(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3785726号
(P3785726)
(45)発行日　平成18年6月14日(2006.6.14)　(24)登録日　平成18年3月31日(2006.3.31)

(51)Int.Cl.			F I		
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R

請求項の数 2　(全 40 頁)

(21)出願番号　特願平9-74717
(22)出願日　平成9年3月12日(1997.3.12)
(65)公開番号　特開平10-254139
(43)公開日　平成10年9月25日(1998.9.25)
審査請求日　平成14年9月27日(2002.9.27)

前置審査

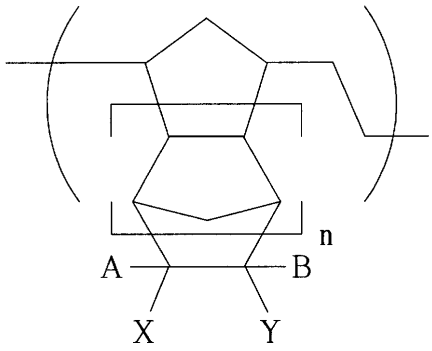
(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100100985
弁理士　福沢　俊明
(72)発明者　諏訪　充史
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　岩沢　晴生
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体デバイス製造用感放射線性樹脂組成物

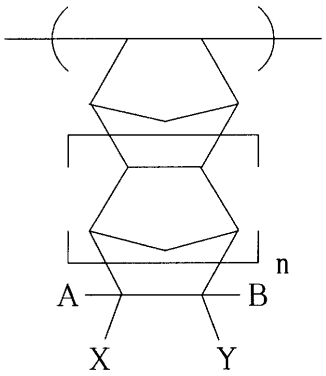
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸開裂性基含有樹脂からなり、該酸開裂性基が開裂したときにアルカリ可溶性となる樹脂であって、下記一般式（１）または一般式（２）で表される脂環式骨格を主鎖のみに有する樹脂、並びにカルボキシル基含有アルカリ可溶性樹脂中の該カルボキシル基の水素原子を、脂環式骨格を有する基および酸開裂性基で置換した構造を有する、側鎖のみに脂環式骨格を有する樹脂の群から選ばれる樹脂
、
（Ｂ）放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤、並びに
（Ｃ）直鎖状ケトンと、環状ケトンおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートの群から選ばれる少なくとも１種との混合物からなる溶剤
を含有することを特徴とする半導体デバイス製造用感放射線性樹脂組成物。

【化１】



...（１）

【化２】



...（２）

〔一般式（１）および一般式（２）において、ｎは０または１であり、ＡおよびＢはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基または炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基を示し、ＸおよびＹはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基または酸開裂性基を示し、かつＸおよびＹのうち少なくとも一つは酸開裂性基である。〕

【請求項２】

（Ｃ）成分において、直鎖状ケトンと、環状ケトンおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートの群から選ばれる少なくとも１種との配合比率が３０／７０～９５／５である、請求項１に記載の半導体デバイス製造用感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

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

【０００２】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではサブハーフミクロンオーダー（０．４μｍ以下）の微細加工を可能にするリソグラフィー技術の開発が進められており、近い将来には、サブクオーターミクロン（０．２５μｍ以下）レベルでの微細加工技術が必要になるとされている。

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

そこで、サブクオーターミクロンレベルの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にＫｒＦエキシマレーザーあるいはＡｒＦエキシマレーザーが注目されている。

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

このような化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平２－２７６６０号公報には、カルボン酸のｔ－ブチルエステル基またはフェノールのｔ－ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、放射線の照射により発生した酸の作用により、重合体中に存在するｔ－ブチルエステル基あるいはｔ－ブチルカーボナート基が開裂して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の照射領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂では、放射線として遠紫外線を使用する場合、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、照射された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため照射量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。

一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線の透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線の透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平４－２２６４６１号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難である。

さらに、化学増幅型感放射線性組成物からレジストパターンを形成する際には、一般に該組成物を適当な溶剤に溶解して使用されるが、得られるレジストパターンの精度、解像度等は、レジストパターンを形成する際に使用される溶剤の種類や組み合わせによっても大きく左右される。さらにまた、組成物を溶液として基板上に塗布（特に回転塗布）したときに、塗布されたレジスト被膜の表面が必ずしも十分均一にならず、膜厚均一性が不十分となるという問題があった。

従来、化学増幅型感放射線性組成物の溶液には、溶剤としてエーテル類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルアセテート類、セロソルブエステル類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等の種々のものが使用されているが、その種類は多岐にわたっており、またレジストパターンの特性は、使用される樹脂とも密接に関連し、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂に応じた適切な溶剤あるいはその組み合わせを見い出すことが極めて困難であるのが実情である。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、活性放射線、例えばＫｒＦエキシマレーザーあるいはＡｒＦエキシマレーザーに代表される遠紫外線、に感応する化学増幅型レジストとして、特に放射線に対

する透明性、ドライエッチング耐性、膜厚均一性が優れ、しかも基板接着性、精度、感度、解像度等にも優れたレジストパターンを与える半導体デバイス製造用感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、

（Ａ）アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸開裂性基含有樹脂からなり、該酸開裂性基が開裂したときにアルカリ可溶性となる樹脂であって、下記一般式（１）または一般式（２）で表される脂環式骨格を主鎖のみに有する樹脂、並びにカルボキシル基含有アルカリ可溶性樹脂中の該カルボキシル基の水素原子を、脂環式骨格を有する基および酸開裂性基で置換した構造を有する、側鎖のみに脂環式骨格を有する樹脂の群から選ばれる樹脂、

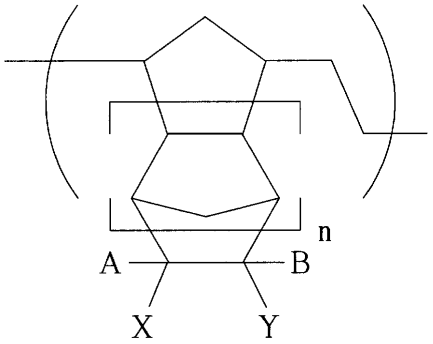
（Ｂ）放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤、並びに

（Ｃ）直鎖状ケトンと、環状ケトンおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートの群から選ばれる少なくとも１種との混合物からなる溶剤

を含有することを特徴とする半導体デバイス製造用感放射線性樹脂組成物、

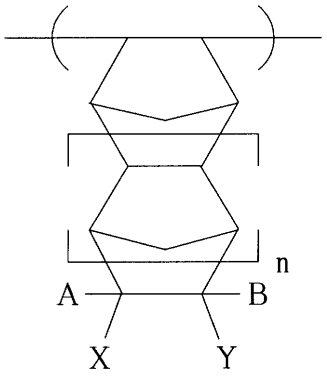
からなる。

【化１】



...（１）

【化２】



...（２）

〔一般式（１）および一般式（２）において、ｎは０または１であり、ＡおよびＢはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基または炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基を示し、ＸおよびＹはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基または酸開裂性基を示し、かつＸおよびＹのうち少なくとも一つは酸開裂性基である。〕

【０００５】

以下、本発明を詳細に説明する。

樹脂（Ａ）

本発明における（Ａ）成分は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸開裂性基含有樹脂からなり、該酸開裂性基が開裂したときにアルカリ可溶性となる樹脂であって、前記

一般式（１）または一般式（２）で表される脂環式骨格を主鎖のみに有する樹脂（以下、「樹脂（ＡＩ）」という。）、並びにカルボキシル基含有アルカリ可溶性樹脂中の該カルボキシル基の水素原子を、脂環式骨格を有する基および酸開裂性基で置換した構造を有する、側鎖のみに脂環式骨格を有する樹脂（以下、「樹脂（ＡII）」という。）の群から選ばれる樹脂（以下、「樹脂（Ａ）」という。）である。ここでいう「アルカリ不溶性ないしアルカリ難溶性」とは、本発明の感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜の現像に使用されるアルカリ水溶液からなる現像液に対して不溶ないし難溶である性質を意味する。なお、樹脂（Ａ）のアルカリ溶解性は、例えばカルボキシル基等の酸性官能基の含有率により調節することができる。

樹脂（Ａ）において、脂環式骨格は単環でも多環でもよく、また脂環式骨格は１種以上存在することができる。

本発明においては、樹脂（Ａ）が脂環式骨格を有することにより、レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、しかも基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

樹脂（Ａ）における脂環式骨格は、例えば、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基等の置換基を適宜の位置に有することもできる。

樹脂（Ａ）においては、酸開裂性基自体が脂環式骨格を有することもできる。

【０００６】

以下、樹脂（ＡＩ）および樹脂（ＡII）について順次説明する。

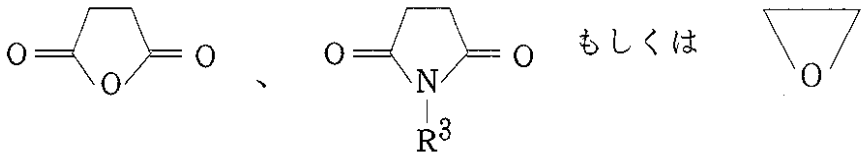
まず、樹脂（ＡＩ）において、脂環式骨格としては、特に前記一般式（１）で表される骨格が好ましい。

【０００９】

一般式（１）および一般式（２）におけるＸおよびＹの酸開裂性基（以下、「酸開裂性基（ｉ）」という。）としては、基$-(CH_2)_x$ $COOR^1$ 、$-(CH_2)_x$ $OCOR^2$ もしくは $-(CH_2)_x$ CN｛但し、R^1は炭素数１～１０の炭化水素基、炭素数１～１０のハロゲン化炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、アルコキシカルボニルメチル基（但し、アルコキシル基の炭素数は１～１０である。）、カルボブトキシメチル基、カルボブトキシエチル基、カルボブトキシプロピル基もしくはトリアルキリルシリル基（但し、アルキル基の炭素数は１～４である。）を示し、R^2は炭素数１～１０の炭化水素基または炭素数１～１０のハロゲン化炭化水素基を示し、ｘは０～４の整数である。｝、またはＸおよびＹが脂環式骨格中の炭素原子と結合して形成した、式

【００１０】

【化３】



【００１１】

｛但し、R^3は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基もしくは炭素数１～４の $-SO_2R^4$(但し、R^4は炭素数１～４のアルキル基もしくは炭素数１～４のハロゲン化アルキル基である。）を示す。｝で表される含酸素複素環構造あるいは含窒素複素環構造が好ましい。

一般式（１）および一般式（２）におけるＸおよびＹの好ましい酸開裂性基（ｉ）において、

基$-(CH_2)_x$ $COOR^1$ としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、２－メチルプロポキシカルボニル基、１－メチルプロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシ

