

(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2004-157321

(P2004-157321A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

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

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願2002-322832 (P2002-322832)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成14年11月6日 (2002.11.6)		神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 160nm以下、具体的にはF₂エキシマレーザー光(157nm)の光源使用時に十分な透過性を示し、且つ現像欠陥が少ないポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 特定の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物及び

(C) 溶剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

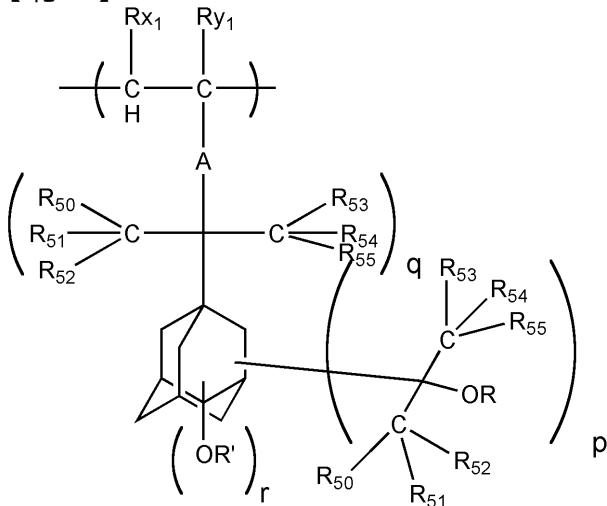
(A) 下記一般式(2d)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物及び

(C) 溶剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



(2d)

一般式(2d)中、

R_{x1} 及び R_{y1} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

$R_{50} \sim R_{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{50} \sim R_{55}$ の内の少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表わす。

R は、水素原子又は有機基を表す。

R' は、水素原子又は有機基を表す。

A は、 $-O-$ 又は $-O-R_{60}-O-$ で表される2価の連結基を表す。 R_{60} は、アルキレン基を表す。

p は、0 又は 1 ~ 3 の整数を表す。

q は、0 又は 1 を表す。

r は、0 又は 1 を表す。

但し、 $p + q$ は、1 以上の整数である。

$p + q$ が 2 以上の整数の場合に、2 個以上ある $R_{50} \sim R_{55}$ は、同じでも異なってもよい。

p が 2 以上の整数の場合に、2 個以上ある R は、同じでも異なってもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィープロセスや、その他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】

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

【0003】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また

10

256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。

KrFエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

20

【0005】

また、ArFエキシマレーザー光(193nm)露光用のレジスト組成物として、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。例えば、特許文献1(特開2002-201219号公報)、特許文献2(国際公開第02/36646号パンフレット)には、特定の脂環式構造を有する樹脂を含有するレジスト組成物が開示されている。

【0006】

F₂エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが非特許文献1(Proc. SPIE, Vol. 3678, 13頁(1999))にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が非特許文献2(Proc. SPIE, Vol. 3999, 330頁(2000))、非特許文献3(同357頁(2000))、非特許文献4(同365頁(2000))、特許文献3(国際公開第00/17712号パンフレット)等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

30

【0007】

しかしながら、これらのレジストは、現像欠陥の抑制が望まれていた。

40

【0008】

【特許文献1】

特開2002-201219号公報

【特許文献2】

国際公開第02/36646号パンフレット

【非特許文献1】

「プロス・エスピーアイイー」、第3678巻、第13頁、1999年(Proc. SPIE, Vol. 3678, 13頁(1999))

【非特許文献2】

「プロス・エスピーアイイー」、第3999巻、第330頁、2000年(Proc.

50

SPIE, Vol. 3999, 330頁(2000)

【非特許文献3】

「プロス・エスピーアイイー」、第3999巻、第357頁、2000年(Proc. SPIE, Vol. 3999, 357頁(2000))

【非特許文献4】

「プロス・エスピーアイイー」、第3999巻、第365頁、2000年(Proc. SPIE, Vol. 3999, 365頁(2000))

【特許文献3】

国際公開第00/17712号パンフレット

【0009】

10

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ現像欠陥が抑制されたポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

20

【0011】

(1) (A) 下記一般式(2d)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する樹脂、

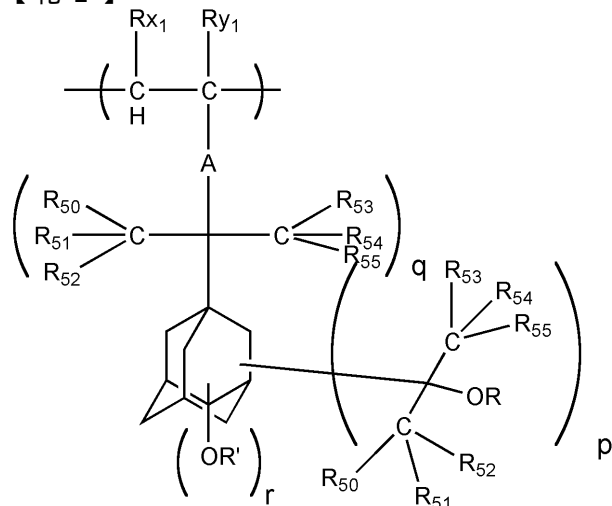
(B) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物及び

(C) 溶剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0012】

【化2】



30

40

【0013】

一般式(2d)中、

R_{x1}及びR_{y1}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

R₅₀~R₅₅は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し

50

、 $R_{50} \sim R_{55}$ の内の少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表わす。

Rは、水素原子又は有機基を表す。

R'は、水素原子又は有機基を表す。

Aは、 $-O-$ 又は $-O-R_{60}-O-$ で表される2価の連結基を表す。R₆₀は、アルキレン基を表す。

pは、0又は1～3の整数を表す。

qは、0又は1を表す。

rは、0又は1を表す。

但し、 $p+q$ は、1以上の整数である。

$p+q$ が2以上の整数の場合に、2個以上ある $R_{50} \sim R_{55}$ は、同じでも異なってもよい。

pが2以上の整数の場合に、2個以上あるRは、同じでも異なってもよい。

【0014】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

(2) 一般式(2d)に於いて、 R_{y1} が、 CF_3 基であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

(3) (B)成分として、下記の4種類から選ばれる少なくとも2種類の化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

(B1) 活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族又は芳香族スルホン酸を発生する化合物、

(B2) 活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族スルホン酸を発生する化合物、

(B3) 活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族又は芳香族カルボン酸を発生する化合物及び

(B4) 活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族カルボン酸を発生する化合物。

【0016】

(4) 更に、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】

(5) 更に、酸拡散抑制剤として含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

(6) 更に、両性イオン化合物を含有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】

(7) (C)成分として、少なくとも1つのフッ素原子を有する溶剤を1種類以上含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0020】

(8) (A)成分の樹脂中のメタル含量が、各金属原子につき100ppb以下であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

(9) (A)成分の樹脂の酸価が、 $0.2 \times 10^{-3} \sim 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0022】

(10) (A)成分の樹脂の重量平均分子量が、3000～50000であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0023】

10

20

30

40

50

(11) (A)成分の樹脂の分散度が、1.7以下であることを特徴とする(1)~(10)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

(12) (A)成分の樹脂中の残存モノマーの割合が、5質量%以下であることを特徴とする(1)~(11)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0025】

(13) (A)成分の樹脂中、分子量1000以下の樹脂の割合が、10質量%以下であることを特徴とする(1)~(12)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0026】

(14) 波長157nmのF₂レーザー光による照射用であることを特徴とする(1)~(13)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。 10

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[1] (A)一般式(2d)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、一般式(2d)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する樹脂(「(A)成分の樹脂」ともいう)を含有する。

【0028】

一般式(2d)中、R_{x1}及びR_{y1}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。R₅₀~R₅₅は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R₅₀~R₅₅の内の少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表わす。Rは、水素原子又は有機基を表す。R'は、水素原子又は有機基を表す。Aは、-O-又は-O-R₆₀-O-で表される2価の連結基を表す。R₆₀は、アルキレン基を表す。pは、0又は1~3の整数を表す。qは、0又は1を表す。rは、0又は1を表す。但し、p+qは、1以上の整数である。p+qが2以上の整数の場合に、2個以上あるR₅₀~R₅₅は、同じでも異なってもよい。pが2以上の整数の場合に、2個以上あるRは、同じでも異なってもよい。 20

【0029】

R_{x1}、R_{y1}及びR₅₀~R₅₅のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数1~3のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

【0030】

R₅₀~R₅₅は、フッ素原子であることが好ましい。

【0031】

R_{x1}及びR_{y1}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

【0032】

R及びR'が表わす有機基としては、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1-アルコキシエチル基が好ましい。 40

【0033】

R及びR'が表わす有機基としてのアルキル基、アルキルカルボニル基に於けるアルキル基は、直鎖状及び分岐状アルキル基を挙げることができ、例えば炭素数1~8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

R及びR'が表わす有機基としてのシクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良 50

い。単環型としては炭素数 3 ~ 8 個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げる事ができる。多環型としては炭素数 6 ~ 20 個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げる事ができる。尚、シクロアルキル基は、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ものも含むものとする。

R 及び R' が表わす有機基としてのアシル基としては、例えば炭素数 1 ~ 10 個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げる事ができる。

R 及び R' が表わす有機基としてのアルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1-アルコキシエチル基に於けるアルコキシ基は、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げる事ができる。

【0034】

R 及び R' が表わす有機基としてのアルキル基等が有していてもよい置換基としては、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基）、アリール基（フェニル基）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0035】

A に於ける R₆₀ のアルキレン基は、炭素数 1 ~ 8 個のアルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げる事ができる。R₆₀ のアルキレン基は、置換基を有していてもよいし、置換基を有していてもよい。R₆₀ のアルキレン基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等を挙げる事ができる。

【0036】

(A) 成分の樹脂は、一般式 (2d) で表される繰り返し単位又は他の繰り返し単位の内部に、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる基をもつことにより、酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する。

酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる基としては、例えば -O-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})、-O-C(R_{18d})(R_{18e})(OR_{18g})、-O-COO-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})、-O-C(R₀₁)(R₀₂)COO-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})、-COO-C(R_{18d})(R_{18e})(OR_{18g}) 等が挙げられる。R_{18d} ~ R_{18g} は、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。R₀₁、R₀₂ は、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。R_{18d} ~ R_{18g} の内の 2 つが結合して環を形成してもよい。R_{18d} ~ R_{18g}、R₀₁ ~ R₀₂ のアルキル基として、好ましくは炭素数 1 ~ 5 個のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等）を挙げる事ができる。

R_{18d} ~ R_{18g}、R₀₁ ~ R₀₂ のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数 3 ~ 10 個のシクロアルキル基（シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等）を挙げる事ができる。

10

20

30

40

50

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアルケニル基として、好ましくは炭素数 2 ~ 4 個のアルケニル基（ビニル基、プロペニル基、アリル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14 個のアリール基（フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）を挙げることができる。

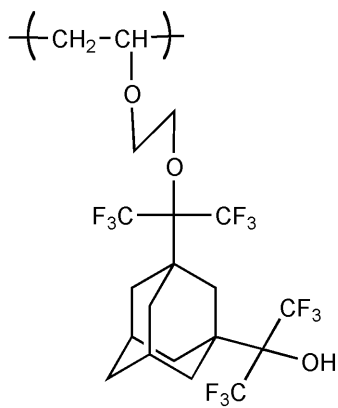
$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアラルキル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 12 個のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、クミル基等）を挙げることができる。酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる基は、一般式 (2d) で表される繰り返し単位に於ける -OR 基として形成することができる。

【0037】

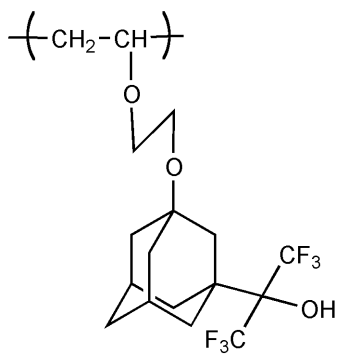
以下、一般式 (2d) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】

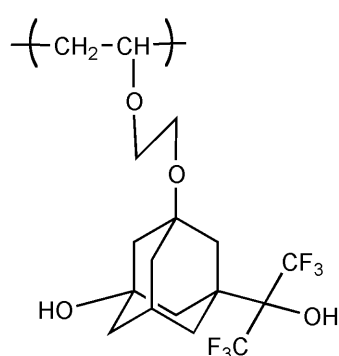
【化3】



(IV-1)

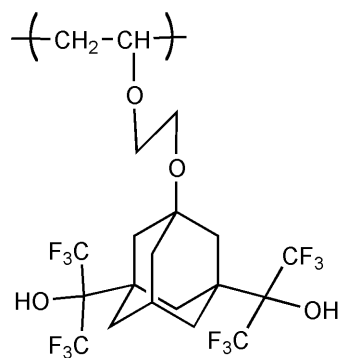


(IV-2)

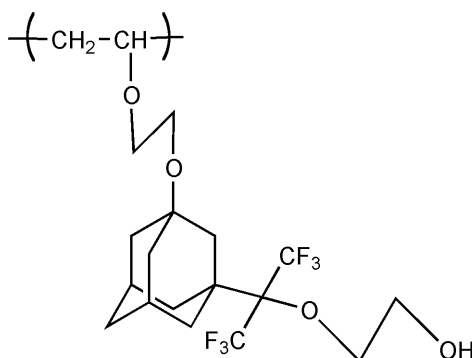


(IV-3)

10

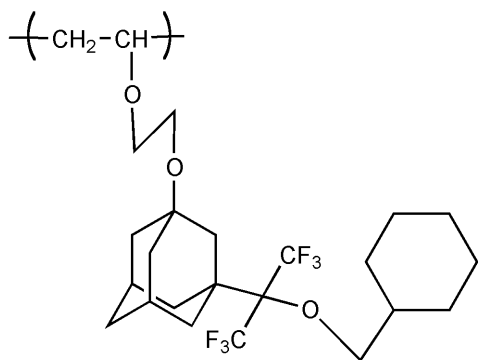


(IV-4)

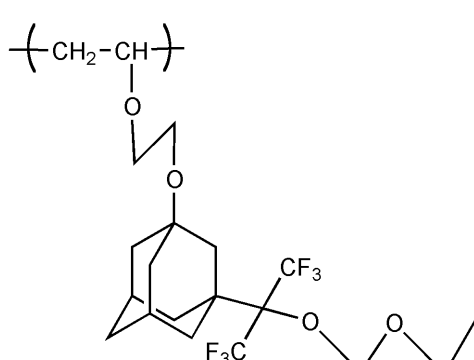


(IV-5)

20



(IV-6)



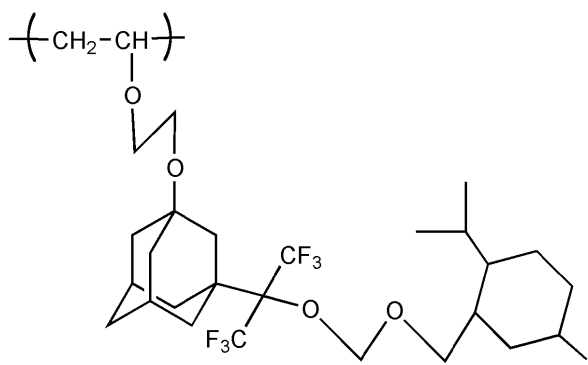
(IV-7)

30

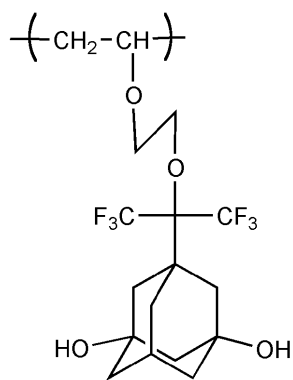
40

【 0 0 3 9 】

【 化 4 】

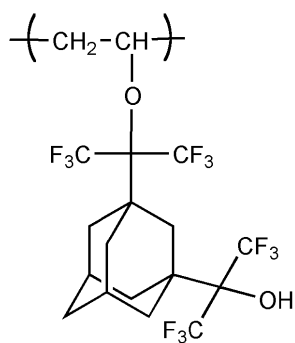


(IV-8)

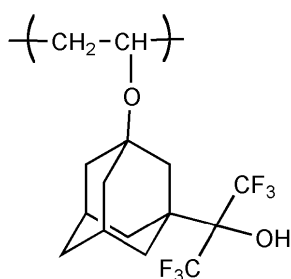


(IV-9)

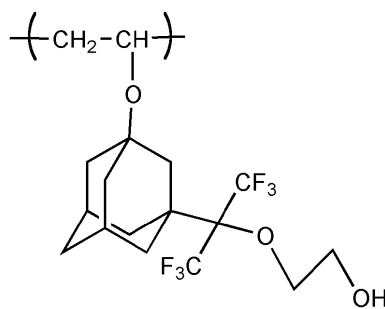
10



(IV-10)

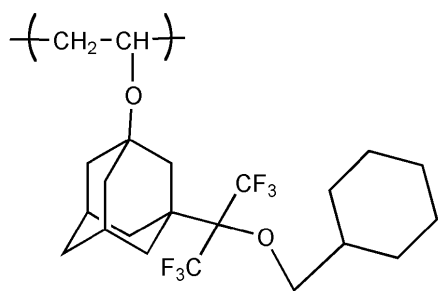


(IV-11)



(IV-12)

20

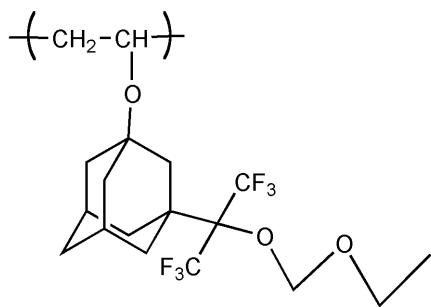


(IV-13)

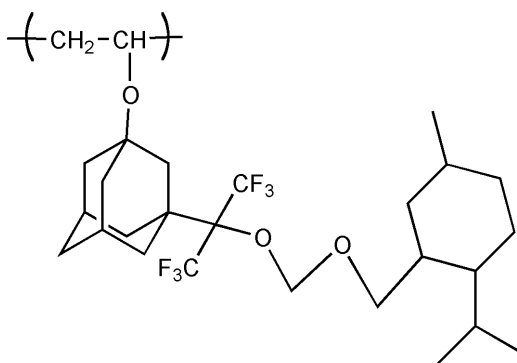
30

【 0 0 4 0 】

【 化 5 】

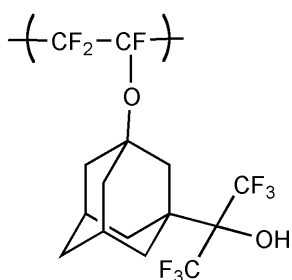


(IV-14)

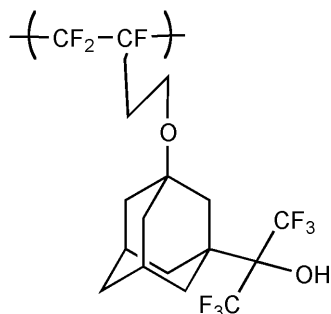


(IV-15)

