(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5771379号
(P5771379)

(45)発行日　平成27年8月26日(2015.8.26)　(24)登録日　平成27年7月3日(2015.7.3)

(51)Int.Cl.		F I		
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
G03F 7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
C08F 20/10	(2006.01)	C08F	20/10	
C08F 20/54	(2006.01)	C08F	20/54	
C08F 30/08	(2006.01)	C08F	30/08	

請求項の数 16　(全 114 頁)

(21)出願番号　特願2010-230645 (P2010-230645)
(22)出願日　平成22年10月13日 (2010.10.13)
(65)公開番号　特開2011-102975 (P2011-102975A)
(43)公開日　平成23年5月26日 (2011.5.26)
審査請求日　平成25年5月10日 (2013.5.10)
(31)優先権主張番号　特願2009-238284 (P2009-238284)
(32)優先日　平成21年10月15日 (2009.10.15)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　100108855
弁理士　蔵田　昌俊
(74)代理人　100091351
弁理士　河野　哲
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠
(74)代理人　100109830
弁理士　福原　淑弘
(74)代理人　100075672
弁理士　峰　隆司
(74)代理人　100095441
弁理士　白根　俊郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感活性光線性または感放射線性樹脂組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、
（Ｂ）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、
（Ｃ）（ｙ）アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基とフッ素原及び珪素原子の少なくともいずれかを側鎖に含む繰り返し単位を含有し、少なくとも１つの分岐部を介してポリマー鎖を３つ以上有する樹脂
を含有することを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。
【請求項２】
（Ａ）酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、
（Ｂ）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、
（Ｃ）下記（ｘ）～（ｚ）の群から選ばれる少なくとも１つの基と、フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを含有し、少なくとも１つの分岐部を介してポリマー鎖を３つ以上有する樹脂であって、くし型ポリマーである樹脂、
（ｘ）アルカリ可溶基、
（ｙ）アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基、
（ｚ）酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基、を含有することを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。
【請求項３】

（Ａ）酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、
（Ｂ）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、
（Ｃ）下記（ｘ）～（ｚ）の群から選ばれる少なくとも１つの基と、フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを含有し、少なくとも１つの分岐部を介してポリマー鎖を３つ以上有する樹脂であって、星型ポリマーである樹脂、
（ｘ）アルカリ可溶基、
（ｙ）アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基、
（ｚ）酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基、を含有することを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

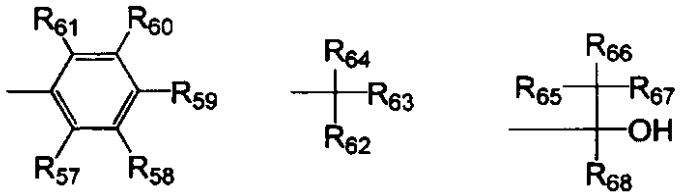
【請求項４】
樹脂（Ｃ）が、（ｙ）アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基を側鎖に含む繰り返し単位を含有し、該側鎖にフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項２又は３に記載の感活性光線性または感放射線性組成物。

【請求項５】
樹脂（Ｃ）の含有率が、前記組成物中の全固形分を基準として０．０１～２０質量％の範囲であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項６】
樹脂（Ｃ）の含有率が、前記組成物中の全固形分を基準として０．１～１０質量％の範囲であることを特徴とする請求項５に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

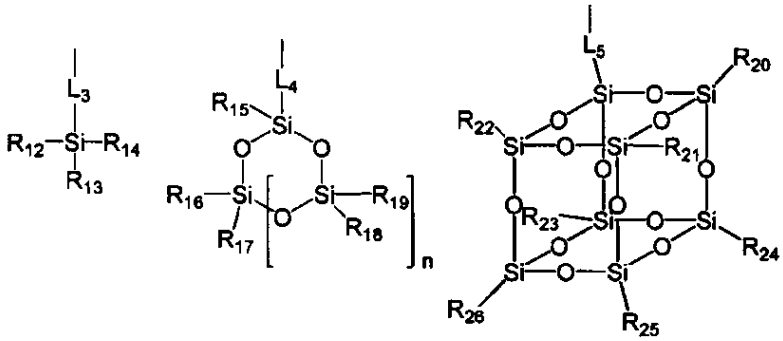
【請求項７】
樹脂（Ｃ）が、一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）および一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）のいずれかで表される基の少なくとも１つを有する繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化１】



一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）中、
R_{57}～R_{68}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R_{57}～R_{61}、R_{62}～R_{64}およびR_{65}～R_{68}のそれぞれにおいて、少なくとも１つは、フッ素原子又は少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。R_{62}とR_{63}は、互いに連結して環を形成してもよい。

【化２】



(CS-1) (CS-2) (CS-3)

一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）中、

R_{12}～R_{26}は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

L_3～L_5は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。

ｎは、１～５の整数を表す。

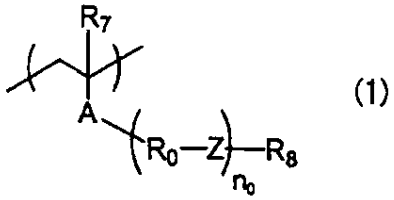
【請求項８】

樹脂（Ａ）が、ラクトン構造を含む繰り返し単位を有する請求項１～７のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項９】

樹脂（Ａ）が、ラクトン構造を含む繰り返し単位として、少なくとも一般式（１）で表される繰り返し単位を含有する請求項８に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化３】



(1)

一般式（１）中、

Ａは、エステル結合（－ＣＯＯ－）又はアミド結合（－ＣＯＮＨ－）を表す。

R_0は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

Ｚは、エーテル結合、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合、ウレタン結合、またはウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R_8は、ラクトン構造を有する１価の有機基を表す。

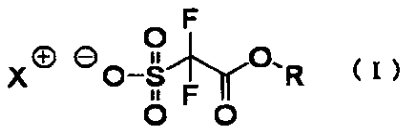
n_0は、－R_0－Ｚ－で表される構造の繰り返し数であり、１～５の整数を表す。

R_7は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【請求項１０】

化合物（Ｂ）が、一般式（Ｉ）で表される化合物であることを特徴とする請求項１～９のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化４】



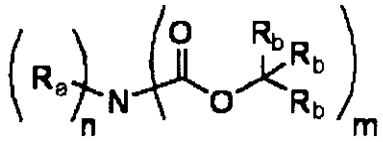
（Ｉ）

一般式（Ｉ）中、

X^+は、有機対イオンを表す。

Ｒは、水素原子又は有機基を表す。

【請求項１１】
更に、一般式（Ａ）で表される（Ｄ）酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物を含有することを特徴とする請求項１～１０のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。
【化５】



(A)

一般式（Ａ）中、
R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、ｎ＝２のとき、２つのR_aは同じでも異なっていてもよく、２つのR_aは相互に結合して、２価の複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。
R_bは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシアルキル基を示す。但し、－Ｃ(R_b)(R_b)(R_b)において、１つ以上のR_bが水素原子のとき、残りのR_bの少なくとも１つはシクロプロピル基、１－アルコキシアルキル基又はアリール基である。
少なくとも２つのR_bが結合して脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。
ｎは０～２の整数を表し、ｍは１～３の整数を表し、ｎ＋ｍ＝３である。
【請求項１２】
該感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて形成した露光前の膜において、水との後退接触角が７０度以上であることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。
【請求項１３】
レジスト用であることを特徴とする請求項１～１２のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。
【請求項１４】
請求項１～１３のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。
【請求項１５】
請求項１～１３のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程、得られた膜を露光する工程、及び、露光した膜を現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。
【請求項１６】
露光が液浸露光であることを特徴とする請求項１５に記載のパターン形成方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、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、さらにはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程に使用される感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。特に、本発明は、波長が３００ｎｍ以下の遠紫外線光を光源とする液浸式投影露光装置で露光するために好適な感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数（高ＮＡ）化が進み、更なる波長の短波化による高解像力化を目指して、投影レンズと試料の間を高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法が知られている。液浸法

はあらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

【０００３】

ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光により露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク（ＰＥＢ：Post Exposure Bake）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

【０００４】

この化学増幅機構を用いたＡｒＦエキシマレーザー用（１９３ｎｍ）レジストは、現在主流になりつつあるが、液浸露光した場合には、形成したラインパターンが倒れてしまい、デバイス製造時の欠陥となってしまうパターン倒れの問題や、パターン側壁の荒れるラインエッジラフネスの問題があった。

【０００５】

また、化学増幅レジストを液浸露光に適用すると、露光時にレジスト層が液浸液と接触することになるため、レジスト層が変質することや、レジスト層から液浸液に悪影響を及ぼす成分が滲出することが指摘されている。これに対し、特許文献１～４では、シリコン原子やフッ素原子を含有する樹脂を添加することで滲出を抑制する例が記載されている。

【０００６】

また、液浸露光プロセスにおいて、スキャン式の液浸露光機を用いて露光する場合には、レンズの移動に追随して液浸液も移動しないと露光スピードが低下するため、生産性に影響を与えることが懸念される。液浸液が水である場合においては、レジスト膜は疎水的である方が水追随性が良好であり望ましい。

【０００７】

しかしながら、上記の技術をもって液浸露光を行った場合でも、ＢＬＯＢ欠陥と呼ばれる現像欠陥やスカムの発生を更に低減することが求められていた。

【特許文献１】特開２００６－３０９２４５号公報
【特許文献２】特開２００７－３０４５３７号公報
【特許文献３】特開２００７－１８２４８８号公報
【特許文献４】特開２００７－１５３９８２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、ラインエッジラフネス、ＢＬＯＢ欠陥、並びにスカムの発生が改善され、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追随性が良好であるパターンを形成することが可能な感活性光線性または感放射線性樹脂樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いたパターン形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明は、一態様において以下の通りである。

【００１０】

（１）　（Ａ）酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

（Ｂ）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

（Ｃ）下記（ｘ）～（ｚ）の群から選ばれる少なくとも１つの基と、フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを含有し、少なくとも１つの分岐部を介してポリマー鎖を３つ以上有する樹脂、

（ｘ）アルカリ可溶基、

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

（ｚ）酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基、
を含有することを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【００１１】

（２）　樹脂（Ｃ）の含有率が、前記組成物中の全固形分を基準として０．０１～２０質量％の範囲であることを特徴とする請求項１に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

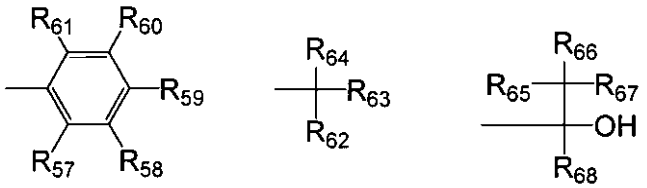
【００１２】

（３）　樹脂（Ｃ）の含有率が、前記組成物中の全固形分を基準として０．１～１０質量％の範囲であることを特徴とする（２）に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【００１３】

（４）　樹脂（Ｃ）が、一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）および一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）のいずれかで表される基の少なくとも１つを有する繰り返し単位を含むことを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化１】

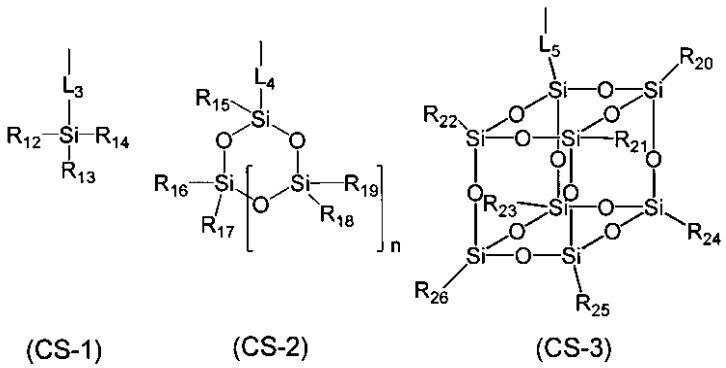


【００１４】

一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）中、

R_{57}～R_{68}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R_{57}～R_{61}、R_{62}～R_{64}およびR_{65}～R_{68}のそれぞれにおいて、少なくとも１つは、フッ素原子又は少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。R_{62}とR_{63}は、互いに連結して環を形成してもよい。

【化２】



【００１５】

一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）中、

R_{12}～R_{26}は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【００１６】

L_3～L_5は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。

【００１７】

ｎは、１～５の整数を表す。

【００１８】

（５）　樹脂（Ｃ）が、（ｙ）アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基を側鎖に含む繰り返し単位を含有し、該側鎖にフッ素原子及び

珪素原子の少なくともいずれかを含むことを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載の感活性光線性または感放射線性組成物。

【００１９】

（６） 樹脂（Ｃ）が、くし型ポリマーであることを特徴とする（１）～（５）のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【００２０】

（７） 樹脂（Ｃ）が、星型ポリマーであることを特徴とする（１）～（５）のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

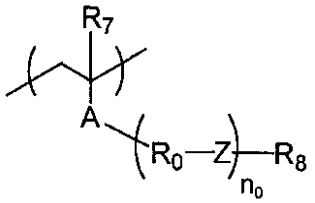
【００２１】

（８） 樹脂（Ａ）が、ラクトン構造を含む繰り返し単位を有する（１）～（７）のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【００２２】

（９） 樹脂（Ａ）が、ラクトン構造を含む繰り返し単位として、少なくとも一般式（１）で表される繰り返し単位を含有する（８）に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化３】



(1)

【００２３】

一般式（１）中、

Ａは、エステル結合（－ＣＯＯ－）又はアミド結合（－ＣＯＮＨ－）を表す。

【００２４】

R_0は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

【００２５】

Ｚは、エーテル結合、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合、ウレタン結合、またはウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

【００２６】

R_8は、ラクトン構造を有する１価の有機基を表す。

【００２７】

n_0は、－R_0－Ｚ－で表される構造の繰り返し数であり、１～５の整数を表す。

【００２８】

R_7は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【００２９】

（１０） 該感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて形成した露光前の膜において、水との後退接触角が７０度以上であることを特徴とする（１）～（９）のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【００３０】

（１１） レジスト用であることを特徴とする（１）～（１０）のいずれかに記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【００３１】

（１２） （１）～（１１）のいずれかに記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

【００３２】

（１３） （１）～（１１）のいずれか１項に記載の感活性光線性または感放射線性樹

脂組成物を用いて膜を形成する工程、得られた膜を露光する工程、及び、露光した膜を現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【００３３】

（１４）　露光が液浸露光であることを特徴とする（１３）に記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

【００３４】

本発明によれば、ラインエッジラフネス、ＢＬＯＢ欠陥、並びにスカムの発生が改善され、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追随性が良好なパターンを形成することが可能な感活性光線性または感放射線性樹脂樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いたパターン形成方法の提供が可能となった。

【発明を実施するための形態】

【００３５】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

【００３６】

〔１〕樹脂（Ｃ）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記（ｘ）～（ｚ）の群から選ばれる少なくとも１つの基と、フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを含有し、少なくとも１つの分岐部を介してポリマー鎖を３つ以上有する樹脂（Ｃ）を含有する。

（ｘ）アルカリ可溶基、

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

（ｚ）酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基。

【００３７】

樹脂（Ｃ）に含有されるフッ素原子又は珪素原子は、（ｘ）～（ｚ）の群から選ばれる基を有する繰り返し単位に含まれていてもよく、含まれていなくてもよい。また、樹脂（Ｃ）に含有されるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

【００３８】

まず、フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位（ｃ１）について説明する。

フッ素原子を有する繰り返し単位は、部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基を有する繰り返し単位であることが好ましい。

【００３９】

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

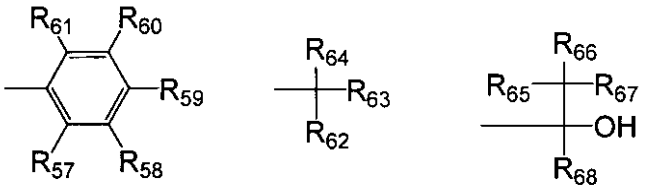
フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された単環または多環のシクロアルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

【００４０】

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

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

【化４】



(F2) (F3) (F4)

【００４１】

一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）中、

R_{57}～R_{68}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖もしくは分岐）を表す。但し、R_{57}～R_{61}の少なくとも１つ、R_{62}～R_{64}の少なくとも１つ及びR_{65}～R_{68}の少なくとも１つは、フッ素原子又は少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を表す。

R_{57}～R_{61}及びR_{65}～R_{67}は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R_{62}、R_{63}及びR_{68}は、フルオロアルキル基（好ましくは炭素数１～４）が好ましく、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。R_{62}及びR_{63}がパーフルオロアルキル基であるとき、R_{64}は水素原子であることが好ましい。R_{62}とR_{63}は、互いに連結して環を形成してもよい。

【００４２】

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

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

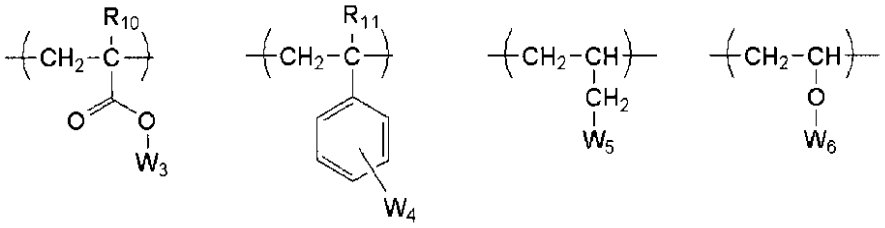
【００４３】

一般式（Ｆ４）で表される基の具体例としては、例えば、－Ｃ（CF_3）$_2$ＯＨ、－Ｃ（C_2F_5）$_2$ＯＨ、－Ｃ（CF_3）（CH_3）ＯＨ、－ＣＨ（CF_3）ＯＨ等が挙げられ、－Ｃ（CF_3）$_2$ＯＨが好ましい。

フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、さらに、アルキレン基、フェニレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレイレン基よりなる群から選択される基、あるいはこれらの基の２つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

フッ素原子を有する好適な繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられる。

【化５】



（Ｃ－Ｉａ） （Ｃ－Ｉｂ） （Ｃ－Ｉｃ） （Ｃ－Ｉｄ）

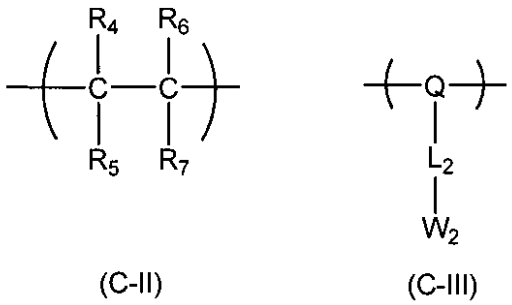
【００４４】

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

Ｗ$_3$～Ｗ$_6$は、各々独立に、少なくとも１つ以上のフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記（Ｆ２）～（Ｆ４）の原子団が挙げられる。

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

【化６】



(C-II) (C-III)

【００４５】

式中、Ｒ$_4$～Ｒ$_7$は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、またはアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは炭素数１～４の直鎖または分岐のアルキル基であり、置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。

ただし、Ｒ$_4$～Ｒ$_7$の少なくとも１つはフッ素原子を表す。Ｒ$_4$とＲ$_5$もしくはＲ$_6$とＲ$_7$は環を形成していてもよい。

【００４６】

Ｗ$_2$は、少なくとも１つのフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記（Ｆ２）～（Ｆ４）の原子団が挙げられる。

【００４７】

Ｌ$_2$は、単結合、あるいは２価の連結基を示す。２価の連結基としては、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のシクロアルキレン基、－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－、－ＣＯ－、－Ｎ（Ｒ）－（式中、Ｒは水素原子またはアルキルを表す）、－ＮＨＳＯ$_2$－又はこれらの複数を組み合わせた２価の連結基を示す。

【００４８】

Ｑは脂環式構造を表す。脂環式構造は置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、多環型の場合は有橋式であってもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数５以上のビ

シクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数６～２０のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。Ｑとして特に好ましくはノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。

【００４９】

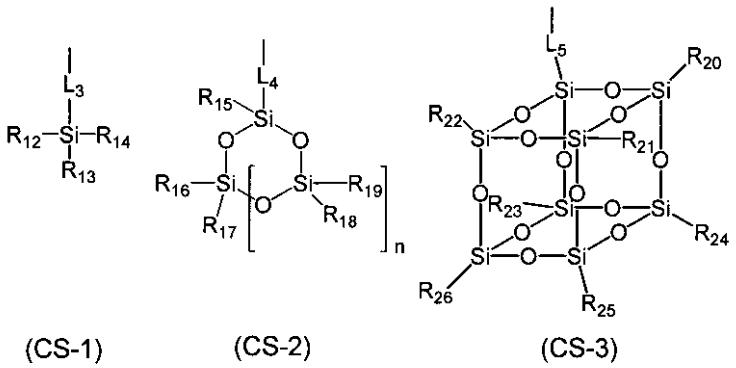
次に、珪素原子を含有する繰り返し単位について説明する。

珪素原子を含有する繰り返し単位は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、または環状シロキサン構造を有することが好ましい。

【００５０】

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

【化７】



(CS-1) (CS-2) (CS-3)

【００５１】

一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）に於いて、

R_{12}～R_{26}は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）またはシクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）を表す。

L_3～L_5は、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレイレン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挙げられる。

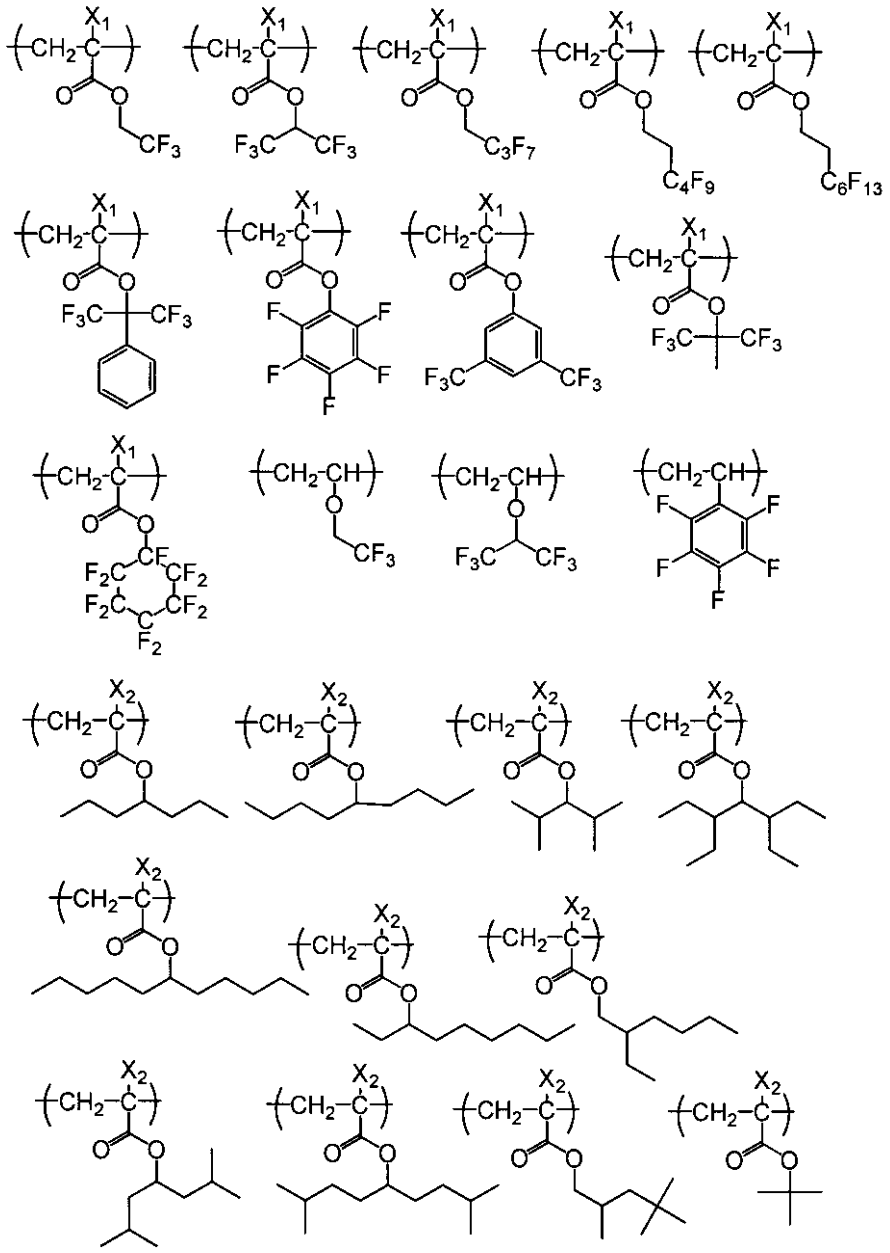
ｎは、１～５の整数を表す。ｎは、好ましくは、２～４の整数である。

【００５２】

フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位（ｃ１）は（メタ）アクリレート系繰り返し単位であることが好ましい。

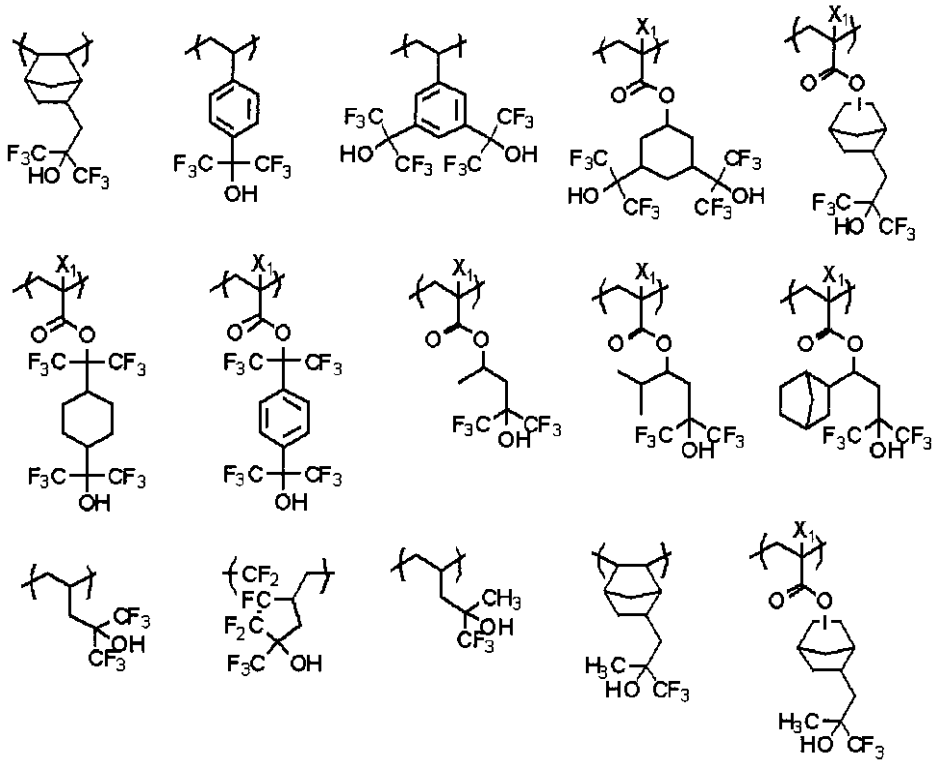
以下、繰り返し単位（ｃ１）の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、X_1は、水素原子、－CH_3、－Ｆ又は－CF_3を表し、X_2は、－Ｆ又は－CF_3を表す。

【化８】



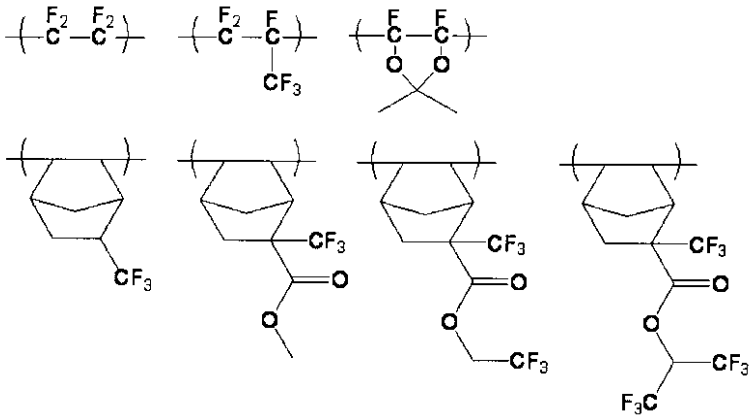
【００５３】

【化９】



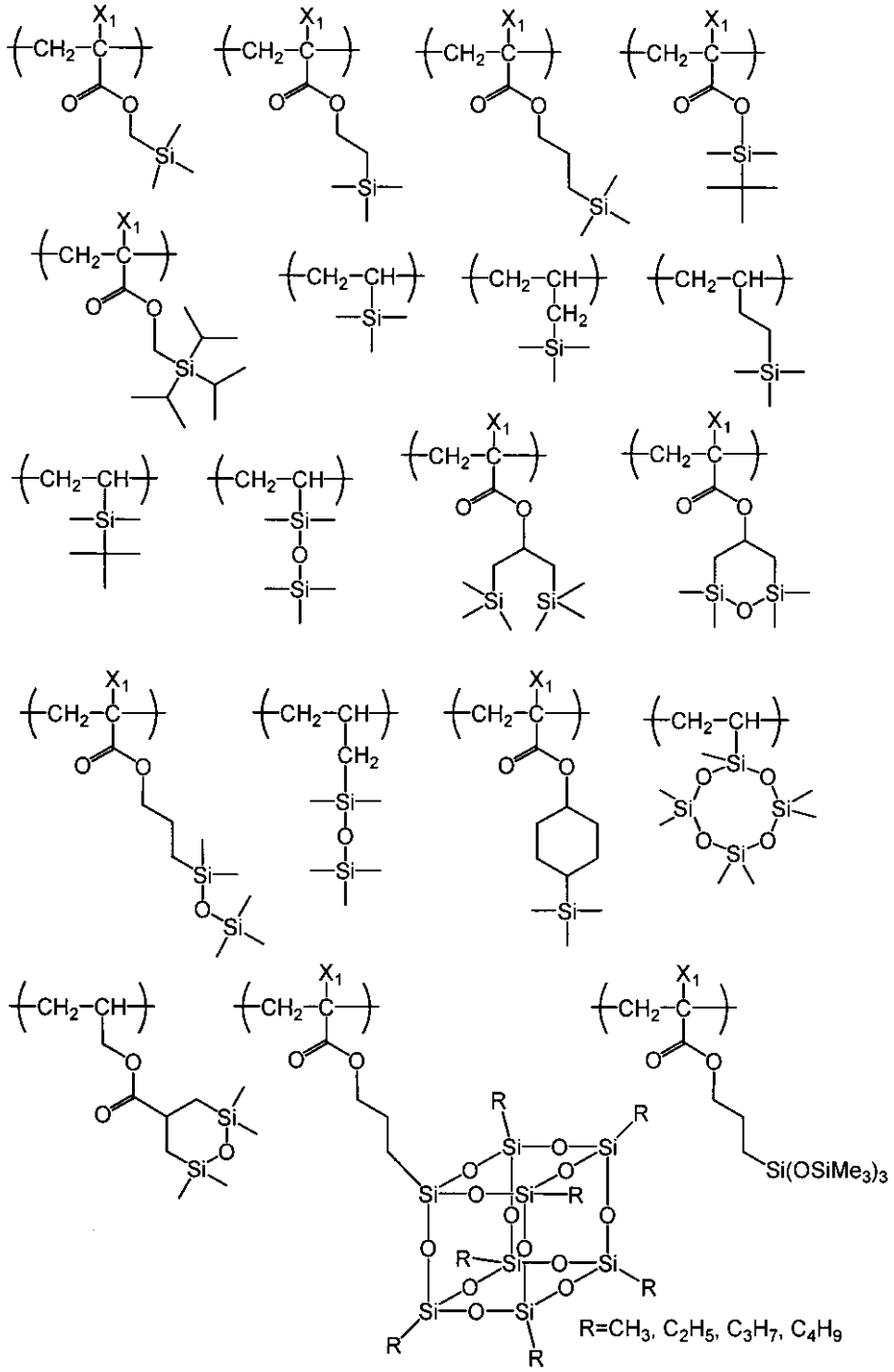
【００５４】

【化１０】



【００５５】

【化１１】



【００５６】

樹脂（Ｃ）は、下記（ｘ）～（ｚ）の群から選ばれる基を少なくとも１つ含有する。

（ｘ）アルカリ可溶基、

（ｙ）アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（以下、「極性変換基」ともいう。）

（ｚ）酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基。

【００５７】

好ましくは、（ｘ）アルカリ可溶基、（ｙ）極性変換基であり、（ｙ）極性変換基がより好ましい。

（ｘ）アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アル

コール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げられる。

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

【００５８】

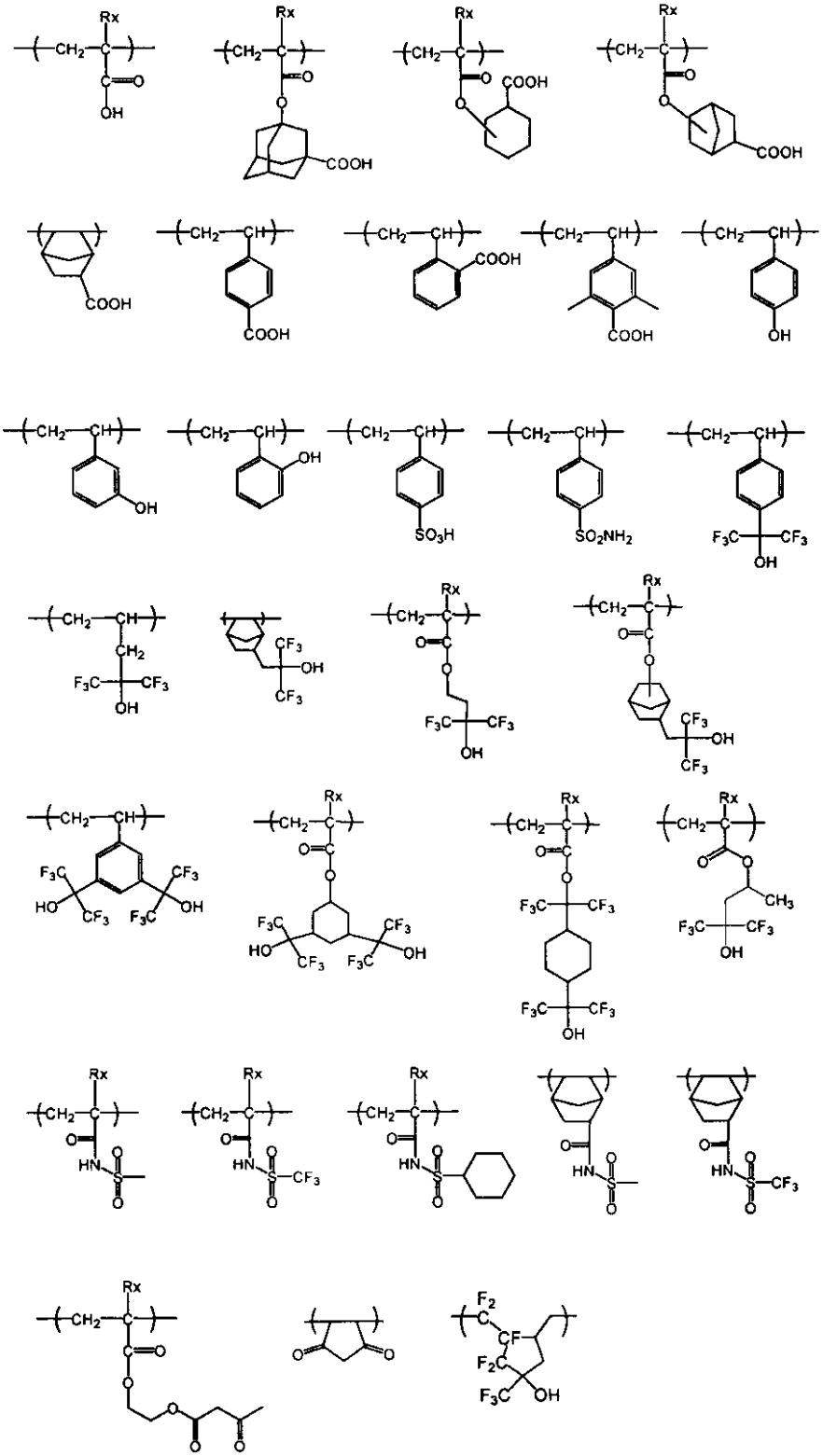
アルカリ可溶性基（ｘ）を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。