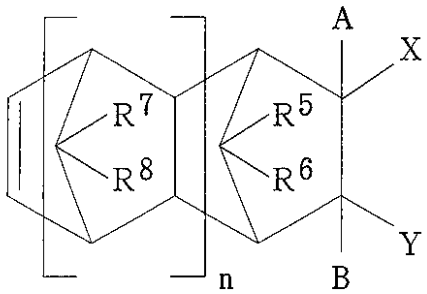
カルボニル基、ｎ－ペンチルオキシカルボニル基、ｎ－ヘキシルオキシカルボニル基、ｎ－ヘプチルオキシカルボニル基、ｎ－オクチルオキシカルボニル基、ｎ－デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の（シクロ）アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルフェノキシカルボニル基、１－ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；ｎ－ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、１－メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基等のブトキシカルボニルメトキシカルボニル基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ｎ－プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、ｎ－ブトキシカルボニルメチル基、２－メチルプロポキシカルボニルメチル基、１－メチルプロポキシカルボニルメチル基、ｔ－ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、４－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の（シクロ）アルコキシカルボニルメチル基；フェノキシカルボニルメチル基、１－ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基；ベンジルオキシカルボニルメチル基、４－ｔ－ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；２－メトキシカルボニルエチル基、２－エトキシカルボニルエチル基、２－ｎ－プロポキシカルボニルエチル基、２－イソプロポキシカルボニルエチル基、２－ｎ－ブトキシカルボニルエチル基、２－（２－メチルプロポキシ）カルボニルエチル基、２－（１－メチルプロポキシ）カルボニルエチル基、２－ｔ－ブトキシカルボニルエチル基、２－シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、２－（４－ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル）エチル基等の（シクロ）アルコキシカルボニルエチル基；２－フェノキシカルボニルエチル基、２－（１－ナフチルオキシカルボニル）エチル基等の２－アリーロキシカルボニルエチル基；２－ベンジルオキシカルボニルエチル基、２－（４－ｔ－ブチルベンジルオキシカルボニル）エチル基等の２－アラルキルオキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

これらの基のうち、基 $-COOR^1$ に相当するものが好ましく、さらに好ましくはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基である。

【００１２】

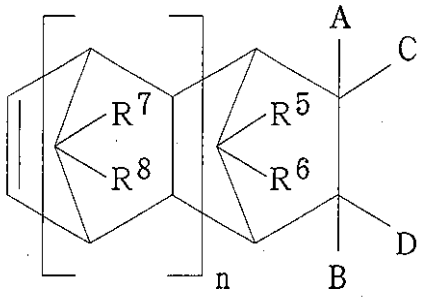
また、基 $-(CH_2)_x\ OCOR^2$ としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、カプロイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ノナノイルオキシ基、デカノイルオキシ基、ウンデカノイルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、４－ｔ－ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ基等の（シクロ）アシロキシ基；ベンゾイルオキシ基、４－ｔ－ブチルベンゾイルオキシ基、１－ナフトイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基；ベンジルカルボニルオキシ基、４－ｔ－ブチルベンジルカルボニルオキシ基等のアラルキルカルボニルオキシ基；アセチルオキシカルボニルメチル基、プロピオニルオキシカルボニルメチル基、ブチリルオキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルカルボニルオキシメチル基、４－ｔ－ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシメチル基等の（シクロ）アシロキシメチル基；ベンゾイルオキシメチル基、１－ナフトイルオキシメチル基等のアリールカルボニルオキシメチル基；ベンジルカルボニルオキシメチル基、４－ｔ－ブチルベンジルカルボニルオキシメチル基等のアラルキルカルボニルオキシメチル基；２－アセチルオキシエチル基、２－プロピオニルオキシエチル基、２－ブチリルオキシエチル基、２－シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、２－（４－ｔ－ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）エチル基等の２－（シクロ）アシロキシエチル基；２－ベンゾイルオキシエチル基、２－（１－ナフトイルオキシ）エチル基等の２－アリールカルボニルオキシエチル基；２－ベンジルカルボニルオキシエチル基、２－（４－ｔ－ブチルベンジルカルボニルオキシ）エチル基等の

２－アラルキルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。
また、基-$(CH_2)_x$ CNとしては、例えば、シアノ基、シアノメチル基、２－シアノエチル基、２－シアノプロピル基、３－シアノプロピル基、４－シアノブチル基等を挙げることができる。
【００１３】
さらに、一般式（１）および一般式（２）におけるＡ、Ｂ、ＸおよびＹのハロゲン原子としては、例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ等を挙げることができ、また炭素数１～１０の１価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の（シクロ）アルキル基；フェニル基、４－ｔ－ブチルフェニル基、１－ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、４－ｔ－ブチルベンジル基等のアラルキル基等を挙げることができ、また炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数１～１０の１価の炭化水素基のハロゲン化誘導体を挙げることができる。
【００１４】
樹脂（ＡＩ）は、例えば、下記（イ）～（ホ）の方法等により製造することができる。
（イ）下記一般式（３）で表される少なくとも１種のノルボルネン誘導体（以下、「ノルボルネン誘導体（α）」という。）を、場合により、開環共重合が可能な少なくとも１種の他の不飽和脂環式化合物とともに、開環（共）重合する工程を経る方法、
【００１５】
【化４】



...（３）

【００１６】
〔一般式（３）において、ｎ、Ａ、Ｂ、ＸおよびＹは一般式（１）および一般式（２）と同義であり、R^5、R^6、R^7およびR^8はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基または炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基を示す。〕
（ロ）少なくとも１種のノルボルネン誘導体（α）と、エチレン、無水マレイン酸等の共重合可能な１種以上の不飽和化合物とを、ラジカル共重合する方法、
（ハ）前記（イ）または（ロ）の方法により得られた各樹脂を、常法により部分的に加水分解および／または加溶媒分解する方法、
（ニ）前記（ハ）の方法により得られた樹脂中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基を、常法により少なくとも部分的にエステル化して、基 -$COOR^1$ あるいは -$OCOR^2$ （以下、これらの基をまとめて「酸開裂性エステル基」という。）を新たに導入する方法、
（ホ）下記一般式（４）で表される少なくとも１種のノルボルネン誘導体（以下、「ノルボルネン誘導体（β）」という。）を開環（共）重合あるいはラジカル共重合して得られた（共）重合体中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基を、常法により少なくとも部分的にエステル化して、酸開裂性エステル基を導入する工程を経る方法。
【００１７】
【化５】



...（４）

【００１８】
〔一般式（４）において、ｎ、ＡおよびＢは一般式（１）および一般式（２）と同義であり、R^5、R^6、R^7およびR^8は一般式（３）と同義であり、ＣおよびＤはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基、$-(CH_2)_x$ COOHまたは$-(CH_2)_x$ OHを示し、かつＣおよびＤのうち少なくとも一つは$-(CH_2)_x$ COOHまたは$-(CH_2)_x$ OHであり、ｘは酸開裂性基（ｉ）におけるｘと同義である。〕
さらに、前記（ハ）～（ホ）の方法により得られた各樹脂は、
（ヘ）樹脂中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基をさらにエステル化して、他の酸開裂性基を導入する方法
等により変性することもできる。
【００１９】
以下、前記（イ）～（ヘ）の方法について説明する。
まず、前記（イ）の方法において、一般式（３）におけるR^5、R^6、R^7およびR^8のハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基および炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記一般式（１）および一般式（２）について例示した基と同様のものを挙げることができる。
【００２０】
ノルボルネン誘導体（α）のうち、一般式（３）のｎが０である化合物の具体例としては、
５－メトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－エトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－ｎ－プロポキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－イソプロポキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－ｎ－ブトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－（２－メチルプロポキシ）カルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－（１－メチルプロポキシ）カルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－ｔ－ブトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－（４’－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシ）カルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－フェノキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－アセチルオキシビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－シアノビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
【００２１】
５－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－エトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－ｎ－プロポキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－イソプロポキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、

５－メチル－５－ｎ－ブトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－（２－メチルプロポキシ）カルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－（１－メチルプロポキシ）カルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－ｔ－ブトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－（４’－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシ）カルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－フェノキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－アセチルオキシビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－メチル－５－シアノビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（メトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（エトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（ｎ－プロポキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（イソプロポキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（ｎ－ブトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（ｔ－ブトキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（フェノキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（テトラヒドロフラニルオキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジ（テトラヒドロピラニルオキシカルボニル）ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５，６－ジカルボキシアンハイドライドビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン
等を挙げることができる。

【００２２】

また、ノルボルネン誘導体（α）のうち、一般式（３）のｎが１である誘導体の具体例としては、

８－メトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－エトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－ｎ－プロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－ｎ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－（２－メチルプロポキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－（１－メチルプロポキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－ｔ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデ

カ－３－エン、
８－（４’－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－フェノキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]－３－ドデセン、
８－テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]－３－ドデセン、
８－アセチルオキシテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－シアノテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、

【００２３】

８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－エトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－ｎ－プロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－ｎ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－（２－メチルプロポキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－（１－メチルプロポキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－ｔ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－（４’－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－フェノキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]－３－ドデセン、
８－メチル－８－テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]－３－ドデセン、
８－メチル－８－アセチルオキシテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－シアノテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジ（メトキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジ（エトキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジ（ｎ－プロポキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジ（イソプロポキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、

８，９－ジ（ｎ－ブトキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジ（ｔ－ブトキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジ（シクロヘキシルオキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジ（フェノキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジ（テトラヒドロフラニルオキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]－３－ドデセン、
８，９－ジ（テトラヒドロピラニルオキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]－３－ドデセン、
８，９－ジカルボキシアンハイドライドテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン
等を挙げることができる。
本発明において、前記ノルボルネン誘導体（α）を２種以上混合して使用する場合は、一般式（３）のｎが０である化合物とｎが１である化合物とを併用することが好ましい。

【００２４】

さらに、ノルボルネン誘導体（α）との開環共重合が可能な他の不飽和脂環式化合物の具体例としては、
ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
ビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン－５－カルボキシリックアシド、
５－メチルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン－５－カルボキシリックアシド、
５－メチルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
５－エチルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン、
テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－エチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン－８－カルボキシリックアシド、
８－メチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン－８－カルボキシリックアシド、
８－フルオロテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－フルオロメチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－ジフルオロメチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－トリフルオロメチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－ペンタフルオロエチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８－ジフルオロテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジフルオロテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８－ビス（トリフルオロメチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ビス（トリフルオロメチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－トリフルオロメチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８，９－トリフルオロテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８，９－トリス（トリフルオロメチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$

]ドデカ－３－エン、
８，８，９，９－テトラフルオロテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８，９，９－テトラキス（トリフルオロメチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８－ジフルオロ－９，９－ビス（トリフルオロメチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジフルオロ－８，９－ビス（トリフルオロメチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８，９－トリフルオロ－９－トリフルオロメチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８，９－トリフルオロ－９－トリフルオロメトキシテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，８，９－トリフルオロ－９－ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－フルオロ－８－ペンタフルオロエチル－９，９－ビス（トリフルオロメチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジフルオロ－８－ヘプタフルオロイソプロピル－９－トリフルオロメチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－クロロ－８，９，９－トリフルオロテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８，９－ジクロロ－８，９－ビス（トリフルオロメチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－（２，２，２－トリフルオロカルボキシエチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、
８－メチル－８－（２，２，２－トリフルオロカルボキシエチル）テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン、

