

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3992993号
(P3992993)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月3日(2007.8.3)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

C O 8 F 8/00 (2006.01)

C O 8 F 8/00

C O 8 F 12/22 (2006.01)

C O 8 F 12/22

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 7 (全 188 頁)

(21) 出願番号 特願2002-43492 (P2002-43492)
 (22) 出願日 平成14年2月20日(2002.2.20)
 (65) 公開番号 特開2002-323768 (P2002-323768A)
 (43) 公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)
 審査請求日 平成16年5月14日(2004.5.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-45214 (P2001-45214)
 (32) 優先日 平成13年2月21日(2001.2.21)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

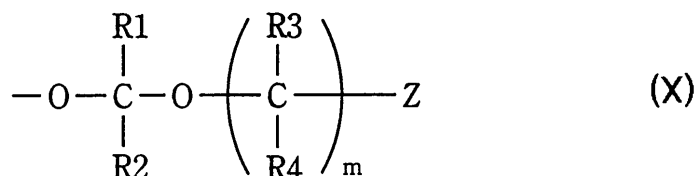
(54) 【発明の名称】 ポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下記一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、下記一般式(Y)で表される繰り返し構造単位を有さない、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び(b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

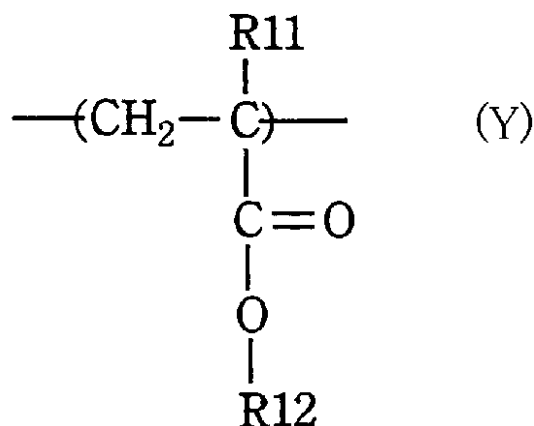
【化1】



一般式(X)中、R1は水素原子を表し、R2は炭素数1～4のアルキル基を表す。

R3及びR4は、同一でも異なってもよく、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。Zは、置換基を有していてもよいフェニル基又は脂環基を表す。mは1～20の整数を表す。

【化 2】



10

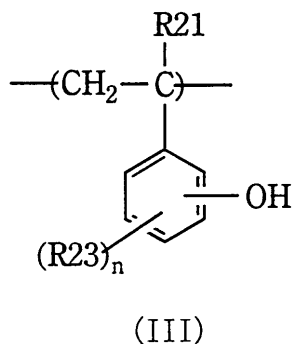
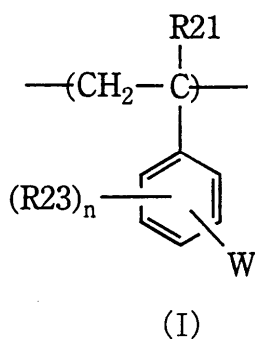
一般式 (Y) 中、R 1 1 は水素原子またはメチル基を表し、R 1 2 は置換されてもよい 3 級アルキル基もしくは置換されてもよい 3 級シクロアルキル基を表す。

【請求項 2】

樹脂 (a) が下記一般式 (I) 及び一般式 (III) で示される構造単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型電子線、X 線又は EUV 用レジスト組成物。

【化 3】

20



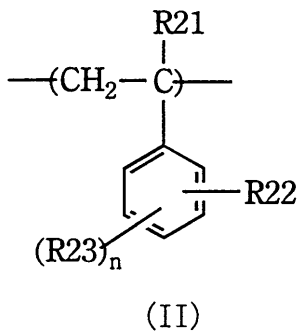
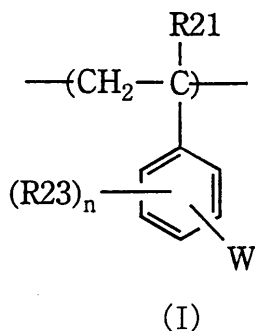
30

式 (I) 及び (III) 中、R 2 1 は水素原子又はメチル基を表し、R 2 3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。n は 1 ~ 3 の整数を表す。W は上記一般式 (X) で示される基を表す。

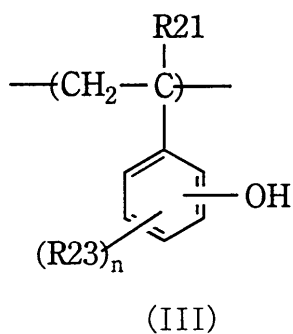
【請求項 3】

樹脂 (a) が、下記一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型電子線、X 線又は EUV 用レジスト組成物。

【化 4】



10



20

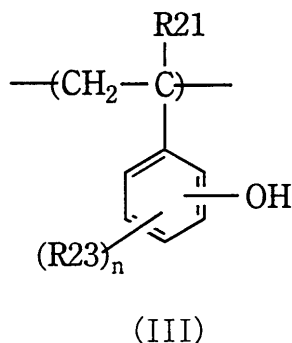
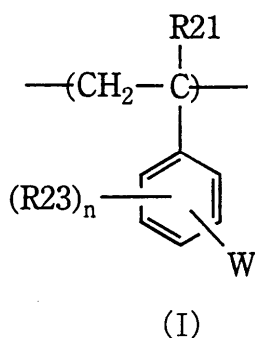
式 (I) ~ (III) 中、 R_{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{22} は酸の作用により分解しない基を表し、 R_{23} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。 n は 1 ~ 3 の整数を表す。 W は上記一般式 (X) で示される基を表す。

【請求項 4】

樹脂 (a) が下記一般式 (I) 及び一般式 (III) で示される構造単位を有し、活性放射線の照射により酸を発生する化合物 (b) が、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式 (PAG 3) 及び (PAG 4) で表される化合物のうち少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型電子線、X 線又は EUV 用レジスト組成物。

30

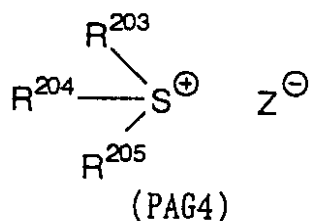
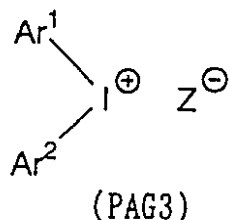
【化 5】



40

式 (I) 及び (III) 中、 R_{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{23} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。 n は 1 ~ 3 の整数を表す。 W は上記一般式 (X) で示される基を表す。

【化6】



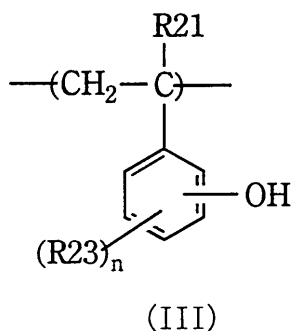
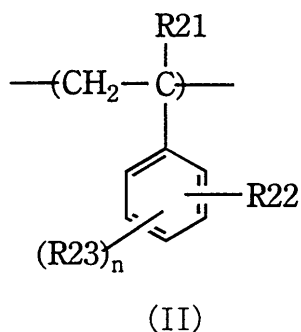
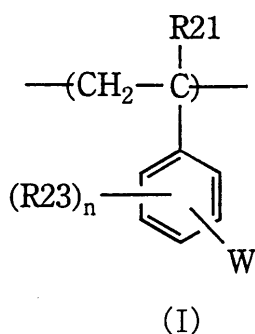
式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。

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

【請求項5】

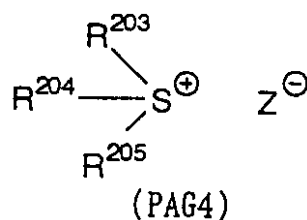
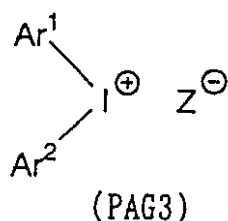
樹脂(a)が、下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位を有し、活性放射線の照射により酸を発生する化合物(b)が、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(PAG3)及び(PAG4)で表される化合物のうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【化7】



式(I)～(III)中、 R_{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{22} は酸の作用により分解しない基を表し、 R_{23} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。 n は1～3の整数を表す。 W は上記一般式(X)で示される基を表す。

【化 8】



10

式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。

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

【請求項 6】

更に、活性放射線の照射によりフッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物、及び、活性放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物の少なくともいずれかを含有することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のポジ型電子線、X 線又は EUV 用レジスト組成物。

20

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のレジスト組成物により、レジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、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、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク等の製造に用いるポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

30

【従来の技術】

ポジ型フォトリソレジスト組成物として、米国特許第4,491,628号明細書、欧州特許第29,139号明細書等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線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。

【0003】

上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

40

【0004】

特開平9-319092号公報において、オキシ連結を導入したアセタール基を導入した樹脂が定在波低減効果等に効果があるとして開示されている。

また、特開平10-221854号公報では、置換アセタール基のユニットを持つ樹脂が開示されている。

しかしながら、これらのアセタール基を有する樹脂では、電子線レジストとして用いた場合、電子線後方散乱の影響が強く現れ、得られるレジストパターンが逆テーパ形状のブ

50

ロファイルとなった。更に電子線照射装置の真空チャンバー中での引き置き時間による線幅変動の改善も望まれていた。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、電子線、X線、又はEUV (Extreme Ultraviolet)等の活性放射線による照射用のレジストとして、得られるパターンプロファイルの形状が優れ、更に照射装置の真空チャンバー中での引き置き時間による線幅変動も改善された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

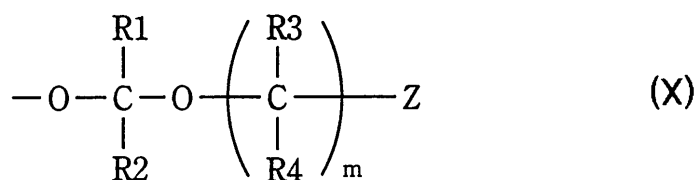
本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構造の酸分解性基を有する化合物を有するポジ型レジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明に係るポジ型レジスト組成物は下記構成である。

(1) (a) 下記一般式 (X) で示される基を含有する構造単位を有し、下記一般式 (Y) で表される繰返し構造単位を有さない、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び (b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物 (酸発生剤) を含有することを特徴とするポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【 0 0 0 7 】

【 化 2 】

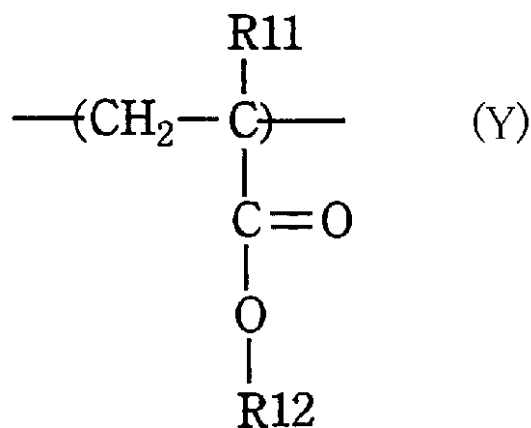


【 0 0 0 8 】

一般式 (X) 中、R 1 は水素原子を表し、R 2 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

R 3 及び R 4 は、同一でも異なってもよく、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。Z は、置換基を有していてもよいフェニル基又は脂環基を表す。m は 1 ~ 2 0 の整数を表す。

【 化 3 】



一般式 (Y) 中、R 1 1 は水素原子またはメチル基を表し、R 1 2 は置換されてもよい 3 級アルキル基もしくは置換されてもよい 3 級シクロアルキル基を表す。

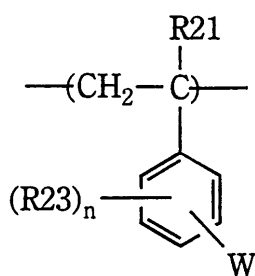
【 0 0 0 9 】

更に、好ましい態様として以下の構成を挙げることができる。

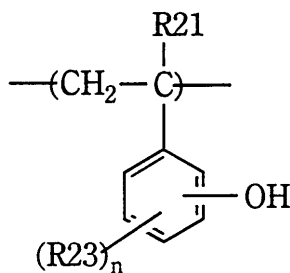
(2) 樹脂(a)が下記一般式(I)及び一般式(III)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0010】

【化3】



(I)



(III)

10

【0011】

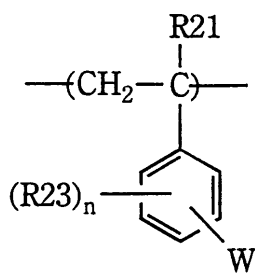
式(I)及び(III)中、R21は水素原子又はメチル基を表し、R23は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。nは1～3の整数を表す。Wは上記一般式(X)で示される基を表す。

【0012】

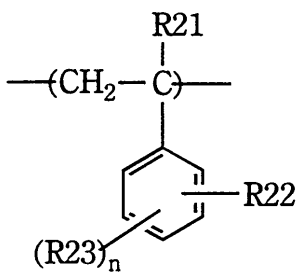
(3) 樹脂(a)が、下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0013】

【化4】

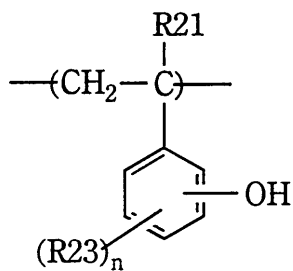


(I)



(II)

30



(III)

40

【0014】

式(I)～(III)中、R21は水素原子又はメチル基を表し、R22は酸の作用により

50

分解しない基を表し、 $R_2 R_3$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。 n は1～3の整数を表す。 W は上記一般式(X)で示される基を表す。

(4) 下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位の比率が下記1～4の条件を満足することを特徴とする(3)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

$$1 \quad 0.10 < (I) / (I) + (II) + (III) < 0.25$$

$$2 \quad 0.01 < (II) / (I) + (II) + (III) < 0.15$$

$$3 \quad (I) > (II)$$

$$4 \quad 0.5 < (I) / (I) + (II) < 0.85$$

10

(式中、(I)、(II)、(III)は、各々、一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位のモル分率を表す。)

【0015】

(5) 式(X)において、 R_1 及び R_2 の少なくともひとつは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

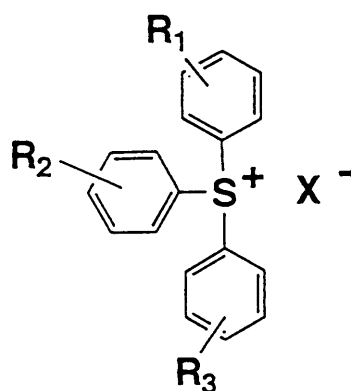
【0016】

(6) 上記(b)活性放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6)及び(A-7)で表される化合物のうち少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

20

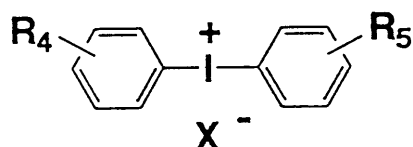
【0017】

【化5】



(A-1)

30



(A-2)

40

【0018】

式(A-1)、(A-2)中、 $R_1 \sim R_5$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は-S-

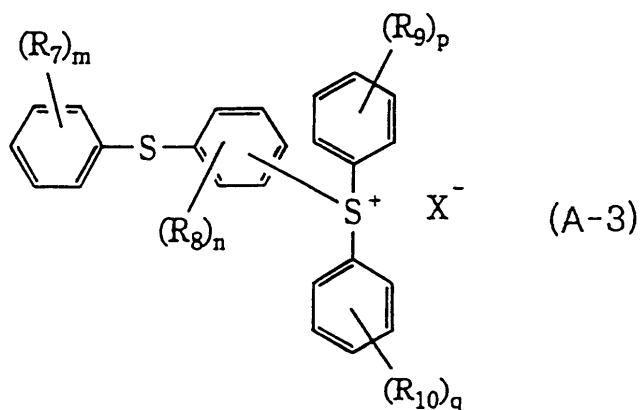
50

R_6 基を示す。 R_6 はアルキル基、又はアリール基を示す。 X^- は、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するか、1～5個のハロゲン原子を有するか、若しくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～10のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0019】

【化6】

10



20

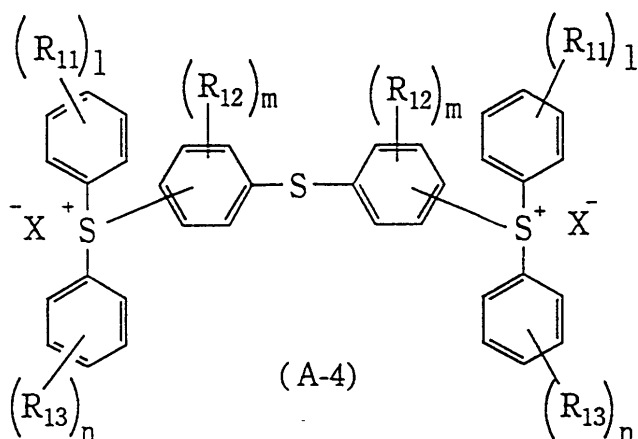
【0020】

式(A-3)中、 $R_7 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子を示す。 X^- は、上記と同義である。 m 、 n 、 p 及び q は、各々1～3の整数を示す。

【0021】

【化7】

30



40

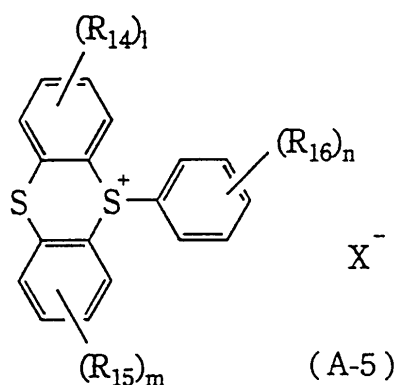
【0022】

式(A-4)中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 、 X^- は上記と同義である。1、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。1、 m 及び n が各々2又は3の場合、2～3個の $R_{11} \sim R_{13}$ のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成してもよい。

50

【 0 0 2 3 】

【 化 8 】



10

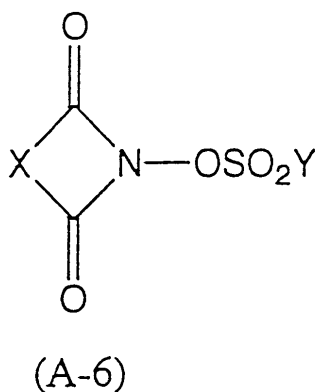
【 0 0 2 4 】

式 (A - 5) 中、 $\text{R}_{14} \sim \text{R}_{16}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-\text{S}-\text{R}_6$ 基を示す。 R_6 、 X^- は前記と同義である。1、m 及び n は、同じでも異なってもよく、1 ~ 3 の整数を示す。1、m 及び n が各々 2 又は 3 の場合、2 ~ 3 個の $\text{R}_{14} \sim \text{R}_{16}$ のうちの各々の 2 個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む 5 ~ 8 個の元素から成る環を形成してもよい。

20

【 0 0 2 5 】

【 化 9 】



30

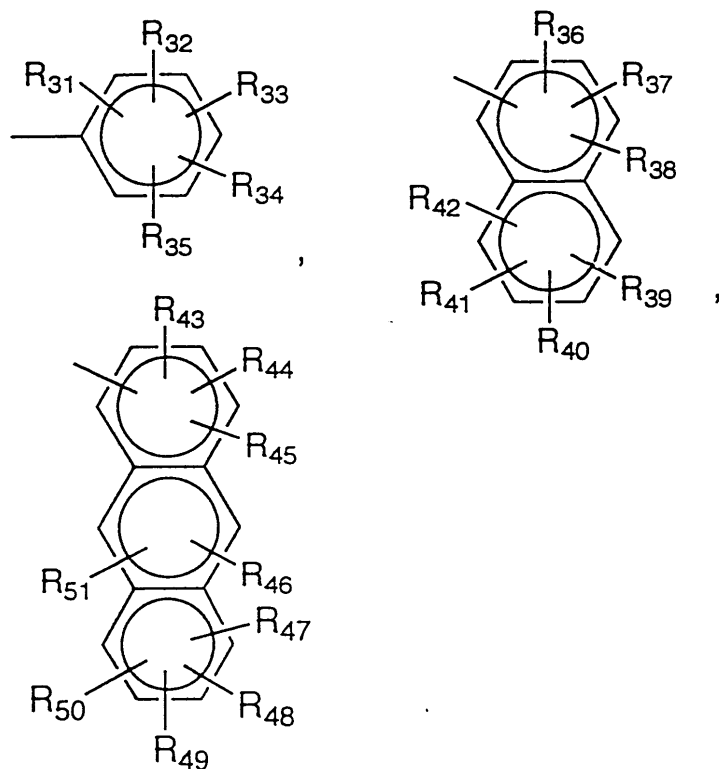
【 0 0 2 6 】

式 (A - 6) 中、Y は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基、

【 0 0 2 7 】

【 化 1 0 】

40



10

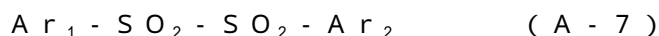
20

【0028】

で表される基を示す（ $R_{31} \sim R_{51}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アシロキシ基、アラルキル基もしくはアルコキシカルボニル基、又はホルミル基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、もしくはシアノ基を示し、 $R_{31} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{42}$ 及び $R_{43} \sim R_{51}$ はそれぞれの群のうちの2つが結合して炭素原子及び/又はヘテロ原子からなる5～8員環を形成していてもよい）。また、Yは別のイミドスルホネート化合物の残基と結合していてもよい。

30

Xは置換基を有していてもよい直鎖、分岐アルキレン基、置換基を有していてもよくヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環環状アルキレン基、置換されていてもよい直鎖、分岐アルケニレン基、置換されていてもよくヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環環状アルケニレン基、置換されていてもよいアリーレン基、置換されていてもよいアラルキレン基を示す。また、Xは別のイミドスルホネート残基と結合していてもよい。



式(A-7)中、 Ar_1 、 Ar_2 は、同一でも異なってもよく、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

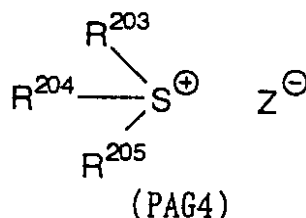
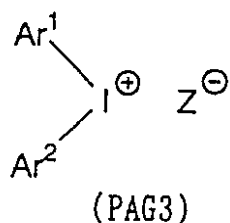
【0029】

(7) 上記(b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(PAG3)及び(PAG4)で表される化合物のうち少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

40

【0030】

【化11】



【0031】

式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

10

【0032】

(8)更に、活性放射線の照射によりフッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物、及び、活性放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物の少なくともいずれかを含有することを特徴とする上記(7)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0033】

(9)さらに環状アミン化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

20

(10)さらにフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤又はその両方を含有することを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

(11)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物をさらに含むことを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0034】

【発明の実施の形態】

30

以下本発明を詳細に説明する。

(a)-1: 上記一般式(X)で示される基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

一般式(X)における R^1 、 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基が挙げられる。

R^3 、 R^4 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。ここで、アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基等が挙げられる。

40

分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*i*-ノニル基、*t*-デカノイル基等が挙げられる。

環状アルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは3～20であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、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、シクロノニル基、シクロデカノイル基等が挙げられる。

50

R 1 及び R 2 の少なくともひとつは炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましい。

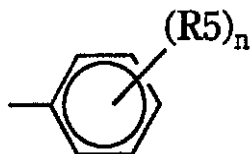
【 0 0 3 5 】

Z は、置換基を有していてもよいフェニル基または脂環基を表す。

Z としての置換基を有していてもよいフェニル基としては、例えば、下記の式で表される基を挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 3 7 】

R 5 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表す。n は 0 ~ 5 の整数を表す。

【 0 0 3 8 】

R 5 としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

R 5 の直鎖または分岐状アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 20 であり、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、i - ペンチル基、t - ペンチル基、n - ヘキシル基、i - ヘキシル基、t - ヘキシル基、n - ヘプチル基、i - ヘプチル基、t - ヘプチル基、n - オクチル基、i - オクチル基、t - オクチル基、n - ノニル基、i - ノニル基、t - ノニル基、n - デカニル基、i - デカニル基、t - デカニル基、n - ウンデシル基、i - ウンデシル基、n - ドデシル基、i - ドデシル基、n - トリデシル基、i - トリデシル基、n - テトラデシル基、i - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、i - ペンタデシル基、n - ヘキサデシル基、i - ヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、i - ヘプタデシル基、n - オクタデシル基、i - オクタデシル基、n - ノナデシル基、i - ノナデシル基等を挙げることができる。

20

30

【 0 0 3 9 】

R 5 の環状アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 20 であり、20 までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、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、シクロノニル基、シクロデカニル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4 - シクロヘキシルシクロヘキシル基、4 - n - ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。ここに挙げた以外の置換環状アルキル基も上記範囲内であれば使用することができる。

40

【 0 0 4 0 】

R 5 のアリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 20 であり、例えば、フェニル基、4 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、2 - メチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、3 - エチルフェニル基、2 - エチルフェニル基、4 - n - プロピルフェニル基、3 - n - プロピルフェニル基、2 - n - プロピルフェニル基、4 - i - プロピルフェニル基、3 - i - プロピルフェニル基、2 - i - プロピルフェニル基、4 - シクロプロピルフェニル基、3 - シクロプロピルフェニル基、2 - シクロプロピルフェニル基、4 - n - ブチルフェニル基、3 - n - ブチルフェニル基、2 - n - ブチルフェニル基、4 - i - ブチルフェニル基、3 - i - ブチルフェニル基、2 - i - ブ

50

[illegible]

、2, 3 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、4 - アダマンチルオキシフェニル基、3 - アダマンチルオキシフェニル基、2 - アダマンチルオキシフェニル基、4 - イソボロニルオキシフェニル基、3 - イソボロニルオキシフェニル基、2 - イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定しない。

10

【0041】

R5のアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～30、さらに好ましくは炭素数7～20であり、例えば、フェニルエチル基、4 - メチルフェニルエチル基、3 - メチルフェニルエチル基、2 - メチルフェニルエチル基、4 - エチルフェニルエチル基、3 - エチルフェニルエチル基、2 - エチルフェニルエチル基、4 - n - プロピルフェニルエチル基、3 - n - プロピルフェニルエチル基、2 - n - プロピルフェニルエチル基、4 - i - プロピルフェニルエチル基、3 - i - プロピルフェニルエチル基、2 - i - プロピルフェニルエチル基、4 - シクロプロピルフェニルエチル基、3 - シクロプロピルフェニルエチル基、2 - シクロプロピルフェニルエチル基、4 - n - ブチルフェニルエチル基、3 - n - ブチルフェニルエチル基、2 - n - ブチルフェニルエチル基、4 - i - ブチルフェニルエチル基、3 - i - ブチルフェニルエチル基、2 - i - ブチルフェニルエチル基、4 - t - ブチルフェニルエチル基、3 - t - ブチルフェニルエチル基、2 - t - ブチルフェニルエチル基、4 - シクロブチルフェニルエチル基、3 - シクロブチルフェニルエチル基、2 - シクロブチルフェニルエチル基、4 - シクロペンチルフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルフェニルエチル基、4 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、4 - シクロオクタニルフェニルエチル基、2 - シクロペンチルフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルフェニルエチル基、2 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルフェニルエチル基、3 - シクロペンチルフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルフェニルエチル基、3 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、3 - シクロオクタニルフェニルエチル基、4 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4 - n - ペンチルフェニルエチル基、4 - n - ヘキシルフェニルエチル基、4 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、4 - n - オクタニルフェニルエチル基、2 - n - ペンチルフェニルエチル基、2 - n - ヘキシルフェニルエチル基、2 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、2 - n - オクタニルフェニルエチル基、3 - n - ペンチルフェニルエチル基、3 - n - ヘキシルフェニルエチル基、3 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、3 - n - オクタニルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - t - アミルフ

20

30

40

50

エニルエチル基、3, 4 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、4 - アダマンチルフェニルエチル基、3 - アダマンチルフェニルエチル基、2 - アダマンチルフェニルエチル基、4 - イソボロニルフェニルエチル基、3 - イソボロニルフェニルエチル基、2 - イソボロニルフェニルエチル基、4 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4 - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、4 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - n - ヘプテニルオキシフェニルエチル基、4 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、2 - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、2 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - n - ヘプテニルオキシフェニルエチル基、2 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、3 - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、3 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - n - ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジ - イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジ - イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジ - イソプロピルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジ - イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジ - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジ - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジ - t - ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジ - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジ - n - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジ - n - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジ - n - ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジ - n - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジ - i - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジ - i - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジ - i - ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジ - i - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジ - t - アミルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジ - t - アミルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジ - t - アミルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジ - t - アミルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジ - i - アミルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジ - i - アミルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジ - i - アミルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジ - i - アミルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジ - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジ - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、4 - アダマンチルオキシフェニルエチル基、3 - アダマンチルオキシフェニルエチル基、2 - アダマンチルオキシフェニルエチル基、4 - イソボロニルオキシフェニルエチル基、3 - イソボロニルオキシフェニルエチル基、2 - イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。

【0042】

また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、t - ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フエネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、パレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオ

キシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

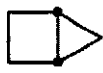
上記 R 5 の置換基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基又は炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

【 0 0 4 4 】

Z としての脂環基は、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、ビスシクロ、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 ~ 3 0 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 2 5 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。具体的な脂環式構造としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンあるいは下記構造が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

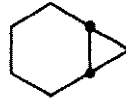
【 化 1 3 】



(1)



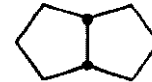
(2)



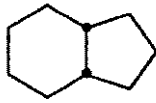
(3)



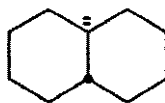
(4)



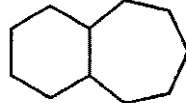
(5)



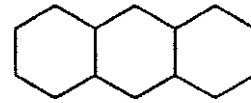
(6)



(7)

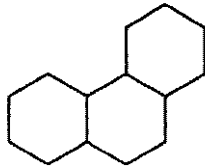


(8)

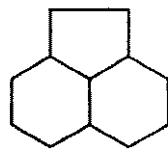


(9)

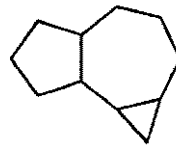
10



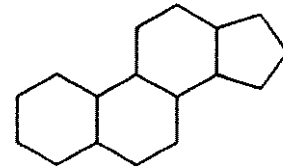
(10)



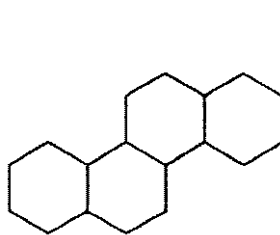
(11)



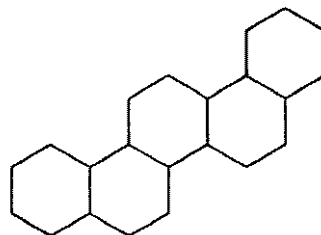
(12)



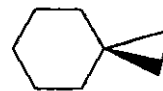
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)

20



(18)



(19)



(20)

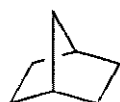


(21)



(22)

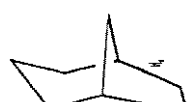
30



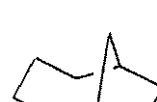
(23)



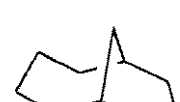
(24)



(25)



(26)

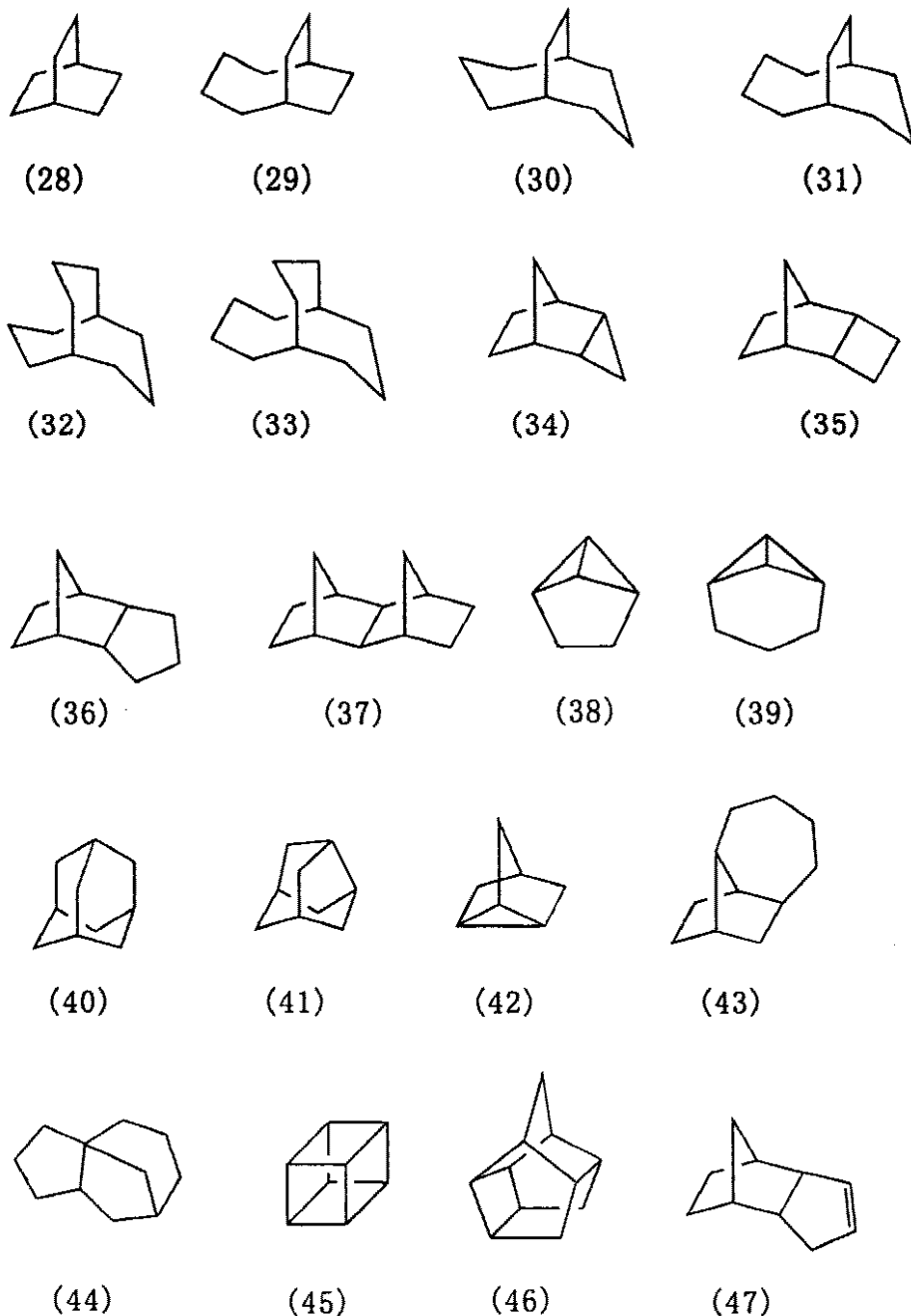


(27)

40

【 0 0 4 6 】

【 化 1 4 】



【 0 0 4 7 】

上記の中でも、シクロペンタン、シクロヘキサン、(5)、(6)、(7)、(9)、(1 0)、(1 3)、(1 4)、(1 5)、(2 3)、(2 8)、(3 6)、(3 7)、(4 0)、(4 2)、(4 7)が好ましい。

【 0 0 4 8 】

これらの脂環式構造の置換基としては、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、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基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ることができる。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 個のものを挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

また、Z の脂環基として、下記のものも好ましい。

【 0 0 5 0 】

10

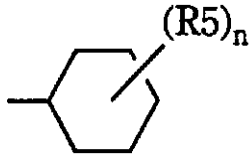
20

30

40

50

【化 1 5】



【 0 0 5 1 】

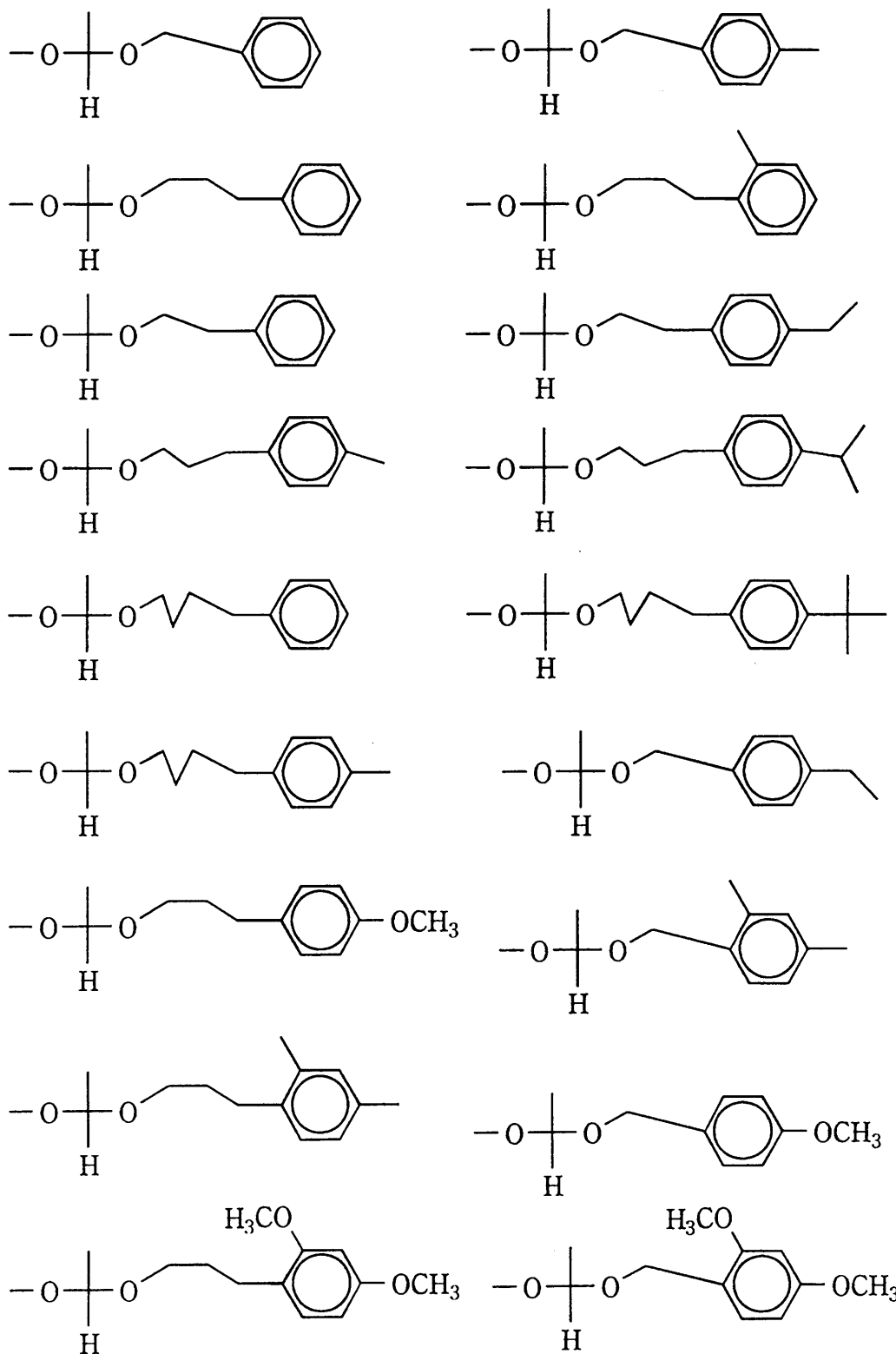
R 5 及び n は、前述のものと同様である。

【 0 0 5 2 】

一般式 (X) で示される基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。

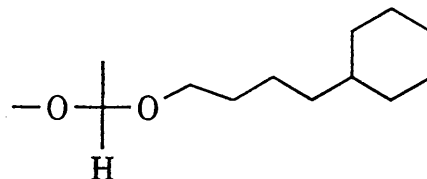
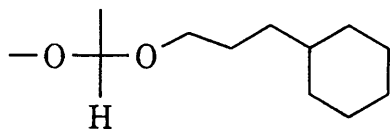
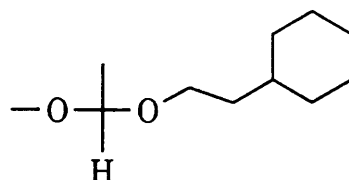
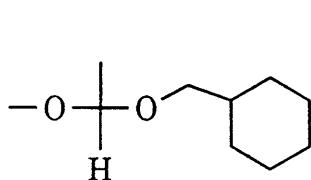
【 0 0 5 3 】

【化 1 6】

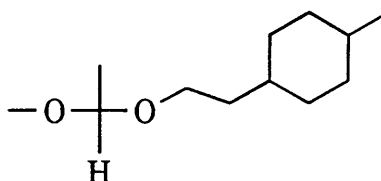
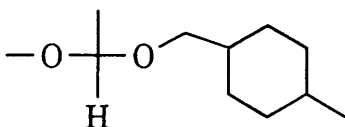


【 0 0 5 4 】

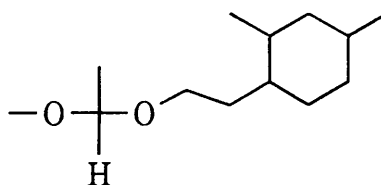
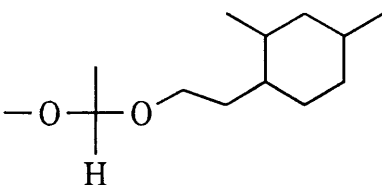
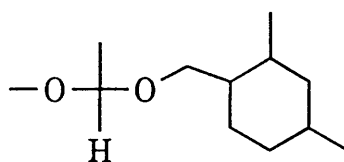
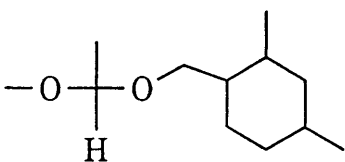
【 化 1 7 】



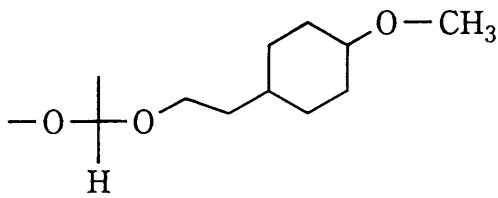
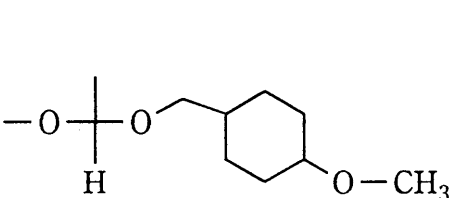
10



20



30



40

【 0 0 5 5 】

本発明における一般式 (X) で示される基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂 (以下、一般式 (X) で示される基を有する樹脂ともいう) は、モノマ - を重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式 (X) で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

一般式 (X) で示される基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式 (X) で示される基を有する樹脂である。この内、一般式 (X) で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

次に、一般式 (X) で示され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

50

-OHもしくは-COOH、好ましくは $-R^0$ -COOHもしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述する酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。ここで、 $-R^0$ -は置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族基を表す。

【0056】

本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン（これらを総称してヒドロキシスチレンと言う）、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ- -メチルスチレン（これらを総称してヒドロキシ- -メチルスチレンと言う）に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。

上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- -メチルスチレン以外のモノマーとしては、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレンがより好ましい。

【0057】

本発明では、このような樹脂中における一般式(X)で示される基を有する繰り返し単位（構造単位）の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル%～50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～30モル%である。

【0058】

本発明において一般式(X)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(X)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【0059】

上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。

また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはt-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

【0060】

上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂の重量平均分子量は3000～80000が好ましく、より好ましくは5000～50000である。分子量分布(Mw/Mn)の範囲は、1.01～4.0であり、好ましくは1.05～3.00とである。このような分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合、ラジカル重合等の手法を用いることが好ましい。

【0061】

このような一般式(X)で示される基を含有する樹脂の具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

20

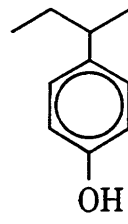
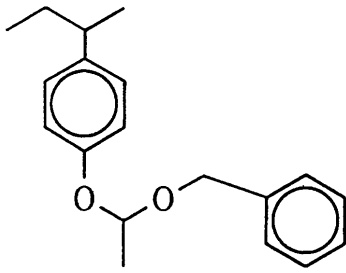
30

40

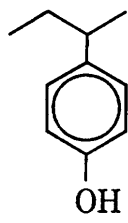
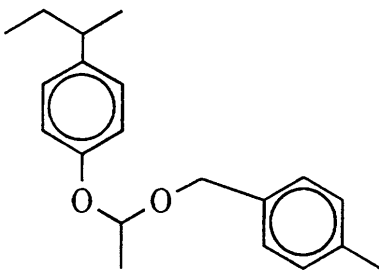
50

【 0 0 6 2 】

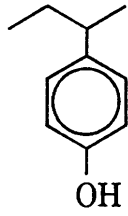
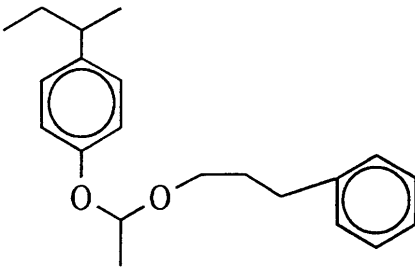
【 化 1 8 】



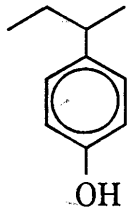
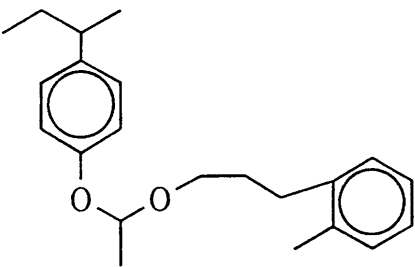
10



20



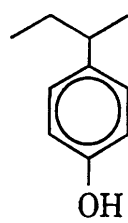
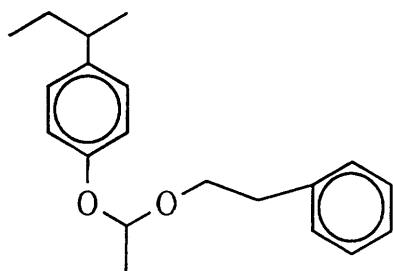
30



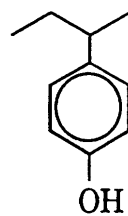
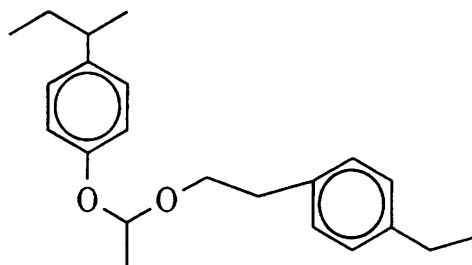
40

【 0 0 6 3 】

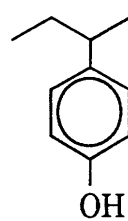
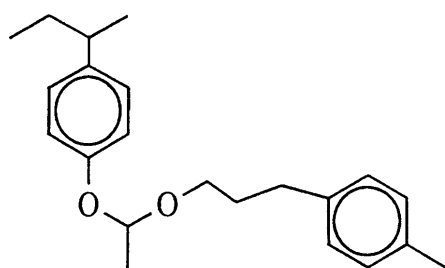
【 化 1 9 】



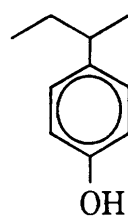
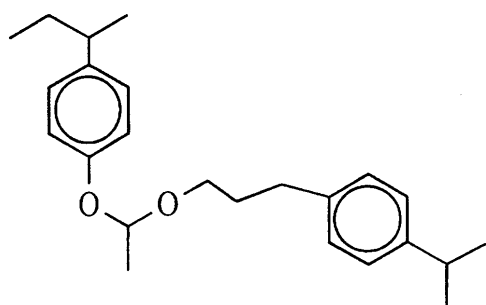
10



20



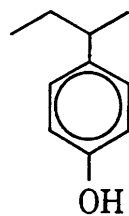
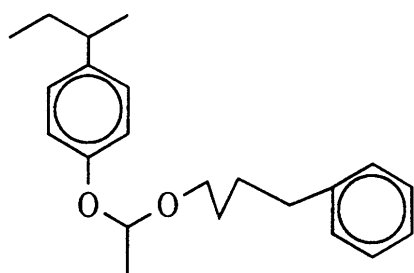
30



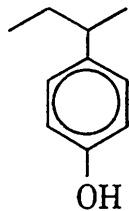
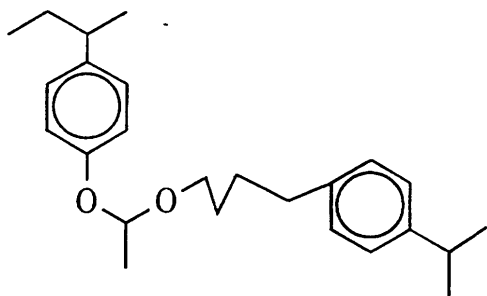
40

【 0 0 6 4 】

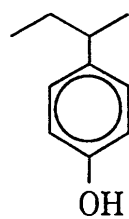
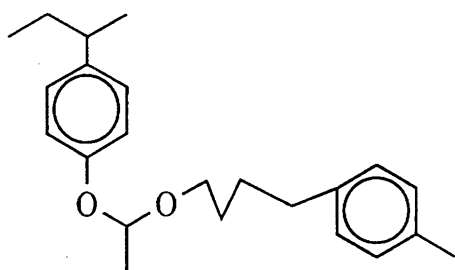
【 化 2 0 】



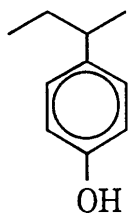
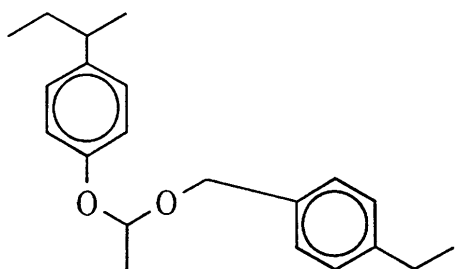
10



20



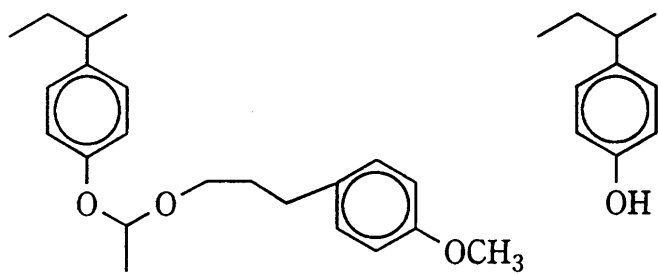
30



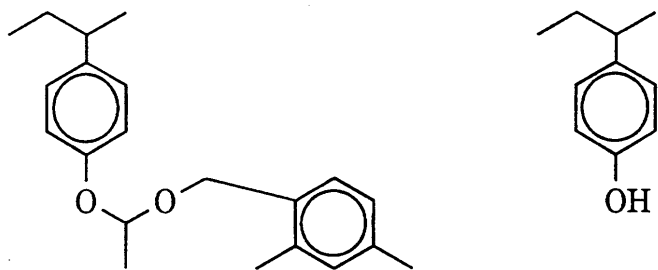
40

【 0 0 6 5 】

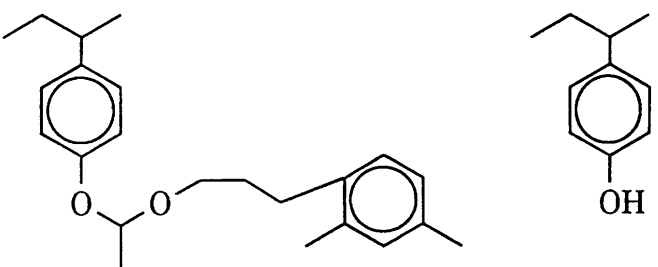
【 化 2 1 】



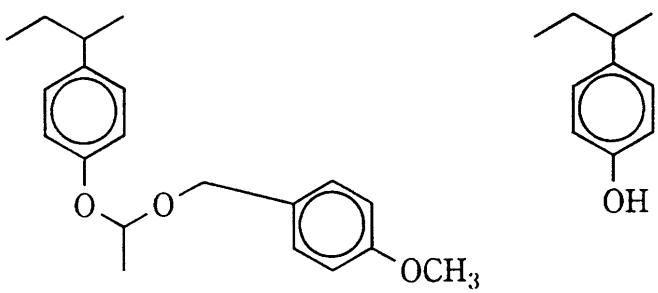
10



20



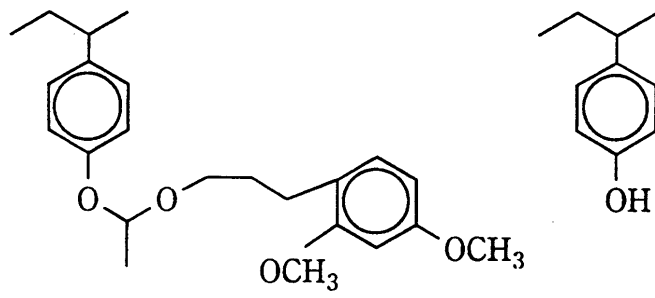
30



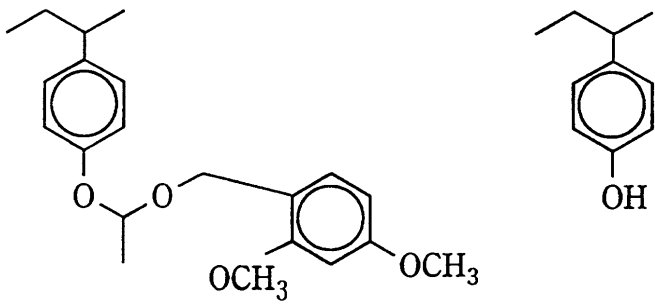
40

【 0 0 6 6 】

【 化 2 2 】



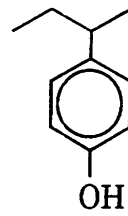
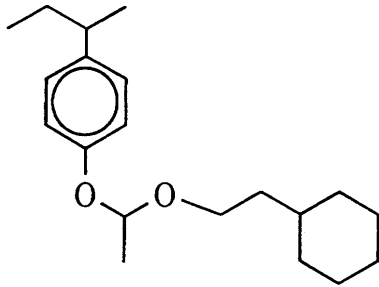
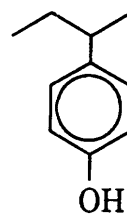
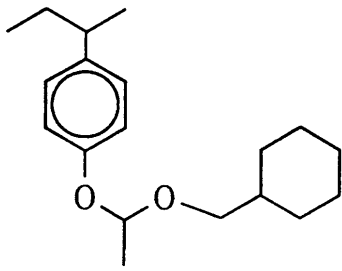
10



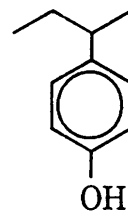
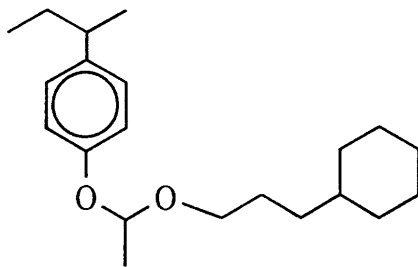
20

【 0 0 6 7 】

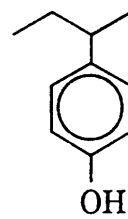
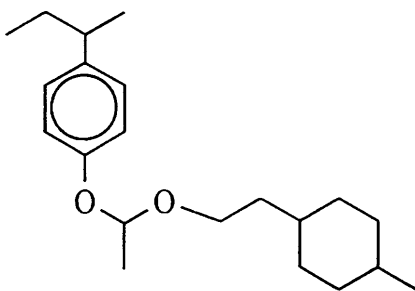
【 化 2 3 】



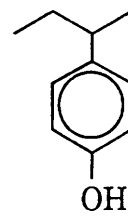
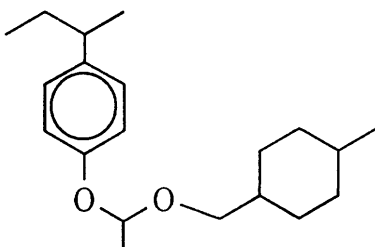
10



20



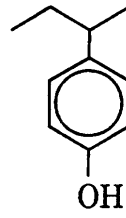
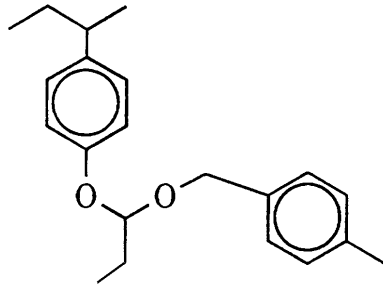
30



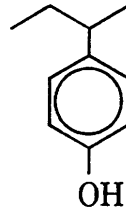
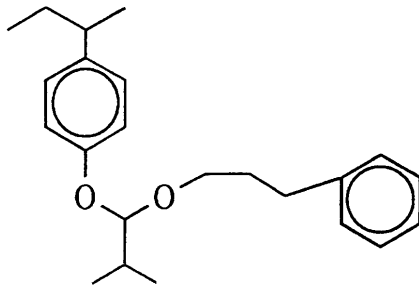
40

【 0 0 6 8 】

【 化 2 4 】



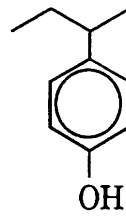
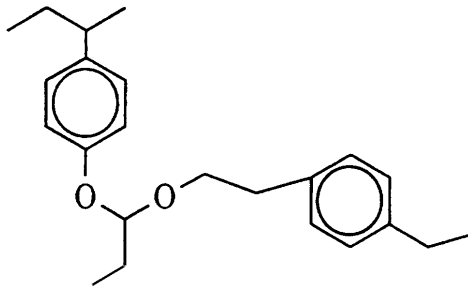
10



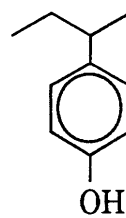
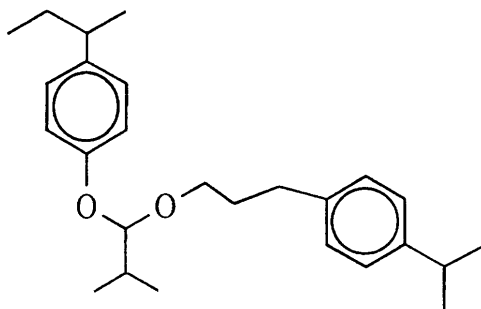
20

【 0 0 6 9 】

【 化 2 5 】



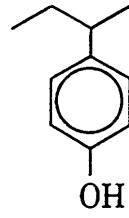
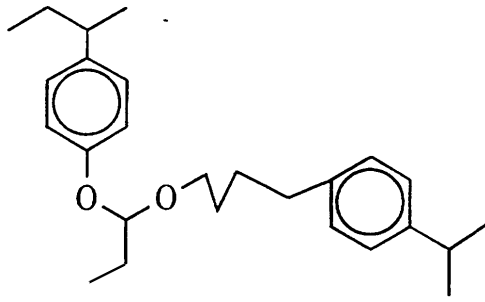
30



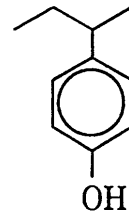
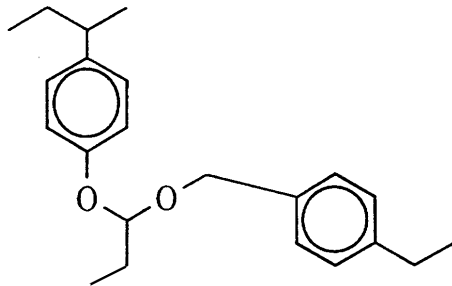
40

【 0 0 7 0 】

【 化 2 6 】



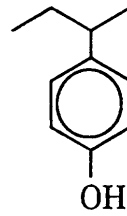
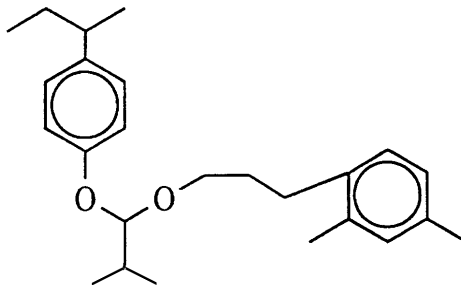
10



20

【 0 0 7 1 】

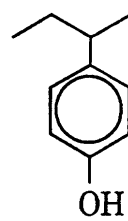
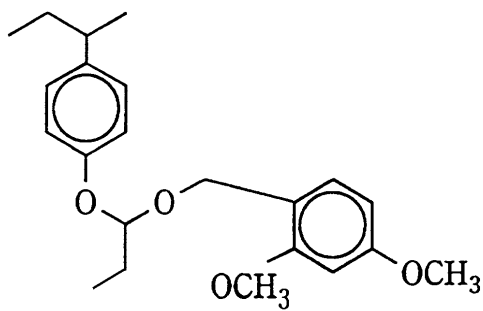
【 化 2 7 】



30

【 0 0 7 2 】

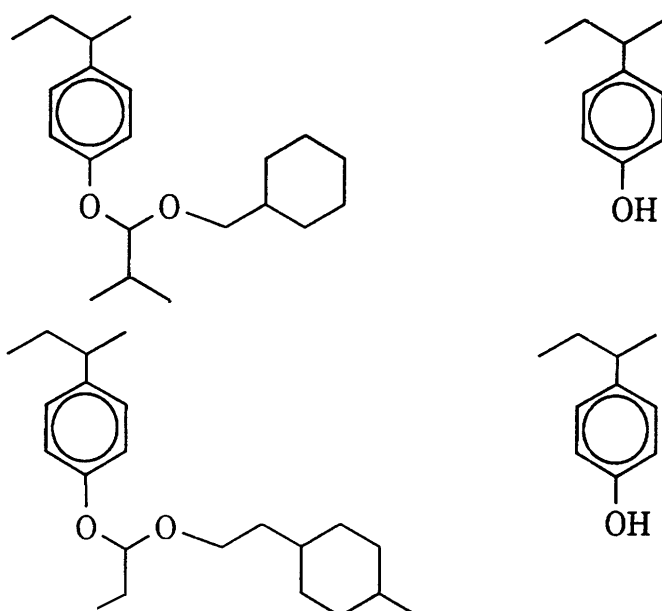
【 化 2 8 】



40

【 0 0 7 3 】

【 化 2 9 】



10

【 0 0 7 4 】

本発明で用いる樹脂（一般式（X）で示される基を含有する樹脂）は、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加して、ポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。

