

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5588954号
(P5588954)

(45) 発行日 平成26年9月10日 (2014. 9. 10)

(24) 登録日 平成26年8月1日 (2014. 8. 1)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 11 (全 104 頁)

(21) 出願番号 特願2011-260909 (P2011-260909)
 (22) 出願日 平成23年11月29日 (2011. 11. 29)
 (65) 公開番号 特開2013-114085 (P2013-114085A)
 (43) 公開日 平成25年6月10日 (2013. 6. 10)
 審査請求日 平成25年7月9日 (2013. 7. 9)

(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 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (74) 代理人 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 渋谷 明規
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、該組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法及び電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

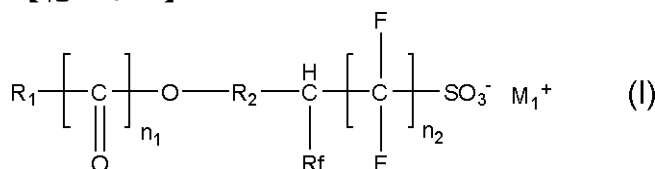
(B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂
 を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記化合物(A)として、下記(A-1)の化合物の組み合わせ、又は、下記(A-2)の化合物の組み合わせを含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(A-1) 下記一般式(I)で表される化合物と、下記一般式(II)で表される化合物
 (但し、下記一般式(2)で表される化合物に相当するものを除く)又は下記一般式(I
 II)で表される化合物との組み合わせ(但し、下記化合物(A-4)と下記化合物(A
 -6)との組み合わせを除く)

(A-2) 下記一般式(IV)で表される化合物と、下記一般式(V)で表される化合物
 との組み合わせ

【化101】



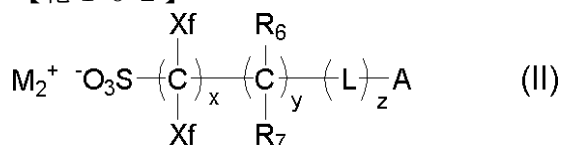
10

20

一般式 (I) 中、

R_1 は、“炭素数 5 以上の 1 価の脂環式炭化水素基”を有する基、又は、“炭素数 6 以上のアリール基”を有する基である。 R_2 は、2 価の連結基である。 R_f は、フッ素原子である。 M_1^+ は 1 価のカチオンである。 n_1 は、0 又は 1 である。 n_2 は、1 である。

【化 102】



10

一般式 (I I) 中、

Xf は、炭素数 1～5 のアルキル基、又は、フッ素原子を表し、 Xf は互いに結合して環構造を形成してもよい。複数存在する Xf は、同一でも異なってもよい。

A は、炭素数 1～5 のアルキル基、又は、フッ素原子を表す。

R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R_6 及び R_7 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

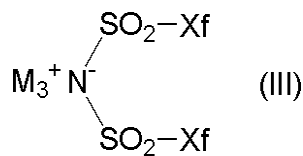
L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

x は 1～20 の整数を表し、 y は 0～10 の整数を表し、 z は 0～10 の整数を表す。

M_2^+ は 1 価のカチオンを表す。

20

【化 103】

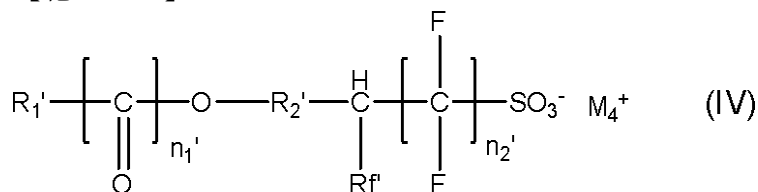


一般式 (I I I) 中、

Xf は、それぞれ独立に、上記一般式 (I I) における Xf と同義であり、 Xf は同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 M_3^+ は 1 価のカチオンを表す。

30

【化 104】

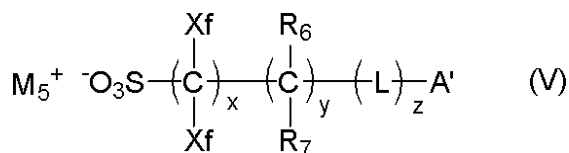


一般式 (I V) 中、

R_1' は、炭素数 1～5 のアルキル基である。 R_2' は、2 価の連結基である。 Rf' 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である。 M_4^+ は 1 価のカチオンである。 n_1' 及び n_2' は、それぞれ独立して、0 又は 1 である。

40

【化 105】



一般式 (V) 中、

Xf 、 R_6 、 R_7 、 L 、 x 、 y 、及び、 z は、上記一般式 (I I) における Xf 、 R_6

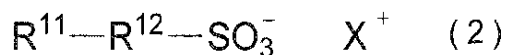
50

、 R_7 、 L 、 x 、 y 、及び、 z と同義である。

A' は、炭素数 5 以上の 1 価の脂環式炭化水素基、又は、炭素数 6 以上のアリール基を表す。

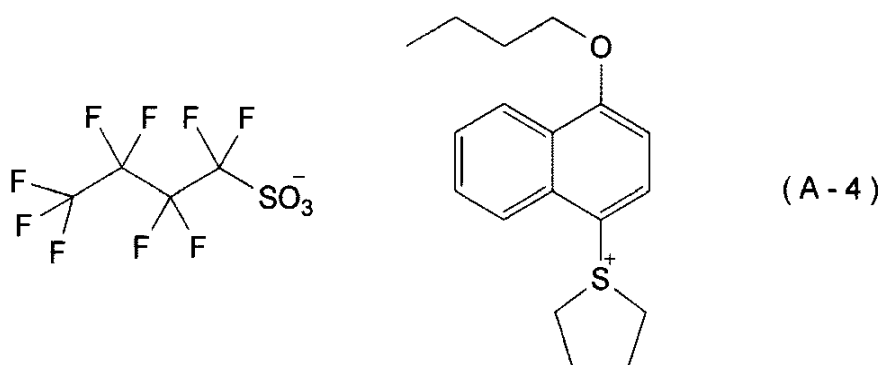
M_5^+ は 1 価のカチオンを表す。

【化 106】

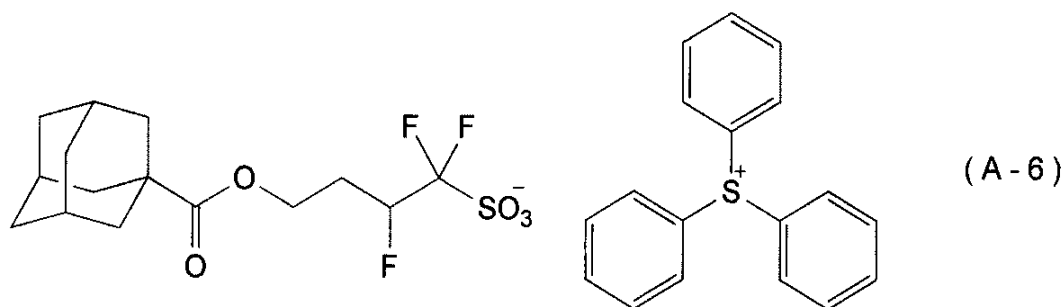


式 (2) 中、 R^{11} は、環構造を含む 1 価の有機基である。 R^{12} は、フッ素化メチレン基又は炭素数 2 ～ 10 のフッ素化アルキレン基である。但し、 SO_3^- に直接結合する上記フッ素化アルキレン基の炭素原子はフッ素原子を少なくとも 1 つ有する。 X^+ は、オニウムカチオンである。

【化 107】



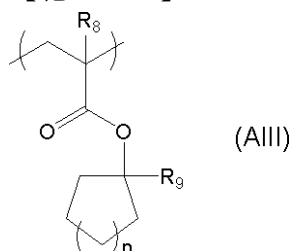
【化 108】



【請求項 2】

前記樹脂 (B) が、下記一般式 (A I I I) で表される繰り返し単位を有する樹脂である、請求項 1 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 109】



R_8 は、水素原子又はアルキル基を表す。 R_9 は、アルキル基を表す。 n は 1 ～ 6 の整数を表す。

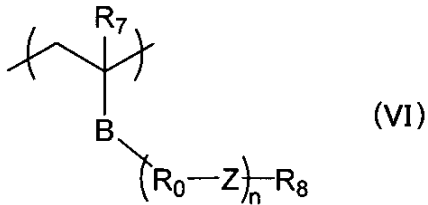
【請求項 3】

更に、窒素原子を有し、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、請求項 1 又は 2 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記樹脂 (B) が、下記一般式 (VI) で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する樹脂である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 110】



10

式 (VI) 中、

B は、エステル結合又はアミド結合を表す。

R₀ 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、R₀ が複数存在する場合、複数の R₀ は同一でも異なってもよい。

Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。Z が複数存在する場合、複数の Z は同一でも異なってもよい。

20

R₈ は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する 1 価の有機基を表す。

n は、-R₀-Z- で表される構造の繰り返し数であり、0～2 の整数を表す。

R₇ は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【請求項 5】

上記一般式 (VI) において、n は 1 又は 2 である、請求項 4 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記化合物 (A) として、(A-1) 前記一般式 (I) で表される化合物と、前記一般式 (II) で表される化合物との組み合わせを含有し、

