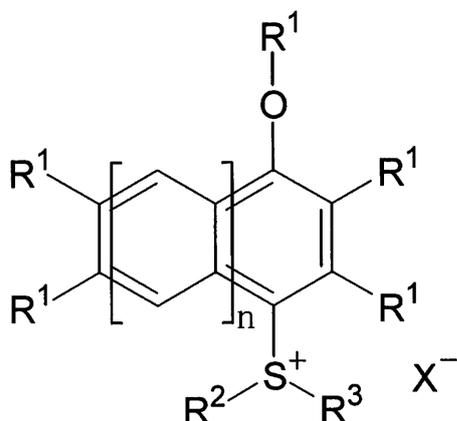
(A) ヒドロキシル基あるいはカルボキシル基の水素原子がアルカリ溶解抑止能を有する酸解離性基で置換され、放射線の照射により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離してアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂および (B) 感放射線性酸発生剤を含有してなる感放射線性樹脂組成物であって、(B) 成分が (B1) 下記一般式 (1) で表される化合物と (B2) 下記一般式 (2) で表される化合物とを含むことを特徴とする感放射線性樹脂組成物

10

からなる。

【0007】

【化10】



20

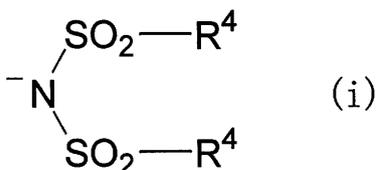
30

【0008】

〔一般式 (1) において、各 R¹ は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、n は 0 または 1 であり、R² および R³ は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示すか、あるいは R² と R³ とが相互に結合して式中の硫黄原子と共に 3 ~ 6 員の環状構造を形成しており、X⁻ は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキルスルホン酸アニオンまたは下記式 (i) で表されるジスルホニルイミドアニオンを示す。

【0009】

【化11】



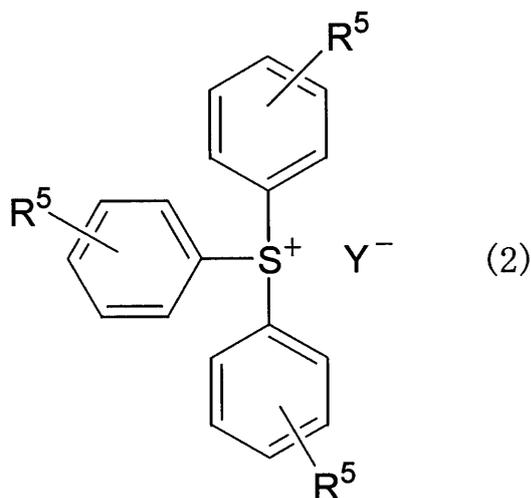
40

(式中、各 R⁴ は相互に独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基を示す。)

【0010】

【化12】

50



10

〔一般式(2)において、各 R^5 は相互に独立に水素原子、ヒドロキシル基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、 Y^- は置換基を有してもよい炭素数2~15の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキルスルホン酸アニオンを示す。〕

【0011】

樹脂(A)

20

本発明における(A)成分は、ヒドロキシル基あるいはカルボキシル基の水素原子がアルカリ溶解抑制能を有する酸解離性基(以下、単に「酸解離性基」という。)で置換され、放射線の照射により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離してアルカリ水溶液への溶解度が増大する樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。

樹脂(A)において、その水素原子が酸解離性基で置換されるヒドロキシル基は、アルコール性ヒドロキシル基でもフェノール性ヒドロキシル基でもよい。

樹脂(A)の構造は、前述した要件を満たす限り特に限定されるものではなく、付加重合系樹脂、重縮合系樹脂、重付加系樹脂、開環重合系樹脂等の何れでもよいが、好ましくは付加重合系樹脂である。

【0012】

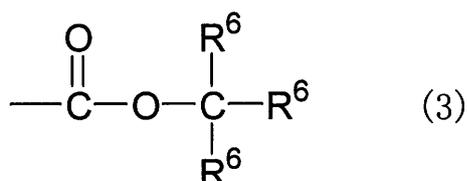
30

樹脂(A)における酸解離性基としては、カルボキシル基の水素原子を置換した酸解離性基が好ましい。以下では、酸解離性基がカルボニルオキシ基に結合しているとき、その「-COO-酸解離性基」全体を「酸解離性エステル基」という。

本発明における好ましい酸解離性エステル基としては、例えば、下記一般式(3)で表される基(以下、「酸解離性エステル基(I)」という。)、下記一般式(4)で表される基(以下、「酸解離性エステル基(II)」という。)等を挙げることができる。

【0013】

【化13】



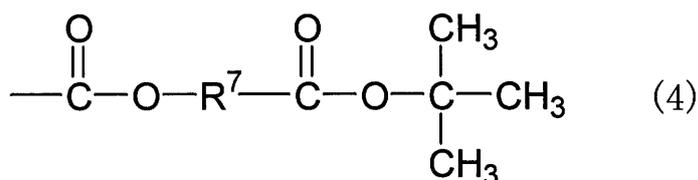
40

〔一般式(3)において、各 R^6 は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環族構造を有する炭素数4~20の1価の炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^6 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脂環族構造を有する炭素数4~20の2価の炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^6 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環族構造を有する炭素数4~20の1価の炭化水素基もしくはその誘導体である。〕

50

【 0 0 1 4 】

【 化 1 4 】



〔一般式(4)において、 R^7 は主鎖炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基または脂環族構造を有する炭素数3～15の2価の炭化水素基を示す。〕

10

【 0 0 1 5 】

酸解離性エステル基(I)においては、そのカルボニルオキシ基と $\text{—C(R}^6\text{)}_3$ 基との間が酸の存在下で解離し、また酸解離性エステル基(II)においては、その *t*-ブトキシカルボニル基中のカルボニルオキシ基と *t*-ブチル基との間が酸の存在下で解離する。

【 0 0 1 6 】

一般式(3)において、 R^6 の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

20

【 0 0 1 7 】

また、 R^6 の脂環族構造を有する炭素数4～20の1価の炭化水素基(以下、「1価の脂環式炭化水素基」という。)、および何れか2つの R^6 が相互に結合して形成した脂環族構造を有する炭素数4～20の2価の炭化水素基(以下、「2価の脂環式炭化水素基」という。)としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂肪族環からなる基；これらの脂肪族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を

30

挙げることができる。これらの1価または2価の脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタンまたはシクロヘキサンに由来する脂肪族環からなる基や、これらの脂肪族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。

40

これらの置換基のうち、特に、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、

50

シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0019】

次に、一般式(4)において、 R^7 の主鎖炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、1,1-ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、1,1-ジメチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等を挙げることができる。

また、 R^7 の脂環族構造を有する炭素数3~15の2価の炭化水素基(以下、「2価の脂環式炭化水素基(i i)」という。)としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂肪族環からなる基;これらの脂肪族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

10

これらの2価の脂環式炭化水素基(i i)のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンまたはシクロヘキサンに由来する脂肪族環からなる基や、これらの脂肪族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

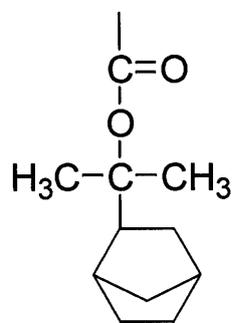
【0020】

酸解離性エステル基(I)の好ましい具体例としては、*t*-ブトキシカルボニル基や、下記式(I-1)~(I-49)で表される基等を挙げることができる。

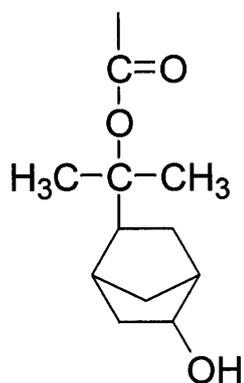
20

【0021】

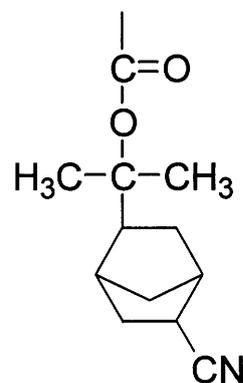
【化15】



(I-1)



(I-2)

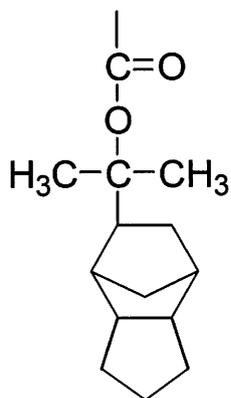


(I-3)