10

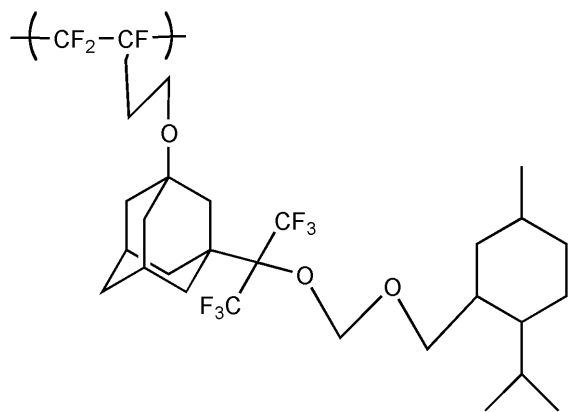


(IV-16)

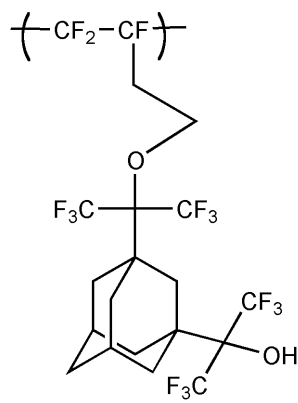


(IV-17)

20



(IV-18)



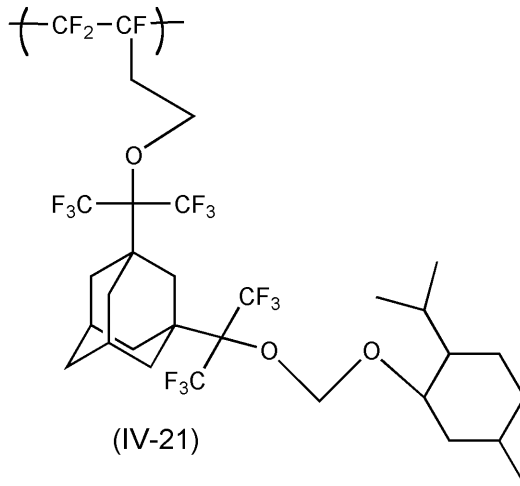
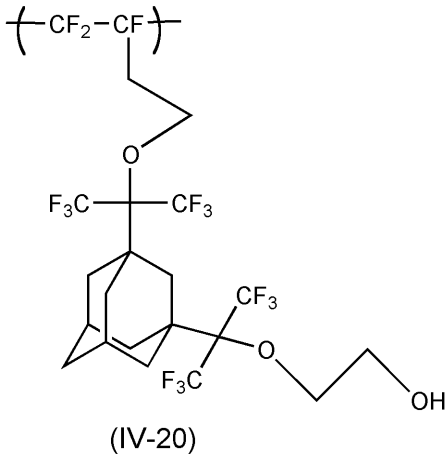
(IV-19)

30

【 0 0 4 1 】

【 化 6 】

40



10

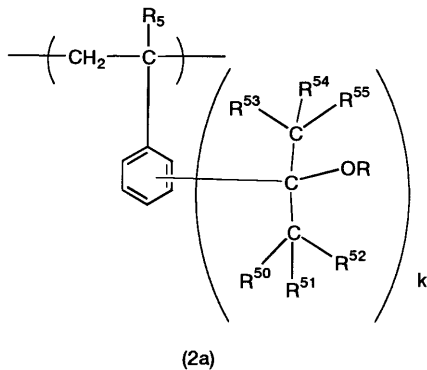
【0042】

(A)成分の樹脂は、更に、下記一般式(2a)、(2a')、(I)、(VI)、(VII)、(VIII)~(XVII)で表される繰り返し単位を少なくとも1種有することが好ましい。

【0043】

【化7】

20



30

【0044】

一般式(2a)中、

R_5 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。

$R^{50} \sim R^{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。但し、 $R^{50} \sim R^{55}$ の内の少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表わす。

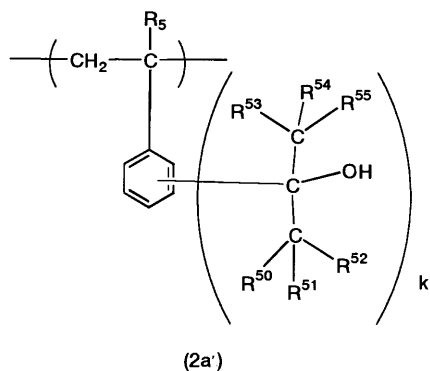
R は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表わす。但し、Rの少なくとも1つは有機基である。

40

k は、2~5の整数を表わす。

【0045】

【化8】



10

【0046】

一般式(2a')中、

R₅ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。

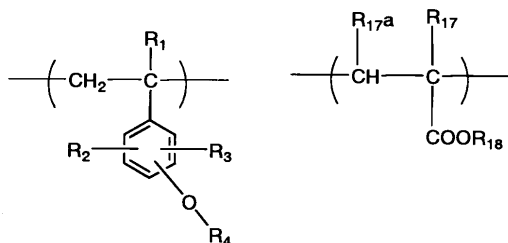
R⁵⁰ ~ R⁵⁵ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表わす。但し、R⁵⁰ ~ R⁵⁵ の内の少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表わす。

k は、2 ~ 5 の整数を表わす。

20

【0047】

【化9】



(I)

(VI)

30

【0048】

一般式(I)中、

R₁ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

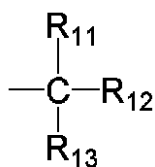
R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシシル基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。

40

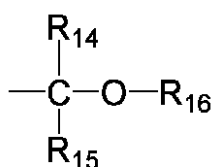
R₄ は、下記一般式(IV)又は(V)の基を表す。

【0049】

【化10】



(IV)



(V)

【0050】

一般式 (IV) 中、

R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 10

一般式 (V) 中、

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

R_{16} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{14} \sim R_{16}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

【0051】

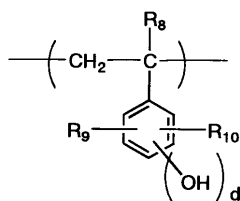
一般式 (VI) 中、

R_{17} 及び R_{17a} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 20

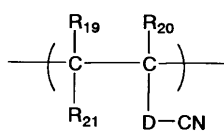
R_{18} は、 $-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})$ 又は $-C(R_{18d\cdot})(R_{18e\cdot})(OR_{18g})$ を表す。 $R_{18d} \sim R_{18f}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{18d\cdot}$ 、 $R_{18e\cdot}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 R_{18g} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 R_{18d} 、 R_{18e} 、 R_{18f} の内の2つ又は $R_{18d\cdot}$ 、 $R_{18e\cdot}$ 、 R_{18g} の内の2つが結合して環を形成してもよい。 30

【0052】

【化11】



(III)



(VII)

【0053】

一般式 (III) 中、

R_8 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。

d は、0 または 1 を表わす。 50

式(VII)中、

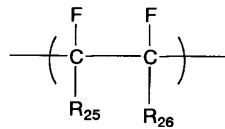
R_{19} 及び R_{20} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R_{21} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル基又は -D-CN 基を表す。

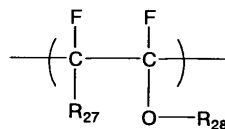
D は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

【0054】

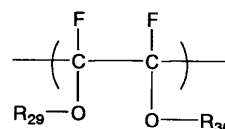
【化12】



(VIII)

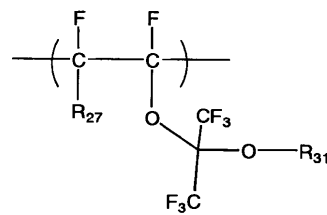


(IX)

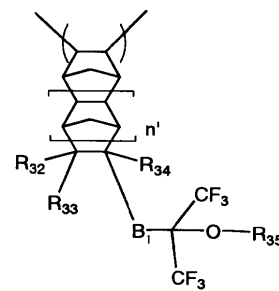


(X)

10

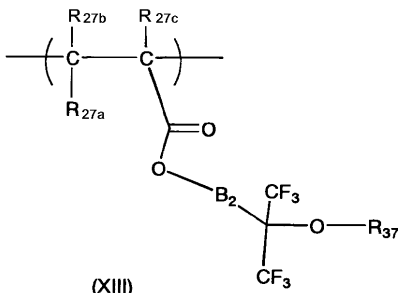


(XI)

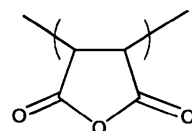


(XII)

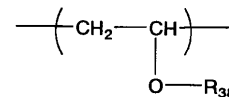
20



(XIII)

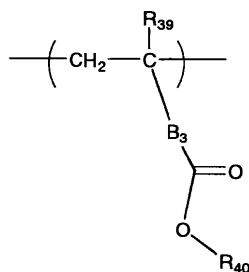


(XIV)

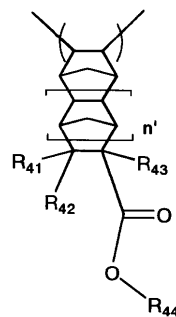


(XV)

30



(XVI)



(XVII)

40

【0055】

一般式(VIII)~(XVII)中、

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{27a} 、 R_{27b} 及び R_{27c} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基若しくはアリール基を表す。

50

R_{28} 、 R_{29} 及び R_{30} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

また、 R_{25} と R_{26} 、 R_{27} と R_{28} 、 R_{29} と R_{30} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{31} 、 R_{35} 、 R_{37} 、 R_{40} 及び R_{44} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表す。

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基若しくはアルコキシ基を表す。

R_{39} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 10

R_{38} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

B_1 及び B_2 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

B_3 は、2 価の連結基を表す。

n' は、0 又は 1 を表す。

【0056】

一般式 (2a) 及び (2a') に於いて、

R_5 は、一般式 (2d) に於ける R_{y1} と同様のものである。

$R_{50} \sim R_{55}$ は、一般式 (2d) に於ける $R_{50} \sim R_{55}$ と同様のものである。 20

R は、一般式 (2d) に於ける R と同様のものである。

【0057】

一般式 (I) に於いて、

R_1 は、一般式 (2d) に於ける R_{y1} と同様のものである。

R_2 及び R_3 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_2 及び R_3 のアルキル基として、好ましくは炭素数 1 ~ 5 個のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等) を挙げることができる。

R_2 及び R_3 のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数 3 ~ 10 個のシクロアルキル基 (シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等) を挙げることができる。 30

R_2 及び R_3 のアルコキシ基として、好ましくは炭素数 1 ~ 5 個のアルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等) を挙げることができる。

R_2 及び R_3 のアシル基として、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個のアシル基 (アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基等) を挙げることができる。

R_2 及び R_3 のアシロキシ基として、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個のアシロキシ基 (ブチリルオキシ基等) を挙げることができる。

R_2 及び R_3 のアルケニル基として、好ましくは炭素数 2 ~ 4 個のアルケニル基 (ビニル基、プロペニル基、アリル基等) を挙げることができる。 40

R_2 及び R_3 のアリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14 個のアリール基 (フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等) を挙げることができる。

R_2 及び R_3 のアラルキル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 12 個のアラルキル基 (ベンジル基、フェネチル基、クミル基等) を挙げることができる。

【0058】

一般式 (IV) 及び (V) に於いて、

$R_{11} \sim R_{16}$ のアルキル基として、好ましくは炭素数 1 ~ 5 個のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等) を挙げることができる。

$R_{11} \sim R_{13}$ 及び R_{16} のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数 3 ~ 10 個のシクロアルキル基（シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等）を挙げることができる。

$R_{11} \sim R_{13}$ のアルケニル基として、好ましくは炭素数 2 ~ 4 個のアルケニル基（ビニル基、プロペニル基、アリル基等）を挙げることができる。

$R_{11} \sim R_{13}$ 及び R_{16} のアリアル基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14 個のアリアル基（フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）を挙げることができる。

$R_{11} \sim R_{13}$ 及び R_{16} のアラルキル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 12 個のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、クミル基等）を挙げることができる。

10

【0059】

一般式 (VI) に於いて、

R_{17} 及び R_{17a} は、一般式 (2d) に於ける R_{y1} と同様のものである。

$R_{18d} \sim R_{18f}$ 、 $R_{18d'}$ ~ $R_{18e'}$ 、 R_{18g} のアルキル基として、好ましくは炭素数 1 ~ 5 個のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18f}$ 、 $R_{18d'}$ ~ $R_{18e'}$ 、 R_{18g} のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数 3 ~ 10 個のシクロアルキル基（シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18f}$ 、 $R_{18d'}$ ~ $R_{18e'}$ のアルケニル基として、好ましくは炭素数 2 ~ 4 個のアルケニル基（ビニル基、プロペニル基、アリル基等）を挙げることができる。

20

$R_{11} \sim R_{13}$ 及び R_{16} のアリアル基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14 個のアリアル基（フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18f}$ 、 $R_{18d'}$ ~ $R_{18e'}$ 、 R_{18g} のアラルキル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 12 個のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、クミル基等）を挙げることができる。

【0060】

一般式 (III) 及び (VII) に於いて、

30

R_8 、 R_{19} 、 R_{20} は、一般式 (2d) に於ける R_{y1} と同様のものである。

R_9 、 R_{10} 、 R_{21} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_9 、 R_{10} 、 R_{21} のアルキル基として、好ましくは炭素数 1 ~ 5 個のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等）を挙げることができる。

R_9 、 R_{10} のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数 3 ~ 10 個のシクロアルキル基（シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等）を挙げることができる。

R_9 、 R_{10} のアルコキシ基として、好ましくは炭素数 1 ~ 5 個のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等）を挙げることができる。

40

R_9 、 R_{10} のアシル基として、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個のアシル基（アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基等）を挙げることができる。

R_9 、 R_{10} のアシロキシ基として、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個のアシロキシ基（ブチリルオキシ基等）を挙げることができる。

R_9 、 R_{10} のアルケニル基として、好ましくは炭素数 2 ~ 4 個のアルケニル基（ビニル基、プロペニル基、アリル基等）を挙げることができる。

R_9 、 R_{10} のアリアル基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14 個のアリアル基（フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）を挙げることができる。

50

R₉、R₁₀のアラルキル基としては、好ましくは炭素数2～12個のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、クミル基等）を挙げることができる。

Dの2価の連結基としては、例えば、オキシ基、カルボニル基、置換基を有していてもよい、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基及びこれらを更に結合した2価の連結基を挙げることができる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げることができる。シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を挙げることができる。アルケニレン基としては、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を挙げることができる。アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

【0061】

一般式(VIII)～(XVII)に於いて、

R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₄₁、R₄₂、R₄₃のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R₂₅～R₃₀（R_{27a}、R_{27b}、R_{27c}を含む。以下同様）、R₃₁～R₃₅、R₃₇、R₃₈、R₄₀～R₄₄のアルキル基として、好ましくは炭素数1～5個のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等）を挙げることができる。

R₂₅～R₃₀、R₃₁、R₃₅、R₃₇、R₃₈、R₄₀、R₄₄のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数3～10個のシクロアルキル基（シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等）を挙げることができる。

R₃₁～R₃₅、R₃₇、R₄₀～R₄₄のアルコキシ基及びアルコキシカルボニル基に於けるアルコキシ基として、好ましくは炭素数1～5個のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基等）を挙げることができる。

R₃₁、R₃₅、R₃₇、R₄₀、R₄₄のアシル基として、好ましくは炭素数1～12個のアシル基（アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基等）を挙げることができる。

R₂₅～R₃₀、R₃₈のアリール基としては、好ましくは炭素数6～14個のアリール基（フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）を挙げることができる。

R₃₈のアラルキル基としては、好ましくは炭素数2～12個のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、クミル基等）を挙げることができる。

R₃₉は、一般式(2d)に於けるR_{y1}と同様のものである。

B₁、B₂、B₃の2価の連結基としては、例えば、オキシ基、カルボニル基、置換基を有していてもよい、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基及びこれらを更に結合した2価の連結基を挙げることができる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げることができる。シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を挙げることができる。アルケニレン基としては、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を挙げることができる。アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

【0062】

(A)成分の樹脂は、上記共重合成分の繰り返し単位中に酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる基をもつことにより、酸の作用によるアルカリ水溶液への溶解性の向上を更に増進させることができる。

酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる基としては、例えば-O-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})、-O-C(R_{18d})(R_{18e})(OR_{18g})、-O-COO-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})、-O-C(R₀₁)(R₀₂)COO-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})、-COO-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})、-COO-C(R_{18d})(R_{18e})(OR_{18g})等が挙げられる。R

10

20

30

40

50

$R_{18d} \sim R_{18g}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{18d} \sim R_{18g}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。 $R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアルキル基として、好ましくは炭素数1～5個のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数3～10個のシクロアルキル基（シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアルケニル基として、好ましくは炭素数2～4個のアルケニル基（ビニル基、プロペニル基、アリル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアリール基としては、好ましくは炭素数6～14個のアリール基（フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）を挙げることができる。

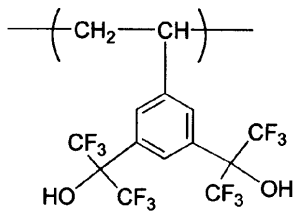
$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアラルキル基としては、好ましくは炭素数2～12個のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、クミル基等）を挙げることができる。酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる基は、例えば、一般式(2a)に於ける-OR基、一般式(I)に於ける-OR₄基、一般式(VI)に於ける-COOR₁₈基、一般式(XI)に於ける-OR₃₁基、一般式(XII)に於ける-OR₃₅基、一般式(XIII)に於ける-OR₃₇基、一般式(XVI)に於ける-COOR₄₀基、一般式(XVII)に於ける-COOR₄₄基等として形成することができる。

【0063】

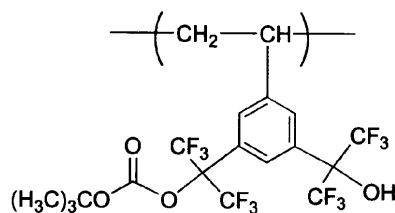
以下に、一般式(2a)または(2a')で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0064】

