

(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2008-107817

(P2008-107817A)

(43) 公開日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)		G03F 7/039	601		2H025
G03F 7/004 (2006.01)		G03F 7/004	501		
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 4 O L (全 95 頁)

(21) 出願番号	特願2007-250040 (P2007-250040)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成19年9月26日 (2007. 9. 26)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-268605 (P2006-268605)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成18年9月29日 (2006. 9. 29)	(74) 代理人	100115107
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	上村 聡
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	和田 健二
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物およびこれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】高エネルギー線、X線、電子線あるいはEUV光を使用する半導体素子の超微細加工において、感度、解像度、ラインエッジラフネスがいずれも良好であるとともに、さらにアウトガスをも低減され、EUV露光によっても感度、溶解コントラストが良好なレジスト組成物を提供する。

【解決手段】酸の作用によりアルカリ可溶性基を生じる基を含有する低分子量のポリマーと、特定構造のカチオン部位を有し、活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物と、活性光線または放射線の作用により酸を発生する、特定のスルホニウムカチオンを有する化合物を含有するレジスト組成物、および、当該レジスト組成物を用いたパターン形成方法。

【選択図】なし

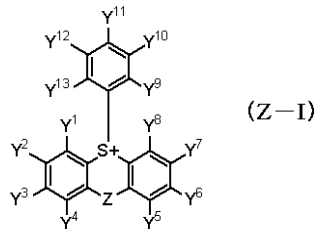
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(B) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する重量平均分子量 1,000 ~ 5,000 のポリマー、及び、

(Z) 一般式 (Z-I) で表される構造を有するスルホニウムカチオンを有する化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化 1】



10

一般式 (Z-I) 中、

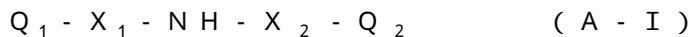
$Y^1 \sim Y^{13}$ は、各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣接するもの同士で互いに結合して環を形成してもよい。

Z は単結合または 2 価の連結基を表す。

20

【請求項 2】

(A) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (A-I) で表される構造を有する化合物を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載のレジスト組成物。



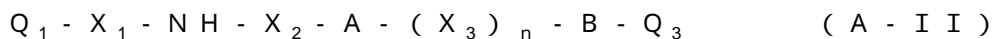
一般式 (A-I) 中、 Q_1 及び Q_2 は、各々独立に、1 価の有機基を表す。但し、 Q_1 及び Q_2 のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を含有する。 Q_1 と Q_2 は、結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有してもよい。

X_1 及び X_2 は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

【請求項 3】

一般式 (A-I) で表される構造を有する化合物が、下記一般式 (A-II) で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のレジスト組成物。

30



一般式 (A-II) 中、 Q_1 及び Q_3 は、各々独立に、1 価の有機基を表す。但し、 Q_1 及び Q_3 のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を含有する。 Q_1 と Q_3 は、結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有してもよい。

X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

A は、2 価の連結基を表す。

B は、単結合、酸素原子又は $-N(Qx)-$ を表す。

Qx は、水素原子、又は一価の有機基を表す。

40

B が $-N(Qx)-$ の時、 Q_3 と Qx が結合して環を形成してもよい。

n は、0 又は 1 を表す。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のレジスト組成物により、レジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるレジスト組成物に

50

関する。さらに詳しくは、電子線、X線、EUV光等を使用して高精細化したパターンを形成しうるフォトリソグラフィーに関し、電子線、X線、EUV光を用いる半導体素子の超微細加工に好適に用いることができるレジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。

10

【0003】

さらに現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線、あるいはEUV光を用いたリソグラフィの開発も進んでいる。中でも、EUVを光源に用いたリソグラフィは、次世代もしくは次々世代の有力なパターン形成技術と位置付けられ、精力的な研究が行われている。使用されるレジストの要求性能としては、高感度、高解像性、良好なラインエッジラフネスが挙げられる。しかし、上記の性能はトレードオフの関係にあるため、如何にしてこれらを同時に満足させるかが重要となる。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留まりを低下させる。特に、 $0.25\mu\text{m}$ 以下の超微細領域ではラインエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。このような課題は、X線や電子線を用いるリソグラフィにおいても同様に重要である。

20

【0004】

また、以上のような要求とは別に、電子線やX線、EUVなどの光源を用いた場合には、真空中で露光を行うために、溶剤などの低沸点化合物や高いエネルギーにより分解したレジスト材料が揮発し、露光装置を汚染するという、アウトガスの問題も重要となってきている。近年、アウトガスの低減に関しては様々な研究が進められて来っており、トップコート層を設けて低分子化合物の揮発を抑制したり（例えば、特許文献1参照）、ポリマーの分解を抑制するラジカルトラップ剤を添加する（例えば、特許文献2参照）、など様々な試みがなされているが、酸発生剤に関してもアウトガス低減の工夫が望まれている。

30

【0005】

これまで、電子線、X線、あるいはEUV光を用いたリソグラフィプロセスに適したレジストとしては、高感度の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられているが、従来、レジストにおいては、主成分として、アルカリ水溶液に不溶または難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる性質を有するフェノール性ポリマー、及び酸発生剤からなる化学増幅型レジスト組成物が検討されてきた。しかし、高分子化合物を基材とする従来のフォトリソグラフィでは、その分子形状が、パターン形状やラインエッジラフネスに反映されてしまうという問題があった。

40

【0006】

一方、近年、パターン微細化ならびに低ラインエッジラフネスの観点から、低分子材料が注目されており、特に、単一分子をバインダーとして用いる分子レジストが提案されている。例えば、特定の構造を有するフェノール系化合物誘導体（例えば、特許文献1及び2参照）、特定の構造を有するカリックスアレーン（例えば、特許文献2及び3参照）、カリックスレゾルシンアレーン（例えば、特許文献3及び4参照）、及びカリックスレゾルシンアレーンを母核とするフェノール系デンドリマー（例えば、特許文献5参照）を用いたレジスト組成物が開示されている。

なお、特許文献6では、一般的な分子量のポリスチレン系樹脂含有レジストについて、感度、解像性ととも、パターン形状、エッジラフネスを向上すべく、特定のスルホニウ

50

ム塩が検討されている。

【 0 0 0 7 】

しかし、単にこのような分子材料を使用するだけでは、超微細領域において、パターンの倒れが顕著となることが指摘されており、これに対する有効な解決策は未だ見出されていない。

また、電子線やEUVを用いたリソグラフィーにおいては特に重要な要求性能とされているアウトガスの抑制に関しては、十分な検討すらなされていないのが現状である。

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】特開2003-183227号公報

【特許文献2】特開平10-120610号公報

10

【特許文献3】特開平11-322656号公報

【特許文献4】特開2003-321423号公報

【特許文献5】特開平10-310545号公報

【特許文献6】特開2003-149800号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、高エネルギー線、X線、電子線あるいはEUV光などの活性光線又は放射線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することである。特に、超微細領域において高解像性が期待される低分子化合物として、重量平均分子量を一定量低減したポリマーを使用することで、分子レジスト一般に見られるパターン倒れの問題を解消するとともに、この高解像性、パターン倒れ低減を維持したまま、高い感度、ラインエッジラフネス（LER）さらにアウトガス抑制をも満足し、EUV露光によっても感度、溶解コントラストが良好なレジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明は以下の通りである。

本発明者らは、鋭意検討した結果、酸の作用によりアルカリ可溶性基を生じる基を含有する低分子量のポリマーと、特定構造のカチオン部位を有し、活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物と、活性光線または放射線の作用により特定構造の化合物を発生する化合物とからなるレジスト組成物によって達成した。

30

【 0 0 1 1 】

即ち、本発明は下記の構成によって達成される。

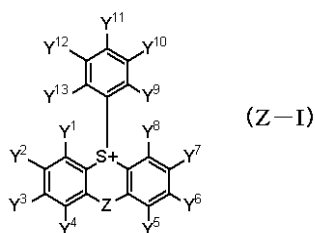
(1) (B) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する重量平均分子量1,000~5,000のポリマーと、

(Z) 一般式(Z-I)で表される構造を有するスルホニウムカチオンを有する化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【 0 0 1 2 】

【化1】

40



【 0 0 1 3 】

一般式(Z-I)中、

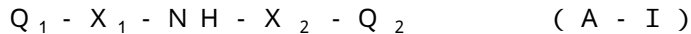
50

$Y^1 \sim Y^{13}$ は、各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣接するもの同士で互いに結合して環を形成してもよい。

Zは単結合または2価の連結基を表す。

【0014】

(2) (A) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(A-I)で表される構造を有する化合物を発生する化合物を含有することを特徴とする(1)記載のレジスト組成物。

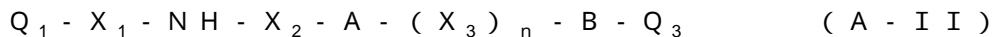


一般式(A-I)中、 Q_1 及び Q_2 は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、 Q_1 及び Q_2 のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を含有する。 Q_1 と Q_2 は、結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有してもよい。

X_1 及び X_2 は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

【0015】

(3) 一般式(A-I)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(A-II)で表される構造を有する化合物を含むことを特徴とする(1)または(2)に記載のレジスト組成物。



一般式(A-II)中、 Q_1 及び Q_3 は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、 Q_1 及び Q_3 のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を含有する。 Q_1 と Q_3 は、結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有してもよい。

X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

Aは、2価の連結基を表す。

Bは、単結合、酸素原子又は $-N(Qx)-$ を表す。

Qx は、水素原子、又は一価の有機基を表す。

Bが $-N(Qx)-$ の時、 Q_3 と Qx が結合して環を形成してもよい。

nは、0又は1を表す。

【0016】

(4) さらに含窒素塩基性化合物を加えられたことを特徴とする上記(1)~(3)のいずれにかに記載のレジスト組成物。

(5) さらに界面活性剤を加えられたことを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載のレジスト組成物。

(6) 上記(1)~(5)のいずれかに記載のレジスト組成物により、感光性膜を形成し、該感光性膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、低ラインエッジラフネスの上に、パターンの倒れが少ない感光性組成物、並びに、それを用いたパターン形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

【0019】

本発明の感光性組成物、より好ましくはレジスト組成物は、アルカリ可溶性基と酸分解性基とを有し、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大し、重量平均分子量が1,000~5,000のポリマー(B)と、一般式(Z-I)で表される構造を有するスルホニウムカチオンを有する化合物(Z)と、活性光線又は放射線の照射により下記一般式(A-I)で表される構造を有する化合物を発生する化合物(A)を含有する。

【0020】

10

20

30

40

50

〔 1 〕 (B) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する重量平均分子量 1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 のポリマーと (以下、 「 (B) 成分 」 ともいう) 。

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

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

【 0 0 2 1 】

本発明においては、酸分解性基は、アセタール基又は 3 級エステル基である。

本発明に用いる樹脂においては、樹脂中のアルカリ可溶性基と酸分解性基のモル比は、通常 8 0 / 2 0 から 2 0 / 8 0 であり、好ましくは、 7 0 / 3 0 から 3 0 / 7 0 、特に好ましくは 6 0 / 4 0 から 4 0 / 6 0 である。

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

【 0 0 2 2 】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、 0 . 2 6 1 N テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) で測定 (2 3) して 1 7 0 A / 秒以上が好ましい。特に好ましくは 3 3 0 A / 秒以上である (A はオングストローム) 。

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

【 0 0 2 3 】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、 t - ブトキシカルボニルオキシスチレン、 1 - アルコキシエトキシスチレン、 (メタ) アクリル酸 3 級アルキルエステル等を挙げることができ、 2 - アルキル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート及びジアルキル (1 - アダマンチル) メチル (メタ) アクリレートがより好ましい。

【 0 0 2 4 】

また、本発明で用いられる成分 (B) は、欧州特許 2 5 4 8 5 3 号、特開平 2 - 2 5 8 5 0 号、同 3 - 2 2 3 8 6 0 号、同 4 - 2 5 1 2 5 9 号等の開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解しうる基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解しうる基の結合したアルカリ可溶性モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明のレジスト組成物に K r F エキシマレーザー光、電子線、 X 線、波長 5 0 n m 以下の高エネルギー光線 (E U V など) を照射する場合には、 (B) 成分の樹脂は芳香族基を有する繰り返し単位を含有することが好ましく、特に、ヒドロキシスチレン繰り返し単位を有する樹脂 (B 1) であることが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン / 酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン共重合体、ヒドロキシスチレン / (メタ) アクリル酸 3 級アルキルエステルが好ましい。

【 0 0 2 6 】

ヒドロキシスチレン繰り返し単位を含有する樹脂 (B 1) として、特に下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位及び一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

【 0 0 2 7 】

10

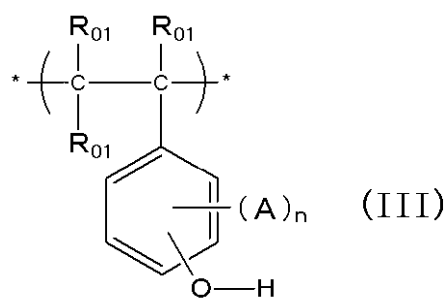
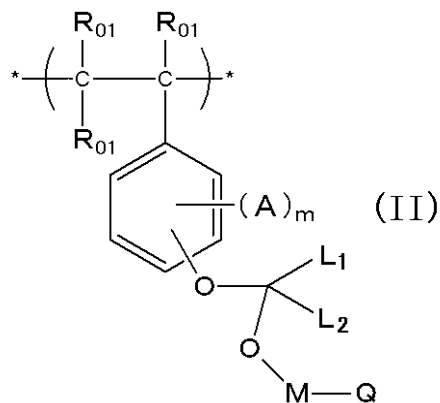
20

30

40

50

【化 2】



10

【0028】

R_{01} 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、またはアルコキシカルボニル基を表す。

L_1 及び L_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアラルキル基を表す。

M は、単結合または 2 価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい、脂環基または芳香環基を表す。

20

Q 、 M 、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して 5 員または 6 員環を形成しても良い。

A は、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、またはアルコキシカルボニル基を表し、カルボニル基を有する基である、アシル基、アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基が特に好ましい。

m 及び n は独立に 0 ~ 4 の整数を表す。但し、 m と n は同時に 0 ではないことが好ましい。

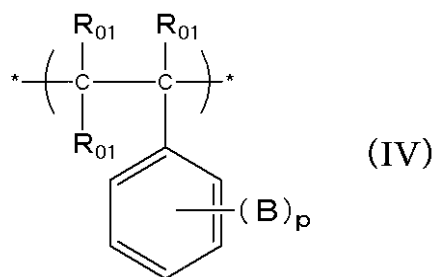
【0029】

また、ヒドロキシスチレン繰り返し単位を含有する樹脂 (B1) として、一般式 (II) で表される繰り返し単位、一般式 (III) で表される繰り返し単位及び一般式 (IV) で表される繰り返し単位を有する樹脂であってもよい。

30

【0030】

【化 3】



40

【0031】

R_{01} 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、またはアルコキシカルボニル基を表す。

B は、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基を表す。

p は 0 ~ 5 の整数を表す。

【0032】

一般式 (II) で表される繰り返し単位におけるベンゼン環が有する置換基は、酸の作用により分解し、水酸基 (アルカリ可溶性基) を生じる基 (酸分解性基) であり、酸によ

50

り分解し、ヒドロキシスチレン単位を生じ、当該樹脂をアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂とする。

【0033】

R_{01} 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、またはアルコキシカルボニル基を表し、好ましくは炭素数20以下である。

R_{01} におけるアルキル基またはシクロアルキル基としては、炭素数20個以下が好ましく、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、ドデシル基などである。これらの基は置換基を有していても良く、例えばアルコキシ基、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、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェ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、炭素数8以下が好ましい。CF₃基、アルコ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さらに好ましい。

R_{01} 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。

R_{01} におけるアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{01} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

【0034】

L_1 及び L_2 としてアルキル基は、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

L_1 及び L_2 としてシクロアルキル基は、例えば炭素数3～15個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基を好ましく挙げるすることができる。

L_1 及び L_2 としてアリール基は、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

L_1 及び L_2 としてアラルキル基は、例えば、炭素数6～20であって、ベンジル基、フエネチル基などが挙げられる。

【0035】

Mとしての2価の連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-OCO-、-COO-、または-CON(R_0)-、およびこれらのうちの複数を含有する連結基である。 R_0 は、水素原子またはアルキル基である。

【0036】

Qとしてのアルキル基、シクロアルキル基は、上述の L_1 及び L_2 としての各基と同様である。

Qとしてのヘテロ原子を含んでいてもよい、脂環基もしくは芳香環基としては、上述の L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基、アリール基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～15である。

ヘテロ原子を含む脂環基もしくは芳香環基としては、チラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造(炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環)であれば、これらに限定されない。

【0037】

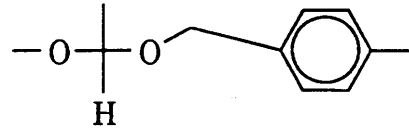
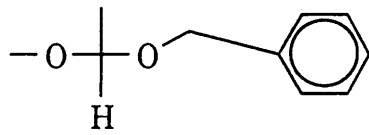
Q、M、 L_1 の少なくとも2つが結合して形成してもよい5員または6員環としては、Q、M、 L_1 の少なくとも2つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する5員または6員環を形成する場合が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

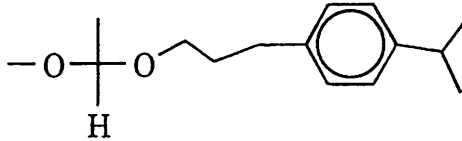
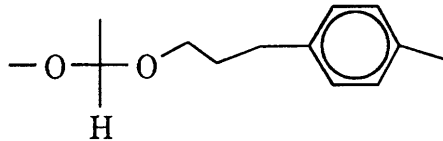
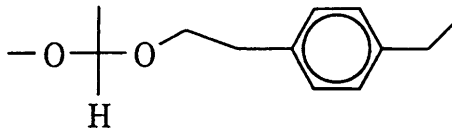
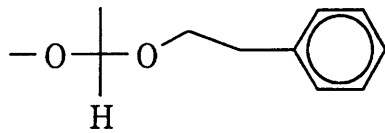
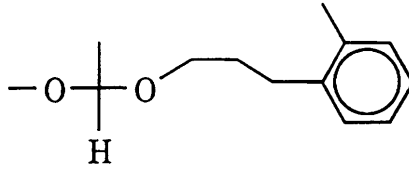
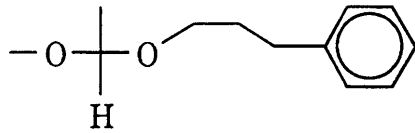
- M - Qで表される基として、炭素数 1 ~ 3 0 が好ましく、炭素数 5 ~ 2 0 がより好ましく、例えば、 $-O C(L_1)(L_2)O - M - Q$ で表される基として、以下のものが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

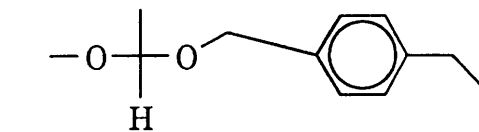
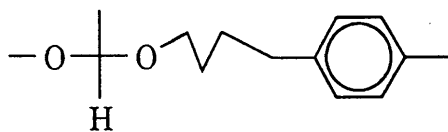
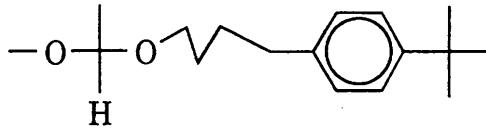
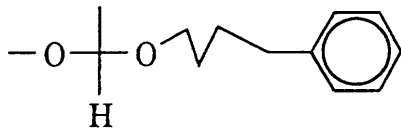
【 化 4 】



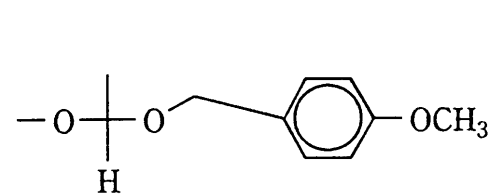
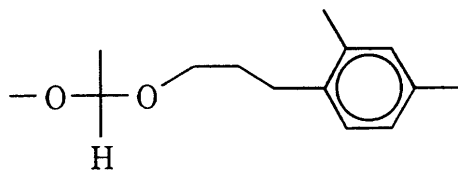
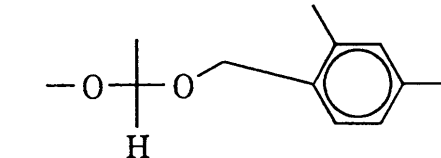
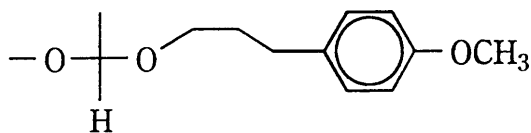
10



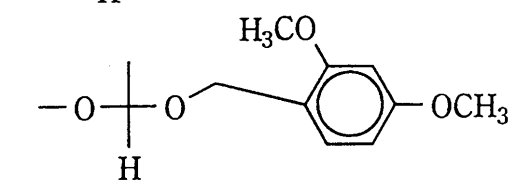
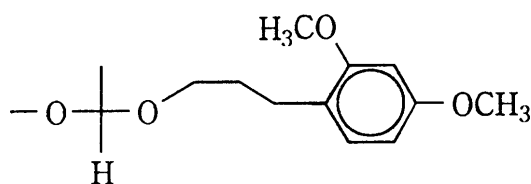
20



30

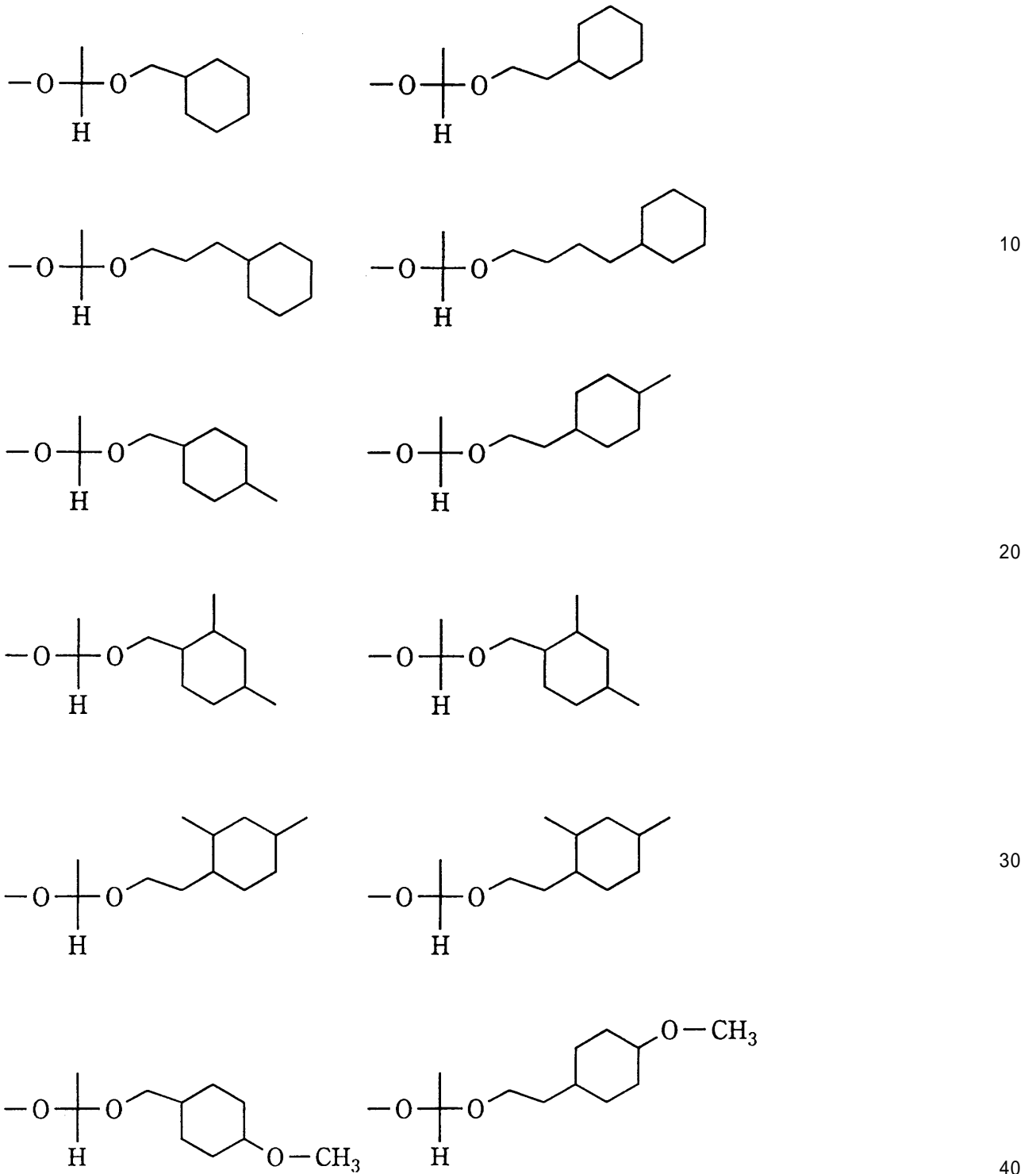


40



【 0 0 4 0 】

【化 5】



【 0 0 4 1 】

Aとしてのアシル基は、例えば炭素数 2 ～ 8 個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

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

Aとしてのアルコキシ基は、例えば炭素数 1 ～ 8 の上記アルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキ

シ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

Aとしてのアシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基は、上記アシル基、アルコキシ基に対応する基を挙げることができる。

【0042】

上記各基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基として、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）等を挙げることができる。環状構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～8）を挙げることができる。

【0043】

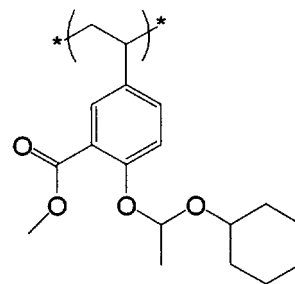
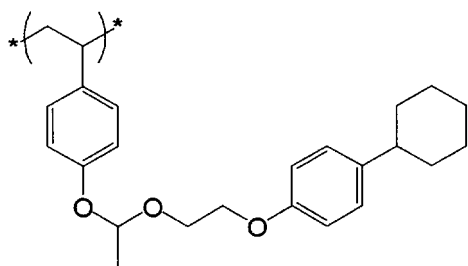
m及びnは独立に0～4の整数を表す。m及びnは、それぞれ0～2が好ましく、更に好ましくは1である。

【0044】

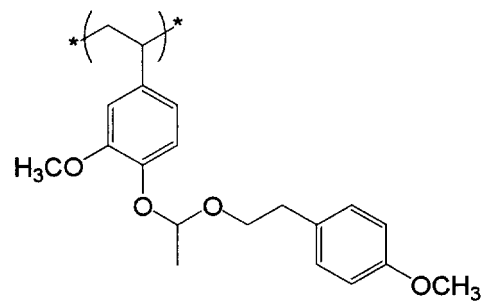
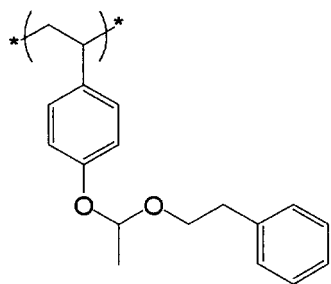
一般式(II)で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

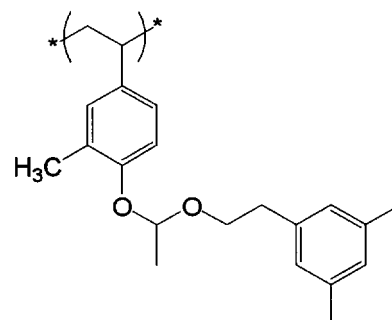
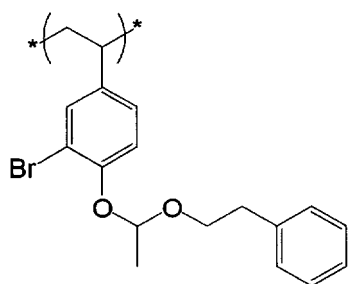
【化 6】



