

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4007582号  
(P4007582)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)  
 C O 8 F 12/30 (2006.01)  
 C O 8 F 32/00 (2006.01)  
 C O 8 F 220/00 (2006.01)  
 H O 1 L 21/027 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1  
 C O 8 F 12/30  
 C O 8 F 32/00  
 C O 8 F 220/00  
 H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 7 (全 85 頁)

(21) 出願番号 特願2002-126433 (P2002-126433)  
 (22) 出願日 平成14年4月26日(2002.4.26)  
 (65) 公開番号 特開2003-316007 (P2003-316007A)  
 (43) 公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)  
 審査請求日 平成17年4月12日(2005.4.12)

(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

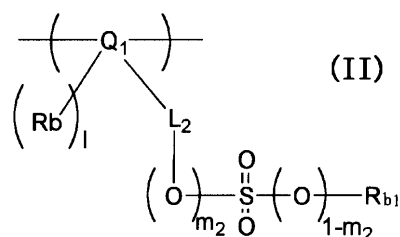
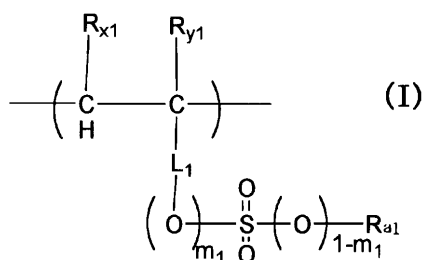
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(I)又は(II)で表される繰り返し単位を少なくとも1種有し、更に下記一般式(IA)~(VIA)から選ばれる繰り返し単位を少なくとも1種有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(B)活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



10

一般式(I)~(II)中、

R<sub>X1</sub>及びR<sub>Y1</sub>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

20

$L_1$  は、2 価の連結基を表す。

$m_1$  及び  $m_2$  は、0 又は 1 を表す。

$R_{a1}$  及び  $R_{b1}$  は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

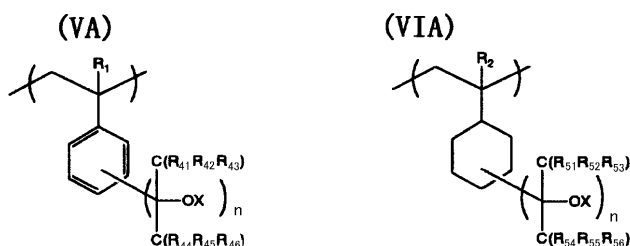
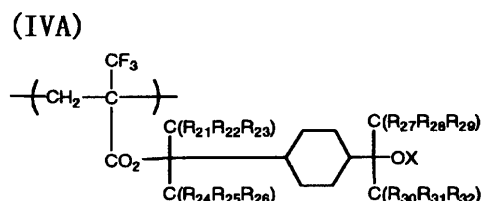
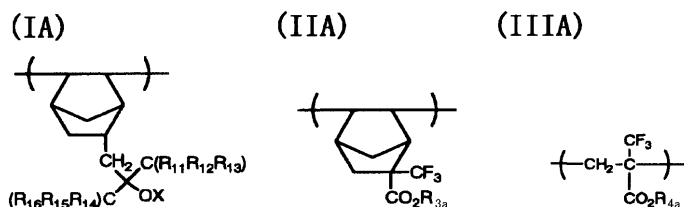
$Q_1$  は、脂環式炭化水素基を表す。

$R_b$  は、水素原子、有機基又はハロゲン原子を表す。

$l$  は、0 ~ 3 の整数を表す。

$L_2$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

【化 2】



一般式 ( I A ) ~ ( V I A ) 中、

$R_1$  及び  $R_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。

$X$  は、酸の作用により分解する基を表す。

$R_{3a}$  及び  $R_{4a}$  は、酸の作用により分解する基を表す。

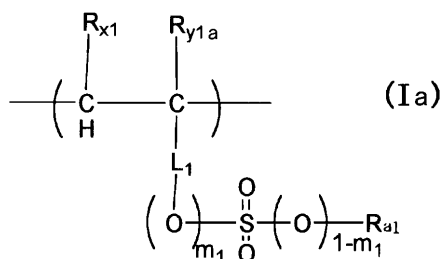
$R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{32}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し  $R_{11} \sim R_{16}$  の少なくとも 1 つ、 $R_{21} \sim R_{32}$  の少なくとも 1 つ、 $R_{41} \sim R_{46}$  の少なくとも 1 つ又は  $R_{51} \sim R_{56}$  少なくとも 1 つはフッ素原子である。

$n$  は、1 ~ 5 の整数を表す。

【請求項 2】

( A ) 下記一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位を少なくとも 1 種有し、更に下記一般式 ( I A ) ~ ( V I A ) から選ばれる繰り返し単位を少なくとも 1 種有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び ( B ) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 3】



10

一般式 (Ia) 中、

$\text{R}_{x1}$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$\text{R}_{y1a}$  は、トリフルオロメチル基を表す。

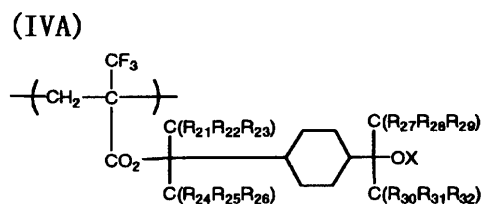
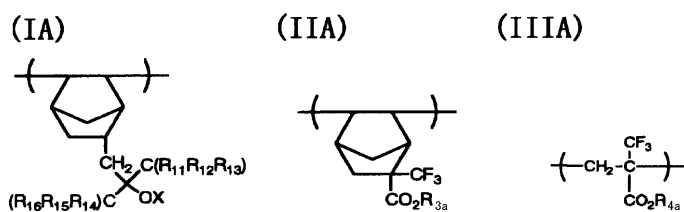
$\text{L}_1$  は、2 価の連結基を表す。

$m_1$  は、0 又は 1 を表す。

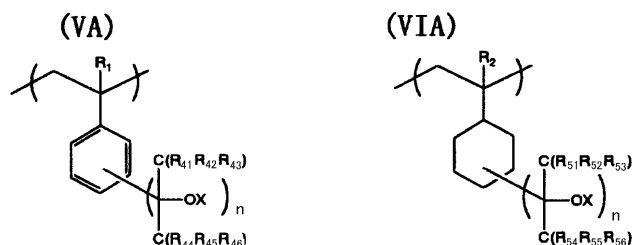
$\text{R}_{a1}$  は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

## 【化 4】

20



30



40

一般式 (IA) ~ (VIA) 中、

$\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。

$\text{X}$  は、酸の作用により分解する基を表す。

$\text{R}_{3a}$  及び  $\text{R}_{4a}$  は、酸の作用により分解する基を表す。

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{32}$ 、 $\text{R}_{41} \sim \text{R}_{46}$ 、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{56}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し  $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$  の少なくとも 1 つ、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{32}$  の少なくとも 1 つ、 $\text{R}_{41} \sim \text{R}_{46}$  の少なくとも 1 つ又は  $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{56}$  少な

50

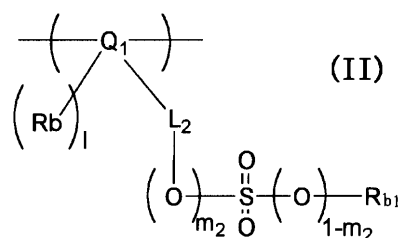
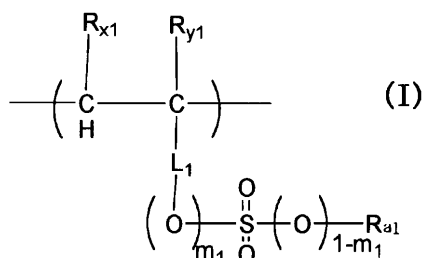
くとも1つはフッ素原子である。

$n$  は、1～5の整数を表す。

【請求項3】

(A) 下記一般式(I)又は(II)で表される繰り返し単位を少なくとも1種有し、更に下記一般式(IVA)又は(VIA)で表される繰り返し単位を少なくとも1種有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(B) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化5】



10

一般式(I)～(II)中、

$\text{R}_{x1}$  及び  $\text{R}_{y1}$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

20

$\text{L}_1$  は、2価の連結基を表す。

$m_1$  及び  $m_2$  は、0又は1を表す。

$\text{R}_{a1}$  及び  $\text{R}_{b1}$  は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

$\text{Q}_1$  は、脂環式炭化水素基を表す。

$\text{Rb}$  は、水素原子、有機基又はハロゲン原子を表す。

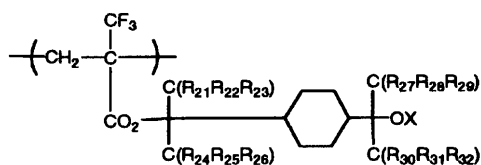
$l$  は、0～3の整数を表す。

$\text{L}_2$  は、単結合又は2価の連結基を表す。

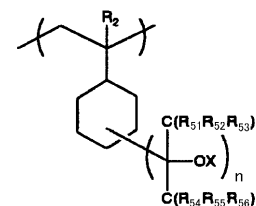
【化6】

30

(IVA)



(VIA)



40

一般式(IVA)及び(VIA)中、

$\text{R}_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。

$\text{X}$  は、酸の作用により分解する基を表す。

$\text{R}_{21} \sim \text{R}_{32}$ 、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{56}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は置換基を有

50

していてもよいアルキル基を示す。但し  $R_{21} \sim R_{32}$  の少なくとも 1 つ又は  $R_{51} \sim R_{56}$  少なくとも 1 つはフッ素原子である。

$n$  は、1 ~ 5 の整数を表す。

【請求項 4】

一般式 (I) の  $L_1$  又は一般式 (Ia) の  $L_1$  が、フェニレン基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

一般式 (II) の  $Q_1$  が、ノルボルネン残基であることを特徴とする請求項 1 又は 3 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

一般式 (I) の  $L_1$ 、一般式 (II) の  $L_2$  又は一般式 (Ia) の  $L_1$  が、カルボニル基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術】

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

【0003】

例えば 64M ビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯の i 線 (365nm) が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3µm 程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また 256M ビット以上集積度の半導体素子の製造には、i 線に代わり KrF エキシマレーザー光 (248nm) が露光光源として採用されてきた。

更に 1G ビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源である ArF エキシマレーザー光 (193nm) の使用、更には 0.1µm 以下のパターンを形成する為に F2 エキシマレーザー光 (157nm) の使用が検討されている。

【0004】

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

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

【0005】

また、ArF エキシマレーザー光 (193nm) 露光用のレジスト組成物として、193nm に吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

【0006】

10

20

30

40

50

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

#### 【0007】

しかしながら、これらのレジストは、157nmにおける透明性や、感度、解像力、現像液に対する接触性等の諸性能を満足するものではなかった。

10

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光（157nm）の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ高感度、高解像力で、現像液に対する接触性が優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

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

20

即ち、本発明は下記構成である。

#### 【0010】

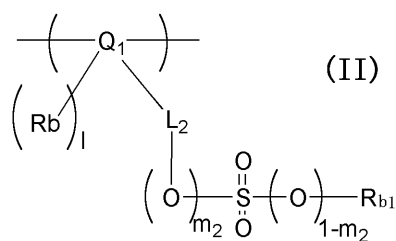
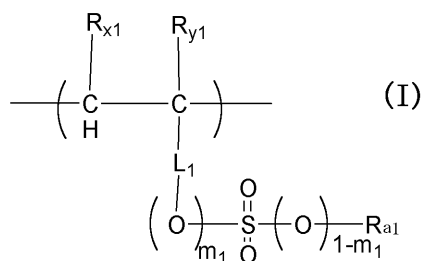
（1）（A）下記一般式（I）又は（II）で表される繰り返し単位を少なくとも1種有し、更に下記一般式（IA）～（VIA）から選ばれる繰り返し単位を少なくとも1種有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び

（B）活性光線又は放射線的作用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レジスト組成物。

#### 【0011】

##### 【化3】

30



#### 【0012】

40

一般式（I）～（II）中、

R<sub>x1</sub>及びR<sub>y1</sub>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

L<sub>1</sub>は、2価の連結基を表す。

m<sub>1</sub>及びm<sub>2</sub>は、0又は1を表す。

R<sub>a1</sub>及びR<sub>b1</sub>は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラールキル基を表す。

Q<sub>1</sub>は、脂環式炭化水素基を表す。

Rbは、水素原子、有機基又はハロゲン原子を表す。

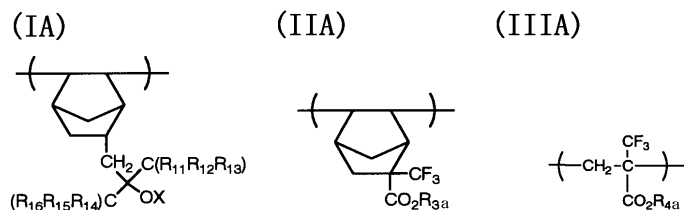
lは、0～3の整数を表す。

50

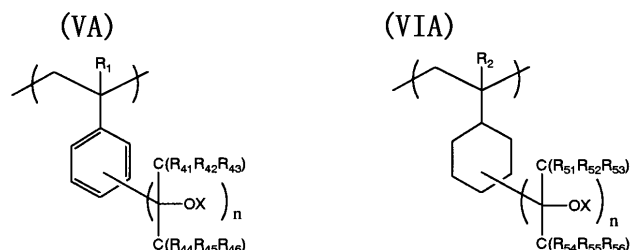
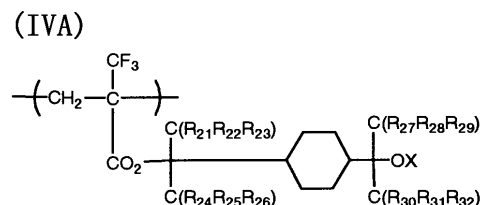
$L_2$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

【 0 0 1 3 】

【 化 4 】



10



20

【 0 0 1 4 】

一般式 ( I A ) ~ ( V I A ) 中、

$R_1$  及び  $R_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。

30

$X$  は、酸の作用により分解する基を表す。

$R_{3a}$  及び  $R_{4a}$  は、酸の作用により分解する基を表す。

$R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{32}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し  $R_{11} \sim R_{16}$  の少なくとも 1 つ、 $R_{21} \sim R_{32}$  の少なくとも 1 つ、 $R_{41} \sim R_{46}$  の少なくとも 1 つ又は  $R_{51} \sim R_{56}$  の少なくとも 1 つはフッ素原子である。

$n$  は、1 ~ 5 の整数を表す。

【 0 0 1 5 】

( 2 ) 一般式 ( I ) の  $L_1$  が、フェニレン基であることを特徴とする ( 1 ) に記載のポジ型レジスト組成物。

40

【 0 0 1 6 】

( 3 ) 一般式 ( I I ) の  $Q_1$  が、ノルボルネン残基であることを特徴とする ( 1 ) 又は ( 2 ) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 7 】

( 4 ) 一般式 ( I ) の  $L_1$  又は一般式 ( I I ) の  $L_2$  が、カルボニル基を有することを特徴とする ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 8 】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

( 5 ) ( A ) の樹脂が、更に下記一般式 ( I B )、( I V B )、( V B ) 及び ( V I B ) から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を有することを特徴とする ( 1 ) ~ ( 4 )

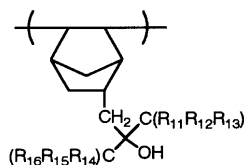
50

のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

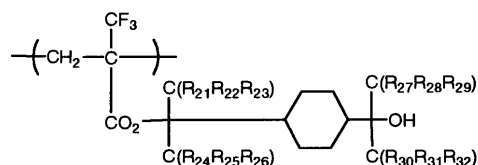
【 0 0 1 9 】

【 化 5 】

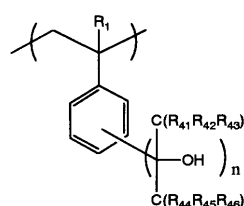
(IB)



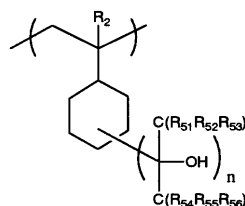
(IVB)



(VB)



(VIB)



【 0 0 2 0 】

一般式 ( I B ) 、 ( I V B ) 、 ( V B ) 及び ( V I B ) 中、

$R_1$  及び  $R_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。

$R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{32}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し、 $R_{11} \sim R_{16}$  の少なくとも1つ、 $R_{21} \sim R_{32}$  の少なくとも1つ、 $R_{41} \sim R_{46}$  の少なくとも1つ又は  $R_{51} \sim R_{56}$  の少なくとも1つはフッ素原子である。

$n$  は、1～5の整数を表す。

【 0 0 2 1 】

( 6 ) 更に、

( X ) 非ポリマー型溶解阻止剤

を含有することを特徴とする ( 1 ) ～ ( 5 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 2 2 】

( 7 ) ( B ) 成分として、

( B 1 ) 活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物

を含有することを特徴とする ( 1 ) ～ ( 6 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 2 3 】

( 8 ) ( B 1 ) 活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線的作用によりフッ素原子をもたない有機スルホン酸を発生する化合物とを含有することを特徴とする ( 7 ) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 2 4 】

( 9 ) ( B ) 成分として、( B 1 ) 成分の他に、更に、

( B 2 ) 活性光線又は放射線的作用によりカルボン酸を発生する化合物

10

20

30

40

50



を含有することを特徴とする(7)又は(8)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[1] 本発明の樹脂(A)

本発明に係わるポジ型レジスト組成物は、前記一般式(I)又は(II)で表される繰返し単位を少なくとも1種有し、更に前記一般式(IA)~(VIA)から選ばれる繰返し単位を少なくとも1種有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(「樹脂(A)」ともいう)を含有する。

【0026】

一般式(I)~(II)中、 $R_{x1}$ 及び $R_{y1}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $L_1$ は、2価の連結基を表す。 $m_1$ 及び $m_2$ は、0又は1を表す。 $R_{a1}$ 及び $R_{b1}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。 $Q_1$ は、脂環式炭化水素基を表す。 $R_b$ は、水素原子、有機基又はハロゲン原子を表す。 $l$ は、0~3の整数を表す。 $L_2$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0027】

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

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

【0028】

$L_1$ 及び $L_2$ の2価の連結基は、例えば、置換基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基又は $-O-CO-R_{22a}$ 、 $-CO-O-R_{22b}$ 、 $-CO-N(R_{22c})-R_{22d}$ を挙げることができる。 $R_{22a}$ 、 $R_{22b}$ 及び $R_{22d}$ は、同じでも異なってもよく、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基を表す。 $R_{22c}$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

アルキレン基としては、直鎖状及び分岐状アルキレン基を挙げることができ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の単環の残基、またはノルボルナン骨格、アダマンタン骨格等の多環の残基が挙げられる(炭素数5~12)。

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

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

【0029】

$R_{a1}$ 及び $R_{b1}$ のアルキル基としては、一般に炭素数1~20個、好ましくは炭素数1~15個、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げることができる。直鎖状及び分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。環状のアルキル基としては、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジ

10

20

30

40

50

シクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。尚、シクロアルキル基は、環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたものも含むものとする。

$R_{a1}$  及び  $R_{b1}$  のアリール基としては、一般に炭素数 1 ~ 20 個、好ましくは炭素数 1 ~ 15 個、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個のアリール基を挙げることができる。例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

$R_{a1}$  及び  $R_{b1}$  のアラルキル基としては、一般に炭素数 1 ~ 20 個、好ましくは炭素数 1 ~ 15 個、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個のアラルキル基を挙げることができる。例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

$R_{a1}$  及び  $R_{b1}$  が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等を挙げることができる。

#### 【0030】

$Q_1$  としての脂環式炭化水素基は、脂環を構成している少なくとも一つの原子が、樹脂の主鎖に含まれて存在し、脂環を構成している他の一つの原子が  $L_2$  と結合している基である。

$Q_1$  としての脂環式炭化水素基としては、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数 3 ~ 8 個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数 6 ~ 20 個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。尚、シクロアルキル基は、環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたものも含むものとする。

#### 【0031】

$R_b$  の有機基としては、炭素数 10 までの、直鎖または分岐または環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、総炭素数 11 までのエステル基、アミド基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。これら置換基は、上記有機基中の任意の炭素に結合していてもよい。 $R_b$  の好ましい例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、 $CF_3$ 、 $OCH_3$ 、 $CN$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  等が挙げられる。

#### 【0032】

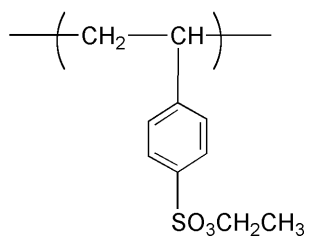
好ましくは、 $Q_1$  としてはノルボルネン残基、 $L_1$  としてはフェニレン基、エステル基等のカルボニル基を有する 2 価の連結基、 $L_2$  としてはエステル基等のカルボニル基を有する 2 価の連結基、 $R_{x1}$  としては水素原子、 $R_{y1}$  としては水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を挙げることができる。

#### 【0033】

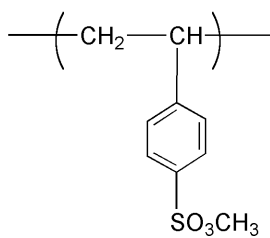
以下、一般式 (I) ~ (II) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0034】

#### 【化6】

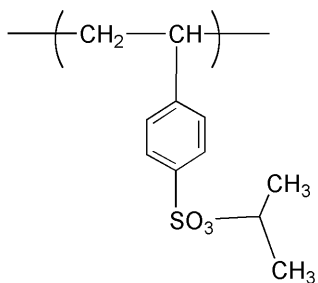


(I-1)

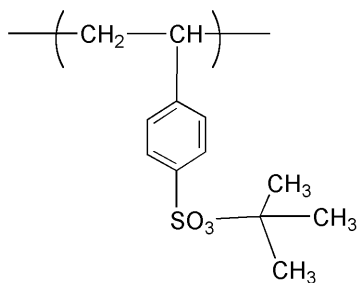


(I-2)

10

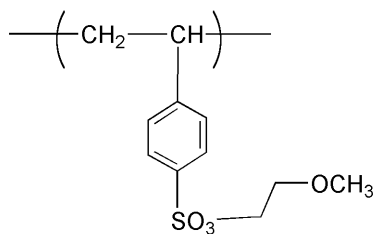


(I-3)

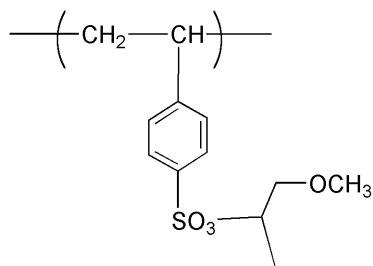


(I-4)

20

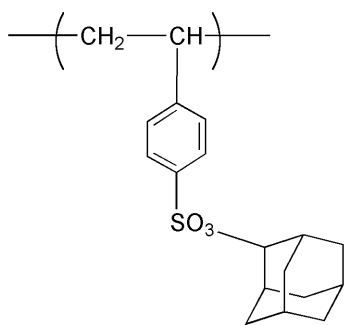


(I-5)

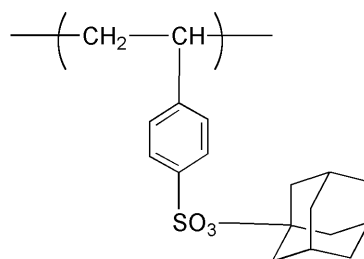


(I-6)

30



(I-7)

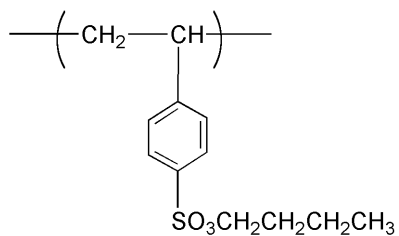


(I-8)

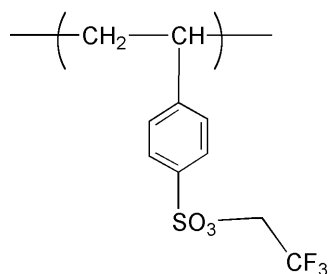
40

【 0 0 3 5 】

【 化 7 】

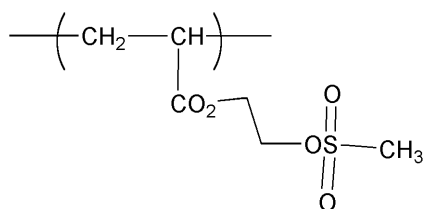


(I-9)

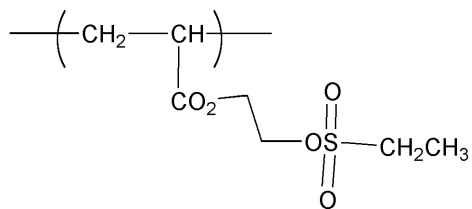


(I-10)

10

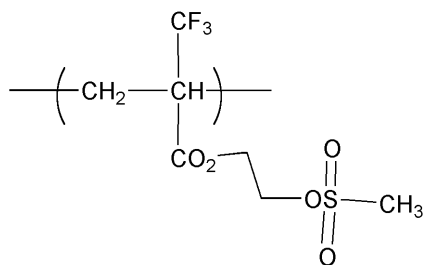


(I-11)

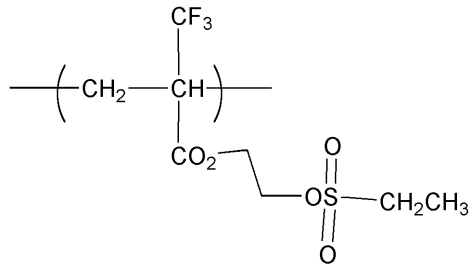


(I-12)

20

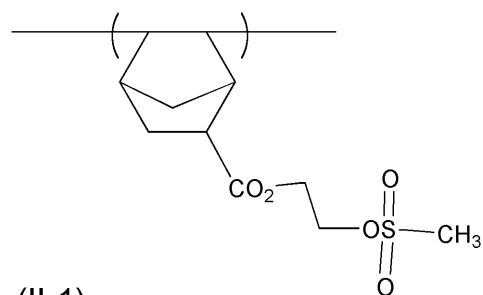


(I-13)