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

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

【化１２】

式中ＲｘはH、CH_3、CF_3、CH_2OHを表す。



【００５９】

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

しくはラクトン基である。

【００６０】

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

【００６１】

極性変換基（ｙ）を有する繰り返し単位（ｃ）の具体例としては、後述する樹脂（Ａ）で挙げるラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものを挙げることができる。該繰り返し単位（ｃ）の含有量は、樹脂（Ｃ）中の全繰り返し単位に対し、１～４０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは３～３０ｍｏｌ％、更に好ましくは５～１５ｍｏｌ％である。

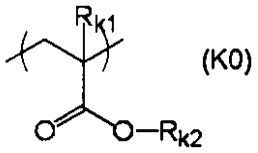
【００６２】

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

【００６３】

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

【化１３】



【００６４】

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

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

【００６５】

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

【００６６】

極性変換基とは、上述したようにアルカリ現像像液の作用により分解しアルカリ現像液中での溶解度が増大する基を表す。極性変換基としては、一般式（ＫＡ－１）または（ＫＢ－１）で表される部分構造におけるＸで表される基であることが好ましい。

【化１４】



【００６７】

一般式（ＫＡ－１）または（ＫＢ－１）におけるＸは、カルボン酸エステル基：－ＣＯＯ－、酸無水物基：－Ｃ（Ｏ）ＯＣ（Ｏ）－、酸イミド基：－ＮＨＣＯＮＨ－、カルボン酸チオエステル基：－ＣＯＳ－、炭酸エステル基：－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、硫酸エステル基：－ＯＳＯ$_2$Ｏ－、スルホン酸エステル基：－ＳＯ$_2$Ｏ－を表す。

Ｙ^{1}及びＹ^{2}は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

【００６８】

なお、繰り返し単位（ｃ）は、一般式（ＫＡ－１）または（ＫＢ－１）で表される部分構造を有する基を有することで、好ましいアルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有

するが、一般式（ＫＡ－１）で表される部分構造、Y^1及びY^2が１価である場合の（ＫＢ－１）で表される部分構造の場合のように、該部分構造が結合手を有しない場合は、該部分構造を有する基とは、該部分構造における任意の水素原子を少なくとも１つ除いた１価以上の基を有する基である。

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

【００６９】

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

【００７０】

まず、一般式（ＫＡ－１）で表される部分構造について説明する。

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

一般式（ＫＡ－１）で表される環構造は、置換基を有していてもよく、例えば、置換基Z_{ka1}をｎｋａ個有していてもよい。

【００７１】

Z_{ka1}は、複数ある場合はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基、ラクトン環基、または電子求引性基を表す。

Z_{ka1}同士が連結して環を形成しても良い。Z_{ka1}同士が連結して形成する環としては、例えば、シクロアルキル環、ヘテロ環（環状エーテル環、ラクトン環など）が挙げられる。

【００７２】

ｎｋａは０～１０の整数を表す。好ましくは０～８の整数、より好ましくは０～５の整数、さらに好ましくは１～４の整数、最も好ましくは１～３の整数である。

Z_{ka1}としての電子求引性基は、後述のY^1及びY^2としての電子求引性基と同様である。尚、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

【００７３】

Z_{ka1}は好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、または電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基または電子求引性基である。尚、エーテル基としては、アルキル基またはシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基は前記と同義である。

Z_{ka1}としてのハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【００７４】

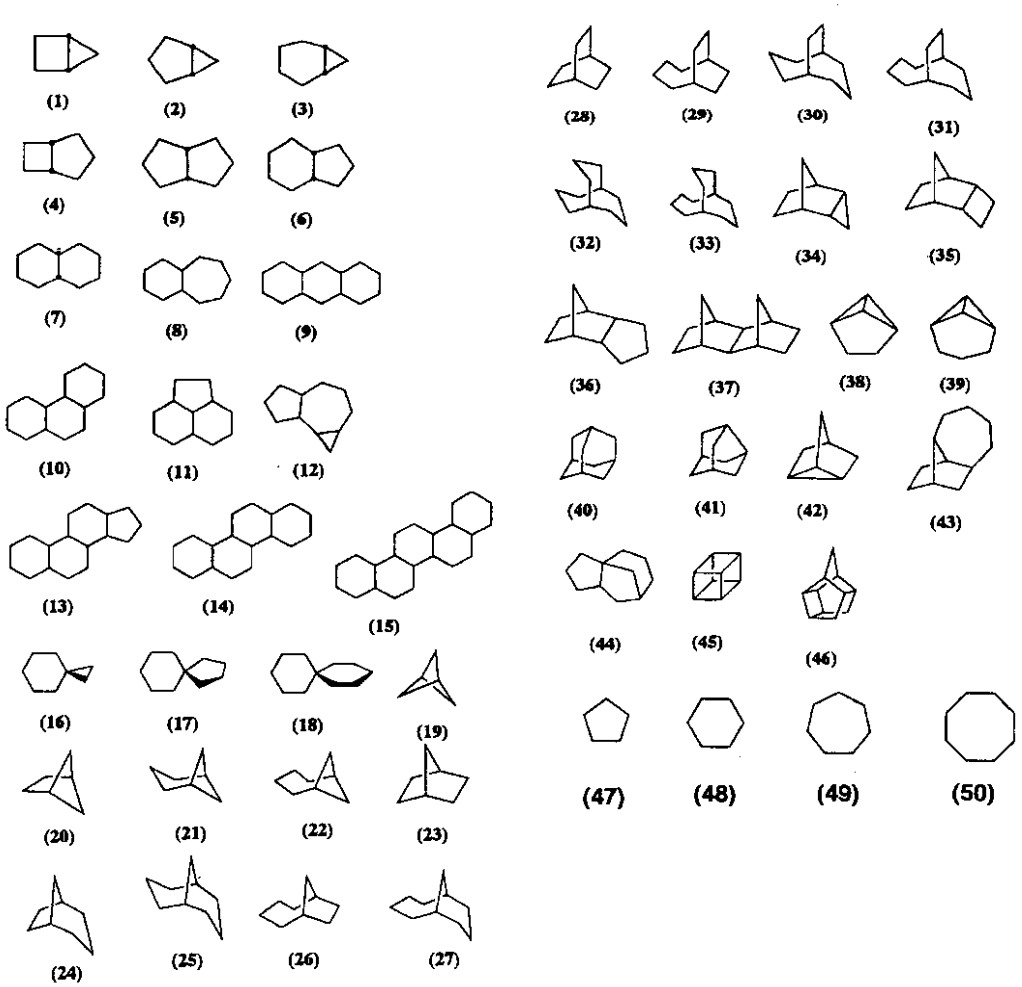
Z_{ka1}としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数１～３０、さらに好ましくは１～２０であり、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数３～３０、さらに好ましくは３～２０であり、例えば、ｉ－プロピル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ペンチル基、ｔ－ペンチル基、ｉ－ヘキシル基、ｔ－ヘキシル基、ｉ－ヘプチル基、ｔ－ヘプチル基、ｉ－オクチル基、ｔ－オクチル基、ｉ－ノニル基、ｔ－デカノイル基等が挙げられる。メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが好ましい。

【００７５】

Z_{ka1}としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよい。多環型の場合、シクロアルキル基は有橋式であってもよい。即ち、この場

合、シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数５以上のビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数６～２０のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、α－ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基あるいは下記構造等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【化１５】



【００７６】

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

【００７７】

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基を表す。上記アルコキシ基としては、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭

素数１～４個のものを挙げることができる。アルキル基及びアルコキシ基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～４）等を挙げることができる。

【００７８】

また、上記基は更に置換基を有していてもよく、更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フエネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【００７９】

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

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

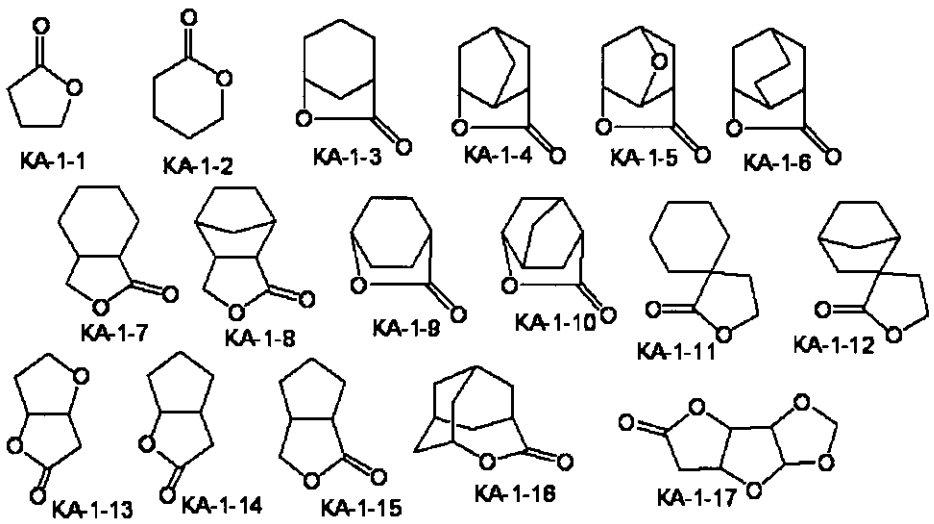
【００８０】

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

【００８１】

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

【化１６】



【００８２】

上記ラクトン環構造を含有する構造は、置換基を有していても有していなくてもよい。

好ましい置換基としては、上記一般式（ＫＡ－１）が示す環構造が有してもよい置換基Z_{ka1}と同様のものが挙げられる。

【００８３】

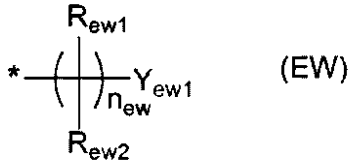
次に、一般式（ＫＢ－１）で表される部分構造について説明する。

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

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

電子求引性基は、下記式（ＥＷ）で示す部分構造である。式（ＥＷ）における＊は（ＫＡ－１）に直結している結合手、または（ＫＢ－１）中のＸに直結している結合手を表す。

【化１７】



【００８４】

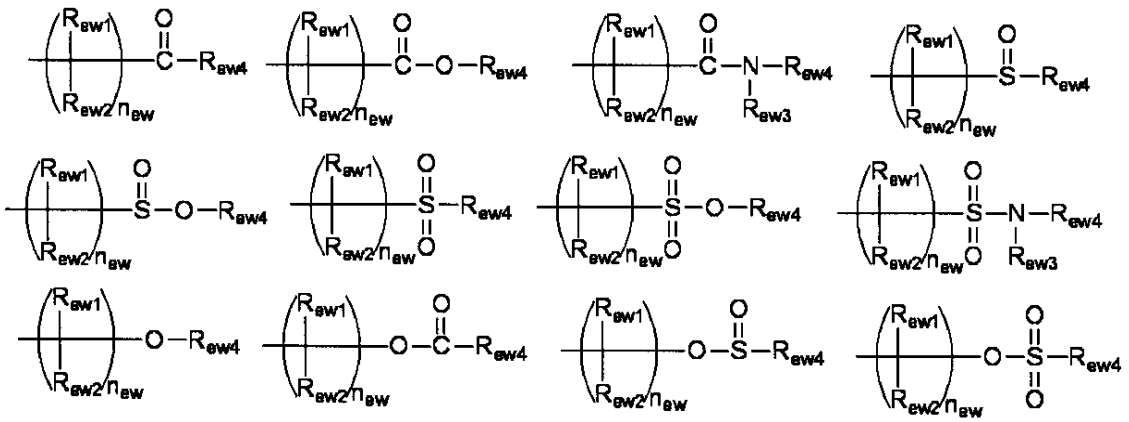
式（ＥＷ）中、

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

【００８５】

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

【化１８】



【００８６】

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

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

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

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

【００８７】

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

【００８８】

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

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

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

【００８９】

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

【００９０】

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

【００９１】

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

【００９２】

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

【００９３】

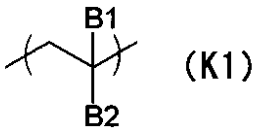
繰り返し単位（ｃ）が、同一の側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかと、極性変換基とを有する繰り返し単位（ｃ’）であっても、極性変換基を有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子を有さない繰り返し単位（ｃ＊）であっても、１つの側鎖上に極性変換基を有し、かつ、同一繰り返し単位内の前記側鎖と異なる側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位（ｃ”）であってもよいが、樹脂（Ｃ）は繰り返し単位（ｃ）として繰り返し単位（ｃ’）を有することがより好ましい。

【００９４】

尚、樹脂（Ｃ）が、繰り返し単位（ｃ＊）を有する場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位（上述した繰り返し単位（ｃ１））とのコポリマーであることが好ましい。また、繰り返し単位（ｃ”）における、極性変換基を有する側鎖とフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する側鎖とは、主鎖中の同一の炭素原子に結合している、すなわち下記式（Ｋ１）のような位置関係にあることが好ましい。

式中、Ｂ１はアルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有する部分構造、Ｂ２はフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する部分構造を表す。

【化１９】



【００９５】

また、繰り返し単位（ｃ＊）及び繰り返し単位（ｃ”）においては、極性変換基が、一般式（ＫＡ－１）で示す構造における－ＣＯＯ－で表される部分構造であることがより好ましい。

【００９６】

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

【００９７】

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

【００９８】

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

【００９９】

アルカリ現像後における膜の上記後退接触角は、以下に示す膜について、後掲の実施例に記載の拡張収縮法により測定した場合の接触角である。すなわち、シリコンウエハ（８インチ口径）上に有機反射防止膜ＡＲＣ２９Ａ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で、６０秒間ベークを行い形成された膜厚９８ｎｍの反射防止膜上に、本発明の組成物を塗布し、１２０℃で６０秒間ベークを行い、膜厚１２０ｎｍの膜を形成する。この膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）で３０秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して得られる膜についての、拡張収縮法による接触角である。

【０１００】

樹脂（Ｃ）のアルカリ現像液に対する加水分解速度は０．００１ｎｍ／秒以上であることが好ましく、０．０１ｎｍ／秒以上であることがより好ましく、０．１ｎｍ／秒以上であることがさらに好ましく、１ｎｍ／秒以上であることが最も好ましい。

ここで樹脂（Ｃ）のアルカリ現像液に対する加水分解速度は２３℃のＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液）（２．３８質量％）に対して、樹脂（Ｃ）のみで樹脂膜を製膜した際の膜厚が減少する速度である。

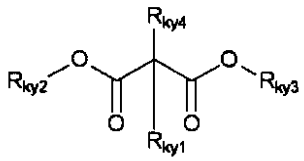
【０１０１】

本発明の樹脂（Ｃ）は、少なくとも２つ以上の極性変換基を有する繰り返し単位（ｃ）

を含有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することが好ましい。

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

【化２０】



(KY-1)

【０１０２】

一般式（ＫＹ－１）において、

R_{ky1}、R_{ky4}はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、またはアリール基を表す。或いは、R_{ky1}、R_{ky4}が同一の原子と結合して二重結合を形成していてもよく、例えばR_{ky1}、R_{ky4}が同一の酸素原子と結合してカルボニル基の一部（＝Ｏ）を形成してもよい。

【０１０３】

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

【０１０４】

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

【０１０５】

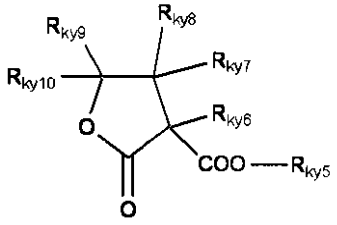
R_{ky1}、R_{ky4}は具体的には式（ＫＡ－１）におけるZ_{ka1}と同様の基が挙げられる。

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

【０１０６】

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

【化２１】



(KY-2)

【０１０７】

式（ＫＹ－２）中、

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

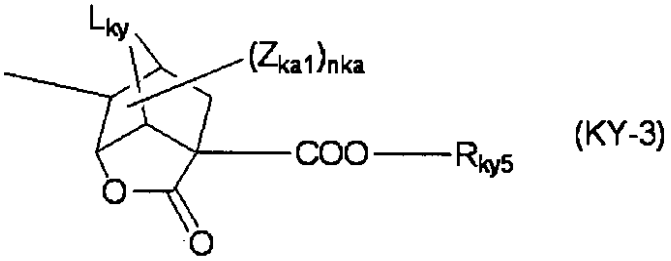
R_{ky6}～R_{ky10}は、２つ以上が互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

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

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

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

【化２２】



(KY-3)

【０１０８】

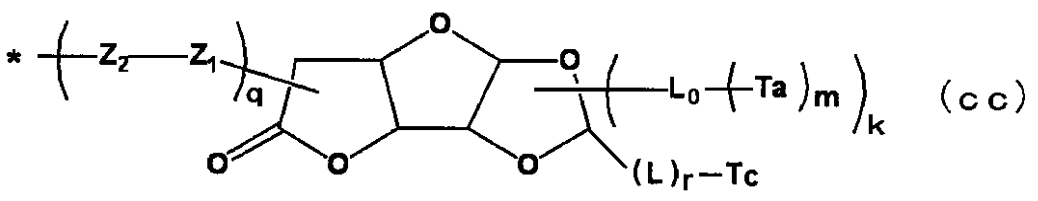
式（ＫＹ－３）中、　Z_{ka1}、ｎｋａは各々前記一般式（ＫＡ－１）と同義である。R_{ky5}は前記式（ＫＹ－２）と同義である。

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

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

繰り返し単位（ｃ）のより具体的な構造としては、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が好ましい。

【化２３】

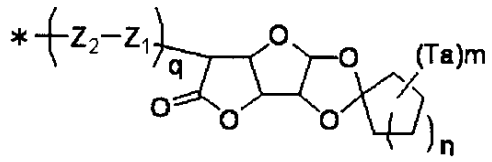


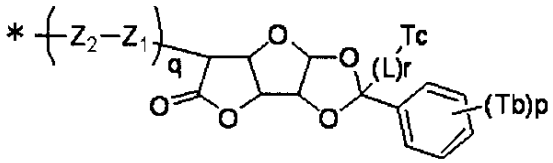
(cc)

【０１０９】

一般式（ｃｃ）において、
Z_1は、それぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、好ましくはエステル結合を表す。
【０１１０】
Z_2は、それぞれ独立に、鎖状もしくは環状アルキレン基を表し、好ましくは、炭素数１もしくは２のアルキレン基または炭素数５～１０のシクロアルキレン基を表す。
【０１１１】
Ｔａは、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基または電子求引性基（前記一般式（ＫＢ－１）におけるY^1及びY^2としての電子求引性基と同義である）を表し、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、電子求引性基を表し、さらに好ましくは電子求引性基を表す。Ｔａが複数個ある場合には、Ｔａ同士が結合して、環を形成しても良い。
【０１１２】
L_0は、単結合またはｍ＋１価の炭化水素基（好ましくは炭素数２０以下）を表し、好ましくは単結合を表す。L_0としての単結合は、ｍが１の場合である。L_0としてのｍ＋１価の炭化水素基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、または、これらの組み合わせから、任意の水素原子をｍ－１個除いたｍ＋１価の炭化水素基を表す。
【０１１３】
Ｌは、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はエーテル基を表す。
【０１１４】
Ｔｃは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基または電子求引性基（前記一般式（ＫＢ－１）におけるY^1及びY^2としての電子求引性基と同義である）を表す。
【０１１５】
＊は、樹脂の主鎖または側鎖への結合手を表す。すなわち、式（ｃｃ）で表される部分構造が主鎖に直結していてもよいし、樹脂の側鎖に、式（ｃｃ）で表される部分構造が結合していてもよい。
ｍは、１～２８の整数を表し、好ましくは１～３の整数であり、更に好ましくは１である。
ｋは、０～２の整数を表し、好ましくは１である。
ｑは、０～５の整数を表し、好ましくは１または２である。
ｒは、０～５の整数を表す。
なお、－(Ｌ)ｒ－Ｔｃの代わりに、$－L_0－(Ta)_m$が置換していてもよい。
糖ラクトンの末端にフッ素原子を有する場合、そして同一繰り返し単位内の糖ラクトン側の側鎖と異なる側鎖上にフッ素原子を有する場合（繰り返し単位（ｃ“））も好ましい。

繰り返し単位（ｃ）の更に具体的な構造として、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が挙げられる。
【化２４】


(ca-2)


(cb-2)

【０１１６】
一般式（ｃａ－２）および（ｃｂ－２）において、
ｎは、０～１１の整数を表す。

ｐは、０～５の整数を表す。

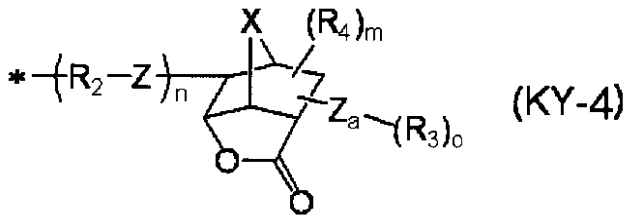
Ｔｂは、独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基または電子求引性基（前記一般式（ＫＢ－１）におけるY^1及びY^2としての電子求引性基と同義である）を表す。Ｔｂが複数個ある場合には、Ｔｂ同士が結合して、環を形成しても良い。

Z_1、Z_2、Ｔａ、Ｔｃ、Ｌ、＊、ｍ、ｑ、ｒは、一般式（ｃｃ）におけるものと同意であり、好ましいものも同様である。

【０１１７】

一般式（ｃ）は、一態様において、一般式（ＫＹ－４）で表わされる部分構造を有する繰り返し単位である。

【化２５】



(KY-4)

【０１１８】

一般式（ＫＹ－４）に於いて、

R_2は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R_3は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換され、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

R_4は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、またはＲ－Ｃ(＝Ｏ)－もしくはＲ－Ｃ(＝Ｏ) Ｏ－で表される基（Ｒは、アルキル基もしくはシクロアルキル基を表す。）を表す。R_4が複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよく、また、２つ以上のR_4が結合し、環を形成していても良い。

【０１１９】

Ｘは、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

【０１２０】

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

【０１２１】

＊は、樹脂の主鎖または側鎖への結合手を表す。

ｏは、置換基数であって、１～７の整数を表す。

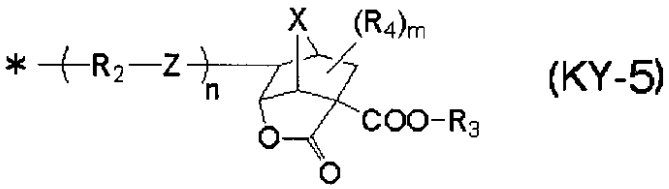
ｍは、置換基数であって、０～７の整数を表す。

ｎは、繰り返し数を表し、０～５の整数を表す。

$-R_2-Z-$の構造として好ましくは、$-(CH_2)_l-COO-$で表される構造が好ましい（ｌは１～５の整数を表す）。

より好ましくは一般式（ＫＹ－５）で表わされる部分構造を有する繰り返し単位である。

【化２６】



(KY-5)

【０１２２】

一般式（ＫＹ－５）に於いて、

R_2は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

【０１２３】

R_3は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換され、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

【０１２４】

R_4は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、またはＲ－Ｃ(＝Ｏ)－もしくはＲ－Ｃ(＝Ｏ)Ｏ－で表される基（Ｒは、アルキル基もしくはシクロアルキル基を表す。）を表す。R_4が複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよく、また、２つ以上のR_4が結合し、環を形成していても良い。

【０１２５】

Ｘは、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

【０１２６】

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

【０１２７】

＊は、樹脂の主鎖または側鎖への結合手を表す。

【０１２８】

ｎは、繰り返し数を表し、０～５の整数を表す。

【０１２９】

ｍは、置換基数であって、０～７の整数を表す。

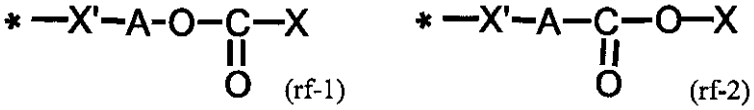
【０１３０】

$-R_2-Z-$の構造として好ましくは、$-(CH_2)_l-COO-$で表される構造が好ましい（ｌは１～５の整数を表す）。

【０１３１】

繰り返し単位（ｃ）の具体的な構造として、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が挙げられる。

【化２７】



【０１３２】

一般式（ｒｆ－１）および（ｒｆ－２）中、

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

Ａは、単結合又は２価の連結基を表し、好ましくは、単結合又はフッ素原子で置換され

ていてもよいアルキレン基、フッ素原子で置換されていてもよいシクロアルキレン基を表す。

Ｘは、電子求引性基を表し、好ましくは、フッ化アルキル基、フッ化シクロアルキル基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラルキル基である。

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

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

【０１３３】

繰り返し単位(ｃ)におけるフッ素原子を有する部分構造は、前記と同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）で表される基を挙げることができる。

【０１３４】

繰り返し単位(ｃ)における珪素原子を有する部分構造は、前記と同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）で表される基を挙げることができる。

【０１３５】

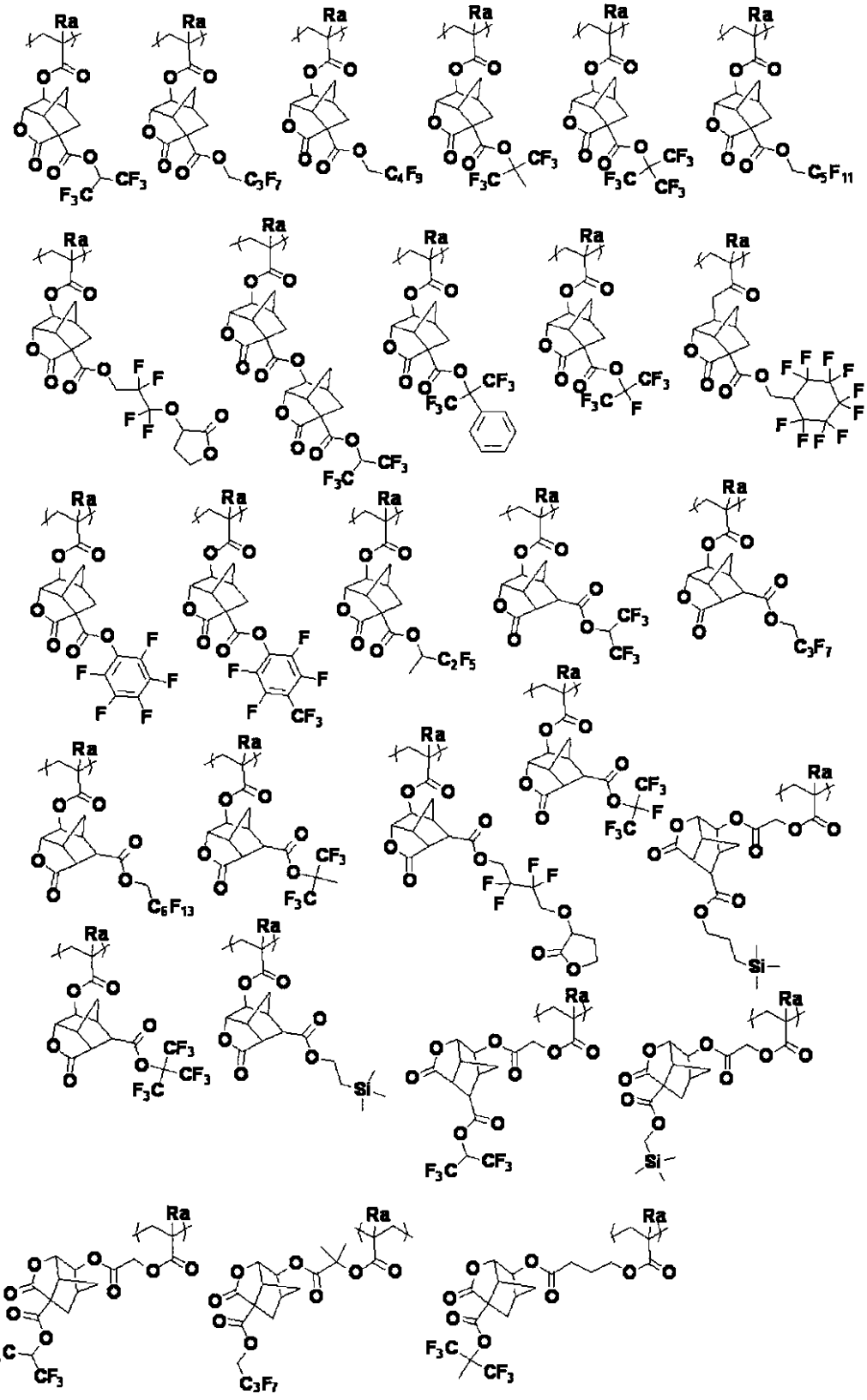
樹脂（Ｃ）に於ける、繰り返し単位（ｃ）の含有率は、樹脂（Ｃ）中の全繰り返し単位に対し、１０～１００ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは２０～１００ｍｏｌ％、更に好ましくは３０～１００ｍｏｌ％、もっとも好ましくは４０～１００ｍｏｌ％である。

アルカリ現像液中での溶解度が増大する基とを有する繰り返し単位（ｃ）の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【０１３６】

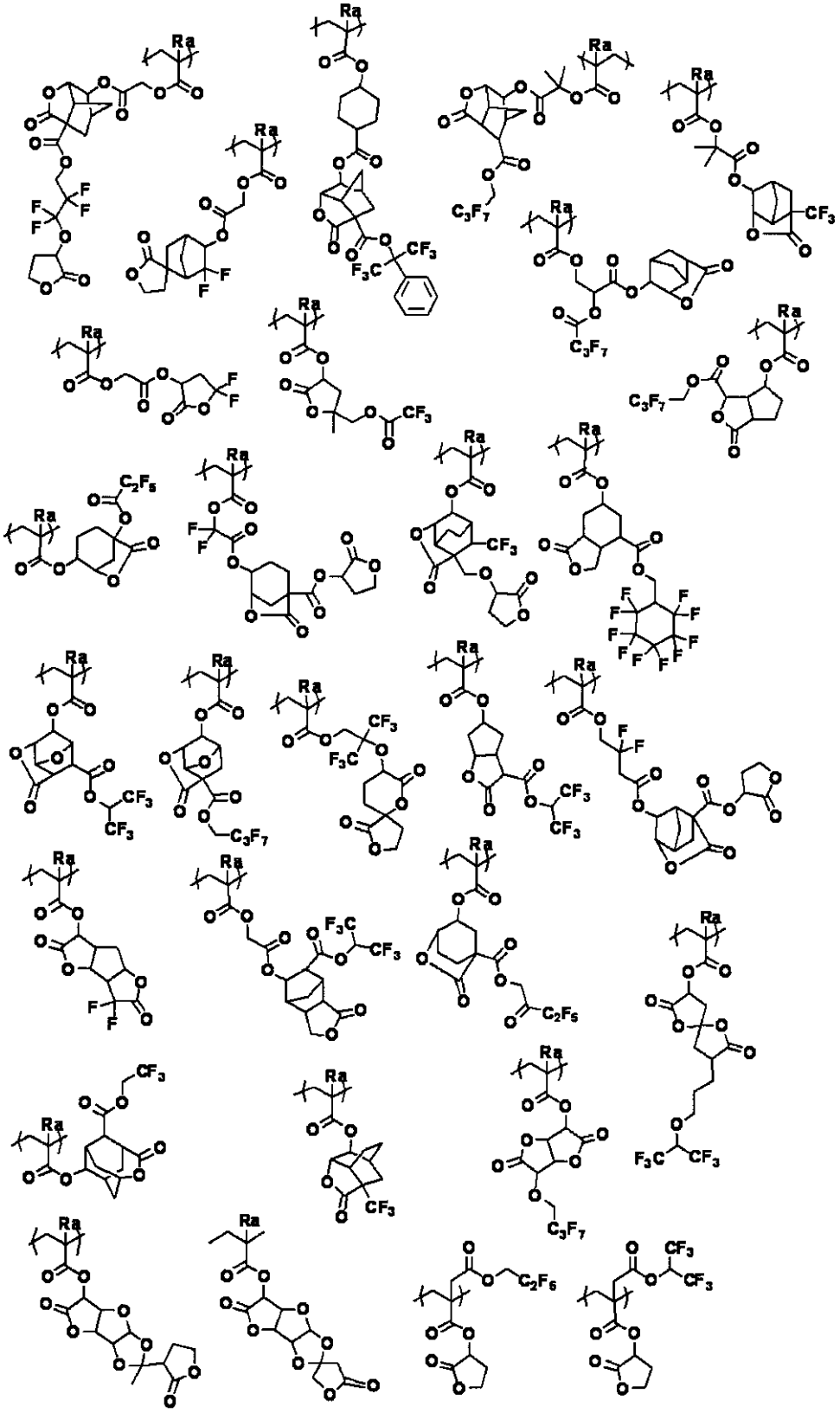
Ｒａは水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