20

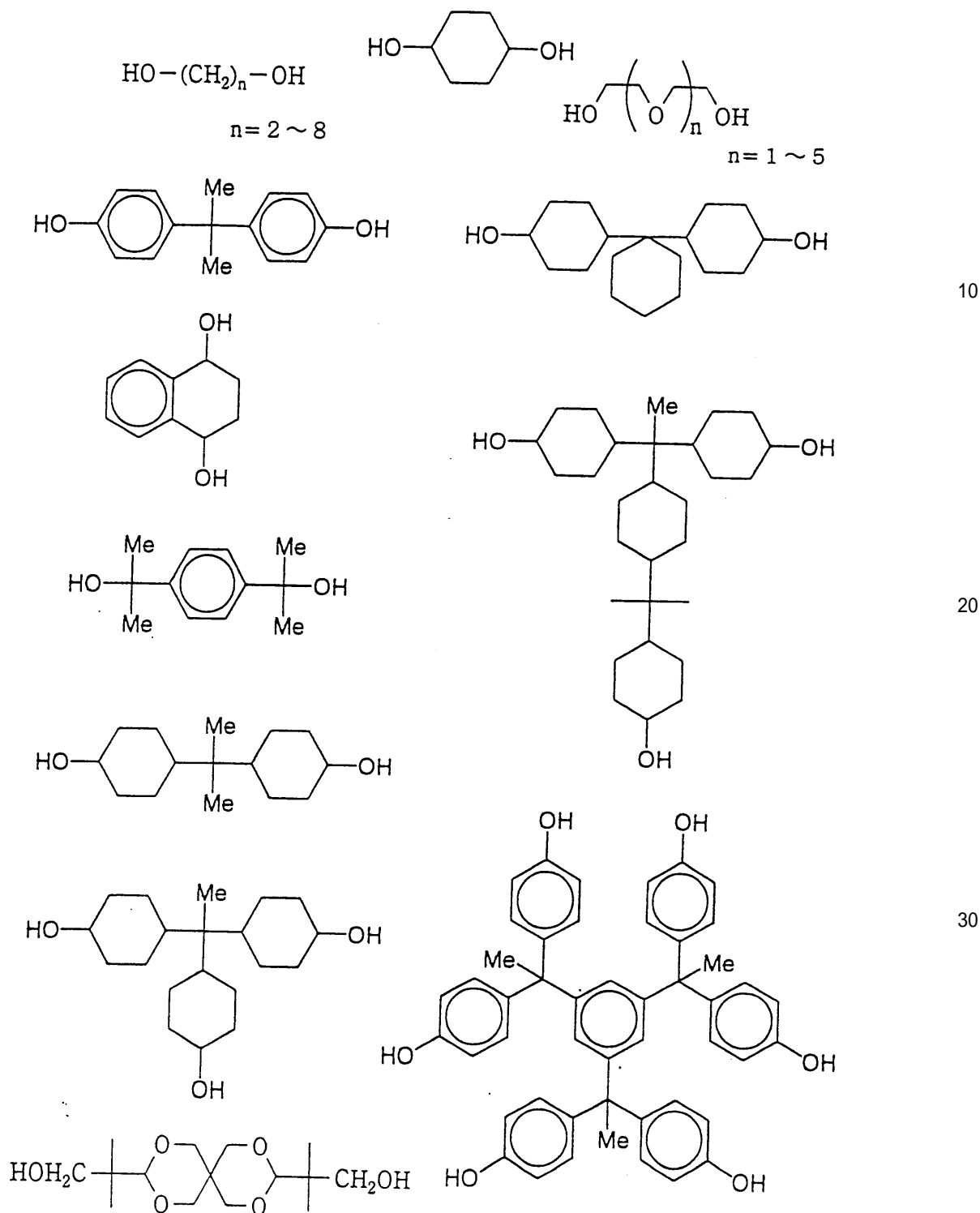
ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の数に対して、0.01～10mol%、好ましくは0.05～8mol%、更に好ましくは0.1～5mol%である。

ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下に具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

【 化 3 0 】

30



【 0 0 7 6 】

(a) - 2 : 上記一般式 (I) で示される構造単位及び (III) で示される構造単位を含有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、また、更に上記一般式 (II) で示される構造単位を有する酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂について説明する。

【 0 0 7 7 】

R 2 1 は、水素原子又はメチル基を表す。

R 2 2 における酸の作用により分解しない基 (酸安定基ともいう) としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオ

10

20

30

40

50

キシ基（但し、-O-第3級アルキルは除く）、アシル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。酸安定基としては、好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミドオキシ基、アルキルアミド基であり、より好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基である。

【0078】

R22の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基が好ましい。

【0079】

上記R23におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素が好ましく、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル等のような炭素数1~8個のものが好ましく、アリール基としては、フェニル、キシリル、トルイル、クメニル、ナフチル、アントラセニル等のような炭素数6~14のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、ヒドロキシエトキシ、プロポキシ、ヒドロキシプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ等のような炭素数1~4個のものが好ましく、アシル基としては、ホルミル、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ベンゾイル等の炭素数1~7のものが好ましく、アシロキシ基としては、アセトキシ、プロプノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ベンゾイルオキシ等の炭素数2~7個のものが好ましい。

【0080】

一般式(I)における置換基Wは、前記一般式(X)で表される基を表す。

【0081】

一般式(I)で示される構造単位及び一般式(III)で表される構造単位の具体的構造は、先に一般式(X)で示される基を含有する樹脂の具体的構造として例示した樹脂におけるものを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。

【0082】

また、一般式(I)で表される構造単位及び一般式(III)で表される構造単位とともに、一般式(II)で表される構造単位を樹脂に含有させることにより、該樹脂が酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を制御することも好ましい。また、この構造単位を導入することによってより矩形性の優れたプロファイルを達成できる。さらには、一般式(I)で表される構造単位の量を調整するのに有効である。

【0083】

このような一般式(II)で示される構造単位の重合性モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】

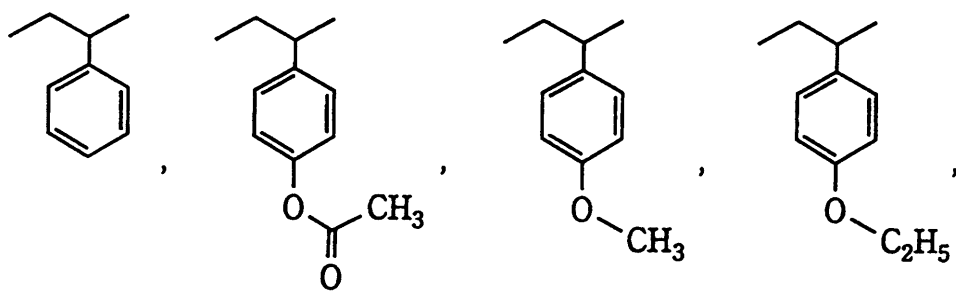
【化31】

10

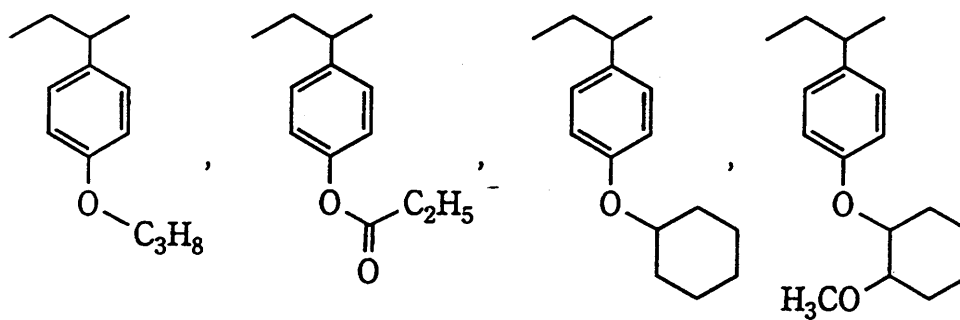
20

30

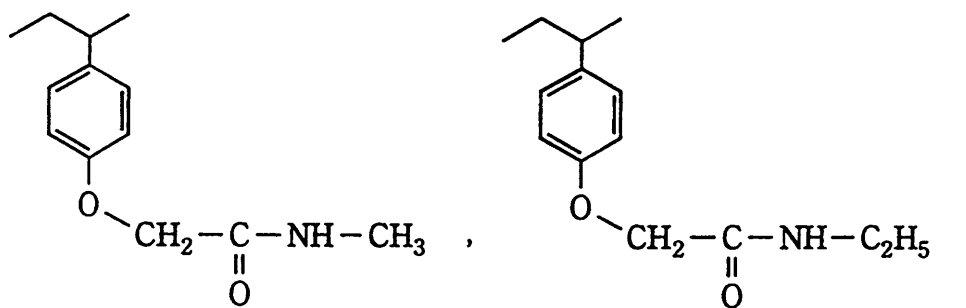
40



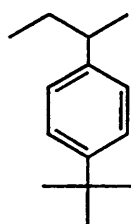
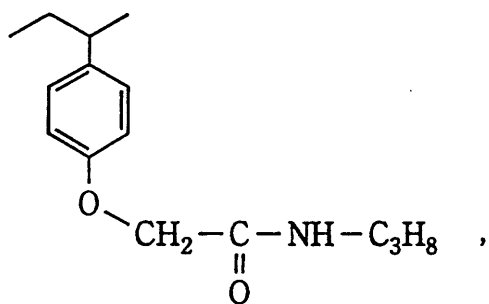
10



20

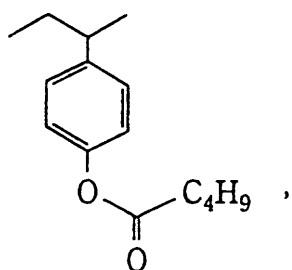
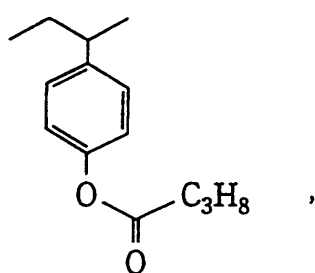
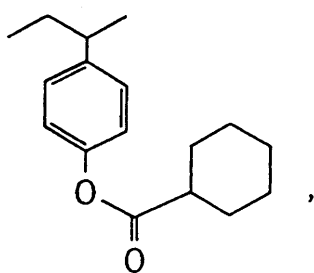
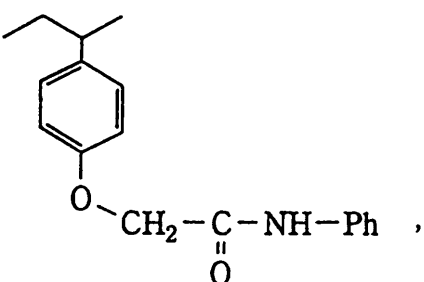
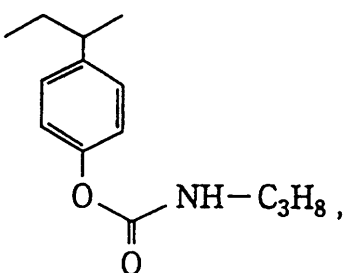
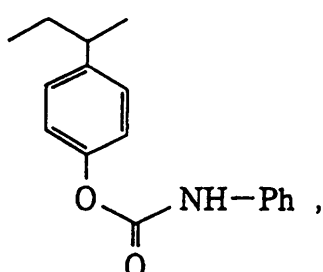
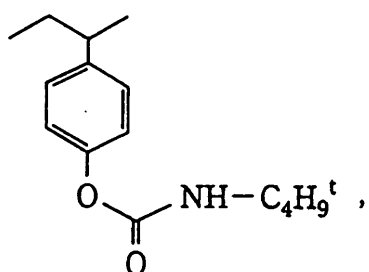
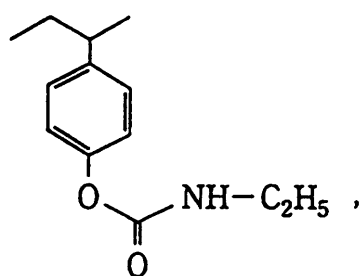
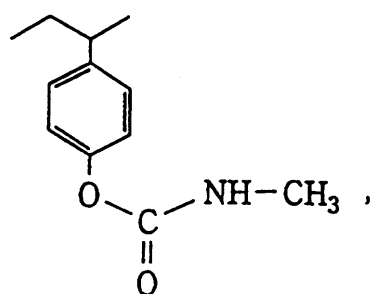


30



【 0 0 8 5 】
【 化 3 2 】

40



【 0 0 8 6 】

これら一般式(II)、又は一般式(III)で示される構造単位を含む樹脂は、フェノール樹脂あるいは、そのモノマーへ、塩基存在下で酸無水物と反応させることにより、あるいは塩基存在下対応するハライドと反応させることなどにより得ることができる。

【 0 0 8 7 】

本発明において、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させる基を有する樹脂は、一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)で表される構造単位の他に

10

20

30

40

50

共重合成分として他のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0088】

本発明の樹脂における一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で表される構造単位の含有量は、合計で、一般的に50～100モル%、好ましくは60～100%、より好ましくは70～100モル%である。

【0089】

本発明では、一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位の比率が下記1～4の条件を満足することが好ましい。

$$1 \quad 0.10 < (I) / (I) + (II) + (III) < 0.25$$

$$2 \quad 0.01 < (II) / (I) + (II) + (III) < 0.15$$

$$3 \quad (I) > (II)$$

$$4 \quad 0.5 < (I) / (I) + (II) < 0.85$$

(式中、(I)、(II)、(III)は、各々、一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位のモル分率を表す。)

本発明の樹脂は上記条件を満足することにより、プロファイルの矩形性が向上し、特に現像欠陥がさらに改善される。

【0090】

一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)で示される繰り返し構造単位、又は他の重合性モノマーからの繰り返し構造単位は、各々一種、又は二種以上を組み合わせて樹脂中に存在させてもよい。

また本発明のポジ型感光性組成物に含有される樹脂は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよい。

【0091】

上記の方法によって合成される上記一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)の繰り返し構造単位を有する樹脂の分子量は、重量平均(M_w:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000～200,000であり、より好ましくは5,000～70,000である。また、分散度(M_w/M_n)は、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.0～3.5、特に好ましくは1.0～3.0であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)の繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

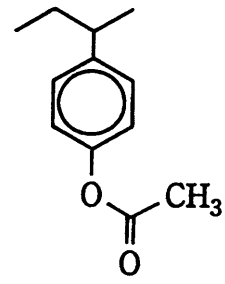
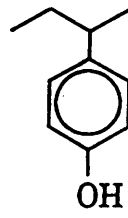
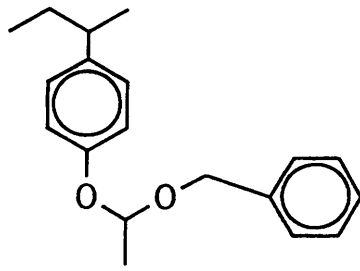
【0092】

【化33】

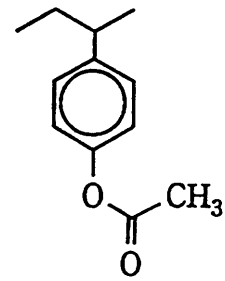
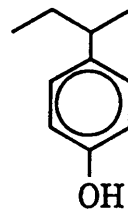
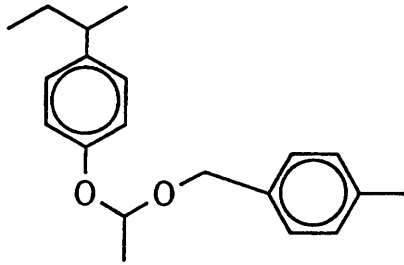
10

20

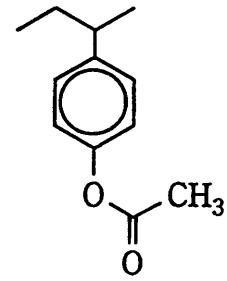
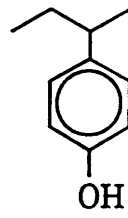
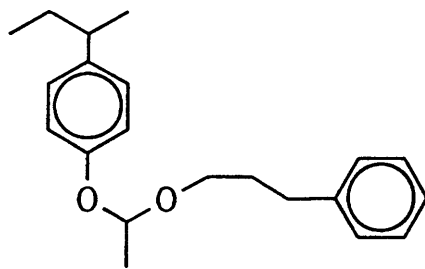
30



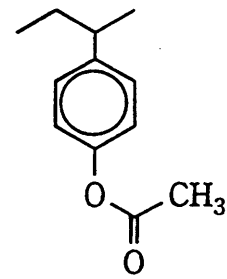
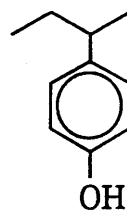
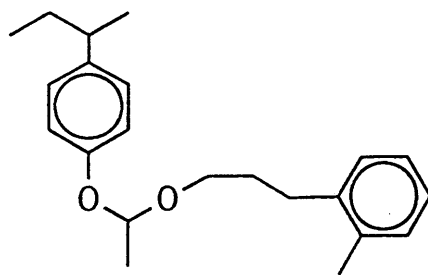
10



20



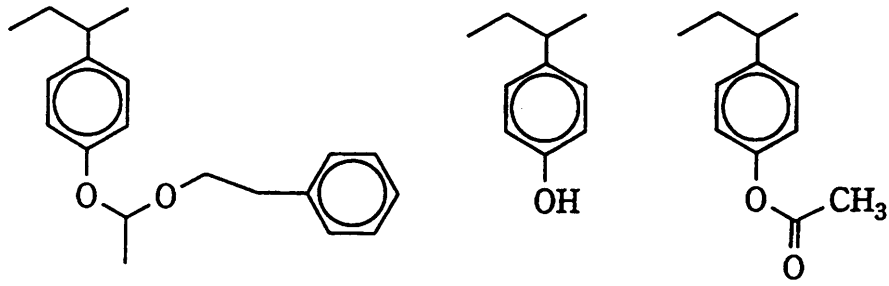
30



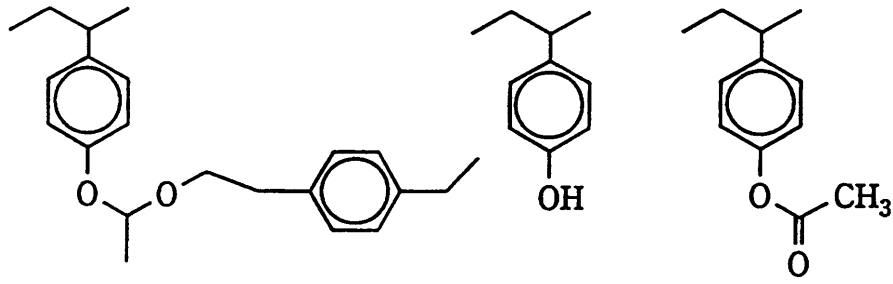
40

【 0 0 9 3 】

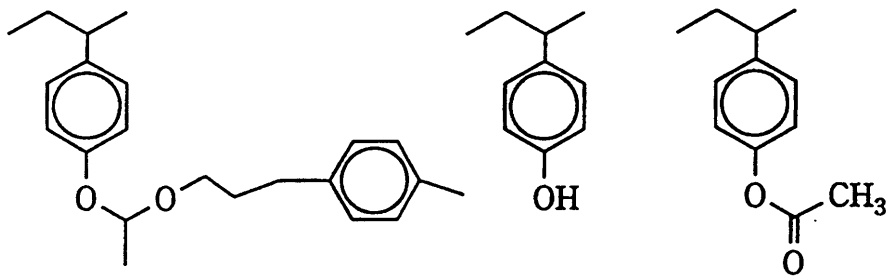
【 化 3 4 】



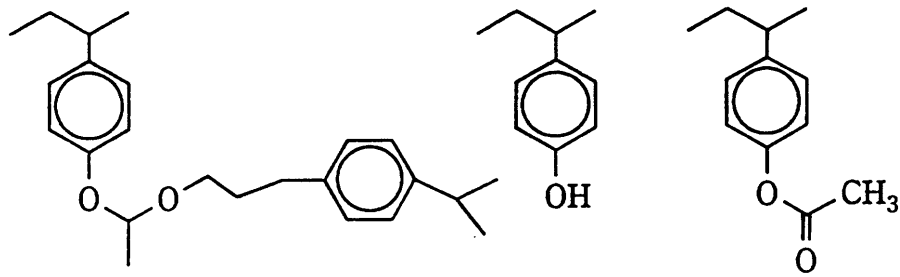
10



20



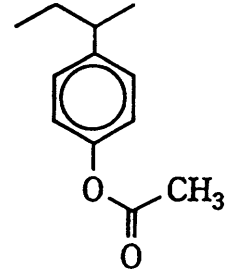
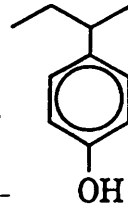
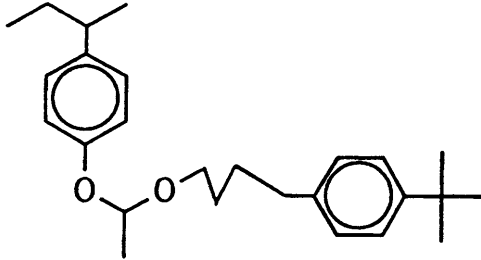
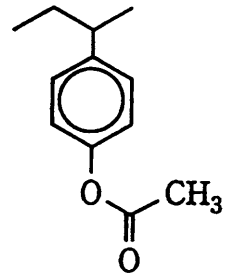
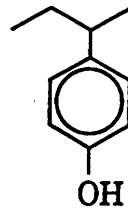
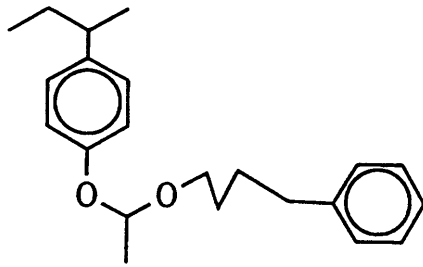
30



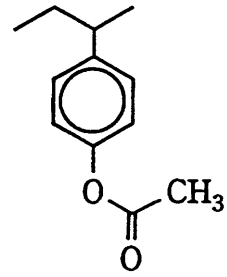
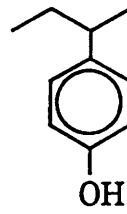
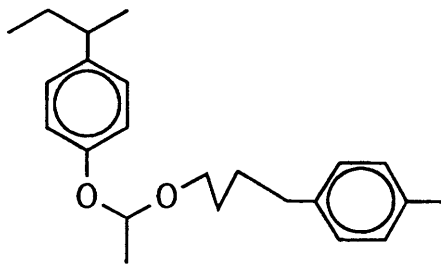
【 0 0 9 4 】

【 化 3 5 】

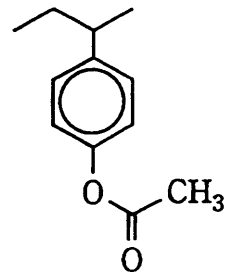
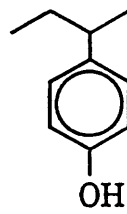
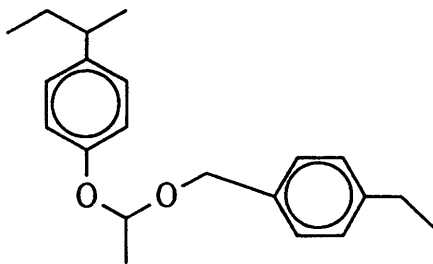
40



10



20

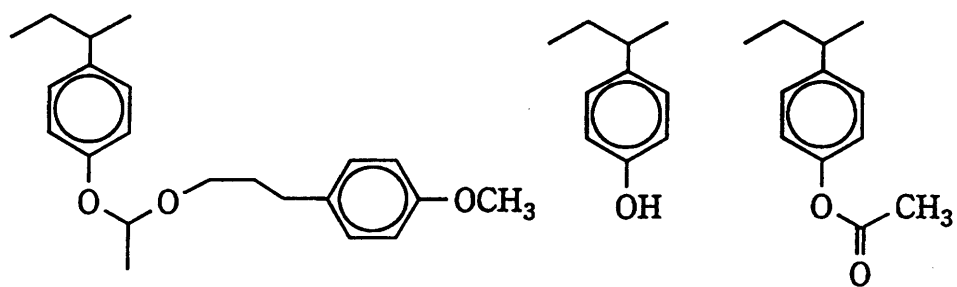


30

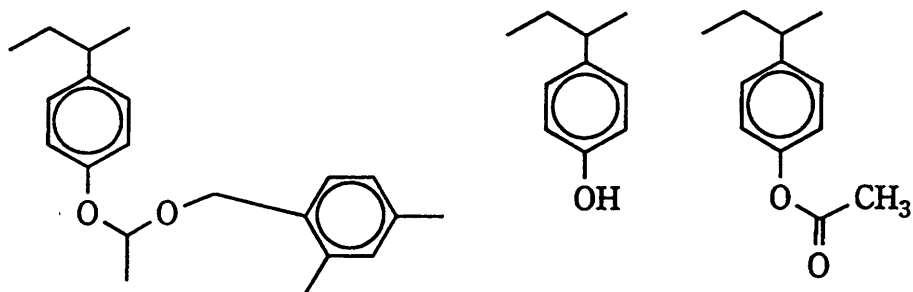
【 0 0 9 5 】

【 化 3 6 】

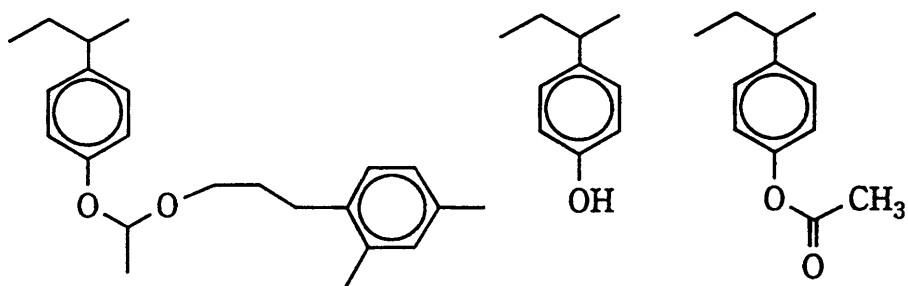
40



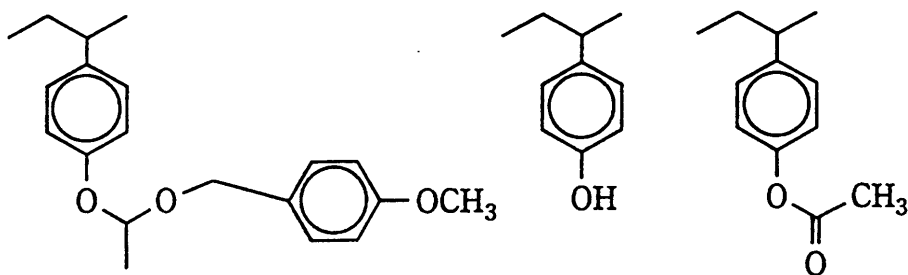
10



20



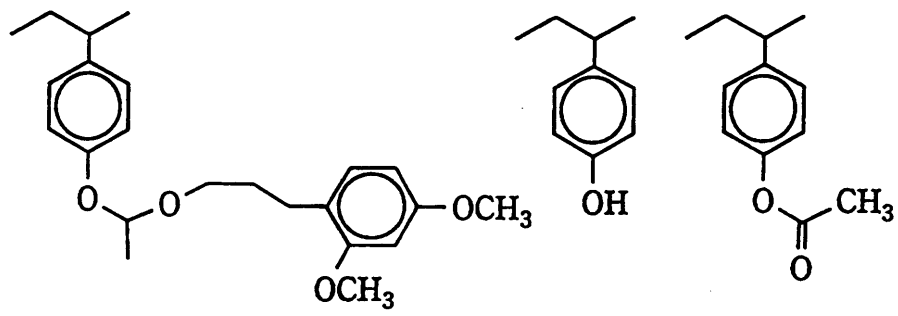
30



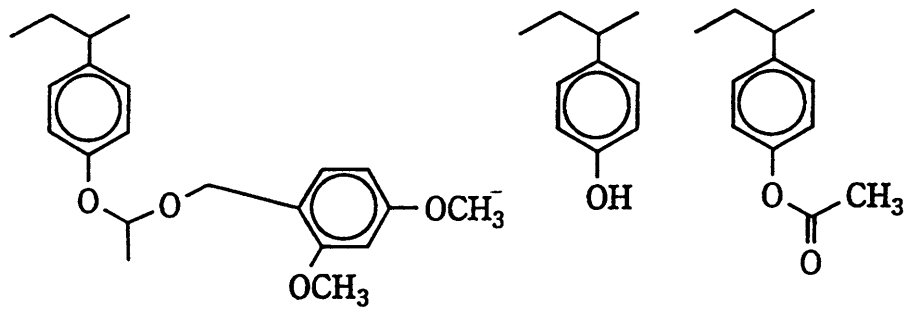
【 0 0 9 6 】

【 化 3 7 】

40



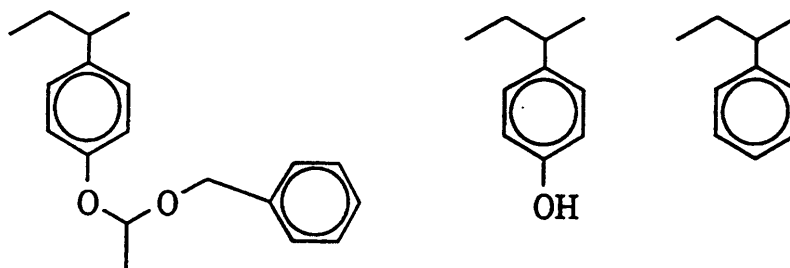
10



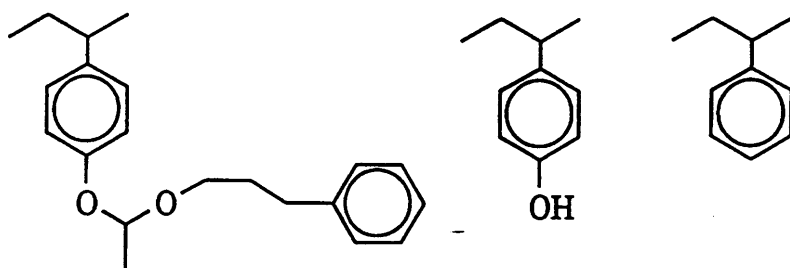
20

【 0 0 9 7 】

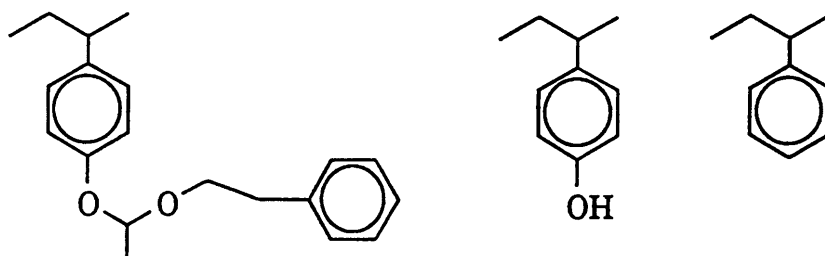
【 化 3 8 】



30



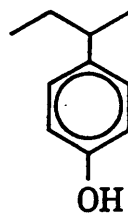
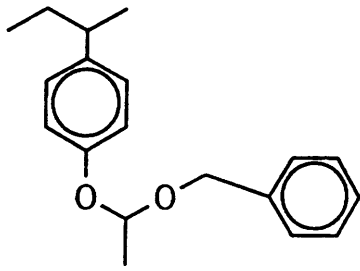
40



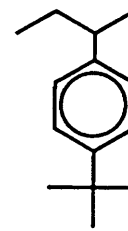
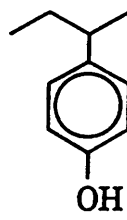
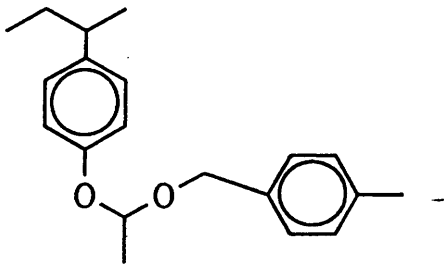
50

【 0 0 9 8 】

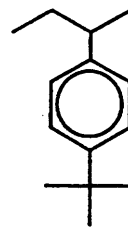
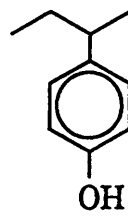
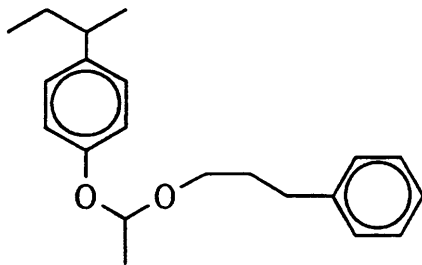
【 化 3 9 】



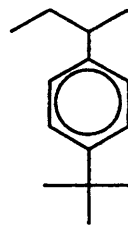
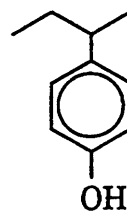
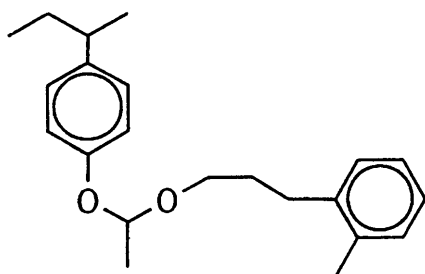
10



20



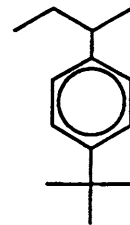
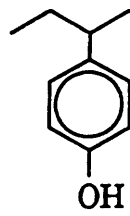
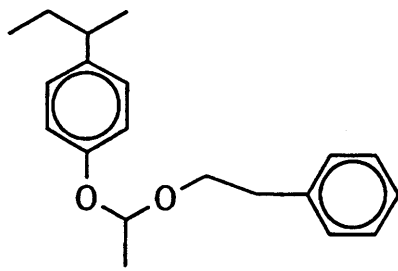
30



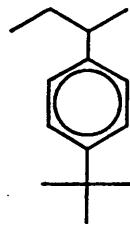
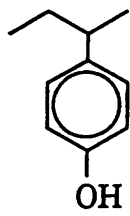
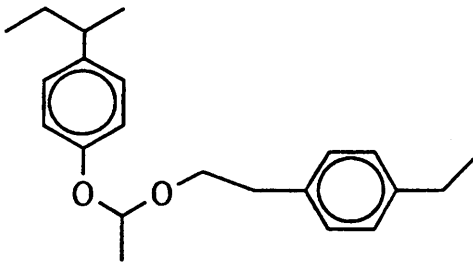
40

【 0 0 9 9 】

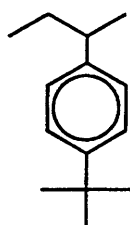
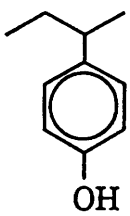
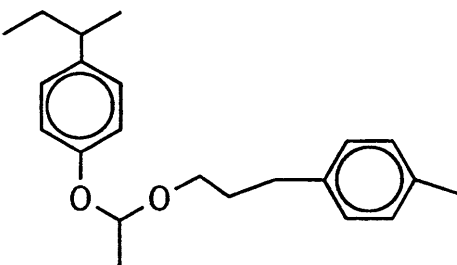
【 化 4 0 】



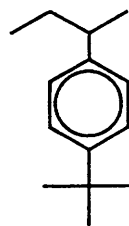
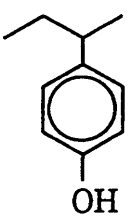
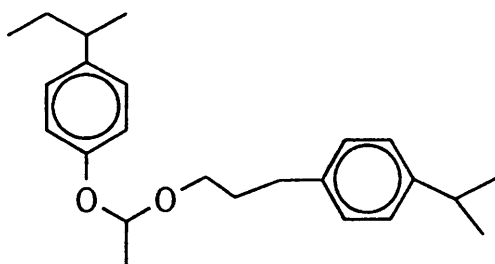
10



20



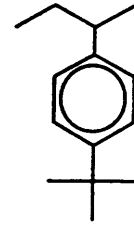
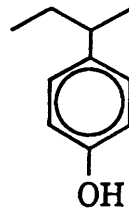
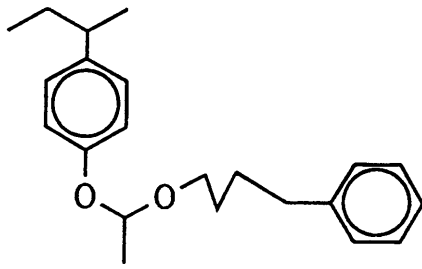
30



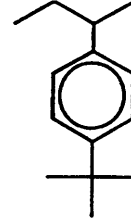
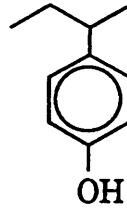
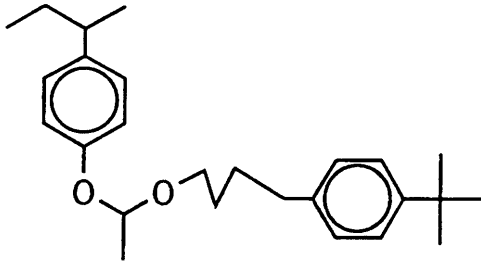
【 0 1 0 0 】

【 化 4 1 】

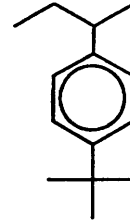
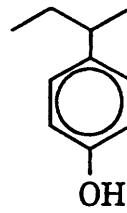
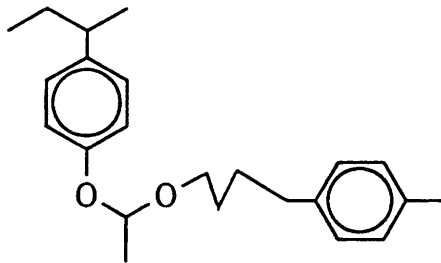
40



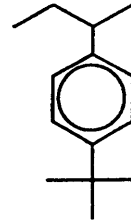
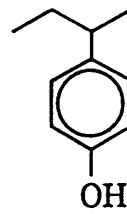
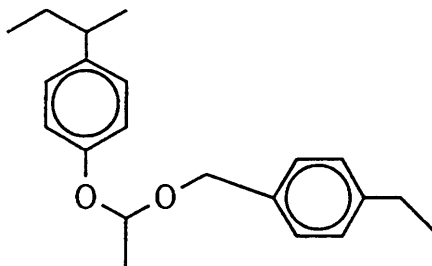
10



20



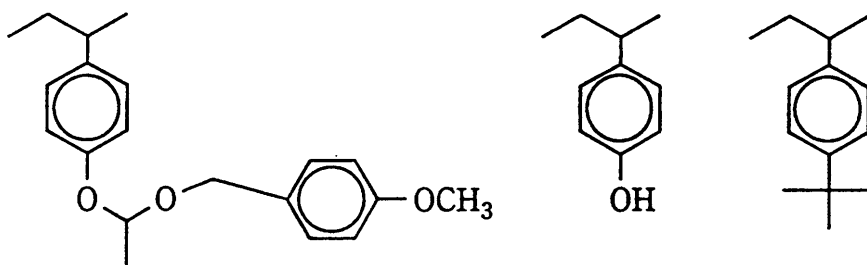
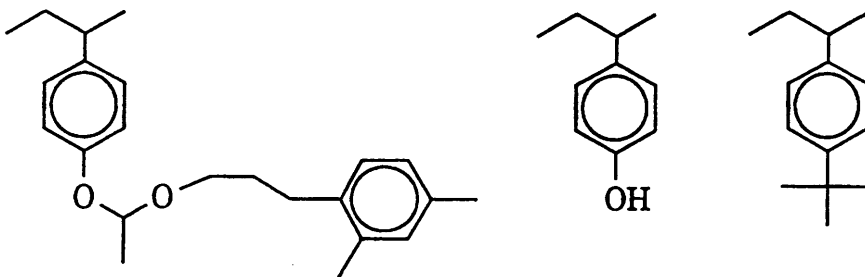
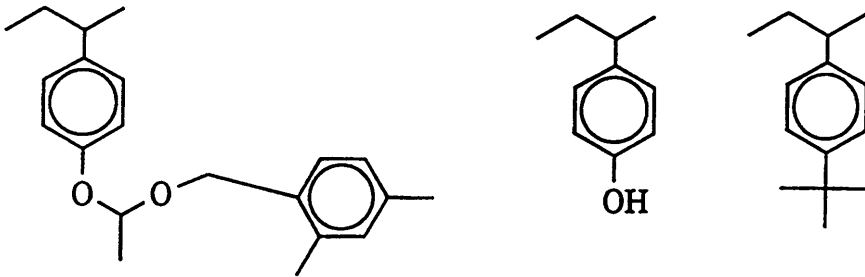
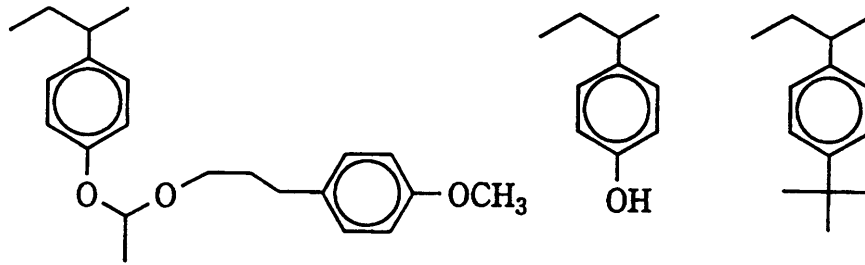
30



【 0 1 0 1 】

【 化 4 2 】

40



【 0 1 0 2 】

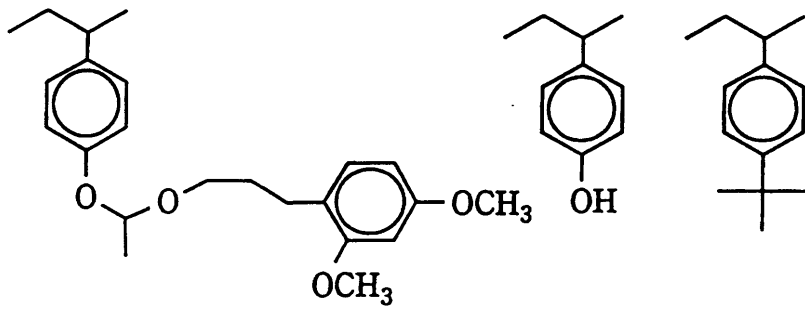
【 化 4 3 】

10

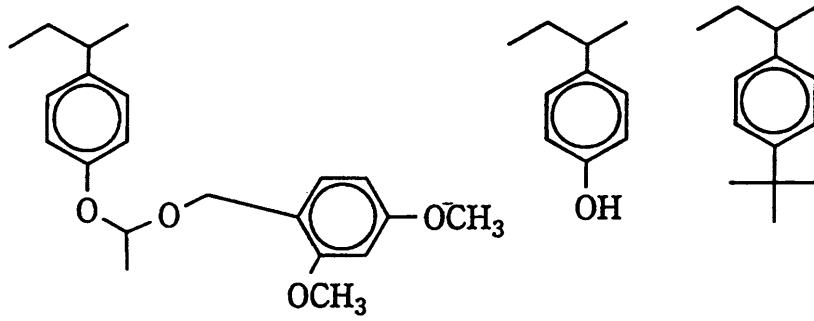
20

30

40



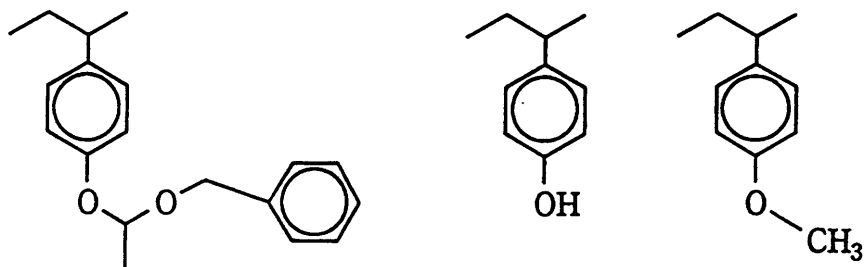
10



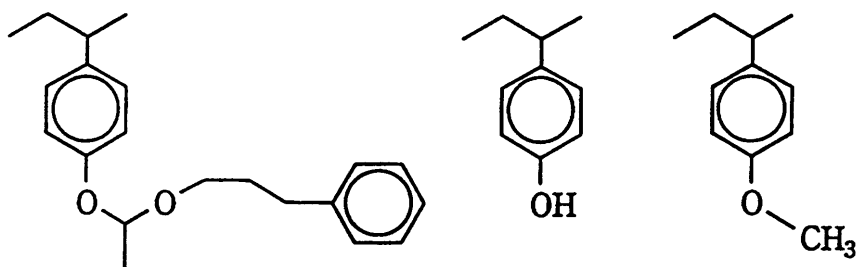
20

【 0 1 0 3 】

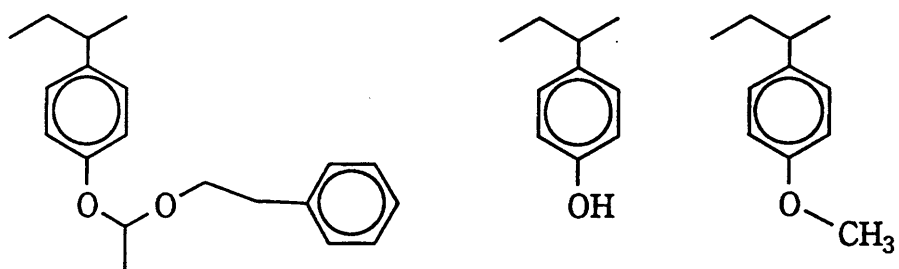
【 化 4 4 】



30



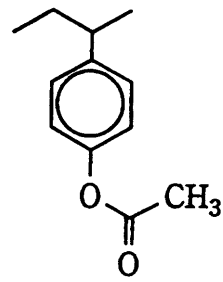
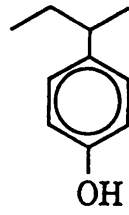
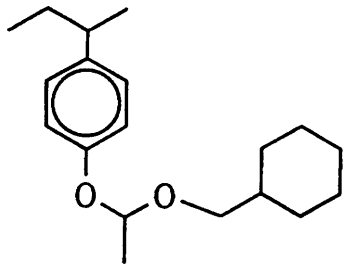
40



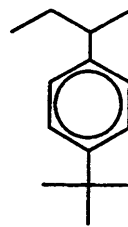
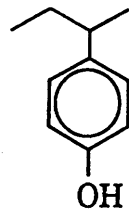
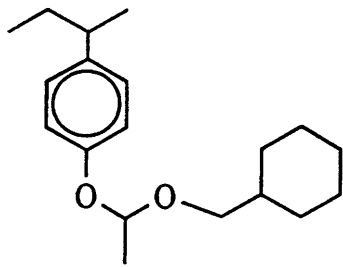
50

【 0 1 0 4 】

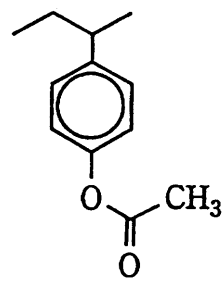
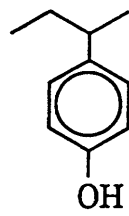
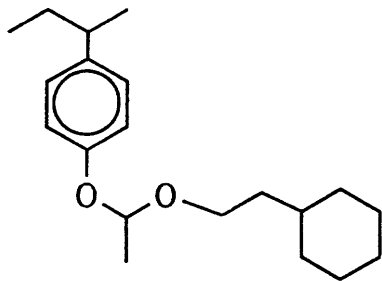
【 化 4 5 】



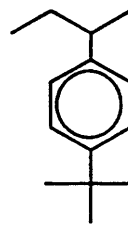
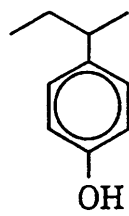
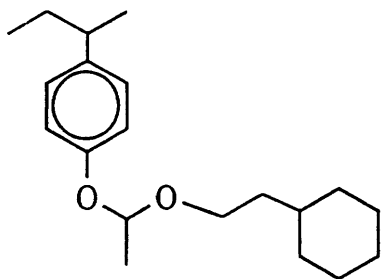
10



20



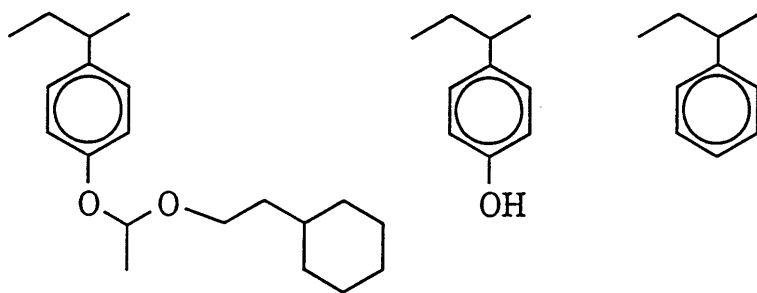
30



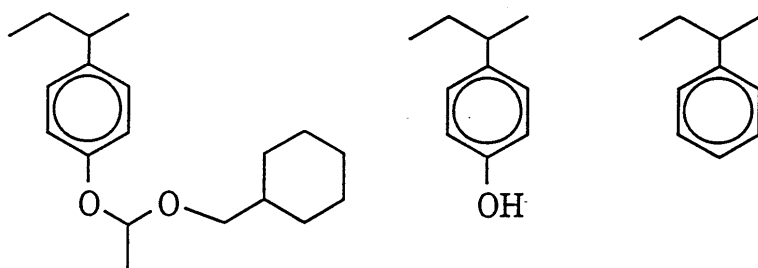
40

【 0 1 0 5 】

【 化 4 6 】



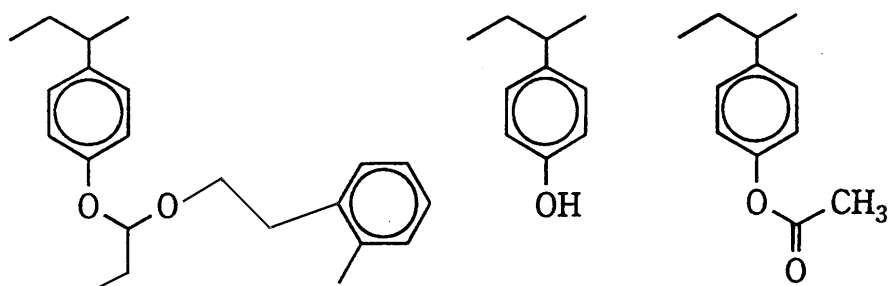
10



【 0 1 0 6 】

【 化 4 7 】

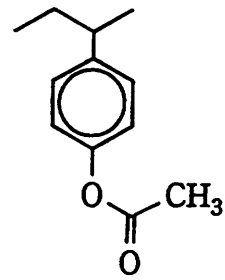
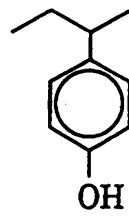
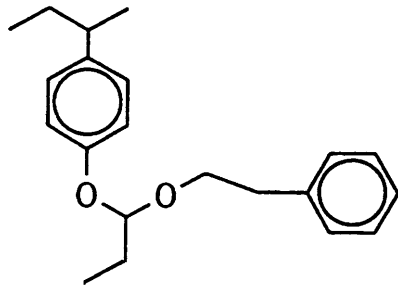
20



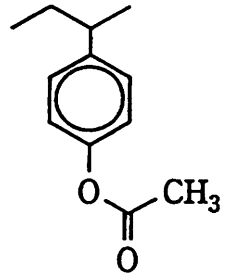
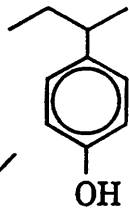
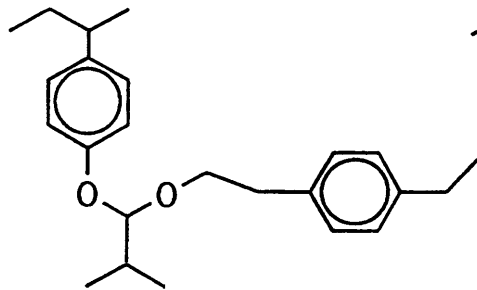
【 0 1 0 7 】

【 化 4 8 】

30



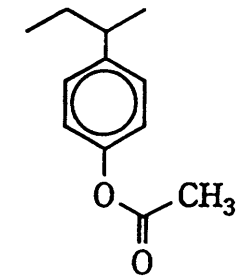
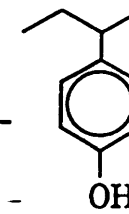
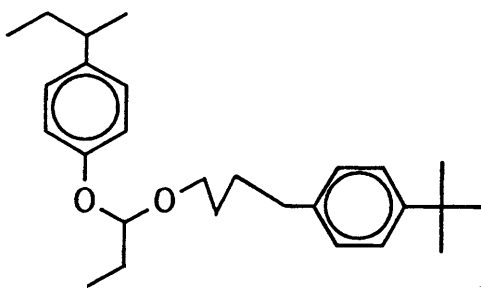
10



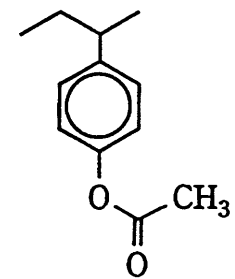
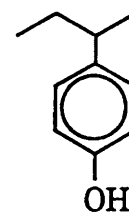
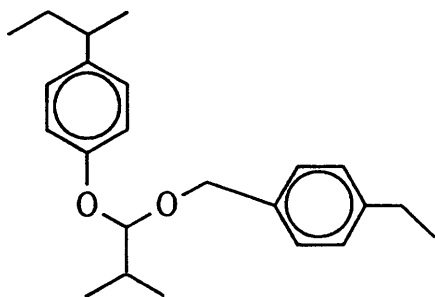
【 0 1 0 8 】

【 化 4 9 】

20



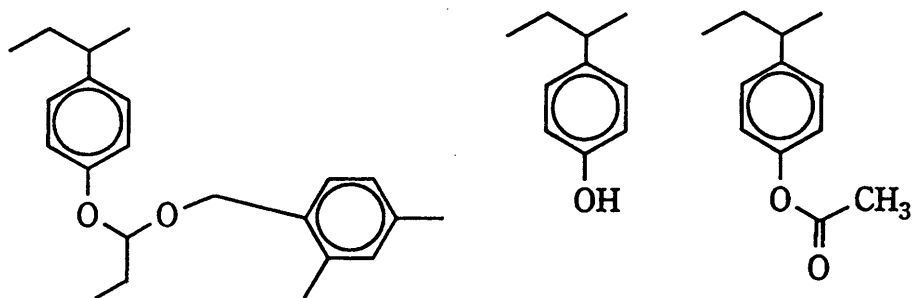
30



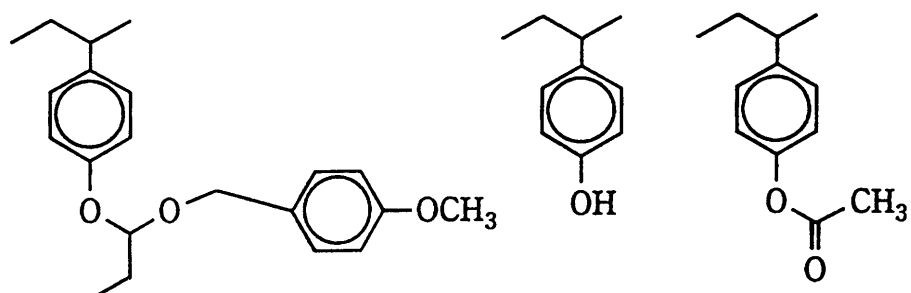
40

【 0 1 0 9 】

【 化 5 0 】



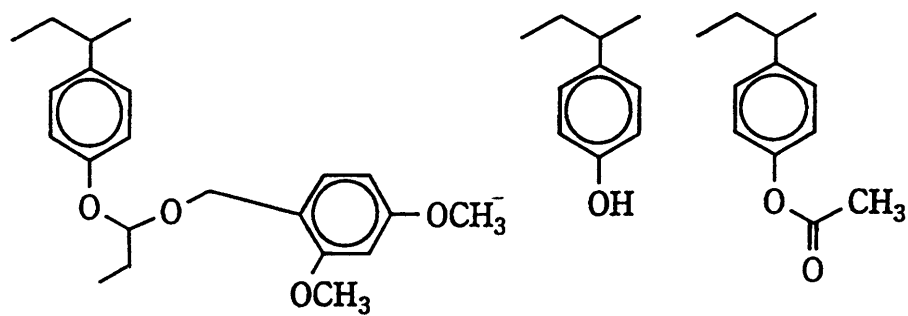
10



20

【 0 1 1 0 】

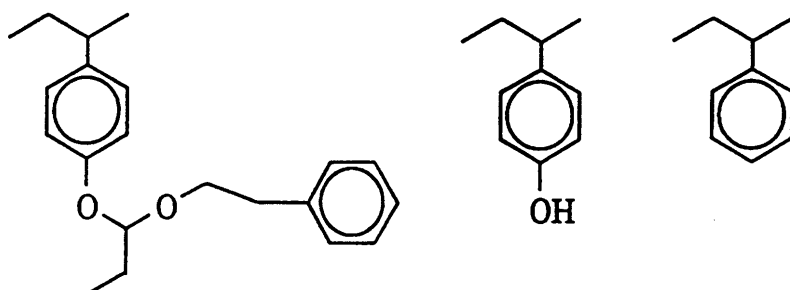
【 化 5 1 】



30

【 0 1 1 1 】

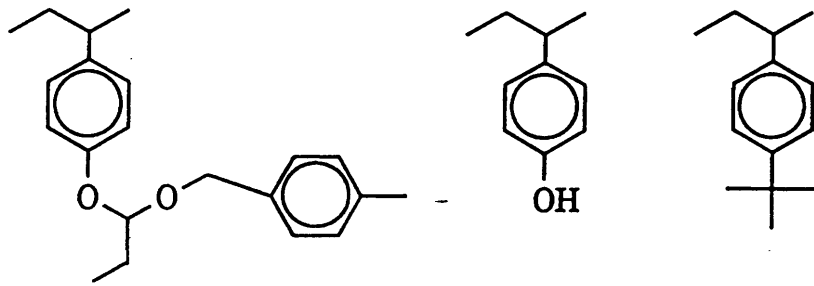
【 化 5 2 】



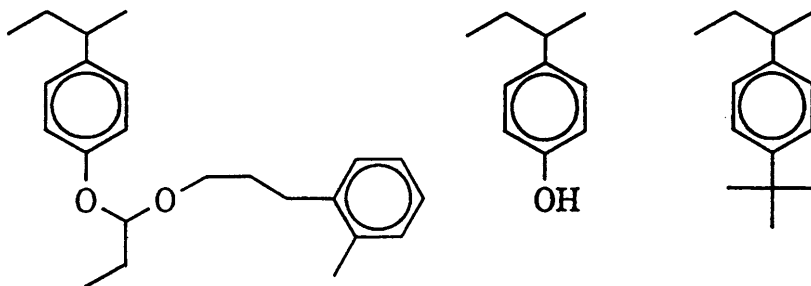
40

【 0 1 1 2 】

【 化 5 3 】



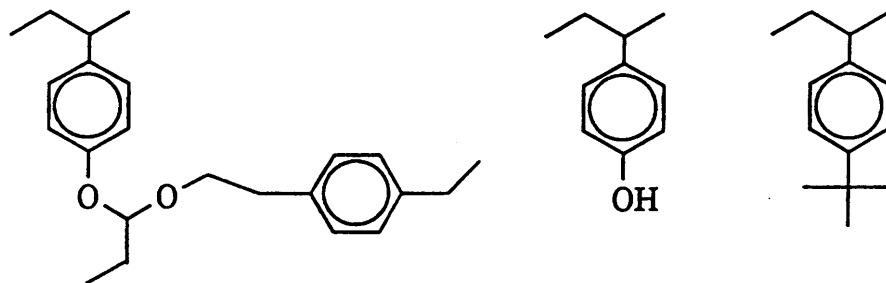
10



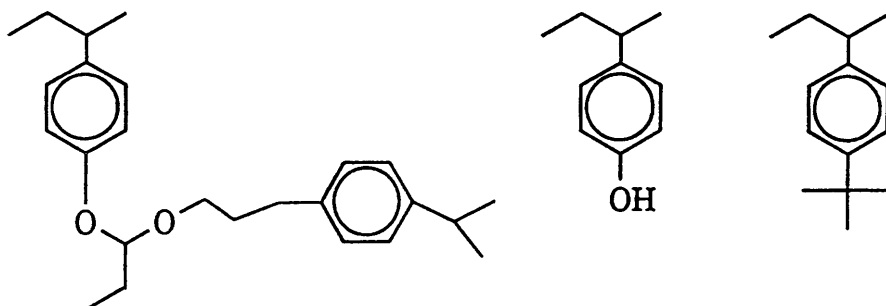
20

【 0 1 1 3 】

【 化 5 4 】



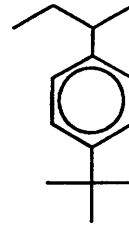
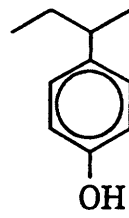
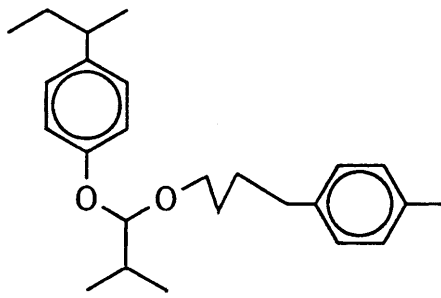
30