(I-14)

30



(II-1)

40

## 【 0 0 3 6 】

一般式 ( I A ) ~ ( V I A ) 中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。 $X$  は、酸の作用により分解する基を表す。 $R_{3a}$  及び  $R_{4a}$  は、酸の作用により分解する基を表す。 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{32}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し  $R_{11} \sim R_{16}$  の少なくとも 1 つ、 $R_{21} \sim R_{32}$  の少なくとも 1 つ、 $R_{41} \sim R_{46}$  の

50

少なくとも1つ又は $R_{51} \sim R_{56}$ 少なくとも1つはフッ素原子である。 $n$ は、1～5の整数を表す。

【0037】

Xの酸の作用により分解する基（酸分解性基）としては、酸により分解する基であれば限定されるものではないが、例えば、 $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ で示される基が好ましい。

$R_{3a}$ 及び $R_{4b}$ の酸の作用により分解する基（酸分解性基）としては、酸により分解する基であれば限定されるものではないが、例えば、 $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ で示される基が好ましい。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 $R_{14a}$ 及び $R_{15a}$ はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{16a}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 $R_{11a}$ 、 $R_{12a}$ 、 $R_{13a}$ のうちの2つ、又は $R_{14a}$ 、 $R_{15a}$ 、 $R_{16a}$ のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

【0038】

酸分解性基に於けるアルキル基、アラルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよく、前記一般式(I)の $R_{a1}$ で説明したアルキル基、アラルキル基及びアリール基と同様のものを挙げることができる。

アルケニル基としては、置換基を有していてもよく、通常炭素数2～6の、好ましくは炭素数2～4の、直鎖又は分岐のアルケニル基が挙げられ、例えば、エテニル基、2-メチルエテニル基等が挙げられる。

有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、通常炭素数1～10の、好ましくは炭素数1～6の、直鎖、分岐、環状のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

【0039】

$R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{32}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ のアルキル基としては、前記一般式(I)の $R_{a1}$ で説明したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【0040】

以下、一般式(IA)～(VIA)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

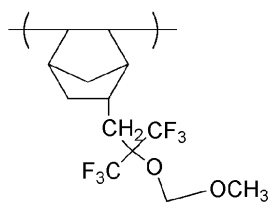
【0041】

【化8】

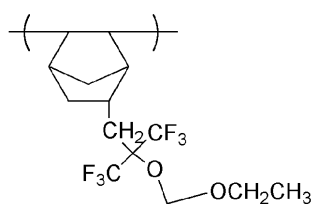
10

20

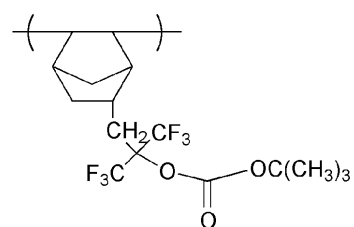
30



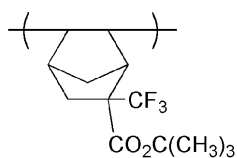
(IA-1)



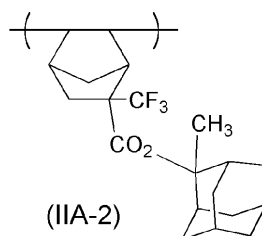
(IA-2)



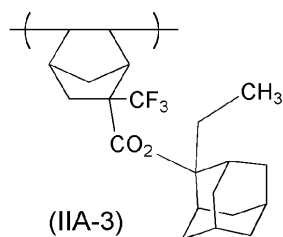
(IA-3)



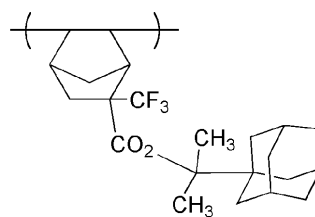
(IIA-1)



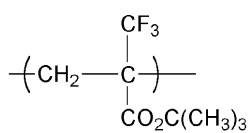
(IIA-2)



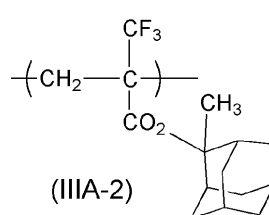
(IIA-3)



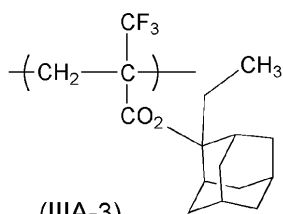
(IIA-4)



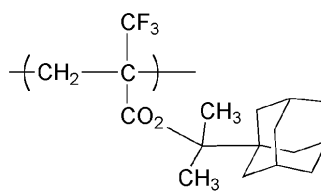
(IIIA-1)



(IIIA-2)



(IIIA-3)



(IIIA-4)

【 0 0 4 2 】

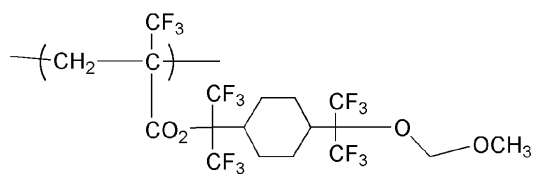
【 化 9 】

10

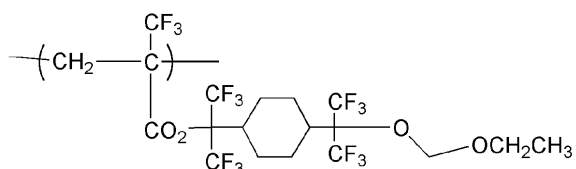
20

30

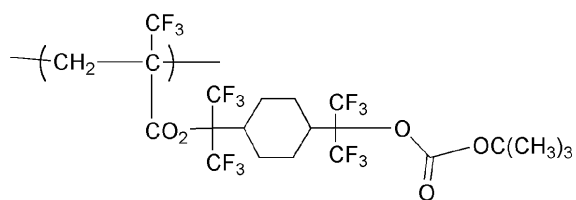
40



(IVA-1)

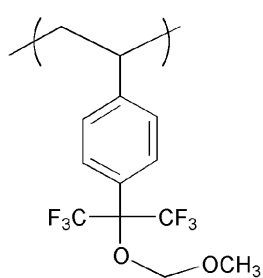


(IVA-2)

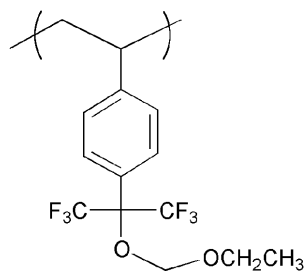


(IVA-3)

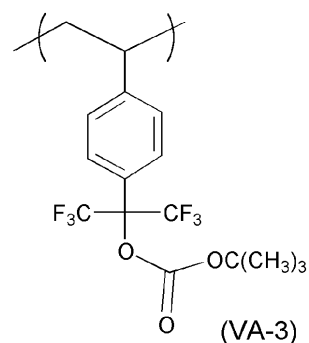
10



(VA-1)

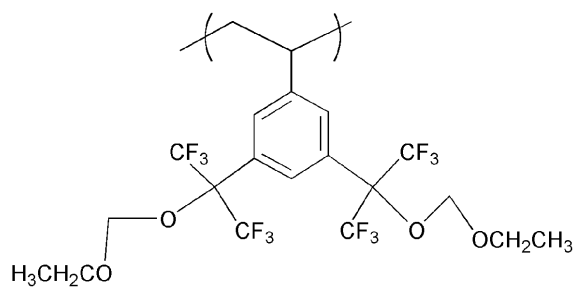


(VA-2)

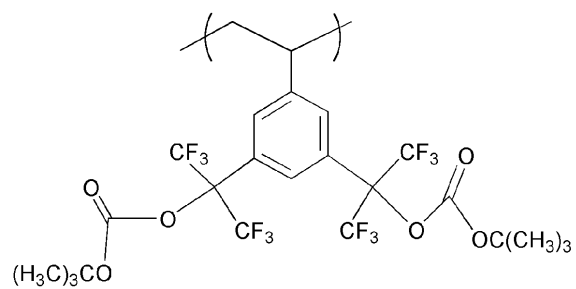


(VA-3)

20

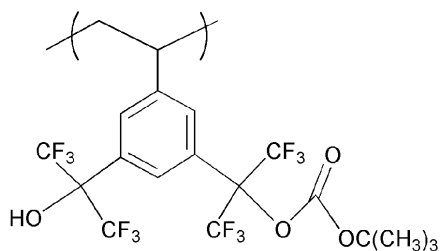


(VA-4)



(VA-5)

30

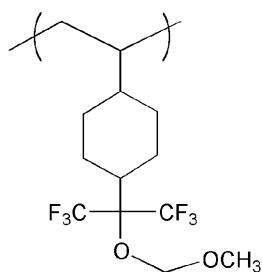


(VA-6)

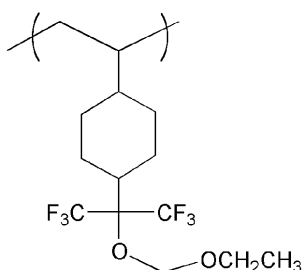
40

【 0 0 4 3 】

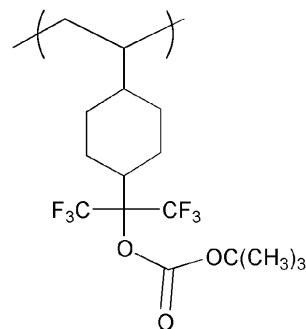
【 化 1 0 】



(VIA-1)

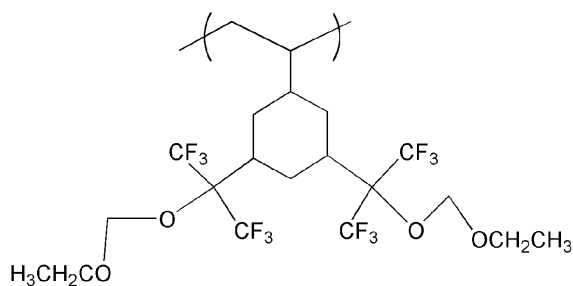


(VIA-2)

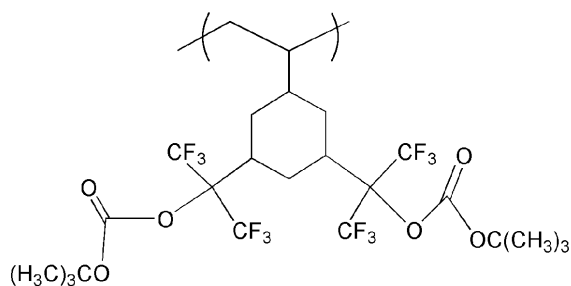


(VIA-3)

10

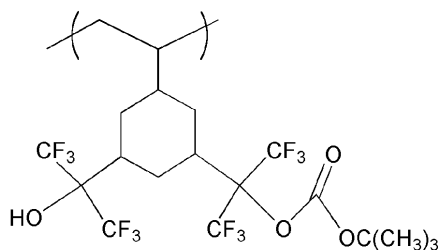


(VIA-4)



(VIA-5)

20



(VIA-6)

## 【 0 0 4 4 】

30

樹脂 ( A ) は、更に、前記一般式 ( I B )、( I V B )、( V B ) 及び ( V I B ) から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を有していてもよい。

## 【 0 0 4 5 】

一般式 ( I B )、( I V B )、( V B ) 及び ( V I B ) 中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{32}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し、 $R_{11} \sim R_{16}$  の少なくとも 1 つ、 $R_{21} \sim R_{32}$  の少なくとも 1 つ、 $R_{41} \sim R_{46}$  の少なくとも 1 つ又は  $R_{51} \sim R_{56}$  の少なくとも 1 つはフッ素原子である。 $n$  は、1 ~ 5 の整数を表す。

## 【 0 0 4 6 】

40

$R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{32}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$  のアルキル基としては、前記一般式 ( I ) の  $R_{a1}$  で説明したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

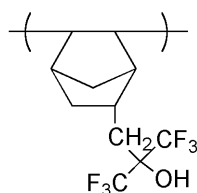
## 【 0 0 4 7 】

以下、一般式 ( I B )、( I V B )、( V B ) 又は ( V I B ) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

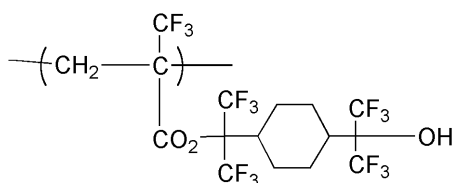
## 【 0 0 4 8 】

## 【 化 1 1 】

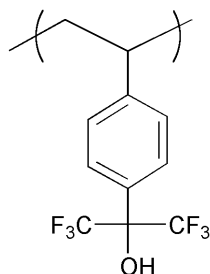




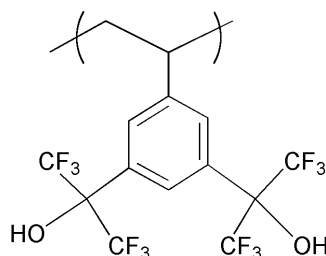
(IB-1)



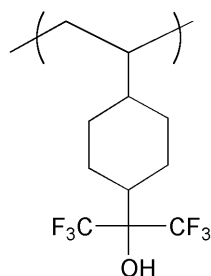
(IVB-1)



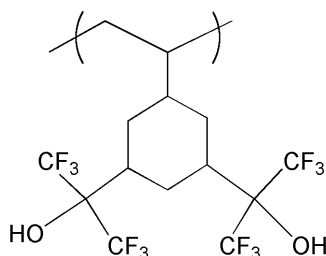
(VB-1)



(VB-2)



(VIB-1)



(VIB-2)

## 【 0 0 4 9 】

一般式 ( I ) 又は ( I I ) で表される繰り返し単位の含量は、樹脂 ( A ) 中において、一般的に 1 ~ 9 5 モル %、好ましくは 3 ~ 8 0 モル %、更に好ましくは 5 ~ 7 0 モル % である。

一般式 ( I A ) ~ ( V I A ) で表される繰り返し単位の含量は、樹脂 ( A ) 中において、一般的に 1 ~ 9 0 モル %、好ましくは 3 ~ 8 0 モル %、更に好ましくは 5 ~ 7 0 モル % である。

一般式 ( I B )、( I V B )、( V B ) 又は ( V I B ) で表される繰り返し単位の含量は、樹脂 ( A ) 中において、一般的に 1 ~ 7 0 モル %、好ましくは 3 ~ 6 0 モル %、更に好ましくは 5 ~ 5 0 モル % である。

## 【 0 0 5 0 】

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

## 【 0 0 5 1 】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロト

10

20

30

40

50

ン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0052】

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

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

10

【0053】

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

【0054】

樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは50~100である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座28、高分子合成」(丸善)、日本化学会編「新実験化学講座19、高分子化学」(丸善)に記載されている。

20

30

【0055】

一般式(I)又は(II)で表される繰り返し単位に相当する、スルホネート基を有するモノマーは、クロロスルホニル基含有モノマーとアルコール、又はヒドロキシ基含有モノマーとスルホニルクロリドを用いて、常法により合成できる。

【0056】

[2] 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物(酸発生剤)を含有する。

40

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

即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0057】

50

このような化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属 / 有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0 - ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

#### 【 0 0 5 8 】

本発明に於いては、活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物として、( B 1 ) 活性光線又は放射線の作用により有機スルホン酸を発生する化合物を使用することが好ましい。

( B 1 ) 活性光線又は放射線の作用により有機スルホン酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生

10

20

30

40

50

する化合物と、活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたない有機スルホン酸を発生する化合物とを併用することが好ましい。

また、上記（Ｂ１）成分の他に、（Ｂ２）活性光線又は放射線の作用によりカルボン酸を発生する化合物を併用することが好ましい。活性光線又は放射線の作用によりカルボン酸を発生する化合物としては、活性光線又は放射線の作用により少なくとも１つのフッ素原子を有するカルボン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたないカルボン酸を発生する化合物とを挙げることができる。

【００５９】

〔ａ〕活性光線または放射線の作用によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物（及びアニオンとしてフッ素含有スルホン酸を有するイオン性化合物）について説明する。

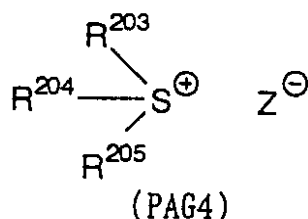
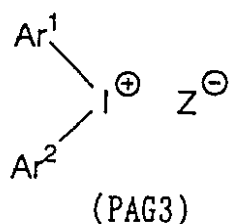
10

【００６０】

例えば、下記的一般式（ＰＡＧ３）で表されるヨードニウム塩、または一般式（ＰＡＧ４）で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【００６１】

【化１２】



20

【００６２】

式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ 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。 $\text{Z}^-$ 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 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ のうちの２つおよび $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 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。

【００６３】

30

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ 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。

【００６４】

40

$\text{Z}^-$ 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ルコシカルボニル基、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。

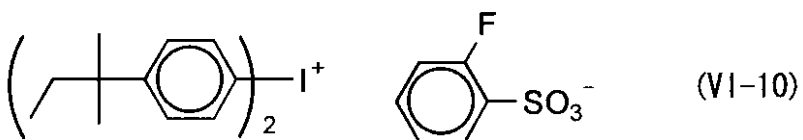
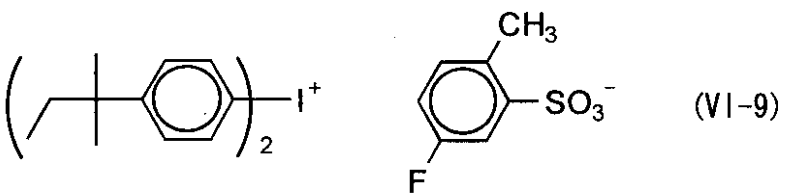
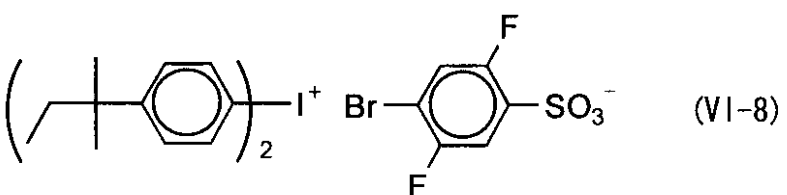
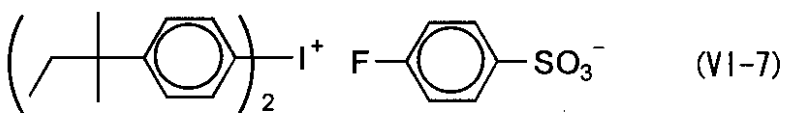
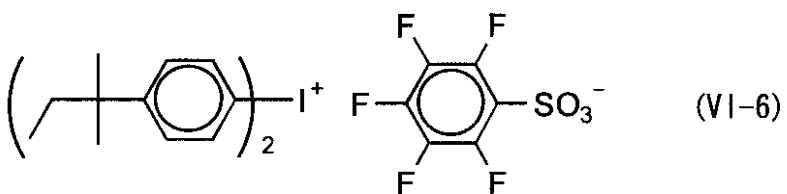
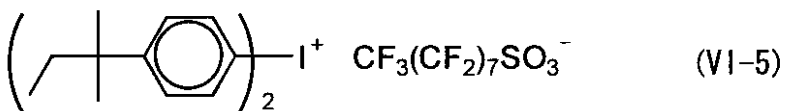
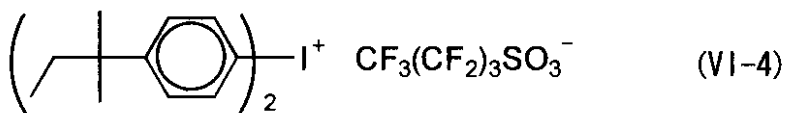
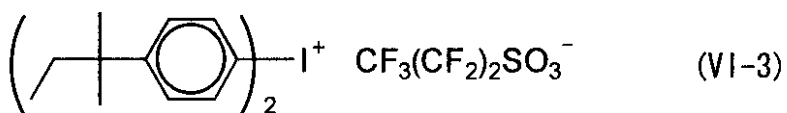
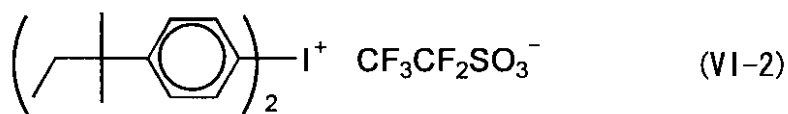
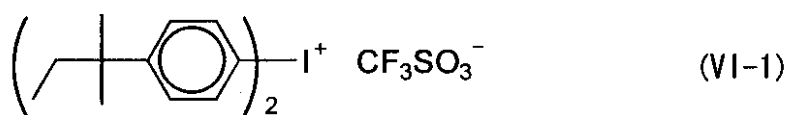
【００６５】

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。

【００６６】

50

【化 1 3】



【 0 0 6 7 】

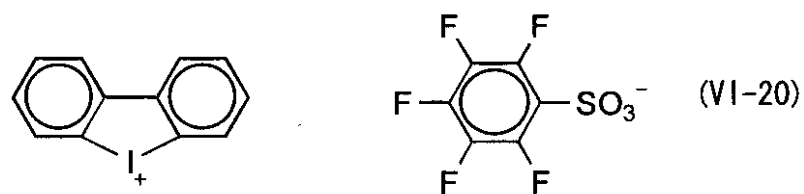
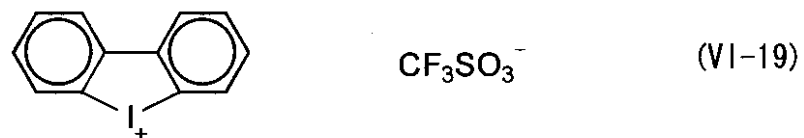
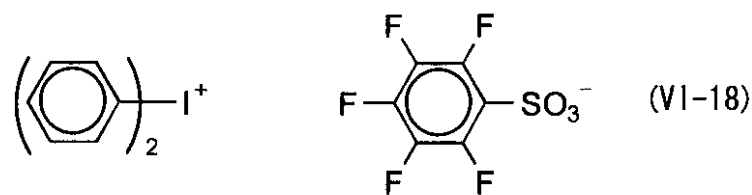
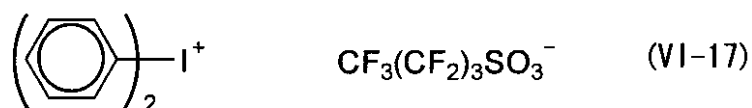
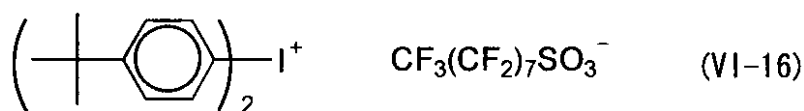
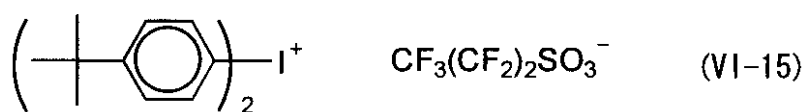
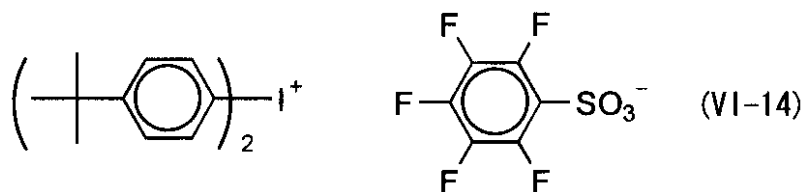
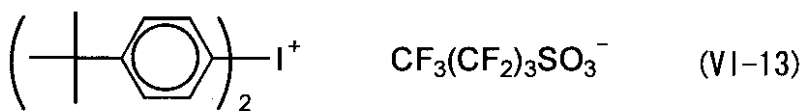
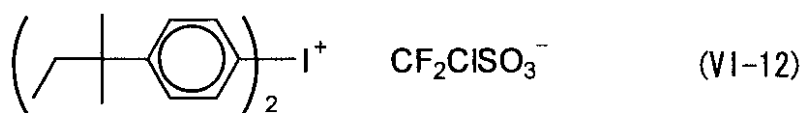
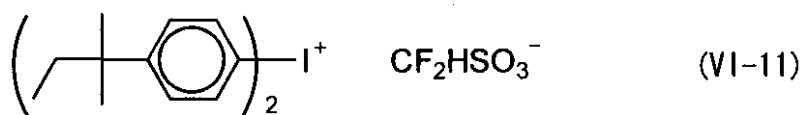
【化 1 4】

