

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5530712号
(P5530712)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl.	F 1	
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039 601
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004 503A
G03F 7/38	(2006.01)	G03F 7/38 501
G03F 7/075	(2006.01)	G03F 7/004 501
H01L 21/027	(2006.01)	G03F 7/075 521

請求項の数 20 (全 159 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-281055 (P2009-281055)	(73) 特許権者	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成21年12月10日 (2009.12.10)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2011-2805 (P2011-2805A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成23年1月6日 (2011.1.6)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
審査請求日	平成24年7月2日 (2012.7.2)	(72) 発明者	三枝 浩 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-317752 (P2008-317752)	(72) 発明者	岩戸 黒 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
(32) 優先日	平成20年12月12日 (2008.12.12)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-317754 (P2008-317754)		
(32) 優先日	平成20年12月12日 (2008.12.12)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-122470 (P2009-122470)		
(32) 優先日	平成21年5月20日 (2009.5.20)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

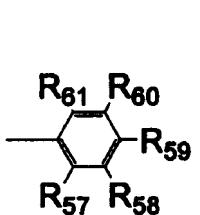
(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、
 (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、
 (C) 極性変換基を少なくとも1つと、フッ素原子とを有する繰り返し単位 (c #) を有する樹脂 (ただし、珪素原子を有する樹脂を除く) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

化合物 (B) における活性光線又は放射線の照射により発生する酸の分子量が300以上であり、かつ、該酸が、ヘテロ原子を含んでも良い、单環若しくは多環の、脂環又は芳香環を有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

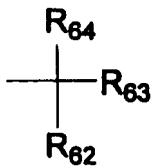
【請求項2】

樹脂 (C) の繰り返し単位 (c #) が、一般式 (F 2) ~ (F 4) のいずれかで表される基の少なくとも1つを有することを特徴とする請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

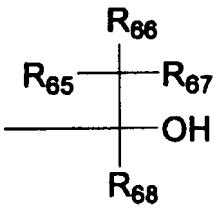
【化 1 0 1】



(F2)



(F3)



(F4)

10

一般式(F2)~(F4)中、

$R_{5,7} \sim R_{6,8}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{5,7} \sim R_{6,1}$ 、 $R_{6,2} \sim R_{6,4}$ 及び $R_{6,5} \sim R_{6,8}$ のそれれにおいて、少なくとも 1 つは、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。 $R_{6,2}$ と $R_{6,3}$ は、互いに連結して環を形成してもよい。

30

【請求項 3】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

(C) 1つの側鎖上に、極性変換基を少なくとも1つと、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかとを有する繰り返し単位(c')を有する樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であつて、

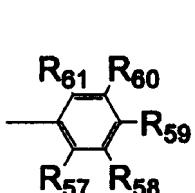
化合物(B)における活性光線又は放射線の照射により発生する酸の分子量が300以上であり、かつ、該酸が、ヘテロ原子を含んでも良い、単環若しくは多環の、脂環又は芳香環を有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物

【請求項4】

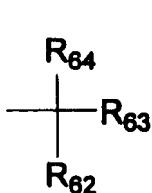
30

【請求項 1】樹脂(C)の繰り返し単位(c')が、一般式(F2)～(F4)及び一般式(CS-1)～(CS-3)のいずれかで表される基の少なくとも1つを有することを特徴とする請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物

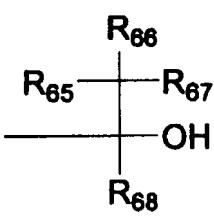
【化 1 0 2】



(F2)



(F3)



(F4)

40

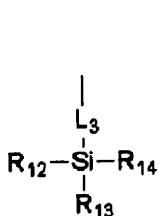
一般式(F2)~(F4)中、

$R_{5,7} \sim R_{6,8}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、

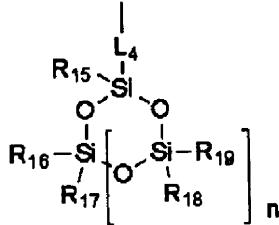
50

$R_{5\sim 7} \sim R_{6\sim 1}$ 、 $R_{6\sim 2} \sim R_{6\sim 4}$ 及び $R_{6\sim 5} \sim R_{6\sim 8}$ のそれぞれにおいて、少なくとも 1 つは、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。 $R_{6\sim 2}$ と $R_{6\sim 3}$ は、互いに連結して環を形成してもよい。

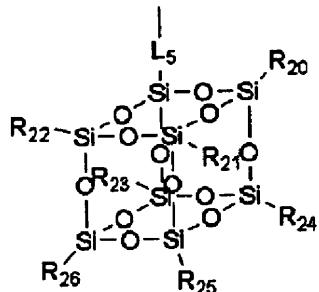
【化 103】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

10

一般式 (CS-1) ~ (CS-3) 中、

$R_{1\sim 2} \sim R_{2\sim 6}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は 2 倍の連結基を表す。

n は、1 ~ 5 の整数を表す。

20

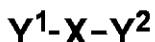
【請求項 5】

樹脂 (C) の繰り返し単位 ($c\#$) 又は (c') が下記一般式 (KA-1) 及び (KB-1) で表される部分構造の少なくとも 1 つを有し、前記極性変換基が前記一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造中の X で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 104】



(KA-1)



(KB-1)

30

X は、カルボン酸エステル、酸無水物、酸イミド、カルボン酸チオエ斯特ル、炭酸エス

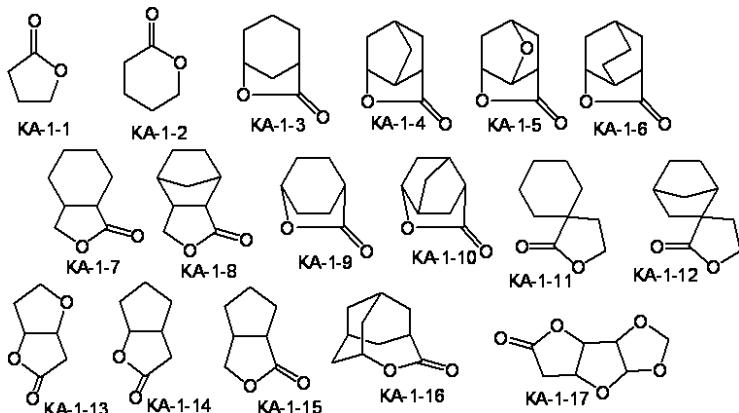
テル、硫酸エステル、スルホン酸エステルのいずれかを表す。

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

【請求項 6】

樹脂 (C) の繰り返し単位 ($c\#$) 又は (c') が、下記一般式 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) で表される部分構造の少なくともいづれかを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 105】



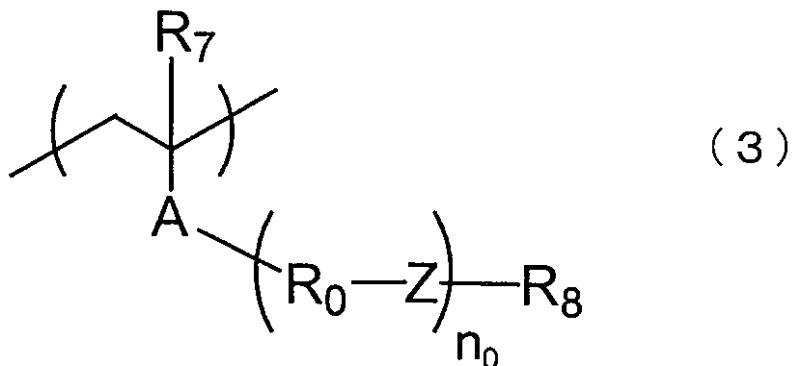
40

【請求項 7】

50

樹脂(A)が、一般式(3)で表される繰り返し単位を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 0 6】



10

一般式(3)中、

Aは、エステル結合(-COO-)又はアミド結合(-CONH-)を表す。

R_0 は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。 20

Zは、エーテル結合、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R₁は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

n_0 は、一般式(3)で表わされる繰り返し単位内における $-R_0-Z-$ で表される構造の繰り返し数であり、1~5の整数を表す。

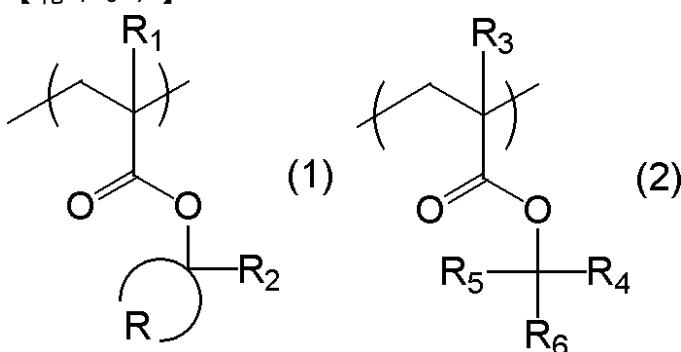
R_2 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【請求項 8】

【前小見】樹脂(A)が、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

30

【化 107】



40

式(1)及び(2)中、

R_1 、 R_3 は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R$ で表わされる基を表す。 R は水酸基又は1価の有機基を表す。

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、各自独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

【請求項 9】

樹脂(A)は、一般式(1)により表される繰り返し単位の少なくとも2種、あるいは一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(2)により表される繰り返し単位

50

の双方を含んだ樹脂である請求項 8 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

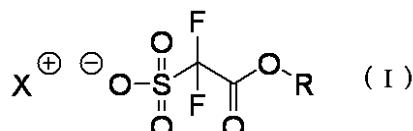
【請求項 10】

化合物 (B) における活性光線又は放射線の照射により発生する酸の分子量が 350 以上である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 11】

化合物 (B) が、一般式 (I) で表される化合物である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 108】



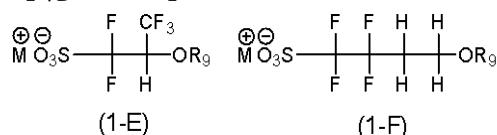
10

(式中、 X^+ は、有機対イオンを表し、 R は水素原子又は有機基を表す。)

【請求項 12】

化合物 (B) が、一般式 (1-E) 又は (1-F) で表される化合物である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 109】



20

M^+ は有機対カチオンを表す。 R_9 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシリル基又は $-\text{SO}_2\text{R}$ を表す。 R_8 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

【請求項 13】

化合物 (B) における活性光線又は放射線の照射により発生する酸が、ヘテロ原子を含んでも良い、多環の脂環を有する請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

30

【請求項 14】

化合物 (B) における活性光線又は放射線の照射により発生する酸が、アダマンタン構造を有する請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 15】

樹脂 (C) の繰り返し単位 ($c\#$) 又は (c') が、少なくとも 2 つの極性変換基を有する請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 16】

樹脂 (C) の含有率が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して 0.1 ~ 1.0 質量 % である請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

40

【請求項 17】

更に、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体を含有する請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 18】

該感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成した感光性膜について、水との後退接觸角が 70 度以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 19】

50

請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

【請求項 20】

請求項 19 に記載のレジスト膜を液浸露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関するものであり、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。特に波長が 300 nm 以下の遠紫外線光を光源とする液浸式投影露光装置で露光するために好適なレジスト組成物、該レジスト組成物に用いられる樹脂、該樹脂の合成に用いられる該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数（高NA）化が進み、更なる波長の短波化による高解像力化を目指して、投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法が知られている。液浸法はあらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

【0003】

KrF エキシマレーザー（248 nm）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学增幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学增幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク（PEB：Post Exposure Bake）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

【0004】

この化学增幅機構を用いたArF エキシマレーザー用（193 nm）レジストは、現在主流になりつつあるが、液浸露光した場合には、形成したラインパターンが倒れてしまい、デバイス製造時の欠陥となってしまうパターン倒れの問題や、パターン側壁の荒れるラインエッジラフネスにおいてはいまだ不十分であった。

【0005】

また、化学增幅レジストを液浸露光に適用すると、露光時にレジスト層が液浸液と接触することになるため、レジスト層が変質することや、レジスト層から液浸液に悪影響を及ぼす成分が滲出することが指摘されている。これに対し、特許文献 1 ~ 4 では、シリコン原子やフッ素原子を含有する樹脂を添加することで滲出を抑制する例が記載されている。

また、特許文献 5 は、ドライ露光時と液浸露光時の形状変化が小さく、プロセス適用性に優れるレジスト材料として、フッ素原子とラクトン構造を有する特定の高分子化合物を添加したレジストを開示している。

【0006】

また、液浸露光プロセスにおいて、スキャン式の液浸露光機を用いて露光する場合には、レンズの移動に追随して液浸液も移動しないと露光スピードが低下するため、生産性に影響を与えることが懸念される。液浸液が水である場合においては、レジスト膜は疎水的であるほうが水追随性が良好であり望ましい。

【0007】

しかしながら、上記の技術をもって液浸露光を行った場合でも、BL OB 欠陥と呼ばれる現像欠陥やスカムの発生を更に低減することが求められていた。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-309245号公報

【特許文献2】特開2007-304537号公報

【特許文献3】特開2007-182488号公報

【特許文献4】特開2007-153982号公報

【特許文献5】特開2008-111103号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

本発明の目的は、発生酸の溶出、ラインエッジラフネス、現像欠陥、並びにスカムの発生が改良され、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追随性が良好であるレジストパターンを形成することが可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び該感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記に示す本発明に到達したものである。

〔1〕

20

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

(C) 極性変換基を少なくとも1つと、フッ素原子とを有する繰り返し単位(c#)を有する樹脂(ただし、珪素原子を有する樹脂を除く)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

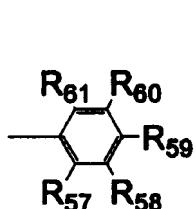
化合物(B)における活性光線又は放射線の照射により発生する酸の分子量が300以上であり、かつ、該酸が、ヘテロ原子を含んでも良い、単環若しくは多環の、脂環又は芳香環を有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔2〕

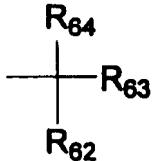
30

樹脂(C)の繰り返し単位(c#)が、一般式(F2)～(F4)のいずれかで表される基の少なくとも1つを有することを特徴とする上記〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

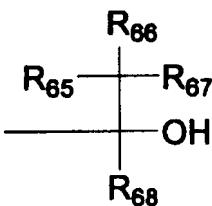
【化110】



(F2)



(F3)



(F4)

40

一般式(F2)～(F4)中、

R₅₇～R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R₅₇～R₆₁、R₆₂～R₆₄及びR₆₅～R₆₈のそれぞれにおいて、少なくとも1

50

つは、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

〔3〕

- (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、
- (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、
- (C) 1つの側鎖上に、極性変換基を少なくとも1つと、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかとを有する繰り返し単位(c')を有する樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

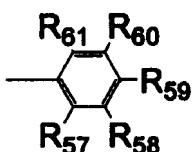
化合物(B)における活性光線又は放射線の照射により発生する酸の分子量が300以上であり、かつ、該酸が、ヘテロ原子を含んでも良い、单環若しくは多環の、脂環又は芳香環を有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

10

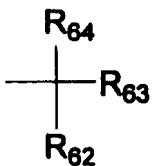
〔4〕

樹脂(C)の繰り返し単位(c')が、一般式(F2)～(F4)及び一般式(CS-1)～(CS-3)のいずれかで表される基の少なくとも1つを有することを特徴とする上記〔3〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

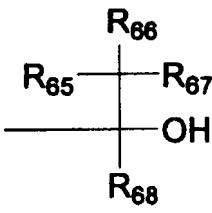
【化111】



(F2)



(F3)



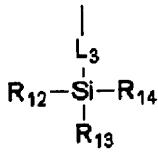
(F4)

20

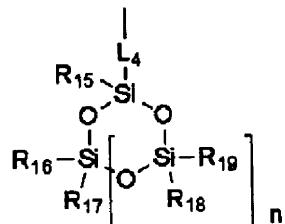
一般式(F2)～(F4)中、

R₅₇～R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R₅₇～R₆₁、R₆₂～R₆₄及びR₆₅～R₆₈のそれぞれにおいて、少なくとも1つは、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

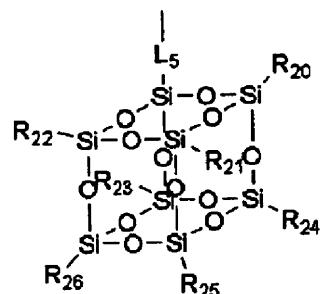
【化112】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

40

一般式(CS-1)～(CS-3)中、

R₁₂～R₂₆は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

50

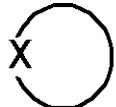
L₃ ~ L₅ は、単結合又は2価の連結基を表す。

n は、1 ~ 5 の整数を表す。

[5]

樹脂(C)の繰り返し単位(c#)又は(c')が下記一般式(KA-1)及び(KB-1)で表される部分構造の少なくとも1つを有し、前記極性変換基が前記一般式(KA-1)又は(KB-1)で表される部分構造中のXで表されることを特徴とする上記[1]~[4]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化113】



(KA-1)

Y¹-X-Y²

(KB-1)

10

Xは、カルボン酸エステル、酸無水物、酸イミド、カルボン酸チオエ斯特ル、炭酸エス

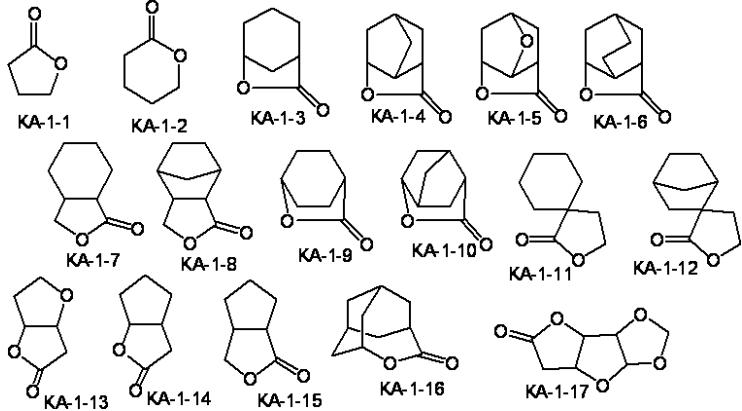
テル、硫酸エ斯特ル、スルホン酸エ斯特ルのいずれかを表す。

Y¹及びY²は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

[6]

樹脂(C)の繰り返し単位(c#)又は(c')が、下記一般式(KA-1-1)~(KA-1-17)で表される部分構造の少なくともいずれかを含むことを特徴とする上記[1]~[5]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化114】



20

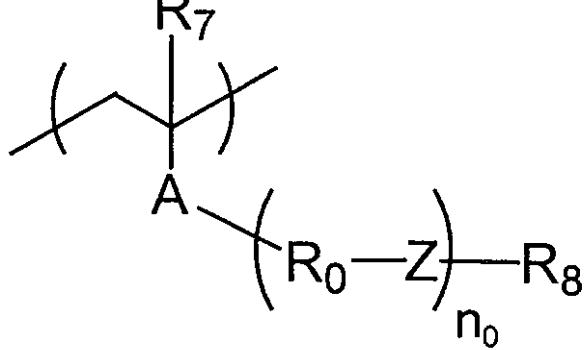
30

[7]

樹脂(A)が、一般式(3)で表される繰り返し単位を含有する上記[1]~[6]の

いずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化115】



(3)

40

50

一般式(3)中、

Aは、エステル結合(-COO-)又はアミド結合(-CONH-)を表す。

R_0 は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

Zは、エーテル結合、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R₈は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

n_0 は、一般式(3)で表わされる繰り返し単位内における $-R_0 - Z -$ で表される構造の繰り返し数であり、1～5の整数を表す。

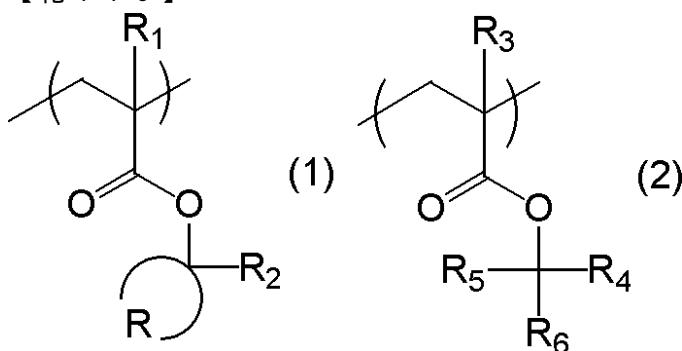
R₇は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

10

[8]

樹脂(A)が、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂である上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 1 6】



20

式(1)及び(2)中、

R_1 、 R_3 は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_9$ で表わされる基を表す。 R_9 は水酸基又は1価の有機基を表す。

R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

30

[9]

樹脂(A)は、一般式(1)により表される繰り返し単位の少なくとも 2 種、あるいは一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(2)により表される繰り返し単位の双方を含んだ樹脂である上記〔 8 〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[1 0]

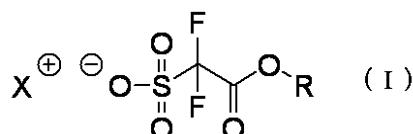
化合物(B)における活性光線又は放射線の照射により発生する酸の分子量が350以上である上記〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[1 1]

化合物(B)が、一般式(I)で表される化合物である上記〔 1 〕～〔 10 〕のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

40

【化 117】



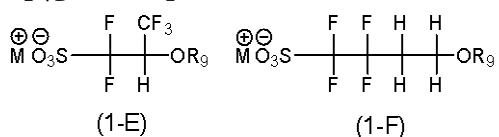
(式中、 X^+ は、有機対イオンを表し、Rは水素原子又は有機基を表す。)

[1 2]

50

化合物 (B) が、一般式 (1-E) 又は (1-F) で表される化合物である上記 [1] ~ [10] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 1 8 】



M^+ は有機対カチオンを表す。 R_g は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシリル基又は $-SO_2R_s$ を表す。 R_s はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

[13]

化合物(B)における活性光線又は放射線の照射により発生する酸が、ヘテロ原子を含んでも良い、多環の脂環を有する上記〔1〕～〔12〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[1 4]

化合物(B)における活性光線又は放射線の照射により発生する酸が、アダマンタン構造を有する上記〔1〕～〔13〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[15]

樹脂(C)の繰り返し単位(c #)又は(c ')が、少なくとも 2 つの極性変換基を有する上記〔 1 〕～〔 14 〕のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂成物。

[16]

樹脂(C)の含有率が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して0.1~10質量%である上記〔1〕~〔15〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[17]

更に、酸の作用により脱離する基を窒素原子上有するアミン誘導体を含有する上記〔1〕～〔16〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[18]

該感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成した感光性膜について、水との後退接触角が70度以上であることを特徴とする上記〔1〕～〔17〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[19]

上記〔1〕～〔18〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

[2 0]

上記〔19〕に記載のレジスト膜を液浸露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

尚、本発明は、上記〔1〕～〔20〕に係る発明であるが、以下、その他についても参考のため記載した。

<1> (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

(C) 極性変換基を少なくとも1つと、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位(c)を有する樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【 0 0 1 2 】

< 2 > 前記繰り返し単位 (c) が下記一般式 (KA - 1) 及び (KB - 1) で表される部分構造の少なくとも 1 つを有し、前記極性変換基が前記一般式 (KA - 1) 又は (KB -

1) で表される部分構造中の X で表されることを特徴とする上記 <1> に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0013】

【化1】



【0014】

X は、カルボン酸エステル、酸無水物、酸イミド、カルボン酸チオエ斯特ル、炭酸エス 10
テル、硫酸エ斯特ル、スルホン酸エ斯特ルのいずれかを表す。

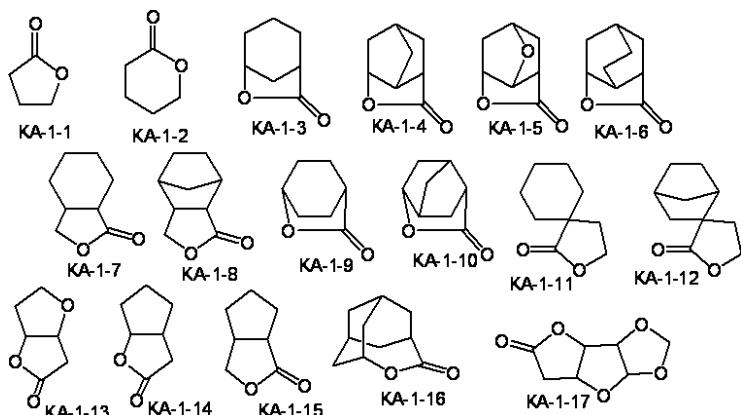
Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

【0015】

<3> 樹脂 (C) の繰り返し単位が、下記一般式 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) で表される部分構造の少なくともいずれかを含むことを特徴とする上記 <1> 又は <2> に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0016】

【化2】

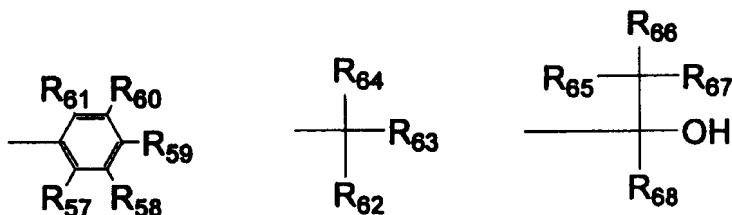


【0017】

<4> 樹脂 (C) の繰り返し単位 (c) が、一般式 (F2) ~ (F4) 及び一般式 (CS-1) ~ (CS-3) のいずれかで表される基の少なくとも 1 つを有することを特徴とする上記 <1> ~ <3> のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。 30

【0018】

【化3】



【0019】

一般式 (F2) ~ (F4) 中、

$R_{57} \sim R_{68}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、

10

20

30

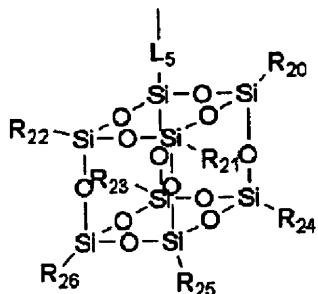
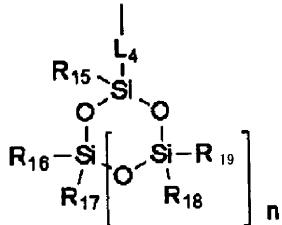
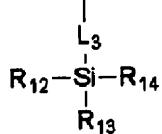
40

50

$R_{5\sim 7}$ ~ $R_{6\sim 1}$ 、 $R_{6\sim 2}$ ~ $R_{6\sim 4}$ 及び $R_{6\sim 5}$ ~ $R_{6\sim 8}$ のそれぞれにおいて、少なくとも1つは、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。 $R_{6\sim 2}$ と $R_{6\sim 3}$ は、互いに連結して環を形成してもよい。

【0020】

【化4】



(CS-1)

(CS-2)

(CS-3)

10

【0021】

一般式(CS-1) ~ (CS-3)中、

$R_{1\sim 2}$ ~ $R_{2\sim 6}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

L_3 ~ L_5 は、単結合又は2価の連結基を表す。

n は、1 ~ 5の整数を表す。

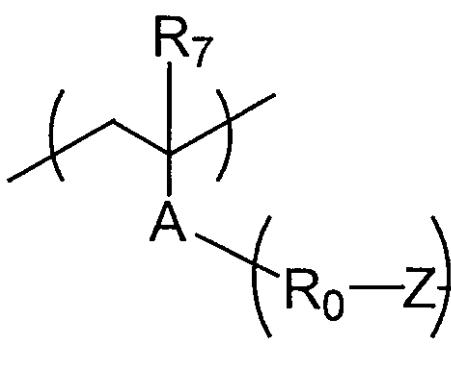
20

【0022】

<5>樹脂(A)が、一般式(3)で表される繰り返し単位を含有する上記<1> ~ <4>のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0023】

【化5】



(3)

30

【0024】

一般式(3)中、

Aは、エステル結合(-COO-)又はアミド結合(-CONH-)を表す。

R_0 は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

Zは、エーテル結合、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R_8 は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

n_0 は、一般式(3)で表わされる繰り返し単位内における $-R_0-Z-$ で表される構造の繰り返し数であり、1 ~ 5の整数を表す。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

40

50

【0025】

<6> 化合物（B）における活性光線又は放射線の照射により発生する酸の分子量が300以上であり、かつ、該酸が、ヘテロ原子を含んでも良い、単環若しくは多環の、脂環又は芳香環を有することを特徴とする上記<1>～<5>のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0026】

<7> 樹脂（C）の含有率が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して0.1～10質量%である上記<1>～<6>のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

<8> 該感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成した感光性膜について、水との後退接触角が70度以上であることを特徴とする上記<1>～<7>のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

<9> 上記<1>～<8>のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

<10> 上記<9>に記載のレジスト膜を液浸露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0027】

本発明により、酸の溶出、ラインエッジラフネス、現像欠陥、並びにスカムの発生が改良され、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追随性が良好なレジストパターンの提供が可能となった。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物、特にポジ型レジスト組成物として好適である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明を詳細に説明する。

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

なお、本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトラル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表され遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【0029】

[1] 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（A）

樹脂（A）は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂である。

【0030】

酸分解性基は、アルカリ可溶性基を酸の作用により分解し脱離する基で保護された構造を有することが好ましい。

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、スルホン酸基が挙げられる。

酸分解性基として好ましい基は、これらのアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

【0031】

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,8})$ 、 $-C(R_0)_2(O R_{3,9})$ 等を挙げることができる。

式中、 $R_{3,6} \sim R_{3,9}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{3,6}$ と $R_{3,7}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

10

【0032】

$R_{0,1} \sim R_{0,2}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

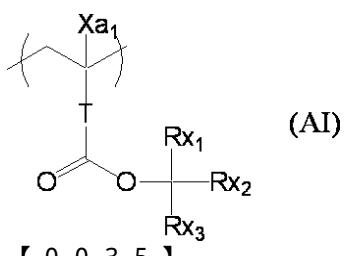
酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0033】

樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。酸分解性基を有する繰り返し単位としては下記一般式（AI）で表される繰り返し単位が好ましい。

【0034】

【化6】



【0035】

一般式（AI）に於いて、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_9$ で表わされる基を表す。 R_9 は、水酸基又は1価の有機基を表し、1価の有機基としては、例えば、炭素数5以下のアルキル基、アシリル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

30

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（单環若しくは多環）を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の内の2つが結合して、シクロアルキル基（单環若しくは多環）を形成してもよい。

【0036】

Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-Rt-$ 基、 $-O-Rt-$ 基等が挙げられる。式中、 Rt は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

40

【0037】

Tは、単結合又は $-COO-Rt-$ 基が好ましい。 Rt は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-CH_2-$ 基がより好ましい。

$Rx_1 \sim Rx_3$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

【0038】

$Rx_1 \sim Rx_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基な

50

どの单環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

【0039】

$R_{\times 1} \sim R_{\times 3}$ の内の 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基などの单環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数 5 ~ 6 の单環のシクロアルキル基が特に好ましい。

【0040】

$R_{\times 1}$ がメチル基又はエチル基であり、 $R_{\times 2}$ と $R_{\times 3}$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

10

酸分解性基を有する繰り返し単位は单環式、又は多環式の酸分解性基を有することが好ましく、单環式は前記の通り、 $R_{\times 1} \sim R_{\times 3}$ のいずれかが单環式シクロアルキル基である場合、若しくは $R_{\times 1} \sim R_{\times 3}$ の内の 2 つが結合して单環式シクロアルキル基を形成する場合が挙げられ、单環式シクロアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシリル基が好ましい。多環式も $R_{\times 1} \sim R_{\times 3}$ のいずれかが多環式シクロアルキル基である場合、若しくは $R_{\times 1} \sim R_{\times 3}$ の内の 2 つが結合して多環式シクロアルキル基を形成する場合が挙げられ、多環式シクロアルキル基としてはノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基が好ましい。

【0041】

上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）、カルボキシリル基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 6）などが挙げられ、炭素数 8 以下が好ましい。

20

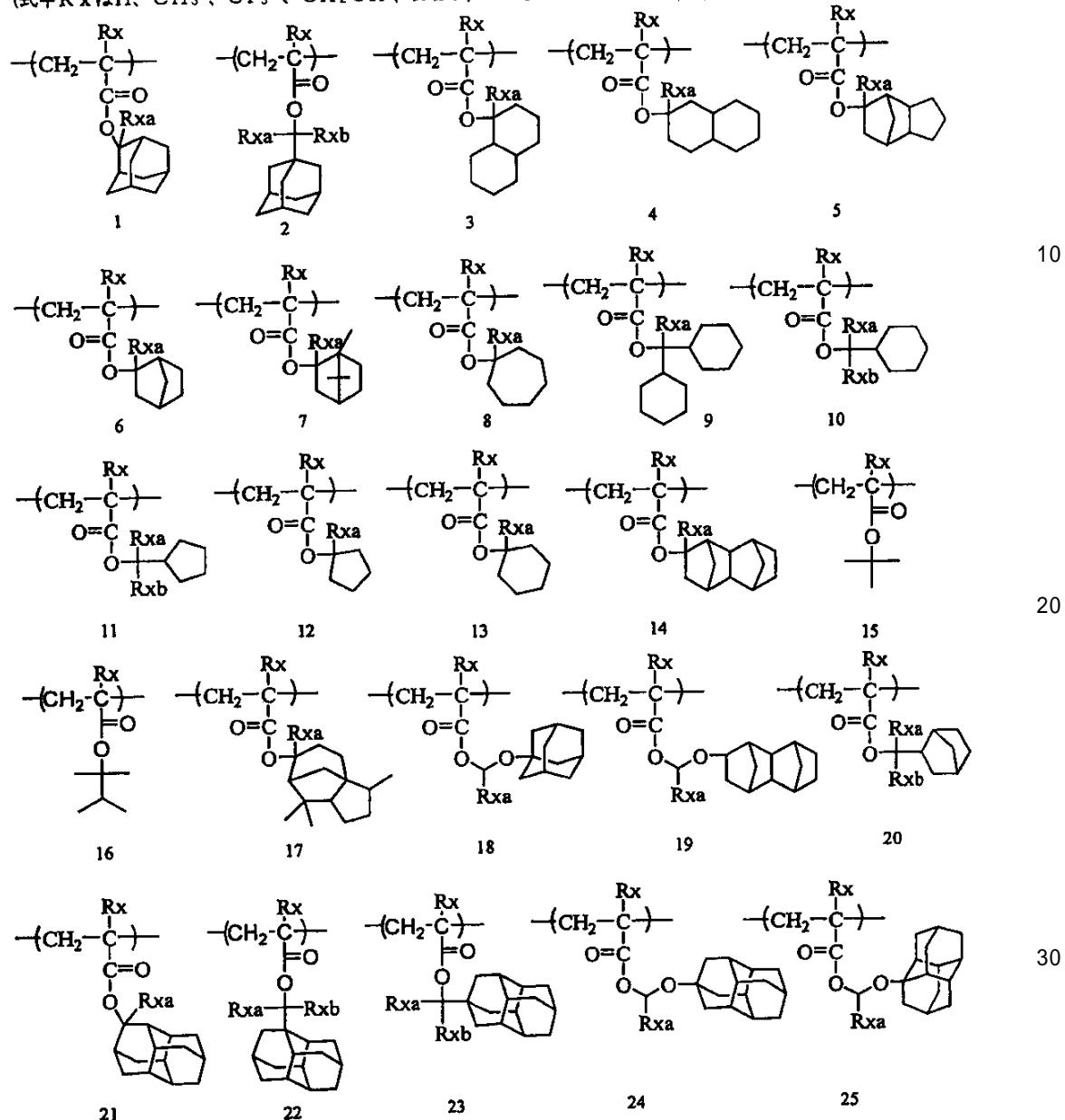
【0042】

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、20 ~ 50 mol % が好ましく、より好ましくは 25 ~ 45 mol % である。

好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0043】

【化7】

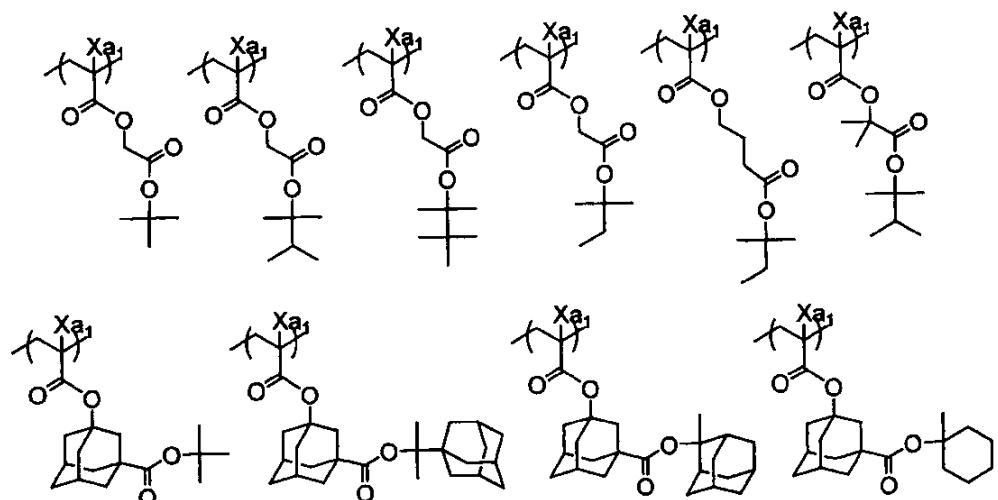
(式中RxはH、CH₃、CF₃、CH₂OH、Rx_a、Rx_bはそれぞれ炭素数1～4のアルキル基)

【0044】

下記に示す式において、X_a₁は、H、CH₃、CF₃、又はCH₂OHを表す。

【0045】

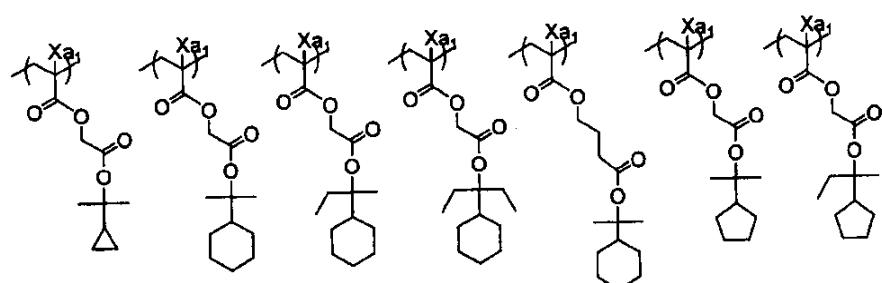
【化 8】



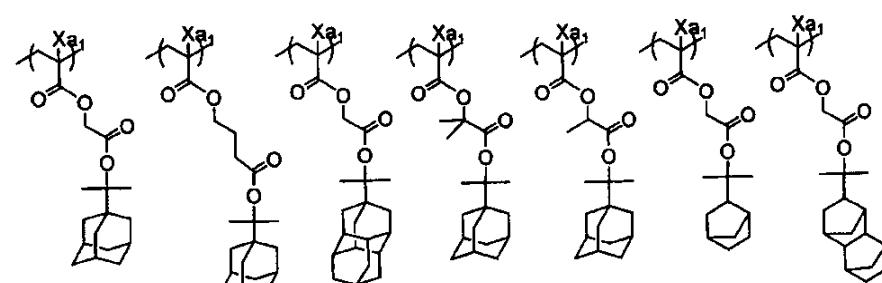
10

【0 0 4 6】

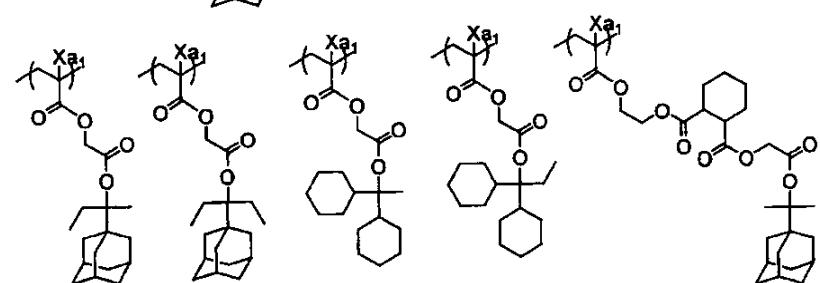
【化 9】



20



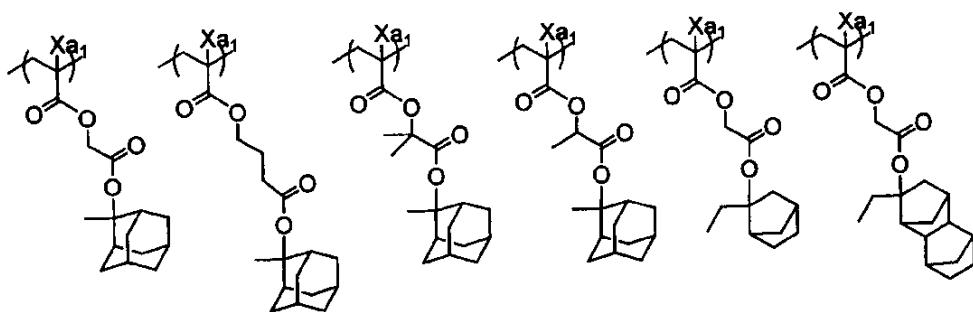
30



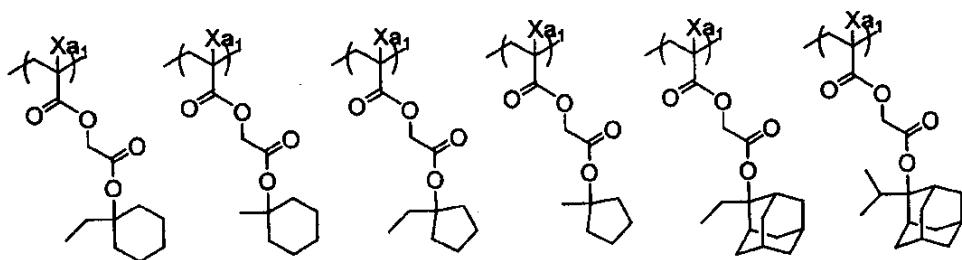
40

【0 0 4 7】

【化10】



10



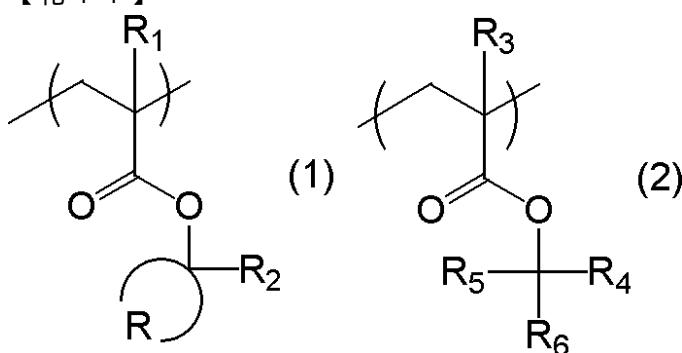
【0048】

樹脂(A)は、一般式(AI)で表される繰り返し単位として、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

20

【0049】

【化11】



30

【0050】

式(1)及び(2)中、

R₁、R₃は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は-C_{H₂}-R₉で表わされる基を表す。R₉は水酸基又は1価の有機基を表す。

R₂、R₄、R₅、R₆は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

【0051】

40

R₁は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

【0052】

R₂におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。

R₂におけるシクロアルキル基は、单環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

R₂は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは1～5のものであり、例えばメチル基、エチル基が挙げられる。

【0053】

Rは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。Rが形成する脂

50

環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造であり、その炭素数は好ましくは3～7、より好ましくは5又は6である。

【0054】

R_3 は好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

R_4 、 R_5 、 R_6 におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

R_4 、 R_5 、 R_6 におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。 R_9 の有機基の具体例及び好ましい例は、一般式(AI)の R_9 で記載したものと同様である。

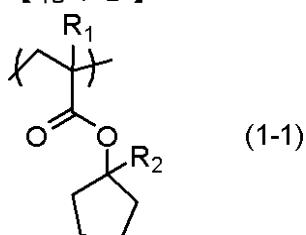
10

【0055】

一般式(1)で表される繰り返し単位の例として、下記一般式(1-1)で表される繰り返し単位が挙げられる。式中、 R_1 及び R_2 は、一般式(1)における各々と同義である。

【0056】

【化12】



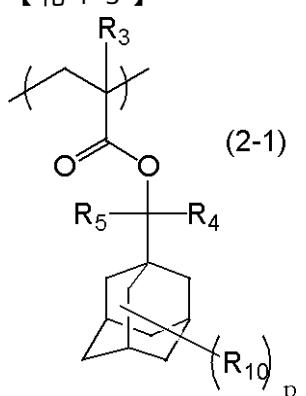
20

【0057】

一般式(2)で表される繰り返し単位が、以下の一般式(2-1)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0058】

【化13】



30

【0059】

式(2-1)中、

R_3 ～ R_5 は、一般式(2)におけるものと同義である。

R_{10} は極性基を含む置換基を表す。 R_{10} が複数存在する場合、互いに同じでも異なっていてもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基等の極性基自体、又はそれを有する、直鎖又は分岐のアルキル基若しくはシクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。より好ましくは水酸基を有する分岐状アルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

p は0～15の整数を表す。 p は好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。

40

50

【 0 0 6 0 】

樹脂(A)は酸分解性基を有する繰り返し単位を複数含んでいてもよい。

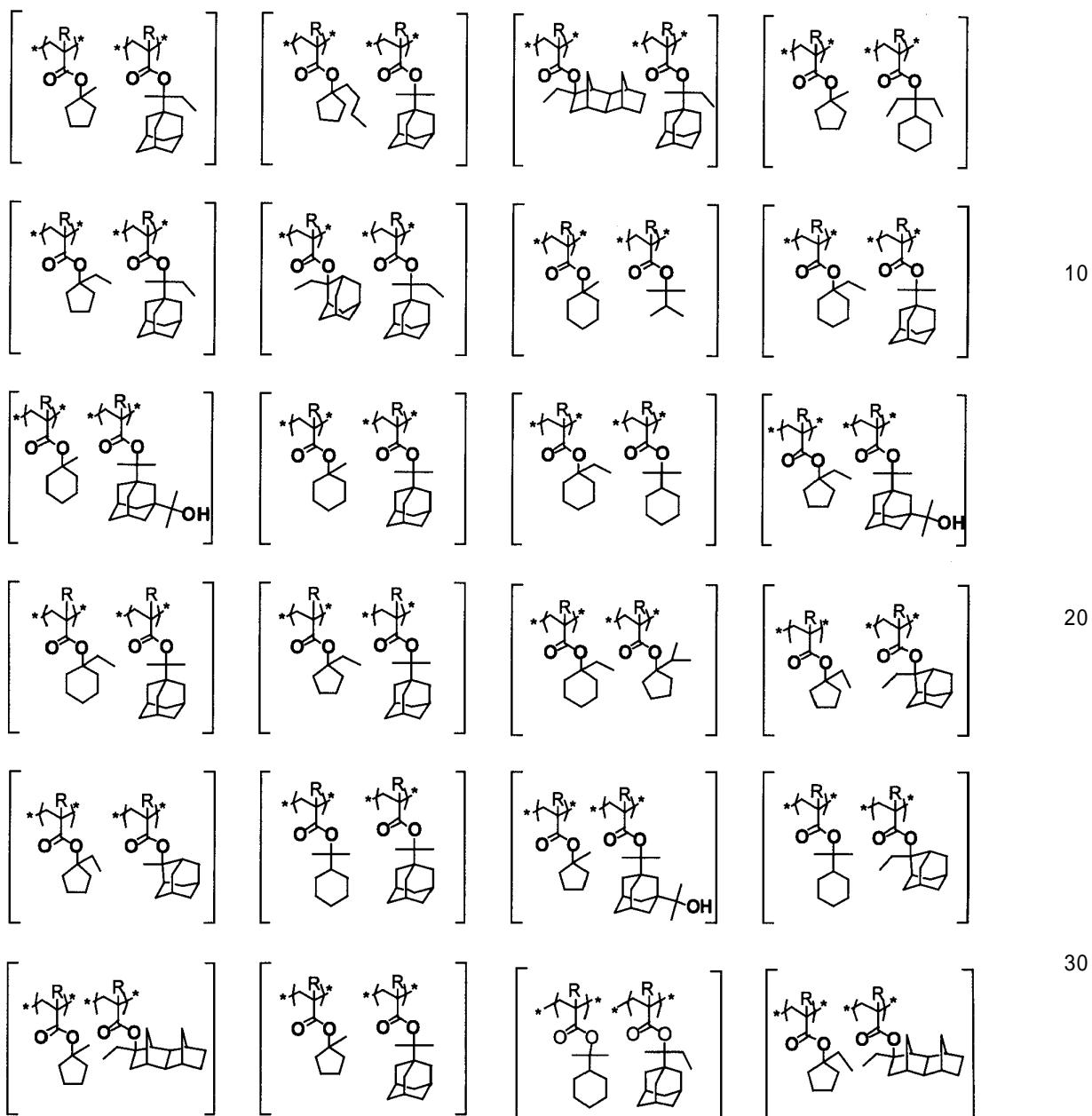
樹脂(A)は、上述したように、一般式(A I)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(2)により表される繰り返し単位の少なくとも一方を含んだ樹脂であることがより好ましい。また、他の形態において、樹脂(A)は一般式(A I)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位の少なくとも 2 種、あるいは一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(2)により表される繰り返し単位の双方を含んだ樹脂であることがより好ましい。

また、本発明のレジスト組成物が複数種類の樹脂(A)を含有するとともに、該複数の樹脂(A)に含有される酸分解性基を有する繰り返し単位が互いに異なっていてもよい。
10 例えば一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂(A)と、一般式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂(A)とを併用してもよい。

樹脂(A)が、酸分解性基を含む繰り返し単位を複数含んでいる場合、及び、複数の樹脂(A)が異なる酸分解性基を含む繰り返し単位を有する場合の、好ましい組み合わせとしては、例えば、以下のものが挙げられる。なお、下式において、 R は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【 0 0 6 1 】

【化14】



【0062】

樹脂(A)は、更に、ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

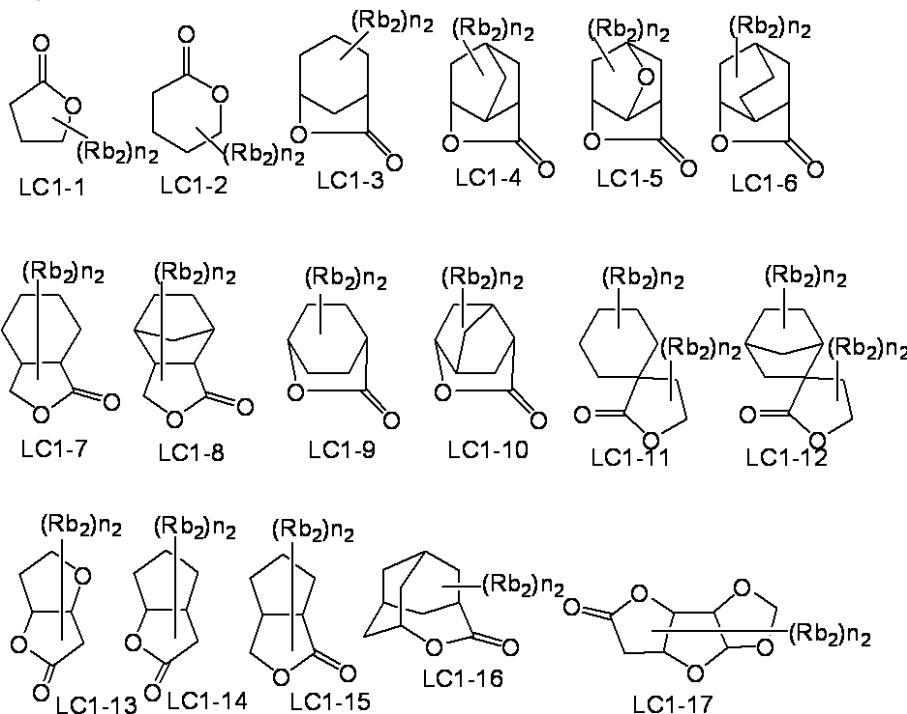
【0063】

樹脂(A)が含有し得るラクトン基を有する繰り返し単位について説明する。

ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)、(LC1-17)であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