40

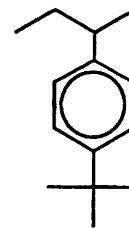
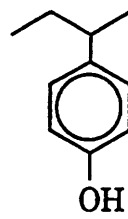
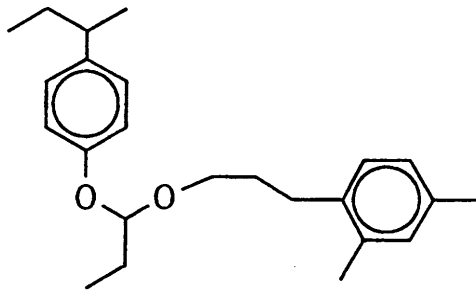
【 0 1 1 4 】

【 化 5 5 】



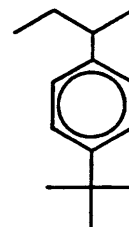
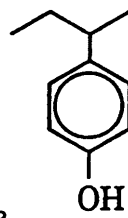
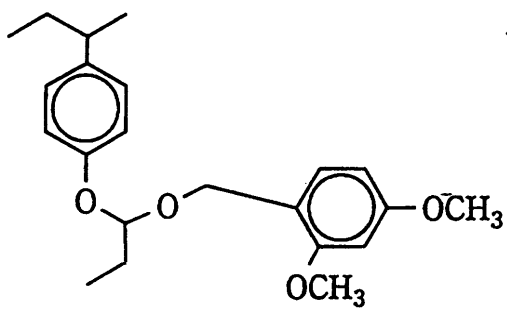
【 0 1 1 5 】

【 化 5 6 】



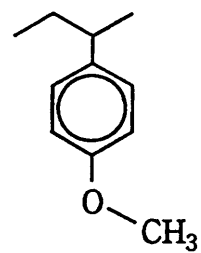
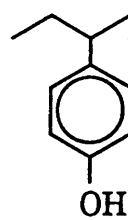
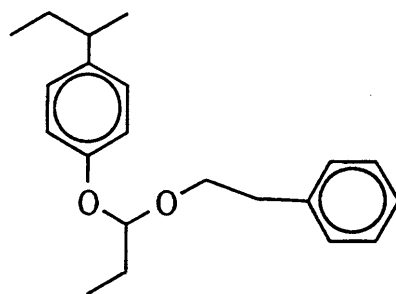
【 0 1 1 6 】

【 化 5 7 】



【 0 1 1 7 】

【 化 5 8 】



【 0 1 1 8 】

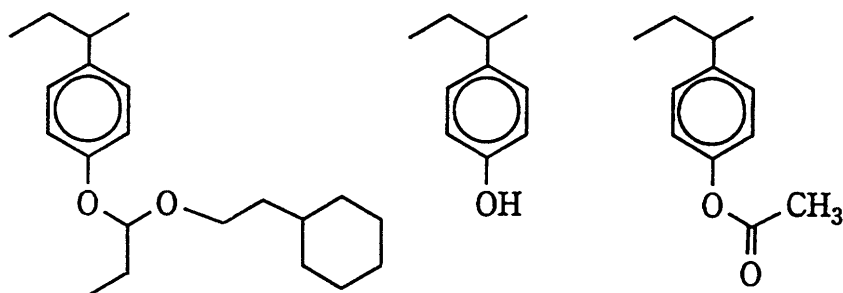
【 化 5 9 】

10

20

30

40



10

【0119】

上記一般式 (X) で示される基を有する樹脂のポジ型感光性組成物中 (塗布溶媒を除く) の含有量は、好ましくは 50 ~ 99 重量%、更に好ましくは 70 ~ 97 重量%である。また、本発明においては、他の酸分解性基を有する樹脂を併用してもよい。本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる他の酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂としては、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。

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す (R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

20

【0120】

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、テトラヒドロピラニルエステル基、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。

30

【0121】

次に、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 $-COOH$ を含有する基、好ましくは $-R^0-COOH$ 基もしくは $-Ar-OH$ 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。

【0122】

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シド (TMAH) で測定 (23) して 170 A / 秒以上のものが好ましい。特に好ましくは 330 A / 秒以上のものである (A はオングストローム)。

また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1 μm 膜厚の 248 nm での透過率が 20 ~ 90 % である。

40

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及び水素化ノボラック樹脂である。

【0123】

本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、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

50

脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【 0 1 2 4 】

上記酸発生剤、酸で分解し得る基を有する樹脂とともに、後記する酸分解性低分子溶解阻止化合物を混合してもよい。

本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。

また、本発明に使用される酸分解性低分子溶解阻止化合物は、一般式(X)で示される酸分解基を少なくとも1種含有してもよい。

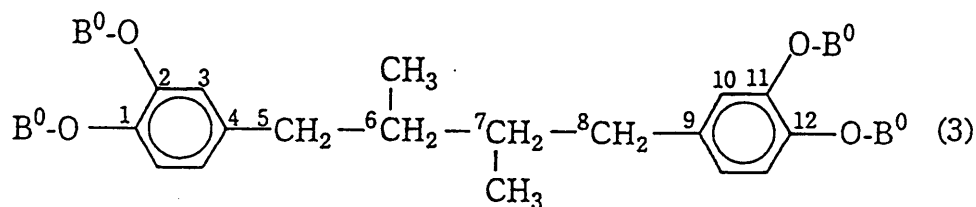
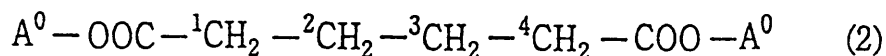
本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。

本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。

なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【 0 1 2 5 】

【 化 6 0 】



酸分解性基： $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【 0 1 2 6 】

また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【 0 1 2 7 】

本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、-

10

20

30

40

50

O - B⁰基を含む基としては、- R⁰ - C O O - A⁰、又は - A r - O - B⁰で示される基が挙げられる。

ここでA⁰は、- C (R⁰¹) (R⁰²) (R⁰³)、- S i (R⁰¹) (R⁰²) (R⁰³)もしくは - C (R⁰⁴) (R⁰⁵) - O - R⁰⁶基を示す。B⁰は、A⁰又は - C O - O - A⁰基を示す。

R⁰¹、R⁰²、R⁰³、R⁰⁴及びR⁰⁵は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、R⁰⁶はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、R⁰¹ ~ R⁰³の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、R⁰¹ ~ R⁰³、及びR⁰⁴ ~ R⁰⁶の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。R⁰は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、- A r - は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

10

【0128】

ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、s e c - ブチル基、t - ブチル基の様な炭素数1 ~ 4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3 ~ 10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2 ~ 4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6 ~ 14個のものが好ましい。

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

20

【0129】

酸により分解しうる基として、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、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

30

【0130】

酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1 - 289946号、特開平1 - 289947号、特開平2 - 2560号、特開平3 - 128959号、特開平3 - 158855号、特開平3 - 179353号、特開平3 - 191351号、特開平3 - 200251号、特開平3 - 200252号、特開平3 - 200253号、特開平3 - 200254号、特開平3 - 200255号、特開平3 - 259149号、特開平3 - 279958号、特開平3 - 279959号、特開平4 - 1650号、特開平4 - 1651号、特開平4 - 11260号、特開平4 - 12356号、特開平4 - 12357号、特願平3 - 33229号、特願平3 - 230790号、特願平3 - 320438号、特願平4 - 25157号、特願平4 - 52732号、特願平4 - 103215号、特願平4 - 104542号、特願平4 - 107885号、特願平4 - 107889号、同4 - 152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、- R⁰ - C O O - A⁰もしくはB⁰基で結合し、保護した化合物が含まれる。

40

【0131】

更に好ましくは、特開平1 - 289946号、特開平3 - 128959号、特開平3 - 1

50

58855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

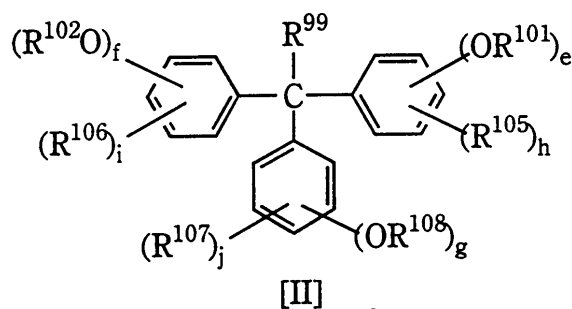
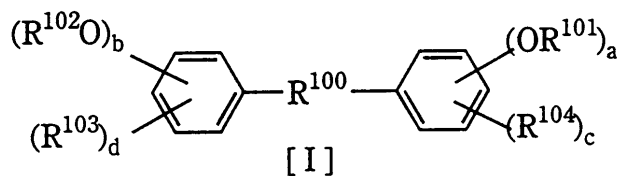
【0132】

より具体的には、一般式[I]～[XVI]で表される化合物が挙げられる。

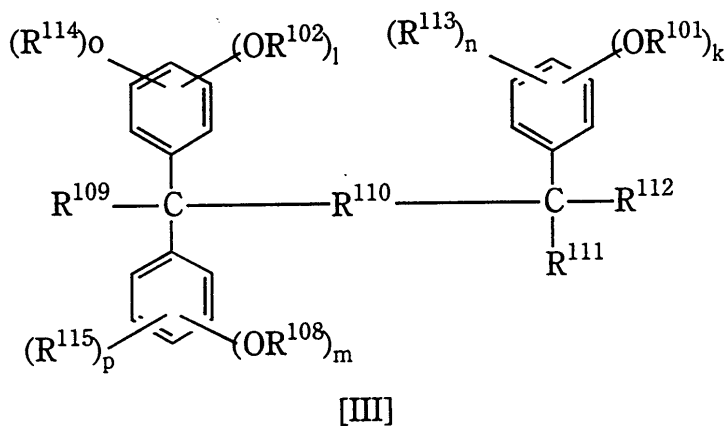
【0133】

【化61】

10



20

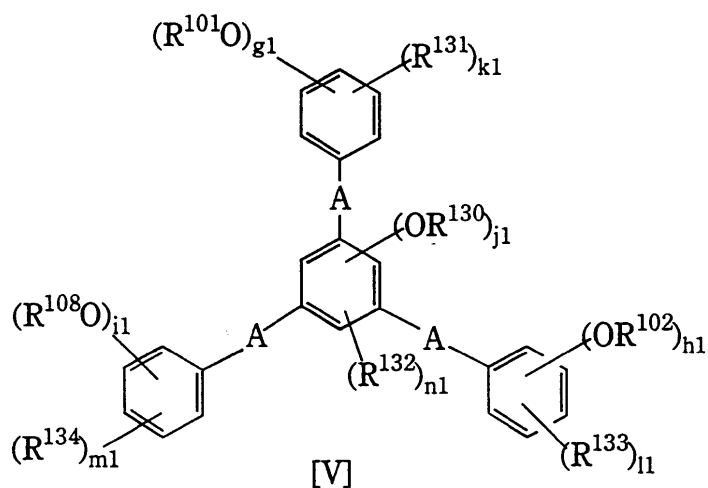
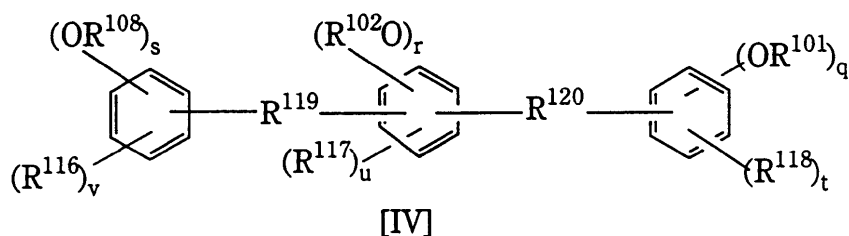


30

【0134】

【化62】

40



【 0 1 3 5 】

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} :

同一でも異なってもよく、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

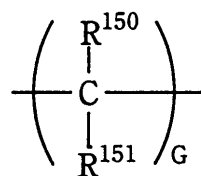
【 0 1 3 6 】

R^{100} :

$-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【 0 1 3 7 】

【 化 6 3 】



【 0 1 3 8 】

ここで、 $G = 2 \sim 6$ 但し、 $G = 2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、

R^{150} 、 R^{151} :

同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、

R^{152} 、 R^{154} :

アルキレン基、

R^{153} :

水素原子、アルキル基、アリアル基、もしくはアラルキル基、

R^{99} 、 $R^{103} \sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111} \sim R^{118}$ 、 $R^{131} \sim R^{134}$:

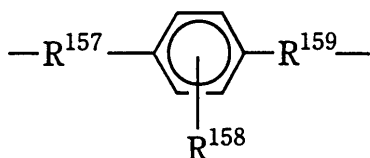
同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})(R^{155}, R^{156} : H, \text{アルキル基、もしくはアリール基})$

R^{110} :

単結合、アルキレン基、もしくは

【0139】

【化64】



10

【0140】

R^{157} 、 R^{159} :

同一でも異なってもよく、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシル基、

R^{158} :

水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 t -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- t -ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

【0141】

R^{119} 、 R^{120} :

同一でも異なってもよく、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキレン基、但し本発明において低級アルキル基とは炭素数1~4のアルキル基を指す、

A :

メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキレン基、

$a \sim v$ 、 $g1 \sim n1$: 複数の時、括弧内の基は同一又は異なってもよい、

$a \sim q$ 、 $s, t, v, g1 \sim i1, k1 \sim m1$: 0 もしくは 1 ~ 5 の整数、

r, u : 0 もしくは 1 ~ 4 の整数、

$j1, n1$: 0 もしくは 1 ~ 3 の整数、

$(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (g1+h1+i1+j1)$ 2、

$(j1+n1)$ 3、

$(r+u)$ 4、

$(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1),$

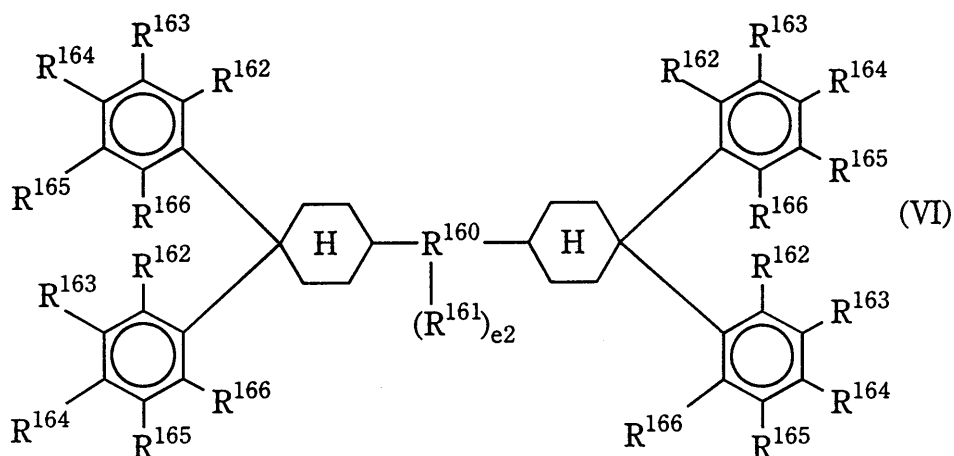
$(h1+l1)$ 40

$(i1+m1)$ 5、

を表す。

【0142】

【化65】

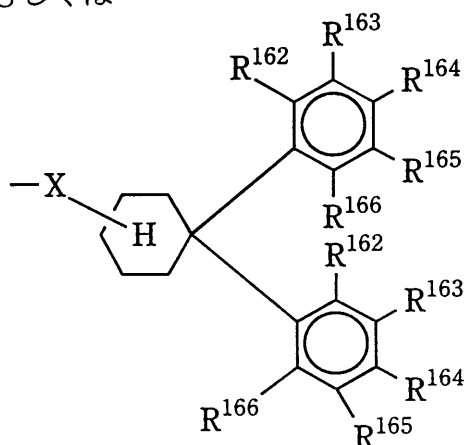


10

ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、もしくは $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



20

$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

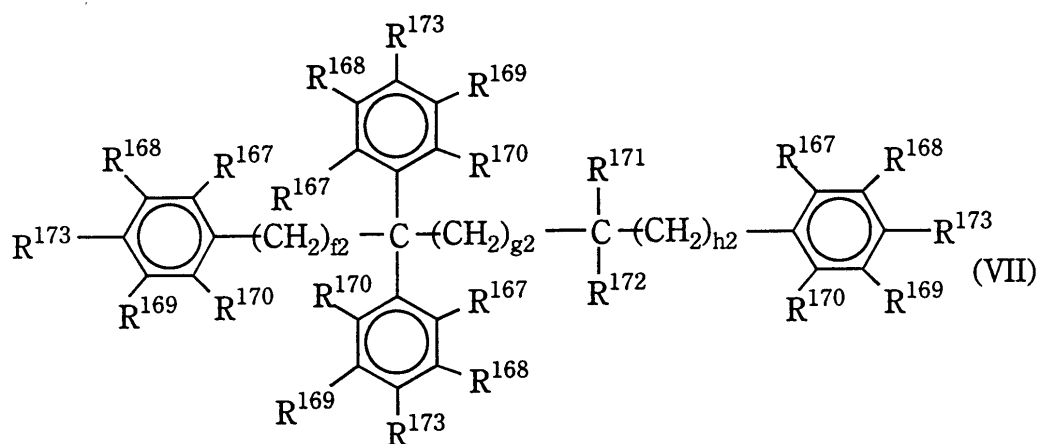
30

X: 2 価の有機基、
 e_2 : 0 もしくは 1、を表わす。

40

【 0 1 4 3 】

【 化 6 6 】

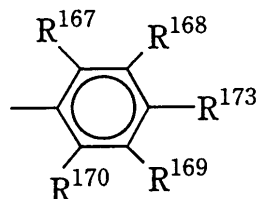


10

ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4～6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



20

R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

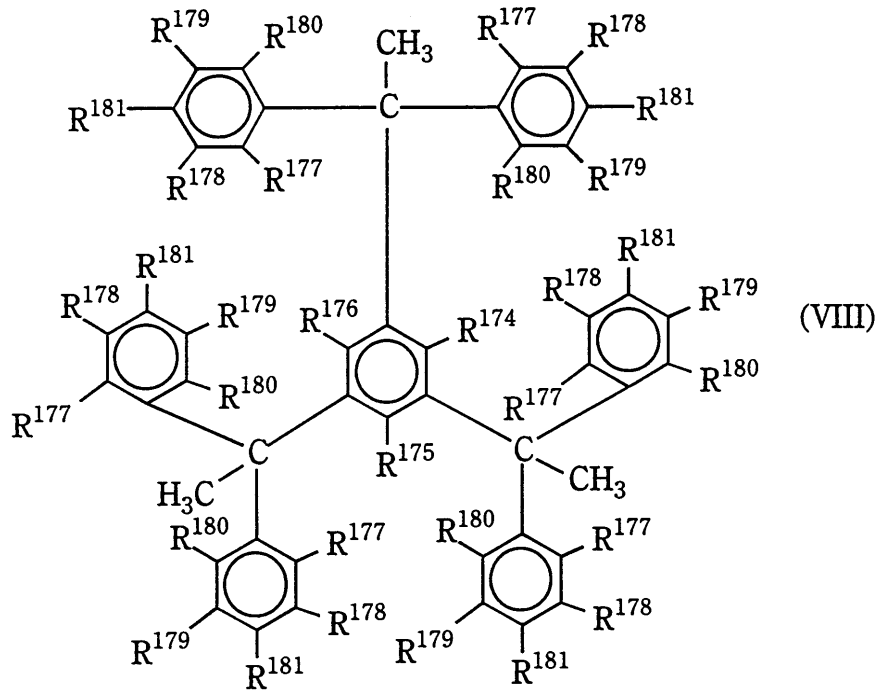
f_2, h_2 : 0 もしくは 1、
 g_2 : 0 もしくは 1～4 の整数、

30

を表す。

【 0 1 4 4 】

【 化 6 7 】



ここで、

$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基、もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基ではなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は、水酸基である、

を表す。

この場合、該溶解阻止化合物の含量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として3～45重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%である。

【0145】

更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合してもよい。

そのような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。

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。

【 0 1 4 6 】

所定のモノマーとしては、フェノール、 m - クレゾール、 p - クレゾール、 o - クレゾール等のクレゾール類、 2, 5 - キシレノール、 3, 5 - キシレノール、 3, 4 - キシレノール、 2, 3 - キシレノール等のキシレノール類、 m - エチルフェノール、 p - エチルフェノール、 o - エチルフェノール、 p - t - ブチルフェノール、 p - オクチルフェノール、 2, 3, 5 - トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、 p - メトキシフェノール、 m - メトキシフェノール、 3, 5 - ジメトキシフェノール、 2 - メトキシ - 4 - メチルフェノール、 m - エトキシフェノール、 p - エトキシフェノール、 m - プロポキシフェノール、 p - プロポキシフェノール、 m - ブトキシフェノール、 p - ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、 2 - メチル - 4 - イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、 m - クロロフェノール、 p - クロロフェノール、 o - クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノール A、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは 2 種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 4 7 】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 - フェニルプロピルアルデヒド、 - フェニルプロピルアルデヒド、 o - ヒドロキシベンズアルデヒド、 m - ヒドロキシベンズアルデヒド、 p - ヒドロキシベンズアルデヒド、 o - クロロベンズアルデヒド、 m - クロロベンズアルデヒド、 p - クロロベンズアルデヒド、 o - ニトロベンズアルデヒド、 m - ニトロベンズアルデヒド、 p - ニトロベンズアルデヒド、 o - メチルベンズアルデヒド、 m - メチルベンズアルデヒド、 p - メチルベンズアルデヒド、 p - エチルベンズアルデヒド、 p - n - ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

これらのアルデヒド類は、単独もしくは 2 種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【 0 1 4 8 】

こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 の範囲であることが好ましい。 1 0 0 0 未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく 3 0 0 0 0 を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 の範囲である。

また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、 2 0 0 0 以上、好ましくは 5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0、より好ましくは 1 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、 2 5 0 0 0 以上が好ましい。

ここで、重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アルカリ可溶性樹脂は 2 種類以上混合して使用してもよい。

本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、好ましくは 5

10

20

30

40

50

～ 30 重量 % である。

【0149】

本発明で用いられる酸発生剤 (b) としての活性放射線 (電子線、X 線又は E U V) の照射により酸を発生する化合物とは、酸発生剤 (b) を含有するレジスト膜が、活性放射線の照射を受けることにより、酸を発生する化合物でさえあればよい。即ち、酸発生剤が直接、照射を受け酸を発生する化合物であっても、照射により樹脂などの構成成分から 2 次電子が放出され、それにより酸を発生する化合物であってもよい。

本発明で使用されるこのような化合物としては、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を使用されている公知の光 (400 ~ 200 nm の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g 線、h 線、i 線、KrF エキシマレーザー光)、ArF エキシマレーザー光、X 線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物の中から適宜に選択して使用することができる。

10

【0150】

たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属 / 有機ハロゲン化合物、o - ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、イミノスルフォネ - ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0151】

また、これらの酸を発生する基、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を用いることができる。

20

【0152】

さらに V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、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。

【0153】

本発明においては、酸発生剤 (b) として、上記一般式 (A - 1) ~ (A - 7) で示される、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する化合物が好ましく使用される。

以下、一般式 (A - 1) ~ (A - 7) で示される化合物について詳細に説明する。

30

一般式 (A - 1) ~ (A - 3) で示される酸発生剤

前記一般式 (A - 1) ~ (A - 3) における、 $R_1 \sim R_6$ 及び $R_7 \sim R_{10}$ のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、t - ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。

40

【0154】

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

本発明で使用される一般式 (A - 1) ~ (A - 3) で表わされるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン、 X^- として、分岐状又は環状の炭素数 8 個以上、好ましくは 10 個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも 1 個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 4 ~ 7 個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも 2 個以上有

50

するか、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも 3 個有するか、1 ~ 5 個のハロゲン原子を有するか、もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 10 個のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。これにより露光後発生する酸（上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸）の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム、ヨードニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好ましい。上記基が 1 個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

【0155】

炭素数 8 個以上、好ましくは炭素数 8 ~ 20 個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、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、オクタデシル基等が挙げられる。

炭素数 8 個以上、好ましくは炭素数 8 ~ 20 個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。

炭素数 4 ~ 7 個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

炭素数 4 ~ 7 個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 3 個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができ、好ましくはフッ素原子である。

直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 10 個のエステルとしては、メチルエステル基、エチルエステル基、n - プロピルエステル基、i - プロピルエステル基、n - ブチルエステル基、i - ブチルエステル基、t - ブチルエステル基、n - ヘキシルエステル基、i - ヘキシルエステル基、t - ヘキシルエステル基、n - ヘプチルエステル基、i - ヘプチルエステル基、t - ヘプチルエステル基、n - オクチルエステル基、i - オクチルエステル基、t - オクチルエステル基、n - ノニルエステル基、i - ノニルエステル基、t - ノニルエステル基、n - デカニルエステル基、i - デカニルエステル基、t - デカニルエステル基、シクロプロピルエステル基、シクロブチルエステル基、シクロペンチルエステル基、シクロヘキシルエステル基、シクロヘプチルエステル基、シクロオクチルエステル基、シクロノニルエステル基、シクロデカニルエステル基等が挙げられる。

【0156】

また、X⁻で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。

【0157】

以下に、これらの化合物の具体例（A - 1 - 1）~（A - 1 - 66）、（A - 2 - 1）~（A - 2 - 59）、（A - 3 - 1）~（A - 3 - 35）を示すが、これに限定されるものではない。

【0158】

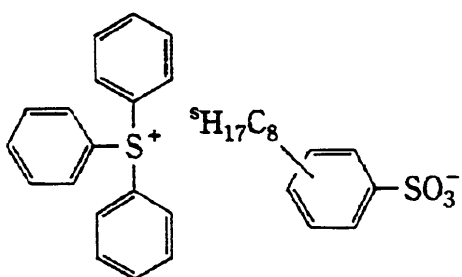
【化68】

10

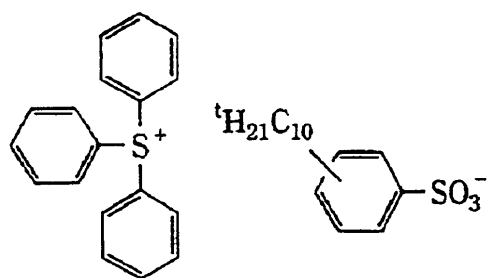
20

30

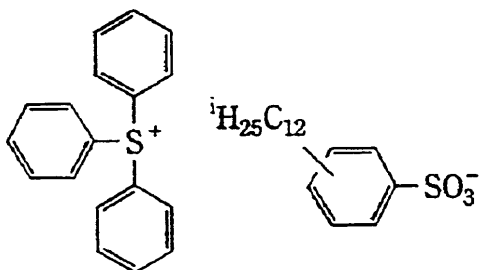
40



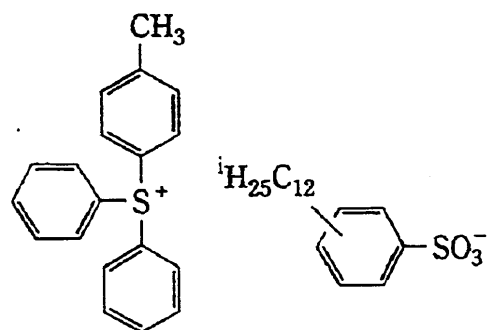
(A-1-1)



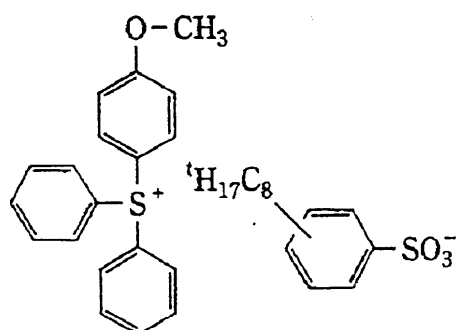
(A-1-2)



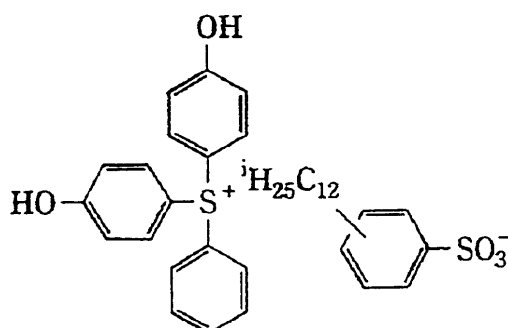
(A-1-3)



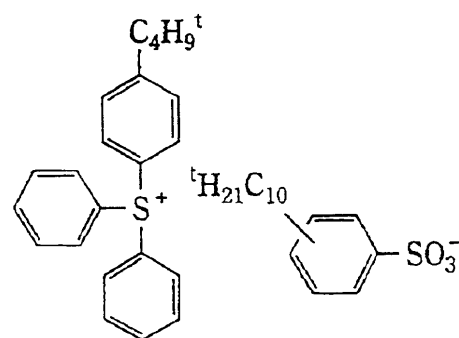
(A-1-4)



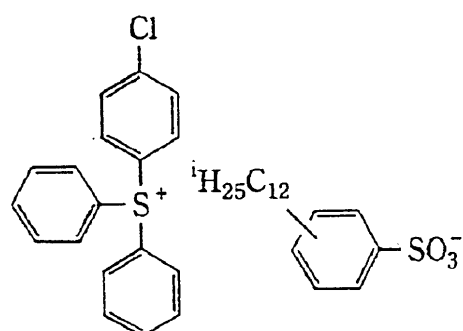
(A-1-5)



(A-1-6)



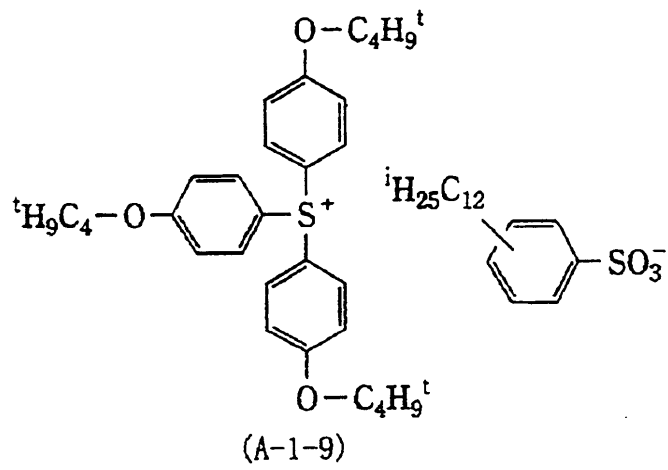
(A-1-7)



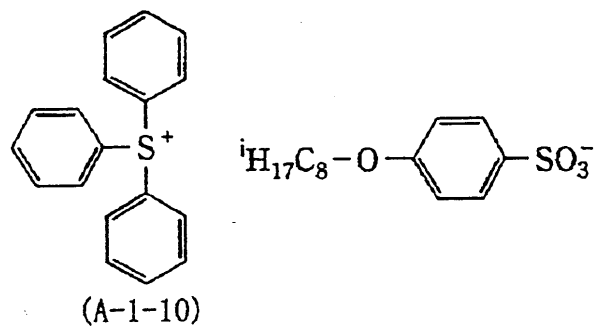
(A-1-8)

【 0 1 5 9 】

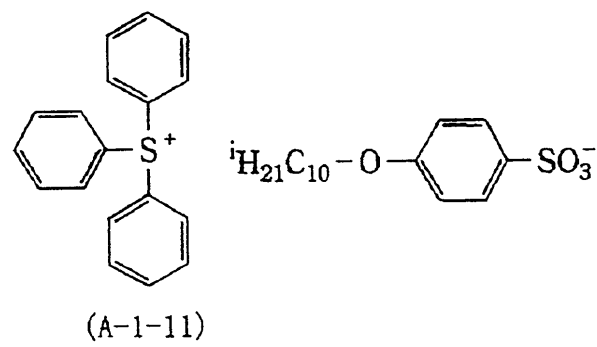
【 化 6 9 】



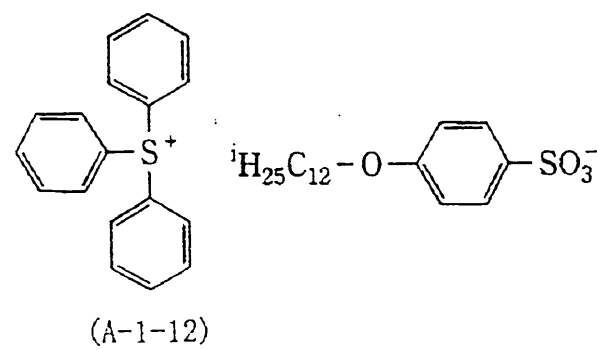
10



20



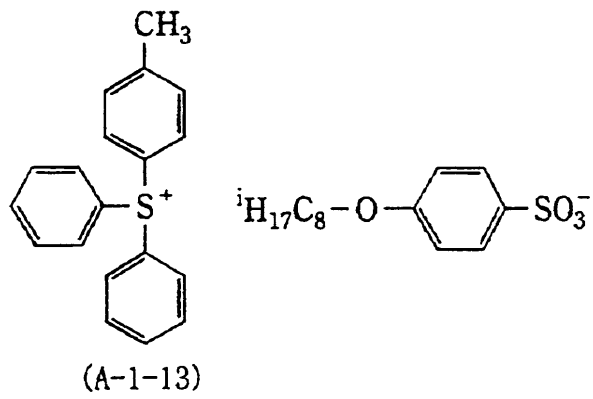
30



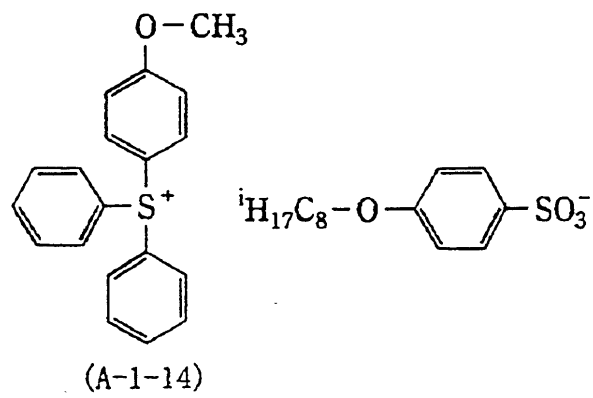
40

【 0 1 6 0 】

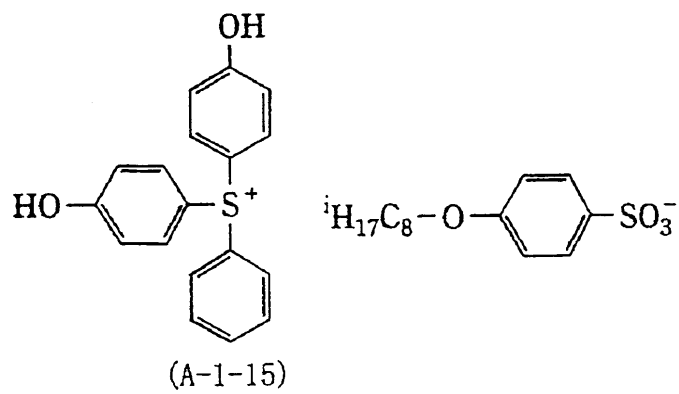
【 化 7 0 】



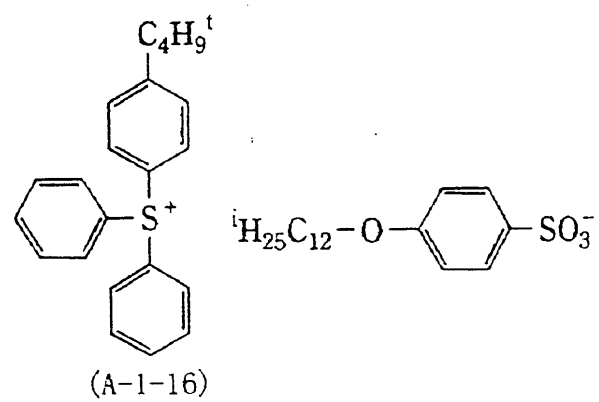
10



20



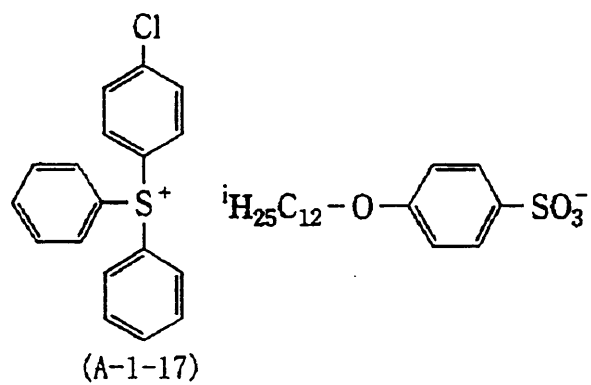
30



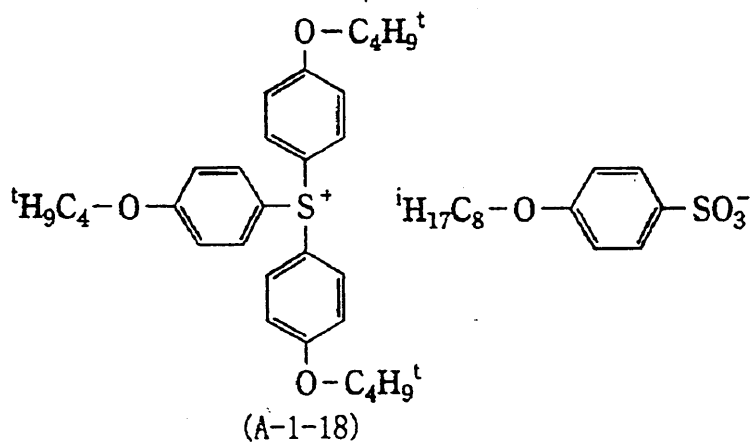
40

【 0 1 6 1 】

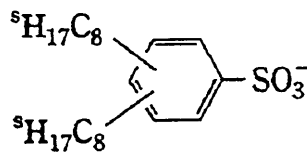
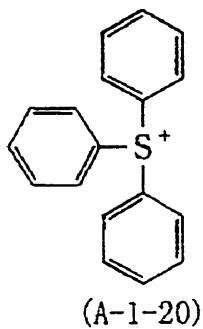
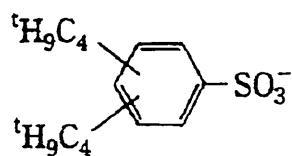
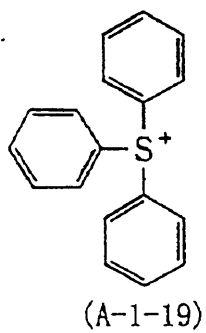
【 化 7 1 】



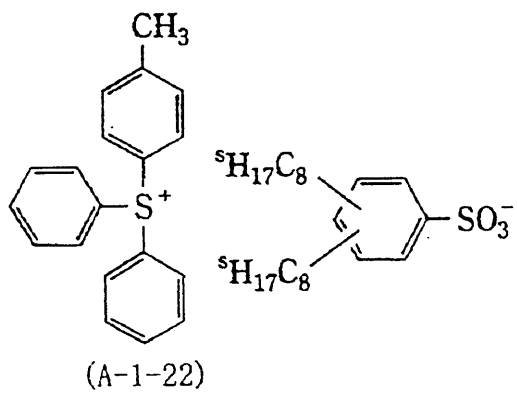
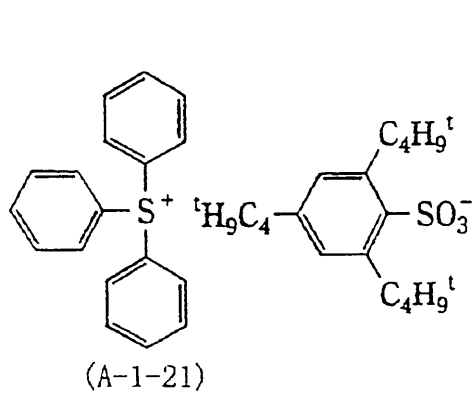
10



20



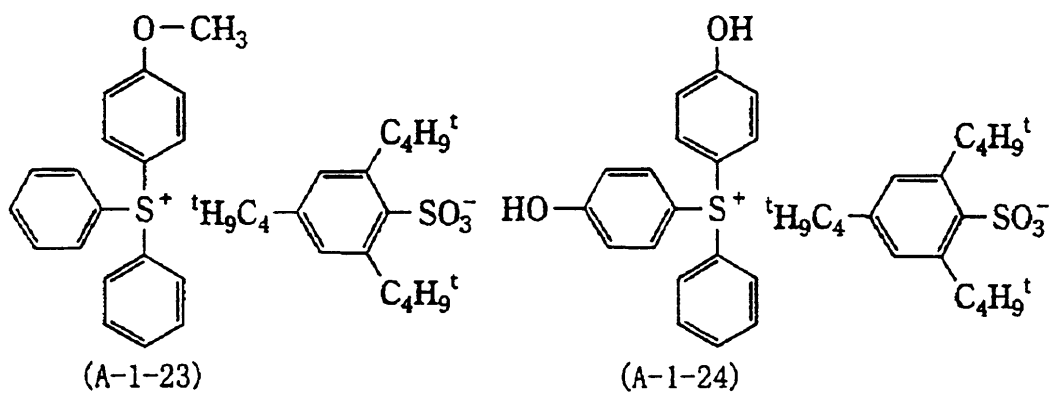
30



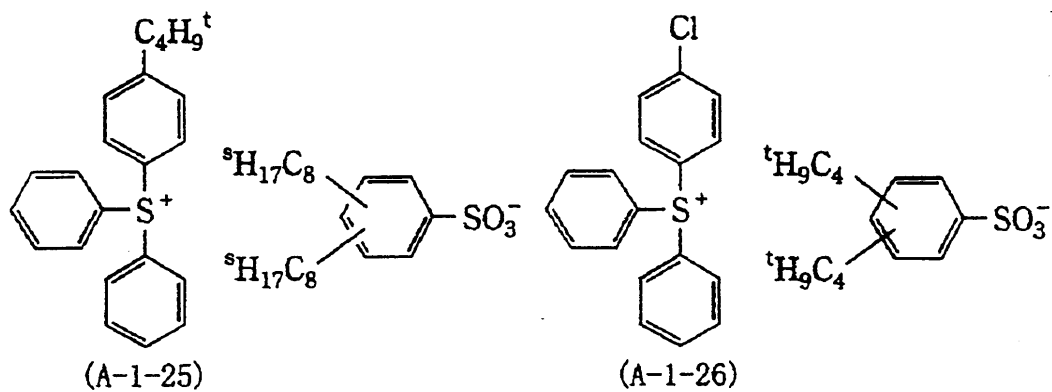
40

【 0 1 6 2 】

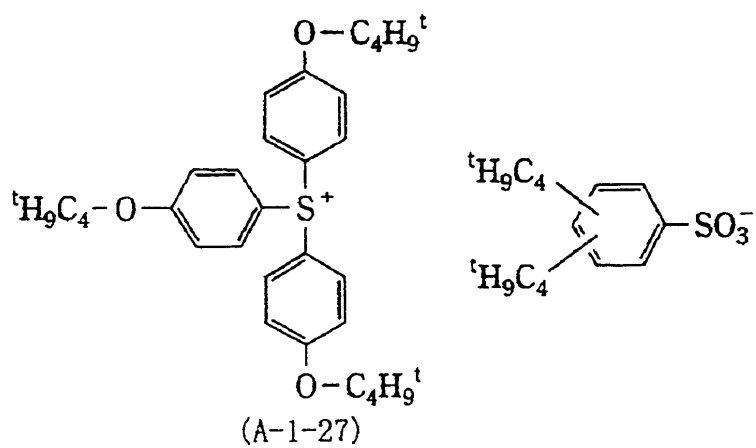
【 化 7 2 】



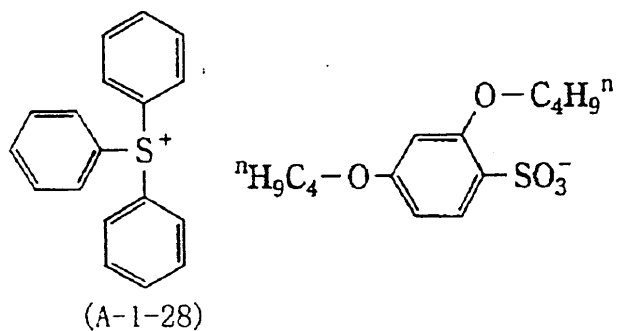
10



20



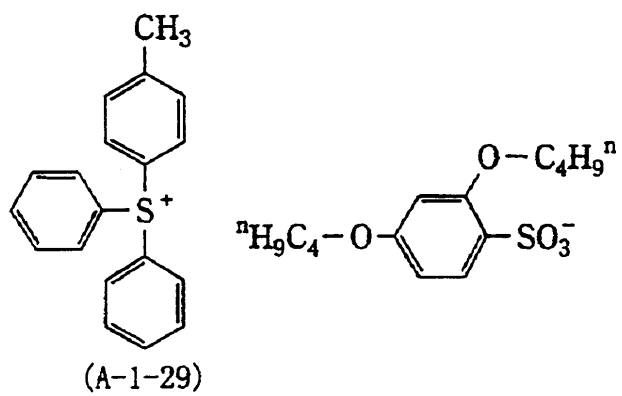
30



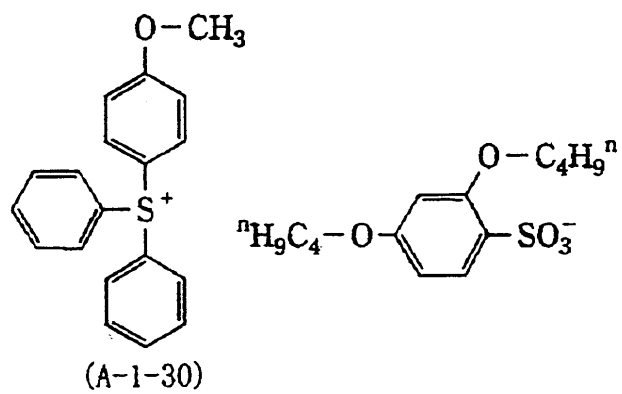
40

【 0 1 6 3 】

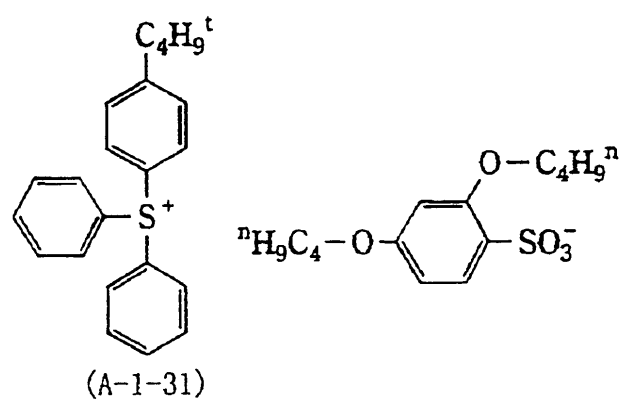
【 化 7 3 】



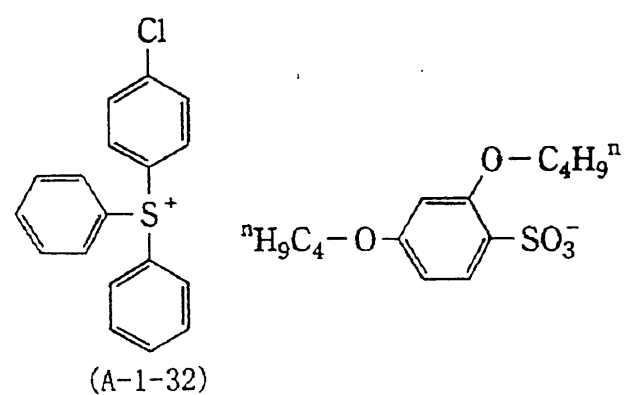
10



20



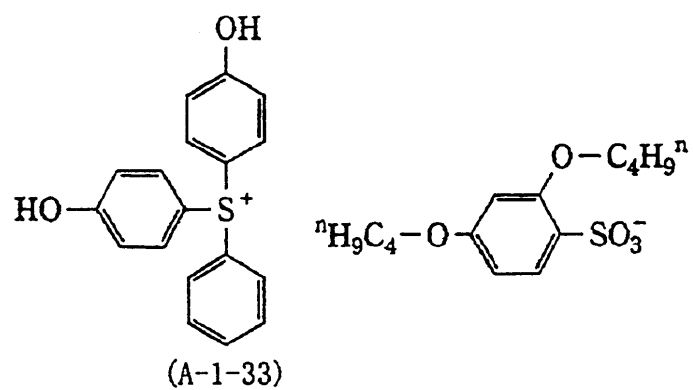
30



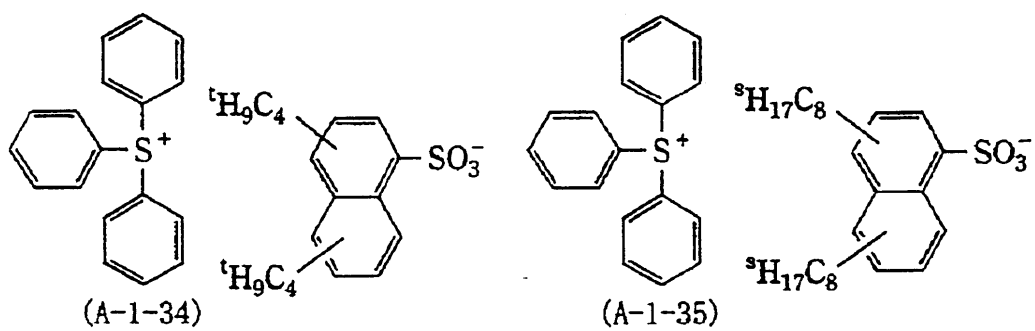
40

【 0 1 6 4 】

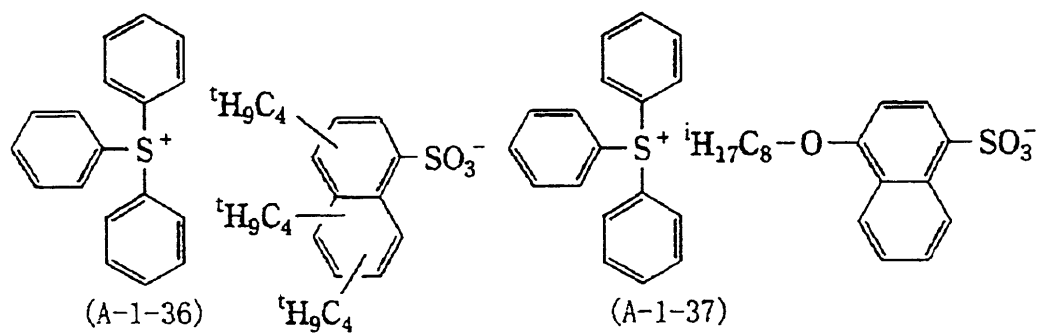
【 化 7 4 】



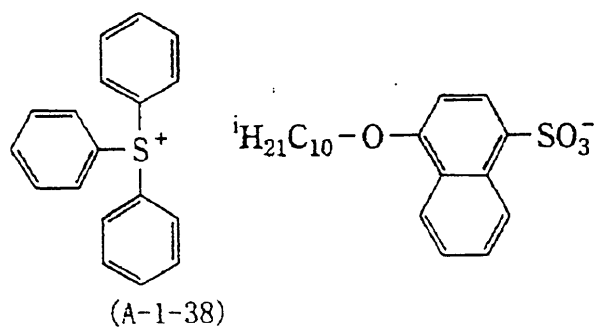
10



20



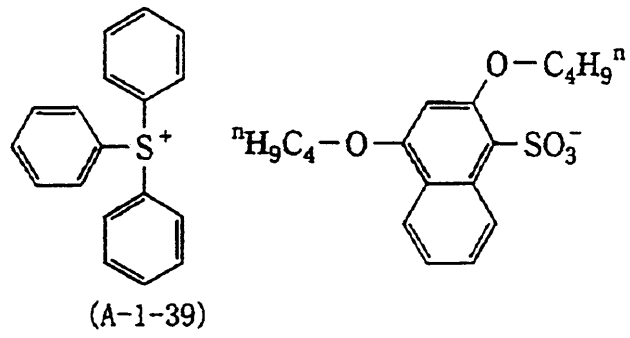
30



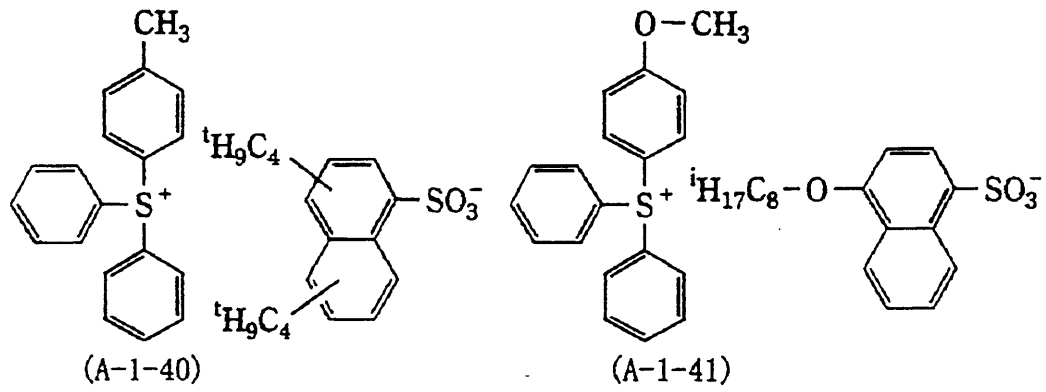
40

【 0 1 6 5 】

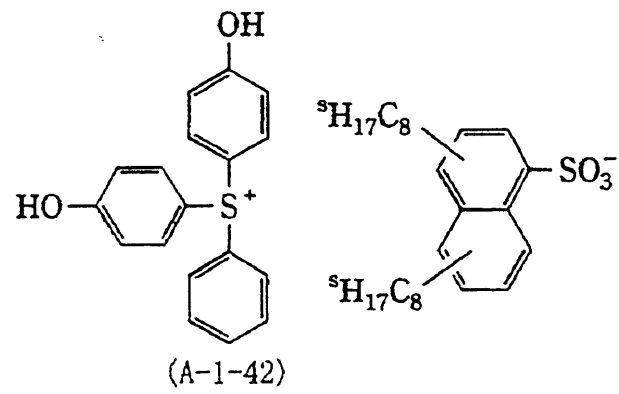
【 化 7 5 】



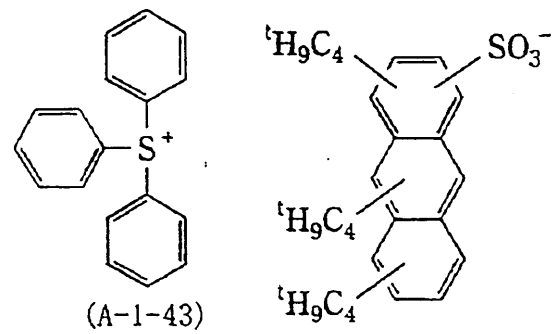
10



20



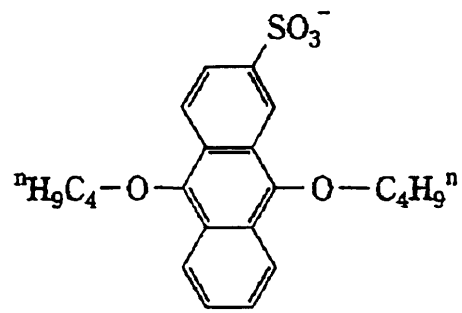
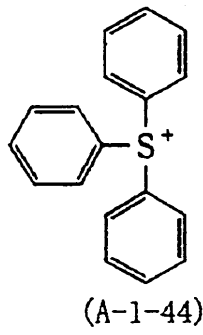
30



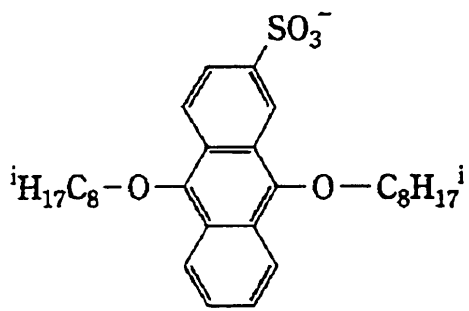
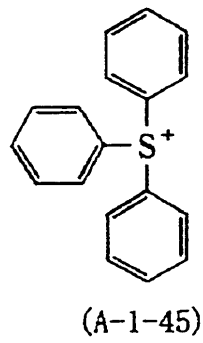
40

【 0 1 6 6 】

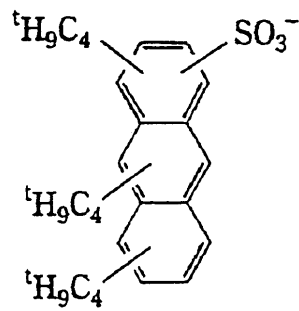
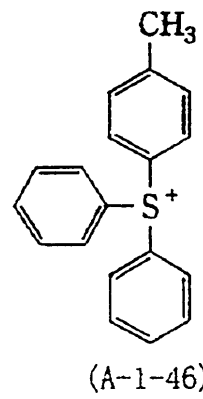
【 化 7 6 】



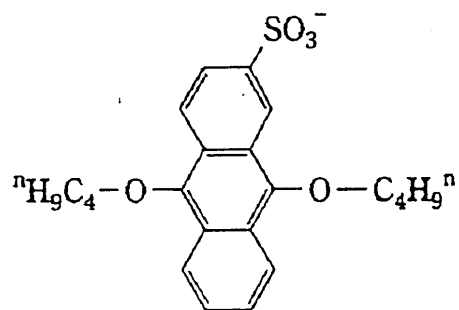
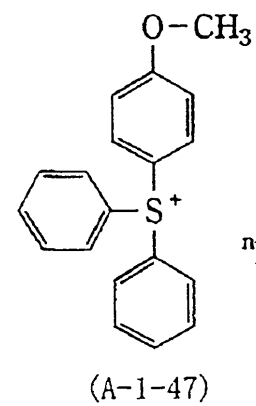
10



20



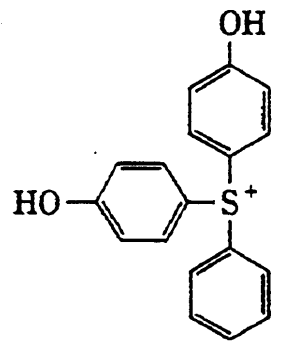
30



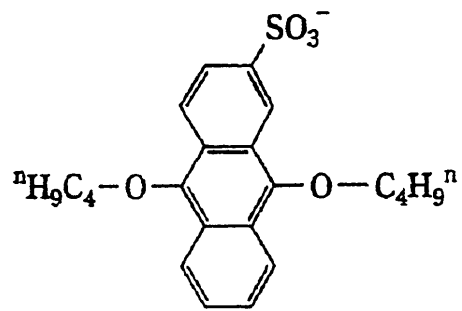
40

【 0 1 6 7 】

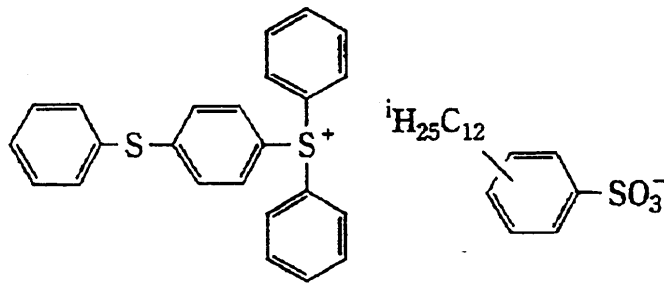
【 化 7 7 】



(A-1-48)

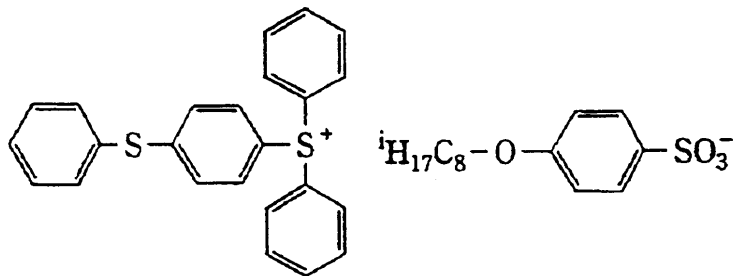


10



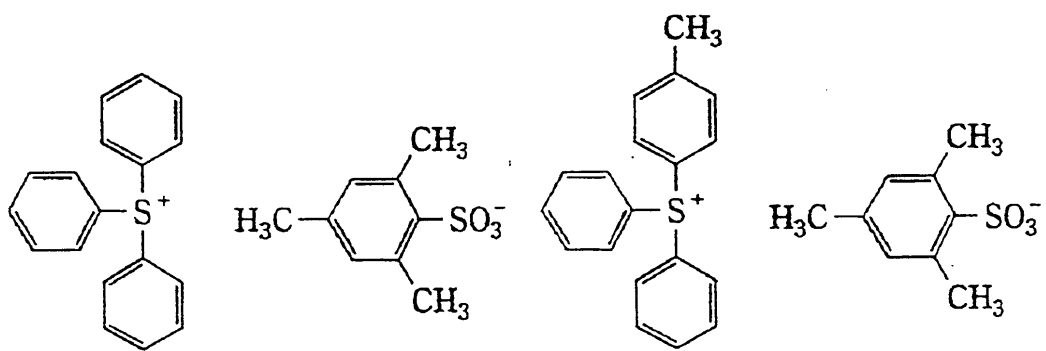
(A-1-49)

