

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-181272

(P2012-181272A)

(43) 公開日 平成24年9月20日 (2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	4J100
C08F 220/28 (2006.01)	C08F 220/28	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 K	
審査請求 未請求 請求項の数 13 OL (全 106 頁)		

(21) 出願番号 特願2011-42911 (P2011-42911)
 (22) 出願日 平成23年2月28日 (2011.2.28)

(71) 出願人 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 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100159651
 弁理士 高倉 成男
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司

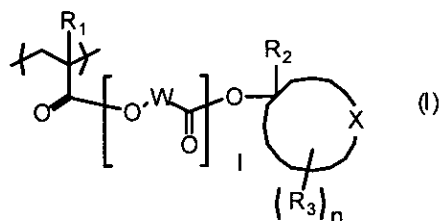
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、この組成物を用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ラインエッジラフネスおよび感度の両立を可能とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (I) で表される酸分解性の繰り返し単位を含有する樹脂、及び、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。 R_2 はアルキル基又はシクロアルキル基を表す。 R_3 は1価の置換基を表す。 W はアルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。 X は酸素原子または硫黄原子を表し、 X を含む環はエーテル結合又はチオエーテル結合を含む環構造を表す。 l 及び n は各々独立に0以上の整数を表す。 n が2以上の場合、複数の R_3 は各々独立であり、また、互いに結合して環を形成してもよい。)

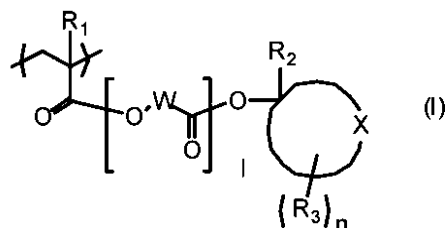


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一般式 (I) で表される酸分解性の繰り返し単位を含有する樹脂、及び
 (C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物
 を含有することを特徴とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



10

式中、

R_1 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基から選ばれる原子または基を表す。

R_2 はアルキル基、またはシクロアルキル基を表す。

R_3 は 1 価の置換基を表す。

W はアルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。

X は酸素原子または硫黄原子を表し、X を含む環は、エーテル結合又はチオエーテル結合を含む環構造を表す。

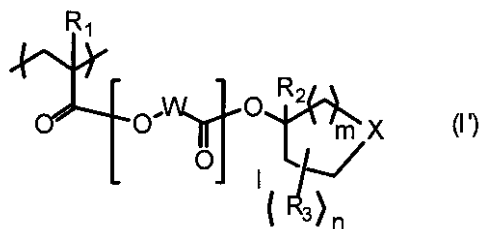
20

l は 0 以上の整数を表し、n は 1 以上の整数を表す。n が 2 以上の場合、複数の R_3 は各々独立であり、また、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 2】

一般式 (I) で表される繰り返し単位が下記一般式 (I') で表される請求項 1 に記載の組成物。

【化 2】



30

式中、

R_1 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基から選ばれる原子または基を表す。

R_2 はアルキル基、またはシクロアルキル基を表す。

R_3 は 1 価の置換基を表す。

W はアルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。

40

X は環構造中に含まれる酸素原子または硫黄原子を表す。

l は 0 以上の整数を表し、m は 1 以上の整数を表し、n は 1 以上の整数を表す。n が 2 以上の場合、複数の R_3 は各々独立であり、また、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 3】

更に、(B) フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを備えた繰り返し単位を含み、且つ樹脂 (A) とは異なる樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

一般式 (I) 中の X が酸素原子である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

50

一般式 (I) により表される繰り返し単位がフッ素原子を含まない請求項 1～4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

R_3 により表される 1 価の置換基のハメット値が 0 以下である請求項 1～5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

R_3 により表される 1 価の置換基がアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基である請求項 1～6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

樹脂 (A) が、更に、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する請求項 1～7 のいずれかに記載の組成物。

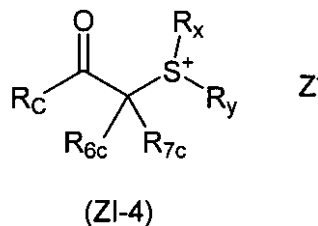
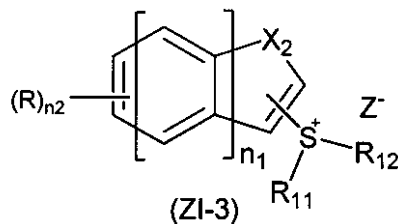
【請求項 9】

樹脂 (A) が、更に、一般式 (I) で表される酸分解性の繰り返し単位以外に酸分解性の繰り返し単位を含有する請求項 1～8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

化合物 (C) が、下記一般式 (ZI-3) または (ZI-4) で表されることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の組成物。

【化 3】



一般式 (ZI-3) 中、

X_2 は $-CR_{21}=CR_{22}-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ のいずれかを表す。 $R_{21} \sim R_{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はアリール基を表す。

R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立に有機基を表す。 R_{11} 及び R_{12} は互いに連結して環を形成してもよい。

R は置換基を表す。

n_1 は 0～3 の整数を表し、 n_2 は 0 以上の整数を表す。

Z^- は非求核性アニオンを表す。

一般式 (ZI-4) 中、

R_c はアリール基を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリール基又はビニル基を表す。

R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。

Z^- は非求核性アニオンを表す。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれかに記載の組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

【請求項 12】

請求項 1～10 のいずれかに記載の組成物を用いて膜を形成すること、該膜を露光する

こと、露光した膜を現像することを含むパターン形成方法。

【請求項 13】

前記露光は液浸液を介して行われる請求項 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関する。より詳細には、本発明は、例えば、超 L S I 及び高容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作成プロセス並びに高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロソグラフィ
10
プロセス、並びに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感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関する。特には、本発明は、波長が 300 nm 以下の遠紫外線光を光源とする液浸式投影露光装置を用いた露光に好適な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及びそれを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関する。

【0002】

なお、ここで「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外（EUV）線、X 線又は電子線（EB）を意味している。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味している。
20

【0003】

また、ここで「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、遠紫外線、X 線及び EUV 光等による光照射のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画をも意味している。

【背景技術】

【0004】

化学増幅レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0005】

KrF エキシマレーザーを露光光源とする場合には、248 nm 領域での吸収の小さいポリ（ヒドロキシシスチレン）を基本骨格とする樹脂をレジスト組成物の主成分に使用することにより、高感度、高解像度で、且つ良好なパターン形成を可能とし、従来のナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。
30

【0006】

一方、更なる短波長の光源、例えば ArF エキシマレーザー（193 nm）を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に 193 nm 領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

【0007】

このため、ポリ（ヒドロキシシスチレン）を基本骨格とする樹脂に替え、脂環炭化水素構造を有する樹脂を主成分として含有する ArF エキシマレーザー用レジストが開発されてきている。その中に、酸分解性基としてエーテル結合を含む親水性のユニットを共重合した酸分解性樹脂を用いたレジスト組成物がある（例えば、特許文献 1～3 を参照。）。
40

【0008】

しかしながら、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、酸発生剤、添加剤及び溶剤等の適切な組み合わせを見い出すことは極めて困難であり、これらレジスト組成物においては、ラインエッジラフネス及び感度の両立の観点から課題が残るものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開2007/094473

【特許文献2】特開2010-102033号公報

【特許文献3】特開2006-152255号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、ラインエッジラフネスおよび感度の両立を可能とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法を提供することにある。

10

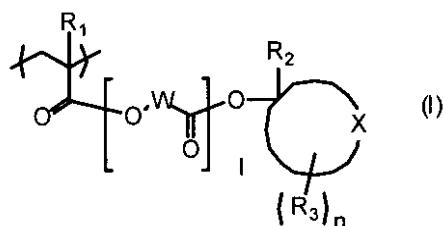
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、例えば、以下の通りである。

〔1〕 (A) 一般式(I)で表される酸分解性の繰り返し単位を含有する樹脂、及び (C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化1】



20

【0012】

式中、

R_1 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基から選ばれる原子または基を表す。

R_2 はアルキル基、またはシクロアルキル基を表す。

30

R_3 は1価の置換基を表す。

Wはアルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。

Xは酸素原子または硫黄原子を表し、Xを含む環は、エーテル結合又はチオエーテル結合を含む環構造を表す。

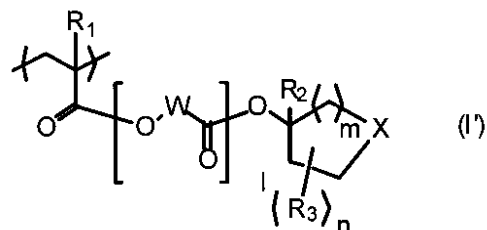
lは0以上の整数を表し、nは1以上の整数を表す。nが2以上の場合、複数の R_3 は各々独立であり、また、互いに結合して環を形成してもよい。

【0013】

〔2〕 一般式(I)で表される繰り返し単位が下記一般式(I')で表される〔1〕に記載の組成物。

【化2】

40



【0014】

式中、

R_1 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基

50

から選ばれる原子または基を表す。

R_2 はアルキル基、またはシクロアルキル基を表す。

R_3 は1価の置換基を表す。

Wはアルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。

Xは環構造中に含まれる酸素原子または硫黄原子を表す。

lは0以上の整数を表し、mは1以上の整数を表し、nは1以上の整数を表す。nが2以上の場合、複数の R_3 は各々独立であり、また、互いに結合して環を形成してもよい。

【0015】

〔3〕 更に、(B)フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを備えた繰り返し単位を含み、且つ樹脂(A)とは異なる樹脂を含有することを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の組成物。

10

【0016】

〔4〕 一般式(I)中のXが酸素原子である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の組成物。

〔5〕 一般式(I)により表される繰り返し単位がフッ素原子を含まない〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の組成物。

〔6〕 R_3 により表される1価の置換基のハメット値が0以下である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の組成物。

〔7〕 R_3 により表される1価の置換基がアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基である〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の組成物。

20

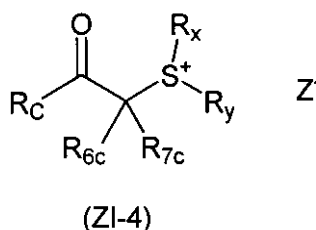
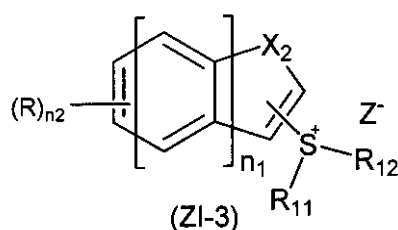
〔8〕 樹脂(A)が、更に、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の組成物。

〔9〕 樹脂(A)が、更に、一般式(I)で表される酸分解性の繰り返し単位以外に酸分解性の繰り返し単位を含有する〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の組成物。

【0017】

〔10〕 化合物(C)が、下記一般式(ZI-3)または(ZI-4)で表されることを特徴とする〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の組成物。

【化3】



30

【0018】

一般式(ZI-3)中、

X_2 は $-CR_{21}=CR_{22}-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ のいずれかを表す。 $R_{21} \sim R_{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はアリール基を表す。

40

R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立に有機基を表す。 R_{11} 及び R_{12} は互いに連結して環を形成してもよい。

Rは置換基を表す。

n_1 は0～3の整数を表し、 n_2 は0以上の整数を表す。

Z^- は非求核性アニオンを表す。

一般式(ZI-4)中、

R_c はアリール基を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

50

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

Z^- は非求核性アニオンを表す。

【0019】

〔11〕 〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

〔12〕 〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の組成物を用いて膜を形成すること、該膜を露光すること、露光した膜を現像することを含むパターン形成方法。

〔13〕 前記露光は液浸液を介して行われる〔12〕に記載の方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明によると、ラインエッジラフネスおよび感度の両立を可能とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法を提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

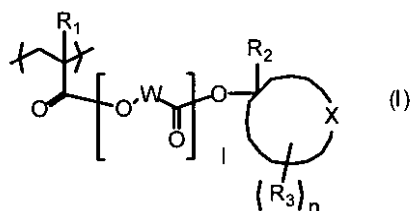
なお、ここでは、置換又は無置換を明示していない基及び原子団には、置換基を有していないものと置換基を有しているものの双方が含まれることとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」は、置換基を有していないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有しているアルキル基（置換アルキル基）をも包含することとする。

【0022】

<樹脂(A)>

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式(I)で表され、且つ、酸分解性である繰返し単位を有する樹脂(A)（以下、「酸分解性樹脂」ともいう。）を含有している。

【化4】



【0023】

一般式(I)において、

R_1 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基から選ばれる原子または基を表す。

R_2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。

R_3 は1価の置換基を表す。

Wはアルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。

Xは酸素原子または硫黄原子を表し、Xを含む環は、エーテル結合又はチオエーテル結合を含む環構造を表す。

1は0以上の整数を表し、nは1以上の整数を表す。nが2以上の場合、複数の R_3 は各々独立であり、また、互いに結合して環を形成してもよい。

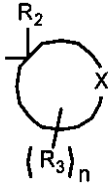
【0024】

一般式 (I) で表される繰返し単位は酸分解性である。一般式 (I) で表される酸分解性の繰返し単位を有する樹脂 (A) を用いると、ラインエッジラフネスと感度を両立させることが可能となる。

【0025】

ここで、「酸分解性」とは、組成物に対して、活性光線又は放射線の照射により発生する酸の作用により分解して下記に示す基：

【化5】



10

【0026】

が脱離することによりカルボキシル基を生じる基（酸分解性基）を有することを意味する。

【0027】

一般式 (I) について更に詳細に説明する。

R_1 におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など、好ましくは炭素数 1 ~ 20 個の直鎖若しくは分岐状アルキル基が挙げられる。これらの基は置換基を有していても良く、有し得る好ましい置換基としては、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフエンカルボニルオキシ基、チオフエンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられる。置換基を有するアルキル基としては、 CF_3 基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等が好ましい。

20

【0028】

R_1 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

30

【0029】

R_1 におけるアルキルオキシカルボニル基に含まれるアルキルとしては、上記 R_1 におけるアルキル基と同様のものがあげられる。

【0030】

W におけるアルキレン基としては、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルキレン基、炭素数 3 ~ 10 の分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルキレン基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

40

【0031】

W の炭素数 3 ~ 10 の分岐鎖状アルキレン基としては、具体的には、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、

50

—CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)—等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。

【0032】

Wにおけるシクロアルキレン基としては、例えば炭素数3～10の環状アルキレン基が挙げられ、具体的には、モノシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

10

【0033】

R₂におけるアルキル基としては、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐鎖状アルキル基が挙げられる。

炭素数1～6の直鎖状アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0034】

R₂の炭素数3～6の分岐鎖状アルキル基としては、具体的には、—CH(CH₃)₂、—C(CH₃)₃、—CH(CH₃)(CH₂CH₃)、—CH(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)、—CH(CH₂CH₃)₂等のアルキルメチル基；—CH₂CH(CH₃)₂、—CH₂CH(CH₃)(CH₂CH₃)、—CH₂CH(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)、—CH₂CH(CH₂CH₃)₂等のアルキルエチル基等が挙げられる。

20

【0035】

R₂におけるシクロアルキル基としては、例えば炭素数3～6の環状アルキル基が挙げられ、具体的には、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。

【0036】

Xを含む環構造は、X以外のヘテロ原子を有していてもよく、また単環構造でも多環構造であってもよい。単環式炭化水素骨格としては、たとえば、シクロペンチル骨格、シクロヘキシル骨格、シクロヘプチル骨格、シクロオクチル骨格などの炭素数3から12のシクロアルキル骨格、シクロヘキセニル骨格など炭素数3から12のシクロアルケニル骨格が挙げられる。好ましい単環式炭化水素骨格としては、炭素数3から7の単環式炭化水素骨格であり、より好ましくは、シクロペンチル骨格、シクロヘキシル骨格が挙げられる。

30

【0037】

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

40

【0038】

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

50

られる。

なお、Xを含む環構造には、ラクトン構造は含まれない。即ち、環状エステル中のエステル結合が有する—O—構造は、本発明におけるエーテル結合とはみなさないものとする。

Xとしてより好ましくは、酸素原子である。

【0039】

R₃により表される1価の置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、エステル基等が挙げられる。

アルキル基としては、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐鎖状アルキル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～6の環状アルキル基が挙げられる。炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐鎖状アルキル基、または炭素数3～6の環状アルキル基としては、上記R₂と同様のものが挙げられる。

10

【0040】

アルコキシ基に含まれるアルキルとしては、上記R₁におけるアルキル基と同様のものが挙げられる。

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、パレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基が挙げられる。

【0041】

エステル基としては、例えば、炭素数1～4のエステル基が挙げられる。

20

R₃で表される基としてこれらを採用することにより、感度を向上させることが可能となる。

【0042】

一般式(I)で表される繰返し単位は酸分解性であり、そのためには、R₃により表される置換基はF原子以外の基であることが好ましい。さらに好ましくは、電子供与性の置換基である。電子供与性基とは、例えば、ハメット値(Hammett置換基定数 σ_p)が0以下の置換基を意味する。本発明においては、高感度化の観点からハメット値が-0.1以下であることが好ましい。高感度化の観点からは下限値はないが、反応性と安定性との観点からは、-0.5～-0.1の範囲であることがより好ましく、-0.3～-0.1の範囲であることが更に好ましい。なお、上記ハメット値は、稲本直樹編、化学セミナー10 ハメット則—構造と反応性—(1983年、丸善(株)発行)の20頁の式(2・6)として記載の式に基づき算出される値(ここでは、p-位での値)を表す。但し、後掲の具体例に関して明記したメチル基、メトキシ基のハメット値は同文献の巻末に記載された値であり、統計的な補正が加えられた値である。

30

【0043】

lは繰返し数を表し、0以上の整数を表す。より好ましくは0～5、特に好ましくは0～3である。最も好ましくは0である。

nは繰返し数を表し、1以上の整数を表す。より好ましくは1～5であり、特に好ましくは1～3である。最も好ましくは1である。

nが2以上の場合、複数存在するR₃は各々独立であり、また、互いに結合してもよい。

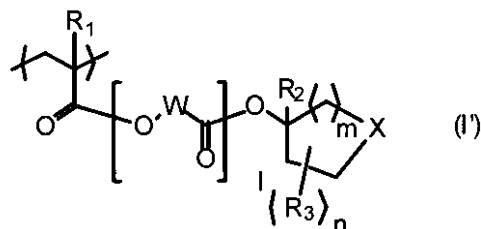
40

一般式(I)で表される繰返し単位は、アルカリ現像液とのなじみやすさ、また、後述する疎水性樹脂(B)の偏在性等の観点から、フッ素原子を有さないことが好ましい。

【0044】

一般式(I)で表される繰返し単位は、下記一般式(I')で表されることが好ましい。

【化 6】



【 0 0 4 5 】

10

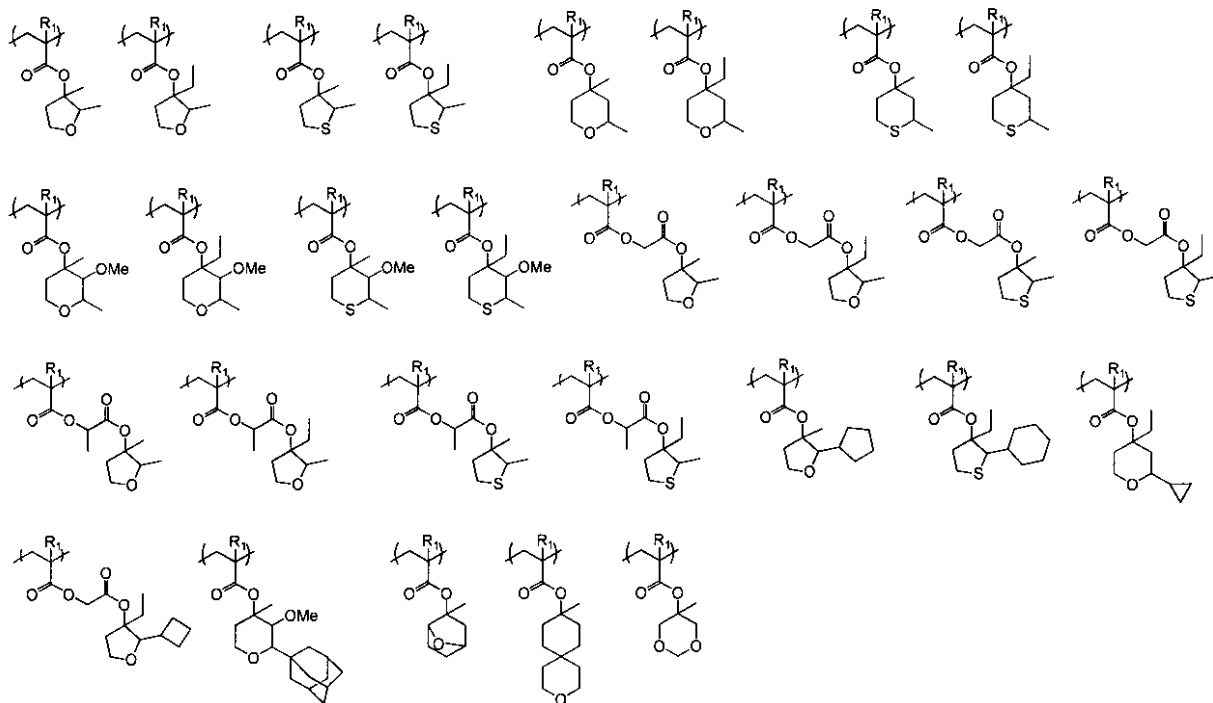
一般式 (I') において、 m は繰返し数を表し、1 以上の整数を表す。より好ましくは 1 ~ 9、特に好ましくは 1 ~ 7 である。 m は最も好ましくは 1 または 2 である。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 W 、 X 、 l 及び n は、一般式 (I) 中の各基と同義である。

以下、一般式 (I) で表される繰返し単位的具体例を示すが、これらに限定されるものではない。下式において、 R_1 は一般式 (I) 中の R_1 と同じ意味を表す。また、メチル基、メトキシ基のハメット値は、各々、-0.17、-0.27 あり、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びアダマンチル基のハメット値はいずれも 0 以下である。

【化 7】

20



30

【 0 0 4 6 】

40

一般式 (I) で表される酸分解性の繰返し単位の含有率は、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対し、5 ~ 50 mol % が好ましく、より好ましくは 10 ~ 40 mol % である。また、樹脂 (A) は、一般式 (I) で表される酸分解性の繰返し単位を 2 種以上含んでもよい。

【 0 0 4 7 】

樹脂 (A) は、一般式 (I) で表される酸分解性の繰返し単位以外に、さらに、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基 (酸分解性基) を有していてもよい。

樹脂 (A) は、好ましくはアルカリ現像液に不溶又は難溶性である。

【 0 0 4 8 】

50

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

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

【0049】

10

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

【0050】

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

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

20

【0051】

$R_{01} \sim R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

【0052】

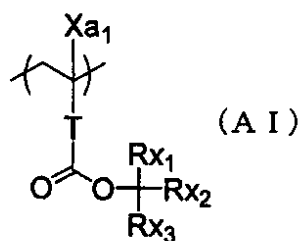
酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0053】

樹脂(A)が含有し得る、酸分解性基を有する一般式(I)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、下記一般式(AI)で表される繰り返し単位が好ましい。

30

【化8】



【0054】

40

一般式(AI)に於いて、

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

【0055】

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。

50

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の少なくとも2つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

【0056】

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

Tは、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

10

【0057】

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の少なくとも2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

R_{x_1} がメチル基またはエチル基であり、 R_{x_2} と R_{x_3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

20

【0058】

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

【0059】

一般式(I)で表される繰り返し単位を含む酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、20～70mol%が好ましく、より好ましくは30～50mol%である。

【0060】

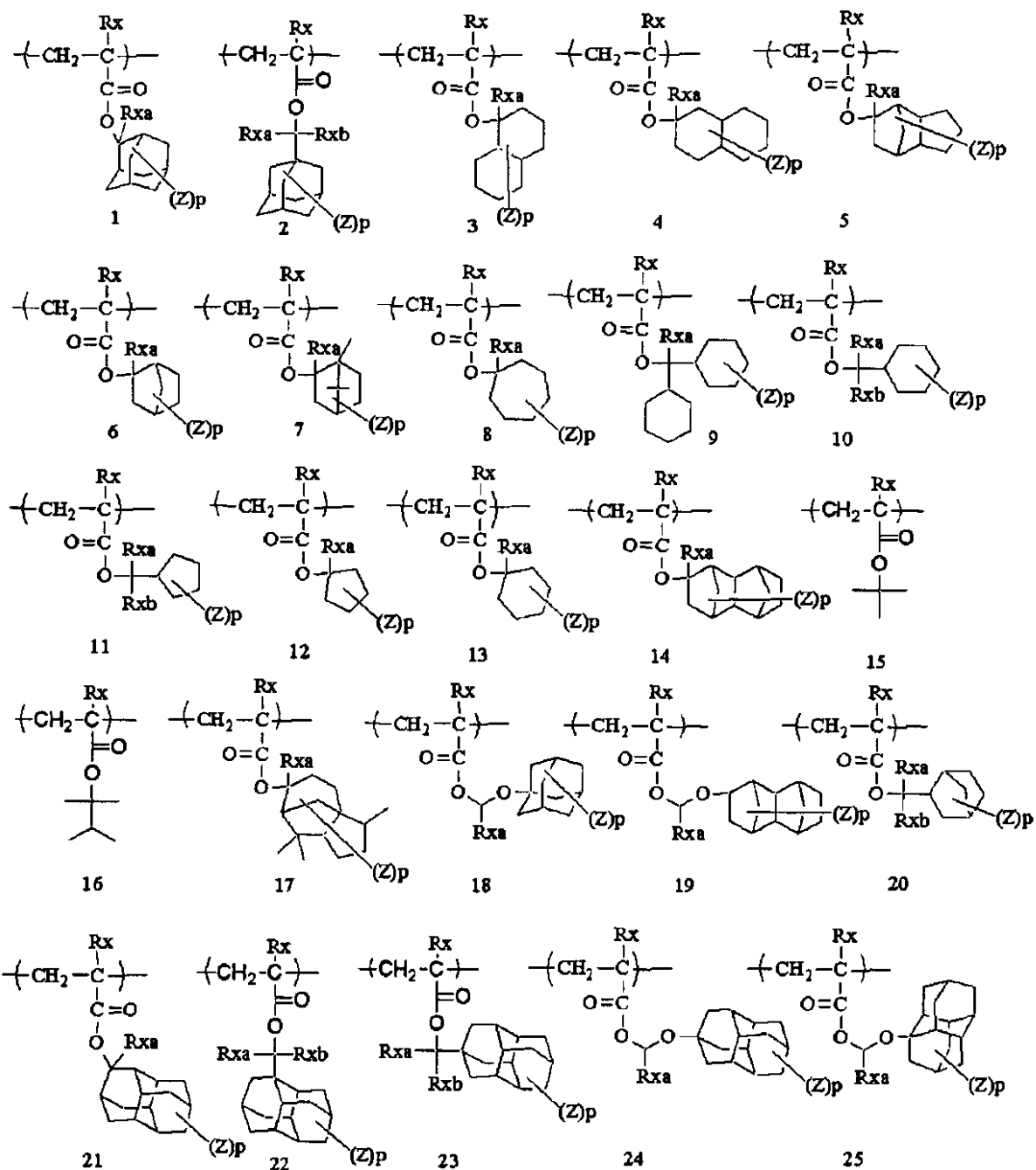
好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

30

【0061】

具体例中、 R_x 、 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{x_a} 、 R_{x_b} はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。Zは、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。pは0または正の整数を表す。