【0064】

【化15】



10

20

【0065】

ラクトン構造部分は、置換基(Rb_2)を有していても有していないてもよい。好ましい置換基(Rb_2)としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基(Rb_2)は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する置換基(Rb_2)同士が結合して環を形成してもよい。

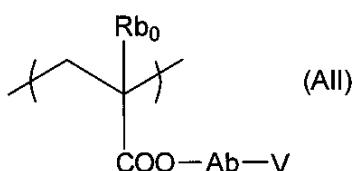
【0066】

一般式(LC1-1)～(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(AII)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

30

【0067】

【化16】



40

【0068】

一般式(AII)中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基を表す。 Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 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。 Rb_0 として好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0069】

Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結

50

基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。好ましくは、単結合、-A_b₁-C_O₂-で表される2価の連結基である。

【0070】

A_b₁は、直鎖、分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Vは、ラクトン構造を有する基を表し、具体的には、一般式(LC1-1)～(LC1-17)の内のいずれかで示される構造を有する基が挙げられる。

【0071】

ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度(ee)が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。10

【0072】

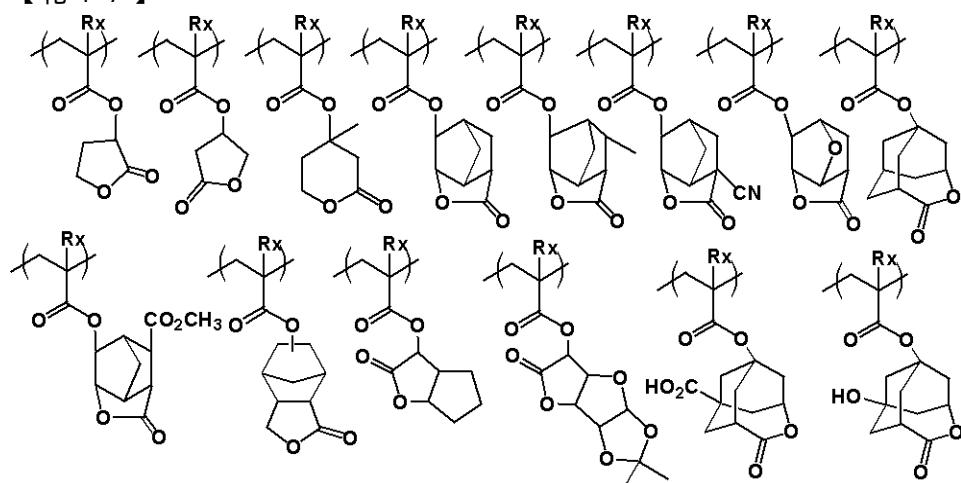
ラクトン基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、15～60mol%が好ましく、より好ましくは20～50mol%、更に好ましくは30～50mol%である。

【0073】

一般式(AII)で表される単位のうち、A_bが単結合である場合に特に好ましいラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。Rxは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、置換基を有するアルキル基であるヒドロキシメチル基、アセチルオキシメチル基を表す。20

【0074】

【化17】



【0075】

樹脂(A)は、本発明の効果をより高める上で、下記一般式(3)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが特に好ましい。

【0076】

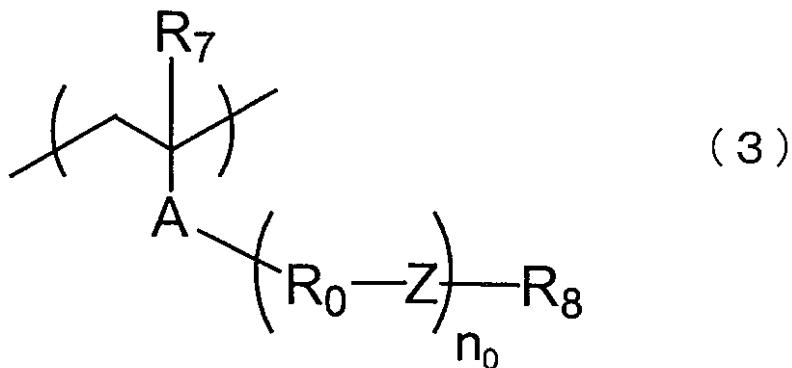
10

20

30

40

【化18】



【0077】

式(3)中、

Aは、エステル結合(-COO-)又はアミド結合(-CONH-)を表す。

R_0 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組合せを表す。

Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を表す。 20

R_8 は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

n_0 は、式(3)で表される繰り返し単位内における $-R_0-Z-$ で表される構造の繰り返し数であり、1~5の整数を表す。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

【0078】

R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

Zは好ましくは、エーテル結合、エステル結合であり、特に好ましくはエステル結合である。

【0079】

R_7 のアルキル基は、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。 R_7 におけるアルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカブト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基が挙げられる。 R_7 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。 30

R_0 における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1~10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1~5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、ブロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレンとしては、炭素数3~20のシクロアルキレンであり、例えば、シクロヘキシレン、シクロペンチレン、ノルボルニレン、アダマンチレン等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。 40

【0080】

R_8 で表されるラクトン構造を有する置換基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式(LC1-1)~(LC1-17)で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表わされる構造が特に好ましい。また、(LC1-1)~(LC1-17)における n_2 は2以下のものがより好ましい。

また、 R_8 は無置換のラクトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する1価の有機基が 50

好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造（シアノラクトン）を有する1価の有機基がより好ましい。

【0081】

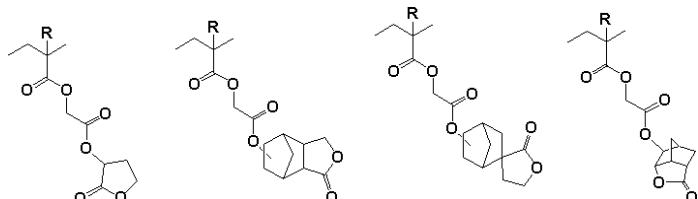
以下に一般式(3)で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記具体例中、Rは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、置換基を有するアルキル基であるヒドロキシメチル基、アセチルオキシメチル基を表す。

【0082】

【化19】

10



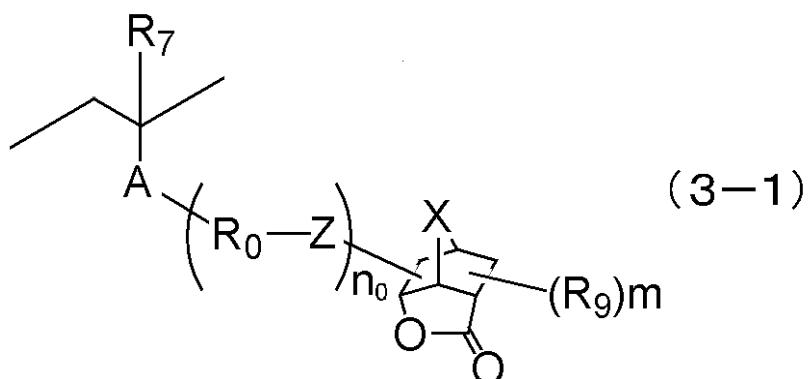
【0083】

ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(3-1)で表される繰り返し単位がより好ましい。

【0084】

【化20】

20



30

【0085】

一般式(3-1)に於いて、

R₇、A、R₀、Z及びn₀は、上記一般式(3)におけるものと同義である。

R₉は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つのR₉が結合し、環を形成していてもよい。

Xは、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

mは、置換基数であって、0～5の整数を表す。mは0又は1であることが好ましい。

40

【0086】

R₉のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、がより好ましく、メチル基が最も好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。これらの基は、置換基を有していてもよく、該置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げができる。

50

R_9 はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることが更に好ましい。

X のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。 X は酸素原子又はメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。

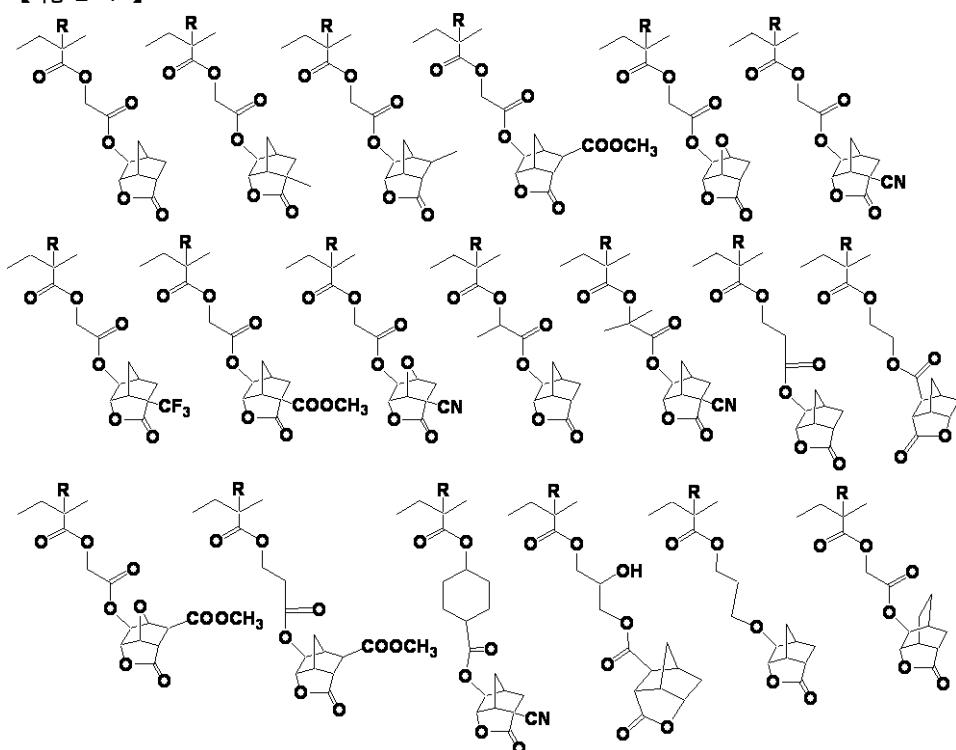
m が 1 以上である場合、少なくとも 1 つの R_9 はラクトンのカルボニル基の 1 位又は 2 位に置換することが好ましく、特に 1 位に置換することが好ましい。

【0087】

一般式 (3-1) で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 R は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、置換基を有するアルキル基であるヒドロキシメチル基、アセチルオキシメチル基を表す。

【0088】

【化21】



【0089】

ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。

【0090】

ラクトン基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂中の全繰り返し単位に対し、15 ~ 60 mol % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 50 mol %、更に好ましくは 30 ~ 50 mol % である。

本発明の効果を高めるために、一般式 (AII) から選ばれる 2 種以上のラクトン繰り返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式 (3-1) の内、 n_0 が 1 であるラクトン繰り返し単位から 2 種以上を選択し併用することが好ましい。また、一般式 (AII) において Ab が単結合であるラクトン繰り返し単位と一般式 (3-1) の内、 n_0 が 1 であるラクトン繰り返し単位を併用することも好ましい。

【0091】

樹脂 (A) は、水酸基又はシアノ基を有する、一般式 (AI) 及び (AII) 以外の繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、また酸分解性基を有さないことが

10

20

30

40

50

好ましい。

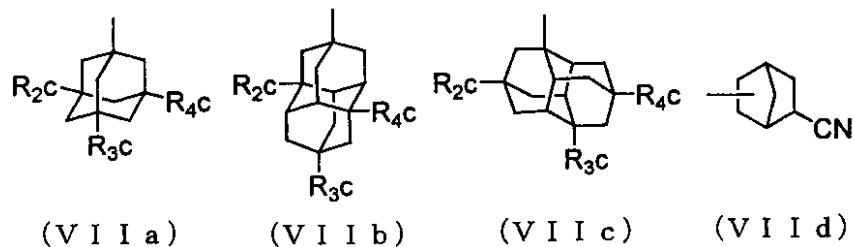
水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、モノヒドロキシアダマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、モノヒドロキシジアマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、シアノ基で置換されたノルボルニル基等が挙げられる。

【0092】

好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記式 (VII 10 a) ~ (VII d) で表される部分構造が好ましい。

【0093】

【化22】



10

20

【0094】

一般式 (VII a) ~ (VII c) に於いて、

$R_2C \sim R_4C$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2C \sim R_4C$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2C \sim R_4C$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式 (VII a) に於いて、更に好ましくは、 $R_2C \sim R_4C$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

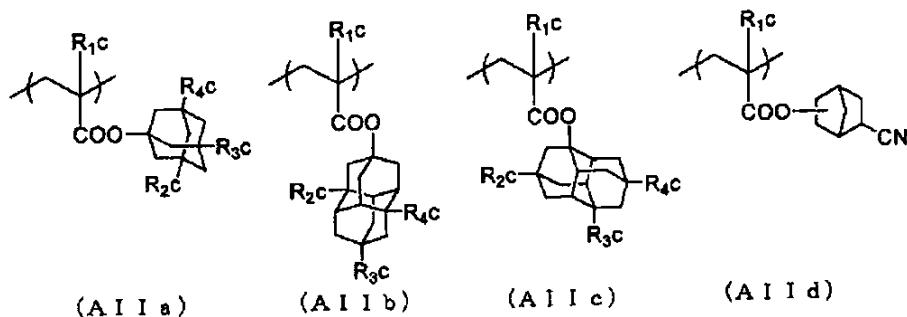
【0095】

30

式 (VII a) ~ (VII d) で表される部分構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AII a) ~ (AII d) で表される繰り返し単位を挙げることができ、特に一般式 (AII a) で表される繰り返し単位が好ましい。

【0096】

【化23】



40

【0097】

一般式 (AII a) ~ (AII d) に於いて、

R_1C は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

$R_2C \sim R_4C$ は、一般式 (VII a) ~ (VII c) に於ける、 $R_2C \sim R_4C$ と同義である。

【0098】

50

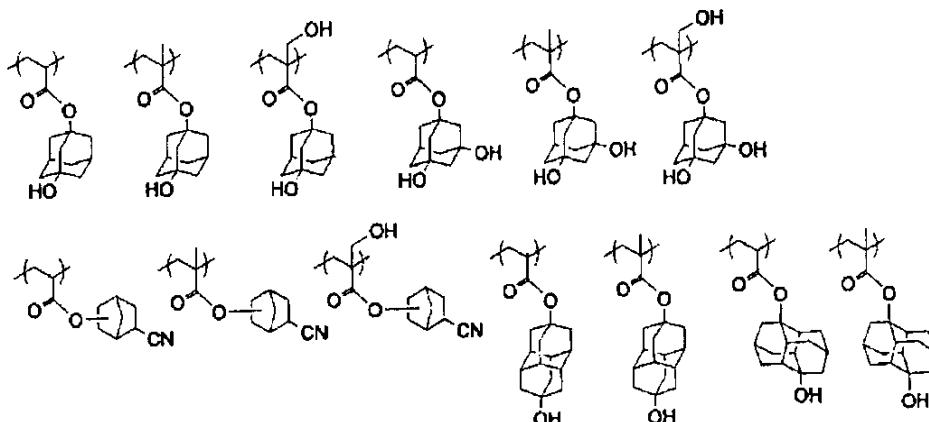
水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5～40mol%が好ましく、より好ましくは5～30mol%、更に好ましくは10～25mol%である。

【0099】

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0100】

【化24】



10

20

【0101】

樹脂(A)は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、1位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えばヘキサフルロイソプロパノール基)が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコントラクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、更にはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は单環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

30

【0102】

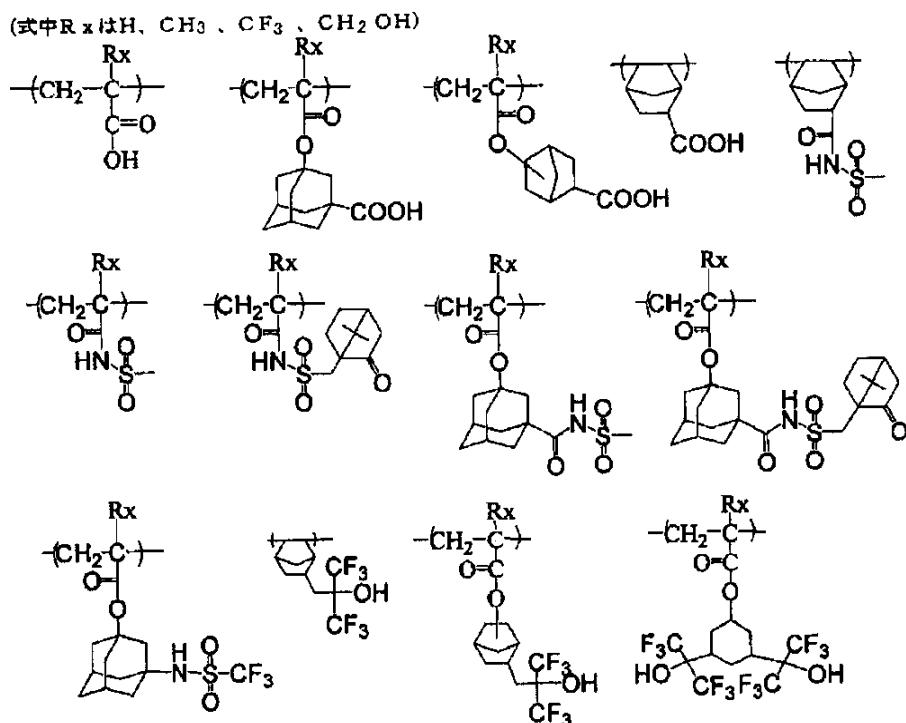
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、0～20mol%が好ましく、より好ましくは3～15mol%、更に好ましくは5～10mol%である。

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0103】

40

【化25】



10

20

【0104】

ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位として、更に好ましくは、ラクトン基、水酸基、シアノ基、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも2つを有する繰り返し単位であり、好ましくはシアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位である。特に好ましくは前記(LC I - 4)のラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位である。

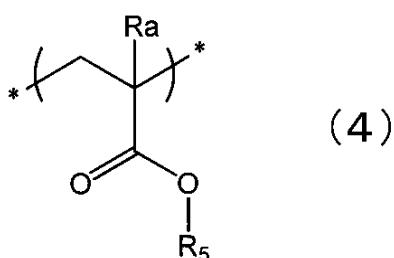
【0105】

樹脂(A)は、更に、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(4)で表される繰り返し単位を含有していることが好ましい。

30

【0106】

【化26】



40

【0107】

一般式(4)中、R₅は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

R_aは水素原子、アルキル基又は-CH₂-O-Ra₂基を表す。式中、Ra₂は、アルキル基又はアシリル基を表す。Raとして、例えば、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0108】

R₅が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3から12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル

50

基など炭素数3から12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3から7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【0109】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビシクロヘキシル基、パーキドロナフタレン基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビシクロオクタン環（ビシクロ[2.2.2]オクタン環、ビシクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、パーキドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーキドロナフタレン（デカリン）、パーキドロアントラセン、パーキドロフェナントレン、パーキドロアセナフテン、パーキドロフルオレン、パーキドロインデン、パーキドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

【0110】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビシクロオクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボルニル基、アダマンチル基が挙げられる。

【0111】

これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、t-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基を挙げることができる。

【0112】

保護基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、t-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数2～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

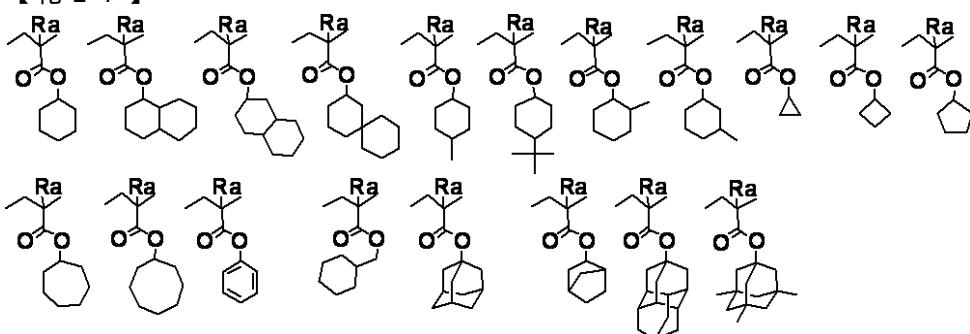
【0113】

樹脂（A）は、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(4)で表される繰り返し単位を含有していてもよいが、添加する場合は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、10～40モル%が好ましく、より好ましくは10～20モル%である。

一般式(4)で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R_aは、H、CH₃又はCF₃を表す。

【0114】

【化27】



10

【0115】

樹脂(A)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

【0116】

このような繰り返し構造単位としては、下記の单量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0117】

これにより、樹脂(A)に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッティング耐性、等の微調整が可能となる。

20

【0118】

このような单量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0119】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する单量体と共に重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0120】

30

樹脂(A)において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂(A)は実質的に芳香族基を有さない(具体的には、樹脂中、芳香族基を有する繰り返し単位の比率が好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下、理想的には0モル%、すなわち、芳香族基を有さない)ことが好ましく、樹脂(A)が单環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

また、樹脂(A)は、樹脂(C)との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。

40

【0121】

樹脂(A)として好ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。

また、一般式(AI)で表される、酸分解性基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位20~50モル%、ラクトン基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位20~50モル%、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位が

50

リレート系繰り返し単位 5 ~ 30 モル%、更にその他の(メタ)アクリレート系繰り返し単位を 0 ~ 20 モル%含む共重合ポリマーも好ましい。

【0122】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に KrF エキシマレーザー光、電子線、X 線、波長 50 nm 以下の高エネルギー光線(EUV など)を照射する場合には、樹脂(A)は、一般式(AI)で表される繰り返し単位の他に、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、(メタ)アクリル酸 3 級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

【0123】

好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、t - プトキシカルボニルオキシスチレン、1 - アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸 3 級アルキルエステルによる繰り返し単位等を挙げることができ、2 - アルキル - 2 - アダマンチル(メタ)アクリレート及びジアルキル(1 - アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位がより好ましい。

【0124】

樹脂(A)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、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を 1 ~ 10 時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、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、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更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(PGMEA、別名 1 - メトキシ - 2 - アセトキシプロパン)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME、別名 1 - メトキシ - 2 - プロパノール)、シクロヘキサンの本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

【0125】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては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。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレオニトリル、ジメチル 2,2' - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)などが挙げられる。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 5 ~ 50 質量% であり、好ましくは 10 ~ 30 質量% である。反応温度は、通常 10 ~ 150 であり、好ましくは 30 ~ 120 、更に好ましくは 60 ~ 100 である。

【0126】

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留单量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外濾過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留单量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の 10 倍以下の体積量、好ましくは 10 ~ 5 倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

【0127】

10

20

30

40

50

ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒（沈殿又は再沈殿溶媒）としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）又は水を含む溶媒が好ましい。

【0128】

沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは200～2000質量部、更に好ましくは300～1000質量部である。

10

【0129】

沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50程度、好ましくは室温付近（例えば20～35程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

【0130】

沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100程度、好ましくは30～50程度の温度で行われる。

20

【0131】

なお、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程a）、樹脂を溶液から分離し（工程b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製（工程c）、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量（好ましくは5倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程d）、析出した樹脂を分離する（工程e）ことを含む方法でもよい。

【0132】

樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、より好ましくは2,000～20,000、更により好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは5,000～13,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッキング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなつて製膜性が劣化することを防ぐことができる。

30

分散度（分子量分布）は、通常1～3であり、好ましくは1～2.6、更に好ましくは1～2、特に好ましくは1.4～2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

樹脂（A）の添加量は、組成物の全固形分に対し、一般的に50～99質量%、好ましくは70～98質量%である。

40

また、本発明において、樹脂（A）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0133】

[2] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有する。

酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用する

50

ことができる。

【0134】

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

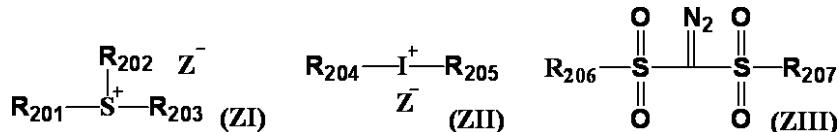
【0135】

酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0136】

【化28】

10



【0137】

上記一般式(ZI)において、

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に、有機基を表す。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、一般的に1~30、好ましくは1~20である。

また、 R_{201} ~ R_{203} のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 R_{201} ~ R_{203} の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

【0138】

Z^- としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。

【0139】

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

【0140】

スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

【0141】

カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0142】

脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1~30のアルキル基及び炭素数3~30のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

【0143】

芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、

20

30

40

50

好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0144】

脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～15)、アリール基(好ましくは炭素数6～14)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～7)、アシリ基(好ましくは炭素数2～12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2～7)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～15)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1～15)、アルキルイミノスルホニル基(好ましくは炭素数1～15)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6～20)、アルキルアリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数10～20)、アルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数5～20)、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数8～20)等を挙げができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基(好ましくは炭素数1～15)を挙げができる。

【0145】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げができる。

【0146】

脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけるものと同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げができる。

【0147】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げができる。

【0148】

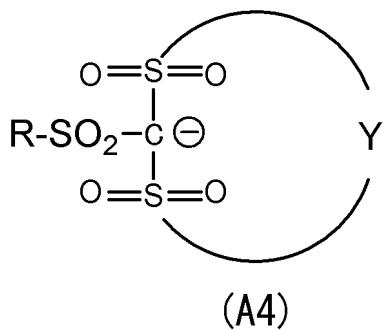
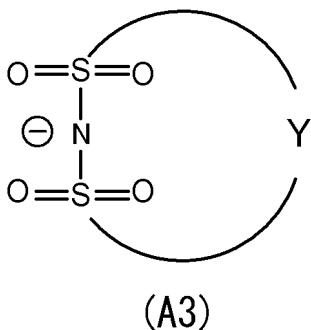
ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げができる。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルアリールオキシカルボニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

なお、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン中の2つのアルキル基は、同一のものであっても異なっていてもよい。同様に、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン中の複数のアルキル基は、同一のものであっても異なっていてもよい。

特に、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンとしては、下記一般式(A3)又は(A4)で表されるアニオンを挙げることができる。

【0149】

【化29】



10

【0150】

一般式(A3)及び(A4)中、

Yは少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキレン基であり、好ましくは炭素数2~4のアルキレン基である。アルキレン鎖中に酸素原子を含有していてもよい。更に好ましくは炭素数2~4のパーフロロアルキレン基であり、最も好ましくはテトラフロロエチレン基、ヘキサフロロプロピレン基、オクタフロロブチレン基である。

式(A4)におけるRは、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。なお、アルキル基又はシクロアルキル基中のアルキレン鎖中に酸素原子を含有していてもよい。

一般式(A3)又は(A4)で表されるアニオンを有する化合物としては、特開2005-221721号公報に記載されている具体例などを挙げることができる。

20

【0151】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0152】

Z^- の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも1位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4~8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

30

【0153】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基としては、例えば、後述する化合物($ZI-1$)、($ZI-2$)、($ZI-3$)における対応する基を挙げることができる。

【0154】

なお、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

40

【0155】

更に好ましい(ZI)成分として、以下に説明する化合物($ZI-1$)、($ZI-2$)、及び($ZI-3$)を挙げることができる。

【0156】

化合物($ZI-1$)は、上記一般式(ZI)の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【0157】

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、

50

$R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

【0158】

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

【0159】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

【0160】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0161】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

【0162】

次に、化合物（ZI-2）について説明する。

化合物（ZI-2）は、式（ZI）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

【0163】

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

【0164】

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

【0165】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0166】

2-オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

2-オキソシクロアルキル基は、好ましくは、上記のシクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0167】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

【0168】

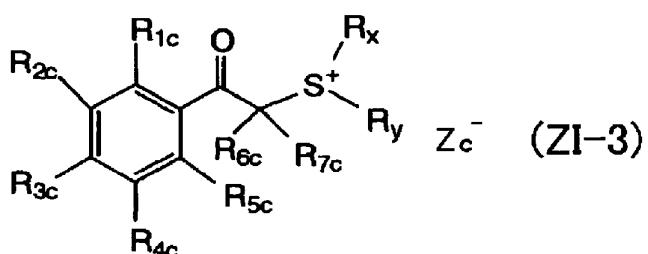
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0169】

化合物(ZI-3)とは、以下の一般式(ZI-3)で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0170】

【化30】



【0171】

一般式(ZI-3)に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖若しくは分岐のアルキル基(炭素数1～12が好ましい)、シクロアルキル基(炭素数3～8が好ましい)、直鎖若しくは分岐のアルコキシ基(直鎖の場合炭素数1～12が好ましく、分岐の場合炭素数3～8が好ましい)、又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、直鎖若しくは分岐のアルキル基(炭素数1～12が好ましい)又はシクロアルキル基(炭素数3～8が好ましい)を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、直鎖若しくは分岐のアルキル基(炭素数1～12が好ましい)、シクロアルキル基(炭素数3～8が好ましい)、アリル基又はビニル基を表す。

【0172】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

【0173】

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける Z^- と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

【0174】

R_x 及び R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

【0175】

化合物(ZI-3)の好適な具体例としては、特開2004-233661号公報の段落0046, 0047や、特開2003-35948号公報の段落0040～0046に例示されている化合物、等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0176】

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、

$R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0177】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物 (Z I - 1) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物 (Z I - 1) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。
10

【0178】

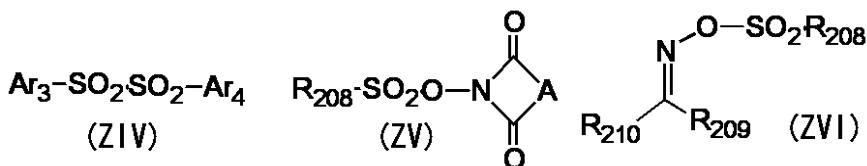
Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0179】

酸発生剤として、更に、下記一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物も挙げられる。

【0180】

【化31】



【0181】

一般式 (Z I V) ~ (Z V I) 中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。
30

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0182】

酸発生剤の中でより好ましくは、一般式 (Z I) ~ (Z I I I) で表される化合物である。

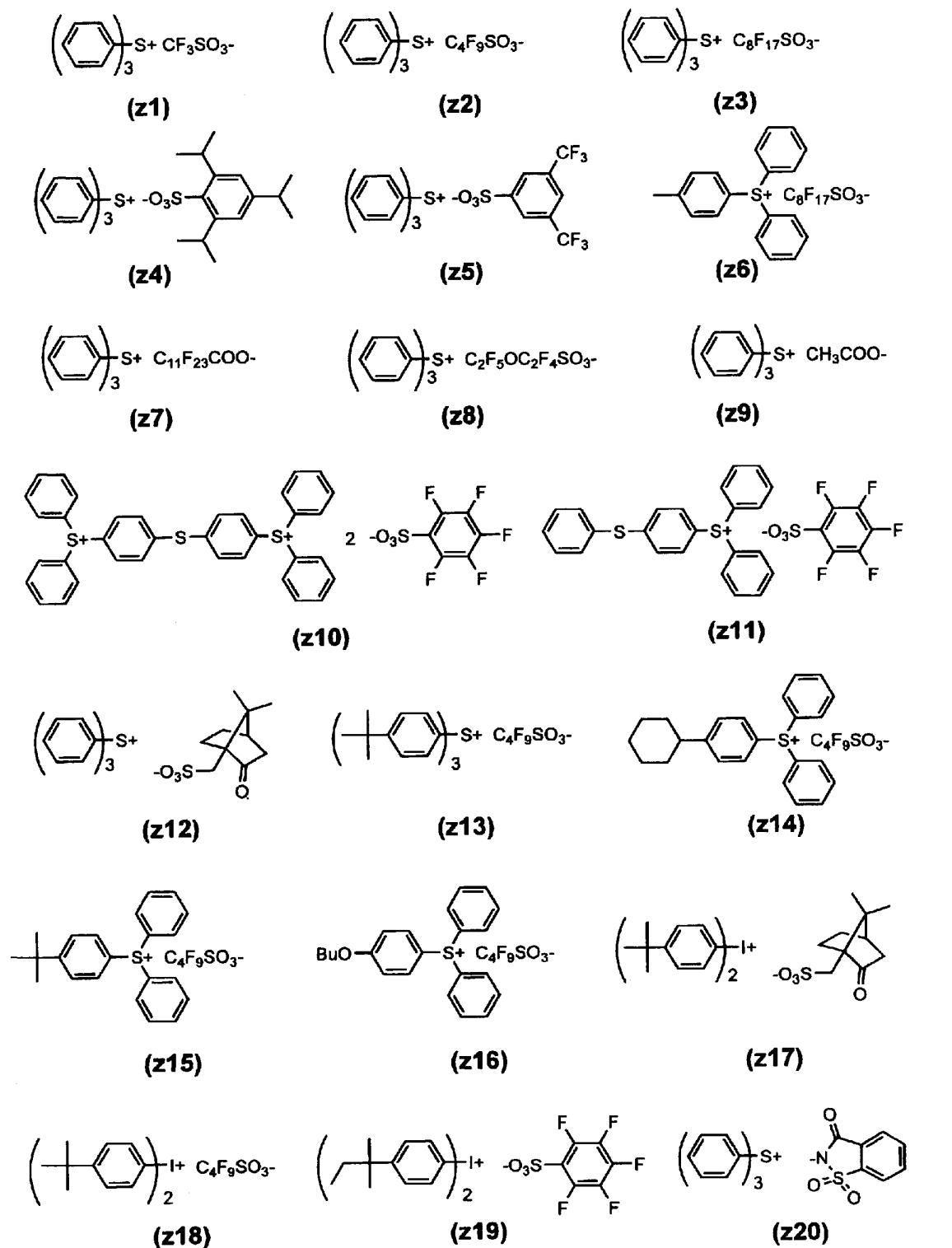
また、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を 1 つ有する酸を発生する化合物が好ましく、更に好ましくは 1 倍のパーカルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、又は 1 倍のフッ素原子又はフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、又は 1 倍のフッ素原子又はフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸の pK_a が -1 以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。
40

【0183】

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

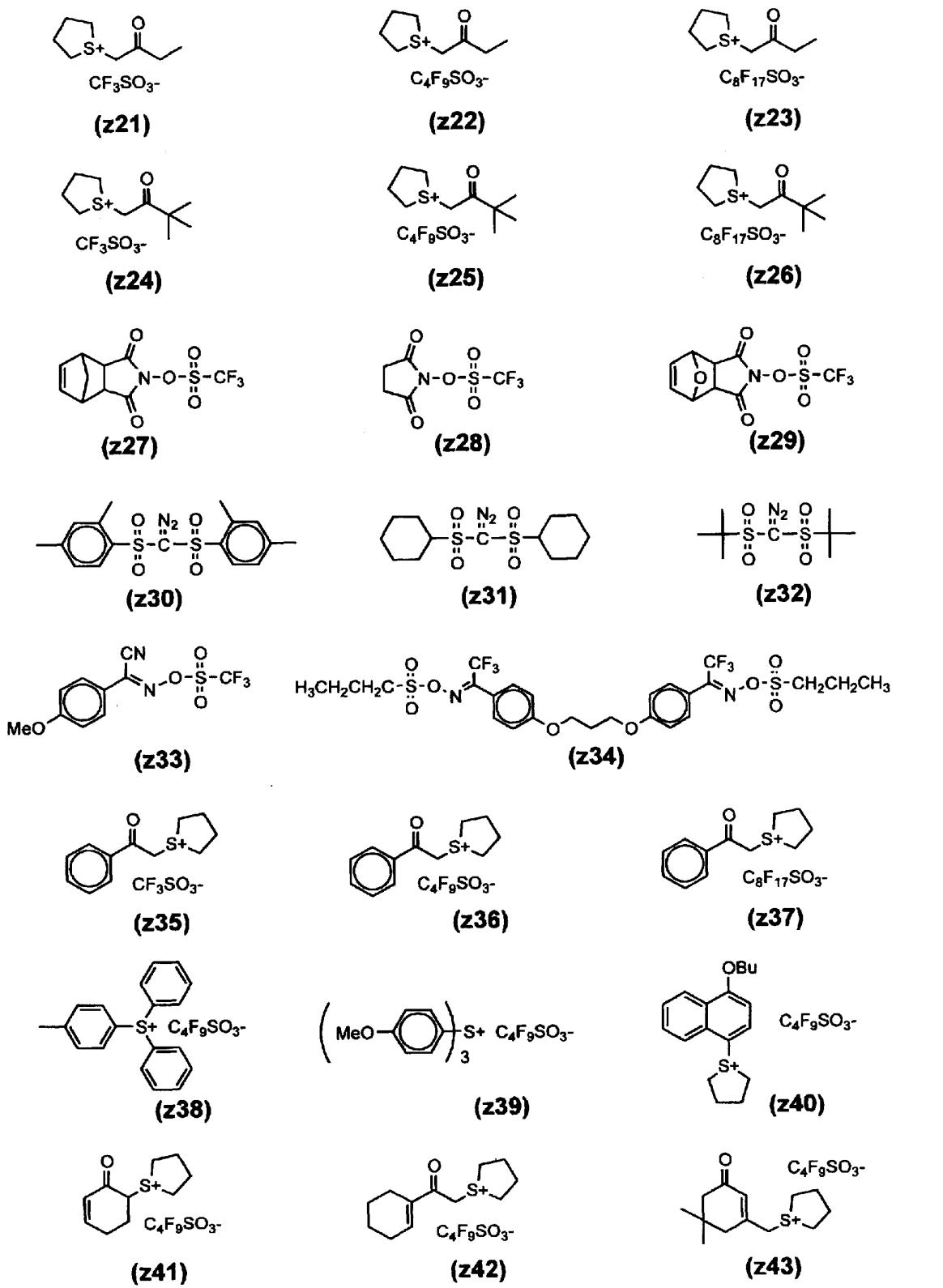
【0184】

【化32】



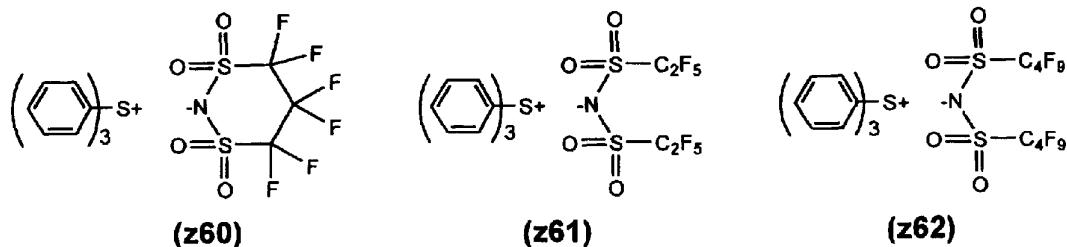
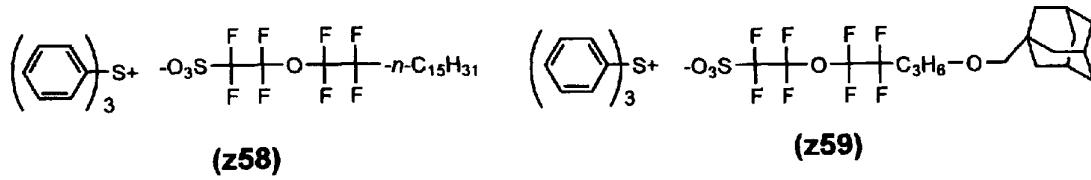
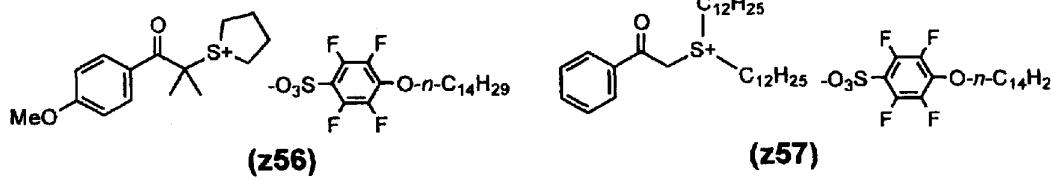
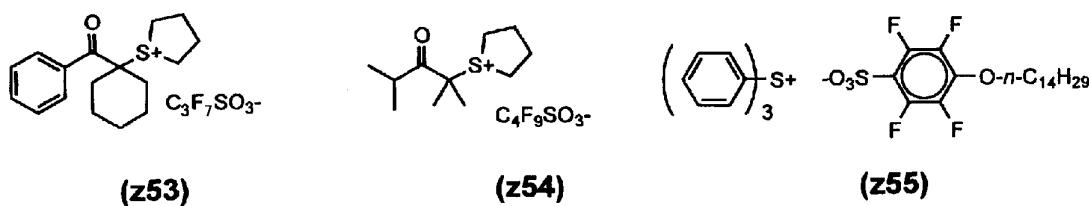
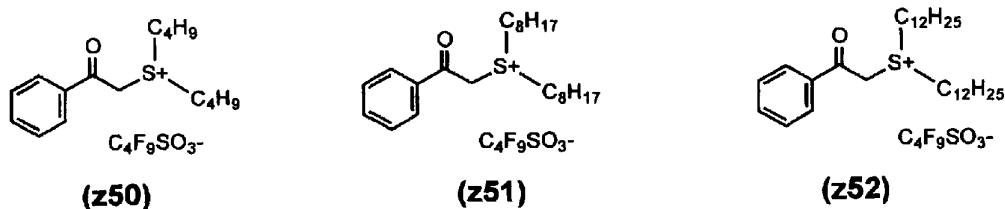
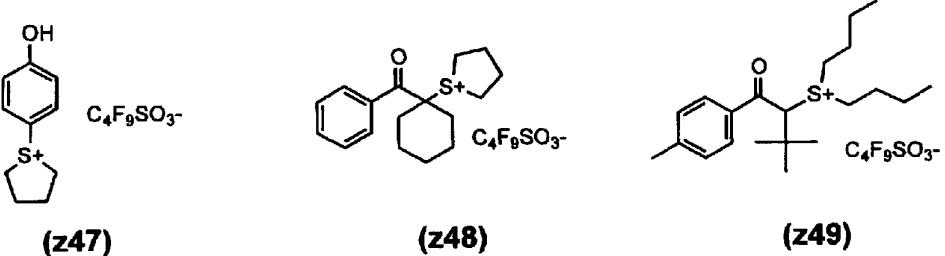
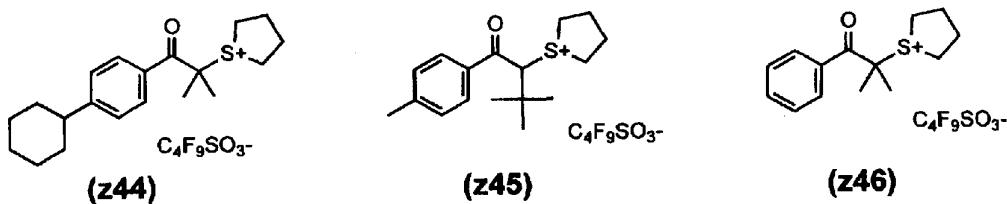
【0185】

【化33】



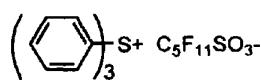
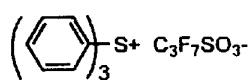
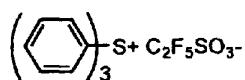
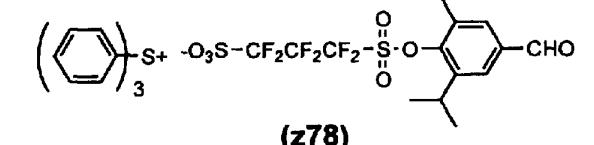
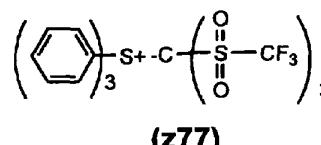
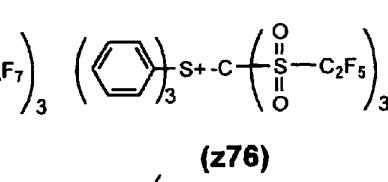
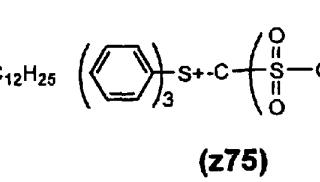
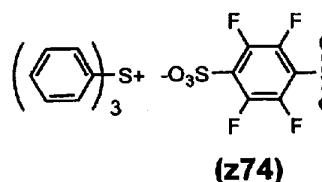
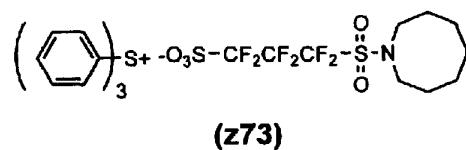
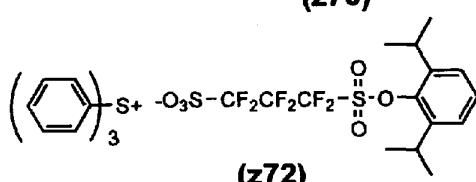
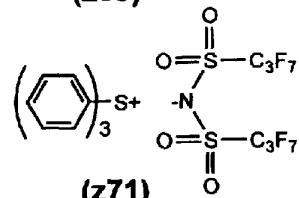
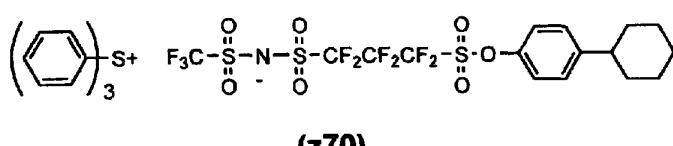
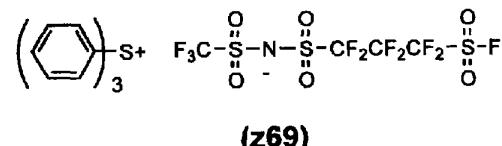
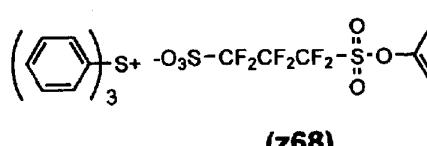
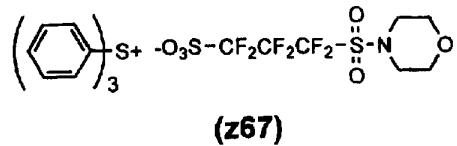
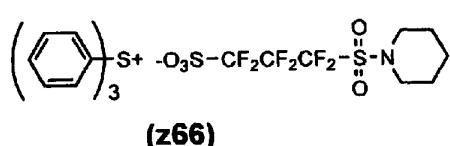
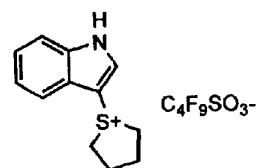
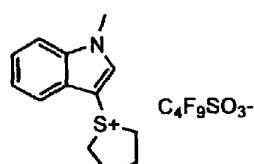
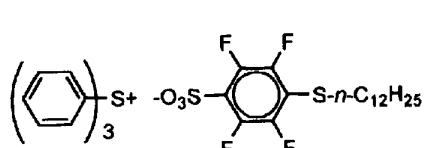
【0186】

【化34】



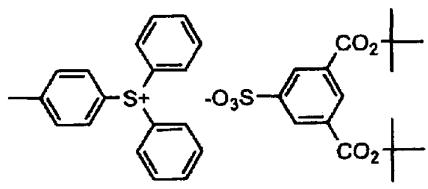
【0187】

【化35】

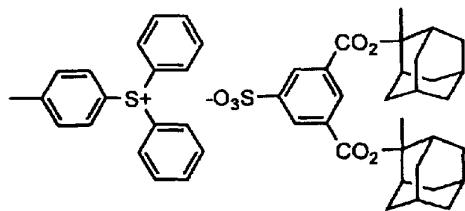


【0188】

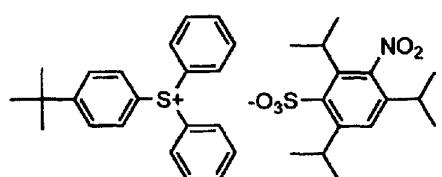
【化36】



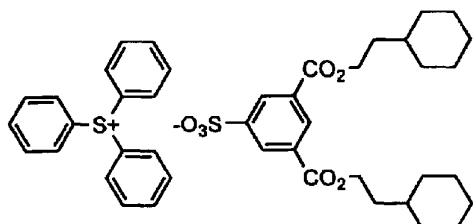
(z82)



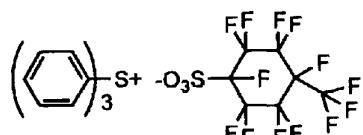
(z83)



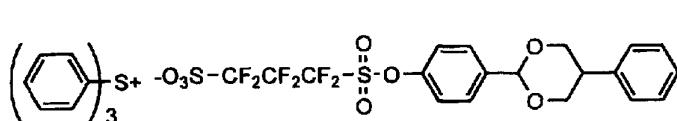
(z84)



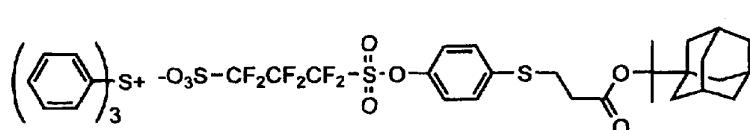
(z85)



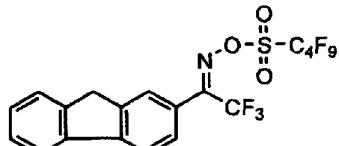
(z86)



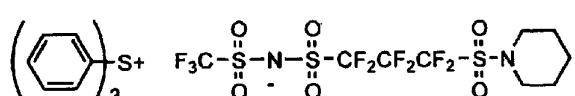
(z87)



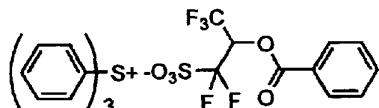
(z88)



(z89)



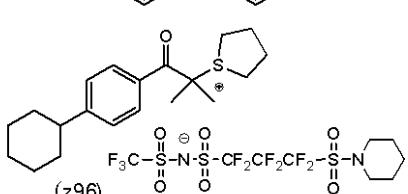
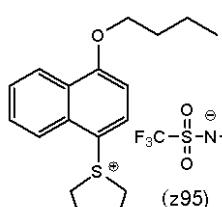
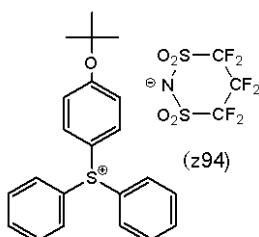
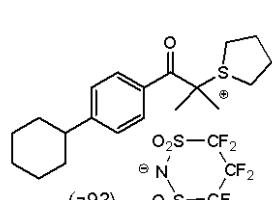
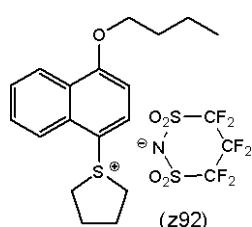
(z90)



(z91)

【0189】

【化37】



【0190】

また、好ましい酸発生剤として、下記一般式(I)で表される化合物及び下記一般式(

10

20

30

40

50

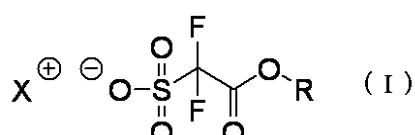
P 1) で表される酸を発生する化合物を挙げることができる。

なお、本発明の効果を得る上で、酸発生剤として、活性光線又は放射線の照射により発生する酸(発生酸)の分子量が300以上であり、かつ、該酸が、ヘテロ原子を含んでも良い、単環若しくは多環の、脂環又は芳香環を有する化合物が好ましく、例えば、前述の酸発生剤、好ましくは下記一般式(I)で表される化合物及び下記一般式(P1)で表される酸を発生する化合物の中から、このような酸を発生する化合物を選択することができる。

発生酸の分子量として、より好ましくは、分子量が320以上であり、更に好ましくは分子量が340以上であり、最も好ましくは分子量が350以上である。上限は好ましくは600以下、より好ましくは500以下である。