30

上記一般式 (II) において、A が、炭素数 1～5 の無置換のアルキル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記化合物 (A) として、(A-2) 前記一般式 (IV) で表される化合物と、前記一般式 (V) で表される化合物との組み合わせを含有し、

上記一般式 (IV) において、n₂' が 1 であり、Rf' がフッ素原子である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又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。

40

【請求項 9】

請求項 8 に記載のレジスト膜を、露光、現像する工程を含むパターン形成方法。

【請求項 10】

前記露光が液浸露光である、請求項 9 に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は

50

感放射線性樹脂組成物、並びに、該組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。さらに詳しくは、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、更にその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、該組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。

【背景技術】

【０００２】

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

10

【０００３】

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

【０００４】

一方、更なる短波長の光源、例えばA r Fエキシマレーザー（193nm）を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。このため、脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有するA r Fエキシマレーザー用レジストが開発されてきている。

20

【０００５】

また、化学増幅型レジスト組成物の主要構成成分である光酸発生剤についても種々の化合物が開発されている（例えば、特許文献1～3を参照）。例えば、特許文献1には、スルホニウムカチオンにエーテル構造を有するスルホニウム塩の光酸発生剤が記載されている。

【０００６】

しかしながら、レジスト組成物としての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見い出すことが極めて困難であり、未だ十分とはいえないのが実情である。例えば、焦点深度ラチチュード（D e p t h O f F o c u s）が大きく、経時でのパーティクル発生が少ない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の開発が望まれている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献1】国際公開2011／093139号

【特許文献2】国際公開2011／093280号

【特許文献3】国際公開2011／104127号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、上記背景技術に鑑み、焦点深度ラチチュード（D e p t h O f F o c u s）が大きく、経時でのパーティクル発生が少ないという液物性を有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、該組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の通りである。

50

< 1 >

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

(B) 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樹脂
を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

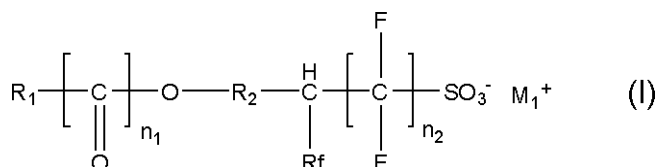
前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記化合物 (A) として、下記 (A-1) の化合物の組み合わせ、又は、下記 (A-2) の化合物の組み合わせを含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(A-1) 下記一般式 (I) で表される化合物と、下記一般式 (I I) で表される化合物 (但し、下記一般式 (2) で表される化合物に相当するものを除く) 又は下記一般式 (I I I) で表される化合物との組み合わせ (但し、下記化合物 (A-4) と下記化合物 (A

10

-6) との組み合わせを除く)
(A-2) 下記一般式 (I V) で表される化合物と、下記一般式 (V) で表される化合物との組み合わせ

【化 1 1 1】

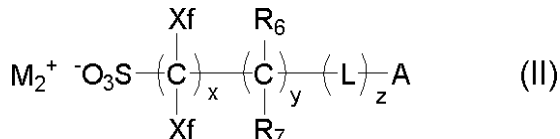


20

一般式 (I) 中、

R_1 は、“炭素数 5 以上の 1 価の脂環式炭化水素基”を有する基、又は、“炭素数 6 以上のアリール基”を有する基である。 R_2 は、2 価の連結基である。 R_f は、フッ素原子である。 M_1^+ は 1 価のカチオンである。 n_1 は、0 又は 1 である。 n_2 は、1 である。

【化 1 1 2】



30

一般式 (I I) 中、

X_f は、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、又は、フッ素原子を表し、 X_f は互いに結合して環構造を形成してもよい。複数存在する X_f は、同一でも異なってもよい。

A は、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、又は、フッ素原子を表す。

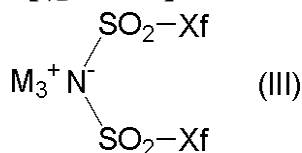
R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R_6 及び R_7 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

x は 1 ～ 20 の整数を表し、 y は 0 ～ 10 の整数を表し、 z は 0 ～ 10 の整数を表す。

M_2^+ は 1 価のカチオンを表す。

【化 1 1 3】

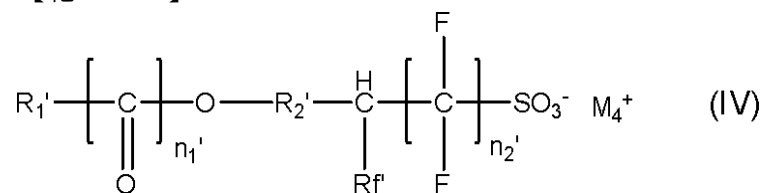


40

一般式 (I I I) 中、

X_f は、それぞれ独立に、上記一般式 (I I) における X_f と同義であり、 X_f は同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 M_3^+ は 1 価のカチオンを表す。

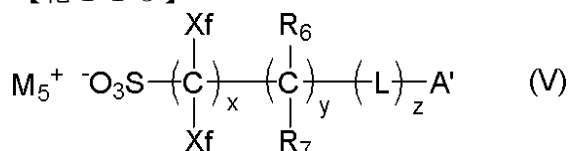
【化 1 1 4】



一般式 (IV) 中、

R_1' は、炭素数 1～5 のアルキル基である。 R_2' は、2 価の連結基である。 R_f' 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である。 M_4^+ は 1 価のカチオンである。 n_1' 及び n_2' は、それぞれ独立して、0 又は 1 である。

【化 1 1 5】



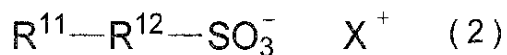
一般式 (V) 中、

Xf 、 R_6 、 R_7 、 L 、 x 、 y 、及び、 z は、上記一般式 (I I) における Xf 、 R_6 、 R_7 、 L 、 x 、 y 、及び、 z と同義である。

A' は、炭素数 5 以上の 1 価の脂環式炭化水素基、又は、炭素数 6 以上のアリール基を表す。

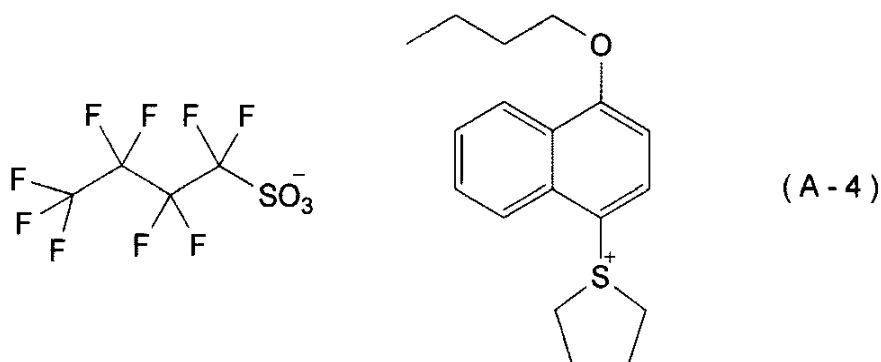
M_5^+ は 1 価のカチオンを表す。

【化 1 1 6】



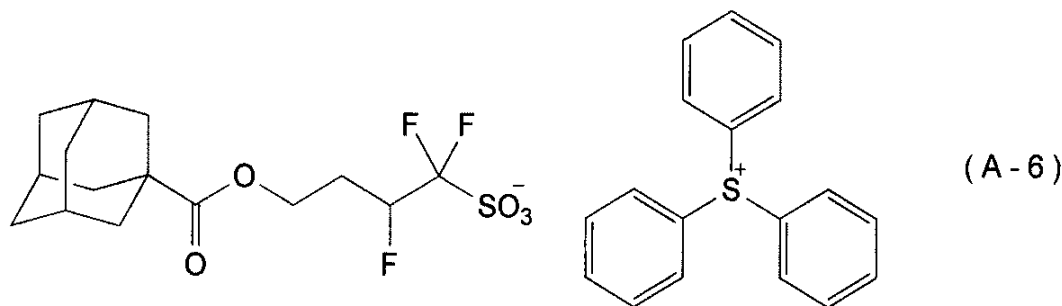
式 (2) 中、 R^{11} は、環構造を含む 1 価の有機基である。 R^{12} は、フッ素化メチレン基又は炭素数 2～10 のフッ素化アルキレン基である。但し、 SO_3^- に直接結合する上記フッ素化アルキレン基の炭素原子はフッ素原子を少なくとも 1 つ有する。 X^+ は、オニウムカチオンである。

【化 1 1 7】



(A-4)

【化 1 1 8】

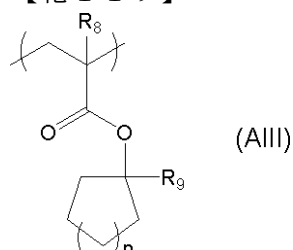


10

< 2 >

前記樹脂 (B) が、下記一般式 (A I I I) で表される繰り返し単位を有する樹脂である、上記< 1 >に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 1 9】



20

R_8 は、水素原子又はアルキル基を表す。 R_9 は、アルキル基を表す。 n は 1 ～ 6 の整数を表す。

< 3 >

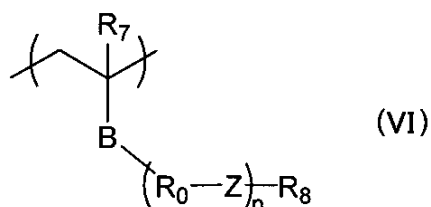
更に、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物を含有する、上記< 1 >又は< 2 >に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 4 >