【００２５】

シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、１，５－シクロオクタジエン、１，５，９－シクロドデカトリエン、ノルボルネン、５－エチリデンノルボルネン、５－メチルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ[５．２．１．$0^{2,6}$]デカ－８－エン、トリシクロ[５．２．１．$0^{2,6}$]デカ－３－エン、トリシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$]ウンデカ－３－エン、トリシクロ[６．２．１．$0^{1,8}$]ウンデカ－９－エン、トリシクロ[６．２．１．$0^{1,8}$]ウンデカ－４－エン、テトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$．$0^{1,6}$]ドデカ－３－エン、８－メチルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$．$0^{1,6}$]ドデカ－３－エン、８－エチリデンテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,12}$]ドデカ－３－エン、８－エチリデンテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$．$0^{1,6}$]ドデカ－３－エン、ペンタシクロ[６．５．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$．$0^{9,13}$]ペンタデカ－４－エン、ペンタシクロ[７．４．０．$1^{2,5}$．$1^{9,12}$．$0^{8,13}$]ペンタデカ－３－エン

等を挙げることができる。

樹脂（ＡＩ）において、前記他の不飽和脂環式化合物に由来する繰返し単位の含有量は、樹脂（ＡＩ）中の全繰返し単位に対して、通常、５０モル％以下、好ましくは４０モル％以下、さらに好ましくは３０モル％以下である。この場合、他の不飽和脂環式化合物に由来する繰返し単位の含有量が５０モル％を超えると、ドライエッチング耐性が低下する傾向がある。

【００２６】

（イ）の方法における開環（共）重合は、例えば、メタセシス触媒を使用し、適当な溶媒中で実施することができる。

このようなメタセシス触媒は、特に限定されないが、好ましくはW、ＭｏまたはＲｅの化

合物の群から選ばれる少なくとも１種（以下、「特定遷移金属化合物」という。）と、デミングの周期律表ＩＡ、IIA、 IIIA、IVAあるいはIVB族金属の化合物からなり、金属－炭素結合または金属－水素結合を有する化合物の群から選ばれる少なくとも１種（以下、「特定有機金属化合物等」という。）との組み合せからなる。
特定遷移金属化合物としては、例えば、W、ＭｏまたはＲｅのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、（オキシ）アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体や、これらの化合物の誘導体等を挙げることができる。これらの化合物のうち、WまたはＭｏの化合物、より具体的にはWまたはＭｏのハロゲン化物、オキシハロゲン化物またはアルコキシハロゲン化物が、重合活性、実用性等の観点から好ましい。
また、特定遷移金属化合物は、適当な錯化剤、例えば、トリフェニルホスフィン（$P(C_6H_5)_3$）、ピリジン（NC_5H_5)等により配位された化合物であることもできる。
特定遷移金属化合物の具体例としては、WCl_6、WCl_5、WCl_4、WBr_6、WF_6 、WI_6 、$MoCl_5$ 、$MoCl_4$ 、$MoCl_3$ 、$ReCl_3$ 、$WOCl_4$ 、$WOCl_3$ 、$WOBr_3$ 、$MoOCl_3$、$MoOBr_3$、$ReOCl_3$、$ReOBr_3$、$WCl_2(OC_2H_5)_4$、$W(OC_2H_5)_6$ 、$MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 、$Mo(OC_2H_5)_5$、$WO_2(acac)_2$（但し、acacはアセチルアセトネート残基を示す。）、$MoO_2(acac)_2$ 、$W(OCOR)_5$（但し、OCORはカルボン酸残基を示す。）、$Mo(OCOR)_5$ 、$W(CO)_6$、$Mo(CO)_6$ 、$Re_2(CO)_{10}$ 、$WCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$、$MoCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$、$ReOBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$、$WCl_6 \cdot NC_5H_5$ 、$W(CO)_5 \cdot P(C_6H_5)_3$、$W(CO)_3 \cdot (CH_3CN)_3$等を挙げることができる。
これらの化合物のうち、特にWCl_6、$MoCl_5$ 、$WCl_2(OC_2H_5)_4$、$MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 等が好ましい。
前記特定遷移金属化合物は、単独でまたは２種以上を組み合せて使用することができる。
また、メタセシス触媒を構成する特定遷移金属化合物成分は、重合系内で反応して特定遷移金属化合物を生成する２種以上の化合物の混合物として使用することもできる。

【００２７】

次に、特定有機金属化合物等の具体例としては、$n\text{-}C_4H_9Li$、$n\text{-}C_5H_{11}Na$ 、C_6H_5Na、CH_3MgI、C_2H_5MgBr、CH_3MgBr 、$n\text{-}C_3H_7MgCl$、$t\text{-}C_4H_9MgCl$、$CH_2{=}CHCH_2MgCl$ 、$(C_2H_5)_2Zn$ 、$(C_2H_5)_2Cd$ 、$CaZn(C_2H_5)_4$ 、$(CH_3)_3B$ 、$(C_2H_5)_3B$、$(n\text{-}C_4H_9)_3B$、$(CH_3)_3Al$、$(CH_3)_2AlCl$、CH_3AlCl_2、$(CH_3)_3Al_2Cl_3$、$(C_2H_5)_3Al$ 、$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_2Al \cdot O(C_2H_5)_2$、$(C_2H_5)_2AlCl$ 、$C_2H_5AlCl_2$ 、$(C_2H_5)_2AlH$、$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$、$(C_2H_5)_2AlCN$ 、$LiAl(C_2H_5)_2$ 、$(n\text{-}C_3H_7)_3Al$ 、$(i\text{-}C_4H_9)_3Al$ 、$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$、$(n\text{-}C_6H_{13})_3Al$、$(n\text{-}C_8H_{17})_3Al$、$(C_6H_5)_3Al$ 、$(CH_3)_4Ga$、$(CH_3)_4Sn$、$(n\text{-}C_4H_9)_4Sn$ 、$(C_2H_5)_3SnH$、LiH 、NaH 、B_2H_6、$NaBH_4$ 、AlH_3、$LiAlH_4$、TiH_4等を挙げることができる。
これらの化合物のうち、$(CH_3)_3Al$、$(CH_3)_2AlCl$、CH_3AlCl_2、$(CH_3)_3Al_2Cl_3$、$(C_2H_5)_3Al$ 、$(C_2H_5)_2AlCl$ 、$C_2H_5AlCl_2$ 、$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、$(C_2H_5)_2AlH$、$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$、$(C_2H_5)_2AlCN$ 、$(n\text{-}C_3H_7)_3Al$ 、$(i\text{-}C_4H_9)_3Al$ 、$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$、$(n\text{-}C_6H_{13})_3Al$、$(n\text{-}C_8H_{17})_3Al$、$(C_6H_5)_3Al$ 等が好ましい。
前記特定有機金属化合物等は、単独でまたは２種以上を組み合せて使用することができる。
特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との量的関係は、金属原子比として、通常、１：１～１：１００、好ましくは１：２～１：５０の範囲である。

【００２８】

前記特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との組み合せからなる触媒には、触媒活性を高めるため、下記活性化剤ａ～ｉの１種以上をさらに添加することもできる。

活性化剤ａ： B、BF_3 、BCl_3、$B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3$、 $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 、$BF_3 \cdot O(n\text{-}C_4H_9)_2$、 $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$ 、 $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$、 $BF_3 \cdot CO(NH_2)_2$、$BF_3 \cdot N(C_2H_4OH)_3$、 BF_3・ピペリジン、 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_5$ 、B_2O_3、H_3BO_3 等のほう素化合物；$Si(OC_2H_5)_4$、 $Si(Cl)_4$等のけい素化合物、

活性化剤ｂ：アルコール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、
活性化剤ｃ：水、
活性化剤ｄ：酸素、
活性化剤ｅ：アルデヒド類、ケトン類等のカルボニル化合物や、それらのオリゴマーまたはポリマー、
活性化剤ｆ：エチレンオキシド、エピクロルヒドリン、オキセタン等の環状エーテル類、
活性化剤ｇ：N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；アニリン、モルホリン、ピペリジン等のアミン類；アゾベンゼン等のアゾ化合物、
活性化剤ｈ：N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン等のN-ニトロソ化合物、
活性化剤ｉ：トリクロロメラミン、N-クロロスクシンイミド、フェニルスルフェニルクロリド等の窒素－塩素結合または硫黄－塩素結合を有する化合物。

これらの活性化剤と特定遷移金属化合物との量的関係は、使用される活性化剤の種類によって極めて多様に変化するため、一概には規定できないが、多くの場合、モル比として、通常、０．００５：１～１０：１、好ましくは０．０５：１～３．０：１の範囲である。

【００２９】

（イ）の方法における開環（共）重合によって得られる樹脂（ＡＩ）の平均分子量は、メタセシス触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量、モノマー濃度等の反応条件を変えることにより調節することができるが、適当な分子量調節剤を反応系に適量添加して調節することが好ましい。

前記分子量調節剤としては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン等のα－オレフィン類；１，３－ブタジエン、１，４－ペンタジエン等のα，ω－ジオレフィン類；スチレン、α－メチルスチレン等のビニル芳香族化合物；アセチレン類；塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシラン等の極性アリル化合物等を挙げることができる。

これらの分子量調節剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

分子量調節剤の使用量は、全モノマー１モルに対して、通常、０．００５～１モル、好ましくは０．０２～１．０モル、さらに好ましくは０．０３～０．７モルである。

また、（イ）の方法に使用される溶媒としては、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン、ブロモヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００３０】

また、前記（ロ）の方法におけるラジカル共重合は、例えば、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合触媒を使用し、適当な溶媒中で実施することができる。

（ロ）の方法に使用される溶媒としては、例えば、前記（イ）の方法について例示した溶媒のほか、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

また、前記（ハ）の方法における加水分解率は、通常、１０～１００モル％、好ましくは２０～９５モル％である。

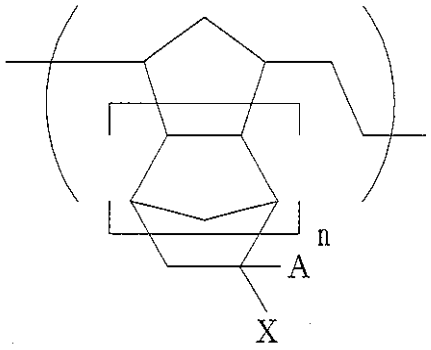
また、前記（ニ）の方法による酸開裂性エステル基の導入率は、通常、１０～７０モル％、好ましくは２０～６０モル％である。