10

20

30

40



【 0 0 6 8 】

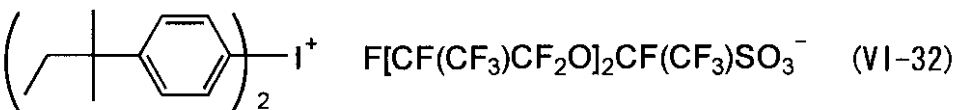
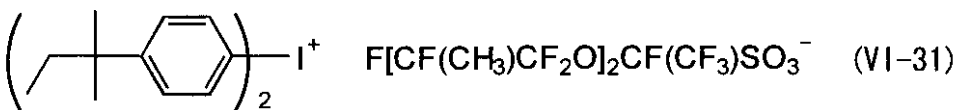
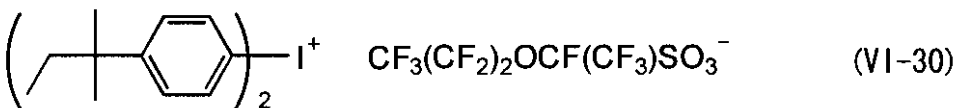
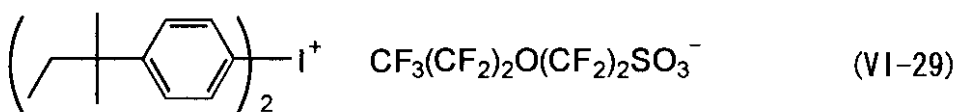
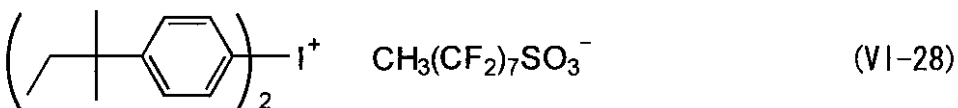
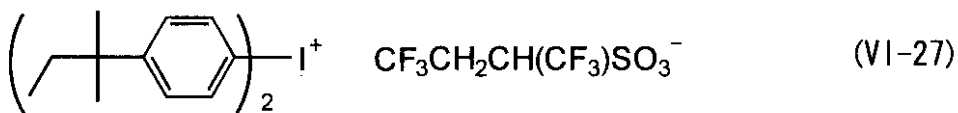
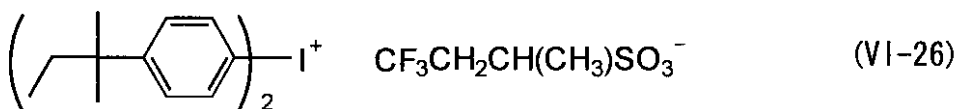
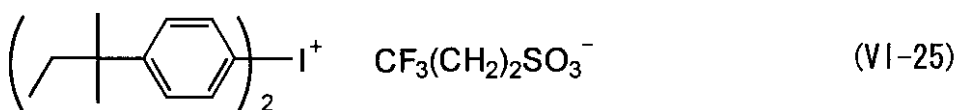
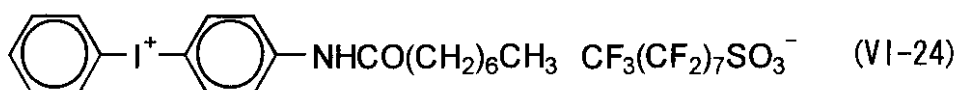
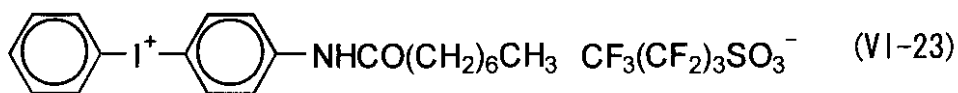
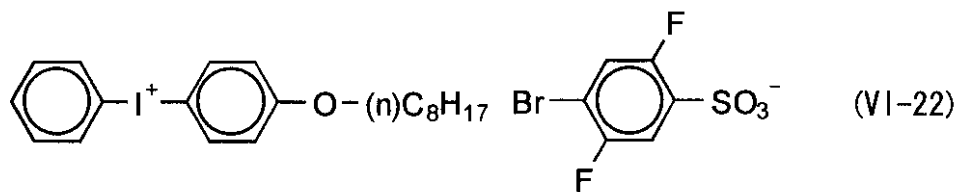
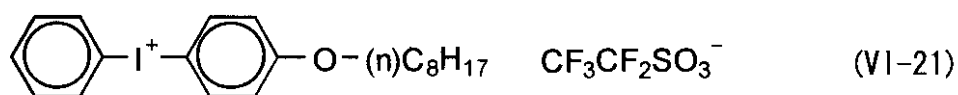
【 化 1 5 】

10

20

30

40



【 0 0 6 9 】

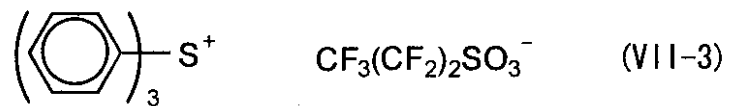
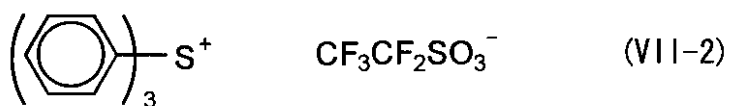
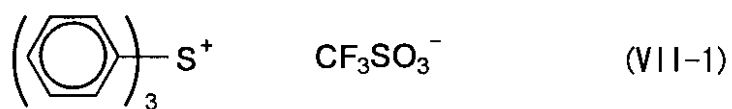
【 化 1 6 】

10

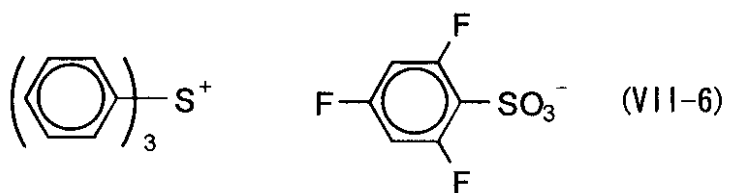
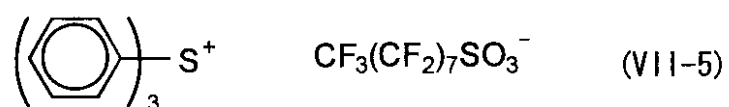
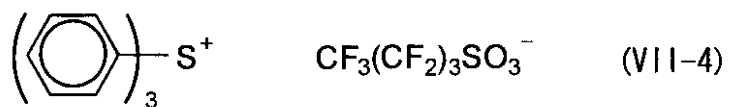
20

30

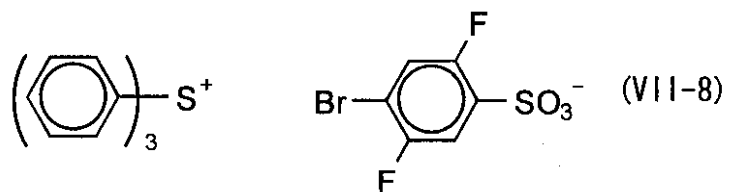
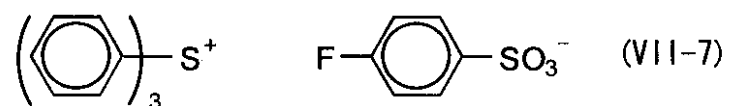
40



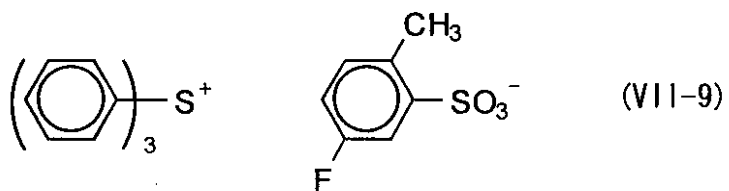
10



20



30

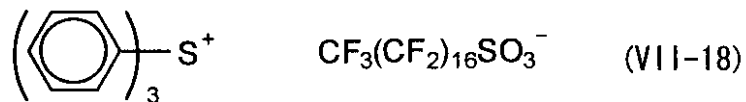
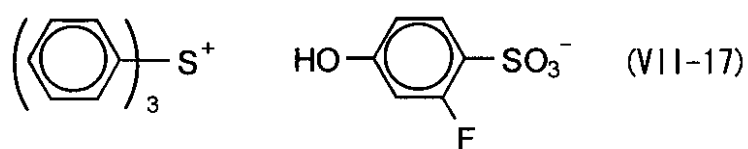
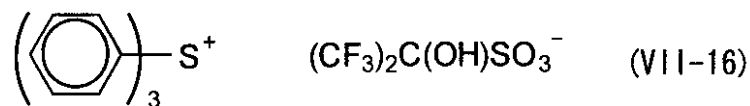
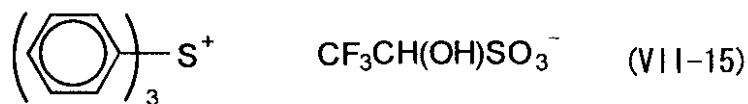
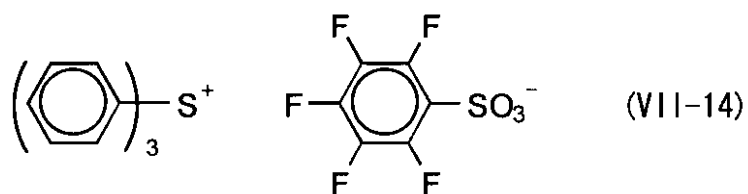
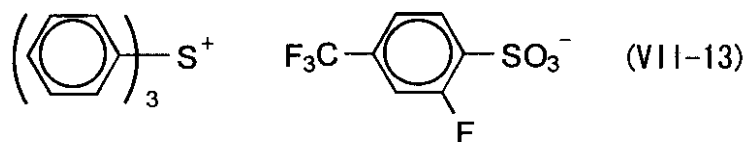
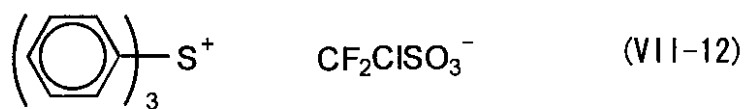
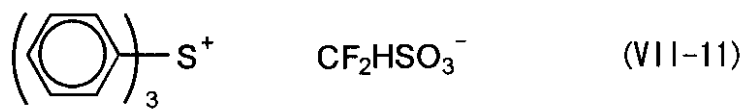
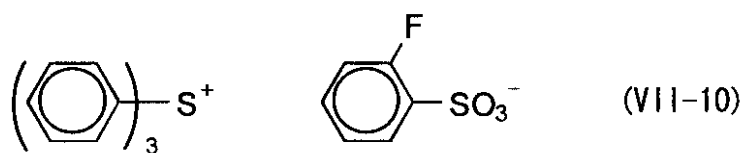


40

【 0 0 7 0 】

【 化 1 7 】





【 0 0 7 1 】

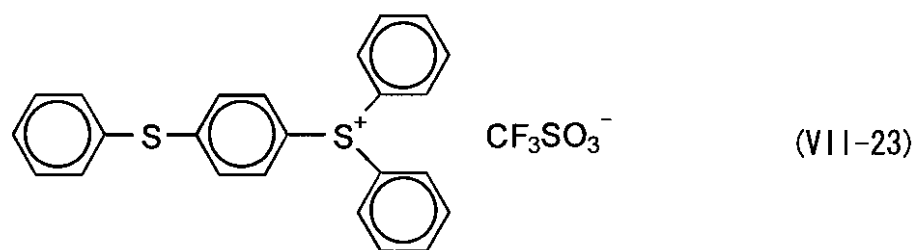
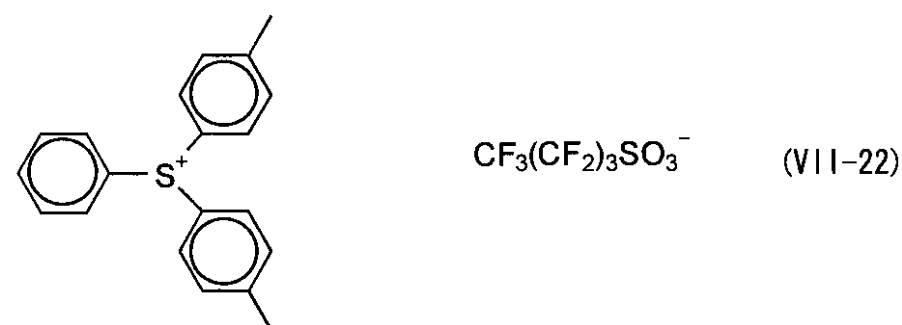
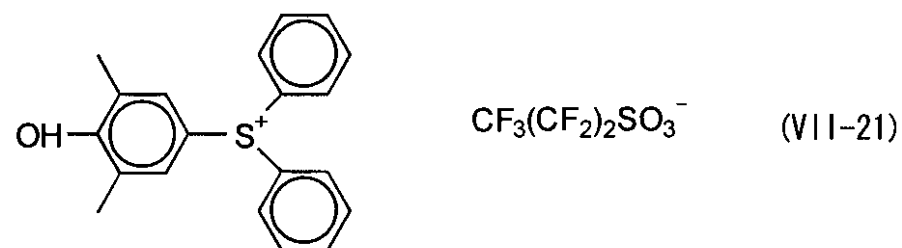
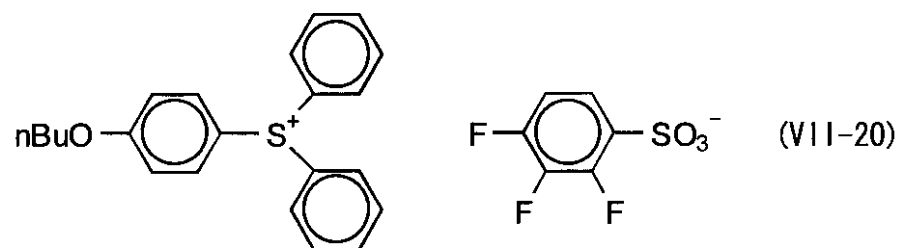
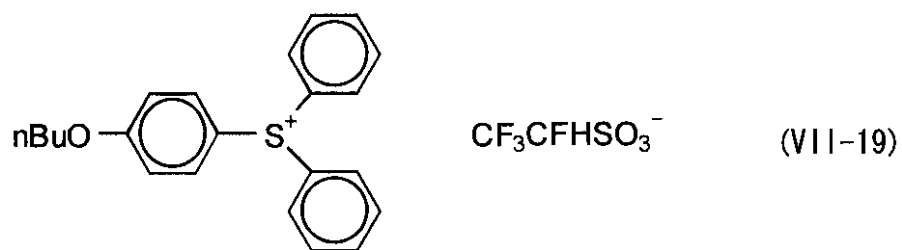
【 化 1 8 】

10

20

30

40



【 0 0 7 2 】

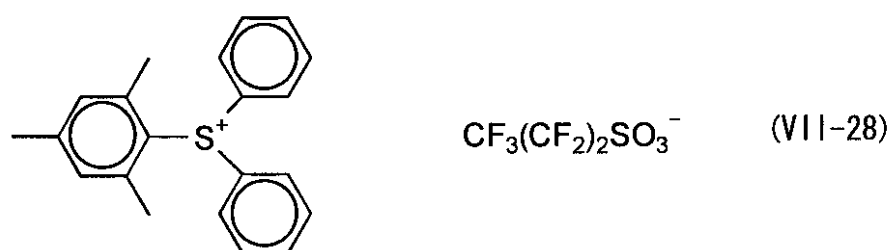
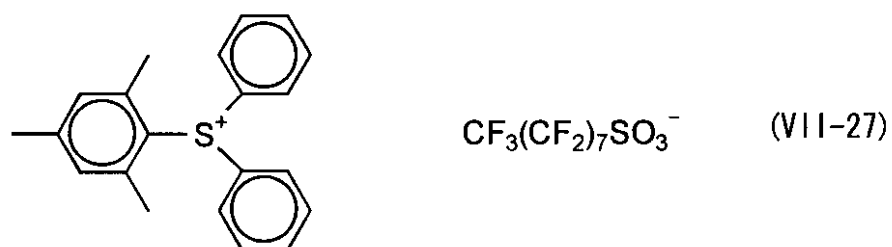
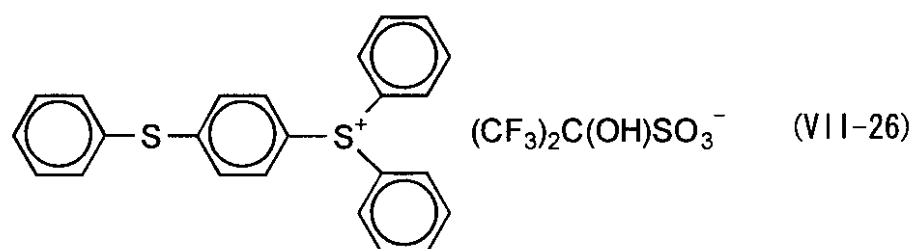
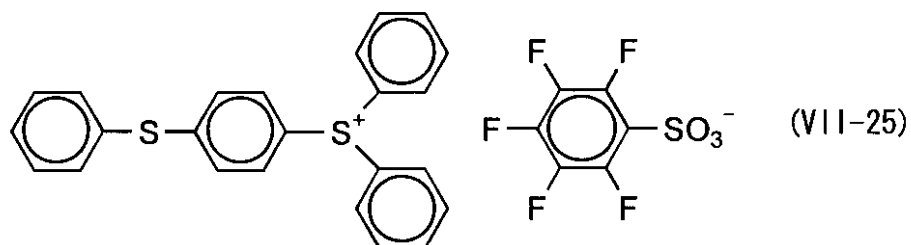
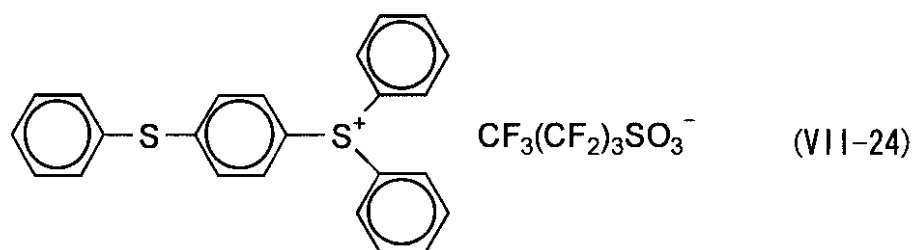
【 化 1 9 】

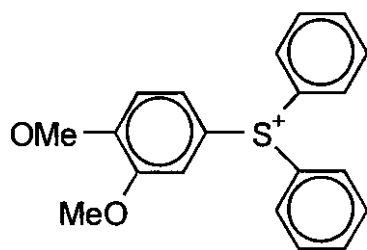
10

20

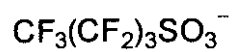
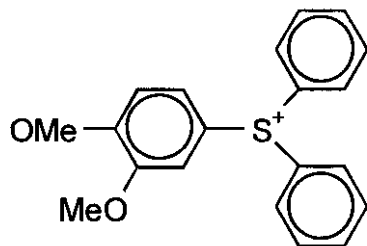
30

40



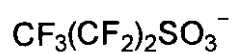
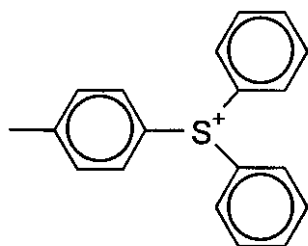


(VII-29)



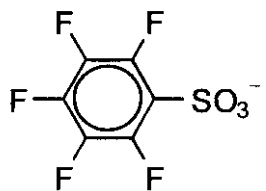
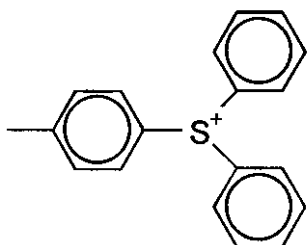
(VII-30)

10



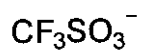
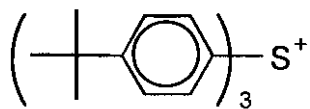
(VII-31)

20

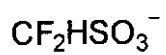
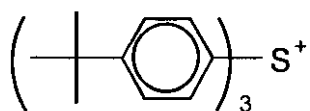


(VII-32)

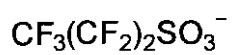
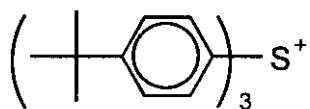
30



(VII-33)



(VII-34)

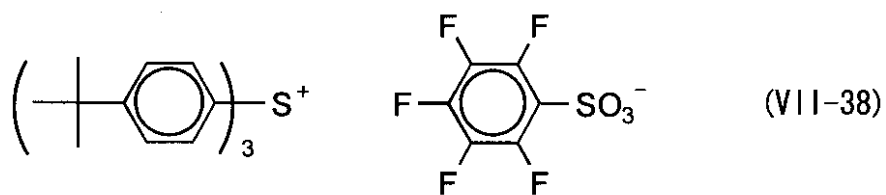
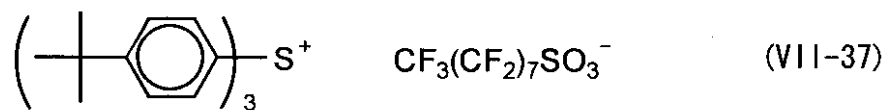
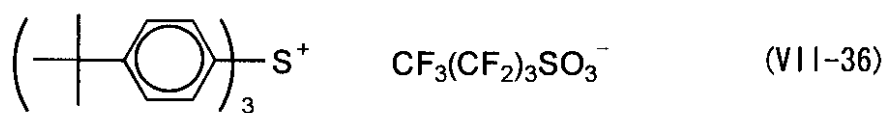


(VII-35)

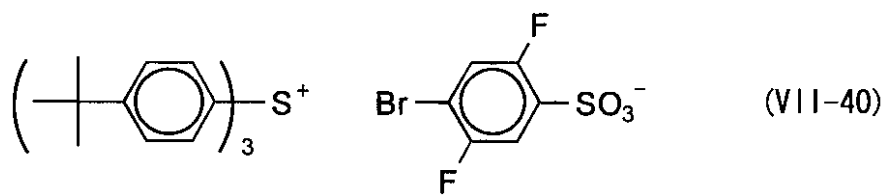
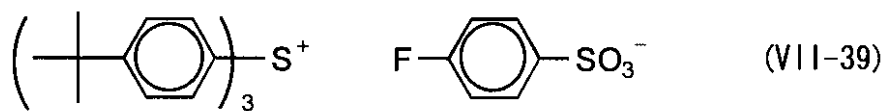
40

【 0 0 7 4 】

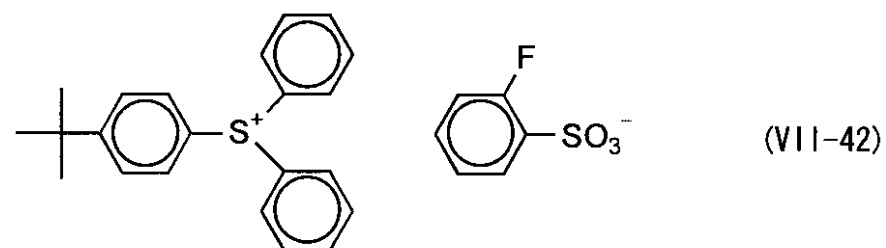
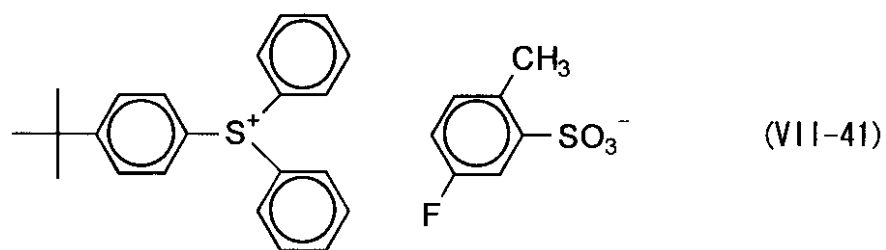
【 化 2 1 】



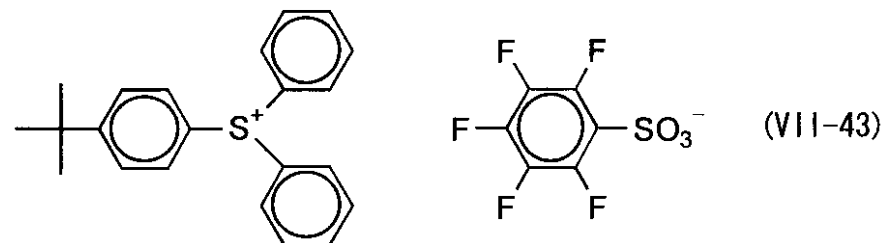
10



20



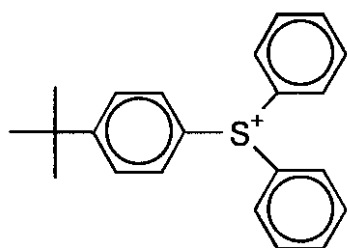
30



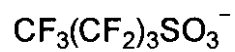
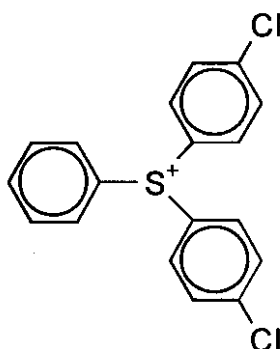
40

【 0 0 7 5 】

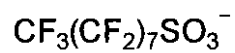
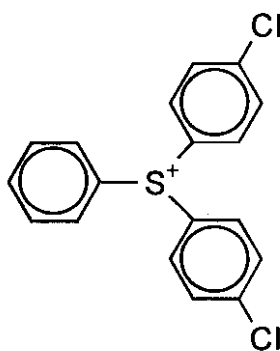
【 化 2 2 】



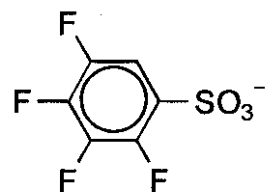
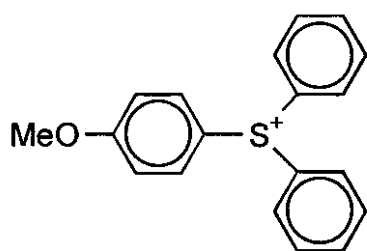
(VII-44)



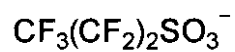
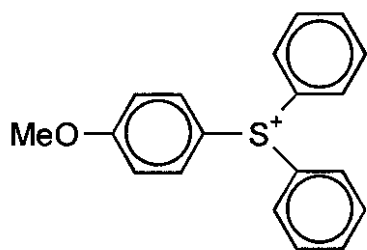
(VII-45)



(VII-46)



(VII-47)



(VII-48)

【 0 0 7 6 】

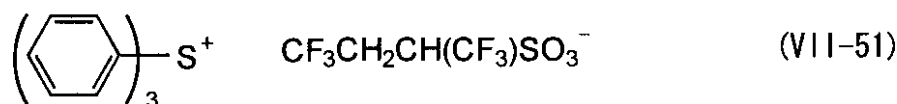
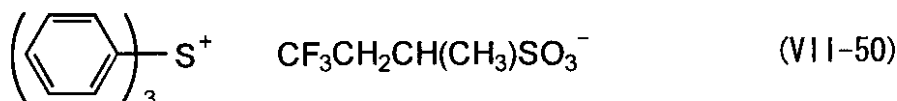
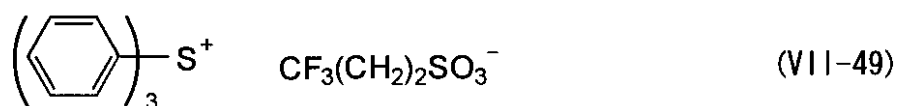
【 化 2 3 】