【化 9】



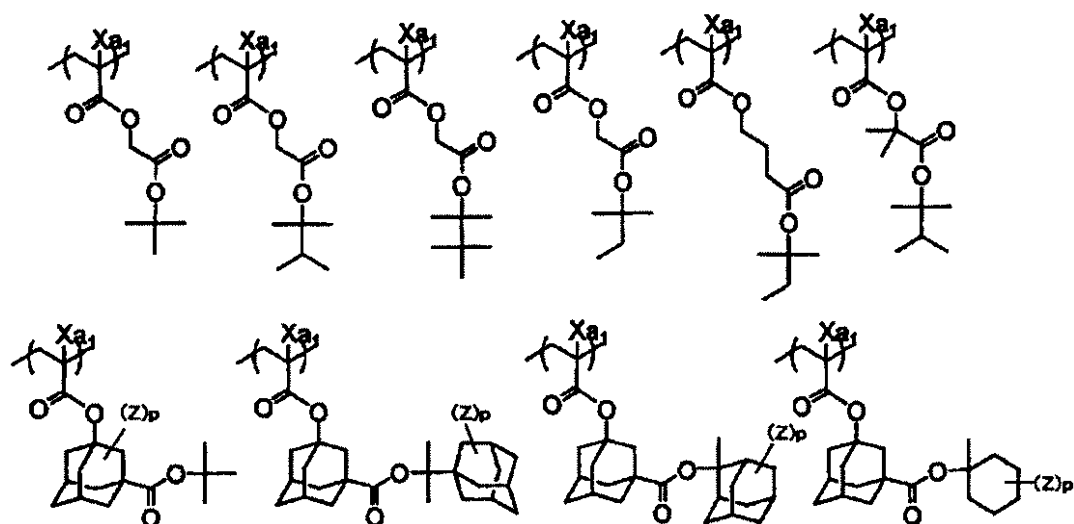
10

20

30

【 0 0 6 2 】

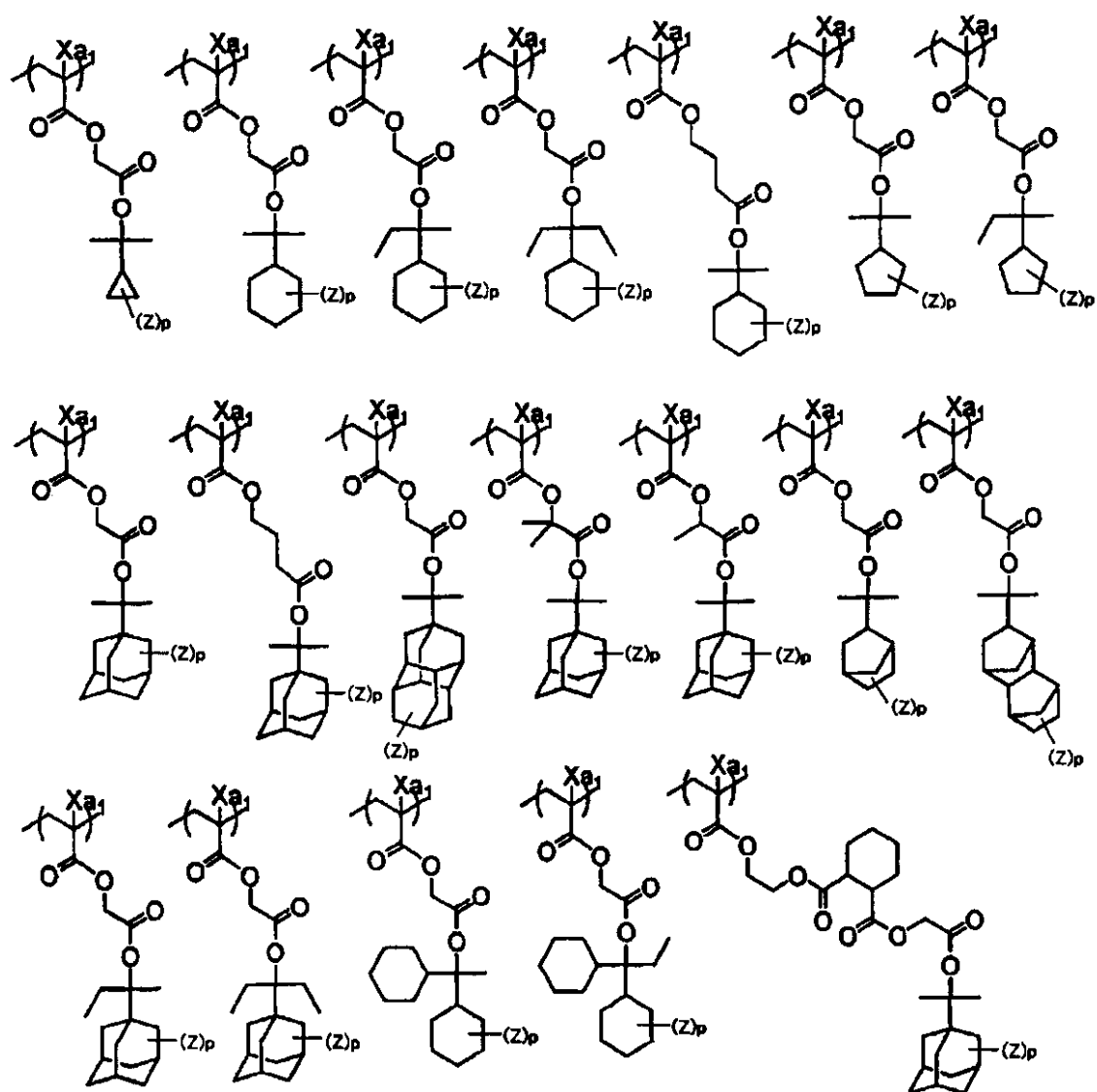
【化 1 0】



10

【 0 0 6 3】

【化 1 1】



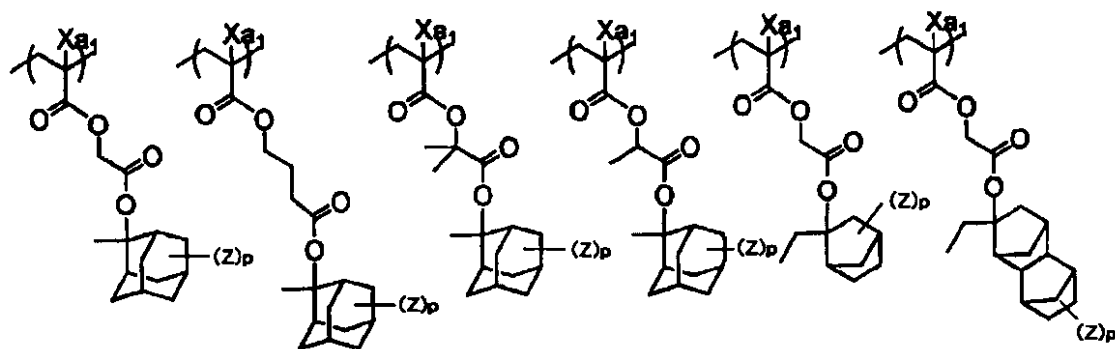
20

30

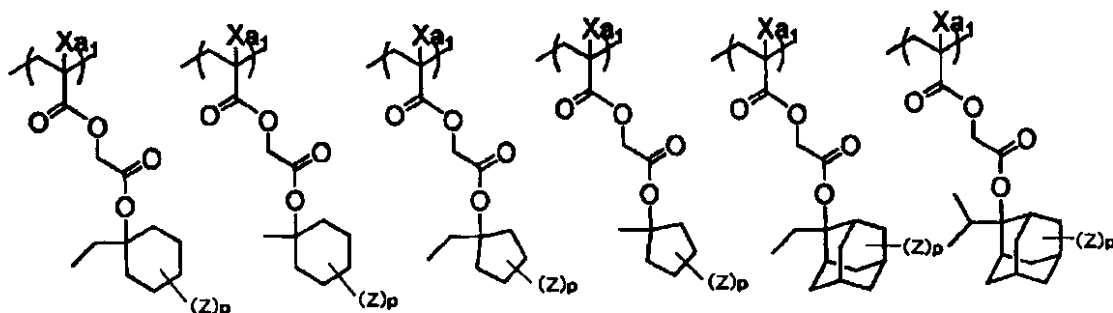
40

【 0 0 6 4】

【化 1 2】



10

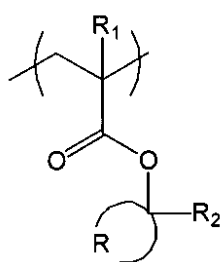


20

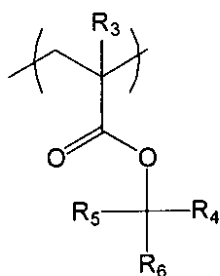
【0065】

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

【化 1 3】



(AI-1)



(AI-2)

30

【0066】

式（A I - 1）および（A I - 2）中、

R₁、R₃は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は -CH₂-R₉で表される基を表す。R₉は1価の有機基を表す。

40

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

Rは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

【0067】

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

【0068】

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

R₂におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。
R₂は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10、更に好ましく

50

は炭素数 1～5 のものであり、例えばメチル基、エチル基が挙げられる。

【0069】

R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。R が形成する脂環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造であり、その炭素数は好ましくは 3～7、より好ましくは 5 または 6 である。

【0070】

R₃ は好ましくは水素原子またはメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

【0071】

R₄、R₅、R₆ におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数 1～4 のものが好ましい。

10

【0072】

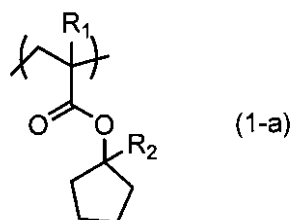
R₄、R₅、R₆ におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

【0073】

一般式 (A I - 1) により表される繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (1 - a) により表される繰り返し単位が挙げられる。

【化 1 4】

20



【0074】

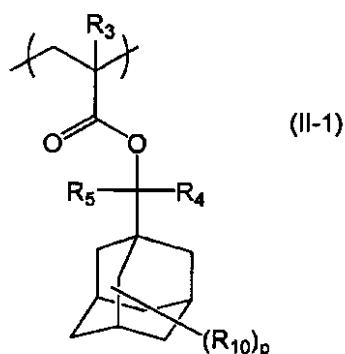
式中、R₁ 及び R₂ は、一般式 (A I - 1) における各々と同義である。

【0075】

30

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

【化 1 5】



40

【0076】

式 (I I - 1) 中、

R₃～R₅ は、一般式 (A I - 2) におけるものと同義である。

R₁₀ は極性基を含む置換基を表す。R₁₀ が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキ

50

ル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

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

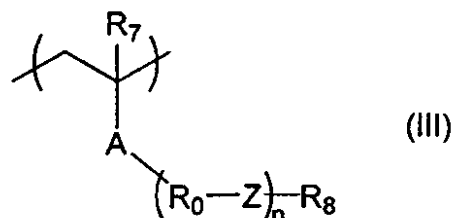
酸分解性樹脂 (A) は、一般式 (A I) により表される繰り返し単位を 2 種以上含んでもよい。

【0077】

樹脂 (A) は、下記一般式 (III) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【化 16】

10



【0078】

式 (III) 中、

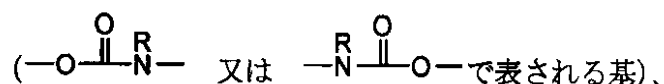
A は、エステル結合 ($-\text{COO}-$ で表される基) またはアミド結合 ($-\text{CONH}-$ で表される基) を表す。

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

Z は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

【化 17】

20

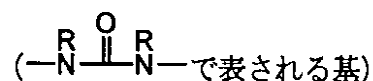


30

【0079】

又はウレア結合

【化 18】



【0080】

を表す。ここで、R は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。

【0081】

40

R_8 は、ラクトン構造を有する 1 価の有機基を表す。

n は、 $-\text{R}_0-\text{Z}-$ で表される構造の繰り返し数であり、1 ～ 5 の整数を表す。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【0082】

R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

【0083】

R_7 のアルキル基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。 R_7 におけるアルキル基は置換されていてもよく

50

、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等のアシル基、アセトキシ基が挙げられる。 R_7 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が

好ましい。

【0084】

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

10

【0085】

R_8 で表されるラクトン構造を有する置換基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として後述する一般式(LC1-1)～(LC1-17)で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-17)における n_2 は2以下のものがより好ましい。

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

20

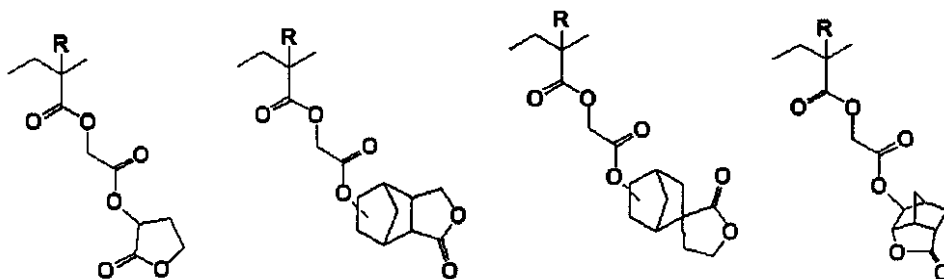
【0086】

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

下記具体例中、 R は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

【化19】

30

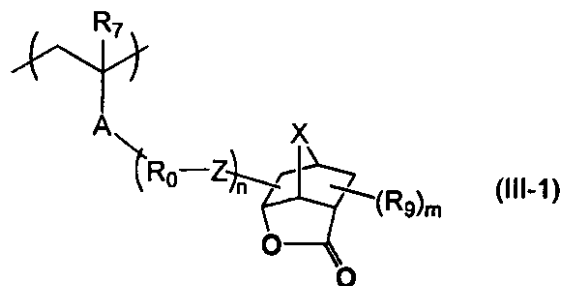


【0087】

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

40

【化 20】



10

【0088】

一般式(I I I - 1)に於いて、

R_7 、 A 、 R_0 、 Z 及び n は、上記一般式(I I I)と同義である。

R_9 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つの R_9 が結合し、環を形成していてもよい。

X は、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

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

【0089】

20

R_9 のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、がより好ましく、メチル基が最も好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。これらの基は置換基を有していてもよく、該置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。 R_9 はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることがさらに好ましい。

30

【0090】

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

【0091】

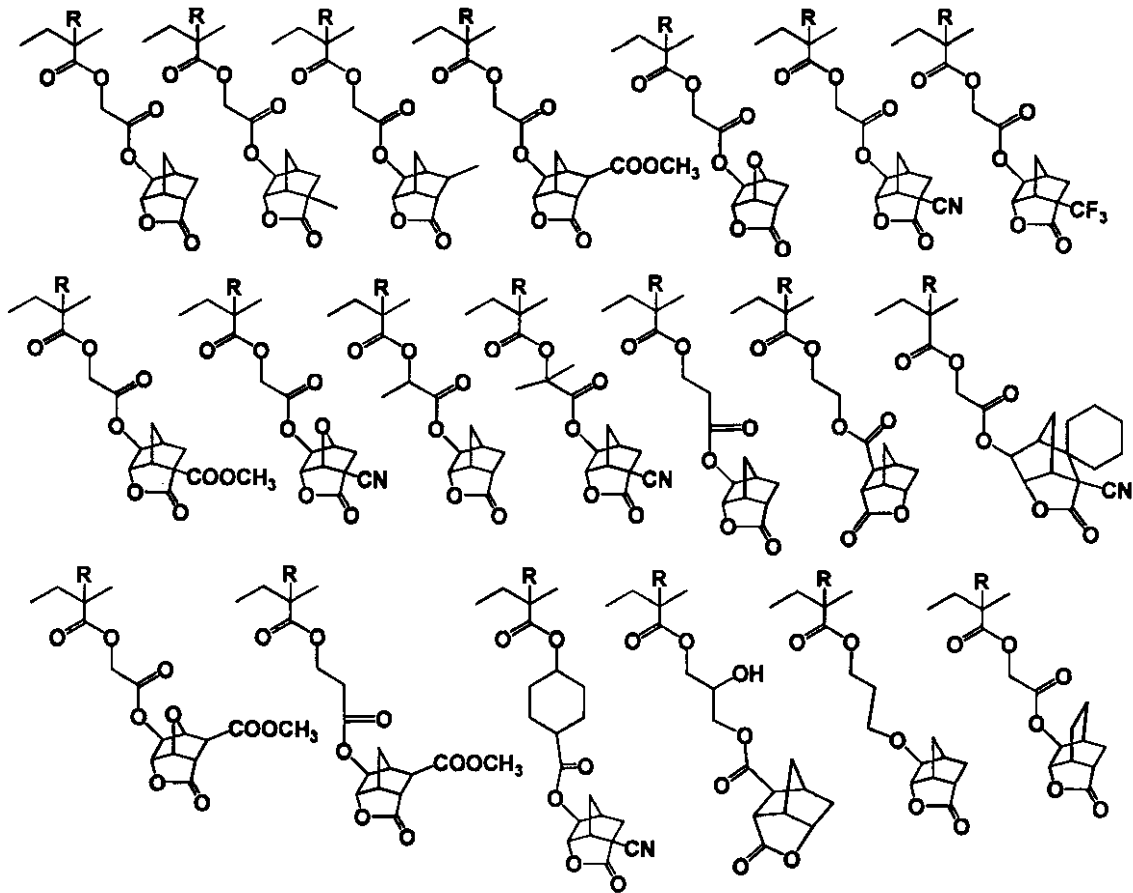
m が1以上である場合、少なくとも1つの R_9 はラクトンのカルボニル基の α 位または β 位に置換することが好ましく、特に α 位に置換することが好ましい。

【0092】

一般式(III-1)で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例中、 R は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

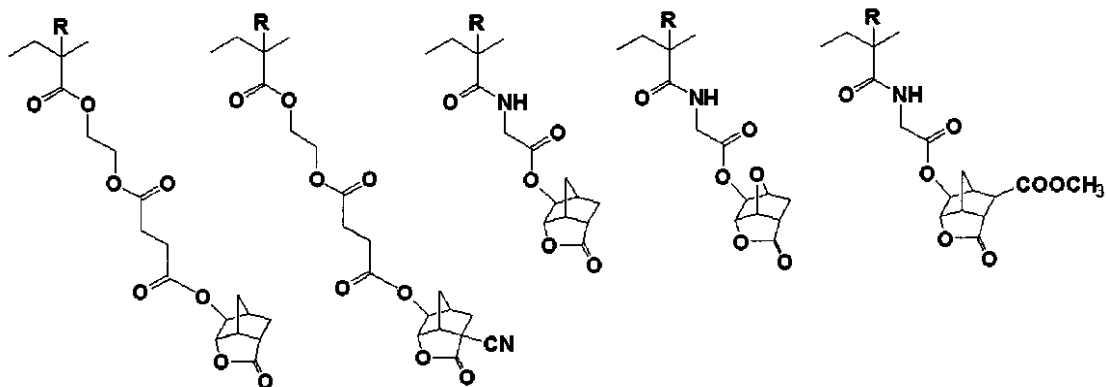
40

【化 2 1】



【0093】

【化 2 2】



【0094】

一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の含有率は、複数種類含有する場合は合計して樹脂中の全繰り返し単位に対し、15～60mol%が好ましく、より好ましくは20～60mol%、更に好ましくは30～50mol%である。

【0095】

樹脂 (A) は、一般式 (I I I) で表される単位以外にも、ラクトン基を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

【0096】

ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビスクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式 (L C 1

10

20

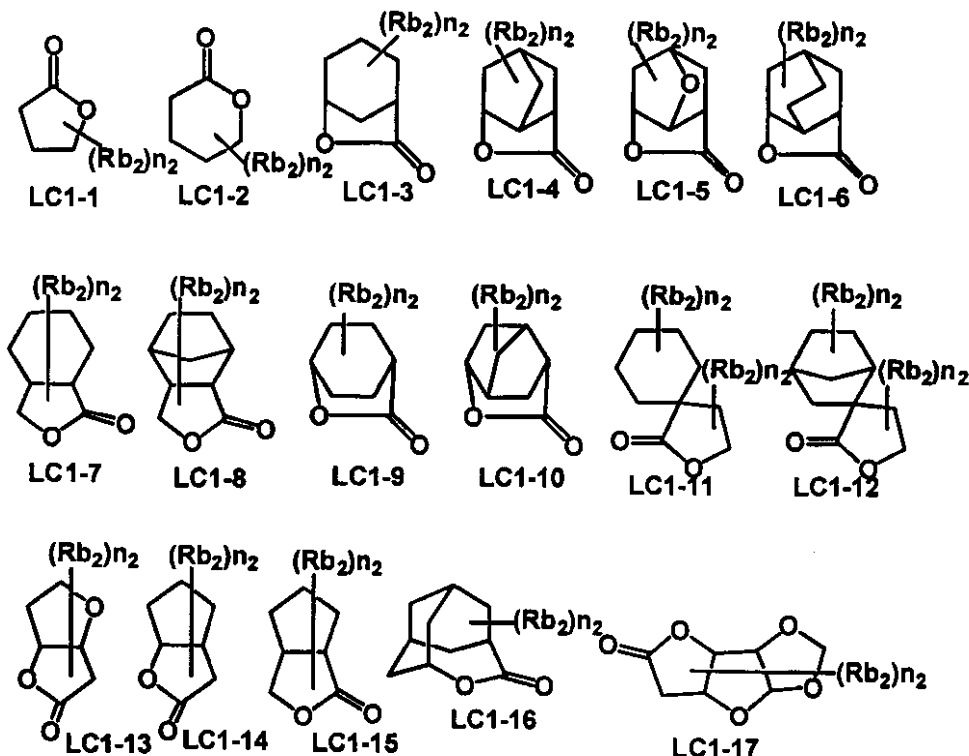
30

40

50

－１）～（ＬＣ１－１７）のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）、（ＬＣ１－１７）であり、特定のラクトン構造を用いることでＬＷＲ、現像欠陥が良好になる。

【化２３】

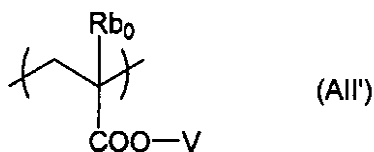


【００９７】

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

一般式（ＩＩＩ）で表される単位以外のラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩＩ'）で表される繰り返し単位も好ましい。

【化２４】



【００９８】

一般式（ＡＩＩ'）中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数１～４のアルキル基を表す。 Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメ

チル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

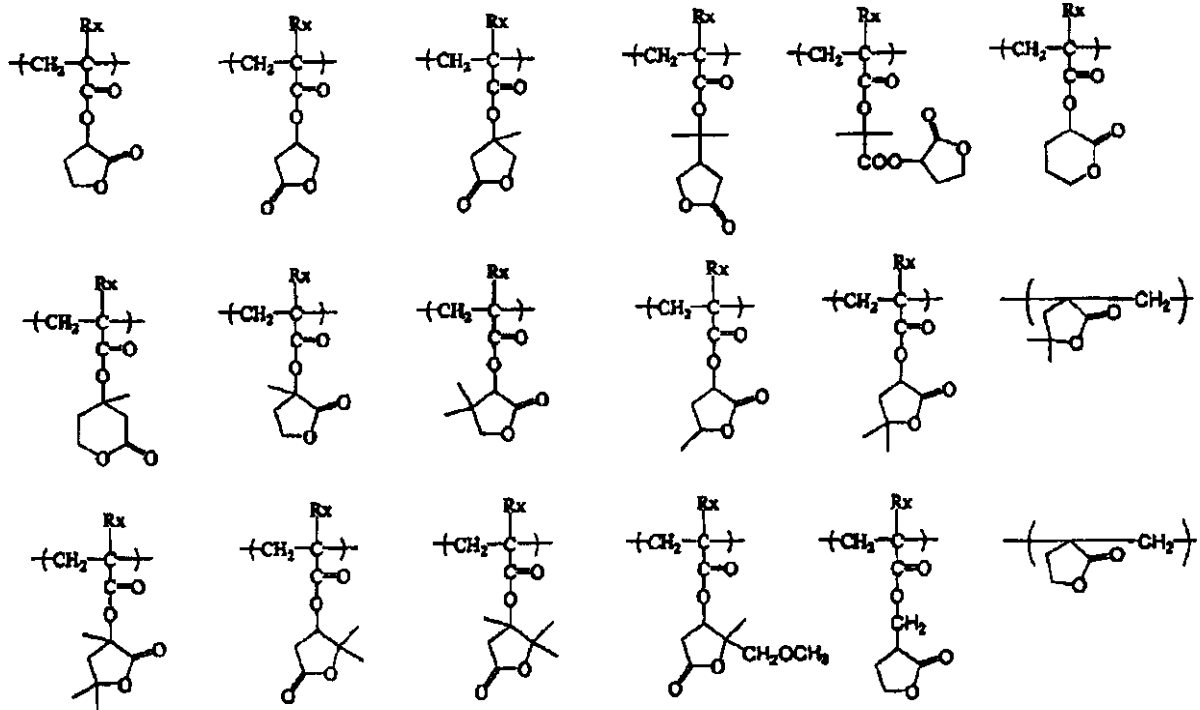
【0099】

Vは、一般式（LC1-1）～（LC1-17）の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

一般式（III）で表される単位以外のラクトン基を有する繰り返し単位の詳細例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【化25】

（式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃）



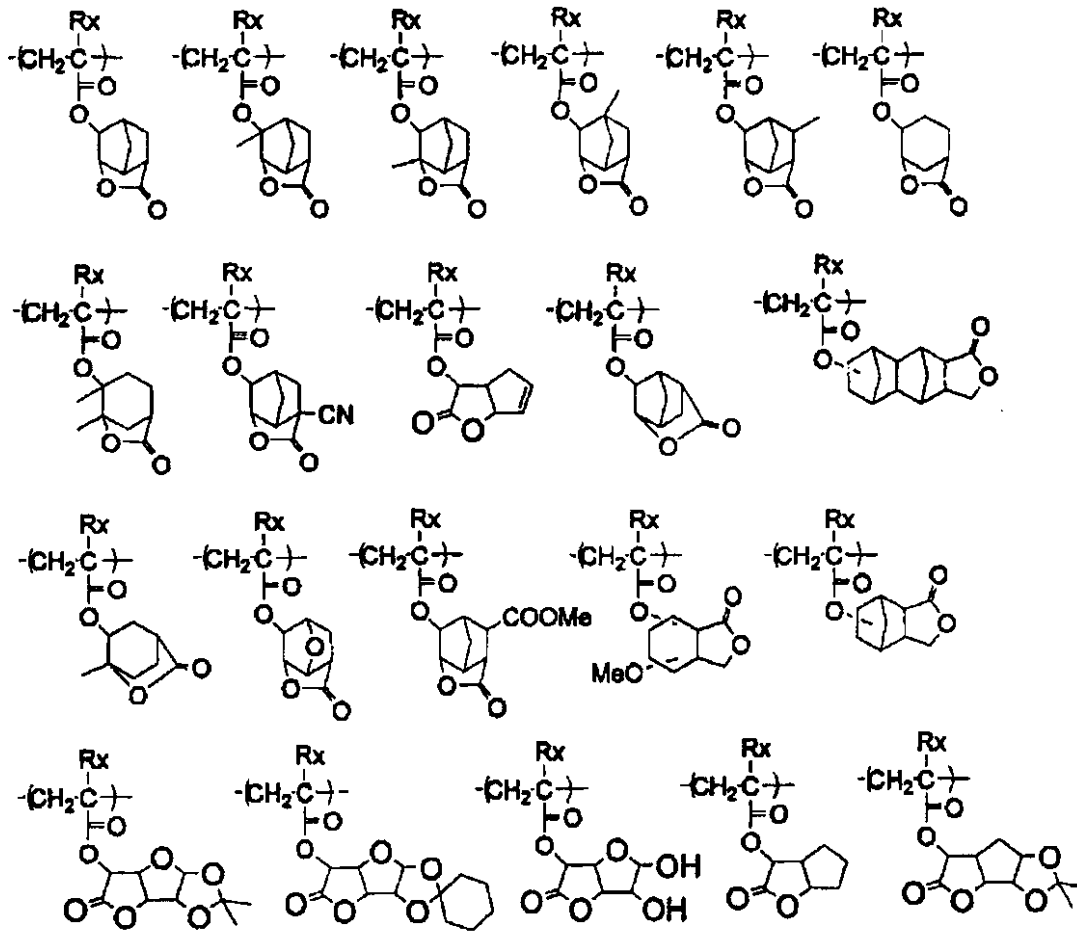
【0100】

10

20

30

【化 2 6】

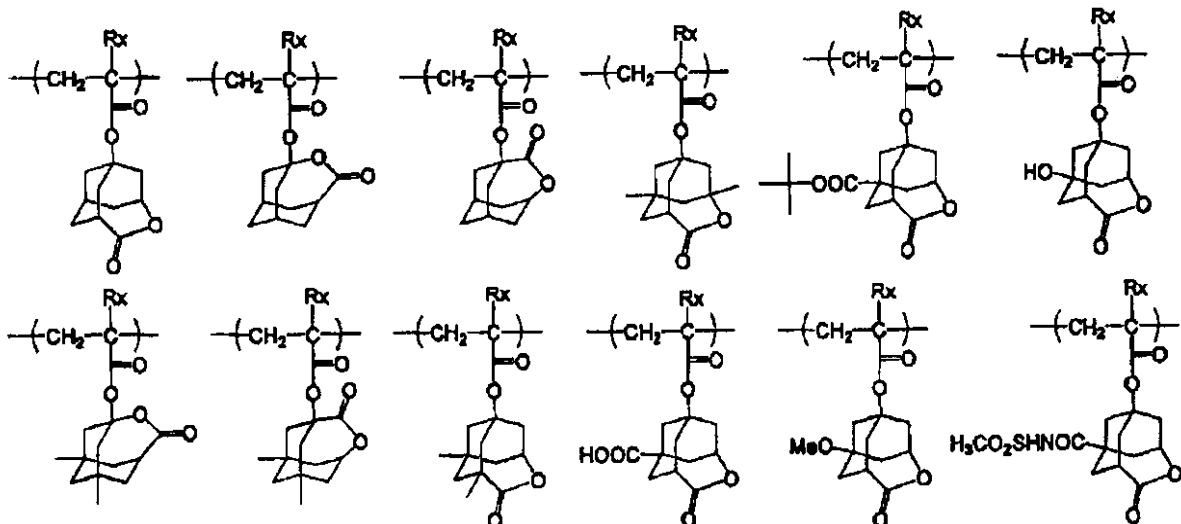
(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10