また、前記（ホ）の方法において、一般式（４）におけるＣおよびＤのハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基および炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記一般式（１）および一般式（２）について例示した基と同様のものを挙げることができる。
ノルボルネン誘導体（β）の具体例としては、前記ノルボルネン誘導体（α）について例示した化合物中のエステル基をカルボキシル基またはヒドロキシル基に転換した化合物を挙げることができる。
本発明においては、ノルボルネン誘導体（β）を２種以上混合して使用する場合も、一般式（４）のｎが０である化合物とｎが１である化合物とを併用することが好ましい。
（ホ）の方法に使用される（共）重合体は、前記（イ）または（ロ）の方法により得られた各樹脂（ＡＩ）を加水分解して得ることができ、あるいは別途合成してもよい。
（ホ）の方法による酸開裂性エステル基の導入率は、通常、１０～７０モル％、好ましくは２０～６０モル％である。
さらに、前記（ヘ）の方法において、他の酸開裂性基としては、例えば、メトキシメチルオキシ基、エトキシメチルオキシ基、ｎ－プロポキシメチルオキシ基、イソプロポキシメチルオキシ基、ｎ－ブトキシメチルオキシ基、ｔ－ブトキシメチルオキシ基、フェノキシメチルオキシ基、トリクロロエトキシメチルオキシ基等の線状アセタール基；テトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基等の環状アセタール基；イソプロポキシカルボニルオキシ基、２－ブテニルオキシカルボニルオキシ基、ｔ－ブトキシカルボニルオキシ基、１－メチル－２－プロペニルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基、２－シクロヘキセニルオキシカルボニルオキシ基等のカーボネート基；トリメトキシメチルオキシ基、トリエトキシメチルオキシ基、トリｎ－プロポキシメチルオキシ基、メトキシジエトキシメチルオキシ基等のオルソカーボネート基；メチルエーテル基、エチルエーテル基、ｎ－プロピルエーテル基、イソプロピルエーテル基、ｎ－ブチルエーテル基、２－メチルプロピルエーテル基、１－メチルプロピルエーテル基、ｔ－ブチルエーテル基、シクロヘキシルエーテル基、ｔ－ブチルシクロヘキシルエーテル基等の（シクロ）アルキルエーテル基；アリルエーテル基、２－ブテニルエーテル基、２－シクロヘキセニルエーテル基、１－メチル－２－プロペニルエーテル基等のアルケニルエーテル基；ベンジルエーテル基、ｔ－ブチルベンジルエーテル基等のアラルキルエーテル基；ビニルエーテル基、１－プロペニルエーテル基、１－ブテニルエーテル基、１，３－ブタジエニルエーテル基、フェニルビニルエーテル基等のエノールエーテル基等を挙げることができる。
（ヘ）の方法による他の酸開裂性基の導入反応の例としては、
（ヘ－１）各樹脂中のカルボキシル基と２，３－ジヒドロ－４Ｈ－ピランとの付加反応によるエステル化反応、
（ヘ－２）各樹脂中のヒドロキシル基と２，３－ジヒドロ－４Ｈ－ピランとの付加反応によるエーテル化反応、
（ヘ－３）各樹脂中のヒドロキシル基とジアルキルジカーボネートとの反応によるエステル化反応等を挙げることができる。
（ヘ）の方法による他の酸開裂性基の導入率は、通常、１０～７０モル％、好ましくは２０～６０モル％である。

【００３１】

本発明における樹脂（ＡＩ）としては、放射線に対する透明性の観点から、炭素・炭素不飽和結合の少ないものが好ましい。このような樹脂（ＡＩ）は、例えば、前記（イ）の方法または前記（ホ）の開環（共）重合する方法における適宜の段階で、あるいはこれらの方法に続いて、水素付加、水付加、ハロゲン付加、ハロゲン化水素付加等の付加反応を行うことによって得ることができ、特に水素付加反応させることにより得られる前記樹脂（ＡＩ）が好ましい。なお、前記（ロ）の方法および前記（ホ）のラジカル（共）重合する方法により得られる樹脂（ＡＩ）は、実質的に炭素・炭素不飽和結合をもたないものである。

前記水素付加させた樹脂（ＡＩ）における水素付加率は、好ましくは７０％以上、さらに好ましくは９０％以上、特に好ましくは１００％である。
前記水素付加反応に使用される触媒としては、例えば、通常のオレフイン性化合物の水素付加反応に用いられているものを使用することができる。
このような水素付加触媒のうち、不均一系触媒としては、例えば、Pd、Pt、Ni、Rh、Ru等の貴金属を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させた固体触媒等を挙げることができる。これらの不均一系触媒は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
また、均一系触媒としては、例えば、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム系、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム系、オクテン酸コバルト／ｎ－ブチルリチウム系、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド系や、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等のロジウム系等を挙げることができる。これらの均一系触媒は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
前記水素付加触媒のうち、不均一系触媒が、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる樹脂（ＡＩ）の色調が優れる点で好ましい。
水素付加反応は、通常、常圧～３００気圧、好ましくは３～２００気圧の水素ガス雰囲気下において、通常、０～２００℃、好ましくは２０～１８０℃で実施することができる。
【００３２】
樹脂（ＡＩ）としては、特に下記樹脂（ＡＩ－１）、樹脂（ＡＩ－２）および樹脂（ＡＩ－３）が好ましい。
樹脂（ＡＩ－１）は、下記一般式（５）で表される繰返し単位からなる樹脂である。
【００３３】
【化６】



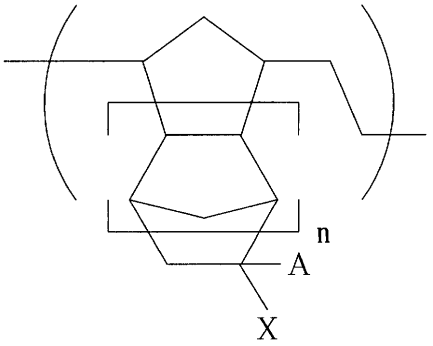
...（５）

【００３４】
〔一般式（５）において、ｎおよびＡはそれぞれ一般式（１）および一般式（２）と同義であり、Ｘは酸開裂性基（ｉ）を示す。〕
樹脂（ＡＩ－１）としては、Ｘの酸開裂性基（ｉ）が一般式（１）および一般式（２）における酸開裂性基について挙げた基$-(CH_2)_x\ COOR^1$からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくはＸの酸開裂性基（ｉ）が基$-COOR^1$からなる樹脂であり、特に好ましくはＸの酸開裂性基（ｉ）がメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、２－メチルプロポキシカルボニル基、１－メチルプロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、ｎ－ペンチルオキシカルボニル基、ｎ－ヘキシルオキシカルボニル基、ｎ－ヘプチルオキシカルボニル基、ｎ－オクチルオキシカルボニル基、ｎ－デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の（シクロ）アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルフェノキシカルボニル基、１－ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシ

カルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；ｔ－ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基等のブトキシカルボニルメトキシカルボニル基からなる樹脂である。
樹脂（ＡＩ－１）において、一般式（５）で表される繰返し単位は１種以上存在することができる。

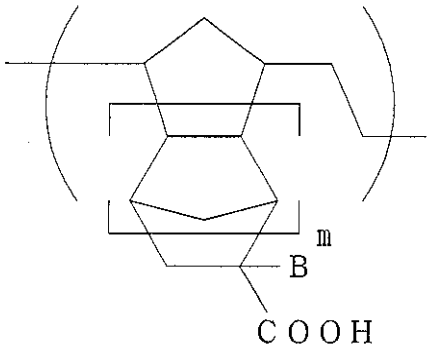
【００３５】
また、樹脂（ＡＩ－２）は、下記一般式（５）で表される繰返し単位および下記一般式（６）で表される繰返し単位からなるランダム共重合体である。

【００３６】
【化６】



...（５）

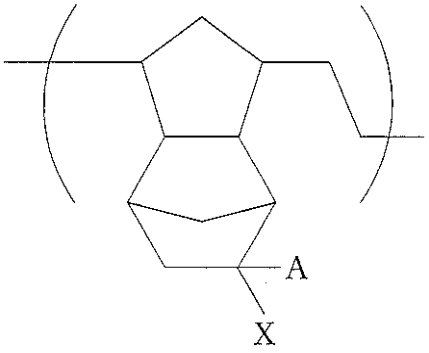
【００３７】
【化７】



...（６）

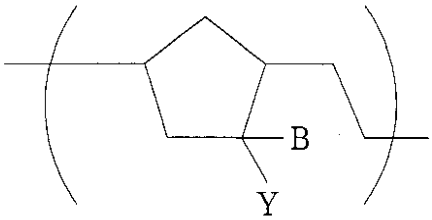
【００３８】
〔一般式（５）および一般式（６）において、ｎおよびｍはそれぞれ独立に０または１であり、ＡおよびＢはそれぞれ一般式（１）および一般式（２）と同義であり、Ｘは酸開裂性基（ｉ）を示す。〕
樹脂（ＡＩ－２）としては、Ｘの酸開裂性基（ｉ）が一般式（１）および一般式（２）における酸開裂性基（ｉ）について挙げた基$-(CH_2)_x\ COOR^1$からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくはＸの酸開裂性基（ｉ）が基$-COOR^1$からなる樹脂であり、特に好ましくはＸの酸開裂性基（ｉ）がメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、２－メチルプロポキシカルボニル基、１－メチルプロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、ｎ－ペンチルオキシカルボニル基、ｎ－ヘキシルオキシカルボニル基、ｎ－ヘプチルオキシカルボニル基、ｎ－オクチルオキシカルボニル基、ｎ－デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の（シクロ）アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルフェノキシカルボニル基、１－ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；ｔ－ブトキシカルボニルメトキシカルボニ

ル基等のブトキシカルボニルメトキシカルボニル基からなる樹脂である。
樹脂（ＡＩ－２）における一般式（５）で表される繰返し単位と一般式（６）で表される繰返し単位とのモル比は、通常、２０／８０～９５／５、好ましくは３０／７０～９０／１０である。
樹脂（ＡＩ－２）において、一般式（５）で表される繰返し単位および一般式（６）で表される繰返し単位は、それぞれ１種以上存在することができる。
【００３９】
また、樹脂（ＡＩ－３）は、下記一般式（７）で表される繰返し単位および下記一般式（８）で表される繰返し単位からなるランダム共重合体である。
【００４０】
【化８】



...（７）

【００４１】
【化９】



...（８）

【００４２】
〔一般式（７）および一般式（８）において、ＡおよびＢはそれぞれ一般式（１）および一般式（２）と同義であり、ＸおよびＹはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数１～１０の１価のハロゲン化炭化水素基または酸開裂性基（ｉ）を示し、かつＸおよびＹのうち少なくとも一つは酸開裂性基（ｉ）である。〕
樹脂（ＡＩ－３）としては、ＸおよびＹの酸開裂性基（ｉ）が一般式（１）および一般式（２）における酸開裂性基（ｉ）について挙げた基$-(CH_2)_x\ COOR^1$からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくはＸおよびＹの酸開裂性基（ｉ）が基$-COOR^1$からなる樹脂であり、特に好ましくはＸおよびＹの酸開裂性基（ｉ）がメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、２－メチルプロポキシカルボニル基、１－メチルプロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、ｎ－ペンチルオキシカルボニル基、ｎ－ヘキシルオキシカルボニル基、ｎ－ヘプチルオキシカルボニル基、ｎ－オクチルオキシカルボニル基、ｎ－デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の（シクロ）アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、４－ｔ－ブチルフェノキシカルボニル基、１－ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、４－ｔ－ブ

チルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；ｔ－ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基等のブトキシカルボニルメトキシカルボニル基からなる樹脂である。
樹脂（ＡＩ－３）における一般式（７）で表される繰返し単位と一般式（８）で表される繰返し単位とのモル比は、通常、５／９５～１００／０、好ましくは１０／９０～９０／１０である。
樹脂（ＡＩ－３）において、一般式（７）で表される繰返し単位および一般式（８）で表される繰返し単位は、それぞれ１種以上存在することができる。
本発明において、樹脂（ＡＩ）は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００４３】
次に、樹脂（II）における脂環式骨格を有する基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、４－メトキシシクロヘキシル基等の単環からなる基；ノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、トリシクロ[５．２．１．０]デカニル基等の多環からなる基を挙げることができる。
これらの脂環式骨格を有する基のうち、ノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、トリシクロ[５．２．１．０]デカニル基等が好ましい。

【００４４】
また、酸開裂性基（以下、「酸開裂性基（ii）」という。）としては、例えば、置換メチル基、１－置換エチル基、１－分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸開裂性基等を挙げることができる。
前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、α－メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ｎ－プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、ｎ－ブトキシカルボニルメチル基、ｔ－ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。
また、前記１－置換エチル基としては、例えば、１－メトキシエチル基、１－メチルチオエチル基、１，１－ジメトキシエチル基、１－エトキシエチル基、１－エチルチオエチル基、１，１－ジエトキシエチル基、１－フェノキシエチル基、１－フェニルチオエチル基、１，１－ジフェノキシエチル基、１－ベンジルオキシエチル基、１－ベンジルチオエチル基、１－シクロプロピルエチル基、１－フェニルエチル基、１，１－ジフェニルエチル基、１－メトキシカルボニルエチル基、１－エトキシカルボニルエチル基、１－ｎ－プロポキシカルボニルエチル基、１－イソプロポキシカルボニルエチル基、１－ｎ－ブトキシカルボニルエチル基、１－ｔ－ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。
また、前記１－分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基、１－メチルブチル基、１，１－ジメチルブチル基等を挙げることができる。
また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、メチルジ－ｔ－ブチルシリル基、トリ－ｔ－ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。
また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲル

ミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、ｔ－ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ－ｔ－ブチルゲルミル基、トリ－ｔ－ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、ｐ－トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

さらに、前記環式酸開裂性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、４－メトキシシクロヘキシル基等の脂環式骨格を有する基のほか、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、３－ブロモテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロチオピラニル基、３－テトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキシド基等を挙げることができる。

これらの酸開裂性基（ii）のうち、ｔ－ブチル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、１－メトキシエチル基、１－エトキシエチル基、１－ｎ－ブトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、メチルテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、メチルテトラヒドロフラニル基等が好ましい。

【００４５】

樹脂（II）は、例えば、下記（ト）～（リ）の方法により製造することができる。

（ト）側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物と酸開裂性基（ii）含有重合性不飽和化合物とを共重合する方法、

（チ）側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物とカルボキシル基含有重合性不飽和化合物との共重合体中の該カルボキシル基に、１種以上の酸開裂性基（ii）を導入する方法、

（リ）予め製造したカルボキシル基含有アルカリ可溶性樹脂の該カルボキシル基に、１種以上の脂環式骨格を有する基と１種以上の酸開裂性基（ii）とを導入する方法。

以下、これらの方法について説明する。

前記（ト）の方法において、側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸テトラシクロデカニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸アダマンチルメチル等を挙げることができる。

これらの側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物のうち、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル等が好ましい。

また、酸開裂性基（ii）含有重合性不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸類；（メタ）アクリル酸２－カルボキシエチル、（メタ）アクリル酸２－カルボキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－カルボキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－カルボキシブチル等のカルボキシル基含有脂肪族不飽和カルボン酸エステル類等

のカルボキシル基含有重合性不飽和化合物中のカルボキシル基の水素原子を、酸開裂性基（ii）で置換した化合物等を挙げることができる。
これらの酸開裂性基（ii）含有重合性不飽和化合物のうち、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフラニル等が好ましい。
前記酸開裂性基（ii）含有重合性不飽和化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
（ト）の方法においては、場合により、側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物および酸開裂性基（ii）含有重合性不飽和化合物とともに、他の重合性不飽和化合物を併用することもできる。
前記他の重合性不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸エステル；α－ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸ｎ－プロピル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸ｎ－ブチル等のα－ヒドロキシメチルアクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸類；（メタ）アクリル酸２－カルボキシエチル、（メタ）アクリル酸２－カルボキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－カルボキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－カルボキシブチル等のカルボキシル基含有脂肪族不飽和カルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；（メタ）アクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；Ｎ－ビニル－ε－カプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物等を挙げることができる。
前記他の重合性不飽和化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００４６】
また、前記（チ）の方法において、側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物およびカルボキシル基含有重合性不飽和化合物としては、例えば、前記（ト）の方法について例示した側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物およびカルボキシル基含有重合性不飽和化合物と同様の化合物等を挙げることができる。
（チ）の方法において、側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物としては、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル等が等が好ましく、また、カルボキシル基含有重合性不飽和化合物としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等が好ましい。
（チ）の方法において、側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物およびカルボキシル基含有重合性不飽和化合物は、それぞれ単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
（チ）の方法においては、場合により、側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物およびカルボキシル基含有重合性不飽和化合物とともに、他の重合性不飽和化合物を併用することもできる。
前記他の重合性不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸エステル；α－ヒド

ロキシメチルアクリル酸メチル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸ｎ－プロピル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸ｎ－ブチル等のα－ヒドロキシメチルアクリル酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；（メタ）アクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；Ｎ－ビニル－ε－カプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物のほか、前記酸開裂性基（ii）含有重合性不飽和化合物等を挙げることができる。

前記他の重合性不飽和化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００４７】

さらに、前記（リ）の方法において、カルボキシル基含有アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、前記（ト）の方法について例示したカルボキシル基含有重合性不飽和化合物の（共）重合体等を挙げることができる。

（リ）の方法において、カルボキシル基含有重合性不飽和化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

（リ）の方法においては、場合により、カルボキシル基含有重合性不飽和化合物とともに、他の重合性不飽和化合物を併用することもできる。

前記他の重合性不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸エステル；α－ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸ｎ－プロピル、α－ヒドロキシメチルアクリル酸ｎ－ブチル等のα－ヒドロキシメチルアクリル酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；（メタ）アクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；Ｎ－ビニル－ε－カプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物のほか、前記酸開裂性基（ii）含有重合性不飽和化合物等を挙げることができる。

前記他の重合性不飽和化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

（ト）の方法における共重合、（チ）の方法における側鎖に脂環式骨格を有する重合性不飽和化合物とカルボキシル基含有重合性不飽和化合物との共重合体を製造する共重合、および（リ）の方法におけるカルボキシル基含有アルカリ可溶性樹脂を製造する重合は、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。

【００４８】

樹脂（ＡII）における側鎖に脂環式骨格を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、４０～９０モル％、好ましくは３０～８０モル％であり、また酸開裂性基（ii）を含有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、１０～６０モル％、好ましくは２０～７０モル％である。

【００４９】

樹脂（II）としては、下記のものが好ましい。
（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸メチル共重合体、（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、
（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸ｔ－ブトキシカルボニル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸１－エトキシエチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸１－ｎ－ブトキシエチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸メチルテトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸テトラヒドロフラニル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸メチルテトラヒドロフラニル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸ｔ－ブトキシカルボニル／（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸１－エトキシエチル／（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸１－ｎ－ブトキシエチル／（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸メチルテトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸テトラヒドロフラニル／（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル共重合体、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸メチルテトラヒドロフラニル／（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル共重合体、
（メタ）アクリル酸テトラシクロデカニル／（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸テトラシクロデカニル／（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸テトラシクロデカニル／（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、
（メタ）アクリル酸アダマンチル／（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸アダマンチルメチル／（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸アダマンチル／（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸アダマンチルメチル共重合体／（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アダマンチル／（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸アダマンチルメチル／（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、
（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メ

タ）アクリル酸テトラシクロデカニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸アダマンチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸イソボルニル／（メタ）アクリル酸アダマンチルメチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体
等を挙げることができる。
本発明において、樹脂（ＡII）は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００５２】

本発明において、樹脂（Ａ）としては、特に樹脂（ＡＩ）が好ましい。

樹脂（Ａ）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」という。）は、通常、５，０００～３００，０００、好ましくは５，０００～２００，０００、さらに好ましくは１０，０００～１００，０００である。この場合、樹脂（Ａ）のＭｗが５，０００未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、また３００，０００を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

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

【００５３】

酸発生剤（Ｂ）

次に、本発明における（Ｂ）成分は、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（Ｂ）」という。）からなる。

酸発生剤（Ｂ）は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂（Ａ）および／または後述する酸開裂性添加剤中に存在する酸開裂性基を開裂させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

このような酸発生剤（Ｂ）としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤（Ｂ）の例としては、下記のものを挙げることができる。

オニウム塩

オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、
１－ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－シアノ－１－ナフチルジメチル

スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ニトロ－１－ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メチル－１－ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－シアノ－１－ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ニトロ－１－ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メチル－１－ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ヒドロキシ－１－ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
４－ヒドロキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メトキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－エトキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メトキシメトキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－エトキシメトキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－（１－メトキシエトキシ）－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－（２－メトキシエトキシ）－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メトキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－エトキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ｎ－プロポキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ｉ－プロポキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ｎ－ブトキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ｔ－ブトキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－（２－テトラヒドロピラニルオキシ）－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ベンジルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－（ナフチルアセトメチル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート
等を挙げることができる。

【００５４】

ハロゲン含有化合物

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

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

ジアゾケトン化合物

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

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

スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、β－ケトスルホン、β－スルホニルスルホンや、こ

れらの化合物のα－ジアゾ化合物等を挙げることができる。
好ましいスルホン化合物の具体例としては、４－トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン等を挙げることができる。
スルホン酸化合物
スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。
好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル－９，１０－ジエトキシアントラセン－２－スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボジイミド、Ｎ－ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、１，８－ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。
これらの酸発生剤（Ｂ）のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、シクロヘキシルメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ヒドロキシ－１－ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－ヒドロキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－（ナフチルアセトメチル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボジイミド、Ｎ－ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、１，８－ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。
本発明において、酸発生剤（Ｂ）は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
酸発生剤（Ｂ）の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂（Ａ）１００重量部に対して、通常、０．１～１０重量部、好ましくは０．５～７重量部である。この場合、酸発生剤（Ｂ）の使用量が０．１重量部未満では、感度および現像性が低下し、また１０重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。
【００５５】
溶剤（Ｃ）
次に、本発明における（Ｃ）成分は、直鎖状ケトンと、環状ケトンおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートの群から選ばれる少なくとも１種（以下、「溶剤群Ｉ」という。）との混合物からなる溶剤（以下、「溶剤（Ｃ）」という。）である。
溶剤（Ｃ）の一方の構成成分である直鎖状ケトンとしては、例えば、２－ブタノン、２－ペンタノン、３－メチル－２－ブタノン、２－ヘキサノン、４－メチル－２－ペンタノン、３－メチル－２－ペンタノン、３，３－ジメチル－２－ブタノン、２－ヘプタノン、２－オクタノン等の合計炭素数３～８の化合物等を挙げることができる。
これらの直鎖状ケトンのうち、２－ヘキサノン、２－ヘプタノン、２－オクタノン等が好ましい。
前記直鎖状ケトンは、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
【００５６】
溶剤（Ｃ）の溶剤群Ｉのうち、環状ケトンとしては、例えば、シクロペンタノン、３－メチル－２－シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－メチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、イソホロン等の合計炭素数５～８の化合物等を挙げることができ、プロピレングリコールモノアルキルエ

ーテルアセテートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノｉ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノｓｅｃ－ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノｔ－ブチルエーテルアセテート等の合計炭素数４～１０の化合物等を挙げることができる。

これらの溶剤群Ｉのうち、環状ケトンとしては、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン等が好ましく、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が好ましく、また環状ケトンおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートのうちでは、環状ケトンが好ましい。

前記環状ケトンおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルは、それぞれ単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

溶剤（Ｃ）における直鎖状ケトンと溶剤群Ｉとの配合比率は、通常、３０／７０～９５／５、好ましくは５０／５０～９０／１０である。

【００５７】

本発明においては、前記溶剤（Ｃ）とともに、他の溶剤を使用することもできる。

前記他の溶剤としては、例えば、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ－ｎ－プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ－ｎ－ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル、トルエン、キシレン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

これらの他の溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用される。

本発明における感放射線性樹脂組成物は、前記樹脂（Ａ）、酸発生剤（Ｂ）および溶剤（Ｃ）を必須成分とし、場合により、後述する酸開裂性添加剤、ルイス塩基添加剤、界面活性剤等をさらに含有するが、その全固形分濃度は、通常、５～５０重量％、好ましくは１０～３０重量％である。

【００５８】

酸開裂性添加剤

本発明においては、酸の作用により開裂して、アルカリ現像液に対する親和性が向上する基を有する化合物（以下、「酸開裂性添加剤」という。）を配合することにより、化学増幅型レジストとしてのコントラストをさらに向上させることができる。

このような酸開裂性添加剤としては、例えば、ｔ－ブチル基で保護された水酸基および／

またはカルボキシル基、テトラヒドロピラニル基で保護された水酸基および／またはカルボキシル基、３－オキソシクロヘキシル基で保護されたカルボキシル基等の酸開裂性基を少なくとも１種有する高分子化合物あるいは低分子化合物を挙げることができる。

【００５９】

酸開裂性添加剤のうち、高分子化合物としては、例えば、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート単位、テトラヒドロピラニル（メタ）アクリレート単位および３－オキソシクロヘキシル（メタ）アクリレート単位の群から選ばれる繰返し単位を少なくとも１種含有する（共）重合体等を挙げることができる。

このような高分子化合物の具体例としては、

（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルの単独重合体、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸メチル共重合体、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル共重合体、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル共重合体、

（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニルの単独重合体、（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸メチル共重合体、（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル共重合体、

（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシルの単独重合体、（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル／（メタ）アクリル酸メチル共重合体、（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル／（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸３－オキソシクロヘキシル／（メタ）アクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体等を挙げることができる。

これらの高分子化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００６０】

また、酸開裂性添加剤のうち、低分子化合物の具体例としては、

アダマンタンカルボン酸ｔ－ブチル、アダマンタンカルボン酸テトラヒドロピラニル、アダマンタンカルボン酸３－オキソシクロヘキシル、アダマンタン酢酸ｔ－ブチル、アダマンタン酢酸テトラヒドロピラニル、アダマンタン酢酸３－オキソシクロヘキシル、

１－ナフチル酢酸ｔ－ブチル、１－ナフチル酢酸テトラヒドロピラニル、１－ナフチル酢酸３－オキソシクロヘキシル、２－ナフチル酢酸ｔ－ブチル、２－ナフチル酢酸テトラヒドロピラニル、２－ナフチル酢酸３－オキソシクロヘキシル、１－ナフトイックアシドｔ－ブチル、１－ナフトイックアシドテトラヒドロピラニル、１－ナフトイックアシド３－オキソシクロヘキシル、２－ナフトイックアシドｔ－ブチル、２－ナフトイックアシドテトラヒドロピラニル、２－ナフトイックアシド３－オキソシクロヘキシル、

コリック酸ｔ－ブチル、コリック酸テトラヒドロピラニル、コリック酸３－オキソシクロヘキシル、

１－ｔ－ブトキシカルボニルオキシナフタレン、２－ｔ－ブトキシカルボニルオキシナフタレン、１－カルボ－ｔ－ブトキシメトキシナフタレン、２－カルボ－ｔ－ブトキシメトキシナフタレン

等を挙げることができる。

これらの低分子化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

また、本発明においては、酸開裂性添加剤として、高分子化合物と低分子化合物とを併用してもよい。

酸開裂性添加剤の配合量は、樹脂（Ａ）１００重量部に対して、通常、２００重量部以下、好ましくは５～１５０重量部である。この場合、酸開裂性添加剤の配合量が２００重量

部を超えると、基板への接着性が低下する傾向がある。

【００６１】

また、本発明における感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤（Ｂ）から発生する酸に対してルイス塩基として作用する化合物（以下、「ルイス塩基添加剤」という。）を配合することにより、レジストパターンの側壁の垂直性をより効果的に改善することができる。

このようなルイス塩基添加剤としては、例えば、含窒素塩基性化合物やその塩類、カルボン酸類、アルコール類等を挙げることができるが、含窒素塩基性化合物が好ましい。

前記含窒素塩基性化合物の具体例としては、トリエチルアミン、トリｎ－プロピルアミン、トリｉ－プロピルアミン、トリｎ－ブチルアミン、トリｎ－ヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリフェニルアミン、アニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、４－ニトロアニリン、１－ナフチルアミン、２－ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリジン、ピペリジン等のアミン化合物；イミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール、チアベンダゾール等のイミダゾール化合物；ピリジン、２－メチルピリジン、４－エチルピリジン、２－ヒドロキシピリジン、４－ヒドロキシピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、アクリジン等のピリジン化合物；プリン、１，３，５－トリアジン、トリフェニル－１，３，５－トリアジン、１，２，３－トリアゾール、１，２，４－トリアゾール、ウラゾール等の他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

ルイス塩基添加剤の配合量は、酸発生剤（Ｂ）１モルに対して、通常、１モル以下、好ましくは０．０５～１モルである。この場合、ルイス塩基添加剤の配合量が１モルを超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

【００６２】

さらに、本発明における感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、他の各種添加剤を配合することができる。

このような添加剤としては、例えば、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を挙げることができる。

前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、ＫＰ３４１（信越化学工業製）、ポリフローＮｏ．７５，同Ｎｏ．９５（共栄社油脂化学工業製）、エフトップＥＦ３０１，同ＥＦ３０３，同ＥＦ３５２（トーケムプロダクツ製）、メガファックスＦ１７１，同Ｆ１７３（大日本インキ化学工業製）、フロラードＦＣ４３０，同ＦＣ４３１（住友スリーエム製）、アサヒガードＡＧ７１０，サーフロンＳ－３８２，同ＳＣ－１０１，同ＳＣ－１０２，同ＳＣ－１０３，同ＳＣ－１０４，同ＳＣ－１０５，同ＳＣ－１０６（旭硝子製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂（Ａ）、酸発生剤（Ｂ）および酸開裂性添加剤の合計１００重量部に対して、通常、２重量部以下である。

また、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【００６３】

本発明における感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型ポジ型レジストとして有用である。

前記化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤（Ｂ）から発生した酸

の作用によって、樹脂（Ａ）および／または酸開裂性添加剤中の酸開裂性基が、例えば、
（ヌ）アルコキシカルボニル基が開裂してカルボキシル基に変換される反応、
（ル）アルキルカルボニルオキシ基が開裂して水酸基に変換される反応、
（ヲ）シアノ基が開裂してカルボキシル基に変換される反応、
（ワ）酸無水物基が開裂してカルボキシル基に変換される反応
等を生起し、その結果レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

【００６４】

レジストパターンの形成方法

本発明の半導体デバイス製造用感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、該組成物を、通常、例えば孔径０．２μｍ程度のフィルターでろ過しておく。

その後、感放射線性樹脂組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予めプレベークを行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）あるいはＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のＸ線、電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を使用することができるが、好ましくはＫｒＦエキシマレーザーまたはＡｒＦエキシマレーザー、特に好ましくはＡｒＦエキシマレーザーが使用される。

本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行うことが好ましい。この露光後ベークにより、前記（ヌ）～（ワ）等の反応が円滑に進行する。露光後ベークの加熱条件は、組成物の配合組成によって変わるが、通常、３０～２００℃、好ましくは５０～１７０℃である。

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平６－１２４５２号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平５－１８８５９８号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

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

前記現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ－［４．３．０］－５－ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも１種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。該アルカリ性水溶液の濃度は、通常、１０重量％以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が１０重量％を超えると、未露光部も現像液に溶解し、好ましくない。

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

前記有機溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、３－メチル－２－シクロペンタノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、１，４－ヘキサンジオール、１，４－ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエー

テル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

有機溶剤の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、１００容量％以下が好ましい。この場合、有機溶剤の使用量が１００容量％を超えると、現像性が低下し、露光部の現像残りが著しくなり、好ましくない。

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

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

【００６５】

【発明の実施の形態】

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

実施例（但し、実施例２を除く。）および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Ｍｗ：

東ソー（株）製ＧＰＣカラム（Ｇ２０００HXL ２本、Ｇ３０００HXL １本、Ｇ４０００HXL １本）を用い、流量１．０ｍｌ／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度４０℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した。

放射線透過率：

組成物を石英ガラス上にスピンコートした乾燥膜厚１．０μｍのレジスト被膜について、波長２４８ｎｍあるいは波長１９３ｎｍにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

エッチング速度：

レジスト被膜に対して、ドライエッチング装置（日電アネルバ社製、ＤＥＭ４５１）を用い、エッチングガスをCF_4 とし、ガス流量３０ｓｃｃｍ、圧力５Ｐａ、出力１００Ｗの条件でドライエッチングを行い、エッチング速度を測定した。エッチング速度の小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。基板接着性：

現像後、洗浄した０．２５μｍライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）のポジ型レジストパターンについて、走査型電子顕微鏡でパターンの接着具合を観察し、パターンの剥がれや浮き等の不具合が認められない場合を“良好”とし、これらの不具合が認められる場合を“不良”とした。