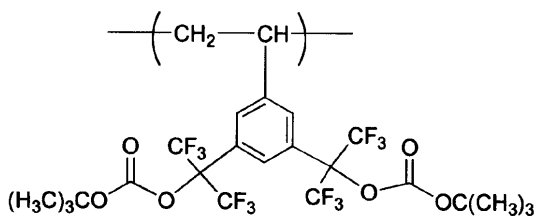
【化13】



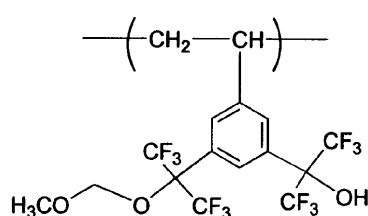
(II)-1



(II)-2



(II)-3



(II)-6

【0065】

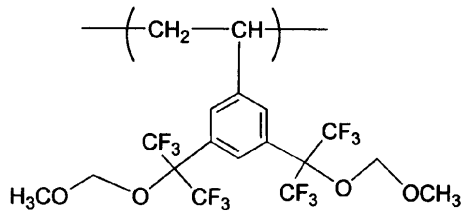
【化14】

10

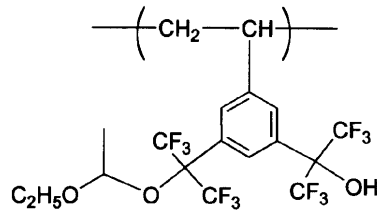
20

30

40



(II)-7

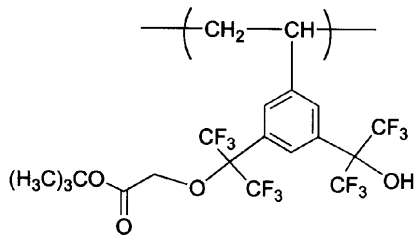


(II)-8

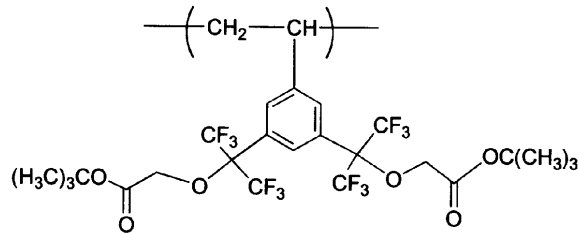
【 0 0 6 6 】

10

【 化 1 5 】

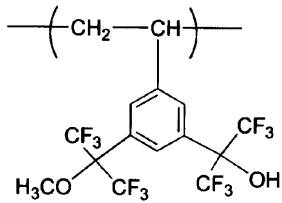


(II)-11

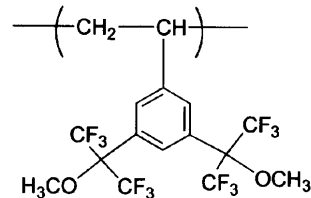


(II)-12

20

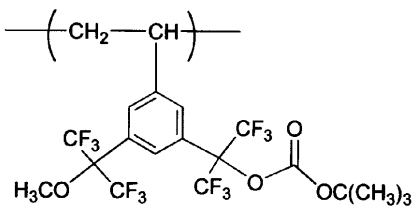


(II)-13

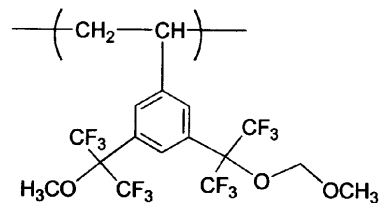


(II)-14

30



(II)-15

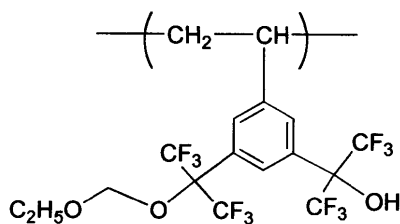


(II)-16

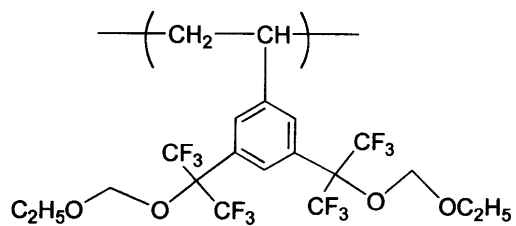
【 0 0 6 7 】

40

【 化 1 6 】



(II)-28

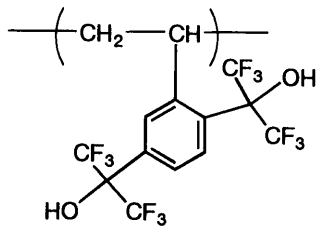


(II)-29

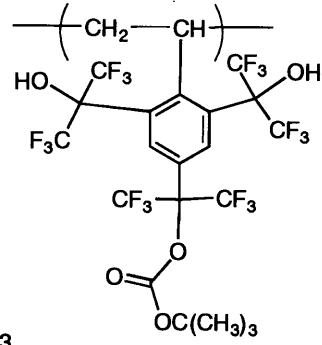
【 0 0 6 8 】

50

【化 1 7】

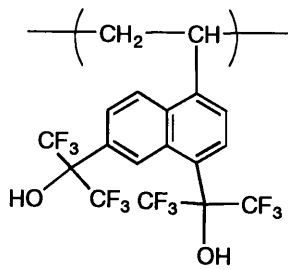


(II)-30



(II)-33

10

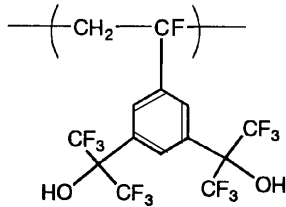


(II)-34

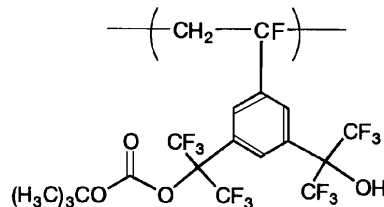
20

【 0 0 6 9】

【化 1 8】



(II)-36

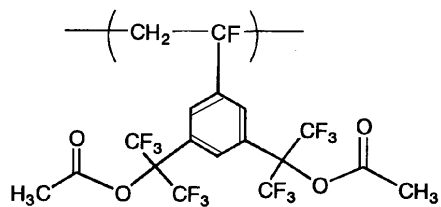


(II)-37

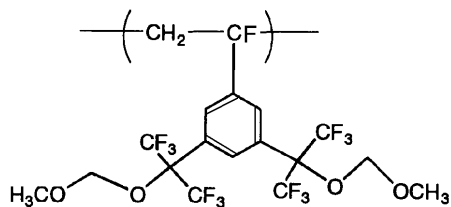
30

【 0 0 7 0】

【化 1 9】

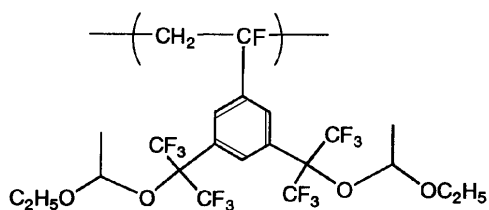


(II)-40



(II)-42

10



(II)-44

20

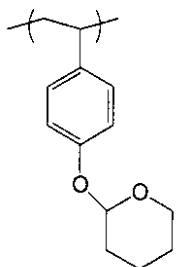
【 0 0 7 1 】

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

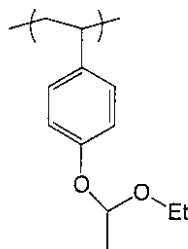
【 0 0 7 2 】

30

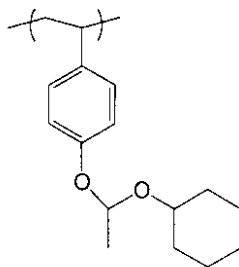
【 化 2 0 】



(A-1)



(A-3)

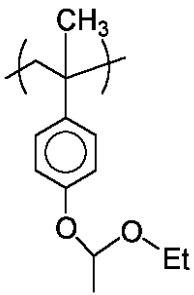


(A-9)

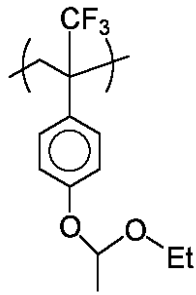
40

【 0 0 7 3 】

【 化 2 1 】



(A-3')

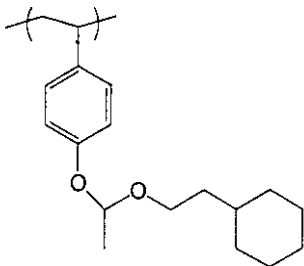


(A-3'')

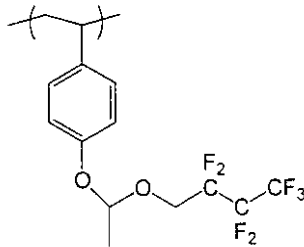
10

【 0 0 7 4 】

【 化 2 2 】



(A-11)

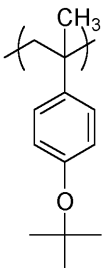


(A-16)

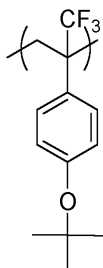
20

【 0 0 7 5 】

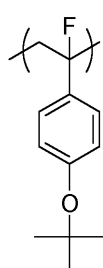
【 化 2 3 】



(A-34)



(A-35)

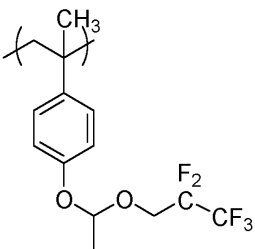


(A-36)

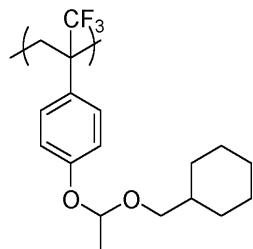
30

【 0 0 7 6 】

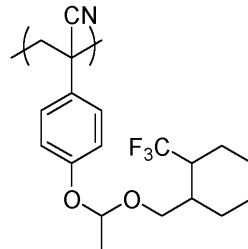
【 化 2 4 】



(A-37)



(A-38)



(A-39)

40

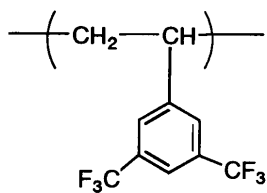
【 0 0 7 7 】

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

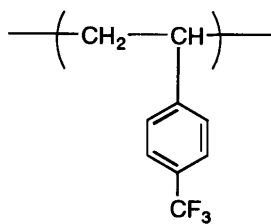
50

【 0 0 7 8 】

【 化 2 5 】



(C-4)



(C-5)

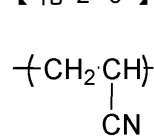
10

【 0 0 7 9 】

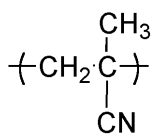
以下に、一般式 (VII) で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 0 】

【 化 2 6 】

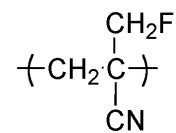


(VII-1)

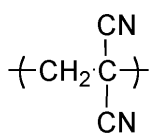


(VII-2)

20



(VII-4)



(VII-5)

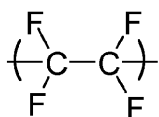
30

【 0 0 8 1 】

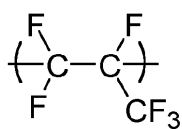
以下に、一般式 (VIII) ~ (XIII) で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 2 】

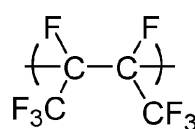
【 化 2 7 】



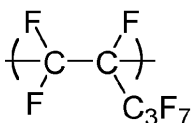
(F-1)



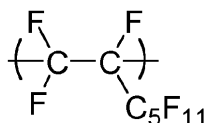
(F-2)



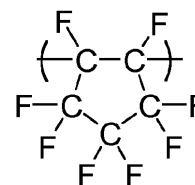
(F-3)



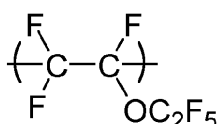
(F-4)



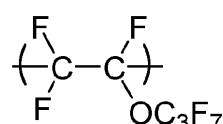
(F-5)



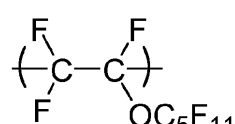
(F-6)



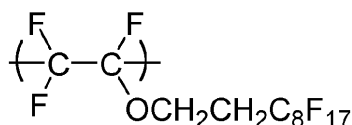
(F-7)



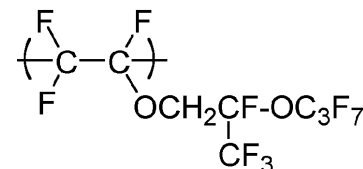
(F-8)



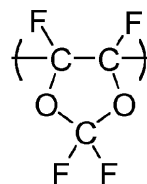
(F-9)



(F-10)



(F-11)



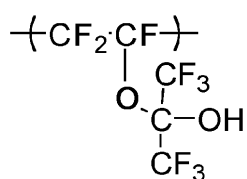
(F-12)

10

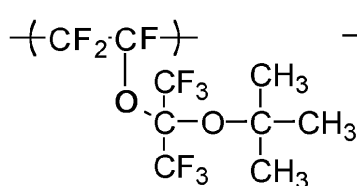
20

30

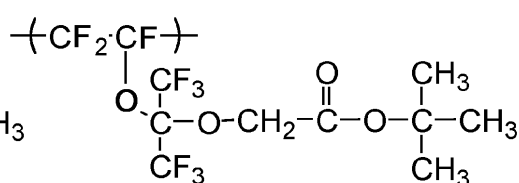
40



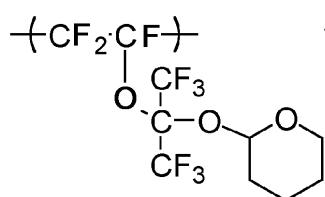
(F-13)



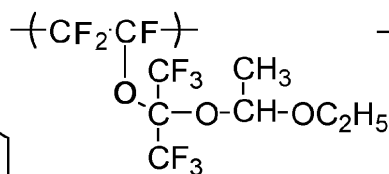
(F-14)



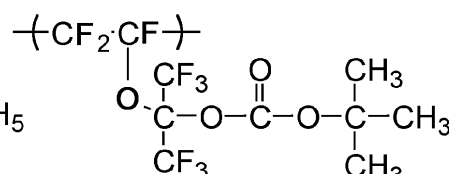
(F-15)



(F-16)



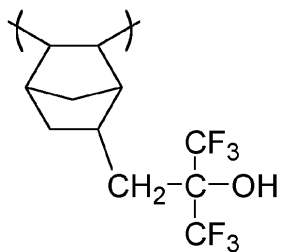
(F-17)



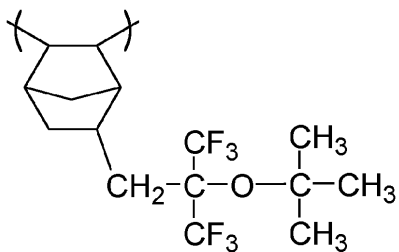
(F-18)

【 0 0 8 3 】

【 化 2 8 】



(F-19)

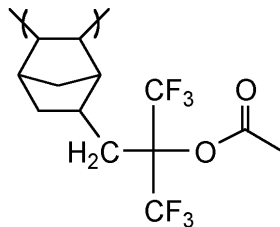


(F-20)

【 0 0 8 4 】

10

【 化 2 9 】

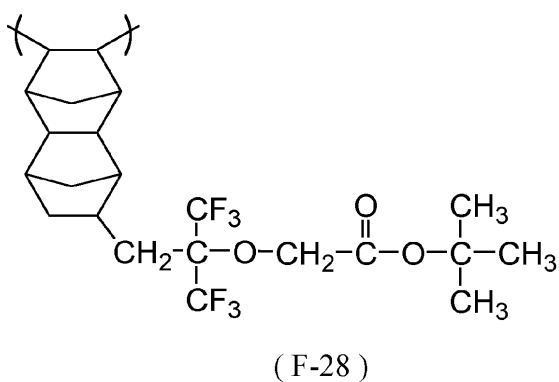
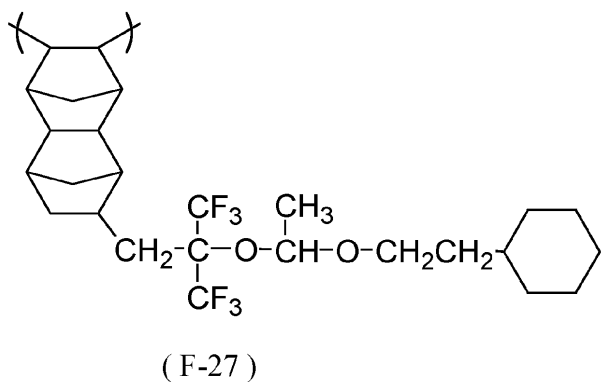
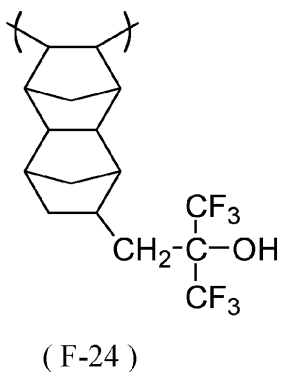
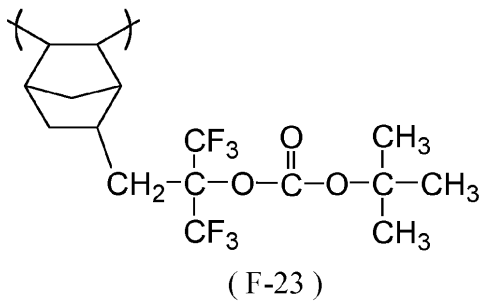
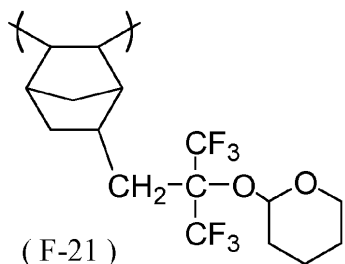


(F-20'')

20

【 0 0 8 5 】

【 化 3 0 】



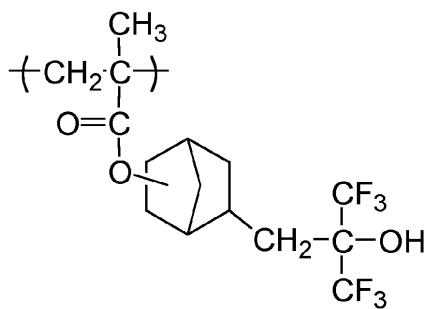
【 0 0 8 6 】
【 化 3 1 】

10

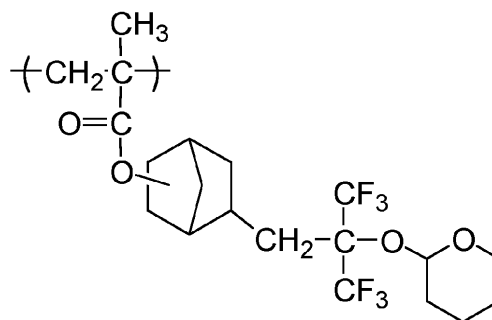
20

30

40



(F-29)

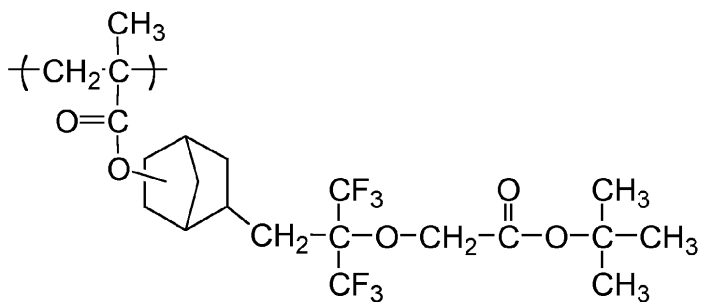


(F-30)

