

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4460843号  
(P4460843)

(45) 発行日 平成22年5月12日(2010.5.12)

(24) 登録日 平成22年2月19日(2010.2.19)

(51) Int.Cl. F 1  
**G03F 7/004 (2006.01)** G03F 7/004 503A  
**C07C 381/12 (2006.01)** C07C 381/12 CSP  
**C07D 327/06 (2006.01)** C07D 327/06  
**C07D 333/46 (2006.01)** C07D 333/46  
**C07D 409/12 (2006.01)** C07D 409/12

請求項の数 8 (全 119 頁)

(21) 出願番号 特願2003-106524 (P2003-106524)  
(22) 出願日 平成15年4月10日 (2003.4.10)  
(65) 公開番号 特開2004-139014 (P2004-139014A)  
(43) 公開日 平成16年5月13日 (2004.5.13)  
審査請求日 平成18年4月5日 (2006.4.5)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-108104 (P2002-108104)  
(32) 優先日 平成14年4月10日 (2002.4.10)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-240661 (P2002-240661)  
(32) 優先日 平成14年8月21日 (2002.8.21)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(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  
(74) 代理人 100115107  
弁理士 高松 猛  
(74) 代理人 100132986  
弁理士 矢澤 清純  
(72) 発明者 児玉 邦彦  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内  
審査官 前田 憲彦

最終頁に続く

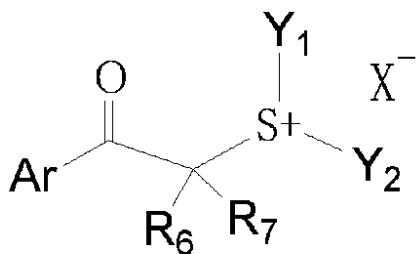
(54) 【発明の名称】感刺激性組成物及び化合物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 活性光線の照射により酸を発生する一般式(I)で表される化合物、及び、(B)一般式(AII)で表される繰り返し単位を有し、单環又は多環の脂環炭化水素構造を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

## 【化1】



(I)

一般式(I)中、

Arは、フェニル基又はナフチル基を表す。

R<sub>6</sub>は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基又はフェニル基を表す。

$R_7$ は、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基又はフェニル基を表す。

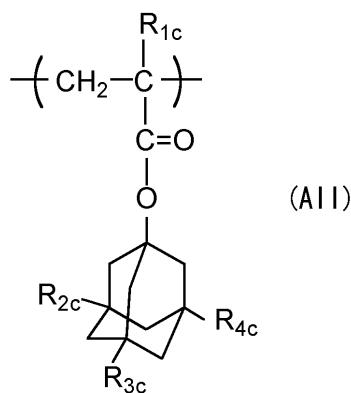
$Y_1$ 及び $Y_2$ は、同じでも異なっていてもよく、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基を表す。 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して環を形成してもよい。但し、 $Y_1$ 及び $Y_2$ の両方が直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基である場合に、 $Y_1$ 及び $Y_2$ の少なくとも一方が、アルキル基が水酸基、エーテル連結基、スルフィド連結基を有しているか、両方のアルキル基が炭素数3以上である場合を除く。

$R_6$ と $R_7$ とが結合して環を形成してもよい。

また、 $A_r$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 又は $Y_2$ のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

$X^-$ は、非求核性アニオンを表す。

### 【化2】



10

20

一般式(AII)中、 $R_{1c}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

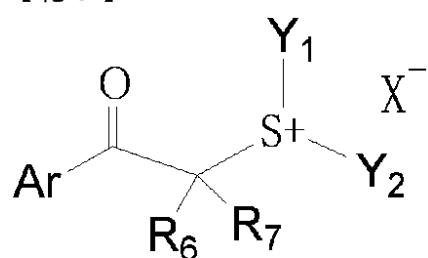
$R_{2c}$ ～ $R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c}$ ～ $R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

### 【請求項2】

(A)活性光線の照射により酸を発生する一般式(I)で表される化合物、及び、(B)ヒドロキシスチレン構造単位を有する、酸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樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

30

### 【化3】



(I)

40

一般式(I)中、

$A_r$ は、フェニル基又はナフチル基を表す。

$R_6$ は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

$R_7$ は、アルキル基又はフェニル基を表す。

$Y_1$ 及び $Y_2$ は、同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表す。 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して環を形成してもよい。

$R_6$ と $R_7$ とが結合して環を形成してもよい。

また、 $A_r$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 又は $Y_2$ のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般

50

式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表す。

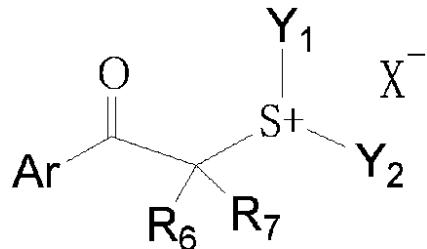
【請求項3】

(A)活性光線の照射により酸を発生する下記一般式(I)で表される化合物、

(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂、及び、

(E)酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤を含有することを特徴とするネガ型感光性組成物。

【化4】



(I)

一般式(I)中、

Arは、フェニル基又はナフチル基を表す。

R6は、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。

R7は、アルキル基又はフェニル基を表す。

Y1及びY2は、同じでも異なっていてもよく、アルキル基を表す。Y1とY2とが結合して環を形成してもよい。

R6とR7とが結合して環を形成してもよい。

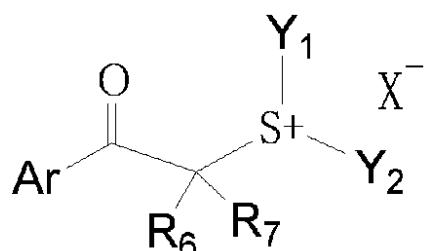
また、Ar、R6、R7、Y1又はY2のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表す。

【請求項4】

(A)活性光線の照射により酸を発生する下記一般式(I)で表される化合物、及び、ポリマー骨格の主鎖及びノアシド鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化5】



(I)

一般式(I)中、

Arは、フェニル基又はナフチル基を表す。

R6は、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。

R7は、アルキル基又はフェニル基を表す。

Y1及びY2は、同じでも異なっていてもよく、アルキル基を表す。Y1とY2とが結合して環を形成してもよい。

10

20

30

40

50

$R_6$ と $R_7$ とが結合して環を形成してもよい。

また、Ar、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 又は $Y_2$ のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

$X^-$ は、非求核性アニオンを表す。

【請求項5】

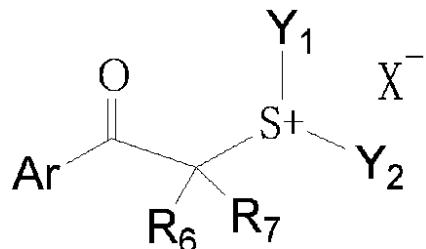
一般式(I)における $X^-$ がスルホン酸アニオンであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項6】

下記一般式(I)で表されることを特徴とする化合物。

【化6】

10



(I)

20

一般式(I)中、

Arは、ナフチル基を表す。

$R_6$ は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又はフェニル基を表す。

$R_7$ は、炭素数1~20のアルキル基、又はフェニル基を表す。

$Y_1$ 及び $Y_2$ は、同じでも異なっていてもよく、炭素数1~20のアルキル基を表す。 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して、炭素数4~10のアルキレン基を形成してもよい。

$R_6$ と $R_7$ とが結合して、2~10のアルキレン基を形成してもよい。

$X^-$ は、非求核性アニオンを表す。

【請求項7】

一般式(I)における $X^-$ がスルホン酸アニオンであることを特徴とする請求項6に記載の化合物。

30

【請求項8】

請求項1~5のいずれかに記載の感光性組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、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、さらにその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷版、酸硬化性組成物、ラジカル硬化性組成物等に使用される感刺激性組成物等に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

感刺激性組成物は、外部からの刺激により酸又はラジカルを発生させ、これによる反応によって刺激を与えた部位の物性を変化させる組成物であり、より好ましくは、活性光線又は熱の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

このような感刺激性組成物の一つとして、活性光線の照射により酸を発生する酸発生剤を含有する化学增幅レジスト組成物が挙げられる。

【0003】

特許文献1(特開2000-292917号公報)には、感光性組成物の酸発生剤として

50

、トリアリールスルホニウム塩系酸発生剤及びフェナシルスルホニウム塩系酸発生剤の混合物を用いた感光性組成物が記載されている。

また、特許文献2（特開2001-294570号公報）には、フェナシルスルホニウム塩を含有する感光性組成物が記載されている。

しかしながら、従来の感光性組成物は、保管時に組成物中に生じるパーティクルの抑制及び感度、ラインのプロファイル、疎密依存性の改善が望まれていた。

【0004】

【特許文献1】

特開2000-292917号公報

【特許文献2】

特開2001-294570号公報

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、保存性、感度が良好な組成物を提供することであり、保管時に生じるパーティクルが抑制され、且つ感度、ラインのプロファイル、疎密依存性が改善された感刺激性組成物及び該感刺激性組成物等に好適な化合物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

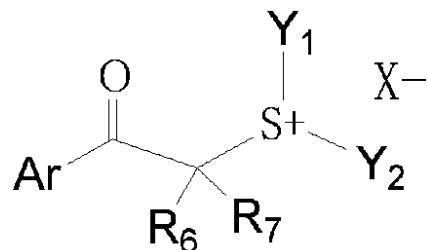
【0007】

20

(1) (A) 活性光線の照射により酸を発生する下記一般式(I)で表される化合物、及び、(B)一般式(AII)で表される繰り返し単位を有し、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する、酸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樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0008】

【化4】



(I)

30

【0009】

一般式(I)中、

Arは、フェニル基又はナフチル基を表す。

R<sub>6</sub>は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基又はフェニル基を表す。

40

R<sub>7</sub>は、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基又はフェニル基を表す。

Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、同じでも異なっていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基を表す。Y<sub>1</sub>とY<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。但し、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>の両方が直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基である場合に、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>の少なくとも一方が、アルキル基が水酸基、エーテル連結基、スルフィド連結基を有しているか、両方のアルキル基が炭素数3以上である場合を除く。

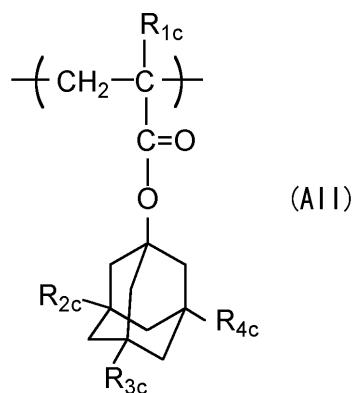
R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>とが結合して環を形成してもよい。

また、Ar、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表す。

50

## 【化7】



10

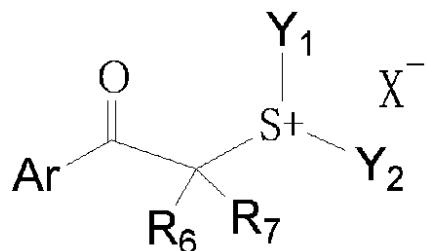
一般式(AII)中、R<sub>1c</sub>は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sub>2c</sub>～R<sub>4c</sub>は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R<sub>2c</sub>～R<sub>4c</sub>のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

(2)(A)活性光線の照射により酸を発生する一般式(I)で表される化合物、及び  
(B)ヒドロキシスチレン構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液  
中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

20

## 【化8】



(I)

30

一般式(I)中、

Arは、フェニル基又はナフチル基を表す。

R<sub>6</sub>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

R<sub>7</sub>は、アルキル基又はフェニル基を表す。

Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基  
又はヘテロ原子を含む芳香族基を表す。Y<sub>1</sub>とY<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>とが結合して環を形成してもよい。

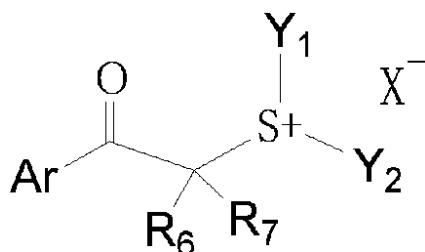
また、Ar、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般  
式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

40

X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表す。

(3)(A)活性光線の照射により酸を発生する下記一般式(I)で表される化合物、  
(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂、及び、  
(E)酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤  
を含有することを特徴とするネガ型感光性組成物。

## 【化9】



(I)

10

一般式(I)中、

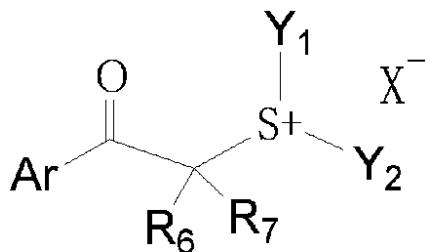
Arは、フェニル基又はナフチル基を表す。

R<sub>6</sub>は、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。R<sub>7</sub>は、アルキル基又はフェニル基を表す。Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、同じでも異なっていてもよく、アルキル基を表す。Y<sub>1</sub>とY<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>とが結合して環を形成してもよい。また、Ar、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表す。

20

(4)(A)活性光線の照射により酸を発生する下記一般式(I)で表される化合物、及び、ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

## 【化10】



30

(I)

一般式(I)中、

Arは、フェニル基又はナフチル基を表す。

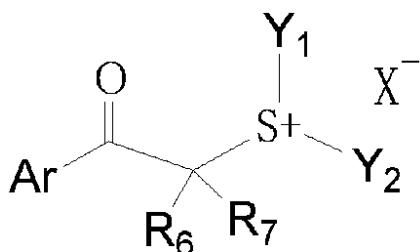
R<sub>6</sub>は、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。R<sub>7</sub>は、アルキル基又はフェニル基を表す。Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、同じでも異なっていてもよく、アルキル基を表す。Y<sub>1</sub>とY<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

40

R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>とが結合して環を形成してもよい。また、Ar、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表す。(5)一般式(I)におけるX<sup>-</sup>がスルホン酸アニオンであることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の感光性組成物。

(6)下記一般式(I)で表されることを特徴とする化合物。

## 【化11】



(I)

10

一般式(I)中、

Arは、ナフチル基を表す。

R6は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又はフェニル基を表す。

R7は、炭素数1～20のアルキル基、又はフェニル基を表す。

Y1及びY2は、同じでも異なっていてもよく、炭素数1～20のアルキル基を表す。Y1とY2とが結合して、炭素数4～10のアルキレン基を形成してもよい。

R6とR7とが結合して、2～10のアルキレン基を形成してもよい。

X-は、非求核性アニオンを表す。

(7) 一般式(I)におけるX-がスルホン酸アニオンであることを特徴とする上記(6)に記載の化合物。

20

(8) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の感光性組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

## 【0015】

(9) (B)酸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樹脂が、更に、ラクトン構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする(1)に記載のポジ型感光性組成物。

## 【0017】

(10) 樹脂(B)として、酸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樹脂が、シリコン原子を有することを特徴とする(1)に記載のポジ型感光性組成物。

30

## 【0018】

(11) 更に、(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有することを特徴とする(1)、(9)又は(10)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【0019】

(12) (A)活性光線の照射により酸を発生する上記一般式(I)で表される化合物、  
(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂及び

(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

40

## 【0021】

(13) 更に、(F)塩基性化合物及び/又は(G)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)～(5)、(9)～(12)のいずれかに記載の組成物。

## 【0022】

(14) (F)塩基性化合物が、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、アニリン構造及びピリジン構造から選ばれる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又は水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体であることを特徴とする(13)に記載の組成物。

50

## 【0023】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、上記(1)～(14)に係る発明であるが、以下、他の事項についても含めて記載している。

本発明の感刺激性組成物、好ましくは感光性又は感熱性組成物としては、ポジ型感光性又は感熱性組成物及びネガ型感光性又は感熱性組成物を挙げることができる。

本発明のポジ型感光性又は感熱性組成物、より好ましくはポジ型レジスト組成物は、(A)前記一般式(I)で表される化合物及び(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有し、必要に応じて更に(C)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を含有するか、或いは(A)前記一般式(I)で表される化合物、(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂及び(C)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を含有する。

10

本発明のネガ型感光性又は感熱性組成物、より好ましくはネガ型レジスト組成物は、(A)前記一般式(I)で表される化合物、(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂及び(E)酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤を含有する。

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0024】

(1)(A)外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する前記一般式(I)で表される化合物

20

外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する化合物とは、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等の活性光線、熱、超音波等の外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する化合物である。

## 【0025】

一般式(I)中、Arは、アリール基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表す。アリール基及びヘテロ原子を含む芳香族基は、各々置換基を有するものと、無置換のものとの両方を含む。R<sub>6</sub>は、水素原子、シアノ基、アルキル基又はアリール基を表す。R<sub>7</sub>は、1価の有機基を表す。Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表す。Y<sub>1</sub>とY<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。ArとY<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>の少なくとも一つが結合して環を形成してもよい。ArとR<sub>6</sub>とが結合して環を形成してもよい。R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>とが結合して環を形成してもよい。また、Ar、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

30

X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表す。

## 【0026】

Arのアリール基は、好ましくは炭素数6～18のアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等を挙げることができ、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

Arのヘテロ原子を含む芳香族基は、炭素数6～18のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基が好ましい。

40

## 【0027】

本発明において一般式(I)で表される化合物におけるR<sub>7</sub>は、1価の有機基であり水素原子ではない。

R<sub>7</sub>としての1価の有機基は、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、オキソアルキル基が好ましく、アルキル基、アリール基が更に好ましい。

R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、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、シクロブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状、分岐状及び環状

50

のアルキル基を挙げることができる。

$R_6$ 及び $R_7$ としてのアリール基は、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、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。

#### 【0028】

$Y_1$ 及び $Y_2$ のアルキル基は、好ましくは炭素数1～30のアルキル基であり、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、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げができる。

$Y_1$ 及び $Y_2$ のアリール基は、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げができる。 10

$Y_1$ 及び $Y_2$ のアラルキル基は、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げができる。

$Y_1$ 及び $Y_2$ のヘテロ原子を含む芳香族基は、炭素数6～14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基が好ましく、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

#### 【0029】

$A_r$ は2つ以上の置換基を有し、それらの内の少なくとも2つの置換基が結合して環構造を形成してもよい。 20

この場合、少なくとも2つの置換基が結合して形成する基としては、炭素数4～10のアルキレン基が好ましく、例えばブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等を挙げができる。

#### 【0030】

$Y_1$ と $Y_2$ とは結合して、一般式(I)中の $S^+$ とともに、環を形成してもよい。

この場合、 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4～10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げができる。

$Y_1$ と $Y_2$ とが結合して形成する基として、最も好ましくは、ブチレン基であり、 $S^+$ とともに5員環を形成することにより、化合物の熱安定性が向上する。 30

また、 $Y_1$ と $Y_2$ と結合して、一般式(I)中の $S^+$ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。

#### 【0031】

$A_r$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 及び $Y_2$ としての各基は、置換基を有していないともよいし、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、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1～5)、アルキル基(好ましくは炭素数1～20)、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オキシ基(好ましくは炭素数2～7)等を挙げができる。

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 又は $Y_2$ としてのアルキル基への置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。 40

#### 【0032】

$A_r$ と $Y_1$ 又は $Y_2$ の少なくとも1つとが結合して環を形成してもよいし、或いは $A_r$ と $R_6$ とが結合して環を形成してもよい。

この場合に、 $A_r$ と $Y_1$ 又は $Y_2$ の少なくとも1つが結合して形成する基及び $A_r$ と $R_6$ とが結合して形成する基としては、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等を挙げができる。また、 $A_r$ と $R_6$ とが結合して形成する基としては、カルボニル基も好ましい。

#### 【0033】

$R_6$ と $R_7$ とが結合して環を形成してもよい。

50

この場合に、 $R_6$ と $R_7$ とが結合して形成する基としては、炭素数2～10のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等を挙げることができる。また、 $R_6$ と $R_7$ とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

## 【0034】

また、Ar、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 又は $Y_2$ のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

## 【0035】

(A)成分は、 $R_7$ に水素原子を有しておらず、これにより光分解能が向上し、感度が向上する。

$R_6$ 及び $R_7$ の好ましい組み合わせとしては、 $R_6$ 及び $R_7$ の両方が炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状アルキル基であるか、 $R_6$ が水素原子であり $R_7$ が炭素数2～20の直鎖、分岐又は環状アルキル基である。

$R_6$ 及び $R_7$ の両方が炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状アルキル基である場合、 $R_6$ 及び $R_7$ の両方が炭素数1～8の直鎖、分岐又は環状アルキル基であることがより好ましい。 $R_6$ 及び $R_7$ は同一でも異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。最も好ましくは $R_6$ 及び $R_7$ が同一であり、メチル基、エチル基又はプロピル基である。

$R_6$ が水素原子であり $R_7$ が炭素数2～20の直鎖、分岐又は環状アルキル基である場合、 $R_7$ は好ましくは炭素数4～20の直鎖、分岐又は環状アルキル基であり、最も好ましくはn-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、オクチル基又はドデシル基である。

## 【0036】

X<sup>-</sup>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。

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。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリール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。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリール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。

## 【0037】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、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、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、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。

## 【0038】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおける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。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

## 【0039】

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキル基、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、エイコシル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、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。

アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペントデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

#### 【0040】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げができる。

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、ナフチルメチル基等を挙げができる。

#### 【0041】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリール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、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く、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけるハロゲン原子、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。

#### 【0042】

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。

#### 【0043】

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、直鎖型及び分岐型の両方を含み、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は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げができる。これらの置換基の中でフッ素原子が好ましい。

#### 【0044】

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ができる。

#### 【0045】

X<sup>-</sup>の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の1位がフッ素原子で置換されたアルカン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アリール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。X<sup>-</sup>の非求核性アニオンとして、特に好ましくは炭素数1～8のパーコロロアルカンスルホン酸アニオン、最も好ましくはノナコロロブタンスルホン酸アニオ

10

20

30

40

50

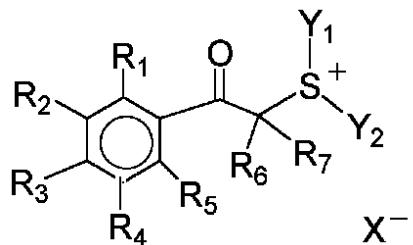
ン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。

【0046】

前述の一般式(I)で表される化合物は、下記一般式(Ia)で表される化合物であることが好ましい。

【0047】

【化5】



10

(Ia)

【0048】

一般式(Ia)中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基又はアシルアミノ基を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の少なくとも1つとY<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>の少なくとも一つが結合して環を形成してもよい。R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の少なくとも1つとR<sub>6</sub>とが結合して環を形成してもよい。また、R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(Ia)の構造を2つ以上有していてもよい。

20

一般式(Ia)におけるR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びX<sup>-</sup>は、式(I)におけるものと同義である。

【0049】

R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>のアルキル基及びアシルアミノ基におけるアルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、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、シクロブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げることができる。

30

R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>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コキシ基は、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基等を挙げることができる。

R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>のアリール基は、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、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。

R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

40

【0050】

R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の内の少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。

この場合、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の内の少なくとも2つが結合して形成される基としては、炭素数4～10のアルキレン基が好ましく、例えばブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等を挙げができる。

【0051】

R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の各基は、置換基を有していないともよいし、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、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1～5)、アルキル基(好ましくは炭素数1～

50

20)、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オキシ基(好ましくは炭素数2~7)等を挙げることができる。

R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>としてのアルキル基への置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

#### 【0052】

R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の少なくとも1つとY<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>の少なくとも一つが結合して環を形成してもよいし、或いは、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の少なくとも1つとR<sub>6</sub>とが結合して環を形成してもよい。

R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の少なくとも1つとY<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>の少なくとも1つが結合して形成する基及びR<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の少なくとも1つとR<sub>6</sub>とが結合して形成する基としては、炭素数1~10のアルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等を挙げることができる。また、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の少なくとも1つとR<sub>6</sub>とが結合して形成する基としては、カルボニル基も好ましい。10

R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>とが結合して環を形成する際には、R<sub>7</sub>は炭素数1~20のアルキル基が好ましい。

#### 【0053】

一般式(Ia)に於いて、好ましくはR<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の内のいずれかが直鎖状、分岐状又は環状アルキル基であり、より好ましくはR<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の内のいずれかが炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基であり、更に好ましくはR<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の内のいずれかが炭素数3~8の分岐状又は環状アルキル基であり、もっとも好ましくはR<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の内のいずれかがイソプロピル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基である。20

#### 【0054】

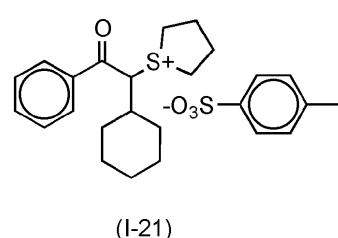
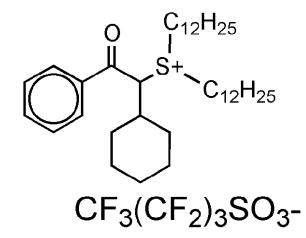
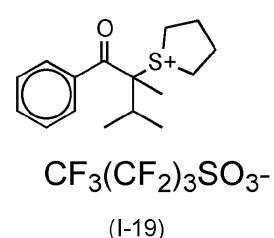
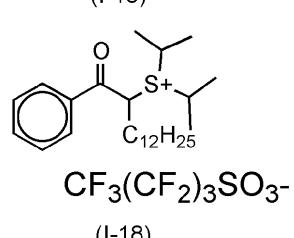
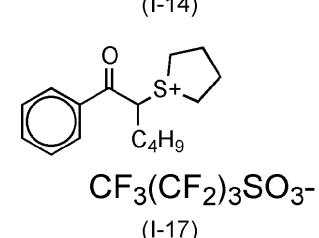
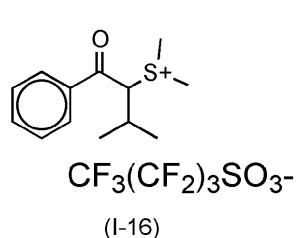
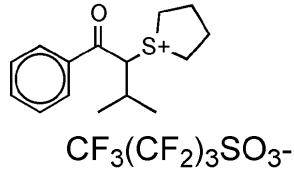
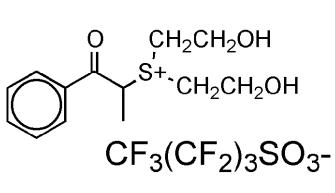
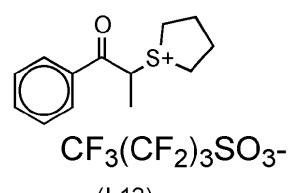
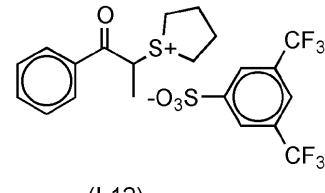
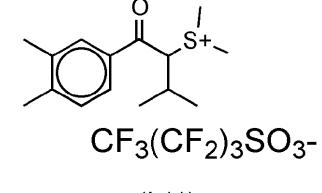
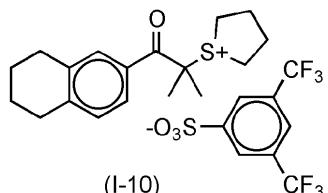
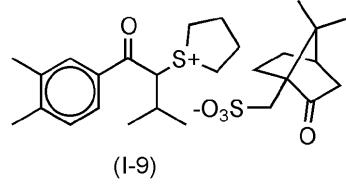
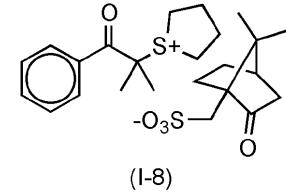
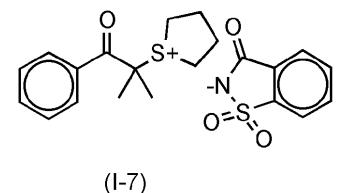
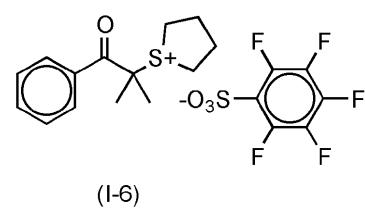
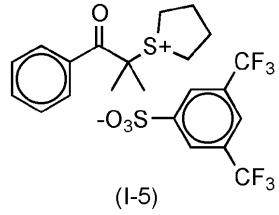
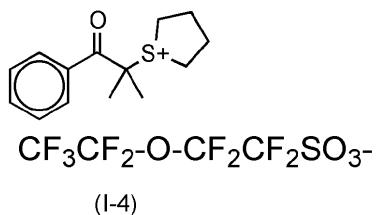
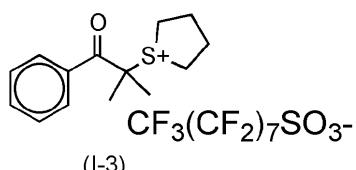
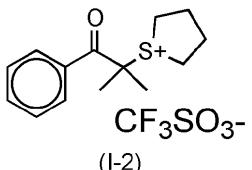
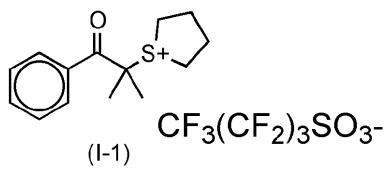
R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(Ia)の構造を2つ以上有していてもよい。

#### 【0055】

以下に、本発明の上記一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

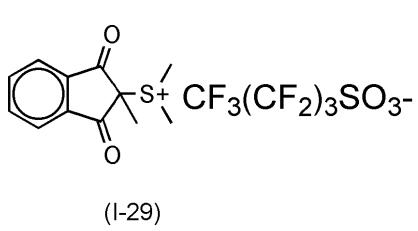
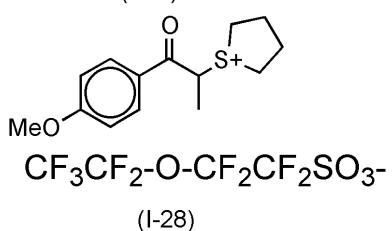
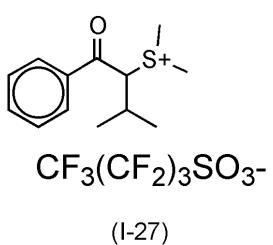
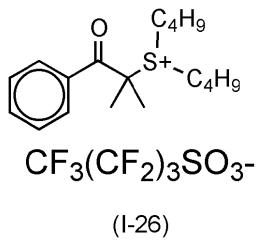
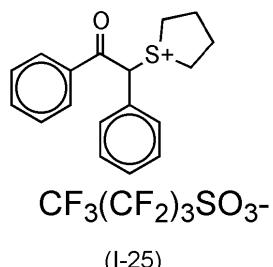
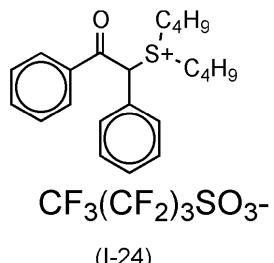
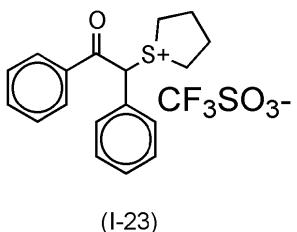
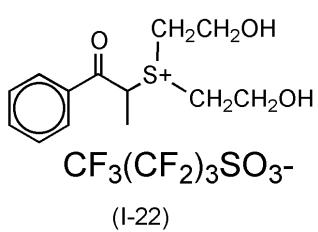
#### 【0056】

#### 【化6】



【 0 0 5 7 】

【 化 7 】

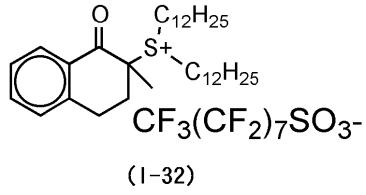
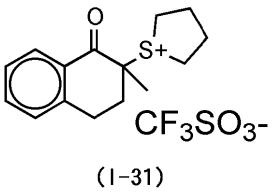
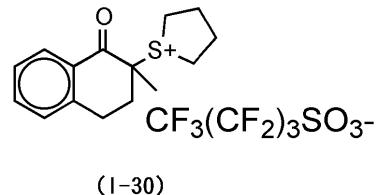


