

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4025062号
(P4025062)

(45) 発行日 平成19年12月19日(2007.12.19)

(24) 登録日 平成19年10月12日(2007.10.12)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 5 (全 112 頁)

(21) 出願番号 特願2001-371497 (P2001-371497)
 (22) 出願日 平成13年12月5日 (2001.12.5)
 (65) 公開番号 特開2003-173022 (P2003-173022A)
 (43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)
 審査請求日 平成16年5月25日 (2004.5.25)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

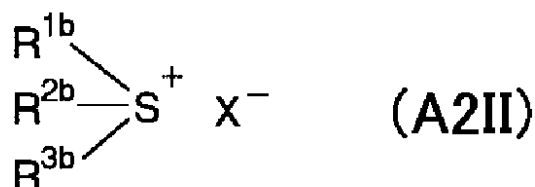
【請求項1】

(A1) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子及び/又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸(ただし、3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸を除く)を発生する化合物少なくとも1種、

(A2) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物及び下記一般式(A2II)で表されるアルキルスルホニウム塩構造を有する化合物から選ばれる少なくとも1種(ただし、少なくとも1つのフッ素原子及び/又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物を除く)及び

(B) 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、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂
 を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



一般式 (A 2 I I) に於いて、

$R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、アルキル基を表す。アルキル基は、2 位に $>C=O$ を有する 2 - オキソアルキル基であってもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、その内の 2 つが互いに結合して環構造を形成してもよい。

X^- は、アニオンを表す。

【請求項 2】

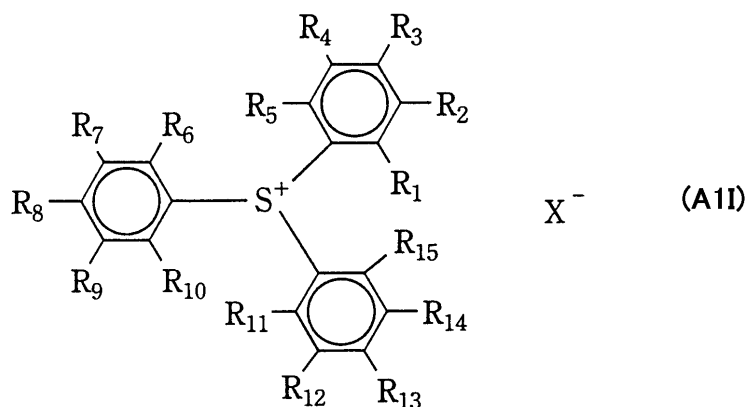
(A 1) 成分において、少なくとも 1 つのフッ素原子を有する基が、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された分岐状あるいは環状アルキル基、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシル基、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、少なくとも 1 個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニル基、少なくとも 1 個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、少なくとも 1 個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアリール基、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

10

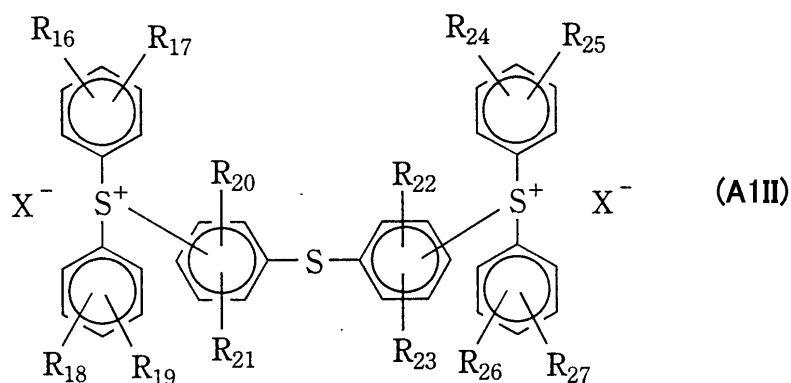
【請求項 3】

(A 1) 成分が、下記一般式 (A 1 I) ~ (A 1 V I I) から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型感光性組成物。

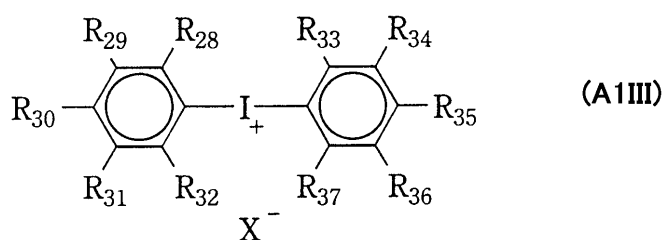
【化 2】



10



20



30

一般式 (A1I) ~ (A1III) に於いて、

$R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は -S- R_{38} 基を表す。 R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。

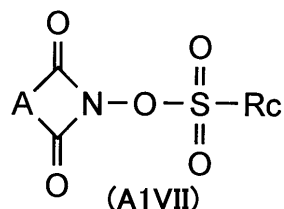
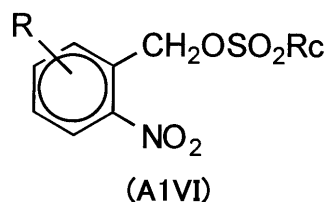
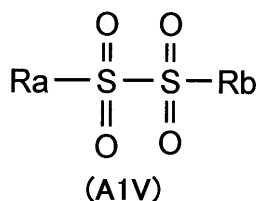
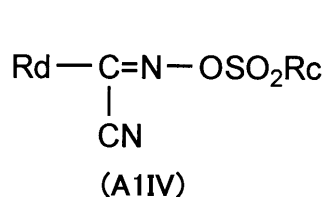
40

X^- は、少なくとも1個のフッ素原子、少なくとも1個のフッ素原子で置換された分岐状あるいは環状アルキル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニル基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び少なくとも1個のフッ素

50

原子で置換されたアルコキシカルボニル基、から選択された少なくとも１種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸及びアントラセンスルホン酸から選択される芳香族スルホン酸のアニオンを示す。

【化３】



10

一般式（A1IV）～（A1VII）に於いて、

Ra及びRbは、同一でも異なってもよく、置換していてもよい直鎖、分岐、または環状アルキル基、置換していてもよいアリール基、置換していてもよいヘテロアリール基、または置換していてもよいアラルキル基を示す。ただし、Ra及びRbのうちの少なくとも一方は、少なくとも１つのフッ素原子及び／又は少なくとも１つのフッ素原子を有する基で置換されたフェニル基、ナフタレン基、またはアントラセン基を示す。

Rcは、少なくとも１つのフッ素原子及び／又は少なくとも１つのフッ素原子を有する基で置換されたフェニル基、ナフタレン基、またはアントラセン基を示す。

Rdは、置換していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換していてもよいアリール基、置換していてもよいヘテロアリール基、または置換していてもよいアラルキル基を示す。

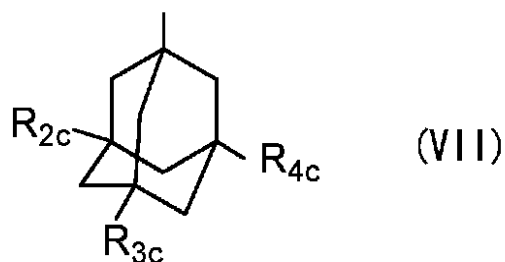
Rは、水素原子、置換していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、ニトロ基、またはアルコキシ基を示す。

Aは、置換または無置換のアルキレン基、アリーレン基、またはアルケニレン基を表す。

【請求項４】

（B）成分が、下記一般式（VII）で表される基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のボジ型感光性組成物。

【化４】



40

一般式（VII）に於いて、

R_{2c}～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}～R_{4c}のうち少

50

なくとも１つは水酸基を表す。

【請求項５】

請求項１～４のいずれかに記載のポジ型感光性組成物により膜を形成し、当該膜を露光現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。さらに詳しくは２５０ｎｍ以下の遠紫外線等を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

10

【０００２】

【従来の技術】

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

【０００３】

KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として２４８ｎｍ領域での吸収の小さい、ポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

20

【０００４】

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

また、１９３ｎｍ波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ（メタ）アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357 (1991). に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【０００５】

30

特開２００１－１９２５６９号公報には、レジスト組成物に用いる酸発生剤として、フッ素置換されたアルカンスルホン酸を発生する特定のアリファティックスルホニウム塩と、フッ素置換されたアルカンスルホン酸を発生するトリフェニルスルホニウム塩若しくはジフェニルヨードニウム塩との混合物が記載されている。

【０００６】

しかしながら、従来のレジスト組成物は、解像力の更なる改善が望まれていた。

また、更なるパターンの微細化に対応するために、レジスト組成物に変形照明法や位相シフトマスクを用いるのが一般的であり、ラインアンドスペースパターンには輪帯照明、コンタクトホールにはハーフトーン位相シフトマスクが多く使用されている。

輪帯照明を用いた際、デフォーカスラチチュードが広いことが望まれていた。デフォーカスラチチュードが広いとは、焦点ずれに伴うラインの幅の変動が小さいことを言う。

40

ハーフトーン位相シフトマスクを用いた場合、僅かな透過光によりパターン部が溶解してしまうサイドロープの問題があり、この解決が望まれていた。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高解像力で、輪帯照明を用いた際にデフォーカスラチチュードが広く、ハーフトーン位相シフトマスクを用いてパターン形成した際にサイドロープが発生し難いポジ型感光性組成物を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

50

本発明は、下記構成のポジ型感光性組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0009】

(1) (A1) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子及び／又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸(ただし、3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸を除く)を発生する化合物少なくとも1種、

(A2) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物及び後記一般式(A2II)で表されるアルキルスルホニウム塩構造を有する化合物から選ばれる少なくとも1種(ただし、少なくとも1つのフッ素原子及び／又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物を除く)及び

(B) 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、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂

を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0010】

以下、更に、本発明の好ましい態様を挙げる。

(2) 更に(C)塩基性化合物、及び(D)フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型感光性組成物。

【0011】

(3) (C)塩基性化合物が、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及びアニリン構造から選ばれる構造を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする(2)に記載のポジ型感光性組成物。

【0012】

(4) 更に(F)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物を含有することを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0013】

(5) (E)水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有することを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明に於いては、酸発生剤として、

(A1) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子及び／又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸(ただし、3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸を除く)を発生する化合物少なくとも1種及び

(A2) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物及び後記一般式(A2II)で表されるアルキルスルホニウム塩構造を有する化合物から選ばれる少なくとも1種(ただし、少なくとも1つのフッ素原子及び／又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物を除く)

を併用する。

【0015】

(A1) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子及び／又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸(ただし、3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸を除く)を発生する化合物

活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子及び／又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸(ただし、3,5-ジ-トリ

10

20

30

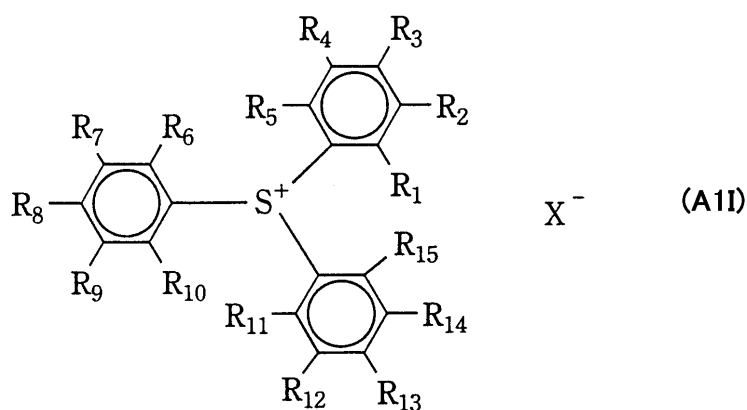
40

50

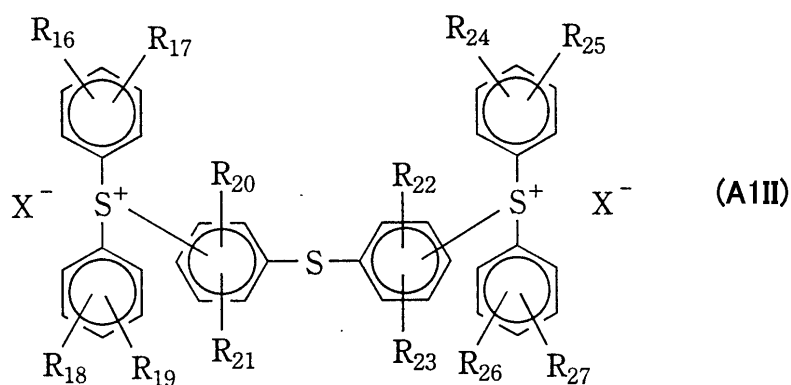
フルオロメチルベンゼンスルホン酸を除く)を発生する化合物としては、例えば、下記一般式(A1I)~(A1III)で表される化合物を挙げることができる。また、芳香族スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸等を挙げることができる。

【0016】

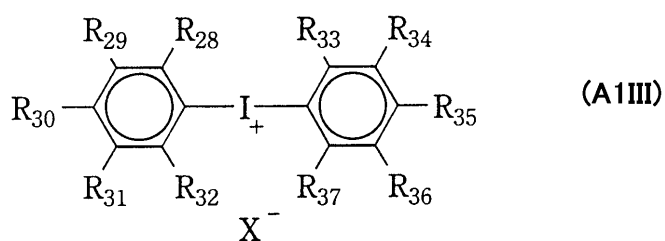
【化1】



10



20



30

【0017】

式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。

R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。

X^- は、

少なくとも1個のフッ素原子、

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、

40

50

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、
 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、
 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、
 少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニル基、
 少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、
 少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、
 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、
 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び
 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、
 から選択された少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ア
 ントラセンスルホン酸等の芳香族スルホン酸(ただし、3,5-ジ-トリフルオロメチル
 ベンゼンスルホン酸を除く)のアニオンを示す。 10

【0018】

一般式(A1I)~(A1III)において、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖状、分岐状アルキル基として
 は、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-
 ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基と
 しては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル
 基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、
 ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブト
 キシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。 20
 環状アルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基、例えば、シクロペンチルオキシ基
 、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0019】

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

R_{38} のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフ
 チル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ
 素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアル
 ケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基
 等が挙げられる。 30

【0020】

また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結
 合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、
 例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、
 ピロール環等を挙げることができる。

【0021】

一般式(A1I)~(A1III)において、X-は下記基から選択される少なくとも1種
 を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸等の芳香
 族スルホン酸(ただし、3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸を除く)の
 アニオンである。 40

少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルアミノ基 50

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコシカルボニル基

【0022】

上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはフロロメチル基、ジフロロメチル基、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2,2,2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロドデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基

10

【0023】

上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0024】

上記アシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

20

【0025】

上記アシロキシ基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

【0026】

上記アルキルまたはアリールスルホニル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

30

【0027】

上記アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ基、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

【0028】

上記アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

40

【0029】

上記アリール基としては、炭素数が6～14であって、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2,4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

【0030】

上記アラルキル基としては、炭素数が7～10であって、1～15個のフッ素原子で置換

50

されているものが好ましい。具体的にはペンタフルオロフェニルメチル基、ペンタフルオロフェニルエチル基、パーフルオロベンジル基、パーフルオロフェネチル基等を挙げることができる。

【0031】

上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、ペンタフルオロフェノキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0032】

最も好ましいX⁻としてはフッ素原子で置換されたベンゼンスルホン酸アニオン、トリフルロメチル基で置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2-または3-または4-トリフルロメチルベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

【0033】

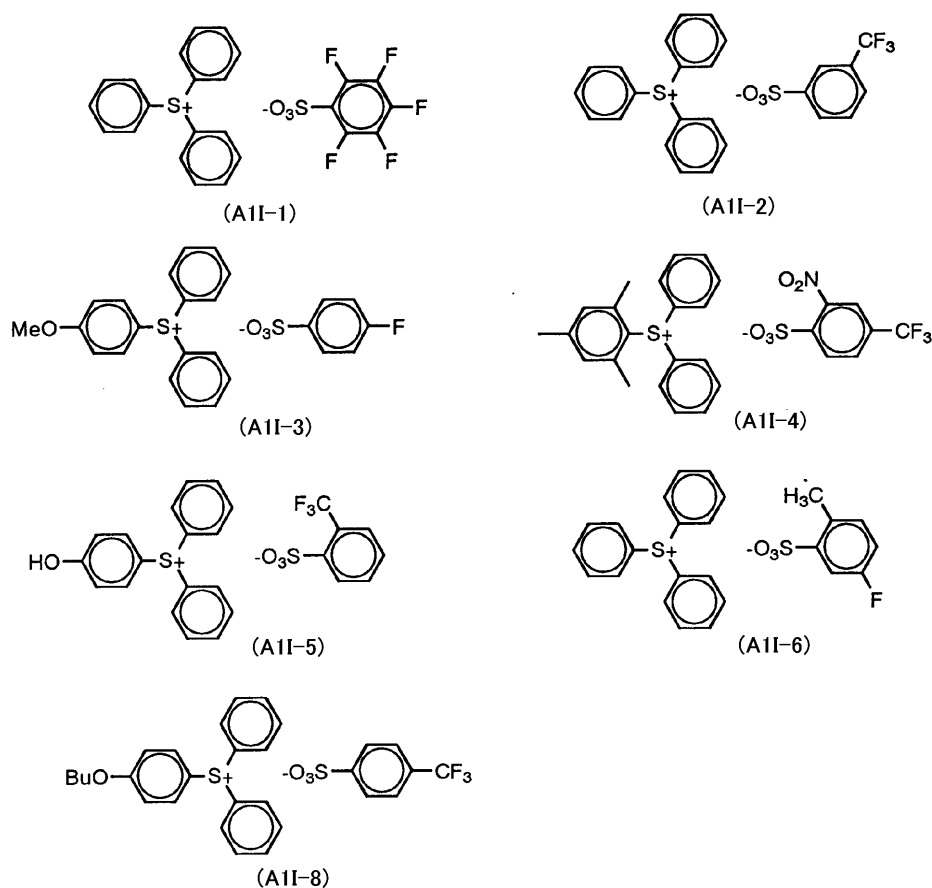
また、上記含フッ素置換基を有する芳香族スルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

【0034】

一般式(A1I)で表される成分(A1)の好ましい具体例を以下に示す。

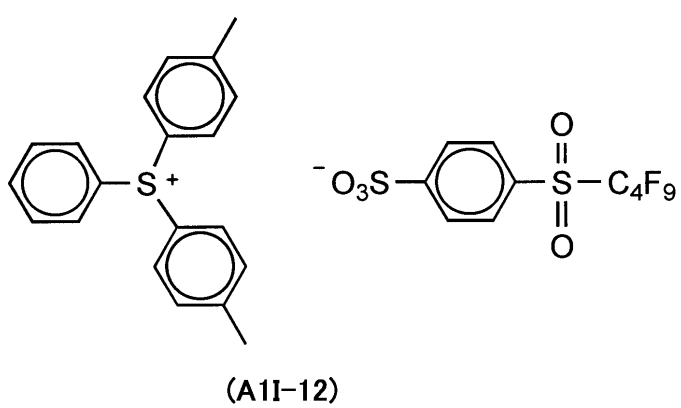
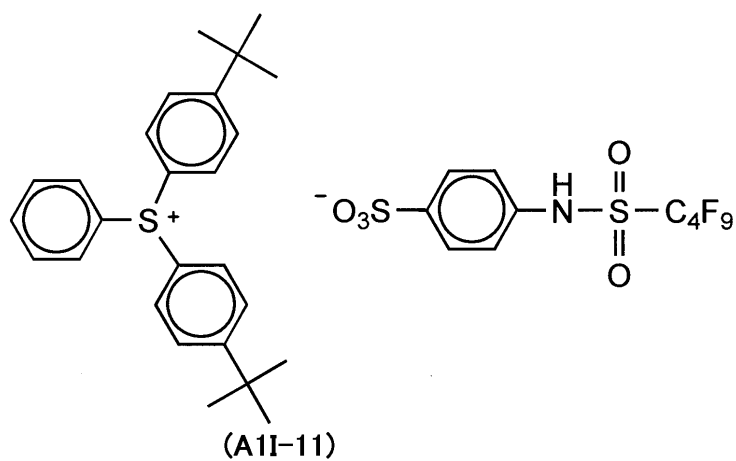
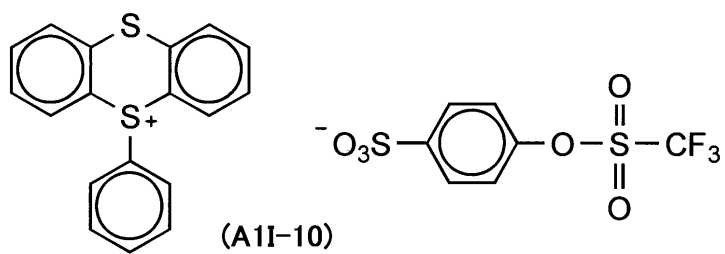
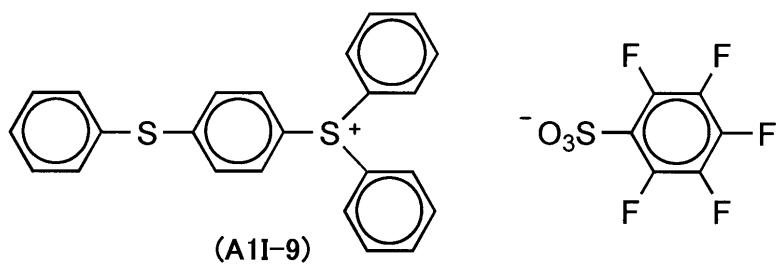
【0035】

【化2】



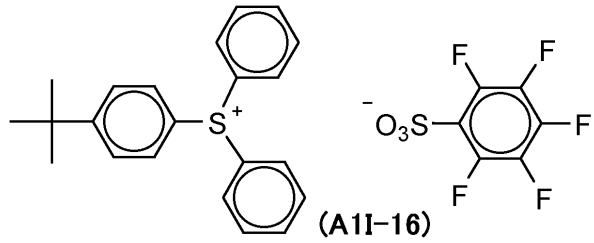
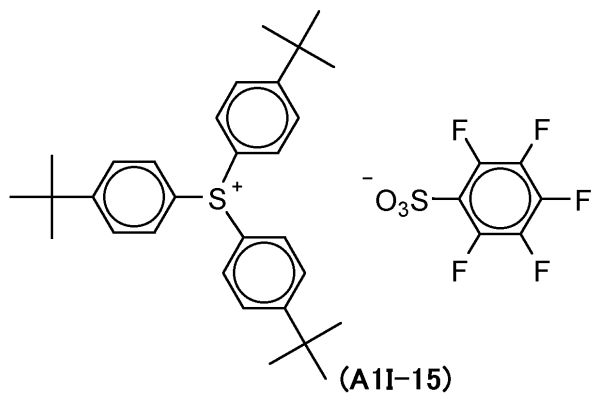
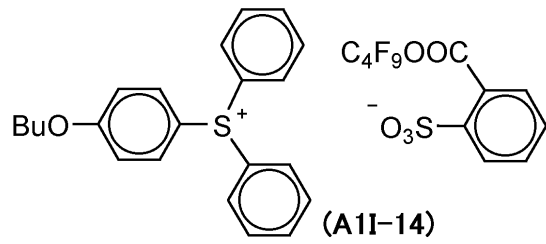
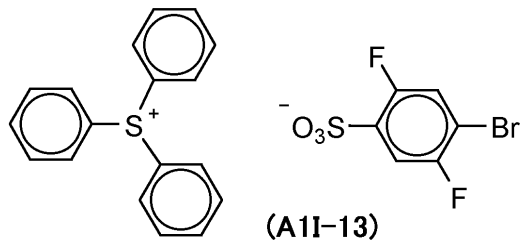
【0036】

【化3】



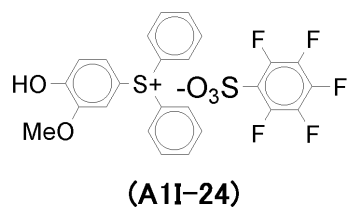
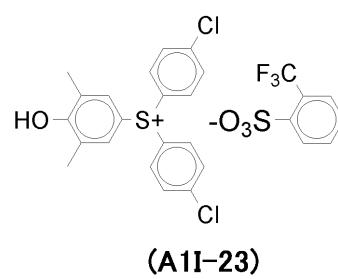
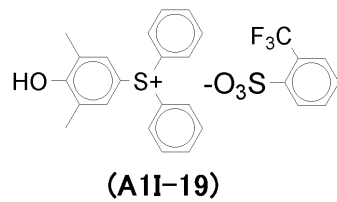
【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



【 0 0 3 8 】

【 化 5 】



【 0 0 3 9 】

10

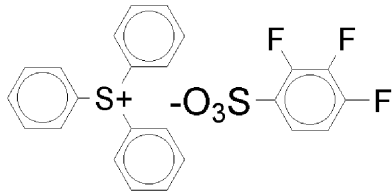
20

30

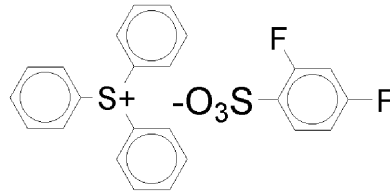
40

50

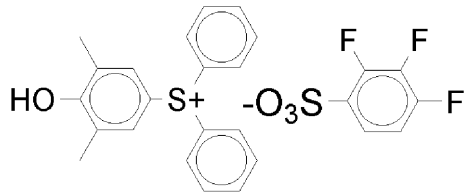
【化 6】



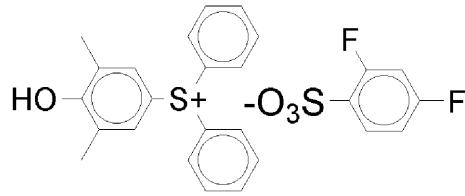
(A1I-25)



(A1I-26)



(A1I-27)



(A1I-28)

10

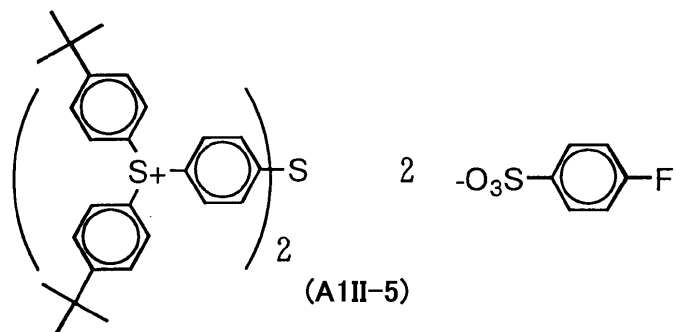
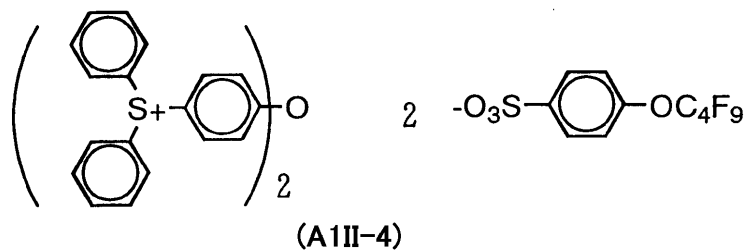
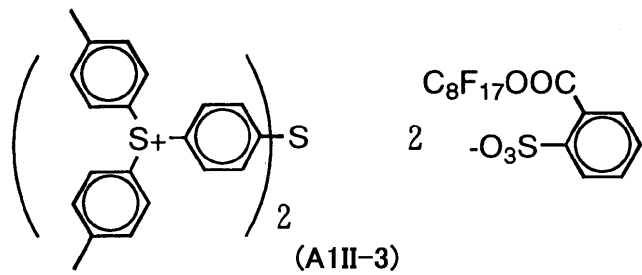
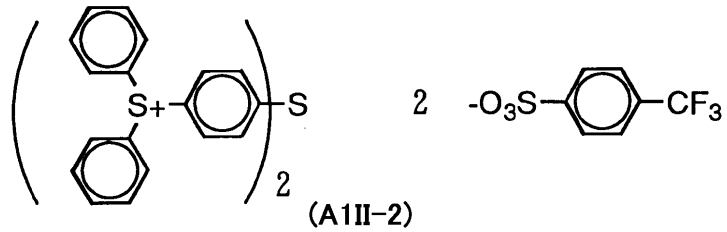
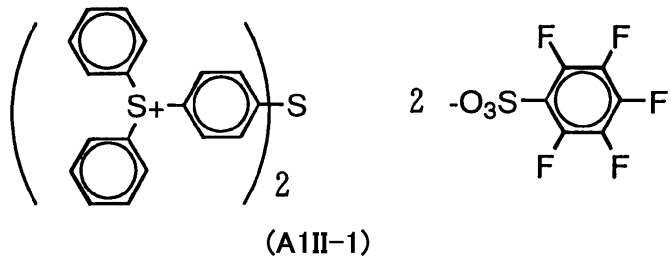
【 0 0 4 0 】

一般式 (A 1 II) で表される成分 (A 1) の好ましい具体例を以下に示す。

【 0 0 4 1 】

【化 7】

20

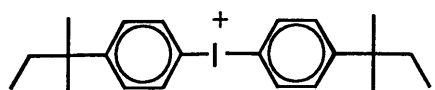


【 0 0 4 2 】

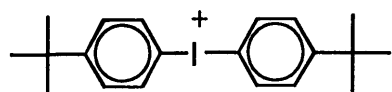
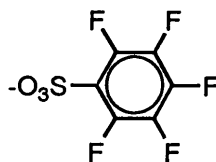
一般式 (A 1 I I I) で表される成分 (A 1) の好ましい具体例を以下に示す。

【 0 0 4 3 】

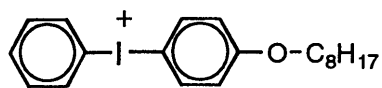
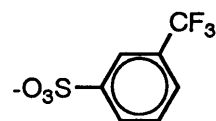
【化 8】



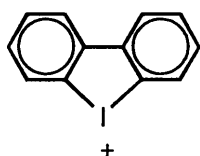
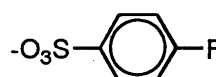
(A1III-1)



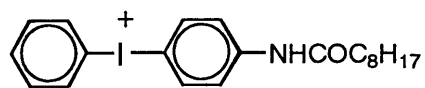
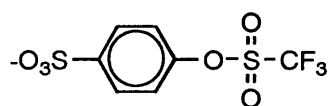
(A1III-2)



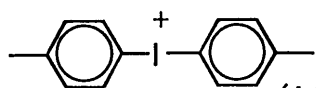
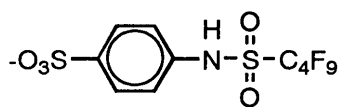
(A1III-3)



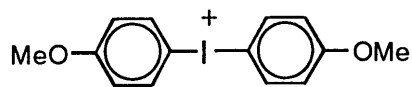
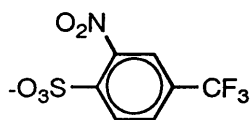
(A1III-5)



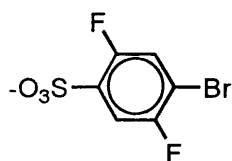
(A1III-6)



(A1III-7)



(A1III-8)



【 0 0 4 4 】

また、一般式 (A 1 I V) ~ (A 1 V I I) で表される化合物も本発明の成分 (A 1) として好ましい。

【 0 0 4 5 】

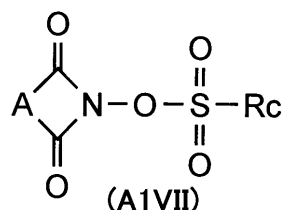
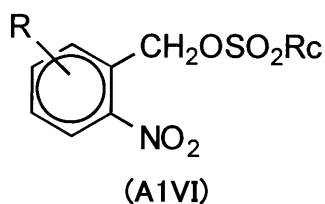
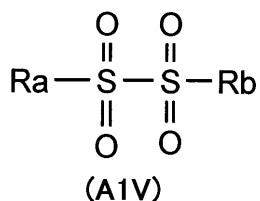
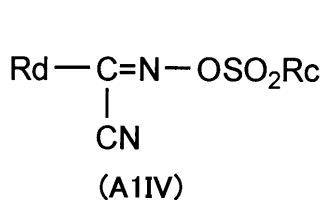
【 化 9 】

10

20

30

40



10

【 0 0 4 6 】

式中、R a , R b は、同一でも異なってもよく、置換していてもよい直鎖、分岐、または環状アルキル基、置換していてもよいアリール基、置換していてもよいヘテロアリール基、置換していてもよいアラルキル基を示す。

20

ただし R a , R b のうちの少なくとも一方は少なくとも1つのフッ素原子及び/又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換されたフェニル基、ナフタレン基、またはアントラセン基を示す。

【 0 0 4 7 】

R c は、少なくとも1つのフッ素原子及び/又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換されたフェニル基、ナフタレン基、またはアントラセン基を示す。

R d は、置換していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換していてもよいアリール基、置換していてもよいヘテロアリール基、置換していてもよいアラルキル基を示す。

R は、水素原子、置換していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、ニトロ基、アルコキシ基を示す。