【化２８】



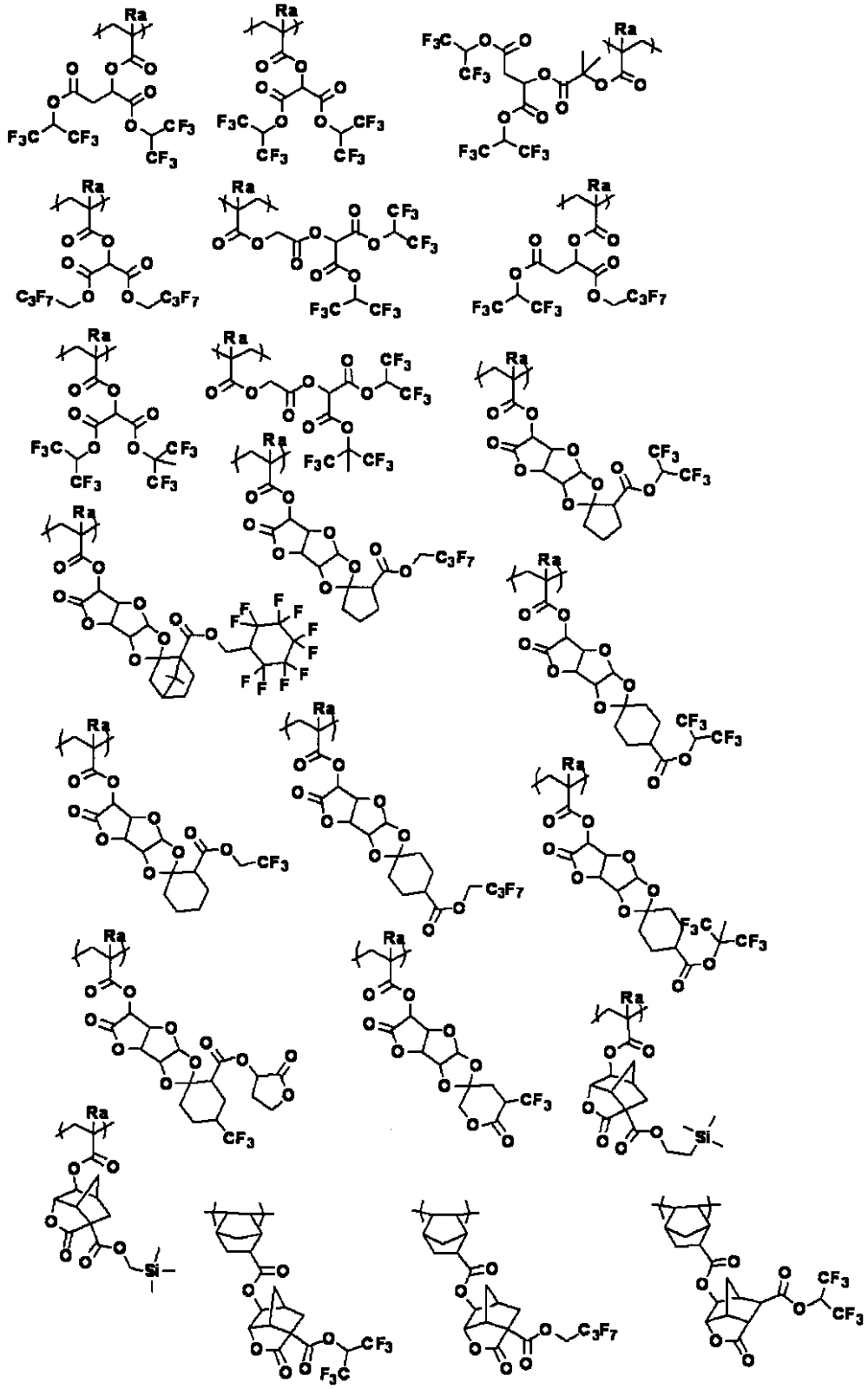
【０１３７】

【化２９】



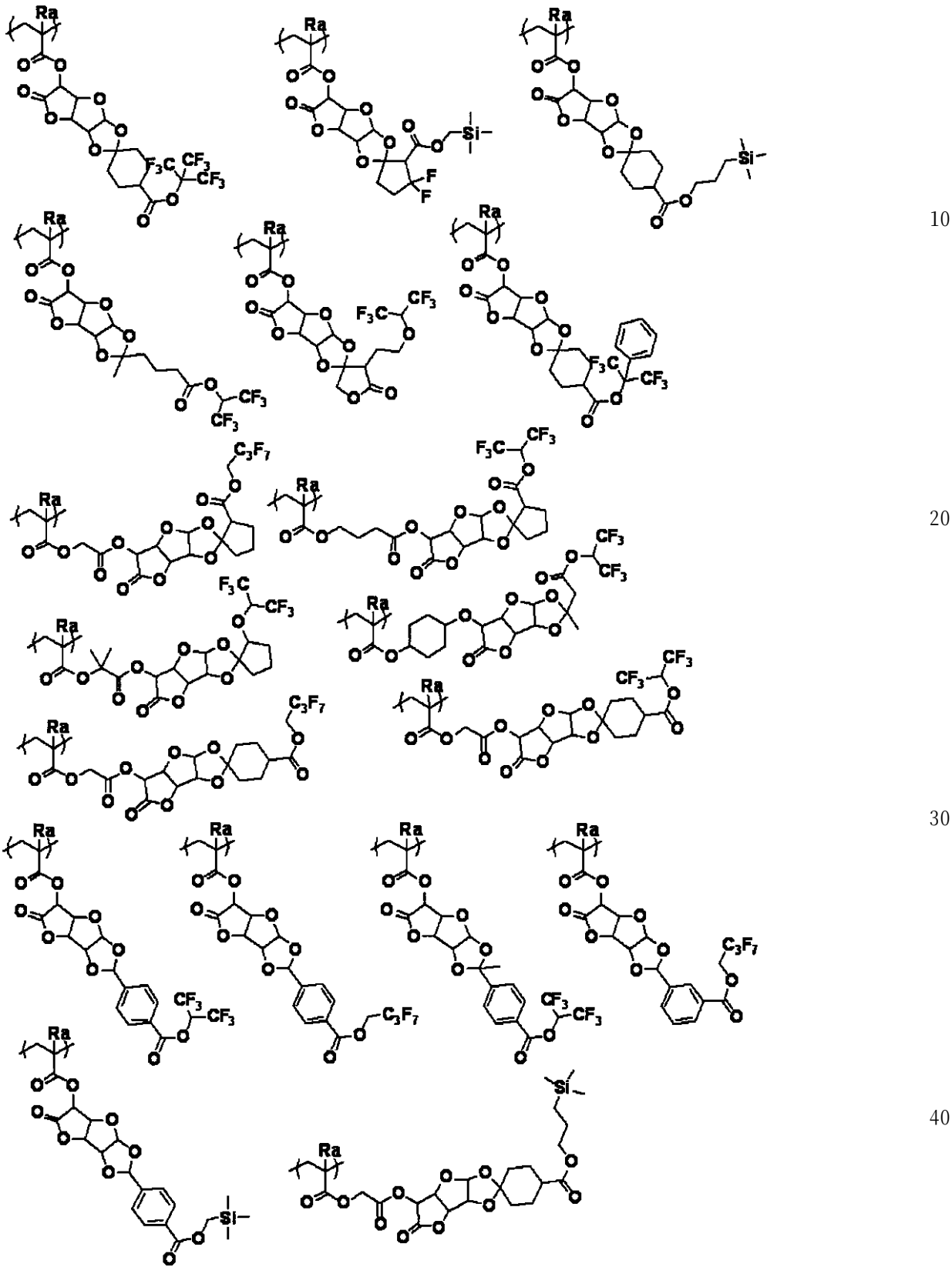
【０１３８】

【化３０】



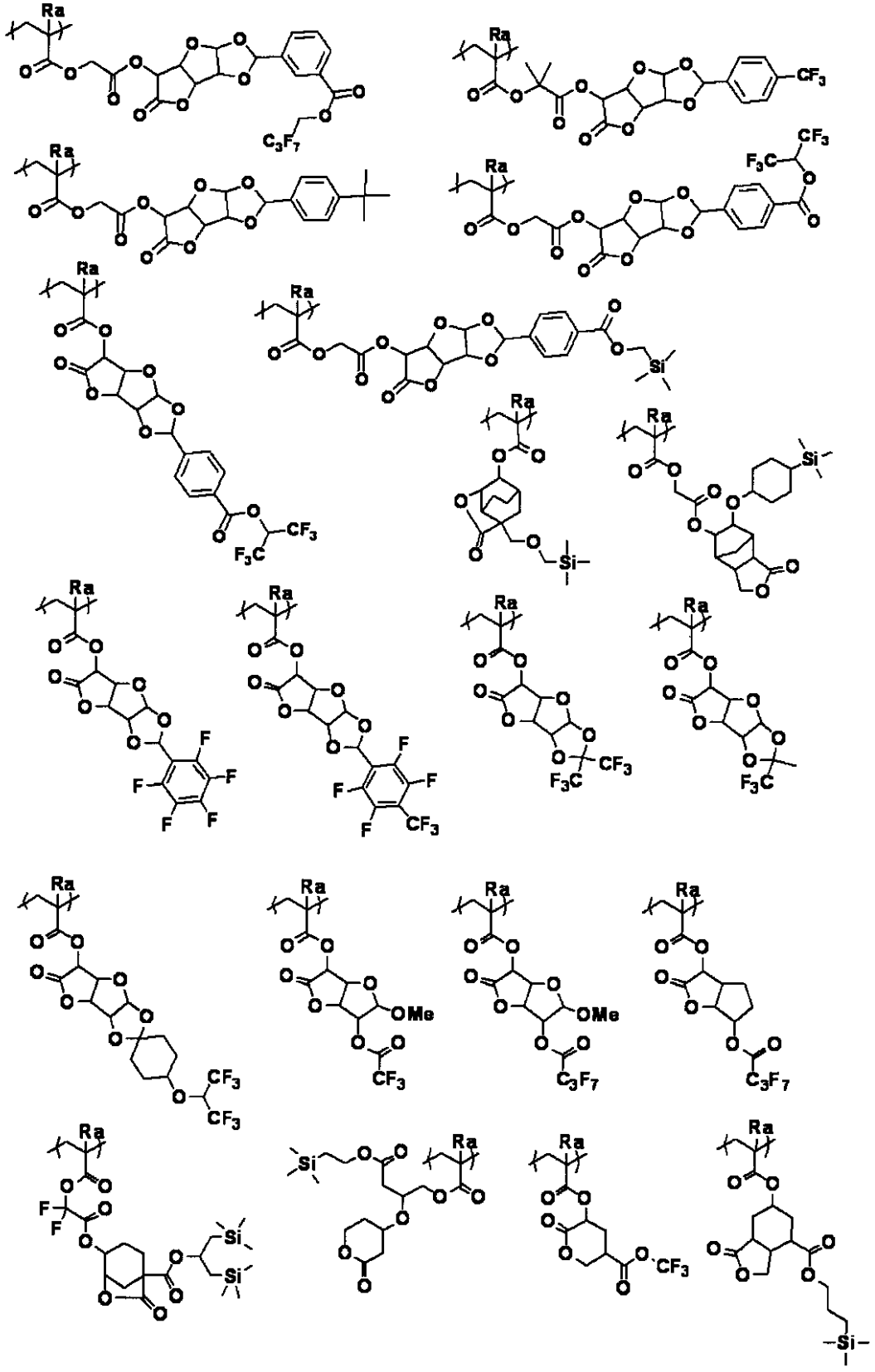
【０１３９】

【化３１】



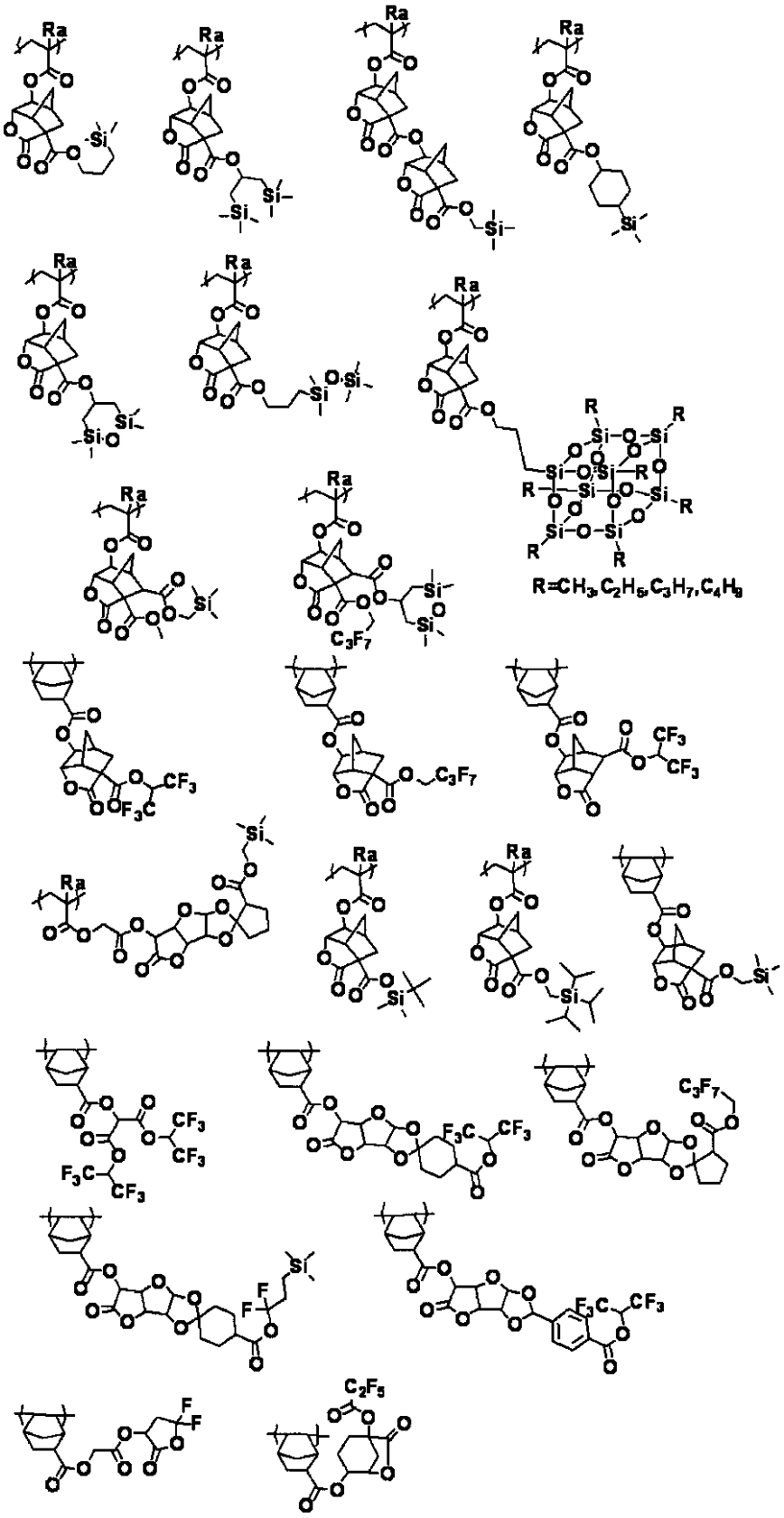
【０１４０】

【化３２】



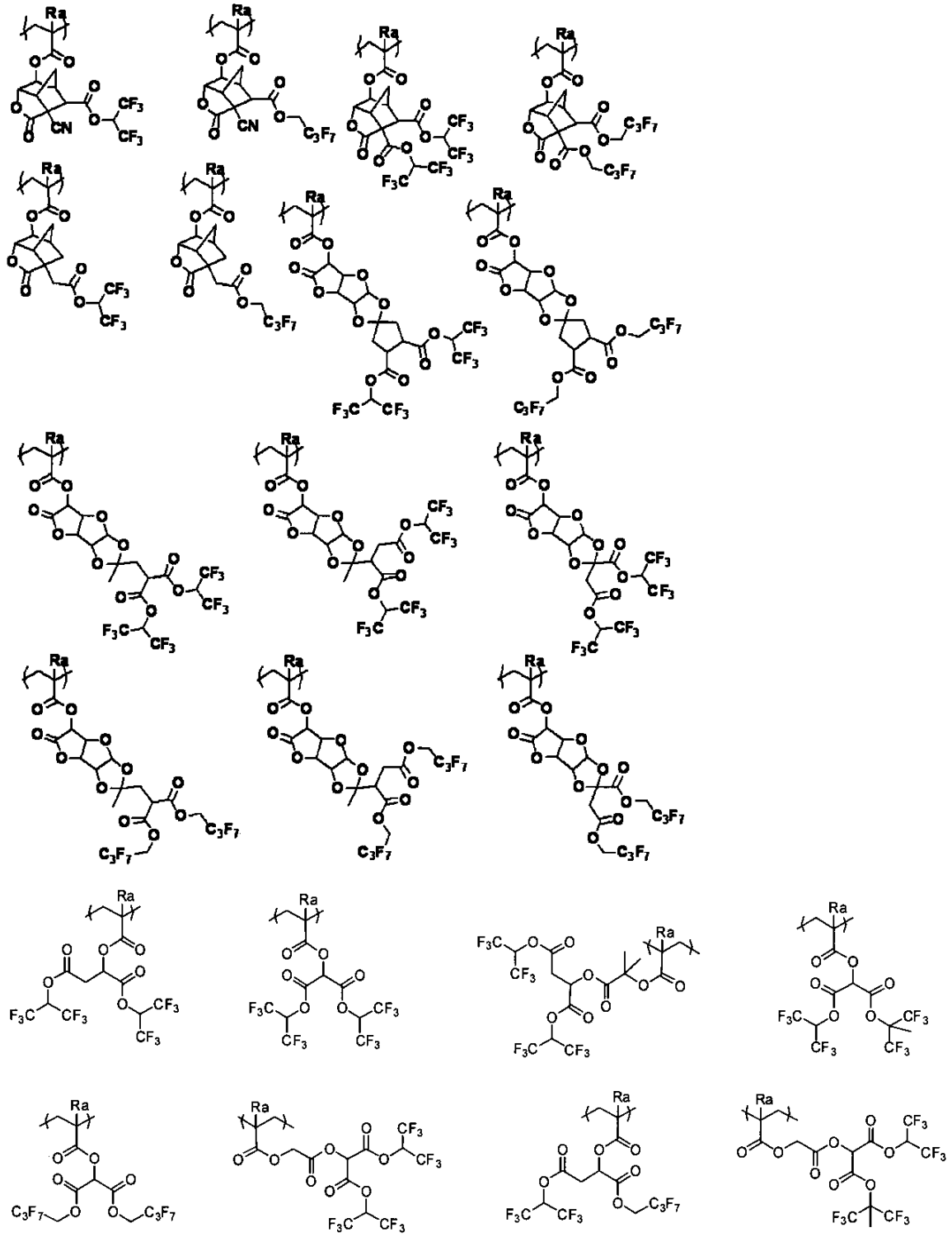
【０１４１】

【化３３】



【０１４２】

【化３４】

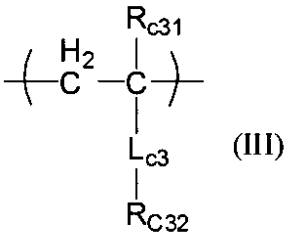


【０１４３】

樹脂（Ｃ）に於ける、酸の作用により分解する基（ｚ）を有する繰り返し単位は、後述する樹脂（Ａ）で挙げる酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。樹脂（Ｃ）に於ける、酸の作用により分解する基（ｚ）を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ｃ）中の全繰り返し単位に対し、１～８０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは１０～８０ｍｏｌ％、更に好ましくは２０～６０ｍｏｌ％である。

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

【化３５】



(III)

【０１４４】

一般式（ＩＩＩ）に於いて、

R_{c31}は、水素原子、アルキル基、またはフッ素で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は－CH_2－Ｏ－Rac_2基を表す。式中、Rac_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R_{c31}は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

L_{c3}は、単結合又は２価の連結基を表す。

【０１４５】

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

シクロアルキル基は、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数３～２０のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数３～２０のシクロアルケニル基が好ましい。

【０１４６】

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

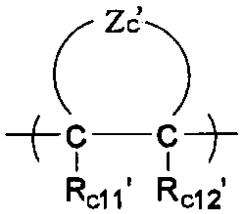
【０１４７】

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

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

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

【化３６】



（ＣＩＩ－ＡＢ）

【０１４８】

式（CII-ＡＢ）中、

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

【０１４９】

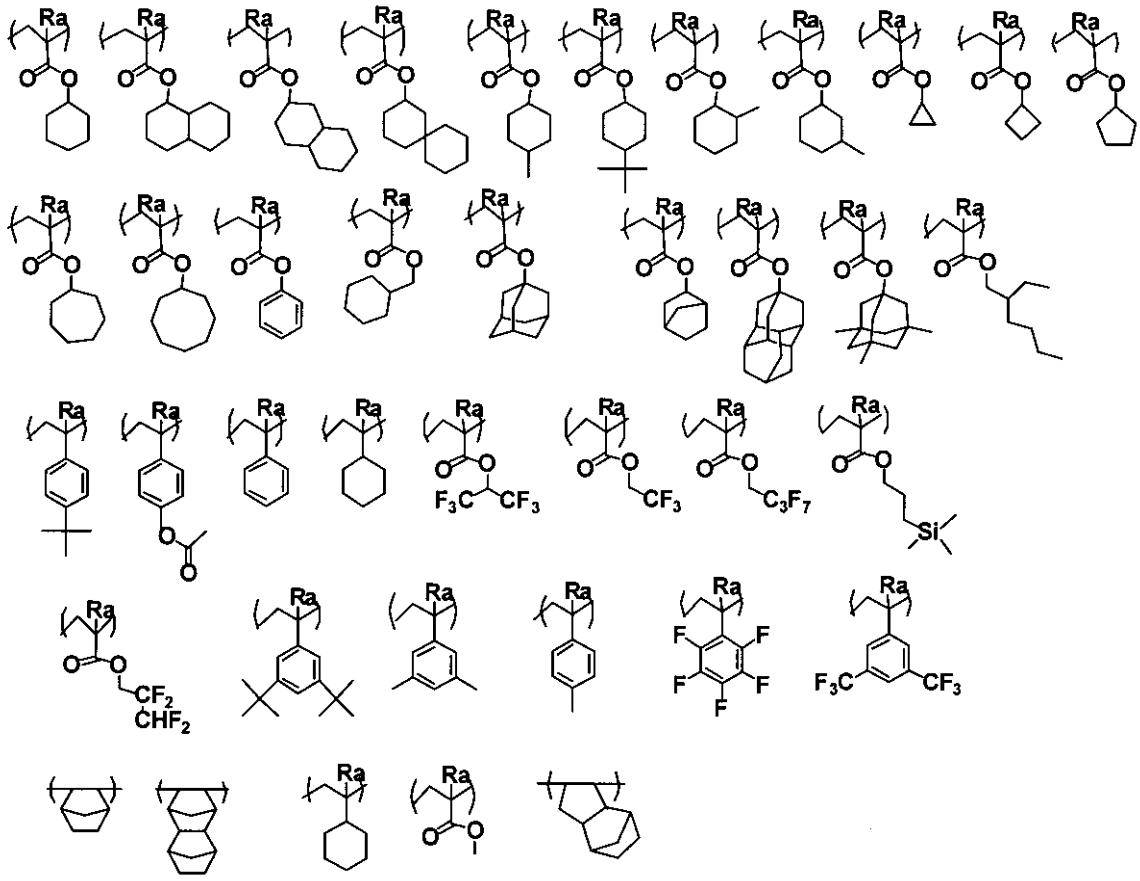
Ｚｃ'は、結合した２つの炭素原子（Ｃ－Ｃ）を含み、脂環式構造を形成するための原

子団を表す。

【０１５０】

以下に一般式（ＩＩＩ）、（ＣＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Ｒａは、Ｈ、CH_3、CH_2OH、CF_3又はＣＮを表す。

【化３７】



【０１５１】

樹脂（Ｃ）は、少なくとも１つの分岐部を介してポリマー鎖を３つ以上有する、いわゆる分岐ポリマーである。ここで、ポリマー鎖とは、繰り返し単位を複数持つものである。

分岐ポリマーである樹脂（Ｃ）は、従来用いられている、１つのポリマー鎖のみで構成されている直鎖状ポリマーとはその構造が異なる。分岐ポリマーに関しては石津浩二編著「分岐ポリマーのナノテクノロジー」（アイピーシー）第１章、第６章、第７章、および野瀬卓平、中浜精一、宮田清蔵編「大学院 高分子化学」（講談社）ｐ．３９に記載されている。一般に分岐ポリマーは枝分かれ（分岐）構造に由来した物性を有するため、通常の直鎖状ポリマーとは、溶液、固体物性が大きく異なることが知られている。

【０１５２】

樹脂（Ｃ）の分岐ポリマーとして、例えば、くし型ポリマー、星型ポリマー、およびハイパーブランチドポリマーが挙げられる。樹脂（Ｃ）として好ましくは、くし型ポリマー及び星型ポリマーであり、より好ましくは星型ポリマーである。

【０１５３】

くし型ポリマーとは幹に多数の枝が等間隔に出ている分岐ポリマーである。くし型ポリマーのうち、側鎖（枝）が主鎖（幹）とは異なる構成または配置を持つものはグラフトポリマーと呼ばれる。星型ポリマーとは原子あるいは原子団を核とし、３つ以上の複数の分岐鎖が放射状に伸びた構造の分岐ポリマーである。

【０１５４】

上記分岐ポリマーの分岐鎖の有無を確認する方法としては、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）－光散乱測定による方法が挙げられる。すなわち、ポリマーのＧＰＣ／ＭＡＬＬＳ（多角度光散乱）測定を行い、各溶出位置において、散乱光強度の傾きより$<R^2>^{1/2}$（半径Ｒの２乗平均の平方根）を求め、散乱光強度の切片より重量平均分子量Ｍｗを求め、$<R^2>^{1/2}$とＭｗの対数をプロットして最小２乗法によりその傾きαを計算する。あるポリマーＸの傾きα_xと、該ポリマーＸと単量体種が同一で共重合組成の類似した直鎖ポリマー（例えば、共重合組成の誤差が１０％以内、即ち、２種のポリマー各々における最も多く含有する同一の繰り返し単位の含有量（モル％）の差が１０モル％以内）の場合の傾きα_lを比較すると、（α_l／α_x）＞１となる場合、ポリマーＸに分岐鎖が存在し、（α_l／α_x）の値が１より大きいほどポリマーＸの分子中の分岐の割合が大きく、（α_l／α_x）≦１の場合、ポリマーＸは分岐鎖を有していないと評価する。本発明の分岐ポリマーを用いた場合に上記プロットで得られる傾きをα_bとすると、（α_l／α_b）の値は、好ましくは１．０２以上、より好ましくは１．０３以上、更に好ましくは１．０４以上、最も好ましくは１．０５以上である。

【０１５５】

上記分岐ポリマーを形成する各ポリマー鎖（幹部、枝部に限らず）の重合に関しては従来の技術（ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、またはリビングラジカル重合、リビングカチオン重合、リビングアニオン重合といった連鎖重合や縮合重合）を適用することができるが、連鎖重合が好ましい。すなわち、上記分岐ポリマーを形成する各ポリマー鎖は、ビニル型の繰り返し単位からなることが好ましい。また、重合法としては連鎖重合の中でもラジカル重合およびリビングラジカル重合が特に好ましい。

【０１５６】

各分岐ポリマーの合成法について説明する。

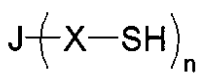
くし型ポリマー（Ｃ１）の合成法は、上記くし型ポリマーの定義に合致した構造のポリマーを合成できるものであれば手段を問わない。具体的には、幹となるポリマーに何らかの方法で重合開始点を発生させ、幹となるモノマーをそこから重合させて枝をつける方法、リビングポリマーのような活性を有するポリマーを幹となるポリマーに反応させる方法、末端に重合可能な官能基を持つポリマー（マクロモノマー）を重合させる方法などが挙げられる。上記合成法の中でマクロモノマー法が好ましい。マクロモノマーの合成とそれを用いたポリマー合成に関しては、山下雄也編著「マクロモノマーの化学と工業」（アイピーシー）第２章、３章に記載されている。

【０１５７】

星型ポリマーの（Ｃ２）の合成法は、種々の方法で製造可能であるが、例えば、３官能以上の多官能性連鎖移動剤、好ましくは３官能以上のメルカプタン化合物の存在下で、星型分岐ポリマーの構成単位を形成するための単量体、好ましくは、後述するような（メタ）アクリル酸エステルを含む単量体を重合する方法を採用できる。すなわち、３官能以上のメルカプタン化合物の存在下で、前記単量体の混合物を重合開始剤を用いてラジカル重合する方法が連鎖移動性が良好なことから好ましい。

樹脂（Ｃ）が星型ポリマー（Ｃ２）である場合に、その製造に用いられるメルカプタン化合物としてより好ましくは、一般式（Ｉａ）で表される構造を有する化合物である。

【化３８】



（Ｉａ）

【０１５８】

一般式（Ｉａ）において、

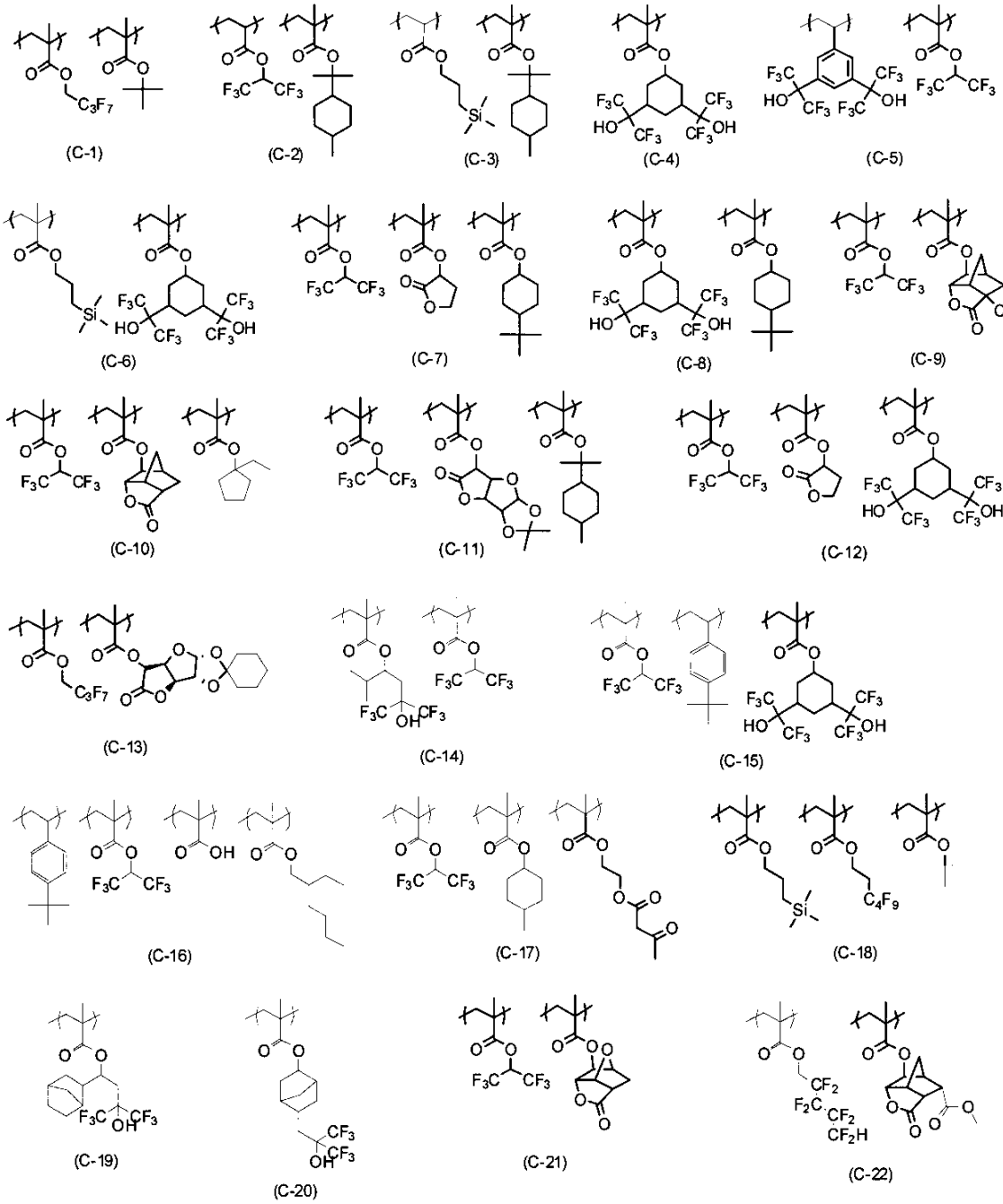
Ｊは、置換基および／またはヘテロ原子を有していてもよいｎ価の炭化水素基を表す。

【０１５９】

Ｘは、単結合または２価の連結基を表す。
ｎは、３以上の整数を表す。
【０１６０】
Ｊにおける置換基および／またはヘテロ原子を有していてもよいｎ価の炭化水素基としては、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、もしくはアルコキシアルキル基などが挙げられる。
直鎖または分岐のアルキル基として好ましくは、炭素数１から２０の直鎖または分岐のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－イソブチル基、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、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、３－エチルペンチル、４－プロピルヘプチル、３，３－ジエチルペンチル、４，４－ジプロピルヘプチルなどが挙げられる。
【０１６１】
環状アルキル基として好ましくは、炭素数３から２０の環状アルキル基であり、具体的にはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、ノルボルニル、アダマンチル、ジアマンチル、トリシクロデカニル、テトラシクロドデカニル構造である。
【０１６２】
アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、チオフェン基、フラン基、ピロール基、インドール基などが挙げられる。
【０１６３】
アラルキル基としては上記アリール基が炭素数１から４のアルキル基で連結された基をあげることができる。
アルコキシアルキル基としては炭素数１から２０の直鎖、分岐、環状アルコキシアルキル基が好ましく、具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、ｎ－プロポキシメチル基、ｉ－プロポキシメチル基、ｎ－ブトキシメチル基、２－メチルプロポキシエチル基、１－メチルプロポキシメチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、メトキシメチル等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシアルキル基が挙げられる。
【０１６４】
Ｊにおける置換基および／またはヘテロ原子を有していてもよいｎ価の炭化水素基として好ましくは、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基であり、より好ましくは炭素数３から１５の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数３から１５の環状アルキル基である。
一般式（Ｉａ）中、ｎは３～１０の整数が好ましく、より好ましくは３～６の整数である。
【０１６５】
メルカプタン化合物の具体例としては、以下に示す構造の化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば、トリス［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）エチル］イソシアヌレート、トリメチロールメタントリス（２－メルカプトアセテート）、トリメチロールエタントリス（２－メルカプトアセテート）トリメチロール、トリメチロールメタントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）等を例示できる。これらの中では、４官能であるペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオナート）が好ましい。が特に好ましい。これらのメルカプタン化合物を重合系内に存在させることにより、成長ラジカルはメルカプタン化合物から容易に水素を引き抜き、この連鎖移動反応で生成したラジカルはモノマーへ付加し再開始する。よって３官能以上の多官能性連鎖移動剤を用いれば、３分岐または４

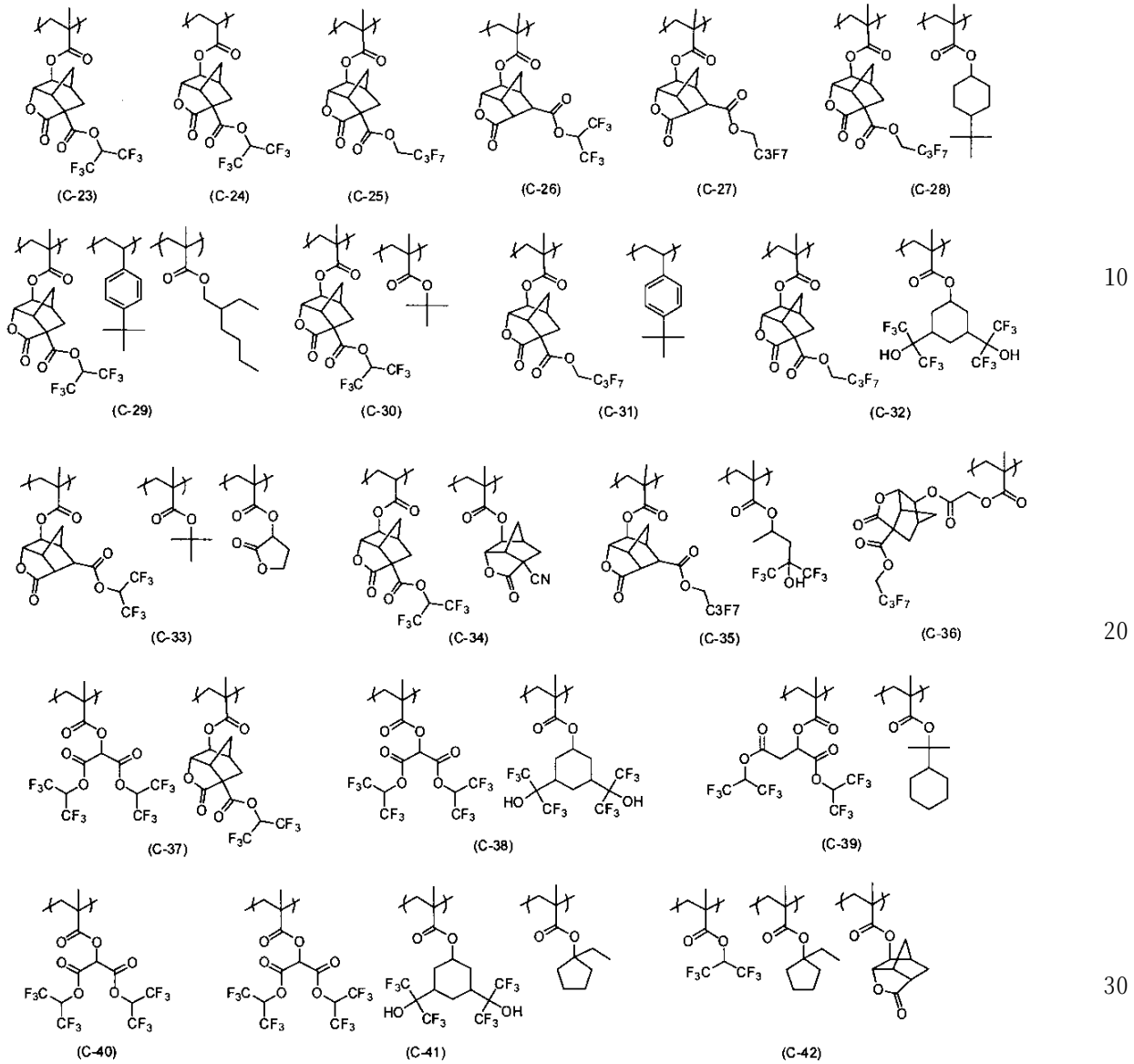
分岐ポリマーを生じることとなる。
メルカプタン化合物は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【０１６６】
重合法としては、開始剤と連鎖移動剤を用いてラジカル重合により合成することができる。モノマー種、開始剤および連鎖移動剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。
【０１６７】
重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル２，２'－アゾビス（２－メチルプロピオネート）などが挙げられる。重合開始剤の使用量は、重合反応に用いる原料モノマーや、連鎖移動剤の種類、量、重合温度、および重合溶媒等の重合条件により異なるので一概に規定することはできないが、一般に、連鎖移動剤１モルに対して０．０１～１０モル、好ましくは０．０５～５モル、より好ましくは０．１～２モルの範囲で選択される。
【０１６８】
反応液全体に対するモノマーの濃度は５～５０質量％であり、好ましくは１０～４０質量％である。より好ましくは、１５～３０質量％である。
【０１６９】
反応温度は、通常１０℃～１５０℃であり、好ましくは３０℃～１２０℃、さらに好ましくは６０～１００℃である。
連鎖移動剤の使用量は、モノマー１モルに対して０．００１～５モル、好ましくは０．００２～１モル、より好ましくは０．００５～０．５モル、更に好ましくは０．０１～０．２モル、最も好ましくは０．０２～０．１モルの範囲で選択される。
【０１７０】
重合して得られた樹脂は精製して用いることが好ましい。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や濾別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。
【０１７１】
以下に樹脂（Ｃ）を構成する繰り返し単位の具体例を示す。また、後掲の表に、各樹脂における繰り返し単位のモル比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度、並びに重合反応において用いた開始剤と連鎖移動剤を示す。