10

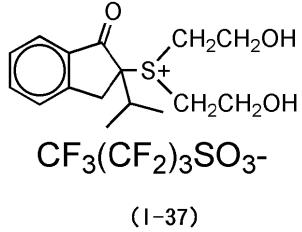
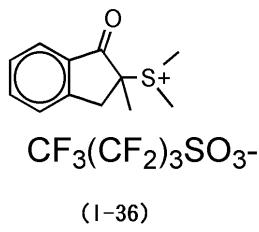
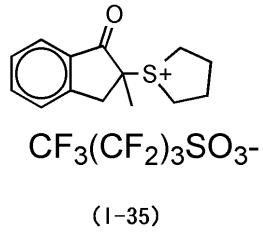
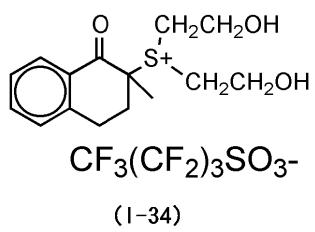
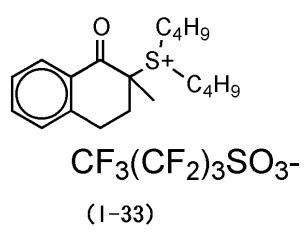
20

【 0 0 5 8 】

【 化 8 】



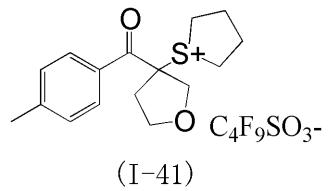
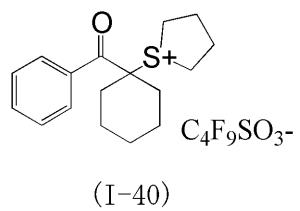
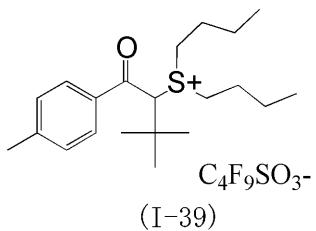
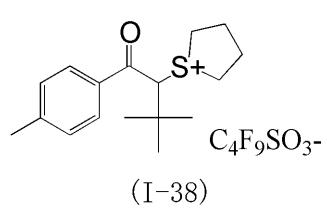
30



40

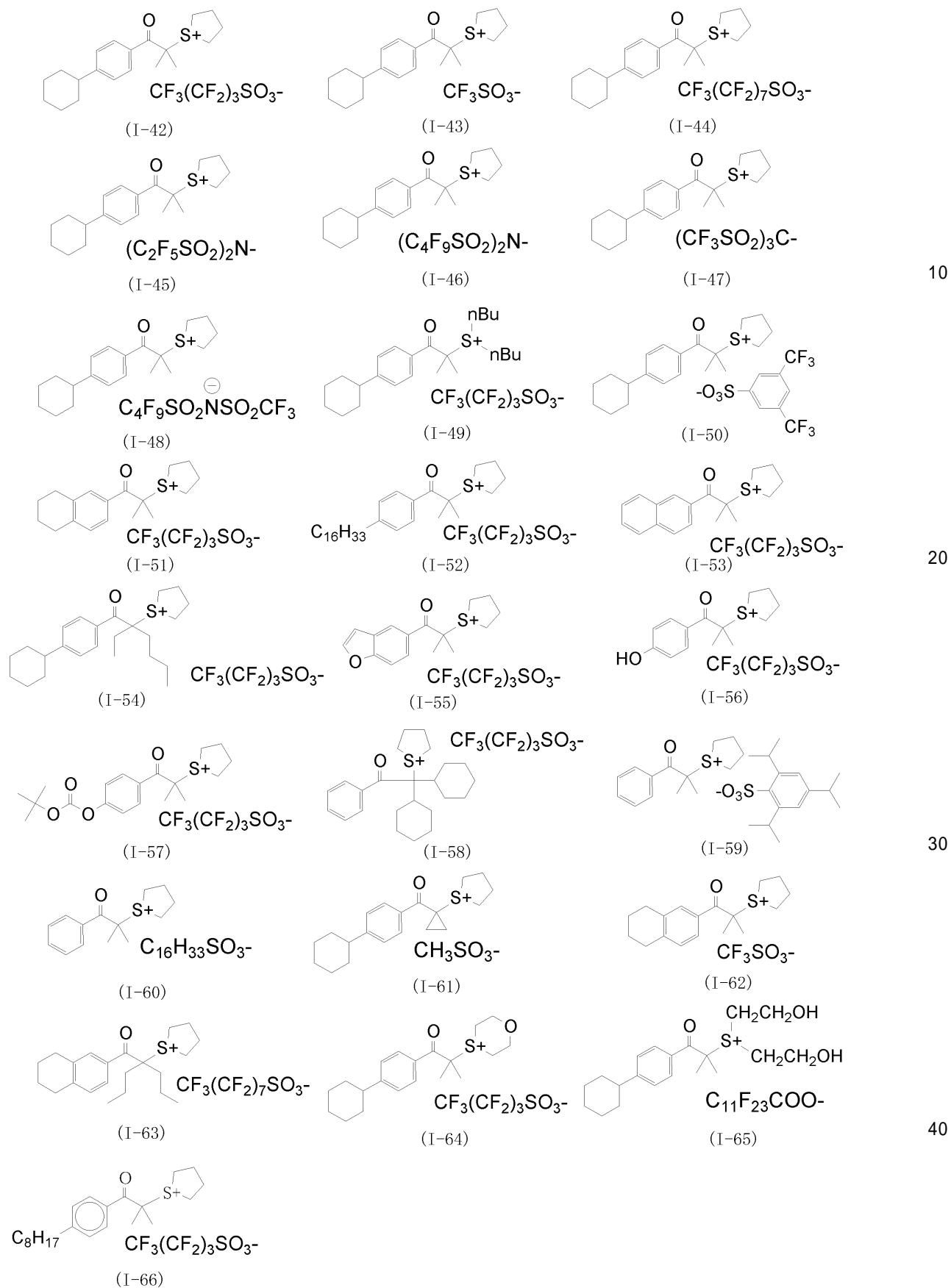
【 0 0 5 9 】

【 化 9 】



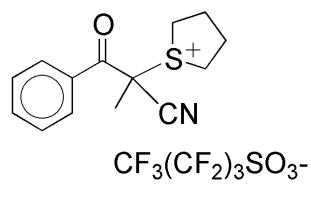
【 0 0 6 0 】

【 化 1 0 】

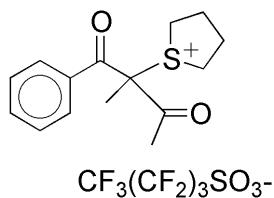


【 0 0 6 1 】

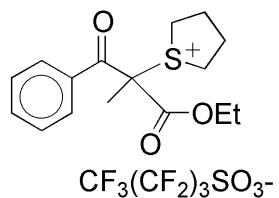
【 化 1 1 】



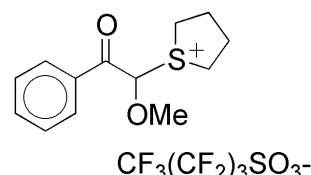
(I-67)



(I-68)



(I-69)



(I-70)

## 【 0 0 6 2 】

一般式 ( I ) の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

## 【 0 0 6 3 】

一般式 ( I ) に示す化合物は、対応するアシルベンゼン誘導体を塩基性条件下トリアルキルシリルハロゲニドと反応させてシリルエノーエルエーテル化し、これをスルホキシドと反応させることによりスルホニウム骨格を合成し、これを対応するアニオンと塩交換することにより得ることができる。別の合成法としては、対応するフェナシルハロゲニドとスルフィド化合物を無触媒または銀触媒の存在下反応させ、スルホニウム骨格を合成し、これを対応するアニオンと塩交換する方法を挙げることができる。

## 【 0 0 6 4 】

( A ) 成分の化合物の本発明の感刺激性組成物中の含量は、組成物の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。

## 【 0 0 6 5 】

( A ) 成分以外の併用しうる酸発生化合物

本発明においては、成分 ( A ) 以外に、活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物（光酸発生剤）を更に併用してもよい。

本発明の ( A ) 成分と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比 ( 成分 ( A ) / その他の光酸発生剤 ) で、通常 100 / 0 ~ 20 / 80、好ましくは 100 / 0 ~ 40 / 60、更に好ましくは 100 / 0 ~ 50 / 50 である。

そのような併用可能な光酸発生剤としては、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の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

## 【 0 0 6 6 】

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。

## 【 0 0 6 7 】

また、これらの活性光線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3,914,407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭6

10

20

30

40

50

2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 63 - 1 4 6 0 2 9 号等に記載の化合物を用いることができる。

**【0068】**

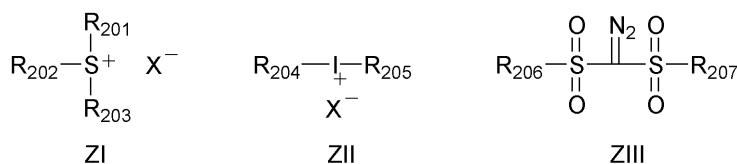
さらに米国特許第 3,779,778 号、欧州特許第 126,712 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

**【0069】**

併用してもよい活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物の内で特に好ましい化合物として、下記一般式 (Z I)、(Z I I)、(Z I I I) で表される化合物を挙げることができる。

**【0070】**

**【化 12】**



**【0071】**

上記一般式 (Z I) において、 $\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  は、各々独立に有機基を表す。  
 $\text{X}^-$  は、非求核性アニオンを表し、一般式 (I) に於ける  $\text{X}^-$  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。

**【0072】**

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  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、 $\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  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。

$\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  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。

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  としての有機基の具体例としては、後述する化合物 (Z 1 - 1)、(Z 1 - 2)、(Z 1 - 3) における対応する基を挙げることができる。

**【0073】**

尚、一般式 (Z I) 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 (Z I) で表される化合物の  $\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  の少なくともひとつが、一般式 (Z I) で表されるもうひとつの化合物の  $\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

**【0074】**

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

**【0075】**

化合物 (Z 1 - 1) は、上記一般式 (Z I) の  $\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  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。

アリールスルホニウム化合物は、 $\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  の全てがアリール基でもよいし、 $\text{R}_{201}$  ~  $\text{R}_{203}$  の一部がアリール基で、残りがアルキル基でもよい。

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を挙げることができる。

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。アリールスルホニム化合物が 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。

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は、炭素数1～15の直鎖、分岐又は環状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、シクロヘキシリ基等を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、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、分岐又は環状アルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数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つに置換していくてもよいし、3つ全てに置換していくてもよい。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。10

#### 【0076】

次に、化合物（Z1-2）について説明する。

化合物（Z1-2）は、式（Z1）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。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。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。20

#### 【0077】

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10の環状アルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシリ基、ノルボニル基）を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状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。30

$R_{201} \sim R_{203}$ としての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のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。 $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

#### 【0078】

化合物（Z1-3）とは、以下の一般式（Z1-3）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。

#### 【0079】

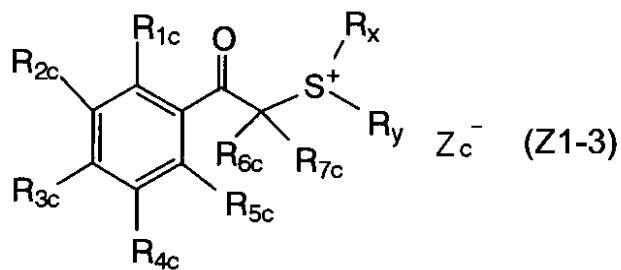
#### 【化13】

10

20

30

40



## 【0080】

10

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

$R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ は、水素原子を表す。

$R_x$ 及び $R_y$ は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、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。

$Z_c^-$ は、非求核性アニオンを表し、一般式(I)に於ける $X^-$ 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。

20

## 【0081】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1~10のアルキル基、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3~8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基）を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1~10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3~8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシリルオキシ基）を挙げることができる。

30

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは $R_{1c}$ から $R_{5c}$ の炭素数の和が2~15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

## 【0082】

$R_x$ 及び $R_y$ としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の2位に $> C=O$ を有する基を挙げることができる。

40

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

$R_x$ 及び $R_y$ が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

一般式(Z1-3)に於いて、好ましくは $R_x$ 、 $R_y$ が両方炭素数4~12のアルキル基であるか、水酸基を有するアルキル基である。

## 【0083】

一般式(ZIII)、(ZIIII)中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

50

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数3～10の環状アルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

$X^-$ は、非求核性アニオンを表し、一般式(I)に於ける $X^-$ 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。

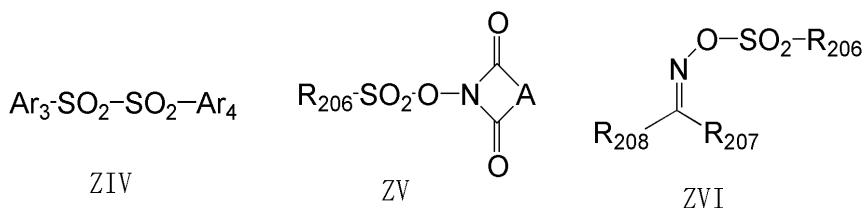
#### 【0084】

10

活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、更に、下記一般式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0085】

#### 【化14】



20

#### 【0086】

一般式(ZIV)～(ZVI)中、 $\text{Ar}_3$ 及び $\text{Ar}_4$ は、各々独立に、置換若しくは未置換のアリール基を表す。

$\text{R}_{206}$ 、 $\text{R}_{207}$ 及び $\text{R}_{208}$ は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。

$\text{A}$ は、置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のアルケニレン基又は置換若しくは未置換のアリーレン基を表す。

#### 【0087】

活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物の中でより好ましくは、一般式(ZI)～(ZIII)で表される化合物である。

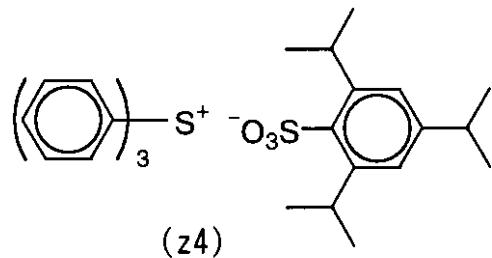
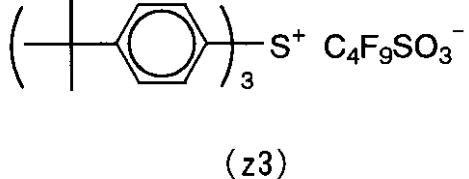
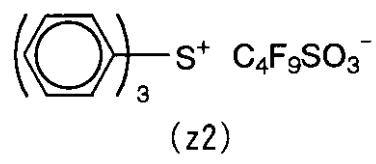
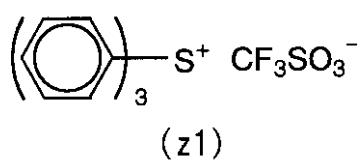
30

#### 【0088】

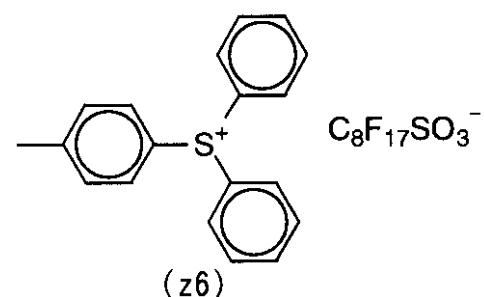
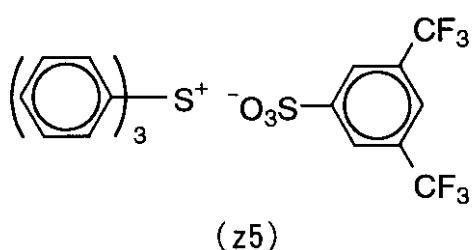
併用してもよい活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

#### 【0089】

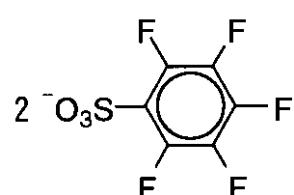
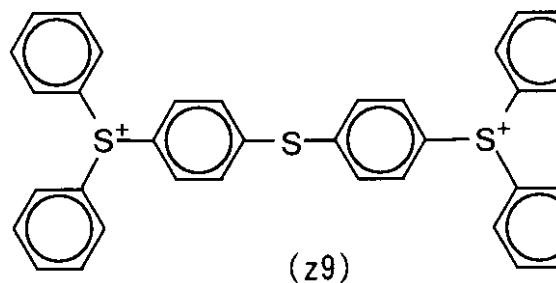
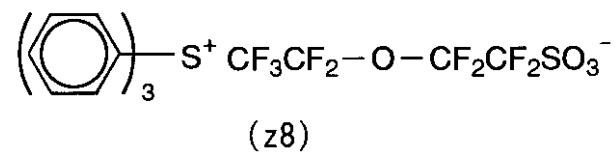
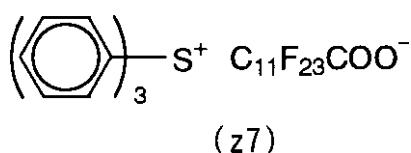
#### 【化15】



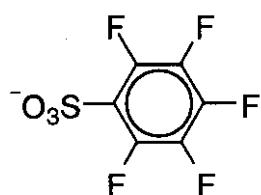
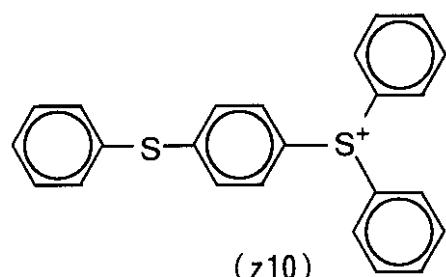
10



20

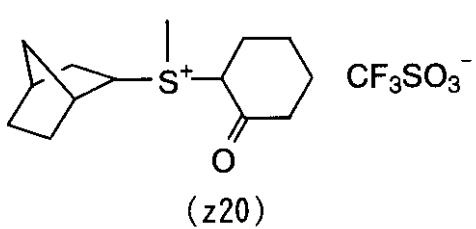
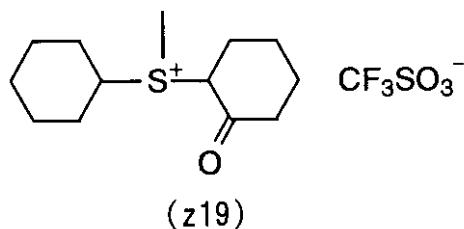
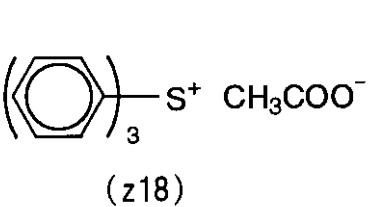
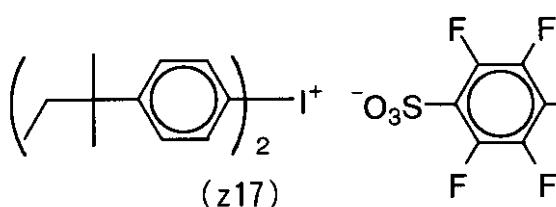
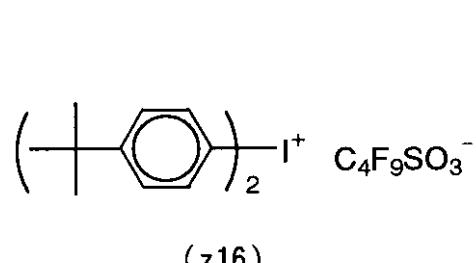
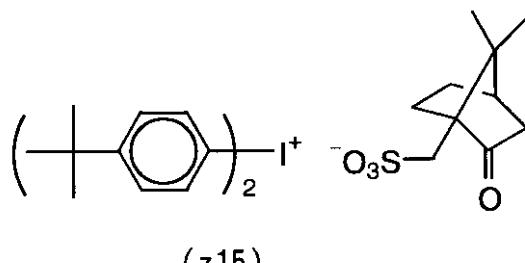
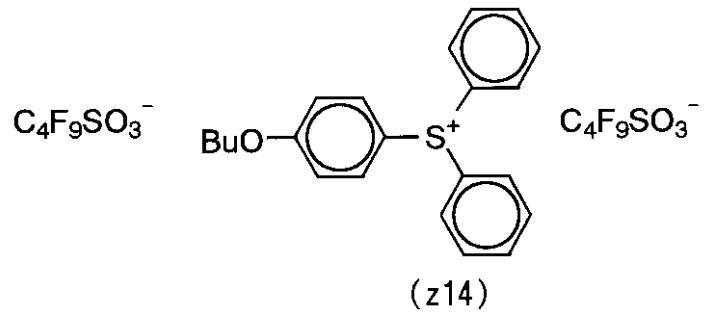
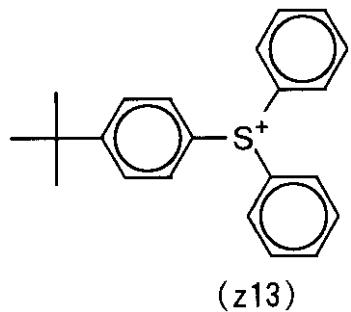
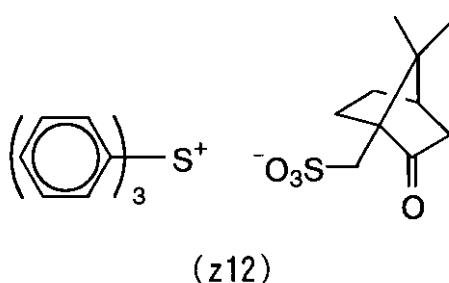
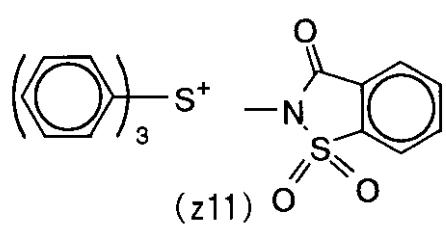


30



40

【 0 0 9 0 】  
【 化 1 6 】



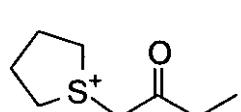
【 0 0 9 1 】  
【 化 1 7 】

10

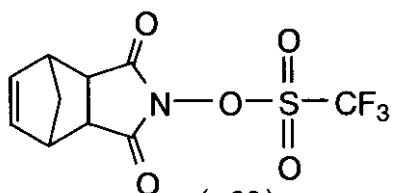
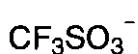
20

30

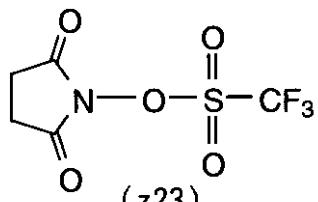
40



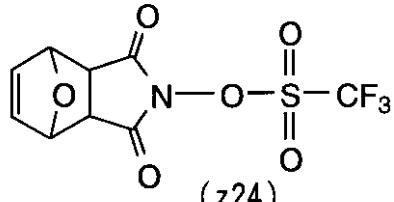
(z21)



(z22)

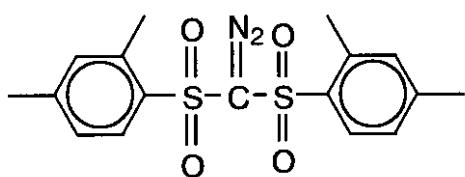


(z23)

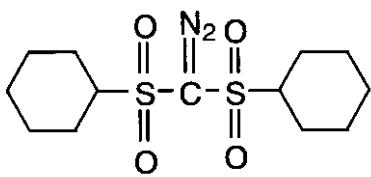


(z24)

10

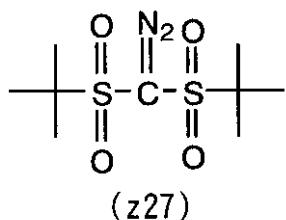


(z25)

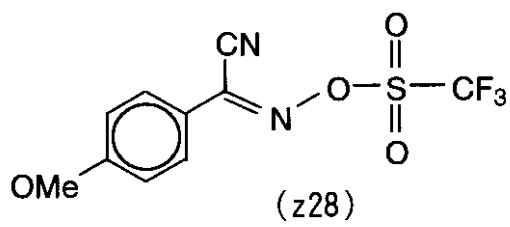


(z26)

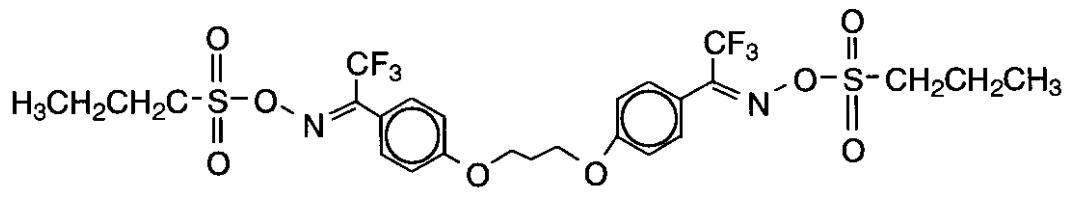
20



(z27)



(z28)

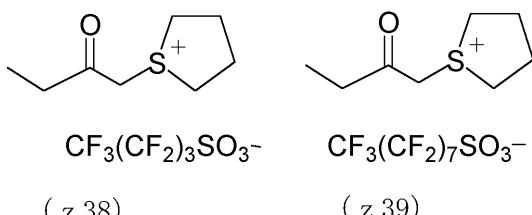
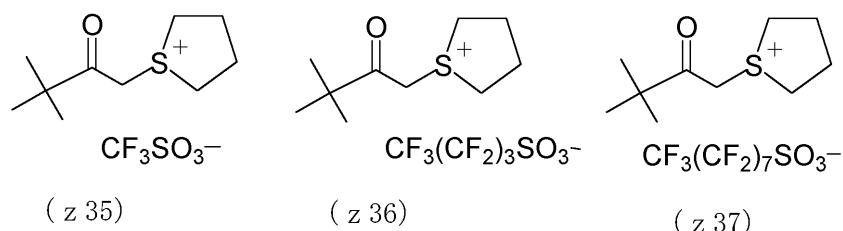
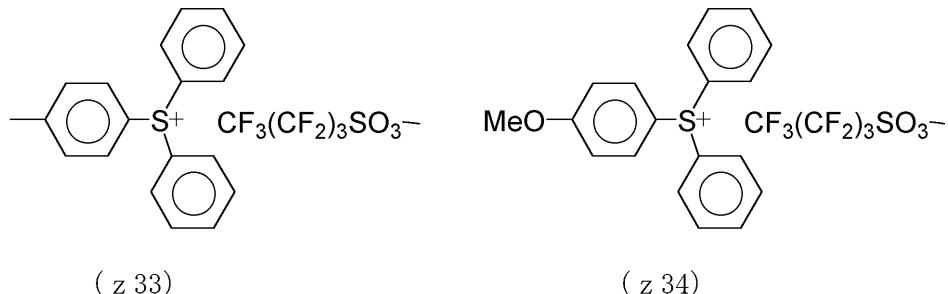
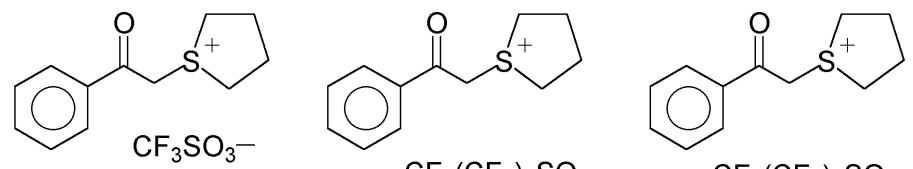


(z29)

30

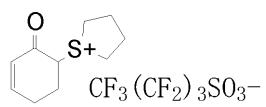
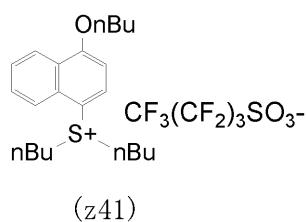
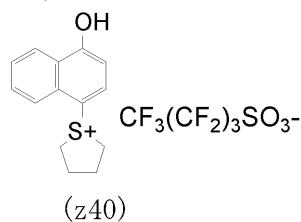
【 0 0 9 2 】

【 化 1 8 】



【 0 0 9 3 】

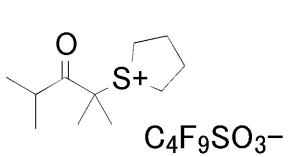
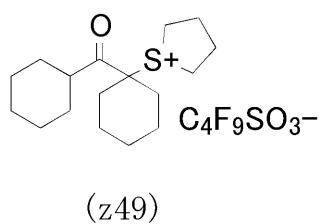
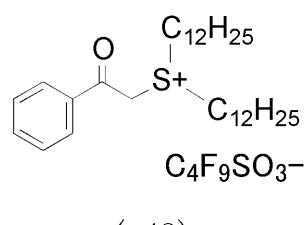
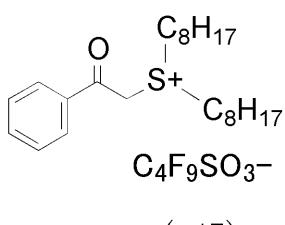
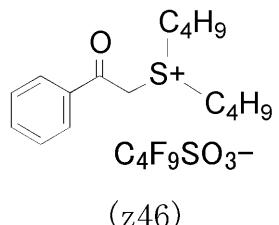
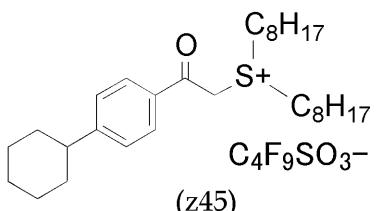
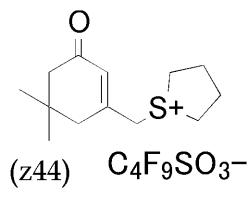
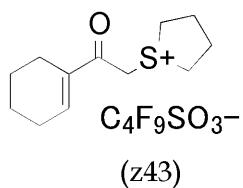
【 化 1 9 】



【 0 0 9 4 】

【 化 2 0 】

40



10

20

## 【0095】

(2)(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（以下、「成分(B)」ともいう）

本発明のポジ型感刺激性組成物に用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

## 【0096】

酸で分解し得る基として好ましい基は、-COOH基、-OH基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

30

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

## 【0097】

これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

40

## 【0098】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

50

## 【0099】

本発明に於ける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等を挙げることができる。

## 【0100】

本発明に用いられる成分(B)は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

## 【0101】

本発明に使用される成分(B)の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

## 【0102】

p - t - プトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、

p - (t - プトキシカルボニルオキシ)スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、

p - (t - プトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、

4 - (t - プトキシカルボニルメチルオキシ) - 3 - メチルスチレン / 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルスチレン共重合体、

p - (t - プトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン / p - ヒドロキシスチレン (10 %水素添加物) 共重合体、

m - (t - プトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン / m - ヒドロキシスチレン共重合体、

o - (t - プトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン / o - ヒドロキシスチレン共重合体、

p - (クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、

クミルメタクリレート / メチルメタクリレート共重合体、

4 - t - プトキシカルボニルスチレン / マレイン酸ジメチル共重合体、

ベンジルメタクリレート / テトラヒドロピラニルメタクリレート、

## 【0103】

p - (t - プトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン / p - ヒドロキシスチレン / スチレン共重合体、

p - t - プトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン / フマロニトリル共重合体、

t - プトキシスチレン / ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、

スチレン / N - (4 - ヒドロキシフェニル)マレイミド / N - (4 - t - プトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、

p - ヒドロキシスチレン / t - プチルメタクリレート共重合体、

スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - プチルメタクリレート共重合体、

p - ヒドロキシスチレン / t - プチルアクリレート共重合体、

スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - プチルアクリレート共重合体、

p - (t - プトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン / p - ヒドロキシスチレン / N - メチルマレイミド共重合体、

t - プチルメタクリレート / 1 - アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、

p - ヒドロキシスチレン / t - プチルアクリレート / p - アセトキシスチレン共重合体、

p - ヒドロキシスチレン / t - プチルアクリレート / p - (t - プトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、

p - ヒドロキシスチレン / t - プチルアクリレート / p - (t - プトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