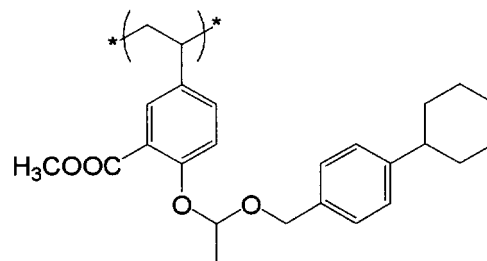
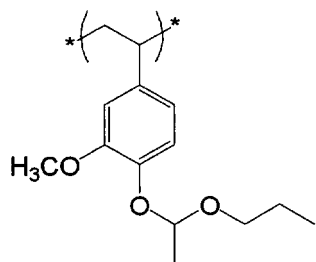
10



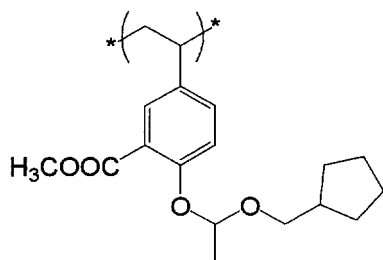
20



30

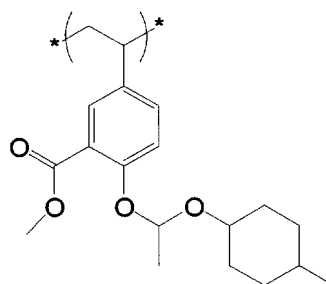
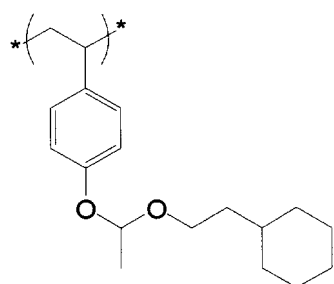


40

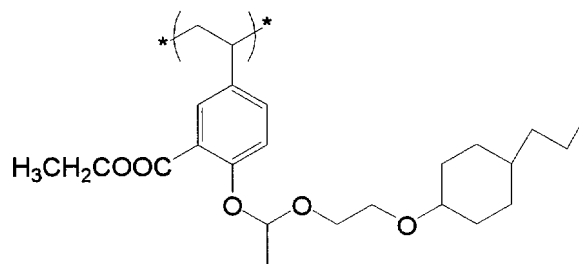
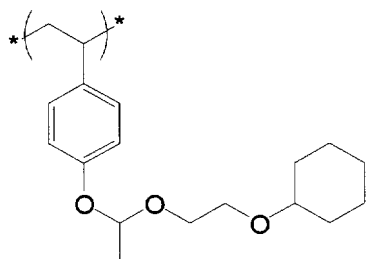


【 0 0 4 6 】

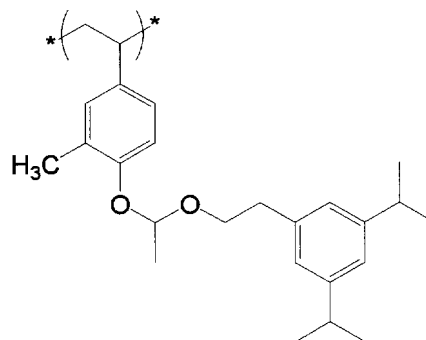
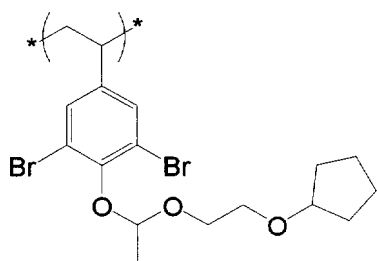
【化 7】



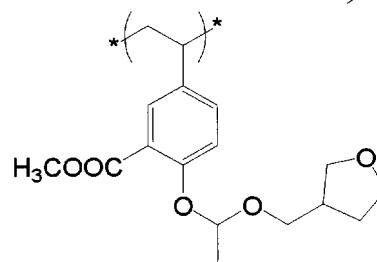
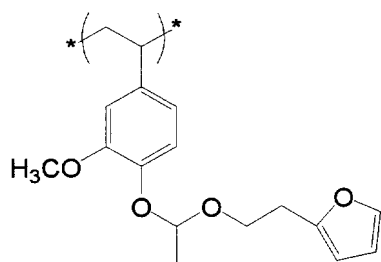
10



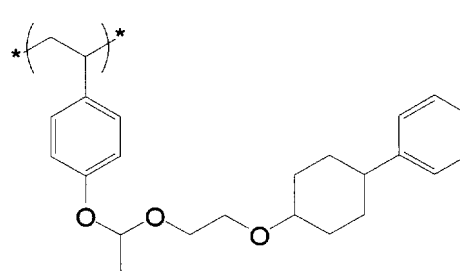
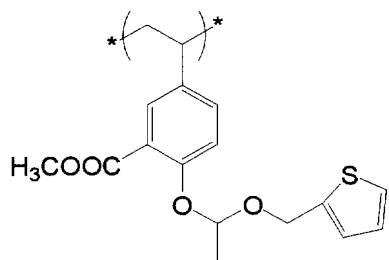
20



30



40

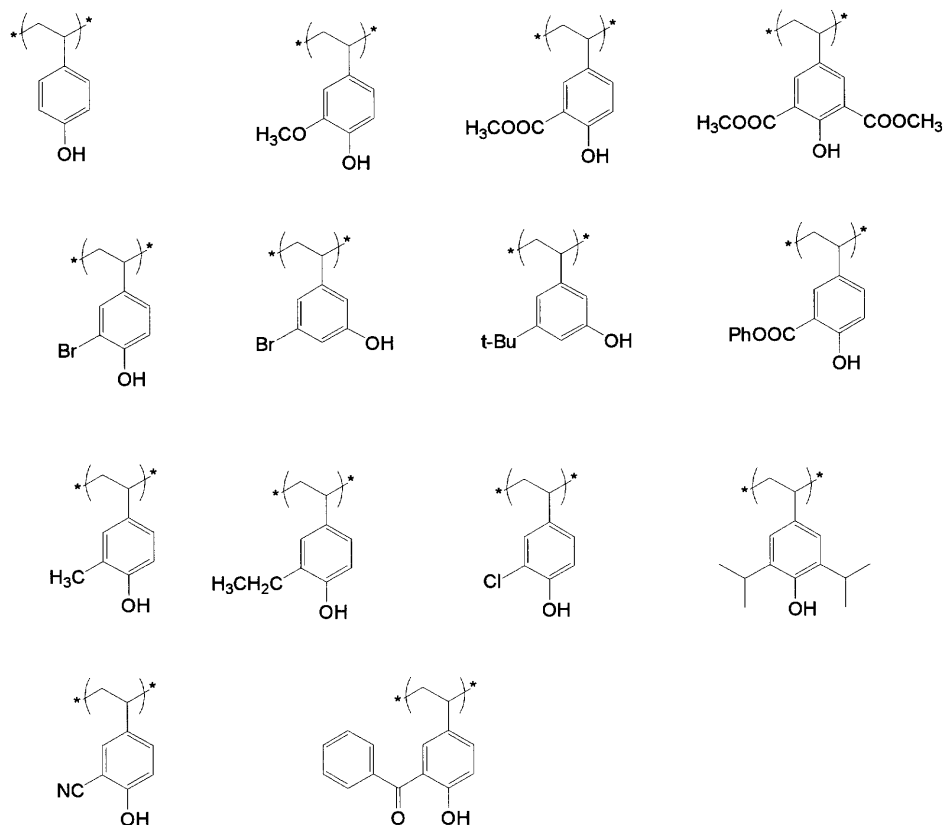


【 0 0 4 7 】

一般式 (III) で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 8 】

【化 8】



10

20

【0049】

一般式(Ⅳ)における R_{01} 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、またはアルコキシカルボニル基を表し、好ましくは炭素数20以下であり、前述の一般式(ⅠⅠ)または(ⅠⅠⅠ)における R_{01} と同様である。

一般式(Ⅳ)におけるBとしてのアシル基、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基は、一般式(ⅠⅠ)におけるAとしての各基と同様である。

30

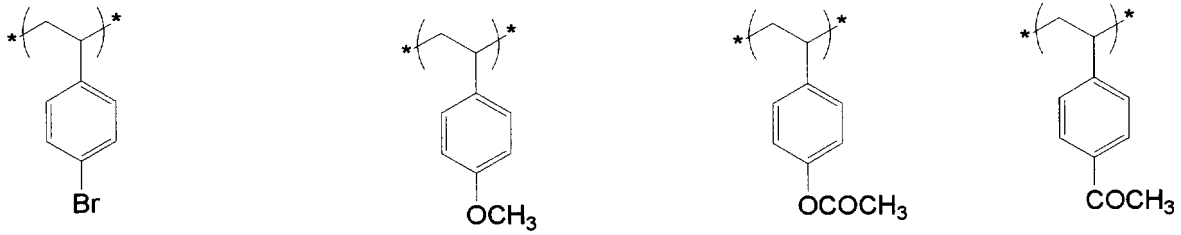
pは1～5の整数を表し、0～2が好ましく、1が更に好ましい。

【0050】

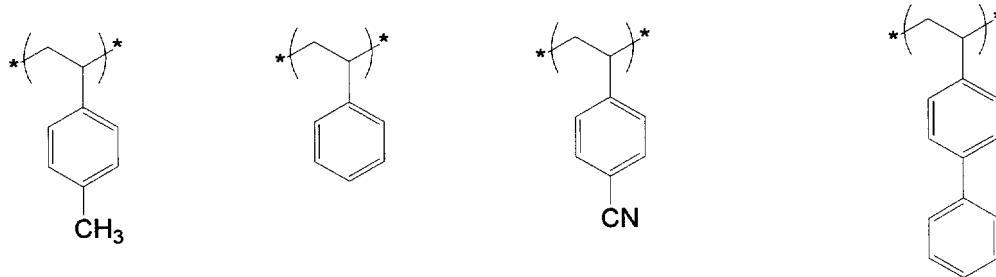
一般式(Ⅳ)で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0051】

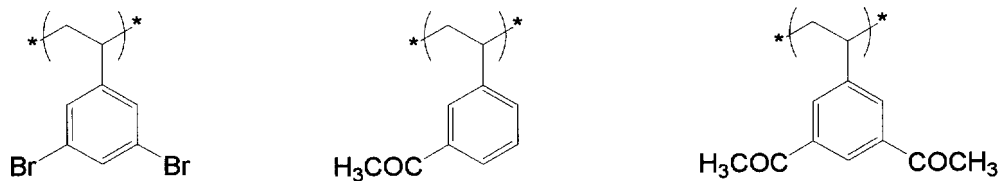
【化 9】



10



20



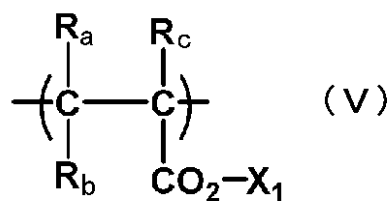
【 0 0 5 2 】

樹脂 (B) は、一般式 (V) で示される繰り返し単位を含有していてもよい。

【 0 0 5 3 】

30

【化 1 0】



【 0 0 5 4 】

R_a ~ R_cは、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基またはアルキル基を表す。 40

X₁は、水素原子または有機基を表す。

【 0 0 5 5 】

R_a ~ R_cとしてのアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 5 個のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基を挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

X₁としての有機基は、好ましくは炭素数 1 ~ 40 であり、酸分解性基であっても非酸分解性基であってもよい。

【 0 0 5 7 】

非酸分解性基としては、R₂としての非酸分解性基における有機基と同様のものを挙げ 50

ることができる。(有機基なのでハロゲン原子は含まない) また、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオキシ基(但し、-O-第3級アルキルは除く)、アシル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。

非酸分解性基としては、好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミドオキシ基、アルキルアミド基であり、より好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基である。

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

【0058】

X_1 の酸分解性基の有機基としては、例えば、 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ を挙げることができる。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。 R_{14a} および R_{15a} は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。 R_{16a} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。尚、 R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} のうちの2つ、または R_{14a} 、 R_{15a} 、 R_{16a} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

なお、 X_1 には、酸分解性基を有する基を変性により導入することもできる。このようにして、酸分解性基を導入した X_1 は、例えば、以下ようになる。

$-[C(R_{17a})(R_{18a})]_p-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})R_{17a}$ および R_{18a} は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。 p は1~4の整数である。

【0059】

X_1 としての有機基は、脂環式、芳香環式、有橋脂環式から選ばれる少なくとも1つの環状構造を有する酸分解性基であることが好ましく、芳香族基(特にフェニル基)を含む構造、又は下記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式又は有橋脂環式構造を含む構造であることが好ましい。

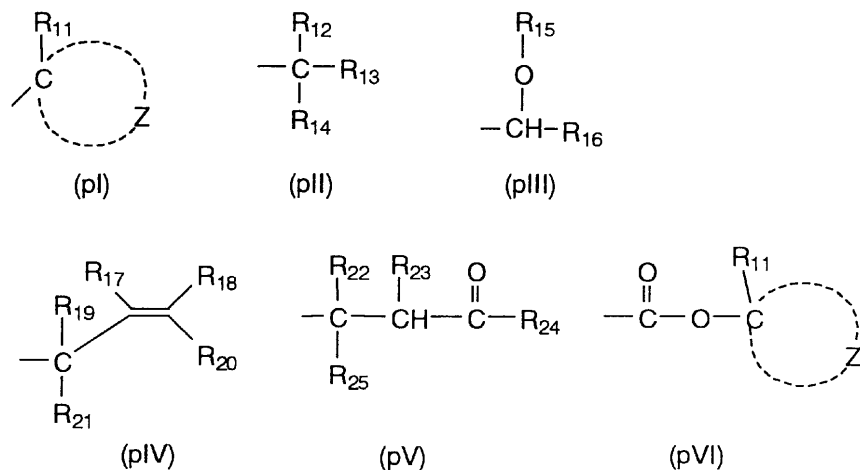
【0060】

10

20

30

【化 1 1】



10

【0061】

式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基又はsec - ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

R₁₂ ~ R₁₆は、各々独立に、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂ ~ R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R₁₇ ~ R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇ ~ R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁のいずれかは炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

R₂₂ ~ R₂₅は、各々独立に、水素原子、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂ ~ R₂₅のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成していてもよい。

20

30

【0062】

一般式(pI) ~ (pVI)において、R₁₂ ~ R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。

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

40

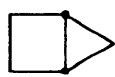
【0063】

R₁₁ ~ R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6 ~ 30個が好ましく、特に炭素数7 ~ 25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

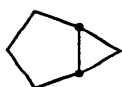
以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0064】

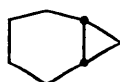
【化 1 2】



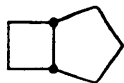
(1)



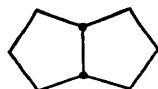
(2)



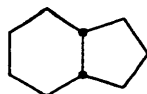
(3)



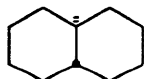
(4)



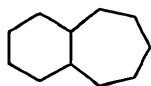
(5)



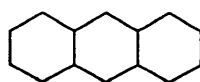
(6)



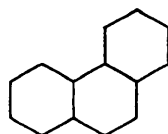
(7)



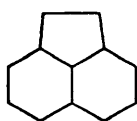
(8)



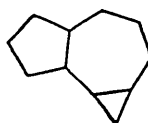
(9)



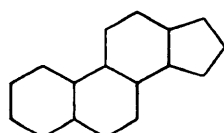
(10)



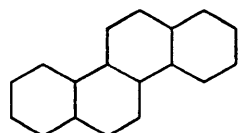
(11)



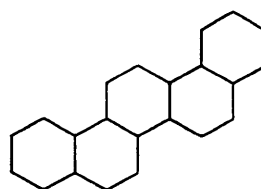
(12)



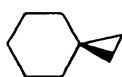
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



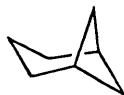
(18)



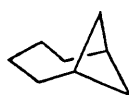
(19)



(20)



(21)



(22)



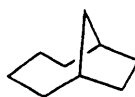
(23)



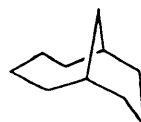
(24)



(25)



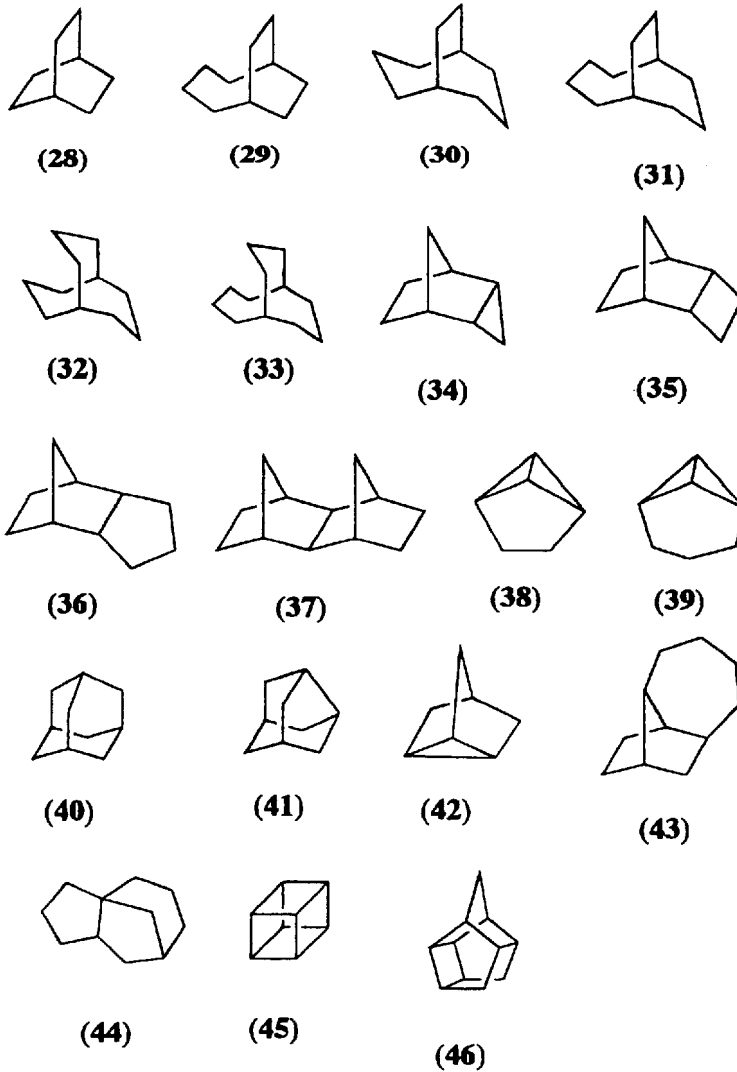
(26)



(27)

【 0 0 6 5 】

【化 1 3】



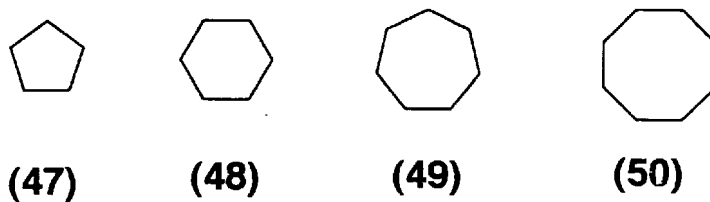
10

20

30

【 0 0 6 6 】

【化 1 4】



40

【 0 0 6 7 】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、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、デカリン残基、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である。

【 0 0 6 8 】

脂環式炭化水素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、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低

50

級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基が挙げられる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

また、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）、ヒドロキシ基、オキソ基、アルキルカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 5）、アルキルカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 5）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 5）、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）等を挙げることができる。

10

【0069】

また、樹脂（B）は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基（ $-C(CF_3)_2OH$ ）が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよいし、膜質向上のためにアルキルアクリレートやアルキルメタクリレートのような疎水性の他の重合性モノマーが共重合されてもよい。

【0070】

一般式（II）で表される繰返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰返し単位中、好ましくは 5 ~ 60 モル%、より好ましくは 10 ~ 50 モル%、特に好ましくは 10 ~ 40 モル%である。

20

一般式（III）で表される繰返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰返し単位中、好ましくは 40 ~ 90 モル%、より好ましくは 45 ~ 80 モル%、特に好ましくは 50 ~ 75 モル%である。

【0071】

一般式（IV）で表される繰返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰返し単位中、好ましくは 5 ~ 50 モル%、より好ましくは 10 ~ 40 モル%、特に好ましくは 15 ~ 30 モル%である。

一般式（V）で表される繰返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰返し単位中、好ましくは 0 ~ 30 モル%、より好ましくは 0 ~ 20 モル%、特に好ましくは 0 ~ 10 モル%である。

30

【0072】

水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基などアルカリ可溶性基を有する繰返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰返し単位中、好ましくは 1 ~ 99 モル%、より好ましくは 3 ~ 95 モル%、特に好ましくは 5 ~ 90 モル%である。

酸分解性基を有する繰返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰返し単位中、好ましくは 3 ~ 95 モル%、より好ましくは 5 ~ 90 モル%、特に好ましくは 10 ~ 85 モル%である。

【0073】

樹脂（B1）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、1,000 ~ 5,000、好ましくは 1,500 ~ 4,000 であり、より好ましくは、2,000 ~ 3,000 である。重量平均分子量 1000 以上であることにより、倒れ性能が向上し、5000 以下であることにより感度、解像度、LER の点で向上する。

40

樹脂（B1）の分散度（ M_w/M_n ）は、1.0 ~ 3.0 が好ましく、より好ましくは 1.05 ~ 2.0 であり、更により好ましくは 1.1 ~ 1.7 である。

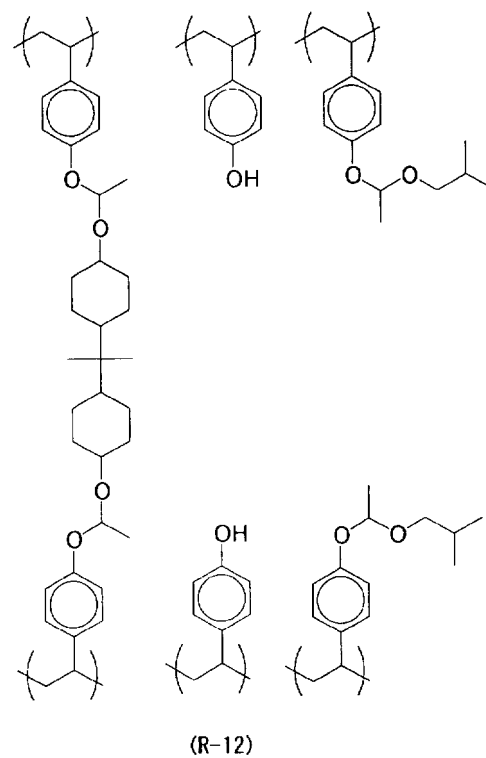
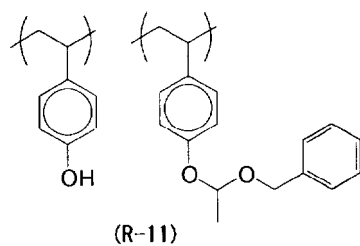
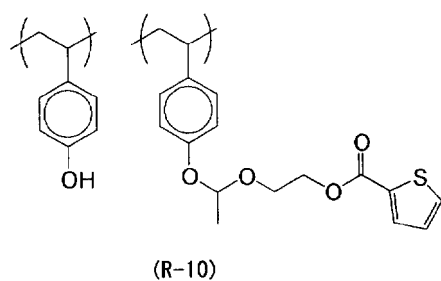
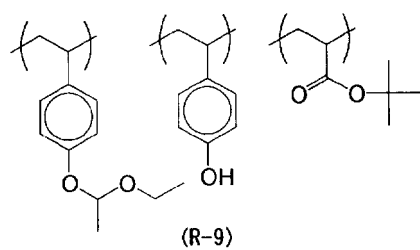
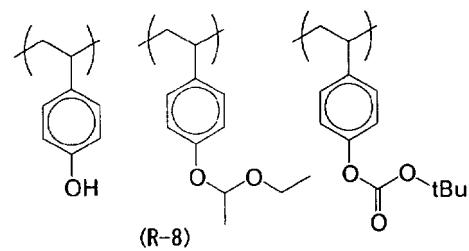
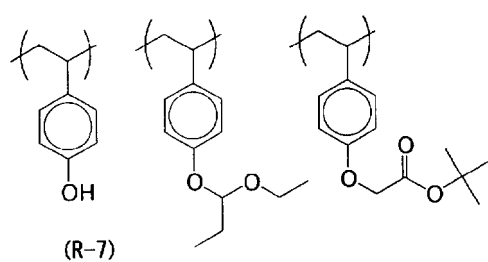
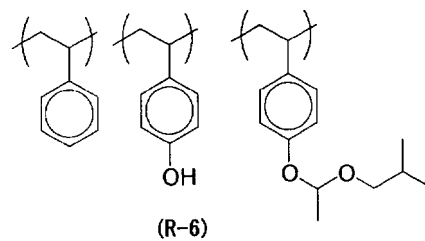
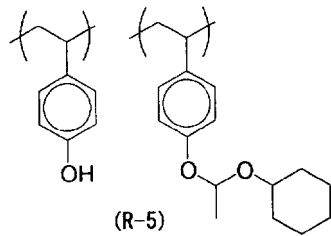
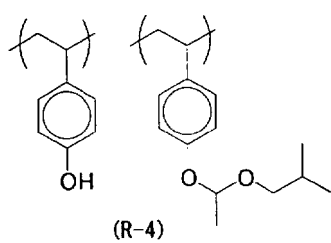
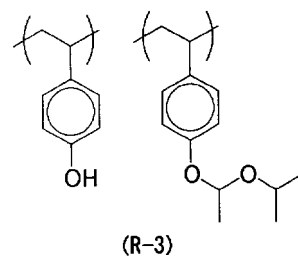
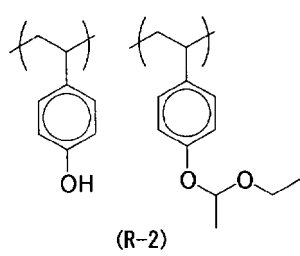
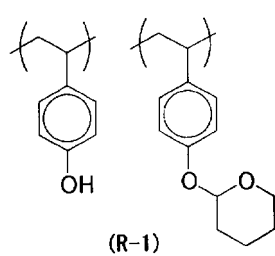
また、樹脂（B1）は、2 種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0074】

樹脂（B1）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。

【0075】

【化 1 5】



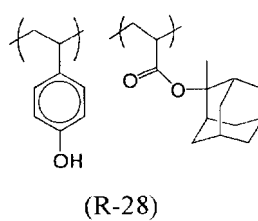
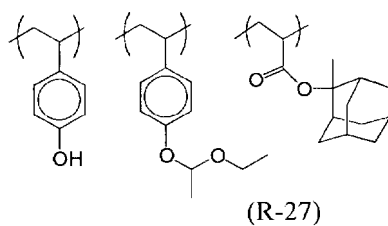
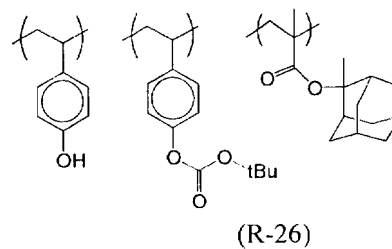
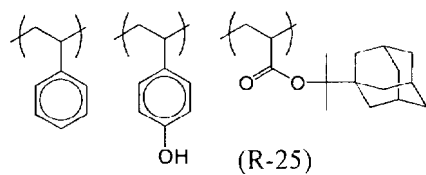
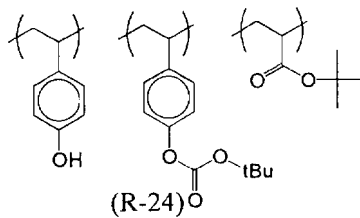
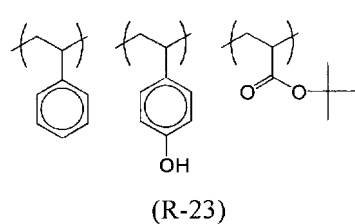
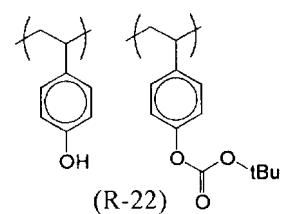
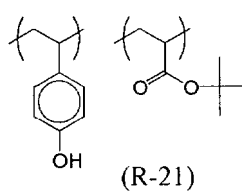
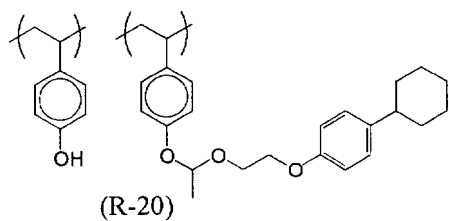
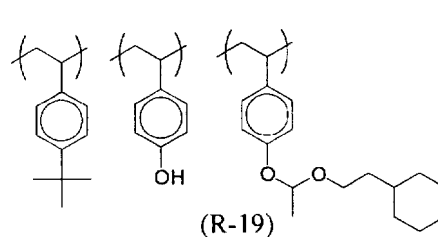
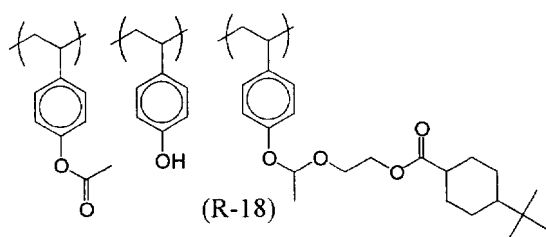
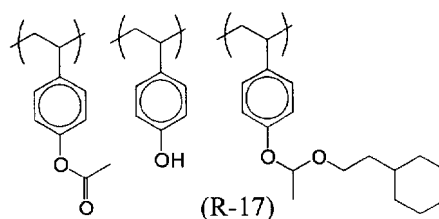
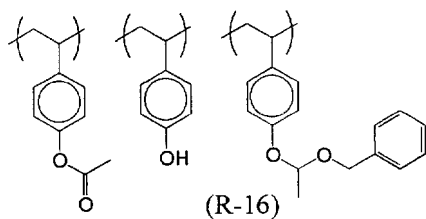
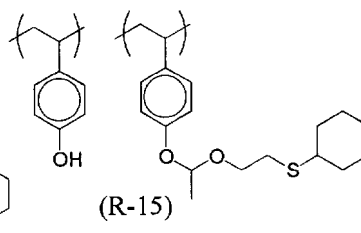
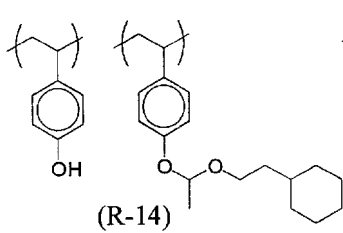
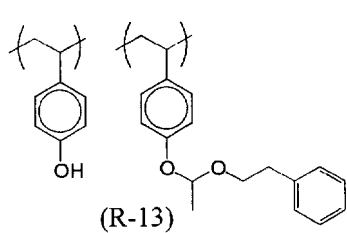
10