20

【 0 1 0 1】

【化 2 7】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

30

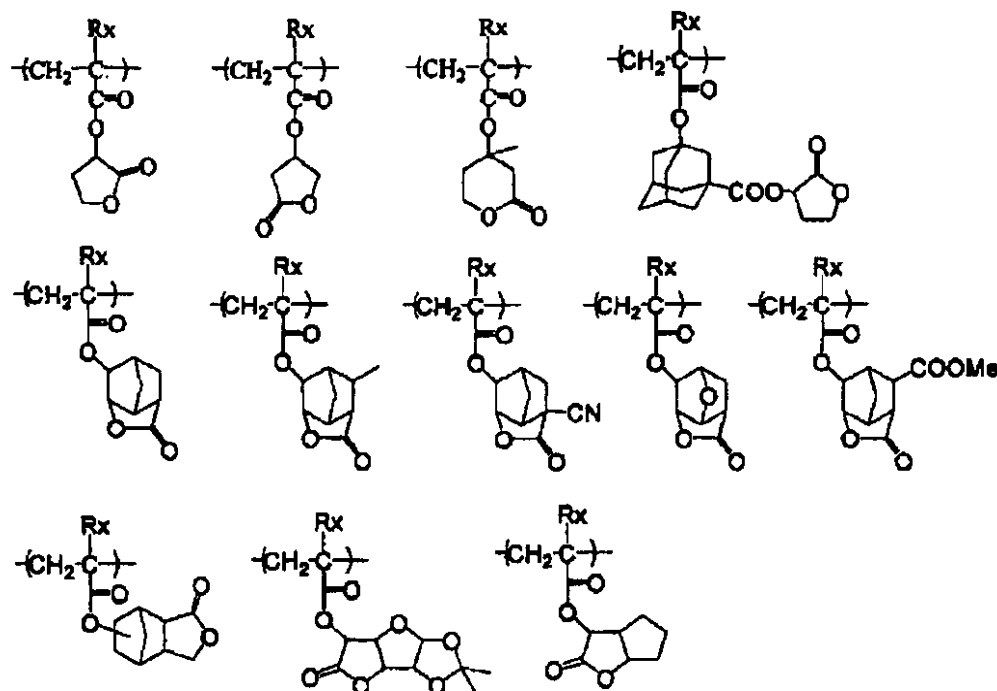
40

【 0 1 0 2】

特に好ましい一般式 (I I I) で表される単位以外のラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

50

【化 28】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10

20

【0103】

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

【0104】

一般式(III)で表される繰返し単位以外のラクトン基を有する繰返し単位の含有率は、複数種類含有する場合は合計して樹脂中の全繰返し単位に対し、15~60mol%が好ましく、より好ましくは20~50mol%、更に好ましくは30~50mol%である。

30

【0105】

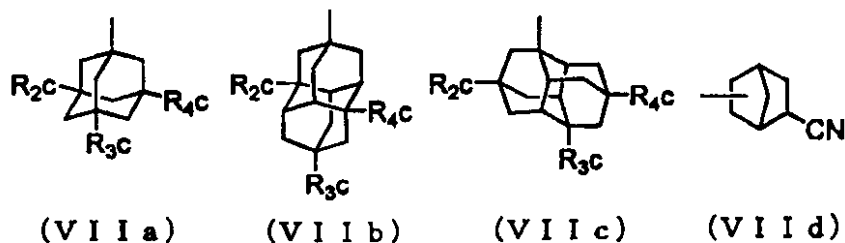
本発明の効果を高めるために、一般式(III)から選ばれる2種以上のラクトン繰返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式(III)の内、nが1であるラクトン繰返し単位から2種以上を選択し併用することが好ましい。

【0106】

樹脂(A)は、一般式(AI)及び(III)以外の水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VIIa)~(VIId)で表される部分構造が好ましい。

40

【化 29】



【0107】

10

一般式 (VII a) ~ (VII c) に於いて、

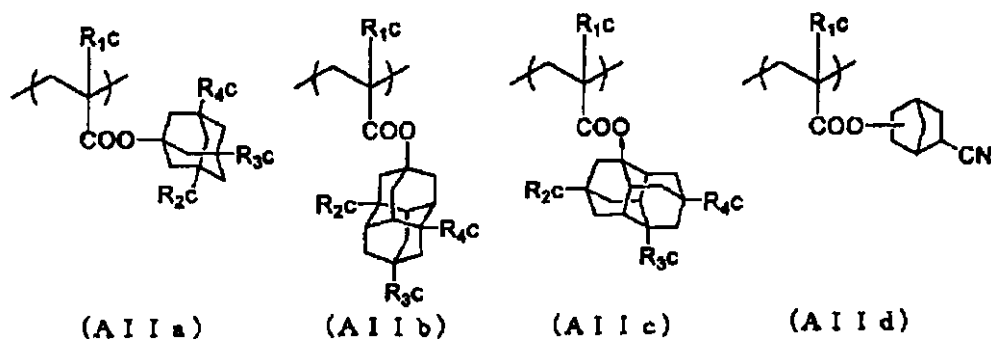
$R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式 (VII a) に於いて、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

【0108】

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

【化 30】

20



【0109】

30

一般式 (AII a) ~ (AII d) に於いて、

R_1c は、水素原子、メチル基、トリフルロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

$R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (VII a) ~ (VII c) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

【0110】

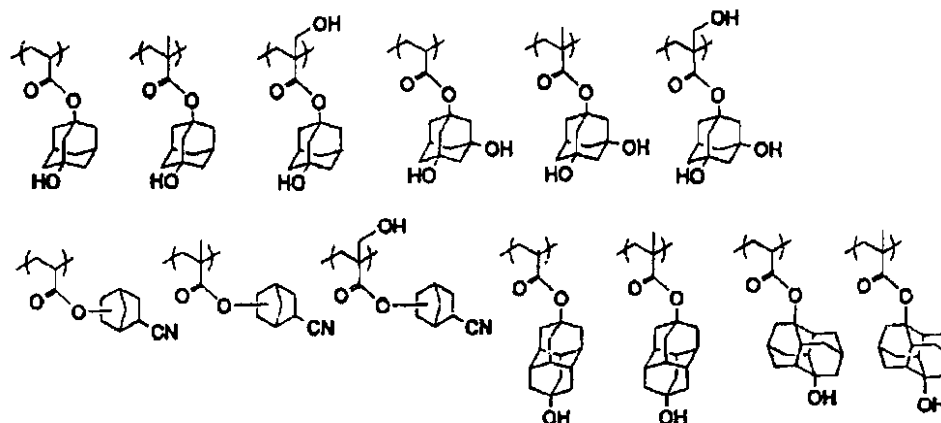
水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 40 mol % が好ましく、より好ましくは 5 ~ 30 mol %、更に好ましくは 10 ~ 25 mol % である。

【0111】

40

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

【化 3 1】



10

【0 1 1 2】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホンイミド基、ビススルホンイミド基、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環または多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

20

【0 1 1 3】

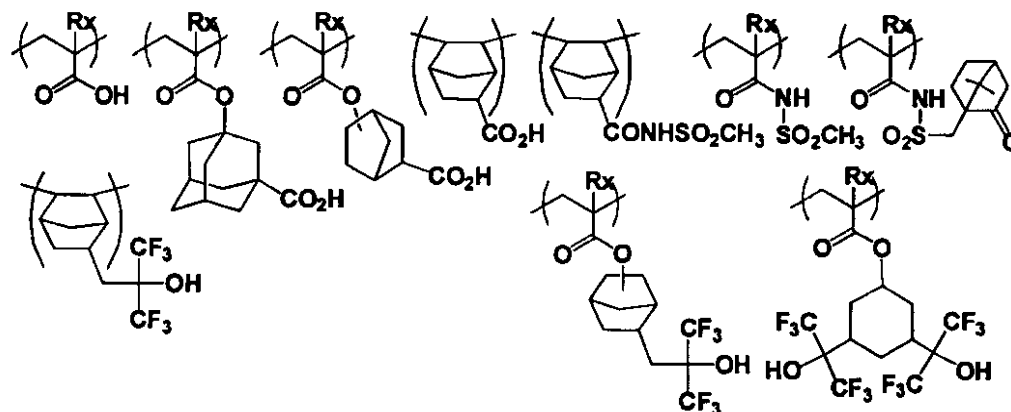
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、0～20mol%が好ましく、より好ましくは3～15mol%、更に好ましくは5～10mol%である。

30

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

具体例中、 R_x はH、 CH_3 、 CH_2OH 、または CF_3 を表す。

【化 3 2】



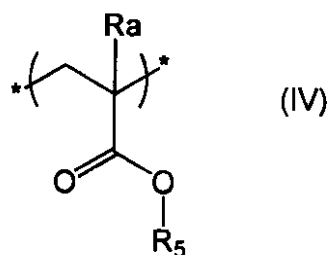
40

【0 1 1 4】

本発明の樹脂（A）は、更に極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（IV）で表される繰り返し単位が挙げられる。

50

【化 3 3】



【0115】

10

一般式 (IV) 中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_a は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0116】

20

R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数 3 から 12 のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数 3 から 12 のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数 3 から 7 の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【0117】

30

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環 (ビスシクロ [2. 2. 2] オクタン環、ビスシクロ [3. 2. 1] オクタン環等) などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、トリシクロ [4. 3. 1. 1^{2,5}] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン、パーヒドロ-1, 4-メタノー-5, 8-メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン (デカリン)、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの 5~8 員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

【0118】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

【0119】

40

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

【0120】

保護基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられ

50

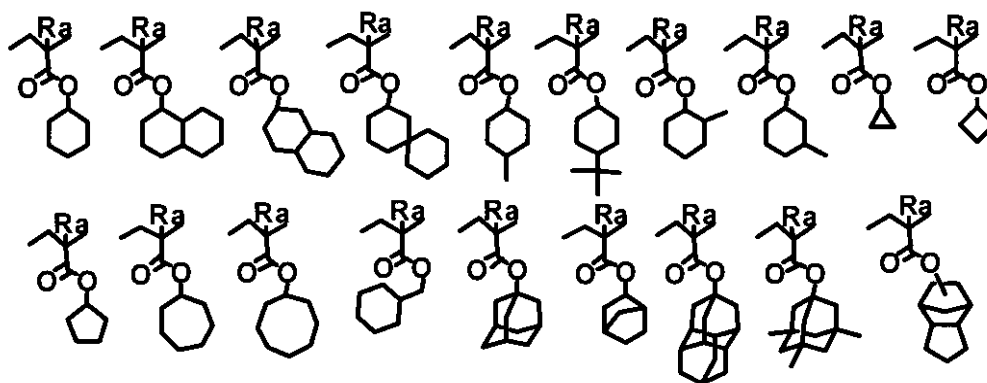
る。好ましいアルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、トートキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数 1～6 の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数 1～4 のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

【0121】

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、0～40 モル%が好ましく、より好ましくは 0～20 モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Ra は、H、CH₃、CH₂OH、又は CF₃ を表す。

【化 3 4】



【0122】

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

【0123】

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

【0124】

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

【0125】

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

【0126】

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

【0127】

本発明の組成物に用いられる樹脂 (A) において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために

適宜設定される。

【0128】

本発明の組成物が、A r F露光用であるとき、A r F光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂(A)は芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂(A)の全繰返し中、芳香族基を有する繰返し単位が全体の5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、芳香族基を有する繰返し単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂(A)は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

【0129】

なお、樹脂(A)は、後述する疎水性樹脂との相溶性の観点から、フッ素原子および珪素原子を含有しないことが好ましい。

【0130】

本発明の組成物に用いられる樹脂(A)として好ましくは、繰返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰返し単位で構成されたものである。この場合、繰返し単位のすべてがメタアクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがアクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがメタアクリレート系繰返し単位とアクリレート系繰返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰返し単位が全繰返し単位の50mol%以下であることが好ましい。また、酸分解性基を有する(メタ)アクリレート系繰返し単位20~50モル%、ラクトン基を有する(メタ)アクリレート系繰返し単位20~50モル%、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する(メタ)アクリレート系繰返し単位5~30モル%、更にその他の(メタ)アクリレート系繰返し単位を0~20モル%含む共重合ポリマーも好ましい。

【0131】

樹脂(A)は、市販されている場合は市販品を使ってもよいが、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1~10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

【0132】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは30~50質量%である。反応温度は、通常10℃~150℃であり、好ましくは30℃~120℃、更に好ましくは60~100℃である。

【0133】

また、組成物の調製後に樹脂が凝集することなどを抑制する為に、例えば、特開2009-037108号公報に記載のように、合成された樹脂を溶剤に溶解して溶液とし、そ

の溶液を30℃～90℃程度で30分～4時間程度加熱するような工程を加えてもよい。

【0134】

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

10

【0135】

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

【0136】

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

【0137】

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

20

【0138】

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

【0139】

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

30

【0140】

本発明の樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、より好ましくは2,000～20,000、更により好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは3,000～10,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

40

【0141】

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

【0142】

50

本発明において樹脂（Ａ）の組成物全体中の配合率は、全固形分中３０～９９質量％が好ましく、より好ましくは６０～９５質量％である。

また、本発明の樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【０１４３】

<活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物>

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

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

10

【０１４４】

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

【０１４５】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第３，８４９，１３７号明細書、独国特許第３９１４４０７号明細書、特開昭６３－２６６５３号公報、特開昭５５－１６４８２４号公報、特開昭６２－６９２６３号公報、特開昭６３－１４６０３８号公報、特開昭６３－１６３４５２号公報、特開昭６２－１５３８５３号公報、特開昭６３－１４６０２９号公報等に記載の化合物を用いることができる。

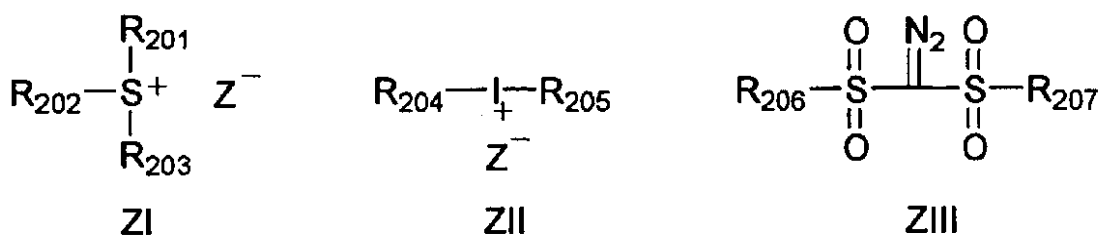
20

【０１４６】

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

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

【化３５】



30

【０１４７】

上記一般式（ＺＩ）において、

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

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

40

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

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

【０１４８】

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

50

【0149】

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

【0150】

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

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

【0151】

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

【0152】

芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0153】

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

【0154】

脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位としては、脂肪族スルホン酸アニオンおけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンおけると同様のアリール基を挙げることができる。

【0155】

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

【0156】

脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を

10

20

30

40

50

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

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

【0157】

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける2つのアルキル基が、互いに結合して環状構造を形成している態様も好ましい。この場合、形成される環状構造は5～7員環であることが好ましい。

【0158】

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

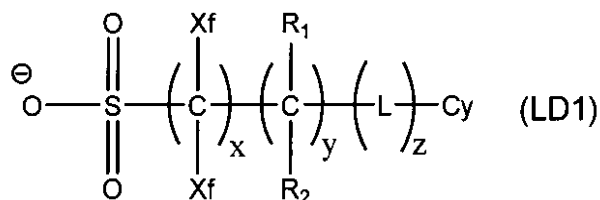
【0159】

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

【0160】

また、Z⁻の非求核性アニオンは、例えば、下記一般式（LD1）により表されることが好ましい。

【化36】



【0161】

式中、

Xfは、各々独立に、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基からなる群より選択される基を表す。

Lは、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

Cyは、環状構造を有する基を表す。

x は、1～20の整数を表す。

y は、0～10の整数を表す。

z は、0～10の整数を表す。

【0162】

Xf は、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0163】

Xf は、好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。より具体的には、Xf は、フッ素原子、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ であることが好ましい。

【0164】

R_1 及び R_2 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基からなる群より選択される基である。このアルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、炭素数1～4のものが好ましい。さらに好ましくは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。具体的には、例えば、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、及び $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

【0165】

L は、単結合又は2価の連結基を表す。この2価の連結基としては、例えば、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアルケニレン基が挙げられる。これらの中でも、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{SO}_2-$ が好ましく、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ がより好ましい。

【0166】

Cy は、環状構造を有する基を表す。環状構造を有する基としては、例えば、脂環基、アリール基及び複素環基が挙げられ、更に、これらの基が、例えばアルキレン基等の2価の連結基に結合した基であってもよい。

【0167】

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）の向上の観点から好ましい。

【0168】

アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193nmにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

【0169】

複素環構造を有する基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環構造を有する基は、芳香族性を有して

10

20

30

40

50

いてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環構造を有する基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環の例としては、前述の樹脂（A）において例示したラクトン構造が挙げられる。

【0170】

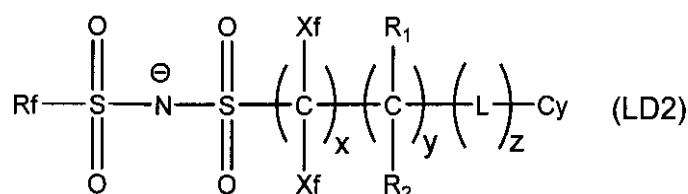
上記環状構造は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。また、アルキル基は、炭素数が1～12であることが好ましい。シクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。また、シクロアルキル基は、炭素数が3～12であることが好ましい。アリール基は、炭素数が6～14であることが好ましい。

【0171】

xは1～8が好ましく、中でも1～4が好ましく、1が特に好ましい。yは0～4が好ましく、0がより好ましい。zは0～8が好ましく、中でも0～4が好ましい。

また、Z⁻の非求核性アニオンは、例えば、下記一般式（LD2）により表されることも好ましい。

【化37】



【0172】

一般式（LD2）中、Xf、R₁、R₂、L、Cy、x、y及びzは、一般式（LD1）における各々と同義である。Rfは、フッ素原子を含んだ基である。

【0173】

Rfによる表されるフッ素原子を含んだ基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基、少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基、及び少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基が挙げられる。

これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子により置換されていてもよく、フッ素原子を含んだ他の置換基により置換されていてもよい。Rfが少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基又は少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基である場合、フッ素原子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

また、これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子を含んでいない置換基によって更に置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、先にCyについて説明したもののうち、フッ素原子を含んでいないものを挙げることができる。

【0174】

Rfにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、Xfにより表される少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。Rfにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。Rfにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

【0175】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基としては、例えば、後述する化合物（Z I - 1）、（Z I - 2）、（Z I - 3）又は（Z I - 4）における対応する基を挙げることができる。

【0176】

尚、一般式（Z I）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z I）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式（Z I）で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも一つと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0177】

更に好ましい（Z I）成分として、以下に説明する化合物（Z I - 1）、（Z I - 2）、（Z I - 3）及び（Z I - 4）を挙げることができる。

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

【0178】

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

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

【0179】

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

【0180】

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

【0181】

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

【0182】

次に、化合物（Z I - 2）について説明する。

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

【0183】

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

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

【0184】

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

10

【0185】

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

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

【0186】

20

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

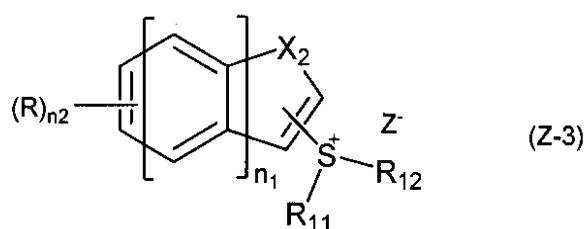
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0187】

次に化合物(ZI-3)について説明する。化合物(ZI-3)は、下記一般式(ZI-3)により表される化合物である。

【化38】

30



【0188】

式中、

X_2 は $-CR_{21}=CR_{22}-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ のいずれかを表す。 R_{21} 及び R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はアリール基を表す。 R_{23} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アシル基、アラルキル基又はエステル基を表す。

40

【0189】

R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立に有機基を表す。 R_{11} 及び R_{12} は互いに連結して式中のS原子と共に環を形成していてもよい。

Rは置換基を表す。

n_1 は0～3の整数を表し、 n_2 は0以上の整数を表す。

Z^- は非求核性アニオンを表す。

【0190】

50

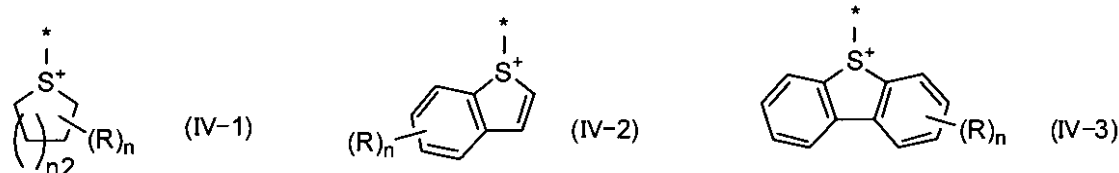
一般式 (Z I - 3) について更に詳細に説明する。

R_{11} 、 R_{12} により表される有機基としては、例えば、後述する一般式 (Z I - 3 a) ~ (Z I - 3 d) における対応する基と同様の具体例が挙げられる。

【0191】

R_{11} 及び R_{12} が互いに連結して式中の S 原子と共に形成する環構造としては、硫黄原子を 1 個含む 5 員環、又はそれを含む縮環が好ましい。縮環の場合、硫黄原子を 1 個と炭素原子を 18 個以下含むものが好ましく、より好ましくは下記一般式 (IV - 1) ~ (IV - 3) 表される環構造である。

【化 3 9】



10

【0192】

一般式 (IV - 1) ~ (IV - 3) において、* は結合手を表す。

【0193】

R は任意の置換基を表し、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 10)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 14)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 10)、アシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 10)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20)、アミノアシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20) などが挙げられる。

20

n は 0 ~ 4 の整数を表す。

n_2 は 0 ~ 3 の整数を示す。

【0194】

式中に示された X_2 を含む環構造が有し得る置換基としては、例えば、後述する一般式 (Z I - 3 a) ~ (Z I - 3 d) における対応する置換基と同様の具体例が挙げられる。

【0195】

R により表される置換基としては、同様に、例えば、後述する一般式 (Z I - 3 a) ~ (Z I - 3 d) における対応する置換基、即ち、一般式 (Z I - 3 a) における R14、一般式 (Z I - 3 b) における Ra4、一般式 (Z I - 3 c) および一般式 (Z I - 3 d) における R41 などとして例示しているものと同様の具体例が挙げられる。

30

【0196】

Z^- により表される非求核性アニオンとしては、上述した一般式 (Z I) に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げるができる。

【0197】

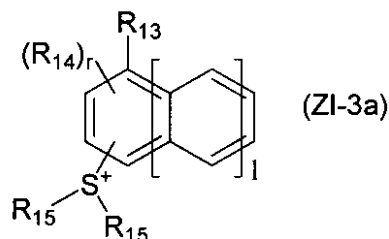
一般式 (Z I - 3) で表される化合物のうち、好ましいカチオン構造としては以下の一般式 (Z I - 3 a) ~ (Z I - 3 d) で表されるカチオン構造が挙げられる。

40

【0198】

まず、一般式 (Z I - 3 a) で表されるカチオン構造について説明する。

【化 4 0】



【 0 1 9 9 】

10

一般式（Z I - 3 a）中、

R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、または単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

【 0 2 0 0 】

R_{14} は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、または単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

20

【 0 2 0 1 】

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。これらの基は置換基を有してもよい。

l は0～2の整数を表す。

r は0～8の整数を表す。

【 0 2 0 2 】

一般式（Z I - 3 a）において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

30

【 0 2 0 3 】

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル、ノルボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロデカニル、アダマンチル等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルが好ましい。

【 0 2 0 4 】

40

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等が好ましい。

【 0 2 0 5 】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数2～11のものが好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボ

50

ニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0206】

R_{13} 及び R_{14} の単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基としては、例えば、単環もしくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環もしくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

【0207】

R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有することが好ましい。総炭素数7以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*iso*-アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が7以上のものを表す。

【0208】

また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノルボルニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンタンチルオキシ基等が挙げられる。

【0209】

R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数7以上の、単環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、*sec*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*iso*-アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が7以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

【0210】

また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンタンチルメトキシ基、アダマンタンチルエトキシ基等が挙げられ、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基等が好ましい。

【0211】

R₁₄のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述したR₁₃～R₁₅としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

【0212】

R₁₄のアルキルスルホニル基およびシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n-プロパンスルホニル基、n-ブタンスルホニル基、tert-ブタンスルホニル基、n-ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、n-ヘキサンスルホニル基、n-ヘプタンスルホニル基、n-オクタンスルホニル基、2-エチルヘキサンスルホニル基、n-ノナンスルホニル基、n-デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n-プロパンスルホニル基、n-ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

10

【0213】

上記各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0214】

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、tert-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

20

【0215】

前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

【0216】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

30

【0217】

前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、i-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

40

【0218】

2個のR₁₅が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2個の2価のR₁₅が一般式(ZI-3a)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリール基またはシクロアルキル基と縮環していてもよい。この2価のR₁₅は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。一般式(ZI-3a)におけるR₁₅としては、メチル基、エチル基、ナフチ

50

ル基、2個の R_{15} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

【0219】

R_{13} 及び R_{14} が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子（特に、フッ素原子）が好ましい。