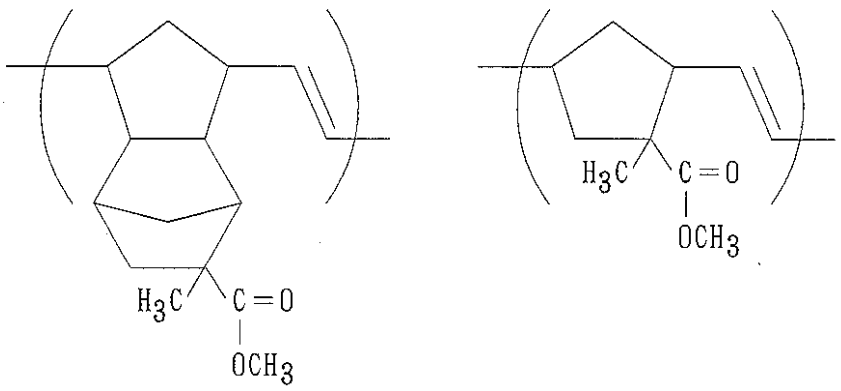
感度：

組成物をシリコーンウエハー上にスピンコートしたのち、表２に示す温度に保持したホットプレート上で９０秒間プレベークを行って、膜厚０．６μｍのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、（株）ニコン製ＫｒＦエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数０．５０、露光波長２４８ｎｍ）または（株）ニコン製ＡｒＦエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数０．５５、露光波長１９３ｎｍ）により、マスクパターンを介して露光した。次いで、表２に示す温度に保持したホットプレート上で９０秒間露光後ベークを行ったのち、０．２３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、２５℃で１分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。その際、０．２５μｍライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）を１対１の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度：

最適露光量で露光したときに解像される最小のポジ型レジストパターンの寸法を解像度とした。

現像性：
　感度の評価と同様にして形成したポジ型レジストパターンについて、現像後のスカムや現像残りの程度を、走査型電子顕微鏡にて観察した。
膜厚均一性：
　東京エレクトロン（株）製現像塗布装置ＭＡＲＫ－８を用い、組成物を直径６インチのウエハーに回転塗布して、平均膜厚０．５０μｍのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜について、大日本スクリーン（株）製ラムダエース、モデルＶＬ－Ｍ６０００－ＬＳを用いて、下図に示すように、ウエハー中心よりオリフラ方向に、水平方向および垂直方向に１ｃｍ間隔で順次ずらした点と中心点との計２５の測定点で膜厚を測定し、（最大膜厚－平均膜厚）≦５０Åおよび（平均膜厚－最小膜厚）≦５０Åをともに満足する場合を、膜厚均一性が良好とし、（最大膜厚－平均膜厚）≦５０Åおよび（平均膜厚－最小膜厚）≦５０Åの少なくとも何れか一方を満足しない場合を、膜厚均一性が不良とした。
【００６６】
【図１】
【００６７】
合成例１
攪拌機、還流冷却器および三方コックを備えたセパラブルフラスコ内を窒素置換し、窒素気流下で、モノマーとして５－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン６０部と８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン４０部、分子量調節剤として１－ヘキセン１００部、溶媒として１，２－ジクロロエタン４００部を仕込み、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのクロロベンゼン溶液（濃度１．５モル／リットル）０．６部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液（濃度１０．０２５モル／リットル）４部を加えて、８０℃で３時間開環重合させた。重合終了後、反応溶液に大量のメタノールを加えてポリマーを析出させ、析出したポリマーをろ別し、真空乾燥して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体（収率９２％）を得た。この共重合体を、樹脂（Ａ１）とする。
【００６８】
【化１０】

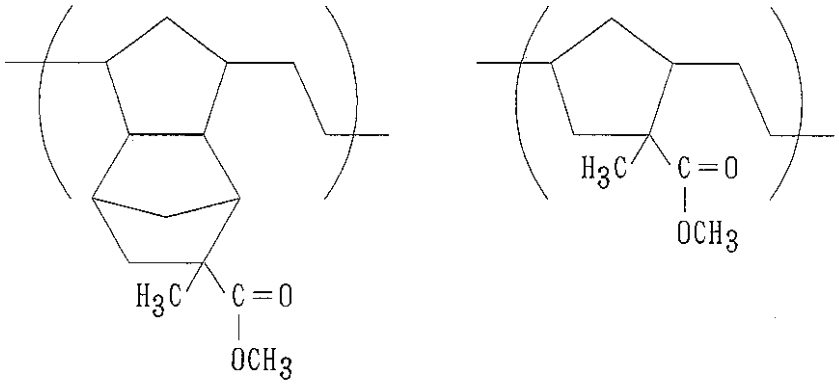


【００６９】
合成例２
樹脂（Ａ１）１００部に対して、水素添加触媒として活性炭に担持させたロジウム（ロジウム含有率５％）１０部を添加したのち、テトラヒドロフラン２０００部に溶解し、水素ガス圧を１５０ｋｇ／ｃｍ^{2}として、１５０℃で、５時間水素添加反応を行った。反応後、反応容器中の水素ガスを放出し、さらに反応溶液から水素添加触媒をろ別したのち、メタノールを加えて、水素添加樹脂を凝固させた。次いで、この樹脂をテトラヒドロフランに再溶解したのち、メタノールを加えて、樹脂を再凝固させ、ろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびＮＭＲスペクトルにより測定した水素添加率が１００％であり、下記各式で表される繰返し単位からなるものであった。この樹脂を、樹脂（Ａ２）とする。

【００７０】

【化１１】



【００７１】

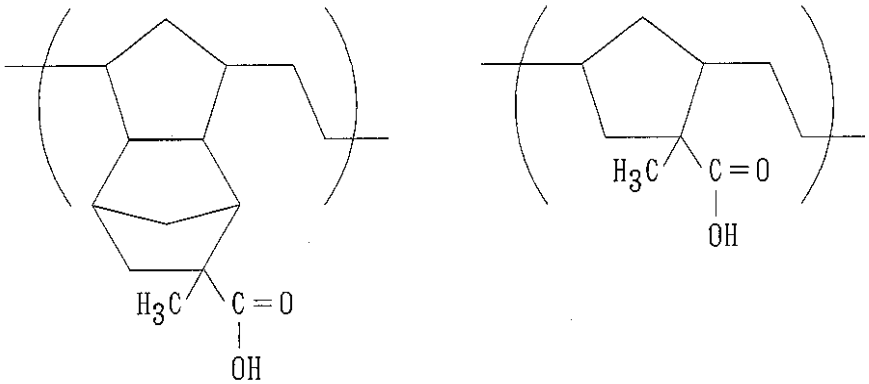
合成例３

樹脂（Ａ２）１００部を、プロピレングリコール３００部に溶解し、さらに水１０部、８５％水酸化カリウム１０部を加えたのち、オートクレーブ中１７０℃で、８時間加水分解反応を行った。次いで、反応溶液を冷却し、しゅう酸二水和物の１０％水溶液２００部を加えて中和したのち、大量の水に注いで、樹脂を凝固させた。次いで、樹脂をろ別し、水洗し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が１００％であり、下記各式で表される繰返し単位からなるものであった。この樹脂を、樹脂（Ａ３）とする。

【００７２】

【化１２】



【００７３】

合成例４

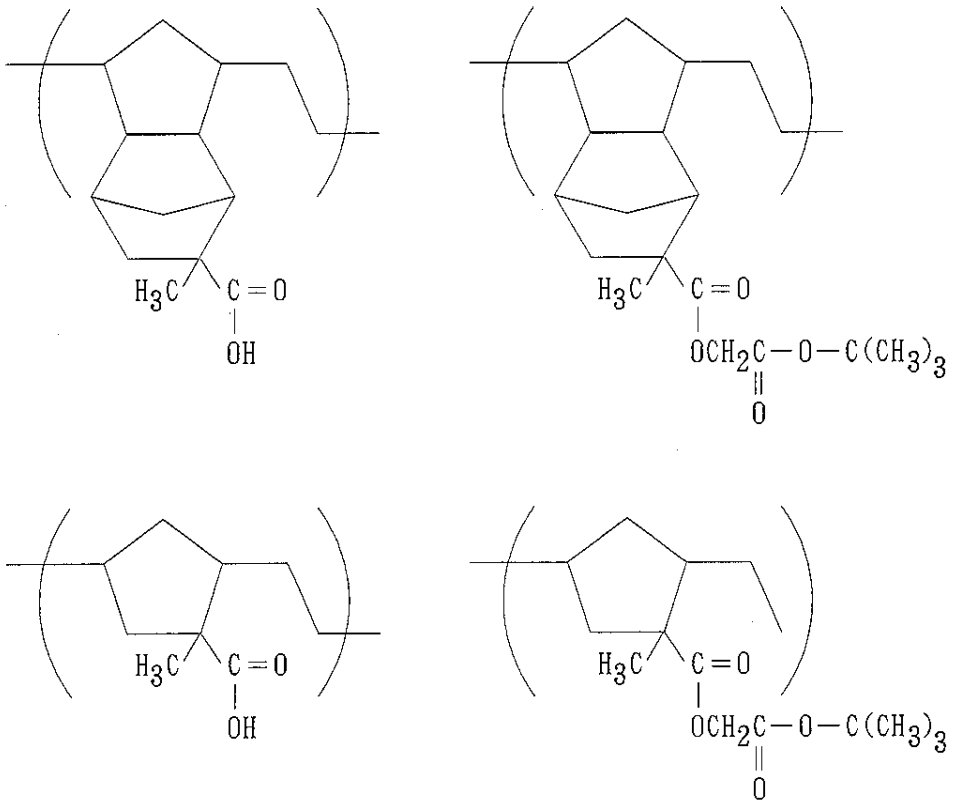
樹脂（Ａ３）１００部を、テトラヒドロフラン３００部に溶解し、さらに水５０部、α－ブロモ酢酸ｔ－ブチル６３部、反応触媒として炭酸カリウム４９部を加えて、還流下で８時間置換反応を行った。次いで、しゅう酸二水和物の１０％水溶液で中和したのち、酢酸エチル５００部と水５００部を加えて水層を分離する操作を３回繰り返して、塩および酸成分を除去した。その後、得られた樹脂溶液をｎ－ヘキサンに注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、ＮＭＲスペクトルにより測定した置換率が５５％であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Ｍｗが２６，０００の樹脂であった。この樹脂を、樹脂（Ａ４）