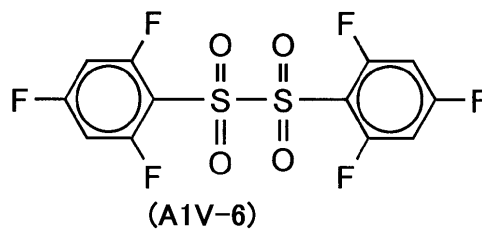
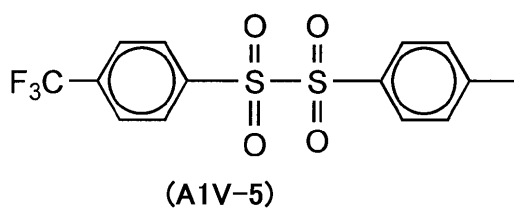
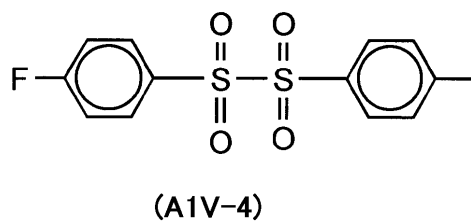
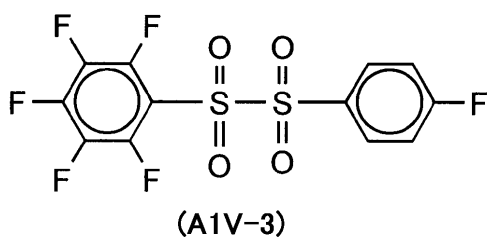
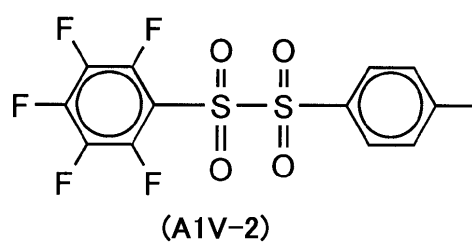
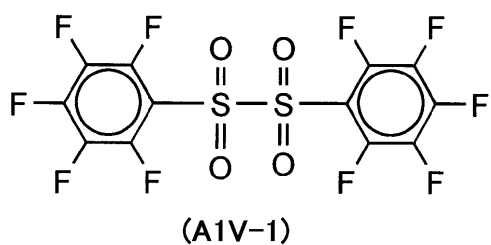
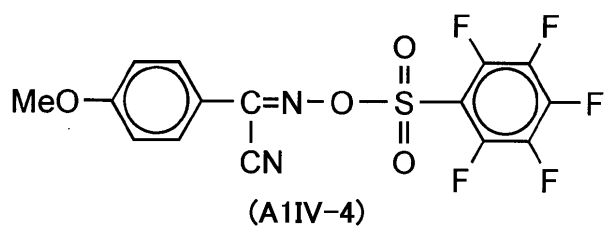
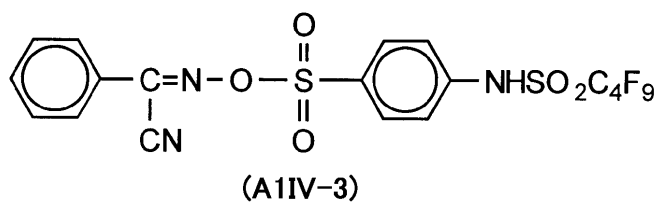
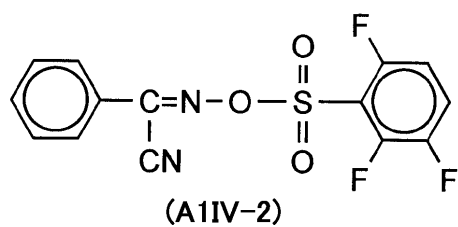
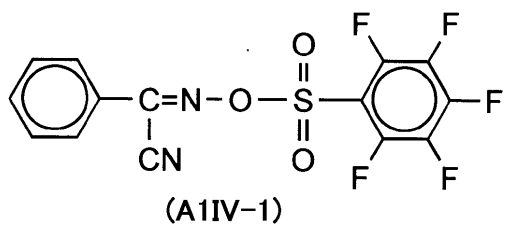
30

A は置換または無置換のアルキレン基、アリーレン基、またはアルケニレン基を表す。

一般式 (A 1 I V) ~ (A 1 V I I) で表される成分 (A 1) の好ましい具体例を以下に示す。

【 0 0 4 8 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 9 】

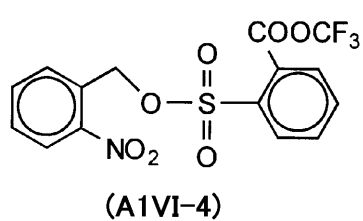
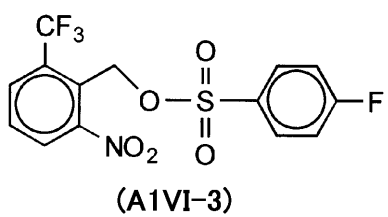
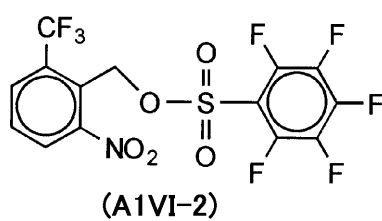
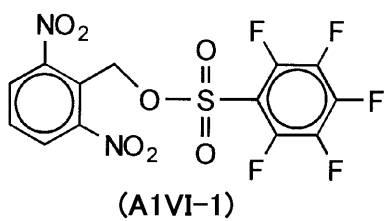
【 化 1 1 】

10

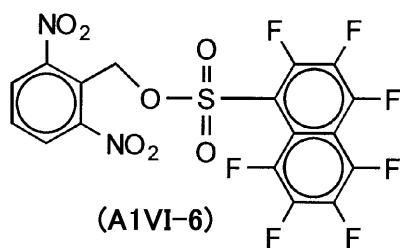
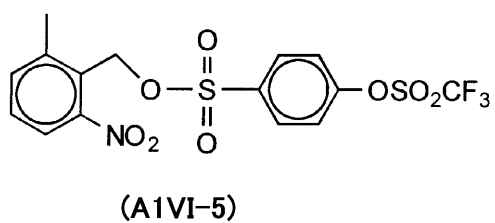
20

30

40



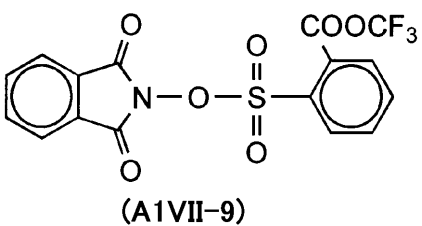
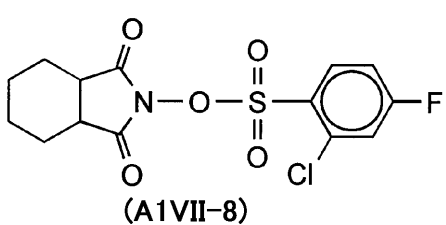
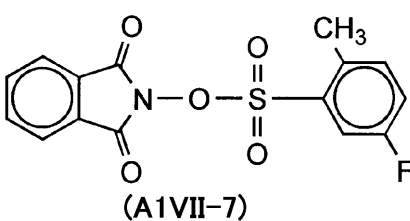
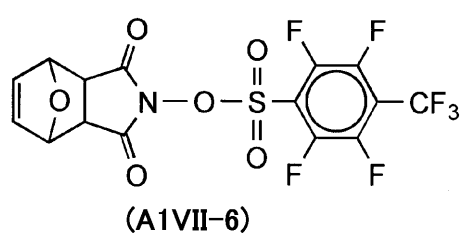
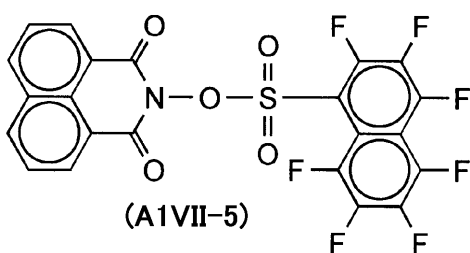
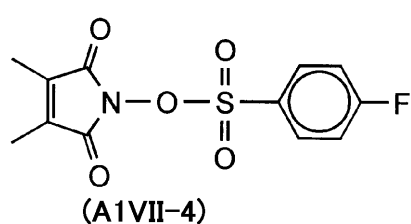
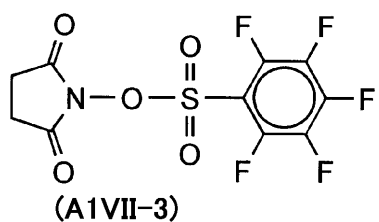
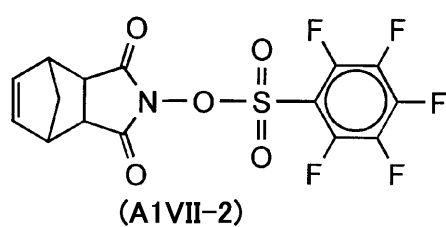
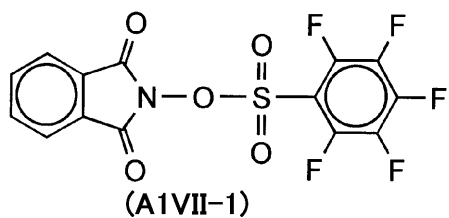
10



20

【 0 0 5 0 】

【 化 1 2 】

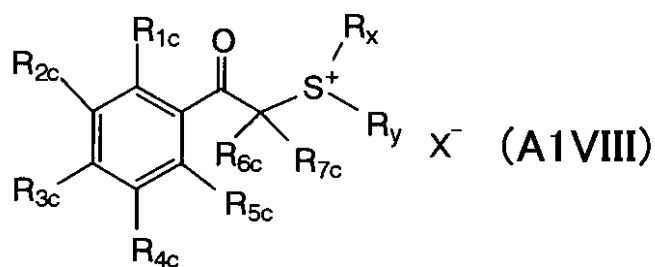


【 0 0 5 1 】

また、下記一般式 (A 1 V I I I) ~ (A 1 I X) で表される化合物も本発明の成分 (A 1) として好ましい。

【 0 0 5 2 】

【 化 1 3 】



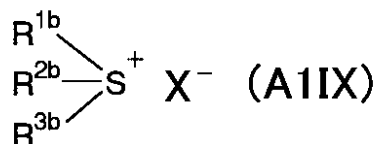
【 0 0 5 3 】

一般式 (A 1 V I I I) に於ける $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 及び R_y は、各々後記一般式 (A 2 I) に於ける $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 及び R_y と同義である。

一般式 (A 1 V I I I) に於ける X^- は、前記一般式 (A 1 I) ~ (A 1 I I I) に於ける X^- と同義である。

【0054】

【化14】



10

【0055】

一般式 (A 1 I X) に於ける $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々後記一般式 (A 2 I I) に於ける $R^{1b} \sim R^{3b}$ と同義である。

一般式 (A 1 I X) に於ける X^- は、前記一般式 (A 1 I) ~ (A 1 I I I) に於ける X^- と同義である。

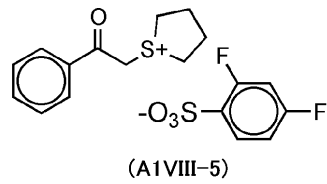
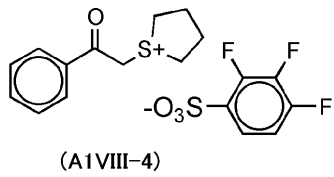
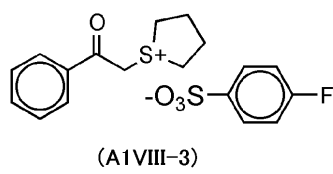
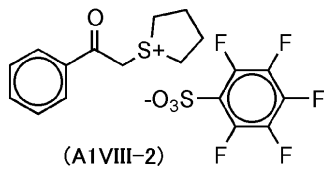
【0056】

以下、一般式 (A 1 V I I I) ~ (A 1 I X) で表される成分 (A 1) の好ましい具体例を挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

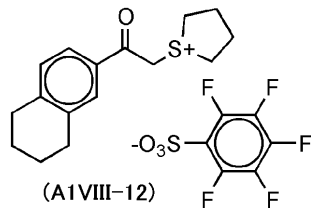
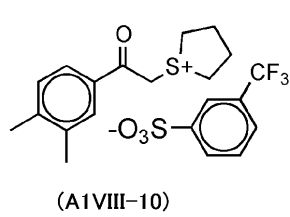
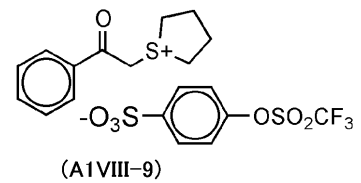
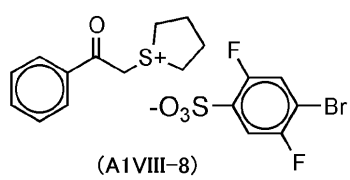
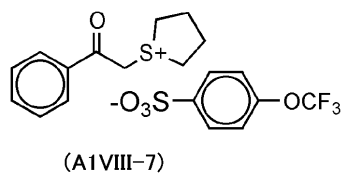
【0057】

【化15】

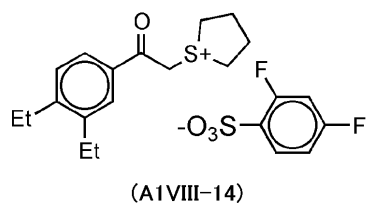
20



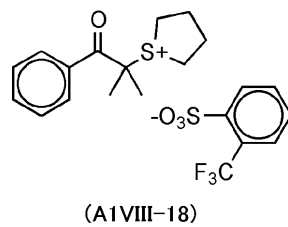
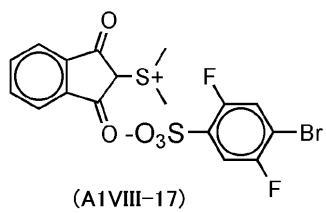
10



20



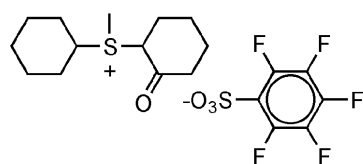
30



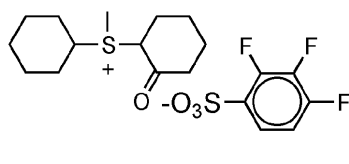
【 0 0 5 9 】

【 化 1 7 】

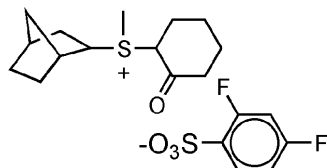
40



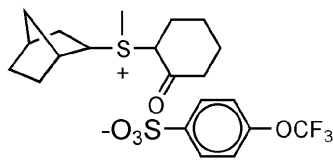
(A1IX-2)



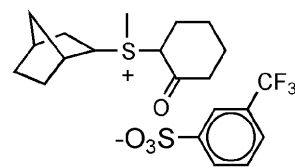
(A1IX-3)



(A1IX-4)

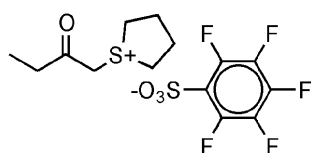


(A1IX-5)

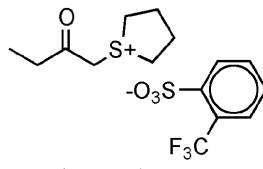


(A1IX-6)

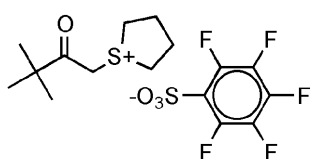
10



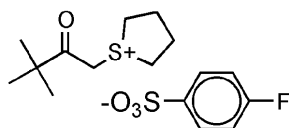
(A1IX-8)



(A1IX-9)

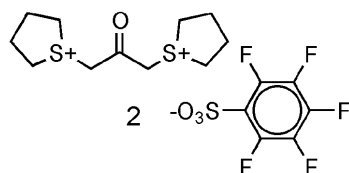


(A1IX-11)

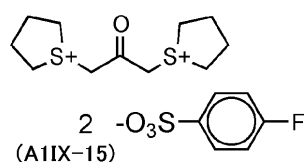


(A1IX-12)

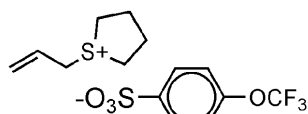
20



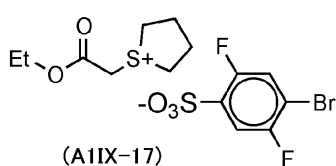
(A1IX-14)



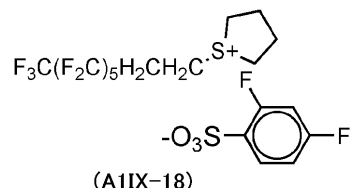
(A1IX-15)



(A1IX-16)

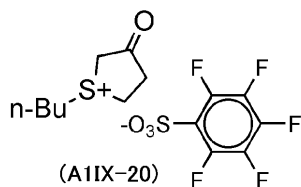


(A1IX-17)



(A1IX-18)

30



(A1IX-20)

40

【 0 0 6 0 】

一般式 (A1I) ~ (A1IX) で表される成分 (A1) は、1 種あるいは 2 種以上を併用して用いてもよい。

成分 (A1) の含量は、本発明のポジ型感光性組成物の固形分に対し、通常 0.1 ~ 2.0 重量%、好ましくは 0.5 ~ 1.0 重量%、更に好ましくは 1 ~ 7 重量%である。

【 0 0 6 1 】

一般式 (A1I)、(A1II) の化合物は、例えばアリールマグネシウムブロミド等のアリールグリニャール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、置換あ

50

るいは無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物とをメタンスルホン酸 / 五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウム等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又はジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。

式 (A 1 I I I) の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成することができる。

また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

【 0 0 6 2 】

(A 2) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物及び後記一般式 (A 2 I I) で表されるアルキルスルホニウム塩構造を有する化合物

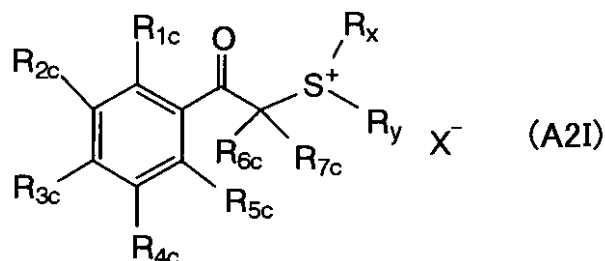
尚、フェナシルスルホニウム塩構造若しくはアルキルスルホニウム塩構造を有する化合物であって、少なくとも 1 つのフッ素原子及び / 又は少なくとも 1 つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物は、(A 1) 成分に含めることとし、(A 2) 成分から除くものとする。

【 0 0 6 3 】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物としては、例えば、以下の一般式 (A 2 I) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 8 】



【 0 0 6 5 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか 2 つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

X^- は、スルホン酸、カルボン酸、又はスルホニルイミドのアニオンを表す。

【 0 0 6 6 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基)、炭素数 3 ~ 8 の環状アルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基) を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基

10

20

30

40

50

(例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3～8の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。

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

【0067】

R_{6c} 及び R_{7c} としてアルキル基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数6～14のアリール基(例えば、フェニル基)を挙げることができる。

R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

R_x 及び R_y 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。

【0068】

式(A2I)の化合物は、環を形成することにより立体構造が固定され、光分解能が向上する。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つが結合して環構造を形成する場合については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか1つと R_{6c} 及び R_{7c} のいずれか1つが結合して単結合または連結基となり、環を形成する場合が好ましく、特に R_{5c} と R_{6c} 又は R_{7c} が結合して単結合または連結基となり環を形成する場合が好ましい。

連結基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ (R は水素原子、アルキル基、アシル基である)、及びこれらを2つ以上組み合わせる基を挙げることができ、更に、置換基を有していてもよい、アルキレン基、酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましい。置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1～5)、アリール基(好ましくは炭素数6～10、例えばフェニル基)、アシル基(例えば、炭素数2～11)などを挙げることができる。

また、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように5～7員環を形成する連結基が好ましく、エチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ などのように6員環を形成する連結基が特に好ましい。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解能が向上する。

また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 及び R_x と R_y のいずれかの位置で、単結合または連結基を介して結合し、式(III)の構造を2つ以上有する化合物であってもよい。

【0069】

X^- は、好ましくはスルホン酸アニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、又は電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸である。アルカンスルホン酸アニオンのアルカン部分は、アルコキシ基(例えば炭素数1～8)、パーフルオロアルコキシ基(例えば炭素数1～8)等の置換基で置換されていてもよい。また、電子吸引性基としては、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

X^- は、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはパーフルオロオクタンスルホン酸アニオン、最も好ましくはパーフルオロブタンスルホン酸アニオン、トリフルロメタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

10

20

30

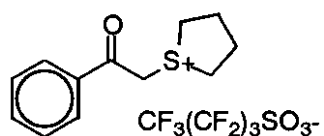
40

50

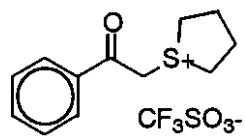
以下に、本発明で使用するフェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 0 】

【 化 1 9 】

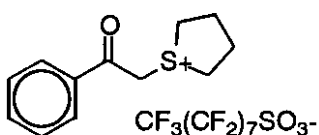


(A2I-1)

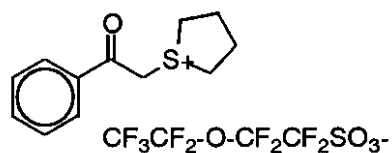


(A2I-2)

10



(A2I-3)

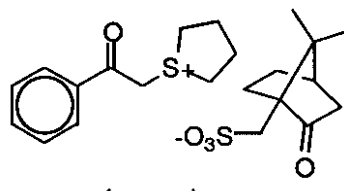
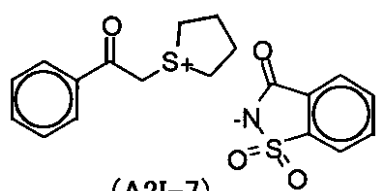


(A2I-4)

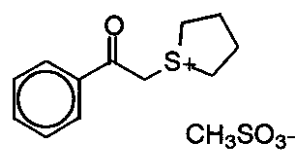
20

【 0 0 7 1 】

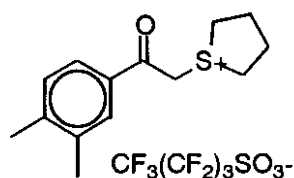
【 化 2 0 】



30



(A2I-9)

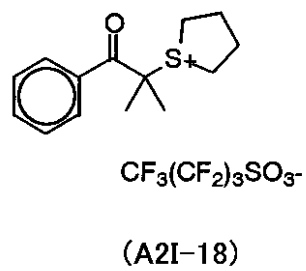
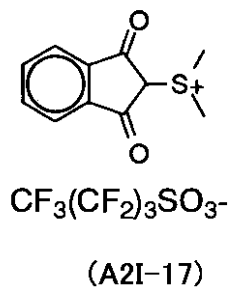
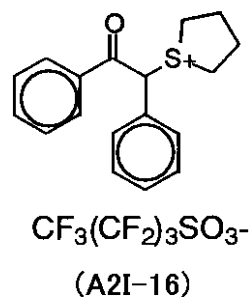
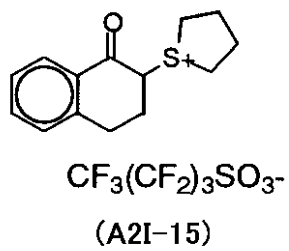
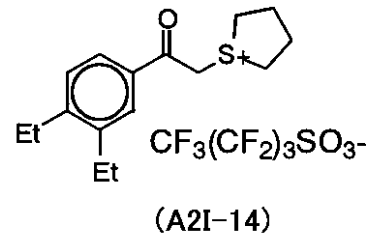
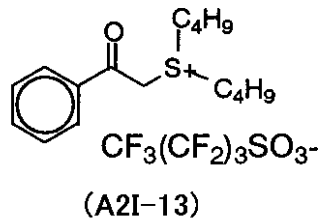
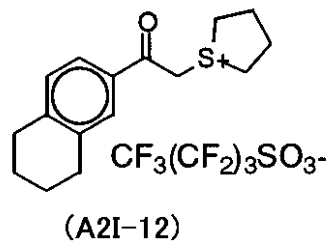
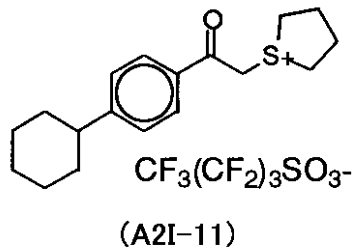


(A2I-10)

【 0 0 7 2 】

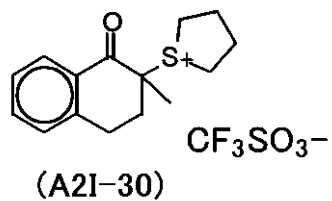
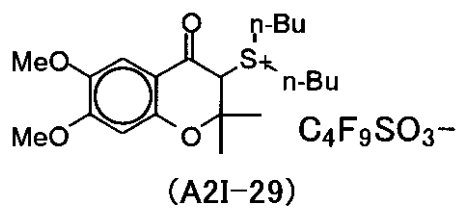
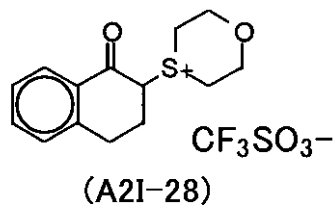
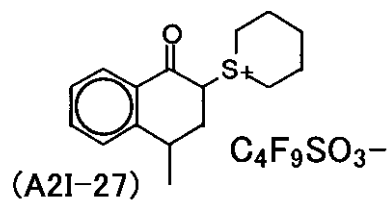
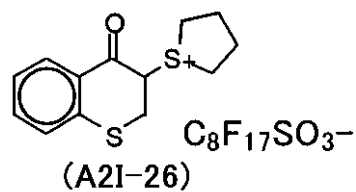
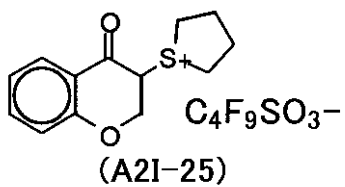
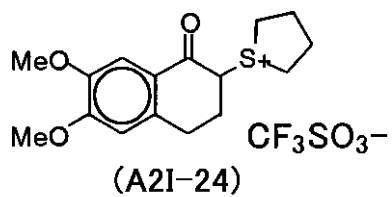
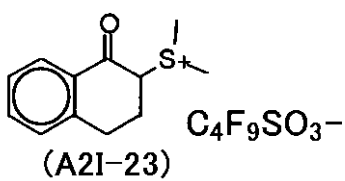
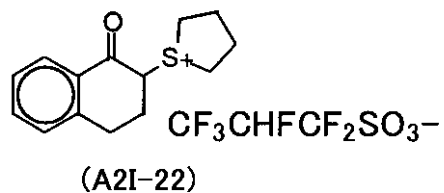
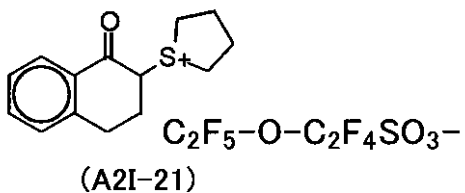
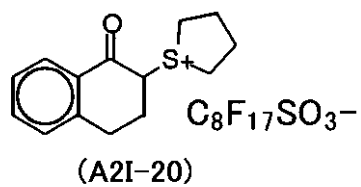
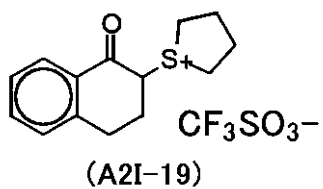
【 化 2 1 】

40



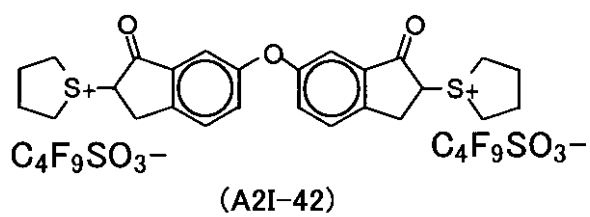
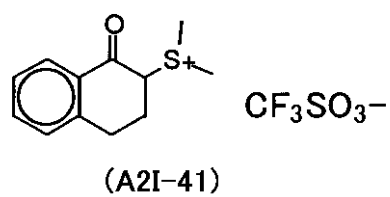
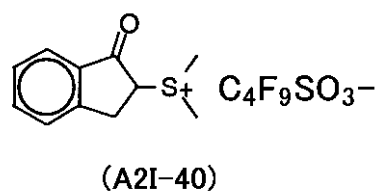
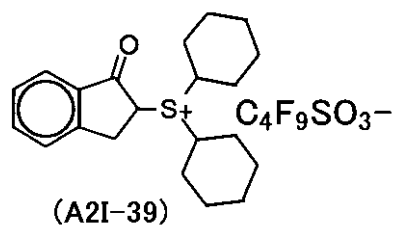
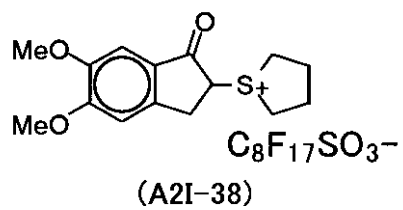
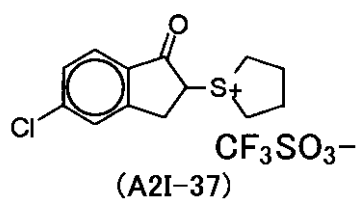
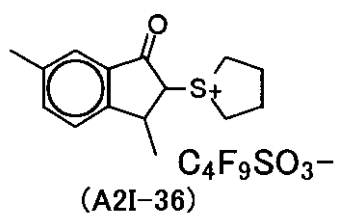
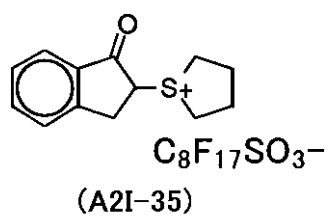
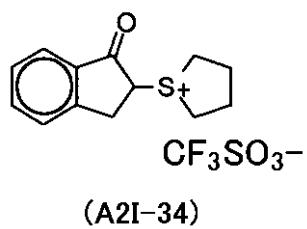
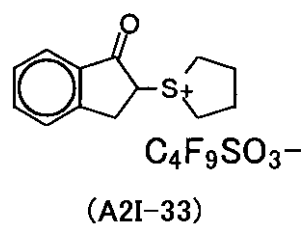
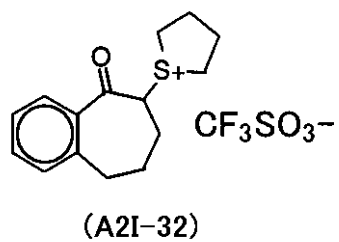
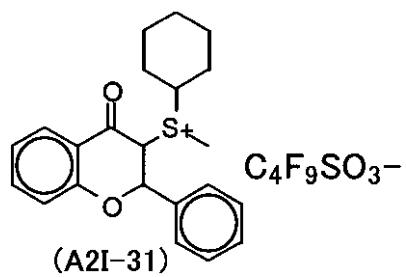
【 0 0 7 3 】

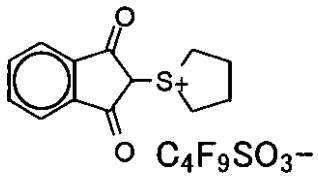
【 化 2 2 】



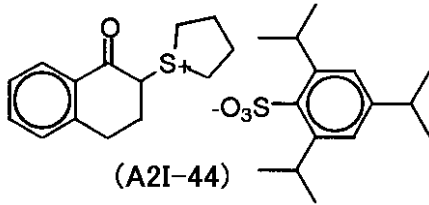
【 0 0 7 4 】

【 化 2 3 】

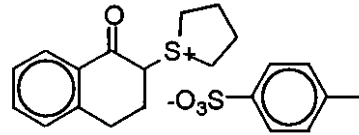




(A2I-43)



(A2I-44)

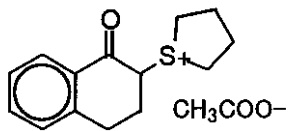


(A2I-45)

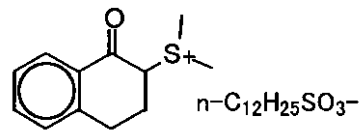
10

【 0 0 7 6 】

【 化 2 5 】

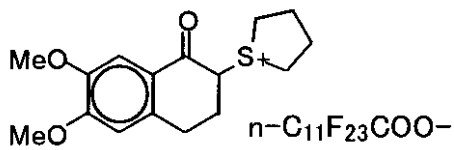


(A2I-48)

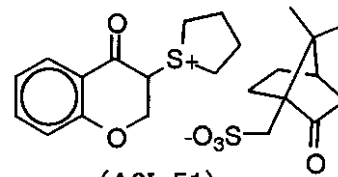


(A2I-49)

20

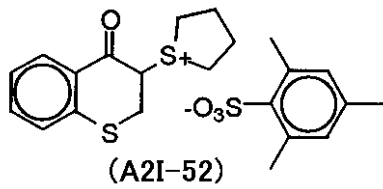


(A2I-50)

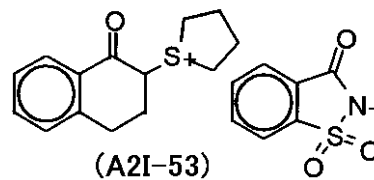


(A2I-51)

30



(A2I-52)

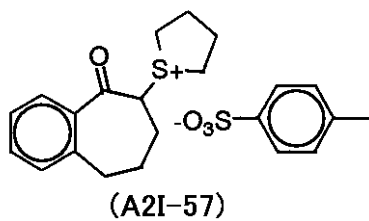
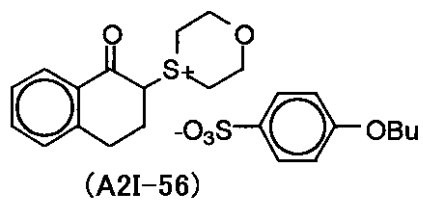
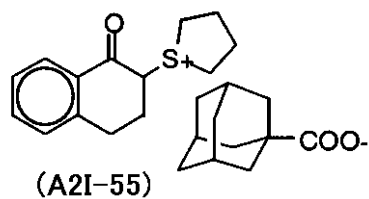
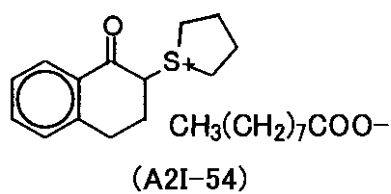


(A2I-53)

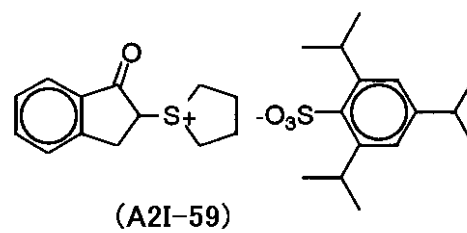
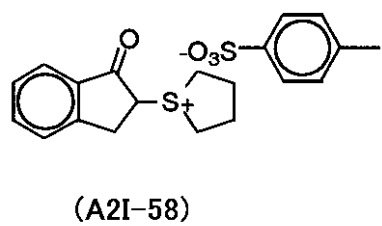
40