20

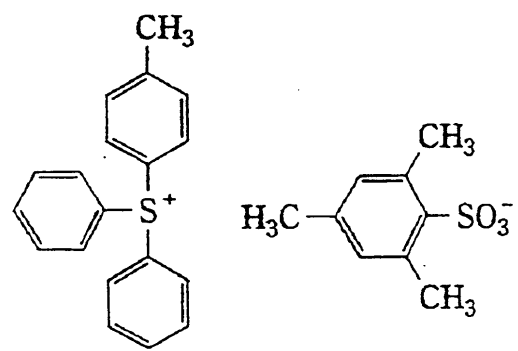


(A-1-50)

30



(A-1-51)

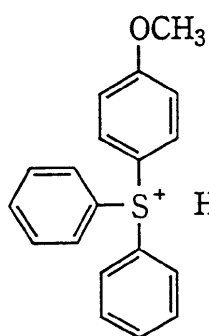


(A-1-52)

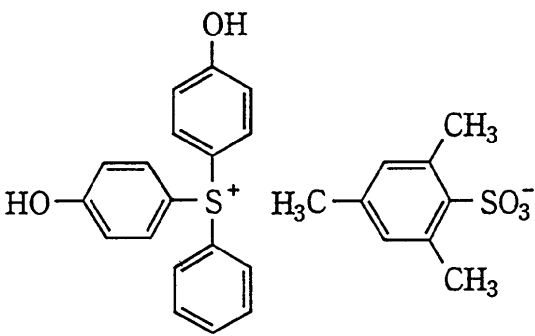
40

【 0 1 6 8 】

【 化 7 8 】

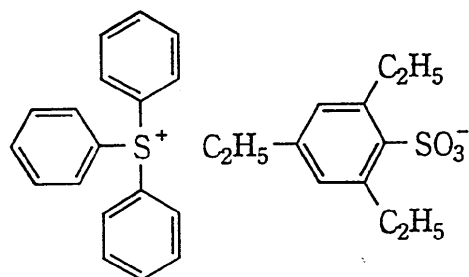


(A-1-53)

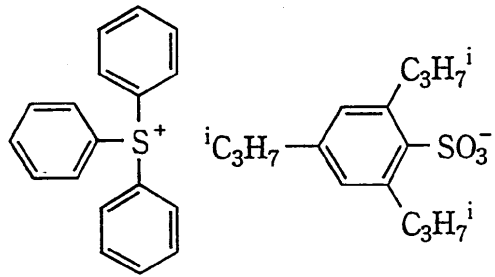


(A-1-54)

10

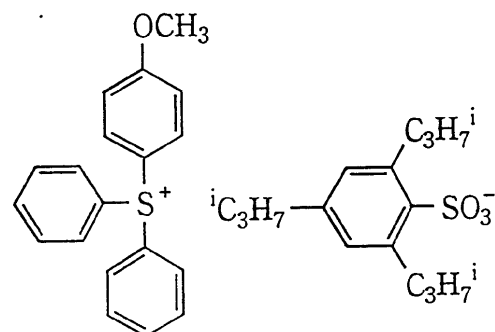


(A-1-55)

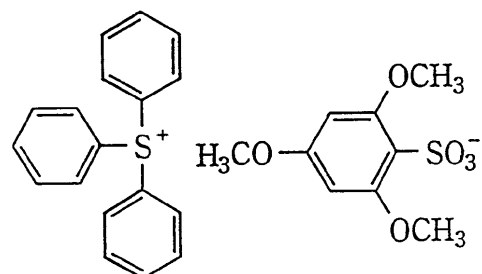


(A-1-56)

20

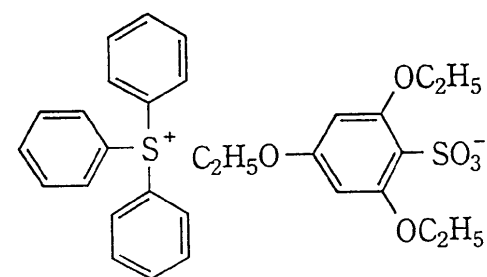


(A-1-57)

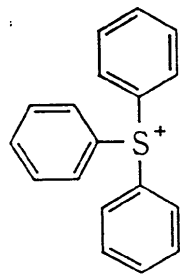


(A-1-58)

30



(A-1-59)

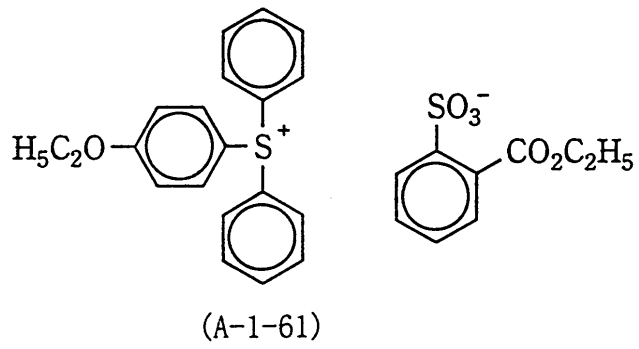


(A-1-60)

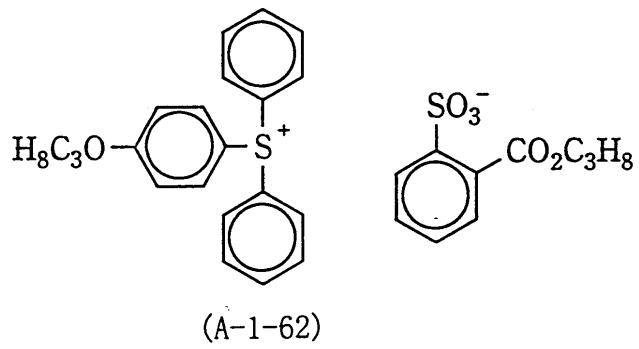
40

【 0 1 6 9 】

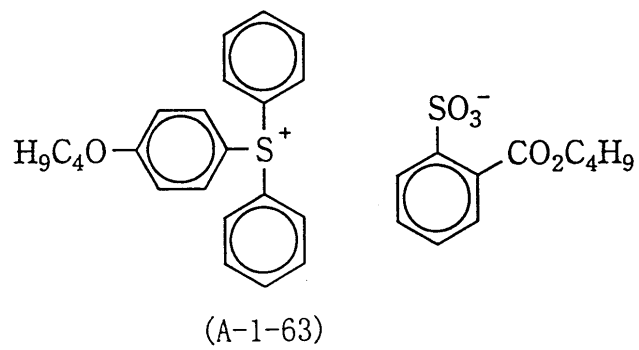
【 化 7 9 】



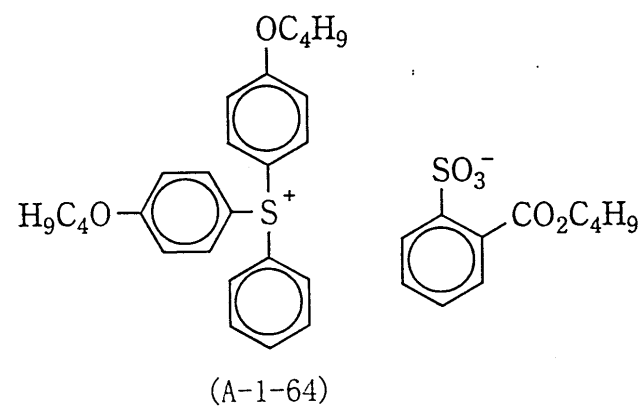
10



20



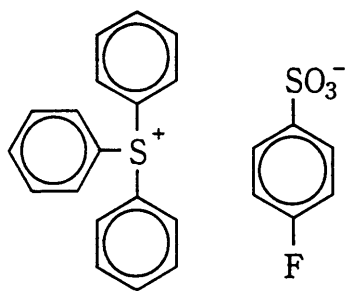
30



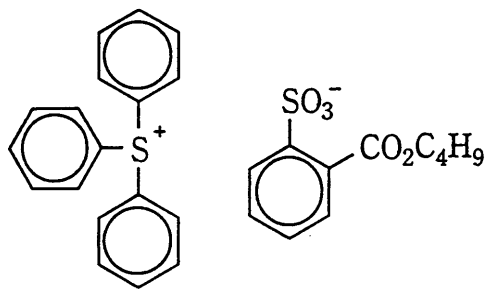
40

【 0 1 7 0 】

【 化 8 0 】



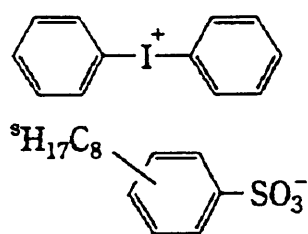
(A-1-65)



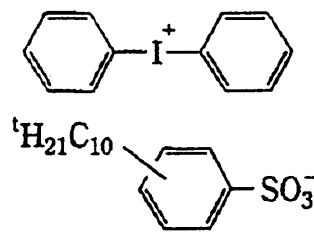
(A-1-66)

【 0 1 7 1 】

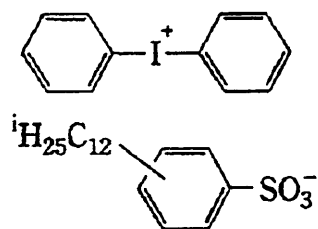
【 化 8 1 】



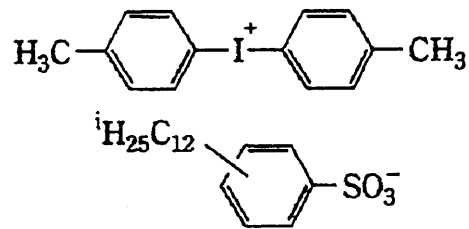
(A-2-1)



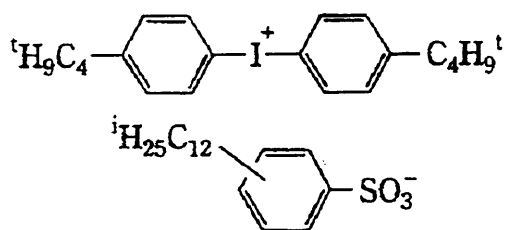
(A-2-2)



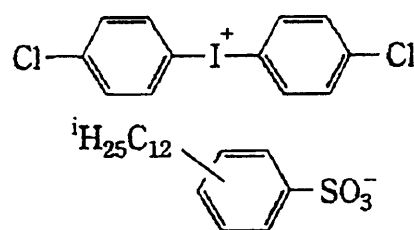
(A-2-3)



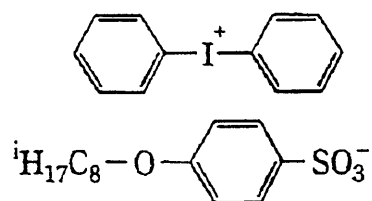
(A-2-4)



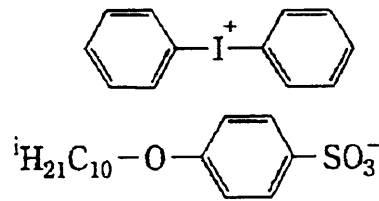
(A-2-5)



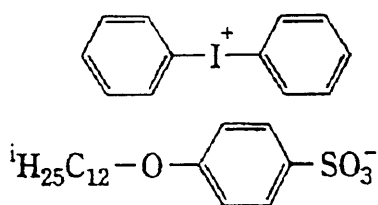
(A-2-6)



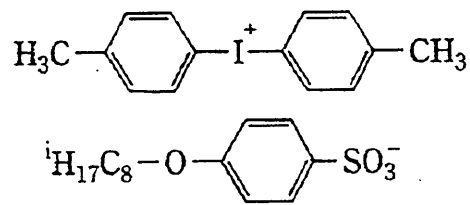
(A-2-7)



(A-2-8)



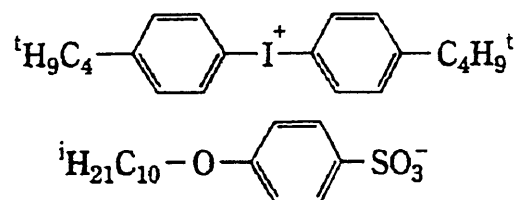
(A-2-9)



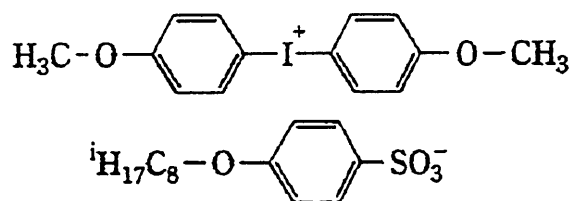
(A-2-10)

【 0 1 7 2 】

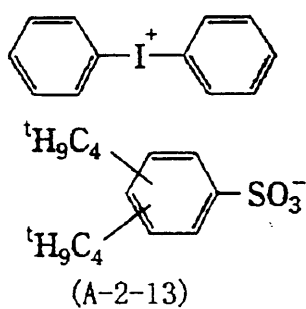
【 化 8 2 】



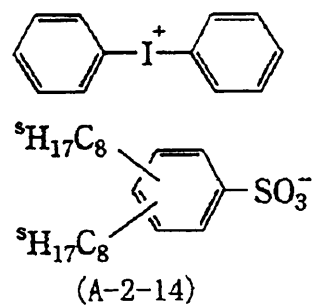
(A-2-11)



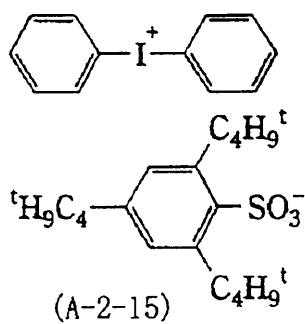
(A-2-12)



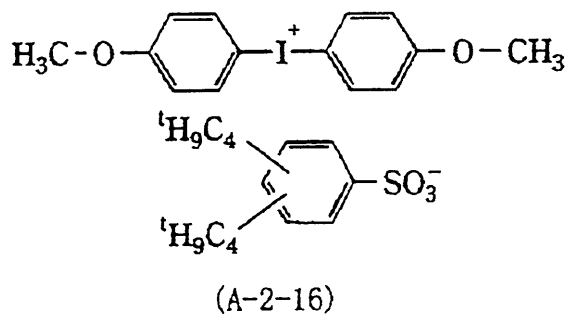
(A-2-13)



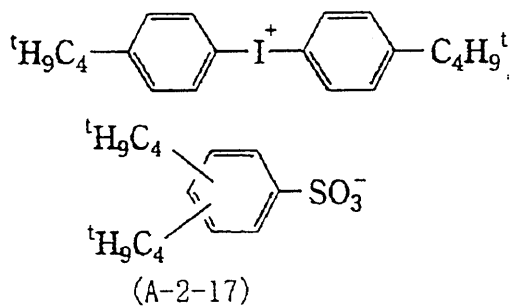
(A-2-14)



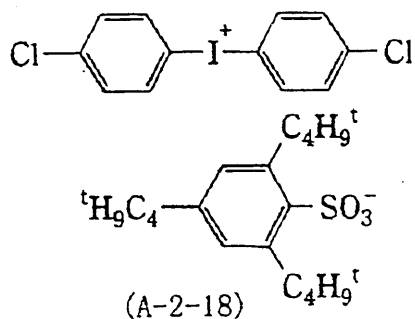
(A-2-15)



(A-2-16)



(A-2-17)



(A-2-18)

【 0 1 7 3 】

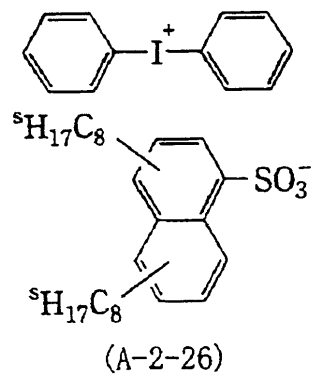
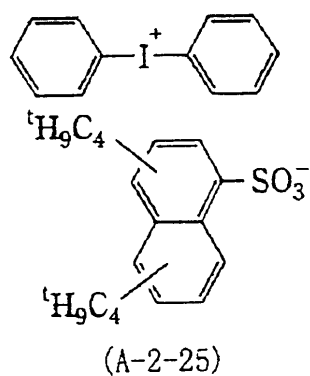
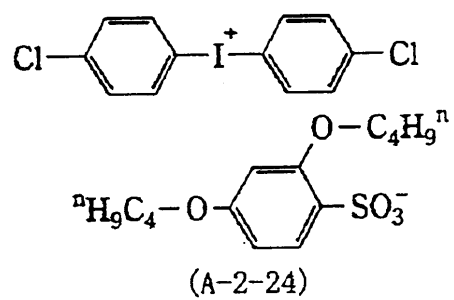
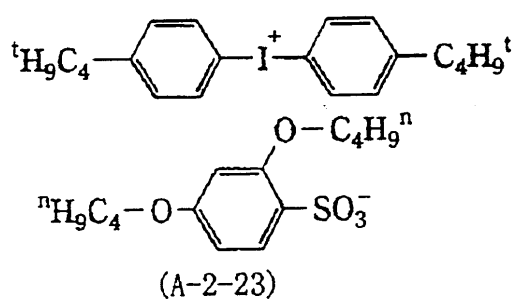
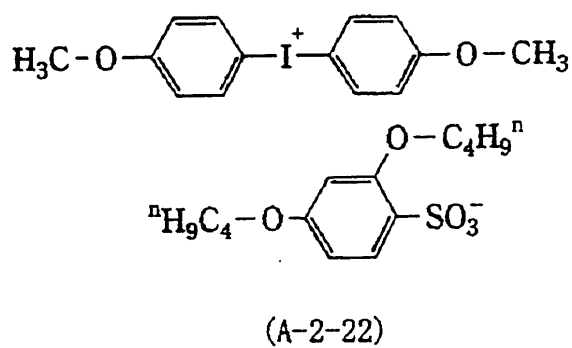
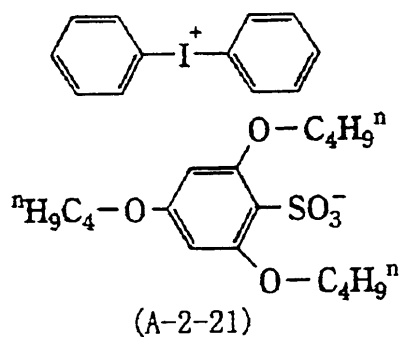
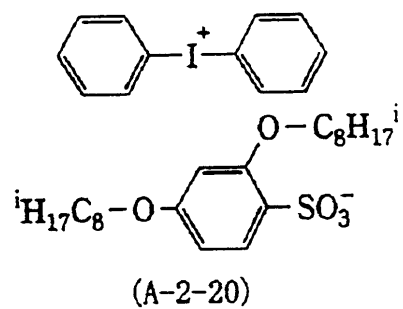
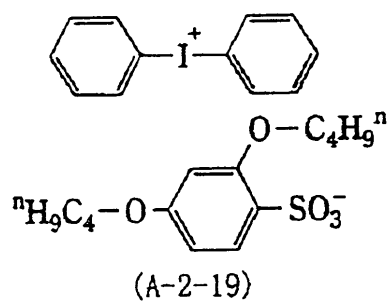
【 化 8 3 】

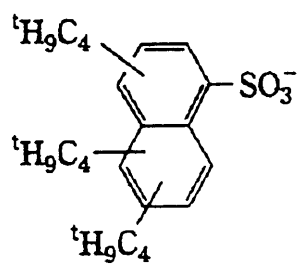
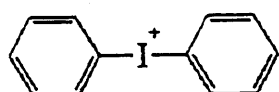
10

20

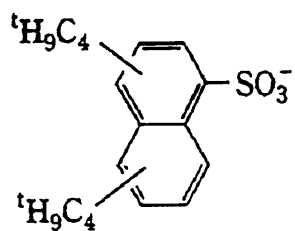
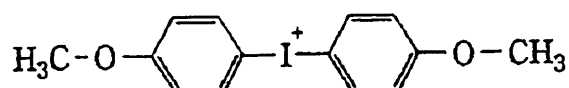
30

40



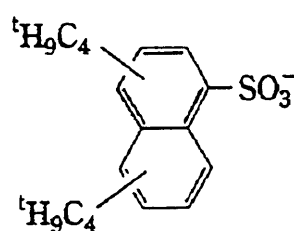
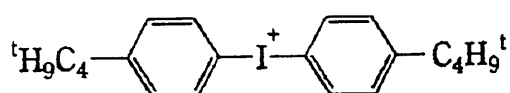


(A-2-27)

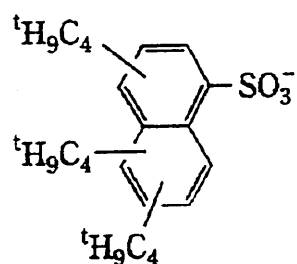
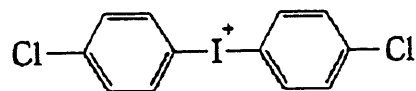


(A-2-28)

10

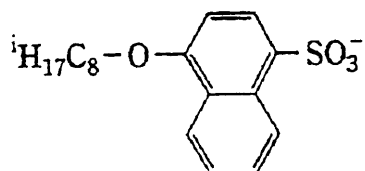
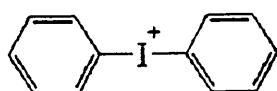


(A-2-29)

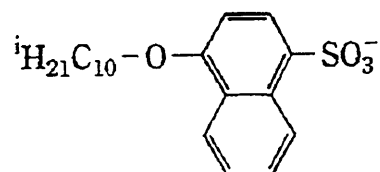
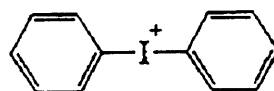


(A-2-30)

20

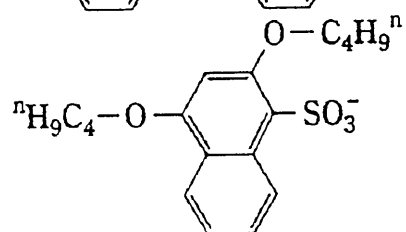
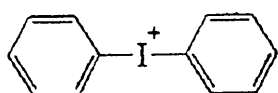


(A-2-31)

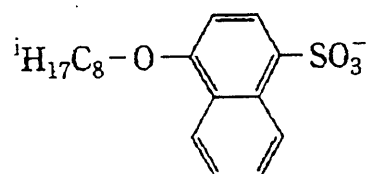
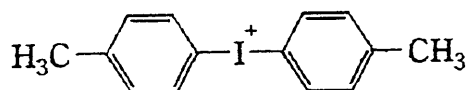


(A-2-32)

30



(A-2-33)

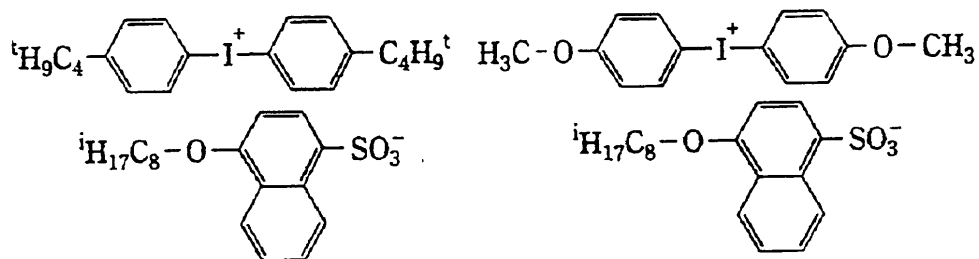


(A-2-34)

40

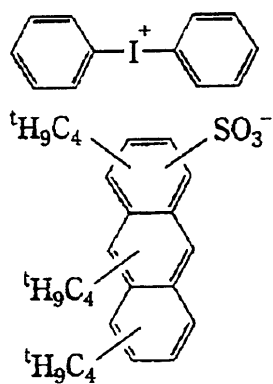
【 0 1 7 5 】

【 化 8 5 】

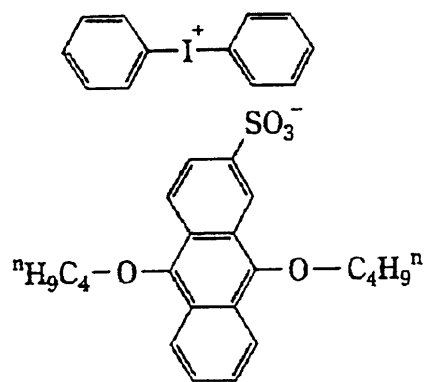


(A-2-35)

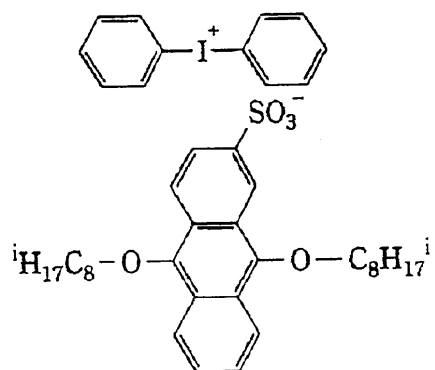
(A-2-36)



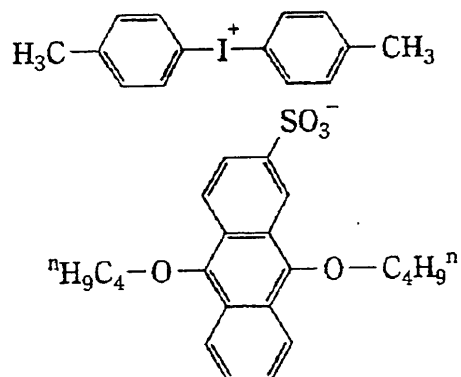
(A-2-37)



(A-2-38)



(A-2-39)



(A-2-40)

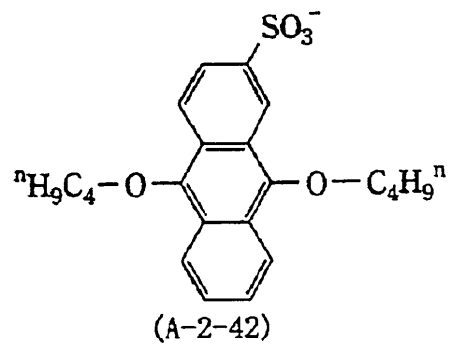
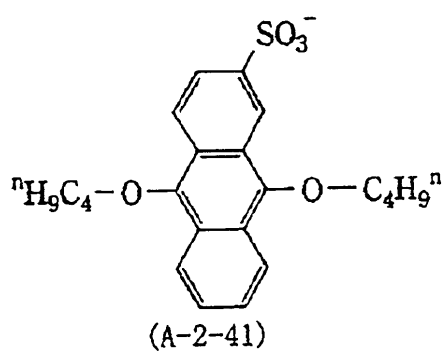
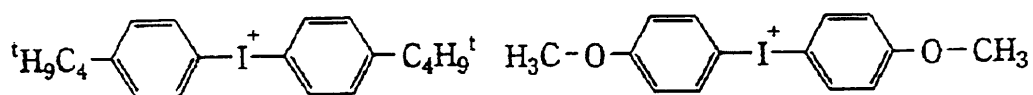
【 0 1 7 6 】

【 化 8 6 】

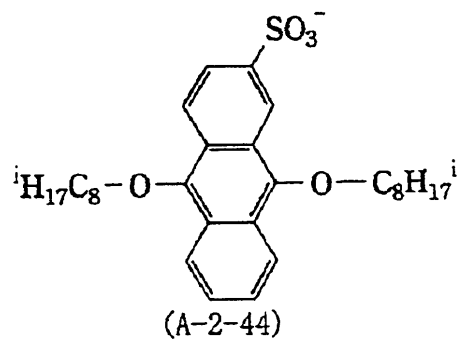
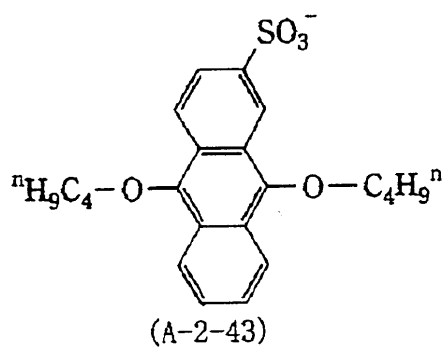
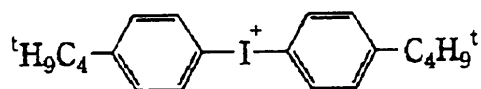
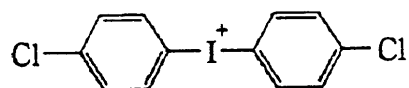
10

20

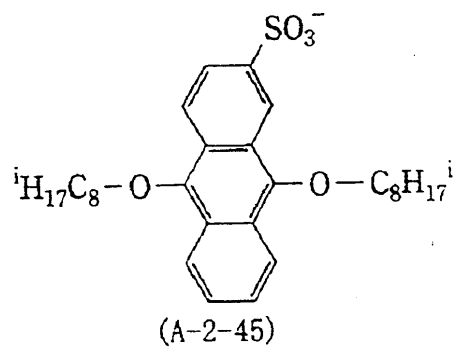
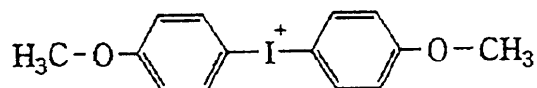
30



10



20

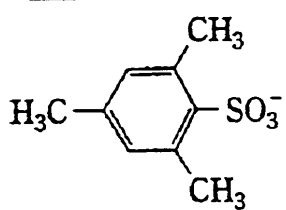
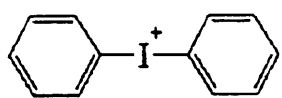


30

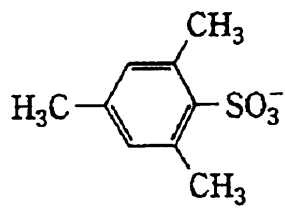
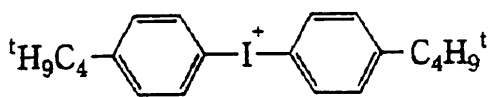
【 0 1 7 7 】

【 化 8 7 】

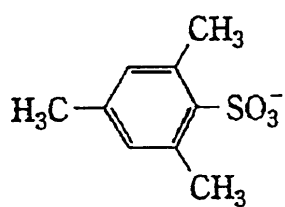
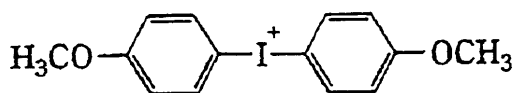
40



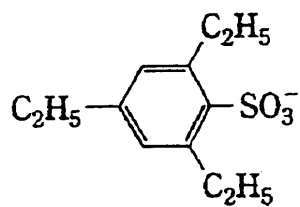
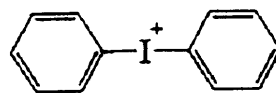
(A-2-46)



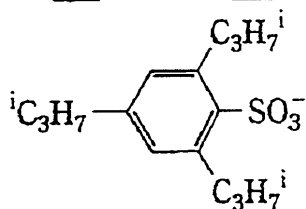
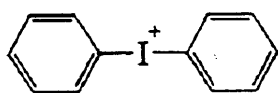
(A-2-47)



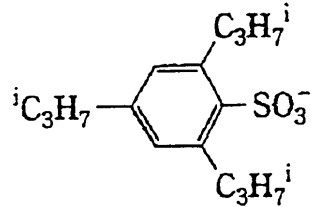
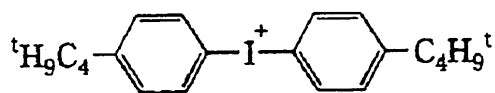
(A-2-48)



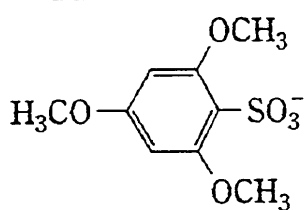
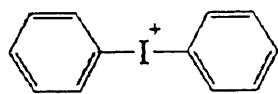
(A-2-49)



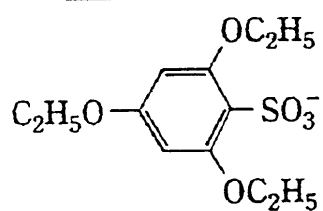
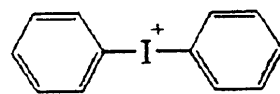
(A-2-50)



(A-2-51)



(A-2-52)



(A-2-53)

【 0 1 7 8 】

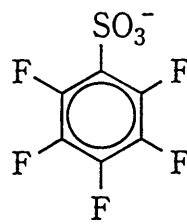
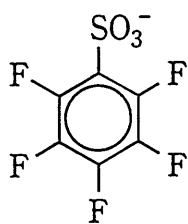
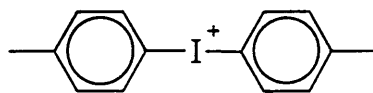
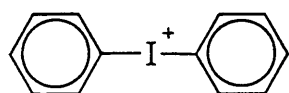
【 化 8 8 】

10

20

30

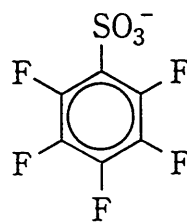
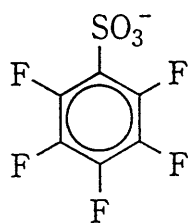
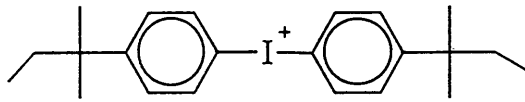
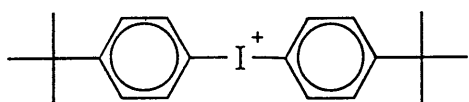
40



(A-2-54)

(A-2-55)

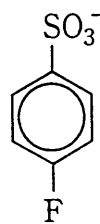
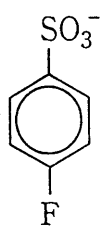
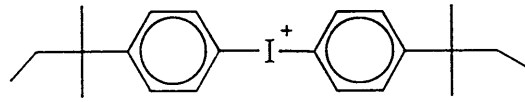
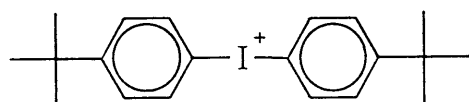
10



(A-2-56)

(A-2-57)

20



(A-2-58)

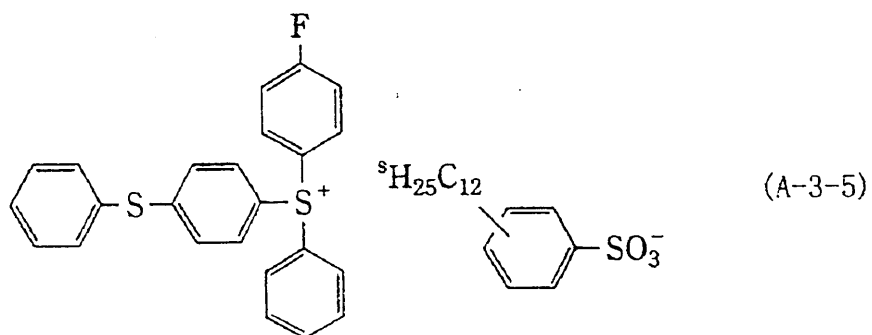
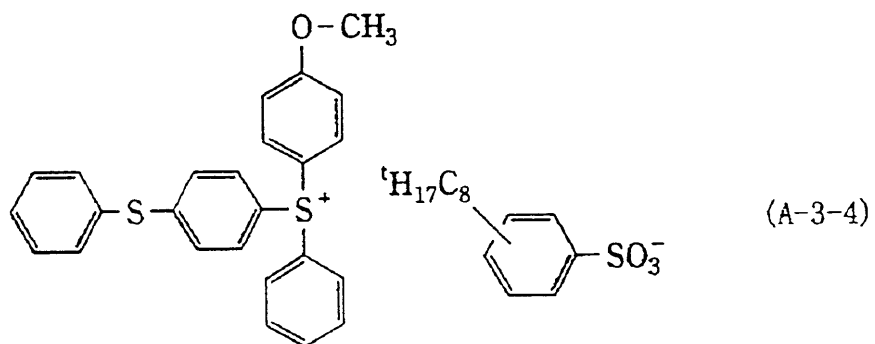
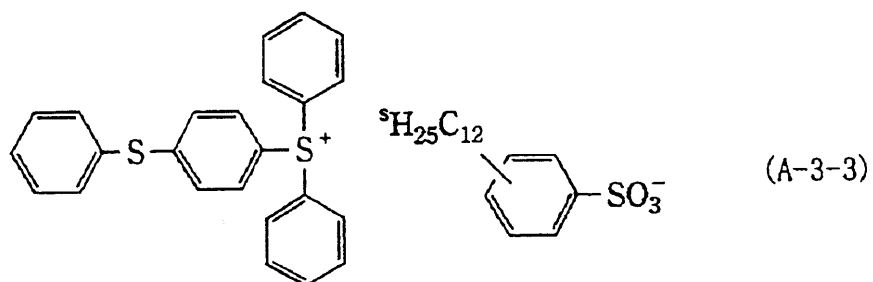
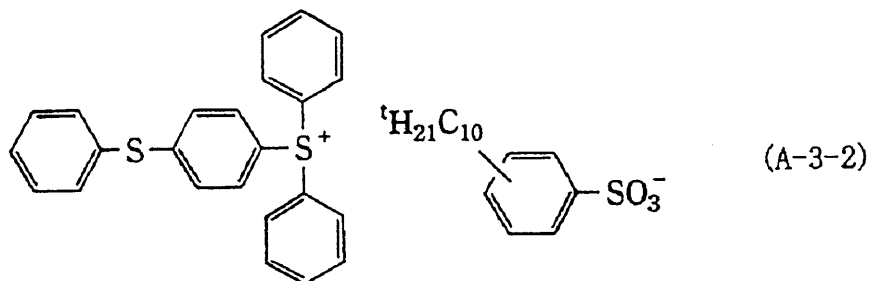
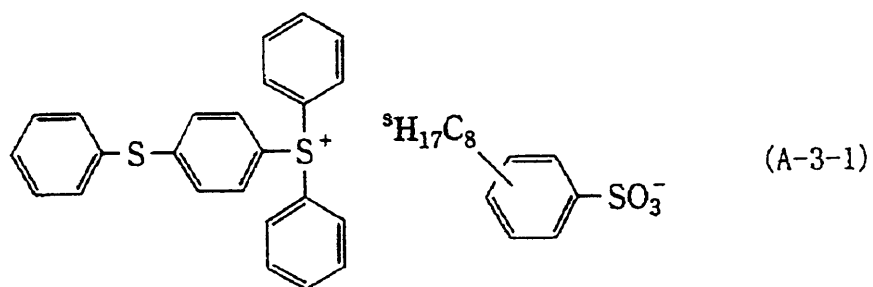
(A-2-59)

30

【 0 1 7 9 】

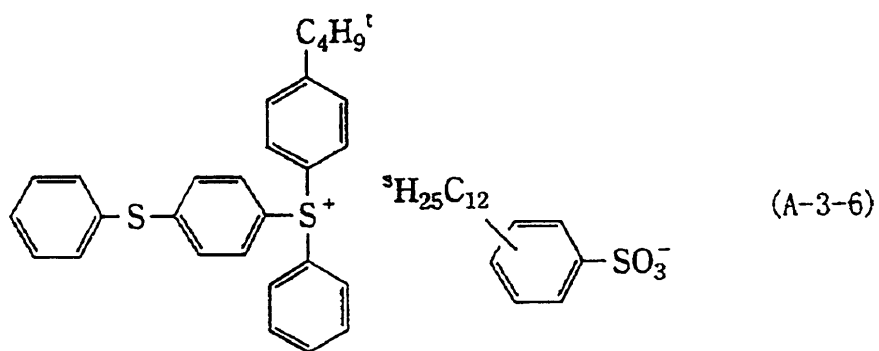
【 化 8 9 】

40

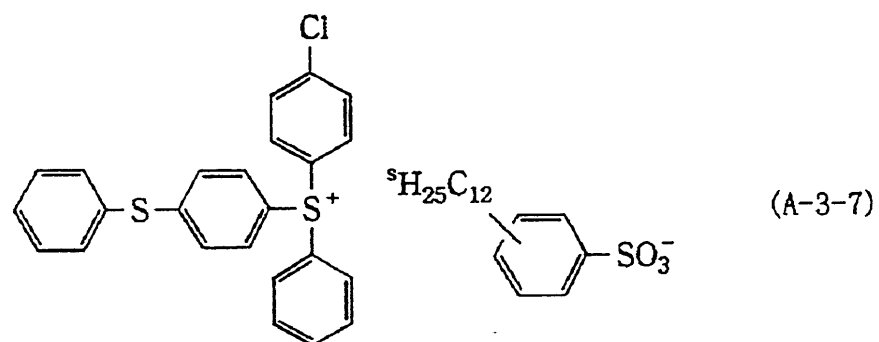


【 0 1 8 0 】

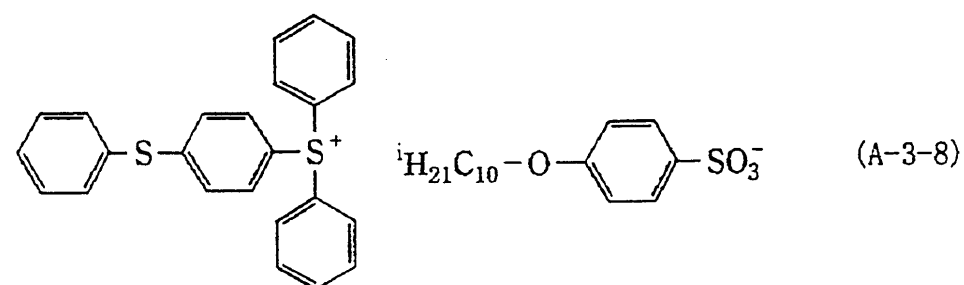
【 化 9 0 】



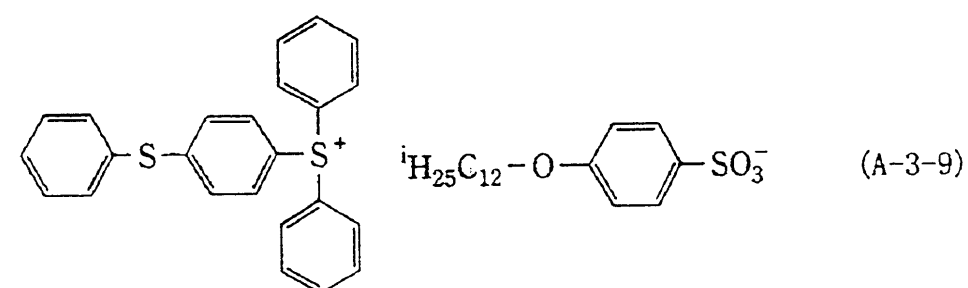
10



20



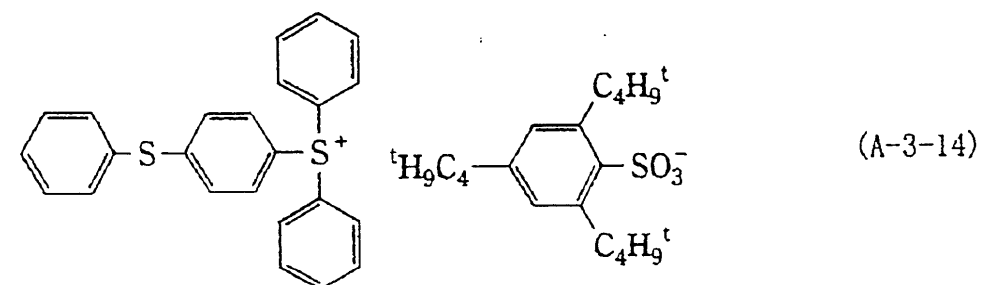
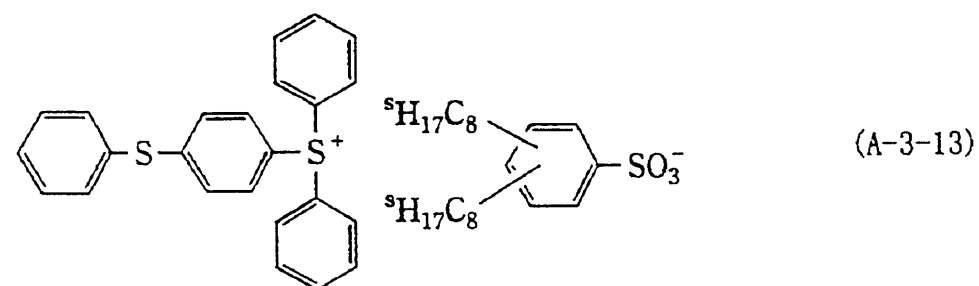
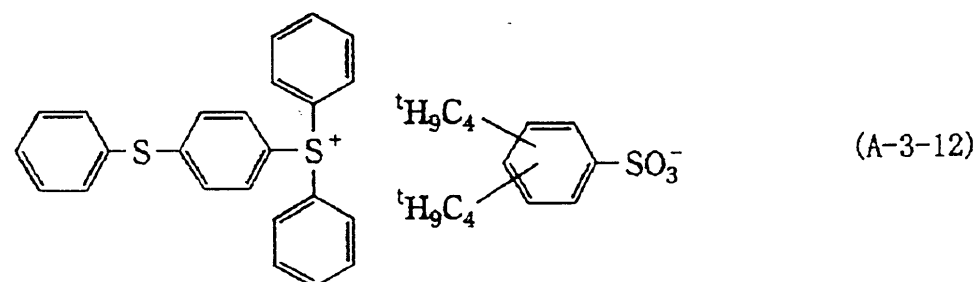
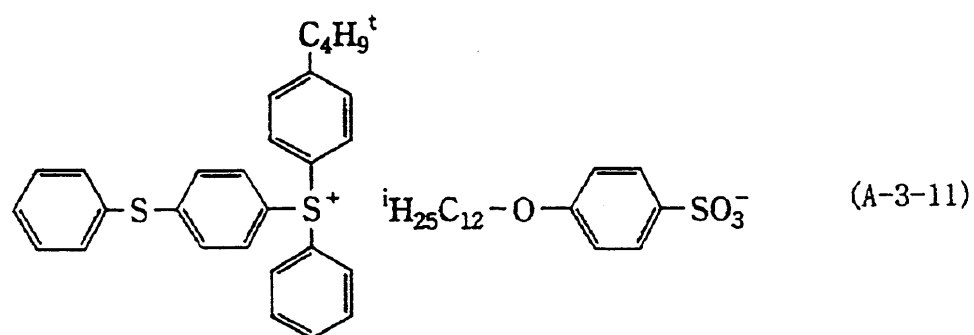
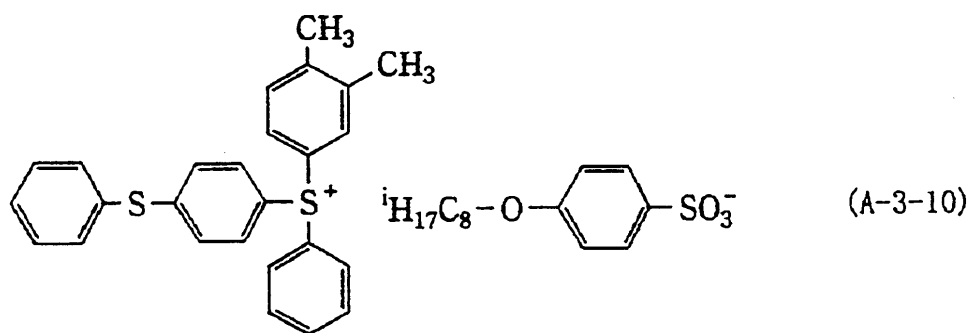
30



40

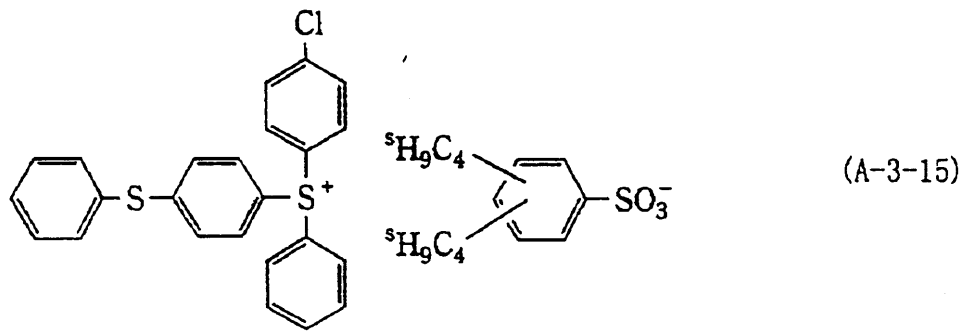
【 0 1 8 1 】

【 化 9 1 】

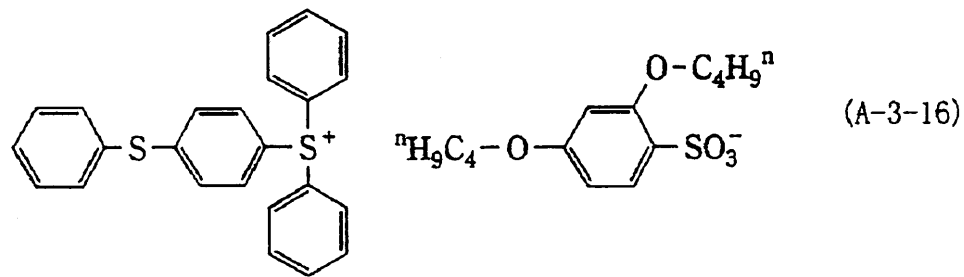


【 0 1 8 2 】

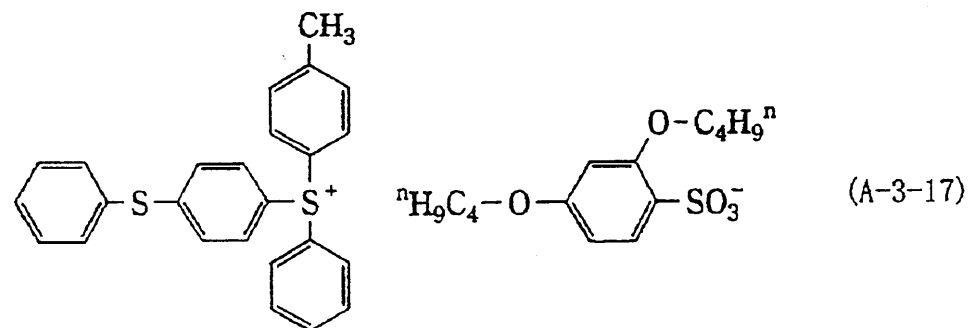
【 化 9 2 】



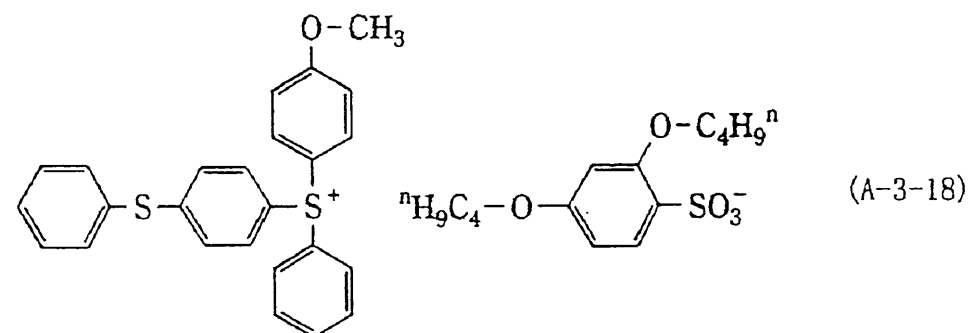
10



20



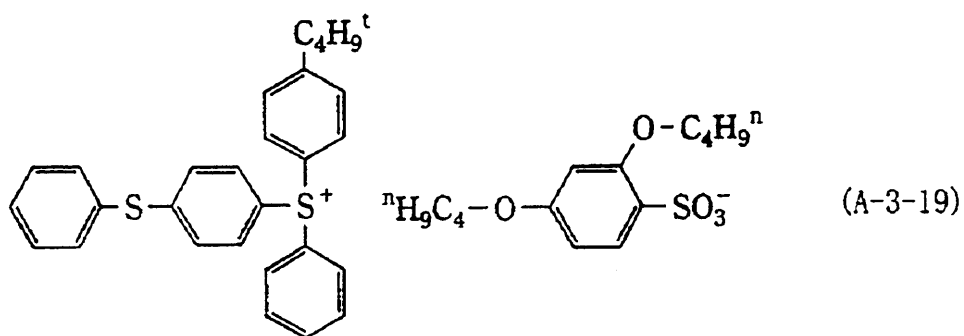
30



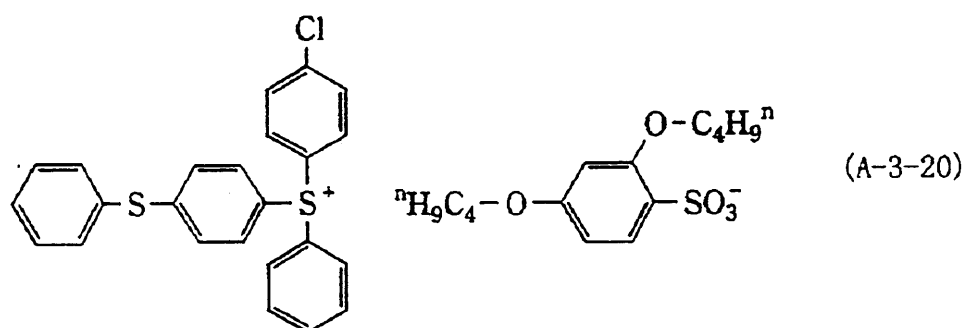
40

【 0 1 8 3 】

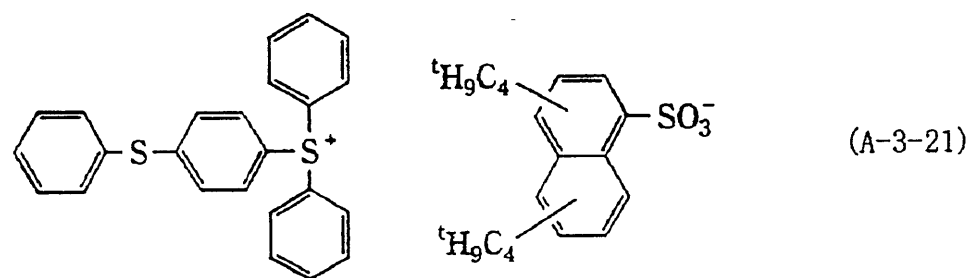
【 化 9 3 】



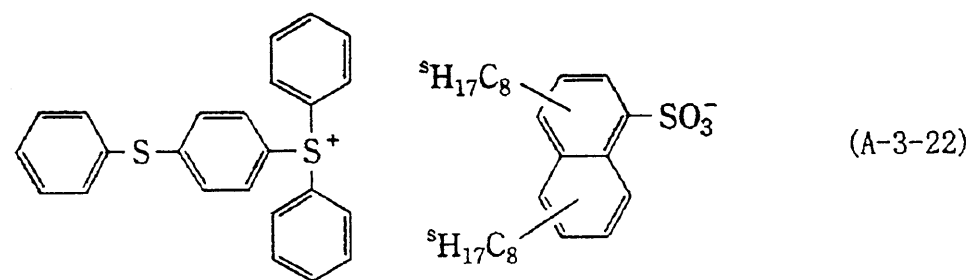
10



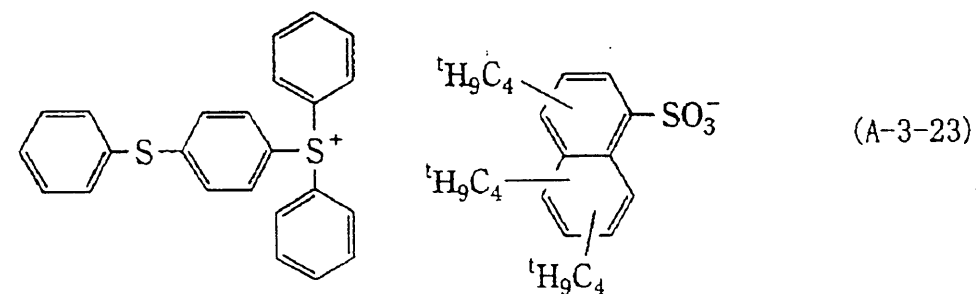
20



30

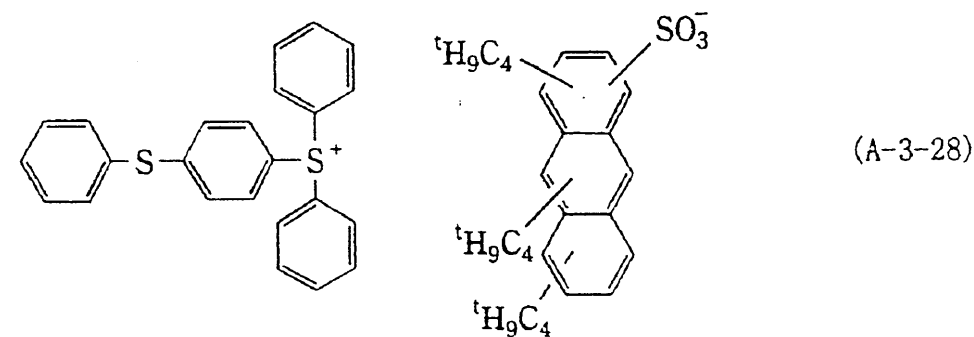
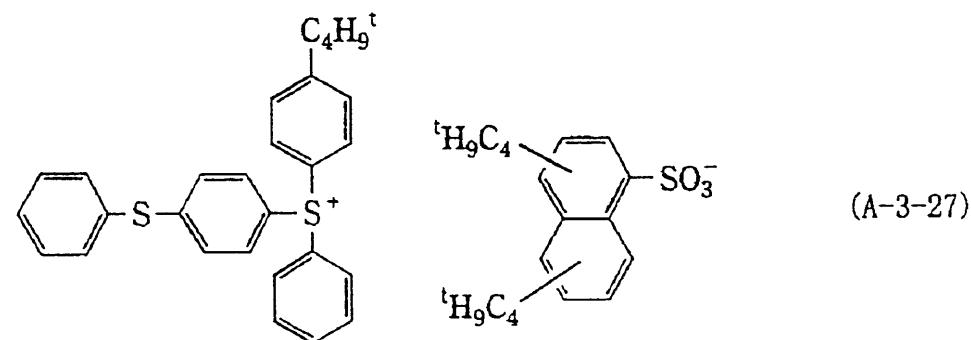
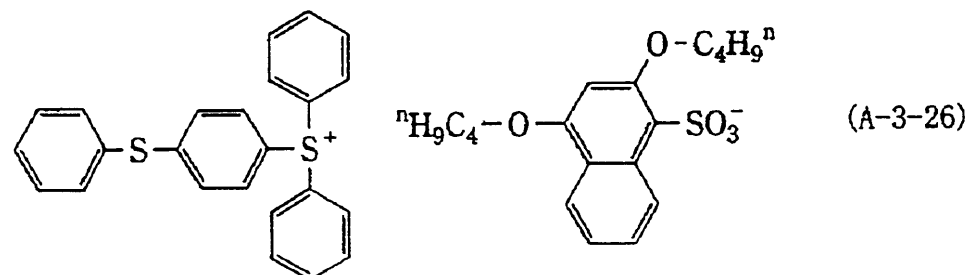
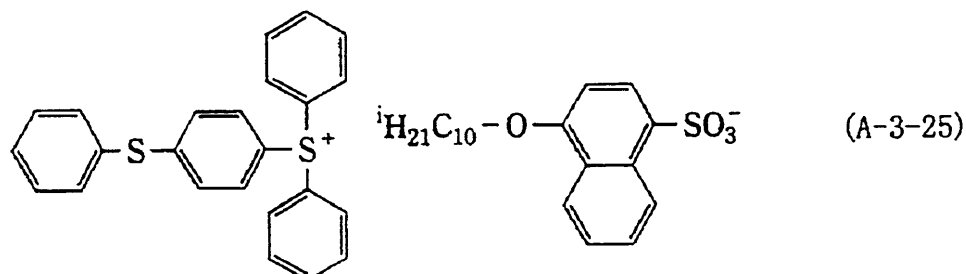
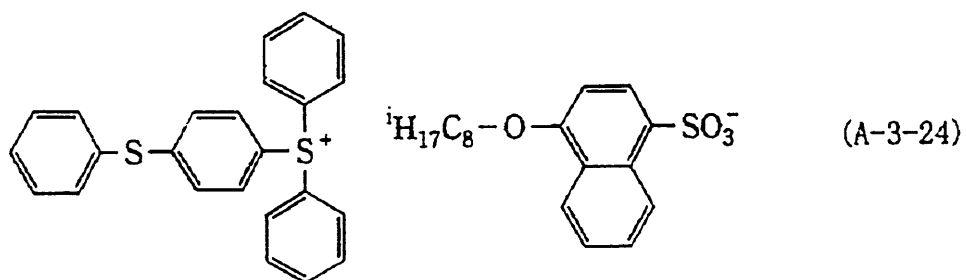


40



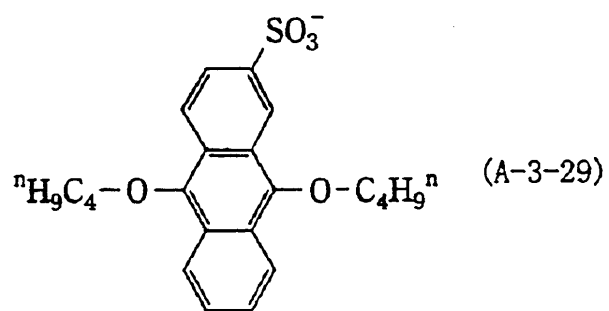
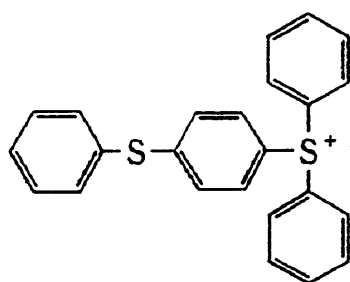
【 0 1 8 4 】