20

30

40

【化 16】



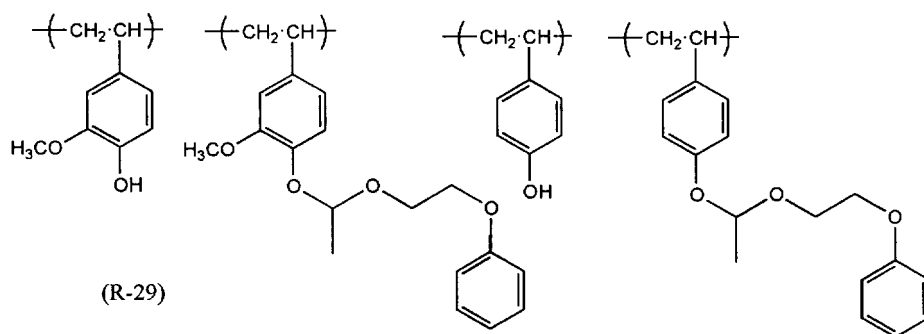
10

20

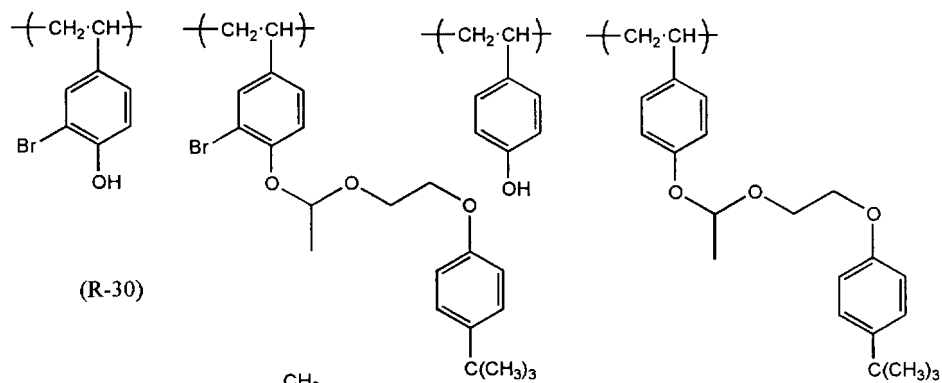
30

40

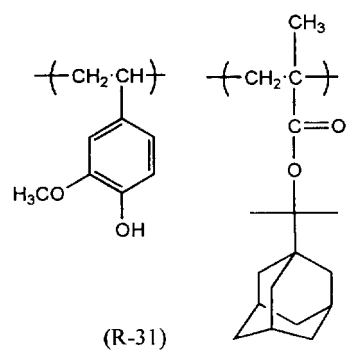
【化 1 7】



10



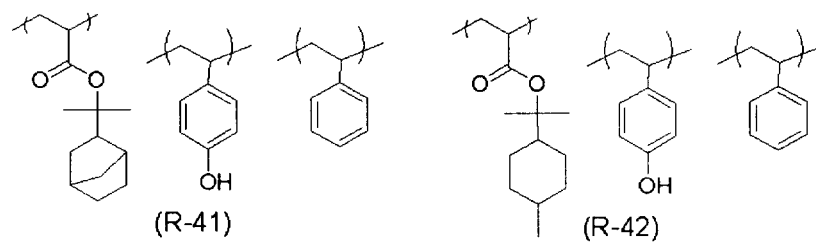
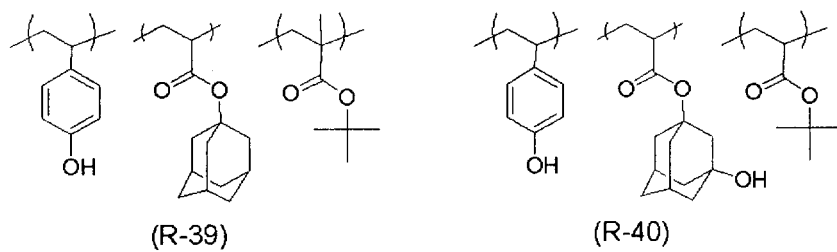
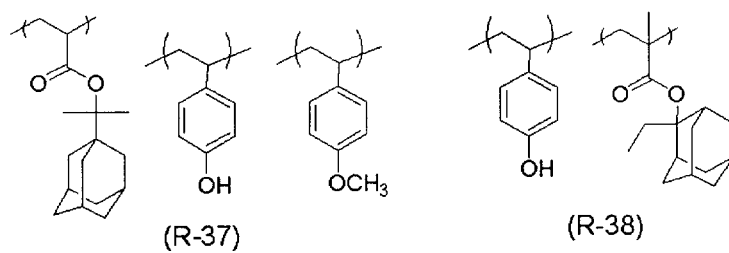
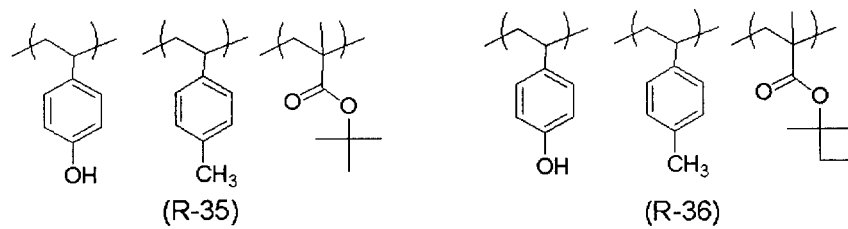
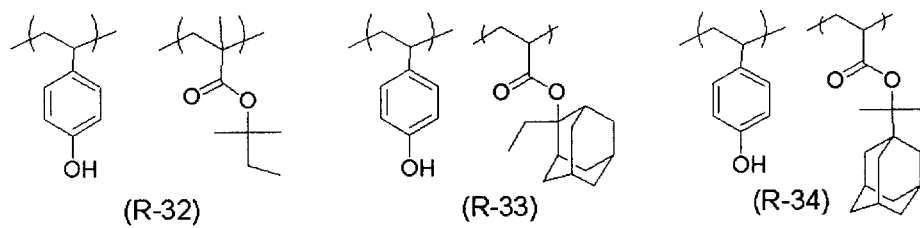
20



30

【 0 0 7 8 】

【化 1 8】



【 0 0 7 9 】

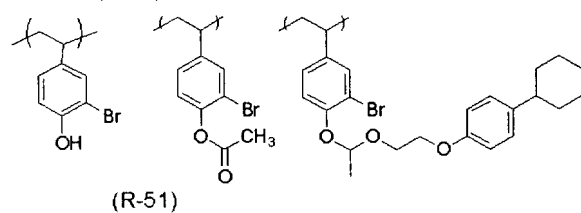
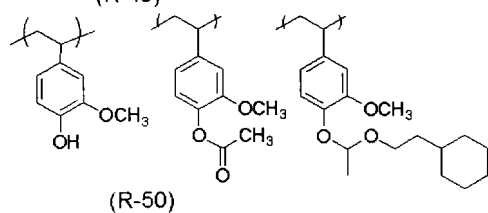
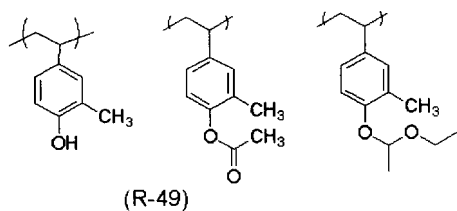
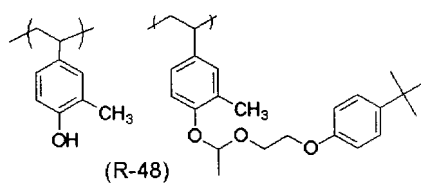
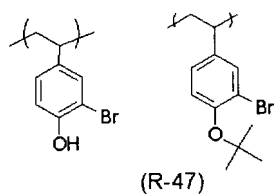
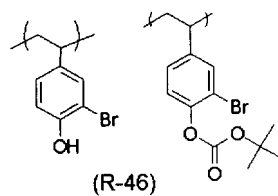
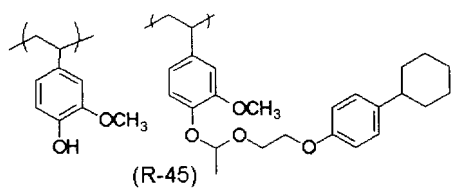
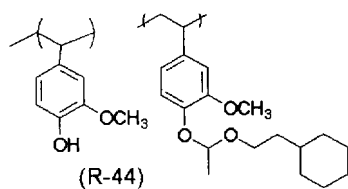
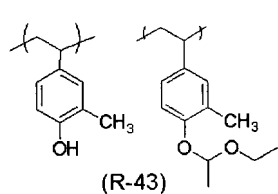
10

20

30

40

【化 1 9】



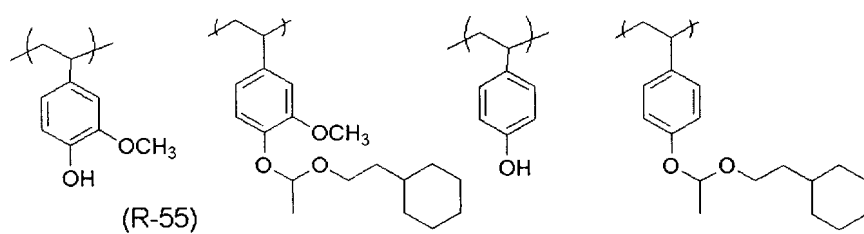
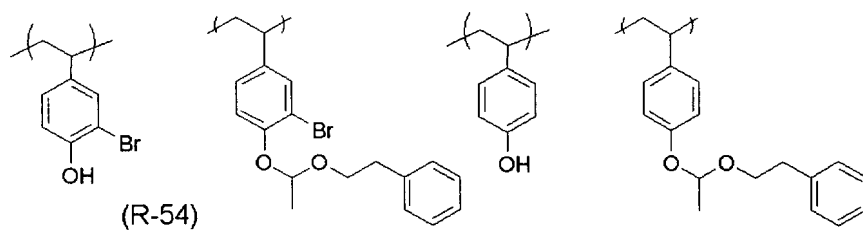
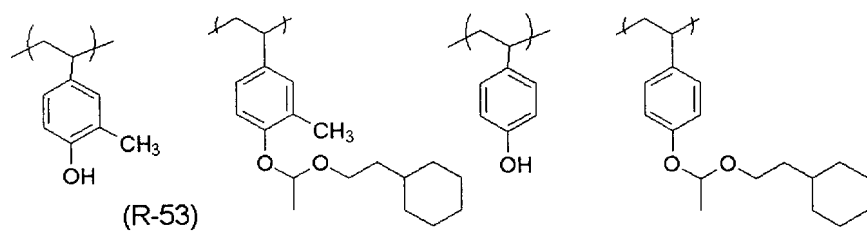
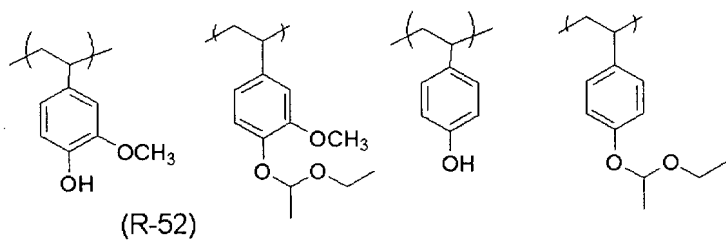
10

20

30

【 0 0 8 0 】

【化 2 0】



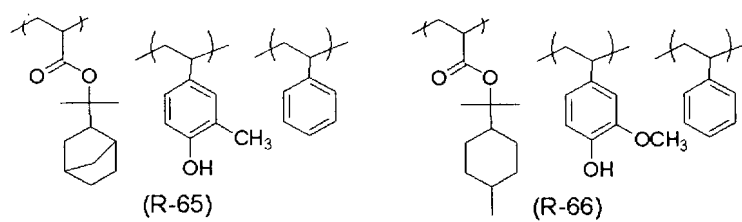
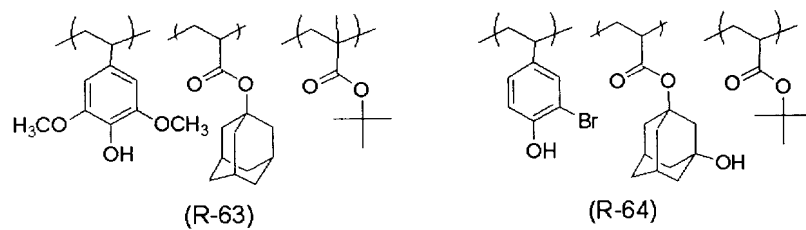
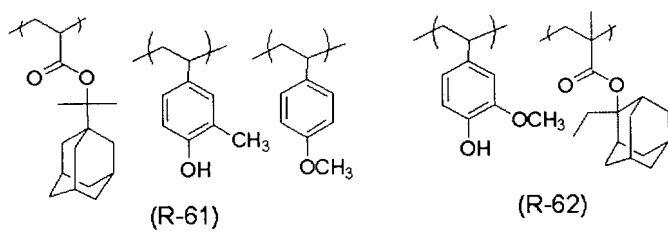
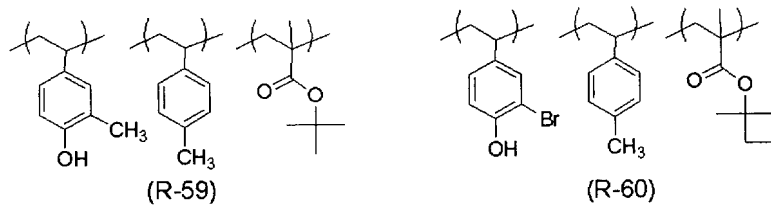
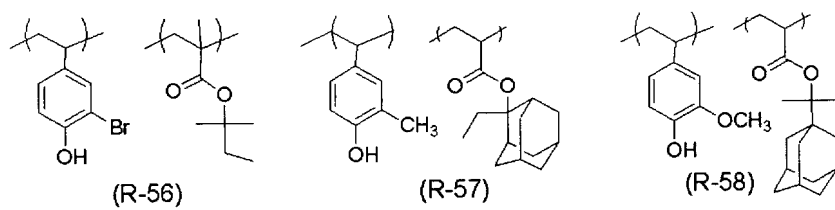
10

20

30

【 0 0 8 1】

【化 2 1】



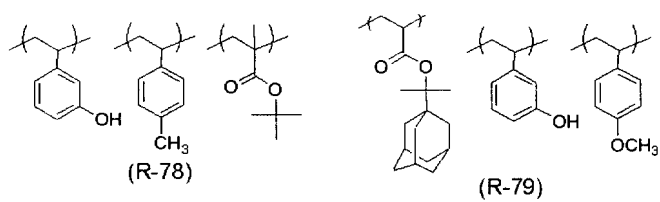
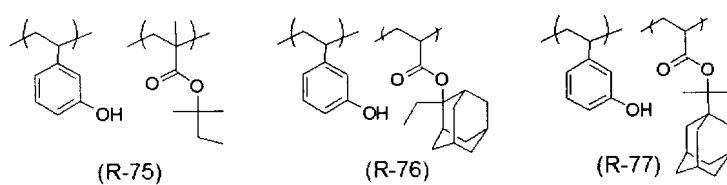
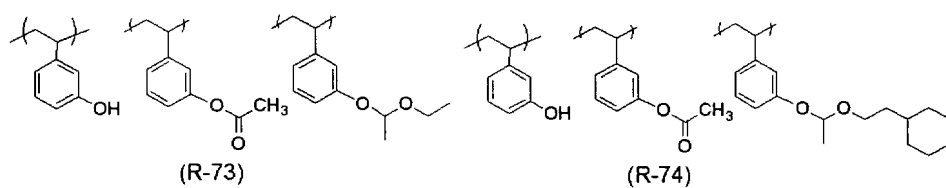
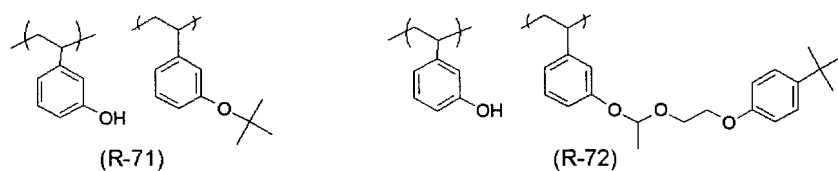
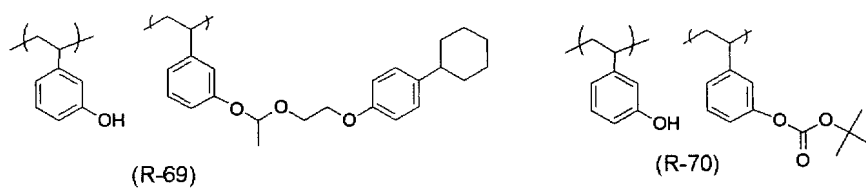
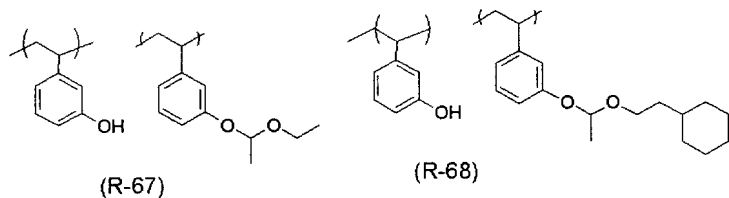
10

20

30

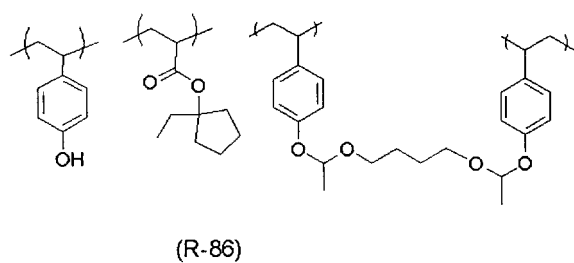
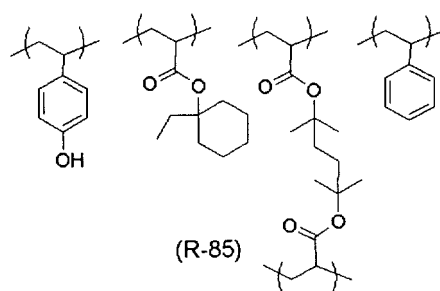
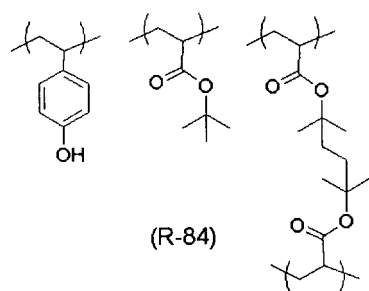
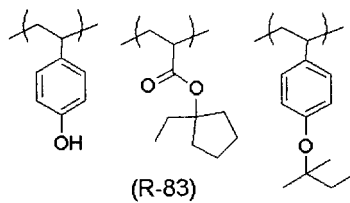
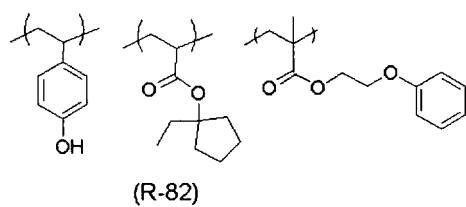
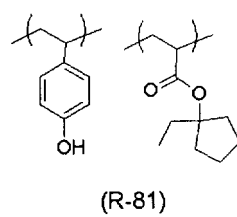
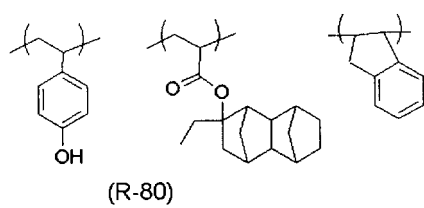
【 0 0 8 2 】

【化 2 2】



【 0 0 8 3 】

【化 2 3】



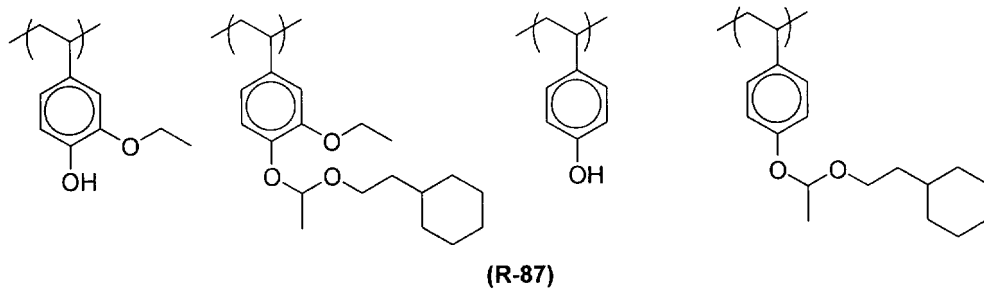
10

20

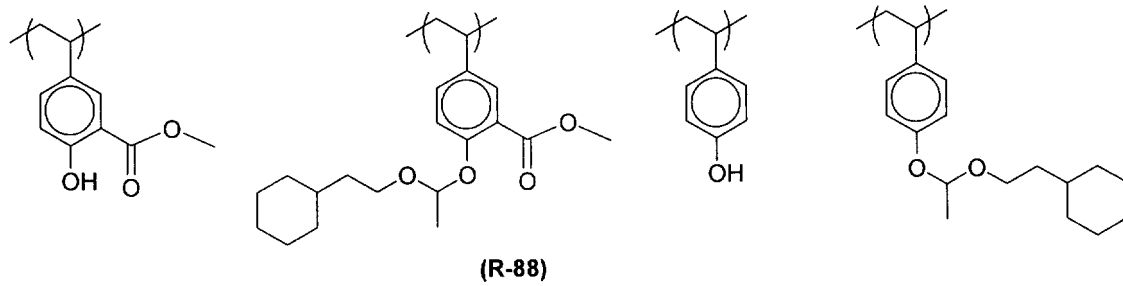
30

【 0 0 8 4 】

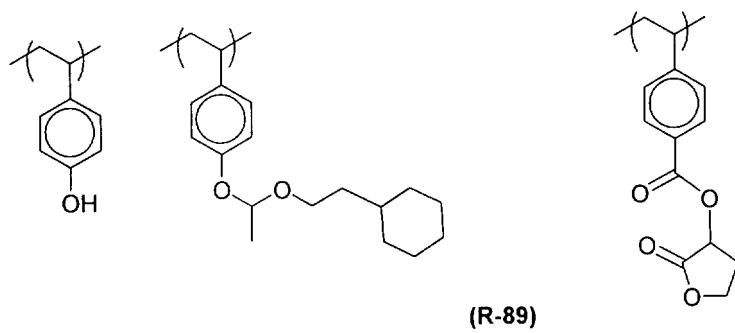
【化 2 4】



10



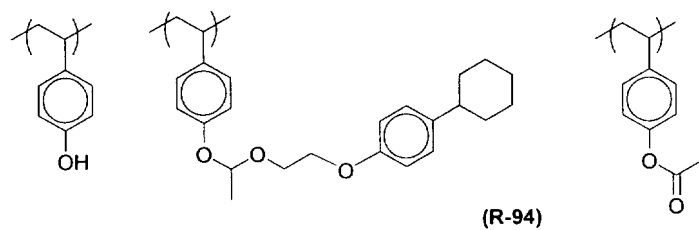
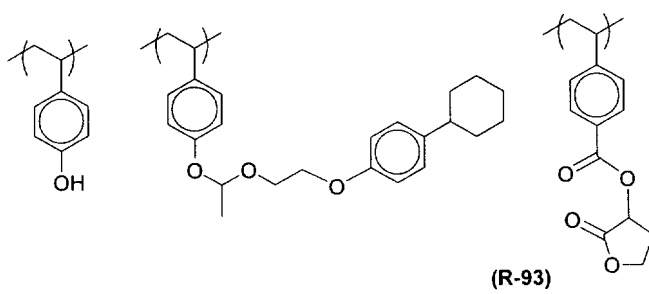
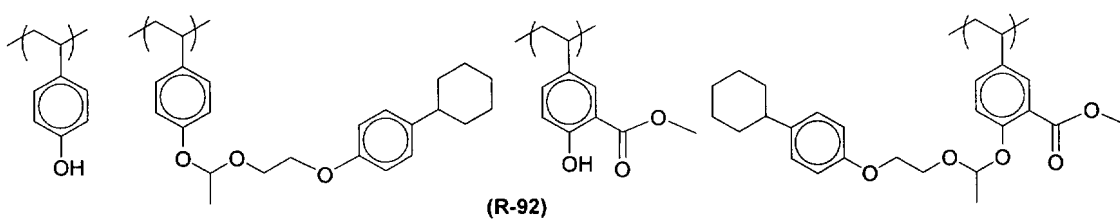
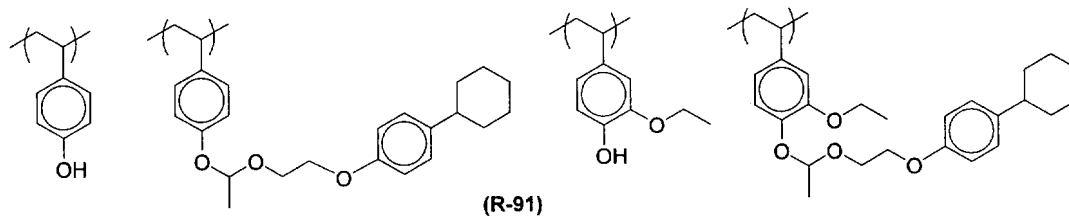
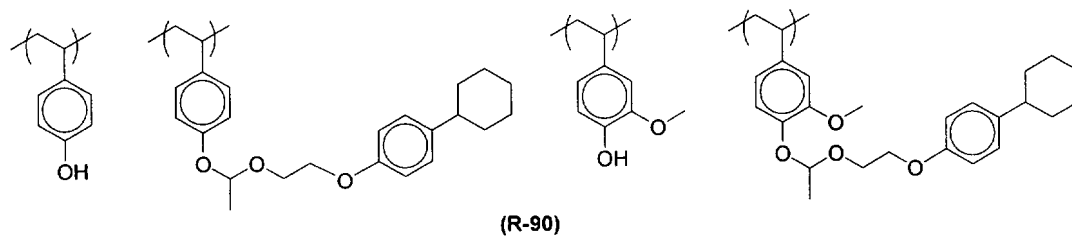
20