## 【0104】

10

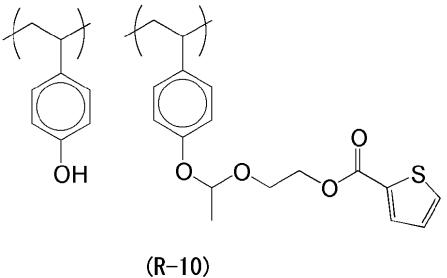
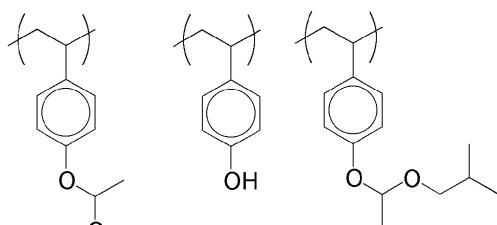
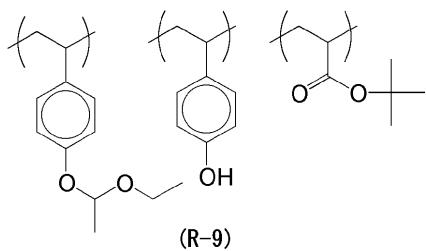
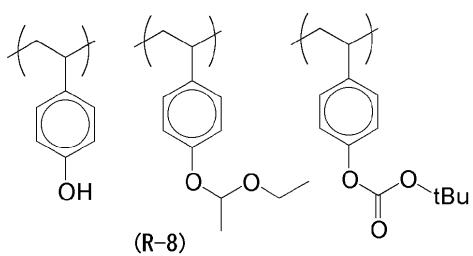
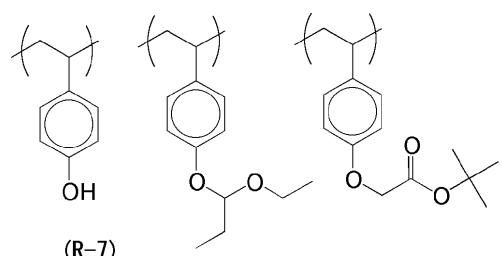
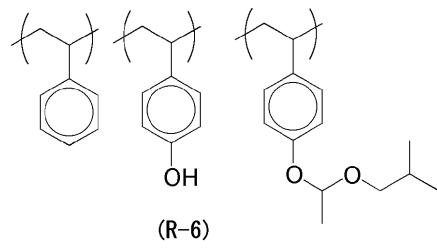
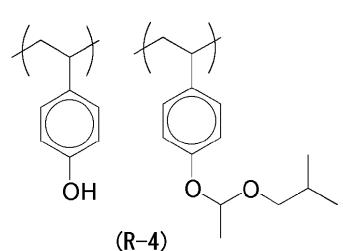
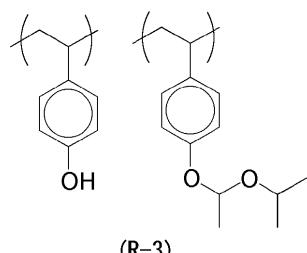
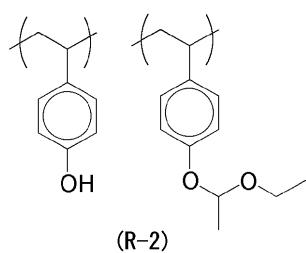
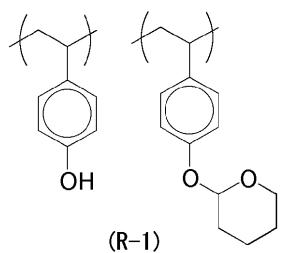
20

30

40

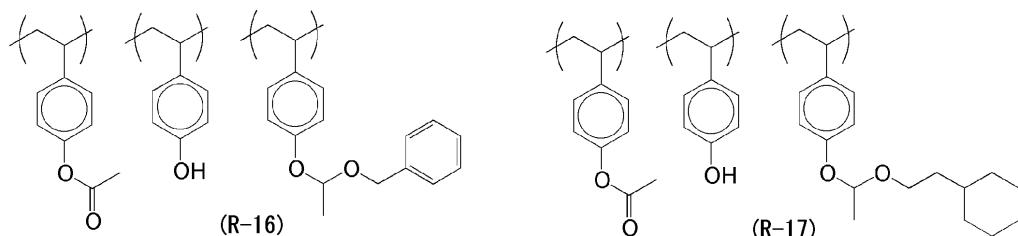
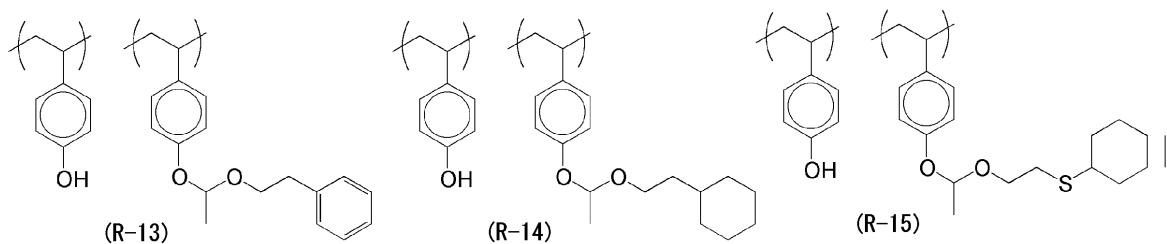
50

【化 2 1】

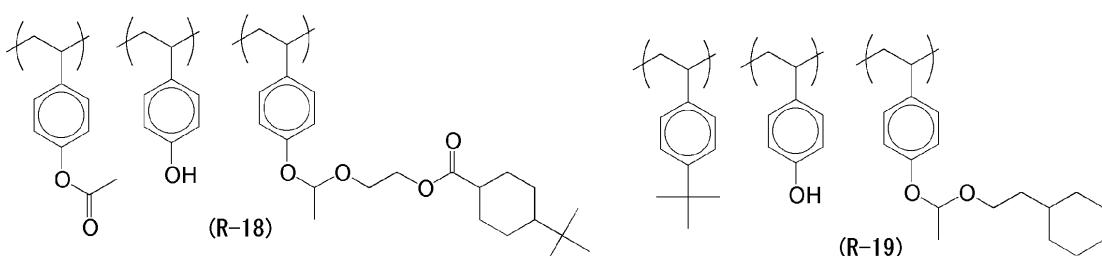


【 0 1 0 5 】

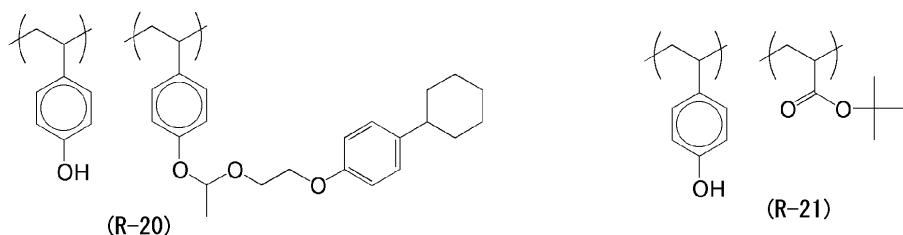
【化 2 2】



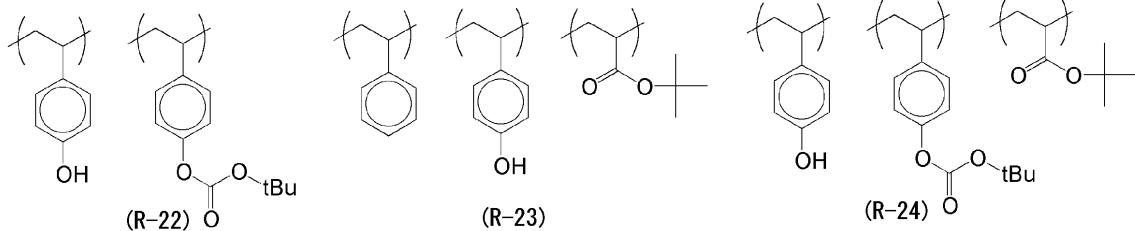
10



20



30



## 【0106】

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

## 【0107】

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

## 【0108】

本発明のポジ型感刺激性組成物にArFエキシマレーザー光を照射する場合には、(B)成分の樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

## 【0109】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂(以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう)としては、

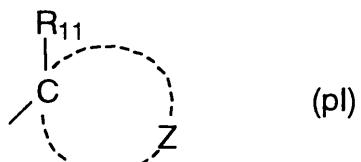
40

50

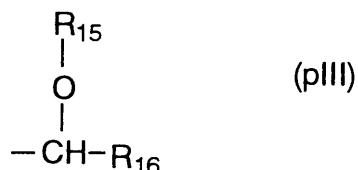
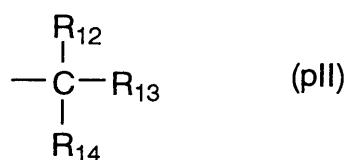
下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式 (II-AB) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0110】

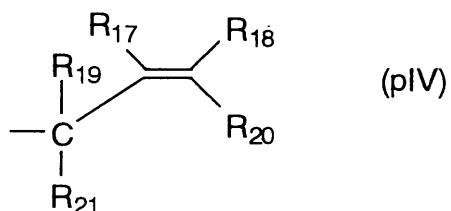
【化23】



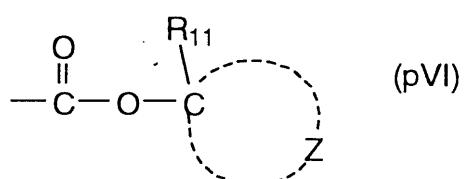
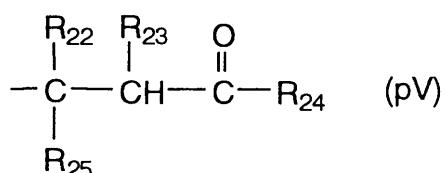
10



20



30



40

【0111】

(式中、R<sub>11</sub>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、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

R<sub>12</sub> ~ R<sub>16</sub>は、各々独立に、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>12</sub> ~ R<sub>14</sub>のうち少なくとも1つ、もしくはR<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>17</sub> ~ R<sub>21</sub>は、各々独立に、水素原子、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル

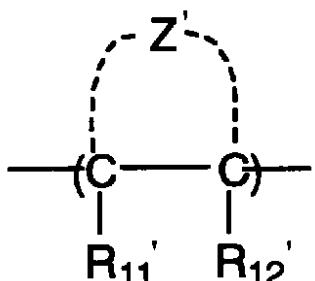
50

基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{19}$ 、 $R_{21}$ のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{23}$ と $R_{24}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。)

【0112】

【化24】



(II-AB)

【0113】

式(II-AB)中：

$R_{11}'$ 、 $R_{12}'$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、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。

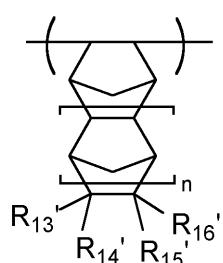
$Z'$ は、結合した2つの炭素原子( $C - C$ )を含み、置換基を有してもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0114】

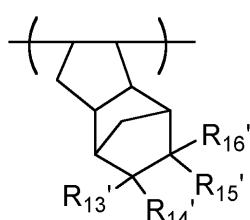
また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0115】

【化25】



(II-A)



(II-B)

【0116】

式(II-A)、(II-B)中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有してもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 $R_5$ は、置換基を有してもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH_2SO_2-$ 又は $-NH_2SO_2NH-$ を表す。

10

20

30

40

50

$A'$ は単結合又は2価の連結基を表す。

また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 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。

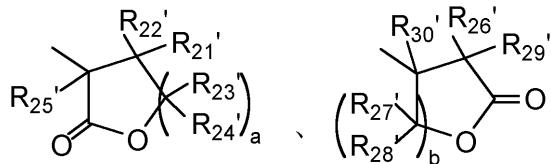
$R_{17}'$ は、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R<sub>6</sub>、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>又は下記の-Y基を表す。

$R_6$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。-Y基；

【0117】

【化26】

10



【0118】

(-Y基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a, bは1又は2を表す。)

【0119】

20

一般式(pI)～(pV)において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そ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、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0120】

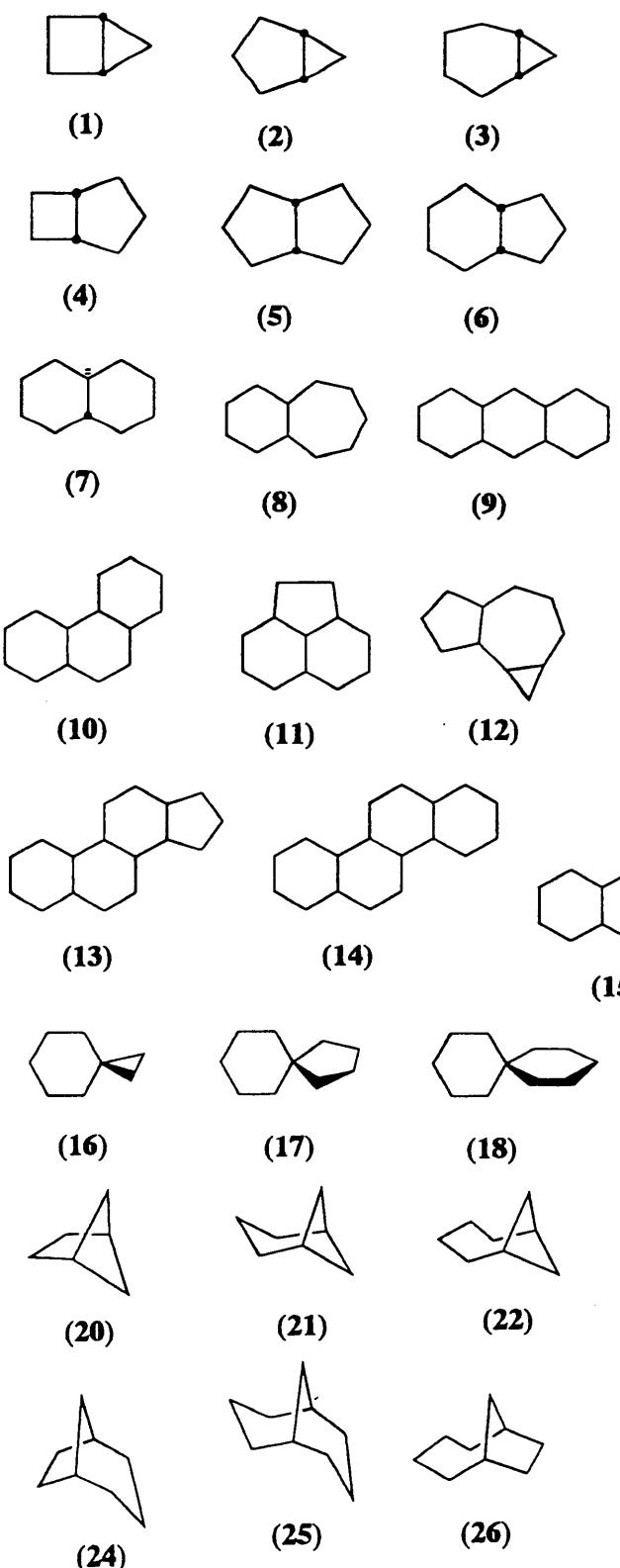
30

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基或いはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、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る。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0121】

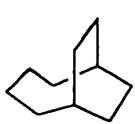
【化27】



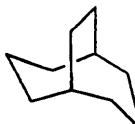
【 0 1 2 2 】  
【 化 2 8 】



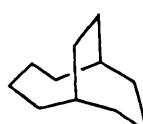
(28)



(29)



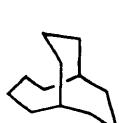
(30)



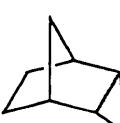
(31)



(32)



(33)



(34)



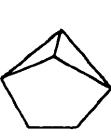
(35)



(36)



(37)



(38)



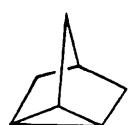
(39)



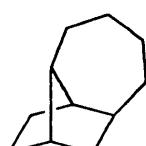
(40)



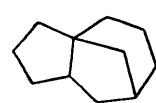
(41)



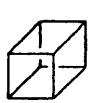
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)

【 0 1 2 3 】

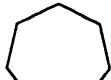
【 化 2 9 】



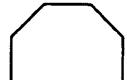
(47)



(48)



(49)



(50)

【 0 1 2 4 】

【 化 3 0 】



(51)

【 0 1 2 5 】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダ

10

20

30

40

50

マンチル基、デカリン残基、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、シクロヘキシリル基、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、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシリル基、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である。

【0126】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシリル基、アルコキ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、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。上記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、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。

10

【0127】

上記樹脂における一般式(ｐI)～(ｐV I)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

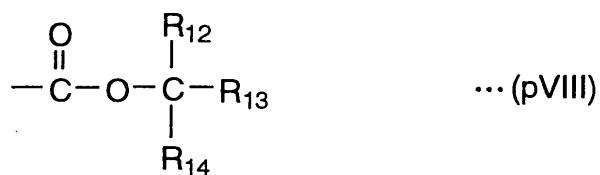
具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

20

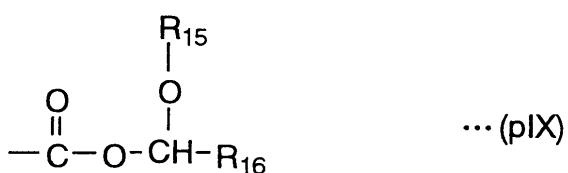
上記樹脂における一般式(ｐI)～(ｐV I)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(ｐV II)～(ｐX I)で表される基が挙げられる。

【0128】

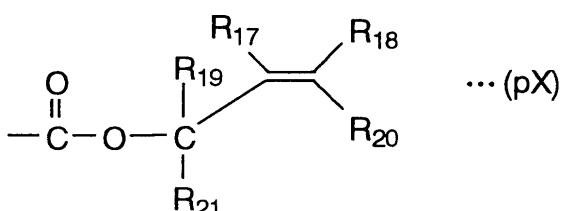
【化31】



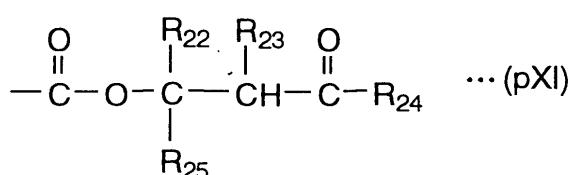
10



20



30



40

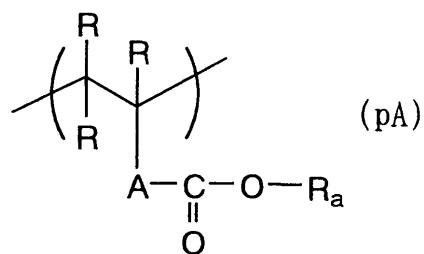
## 【 0 1 2 9 】

ここで、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ ならびに $Z$ は、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂において、一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好みしい。

## 【 0 1 3 0 】

## 【 化 3 2 】



## 【0131】

10

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なっていてよい。

Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、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、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア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表す。

R<sub>a</sub>は、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

## 【0132】

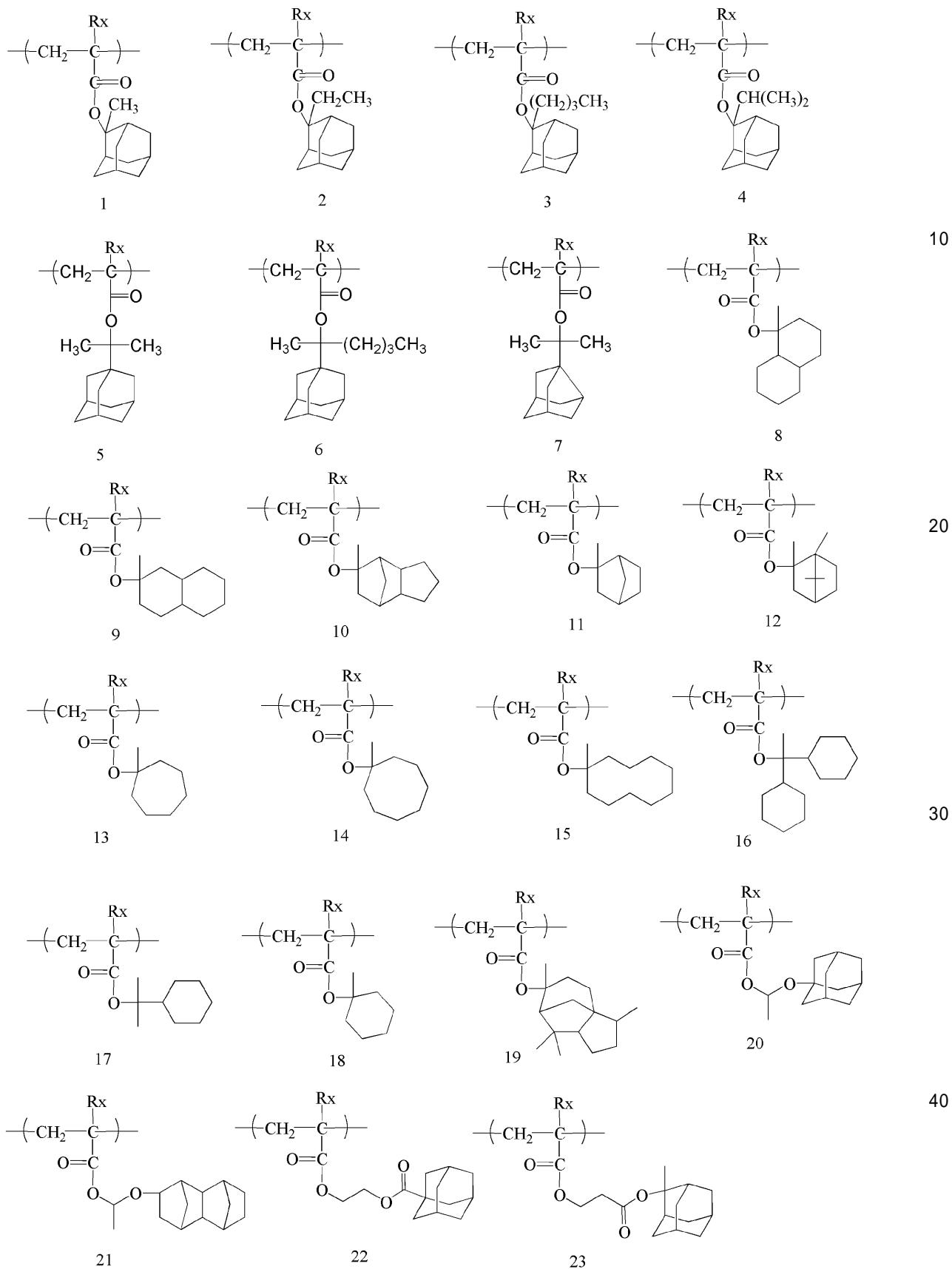
以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位の具体例を示す。

## 【0133】

20

## 【化33】

(式中 R x は H または C H 3 )



## 【 0 1 3 4 】

上記一般式 (II-AB) において、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$Z'$  は、結合した 2 つの炭素原子 ( $C - C$ ) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構

造を形成するための原子団を表す。

**【0135】**

上記  $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$  におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記  $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{21}'$  ~  $R_{30}'$  におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、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、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基である。

**【0136】**

上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシリ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、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、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げができる。

**【0137】**

上記  $Z'$  の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (p I) ~ (p V I) に於ける  $R_{11}$  ~  $R_{25}$  及び一般式 (II - A B) に於ける  $Z'$  の脂環式部分の前記構造例 (1) ~ (51) と同様のものが挙げられる。

**【0138】**

好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、前記構造例のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47) が挙げられる。

**【0139】**

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (II - A) あるいは (II - B) 中の  $R_{13}'$  ~  $R_{16}'$  を挙げることができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II - A) あるいは (II - B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

**【0140】**

本発明に係わる脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、酸分解性基は、前記 - C (= O) - X - A' -  $R_{17}'$  に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の  $Z'$  の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、- C (= O) - X<sub>1</sub> - R<sub>0</sub> で表される。

式中、R<sub>0</sub> としては、t - ブチル基、t - アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1 - エトキシエチル基、1 - ブトキシエチル基、1 - イソブトキシエチル基、1 - シクロヘキシロキシエチル基等の 1 - アルコキシエチル基、1 - メトキシメチル基、1 - エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3 - オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3 - オキソシクロヘキシリエステル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。X<sub>1</sub> は、上記 X と同義である。

**【0141】**

上記  $R_{13}'$  ~  $R_{16}'$  におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

**【0142】**

上記  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_{13}'$  ~  $R_{16}'$  におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、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

10

20

30

40

50

基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0143】

上記R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、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、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

10

【0144】

上記R<sub>17'</sub>におけ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、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0145】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。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、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げができる。

20

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0146】

上記A'の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、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、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア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が挙げられる。

上記A'におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

30

- [ C ( R<sub>a</sub> )( R<sub>b</sub> ) ]<sub>r</sub> -

式中、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。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、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。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、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。rは1～10の整数を表す。

【0147】

40

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

【0148】

上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)におけるR<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>の各種置換基は、上記一般式(II-AB)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

【0149】

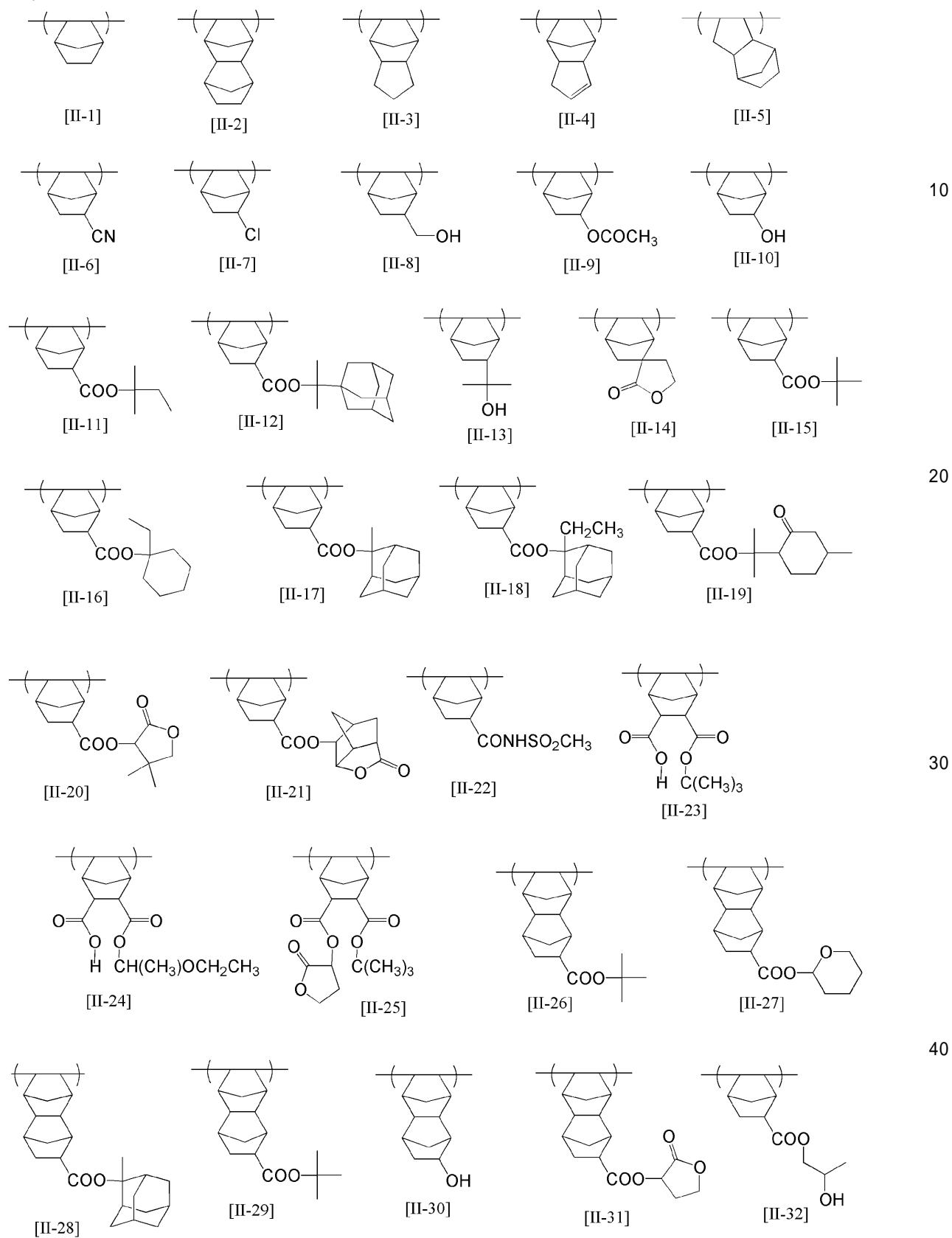
上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の具体例として

50

次のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0150】

【化34】

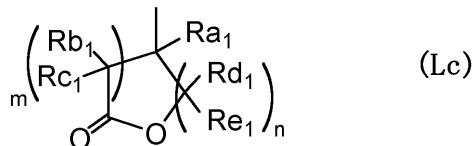


本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましく、より好ましくは下記一般式( Lc )又は下記一般式( V - 1 )~( V - 5 )のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することであり、ラクトン構造を有す

る基が主鎖に直接結合していてもよい。

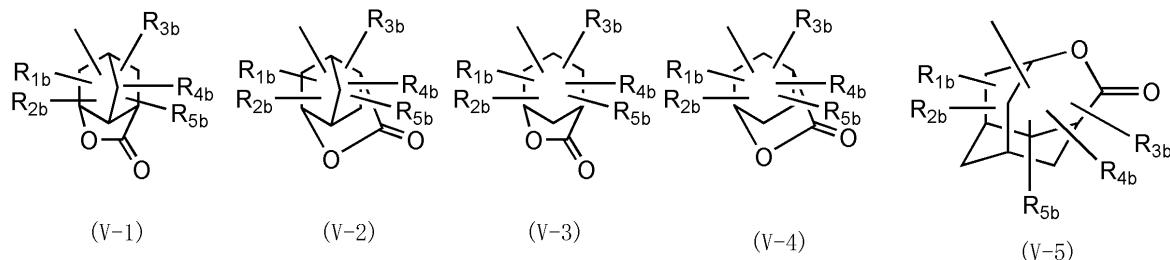
【0152】

【化35】



【0153】

【化36】



【0154】

一般式 (Lc) 中、Ra<sub>1</sub>, Rb<sub>1</sub>, Rc<sub>1</sub>, Rd<sub>1</sub>, Re<sub>1</sub>は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。m, nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

【0155】

一般式 (V-1)～(V-5)において、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0156】

一般式 (Lc) に於けるRa<sub>1</sub>～Re<sub>1</sub>のアルキル基及び一般式 (V-1)～(V-5) に於けるR<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、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、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。

R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。

また、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロ pentan 環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。

なお、一般式 (V-1)～(V-5) におけるR<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0157】

Ra<sub>1</sub>～Re<sub>1</sub>のアルキル基及びR<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基、アルケニル基が有してもよい

10

20

30

40

50

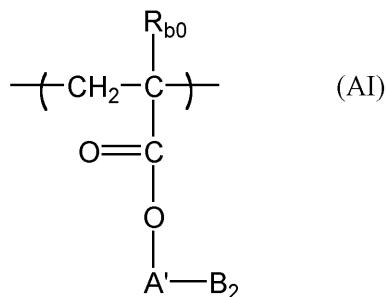
好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数2～5のアシリル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

## 【0158】

一般式( Lc )又は一般式( V - 1 )～( V - 5 )のいずれか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としては、上記一般式( II - A )又は( II - B )中のR<sub>13</sub>'～R<sub>16</sub>'のうち少なくとも1つが一般式( Lc )又は一般式( V - 1 )～( V - 5 )で表される基を有するもの（例えば-COOOR<sub>5</sub>のR<sub>5</sub>が一般式( Lc )又は一般式( V - 1 )～( V - 5 )で表される基を表す）、又は下記一般式( AI )で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

## 【0159】

## 【化37】



10

20

## 【0160】

一般式( AI )中、R<sub>b0</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。R<sub>b0</sub>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、前記一般式( V - 1 )～( V - 5 )におけるR<sub>1b</sub>として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先に例示したものが挙げられる。

R<sub>b0</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。R<sub>b0</sub>は水素原子が好ましい。

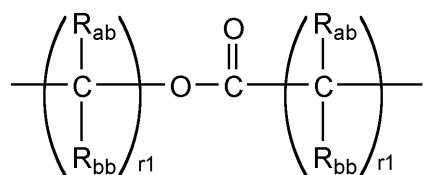
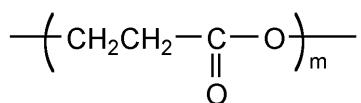
A'は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

B<sub>2</sub>は、一般式( Lc )又は一般式( V - 1 )～( V - 5 )のうちのいずれかで示される基を表す。A'において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