【0191】

【化38】



【0192】

(式中、 X^+ は、有機対イオンを表し、Rは水素原子又は有機基を表す。)

【0193】

一般式(I)中、Rは、水素原子又は有機基を表し、好ましくは、炭素数1~40の有機基であり、より好ましくは、炭素数3~20の有機基であり、下記式(II)で表される有機基であることが最も好ましい。

Rの有機基としては、炭素原子を1つ以上有していればよく、好ましくは、一般式(I)に示すエステル結合における酸素原子と結合する原子が炭素原子であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ラクトン構造を有する基が挙げられ、鎖中に、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有していてもよい。また、これらを相互に置換基として有していてもよく、水酸基、アシリル基、アシリルオキシ基、オキソ基(=O)、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。Rの構造としてより好ましくは下記一般式(II)で表される構造が挙げられる。

【0194】

【化39】



【0195】

(式(II)中、Rcは、環状エーテル、環状チオエーテル、環状ケトン、環状炭酸エステル、ラクトン、ラクタム構造を含んでも良い炭素数3~30の単環又は多環の環状有機基を表す。Yは、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアシリル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数2~10のアシリルオキシ基、炭素数2~10のアルコキシアルキル基、炭素数1~8のハロゲン化アルキル基を表す。m=0~6であり、複数Yが存在する場合、互いに同一でも異なっても良い。n=0~10である。

式(II)で表されるRc基を構成する炭素原子の総数は好ましくは40以下である。n=0~3であり、Rcが7~16の単環又は多環の環状有機基であることが好ましい。

一般式(I)で表される化合物の分子量は、一般的には300~1000であり、400~800が好ましく、500~700が更に好ましい。

【0196】

10

20

30

40

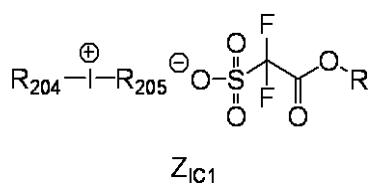
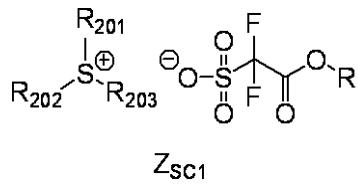
50

X^+ の有機対イオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンを挙げることができる。

一般式(I)の化合物において、好ましい形態として、一般式(Z_{SC1})又は一般式(Z_{IC1})で表される化合物を挙げることが出来る。

【0197】

【化40】



10

【0198】

上記一般式(Z_{SC1})において、Rの定義及び好ましい範囲は、一般式(I)における定義と同様である。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の定義、具体例、好適な態様等に関しては、前記一般式(ZI)における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} と同様である。

【0199】

一般式(Z_{IC1})中、

Rの定義及び好ましい範囲は、一般式(I)における定義と同様である。

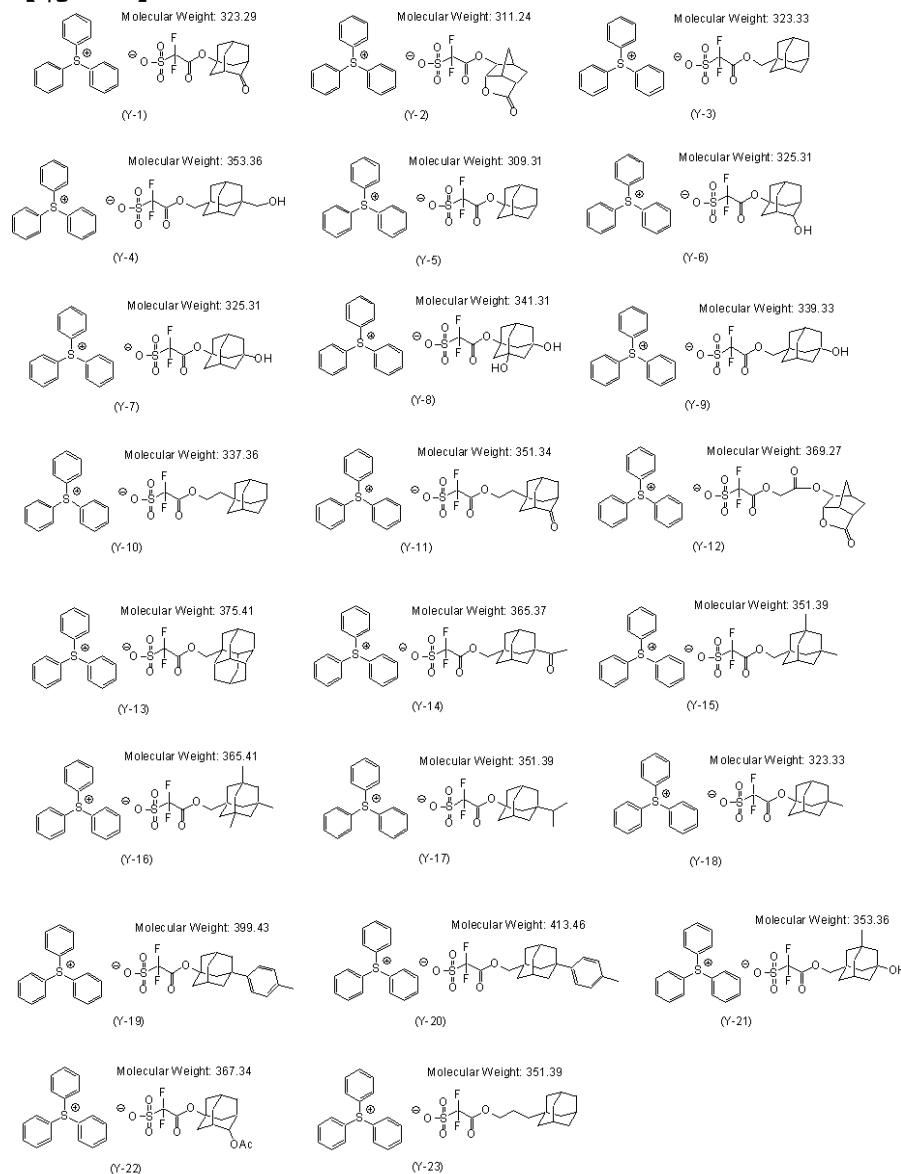
R_{204} 、 R_{205} の定義、具体例、好適な態様等に関しては、前記一般式(ZII)における R_{204} 、 R_{205} と同様である。

20

一般式(I)で表される化合物の具体例として、下記化合物を例示するがこれらに限定されるものではない。なお、式中に、各化合物中のアニオンの分子量を示す。

【0200】

【化41】



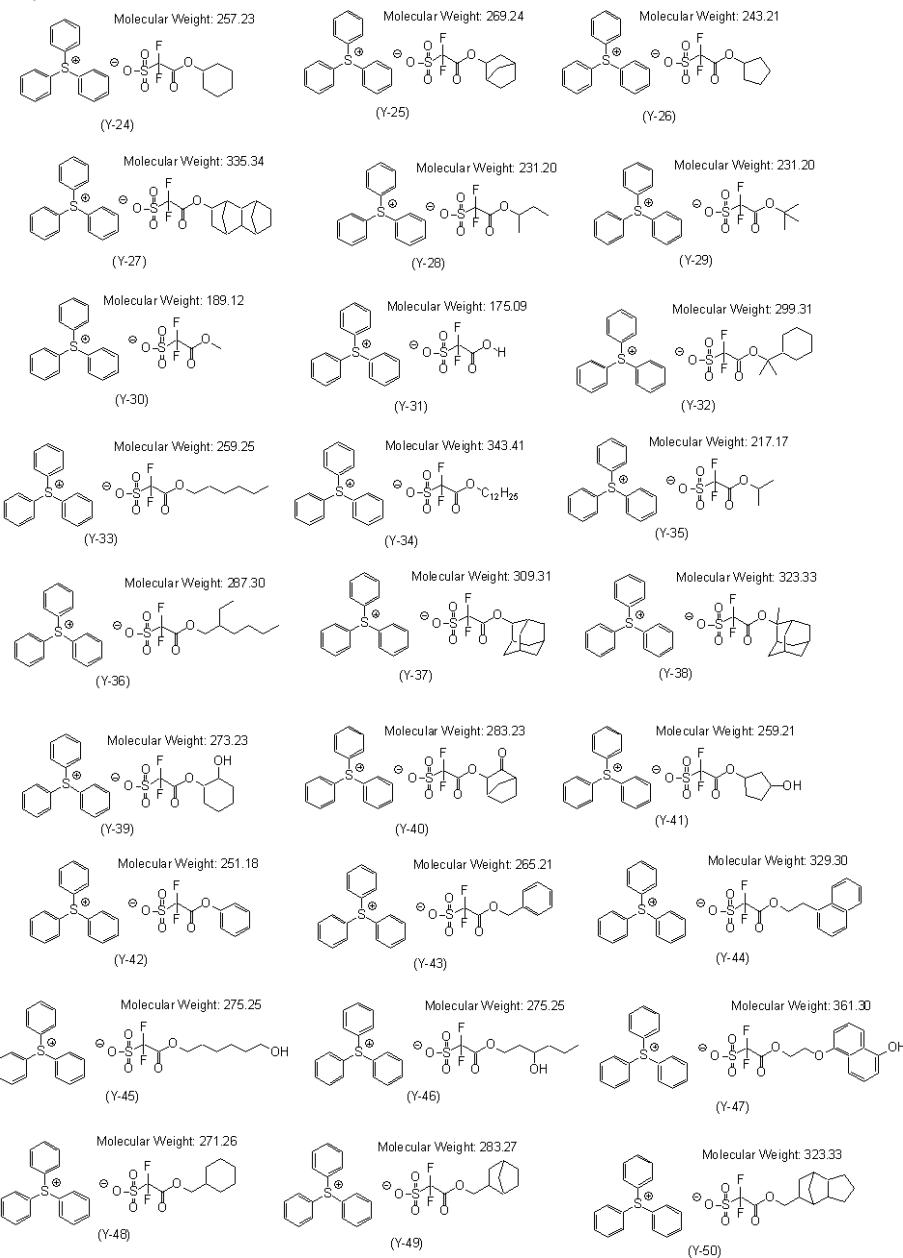
10

20

30

【0201】

【化42】



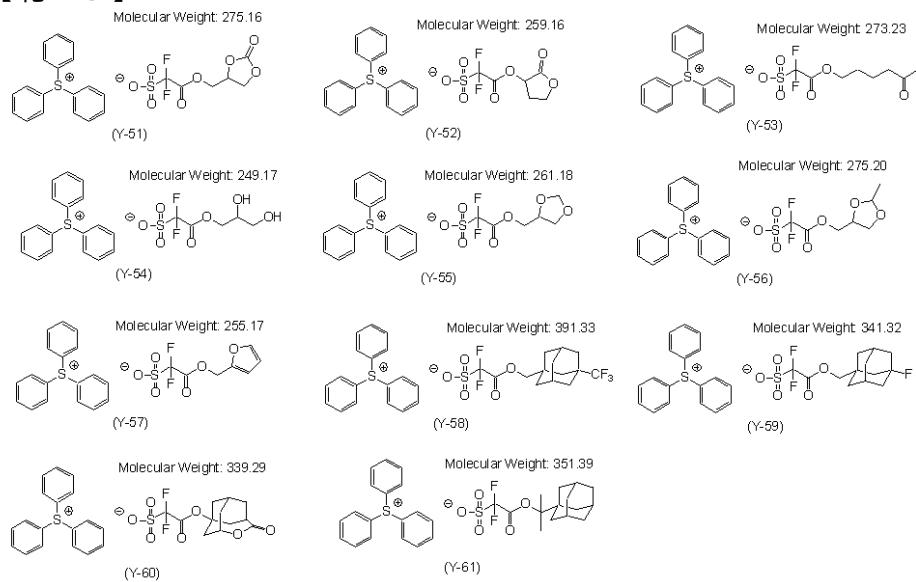
10

20

30

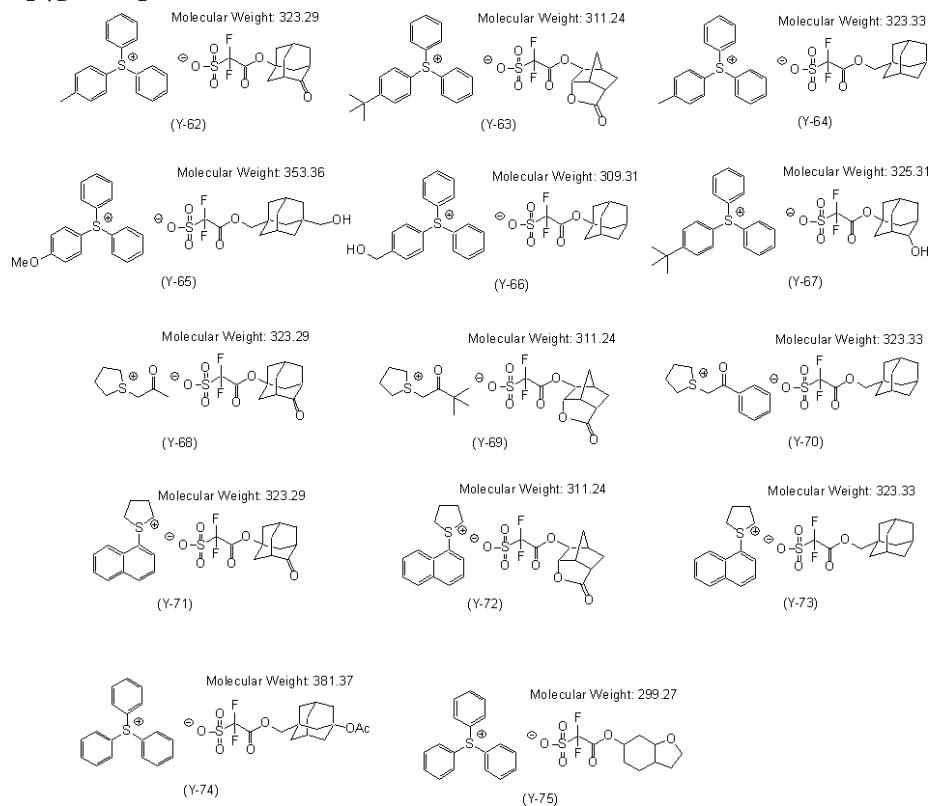
【0202】

【化43】



【0203】

【化44】



【0204】

一般式(I)で表される化合物は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

一般式(I)で表される化合物は、1種類又は2種類以上を組み合わせて使用することができます。

【0205】

また、酸発生剤として、下記一般式(P1)で表される酸を発生する化合物も好ましい。

【0206】

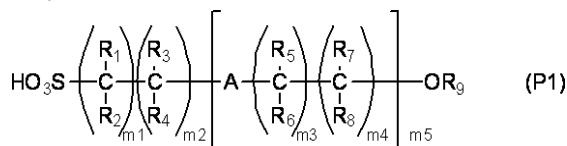
10

20

30

40

【化45】



【0207】

一般式(P1)において、R₁～R₈は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子又は水酸基を表す。R₉は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシリル基、-SO₂R₅を表す。Aはヘテロ原子を含む2価の連結基又は単結合を表す。R₅はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。m₁～m₄は各々独立に0～12の整数を表す。但し、m₃+m₄=1である。m₅は1～3の整数を表す。m₁～m₅のいずれかが2以上のときに複数となるR₁～R₈、又はAは、各々、同一でも異なっていてもよい。

ここでアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は置換基としてフッ素原子を有していてもよい。

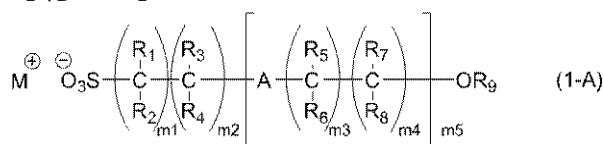
Aのヘテロ原子を含む2価の連結基としてはとしては酸素原子、-CO-、-CONR-、-SO₂NR-、-CONRCO-、-SO₂NRCO-、-SO₂NRSO₂-、又はOCONR-が挙げられる。ここでRは水素原子又はアルキル基、シクロアルキル基を表す。

R₁～R₈は各々独立に、水素原子、パーフルオロアルキル基、フッ素原子が好ましく、パーフルオロアルキル基、フッ素原子が更に好ましい。Aは単結合又は酸素原子であることが好ましい。R₉は-COR_xで表されるアシリル基であることが好ましい。R_xはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、シクロアルキル基、アリール基であることが好ましい。一般式(P1)において、SO₃Hの隣の炭素原子がフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されていることが好ましい。

上記一般式(P1)で表される構造を有する酸を発生する化合物としては、下記一般式(1-A)で表される構造であることが好ましい。

【0208】

【化46】



【0209】

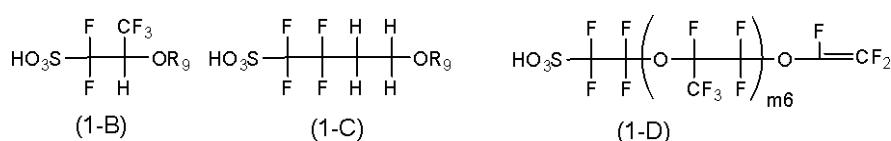
一般式(1-A)において、R₁～R₉、A、及びm₁～m₅は、各々、一般式(P1)におけるR₁～R₉、A、及びm₁～m₅と同義であり、M⁺は有機対カチオンを表す。

M⁺により表わされる有機対イオンは、ヨードニウム又はスルホニウムイオンであることが好ましく、スルホニウムイオンであることが特に好ましい。

一般式(P1)で表される酸としては下記一般式(1-B)～(1-D)で表される構造であることがより好ましい。

【0210】

【化47】



【0211】

一般式(1-B)～(1-D)において、R₉は一般式(P1)におけるR₉と同義であり、m₆は0～2の整数を表す。

10

20

30

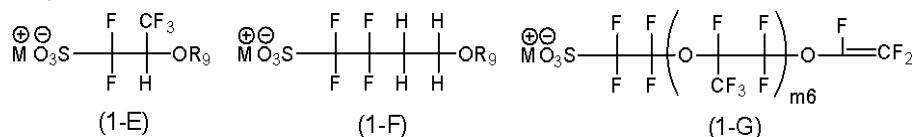
40

50

一般式 (P 1) で表される酸を発生する化合物としては、下記一般式 (1-E) ~ (1-G) で表される構造であることが特に好ましい。

【 0 2 1 2 】

【化 4 8】



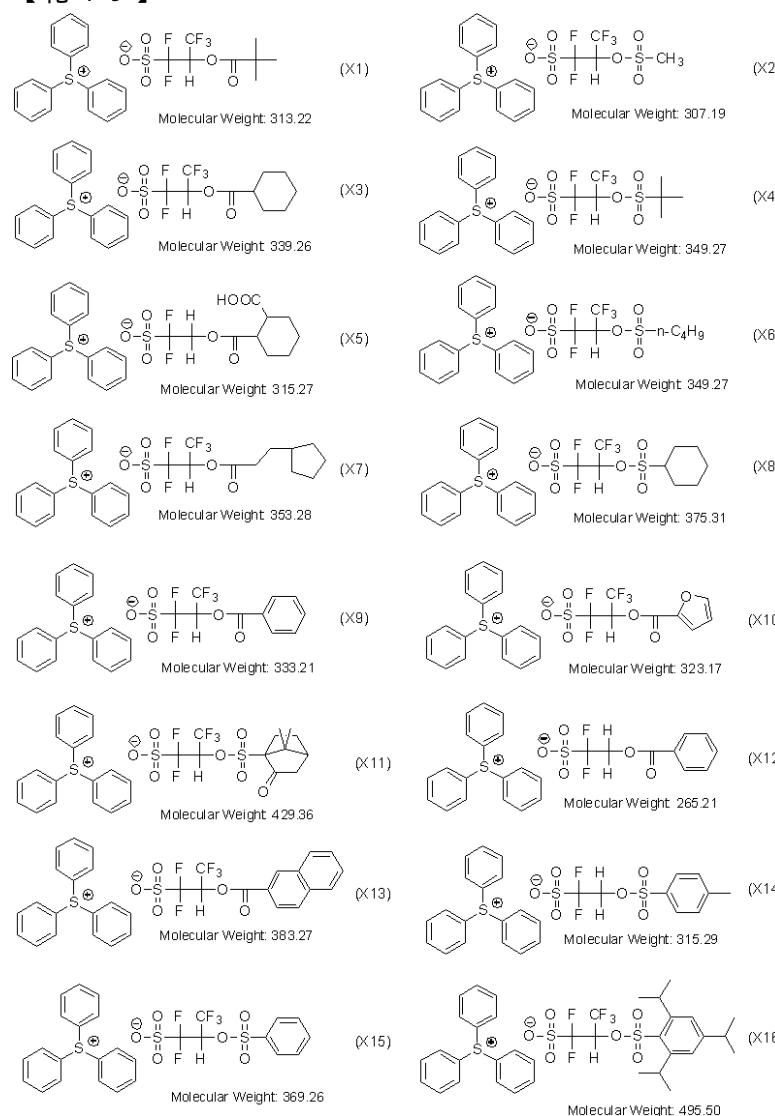
【 0 2 1 3 】

一般式(1-E)～(1-G)において、R₉及びM⁺は上記一般式(1-A)におけるR₉及びM⁺と同義である。m₆は上記一般式(1-D)におけるm₆と同義である。

以下に、一般式（P1）で表される酸を発生する化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

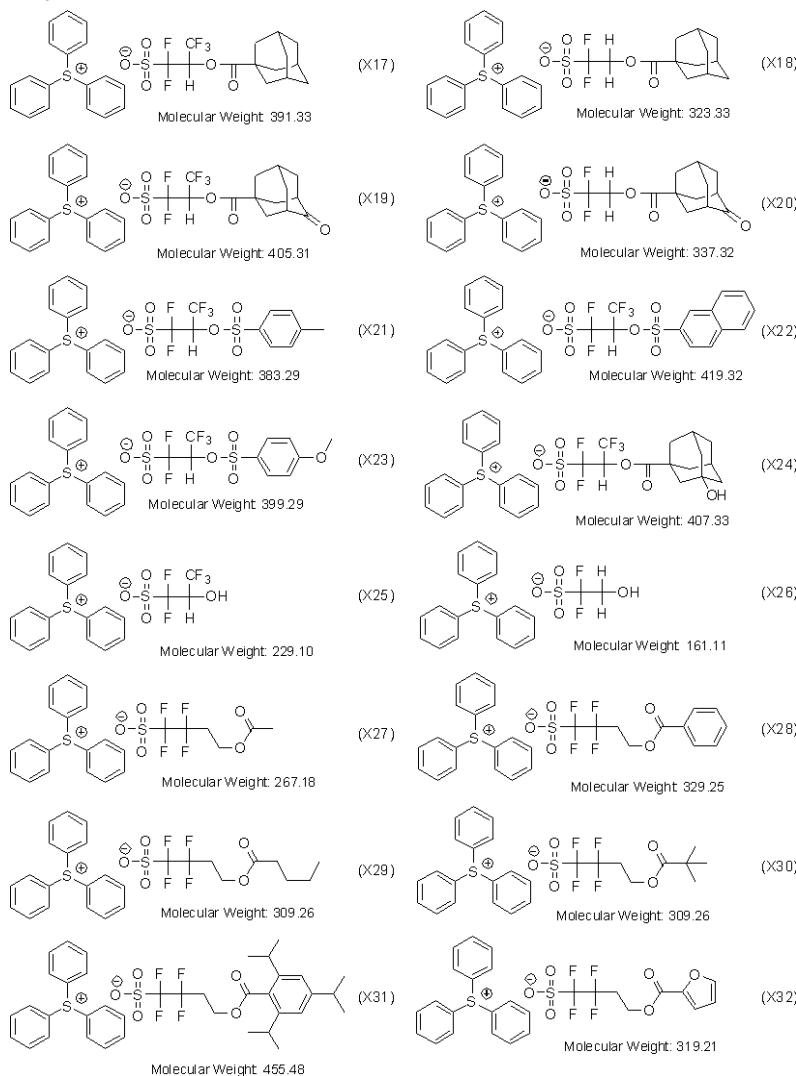
【 0 2 1 4 】

【化 4 9】



【 0 2 1 5 】

【化 5 0】



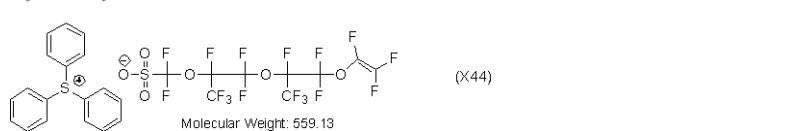
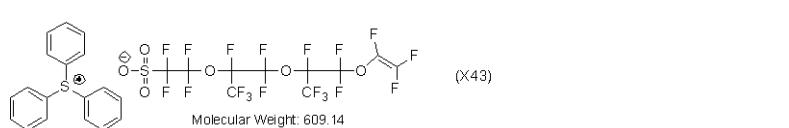
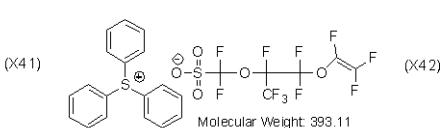
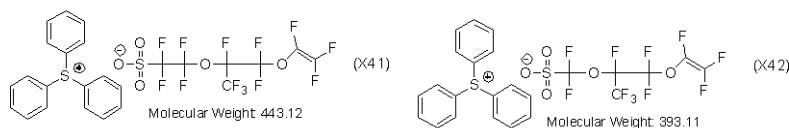
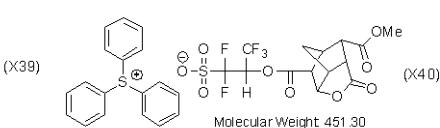
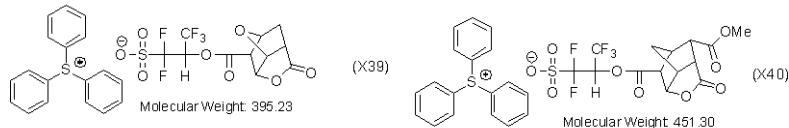
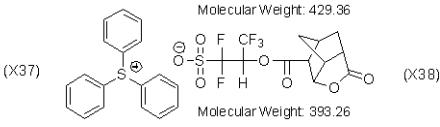
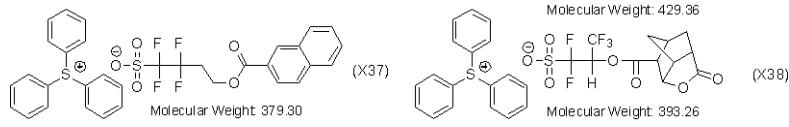
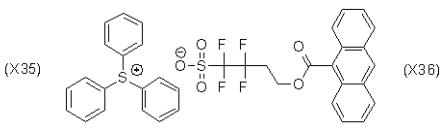
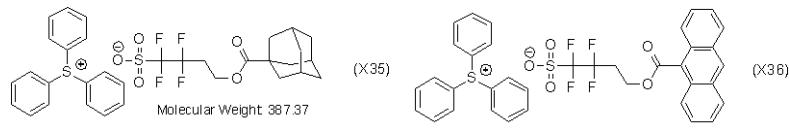
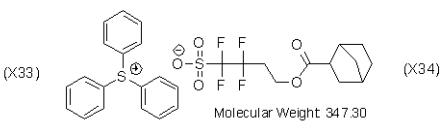
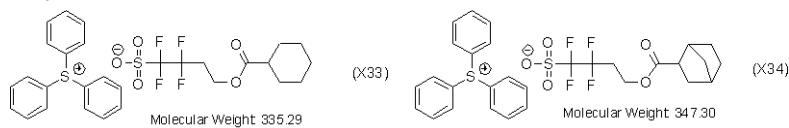
10

20

30

【0 2 1 6】

【化 5 1】

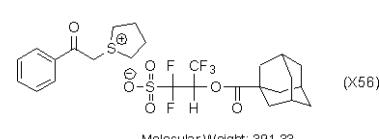
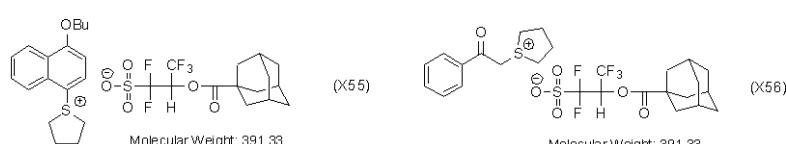
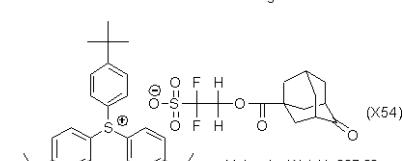
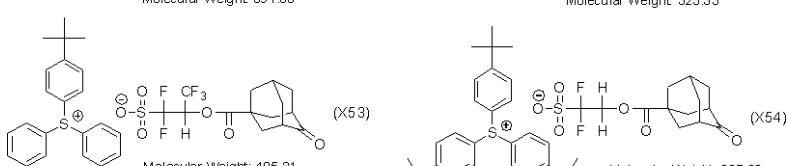
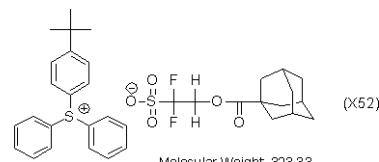
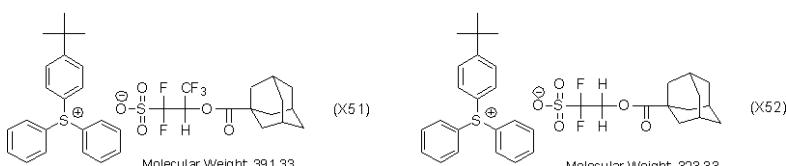
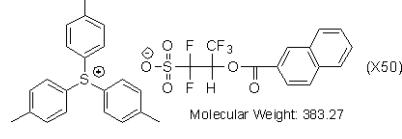
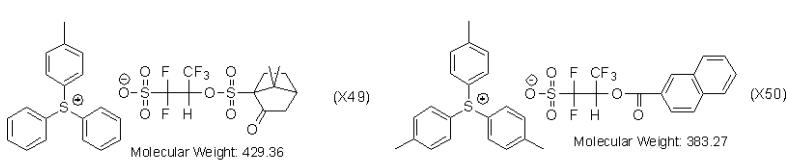
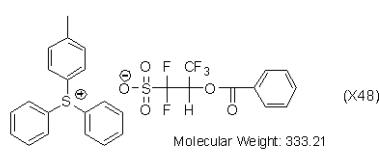
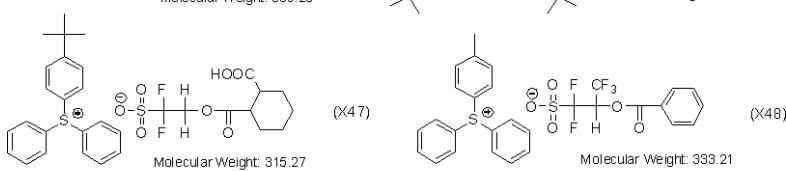
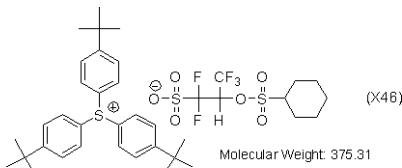
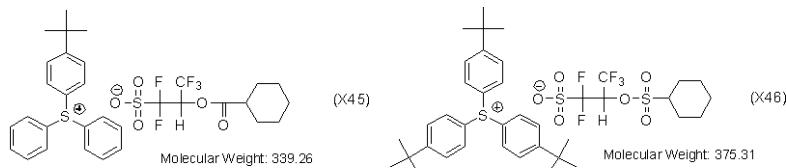


10

20

【0 2 1 7】

【化 5 2】



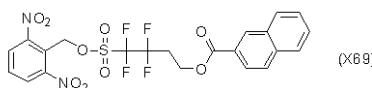
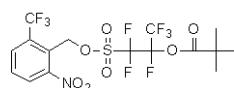
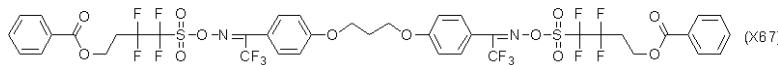
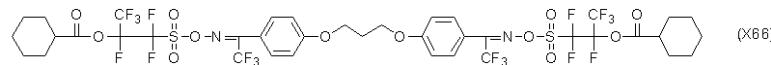
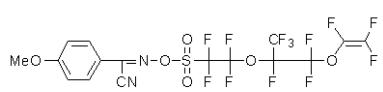
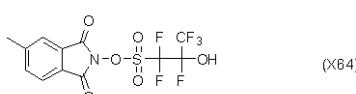
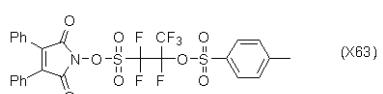
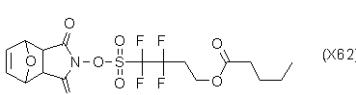
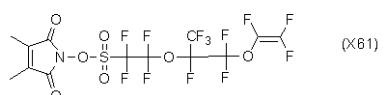
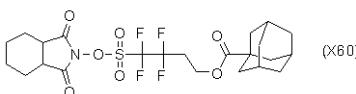
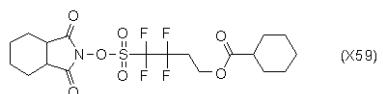
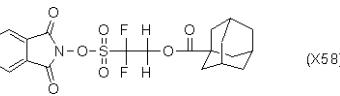
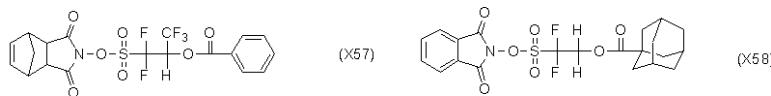
10

20

30

【0 2 1 8】

【化53】



【0219】

一般式(I)又は(1-A)で表される化合物など、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の含有率は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

【0220】

[3]極性変換基を少なくとも1つと、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかと有する繰り返し単位を有する樹脂(C)

本発明の感活性光線又は感放射線樹脂組成物は、極性変換基を少なくとも1つと、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかとを有する繰り返し単位(c)を有する樹脂(C)を含有する。樹脂(C)は疎水性を有するものであるが、樹脂(C)の添加は、特に現像欠陥の低減の点で好ましい。

【0221】

ここで、極性変換基とは、アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中の溶解度が増大する基である。例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基(-COO-)、酸無水物基(-C(O)OC(O)-)、酸イミド基(-NHCONH-)、カルボン酸チオエ斯特ル基(-COS-)、炭酸エ斯特ル基(-OC(O)O-)、硫酸エ斯特ル基(-OSO₂O-)、スルホン酸エ斯特ル基(-SO₂O-)などが挙げられる。

なお、アクリレートなどにおけるような、繰り返し単位の主鎖に直結のエ斯特ル基は、アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する機能が劣るため、本発明における極性変換基には含まれない。

繰り返し単位(c)として、例えば、式(K0)で示される繰り返し単位を挙げること

10

20

30

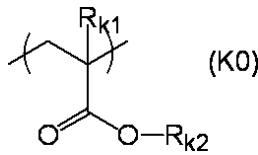
40

50

ができる。

【0222】

【化54】



【0223】

式中、 R_{k_1} は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

R_{k_2} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

但し、 R_{k_1} 、 R_{k_2} の少なくとも一方は、極性変換基を有する。

なお、一般式 (K0) に示されている繰り返し単位の主鎖に直結しているエステル基は、前述したように、本発明における極性変換基には含まれない。

【0224】

極性変換基としては、一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造における X で表される基であることが好ましい。

すなわち、繰り返し単位 (c) は、一般式 (KA-1) 及び (KB-1) で表される部分構造の少なくとも 1 つを有し、極性変換基が一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造中の X で表されることが好ましい。

【0225】

【化55】



【0226】

一般式 (KA-1) 又は (KB-1) における X は、カルボン酸エステル基 : -COO-、酸無水物基 : -C(O)OC(O)-、酸イミド基 : -NHCONH-、カルボン酸チオエ斯特基 : -COS-、炭酸エ斯特基 : -OC(O)O-、硫酸エ斯特基 : -OSO₂O-、スルホン酸エ斯特基 : -SO₂O- を表す。

Y¹ 及び Y² は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

なお、繰り返し単位 (c) は、一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造を有する基を有することで、好ましい極性変換基を有するが、一般式 (KA-1) で表される部分構造、Y¹ 及び Y² が 1 値である場合の (KB-1) で表される部分構造の場合のように、該部分構造が結合手を有しない場合は、該部分構造を有する基とは、該部分構造における任意の水素原子を少なくとも 1 つ除いた 1 値以上の基を有する基である。

一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造は、任意の位置で置換基を介して樹脂 (C) の主鎖に連結している。

【0227】

一般式 (KA-1) で表される部分構造は、X としての基とともに環構造を形成する構造である。

一般式 (KA-1) における X として好ましくは、カルボン酸エ斯特基 (即ち、KA-1 としてラクトン環構造を形成する場合)、及び酸無水物基、炭酸エ斯特基である。より好ましくはカルボン酸エ斯特基である。

一般式 (KA-1) で表される環構造は、置換基を有していてもよく、例えば、置換基 Z_{k_a1} を n_{k_a} 個有していてもよい。

Z_{k_a1} は、複数ある場合はそれぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基、ラクトン環基、又は電子求引性基を表す。

Z_{k_a1} 同士が連結して環を形成しても良い。Z_{k_a1} 同士が連結して形成する環とし

10

20

30

40

50

ては、例えば、シクロアルキル環、ヘテロ環（環状エーテル環、ラクトン環など）が挙げられる。

n_{k_a} は 0 ~ 10 の整数を表す。好ましくは 0 ~ 8 の整数、より好ましくは 0 ~ 5 の整数、更に好ましくは 1 ~ 4 の整数、最も好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

【0228】

$Z_{k_a 1}$ としての電子求引性基は、ハロゲン原子に代表される後述の Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基と同様である。

なお、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

【0229】

$Z_{k_a 1}$ は好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシリル基、又は電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又は電子求引性基である。なお、エーテル基としては、アルキル基又はシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基の好ましい例は、後述の Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基と同様である。10

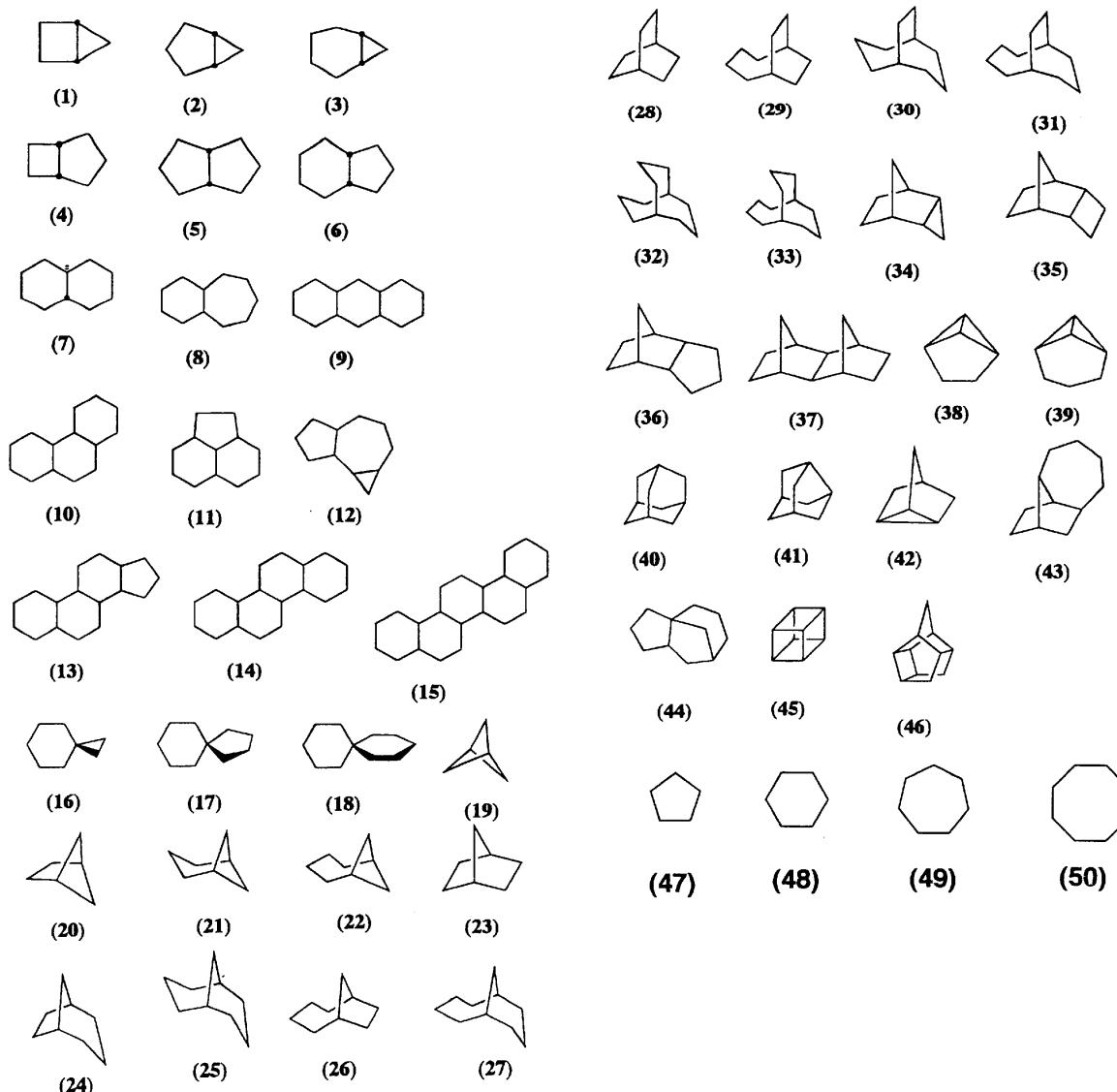
$Z_{k_a 1}$ としてのハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

$Z_{k_a 1}$ としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、更に好ましくは 1 ~ 20 であり、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 30、更に好ましくは 3 ~ 20 であり、例えば、i - プロピル基、i - ブチル基、t - ブチル基、i - ペンチル基、t - ペンチル基、i - ヘキシル基、t - ヘキシル基、i - ヘプチル基、t - ヘプチル基、i - オクチル基、t - オクチル基、i - ノニル基、t - デカノイル基等が挙げられる。メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。20

$Z_{k_a 1}$ としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。例えば、シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数 5 以上のビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、- ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては下記構造も好ましい。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。30

【0230】

【化56】



【0231】

上記脂環部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基である。

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基を表す。上記アルコキシ基としては、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。アルキル基及びアルコキシ基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)等を挙げることができる。

【0232】

Z_{ka1} のラクトン環基としては、後述する (KA-1-1) ~ (KA-1-17) のいずれかで表される構造から水素原子を除した基が挙げられる。

【0233】

Z_{ka_1} のアリール基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。

【0234】

Z_{ka_1} のアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基が更に有し得る置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基等のアルコキカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0235】

一般式 (KA-1) におけるXがカルボン酸エステル基であり、一般式 (KA-1) が示す部分構造がラクトン環であることが好ましく、5~7員環ラクトン環であることが好ましい。

なお、下記 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) におけるように、一般式 (KA-1) で表される部分構造としての5~7員環ラクトン環に、ビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環していることが好ましい。

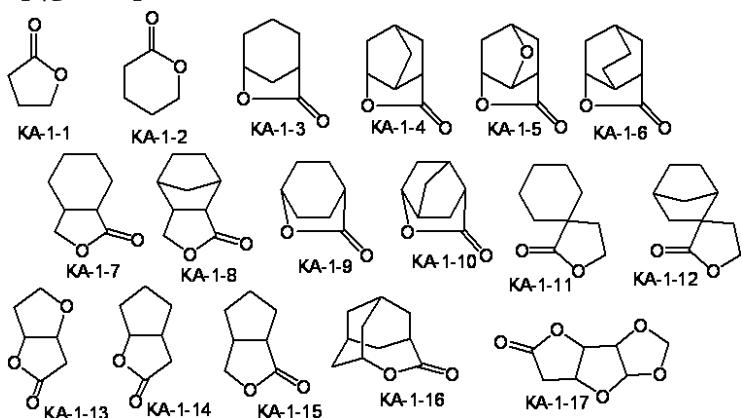
一般式 (KA-1) で表される環構造が結合してもよい周辺の環構造については、例えば、下記 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) におけるもの、又はこれに準じたものを挙げることができる。

【0236】

一般式 (KA-1) が示すラクトン環構造を含有する構造として、下記 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) のいずれかで表される構造がより好ましい。なお、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましい構造としては、(KA-1-1)、(KA-1-4)、(KA-1-5)、(KA-1-6)、(KA-1-13)、(KA-1-14)、(KA-1-15)、(KA-1-16)、(KA-1-17) である。

【0237】

【化57】



【0238】

上記ラクトン環構造を含有する構造は、置換基を有していても有していないてもよい。好ましい置換基としては、上記一般式 (KA-1) が示す環構造が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0239】

ラクトン構造は光学活性体が存在するものもあるが、いずれの光学活性体を用いてもよい。また、1種の光学活性体を単独で用いても、複数の光学活性体を混合して用いてもよい。1種の光学活性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が90%以上のものが好

10

20

30

40

50

ましく、より好ましくは95%以上、最も好ましくは98%以上である。

【0240】

一般式(KB-1)のXとして好ましくは、カルボン酸エステル基(-COO-)を挙げることができる。

【0241】

一般式(KB-1)におけるY¹及びY²は、それぞれ独立に、電子求引性基を表す。

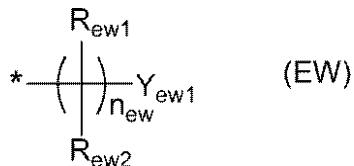
【0242】

電子求引性基は、下記式(EW)で示す部分構造であることが好ましい。式(EW)における*は(KA-1)に直結している結合手、又は(KB-1)中のXに直結している結合手を表す。

10

【0243】

【化58】



【0244】

式(EW)中、

n_{ew}は-C(R_{ew1})(R_{ew2})-で表される連結基の繰り返し数であり、0又は1の整数を表す。n_{ew}が0の場合は単結合を表し、直接Y_{ew1}が結合していることを示す。

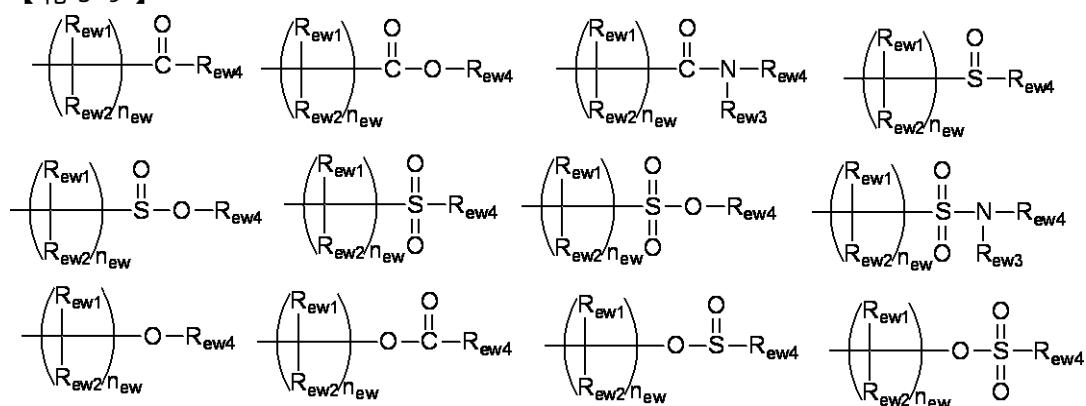
20

Y_{ew1}は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトリル基、ニトロ基、後述の-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}で表されるハロ(シクロ)アルキル基、ハロアリール基、オキシ基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、及びこれらの組み合わせをあげることができ、電子求引性基は例えば下記構造であってもよい。なお、「ハロ(シクロ)アルキル基」とは、少なくとも一部がハロゲン化したアルキル基及びシクロアルキル基を表す。R_{ew3}、R_{ew4}は、各々独立して任意の構造を表す。R_{ew3}、R_{ew4}はどのような構造でも式(EW)で表される部分構造は電子求引性を有し、例えば樹脂の主鎖に連結していてもよいが、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、フッ化アルキル基である。

30

【0245】

【化59】



40

【0246】

Y_{ew1}が2価以上の基である場合、残る結合手は、任意の原子又は置換基との結合を形成するものである。Y_{ew1}、R_{ew1}、R_{ew2}の少なくとも何れかの基が更なる置換基を介して樹脂(C)の主鎖に連結していてもよい。

Y_{ew1}は、好ましくはハロゲン原子、又は、-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基である。

R_{ew1}、R_{ew2}は、各々独立して任意の置換基を表し、例えば水素原子、アルキル

50

基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{ew1} 、 R_{ew2} 及び Y_{ew1} の少なくとも2つが互いに連結して環を形成してもよい。

【0247】

ここで R_{f1} はハロゲン原子、パーハロアルキル基、パーハロシクロアルキル基、又はパーハロアリール基を表し、より好ましくはフッ素原子、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロシクロアルキル基、更に好ましくはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。

R_{f2} 、 R_{f3} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して環を形成してもよい。有機基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等を表し、これらはハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）で置換されていても良く、より好ましくは、 R_{f2} 、 R_{f3} は、（ハロ）アルキル基である。 R_{f2} は R_{f1} と同様の基を表すか、又は R_{f3} と連結して環を形成していることがより好ましい。

R_{f1} と R_{f3} とは連結して環を形成してもよく、形成する環としては、（ハロ）シクロアルキル環、（ハロ）アリール環等が挙げられる。

$R_{f1} \sim R_{f3}$ における（ハロ）アルキル基としては、例えば前述した Z_{ka1} におけるアルキル基、及びこれがハロゲン化した構造が挙げられる。

$R_{f1} \sim R_{f3}$ における、又は、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して形成する環における（パー）ハロシクロアルキル基及び（パー）ハロアリール基としては、例えば前述した Z_{ka1} におけるシクロアルキル基がハロゲン化した構造、より好ましくは $-C(n)F(2n-2)H$ で表されるフルオロシクロアルキル基、及び、 $-C(n)F(n-1)$ で表されるパーフルオロアリール基が挙げられる。ここで炭素数 n は特に限定されないが、5～13のものが好ましく、6がより好ましい。

【0248】

R_{ew1} 、 R_{ew2} 及び Y_{ew1} の少なくとも2つが互いに連結して形成してもよい環としては、好ましくはシクロアルキル基又はヘテロ環基が挙げられ、ヘテロ環基としてはラクトン環基が好ましい。ラクトン環としては、例えば上記式（KA-1-1）～（KA-1-17）で表される構造が挙げられる。

【0249】

なお、繰り返し単位中（c）中に、一般式（KA-1）で表される部分構造を複数、一般式（KB-1）で表される部分構造を複数、あるいは、一般式（KA-1）の部分構造と一般式（KB-1）の両方を有していてもよい。

なお、一般式（KA-1）の部分構造の一部又は全部が、一般式（KB-1）における Y^1 又は Y^2 としての電子求引性基を兼ねてもよい。例えば、一般式（KA-1）のXがカルボン酸エステル基である場合、そのカルボン酸エステル基は一般式（KB-1）における Y^1 又は Y^2 としての電子求引性基として機能することもあり得る。

【0250】

繰り返し単位（c）が、1つの側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかと、極性変換基とを有する繰り返し単位（c'）であっても、極性変換基を有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子を有さない繰り返し単位（c*）であっても、1つの側鎖上に極性変換基を有し、かつ、同一繰り返し単位内の前記側鎖と異なる側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位（c"）であってもよいが、樹脂（C）は繰り返し単位（c）として繰り返し単位（c'）を有することがより好ましい。

なお、樹脂（C）が、繰り返し単位（c*）を有する場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位（後述する繰り返し単位（c1））とのコポリマーであることが好ましい。また、繰り返し単位（c"）における、極性変換基を有する側鎖とフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する側鎖とは、主鎖中の同一の炭素原子に結合している、すなわち下記式（K1）のような位置関係にあることが好まし