10

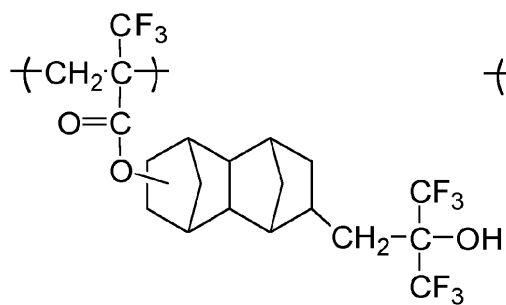
【 0 0 8 7 】

【 化 3 2 】

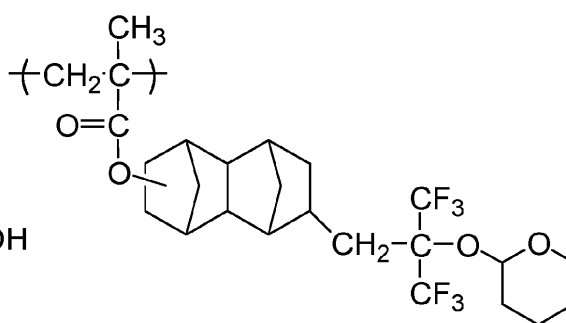


(F-33)

20



(F-35)

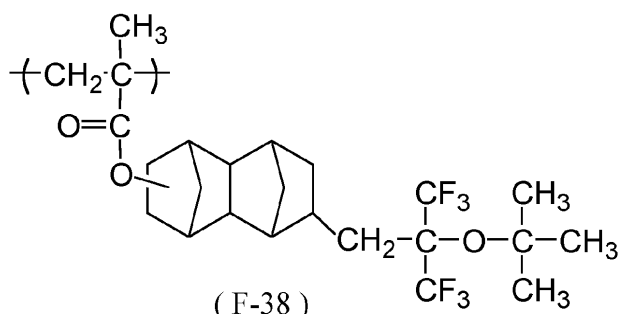


(F-36)

30

【 0 0 8 8 】

【 化 3 3 】



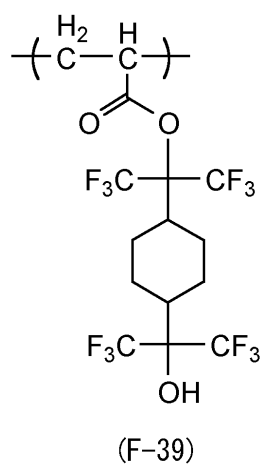
(F-38)

40

50

【 0 0 8 9 】

【 化 3 4 】



10

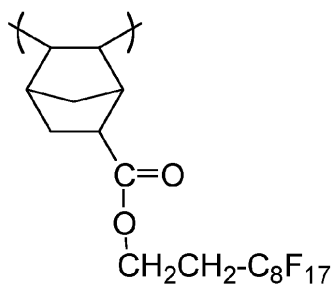
【 0 0 9 0 】

以下に、一般式 (V I) 及び (X V I I) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

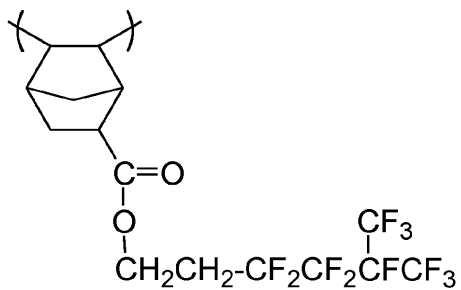
【 0 0 9 1 】

【 化 3 5 】

20

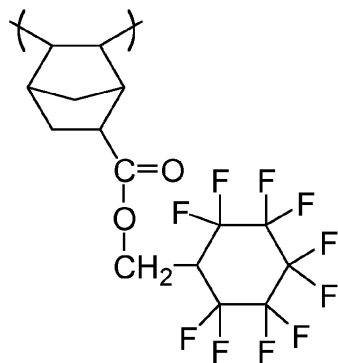


(F-55)



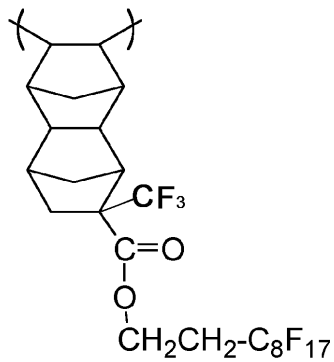
(F-57)

10



(F-59)

20

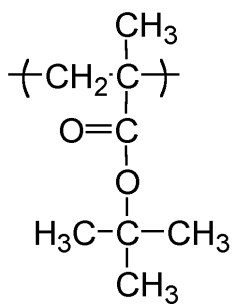


(F-61)

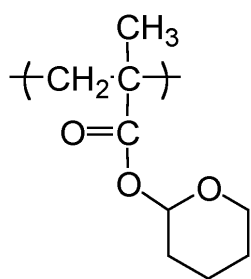
30

【 0 0 9 4 】

【 化 3 8 】

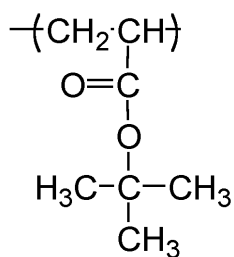


(B-1)

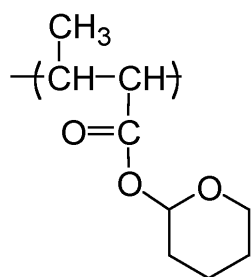


(B-2)

10

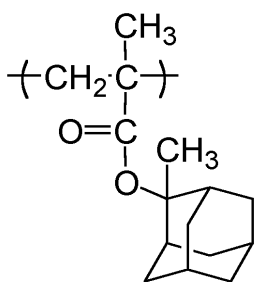


(B-4)

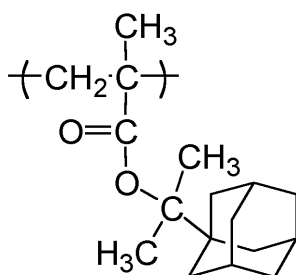


(B-5)

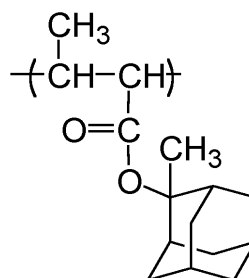
20



(B-7)

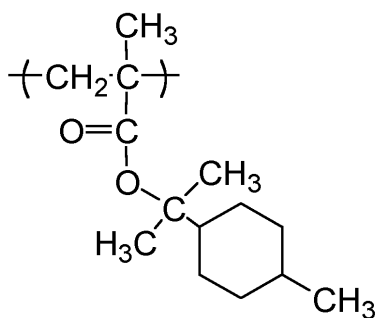


(B-8)



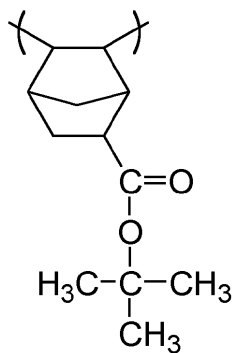
(B-9)

30



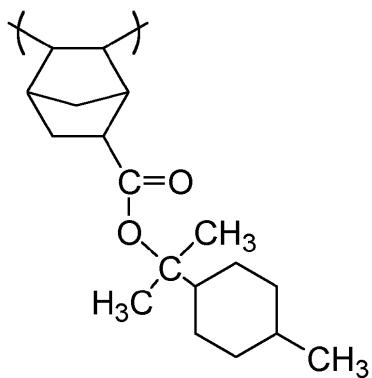
(B-10)

40

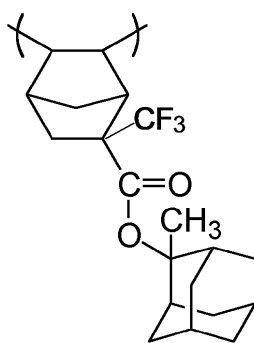


(B-16)

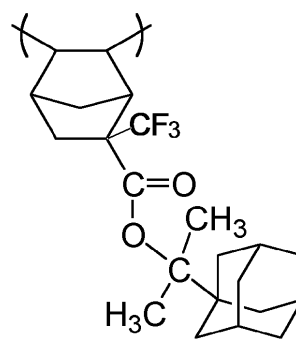
10



(B-19)



(B-20)

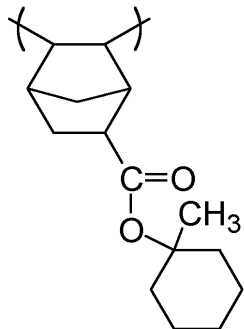


(B-21)

20

【 0 0 9 6 】

【 化 4 0 】



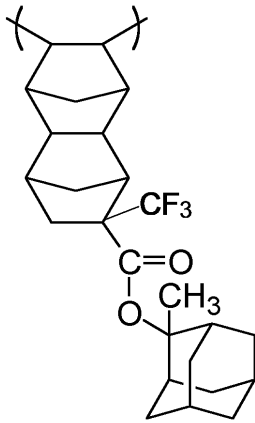
(B-22)

30

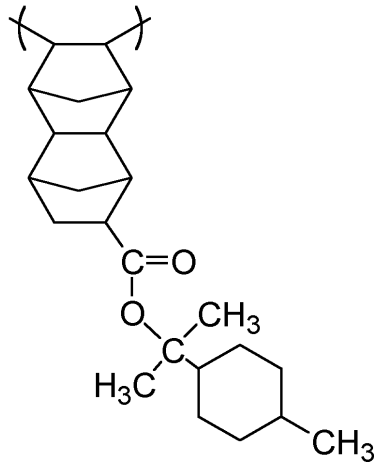
【 0 0 9 7 】

【 化 4 1 】

40



(B-28)

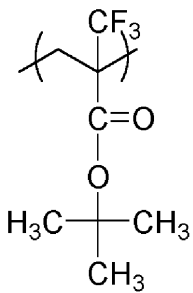


(B-29)

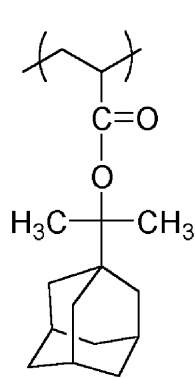
10

【 0 0 9 8 】

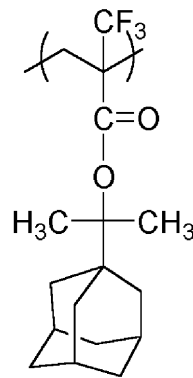
【 化 4 2 】



(B-1')



(B-8')



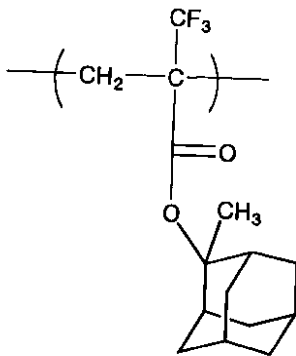
(B-8'')

20

30

【 0 0 9 9 】

【 化 4 3 】



(B-7)

40

【 0 1 0 0 】

一般式 (XV) で表される繰り返し単位的具体例としては、例えば、ビニールエーテル類により形成される繰り返し単位を挙げることができる。

50

【0101】

本発明の樹脂(A)は、上記のような繰り返し単位以外にも、更に本発明の感光性樹脂の性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0102】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0103】

一般式(2d)で表される繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に1~100モル%、好ましくは3~98モル%、更に好ましくは5~95モル%の範囲で使用される。

一般式(2a)(2a')、(I)、(VI)、(III)、(VII)、(VIII)~(XVII)で表される繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に1~80モル%、好ましくは3~70モル%、更に好ましくは5~60モル%の範囲で使用される。

酸の作用により分解してアルカリ可溶性基となる基を有する繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に1~80モル%、好ましくは3~70モル%、更に好ましくは5~60モル%の範囲で使用される。

【0104】

上記具体例で表される繰り返し単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

上記繰り返し単位を有する本発明の樹脂(A)の好ましい分子量は、重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~200,000の範囲で使用される。最も好ましくは3,000より50,000である。分子量分布(分散度)は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。最も好ましくは1~1.7である。分子量分布の小さいものほど塗布性、感度、コントラストに優れる。本発明においては、分子量が1000以下の樹脂の割合が20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。また、樹脂(A)中の残存モノマーの割合は10質量%以下が好ましく、より好ましくは7質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0105】

本発明の樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5質量%、好ましくは60~98質量%、更に好ましくは65~95質量%の範囲で使用される。

【0106】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは50~100である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座28、高分子合成」(丸善)、日本化学会

編「新実験化学講座19、高分子化学」(丸善)に記載されている。

【0107】

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

【0108】

本発明において、(A)成分の樹脂の酸価が $0.05 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ mol/gであることが好ましい。より好ましくは $0.1 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ mol/g、特に好ましくは $0.2 \times 10^{-3} \sim 4.4 \times 10^{-3}$ mol/gである。ここで、酸化に影響を及ぼす酸基としては、一般式(Z)で表わされる基中のヒドロキシ基が挙げられる。

10

【0109】

[2](B)活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線、特にF₂エキシマレーザー光の作用により、酸を発生する化合物を含有する。

【0110】

活性光線又は放射線の作用により、酸を発生する化合物は、一般に、活性光線又は放射線の作用により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤)として使用されているものから選択することができる。

20

即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0111】

このような化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Ballet al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Neck et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567

30

40

50

号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同3, 902, 114号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、獨国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc.*, *Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijss et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同044, 115号、同618, 564号、同0101, 122号、米国特許第4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等

に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0112】

本発明に於いては、(B)成分として、下記の4種類から選ばれる少なくとも2種類の化合物を使用することが好ましい。

(B1) 活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族又は芳香族スルホン酸を発生する化合物、

(B2) 活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族スルホン酸を発生する化合物、

(B3) 活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族又は芳香族カルボン酸を発生する化合物及び

(B4) 活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族カルボン酸を発生する化合物。

10

【0113】

(B1)成分及び(B2)成分の、脂肪族又は芳香族スルホン酸とは炭素数1~20が好ましく、より好ましくは2~16であり、更に好ましくは3~12である。

【0114】

(B1) 活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族又は芳香族スルホン酸を発生する化合物

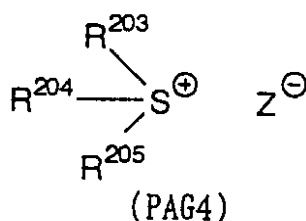
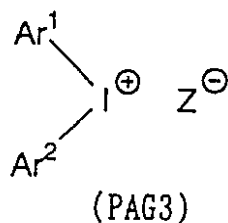
【0115】

活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素を有する脂肪族又は芳香族スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

20

【0116】

【化44】



30

【0117】

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

Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族又は芳香族スルホン酸アニオンを示す。

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

40

【0118】

Ar^1 、 Ar^2 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6~14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~9のアルコシカルボニル基、炭素数2~9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数5~14のアリール基、炭素数6~15のアリールカルボニル基、カルボキシル基及びハロゲン原子を挙げることができる。

50

【0119】

Z⁻の脂肪族又は芳香族スルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1~20の脂肪族スルホン酸アニオン及び炭素数5~20の芳香族スルホン酸アニオンを挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1~10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2~11のフッ素置換していてもよいアルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族スルホン酸アニオンに対しては、さらに炭素数1~15のアルキル基を挙げることができる。

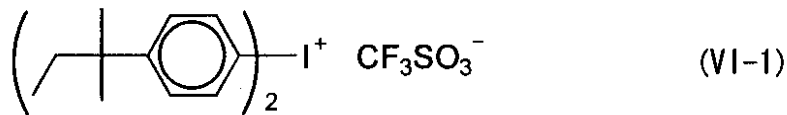
【0120】

以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

10

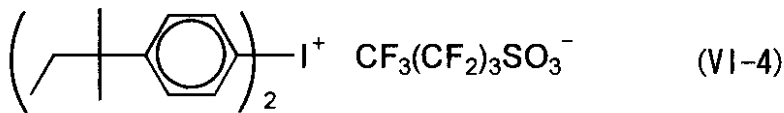
【0121】

【化45】

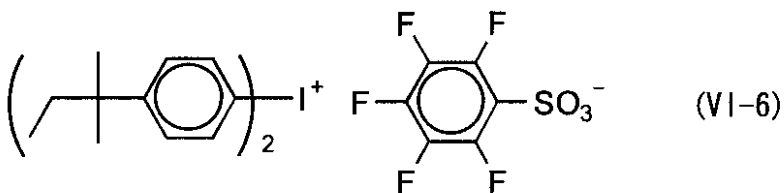
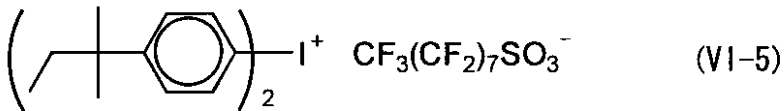


【0122】

【化46】



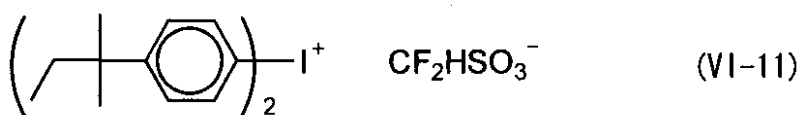
20



30

【0123】

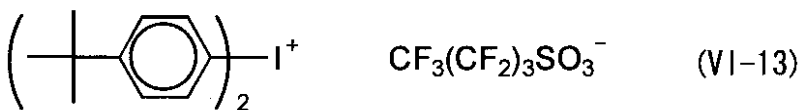
【化47】



40

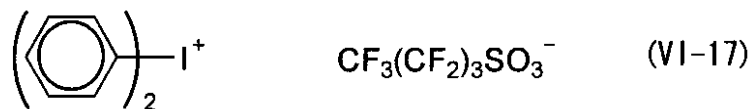
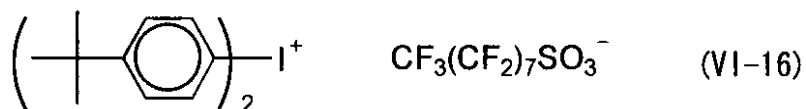
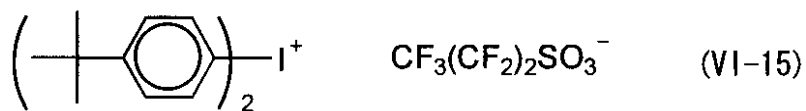
【0124】