【 0 0 7 7 】

【 化 2 6 】



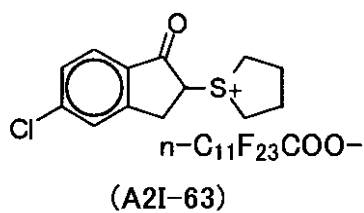
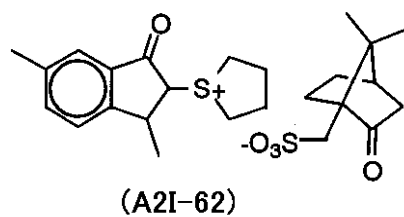
10



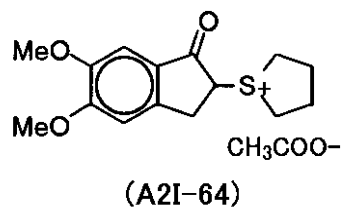
20

【 0 0 7 8 】

【 化 2 7 】



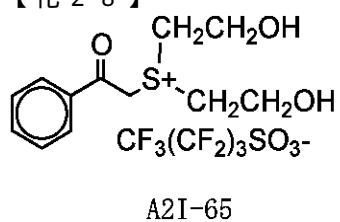
30



40

【 0 0 7 9 】

【 化 2 8 】



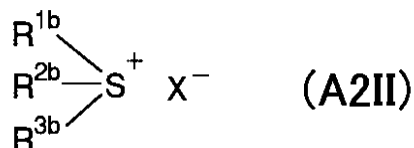
50

【 0 0 8 0 】

(A 2) 成分として、更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式 (A 2 I I) で表されるアルキルスルホニウム塩構造を有する化合物を挙げることができる。

【 0 0 8 1 】

【 化 2 9 】



10

【 0 0 8 2 】

式中、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、アルキル基を表す。アルキル基は、2 位に $>C=O$ を有する 2 - オキソアルキル基であってもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、その内の 2 つが互いに結合して環構造を形成してもよい。 X^- は、アニオンを表す。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環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）、炭素数 3 ~ 10 の環状アルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

20

$R^{1b} \sim R^{3b}$ としての 2 - オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ~ 5 ）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ 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。

光反応性の観点から、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ のうちいずれか 1 つのアルキル鎖中に炭素 - 炭素 2 重結合、あるいは炭素 - 酸素 2 重結合を有する基が存在してもよい。

30

X^- のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは 1 位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 8 のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

尚、電子吸引性基としては、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

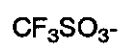
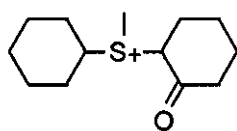
一般式 (A 2 I I) で表される化合物の $R^{1b} \sim R^{3b}$ の少なくともひとつが、一般式 (A 2 I I) で表される他の化合物の $R^{1b} \sim R^{3b}$ の少なくともひとつと結合する構造をとってもよい。

40

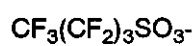
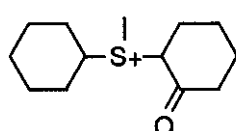
以下に、本発明で使用できるアルキルスルホニウム塩構造を有する化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 3 】

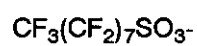
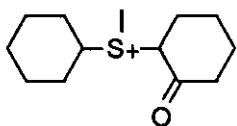
【 化 3 0 】



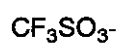
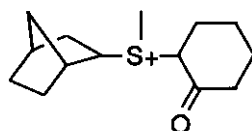
(A2II-1)



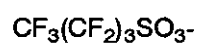
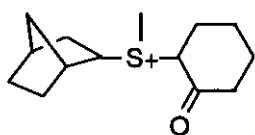
(A2II-2)



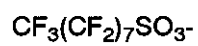
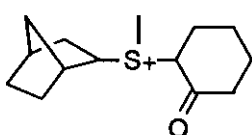
(A2II-3)



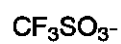
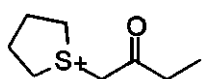
(A2II-4)



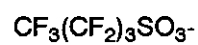
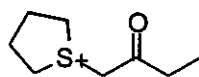
(A2II-5)



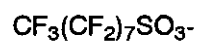
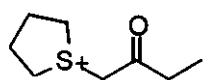
(A2II-6)



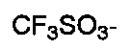
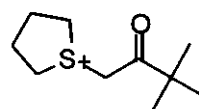
(A2II-7)



(A2II-8)



(A2II-9)



(A2II-10)

【 0 0 8 4 】

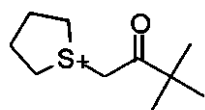
【 化 3 1 】

10

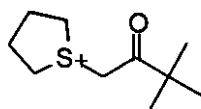
20

30

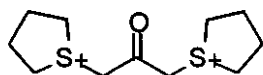
40



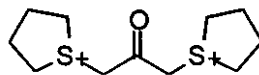
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(A2II-11)



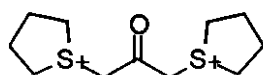
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(A2II-12)



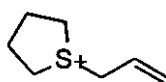
2 CF_3SO_3^-
(A2II-13)



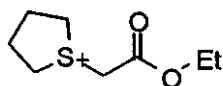
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(A2II-14)



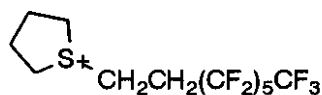
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(A2II-15)



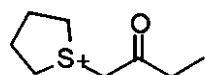
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(A2II-16)



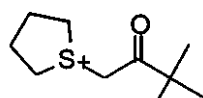
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(A2II-17)



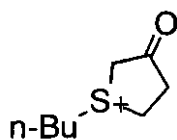
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(A2II-18)



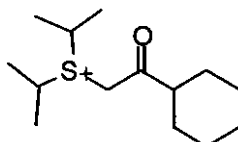
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(A2II-19)



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(A2II-20)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(A2II-21)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(A2II-22)

【 0 0 8 5 】

成分 (A 2) の含量は、本発明のポジ型感光性組成物の固形分に対し、通常 0 . 1 ~ 2 0 重量 %、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量 %、更に好ましくは 1 ~ 7 重量 % である。

【 0 0 8 6 】

(A 1)、(A 2) 成分以外の併用しうる酸発生化合物

10

20

30

40

50

本発明においては、成分（Ａ１）、（Ａ２）以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を更に併用してもよい。以下、成分（Ａ１）及び（Ａ２）を併せて成分（Ａ）ともいう。

本発明の（Ａ）成分と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比（成分（Ａ）／その他の酸発生剤）で、通常１００／０～２０／８０、好ましくは１００／０～４０／６０、更に好ましくは１００／０～５０／５０である。

特に芳香環構造を有する光酸発生剤を併用する場合、その使用量は、重量比で全酸発生剤の６０％以下が好ましく、更に好ましくは５０％以下である。

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

10

【００８７】

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

特に好ましくは、スルホニウム塩であり、トリアリールスルホニウム塩、フェナシルスルホニウム塩、２-オキソアルキル基を有するスルホニウム塩が最も好ましい。

【００８８】

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

20

【００８９】

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

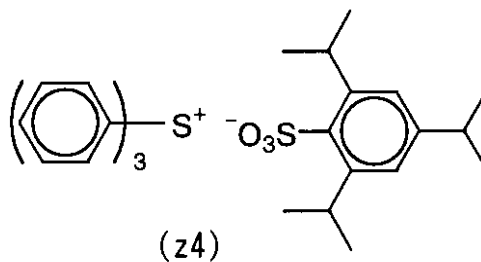
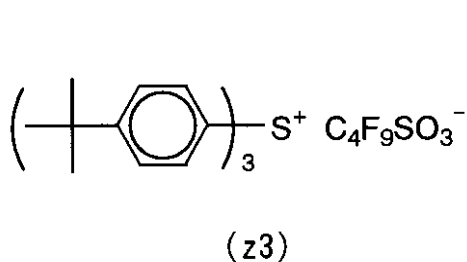
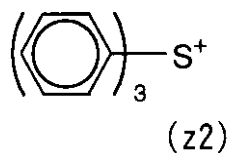
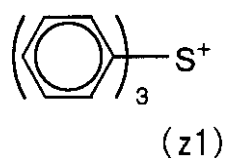
【００９０】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

30

【００９１】

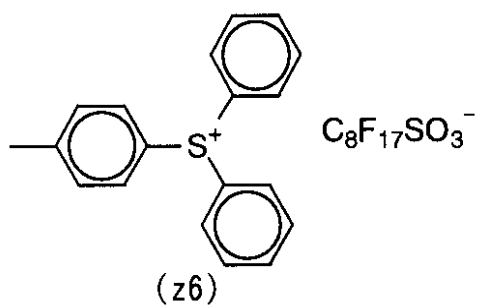
【化３２】



40

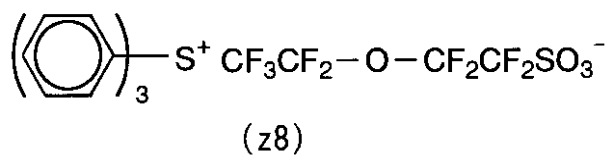
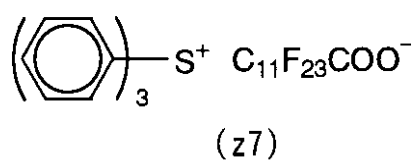
【００９２】

【化３３】



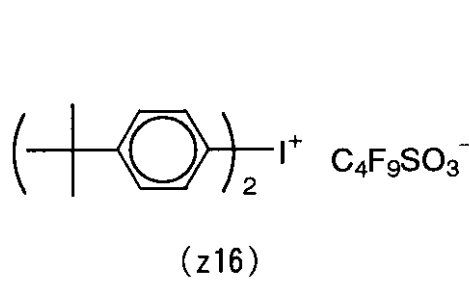
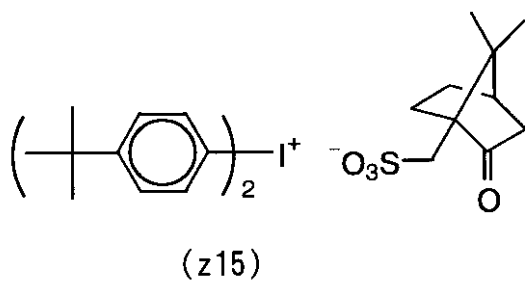
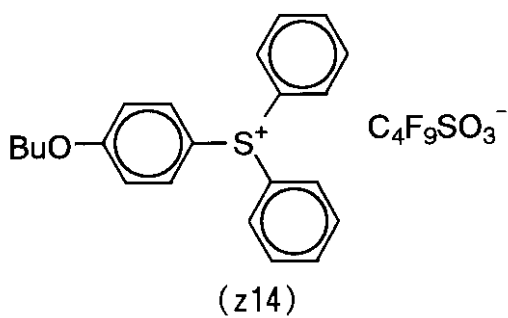
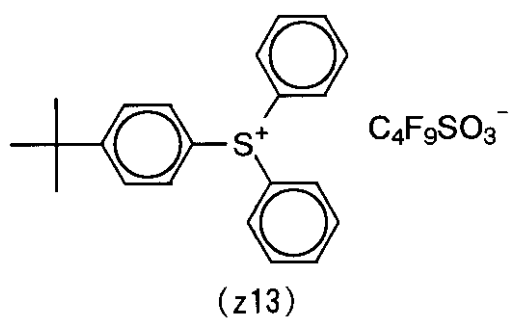
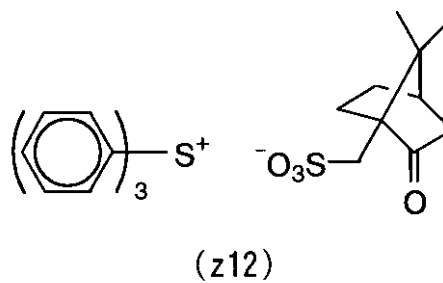
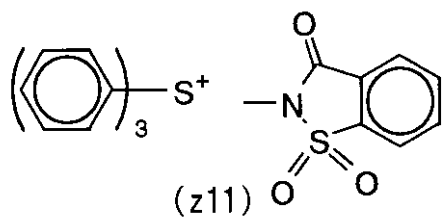
【 0 0 9 3 】

【 化 3 4 】



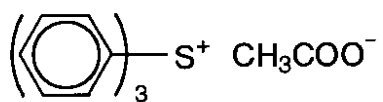
【 0 0 9 4 】

【 化 3 5 】



【 0 0 9 5 】

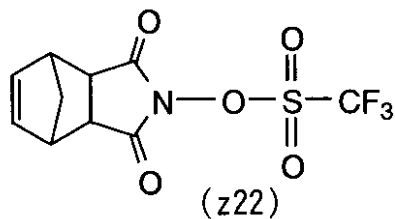
【 化 3 6 】



(z18)

【 0 0 9 6 】

【 化 3 7 】

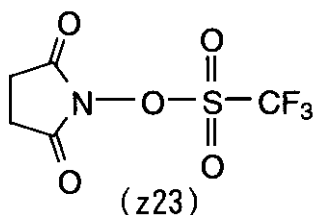


(z22)

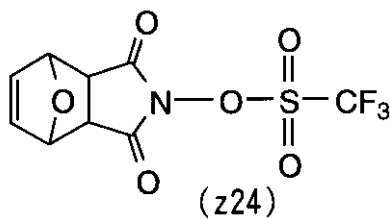
10

【 0 0 9 7 】

【 化 3 8 】

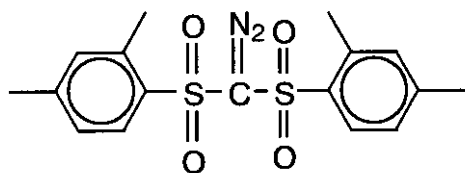


(z23)

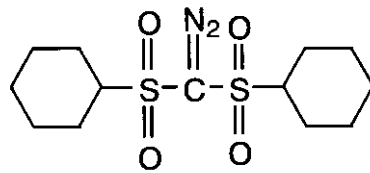


(z24)

20

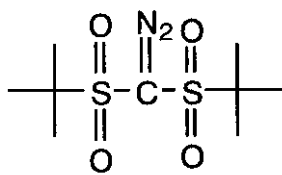


(z25)

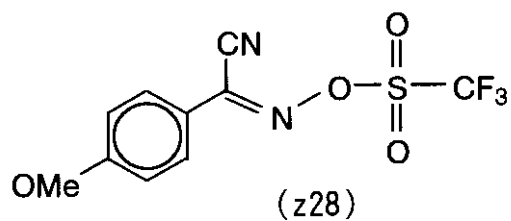


(z26)

30

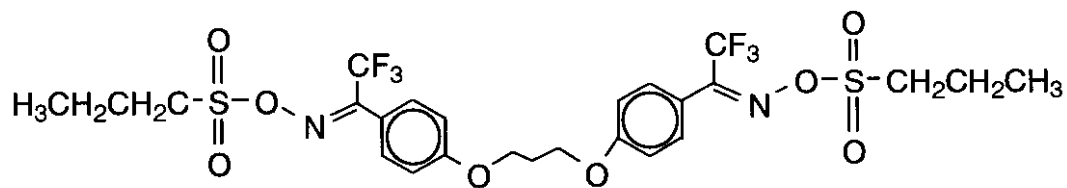


(z27)



(z28)

40

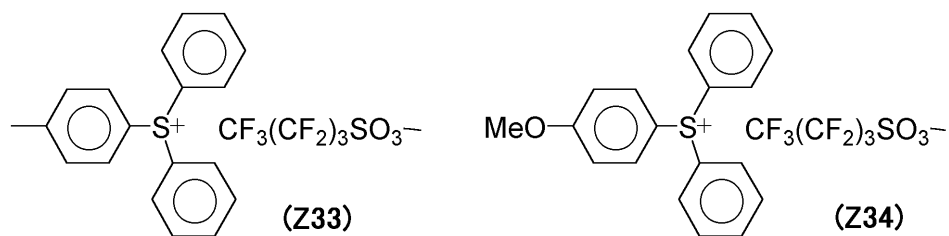


(z29)

【 0 0 9 8 】

【 化 3 9 】

50



【 0 0 9 9 】

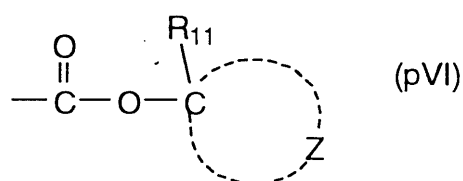
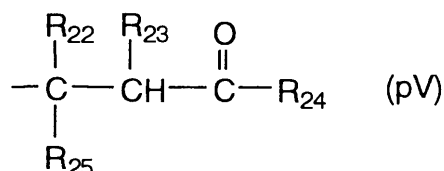
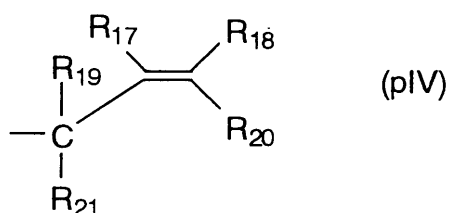
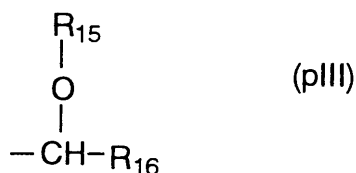
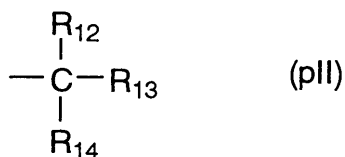
(B) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂 (「 酸分解性樹脂 」 ともいう) 10

【 0 1 0 0 】

本発明の (B) 酸分解性樹脂としては、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であれば、何れでもよいが、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。

【 0 1 0 1 】

【 化 4 0 】



【 0 1 0 2 】

(式中、 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、炭素原子とともに脂環式炭化水素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脂環式炭化水素基を表し、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} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ 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ル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。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脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ 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、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す

10

20

30

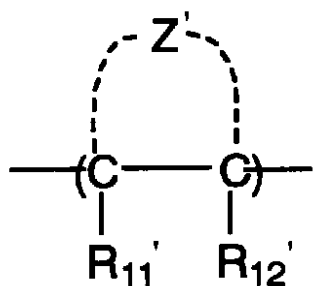
40

50

。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0103】

【化41】



(II-AB)

10

【0104】

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、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z' は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

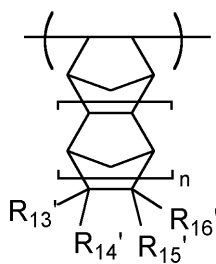
20

【0105】

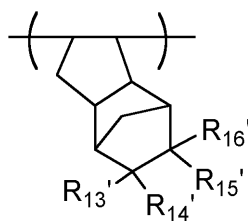
また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0106】

【化42】



(II-A)



(II-B)

30

【0107】

式(II-A)、(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、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸的作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ 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いてもよい。nは0又は1を表す。

R_{17}' は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ 又は下記の-Y基を表す。

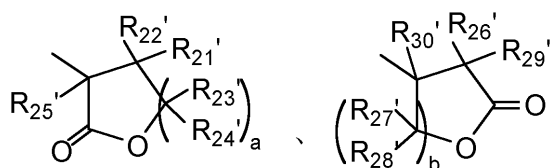
50

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

- Y 基；

【 0 1 0 8 】

【 化 4 3 】



10

【 0 1 0 9 】

(- Y 基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 a , b は 1 又は 2 を表す。)

【 0 1 1 0 】

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、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

20

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。

【 0 1 1 1 】

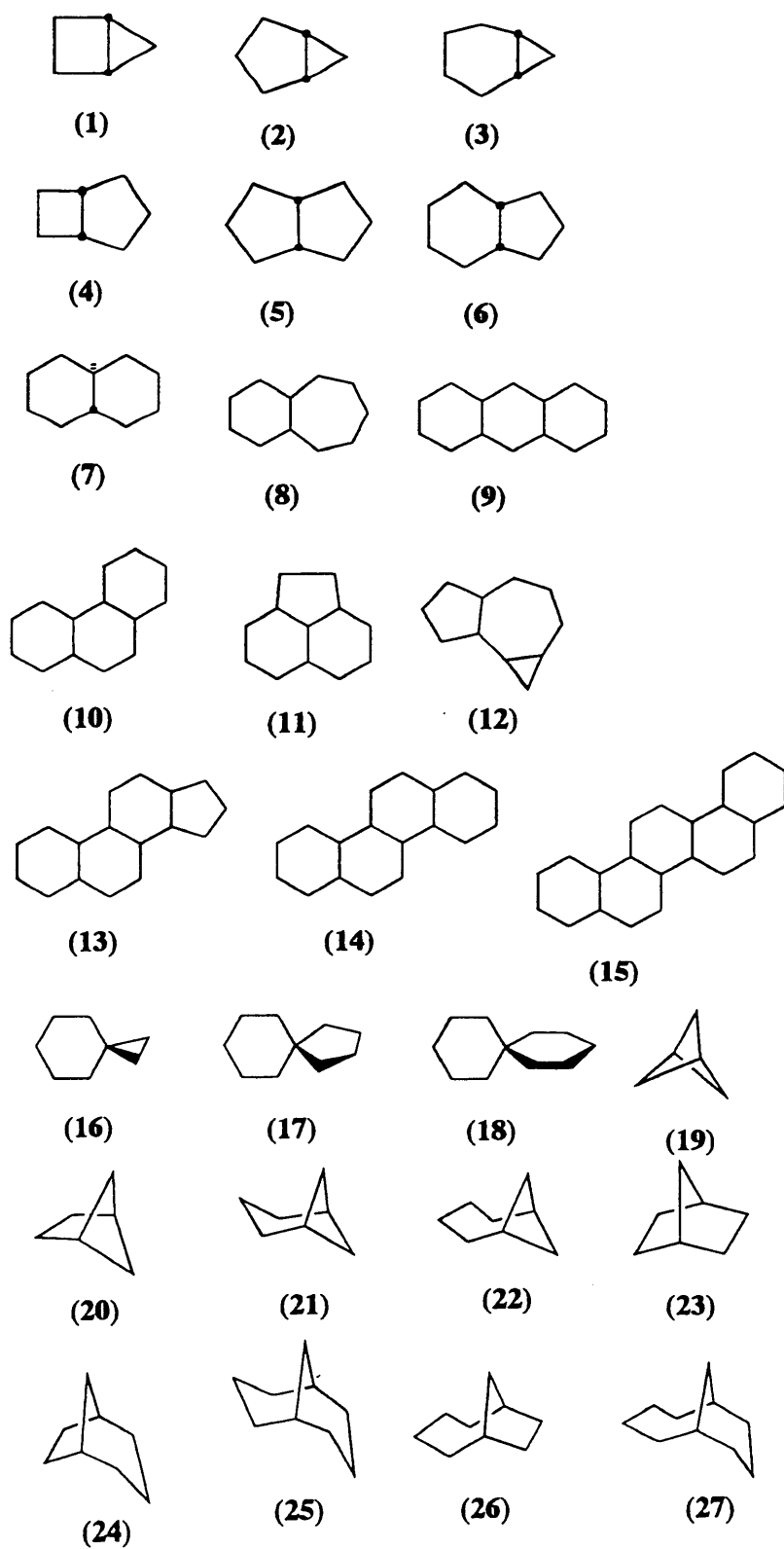
$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は

30

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。

【 0 1 1 2 】

【 化 4 4 】



10

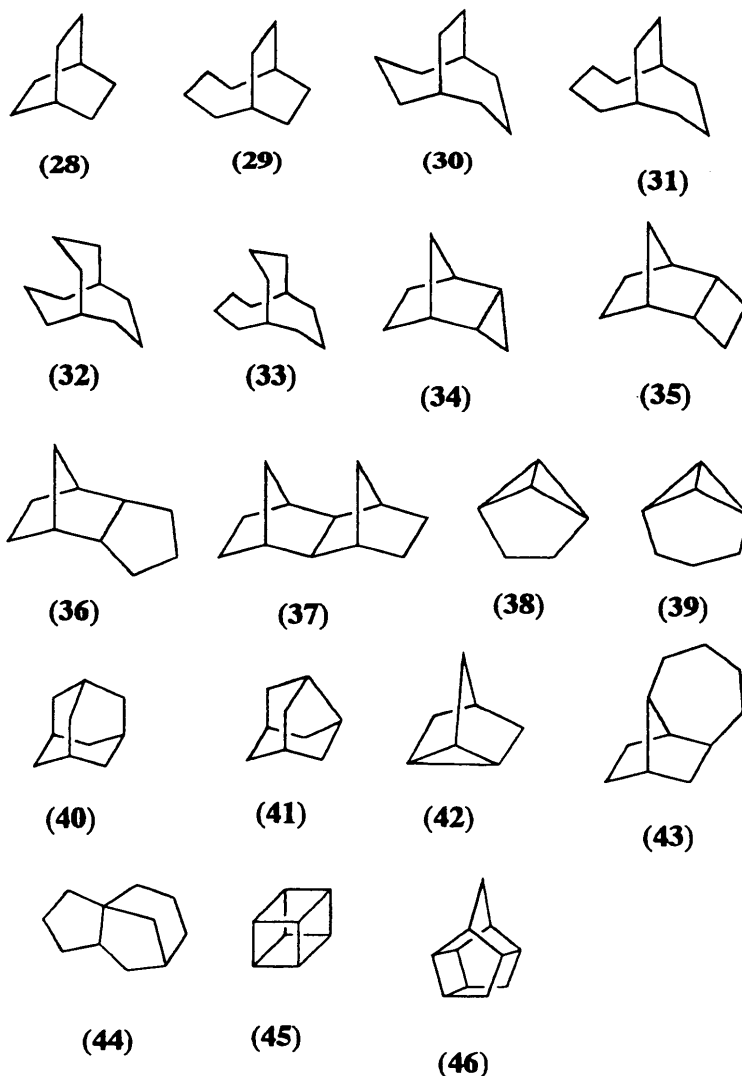
20

30

40

【 0 1 1 3 】

【 化 4 5 】



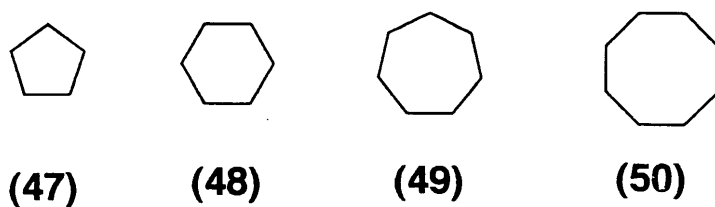
10

20

【 0 1 1 4 】

【 化 4 6 】

30



【 0 1 1 5 】

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、テトラシクロドデカニル基、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。

40

【 0 1 1 6 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコ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

50

基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

【0117】

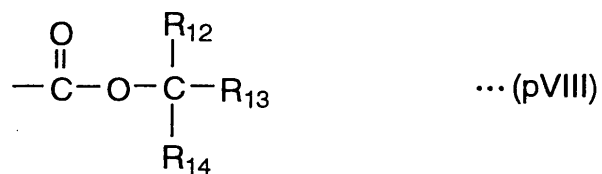
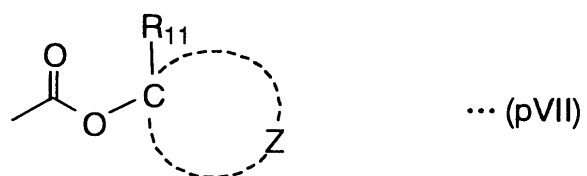
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

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。

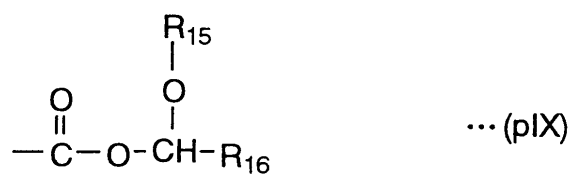
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (p V I I) ~ (p X I) で表される基が挙げられる。

【0118】

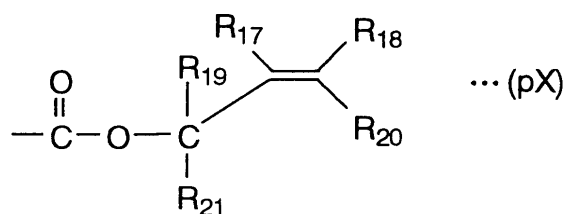
【化47】



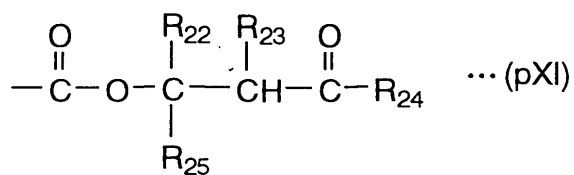
10



20



30



40

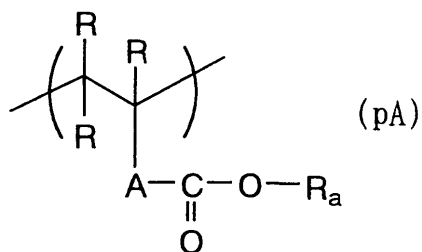
【 0 1 1 9 】

ここで、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ ならびに Z は、それぞれ前記定義と同じである。

上記樹脂において、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。

【 0 1 2 0 】

【 化 4 8 】



【 0 1 2 1 】

10

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置換もしくは非置換の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いるもよい。

A は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、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。

R a は、上記式 (p I) ～ (p VI) のいずれかの基を表す。

【 0 1 2 2 】

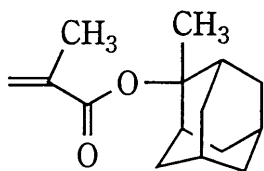
以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【 0 1 2 3 】

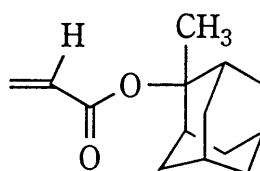
20

【 化 4 9 】

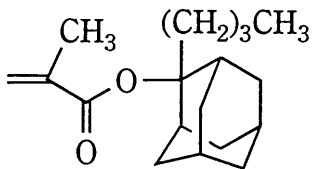
1



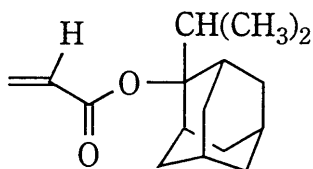
2



3

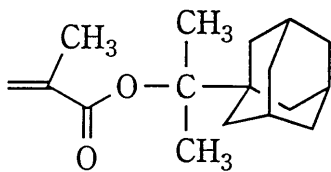


4

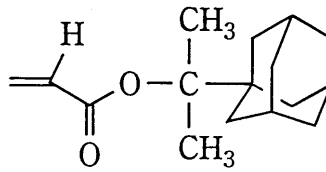


10

5

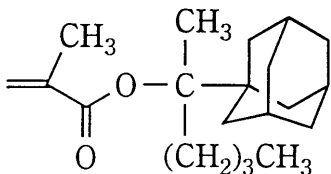


6

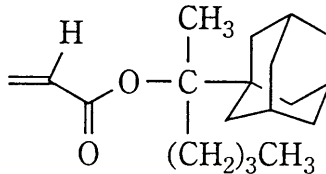


20

7



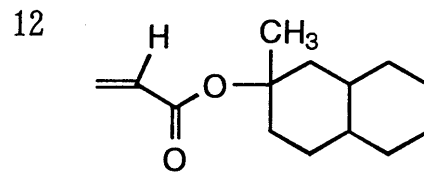
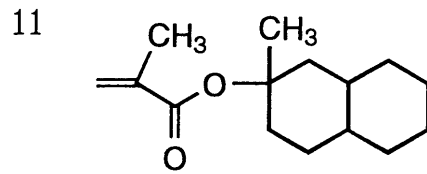
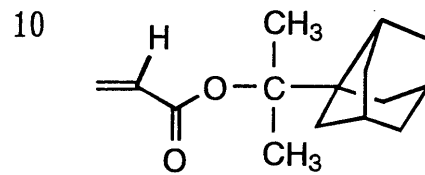
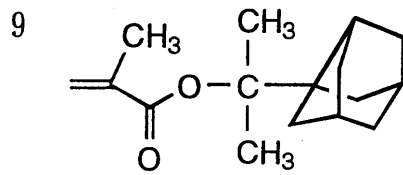
8



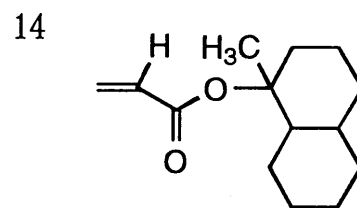
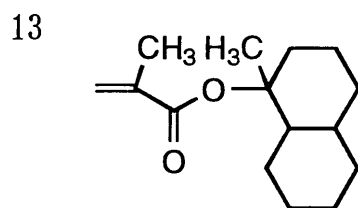
30

【 0 1 2 4 】

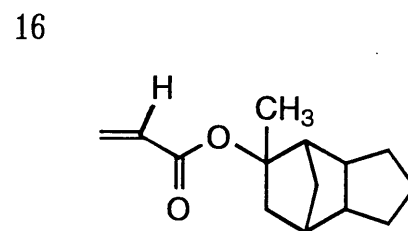
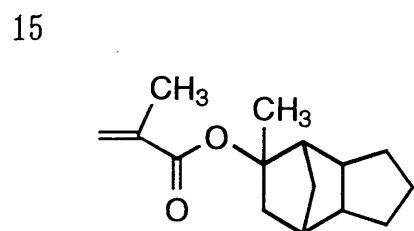
【 化 5 0 】