前記樹脂 (B) が、下記一般式 (V I) で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する樹脂である、上記< 1 >～< 3 >のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

30

【化 1 2 0】



40

式 (V I) 中、

B は、エステル結合又はアミド結合を表す。

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、 R_0 が複数存在する場合、複数の R_0 は同一でも異なってもよい。

Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。 Z が複数存在する場合、複数の Z は同一でも異なってもよい。

R_8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する 1 価の有機基を表す。

n は、 $-R_0-Z-$ で表される構造の繰り返し数であり、0 ～ 2 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。

< 5 >

50

上記一般式 (V I) において、n は 1 又は 2 である、上記< 4 >に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 6 >

前記化合物 (A) として、(A-1) 前記一般式 (I) で表される化合物と、前記一般式 (I I) で表される化合物との組み合わせを含有し、上記一般式 (I I) において、A が、炭素数 1 ~ 5 の無置換のアルキル基である、上記< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 7 >

前記化合物 (A) として、(A-2) 前記一般式 (I V) で表される化合物と、前記一般式 (V) で表される化合物との組み合わせを含有し、上記一般式 (I V) において、n₂' が 1 であり、R f' がフッ素原子である、上記< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 8 >

上記< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又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。

< 9 >

上記< 8 >に記載のレジスト膜を、露光、現像する工程を含むパターン形成方法。

< 10 >

前記露光が液浸露光である、上記< 9 >に記載のパターン形成方法。

< 11 >

上記< 9 >又は< 10 >に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

尚、本発明は、上記< 1 > ~ < 11 >に係る発明であるが、以下、その他についても参考のため記載した。

【0010】

[1]

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

(B) 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樹脂

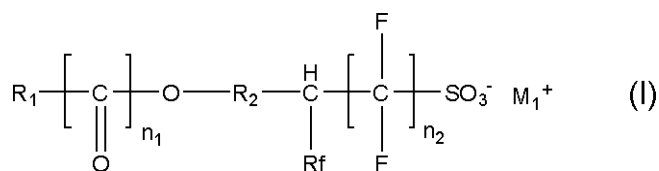
を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記化合物 (A) として、下記 (A-1) の化合物の組み合わせ、又は、下記 (A-2) の化合物の組み合わせを含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(A-1) 下記一般式 (I) で表される化合物と、下記一般式 (I I) 又は (I I I) で表される化合物との組み合わせ

(A-2) 下記一般式 (I V) で表される化合物と、下記一般式 (V) で表される化合物との組み合わせ

【化1】



一般式 (I) 中、

R₁ は、“炭素数 5 以上の 1 価の脂環式炭化水素基”を有する基、又は、“炭素数 6 以上のアリール基”を有する基である。R₂ は、2 価の連結基である。R f 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である。M₁⁺ は 1 価のカチオンである。n₁ 及び n₂ は、それぞれ独立して、0 又は 1 である。

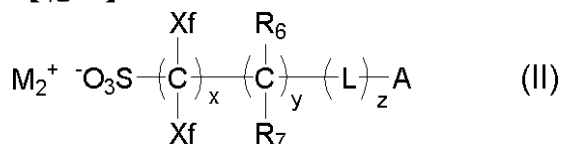
10

20

30

40

【化 2】



一般式 (I I) 中、

X f 及び A は、それぞれ独立に、炭素数 1～5 のアルキル基、又は、フッ素原子を表し、X f は互いに結合して環構造を形成してもよい。複数存在する X f は、同一でも異なってもよい。

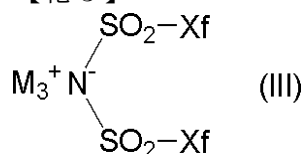
R₆ 及び R₇ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R₆ 及び R₇ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

x は 1～20 の整数を表し、y は 0～10 の整数を表し、z は 0～10 の整数を表す。

M₂⁺ は 1 価のカチオンを表す。

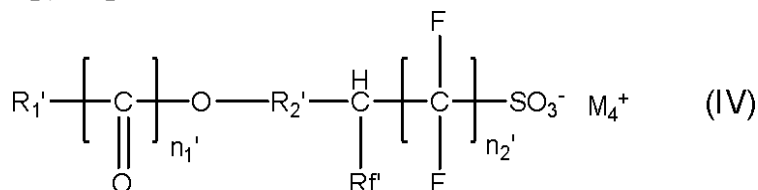
【化 3】



一般式 (I I I) 中、

X f は、それぞれ独立に、上記一般式 (I I) における X f と同義であり、X f は同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。M₃⁺ は 1 価のカチオンを表す。

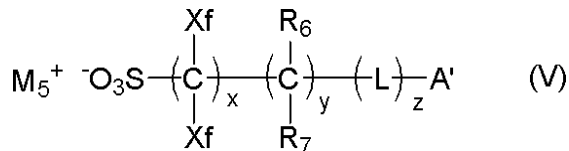
【化 4】



一般式 (I V) 中、

R₁' は、炭素数 1～5 のアルキル基である。R₂' は、2 価の連結基である。Rf' 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である。M₄⁺ は 1 価のカチオンである。n₁' 及び n₂' は、それぞれ独立して、0 又は 1 である。

【化 5】



一般式 (V) 中、

X f、R₆、R₇、L、x、y、及び、z は、上記一般式 (I I) における X f、R₆、R₇、L、x、y、及び、z と同義である。

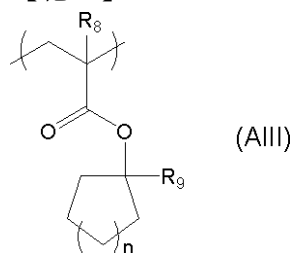
A' は、炭素数 5 以上の 1 価の脂環式炭化水素基、又は、炭素数 6 以上のアリール基を表す。

M₅⁺ は 1 価のカチオンを表す。

〔 2 〕

前記樹脂（Ｂ）が、下記一般式（ＡＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂である、上記〔１〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化６】



10

R_8 は、水素原子又はアルキル基を表す。 R_9 は、アルキル基を表す。 n は 1 ～ 6 の整数を表す。

〔３〕

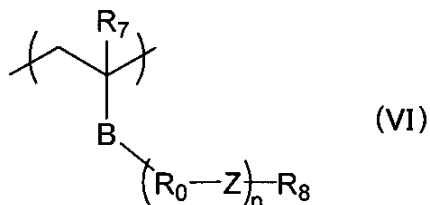
更に、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物を含有する、上記〔１〕又は〔２〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔４〕

前記樹脂（Ｂ）が、下記一般式（ＶＩ）で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する樹脂である、上記〔１〕～〔３〕のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

20

【化７】



式（ＶＩ）中、

B は、エステル結合又はアミド結合を表す。

30

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、 R_0 が複数存在する場合、複数の R_0 は同一でも異なってもよい。

Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。 Z が複数存在する場合、複数の Z は同一でも異なってもよい。

R_8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する 1 価の有機基を表す。

n は、 $-R_0-Z-$ で表される構造の繰り返し数であり、0 ～ 2 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。

〔５〕

上記一般式（ＶＩ）において、 n は 1 又は 2 である、上記〔４〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

40

〔６〕

上記〔１〕～〔５〕のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又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。

〔７〕

上記〔６〕に記載のレジスト膜を、露光、現像する工程を含むパターン形成方法。

〔８〕

前記露光が液浸露光である、上記〔７〕に記載のパターン形成方法。

〔９〕

上記〔７〕又は〔８〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔１０〕

50

上記〔9〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、焦点深度ラチチュード（Depth Of Focus）が大きく、経時でのパーティクル発生が少ないという液物性を有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、該組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

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

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

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光等による露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画をも意味している。

【0013】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、

（A）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

（B）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樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

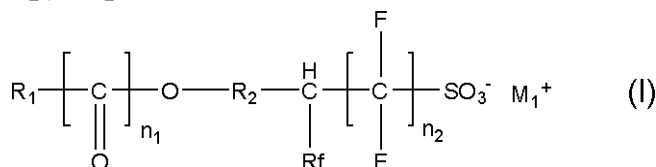
前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記化合物（A）として、下記（A-1）の化合物の組み合わせ、又は、下記（A-2）の化合物の組み合わせを含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（A-1）下記一般式（I）で表される化合物と、下記一般式（II）又は（III）で表される化合物との組み合わせ

（A-2）下記一般式（IV）で表される化合物と、下記一般式（V）で表される化合物との組み合わせ

【0014】

【化8】



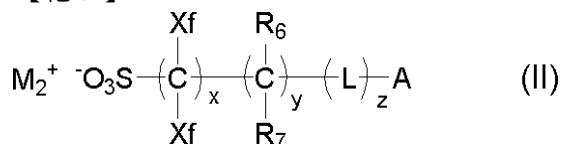
【0015】

一般式（I）中、

R_1 は、“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基、又は、“炭素数6以上のアリール基”を有する基である。 R_2 は、2価の連結基である。 Rf 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である。 M_1^+ は1価のカチオンである。 n_1 及び n_2 は、それぞれ独立して、0又は1である。