【 化 9 4 】

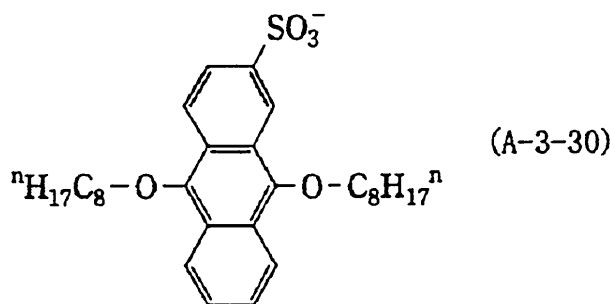
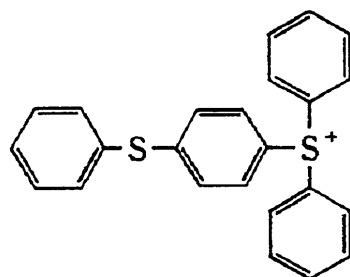


【 0 1 8 5 】

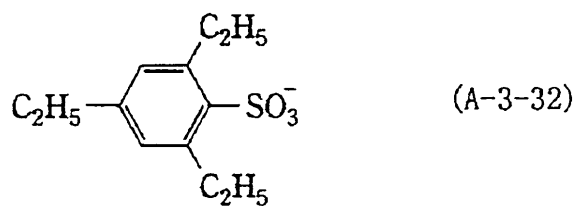
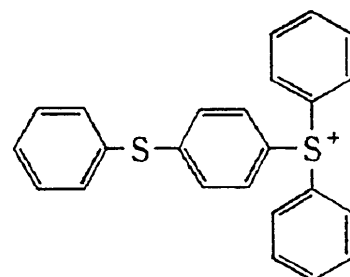
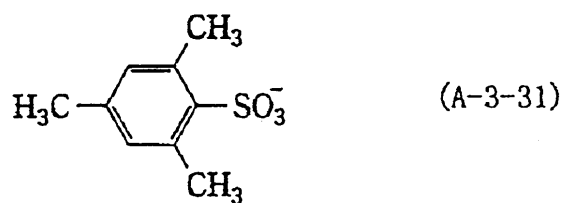
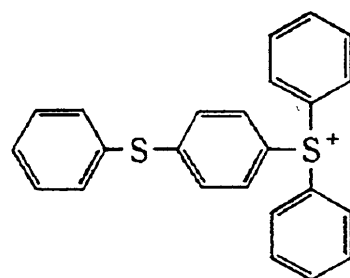
【 化 9 5 】



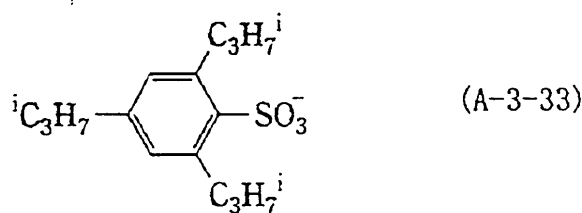
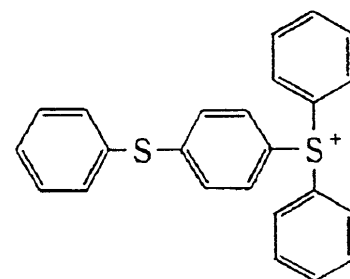
10



20



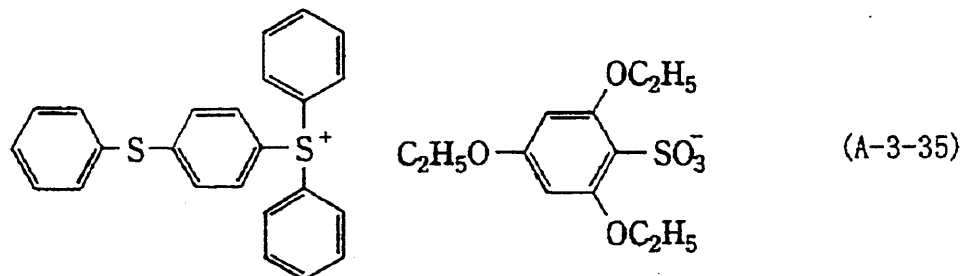
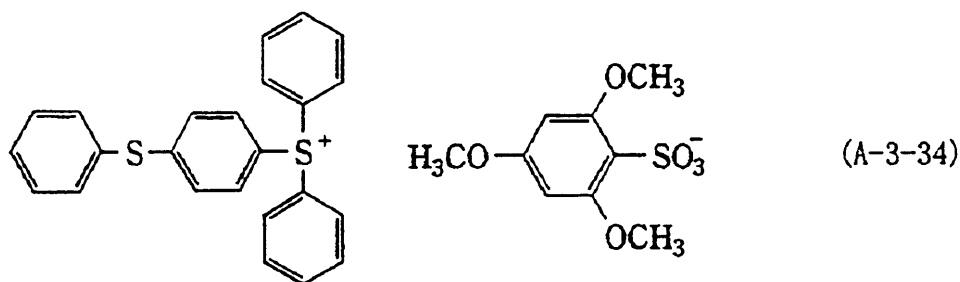
30



40

【 0 1 8 6 】

【 化 9 6 】



10

【0187】

尚、具体例中、n は直鎖、s は第2級、t は第3級、i は分岐であることを示す。
 一般式(A-1)～(A-3)で表される化合物は、例えば対応するCl⁻塩(一般式(A-1)～(A-3)でX⁻をCl⁻で置換した化合物)と、X⁻Y⁺で表わされる化合物(X⁻は一般式(A-1)～(A-3)の場合と同義であり、Y⁺はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

20

【0188】

一般式(A-4)、(A-5)で示される酸発生剤
 一般式(A-4)、(A-5)において、R₁₁～R₁₃、R₁₄～R₁₆におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子は前記R¹～R⁵のものと同様のものを具体例として挙げることができる。R₆、X⁻は、前記と同義である。

30

【0189】

また、l、m、nが各々2又は3の場合、2又は3個のR₁₁～R₁₃あるいはR₁₄～R₁₆のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素からなる環を形成してもよい。

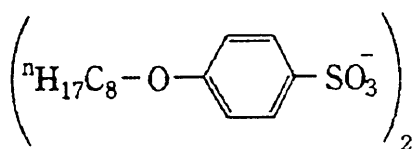
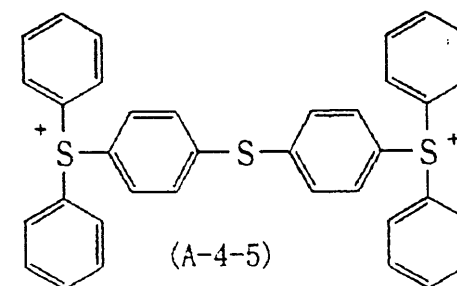
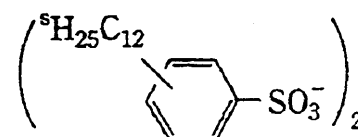
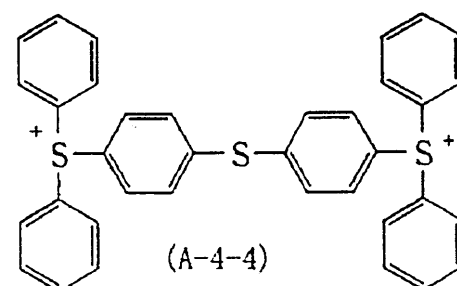
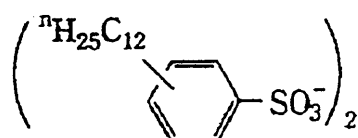
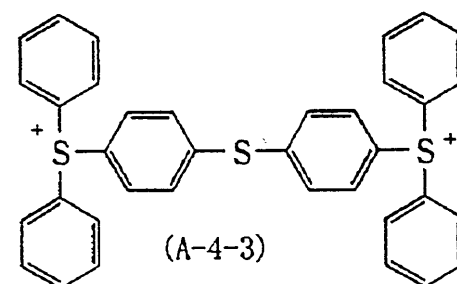
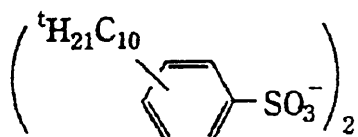
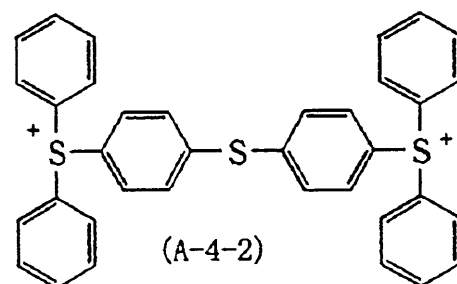
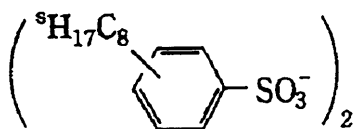
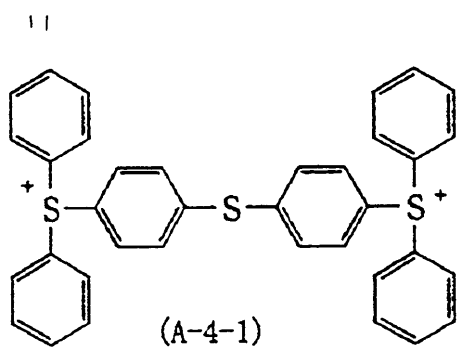
【0190】

以下に、一般式(A-4)で表される化合物の具体例(A-4-1)～(A-4-28)、一般式(A-5)で表される化合物の具体例(A-5-1)～(A-5-30)を示すが、これに限定されるものではない。

【0191】

【化97】

40



【 0 1 9 2 】

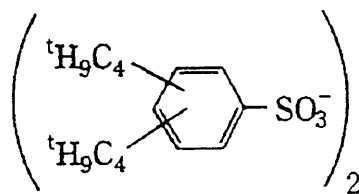
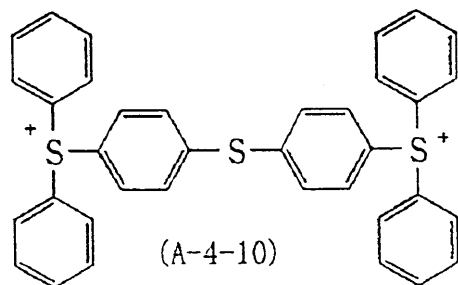
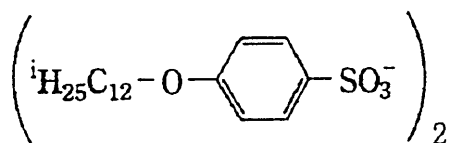
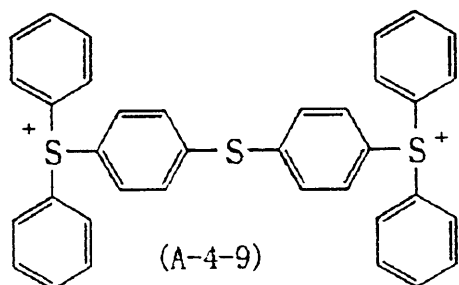
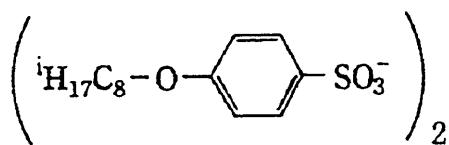
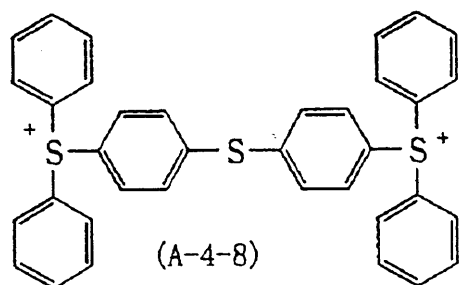
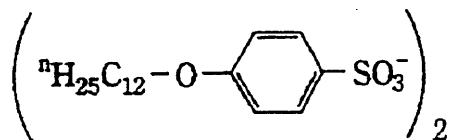
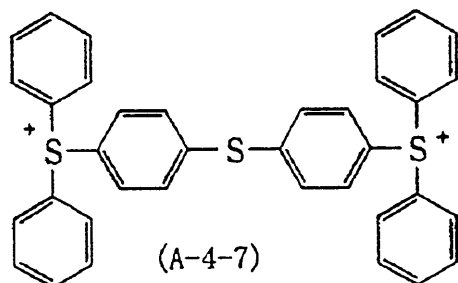
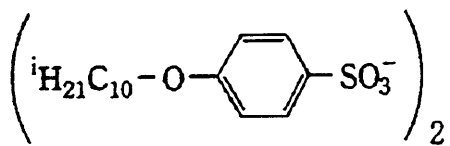
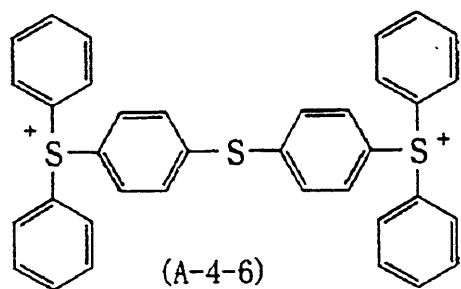
【 化 9 8 】

10

20

30

40



【 0 1 9 3 】

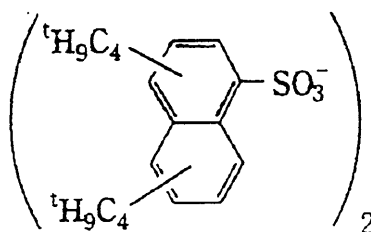
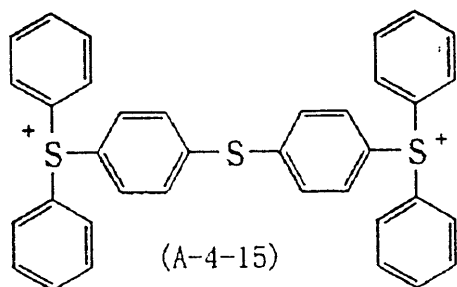
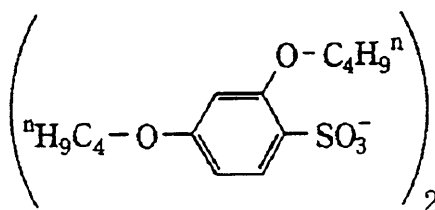
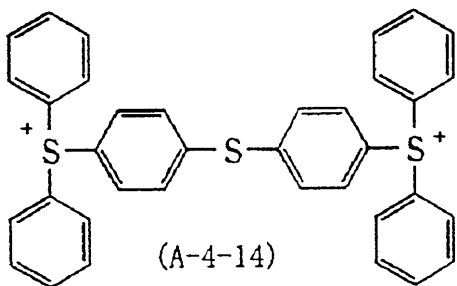
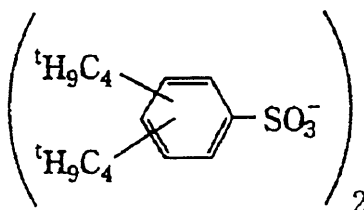
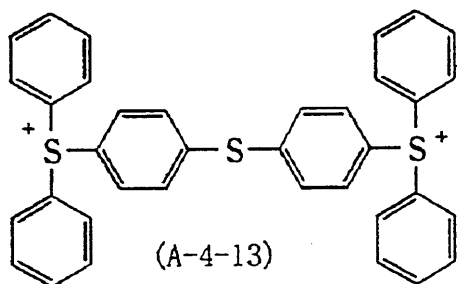
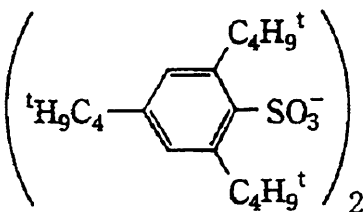
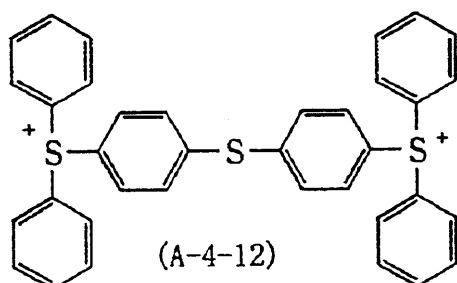
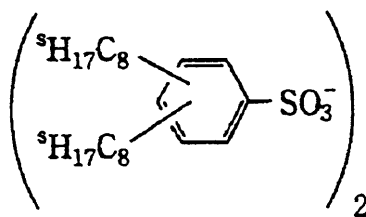
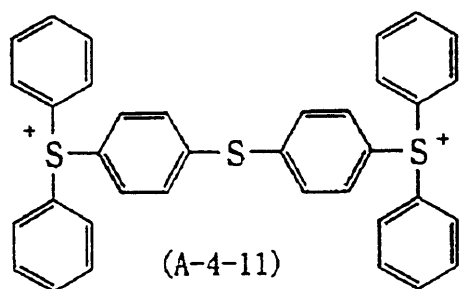
【 化 9 9 】

10

20

30

40



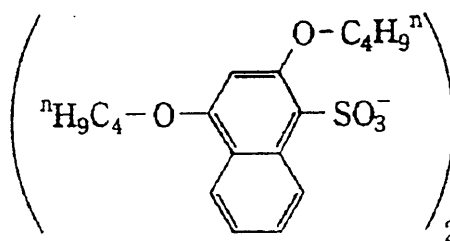
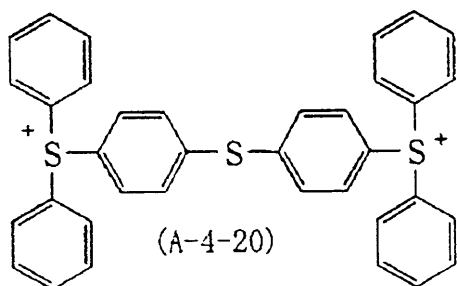
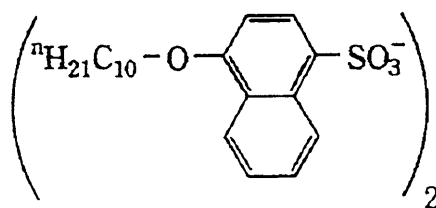
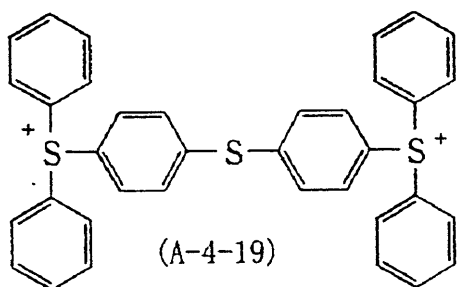
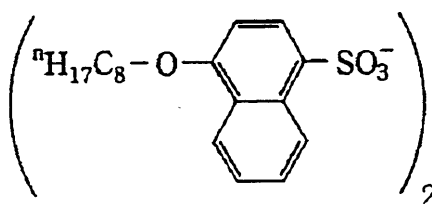
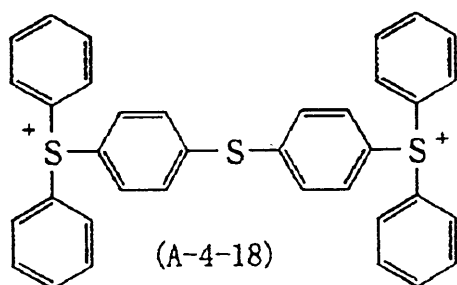
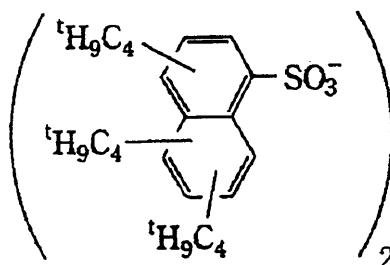
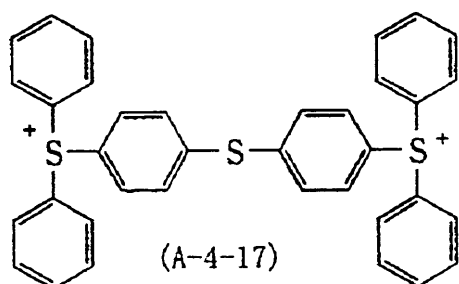
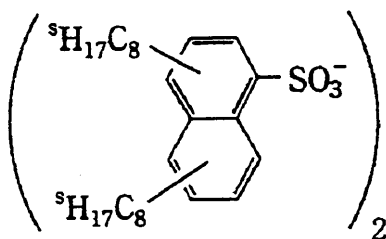
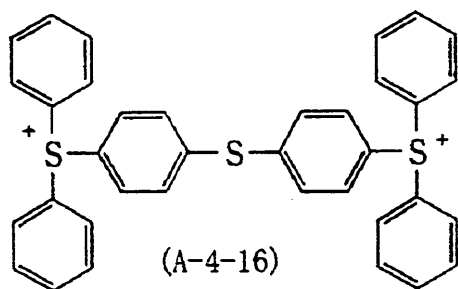
【 0 1 9 4 】
【 化 1 0 0 】

10

20

30

40



【 0 1 9 5 】

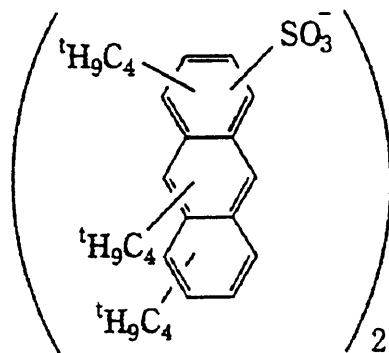
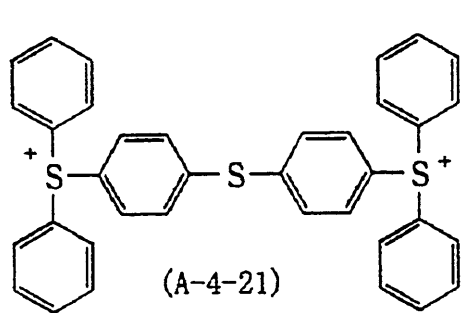
【 化 1 0 1 】

10

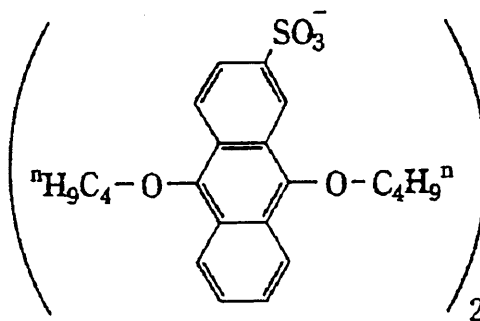
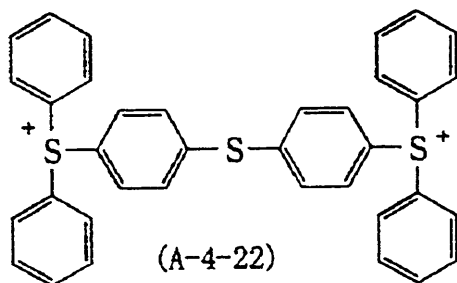
20

30

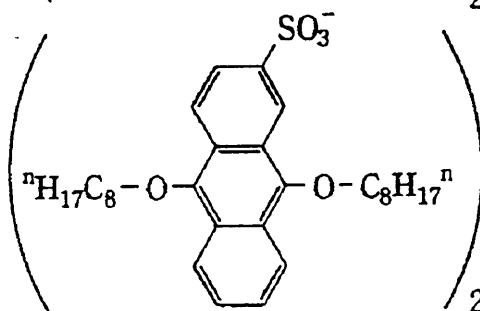
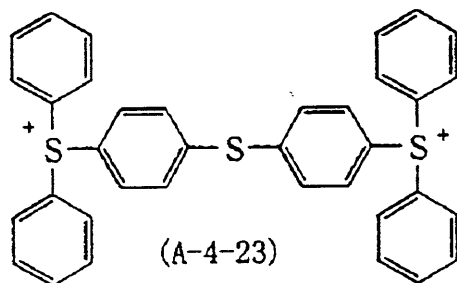
40



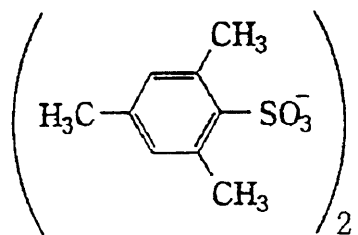
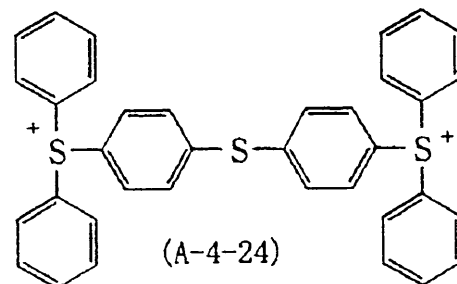
10



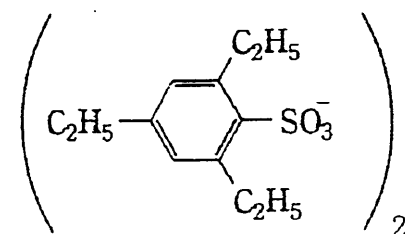
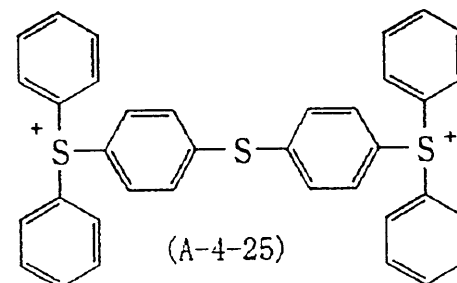
20



30

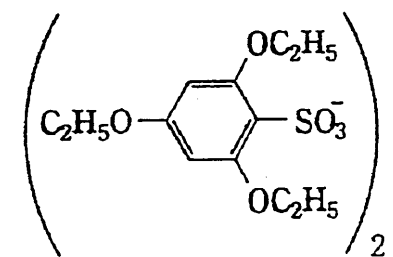
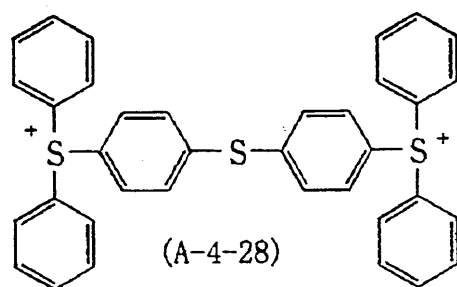
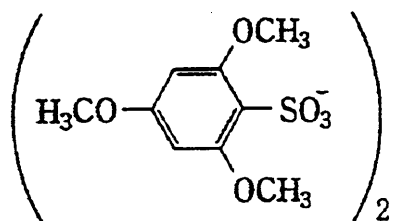
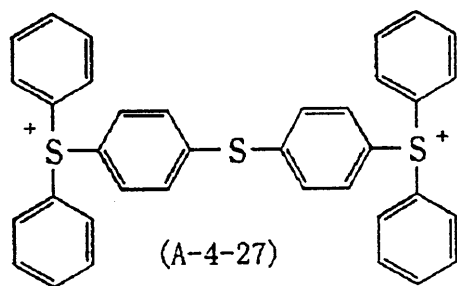
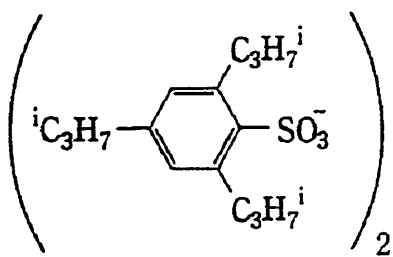
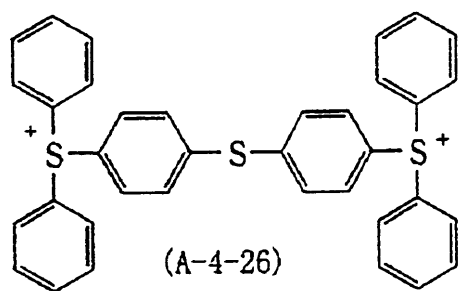


40



【 0 1 9 6 】

【 化 1 0 2 】



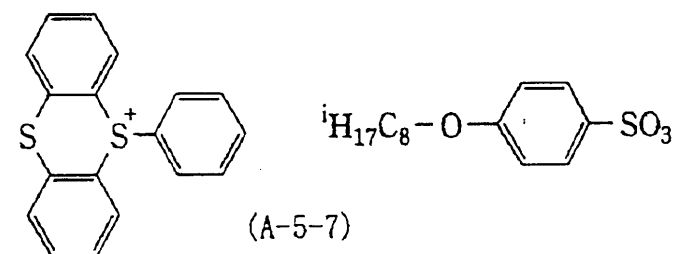
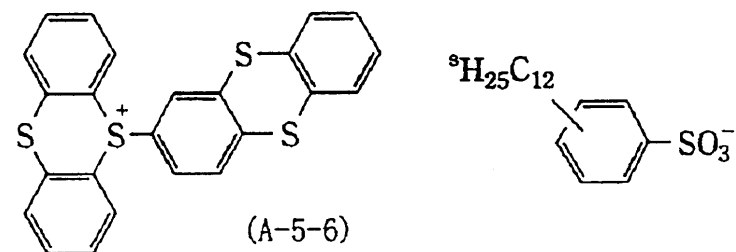
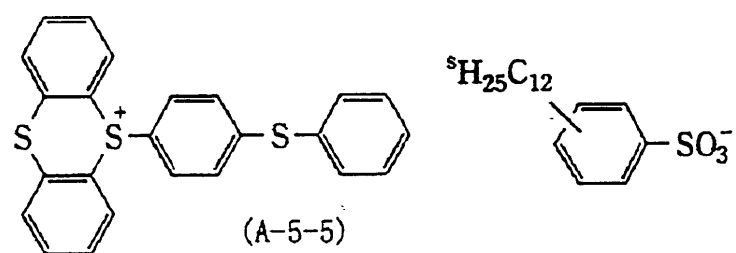
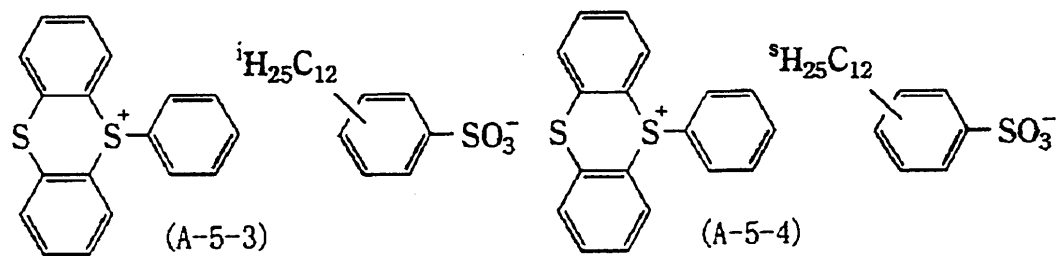
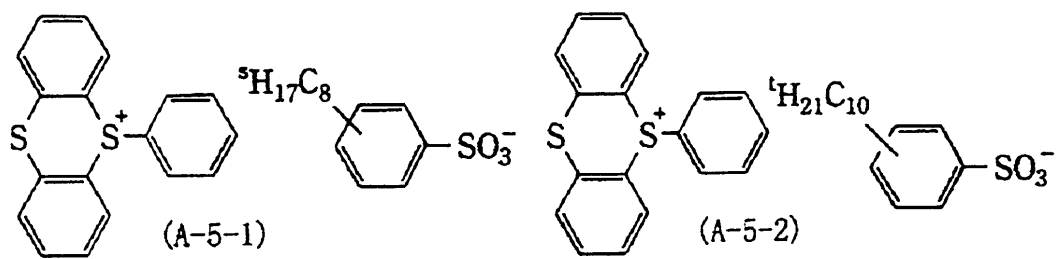
【 0 1 9 7 】

【 化 1 0 3 】

10

20

30



【 0 1 9 8 】

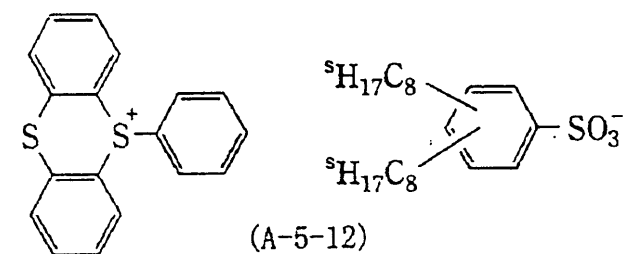
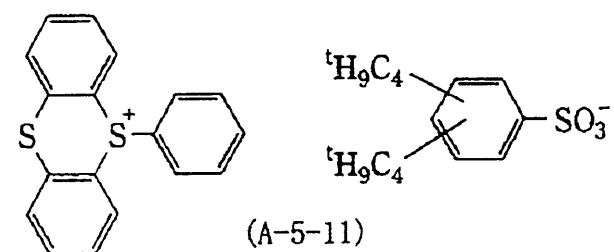
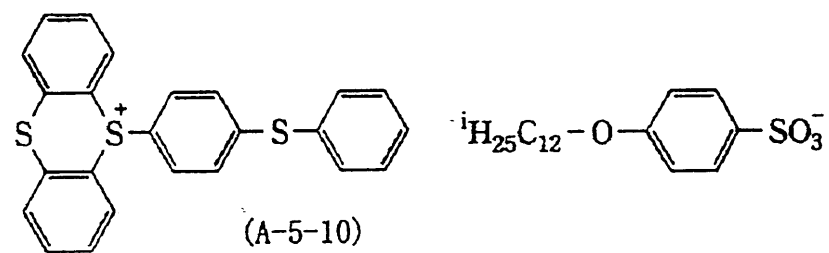
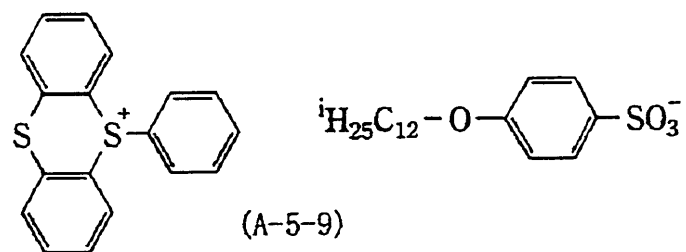
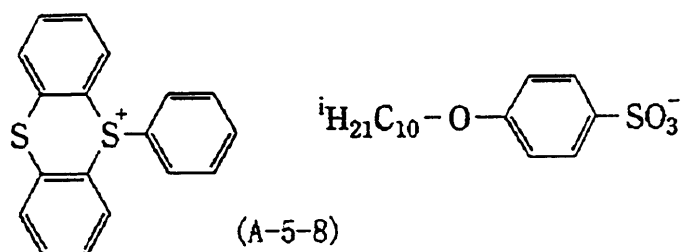
【 化 1 0 4 】

10

20

30

40



【 0 1 9 9 】

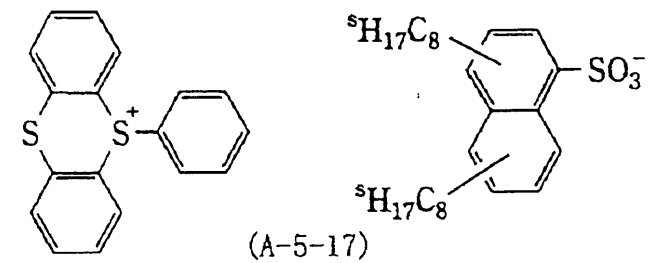
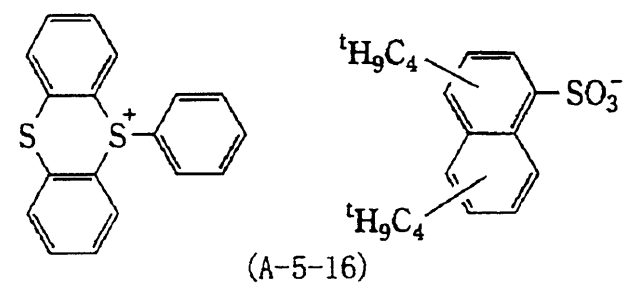
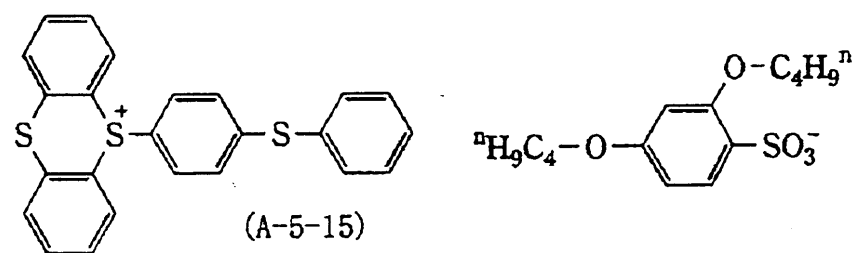
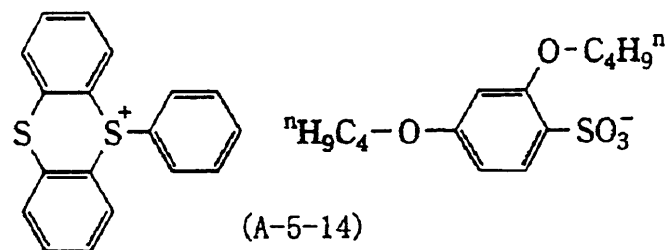
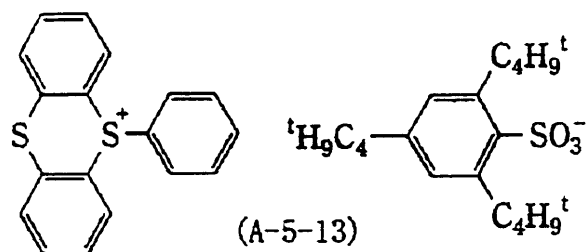
【 化 1 0 5 】

10

20

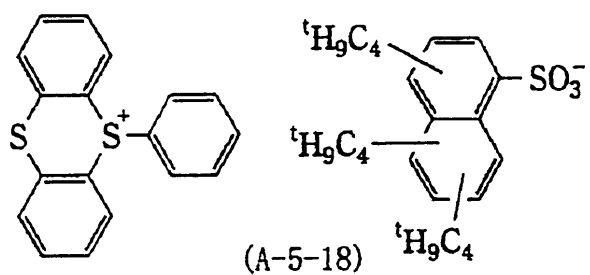
30

40

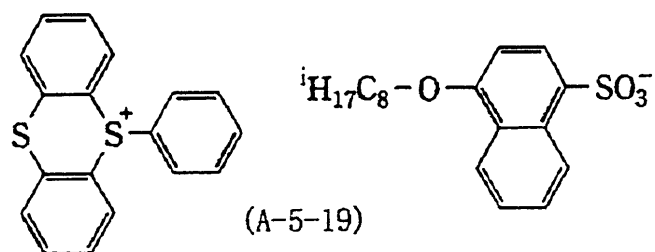


【 0 2 0 0 】

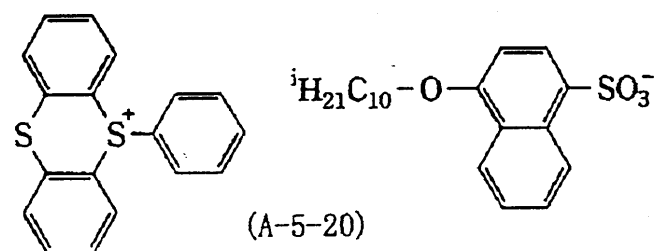
【 化 1 0 6 】



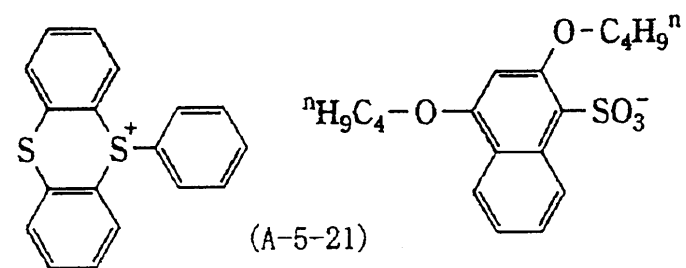
10



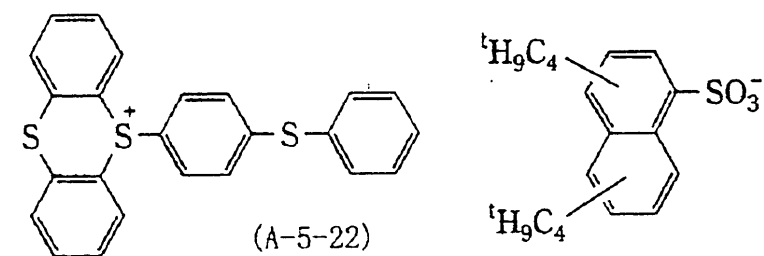
20



30

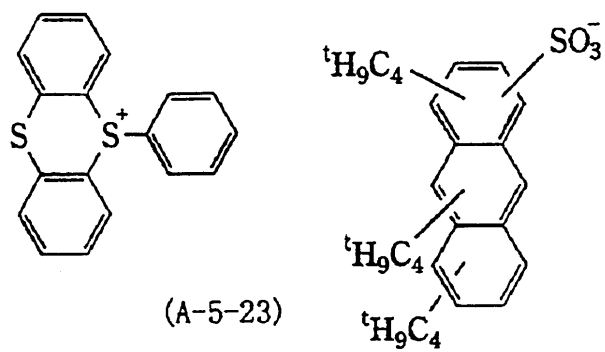


40

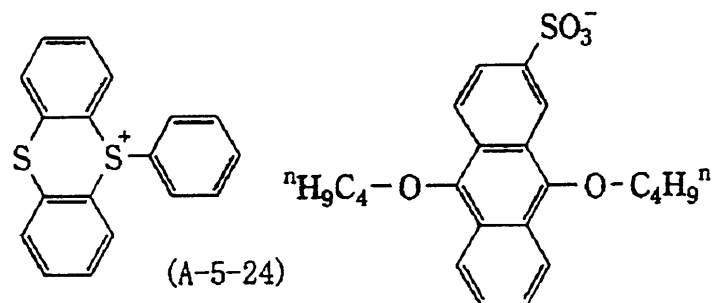


【 0 2 0 1 】

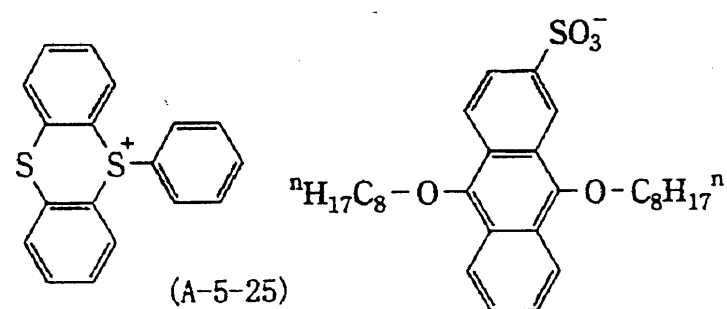
【 化 1 0 7 】



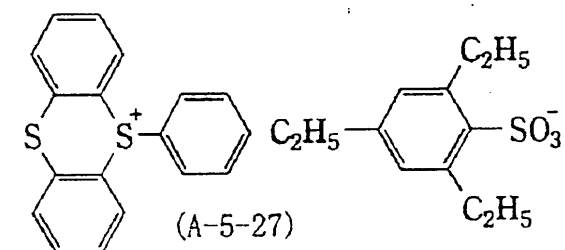
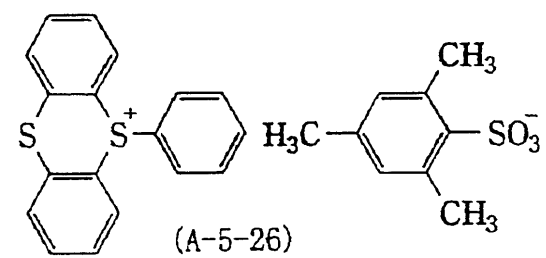
10



20



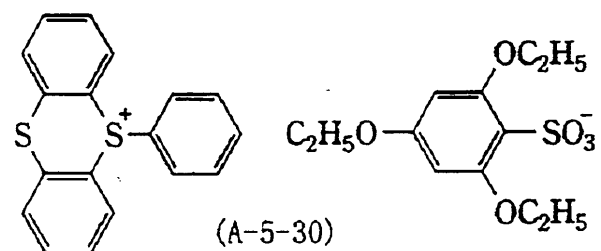
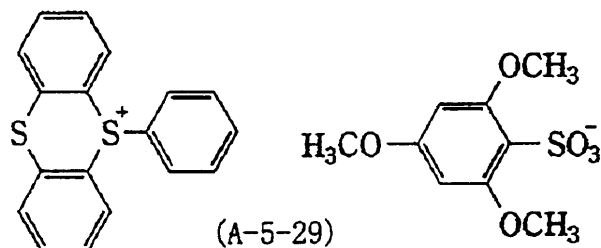
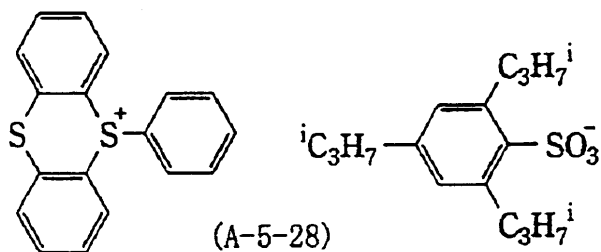
30



40

【 0 2 0 2 】

【 化 1 0 8 】



【0203】

尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。

一般式(A-4)、(A-5)で表される化合物は、例えば対応するCl⁻塩(一般式(A-4)、(A-5)でX⁻をCl⁻で置換した化合物)と、X⁻Y⁺で表される化合物(X⁻は一般式(A-4)、(A-5)の場合と同義、Y⁺はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0204】

一般式(A-6)で表される酸発生剤

前記一般式(A-6)におけるY及びR₃₁~R₅₁の直鎖、分岐、環状アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~20個の直鎖又は分岐アルキル基及びシクロプロピル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられる。アルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0205】

また、Yのアラルキル基としてはベンジル基もしくはフェネチル基のような炭素数7~12個のアラルキル基が挙げられる。アラルキル基の好ましい置換基としては、炭素数1~4の低級アルキル基、炭素数1~4の低級アルコキシ基、ニトロ基、アセチルアミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0206】

R₃₁~R₅₁の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、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基のような炭素数1~20個のアルコキシ基又はエトキシエトキシ基などの置換基を有するアルコキシ基が挙げられる。アシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。アシルアミノ基としてはアセチルアミ

10

20

30

40

50

ノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。スルホニルアミノ基としてはメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基など炭素数 1 ~ 4 個のスルホニルアミノ基、p - トルエンスルホニルアミノ基のような置換または無置換のベンゼンスルホニルアミノ基があげられる。アリール基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、エトキシエトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基などの炭素数 2 ~ 20 個のアルコキシカルボニル基があげられる。

【0207】

アシロキシ基としてはアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような炭素数 2 ~ 20 個のアシロキシ基があげられる。

10

アラルキル基としては置換または無置換ベンジル基、置換または無置換フェネチル基などの炭素数 7 ~ 15 個のアラルキル基があげられる。アラルキル基の好ましい置換基としては前記にあげたものと同じものがあげられる。

【0208】

$R_{31} \sim R_{51}$ においては、 $R_{31} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{42}$ 及び $R_{43} \sim R_{51}$ はそれぞれの群のうちの 2 つが結合して炭素及び/又はヘテロ原子からなる 5 ~ 8 員環を形成してもよい。このような 5 ~ 8 員環としては、例えばシクロヘキサン、ピリジン、フラン又はピロリジンがあげられる。

また、X、Y は別のイミドスルホネート化合物の残基と結合していてもよく、2 量体、3 量体を形成していても良い。別のイミドスルホネートとしては、一般式 (A - 6) で表される化合物で、X 又は Y のところで 1 価の基になったものがあげられる。

20

【0209】

X のアルキレン基としては、直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 10 個のアルキレン基あるいはヘテロ原子を含んでもよい単環又は多環の環状アルキレン基が挙げられる。直鎖又は分岐のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はオクチレン基などがあげられる。アルキレン基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

30

【0210】

環状アルキレン基としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、などの炭素数 4 ~ 8 個の単環シクロアルキレン基、7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプチレン基などの炭素数 5 ~ 15 個の多環シクロアルキレン基が挙げられ、シクロアルキレン基の好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

40

【0211】

アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アリーレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

50

【 0 2 1 2 】

アルケニレン基としては炭素数 2 ~ 4 個のアルケニレン基があげられ、例えばエテニレン基、ブテニレン基等が挙げられ、アルケニレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

環状アルケニレン基としてはシクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、などの炭素数 4 ~ 8 個の単環シクロアルケニレン基、7 - オキサビシクロ〔 2 . 2 . 1 〕ヘプテニレン基、ノルボルネニレン基などの炭素数 5 ~ 15 個の多環シクロアルケニレン基が挙げられる。

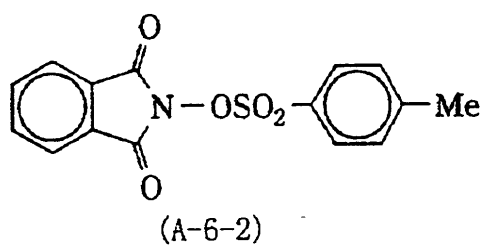
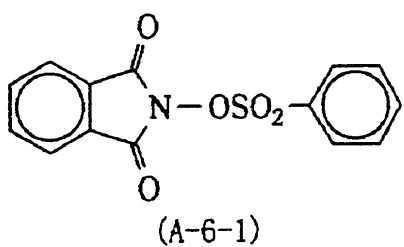
10

アラルキレン基としては、トリレン基、キシリレン基などが挙げられ、その置換基としてはアリーレン基で挙げた置換基をあげることができる。

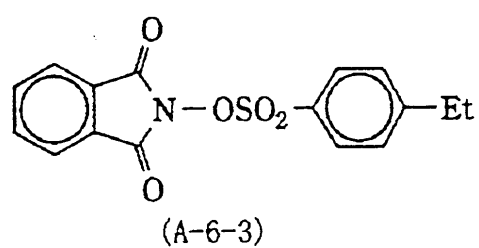
以下に、これらの一般式 (A - 6) で表される化合物の具体例 (A - 6 - 1) ~ (A - 6 - 49) を示すが、これに限定されるものではない。

【 0 2 1 3 】

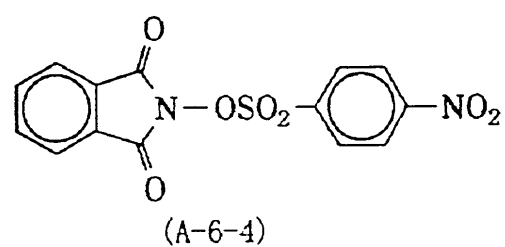
【 化 1 0 9 】



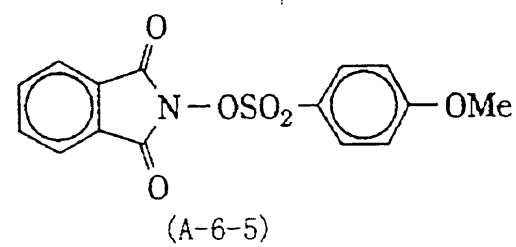
10



20

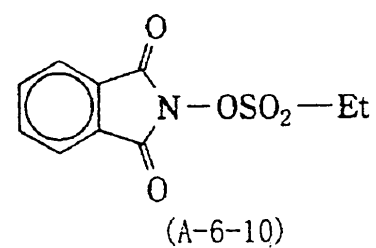
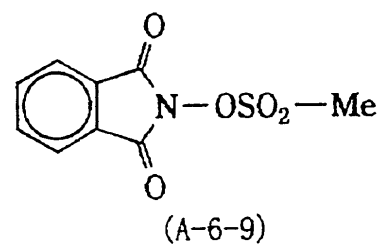
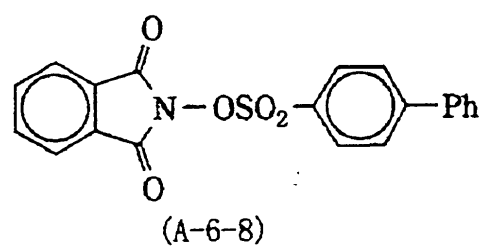
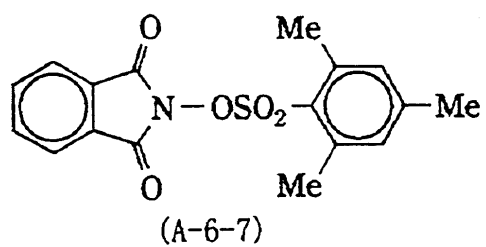
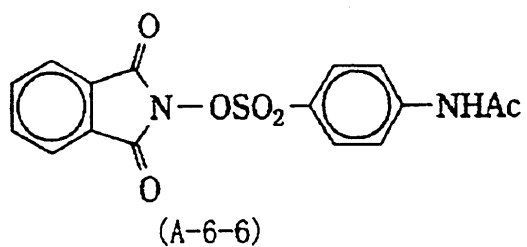


30



【 0 2 1 4 】

【 化 1 1 0 】



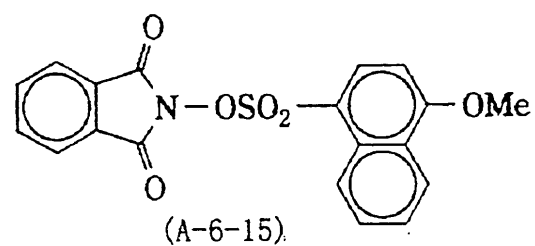
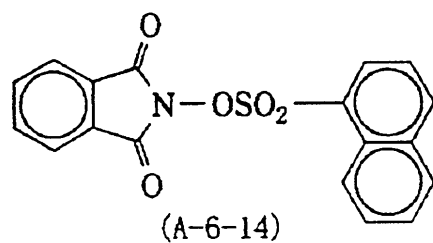
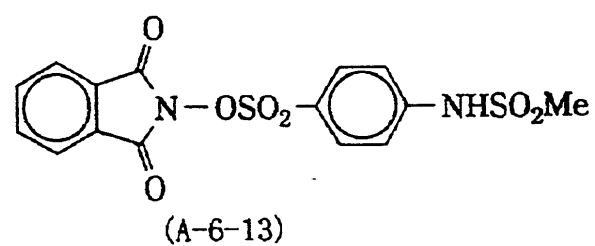
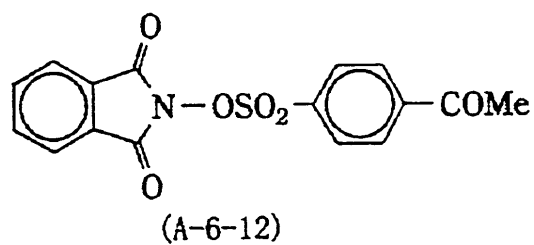
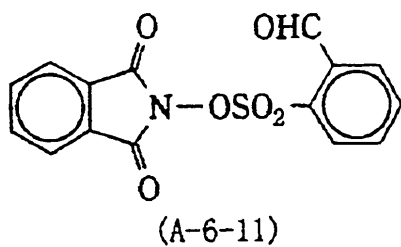
【 0 2 1 5 】

【 化 1 1 1 】

10

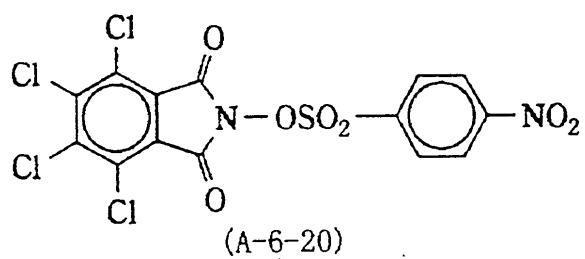
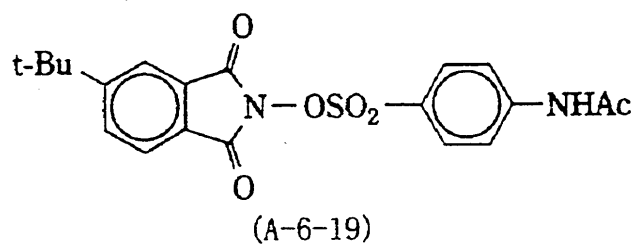
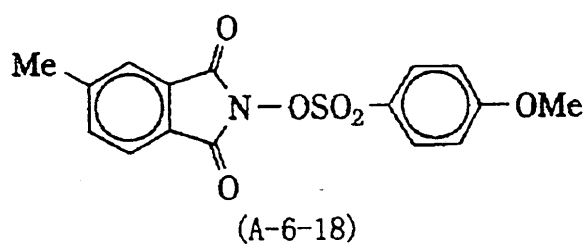
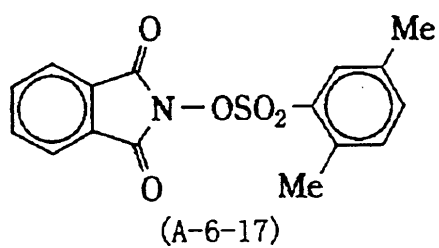
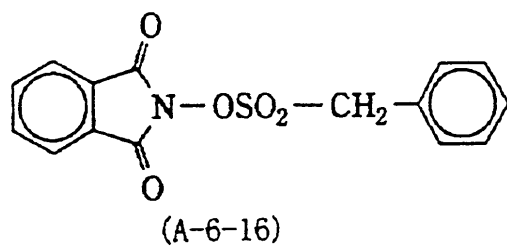
20

30



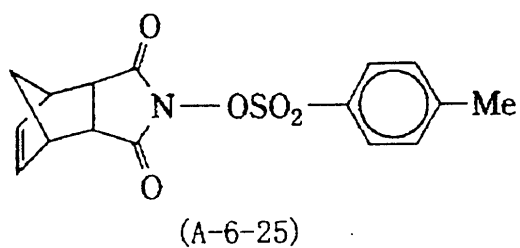
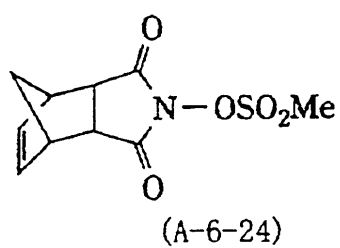
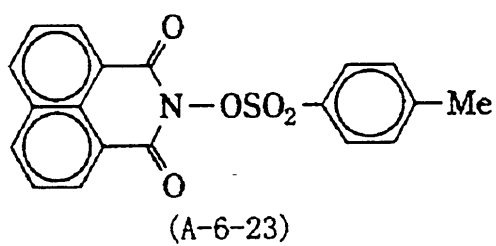
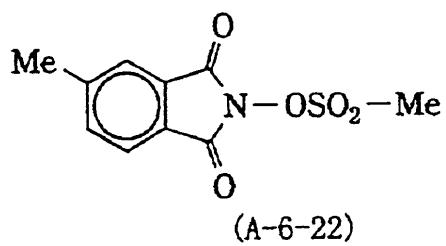
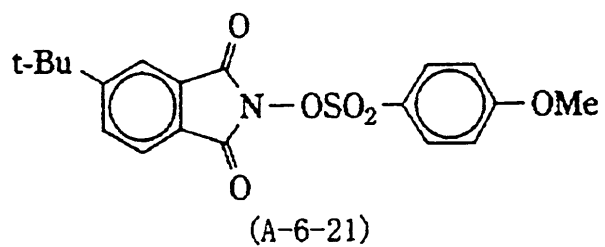
【 0 2 1 6 】

【 化 1 1 2 】



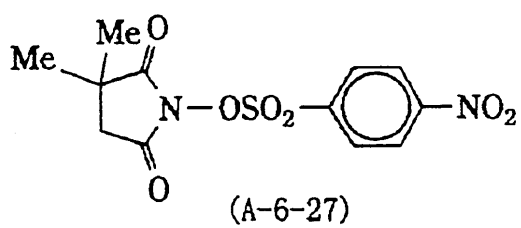
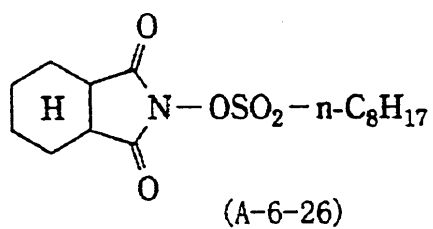
【 0 2 1 7 】

【 化 1 1 3 】

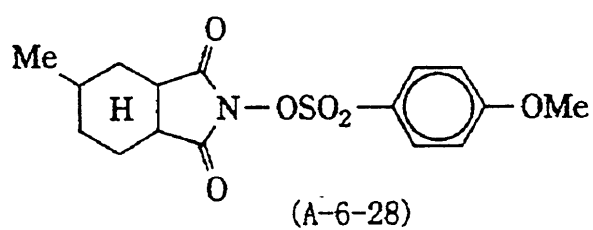


【 0 2 1 8 】

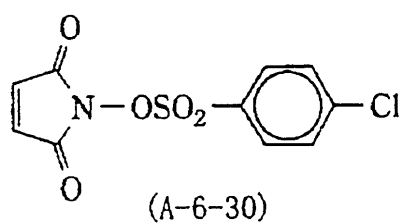
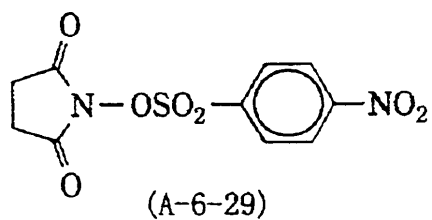
【 化 1 1 4 】