とする。

【００７４】

【化１３】



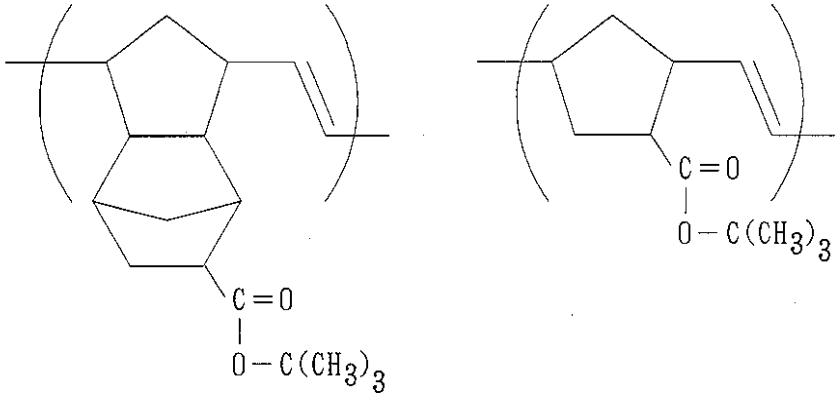
【００７５】

合成例５

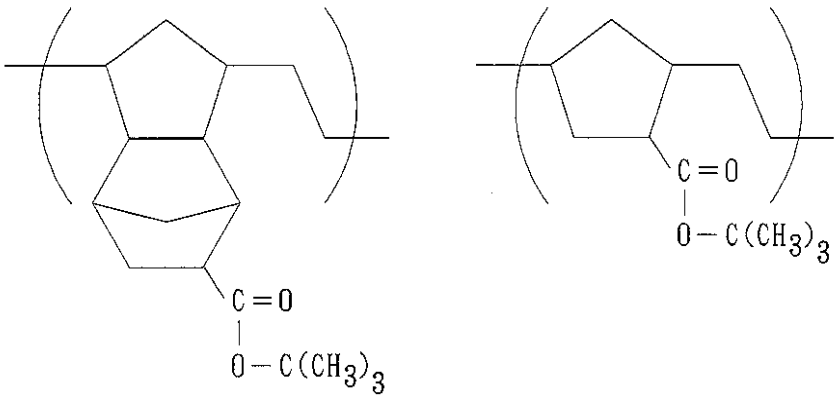
合成例１で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、モノマーとして５－ｔ－ブトキシカルボニルビシクロ[２．２．１]ヘプト－２－エン５０部と８－ｔ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$]ドデカ－３－エン５０部、分子量調節剤として１－ヘキセン２００部、溶媒として１，２－ジクロロエタン４００重量部、メタセシス触媒としてジエチルアルミニウムクロライドのｎ－ヘキサン溶液（濃度１０％）１．７部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液（濃度２％）１．８部とパラアルデヒドの１，２－ジクロロエタン溶液（濃度１０％）０．１部を加えて、６０℃で７時間開環共重合させた。重合終了後、反応溶液に大量のメタノールを加えてポリマーを析出させ、析出したポリマーをろ別し、真空乾燥して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体（収率６５％）を得た。この共重合体を、樹脂（Ａ５）とする。

【００７６】

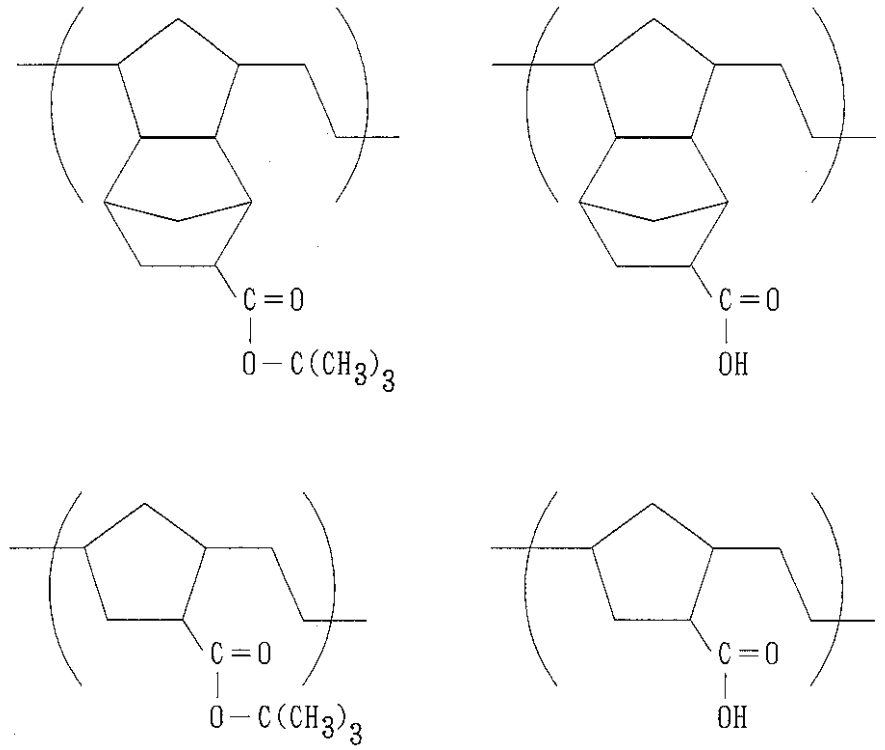
【化１４】



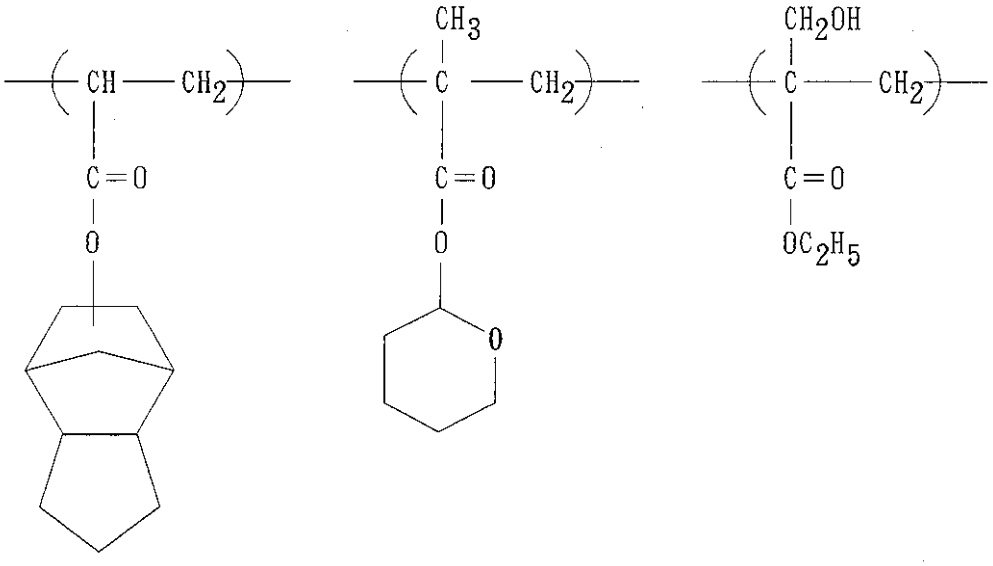
【００７７】
合成例６
樹脂（Ａ５）に対して、合成例２と同様にして水素添加反応を行った。
この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびＮＭＲスペクトルにより測定した水素添加率が１００％であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Ｍｗが２９，０００の樹脂であった。この樹脂を、樹脂（Ａ６）とする。
【００７８】
【化１５】



【００７９】
合成例７
樹脂（Ａ６）１００部、プロピレングリコール２００部、８５％水酸化カリウム２０部をオートクレーブに仕込んだのち、合成例３と同様にして、加水分解反応および後処理を行った。
この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびＮＭＲスペクトルにより測定した加水分解率が５８％であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Ｍｗが３０，０００の樹脂であった。この樹脂を、樹脂（Ａ７）とする。
【００８０】
【化１６】



【００８１】
合成例８
合成例１で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、モノマーとしてアクリル酸トリシクロデカニル２１．９８部、メタクリル酸テトラヒドロピラニル１３．４４部およびα－ヒドロキシメチルアクリル酸エチル２．７６部、重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル０．６部、連鎖移動剤としてチオグリセリン１．０部、溶媒としてテトラヒドロフラン５０部を仕込み、７５℃で６時間重合させた。重合終了後、樹脂をｎ－ヘキサンより再沈殿させて、樹脂を得た。
この樹脂は、下記各式で表される繰返し単位からなり、Ｍｗが１５，０００の樹脂であった。この樹脂を、樹脂（Ａ８）とする。
【００８２】
【化１７】



【００８３】

実施例１～３および比較例１～２

各合成例で得た樹脂（Ａ４）、樹脂（Ａ７）または樹脂（Ａ８）を用い、下記する酸発生剤（Ｂ）、溶剤およびルイス塩基添加剤と混合して、均一溶液としたのち、孔径０．２μｍのメンブランフィルターでろ過して、表１に示す組成物溶液を調製した。

得られた各組成物溶液について、ベーク温度および放射線の種類を表２に示すとおりとし、０．２３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で１分間現像して、レジストパターンを形成し、各種評価を行った。

評価結果を、表３に示す。

酸発生剤（Ｂ）

Ｂ１：シクロヘキシルメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート

Ｂ２：４－ヒドロキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート

溶剤

Ｃ１：２－ヘプタノン

Ｃ２：プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート

Ｃ３：シクロヘキサノン

Ｃ４：２－ヒドロキシプロピオン酸エチル

ルイス塩基添加剤

Ｄ１：トリｎ－ブチルアミン

Ｄ２：２－ヒドロキシピリジン

【００８４】

【表１】

表　１

	樹脂（Ａ）（部）	酸発生剤（Ｂ）（部）	ルイス塩基添加剤（部）	溶　剤（部）
実施例１	Ａ４（100）	Ｂ２（1.5）	Ｄ１（0.2）	Ｃ１／Ｃ３（373／160）
実施例２	Ａ７（100）	Ｂ２（1.5）	Ｄ２（0.2）	Ｃ１／Ｃ３（373／160）
実施例３	Ａ８（100）	Ｂ２（1.5）	Ｄ１（0.2）	Ｃ１／Ｃ２（370／ 92）
比較例１	Ａ４（100）	Ｂ１（3.0）	Ｄ１（0.05）	Ｃ３（540）
比較例２	Ａ８（100）	Ｂ２（1.5）	Ｄ１（0.2）	Ｃ４（462）

【００８５】

【表２】

表 2

	ベーク温度（℃）		放射線の種類（エキシマレーザー）
	プレベーク	露光後ベーク	
実施例1	140	140	ＫｒＦ
実施例2	140	140	ＡｒＦ
実施例3	110	90	ＫｒＦ
比較例1	140	140	ＡｒＦ
比較例2	110	90	ＫｒＦ

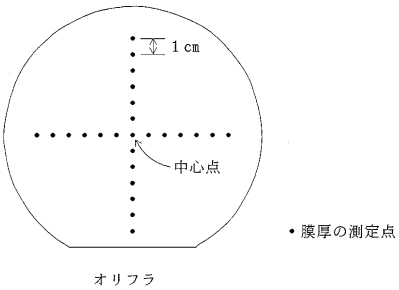
【００８６】
【表３】

表 3

	放射線透過率（%／μm）	エッチング速度（Å／分）	基板接着性	感度（mJ/cm²）	解像度（μm）	現像性	膜厚均一性
実施例1	８２	２０３	良 好	１７	０．２０	良 好	良 好
実施例2	６４	２２０	良 好	１５	０．２０	良 好	良 好
実施例3	８３	４３０	良 好	２０	０．２４	良 好	良 好
比較例1	６３	２００	良 好	４８	０．２０	良 好	不 良
比較例2	８２	４３０	良 好	２３	０．２４	良 好	不 良

【００８７】
【発明の効果】
本発明の半導体デバイス製造用感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性、ドライエッチング耐性、膜厚均一性が優れ、しかも基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを形成することができるものであり、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】膜厚均一性の評価時の膜厚の測定点を示す図である。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　梶田　徹
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　岩永　伸一郎
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

審査官　倉持　俊輔

(56)参考文献　特開平０７－１９９４６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０５６３３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０８４３６０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１６１３１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０２８２３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F　7/004-7/18