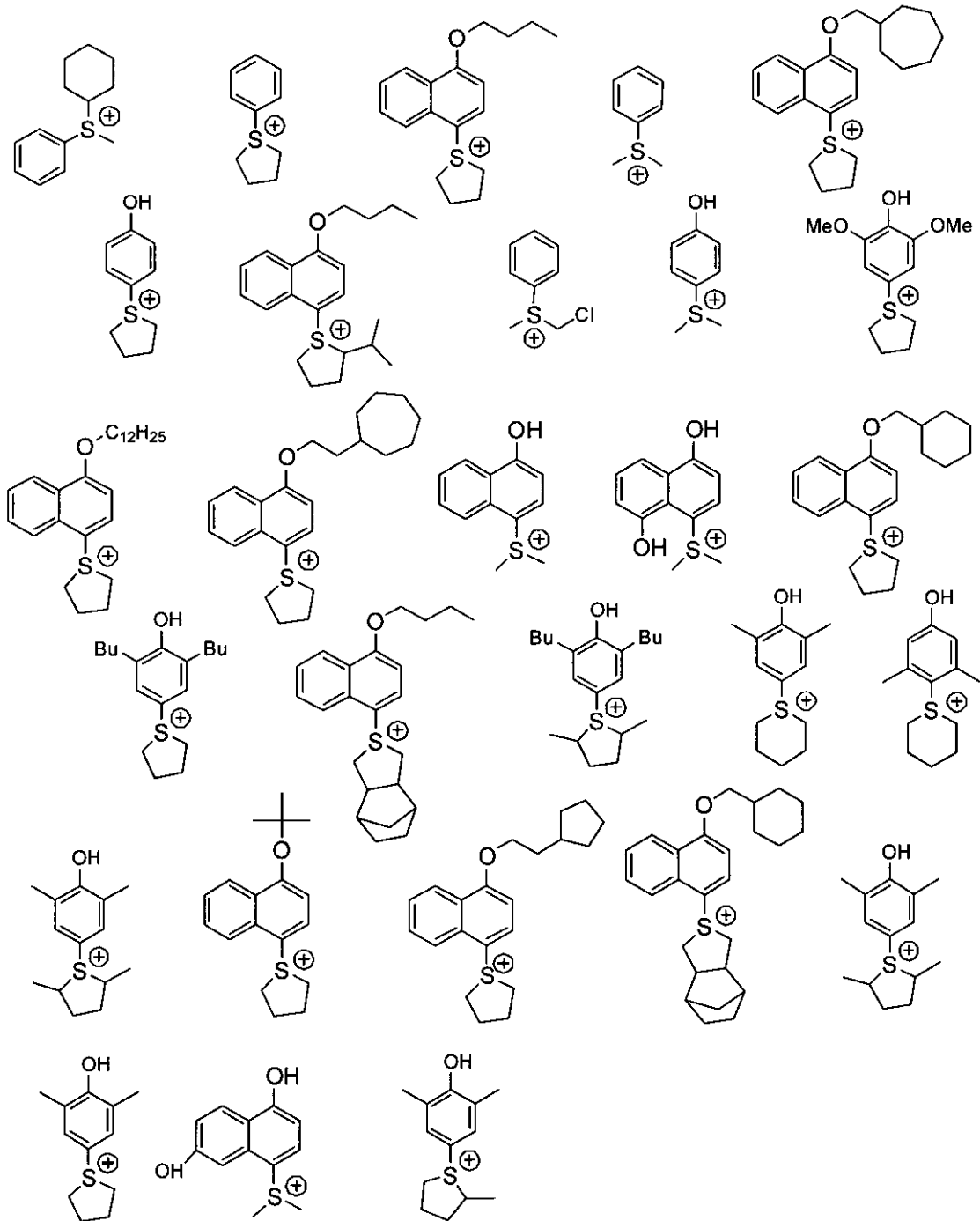
【0220】

1としては、0または1が好ましく、1がより好ましい。

rとしては、0～2が好ましい。

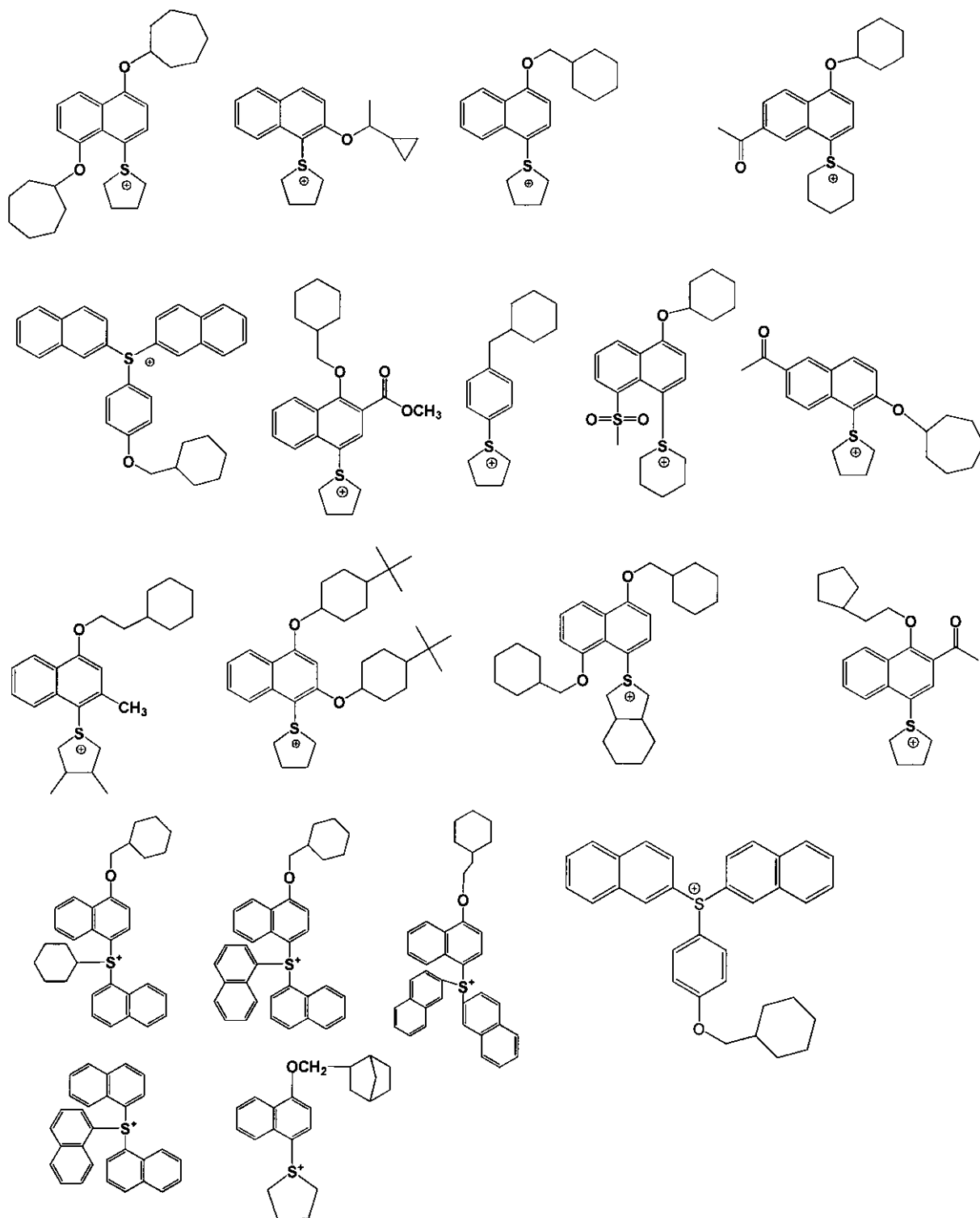
以下に、一般式（Z1-3a）で表されるカチオン構造の具体例を挙げる。

【化41】



【0221】

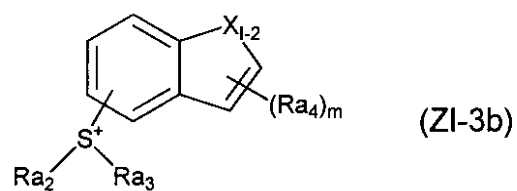
【化 4 2】



【 0 2 2 2】

次に一般式（Z I - 3 b）で表されるカチオン構造について説明する。

【化 4 3】



【0223】

一般式（Z I - 3 b）中、

X_{1-2} は、酸素原子、硫黄原子、又は $-NR_{a1}-$ 基を表し、 R_{a1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシル基、アラルキル基又はエステル基を表す。

R_{a2} 及び R_{a3} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基を表す。 R_{a2} 及び R_{a3} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{a4} は、複数個ある場合には各々独立に、置換基を表す。

m は、0～3の整数を表す。

【0224】

10

$R_{a1} \sim R_{a3}$ のアルキル基は、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

$R_{a1} \sim R_{a3}$ のシクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{a1} \sim R_{a3}$ のアリール基は、炭素数6～10のアリール基が好ましい。

R_{a1} のアシル基は、炭素数2～20のアシル基が好ましい。

R_{a2} 及び R_{a3} のアルケニル基としては、炭素数2～15のアルケニル基が好ましい。

【0225】

20

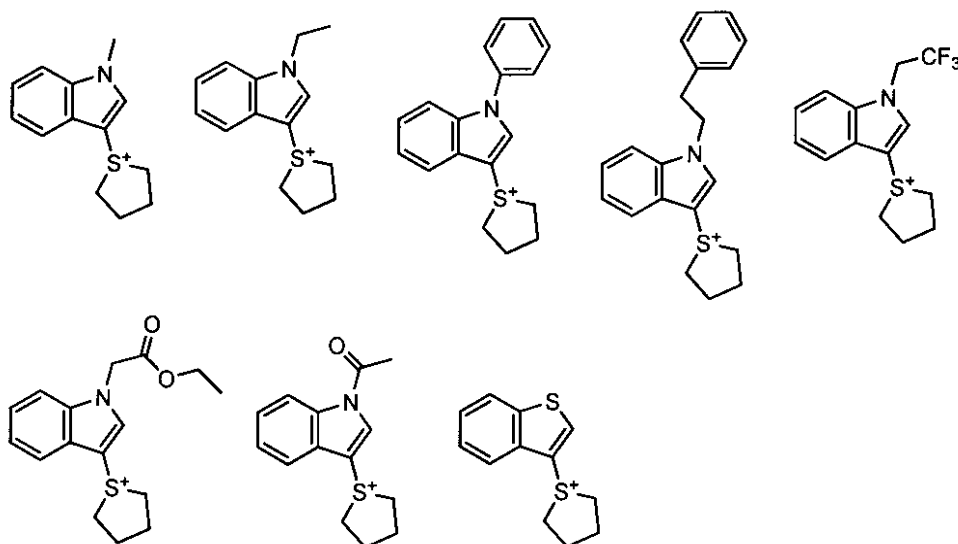
R_{a2} 及び R_{a3} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、一般式（Z I - 3 b）中の硫黄原子と共に5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）を形成する基が好ましく、上述した一般式（Z I - 3 a）中の R_{1-5} 同士が連結して形成しても良い環と同様のものが挙げられる。

【0226】

R_{a4} の置換基としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）、アリール基（好ましくは炭素数6～10）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20）、アシル基（好ましくは炭素数2～20）、アシロキシ基（好ましくは炭素数2～20）、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、水酸基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、

30

【化44】

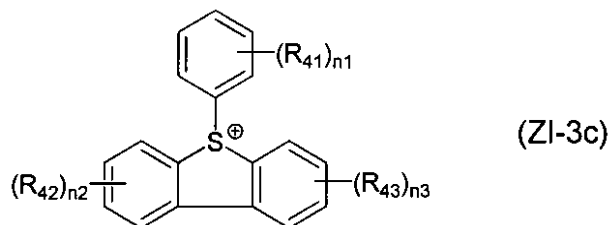


40

【0227】

次に一般式（Z I - 3 c）で表されるカチオン構造について説明する。

【化 4 5】



【0228】

一般式 (Z I - 3 c) 中、 $R_{41} \sim R_{43}$ は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子）又はヒドロキシ基を示す。

10

【0229】

$R_{41} \sim R_{43}$ において、アルキル基は、炭素数 1～5 の直鎖又は分岐鎖状の低級アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

【0230】

シクロアルキル基は、炭素数 3～20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が特に好ましい。

【0231】

アルコキシ基は、炭素数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖又は分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

20

【0232】

アルキルカルボニル基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基が好ましい。

【0233】

$n_1 \sim n_3$ は、それぞれ独立して 0～2 の整数であり、好ましくは、それぞれ独立して 0 又は 1 であり、より好ましくはいずれも 0 である。

【0234】

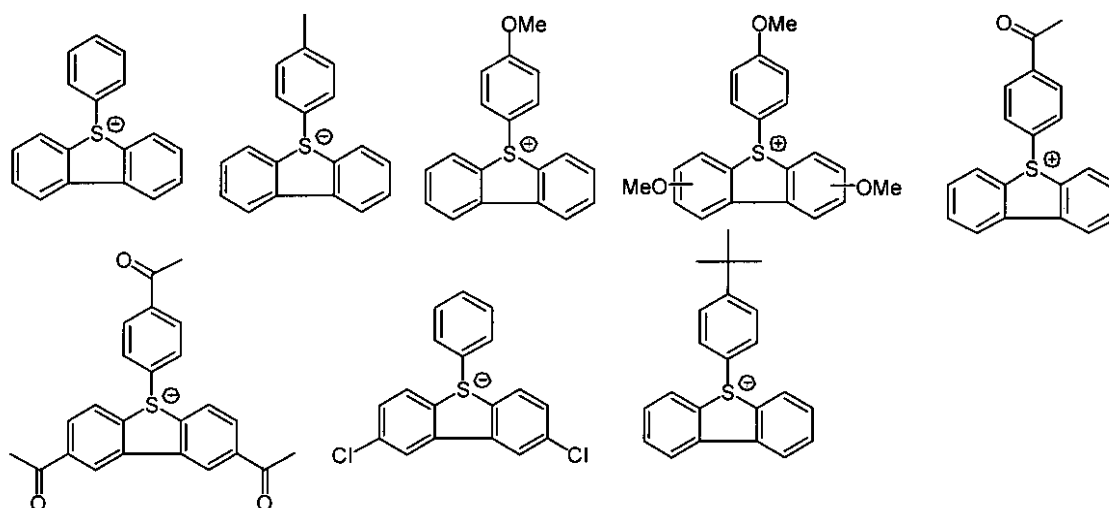
なお、 $n_1 \sim n_3$ が 2 であるとき、複数の $R_{41} \sim R_{43}$ は互いに同じであってもよく、異なってもよい。

30

【0235】

以下に、一般式 (Z I - 3 c) で表されるカチオン構造の好ましい具体例を示す。

【化 4 6】



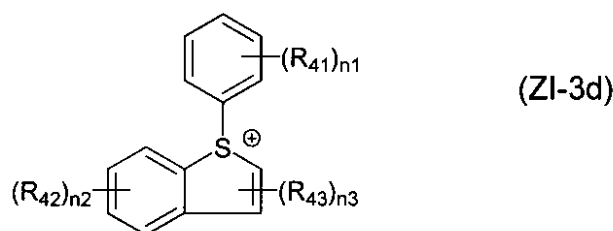
40

【0236】

50

次に一般式 (Z I - 3 d) で表されるカチオン構造について説明する。

【化 4 7】



【0 2 3 7】

10

一般式 (Z I - 3 d) 中、 $R_{41} \sim R_{43}$ はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子）、水酸基又はヒドロキシアルキル基である。

【0 2 3 8】

$R_{41} \sim R_{43}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基は、上述した一般式 (Z I - 3 c) 中、 $R_{41} \sim R_{43}$ と同様のものが挙げられる。

【0 2 3 9】

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基の一又は複数の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

20

【0 2 4 0】

n_1 は 0 ～ 3 の整数であり、好ましくは 1 又は 2 であり、より好ましくは 1 である。

【0 2 4 1】

n_2 は 0 ～ 3 の整数であり、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

【0 2 4 2】

n_3 は 0 ～ 2 の整数であり、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

【0 2 4 3】

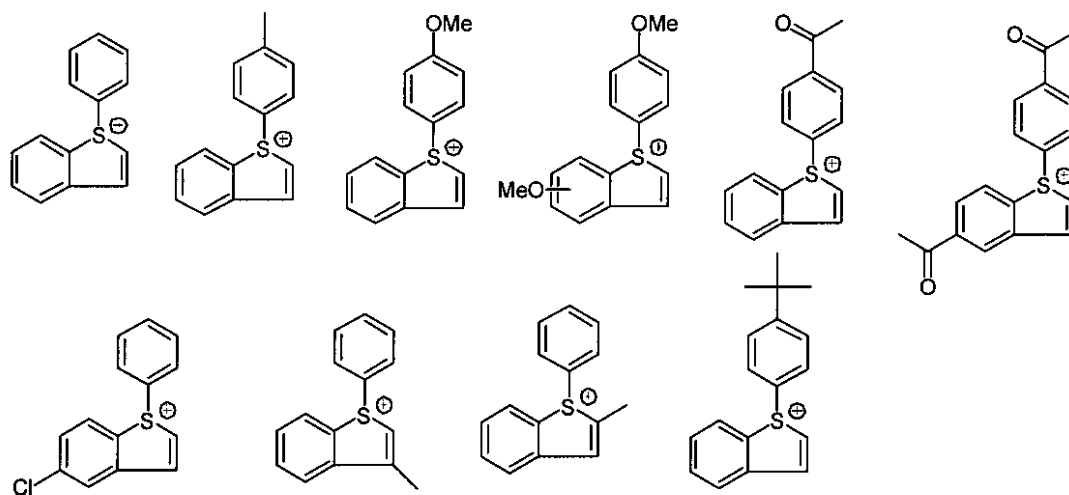
ただし、 n_1 、 n_2 及び n_3 が同時に 0 であることはない。

【0 2 4 4】

30

以下に、一般式 (Z I - 3 d) で表されるカチオンの好ましい具体例を示す。

【化 4 8】

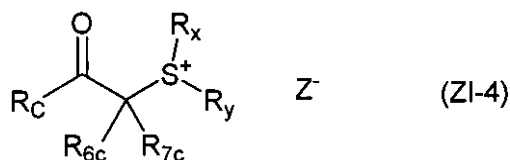


40

【0 2 4 5】

次に化合物 (Z I - 4) について説明する。化合物 (Z I - 4) は、下記一般式 (Z I - 4) により表される化合物である。

【化 4 9】



【0 2 4 6】

式中、

R_c はアリール基を表す。

10

【0 2 4 7】

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

R_c 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 及び R_y から選択される 2 以上の基が結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

【0 2 4 8】

20

Z^- は非求核性アニオンを表す。

【0 2 4 9】

一般式 (Z I - 4) について更に詳細に説明する。

【0 2 5 0】

R_c におけるアリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基である。アリール基は置換基を有していてもよい。

【0 2 5 1】

R_{6c} 及び R_{7c} としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）を挙げることができる。

30

R_{6c} 及び R_{7c} としてのシクロアルキル基としては、例えば炭素数 3 ~ 8 個のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

【0 2 5 2】

R_{6c} 及び R_{7c} としてのアリール基としては、好ましくは炭素数 5 ~ 15 であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

【0 2 5 3】

R_{6c} と R_{7c} とが結合して環を形成する場合に、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する基としては、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

40

【0 2 5 4】

R_x 及び R_y としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 R_{6c} 及び R_{7c} におけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

【0 2 5 5】

2-オキソアルキル基及び 2-オキソシクロアルキル基は、 R_{6c} 及び R_{7c} としてのアルキル基及びシクロアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基は、アルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は

50

分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3～8の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。アルキル基については、例えば、炭素数1～12のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖(例えば、メチル基、エチル基を挙げることができる。

【0256】

アリル基としては、特に制限は無いが、無置換若しくは単環又は多環のシクロアルキル基で置換されたアリル基であることが好ましい。

【0257】

ビニル基としては特に制限は無いが、無置換若しくは単環又は多環のシクロアルキル基で置換されたビニル基であることが好ましい。

10

【0258】

R_x 及び R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2価の R_x 及び R_y (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等)が一般式(ZI-4)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)が挙げられる。

【0259】

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

20

R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 及び R_y により表される各基は、更に置換基を有していてもよく、有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～10)、アリール基(好ましくは炭素数6～14)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～10)、アシル基(好ましくは炭素数2～20)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～10)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20)、アミノアシル基(好ましくは炭素数2～20)などが挙げられる。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造、及びアミノアシル基については、置換基としては更にアルキル基(好ましくは炭素数1～20)を挙げることができる。

【0260】

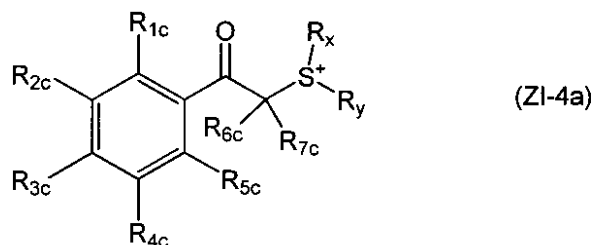
Z⁻により表される非求核性アニオンの具体例としては、一般式(ZI)に於けるZ⁻と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

30

【0261】

一般式(ZI-4)で表される化合物のうち、好ましいカチオン構造としては以下の一般式(ZI-4a)で表されるカチオン構造が挙げられる。

【化50】



40

【0262】

式中、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 及び R_y は、一般式(ZI-4)における各基と同義である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又はフェニルチオ基を表す。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y から選択される2以上の基が結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

【0263】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基としては、上述した R_{6c} 及び R_{7c}

50

におけるアルキル基及びシクロアルキル基と同様の具体例を挙げることができる。

【0264】

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

【0265】

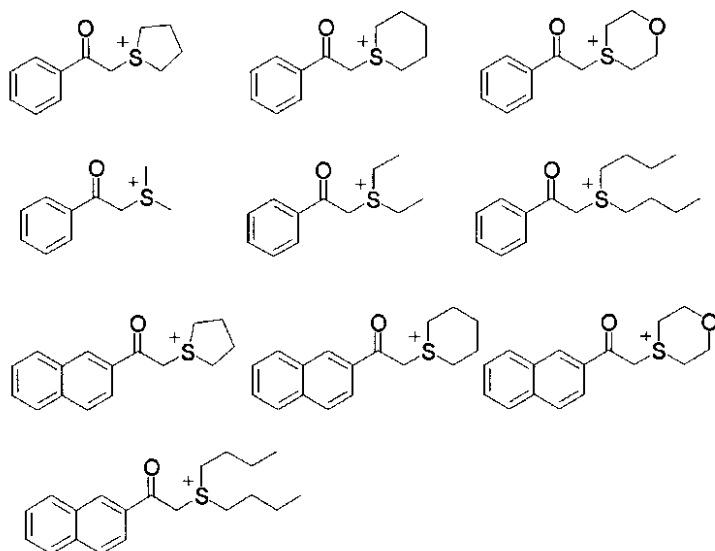
好ましくは、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ の内のいずれかが直鎖又は分岐アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐もしくは環状アルコキシ基であり、更に好ましくは、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

10

【0266】

以下に、一般式（Z I - 4）で表されるカチオン構造の好ましい具体例を示す。

【化51】



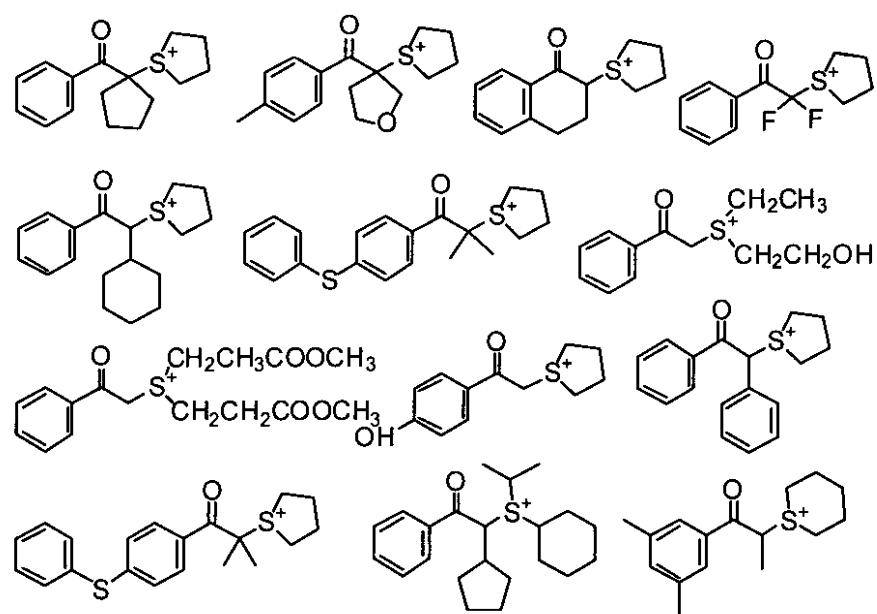
20

30

【0267】

20

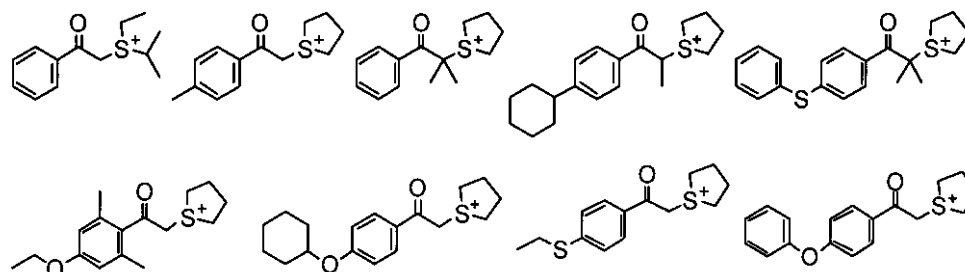
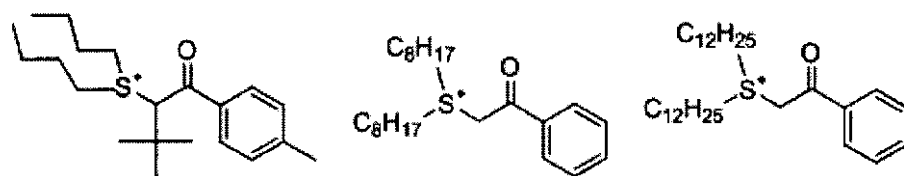
【化 5 3】



40

【 0 2 6 9 】

【化 5 4】



10

【0 2 7 0】

一般式 (Z I - 3 a) ~ (Z I - 3 d)、及び (Z I - 4 a) で表されるカチオン構造のうち、好ましい構造は一般式 (Z I - 3 a)、(Z I - 3 b) 及び (Z I - 4 a) で表されるカチオン構造であり、更に好ましくは一般式 (Z I - 3 a) 及び (Z I - 4 a) で表されるカチオン構造である。

20

【0 2 7 1】

次に、上記一般式 (Z I I) 及び (Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0 2 7 2】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げる

30

ことができる。

【0 2 7 3】

$R_{204} \sim R_{207}$ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げる

30

ことができる。

【0 2 7 4】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、シクロアルキル基 (例えば炭素数 3 ~ 15)、アリール基 (例えば炭素数 6 ~ 15)、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げる

40

ことができる。

【0 2 7 5】

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

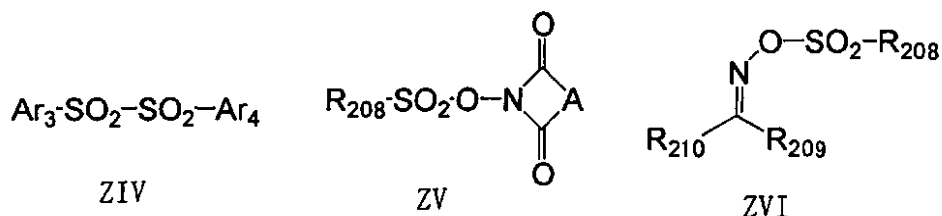
40

ことができる。

酸発生剤として、更に、下記一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物を挙げる

40

【化 5 5】



【0276】

10

一般式 (ZIV) ~ (ZVI) 中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0277】

酸発生剤の内より好ましくは、一般式 (ZI) ~ (ZIII) で表される化合物である。

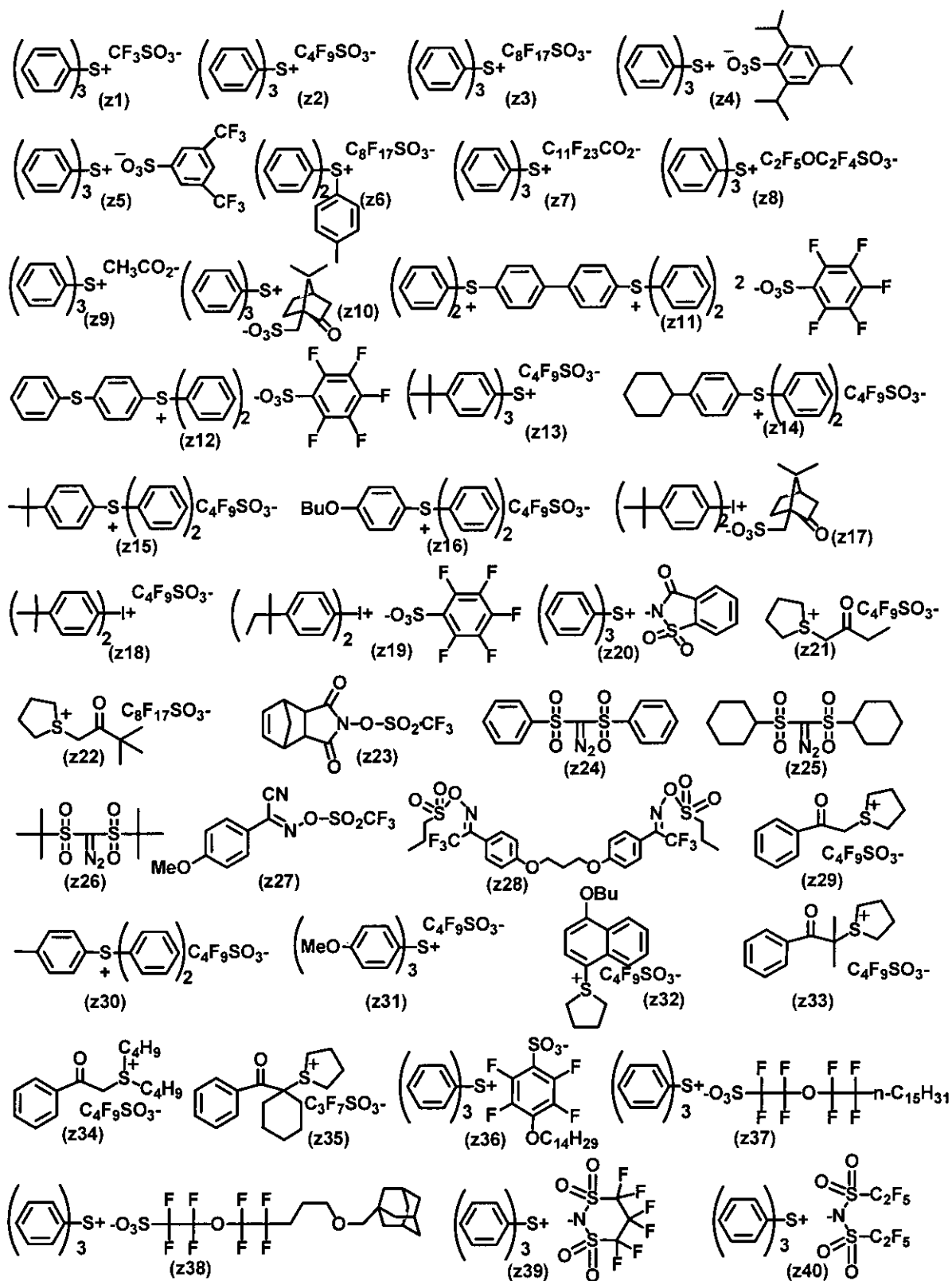
また、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、さらに好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸の pKa が $\text{pKa} = -1$ 以下のフッ化置換アルカン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