10



20

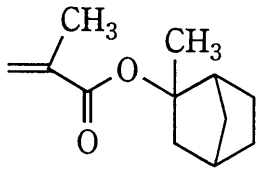


30

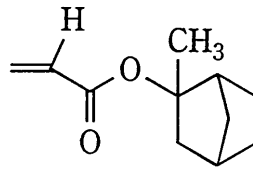
【 0 1 2 5 】

【 化 5 1 】

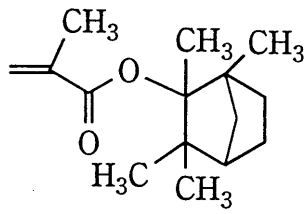
17



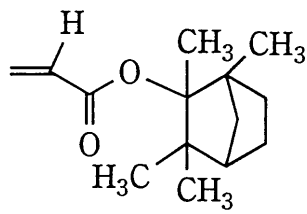
18



19

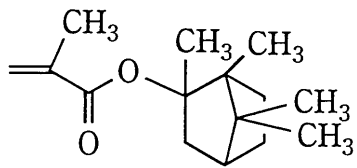


20

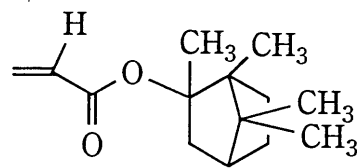


10

21

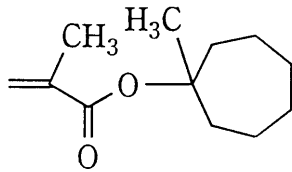


22

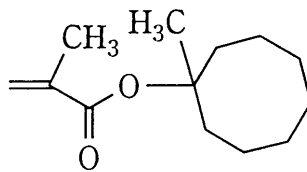


20

23



24

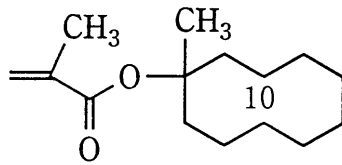


30

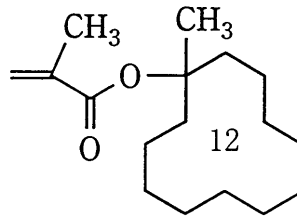
【 0 1 2 6 】

【 化 5 2 】

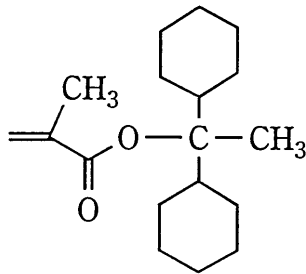
25



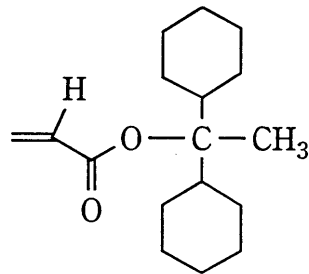
26



27

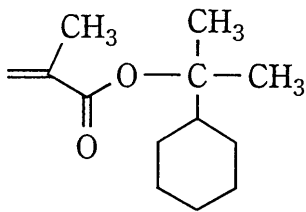


28

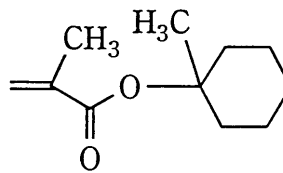


10

29



30



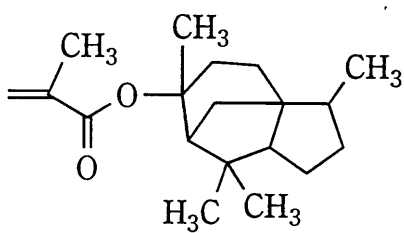
20

【 0 1 2 7 】

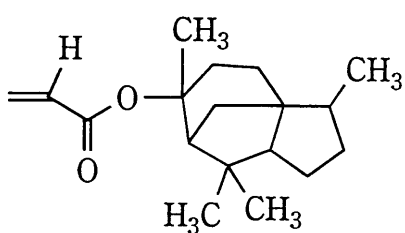
【 化 5 3 】

【化 5】

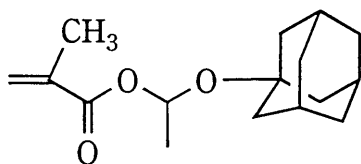
31



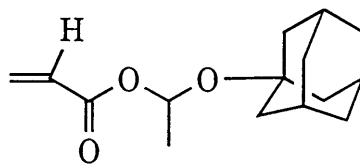
32



33

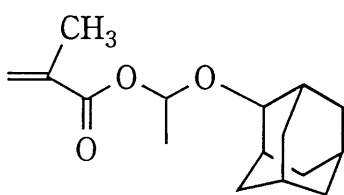


34

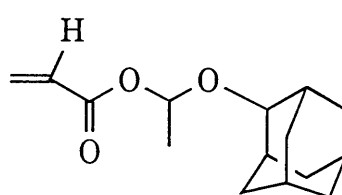


10

35



36

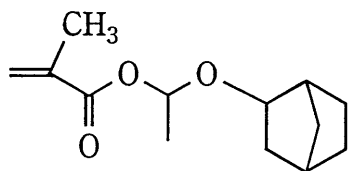


20

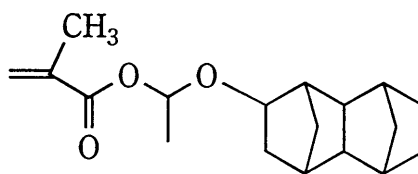
【 0 1 2 8 】

【 化 5 4 】

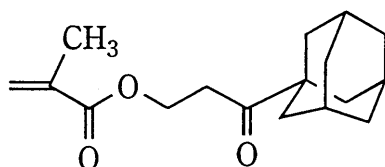
37



38

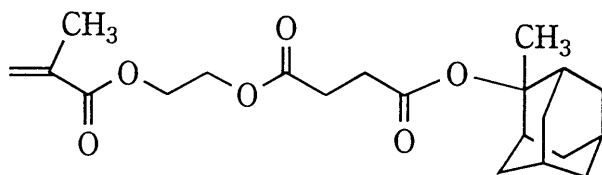


39



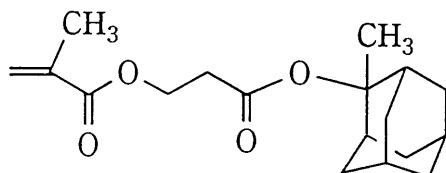
10

40



20

41



30

【 0 1 2 9 】

上記一般式 (II-AB) において、 R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z' は、結合した 2 つの炭素原子 (C - C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【 0 1 3 0 】

上記 R_{11}' 、 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。

40

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 3 1 】

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、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げるこ

50

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。

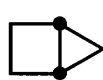
【 0 1 3 2 】

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。

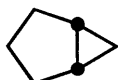
形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【 0 1 3 3 】

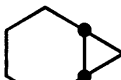
【 化 5 5 】



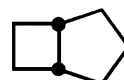
(1)



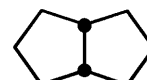
(2)



(3)

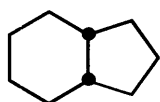


(4)

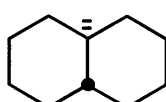


(5)

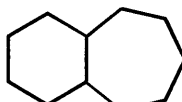
10



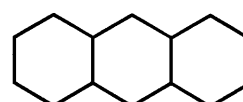
(6)



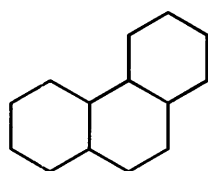
(7)



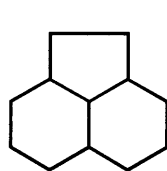
(8)



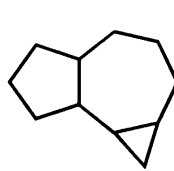
(9)



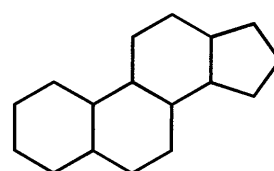
(10)



(11)

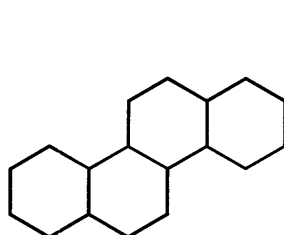


(12)

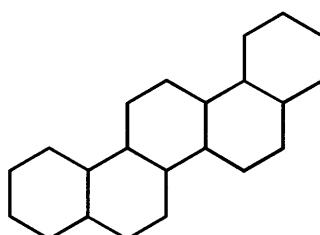


(13)

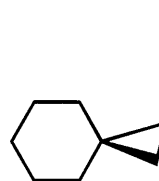
20



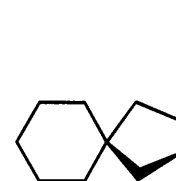
(14)



(15)



(16)



(17)

30



(18)



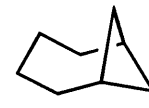
(19)



(20)



(21)



(22)

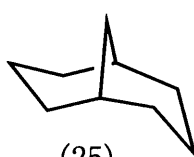
40



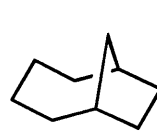
(23)



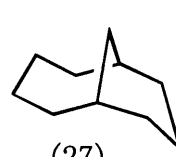
(24)



(25)



(26)



(27)

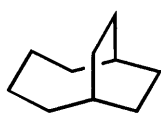
【 0 1 3 4 】

【 化 5 6 】

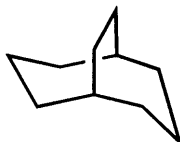
50



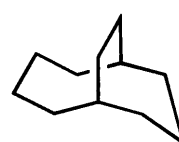
(28)



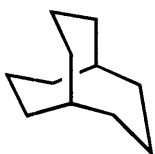
(29)



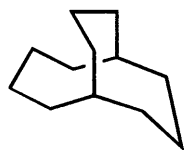
(30)



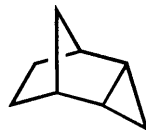
(31)



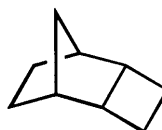
(32)



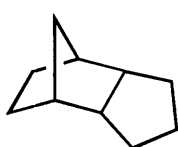
(33)



(34)



(35)



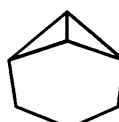
(36)



(37)



(38)



(39)



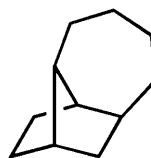
(40)



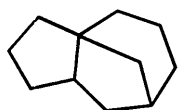
(41)



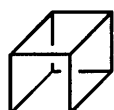
(42)



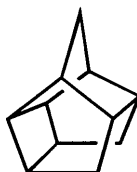
(43)



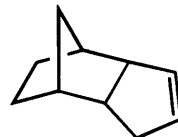
(44)



(45)



(46)



(47)

【 0 1 3 5 】

好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【 0 1 3 6 】

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、上記一般式(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。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 3 7 】

上記一般式(II-A)あるいは(II-B)において、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

10

20

30

40

50

R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の - Y 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、- NH -、- NH SO₂ - 又は - NH SO₂ NH - を表す。

A' は、単結合または 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。

R_{17}' は、- COOH、- COOR₅、- CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、- CO - NH - R₆、- CO - NH - SO₂ - R₆ 又は下記の - Y 基を表す。

R₆ は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

前記 - Y 基において、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、a、b は 1 又は 2 を表す。 10

【0138】

本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記 - 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。

酸分解性基の構造としては、- C(=O) - X₁ - R₀ で表される。

式中、R₀ 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 20
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。X₁ は、上記 X と同義である。

【0139】

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。

【0140】

上記 R_5 、R₆、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 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。 30

【0141】

上記 R_5 、R₆、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、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、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。

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。 40

【0142】

上記 R_{17}' におけ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 個のものを挙げることができる。

【0143】

上記アルキル基、環状炭化水素基、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、環状炭化水素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 50

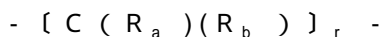
キシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

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。

【0144】

上記A'の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、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。

上記A'におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



10

式中、 R_a 、 R_b は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。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、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。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。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。 r は1～10の整数を表す。

【0145】

本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(pI)～一般式(pVI)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。

20

【0146】

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の置換基ともなるものである。

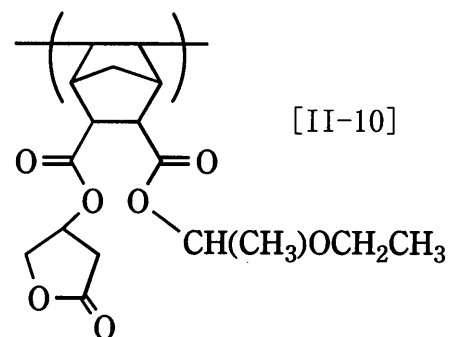
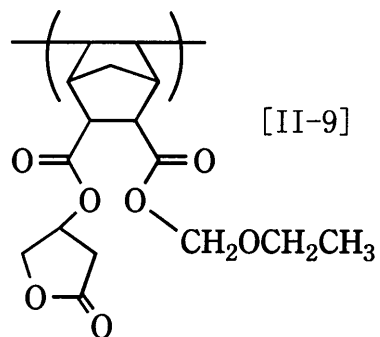
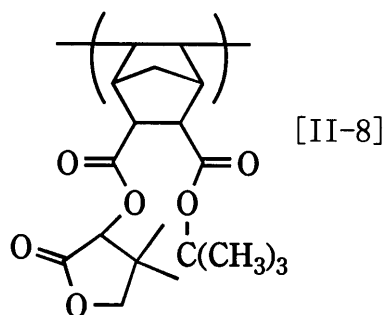
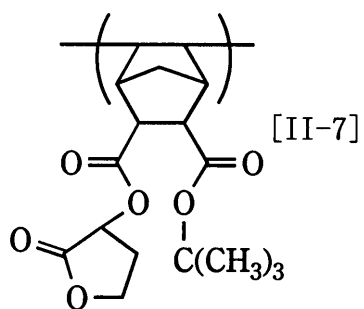
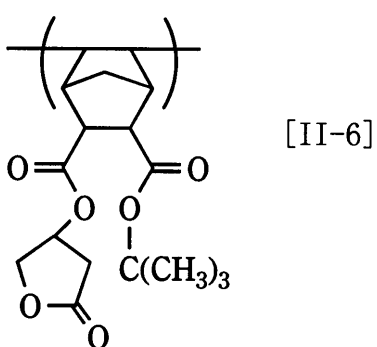
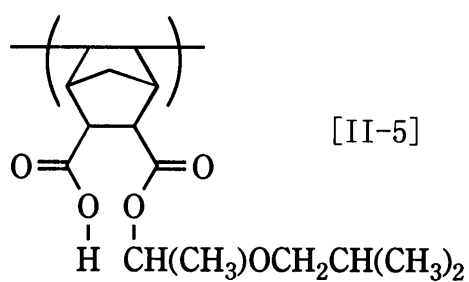
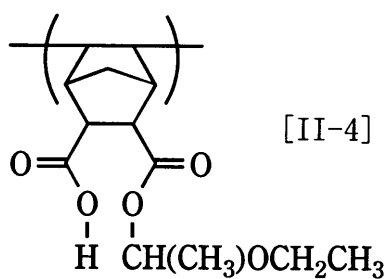
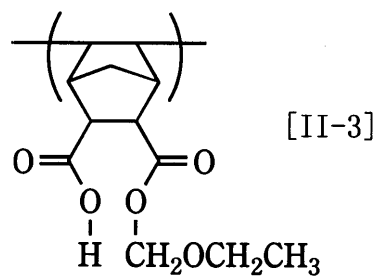
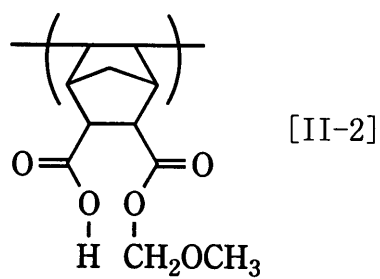
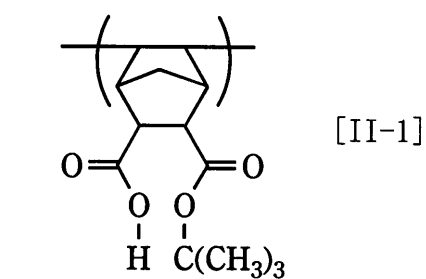
【0147】

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の実例として次の[II-1]～[II-175]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

30

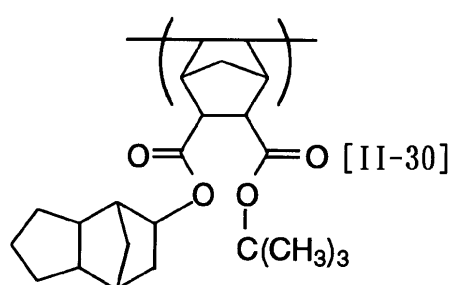
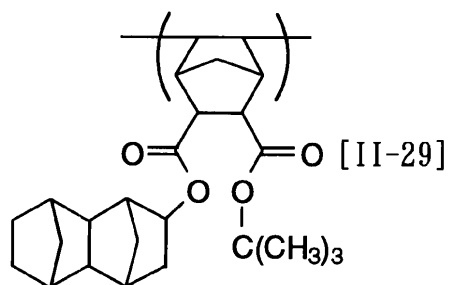
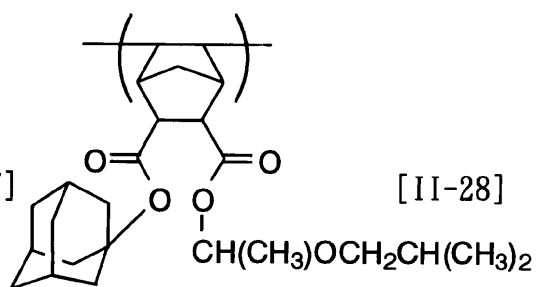
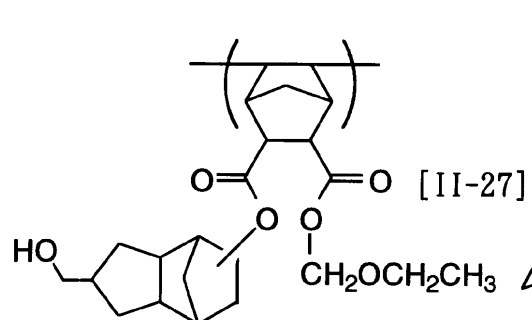
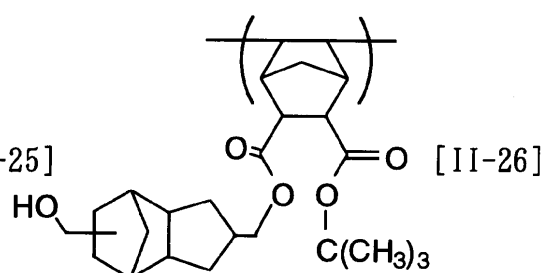
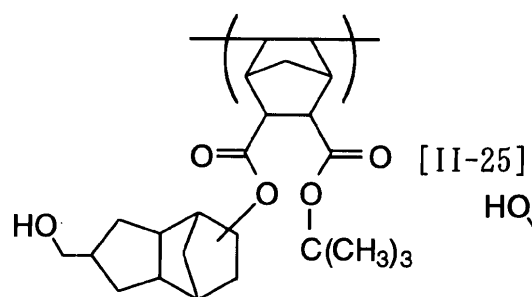
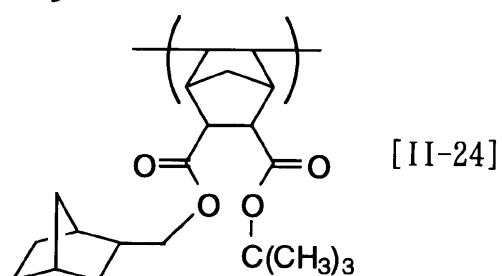
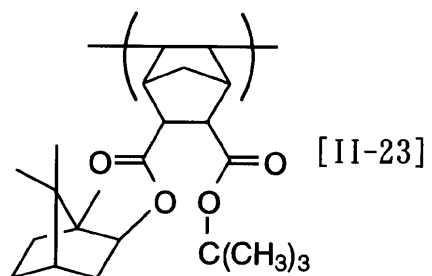
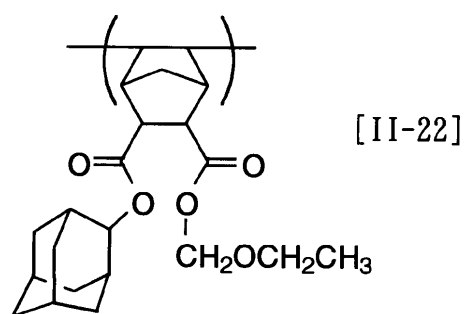
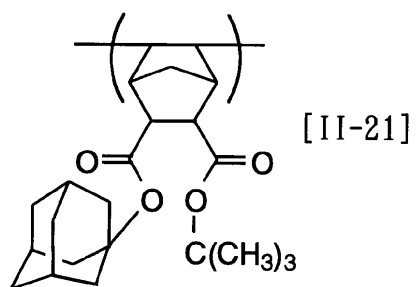
【0148】

【化57】



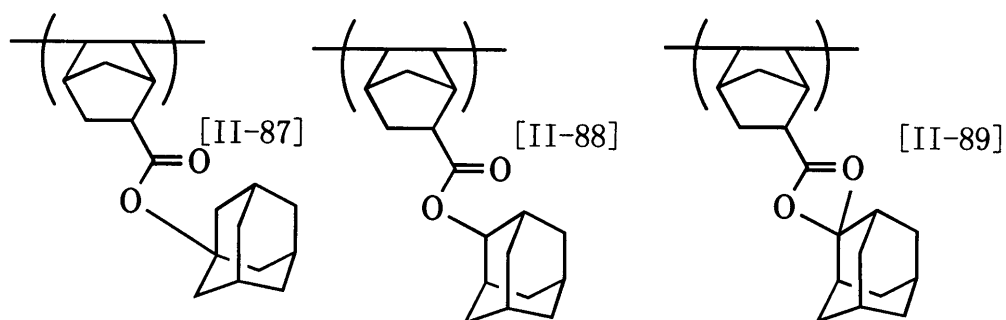
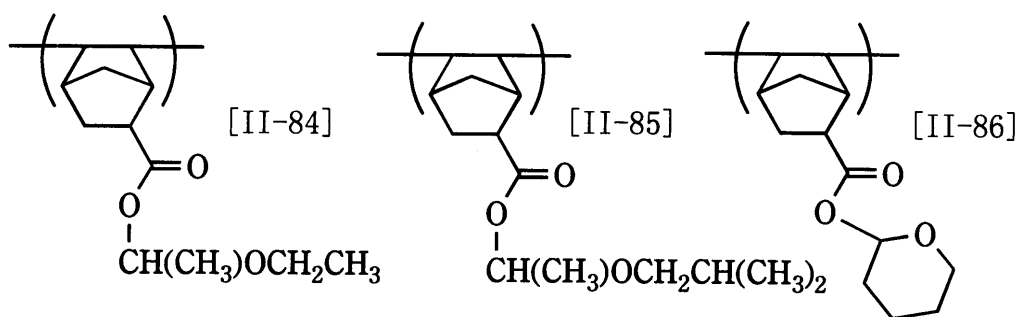
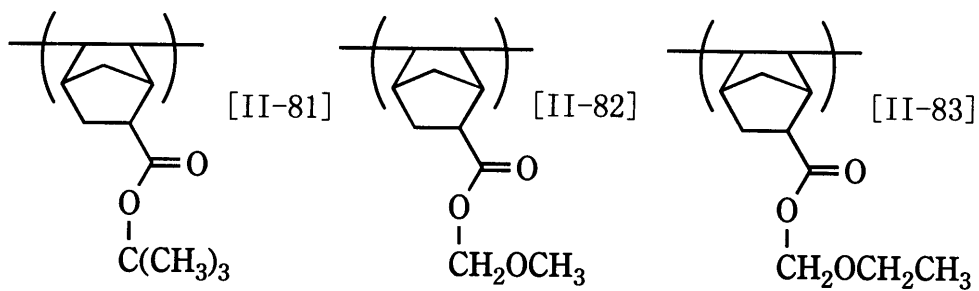
【 0 1 4 9 】

【 化 5 8 】



【 0 1 5 0 】

【 化 5 9 】



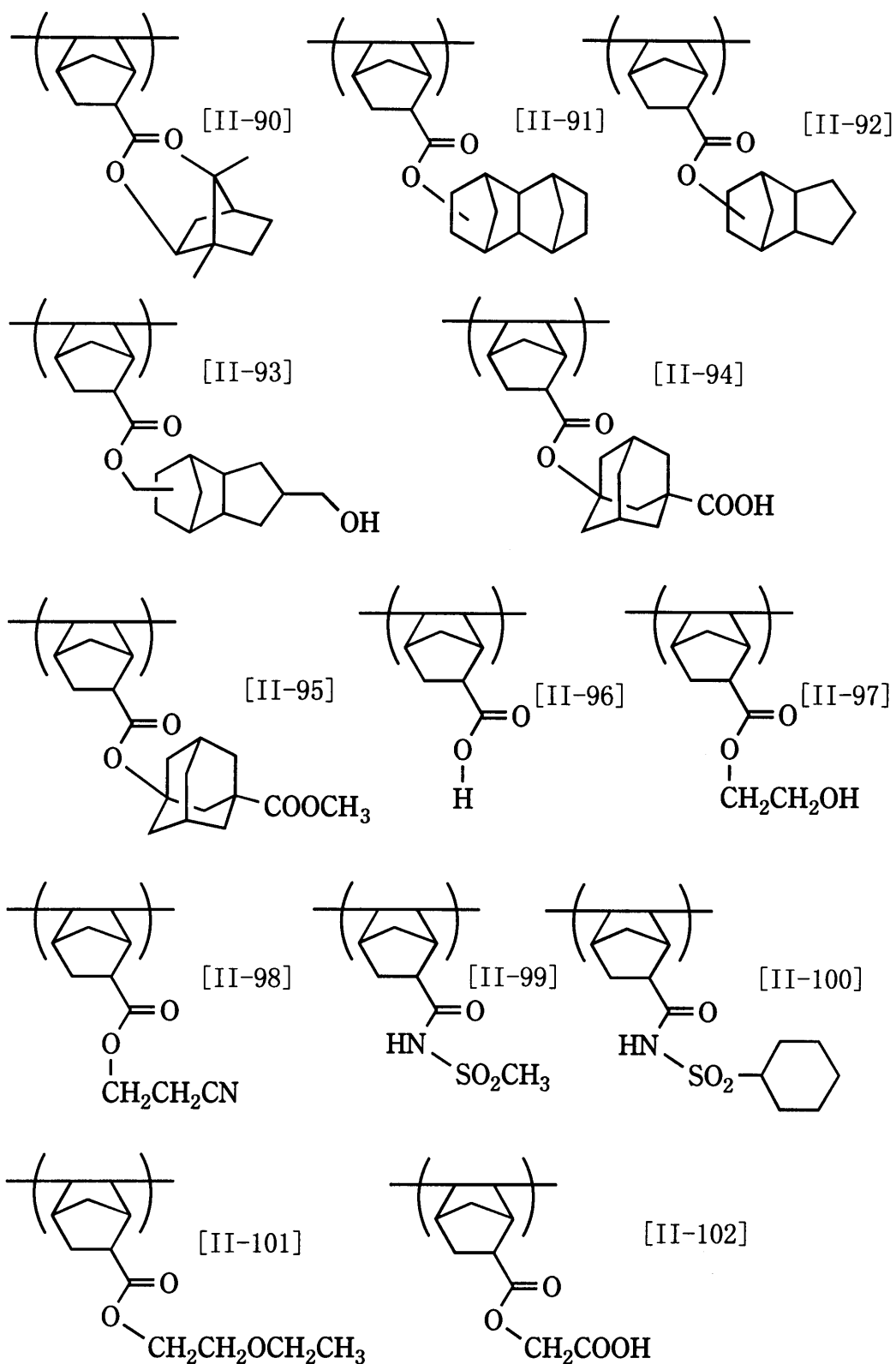
【 0 1 5 1 】

【 化 6 0 】

10

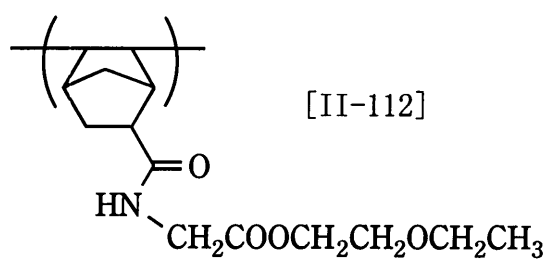
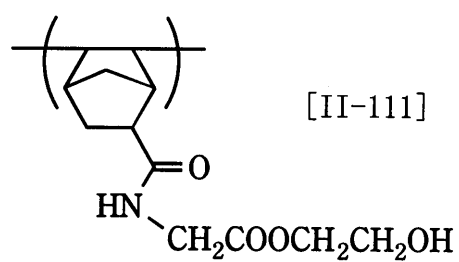
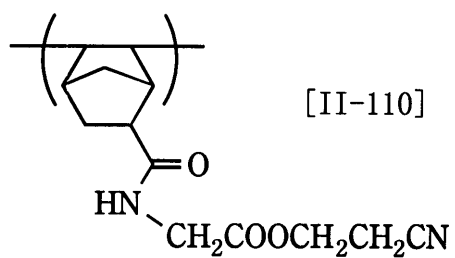
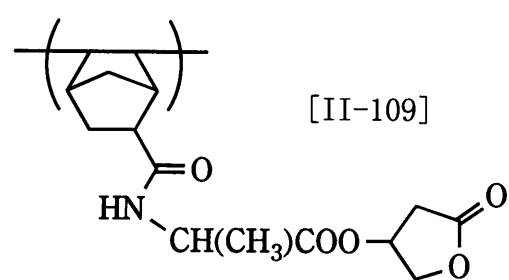
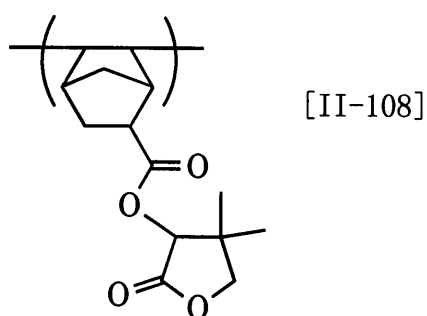
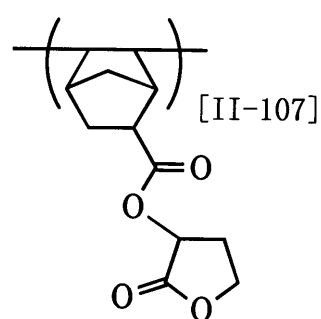
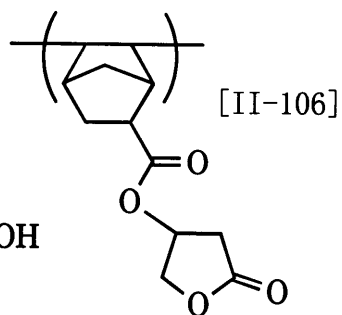
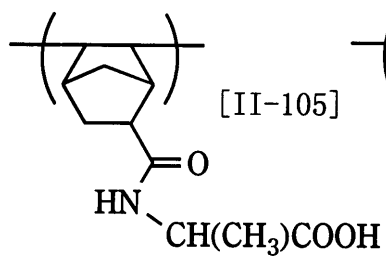
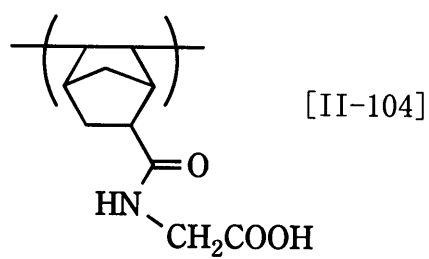
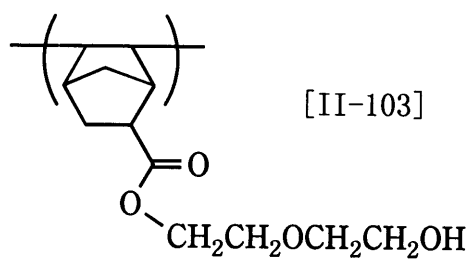
20

30



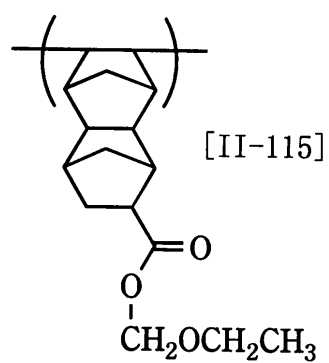
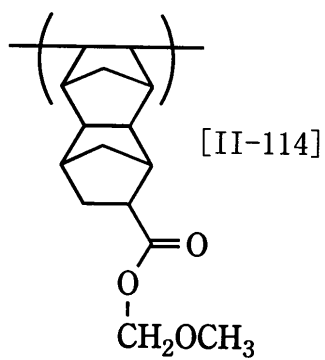
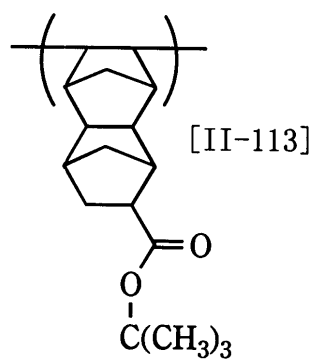
【 0 1 5 2 】

【 化 6 1 】

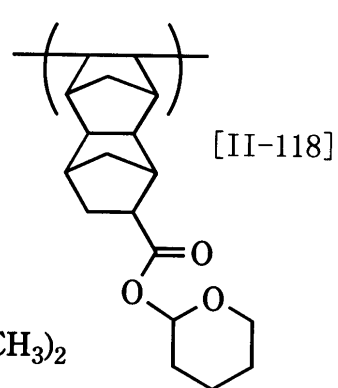
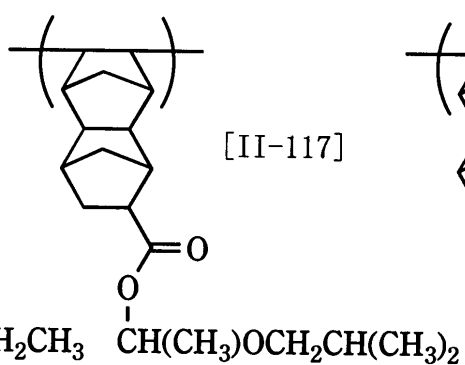
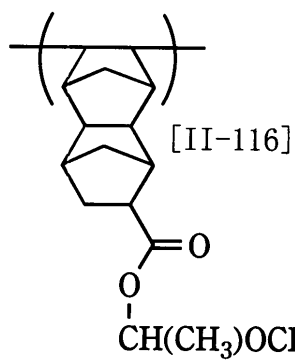