【化48】



【0125】

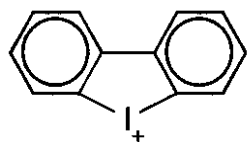
【化49】



10

【 0 1 2 6 】

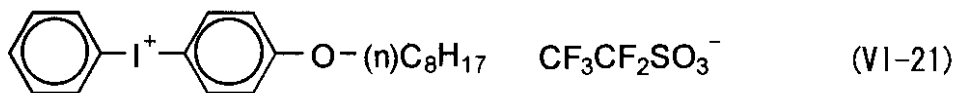
【 化 5 0 】



【 0 1 2 7 】

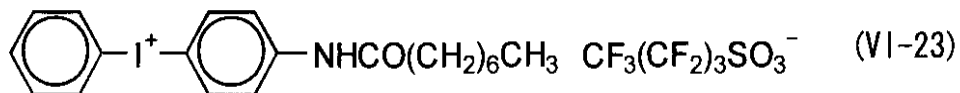
20

【 化 5 1 】



【 0 1 2 8 】

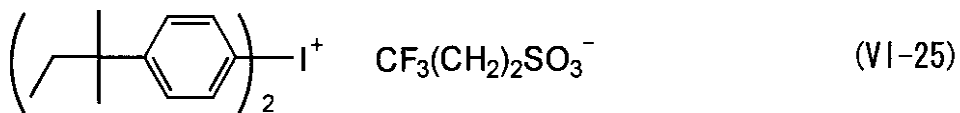
【 化 5 2 】



30

【 0 1 2 9 】

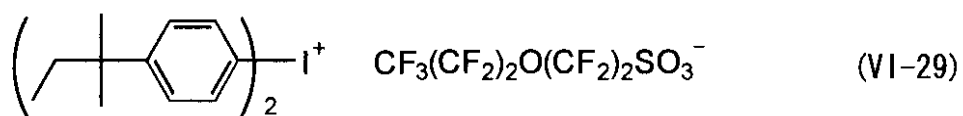
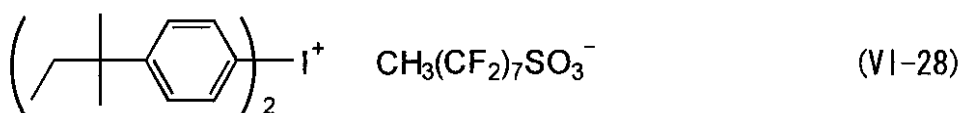
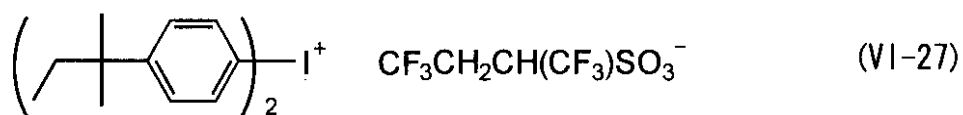
【 化 5 3 】



【 0 1 3 0 】

40

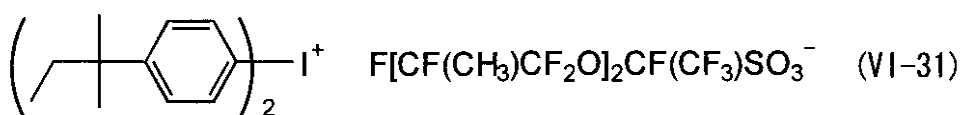
【 化 5 4 】



10

【 0 1 3 1 】

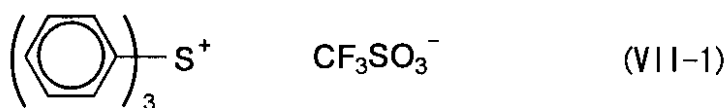
【 化 5 5 】



【 0 1 3 2 】

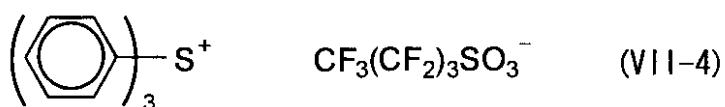
【 化 5 6 】

20

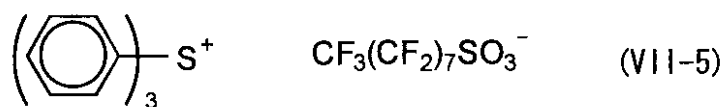


【 0 1 3 3 】

【 化 5 7 】

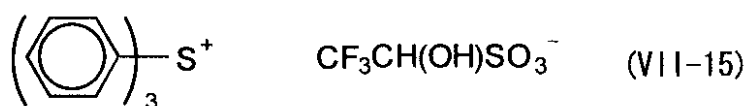


30



【 0 1 3 4 】

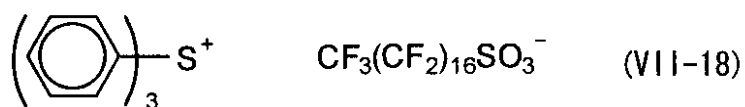
【 化 5 8 】



40

【 0 1 3 5 】

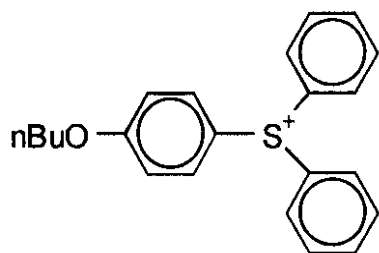
【 化 5 9 】



50

【 0 1 3 6 】

【 化 6 0 】

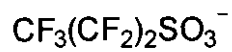
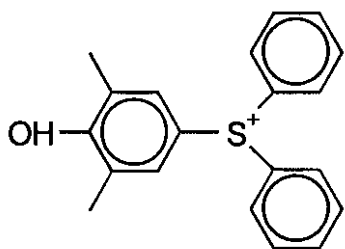


(VII-19)

10

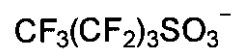
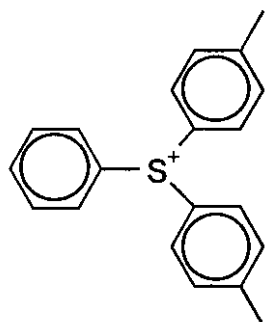
【 0 1 3 7 】

【 化 6 1 】



(VII-21)

20

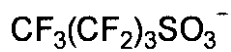
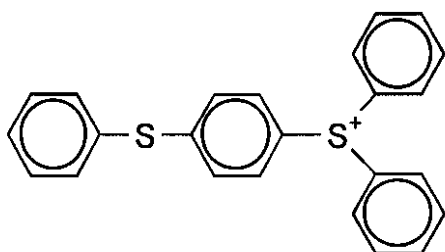


(VII-22)

30

【 0 1 3 8 】

【 化 6 2 】

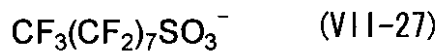
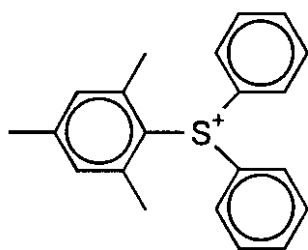


(VII-24)

40

【 0 1 3 9 】

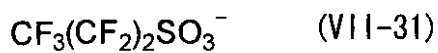
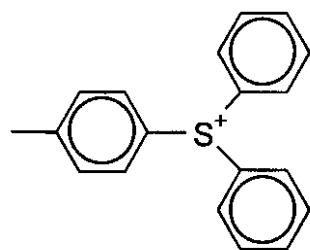
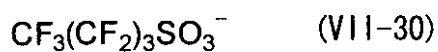
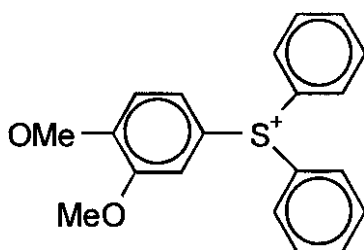
【 化 6 3 】



【 0 1 4 0 】

10

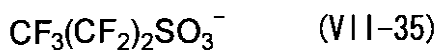
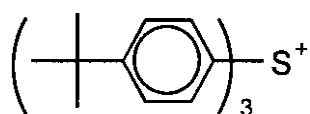
【 化 6 4 】



20

【 0 1 4 1 】

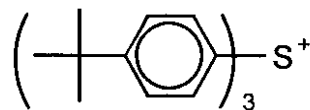
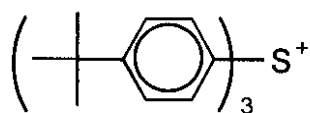
【 化 6 5 】



30

【 0 1 4 2 】

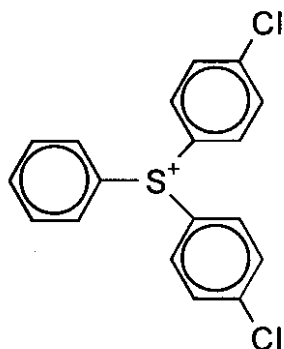
【 化 6 6 】



40

【 0 1 4 3 】

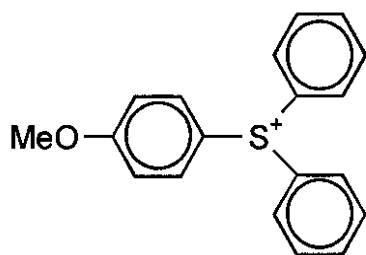
【 化 6 7 】


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ (VII-45)

10

【 0 1 4 4 】

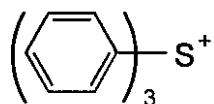
【 化 6 8 】


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$ (VII-48)

20

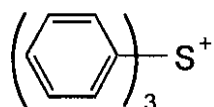
【 0 1 4 5 】

【 化 6 9 】


 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$ (VII-49)

【 0 1 4 6 】

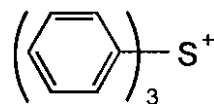
【 化 7 0 】


 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ (VII-52)

30

【 0 1 4 7 】

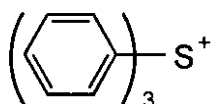
【 化 7 1 】


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-$ (VII-54)

40

【 0 1 4 8 】

【 化 7 2 】


 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-$ (VII-56)

【 0 1 4 9 】

50

(B 2) 活性光線又は放射線の作用により、フッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族スルホン酸を発生する化合物

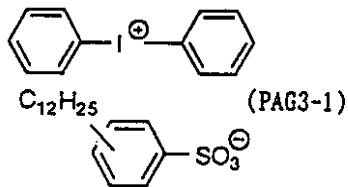
活性光線又は放射線の作用により、フッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族スルホン酸を発生する化合物として、例えば、先の一般式 (P A G 3) 及び (P A G 4) において、Z⁻がフッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族スルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

【 0 1 5 0 】

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

【 0 1 5 1 】

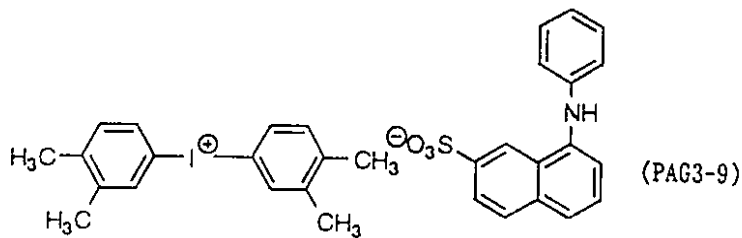
【 化 7 3 】



10

【 0 1 5 2 】

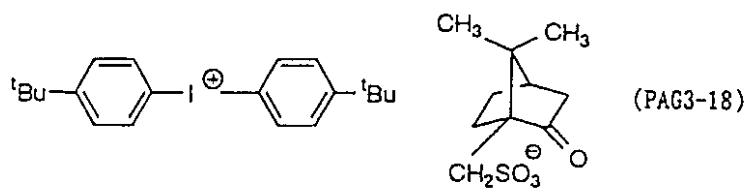
【 化 7 4 】



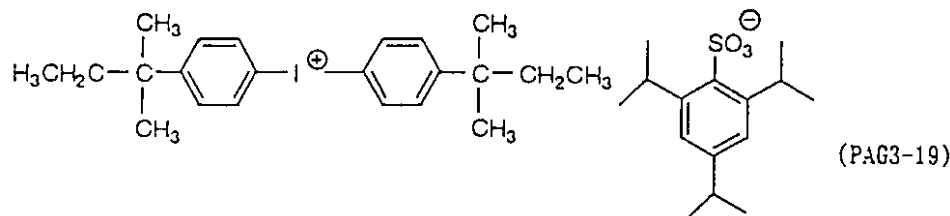
20

【 0 1 5 3 】

【 化 7 5 】



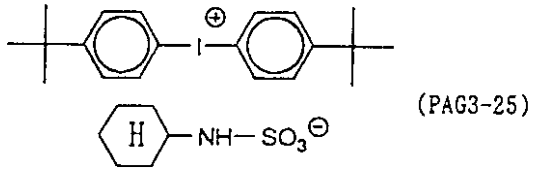
30



40

【 0 1 5 4 】

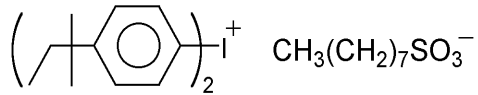
【 化 7 6 】



【 0 1 5 5 】

【 化 7 7 】

(PAG3-27)

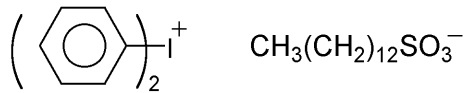


10

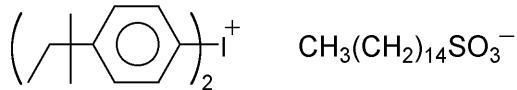
【 0 1 5 6 】

【 化 7 8 】

(PAG3-29)



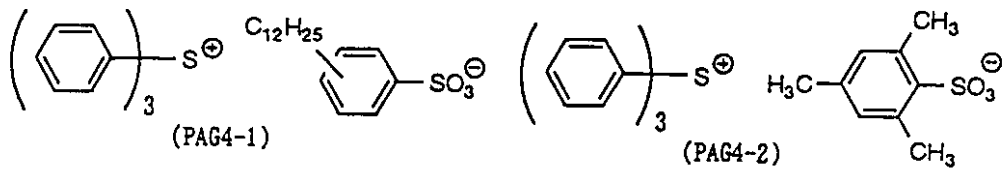
(PAG3-30)



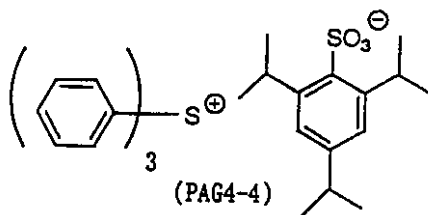
20

【 0 1 5 7 】

【 化 7 9 】

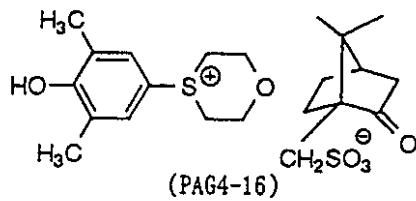


30



【 0 1 5 8 】

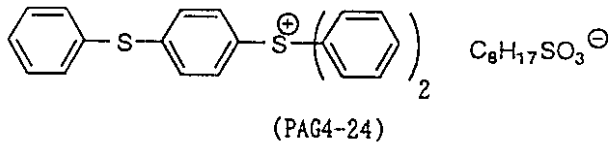
【 化 8 0 】



40

【 0 1 5 9 】

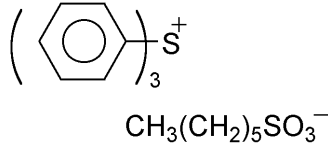
【 化 8 1 】



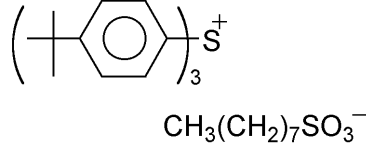
【 0 1 6 0 】

【 化 8 2 】

(PAG4-33)

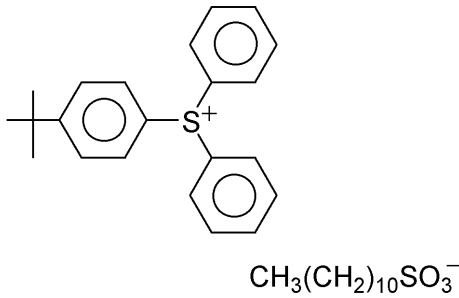


(PAG4-34)

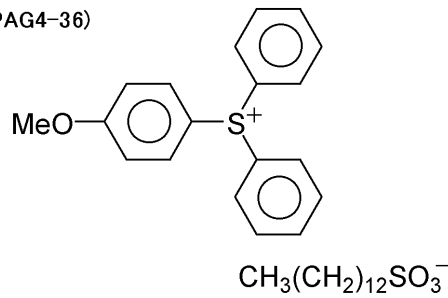


10

(PAG-35)

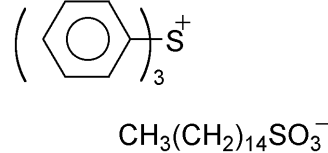


(PAG4-36)

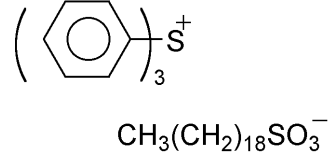


20

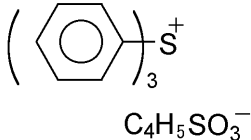
(PAG4-37)



(PAG4-38)



(PAG4-39)



30

【 0 1 6 1 】

上記 (B 1) 及び (B 2) で説明した化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。

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

40

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【 0 1 6 2 】

(B 3) 活性光線又は放射線の作用により、少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族又は芳香族カルボン酸を発生する化合物

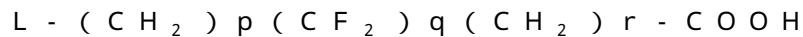
フッ素含有脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレ

50

リアン酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。

【0163】

好ましいフッ素含有脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げる事ができる。



一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0～15の整数、qは1～15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～5）、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、または、水酸基で置換されていてもよい。

上記フッ素含有脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2～20、より好ましくは4～20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4～18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

【0164】

フッ素含有芳香族カルボン酸としては、炭素数が7～20、より好ましくは7～15であり、更に好ましくは7～11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【0165】

これらフッ素原子で置換された脂肪族若しくは芳香族カルボン酸は、カルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。

【0166】

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

より好ましくは下記一般式（I）～（III）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性光線または放射線を照射することにより、下記一般式（I）～（III）のX⁻に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

【0167】

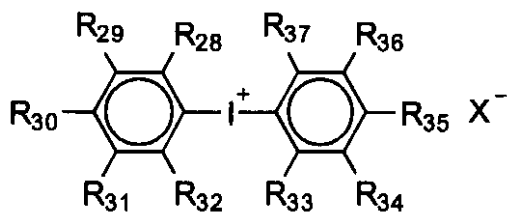
【化83】

10

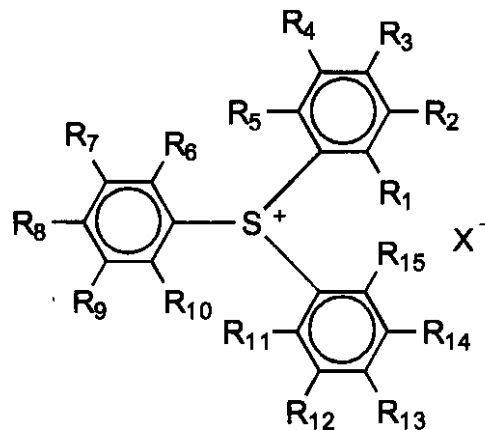
20

30

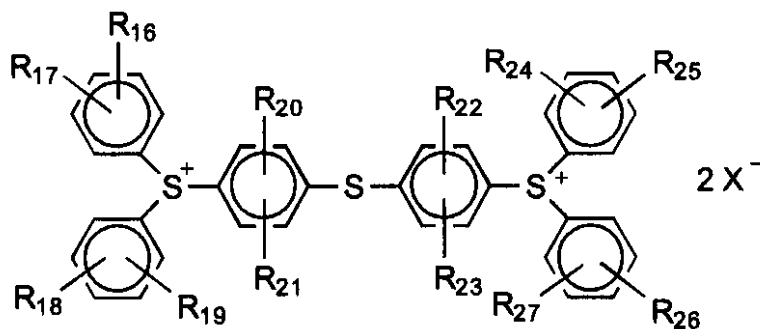
40



(I)