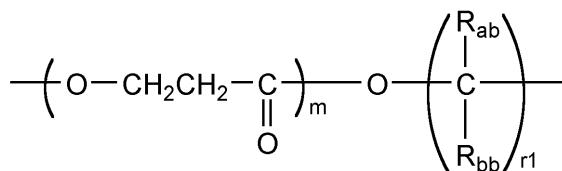
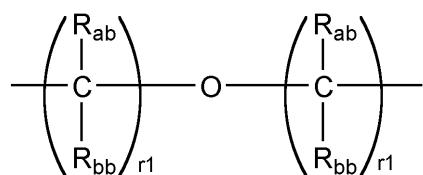
## 【0161】

## 【化38】

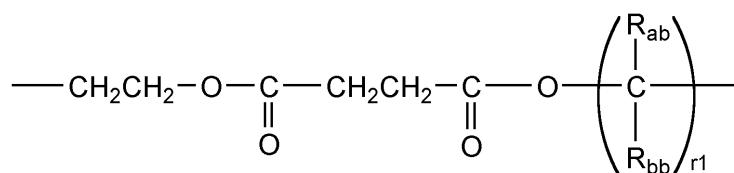
30



10



20



## 【0162】

上記式において、 $\text{R}_{ab}$ 、 $\text{R}_{bb}$ は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。

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、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基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、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $r_1$ は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 $m$ は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

## 【0163】

以下に、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挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

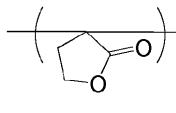
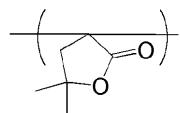
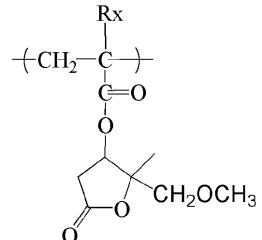
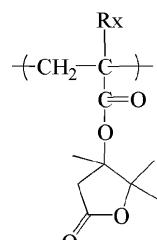
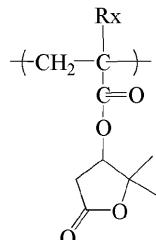
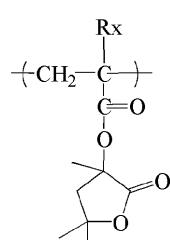
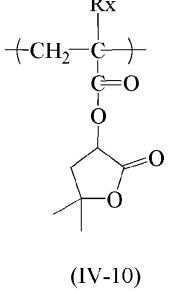
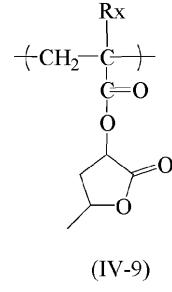
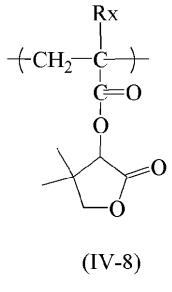
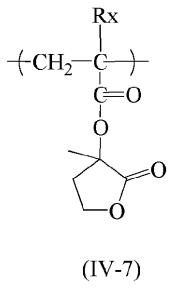
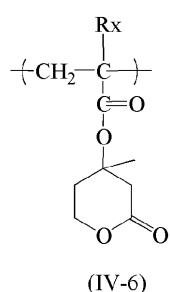
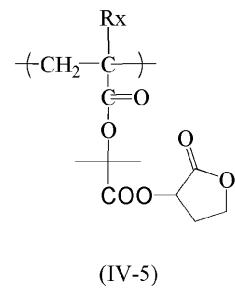
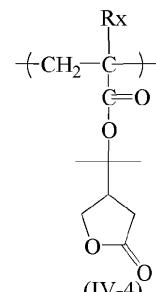
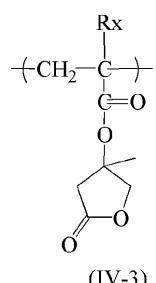
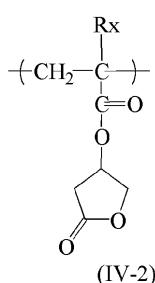
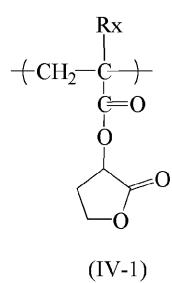
## 【0164】

## 【化39】

30

40

(式中 R x は H または C H 3 )



【 0 1 6 5 】

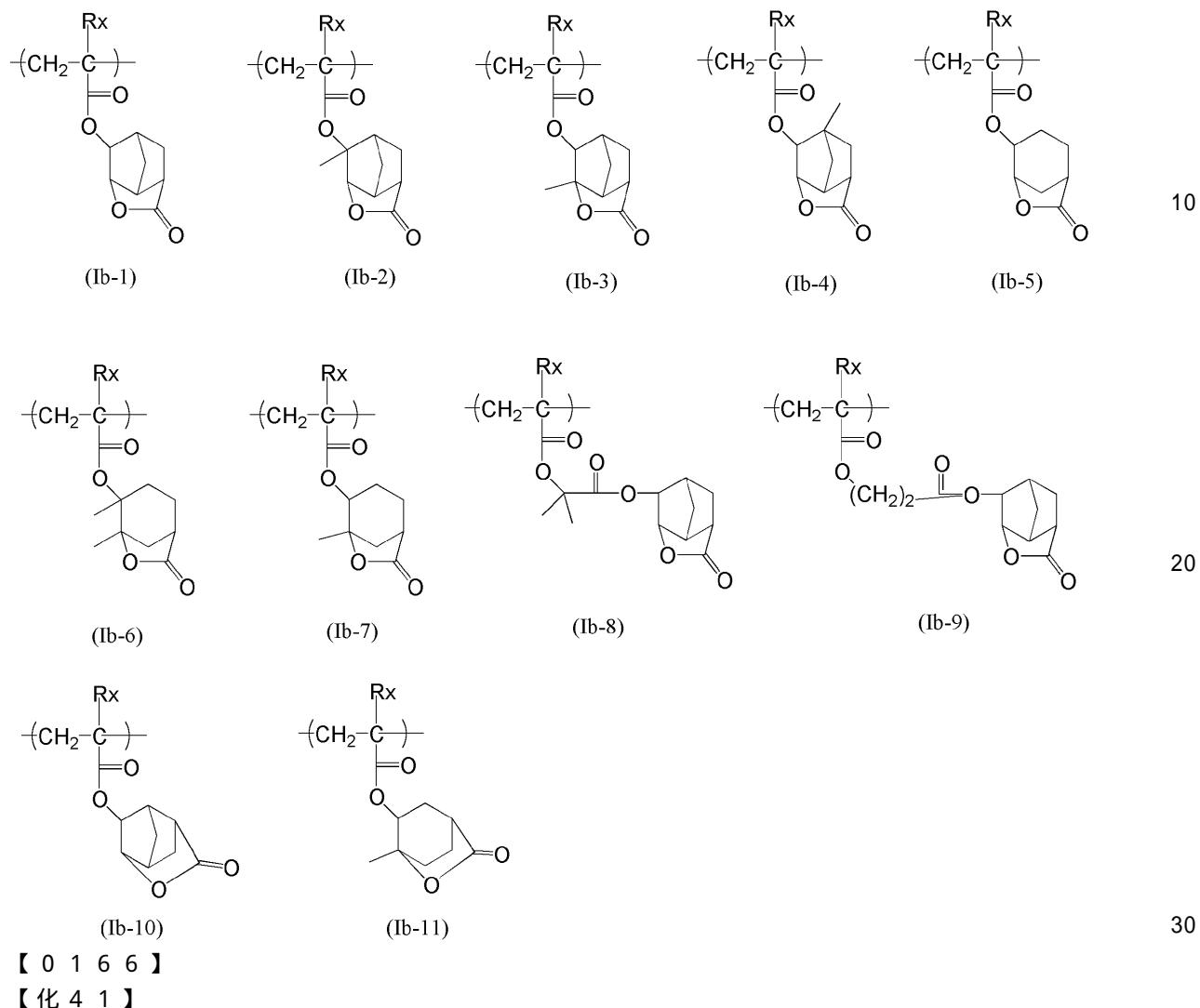
【 化 4 0 】

10

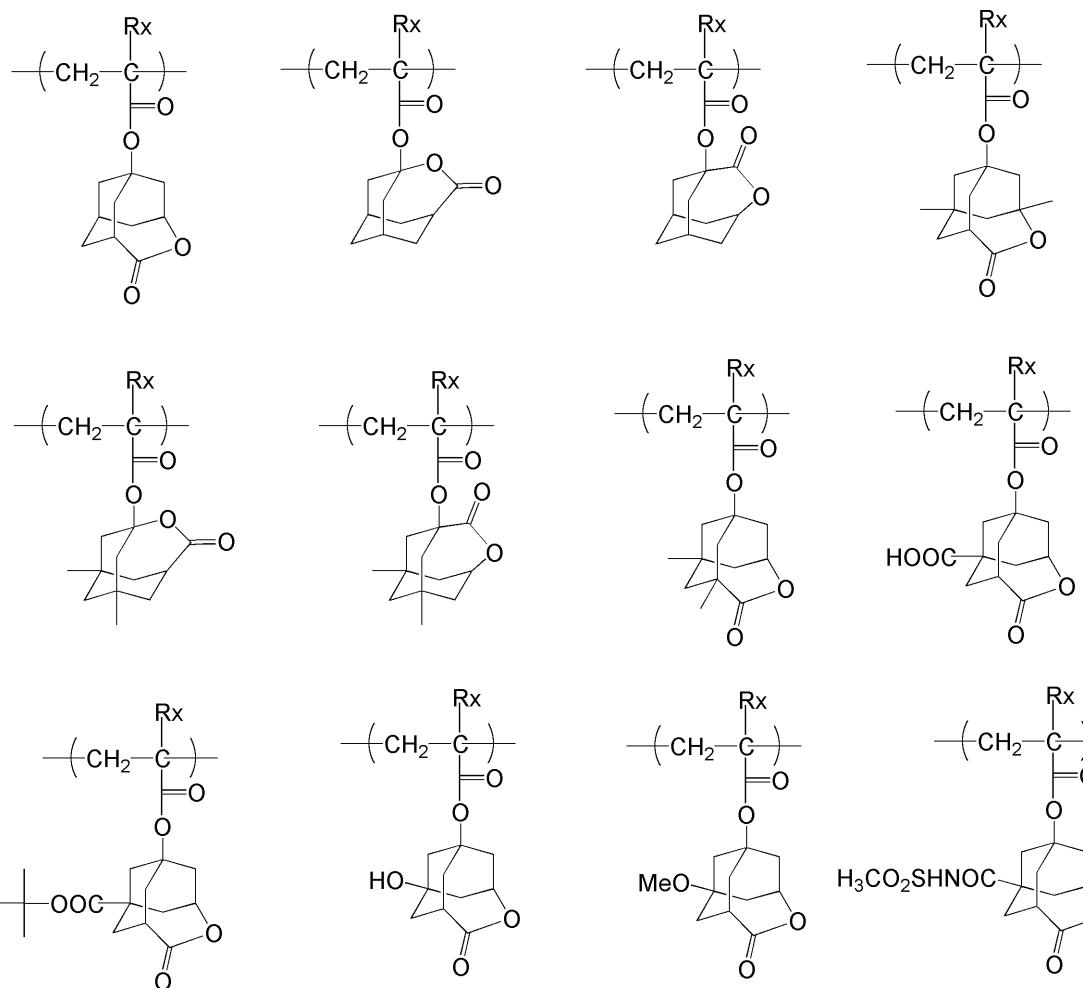
20

30

(式中R<sub>x</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>)



(式中R<sub>x</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>)

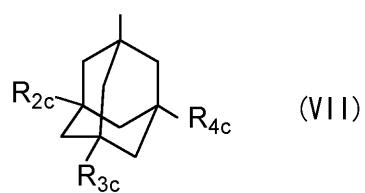


**【0167】**

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

**【0168】**

**【化42】**



30

40

**【0169】**

一般式(VII)中、R<sub>2c</sub>～R<sub>4c</sub>は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R<sub>2c</sub>～R<sub>4c</sub>のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

**【0170】**

一般式(VII)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

**【0171】**

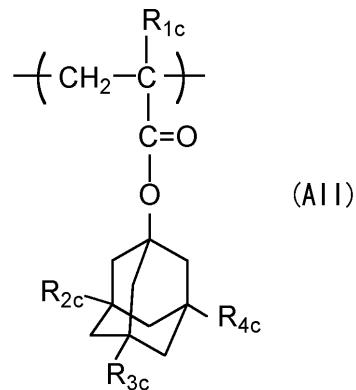
一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は

50

(II-B) 中の  $R_{13}' \sim R_{16}'$  のうち少なくとも 1 つが上記一般式 (VII) で表される基を有するもの（例えば - COOR<sub>5</sub> の R<sub>5</sub> が一般式 (VII) で表される基を表す）、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【 0 1 7 2 】

【化 4 3】



10

【 0 1 7 3 】

一般式(AII)中、 $R_1c$ は、水素原子又はメチル基を表す。

20

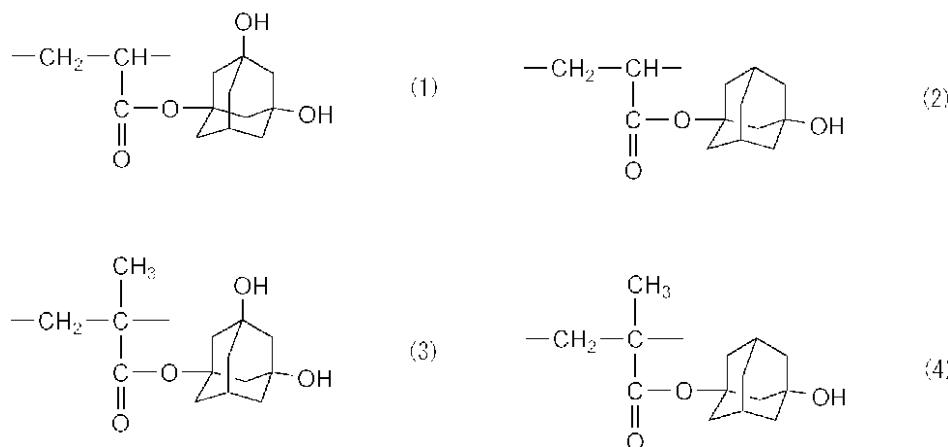
$R_2C \sim R_4C$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_2C \sim R_4C$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【 0 1 7 4 】

以下に、一般式(AII)で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

[ 0 1 7 5 ]

【化 4 4】



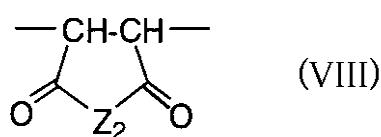
30

[ 0 1 7 6 ]

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を含有してもよい。

【0177】

【化 4 5】



50

## 【0178】

上記一般式(VIII)に於いて、Z<sub>2</sub>は、-O-又は-N(R<sub>41</sub>)-を表す。ここでR<sub>41</sub>は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は-OSO<sub>2</sub>-R<sub>42</sub>を表す。R<sub>42</sub>は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

## 【0179】

上記R<sub>41</sub>及びR<sub>42</sub>におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、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、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

上記R<sub>41</sub>及びR<sub>42</sub>におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げができる。上記R<sub>42</sub>におけ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、シクロオクチル基等を挙げができる。

## 【0180】

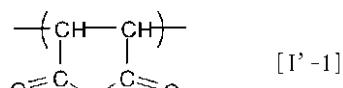
R<sub>41</sub>及びR<sub>42</sub>としてのアルキル基及びハロアルキル基、R<sub>42</sub>としてのシクロアルキル基又は樟脳残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシル基(好ましくは炭素数2~5、例えば、ホルミル基、アセチル基等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~5、例えばアセトキシ基)、アリール基(好ましくは炭素数6~14、例えばフェニル基)等を挙げができる。

## 【0181】

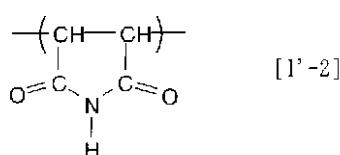
上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位の具体例として次の[I'-1]~[I'-7]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

## 【0182】

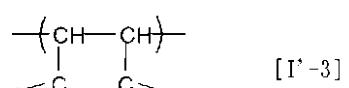
## 【化46】



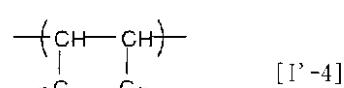
[I'-1]



[I'-2]



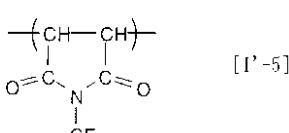
[I'-3]



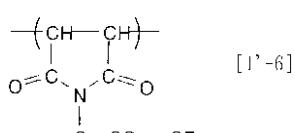
[I'-4]

## 【0183】

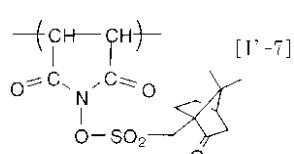
## 【化47】



[I'-5]



[I'-6]



[I'-7]

10

20

30

40

50

## 【0184】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチ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、さら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含有することができる。

## 【0185】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単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。

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、10
- (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) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、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。

好ましい共重合成分としては、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位であり、より好ましくはカルボキシル基を有する繰り返し単位である。カルボキシル基を有することによりコンタクトホール用途での解像性を増す。カルボキシル基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸系繰り返し単位、メタクリル酸系繰り返し単位等のように樹脂の主鎖に直接カルボキシル基が結合している繰り返し単位、或いは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰り返し単位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。最も好ましくはアクリル酸系繰り返し単位、メタクリル酸系繰り返し単位である。20

## 【0186】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共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。30

## 【0187】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、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チ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、さら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。

## 【0188】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式( $p\text{ I}$ )~( $p\text{ V I}$ )で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)40

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型)

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)

## 【0189】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式( $p\text{ I}$ )~( $p\text{ V I}$ )で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の含有量は、50

全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル%が好ましく、より好ましくは 15 ~ 55 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル%である。

#### 【0190】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (pI) ~ (pVI) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル%以下が好ましく、より好ましくは 90 モル%以下、さらに好ましくは 80 モル%以下である。本発明の組成物が ArF 露光用であるとき、ArF 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

10

#### 【0191】

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

20

#### 【0192】

本発明のポジ型感刺激性組成物に F<sub>2</sub> エキシマレーザー光を照射する場合に、(B) 成分の樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び / 又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂（以下、フッ素基含有樹脂ともいう）が好ましく、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパン-ル基、及びヘキサフルオロ-2-プロパン-ル基の OH 基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂がより好ましい。

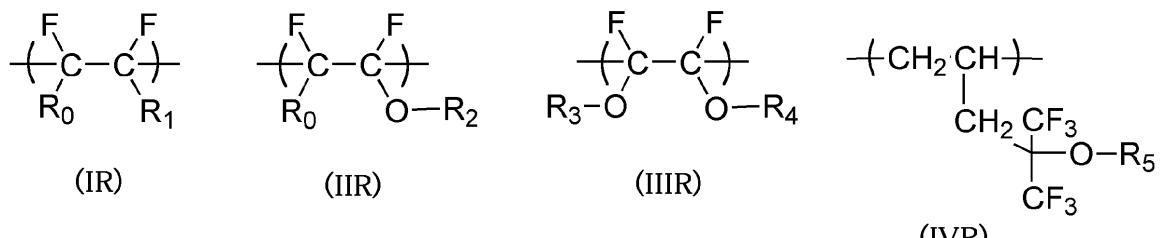
30

#### 【0193】

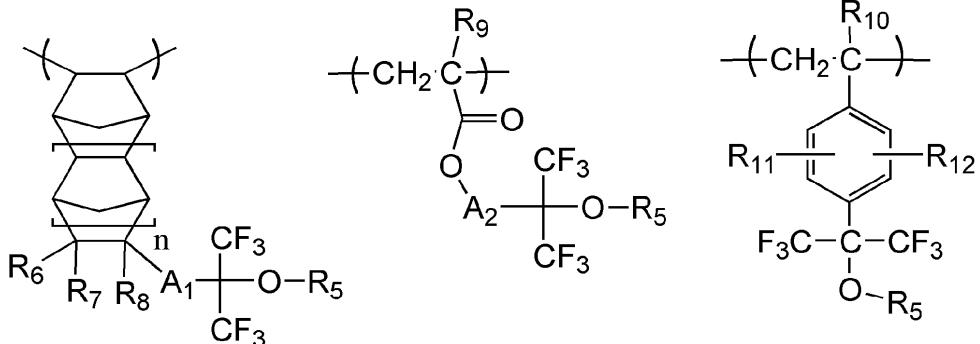
(B) 酸分解性樹脂におけるフッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式 (IR) ~ (XR) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂を好ましく挙げることができる。

#### 【0194】

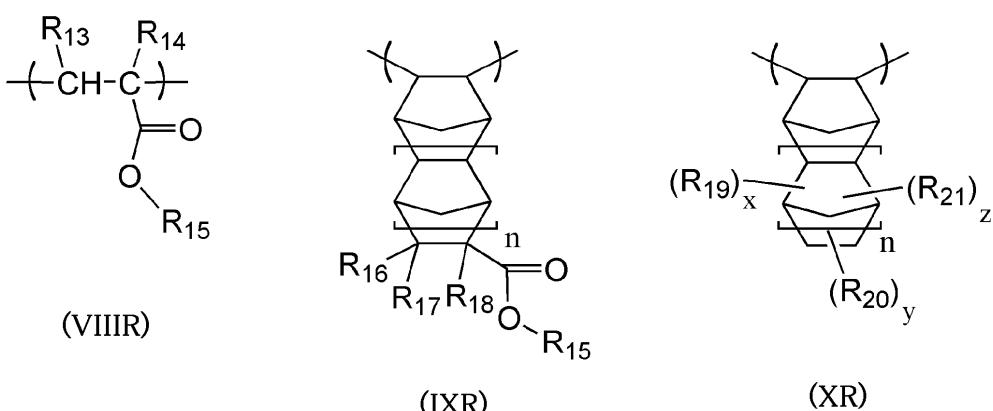
#### 【化 48】



10



20



30

[ 0 1 9 5 ]

一般式中、 $R_0$ 、 $R_1$ は水素原子、フッ素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルボオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。

$R_2 \sim R_4$  は置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また  $R_0$  と  $R_1$ 、 $R_0$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$  が結合し環を形成してもよい。

$R_5$  は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、單環又は多環のシクロアルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基を表す。

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい。アルキル基、ペーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

[ 0 1 9 6 ]

$R_9$ 、 $R_{10}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい。アルキル基又はハロアルキル基を表す。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシリル基又は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

$R_{12}$ ,  $R_{13}$  は同じで走巻なついててよく、水素原子、八日根原子、シアノ基、置換基

を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

【0197】

$R_{15}$ はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

$R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

$R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

【0198】

$A_1$ 、 $A_2$ は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$ は同じでも異なっていてもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

$R_{24}$ は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

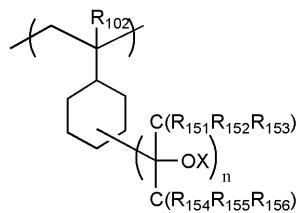
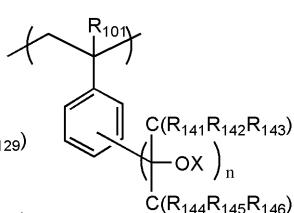
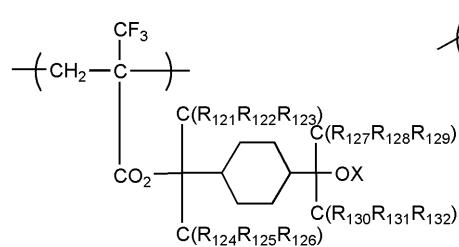
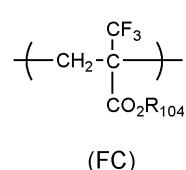
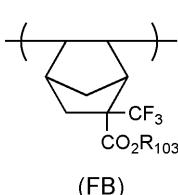
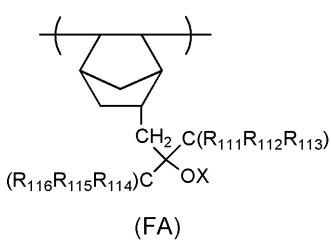
$n$ は0又は1を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0～4の整数を表す。

【0199】

フッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式(FA)～(FF)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂も好ましく挙げることができる。

【0200】

【化49】



【0201】

$R_{101}$ 、 $R_{102}$ は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基を表す。

Xは水素原子または酸の作用により分解する基を表す。

$R_{103}$ 、 $R_{104}$ は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、該アルキル基、該アラルキル基はそれぞれ途中に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$

10

20

30

40

50

$\text{C}_2^-$ 、 $\text{CO}^-$ 、 $\text{SO}_2^-$ 、 $\text{SO}^-$ を有していても良い。nは1~5の整数を表す。  
 $\text{R}_{111} \sim \text{R}_{116}$ 、 $\text{R}_{121} \sim \text{R}_{132}$ 、 $\text{R}_{141} \sim \text{R}_{148}$ 、 $\text{R}_{151} \sim \text{R}_{158}$ は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、少なくとも1つはフッ素原子である。

## 【0202】

Xの酸の作用により分解する基(以下、酸分解性基ともいう)としては、例えば $\text{-C(R}_{36}\text{)(R}_{37}\text{)(R}_{38}\text{)}$ 、 $\text{-C(R}_{36}\text{)(R}_{37}\text{)(OR}_{39}\text{)}$ 、 $\text{-COO-C(R}_{36}\text{)(R}_{37}\text{)(R}_{38}\text{)}$ 、 $\text{-C(R}_{01}\text{)(R}_{02}\text{)(OR}_{39}\text{)}$ 、 $\text{-C(R}_{01}\text{)(R}_{02}\text{)COO-C(R}_{36}\text{)(R}_{37}\text{)(R}_{38}\text{)}$ 等が挙げられる。

$\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 $\text{R}_{36}$ と $\text{R}_{39}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$\text{R}_{01}$ 、 $\text{R}_{02}$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

## 【0203】

酸分解性基の好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、t-アルキルカルボニル基、t-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。

## 【0204】

本発明において(B)の樹脂は、好ましくは更に下記一般式(XIR)~(XIIIR)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する酸分解性基を有するフッ素基含有樹脂である。

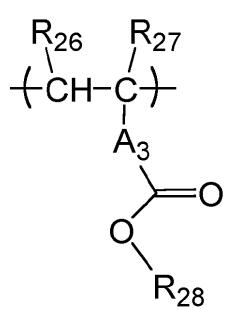
## 【0205】

## 【化50】

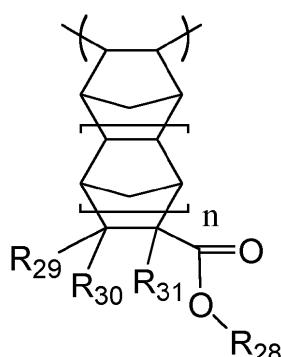
10

20

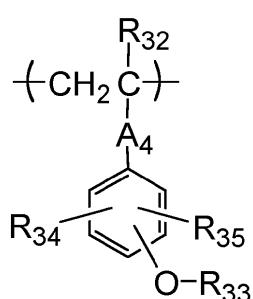
30



(XIR)



(XIIIR)



(XIIIR)

40

## 【0206】

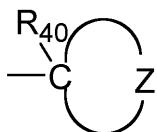
式中、 $\text{R}_{26}$ 、 $\text{R}_{27}$ 、 $\text{R}_{32}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

$\text{R}_{28}$ 、 $\text{R}_{33}$ は $\text{-C(R}_{36}\text{)(R}_{37}\text{)(R}_{38}\text{)}$ 、 $\text{-C(R}_{36}\text{)(R}_{37}\text{)(OR}_{39}\text{)}$ 、もしくは下記一般式(XIVR)の基を表す。

## 【0207】

## 【化51】

50



(XIVR)

## 【0208】

式中、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{28}$ を表す。 10

## 【0209】

$R_{34}$ 、 $R_{35}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

$R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$ は同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ の内の2つ、又は $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{39}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。また、形成された環には、オキソ基を含有していてもよい。 20

$R_{40}$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

## 【0210】

$A_3 \sim A_4$ は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

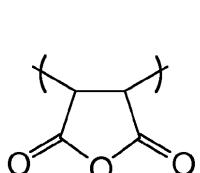
$R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。Zは炭素原子と共に单環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。nは0又は1を表す。

## 【0211】

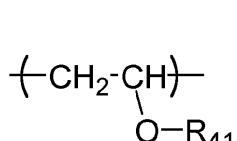
また本発明においては、フッ素基含有樹脂の親疎水性、ガラス転移点、露光光に対する透過率等の物性を制御する為、あるいはポリマー合成時の重合性を制御する為に、下記一般式(XVR)～(XVIIIR)で示される無水マレイン酸、ビニルエーテル又はシアノ基を含有するビニル化合物から由来される繰り返し単位を少なくとも一つ有してもよい。 30

## 【0212】

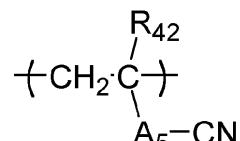
## 【化52】



(XVR)



(XVIR)



(XVIIIR)

## 【0213】

式中、 $R_{41}$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 50

$R_{42}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

$A_5$ は単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。

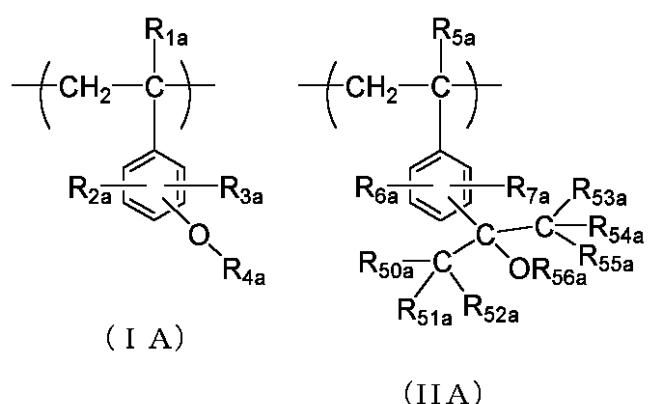
#### 【0214】

また、本発明における更に好ましいフッ素基含有樹脂として、下記一般式(I A)及び(I IA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(II A)及び(II IA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂を挙げることができる。  
10

これら、下記一般式(I A)及び(I IA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(II A)及び(II IA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂は、更に前記一般式(I R)～(VR)で示される繰り返し単位を有していてもよい。

#### 【0215】

#### 【化53】



#### 【0216】

一般式(I A)及び(II A)中、 $R_{1a}$ 及び $R_{5a}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_{2a}$ 、 $R_{3a}$ 、 $R_{6a}$ 及び $R_{7a}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシリル基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。

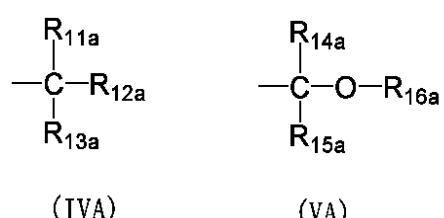
$R_{50a} \sim R_{55a}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{50a} \sim R_{55a}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

$R_{56a}$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシリル基若しくはアルコキシカルボニル基を表し、水素原子であることが好ましい。

$R_{4a}$ は、下記一般式(IV A)又は(V A)の基を表す。

#### 【0217】

#### 【化54】



## 【0218】

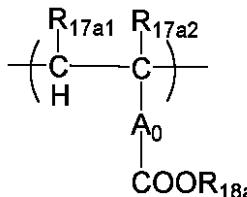
一般式(IVA)中、 $R_{11a}$ 、 $R_{12a}$ 及び $R_{13a}$ は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

一般式(VA)中、 $R_{14a}$ 及び $R_{15a}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{16a}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{14a} \sim R_{16a}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

## 【0219】

## 【化55】

10



(VIA)

## 【0220】

一般式(VIA)中、 $R_{17a1}$ 及び $R_{17a2}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{18a}$ は、 $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(R_{18a3})$ 又は $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(OR_{18a4})$ を表す。 $R_{18a1} \sim R_{18a4}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{18a1}$ 、 $R_{18a2}$ 、 $R_{18a3}$ の内の2つ又は $R_{18a1}$ 、 $R_{18a2}$ 、 $R_{18a4}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。 $A_0$ は、単結合又は置換基を有していてもよい2価の連結基を表すが、単結合であることが好ましい。