20

【0278】

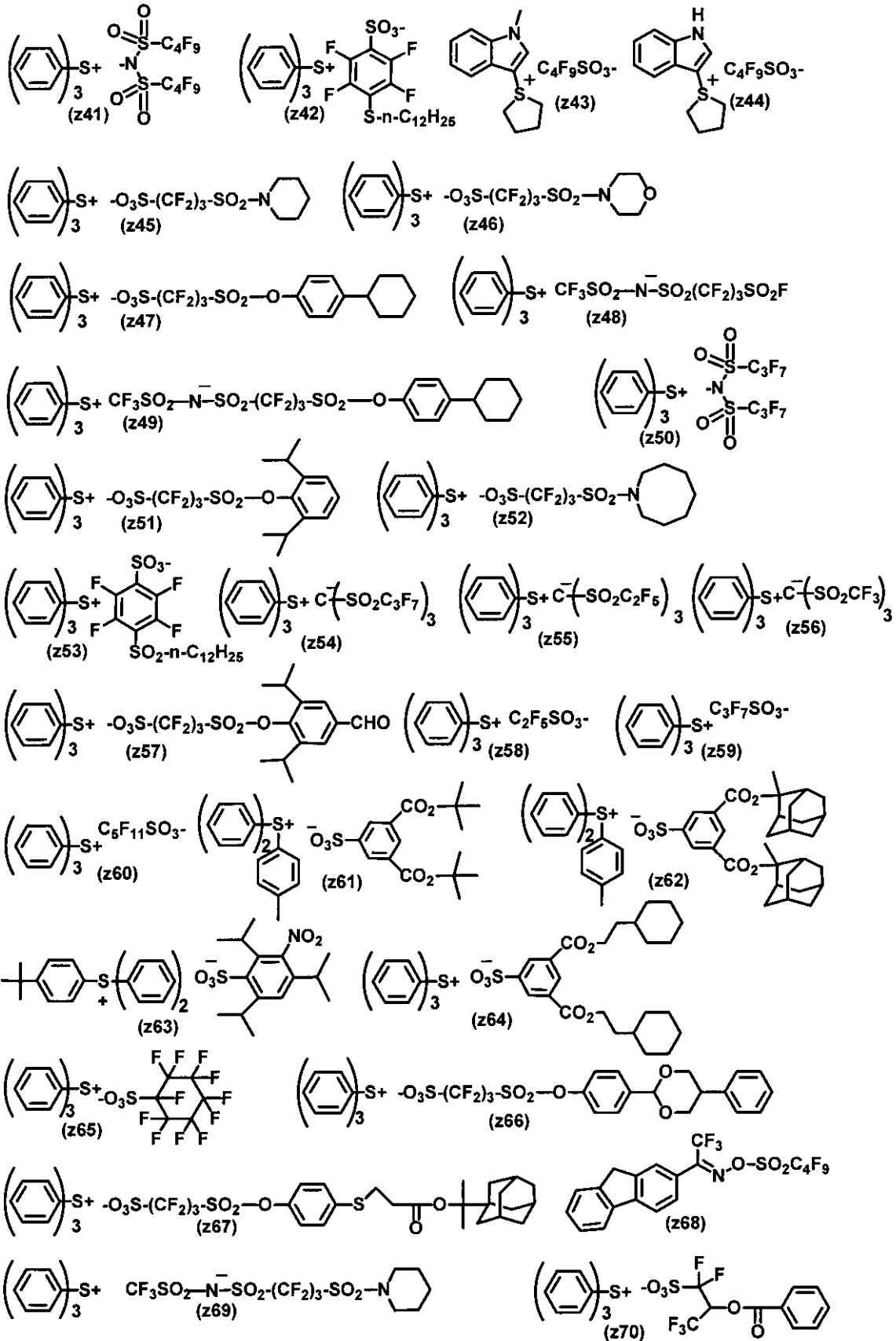
酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【化 5 6】



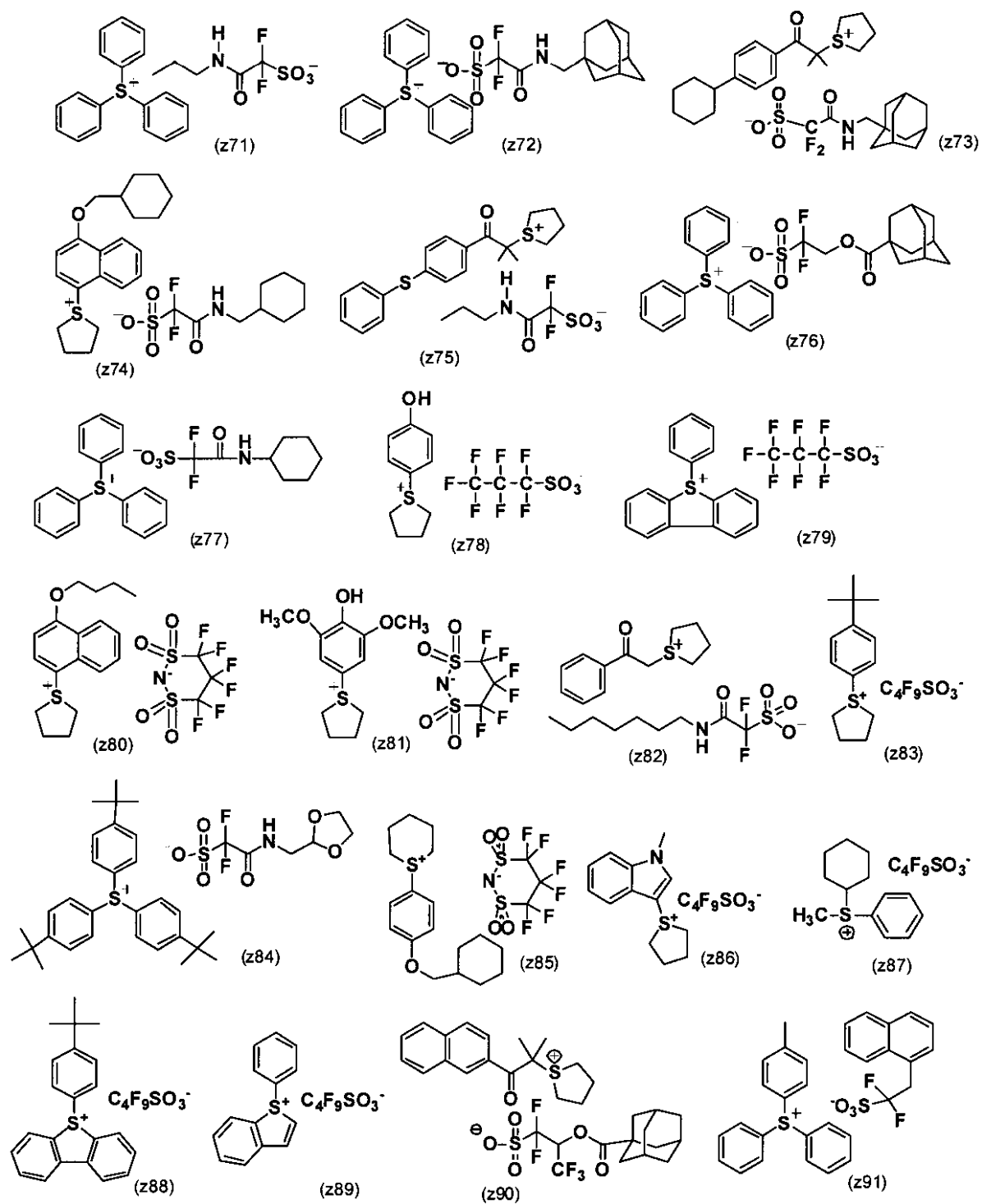
【 0 2 7 9 】

【化 57】



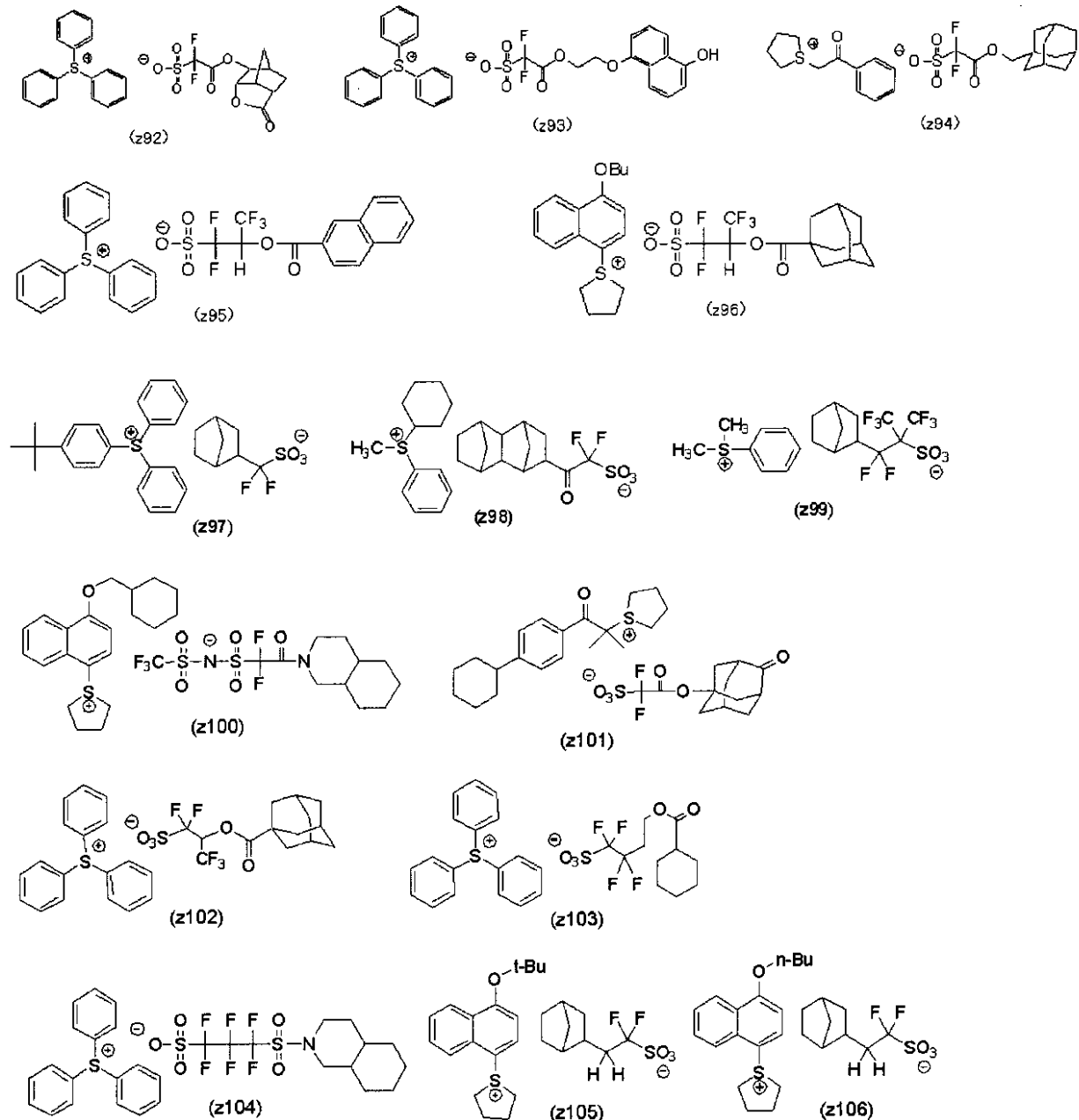
【0280】

【化 5 8】



【 0 2 8 1】

【化 59】



10

20

30

【0282】

酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

酸発生剤の含有率は、組成物の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましくは3～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。

40

【0283】

また、酸発生剤が上記一般式(ZI-3)又は(ZI-4)により表される場合には、その含有率は、組成物の全固形分を基準として、5～20質量%が好ましく、8～20質量%がより好ましく、10～20質量%が更に好ましく、10～15質量%が特に好ましい。

【0284】

<フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを備えた繰り返し単位を含む樹脂>

本発明の組成物は、フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを備えた繰り返し単位を含む樹脂であって、樹脂(A)とは異なる樹脂(B)(以下、「疎水性樹脂」とも

50

いう。)を更に含有してもよい。

【0285】

樹脂(B)に於けるフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかは、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

【0286】

樹脂(B)がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

【0287】

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

10

【0288】

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

【0289】

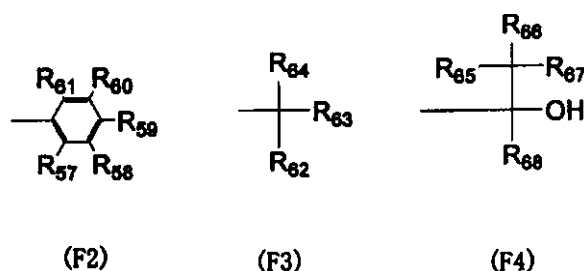
フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、さらに他の置換基を有していてもよい。

20

【0290】

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

【化60】



30

【0291】

一般式(F2)~(F4)中、

R₅₇~R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基(直鎖若しくは分岐)を表す。但し、R₅₇~R₆₁の少なくとも1つ、R₆₂~R₆₄の少なくとも1つ及びR₆₅~R₆₈の少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1~4)を表す。

40

【0292】

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

【0293】

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

50

【0294】

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

10

【0295】

一般式（F4）で表される基の具体例としては、例えば、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等が挙げられ、 $-C(CF_3)_2OH$ が好ましい。

【0296】

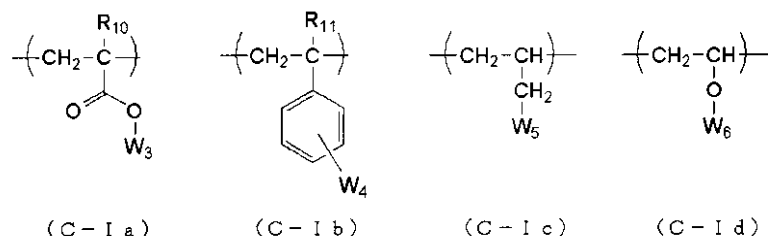
フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、さらに、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、あるいはこれらの2

20

つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

フッ素原子を有する好適な繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられる。

【化61】



30

【0297】

式中、 R_{10} 及び R_{11} は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。

【0298】

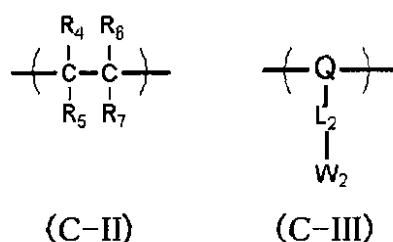
$W_3 \sim W_6$ は、各々独立に、少なくとも1つ以上のフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記（F2）～（F4）の原子団が挙げられる。

【0299】

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

40

【化62】



50

【0300】

式中、 $R_4 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは炭素数 1～4 の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。

【0301】

ただし、 $R_4 \sim R_7$ の少なくとも 1 つはフッ素原子を表す。 R_4 と R_5 若しくは R_6 と R_7 は環を形成していてもよい。

【0302】

W_2 は、少なくとも 1 つのフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記 (F 2) ～ (F 4) の原子団が挙げられる。

10

【0303】

L_2 は、単結合、あるいは 2 価の連結基を示す。2 価の連結基としては、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のシクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R)-$ (式中、 R は水素原子又はアルキルを表す)、 $-NH-SO_2-$ 又はこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基を示す。

【0304】

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

20

【0305】

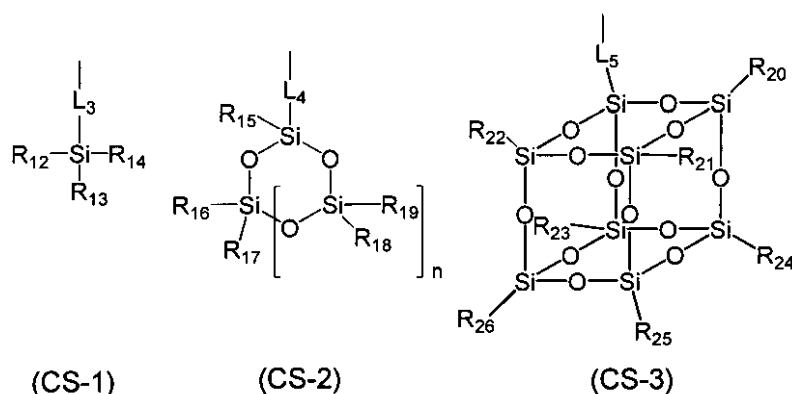
樹脂 (B) は、珪素原子を含有してもよい。

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

30

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

【化 6 3】



40

【0306】

一般式 (CS-1) ～ (CS-3) に於いて、

$R_{12} \sim R_{26}$ は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基 (好ましくは炭素数 1～20) 又はシクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3～20) を表す。

50

【0307】

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレイレン結合よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

【0308】

n は、1～5の整数を表す。 n は、好ましくは、2～4の整数である。

【0309】

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

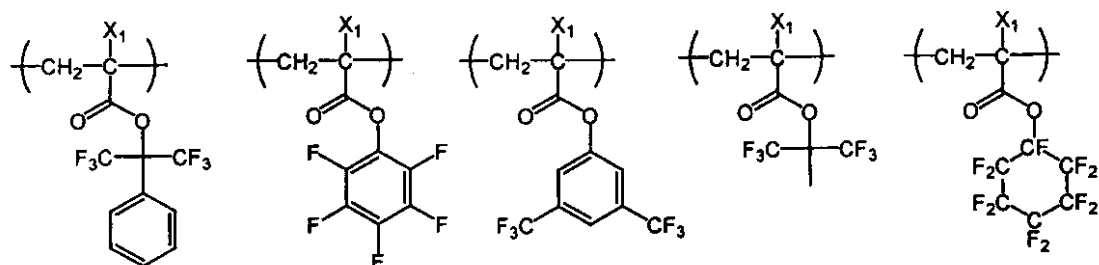
10

【0310】

以下、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表し、 X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

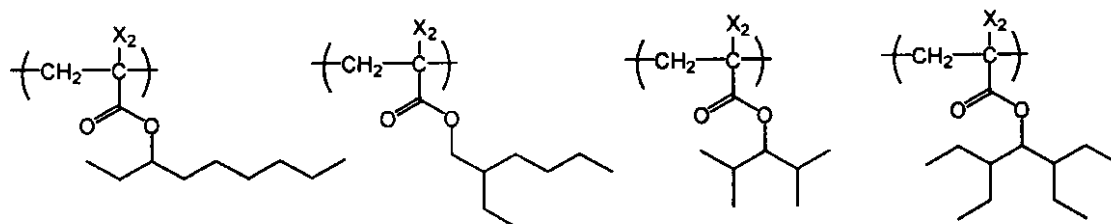
Chemical structures of five polyacrylate copolymers (I) to (V) are shown. Each structure consists of a repeating unit with a backbone of $-(CH_2-C(X_1)-)_n$, where X_1 is a substituent. The side chain is an ester group $-C(=O)O-R$.

- (I) $R = -CH_2CF_3$
- (II) $R = -CH(CF_3)CF_3$
- (III) $R = -CH_2C_3F_7$
- (IV) $R = -CH_2C_4F_9$
- (V) $R = -CH_2C_6F_{13}$


$$\begin{array}{cccc} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right) & \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} | \\ \text{C}(\text{CF}_3)_2 \end{array}}{\text{CH}} \right) & \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{F}_5}{\text{CH}} \right) & \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} | \\ \text{C}(=\text{O}) \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CF}_2 \\ | \\ \text{CHF}_2 \end{array}}{\overset{\text{X}_1}{\text{C}}} \right) \\ \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \end{array}$$

Chemical structures of three poly(alkyl methacrylate)s:

- Left: Poly(methyl methacrylate) with a methyl side chain.
- Middle: Poly(n-butyl methacrylate) with a butyl side chain.
- Right: Poly(octyl methacrylate) with an octyl side chain.



Chemical structures of three poly(alkyl methacrylate)s:

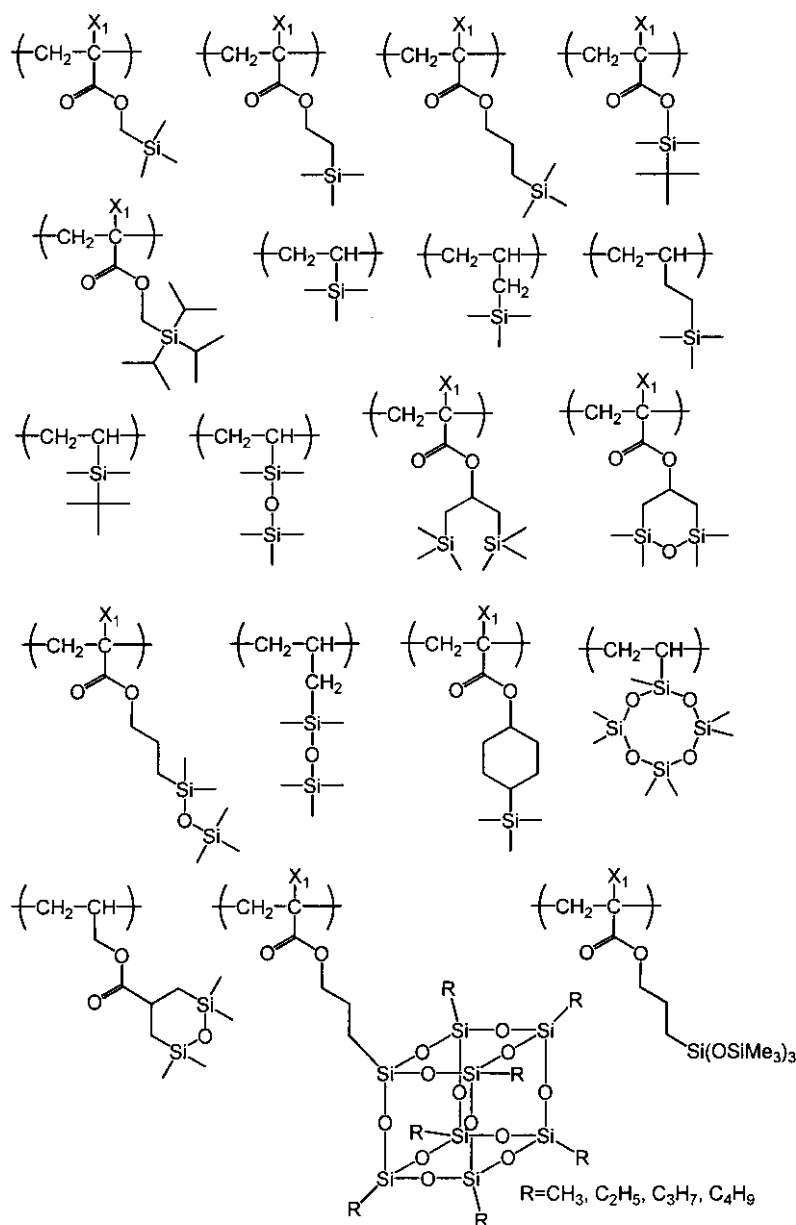
- poly(isobutyl methacrylate): $\text{-(CH}_2\text{-C(X}_2\text{)(COOCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2\text{))}_n\text{-}$
- poly(n-butyl methacrylate): $\text{-(CH}_2\text{-C(X}_2\text{)(COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{))}_n\text{-}$
- poly(2,2,4-trimethylpentyl methacrylate): $\text{-(CH}_2\text{-C(X}_2\text{)(COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_3\text{))}_n\text{-}$

40

【 0 3 1 1 】

The image displays eight chemical structures of fluorinated polymers and copolymers, arranged in two rows of four. The top row shows linear polymer repeating units: 1) $(-C(F_2)-C(F_2)-)_n$, 2) $(-C(F_2)-C(F)(CF_3)-)_n$, 3) $(-C(F)(OCF_3)-C(F)(OCF_3)-)_n$, and 4) a cross-linked structure with $(-C(F)(OCF_3)-)_n$ units connected by methylene bridges. The bottom row shows cyclohexane-based polymers: 1) a cyclohexane ring with a CF_3 substituent, 2) a cyclohexane ring with a CF_3 and a $-C(=O)OCF_3$ substituent, 3) a cyclohexane ring with a CF_3 and a $-C(=O)OCH_2CF_3$ substituent, and 4) a cyclohexane ring with a CF_3 and a $-C(=O)OCH_2CF_2CF_3$ substituent.

【化 6 6】



40

50

る繰り返し単位 (b) を有することが好ましい。

【0314】

(x) アルカリ可溶基

(y) アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基

(z) 酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する

繰り返し単位 (b) としては、以下の類型が挙げられる。

【0315】

・ 1つの側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかと、上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する繰り返し単位 (b')

・ 上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子を有さない繰り返し単位 (b*)

・ 1つの側鎖上に上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有し、かつ、同一繰り返し単位内の前記側鎖と異なる側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位 (b'')

樹脂 (B) は、繰り返し単位 (b) として繰り返し単位 (b') を有することがより好ましい。すなわち、上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する繰り返し単位 (b) が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することがより好ましい。

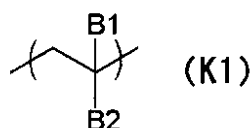
【0316】

なお、樹脂 (B) が、繰り返し単位 (b*) を有する場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位 (前記繰り返し単位 (b'), (b'')) とは異なる繰り返し単位) とのコポリマーであることが好ましい。また、繰り返し単位 (b'') における、下記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する側鎖とフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する側鎖とは、主鎖中の同一の炭素原子に結合している、すなわち下記式 (K1) のような位置関係にあることが好ましい。

【0317】

式中、B1は上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する部分構造、B2はフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する部分構造を表す。

【化67】



【0318】

上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる基は、好ましくは、(x) アルカリ可溶基又は (y) 極性変換基であり、(y) 極性変換基であることがより好ましい。

【0319】

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

【0320】

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

。

【0321】

アルカリ可溶性基 (x) を有する繰返し単位 (bx) としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰返し単位などが挙げられ、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。

【0322】

繰返し単位 (bx) が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位である場合 (すなわち、前記繰返し単位 (b') 又は (b'')) に相当する場合)、繰返し単位 (bx) におけるフッ素原子を有する部分構造としては、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式 (F2) ~ (F4) で表される基を挙げることができる。またこの場合、繰返し単位 (bx) における珪素原子を有する部分構造は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式 (CS-1) ~ (CS-3) で表される基を挙げることができる。

10

【0323】

アルカリ可溶性基 (x) を有する繰返し単位 (bx) の含有量は、樹脂 (B) 中の全繰返し単位に対し、1 ~ 50 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 35 mol %、更に好ましくは 5 ~ 20 mol % である。

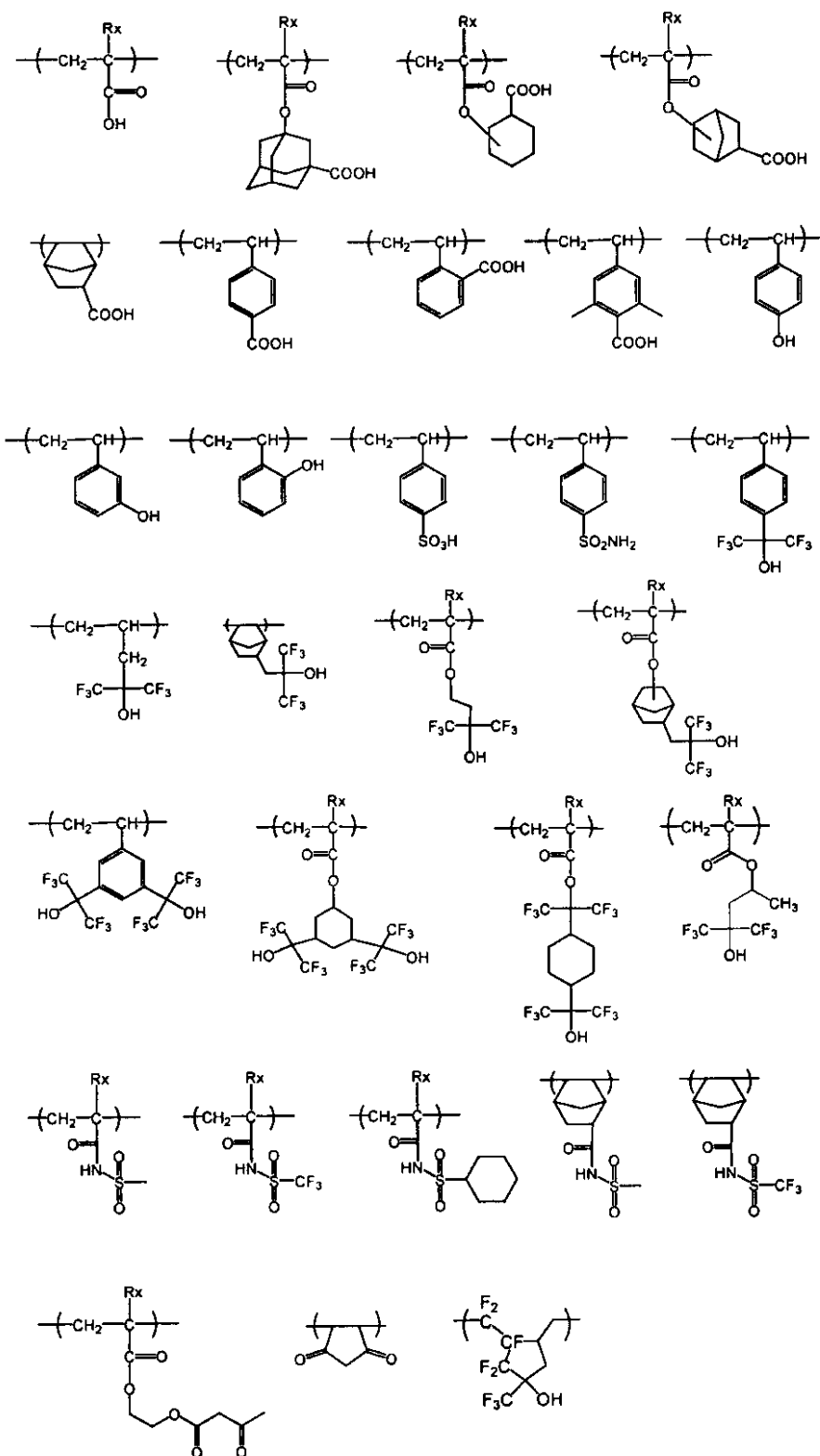
20

【0324】

アルカリ可溶性基 (x) を有する繰返し単位 (bx) の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、X₁ は、水素原子、-CH₃、-F 又は -CF₃ を表す。