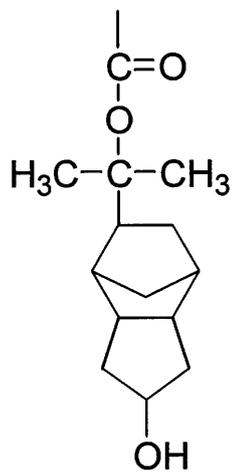
30

【0022】

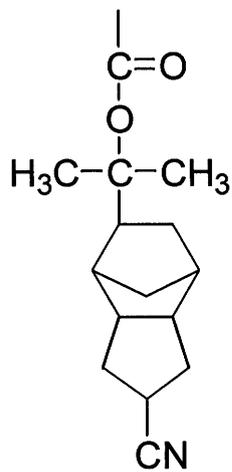
【化16】



(I-4)



(I-5)

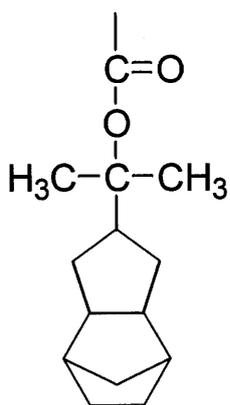


(I-6)

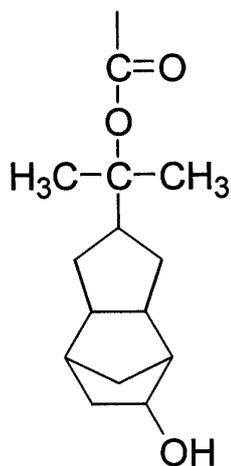
10

【 0 0 2 3 】

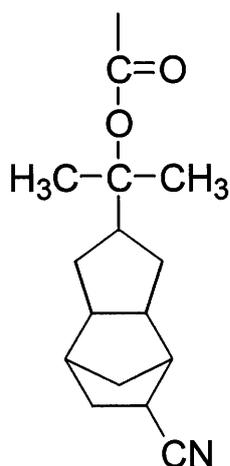
【 化 1 7 】



(I-7)



(I-8)



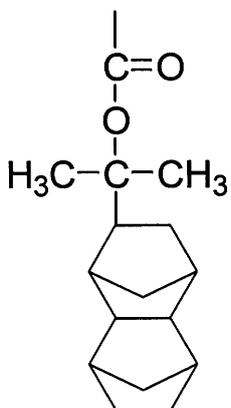
(I-9)

20

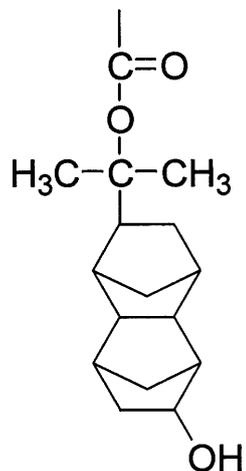
30

【 0 0 2 4 】

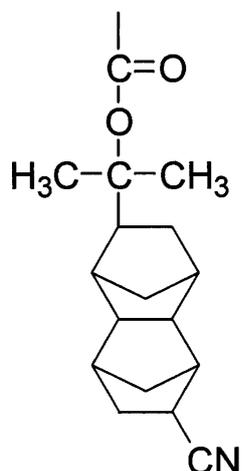
【 化 1 8 】



(I-10)



(I-11)



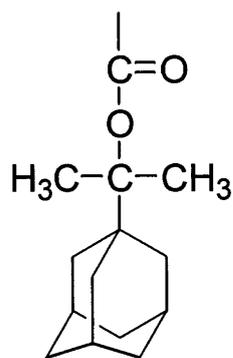
(I-12)

40

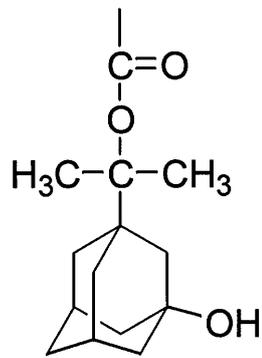
【 0 0 2 5 】

50

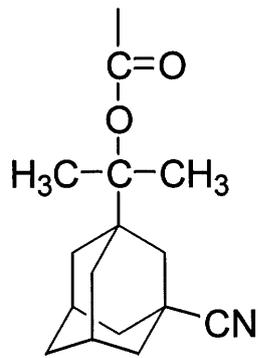
【化 1 9】



(I-13)



(I-14)

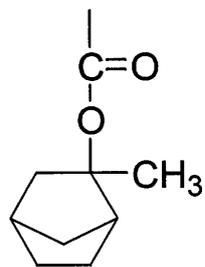


(I-15)

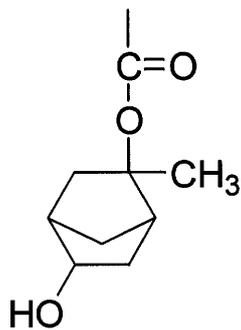
10

【 0 0 2 6】

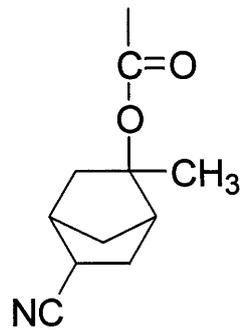
【化 2 0】



(I-16)



(I-17)

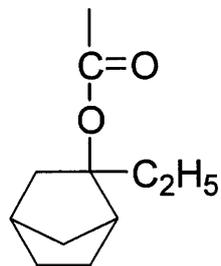


(I-18)

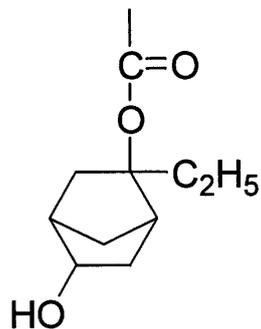
20

【 0 0 2 7】

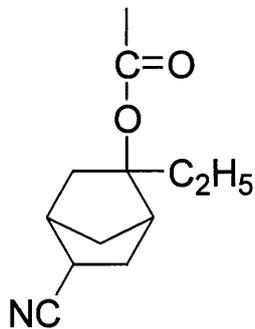
【化 2 1】



(I-19)



(I-20)



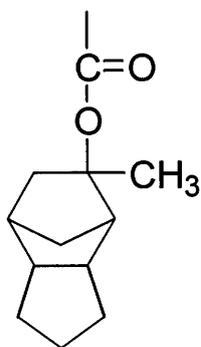
(I-21)

30

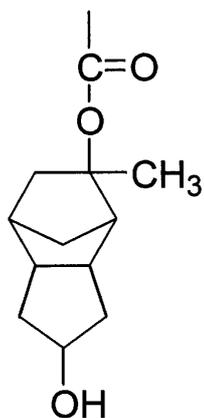
40

【 0 0 2 8】

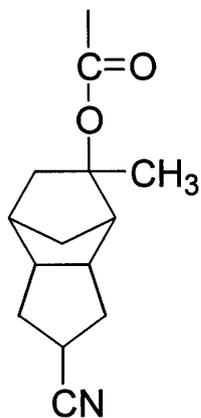
【化 2 2】



(I-22)



(I-23)

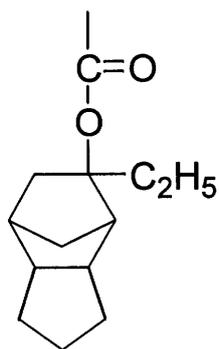


(I-24)

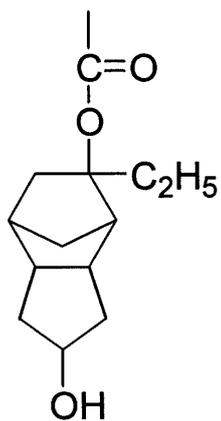
10

【 0 0 2 9 】

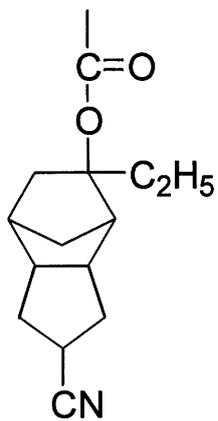
【 化 2 3 】



(I-25)



(I-26)



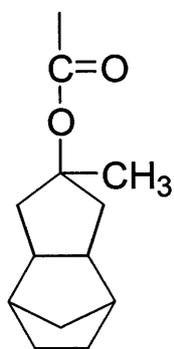
(I-27)