【化３９】


(C-1)
(C-2)
(C-3)
(C-4)
(C-5)
(C-6)
(C-7)
(C-8)
(C-9)
(C-10)
(C-11)
(C-12)
(C-13)
(C-14)
(C-15)
(C-16)
(C-17)
(C-18)
(C-19)
(C-20)
(C-21)
(C-22)

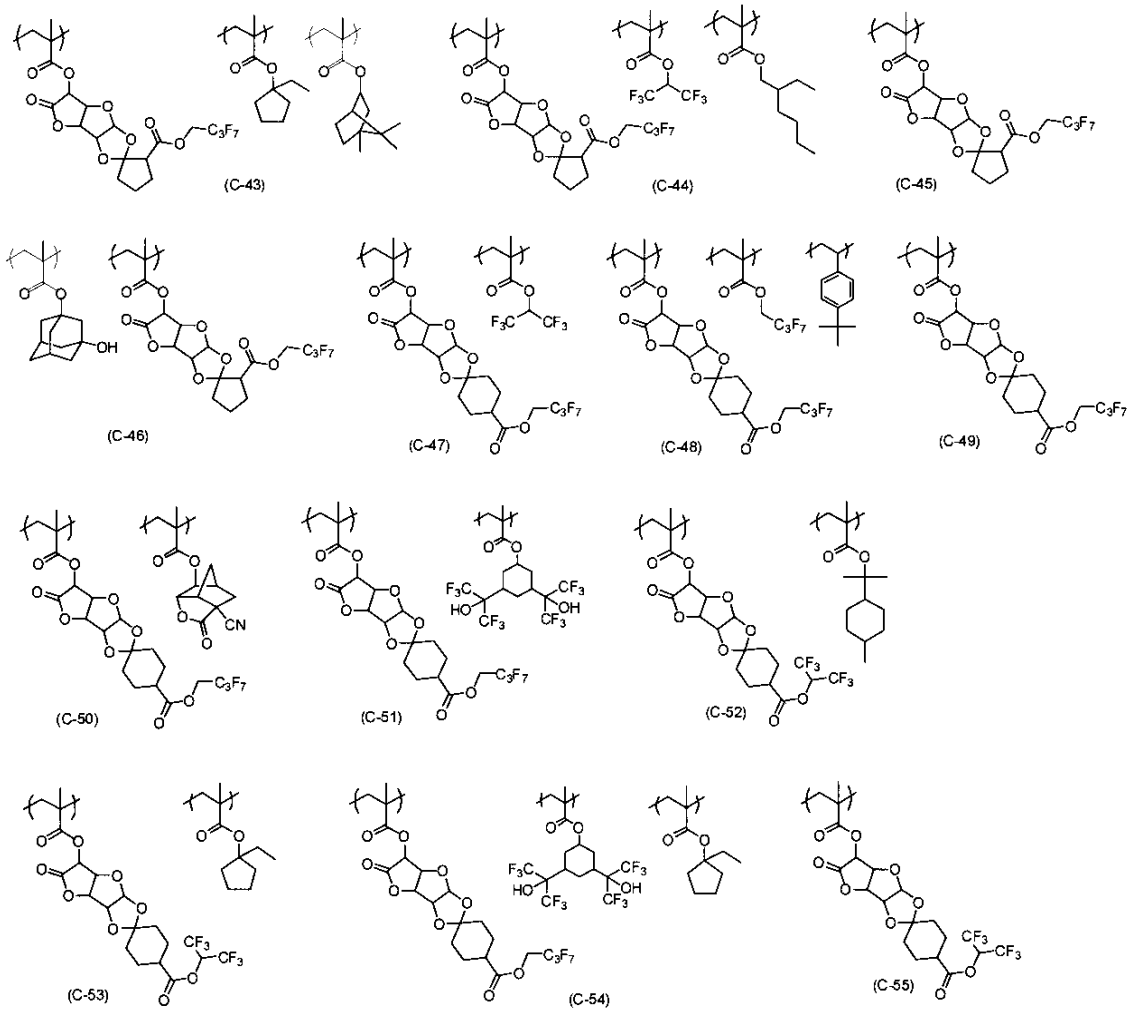
【０１７２】

【化４０】


(C-23)
(C-24)
(C-25)
(C-26)
(C-27)
(C-28)
(C-29)
(C-30)
(C-31)
(C-32)
(C-33)
(C-34)
(C-35)
(C-36)
(C-37)
(C-38)
(C-39)
(C-40)
(C-41)
(C-42)

【０１７３】

【化４１】



【０１７４】

【表１】

表1

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	連鎖移動剤	開始剤
C-1	50/50	6000	1.5	A	V-65
C-2	30/70	6500	1.4	E	V-601
C-3	45/55	8000	1.4	B	V-601
C-4	100	15000	1.7	A	V-60
C-5	60/40	6000	1.4	C	V-601
C-6	40/60	8000	1.4	D	V-601
C-7	30/40/60	8000	1.4	C	V-601
C-8	60/40	8000	1.3	E	V-601
C-9	50/50	6000	1.4	C	V-601
C-10	40/40/20	7000	1.4	D	V-601
C-11	40/30/30	9000	1.6	C	V-601
C-12	30/30/40	6000	1.4	A	V-601
C-13	60/40	9500	1.4	B	V-601
C-14	60/40	8000	1.4	A	V-60
C-15	35/35/30	7000	1.4	E	V-601
C-16	50/40/5/5	6800	1.3	D	V-601
C-17	20/30/50	8000	1.4	E	V-65
C-18	25/25/50	6000	1.4	D	V-601
C-19	100	9500	1.5	E	V-601
C-20	100	7000	1.4	C	V-601
C-21	50/50	6000	1.4	B	V-601
C-22	40/60	9600	1.4	A	V-60
C-23	100	20000	1.8	C	V-601
C-24	100	25000	2.0	E	V-601
C-25	100	15000	1.6	B	V-601
C-26	100	12000	1.8	E	V-601
C-27	100	18000	1.7	A	V-601
C-28	70/30	15000	1.8	E	V-601

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	連鎖移動剤	開始剤
C-29	80/15/5	18000	1.8	D	V-601
C-30	60/40	25000	1.8	C	V-601
C-31	90/10	19000	1.6	D	V-601
C-32	60/40	20000	1.8	B	V-60
C-33	50/30/20	11000	1.6	A	V-601
C-34	60/40	12000	1.8	D	V-601
C-35	60/40	15000	1.6	A	V-60
C-36	100	22000	1.8	B	V-601
C-37	20/80	35000	2.0	D	V-60
C-38	30/70	12000	1.8	C	V-601
C-39	30/70	9000	1.7	E	V-601
C-40	100	9000	1.6	D	V-601
C-41	40/15/45	12000	1.7	A	V-601
C-42	30/30/40	13000	1.7	B	V-601
C-43	40/40/20	23000	2.0	B	V-601
C-44	65/30/5	25000	1.9	E	V-60
C-45	100	15000	1.8	A	V-601
C-46	20/80	9000	1.7	A	V-601
C-47	70/30	18000	1.8	E	V-601
C-48	60/20/20	18000	1.9	B	V-601
C-49	100	12000	1.6	D	V-60
C-50	60/40	20000	1.7	C	V-601
C-51	70/30	33000	1.9	A	V-601
C-52	60/40	19000	1.8	C	V-601
C-53	50/50	15000	1.6	B	V-601
C-54	40/20/40	35000	1.8	C	V-60
C-55	100	16000	1.7	D	V-601

【０１７５】

樹脂Ｃ－１～Ｃ－５５の合成において使用した連鎖移動剤及び開始剤を以下に示す。

【０１７６】

〔連鎖移動剤〕

Ａ：トリメチロールエタントリス（２－メルカプトアセテート）トリメチロール

Ｂ：トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）

Ｃ：ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）

Ｄ：ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）

Ｅ：ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）

〔開始剤〕

Ｖ－６０：２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）

Ｖ－６５：２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）

Ｖ－６０１：ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）

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

【０１７７】

本発明の組成物からなる塗膜をベークした後で且つ露光前の膜の後退接触角は露光時の温度、通常室温２３±３℃、湿度４５±５％において６０°～９０°が好ましく、より好ましくは６５°以上、更に好ましくは７０°以上、特に好ましくは７５°以上である。

【０１７８】

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

【０１７９】

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形

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

【０１８０】

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

【０１８１】

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

【０１８２】

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

【０１８３】

樹脂（Ｃ）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～１００,０００、より好ましくは２，０００～５０,０００、更に好ましくは３，０００～３０，０００である。

【０１８４】

感活性光線又は感放射線樹脂組成物中の樹脂（Ｃ）の含有率は、感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線又は感放射線樹脂組成物の全固形分を基準として、０．０１～２０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．１～１５質量％、更に好ましくは０．１～１０質量％であり、特に好ましくは０．５～８質量％である。

樹脂（Ｃ）は１種類単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

【０１８５】

〔２〕酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（Ａ）

樹脂（Ａ）は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂である。

【０１８６】

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

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

【０１８７】

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

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

【０１８８】

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

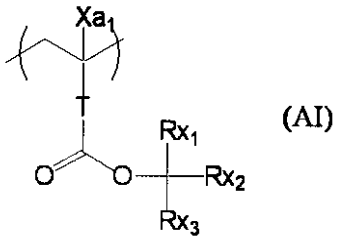
酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタール

エステル基、第３級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第３級アルキルエステル基である。

【０１８９】

樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。酸分解性基を有する繰り返し単位としては下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位が好ましい。

【化４２】



(AI)

【０１９０】

一般式（ＡＩ）に於いて、

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

【０１９１】

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

Rx_1～Rx_3は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。

Rx_1～Rx_3の少なくとも２つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

【０１９２】

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

【０１９３】

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

Rx_1～Rx_3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが好ましい。

【０１９４】

Rx_1～Rx_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

【０１９５】

Rx_1～Rx_3の少なくとも２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

【０１９６】

Rx_1がメチル基またはエチル基であり、Rx_2とRx_3とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している様態が好ましい。

上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、

アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）などが挙げられ、炭素数８以下が好ましい。

【０１９７】

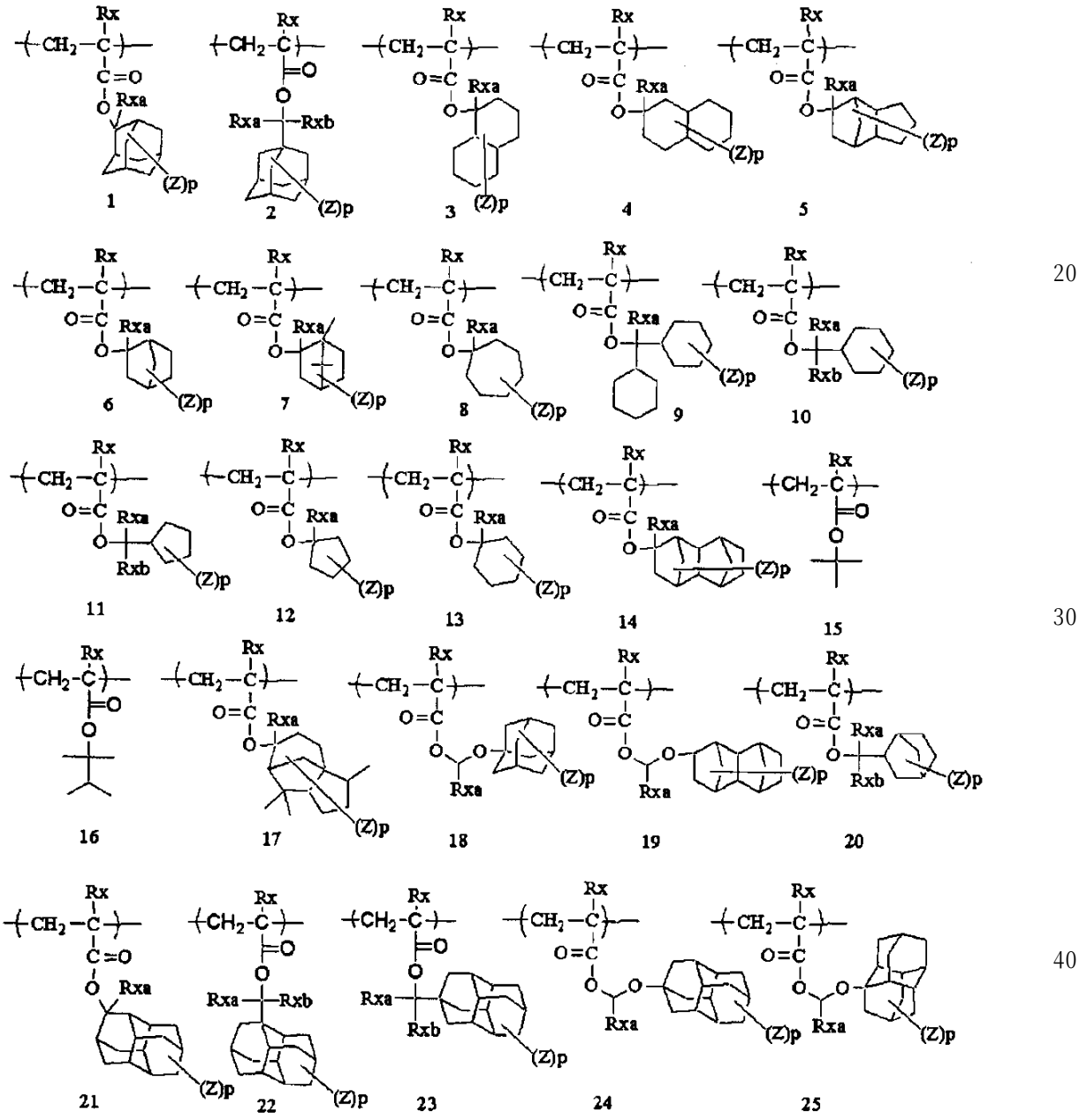
酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、２０～５０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは２５～４５ｍｏｌ％である。

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

【０１９８】

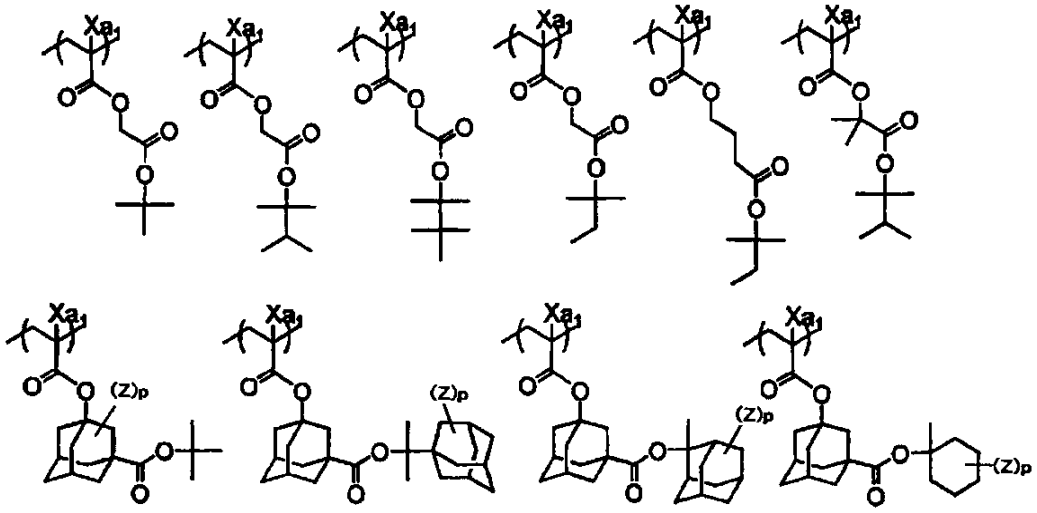
具体例中、Ｒｘ、Xa_1は、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。Ｒｘａ、Ｒｘｂはそれぞれ炭素数１～４のアルキル基を表す。Ｚは、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。ｐは０または正の整数を表す。

【化４３】



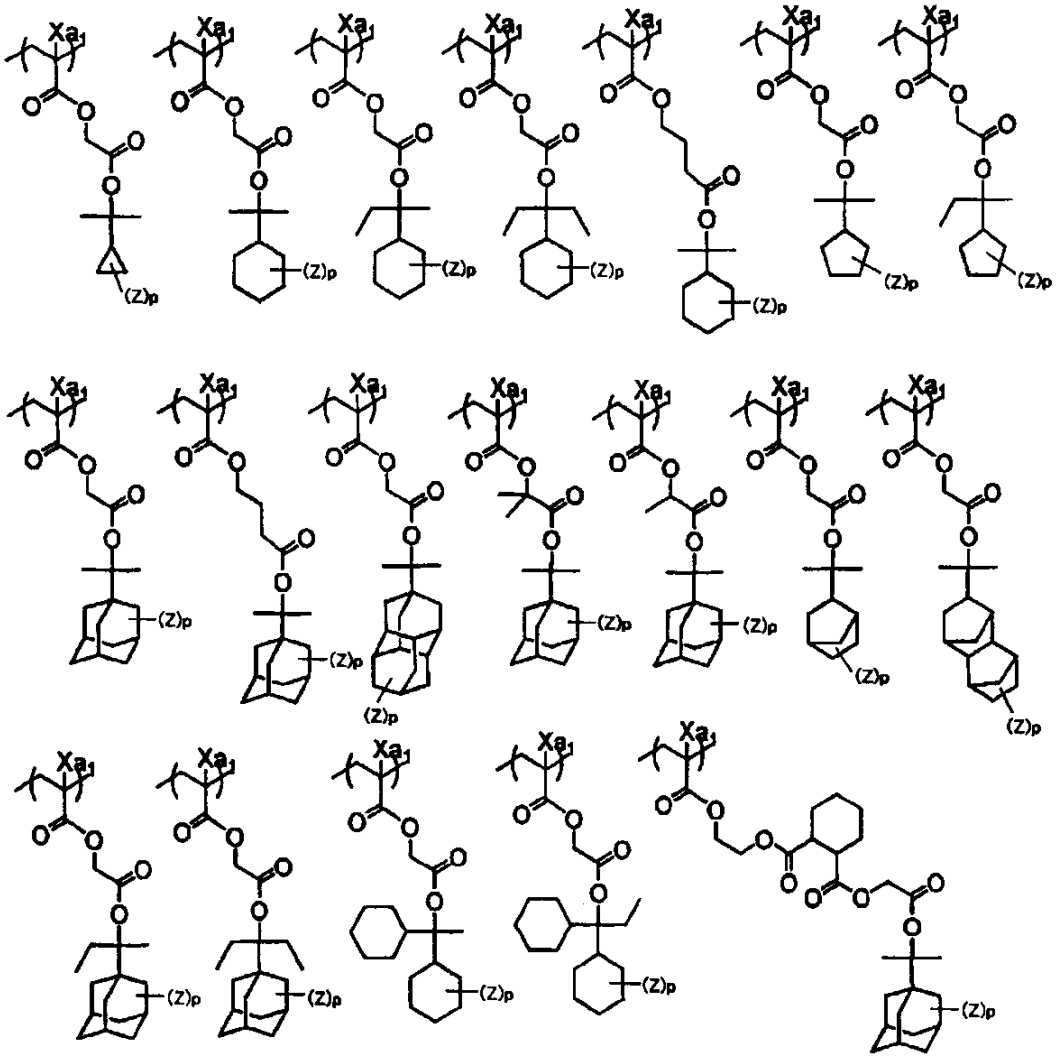
【０１９９】

【化４４】



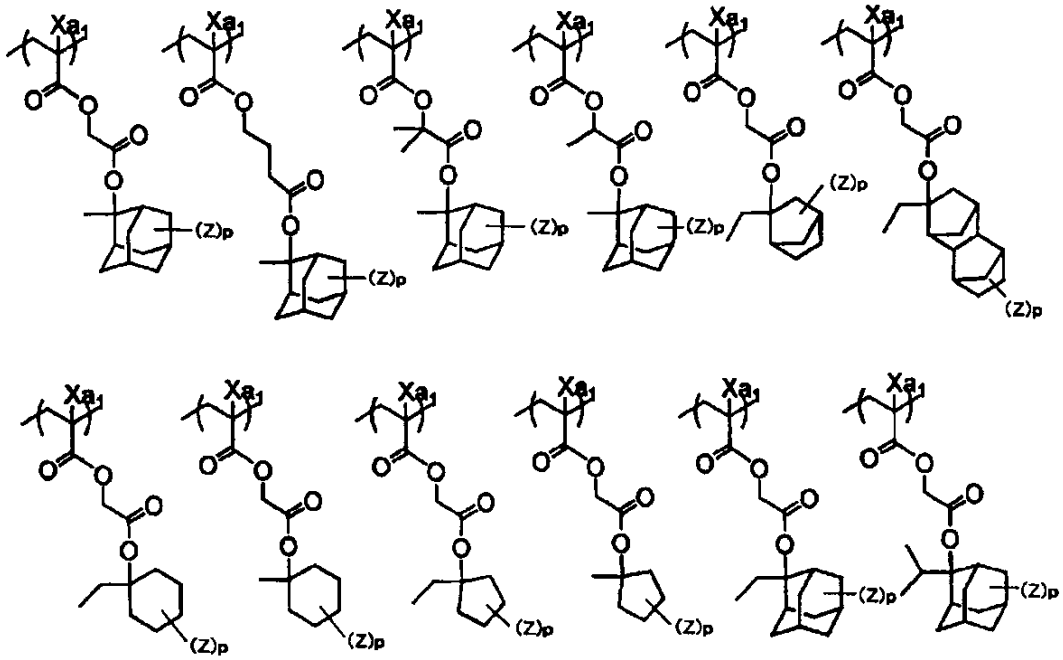
【０２００】

【化４５】



【０２０１】

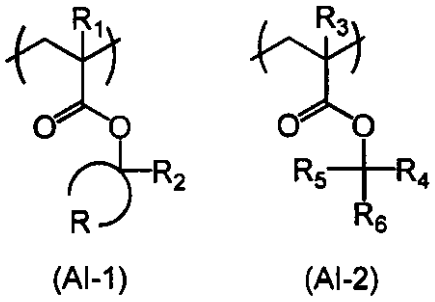
【化４６】



【０２０２】

樹脂（Ａ）は、一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位として、下記一般式（ＡＩ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（ＡＩ－２）で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを含むことがより好ましい。

【化４７】



(AI-1) (AI-2)

【０２０３】

一般式（ＡＩ－１）および（ＡＩ－２）中、

R_1及びR_3は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は－CH_2－R_9で表される基を表す。R_9は１価の有機基を表す。

R_2、R_4、R_5及びR_6は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Ｒは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

【０２０４】

一般式（ＡＩ－１）および（ＡＩ－２）について更に詳細に説明する。

R_1は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

R_2におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。

R_2におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

R_2は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～１０、更に好ましくは炭素数１～５のものであり、例えばメチル基、エチル基が挙げられる。

【０２０５】

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

【０２０６】

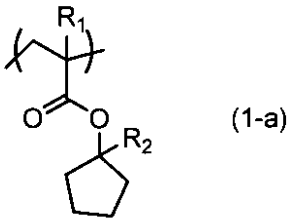
R_3は好ましくは水素原子またはメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

R_4、R_5及びR_6におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが好ましい。

R_4、R_5、R_6におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

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

【化４８】



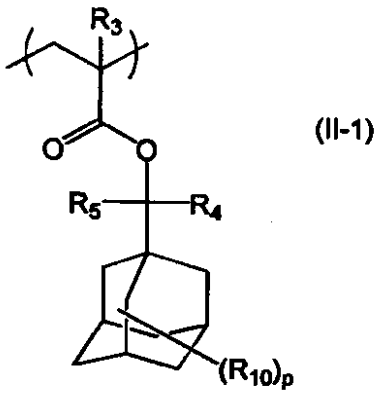
(1-a)

【０２０７】

式中、R_1及びR_2は、一般式（ＡＩ－１）における各々と同義である。

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

【化４９】



(II-1)

【０２０８】

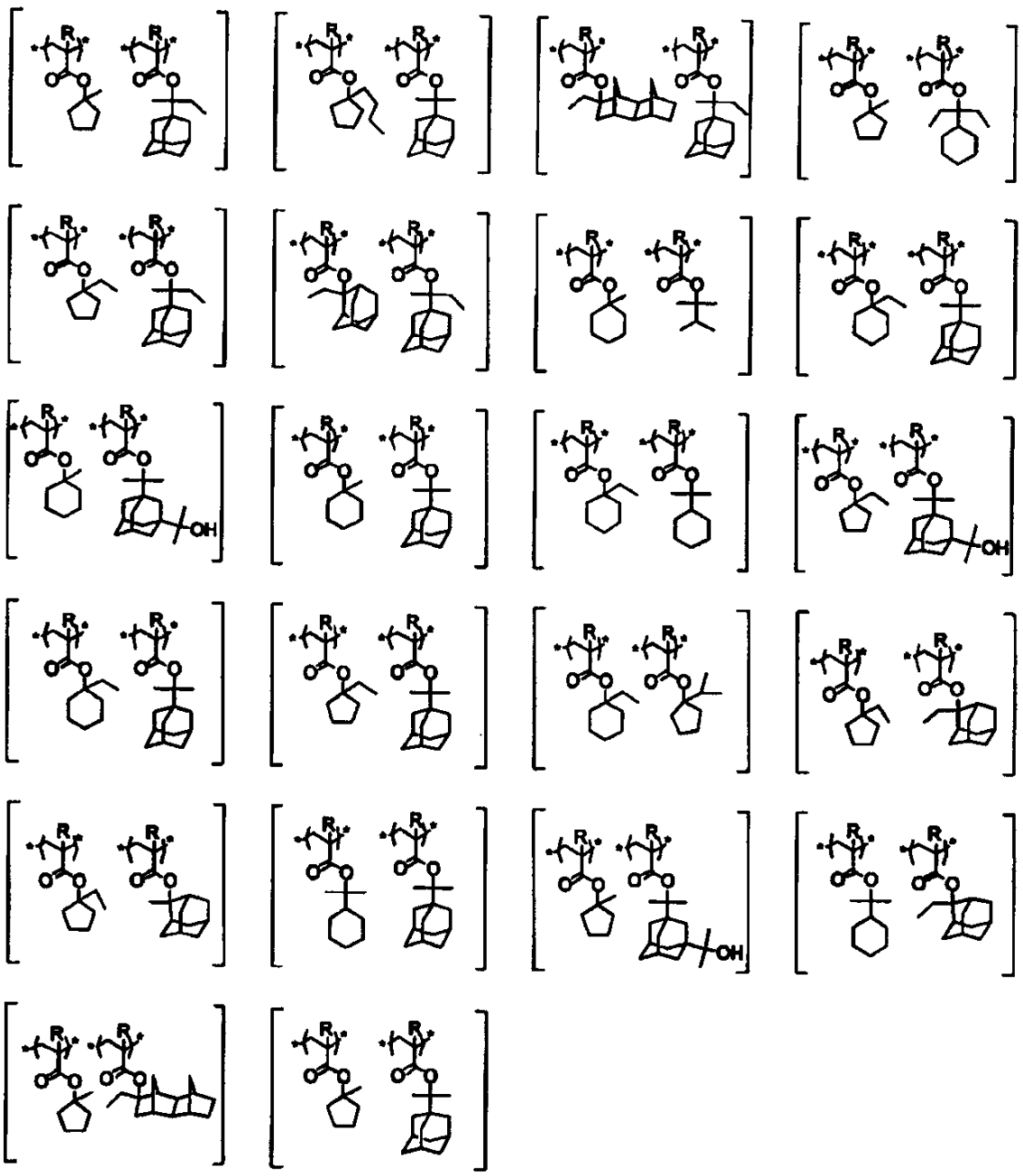
式（ＩＩ－１）中、

R_3～R_5は、一般式（ＡＩ－２）におけるものと同義である。

R_{10}は極性基を含む置換基を表す。R_{10}が複数存在する場合、互いに同じでも異なっていてもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

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

【０２０９】
樹脂（Ａ）は、一般式（ＡＩ）により表される繰り返し単位として、上述したように一般式（ＡＩ－１）により表される繰り返し単位及び一般式（ＡＩ－２）により表される繰り返し単位の少なくとも一方を含んだ樹脂であることがより好ましい。また、他の形態において、樹脂（Ａ）は、一般式（ＡＩ）により表される繰り返し単位として、一般式（ＡＩ－１）により表される繰り返し単位の少なくとも２種、あるいは一般式（Ａ１－１）により表される繰り返し単位と一般式（Ａ１－２）で表される繰り返し単位の双方を含んだ樹脂であることがより好ましい。
【０２１０】
樹脂（Ａ）が酸分解性繰り返し単位を併用する場合の、好ましい組み合わせとしては、以下に挙げるものが好ましい。下式において、Ｒは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。
【化５０】



【０２１１】
樹脂（Ａ）は、更に、ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれ

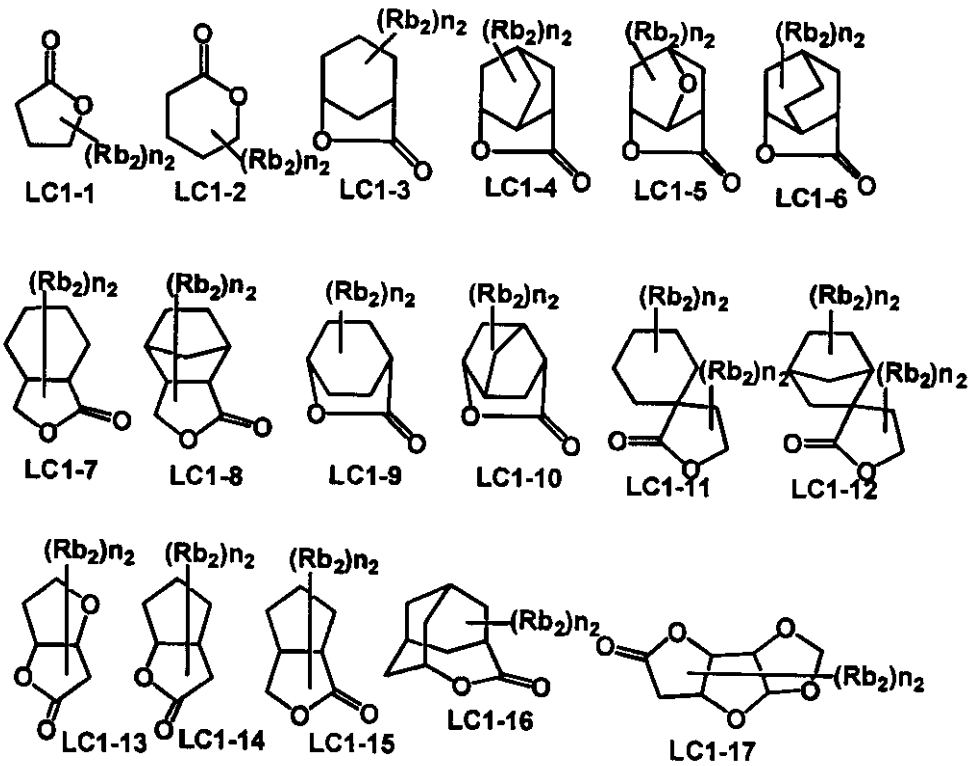
る少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

【０２１２】

樹脂（Ａ）が含有し得るラクトン基を有する繰り返し単位について説明する。

ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環ラクトン構造であり、５～７員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）、（ＬＣ１－１７）であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

【化５１】



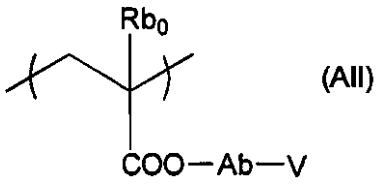
【０２１３】

ラクトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数１～４のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。ｎ$_2$は、０～４の整数を表す。ｎ$_2$が２以上の時、複数存在する置換基（Ｒｂ$_2$）は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する置換基（Ｒｂ$_2$）同士が結合して環を形成してもよい。

【０２１４】

一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩＩ）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【化５２】



(AII)

【０２１５】

一般式（ＡＩＩ）中、

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

【０２１６】

Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた２価の連結基を表す。好ましくは、単結合、$-Ab_1-CO_2-$で表される２価の連結基である。

【０２１７】

Ab_1は、直鎖または分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Ｖは、ラクトン構造を有する基を表し、具体的には、一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）の内のいずれかで示される構造を有する基が挙げられる。

【０２１８】

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

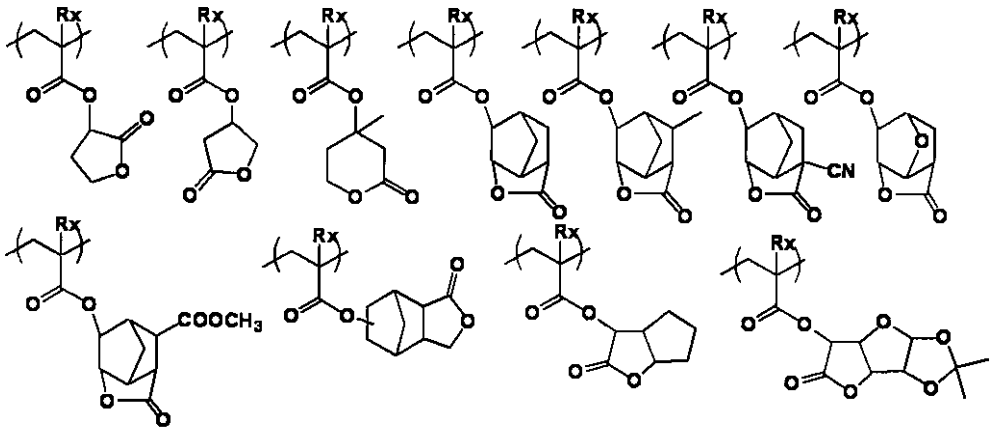
【０２１９】

一般式（ＡＩＩ）で表される単位のうち、Ａｂが単結合である場合に特に好ましいラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

【０２２０】

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

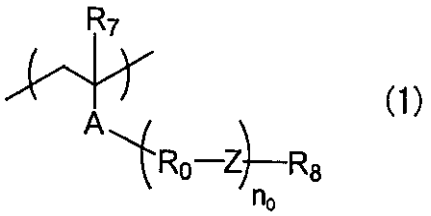
【化５３】



【０２２１】

樹脂（Ａ）は、下記一般式（１）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も好ましい。

【化５４】



(1)