【0016】

【化 9】



【0017】

一般式 (I I) 中、

X f 及び A は、それぞれ独立に、炭素数 1～5 のアルキル基、又は、フッ素原子を表し、X f は互いに結合して環構造を形成してもよい。複数存在する X f は、同一でも異なっているてもよい。

10

R₆ 及び R₇ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R₆ 及び R₇ は、それぞれ同一でも異なっているてもよい。

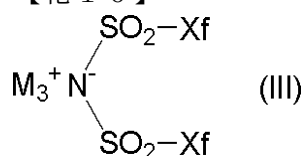
L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なっているてもよい。

x は 1～20 の整数を表し、y は 0～10 の整数を表し、z は 0～10 の整数を表す。

M₂⁺ は 1 価のカチオンを表す。

【0018】

【化 10】



20

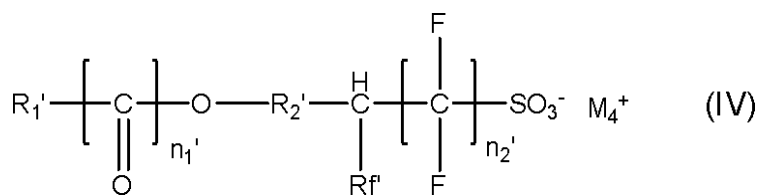
【0019】

一般式 (I I I) 中、

X f は、それぞれ独立に、上記一般式 (I I) における X f と同義であり、X f は同一でも異なっているてもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。M₃⁺ は 1 価のカチオンを表す。

【0020】

【化 11】



30

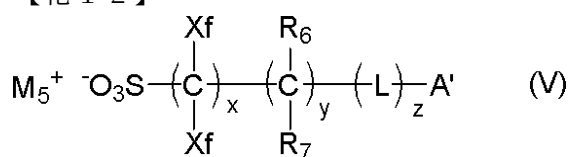
【0021】

一般式 (I V) 中、

R₁' は、炭素数 1～5 のアルキル基である。R₂' は、2 価の連結基である。R f' 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である。M₄⁺ は 1 価のカチオンである。n₁' 及び n₂' は、それぞれ独立して、0 又は 1 である。

【0022】

【化 12】



一般式 (V) 中、

X f、R₆、R₇、L、x、y、及び、z は、上記一般式 (I I) における X f、R₆、R₇、L、x、y、及び、z と同義である。

A' は、炭素数 5 以上の 1 価の脂環式炭化水素基、又は、炭素数 6 以上のアリール基を

50

表す。

M_5^+ は1価のカチオンを表す。

【0023】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記のように、化合物(A) (酸発生剤)として、上記(A-1)の化合物の組み合わせ、又は、上記(A-2)の化合物の組み合わせを含有している。

ここで、(A-1)の化合物の組み合わせにおける一般式(I)で表される化合物は、 R_1 が“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基、又は、“炭素数6以上のアリール基”を有する基であり、炭素数が比較的大きい環状基となっている。このため、露光部において一般式(I)で表される化合物から発生した酸の酸拡散長は比較的に小さいものとなる。

10

一方、(A-1)の化合物の組み合わせにおける一般式(II)又は(III)で表される化合物は、一般式(II)においては、特にAが炭素数1~5のアルキル基となっており、一般式(III)においては、Xfは炭素数1~5のアルキル基、又は、フッ素原子となっている。このように、一般式(II)のA、及び、一般式(III)のXfは、いずれも、環状基には相当せず、また、炭素数も抑えられているため、露光部において一般式(II)又は(III)で表される化合物から発生した酸の酸拡散長は比較的大きいものとなる。

【0024】

また、(A-2)の化合物の組み合わせにおける一般式(IV)で表される化合物は、 R_1' が、炭素数1~5のアルキル基であり、環状基には相当せず、また、炭素数も抑えられている。このため、露光部において一般式(IV)で表される化合物から発生した酸の酸拡散長は比較的に大きいものとなる。

20

一方、(A-2)の化合物の組み合わせにおける一般式(V)で表される化合物は、A'が炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基、又は、炭素数6以上のアリール基であり、炭素数が比較的大きい環状基となっている。このため、露光部において一般式(V)で表される化合物から発生した酸の酸拡散長は比較的小さいものとなる。

【0025】

すなわち、(A-1)の化合物の組み合わせ、及び、(A-2)の化合物の組み合わせのいずれにおいても、アニオンの末端部位(スルホン酸アニオン部位と反対側の末端部位)が嵩高く、発生した酸の酸拡散長が小さくなる酸発生剤と、上記アニオンの末端部位は嵩高くはなく、発生した酸の酸拡散長が大きくなる酸発生剤とが組み合わされている。

30

【0026】

以上のように、アニオン構造の違いにより酸拡散長の異なる酸を発生する複数種の酸発生剤を併用することで、露光後、または、露光後に実施される加熱工程後におけるレジスト膜の膜厚方向の酸分布が均一化し、焦点深度変化に対するラチチュードが改良されたものと推定される。

【0027】

また、(A-1)の化合物の組み合わせにおいて使用される一般式(I)で表される化合物、及び、(A-2)の化合物の組み合わせにおいて使用される一般式(IV)で表される化合物は、それぞれ、 $-CHRf-$ 及び $-CHRf'-$ の構造を有しており、スルホン酸アニオンの隣接位置における n_2 及び n_2' が0の場合は α 位に当る炭素に結合するフッ素原子の数が、 n_2 及び n_2' が1の場合は β 位に当る炭素に結合するフッ素原子の数が、それぞれ少ない。よって、この酸発生剤から発生するスルホン酸の強度は弱く、焦点深度変化に対する樹脂(A)と酸との反応の応答性が鈍くなることも、焦点深度ラチチュードの拡大に寄与してものと考えられる。

40

更に、(A-1)の化合物の組み合わせ、及び、(A-2)の化合物の組み合わせにおいては、酸発生剤が2種以上併用されることになり、その結果、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の液への相溶性が高まり、経時でのパーティクル発生が抑えられたものと推定される。

50

【0028】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、例えばポジ型の組成物であり、典型的にはポジ型のレジスト組成物である。以下、この組成物の各成分について説明する。

【0029】

〔1〕（A）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

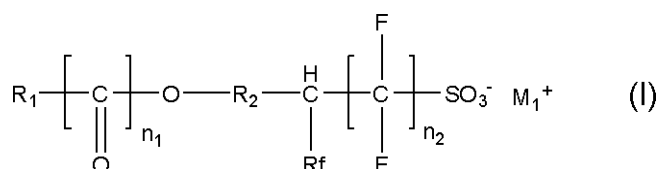
本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上述のように、（A）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、単に、酸発生剤とも言う）として、上記（A-1）の化合物の組み合わせ、又は、上記（A-2）の化合物の組み合わせを含有している。

以下、（A-1）の化合物の組み合わせ、及び、（A-2）の化合物の組み合わせにおける、一般式（I）～（V）で表される化合物について詳細に説明する。

まず、一般式（I）で表される化合物について説明する。

【0030】

【化13】



【0031】

一般式（I）中、

R_1 は、“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基、又は、“炭素数6以上のアリール基”を有する基である。 R_2 は、2価の連結基である。 R_f 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である。 M_1^+ は1価のカチオンである。 n_1 及び n_2 は、それぞれ独立して、0又は1である。

【0032】

本発明において、上記脂環式炭化水素基には、脂環式炭化水素基の環が、環員として、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子等のヘテロ原子を有するもの、及び、環員として、カルボニル炭素を有するものも含まれる。また、脂環式炭化水素基の環を構成する結合は、不飽和結合であっても良い。

更に、上記アリール基には、アリール基の芳香環が、環員として、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子等のヘテロ原子を有するものも含まれる。

【0033】

R_1 の“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基における“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”は炭素数が20以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましい。“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基は、単環の脂環式炭化水素基を有する基であっても、多環の脂環式炭化水素基を有する基であってもよい。また、“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基は、単環若しくは多環の脂環式炭化水素基を複数で有していてもよい。“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基としては、単環若しくは多環の脂環式炭化水素基自体、又は、“炭素数5以上の単環若しくは多環の脂環式炭化水素基”を有するアルキル基を好適に挙げることができる。

“炭素数5以上の単環若しくは多環の脂環式炭化水素基”を有するアルキル基の全炭素数は、20以下であることが好ましい。

【0034】

単環の脂環式炭化水素基としては、炭素数5～12のものが好ましく、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、シクロデカニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクタジエニル基、ピペリジン環基等が挙げられ、特に、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基が好ましい。

【0035】

多環の脂環式炭化水素基としては、炭素数10～20のものが好ましく、ビシクロ[4.3.0]ノナニル基、デカヒドロナフタレニル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレニル基、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ボルニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、1,7,7-トリメチルトリシクロ[2.2.1.0^{2,6}]ヘプタニル基、3,7,7-トリメチルビシクロ[4.1.0]ヘプタニル基、デカヒドロイソキノリン環基等があげられ、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基が好ましい。

【0036】

R₁の“炭素数6以上のアリール基”を有する基における“炭素数6以上のアリール基”は炭素数が20以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましい。“炭素数6以上のアリール基”を有する基は、単環式アリール基を有する基であっても、多環式アリール基を有する基であってもよい。また、“炭素数6以上のアリール基”を有する基は、単環式又は多環式のアリール基を複数で有していてもよい。“炭素数6以上のアリール基”を有する基としては、単環式又は多環式のアリール基自体、又は、“炭素数6以上の単環式又は多環式のアリール基”を有するアルキル基を好適に挙げることができる。