20

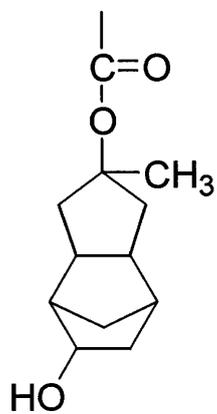
30

【 0 0 3 0 】

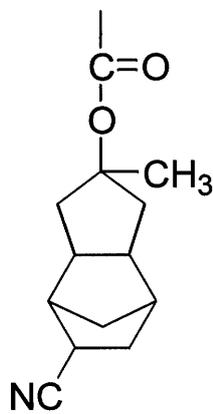
【 化 2 4 】



(I-28)



(I-29)

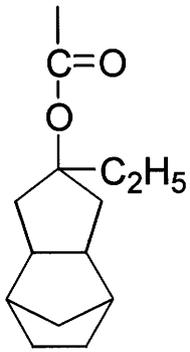


(I-30)

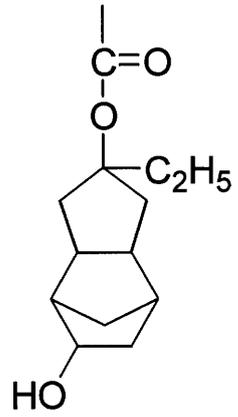
40

【 0 0 3 1 】

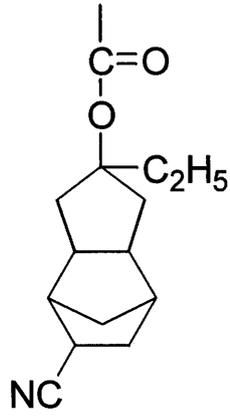
【 化 2 5 】



(I-31)



(I-32)

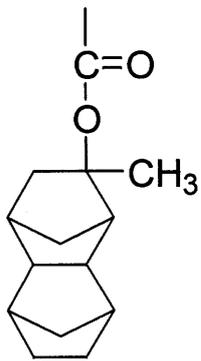


(I-33)

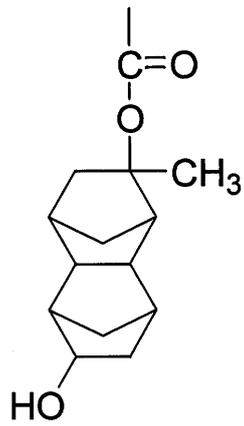
10

【 0 0 3 2 】

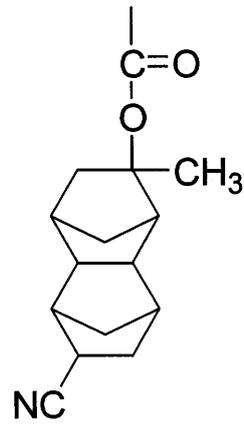
【 化 2 6 】



(I-34)



(I-35)



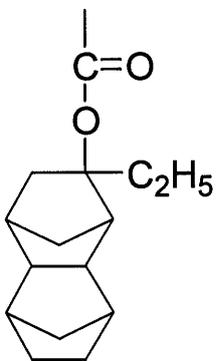
(I-36)

20

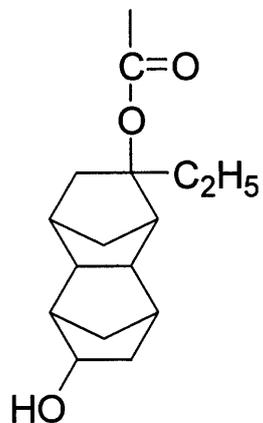
30

【 0 0 3 3 】

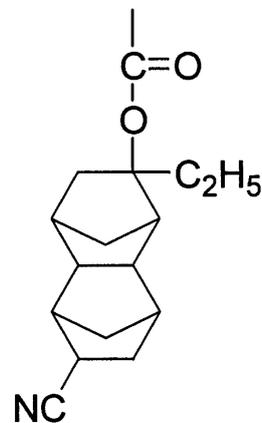
【 化 2 7 】



(I-37)



(I-38)

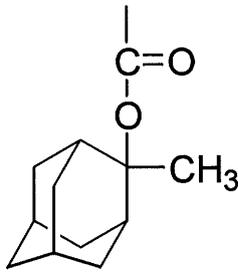


(I-39)

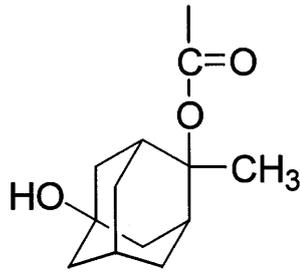
40

【 0 0 3 4 】

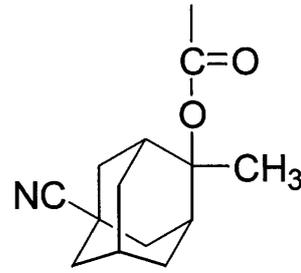
【 化 2 8 】



(I-40)



(I-41)

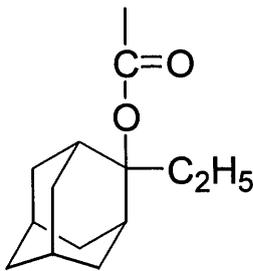


(I-42)

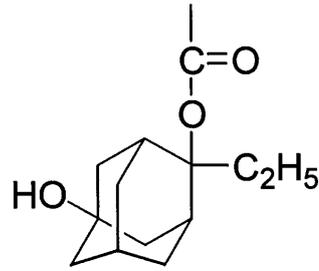
10

【 0 0 3 5 】

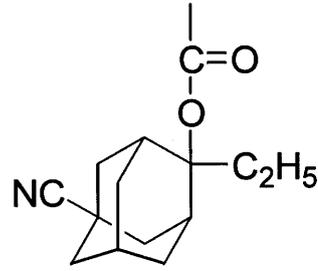
【 化 2 9 】



(I-43)



(I-44)

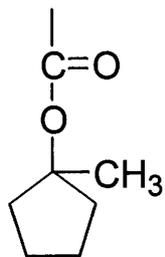


(I-45)

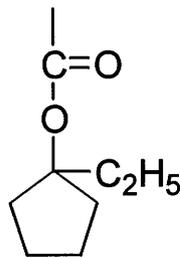
20

【 0 0 3 6 】

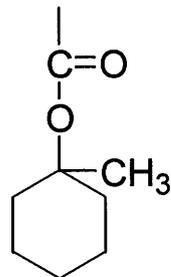
【 化 3 0 】



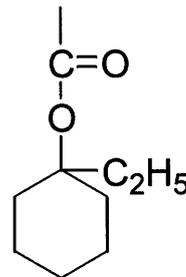
(I-46)



(I-47)



(I-48)



(I-49)

30

【 0 0 3 7 】

これらの酸解離性基 (I) のうち、*t*-ブトキシカルボニル基や、式 (I-1)、式 (I-2)、式 (I-10)、式 (I-11)、式 (I-13)、式 (I-14)、式 (I-16)、式 (I-17)、式 (I-19)、式 (I-20)、式 (I-34)、式 (I-35)、式 (I-37)、式 (I-38)、式 (I-40)、式 (I-41)、式 (I-43)、式 (I-44)、式 (I-46)、式 (I-47)、式 (I-48) または式 (I-49) で表される基等が好ましく、特に、式 (I-1)、式 (I-13)、式 (I-16)、式 (I-19)、式 (I-40)、式 (I-43)、式 (I-44)、式 (I-46)、式 (I-47)、式 (I-48) または式 (I-49) で表される基が好ましい。

40

【 0 0 3 8 】

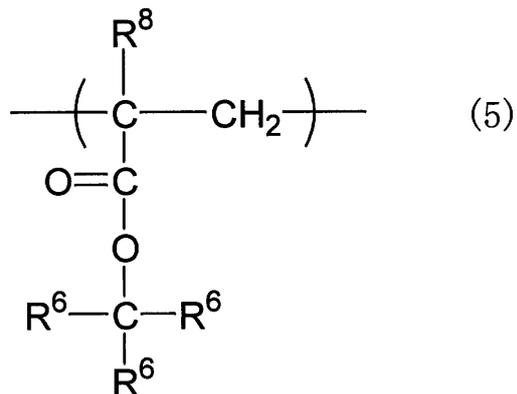
酸解離性エステル基 (I) および酸解離性エステル基 (II) の群から選ばれる酸解離性エステル基を有する好ましい樹脂 (A) としては、例えば、下記一般式 (5) で表される単位 (以下、「(メタ)アクリル系繰り返し単位 (5)」という。)、下記一般式 (6) で表される単位 (以下、「(メタ)アクリル系繰り返し単位 (6)」という。)) および下記一般式 (7) で表される単位 (以下、「ノルボルネン系繰り返し単位 (7)」とい