【化 6 8】

式中 R_x はH、 CH_3 、 CF_3 、 CH_2OH を表す。



10

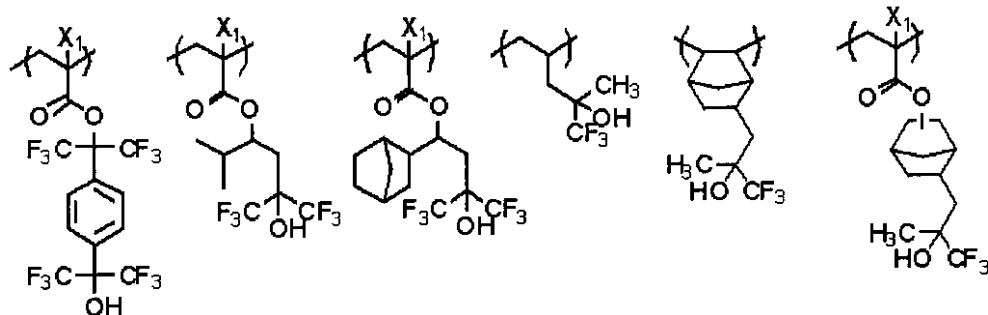
20

30

40

【 0 3 2 5】

【化 6 9】



10

【0326】

極性変換基（ y ）としては、例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基（ $-\text{COO}-$ ）、酸無水物基（ $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ ）、酸イミド基（ $-\text{NHCONH}-$ ）、カルボン酸チオエステル基（ $-\text{COS}-$ ）、炭酸エステル基（ $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ ）、硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_2\text{O}-$ ）、スルホン酸エステル基（ $-\text{SO}_2\text{O}-$ ）などが挙げられ、好ましくはラクトン基である。

【0327】

極性変換基（ y ）は、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルによる繰り返し単位中に含まれることにより、樹脂の側鎖に導入される形態、あるいは極性変換基（ y ）を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入される形態のいずれも好ましい。

20

【0328】

極性変換基（ y ）を有する繰り返し単位（ by ）の具体例としては、後述の式（KA-1-1）～（KA-1-17）で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0329】

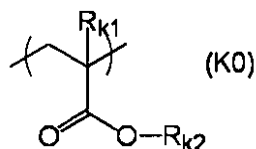
更に、極性変換基（ y ）を有する繰り返し単位（ by ）は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である（すなわち、前記繰り返し単位（ b' ）、（ b'' ）に相当する）ことが好ましい。該繰り返し単位（ by ）を有する樹脂は疎水性を有するものであるが、特に現像欠陥の低減の点で好ましい。

30

【0330】

繰り返し単位（ by ）として、例えば、式（K0）で示される繰り返し単位を挙げることができる。

【化 7 0】



40

【0331】

式中、 R_{k1} は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

【0332】

R_{k2} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

【0333】

但し、 R_{k1} 、 R_{k2} の少なくとも一方は、極性変換基を含む基を表す。

【0334】

極性変換基とは、上述したようにアルカリ現像液の作用により分解しアルカリ現像液中での溶解度が增大する基を表す。極性変換基としては、一般式（KA-1）又は（KB

50

－１）で表される部分構造におけるXで表される基であることが好ましい。

【化 7 1】



【0 3 3 5】

一般式（K A－１）又は（K B－１）におけるXは、カルボン酸エステル基：－C O O－、酸無水物基：－C（O）O C（O）－、酸イミド基：－N H C O N H－、カルボン酸チオエステル基：－C O S－、炭酸エステル基：－O C（O）O－、硫酸エステル基：－O S O₂ O－、スルホン酸エステル基：－S O₂ O－を表す。

10

【0 3 3 6】

Y¹ 及び Y² は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

【0 3 3 7】

なお、繰り返し単位（b y）は、一般式（K A－１）又は（K B－１）で表される部分構造を有する基を有することで、好ましいアルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有するが、一般式（K A－１）で表される部分構造、Y¹ 及び Y² が１価である場合の（K B－１）で表される部分構造の場合のように、該部分構造が結合手を有しない場合は、該部分構造を有する基とは、該部分構造における任意の水素原子を少なくとも１つ除いた１価以上の基を有する基である。

20

【0 3 3 8】

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

【0 3 3 9】

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

【0 3 4 0】

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

30

【0 3 4 1】

一般式（K A－１）で表される環構造は、置換基を有していてもよく、例えば、置換基 Z_{k a 1} を n k a 個有していてもよい。

【0 3 4 2】

Z_{k a 1} は、複数ある場合はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基、ラクトン環基、又は電子求引性基を表す。

【0 3 4 3】

Z_{k a 1} 同士が連結して環を形成しても良い。Z_{k a 1} 同士が連結して形成する環としては、例えば、シクロアルキル環、ヘテロ環（環状エーテル環、ラクトン環など）が挙げられる。

40

【0 3 4 4】

n k a は 0 ～ 1 0 の整数を表す。好ましくは 0 ～ 8 の整数、より好ましくは 0 ～ 5 の整数、さらに好ましくは 1 ～ 4 の整数、最も好ましくは 1 ～ 3 の整数である。

【0 3 4 5】

Z_{k a 1} としての電子求引性基は、後述の Y¹ 及び Y² としての電子求引性基と同様である。なお、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

【0 3 4 6】

Z_{k a 1} は好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、又は電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又は電子求

50

引性基である。なお、エーテル基としては、アルキル基又はシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基は前記と同義である。

【0347】

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

【0348】

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

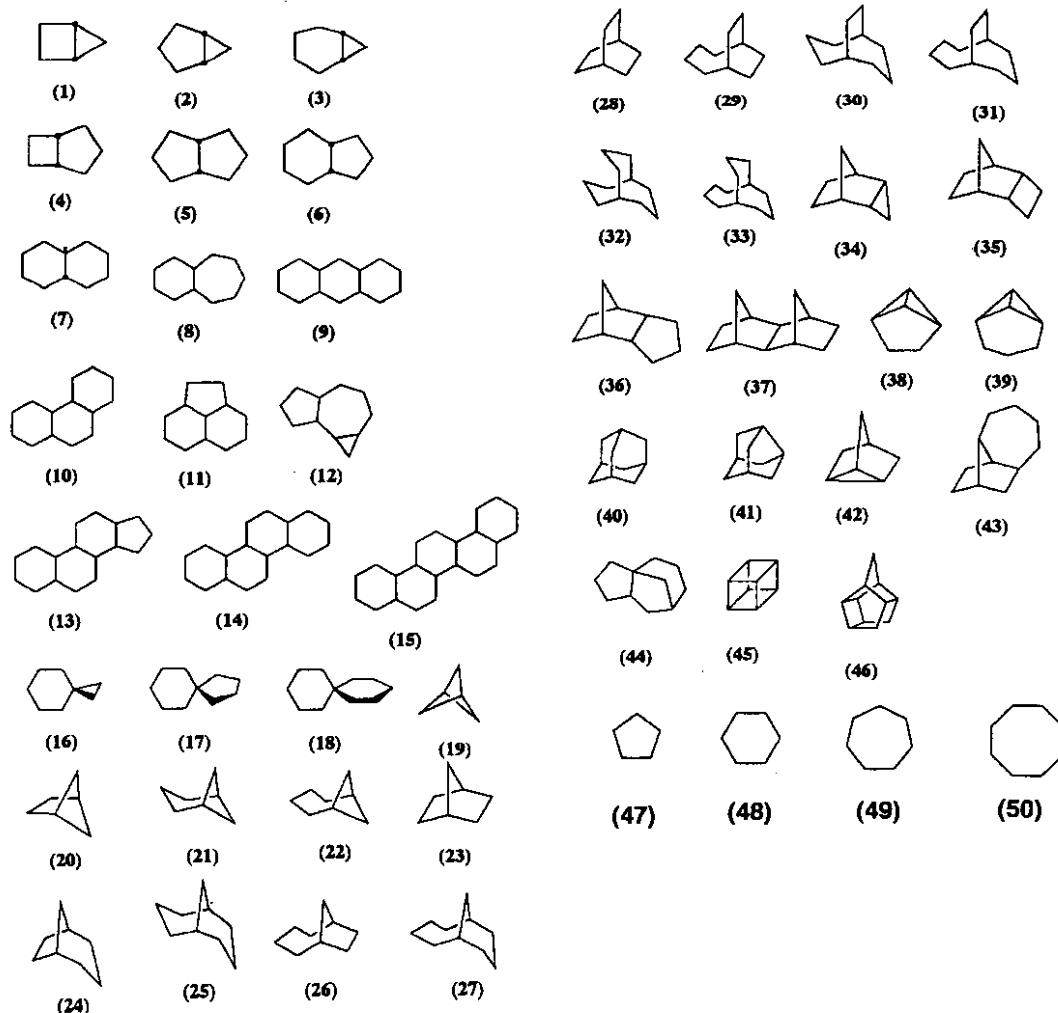
【0349】

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

10

20

【化 7 2】



10

20

【0350】

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

30

【0351】

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

40

【0352】

また、上記基は更に置換基を有していてもよく、更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベン

50

ジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0353】

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

10

【0354】

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

【0355】

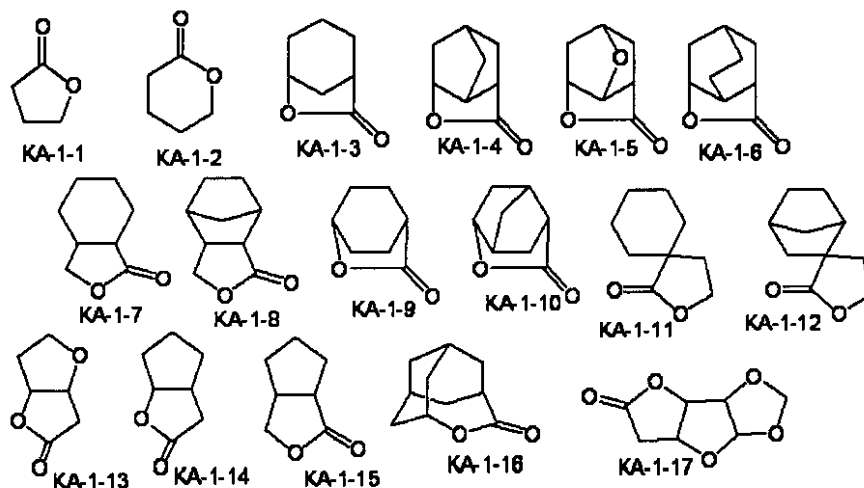
一般式（KA-1）で表される環構造が結合してもよい周辺の環構造については、例えば、下記（KA-1-1）～（KA-1-17）におけるもの、又はこれに準じたものを挙げることができる。

【0356】

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

20

【化73】



30

【0357】

上記ラクトン環構造を含有する構造は、置換基を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基としては、上記一般式（KA-1）が示す環構造が有してもよい置換基 Z_{ka1} と同様のものが挙げられる。

40

【0358】

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

【0359】

一般式（KB-1）における Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、電子求引性基を表す。

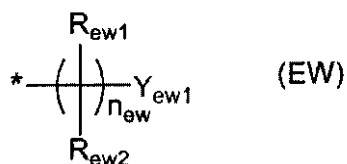
【0360】

電子求引性基は、下記式（EW）で示す部分構造である。式（EW）における*は（K

50

A-1) に直結している結合手、又は (KB-1) 中の X に直結している結合手を表す。

【化 7 4】



【0361】

式 (EW) 中、

10

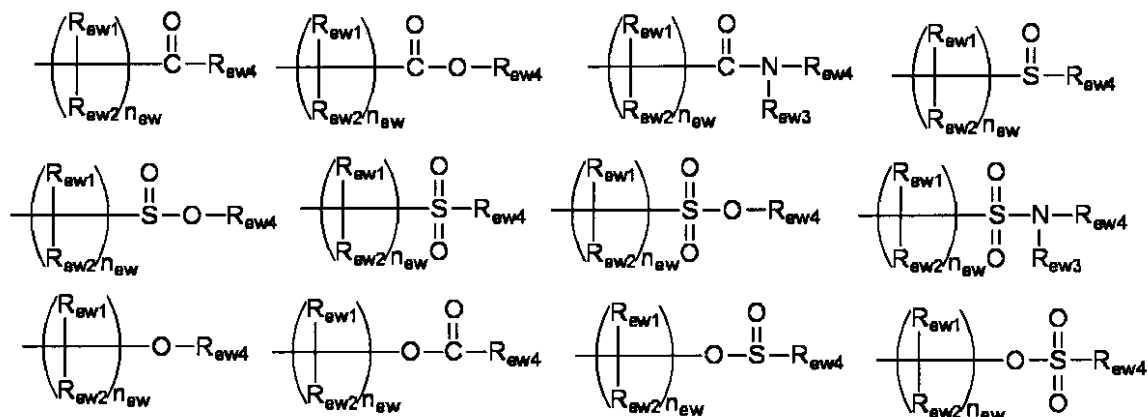
n_{ew} は $-C(R_{ew1})(R_{ew2})-$ で表される連結基の繰り返し数であり、0 又は 1 の整数を表す。 n_{ew} が 0 の場合は単結合を表し、直接 Y_{ew1} が結合していることを示す。

【0362】

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

20

【化 7 5】



30

【0363】

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

40

【0364】

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

【0365】

R_{ew1} 、 R_{ew2} は、各々独立して任意の置換基を表し、例えば水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

【0366】

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

50

【0367】

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

【0368】

R_{f2} 、 R_{f3} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して環を形成してもよい。有機基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等を表す。 R_{f2} は R_{f1} と同様の基を表すか、又は R_{f3} と連結して環を形成していることがより好ましい。

10

【0369】

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

【0370】

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

【0371】

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

20

【0372】

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

【0373】

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

30

【0374】

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

【0375】

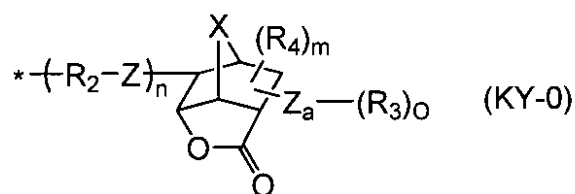
また、繰り返し単位(b_y)が、上記繰り返し単位(b*)又は繰り返し単位(b'')に該当し、かつ、一般式 $(KA-1)$ で表される部分構造を有する場合、一般式 $(KA-1)$ で表される部分構造は、極性変換基が、一般式 $(KA-1)$ で示す構造における $-COO-$ で表される部分構造であることがより好ましい。

40

【0376】

繰り返し単位(b_y)は、一般式 $(KY-0)$ で表わされる部分構造を有する繰り返し単位でありえる。

【化 7 6】



【0377】

10

一般式（KY-0）に於いて、

R₂ は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なってもよい。

【0378】

R₃ は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換され、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

【0379】

R₄ は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又は R-C(=O)-若しくは R-C(=O)O-で表される基（R は、アルキル基若しくはシクロアルキル基を表す。）を表す。R₄ が複数個ある場合は、同じでも異なってもよく、また、2 つ以上の R₄ が結合し、環を形成していても良い。

20

【0380】

X は、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

【0381】

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

【0382】

* は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。

【0383】

30

o は、置換基数であって、1～7 の整数を表す。

【0384】

m は、置換基数であって、0～7 の整数を表す。

【0385】

n は、繰り返し数を表し、0～5 の整数を表す。

【0386】

-R₂-Z- の構造として好ましくは、-(CH₂)₁-COO- で表される構造が好ましい（1 は 1～5 の整数を表す）。

【0387】

R₂ としての鎖状若しくは環状アルキレン基の好ましい炭素数範囲及び具体例は、一般式（bb）の Z₂ における鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

40

【0388】

R₃ としての直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基の炭素数は、直鎖状の場合、好ましくは 1～30、更に好ましくは 1～20 であり、分岐状の場合、好ましくは 3～30、更に好ましくは 3～20 であり、環状の場合、6～20 である。R₃ の具体例としては、上記した Z_{k a 1} としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例を挙げることができる。

【0389】

R₄ 及び R としてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、

50

具体例は、上記した $Z_{k a 1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

【0390】

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

【0391】

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

10

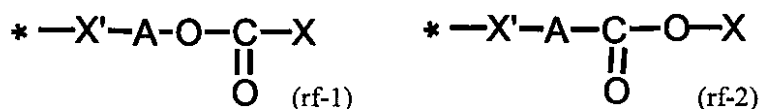
【0392】

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

【0393】

また、繰り返し単位 ($b y$) の具体的な構造として、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位も挙げられる。

【化77】



20

【0394】

一般式 (rf-1) 及び (rf-2) 中、

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

【0395】

30

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

【0396】

X は、電子求引性基を表し、その具体例としては、前述の Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基を挙げることができ、好ましくは、フッ化アルキル基、フッ化シクロアルキル基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラルキル基、シアノ基、ニトロ基である。

40

【0397】

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

【0398】

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

【0399】

極性変換基がアルカリ現像液の作用により分解し極性変換がなされることによって、アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角を下げる事が出来る。アルカリ現像後における膜の水との後退接触角が下がることは、現像欠陥の抑制の観点から好ましい。

50

【0400】

アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角は、温度 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $45 \pm 5\%$ において 50° 以下であることが好ましく、より好ましくは 40° 以下、さらに好ましくは 35° 以下、最も好ましくは 30° 以下である。

【0401】

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

10

【0402】

アルカリ現像後における膜の上記後退接触角は、以下に示す膜について、後掲の実施例に記載の拡張収縮法により測定した場合の接触角である。すなわち、シリコンウエハ（8インチ口径）上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、 205°C で、60秒間ベークを行い形成された膜厚98nmの反射防止膜上に、本発明の組成物を塗布し、 120°C で60秒間ベークを行い、膜厚120nmの膜を形成する。この膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して得られる膜についての、拡張収縮法による接触角である。

20

【0403】

樹脂（B）のアルカリ現像液に対する加水分解速度は $0.001\text{nm}/\text{秒}$ 以上であることが好ましく、 $0.01\text{nm}/\text{秒}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1\text{nm}/\text{秒}$ 以上であることが最も好ましい。

【0404】

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

【0405】

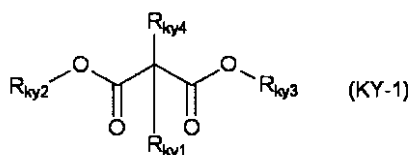
また、繰り返し単位（by）は、少なくとも2つ以上の極性変換基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。

30

【0406】

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

【化78】



40

【0407】

一般式（KY-1）において、

$\text{R}_{\text{ky}1}$ 、 $\text{R}_{\text{ky}4}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、又はアリアル基を表す。或いは、 $\text{R}_{\text{ky}1}$ 、 $\text{R}_{\text{ky}4}$ が同一の原子と結合して二重結合を形成していてもよく、例えば $\text{R}_{\text{ky}1}$ 、 $\text{R}_{\text{ky}4}$ が同一の酸素原子と結合してカルボニル基の一部（ $=\text{O}$ ）を形成してもよい。

【0408】

$\text{R}_{\text{ky}2}$ 、 $\text{R}_{\text{ky}3}$ はそれぞれ独立して電子求引性基であるか、又は $\text{R}_{\text{ky}1}$ と $\text{R}_{\text{ky}4}$

50

$_2$ が連結してラクトン環を形成するとともに R_{ky3} が電子求引性基である。形成するラクトン環としては、前記 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) の構造が好ましい。電子求引性基としては、前記式 (KB-1) における Y_1 、 Y_2 と同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、又は、前記 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基である。好ましくは R_{ky3} がハロゲン原子、又は、前記 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基であり、 R_{ky2} は R_{ky1} と連結してラクトン環を形成するか、ハロゲン原子を有さない電子求引性基である。

【0409】

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

10

【0410】

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

【0411】

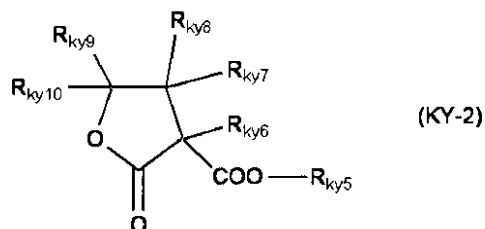
R_{ky1} と R_{ky2} が連結して形成するラクトン環としては、前記 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) の構造が好ましい。電子求引性基としては、前記式 (KB-1) における Y_1 、 Y_2 と同様のものが挙げられる。

【0412】

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

20

【化79】



30

【0413】

式 (KY-2) 中、

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

【0414】

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

【0415】

R_{ky5} は電子求引性基を表す。電子求引性基は前記 Y_1 、 Y_2 におけるものと同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、又は、前記 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基である。

40

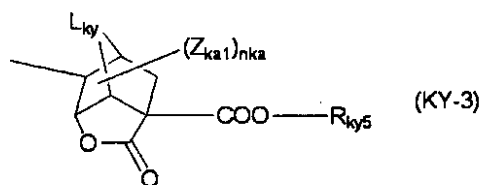
【0416】

$R_{ky5} \sim R_{ky10}$ は具体的には式 (KA-1) における Z_{ka1} と同様の基が挙げられる。

【0417】

式 (KY-2) で表される構造は、下記一般式 (KY-3) で示す部分構造であることがより好ましい。

【化 8 0】



【0 4 1 8】

式 (KY-3) 中、Z_{ka1}、nka は各々前記一般式 (KA-1) と同義である。R_{ky5} は前記式 (KY-2) と同義である。

10

【0 4 1 9】

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

【0 4 2 0】

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

20

【0 4 2 1】

繰り返し単位 (b_y) が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である場合 (すなわち、前記繰り返し単位 (b') 又は (b'')) に相当する場合)、繰り返し単位 (b_y) におけるフッ素原子を有する部分構造としては、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式 (F2) ~ (F4) で表される基を挙げることができる。またこの場合、繰り返し単位 (b_y) における珪素原子を有する部分構造は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式 (CS-1) ~ (CS-3) で表される基を挙げることができる。

30

【0 4 2 2】

樹脂 (B) に於ける、繰り返し単位 (b_y) の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、10 ~ 100 mol % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 99 mol %、更に好ましくは 30 ~ 97 mol %、最も好ましくは 40 ~ 95 mol % である。

【0 4 2 3】

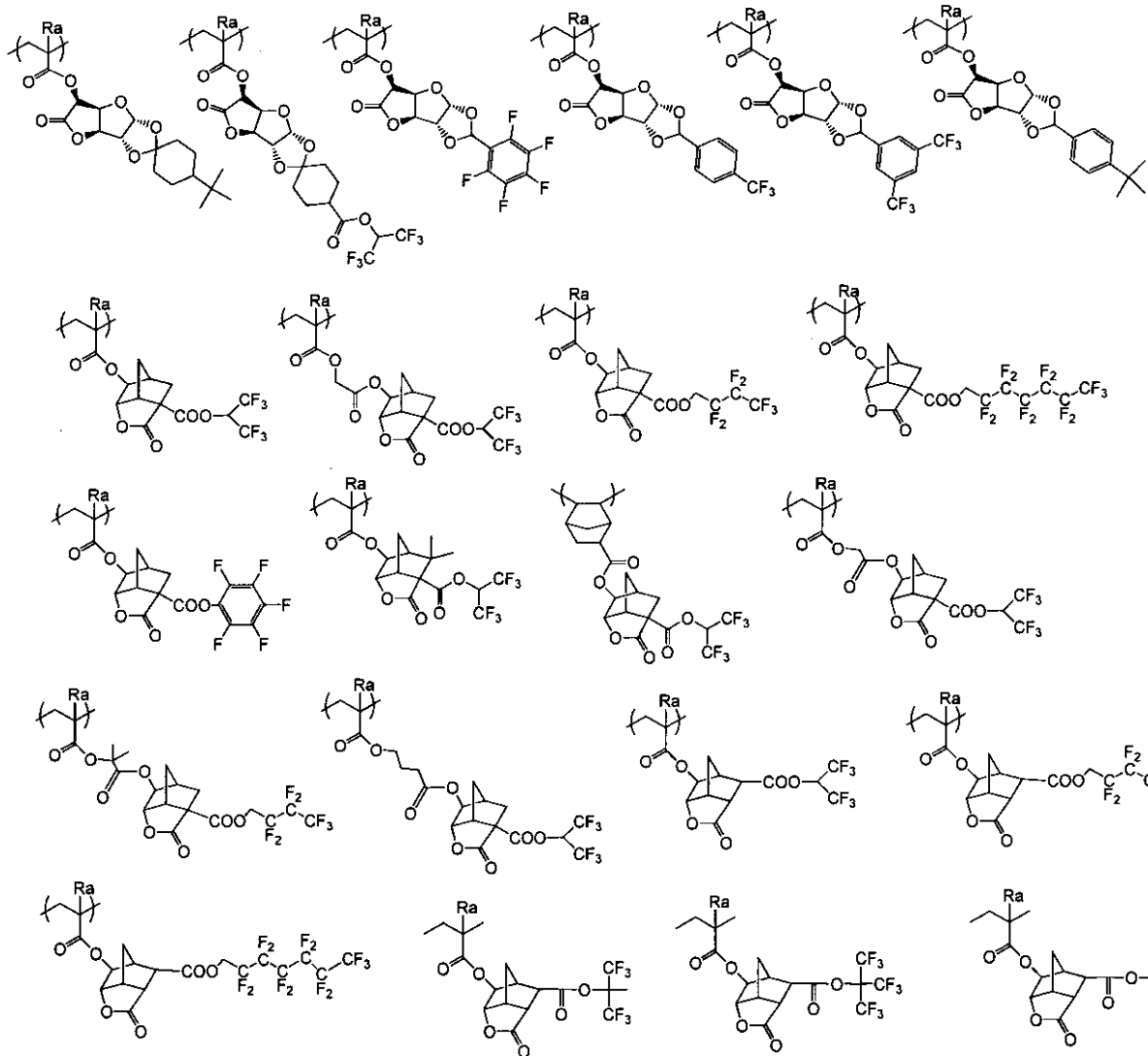
アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有する繰り返し単位 (b_y) の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。また、前記樹脂 (A) の繰り返し単位 (a₃) の具体例として挙げたものも、繰り返し単位 (b_y) の具体例として挙げることができる。

40

【0 4 2 4】

R_a は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

【化 8 1】



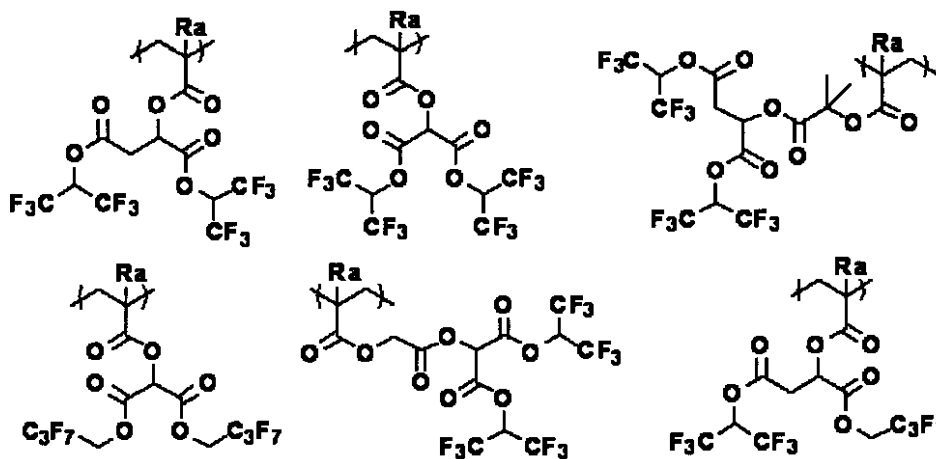
10

20

30

【 0 4 2 5 】

【化 8 2】



40

【 0 4 2 6 】

樹脂 (B) に於ける、酸の作用により分解する基 (z) を有する繰り返し単位 (bz) は、樹脂 (A) で挙げる酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