10

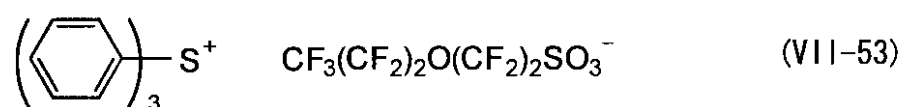
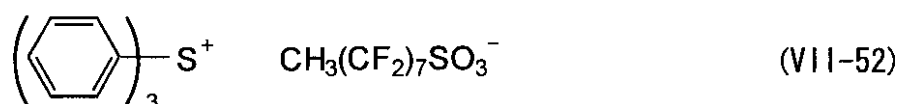
20

30

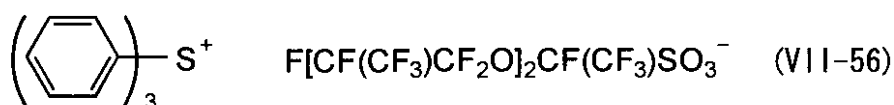
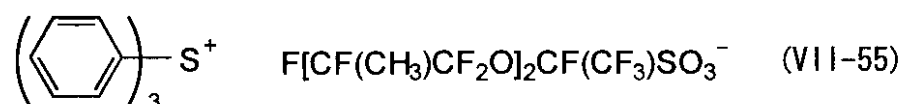
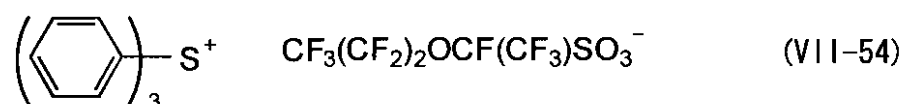
40



10



20



30

## 【 0 0 7 7 】

〔 b 〕 活性光線または放射線の作用によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素非含有スルホン酸を有するイオン性化合物として、例えば、先の一般式（ P A G 3 ）及び（ P A G 4 ）において、 $Z^-$ がフッ素原子を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。

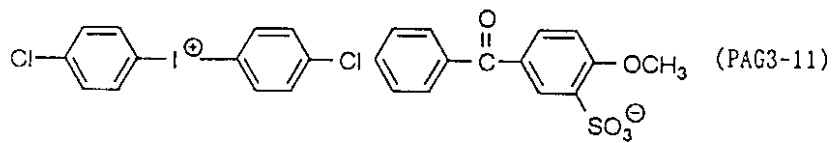
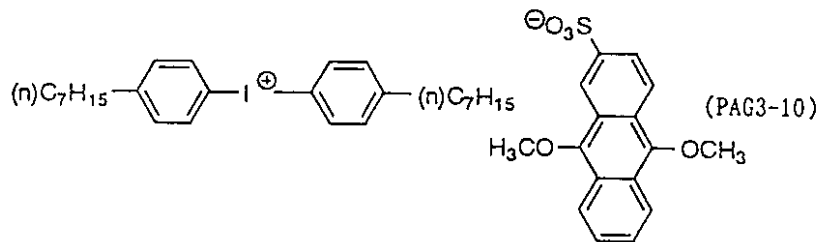
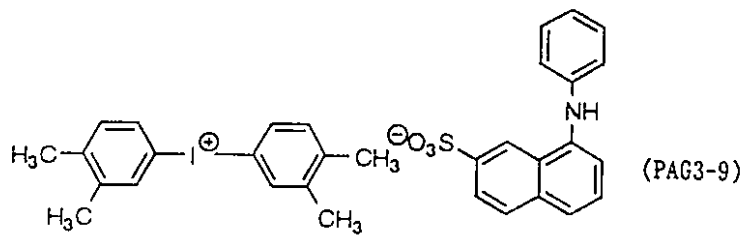
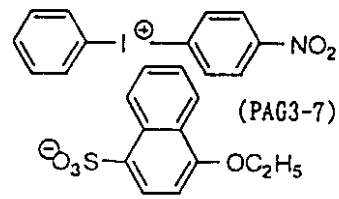
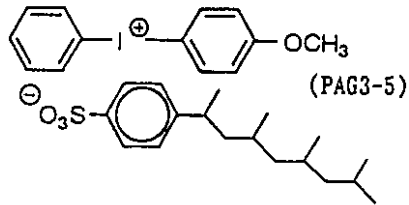
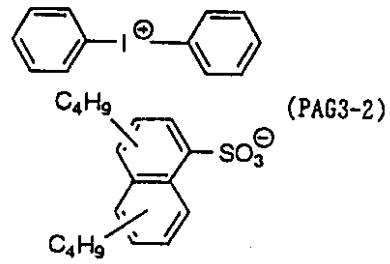
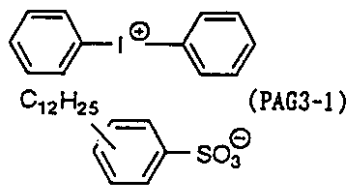
## 【 0 0 7 8 】

40

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 0 7 9 】

## 【 化 2 4 】



10

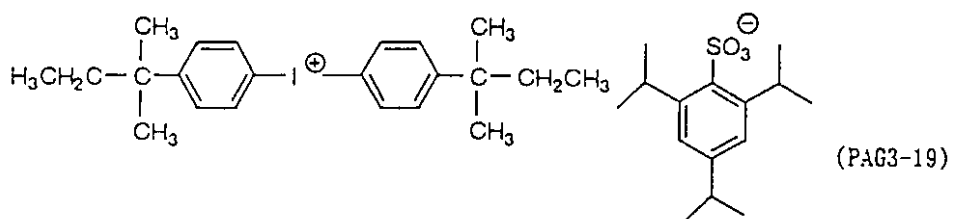
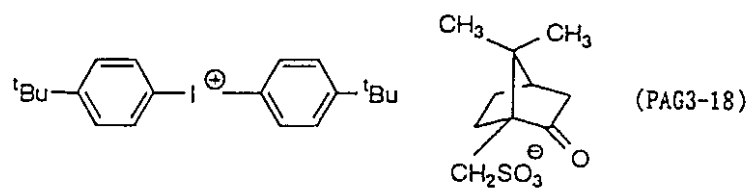
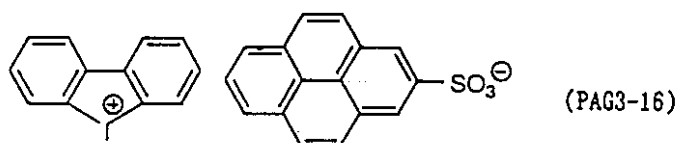
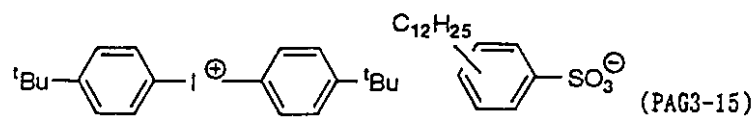
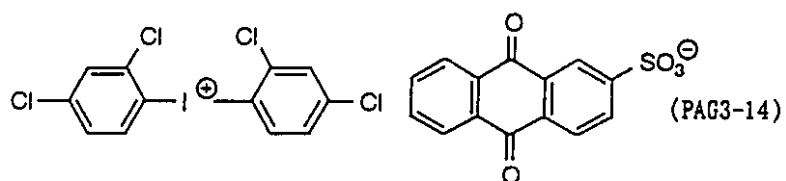
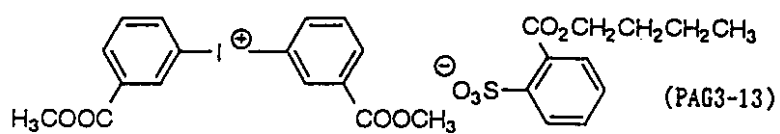
20

30

【 0 0 8 0 】

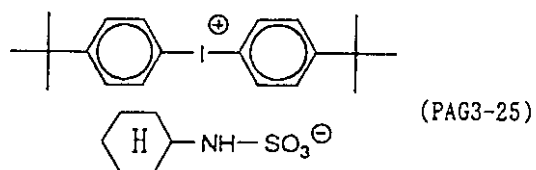
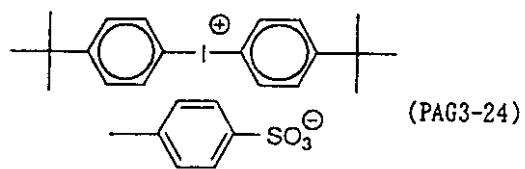
【 化 2 5 】





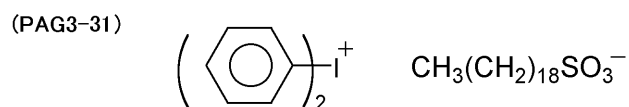
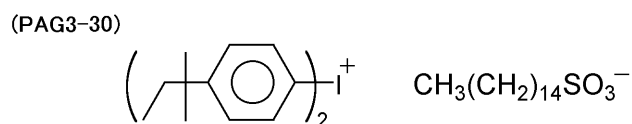
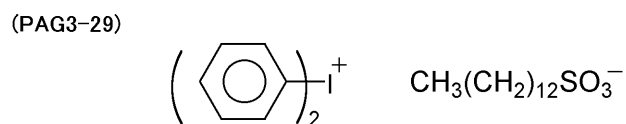
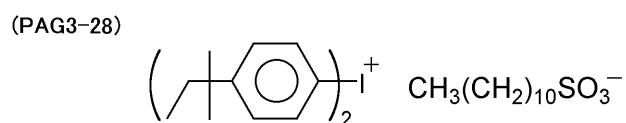
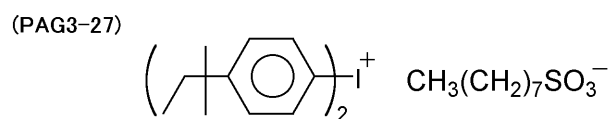
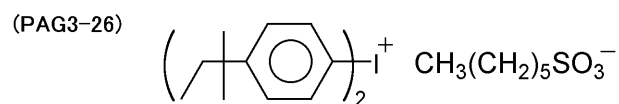
【 0 0 8 1 】

【 化 2 6 】



【 0 0 8 2 】

【 化 2 7 】

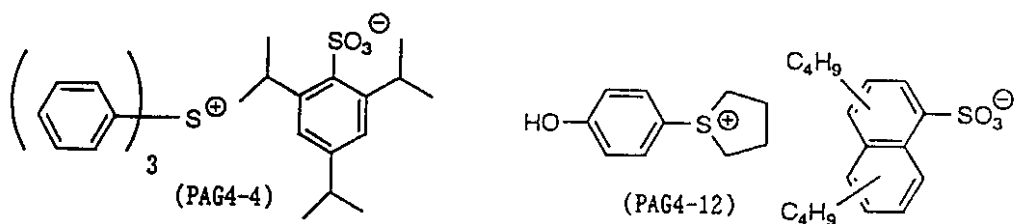
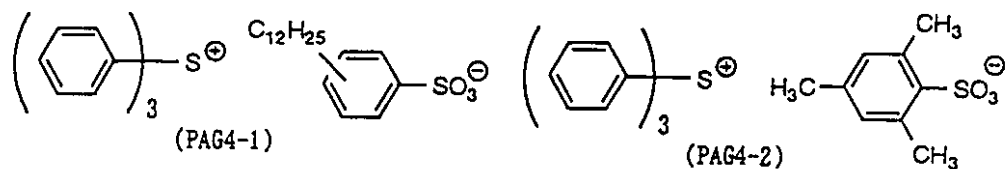


10

20

【 0 0 8 3 】

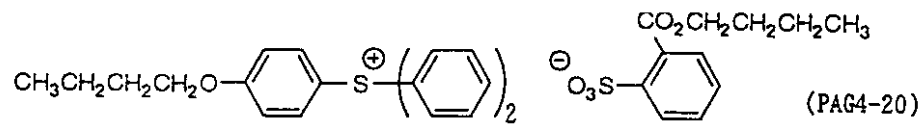
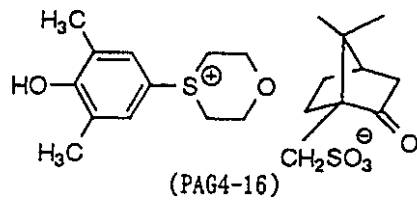
【 化 2 8 】



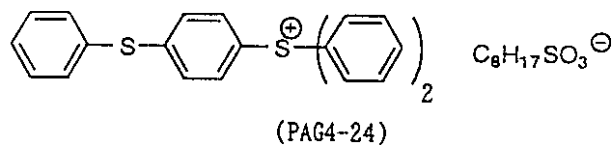
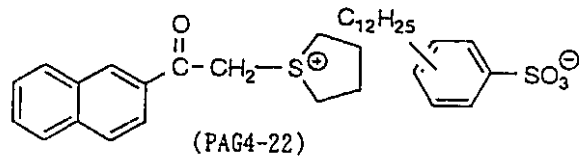
30

【 0 0 8 4 】

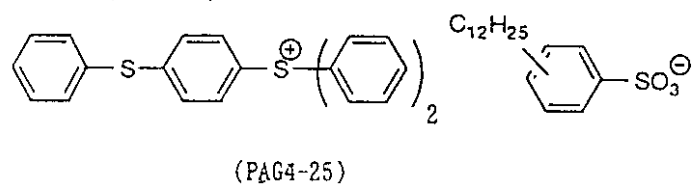
【 化 2 9 】



10

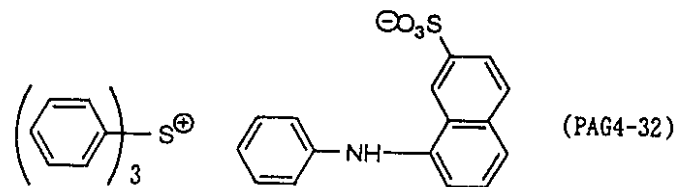
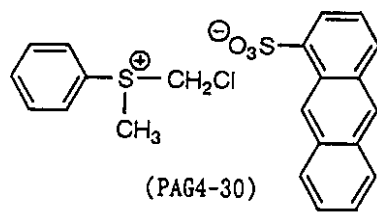
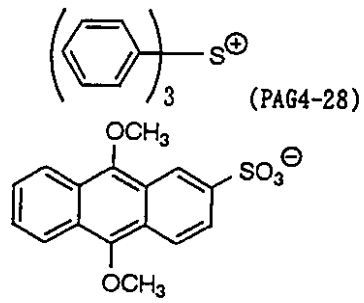
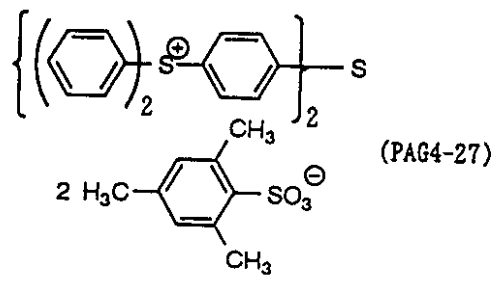


20



【 0 0 8 5 】

【 化 3 0 】



【 0 0 8 6 】

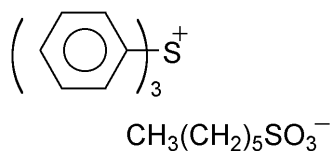
【 化 3 1 】

10

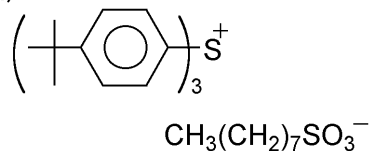
20

30

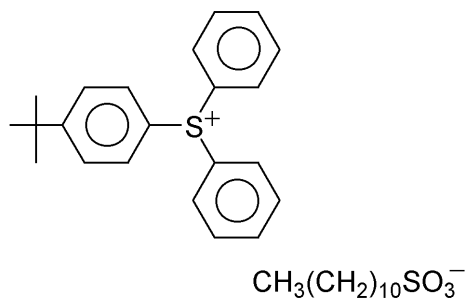
(PAG4-33)



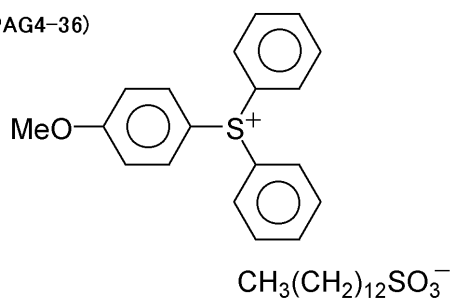
(PAG4-34)



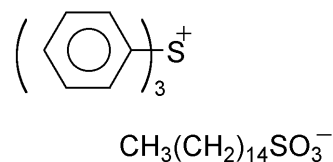
(PAG-35)



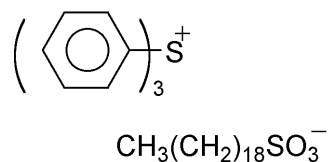
(PAG4-36)



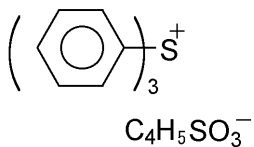
(PAG4-37)



(PAG4-38)



(PAG4-39)

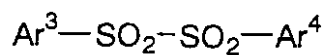


## 【 0 0 8 7 】

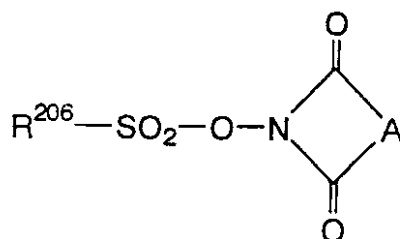
また、下記一般式 ( P A G 5 ) で表されるジスルホン誘導体または一般式 ( P A G 6 ) で表されるイミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

## 【 0 0 8 8 】

## 【 化 3 2 】



(PAG5)



(PAG6)

## 【 0 0 8 9 】

式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ 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 0 9 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 0 9 1 】

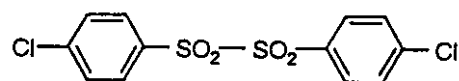
## 【 化 3 3 】

10

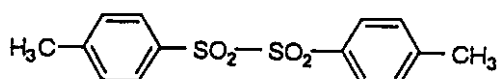
20

30

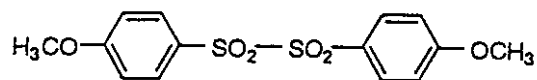
40



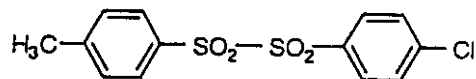
(PAG5-1)



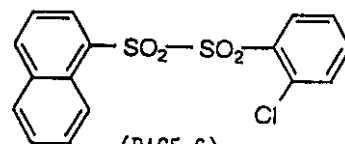
(PAG5-2)



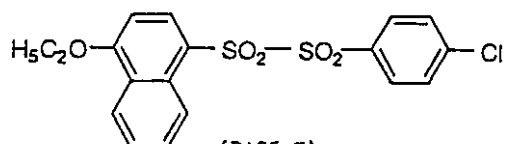
(PAG5-3)



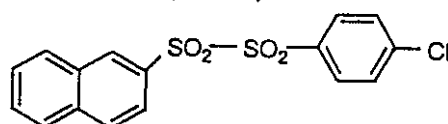
(PAG5-4)



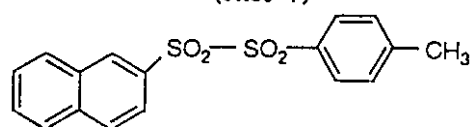
(PAG5-6)



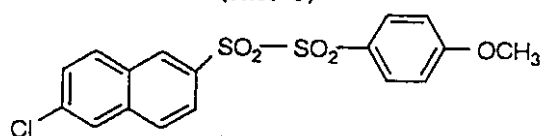
(PAG5-7)



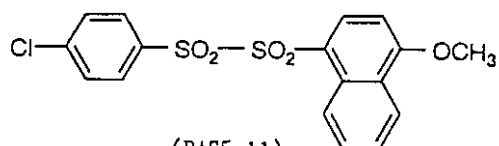
(PAG5-8)



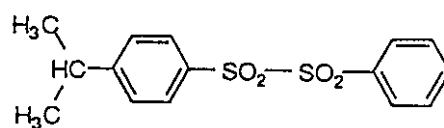
(PAG5-9)



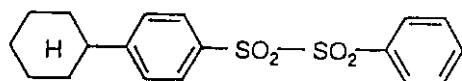
(PAG5-10)



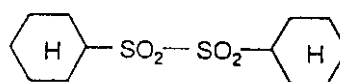
(PAG5-11)



(PAG5-12)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

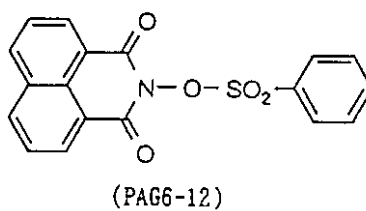
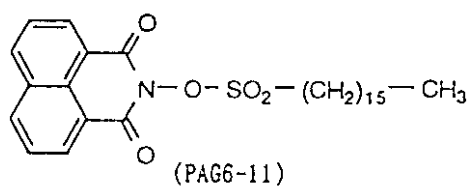
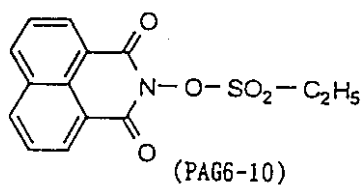
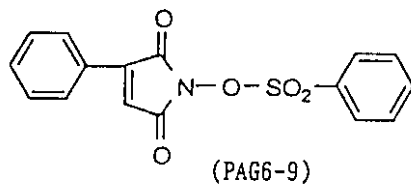
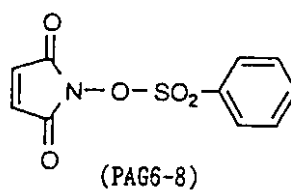
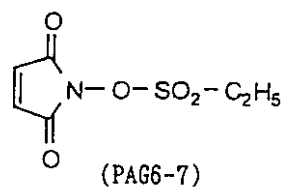
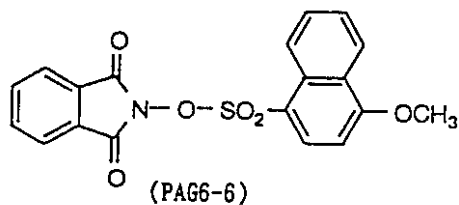
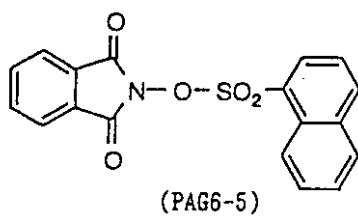
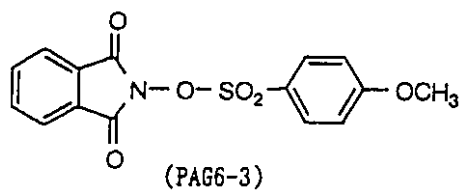
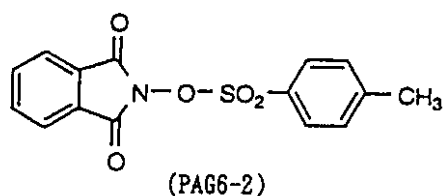
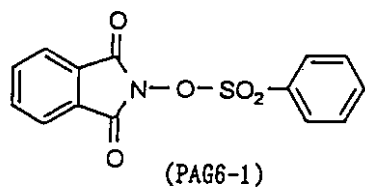
10

20

30

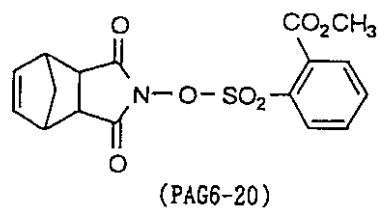
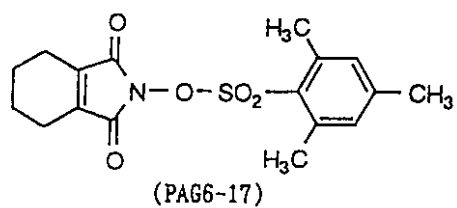
【 0 0 9 2 】

【 化 3 4 】



【 0 0 9 3 】

【 化 3 5 】



【 0 0 9 4 】

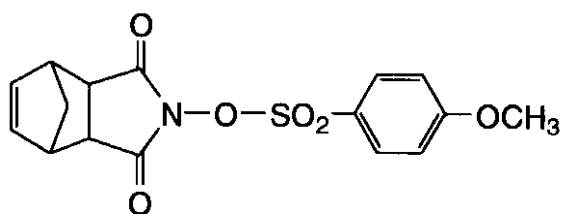
【 化 3 6 】

10

20

30

40



(PAG6-22)

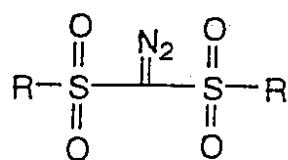
【 0 0 9 5 】

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 0 9 6 】

【 化 3 7 】



(PAG7)

20

【 0 0 9 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。

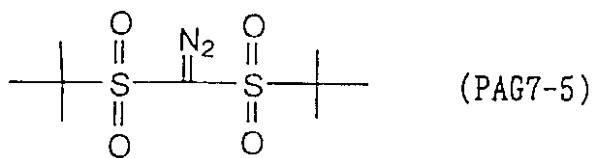
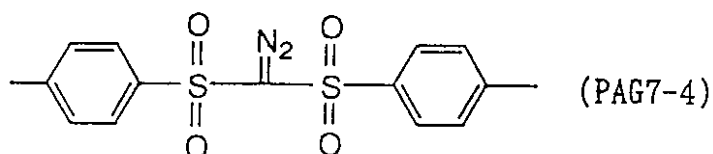
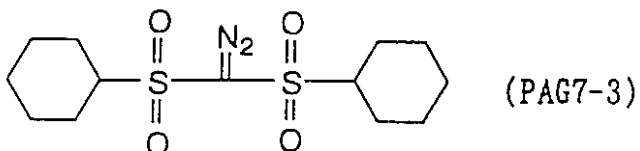
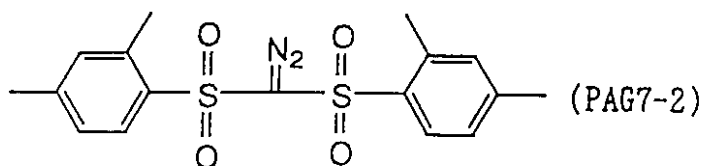
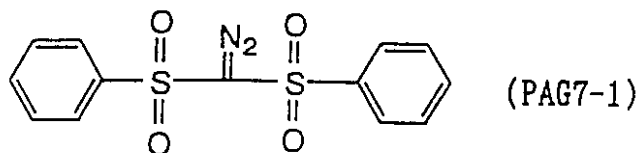
【 0 0 9 8 】