(II)



(III)

10

20

30

40

50

【0168】

(上記式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-SR_{38}$ 基を表す。ここで R_{38} は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 X^- は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。)

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

【0169】

一般式(I)~(III)における、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_{38} のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。

これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアル

ケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0170】

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

【0171】

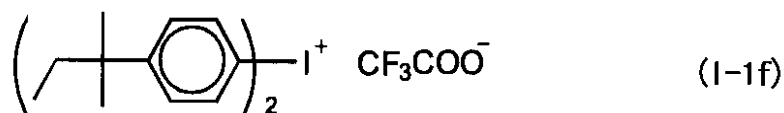
以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式(I)で表される光酸発生剤の具体例：

10

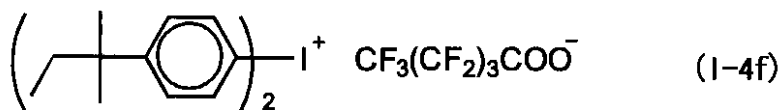
【0172】

【化84】

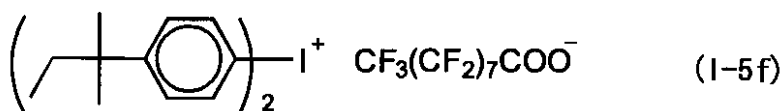


【0173】

【化85】

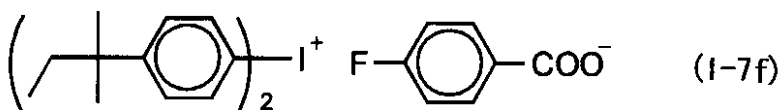


20



【0174】

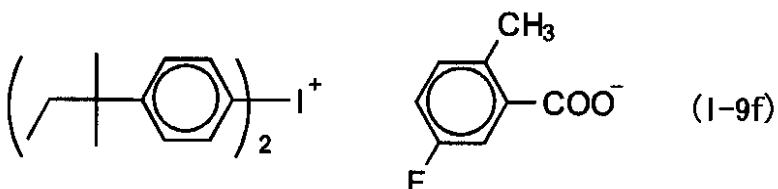
【化86】



30

【0175】

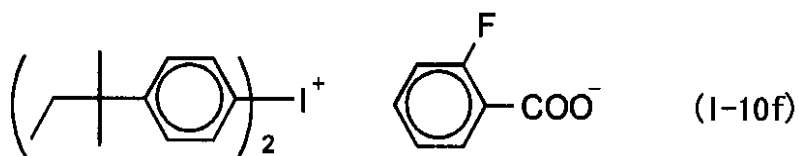
【化87】



40

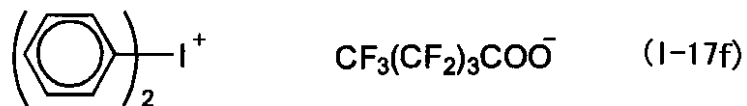
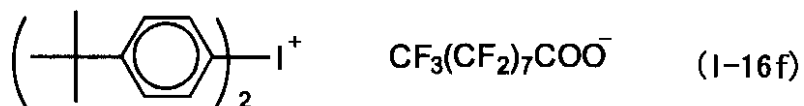
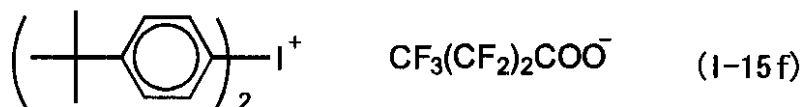
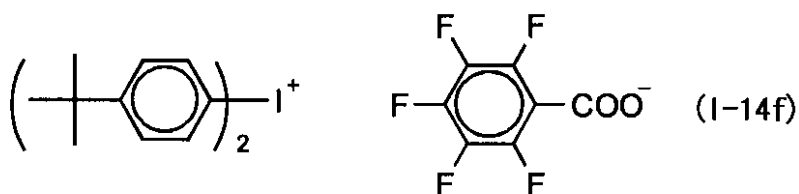
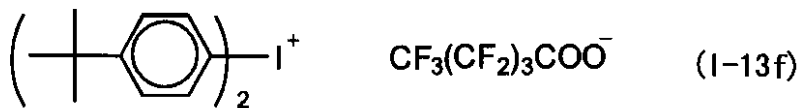
【0176】

【化88】



【 0 1 7 7 】

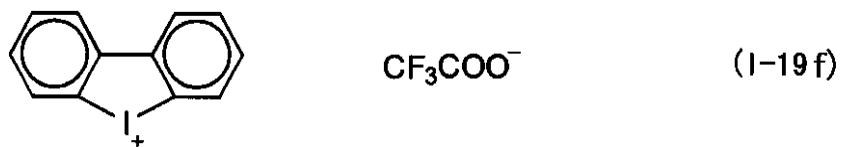
【 化 8 9 】



30

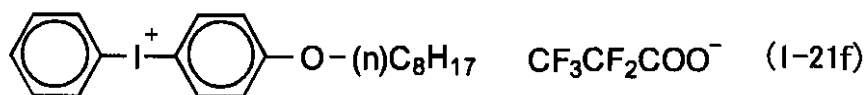
【 0 1 7 8 】

【 化 9 0 】



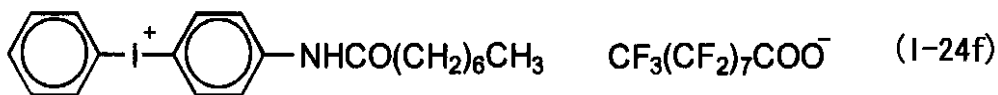
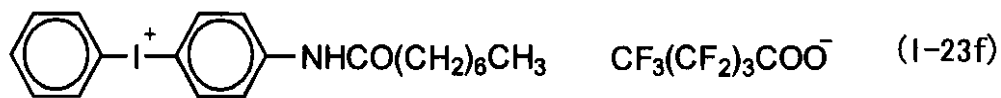
【 0 1 7 9 】

【 化 9 1 】



【 0 1 8 0 】

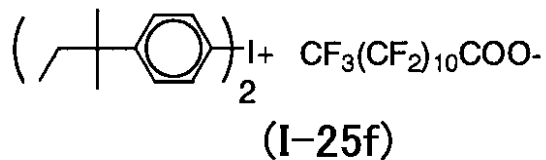
【 化 9 2 】



【 0 1 8 1 】

【 化 9 3 】

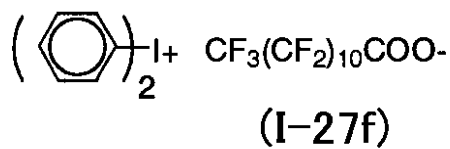
10



【 0 1 8 2 】

【 化 9 4 】

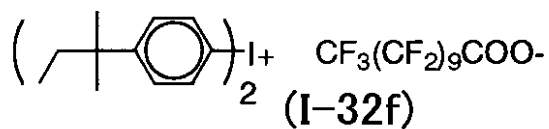
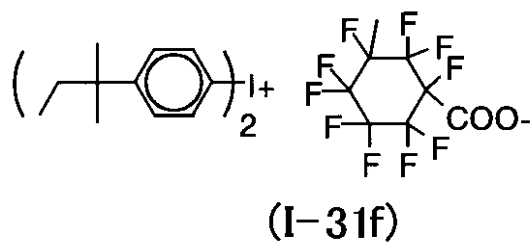
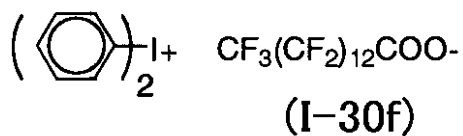
20



【 0 1 8 3 】

【 化 9 5 】

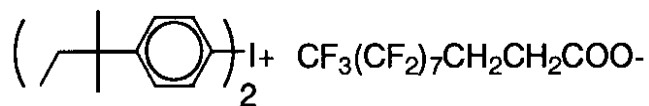
30



40

【 0 1 8 4 】

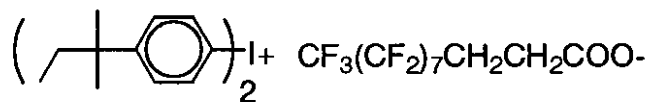
【 化 9 6 】



(I-33f)

【0185】

【化97】



(I-35f)

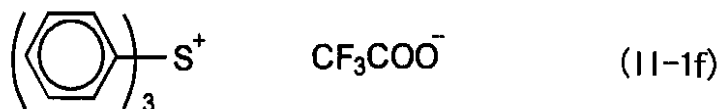
10

【0186】

一般式 (II) で表される光酸発生剤の具体例 :

【0187】

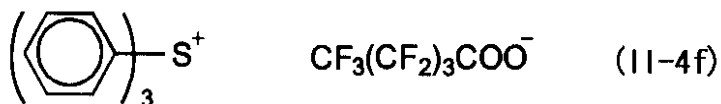
【化98】



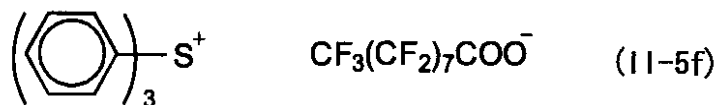
20

【0188】

【化99】

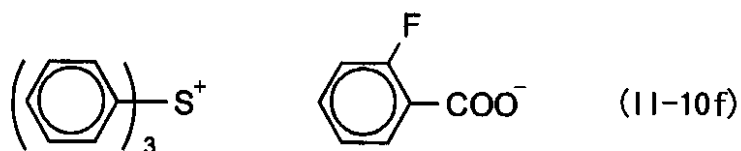


30



【0189】

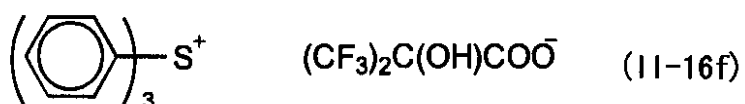
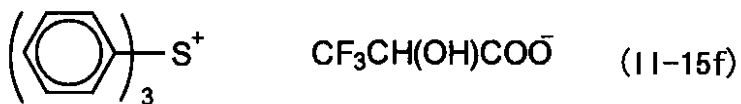
【化100】



40

【0190】

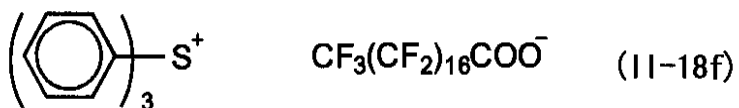
【化101】



50

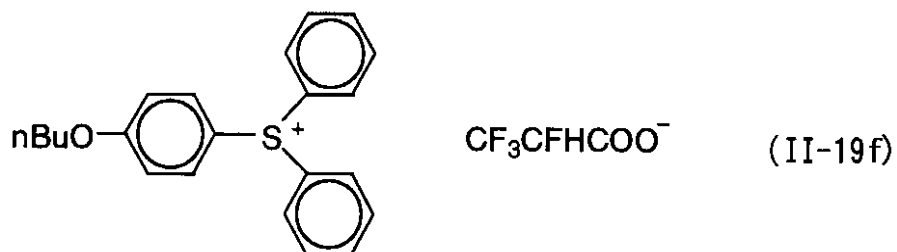
【 0 1 9 1 】

【 化 1 0 2 】



【 0 1 9 2 】

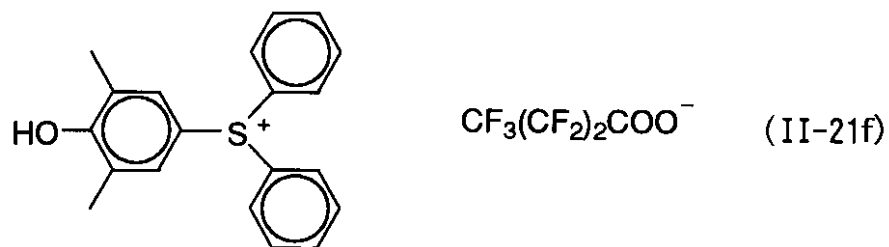
【 化 1 0 3 】



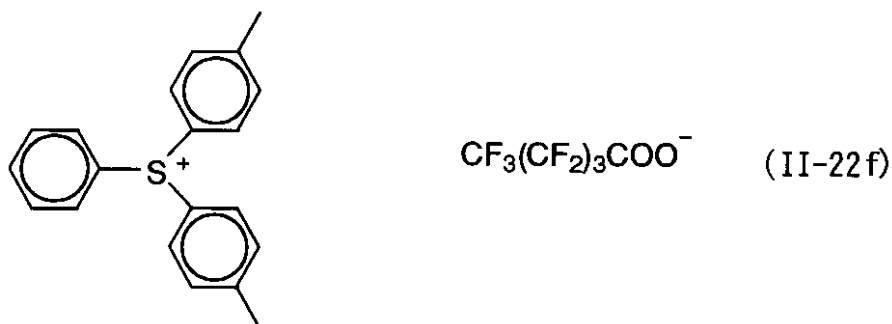
10

【 0 1 9 3 】

【 化 1 0 4 】



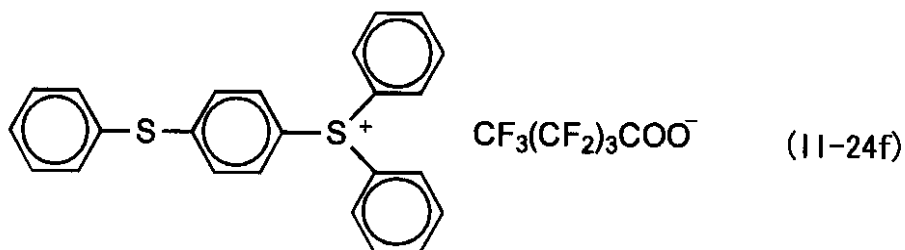
20



30

【 0 1 9 4 】

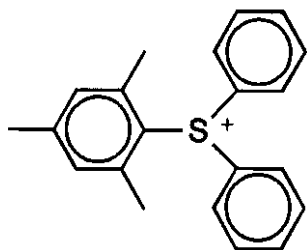
【 化 1 0 5 】



40

【 0 1 9 5 】

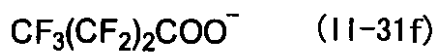
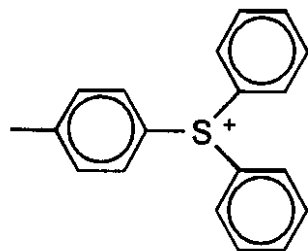
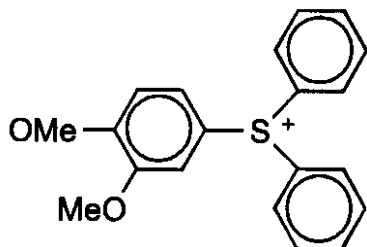
【 化 1 0 6 】



【 0 1 9 6 】

10

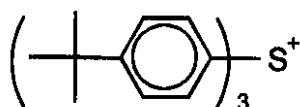
【 化 1 0 7 】



【 0 1 9 7 】

20

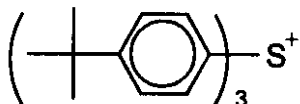
【 化 1 0 8 】



30

【 0 1 9 8 】

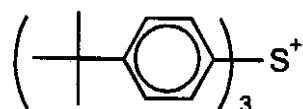
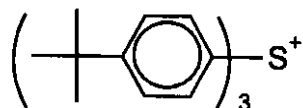
【 化 1 0 9 】