10

20

30

40

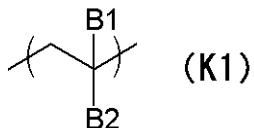
50

い。

式中、B1は極性変換基を有する部分構造、B2はフッ素原子及び珪素原子の少なくともいづれかを有する部分構造を表す。

【0251】

【化60】



10

【0252】

また、繰り返し単位(c^*)及び繰り返し単位(c'')においては、極性変換基が、一般式(KA-1)で示す構造における-COO-で表される部分構造であることがより好ましい。

【0253】

極性変換基がアルカリ現像液の作用により分解し極性変換がなされることによって、アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角を下げる事が出来る。

アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角は、露光時の温度、通常室温 23 ± 3 、湿度 $45 \pm 5\%$ において 50° 以下であることが好ましく、より好ましくは 40° 以下、更に好ましくは 35° 以下、最も好ましくは 30° 以下である。

20

後退接触角とは、液滴-基板界面での接触線が後退する際に測定される接触角であり、動的な状態での液滴の移動しやすさをシミュレートする際に有用であることが一般に知られている。簡易的には、針先端から吐出した液滴を基板上に着滴させた後、その液滴を再び針へと吸い込んだときの、液滴の界面が後退するときの接触角として定義でき、一般に拡張収縮法と呼ばれる接触角の測定方法を用いて測定することができる。

樹脂(C)のアルカリ現像液に対する加水分解速度は 0.001 nm/sec 以上であることが好ましく、 0.01 nm/sec 以上であることがより好ましく、 0.1 nm/sec 以上であることが更に好ましく、 1 nm/sec 以上であることが最も好ましい。

ここで樹脂(C)のアルカリ現像液に対する加水分解速度は23のTMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液)(2.38質量%)に対して、樹脂(C)のみで樹脂膜を製膜した際の膜厚が減少する速度である。

30

【0254】

本発明の樹脂(C)は、少なくとも2つ以上の極性変換基と、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいづれかとを有する繰り返し単位(c)を有する樹脂(C1)であることが好ましい。

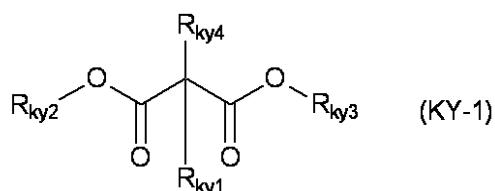
【0255】

繰り返し単位(c)が少なくとも2つの極性変換基を有する場合、繰り返し単位(c)は、下記一般式(KY-1)で示す、2つの極性変換基を有する部分構造を有することが好ましい。なお、一般式(KY-1)で表される構造が、結合手を有さない場合は、該構造における任意の水素原子を少なくとも1つ除いた1価以上の基である。

40

【0256】

【化61】



【0257】

一般式(KY-1)において、

50

R_{ky1} 、 R_{ky4} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、又はアリール基を表す。或いは、 R_{ky1} 、 R_{ky4} が同一の原子と結合して二重結合を形成していてもよく、例えば R_{ky1} 、 R_{ky4} が同一の酸素原子と結合してカルボニル基の一部(=O)を形成してもよい。

R_{ky2} 、 R_{ky3} はそれぞれ独立して電子求引性基であるか、又は R_{ky1} と R_{ky2} が連結してラクトン環を形成するとともに R_{ky3} が電子求引性基である。形成するラクトン環としては、前記(KA-1-1)～(KA-1-17)の構造が好ましい。電子求引性基としては、前記式(KB-1)における Y^1 、 Y^2 と同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、又は、前記-C(R_f1)(R_f2) $-R_f3$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基である。好ましくは R_{ky3} がハロゲン原子、又は、前記-C(R_f1)(R_f2) $-R_f3$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基であり、 R_{ky2} は R_{ky1} と連結してラクトン環を形成するか、ハロゲン原子を有さない電子求引性基である。
10

R_{ky1} 、 R_{ky2} 、 R_{ky4} はそれぞれ互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

【0258】

R_{ky1} 、 R_{ky4} は具体的には式(KA-1)における Z_{ka1} と同様の基が挙げられる。

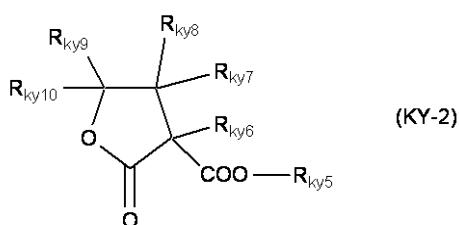
R_{ky1} と R_{ky2} が連結して形成するラクトン環としては、前記(KA-1-1)～(KA-1-17)の構造が好ましい。電子求引性基としては、前記式(KB-1)における Y^1 、 Y^2 と同様のものが挙げられる。
20

【0259】

一般式(KY-1)で表される構造としては、下記一般式(KY-2)で示す構造であることがより好ましい。なお、一般式(KY-2)で表される構造は、該構造における任意の水素原子を少なくとも1つ除いた1価以上の基である。

【0260】

【化62】



【0261】

式(KY-2)中、

$R_{ky6} \sim R_{ky10}$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、又はアリール基を表す。
40

$R_{ky6} \sim R_{ky10}$ は、2つ以上が互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

R_{ky5} は電子求引性基を表す。電子求引性基は前記 Y^1 、 Y^2 におけるものと同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、又は、前記-C(R_f1)(R_f2) $-R_f3$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基である。

$R_{ky5} \sim R_{ky10}$ は具体的には

式(KA-1)における Z_{ka1} と同様の基が挙げられる。

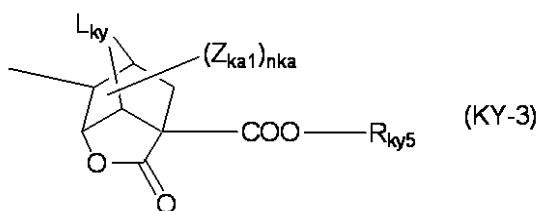
【0262】

式(KY-2)で表される構造は、下記一般式(KY-3)で示す部分構造であること
50

がより好ましい。

【0263】

【化63】



10

【0264】

式(KY-3)中、

Z_{ka1} 、 nka は各々前記一般式(KA-1)と同義である。 R_{ky5} は前記式(KY-2)と同義である。

L_{ky} はアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。 L_{ky} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。 L_{ky} は酸素原子又はメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。

繰り返し単位(c)は、付加重合、縮合重合、付加縮合、等、重合により得られる繰り返し単位であれば限定されるものではないが、炭素-炭素2重結合の付加重合により得られる繰り返し単位であることが好ましい。例として、アクリレート系繰り返し単位(一位、一位に置換基を有する系統も含む)、スチレン系繰り返し単位(一位、一位に置換基を有する系統も含む)、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位、マレイン酸誘導体(マレイン酸無水物やその誘導体、マレイミド、等)の繰り返し単位、等を挙げることが出来、アクリレート系繰り返し単位、スチレン系繰り返し単位、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位が好ましく、アクリレート系繰り返し単位、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位がより好ましく、アクリレート系繰り返し単位が最も好ましい。

20

【0265】

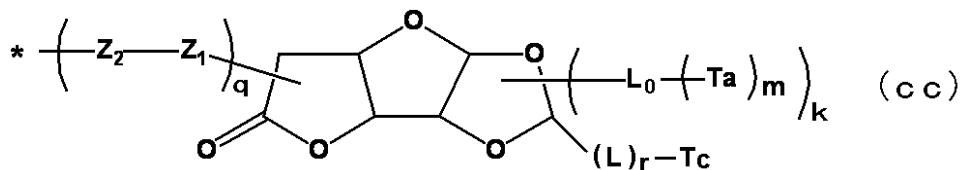
繰り返し単位(c)のより具体的な構造としては、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が好ましい。

30

繰り返し単位(c)は、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位であり得る。

【0266】

【化64】



40

【0267】

一般式(cc)において、

Z_1 は、複数存在する場合はそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、好ましくはエステル結合を表す。

Z_2 は、複数存在する場合はそれぞれ独立に、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、好ましくは、炭素数1若しくは2のアルキレン基又は炭素数5~10のシクロアルキレン基を表す。

Ta は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ニトリル基、ヒドロキシリル基、アミド基、アリール基又は電子求引性基(前記一般式(KB-1)における Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基と同義である)を表し、好ましくはアルキル基

50

、シクロアルキル基、電子求引性基を表し、更に好ましくは電子求引性基を表す。T_aが複数個ある場合には、T_a同士が結合して、環を形成しても良い。

L₀は、単結合又はm+1価の炭化水素基（好ましくは炭素数20以下）を表し、好ましくは単結合を表す。L₀としての単結合は、mが1の場合である。L₀としてのm+1価の炭化水素基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、又は、これらの組み合わせから、任意の水素原子をm-1個除いたm+1価の炭化水素基を表す。

Lは、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はエーテル基を表す。

T_cは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ニトリル基、ヒドロキシリル基、アミド基、アリール基又は電子求引性基（前記一般式（KB-1）におけるY¹及びY²としての電子求引性基と同義である）を表す。
10

*は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。すなわち、式(c c)で表される部分構造が主鎖に直結していてもよいし、樹脂の側鎖に、式(c c)で表される部分構造が結合していてもよい。なお、主鎖への結合手とは、主鎖を構成する結合中に存在する原子への結合手であり、側鎖への結合手とは、主鎖を構成する結合中以外に存在する原子への結合手である。

mは、1~28の整数を表し、好ましくは1~3の整数であり、更に好ましくは1である。

kは、0~2の整数を表し、好ましくは1である。

qは、基(Z₂-Z₁)の繰り返し数を示し、0~5の整数を表し、好ましくは0~2である。
20

rは、0~5の整数を表す。

なお、-(L)r-T_cの代わりに、前記-L₀-(T_a)mが置換していてもよい。

糖ラクトンの末端にフッ素原子を有する場合、そして同一繰り返し単位内の糖ラクトン側の側鎖と異なる側鎖上にフッ素原子を有する場合（繰り返し単位(c")）も好ましい。
。

【0268】

Z₂としての鎖状アルキレン基は、直鎖アルキレン基の場合は好ましくは炭素数1~30、更に好ましくは1~20であり、分岐アルキレン基の場合は好ましくは炭素数3~30、更に好ましくは3~20である。R₂としての鎖状アルキレン基の具体例としては、上記したZ_{k a 1}としてのアルキル基の具体例から任意の水素原子を1個除いた基を挙げることができる。
30

Z₂としての環状アルキレン基は、好ましくは炭素数3~8であり、その具体例としては、上記したZ_{k a 1}としてのシクロアルキル基から任意の水素原子を1個除いた基を挙げることができる。

T_a及びT_cとしてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、具体例は、上記したZ_{k a 1}としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

T_aとしてのアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~8であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。
40

T_a及びT_cとしてのアリール基としては、好ましくは炭素数6~12のアリール基、例えば、フェニル基及びナフチル基を挙げることができる。

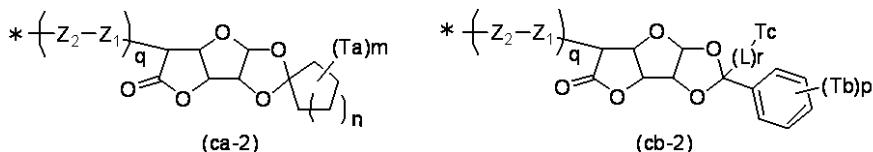
L₀としてのアルキレン基、シクロアルキレン基の好ましい炭素数及びその具体例は、Z₂としての鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

【0269】

繰り返し単位(c)のより具体的な構造としては、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が好ましい。

【0270】

【化 6 5】



【 0 2 7 1 】

一般式 ($c_a - 2$) 及び ($c_b - 2$) において、
 n は、0 ~ 11 の整数を表し、好ましくは 0 ~ 5 の整数、より好ましくは 1 又は 2 を表す。 10

p は、0 ~ 5 の整数を表し、好みしくは 0 ~ 3 の整数、より好みしくは 1 又は 2 を表す。

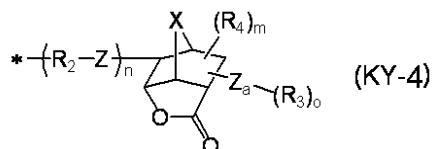
T_bは、独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基又は電子求引性基（前記一般式（KB-1）におけるY¹及びY²としての電子求引性基と同義である）を表し、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、電子求引性基を表す。T_bが複数個ある場合には、T_b同士が結合して、環を形成しても良い。

* は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。すなわち、式 (c a - 2) 又は (c b - 2) で表される部分構造が主鎖に直結していてもよいし、樹脂の側鎖に、式 (c a - 2) 又は (c b - 2) で表される部分構造が結合していてもよい。

Z_1 、 Z_2 、 T_a 、 T_c 、 L 、 $*$ 、 m 、 q 、 r は、一般式($c c$)におけるものと同義であり、好みしいものも同様である。

〔 0 2 7 2 〕

【化 6 6】



30

【 0 2 7 3 】

一般式(KY - 4)に於いて、

R_2 は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R_3 は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

R_4 は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシリル基、アルコキカルボニル基、又は $R - C(=O) -$ 若しくは $R - C(=O)O -$ で表される基 (R は、アルキル基若しくはシクロアルキル基を表す。) を表す。 R_4 が複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよく、また、2つ以上の R_4 が結合し、環を形成していても良い。

Xは、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

Z 、 Z_a は、複数存在する場合はそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

* は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。

○は、置換基数であって、1～7の整数を表す。

m は、置換基数であって、0～7の整数を表す。

n は、繰り返し数を表し、0 ~ 5 の整数を表す。

- R₂-Z- の構造として好ましくは、-(CH₂)₁-COO- で表される構造が好

50

ましい(1は1~5の整数を表す)。

【0274】

R_2 としての鎖状若しくは環状アルキレン基の好ましい炭素数範囲及び具体例は、一般式($c c$)の Z_2 における鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

R_3 としての直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基の炭素数は、直鎖状の場合、好ましくは1~30、更に好ましくは1~20であり、分岐状の場合、好ましくは3~30、更に好ましくは3~20であり、環状の場合、6~20である。 R_3 の具体例としては、上記した $Z_{k a 1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例を挙げることができる。 R_4 及び R としてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、具体例は、上記した $Z_{k a 1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

R_4 としてのアシリル基としては、炭素数1~6のものが好ましく、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基などを挙げることができる。

R_4 としてのアルコキシ基及びアルコキシカルボニル基におけるアルキル部位としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル部位を挙げることができ、アルキル部位の好ましい炭素数、及び、具体例は、上記した $Z_{k a 1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

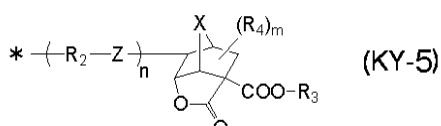
X としてのアルキレン基としては、鎖状若しくは環状アルキレン基を挙げることができ、好ましい炭素数及びその具体例は、 R_2 としての鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

【0275】

より好ましくは一般式($KY-5$)で表わされる部分構造を有する繰り返し単位である。

【0276】

【化67】



【0277】

一般式($KY-5$)に於いて、

R_2 は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R_3 は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換され、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

R_4 は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、又は $R-C(=O)-$ 若しくは $R-C(=O)O-$ で表される基(R は、アルキル基若しくはシクロアルキル基を表す。)を表す。 R_4 が複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよく、また、2つ以上の R_4 が結合し、環を形成していても良い。

X は、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

*は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。

n は、繰り返し数を表し、0~5の整数を表す。

m は、置換基数であって、0~7の整数を表す。

$R_2 \sim R_4$ 及び X における炭素数の好ましい範囲及び具体例は、一般式($KY-4$)で

10

20

30

40

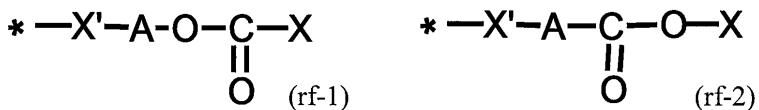
50

説明したものと同様である。

- R₂ - Z - の構造として好ましくは、- (C H₂)₁ - C O O - で表される構造が好ましい(1は1~5の整数を表す)。

【0278】

【化68】



【0279】

10

一般式(rf-1)及び(rf-2)中、

X'は、電子求引性の置換基を表し、好ましくは、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、フッ素原子で置換されたアルキレン基、フッ素原子で置換されたシクロアルキレン基である。

Aは、単結合又は-C(Rx)(Ry)-で表される2価の連結基を表す。ここで、Rx、Ryは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~6で、フッ素原子等で置換されていてもよい)、又はシクロアルキル基(好ましくは炭素数5~12で、フッ素原子等で置換されていてもよい)を表す。Rx、Ryとして好ましくは、水素原子、アルキル基、フッ素原子で置換されたアルキル基である。

Xは、電子求引性基を表し、好ましくは、フッ化アルキル基、フッ化シクロアルキル基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラルキル基である。

*は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。即ち、単結合あるいは連結基を通じて樹脂の主鎖に結合する結合手を表す。

なお、X'がカルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基であるとき、Aは単結合ではない。

【0280】

X'としてのフッ素原子で置換されたアルキレン基におけるアルキレン基としては、直鎖アルキレン基の場合は好ましくは炭素数1~30、更に好ましくは1~20であり、分岐アルキレン基の場合は好ましくは炭素数3~30、更に好ましくは3~20である。該アルキレン基の具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基の具体例から任意の水素原子を1個除いた基を挙げることができる。フッ素原子で置換されたアルキレン基としては、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

X'としてのフッ素原子で置換されたシクロアルキレン基におけるシクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数3~8であり、その具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのシクロアルキル基の具体例から任意の水素原子を1個除いた基を挙げることができる。フッ素原子で置換されたシクロアルキレン基としては、パーフルオロシクロアルキレン基であることが好ましい。

【0281】

Xとしてのフッ化アルキル基におけるアルキル基としては、直鎖アルキル基の場合は好ましくは炭素数1~30、更に好ましくは1~20であり、分岐アルキル基の場合は好ましくは炭素数3~30、更に好ましくは3~20である。該アルキル基の具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基の具体例を挙げることができる。フッ化アルキル基としては、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

Xとしてのフッ化シクロアルキル基におけるシクロアルキル基としては、好ましくは炭素数3~8であり、その具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのシクロアルキル基の具体例を挙げることができる。フッ化シクロアルキル基としては、パーフルオロシクロアルキル基であることが好ましい。

Xとしてのフッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基におけるアリール基としては、好ましくは炭素数6~12のアリール基、例えば、フェニル基及びナフチル基を

20

30

40

50

挙げることができる。また、フッ化アルキル基で置換されたアリール基におけるフッ化アルキル基の具体例としては、Xとしてのフッ化アルキル基で説明したものと同様である。

Xとしてのフッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラルキル基におけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェニチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。また、フッ化アルキル基で置換されたアラルキル基におけるフッ化アルキル基の具体例としては、Xとしてのフッ化アルキル基で説明したものと同様である。

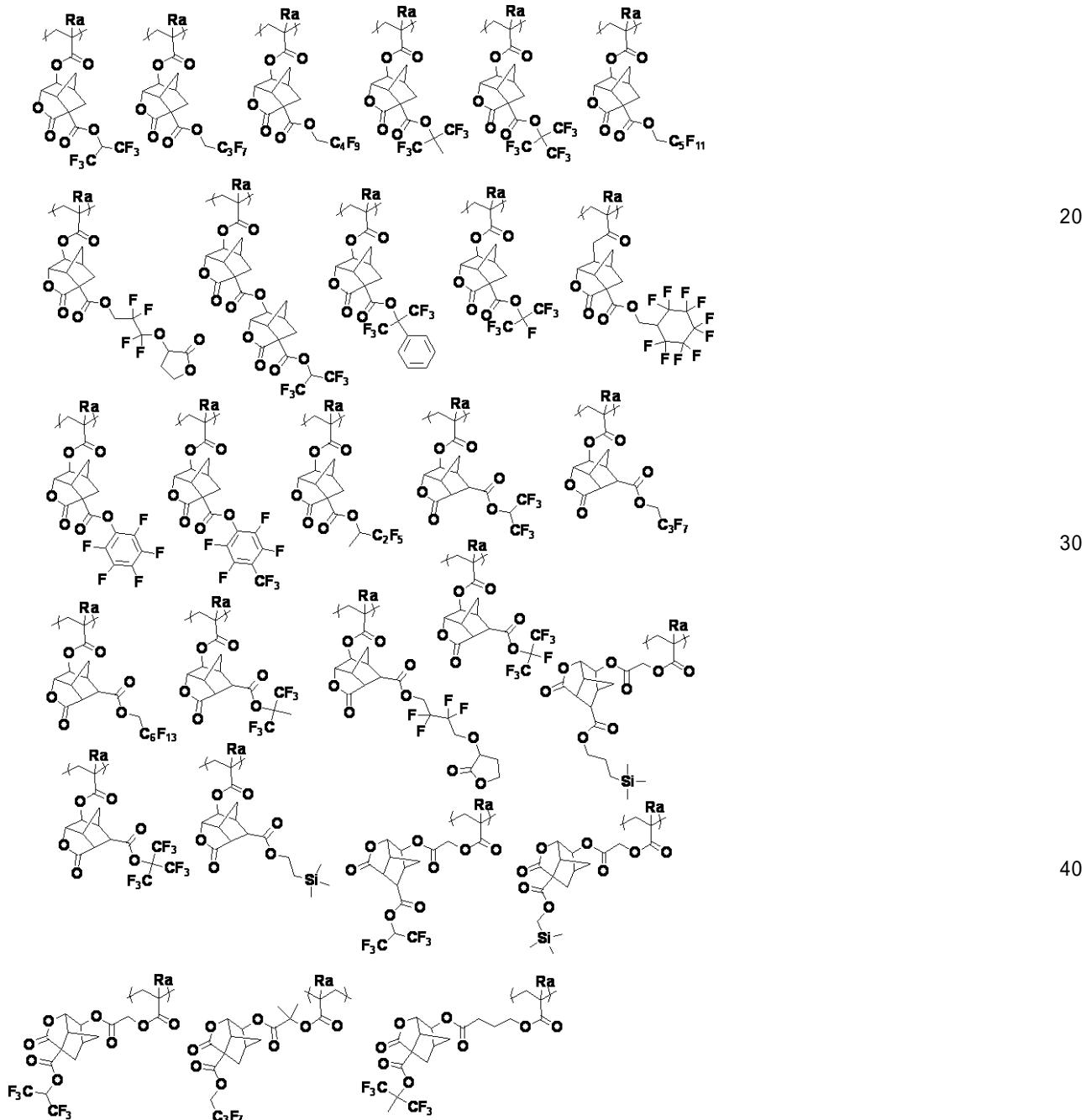
【0282】

極性変換基を有する繰り返し単位(c)の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

R_aは水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

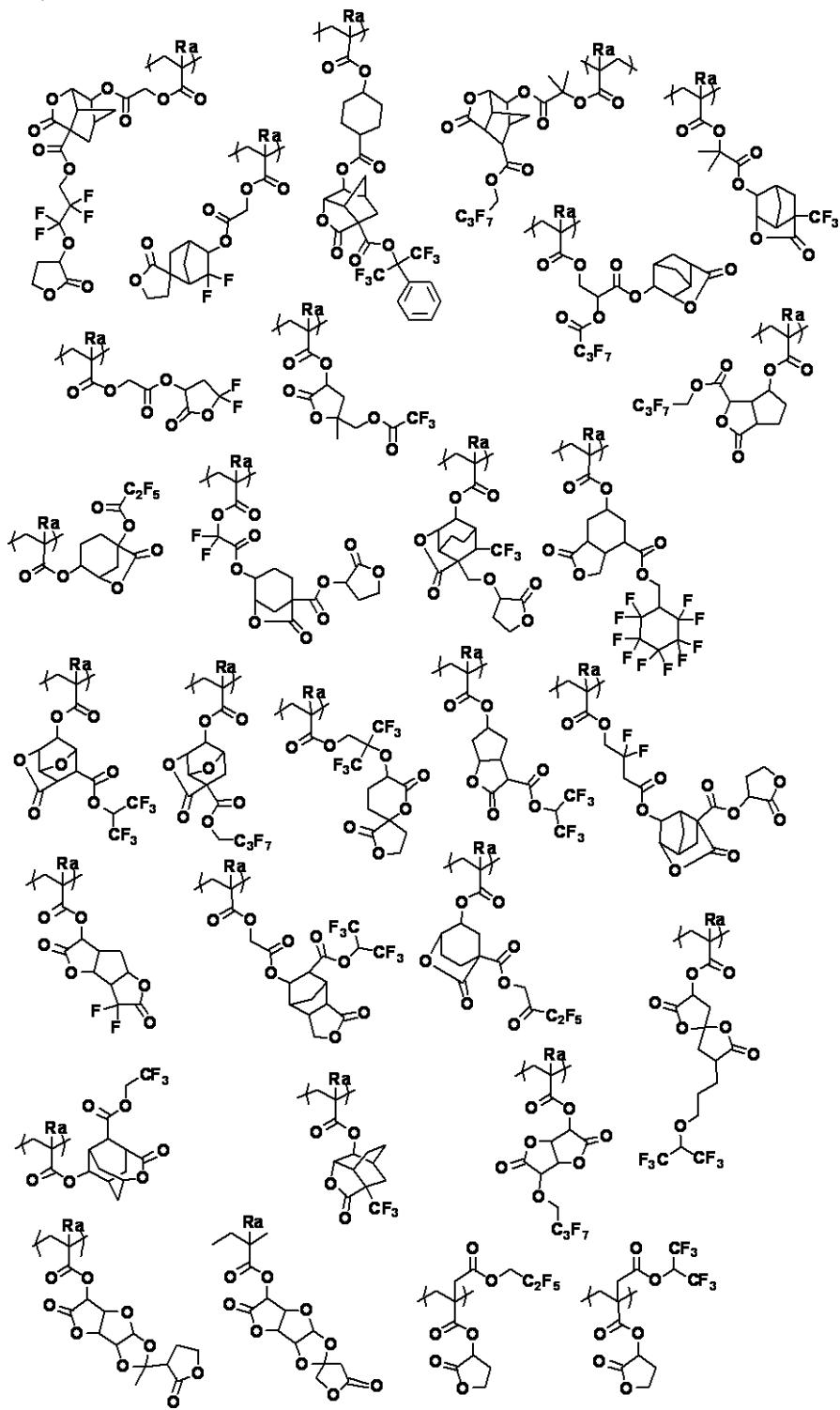
【0283】

【化69】



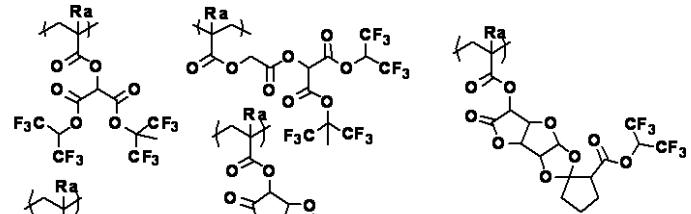
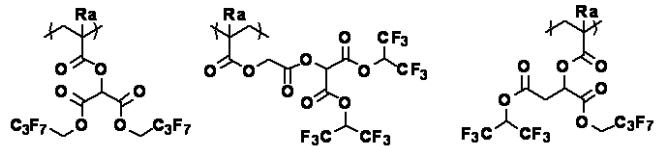
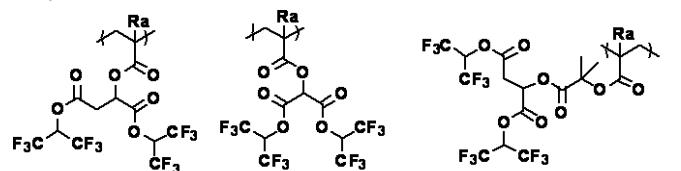
【0284】

【化 7 0】

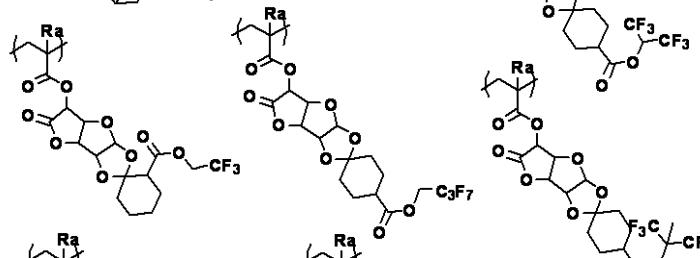


【 0 2 8 5 】

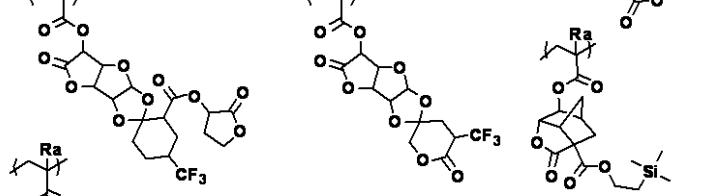
【化71】



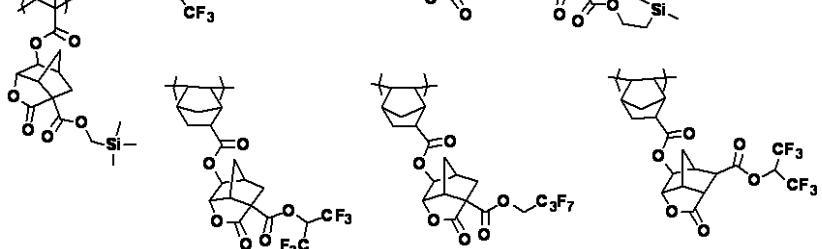
10



20

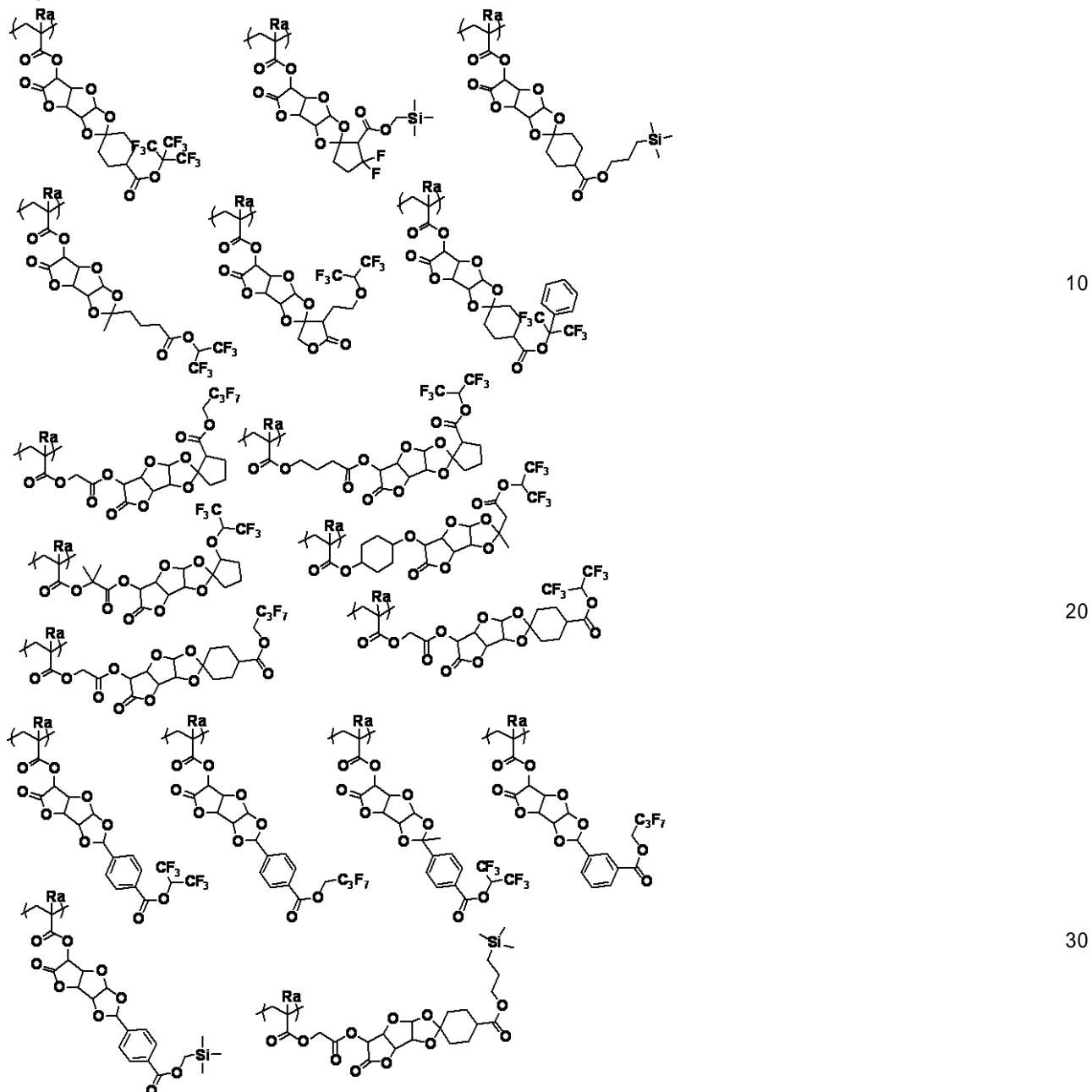


30



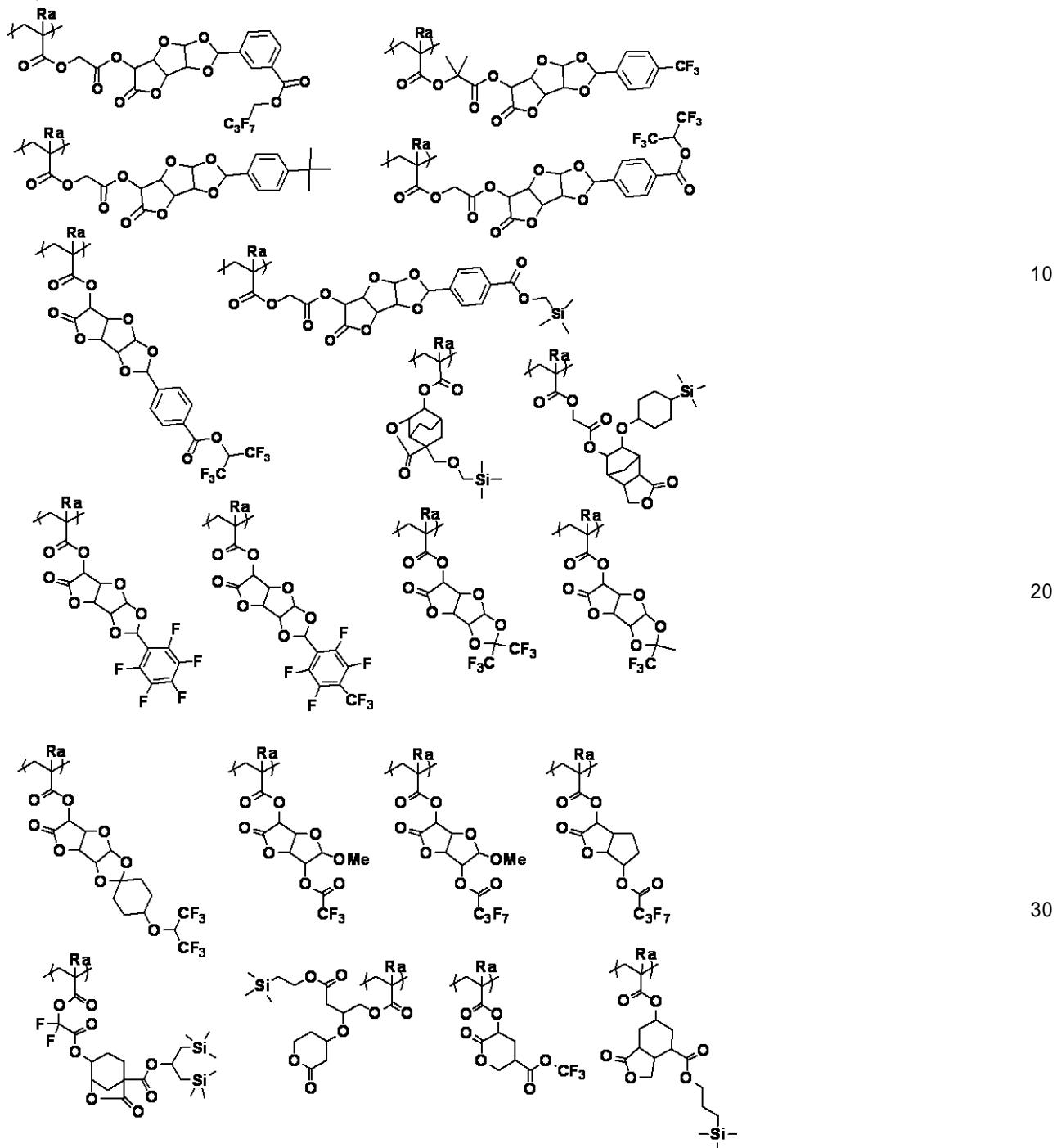
【0286】

【化 7 2】



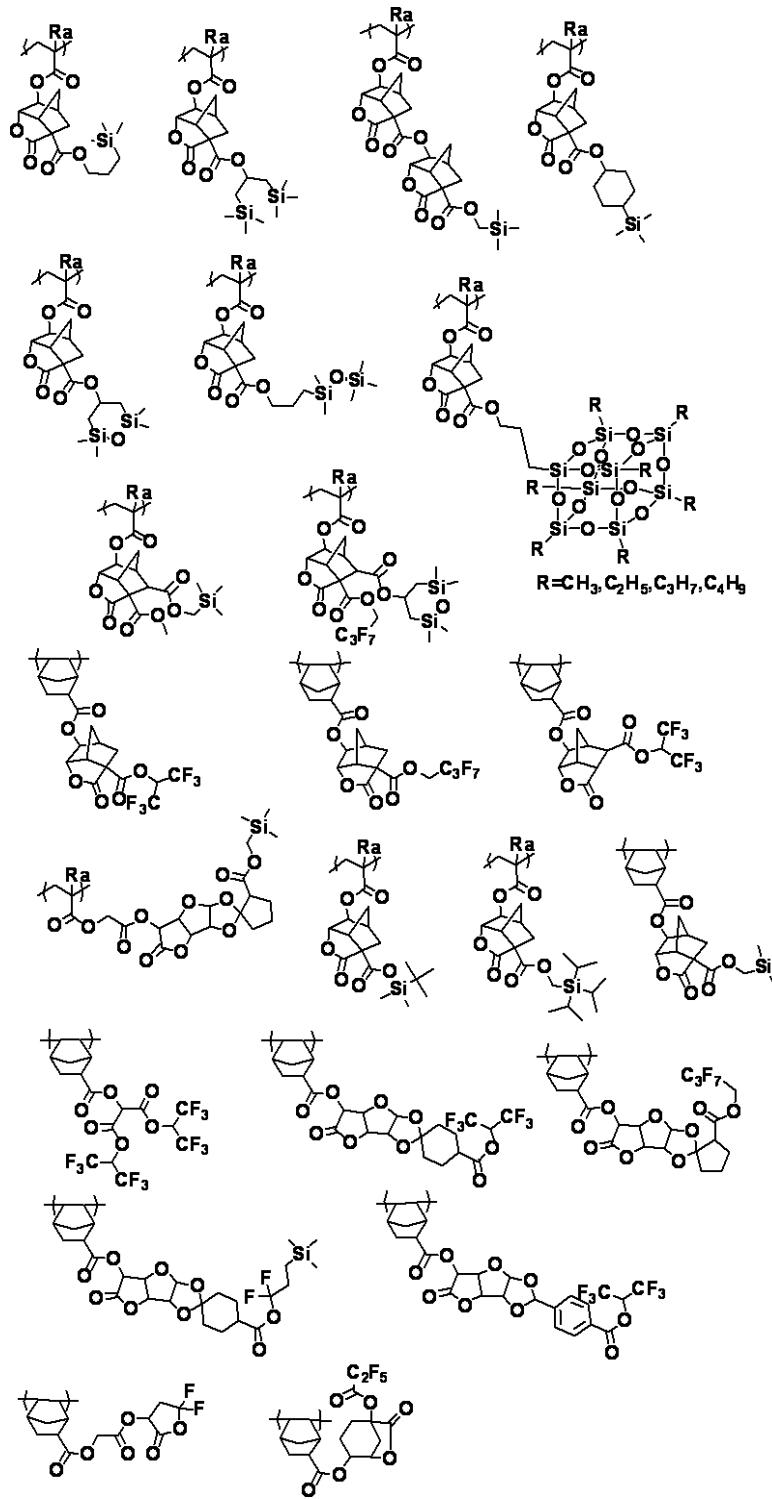
【0287】

【化 7 3】



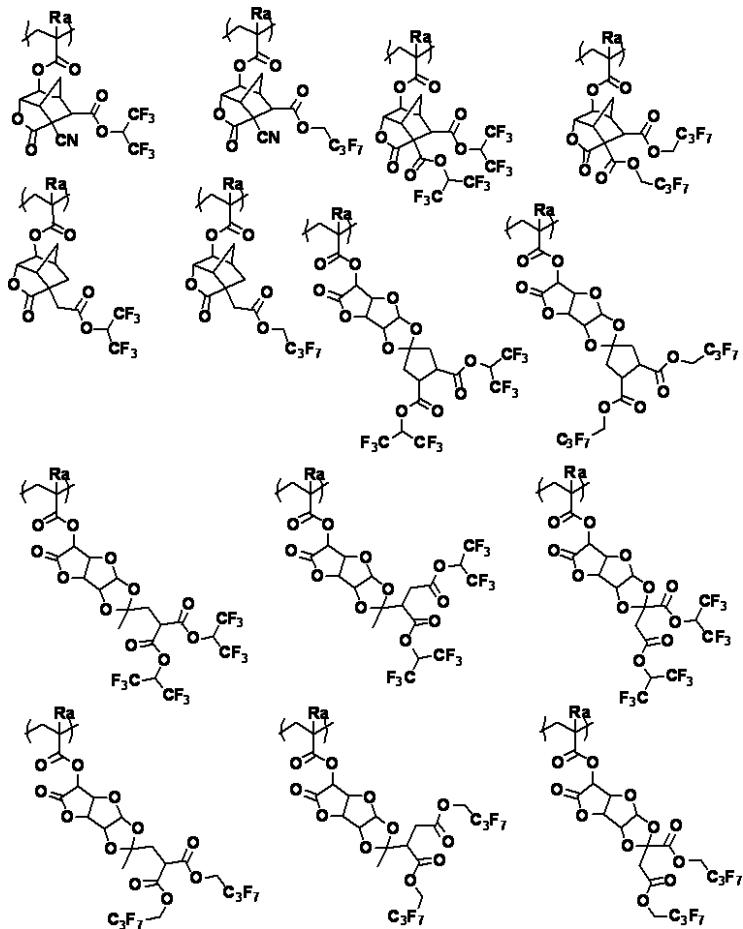
【 0 2 8 8 】

【化74】



【0289】

【化75】



10

【0290】

また、樹脂(C)は、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位を含有する。

これにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成された膜の表層に樹脂(C)が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対する該膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。

30

【0291】

該膜の後退接触角は露光時の温度、通常室温23±3°、湿度45±5%において60°~90°が好ましく、より好ましくは65°以上、更に好ましくは70°以上、特に好ましくは75°以上である。

【0292】

樹脂(C)は前述のように界面に偏在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追随して、液浸液がウエハ上を動く必要があるので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追随する性能がレジストには求められる。

40

樹脂(C)として、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することで、レジスト表面の疎水性(水追従性)が向上し、現像残渣(スカム)が低減する。

【0293】

フッ素原子を有する繰り返し単位の部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する繰り返し単位であることが好ましい。

フッ素原子を有するアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換され

50

た直鎖又は分岐アルキル基であり、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4であり、更に他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更に他の置換基を有していてもよい。

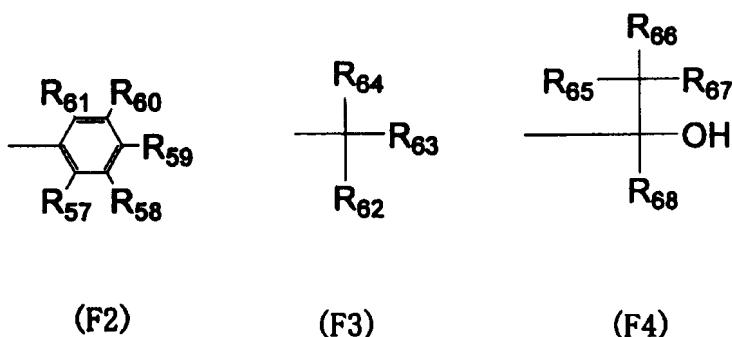
フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更に他の置換基を有していてもよい。

【0294】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式(F2)～(F4)のいずれかで表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。 10

【0295】

【化76】



【0296】

一般式(F2)～(F4)中、

R₅₇～R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖若しくは分岐）を表す。但し、R₅₇～R₆₁の少なくとも1つ、R₆₂～R₆₄の少なくとも1つ及びR₆₅～R₆₈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（好ましくは炭素数1～4）を表す。 30

R₅₇～R₆₁及びR₆₅～R₆₇は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃及びR₆₈は、フルオロアルキル基（好ましくは炭素数1～4）が好ましく、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることが更に好ましい。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。R₆₄としては、水素原子であることが好ましい。

【0297】

一般式(F2)で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。 40

一般式(F3)で表される基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーグルオロイソペンチル基、パーグルオロオクチル基、パーグルオロ(トリメチル)ヘキシル基、2,2,3,3-テトラフルオロシクロブチル基、パーグルオロシクロヘキシル基などが挙げられる。ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーグルオロイソペンチル基が好ましく、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。 50

。

【0298】

一般式(F4)で表される基の具体例としては、例えば、-C(CF₃)₂OH、-C(C₂F₅)₂OH、-C(CF₃)(CH₃)OH、-CH(CF₃)OH等が挙げられ、-C(CF₃)₂OHが好ましい。

フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、又はウレイレン基よりなる群から選択される単独基あるいはこれらの基の2つ以上の基の組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

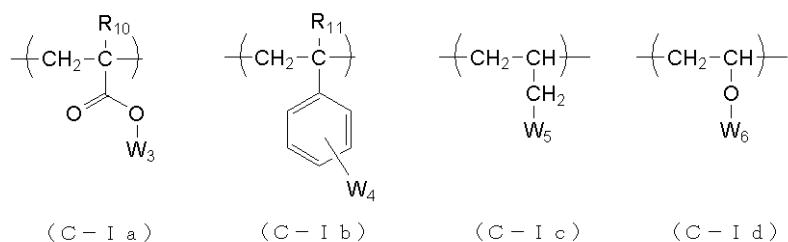
【0299】

10

フッ素原子を有する繰り返し単位としては、以下に示すものが好適に挙げられる。

【0300】

【化77】



20

【0301】

式中、R₁₀、R₁₁は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基を表す、該アルキル基は、好ましくは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していてもよく、特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。

W₃～W₆は、各々独立に、少なくとも1つ以上のフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記(F2)～(F4)の原子団が挙げられる。

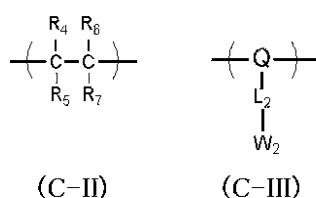
【0302】

また、樹脂(C)は、これら以外にも、フッ素原子を有する繰り返し単位として下記に示すような単位を有していても良い。

30

【0303】

【化78】



40

【0304】

式中、R₄～R₇は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。好ましくは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していても良く、特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。ただし、R₄～R₇の少なくとも1つはフッ素原子を表す。R₄とR₅若しくはR₆とR₇は環を形成していてもよい。

W₂は、少なくとも1つのフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記(F2)～(F4)の原子団が挙げられる。

L₂は、単結合、あるいは2価の連結基を示す。2価の連結基としては、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のシクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、-CO-、-N(R)-（式中、Rは水素原子又はアルキルを

50

表す)、-NH₂-SO₂-又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基を示す。

Qは脂環構造を表す。脂環式構造は置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。単環型としては、炭素数3~8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数5以上のビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数6~20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0305】

10

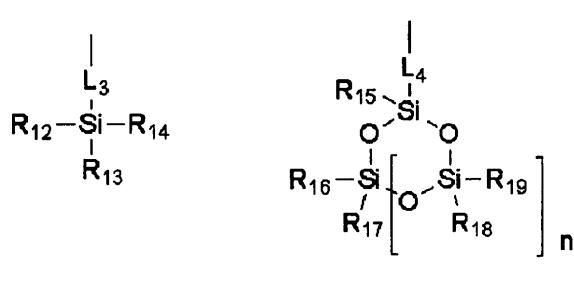
次に、珪素原子を含有する繰り返し単位について説明する。

珪素原子を含有する繰り返し単位は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造(好ましくはトリアルキルシリル基)、又は環状シロキサン構造を有することが好ましい。

アルキルシリル構造、又は環状シロキサン構造としては、具体的には、下記一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基などが挙げられる。

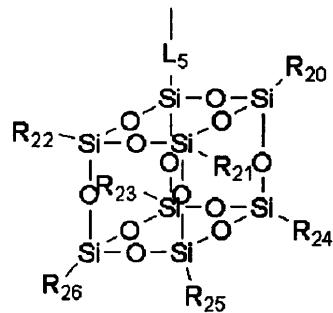
【0306】

【化79】



(CS-1)

(CS-2)



(CS-3)

20

30

【0307】

一般式(CS-1)~(CS-3)に於いて、

R_{1~2}~R_{2~6}は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基(好ましくは炭素数1~20)又はシクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)を表す。

L₃~L₅は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、又はウレイレン基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

nは、1~5の整数を表す。nは、好ましくは、2~4の整数である。

40

【0308】

樹脂(C)に於ける、繰り返し単位(c)の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、10~100mol%が好ましく、より好ましくは20~100mol%、更に好ましくは30~100mol%、もっとも好ましくは40~100mol%である。

繰り返し単位(c')の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、10~100mol%が好ましく、より好ましくは20~100mol%、更に好ましくは30~100mol%、もっとも好ましくは40~100mol%である。

繰り返し単位(c*)の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、5~70mol%が好ましく、より好ましくは5~60mol%、更に好ましくは10~50mol%、もっとも好ましくは10~40mol%である。繰り返し単位(c*)と共に用いら

50

れる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、10~95 mol %が好ましく、より好ましくは15~85 mol %、更に好ましくは20~80 mol %、もっとも好ましくは25~75 mol %である。

繰り返し単位(c ")の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、10~100 mol %が好ましく、より好ましくは20~100 mol %、更に好ましくは30~100 mol %、もっとも好ましくは40~100 mol %である。

【 0 3 0 9 】

樹脂(C)に於けるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

10

【 0 3 1 0 】

樹脂(C)は、更に、繰り返し単位(c ')、(c ")とは異なる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位(c 1)を含有しても良い。

【 0 3 1 1 】

繰り返し単位(c 1)におけるフッ素原子を有する部分構造は、前記と同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式(F 2)~(F 4)で表される基を挙げることができる。

繰り返し単位(c 1)における珪素原子を有する部分構造は、前記と同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式(C S - 1)~(C S - 3)で表される基を挙げができる。