20

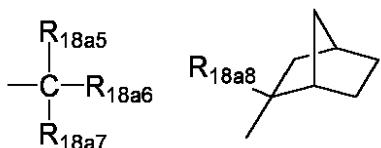
## 【0221】

これらのフッ素基含有樹脂は、一般式(VIA)中の $R_{18a}$ が下記一般式(VIA-A)又は一般式(VIA-B)で表される基であるのが好ましい。また、これらのフッ素基含有樹脂(B)は、一般式(IA)中の $R_{1a}$ 、一般式(IIA)中の $R_{5a}$ 及び一般式(VIA)中の $R_{17a2}$ の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

30

## 【0222】

## 【化56】



(VIA-A)

(VIA-B)

40

## 【0223】

一般式(VIA-A)中、 $R_{18a5}$ 及び $R_{18a6}$ は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{18a7}$ は、置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

## 【0224】

一般式(VIA-B)中、 $R_{18a8}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

## 【0225】

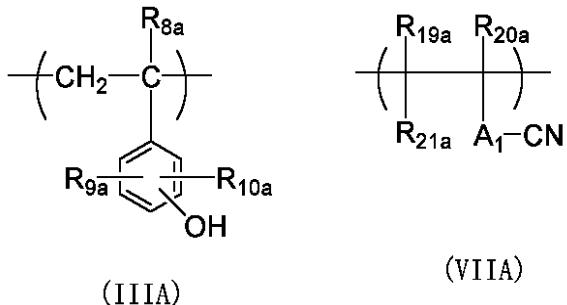
また、上記一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに上記一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々

50

少なくとも 1 つ有する樹脂は、更に下記一般式 (IIIA) 又は (VIIA) で表される繰り返し単位を少なくとも 1 つ有していてもよい。

## 【0226】

## 【化57】



10

## 【0227】

一般式 (IIIA) 中、 $\text{R}_{8a}$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $\text{R}_{9a}$  及び  $\text{R}_{10a}$  は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。

一般式 (VIIA) 中、 $\text{R}_{19a}$  及び  $\text{R}_{20a}$  は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $\text{R}_{21a}$  は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は  $-\text{A}_1-\text{CN}$  基を表す。 $\text{A}_1$  は、単結合又は 2 倍の連結基を表す。

20

## 【0228】

上記アルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては单環型でもよく、多環型でもよい。单環型としては炭素数 3 ~ 8 個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数 6 ~ 20 個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、a-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を好ましく挙げることができる。但し、上記の单環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

30

## 【0229】

パーカルオロアルキル基としては、例えば炭素数 4 ~ 12 個のものであって、具体的にはパーカルオロブチル基、パーカルオロヘキシル基、パーカルオロオクチル基、パーカルオロオクチルエチル基、パーカルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。

ハロアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 4 個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

40

## 【0230】

アリール基としては、例えば炭素数 6 ~ 15 個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げができる。

アラルキル基としては、例えば炭素数 7 ~ 12 個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数 2 ~ 8 個のアルケニル基であって、具体的には、ビ

50

ニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

#### 【0231】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

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

アシロキシ基としては、炭素数2～12個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。 10

アルキニル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。

アルコキカルボニル基としては、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキカルボニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

#### 【0232】

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。 20

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

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

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

#### 【0233】

2価の連結基とは、置換基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基又は-O-CO-R<sub>22a</sub>-、-CO-O-R<sub>23a</sub>-若しくは-CO-N(R<sub>24a</sub>)-R<sub>25a</sub>-を表す。R<sub>22a</sub>、R<sub>23a</sub>及びR<sub>25a</sub>は、同じでも異なっていてもよく、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基を表す。R<sub>24a</sub>は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 30

#### 【0234】

R<sub>0</sub>とR<sub>1</sub>、R<sub>0</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したペンタン環、ヘキサン環、フラン環、ジオキソノール環、1，3-ジオキソラン環等が挙げられる。

R<sub>36</sub>～R<sub>38</sub>の内の2つ、又はR<sub>36</sub>～R<sub>37</sub>とR<sub>39</sub>の内の2つが結合して形成した環としては、例え3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロ pentan環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を好ましく挙げることができる。 40

#### 【0235】

R<sub>14a</sub>～R<sub>16a</sub>の内の2つ、R<sub>18a1</sub>～R<sub>18a3</sub>の内の2つ又はR<sub>18a1</sub>、R<sub>18a2</sub>、R<sub>18a4</sub>の内の2つが結合して形成する環としては、3～8員環が好ましく、例えばシクロプロパン環、シクロ pentan環、シクロヘキサン環、テトラメチレンオキシド環、ペントメチレンオキシド環、ヘキサメチレンオキシド環、フラン環、ピラン環、ジオキソノール環、1，3-ジオキソラン環等を挙げることができる。

#### 【0236】

Zは单環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、单 50

環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、*a*-ビネル基、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を好ましく挙げができる。

#### 【0237】

またこれらの基に置換される置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、チオエーテル基、アシリル基(アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等)、アシロキシ基(アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

#### 【0238】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば-O-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(R<sub>38</sub>)、-O-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(OR<sub>39</sub>)、-O-COO-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(R<sub>38</sub>)、-O-C(R<sub>01</sub>)(R<sub>02</sub>)COO-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(R<sub>38</sub>)、-COO-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(OR<sub>39</sub>)等が挙げられる。

R<sub>36</sub>～R<sub>39</sub>は上記と同義であり、R<sub>01</sub>、R<sub>02</sub>は水素原子、上記で示した置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

#### 【0239】

好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、*t*-アルキルカーボネート基、*t*-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

#### 【0240】

一般式(I R)～(X R)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(X I R)～(X I I I R)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

一般式(X V R)～(X V I I R)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

#### 【0241】

本発明の(B)の樹脂としては、一般式(I R)～(I I I R)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(I V R)～(V I R)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが更に好ましい。

また、本発明の(B)の樹脂としては、一般式(I V R)～(V I R)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(V I I I R)～(X R)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

10

20

30

40

50

**【 0 2 4 2 】**

更に、本発明の（B）の樹脂としては、一般式（I V R）～（V I I R）で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式（X V R）～（X V I I R）で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

これにより、樹脂における 157 nm の透過性を十分に高め、且つ耐ドライエッティング性の低下を抑えることができる。

**【 0 2 4 3 】**

本発明の（B）の樹脂が、一般式（I R）～（I I I R）で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式（I V R）～（V I R）で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式（I R）～（I I I R）で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 0～70 モル%、好ましくは 10～60 モル%、更に好ましくは 20～50 モル% の範囲で使用される。10

一般式（I V R）～（V I R）で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 10～80 モル%、好ましくは 30～70 モル%、更に好ましくは 35～65 モル% の範囲で使用される。

**【 0 2 4 4 】**

本発明の（B）の樹脂が、一般式（I V R）～（V I R）で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式（V I I I R）～（X R）で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式（I V R）～（V I R）で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 10～80 モル%、好ましくは 30～70 モル%、更に好ましくは 35～65 モル% の範囲で使用される。20

一般式（V I I I R）～（X R）で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 0～70 モル%、好ましくは 10～60 モル%、更に好ましくは 20～50 モル% の範囲で使用される。

**【 0 2 4 5 】**

本発明の（B）の樹脂が、一般式（I V R）～（V I I R）で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式（X V R）～（X V I I R）で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式（I V R）～（V I I R）で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 10～80 モル%、好ましくは 30～70 モル%、更に好ましくは 35～65 モル% の範囲で使用される。30

一般式（X V R）～（X V I I R）で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 0～70 モル%、好ましくは 10～60 モル%、更に好ましくは 20～50 モル% の範囲で使用される。

**【 0 2 4 6 】**

一般式（I A）及び（I I A）で示される繰り返し単位を各々少なくとも 1 つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式（I A）で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 5～80 モル%、好ましくは 10～75 モル%、更に好ましくは 20～70 モル% である。

一般式（I A）及び（I I A）で示される繰り返し単位を各々少なくとも 1 つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式（I I A）で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 5～80 モル%、好ましくは 10～70 モル%、更に好ましくは 20～65 モル% である。40

一般式（I I A）及び（V I A）で示される繰り返し単位を各々少なくとも 1 つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式（I I A）で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 5～80 モル%、好ましくは 10～70 モル%、更に好ましくは 20～65 モル% である。

**【 0 2 4 7 】**

一般式（I I A）及び（V I A）で示される繰り返し単位を各々少なくとも 1 つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式（V I A）で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 5～80 モル%、好ましくは 10～70 モル%、更に好ましくは 20～65 モル% である。

これらのフッ素基含有樹脂に於いて、一般式（I I I A）で示される繰り返し単位の含量50

は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

これらのフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(VIIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

【0248】

本発明(B)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のポジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

【0249】

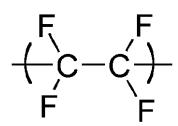
使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。10

【0250】

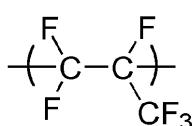
以下に一般式(IR)～(XR)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0251】

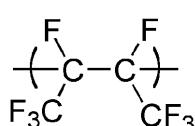
【化58】



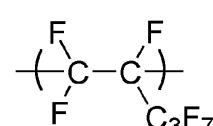
(F-1)



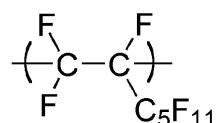
(F-2)



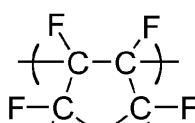
(F-3)



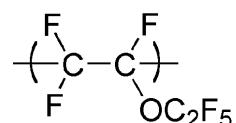
(F-4)



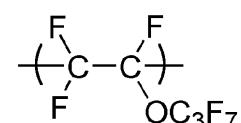
(F-5)



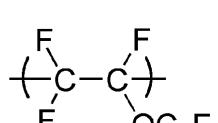
(F-6)



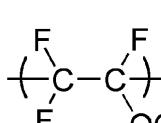
(F-7)



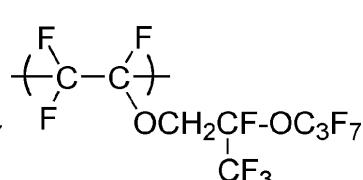
(F-8)



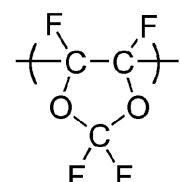
(F-9)



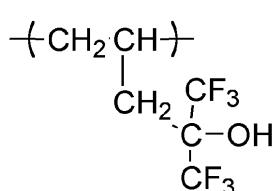
(F-10)



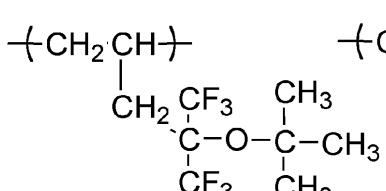
(F-11)



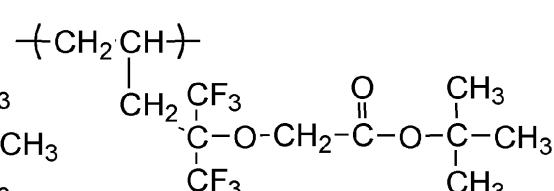
(F-12)



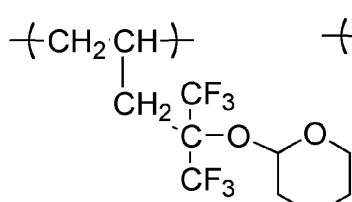
(F-13)



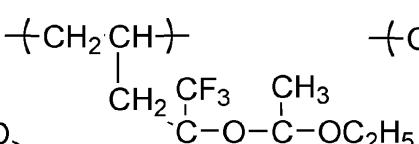
(F-14)



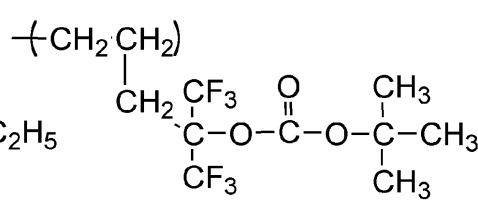
(F-15)



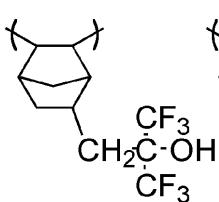
(F-16)



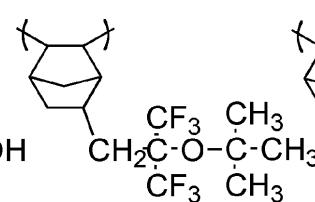
(F-17)



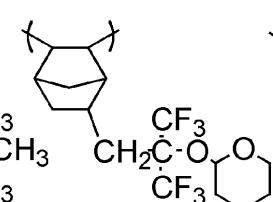
(F-18)



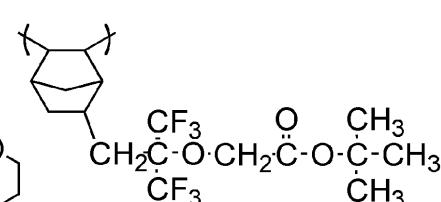
(F-19)



(F-20)



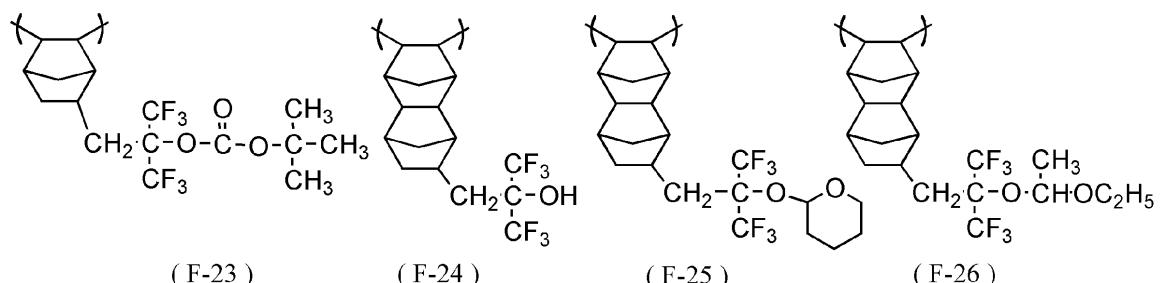
(F-21)



(F-22)

【 0 2 5 2 】

【 化 5 9 】

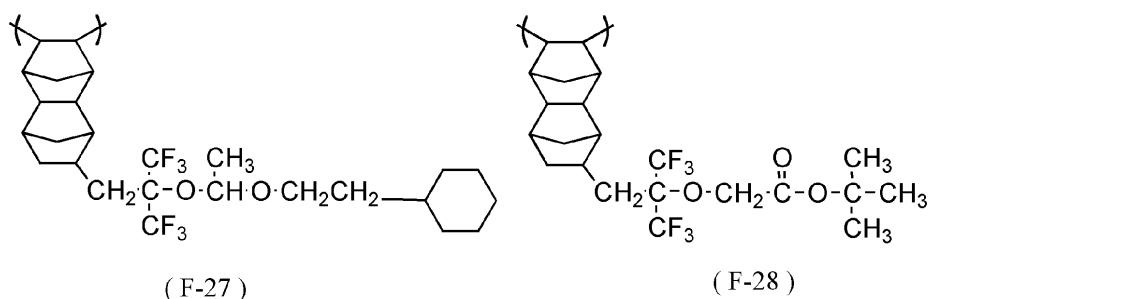


(F-23)

(F-24)

(F-25)

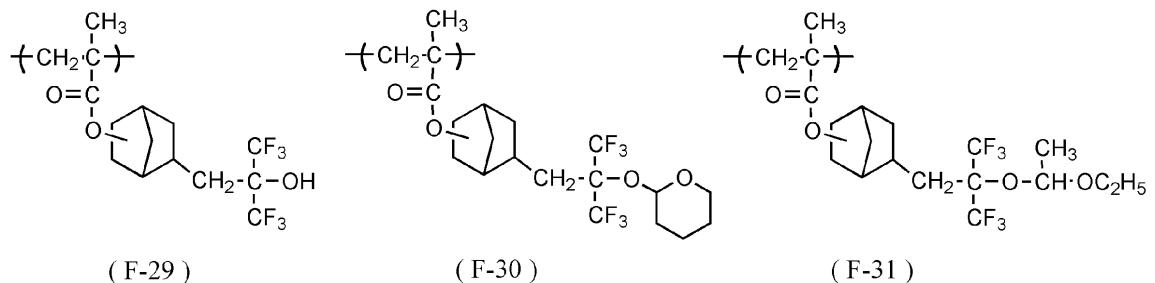
(F-26)



(F-27)

(F-28)

10

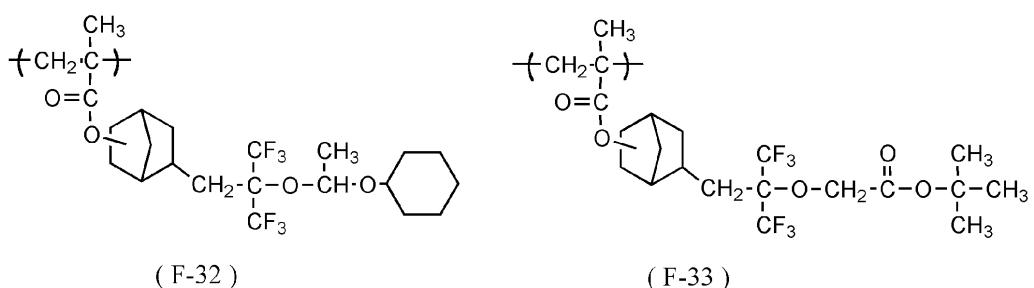


(F-29)

(F-30)

(F-31)

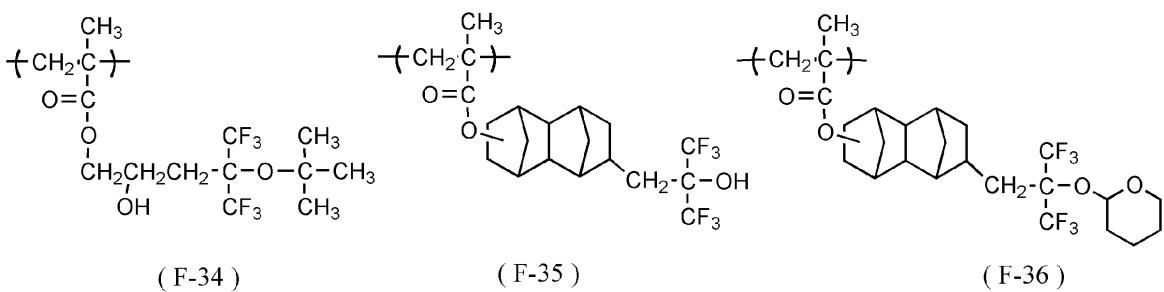
20



(F-32)

(F-33)

30



(F-34)

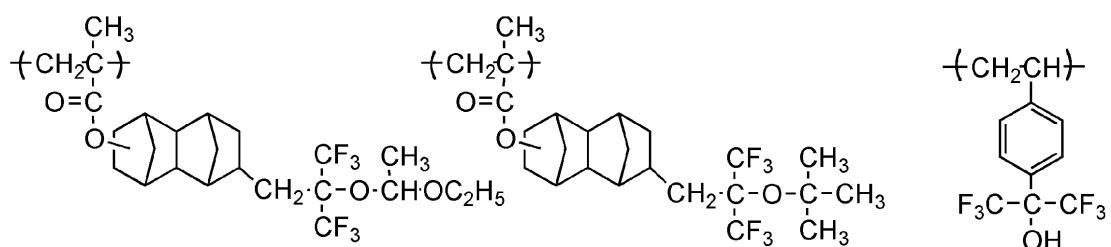
(F-35)

(F-36)

40

【0 2 5 3】

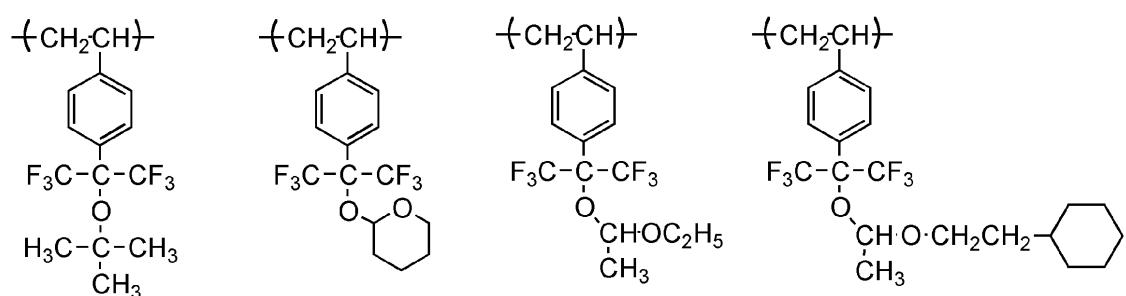
【化 6 0】



(F-37)

(F-38)

(F-39)



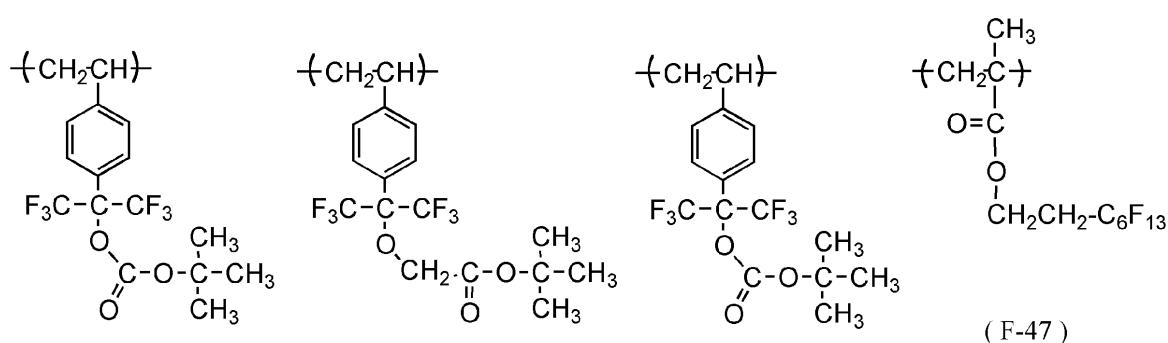
(F-40)

(F-41)

(F-42)

(F-43)

10



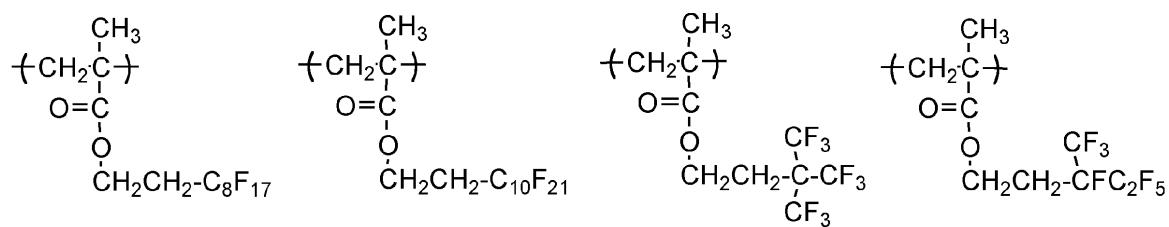
(F-44)

(F-45)

(F-46)

(F-47)

20



(F-48)

(F-49)

(F-50)

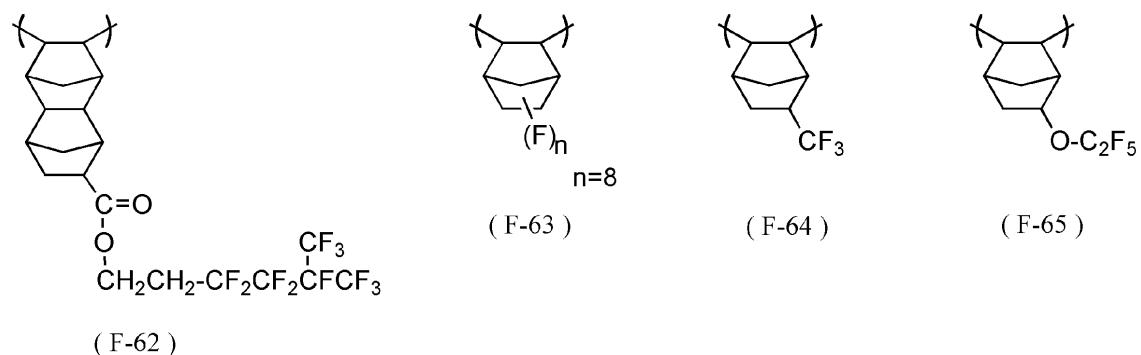
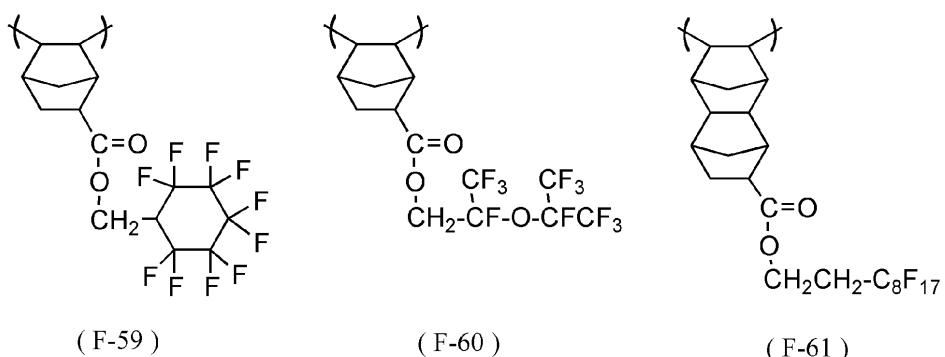
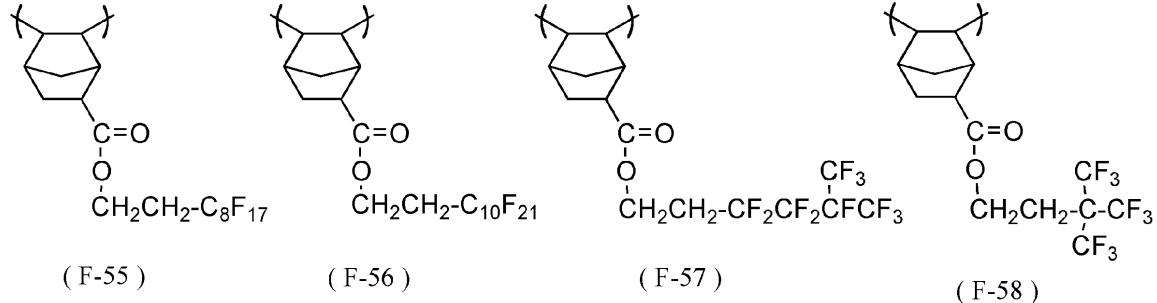
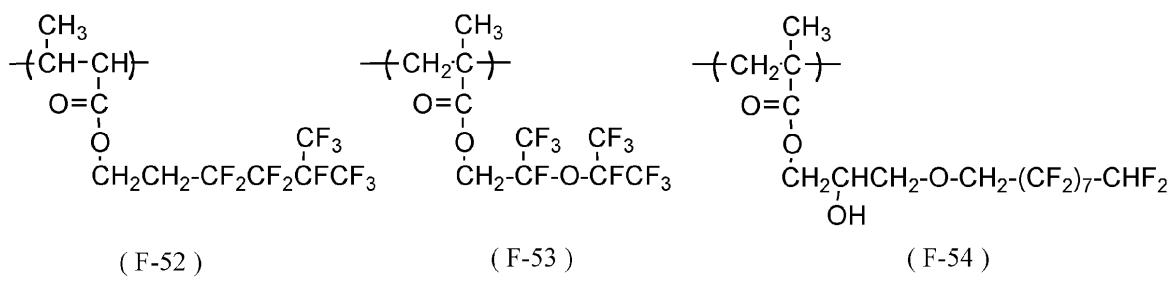
(F-51)

30

40

【0 2 5 4】

【化61】

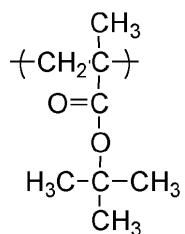


【 0 2 5 5 】

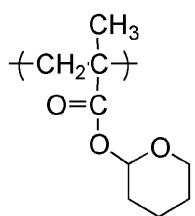
また一般式 (XIR) ~ (XIIRR) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 2 5 6 】

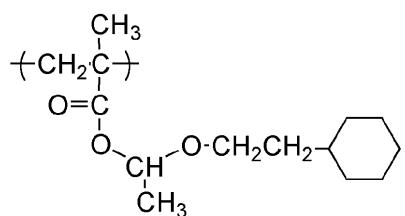
【化 6 2】



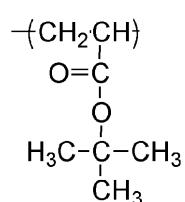
(B-1)



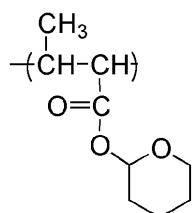
(B-2)



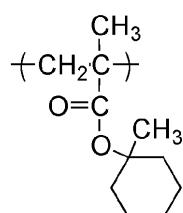
(B-3)



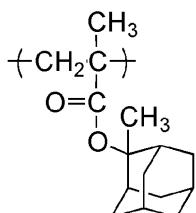
(B-4)



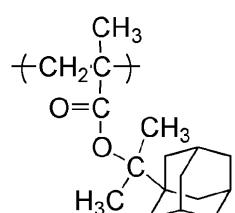
(B-5)



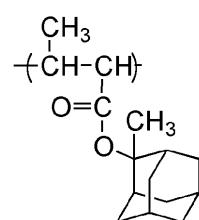
(B-6)



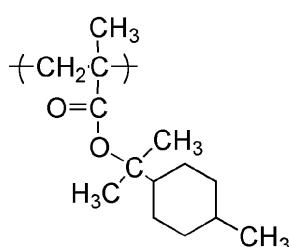
(B-7)



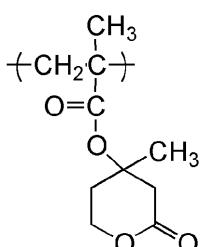
(B-8)



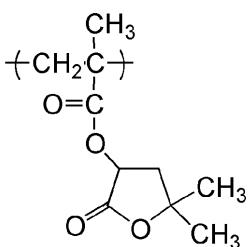
(B-9)



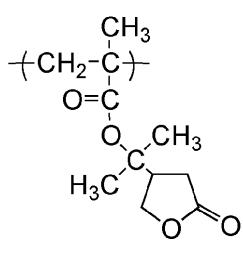
(B-10)



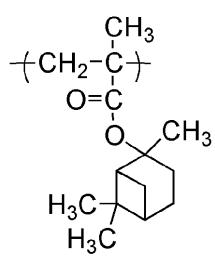
(B-11)



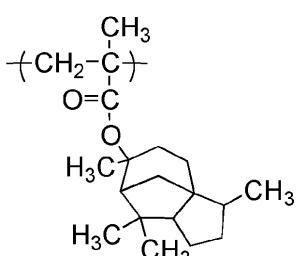
(B-12)



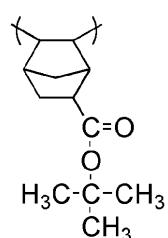
(B-13)



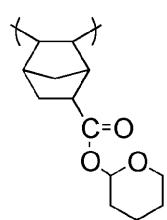
(B-14)



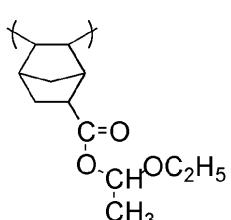
(B-15)



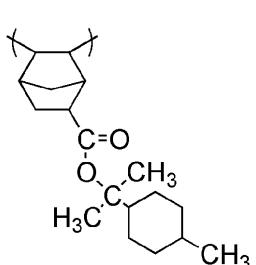
(B-16)



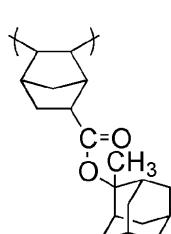
(B-17)



(B-18)