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 0 9 9 】

【 化 3 8 】





#### 【 0 1 0 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 1 0 1 】

〔 c 〕 活性光線または放射線の作用によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素含有カルボン酸を有するイオン性化合物について説明する。

#### 【 0 1 0 2 】

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

10

20

30

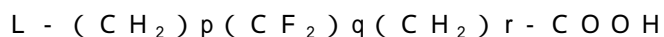
40

50

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。

【0103】

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。

10

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。

【0104】

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。

20

【0105】

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。

30

【0106】

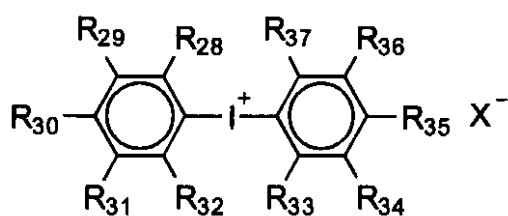
好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。

より好ましくは下記一般式（I）～（III）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性光線または放射線を照射することより、下記一般式（I）～（III）のX<sup>-</sup>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。

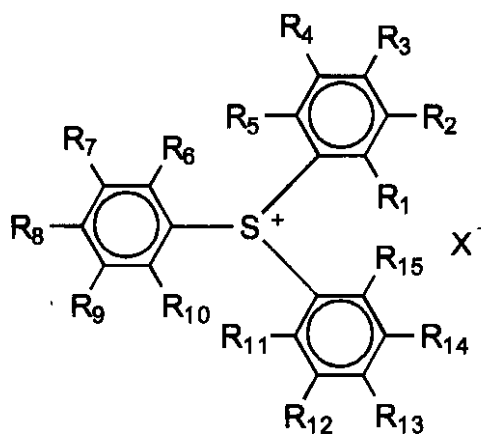
40

【0107】

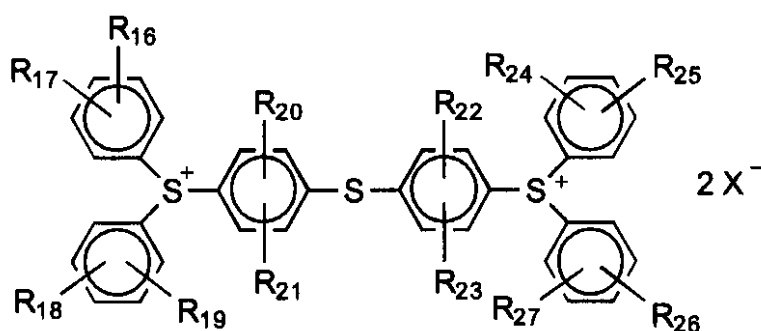
【化39】



(I)



(II)



(III)

## 【 0 1 0 8 】

(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。

## 【 0 1 0 9 】

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。

【0110】

本発明で使用する一般式(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。

【0111】

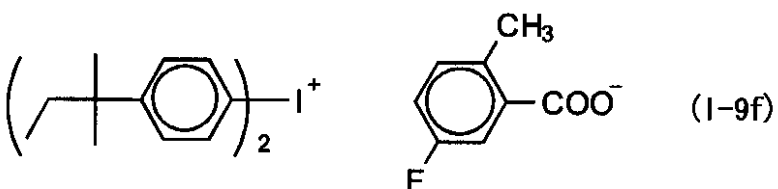
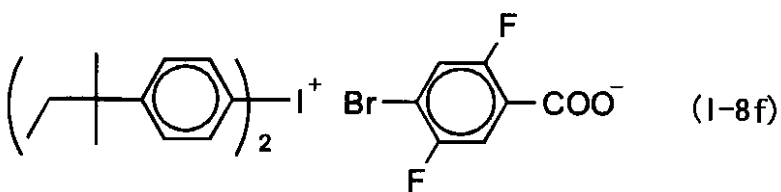
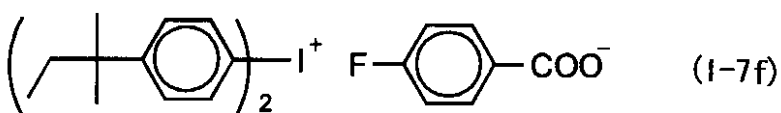
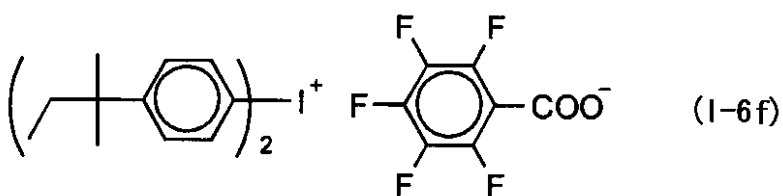
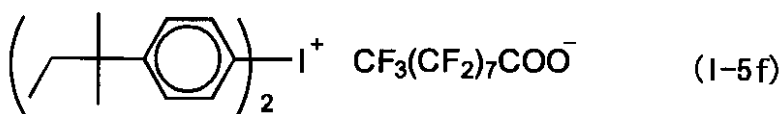
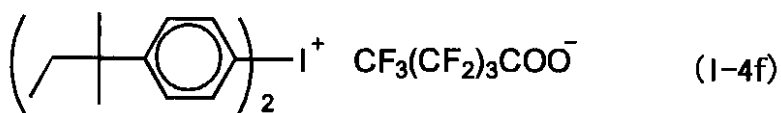
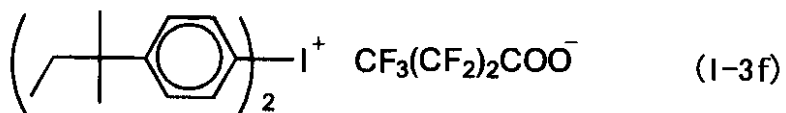
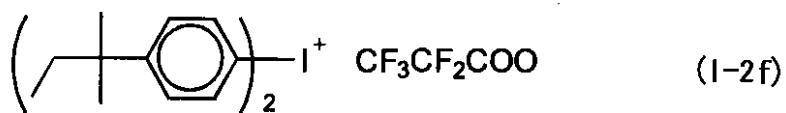
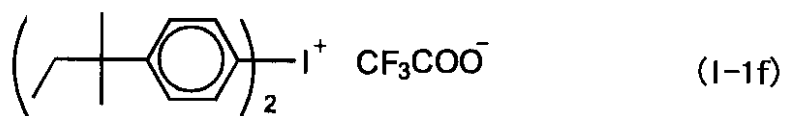
以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式(I)で表される光酸発生剤の具体例(I-1f)~(I-36f)：

10

【0112】

【化40】



【 0 1 1 3 】

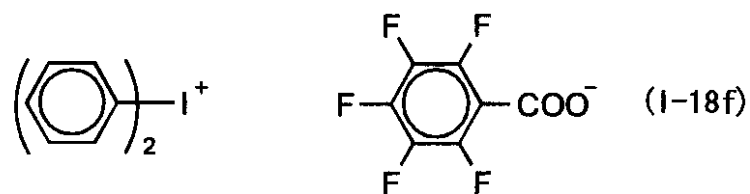
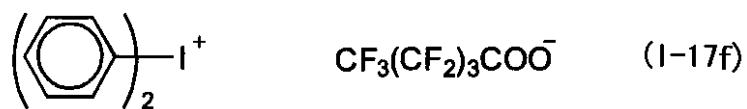
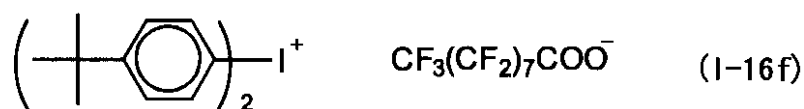
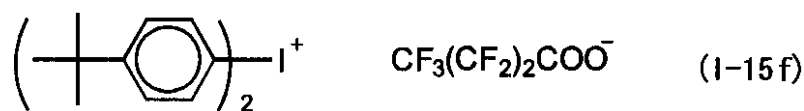
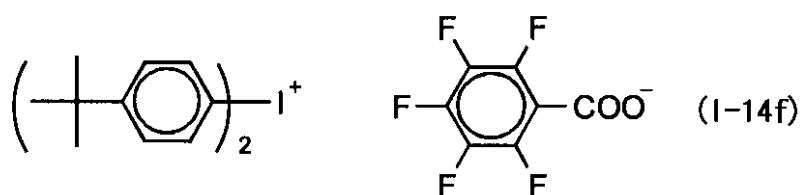
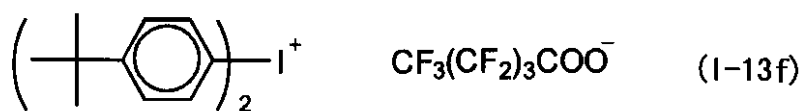
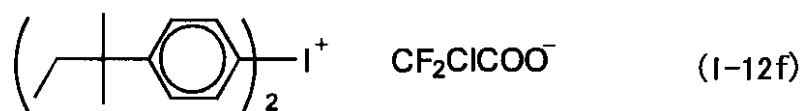
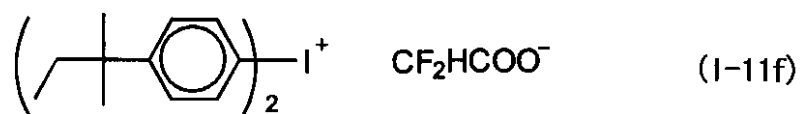
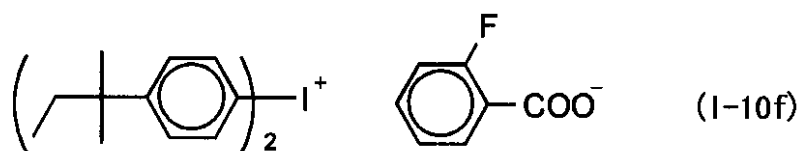
【 化 4 1 】

10

20

30

40



【 0 1 1 4 】

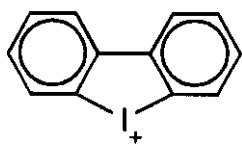
【 化 4 2 】

10

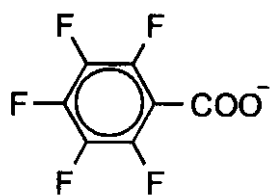
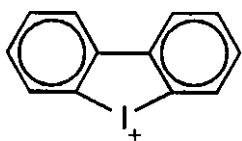
20

30

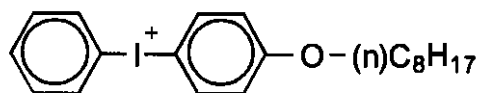
40



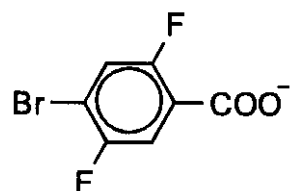
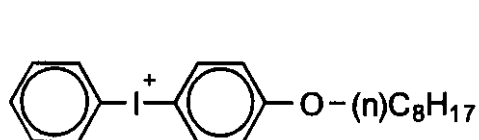
(I-19f)



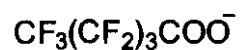
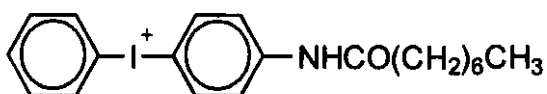
(I-20f)



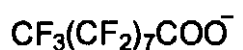
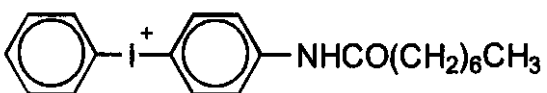
(I-21f)



(I-22f)



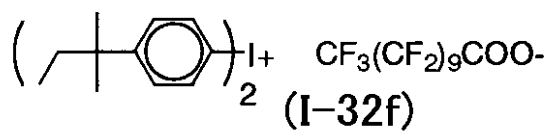
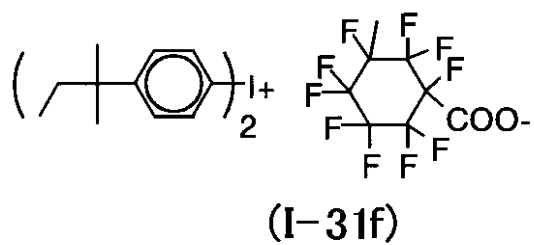
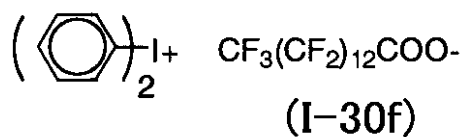
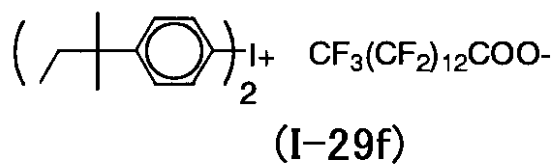
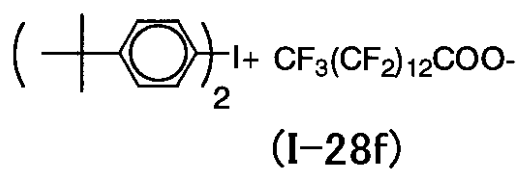
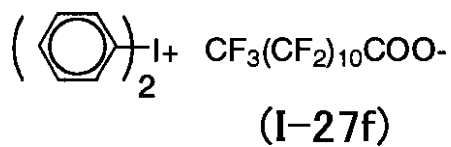
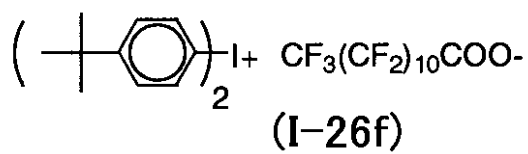
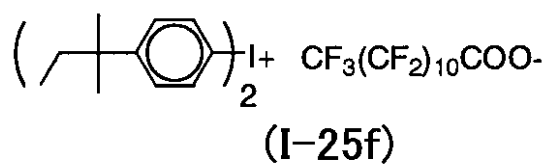
(I-23f)



(I-24f)

【 0 1 1 5 】

【 化 4 3 】



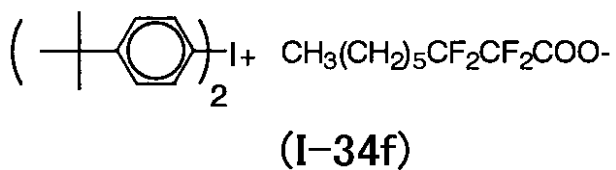
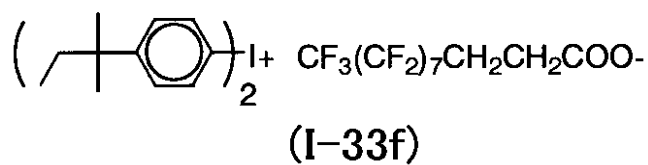
10

20

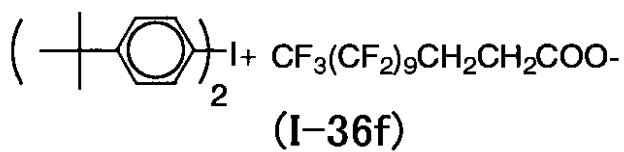
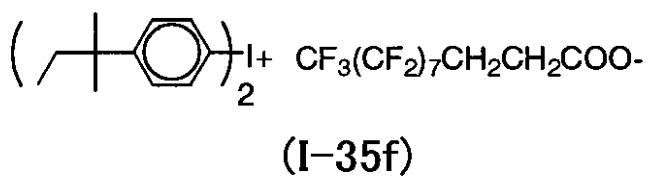
30

40





10

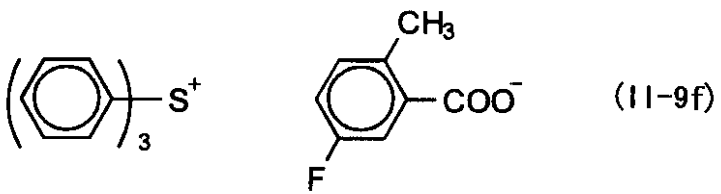
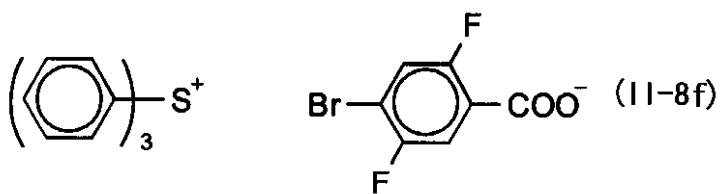
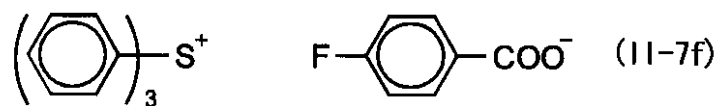
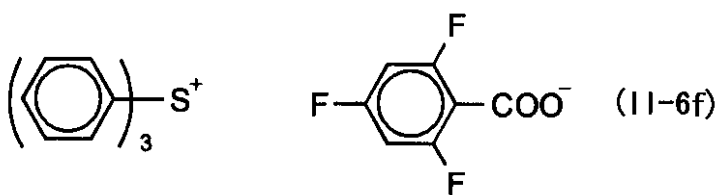
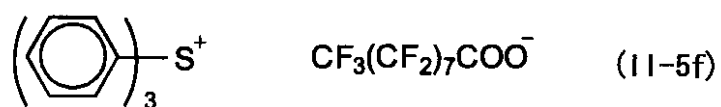
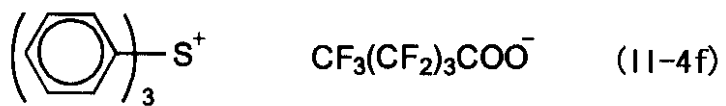
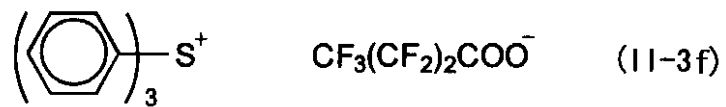
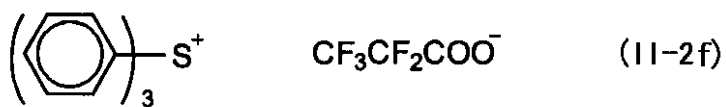
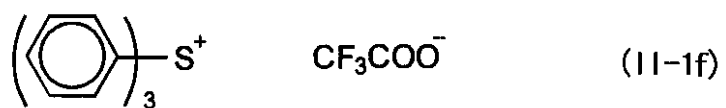


20

【 0 1 1 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) :

【 化 4 5 】



【 0 1 1 8 】

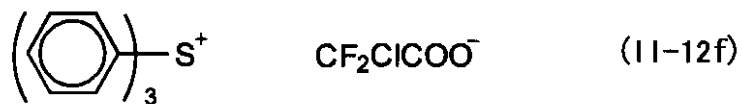
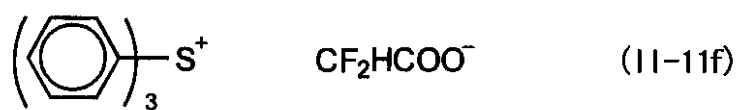
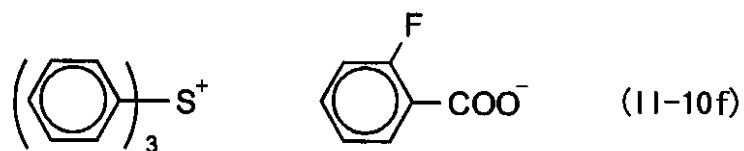
【 化 4 6 】

10

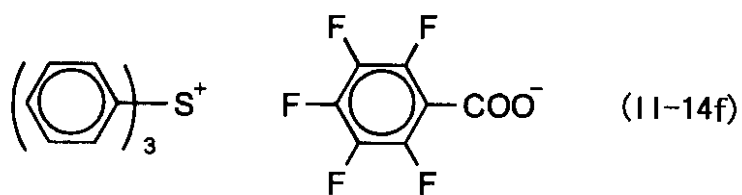
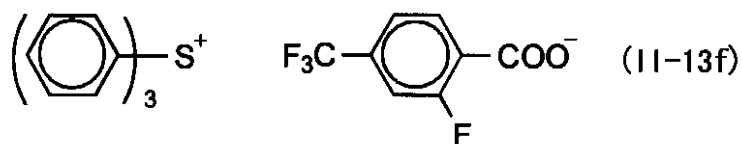
20

30

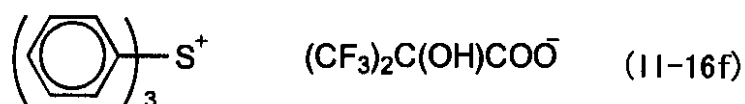
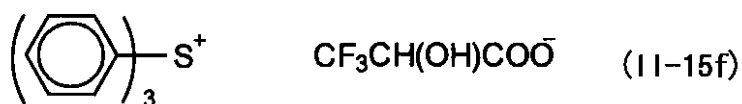
40



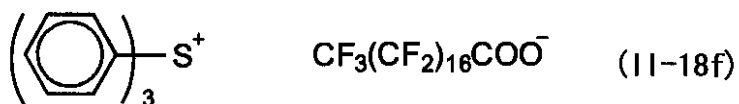
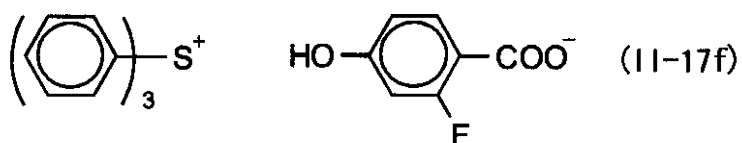
10



20



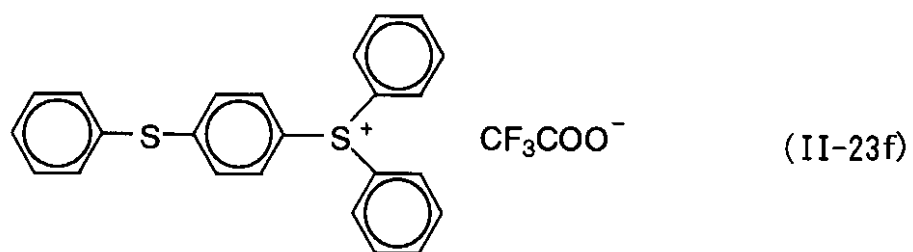
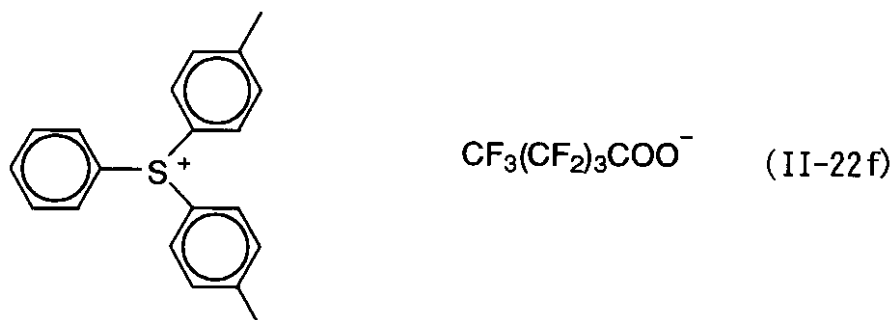
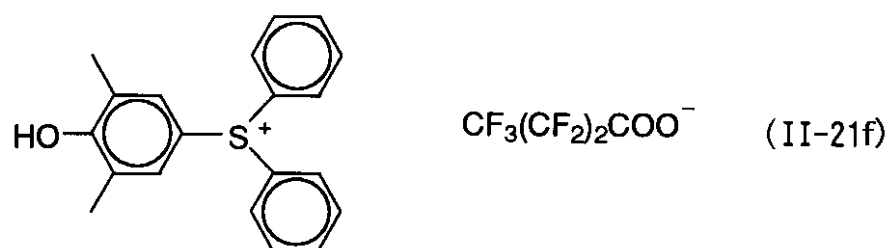
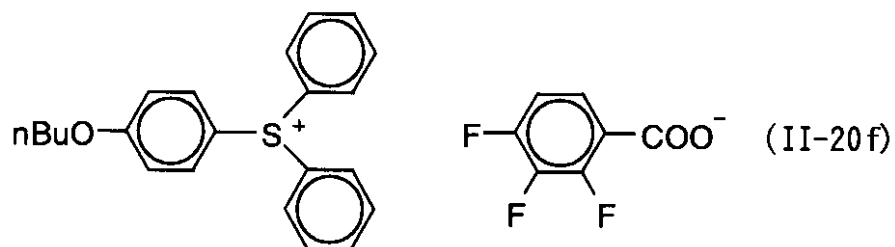
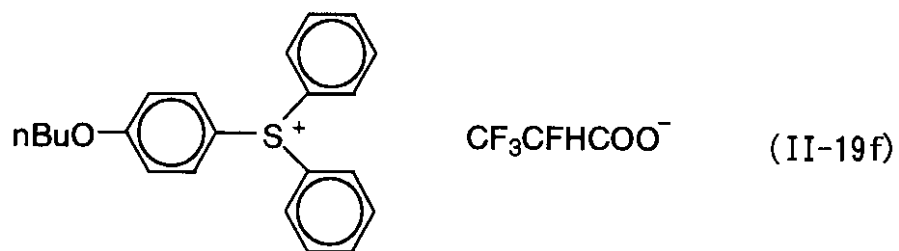
30