【 0 0 8 5 】

30

【化 2 5】



10

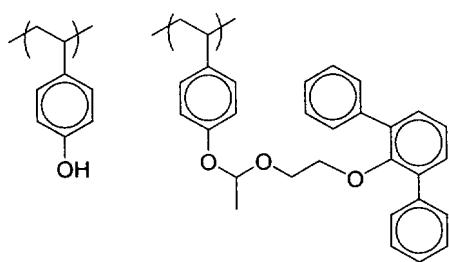
20

30

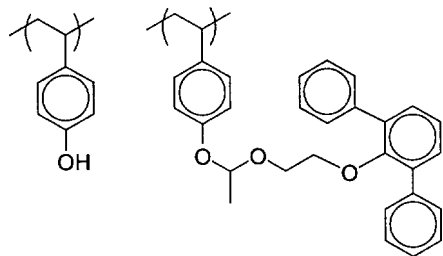
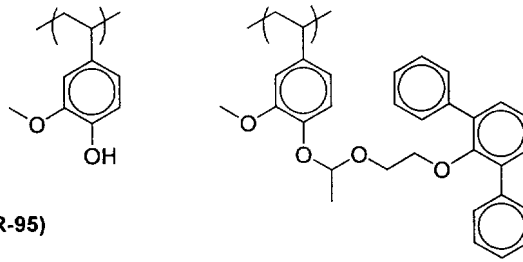
40

【 0 0 8 6 】

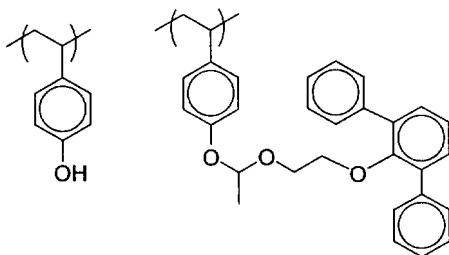
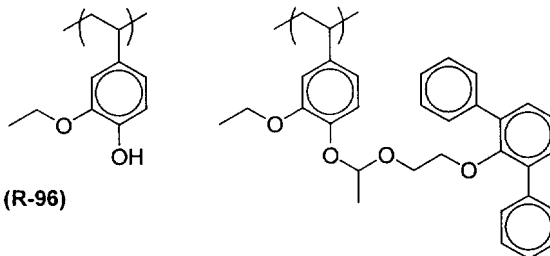
【化 2 6】



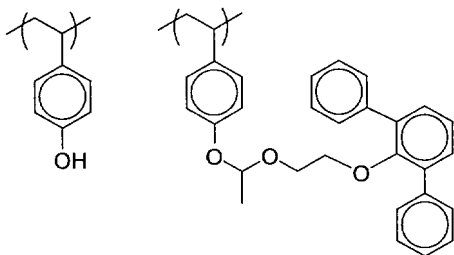
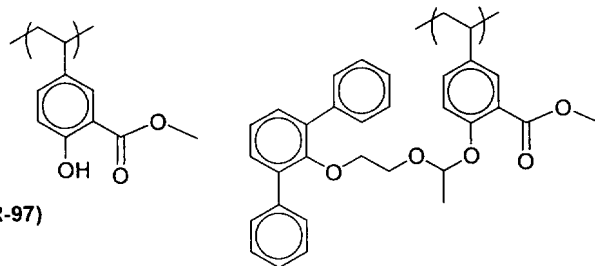
(R-95)



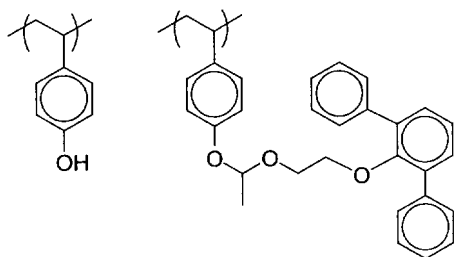
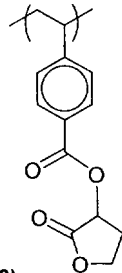
(R-96)



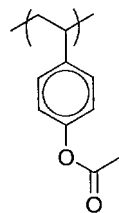
(R-97)



(R-98)



(R-99)



【 0 0 8 7 】

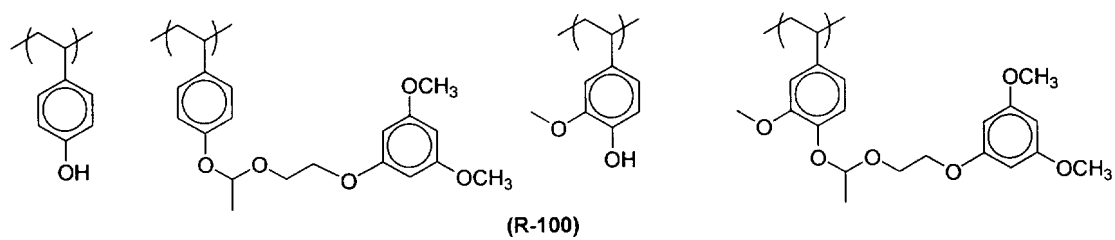
10

20

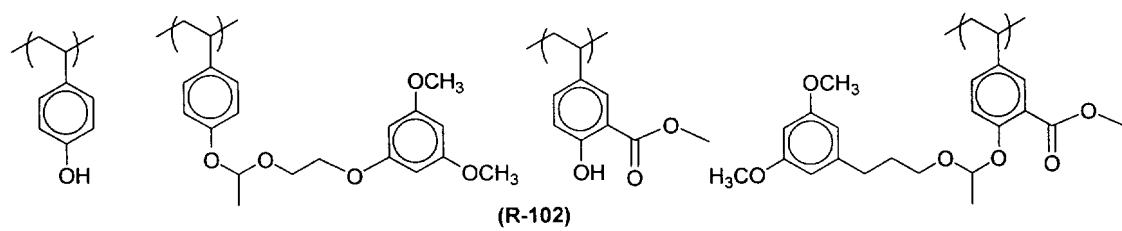
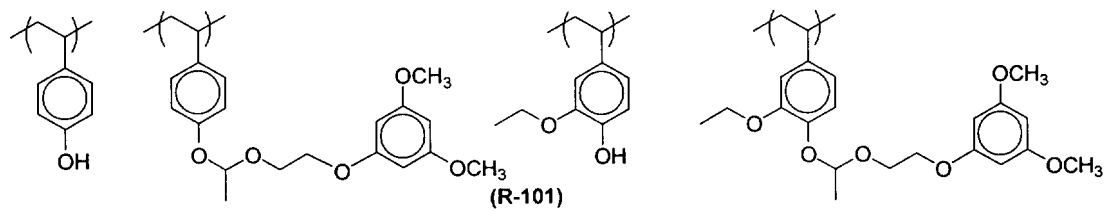
30

40

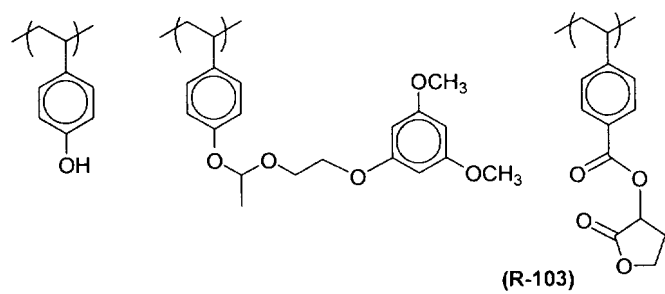
【化 2 7】



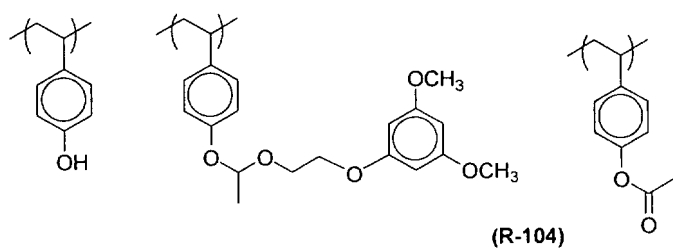
10



20



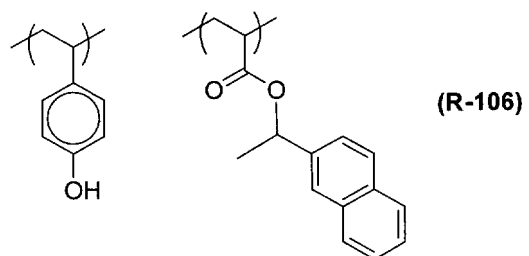
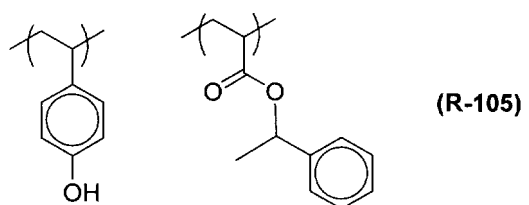
30



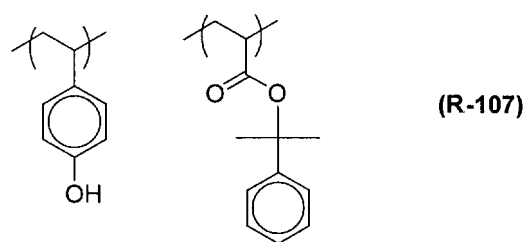
40

【 0 0 8 8 】

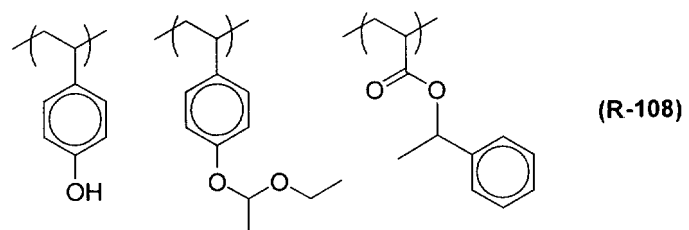
【化 2 8】



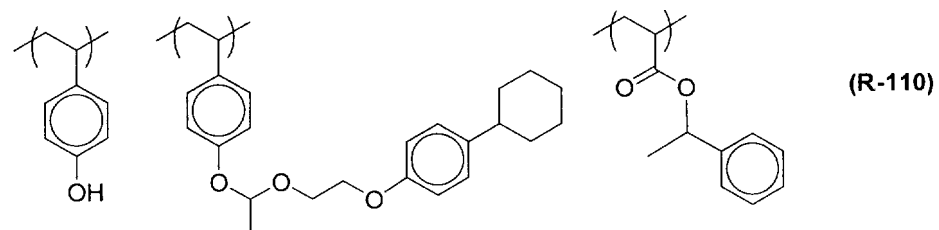
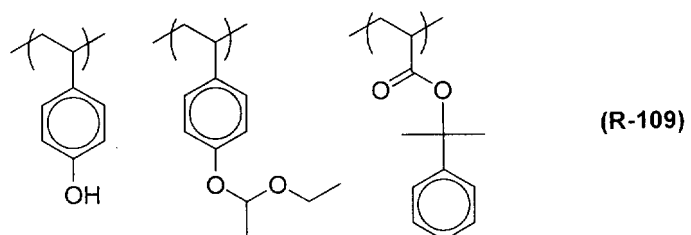
10



20



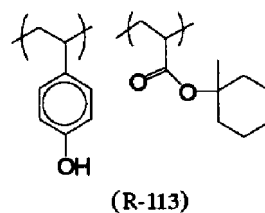
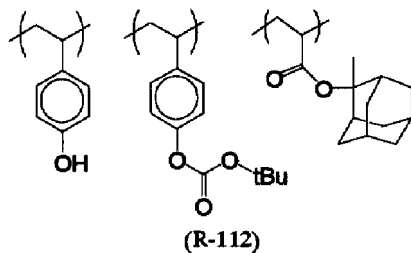
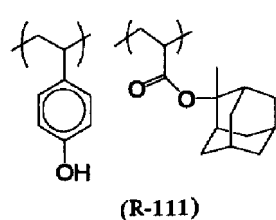
30



40

【 0 0 8 9 】

【化 2 9】



【 0 0 9 0 】

10

上記具体例において、t B u は t - ブチル基を表す。

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数 (B) と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数 (S) をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 7、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 4 0 である。

【 0 0 9 1 】

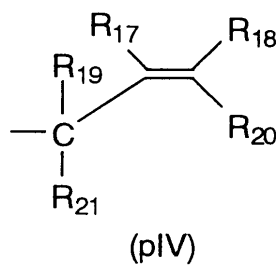
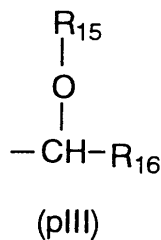
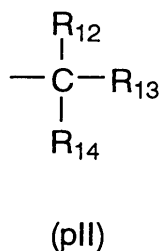
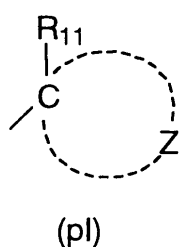
また、(B) 成分の樹脂としては、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であってもよい。

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂 (以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう) としては、下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式 (II - AB) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を含有する樹脂であることが好ましい。

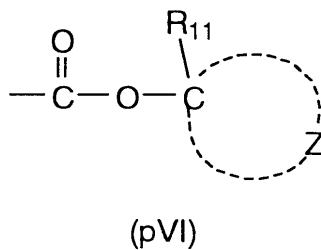
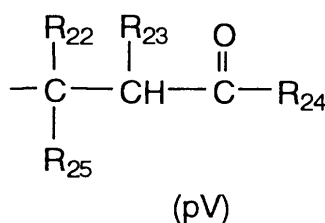
20

【 0 0 9 2 】

【化 3 0】



30



40

【 0 0 9 3 】

一般式 (p I) ~ (p VI) 中、

R_{11} は、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基又は sec - ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 1 つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかはシクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキ

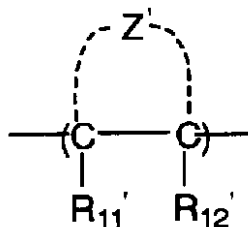
50

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

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

【0094】

【化31】



(II-AB)

10

【0095】

式(II-AB)中、

R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

20

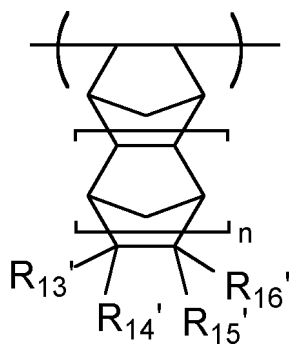
Z' は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0096】

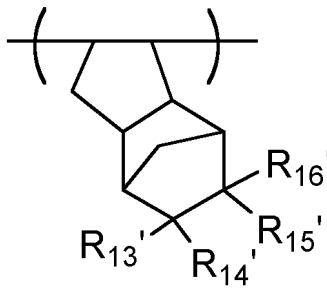
また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0097】

【化32】



(II-A)



(II-B)

30

40

【0098】

式(II-A)及び(II-B)中、

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸的作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、アルキル基あるいはシクロアルキル基を表す。

ここで、 R_5 は、アルキル基、シクロアルキル基又は下記の-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

A'は単結合又は2価の連結基を表す。

また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 n は0又は1を表す。

50

R_{17}' は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。

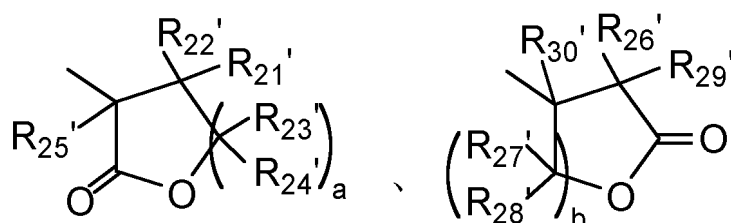
R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0099】

- Y 基；

【0100】

【化33】



10

【0101】

- Y 基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。a 及び b は 1 又は 2 を表す。

【0102】

一般式 (p I) ~ (p V I) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。

20

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

【0103】

$R_{11} \sim R_{25}$ におけるシクロアルキル基或いは Z と炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

30

【0104】

好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、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、デカリン残基、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。

40

【0105】

これらのシクロアルキル基の置換基としては、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、イソプロピル基よりなる群から選択される。上記アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 4 個の、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

【0106】

50

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

【0107】

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

【0108】

上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくはカルボキシル基の水素原子が一般式 (p I) ~ (p V I) で表される構造で置換された構造が挙げられる。

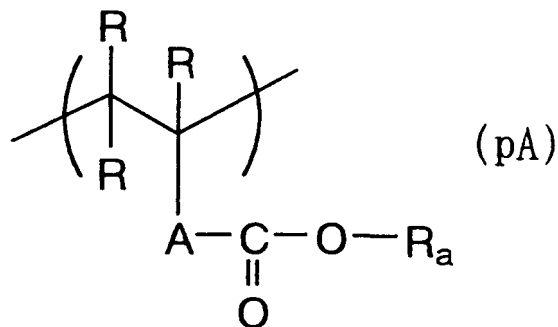
10

【0109】

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

【0110】

【化34】



20

【0111】

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

A は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

30

R_a は、上記式 (p I) ~ (p V I) のいずれかの基を表す。

【0112】

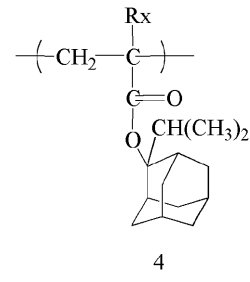
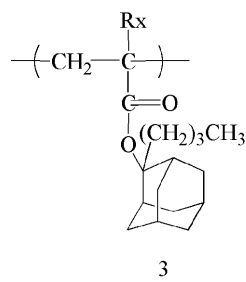
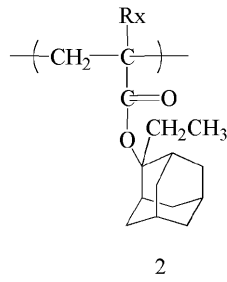
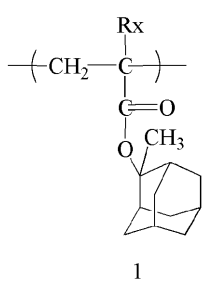
一般式 (p A) で表される繰り返し単位は、最も好ましくは、2 - アルキル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート、ジアルキル (1 - アダマンチル) メチル (メタ) アクリレートによる繰り返し単位である。

【0113】

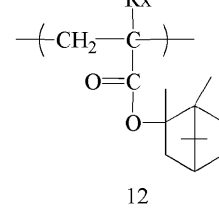
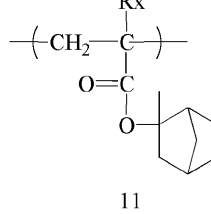
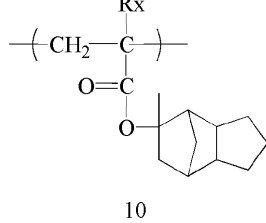
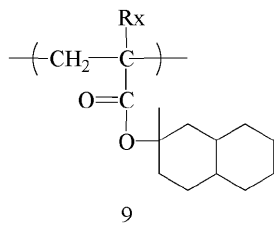
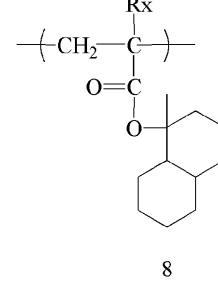
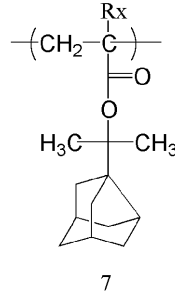
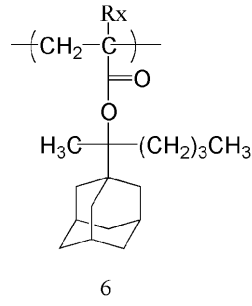
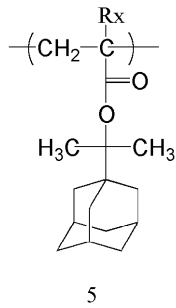
以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位的具体例を示す。

【0114】

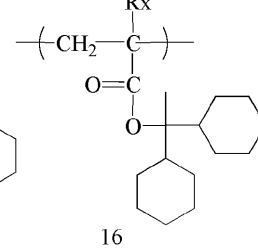
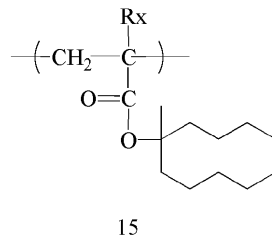
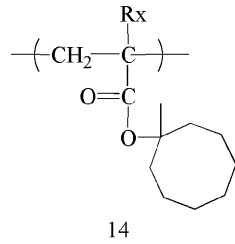
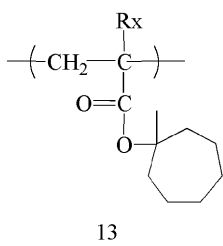
【化 3 5】

(式中 R_x は H、C H₃ 又は CF₃)

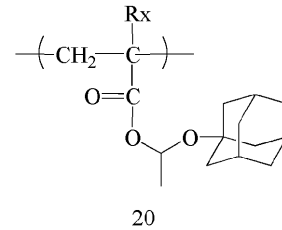
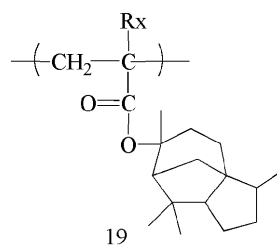
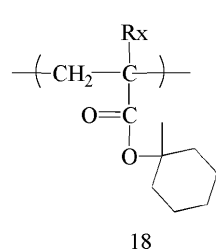
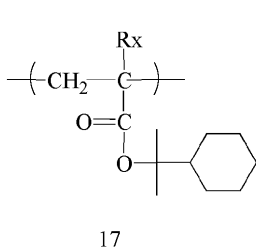
10



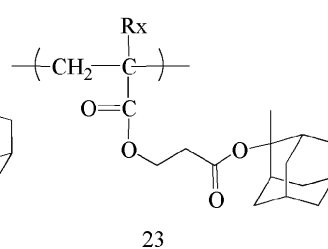
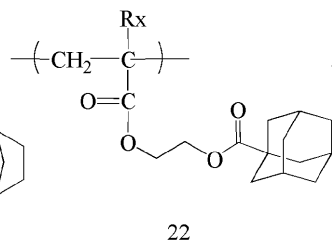
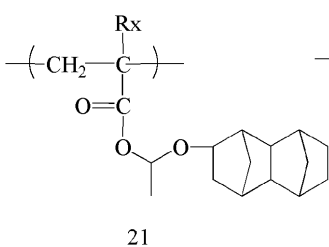
20



30



40



【 0 1 1 5 】

上記一般式 (II-AB) において、R₁₁' 及び R₁₂' 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。

Z' 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

50

団を表す。

【 0 1 1 6 】

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

【 0 1 1 7 】

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

【 0 1 1 8 】

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

【 0 1 1 9 】

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

【 0 1 2 0 】

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (p I) ~ (p V I) に於ける $R_{11} \sim R_{25}$ の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 2 1 】

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

【 0 1 2 2 】

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

【 0 1 2 3 】

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

【 0 1 2 4 】

酸分解性基の構造としては、- C (= O) - X_1 - R_0 で表される。

式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、上記 X と同義である。

【 0 1 2 5 】

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

【 0 1 2 6 】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0127】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるシクロアルキル基としては、例えば単環式環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

【0128】

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

10

【0129】

上記 R_{17}' におけるアルコキシ基としては、炭素数1～4個の、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

【0130】

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

20

【0131】

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0132】

上記 A' の2価の連結基としては、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

【0133】

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

30

【0134】

上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、上記一般式 (II-AB) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなり得る。

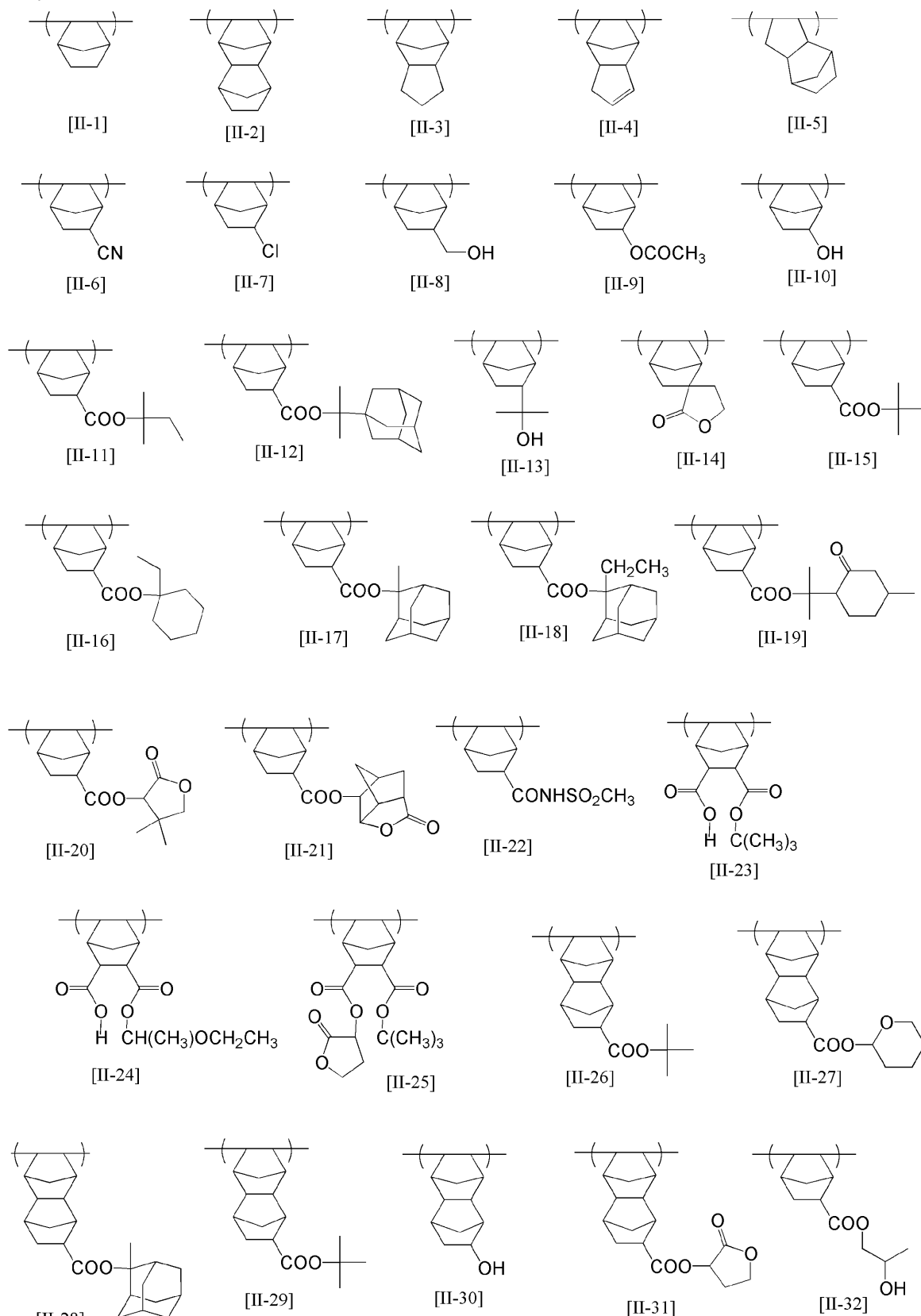
【0135】

上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されない。

40

【0136】

【化 3 6】



10

20

30

40

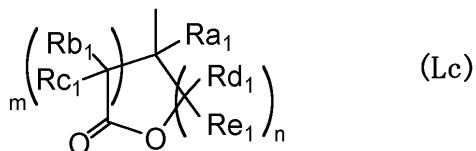
【 0 1 3 7】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましく、下記一般式 (Lc) 又は下記一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。

【 0 1 3 8】

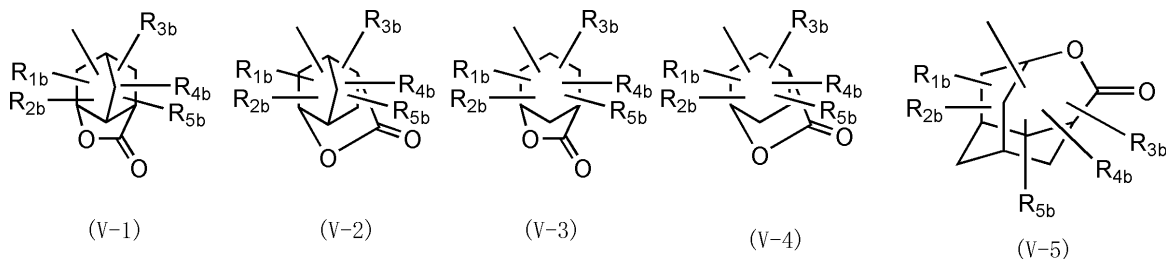
50

【化 3 7】



【 0 1 3 9 】

【化 3 8】



10

【 0 1 4 0 】

一般式 (Lc) 中、 R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 及び R_{e1} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