50

【0427】

繰り返し単位 (b z) が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である場合 (すなわち、前記繰り返し単位 (b') 又は (b'')) に相当する場合)、繰り返し単位 (b z) におけるフッ素原子を有する部分構造としては、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式 (F 2) ~ (F 4) で表される基を挙げることができる。またこの場合、繰り返し単位 (b y) における珪素原子を有する部分構造は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式 (C S - 1) ~ (C S - 3) で表される基を挙げることができる。

10

【0428】

樹脂 (B) に於ける、酸の作用により分解する基 (z) を有する繰り返し単位 (b z) の含有量は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 80 mol % が好ましく、より好ましくは 10 ~ 80 mol %、更に好ましくは 20 ~ 60 mol % である。

【0429】

以上、上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する繰り返し単位 (b) について説明したが、樹脂 (B) に於ける、繰り返し単位 (b) の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 98 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 98 mol %、更に好ましくは 5 ~ 97 mol %、最も好ましくは 10 ~ 95 mol % である。

20

【0430】

繰り返し単位 (b') の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 100 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 99 mol %、更に好ましくは 5 ~ 97 mol %、最も好ましくは 10 ~ 95 mol % である。

【0431】

繰り返し単位 (b*) の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 90 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 80 mol %、更に好ましくは 5 ~ 70 mol %、最も好ましくは 10 ~ 60 mol % である。繰り返し単位 (b*) と共に用いられる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、10 ~ 99 mol % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 97 mol %、更に好ましくは 30 ~ 95 mol %、最も好ましくは 40 ~ 90 mol % である。

30

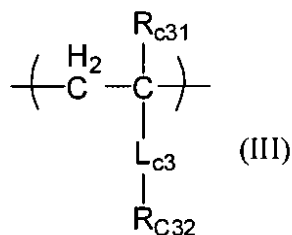
【0432】

繰り返し単位 (b'') の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 100 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 99 mol %、更に好ましくは 5 ~ 97 mol %、最も好ましくは 10 ~ 95 mol % である。

樹脂 (B) は、更に、下記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【化 8 3】

40



【0433】

一般式 (I I I) に於いて、

R_{C31} は、水素原子、アルキル基、又はフッ素で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は -CH₂-O-R_{ac2} 基を表す。式中、R_{ac2} は、水素原子、アルキル

50

基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0434】

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

【0435】

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0436】

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

10

【0437】

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

【0438】

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

【0439】

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

【0440】

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

20

【0441】

R_{c32} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

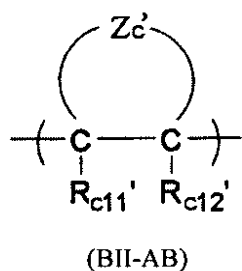
【0442】

L_{c3} の2価の連結基は、アルキレン基（好ましくは炭素数1～5）、オキシ基、フェニレン基、エステル結合（ $-COO-$ で表される基）が好ましい。

【0443】

樹脂 (B) は、更に、下記一般式 (B I I - A B) で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

【化84】



30

【0444】

式 (B I I - A B) 中、

R_{c11}' 及び R_{c12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

40

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

【0445】

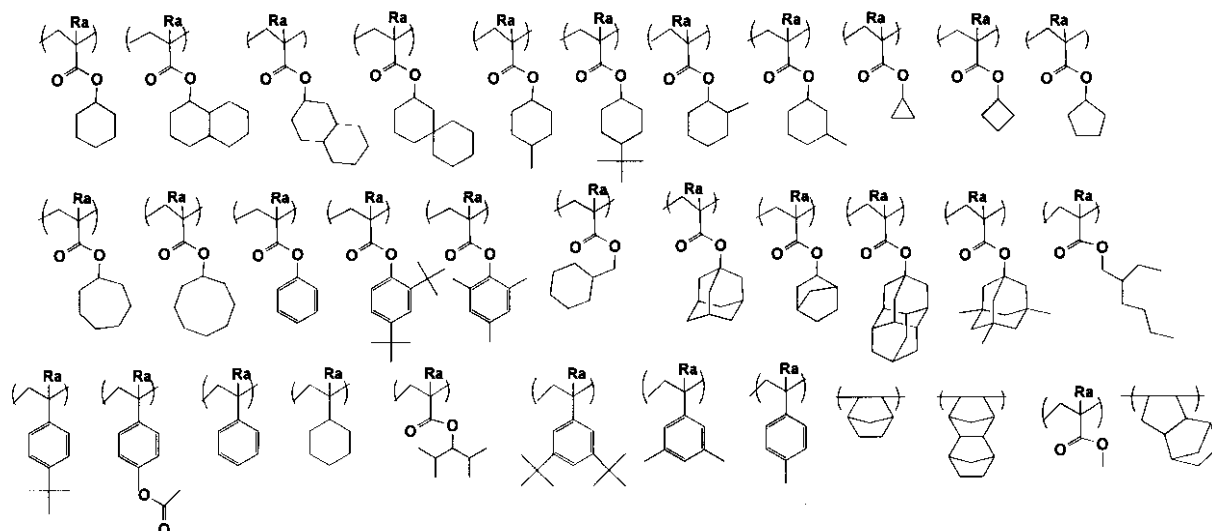
一般式 (I I I)、(B I I - A B) で表される繰り返し単位における各基が、フッ素原子又は珪素原子を含む基で置換されている場合、その繰り返し単位は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位にも相当する。

【0446】

以下に一般式 (I I I)、(B I I - A B) で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、C

50

【化 8 5】



10

【 0 4 4 7 】

20

【 0 4 4 8 】

30

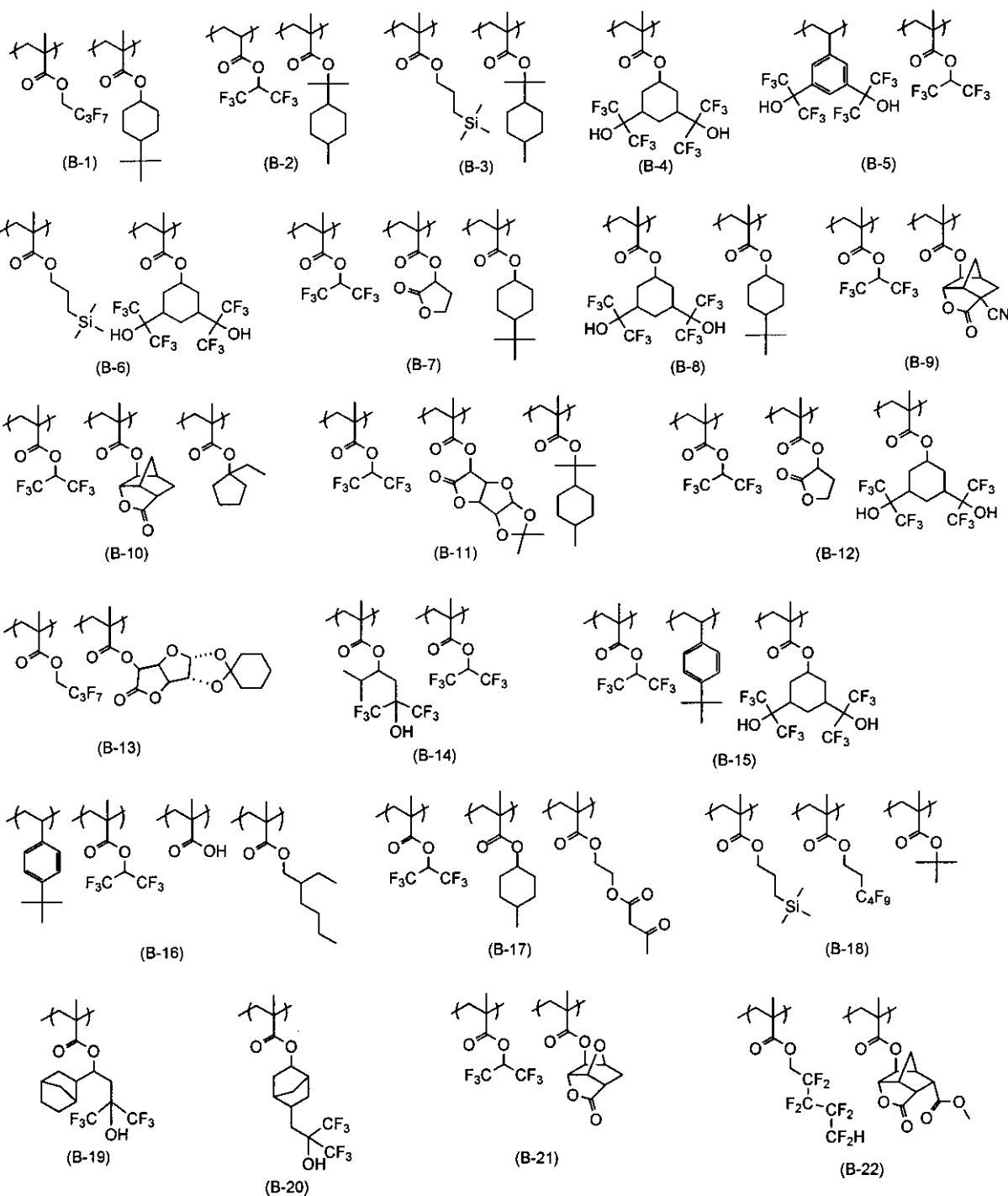
【 0 4 4 9 】

反応溶媒、重合開始剤、反応条件（温度、濃度等）、及び、反応後の精製方法は、樹脂（A）で説明した内容と同様である。

【 0 4 5 0 】

以下に樹脂（Ｂ）の具体例を示す。また、後掲の表に、各樹脂における繰返し単位のモル比（各繰返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

【化 8 6】



10

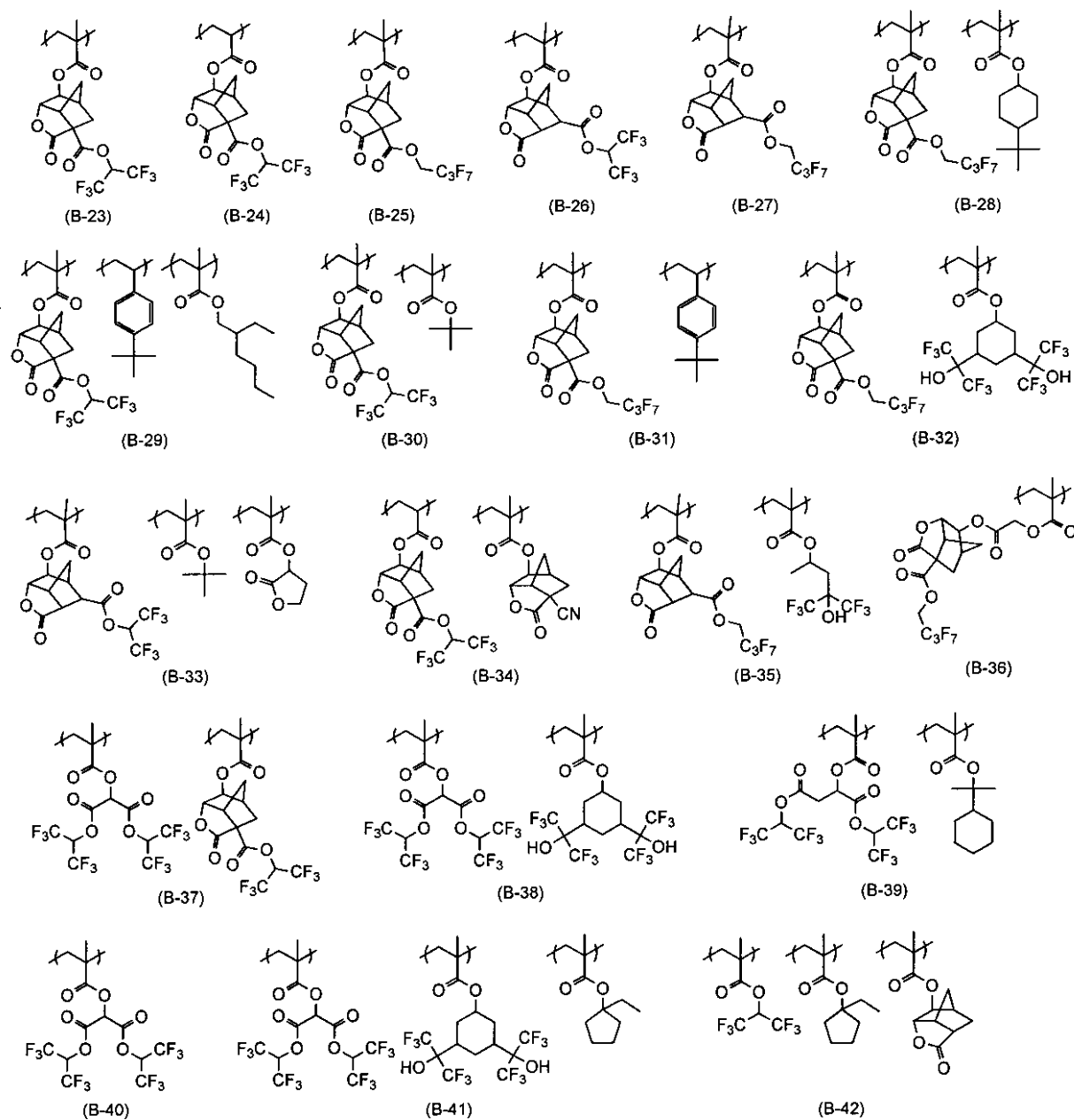
20

30

【 0 4 5 1】

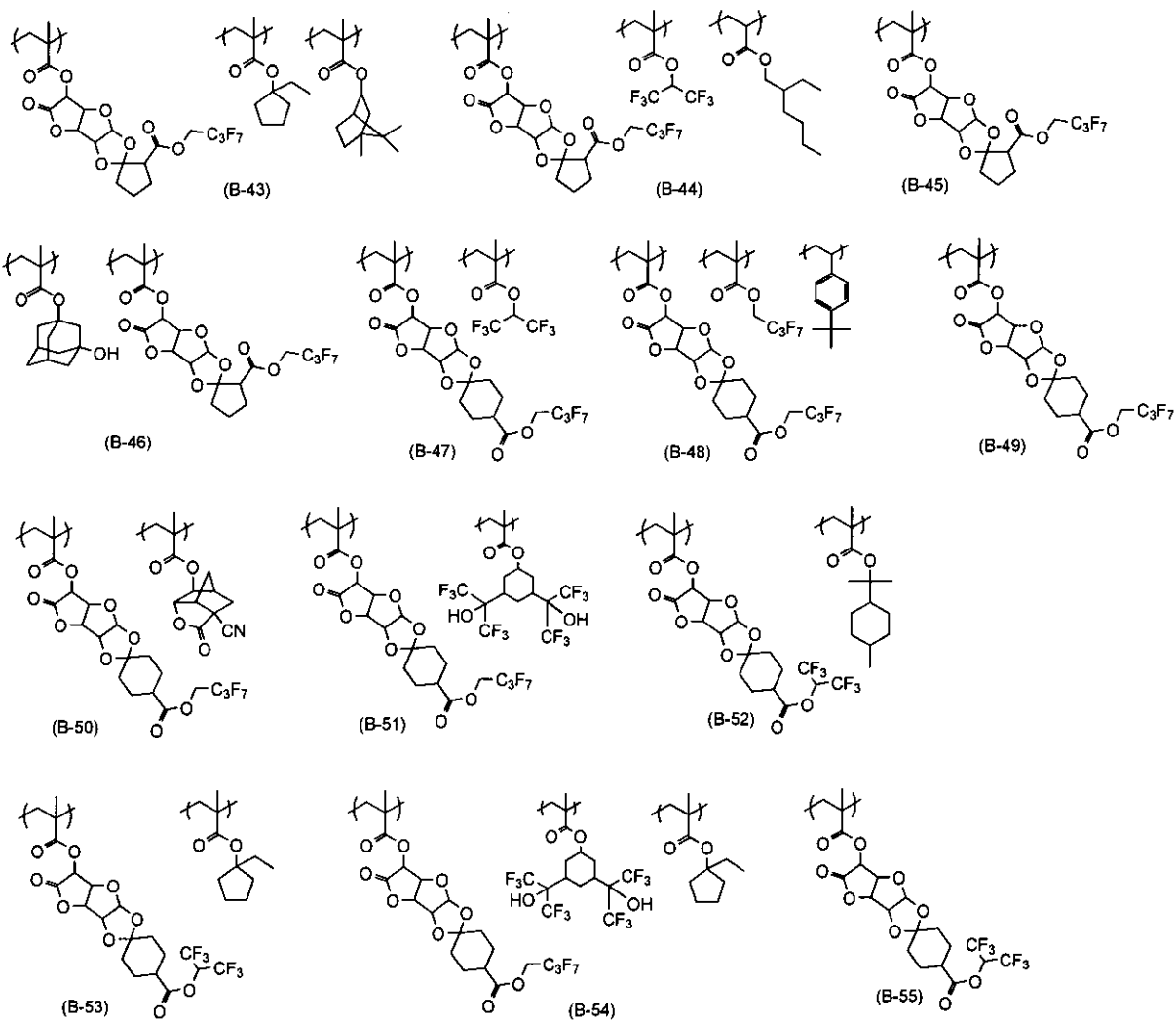
40

【化 8 7】



【 0 4 5 2 】

【化 8 8】



10

20

30

【 0 4 5 3】

【表 1】

表1							
ポリマー	組成比(mol%)	Mw	Mw/Mn	ポリマー	組成比(mol%)	Mw	Mw/Mn
B-1	50/50	6000	1.5	B-29	80/15/5	18000	1.8
B-2	30/70	6500	1.4	B-30	60/40	25000	1.8
B-3	45/55	8000	1.4	B-31	90/10	19000	1.6
B-4	100	15000	1.7	B-32	60/40	20000	1.8
B-5	60/40	6000	1.4	B-33	50/30/20	11000	1.6
B-6	40/60	8000	1.4	B-34	60/40	12000	1.8
B-7	30/40/30	8000	1.4	B-35	60/40	15000	1.6
B-8	60/40	8000	1.3	B-36	100	22000	1.8
B-9	50/50	6000	1.4	B-37	20/80	35000	1.6
B-10	40/40/20	7000	1.4	B-38	30/70	12000	1.7
B-11	40/30/30	9000	1.6	B-39	30/70	9000	1.5
B-12	30/30/40	6000	1.4	B-40	100	9000	1.5
B-13	60/40	9500	1.4	B-41	40/15/45	12000	1.9
B-14	60/40	8000	1.4	B-42	30/30/40	13000	2.0
B-15	35/35/30	7000	1.4	B-43	40/40/20	23000	2.1
B-16	50/40/5/5	6800	1.3	B-44	65/30/5	25000	1.6
B-17	20/30/50	8000	1.4	B-45	100	15000	1.7
B-18	25/25/50	6000	1.4	B-46	20/80	9000	1.7
B-19	100	9500	1.5	B-47	70/30	18000	1.5
B-20	100	7000	1.5	B-48	60/20/20	18000	1.8
B-21	50/50	6000	1.6	B-49	100	12000	1.4
B-22	40/60	9600	1.3	B-50	60/40	20000	1.6
B-23	100	20000	1.7	B-51	70/30	33000	2.0
B-24	100	25000	1.4	B-52	60/40	19000	1.8
B-25	100	15000	1.7	B-53	50/50	15000	1.5
B-26	100	12000	1.8	B-54	40/20/40	35000	1.9
B-27	100	18000	1.3	B-55	100	16000	1.4
B-28	70/30	15000	2.0				

【0454】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを含有する疎水性の樹脂（B）を含有することにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成された膜の表層に樹脂（B）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対する該膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。

【0455】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなる塗膜をベークした後で且つ露光前の膜の後退接触角は露光時の温度、通常室温 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $45 \pm 5\%$ において $60^\circ \sim 90^\circ$ が好ましく、より好ましくは 65° 以上、更に好ましくは 70° 以上、特に好ましくは 75° 以上である。

【0456】

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

【0457】

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

【0458】

樹脂（B）は、疎水的であるためアルカリ現像後に現像残渣（スカム）、BLOB欠陥が悪化しやすいが、少なくとも1つの分岐部を介してポリマー鎖を3つ以上有することで直鎖型樹脂に比べ、アルカリ溶解速度が向上するため現像残渣（スカム）、BLOB欠陥性

能が改善される。

【0459】

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

【0460】

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

【0461】

樹脂（B）の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000、より好ましくは2,000～50,000、更に好ましくは3,000～30,000である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

【0462】

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の樹脂（B）の含有率は、感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.01～20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～15質量%、更に好ましくは0.1～10質量%であり、特に好ましくは0.5～8質量%である。

樹脂（B）は1種類単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0463】

<溶剤>

本発明に係る組成物は、溶剤を更に含有していてもよい。

この溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を含有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

【0464】

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

【0465】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げられる。

【0466】

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

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシブ

ロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

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

【0467】

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

10

20

【0468】

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

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

ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピルが好ましく挙げられる。

【0469】

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

30

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

【0470】

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

40

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

50

ブタノンが最も好ましい。

【0471】

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

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

【0472】

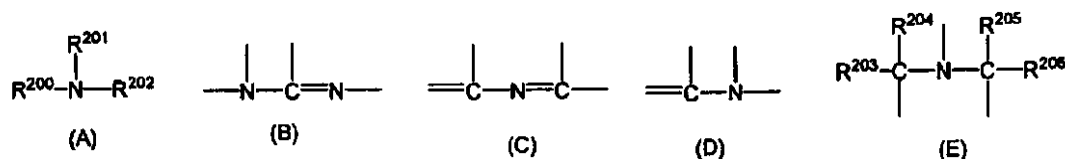
＜塩基性化合物＞

10

本発明に係る組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を更に含有していてもよい。

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

【化89】



20

【0473】

一般式（A）及び（E）中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（炭素数6～20）を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

【0474】

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

30

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

【0475】

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

40

【0476】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（*tert*-ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムヒ

50

ドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2,6-ジイソプロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジブチルアニリン、N,N-ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

10

【0477】

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

【0478】

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3~9個、さらに好ましくは4~6個である。オキシアルキレン基の中でも $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の構造が好ましい。

20

【0479】

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

30

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

本発明に係る組成物が塩基性化合物を含んでいる場合、その含有率は、本発明の組成物の全固形分を基準として、通常は0.001~10質量%であり、好ましくは0.01~5質量%である。

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の含有割合は、酸発生剤/塩基性化合物(モル比)=2.5~300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤/塩基性化合物(モル比)は、より好ましくは3.5~200、更に好ましくは3.5~150である。

40

【0480】

＜酸の作用により脱離する基を有し、該脱離により塩基性が増大する低分子化合物＞

本発明に係る組成物は、酸の作用により脱離する基を有し、該脱離により塩基性が増大する低分子化合物(以下において、「低分子化合物」ともいう。)を含有することが好ましい。

酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、又はヘミアミナールエーテル基であることが好ましく、カルバメート基又はヘミアミナールエーテル基であることが特に好ましい。

【0481】

50

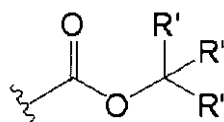
酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物の分子量は、100～1000が好ましく、100～700がより好ましく、100～500が特に好ましい。

【0482】

低分子化合物としては、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体が好ましい。

低分子化合物は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有していてもよい。カルバメート基を構成する保護基は、例えば、下記一般式(d-1)により表される。

【化90】



(d-1)

10

【0483】

一般式(d-1)中、

R'は、各々独立に、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を表す。R'は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R'は、より好ましくは、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基である。より好ましくは、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又はシクロアルキル基である。

20

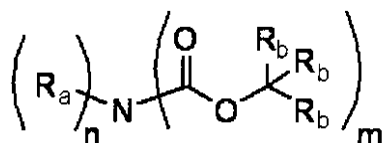
【0484】

低分子化合物は、上述の塩基性化合物と一般式(d-1)で表される構造を任意に組み合わせることで構成することも出来る。

低分子化合物は、下記一般式(A)で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

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

【化91】



(A)

30

【0485】

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

40

【0486】

R_bは、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシアルキル基を示す。但し、-C(R_b)(R_b)(R_b)において、1つ以上のR_bが水素原子のとき、残りのR_bの少なくとも1つはシクロプロピル基、1-アルコキシアルキル基又はアリール基である。

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

nは0～2の整数を表し、mは1～3の整数を表し、n+m=3である。

【0487】

50

一般式 (A) において、Ra および R b が示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R b が示すアルコキシアルキル基についても同様である。

【0488】

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

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

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

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

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

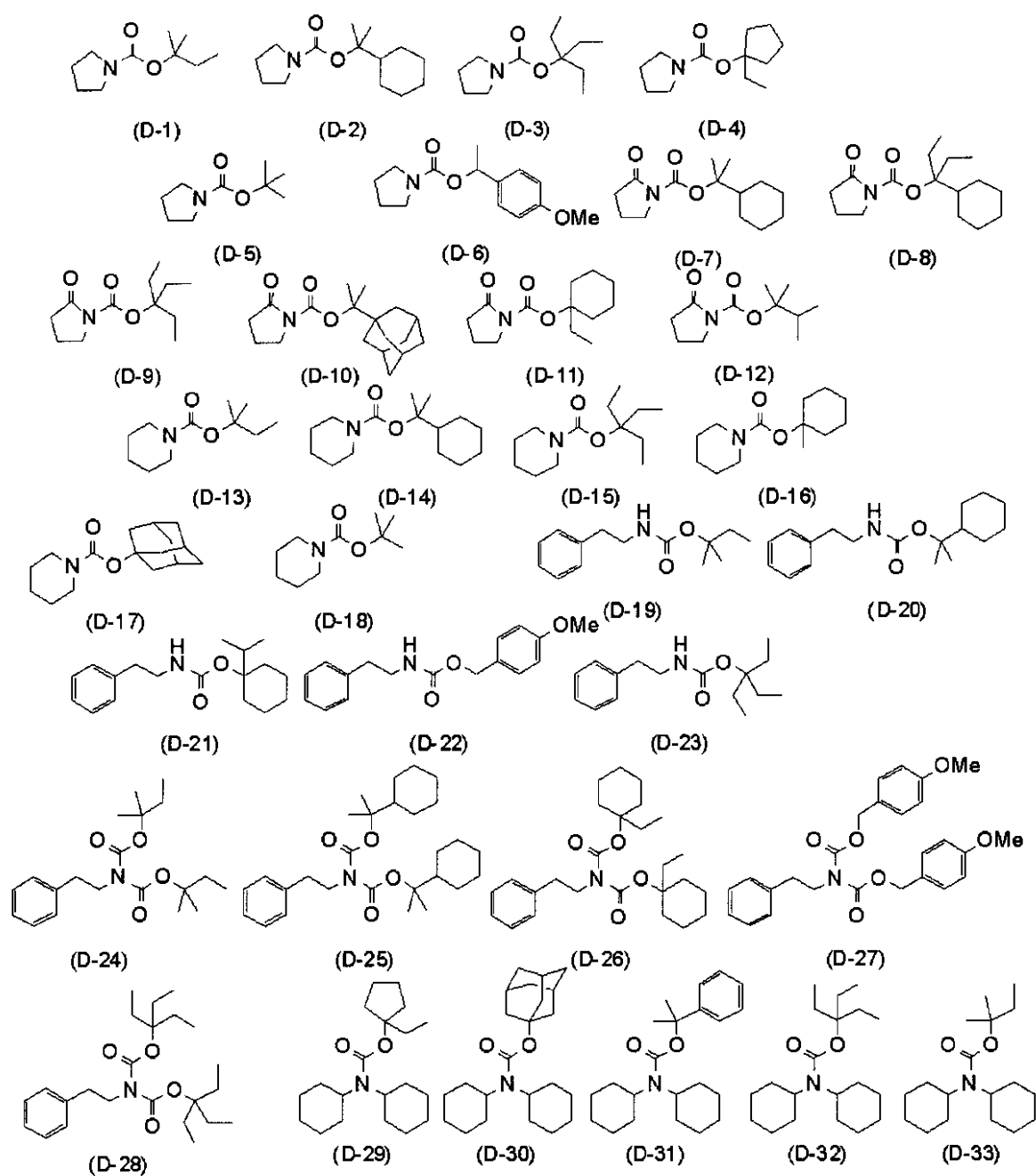
【0489】

また、前記 Ra が相互に結合して、形成する2価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数1～20）若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4-アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5-アザベンゾトリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、テトラゾール、7-アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ[1, 2-a]ピリジン、(1S, 4S)-(+)-2, 5-ジアザビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デック-5-エン、インドール、インドリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、1, 5, 9-トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の1種以上或いは1個以上で置換した基等が挙げられる。