【 0 1 1 9 】

【 化 4 7 】

40



【 0 1 2 0 】

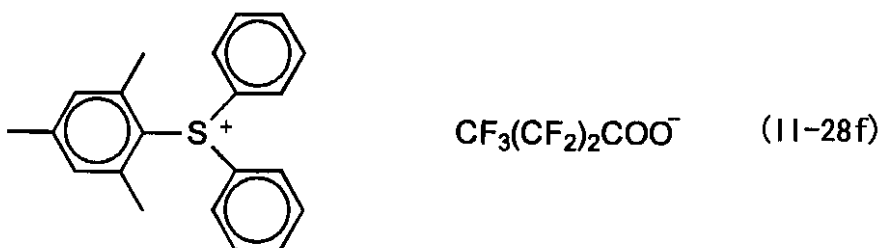
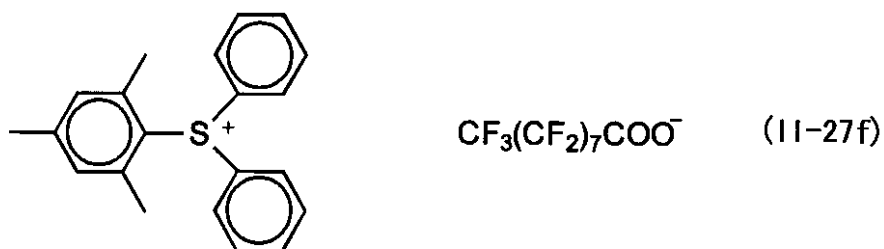
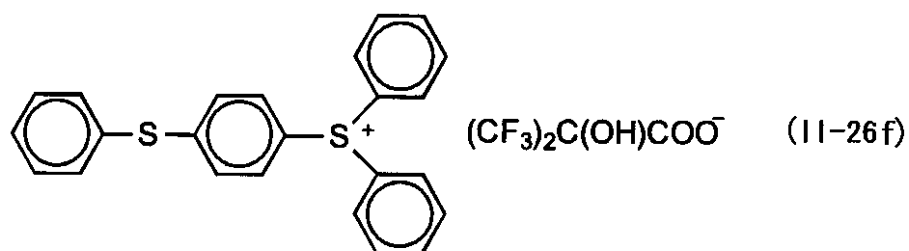
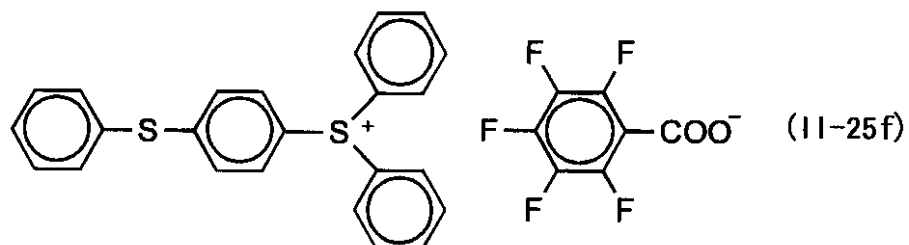
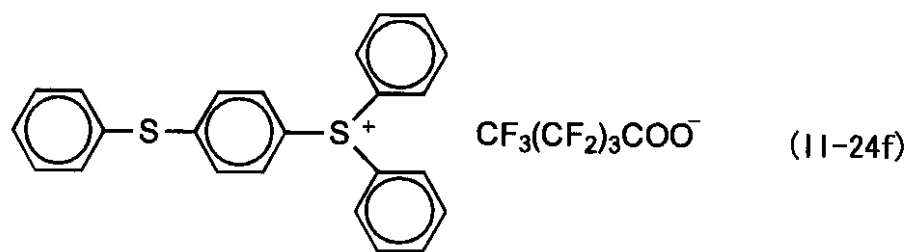
【 化 4 8 】

10

20

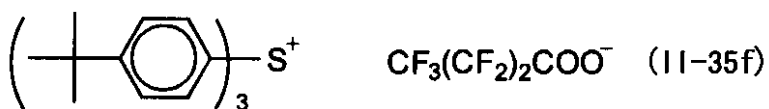
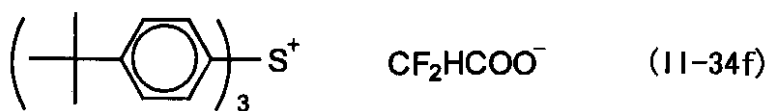
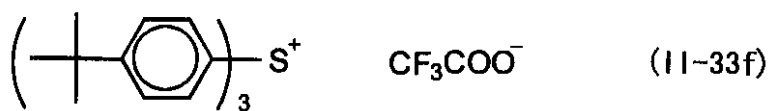
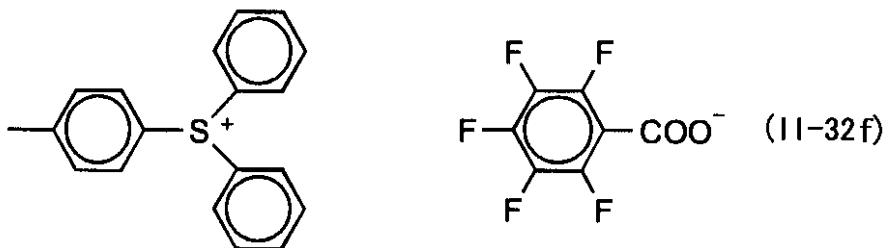
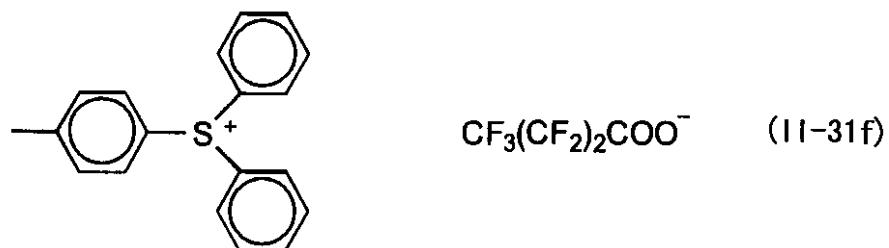
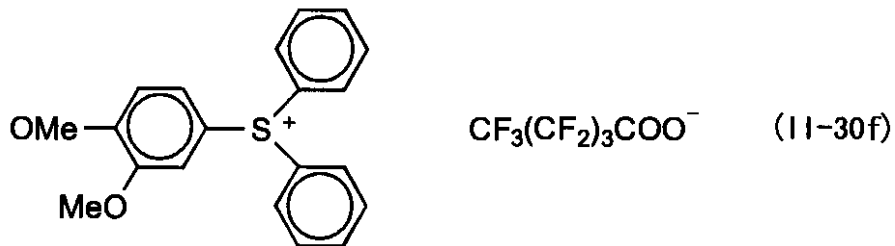
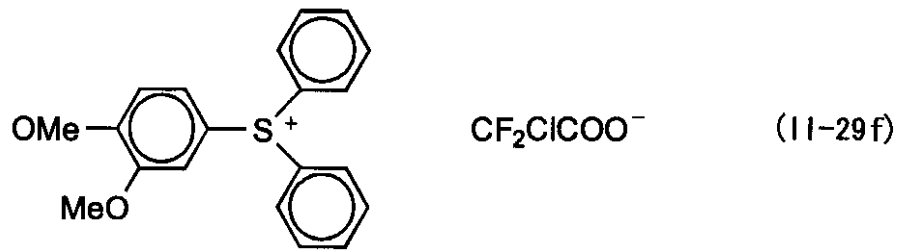
30

40



【 0 1 2 1 】

【 化 4 9 】



【 0 1 2 2 】

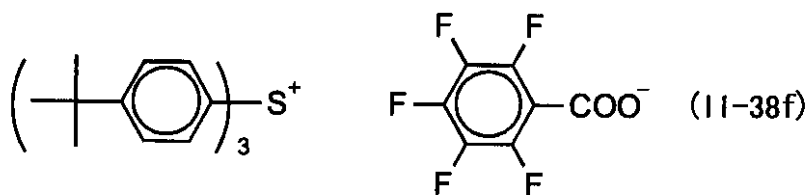
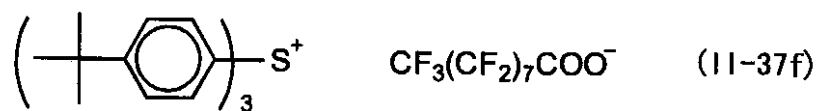
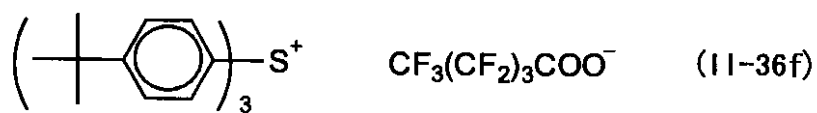
【 化 5 0 】

10

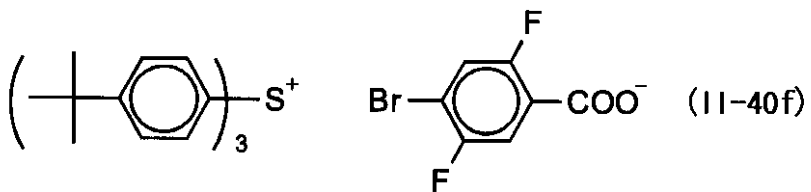
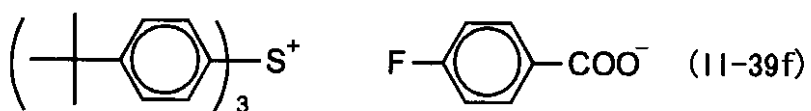
20

30

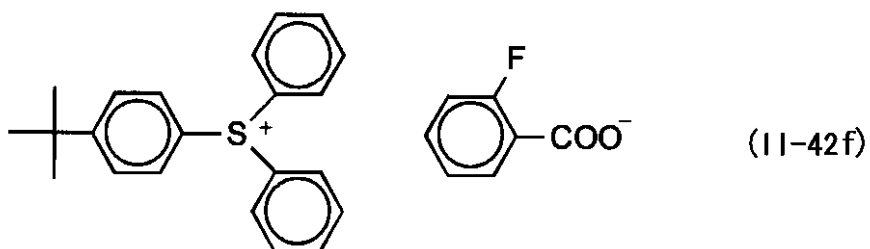
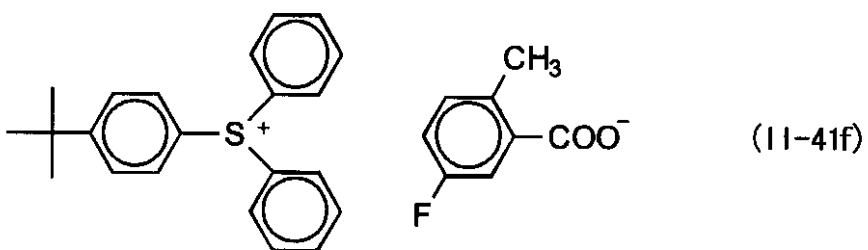
40



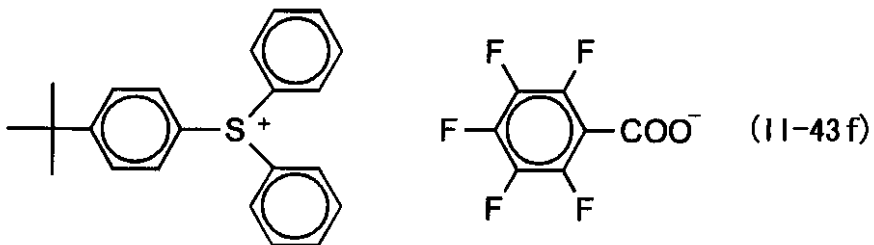
10



20



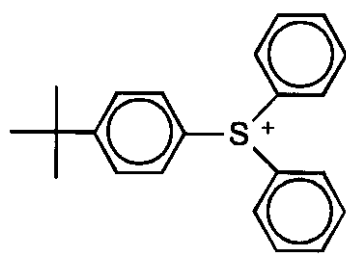
30



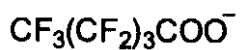
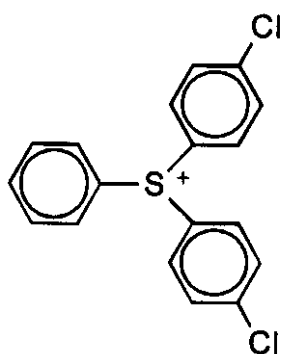
40

【 0 1 2 3 】

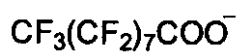
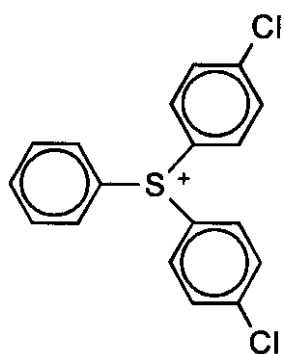
【 化 5 1 】



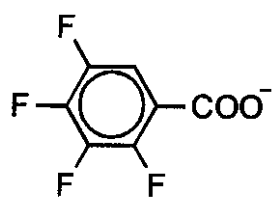
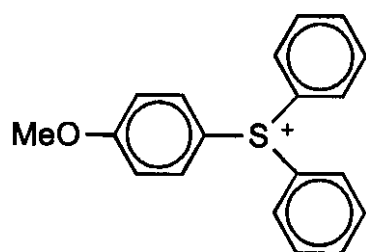
(II-44f)



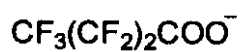
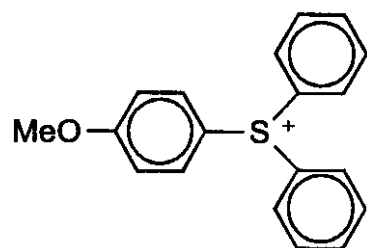
(II-45f)



(II-46f)



(II-47f)



(II-48f)

【 0 1 2 4 】

【 化 5 2 】

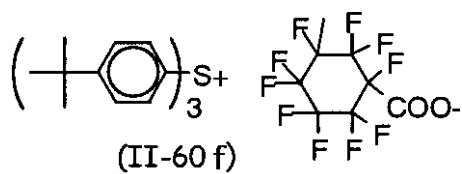
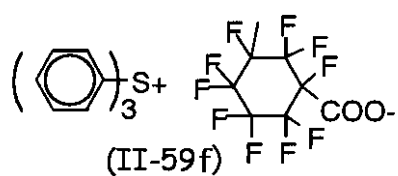
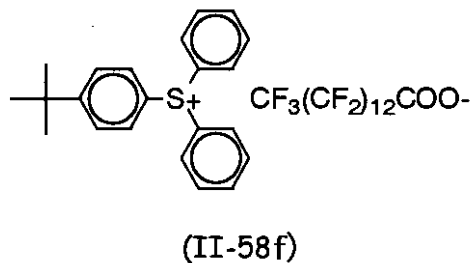
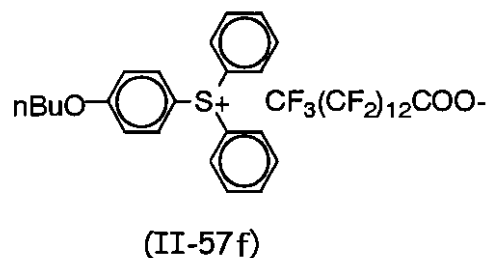
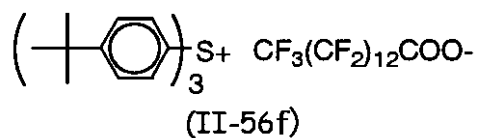
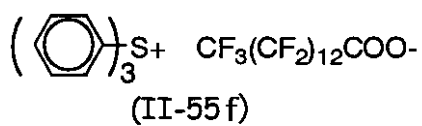
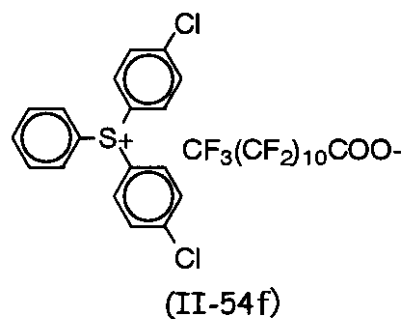
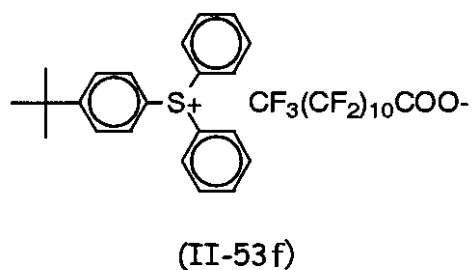
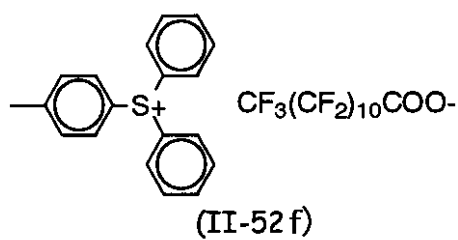
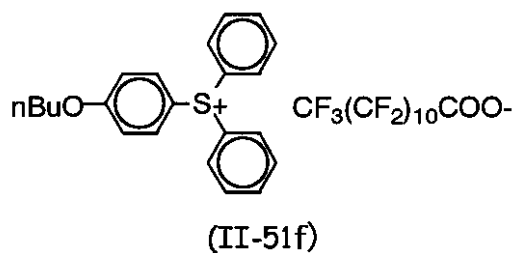
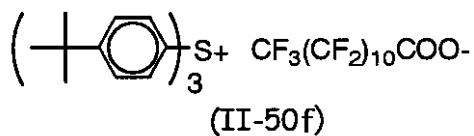
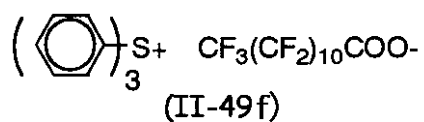
10

20

30

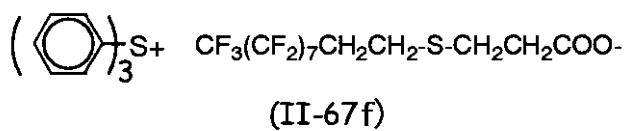
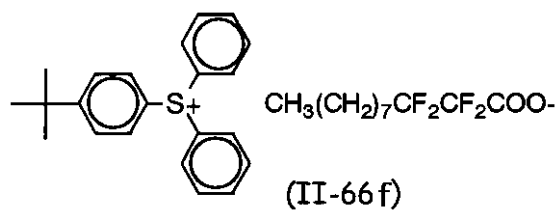
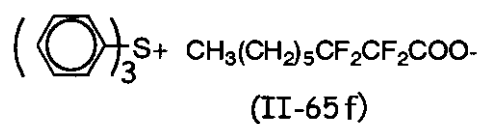
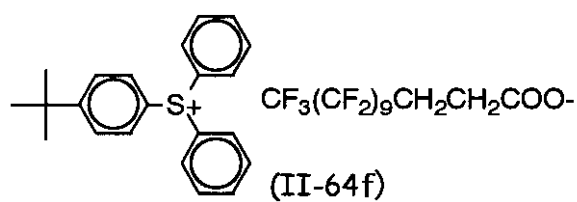
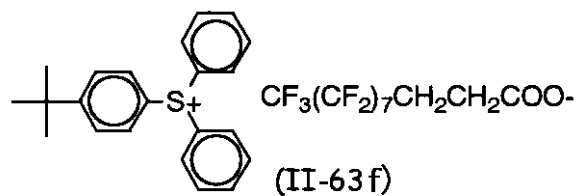
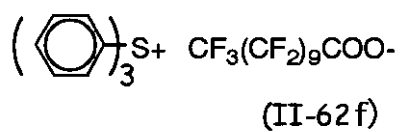
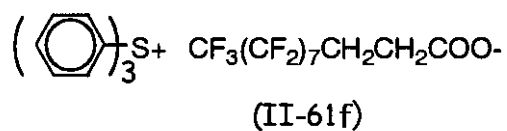
40





【 0 1 2 5 】

【 化 5 3 】



【 0 1 2 6 】

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 1 2 7 】

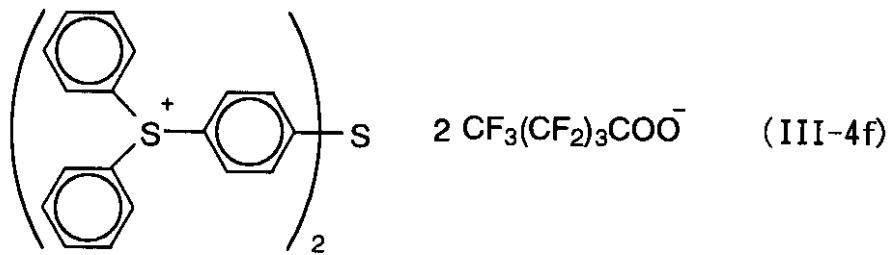
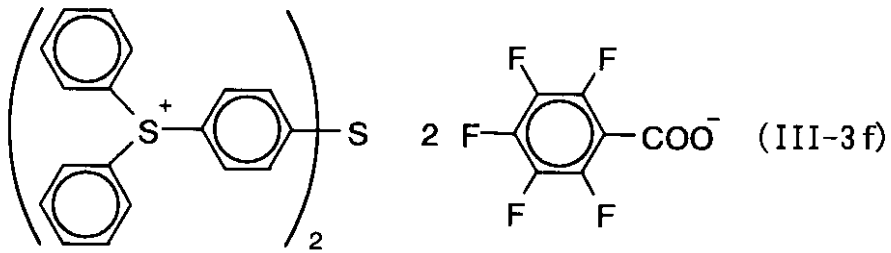
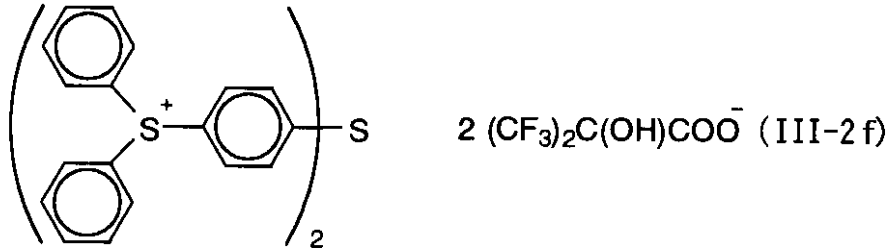
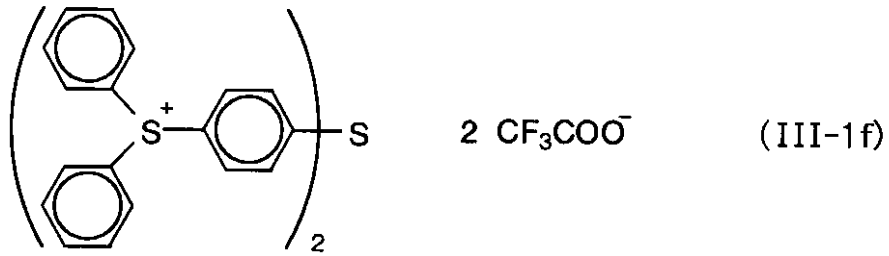
【 化 5 4 】

10

20

30

40



【 0 1 2 8 】

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

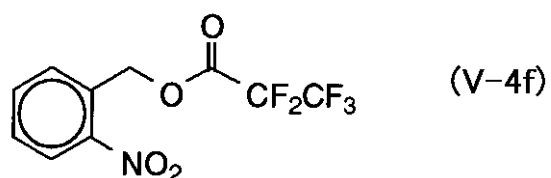
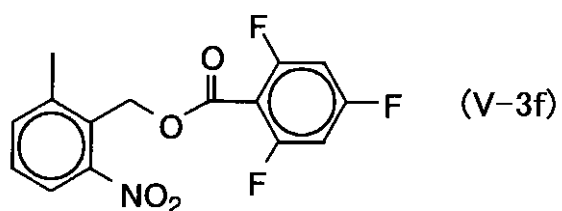
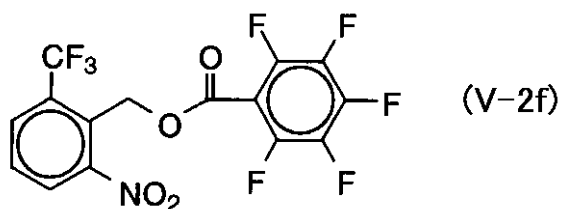
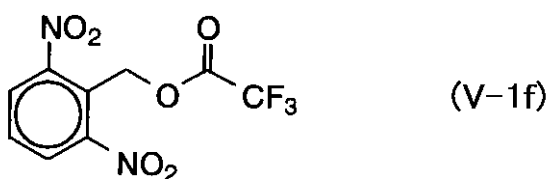
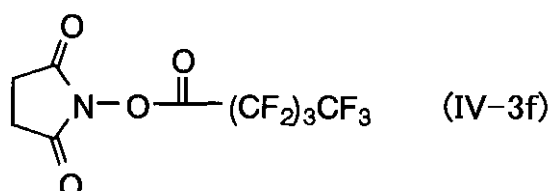
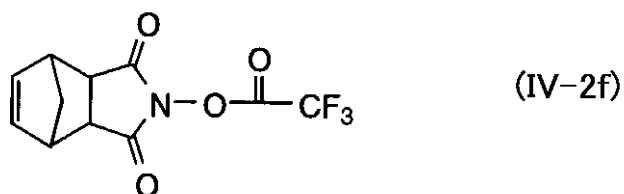
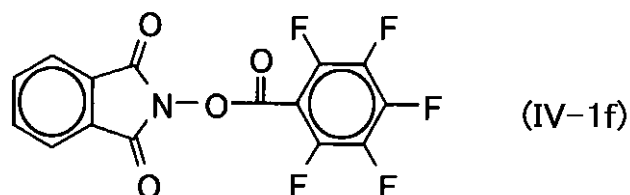
【 0 1 2 9 】

【 化 5 5 】

10

20

30



## 【 0 1 3 0 】

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。

【0131】

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。

10

【0132】

〔d〕 活性光線または放射線の作用によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有するイオン性化合物の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