20

【 0 1 4 1 】

一般式 (V-1) ~ (V-5) において、 R_{1b} ~ R_{5b} 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、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【 0 1 4 2 】

一般式 (Lc) に於ける R_{a1} ~ R_{e1} のアルキル基及び一般式 (V-1) ~ (V-5) に於ける R_{1b} ~ R_{5b} のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。有してよい好ましい置換基として、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基等を挙げることができる。

30

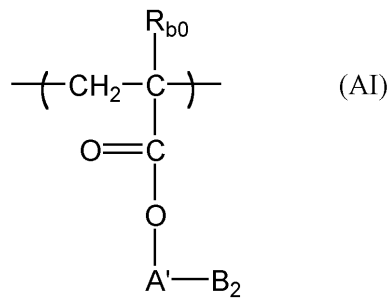
【 0 1 4 3 】

一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の $R_{13'}$ ~ $R_{16'}$ のうち少なくとも 1 つが一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) で表される基を有するもの (例えば -COOR₅ の R₅ が一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【 0 1 4 4 】

40

【化 3 9】



10

【0 1 4 5】

一般式 (AI) 中、 R_{b0} 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。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V - 1) ~ (V - 5) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

【0 1 4 6】

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

20

【0 1 4 7】

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

【0 1 4 8】

B_2 は、一般式 (Lc) 又は一般式 (V - 1) ~ (V - 5) のうちのいずれかで示される基を表す。

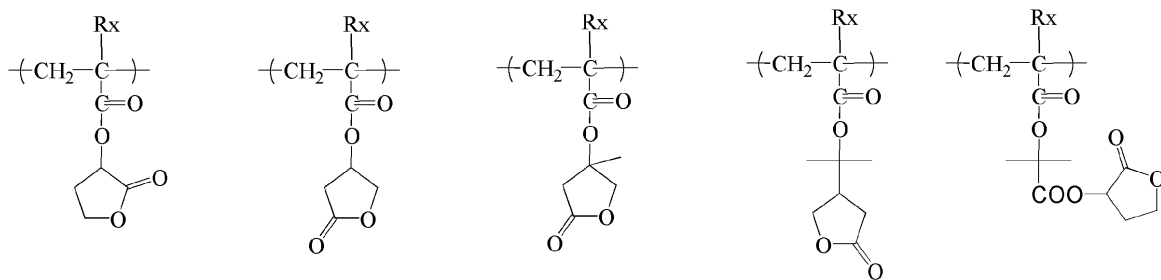
【0 1 4 9】

ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

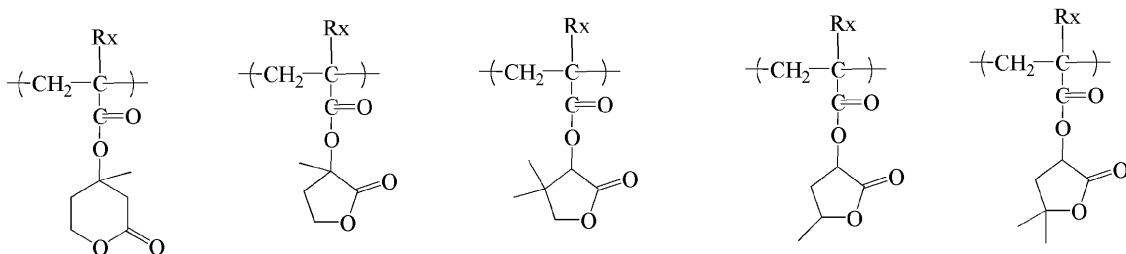
【0 1 5 0】

30

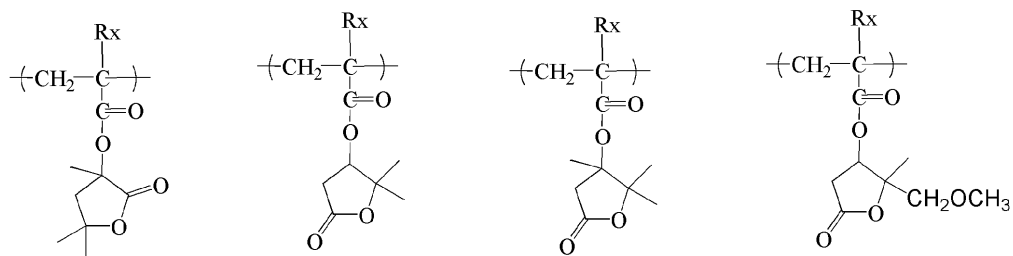
【化 4 0】

(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)

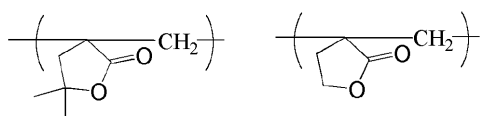
10



20

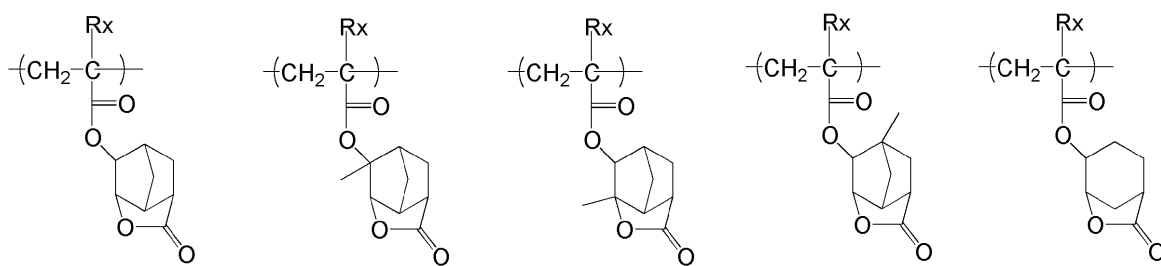


30

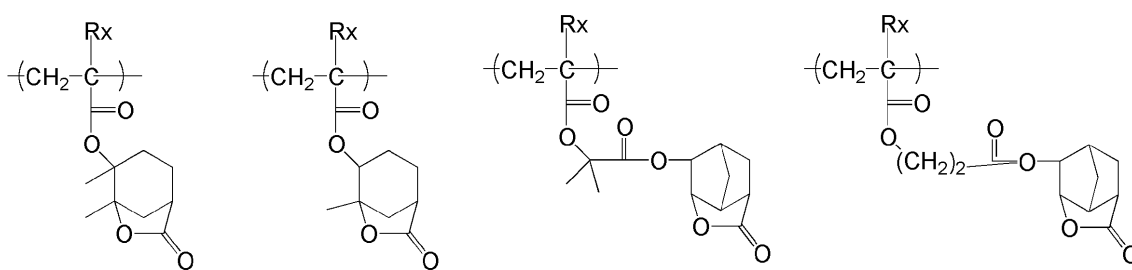


【 0 1 5 1】

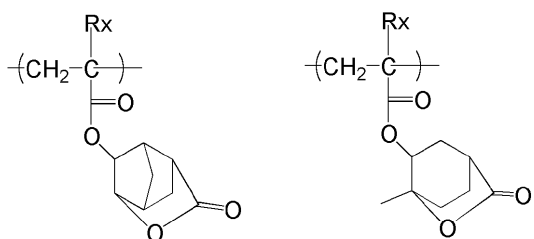
【化 4 1】

(式中 R_x は H、CH₃ 又は CF₃)

10



20

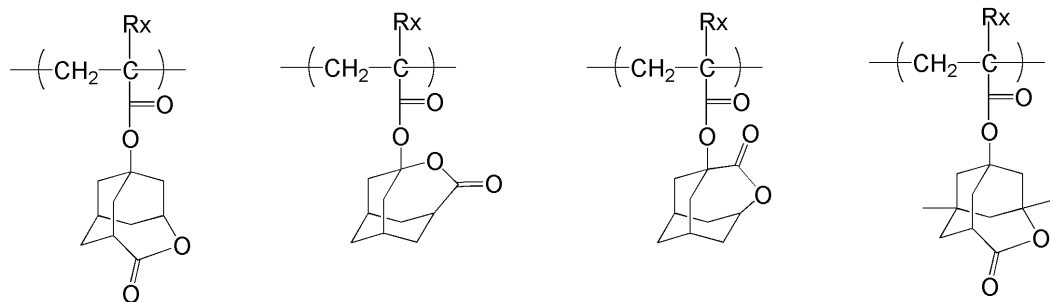


30

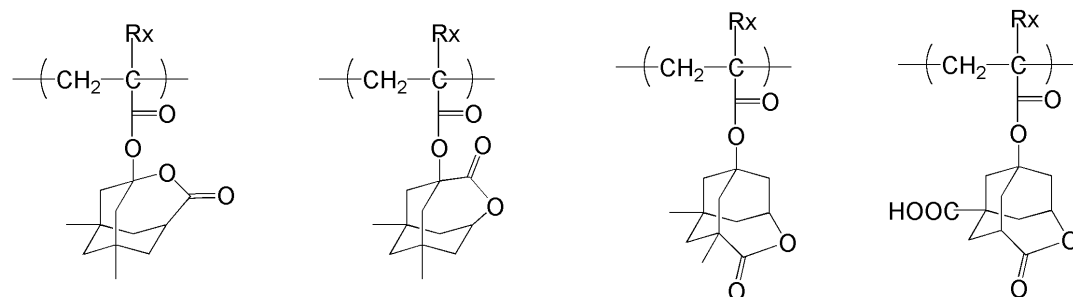
【 0 1 5 2 】

【化 4 2】

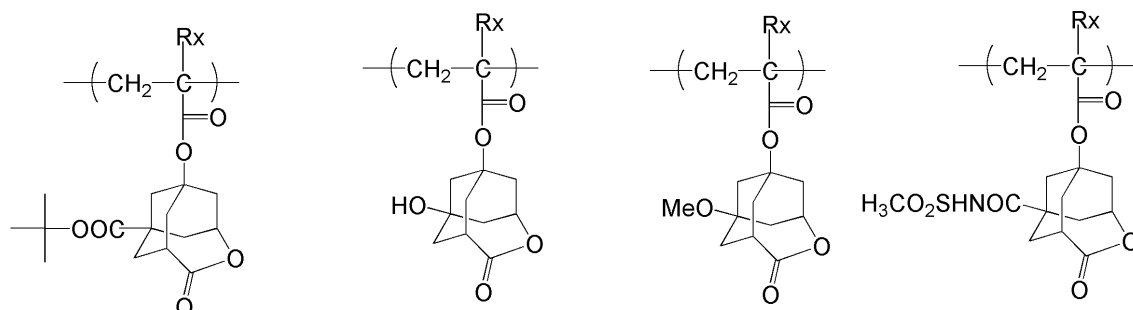
(式中 R_x は H、 CH_3 又は CF_3)



10



20



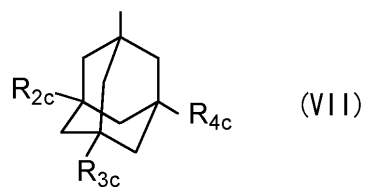
30

【 0 1 5 3 】

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

【 0 1 5 4 】

【化 4 3】



(VII)

40

【 0 1 5 5 】

一般式 (VII) 中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【 0 1 5 6 】

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

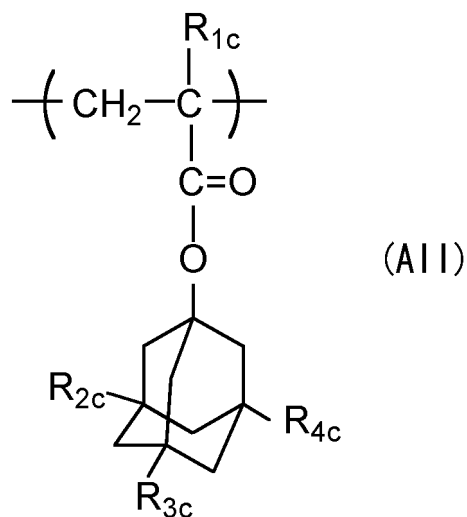
【 0 1 5 7 】

50

一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II - A) 又は (II - B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも 1 つが上記一般式 (VII) で表される基を有するもの (例えば $-\text{COOR}_5$ の R_5 が一般式 (VII) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0158】

【化44】



10

20

【0159】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの二つが水酸基であるものが好ましい。

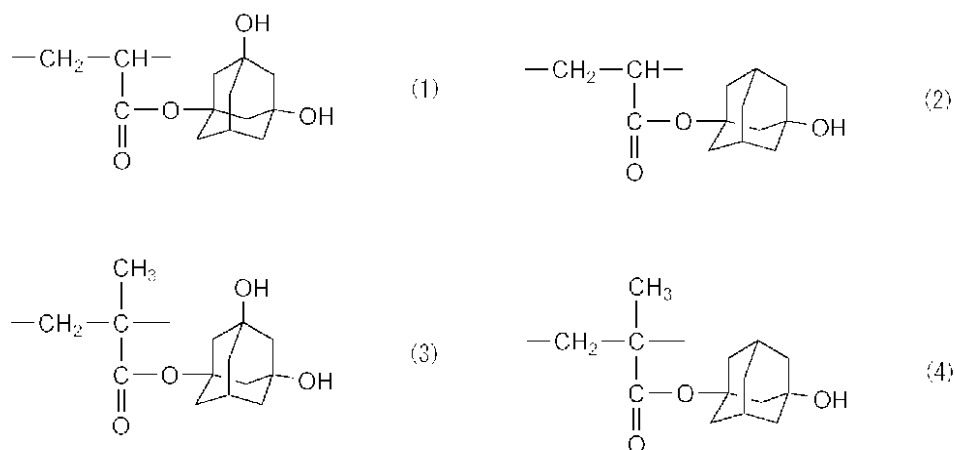
【0160】

一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

30

【0161】

【化45】



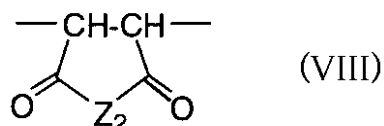
40

【0162】

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

【0163】

【化 4 6】



【0164】

上記一般式(VIII)に於いて、 Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。 R_{41} 、 R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されていてもよい。

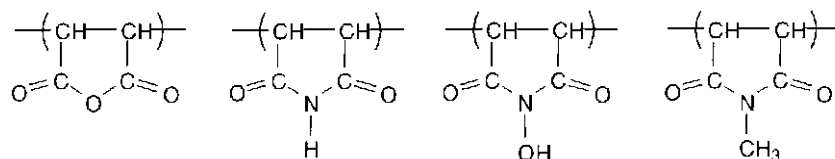
10

【0165】

上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0166】

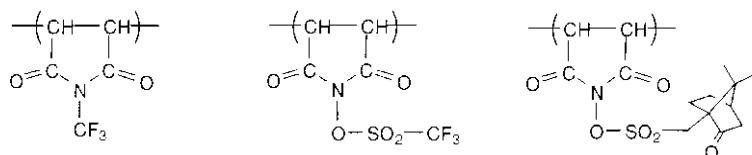
【化 4 7】



20

【0167】

【化 4 8】



30

【0168】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、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。これを含むことによりコンタクトホール用途での解像性が増す。カルボキシル基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、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カルボキシル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カルボキシル基が結合している繰り返し単位のいずれも好ましく、連結基は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。最も好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

【0169】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含むことができる。

40

【0170】

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。

【0171】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(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

50

ツチング耐性、等の微調整が可能となる。

【0172】

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。

【0173】

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。

【0174】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0175】

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

(1) 上記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)。

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型) 但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

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

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは20~50モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

【0176】

本発明では、酸分解性基を有する繰り返し単位として、少なくとも1種のメタクリル酸エステル繰り返し単位と少なくとも1種のアクリル酸エステル繰り返し単位を含有することが好ましい。アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルのモル比は、一般的には10/90~90/10、好ましくは20/80~80/20、更に好ましくは30/70~70/30、最も好ましくは40/60~60/40である。

【0177】

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

【0178】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

【0179】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0180】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン

10

20

30

40

50

、 1 , 4 - ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は 20 質量 % 以上であり、好ましくは 30 質量 % 以上、さらに好ましくは 40 質量 % 以上である。反応温度は 10 ~ 150 であり、好ましくは 30 ~ 120 、さらに好ましくは 50 ~ 100 である。

10

本発明の感光性組成物において、成分 B は、通常、炭素数 4 以上の酸分解性基を有することが好ましい。さらに好ましくは、炭素数 10 以上であり、特に好ましくは、炭素数 12 以上の酸分解性基を有する。

成分 (B) の化合物は、1 種類単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。

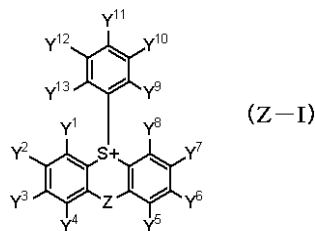
【 0 1 8 1 】

〔 2 〕 (Z) 一般式 (Z - I) で表される構造を有するスルホニウムカチオンを有する化合物 (以下、「化合物 (Z) 」、「 (Z) 成分」ともいう)

【 0 1 8 2 】

【 化 4 9 】

20



【 0 1 8 3 】

一般式 (Z - I) 中、

30

$Y^1 \sim Y^{13}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、隣接するもの同士で互いに結合して環を形成してもよい。

Z は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

一般式 (Z - I) に於ける、 $Y^1 \sim Y^{13}$ の置換基としては、いかなるものでもよく、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基（ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言っても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基（シクロアルコキシ基を含む）、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基（シクロアルコキシカルボニルオキシ基を含む）、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基（シクロアルコキシカルボニルアミノ基を含む）、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基（シクロアルキルチオ基を含む）、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルフィニル基、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基（シクロアルコキシカルボニル基を含む）、カルバモイル基、アリール若しくはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホ

40

50

スホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基 ($-B(OH)_2$)、ホスファト基 ($-OPO(OH)_2$)、スルファト基 ($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基が挙げられる。

これらの基が有していてもよい更なる置換基としてアルコール性水酸基が好ましい。

【0184】

$Y^1 \sim Y^{13}$ として、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基 (ビシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基 (シクロアルコキシ基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基 (シクロアルコキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基 (シクロアルキルチオ基を含む)、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基 (シクロアルコキシカルボニル基を含む)、カルバモイル基、イミド基、シリル基、ウレイド基である。

10

【0185】

$Y^1 \sim Y^{13}$ として、更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基 (ビシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (シクロアルコキシ基を含む)、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基 (シクロアルコキシカルボニルアミノ基を含む)、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基 (シクロアルキルチオ基を含む)、スルファモイル基、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基 (シクロアルコキシカルボニル基を含む)、カルバモイル基である。

20

【0186】

$Y^1 \sim Y^{13}$ として、特に好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基 (ビシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (シクロアルコキシ基を含む)、アルキルスルホニル基である。

$Y^1 \sim Y^{13}$ の隣接するもの同士で互いに結合して形成する環としては、芳香族、非芳香族の炭化水素環、複素環及びこれらを更に組み合わせた多環縮合環を挙げることができ、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、フェナジン環等が挙げられる。

30

【0187】

Zにおける2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、スルホキシド基、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2O-$ 、 $-CF_2OCF_2-$ 、 $-SS-$ 、 $-CH_2SO_2CH_2-$ 、 $-CH_2COCH_2-$ 、 $-COCF_2CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OSO_2O-$ である。

40

Zとして好ましくは、単結合、アルキレン基 (好ましくはメチレン基)、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-COCO-$ であり、より好ましくは、単結合、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基であり、特に好ましくは、単結合、スルホン基である。

【0188】

(Z)成分の化合物は、対アニオンを有する。対アニオンは、有機アニオンであること

50

が望ましい。有機アニオンとは、炭素原子を少なくとも1つ有するアニオンである。更に、有機アニオンは、非求核性アニオンであることが好ましい。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。

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。

【0189】

非求核性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。非求核性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、アラキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

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、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

【0190】

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。

上記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1~5)、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)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。

【0191】

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に於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於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。

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

上記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於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。

【0192】

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、アルキルチオ基等を挙げることができる。

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

【0193】

(Z)成分の化合物の対アニオンとしては、スルホン酸アニオンが好ましく、更に好ましくは、芳香族スルホン酸アニオンである。

対アニオンとして具体的には、メタンスルホン酸アニオン、トリフロロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロエタンスルホン酸アニオン、ヘプタフロロプロパンスルホン酸アニオン、パーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロヘキサ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、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸アニオン、パーフロロエトキシエタンスルホン酸アニオン、2,3,5,6-テトラフロロ-4-ドデシルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン等が挙げられる。

(Z)成分の化合物が、一般式(Z-I)で表されるスルホニウムカチオンとともに有する対アニオンは、1価でも2価以上でもよい。対アニオンが、2価以上の場合、(Z)成分の化合物は、一般式(Z-I)で表されるスルホニウムカチオンを2個以上有することができる。

【0194】

(Z)成分の化合物の含量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

(Z)成分の化合物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤である。

(Z)成分の化合物は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

一般式(Z-I)で表されるスルホニウム塩(Z)の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

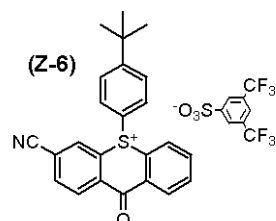
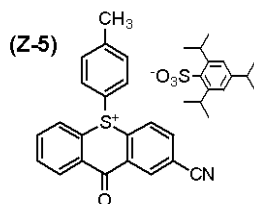
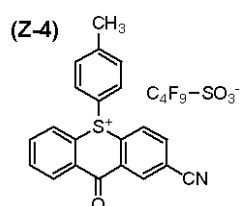
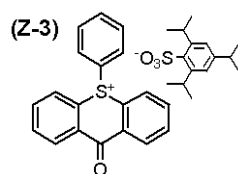
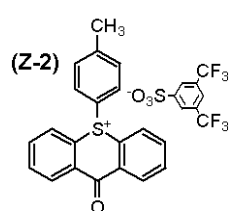
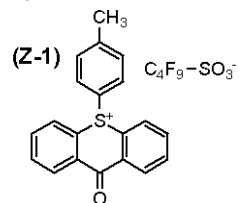
【0195】

10

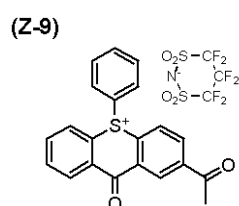
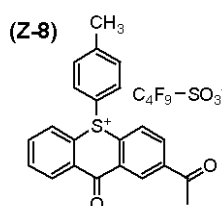
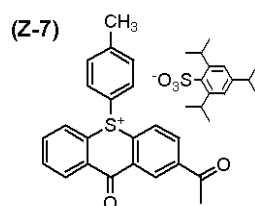
20

30

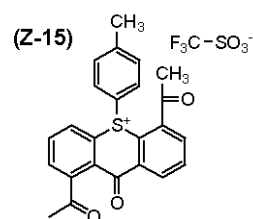
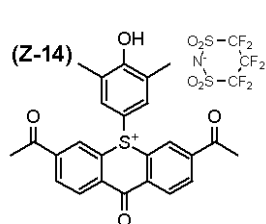
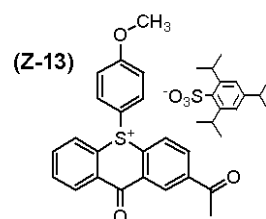
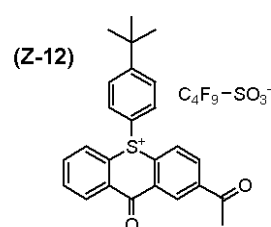
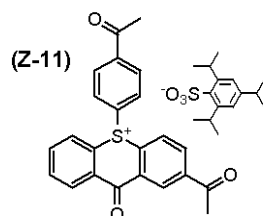
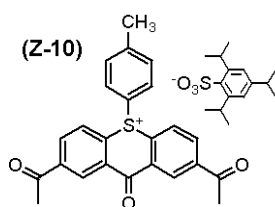
【化 5 0】



10



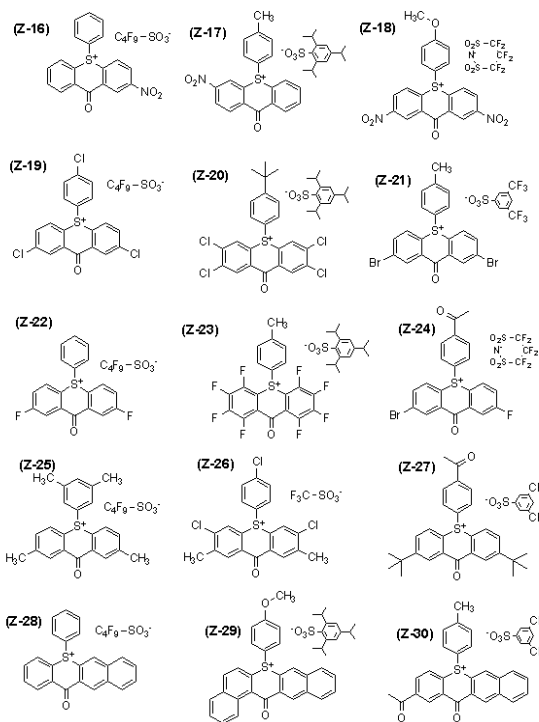
20



30

【 0 1 9 6 】

【化 5 1】

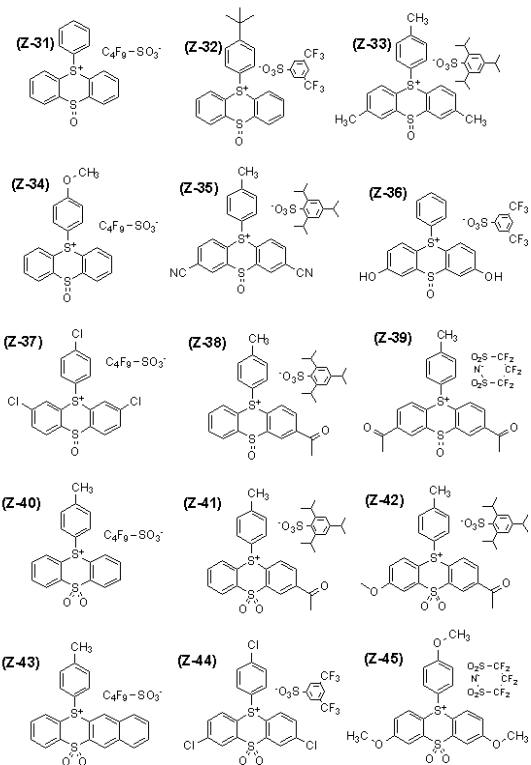


10

20

【 0 1 9 7】

【化 5 2】

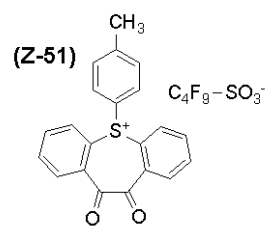
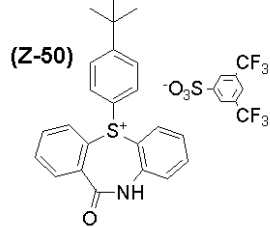
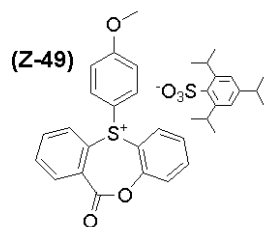
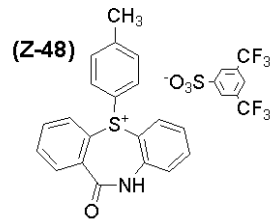
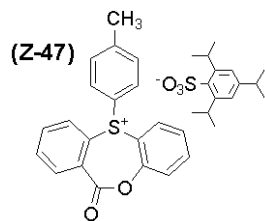
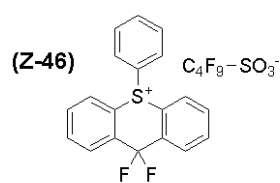