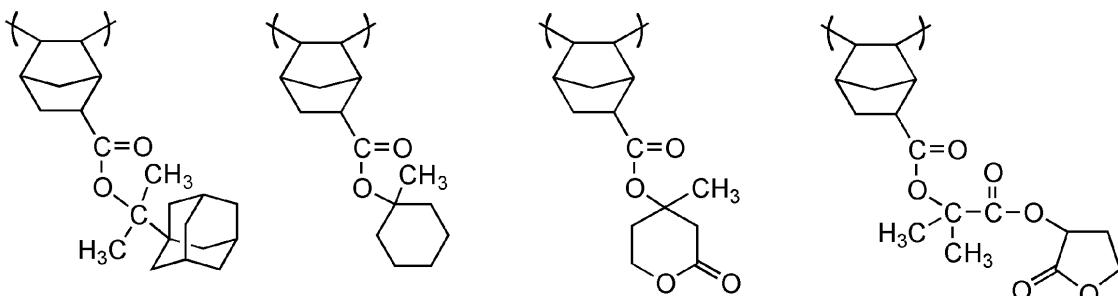
(B-19)



(B-20)

【0 2 5 7】

【化6 3】



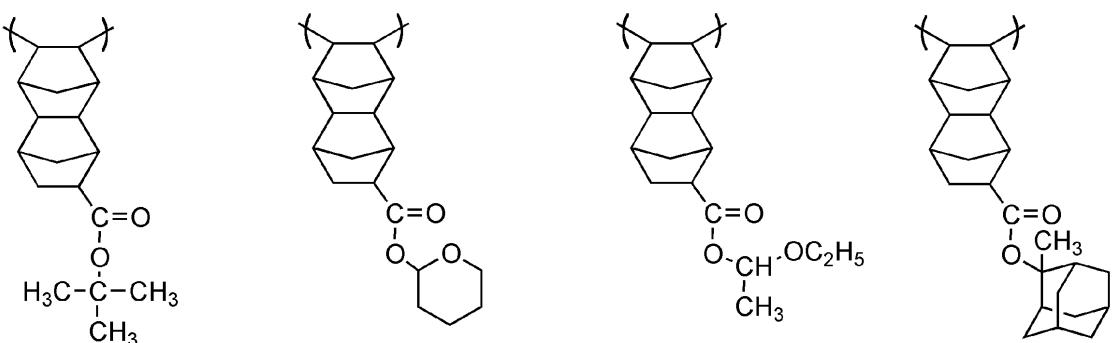
(B-21)

(B-22)

(B-23)

(B-24)

10



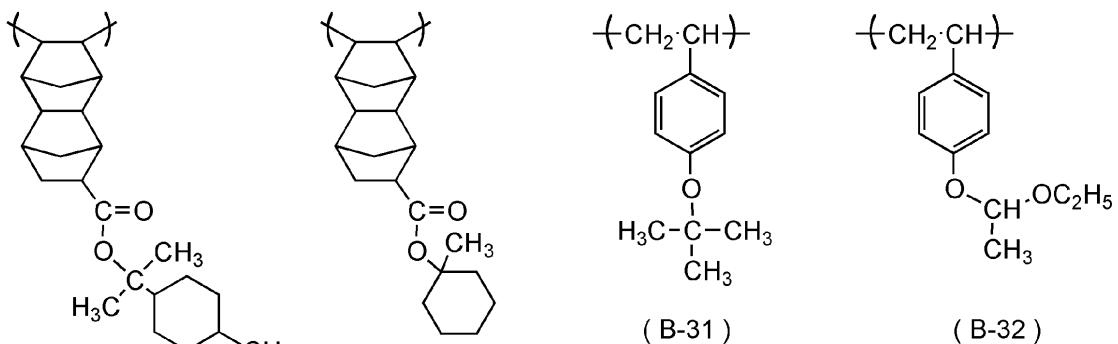
(B-25)

(B-26)

(B-27)

(B-28)

20



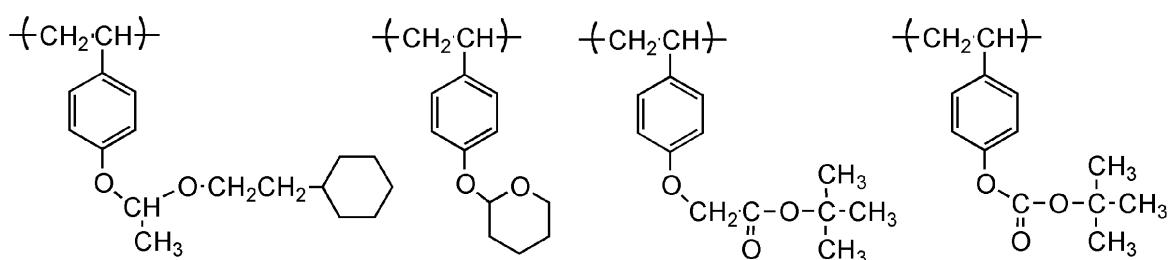
(B-29)

(B-30)

(B-31)

(B-32)

30



(B-33)

(B-34)

(B-35)

(B-36)

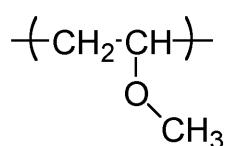
40

## 【0258】

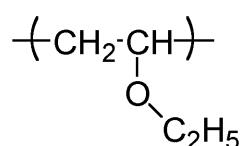
また一般式(XVIR)～(XVIIR)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0259】

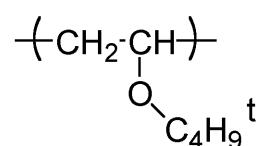
## 【化64】



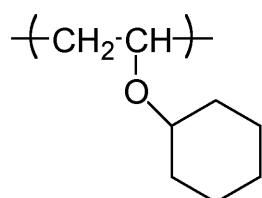
( C-1 )



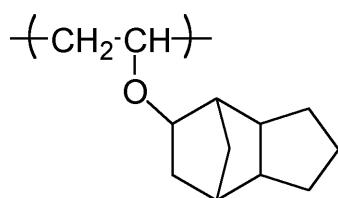
( C-2 )



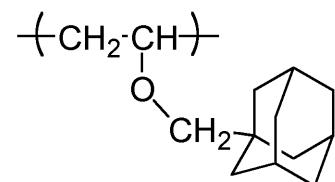
( C-3 )



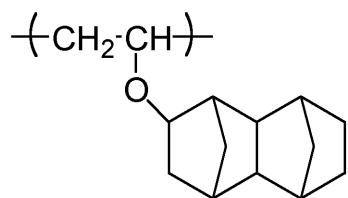
( C-4 )



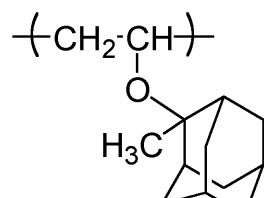
( C-5 )



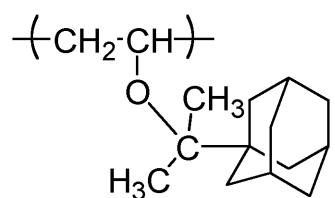
( C-6 )



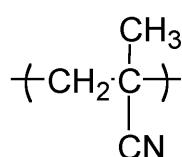
( C-7 )



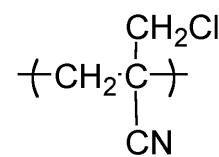
( C-8 )



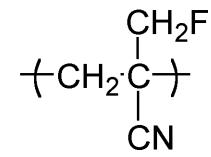
( C-9 )



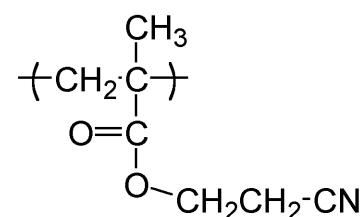
( C-10 )



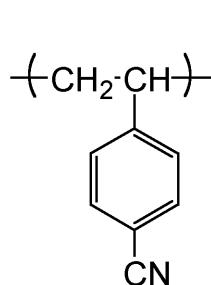
( C-11 )



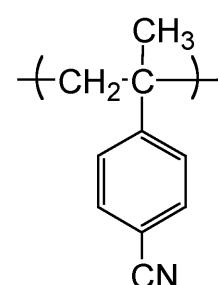
( C-12 )



( C-13 )



( C-14 )



( C-15 )

## 【 0 2 6 0 】

以下に、一般式(IA)で表される繰り返し構造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。

## 【 0 2 6 1 】

10

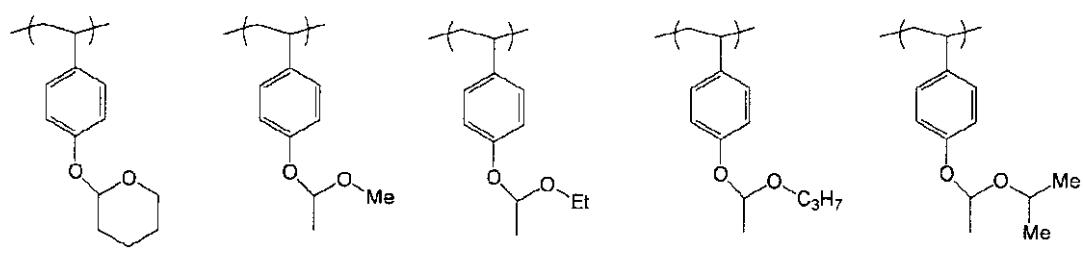
20

30

40

50

【化 6 5】



(A-1)

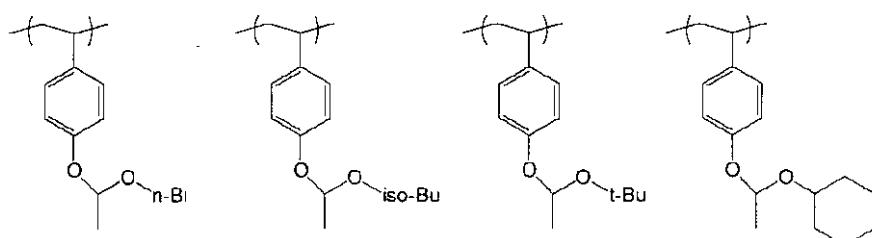
(A-2)

(A-3)

(A-4)

(A-5)

10



(A-6)

(A-7)

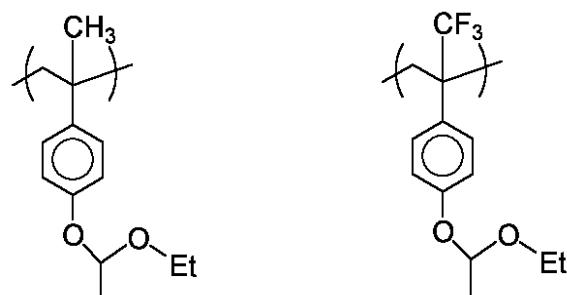
(A-8)

(A-9)

20

【0 2 6 2】

【化 6 6】



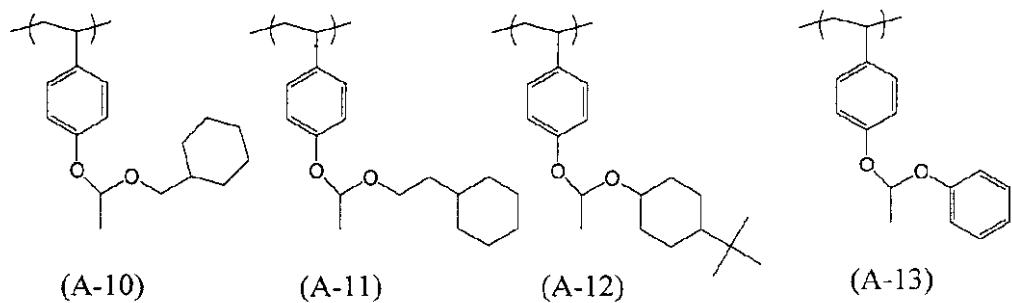
(A-3')

(A-3'')

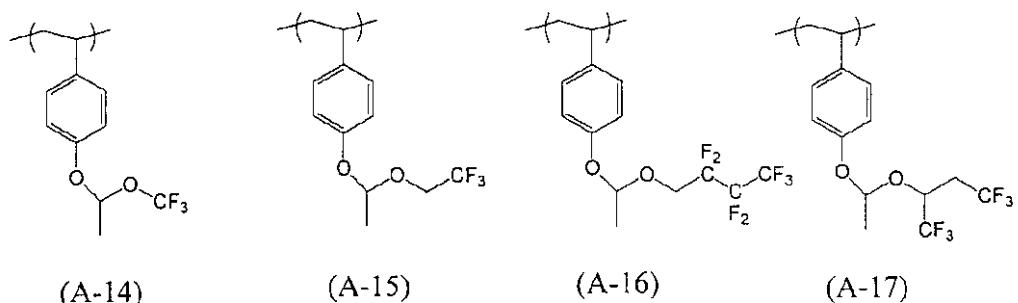
30

【0 2 6 3】

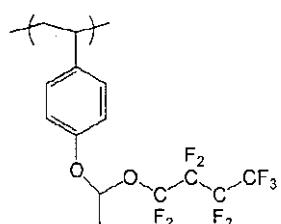
【化 6 7】



10



20

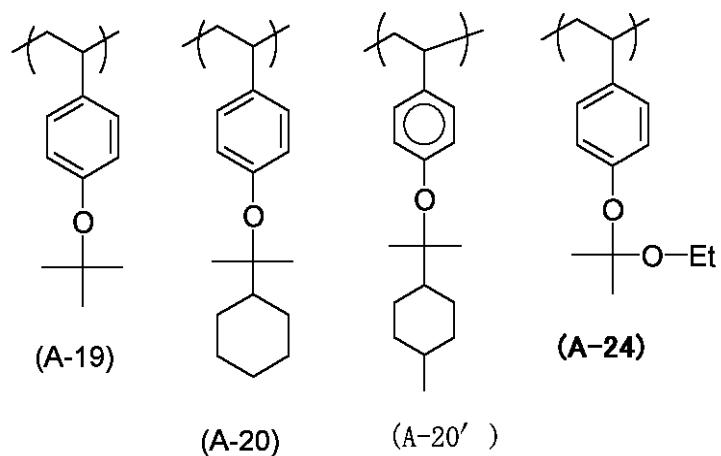


(A-18)

【 0 2 6 4 】

【 化 6 8 】

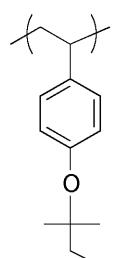
30



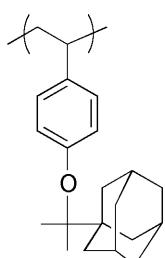
40

【 0 2 6 5 】

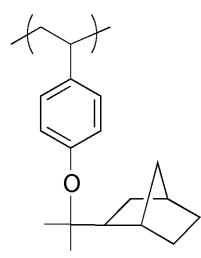
【 化 6 9 】



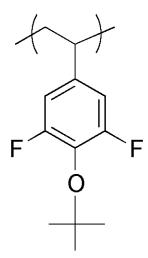
(A-25)



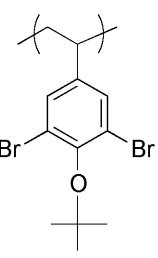
(A-26)



(A-27)

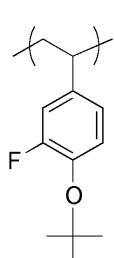


(A-28)

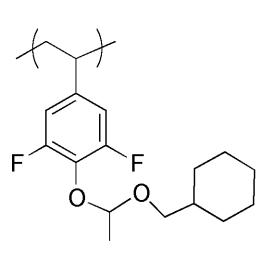


(A-29)

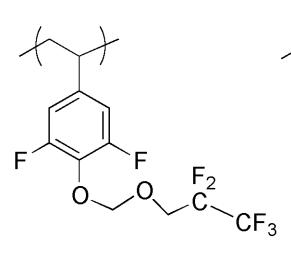
10



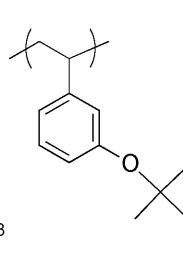
(A-30)



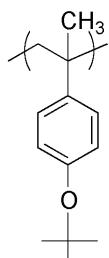
(A-31)



(A-32)

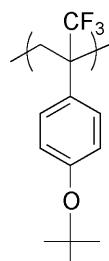


(A-33)

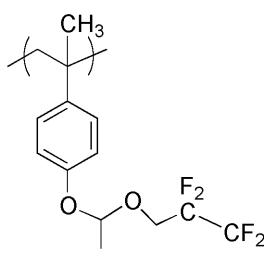


(A-34)

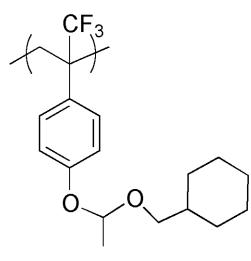
20



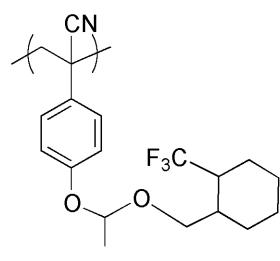
(A-35)



(A-36)



(A-37)



(A-38)

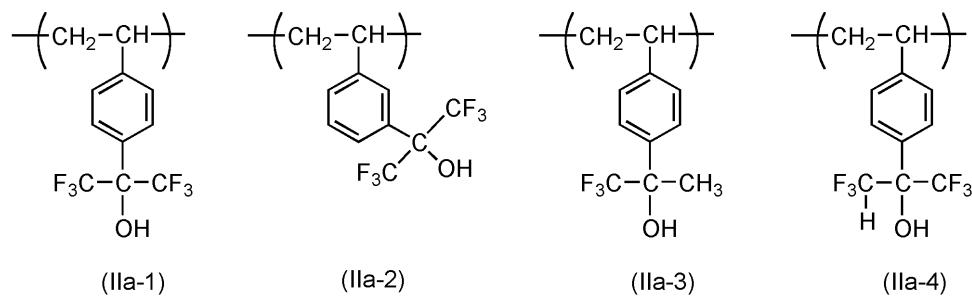
30

## 【0266】

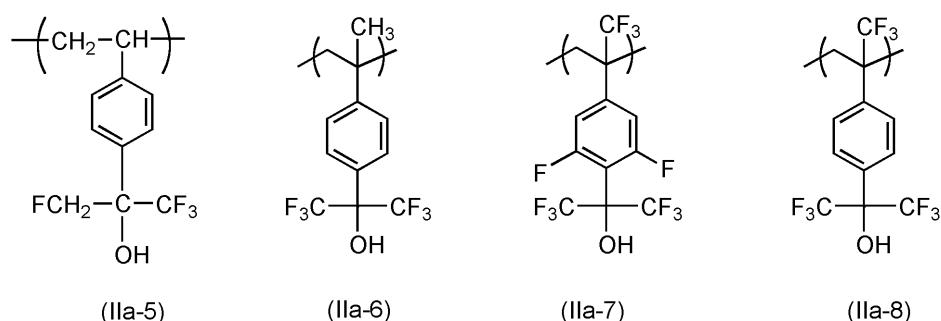
以下に、一般式 (IIA) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0267】

## 【化70】



10



20

【 0 2 6 8 】

更に、一般式（IIA）で表される繰り返し単位の具体例として、先に例示した（F-40）～（F-45）を挙げることができる。

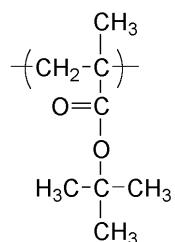
【 0 2 6 9 】

以下に、一般式（VIA）で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

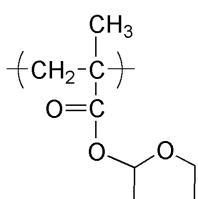
【 0 2 7 0 】

【化 7.1】

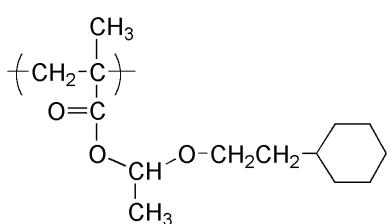
30



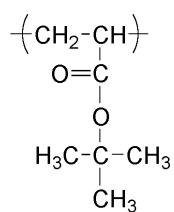
(B-1)



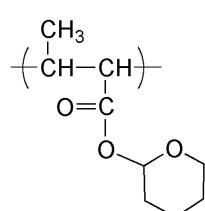
(B-2)



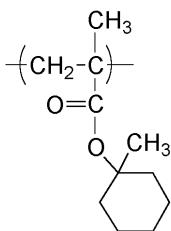
(B-3)



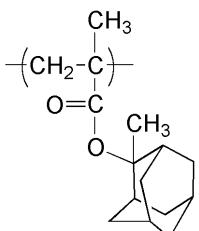
(B-4)



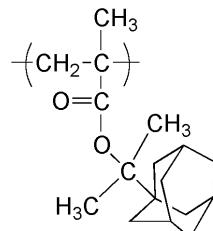
(B-5)



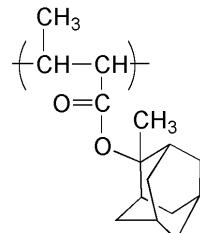
(B-6)



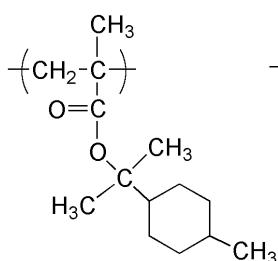
(B-7)



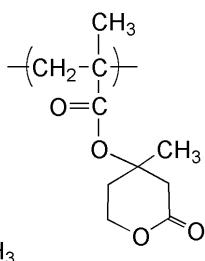
(B-8)



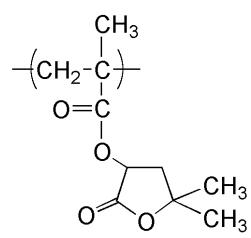
(B-9)



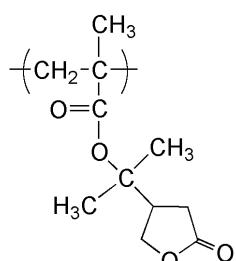
(B-10)



(B-11)

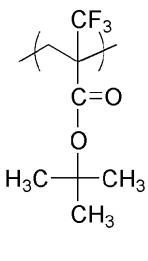


(B-12)

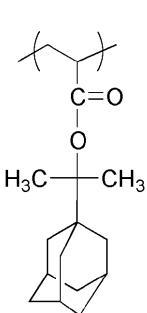


(B-13)

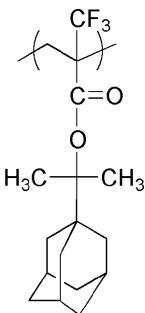
【 0 2 7 1 】  
【 化 7 2 】



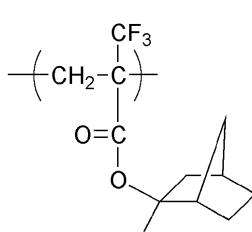
(B-1')



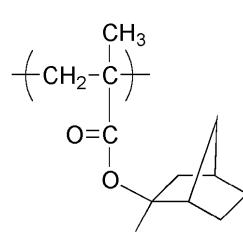
(B-8')



(B-8'')



(B-12')



(B-12'')

【 0 2 7 2 】

更に、一般式（VIA）で表される繰り返し単位の具体例として先に例示した（F-29）～（F-38）及び（F-47）～（F-54）を挙げることができる。

【 0 2 7 3 】

10

20

30

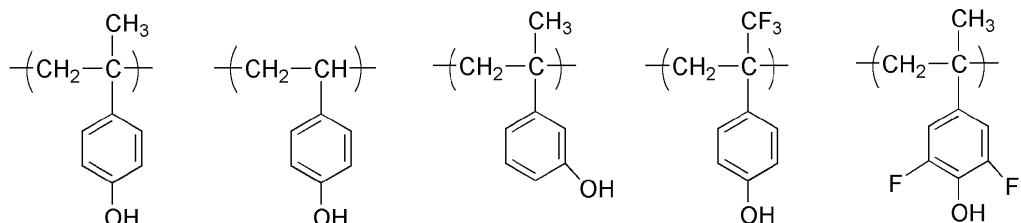
40

50

以下に、一般式(IIIA)で表される繰り返し構造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。

【0274】

【化73】



(III-1)

(III-2)

(III-3)

(III-4)

(III-5)

10

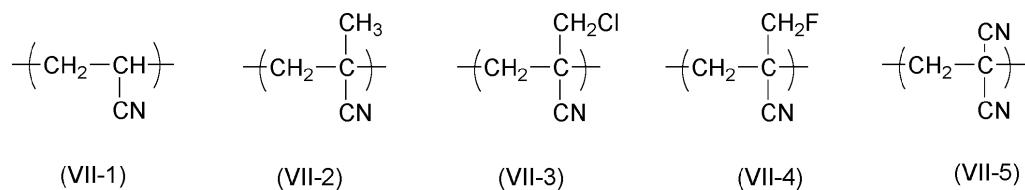
【0275】

以下に、一般式(VIIIA)で表される繰り返し構造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。

【0276】

20

【化74】



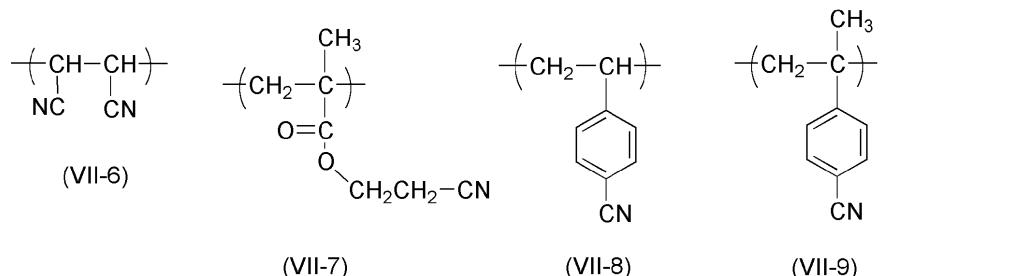
(VII-1)

(VII-2)

(VII-3)

(VII-4)

(VII-5)



(VII-6)

(VII-7)

(VII-8)

(VII-9)

30

【0277】

フッ素基含有樹脂は、脂環炭化水素系酸分解性樹脂とほぼ同様にラジカル重合によって合成することができる。

【0278】

40

本発明のポジ型感刺激性組成物を多層レジストの上層レジストに使用する場合に、(B)成分の樹脂は、シリコン原子を有することが好ましい。

シリコン原子を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂としては、シリコン原子を主鎖及び側鎖の少なくとも一方に有する樹脂のいずれも用いることができる。樹脂の側鎖にシロキサン構造を有する樹脂として、例えば、シリコン原子を側鎖に有するオレフィン系单量体、無水マレイン酸及び酸分解性基を側鎖に有する(メタ)アクリル酸系单量体の共重合体を挙げることができる。

【0279】

本発明に係る(B)成分の樹脂の質量平均分子量は、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である。耐熱性やドライエッティング耐性

50

の点から質量平均分子量が 1,000 以上が好ましく、現像性、製膜性の点から 200,000 以下が好ましい。

【0280】

本発明の感刺激性組成物において、本発明に係わる (B) 成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中 40 ~ 99.99 質量% が好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.97 質量% である。

【0281】

(3) (C) 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、「(C) 成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう）

(C) 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としては、220 nm 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、上記脂環炭化水素系酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

本発明の感刺激性組成物を 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、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を 1 ~ 9 個含有するものが好ましく、さらに好ましくは 2 ~ 6 個含有するものである。

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

【0282】

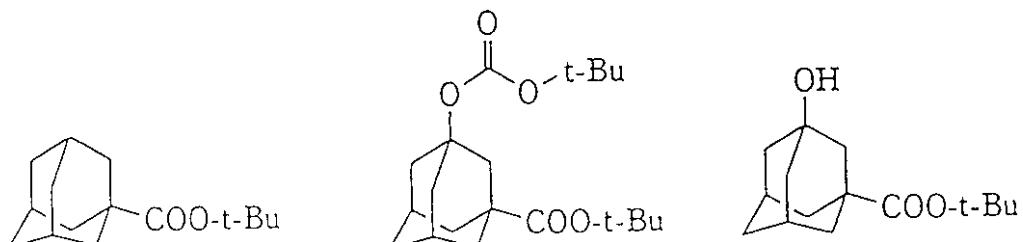
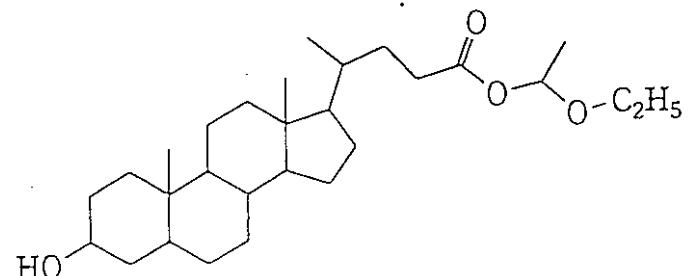
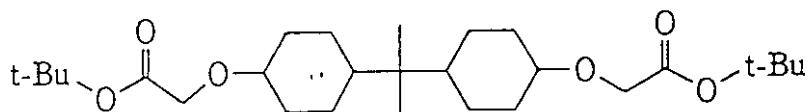
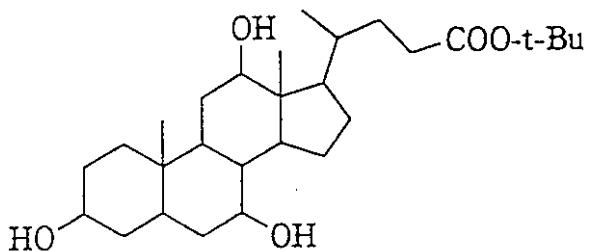
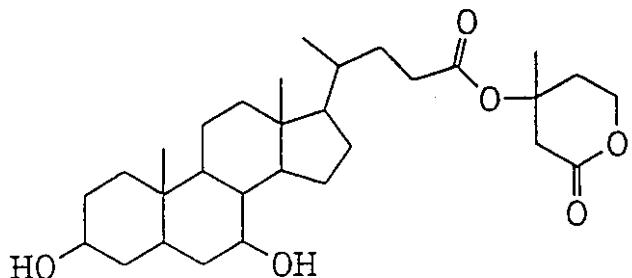
溶解阻止化合物の添加量は、感刺激性組成物の固形分に対し、好ましくは 3 ~ 50 質量% であり、より好ましくは 5 ~ 40 質量% である。

【0283】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0284】

【化 75】



## 【0285】

(4)(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂（以下、「(D)成分」あるいは「アルカリ可溶性樹脂」ともいう）

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23)して200/秒以上のが好ましい。特に好ましくは2000/秒以上のものである（はオングストローム）。

## 【0286】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロ

キシスチレン、p - ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン - N - 置換マレイミド共重合体、o / p - 及びm / p - ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O - アルキル化物（例えば、5 ~ 30モル%のO - メチル化物、O - (1 - メトキシ)エチル化物、O - (1 - エトキシ)エチル化物、O - 2 - テトラヒドロピラニル化物、O - (t - ブトキシカルボニル)メチル化物等）もしくはO - アシル化物（例えば、5 ~ 30モル%のO - アセチル化物、O - (t - ブトキシ)カルボニル化物等）、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、- メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体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。

## 【0287】

特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo - ポリヒドロキシスチレン、m - ポリヒドロキシスチレン、p - ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O - アルキル化、もしくはO - アシル化物、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、- メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体である。

該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

## 【0288】

また、アルカリ溶解性樹脂の質量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000 ~ 200000、より好ましくは5000 ~ 100000である。

## 【0289】

ここで、質量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

本発明におけるこれらの(D)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感刺激性組成物の全組成物の固形分に対し、40 ~ 97質量%、好ましくは60 ~ 90質量%である。

## 【0290】

(5)(E)酸の作用により上記アルカリ可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤（以下「(E)成分」或いは「架橋剤」ともいう）

本発明のネガ型感刺激性組成物には、架橋剤が使用される。

架橋剤としては酸の作用によりアルカリ現像液に可溶な樹脂を架橋する化合物であればいずれも用いることができるが、以下の(1) ~ (3)が好ましい。

(1)フェノール誘導体のヒドロキシメチル体、アルコキシメチル体、アシルオキシメチル体。

(2)N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基、N - アシルオキシメチル基を有する化合物。