【 0 1 5 3 】

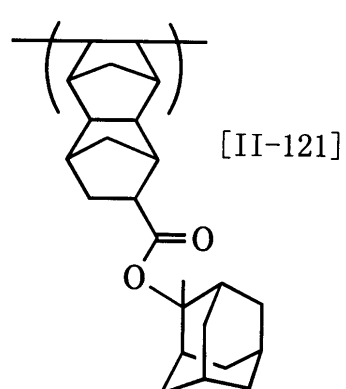
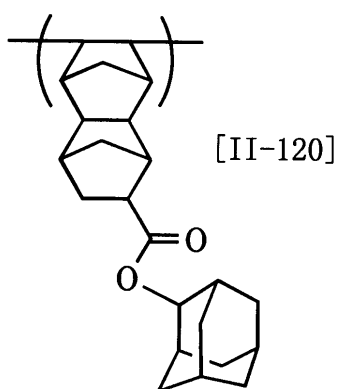
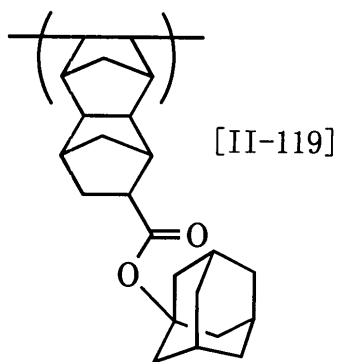
【 化 6 2 】



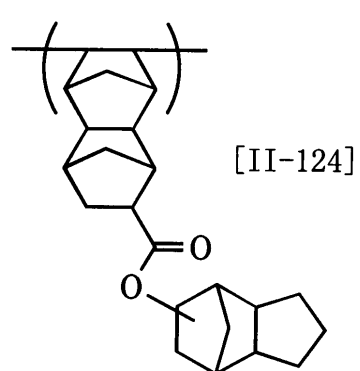
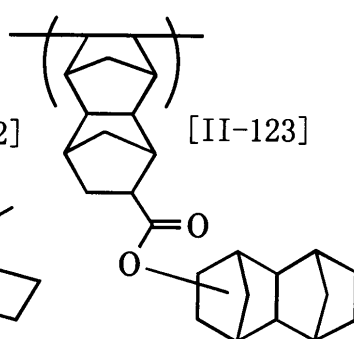
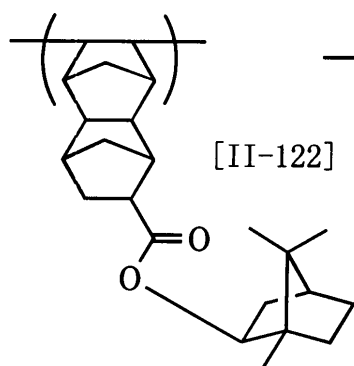
10



20



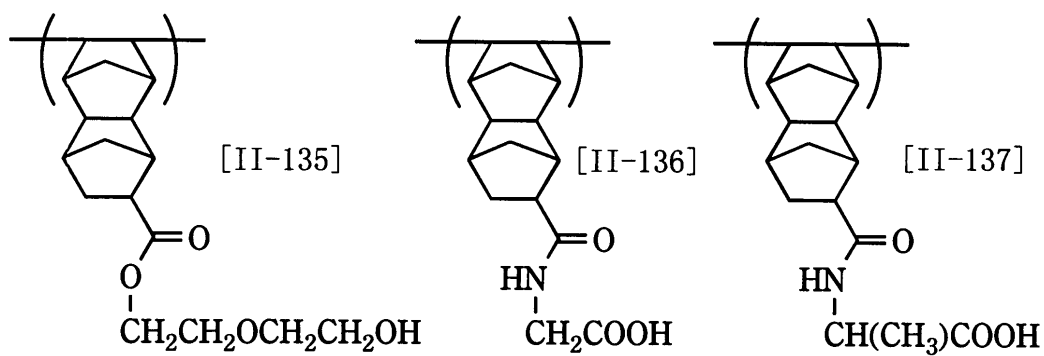
30



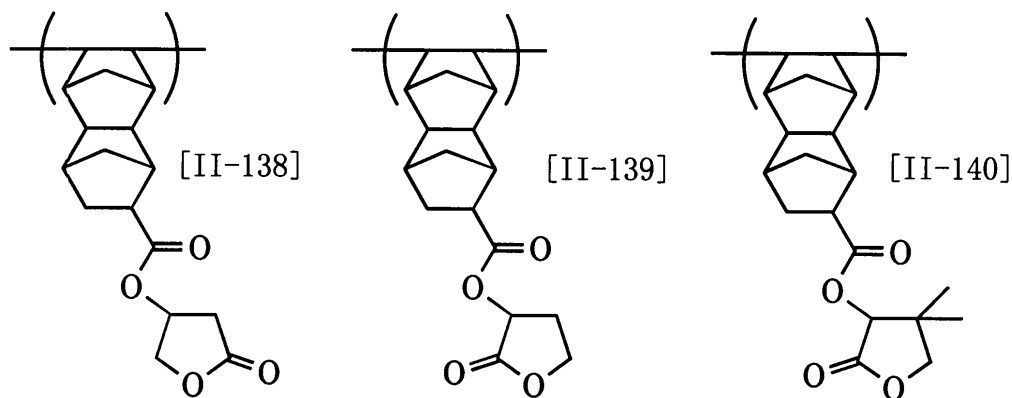
40

【 0 1 5 4 】

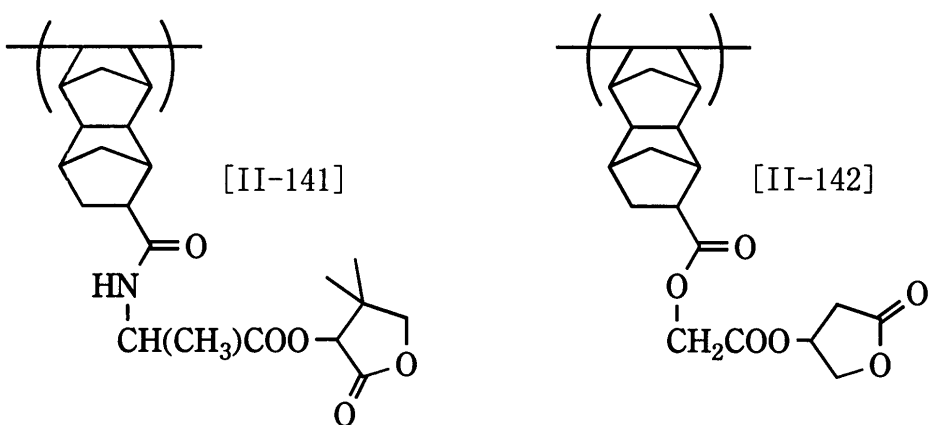
【 化 6 3 】



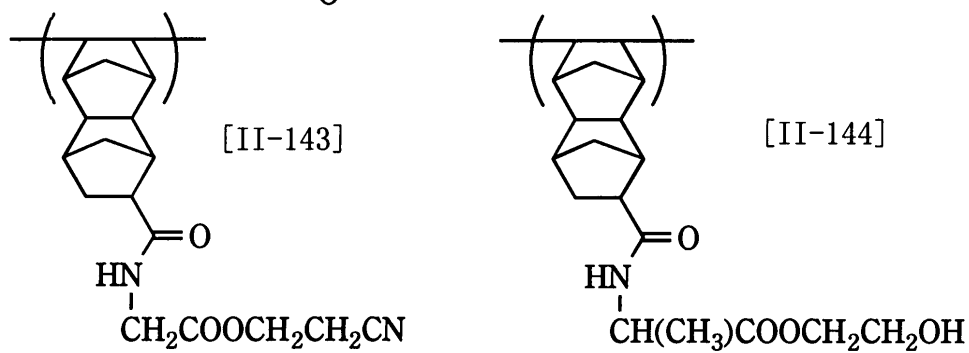
10



20



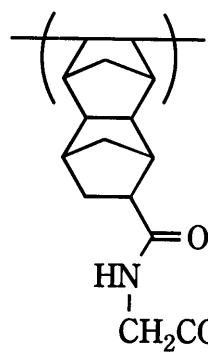
30



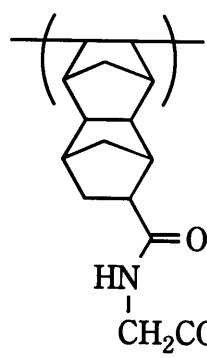
40

【 0 1 5 5 】

【 化 6 4 】

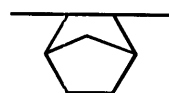


[II-145]



[II-146]

10



[II-147]



[II-148]



[II-149]



[II-149]

 H_3C CN 

[II-150]

 HO 

[II-151]

 CONH_2

20



[II-152]

 H_3C CONH_2 

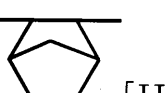
[II-153]

 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 

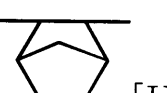
[II-154]

 OCOCH_3 

[II-155]



[II-156]

 CN 

[II-157]

 Cl

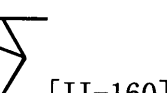
30



[II-158]

 H_3C CN 

[II-159]

 HO 

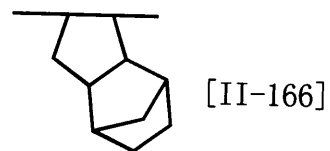
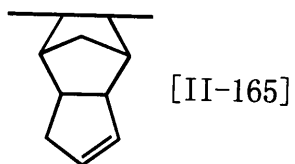
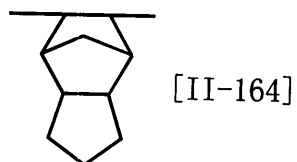
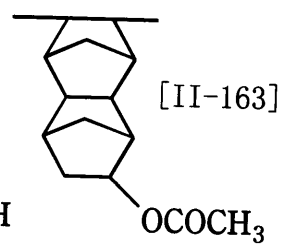
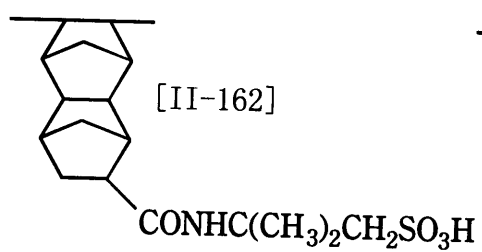
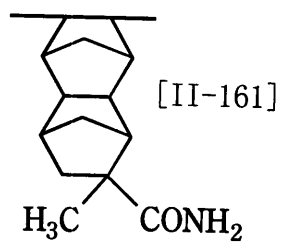
[II-160]

 CONH_2

40

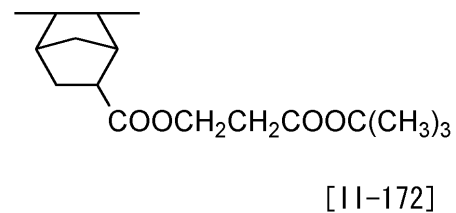
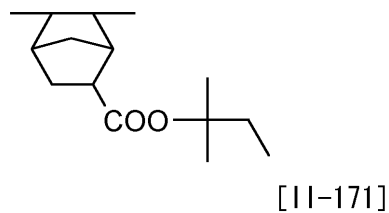
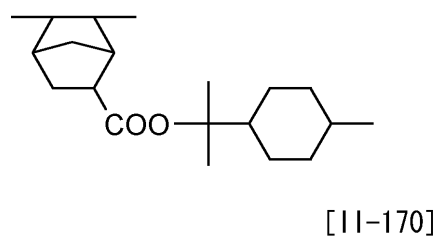
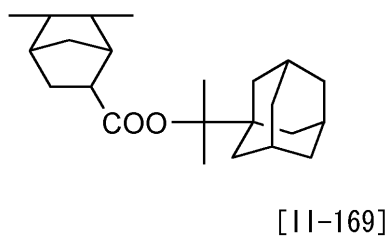
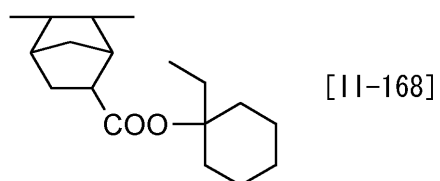
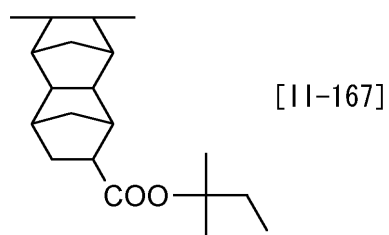
【 0 1 5 6 】

【 化 6 5 】



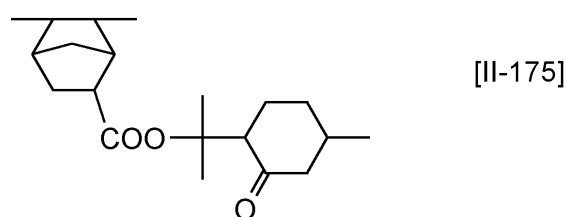
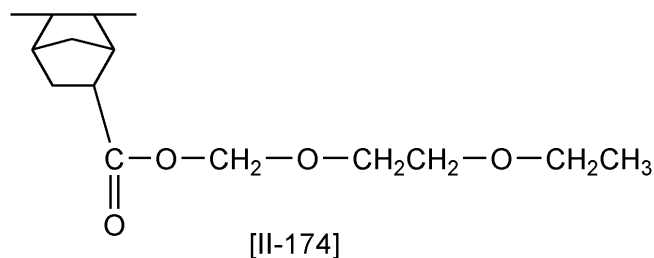
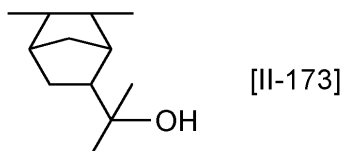
【 0 1 5 7 】

【 化 6 6 】



【 0 1 5 8 】

【 化 6 7 】

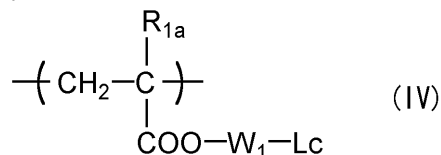


【 0 1 5 9 】

本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式（IV）で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【 0 1 6 0 】

【 化 6 8 】



【 0 1 6 1 】

一般式（IV）中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 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。

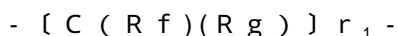
R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 、 R_{e1} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【 0 1 6 2 】

R_{a1} ～ R_{e1} の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

【 0 1 6 3 】

一般式（IV）において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。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、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。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 のもの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。 r_1 は 1 ~ 10 の整数である。

【0164】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。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。

【0165】

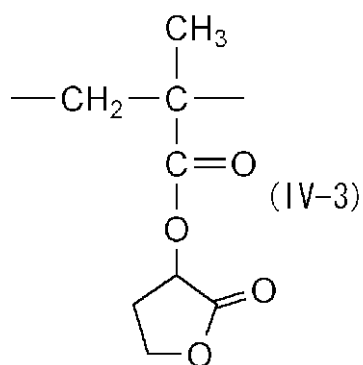
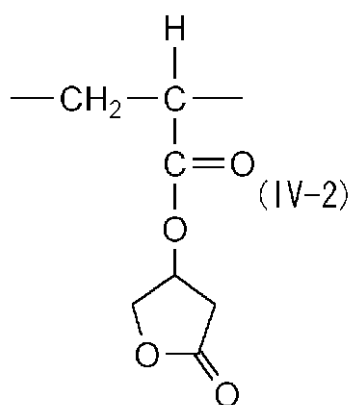
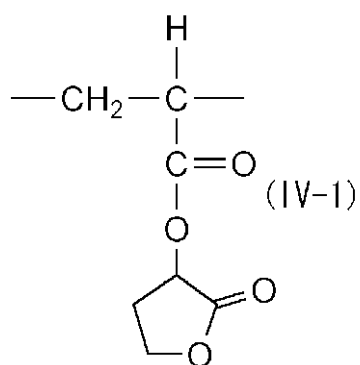
以下、一般式 (IV) で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0166】

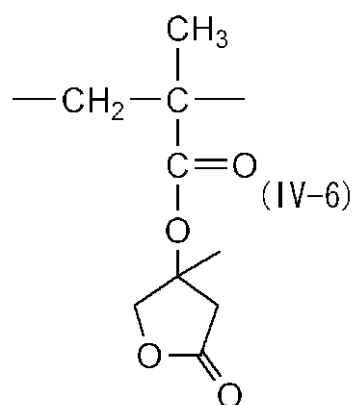
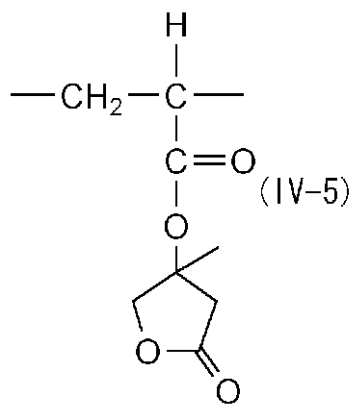
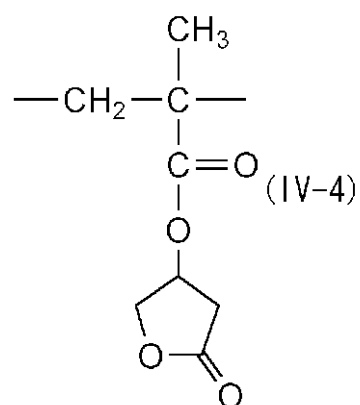
【化69】

10

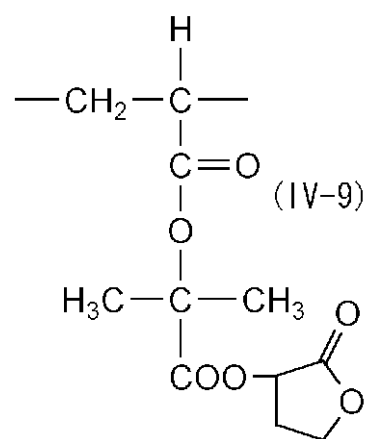
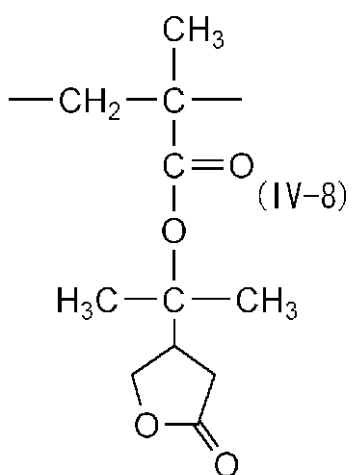
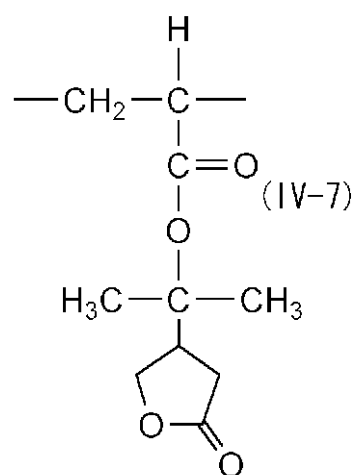
20



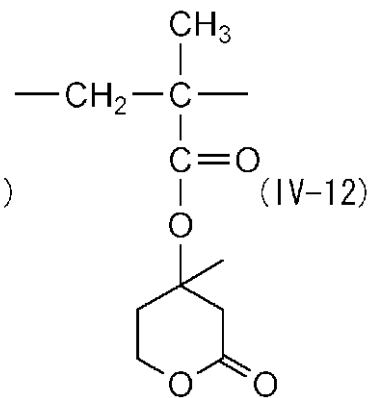
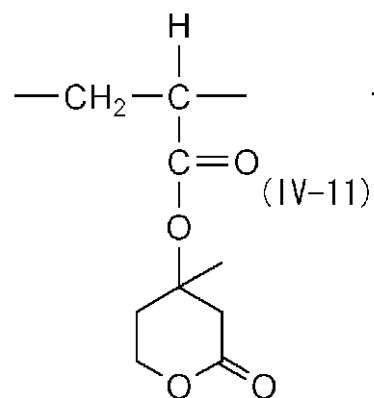
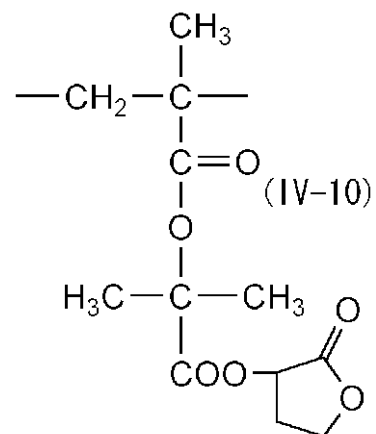
10



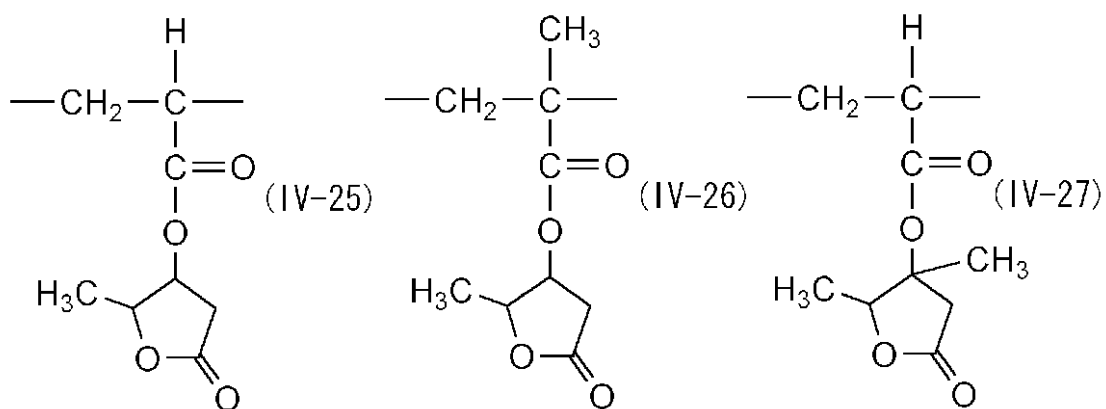
20



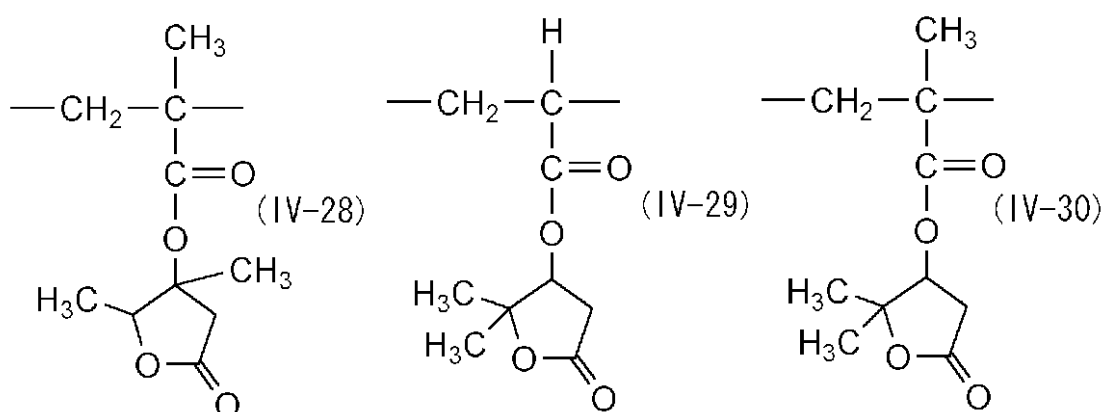
30



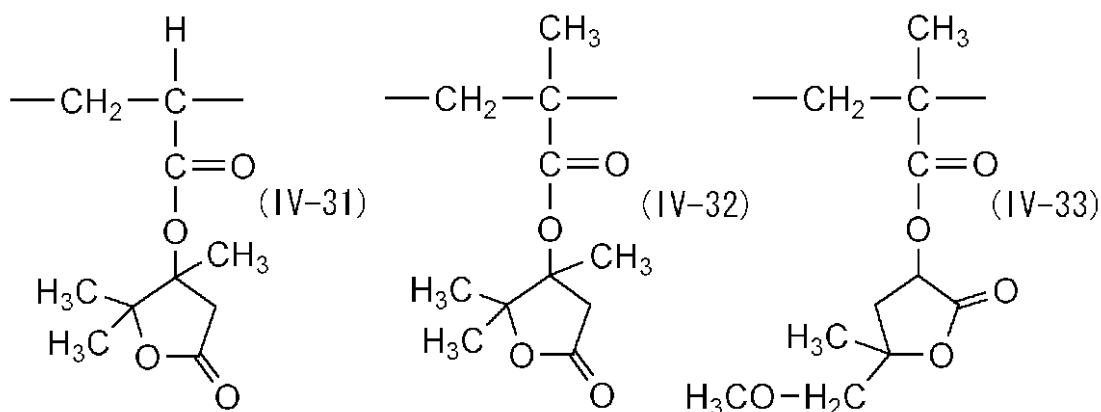
40



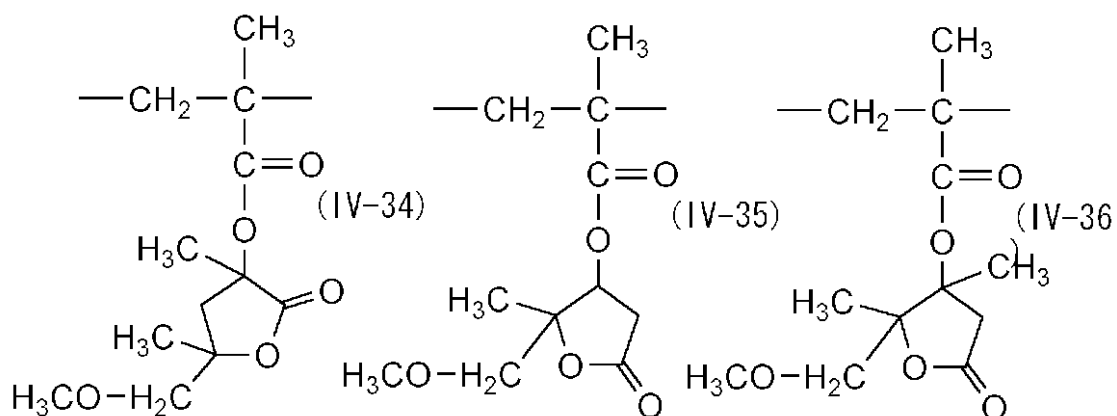
10



20



30



40

【 0 1 6 9 】

上記一般式 (IV) の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から (IV - 17) ~ (IV - 36) が好ましい。

更に一般式 (IV) の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレー

50

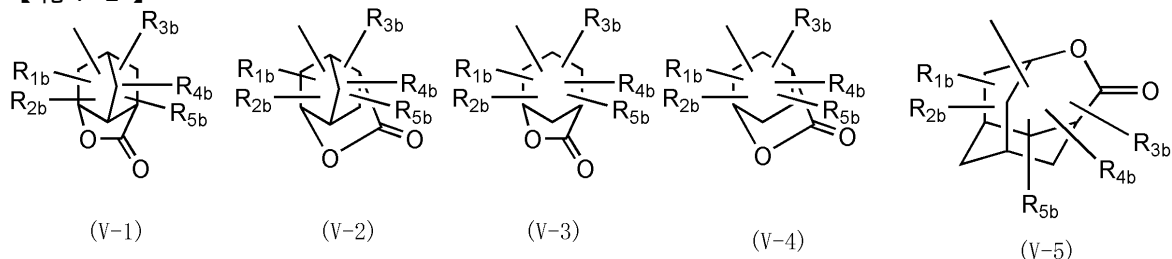
ト構造を有するものが好ましい。

【0170】

また、下記一般式(V-1)～(V-5)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

【0171】

【化72】



10

【0172】

一般式(V-1)～(V-5)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、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。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0173】

一般式(V-1)～(V-5)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ 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。

20

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12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1～10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、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。

30

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。

なお、一般式(V-1)～(V-5)における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0174】

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ のアルキル基、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、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、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)、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5の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

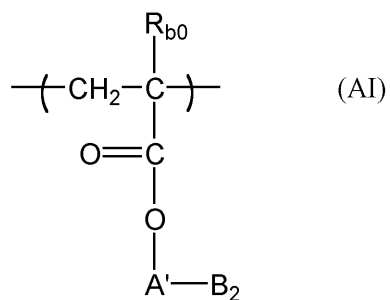
【0175】

一般式(V-1)～(V-5)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(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(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。

50

【 0 1 7 6 】

【 化 7 3 】



10

【 0 1 7 7 】

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換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。

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、ヨウ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。

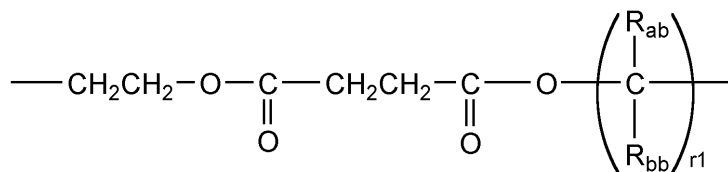
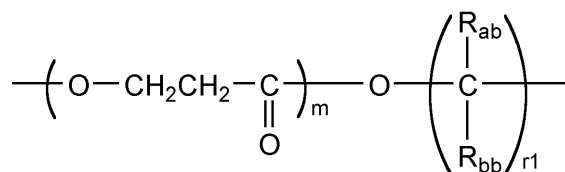
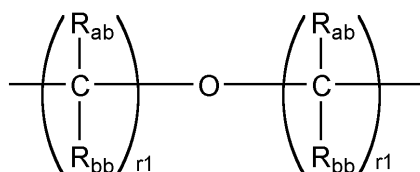
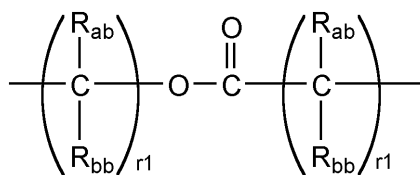
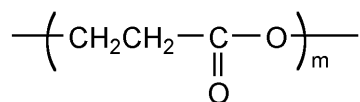
20

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。

B_2 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。 A' において、該組み合わせた 2 価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【 0 1 7 8 】

【 化 7 4 】



【0179】

上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。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、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基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。 $r1$ は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0180】

以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0181】

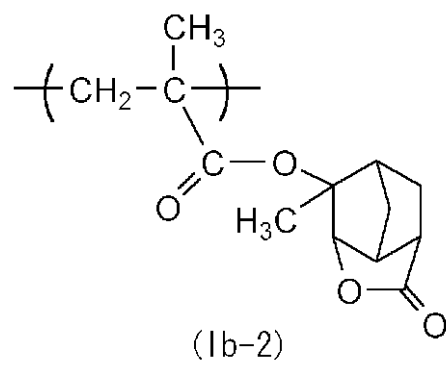
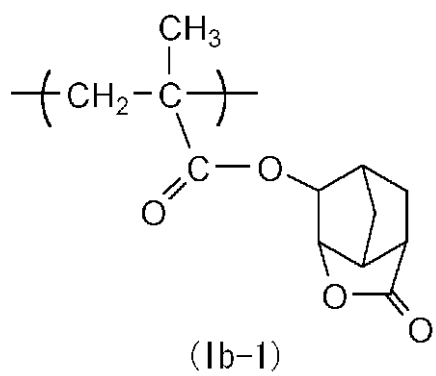
【化75】

10

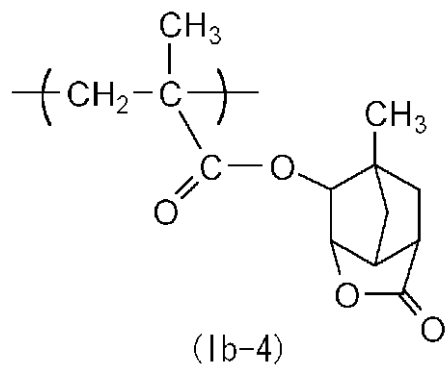
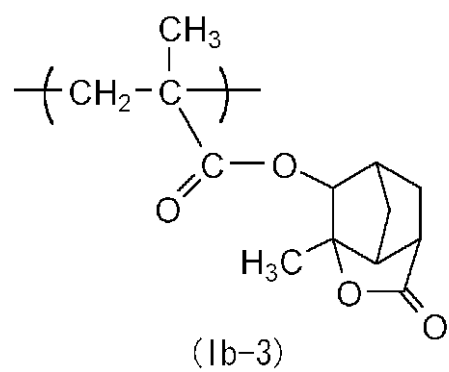
20

30

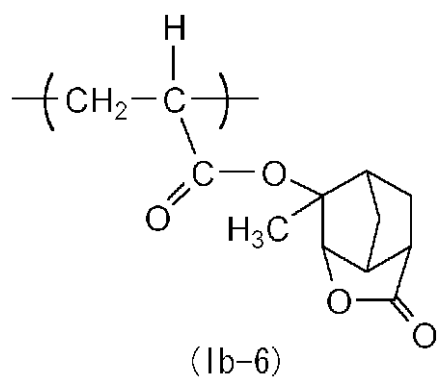
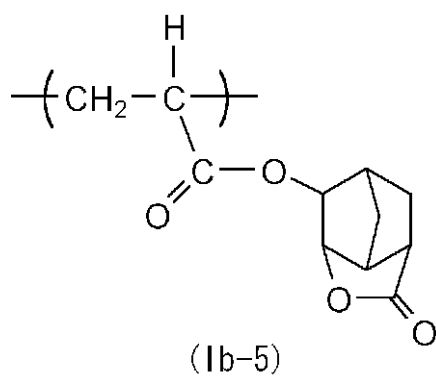
40



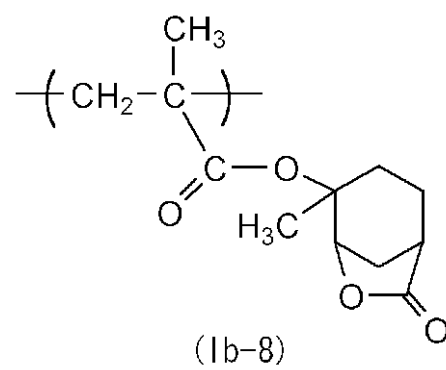
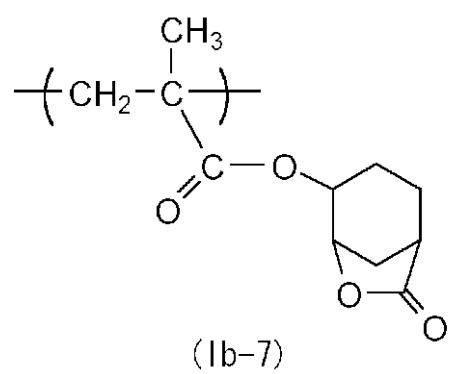
10