【0490】

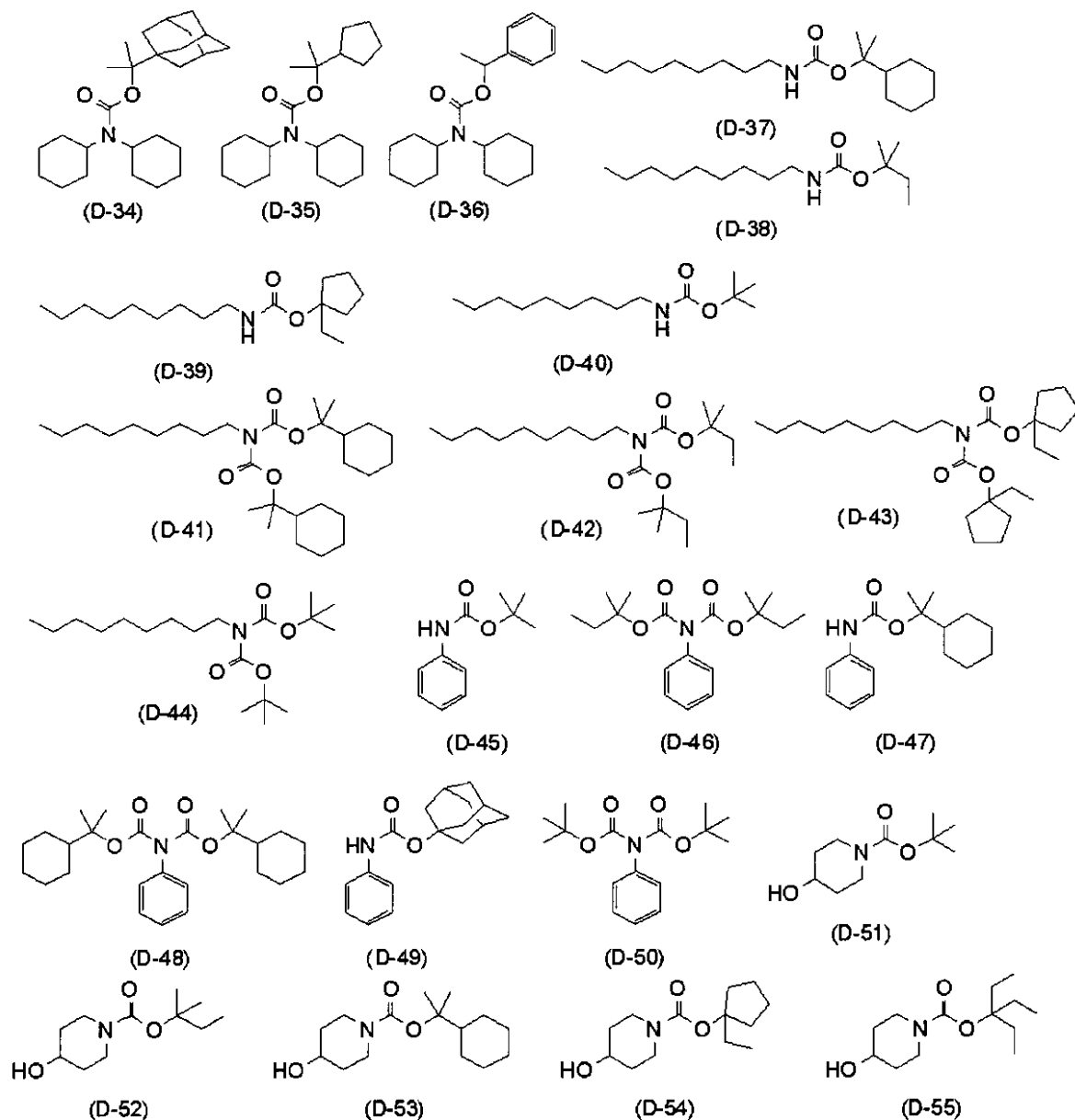
本発明における特に好ましい低分子化合物を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【化 9 2】



【0491】

【化 9 3】



10

20

30

【0492】

一般式(A)で表される化合物は、例えば、特開2009-199021号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0493】

低分子化合物は、一種単独でも又は2種以上を混合しても使用することができる。

本発明において、低分子化合物の含有率は、上述した塩基性化合物と合わせた組成物の全固形分を基準として、通常、0.001～20質量%、好ましくは0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%である。

40

【0494】

酸発生剤と低分子化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤/[低分子化合物+上記塩基性化合物](モル比)=2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤/[低分子化合物+上記塩基性化合物](モル比)は、より好ましくは3.5～200、更に好ましくは3.5～150である。

【0495】

50

<界面活性剤>

本発明の組成物は、更に界面活性剤を含有してもよい。含有する場合、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とケイ素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは２種以上を含有することが好ましい。

【0496】

本発明の組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

【0497】

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等である。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。

【0498】

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

【0499】

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

【0500】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体等を挙げるこ

ができる。

【0501】

また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

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

本発明に係る組成物が界面活性剤を含有している場合、その含有率は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0.1～2質量%、さらに好ましくは0.1～1.5質量%、特に好ましくは0.1～1質量%である。

10

【0502】

<カルボン酸オニウム塩>

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

【0503】

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

20

【0504】

カルボン酸オニウム塩の組成物中の含有率は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

【0505】

<溶解阻止化合物>

本発明の組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有していてもよい。溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、樹脂(A)について説明したものと同様のものが挙げられる。

30

【0506】

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

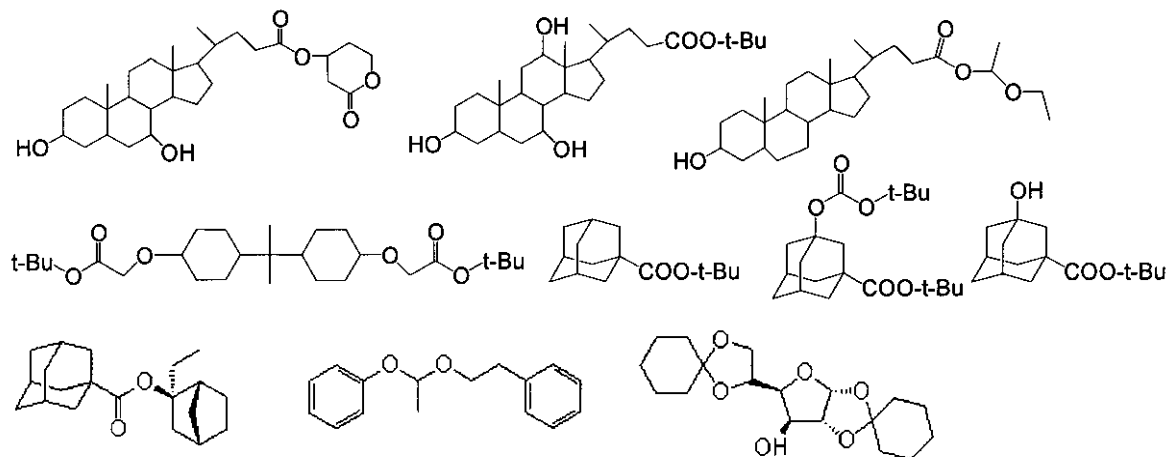
40

【0507】

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

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【化 9 4】



10

【0508】

<その他の添加剤>

本発明の組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシ基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含むことができる。

20

【0509】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号公報、特開平2-28531号公報、米国特許第4,916,210号明細書、欧州特許第219294号明細書等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

【0510】

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

30

【0511】

<パターン形成方法>

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

【0512】

本発明の組成物中の全固形分濃度は、一般的には1～10質量%、より好ましくは1～8.0質量%、さらに好ましくは1.0～7.0質量%である。

【0513】

本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

40

【0514】

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

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

50

【0515】

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

【0516】

膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

【0517】

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

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

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

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

【0518】

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

【0519】

本発明に係る組成物を用いて形成した膜に対しては、液浸露光を行ってもよい。即ち、膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体を満たした状態で、活性光線又は放射線の照射を行ってもよい。これにより、解像性を更に高めることが可能となる。

【0520】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

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

また、更なる短波長化を図るべく、屈折率1.5以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液であってもよく、有機溶剤であってもよい。

【0521】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤(液体)を僅かな割合で添加してもよい。

【0522】

その添加剤としては、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール及びイソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度に変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さ

くできる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

【0523】

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

【0524】

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を向上させるための添加剤を水に加えてもよく、水の代わりに重水（D₂O）を用いてもよい。

10

【0525】

現像工程におけるアルカリ現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩の水溶液が用いられるが、無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン及び環状アミン等の他のアルカリ水溶液も使用可能である。アルカリ現像液には、適当量のアルコール類及び／又は界面活性剤を添加してもよい。

【0526】

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常は0.1～20質量％である。

20

アルカリ現像液のpHは、通常は10.0～15.0である。

【0527】

リンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行ってもよい。

【実施例】

【0528】

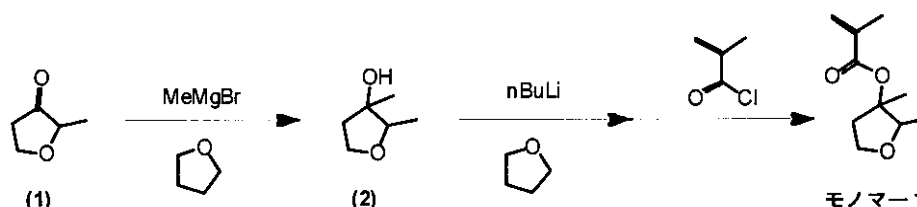
本発明の態様を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、以下の実施例に限定されるものではない。

〔樹脂（A）〕

30

<モノマー合成例1：モノマー1の合成>

【化95】



40

【0529】

氷冷下で、メチルマグネシウムブロミド（35質量％エチルエーテル溶液、約3mol/L：TCI製）100.0ml中に、攪拌しながらTHF（テトラヒドロフラン）165.0gを加え、さらに化合物（1）25.0gをTHF70.0gに溶かした溶液を滴下した。反応溶液を室温に戻して、さらに3時間攪拌した。氷冷下で、反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液165.0mlを滴下し、その後酢酸エチルで抽出した。有機層を集め、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去させることで、化合物（2）が25.0g得られた（収率86％）。

【0530】

化合物（2）20.0gをTHF200.0mlに溶解させ、氷冷下で、n-ブチルリチ

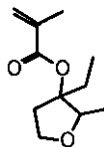
50

ウム（*n*-ヘキサン溶液、2.76 mol/l：関東化学製）68.5 mlを攪拌しながら滴下し、さらに30分攪拌した。その後、メタクリル酸クロリド21.6 gを滴下した。反応溶液を室温に戻して、さらに3時間攪拌した。氷冷下で、反応溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液200.0 mlを滴下し、その後酢酸エチルで抽出した。有機層を集め、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去させた。さらにカラムクロマトグラフィーで精製することで、モノマー1が18.7 g得られた（収率59%）。

【0531】

＜モノマー合成例2：モノマー2の合成＞

【化96】



モノマー2

10

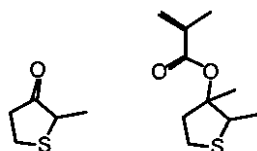
【0532】

メチルマグネシウムブロミドの代わりに、エチルマグネシウムブロミドを用いたこと以外はモノマー1と同様の方法で、モノマー2を合成した。

【0533】

＜モノマー合成例3：モノマー3の合成＞

【化97】



(3)

モノマー3

20

【0534】

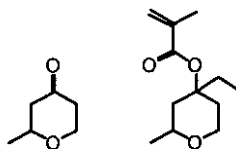
化合物(1)の代わりに化合物(3)を用いたこと以外はモノマー1と同様の方法で、モノマー3を合成した。

30

【0535】

＜モノマー合成例4：モノマー4の合成＞

【化98】



(4)

モノマー4

40

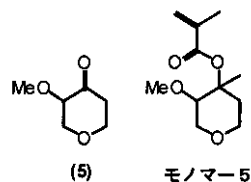
【0536】

化合物(1)の代わりに化合物(4)（Journal of Medicinal Chemistry, 1993, vol.36, Issue2, p.295-296に従い合成した）を用いたこと以外はモノマー2と同様の方法で、モノマー4を合成した。

【0537】

＜モノマー合成例5：モノマー5の合成＞

【化 9 9】



【0 5 3 8】

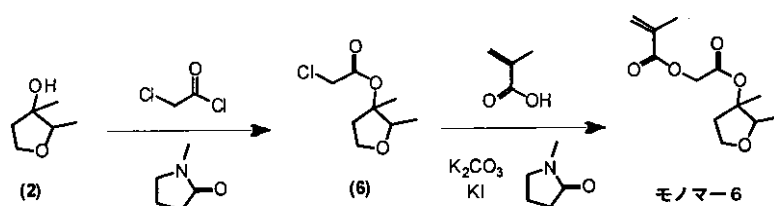
化合物(1)の代わりに化合物(5)(W02005/44264A1の第12頁第12行～第13頁第11行に従い合成した)を用いたこと以外はモノマー1と同様の方法で、モノマー5を合成した。

10

【0 5 3 9】

＜モノマー合成例6：モノマー6の合成＞

【化 1 0 0】



20

【0 5 4 0】

化合物(2) 20.0 g およびピリジン 16.3 g を THF 170 g に溶解させ、この溶液に、氷冷下で、攪拌しながらクロロアセチルクロリド 29.1 g を THF 30 g に溶解させた溶液を滴下した。反応溶液を室温に戻して、さらに3時間攪拌した。反応溶液に 1 N HCl 水溶液 200.0 ml を加え、その後酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去させることで、化合物(6)が 30.2 g 得られた(収率 91%)。

【0 5 4 1】

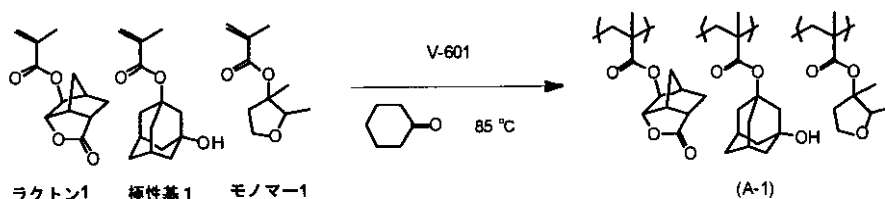
化合物(6) 30.0 g、メタクリル酸 14.7 g、炭酸カリウム 32.3 g および N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 300 g を攪拌して混合させ、氷冷下で攪拌しながら、この溶液にヨウ化カリウム 10.3 g を加えた。反応溶液を 50℃ に加熱して、さらに3時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水 300.0 ml を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を集め、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去させた。さらにカラムクロマトグラフィーで精製することで、モノマー6が 24.6 g 得られた(収率 65%)。

30

【0 5 4 2】

＜樹脂合成例：樹脂(A-1)の合成＞

【化 1 0 1】



40

【0 5 4 3】

窒素気流下、シクロヘキサノン 10.7 g を 3 口フラスコに入れ、これを 85℃ に加熱した。これにラクトン1を 4.4 g、極性基1を 1.2 g、モノマー1を 4.6 g、重

50

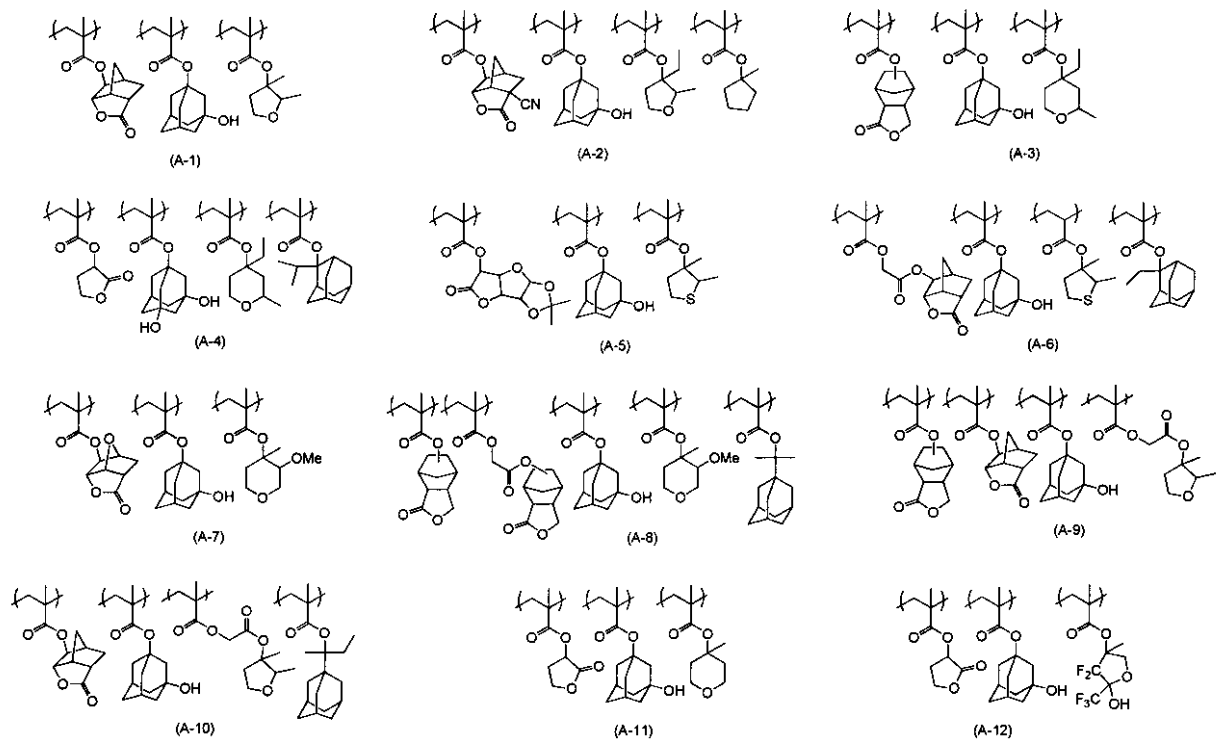
合開始剤 V-601 (和光純薬工業 (株) 製) を 3 種のモノマーの合計に対し 6.5 mol % をシクロヘキサノン 20.0 g に溶解させた溶液を 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 85℃ で 2 時間反応させた。反応液を放冷後、ヘプタン 250.7 g / 酢酸エチル 107.4 g の混合液に滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂 (A-1) が 8.5 g 得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で 8500、分散度 (M_w/M_n) は 1.5 であった。

同様に、以下に示す他の樹脂 (A-2) ~ (A-12) を合成した。

【0544】

実施例で用いた酸分解性樹脂 (A) の構造を以下に示す。また、下記表 2 に、各樹脂における繰り返し単位のモル比率 (構造式における左から順に対応)、重量平均分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n) を示す。

【化102】



【0545】

【表2】

表2							
樹脂(A)	組成(モル比率)					Mw	Mw/Mn
A-1	40	10	50			8500	1.5
A-2	40	10	40	10		9200	1.6
A-3	40	15	45			9500	1.4
A-4	50	5	35	10		9600	1.4
A-5	55	10	35			7500	1.5
A-6	40	10	30	20		7600	1.8
A-7	45	10	45			8500	1.7
A-8	25	25	15	25	10	11000	1.3
A-9	40	10	15	35		8900	1.4
A-10	50	10	30	10		97600	1.6
A-11	40	10	50			9800	1.7
A-12	40	10	50			8100	1.8

【0546】

[露光条件: A r F 液浸露光]

＜感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製＞

下記表 3 に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 4 質量 % の溶液を調製し、これを 0.1 μm のポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過して感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（ポジ型感光性樹脂組成物）を調製した。調製したポジ型感光性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を表 3 に示した。

【0547】

＜画像性能試験＞

シリコンウエハ（12 インチ口径）上に有機反射防止膜 ARC 29 SR（日産化学社製）を塗布し、205℃で、60 秒間ベークを行い、膜厚 98 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型感光性樹脂組成物を塗布し、120℃で、60 秒間ベークを行い、膜厚 100 nm の感光性膜を形成した。得られたウエハを ArF エキシマレーザー液浸スキャナー（ASML 社製 XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ 0.981、インナーシグマ 0.895、XY 偏向）を用い、線幅 75 nm の 1：1 ラインアンドスペースパターンの 6 % ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後 120℃で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（2.38 質量 %）で 30 秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

10

【0548】

＜ラインエッジラフネス＞

ラインエッジラフネス（nm）の測定は測長走査型電子顕微鏡（SEM）を使用してラインアンドスペース 1 / 1 のパターンを観察し、ラインパターンの長手方向のエッジが 5 μm の範囲についてエッジのあるべき基準線からの距離を測長 SEM（（株）日立製作所 S-8840）により 50 ポイント測定し、標準偏差を求め、3 σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

20

【0549】

＜感度＞

75 nm のラインアンドスペース 1 / 1 のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とした。この値が小さいほど、感度が高い。

【表 3】

表3

実施例	樹脂 (A) (2g)	疎水性 樹脂 (B) (mg)	酸発生剤 (C) (mg)	塩基性 化合物 (mg)	界面活性剤 (mg)	有機溶剤 (質量比)	LER (nm)	感度 (mJ/cm ²)
1	A-1	B-2 (40)	C-2 (600)	TMEA (10)	W-4 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	4.6	37
2	A-2	B-3 (40)	C-1 (500)	DIA(6)	W-1 (3)	S1-1/S2-1 (6/4)	4.5	36
3	A-3	B-14 (70)	C-3 (500)	DIA(14)	W-3 (3)	S1-1/S2-1 (7/3)	4.9	40
4	A-4	B-21 (80)	C-2 (500)	DIA(10)	W-4 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	4.8	39
5	A-5	B-32 (60)	C-4 (400)	TOA(6)	-	S1-2/S2-1 (7/3)	5.2	43
6	A-6	B-39 (40)	C-3 (600)	DIA(10)	W-2 (2)	S1-1/S2-2 (9.5/0.5)	5.1	42
7	A-7	B-42 (50)	C-6 (600)	PEA(5)	W-4 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	5.6	44
8	A-8	B-50 (80)	C-8 (500)	DIA(5)	W-5 (3)	S1-1/S2-1 (8/2)	5.4	42
9	A-9	B-55 (30)	C-5 (400)	DIA(10)	W-5 (3)	S1-1/S2-2 (9/1)	5.7	46
10	A-10	B-2 (75)	C-7 (600)	DHA(14)	W-1 (3)	S1-1	5.6	45
11	A-1/A-4 (1g/1g)	B-3 (55)	C-1 (500)	PBI(8)	W-5 (3)	S1-1/S2-1 (8/2)	4.8	39
12	A-3/A-4 (1.5g/0.5g)	B-14 (12)	C-2 (600)	DIA(7)	W-5 (3)	S1-2/S2-1 (7/3)	4.8	39
13	A-6/A-9 (1g/1g)	B-21 (35)	C-5 (400)	DIA(10)	W-1 (3)	S1-1/S2-1 (8/2)	5.2	42
14	A-1	B-32 (40)	C-2/C-8 (400/200)	DIA(15)	W-5 (3)	S1-1/S2-1 (8/2)	4.6	37
15	A-2	B-39 (25)	C-1/C-9 (500/100)	DIA(10)	W-2 (2)	S1-1/S2-3 (8/2)	4.5	36
16	A-3	B-21 (30)	C-3/C-5 (400/100)	DIA/PEA (6/9)	W-1 (3)	S1-1/S2-1 (6/4)	4.9	41
17	A-4	B-32 (50)	C-8 (500)	DIA/DHA (6/10)	W-4 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	5.0	39
18	A-5	B-39 (40)	C-4 (400)	DIA/TOA (12/14)	W-2 (2)	S1-1/S2-3 (9/1)	5.3	43
19	A-6	B-1/B-3 (40/5)	C-8 (600)	DIA(10)	W-3 (3)	S1-1/S2-1 (9/1)	5.1	42
20	A-7	B-4/B-5 (80/5)	C-6 (600)	TMEA(10)	W-4 (2)	S1-1/S2-1 (9/1)	5.8	45
21	A-9	B-55 (30)	C-9 (600)	DIA(10)	W-5 (3)	S1-1	5.9	48
比較例1	A-11	B-2 (50)	C-9 (600)	DIA(10)	W-1 (3)	S1-1/S2-1 (8/2)	7.2	61
比較例2	A-12	B-3 (45)	C-9 (300)	DIA(10)	W-1 (3)	S1-1/S2-1 (8/2)	解像せず	

【0550】

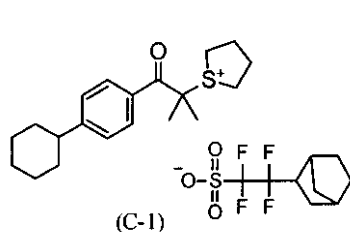
樹脂 (A)、疎水性樹脂 (B) は、先に例示したものに対応する。

酸発生剤 (C)、塩基性化合物、界面活性剤、溶剤は次の通りである。

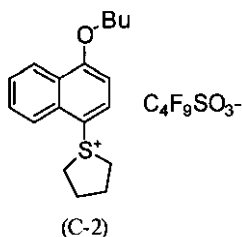
【0551】

(酸発生剤 (C))

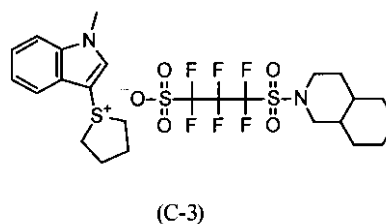
【化 1 0 3】



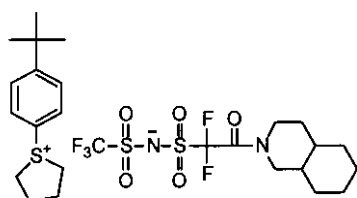
(C-1)



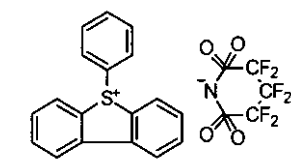
(C-2)



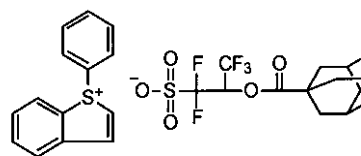
(C-3)



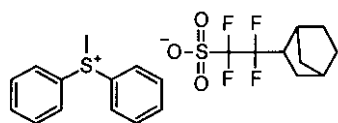
(C-4)



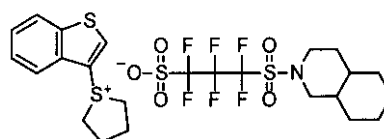
(C-5)



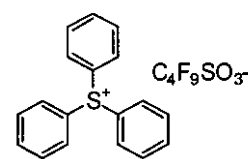
(C-6)



(C-7)



(C-8)



(C-9)

【 0 5 5 2 】

(鹽基性化合物)

D I A : 2, 6-ジイソプロピルアニリン

TMEA：トリス（メトキシエトキシエチル）アミン

PEA : N-フェニルジエタノールアミン

TOA：トリオクチルアミン

PBI : 2-フェニルベンゾイミダゾール

DHA : N, N-ジヘキシルアニリン

(界面活性剤)

W-1:メガファックF176(大日本インキ化学工業(株)製;フッ素系)

W-2:メガファックR08(大日本インキ化学工業(株)製;フッ素及びシリコン

系)

W-3: トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製; フッ素系)

W-4 : P F 6 5 6 (O M N O V A 社 製 ; フ ッ 素 系)

W-5: PF6320 (OMNOVA社製; フッ素系)

(溶劑)

S 1-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S 1 - 2 : シクロヘキサノン

S 2 - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

S 2 - 2 : プロピレンカーボネート

S 2-3 : γ -ブチロラクトン

〔露光条件：A r Fドライ露光〕

実施例 1～実施例 21 で使用した各組成物について、上記 A r F 液浸露光に準じた条件で A r F ドライ露光し、L E R 及び感度について上記に準じた条件で評価した結果、同様に良好な結果が得られた。

フロントページの続き

- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100158805
弁理士 井関 守三
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (72)発明者 飯塚 裕介
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 渋谷 明規
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 丹呉 直紘
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H125 AF16P AF17P AF20P AF21P AF36P AF38P AF45P AF70P AH04 AH10
AH14 AH15 AH16 AH17 AH19 AH22 AH23 AH24 AH29 AJ14X
AJ64X AJ65X AJ68X AJ69X AM10P AM12P AM22P AM23P AM27P AM66P
AM94P AM99P AN08P AN31P AN38P AN39P AN42P AN54P AN62P AN63P
AN64P AN65P AN86P BA01P BA26P BA32P BA33P CA12 CB09 CC03
CC15 CD01P FA03
4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S AL08T BA04Q BA11P BA11Q BA14R BA15P
BA15Q BC03S BC09Q BC09S BC52P BC53P BC53R CA03 CA05 CA06
DA01 DA04 JA38

【要約の続き】

【選択図】 なし