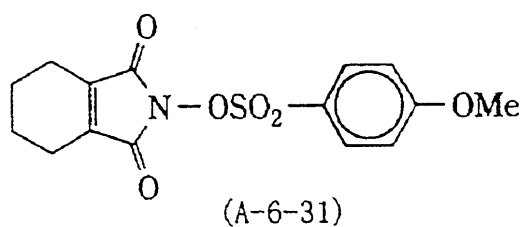
10



20



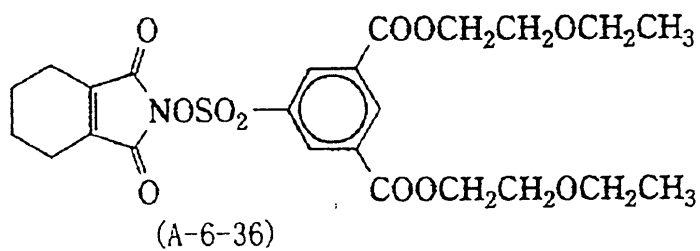
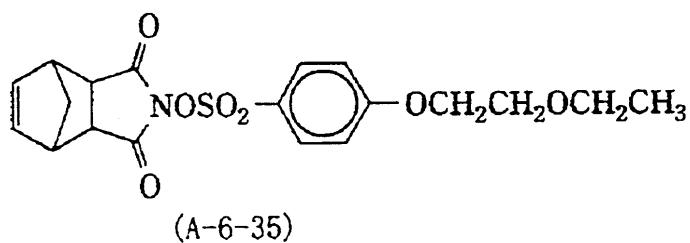
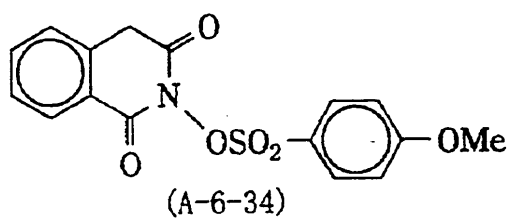
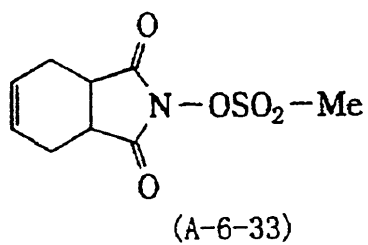
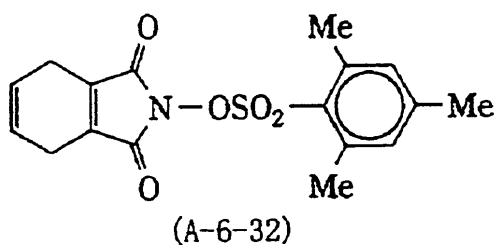
30



40

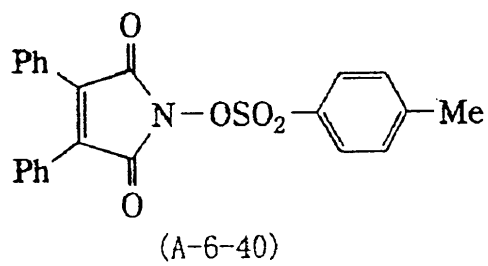
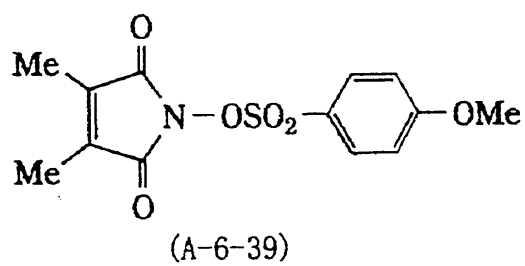
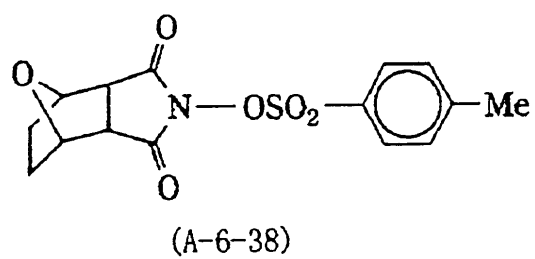
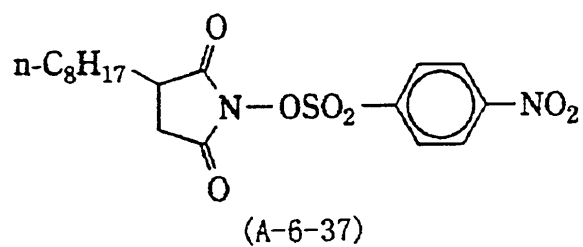
【 0 2 1 9 】

【 化 1 1 5 】



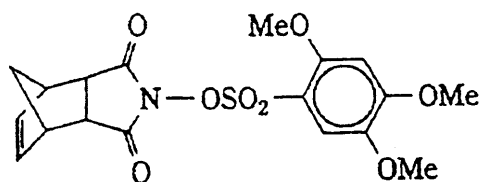
【 0 2 2 0 】

【 化 1 1 6 】

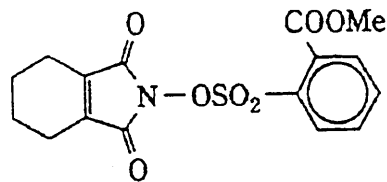


【 0 2 2 1 】

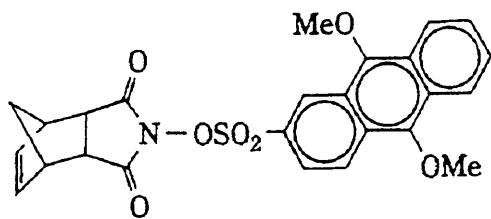
【 化 1 1 7 】



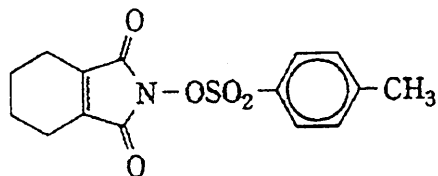
(A-6-41)



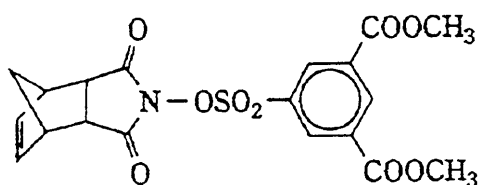
(A-6-42)



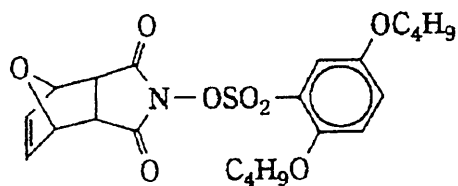
(A-6-43)



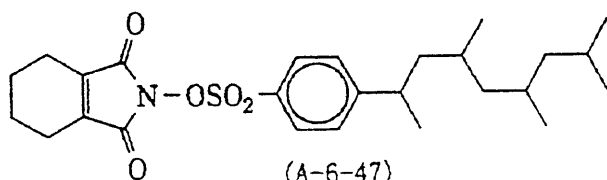
(A-6-44)



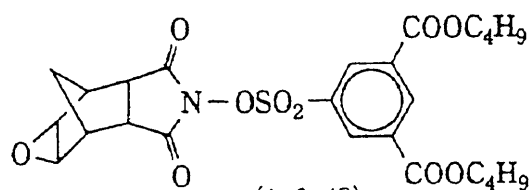
(A-6-45)



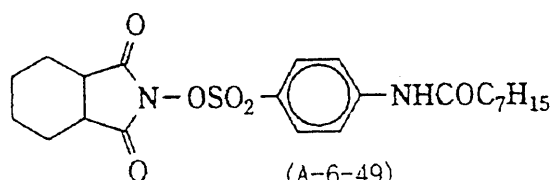
(A-6-46)



(A-6-47)



(A-6-48)



(A-6-49)

【 0 2 2 2 】

一般式 (A - 6) で表される化合物は、G.F.Jaubert 著、Ber... 28,360(1895)の方法、D. E.Ames等著、J.Chem.Soc...3518(1955)の方法、あるいはM.A.Stolberg等著、J.Am. Chem.S oc...79,2615(1957)の方法等に従い合成されたN - ヒドロキシイミド化合物とスルホン酸クロリドとを塩基性条件下、例えばL.Bauer 等著、J.Org.Chem...24,1294(1959)の方法に従い合成することが可能である。

【 0 2 2 3 】

一般式 (A - 7) で表される酸発生剤

一般式 (A - 7) 中、Ar₁、Ar₂は、同一または異なって、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

10

20

30

40

50

ここで、アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。アリール基の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

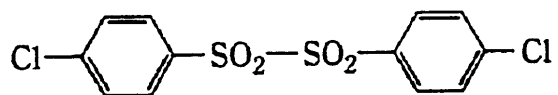
ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上記 $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

一般式 (A - 7) で表される酸発生剤の具体例としては以下に示す化合物 (A - 7 - 1) ~ (A - 7 - 14) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

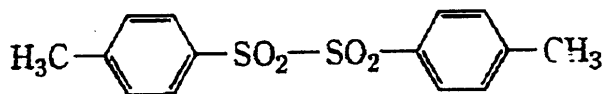
10

【0224】

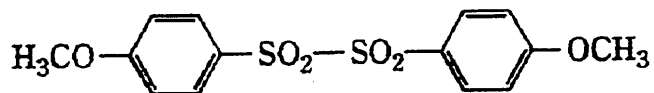
【化118】



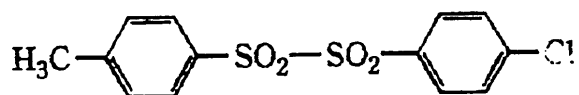
(A-7-1)



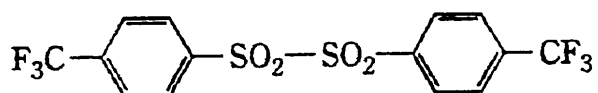
(A-7-2)



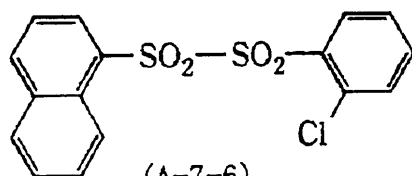
(A-7-3)



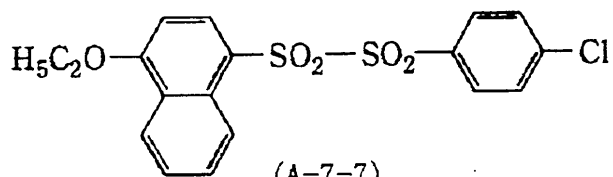
(A-7-4)



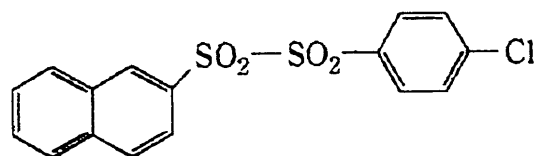
(A-7-5)



(A-7-6)



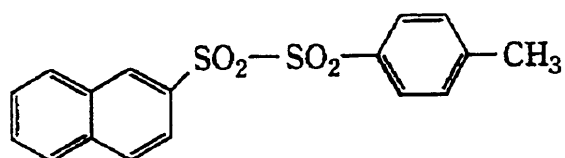
(A-7-7)



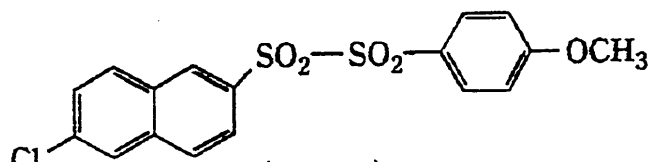
(A-7-8)

【 0 2 2 5 】

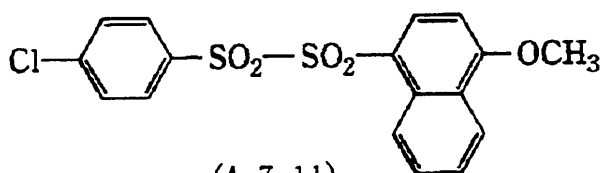
【 化 1 1 9 】



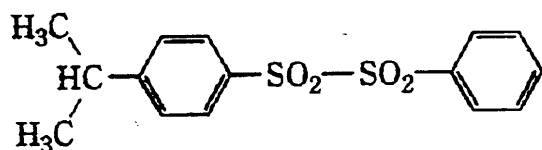
(A-7-9)



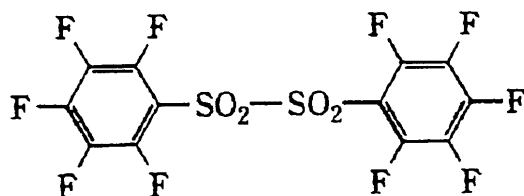
(A-7-10)



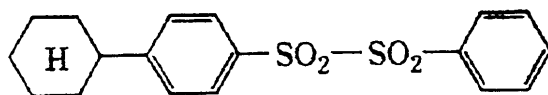
(A-7-11)



(A-7-12)



(A-7-13)



(A-7-14)

【 0 2 2 6 】

上記一般式 (A-7) で表される酸発生剤の合成としては、ジー・シー・デンサー・ジュニア・ら著「ジャーナル オブ オルガニックケミストリー」(G.C. Denner, Jr. 著、「Journal of Organic Chemistry」) 31、3418~3419 (1966) 記載の方法、テー・ピー・ヒルドイッチ著「ジャーナル オブ ザ ケミカル ソサイアティ」(T.P. Hilditch 著「Journal of the Chemical Society」) 93、1524~1527 (1908) 記載の方法、あるいはオー・ヒンズベルク著「ベリヒテ デア ドイチェン ヘミシエ ゲゼルシャフト」(O. Hinsberg 著、「Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft」) 49、2593~2594 (1918) 記載の方法等にしたいがい合成できる。すなわち、硫酸水溶液中において、硫酸コバルトを用い、一般式 (a) で示されるスルフィン酸より合成する方法、キサントゲン酸エチルを用い、一般式 (b) で示されるスルホン酸クロリドより合成する方法、あるいは塩

10

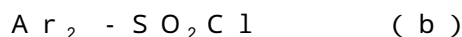
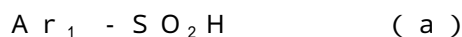
20

30

40

50

基性条件下、一般式 (a) で示されるスルフィン酸と一般式 (b) で示されるスルホン酸クロリドとを合成する方法等が挙げられる。



(ここで、 Ar_1 、 Ar_2 は一般式 (A - 7) で定義されたものと同じの意味である。)

【0227】

本発明においては、上記一般式 (A - 1) ~ (A - 7) で表される酸発生剤のうち、一般式 (A - 1) ~ (A - 5) で表される酸発生剤が好ましく、より好ましくは一般式 (A - 1) ~ (A - 4) で表される酸発生剤である。これにより、解像度、感度が一層優れるようになる。

本発明において、酸発生剤 (好ましくは一般式 (A - 1) ~ (A - 7) で表される化合物) の組成物中の含量は、全組成物の固形分に対し、0.1 ~ 25 重量% が好ましく、より好ましくは 1 ~ 15 重量%、更に好ましくは 2 ~ 10 重量% である。

【0228】

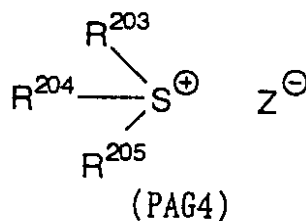
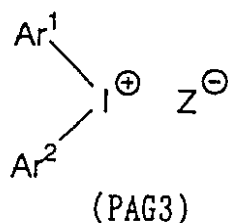
また、酸発生剤 (b) が、活性放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物 a であることも好ましい。

【0229】

(a) 化合物 a としては、例えば、下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【0230】

【化120】



【0231】

式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0232】

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

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

【0233】

Z^- のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素及び炭素数 5 ~ 20 の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数 2 ~ 11 のフッ素置換していてもよいア

10

20

30

40

50

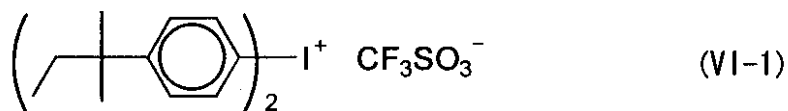
ルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数 1 ~ 15 のアルキル基を挙げることができる。

【 0 2 3 4 】

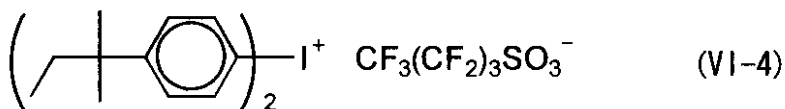
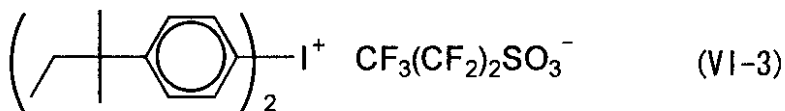
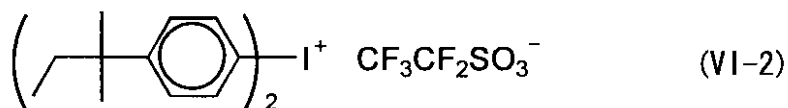
以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 2 3 5 】

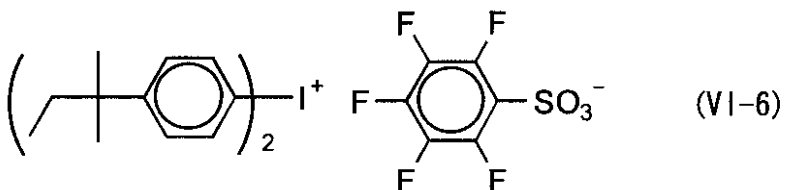
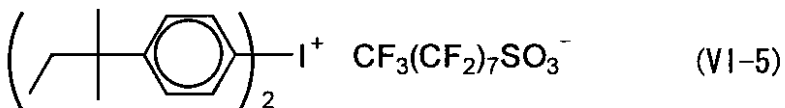
【 化 1 2 1 】



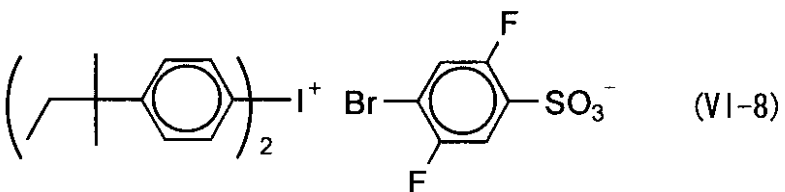
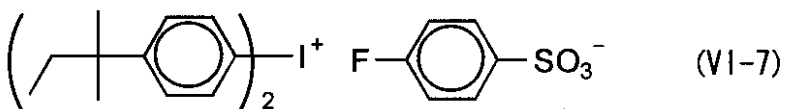
10



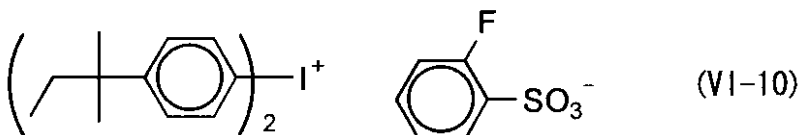
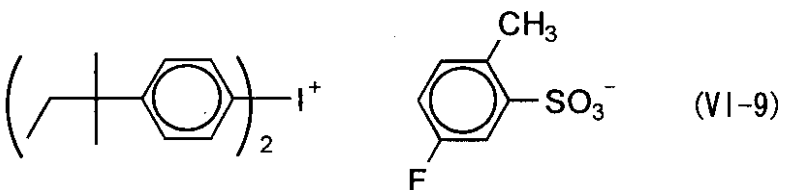
20



30



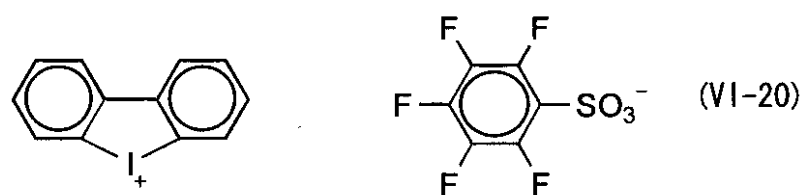
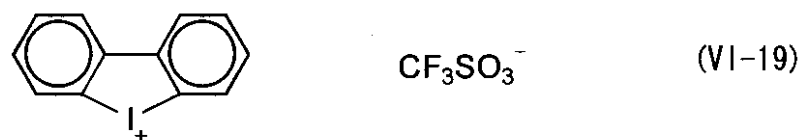
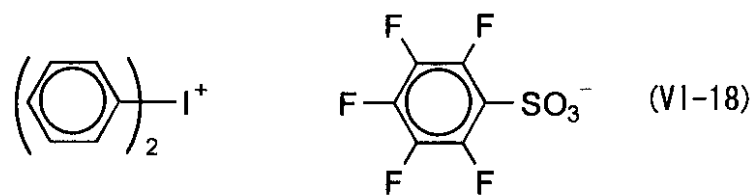
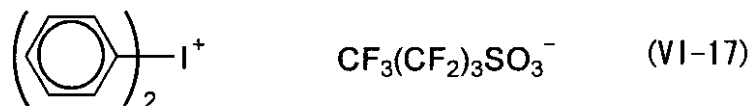
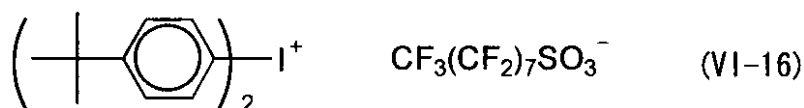
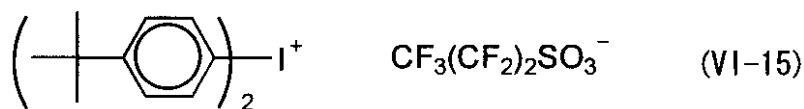
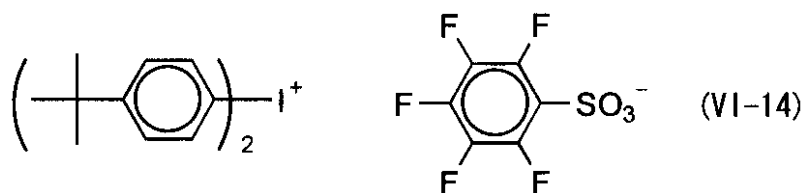
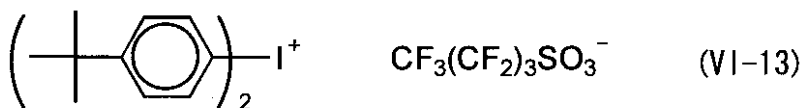
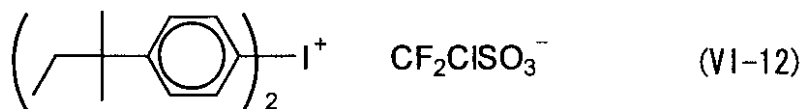
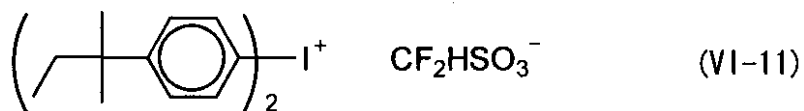
40



50

【 0 2 3 6 】

【 化 1 2 2 】



【 0 2 3 7 】

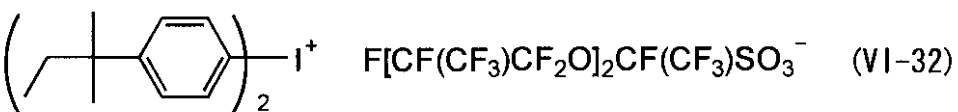
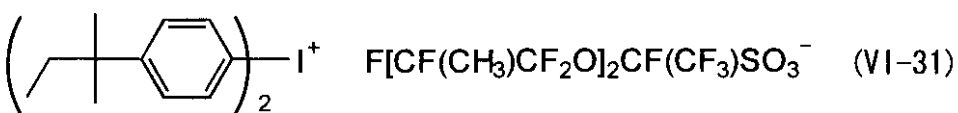
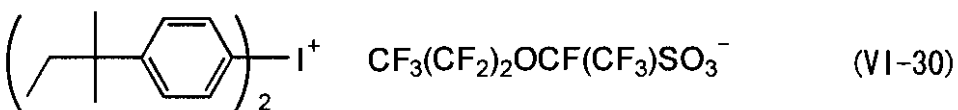
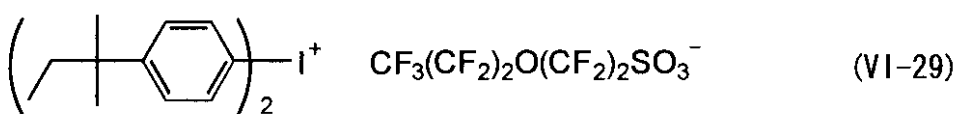
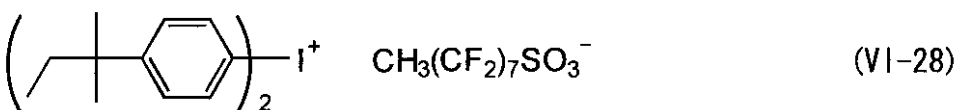
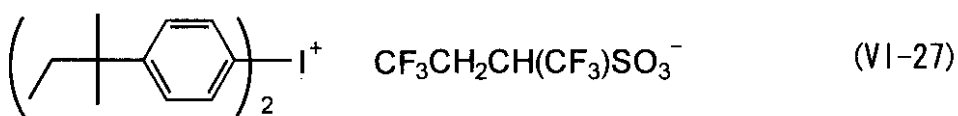
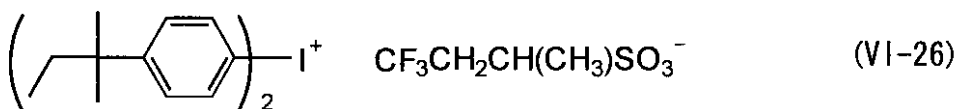
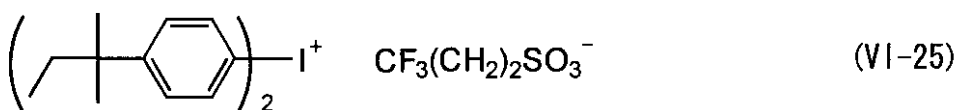
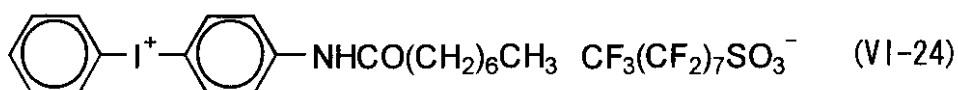
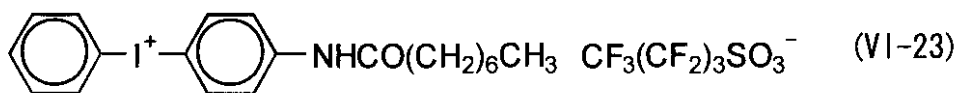
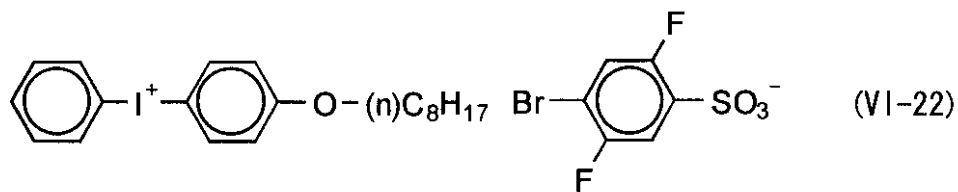
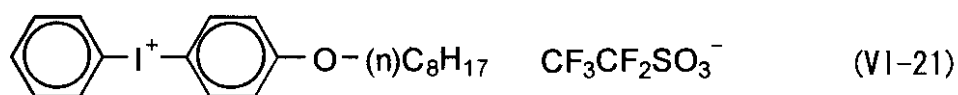
【 化 1 2 3 】

10

20

30

40



【 0 2 3 8 】

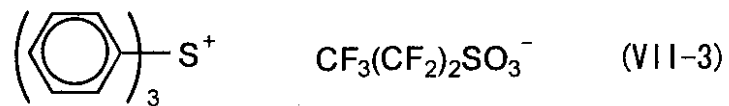
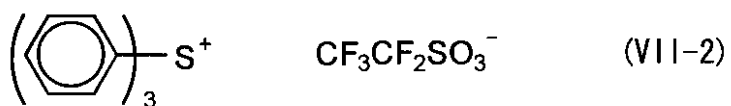
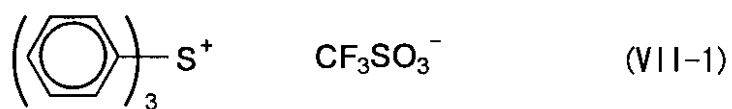
【 化 1 2 4 】

10

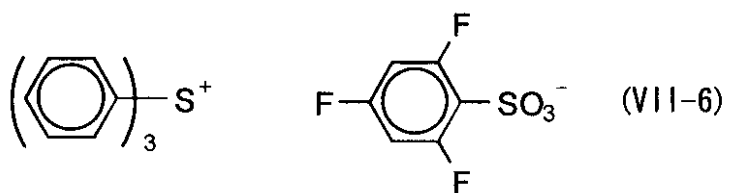
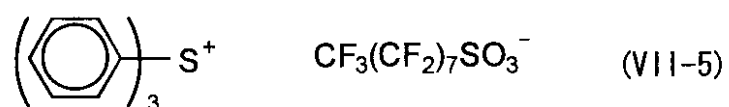
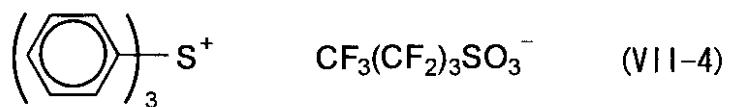
20

30

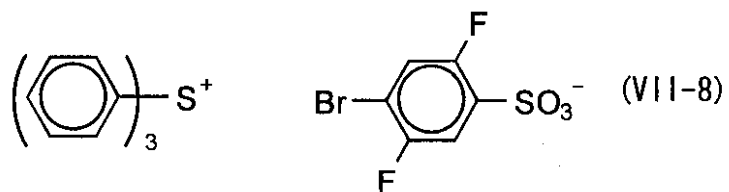
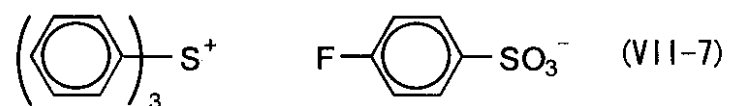
40



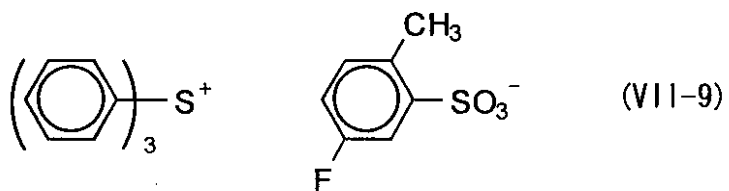
10



20



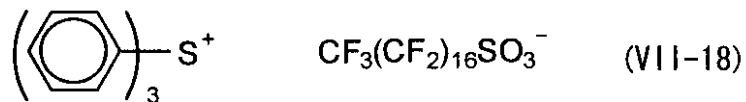
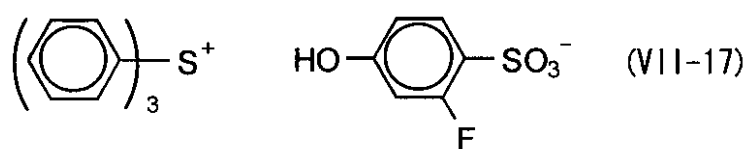
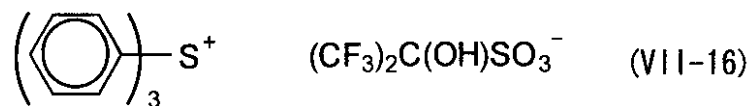
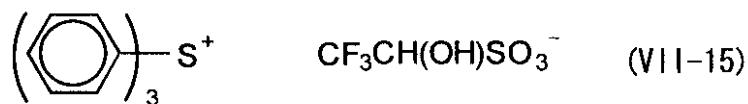
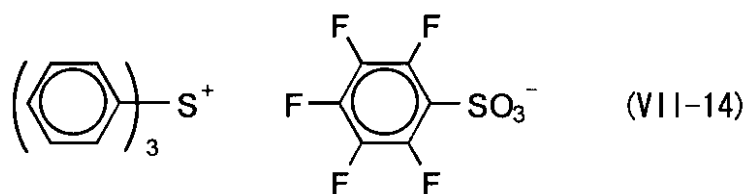
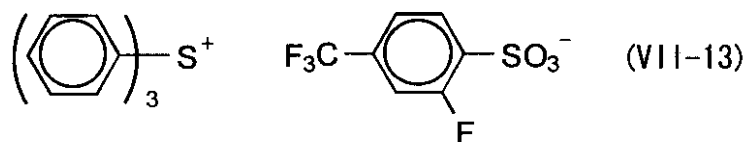
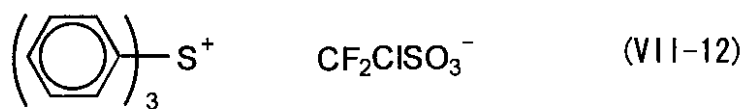
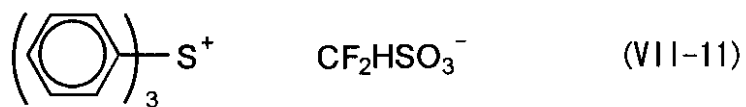
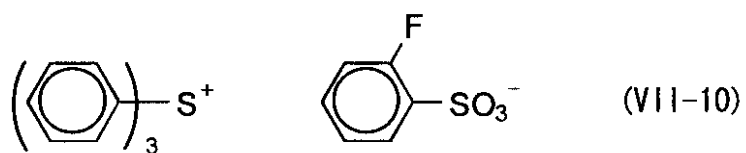
30



40

【 0 2 3 9 】

【 化 1 2 5 】



【 0 2 4 0 】

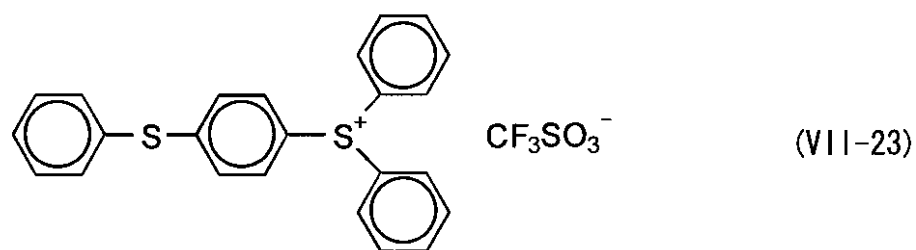
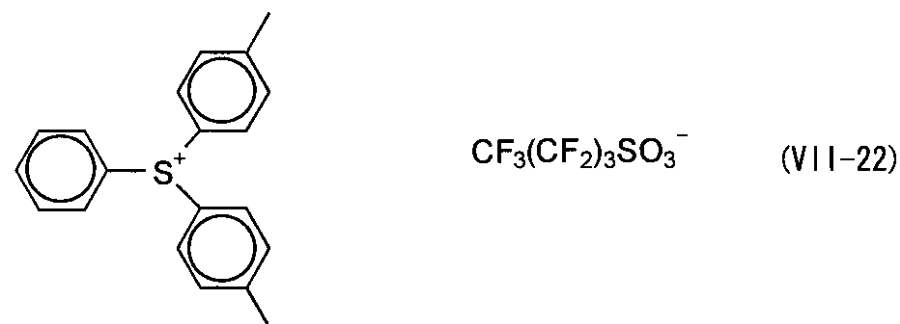
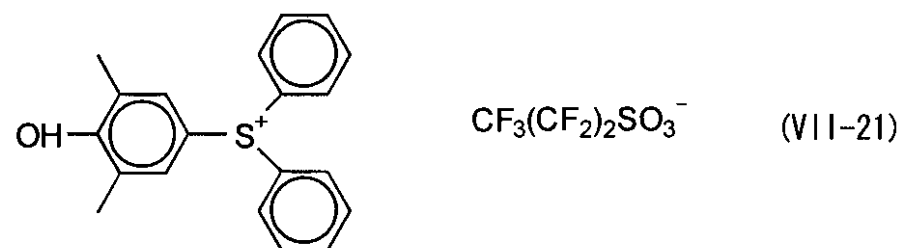
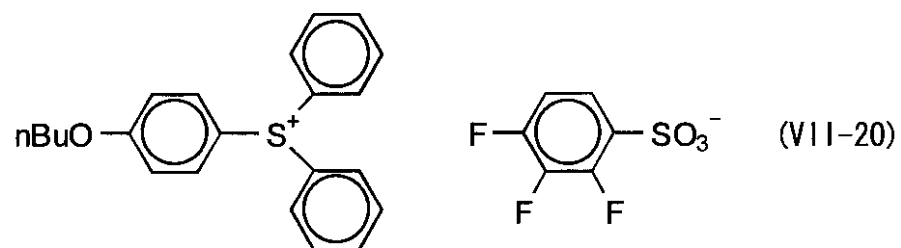
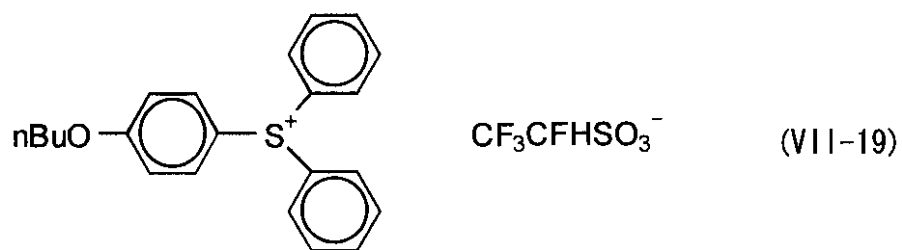
【 化 1 2 6 】

10

20

30

40



【 0 2 4 1 】

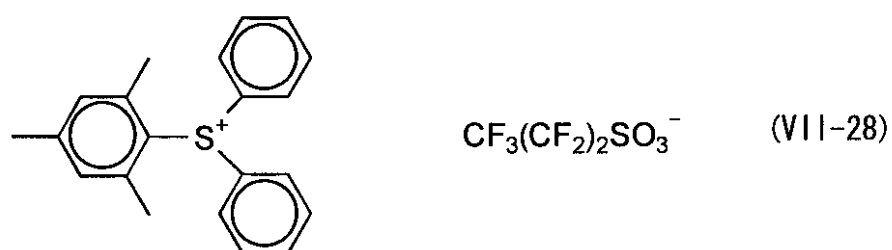
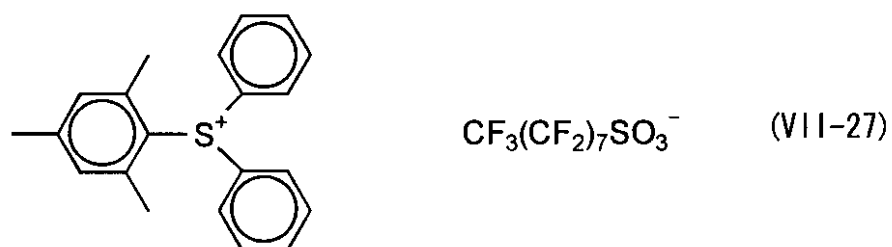
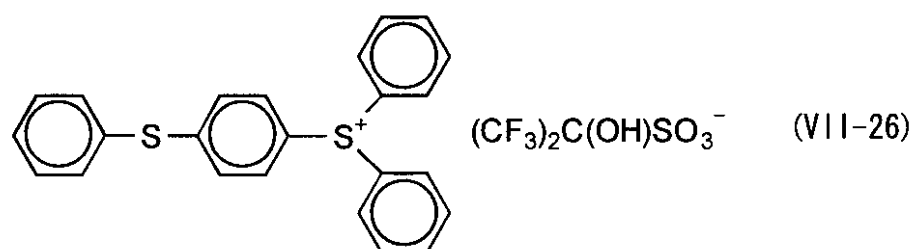
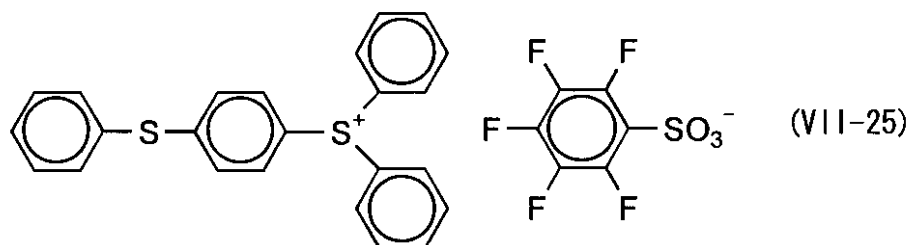
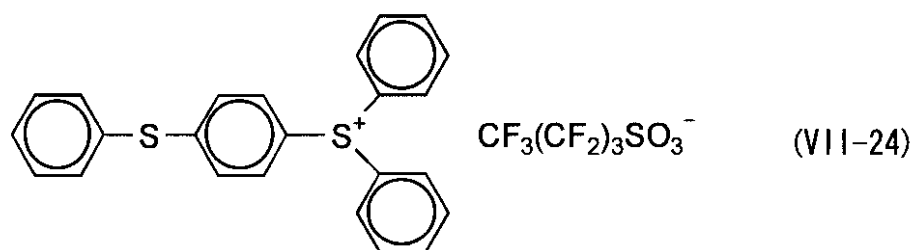
【 化 1 2 7 】

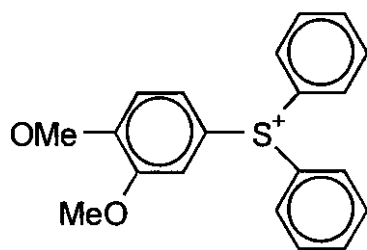
10

20

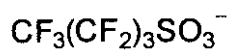
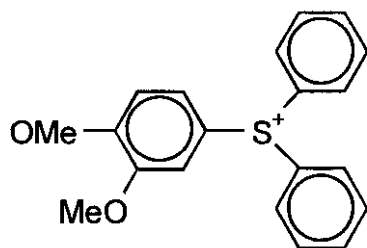
30

40

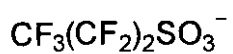
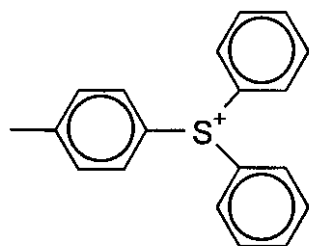




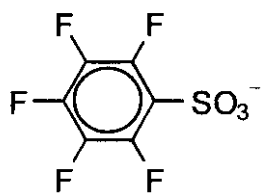
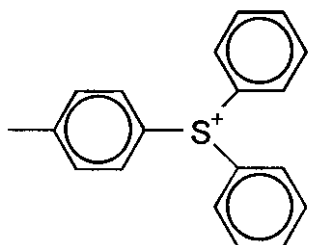
(VII-29)



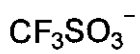
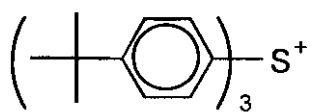
(VII-30)



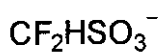
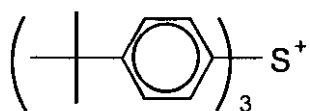
(VII-31)



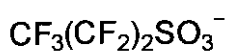
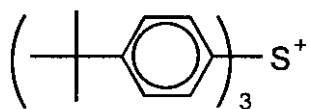
(VII-32)



(VII-33)



(VII-34)



(VII-35)

【 0 2 4 3 】

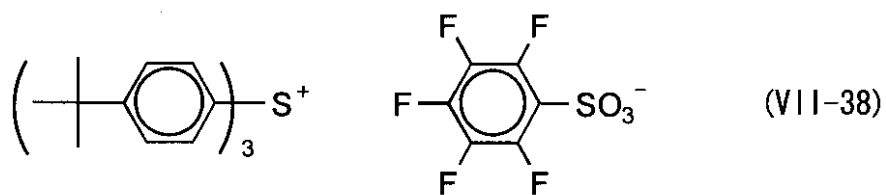
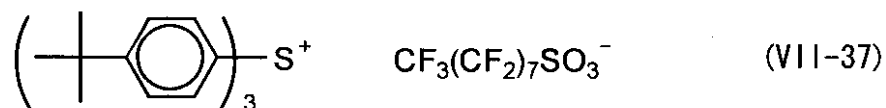
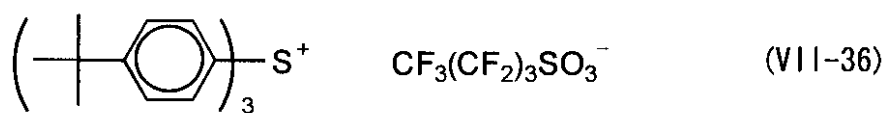
【 化 1 2 9 】

10

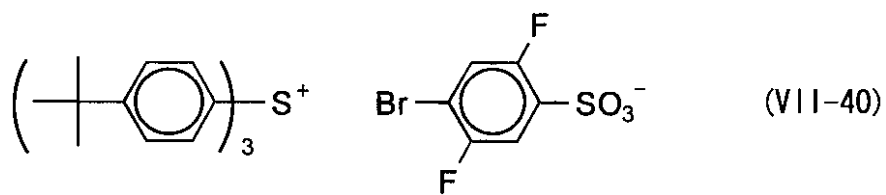
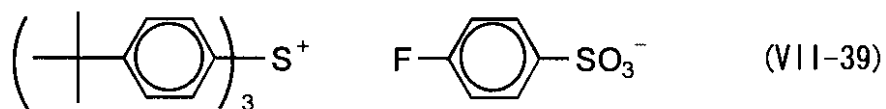
20

30

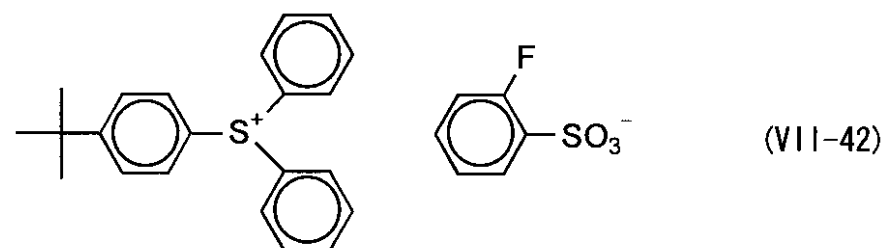
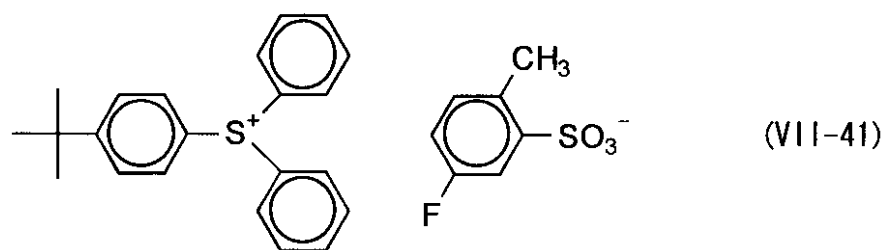
40



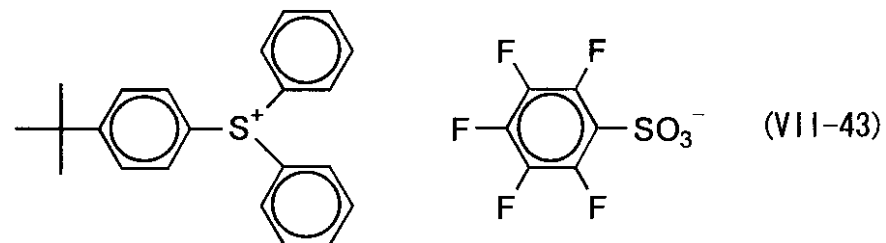
10



20



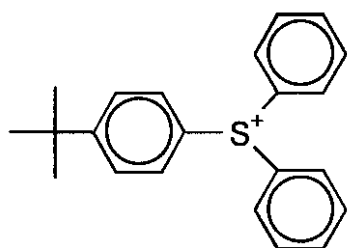
30



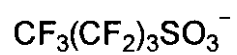
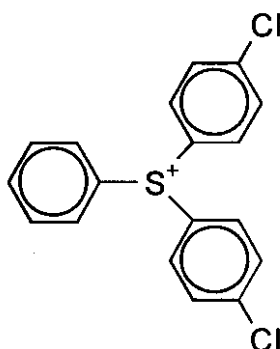
40

【 0 2 4 4 】

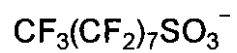
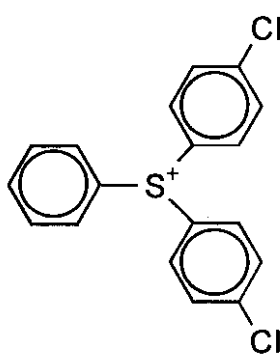
【 化 1 3 0 】



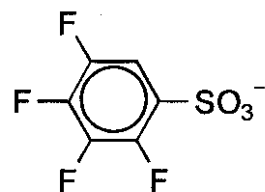
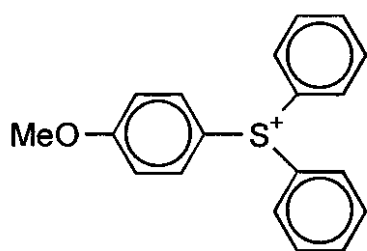
(VII-44)



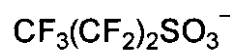
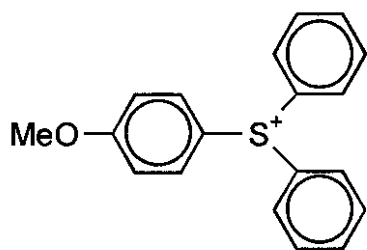
(VII-45)



(VII-46)



(VII-47)



(VII-48)

【 0 2 4 5 】

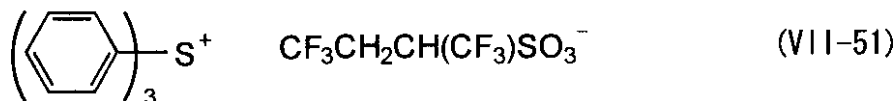
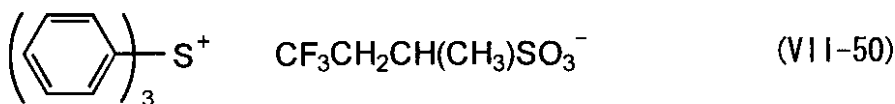
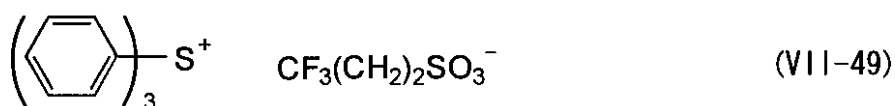
【 化 1 3 1 】

10

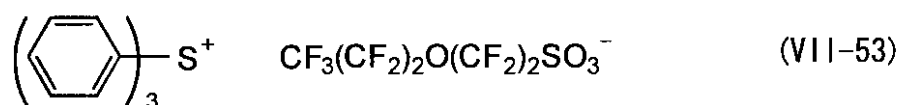
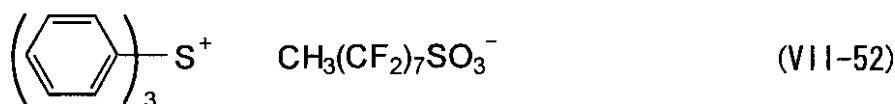
20

30

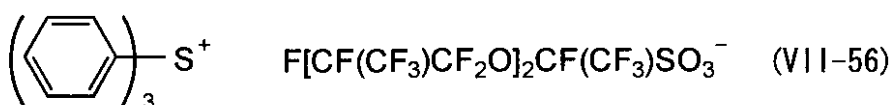
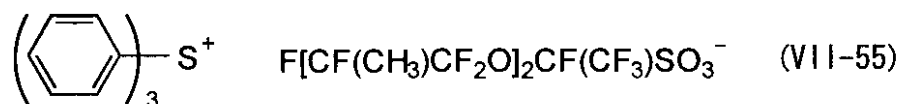
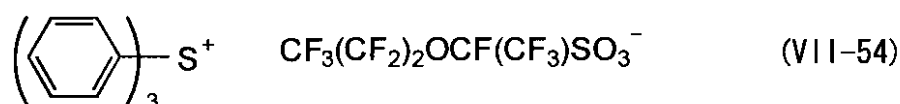
40



10



20



30

【 0 2 4 6 】

化合物 a を使用する場合、活性放射線の照射により、フッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物、又は、活性放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物の少なくともいずれかを併用することが好ましい。

【 0 2 4 7 】

〔 b 〕 化合物 a と併用することが好ましい活性放射線の照射によりフッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物（化合物 b ）としては、例えば、先の一般式（ P A G 3 ）及び（ P A G 4 ）において、 Z^- がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

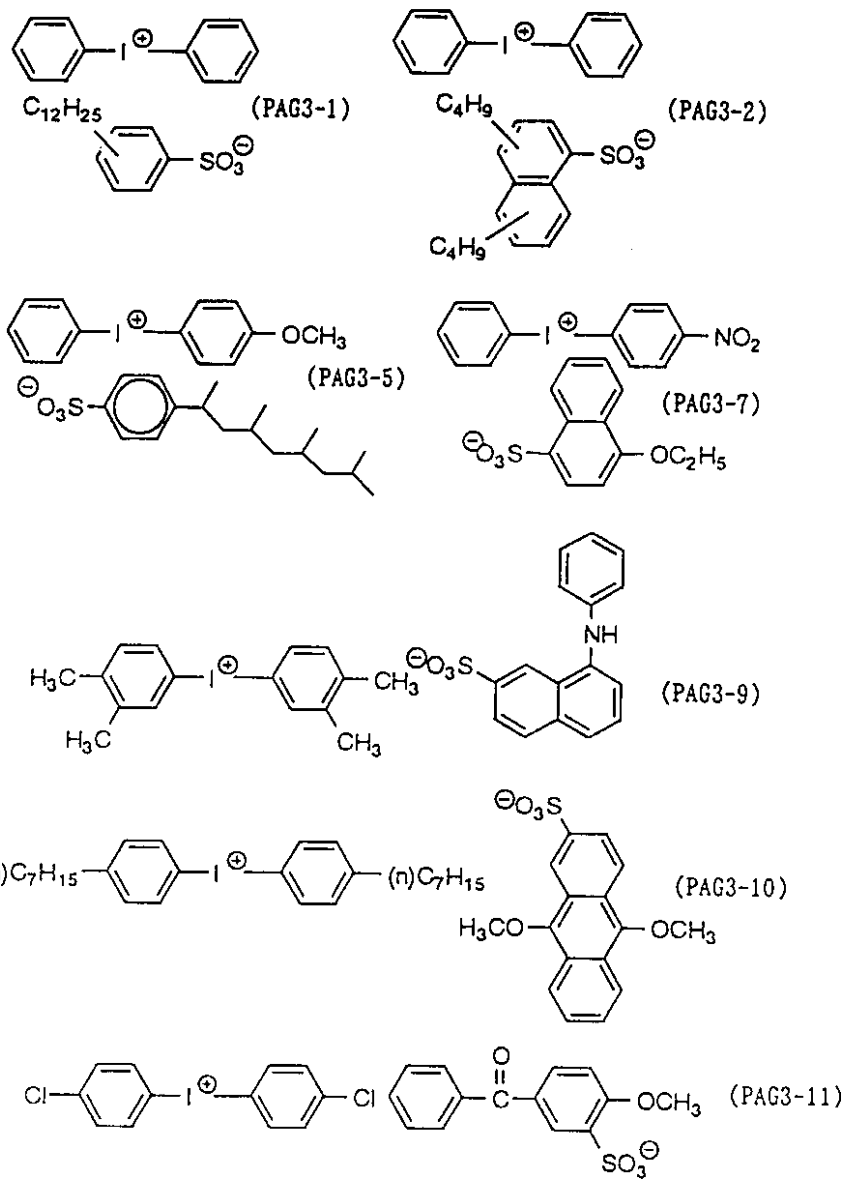
40

【 0 2 4 8 】

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

【 0 2 4 9 】

【 化 1 3 2 】



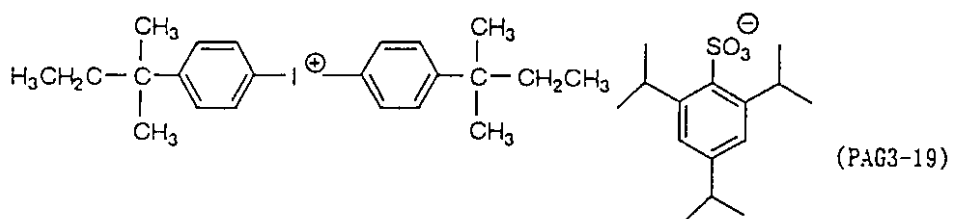
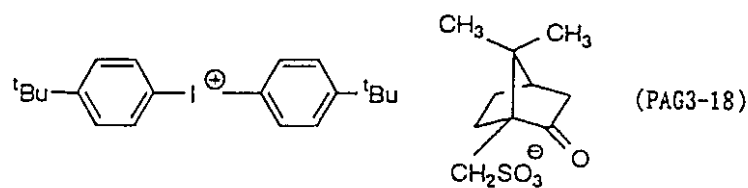
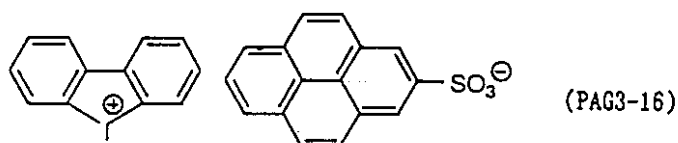
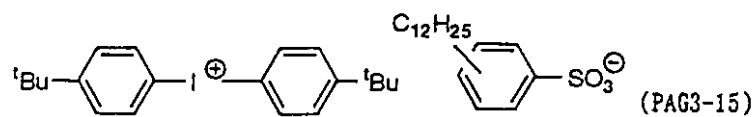
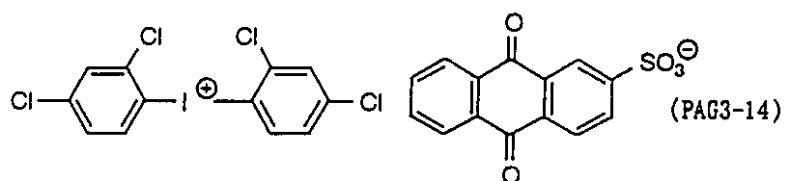
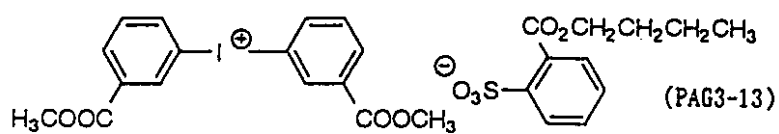
10

20

30

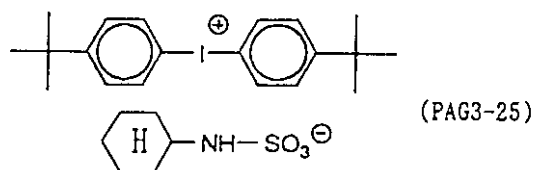
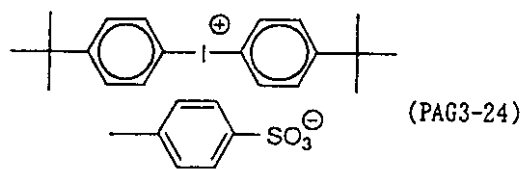
【 0 2 5 0 】

【 化 1 3 3 】



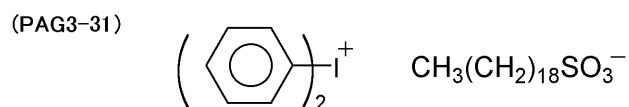
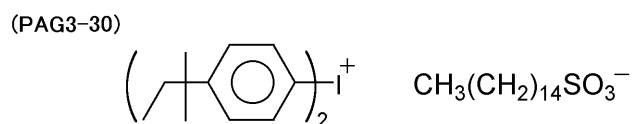
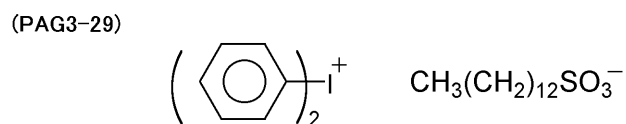
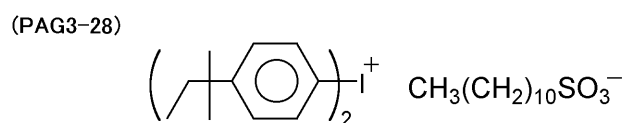
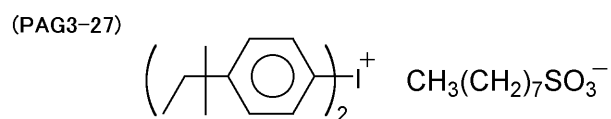
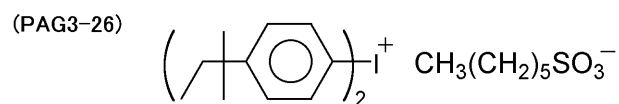
【 0 2 5 1 】

【 化 1 3 4 】



【 0 2 5 2 】

【 化 1 3 5 】

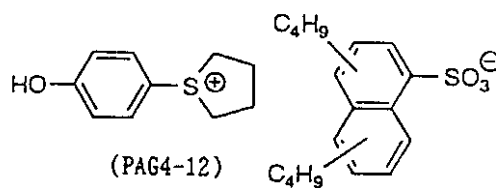
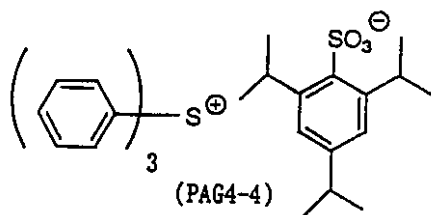
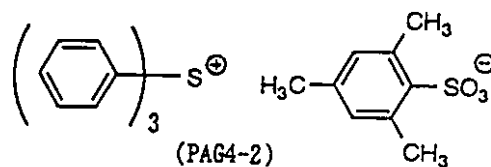
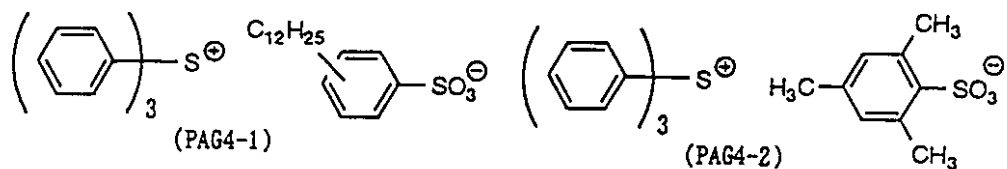