“炭素数6以上の単環式又は多環式のアリール基”を有するアルキル基の全炭素数は、20以下であることが好ましい。

【0037】

単環式のアリール基としては、フェニル基等が挙げられる。

多環式のアリール基としては、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

【0038】

R₁は、シクロヘキシル基、又は、アダマンチル基であることが特に好ましい。

【0039】

R₁としての“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基、及び、“炭素数6以上のアリール基”を有する基は、更に置換基を有していてもよく、このような更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、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、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、カルボキシ基が挙げられる。

【0040】

R₂の2価の連結基としては、特に限定されないが、-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及び、これらの2種以上が組み合わされた基を挙げることができる。このなかでもアルキレン基（好ましくは炭素数1～5のアルキレン基）が好ましい。上記のアルキレン基、シクロアルキレン基及びアルケニレン基は、置換基を更に有していても良く、そのような置換基の具体例は、R₁としての“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基、及び、“炭素数6以上のアリール基”を有する基が更に有していてもよい置換基について前述したものと同様である。

【0041】

R_f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である。このアルキル基の炭素数は、1～30であることが好ましく、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

R_fは、好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。より具体的には、R_fは、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁等である。

C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、又は $CH_2CH_2C_4F_9$ であることが好ましく、フッ素原子又は CF_3 であることがより好ましい。特に、双方のXfがフッ素原子であることが好ましい。

【0042】

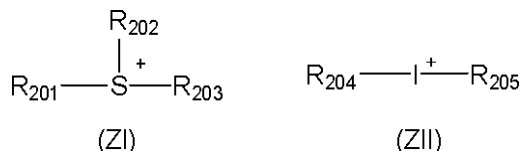
n_2 は1であることが好ましい。

【0043】

M_1^+ により表される1価のカチオンとしては、例えば、下記一般式(ZI)又は(ZII)で表されるカチオンを挙げることができる。

【0044】

【化14】



【0045】

まず、一般式(ZI)について説明する。

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。

【0046】

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、後述するカチオン(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。

カチオン(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カチオンである。

【0047】

アリールスルホニウムカチオンは、 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カチオンとしては、例えば、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、アリールジアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオン、アリールジシクロアルキルスルホニウムカチオンを挙げることができる。

アリールスルホニウムカチオン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もよい。

【0048】

アリールスルホニウムカチオン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

10

20

30

40

50

ことができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp一位に置換していることが好ましい。

10

【0049】

次に、カチオン（Z I - 2）について説明する。

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

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

【0050】

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、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。

20

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

【0051】

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。

30

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。

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。

【0052】

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

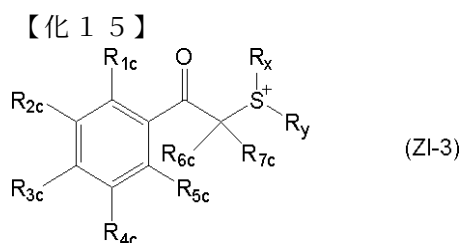
【0053】

次に、カチオン（Z I - 3）について説明する。

カチオン（Z I - 3）とは、以下の一般式（Z I - 3）で表されるカチオンであり、フェナシルスルフォニウム構造を有するカチオンである。

40

【0054】



【0055】

一般式 (Z I - 3) に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

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。

【0056】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、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、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

上記環構造としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又は、これらの環が2つ以上組み合わされてなる多環縮合環を挙げることができる。環構造としては、3～10員環を挙げることができ、4～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

R_{5c} と R_{6c} 、及び、 R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等を挙げることができる。

【0057】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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個の直鎖又は分岐アルキル基（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3～10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。

【0058】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアリール基は、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。

【0059】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（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3～10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。

【0060】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

【0061】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の具体例と同様である。

【0062】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

【0063】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

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

10

【0064】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか2つ以上が互いに結合して形成してもよい環構造としては、好ましくは5員又は6員の環、特に好ましくは6員の環（例えばフェニル環）が挙げられる。

R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（Z I-3）中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する4員以上の環（特に好ましくは5～6員の環）が挙げられる。

20

【0065】

R_{6c} 及び R_{7c} の態様としては、その両方がアルキル基である場合が好ましい。特に、 R_{6c} 及び R_{7c} が各々炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基である場合が好ましく、とりわけ、両方がメチル基である場合が好ましい。

【0066】

また、 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。

30

【0067】

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、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ における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。

【0068】

R_x 及び R_y としての2-オキソアルキル基及び2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 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。

【0069】

R_x 及び R_y としての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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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の直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基）を挙げることができる。

40

【0070】

R_x 及び R_y としてのアリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10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。

【0071】

R_x 及び R_y としてのビニル基としては特に制限は無いが、無置換のビニル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10のシクロアルキル基）

50

で置換されたビニル基であることが好ましい。

【0072】

R_{5c} 及び R_x が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_x が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（I）中の硫黄原子とカルボニル炭素原子と共に形成する5員以上の環（特に好ましくは5員の環）が挙げられる。

【0073】

R_x 及び R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2価の R_x 及び R_y （例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が一般式（ZI-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。

10

【0074】

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。

【0075】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

20

【0076】

前記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1～12個の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を挙げることができる。

前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～10個のシクロアルキル基を挙げることができる。

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～15のアリール基を挙げることができる。

30

【0077】

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。

【0078】

前記アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～10個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

【0079】

前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、 n -ブタノイル基、 i -ブタノイル基、 n -ヘプタノイル基、2-メチルブタノイル基、1-メチルブタノイル基、 t -ヘプタノイル基等の炭素原子数2～12の直鎖状若しくは分岐状のアシル基等を挙げることができる。

40

【0080】

前記アリールカルボニル基としては、例えば、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基等の炭素数6～10個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

【0081】

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

50

を挙げることができる。

【0082】

前記アリールオキシアルキル基としては、例えば、フェニルオキシメチル基、フェニルオキシエチル基、ナフチルオキシメチル基、ナフチルオキシエチル基等の炭素数7～12個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

【0083】

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。

10

【0084】

前記アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の炭素数7～11個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。

【0085】

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。

20

【0086】

前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、例えば、フェニルオキシカルボニルオキシ基、ナフチルオキシカルボニルオキシ基等の炭素数7～11個のアリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0087】

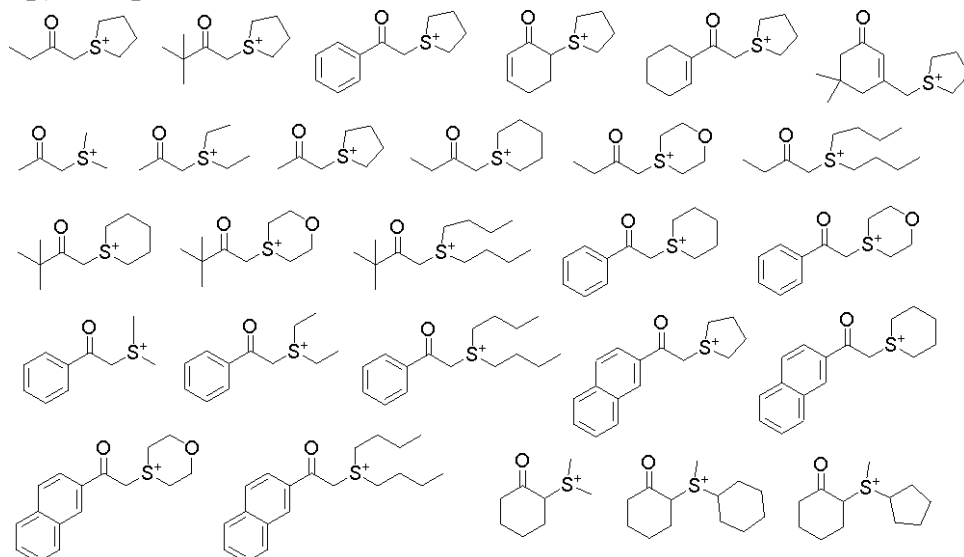
上記一般式(ZI-3)中、 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{4c} 及び R_{5c} が、各々独立に、水素原子を表し、 R_{3c} が水素原子以外の基、すなわち、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表すことがより好ましい。

30

本発明のカチオン(ZI-2)又は(ZI-3)で表されるカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