40

【 0 1 9 9 】

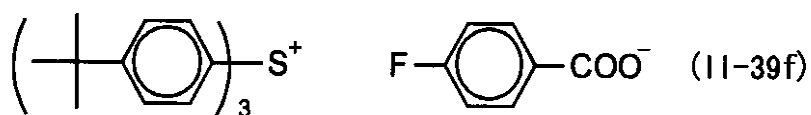
【 化 1 1 0 】



50

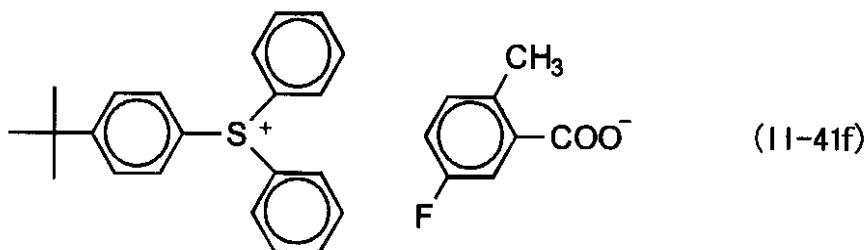
【 0 2 0 0 】

【 化 1 1 1 】



【 0 2 0 1 】

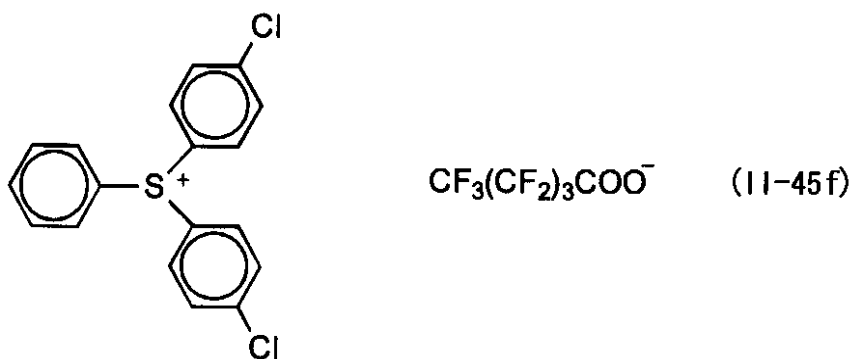
【 化 1 1 2 】



10

【 0 2 0 2 】

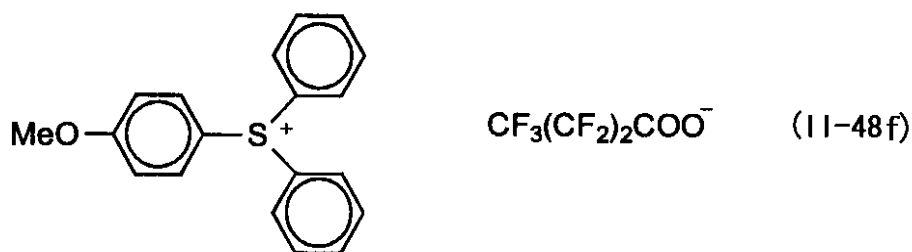
【 化 1 1 3 】



20

【 0 2 0 3 】

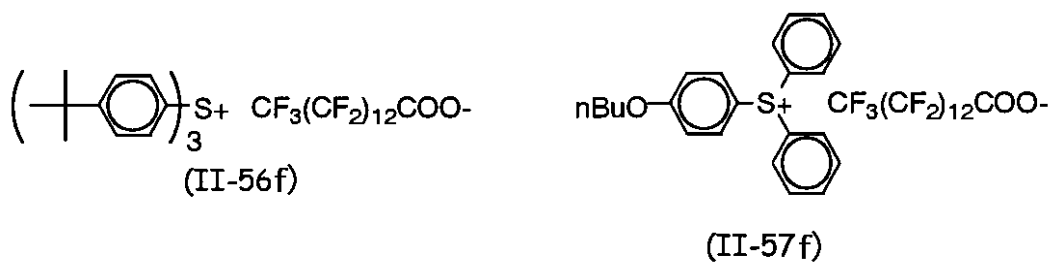
【 化 1 1 4 】



30

【 0 2 0 4 】

【 化 1 1 5 】

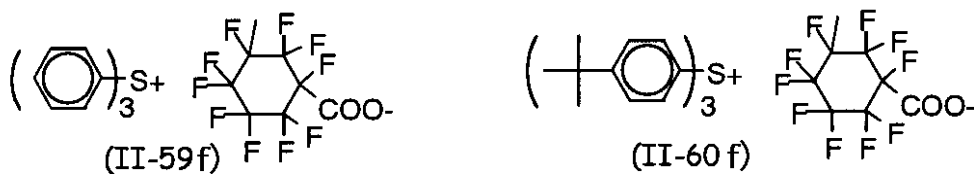


40

【 0 2 0 5 】

50

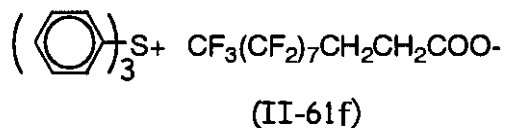
【化 1 1 6】



【 0 2 0 6】

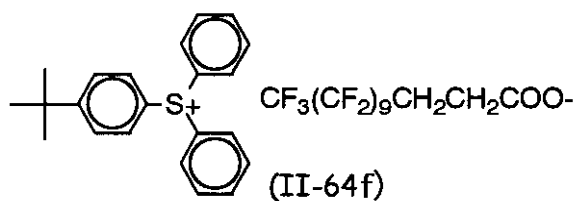
【化 1 1 7】

10



【 0 2 0 7】

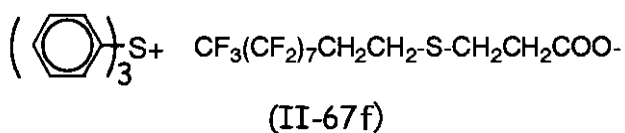
【化 1 1 8】



20

【 0 2 0 8】

【化 1 1 9】



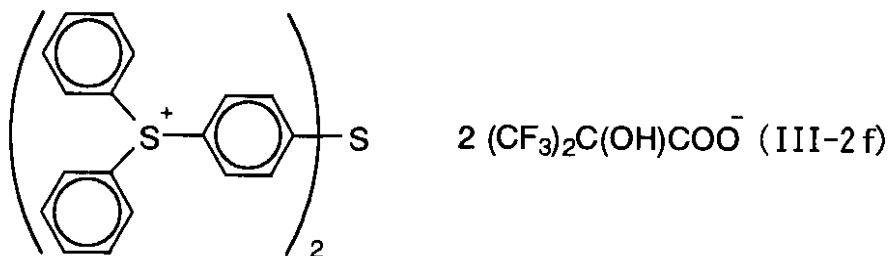
30

【 0 2 0 9】

一般式 (I I I) で表される光酸発生剤の具体例 :

【 0 2 1 0】

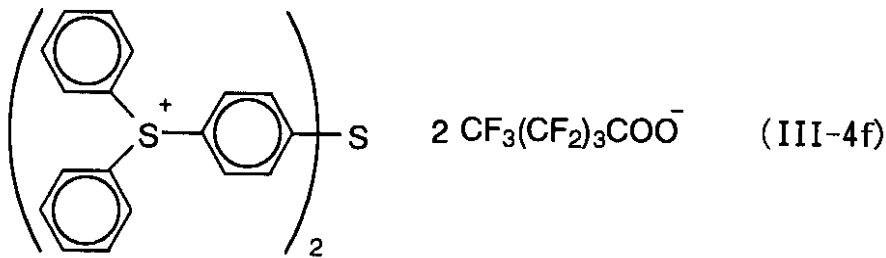
【化 1 2 0】



40

【 0 2 1 1】

【化 1 2 1】

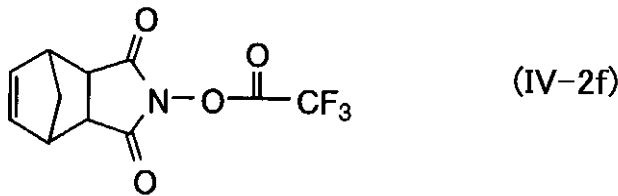


【0212】

その他の光酸発生剤の具体例：

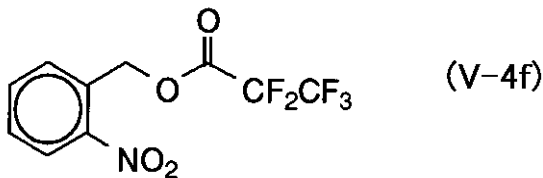
【0213】

【化122】



【0214】

【化123】



【0215】

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

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0216】

アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法 (テロマー法ともいわれる) もしくはオリゴメリゼーション法 (オリゴマー法ともいわれる) により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修：石川延男、発行：株式会社シーエムシー、1987) の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds

10

20

30

40

50

II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995) の747-752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である(Scheme - 1 に例を示した)。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

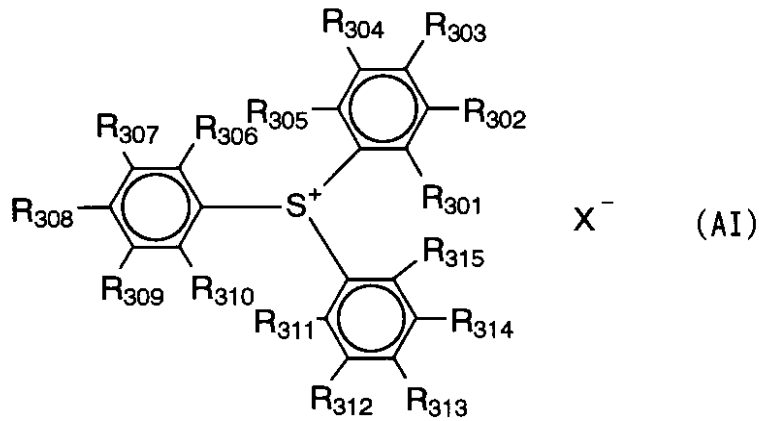
【0217】

(B 4) 活性光線又は放射線の作用により、フッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族カルボン酸を発生する化合物 10

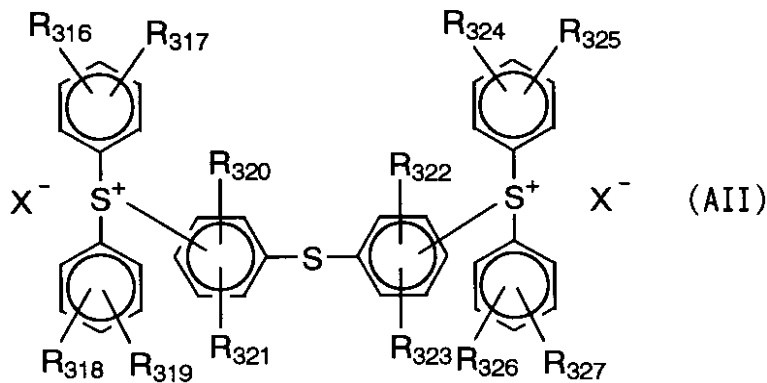
活性光線又は放射線の作用により、フッ素原子をもたない脂肪族又は芳香族カルボン酸を発生する化合物として、例えば、下記一般式(A I) ~ (A V) で示される化合物を挙げることができる。

【0218】

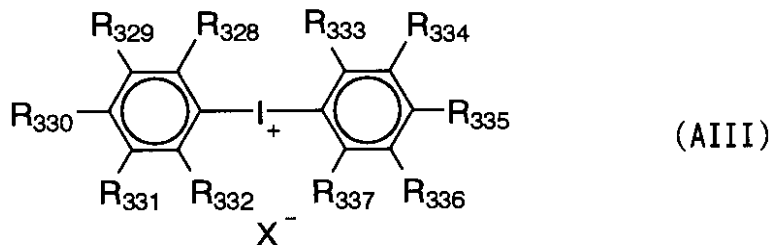
【化124】



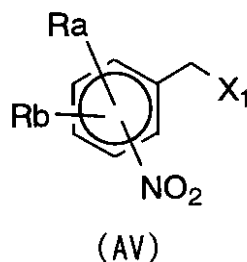
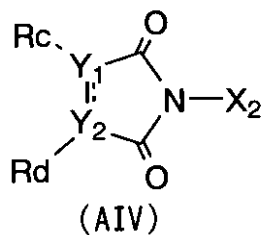
10



20



30



50

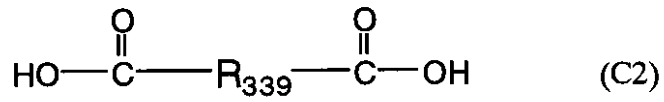
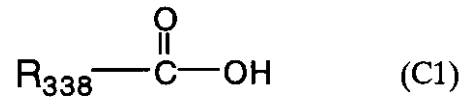
【0219】

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

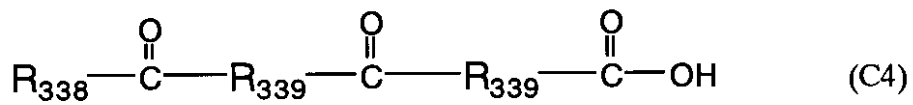
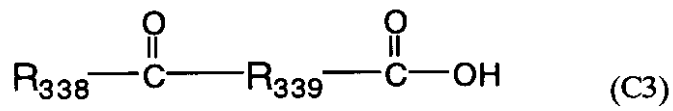
40

【 0 2 2 0 】

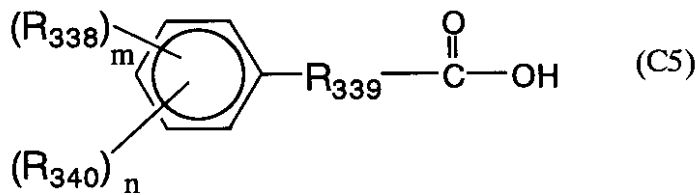
【 化 1 2 5 】



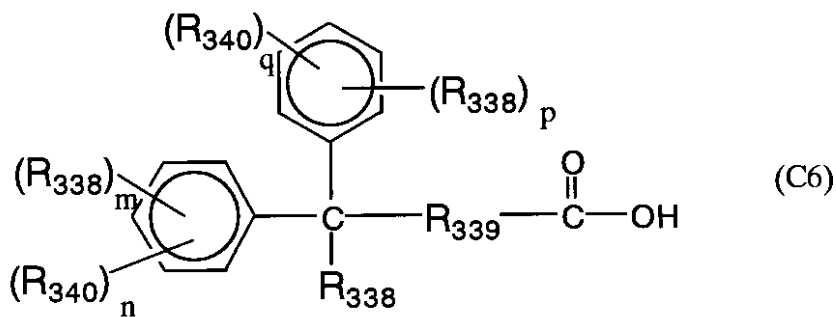
10



20



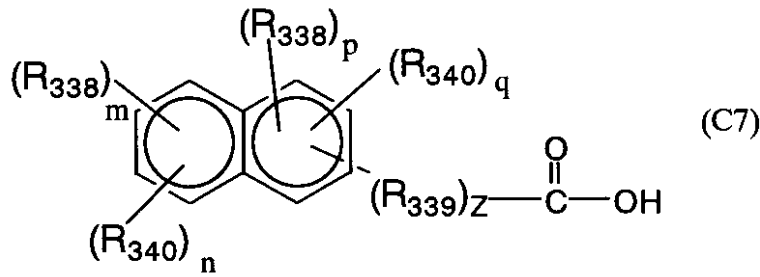
30



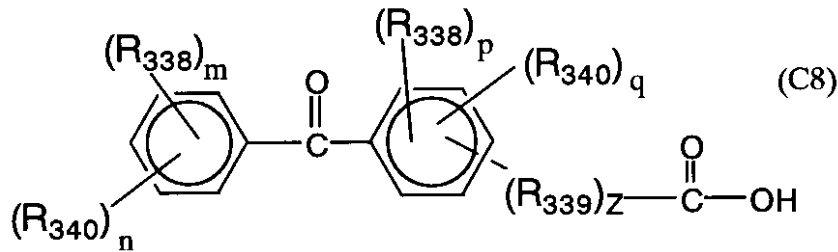
40

【 0 2 2 1 】

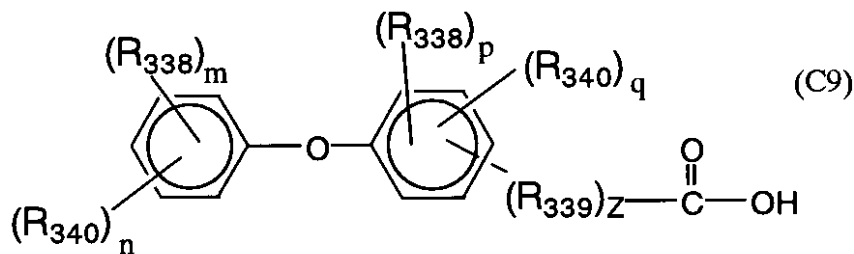
【 化 1 2 6 】



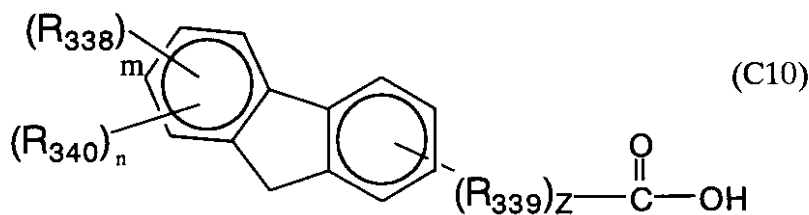
10



20



30



【0222】

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

40

【0223】

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

50

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

【0224】

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

【0225】

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

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

$R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

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

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

【0226】

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

【0227】

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

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

【0228】

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

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

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

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

シ等が挙げられる。

炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。

アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0229】

R₃₃₉における、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシルン等が挙げられる。

10

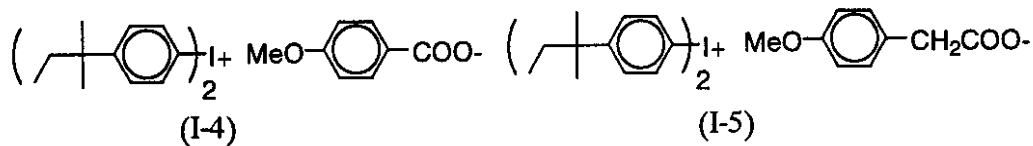
炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【0230】

具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0231】

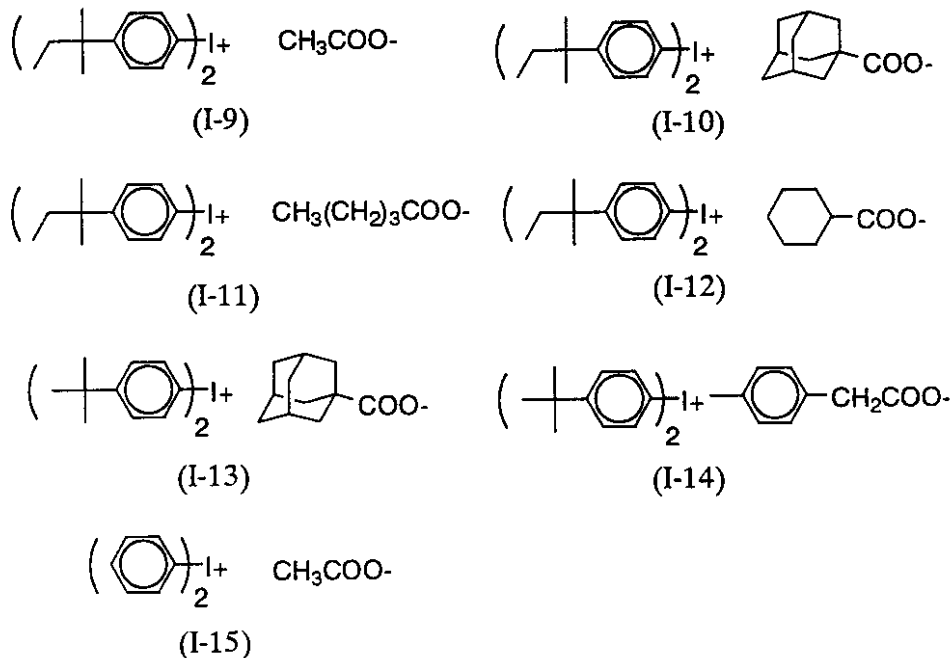
【化127】



20

【0232】

【化128】

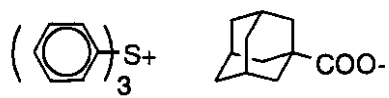


30

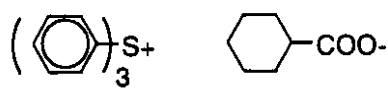
40

【0233】

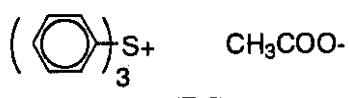
【化129】



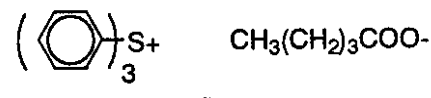
(II-3)



(II-4)



(II-5)

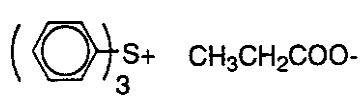


(II-6)

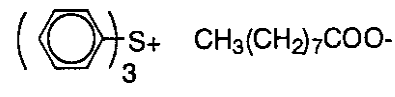
10

【 0 2 3 4 】

【 化 1 3 0 】



(II-11)

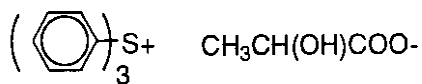


(II-13)

【 0 2 3 5 】

【 化 1 3 1 】

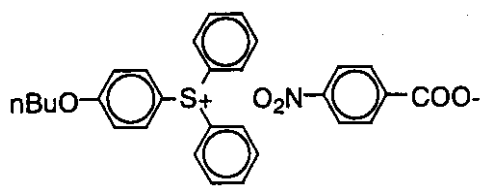
20



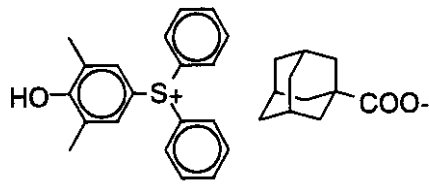
(II-17)

【 0 2 3 6 】

【 化 1 3 2 】

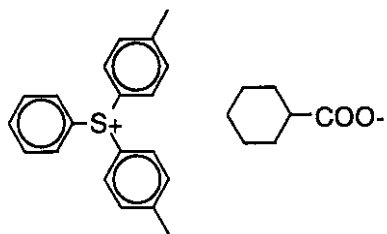


(II-20)



(II-21)