10

20

【 0 2 5 3 】

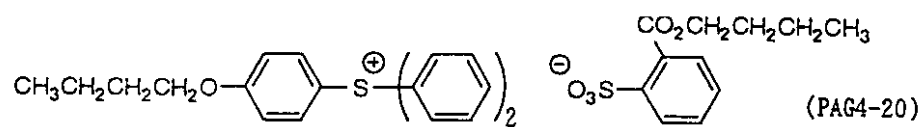
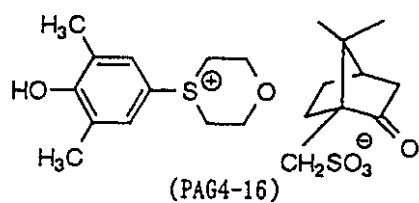
【 化 1 3 6 】



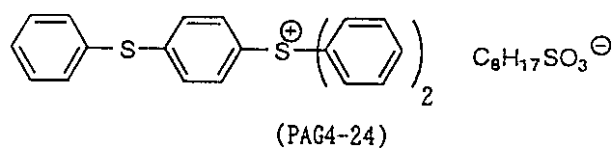
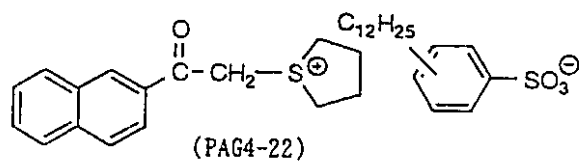
30

【 0 2 5 4 】

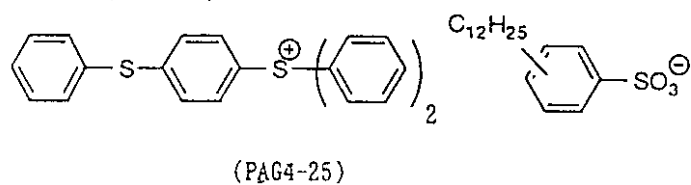
【 化 1 3 7 】



10

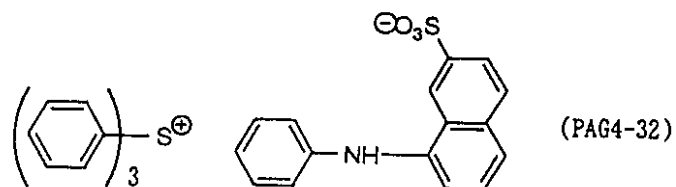
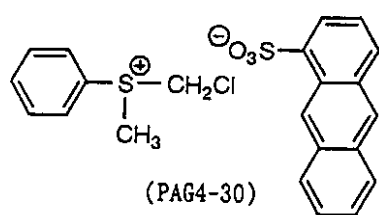
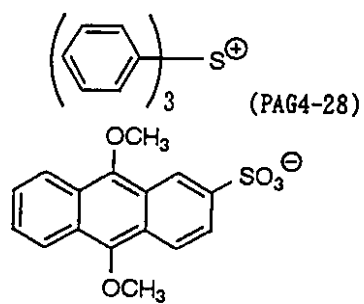
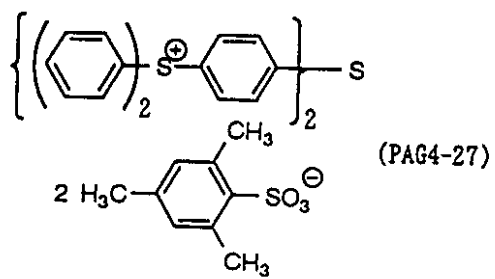


20



【 0 2 5 5 】

【 化 1 3 8 】



【 0 2 5 6 】

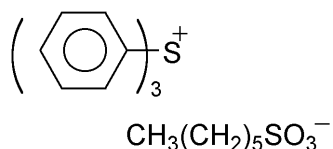
【 化 1 3 9 】

10

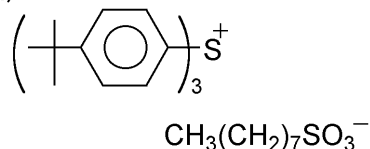
20

30

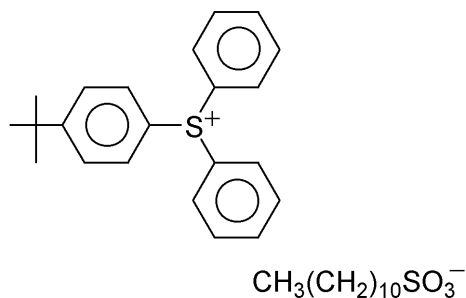
(PAG4-33)



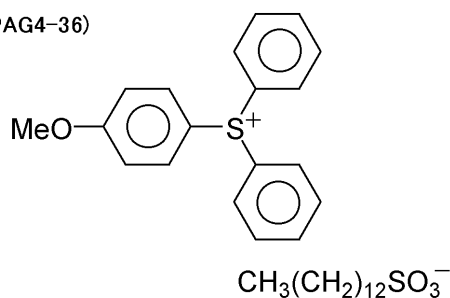
(PAG4-34)



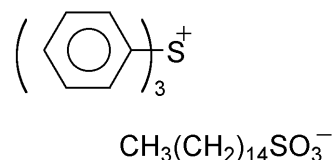
(PAG-35)



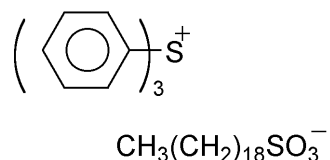
(PAG4-36)



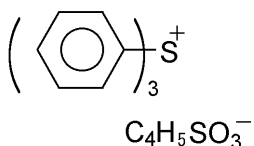
(PAG4-37)



(PAG4-38)



(PAG4-39)

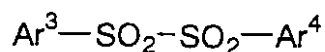


【 0 2 5 7 】

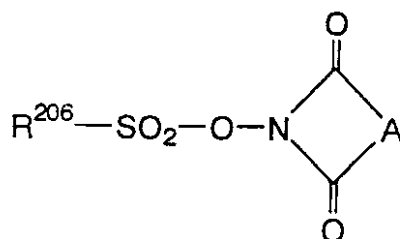
また、下記一般式 (P A G 5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (P A G 6) で表されるイミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【 0 2 5 8 】

【 化 1 4 0 】



(PAG5)



(PAG6)

【 0 2 5 9 】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【 0 2 6 0 】

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

【 0 2 6 1 】

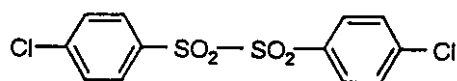
【 化 1 4 1 】

10

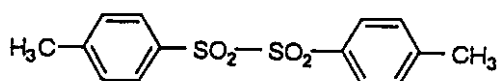
20

30

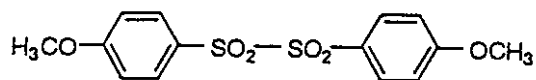
40



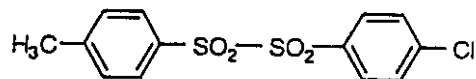
(PAG5-1)



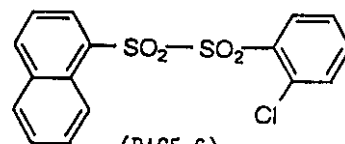
(PAG5-2)



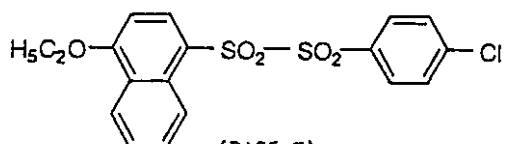
(PAG5-3)



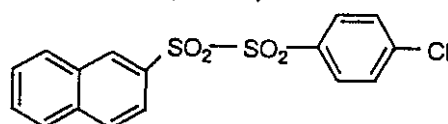
(PAG5-4)



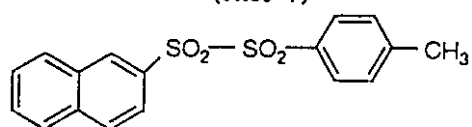
(PAG5-6)



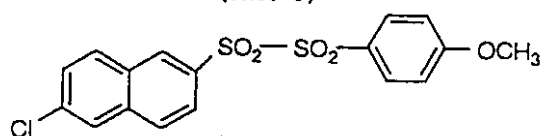
(PAG5-7)



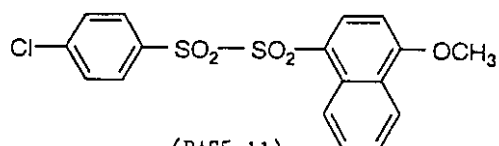
(PAG5-8)



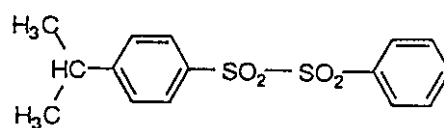
(PAG5-9)



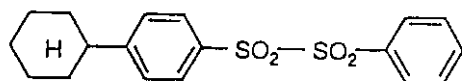
(PAG5-10)



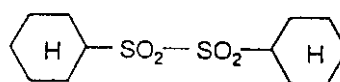
(PAG5-11)



(PAG5-12)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

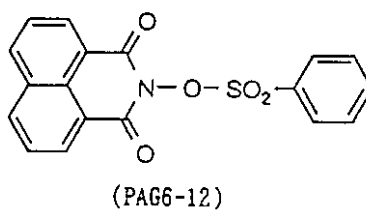
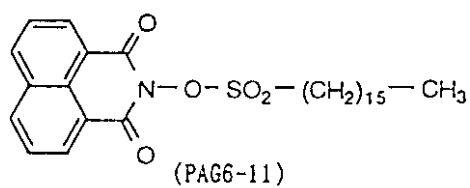
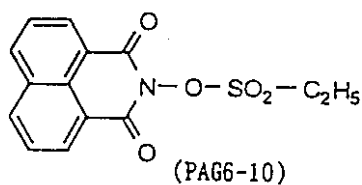
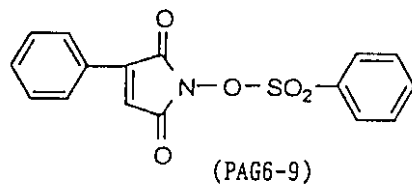
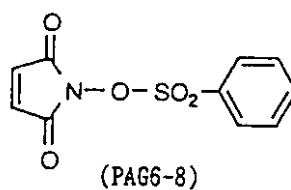
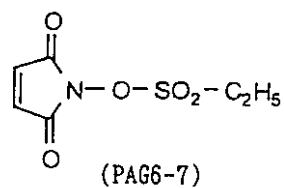
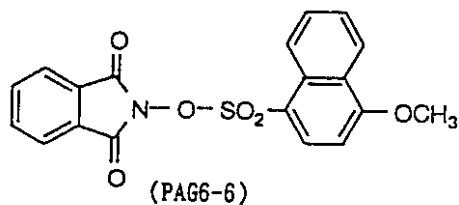
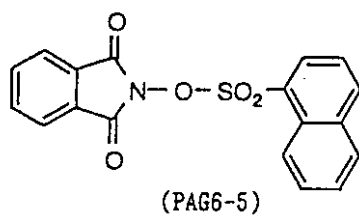
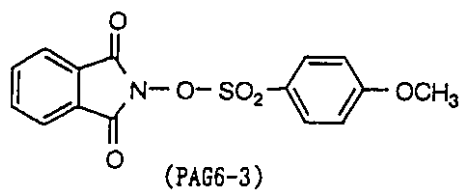
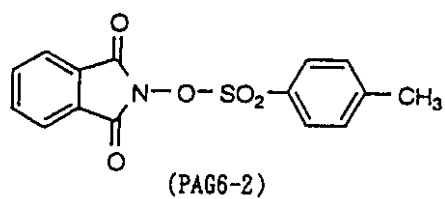
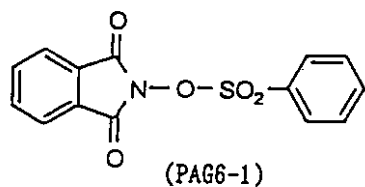
10

20

30

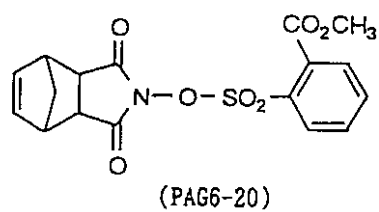
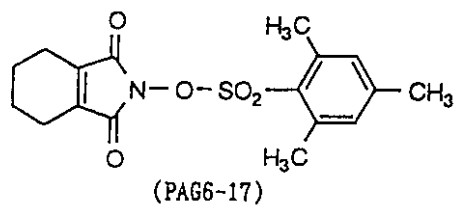
【 0 2 6 2 】

【 化 1 4 2 】



【 0 2 6 3 】

【 化 1 4 3 】



【 0 2 6 4 】

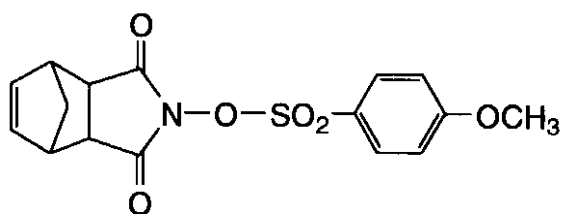
【 化 1 4 4 】

10

20

30

40



(PAG6-22)

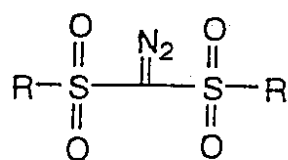
【 0 2 6 5 】

10

また、下記一般式 (P A G 7) で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【 0 2 6 6 】

【 化 1 4 5 】



(PAG7)

20

【 0 2 6 7 】

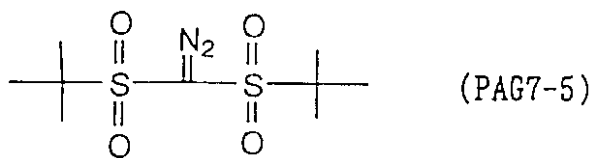
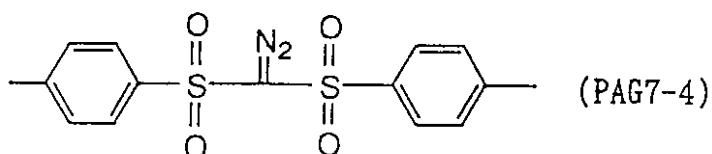
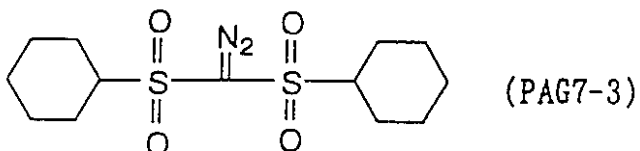
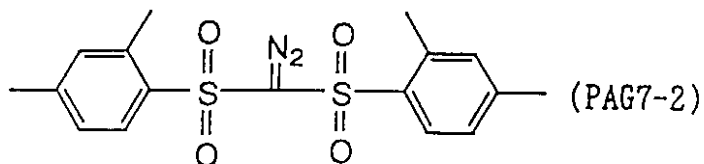
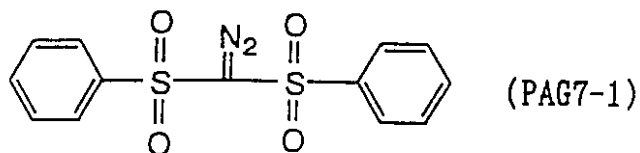
式中、R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【 0 2 6 8 】

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

【 0 2 6 9 】

【 化 1 4 6 】



【 0 2 7 0 】

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

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

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

【 0 2 7 1 】

化合物 a と併用することが好ましい活性放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物としては、フッ素非含有カルボン酸を発生する化合物 c 及びフッ素含有カルボン酸を発生する化合物 d を挙げるができる。

【 0 2 7 2 】

〔 c 〕化合物 a と併用することが好ましい活性放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物 c としては、例えば、下記一般式（ A I ）～（ A V ）で示される化合物を挙げるができる。

【 0 2 7 3 】

10

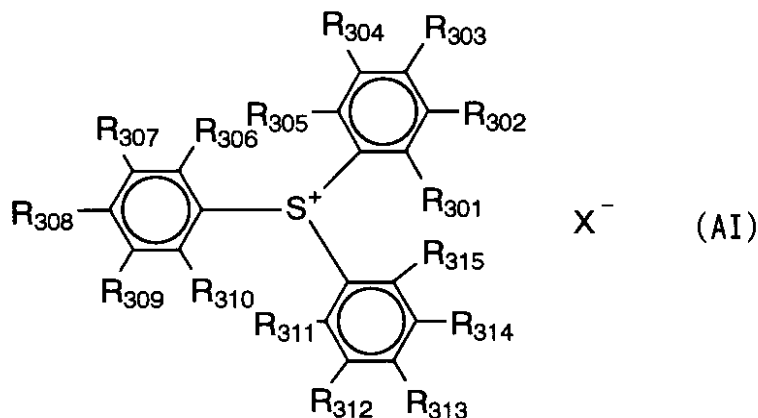
20

30

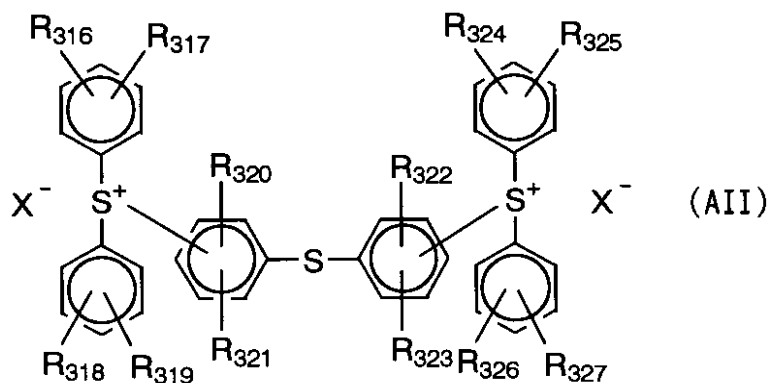
40

50

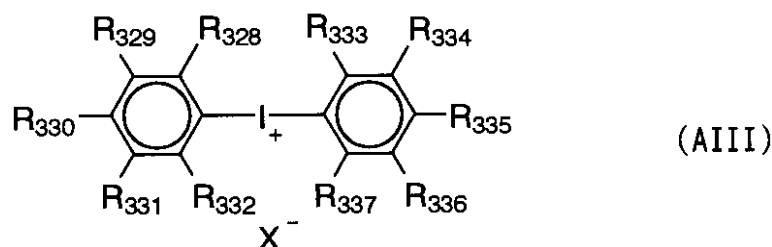
【化 1 4 7】



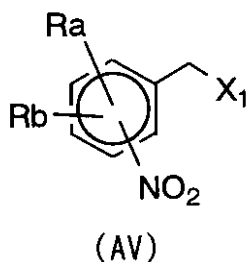
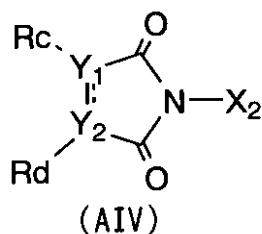
10



20



30



【 0 2 7 4】

40

上記式において、 $R_{301} \sim R_{337}$ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_0$ 基を表す。 R_0 は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。

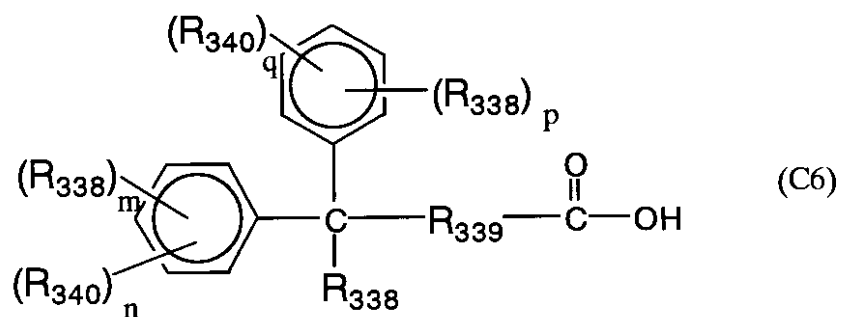
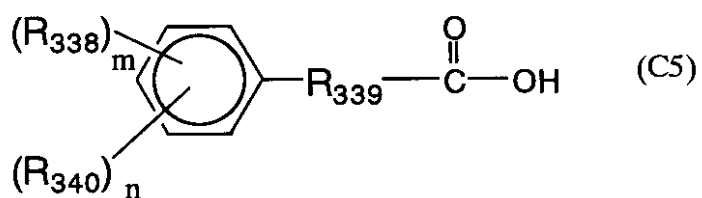
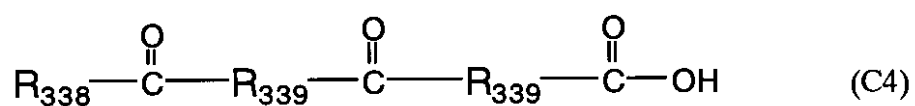
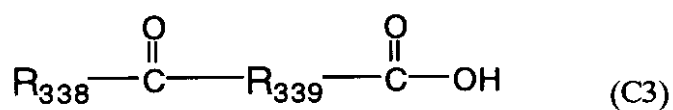
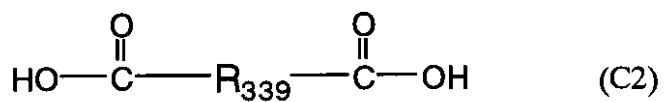
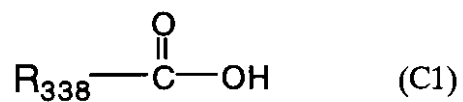
R_a 、 R_b は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。 R_c 、 R_d は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。 R_c と R_d とが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでもよい）を形成してもよい。 Y_1 、 Y_2 は、炭素原子を表し、 Y_1-Y_2 結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記 X^- は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。 X_1 、 X_2 は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシ

50

ル基部分でエステル基となったものを表す。

【 0 2 7 5 】

【 化 1 4 8 】



【 0 2 7 6 】

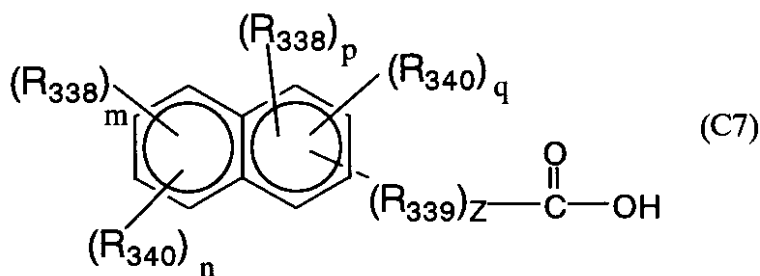
【 化 1 4 9 】

10

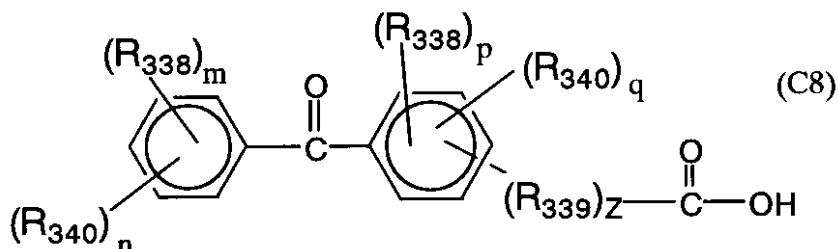
20

30

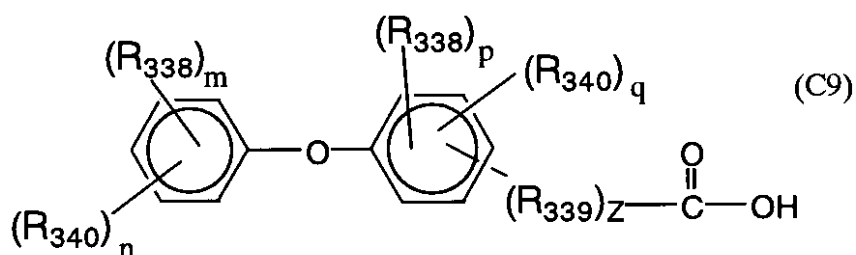
40



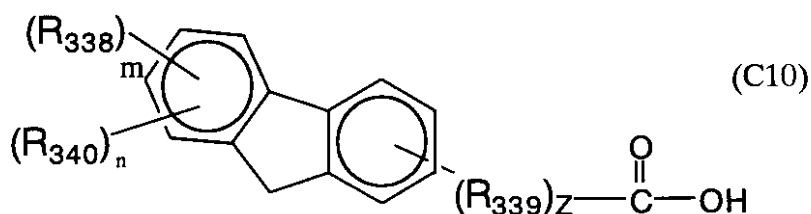
10



20



30



【 0 2 7 7 】

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

40

【 0 2 7 8 】

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

50

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

【0279】

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

【0280】

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

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

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

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

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

【0281】

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

【0282】

本発明で使用される一般式 (A I) ~ (A I I I) で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン X^- として、上記式 (C 1) ~ (C 10) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシ基 ($-COOH$) がアニオン ($-COO^-$) となったものを含む。

本発明で使用される一般式 (A I V) ~ (A V) で表される化合物は、置換基 X_1 、 X_2 として、上記式 (C 1) ~ (C 10) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシ基 ($-COOH$) がエステル基 ($-COO-$) となった置換基を含む。

【0283】

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

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

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

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

10

20

30

40

50

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

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

【0284】

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

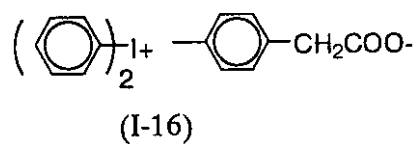
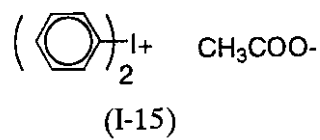
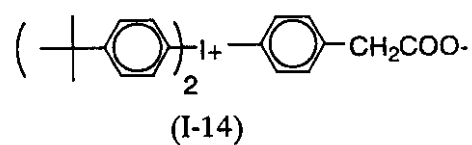
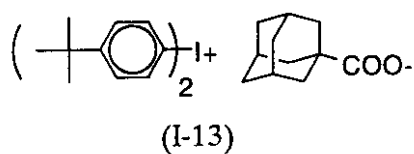
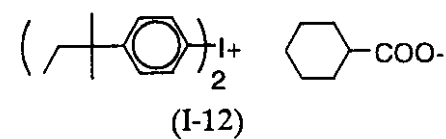
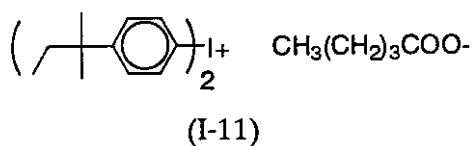
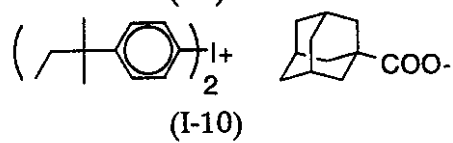
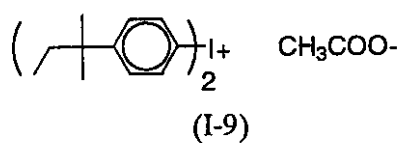
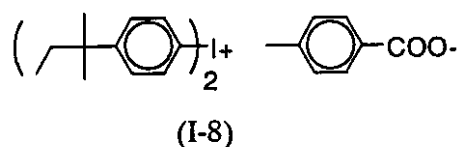
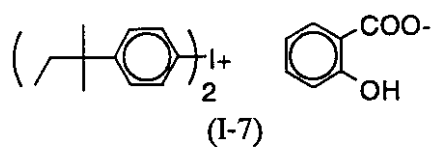
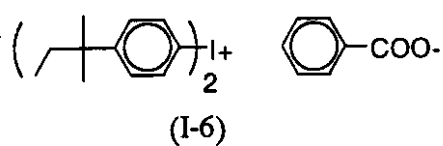
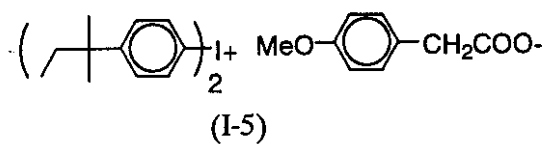
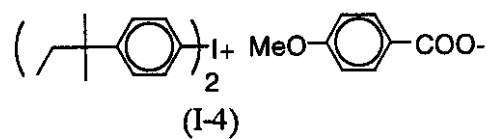
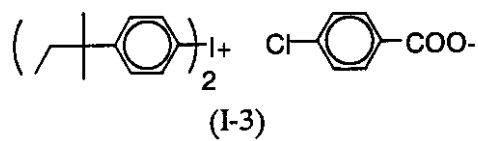
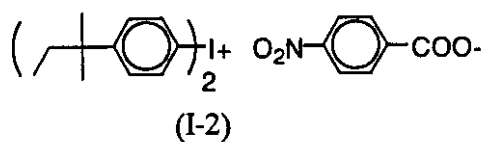
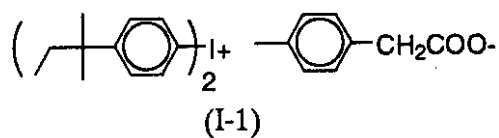
炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。 10

【0285】

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。

【0286】

【化150】



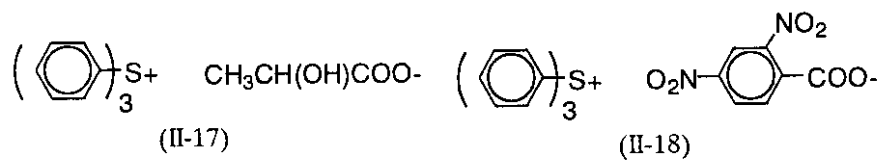
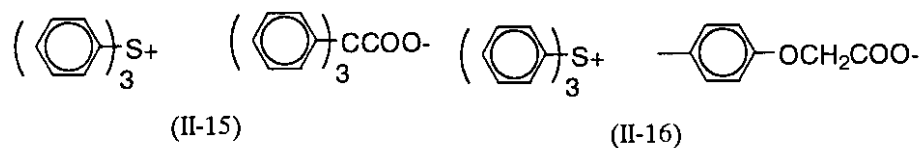
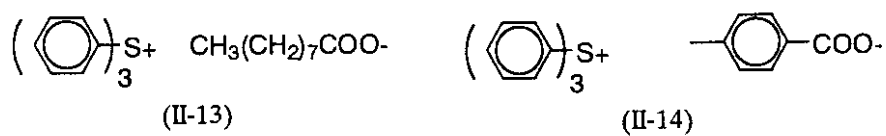
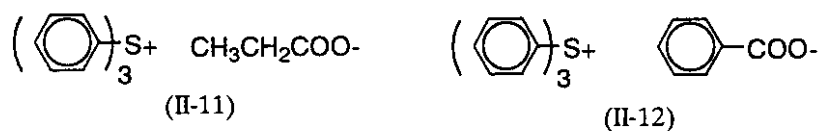
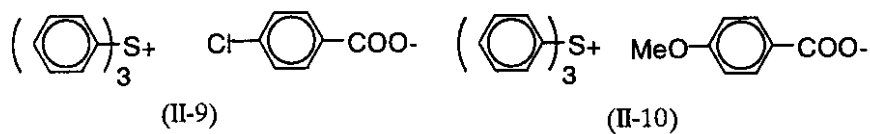
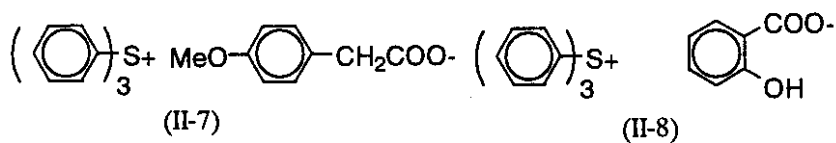
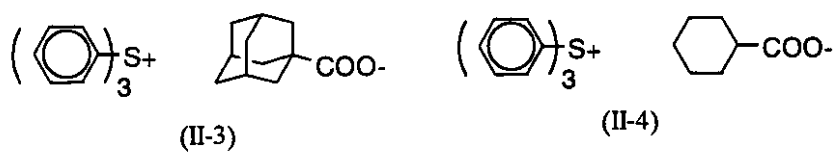
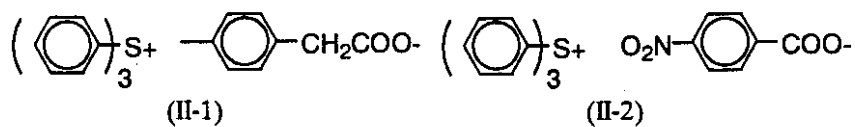
【 0 2 8 7 】

【 化 1 5 1 】

10

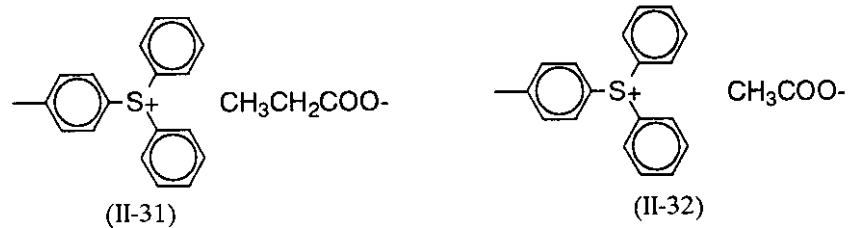
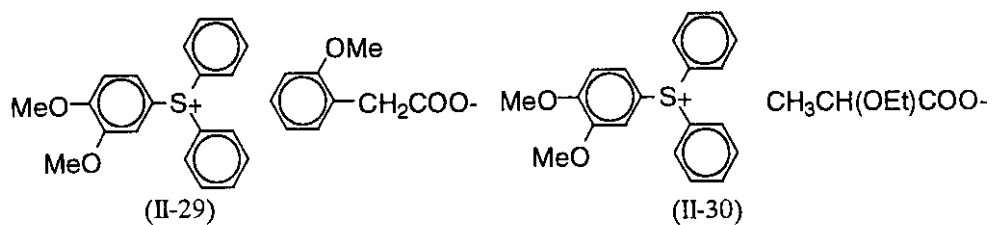
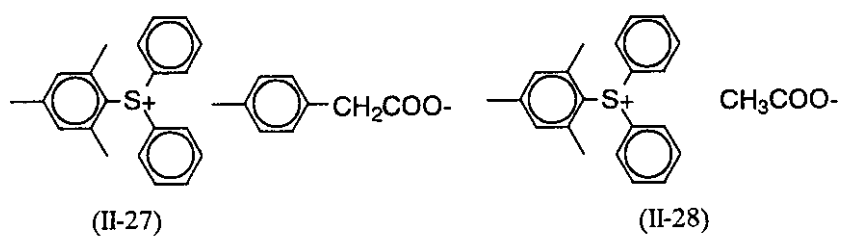
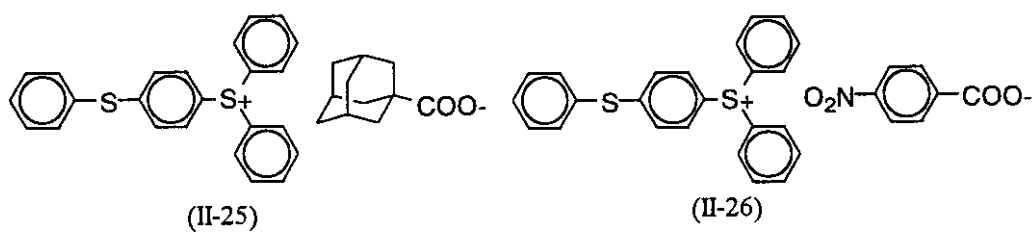
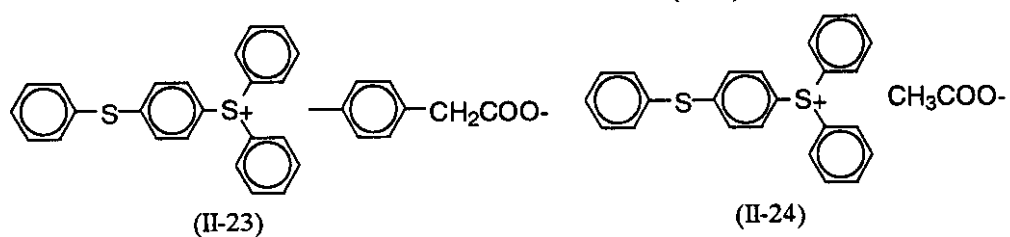
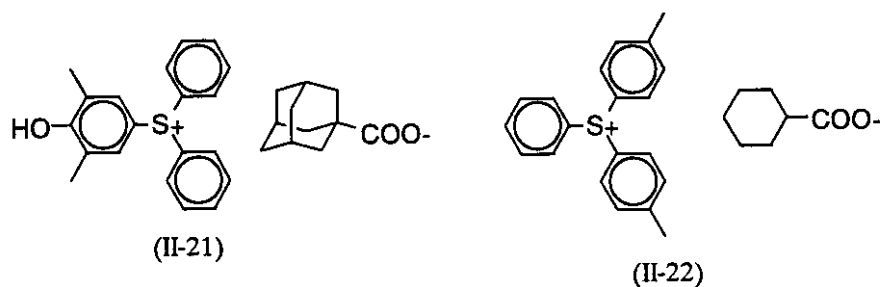
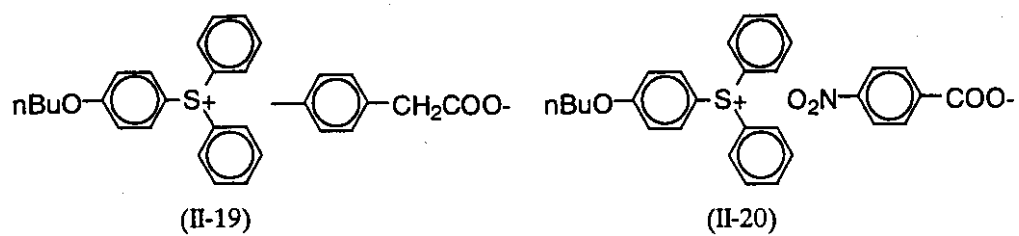
20

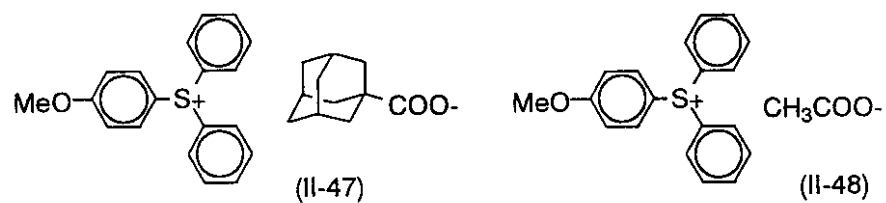
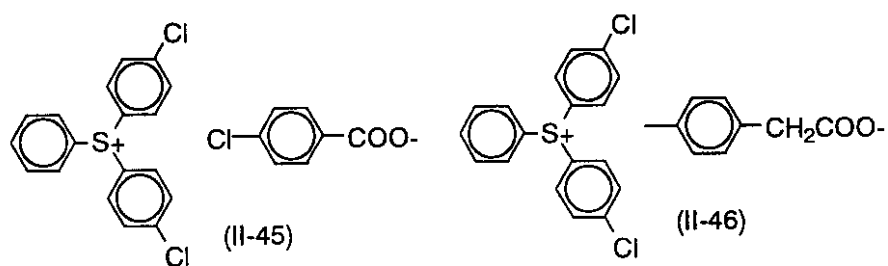
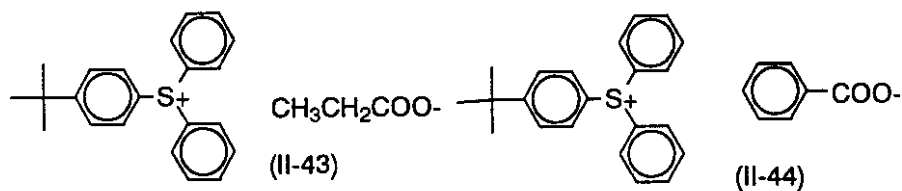
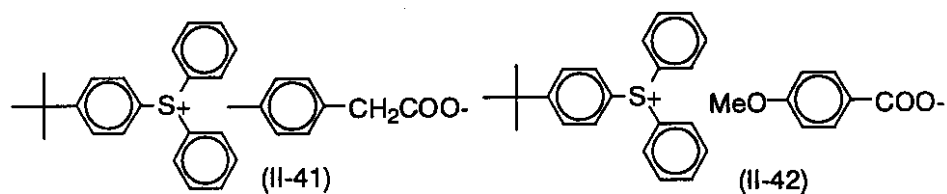
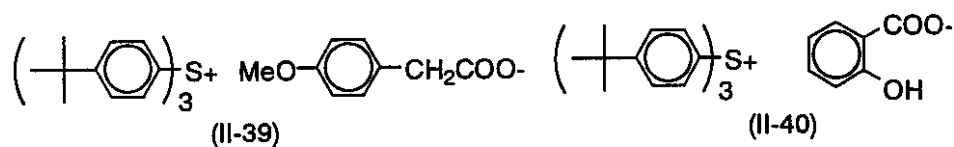
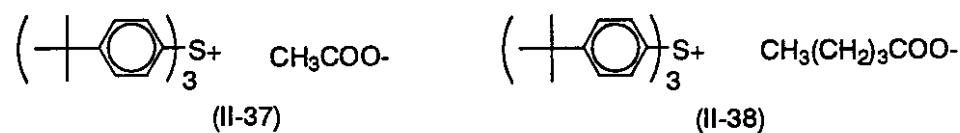
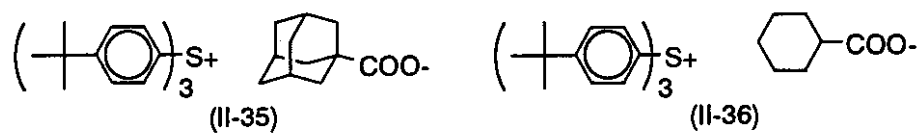
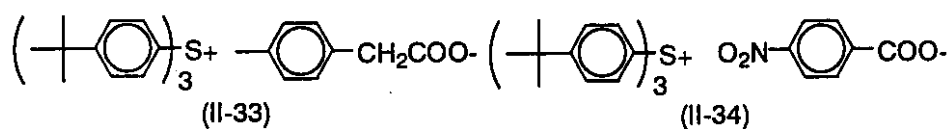
30



【 0 2 8 8 】

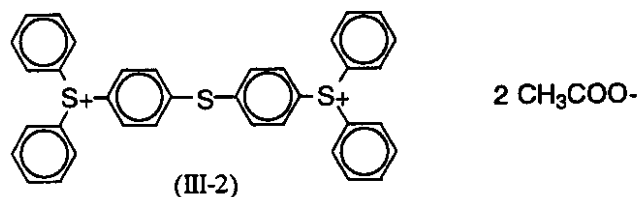
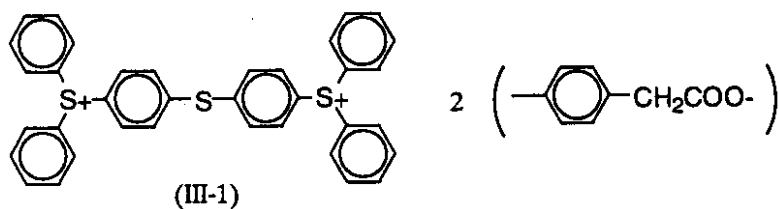
【 化 1 5 2 】



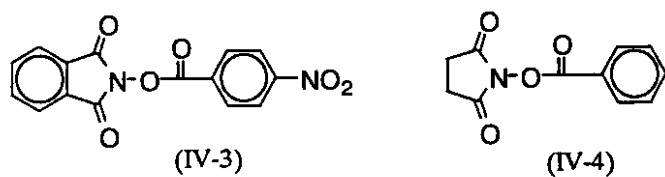
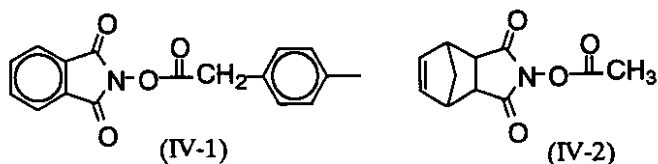


【 0 2 9 0 】

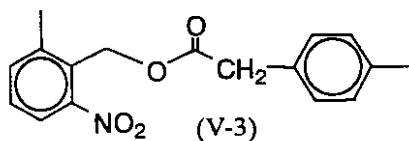
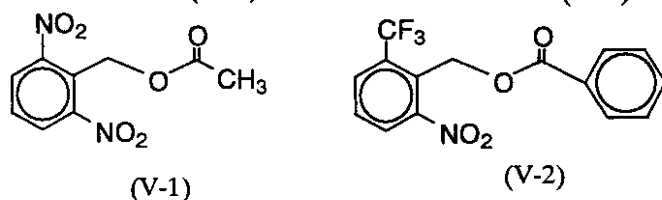
【 化 1 5 4 】



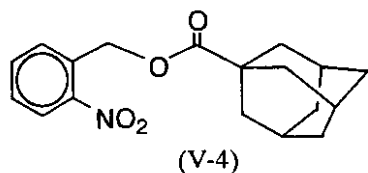
10



20



30



【 0 2 9 1 】

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

40

【 0 2 9 2 】

〔d〕次に、化合物 a と併用することが好ましい活性放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物 d について説明する。

50

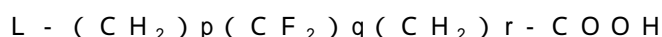
【 0 2 9 3 】

フッ素含有カルボン酸としては、例えば、フッ素置換された脂肪族カルボン酸及び芳香族カルボン酸を挙げることができる。

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

10

好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。



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

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

20

【 0 2 9 4 】

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

30

【 0 2 9 5 】

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

【 0 2 9 6 】

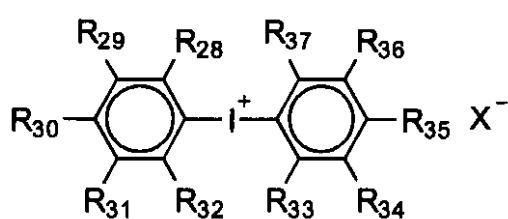
好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。

40

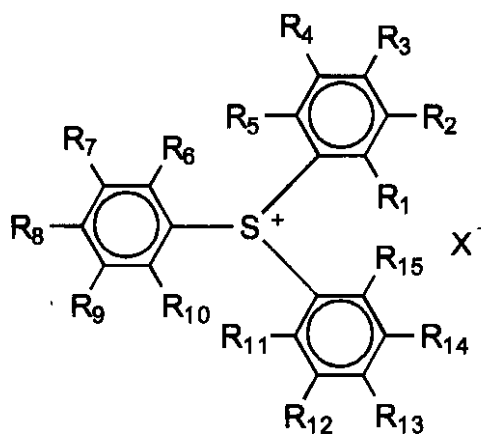
より好ましくは下記一般式（I）～（III）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性放射線を照射することより、一般式（I）～（III）のX⁺に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

【 0 2 9 7 】

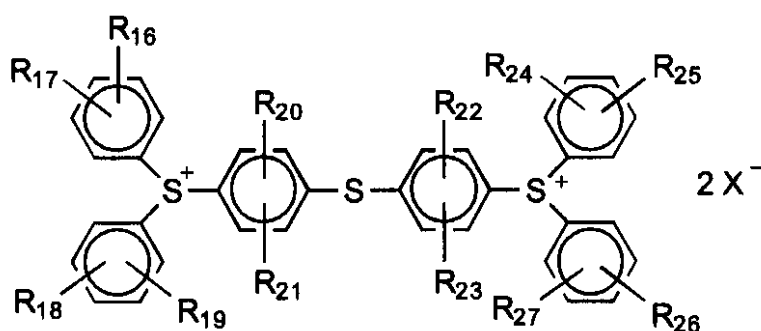
【 化 1 5 5 】



(I)



(II)



(III)

【0298】

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

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

【0299】

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

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

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

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

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

10

20

40

50

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

【0300】

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

【0301】

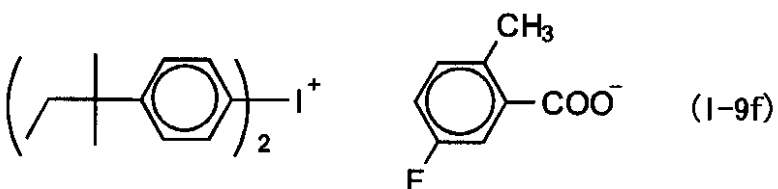
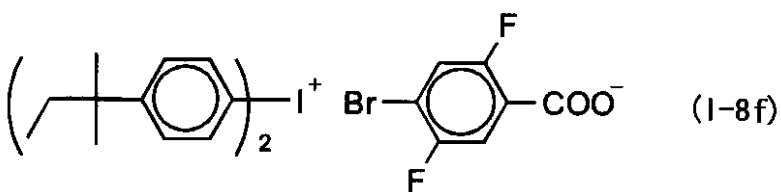
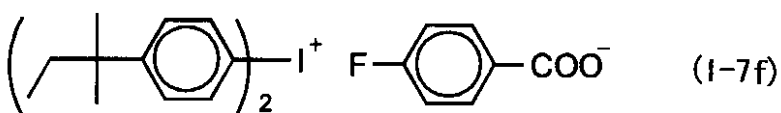
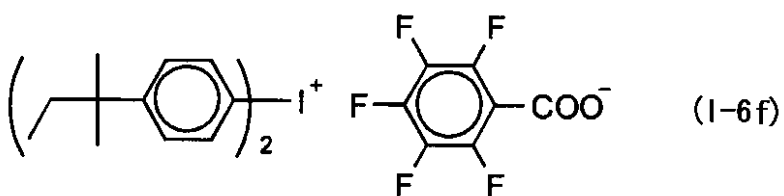
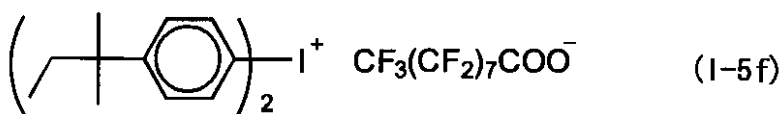
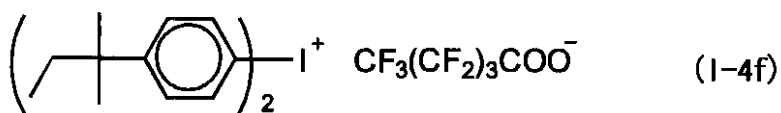
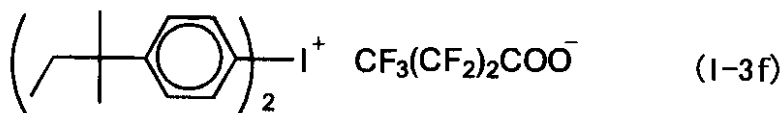
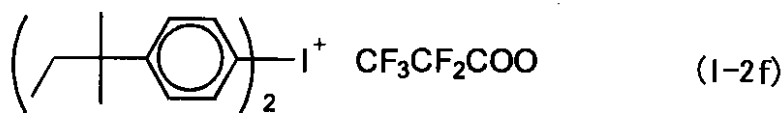
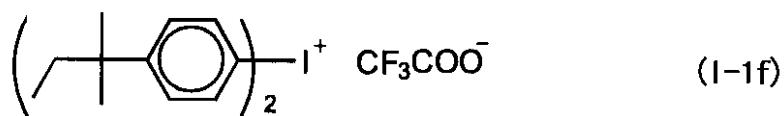
以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式(Ⅰ)で表される光酸発生剤の具体例(Ⅰ-1f)～(Ⅰ-36f)：

10

【0302】

【化156】



【 0 3 0 3 】

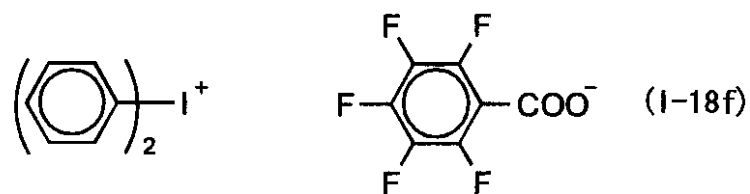
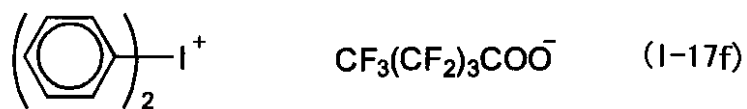
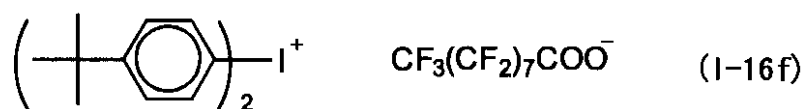
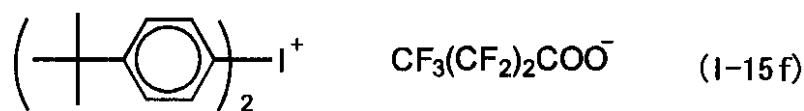
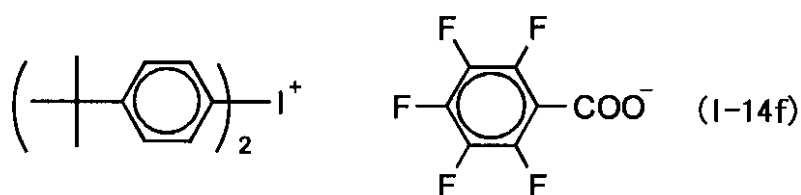
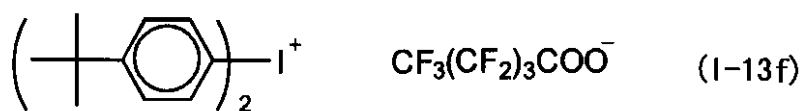
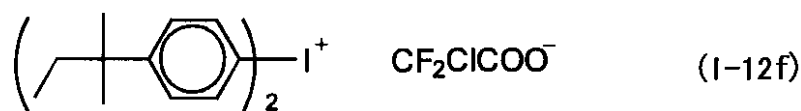
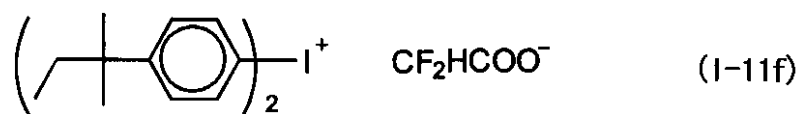
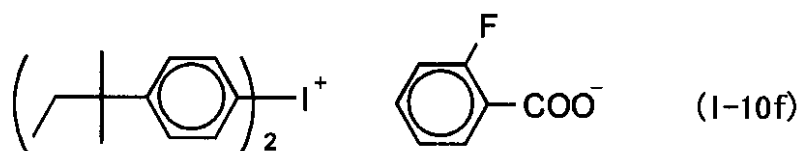
【 化 1 5 7 】

10

20

30

40



【 0 3 0 4 】

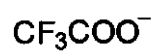
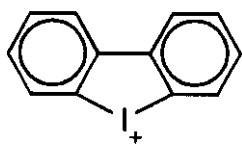
【 化 1 5 8 】

10

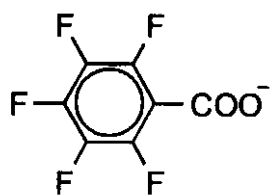
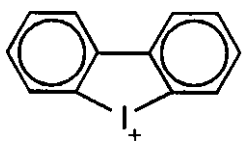
20

30

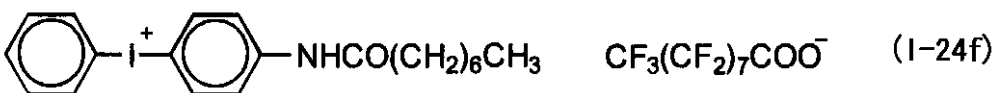
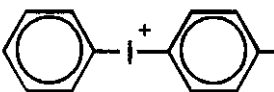
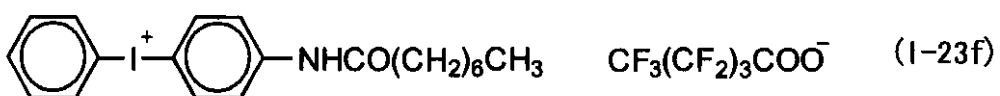
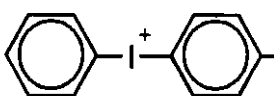
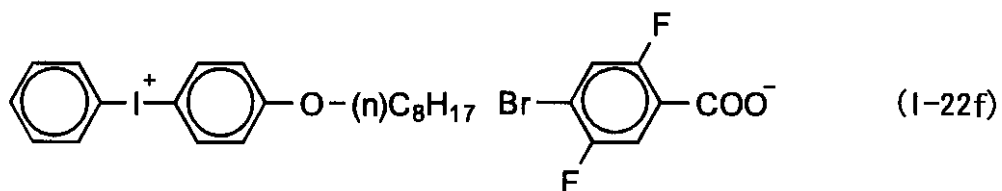
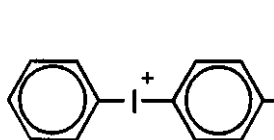
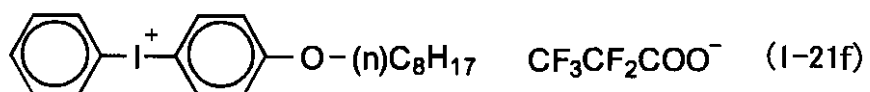
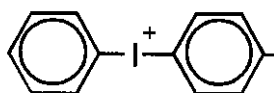
40



(I-19f)

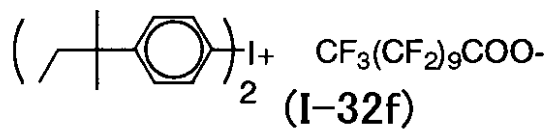
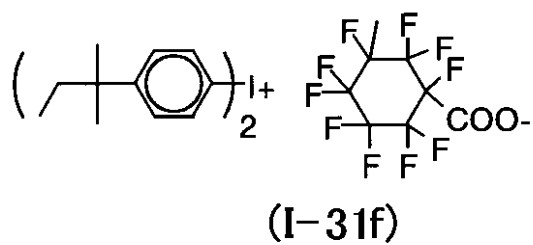
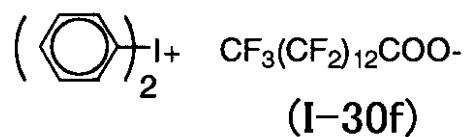
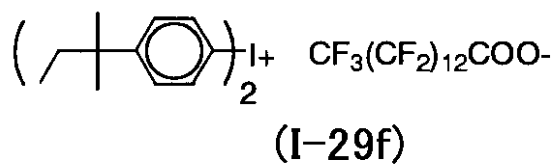
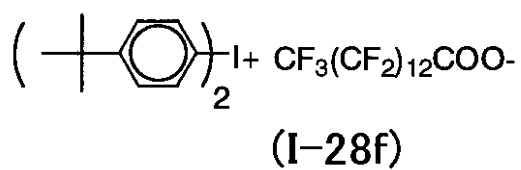
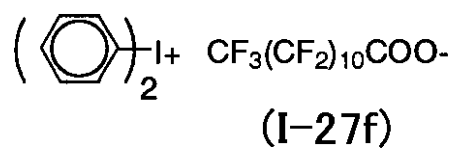
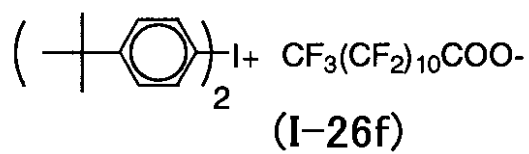
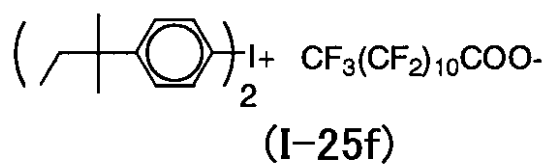


(I-20f)



【 0 3 0 5 】

【 化 1 5 9 】

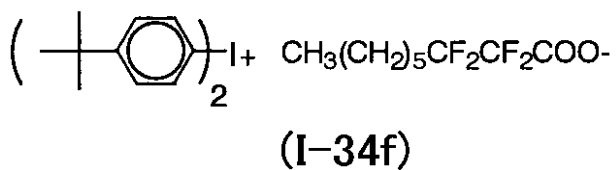
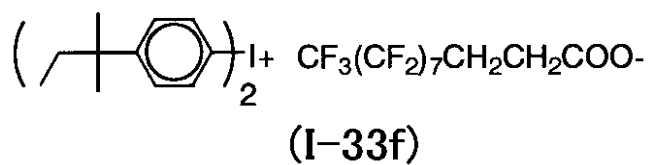


10

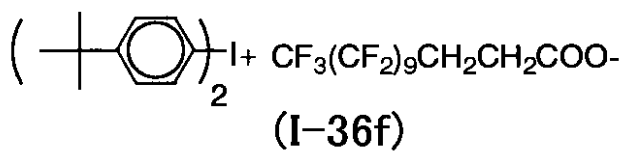
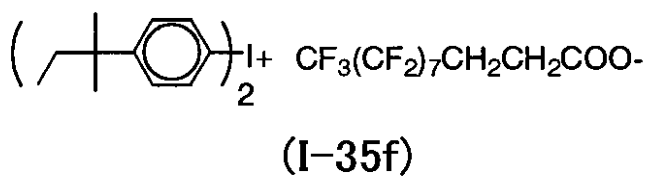
20