20

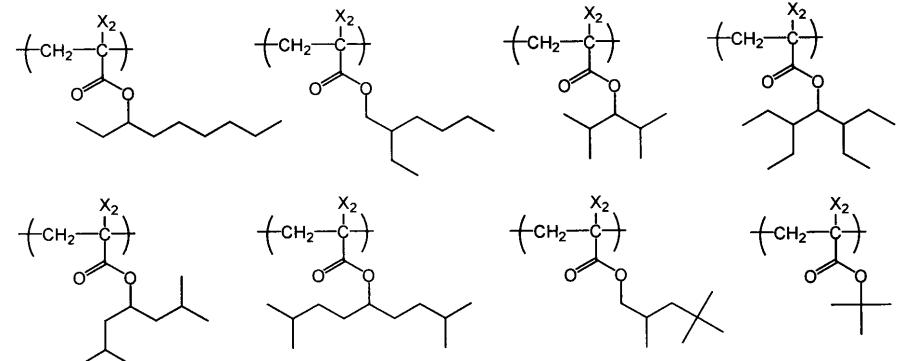
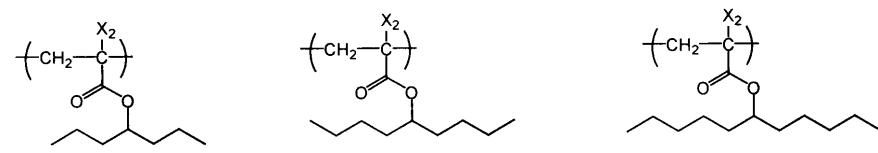
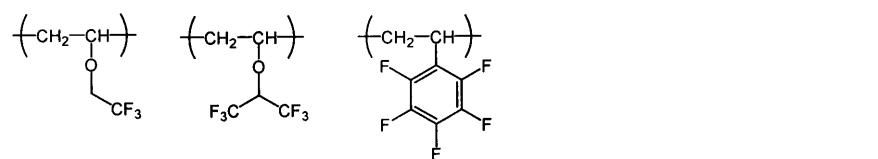
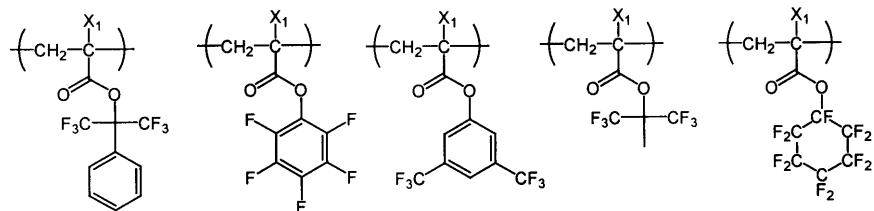
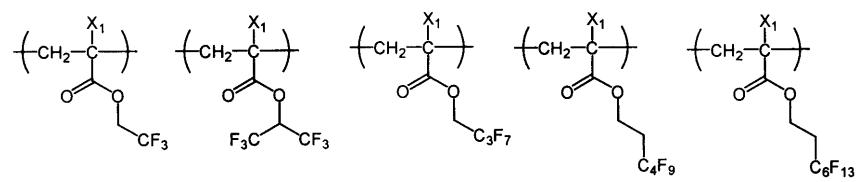
フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位(c 1)は(メタ)アクリレート系繰り返し単位であることが好ましい。

【 0 3 1 2 】

以下、繰り返し単位(c 1)の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、 X₁ は、水素原子、 - C H₃ 、 - F 又は - C F₃ を表し、 X₂ は、 - F 又は - C F₃ を表す。

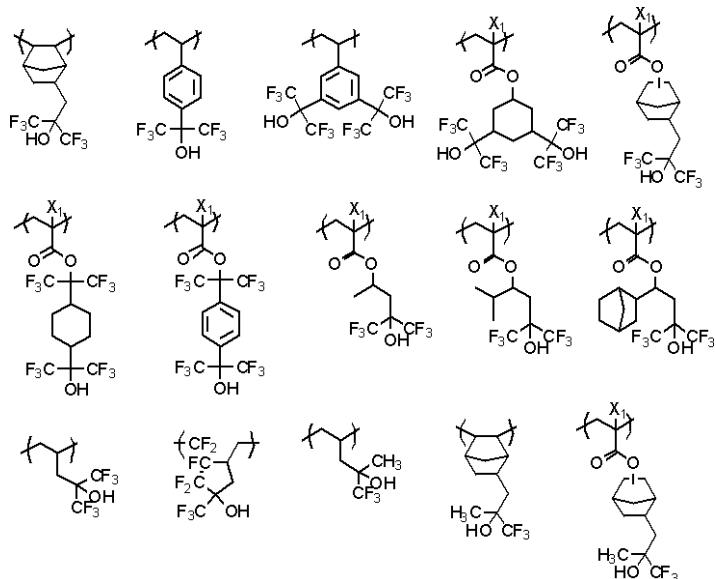
【 0 3 1 3 】

【化 8 0】



【 0 3 1 4 】

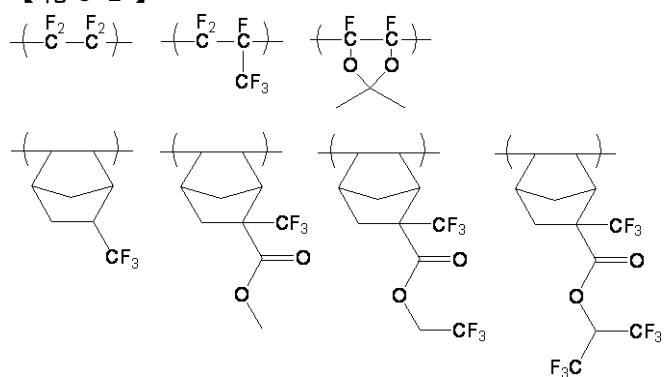
【化 8 1】



10

【0 3 1 5】

【化 8 2】

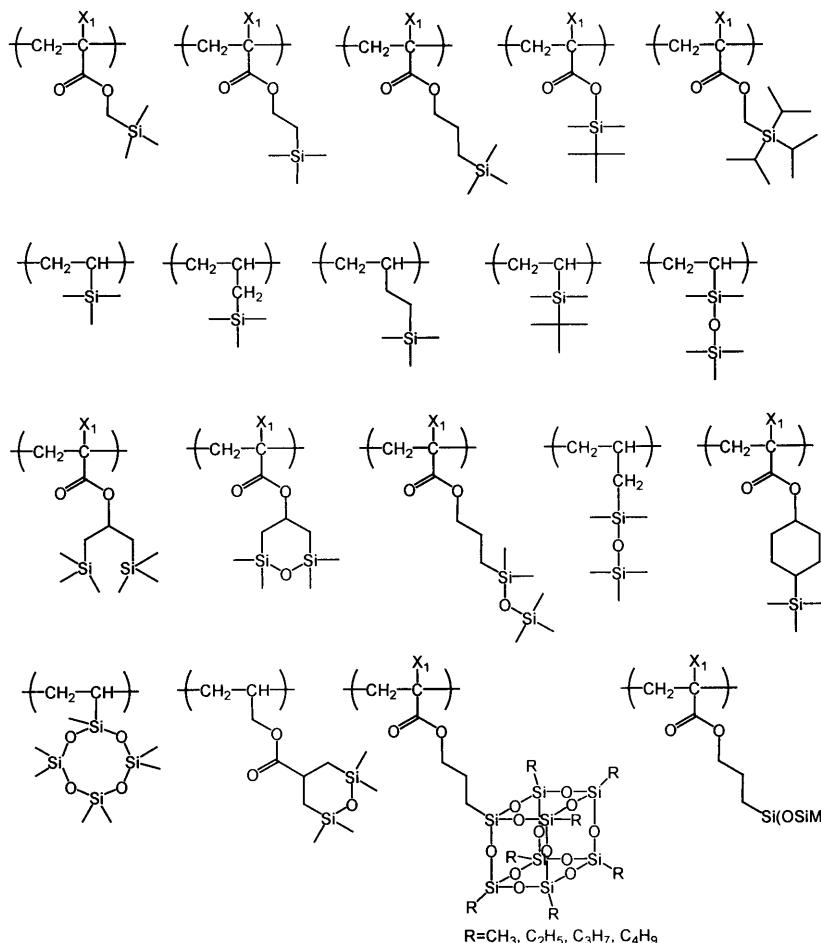


20

【0 3 1 6】

30

【化 8 3】



【0317】

更に、樹脂(C)は、下記(x)、(z)の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

(x) アルカリ可溶性基、

(z) 酸の作用により分解する基。

【0318】

(x) アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

好みしいアルカリ可溶性基としては、フッ素化アルコール基(好みしくはヘキサフルオロイソプロパノール)、スルホンイミド基、ビス(カルボニル)メチレン基が挙げられる。

【0319】

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し单

位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更にはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。

アルカリ可溶性基(*x*)を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、1~50 mol %が好ましく、より好ましくは3~35 mol %、更に好ましくは5~30 mol %である。

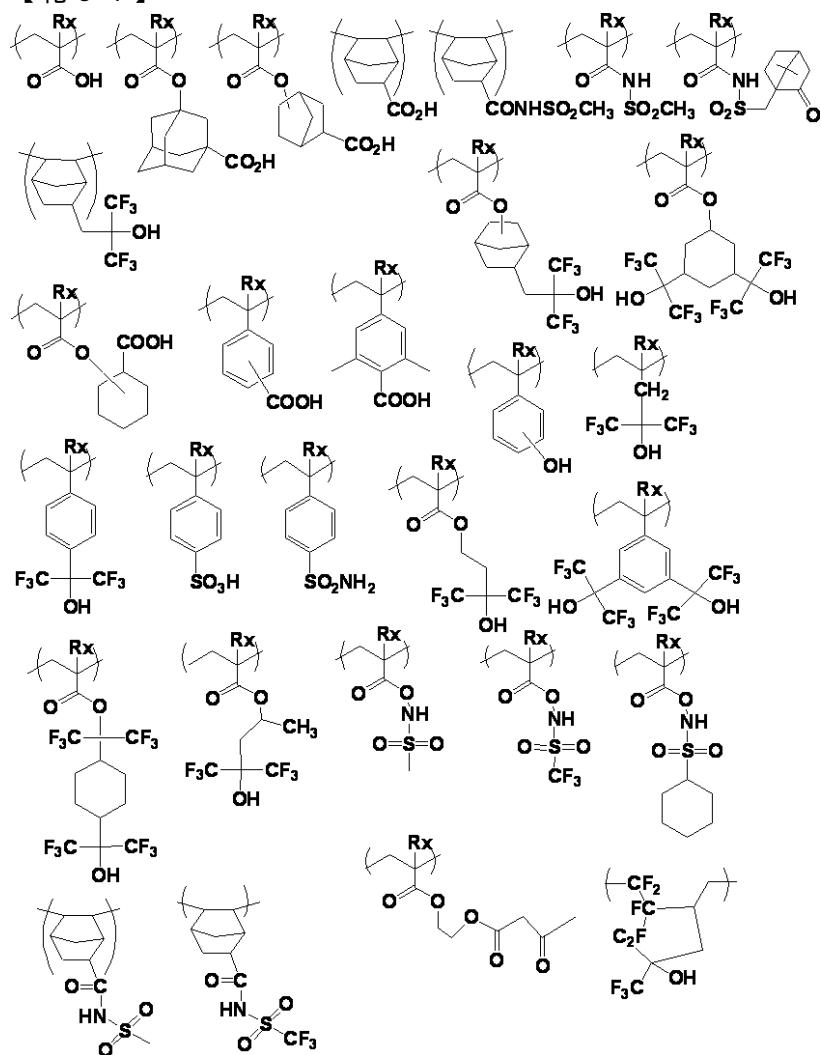
【0320】

アルカリ可溶性基(*x*)を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、R_xはH, CH₃, CH₂OH, 又はCF₃を表す。

10

【0321】

【化84】



20

【0322】

樹脂(C)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位は、前述の樹脂(A)で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

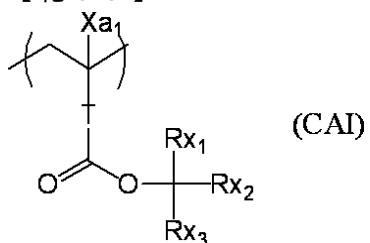
30

酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(C A I)で表される繰り返し単位が好ましい。

40

【0323】

【化 8 5】



【0 3 2 4】

一般式(CAI)に於いて、

10

Xa₁は、水素原子、メチル基又は-CH₂-R₉で表される基を表す。R₉は、水酸基又は1価の有機基を表し、例えば、炭素数5以下のアルキル基、アシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。Xa₁は好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

Rx₁～Rx₃は、それぞれ独立に、アルキル基(直鎖若しくは分岐)又はシクロアルキル基(单環若しくは多環)を表す。

Rx₁～Rx₃内の2つが結合して、シクロアルキル基(单環若しくは多環)を形成してもよい。

【0 3 2 5】

20

Tの2価の連結基としては、アルキレン基、-COO-Rt-基、-O-Rt-基等が挙げられる。式中、Rtは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は-COO-Rt-基が好ましい。Rtは、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、-CH₂-基、-(CH₂)₃-基がより好ましい。

Rx₁～Rx₃のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

Rx₁～Rx₃のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの单環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

30

Rx₁～Rx₃内の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの单環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5～6の单環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx₁がメチル基又はエチル基であり、Rx₂とRx₃とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している様態が好ましい。

上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基(炭素数1～4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(炭素数1～4)、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(炭素数2～6)などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

樹脂(C)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、1～80mol%が好ましく、より好ましくは10～80mol%、更に好ましくは20～60mol%である。(z)酸の作用により分解する基を有することで、LWRを向上させることができる。

40

【0 3 2 6】

樹脂(C)は、更に、その他の繰り返し単位を有していてもよい。その他の繰り返し単位の好ましい態様としては以下が挙げられる。

(cy1)フッ素原子及び/又は珪素原子を有し、かつ酸に対して安定であり、かつアルカリ現像液に対して難溶若しくは不溶である繰り返し単位。

(cy2)フッ素原子、珪素原子を有さず、かつ酸に対して安定であり、かつアルカリ現像液に対して難溶若しくは不溶である繰り返し単位。

50

(c y 3) フッ素原子及び/又は珪素原子を有し、かつ、前掲の(×)、(z)以外の極性基を有する繰り返し単位。

(c y 4) フッ素原子、珪素原子を有さず、かつ、前掲の(×)、(z)以外の極性基を有する繰り返し単位。

【0327】

(c y 1)、(c y 2)の繰り返し単位における、アルカリ現像液に難溶若しくは不溶とは、(c y 1)、(c y 2)がアルカリ可溶性基や、酸やアルカリ現像液の作用によりアルカリ可溶性基を生じる基(例えば酸分解性基や極性変換基)を含まないことを示す。

繰り返し単位(c y 1)、(c y 2)は極性基を持たない脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

10

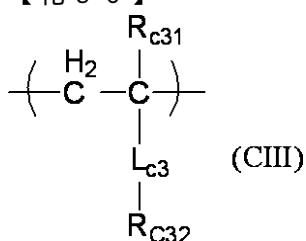
【0328】

以下に繰り返し単位(c y 1)~(c y 4)の好ましい態様を示す。

繰り返し単位(c y 1)、(c y 2)としては、下記一般式(C III)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0329】

【化86】



20

【0330】

一般式(C III)に於いて、

R_{c31} は、水素原子、フッ素原子で置換されても良いアルキル基、シアノ基又は $-CH_2-O-Rac_2$ 基を表す。式中、 Rac_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

R_{c32} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を有する基を表す。これら基は、珪素原子を含む基、フッ素原子等で置換されても良い。

30

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0331】

一般式(C III)に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数3~20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3~20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3~20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3~20のシクロアルケニル基が好ましい。

アリール基は、炭素数6~20のフェニル基、ナフチル基が好ましく、これらは置換基を有していてもよい。

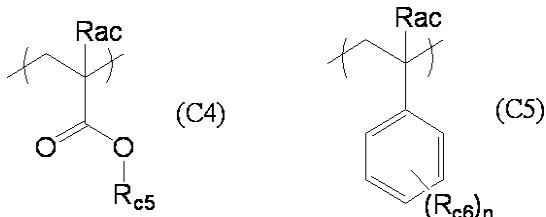
40

R_{c32} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。 L_{c3} の2価の連結基は、アルキレン基(好ましくは炭素数1~5)、オキシ基、フェニレン基、エステル結合(-COO-)で表される基)が好ましい。

繰り返し単位(c y 1)、(c y 2)としては、下記一般式(C 4)又は(C 5)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0332】

【化 8 7】



【 0 3 3 3 】

一般式 (C4), (C5) 中、

R_{c_5} は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。 10

R_acは水素原子、フッ素原子で置換されても良いアルキル基、シアノ基又は-C(H₂-O-R_ac₂)基を表す。式中、R_ac₂は、水素原子、アルキル基又はアシリル基を表す。R_acは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好みしく、水素原子、メチル基が特に好みしい。

(0 3 3 4)

R_{c_5} が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数 3 から 7 の単環式炭化水素基である。

(0 3 3 5)

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれる。架橋環式炭化水素環として、2環式炭化水素環、3環式炭化水素環、4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環（例えば、5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環）も含まれる。好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

[0 3 3 6]

これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基を挙げることができる。

【 0 3 3 7 】

保護基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、t-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数2～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

【 0 3 3 8 】

R_{c_6} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基を表す。これら基はフッ素原子、珪素原子で置換されていても良い。

R_{C_6} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。シクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

アルコキシカルボニル基は、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。

アルキルカルボニルオキシ基は、炭素数2～20のアルキルカルボニルオキシ基が好ましい。

n は0～5の整数を表す。 n が2以上の場合、複数の R_{c_6} は同一でも異なっていても良い。

R_{c_6} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基が特に好ましい。

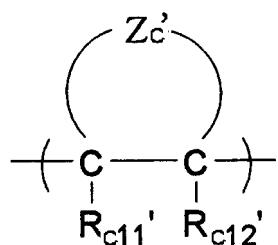
【0339】

10

(c y 1)、(c y 2)としては、下記一般式(C II - A B)で表される繰り返し単位であることも好ましい。

【0340】

【化88】



20

(C II - A B)

【0341】

式(C II - A B)中、

$R_{c_{11}'}$ 及び $R_{c_{12}'}$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

Zc' は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

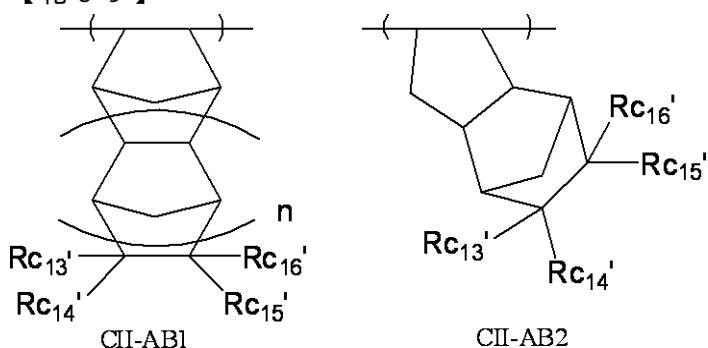
【0342】

30

また、上記一般式(C II - A B)は、下記一般式(C II - A B 1)又は一般式(C II - A B 2)であることが更に好ましい。

【0343】

【化89】



40

【0344】

式(C II - A B 1)及び(C II - A B 2)中、

$R_{c_{13}'}$ ～ $R_{c_{16}'}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基あるいはシクロアルキル基を表す。

また、 $R_{c_{13}'}$ ～ $R_{c_{16}'}$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

n は0又は1を表す。

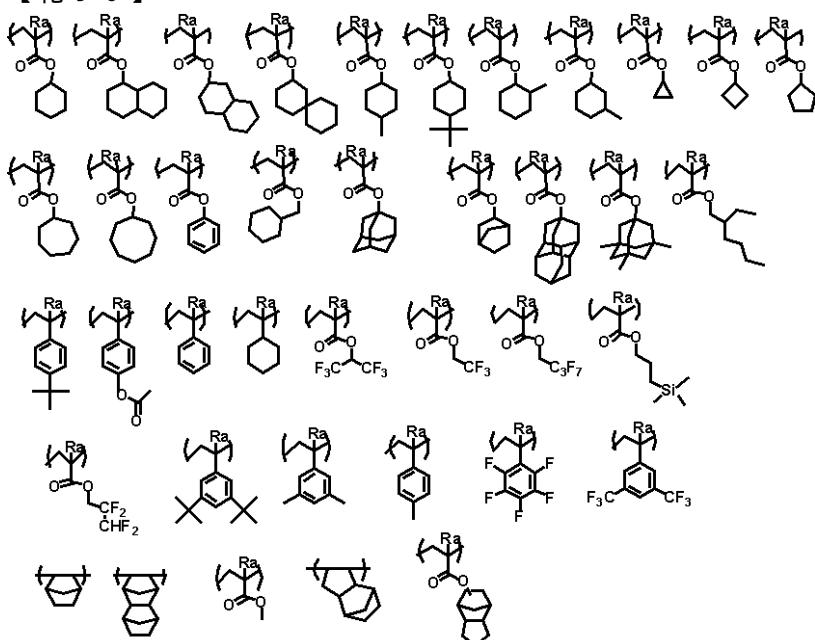
50

[0 3 4 5]

以下に (c y 1)、(c y 2) の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Ra は、H、CH₃、CH₂OH、CF₃ 又は CN を表す。

[0 3 4 6]

【化 9 0】



10

20

[0 3 4 7]

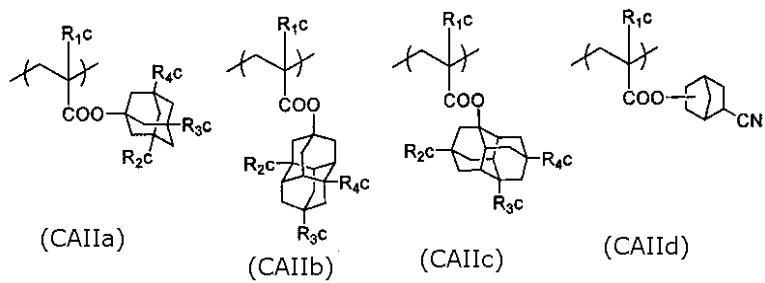
(c y 3)、(c y 4)としては、極性基として水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位であることが好ましい。これにより現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、モノヒドロキシアダマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、モノヒドロキシジアマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、シアノ基で置換されたノルボルニル基等が挙げられる。

30

上記原子団を有する繰り返し単位としては、下記一般式（C A I I a）～（C A I I d）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0 3 4 8]

【化 9 1】



40

【 0 3 4 9 】

一般式 $(C A I I_a) \sim (C A I I_d)$ に於いて、

R₁, R₂ は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

$R_2C \sim R_4C$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2C \sim R_4C$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2C \sim R_4C$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式(CAIIa)に於いて、更に好ましくは、 $R_2C \sim R_4C$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子で

50

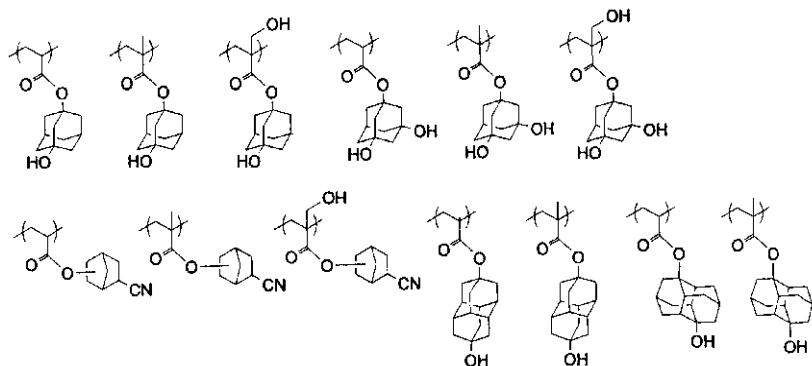
ある。

【0350】

(c y 3)、(c y 4)で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0351】

【化92】



10

【0352】

20

(c y 1)～(c y 4)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、5～40mol%が好ましく、より好ましくは5～30mol%、更に好ましくは10～25mol%である。

樹脂(C)は(c y 1)～(c y 4)で表される繰り返し単位を複数有していてもよい。

【0353】

樹脂(C)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有率は、樹脂(C)の分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、10～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましい。

30

樹脂(C)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有率は、樹脂(C)の分子量に対し、2～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、樹脂(C)の全繰り返し単位に対し、10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましい。

【0354】

樹脂(C)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

【0355】

40

感活性光線又は感放射線樹脂組成物中の樹脂(C)の含有率は、感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線又は感放射線樹脂組成物の全固形分を基準として、0.01～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%、更に好ましくは0.1～9質量%であり、特に好ましくは0.5～8質量%である。

【0356】

樹脂(C)は、樹脂(A)同様に合成、精製することができ、金属等の不純物が少ないので当然のことながら、残留单量体やオリゴマー成分が0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0～5質量%、0～1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。また、解像度、レジスト形状、レ

50

ジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（M_w / M_n、分散度ともいいう）は、1～3の範囲が好ましく、より好ましくは1～2、更に好ましくは1～1.8、最も好ましくは1～1.5の範囲である。

【0357】

樹脂（C）は、各種市販品を利用することもできるし、樹脂（A）同様に、常法に従つて（例えばラジカル重合）合成することができる。

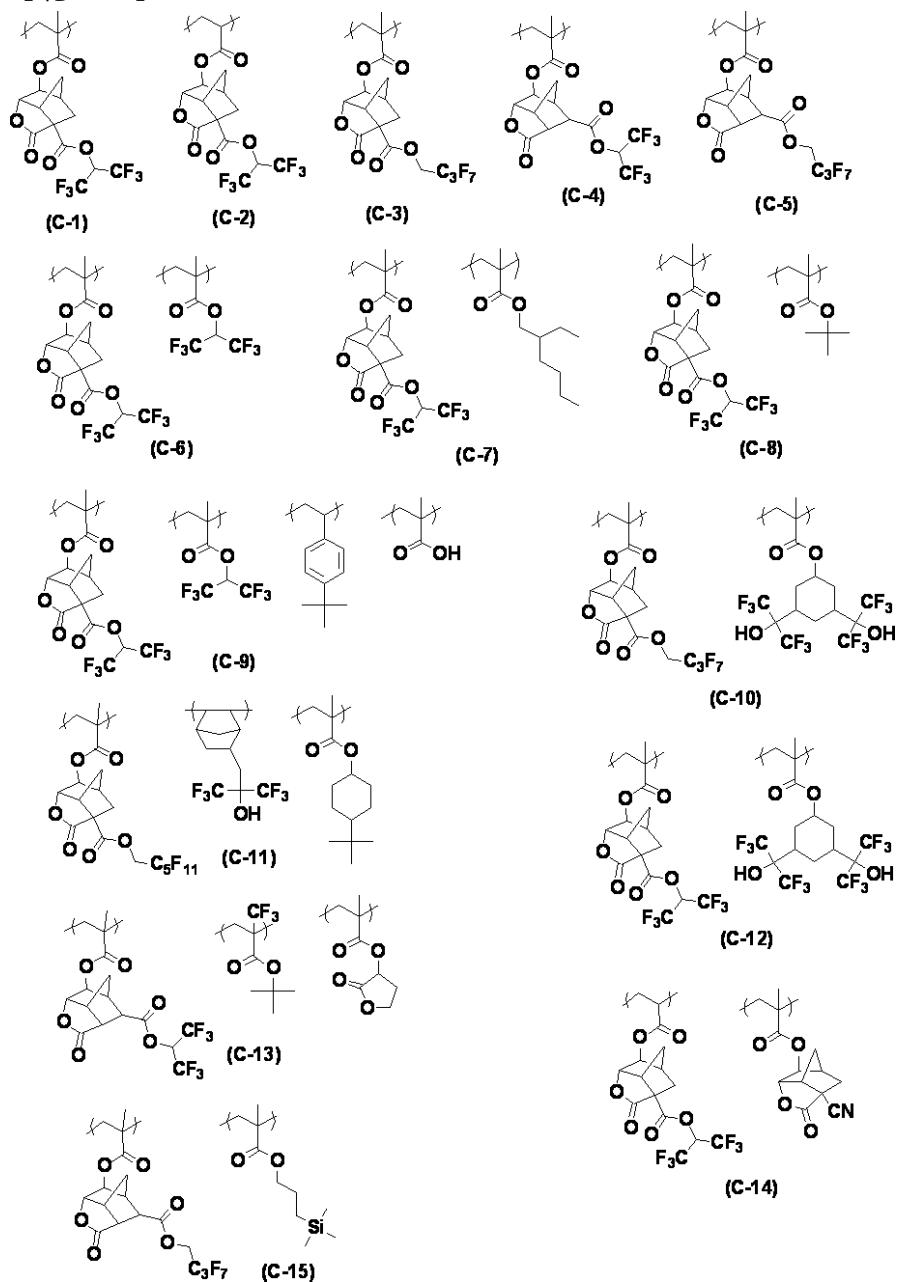
【0358】

樹脂（C）の具体例を示す。また、後掲の表に、各樹脂における繰り返し単位のモル比（各繰り返し卖位と左から順に対応）、重量平均分子量（M_w）、分散度（M_w / M_n）を示す。

10

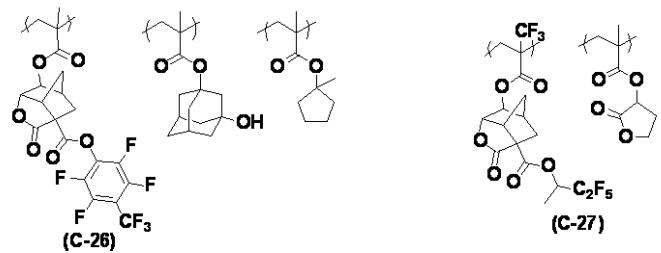
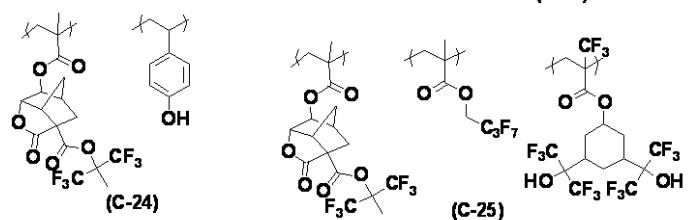
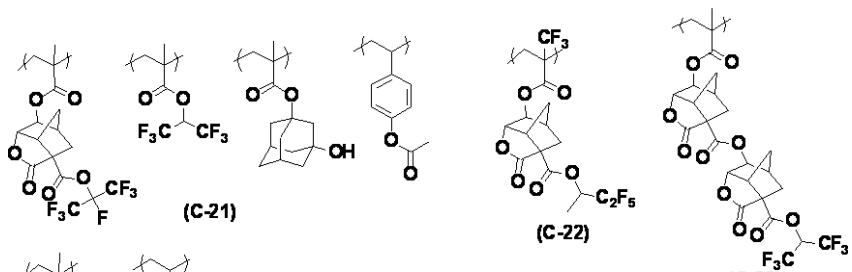
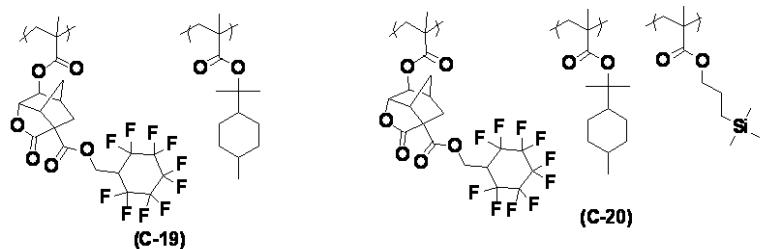
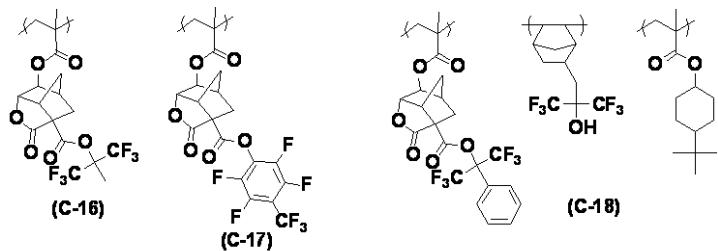
【0359】

【化93】



【0360】

【化94】



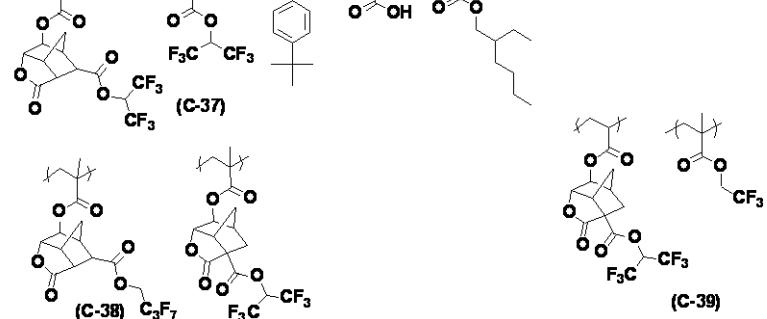
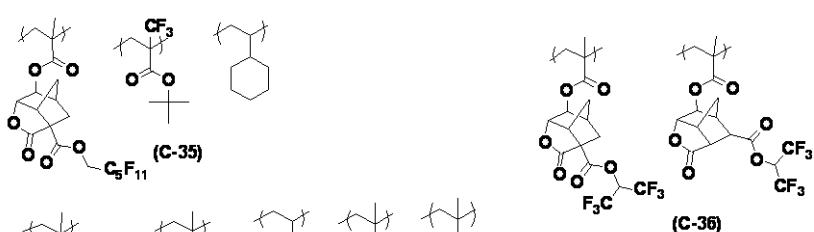
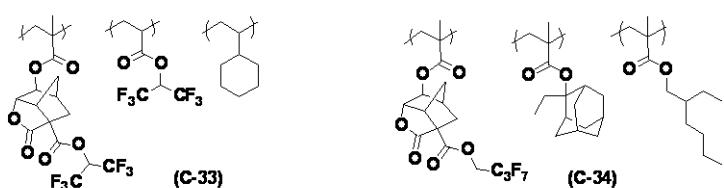
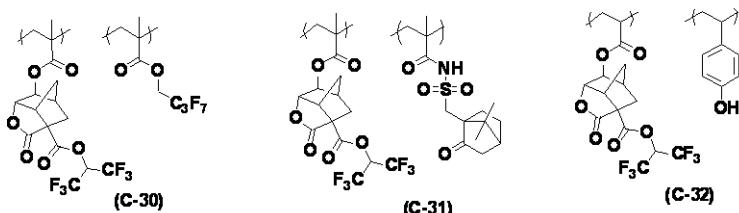
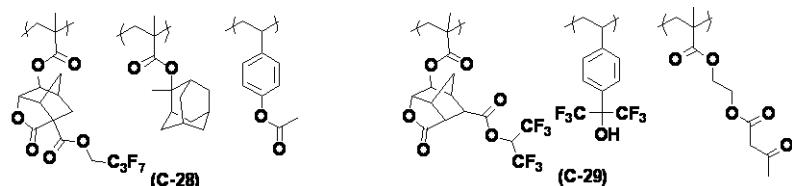
【0361】

10

20

30

【化95】



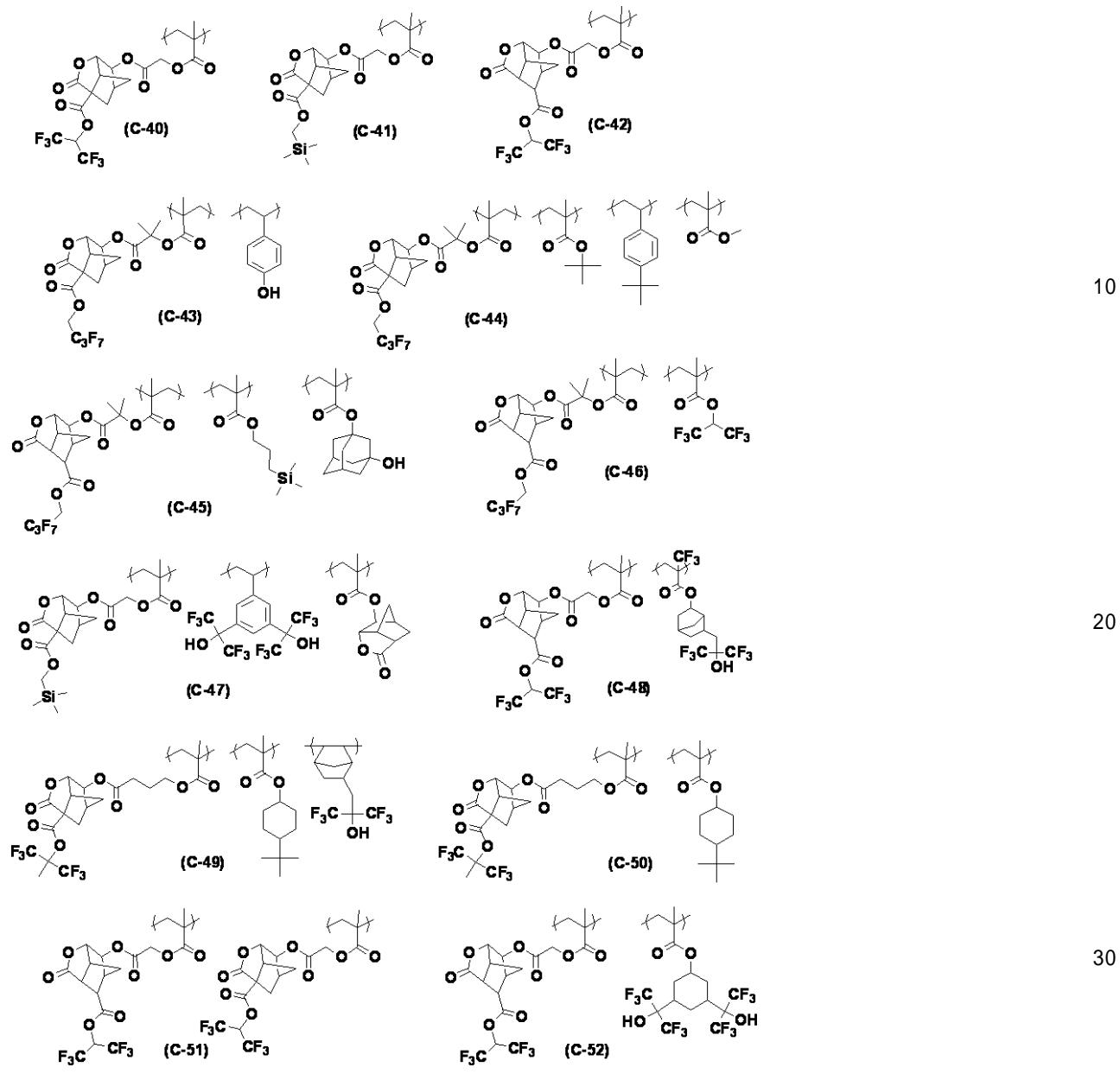
【0362】

10

20

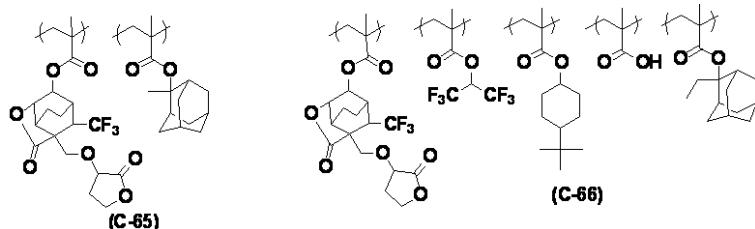
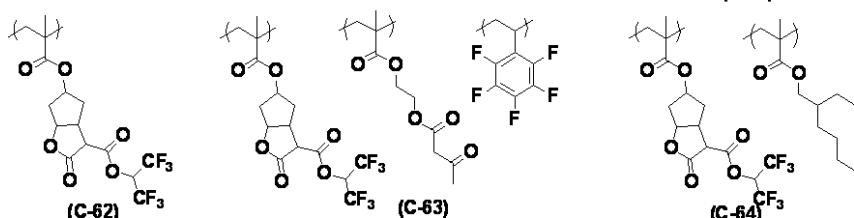
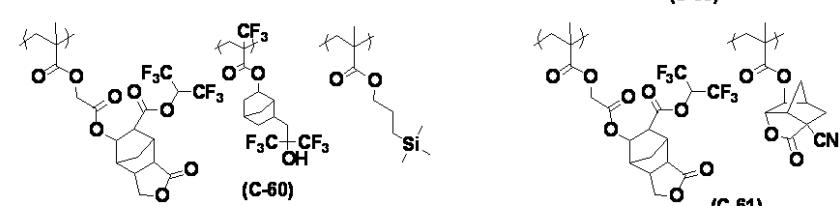
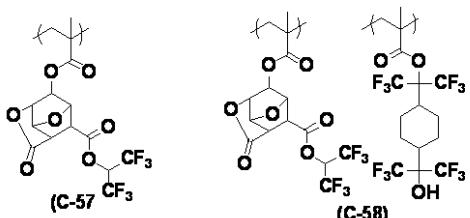
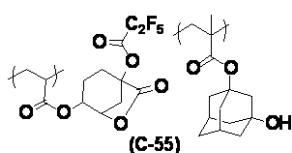
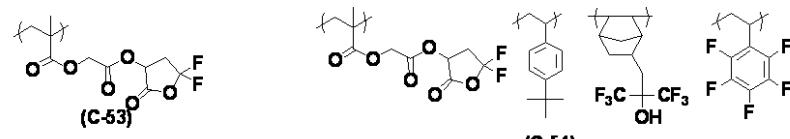
30

【化96】



【0 3 6 3】

【化97】



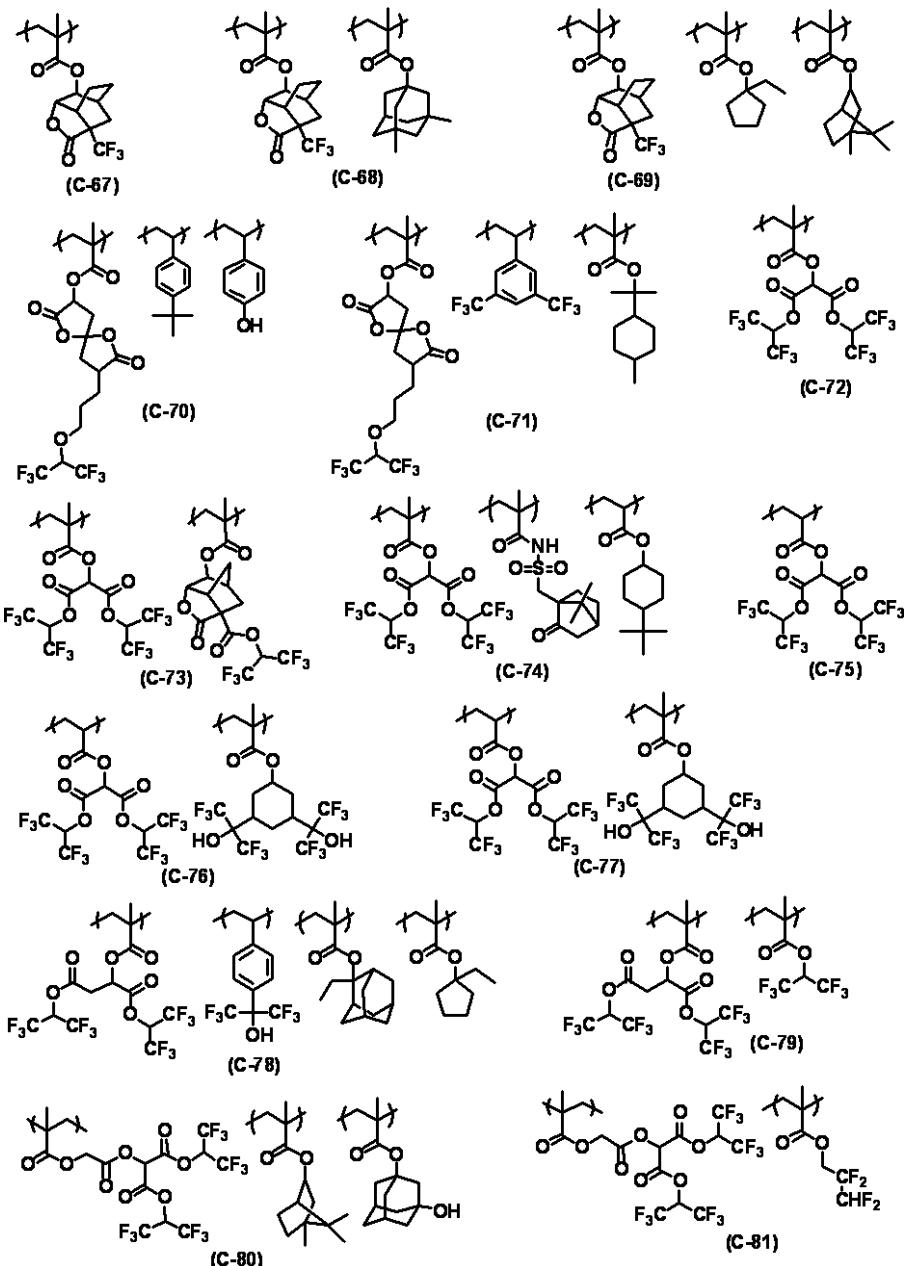
【0 3 6 4】

10

20

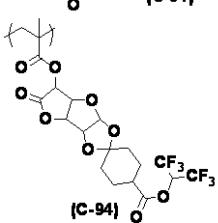
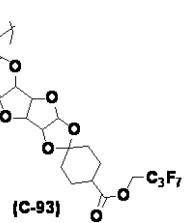
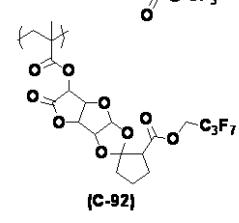
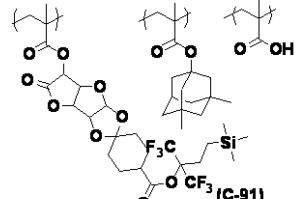
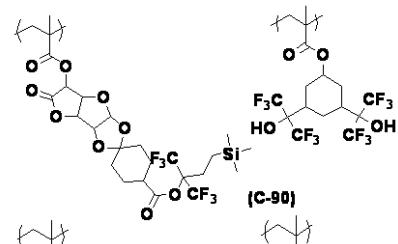
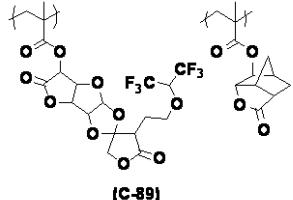
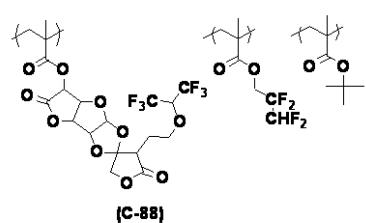
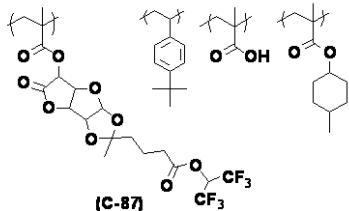
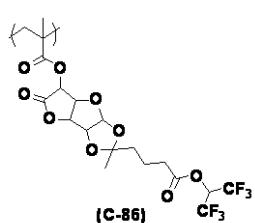
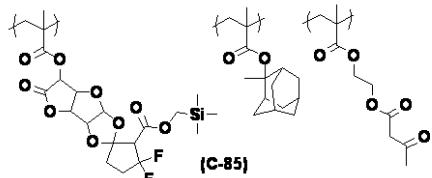
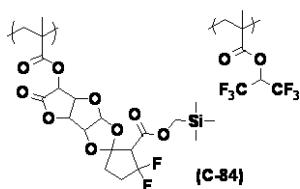
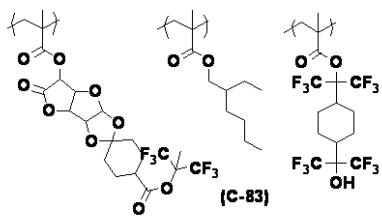
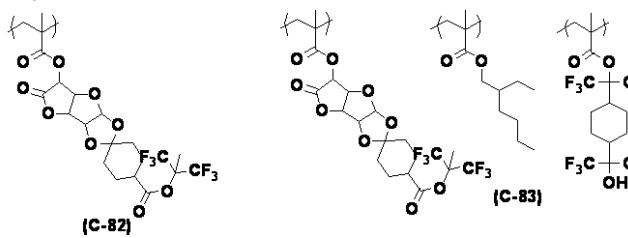
30

【化98】



【0365】

【化99】



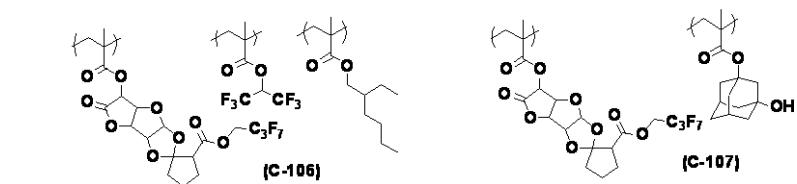
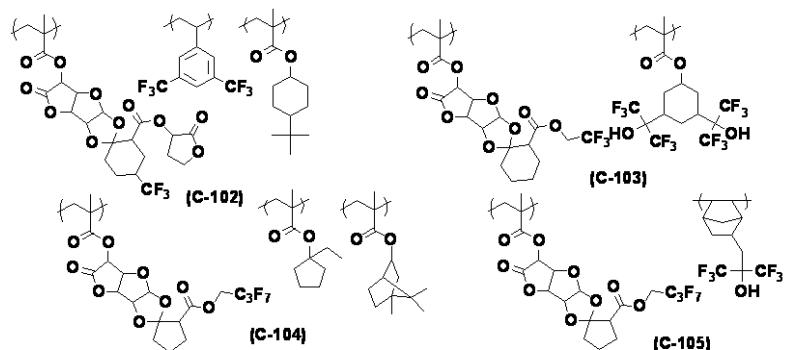
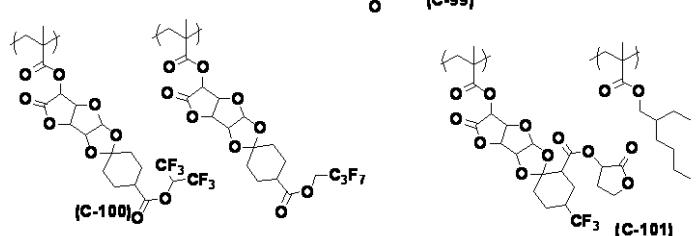
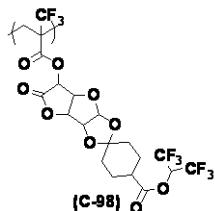
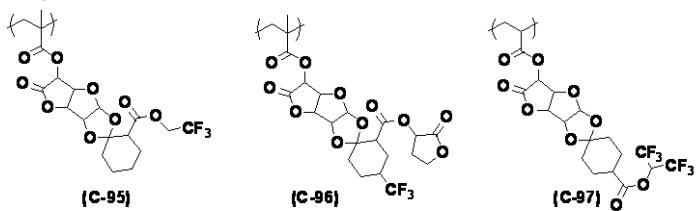
10