20



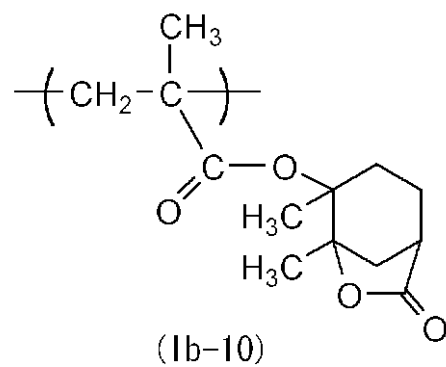
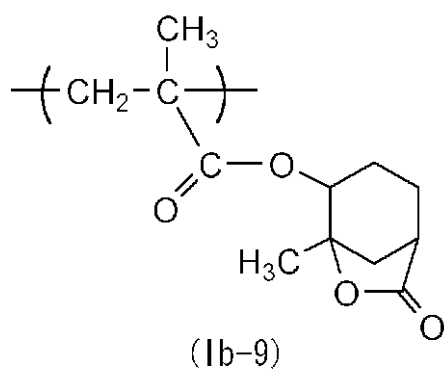
30



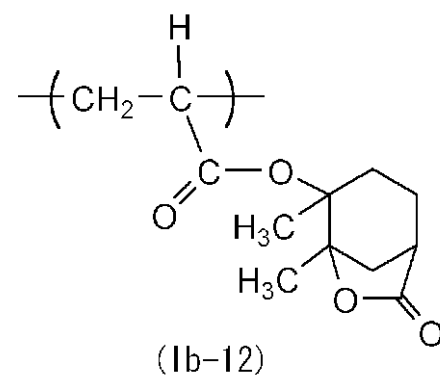
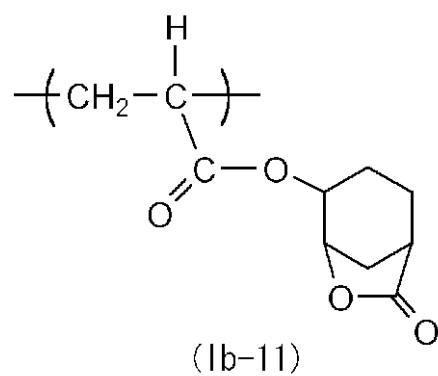
40

【 0 1 8 2 】

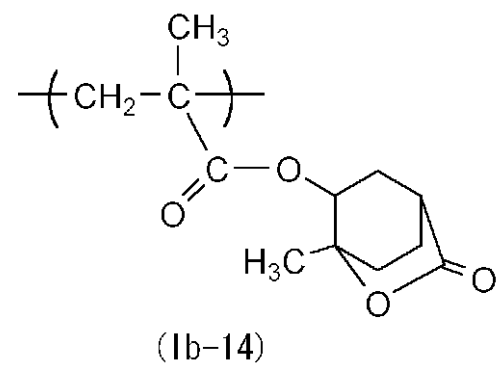
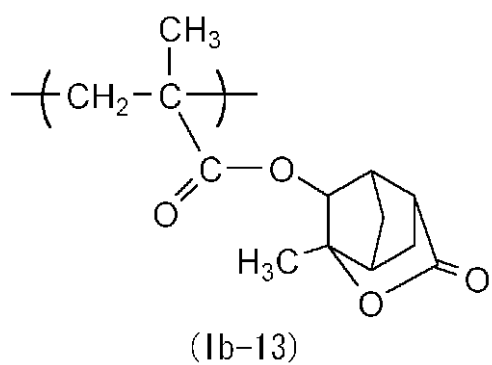
【 化 7 6 】



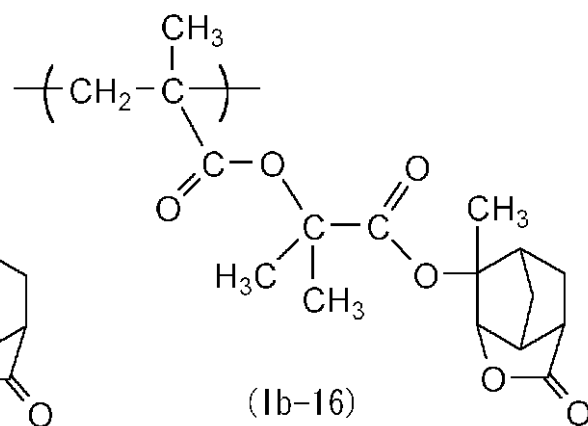
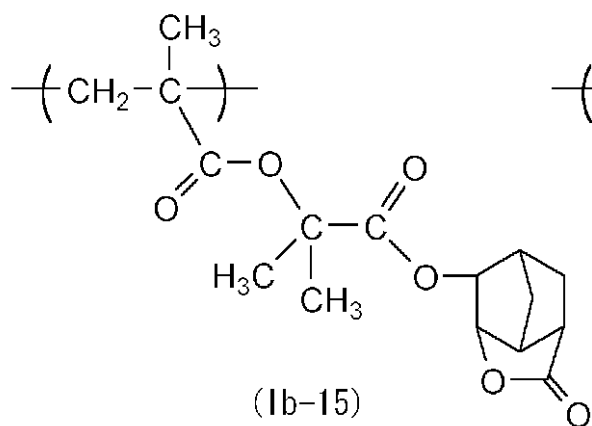
10



20



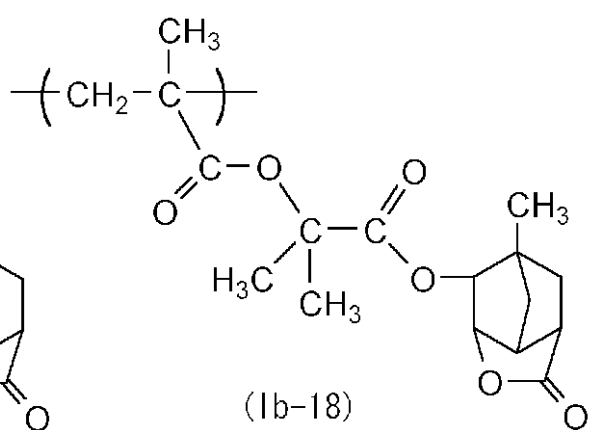
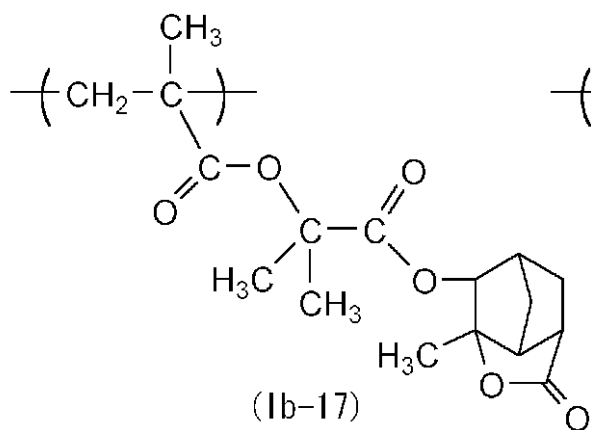
30



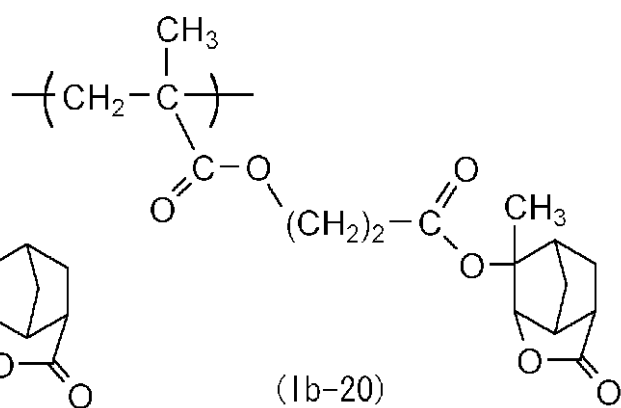
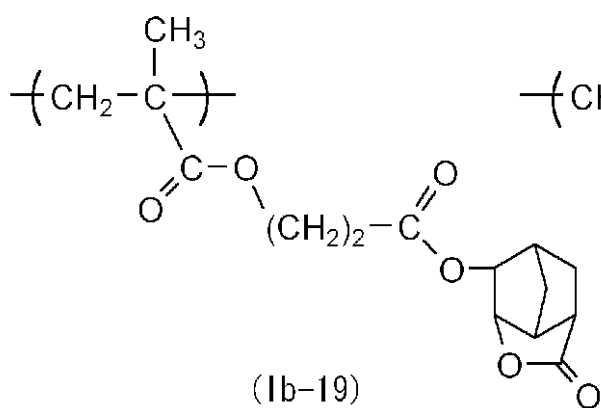
40

【 0 1 8 3 】

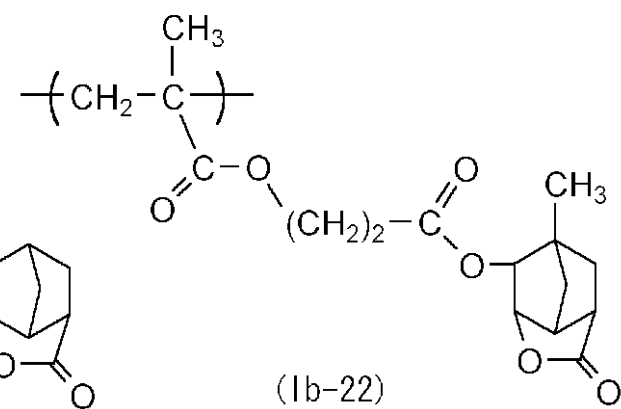
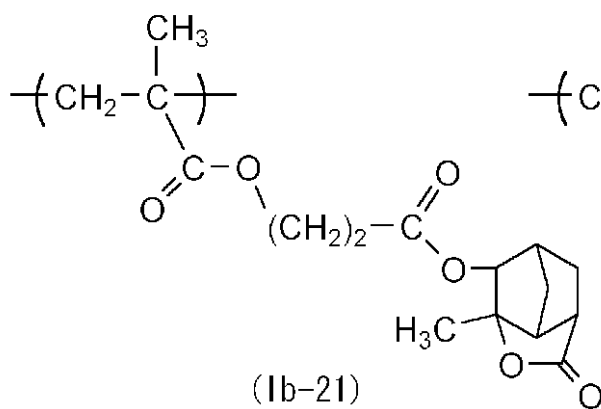
【 化 7 7 】



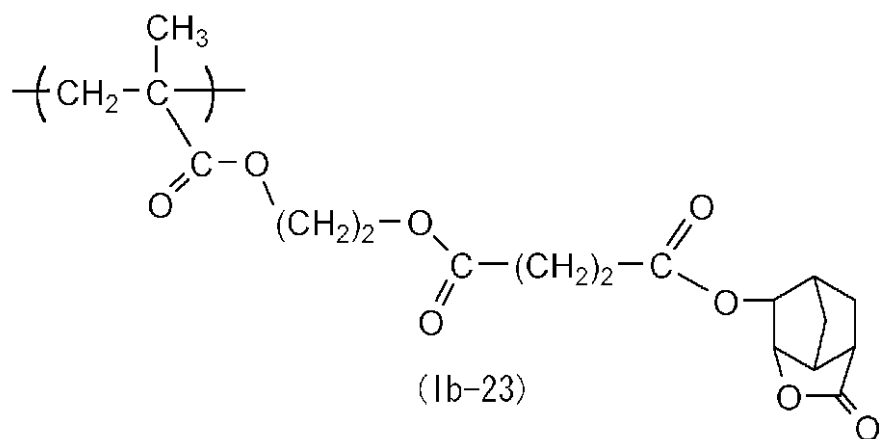
10



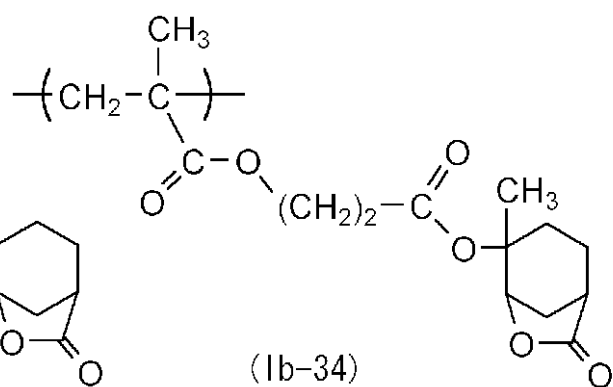
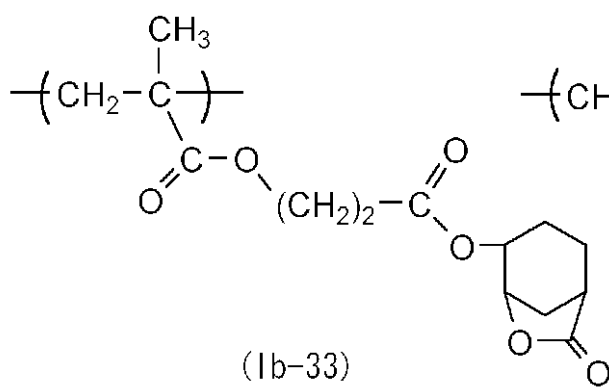
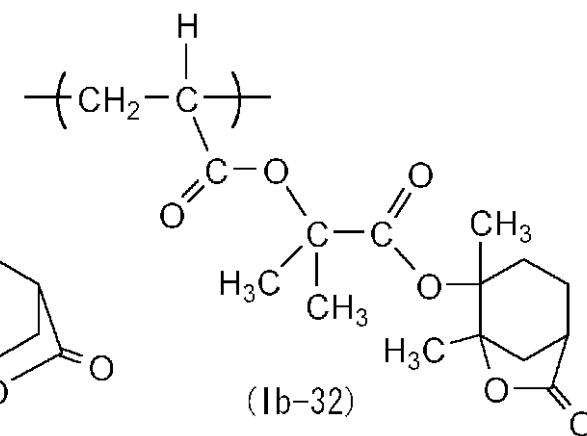
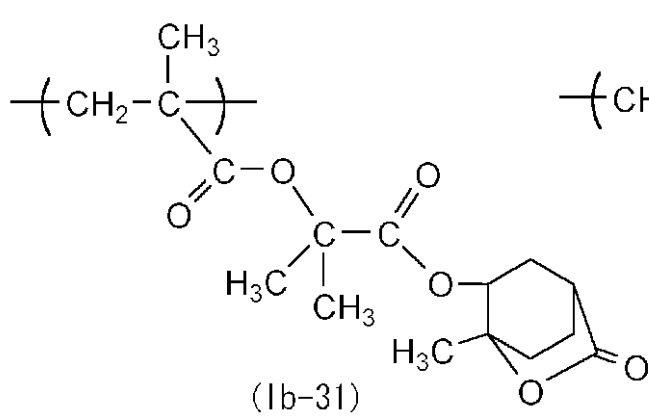
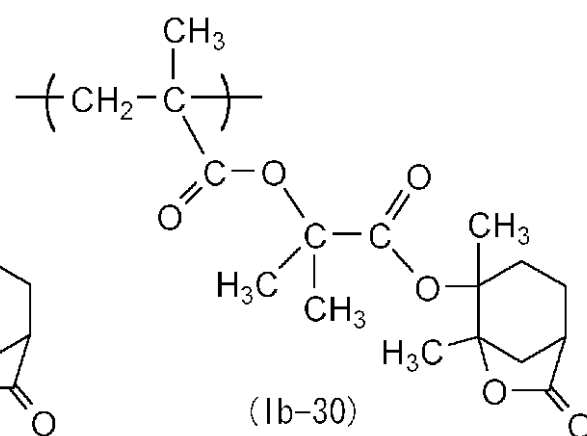
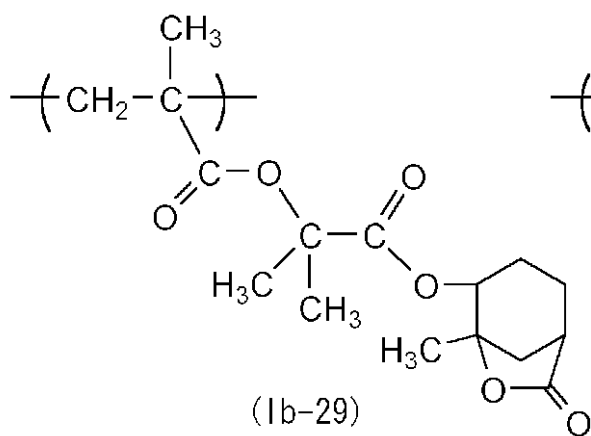
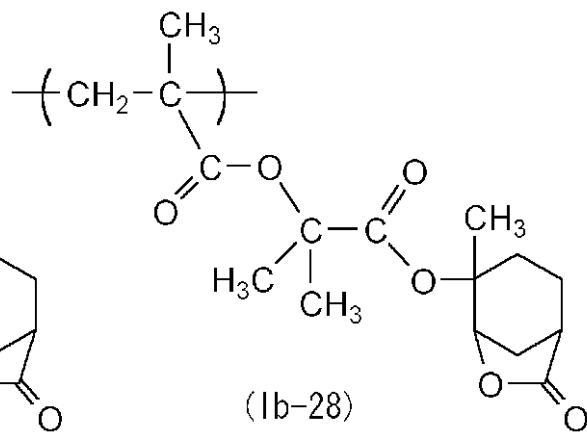
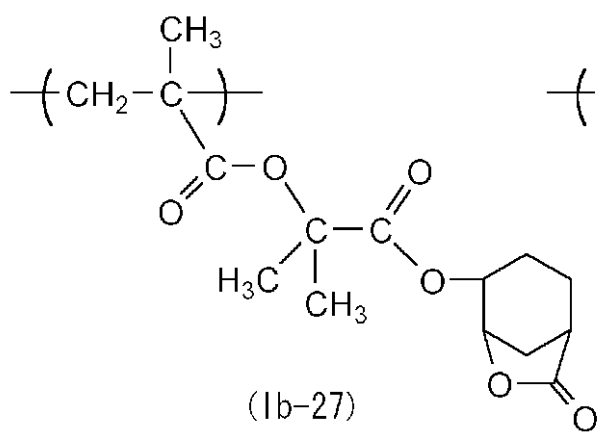
20

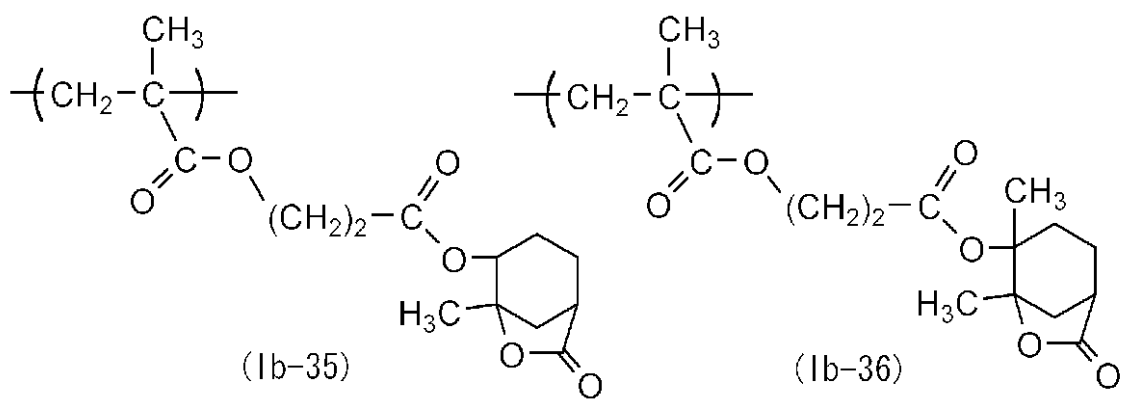


30

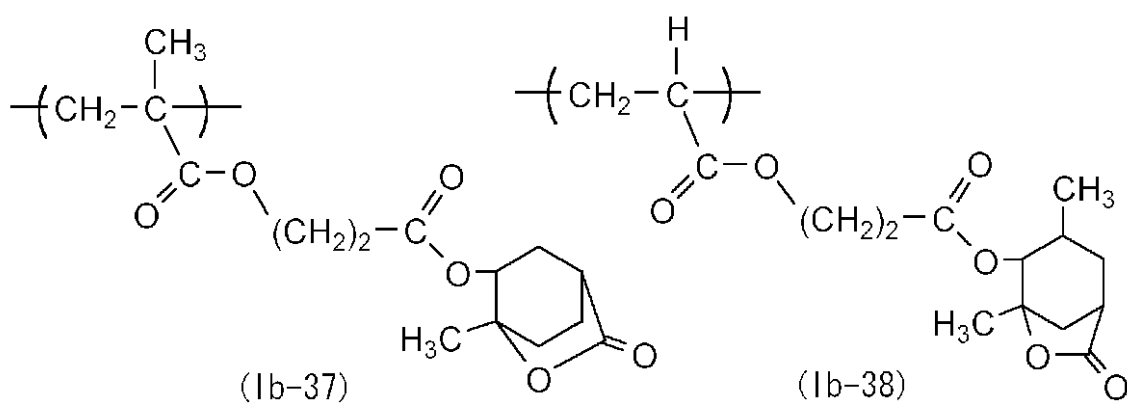


40

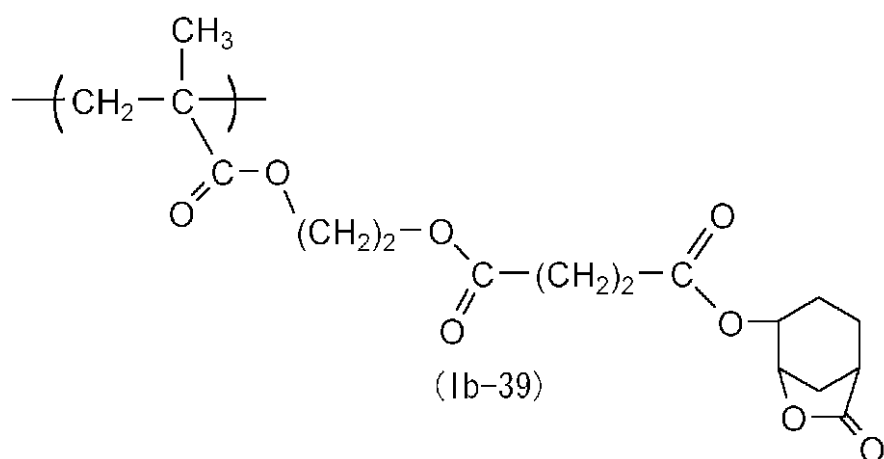




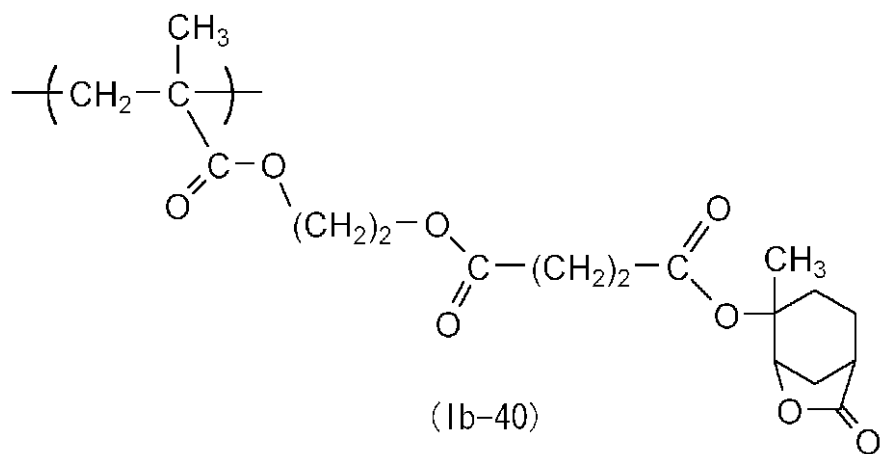
10



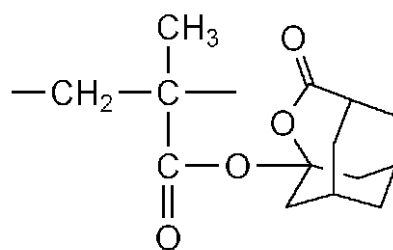
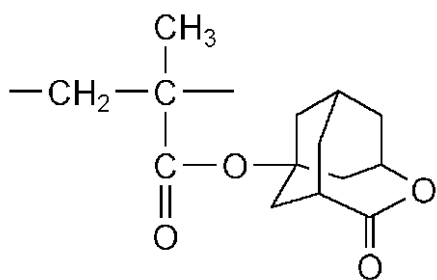
20



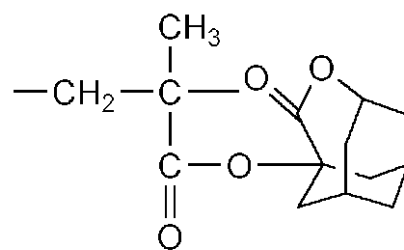
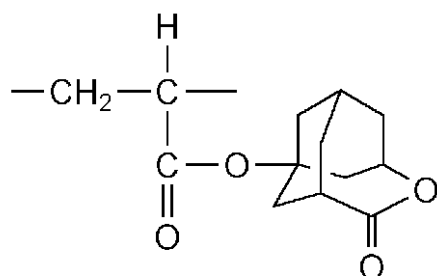
30



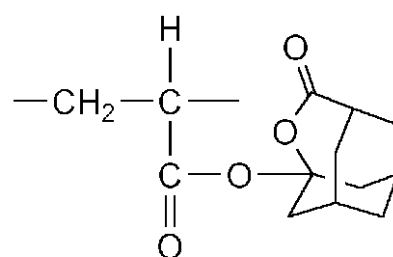
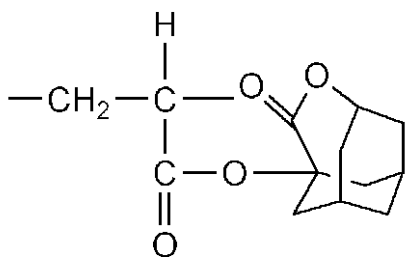
40



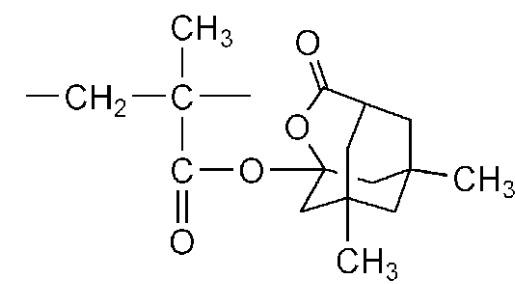
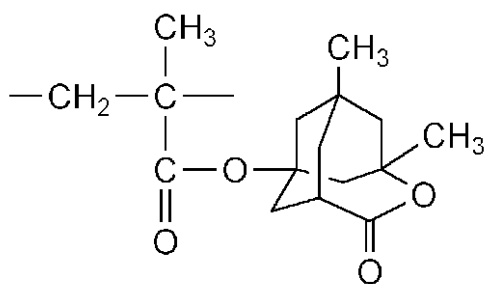
10



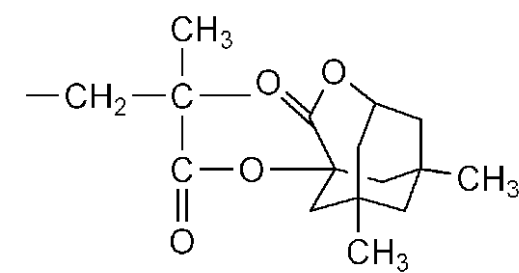
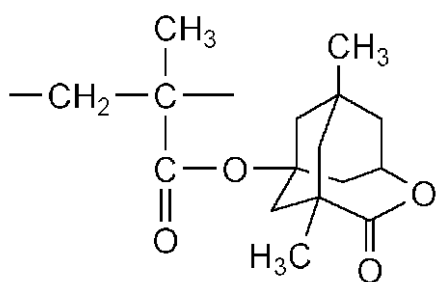
20



30

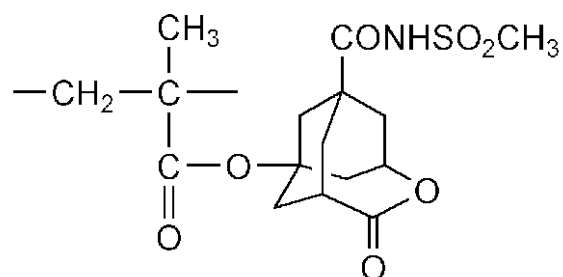
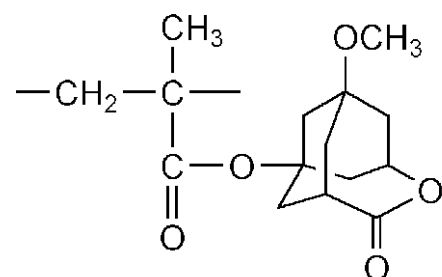
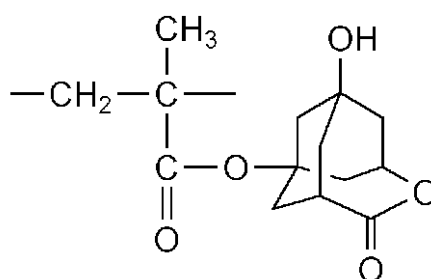
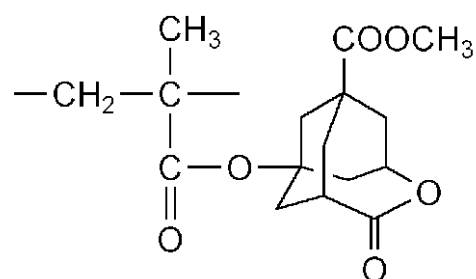
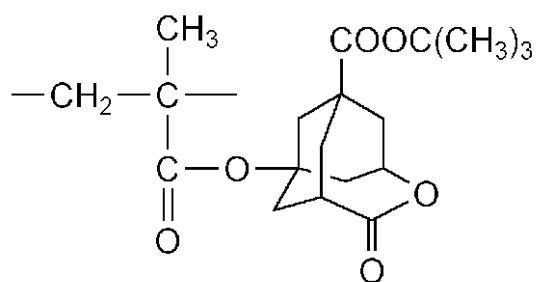
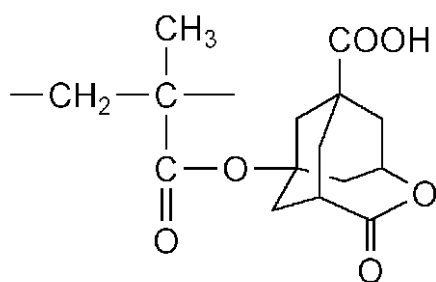


40



【 0 1 8 7 】

【 化 8 1 】

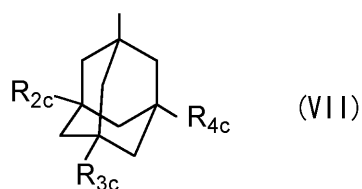


【 0 1 8 8 】

更に、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 8 9 】

【 化 8 2 】



【 0 1 9 0 】

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 9 1 】

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 9 2 】

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 -COOR₅ の R₅ が一般式 (V - 1) ~ (V - 4) 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。

10

20

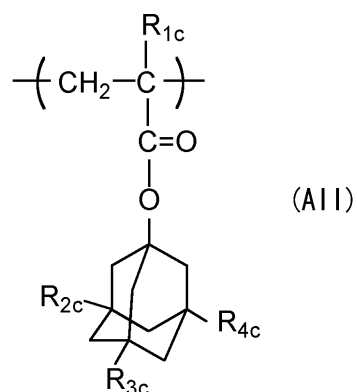
30

40

50

【 0 1 9 3 】

【 化 8 3 】



10

【 0 1 9 4 】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

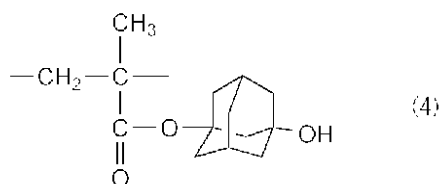
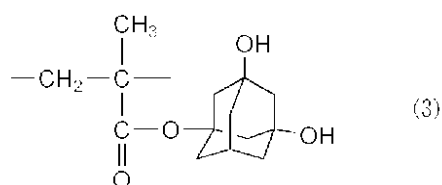
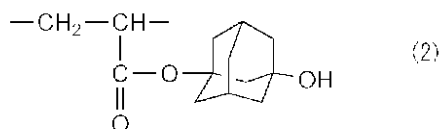
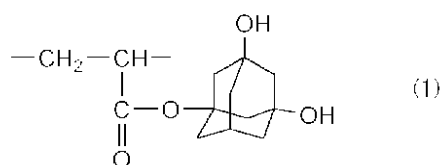
$\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【 0 1 9 5 】

以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 9 6 】

【 化 8 4 】



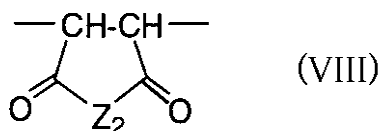
【 0 1 9 7 】

更に、下記一般式 (VIII) 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 9 8 】

【 化 8 5 】

50



【 0 1 9 9 】

一般式 (VIII) 中 :

Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_{41})-$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

10

【 0 2 0 0 】

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。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【 0 2 0 1 】

上記 R_{41} 及び R_{42} 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。

上記 R_{41} 及び R_{42} におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 R_{42} におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

20

【 0 2 0 2 】

R_{41} 及び R_{42} としてのアルキル基及びハロアルキル基、 R_{42} としてのシクロアルキル基又は樟脳残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 5、例えばホルミル基、アセチル基等)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 5、例えばアセトキシ基)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 14、例えばフェニル基) 等を挙げることができる。

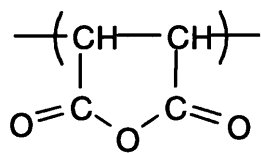
30

【 0 2 0 3 】

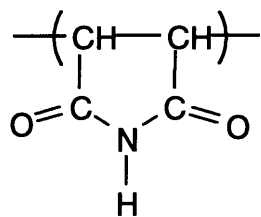
上記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位の実例として次の [I'-1] ~ [I'-7] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 2 0 4 】

【 化 8 6 】

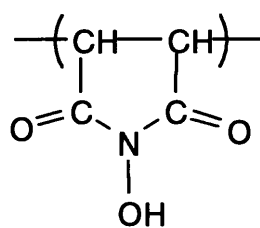


[I'-1]