## (3)エポキシ基を有する化合物。

アルコキシメチル基としては炭素数6個以下、アシルオキシメチル基としては炭素数6個以下が好ましい。

これらの架橋剤の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

## 【0291】

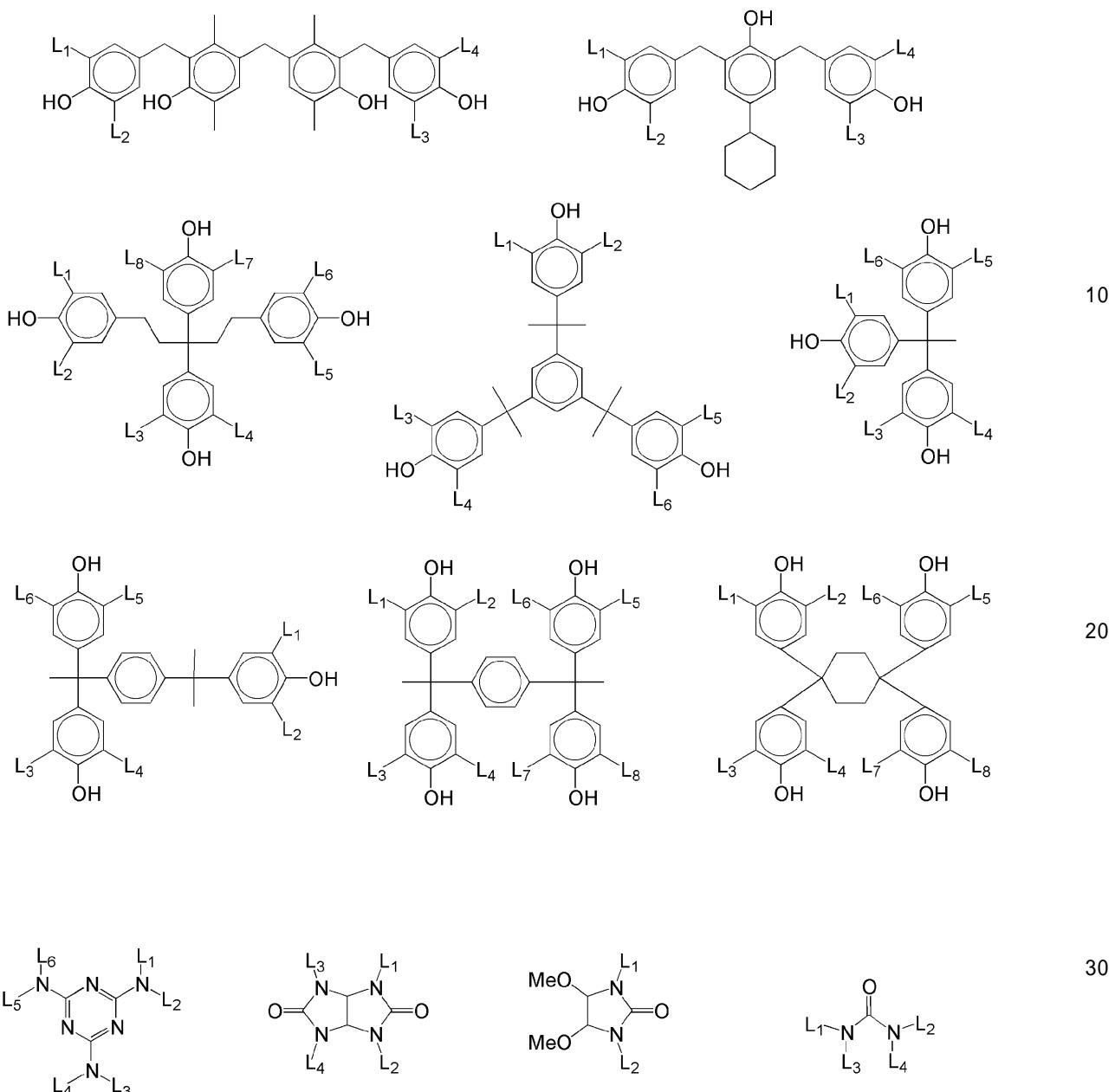
## 【化76】

10

20

30

40



## 【0292】

(式中、L<sup>1</sup> ~ L<sup>8</sup>は、同じであっても異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数1~6個のアルキル基を示す。)

## 【0293】

架橋剤は、感刺激性組成物の固形分中、好ましくは3~70質量%、より好ましくは5~50質量%の添加量で用いられる。

架橋剤の添加量は、残膜率の点から3質量%以上が好ましく、解像力、組成物の保存時の安定性の点から70質量%以下が好ましい。

## 【0294】

<本発明の感刺激性組成物に使用されるその他の成分>

## (6)(F) 塩基性化合物

本発明の感刺激性組成物は、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、(F) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

好ましい構造として、下記式(A)~(E)で示される構造を挙げることができる。

## 【0295】

## 【化77】

10

20

30

40

50



## 【0296】

ここで  $R^{250}$ 、 $R^{251}$  及び  $R^{252}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 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 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで  $R^{250}$  と  $R^{251}$  は互いに結合して環を形成してもよい。

10

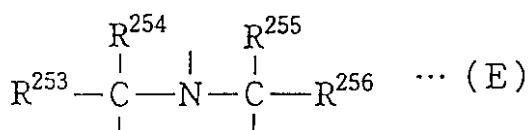
また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

## 【0297】

## 【化78】



20



## 【0298】

(式中、 $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$  及び  $R^{256}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す)。

30

## 【0299】

好みしい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジンを挙げることができ、更に好みしい化合物として、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。

40

## 【0300】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては 1、4 - ジアザビシクロ [2,2,2] オクタン、1、5 - ジアザビシクロ [4,3,0] ノナー 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ [5,4,0] ウンデカ - 7 - エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2 - オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス (t - プチルフェニル) スルホニウムヒドロキシド、ビス (t - プチルフェニル) ヨー

50

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などがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーコロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ( n - プチル ) 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 - ジイソプロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N, N - ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げができる。

### 【 0 3 0 1 】

これらの塩基性化合物は、単独あるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、感刺激性組成物の固形分を基準として、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。

添加効果を十分得る上で、0.001質量%以上が好ましく、感度、非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

### 【 0 3 0 2 】

#### ( 7 ) ( G ) フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤

20

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

本発明の感刺激性組成物がフッ素及び / 又はシリコン系界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

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

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(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー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

### 【 0 3 0 3 】

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

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

50

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

10 例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>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)との共重合体、など挙げることができる。

#### 【0304】

フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の使用量は、感刺激性組成物全量(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。

#### 【0305】

##### (H) 有機溶剤

本発明の感刺激性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

#### 【0306】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、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することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、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、エチルエトキシプロピオネット、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメ

10

20

30

40

50

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、シクロヘキサンон、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。

### 【0307】

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。

### 【0308】

10

#### <その他の添加剤>

本発明の感刺激性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記(G)成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

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

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)の樹脂又は(D)の樹脂に対して2~50質量%であり、さらに好ましくは5~30質量%である。現像残渣、現像時のパターン変形を抑制する点から50質量%以下が好ましい。

20

### 【0309】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、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。

### 【0310】

30

本発明においては、上記(G)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加えることもできる。具体的には、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アルキルアリルエーテル類、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、ソルビタン脂肪族エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル類等のノニオン系界面活性剤を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

### 【0311】

#### 使用方法

本発明の感刺激性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

40

例えば、感刺激性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する。塗布後、所定のマスクを通して外部からの刺激を与え、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なパターンを得ることができる。外部からの刺激としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等の活性光線、熱、超音波等を挙げることができが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、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)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等の活性光線であり、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーが最も好ましい。尚、本発明に於いては、X線、電子線も活性光線に含めるものとする。

50

## 【0312】

現像工程では、現像液を次のように用いる。レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。 10

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%、好ましくは0.2~15質量%、更に好ましくは0.5~10質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0、好ましくは10.5~14.5、更に好ましくは11.0から14.0である。

## 【0313】

## 【実施例】

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

なお、実施例1、8~10、12、15、17、18、23、25~27、35、49、61、97、98、105及び111は参考例である。

## 【0314】

## &lt;酸発生剤(A)の合成&gt;

## 合成例1 化合物(I-1)の合成

イソブチロフェノン10g、トリエチルアミン9.2gをアセトニトリル100m1に加え、更にクロロトリメチルシラン8.54gを加えた。混合液にヨウ化ナトリウム12.7gをアセトニトリル100m1に溶解させたものを滴下して加えた。60で6時間反応させた後、反応液を氷に注いだ。これをヘキサンで2回抽出し、有機相を水洗、乾燥、濃縮すると粗生成物が得られた。これを減圧蒸留(1~2mmHg、71)で精製するとイソブチロフェノンのトリメチルシリルエノールエーテルが得られた。

イソブチロフェノンのトリメチルシリルエノールエーテル5g、テトラメチレンスルホキシド2.4gをクロロホルム50m1に溶解させ、これを-30に冷却した。混合液にトリフロロ酢酸無水物4.8gを30分かけて加えた。室温になるまで放置し、そのまま4時間反応させた。反応液にノナフロロブタンスルホン酸カリウム7.7gをアセトニトリル/水に溶かして加え30分攪拌した。この溶液にクロロホルムを100m1追加し、水洗、乾燥、濃縮すると油状粗生成物が得られた。これをジイソプロピルエーテルで洗浄すると粉体が析出した。これをろ取、乾燥すると、化合物(I-1)が4.8g得られた。

300MHz<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>)

2.1(s.6H)、2.2~2.5(m.4H)、2.6(m.1H)、3.5~3.8(m.4H)、7.55(t.2H)、7.7(t.1H)、7.9(d.2H)

## 【0315】

## 合成例2 化合物(I-39)の合成

塩化アルミニウム27gとトルエン100m1を混合し、これに氷冷下t-ブチルアセチルクロリド25gを滴下して加えた。室温で2時間反応した後、反応液を氷に注いだ。これをヘキサンで抽出し、有機相を水、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、乾燥、濃縮した。粗生成物を減圧蒸留(95~96/2mmHg)で精製すると、4-t-ブチルアセチルトルエンが32g得られた。4-t-ブチルアセチルトルエン20g、ヨウ化ナトリウム19g、トリエチルアミン13gをアセトニトリル100m1と混合し、これにクロ

20

30

40

50

ロトリメチルシラン 13.7 g を徐々に加えた。混合液を 60°で 5 時間反応させ、その後放冷した。反応液を氷に注ぎ、これをジイソプロピルエーテルで抽出し、有機相を炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄、乾燥、濃縮した。これを減圧蒸留 (95 - 98 / 2 mmHg) により精製すると、4-t-ブチルアセチルトルエンのシリルエノールエーテルが 32 g 得られた。窒素気流下、得られたシリルエノールエーテル 23.9 g、ジブチルスルホキシド 14.8 g をクロロホルム 100 mL に溶解させた。この溶液を -30° 以下に冷却し、これにトリフロロ酢酸無水物 19.1 g を 30 分かけて滴下した。室温で 1 時間反応させた後、反応液にノナフロロブタンスルホン酸カリウム 30.8 g をアセトニトリル / 水に溶解させたものを加えた。これをクロロホルムで抽出し、有機相を蒸留水で水相が中性になるまで洗浄した。有機相を濃縮し、得られた粗生成物をヘキサン、次いで水で洗浄すると紺体が析出した。これを更にヘキサン、水でリスラリー洗浄すると、化合物 (I-39) が 21 g 得られた。  
10

300 MHz  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>)

0.9 (m. 6 H)、1.2 (s. 9 H)、1.4 - 1.6 (m. 4 H)、1.6 - 1.8 (m. 4 H)、2.4 (s. 3 H)、3.2 ~ 3.4 (2.4 H)、3.6 ~ 3.7 (m. 2 H)、6.05 (2.1 H)、7.4 (d. 2 H)、8.2 (d. 2 H)

## 【0316】

## 合成例 3 化合物 (I-42) の合成

塩化アルミニウム 31.3 g と四塩化炭素 200 mL を混合し、これに氷冷下イソブチルクロリド 25 g を滴下して加えた。30 分攪拌した後、これにフェニルシクロヘキサン 31.1 g を滴下して加えた。室温で 2 時間反応した後、反応液を氷に注いだ。これをクロロホルムで抽出し、有機相を水、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、乾燥、濃縮した。粗生成物を減圧蒸留 (143 - 148 / 2 mmHg) で精製すると、4-シクロヘキシリソブチロフェノンが 48 g 得られた。4-シクロヘキシリソブチロフェノン 20 g、ヨウ化ナトリウム 15.6 g、トリエチルアミン 10.5 g をアセトニトリル 200 mL と混合し、これにクロロトリメチルシラン 11.3 g を徐々に加えた。混合液を 60° で 5 時間反応させ、その後放冷した。反応液を氷に注ぎ、これをジイソプロピルエーテルで抽出し、有機相を炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄、乾燥、濃縮した。これを減圧蒸留 (141 - 144 / 2 mmHg) により精製すると、4-シクロヘキシリソブチロフェノンのシリルエノールエーテルが 19.6 g 得られた。窒素気流下、得られたシリルエノールエーテル 19.6 g、テトラメチレンスルホキシド 6.8 g をクロロホルム 150 mL に溶解させた。この溶液を -30° 以下に冷却し、これにトリフロロ酢酸無水物 13.6 g を 30 分かけて滴下した。室温で 1 時間反応させた後、反応液にノナフロロブタンスルホン酸カリウム 21.9 g をアセトニトリル / 水に溶解させたものを加えた。これをクロロホルムで抽出し、有機相を 5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でアルカリ洗浄し、その後蒸留水で水相が中性になるまで洗浄した。有機相を濃縮し、得られた粗生成物にジイソプロピルエーテルを加えると紺体が析出した。これを酢酸エチル / ジイソプロピルエーテル (100 / 150) から再結晶し、ろ取すると、化合物 (I-42) が 14 g 得られた。  
20  
30  
40

300 MHz  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>)

1.4 (m. 6 H)、1.8 (m. 4 H)、2.15 (s. 6 H)、2.2 ~ 2.4 (m. 4 H)、2.6 (m. 1 H)、3.4 ~ 3.7 (m. 4 H)、7.4 (d. 2 H)、7.9 (d. 2 H)

## 【0317】

## &lt;樹脂 (B) の合成&gt;

## 合成例 1 樹脂 (1) の合成 (側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを 55 / 45 の割合で仕込みメチルエチルケトン / テトラヒドロフラン = 5 / 5 に溶解し、固形分濃度 20 % の溶液 100 mL を調製した。この溶液に和光純薬製 V-65 を 2 mol % 加  
50

え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol1%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。

C<sup>13</sup>NMRから求めたポリマー組成比は46/54であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量は10700であった。

【0318】

上記合成例1と同様に樹脂(2)～(12)及び(26)～(31)を合成した。

以下、樹脂(1)～(12)及び(26)～(31)の構造及び分子量を示す。

【0319】

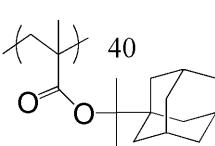
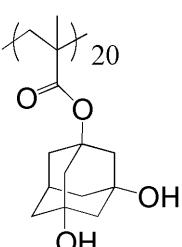
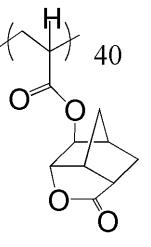
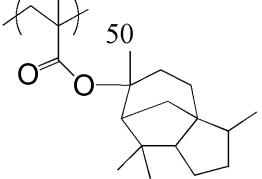
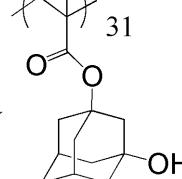
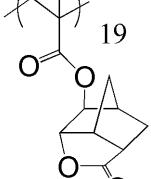
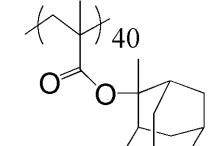
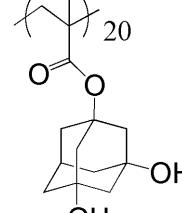
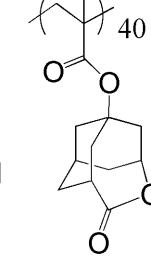
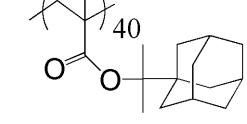
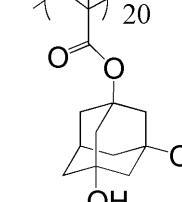
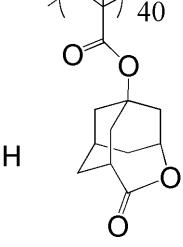
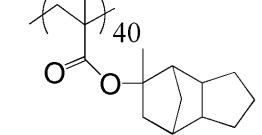
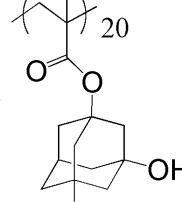
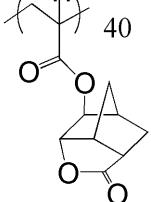
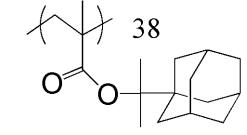
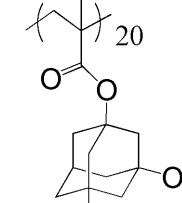
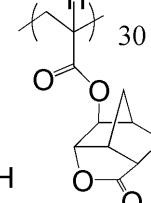
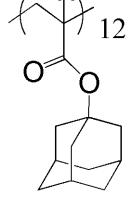
【化79】

分子量

(1)		10700	
(2)		9400	10
(3)		8300	20
(4)		10300	
(5)		8900	30
(6)		11300	40

【0 3 2 0】

【化 8 0】

			分子量		
(7)				8900	
(8)				10 11700	
(9)				20 9800	
(10)				30 8700	
(11)				40 13400	
(12)					40 10900

【 0 3 2 1 】  
【 化 8 1 】

分子量

(26)				分子量 9300
(27)				分子量 7600 10
(28)				分子量 7300 20
(29)				分子量 7600 30
(30)				分子量 8400
(31)				分子量 6500 40

【0323】

合成例2 樹脂(13)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエス  
テルと無水マレイン酸(モル比40/10/50)およびTHF(反応温度60質量%)

をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下 60 度で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 601 を 2 mol % 加え反応を開始させた。12 時間加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで 2 倍に稀釈した後、ヘキサン / イソプロピルアルコール = 1 / 1 の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、乾燥、目的物である樹脂 (13) を得た。

得られた樹脂 (13) の GPC による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 8300 (質量平均) であった。また、NMR スペクトルより樹脂 (1) のノルボルネンカルボン酸 t ブチルエステル / ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステル / 無水マレイン酸繰り返し単位のモル比は 42 / 8 / 50 であることを確認した。

【0324】

10

合成例 2 と同様に樹脂 (14) ~ (19) を合成した。

以下、樹脂 (13) ~ (19) の構造及び分子量を示す。

【0325】

【化 83】

(13)				50	8300
(14)				50	8200
(15)				50	9600
(16)				50	5800
(17)				50	4700
(18)				50	8500
(19)				50	8900

## 【0326】

## 合成例3 樹脂(20)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、*t*-ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシリ-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固体分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol1%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/*t*-ブ

チルメチルエーテル = 1 / 1 混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂(20)を得た。

得られた樹脂(20)のG P Cによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(質量平均)であった。また、N M Rスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/tブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシリ-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

【0327】

合成例3と同様に樹脂(21)~(25)を合成した。

以下、樹脂(20)~(25)の構造及び分子量を示す。

【0328】

【化84】

				分子量	
(20)					12100
(21)					13900
(22)					12400
(23)					12700
(24)					10800
(25)					9300

【 0 3 2 9 】

#### 合成例 4 樹脂（FII-1）の合成

- トリフルオロメチルアクリル酸 t - ブチルエステル 20 g および 3 - ( 2 - ヒドロキシメチル - 2 , 2 - ビストリフルオロメチルエチル ) ノルボルネン 20 g を THF 40 g に溶解、窒素気流下 70 ℃まで加熱した。そこへ重合開始剤 V - 65 ( 和光純薬工業製 ) 2.0 g を添加、そのまま 6 時間攪拌した。室温まで放置したのち反応液にヘキサン 300 ml を添加、析出した樹脂を回収した。得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、再度ヘキサンを添加して未反応モノマーおよびオリゴマー成分を除去し、本発明に使用の樹脂 ( F I I - 1 ) を得た。

## 【0330】

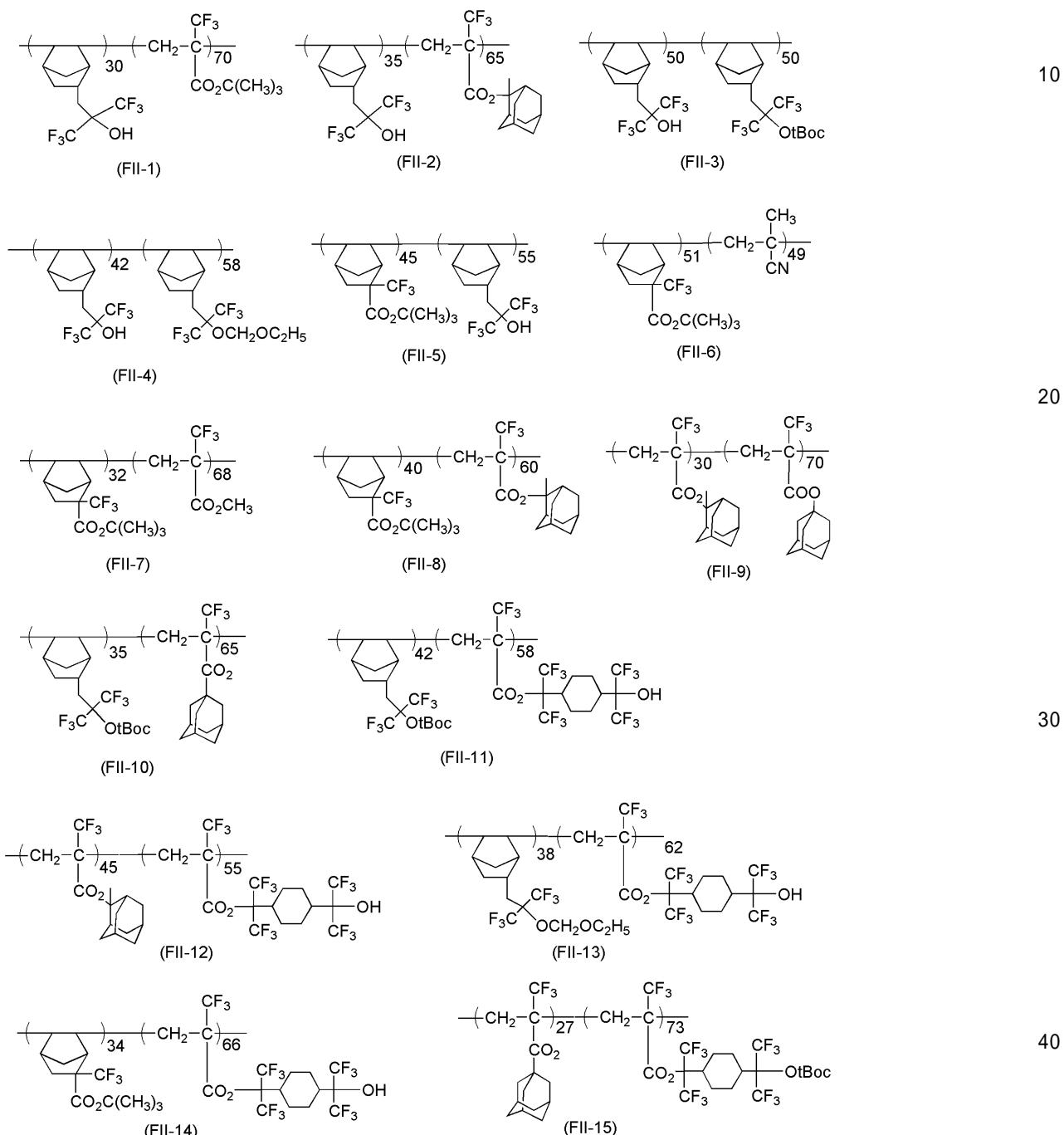
合成例4と同様の方法で、樹脂(FII-1)～(FII-24)を合成した。

以下、樹脂(FII-1)～(FII-24)の構造を示す。

また、下記表1に樹脂(FII-1)～(FII-24)の質量平均分子量等を示す。

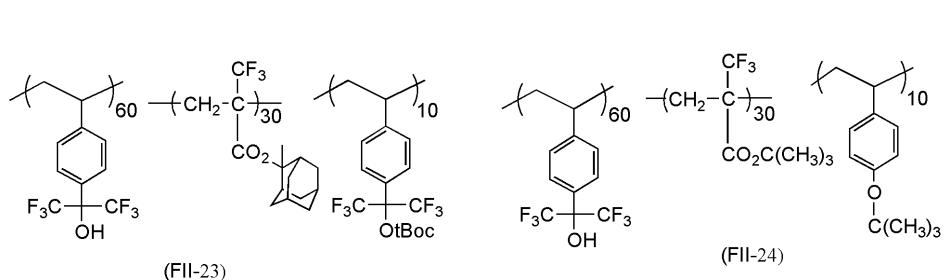
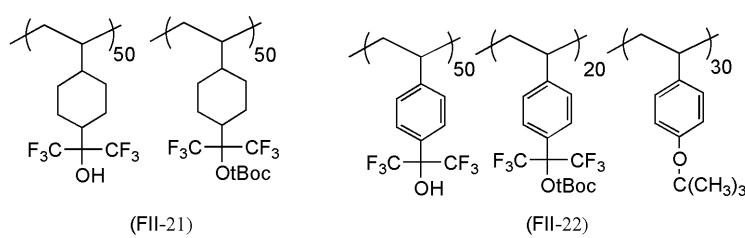
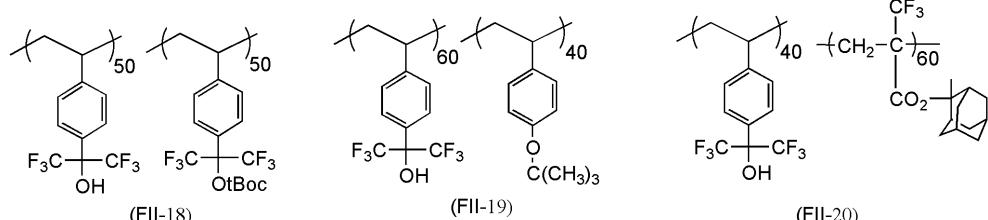
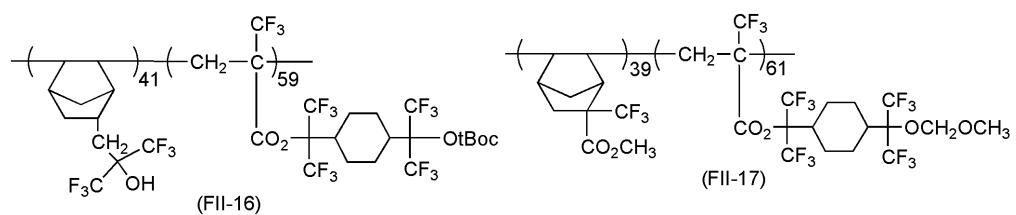
## 【0331】

## 【化85】



## 【0332】

## 【化86】



【 0 3 3 3 】

【 表 1 】

10

20

30

表 1

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度	分子量 1000 以下の オレゴーマ含有率
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14600	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5

10

20

30

## 【 0 3 3 4 】

&lt;樹脂(D)&gt;

以下、実施例で使用される樹脂(D)の構造、分子量及び分子量分布を示す。

## 【 0 3 3 5 】

## 【化 8 7】

		Mw	Mw/Mn
P-1		17000	2.15
P-2		16000	2.30
P-3		19000	2.2
P-4		12000	1.2
P-5		21000	2.1
P-6		6000	1.2

日本曹達製VP-5000

## 【0336】

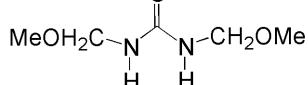
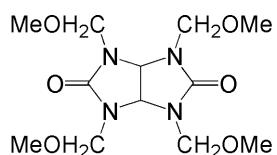
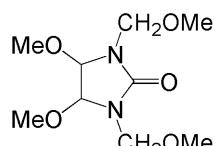
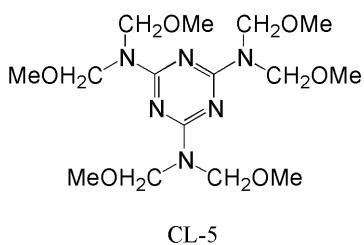
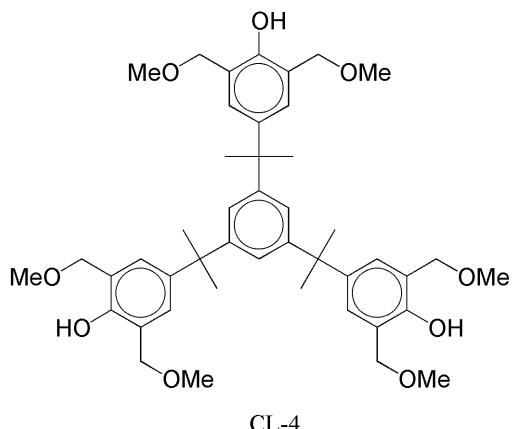
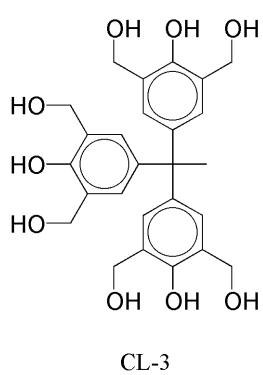
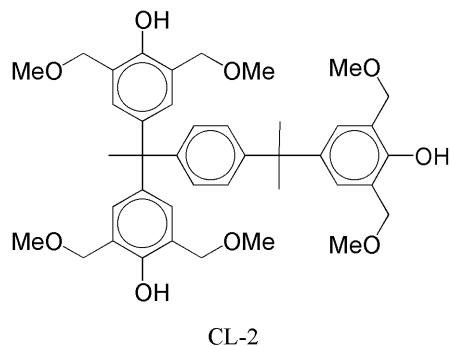
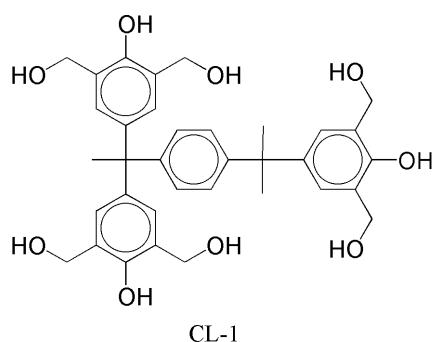
&lt;架橋剤(E)&gt;

以下、実施例で使用される架橋剤の構造を示す。

## 【0337】

## 【化88】

40



### 【 0 3 3 8 】

実施例 1 ~ 4 0 及び比較例 1

< レジスト調整 >

下記表 2 ~ 4 に示す成分を溶剤に溶解させ 固形分濃度 1 2 質量 % の溶液を調整し、これを 0 . 1  $\mu$ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過して ポジ型 レジスト 溶液を調製した。調製した ポジ型 レジスト 溶液を下記の方法で評価し、結果を表 5 ~ 7 に示した。