20

30

【0366】

【化100】



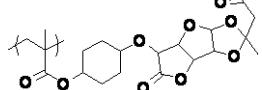
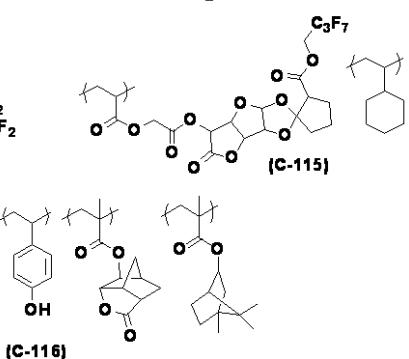
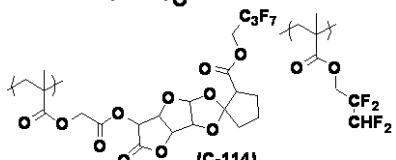
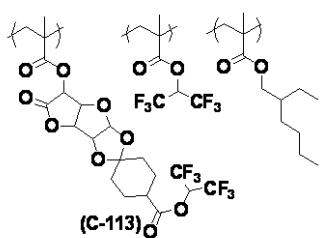
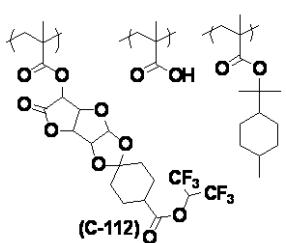
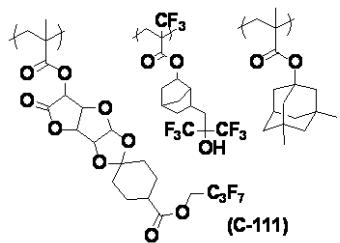
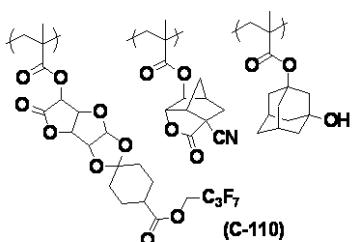
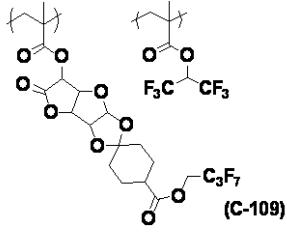
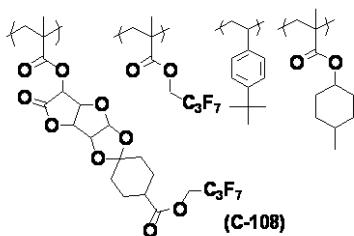
【0367】

10

20

30

【化101】



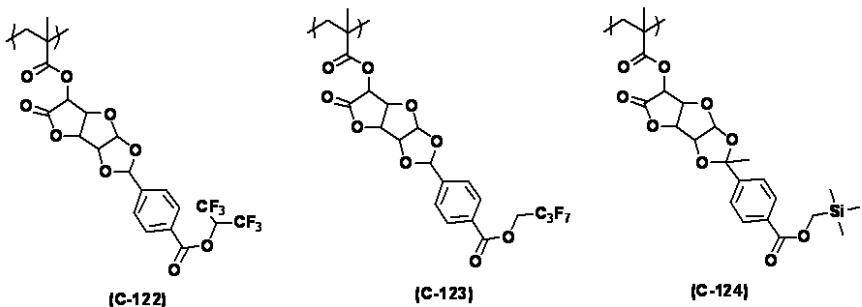
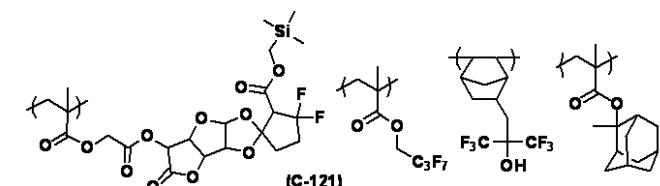
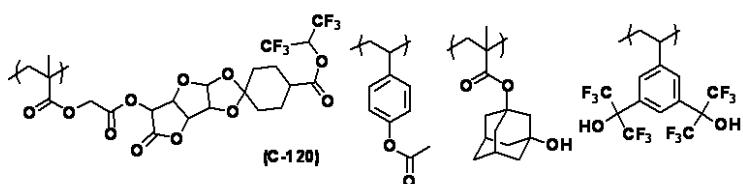
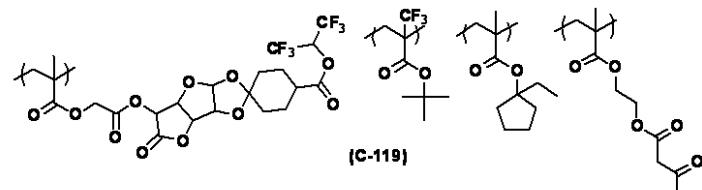
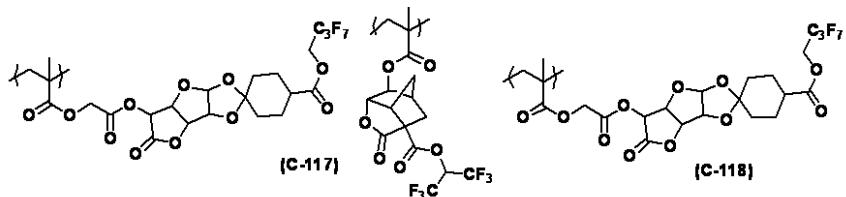
10

20

30

【0368】

【化 1 0 2】



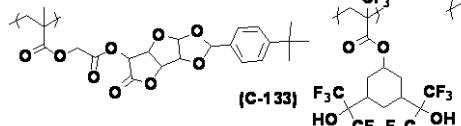
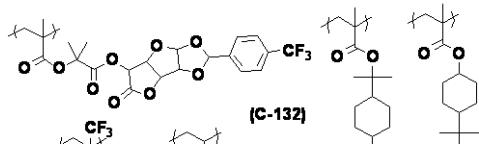
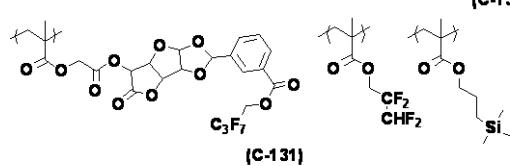
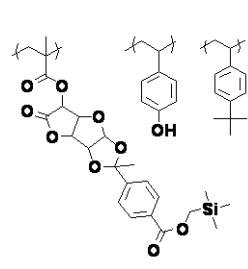
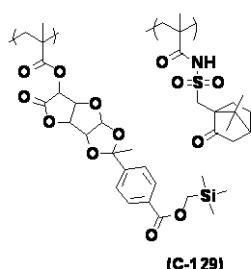
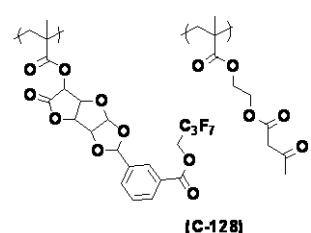
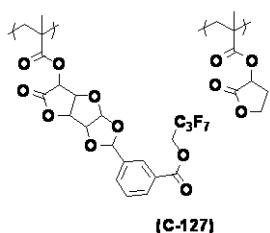
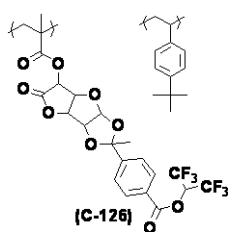
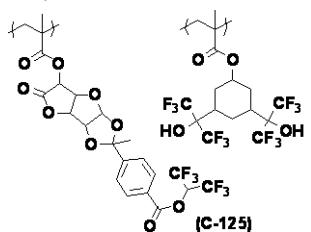
【 0 3 6 9 】

10

20

30

【化 1 0 3】



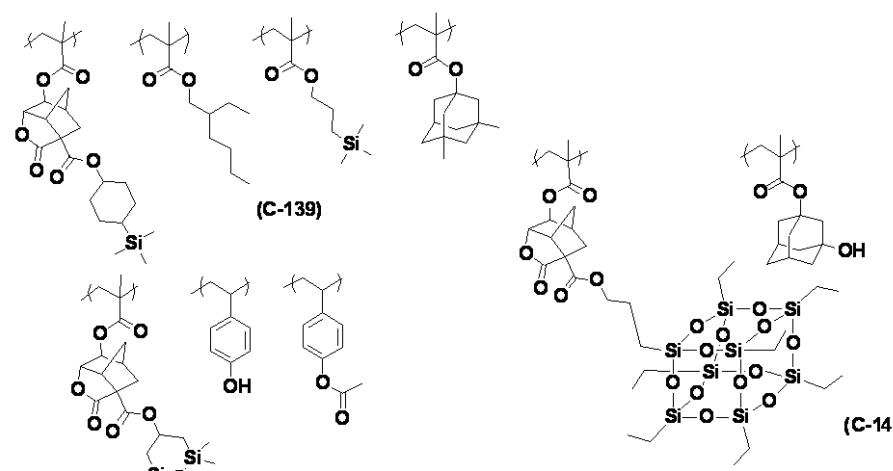
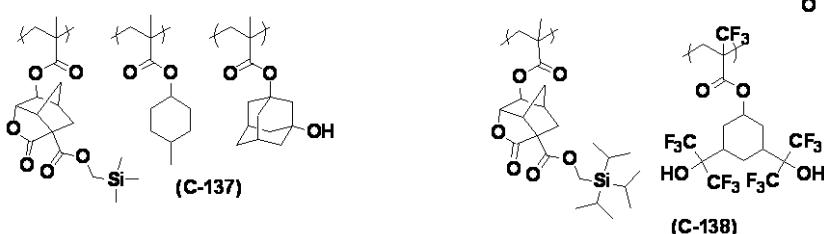
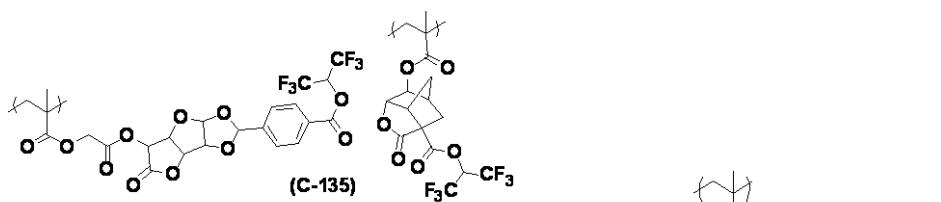
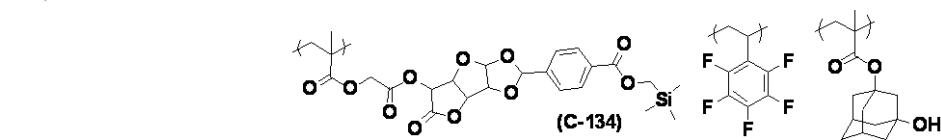
10

20

30

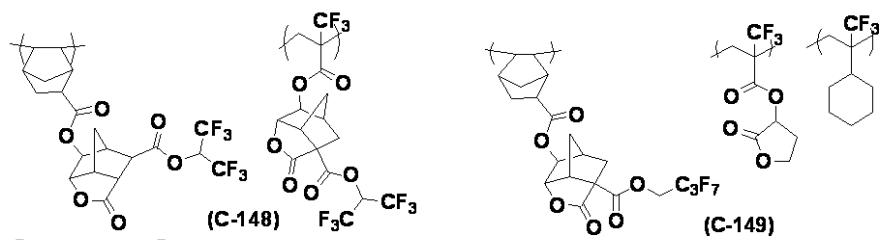
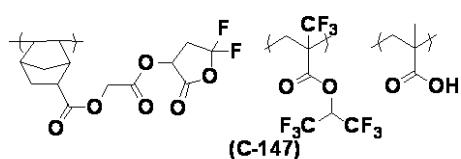
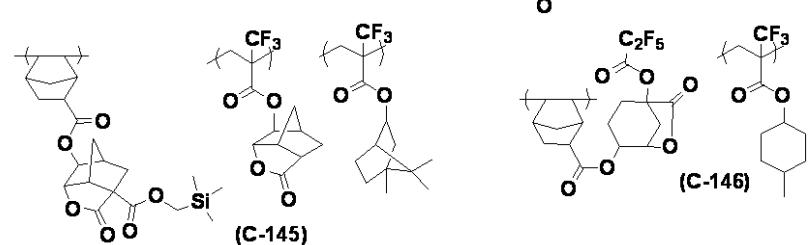
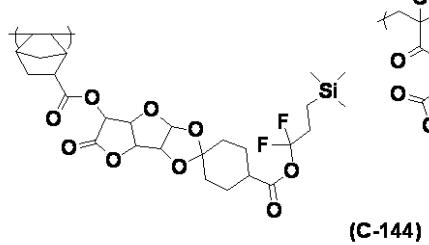
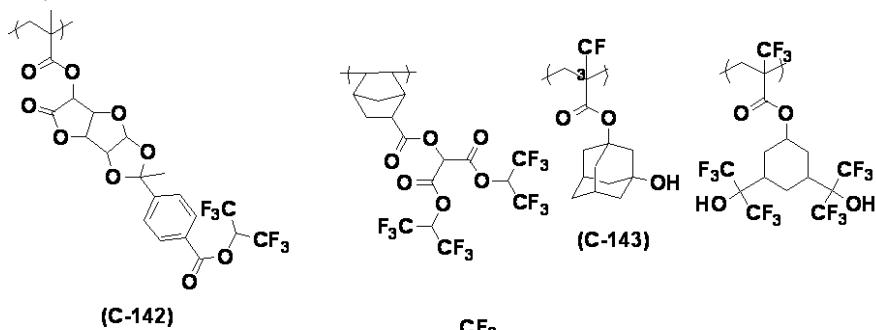
【 0 3 7 0 】

【化 1 0 4】



【0 3 7 1】

【化105】



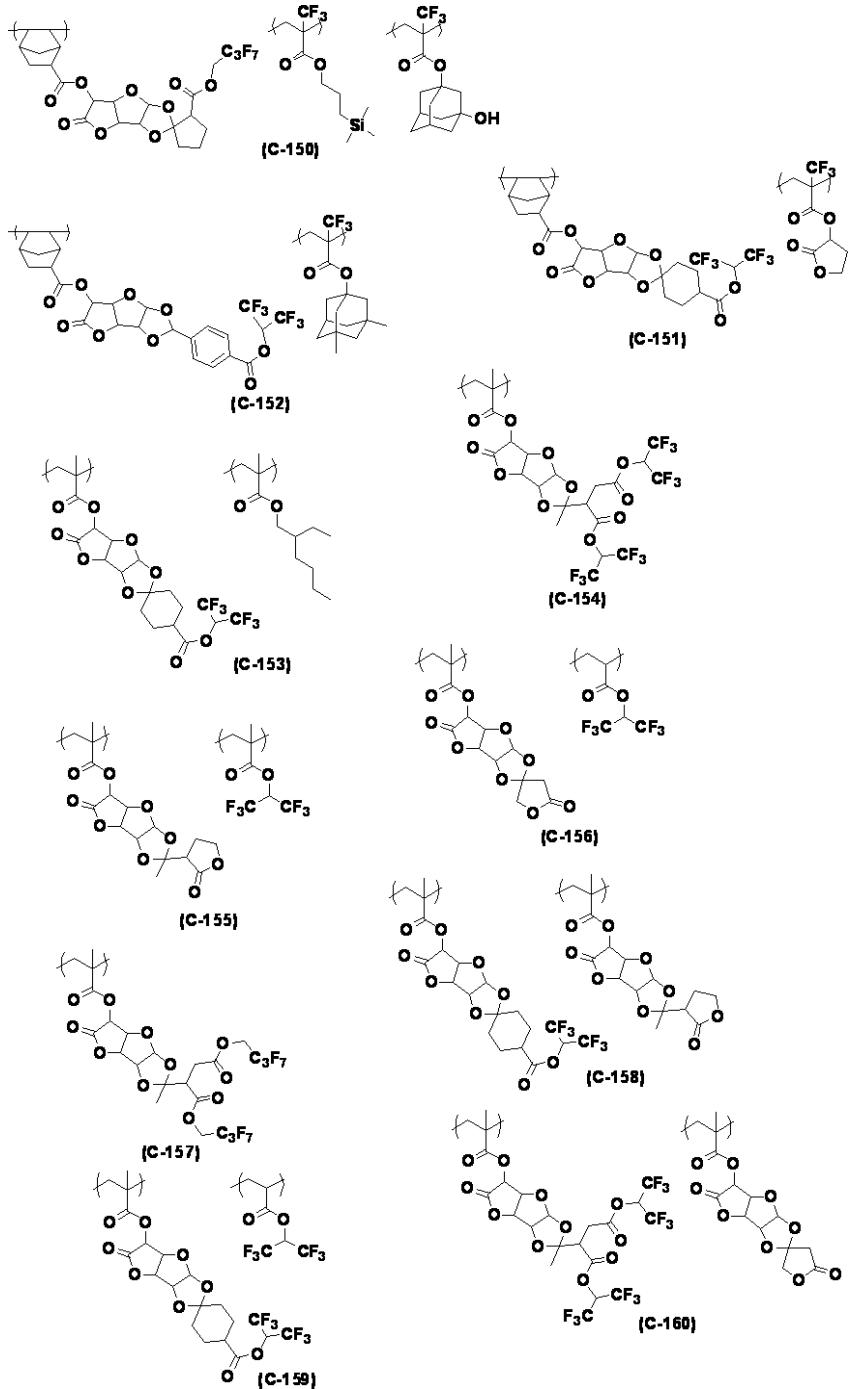
【0372】

10

20

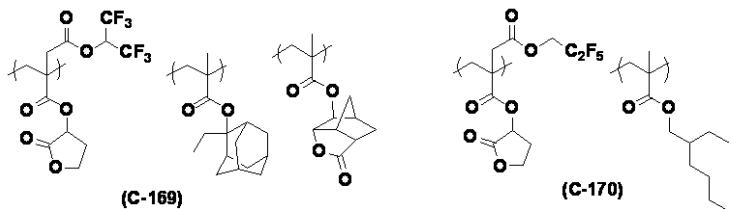
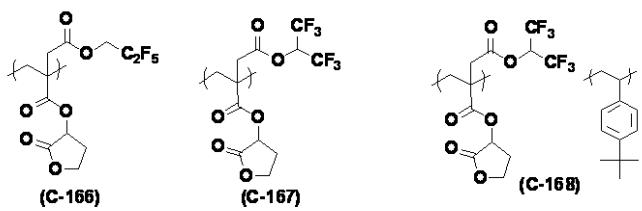
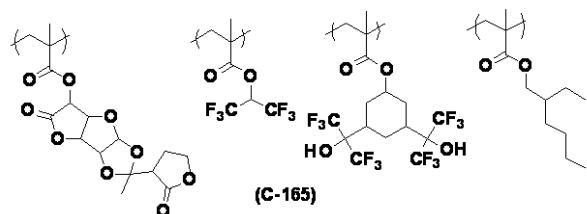
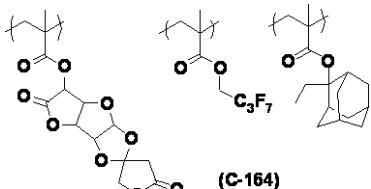
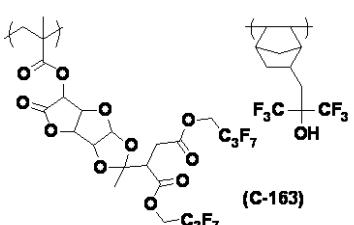
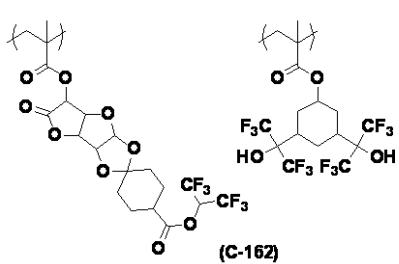
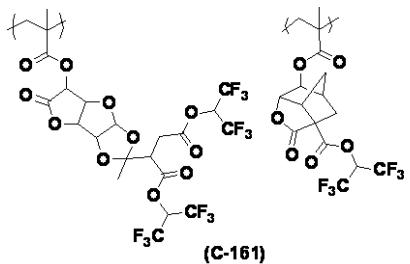
30

【化106】



【0373】

【化107】



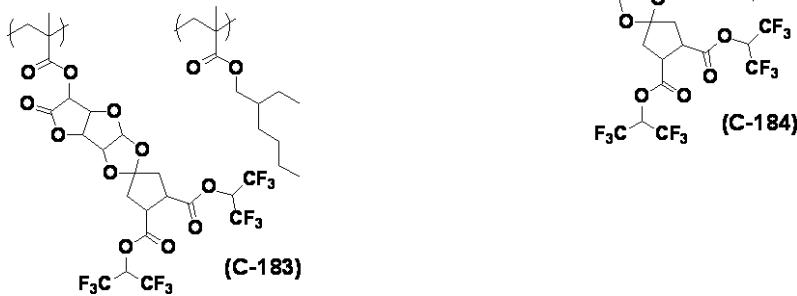
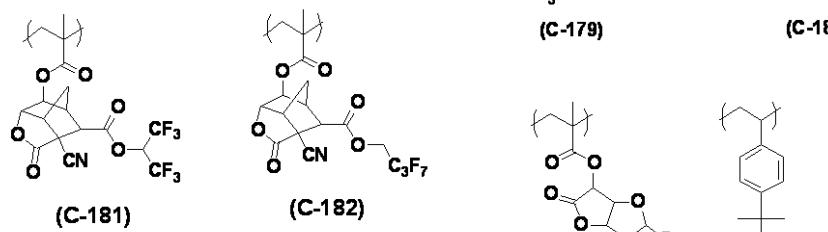
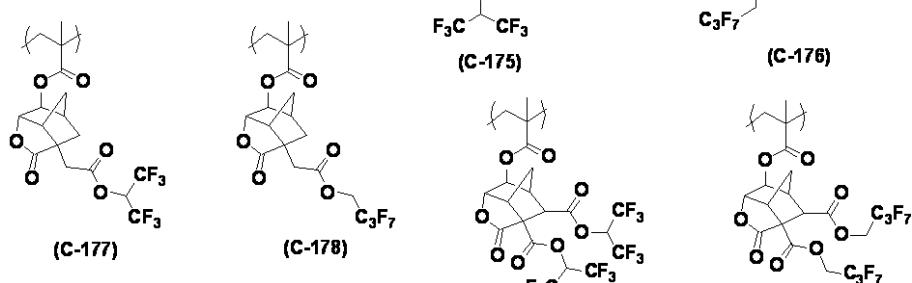
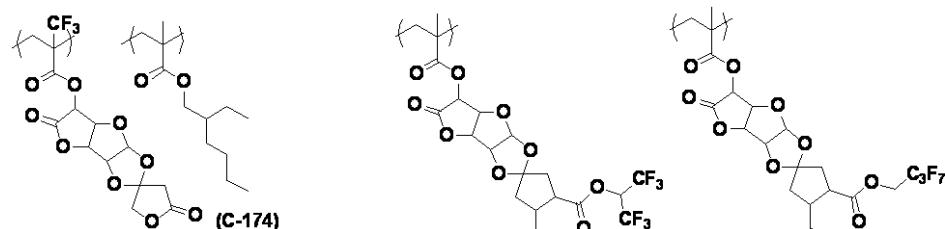
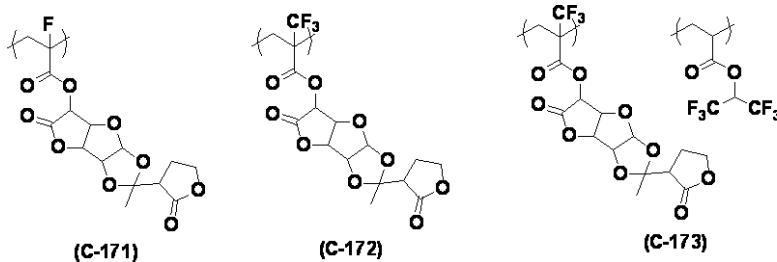
【0374】

10

20

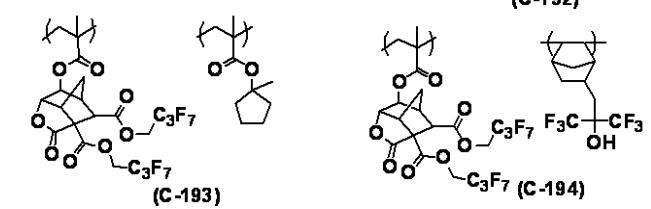
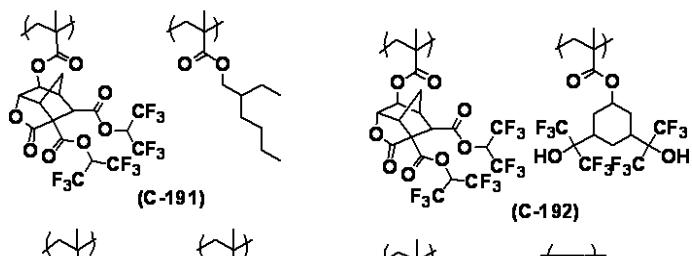
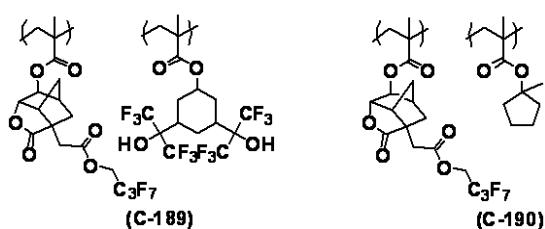
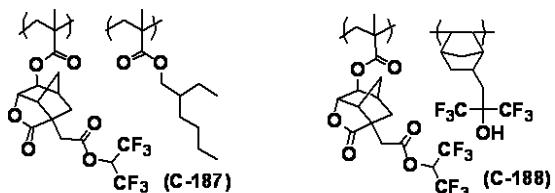
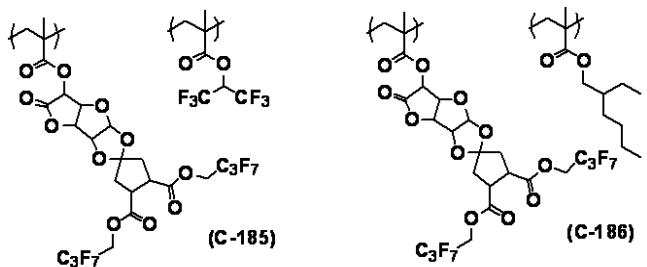
30

【化108】



【0375】

【化109】



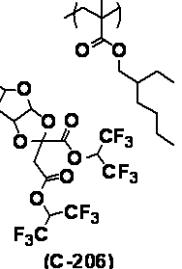
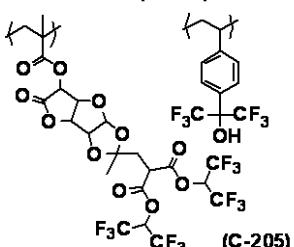
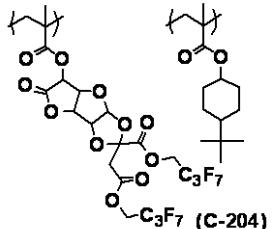
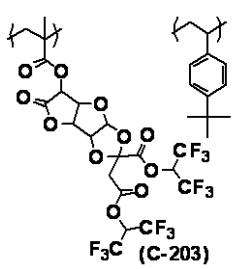
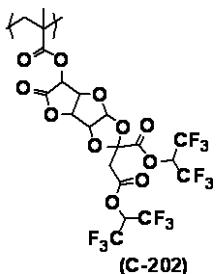
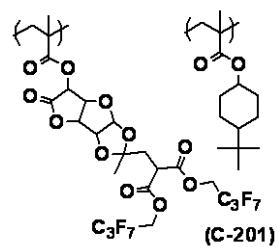
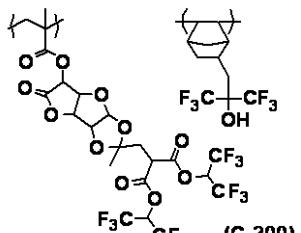
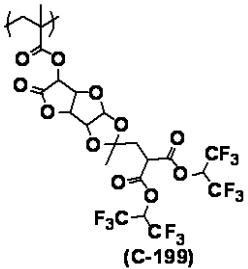
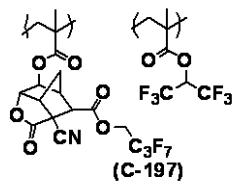
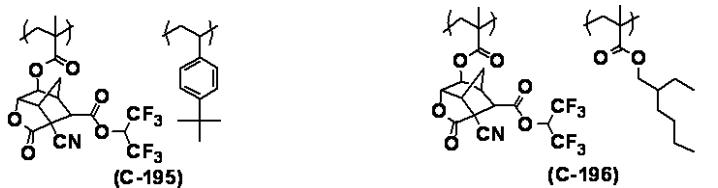
【0376】

10

20

30

【化110】



【0377】

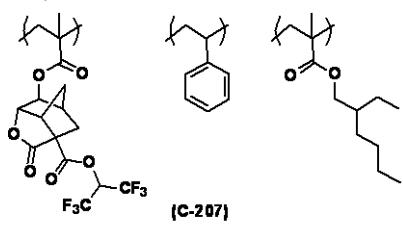
10

20

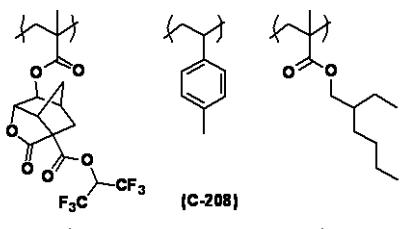
30

40

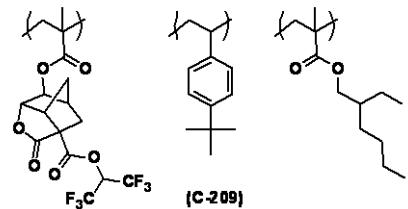
【化 1 1 1】



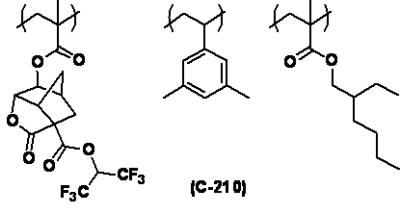
1



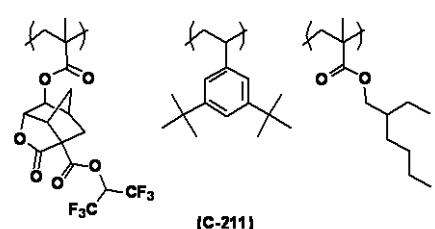
{C-208}



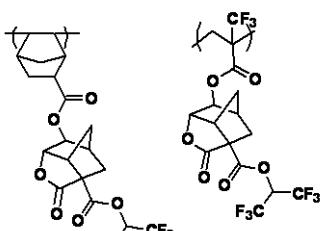
-209-



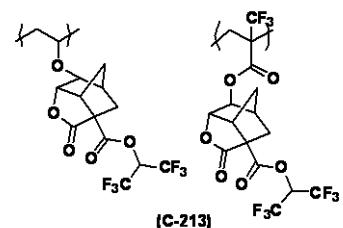
{C-210}



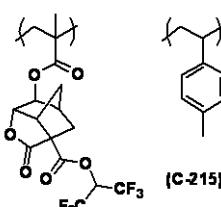
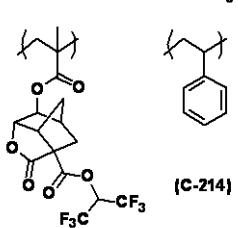
{C-211}



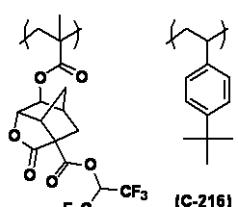
IC-212



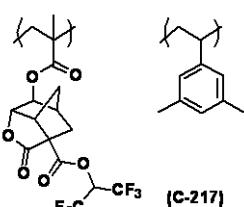
(C-213) F₃C



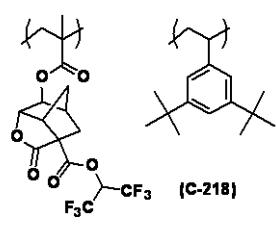
٦٥



61



171



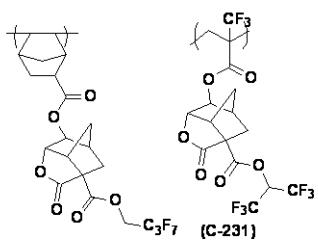
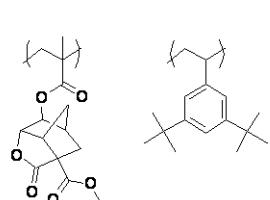
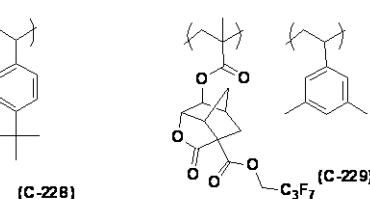
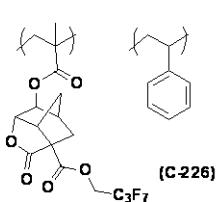
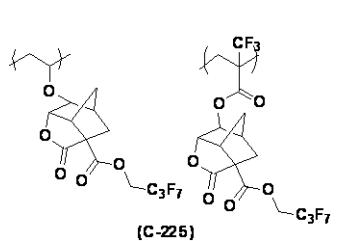
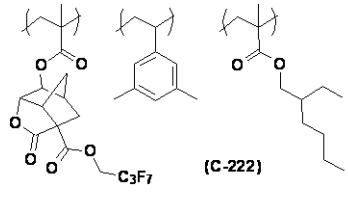
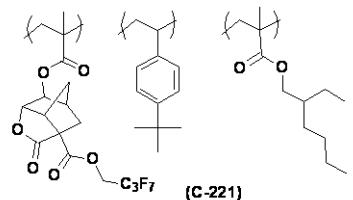
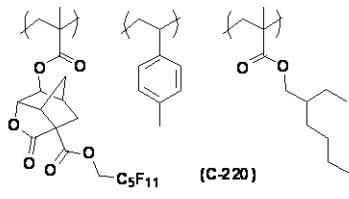
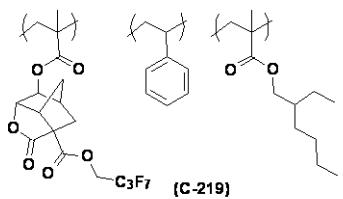
【 0 3 7 8 】

10

20

30

【化 1 1 2】



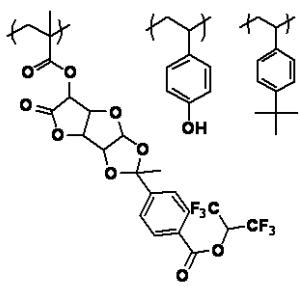
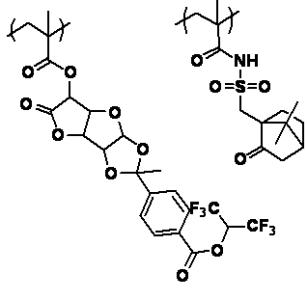
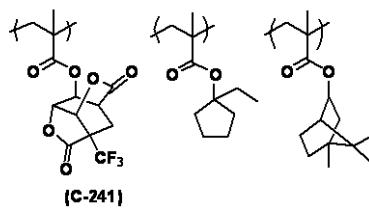
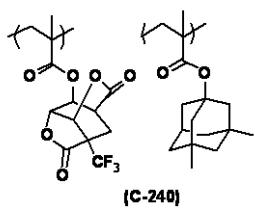
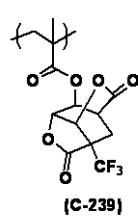
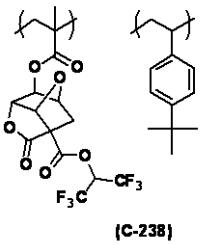
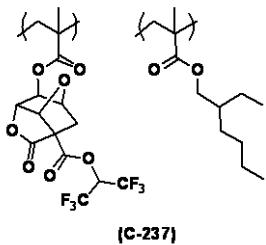
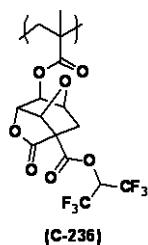
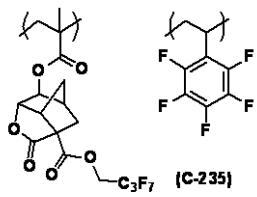
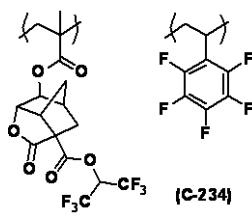
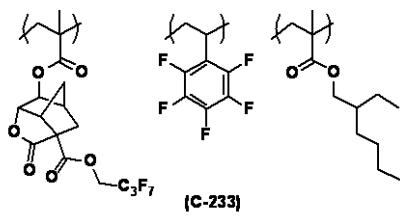
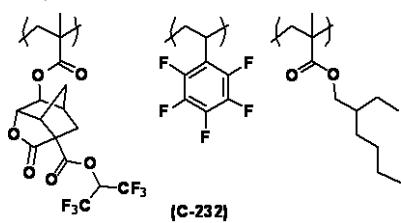
【 0 3 7 9 】

10

20

30

【化 1 1 3】



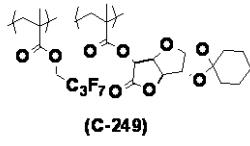
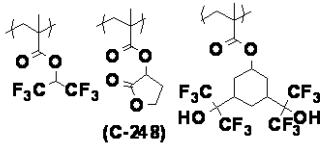
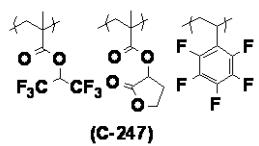
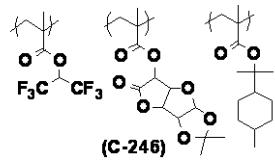
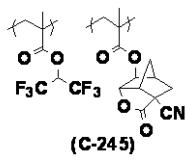
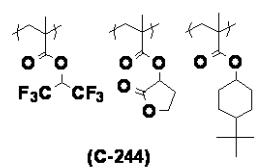
【 0 3 8 0 】

10

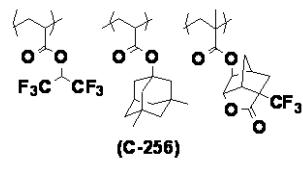
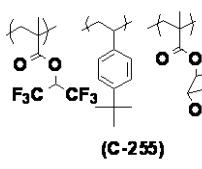
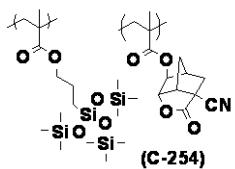
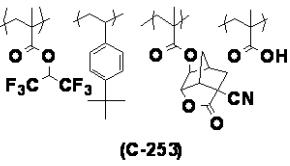
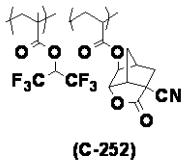
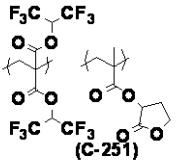
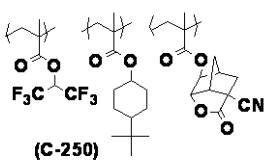
20

30

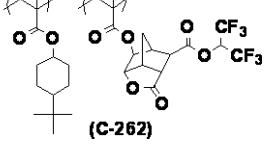
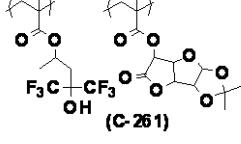
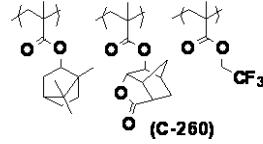
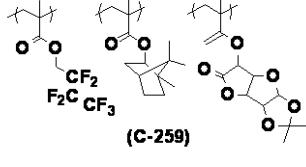
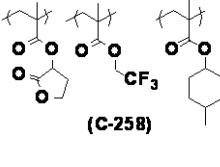
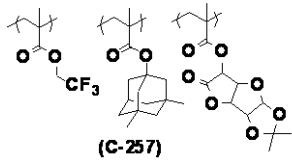
【化114】



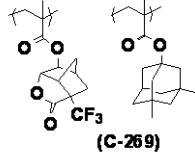
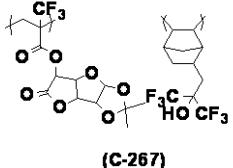
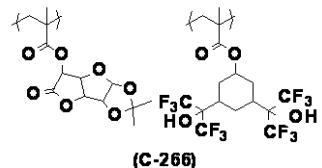
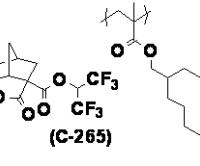
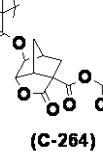
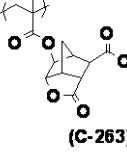
10



20

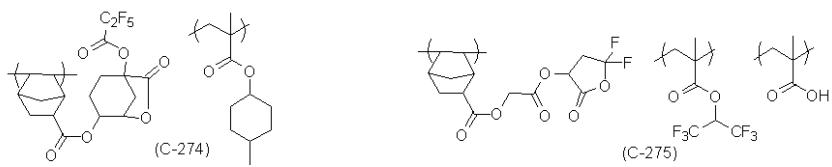
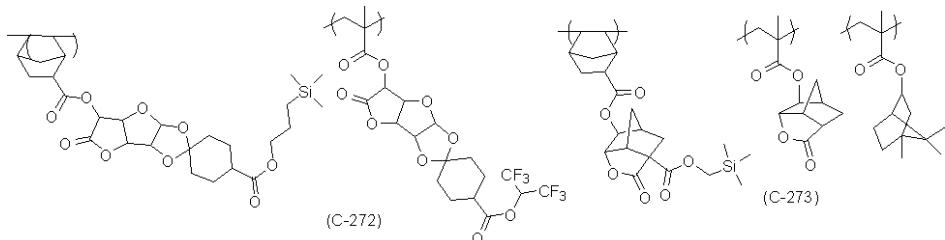
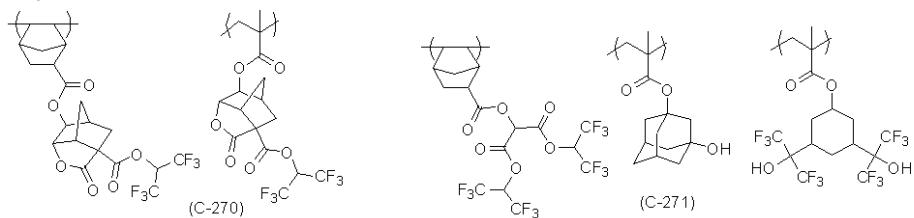


30



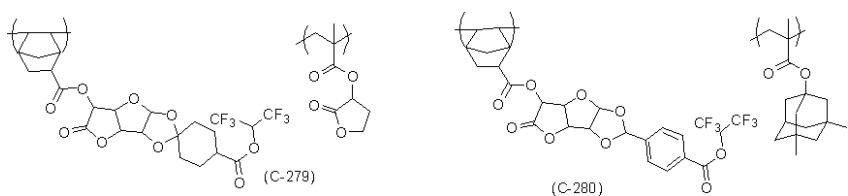
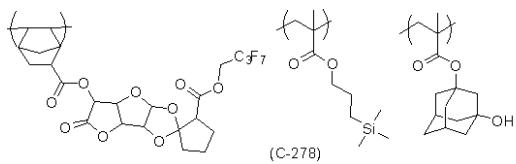
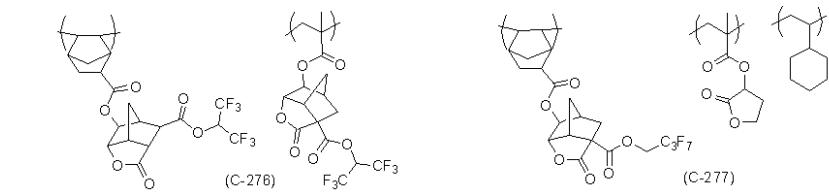
【0381】

【化 1 1 5】



【0 3 8 2】

【化 1 1 6】



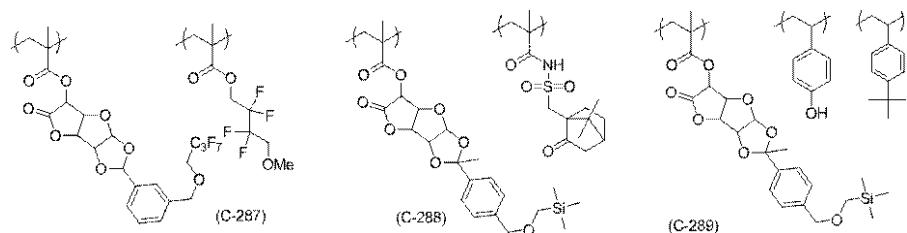
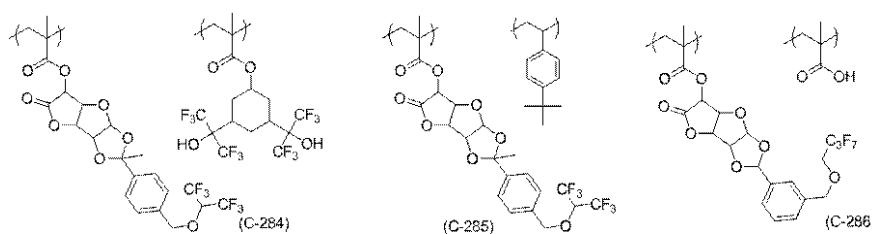
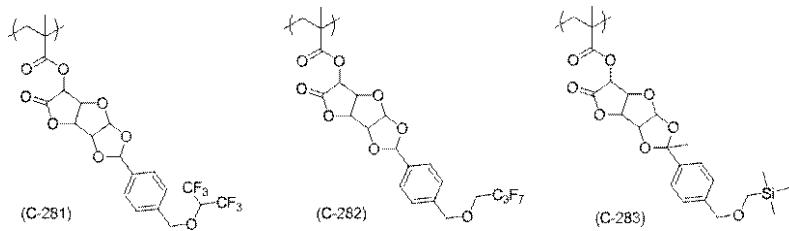
【0 3 8 3】

10

20

30

【化 1 1 7】

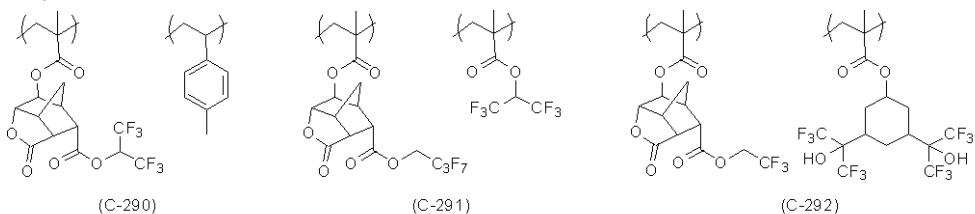


【 0 3 8 4 】

10

20

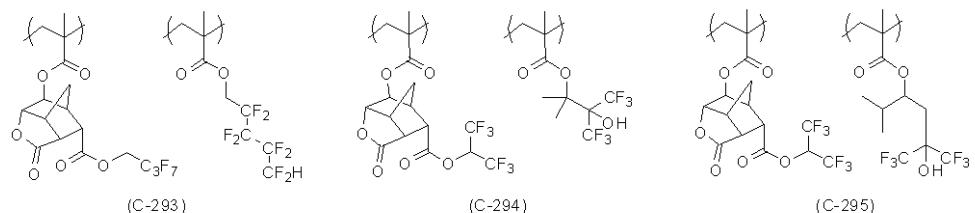
【化118】



(C-290)

(C-291)

(C-292)

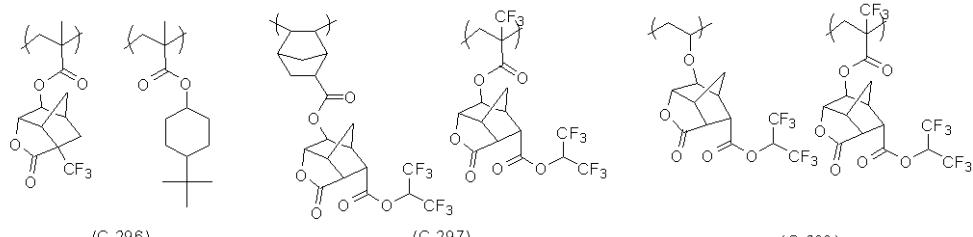


(C-293)

(C-294)

(C-295)

10

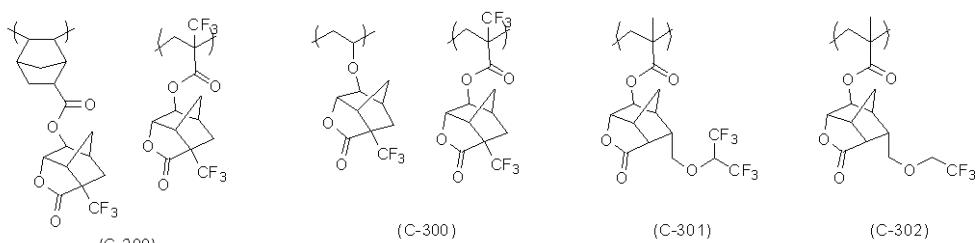


(C-296)

(C-297)

(C-298)

20



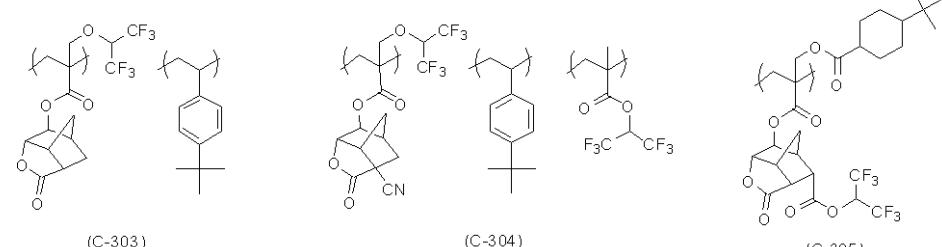
(C-299)

(C-300)

(C-301)

(C-302)

30



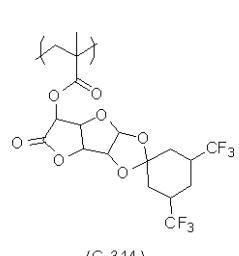
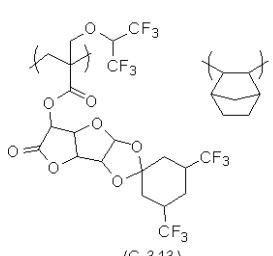
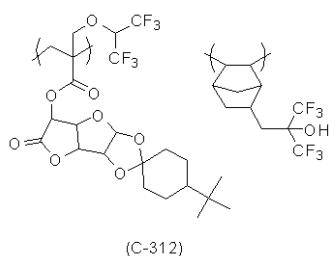
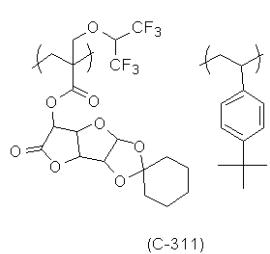
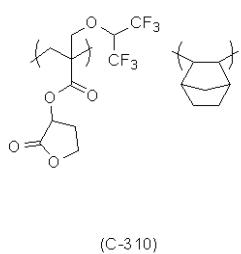
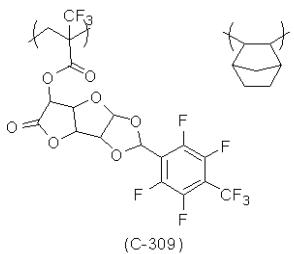
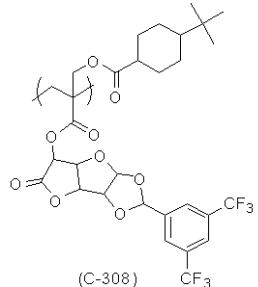
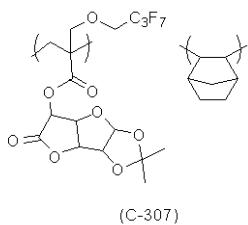
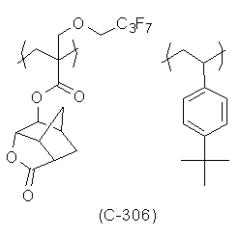
(C-303)

(C-304)

(C-305)