【０２２２】

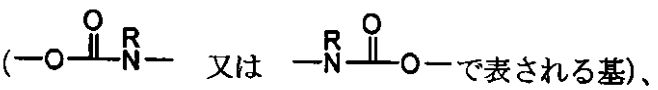
式（１）中、

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

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

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

【化５５】

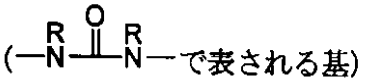


(－O－C(=O)－N(R)－　又は　－N(R)－C(=O)－O－で表される基)、

【０２２３】

又はウレア結合

【化５６】



(－N(R)－C(=O)－N(R)－で表される基)

【０２２４】

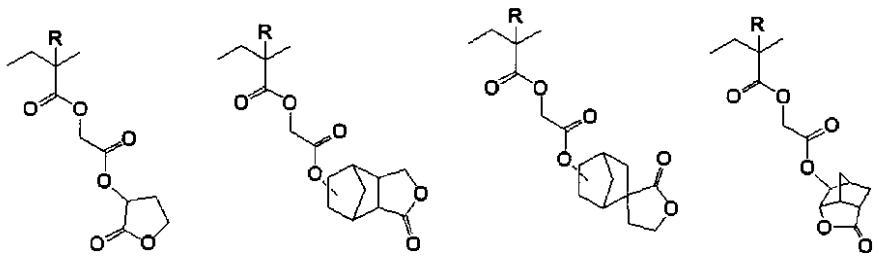
を表す。ここで、Ｒは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。

R_8は、ラクトン構造を有する１価の有機基を表す。

n_0は、－R_0－Ｚ－で表される構造の繰り返し数であり、１～５の整数を表す。

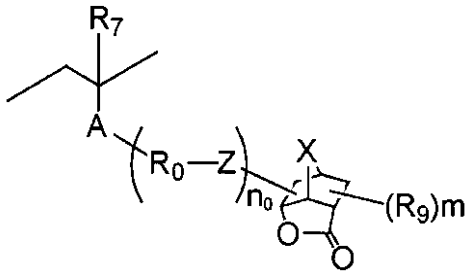
R_7は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【０２２５】
R_0のアルキレン基、環状アルキレン基は置換基を有してよい。
Ｚは好ましくは、エーテル結合、エステル結合であり、特に好ましくはエステル結合である。
【０２２６】
R_7のアルキル基は、炭素数１～４のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。R_7におけるアルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ｔ－ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等のアシル基、アセトキシ基が挙げられる。R_7は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。
【０２２７】
R_0における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が１～１０の鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくは炭素数１～５であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましい環状アルキレン基としては、炭素数３～２０の環状アルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン、シクロペンチレン、ノルボルニレン、アダマンチレン等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。
【０２２８】
R_8で表されるラクトン構造を有する置換基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として上述した一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち（ＬＣ１－４）で表わされる構造が特に好ましい。また、（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）におけるn_2は２以下のものがより好ましい。
また、R_8は無置換のラクトン構造を有する１価の有機基、あるいはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する１価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造（シアノラクトン）を有する１価の有機基がより好ましい。
【０２２９】
以下に一般式（１）で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。
下記具体例中、Ｒは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。
【化５７】



【０２３０】
ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式（１－１）で表される繰り返し単位がより好ましい。

【化５８】



(1-1)

【０２３１】

一般式（１－１）に於いて、

R_7、Ａ、R_0、Ｚ、及びn_0は、上記一般式（１）と同義である。

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

Ｘは、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

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

【０２３２】

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

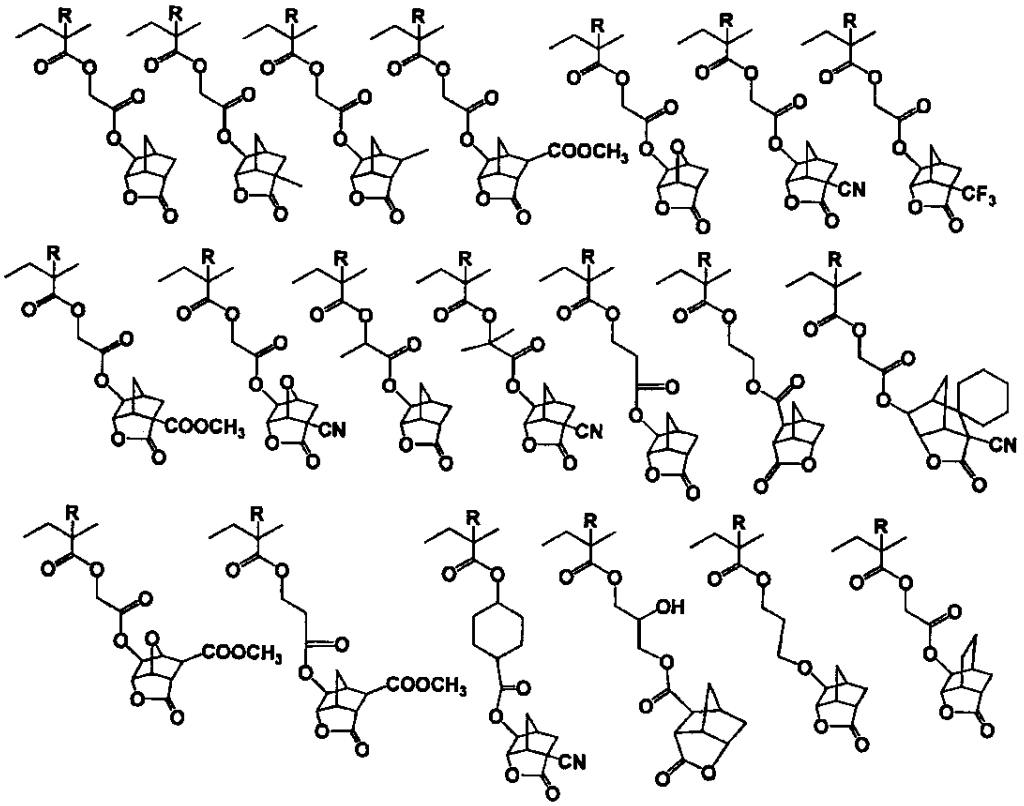
Ｘのアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。Ｘは酸素原子またはメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることがさらに好ましい。

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

【０２３３】

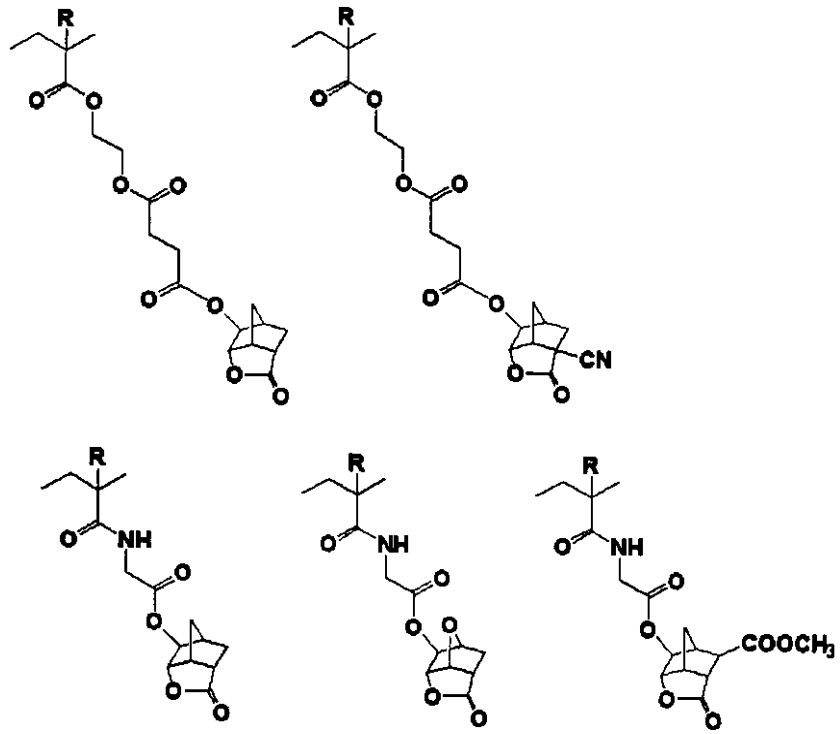
一般式（１－１）で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、Ｒは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

【化５９】



【０２３４】

【化６０】



【０２３５】

ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。

本発明の効果を高めるために、一般式（１）から選ばれる２種以上のラクトン繰り返し

単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式（１）の内、n_0が１であるラクトン繰り返し単位から２種以上を選択し併用することが好ましい。

【０２３６】

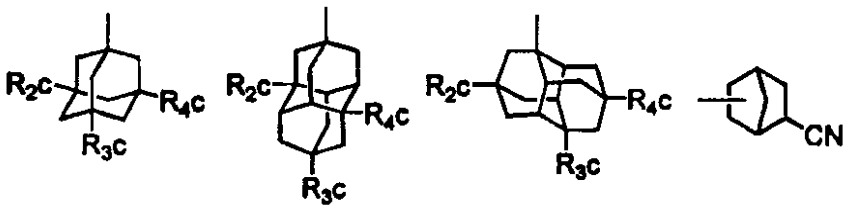
一般式（１）で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位の含有率は、複数種含有する場合は合計して樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１５～６０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは２０～５０ｍｏｌ％、更に好ましくは３０～５０ｍｏｌ％である。

また、一般式（１）で表される繰り返し単位以外のラクトンを有する繰り返し単位の含有率は、複数種含有する場合は合計して樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１５～６０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは２０～５０ｍｏｌ％、更に好ましくは３０～５０ｍｏｌ％である。

【０２３７】

樹脂（Ａ）は、一般式（ＡＩ）及び（１）以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｄ）で表される部分構造が好ましい。

【化６１】



（ＶＩＩａ）　（ＶＩＩｂ）　（ＶＩＩｃ）　（ＶＩＩｄ）

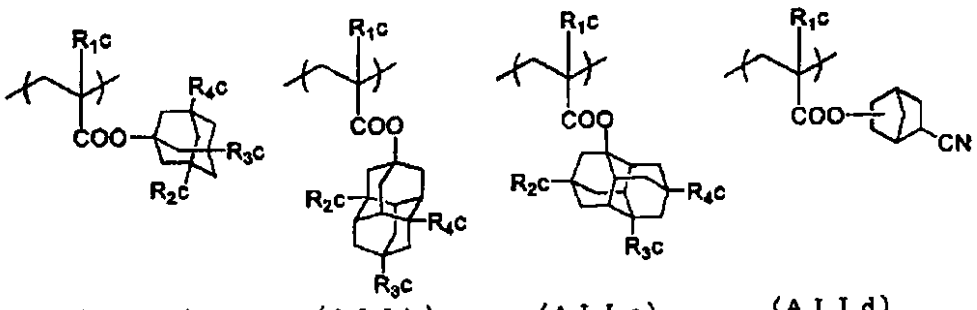
【０２３８】

一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｃ）に於いて、

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

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

【化６２】



（ＡＩＩａ）　（ＡＩＩｂ）　（ＡＩＩｃ）　（ＡＩＩｄ）

【０２３９】

一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）に於いて、

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

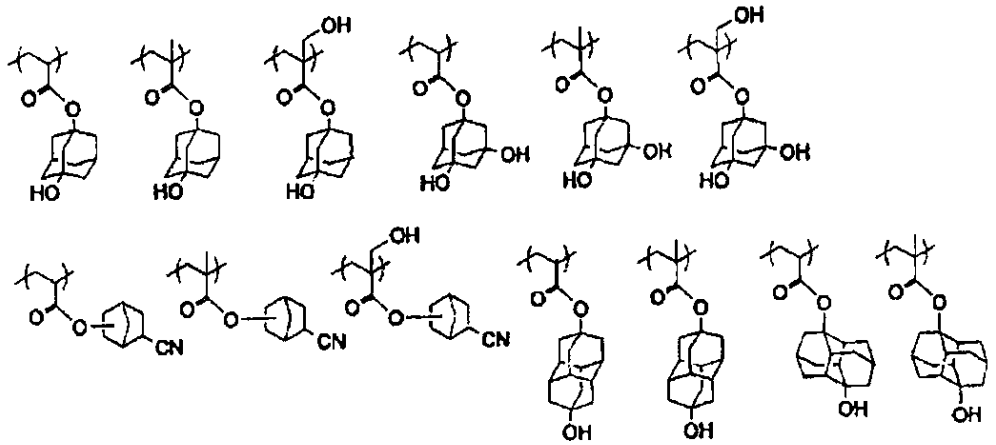
【０２４０】

R_2c～R_4cは、一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｃ）に於ける、R_2c～R_4cと同義である。

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

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

【化６３】



【０２４１】

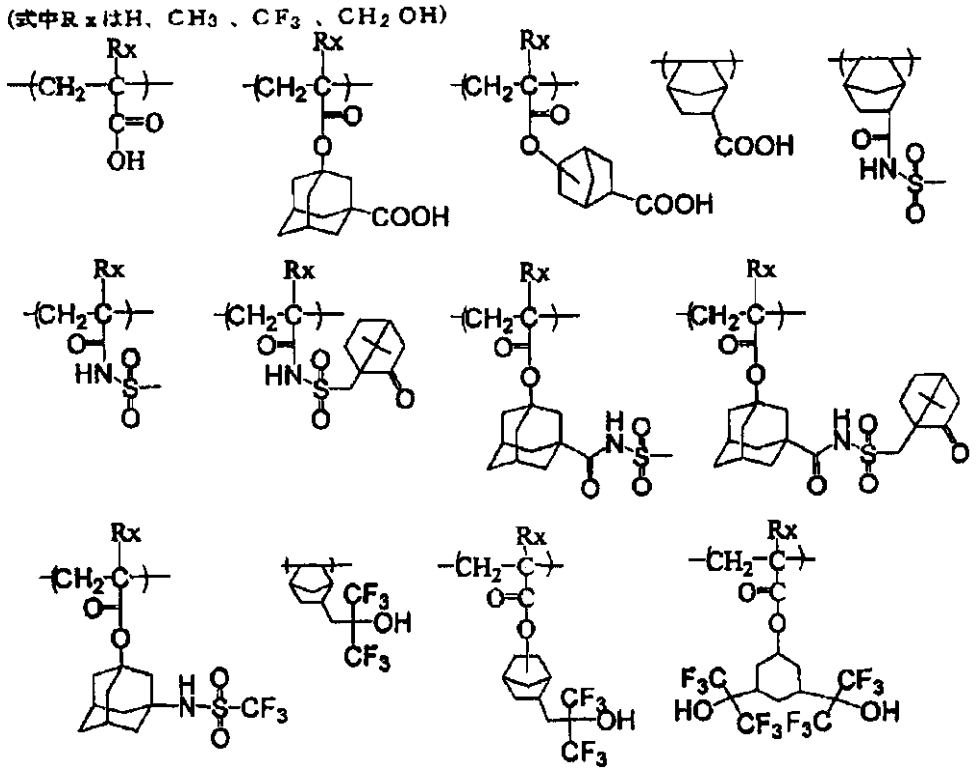
樹脂（Ａ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、α位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基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

【０２４２】

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

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

【化６４】



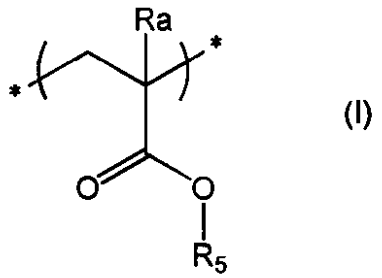
【０２４３】

ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位として、更に好ましくは、ラクトン基、水酸基、シアノ基、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも２つを有する繰り返し単位であり、好ましくはシアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位である。特に好ましくは前記（ＬＣＩ－４）のラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位である。

【０２４４】

樹脂（Ａ）は、更に、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含んでいてもよい。このような繰り返し単位としては、一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

【化６５】



(I)

【０２４５】

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

Ｒａは水素原子、アルキル基又は－CH_2－Ｏ－Ra_2基を表す。式中、Ra_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。Ｒａとして、例えば、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等が挙げられる。

【０２４６】

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

【０２４７】

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

【０２４８】

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

【０２４９】

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

【０２５０】

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

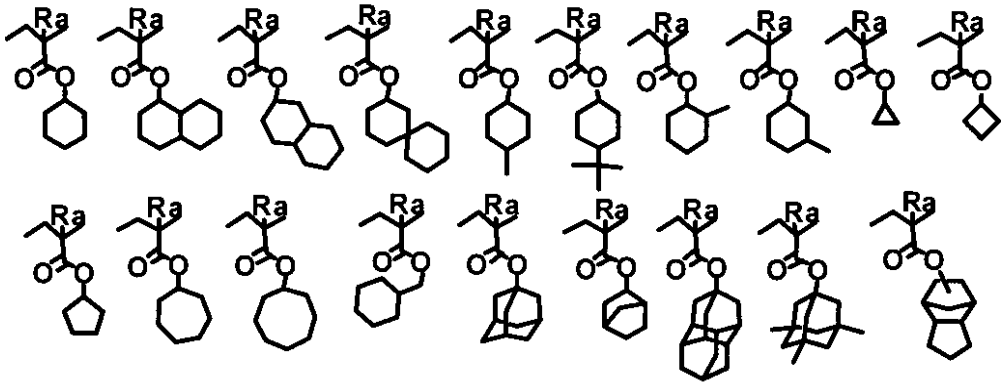
【０２５１】

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、０～４０モル％が好ましく、より好ましくは１０～２０モル％である。

【０２５２】

一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Raは、H、CH_3、CH_2OH、又はCF_3を表す。

【化６６】



【０２５３】
樹脂（Ａ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。
【０２５４】
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、樹脂（Ａ）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。
【０２５５】
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。
【０２５６】
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。
【０２５７】
樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。
本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物が、ＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から樹脂（Ａ）は芳香族基を有さないことが好ましく、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。
また、樹脂（Ａ）は、上述した樹脂（Ｃ）との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。
【０２５８】
樹脂（Ａ）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の５０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。より好ましくは、一般式（ＡＩ）で表される、酸分解性基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位２０～５０モル％、ラクトン基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位２０～５０モル％、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位５～３０モル％、更にその他の（メタ）アクリレート系繰り返し単位を０～２０モル

％含む共重合ポリマーである。

【０２５９】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物にＫｒＦエキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、波長５０ｎｍ以下の高エネルギー光線（ＥＵＶなど）を照射する場合には、樹脂（Ａ）は、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

【０２６０】

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

【０２６１】

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

【０２６２】

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

【０２６３】

樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、好ましくは１，０００～２００，０００であり、より好ましくは２，０００～２０，０００、更により好ましくは３，０００～１５，０００、特に好ましくは５，０００～１３，０００である。重量平均分子量を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

【０２６４】

分散度（分子量分布）は、通常１～３であり、好ましくは１～２．６、更に好ましくは１～２、特に好ましくは１．４～２．０の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、パターン形状が優れ、且つパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

樹脂（Ａ）の組成物全体中の配合率は、組成物の全固形分に対し、一般的に５０～９９

質量％、好ましくは６０～９５質量％である。

【０２６５】

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した本発明の樹脂（Ａ）以外の他の樹脂を併用してもよい。本発明の樹脂（Ａ）以外の他の樹脂としては、上述した樹脂（Ａ）が含有し得る繰り返し単位を含有していてもよい酸分解性樹脂、またはその他の公知の酸分解性樹脂を挙げることができる。

【０２６６】

〔３〕活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）

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

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

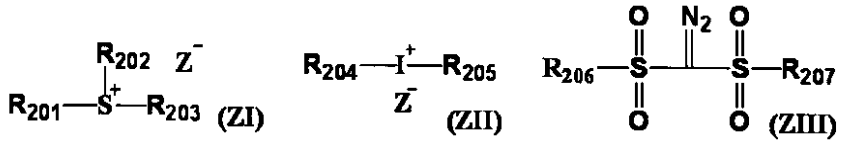
【０２６７】

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。

【０２６８】

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

【化６７－１】



【０２６９】

上記一般式（ＺＩ）において、

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

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

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

Z^-は、非求核性アニオンを表す。

【０２７０】

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

【０２７１】

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の経時安定性が向上する。

【０２７２】

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

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

【０２７３】
脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数１～３０のアルキル基及び炭素数３～３０のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

【０２７４】
芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数６～１４のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【０２７５】
脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～７）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数２～１５）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数６～２０）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数７～２０）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数１０～２０）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数５～２０）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数８～２０）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数１～１５）を挙げることができる。

【０２７６】
アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数６～１２のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

【０２７７】
脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけるものと同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【０２７８】
スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

【０２７９】
ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数１～５のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキ

ルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

【０２８０】

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

R_{201}、R_{202}及びR_{203}により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（ＺＩ－１）、（ＺＩ－２）、（ＺＩ－３）及び（ＺＩ－４）における対応する基を挙げることができる。

【０２８１】

尚、一般式（ＺＩ）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（ＺＩ）で表される化合物のR_{201}～R_{203}の少なくとも１つが、一般式（ＺＩ）で表されるもうひとつの化合物のR_{201}～R_{203}の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

【０２８２】

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

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

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

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

【０２８３】

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

【０２８４】

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

【０２８５】

R_{201}～R_{203}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭

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

【０２８６】

次に、化合物（ＺＩ－２）について説明する。

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

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

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

【０２８７】

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

【０２８８】

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

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

【０２８９】

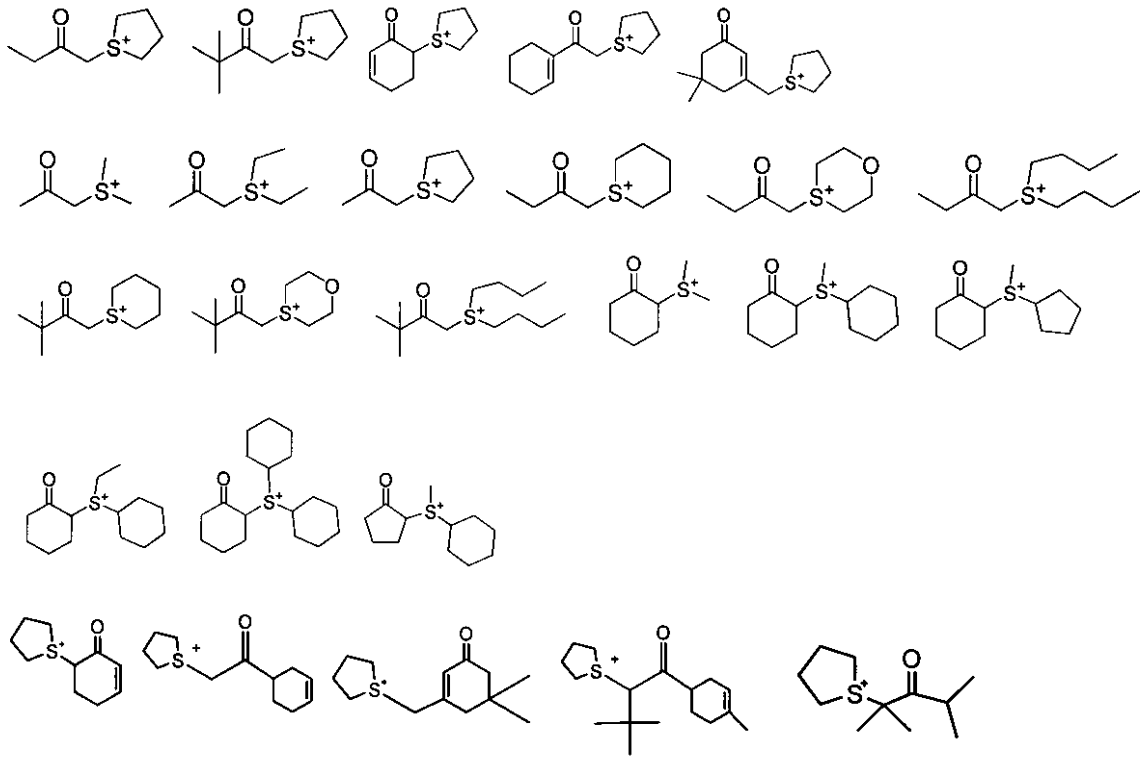
アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数１～５のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

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

【０２９０】

一般式（ＺＩ－２）で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

【化６７－２】

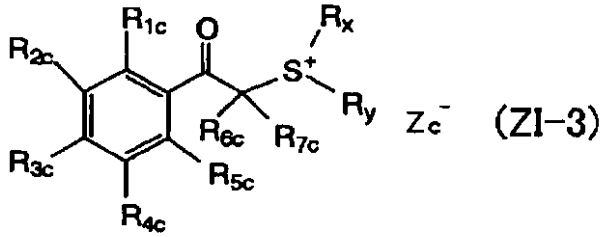


【０２９１】

次に、化合物（ＺＩ－３）について説明する。

化合物（ＺＩ－３）とは、以下の一般式（ＺＩ－３）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【化６８】



【０２９２】

一般式（ＺＩ－３）に於いて、

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

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

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

【０２９３】

R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及びR_xとR_yは、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及びR_xと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。

【０２９４】

Zc^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）に於けるZ^-と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

【０２９５】

R_{1c}～R_{7c}としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数１～２０個のアルキル基、好ましくは炭素数１～１２個の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数３～８個のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

【０２９６】

R_{1c}～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（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。

【０２９７】

好ましくは、R_{1c}～R_{5c}の内のいずれかが直鎖又は分岐アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐もしくは環状アルコキシ基であり、更に好ましくは、R_{1c}～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。

【０２９８】

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

【０２９９】

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

【０３００】

R_x及びR_yとしてのアルキル基及びシクロアルキル基は、R_{1c}～R_{7c}におけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

【０３０１】

２－オキソアルキル基及び２－オキソシクロアルキル基は、R_{1c}～R_{7c}としてのアルキル基及びシクロアルキル基の２位に＞Ｃ＝Ｏを有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基については、R_{1c}～R_{5c}おけると同様のアルコキシ基を挙げることができ、アルキル基については、例えば、炭素数１～１２のアルキル基、好ましくは、炭素数１～５の直鎖（例えば、メチル基、エチル基を挙げることができる。

【０３０２】

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

【０３０３】

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

【０３０４】

R_x及びR_yが互いに結合して形成してもよい環構造としては、２価のR_x及びR_y（例えば、メチレン基、エチレンキ基、プロピレン基等）が一般式（ＺＩ－３）中の硫黄原子と共に形成する５員又は６員の環、特に好ましくは５員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられる。

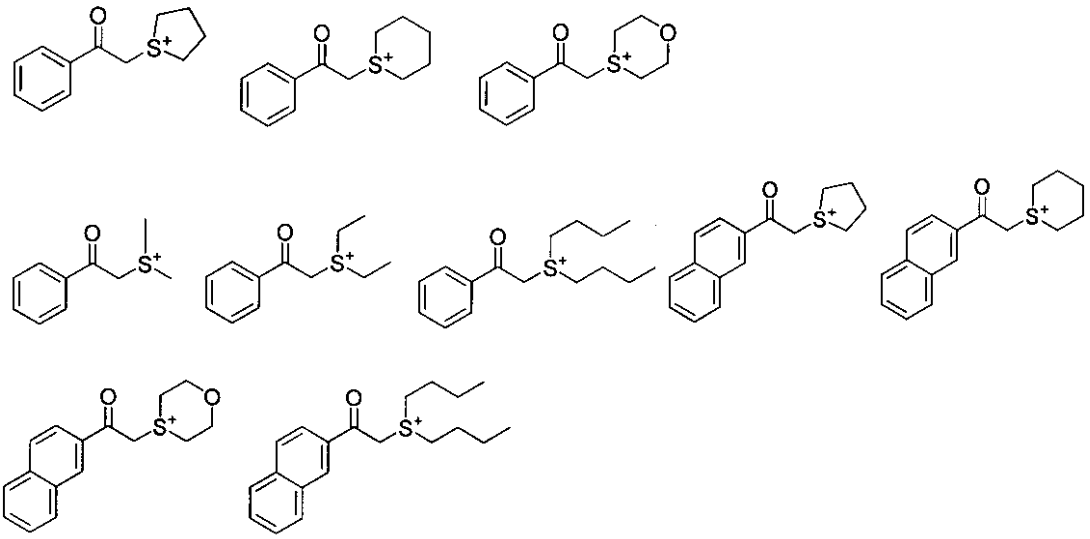
【０３０５】

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

【０３０６】

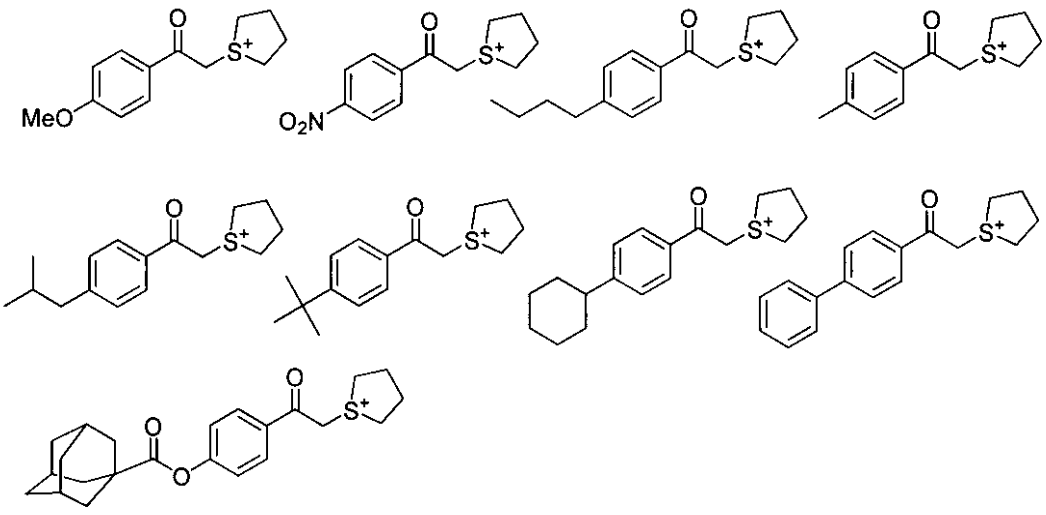
本発明の一般式（ＺＩ－３）で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

【化６９】



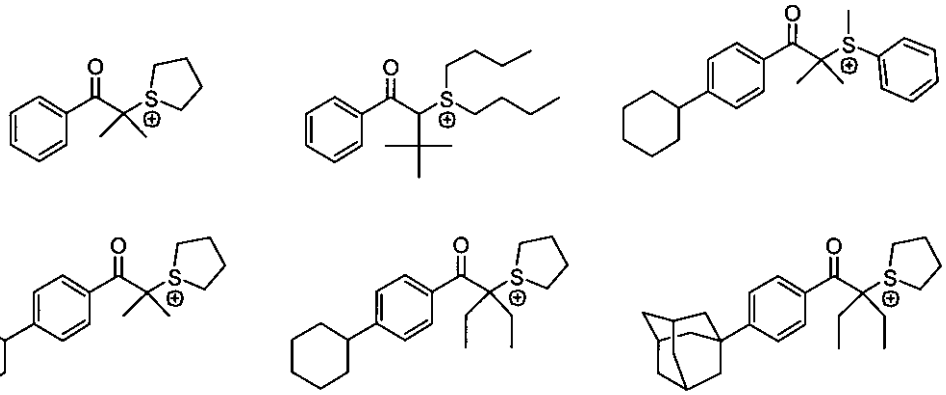
【０３０７】

【化７０】



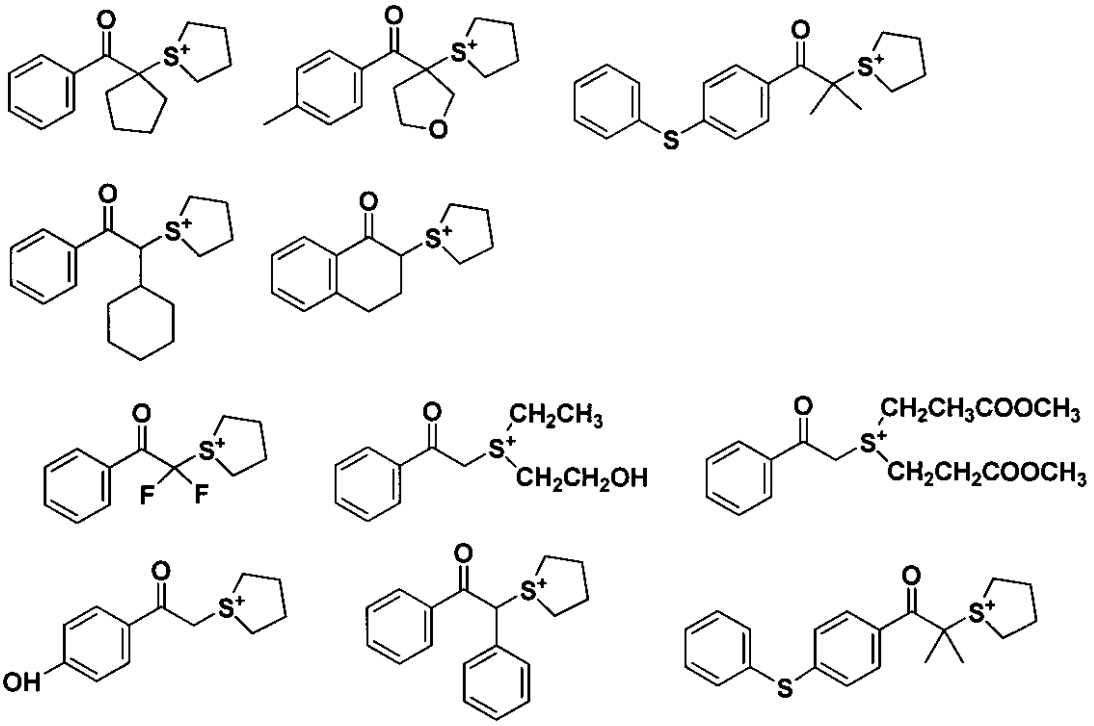
【０３０８】

【化７１】



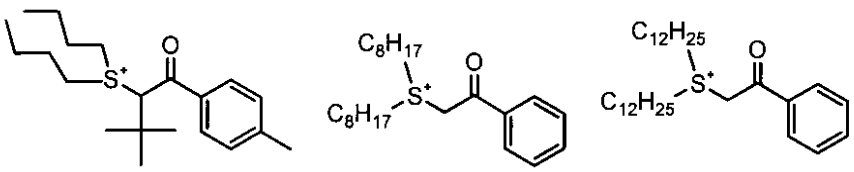
【０３０９】

【化７２】



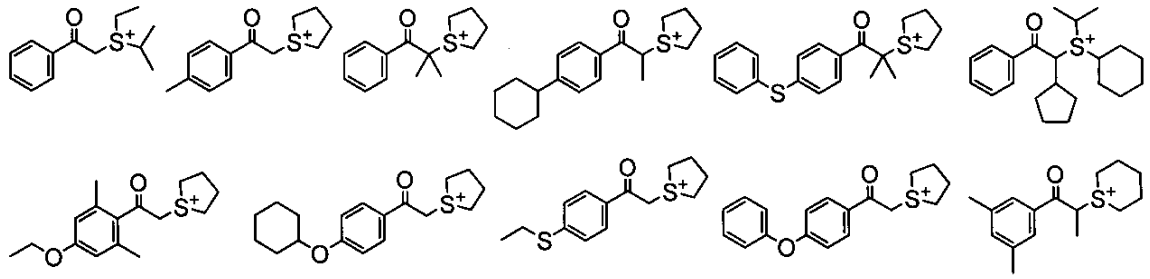
【０３１０】

【化７３】

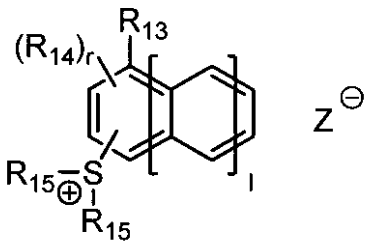


【０３１１】

【化７４】



【０３１２】
次に、化合物（ＺＩ－４）について説明する。
化合物（ＺＩ－４）は、下記一般式（ＺＩ－４）で表される。
【化７５】



(ZI-4)