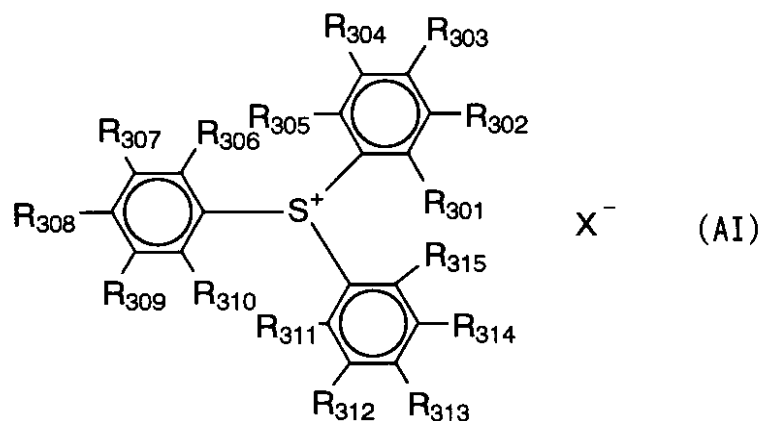
20

【0133】

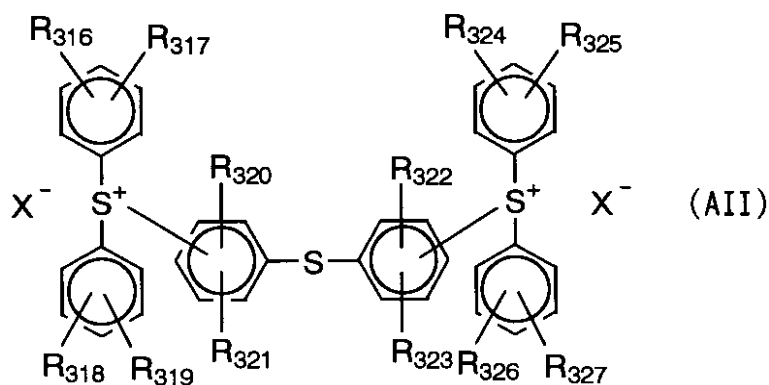
例えば、下記一般式（AⅠ）～（AⅤ）で示される化合物を挙げることができる。

【0134】

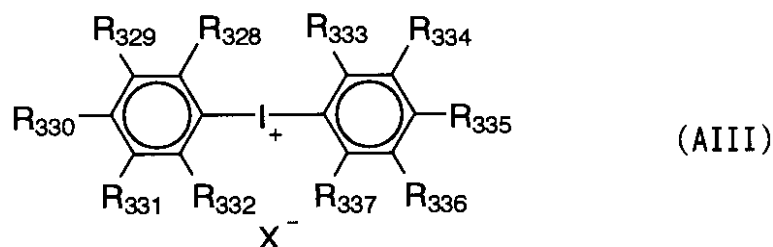
【化56】



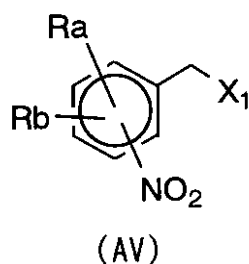
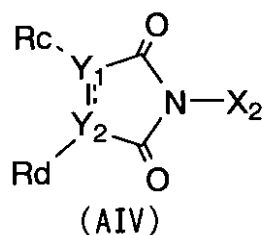
10



20



30



## 【 0 1 3 5 】

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。

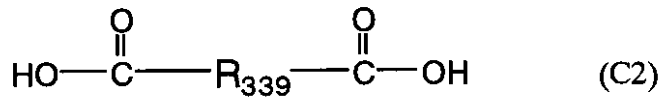
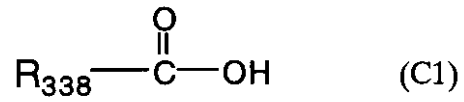
$R_a$ 、 $R_b$ は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。 $R_c$ 、 $R_d$ は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_c$ と $R_d$ とが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでもよい）を形成してもよい。 $Y_1$ 、 $Y_2$ は、炭素原子を表し、 $Y_1-Y_2$ 結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記 $X^-$ は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。 $X_1$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

40

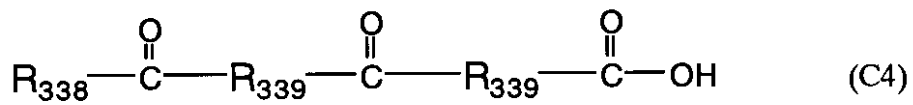
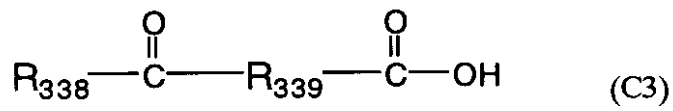
50

【 0 1 3 6 】

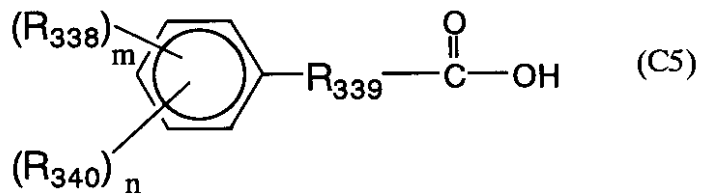
【 化 5 7 】



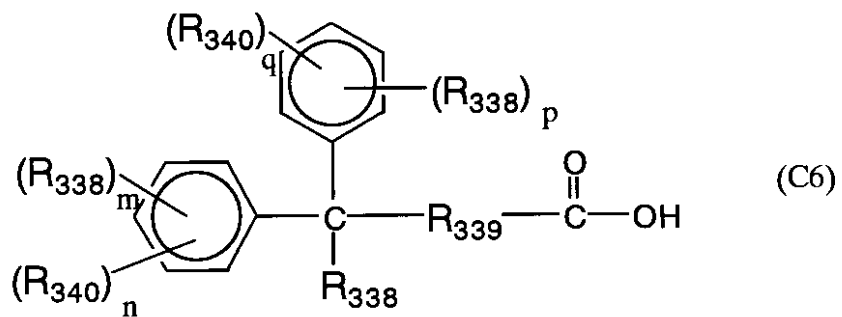
10



20



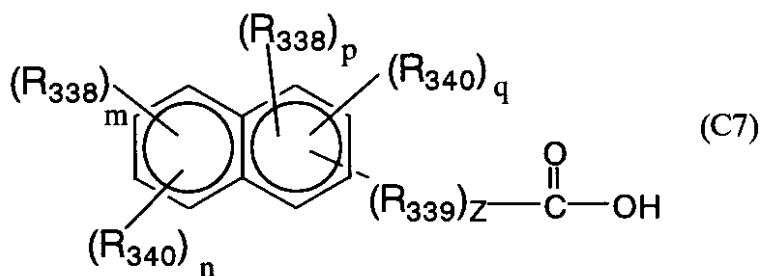
30



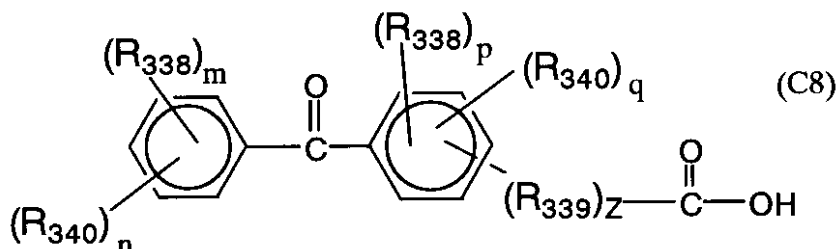
40

【 0 1 3 7 】

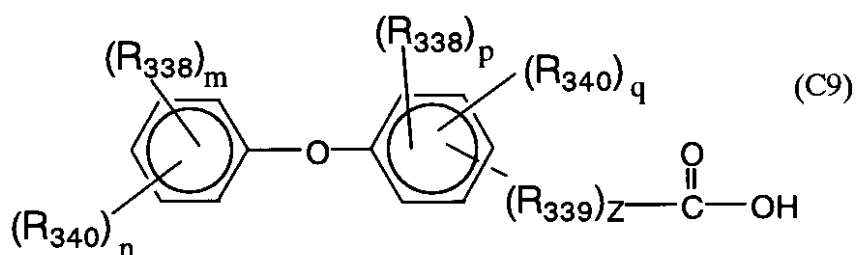
【 化 5 8 】



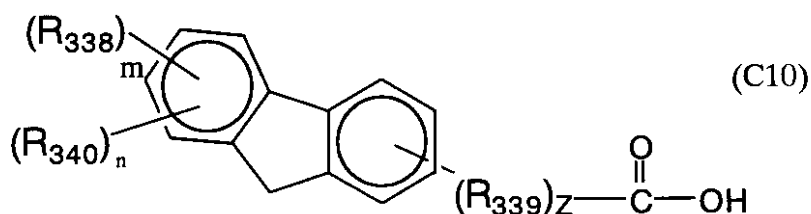
10



20



30



## 【 0 1 3 8 】

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 1 3 9 】

$R_{339}$ 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。

#### 【0140】

$R_{340}$  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。

#### 【0141】

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。

#### 【0142】

$R_c$  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、窒素原子を含んでいてもよい) 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。

#### 【0143】

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。

#### 【0144】

$R_{338}$  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、窒素原子を含んでいてもよい) 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。

【0145】

R<sub>339</sub>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。

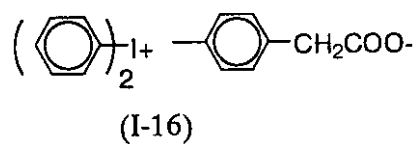
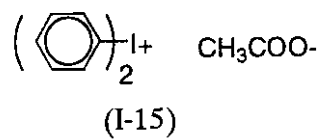
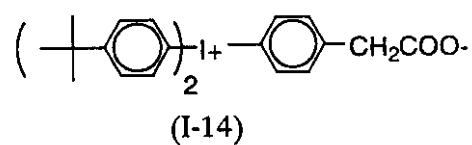
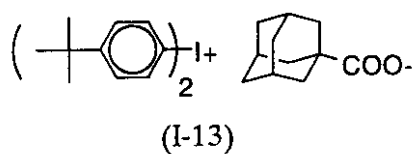
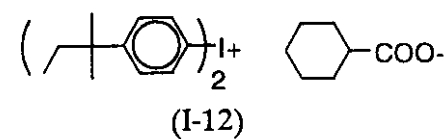
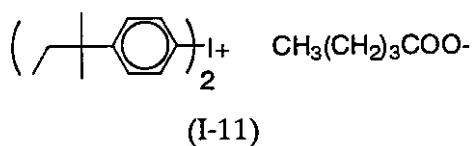
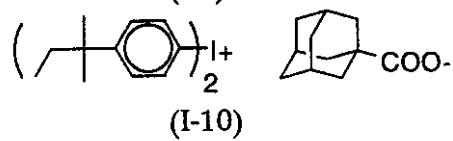
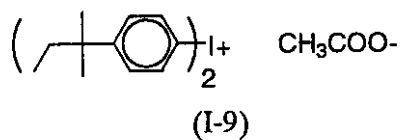
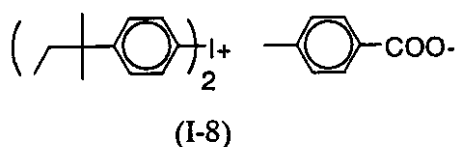
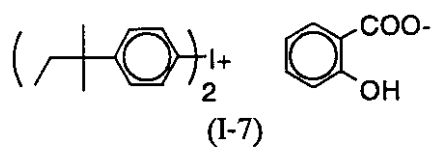
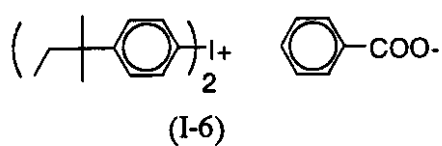
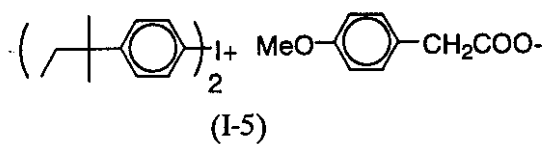
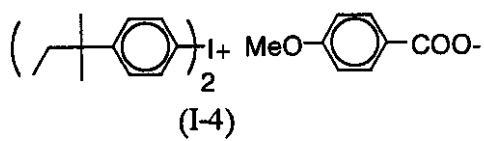
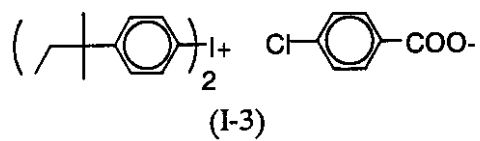
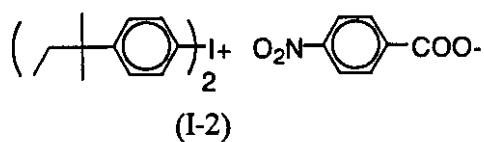
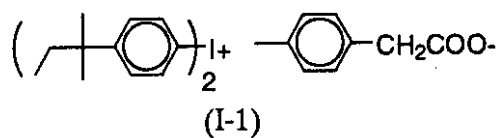
炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。 10

【0146】

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。

【0147】

【化59】



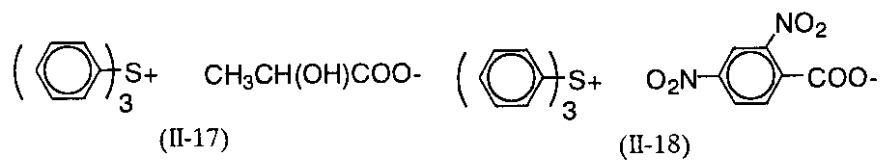
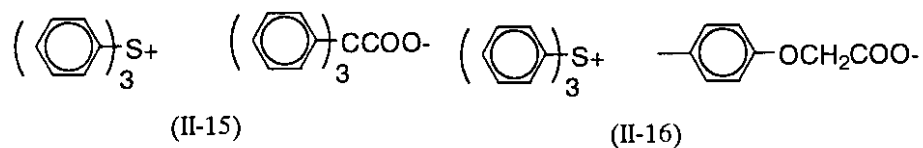
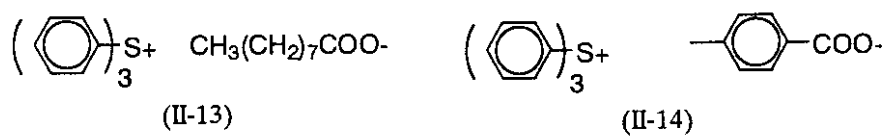
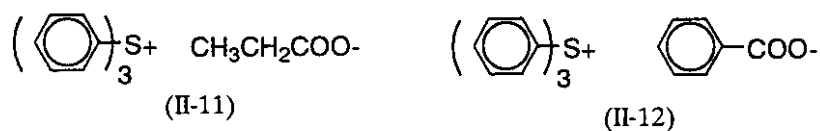
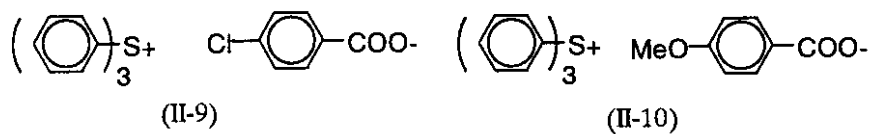
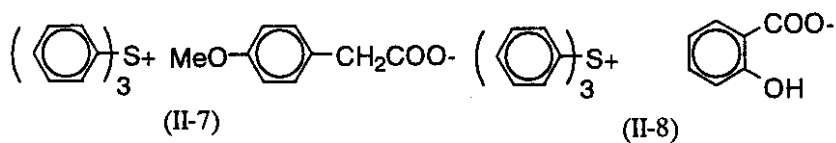
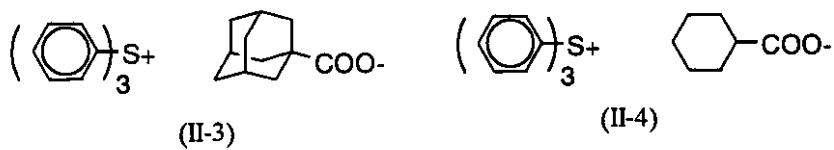
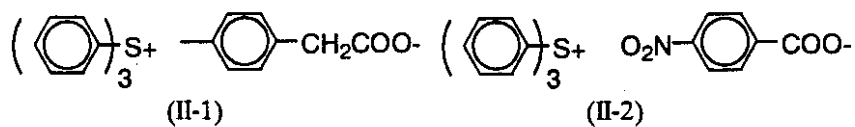
【 0 1 4 8 】

【 化 6 0 】

10

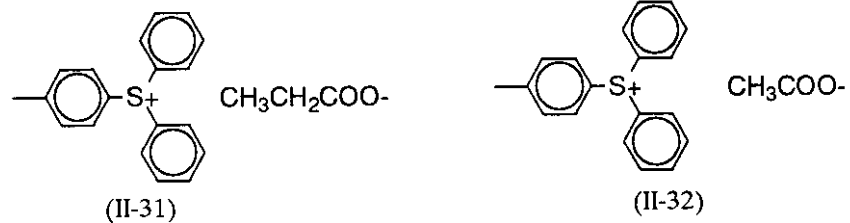
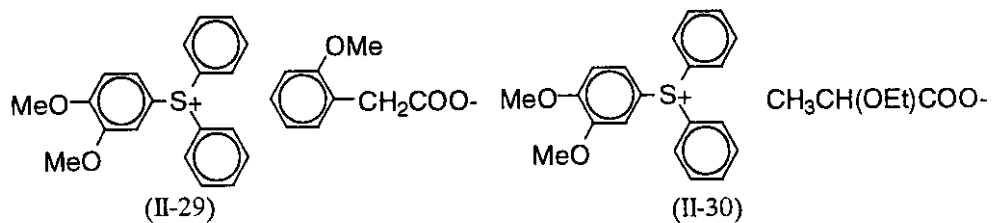
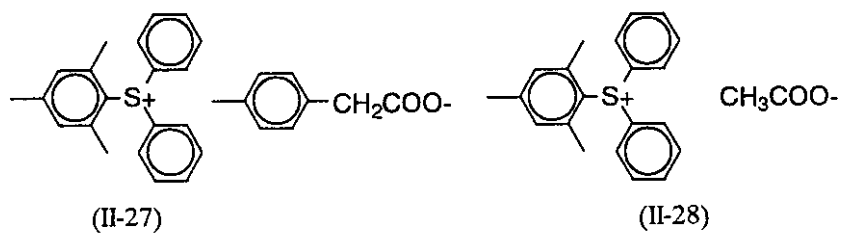
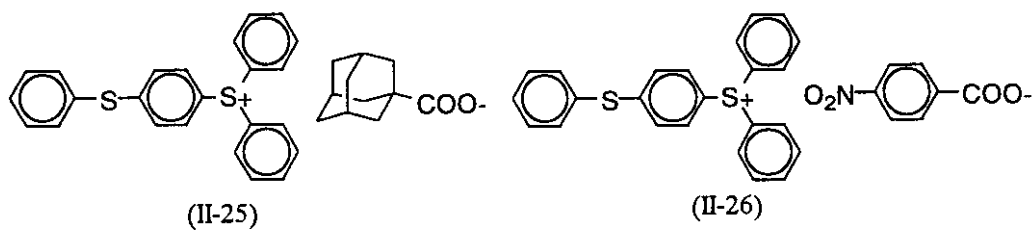
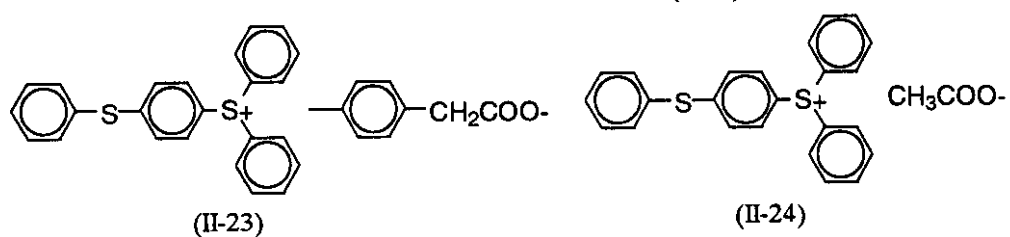
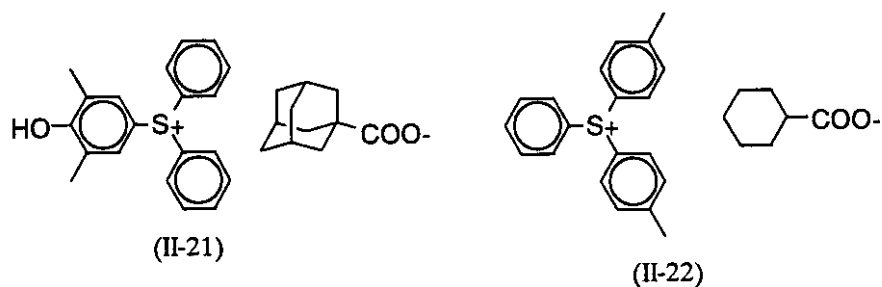
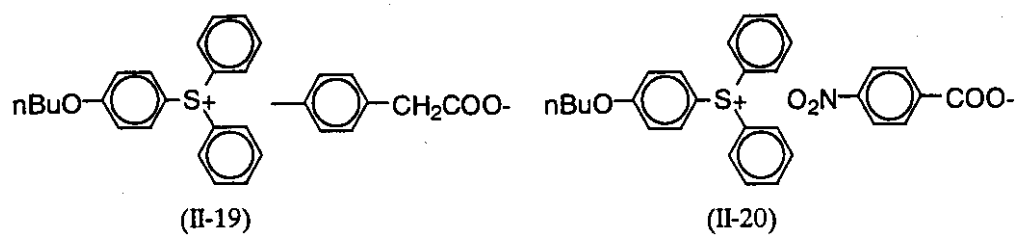
20

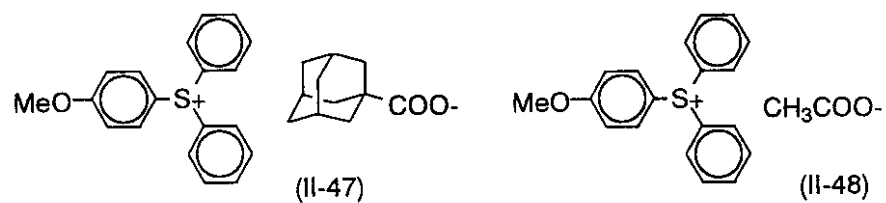
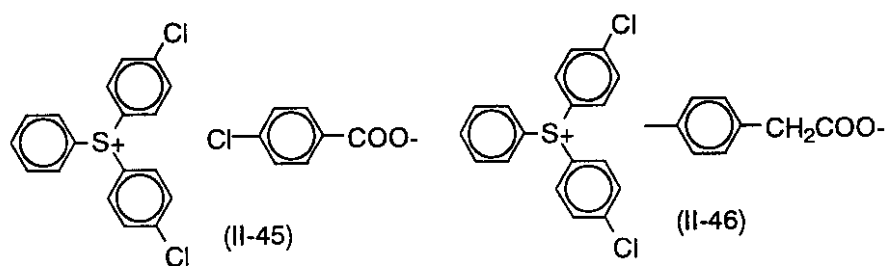
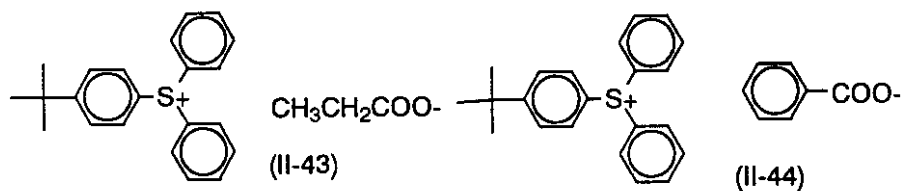
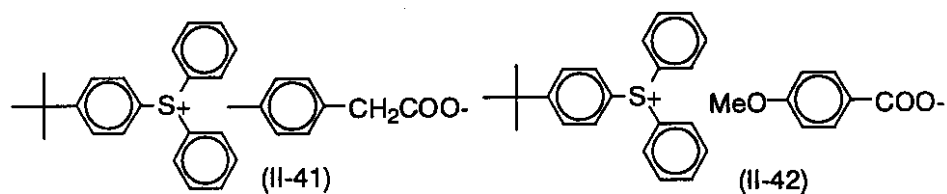
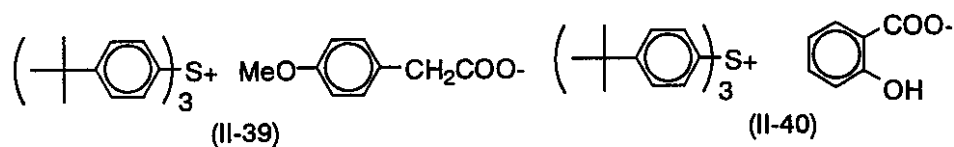
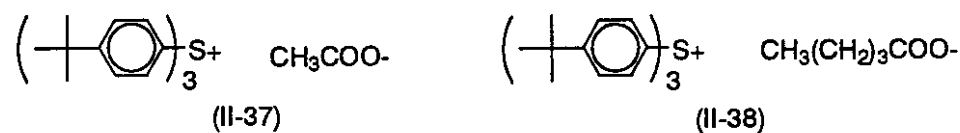
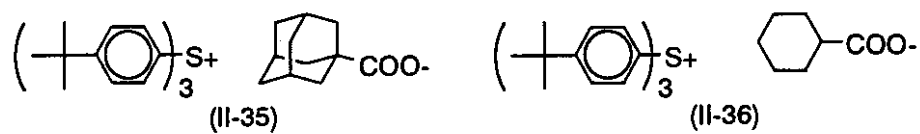
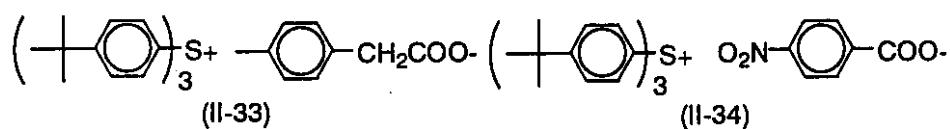
30