【0385】

【化119】



【0386】

10

20

【表1】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	
C-1	100	6000	1.5	
C-2	100	7500	1.4	
C-3	100	6000	1.4	
C-4	100	9000	1.5	
C-5	100	6000	1.4	
C-6	50/50	6500	1.4	
C-7	90/10	8000	1.4	
C-8	60/40	8000	1.3	
C-9	30/30/30/10	9500	1.4	
C-10	70/30	7000	1.4	
C-11	50/10/40	9000	1.6	
C-12	80/20	6000	1.4	
C-13	40/30/30	9500	1.4	
C-14	50/50	8000	1.4	
C-15	70/30	7000	1.4	
C-16	100	6000	1.4	
C-17	100	8000	1.4	
C-18	40/20/40	6000	1.4	
C-19	40/60	5000	1.5	
C-20	30/40/30	7000	1.4	
C-21	40/40/10/10	6000	1.4	
C-22	100	5500	1.4	
C-23	100	9500	1.5	
C-24	70/30	8500	1.4	
C-25	50/30/20	5000	1.4	
C-26	50/20/30	5500	1.4	
C-27	50/50	9000	1.5	
C-28	50/40/10	9000	1.4	
C-29	60/20/20	6500	1.4	
C-30	70/30	6500	1.4	
C-31	70/30	9000	1.5	
C-32	90/10	9000	1.5	
C-33	70/20/10	7000	1.4	
C-34	80/10/10	8500	1.5	
C-35	60/30/10	7500	1.4	
C-36	50/50	5000	1.5	10
C-37	30/30/30/5/5	6000	1.5	
C-38	50/50	4500	1.4	
C-39	80/20	5000	1.4	
C-40	100	5000	1.4	
C-41	100	9000	1.5	
C-42	100	10000	1.5	
C-43	90/10	8500	1.4	
C-44	30/30/30/10	5500	1.4	
C-45	60/30/10	6500	1.4	
C-46	70/30	6500	1.4	
C-47	30/20/50	7000	1.4	
C-48	80/20	8000	1.5	
C-49	60/30/10	6000	1.4	
C-50	60/40	8000	1.5	20
C-51	50/50	9500	1.4	
C-52	90/10	8000	1.5	
C-53	100	7000	1.5	
C-54	70/10/10/10	5500	1.4	
C-55	80/20	6500	1.4	
C-56	30/30/40	6000	1.4	
C-57	100	6000	1.4	
C-58	90/10	8000	1.4	
C-59	80/20	7000	1.5	
C-60	50/20/30	6000	1.4	
C-61	60/40	4500	1.5	
C-62	100	6500	1.4	
C-63	80/10/10	7000	1.5	
C-64	90/10	9000	1.5	
C-65	70/30	8000	1.4	
C-66	35/30/10/5/20	7000	1.4	
C-67	100	6500	1.4	
C-68	80/20	6500	1.4	
C-69	70/20/10	7000	1.4	
C-70	60/30/10	9000	1.5	30
C-70	60/30/10	9000	1.5	40

【0387】

【表2】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn		
C-71	60/20/20	8000	1.4		
C-72	100	9500	1.5		
C-73	40/60	8000	1.4		
C-74	60/10/30	7000	1.5		
C-75	100	5500	1.5		
C-76	90/10	6500	1.4		
C-77	90/10	7500	1.3		
C-78	50/10/20/20	6000	1.5		
C-79	70/30	5000	1.3		
C-80	70/10/20	8500	1.5		
C-81	80/20	5500	1.3		
C-82	100	8000	1.3		
C-83	85/5/10	6500	1.4		
C-84	80/20	8000	1.5		
C-85	60/30/10	10000	1.5		
C-86	100	8000	1.5		
C-87	55/30/5/10	8000	1.3		
C-88	40/30/30	6000	1.3		
C-89	70/30	6500	1.3		
C-90	90/10	8000	1.5		
C-91	70/20/10	6500	1.5		
C-92	100	7000	1.4		
C-93	100	6000	1.5		
C-94	100	13000	1.4		
C-95	100	4000	1.4		
C-96	100	6000	1.5		
C-97	100	10000	1.4		
C-98	100	7500	1.5		
C-99	50/50	6500	1.4		
C-100	50/50	8500	1.4		
C-101	80/20	7000	1.3		
C-102	50/20/30	4500	1.3		
C-103	90/10	5500	1.3		
C-104	60/30/10	6000	1.5		
C-105	80/20	8000	1.3		
C-106	50/45/5	7500	1.4	10	
C-107	80/20	7000	1.5		
C-108	30/30/30/10	9000	1.6		
C-109	70/30	8000	1.3		
C-110	50/30/20	9000	1.4		
C-111	60/10/30	6000	1.5		
C-112	60/5/35	8000	1.5		
C-113	50/40/10	9500	1.5		
C-114	80/20	7000	1.5		
C-115	90/10	6000	1.2		
C-116	40/20/30/10	8000	1.3		
C-117	50/50	6000	1.5		
C-118	100	9500	1.4		
C-119	50/20/20/10	8000	1.5		
C-120	75/10/10/5	7000	1.3		
C-121	30/30/10/30	5500	1.3		
C-122	100	8000	1.3		
C-123	100	9500	1.5		
C-124	100	9000	1.6		
C-125	90/10	9500	1.3		
C-126	70/30	7500	1.5		
C-127	70/30	8000	1.3		
C-128	85/15	6000	1.5		
C-129	90/10	7000	1.6		
C-130	50/20/30	5000	1.3		
C-131	60/20/20	4000	1.4		
C-132	50/30/20	6500	1.4		
C-133	70/10/20	7000	1.4		
C-134	80/10/10	9000	1.4		
C-135	60/40	8000	1.5		
C-136	30/70	9000	1.4		
C-137	70/15/15	7500	1.5		
C-138	70/30	8000	1.4		
C-139	75/5/10/10	6000	1.5		
C-140	70/30	5500	1.5	40	

【0388】

【表3】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	
C-141	50/25/25	6500	1.4	10
C-142	100	9000	1.6	
C-143	50/40/10	7000	1.4	
C-144	50/50	9000	1.4	
C-145	50/30/20	8000	1.4	
C-146	50/50	9000	1.5	
C-147	48/50/2	6000	1.4	
C-148	50/50	9000	1.5	
C-149	50/25/25	6000	1.4	
C-150	50/50	9500	1.5	
C-151	50/50	8000	1.5	20
C-152	50/50	7000	1.4	
C-153	95/5	3000	1.4	
C-154	100	5000	1.4	
C-155	50/50	6000	1.5	
C-156	50/50	4000	1.5	
C-157	100	8000	1.4	
C-158	80/20	4500	1.4	
C-159	80/20	3500	1.4	
C-160	70/30	7000	1.4	
C-161	50/50	10000	1.3	
C-162	95/5	4500	1.4	30
C-163	90/10	8500	1.4	
C-164	25/50/25	6000	1.5	
C-165	40/40/10/10	6500	1.4	
C-166	100	8000	1.4	
C-167	100	6500	1.4	
C-168	80/20	5000	1.3	
C-169	40/30/30	4500	1.5	
C-170	90/10	3000	1.4	
C-171	100	4500	1.4	
C-172	100	3500	1.4	
C-173	60/40	5000	1.4	
C-174	90/10	6000	1.4	40
C-175	100	4000	1.5	
C-176	100	8000	1.4	
C-177	100	5000	1.4	
C-178	100	10000	1.5	
C-179	100	6000	1.4	
C-180	100	7000	1.3	
C-181	100	5500	1.4	
C-182	100	8000	1.3	
C-183	90/10	4500	1.4	
C-184	80/20	6000	1.4	
C-185	70/30	5500	1.6	
C-186	85/15	8500	1.4	
C-187	90/10	3000	1.3	
C-188	70/30	4500	1.4	
C-189	75/25	6500	1.4	
C-190	55/45	8500	1.3	
C-191	90/10	5500	1.4	
C-192	75/25	9000	1.4	
C-193	70/30	10000	1.5	
C-194	70/30	5000	1.4	
C-195	80/20	7000	1.4	
C-196	85/15	4500	1.4	
C-197	80/20	3500	1.5	
C-198	75/25	6000	1.4	
C-199	100	5000	1.4	
C-200	80/20	6000	1.4	
C-201	80/20	8000	1.5	
C-202	100	4500	1.5	
C-203	70/30	3500	1.4	
C-204	80/20	10000	1.4	
C-205	80/20	7000	1.4	
C-206	90/10	4000	1.4	
C-207	80/15/5	10000	1.4	
C-208	85/10/5	5000	1.5	
C-209	90/8/2	13000	1.5	
C-210	85/10/5	6000	1.5	

【0389】

【表4】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	
C-211	90/8/2	8000	1.4	
C-212	50/50	12000	1.5	
C-213	50/50	8000	1.3	
C-214	85/15	6500	1.5	
C-215	85/15	4000	1.5	
C-216	90/10	7500	1.6	
C-217	90/10	3500	1.5	
C-218	95/5	5500	1.4	
C-219	85/10/5	5000	1.5	
C-220	88/10/2	13000	1.4	
C-221	90/8/2	12000	1.5	
C-222	90/8/2	11000	1.4	
C-223	90/8/2	9000	1.5	
C-224	50/50	6000	1.5	
C-225	50/50	8000	1.5	
C-226	80/20	4500	1.3	
C-227	85/15	8500	1.6	
C-228	90/10	10000	1.4	
C-229	90/10	3500	1.5	
C-230	95/5	4500	1.5	
C-231	50/50	4000	1.5	
C-232	80/18/2	6000	1.5	
C-233	90/8/2	9500	1.5	
C-234	80/20	6500	1.4	
C-235	90/10	8000	1.5	
C-236	100	8000	1.5	
C-237	95/5	4500	1.5	
C-238	90/10	10000	1.5	
C-239	100	6500	1.4	
C-240	80/20	6500	1.4	
C-241	70/20/10	7000	1.4	
C-242	90/10	7000	1.6	
C-243	50/20/30	5000	1.3	
C-244	40/30/30	5000	1.4	
C-245	60/40	6000	1.4	
C-246	40/20/40	7000	1.4	10
C-247	40/30/30	8000	1.5	
C-248	40/30/30	9500	1.5	
C-249	60/40	9500	1.5	
C-250	40/40/20	7500	1.4	
C-251	80/20	9000	1.5	
C-252	80/20	9000	1.5	
C-253	40/30/15/15	7000	1.4	
C-254	60/40	8500	1.4	
C-255	50/30/20	8000	1.4	
C-256	30/30/40	9500	1.5	
C-257	30/50/20	8000	1.3	
C-258	30/50/20	8000	1.3	
C-259	40/40/20	6500	1.4	
C-260	50/30/20	6000	1.4	
C-261	80/20	8500	1.5	
C-262	20/80	10000	1.5	
C-263	100	8500	1.5	
C-264	100	6000	1.4	
C-265	90/10	8000	1.4	
C-266	30/70	9000	1.6	
C-267	50/50	4000	1.3	
C-268	100	6500	1.4	
C-269	80/20	6500	1.4	

【0390】

【表5】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-270	30/70	6500	1.4
C-271	80/10/10	7000	1.4
C-272	30/70	9000	1.4
C-273	60/30/10	8000	1.4
C-274	80/20	9000	1.5
C-275	60/35/5	6000	1.4
C-276	40/60	9000	1.5
C-277	60/30/10	8000	1.4
C-278	65/20/15	9500	1.5
C-279	85/15	8000	1.5
C-280	90/10	7000	1.4
C-281	100	8000	1.3
C-282	100	9500	1.5
C-283	100	9000	1.6
C-284	90/10	9500	1.3
C-285	70/30	7500	1.5
C-286	90/10	8000	1.3
C-287	80/20	6000	1.5
C-288	90/10	7000	1.6
C-289	50/20/30	6500	1.3
C-290	80/20	12000	1.6
C-291	70/30	8500	1.5
C-292	80/20	15000	1.6
C-293	60/40	6000	1.4
C-294	40/60	8000	1.5
C-295	50/50	8000	1.5
C-296	80/20	6000	1.4
C-297	50/50	4000	1.5
C-298	50/50	8000	1.6
C-299	50/50	4000	1.5
C-300	50/50	8000	1.6
C-301	100	8000	1.5
C-302	100	7000	1.4
C-303	60/40	7000	1.5
C-304	50/30/20	8000	1.5

【 0 3 9 1 】

樹脂（C）は1種類単独又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

また、樹脂（C）とは異なる、フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂（CP）と組み合わせて使用することが好ましい。

【 0 3 9 2 】

(C.P.) フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂(C)とは別に、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(C P)を更に含有してもよい。

前記樹脂(C)及び樹脂(C P)を含有することにより、膜表層に樹脂(C)及び樹脂(C P)が偏在化し、液浸媒体が水の場合、膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接觸角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。膜の後退接觸角は 60° ~ 90° が好ましく、更に好ましくは 70° 以上である。樹脂(C P)の含有率は、膜の後退接觸角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.01 ~ 10 質量% であることが好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 5 質量% であり、更に好ましくは 0.01 ~ 4 質量%、特に好ましくは 0.01 ~ 3 質量% である。

樹脂(C P)は前述のように界面に偏在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性 / 非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

【 0 3 9 3 】

フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(C P)に於けるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していくてもよい。

樹脂(C P)は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

フッ素原子を有するアルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 10、より好ましくは炭素数 1 ~ 4)は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更に他の置換基を有していくてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された单環又は多環のシクロアルキル基であり、更に他の置換基を有していくてもよい。

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更に他の置換基を有していくてもよい。

【 0 3 9 4 】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、前記樹脂(C)における一般式(F 2) ~ (F 4)で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

本発明において、一般式(F 2) ~ (F 4)で表される基は(メタ)アクリレート系繰り返し単位に含まれることが好ましい。

【 0 3 9 5 】

以下、フッ素原子を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、X₁ は、水素原子、 - C H₃、 - F 又は - C F₃ を表す。

X₂ は、 - F 又は - C F₃ を表す。

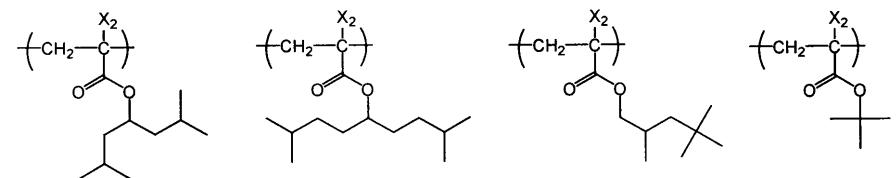
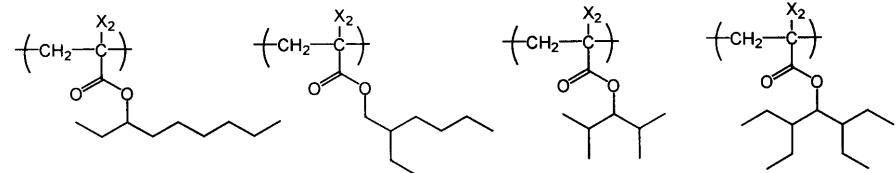
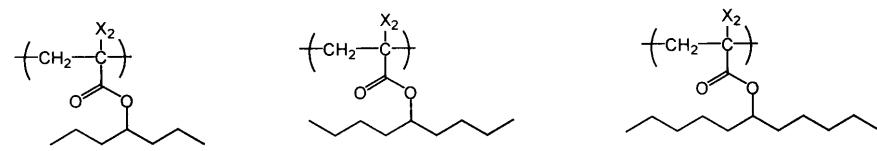
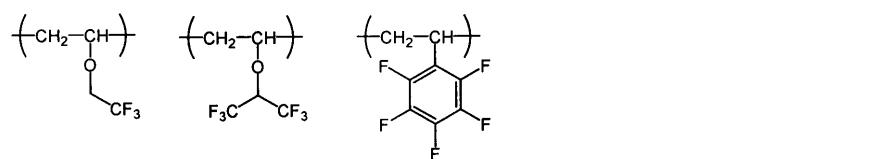
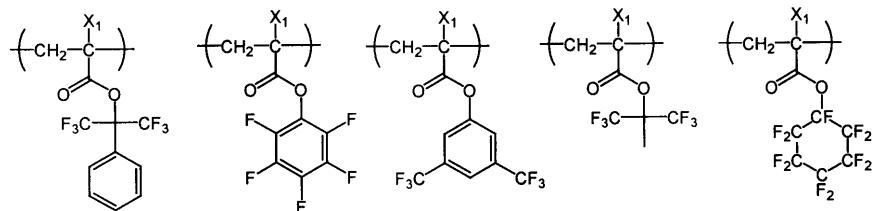
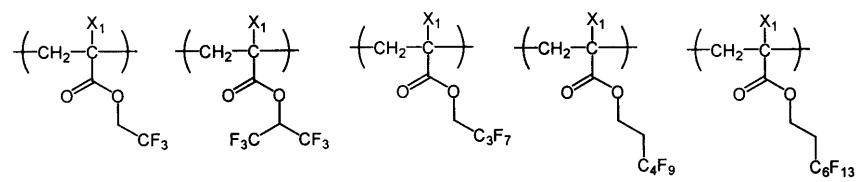
【 0 3 9 6 】

10

20

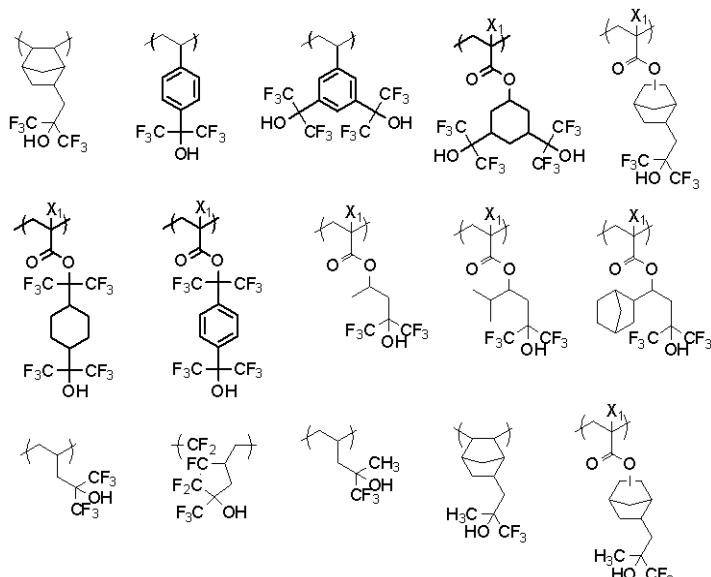
30

【化120】



【0397】

【化121】



10

【0398】

樹脂(CP)は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造(好ましくはトリアルキルシリル基)、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

アルキルシリル構造、又は環状シロキサン構造としては、具体的には、前記樹脂(C)における一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基などが挙げられる。 20

【0399】

更に、樹脂(CP)は、更に下記(x)及び(z)の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

(x) アルカリ可溶性基、

(z) 酸の作用により分解する基。

これらの基は具体的には上記樹脂(C)におけるものと同様の基が挙げられる。

【0400】

樹脂(CP)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位は、前述の樹脂(A)で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。樹脂(CP)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(CP)中の全繰り返し単位に対し、1~80mol%が好ましく、より好ましくは10~80mol%、更に好ましくは20~60mol%である。 30

樹脂(CP)は、更に、前記樹脂(C)における一般式(CIII)で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【0401】

樹脂(CP)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有率は、樹脂(CP)の分子量に対し、5~80質量%であることが好ましく、10~80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(CP)中の全繰り返し単位に対し、10~100質量%であることが好ましく、30~100質量%であることがより好ましい。 40

樹脂(CP)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有率は、樹脂(CP)の分子量に対し、2~50質量%であることが好ましく、2~30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、樹脂(CP)の全繰り返し単位に対し、10~100質量%であることが好ましく、20~100質量%であることがより好ましい。

樹脂(CP)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000~100,000で、より好ましくは1,000~50,000、更により好ましくは2,000~15,000である。

【0402】

樹脂(CP)は、樹脂(A)と同様にして合成、精製することができ、金属等の不純物

40

50

が少ないので当然のことながら、残留单量体やオリゴマー成分が0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0～5質量%、0～1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布(Mw/Mn、分散度ともいう)は、1～3の範囲が好ましく、より好ましくは1～2、更に好ましくは1～1.8、最も好ましくは1～1.5の範囲である。

【0403】

樹脂(CP)は、各種市販品を利用することもできるし、樹脂(A)と同様に、精製することができ、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。具体的には、前記樹脂(C)と同様に合成することができる。

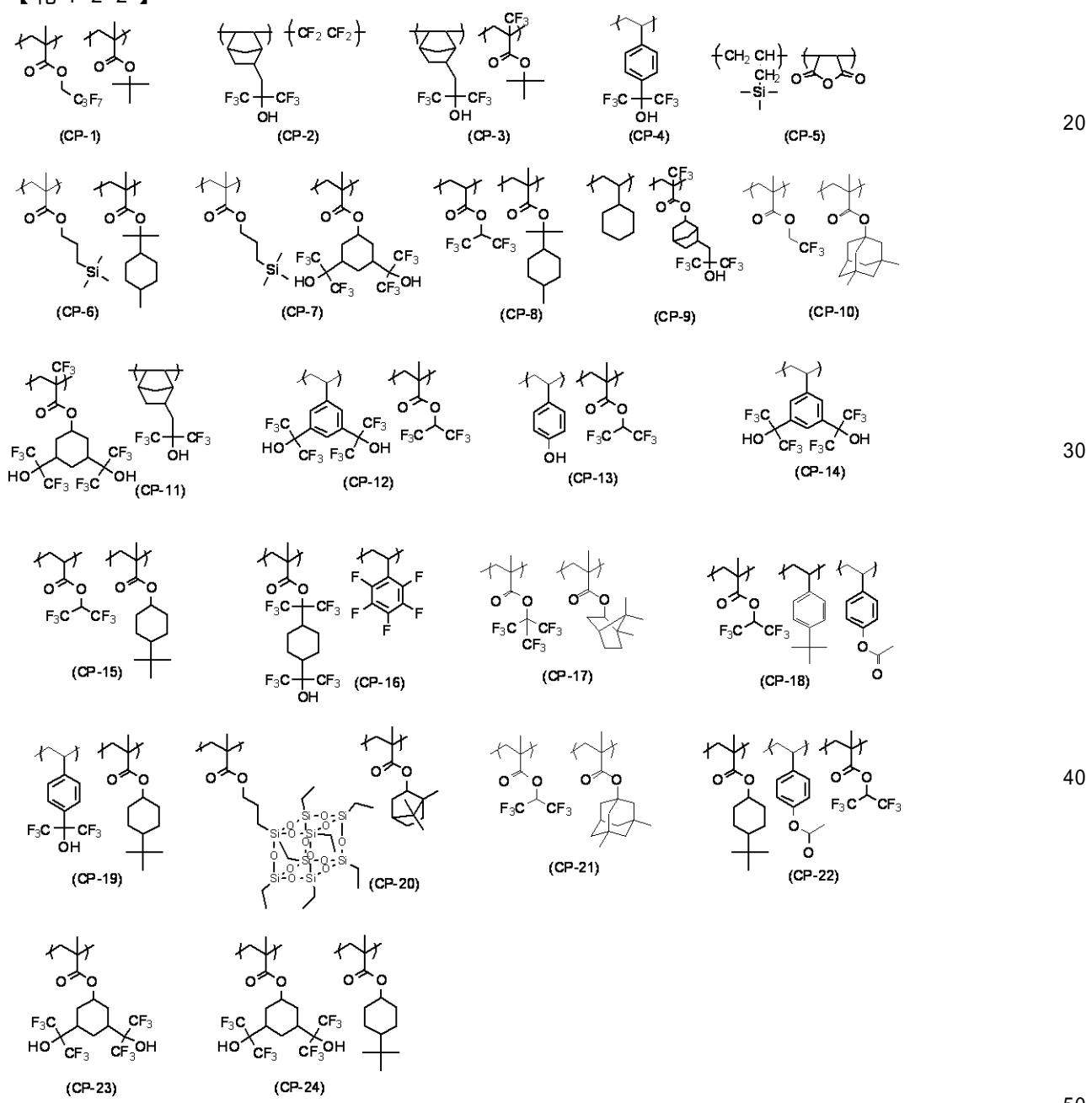
10

【0404】

以下にフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(CP)の具体例を示す。また、後掲の表に、各樹脂における繰り返し単位のモル比(各繰り返し単位と左から順に対応)、重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を示す。

【0405】

【化122】



20

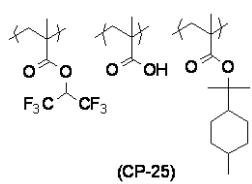
30

40

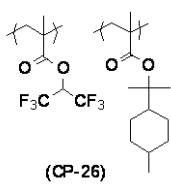
50

【 0 4 0 6 】

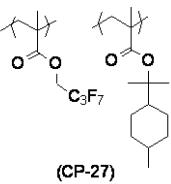
【 化 1 2 3 】



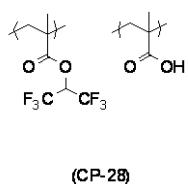
(CP-25)



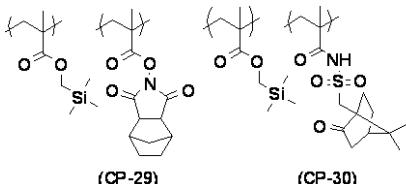
(CP-26)



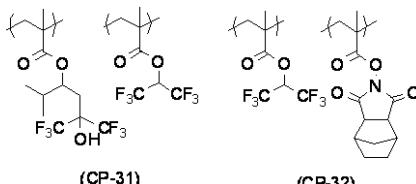
(CP-27)



(CP-28)

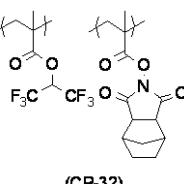


(CP-29)

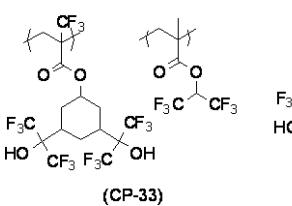


(CP-30)

(CP-31)



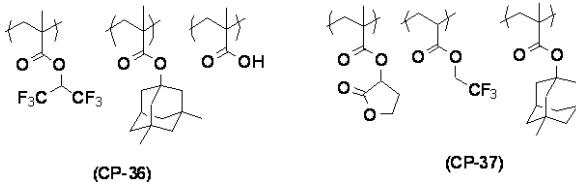
(CP-32)



(CP-33)

(CP-34)

(CP-35)



(CP-36)

(CP-37)

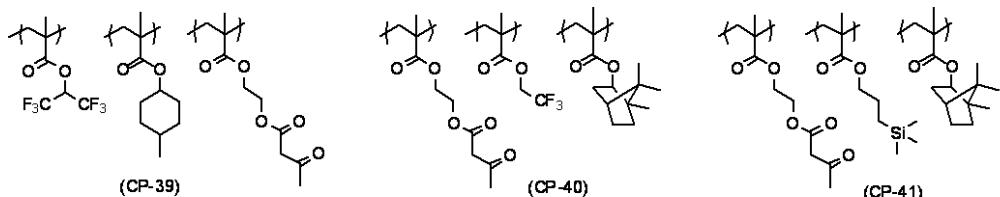
(CP-38)

【 0 4 0 7 】

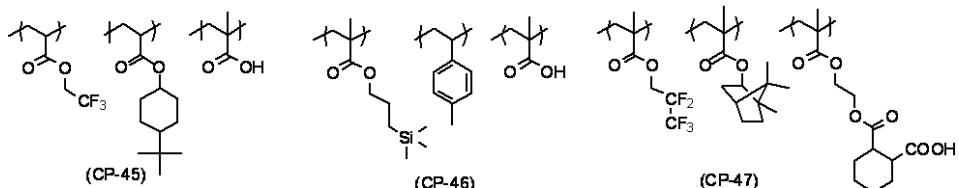
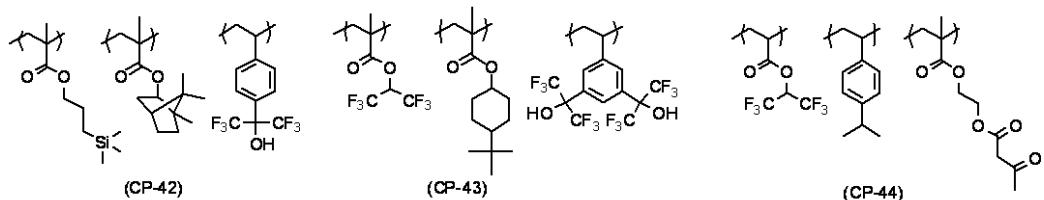
10

20

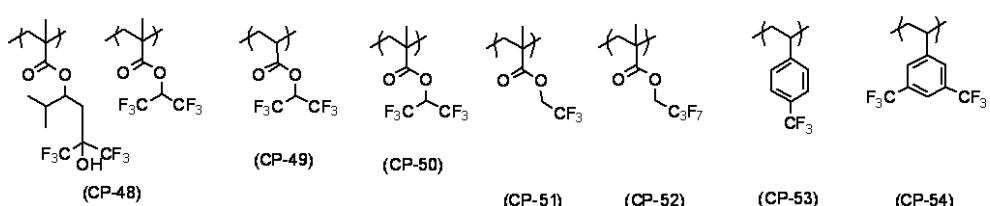
【化 1 2 4】



10

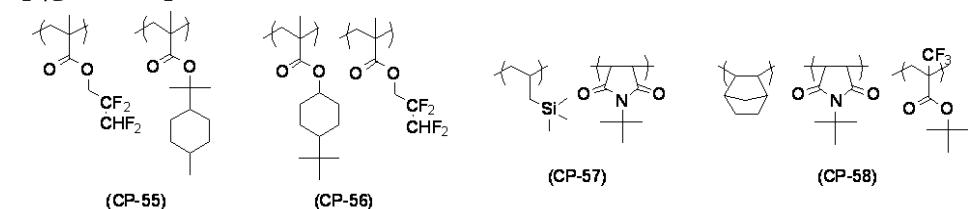


20

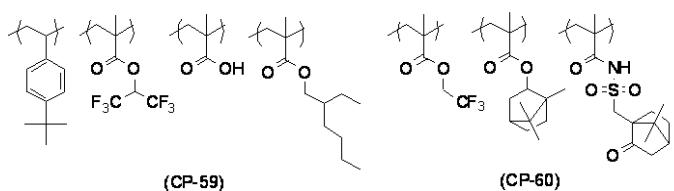


【 0 4 0 8 】

【化 1 2 5】



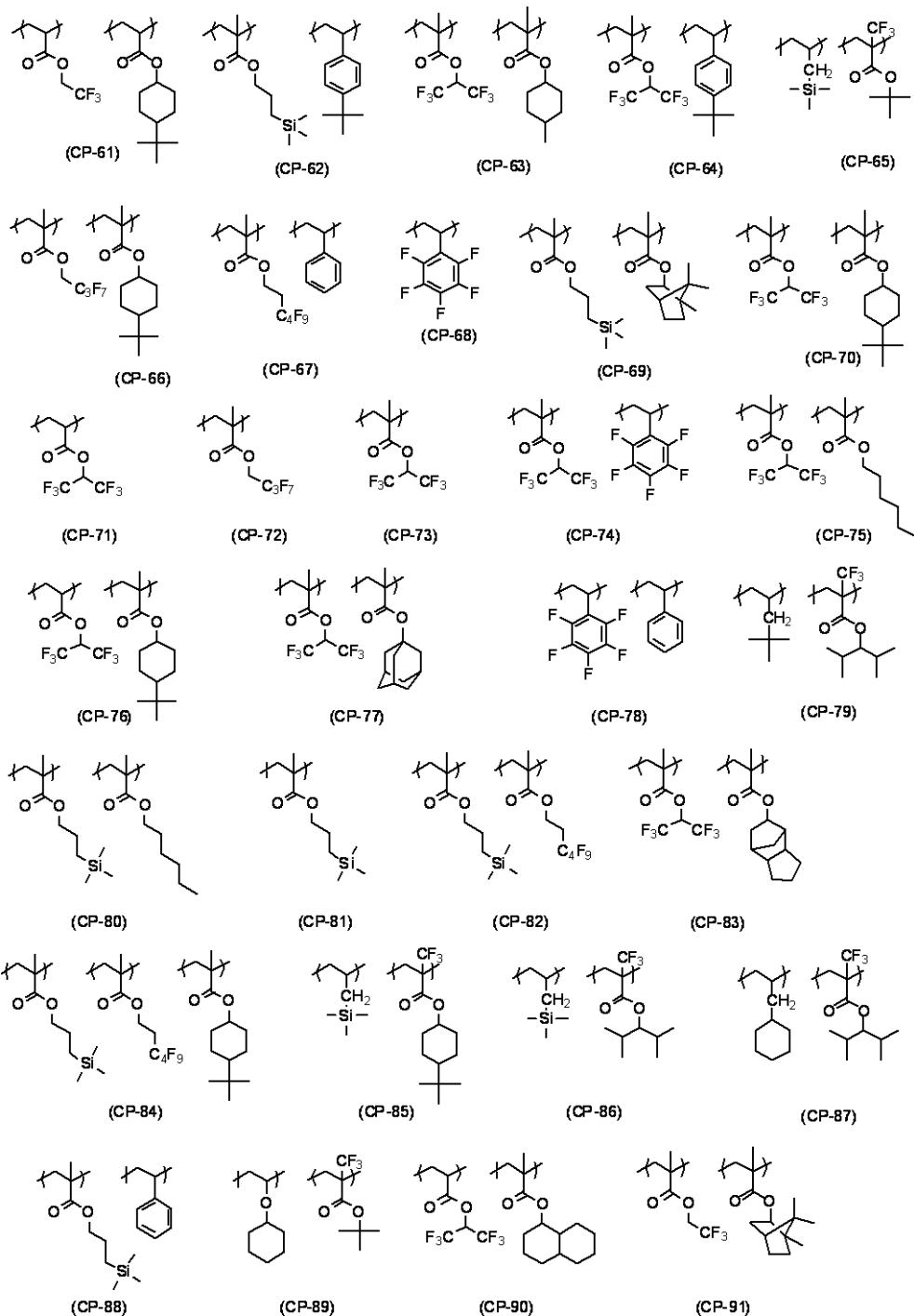
30



【 0 4 0 9 】

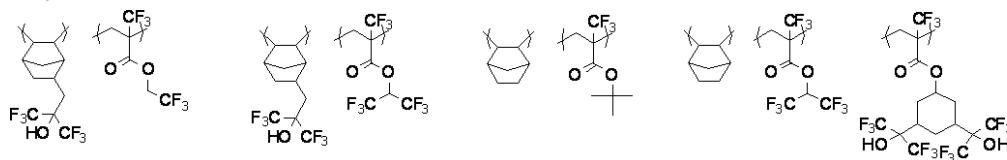
40

【化126】



【0410】

【化127】

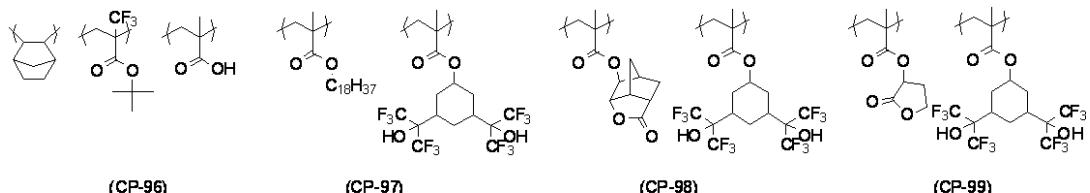


(CP-92)

(CP-93)

(CP-94)

(CP-95)

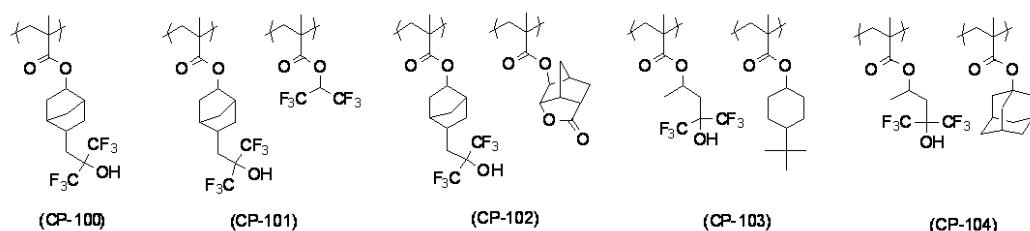


(CP-96)

(CP-97)

(CP-98)

(CP-99)



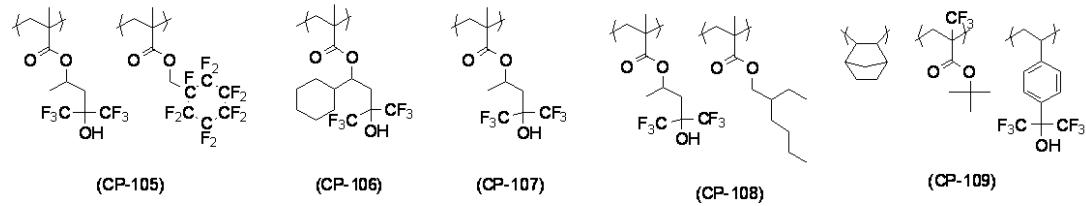
(CP-100)

(CP-101)

(CP-102)

(CP-103)

(CP-104)



(CP-105)

(CP-106)

(CP-107)

(CP-108)

(CP-109)

【0411】

10

20

【表6】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
CP-1	50/50	6000	1.5
CP-2	50/50	7500	1.4
CP-3	50/50	6000	1.4
CP-4	100	9000	1.5
CP-5	50/50	6000	1.4
CP-6	40/60	8000	1.4
CP-7	60/40	6000	1.4
CP-8	50/50	6500	1.4
CP-9	50/50	8000	1.4
CP-10	50/50	6500	1.4
CP-11	50/50	10000	1.6
CP-12	40/60	7500	1.4
CP-13	40/60	6500	1.4
CP-14	100	8500	1.4
CP-15	40/60	7000	1.4
CP-16	60/40	7500	1.4
CP-17	40/60	6000	1.4
CP-18	50/30/20	5000	1.4
CP-19	40/60	8500	1.5
CP-20	40/60	5500	1.4
CP-21	50/50	6000	1.4
CP-22	40/20/40	5500	1.4
CP-23	100	9500	1.5
CP-24	40/60	8500	1.4
CP-25	50/10/40	8000	1.5
CP-26	50/50	6000	1.4
CP-27	50/50	5000	1.4
CP-28	70/30	9000	1.4
CP-29	50/50	7500	1.4
CP-30	60/40	9000	1.5
CP-31	80/20	10000	1.5
CP-32	40/60	8500	1.4
CP-33	30/70	5500	1.4
CP-34	20/40/40	6500	1.4
CP-35	20/50/30	7000	1.4
CP-36	35/35/30	9000	1.5
CP-37	25/45/30	9000	1.5
CP-38	30/50/20	6000	1.4
CP-39	40/40/20	8000	1.5
CP-40	10/50/40	7000	1.4
CP-41	30/30/40	6500	1.3
CP-42	40/30/30	8000	1.5
CP-43	40/40/20	6000	1.3
CP-44	50/20/30	9500	1.5
CP-45	45/40/15	7000	1.3
CP-46	50/30/20	8000	1.5
CP-47	35/25/40	10000	1.5
CP-48	50/50	8000	1.5
CP-49	100	5000	1.3
CP-50	100	6000	1.3
CP-51	100	4500	1.3
CP-52	100	5000	1.5
CP-53	100	5000	1.5
CP-54	100	5500	1.4
CP-55	50/50	9000	1.5
CP-56	80/20	9000	1.5
CP-57	50/50	6500	1.4
CP-58	50/25/25	6500	1.5
CP-59	58/38/2/2	4500	1.4
CP-60	40/40/20	5500	1.5
CP-61	60/40	8000	1.4
CP-62	50/50	7500	1.3
CP-63	50/50	8000	1.3
CP-64	50/50	7000	1.3
CP-65	50/50	8000	1.5
CP-66	60/40	6000	1.3
CP-67	70/30	8000	1.4
CP-68	100	8000	1.5
CP-69	50/50	9500	1.6
CP-70	50/50	7000	1.3
CP-71	100	6000	1.4
CP-72	100	8000	1.5
CP-73	100	7000	1.5
CP-74	50/50	6000	1.5
CP-75	70/30	6000	1.5
CP-76	50/50	4000	1.2
CP-77	60/40	6000	1.3
CP-78	80/20	8000	1.5
CP-79	50/50	6000	1.4
CP-80	80/20	7000	1.5
CP-81	100	5000	1.3
CP-82	50/50	4000	1.3
CP-83	50/50	6000	1.3
CP-84	30/30/40	6000	1.5
CP-85	50/50	8000	1.6
CP-86	50/50	7000	1.3
CP-87	50/50	6000	1.5
CP-88	60/40	4500	1.3
CP-89	50/50	7500	1.5
CP-90	60/40	8000	1.6
CP-91	60/40	6000	1.3
CP-92	50/50	4500	1.3
CP-93	50/50	5000	1.4
CP-94	50/50	3500	1.3
CP-95	40/30/30	4500	1.4
CP-96	50/45/5	5000	1.5
CP-97	20/80	10000	1.5
CP-98	30/70	9500	1.4
CP-99	20/80	7500	1.3
CP-100	100	5500	1.5
CP-101	80/20	5000	1.3
CP-102	70/30	8000	1.4
CP-103	80/20	9500	1.4
CP-104	80/20	7000	1.4
CP-105	80/20	5000	1.5
CP-106	100	10500	1.4
CP-107	100	8000	1.5
CP-108	90/10	9500	1.5
CP-109	40/40/20	5000	1.4

【0412】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成された膜について、活性光線又は放射線の照射時に、膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

【0413】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

10

20

30

40

50

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

また、更に屈折率が向上できるという点で屈折率1.5以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液でもよく有機溶剤でもよい。

【0414】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点が得られる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

【0415】

液浸液としての水の電気抵抗は、18.3MQcm以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は20ppb以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることができある。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いてもよい。

【0416】

本発明の組成物による膜と液浸液との間には、膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適性、放射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、更にレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を豊富に含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。前述の疎水性樹脂（C）及び（CP）はトップコートとしても好適なものである。トップコートから液浸液へ不純物が溶出すると光学レンズを汚染するという観点からは、トップコートに含まれるポリマーの残留モノマー成分は少ない方が好ましい。

【0417】

トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像処理工程と同時にできるという点では、アルカリ現像液により剥離できることが好ましい。アルカリ現像液で剥離するという観点からは、トップコートは酸性が好ましいが、膜との非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がない方が、解像力が向上する。ArFエキシマレーザー（波長：193nm）において、液浸液として水を用いる場合には、ArF液浸露光用トップコートは、液浸液の屈折率に近いことが好ましい。屈折率を液浸液に近くするという観点からは、トップコート中にフッ素原子を有することが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

【0418】

10

20

30

40

50

トップコートは、膜と混合せず、更に液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、本発明の組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。更に、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

【0419】

[4] 溶剤

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

【0420】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。20

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げられる。

【0421】

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

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。30

【0422】

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

【0423】

環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタノン、2-ヘキサン、3-ヘキサン、5-メチル-3-ヘキサン、2-ヘプタン、3-ヘプタン、4-ヘプタン、2-メチル-3-ヘプタン、5-メチル-3-ヘプタン、2,6-ジメチル-4-ヘプタン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-ヘキセン-2-オン、3-ペンテン-2-オン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2,2-ジメチルシクロペンタノン、2,4,4-トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサン、3-メチルシクロヘキサン、4-メチルシクロヘキサン、4-エチルシクロヘキサン、2,2-ジメチルシクロヘキサン、2,6-ジメチルシクロヘキサン、2,2,6-トリメチルシクロ40
50

ヘキサノン、シクロヘプタノン、2-メチルシクロヘプタノン、3-メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

【0424】

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

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

ピルビン酸アルキルとしては、例えば、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が好ましく挙げられる。10

好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点130以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペントノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸-2-(2-エトキシエトキシ)エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

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

【0425】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。20

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。30

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(質量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0426】

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含むことが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。40

【0427】

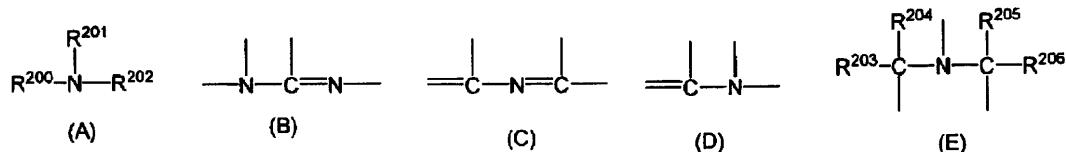
[5] 塩基性化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を含有することが好ましい。

塩基性化合物としては、好ましくは、下記式(A)~(E)で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

【0428】

【化128】



【0429】

一般式 (A) 及び (E) 中、

R²⁰⁰、R²⁰¹ 及び R²⁰² は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 20) 又はアリール基 (炭素数 6 ~ 20) を表し、ここで、R²⁰¹ と R²⁰² は、互いに結合して環を形成してもよい。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵ 及び R²⁰⁶ は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を表す。

上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基、又は炭素数 1 ~ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

これら一般式 (A) 及び (E) 中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

【0430】

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

【0431】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4 - ジアザビシクロ [2,2,2] オクタン、1、5 - ジアザビシクロ [4,3,0] ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ [5,4,0] ウンデカ - 7 - エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2 - オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス (t - ブチルフェニル) スルホニウムヒドロキシド、ビス (t - ブチルフェニル) ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2 - オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ (n - ブチル) アミン、トリ (n - オクチル) アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2,6 - デイソプロピルアニリン、N,N - デメチルアニリン、N,N - デブチルアニリン、N,N - デヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - フェニルジエタノールアミン、トリス (メトキシエトキシエチル) アミン等を挙げができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N,N - ビス (ヒドロキシエチル) アニリン等を挙げることができる。

【0432】

10

20

30

40

50

好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でも $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 若しくは $-CH_2CH_2CH_2O-$ の構造が好ましい。10

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物の具体例としては、米国特許出願2007/0224539号明細書の[0066]に例示されている化合物(C1-1)～(C3-3)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0433】

これらの塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。

【0434】

塩基性化合物の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。20

【0435】

[6] 酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(D)

本発明の組成物は、(D)酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(D成分ともいう)を含有することができる。酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

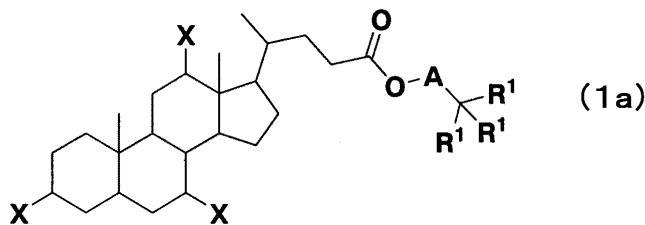
酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物の分子量範囲は100～1000が好ましく、100～700がより好ましく、100～500が特に好ましい。

【0436】

酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物が3級エステル構造を有する場合特に下記一般式(1a)で表されるカルボン酸エステル又は不飽和カルボン酸エステルであることが好ましい。

【0437】

【化129】



【0438】

(一般式(1a)において、R¹は、独立に、1価の脂環式炭化水素基(好ましくは炭素数4～20)若しくはその誘導体、又はアルキル基(好ましくは炭素数1～4)を表し、かつR¹の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基若しくはその誘導体であるか、或いは何れか2つのR¹が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに2価の脂環式炭化水素基(好ましくは炭素数4～20)若しくはその誘導体を形成し、残りのR¹が、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、又は1価の脂環式炭化水素基(好ましくは炭素数4～20)若しくはその誘導体である)。

10

20

30

40

50

素数 4 ~ 20) 若しくはその誘導体
を示す。

X は、独立に、水素原子又はヒドロキシ基を示し、少なくとも一つがヒドロキシ基である。

A は単結合或いは 2 倍の連結基を表し、好ましくは単結合或いは - D - C O O - で表される基を示し、D はアルキレン基(好ましくは炭素数 1 ~ 4)を示す。)

【 0 4 3 9 】

一般式(1a)において、A としての 2 倍の連結基としては例えば、メチレン基、メチレンカルボニル基、メチレンカルボニルオキシ基、エチレン基、エチレンカルボニル基、エチレンカルボニルオキシ基、プロピレン基、プロピレンカルボニル基、プロピレンカルボニルオキシ基等が挙げられる。特に好ましくは、メチレンカルボニルオキシ基が挙げられる。
10

【 0 4 4 0 】

一般式(1a)において、R¹ の 1 倍の脂環式炭化水素基(好ましくは炭素数 4 ~ 20)、及び何れか 2 つの R¹ が相互に結合して形成した 2 倍の脂環式炭化水素基(好ましくは炭素数 4 ~ 20)としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基及びシクロアルキル基の 1 種以上或いは 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロヘキサン又はシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。
20

【 0 4 4 1 】

また、前記脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基(即ち、=O 基)；ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、1 - ヒドロキシプロピル基、2 - ヒドロキシプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、1 - ヒドロキシブチル基、2 - ヒドロキシブチル基、3 - ヒドロキシブチル基、4 - ヒドロキシブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、i - プロポキシ基、n - ブトキシ基、2 - メチルブロポキシ基、1 - メチルブロポキシ基、t - ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、2 - シアノエチル基、3 - シアノプロピル基、4 - シアノブチル基等の炭素数 2 ~ 5 のシアノアルキル基等の置換基を 1 種以上或いは 1 個以上有する基を挙げができる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。
30

【 0 4 4 2 】

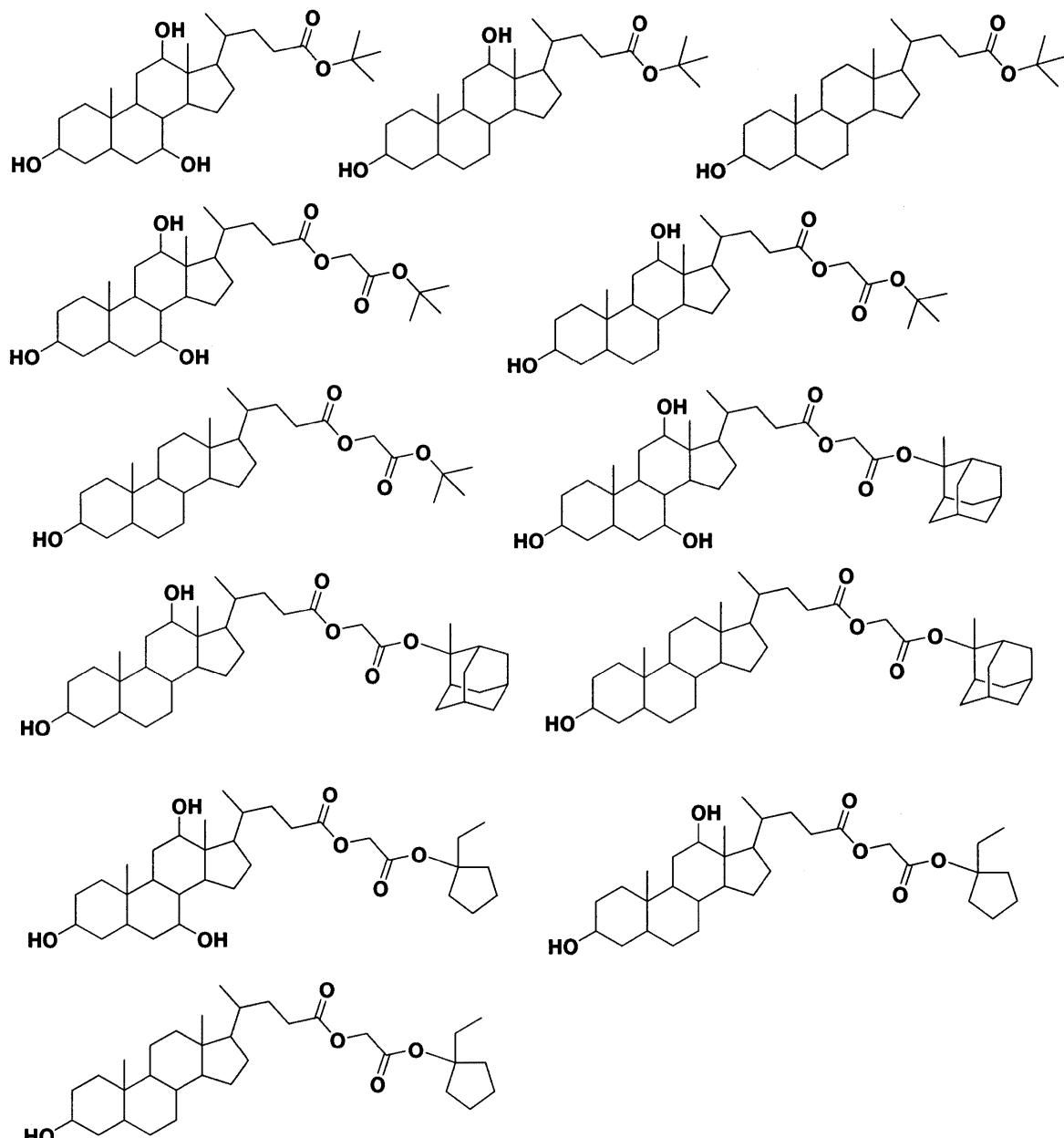
また、R¹ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を挙げができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基が好ましい。
40