30

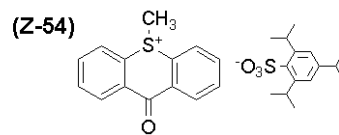
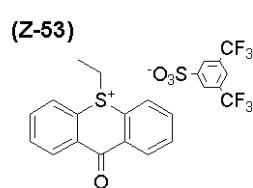
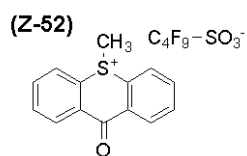
40

【 0 1 9 8】

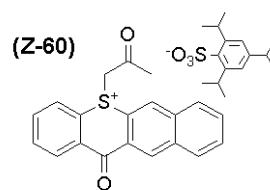
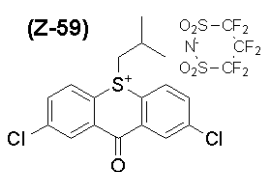
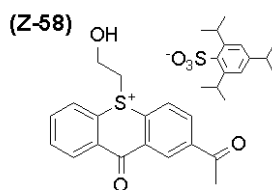
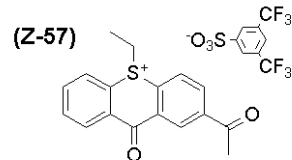
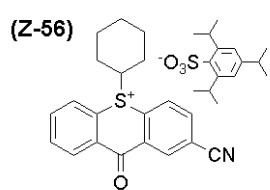
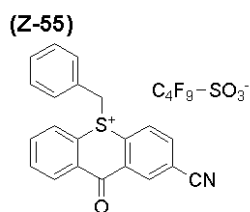
【化 5 3】



10



20

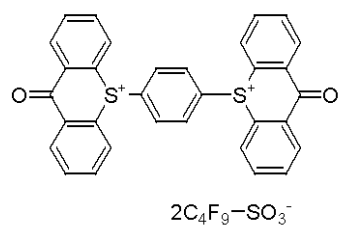


30

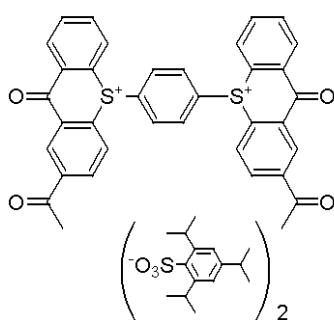
【 0 1 9 9 】

【化 5 4】

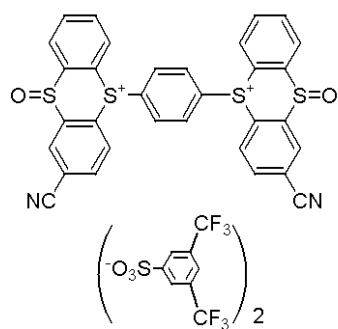
(Z-61)



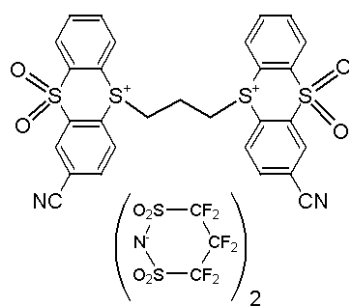
(Z-62)



(Z-63)



(Z-64)

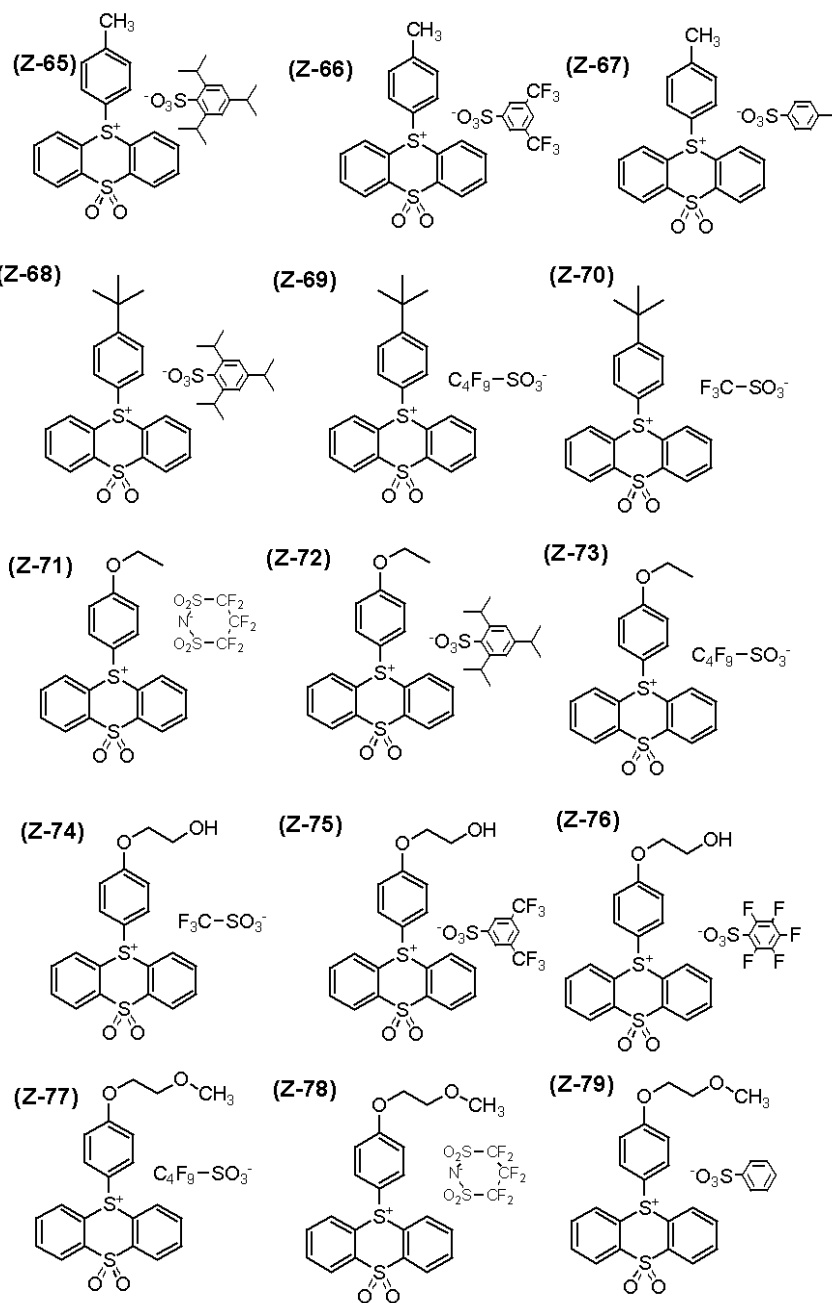


10

20

【 0 2 0 0 】

【化 5 5】



10

20

30

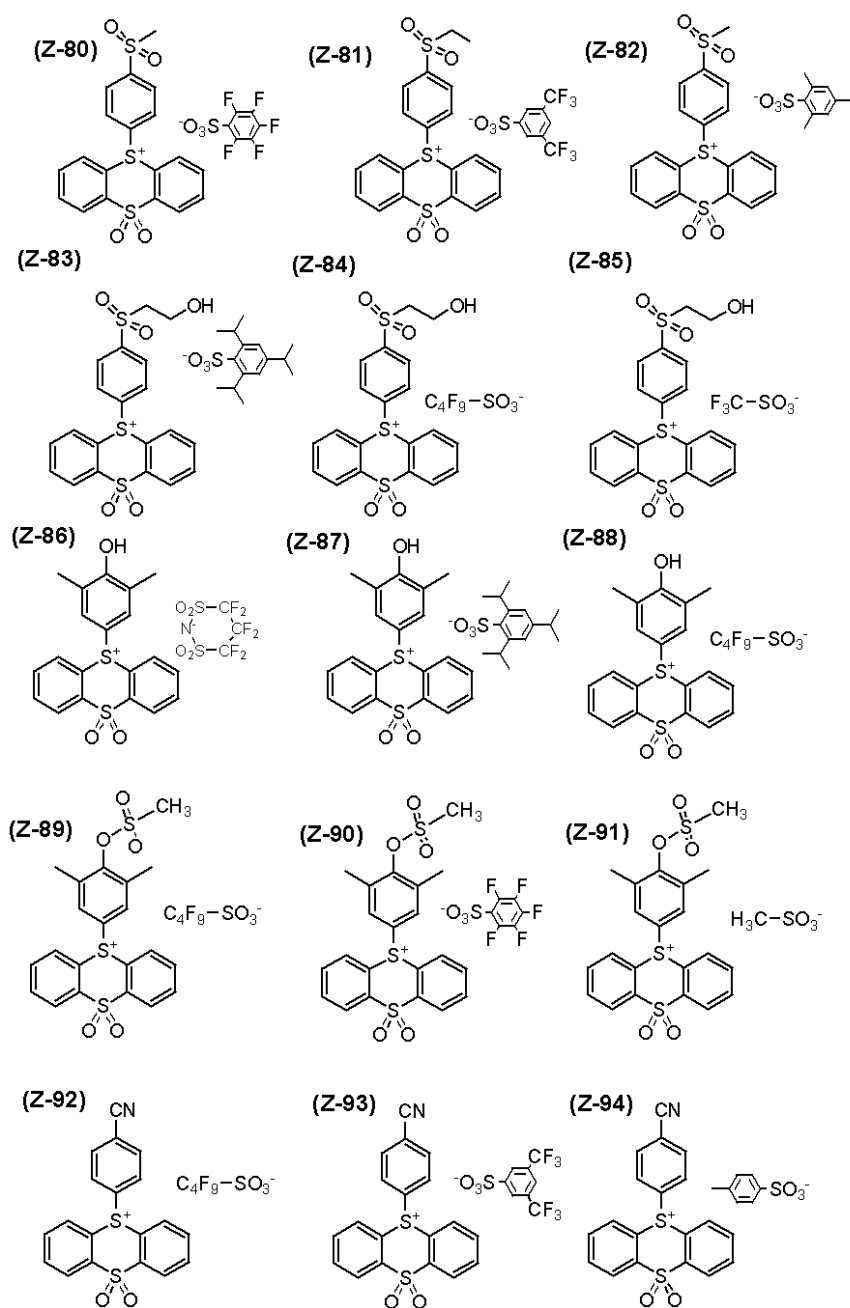
【 0 2 0 1】

【化 5 6】

10

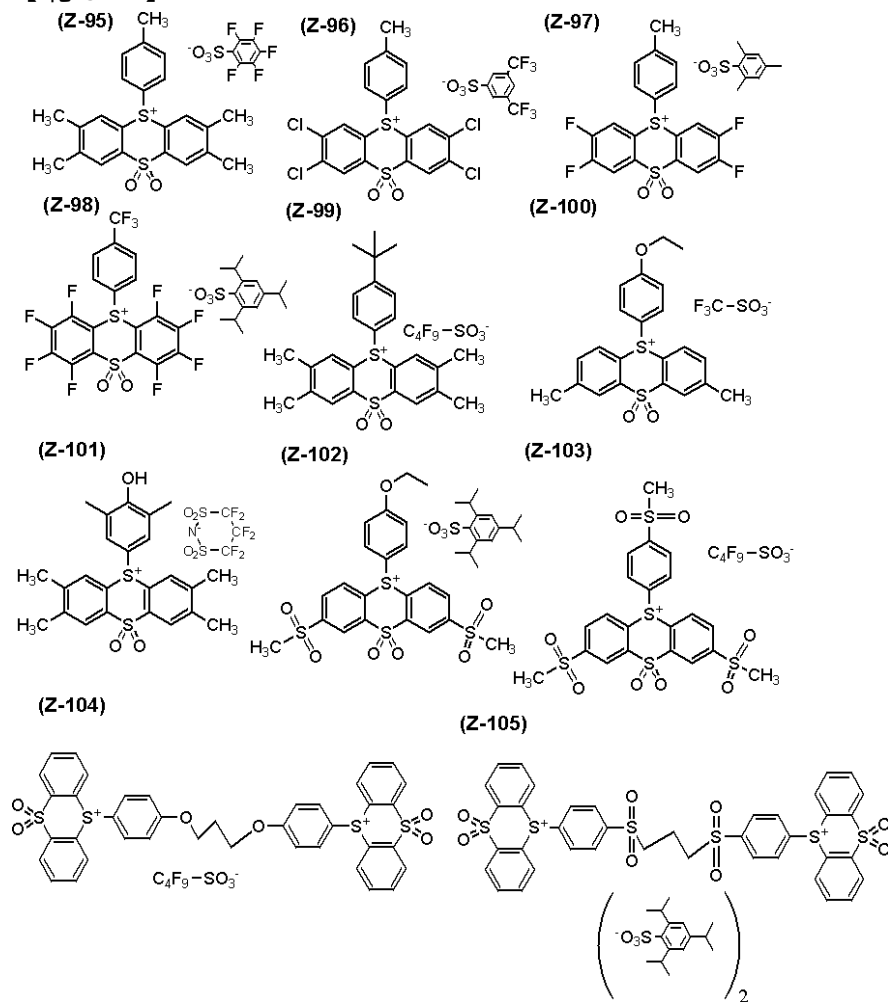
20

30



【 0 2 0 2 】

【化 5 7】

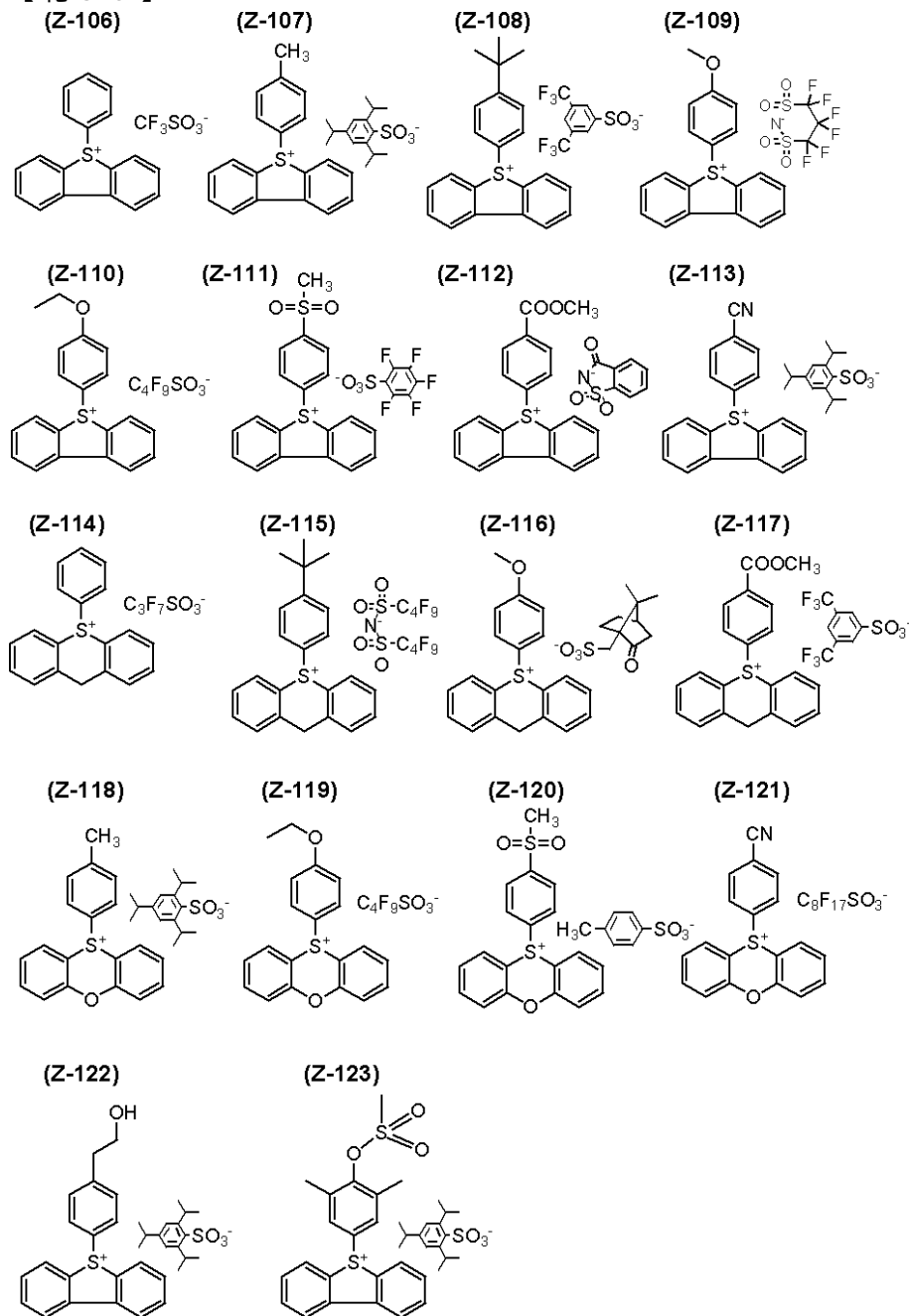


10

20

【 0 2 0 3 】

【化 5 8】



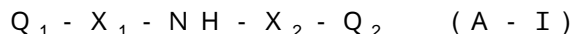
10

20

30

【0204】

〔3〕(A) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(A-I)で表される化合物を発生する化合物(以下、「化合物(A)」ともいう)



一般式(A-I)中、

Q_1 及び Q_2 は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、 Q_1 及び Q_2 のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を含有する。 Q_1 と Q_2 は、結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有してもよい。

X_1 及び X_2 は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

一般式(A-I)に於ける、 Q_1 、 Q_2 としての1価の有機基は、好ましくは炭素数1~40であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。プロトンアクセプター性官能基が存在する場合、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基など一価の有機基の末端、鎖中、側鎖のいずれに存在してもよい。

【0205】

40

50

Q₁、Q₂におけるアルキル基としては、更に置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 30 の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、n - ドデシル基、n - テトラデシル基、n - オクタデシル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、t - ブチル基、ネオペンチル基、2 - エチルヘキシル基などの分岐アルキル基を挙げることができる。

【0206】

Q₁、Q₂におけるシクロアルキル基としては、更に置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子、窒素原子を有していてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを挙げることができる。

Q₁、Q₂におけるアリール基としては、更に置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0207】

Q₁、Q₂におけるアラルキル基としては、更に置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基が挙げられる。

Q₁、Q₂におけるアルケニル基としては、更に置換基を有していてもよく、上記アルキル基の任意の位置に 2 重結合を有する基が挙げられる。

【0208】

上記各基が有してもよい更なる置換基としては、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 ~ 10）などが挙げられる。

【0209】

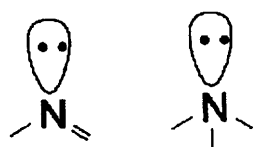
アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）を挙げることができる。置換基を有するアルキル基として、例えば、パーフロロメチル基、パーフロロエチル基、パーフロロプロピル基、パーフロロブチル基などのパーフルオロアルキル基を挙げることができる。


【0210】

Q₁、Q₂の 1 価の有機基は、いずれか一方がプロトンアクセプター性官能基を有する。プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは孤立電子対を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、共役の寄与が少ない孤立電子対をもった窒素原子を有する官能基を挙げることができる。共役の寄与が少ない孤立電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子を挙げることができる。

【0211】

【化59】



 非共有電子対 (孤立電子対)

10

20

30

40

【0212】

プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、三級アミン、二級アミン、一級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン、アニリン構造などを挙げることができる。好ましい炭素数は4～30であり、このような構造を有する基として、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は上で挙げたものと同様のものである。

これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

【0213】

上記各基が有してもよい更なる置換基としては、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。アミノアシル基については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～20）を挙げることができる。

10

【0214】

プロトンアクセプター性官能基は、酸によって切断される結合を有する有機基によって置換されていてもよい。酸によって切断される結合を有する有機基としては、例えば、アミド基、エステル基（好ましくは、第3級アルキルオキシカルボニル基）、アセタール基（好ましくは、1-アルキルオキシ-アルキルオキシ基）、カルバモイル基、カーボネート基などが挙げられる。

20

Q_1 と Q_2 とが、結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有する構造としては、例えば、 Q_1 と Q_2 の有機基が更にアルキレン基、オキシ基、イミノ基等で結合された構造を挙げることができる。

【0215】

一般式(A-I)に於いて、 X_1 及び X_2 の少なくとも片方が、 $-SO_2-$ であることが好ましい。

30

一般式(A-I)で表される化合物は、下記一般式(A-II)で表される構造を有することが好ましい。



一般式(A-II)中、

Q_1 及び Q_3 は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、 Q_1 及び Q_3 のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を有する。 Q_1 と Q_3 は、結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有していてもよい。

X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

Aは、2価の連結基を表す。

Bは、単結合、酸素原子又は $-N(Q_x)-$ を表す。

40

Q_x は、水素原子又は1価の有機基を表す。

Bが $-N(Q_x)-$ の時、 Q_3 と Q_x が結合して環を形成してもよい。

nは、0又は1を表す。

Q_1 は、一般式(A-I)に於ける Q_1 と同義である。

Q_3 の有機基としては、一般式(A-I)に於ける Q_1 、 Q_2 の有機基と同様のものを挙げることができる。

【0216】

Aにおける2価の連結基としては、好ましくは炭素数1～8のフッ素原子を有する2価の連結基であり、例えば炭素数1～8、好ましくは炭素数2～6、より好ましくは炭素数2～4のフッ素原子を有するアルキレン基、フッ素原子を有するフェニレン基等が挙げら

50

れる。より好ましくはフッ素原子を有するアルキレン基である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、水素原子数の30～100%がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基が特に好ましい。

【0217】

Q_xにおける1価の有機基としては、好ましくは炭素数4～30の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基はQ₁、Q₂と同様のものを挙げることができる。

10

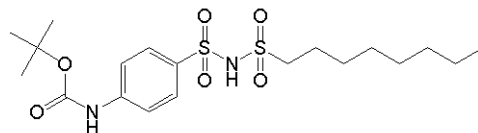
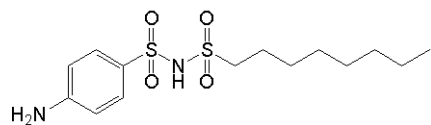
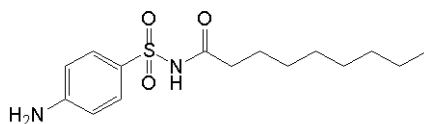
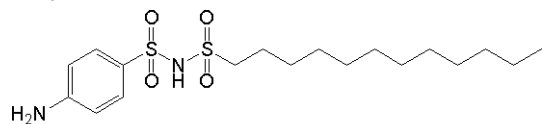
【0218】

一般式(A-I I)に於いて、X₁、X₂、X₃は、-SO₂-であることが好ましい。

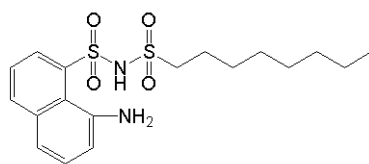
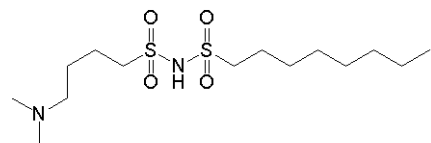
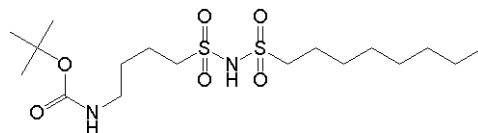
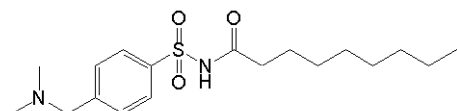
以下、一般式(A-I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0219】

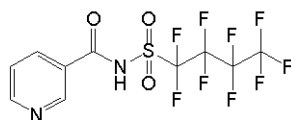
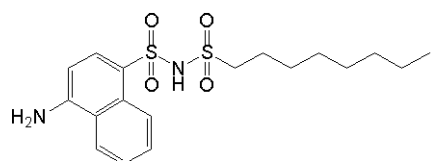
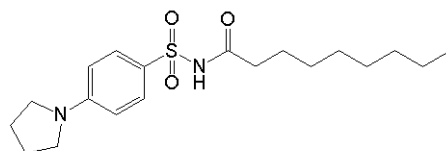
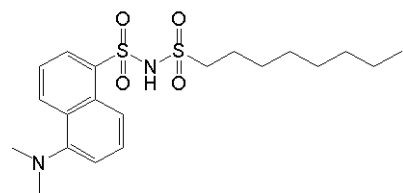
【化 6 0】



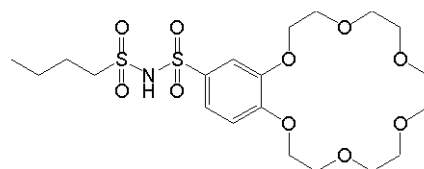
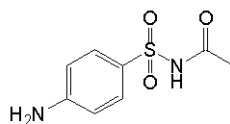
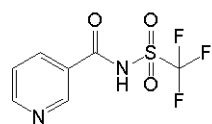
10



20

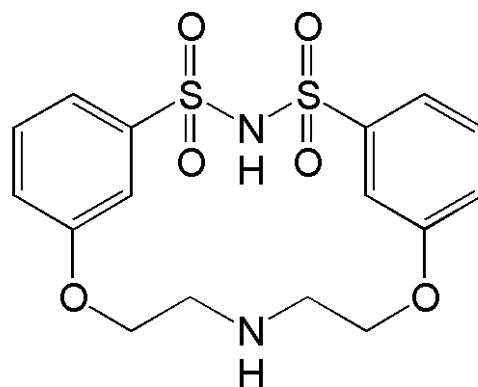
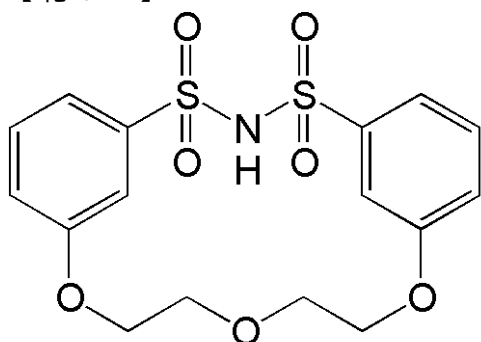


30



【 0 2 2 0】

【化 6 2】



10

【 0 2 2 2】

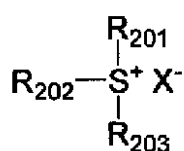
活性光線又は放射線の照射により一般式（A - I）で表される化合物を発生する化合物は、一般式（A - I）で表される化合物のスルホニウム塩化合物又は一般式（A - I）で表される化合物のヨードニウム塩化合物であることが好ましい。

活性光線又は放射線の照射により一般式（A - I）で表される化合物を発生する化合物は、下記一般式（A 1）又は（A 2）で表される化合物であることがより好ましい。

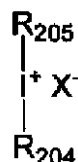
【 0 2 2 3】

【化 6 3】

20



(A1)



(A2)

【 0 2 2 4】

一般式（A 1）において、

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

X^- は、一般式（A - I）で表される化合物のアニオンを表す。一般式（A - I）で表される化合物のアニオンにおいて、一般式（A - I）に示した窒素原子がマイナスイオンとなる。

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。

【 0 2 2 5】

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の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もよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物（A 1 a）、（A 1 b）、及び（A 1 c）における対応する基を挙げることができる。

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

【 0 2 2 6】

更に好ましい（A 1）成分として、以下に説明する化合物（A 1 a）、（A 1 b）、及び（A 1 c）を挙げることができる。

30

40

50

化合物 (A 1 a) は、上記一般式 (A 1) 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。

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、 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の一部がアリール基で、残りがアルキル基、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、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、アリールアルキルシクロアルキルスルホニウム化合物等を挙げることができる。

【0227】

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。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基 (ピロールから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、フラン残基 (フランから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、チオフェン残基 (チオフェンから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、インドール残基 (インドールから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基 (ベンゾフランから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基 (ベンゾチオフェンから水素原子が 1 個失われることによって形成される基) 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。

【0228】

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

【0229】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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 の直鎖又は分岐状アルキル基、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、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3 つの $R_{201} \sim R_{203}$ の内のいずれか 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。

【0230】

次に、化合物 (A 1 b) について説明する。

化合物 (A 1 b) は、一般式 (A 1) 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、ヘテロ原子を有する芳香族環も包含するものである。

【0231】

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を有さない有機基は、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の 2-オ

キソアルキル基である。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 20 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)を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐の 2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

【0232】

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、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。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、2 - オキソシクロアルキル基がより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての直鎖又は分岐の 2 - オキソアルキル基は、鎖中に二重結合を有していてもよく、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。