30

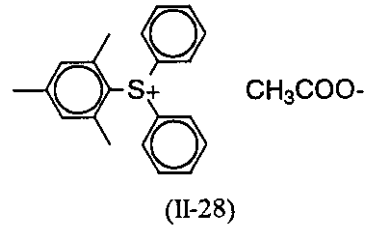
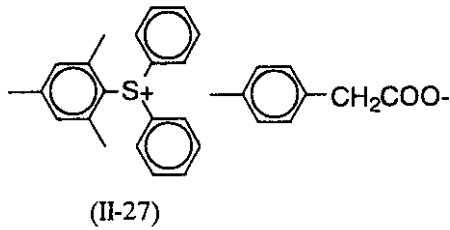
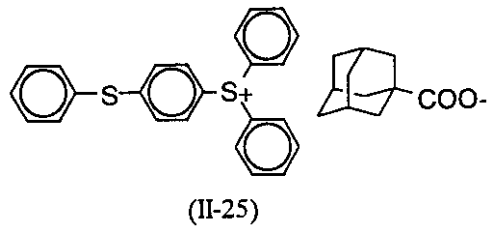
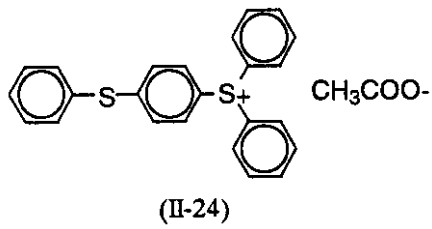


(II-22)

40

【 0 2 3 7 】

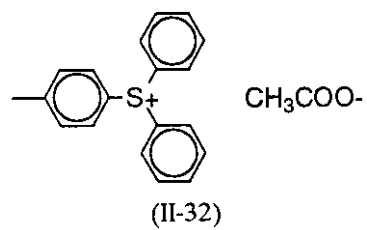
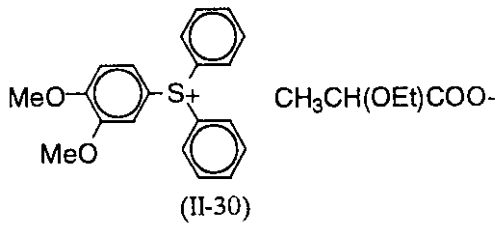
【 化 1 3 3 】



10

【 0 2 3 8 】

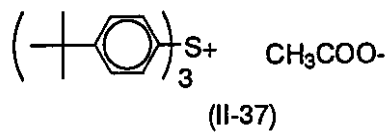
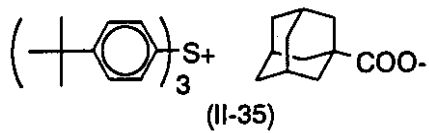
【 化 1 3 4 】



20

【 0 2 3 9 】

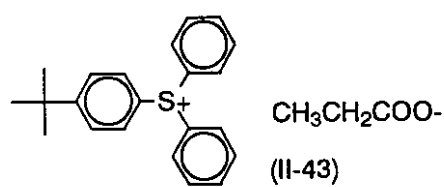
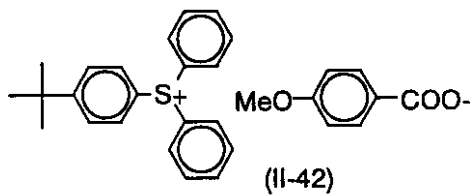
【 化 1 3 5 】



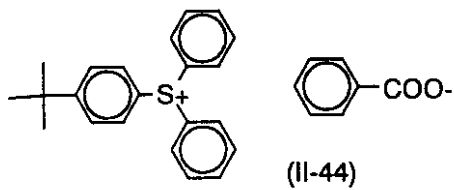
30

【 0 2 4 0 】

【 化 1 3 6 】

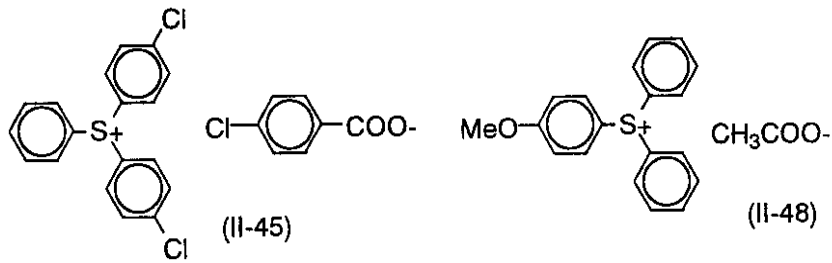


40



【 0 2 4 1 】

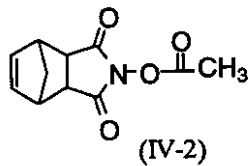
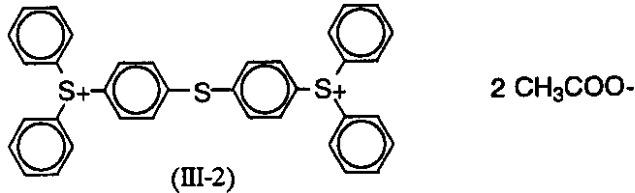
【 化 1 3 7 】



【 0 2 4 2 】

【 化 1 3 8 】

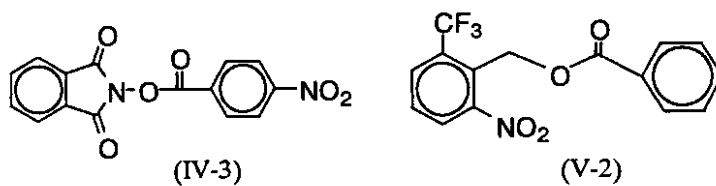
10



20

【 0 2 4 3 】

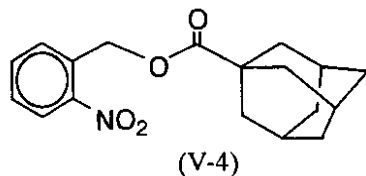
【 化 1 3 9 】



30

【 0 2 4 4 】

【 化 1 4 0 】



40

【 0 2 4 5 】

上記光酸発生剤、すなわち一般式(A I)、一般式(A I I)、一般式(A I I I)で表される化合物は、米国特許第3,734,928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式(A I V)、一般式(A V)で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

50

【0246】

2種類以上の光酸発生剤を使用する場合に、最も少量使用する光酸発生剤の使用量は、光酸発生剤中で0.05質量%以上とすることが好ましい。

光酸発生剤の含有量は、組成物全固形分に対し、通常0.5~20質量%、好ましくは0.75~15質量%、より好ましくは1~10質量%の範囲である。

【0247】

[3] 溶剤 (C成分)

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、1-メトキシ-2-プロパノール(プロピレングリコールモノメチルエーテル)、3-メトキシ-1-ブタノール、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノールが特に好ましい。これらの溶剤は、単独あるいは混合して使用される。混合して使用する場合、1-メトキシ-2-プロパノールアセテートを含むもの、または1-メトキシ-2-プロパノールを含むものが好ましい。

本発明に於いては、少なくとも1つのフッ素原子を有する溶剤を好ましく使用することができる。

本発明に於いて、使用し得る少なくとも1つのフッ素原子を有する溶剤としては、沸点が80~300で、更に酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を有するものが好ましく、例えば、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール等のフッ素原子を有するアルコール類、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール等のフッ素原子を有するエーテル類、トリフルオロ酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサニオニック)酸メチルエステル、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、エチルペンタフルオロベンゾエート、メチルパーフルオロデナノエート等のフッ素原子を有するエステル類、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート等のフッ素原子を有するエーテル・エステル類、トリフルオロアセトアミド、2, 4-ジフルオロトルエン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジオン、1, 1, 1, 6, 6, 6-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘキサジオン、2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0248】

[4] (D) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

10

20

30

40

50

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

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

これらの(D)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

10

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

20

【0249】

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

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

30

40

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

50

レート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げるができる。

【0250】

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

【0251】

[5] 酸拡散抑制剤（E）

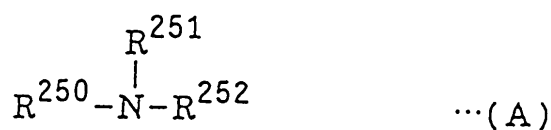
本発明のポジ型レジスト組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動（パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等）や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。

10

具体的には下記式（A）～（E）の構造を挙げるができる。

【0252】

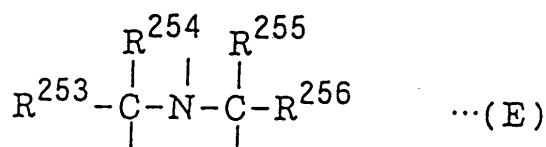
【化141】



20



30



【0253】

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

40

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0254】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミ

50

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

【0255】

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

【0256】

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

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0257】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比) = 2.5 ~ 300 であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0 ~ 200、更に好ましくは7.0 ~ 150である。

【0258】

[6]非ポリマー型溶解抑制剤(X)

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに非ポリマー型溶解抑制剤を含有することが好ましい。ここで、非ポリマー型溶解抑制剤とは、3000以下の分子量を有する化合物に少なくとも2つ以上の酸分解性基が存在し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する化合物のことである。特に、母核中にフッ素原子が置換しているのが透明性の観点から好ましい。

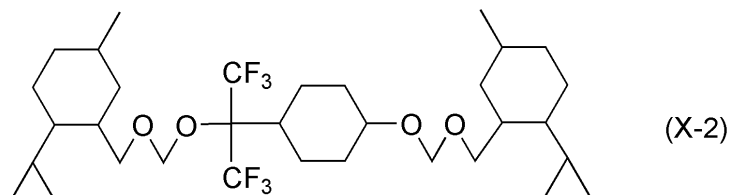
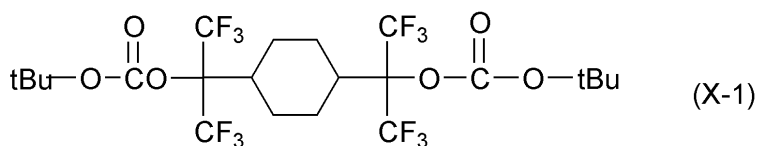
添加量は、組成物中のポリマーに対して3 ~ 50質量%が好ましく、より好ましくは5 ~ 40質量%、さらに好ましくは7 ~ 30質量%である。(X)成分を添加することにより感度、コントラストがさらに向上する。

【0259】

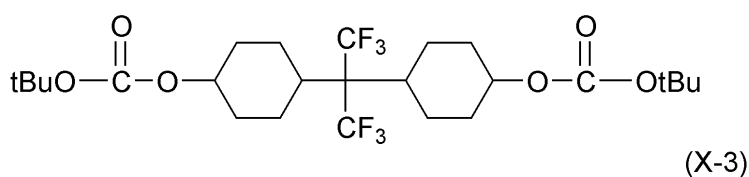
以下に、(X)成分の具体例を以下に示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0260】

【化142】



10



20

【0261】

[7] 両性イオン化合物 (Y)

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに両性イオン化合物を含有することが好ましい。ここで、両性イオン化合物とは1分子中にカチオン部とアニオン部を同時に含む化合物を示す。具体的にはアラニン、フェニルアラニン、アスパラギン、グリシン、バリンなどのアミノ酸の両性イオンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

添加量は、光酸発生剤に対して3~70モル%が好ましく、より好ましくは5~50モル%、さらに好ましくは7~40モル%である。(Y)成分を添加することにより感度、コントラストがさらに向上する。

30

【0262】

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

【0263】

本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

40

アルカリ水溶液中のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%、好ましくは0.2~15

50

質量%、更に好ましくは0.5~10質量%である。

アルカリ水溶液のpHは、通常10~15、好ましくは10.5~14.5、更に好ましくは11~14である。

【0264】

【実施例】

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

【0265】

<樹脂の合成>

合成例1(樹脂(1)の合成)

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-(3-{2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-[2-(1-トリフルオロメチル-ビニロキシ)-エトキシ]-エチル}-アダマンタン-1-オル)-プロパン-2-オル53.83g(0.1mol)と、2-メチル-アクリル酸-5-(2-ターシャリプトキシカルボニルメトキシ-3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-プロピル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-オルエステル47.44g(0.1mol)をテトラヒドロフラン70gに溶解し、反応系中を窒素置換した後、重合開始剤AIBNを0.99g(0.006mol)を添加し、反応系中に窒素を流しながら65で8時間加熱した。その後室温まで冷却し、反応溶液をヘキサン1.5L中に滴下した。濾過により粉体を取り出して100で減圧乾燥し、39.49gの粉体を得た(収率39%)。得られた粉体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量は15300、分散度は1.62であった。また、¹³C-NMR解析による繰り返し単位(IV-1)/繰り返し単位(F-33)のモル比は31/69であった。

加えるモノマーを変更する以外は同様の方法で、樹脂(2)~(8)を得た。各樹脂の繰り返し単位、モル比、重量平均分子量、分散度を下記表1に示す。

【0266】

【表1】

表1

樹脂	繰り返し単位	モル比	重量平均分子量	分散度
(1)	(IV-1) / (F-33)	31/69	15300	1.62
(2)	(IV-10) / (B-7')	30/70	9100	1.48
(3)	(IV-5) / (B-8'')	33/67	8900	1.93
(4)	(IV-8) / (B-7')	35/65	11900	1.38
(5)	(IV-8) / (F-29)	34/66	14700	1.75
(6)	(IV-17) / (F-23)	51/49	8700	1.69
(7)	(IV-18) / (F-19)	50/50	9600	1.54
(8)	(IV-21) / (F-24)	53/47	12300	1.78

【0267】

実施例1~8及び比較例1~2

<ポジ型レジスト組成物の調製>

下記表2に示す、

樹脂(1.8g)、

光酸発生剤(配合量は表2に示す)、

有機塩基性化合物(0.2g)、

を配合し、固形分8質量%となるように表2に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例1~8及び比較例1~2のポジ型レジスト液を調製した。

尚、表 2 における各成分について複数使用の際の比率は質量比である。

【 0 2 6 8 】

【 表 2 】

表 2

	樹脂	光酸発生剤 (mg)	有機 塩基性 化合物	溶剤 (質量比)
実施例 1	(1)	PAG-E1 (40)	1	S-1/S-2=8/2
実施例 2	(2)	PAG-E1 (38)	2	S-1/S-2=6/4
実施例 3	(3)	PAG-E1 (40)	1	S-1/S-3=8/2
実施例 4	(4)	PAG-E1 (40)	2	S-1/S-2=8/2
実施例 5	(5)	PAG-E1 (35) PAG-E2 (5)		S-1/S-4=9/1
実施例 6	(6)	PAG-E3 (60)	1	S-1/S-2=8/2
実施例 7	(7)	PAG-E4 (78)	1	S-1/S-2=8/2
実施例 8	(8)	PAG-E3 (55) PAG-E2 (5)	1	S-1/S-2=8/2
比較例 1	比較樹脂 (B-1)	PAG-E1(40)	1	S-1/S-2=8/2
比較例 2	比較樹脂 (1)	PAG-E1(40)	1	S-1/S-2=8/2

10

20

【 0 2 6 9 】

以下、表 2 中の各成分を示す。

〔樹脂〕

比較樹脂 (B - 1) : 繰り返し単位 (B - 1) から成るホモポリマー
重量平均分子量 8, 0 0 0

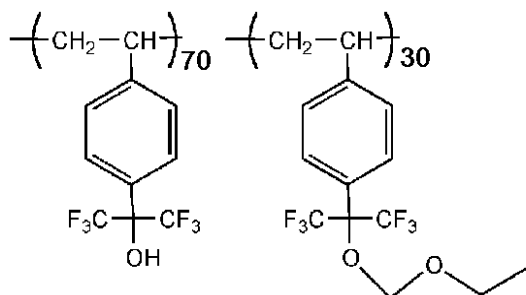
30

比較樹脂 (1) : 以下の構造である。

重量平均分子量 8, 4 0 0

【 0 2 7 0 】

【 化 1 4 3 】



40

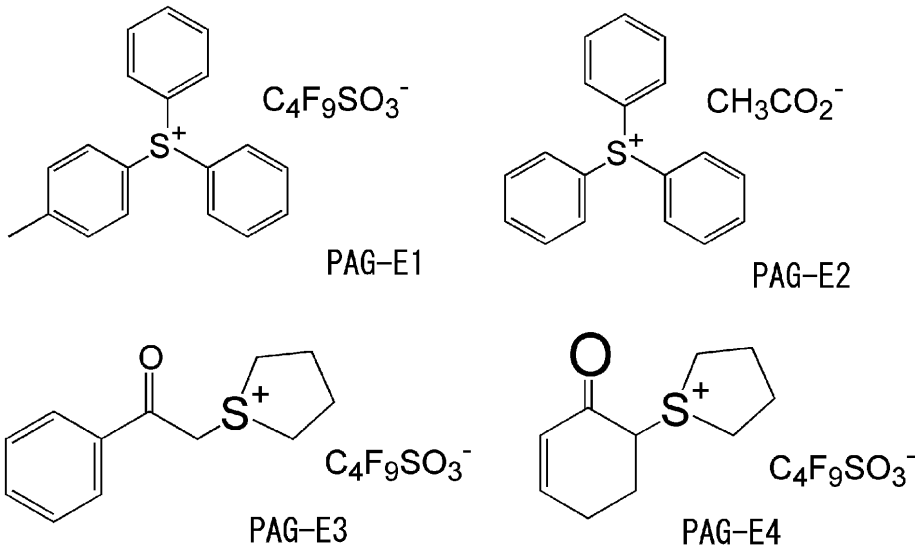
【 0 2 7 1 】

〔光酸発生剤〕

以下の通りである。

【 0 2 7 2 】

【 化 1 4 4 】



10

【0273】

〔有機塩基性化合物〕

1：1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕-5-ノネン(DBN)

2：トリオクチルアミン

【0274】

〔溶剤〕

S1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S2：プロピレングリコールモノメチルエーテル

S3：乳酸エチル

S4：プロピオンカーボネート

【0275】

<性能評価>

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピコートを利用して反射防止膜(DUV 42-6 Brewer Science, Inc. 製)を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120 60秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.1 μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、KrFマイクロステッパーを用いラインアンドスペース用マスク(ライン幅150 nm、ライン/スペース=1:1)を使用してパターン露光し、露光後すぐに110 90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23 にて30秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンにつき下記の方法でレジスト性能を評価した。

30

上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール社製のKLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を測定結果とした。結果を下記表3に示す。

【0276】

【表3】

40

表 3

	現像欠陥数 (個)
実施例 1	24
実施例 2	21
実施例 3	25
実施例 4	23
実施例 5	28
実施例 6	27
実施例 7	24
実施例 8	25
比較例 1	68
比較例 2	71

10

【 0 2 7 7 】

表 3 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、現像欠陥が少ないことがわかる。

【 0 2 7 8 】

【 発明の効果 】

20

本発明により、現像欠陥の少ないポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
CB08 CB14 CB41 CB45 CC03 FA17
4J100 AB07P AE09Q AE38Q AL08P AR09P AR11P BA02P BA02Q BA03P BA03Q
BA15P BB18P BB18Q BC04Q BC08P BC09P BC09Q CA04 JA38