【 0 4 4 3 】

好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【 0 4 4 4 】

【化130】



【0445】

該低分子化合物が不飽和カルボン酸エステルであるとき特に(メタ)アクリル酸エステルであることが好ましい。以下に、酸の作用により脱離する基として、3級アルキル基を有する(メタ)アクリル酸3級エステルの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0446】

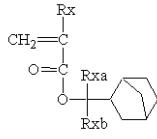
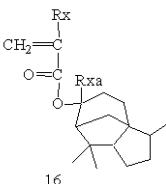
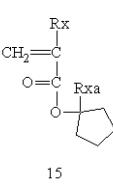
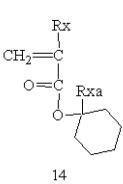
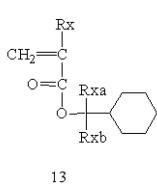
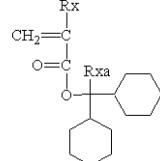
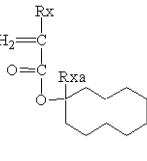
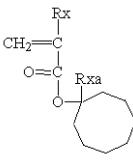
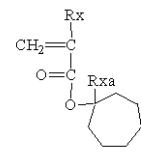
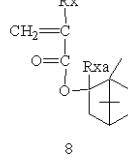
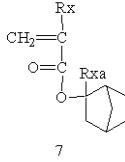
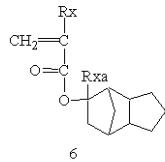
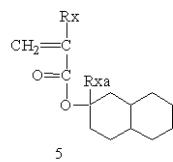
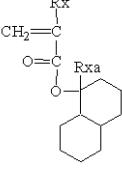
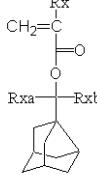
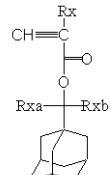
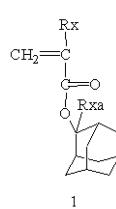
10

20

30

40

【化131】

(式中 Rx は H、CH₃、CF₃、CH₂OH、Rx_a、Rx_b はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基)

【0447】

酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物 (D) は、市販のものを用いても、公知の方法で合成したもの用いててもよい。

30

【0448】

また、D 成分として、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体が好ましい。

【0449】

D 成分は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式 (d - 1) で表すことができる。

【0450】

【化132】



【0451】

一般式 (d - 1) において、

R' は、それぞれ独立に水素原子、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を表す。R' は相互に結合して環を形成していくても良い。

R' として好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基であ

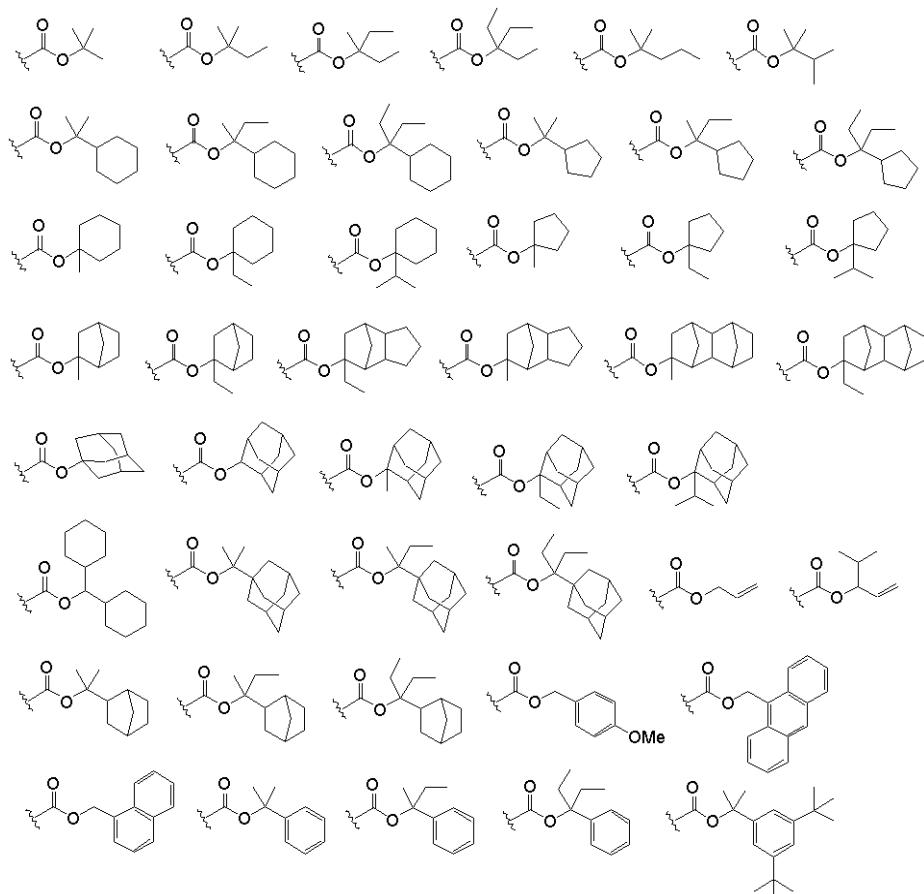
50

る。

一般式 (d - 1) で表される具体的な構造を以下に示す。

【0 4 5 2】

【化 1 3 3】



10

20

【0 4 5 3】

D 成分は、前記塩基性化合物と一般式 (d - 1) で表される構造を任意に組み合わせることで構成することも出来る。

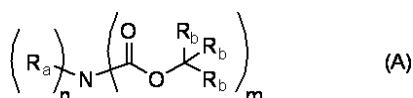
30

D 成分は、下記一般式 (A) で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

なお、D 成分は、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物であるかぎり、前記の塩基性化合物に相当するものであってもよい。

【0 4 5 4】

【化 1 3 4】



【0 4 5 5】

40

一般式 (A) において、R a は、独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、n = 2 のとき、2 つの R a は同じでも異なっていてもよく、2 つの R a は相互に結合して、複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数 20 以下）若しくはその誘導体を形成していてもよい。

R b は、独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

少なくとも 2 つの R b は結合して脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。

n は 0 ~ 2 の整数を表し、m は 1 ~ 3 の整数をそれぞれ表し、n + m = 3 である。

【0 4 5 6】

50

一般式(A)において、R_a及びR_bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、ヒドロキシリル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

前記Rのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、上記官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい)としては、

例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、これらのアルカンに由来する基を、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基等のシクロアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ノルボルナン、アダマンタン、ノラダマンタン等のシクロアルカンに由来する基、これらのシクロアルカンに由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物に由来する基、これらの芳香族化合物に由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、インドール、インドリン、キノリン、パーキドロキノリン、インダゾール、ベンズイミダゾール等の複素環化合物に由来する基、これらの複素環化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルキル基或いは芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基、直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基・シクロアルカンに由来する基をフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基等或いは前記の置換基がヒドロキシリル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基で置換された基等が挙げられる。

【0457】

また、前記R_aが相互に結合して、形成する2価の複素環式炭化水素基(好ましくは炭素数1~20)若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4-アザベンズイミダゾール、ベンゾトリニアゾール、5-アザベンゾトリニアゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、1,4,7-トリアザシクロノナン、テトラゾール、7-アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ[1,2-a]ピリジン、(1S,4S)-(+)-2,5-ジアザビシクロ[2.2.1]ヘプタン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デック-5-エン、インドール、インドリン、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン、パーキドロキノリン、1,5,9-トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシリル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の1種以上或いは1個以上で置換した基等が挙げられる。

【0458】

本発明における特に好ましい例を具体的に示すと、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシリルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマン

10

20

30

40

50

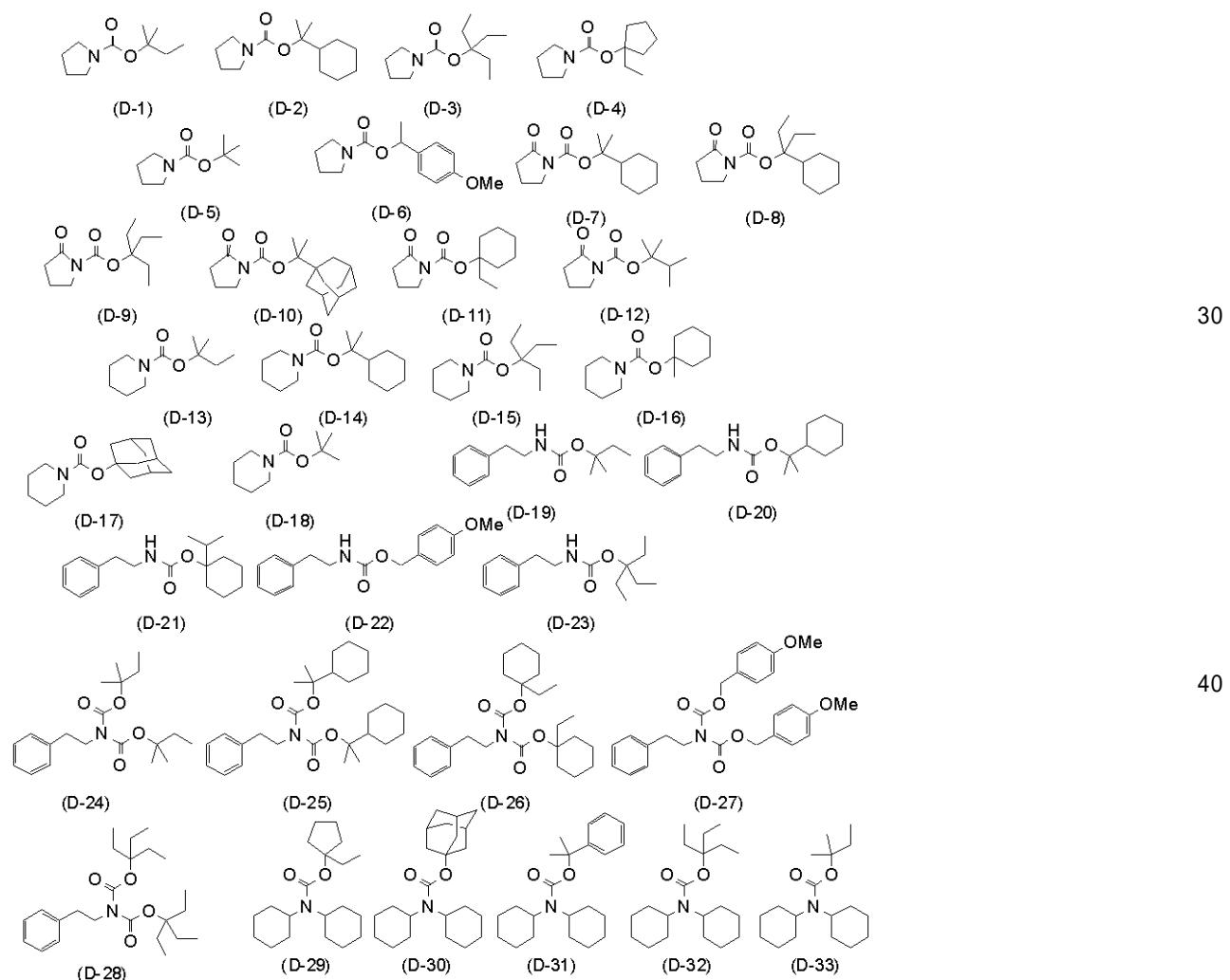
チルアミン、(S) - (-) - 1 - (t - プトキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、(R) - (+) - 1 - (t - プトキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、N - t - プトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン、N - t - プトキシカルボニルピロリジン、N - t - プトキシカルボニルモルホリン、N - t - プトキシカルボニルピペラジン、N, N - ジ - t - プトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - プトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - プトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - プトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N' - テトラ - t - プトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - プトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - プトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - プトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - プトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジ - t - プトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - プトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - プトキシカルボニル - 2 - メチルベンズイミダゾール、N - t - プトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0459】

本発明における特に好ましいD成分を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

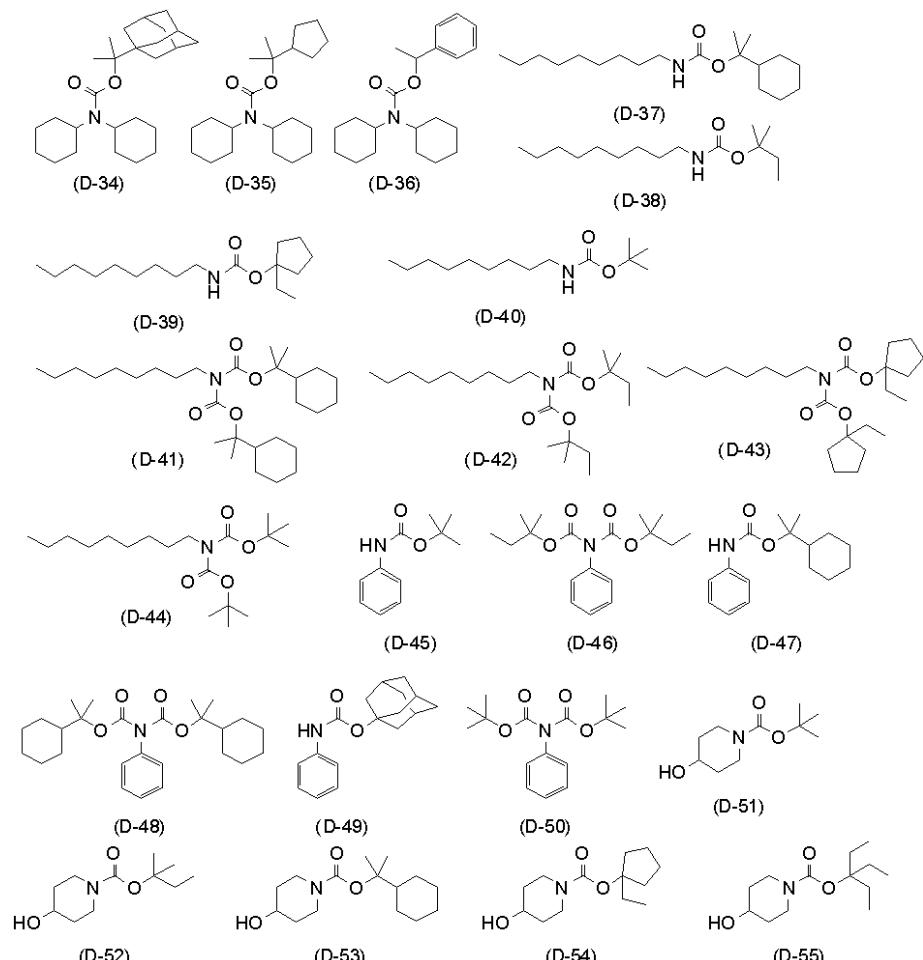
【0460】

【化135】



【0461】

【化136】

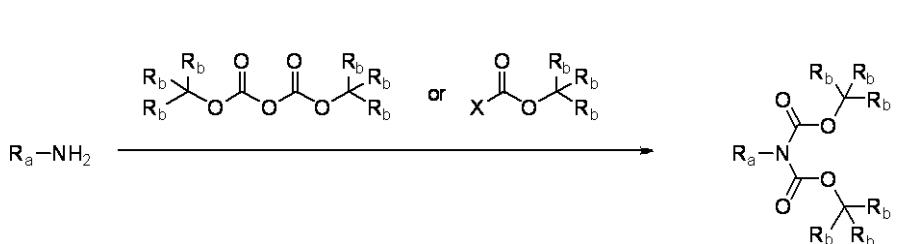
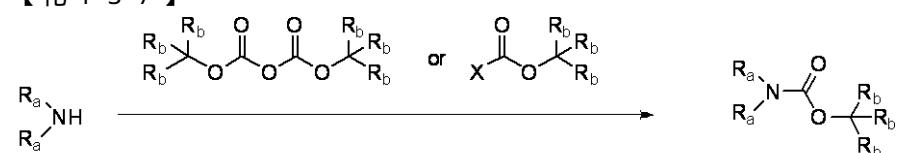


【0462】

一般式(A)で表される化合物は市販のアミンから、Protective Groups in Organic Synthesis 第四版等に記載の方法で簡便に合成できる。もっとも一般的な方法としては市販のアミンに対して二炭酸エステル又はハロギ酸エステルを作用させることによって得る方法がある。式中Xはハロゲン原子を表す。Ra、Rbは前記一般式(A)のRa、Rbと同義である。

【0463】

【化137】



【0464】

本発明において、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(D)は、一種单独でも又は2種以上を混合しても使用することができる。

【0465】

本発明において、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（D）の使用量は、前記塩基性化合物と合わせた組成物の全固形分を基準として、通常、0.001～20質量%、好ましくは0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%である。

【0466】

酸発生剤と酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（D）の組成物中の使用割合は、酸発生剤 / [酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（D）+前記塩基性化合物]（モル比）=2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤 / [酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（D）+前記塩基性化合物]（モル比）は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。10

【0467】

[7] 界面活性剤

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくて良く、含有する場合、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0468】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。一方、界面活性剤の添加量を少量、例えば10ppm以下とすることで、（C）成分の表面偏在性があがり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることができることが出来る。20

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。30

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431、4430（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08（大日本インキ化学工業（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）、GF-300、GF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601（（株）ジェムコ製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520（OMNOVA社製）、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D（（株）ネオス製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。40

【0469】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもののに他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）若しくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわ50

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号公報の[0241]～[0242]付近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))メタクリレート等との共重合体でもよい。

【0470】

上記に該当する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)を挙げることが出来る。更に、C₆F₁₃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、C₃F₇基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体などを挙げができる。

【0471】

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

【0472】

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

【0473】

界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物全量(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。

【0474】

[8]カルボン酸オニウム塩

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。アニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環又は多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。更に好ましくはこれらのアルキル基の一部又は全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

【0475】

フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーアフロロドデカン酸、パーアフロロトリデカン酸、パーアフロロシクロヘキサンカルボン酸、2,2-ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

【0476】

カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.

10

20

30

40

50

1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

【0477】

[9] 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量300以下
の溶解阻止化合物

酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）としては、220nm以下の透

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

【0478】

なお、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物をKRFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、溶解阻止化合物としてはフェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、更に好ましくは2～6個含有するものである。

【0479】

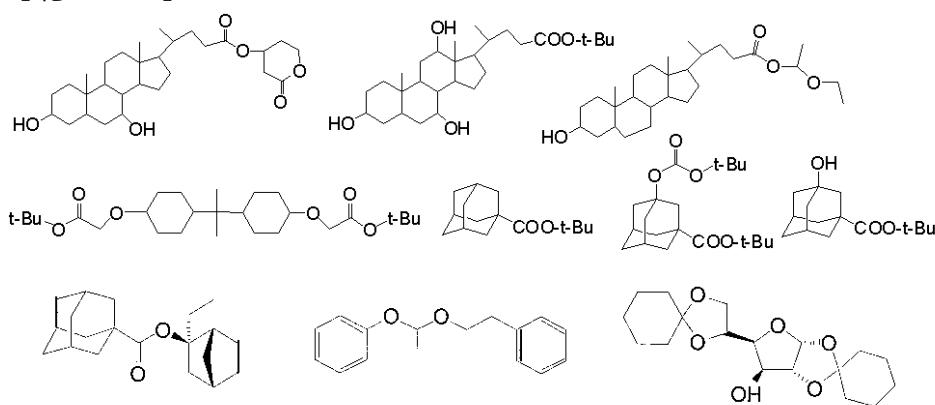
溶解阻止化合物の添加量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固体分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

【0480】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0481】

【化138】



【0482】

[10] その他の添加剤

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて更に染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシリル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含有させることができる。

【0483】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-12293号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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

【0484】

[11] パターン形成方法

10

20

30

40

50

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚30~250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚30~200nmで使用されることが好ましい。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができます。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分濃度は、一般的には1~10質量%、より好ましくは1~8.0質量%、更に好ましくは1.0~6.0質量%である。

【0485】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好みしくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1ミクロン以下、より好ましくは0.05ミクロン以下、更に好ましくは0.03ミクロン以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

【0486】

例えば、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、感光性膜（レジスト膜）を形成する。

当該感光性膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射し、好みしくはベーク（加熱）を行い、現像、リンスする。これにより良好なパターンを得ることができる。

【0487】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好みしくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好みしくは1~200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（13nm）が好みしい。

【0488】

感光性膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0489】

現像工程におけるアルカリ現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

リンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

また、現像処理又は、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

【実施例】

【0490】

10

20

30

40

50

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。なお、表2における実施例8、10、21、23、27、39、42、43、45～47、51、58～60、64及び65は参考例である。

【0491】

<合成例1：樹脂(C-8)の合成>

下記化合物(1)を、国際公開第07/037213号パンフレットに記載の方法で合成した。

化合物(1)35.00gに水150.00gを加え、更にNaOH27.30gを加えた。加熱、還流条件で、9時間攪拌した。塩酸を加え、酸性とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、濃縮することにより化合物(2)36.90gを得た(収率93%)。

【0492】

¹H-NMR(400MHz in (CD₃)₂CO): (ppm)=1.56-1.59(1H), 1.68-1.72(1H), 2.13-2.15(1H), 2.13-2.47(2H), 3.49-3.51(1H), 3.68(1H), 4.45-4.46(1H)

化合物(2)20.00gにCHCl₃200mlを加え、更に、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアルコール50.90g、4-ジメチルアミノピリジン30.00gを加え攪拌した。該溶液中に、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノブロピル)カルボジイミド塩酸塩22.00gを加え、3時間攪拌した。1N HCl 500ml中に反応溶液を加え、反応を停止した。有機層を更に1N HClで洗浄し、次に水で洗浄し、有機層を濃縮することにより化合物(3)30.00gを得た(収率85%)。

¹H-NMR(400MHz in (CD₃)₂CO): (ppm)=1.62(1H), 1.91-1.95(1H), 2.21-2.24(1H), 2.45-2.53(2H), 3.61-3.63(1H), 3.76(1H), 4.32-4.58(1H), 6.46-6.53(1H)

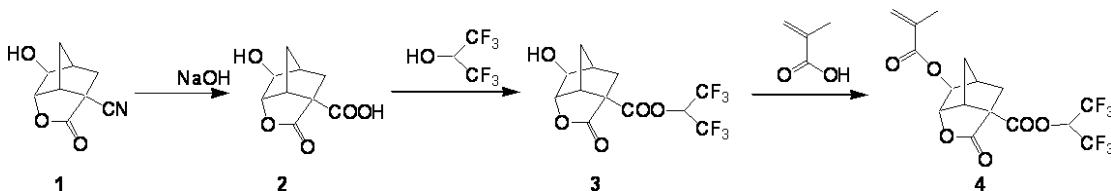
【0493】

化合物(3)15.00gにトルエン300.00gを加え、更にメタクリル酸3.70g、p-トルエンスルホン酸・1水和物4.20gを加え、生成する水を共沸により取り除きながら、15時間還流した。反応液を濃縮し、濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製することにより化合物(4)11.70gを得た(収率65%)。

¹H-NMR(400MHz in (CD₃)₂CO): (ppm)=1.76-1.79(1H), 1.93(3H), 2.16-2.22(2H), 2.57-2.61(1H), 2.76-2.81(2H), 3.73-3.74(1H), 4.73(1H), 4.84-4.86(1H), 5.69-5.70(1H), 6.12(1H), 6.50-6.56(1H)

【0494】

【化139】



【0495】

窒素雰囲気下、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)6.4gを三口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに化合物(4)17.5g、t-ブチルメタクリレート4.0g、重合開始剤V-601(和光純薬製)をモノマーに対し5.0mol%をPGMEA58.0gに溶解させた溶液を4時間掛けて滴下した。滴下終了後、更に80℃で4時間反応させた。反応液を放冷後メタノール1300g/50

蒸留水 150 g の混合液に 20 分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると樹脂 (C - 8) が 15.2 g 得られた。

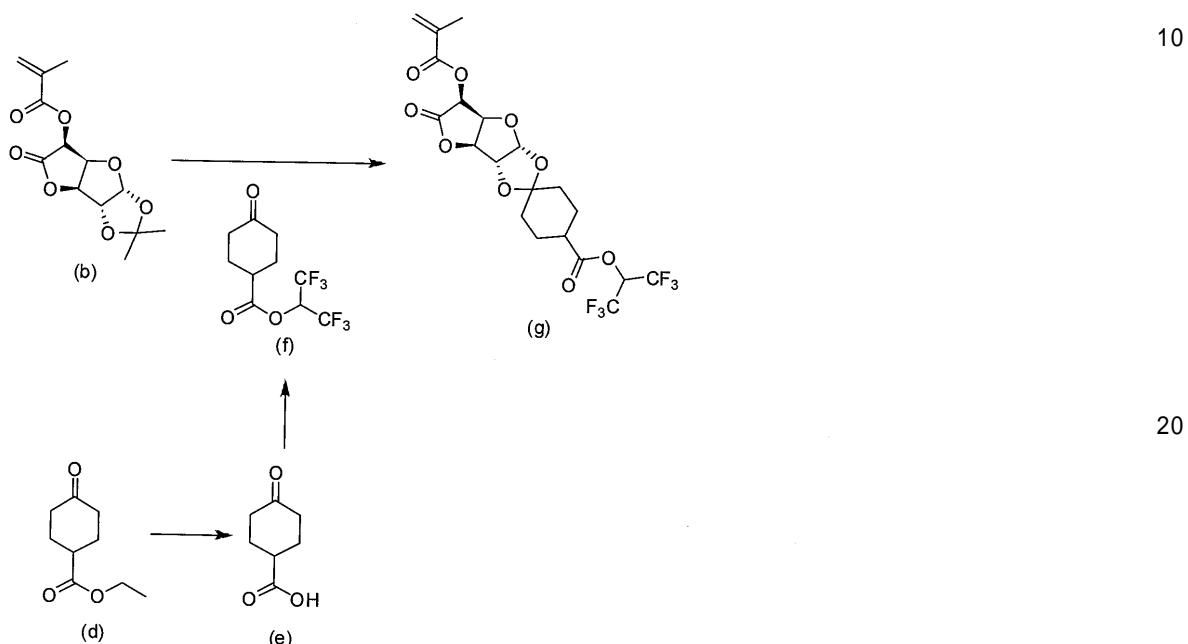
樹脂 (C - 8) の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で 8000、分散度 (Mw / Mn) は 1.3 であった。

【0496】

<合成例 2：樹脂 (C - 94) の合成>

【0497】

【化140】



【0498】

4-シクロヘキサノンカルボン酸エチル (d) 150.0 g にメタノール 300.0 g を加えて攪拌し、25℃で水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム 35.3 g と蒸留水 300.0 g の混合液）を滴下した。3 時間後、(d) が消失していることを確認し、濃塩酸 45.7 g 中に反応溶液を滴下した。酢酸エチル 2400 g を加えて、蒸留水で 5 回洗浄し、有機層を濃縮して、化合物 (e) を 63 g 得た。

上記で得られた (e) 43.7 g、クロロホルム 394.0 g、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール 77.6 g、ジメチルアミノピリジン 3.8 g を加えて攪拌し、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 64.9 g を加えて、25℃で 3 時間攪拌し、(e) が消失しているのを確認し、1 規定塩酸に反応溶液を滴下した。攪拌後、有機層を取り出し、1 規定塩酸で 2 回、蒸留水で 5 回洗浄し、有機層を濃縮し、化合物 (f) を 70.0 g 得た。化合物 (f) 32.1 g、化合物 (b) 26.0 g を用いて、酸性条件下で反応を行い、目的物 (g) を 10.0 g 得た。

【0499】

窒素雰囲気下、PGMEA 10.1 g を三口フラスコに入れ、これを 80℃に加熱した。これに化合物 (g) 36.3 g、重合開始剤 V-601 (和光純薬製) をモノマーに対し 2.5 mol % を PGMEA 96.8 g に溶解させた溶液を 4 時間掛けて滴下した。滴下終了後、更に 80℃で 4 時間反応させた。反応液を放冷後メタノール 1300 g / 蒸留水 150 g の混合液に 20 分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると樹脂 (C - 94) が 25.1 g 得られた。

樹脂 (C - 94) の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で 13000、分散度 (Mw / Mn) は 1.4 であった。

【0500】

10

20

30

40

50

同様にして、後掲の表2及び3に示す他の樹脂(C)を合成した。

【0501】

<合成例3：樹脂(1)の合成>

窒素気流下、シクロヘキサン8.6gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに2-アダマンチルイソプロピルメタクリレート9.8g、ジヒドロキシアダマンチルメタクリレート4.4g、ノルボルナンラクトンメタクリレート8.9g、重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)をモノマーに対し8mol%をシクロヘキサン79gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘキサン800mL/酢酸エチル200mLの混合液に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(1)が19g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で8800、分散度(Mw/Mn)は1.9であった。
10

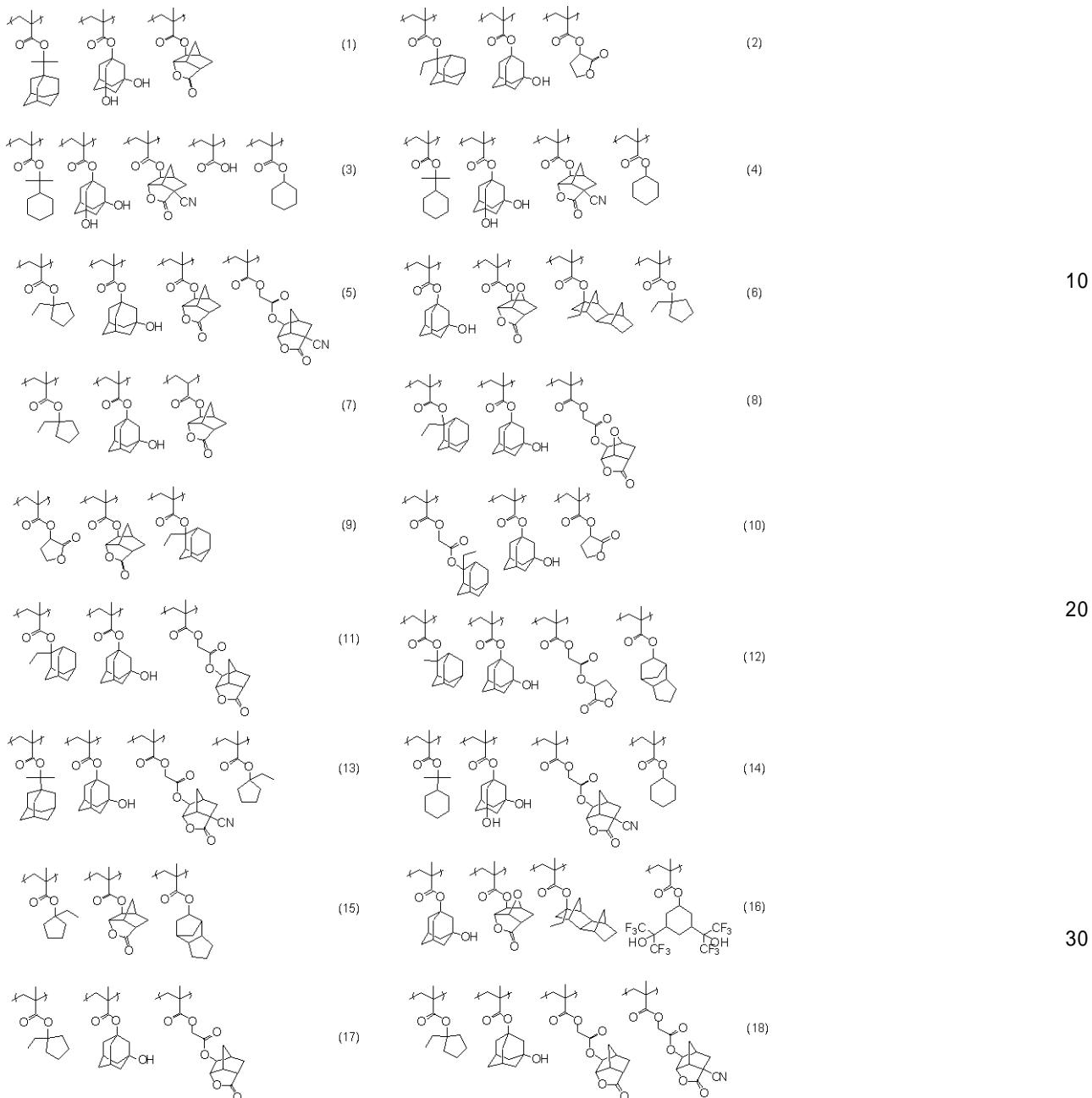
同様にして、以下に示す他の樹脂(A)を合成した。

【0502】

実施例で用いた酸分解性樹脂(A)の構造を以下に示す。また、下記表1に、各樹脂における繰り返し単位のモル比率(構造式における左から順)、重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を示す。

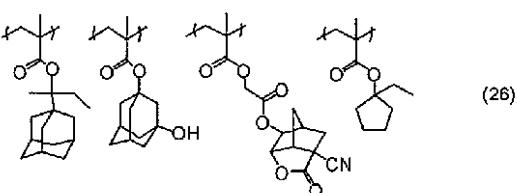
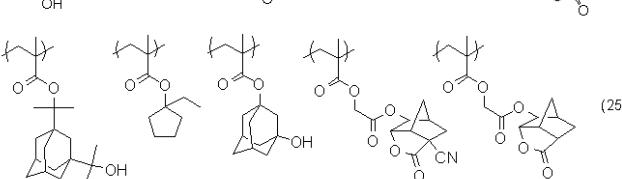
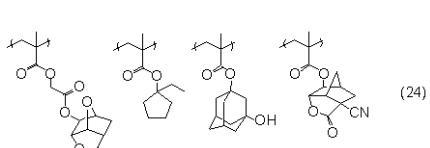
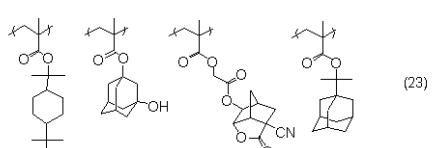
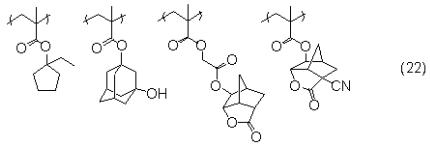
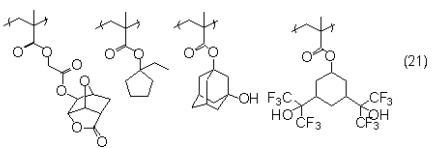
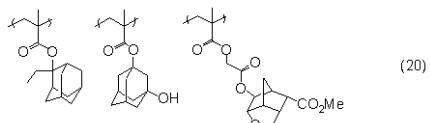
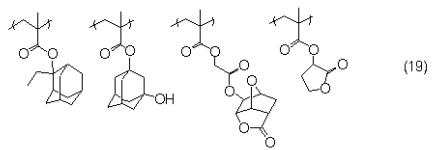
【0503】

【化141】



【0504】

【化142】



10

20

【0505】

【表7】

表1

樹脂(A)	組成(モル比率)	Mw	Mw/Mn
1	50/10/40	8800	1.9
2	40/20/40	7000	1.6
3	40/10/35/5/10	10000	1.7
4	40/10/40/10	11000	1.8
5	40/15/20/25	8500	1.6
6	10/40/25/25	12000	1.8
7	50/20/30	6500	1.6
8	40/10/50	8000	1.7
9	25/25/50	9000	1.8
10	50/10/40	11000	1.8
11	50/10/40	8000	1.7
12	40/10/40/10	7000	1.7
13	20/15/35/30	10000	1.7
14	45/10/35/10	8500	1.7
15	50/40/10	10000	1.6
16	10/40/40/10	9000	1.8
17	55/10/35	12000	1.8
18	40/15/20/25	9000	1.7
19	40/15/30/15	7500	1.6
20	40/15/45	8000	1.6
21	40/40/10/10	9500	1.8
22	35/15/25/25	10000	1.7
23	20/15/45/20	8000	1.6
24	25/35/15/25	9000	1.8
25	15/30/10/33/22	10000	1.7
26	20/10/40/30	10500	1.6

【0506】

<感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製>

下記表2及び表3に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度5質量%の溶液を調製し、これを0.1μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過

10

20

30

40

50

して感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（ポジ型感光性樹脂組成物）を調製した。調製したポジ型感光性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を表2及び表3に示した。なお、表中、「樹脂（2g）」の樹脂は、樹脂（A）を意味する。

【0507】

<画像性能試験>

〔露光条件：ArF液浸露光〕

シリコンウエハ（12インチ口径）上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型感光性樹脂組成物を塗布し、120で、60秒間ベークを行い、膜厚120nmの感光性膜を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASM社製XT1250i、NA0.85）を用い、線幅75nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後120で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水でリノンスした後、スピンドル乾燥してレジストパターンを得た。10

【0508】

〔ラインエッジラフネス（LER）〕

ラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM（（株）日立製作所製S-8840）により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3を算出した。値が5.0nm未満のものを、5.0nm以上7.0nm未満のものを、7.0nm以上のものを×とした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。20

【0509】

〔スカム〕

線幅75nmのレジストパターンにおける現像残渣（スカム）を走査型電子顕微鏡（日立製S-4800）を用いて観察し、残渣が全く発生しなかったものを、残渣が酷く発生したものを×、その中間を○及び△とした。

【0510】

〔現像欠陥評価〕

シリコンウエハ（12インチ口径）上に、上記のようにして形成したパターンについて、ケー・エル・エー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360（商品名）を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16μmに、また閾値を20に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される現像欠陥を検出して、単位面積あたりの現像欠陥数（個/cm²）を算出した。値が0.5未満のものを○、0.5以上0.7未満のものを△、0.7以上1.0未満のものを△、1.0以上のものを×とした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。30

【0511】

〔発生酸溶出量〕

シリコンウエハ（8インチ口径）上に調製したポジ型感光性樹脂組成物を塗布し、120で60秒間ベークを行い、膜厚120nmの感光性膜を形成した。次いで、ArFエキシマレーザー露光機（ASM社製、PAS5500/1100）を用いて8インチウエハ全面を30mJ/cm²で露光を行った。超純水製造装置（日本ミリポア製、Milli-Q）を用いて脱イオン処理した純水100mLを加えた石英容器に、上記ウエハを浸して水への溶出物採取を行った。この水溶液への酸の溶出量をLC-MSで定量した。40

LC装置：Waters社製2695

MS装置：Brucker Daltonics社製esquire 3000

上記LC-MS装置にて質量299（ノナフレートアニオンに相当）のイオン種の検出強度を測定し、ノナフルオロブタンスルホン酸の溶出量を算出した。同様にして他のアニオンについても溶出量を算出した。溶出量が1.0×10⁻¹⁰mol/cm²/sec以上を×、1.0×10⁻¹⁰mol/cm²/sec未満1.0×10⁻¹²mol/sec以上を○とした。50

$1 / \text{cm}^2 / \text{sec}$ 以上を 、 $1.0 \times 10^{-1.2} \text{ mol} / \text{cm}^2 / \text{sec}$ 未満を とした。

【0512】

〔後退接触角〕

シリコンウエハ(8インチ口径)上に調製したポジ型感光性樹脂組成物を塗布し、120で60秒間ベークを行い、膜厚120nmの感光性膜を形成した。動的接触角計(協和界面科学社製)の拡張縮小法により、水滴の後退接触角を測定した。初期液滴サイズ35μLを6μL/秒の速度にて5秒間吸引し、吸引中の動的接触角が安定した値を後退接触角とした。測定環境は、 23 ± 3 、相対湿度 $45 \pm 4\%$ である。この後退接触角の数値が大きいほど、より高速なスキャンスピードに対して水が追随可能である。

10

【0513】

【表8】

表2

	レジスト組成					評価結果					
	樹脂 (2g)	光酸発生 剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性 化合物 (mg)	樹脂 (C) (mg)	界面活性 剤 (mg)	LER	スカム	現像欠陥	酸溶出量	後退 接觸 角 (deg)
実施例1	1	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-1 (80)	W-4 (2)	○	◎	○	○	75
実施例2	2	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-73 (80)	W-4 (2)	○	○	○	○	70
実施例3	3	z70 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-48 (100)	W-4 (2)	○	◎	○	○	70
実施例4	4	z72 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-276 (80)	W-4 (2)	○	◎	○	○	70
実施例5	5	z67 (90)	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-1 (80)	W-1 (3)	○	◎	◎	○	75
実施例6	6	z72 (110)	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-280 (80)	W-1 (3)	○	○	○	○	70
実施例7	7	Y-7 (100)	SL-4/SL-2 40/60	N-3 (6)	C-135 (80)	W-1 (3)	○	◎	○	○	70
実施例8	8	z2 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-6 (10)	C-270 (40)	W-3 (3)	○	○	○	○	70
実施例9	9	Y-3 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-1 (7)	C-124 (40)	W-3 (3)	○	◎	○	○	70
実施例10	10	Y-43 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-2 (9)	C-8 (50)	W-3 (3)	○	○	○	○	70
実施例11	11	z66 (100)	SL-2/SL-4 70/30	N-3 (6)	C-39 (80)	W-6 (3)	○	◎	◎	○	75
実施例12	12	z38/Y-65 (40/60)	SL-2/SL-4 70/30	N-3 (6)	C-73 (80)	W-6 (3)	○	◎	○	○	70
実施例13	13	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-7 (6)	C-3 (80)	W-1 (5)	○	◎	◎	○	75
実施例14	14	Y-3 (100)	SL-3/SL-4 30/70	N-6 (10)	C-98 (80)	W-5 (4)	○	◎	◎	○	75
実施例15	15	z55 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-1 (7)	C-72 (20)	W-1 (4)	○	◎	○	○	70
実施例16	16	z72 (100)	SL-1/SL-2 60/40	N-4 (13)	C-79 (30)	W-6 (4)	○	○	◎	○	70
実施例17	17	Y-4 (110)	SL-1/SL-2 60/40	N-3 (6)	C-283 (80)	W-2 (3)	○	◎	◎	○	75
実施例18	18	z68 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-2 (9)	C-281 (50)	W-3 (3)	○	◎	◎	○	75
実施例19	4	z66 (120)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-6 (10)	C-41 (60)	W-4 (5)	○	◎	○	○	70
実施例20	5	z66/z80 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-8 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	△	75
実施例21	1	z2 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-1 (80)	W-4 (2)	○	○	○	△	75

【0514】

20

30

40

50

【表9】

表2(続き)

	レジスト組成					評価結果					
	樹脂 (2g)	光酸発 生剤 (mg)	溶剤 (質量比)	塩基性 化合物 (mg)	樹脂(C) (mg)	界面 活性 剤 (mg)	LER	スカム	現像 欠陥	酸 溶出 量	後退 接触 角 (deg)
実施 例22	19	X17 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (7)	C-314 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例23	20	X27 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-301 (100)	W-4 (2)	○	○	◎	△	75
実施 例24	21	X38 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (7)	C-303 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	68
実施 例25	22	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-308 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例26	23	z66 (100)	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-313 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例27	24	z2 (100)	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-300 (80)	W-1 (3)	○	○	◎	△	75
実施 例28	13	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	D-51 (10)	C-3 (80)	W-1 (5)	○	◎	◎	○	75
実施 例29	1	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	D-30/D-52 (7/7)	C-1 (80)	W-4 (2)	○	○	○	○	75
実施 例30	5	X9 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-8 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例31	5	X9 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-292 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	70
実施 例32	5	z67 (90)	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-1/CP-75 (80/8)	W-1 (3)	○	◎	◎	○	80
実施 例33	2	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-73/CP-75 (80/6)	W-4 (2)	○	○	○	○	75
実施 例34	2	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-100 (80)	W-4 (2)	○	◎	○	○	70
実施 例35	3	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-109 (100)	W-4 (2)	○	◎	○	○	70
実施 例36	9	Y-3 (100)	SL-2/SL-4 /SL-6 40/59/1	N-1 (7)	C-110 (40)	W-3 (3)	○	◎	○	○	70
実施 例37	12	z66/z80 (40/60)	SL-2/SL-4 70/30	N-3 (6)	C-61 (80)	W-6 (3)	○	◎	○	○	70
実施 例38	13	z72 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-7 (6)	C-92 (80)	W-1 (5)	○	◎	◎	○	75
実施 例39	17	z80 (110)	SL-1/SL-2 60/40	N-3 (6)	C-94 (80)	W-2 (3)	○	◎	◎	○	75
実施 例40	3	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-87 (100)	W-4 (2)	○	◎	○	○	70

10

20

30

【0515】

【表10】

表2(続き)

	レジスト組成					評価結果					
	樹脂 (2g)	光酸発 生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性 化合物 (mg)	樹脂 (C) (mg)	界面 活性 剤 (mg)	LER	スカ ム	現像 欠陥	酸溶 出量	後退 接触 角 (deg)
実施 例41	7	z88 (100)	SL-4/SL-2 40/60	N-3 (6)	C-125 (80)	W-1 (3)	○	◎	○	○	70
実施 例42	9	z80 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-1 (7)	C-151 (40)	W-3 (3)	○	◎	○	○	70
実施 例43	11	z38 (100)	SL-2/SL-4 70/30	N-3 (6)	C-145 (80)	W-6 (3)	○	◎	◎	○	75
実施 例44	13	z31 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-7 (6)	C-137 (80)	W-1 (5)	○	◎	○	○	75
実施 例45	15	z60 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-1 (7)	C-159 (40)	W-1 (4)	○	◎	○	○	70
実施 例46	4	z80 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-154 (80)	W-4 (2)	○	◎	○	○	70
実施 例47	4	z80 (120)	SL-2/SL-4 60/40	N-6 (10)	C-154 (60)	W-4 (5)	○	◎	○	○	70
実施 例48	4	z66/z80 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-159 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例49	5	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-94 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例50	5	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-167 (80)	W-4 (2)	○	○	○	○	75
実施 例51	19	z14 (100)	SL-2/SL-4 60/40	D-15 /N-3 (7/7)	C-113 (80)	W-6 (2)	○	◎	○	○	75
実施 例52	5	Y-2 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-6 (10)	C-176 (80)	W-5 (2)	○	◎	○	○	75
実施 例53	25	Y-7 (100)	SL-2/SL-4 60/40	D-14 (10)	C-183 (80)	W-6 (2)	○	◎	○	○	75
実施 例54	4	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-3 (10)	C-206 (80)	W-6 (2)	○	◎	◎	○	80
実施 例55	21	X38 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (7)	C-303/ C-6 (80/40)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	72
実施 例56	14/24 (1/1)	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-308 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例57	26	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-3 (10)	C-1/ CP-64 (80/7)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	80

【0516】

10

20

30

【表11】

表2(続き)

	レジスト組成					評価結果					
	樹脂 (2g)	光酸発 生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性 化合物 (mg)	樹脂 (C) (mg)	界面 活性 剤 (mg)	LER	スカ ム	現像 欠陥	酸溶 出量	後退接 触角 (deg)
実施 例58	1	z92 (100)	SL-2 100	N-1 (8)	C-4 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例59	4	z93 (100)	SL-2/SL-1 90/10	N-3 (8)	C-72 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例60	5	z94 (100)	SL-2/SL-4 90/10	N-5 (8)	C-263 (80)	W-3 (2)	○	◎	◎	○	80
実施 例61	24	z95 (100)	SL-2/SL-4 80/20	N-2 (8)	C-154 (80)	W-1 (2)	○	◎	◎	○	80
実施 例62	21	z96 (100)	SL-2 100	N-1 (8)	C-265 (80)	W-2 (2)	○	◎	◎	○	80
実施 例63	2	z95 (100)	SL-2/SL-1 90/10	N-5 (8)	C-206 (80)	W-3 (2)	○	◎	◎	○	80
実施 例64	1	z93 (100)	SL-2 100	N-1 (8)	C-209 (80)	W-4 (2)	○	◎	◎	○	75
実施 例65	4	z93 (100)	SL-2/SL-1 90/10	N-3 (8)	C-72 (80)	—	○	◎	◎	○	75

10

20

【0517】

表12

表3

	レジスト組成					評価結果					
	樹脂 (2g)	光酸発 生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性 化合物 (mg)	樹脂 (C) (mg)	界面 活性 剤 (mg)	LER	スカ ム	現像 欠陥	酸溶 出量	後退接 触角 (deg)
比較例1	1	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5 /N-1 (7/7)	—	W-4 (2)	×	×	△	×	55
比較例2	1	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5 /N-1 (7/7)	C'-1 (80)	W-4 (2)	×	×	△	△	75
比較例3	1	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5 /N-1 (7/7)	C'-2 (80)	W-4 (2)	×	×	×	×	80
比較例4	17	Y-4 (110)	SL-1/SL-2 60/40	N-3 (6)	C'-1 (80)	W-2 (3)	×	×	△	△	75
比較例5	17	Y-4 (110)	SL-1/SL-2 60/40	N-3 (6)	C'-2 (80)	W-2 (3)	×	×	×	△	80

30

【0518】

表2、及び表3における記号、樹脂(C')は次の通りである。

酸発生剤、樹脂(C)、(D)成分は先に例示したものに対応する。

40

【0519】

〔塩基性化合物〕

N-1 : N,N-ジブチルアニリン

N-2 : N,N-ジヘキシルアニリン

N-3 : 2,6-ジイソプロピルアニリン

N-4 : トリ-n-オクチルアミン

N-5 : N,N-ジヒドロキシエチルアニリン

N-6 : 2,4,5-トリフェニルイミダゾール

N-7 : トリス(メトキシエトキシエチル)アミン

N-8 : 2-[2-(2-(2,2-ジメトキシフェノキシエトキシ)エチル]-ビ

50

ス - (2 - メトキシエチル)] - アミン

【 0520】

〔界面活性剤〕

W - 1 : メガファック F 176 (大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系)

W - 2 : メガファック R 08 (大日本インキ化学工業(株)製、フッ素及びシリコン系)

W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 341 (信越化学工業(株)製、シリコン系)

W - 4 : トロイゾル S - 366 (トロイケミカル(株)製)

W - 5 : P F 656 (OMNOVA社製、フッ素系)

W - 6 : P F 6320 (OMNOVA社製、フッ素系)

10

【 0521】

〔溶剤〕

S L - 1 : シクロヘキサン

S L - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA : 1 - メトキシ - 2 - アセトキシプロパン)

S L - 3 : 乳酸エチル

S L - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME : 1 - メトキシ - 2 - プロパノール)

S L - 5 : - ブチロラクトン

S L - 6 : プロピレンカーボネート

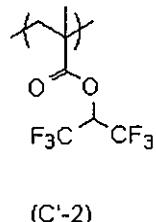
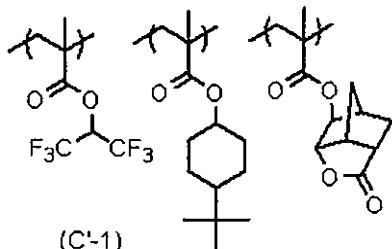
20

【 0522】

〔樹脂(C')〕

【 0523】

【化143】



30

【 0524】

【表13】

表4

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C'-1	40/40/20	7500	1.4
C'-2	100	6000	1.3

40

【 0525】

表4より、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジストパターンは、ラインエッジラフネス、スカム、現像欠陥、並びに、液浸露光時における液浸液に対する追随性のいずれにおいても優れた性能を有することがわかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 平野 修史

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 飯塚 裕介

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2007-304545 (JP, A)

特開2007-304537 (JP, A)

特開2008-1111103 (JP, A)

特開2004-004697 (JP, A)

特開2007-199709 (JP, A)

国際公開第2006/121096 (WO, A1)

特開2005-326609 (JP, A)

特開2010-032994 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8