【0233】

$R_{201} \sim R_{203}$ としての 2 - オキソシクロアルキル基は、鎖中に二重結合を有していてもよく、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。

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基(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。

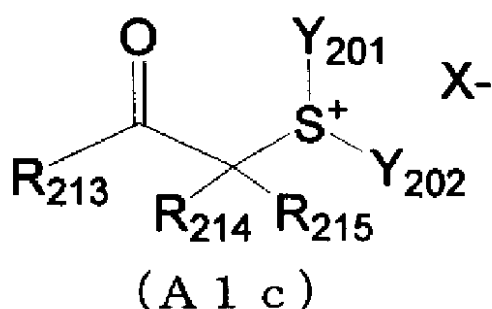
【0234】

$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数 1 ~ 5)、アルコキシカルボニル基(例えば炭素数炭素数 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。

化合物(A1c)とは、以下の一般式(A1c)で表される化合物であり、アリアルシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0235】

【化64】



【0236】

一般式(A1c)に於いて、

R_{213} は、アリアル基を表し、好ましくはフェニル基、ナフチル基である。

R_{213} としてアリアル基が有してもよい好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基が挙げられる。

R_{214} 及び R_{215} は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Y_{201} 及び Y_{202} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、又はビニル基を表す。

【0237】

X^- は、一般式(A-I)で表される化合物のアニオンを表す。

R_{213} と R_{214} は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、 R_{214} と R_{215} は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、 Y_{201} と Y_{202} は、それぞれ結合して環構造を形成しても良い。これらの環構造は、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。 R_{213} 及び R_{214} 、 R_{214} 及び R_{215} 、 Y_{201} 及び Y_{202} が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0238】

R_{214} 、 R_{215} 、 Y_{201} 及び Y_{202} としてのアルキル基は、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。 Y_{201} 及び Y_{202} としてのアルキル基は、アルキル基の2位に $>C=O$ を有する2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基（好ましくは炭素数2～20のアルコキシ基）、カルボキシアルキル基がより好ましい。

10

R_{214} 、 R_{215} 、 Y_{201} 及び Y_{202} として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。

【0239】

Y_{201} 及び Y_{202} としてのアリール基は、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

Y_{201} 及び Y_{202} は、好ましくは、炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは、4～6、更に好ましくは、4～12のアルキル基である。

また、 R_{214} 又は R_{215} の少なくとも1つは、アルキル基であることが好ましく、更に好ましくは、 R_{214} 及び R_{215} の両方がアルキル基である。

【0240】

一般式(A2)中、

20

R_{204} 及び R_{205} 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。

X^- は、一般式(A-I)で表される化合物のアニオンを表す。

R_{204} 及び R_{205} 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} 及び R_{205} 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。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基（ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基）、フラン残基（フランから水素原子が1個失われることによって形成される基）、チオフェン残基（チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基）、インドール残基（インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基）、ベンゾフラン残基（ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基）、ベンゾチオフェン残基（ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基）等を挙げることができる。

30

【0241】

R_{204} 及び R_{205} としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。

R_{204} 及び R_{205} としてのシクロアルキル基は、好ましくは、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。

R_{204} 及び R_{205} は、置換基を有していてもよい。 R_{204} 及び R_{205} 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ことができる。

40

【0242】

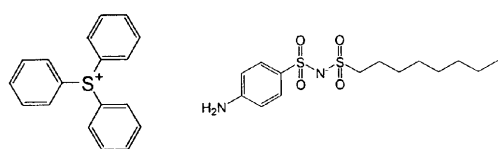
化合物(A)としては、好ましくは、一般式(A1)で表される化合物であり、更に好ましくは一般式(A1a)～(A1c)で表される化合物である。

【0243】

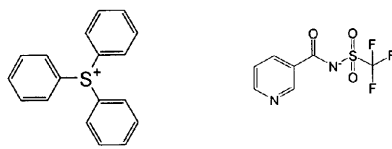
以下、化合物(A)の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0244】

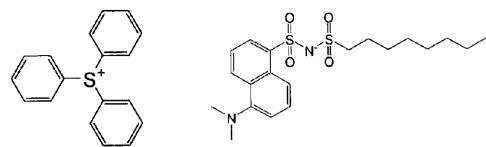
【化 6 5】



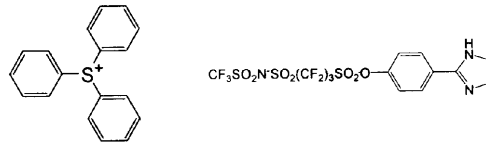
(A- 1)



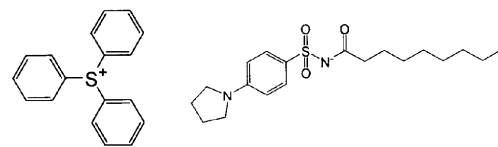
(A- 2)



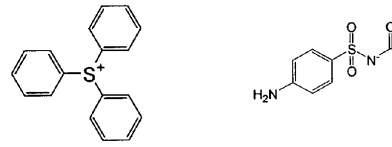
(A- 3)



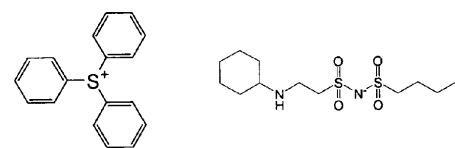
(A- 4)



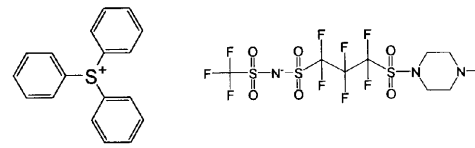
(A- 5)



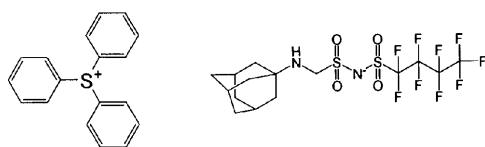
(A- 6)



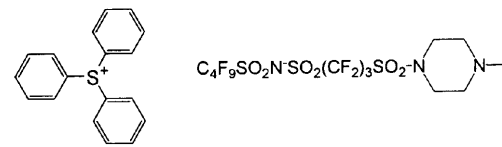
(A- 7)



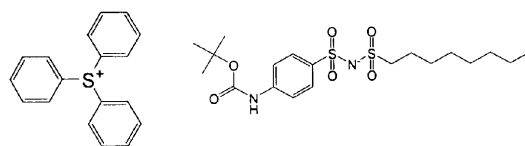
(A- 8)



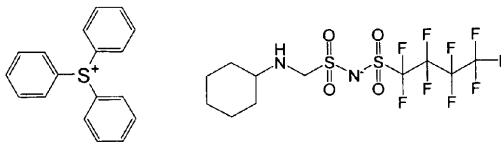
(A- 9)



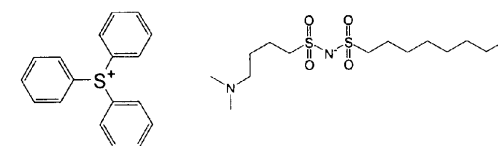
(A- 10)



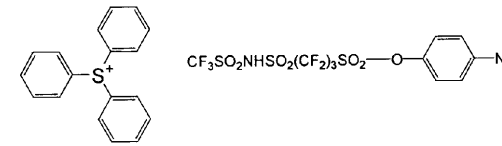
(A- 11)



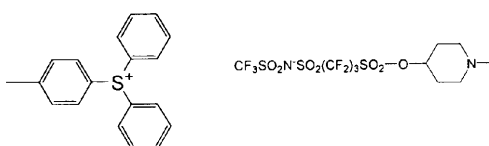
(A- 12)



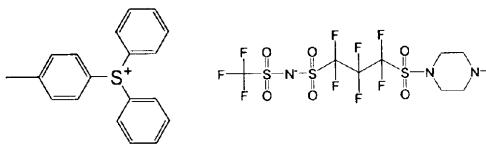
(A- 13)



(A- 14)



(A- 15)



(A- 16)

10

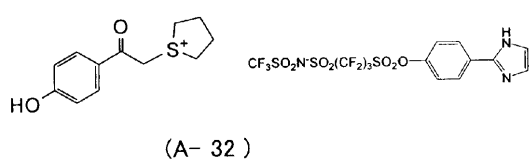
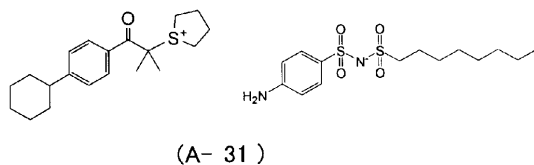
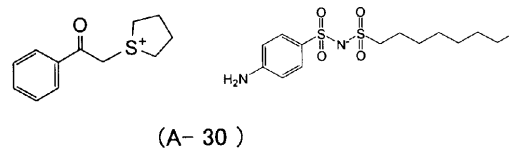
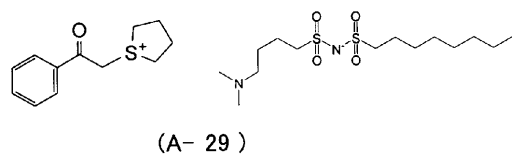
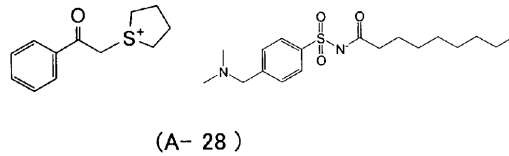
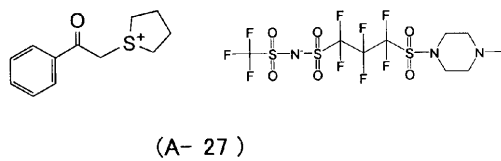
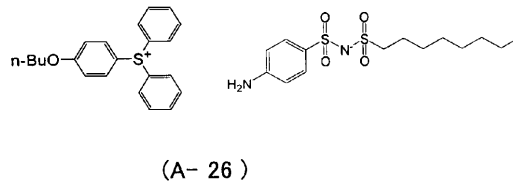
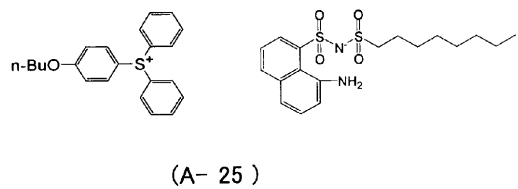
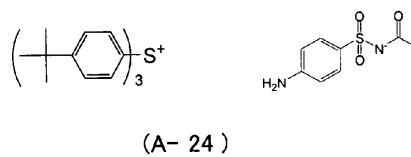
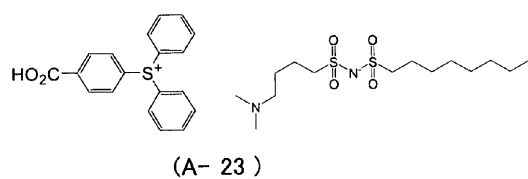
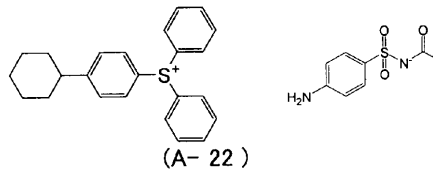
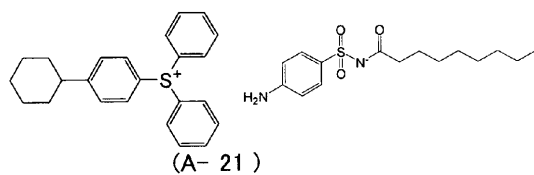
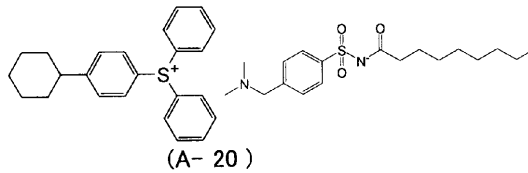
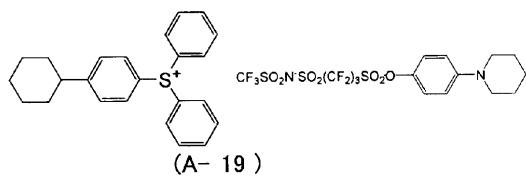
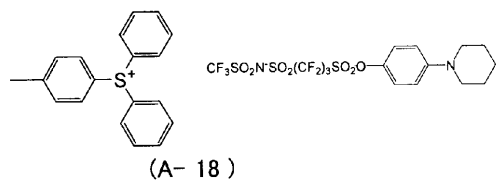
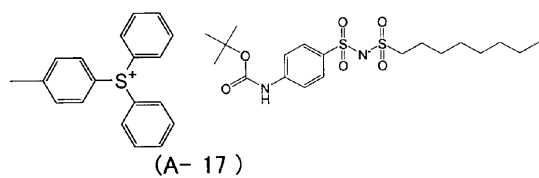
20

30

40

【 0 2 4 5 】

【化 6 6】



10

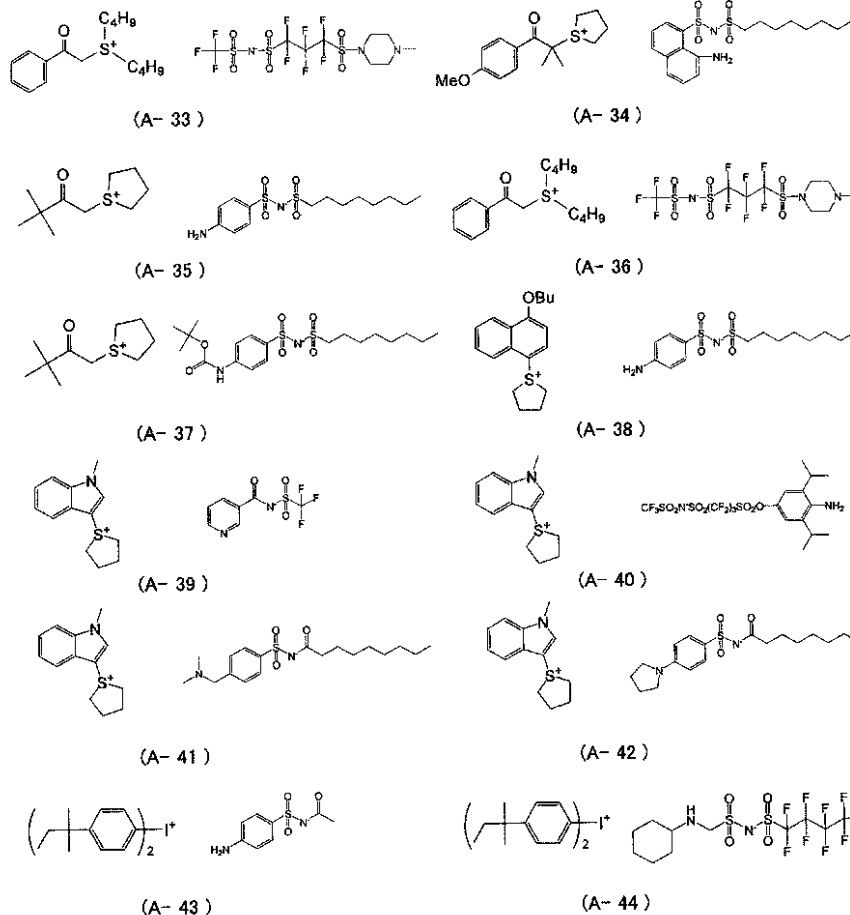
20

30

40

【 0 2 4 6 】

【化 6 7】



10

20

【0247】

化合物(A)は1種類単独で又は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0248】

化合物(A)の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~10質量%である。

化合物(A)は、一般的なスルホン酸エステル化反応あるいはスルホンアミド化反応を用いることで容易に合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的に一般式(A-I)で表される部分構造を含むアミン、アルコールなどと反応させて、スルホンアミド結合、スルホン酸エステル結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物を一般式(A-I)で表される部分構造を含むアミン、アルコールにより開環させる方法により得ることができる。一般式(A-I)で表される部分構造を含むアミン、アルコールは、アミン、アルコールを塩基性下にて(R'O₂C)₂OやR'O₂CCl等の無水物、酸クロリド化合物と反応させることにより合成できる。

30

40

【0249】

<その他の成分>

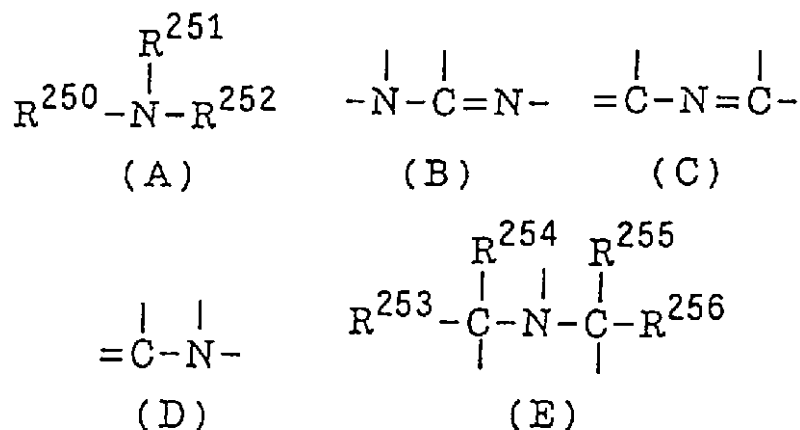
〔4〕(G)含窒素塩基性化合物

本発明では、含窒素塩基性化合物(G)を用いることが、解像性などの性能向上、また保存安定性の向上などの観点から好ましい。

含窒素塩基性化合物の好ましい構造としては、下記一般式(A)~(E)で示される構造を挙げることができる。

【0250】

【化 6 8】



10

【0251】

ここで R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。これらは置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアミノアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 のアミノシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 のヒドロキシシクロアルキル基が好ましい。

20

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を示す。

【0252】

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、ピラゾリン、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、ピペリジンを挙げることができ、置換基を有していてもよい。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。

30

【0253】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては 1、4 - ジアザビシクロ [2 , 2 , 2] オクタン、1、5 - ジアザビシクロ [4 , 3 , 0] ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ [5 , 4 , 0] ウンデカ - 7 - エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2 - オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス (t - ブチルフェニル) スルホニウムヒドロキシド、ビス (t - ブチルフェニル) ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2 - オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ (n - 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 - ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス (メトキシエトキシエチル) アミン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエー

40

50

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。

【0254】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。但し（B）成分の使用量が0.05質量%以上の場合、塩基性物質は用いても用いなくてもよい。塩基性化合物を用いる場合、その使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。十分な添加効果を得る上で0.001質量%以上が好ましく、感度や非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

【0255】

〔5〕（H）フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤

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

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

【0256】

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

【0257】

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

【0258】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、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。

【0259】

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ても、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

10

20

30

40

50

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。

【０２６０】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックＦ１７８、Ｆ－４７０、Ｆ－４７３、Ｆ－４７５、Ｆ－４７６、Ｆ－４７２（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_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_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（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 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_8F_{17} 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、などを挙げることができる。

10

【０２６１】

フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤の使用量は、レジスト組成物の全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは０．０００１～２質量％、より好ましくは０．００１～１質量％である。

20

【０２６２】

〔６〕有機溶剤

本発明のレジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

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

30

本発明において使用される溶剤として好ましくは、少なくとも１つのケトン構造を有する溶剤である。

ケトン構造を有する溶剤としては、鎖状ケトン溶剤、環状ケトン溶剤が挙げられ、合計炭素数５～８の化合物が塗布性が良好で好ましい。

【０２６３】

鎖状ケトン溶剤としては、例えば、２－ヘプタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられ、好ましくは２－ヘプタノンである。

環状ケトン溶剤としては、例えば、シクロペンタノン、３－メチル－２－シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－メチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、イソホロン等挙げられ、好ましくはシクロヘキサノン、シクロヘプタノンである。

40

【０２６４】

溶剤はケトン構造を有する溶剤単独、もしくは他の溶剤との混合溶剤として用いることが好ましい。混合する溶剤（併用溶剤）としてはプロピ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、乳酸アルキル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、アルコキシプロピオン酸アルキル、ラクトン化合物等を挙げることができる。

プロピ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アセテート等を挙げるこ

50

とができる。

【0265】

乳酸アルキルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル等を挙げることができる。

プロピ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等を挙げることができる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等を挙げることができる。

【0266】

ラクトン化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

好ましい併用溶剤としては、プロピ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、乳酸アルキル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルを挙げることができる。より好ましい併用溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを挙げることができる。

【0267】

ケトン系溶剤と併用溶剤とを混合することにより、基板密着性、現像性、DOF等が改善される。

ケトン系溶剤と上記併用溶剤の比率（質量比）は、好ましくは10/90～95/5、より好ましくは20/80～80/20、更に好ましくは30/70～70/30である。

【0268】

また、膜厚均一性や現像欠陥性能を高める観点で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の沸点200℃以上の高沸点溶剤を混合してもよい。

これら高沸点溶剤の添加量は、全溶剤中の通常0.1～15質量%であり、好ましくは0.5～10質量%であり、更に好ましくは1～5質量%である。

本発明に於いては、溶剤を単独に用いて、好ましくは2種類以上の溶剤を用いて、固形分濃度として、通常1～20質量%、好ましくは1～10質量%、より好ましくは1～8質量%のレジスト組成物を調製する。

【0269】

〔7〕その他の添加剤

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

【0270】

本発明においては、上記（H）フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪族エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル類等のノニオン系界面活性剤を挙げることができる。

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

【0271】

〔8〕パターン形成方法

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

例えば、レジスト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、感光性膜を形成する。

【0272】

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

活性光線又は放射線の照射時に感光性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て露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。

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、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、さらに好ましくは、KrFエキシマレーザー（248nm）、EUV（13nm）、電子ビームである。

10

【0273】

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

20

【0274】

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

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。

【実施例】

【0275】

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

【0276】

<化合物（Z）>

30

<合成例1：10-トリル-9-オキソチオキサントニウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩（Z-1）の合成>

チオキサントニウム-9-オン10gをトリフルオロ酢酸40ml中で攪拌し、氷冷下、30%過酸化水素水5.4mlとトリフルオロ酢酸10.8mlを混合した溶液をゆっくり添加した。その後、氷冷下30分攪拌後、室温で1時間攪拌を行った。さらに、反応液を水にあげ、析出した結晶をろ取した。得られた結晶をアセトニトリルで再結晶し、スルホキシド体4.6gを得た。スルホキシド体3gをトルエン20ml中で攪拌し、氷冷下、トリフルオロ酢酸無水物3.7mlとノナフルオロブタンスルホン酸2.2mlを添加した。反応液を徐々に室温まで昇温し、1時間攪拌した。反応液にジイソプロピルエーテルを添加し結晶を析出させ、酢酸エチルとジイソプロピルエーテルの混合溶媒で再結晶することにより、10-トリル-9-オキソチオキサントニウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩（Z-1）を3.9g得た。

40

¹H-NMR（400MHz、CDCl₃） 2.38（s,3H），7.34（d,2H），7.72（m,2H），7.95（m,4H），8.28（m,2H），8.63（d,2H）

【0277】

<合成例2：10-トリル-9-オキソチオキサントニウム 3,5-ビストリフロロメチルベンゼンスルホン酸塩（Z-2）の合成>

合成例1で得られた10-トリル-9-オキソチオキサントニウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩（Z-1） 1.5gに、10-トリル-9-オキソチオキサントニウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩 1.5gをメタノール/水=1/1溶液に溶解し、イオン交換

50

樹脂（アンバーライトIRA402CIをNaOH水でアニオンをOHに置換したもの）に通し、3,5-ビストリフロロメチルベンゼンスルホン酸1gを加え、クロロホルムで抽出することで対塩が変更した10-トリル-9-オキソチオキサンテニウム 3,5-ビストリフロロメチルベンゼンスルホン酸塩（Z-2）1.7gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) 2.37(s,3H), 7.34(d,2H), 7.79(m,3H), 7.93(m,4H), 8.34(m,4H), 8.62(d,2H)

【0278】

<合成例3：2-アセチル-10-トリル-9-オキソチオキサンテニウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩（Z-8）の合成>

チオサリチル酸15gと4-ブromoアセトフェノン20gを炭酸ナトリウム12gと銅触媒0.2gの存在下、ジメチルホルムアミド200ml中、170度で6時間攪拌した後、反応液を塩酸水溶液にあげ、ろ取した。得られた結晶をアセトニトリルで再結晶を行い、16gのスルフィドを得た。得られたスルフィド10gをポリリン酸100g中、60度で5時間攪拌後、氷水にあげた。結晶をろ取し、炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で結晶を洗い、エタノールで再結晶を行うことで2-アセチル-9H-チオキサン-9-オン5gを得た。更に得られた2-アセチル-9H-チオキサン-9-オン3gをトリフルオロ酢酸12ml中で氷冷下攪拌し、30%過酸化水素水1.4mlとトリフルオロ酢酸2.7mlの混合溶液をゆっくり加えた。添加後、氷冷下30分攪拌し、続いて室温で1時間攪拌し反応を終結させた。反応液を水にあげ、酢酸エチルと水酸化ナトリウム水溶液で分液し、有機層を減圧留去することでスルホキシド体3.6gを得た。それをトルエン15g中で攪拌し、氷冷下、トリフルオロ酢酸無水物3.3ml、ノナフルオロブタンスルホン酸1.9mlを添加し、氷冷下30分、室温で1時間攪拌した。反応液にジイソプロピルエーテルを加え結晶化させ、得られた結晶を酢酸エチルとジイソプロピルエーテルの混合溶媒で再結晶することにより2-アセチル-10-トリル-9-オキソチオキサンテニウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩（A8）1gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) 2.39(s,3H), 2.74(s,3H), 7.37(d,2H), 7.72(m,2H), 7.97(m,2H), 8.19(m,1H), 8.39(m,2H), 8.67(d,1H), 9.09(s,1H)

【0279】

<合成例4：（Z-40）の合成>

チアンスレン20gを酢酸300ml中で還流させ、そこに希硝酸を36mlゆっくり滴下した。5時間反応させた後、反応液を水1.2lに注ぎ、結晶を析出させた。結晶をろ過後、アセトニトリルで再結晶を行い、チアンスレン-S-オキシド12gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) 7.42(t,2H), 7.56(t,2H), 7.63(d,2H), 7.93(d,2H)

チアンスレン-S-オキシド2gをトルエン10mlに溶解し、氷冷した。そこにトリフルオロ酢酸無水物を2.8mlとノナフルオロブタンスルホン酸1.2mlを加え、1時間攪拌した。ジイソプロピルエーテルを加え、上澄みを除去後、シリカゲルカラム（クロロホルム/メタノール=19/1）で精製を行い、4.4gの5-(p-トリル)チアンスレニウムノナフルオロブタンスルホン酸塩を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) 2.34(s,3H), 7.08(d,2H), 7.22(d,2H), 7.78(m,6H), 8.65(d,2H)

【0280】

5-(p-トリル)チアンスレニウムノナフルオロブタンスルホン酸塩2gをトリフルオロ酢酸6mlに懸濁し、室温で30%過酸化水素水0.75mlを滴下した。その後、80度で1時間攪拌し、水とクロロホルムを加え、分液を行った。クロロホルム層を減圧留去後、シリカゲルカラム（クロロホルム/メタノール=19/1）で精製を行い、（Z-40）を1.2g得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) 2.47(s,3H), 7.47(d,2H), 7.66(d,2H), 7.98(t,2H), 8.04(t,2H), 8.40(d,2H), 8.43(d,2H)

【0281】

<合成例5：（Z-73）の合成>

チアンスレン-S-オキシド 1 g をエトキシベンゼン 1 . 1 m l と混合し、氷冷した。そこにトリフルオロ酢酸無水物を 1 . 2 m l とノナフルオロブタンスルホン酸 0 . 7 1 m l を加え、1 5 分攪拌した。ジイソプロピルエーテルを加え、上澄みを除去後、クロロホルム、水を加え分液を行った。クロロホルム層を減圧留去して、2 . 5 g の 5 -(p -エトキシベンゼン)チアンスレニウムノナフルオロブタンスルホン酸塩を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) 1.38 (t,3H), 4.00 (q,2H), 6.92 (d,2H), 7.29 (d,2H), 7.75 (m,6H), 8.56 (d,2H)