【0088】

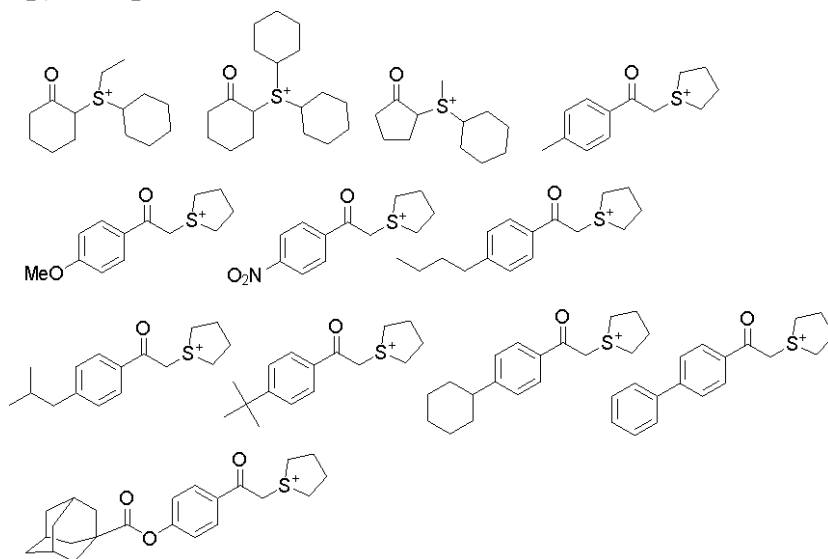
【化 1 6】



10

【0 0 8 9】

【化 1 7】

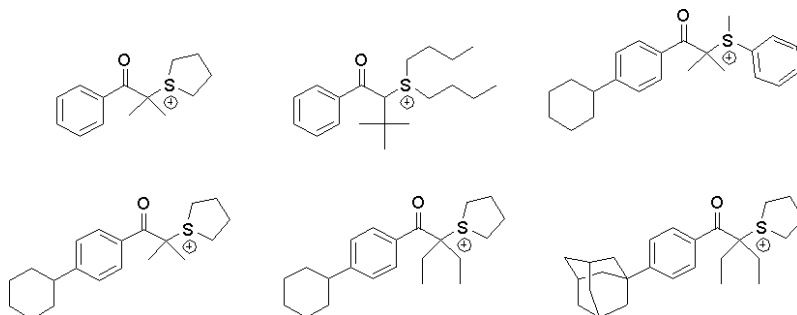


20

30

【0 0 9 0】

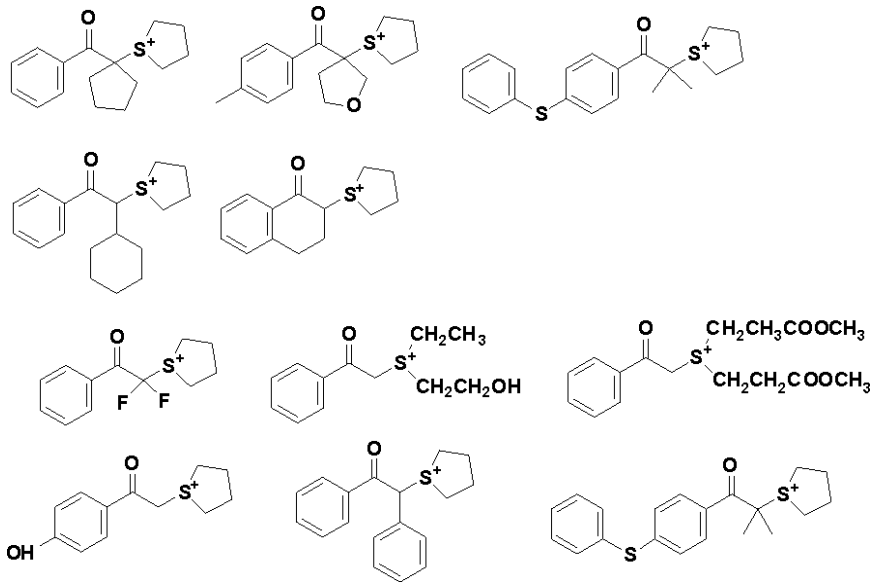
【化 1 8】



40

【0 0 9 1】

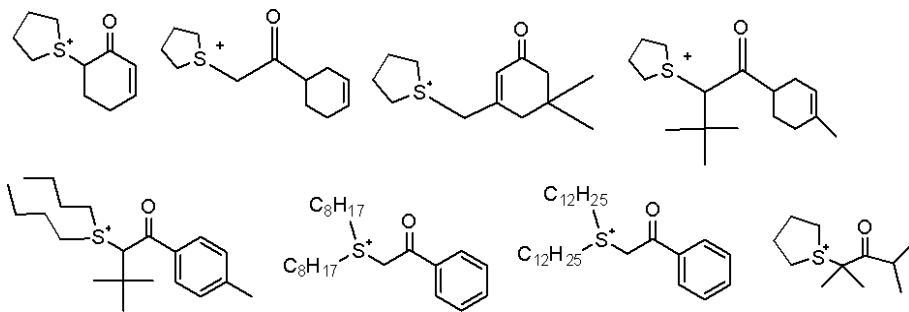
【化 19】



10

【0092】

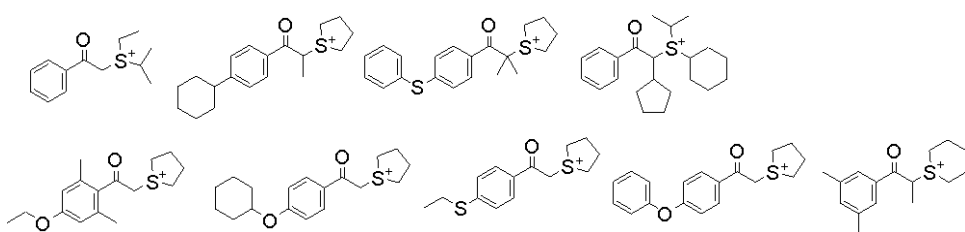
【化 20】



20

【0093】

【化 21】



30

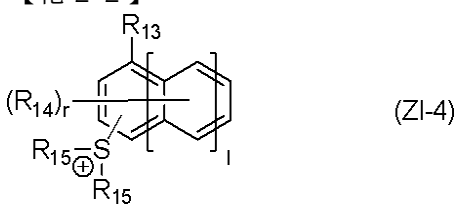
【0094】

次に、カチオン（Z I - 4）について説明する。

カチオン（Z I - 4）は、下記一般式（Z I - 4）で表される。

【0095】

【化 22】



40

【0096】

一般式（Z I - 4）中、

R₁₃ 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、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R₁₄ は複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、

50

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、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

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

l は 0～2 の整数を表す。

r は 0～8 の整数を表す。

【0097】

一般式 (Z I-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。

【0098】

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、シクロアルケニル基を含み、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基）が挙げられる。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、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

【0099】

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。

【0100】

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。

【0101】

R_{13} 及び R_{14} のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若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。

【0102】

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基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、シクロヘプチルオキシ基、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、tert-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。

10

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、アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

【0103】

R₁₃及びR₁₄の単環若しくは多環のシクロアルキル基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基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基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、tert-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。

20

【0104】

また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキル基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、アダマンチルメトキシ基、アダマ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。

30

【0105】

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

【0106】

R₁₄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。

40

【0107】

上記各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアル

50

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。

【0108】

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。

【0109】

前記アルコ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シアルキル基等を挙げることができる。

10

【0110】

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。

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。

20

【0111】

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、アリール基又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、アルキル基、シクロアルキル基、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。前記環構造に対する置換基は、複数個存在しても良く、また、それらが互いに結合して環(芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又はこれらの環が2つ以上組み合わせられてなる多環縮合環など)を形成しても良い。

30

【0112】

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。

40

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、又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。