50

う。)の群から選ばれる繰り返し単位を1種以上有する樹脂(以下、「樹脂(A1)」という。)を挙げることができる。

【0039】

【化31】

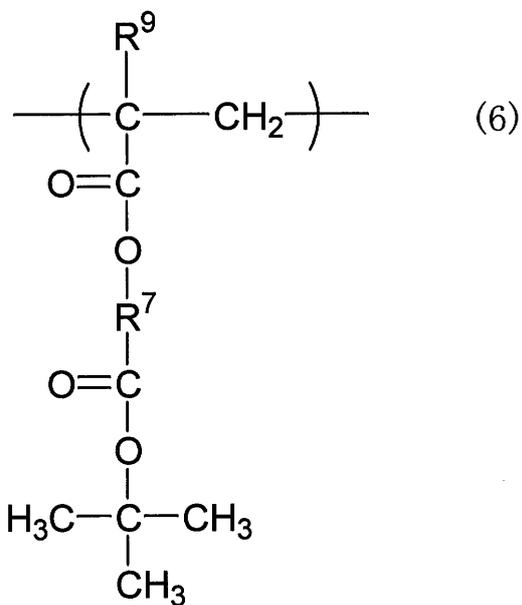


10

〔一般式(5)において、 R^6 は一般式(3)の R^6 と同義であり、 R^8 は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0040】

【化32】



20

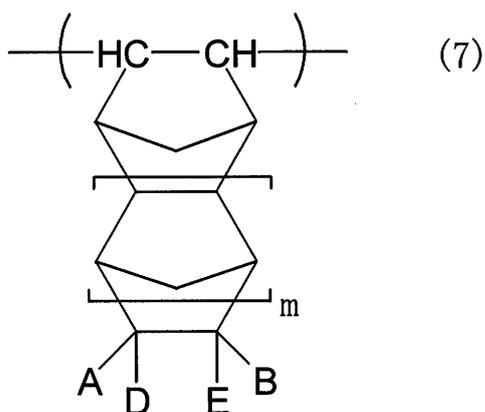
30

〔一般式(6)において、 R^7 は一般式(4)の R^7 と同義であり、 R^9 は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0041】

【化33】

40



10

〔一般式(7)において、AおよびBは相互に独立に水素原子または酸解離性エステル基(I)および酸解離性エステル基(II)の群から選ばれる酸解離性エステル基を示し、かつAおよびBの少なくとも1つが該酸解離性エステル基であり、DおよびEは相互に独立に水素原子または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状の1価のアルキル基を示し、mは0~2の整数である。〕

【0042】

一般式(7)において、AおよびBの酸解離性エステル基としては、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基や、前記式(I-1)、式(I-2)、式(I-10)、式(I-11)、式(I-13)、式(I-14)、式(I-16)、式(I-17)、式(I-19)、式(I-20)、式(I-34)、式(I-35)、式(I-37)、式(I-38)、式(I-40)、式(I-41)、式(I-43)、式(I-44)、式(I-46)、式(I-47)、式(I-48)または式(I-49)で表される基等が好ましい。

20

【0043】

また、DおよびEの炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

30

また、一般式(7)におけるmとしては、0または1が好ましい。

【0044】

樹脂(A1)において、(メタ)アクリル系繰返し単位(5)、(メタ)アクリル系繰返し単位(6)およびノルボルネン系繰返し単位(7)はそれぞれ、単独でまたは2種以上が存在することができ、また(メタ)アクリル系繰返し単位(5)、(メタ)アクリル系繰返し単位(6)およびノルボルネン系繰返し単位(7)の群の2種以上が存在することができる。

【0045】

(メタ)アクリル系繰返し単位(5)を与える単量体は、(メタ)アクリル酸中のカルボキシル基を酸解離性エステル基(I)に変換した化合物である。

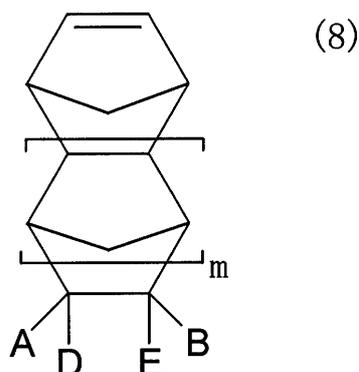
40

また、(メタ)アクリル系繰返し単位(6)を与える単量体は、(メタ)アクリル酸中のカルボキシル基を酸解離性エステル基(II)に変換した化合物である。

さらに、ノルボルネン系繰返し単位(7)を与える単量体としては、例えば、下記一般式(8)で表される化合物(以下、「酸解離性基含有ノルボルネン誘導体」という。)を挙げることができる。

【0046】

【化34】



10

〔一般式(8)において、A、B、D、Eおよびmは一般式(7)のそれぞれA、B、D、Eおよびmと同義である。〕

【0047】

酸解離性基含有ノルボルネン誘導体としては、例えば、

Aが式(I-1)、式(I-2)、式(I-10)、式(I-11)、式(I-13)、式(I-14)、式(I-16)、式(I-17)、式(I-19)、式(I-20)、式(I-34)、式(I-35)、式(I-37)、式(I-38)、式(I-40)、式(I-41)、式(I-43)、式(I-44)、式(I-46)、式(I-47)、式(I-48)または式(I-49)で表される基の群から選ばれる基であり、B、DおよびEが水素原子であり、mが0である化合物や、

20

【0048】

5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-(1-エトキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-(1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-テトラヒドロフランオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

30

【0049】

5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-メチル-5-(1-エトキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-メチル-5-(1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-メチル-5-テトラヒドロフランオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-メチル-5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

40

【0050】

5,6-ジ(t-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5,6-ジ(t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

50

5, 6 - ジ (1 - シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
 等のビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン誘導体類；

【 0 0 5 1 】

10

A が式 (I - 1) 、式 (I - 2) 、式 (I - 1 0) 、式 (I - 1 1) 、式 (I - 1 3) 、式 (I - 1 4) 、式 (I - 1 6) 、式 (I - 1 7) 、式 (I - 1 9) 、式 (I - 2 0) 、式 (I - 3 4) 、式 (I - 3 5) 、式 (I - 3 7) 、式 (I - 3 8) 、式 (I - 4 0) 、式 (I - 4 1) 、式 (I - 4 3) 、式 (I - 4 4) 、式 (I - 4 6) 、式 (I - 4 7) 、式 (I - 4 8) または式 (I - 4 9) で表される基の群から選ばれる基であり、B、D および E が水素原子であり、m が 1 である化合物や、

【 0 0 5 2 】

8 - t - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (1 - エトキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (1 - シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、

【 0 0 5 3 】

30

8 - メチル - 8 - t - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - (1 - エトキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - (1 - シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、

40

【 0 0 5 4 】

8, 9 - ジ (t - ブトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8, 9 - ジ (1 - エトキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8, 9 - ジ (1 - シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、
 8, 9 - ジ (t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、

50

$1^2 \cdot 5$ $1^7 \cdot 1^0$]ドデカ - 3 - エン、
 8, 9 - ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [$4 \cdot 4 \cdot 0 \cdot 1$
 $2 \cdot 5$ $1^7 \cdot 1^0$]ドデカ - 3 - エン、
 8, 9 - ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [$4 \cdot 4 \cdot 0 \cdot 1$
 $2 \cdot 5$ $1^7 \cdot 1^0$]ドデカ - 3 - エン
 等のテトラシクロ [$4 \cdot 4 \cdot 0 \cdot 1^2 \cdot 5$ $1^7 \cdot 1^0$]ドデカ - 3 - エン誘導体
 類

等を挙げることができる。

【0055】

これらの酸解離性基含有ノルボルネン誘導体のうち、

Aが式 (I - 1) 、式 (I - 2) 、式 (I - 10) 、式 (I - 11) 、式 (I - 13)
)、式 (I - 14) 、式 (I - 16) 、式 (I - 17) 、式 (I - 19) 、式 (I - 20)
)、式 (I - 34) 、式 (I - 35) 、式 (I - 37) 、式 (I - 38) 、式 (I - 40)
)、式 (I - 41) 、式 (I - 43) 、式 (I - 44) 、式 (I - 46) 、式 (I - 47)
)、式 (I - 48) または式 (I - 49) で表される基の群から選ばれる基であり、B、
 DおよびEが水素原子であり、mが0である化合物や、5 - t - ブトキシカルボニルピシ
 クロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5, 6 - ジ (t - ブトキシカルボニル) ピシ
 クロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5, 6 - ジ (t - ブトキシカルボニルメトキ
 シカルボニル) ピシクロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、