【０３１３】
一般式（ＺＩ－４）中、
R_{13}は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、または単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。
【０３１４】
R_{14}は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、または単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。
【０３１５】
R_{15}は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。２個のR_{15}が互いに結合して環を形成してもよい。これらの基は置換基を有してもよい。
【０３１６】
ｌは０～２の整数を表す。
【０３１７】
ｒは０～８の整数を表す。
【０３１８】
Z^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）に於けるZ^-と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。
【０３１９】
一般式（ＺＩ－４）において、R_{13}、R_{14}及びR_{15}のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基等が好ましい。

【０３２０】
R_{13}、R_{14}及びR_{15}のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル、ノルボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロデカニル、アダマンチル等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルが好ましい。
【０３２１】
R_{13}及びR_{14}のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、２－メチルプロポキシ基、１－メチルプロポキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基等が好ましい。
【０３２２】
R_{13}及びR_{14}のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数２～１１のものが好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、ｉ－プロポキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、２－メチルプロポキシカルボニル基、１－メチルプロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、ｎ－ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、ｎ－ヘキシルオキシカルボニル基、ｎ－ヘプチルオキシカルボニル基、ｎ－オクチルオキシカルボニル基、２－エチルヘキシルオキシカルボニル基、ｎ－ノニルオキシカルボニル基、ｎ－デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基等が好ましい。
【０３２３】
R_{13}及びR_{14}の単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基としては、例えば、単環もしくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環もしくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。
【０３２４】
R_{13}及びR_{14}の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が７以上であることが好ましく、総炭素数が７以上１５以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有することが好ましい。総炭素数７以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、２－エチルヘキシル基、イソプロピル基、sec－ブチル基、t－ブチル基、iso－アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が７以上のものを表す。
【０３２５】
また、総炭素数が７以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノルボルニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンタンチルオキシ基等が挙げられる。
【０３２６】

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

【０３２７】

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

【０３２８】

R^{14}のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述したR_{13}～R_{15}としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

【０３２９】

R_{14}のアルキルスルホニル基およびシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ｎ－プロパンスルホニル基、ｎ－ブタンスルホニル基、ｔｅｒｔ－ブタンスルホニル基、ｎ－ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、ｎ－ヘキサンスルホニル基、ｎ－ヘプタンスルホニル基、ｎ－オクタンスルホニル基、２－エチルヘキサンスルホニル基ｎ－ノナンスルホニル基、ｎ－デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ｎ－プロパンスルホニル基、ｎ－ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

【０３３０】

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

【０３３１】

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

【０３３２】

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

【０３３３】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、ｉ－プロポキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、２－メチルプロポキシカルボニル基、１－メチルプロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシ

カルボニル等の炭素原子数２～２１の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

【０３３４】

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

【０３３５】

２個のR_{15}が互いに結合して形成してもよい環構造としては、２個の２価のR_{15}が一般式（ＺＩ－４）中の硫黄原子と共に形成する５員又は６員の環、特に好ましくは５員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリール基またはシクロアルキル基と縮環していてもよい。この２価のR_{15}は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。一般式（ＺＩ－４）におけるR_{15}としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、２個のR^{15}が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する２価の基等が好ましい。

【０３３６】

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

【０３３７】

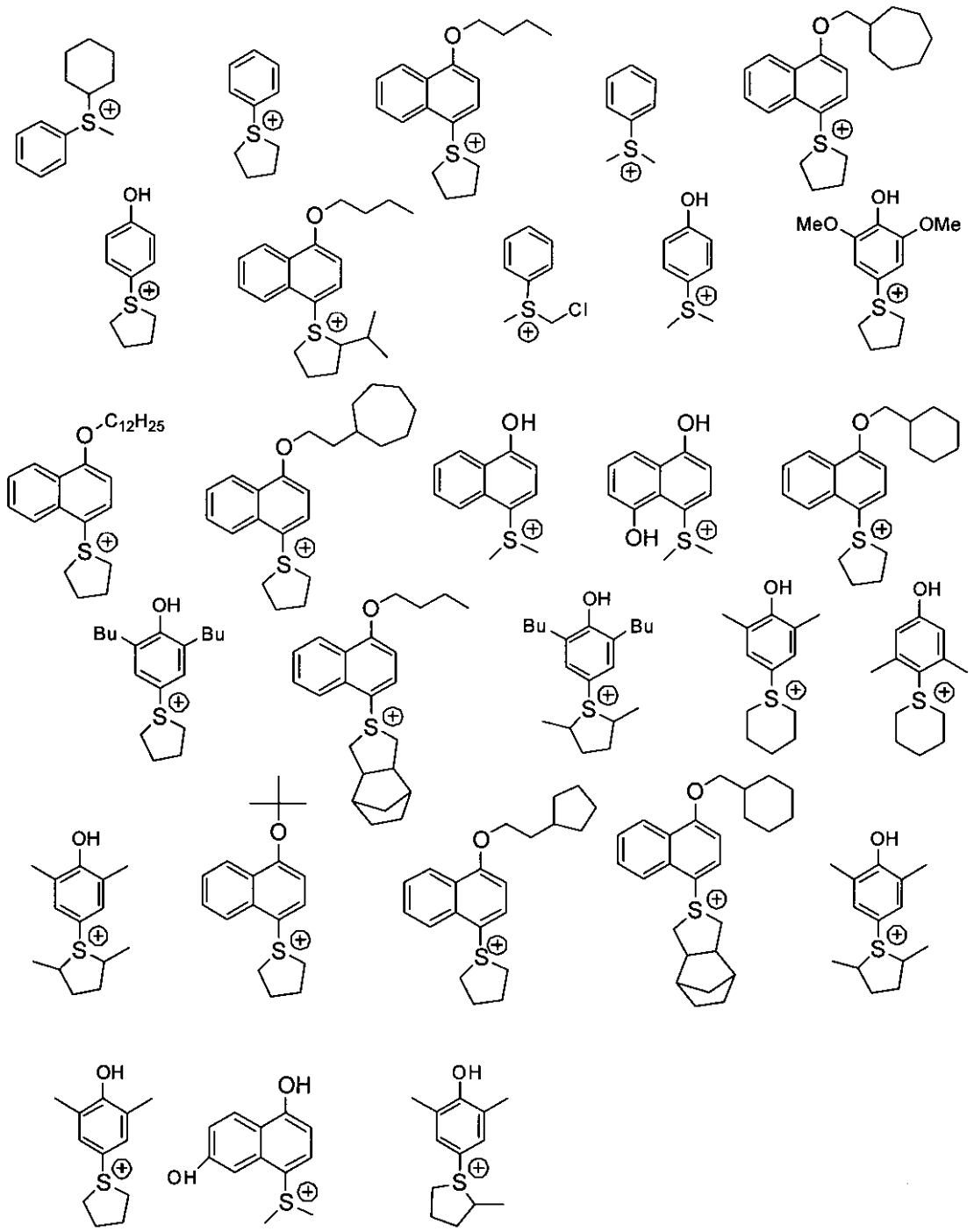
ｌとしては、０または１が好ましく、１がより好ましい。

ｒとしては、０～２が好ましい。

【０３３８】

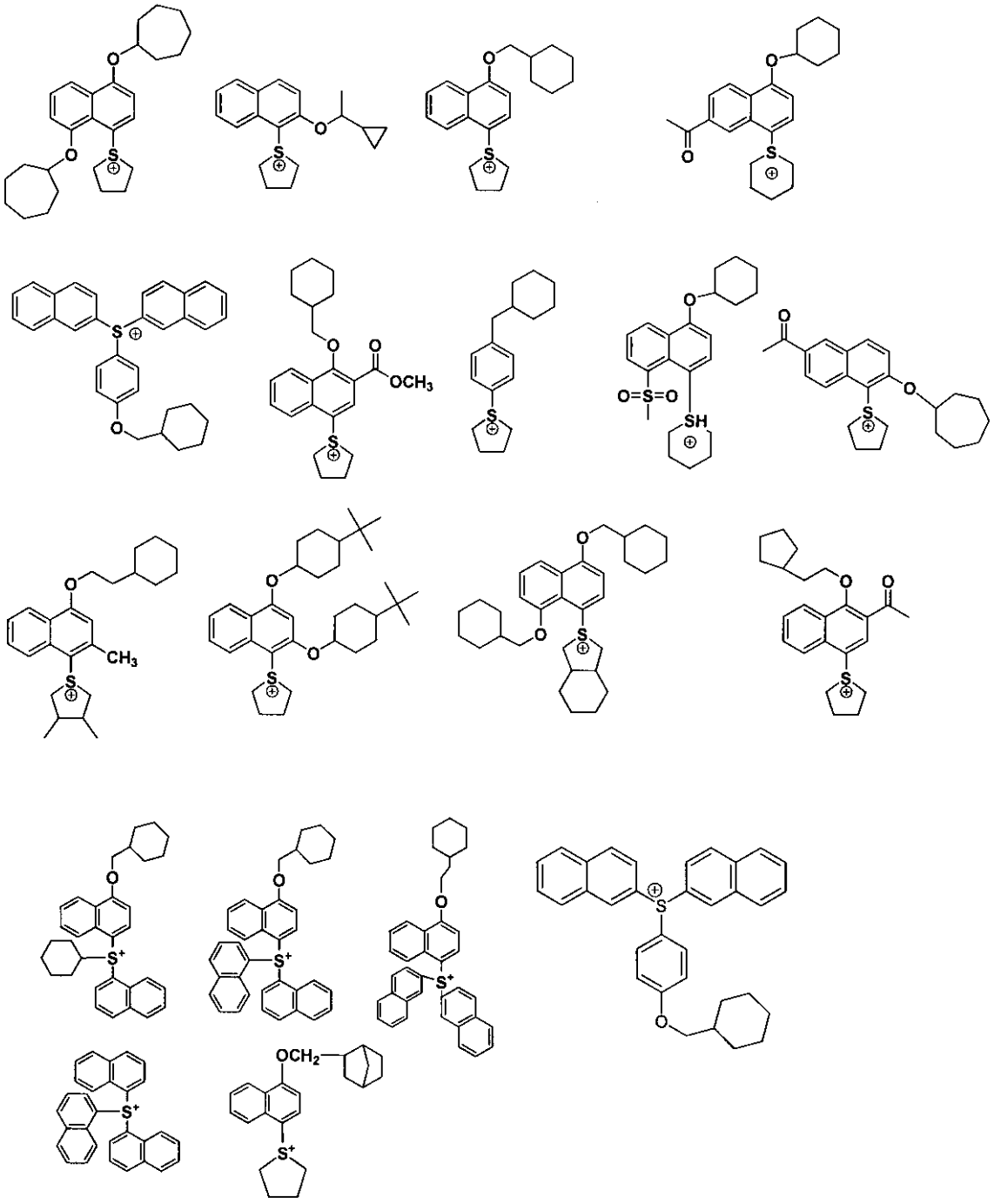
本発明の一般式（ＺＩ－４）で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例が挙げられる。

【化７６】



【０３３９】

【化７７】



【０３４０】

次に、一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）について説明する。

一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）中、

R_{204}～R_{207}は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{204}～R_{207}のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。R_{204}～R_{207}のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基（ピロールから水素原子が１個失われることによって形成される基）、フラン残基（フランから水素原子が１個失われることによって形成される基）、チオフェン残基（チオフェンから水素原子が１個失われることによって形成される基）、インドール残基（インドールから水素原子が１個失われることによって形成される基

）、ベンゾフラン残基（ベンゾフランから水素原子が１個失われることによって形成される基）、ベンゾチオフェン残基（ベンゾチオフェンから水素原子が１個失われることによって形成される基）等を挙げることができる。

【０３４１】

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

【０３４２】

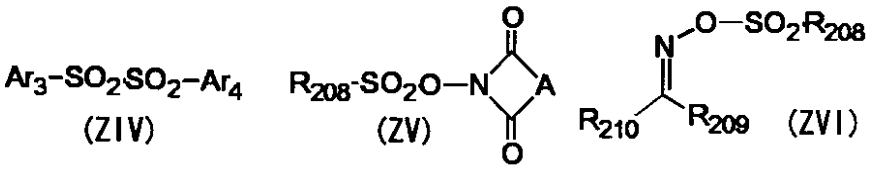
R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

【０３４３】

Z^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）に於けるZ^-の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

酸発生剤として、更に、下記一般式（ＺＩＶ）、（ＺＶ）、（ＺＶＩ）で表される化合物も挙げられる。

【化７８】



【０３４４】

一般式（ＺＩＶ）～（ＺＶＩ）中、

Ar_3及びAr_4は、各々独立に、アリール基を表す。

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

Ａは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

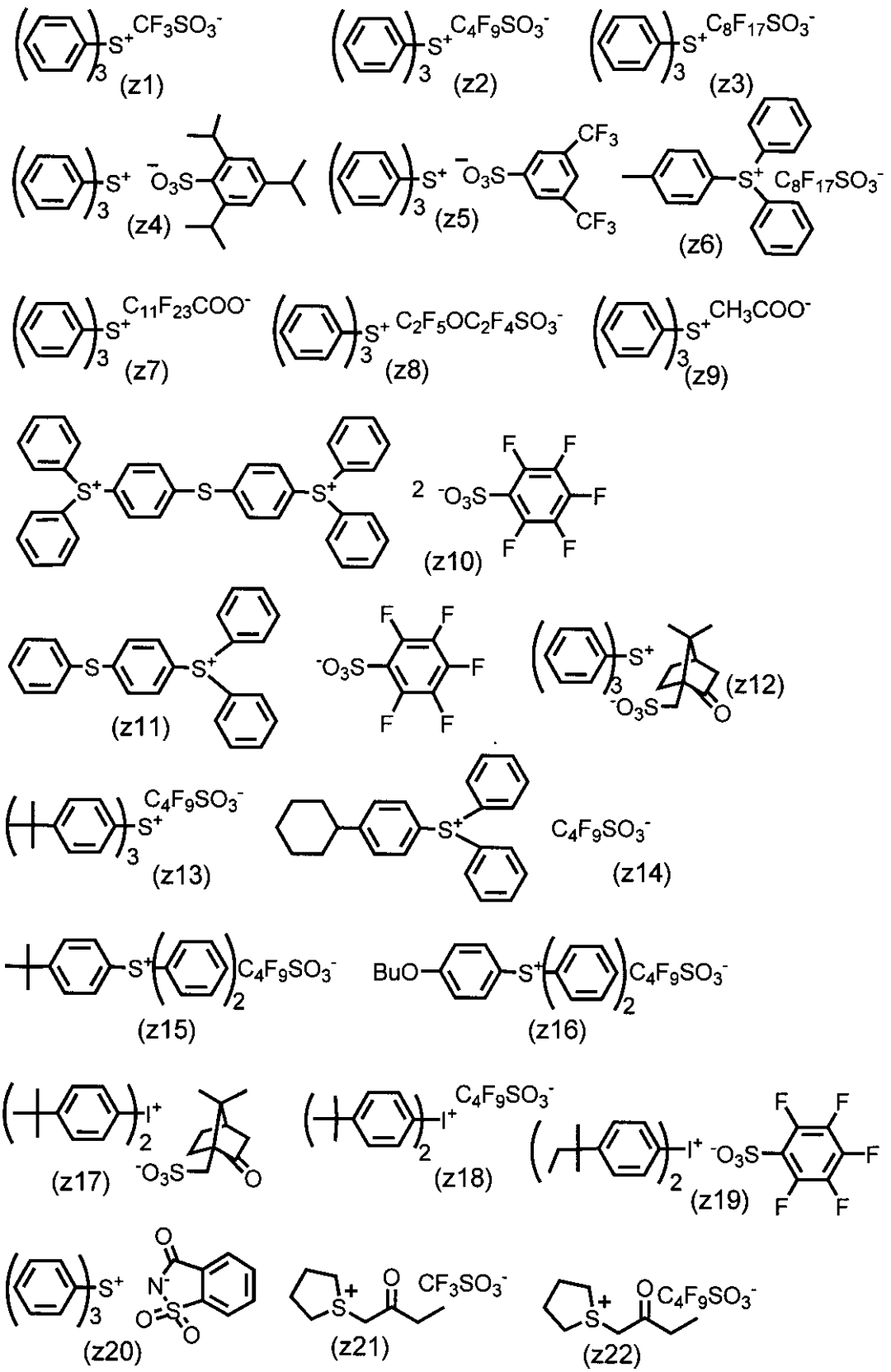
【０３４５】

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

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

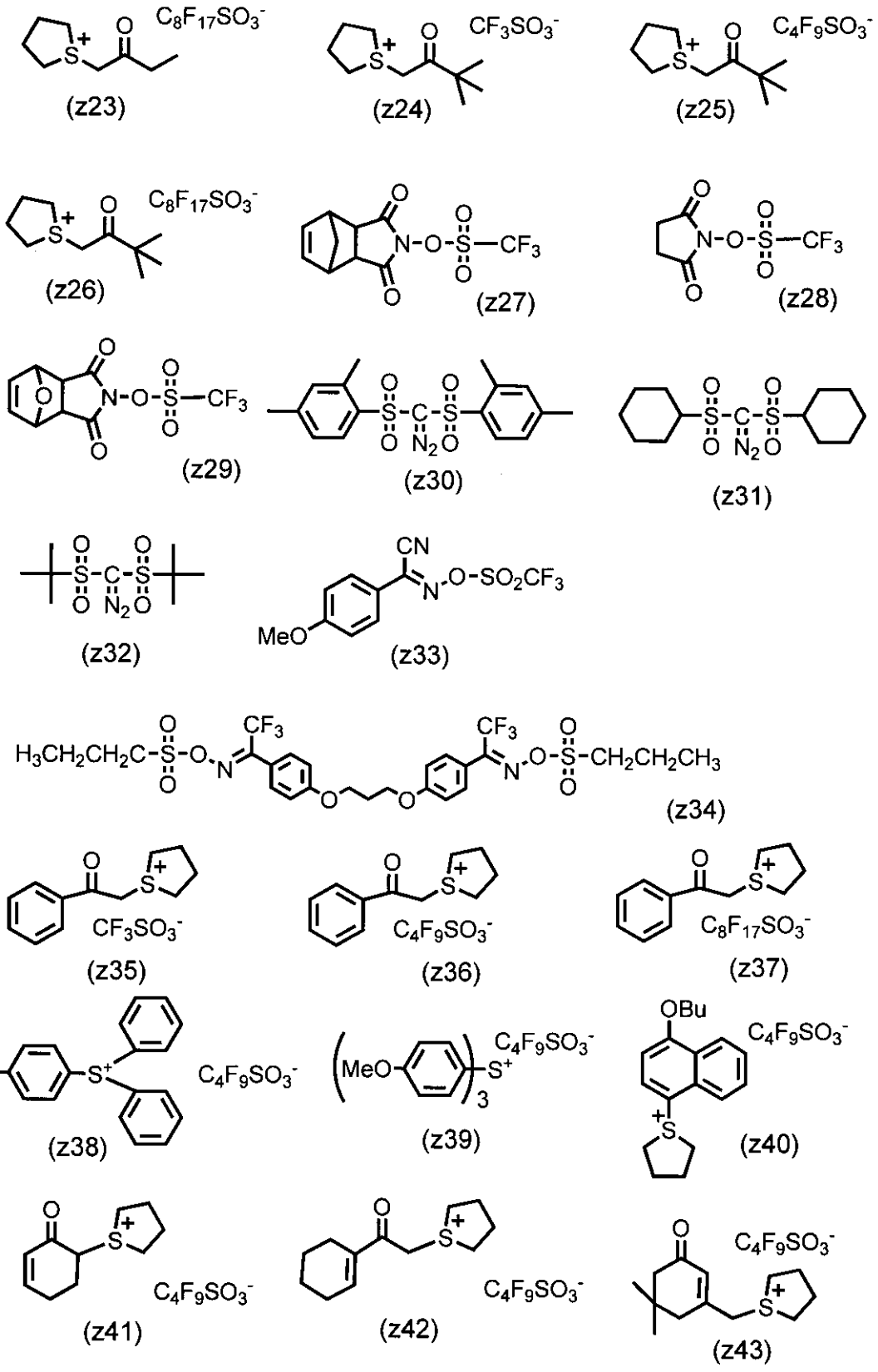
酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【化７９】


(z1)
(z2)
(z3)
(z4)
(z5)
(z6)
(z7)
(z8)
(z9)
(z10)
(z11)
(z12)
(z13)
(z14)
(z15)
(z16)
(z17)
(z18)
(z19)
(z20)
(z21)
(z22)

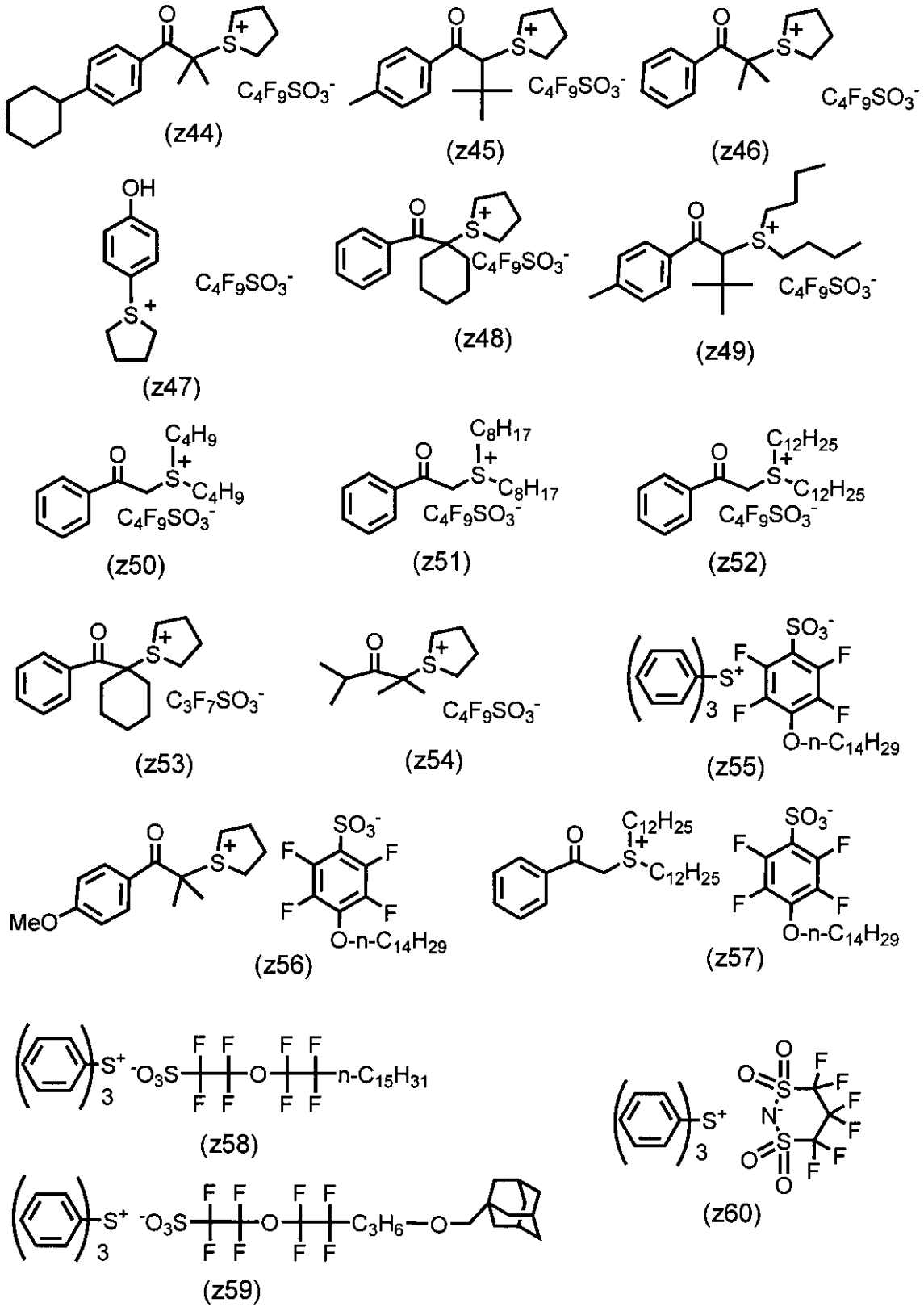
【０３４６】

【化８０】


(z23)
(z24)
(z25)
(z26)
(z27)
(z28)
(z29)
(z30)
(z31)
(z32)
(z33)
(z34)
(z35)
(z36)
(z37)
(z38)
(z39)
(z40)
(z41)
(z42)
(z43)

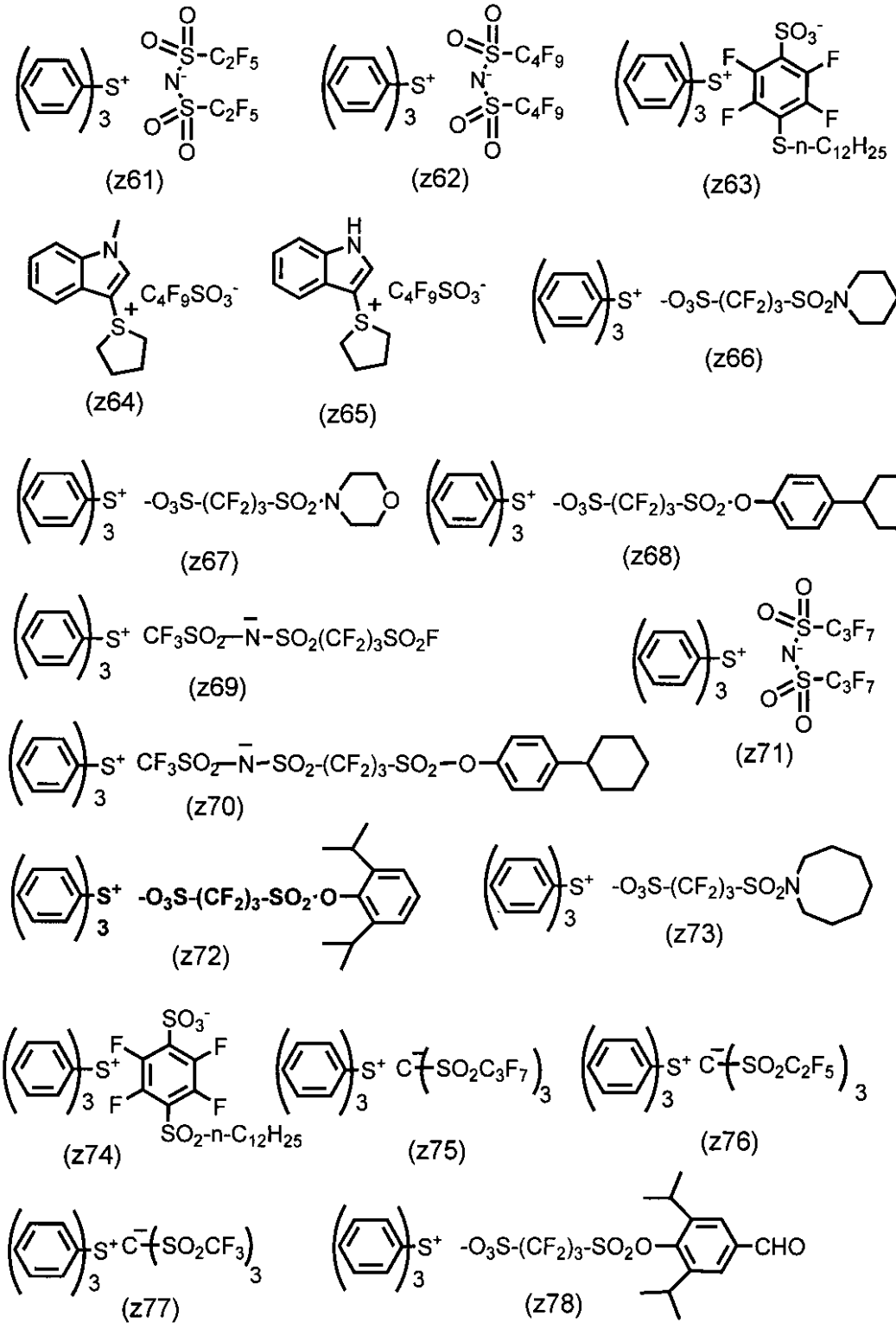
【０３４７】

【化８１】


(z44)
(z45)
(z46)
(z47)
(z48)
(z49)
(z50)
(z51)
(z52)
(z53)
(z54)
(z55)
(z56)
(z57)
(z58)
(z59)
(z60)

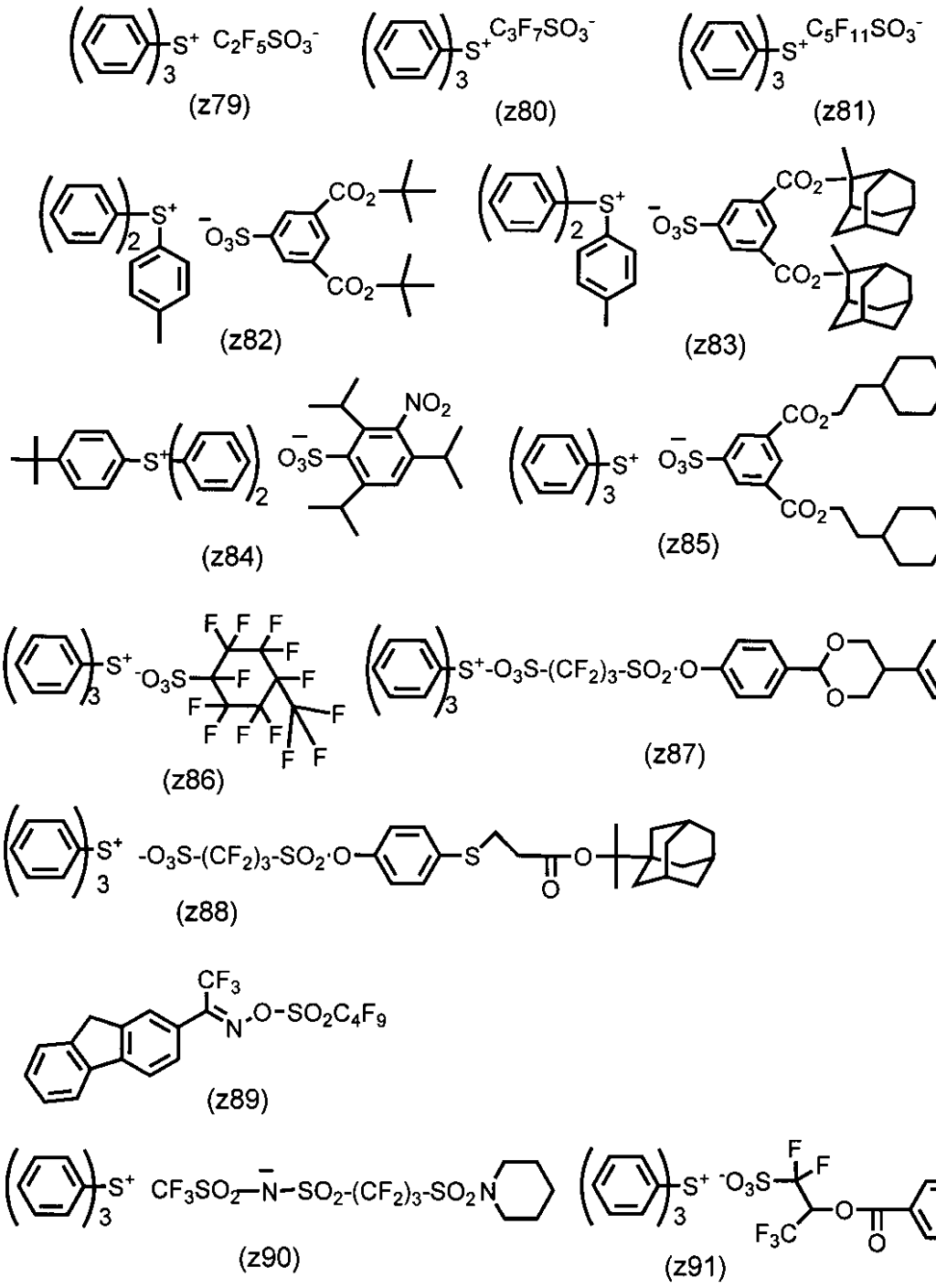
【０３４８】

【化８２】


(z61)
(z62)
(z63)
(z64)
(z65)
(z66)
(z67)
(z68)
(z69)
(z70)
(z71)
(z72)
(z73)
(z74)
(z75)
(z76)
(z77)
(z78)

【０３４９】

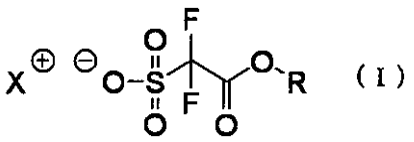
【化８３】



【０３５０】

また、本発明の組成物は、化合物（Ｂ）として下記一般式（Ｉ）で表される化合物を含有し得る。

【化８４】



（Ｉ）

【０３５１】

一般式（Ｉ）中、X^+は、有機対イオンを表す。

Ｒは、水素原子又は有機基を表し、好ましくは、炭素数１～４０の有機基であり、より好ましくは、炭素数３～２０の有機基であり、下記式（ＩＩ）で表される有機基であることが最も好ましい。

【０３５２】

Ｒの有機基としては、炭素原子を1つ以上有していればよく、好ましくは、一般式（Ｉ）に示すエステル結合における酸素原子と結合する原子が炭素原子であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ラクトン構造を有する基が挙げられ、鎖中に、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有していてもよい。また、これらを相互に置換基として有していてもよく、水酸基、アシル基、アシルオキシ基、オキシ基（＝Ｏ）、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。Ｒの構造としてより好ましくは下記一般式（II）で表される構造が挙げられる。

【化８５】



【０３５３】

式（ＩＩ）中、Ｒｃは、環状エーテル、環状チオエーテル、環状ケトン、環状炭酸エステル、ラクトン、ラクタム構造を含んでも良い炭素数３～３０の単環または多環の環状有機基を表す。

Ｙは、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～１０の炭化水素基、炭素数１～１０のヒドロキシアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数２～１０のアシル基、炭素数２～１０のアルコキシカルボニル基、炭素数２～１０のアシルオキシ基、炭素数２～１０のアルコキシアルキル基、炭素数１～８のハロゲン化アルキル基を表す。

ｍは０～６の整数であり、複数Ｙが存在する場合、互いに同一でも異なっても良い。ｎは０～１０の整数である。

【０３５４】

式（ＩＩ）で表されるＲ基を構成する炭素原子の総数は好ましくは４０以下である。

ｎは０～３の整数であり、Ｒｃが炭素原子数７～１６の単環または多環の環状有機基であることが好ましい。

一般式（Ｉ）で表される化合物の分子量は、一般的には３００～１０００であり、４００～８００が好ましく、５００～７００がさらに好ましい。

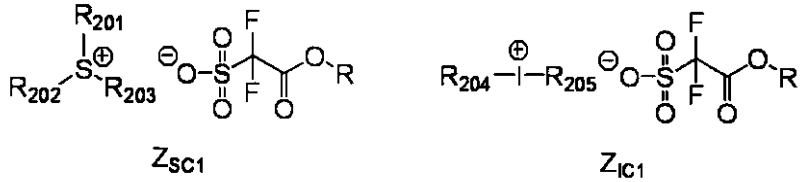
【０３５５】

X^+の有機対イオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンを挙げることができる。

【０３５６】

一般式（Ｉ）の化合物において、好ましい形態として、一般式（Z_{SC1}）または一般式（Z_{IC1}）で表される化合物を挙げることが出来る。

【化８６】



Z_{SC1}

Z_{IC1}

【０３５７】

上記一般式（Z_{SC1}）において、Ｒの定義および好ましい範囲は、一般式（Ｉ）における定義と同様である。

R_{201}、R_{202}及びR_{203}の定義、具体例、好適な態様等に関しては、前記一般式（ZI）におけるR_{201}、R_{202}及びR_{203}と同様である。