【0113】

lとしては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

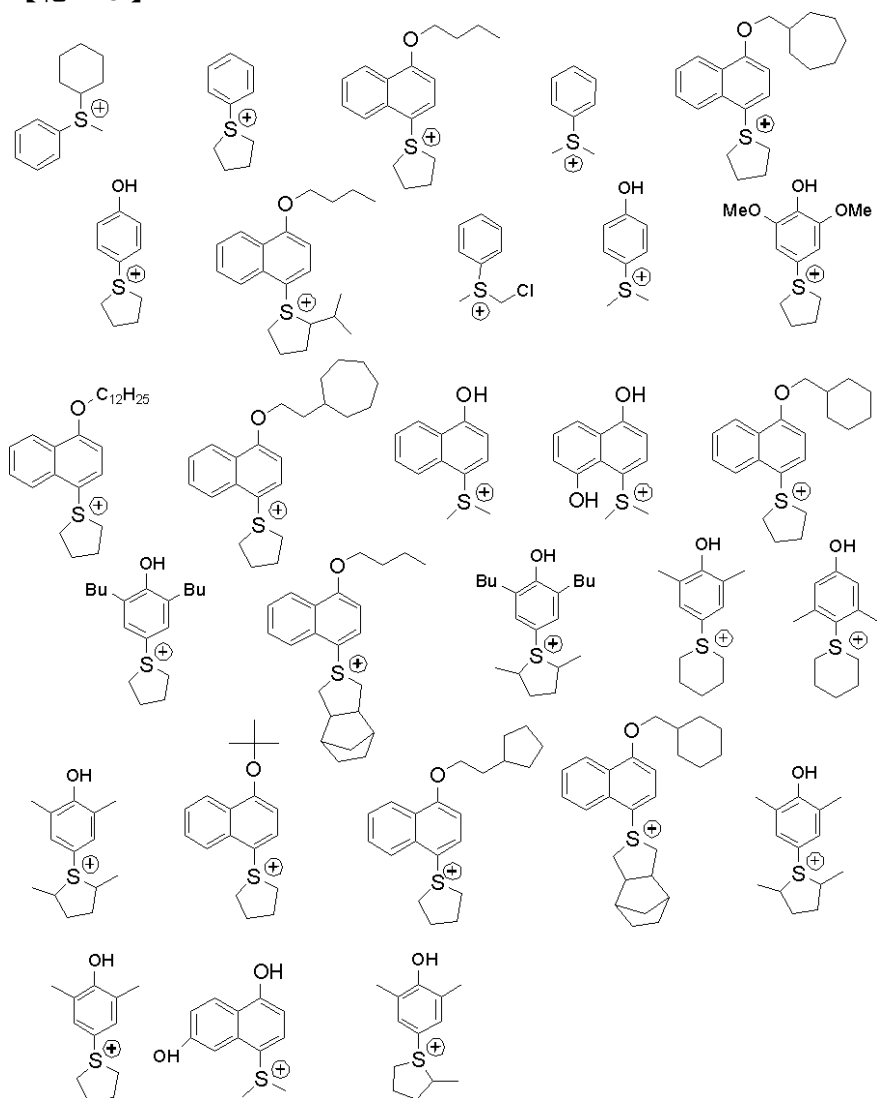
rとしては、0～2が好ましい。

【0114】

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

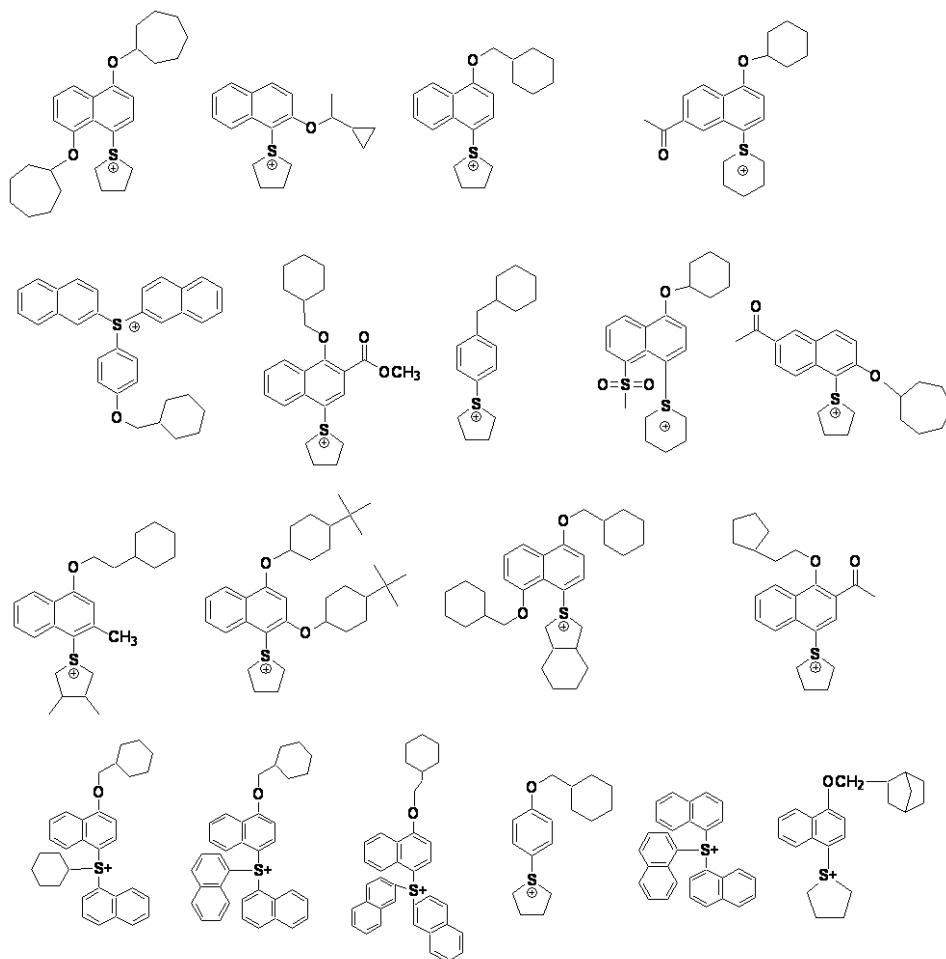
【0115】

【化 2 3】



【 0 1 1 6】

【化 2 4】



10

20

【0117】

次に、一般式 (Z I I) について説明する。

一般式 (Z I I) 中、 R_{204} 、 R_{205} は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

30

R_{204} 、 R_{205} のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 R_{204} 、 R_{205} のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

R_{204} 、 R_{205} 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。

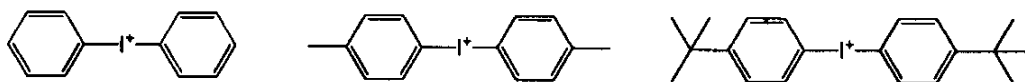
40

R_{204} 、 R_{205} 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_{205} 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。

一般式 (Z I I) で表されるカチオンの具体例を示す。

【0118】

【化 2 5】

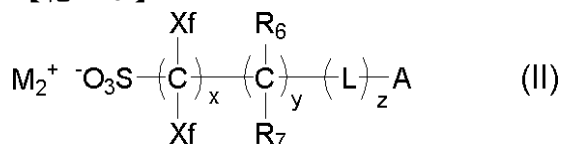


【0 1 1 9】

次に、一般式（I I）で表される化合物について説明する。

【0 1 2 0】

【化 2 6】



10

【0 1 2 1】

一般式（I I）中、

X f 及び A は、それぞれ独立に、炭素数 1～5 のアルキル基、又は、フッ素原子を表し、X f は互いに結合して環構造を形成してもよい。複数存在する X f は、同一でも異なっているてもよい。

R₆ 及び R₇ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R₆ 及び R₇ は、それぞれ同一でも異なっているてもよい。

L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なっているてもよい。

20

x は 1～20 の整数を表し、y は 0～10 の整数を表し、z は 0～10 の整数を表す。

M₂⁺ は 1 価のカチオンを表す。

【0 1 2 2】

X f 及び A としての炭素数 1～5 のアルキル基は、炭素数 1～4 のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などを挙げることができる。

また、X f 及び A としてのアルキル基は置換基（好ましくはフッ素原子）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、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された炭素数 1～5 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基であることがより好ましい。

30

X f 及び A としての少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された炭素数 1～5 のアルキル基の具体例としては、C F₃、C₂ F₅、C₃ F₇、C₄ F₉、C₅ F₁₁、CH₂ C F₃、CH₂ C H₂ C F₃、CH₂ C₂ F₅、CH₂ C H₂ C₂ F₅、CH₂ C₃ F₇、C H₂ C H₂ C₃ F₇、CH₂ C₄ F₉ が挙げられる。

【0 1 2 3】

X f 及び A 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炭素数 1～5 のアルキル基であることが好ましく、フッ素原子、又は、炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基であることがより好ましく、フッ素原子、又は、C F₃ であることが特に好ましい。特に、全ての X f がフッ素原子であることが好ましい。

【0 1 2 4】

40

R₆ 及び R₇ は、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、アルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数 1～4 のものが好ましい。さらに好ましくは炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基である。R₆ 及び R₇ の置換基を有するアルキル基の具体例としては、C F₃、C₂ F₅、C₃ F₇、C₄ F₉、C₅ F₁₁、C₆ F₁₃、C₇ F₁₅、C₈ F₁₇、CH₂ C F₃、CH₂ C H₂ C F₃、CH₂ C₂ F₅、CH₂ C H₂ C₂ F₅、CH₂ C₃ F₇、CH₂ C H₂ C₃ F₇、CH₂ C₄ F₉、CH₂ C H₂ C₄ F₉ が挙げられ、中でも C F₃ が好ましい。

【0 1 2 5】

L は、2 価の連結基を表し、-C O O-、-O C O-、-C O-、-O-、-S-、-S O-、-S O₂-、-N (R i)-（式中、R i は水素原子又はアルキルを表す）、ア

50

ルキレン基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10）、及び、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）などが挙げられ、 $-(L)_z-$ は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CON(R_i)-$ 、 $-SO_2N(R_i)-$ 、 $-CON(R_i)-$ アルキレン基、 $-N(R_i)CO-$ アルキレン基、 $-COO-$ アルキレン基又は $-OCO-$ アルキレン基であることが好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CON(R_i)-$ 又は $-SO_2N(R_i)-$ であることがより好ましい。複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

R_i についてのアルキル基の具体例及び好ましい例としては、Aについてのアルキル基として前述した具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられる。

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

【0126】

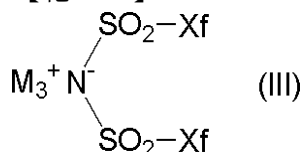
M_2^+ は1価のカチオンを表し、その好ましい範囲及び具体例等は、一般式(I)における M_1^+ の1価のカチオンに関して説明したものと同様である。

【0127】

次に、一般式(III)で表される化合物について説明する。

【0128】

【化27】



【0129】

一般式(III)中、

Xfは、それぞれ独立に、上記一般式(I)におけるXfと同義であり、Xfは同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 M_3^+ は1価のカチオンを表す。

【0130】

一般式(III)におけるXfの好ましい範囲及び具体例等は、上記一般式(I)のXfにおいて説明したものと同様である。中でも、一般式(III)におけるXfは、トリフルオロメチル基、又は、ペンタフルオロエチル基であることが好ましい。また、Xfが互いに結合して、ヘキサフルオロプロレン基を形成することも好ましい。