【0056】

Aが式 (I - 1) 、式 (I - 2) 、式 (I - 10) 、式 (I - 11) 、式 (I - 13)
)、式 (I - 14) 、式 (I - 16) 、式 (I - 17) 、式 (I - 19) 、式 (I - 20)
)、式 (I - 34) 、式 (I - 35) 、式 (I - 37) 、式 (I - 38) 、式 (I - 40)
)、式 (I - 41) 、式 (I - 43) 、式 (I - 44) 、式 (I - 46) 、式 (I - 47)
)、式 (I - 48) または式 (I - 49) で表される基の群から選ばれる基であり、B、
 DおよびEが水素原子であり、mが1である化合物や、8 - t - ブトキシカルボニルテト
 ラシクロ [$4 \cdot 4 \cdot 0 \cdot 1^2 \cdot 5$ $1^7 \cdot 1^0$]ドデカ - 3 - エン、8 - メチル -
 8 - t - ブトキシカルボニルテトラシクロ [$4 \cdot 4 \cdot 0 \cdot 1^2 \cdot 5$ $1^7 \cdot 1^0$]
 ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラ
 シクロ [$4 \cdot 4 \cdot 0 \cdot 1^2 \cdot 5$ $1^7 \cdot 1^0$]ドデカ - 3 - エン

等が好ましい。

【0057】

樹脂 (A1) は、(メタ)アクリル系繰り返し単位 (5)、(メタ)アクリル系繰り返し
 単位 (6) およびノルボルネン系繰り返し単位 (7) 以外の繰り返し単位 (以下、「他の
 繰り返し単位」という。) を1種以上有することもできる。

他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、

(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル
 酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)ア
 クリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル、
 (メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)ア
 クリル酸3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸3, 5 - ジヒドロキシ
 - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシ - 5, 7 - ジメチル - 1 - アダ
 マンチル、(メタ)アクリル酸4 - オキソ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダ
 マンチルメチル等の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類；

【0058】

下記式 (9) ~ (13) で表される化合物

【0059】

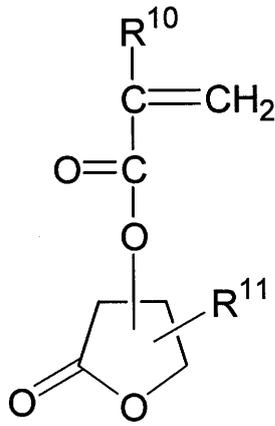
【化35】

10

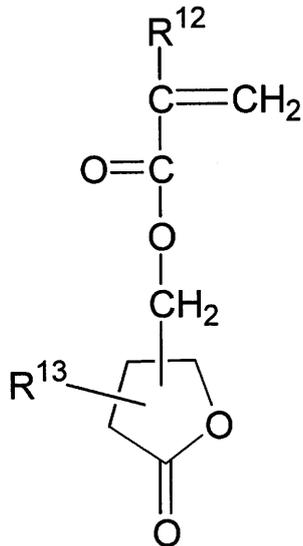
20

30

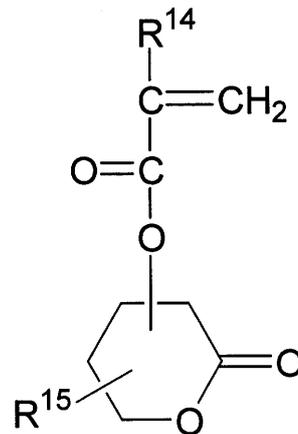
40



(9)



(10)

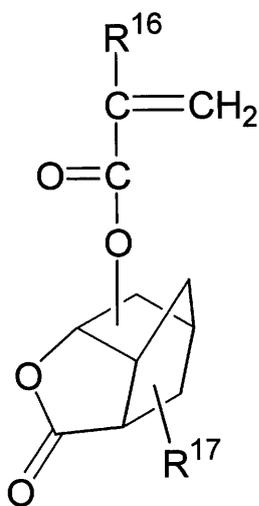


(11)

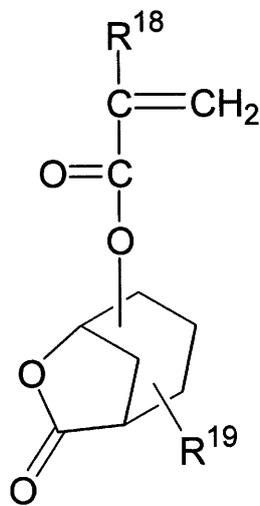
10

【 0 0 6 0 】

【 化 3 6 】



(12)



(13)

20

30

【 0 0 6 1 】

〔式(9)～(13)において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は相互に独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

等のラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類；

40

【 0 0 6 2 】

- ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 - ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 - ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、 - ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等の - ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；

(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類；

【 0 0 6 3 】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピ

50

ル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸 2 - メチルプロピル、(メタ)アクリル酸 1 - メチルプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸 4 - メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - (4 - メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル等の他の(メタ)アクリル酸エステル類；

10

【0064】

ノルボルネン(即ち、ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン)、
 5 - メチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - エチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - n - プロピルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - n - ブチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - n - ペンチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - n - ヘキシルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - フルオロビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - フルオロメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - ジフルオロメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - トリフルオロメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - ペンタフルオロエチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - ヒドロキシ - 2 - トリフルオロメチルエチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - {2 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ビス(トリフルオロメチル)エチル}ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 5 - ジフルオロビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジフルオロビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 5 - ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - メチル - 5 - トリフルオロメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、

20

30

【0065】

5 , 5 , 6 - トリフルオロビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 5 , 6 - トリス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオロビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 5 , 6 , 6 - テトラキス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 5 - ジフルオロ - 6 , 6 - ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジフルオロ - 5 , 6 - ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 5 , 6 - トリフルオロ - 6 - トリフルオロメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 , 7 - トリフルオロ - 6 - トリフルオロメトキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 , 5 , 6 - トリフルオロ - 9 - ペンタフルオロプロポキシビシクロ[2 . 2 . 1]

40

50

ヘプト - 2 - エン、

5 - フルオロ - 5 - ペンタフルオロエチル - 6 , 6 - ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、

5 , 6 - ジフルオロ - 5 - ヘプタフルオロイソプロピル - 6 - トリフルオロメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、

5 - クロロ - 5 , 6 , 6 - トリフルオロビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、

5 , 6 - ジクロロ - 5 , 6 - ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、

5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロカルボエトキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、

5 - メチル - 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロカルボエトキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、

【 0 0 6 6 】

テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - メチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン

、

8 - エチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン

、

8 - n - プロピルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - n - ブチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - n - ペンチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - n - ヘキシルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - ヒドロキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - ヒドロキシメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - フルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - フルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデ

カ - 3 - エン、

8 - ジフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - (2 - ヒドロキシ - 2 - トリフルオロメチルエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 - { 2 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) エチル } テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

【 0 0 6 7 】

8 , 8 - ジフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 , 9 - ジフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

8 , 8 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

10

20

30

40

50

- 8, 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - メチル - 8 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 8, 9 - トリフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 8, 9 - トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 8, 9, 9 - テトラフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 8, 9, 9 - テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 8 - ジフルオロ - 9, 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 9 - ジフルオロ - 8, 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 【0068】**
- 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメトキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - フルオロ - 8 - ペンタフルオロエチル - 9, 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 9 - ジフルオロ - 8 - ヘプタフルオロイソプロピル - 9 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - クロロ - 8, 9, 9 - トリフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8, 9 - ジクロロ - 8, 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2, 2, 2 - トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - メチル - 8 - (2, 2, 2 - トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデカ - 3 - エン