### 【 0 3 3 9 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表2

	樹脂(B) (10g)	酸発生剤 (g)	塩基性 化合物(g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	(C) 成分 (g)
実施例 1	(1)	I-1(0.4)	DBN (0.02)	W·1	A1 =100	—
実施例 2	(2)	I-3(0.3)	TMEA (0.02)	W·1	A1 =100	—
実施例 3	(3)	I-5(0.3)	TPSA (0.02)	W·2	A1 =100	—
実施例 4	(4)	I-11(0.3)	HEP (0.01)	W·2	A3/B1 =80/20	—
実施例 5	(5)	I-13(0.6)	TOA (0.03)	W·3	A2/B1 =90/10	—
実施例 6	(6)	I-1(0.3) Z33(0.15)	TBAH (0.01)	W·3	A4/B1 =90/10	LCB (1)
実施例 7	(7)	I-38(0.3) Z31(0.1)	TPA (0.007)	W·4	A1/B1 =50/50	—
実施例 8	(8)	I-14(0.5)	DBN (0.02)	W·4	A1/B1 =90/10	—
実施例 9	(9)	I-30(0.3) Z3(0.075)	TPI (0.03)	W·1	A5/B2 =90/10	—
実施例 10	(10)	I-33(0.4) Z34(0.2)	TPI (0.02)	W·1	A1/B1 =95/5	—
実施例 11	(11)	I-17(0.4) Z1(0.05) Z26(0.1)	DIA (0.02)	W·2	A1/B1 =90/10	—
実施例 12	(12)	I-39(0.4)	DIA(0.01) HAP(0.01)	W·2	A1/B1 =95/5	—
実施例 13	(13)	I-16(0.3) Z14(0.1)	TPI (0.03)	W·3	A1/B1 =95/5	—
実施例 14	(14)	I-15(0.3) Z21(0.3) Z33(0.075)	DBN (0.02)	W·3	A1/B1 =95/5	—
実施例 15	(15)	I-18(0.2) Z7(0.05) Z2(0.1)	DIA (0.02)	W·4	A1/B1 =80/20	—
実施例 16	(16)	I-25(0.1) Z33(0.2)	TPA (0.01)	W·4	A1 =100	—
実施例 17	(17)	I-35(0.3) Z33(0.1)	TPI (0.03)	W·4	A1 =100	—
実施例 18	(18)	I-39(0.2) Z22(0.2)	DCMA (0.01)	W·4	A1 =100	—
実施例 19	(19)	I-1(0.7) Z12(0.1)	TPI (0.02)	W·4	A1/B1 =95/5	—
実施例 20	(20)	I-40(0.2) Z17(0.2)	TPI (0.03)	W·4	A1/B1 =95/5	—
実施例 21	(21)	I-1(0.2) Z32(0.2)	DBN (0.02)	W·1	A1/B1 =95/5	—
実施例 22	(22)	I-41(0.5) Z8(0.1)	DIA(0.01) HAP(0.01)	W·1	A1/B1 =80/20	—
実施例 23	(23)	I-35(0.4) Z33(0.15)	TPSA (0.02)	W·2	A1/B1 =90/10	—
実施例 24	(24)	I-38(0.3) Z5(0.05)	HEP (0.01)	W·2	A3/B2 =80/20	—
実施例 25	(25)	I-26(0.3) Z29(0.1) Z35(0.2)	DIA (0.02)	W·3	A2/B1 =90/10	—
実施例 26	(26)	I-37(0.15) Z13(0.15)	DIA (0.03)	W·3	A4/B1 =90/10	—
実施例 27	(27)	I-35(0.4) Z33(0.1)	TPA (0.007)	W·4	A1/B1 =50/50	LCB (1)

【0340】

【表3】

10

20

30

40

表3

	樹脂 (10g)	酸発生剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(c) 成分 (g)
実施例 28	(2) (5g) (7) (5g)	I-42(0.7)	DIA(0.02) PEA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 29	(1) (3g) (7) (7g)	I-57(0.3) Z35(0.6)	DIA(0.01) PEA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 30	(6) (5g) (7) (5g)	I-42(0.3) z30(0.3)	DIA(0.02) PEA(0.01)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 31	(7) (5g) (23) (5g)	I-51(0.3) Z40(0.2)	DIA(0.03) PEA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 32	(6) (7g) (25) (3g)	I-53(0.4) z33(0.2)	DIA(0.01) TMEA(0.01)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 33	(7) (5g) (15) (5g)	I-57(0.3) Z32(0.3)	DIA(0.01) DCMA(0.005)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 34	(6) (7g) (21) (3g)	I-54(0.3) Z33(0.075)	PEA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 35	(7) (6g) (16) (4g)	I-39(0.5) Z5(0.1)	PEA(0.01) DCMA(0.005)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 36	(2) (3g) (13) (7g)	I-61(0.5) z33(0.075)	DIA(0.01) PEA(0.01)	W-4	A1/B1 =60/40	—

10

20

30

【0341】

【表4】

	樹脂 (10g)	酸発生剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分 (g)
実施例 37	(28)	I-42(0.7)	DIA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 38	(29)	I-57(0.3) z35(0.6)	DIA(0.01) PEA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 39	(30)	I-42(0.3) z30(0.3)	DIA(0.02) PEA(0.01)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 40	(31)	I-51(0.3) z40(0.2)	DIA(0.03) PEA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
比較例 1	(1)	z31(0.4)	DBN(0.02)	W-1	A1 =100	—

10

20

30

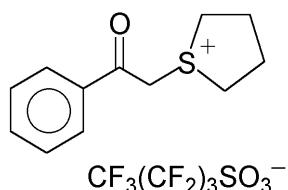
## 【0342】

各表における酸発生剤についての記号は、一般式(I)で表される化合物として先に例示したもの及び併用してもよい酸発生剤として例示したものに対応している。

尚、比較例1~6で使用したz31についても先に例示した下記の化合物である。

## 【0343】

## 【化89】



(z31)

## 【0344】

各表における略号は次の通りである。

DBN; 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

TP1; 2,4,5-トリフェニルイミダゾール

TPSA; トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP; N-ヒドロキシエチルピペリジン

DIA; 2,6-ジイソプロピルアニリン

DCMA; ジシクロヘキシリメチルアミン

TPA; トリペンチルアミン

TOA; トリ-n-オクチルアミン

HAP; ヒドロキシアンチピリン

TBAH; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TMEA; トリス(メトキシエトキシエチル)アミン

40

50

P E A ; N - フェニルジエタノールアミン

【 0 3 4 5 】

W - 1 ; メガファック F 1 7 6 ( 大日本インキ ( 株 ) 製 ) ( フッ素系 )

W - 2 ; メガファック R 0 8 ( 大日本インキ ( 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 - 3 4 1 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 ) ( シリコン系 )

W - 4 ; トロイゾル S - 3 6 6 ( トロイケミカル ( 株 ) 製 )

【 0 3 4 6 】

A 1 ; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A 2 ; 2 - ヘプタノン

A 3 ; エチルエトキシプロピオネート

10

A 4 ; - ブチロラクトン

A 5 ; シクロヘキサン

B 1 ; プロピレングリコールメチルエーテル

B 2 ; 乳酸エチル

【 0 3 4 7 】

L C B ; リトコール酸 t - ブチル

尚、各表に於いて樹脂又は溶剤を複数使用した場合の比は質量比である。

【 0 3 4 8 】

< レジスト評価 >

20

スピンドローターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリューワー サイエンス社製反射防止膜 D U V - 4 2 を 6 0 0 オングストローム均一に塗布し、 1 0 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で乾燥した後、 1 9 0 で 2 4 0 秒間加熱乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト溶液をスピンドローターで塗布し 1 2 0 で 9 0 秒乾燥を行い 0 . 3 0  $\mu$ m のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、マスクを通して A r F エキシマレーザーステッパー ( I S I 社製 N A = 0 . 6 ) で露光し、露光後直ぐに 1 2 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 で 6 0 秒間現像し、 3 0 秒間純水にてリソフトした後、乾燥し、ラインパターンを得た。

【 0 3 4 9 】

( 1 ) 感度

30

0 . 1 5  $\mu$ m の 1 / 1 ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を表す。

【 0 3 5 0 】

( 2 ) プロファイル

0 . 1 5  $\mu$ m の 1 / 1 ラインアンドスペースのラインのプロファイルを走査型顕微鏡で観察し、矩形なプロファイルを × 、僅かなテーパー形状や少し裾引き形状のプロファイルを ▲ 、完全なテーパー形状や完全な裾引き形状のプロファイルを × と評価した。

【 0 3 5 1 】

( 3 ) パーティクル

調製したポジ型レジスト溶液を 4 で 1 週間放置した後、リオン社製パーティクルカウンターにてその溶液中に存在する粒径 0 . 2  $\mu$ m 以上のパーティクル数をカウントした。

40

【 0 3 5 2 】

( 4 ) 疎密依存性

線幅 0 . 1 8  $\mu$ m のラインアンドスペースパターン ( 密パターン : ラインアンドスペース 1 / 1 ) と孤立ラインパターン ( 疎パターン : ラインアンドスペース 1 / 5 ) に於いて、それぞれ 0 . 1 8  $\mu$ m ± 1 0 % を許容する焦点深度の重なり範囲を求めた。

【 0 3 5 3 】

【 表 5 】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	プロファイル	パーティクル	疎密依存性 (nm)
実施例 1	1 2	○	4	6 . 7
実施例 2	1 4	○	7	9 . 5
実施例 3	1 1	○	9	5 . 8
実施例 4	1 3	○	5	6 . 5
実施例 5	1 3	○	6	7 . 5
実施例 6	1 0	○	3	5 . 3
実施例 7	1 4	○	8	8 . 3
実施例 8	1 3	○	4	9 . 5
実施例 9	1 5	○	2	8 . 4
実施例 10	1 3	○	8	6 . 8
実施例 11	1 1	○	7	9 . 2
実施例 12	1 4	○	1 0	6 . 9
実施例 13	1 3	○	3	5 . 7
実施例 14	1 2	○	2	9 . 2
実施例 15	1 0	○	6	8 . 3
実施例 16	1 4	○	8	9 . 8
実施例 17	1 2	○	5	8 . 7
実施例 18	1 1	○	3	6 . 8
実施例 19	1 4	○	7	6 . 5
実施例 20	1 3	○	4	5 . 8
実施例 21	1 5	○	7	7 . 8
実施例 22	1 4	○	9	5 . 3
実施例 23	1 3	○	8	7 . 6
実施例 24	1 4	○	6	5 . 3
実施例 25	1 1	○	1 0	7 . 5
実施例 26	1 5	○	7	6 . 5
実施例 27	1 3	○	6	8 . 3

10

20

30

【 0 3 5 4 】

【表 6】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	プロファイル	パーティクル	疎密依存性 (nm)
実施例 28	11	○	5	6.7
実施例 29	14	○	3	8.4
実施例 30	13	○	7	7.8
実施例 31	11	○	2	5.7
実施例 32	15	○	5	9.2
実施例 33	12	○	4	8.4
実施例 34	14	○	8	6.3
実施例 35	12	○	3	7.5
実施例 36	11	○	7	8.7

10

## 【0355】

【表7】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	プロファイル	パーティクル	疎密依存性 (nm)
実施例 37	10	○	2	6.3
実施例 38	13	○	6	8.2
実施例 39	11	○	3	7.6
実施例 40	12	○	8	8.0
比較例 1	27	△	68	17.2

20

30

## 【0356】

表5～7より、実施例1～40のポジ型レジスト組成物は、感度、パターンプロファイル、疎密依存性が優れ、且つ経時保存時にパーティクルが発生し難いことが明らかである。

## 【0357】

実施例41～52及び比較例2

<レジスト調製>

下記表8に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度14質量%のポジ型レジスト溶液を調製した。

調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表10に示した。

## 【0358】

【表8】

40

	酸発生剤 (g)	樹脂 (10g) (重量比)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	溶解阻止 化合物 (g)
実施例 41 (65)	I-1(0.4)	R-2	DBN (0.02)	W-1 =100	A1 =100	—
実施例 42 (66)	I-3(0.3)	R-7	TPI (0.03)	W-1 =100	A1 =100	—
実施例 43 (67)	I-5(0.3) Z4(0.1)	R-8	TPSA (0.01)	W-2 =100	A1 =100	—
実施例 44 (68)	I-11(0.4) Z1(0.05)	R-9	HEP (0.02)	W-2 =80/20	A3/B1 =80/20	—
実施例 45 (69)	I-13(0.6) Z15(0.2)	R-17	DIA(0.05)	W-3 =90/10	A2/B1 =90/10	—
実施例 46 (70)	I-12(0.4) Z12(0.3)	R-23	DCMA (0.03)	W-4 =90/10	A4/B1 =90/10	—
実施例 47 (71)	I-8(0.3) Z33(0.1)	R-24	TPA (0.01)	W-4 =50/50	A1/B1 =50/50	—
実施例 48 (72)	I-21(0.3) Z22(0.1)	R-2/R-23 =50/50	TOA (0.005)	W-4 =90/10	A1/B1 =90/10	—
実施例 49 (73)	I-35(0.3) Z29(0.2)	R-17/R-2 =30/70	TBAH (0.0015)	W-4 =90/10	A5/B2 =90/10	—
実施例 50 (74)	I-39(0.2) Z26(0.5)	R-2/R-22 =50/50	TMEA (0.02)	W-4 =95/5	A1/B1 =95/5	—
実施例 51 (75)	I-25(0.39)	PHS*	HAP (0.01)	W-1 =90/10	A1/B1 =90/10	C-1 (2)
実施例 52 (76)	I-22(0.2)	R-2	DBN (0.002)	W-2 =95/5	A1/B1 =95/5	C-2 (1)
比較例 2 (4)	Z31(0.4)	R-2	DBN (0.02)	W-1 =100	A1 =100	—

PHS\*:ポリヒドロキシスチレン（日本曹達社製 VP-8000）

### 【 0 3 5 9 】

下記表 9 に、表 8 に於ける樹脂 (R - 2) ~ (R - 24) のモル比、質量平均分子量を示す。

### 【 0 3 6 0 】

【表 9】

10

20

30

40

樹脂	繰り返し単位 モル比 (左から順に対応)	重量平均分子量
R-2	60/40	12000
R-7	60/30/10	18000
R-8	60/20/20	12000
R-9	10/50/40	13000
R-17	10/70/20	15000
R-22	70/30	12000
R-23	10/60/30	8000
R-24	50/20/30	16000

10

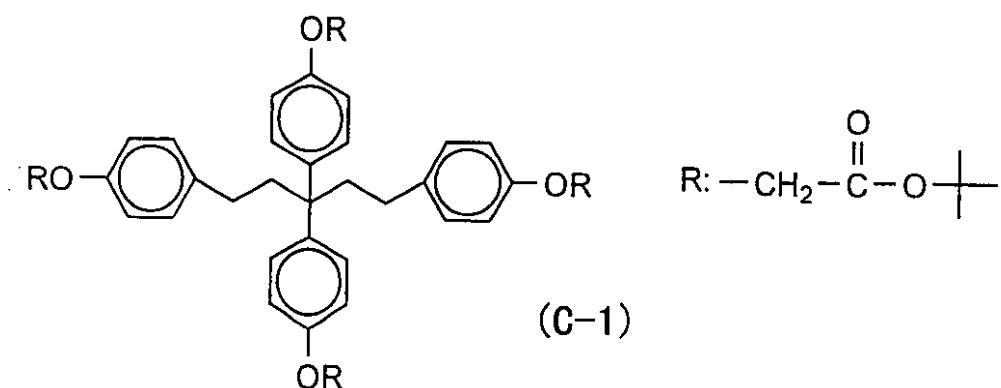
## 【0361】

表8に於ける溶解阻止化合物、(C-1)及び(C-2)の構造は、下記の通りである。

## 【0362】

## 【化90】

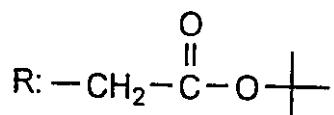
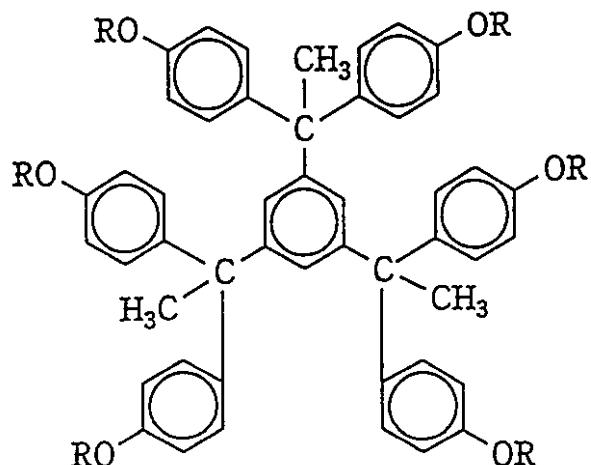
20



30

## 【0363】

## 【化91】



## (C-2)

## 【0364】

## &lt;レジスト評価&gt;

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンドローラーを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 °Cで90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.6 μmのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー（NA = 0.63）を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに110 °Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23 °C下60秒間現像し、30秒間純水にてリノスした後、乾燥し、ラインパターンを形成し、実施例1と同様に感度、プロファイル、パーティクル、疎密依存性を評価した。

## 【0365】

## 【表10】

30

30

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	プロファイル	パーティクル	疎密依存性 (nm)
実施例 41	1 1	○	8	6. 3
実施例 42	1 3	○	4	7. 8
実施例 43	1 2	○	7	5. 3
実施例 44	1 8	○	2	7. 7
実施例 45	2 0	○	9	6. 7
実施例 46	1 6	○	3	7. 5
実施例 47	1 4	○	4	7. 2
実施例 48	1 9	○	6	7. 8
実施例 49	1 5	○	5	6. 5
実施例 50	1 3	○	1 0	5. 5
実施例 51	1 0	○	9	7. 2
実施例 52	1 7	○	6	6. 5
比較例 2	3 3	×	8 4	1 5. 6

## 【0366】

表10より、実施例41～52のポジ型レジスト組成物は、感度、パターンプロファイル  
、疎密依存性が優れ、且つ経時保存時にパーティクルが発生し難いことが明らかである。

## 【0367】

実施例53～64及び比較例3

## &lt;レジスト調製&gt;

下記表11に示した組成物を混合し、0.1 μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度12質量%のネガ型レジスト溶液を調製した。

調製したネガ型レジスト溶液につき実施例41と同様の方法で評価を行い、結果を表12に示した。

## 【0368】

## 【表11】

10

20

30

	酸発生剤 (g)	樹脂 (10g) (重量比)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	架橋剤 (g)
実施例 53 (77)	I-1(0.4)	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1 =100	CL-1 (2)
実施例 54 (78)	I-3(0.3)	P-2	TPI (0.03)	W-1	A1 =100	CL-2 (3)
実施例 55 (79)	I-5(0.3) Z4(0.1)	P-3	TOA (0.005)	W-2	A1 =100	CL-3 (2.5)
実施例 56 (80)	I-11(0.4) Z1(0.05)	P-4	HEP (0.02)	W-2	A3/B1 =80/20	CL-4 (3)
実施例 57 (81)	I-13((0.6) Z15(0.2)	P-5	DBN (0.03)	W-3	A2/B1 =90/10	CL-5 (1.5)
実施例 58 (82)	I-12(0.4) Z12(0.3)	P-6	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1 =90/10	CL-6 (3)
実施例 59 (83)	I-8(0.3) Z33(0.1)	P-1	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 =50/50	CL-7 (2.5)
実施例 60 (84)	I-21(0.3) Z22(0.1)	P-2/P-6 (80/20)	TPSA (0.1)	W-4	A1/B1 =90/10	CL-8 (2.5)
実施例 61 (85)	I-35(0.3) Z29(0.2)	P-3	TBAH (0.015)	W-4	A5/B2 =90/10	CL-1(2) CL-5(2)
実施例 62 (86)	I-39(0.2) Z26(0.5)	P-4	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 =95/5	CL-2(1) CL-7(2)
実施例 63 (87)	I-25(0.39)	P-5	HAP (0.01)	W-1	A1/B1 =90/10	CL-1 (2.5)
実施例 64 (88)	I-22(0.2)	P-6	DBN (0.002)	W-2	A1/B1 =95/5	CL-2 (2.5)
比較例 3 (5)	Z31(0.4)	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1 =100	CL-1 (2)

10

20

30

40

【0369】

【表12】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	プロファイル	パーティクル	疎密依存性 (nm)
実施例 53	1 8	○	8	7. 8
実施例 54	1 3	○	3	5. 8
実施例 55	1 0	○	5	6. 3
実施例 56	1 8	○	8	5. 2
実施例 57	1 7	○	2	7. 2
実施例 58	1 9	○	7	6. 7
実施例 59	1 1	○	9	7. 2
実施例 60	2 0	○	6	6. 8
実施例 61	1 6	○	1 0	5. 7
実施例 62	1 9	○	8	6. 2
実施例 63	1 4	○	4	7. 6
実施例 64	1 8	○	7	7. 3
比較例 3	2 8	△	4 3	1 9. 1

10

## 【0370】

20

表12より、実施例53～64のネガ型レジスト組成物は、感度、パターンプロファイル、疎密依存性が優れ、且つ経時保存時にパーティクルが発生し難いことが明らかである。

## 【0371】

実施例65～76及び比較例4

## &lt;レジスト調製&gt;

前記表8に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1 μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固体分濃度12質量%のポジ型レジスト溶液を調製した。

調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表13に示した。

## 【0372】

## &lt;レジスト評価&gt;

30

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンドルコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120°で60秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.3 μmのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜を、ニコン社製電子線プロジェクションリソグラフィー装置（加速電圧100 keV）で照射し、照射後直ぐに110°で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて23°で60秒間現像し、30秒間純水にてリノスした後、乾燥し、ラインパターンを形成し、感度で0.10 μmの1/1ラインアンドスペースとする以外は、実施例1と同様に感度、プロファイル、パーティクルを評価した。

## 【0373】

40

## 【表13】

	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	プロファイル	パーティクル
実施例 65	3. 6	○	4
実施例 66	4. 2	○	8
実施例 67	2. 2	○	6
実施例 68	3. 7	○	2
実施例 69	4. 8	○	7
実施例 70	2. 7	○	9
実施例 71	3. 8	○	3
実施例 72	4. 2	○	10
実施例 73	3. 2	○	4
実施例 74	4. 6	○	8
実施例 75	2. 4	○	5
実施例 76	3. 3	○	3
比較例 4	9. 2	△ (逆テーパー)	84

## 【0374】

表13より、実施例65～76のポジ型レジスト組成物は、感度、パターンプロファイル  
が優れ且つ経時保存時にパーティクルが発生し難いことが明らかである。 20

## 【0375】

実施例77～88及び比較例5

## &lt;レジスト調製&gt;

前記表11に示した組成物を混合し、0.1  $\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固体分濃度12質量%のネガ型レジスト溶液を調製した。

調製したネガ型レジスト溶液につき、実施例65と同様の方法で評価を行い、結果を表14に示した。

## 【0376】

## 【表14】

30

	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	プロファイル	パーティクル
実施例 77	4. 2	○	8
実施例 78	3. 5	○	3
実施例 79	2. 3	○	5
実施例 80	2. 8	○	10
実施例 81	3. 8	○	4
実施例 82	4. 5	○	7
実施例 83	3. 2	○	2
実施例 84	4. 6	○	6
実施例 85	2. 6	○	8
実施例 86	2. 8	○	5
実施例 87	3. 6	○	2
実施例 88	4. 9	○	6
比較例 5	7. 8	△	43

## 【0377】

表14から、実施例77～88のネガ型レジスト阻止物は、感度、パターンプロファイル  
40

50

が優れ、且つ経時保存時にパーティクルが発生し難いことが明らかである。

【0378】

実施例89～112及び比較例6

<レジスト調製>

下記表15に示した組成物を混合し、0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度10質量%のポジ型レジスト溶液を調製した。

【0379】

【表15】

	樹脂(B) (10g)	酸発生剤 (g)	塩基性 化合物(g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	(C) 成分 (g)
実施例 89	(FII-1)	I-1(0.4)	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—
実施例 90	(FII-2)	I-3(0.3)	TMEA (0.02)	W-1	A1 =100	—
実施例 91	(FII-3)	I-5(0.3)	TPSA (0.02)	W-2	A1 =100	—
実施例 92	(FII-4)	I-11(0.3)	HEP (0.01)	W-2	A3/B1 =80/20	—
実施例 93	(FII-5)	I-13(0.6)	TOA (0.03)	W-3	A2/B1 =90/10	—
実施例 94	(FII-6)	I-1(0.3) Z33(0.15)	TBAH (0.01)	W-3	A4/B1 =90/10	LCB (1)
実施例 95	(FII-7)	I-38(0.3) Z31(0.1)	TPA (0.007)	W-4	A1/B1 =50/50	—
実施例 96	(FII-8)	I-14(0.5)	DBN (0.02)	W-4	A1/B1 =90/10	—
実施例 97	(FII-9)	I-30(0.3) Z3(0.075)	TPI (0.03)	W-1	A5/B2 =90/10	—
実施例 98	(FII-10)	I-33(0.4) Z34(0.2)	TPI (0.02)	W-1	A1/B1 =95/5	—
実施例 99	(FII-11)	I-17(0.4) Z1(0.05) Z26(0.1)	DIA (0.02)	W-2	A1/B1 =90/10	—
実施例 100	(FII-12)	I-39(0.4)	DIA(0.01) HAP(0.01)	W-2	A1/B1 =95/5	—
実施例 101	(FII-13)	I-16(0.3) Z14(0.1)	TPI (0.03)	W-3	A1/B1 =95/5	—
実施例 102	(FII-14)	I-15(0.3) Z21(0.3) Z33(0.075)	DBN (0.02)	W-3	A1/B1 =95/5	—
実施例 103	(FII-15)	I-18(0.2) Z7(0.05) Z2(0.1)	DIA (0.02)	W-4	A1/B1 =80/20	—
実施例 104	(FII-16)	I-25(0.1) Z33(0.2)	TPA (0.01)	W-4	A1 =100	—
実施例 105	(FII-17)	I-35(0.3) Z33(0.1)	TPI (0.03)	W-4	A1 =100	—
実施例 106	(FII-18)	I-39(0.2) Z22(0.2)	DCMA (0.01)	W-4	A1 =100	—
実施例 107	(FII-19)	I-1(0.7) Z12(0.1)	TPI (0.02)	W-4	A1/B1 =95/5	—
実施例 108	(FII-20)	I-40(0.2) Z17(0.2)	TPI (0.03)	W-4	A1/B1 =95/5	—
実施例 109	(FII-21)	I-1(0.2) Z32(0.2)	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 =95/5	—
実施例 110	(FII-22)	I-41(0.5) Z8(0.1)	DIA(0.01) HAP(0.01)	W-1	A1/B1 =80/20	—
実施例 111	(FII-23)	I-35(0.4) Z33(0.15)	TPSA (0.02)	W-2	A1/B1 =90/10	—
実施例 112	(FII-24)	I-38(0.3) Z5(0.05)	HEP (0.01)	W-2	A3/B2 =80/20	—
比較例 6	(FII-1)	Z31(0.4)	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—

10

20

30

40

## 【 0 3 8 0 】

## &lt; レジスト評価 &gt;

スピンコーラーにより各ポジ型レジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハーに塗布し、120°で90秒間、真空密着型ホットプレートで加熱乾燥して膜厚0.1 μmのレジスト膜を得た。

得られたレジスト膜に対し、157 nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置 VUVES -

50

4500(リソテックジャパン社製)を用いて露光し、露光後直ぐに120で90秒間ホットプレートで加熱した。2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、純水でリノンスし、サンプルウェハーを得た。これらについて大バターンが解像する露光量を求めた。結果を表16に示した。

【0381】

【表16】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
実施例 89	4
実施例 90	2
実施例 91	4
実施例 92	3
実施例 93	1
実施例 94	2
実施例 95	2
実施例 96	3
実施例 97	3
実施例 98	1
実施例 99	4
実施例 100	2
実施例 101	2
実施例 102	1
実施例 103	4
実施例 104	2
実施例 105	1
実施例 106	1
実施例 107	3
実施例 108	1
実施例 109	4
実施例 110	4
実施例 111	3
実施例 112	2
比較例 6	8

10

20

30

【0382】

40

表16より、実施例89～112のポジ型レジスト組成物は、感度が優れていることが明らかである。

【0383】

実施例113～115

(1) 下層レジスト層の形成

6インチシリコンウェハにFH-i-028DDレジスト(富士フィルムオーリン社製i線用レジスト)を東京エレクトロン社製スピンドルコーターMark8を用い塗布し、90、90秒間ベークし、膜厚0.55μmの均一膜を得た。

これを更に200、3分間加熱し、膜厚0.40μmの下層レジスト層を形成させた。

【0384】

50

## (2) 上層レジスト層の形成

下記表17に示す成分を溶剤に溶解させ、固体分濃度11質量%の溶液を調製し、口径0.1μmのメンブレンフィルターで精密ろ過して上層レジスト組成物を調製した。

下層レジスト層の上に上層レジスト組成物を同様に塗布し、130、90秒間加熱して、膜厚0.20μmの上層レジスト層を形成させた。

### 【0385】

#### (3) レジスト評価

こうして得られたウエハに、ISI社製ArFエキシマステッパー9300に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

次いで、120、90秒間加熱した後、テトラヒドロアノニウムヒドロキシド現像液(2.38質量%)で60秒間現像し、蒸留水でリーンし、乾燥して上層パターンを得た。更にプラズマシステム社製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置DES-245Rを用い、上層パターンを有するウエハをエッチング(ドライ現像)し、下層パターンを形成させた。エッチングガスは酸素、圧力は20ミリトル、印加パワーは100mW/cm<sup>2</sup>とした。形成されたレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、実施例1と同様に感度、プロファイル、パーティクル、疎密依存性を評価した。

評価結果を下記表18に示す。

### 【0386】

#### 【表17】

	樹脂 (10g)	酸発生剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比) A1/B1 =60/40	(C) 成分 (g)
実施例 113	(SI-1)	I-42(0.7)	DIA(0.02) PEA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 114	(SI-2)	I-57(0.3) z35(0.6)	DIA(0.01) PEA(0.02)	W-4	A1/B1 =60/40	—
実施例 115	(SI-3)	I-42(0.3) z30(0.3)	DIA(0.02) PEA(0.01)	W-4	A1/B1 =60/40	—

### 【0387】

表17に於ける樹脂(SI-1)～(SI-3)は、下記の通りである。

### 【0388】

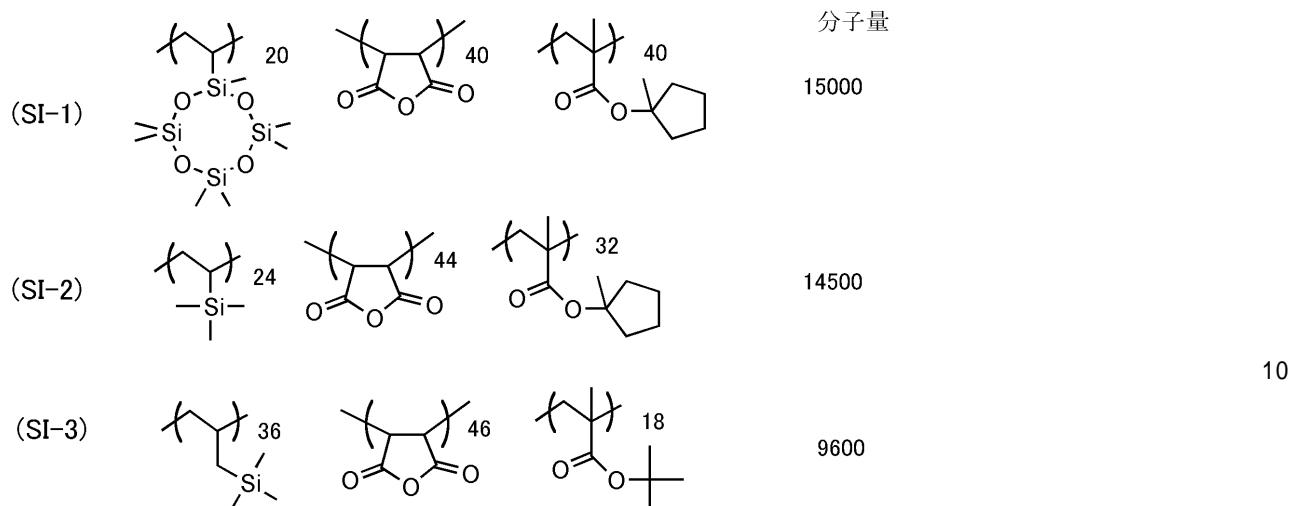
#### 【化92】

10

20

30

40



【0389】

【表18】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	プロファイル	パーティクル	疎密依存性 (nm)
実施例113	11	○	5	7.3
実施例114	12	○	8	8.8
実施例115	10	○	6	7.2

【0390】

表18より、実施例113～115のポジ型レジスト組成物は、感度、パターンプロファイル、疎密依存性が優れ、経時保存時にパーティクルが発生し難いことが明らかである。

30

【0391】

尚、上記実施例では、外部からの刺激として、ArFエキシマレーザー光、KrFエキシマレーザー光、電子線、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光を使用しているが、本発明のレジスト組成物は、EUV光についても同様の効果を發揮するものと予想される。

【0392】

## 【発明の効果】

本発明に係わる感刺激性組成物は、感度、パターンプロファイル、疎密依存性が優れ、且つ経時保存時にパーティクルが発生し難い。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-294570(JP,A)  
特開2004-026789(JP,A)  
特許第4149141(JP,B2)  
特許第4231635(JP,B2)  
特許第4117117(JP,B2)  
特許第4025039(JP,B2)  
特許第3827290(JP,B2)  
特許第4149194(JP,B2)  
特開平02-179643(JP,A)  
特開平01-045357(JP,A)  
特開平01-029419(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00  
C07C 381/00  
C07D 327/00  
C07D 333/00  
C07D 409/00  
CA/REGISTRY(STN)