【 0 2 8 2 】

2 . 5 g の 5 -(p -エトキシベンゼン)チアンスレニウムノナフルオロブタンスルホン酸塩をトリフルオロ酢酸 1 0 m l に懸濁し、氷冷した。そこに 3 0 % 過酸化水素水を 0 . 8 9 m l 滴下し、1時間攪拌した。反応後、反応液を水にあげ、更にクロロホルムを加えて分液を行った。クロロホルム層を減圧留去し、ジイソプロピルエーテル、酢酸エチルの混合溶媒で再結晶を行い、(Z - 7 3) を 1 . 3 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) 1.47 (t,3H), 4.20 (q,2H), 7.26 (d,2H), 7.91 (m,6H), 7.98 (m,2H), 8.39 (d,2H)

【 0 2 8 3 】

(Z - 1) ~ (Z - 1 0 5) の内で上記以外の化合物についても、同様の方法で合成した。一方、(Z - 1 0 6) ~ (Z - 1 2 2) の化合物については、特開 2 0 0 3 - 1 4 9 8 0 0 号公報などに記載の公知の方法で合成した。

【 0 2 8 4 】

< 化合物 (B) >

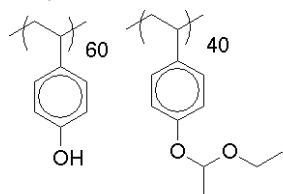
以下に実施例に用いた化合物 (B) の構造および、重量平均分子量、分散度、ならびに組成比 (モル比) を示す。

【 0 2 8 5 】

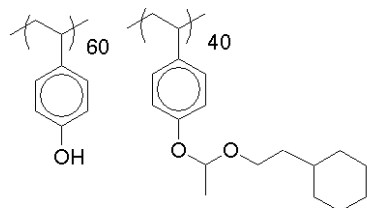
10

20

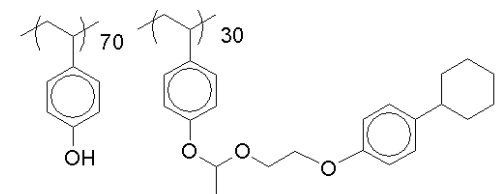
【化 6 9】



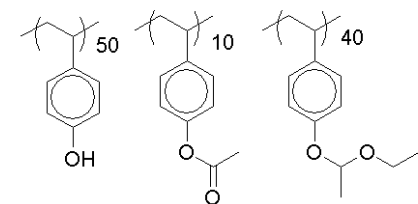
(RA-1)
Mw = 1,500
Mw/Mn = 1.2



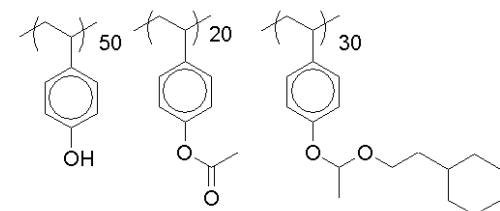
(RA-2)
Mw = 2,500
Mw/Mn = 1.3



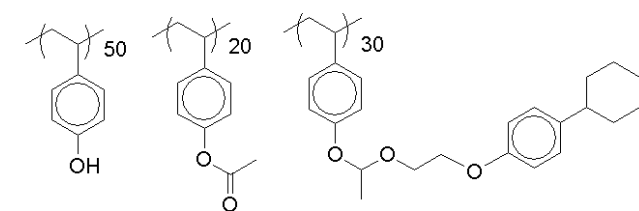
(RA-3)
Mw = 2,500
Mw/Mn = 1.4



(RA-4)
Mw = 2,500
Mw/Mn = 1.5



(RA-5)
Mw = 2,500
Mw/Mn = 1.3



(RA-6)
Mw = 2,500
Mw/Mn = 1.4

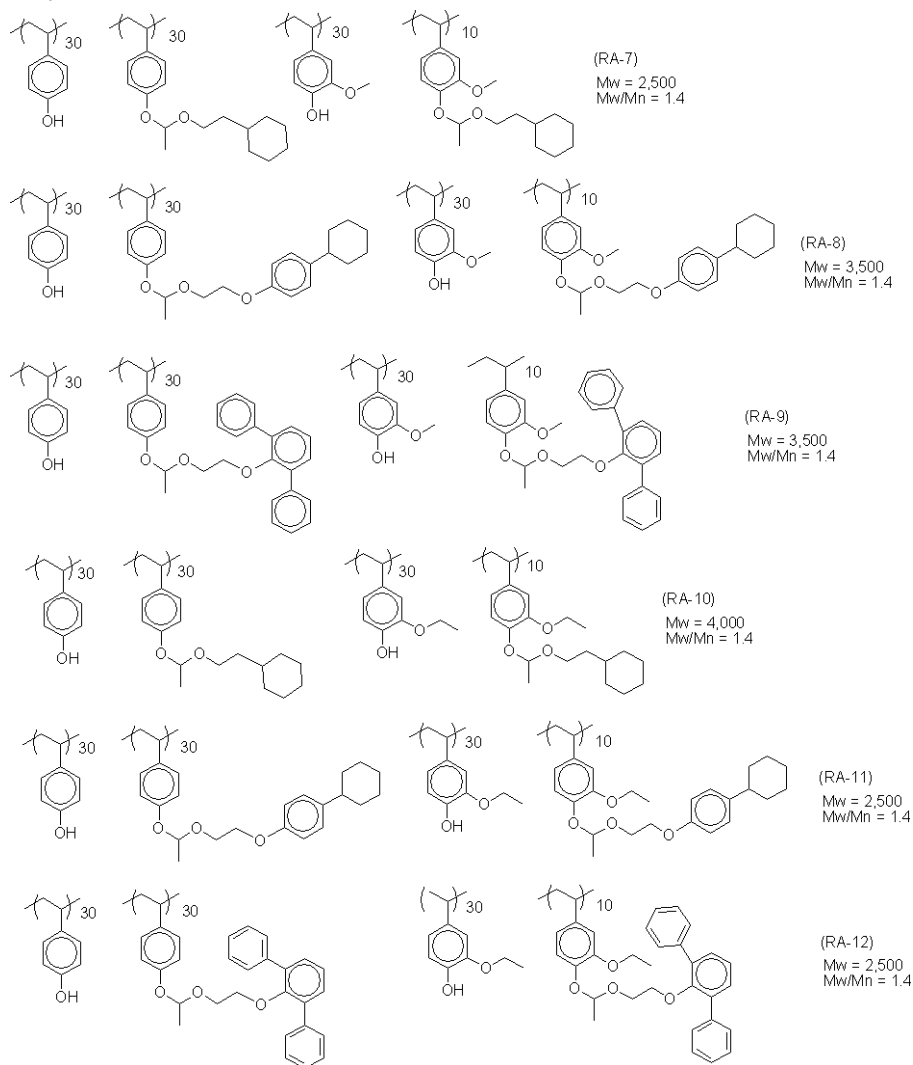
【 0 2 8 6 】

10

20

30

【化 7 0】



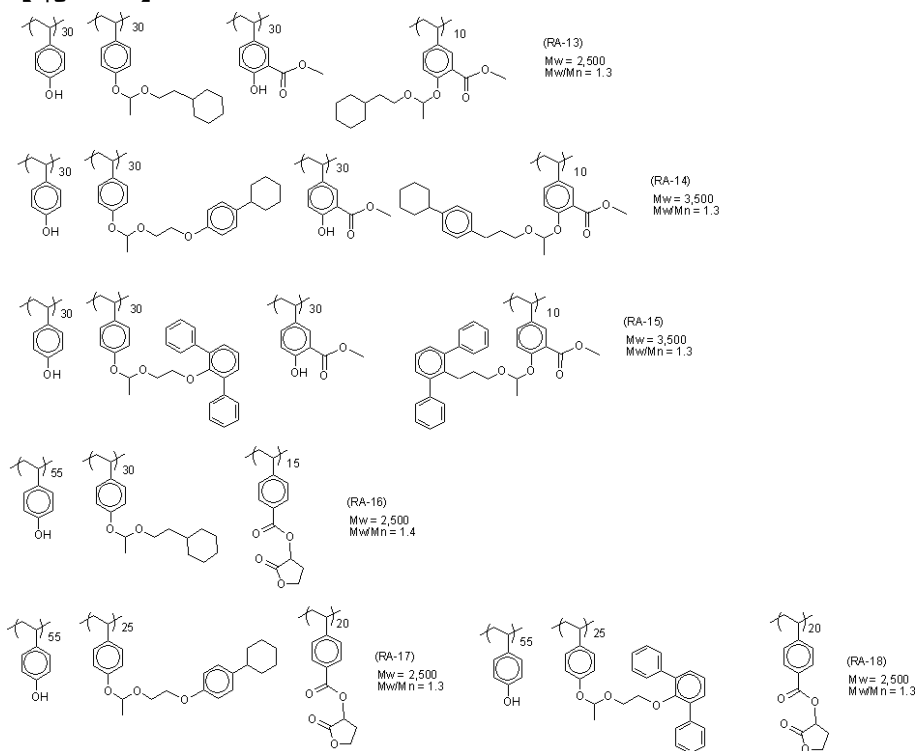
10

20

【 0 2 8 7】

30

【化 7 1】

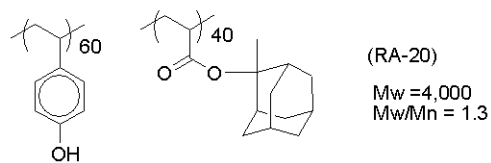
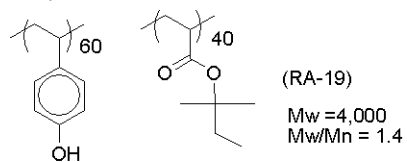


10

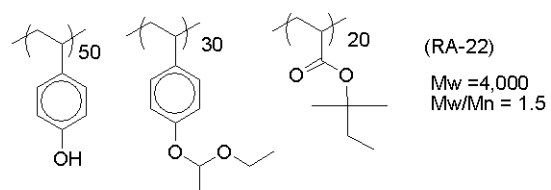
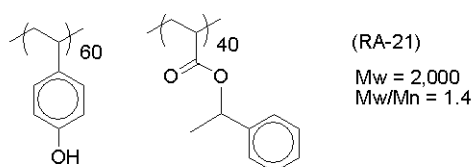
20

【 0 2 8 8 】

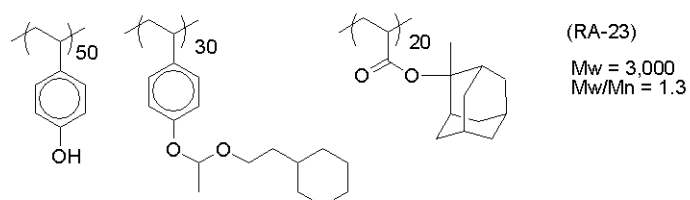
【化 7 2】



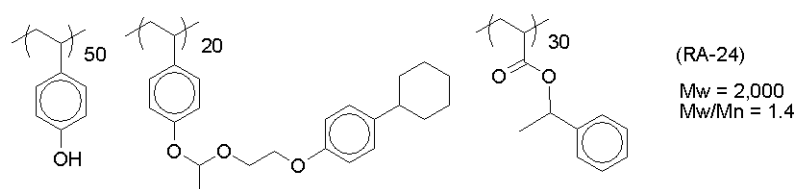
10



20

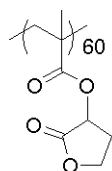
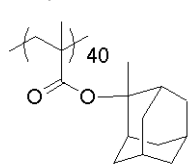


30



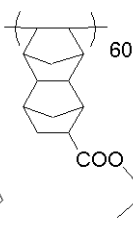
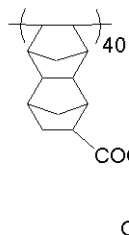
【 0 2 8 9 】

【化 7 3】



(RA-25)

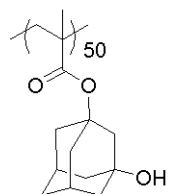
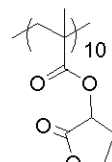
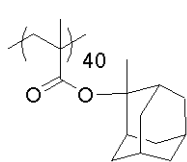
$M_w = 5,000$
 $M_w/M_n = 1.4$



(RA-26)

$M_w = 2,000$
 $M_w/M_n = 1.4$

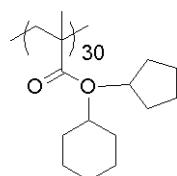
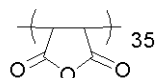
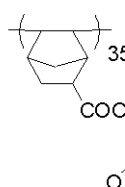
10



(RA-27)

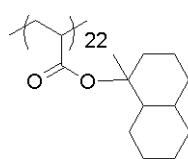
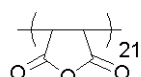
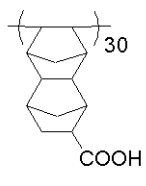
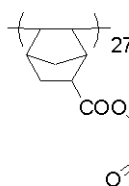
$M_w = 3,000$
 $M_w/M_n = 1.3$

20



(RA-28)

$M_w = 4,000$
 $M_w/M_n = 1.4$



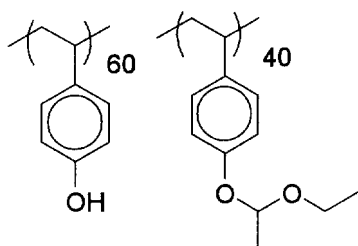
(RA-29)

$M_w = 3,000$
 $M_w/M_n = 1.5$

30

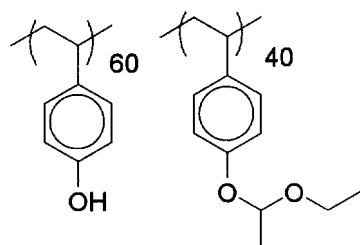
【 0 2 9 0 】

【化 7 4】



(Polymer-1)
Mw = 7000
Mw/Mn = 1.2

10



(Polymer-2)
Mw = 900
Mw/Mn = 1.2

【 0 2 9 1】

< 化合物 (A) >

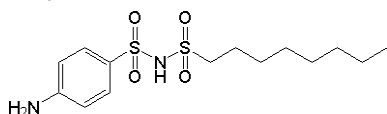
(化合物 A - 1 の合成例)

20

100 mL 滴下ロート及び窒素導入管を装着した1000 mL三口フラスコに、スルファニルアミド34.4 g (200 mmol)を入れ、10% - NaOH 200 mLに溶解させ氷冷攪拌し、滴下ロートより1-オクタンスルホニルクロリド55.3 g (200 mmol)を1時間かけ滴下した。滴下後氷冷下1時間攪拌し、更にアイスバスを除去し室温にて3時間攪拌した。反応溶液に濃塩酸を滴下して中性とし、析出した白色固体を濾過した。この固体を水/メタノールから再結晶してプレート状結晶45.1 gの下記化合物を得た。

【 0 2 9 2】

【化 7 5】



30

【 0 2 9 3】

トリフェニルスルホニウムブロミド16.1 g (46.9 mmol)と酸化銀12.4 g (53.5 mmol)をメタノール150 mLに加え室温で2時間攪拌した。銀塩をろ過によって除去し、濾液に上記化合物16.34 g (46.9 mmol)を加え、更に1時間攪拌した。溶媒を除去後、クロロホルム200 mLを加え有機層を水で洗浄した。溶媒を除去し乾燥して白色固体20.9 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) 0.93 (t, 3H), 1.34-1.46 (m, 10H), 1.81 (quin, 2H), 3.24 (t, 2H), 6.78(d, 2H), 7.66-7.78 (m, 17H)

40

【 0 2 9 4】

(化合物 A - 6 の合成例)

トリフェニルスルホニウムブロミド8.01 g (23.34 mmol)と酸化銀5.68 g (24.51 mmol)をメタノール100 mLに加え室温で2時間攪拌した。銀塩をろ過によって除去し、濾液に上記化合物スルファアセトアミド5.0 g (23.34 mmol)を加え、更に1時間攪拌した。溶媒を除去、乾燥して白色固体10.0 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) 1.84 (s, 3H), 6.63 (d, 2H), 7.63(d, 2H), 7.78-7.87 (m, 15H)

【 0 2 9 5】

(化合物 A - 8 の合成例)

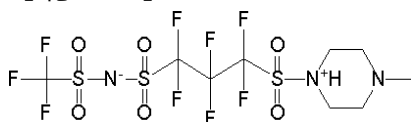
50

窒素気流下、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホニルジフロリド 5.0 g (15.8 mmol) と THF 50 mL の混合物を氷冷し、これに 1-メチルピペラジン 1.66 g (16.6 mmol) とトリエチルアミン 10 mL、THF 50 mL の混合溶液を 60 分かけて滴下した。氷冷下 1 時間攪拌し、さらに室温で 1 時間攪拌した。有機層を水、飽和塩化アンモニウム水溶液、水で順次洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を濃縮し、残渣にトリフルオロメタンスルホンアミド 2.36 g (15.8 mmol) 及びトリエチルアミン 10 mL を加え、耐圧ガラスチューブに移して封管中 100 で 20 時間攪拌した。クロロホルム 100 mL を加え、有機層を水で洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムによって乾燥し褐色のオイルを得た。これにメタノール 25 mL、1.5 N-HCl 60 mL を加え中性とし、析出した白色固体を濾過し下記化合物 5.65 g を得た。

10

【0296】

【化76】



【0297】

この固体 4.0 g をメタノール 100 mL と 1 M-NaOH 40 mL の混合溶媒に溶解し、トリフェニルスルホニウムブロミド 2.61 g (7.61 mmol) を加え室温で 3 時間攪拌した。クロロホルム 200 mL を加え、有機層を水で洗浄、溶媒を除去しカラムクロマトグラフィー (SiO₂, クロロホルム/メタノール = 10/1) により精製して白色固体の目的化合物 (4.56 g) を得た。

20

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 2.32 (s, 3H), 2.50 (m, 4H), 3.55 (m, 4H), 7.65-7.80 (m, 15H)

¹⁹F-NMR (400 MHz, CDCl₃) -118.5(m, 2F), -112.3(m, 2F), -111.1(m, 2F), -78.6 (m3F)

【0298】

他の化合物も同様にして合成した。

【0299】

[実施例]

30

i) レジスト組成物の調製

(実施例 1)

B 成分 (RA-1) : 1.255 g

酸発生剤 (Z-4) : 0.0759 g

A 成分 (A-38) : 0.02 g

界面活性剤 (W-4) : 0.002 g

を下記表 1 に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度が 6.5 質量% の溶液を調製した。この溶液を 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過し、レジスト液を得た。

。

他の実施例ならびに比較例のレジスト溶液も上記と同様の方法で得た。

40

【0300】

(ii) パターン作製および評価 (EB)

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピンコータを利用して、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120 90 秒間加熱乾燥を行い、膜厚 0.15 μm のポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、電子線描画装置 ((株) 日立製作所製 HL750、加速電圧 50 KeV) を用いて電子線照射を行った。照射後に 110、90 秒ベークし、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

【0301】

50

[感度]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S - 4 8 0 0 ）を用いて観察した。150nmライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

【0302】

[解像度]

上記の感度を示す照射量において、たとえパターンの一部に倒れが見られたとしても分離解像が認められたラインサイズ（ライン：スペース＝1：1）を限界解像サイズとし、これを解像度と定義した。

【0303】

10

[ラインエッジラフネス（LER）]

上記の感度を示す照射量における150nmラインパターンの長さ方向50μmにおける任意の30点について、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S - 9 2 2 0 ）を用いてエッジがあるべき基準線からの距離を測定し、標準偏差を求め、3 を算出した。この値が小さい程、良好な性能であることを意味する。

【0304】

[倒れ前寸法]

上記の感度を示す照射量において、パターンの倒れが全く見られずに分離解像が認められたパターンサイズ（ライン：スペース＝1：1）を倒れ前寸法として定義し、倒れの抑制具合の指標とした。この値が小さい程、良好な性能であることを意味する。

20

[アウトガス]

150nmライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを照射した時の膜厚の変動率で評価を行った。

アウトガス： $(\text{露光前の膜厚}) - (\text{露光後の膜厚}) / (\text{露光前の膜厚}) \times 100$

ここで、露光後の膜厚とは、露光直後の膜厚を指し、PEB、アルカリ現像工程へ入る以前の膜厚である。この値が小さい程、良好な性能であることを意味する。

【0305】

【表 1】

表 1

実施例	B成分 (1.255g)	酸発生剤 (0.0759g)	A成分 (0.02g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.002g)	溶剤 (質量比)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	LER (nm)	倒れ前 寸法 (nm)	アウト ガス (%)
1	RA-1	Z-4	A-38	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.1	87.5	3
2	RA-2	Z-4	A-43	なし	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	62.5	6.2	75	2.8
3	RA-3	Z-4	A-8	なし	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.3	75	2.4
4	RA-4	Z-5	A-9	なし	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.4	75	3
5	RA-4	Z-5	A-9 (0.01g)	N-3 (0.002g)	W-3	S-1/S-4 (8/2)	11	62.5	6.2	75	3
6	RA-5	Z-4	A-8	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	62.5	6.4	75	2.8
7	RA-6	Z-4	A-21	なし	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.4	87.5	2.4
8	RA-7	Z-4	A-16	なし	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.4	75	3
9	RA-8	Z-4	A-38	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.4	75	3
10	RA-9	Z-4	A-43	なし	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.4	75	3.1
11	RA-10	Z-4	A-21	なし	W-3	S-1/S-4 (8/2)	11	75	6.4	87.5	3
12	RA-11	Z-4	A-16	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	62.5	6.4	75	3
13	RA-12	Z-4	A-38	なし	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	62.5	6.4	75	3
14	RA-13	Z-4	A-21	なし	W-3	S-1/S-4 (8/2)	11	62.5	6.4	75	2.8
15	RA-14	Z-5	A-22	なし	W-3	S-1/S-4 (8/2)	11	62.5	6.4	75	3
16	RA-15	Z-4	A-9 (0.01g)	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	62.5	6.4	75	3.1
17	RA-15	Z-4	A-9 (0.01g)	N-1 (0.002g)	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	62.5	6.7	75	3.1
18	RA-16	Z-4	A-21	なし	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.4	87.5	3
19	RA-17	Z-4	A-16	なし	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	75	6.7	87.5	3.1

【0306】

【表 2】

表 2

実施例	B成分 (1.255g)	酸発生剤 (0.0759g)	A成分 (0.02g)	塩基性化 合物 (g)	界面活性 剤 (0.002g)	溶剤 (質量比)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	LER (nm)	倒れ前 寸法 (nm)	アウト ガス (%)
20	RA-18	Z-55	A-8	なし	W-3	S-1/S-2 (8/2)	11	62.5	6.4	75	3
21	RA-19	Z-2	A-21	なし	W-1	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.3	87.5	2.9
22	RA-20	Z-66	A-16	なし	W-1	S-1/S-4 (8/2)	10	75	6.4	87.5	2.9
23	RA-21	Z-4	A-16	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	62.5	6.4	75	2.8
24	RA-22	Z-4	A-21	なし	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.3	87.5	2.9
25	RA-23	Z-4	A-8	なし	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	75	6.3	87.5	3
26	RA-24	Z-5	A-9	なし	W-4	S-1/S-4 (8/3)	11	75	6.4	87.5	3
27	RA-25	Z-55	A-9	なし	W-3	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.4	87.5	2.8
28	RA-26	Z-2	A-16	なし	W-1	S-1/S-3 (6/4)	10	62.5	6.5	75	3
29	RA-27	Z-66	A-38	なし	W-1	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.5	75	3
30	RA-28	Z-66	A-43	なし	W-1	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.5	75	2.7
31	RA-29	Z-55	A-21	なし	W-3	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.7	87.5	3
32	RA-3 (0.6g) RA-28 (0.655g)	Z-4	A-38	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	75	6.2	87.5	3
33	RA-29	Z-55 (0.04g) Z-4 (0.0359g)	A-21	なし	W-3	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.4	87.5	3
34	RA-20	Z-55 (0.04g) Z-4 (0.0359g)	A-1 (0.01g) A-21 (0.01g)	なし	W-1	S-1/S-4 (8/2)	10	75	6.5	87.5	3
35	RA-3 (0.6g) RA-28 (0.655g)	Z-4	A-38	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	75	6.2	87.5	3
36	RA-29	Z-114	A-21	なし	W-3	S-1/S-2 (8/2)	12	75	7.3	100	4.9
37	RA-6	Z-122	A-1	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.5	75	3

【 0 3 0 7 】

【表 3】

表 3

比較例	樹脂 (1.255g)	酸発生剤 (0.0759g)	A成分 (0.02g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.002g)	溶剤 (質量比)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	LER (nm)	倒れ前寸法 (nm)	アウトガス (%)
1	T-1	PAG-R	なし	N-3 (0.004g)	W-4	S-1/S-2 (8/2)	13	75	7.2	200	10
2	T-1	Z-4	A-38	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	9	75	6.5	200	4.3
3	T-2	PAG-R	なし	N-3 (0.004g)	W-4	S-1/S-2 (8/2)	13	75	7.5	200	14
4	T-2	Z-4	A-38	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	9	75	6.5	200	3
5	RA-1	PAG-R	A-38	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.1	87.5	15
6	RA-1	Z-4	なし	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	15	87.5	6.1	87.5	4.3
7	Polymer-1	Z-4	A-1	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	15	100	8	75	8
8	Polymer-2	Z122	A-1	なし	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.5	200	3

【0308】

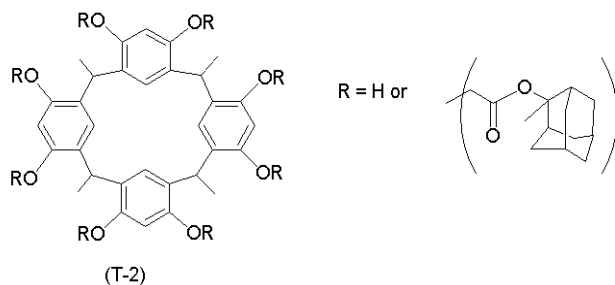
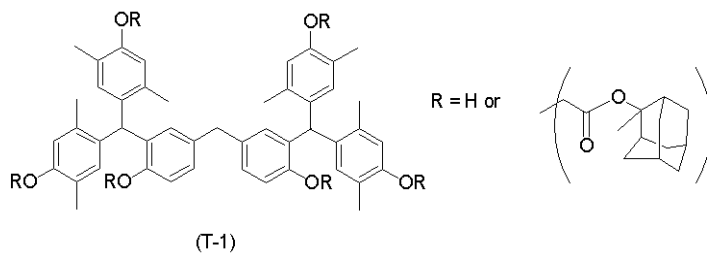
表 1 ~ 3 に示した略号を以下に示す。

【0309】

< 樹脂 >

【0310】

【化 77】



【0311】

< 酸発生剤 >

【0312】

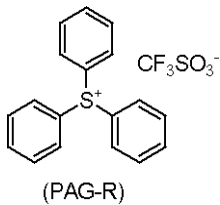
10

20

30

40

【化 7 8】



【 0 3 1 3 】

< 塩基性化合物 >

N - 1 : トリオクチルアミン

N - 2 : 1 , 5 - ジアザビシクロ[4 . 3 . 0] - 5 - ノネン

N - 3 : 2 , 4 , 6 - トリフェニルイミダゾール

【 0 3 1 4 】

< 界面活性剤 >

W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

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

W - 4 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル

【 0 3 1 5 】

< 溶剤 >

S - 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 - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

S - 3 : 乳酸エチル

S - 4 : シクロヘキサノン

【 0 3 1 6 】

表 1 ~ 3 に示したとおり、本発明のレジスト組成物は、比較例のレジスト組成物に対して、その解像度、LER、パターンの倒れの性能を劣化させることなく、アウトガス性能を向上させていることが分かる。

【 0 3 1 7 】

上記実施例 1、2、4、6、8、比較例 1 及び 2 の各レジスト組成物を用い、実施例 1 と同様の方法でレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に EUV 光 (波長 13.5 nm) を用いて、露光量を 0 ~ 20.0 mJ の範囲で 0.5 mJ ずつ変えながら面露光を行い、さらに 110、90 秒ベークした。その後 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト (値) を算出した。値が大きいほど溶解コントラストに優れている。これらの結果をそれぞれ実施例 38 ~ 42 および比較例 9、10 とした。

評価結果を表 4 に示す。

【 0 3 1 8 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

		感度 (mJ/cm ²)	r 値
実 施 例	38	10	7.9
	39	9	8.5
	40	9	7.8
	41	9.5	8.7
	42	10	8.7
比較 例	9	16	6.7
	10	17	7.0

10

【 0 3 1 9 】

表 4 の結果から、本発明の組成物は、EUV 露光によっても、良好な感度、溶解コントラストを有することがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 川西 安大

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07
BF02 BG00 CC20 FA10 FA12 FA17