等のノルボルネンまたはその誘導体；

- 【0069】**
- ジシクロペンタジエン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² , 6] デカ - 8 - エン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² , 6] デカ - 3 - エン、トリシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5] ウンデカ - 3 - エン、トリシクロ [6 . 2 . 1 . 0¹ , 8] ウンデカ - 9 - エン、トリシクロ [6 . 2 . 1 . 0¹ , 8] ウンデカ - 4 - エン、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰ . 0¹ , 6] ドデカ - 3 - エン、8 - メチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰ . 0¹ , 6] ドデカ - 3 - エン、8 - エチリデンテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1²] ドデカ - 3 - エン、8 - エチリデンテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰ . 0¹ , 6] ドデカ - 3 - エン、ペンタシクロ [6 . 5 . 1 . 1³ , 6 . 0² , 7 . 0⁹ , 1³] ペンタデカ - 4 - エン、ペンタシクロ [7 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁹ , 1² . 0⁸ , 1³] ペンタデカ - 3 - エン等の他の付加重合性脂環式化合物；

【0070】

10

20

30

40

50

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマルニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類

等の単官能性単量体や、

【0071】

1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有する多官能性単量体；

【0072】

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格をもたない多官能性単量体

等の多官能性単量体を挙げることができる。

【0073】

これらの他の繰り返し単位を与える単量体のうち、有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類、ラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類等が好ましい。

【0074】

本発明における樹脂(A1)としては、酸解離性基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位とラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位とを有する共重合体が好ましく、さらに好ましくは(メタ)アクリル系繰り返し単位(5)および(メタ)アクリル系繰り返し単位(6)の群から選ばれる少なくとも1種とラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰り返し単位の少なくとも1種とを有し、場合により他の繰り返し単位を少なくとも1種有する共重合体であり、特に好ましくは(メタ)アクリル系繰り返し単位(5)および(メタ)アクリル系繰り返し単位(6)の群から選ばれる少なくとも1種とラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰り返し単位の少なくとも1種と有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰り返し単位の少なくとも1種とを有する共重合体である。

【0075】

樹脂(A1)において、(メタ)アクリル系繰り返し単位(5)、(メタ)アクリル系繰り返し単位(6)およびノルボルネン系繰り返し単位(7)の合計含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、5~70モル%、好ましくは10~65モル%、さらに好ましくは15~60モル%である。この場合、前記合計含有率が5モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方70モル%を超えると、現像性が低下して、スカム(現像残り)が発生しやすくなる傾向がある。

【0076】

また、樹脂(A1)が(メタ)アクリル系繰返し単位(5)および(メタ)アクリル系繰返し単位(6)の群から選ばれる少なくとも1種とラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰返し単位の少なくとも1種とを有し、場合により他の繰返し単位を少なくとも1種有する場合の各繰返し単位の含有率は、(メタ)アクリル系繰返し単位(5)および(メタ)アクリル系繰返し単位(6)の合計含有率が、通常、5~70モル%、好ましくは10~65モル%、さらに好ましくは15~60モル%であり、ラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰返し単位の含有率が、通常、5~75モル%、好ましくは8~70モル%、さらに好ましくは10~65モル%であり、他の繰返し単位の含有率が、通常、50モル%以下、好ましくは40モル%以下である。 10

【0077】

さらに、樹脂(A1)が(メタ)アクリル系繰返し単位(5)および(メタ)アクリル系繰返し単位(6)の群から選ばれる少なくとも1種とラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰返し単位の少なくとも1種と有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰返し単位の少なくとも1種とを有する場合の各繰返し単位の含有率は、(メタ)アクリル系繰返し単位(5)および(メタ)アクリル系繰返し単位(6)の合計含有率が、通常、5~70モル%、好ましくは10~65モル%、さらに好ましくは15~60モル%であり、ラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰返し単位の含有率が、通常、5~75モル%、好ましくは8~70モル%、さらに好ましくは10~65モル%であり、有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する繰返し単位の含有率が、通常、1~50モル%、好ましくは3~45モル%、さらに好ましくは5~40モル%であり、前記以外の他の繰返し単位の含有率が、通常、50モル%以下、好ましくは40モル%以下である。 20

【0078】

樹脂(A1)は、例えば、その各繰返し単位を与える単量体(混合物)を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で(共)重合することにより製造することができる。 30

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。 40

また、前記重合における反応温度は、通常、40~120、好ましくは50~90であり、反応時間は、通常、1~48時間、好ましくは1~24時間である。

【0079】

樹脂(A)の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重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000~300,000、好ましくは4,000~200,000、さらに好ましくは5,000~100,000である。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポ 50

リスチレン換算数平均分子量（以下、「 M_n 」という。）との比（ M_w / M_n ）は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

【0080】

なお、樹脂（A）は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂（A）の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

本発明において、樹脂（A）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

【0081】

酸発生剤（B）

本発明における（B）成分は、（B1）前記一般式（1）で表される化合物（以下、「酸発生剤（B1）」という。）と（B2）下記一般式（2）で表される化合物（以下、「酸発生剤（B2）」という。）とを含み、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（B）」という。）からなる。

酸発生剤（B）は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂（A）中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部のアルカリ水溶液への溶解度を増大させることにより、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

【0082】

一般式（1）において、 R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等が好ましい。

20

【0083】

一般式（1）における R^1 としては、特に、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基等が好ましい。

【0084】

また、 R^2 と R^3 とが相互に結合して形成した3～6員の環状構造としては、5員または6員の環状構造好ましく、特に好ましくは5員の環状構造（即ち、テトラヒドロチオフェン環構造）である。

30

【0085】

一般式（1）における R^2 および R^3 としては、特に、相互に結合してテトラヒドロチオフェン環構造を形成するものが好ましい。

【0086】

一般式（1）において、 X^- の置換基を有してもよい炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキルスルホン酸アニオンにおける置換基としては、1価の環状炭化水素基、好ましくは1価の脂環式炭化水素基が望ましい。

該フルオロアルキルスルホン酸アニオンとしては、超強酸性スルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としては、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ や、これらのアニオン中の1個以上のフッ素原子を1価の環状炭化水素基で置換され、かつ1個以上のフッ素原子が存在するアニオン等を挙げることができる。特に好ましくは $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ である。

40

【0087】

また、 X^- の前記式（i）で表されるジスルホニルイミド酸アニオン（以下、「ジスルホニルイミド酸アニオン（i）」という。）において、各 R^4 の置換基を有してもよい炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基における置換基としては、1価の環状炭化水素基、好ましくは1価の脂環式炭化水素基が望ましい。

50

ジスルホニルイミド酸アニオン (i) において、各 R⁴ の置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基としては、パーフルオロアルキル基や、該パーフルオロアルキル基中の 1 個以上のフッ素原子が 1 価の環状炭化水素基で置換され、かつ 1 個以上のフッ素原子が存在する基等が好ましく、特に好ましくはノナフルオロ - n - ブチル基、パーフルオロ - n - オクチル基である。

【 0 0 8 8 】

酸発生剤 (B 1) の具体例としては、

4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、
4 - ヒドロキシフェニルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシフェニルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - ヒドロキシフェニルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

10

【 0 0 8 9 】

4 - メトキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メトキシフェニルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - メトキシフェニルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、
4 - メトキシフェニルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メトキシフェニルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - メトキシフェニルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

20

【 0 0 9 0 】

4 - エトキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - エトキシフェニルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - エトキシフェニルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、
4 - エトキシフェニルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - エトキシフェニルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - エトキシフェニルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

【 0 0 9 1 】

4 - n - ブトキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - n - ブトキシフェニルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - n - ブトキシフェニルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、
4 - n - ブトキシフェニルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - n - ブトキシフェニルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - n - ブトキシフェニルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート

30

【 0 0 9 2 】

3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、
3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

40

【 0 0 9 3 】

4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

50

4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
 4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネ
 ート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタン
 スルホネート、

【0094】

1 - (4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホ
 ネート、1 - (4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n
 - ブタンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパ
 ーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフ
 ルオロメタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラ
 ヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル
 - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタン
 スルホネート、

10

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムビス(ペ
 ンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキ
 シフェニル)テトラヒドロチオフェニウムビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)
 イミデート、

【0095】

1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメ
 タンスルホネート、1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニ
 ウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル
)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

20

1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメ
 タンスルホネート、1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニ
 ウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル
)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

【0096】

1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオ
 ロメタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチ
 オフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレ
 ン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、
 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムビス(ペン
 タフルオロエタンスルホニル)イミデート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イ
 ル)テトラヒドロチオフェニウムビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデー
 ト