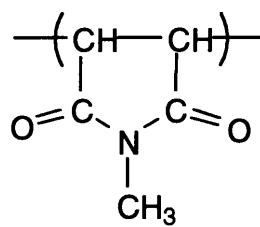
[I'-2]

10



[I'-3]

20

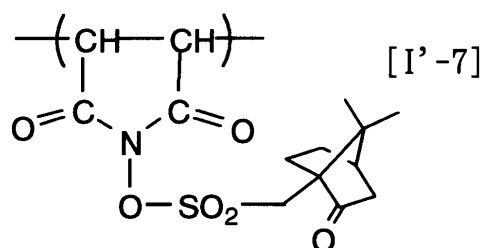
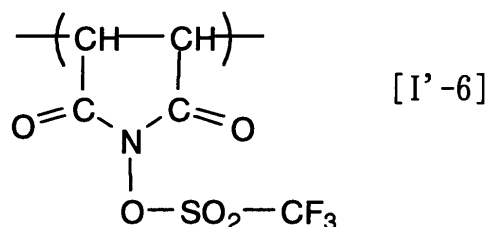
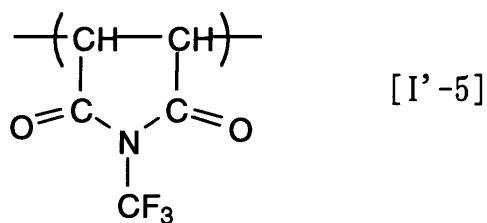


[I'-4]

【 0 2 0 5 】

30

【 化 8 7 】



【 0 2 0 6 】

(B) 成分である酸分解性樹脂は、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有することができる。

【 0 2 0 7 】

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。

これにより、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) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

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。

【 0 2 0 8 】

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。

【 0 2 0 9 】

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。

【 0 2 1 0 】

10

20

30

40

50

本発明の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 (p I) ~ (p V I) 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)

【0211】

酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) 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。

10

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。

【0212】

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 (p I) ~ (p V I) 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。

20

本発明の組成物が Ar F 露光用であるとき、Ar F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0213】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、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、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 重量% 以上であり、好ましくは 30 重量% 以上、さらに好ましくは 40 重量% 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。

30

【0214】

本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC 法によりポリスチレン換算値として、好ましくは 1,000 ~ 200,000 である。重量平均分子量が 1,000 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000 を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

40

【0215】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中 40 ~ 99.99 重量% が好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.97 重量% である。

【0216】

(C) 塩基性化合物

本発明のポジ型感光性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(C) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

50

好ましい構造として、下記式 (A) ~ (E) で示される構造を挙げることができる。式 (B) ~ (E) は、環構造の一部であってもよい。

【0217】

【化88】



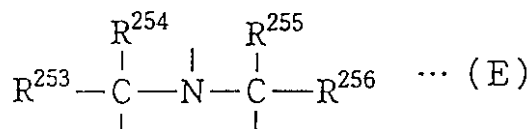
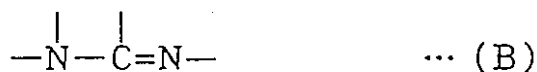
【0218】

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 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 アミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシルアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。

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。

【0219】

【化89】



【0220】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す)。

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニン、置換もしくは未置換のペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0221】

好ましい化合物としては、グアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, - テトラメチルグアニジン、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノ

10

20

30

40

50

ピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、プリミジン、2, 4 - ジアミノプリミジン、4, 6 - ジヒドロキシプリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル)モルフォリン、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、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、トリ(n - ブチル)アミン、トリ(n - オクチル)アミン、N - フェニルジエタノールアミン、N - ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6 - ジイソプロピルアニリン、N - シクロヘキシル - N' - モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0222】

更に好ましい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジン、更に、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、またはアニリン構造を有する化合物を挙げることができる。

【0223】

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〕ウンデカー - 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。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。いずれも例示の具体例に限定されるものではない。

【0224】

これらの(C)塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。(C)塩基性化合物の使用量は、ポジ型感光性組成物の固形分を基準として、通常、0.001 ~ 10重量%、好ましくは0.01 ~ 5重量%である。

0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0225】

(D)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型感光性組成物は、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。

本発明のポジ型感光性組成物が上記(D)界面活性剤とを含有することにより、250nm

10

20

30

40

50

m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。

これらの(D)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号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。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(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)等のフッ素及び/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。

【0226】

界面活性剤の使用量は、ポジ型感光性組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2重量%、より好ましくは0.001~1重量%である。

【0227】

(E)有機溶剤

本発明のポジ型感光性組成物は、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、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、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。

【0228】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、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、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、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、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

【0229】

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

10

20

30

40

50

【0230】

(F) 酸分解性溶解阻止化合物

本発明のポジ型感光性組成物は、(F) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物(以下、「(F) 酸分解性溶解阻止化合物」ともいう)を含有することが好ましい。

特に220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が(F) 酸分解性溶解阻止化合物として好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

10

【0231】

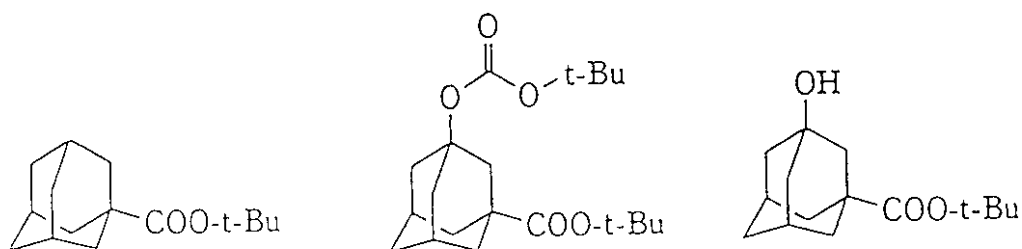
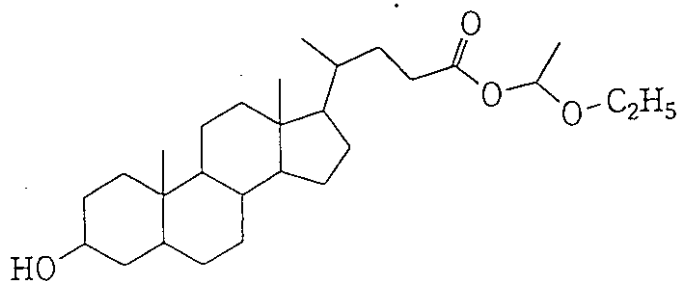
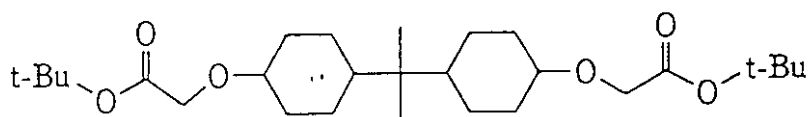
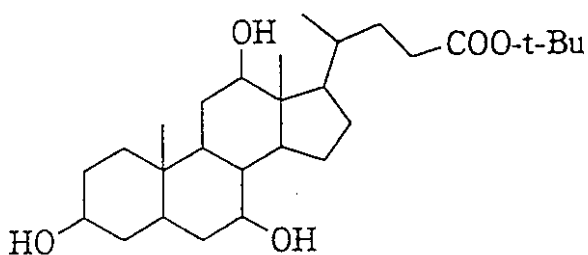
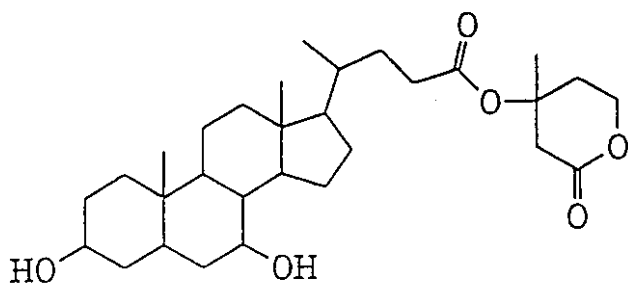
(F) 酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型感光性組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは3～50重量%であり、より好ましくは5～40重量%である。

【0232】

以下に(F) 酸分解性溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0233】

【化90】



【 0 2 3 4 】

(G) アルカリ可溶性樹脂

本発明のポジ型感光性組成物は、酸分解性基を含有していない、(D) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶性樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。

本発明においては、分子量 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 程度のノボラック樹脂類、分子量 3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 程度のポリヒドロキシスチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは 2 5 0 n m 以下の光に対して吸収が大きいため、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の 3 0 重量 % 以下の量で使用するのが好ましい。

また、カルボキシル基をアルカリ可溶性基として含有する樹脂も用いることができる。カ

10

20

30

40

50

ルボキシル基を含有する樹脂中にはドライエッチング耐性向上のために単環、又は多環の脂環炭化水素基を有していることが好ましい。具体的には酸分解性を示さない脂環式炭化水素構造を有するメタクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸の共重合体あるいは末端にカルボキシル基を有する脂環炭化水素基の(メタ)アクリル酸エステルの樹脂などを挙げることができる。

【0235】

その他の添加剤

本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記(D)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。

10

本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂に対して2~50重量%であり、さらに好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0236】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

20

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

【0237】

本発明においては、上記(D)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ラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

30

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。

40

【0238】

使用方法

本発明のポジ型感光性組成物は、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。

すなわち、上記ポジ型感光性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する。

塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm

50

以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。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、電子ビーム等が挙げられるが、ArFエキシマレーザーが最も好ましい。

【0239】

現像工程では、現像液を次のように用いる。ポジ型感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド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。

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

【0240】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によっていささかも制限されない。

【0241】

<酸発生剤の合成例>

(ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成)

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

【0242】

(トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(A1I-1)の合成)

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

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

【0243】

(トリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(A1I-9)と(A1II-1)との混合物の合成)

トリアリールスルホニウムクロリド50g(Fluka製、トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)を水500mlに溶解させこれに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(具体例(A1I-9)、(A1II-1)を主成分とする)が

得られた。

【0244】

(ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(A1III-1)の合成)

t-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。

10

【0245】

(酸発生剤：具体例(A1VII-1)の合成)

フェナシルプロミド16.6gをアセトニトリル100mlに溶解させ、これにテトラヒドロチオフェン25gを加えて室温で1晩攪拌した。析出した固体をろ取し、得られた粉体を酢酸エチル300mlでリスラリーするとフェナシルテトラヒドロチオフェニウムプロミドが22g得られた。これを3,5-ビストリフロロメチルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウムと塩交換することで化合物(A1VII-1)を得た。

20

【0246】

(フェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロブタンズルホネート：具体例(A2I-1)の合成)

テトラヒドロチオフェン53.2gをアセトニトリル400mlに溶解させ、この溶液にフェナシルプロミド100gをアセトニトリル300mlに溶解させたものをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌すると粉体が析出した。反応液を酢酸エチル1500mlに注ぎ、粉体をろ取乾燥するとフェナシルテトラヒドロチオフェニウムプロミド137gが得られた。

パーフロロブタンズルホン酸カリウム60gを水200ml、メタノール200mlの混合溶剤に溶解させ、これにフェナシルテトラヒドロチオフェニウムプロミド49.5gを水300mlに溶解させたものを加えた。この水溶液をクロロホルム200mlで2回抽出し、有機相を水洗、濃縮すると粗生成物が得られた。これに蒸留水300mlを加え、100℃で30分加熱した後冷却すると固体が析出した。固体をろ取、ジイソプロピルエーテルでリスラリーするとフェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロブタンズルホネート77gが得られた。

30

【0247】

(フェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロオクタンズルホネート：具体例(A2I-3)の合成)

フェナシルテトラヒドロチオフェニウムプロミドを上記と同様の操作を行ってパーフロロオクタンズルホン酸と塩交換することによって合成した。

40

【0248】

(フェナシルテトラヒドロチオフェニウムトリフロロメタンズルホネート：具体例(A2I-2)の合成)

フェナシルテトラヒドロチオフェニウムプロミドを上記と同様の操作を行ってトリフロロメタンズルホン酸と塩交換することによって合成した。

【0249】

<樹脂の合成例>

合成例(1) 樹脂(1)の合成(側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分

50

濃度 20 % の溶液 100 mL を調製した。この溶液に和光純薬製 V - 65 を 2 mol % 加え、これを窒素雰囲気下、4 時間かけて 60 ℃ に加熱したメチルエチルケトン 10 mL に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱、再度 V - 65 を 1 mol % 添加し、4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水 / ISO プロピルアルコール = 1 / 1 の混合溶媒 3 L に晶析、析出した白色粉体である樹脂 (1) を回収した。

C^{13} NMR から求めたポリマー組成比は 46 / 54 であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10700 であった。

【 0250 】

上記合成例 (1) と同様の操作で樹脂 (2) ~ (17) 及び (38) ~ (39) を合成した。

以下に上記樹脂 (2) ~ (17) の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位 1、2、3、4 は構造式の左からの順番である。)

【 0251 】

【表 1】

表 1

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
2	53	40	7		13400
3	46	34	20		9400
4	42	31	27		8300
5	49	42	9		9900
6	42	30	28		10300
7	39	35	26		8900
8	46	22	30	2	12900
9	42	20	32	6	11600
10	46	42	12		9200
11	40	20	40		11300
12	42	18	38	2	13800
13	38	31	29	2	11100
14	50	31	19		11700
15	40	20	40		19000

【 0252 】

【表 2】

表 2

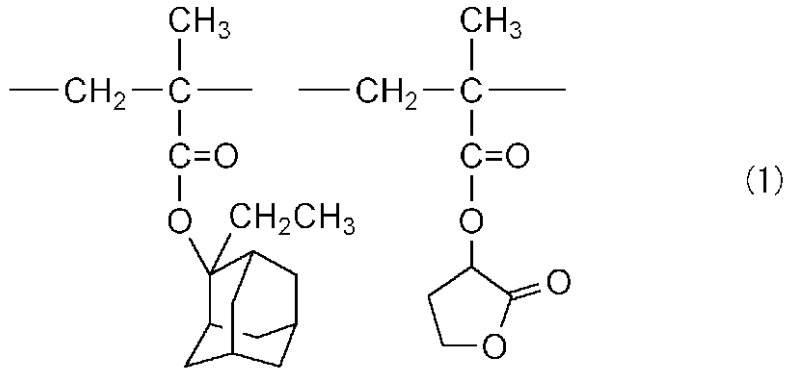
樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
16	40	20	40		9800
17	40	20	40		8700

【 0253 】

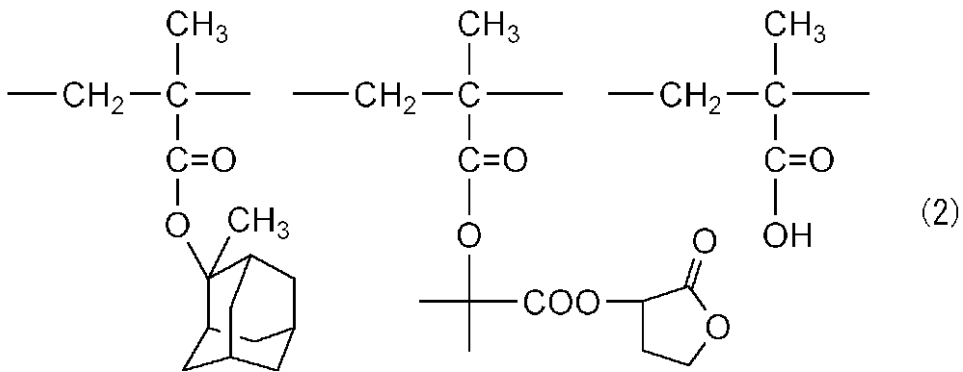
また、以下に上記樹脂 (1) ~ (17) の構造を示す。

【 0254 】

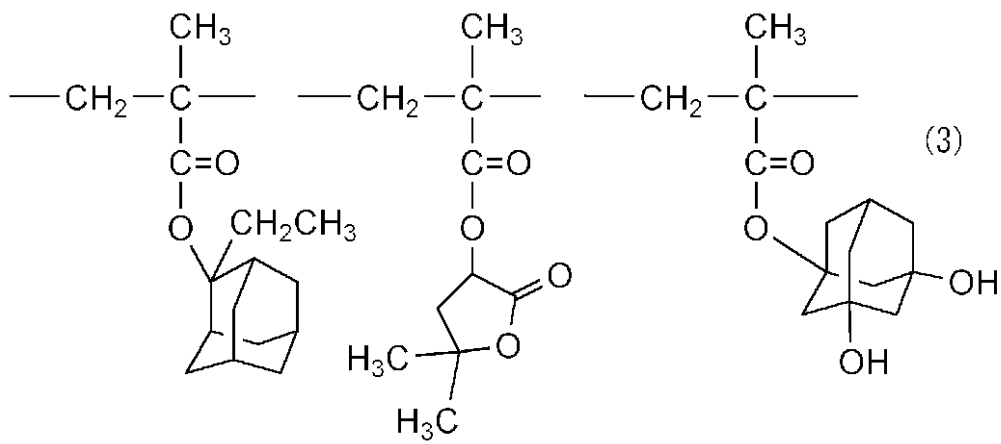
【化 9 1】



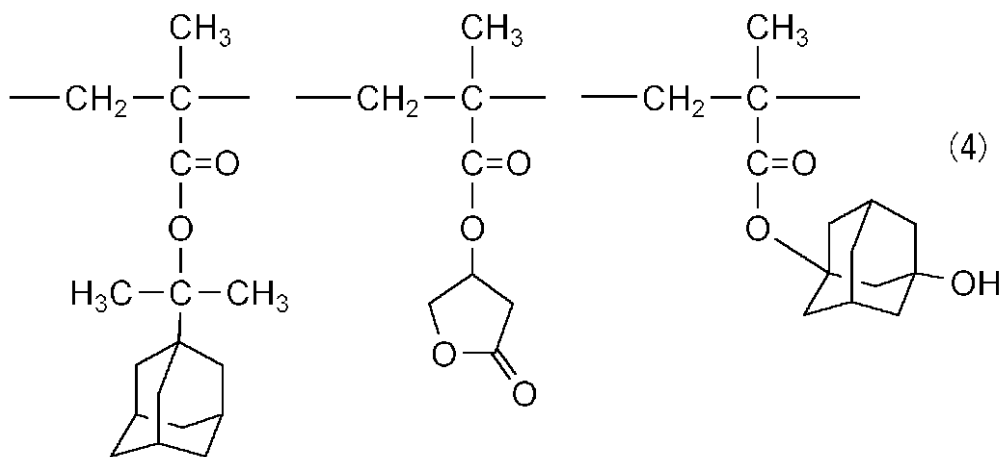
10



20



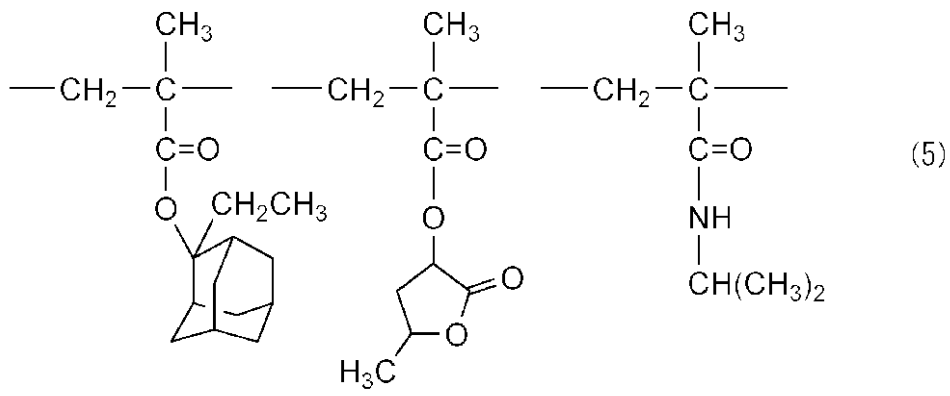
30



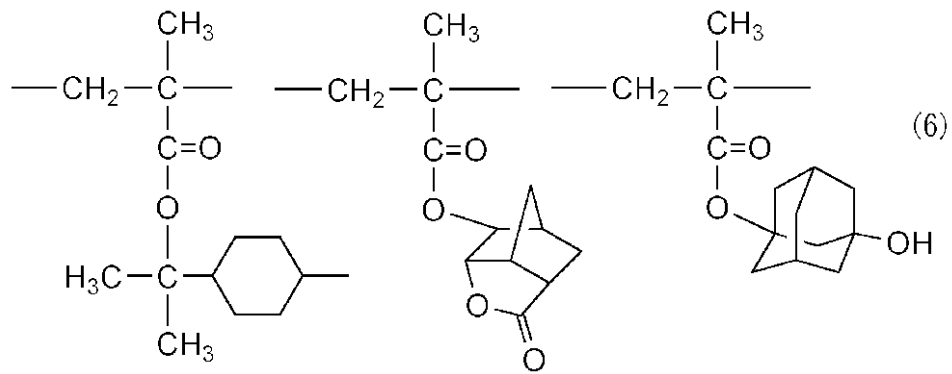
40

【 0 2 5 5 】

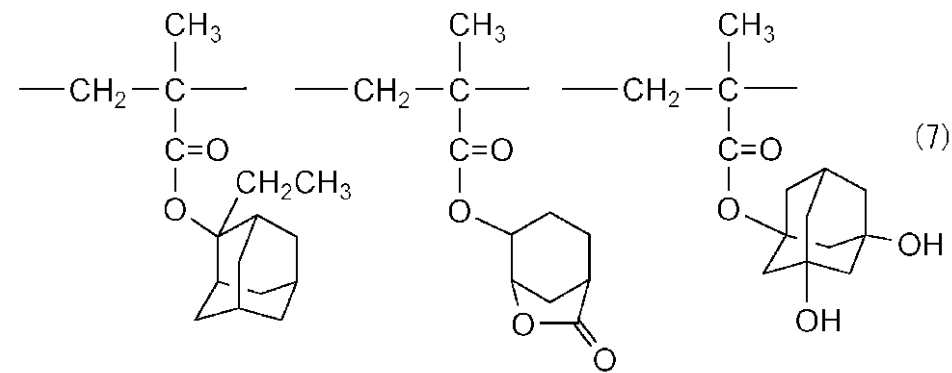
【化 9 2】



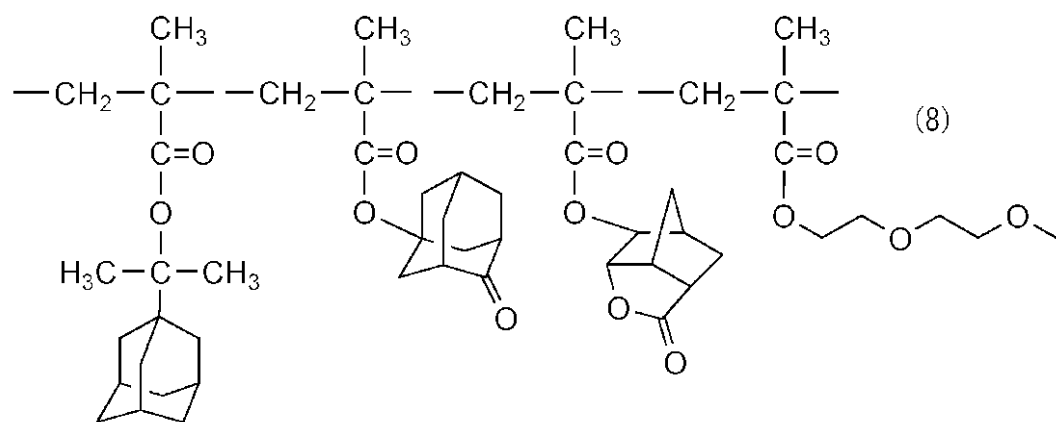
10



20



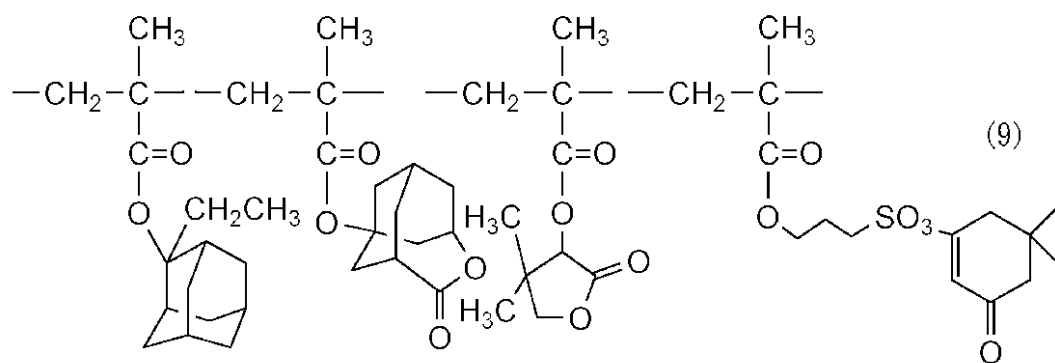
30



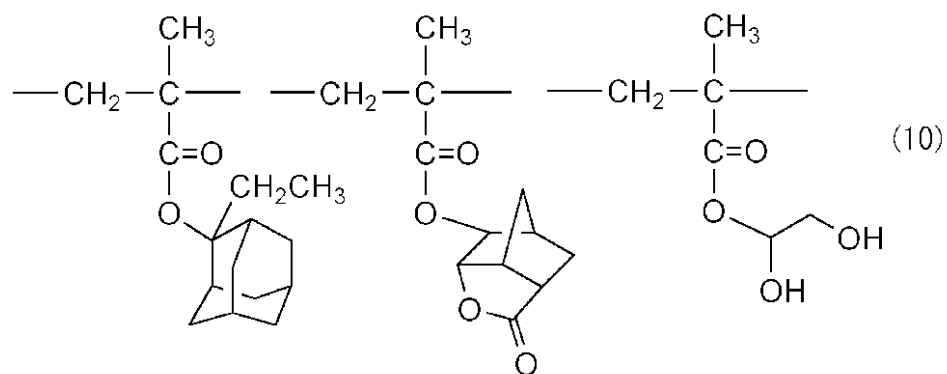
40

【 0 2 5 6 】

【 化 9 3 】



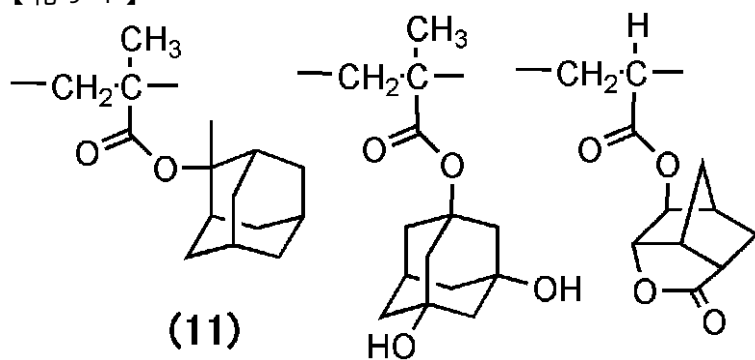
10



20

【 0 2 5 7 】

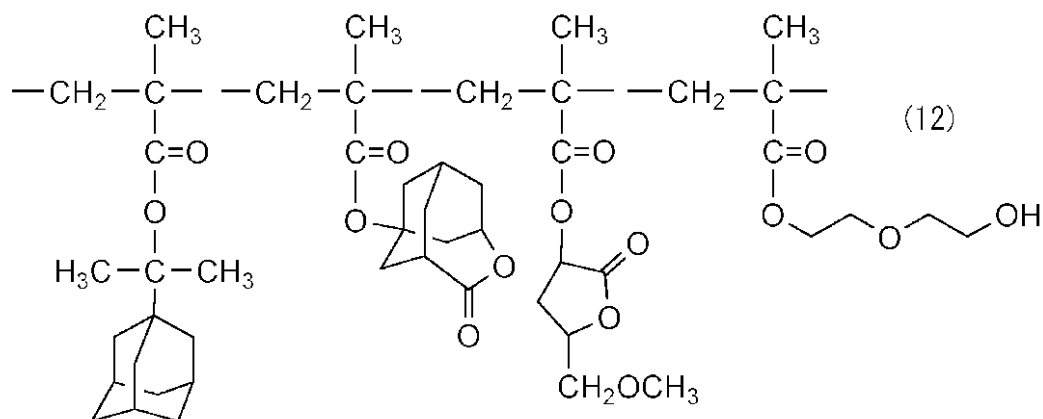
【 化 9 4 】



30

【 0 2 5 8 】

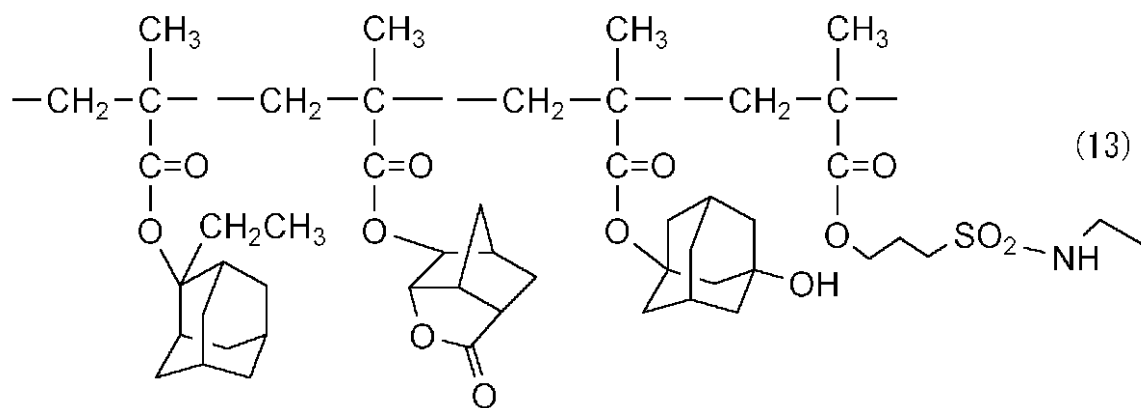
【 化 9 5 】



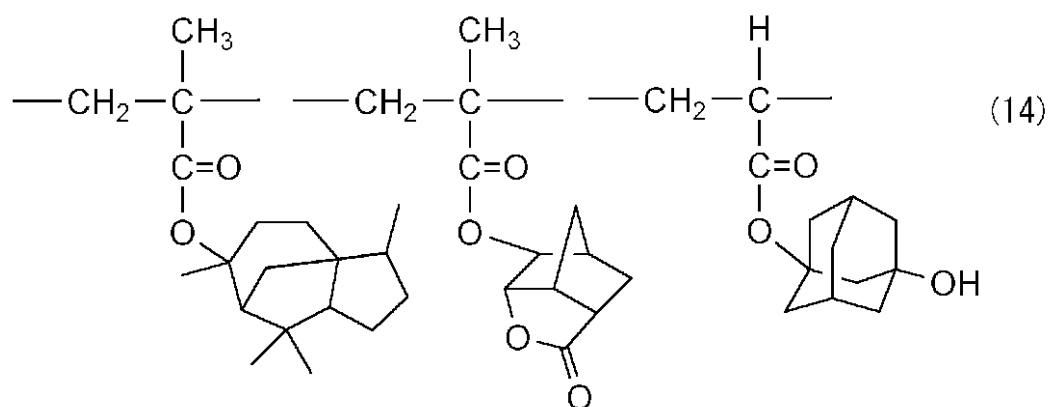
40

【 0 2 5 9 】

【 化 9 6 】



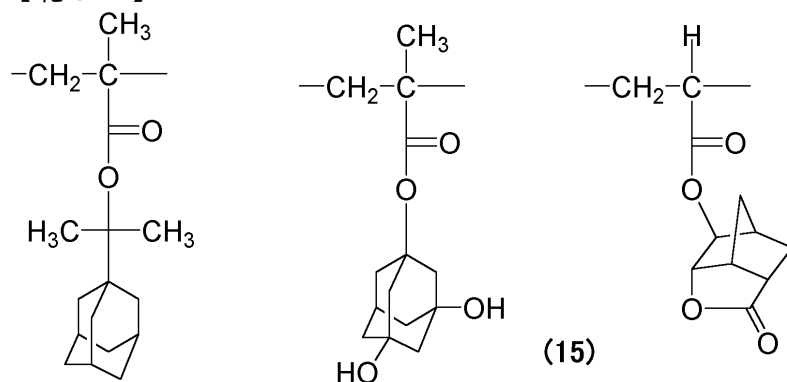
10



20

【 0 2 6 0 】

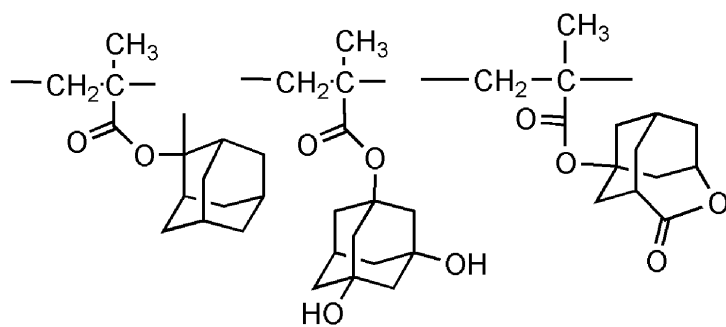
【 化 9 7 】



30

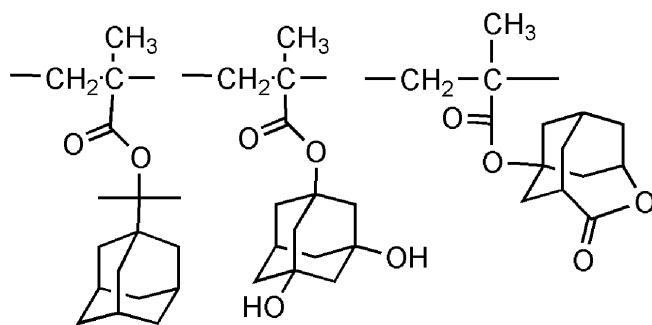
【 0 2 6 1 】

【 化 9 8 】



(16)

10



(17)

20

【0262】

合成例(2) 樹脂(18)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸 ϵ -ブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステルと無水マレイン酸(モル比40/10/50)およびTHF(反応温度60重量%)をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下60で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を2mol%加え反応を開始させた。12時間加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、ヘキサン/イソプロピルアルコール=1/1の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、乾燥、目的物である樹脂(18)を得た。