【０３５８】

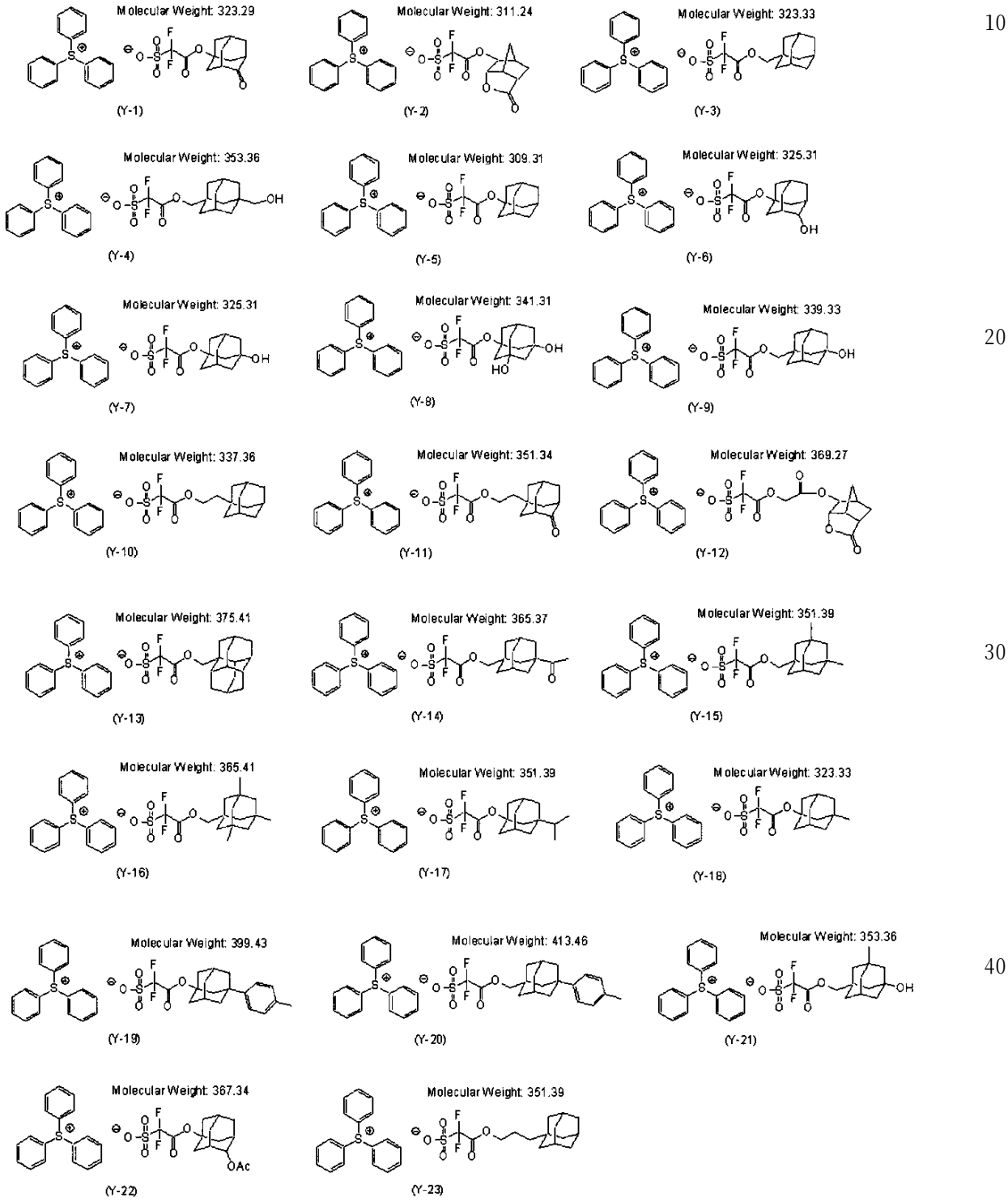
一般式（Z_{IC1}）中、

Ｒの定義および好ましい範囲は、一般式（Ｉ）における定義と同様である。

R_{204}～R_{205}の定義、具体例、好適な態様等に関しては、前記一般式（ＺＩＩ）におけるR_{204}～R_{205}と同様である。

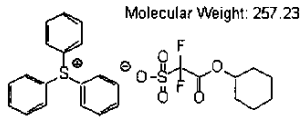
一般式（Ｉ）で表される化合物の具体例として、下記化合物を例示するがこれらに限定されるものではない。なお、式中に、各化合物中のアニオンの分子量を示す。

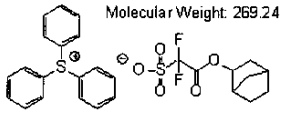
【化８７】

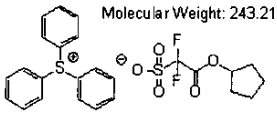


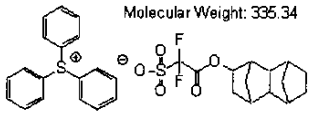
【０３５９】

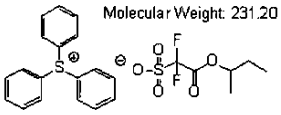
【化８８】

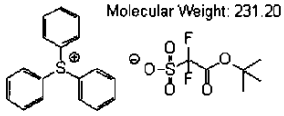

Molecular Weight: 257.23
(Y-24)

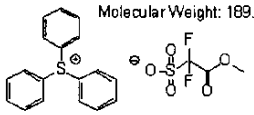

Molecular Weight: 269.24
(Y-25)

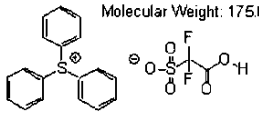

Molecular Weight: 243.21
(Y-26)

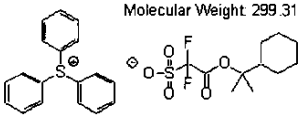

Molecular Weight: 335.34
(Y-27)

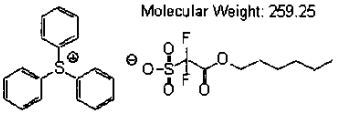

Molecular Weight: 231.20
(Y-28)

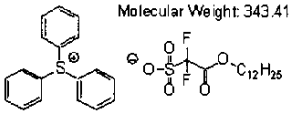

Molecular Weight: 231.20
(Y-29)

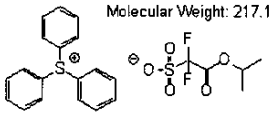

Molecular Weight: 189.12
(Y-30)

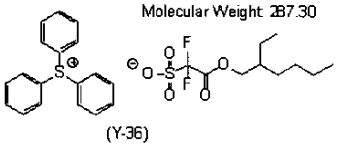

Molecular Weight: 175.09
(Y-31)

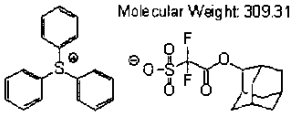

Molecular Weight: 299.31
(Y-32)

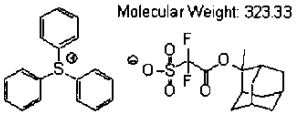

Molecular Weight: 259.25
(Y-33)

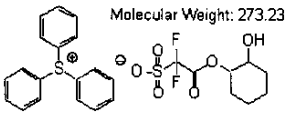

Molecular Weight: 343.41
(Y-34)

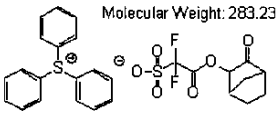

Molecular Weight: 217.17
(Y-35)

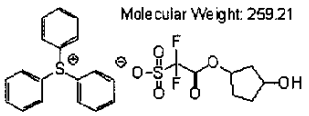

Molecular Weight: 287.30
(Y-36)

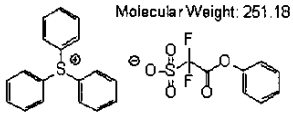

Molecular Weight: 309.31
(Y-37)

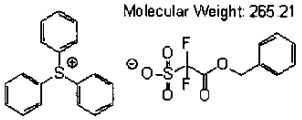

Molecular Weight: 323.33
(Y-38)

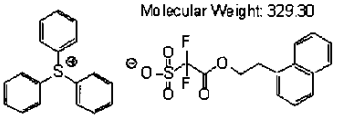

Molecular Weight: 273.23
(Y-39)

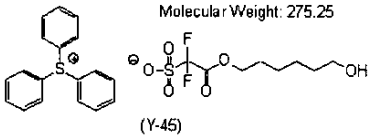

Molecular Weight: 283.23
(Y-40)

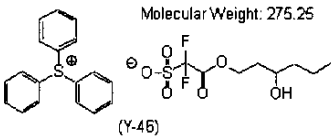

Molecular Weight: 259.21
(Y-41)

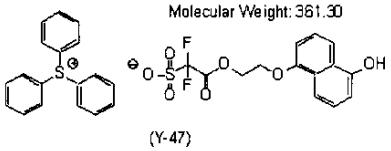

Molecular Weight: 251.18
(Y-42)

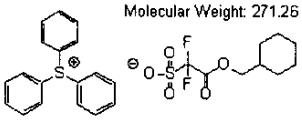

Molecular Weight: 265.21
(Y-43)

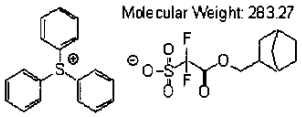

Molecular Weight: 329.30
(Y-44)

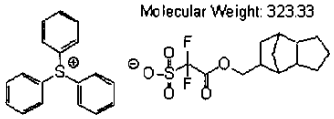

Molecular Weight: 275.25
(Y-45)


Molecular Weight: 275.25
(Y-46)


Molecular Weight: 361.30
(Y-47)

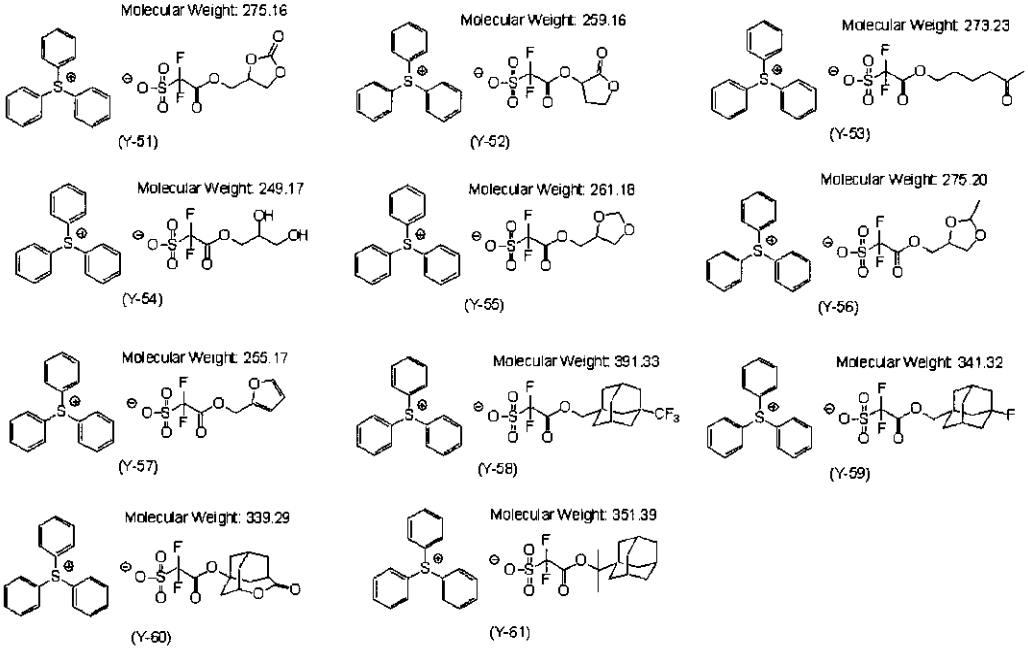

Molecular Weight: 271.26
(Y-48)


Molecular Weight: 283.27
(Y-49)


Molecular Weight: 323.33
(Y-50)

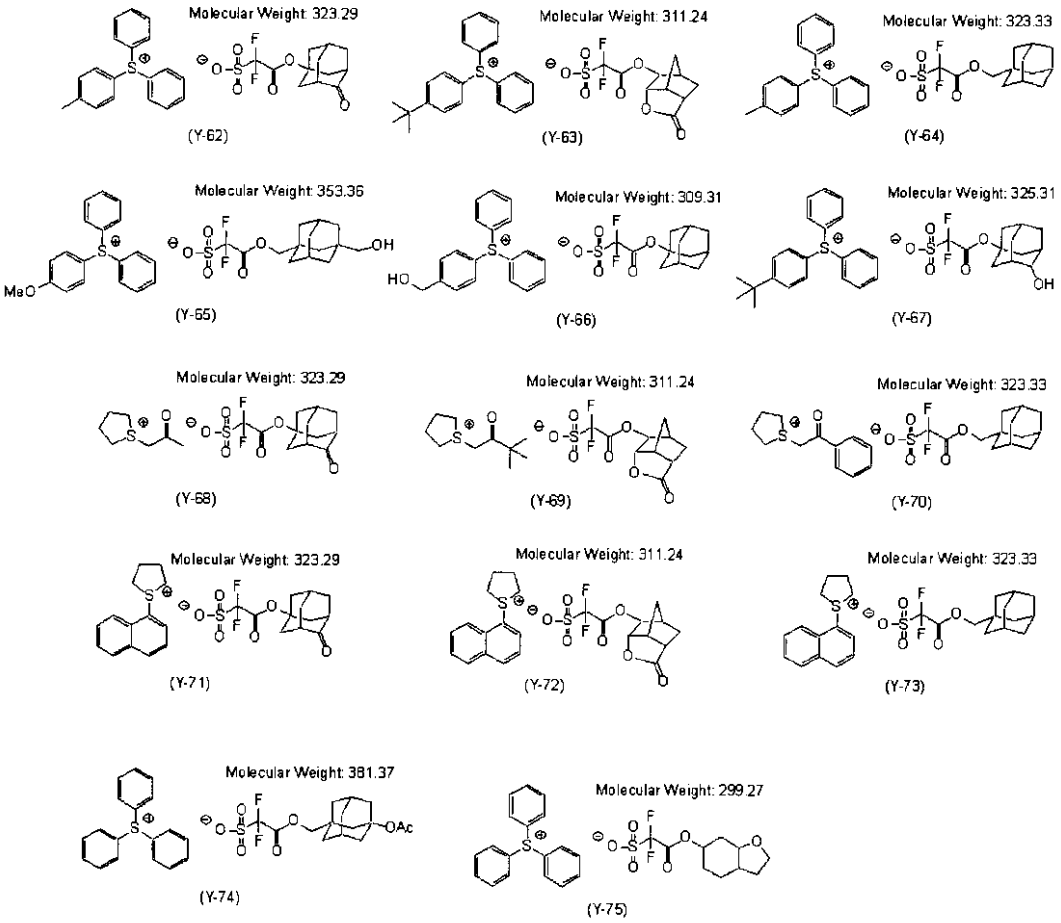
【０３６０】

【化８９】



【０３６１】

【化９０】

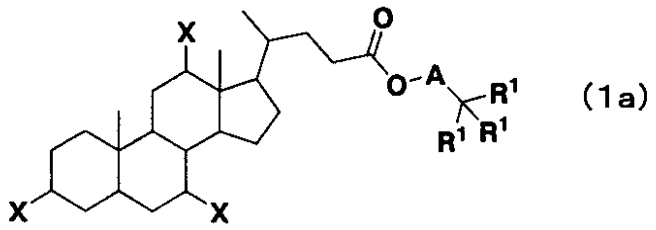


【０３６２】

一般式（Ｉ）で表される化合物は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開２００７－１６１７０７号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

一般式（Ｉ）で表される化合物は、１種類又は２種類以上を組み合わせて使用すること

ができる。
活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物の組成物中の含有率は、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、０．１～４０質量％が好ましく、より好ましくは１～３０質量％、更に好ましくは５～２０質量％である。
【０３６３】
〔４〕酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（Ｄ）
本発明の組成物は、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下において、「低分子化合物（Ｄ）」又は「化合物（Ｄ）」ともいう）を含有することができる。酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、３級エステル基、３級水酸基、ヘミアミナールエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナールエーテル基であることが特に好ましい。
酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（Ｄ）の分子量は、１００～１０００が好ましく、１００～７００がより好ましく、１００～５００が特に好ましい。
【０３６４】
低分子化合物（Ｄ）が３級エステル構造を有する場合、特に下記一般式（１ａ）で表されるカルボン酸エステルまたは不飽和カルボン酸エステルであることが好ましい。
【化９１】



(1a)

【０３６５】
一般式（１ａ）において、Ｒ^{1}は、それぞれ独立に、１価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数４～２０）もしくはその誘導体、またはアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を表す。ここで、何れか２つのＲ^{1}が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに２価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数４～２０）もしくはその誘導体を形成してもよい。
Ｘは、それぞれ独立に、水素原子又はヒドロキシ基を示し、少なくとも一つがヒドロキシ基である。
一般式（１ａ）において、Ａは単結合或いは２価の連結基を示し、２価の連結基としては例えば、メチレン基、メチレンカルボニル基、メチレンカルボニルオキシ基、エチレン基、エチレンカルボニル基、エチレンカルボニルオキシ基、プロピレン基、プロピレンカルボニル基、プロピレンカルボニルオキシ基等が挙げられる。特に好ましくは、メチレンカルボニルオキシ基が挙げられる。
【０３６６】
一般式（１ａ）において、Ｒ^{1}の１価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数４～２０）、及び何れか２つのＲ^{1}が相互に結合して形成した２価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数４～２０）としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基及びシクロアルキル基の１種以上或いは１個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン又はシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基

等が好ましい。

【０３６７】

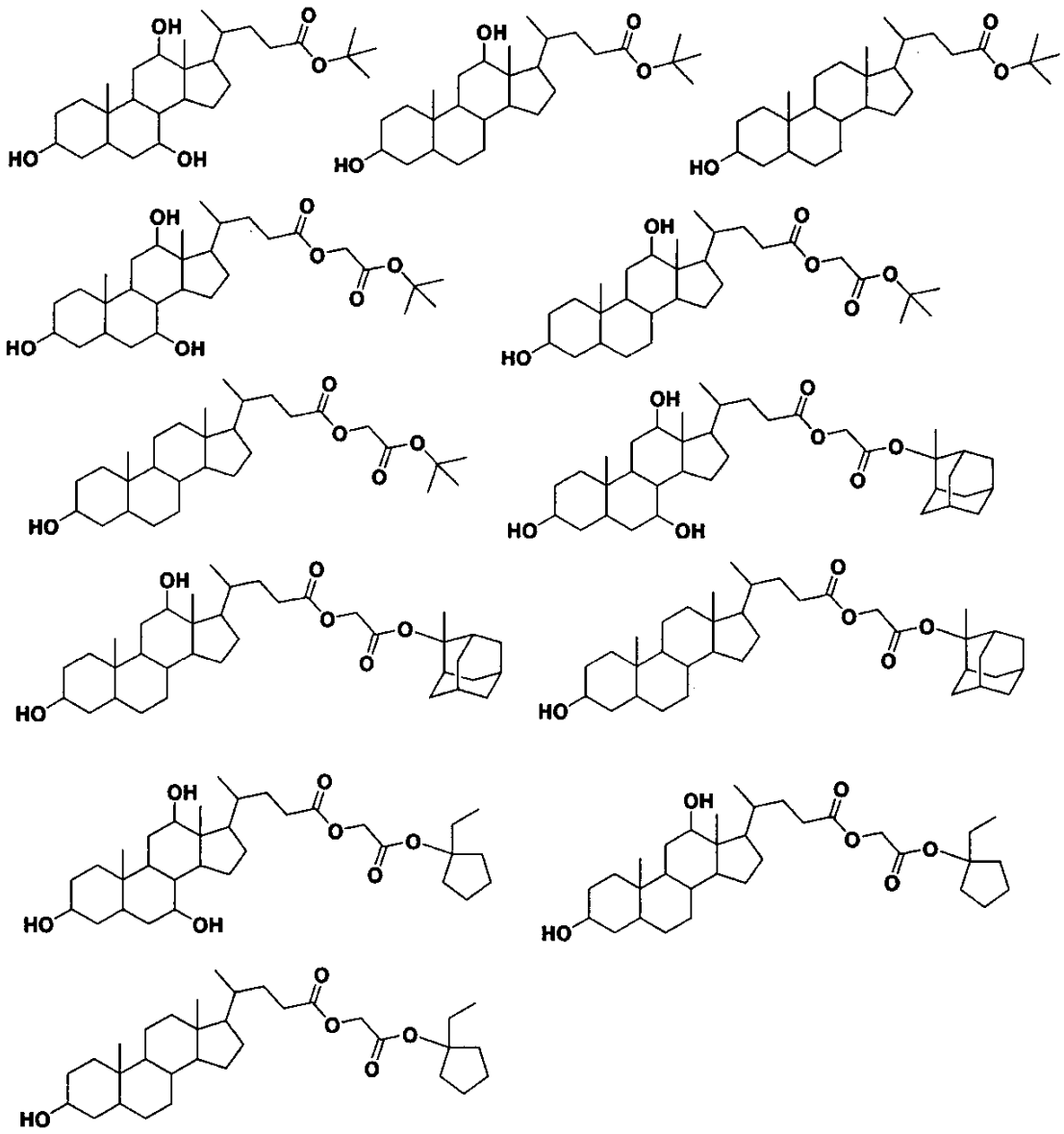
また、前記脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基（即ち、＝Ｏ基）；ヒドロキシメチル基、１－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシエチル基、１－ヒドロキシプロピル基、２－ヒドロキシプロピル基、３－ヒドロキシプロピル基、１－ヒドロキシブチル基、２－ヒドロキシブチル基、３－ヒドロキシブチル基、４－ヒドロキシブチル基等の炭素数１～４のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、２－メチルプロポキシ基、１－メチルプロポキシ基、ｔ－ブトキシ基等の炭素数１～４のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、２－シアノエチル基、３－シアノプロピル基、４－シアノブチル基等の炭素数２～５のシアノアルキル基等の置換基を１種以上或いは１個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【０３６８】

また、R^1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、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基が好ましい。

好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【化９２】



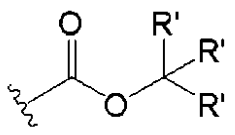
【０３６９】

低分子化合物（Ｄ）は、市販のものを用いても、公知の方法で合成したものを用いてもよい。

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

低分子化合物（Ｄ）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式（ｄ－１）で表すことができる。

【化９３】



（ｄ－１）

【０３７０】

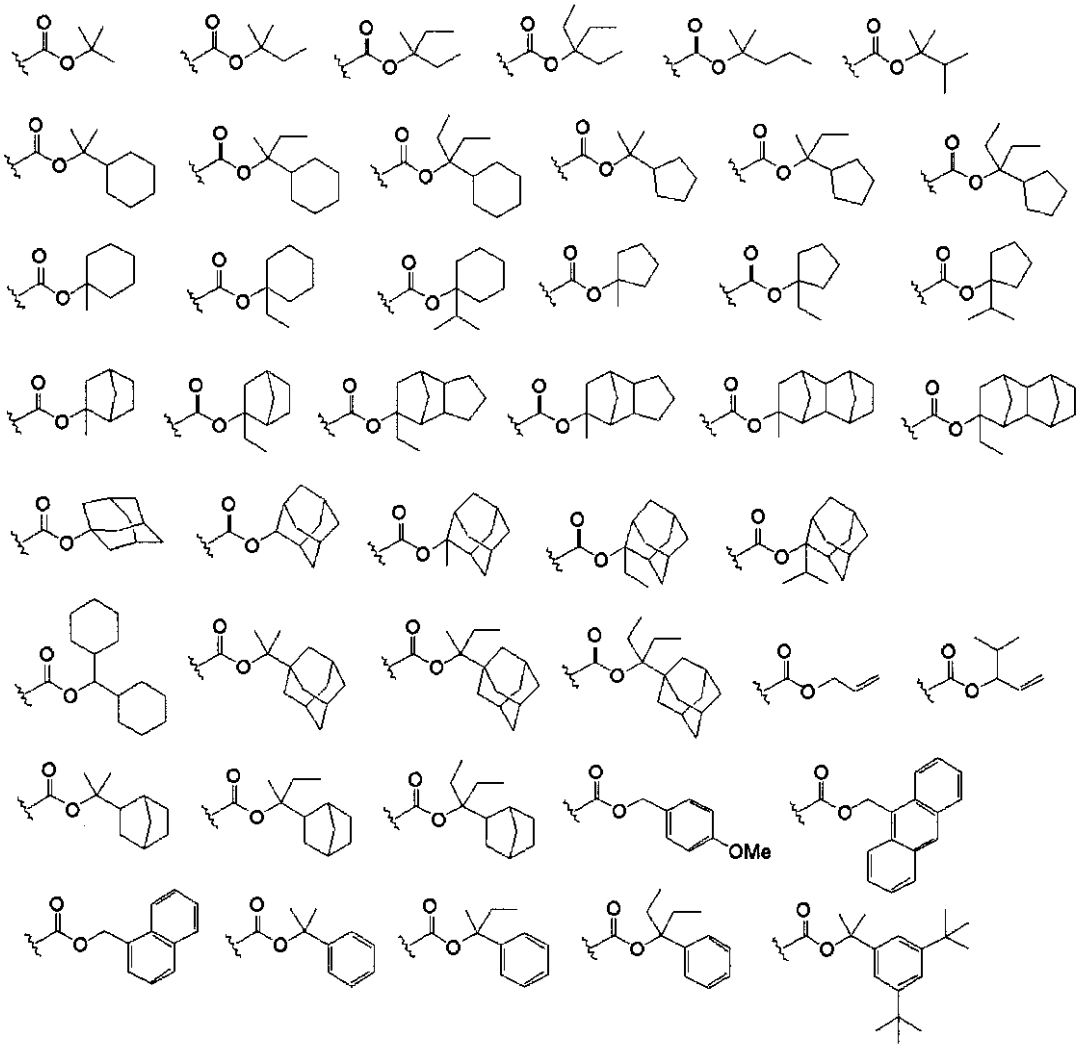
一般式（ｄ－１）において、

Ｒ’は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状または分岐状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルコキシアルキル基を表す。Ｒ’は相互に結合して環を形成していても良い。

Ｒ’として好ましくは、直鎖状、または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

このような基の具体的な構造を以下に示す。

【化９４】



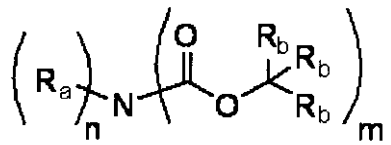
【０３７１】

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

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

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

【化９５】



(A)

【０３７２】

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

【０３７３】

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

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

ｎは０～２の整数を表し、ｍは１～３の整数を表し、ｎ＋ｍ＝３である。

【０３７４】

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

【０３７５】

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

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

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

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

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

【０３７６】

また、前記Raが相互に結合して、形成する２価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数１～２０）若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、１，４，５，６－テトラヒドロピリミジン、１，２，３，４－テトラヒドロキノリン、１，２，３，６－テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、４－アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、５－アザベンゾトリアゾール、１Ｈ－１，２，３－トリアゾール、１，４，７－トリアザシクロノナン、テトラゾール、７－アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン、（１Ｓ，４Ｓ）－（＋

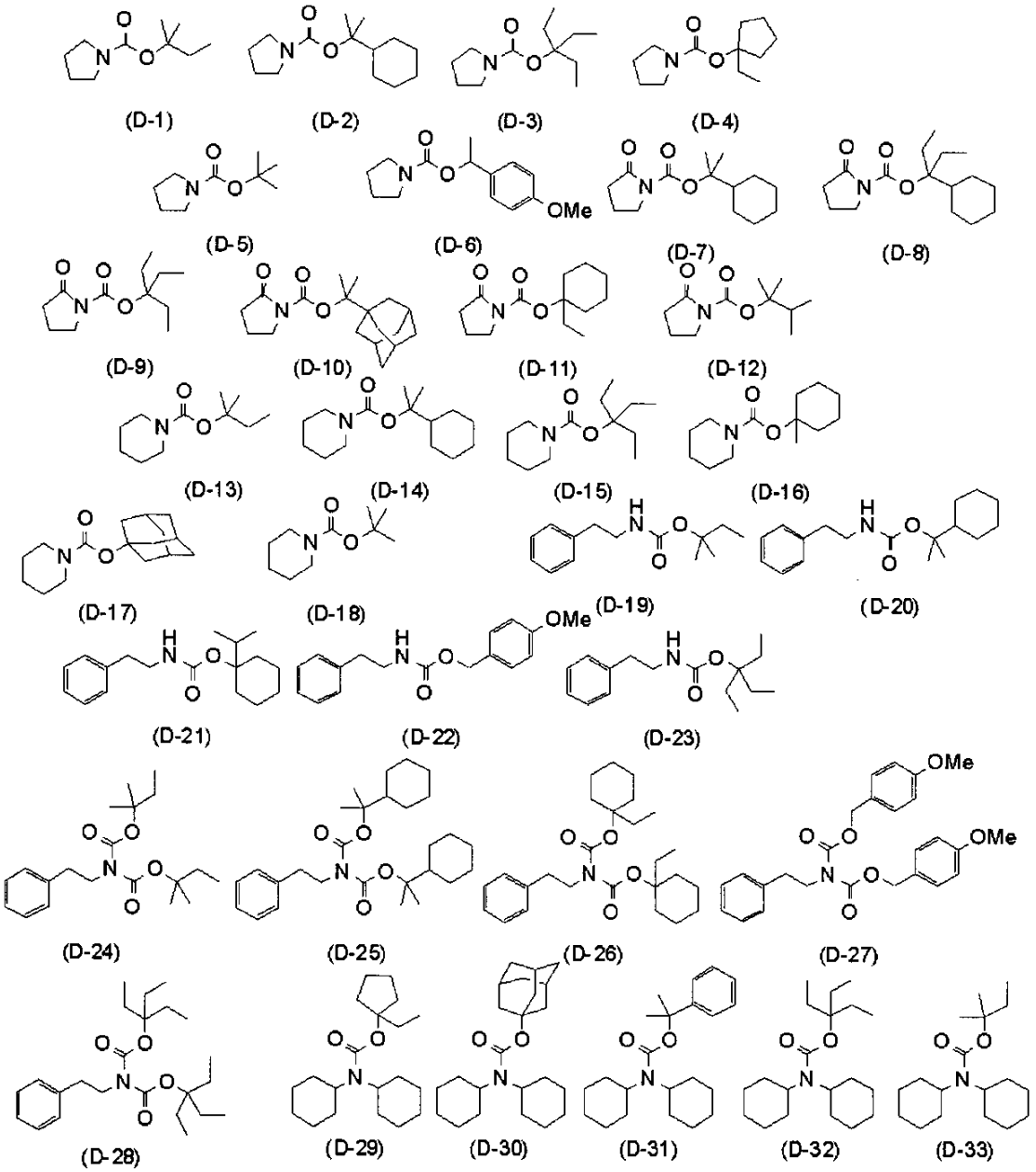
）－２，５－ジアザビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デック－５－エン、インドール、インドリン、１，２，３，４－テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、１，５，９－トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の１種以上或いは１個以上で置換した基等が挙げられる。

【０３７７】

本発明における特に好ましい例を具体的に示すと、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルジ－ｎ－オクチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルジ－ｎ－ノニルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルジ－ｎ－デシルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－１－アダマンチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－２－アダマンチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－Ｎ－メチル－１－アダマンチルアミン、（Ｓ）－（－）－１－（ｔ－ブトキシカルボニル）－２－ピロリジンメタノール、（Ｒ）－（＋）－１－（ｔ－ブトキシカルボニル）－２－ピロリジンメタノール、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルピロリジン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルモルホリン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルピペラジン、Ｎ，Ｎ－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１－アダマンチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－Ｎ－メチル－１－アダマンチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’Ｎ’－テトラ－ｔ－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，７－ジアミノヘプタン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，８－ジアミノオクタン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，９－ジアミノノナン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，１０－ジアミノデカン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，１２－ジアミノドデカン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－２－メチルベンズイミダゾール、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－２－フェニルベンズイミダゾール等が挙げられる。

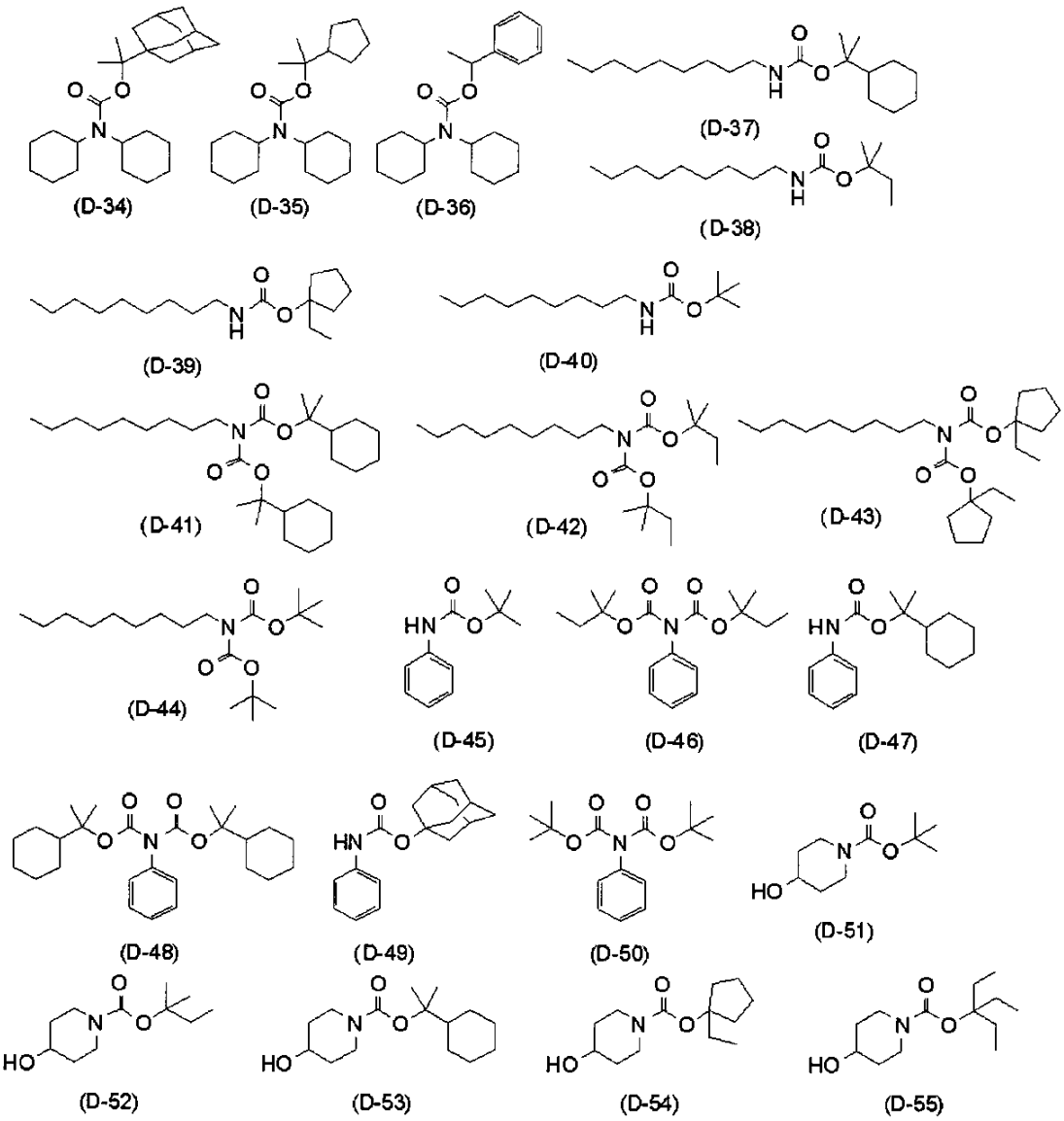
本発明における特に好ましい低分子化合物（Ｄ）を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【化９６】


(D-1)
(D-2)
(D-3)
(D-4)
(D-5)
(D-6)
OMe
(D-7)
(D-8)
(D-9)
(D-10)
(D-11)
(D-12)
(D-13)
(D-14)
(D-15)
(D-16)
(D-17)
(D-18)
OMe
(D-19)
(D-20)
(D-21)
(D-22)
(D-23)
(D-24)
(D-25)
(D-26)
OMe
OMe
(D-27)
(D-28)
(D-29)
(D-30)
(D-31)
(D-32)
(D-33)