30

等を挙げることができる。

【0097】

これらの酸発生剤(B1)のうち、

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフ
 ルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)
 テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - (4 - n -
 ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタン
 スルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニ
 ウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1
 - イル)テトラヒドロチオフェニウムビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミ
 デート等が好ましい。

40

本発明において、酸発生剤(B1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することが
 できる。

【0098】

50

次に、一般式(2)において、 R^5 のヒドロキシ基の誘導体としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基；

メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、*n*-プロポキシメトキシ基、*i*-プロポキシメトキシ基、シクロペンチルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-*n*-プロポキシエトキシ基、2-*i*-プロポキシエトキシ基、2-シクロペンチルオキシエトキシ基、2-シクロヘキシルオキシエトキシ基等の炭素数2~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシアルコキシ基；

ヒドロキシメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、3-ヒドロキシ-*n*-プロポキシ基、4-ヒドロキシ-*n*-ブトキシ基、3-ヒドロキシシクロペンチルオキシ基、4-ヒドロキシシクロヘキシルオキシ基等の炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のヒドロキシアルコキシ基

等を挙げることができる。

これらの誘導体のうち、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

【0099】

また、 R^5 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

一般式(2)における R^5 としては、特に、水素原子、メチル基等が好ましい。

【0100】

また、 Y^1 の置換基を有してもよい炭素数2~15の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキルスルホン酸アニオンにおける置換基としては、1価の環状炭化水素基、好ましくは1価の脂環式炭化水素基が望ましい。

該フルオロアルキルスルホン酸アニオンとしては、超強酸性スルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としては、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ や、これらのアニオン中の1個以上のフッ素原子を1価の環状炭化水素基で置換され、かつ1個以上のフッ素原子が存在するアニオン等を挙げることができ、特に好ましくは $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ である。

【0101】

酸発生剤(B2)の具体例としては、

トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

【0102】

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-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パーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

【0103】

4-エトキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、

4 - エトキシフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、
 トリ (4 - エトキシフェニル) スルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリ (4 - エトキシフェニル) スルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、
 【 0 1 0 4 】

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 - n - 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パーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリ (4 -
 メチルフェニル) スルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリ (4 -
 メチルフェニル) スルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート
 等を挙げることができる。

10

【 0 1 0 5 】

これらの酸発生剤 (B 2) のうち、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタン
 スルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート等が
 好ましい。

本発明において、酸発生剤 (B 2) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することが
 できる。

【 0 1 0 6 】

また、本発明においては、酸発生剤 (B 1) および酸発生剤 (B 2) と共に、他の感放射
 線性酸発生剤 (以下、「他の酸発生剤」という。) を併用することができる。

他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン
 化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

20

これらの他の酸発生剤としては、下記のことを挙げることができる。

【 0 1 0 7 】

オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩
 、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナ
 フルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタ
 ンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスル
 ホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスル
 ホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタン
 スルホネート、

30

シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、ジシクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメ
 タンスルホネート、2 - オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、

【 0 1 0 8 】

1 - ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - ナフチルジメ
 チルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - ナフチルジメチルスルホ
 ニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - ナフチルジエチルスルホニウムト
 リフルオロメタンスルホネート、1 - ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n -
 ブタンスルホネート、1 - ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタン
 スルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタン
 スルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタン
 スルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタン
 スルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オク
 タンスルホネート、

40

50

【0109】

4 - シアノ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - シアノ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - シアノ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、4 - シアノ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - シアノ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - シアノ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、4 - ニトロ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ニトロ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - ニトロ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、4 - ニトロ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ニトロ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - ニトロ - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート

10

等を挙げることができる。

【0110】

ハロゲン含有化合物：

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - メトキシフェニルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、1 - ナフチルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等の(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体や、1, 1 - ビス(4 - クロロフェニル) - 2, 2, 2 - トリクロロエタン等を挙げることができる。

20

ジアゾケトン化合物：

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3 - ジケト - 2 - ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

ジアゾケトンの具体例としては、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロリド、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル等を挙げることができる。

30

【0111】

スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 - ケトスルホン、 - スルホニルスルホンや、これらの化合物の - ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、4 - トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

40

スルホン酸化合物：

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

スルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、パーフルオロ - n - オクタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイ

50

ミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

前記他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0112】

本発明において、酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

また、酸発生剤(B1)に対する酸発生剤(B2)の使用割合(酸発生剤(B2)×100/酸発生剤(B1))は、好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%である。

さらに、他の酸発生剤の使用割合は、全酸発生剤に対して、通常、80重量%以下、好ましくは60重量%以下である。

【0113】

添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。

前記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

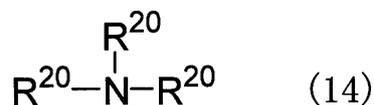
このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が

変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

【0114】

【化37】



〔一般式(14)において、各R²⁰は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0115】

で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0116】

含窒素化合物(イ)としては、例えば、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、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n

10

20

30

40

50

-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、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-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

10

【0117】

含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス〔1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

20

含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0118】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、

30

N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

40

【0119】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；

50

ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン等を挙げることができる。

【0120】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物が好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0121】

また、前記酸解離性基を有する脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。

このような脂環族添加剤としては、例えば、

1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ-t-ブチル等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類

等を挙げることができる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0122】

また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、K P 3 4 1 (信越化学工業(株)製)、ポリフローNo. 75, 同No. 95 (共栄社化学(株)製)、エフトップE F 3 0 1, 同E F 3 0 3, 同E F 3 5 2 (トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF 1 7 1, 同F 1 7 3 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードF C 4 3 0, 同F C 4 3 1 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードA G 7 1 0, サーフロンS - 3 8 2, 同S C - 1 0 1, 同S C - 1 0 2, 同S C - 1 0 3, 同S C - 1 0 4, 同S C - 1 0 5, 同S C - 1 0 6 (旭硝子(株)製)等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0123】

また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(B)に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

このような増感剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピア

10

20

30

40

50

セチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

さらに、前記以外の添加剤としては、後述するアルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0124】

組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0125】

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル

10

20

30

40

50

、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0126】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3 - アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。

【0127】

レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物においては、露光により酸発生剤 (B) から発生した酸の作用によって、樹脂 (A) 中の酸解離性基が解離してヒドロキシル基あるいはカルボキシル基を生じ、その結果レジスト被膜の露光部のアルカリ水溶液への溶解度が増大し、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されて、ポジ型のレジストパターンが得られる。

20

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理 (以下、「PB」という。) を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、特にArFエキシマレーザー (波長193nm) に代表される遠紫外線が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理 (以下、「PEB」という。) を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂 (A) 中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30 ~ 200

30

【0128】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特許文献1等が開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特許文献2等が開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

【0129】

【特許文献1】

特公平6 - 12452号公報

40

【特許文献2】

特開平5 - 188598号公報

【0130】

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n - プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1 , 8 - ジアザビシクロ - [5 .

50

4.0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザピシクロ - [4.3.0] - 5 - ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0131】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下する傾向がある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0132】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw :

東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

感度 :

基板として、表面に膜厚82nmのARC25(ブルワー・サイエンス(Brewer Science)社製)膜を形成したシリコンウエハーを用い、各組成物溶液を基板上にスピンコートにより塗布し、130のホットプレート上にて90秒間PBを行って形成した膜厚0.4μmのレジスト被膜に、(株)ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置(レンズ開口数0.55、露光波長193nm)により、マスクパターンを介して露光した。その後130のホットプレート上にて90秒間PEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき設計線幅0.18μm(ピッチ0.36μm)のライン・アンド・スペースパターンを1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度 :

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

パターン形状 :

線幅0.18μm(ピッチ0.36μm)のライン・アンド・スペースパターンの断面形

10

20

30

40

50

状の上辺寸法 L_a と下辺寸法 L_b とを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 < L_a / L_b < 1$ を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合をパターン形状が“良好”であるとし、 $0.85 > L_a / L_b$ の場合をパターン形状が“テーパ状”とし、 $1 < L_a / L_b$ の場合をパターン形状が“逆テーパ状”とした。

【0133】

〔樹脂(A)の製造〕

合成例1

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル50.55g(50モル%)、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル25.49g(25モル%)、下記式(15)の化合物(以下、「メタクリル酸エステル()」という。)23.97g(25モル%)およびアゾビスイソ酪酸メチル3.97gを2-ブタノン200gに溶解したモノマー溶液を準備する。