30

40



10



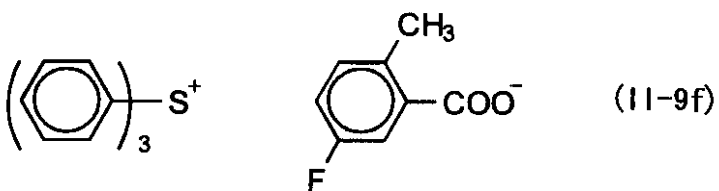
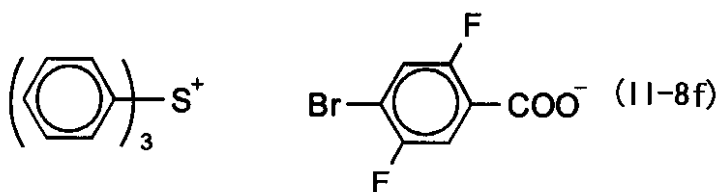
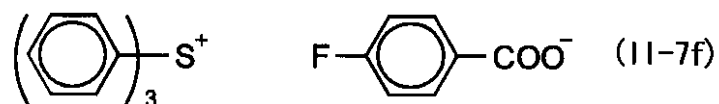
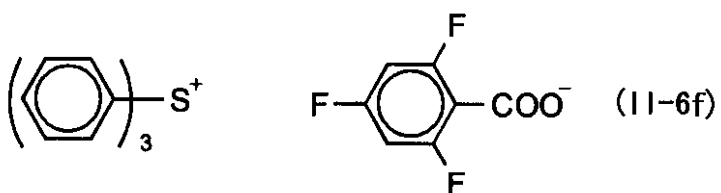
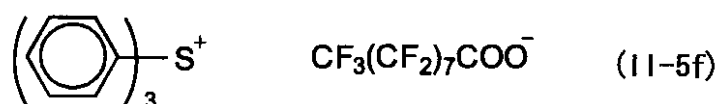
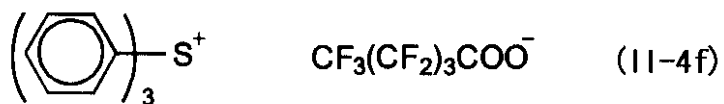
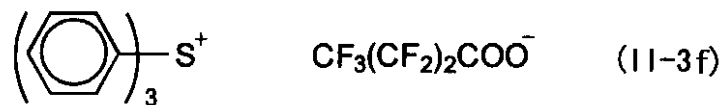
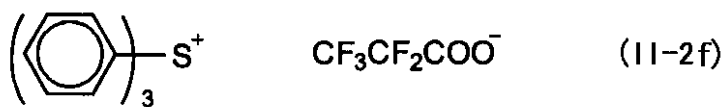
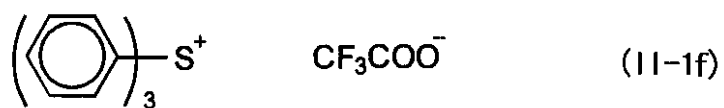
20

【 0 3 0 7 】

一般式 (II) で表される光酸発生剤の具体例 (II - 1 f) ~ (II ~ 6 7 f) :

【 0 3 0 8 】

【 化 1 6 1 】



【 0 3 0 9 】

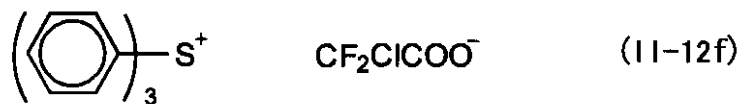
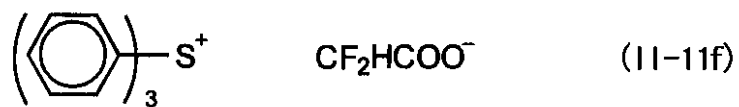
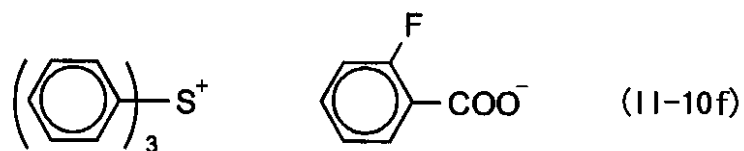
【 化 1 6 2 】

10

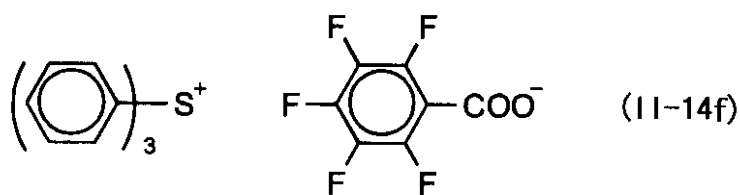
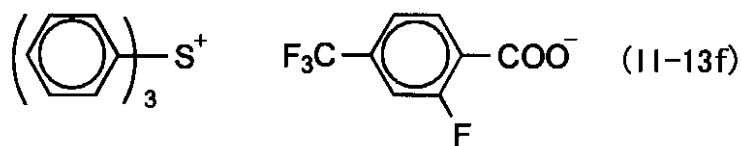
20

30

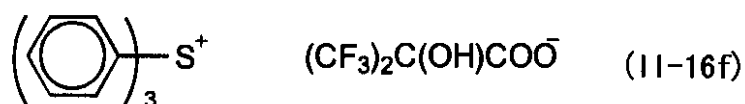
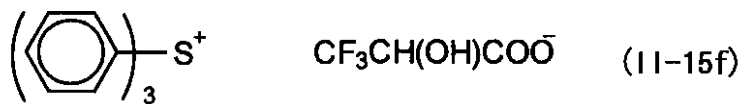
40



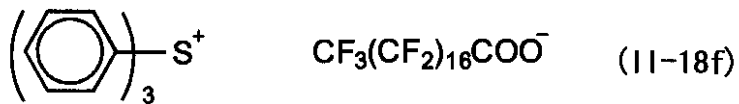
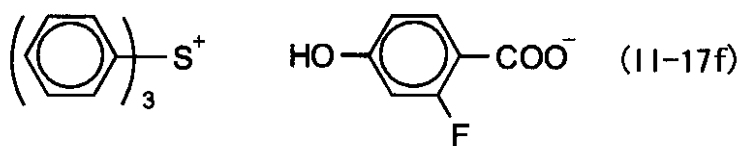
10



20



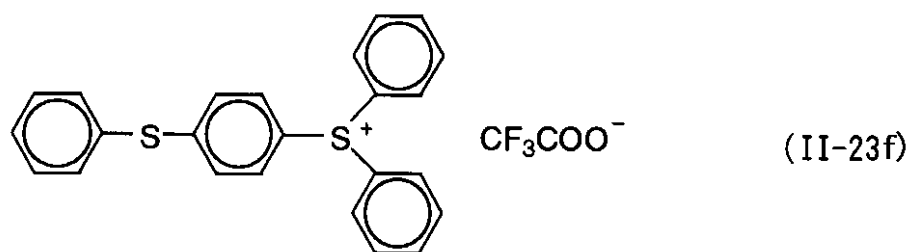
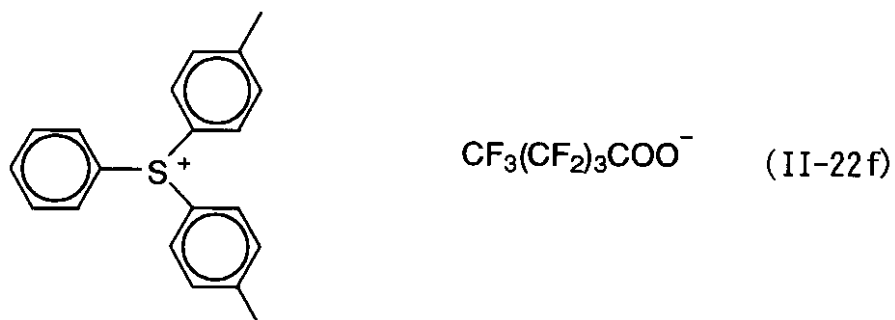
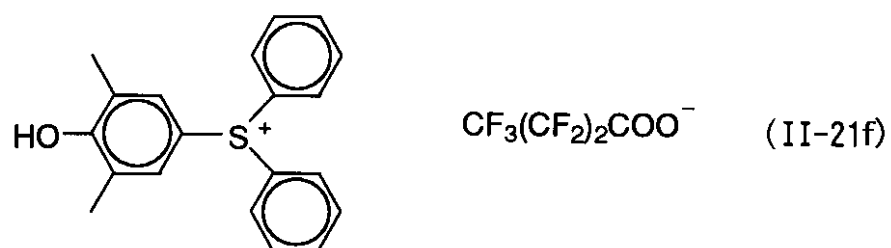
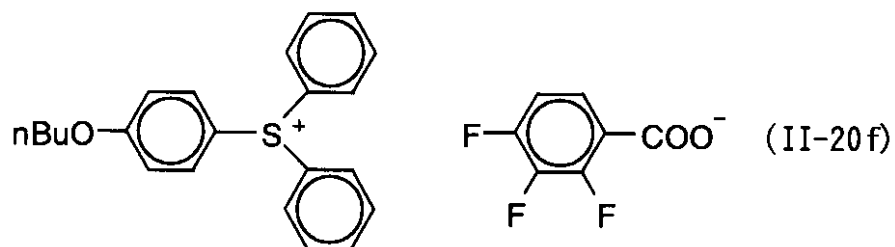
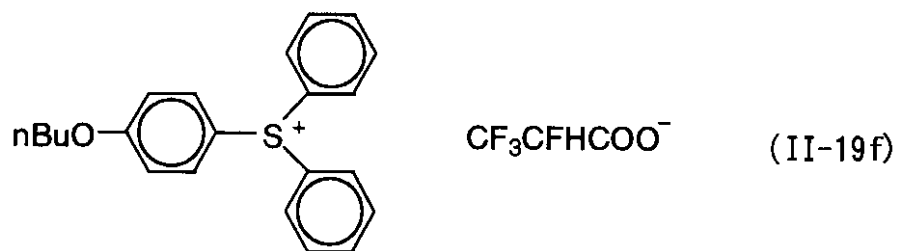
30



【 0 3 1 0 】

【 化 1 6 3 】

40



【 0 3 1 1 】

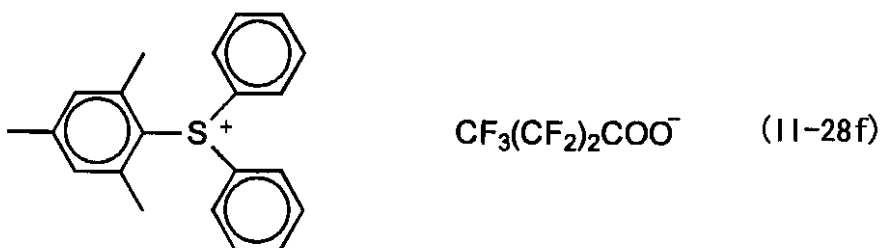
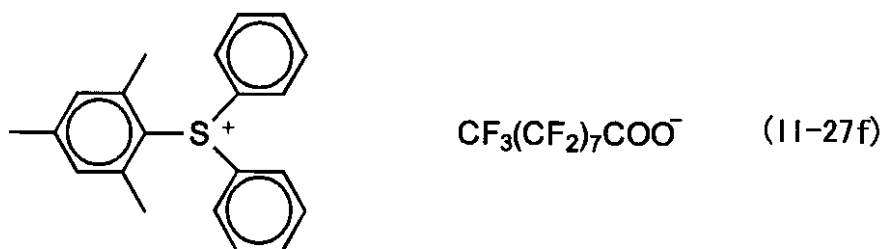
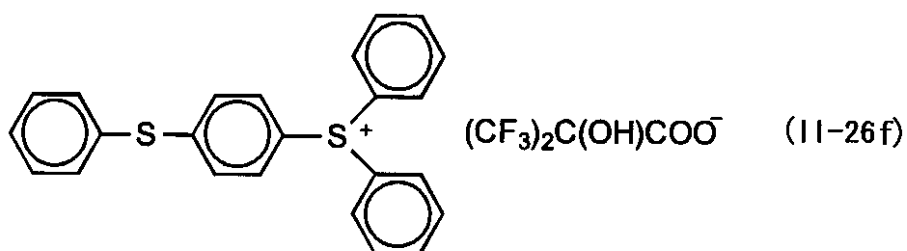
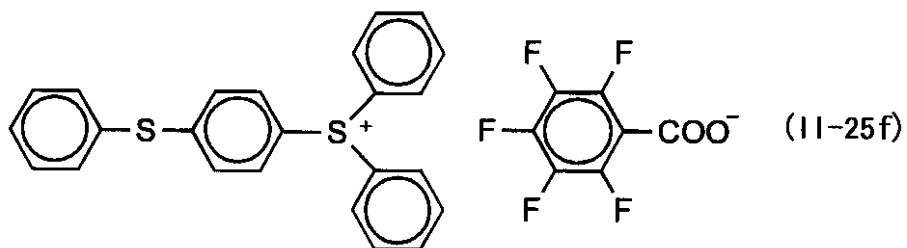
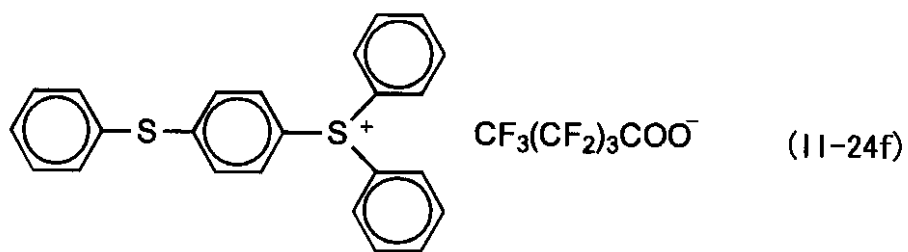
【 化 1 6 4 】

10

20

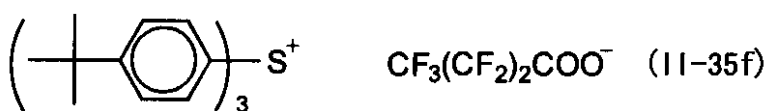
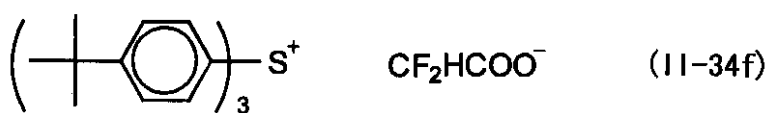
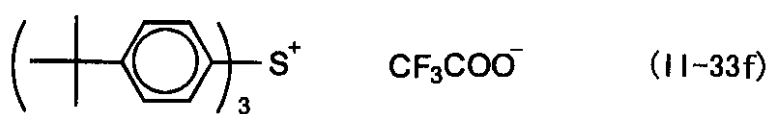
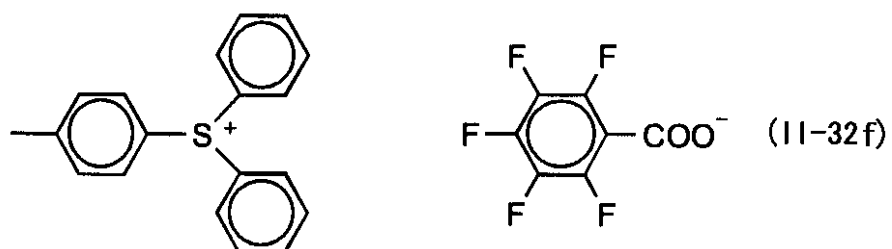
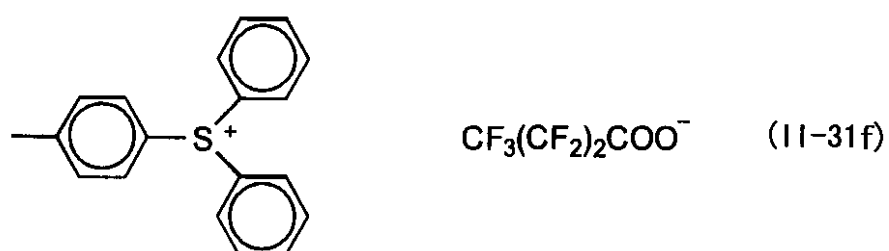
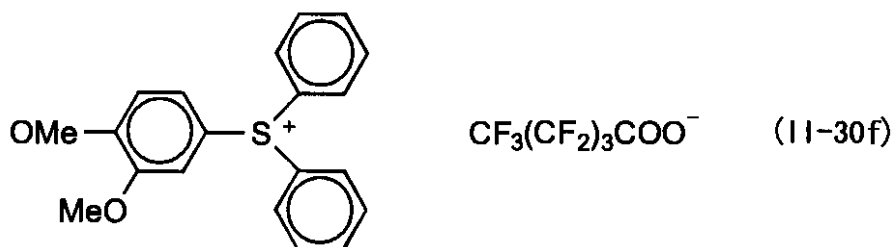
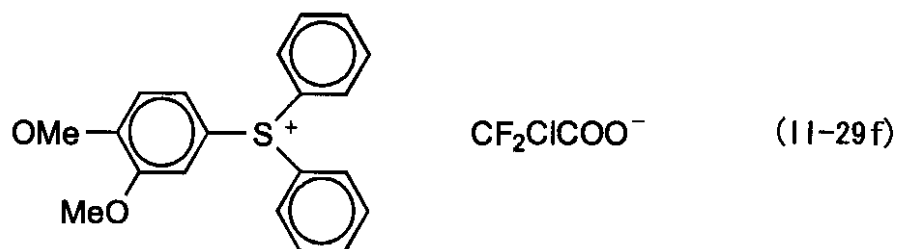
30

40



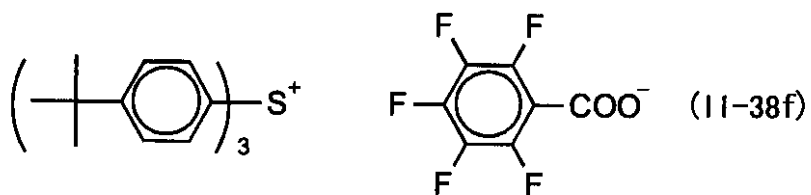
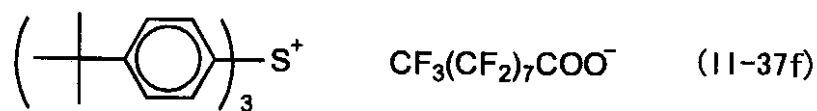
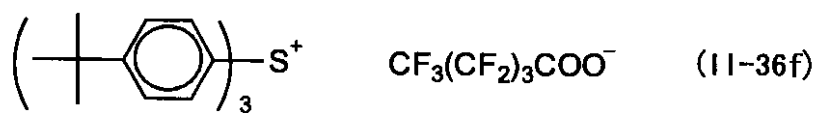
【 0 3 1 2 】

【 化 1 6 5 】

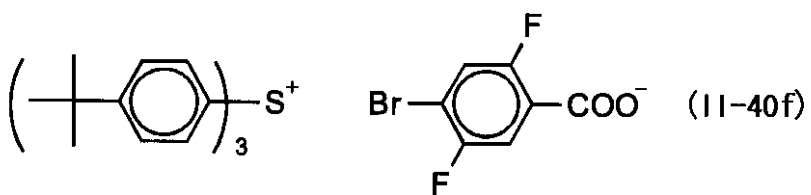
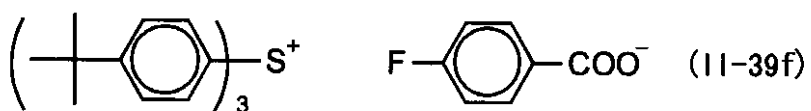


【 0 3 1 3 】

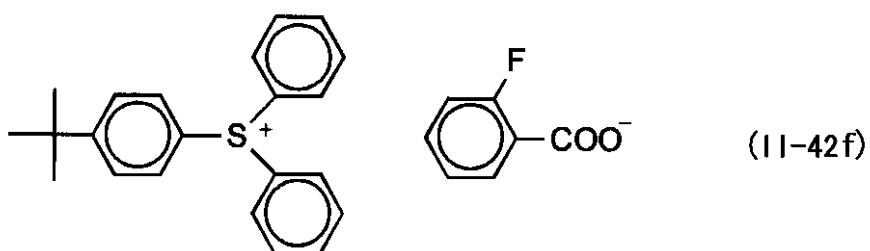
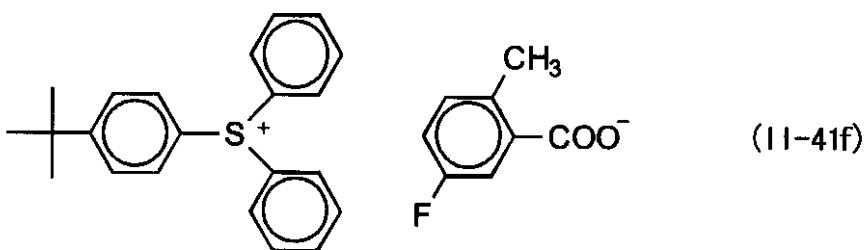
【 化 1 6 6 】



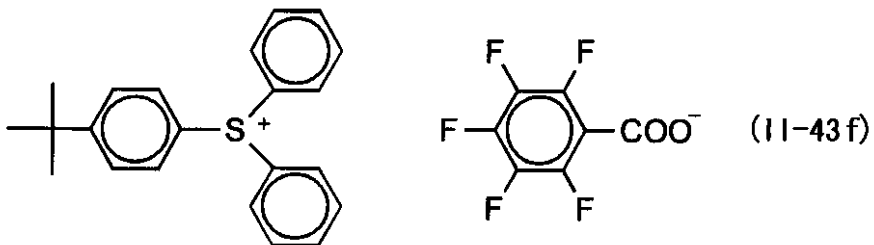
10



20



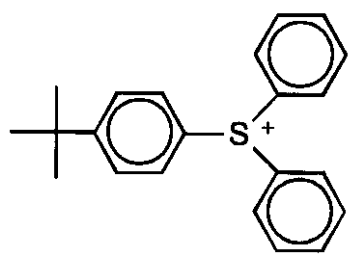
30



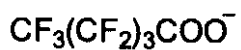
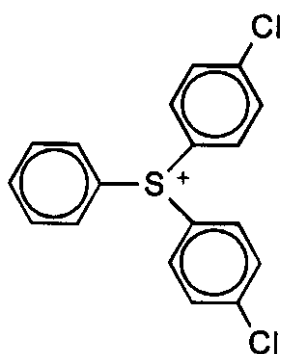
40

【 0 3 1 4 】

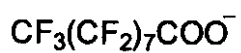
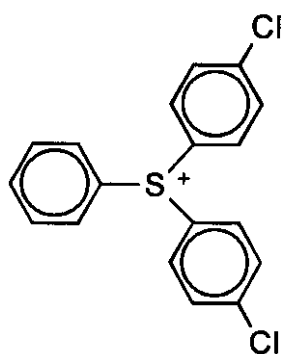
【 化 1 6 7 】



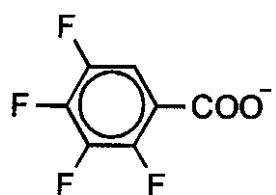
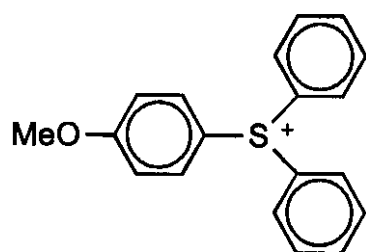
(II-44f)



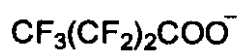
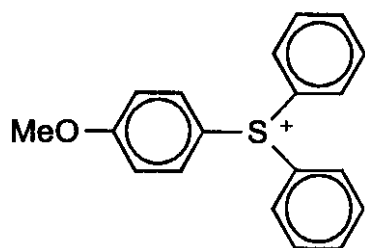
(II-45f)



(II-46f)



(II-47f)



(II-48f)

【 0 3 1 5 】

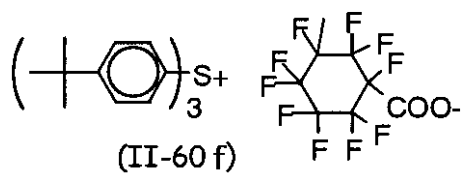
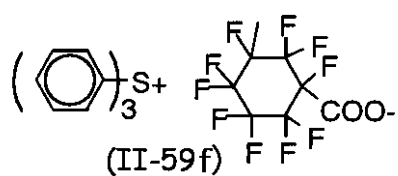
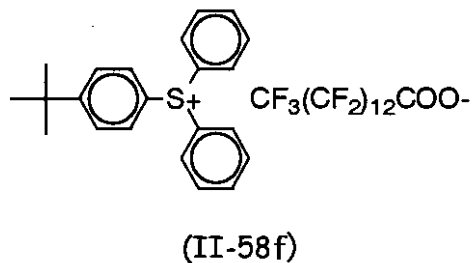
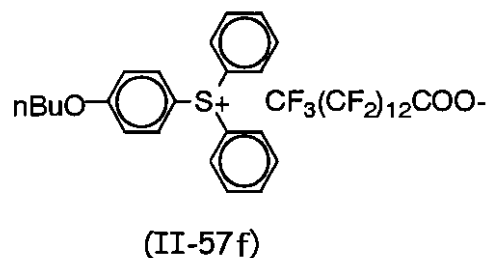
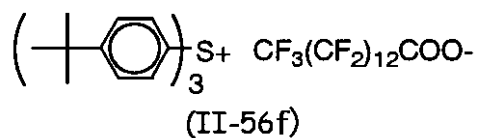
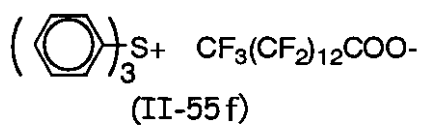
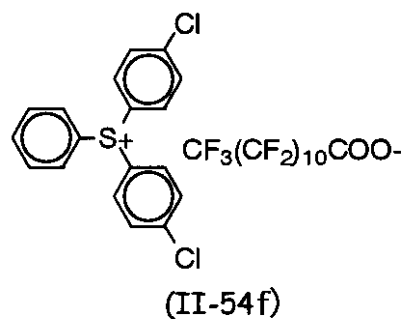
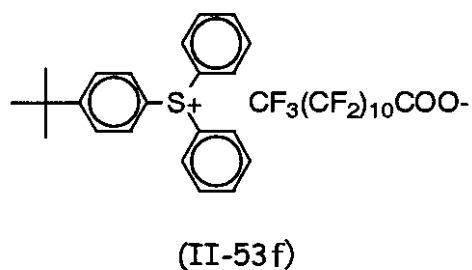
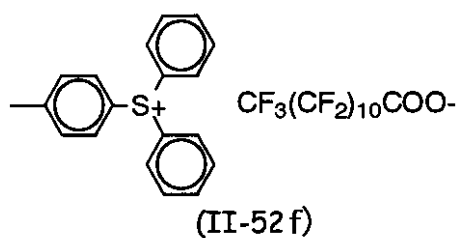
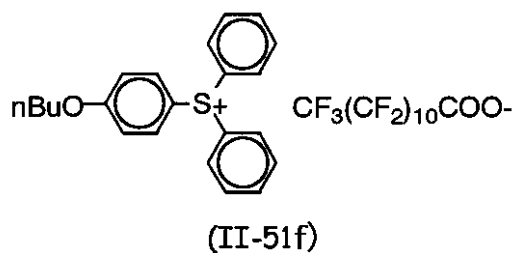
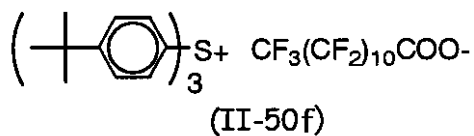
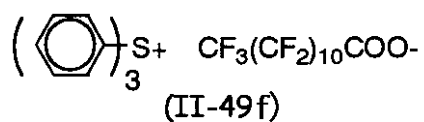
【 化 1 6 8 】

10

20

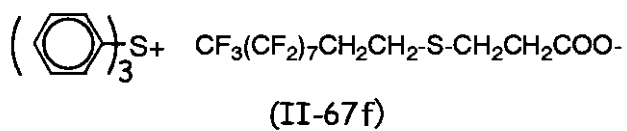
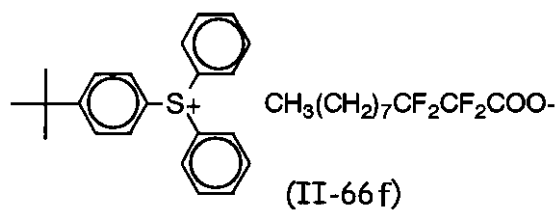
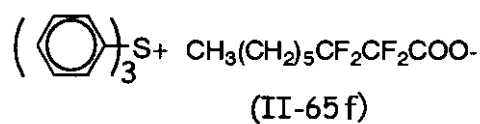
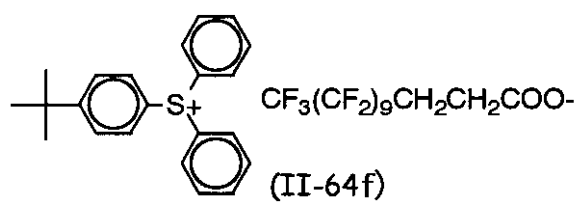
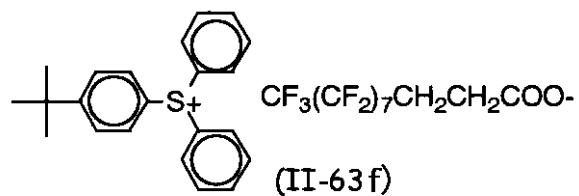
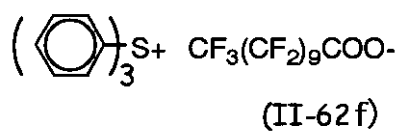
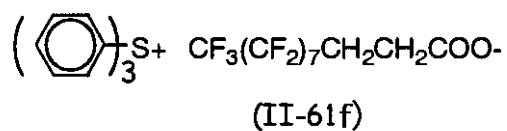
30

40



【 0 3 1 6 】

【 化 1 6 9 】



【 0 3 1 7 】

一般式 (III) で表される光酸発生剤の具体例 (III - 1 f) ~ (III ~ 4 f) :

【 0 3 1 8 】

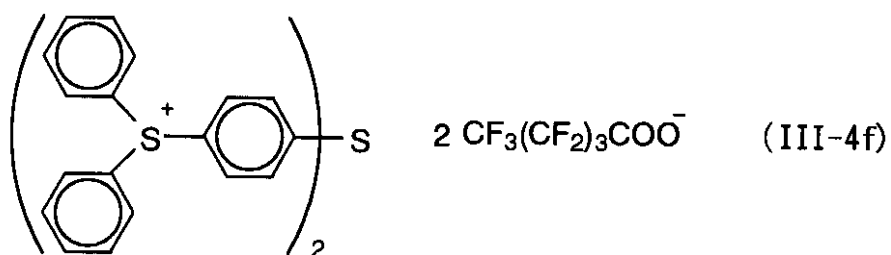
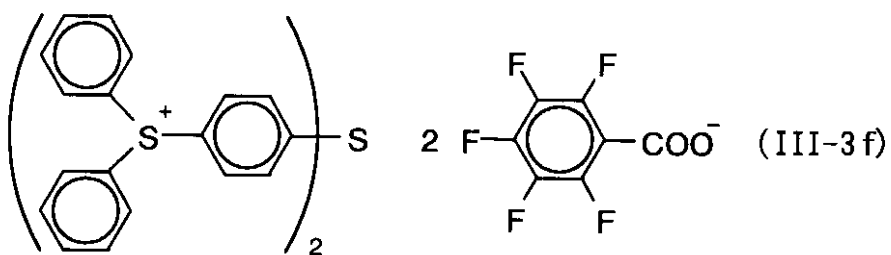
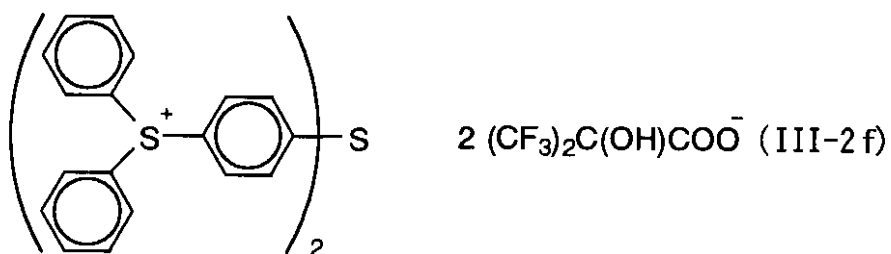
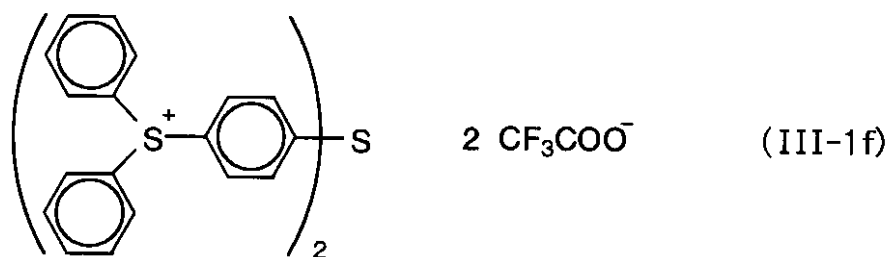
【 化 1 7 0 】

10

20

30

40



【 0 3 1 9 】

その他の光酸発生剤の具体例 (IV - 1 f) ~ (V ~ 4 f) :

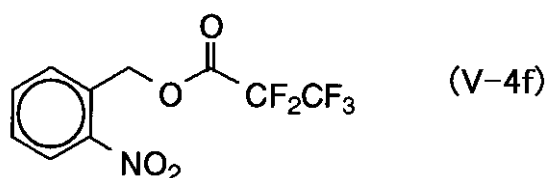
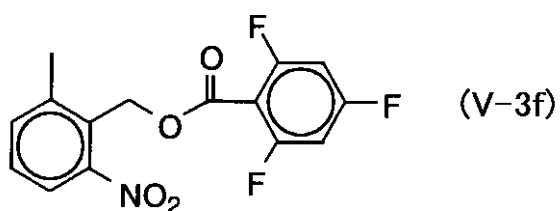
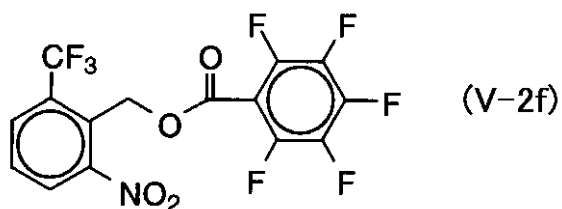
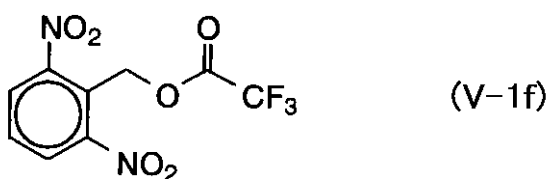
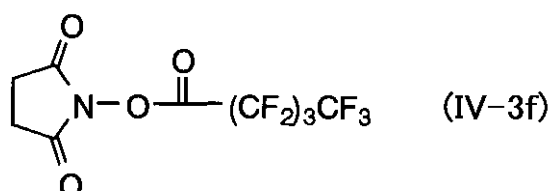
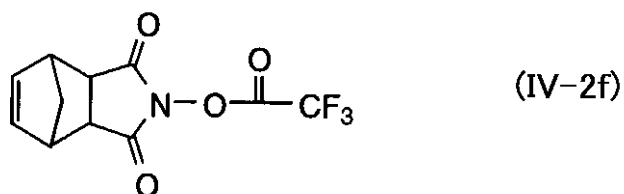
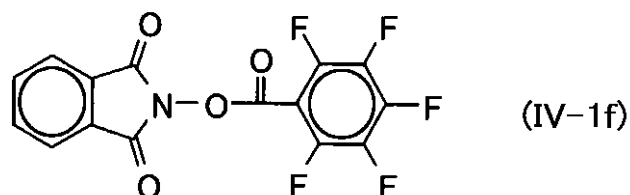
【 0 3 2 0 】

【 化 1 7 1 】

10

20

30



【 0 3 2 1 】

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

10

20

30

40

50

塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

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

【0322】

アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」（監修：石川延男、発行：株式会社シーエムシー、1987）の117～118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」（Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995）の747 - 752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である（Scheme-1に例を示した）。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

【0323】

化合物aと化合物b～dの総量の重量比は、通常1/1～50/1、好ましくは1/1～10/1、特に好ましくは2/1～5/1である。

化合物aと化合物b～dの合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5～20重量%、好ましくは0.75～15重量%、より好ましくは1～10重量%の範囲である。

化合物aと化合物b～dは、各々複数種含有してもよい。

【0324】

<トリフェニルスルホニウムノナフロロブタンスルホネート（VII-4）の合成>

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロロブタンスルホニックアシッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が18g得られた。

【0325】

<トリフェニルスルホニウム 4 - ドデシルベンゼンスルホネート（PAG4-1）の合成>

トリフェニルスルホニウムヨージド10gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀4.44gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液に4 - ドデシルベンゼンスルホニックアシッド4.67gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が6g得られた。

【0326】

<トリフェニルスルホニウムノナフロロペンタノエート（II-4f）の合成>

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロロペンタノニックアシッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が18g得られた。

【 0 3 2 7 】

本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上し、かつ P E D による線巾変化が更に少なくなるため好ましい。
 本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。
 好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) 構造を挙げることができる。

【 0 3 2 8 】

【 化 1 7 2 】



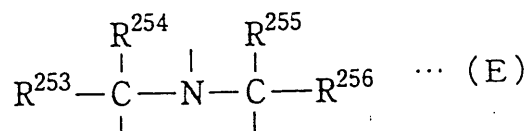
10

ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基または炭素数 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^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

20



30



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す)

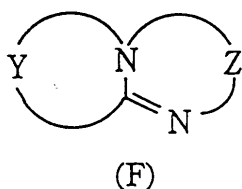
40

【 0 3 2 9 】

更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物 (環状アミン化合物ともいう) あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物である。
 環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式 (F) で表される化合物が挙げられる。

【 0 3 3 0 】

【 化 1 7 3 】



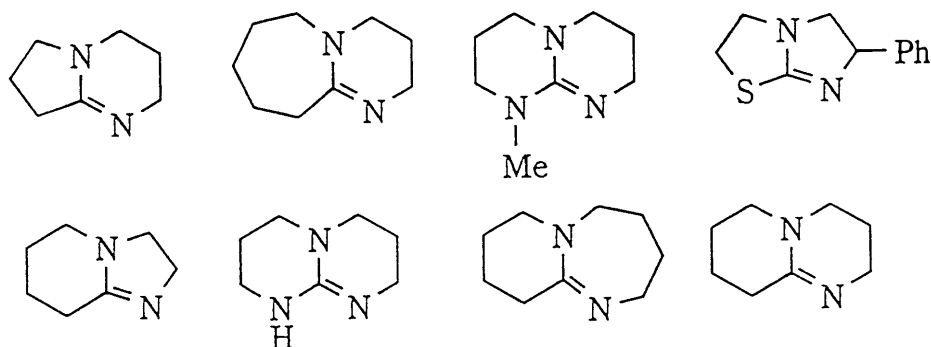
【0331】

式(F)中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0332】

【化174】



【0333】

上記の中でも、1、8 - ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデカ - 7 - エン、1、5 - ジアザビシクロ〔4・3・0〕ノナ - 5 - エンが特に好ましい。

【0334】

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0335】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1 - ジメチルグアニジン、1,1,3,3 - テトラメチルグアニジン、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジ

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

【0336】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0337】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含むことができる。

【0338】

本発明の感光性樹脂組成物には、界面活性剤を含むことが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ（株）製）、フロラドFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローンO.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常0.01重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。

これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0339】

さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ポジレジストをi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p' - テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p' - テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2 - クロロチオキサントン、アントロン、9 - エトキシア

10

20

30

40

50

ントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジン
 オレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン - T、9,10 - ジフェニルアントラセン、9
 - フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2 - ニトロフルオレン、5 - ニトロ
 アセナフテン、ベンゾキノン、2 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、N - アセチル - p - ニ
 トロアニリン、p - ニトロアニリン、N - アセチル - 4 - ニトロ - 1 - ナフチルアミン、
 ピクラミド、アントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - tert - ブチルアントラキ
 ノン、1,2 - ベンズアンスラキノン、3 - メチル - 1,3 - ジアザ - 1,9 - ベンズア
 スロン、ジベンザルアセトン、1,2 - ナフトキノン、3,3' - カルボニル - ビス(5,
 7 - ジメトキシカルボニルクマリン) 及びコロネン等であるがこれらに限定されるもの
 ではない。

10

【0340】

現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては
 、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール
 類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2,3,4 - トリヒドロキシベンゾフ
 ェノン、2,3,4,4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、, ', '' - トリス(4 -
 ヒドロキシフェニル) - 1,3,5 - トリイソプロピルベンゼン、トリス(4 - ヒドロキシ
 フェニル)メタン、トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1,1' - ビス(4 - ヒ
 ドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0341】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体
 上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、
 シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、 - 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が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用す
 る。

20

30

【0342】

上記化学増幅型ポジレジスト組成物は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、コーター等の適当な塗布方法により
 塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジスト
 パターンを得ることができる。

【0343】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、
 水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、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
 1アミン類、ジエチルアミン、ジ - n - ブチルアミン等の第2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3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、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメ
 チルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2 - ヒドロキシエチル)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、トリブチルメチルアンモニウムヒド
 ロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニ
 ウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジ
 メチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒド
 ロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロ
 キシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類
 の水溶液等がある。

40

50

【 0 3 4 4 】

【実施例】

以下、本発明によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例で用いた樹脂、酸発生剤、有機塩基、界面活性剤)

本発明の樹脂の合成は、アセタール化に関してはビニルエーテルを用いる方法、アルコールとアルキルビニルエーテルを用いたアセタール交換法のいずれを用いても合成することができる。

〔合成例 I - 1 ビニルエーテルの合成〕

フェネチルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへ酢酸水銀を添加して室温にて 1 2 時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル (X - 1) を得た。

10

〔合成例 I - 2 ビニルエーテルの合成〕

フェネチルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへパラジウム - 1, 1 0 フェナントロリン錯体を混合させ、室温で 2 0 時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル (X - 1) を得た。

〔合成例 I - 3 ビニルエーテルの合成〕

フェニルマグネシウムブロミド又はフェニルリチウムの T H F 溶液に 2 - クロロエチルビニルエーテルを加え、1 6 時間加熱還流した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル (X - 1) を得た。

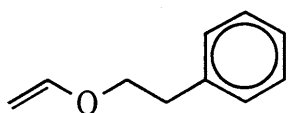
20

〔合成例 I - 4 ~ 1 0 〕

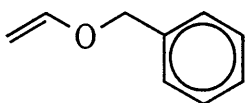
合成例 I - 1 と同様の方法を適宜選択し、X - 2 ~ X - 6 のビニルエーテルをそれぞれ得た。

【 0 3 4 5 】

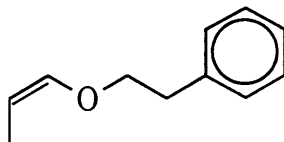
【化 1 7 5 】



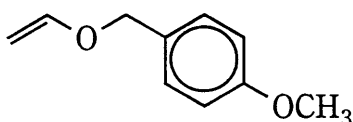
X-1



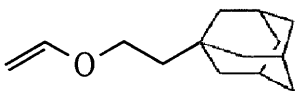
X-2



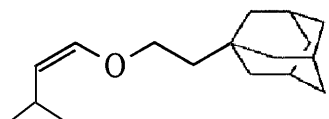
X-3



X-4



X-5



X-6

【 0 3 4 6 】

〔 合成例 II - 1 〕

p - アセトキシスチレン 32.4 g (0.2 モル) を酢酸ブチル 120 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を 2.5 時間置きに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 150 ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7 g (0.19 モル) / 水 50 ml の水溶液を添加し、3 時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200 ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で 120℃、12 時間乾燥し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) アルカリ可溶性樹脂 R - 1 を得た。

得られた樹脂の重量平均分子量は 15000 であった。

【 0 3 4 7 】

〔 合成例 II - 2 〕

常法に基づいて脱水、蒸留精製した p - tert - ブトキシスチレンモノマー 35.25 g (0.2 モル) 及び t - Bu スチレンモノマー 5.21 g (0.05 モル) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を 2.5 時間置きに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン 150 ml に溶解した。

これに 4 N 塩酸を添加し、6 時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 L の超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml

10

20

30

40

50

に溶解し、5 Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルスチレン)共重合体アルカリ可溶性樹脂R-2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は12000であった。

【0348】

〔合成例II-3〕

日本曹達株式会社製、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(VP8000)をアルカリ可溶性樹脂R-3とした。重量平均分子量は9800であった。

【0349】

〔合成例III-1〕

合成例II-3で得られたアルカリ可溶性樹脂R-3 20g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)80mlをフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。
含水が十分低くなったことを確認した後、合成例I-1で得られたビニルエーテルX-1を7.0gとp-トルエンスルホン酸50mgを加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチルアミンを添加して反応を終了した。

反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11000であった。

【0350】

〔合成例III-2〕

合成例II-3で得られたアルカリ可溶性樹脂R-3 20g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)80mlをフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。
含水が十分低くなったことを確認した後、フェネチルアルコールを7.0gとt-ブチルビニルエーテル6.5gおよびp-トルエンスルホン酸50mgを加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチルアミンを添加して反応を終了した。

反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11000であった。

【0351】

同様にして、下記表1に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、本発明に係る置換基を有する樹脂B-2~B-12を得た。同様にして、下記表1に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、上記と同様の樹脂を合成し、更にそこへピリジン1.5g、無水酢酸1.5gを加えて室温にて1時間攪拌して、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-13~B-24を得た。

【0352】

【表1】

10

20

30

樹 脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー	使用した酸無水物
B-1	X-1	R-3	なし
B-2	X-2	R-3	なし
B-3	X-3	R-3	なし
B-4	X-4	R-3	なし
B-5	X-5	R-3	なし
B-6	X-6	R-3	なし
B-7	X-1	R-2	なし
B-8	X-2	R-2	なし
B-9	X-3	R-2	なし
B-10	X-4	R-2	なし
B-11	X-5	R-2	なし
B-12	X-6	R-2	なし
B-13	X-1	R-3	無水酢酸
B-14	X-2	R-3	無水酢酸
B-15	X-3	R-3	無水酢酸
B-16	X-4	R-3	無水酢酸
B-17	X-5	R-3	無水酢酸
B-18	X-6	R-3	無水酢酸
B-19	X-1	R-1	無水酢酸
B-20	X-2	R-1	無水酢酸
B-21	X-3	R-1	無水酢酸
B-22	X-4	R-1	無水酢酸
B-23	X-5	R-1	無水酢酸
B-24	X-6	R-1	無水酢酸

【 0 3 5 3 】

また、前述のアセタール交換法を用いても対応するアルコールと *t* - ブチルビニルエーテルから同様に B - 2 ~ B - 24 が得られた。

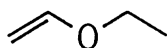
【 0 3 5 4 】

〔合成例 IV - 1 〕

下記表 2 に示したアルカリ可溶性樹脂と、下記式で示されるエチルビニルエーテル (Y - 1) を用い、樹脂 C - 1 を得た。

【 0 3 5 5 】

【 化 1 7 6 】



Y-1

【 0 3 5 6 】

【 表 2 】

樹 脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー
C-1	Y-1	R-3

10

【 0 3 5 7 】

また、樹脂 C - 2 として、特開平 8 - 1 2 3 0 3 2 号公報記載のポリ (p - 1 - ベンジルオキシ - 1 - メチルエトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン / p - t e r t - ブトキシスチレン) を使用した。

【 0 3 5 8 】

〔 合成例 V - 1 〕 (D - 1 の合成)

市販のトリアリールスルホニウム C l 塩 (Fluka 製トリフェニルスルホニウムクロリド 5 0 % 水溶液) 、トリフェニルスルホニウム、 4 , 4 ' - ビス (ジフェニルスルホニオ) ジフェニルスルフィドなどの混合物の水溶液 1 9 . 9 g (0 . 0 3 0 モル) をイオン交換水 2 0 0 m l に溶解した。この溶液には下記構造のハード型 (分岐型) ドデシルベンゼンスルホン酸の N a 塩 1 0 . 5 g (0 . 0 3 0 モル) のイオン交換水 4 0 0 m l 溶液を、室温にて攪拌下添加した。

20

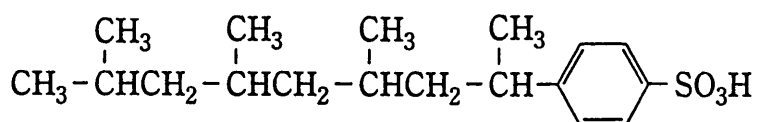
析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水 1 L にて水洗した。

得られた粘調固体をアセトン 1 0 0 m l に溶解し、イオン交換水 5 0 0 m l に攪拌下投入して再結晶させた。析出物を真空下、 5 0 ° にて乾燥した結果、ガラス状固体 1 5 . 5 g を得た。N M R 測定により、この固体が目的物である酸発生剤 (D - 1) であることを確認した。

【 0 3 5 9 】

【 化 1 7 7 】

30



【 0 3 6 0 】

〔 合成例 V - 2 〕 (D - 2 の合成)

トリフェニルスルホニウムヨード 6 8 g (0 . 1 7 4 m o l) と酸化銀 4 2 . 5 g (0 . 1 8 3 m o l) をメタノール 5 0 0 m l に溶解し、室温にて 5 時間攪拌した。不溶分をろ別し、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸 5 9 . 4 g (0 . 2 0 9 m o l) を加え、室温にて 3 時間攪拌した後、濃縮して粉体とし、それを水洗した。得られた粉体を酢酸エチル / アセトン = 6 / 4 にて再結晶し、目的物である酸発生剤 (D - 2) を 5 0 g 得た。構造は N M R にて確認した。

40

【 0 3 6 1 】

〔 合成例 V - 3 〕 (D - 3 の合成)

五酸化リン 7 g とメタンスルホン酸 7 0 g を攪拌混合させ溶解させ、室温にて攪拌した。ジフェニルスルホキシド 2 5 g (0 . 1 2 4 m o l) と n - ブトキシベンゼン 2 0 . 4 g (0 . 1 3 6 m o l) を添加、攪拌し、 5 0 ° で 4 時間攪拌した。得られた反応液を 5 0 0 m l の氷水に注ぎ、トルエン 1 5 0 m l にて 2 回洗浄、テトラメチルアンモニウムヒド

50

ロキシドで弱アルカリ性にし、ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムメタンスルホネートの水溶液を得た。

これに、酢酸エチル 1000 ml を加え攪拌した後、2 - スルホベンゾイックアシッドサイクリック無水物 26 g (0.14 mol) にブタノールを加えた溶液を加え、攪拌した。有機相と水相に分離するので 10 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 500 ml にて 2 回洗浄し、さらに水洗 3 回行い、有機相を乾燥、濃縮し目的物である酸発生剤 (D - 3) を得た。

【0362】

〔合成例 V - 4〕(D - 4 の合成)

1) ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

10

ペンタフロロベンゼンスルホンクロリド 25 g を氷冷下メタノール 100 ml に溶解させ、これに 25 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 100 g をゆっくり加えた。室温で 3 時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

2) ジ(4 - t - アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート (D - 4) の合成

t - アミルベンゼン 60 g、ヨウ素酸カリウム 39.5 g、無水酢酸 81 g、ジクロロメタン 170 ml を混合し、これに氷冷下濃硫酸 66.8 g をゆっくり滴下した。氷冷下 2 時間攪拌した後、室温で 10 時間攪拌した。反応液に氷冷下、水 500 ml を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮すると、ジ(4 - t - アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水 500 ml を加え、これをジクロロメタンで抽出、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、および水で洗浄した後濃縮するとジ(4 - t - アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート (D - 4) が得られた。

20

【0363】

〔合成例 V - 5〕(D - 5 の合成)

ジフェニルスルホキシド 50 g をベンゼン 800 ml に溶解させ、これに塩化アルミニウム 200 g を加え、24 時間還流した。反応液を氷 2 L にゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸 400 ml を加えて 70 °C で 10 分加熱した。この水溶液を酢酸エチル 500 ml で洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム 200 g を水 400 ml に溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが 70 g 得られた。

30

トリフェニルスルホニウムヨージド 30.5 g をメタノール 1000 ml に溶解させ、この溶液に酸化銀 19.1 g を加え、室温で 4 時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン 500 ml に溶解し、この溶液を 5 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート (D - 5) が得られた。

40

【0364】

〔合成例 V - 6〕(D - 6 の合成)

トリアリールスルホニウムクロリド 50 g (Fluka 製トリフェニルスルホニウムクロリド 50 % 水溶液) を水 500 ml に溶解させ、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート (D - 6) が得られた。

【0365】

また、酸発生剤 D - 7 として、特開平 8 - 123032 号公報記載の 1 - ジアゾ - 1 - メチルスルホニル - 4 - フェニルブタン - 2 - オンを使用した。

50

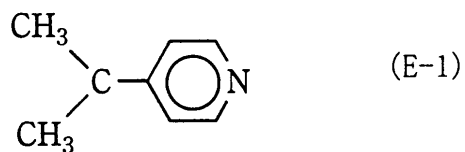
D - 8 及び D - 9 は、各々、先に例示した (I I - 4 f) 及び (I I - 5) を表す。

【 0 3 6 6 】

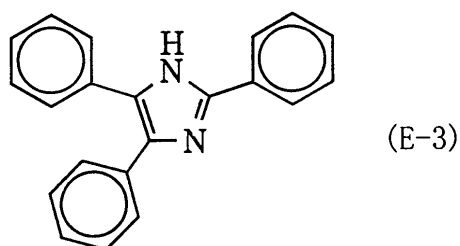
有機塩基として下記構造の (E - 1) 、 (E - 2) 、 (E - 3) を使用した。

【 0 3 6 7 】

【 化 1 7 8 】



10



20

【 0 3 6 8 】

界面活性剤 (F - 1) として、メガファック R 0 8 (大日本インキ (株) 製) を使用した。

界面活性剤 (F - 2) として、トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製) を使用した。

30

【 0 3 6 9 】

(実施例 1 ~ 2 2 、 比較例 1 ~ 3)

〔 感光性組成物の調製と評価 〕

下記表 3 に示す各素材を P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 8 g に溶解し、 0 . 2 μ m のフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。なお、界面活性剤の使用量は 0 . 0 0 3 5 g であった。

このレジスト溶液を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、 1 3 0 、 6 0 秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 0 . 3 μ m のレジスト膜を得た。

【 0 3 7 0 】

40

【 表 3 】

表 3

	樹脂	樹脂 の量 (g)	酸 発生剤	酸発生 剤の量 (g)	有機塩基	有機塩基 の量(g)	界面 活性剤
実施例 1	B-1	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 2	B-2	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 3	B-3	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 4	B-4	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 5	B-5	1.95	D-2	0.15	E-1	0.002	F-2
実施例 6	B-6	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 7	B-3	1.95	D-1/D-8	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 8	B-3	1.95	D-1/D-9	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 9	B-3	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 10	B-3	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 11	B-5	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 12	B-6	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 13	B-1	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 14	B-2	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 15	B-3	1.95	D-4	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 16	B-4	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 17	B-5	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2/F-1
実施例 18	B-6	1.95	D-2/D-4	0.15	E-2	0.002	F-2/F-1
実施例 19	B-6	1.95	D-2/D-6	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 20	B-6	1.95	D-2/D-5	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 21	B-6	1.95	D-4/D-5	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 22	B-6	1.95	D-2/D-3	0.15	E-1/E-2	0.002	F-1
比較例 1	C-1	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	—
比較例 2	C-2	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—
比較例 3	C-1	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—

【 0 3 7 1 】

表 3 中、D - 2 / D - 3、D - 2 / D - 4、D - 2 / D - 6、D - 2 / D - 5、D - 4 / D - 5 の使用割合は全て 5 0 : 5 0 であった。

実施例 1 7 , 1 8 の F - 2 / F - 1 の使用割合は 5 0 : 5 0 であった。

実施例 1 9 , 2 0 の E - 2 / E - 3 の使用割合は 6 0 : 4 0 であった。実施例 2 2 の E - 1 / E - 2 の使用割合は 5 0 : 5 0 であった。

これらの使用割合は表 5 においても同じである。

【 0 3 7 2 】

このレジスト膜に、電子線照射装置（加速電圧 5 0 K e V ）を用いて照射を行った。照射後 1 0 0 ホットプレートで 6 0 秒間加熱を行い、直ちに 0 . 2 6 N テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（T M A H ）水溶液で 6 0 秒間浸漬し、3 0 秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表 4 に示す。

解像力は 0 . 1 5 μ m の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における限界解像力を表す。

得られたレジストパターンを光学顕微鏡あるいは S E M で観察し、レジストパターンの逆テーパの度合いを観察した。パターンの逆テーパの傾きの度合いが、非常に少ないもの（殆ど矩形プロファイル）を、少ないものを、パターンの逆テーパが明らかに観察されるものを \times とした。

また、上記のように得られたレジスト膜を電子線照射装置内で高真空下 2 4 0 分間放置したのち、上記と同様に、露光、現像しレジストパターンを形成した。

上記のように高真空下 240 分間放置して得られたパターンの限界解像線幅 (A) と、高真空下で放置しないで得られたパターンの限界解像線幅 (B) とを測定し、その変動率を下記のように計算した。その値は小さいほうがよい。

$$\text{変動率} = \{ |(B) - (A)| / (B) \} \times 100$$

【0373】

【表4】

表4

実施例 No.	解像力(μm)	レジストパターン形状	線幅変動率(%)
1	0.13	◎	<2
2	0.13	◎	<2
3	0.13	○	<2
4	0.13	○	<2
5	0.12	○	<2
6	0.13	◎	<2
7	0.12	◎	<2
8	0.12	◎	<2
9	0.13	○	<2
10	0.13	◎	<2
11	0.13	○	<2
12	0.12	○	<2
13	0.13	○	<2
14	0.12	○	<2
15	0.12	○	<2
16	0.13	○	<2
17	0.13	○	<2
18	0.12	○	<2
19	0.13	○	<2
20	0.13	◎	<2
21	0.13	○	<2
22	0.13	○	<2
比較例1	0.12	×	8
比較例2	0.13	×	10
比較例3	0.13	×	8

【0374】

表4の結果から明らかなように、本発明に係る各実施例のポジ型レジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のレジスト組成物は、特にレジストパターン形状及び引き置き時間による線幅変動について不満足なものであった。

【0375】

(実施例23～56、比較例4～6)

下記表5に示すように一般式(I)、(II)、(III)で示される構造単位の樹脂を調製した以外は実施例1～22と同様にしてレジスト液を作製し、同様にして0.3μmのレジスト膜を得た。

実施例1～22と同様の方法で解像力、レジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動について評価した結果を表6に示す。

【0376】

【表5】

10

20

30

40

表 5

	樹脂	樹脂の組成比	樹脂の量 (g)	酸発生剤	酸発生剤の量 (g)	有機塩基	有機塩基の量 (g)	界面活性剤
実施例 23	B-13	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 24	B-14	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 25	B-15	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 26	B-16	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 27	B-17	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-1	0.002	F-2
実施例 28	B-18	20/10/70	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 29	B-7	15/7/78	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 30	B-8	15/7/78	1.95	D-2	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 31	B-9	15/7/78	1.95	D-2	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 32	B-10	17/7/25	1.95	D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
実施例 33	B-11	17/7/25	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 34	B-12	15/7/78	1.95	D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
実施例 35	B-19	18/10/72	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 36	B-20	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 37	B-21	20/10/70	1.95	D-2	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 38	B-22	20/10/70	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 39	B-23	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 40	B-24	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 41	B-14	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 42	B-14	18/10/72	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 43	B-14	18/10/72	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 44	B-14	18/10/72	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 45	B-14	18/10/72	1.95	D-6	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 46	B-12	15/7/78	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 47	B-12	15/7/78	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 48	B-12	15/7/78	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 49	B-12	15/7/78	1.95	D-5	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 50	B-12	15/7/78	1.95	D-6	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 51	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-8	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 52	B-12	15/7/78	1.95	D-2/D-9	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 53	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 54	B-12	15/7/78	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 55	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-8	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 56	B-12	15/7/78	1.95	D-2/D-9	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
比較例 4	C-1	40/0/60	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	—
比較例 5	C-2	30/10/60	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—
比較例 6	C-1	40/0/60	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—

【 0 3 7 7 】

【 表 6 】

10

20

30

40

表 6

実施例 No.	解像力(μm)	レジストパターン形状	線幅変動率(%)
23	0.13	○	<2
24	0.13	○	<2
25	0.13	○	<2
26	0.13	◎	<2
27	0.12	○	<2
28	0.13	○	<2
29	0.13	◎	<2
30	0.13	○	<2
31	0.12	○	<2
32	0.13	◎	<2
33	0.13	○	<2
34	0.13	○	<2
35	0.12	○	<2
36	0.13	○	<2
37	0.12	○	<2
38	0.13	○	<2
39	0.13	○	<2
40	0.12	○	<2
41	0.13	◎	<2
42	0.13	○	<2
43	0.13	◎	<2
44	0.13	○	<2
45	0.12	○	<2
46	0.12	○	<2
47	0.13	○	<2
48	0.12	○	<2
49	0.13	○	<2
50	0.13	○	<2
51	0.12	◎	<2
52	0.12	◎	<2
53	0.12	○	<2
54	0.12	○	<2
55	0.12	◎	<2
56	0.12	◎	<2
比較例 4	0.12	×	10
比較例 5	0.13	×	8
比較例 6	0.12	×	10

【0378】

表 6 の結果から明らかなように、本発明に係る各実施例のポジ型レジスト組成物は、特にレジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動についてより一層の改善がなされ、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のレジスト組成物は、特にレジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動について不満足なものであった。

【0379】

【発明の効果】

本発明によれば、レジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動が改善された化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提供される。

フロントページの続き

- (72)発明者 水谷 一良
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 高橋 表
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 白川 浩司
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 安波 昭一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

- (56)参考文献 特開平08-211612(JP,A)
特開平11-344808(JP,A)
特開平08-029985(JP,A)
特開平11-002902(JP,A)
特開2001-249458(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039
C08F 8/00
C08F 12/22
H01L 21/027