【 0 1 4 9 】

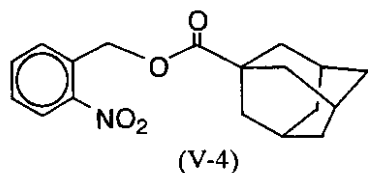
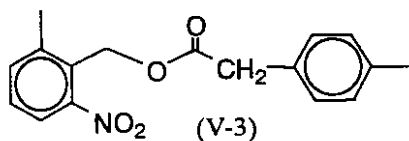
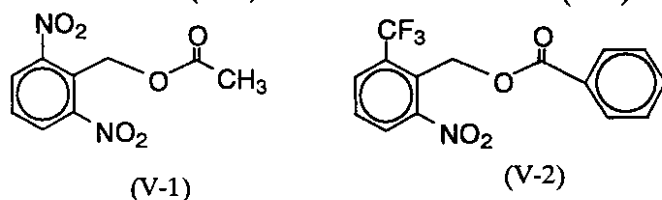
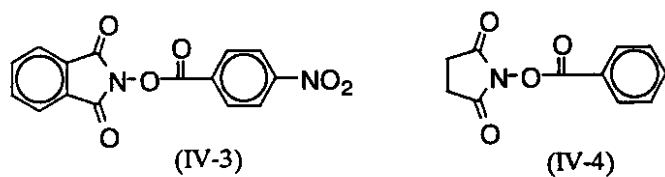
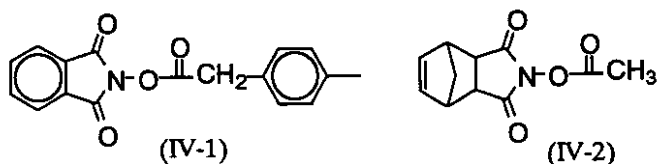
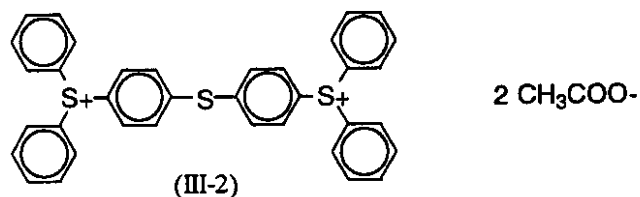
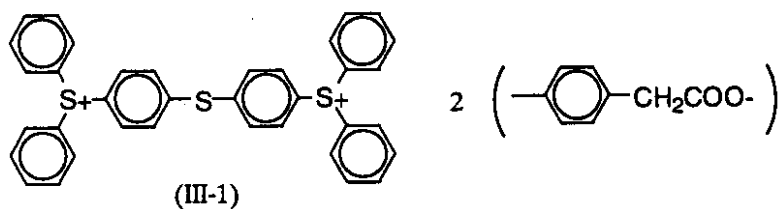
【 化 6 1 】





【 0 1 5 1 】

【 化 6 3 】



## 【 0 1 5 2 】

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。

## 【 0 1 5 3 】

B 1 成分と B 2 成分の添加量の質量比は、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。

B 1 成分と B 2 成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常 0.5 ~ 20 質量%、好ましくは 0.75 ~ 15 質量%、より好ましくは 1 ~ 10 質量%の範囲である。

B 1 成分及び B 2 成分は各々複数種含有してもよい。

#### 【0154】

##### [3] 溶剤 (C 成分)

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

#### 【0155】

##### [4] 界面活性剤 (D 成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤を含有するが、特にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を特に好ましく含有することができる。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。さらには感度、コントラスト向上にも効果を有する。

#### 【0156】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

#### 【0157】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001質量%~2質量%、好ましくは0.01質量%~1質量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

#### 【0158】

##### [5] 酸拡散抑制剤 (E)

本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時によ

10

20

30

40

50

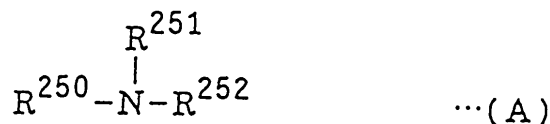


る性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基性化合物であり、共役酸の  $pK_a$  値で 4 以上の化合物が好ましく使用される。

具体的には下記式 (A) ~ (E) の構造を挙げることができる。

【0159】

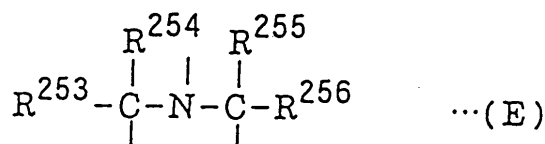
【化64】



10



20



【0160】

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

30

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

【0161】

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ゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、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。

40

【0162】

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

50

、 - テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、N - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4, 5 - ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、

【0163】

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

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0164】

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

【0165】

[6] 非ポリマー型溶解抑止剤(X)

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

添加量は、組成物中のポリマーに対して3 ~ 50質量%が好ましく、より好ましくは5 ~ 40質量%、さらに好ましくは7 ~ 30質量%である。

【0166】

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

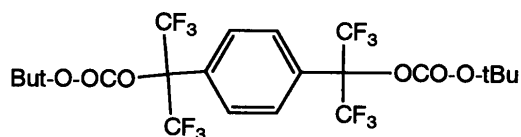
【0167】

【化65】

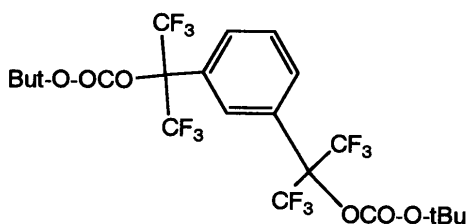
10

20

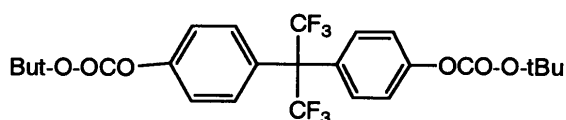
30



(X-1)



(X-2)



(X-3)

## 【 0 1 6 8 】

## [ 7 ] 両性イオン化合物 ( Y )

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

添加量は、( B 1 ) 成分に対して3～70モル%が好ましく、より好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは7～40モル%である。( Y ) 成分を添加することにより感度、コントラストがさらに向上する。

## 【 0 1 6 9 】

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

## 【 0 1 7 0 】

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

10

20

30

40

50

ンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0171】

【実施例】

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

【0172】

<トリフェニルスルホニウムノナフロブタンズルホネート(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ブタンズ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。

10

【0173】

<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。

20

【0174】

<ポリマー(A-1)の合成>

p-スチレンスルホン酸エチル19.63g(0.1mol)と、-トリフルオロメチル-t-ブチルアクリレート19.62g(0.1mol)をテトラヒドロフラン70gに溶解し、反応系中を窒素置換した後、重合開始剤AIBNを0.99g(0.009mol)を添加し、反応系中に窒素を流しながら65℃で8時間加熱した。その後室温まで冷却し、反応溶液をメタノール1.5L中に滴下した。ろ過により粉体を取り出して100℃で減圧乾燥し、29.05gの粉体を得た(収率74%)。得られた粉体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量は8300、分散度は1.56であった。また、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C-NMR解析によるp-スチレンスルホン酸エチル/-トリフルオロメチル-t-ブチルアクリレートの組成比は53/47であった。加えるモノマーを変更する以外は同様の方法で、ポリマー(A-2)~(A-12)を得た。

30

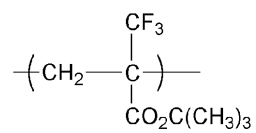
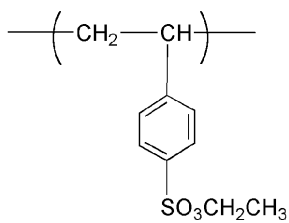
【0175】

以下、ポリマー(A-1)~(A-12)の繰り返し単位の構造を示す。

【0176】

【化66】

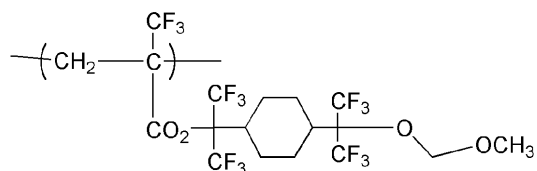
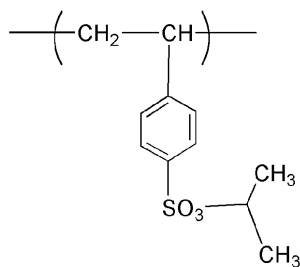
(A-1)



(IIIA-1)

(I-1)

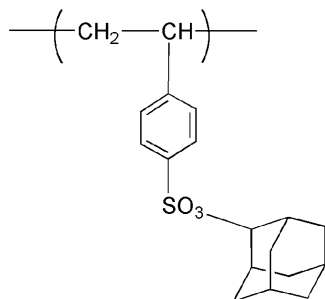
(A-2)



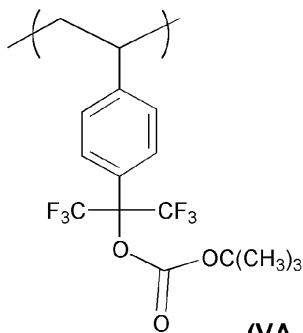
(IVA-1)

(I-3)

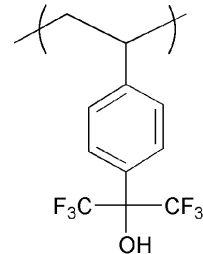
(A-3)



(I-7)

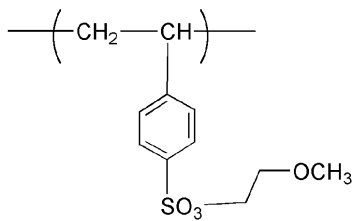


(VA-3)

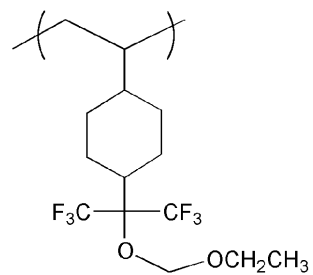


(VB-1)

(A-4)



(I-5)



(VIA-2)

【 0 1 7 7 】

【 化 6 7 】

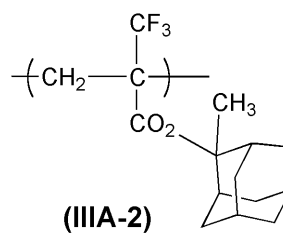
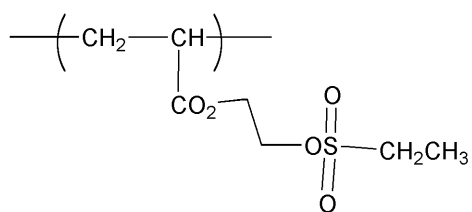
10

20

30

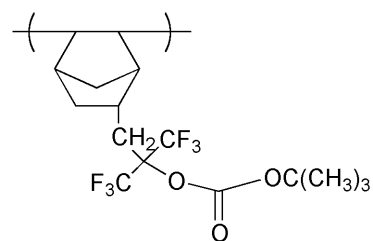
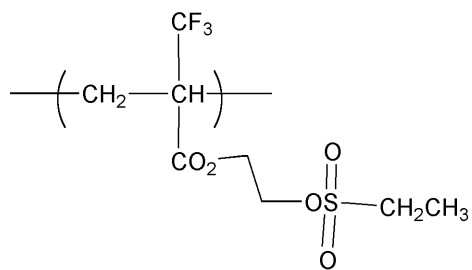
40

(A-5)



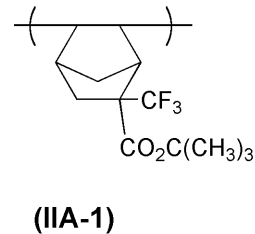
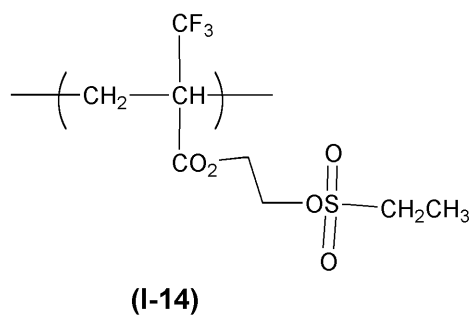
10

(A-6)



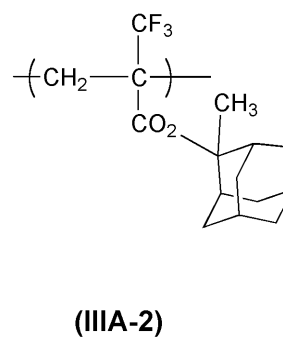
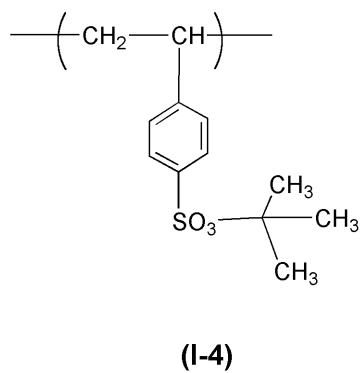
20

(A-7)



30

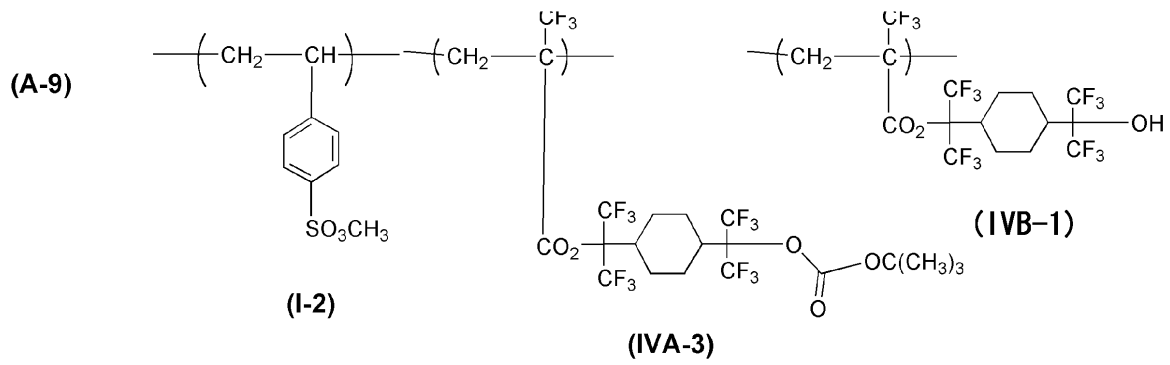
(A-8)



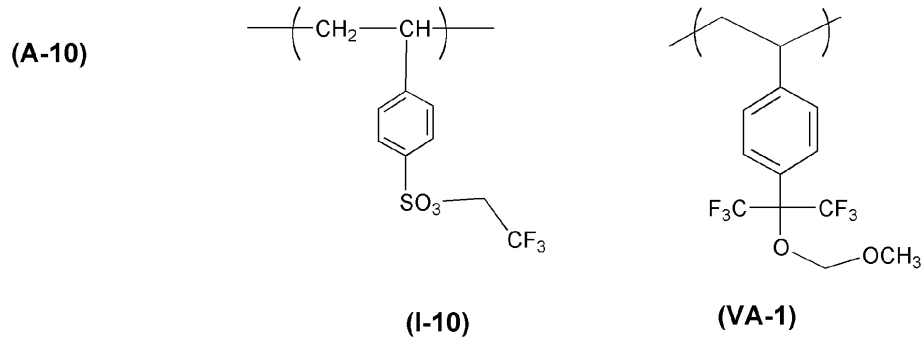
40

【 0 1 7 8 】

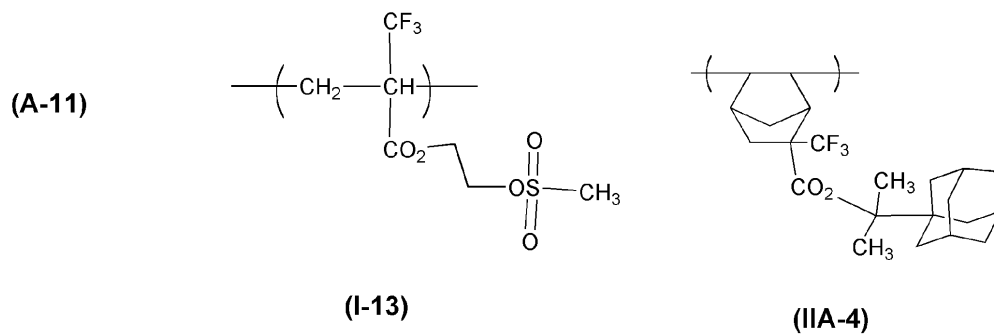
【 化 6 8 】



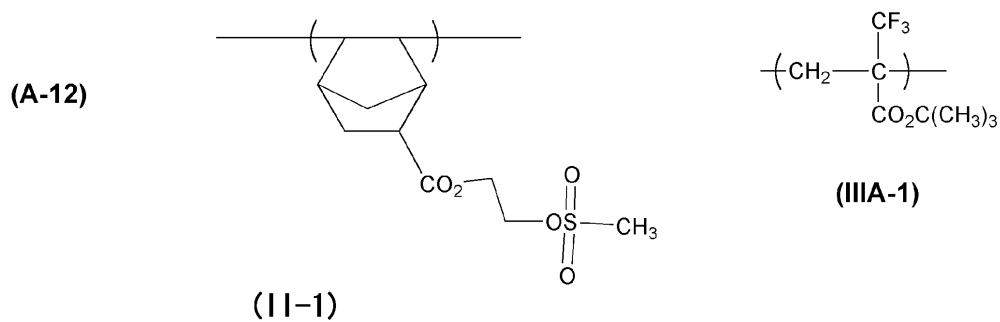
10



20



30



40

【 0 1 7 9 】

下記表 1 に、ポリマー ( A - 1 ) ~ ( A - 1 2 ) の繰り返し単位、繰り返し単位モル比、重量平均分子量、分子量分散度を示す。

【 0 1 8 0 】

【 表 1 】

表 1

ポリマー	繰り返し単位	モル比	重量 平均 分子量	分散度
(A-1)	(I-1)/(IIIA-1)	53/47	8300	1.56
(A-2)	(I-3)/(IVA-1)	52/48	8700	1.51
(A-3)	(I-7)/(VA-3)/(VB-1)	50/33/17	7400	1.61
(A-4)	(I-5)/(VIA-2)	47/53	7500	1.53
(A-5)	(I-12)/(IIIA-2)	63/37	8900	1.53
(A-6)	(I-14)/(IA-3)	35/65	8600	1.57
(A-7)	(I-14)/(IIA-1)	33/67	8100	1.52
(A-8)	(I-4)/(IIIA-2)	55/45	7600	1.54
(A-9)	(I-2)/(IVA-3)/(IVB-1)	53/31/19	8400	1.58
(A-10)	(I-10)/(VA-1)	49/51	8900	1.56
(A-11)	(I-13)/(IIA-4)	36/64	8900	1.59
(A-12)	(II-1)/(IIIA-1)	38/62	7100	1.61

## 【 0 1 8 1 】

実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 3

< 透過率の測定 >

ポリマー ( A - 1 ) ~ ( A - 1 2 ) 又は下記比較樹脂 ( 1 ) 各 1 . 3 6 g を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 . 5 g に溶解し、 0 . 1  $\mu$ m のフッ素樹脂フィルターでろ過した後、スピンコーターによりフッ化カルシウムディスク上に塗布し、 1 2 0 、 5 分間で加熱乾燥して膜厚 0 . 1  $\mu$ m の膜を得た。これらの塗膜を A c t o n C A M S - 5 0 7 スペクトロメーターで吸収を測定し、 1 5 7 n m における透過率を算出した。

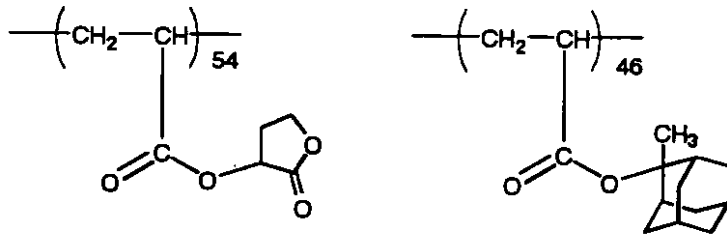
結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 8 2 】

比較樹脂 ( 1 ) ( 重量平均分子量 8 , 4 0 0 )

## 【 化 6 9 】





10

【 0 1 8 3 】

【 表 2 】

表 2

	ポリマー	膜厚 0.1 $\mu\text{m}$ での 157 nm の透過率 (%)
実施例 1	(A-1)	55
実施例 2	(A-2)	65
実施例 3	(A-3)	52
実施例 4	(A-4)	57
実施例 5	(A-5)	56
実施例 6	(A-6)	54
実施例 7	(A-7)	51
実施例 8	(A-8)	49
実施例 9	(A-9)	62
実施例 10	(A-10)	50
実施例 11	(A-11)	52
実施例 12	(A-12)	54
比較例 1	比較樹脂 (1)	24

20

30

40

【 0 1 8 4 】

表 2 から、本発明のポリマー (A-1) ~ (A-12) を用いた塗膜の透過率は、157 nm に十分な透明性を有することがわかる。

【 0 1 8 5 】

&lt; 画像形成性評価 &gt;

ポリマー (A-1) ~ (A-12) 又は比較樹脂 (1) 各 1.2 g とトリフェニルスルホニウムのノナフルオロブタンスルホネート塩 0.024 g、場合により (X) インヒビター 0.24 g、更にもう 1 種の (B1) 成分 0.006 g、(B2) 成分 0.006 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 19.6 g に溶解し、0.1

50

$\mu\text{m}$ のフッ素樹脂フィルターでろ過した。シリコンウエハー上に各組成物をスピンコーターにより塗布し、ウエハーを $120^\circ\text{C}$ で60秒間加熱乾燥して $0.1\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、 $157\text{nm}$ のレーザー露光・溶解挙動解析装置VUVES-4500（リソテックジャパン製）を用い、 $157\text{nm}$ 露光による感度、露光部/未露光部の溶解コントラストを評価した。

#### 【0186】

ここでいう感度とは、露光後のウエハーを $130^\circ\text{C}$ で90秒間加熱乾燥した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23で60秒間現像を行い、純水で30秒間リンスし乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚がゼロになる最小の露光量を指す。

ここでいう溶解コントラストとは、露光量・溶解速度曲線の傾き（ $\tan$ ）を指す。結果を表3に示す。

#### 【0187】

【表3】

表3

	ポリマー	(X) 成分	もう1種の (B1) 成分	(B2) 成分	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	溶解 コントラスト
実施例1	(A-1)	—	—	—	3	5.8
実施例2	(A-2)	(X-1)	—	—	2.5	5.6
実施例3	(A-3)	—	(PAG4-1)	—	3	6.2
実施例4	(A-4)	—	—	—	3.1	5.9
実施例5	(A-5)	(X-1)	—	—	3	6.1
実施例6	(A-6)	—	(PAG4-34)	—	2.8	6.5
実施例7	(A-7)	—	—	—	2.5	5.8
実施例8	(A-8)	—	—	—	3.5	5.7
実施例9	(A-9)	—	—	—	4	6
実施例10	(A-10)	—	(PAG4-34)	(I-3f)	2.5	6.6
実施例11	(A-11)	—	—	—	1.5	5.6
実施例12	(A-12)	—	—	—	3	5.8
比較例1	比較樹脂 (1)	—	—	—	8.5	5.2

#### 【0188】

表3から、本発明のポジ型レジスト組成物が $157\text{nm}$ 露光に対して高感度を有し、溶解コントラストが高く、高解像力であることが分かる。

#### 【0189】

< 現像液の接触角測定 >

ポリマー(A-1)～(A-12)、比較樹脂(1)、下記比較樹脂(2)又は(3)各

10

20

30

40

50

1.2 g とトリフェニルスルホニウムのノナフルオロブタンスルホネート塩 0.024 g を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) 19.6 g に溶解し、0.1 μm のフッ素樹脂フィルターでろ過してレジスト溶液を調製した。ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に各レジスト溶液をスピンコーターにより塗布し、ウエハーを 120 で 60 秒間加熱乾燥して 0.1 μm のレジスト膜を形成させた。これらの膜上で 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液との接触角を測定した。

結果を表 4 に示す。

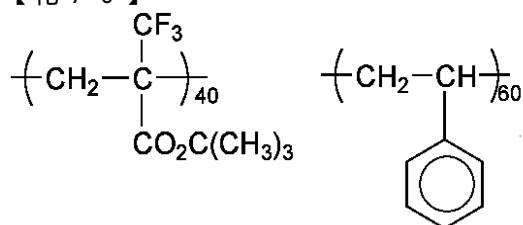
【0190】

比較樹脂 (2) (重量平均分子量 4,300)

10

【0191】

【化70】



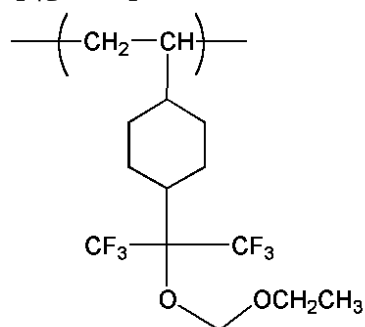
【0192】

20

比較樹脂 (3) (重量平均分子量 9,600)

【0193】

【化71】



30

【0194】

【表4】

表 4

	ポリマー	接触角 (度)
実施例 1	(A-1)	42
実施例 2	(A-2)	45
実施例 3	(A-3)	44
実施例 4	(A-4)	47
実施例 5	(A-5)	42
実施例 6	(A-6)	50
実施例 7	(A-7)	46
実施例 8	(A-8)	44
実施例 9	(A-9)	42
実施例 10	(A-10)	49
実施例 11	(A-11)	48
実施例 12	(A-12)	49
比較例 1	比較樹脂(1)	45
比較例 2	比較樹脂(2)	63
比較例 3	比較樹脂(3)	61

10

20

30

## 【 0 1 9 5 】

表 4 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、現像液に対する良好な接触性を有し、現像性に優れていることがわかる。

## 【 0 1 9 6 】

## 【 発 明 の 効 果 】

本発明により、157nmの露光に対する良好な透過性、高感度、高解像力を有し、現像液に対する接触性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 佐々木知也  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (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 漢那 慎一  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

- (56)参考文献 特開2000-231194(JP,A)  
特開2001-215709(JP,A)  
特開平10-221852(JP,A)  
特開2000-330289(JP,A)  
特開2002-072484(JP,A)  
特開2001-328964(JP,A)  
特開2001-233917(JP,A)  
独国特許出願公開第04207261(DE,A1)  
特開2004-002725(JP,A)  
特開2004-002720(JP,A)  
特開2003-280205(JP,A)  
特開平09-043848(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/00-7/42