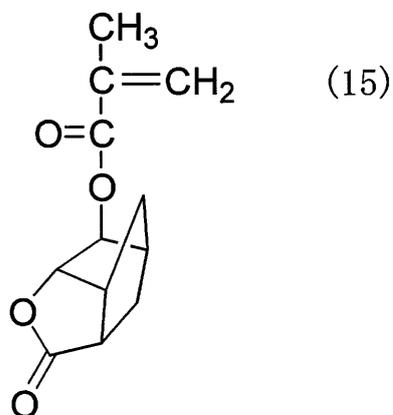
10

別に、2-ブタノン100gを投入した容量1,000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱し、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて、10ミリリットル/5分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点として、重合反応を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中に投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別された白色粉末をメタノール400gと混合して洗浄する操作を2回行ったのち、炉別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂73g(収率73重量%)を得た。

【0134】

20

【化38】



30

【0135】

この樹脂はMwが10,000であり、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルおよびメタクリル酸エステル()に由来する各繰り返し単位の含有率が45.3:25.1:29.6(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-1)とする。

【0136】

合成例2

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル50.85g(50モル%)、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル15.39g(15モル%)、メタクリル酸エステル()33.76g(35モル%)およびアゾビスイソ酪酸メチル4.00gを2-ブタノン200gに溶解したモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂71g(収率71重量%)を得た。この樹脂はMwが10,500であり、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルおよびメタクリル酸エステル()に由来する各繰り返し単位の含有率が46.2:15.6:38.2(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-2)とする。

40

【0137】

合成例3

50

メタクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル 40.90 g (40 モル%)、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 15.47 g (15 モル%)、メタクリル酸エステル () 43.64 g (45 モル%) およびアゾビスイソ酪酸メチル 4.02 g を 2 - ブタノン 200 g に溶解したモノマー溶液を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、白色粉末の樹脂 73 g (収率 73 重量%) を得た。この樹脂は Mw が 9,200 であり、メタクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル およびメタクリル酸エステル () に由来する各繰り返し単位の含有率が 36.2 : 15.2 : 48.6 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A - 3) とする。

【0138】

合成例 4

メタクリル酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル 47.76 g (45 モル%)、メタクリル酸エステル () 52.24 g (55 モル%) およびアゾビスイソ酪酸メチル 3.93 g を 2 - ブタノン 200 g に溶解したモノマー溶液を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、白色粉末の樹脂 62 g (収率 62 重量%) を得た。この樹脂は Mw が 11,600 であり、メタクリル酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル およびメタクリル酸エステル () に由来する各繰り返し単位の含有率が 39.8 : 60.2 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A - 4) とする。

【0139】

〔酸発生剤 (B1) の製造〕

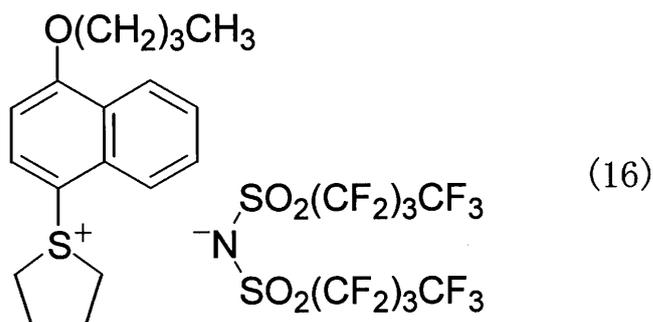
合成例 5

十分乾燥した容量 100 ミリリットルのナス型フラスコに攪拌子を入れ、1 - n - ブトキシナフタレン 3.00 g と五酸化ニリン - メタンスルホン酸 8.9 g を仕込んだのち、氷浴により 0 に冷却して攪拌した。その後、反応混合物に対して、テトラメチレンスルホキシド 1.88 g を 5 分以上かけて滴下し、同温度にて 10 分間攪拌したのち、氷浴を除去し、反応温度を 45 として、さらに 4 時間攪拌を続けた。その後、反応混合物を再度氷浴により 0 に冷却し、イオン交換水 25 ミリリットルおよび 25 重量% アンモニア水 6.85 g を順次滴下して、反応混合物の pH を 7 に調整したのち、氷浴を除去して、25 にて 1 時間攪拌を続け、その後不溶成分をろ別した。

次いで、得られたる液に対して、別途ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミド 10.44 g、炭酸リチウム 0.67 g およびイオン交換水 15 ミリリットルを混合して調製したリチウムビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート水溶液を室温にて加え、25 で 5 時間攪拌した。その後、生成した白色沈殿をろ別して、イオン交換水で十分洗浄したのち、真空乾燥して、下記式 (16) で表される 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート 5.54 g を得た。この化合物を、酸発生剤 (B1 - 4) とする。

【0140】

【化39】



【0141】

実施例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 4

表 1 に示す成分からなる各組成物溶液について各種評価を行った。

評価結果を表 2 に示す。

表 1 における樹脂 (A - 1) 、樹脂 (A - 2) および酸発生剤 (B 1 - 4) 以外の成分は、下記の通りである。

酸発生剤 (B)

B 1 - 1 : 1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート

B 1 - 2 : 1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

B 1 - 3 : 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート 10

B 1 - 4 : 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート

B 2 - 1 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

B 3 - 1 : ビス (t - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

B 3 - 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

【0142】

酸拡散制御剤

Q - 1 : N - t - ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン 20

Q - 2 : 2 - フェニルベンズイミダゾール

Q - 3 : N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール

他の添加剤

L - 1 : デオキシコール酸 t - ブトキシカルボニルメチル

溶剤

S - 1 : 2 - ヘプタノン / - ブチロラクトン = 9 / 1 (重量比)

S - 2 : 2 - ヘプタノン

S - 3 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート / - ブチロラクトン = 9 / 5 (重量比)

【0143】

30

【表 1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤	溶剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	B1-1/B2-1 (4/1)	Q-1 (0.18)	—	S-1 (600)
実施例 2	A-1 (100)	B1-2/B2-1 (4/1)	Q-2 (0.24)	—	S-2 (600)
実施例 3	A-1 (100)	B1-3/B2-1 (4/1)	Q-2 (0.22)	—	S-2 (600)
実施例 4	A-1 (100)	B1-4/B2-1 (4/1)	Q-3 (0.21)	—	S-2 (600)
実施例 5	A-1 (100)	B1-2/B2-1 (4/0.5)	Q-2 (0.22)	L-1 (5)	S-2 (600)
実施例 6	A-2 (100)	B1-2/B2-1 (4/1)	Q-2 (0.24)	—	S-2 (600)
実施例 7	A-3 (100)	B1-3/B2-1 (4/1)	Q-2 (0.20)	—	S-3 (600)
実施例 8	A-3 (90) A-4 (10)	B1-3/B2-1 (4/1)	Q-2 (0.20)	—	S-3 (600)
実施例 9	A-3 (90) A-4 (10)	B1-3/B2-1 (4/1)	Q-2 (0.20)	—	S-3 (600)
実施例10	A-3 (100)	B1-3/B1-4 B2-1 (2/2/1)	Q-2 (0.20)	—	S-3 (600)
比較例 1	A-1 (100)	B1-2 (5)	Q-1 (0.26)	—	S-1 (600)
比較例 2	A-1 (100)	B2-1 (2)	Q-1 (0.07)	—	S-1 (600)
比較例 3	A-1 (100)	B1-2/B3-1 (4/1)	Q-1 (0.21)	—	S-1 (600)
比較例 4	A-1 (100)	B1-2/B3-2 (4/1)	Q-1 (0.21)	—	S-1 (600)

10

20

30

40

【 0 1 4 4 】

【 表 2 】

表 2

	感 度 (J/m ²)	解像度 (μ m)	パターン形状
実施例 1	500	0.14	良好
実施例 2	440	0.14	良好
実施例 3	460	0.14	良好
実施例 4	460	0.14	良好
実施例 5	320	0.14	良好
実施例 6	340	0.14	良好
実施例 7	480	0.14	良好
実施例 8	370	0.14	良好
実施例 9	360	0.14	良好
実施例10	450	0.14	良好
比較例 1	520	0.16	逆テーパー状
比較例 2	370	0.16	テーパー状
比較例 3	410	0.16	テーパー状
比較例 4	250	0.16	テーパー状

10

20

30

【 0 1 4 5 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に対して、感度、解像度が優れるとともに、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れており、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 敦

東京都中央区築地五丁目6番10号

ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC08 AD03 BE07 BG00 FA03 FA12

FA17