30

得られた樹脂(18)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で8300(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)のノルボルネンカルボン酸 ϵ -ブチルエステル/ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステル/無水マレイン酸繰り返し単位(モル比)は42/8/50であることを確認した。

【0263】

合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(19)~(29)を合成した。

以下に上記樹脂(19)~(29)の組成比、分子量を示す。(脂環オレフィン単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

40

【0264】

【表3】

表3

樹脂	脂環オレフィン 単位 1(mol%)	脂環オレフィン 単位 2(mol%)	脂環オレフィン 単位 3(mol%)	無水マレイン酸 (mol%)	分子量
19	35	15		50	8200
20	20	30		50	8600
21	36	14		50	9100
22	31	19		50	7900
23	35	5	10	50	8300
24	33	17		50	8500
25	38	12		50	8900
26	31	6	13	50	8100
27	33	7	10	50	9100
28	40	10		50	9300
29	34	16		50	8800

10

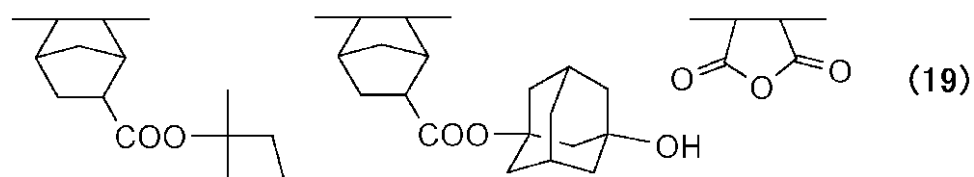
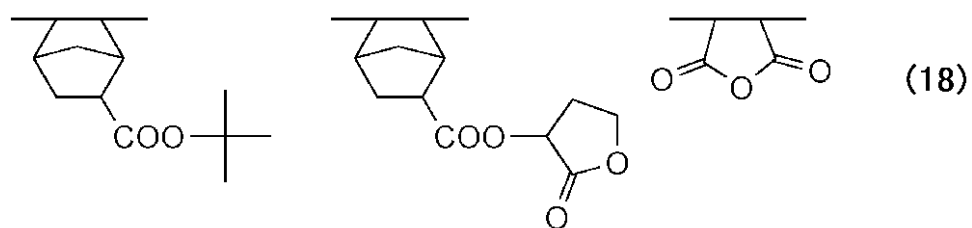
20

【 0 2 6 5 】

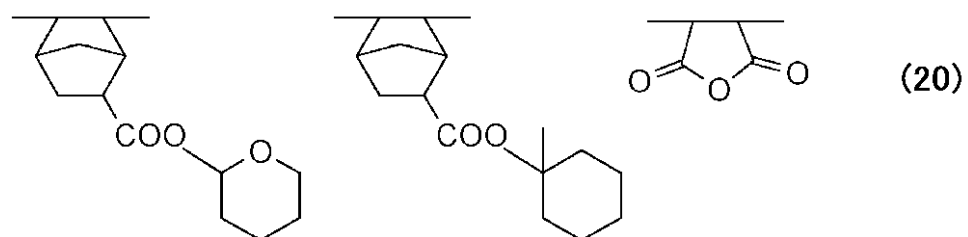
また、以下に上記樹脂 (1 8) ~ (2 9) の構造を示す。

【 0 2 6 6 】

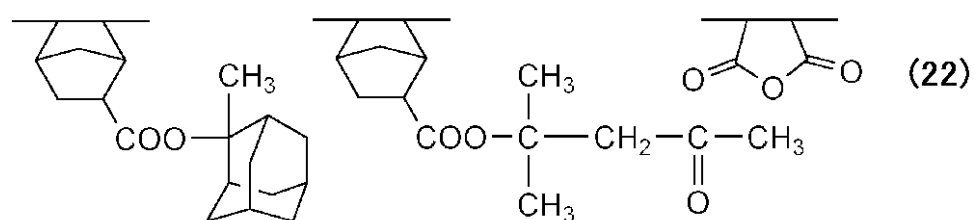
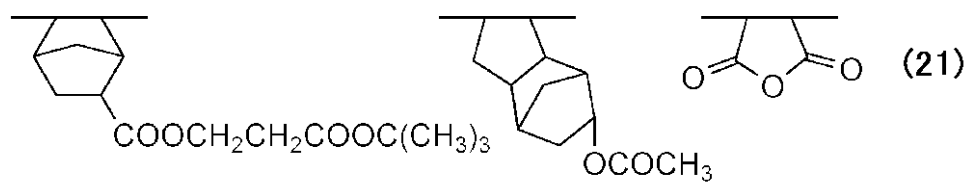
【 化 9 9 】



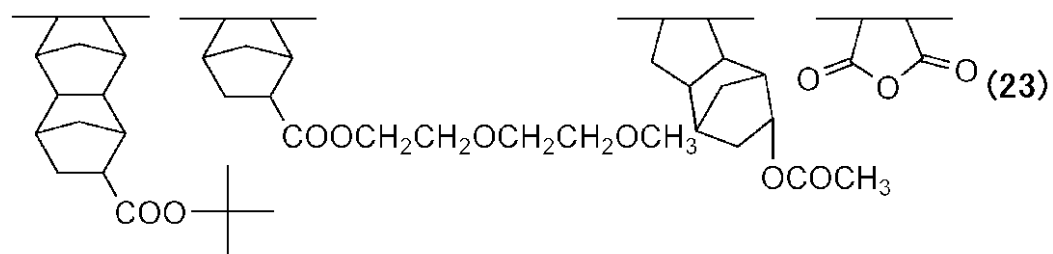
10



20



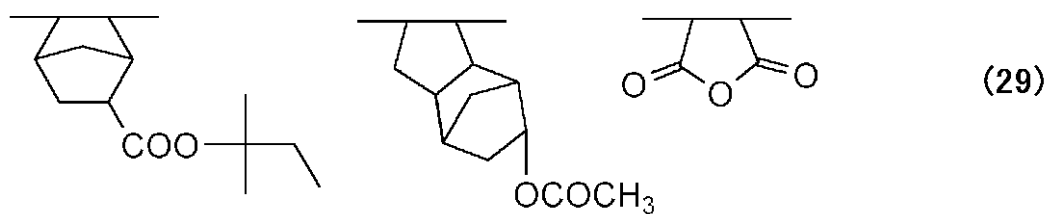
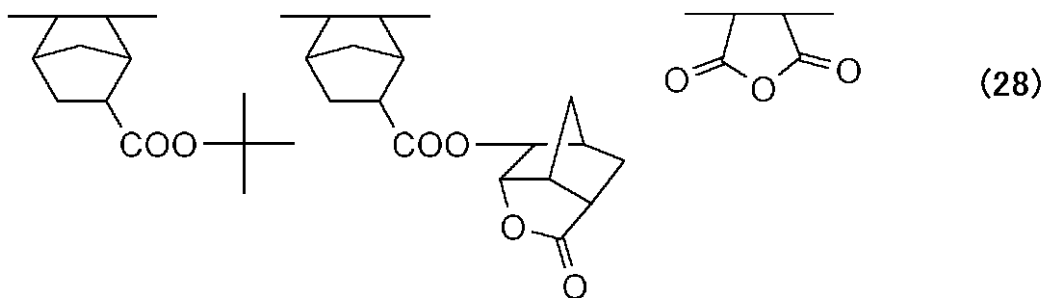
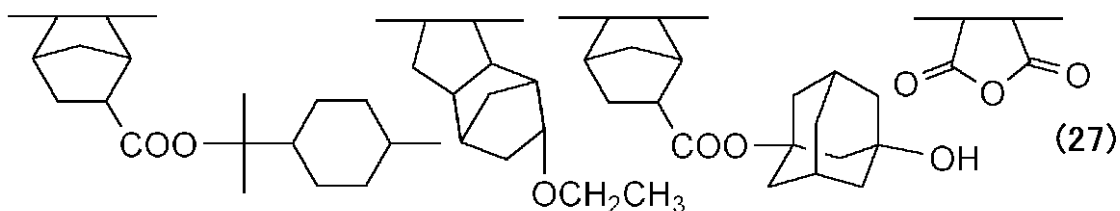
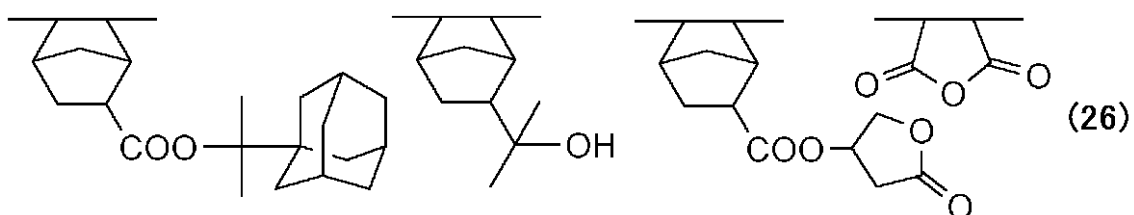
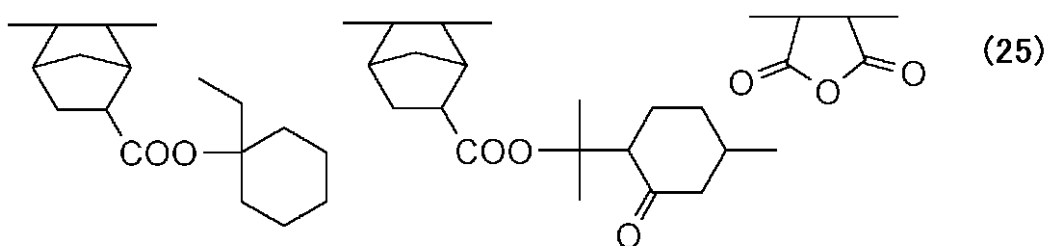
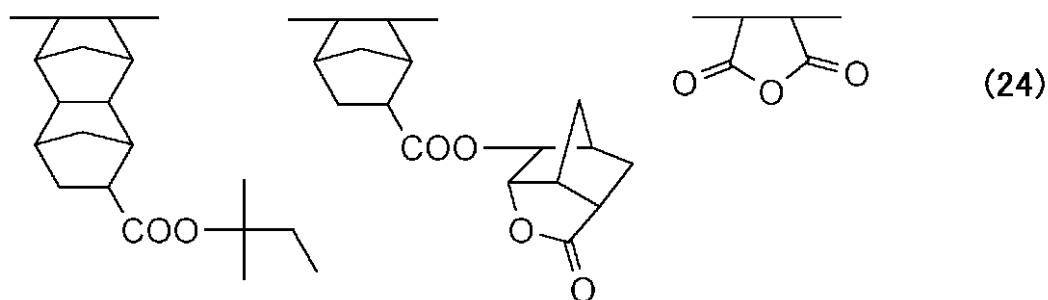
30



40

【 0 2 6 7 】

【 化 1 0 0 】



【 0 2 6 8 】

合成例 (3) 樹脂 (3 0) の合成 (ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、 ϵ -ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱

10

20

30

40

50

した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 6 0 1 を 1 m o l % 加え反応を開始させた。8 時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで 2 倍に希釈した後、反応混合液の 5 倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、これをメチルエチルケトンに溶解し、5 倍容量のヘキサン / t - ブチルメチルエーテル = 1 / 1 混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂 (3 0) を得た。

得られた樹脂 (3 0) の G P C による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 1 2 1 0 0 (重量平均) であった。また、N M R スペクトルより樹脂 (1) の組成は本発明のノルボルネン / 無水マレイン酸 / t ブチルアクリレート / 2 - メチルシクロヘキシル - 2 - プロピルアクリレートをモル比で 3 2 / 3 9 / 1 9 / 1 0 であった。

合成例 (3) と同様の方法で以下、樹脂 (3 1) ~ (3 7) を合成した。

【 0 2 6 9 】

以下に上記樹脂 (3 1) ~ (3 7) 及び前記樹脂 (3 8) ~ (3 9) の組成比、分子量を示す。

【 0 2 7 0 】

【表 4】

樹脂	ノルボルネン類	酸無水物	(メタ)アクリレート	Mw
31	20/15	40	15/10	11900
32	32	37	20/8/3	10500
33	16	21	36/27	13900
34	15	22	34/29	12300
35	17	20	33/30	12400
36	18	24	32/26	13000
37	15	19	36/30	12700

【 0 2 7 1 】

【表 5】

表 5

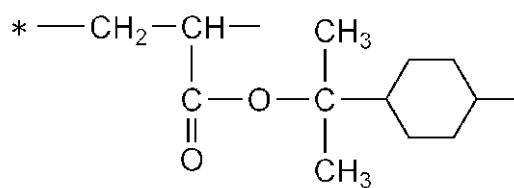
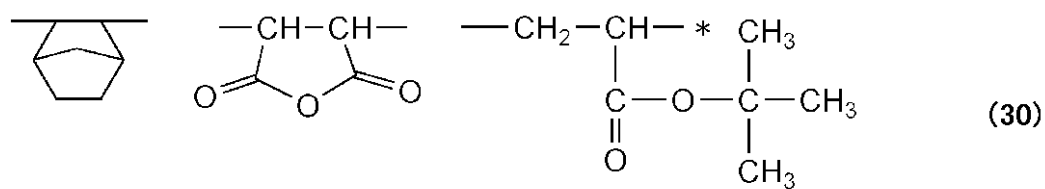
樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
38	40	40	20		9300
39	40	50	10		7600

【 0 2 7 2 】

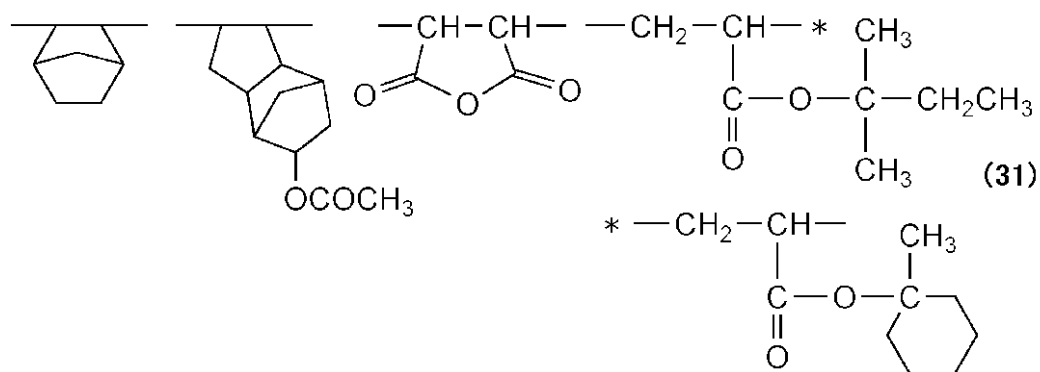
また、以下に上記樹脂 (3 0) ~ (3 7) 及び前記樹脂 (3 8) ~ (3 9) の構造を示す。

【 0 2 7 3 】

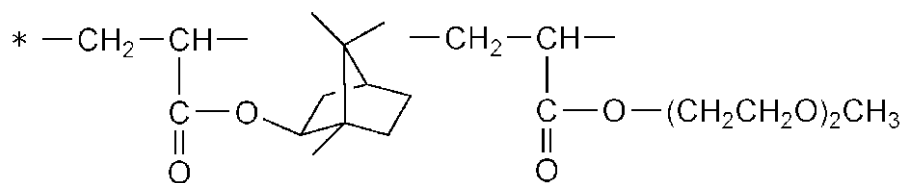
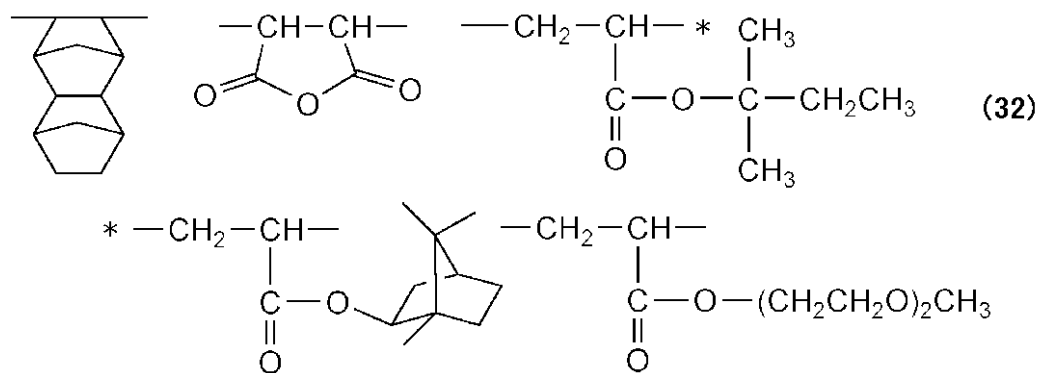
【化 1 0 1】



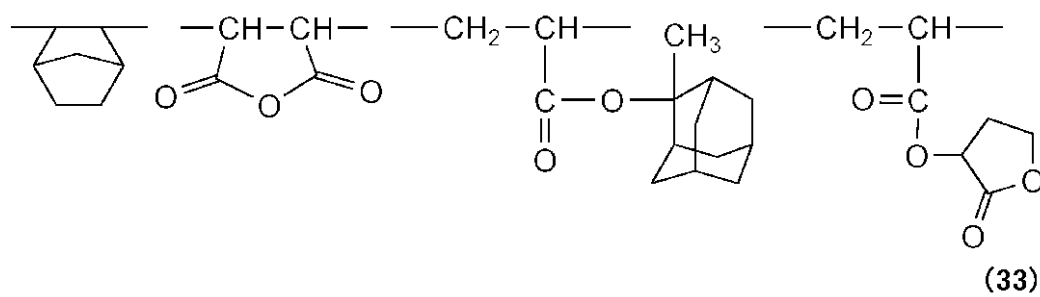
10



20



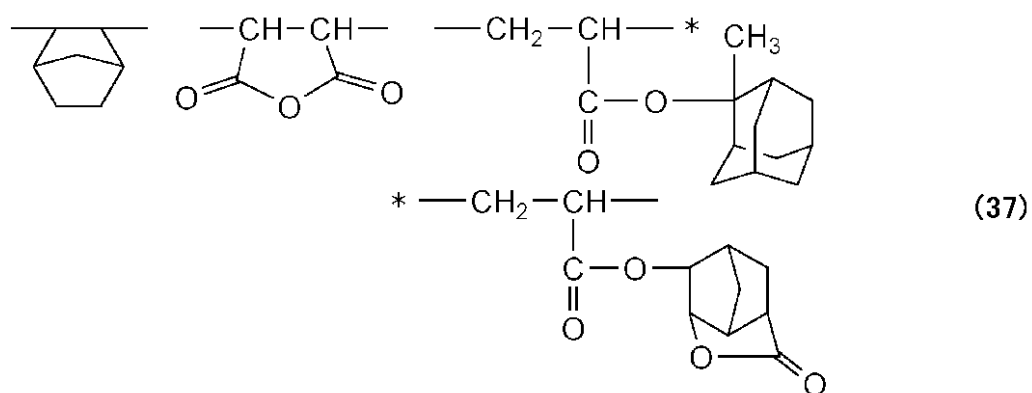
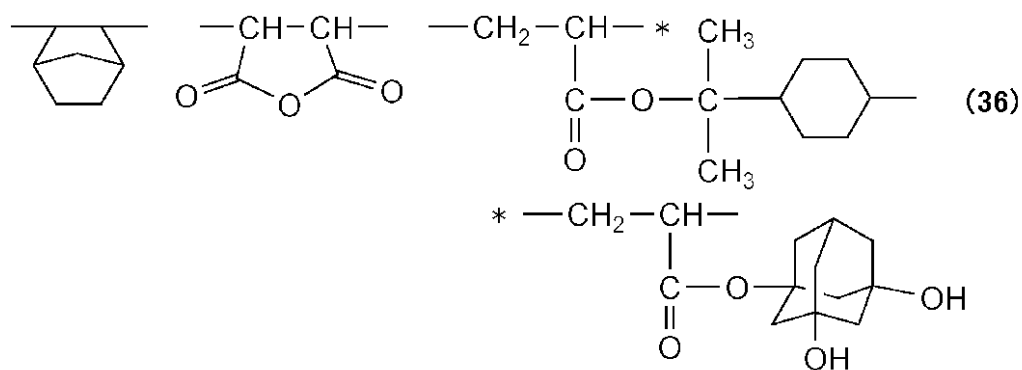
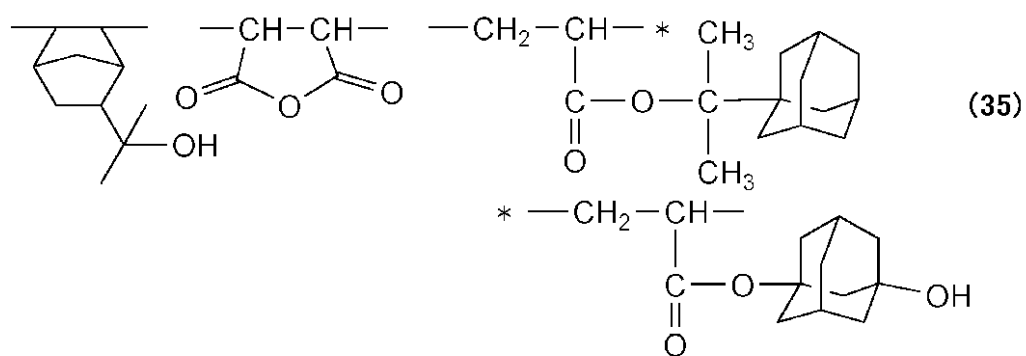
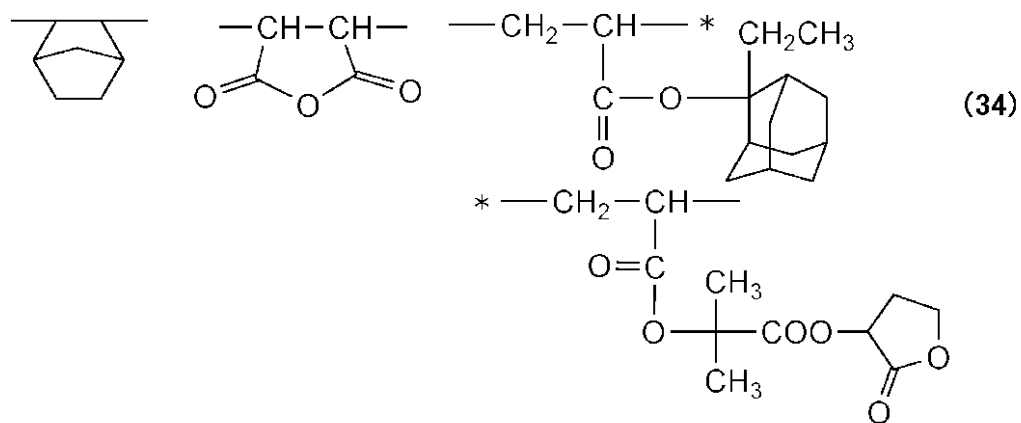
30



40

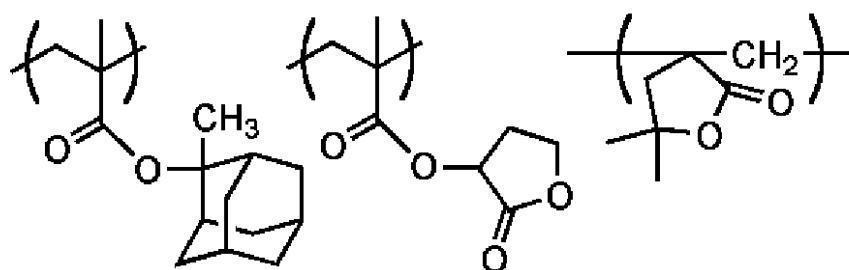
【 0 2 7 4 】

【 化 1 0 2 】



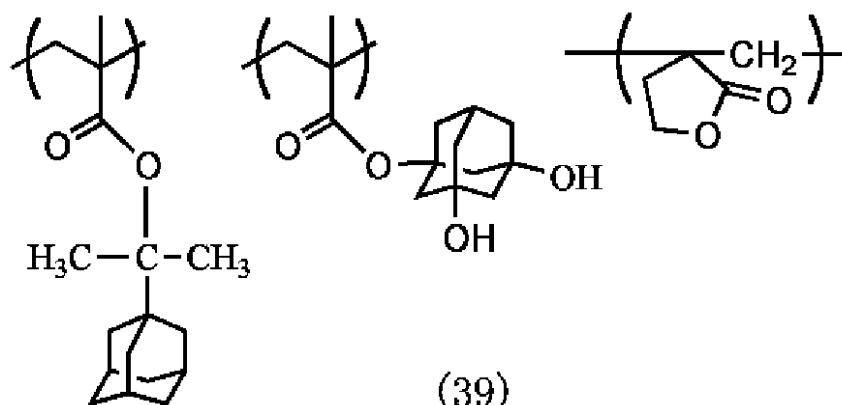
【 0 2 7 5 】

【化 1 0 3】



(38)

10



(39)

20

【 0 2 7 6 】

〔実施例 1 ～ 3 9 及び比較例 1 ～ 3 〕

<レジスト調整>

表 6 ～ 9 に示す素材を溶解させ固形分濃度 1 2 重量%の溶液を調整し、これを 0 . 1 μ m のテフロンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過して感光性組成物を調製した。調製した組成物を下記方法で評価を行い、結果を表 1 0 ～ 1 1 に示した。

30

【 0 2 7 7 】

【表 6 〕

表 6

	樹脂 (10g)	酸発生剤 (A1) (g)	酸発生剤 (A2) (g)	その他の 酸発生剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	その他 (g)
実施例 1	(1)	A1I-1(0.05)	A2I-1(0.3)	—	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—
実施例 2	(2)	A1I-2(0.075)	A2I-2(0.3)	—	TMEA (0.02)	W-1	A1 =100	—
実施例 3	(3)	A1I-3(0.1)	A2I-3(0.2)	—	TPSA (0.02)	W-2	A1 =100	—
実施例 4	(4)	A1I-5(0.02)	A2I-10(0.5)	Z13(0.05)	HEP (0.01)	W-2	A3/B1 =80/20	—
実施例 6	(6)	A1I-8(0.075)	A2I-13(0.4)	—	TBAH (0.01)	W-3	A4/B1 =90/10	LCB (1)
実施例 7	(7)	A1I-13(0.15)	A2I-15(0.2)	Z6(0.05)	TPA (0.007)	W-4	A1/B1 =50/50	—

【 0 2 7 8 】

【 表 7 】

10

20

30

40

表 7

	樹脂 (10g)	酸発生剤 (A 1) (g)	酸発生剤 (A 2) (g)	その他の 酸発生剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	その他 (g)
実施例 1 2	(1 2)	A1II-1(0.05)	A2I-19(0.2)	Z26(0.2)	DIA(0.01) HAP(0.01)	W-2	A1/B1 =95/5	—
実施例 1 3	(1 3)	A1III-1(0.1)	A2II-1(0.1)	—	TPI (0.03)	W-3	A1/B1 95/5	—
実施例 1 6	(1 6)	A1VIII-2(0.05)	A2I-1(0.3)	—	TPA (0.01)	W-4	A1 =100	—
実施例 1 9	(1 9)	A1I-15(0.1)	A2II-14(0.5)	Z13(0.02)	TPI (0.02)	W-4	A1/B1 =95/5	—

【 0 2 7 9 】

【 表 8 】

10

20

30

40

表 8

	樹脂 (10g)	酸発生剤 (A 1) (g)	酸発生剤 (A 2) (g)	その他の 酸発生剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (重量 比)	その他 (g)
実施例 2 1	(2 1)	A1IV-4(0.1)	A2I-1(0.3)	—	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 =95/5	—
実施例 2 2	(2 2)	A1VI-2(0.1)	A2I-2(0.3)	Z6(0.05)	DIA(0.01) HAP(0.01)	W- 1	A1/B1 =80/20	—
実施例 2 6	(2 6)	A1I-19(0.1)	A2II-1(0.1)	Z33(0.1)	DIA (0.03)	W-3	A4/B1 =90/10	—
実施例 2 8	(2 8)	A1I-16(0.075)	A2I-13(0.2)	—	TOA (0.03)	W-4	A1/B1 90/10	—

【 0 2 8 0 】

【 表 9 】

表 9

	樹脂 (10g)	酸発生剤 (A1) (g)	酸発生剤 (A2) (g)	その他の 酸発生剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	その他 (g)
実施例 31	(31)	A1I-25(0.02)	A2I-65(0.2)	—	TPI (0.03)	W-2	A1/B1 =90/10	—
実施例 34	(34)	A1IX-8(0.2)	A2I-1(0.2)	—	DBN (0.02)	W-3	A1/B1 =95/5	—
実施例 35	(35)	A1I-11(0.01)	A2I-2(0.5)	—	TPI (0.03)	W-4	A1/B1 =80/20	—
実施例 38	(38)	A1I-1(0.05)	A2I-1(0.3)	—	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—
比較例 1	(1)	TPSNF(0.05)	A2I-1(0.3)	—	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—
比較例 2	(1)	A1I-1(0.35)	—	—	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—
比較例 3	(1)	—	A2I-1(0.3)	—	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—

【0281】

表 6 ~ 9 における略号は以下のとおりである。

TPSNF ; トリフェニルスルホニウムノナフレート

【0282】

DBN ; 1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン

TPI ; 2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール

TPSA ; トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP ; N - ヒドロキシエチルピペリジン

DIA ; 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

DCMA ; ジシクロヘキシルメチルアミン

TPA ; トリペンチルアミン

TOA ; トリ - n - オクチルアミン

10

20

30

40

50

H A P ; ヒドロキシアンチピリン

T B A H ; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

T M E A ; トリス (メトキシエトキシエチル) アミン

【 0 2 8 3 】

W - 1 ; メガファック F 1 7 6 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)

W - 2 ; メガファック R 0 8 (大日本インキ (株) 製)

(フッ素及びシリコン系)

W - 3 ; ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)

(シリコン系)

W 4 ; トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

10

【 0 2 8 4 】

溶剤についての略号は以下のとおりである。尚、表 4 ~ 6 における複数使用の場合の比は重量比である。

A 1 ; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A 2 ; 2 - ヘプタノン

A 3 ; エチルエトキシプロピオネート

A 4 ; - ブチロラクトン

A 5 ; シクロヘキサノン

B 1 ; プロピレングリコールメチルエーテル

B 2 ; 乳酸エチル

20

【 0 2 8 5 】

L C B ; リトコール酸 t - ブチル

【 0 2 8 6 】

< 解像力、D O F (デフォーカスラチチュード) 評価 >

スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜 A R C 2 5 を 6 0 0 オングストローム均一に塗布し、1 0 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で乾燥した後、1 9 0 で 2 4 0 秒間加熱乾燥を行った。その後、各感光性組成物をスピンコーターで塗布し 1 2 0 で 9 0 秒乾燥を行い 0 . 3 0 μ m のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通して A r F エキシマレーザーステッパー (I S I 社製 N A = 0 . 6 (= 0 . 7 5 、 2 / 3 輪帯照明)) で露光し、露光後直ぐに 1 2 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2 . 3 8 重量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 で 6 0 秒間現像し、3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、レジストラインパターンを得た。0 . 1 3 μ m のラインアンドスペース (1 / 1) を再現する露光量における限界解像力と 0 . 1 3 μ m のデフォーカスラチチュードを観察した。

30

【 0 2 8 7 】

< サイドローブマージン評価 >

スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜 A R C 2 5 を 6 0 0 オングストローム均一に塗布し、1 0 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で乾燥した後、1 9 0 で 2 4 0 秒間加熱乾燥を行った。その後、各感光性組成物をスピンコーターで塗布し 1 2 0 で 9 0 秒乾燥を行い 0 . 3 0 μ m のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、透過率 6 % のハーフトーン位相シフトマスクを用いて A r F エキシマレーザーステッパー (I S I 社製 N A = 0 . 6) で露光し、露光後直ぐに 1 2 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2 . 3 8 重量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 で 6 0 秒間現像し、3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、コンタクトホールパターンを得た。

40

D u t y 比 1 : 2 のマスクサイズ 0 . 2 0 μ m の寸法が 0 . 1 8 μ m のコンタクトホールを開く露光量を最適露光量 E o p とし、最適露光量よりオーバー露光した際にサイドローブが発生する露光量 E s との関係性を以下の式で算出し、サイソローブマージンとした。値が大きいほどサイドローブ耐性が高いことを示す。

50

サイドロープマージン (%) = $[(E_s - E_{op}) / E_{op}] \times 100$
 【0288】

【表10】

表10

	解像力 (μm)	デフォーカスラチチュード (μm)	サイドロープマージン (%)
実施例1	0.105	0.9	27.8
実施例2	0.110	0.9	26.3
実施例3	0.110	0.8	25.5
実施例4	0.105	1.0	29.8
実施例6	0.110	1.2	26.3
実施例7	0.110	1.1	25.2
実施例12	0.105	0.9	27.8
実施例13	0.110	0.8	28.0
実施例16	0.110	0.8	25.7
実施例19	0.110	1.1	28.8

【0289】

【表11】

表11

	解像力 (μm)	デフォーカスラチチュード (μm)	サイドロープマージン (%)
実施例21	0.110	1.0	25.3
実施例22	0.105	0.8	27.3
実施例26	0.110	1.2	29.8
実施例28	0.105	0.8	29.3
実施例31	0.110	1.2	25.5
実施例34	0.105	0.9	26.7
実施例35	0.105	0.9	25.3
実施例38	0.105	1.2	25.2
比較例1	0.110	0.2	10.2
比較例2	0.130	0.1	8.6
比較例3	0.120	0.5	13.4

【0290】

表10～11より、本発明に係わるポジ型感光性組成物は、高解像力で、デフォーカスラチチュード、サイドロープマージンに優れていることが明らかである。

【0291】

【発明の効果】

本発明により、高解像力で、デフォーカスラチチュード、サイドロープマージンに優れたポジ型感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 特開2002-351063(JP,A)

特開2003-114522(JP,A)

特開2002-351077(JP,A)

特開2003-057816(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004- 7/18

H01L 21/027