【０３７８】

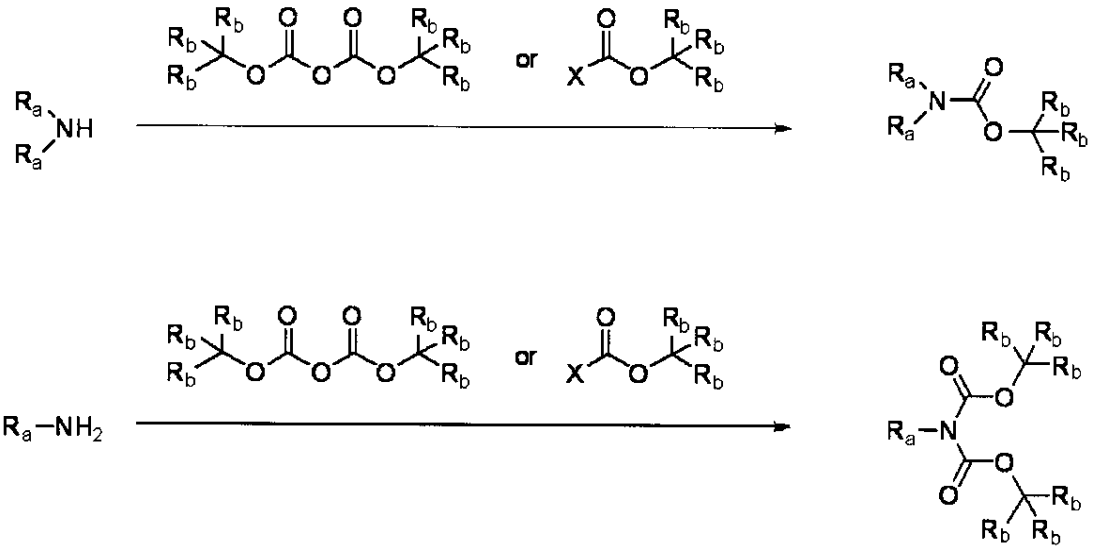
【化９７】



【０３７９】

一般式（Ａ）で表される化合物は市販のアミンから、Protective Groups in Organic Synthesis 第四版等に記載の方法で簡便に合成できる。もっとも一般的な方法としては市販のアミンに対してニ炭酸エステルまたはハロギ酸エステルを作用させることによって得る方法がある。式中Xはハロゲン原子を表す。

【化９８】



【０３８０】

本発明において、（Ｄ）酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物は、一種単独でも又は２種以上を混合しても使用することができる。

本発明において、（Ｄ）酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物の使用量は、下記塩基性化合物と合わせた組成物の全固形分を基準として、通常、０．００１～２０質量％、好ましくは０．００１～１０質量％、より好ましくは０．０１～５質量％である。

【０３８１】

酸発生剤と低分子化合物（Ｄ）の組成物中の使用割合は、酸発生剤／[低分子化合物（Ｄ）＋下記塩基性化合物]（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から３００以下が好ましい。酸発生剤／[低分子化合物（Ｄ）＋下記塩基性化合物]（モル比）は、より好ましくは５．０～２００、更に好ましくは７．０～１５０である。

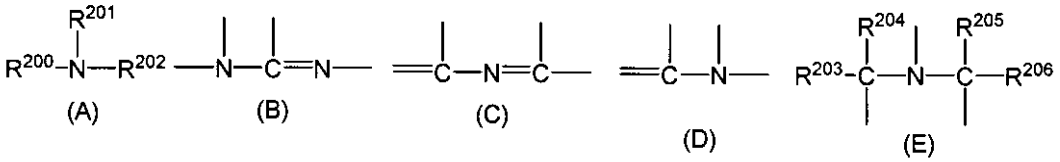
【０３８２】

＜塩基性化合物＞

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

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

【化９９】



【０３８３】

一般式（Ａ）及び（Ｅ）中、

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

【０３８４】
上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基、または炭素数１～２０のシアノアルキル基が好ましい。
【０３８５】
これら一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。
【０３８６】
好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。
【０３８７】
イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、２、４、５－トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、２－フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては１、４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、１、５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノナ－５－エン、１、８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、２－オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（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、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、２－オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン－１－カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（ｎ－ブチル）アミン、トリ（ｎ－オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、２，６－ジイソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。
【０３８８】
好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。
【０３８９】
前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、さらに好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でも$-CH_2CH_2O-$、$-CH(CH_3)CH_2O-$もしくは$-CH_2CH_2CH_2O-$の構造が好ましい。
【０３９０】

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

【０３９１】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは２種以上一緒に用いられる。

塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常、０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％である。

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から３００以下が好ましい。酸発生剤／塩基性化合物（モル比）は、より好ましくは５．０～２００、更に好ましくは７．０～１５０である。

【０３９２】

＜溶剤＞

前記各成分を溶解させてポジ型レジスト組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数４～１０）、環を含有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

【０３９３】

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

【０３９４】

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

【０３９５】

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

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

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

【０３９６】

環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、２－ブタノン、３－メチルブタノン、ピナコロン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、３－メチル－２－ペンタノン、４－メチル－２－ペンタノン、２－メチル－３－ペンタノン、４，４－ジメチル－２－ペンタノン、２，４－ジメチル－３－ペンタノン、２，２，４，４－テトラメチル－３－ペ

ンタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、５－メチル－３－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－メチル－３－ヘプタノン、５－メチル－３－ヘプタノン、２，６－ジメチル－４－ヘプタノン、２－オクタノン、３－オクタノン、２－ノナノン、３－ノナノン、５－ノナノン、２－デカノン、３－デカノン、、４－デカノン、５－ヘキセン－２－オン、３－ペンテン－２－オン、シクロペンタノン、２－メチルシクロペンタノン、３－メチルシクロペンタノン、２，２－ジメチルシクロペンタノン、２，４，４－トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、３－メチルシクロヘキサノン、４－メチルシクロヘキサノン、４－エチルシクロヘキサノン、２，２－ジメチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、２，２，６－トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、２－メチルシクロヘプタノン、３－メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

【０３９７】

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

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

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

【０３９８】

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

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

【０３９９】

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

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

【０４００】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、１／９９～９９／１、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質量％以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

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

【０４０１】

界面活性剤

感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有してもよい。含有する場合、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは２種以上を含有することが好ましい。

【０４０２】

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

【０４０３】

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２７６］に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、(新秋田化成(株)製)、フロラードＦＣ４３０、４３１、４４３０(住友スリーエム(株)製)、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０、Ｒ０８（大日本インキ化学工業（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）、ＧＦ－３００、ＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）、エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２、ＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ、２２２Ｄ（（株）ネオス製）等である。またポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【０４０４】

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

【０４０５】

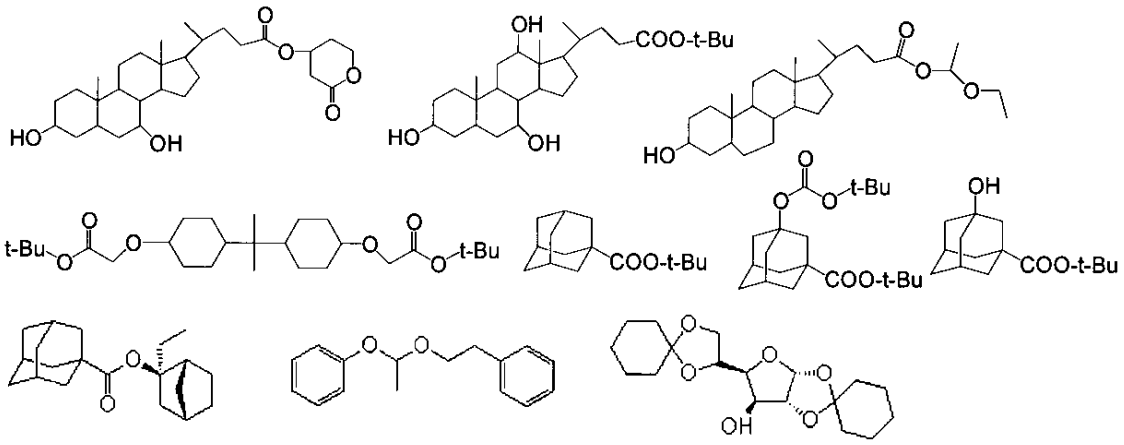
フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さら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

【０４０６】

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

【０４０７】
また、本発明では、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２８０］に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。
これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。
界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分量（溶剤を除く全量）に対して、好ましくは０～２質量％、さらに好ましくは０．０００１～２質量％、特に好ましくは０．０００５～１質量％である。
【０４０８】
＜カルボン酸オニウム塩＞
本発明におけるポジ型レジスト組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。アニオン部としては、炭素数１～３０の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより２２０ｎｍ以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。
【０４０９】
フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロドデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサンカルボン酸、２，２－ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。
【０４１０】
カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、一般的には０．１～２０質量％、好ましくは０．５～１０質量％、更に好ましくは１～７質量％である。
【０４１１】
＜酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量３０００以下の溶解阻止化合物＞
酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量３０００以下の溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）としては、２２０ｎｍ以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、樹脂（Ａ）のところで説明したものと同様のものが挙げられる。
【０４１２】
なお、本発明の組成物をＫｒＦエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、溶解阻止化合物としてはフェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を１～９個含有するものが好ましく、さらに好ましくは２～６個含有するものである。
【０４１３】
溶解阻止化合物の添加量は、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の固形分に対し、好ましくは３～５０質量％であり、より好ましくは５～４０質量％である。
以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【化１００】



【０４１４】

＜その他の添加剤＞

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

【０４１５】

このような分子量１０００以下のフェノール化合物は、例えば、特開平４－１２２９３８号、特開平２－２８５３１号、米国特許第４，９１６，２１０、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。

【０４１６】

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。

【０４１７】

＜パターン形成方法＞

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

【０４１８】

ポジ型レジスト組成物中の全固形分濃度は、一般的には１～１０質量％、より好ましくは１～８．０質量％、さらに好ましくは１．０～６．０質量％である。

【０４１９】

本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

【０４２０】

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

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

【０４２１】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、Ｘ線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２２０ｎｍ以下、特に好ましくは１～２００ｎｍの波長の遠紫外光、具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、Ｘ線、電子ビーム等であり、ＡｒＦエキシマレーザー、F_2エキシマレーザー、ＥＵＶ（１３ｎｍ）、電子ビームが好ましい。

【０４２２】

膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

【０４２３】

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

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。

アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

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

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

【０４２４】

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

【実施例】

【０４２５】

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

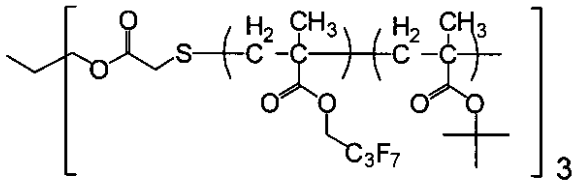
＜合成例１：樹脂（Ｃ－１）の合成＞

窒素雰囲気下、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）１４ｇを三口フラスコに入れ、これを８０℃に加熱した。これに化合物２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロ－１－ブチルメタクリレート１３．４ｇ、ｔ－ブチルメタクリレート７，１ｇ、前記モノマーの合計量に対し重合開始剤Ｖ－６５（和光純薬製）を３．０ｍｏｌ％、およびトリメチロールエタントリス（２－メルカプトアセテート）トリメチロール３．０ｍｏｌ％をＰＧＭＥＡ３３ｇに溶解させた溶液を４時間掛けて滴下した。滴下終了後、さらに８０℃で４時間反応させた。反応液を放冷後メタノール７６０ｇ／蒸留水４０ｇの混合液に２０分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると樹脂（Ｃ－１）が１４．５ｇ得られた。

樹脂（Ｃ－１）の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で６０００、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．５であった。

【化１０１】

（Ｃ－１）



【０４２６】

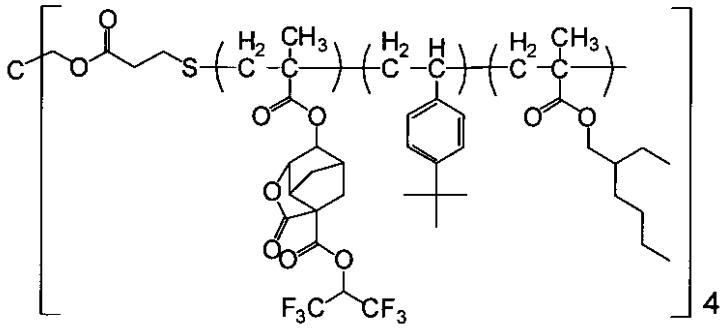
＜合成例２：樹脂（Ｃ－２９）の合成＞

窒素雰囲気下、メチルエチルケトン１０ｇを三口フラスコに入れ、これを７５℃に加熱した。これにラクトンモノマー化合物９．９９ｇ、ｔ－ブチルスチレン０．７２ｇ、２－エチルヘキシルメタクリレート０．３０ｇ、前記モノマーの合計量に対し重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬製）３．０ｍｏｌ％、およびペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）１．５ｍｏｌ％をメチルエチルケトン１８ｇに溶解させた溶液を４時間掛けて滴下した。滴下終了後、さらに７５℃で４時間反応させた。反応液を放冷後、ヘキサン３５０ｇ／酢酸エチル９０ｇの混合液に２０分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると樹脂（Ｃ－２９）が９．９ｇ得られた。

樹脂（Ｃ－２９）の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で１８０００、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．８であった。

【化１０２】

（Ｃ－２９）



【０４２７】

同様にして、後掲の表３に示す他の樹脂（Ｃ）を合成した。

【０４２８】

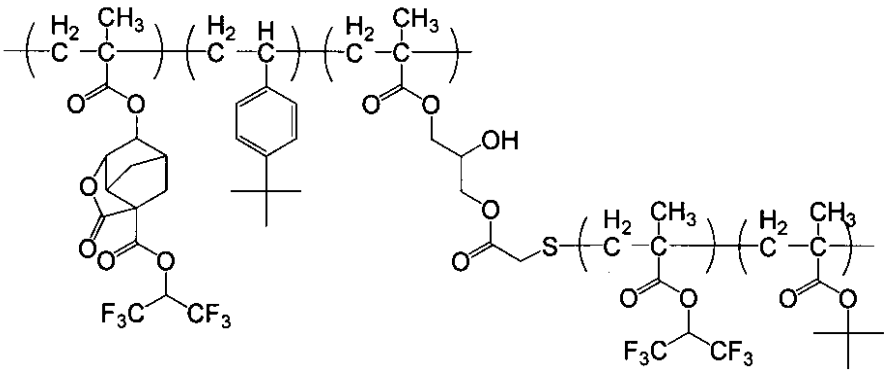
＜合成例３：樹脂（Ｃ－５６）の合成＞

窒素雰囲気下、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート９．４ｇ、ｔ－ブチルアクリレート７.６ｇをメチルエチルケトン２５ｇに溶解し、メルカプト酢酸１．８４ｇ、前記モノマーの合計量に対し重合開始剤Ｖ－６５（和光純薬製）を３．０ｍｏｌ％添加し、反応溶液を７０℃に加熱した。８時間加熱攪拌した後、反応溶液を室温まで放冷し、メタノール３００ｍＬ／水３０ｍＬ中に滴下しポリマーを沈殿させた。ろ過した固体を減圧乾燥し中間体を得た。得られた中間体１０ｇ、トリエチルアミン９．４ｇ、グリシジルメタクリレート０．８９ｇ、ヒドロキノン０．０１ｇをメチルエチルケトン２０ｍＬに溶解し、６０度に加熱して２時間攪拌した。反応溶液を室温まで放冷し、メタノール３００ｍＬ／水３０ｍＬ中に滴下しポリマーを沈殿させた。ろ過した固体を減圧乾燥しマクロモノマーを得た。得られたマクロモノマーを用いくし型ポリマーを合成した。

【０４２９】
窒素雰囲気下、メチルエチルケトン１０ｇを三口フラスコに入れ、これを７５℃に加熱した。これにラクトンモノマー化合物７．５ｇ、ｔ－ブチルスチレン１．２ｇ、マクロモノマー５．５ｇ、前記モノマーの合計量に対し重合開始剤Ｖ－６５（和光純薬製）４．０ｍｏｌ％、および１－ドデカンチオール５．０ｍｏｌ％をメチルエチルケトン３０ｇに溶解させた溶液を４時間掛けて滴下した。滴下終了後、さらに７５℃で４時間反応させた。反応液を放冷後、メタノール３００ｍＬ／水６ｍＬ中に滴下し、析出した粉体を濾取、乾燥するとくし型の樹脂（Ｃ－５６）が１０．５ｇ得られた。ＧＰＣ／ＭＡＬＬＳによる重量平均分子量は１９０００であった。

【化１０３】

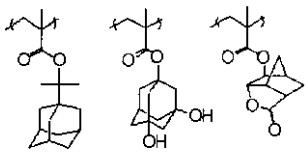
(C-56)

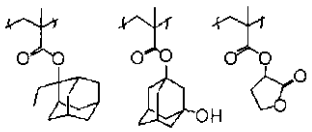


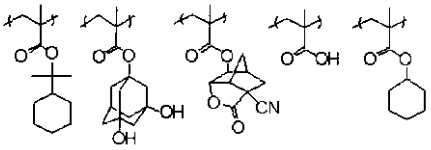
【０４３０】
＜合成例４：樹脂（１）の合成＞
窒素気流下、シクロヘキサノン８．６ｇを３つ口フラスコに入れ、これを８０℃に加熱した。これに２－アダマンチルイソプロピルメタクリレート９．８ｇ、ジヒドロキシアダマンチルメタクリレート４．４ｇ、ノルボルナンラクトンメタクリレート８．９ｇ、重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬工業（株）製）を前記モノマーの合計量に対し８ｍｏｌ％をシクロヘキサノン７９ｇに溶解させた溶液を６時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに８０℃で２時間反応させた。反応液を放冷後ヘキサン８００ｍ／酢酸エチル２００ｍｌの混合液に２０分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂（１）が１９ｇ得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で８８００、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．９であった。
同様にして、以下に示す他の樹脂（Ａ）（樹脂（２）～（２５））を合成した。

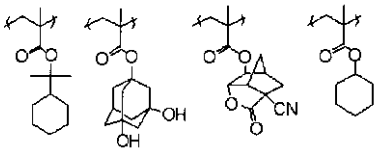
【０４３１】
実施例で用いた酸分解性樹脂（Ａ）の構造を以下に示す。また、下記表２に、各樹脂における繰り返し単位のモル比率（構造式における左から順）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を示す。

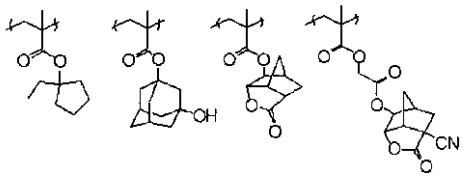
【化１０４】

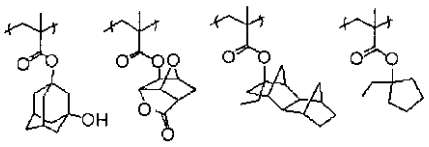

(1)

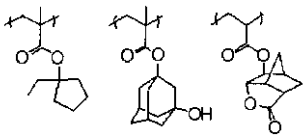

(2)

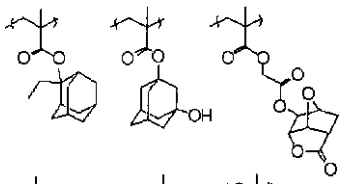

(3)

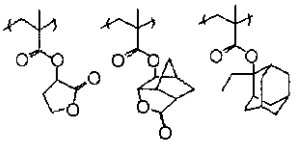

(4)

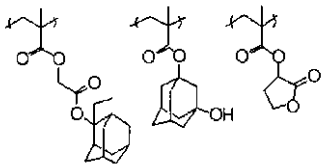

(5)

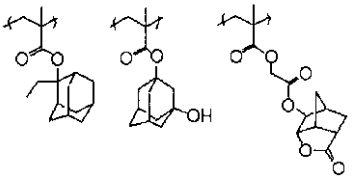

(6)

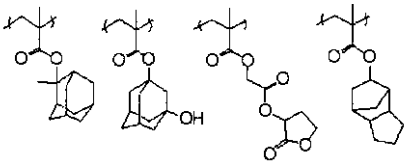

(7)

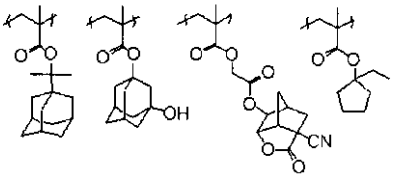

(8)

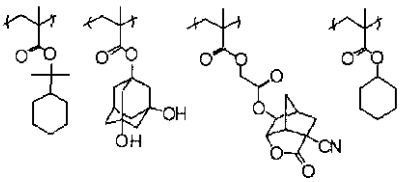

(9)

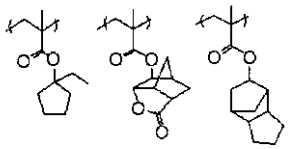

(10)

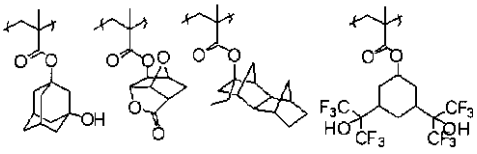

(11)

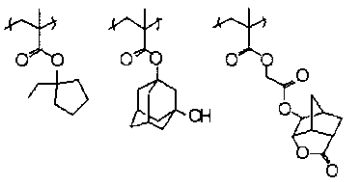

(12)

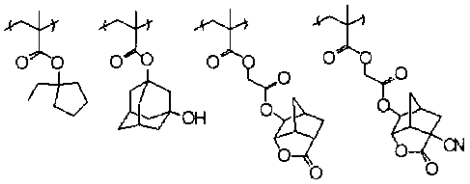

(13)


(14)


(15)

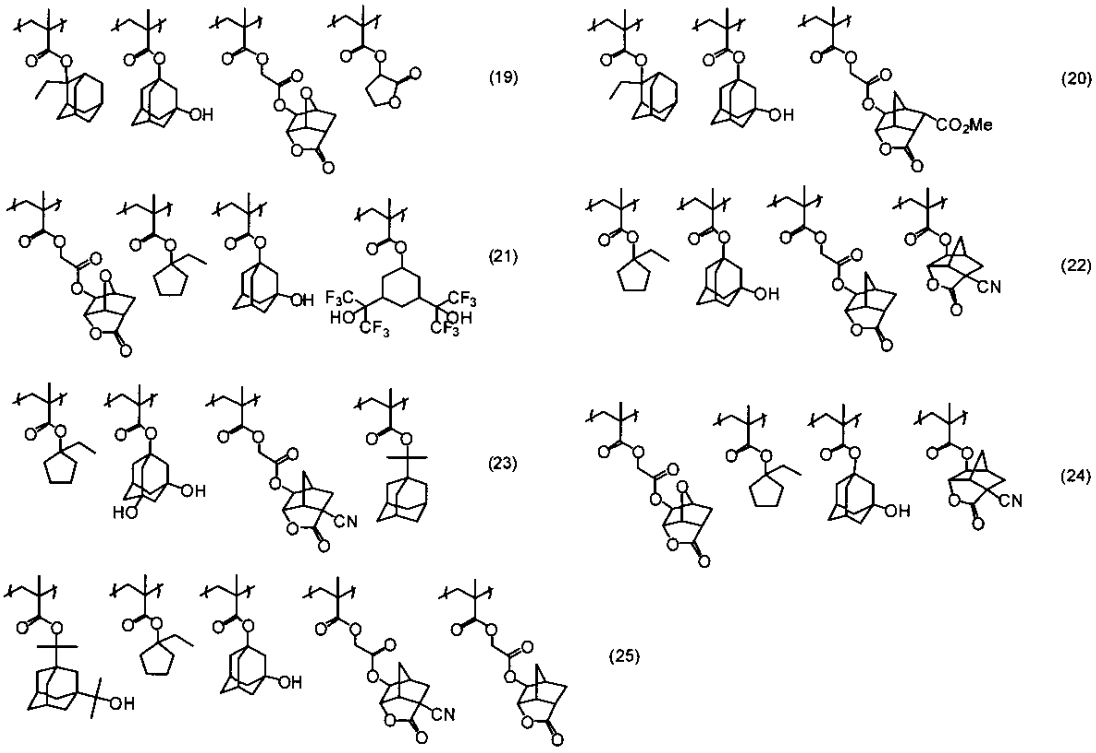

(16)


(17)


(18)

【０４３２】

【化１０５】


(19)
OH
(20)
OH
CO2Me
(21)
OH
F3C
HO
CF3
CF3
OH
CF3
(22)
OH
CN
(23)
HO
OH
CN
(24)
OH
CN
(25)
OH
OH
CN

【０４３３】

【表２】

表2

樹脂(A)	組成(モル比率)	Mw	Mw/Mn
1	50/10/40	8800	1.9
2	40/20/40	7000	1.6
3	40/10/35/5/10	10000	1.7
4	40/10/40/10	11000	1.8
5	40/15/20/25	8500	1.6
6	10/40/25/25	12000	1.8
7	50/20/30	6500	1.6
8	40/10/50	8000	1.7
9	25/25/50	9000	1.8
10	50/10/40	11000	1.8
11	50/10/40	8000	1.7
12	40/10/40/10	7000	1.7
13	20/15/35/30	10000	1.7
14	45/10/35/10	8500	1.7
15	50/40/10	10000	1.6
16	10/40/40/10	9000	1.8
17	55/10/35	12000	1.8
18	40/15/20/25	9000	1.7
19	40/15/30/15	7500	1.6
20	40/15/45	8000	1.6
21	40/40/10/10	9500	1.8
22	35/15/25/25	10000	1.7
23	30/15/40/15	8000	1.6
24	25/35/15/25	9000	1.8
25	15/30/10/23/22	10000	1.7

【０４３４】

＜感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の調製＞

下記表３及び表４に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度５質量％の溶液を調製し、これを０．１μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過して感活性光線性または感放射線性樹脂組成物（ポジ型感光性樹脂組成物）を調製した。調製したポジ型感光性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を表３及び表４に示した。

【０４３５】

＜画像性能試験＞

〔露光条件：ＡｒＦ液浸露光〕

シリコンウエハ（１２インチ口径）上に有機反射防止膜ＡＲＣ２９Ａ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚９８ｎｍの反射防止膜を形成した。

その上に調製したポジ型感光性樹脂組成物を塗布し、１２０℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚１２０ｎｍの感光性膜を形成した。得られたウエハをＡｒＦエキシマレーザー液浸スキャナー（ＡＳＭＬ社製　ＸＴ1700ｉ、ＮＡ1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向）を用い、線幅７５ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンの６％ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後１２０℃で、６０秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）で３０秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

【０４３６】

〔ラインエッジラフネス（ＬＥＲ）〕

ラインパターンの長手方向のエッジ５μｍの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長ＳＥＭ（（株）日立製作所製Ｓ－８８４０）により５０ポイント測定し、標準偏差を求め、３σを算出した。値が５．０ｎｍ未満のものを○、５．０ｎｍ以上７．０ｎｍ未満のものを△、７．０ｎｍ以上のものを×とした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【０４３７】

〔スカム〕

線幅７５ｎｍのレジストパターンにおける現像残渣（スカム）を走査型電子顕微鏡（日立製Ｓ－４８００）を用いて観察し、残渣が全く発生しなかったものを○＊、残渣が酷く発生したものを×、その中間を○および△とした。

【０４３８】

〔ＢＬＯＢ欠陥〕

シリコンウエハ（１２インチ口径）上に、上記のようにして形成したパターンについて、ケー・エル・エー・テンコール社製の欠陥検査装置ＫＬＡ２３６０（商品名）を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを０．１６μｍに、また閾値を２０に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される現像欠陥を検出して、単位面積あたりの現像欠陥数を算出した。値が０．５未満のものを○＊、０．５以上１．０未満のものを○、１．０以上５．０未満のものを△、５．０以上のものを×とした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【０４３９】

〔後退接触角〕

シリコンウエハ（８インチ口径）上に調製したポジ型感光性樹脂組成物を塗布し、１２０℃で６０秒間ベークを行い、膜厚１２０ｎｍの感光性膜を形成した。動的接触角計（協和界面科学社製）の拡張収縮法により、水滴の後退接触角を測定した。初期液滴サイズ３５μＬを６Ｌ／秒の速度にて５秒間吸引し、吸引中の動的接触角が安定した値を後退接触角とした。測定環境は、２３±３℃、相対湿度４５±５％である。この後退接触角の数値が大きいほど、より高速なスキャンスピードに対して水が追随可能である。

【表３】

	レジスト組成						評価結果			
	樹脂(A)(2g)	光酸発生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性化合物(mg)	樹脂(C)(mg)	界面活性剤(mg)	LER	スカム	BLOB欠陥	後退接触角(deg)
実施例1	1	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-1 (80)	W-4 (2)	○	○	○	75
実施例2	2	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-4 (80)	W-4 (2)	○	○*	○	65
実施例3	3	z70 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-11 (100)	W-4 (2)	○	○	○	70
実施例4	4	z72 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-16 (20)	W-4 (2)	○	○*	○	80
実施例5	5	z87 (90)	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-22 (80)	W-1 (3)	○	○*	○*	65
実施例6	6	z72 (110)	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-3 (80)	W-1 (3)	○	○	○	70
実施例7	7	Y-7 (100)	SL-4/SL-2 40/60	N-3 (6)	C-40 (20)	W-1 (3)	○	○*	○	80
実施例8	8	z2 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-6 (10)	C-15 (40)	W-3 (3)	○	○*	○	70
実施例9	9	Y-3 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-1 (7)	C-8 (40)	W-3 (3)	○	○*	○	70
実施例10	10	Y-43 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-2 (9)	C-13 (80)	W-3 (3)	○	○*	○*	70
実施例11	11	z66 (100)	SL-2/SL-4 70/30	N-3 (6)	C-37 (40)	W-6 (3)	○	○*	○*	75
実施例12	12	z38/Y65 (40/60)	SL-2/SL-4 70/30	N-3 (6)	C-53 (80)	W-6 (3)	○	○*	○	70
実施例13	13	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-7 (6)	C-55 (100)	W-1 (5)	○	○*	○*	75
実施例14	14	Y-3 (100)	SL-3/SL-4 30/70	N-6 (10)	C-49 (80)	W-5 (4)	○	○*	○*	75
実施例15	15	z55 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-1 (7)	C-18 (40)	W-1 (4)	○	○	○	70
実施例16	16	z72 (100)	SL-1/SL-2 60/40	N-4 (13)	C-22 (80)	W-6 (4)	○	○	○	70
実施例17	17	Y-4 (110)	SL-1/SL-2 60/40	N-3 (6)	C-51 (100)	W-2 (3)	○	○*	○*	70
実施例18	18	z-68 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-2 (9)	C-48 (60)	W-3 (3)	○	○*	○*	75
実施例19	19	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (7)	C-25 (160)	W-4 (2)	○	○*	○*	75
実施例20	20	z90 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-8/N-1 (7/7)	C-42 (80)	W-4 (2)	○	○*	○	70
実施例21	21	z44/z90 (300/80)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (7)	C-29 (160)	W-4 (2)	○	○*	○*	75
実施例22	22	z66/Y73 (80/400)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-25/C-16 (40/5)	W-4 (2)	○	○*	○*	75
実施例23	23	z66 (100)	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-31/C-16 (80/5)	W-4 (2)	○	○*	○*	80
実施例24	24	z2 (100)	SL-4/SL-2 40/60	D-51 (10)	C-26 80	W-1 (3)	○	○*	○*	70
実施例25	25	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	D-30/D-52 (7/7)	C-31 (80)	W-1 (5)	○	○*	○*	75
実施例26	25	z2 (100)	SL-4/SL-2 40/60	D-13 (10)	C-28 80	-	○	○*	○*	75
実施例27	3/13 (1g/1g)	z66/Z44 (80/300)	SL-2/SL-4 60/40	N-7 (6)	C-55 (100)	W-1 (5)	○	○*	○*	75
実施例28	13	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-7 (6)	C-56 (50)	W-1 (5)	○	○	○*	75

【０４４０】

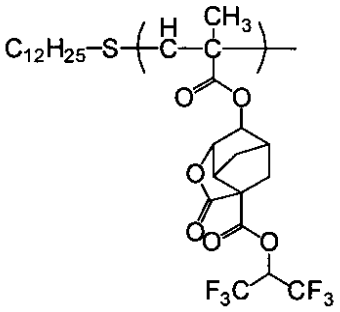
【表４】

	レジスト組成						評価結果			
	樹脂(A)(2g)	光酸発生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性化合物(mg)	樹脂(C)(mg)	界面活性剤(mg)	LER	スカム	現像欠陥	後退接触角(deg)
参考例1	21	z44/z90 (300/80)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (7)	C'-23 (160)	W-4 (2)	○	△	△	75
参考例2	22	z66 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C'-25/C'-16 (40/5)	W-4 (2)	○	×	△	75
比較例1	1	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C'-1 (80)	W-4 (2)	×	×	×	75
比較例2	4	z72 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C'-16 (20)	W-4 (2)	×	×	×	80

【０４４１】
表３、および表４における記号、樹脂（Ｃ‘）は次の通りである。
【０４４２】
酸発生剤、樹脂（Ａ）、樹脂（Ｃ）、低分子化合物（Ｄ－３０、５１、５２）は先に例示したものに対応する。
【０４４３】
〔塩基性化合物〕
Ｎ－１：Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン
Ｎ－２：Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン
Ｎ－３：２，６－ジイソプロピルアニリン
Ｎ－４：トリ－ｎ－オクチルアミン
Ｎ－５：Ｎ，Ｎ－ジヒドロキシエチルアニリン
Ｎ－６：２，４，５－トリフェニルイミダゾール
Ｎ－７：トリス（メトキシエトキシエチル）アミン
Ｎ－８：２－[２－{２－（２，２－ジメトキシ－フェノキシエトキシ）エチル}－ビス－（２－メトキシエチル）]－アミン
〔界面活性剤〕
Ｗ－１：メガファックＦ１７６（大日本インキ化学工業（株）製、フッ素系）
Ｗ－２：メガファックＲ０８（大日本インキ化学工業（株）製、フッ素及びシリコン系）
Ｗ－３：ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製、シリコン系）
Ｗ－４：トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）
Ｗ－５：ＰＦ６５６（ＯＭＮＯＶＡ社製、フッ素系）
Ｗ－６：ＰＦ６３２０（ＯＭＮＯＶＡ社製、フッ素系）
〔溶剤〕
ＳＬ－１：　シクロヘキサノン
ＳＬ－２：　プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ：１－メトキシ－２－アセトキシプロパン）
ＳＬ－３：　乳酸エチル
ＳＬ－４：　プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ：１－メトキシ－２－プロパノール）
ＳＬ－５：　γ－ブチロラクトン
ＳＬ－６：　プロピレンカーボネート
〔樹脂（Ｃ’）〕
樹脂（Ｃ’－１）、（Ｃ’－１６）、（Ｃ’－２３）及び（Ｃ’－２５）については、連鎖移動剤を１－ドデカンチオールに変更した以外は、各々樹脂（Ｃ－１）、（Ｃ－１６）、（Ｃ－２３）、（Ｃ－２５）と同様の条件により重合を行った。

【化１０６】

（Ｃ’－２３）



【０４４４】

表３及び表４より、本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジストパターンは、ラインエッジラフネス、スカム、現像欠陥、並びに、液浸露光時における液浸液に対する追随性のいずれにおいても優れた性能を有することがわかった。

フロントページの続き

(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
(74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
(74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
(74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
(74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
(74)代理人 100101812
弁理士 勝村 紘
(74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
(74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
(74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
(74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
(74)代理人 100127144
弁理士 市原 卓三
(74)代理人 100141933
弁理士 山下 元
(72)発明者 三枝 浩
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 岩戸 薫
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 飯塚 裕介
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 越島 康介
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開２００６－３０９２４５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／１１１２５１（WO，Ａ１）
特開２００３－１７３０２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３００２３０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００４／０７６５３５（WO，Ａ１）
特開２００５－２２１７１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ７／００４－７／０６；７／０７５－７／１１５；
７／１６－７／１８