【0131】

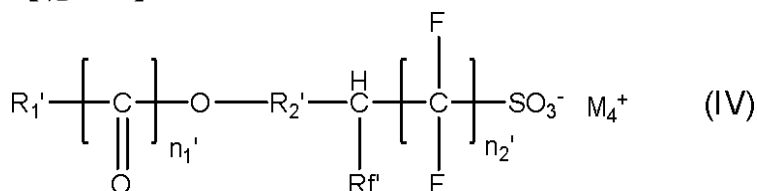
M_3^+ は1価のカチオンを表し、その好ましい範囲及び具体例等は、一般式(I)における M_1^+ の1価のカチオンに関して説明したものと同様である。

【0132】

次に、一般式(IV)で表される化合物について説明する。

【0133】

【化28】



【0134】

一般式(IV)中、

R_1' は、炭素数1～5のアルキル基である。 R_2' は、2価の連結基である。 Rf' 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である。 M_4^+ は1価のカチオンである。 n_1' 及び n_2' は、それぞれ独立して、0又は1である

10

20

30

40

50

。

【0135】

R_1' としての炭素数1～5のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基などを挙げることができる。

また、 R_1' としてのアルキル基は置換基（好ましくはフッ素原子）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、少なくとも1つのフッ素原子で置換された炭素数1～5のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0136】

10

R_1' は、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0137】

一般式（I V）において、 R_2' 及び R_f' の好ましい範囲及び具体例等は、上記一般式（I）の R_2 及び R_f において説明したものと同様である。

【0138】

M_4^+ は1価のカチオンを表し、その好ましい範囲及び具体例等は、一般式（I）における M_1^+ の1価のカチオンに関して説明したものと同様である。

【0139】

n_2 は1であることが好ましい。

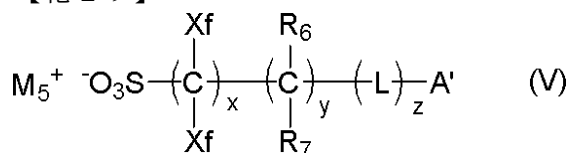
【0140】

20

次に、一般式（V）で表される化合物について説明する。

【0141】

【化29】



【0142】

一般式（V）中、

Xf 、 R_6 、 R_7 、 L 、 x 、 y 、及び、 z は、上記一般式（I I）における Xf 、 R_6 、 R_7 、 L 、 x 、 y 、及び、 z と同義である。

30

A' は、炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基、又は、炭素数6以上のアリール基を表す。

M_5^+ は1価のカチオンを表す。

【0143】

Xf 、 R_6 、 R_7 、及び、 L の好ましい範囲及び具体例等、並びに、 x 、 y 、及び、 z の好ましい範囲は、上記一般式（I I）の Xf 、 R_6 、 R_7 、 L 、 x 、 y 、及び、 z において説明したものと同様である。

【0144】

A' の炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基の好ましい範囲及び具体例等は、上記一般式（I）の R_1 としての“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”を有する基における“炭素数5以上の1価の脂環式炭化水素基”で説明したものと同様である。

40

【0145】

A' の炭素数6以上のアリール基の好ましい範囲及び具体例等は、上記一般式（I）の R_1 としての“炭素数6以上のアリール基”を有する基における“炭素数6以上のアリール基”で説明したものと同様である。

A' は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基、ピペリジン環基、デカヒドロイソキノリン環基などの環員としてヘテロ原子を有する脂環式炭化水素基が挙

50

げられ、多環のシクロアルキル基、窒素原子を有する脂環式炭化水素基であることが好ましい。

【0146】

M_5^+ は1価のカチオンを表し、その好ましい範囲及び具体例等は、一般式 (I) における M_1^+ の1価のカチオンに関して説明したものと同様である。

【0147】

上記一般式 (I) ~ (V) で表される化合物におけるアニオン構造の好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、一般式 (I) で表される化合物におけるアニオン構造の下記具体例は、一般式 (V) にも相当し、一般式 (I V) で表される化合物におけるアニオン構造の下記具体例は、一般式 (I I) にも相当する。

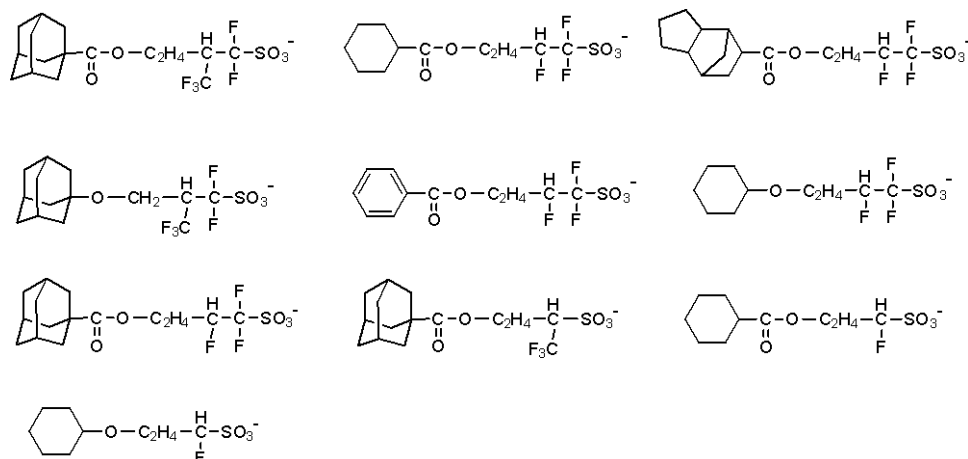
10

【0148】

〔一般式 (I) で表される化合物におけるアニオン構造〕

【0149】

【化30】



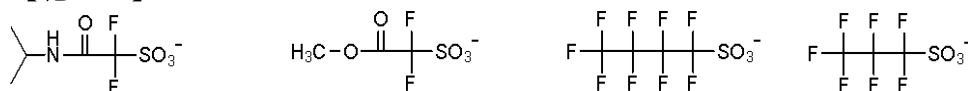
20

【0150】

〔一般式 (I I) で表される化合物におけるアニオン構造〕

【0151】

【化31】



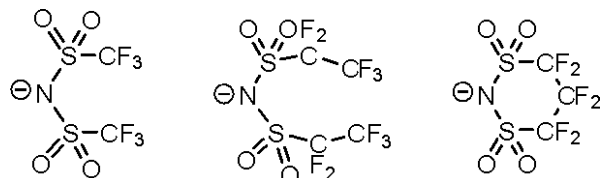
30

【0152】

〔一般式 (I I I) で表される化合物におけるアニオン構造〕

【0153】

【化32】



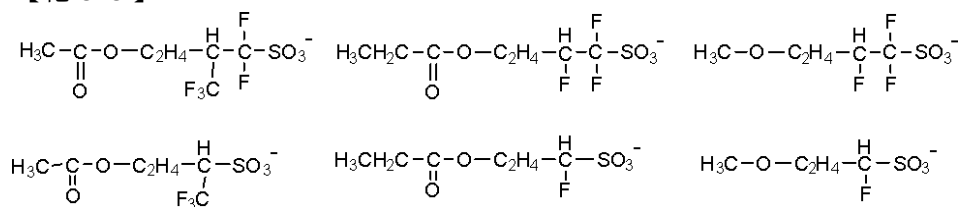
40

【0154】

〔一般式 (I V) で表される化合物におけるアニオン構造〕

【0155】

【化 3 3】

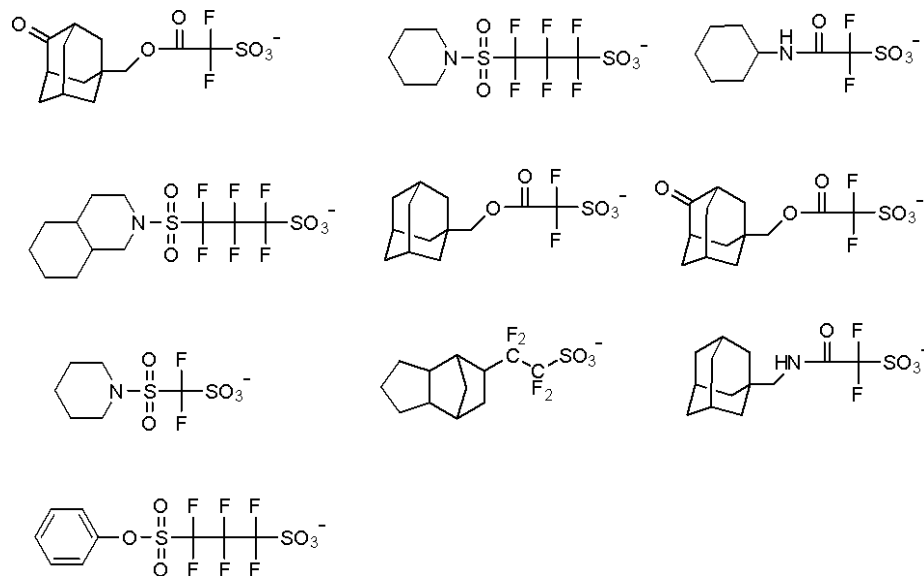


【 0 1 5 6 】

〔一般式（V）で表される化合物におけるアニオン構造〕

【 0 1 5 7 】

【化 3 4】



【 0 1 5 8 】

また、上記一般式（I）～（V）で表される化合物の好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

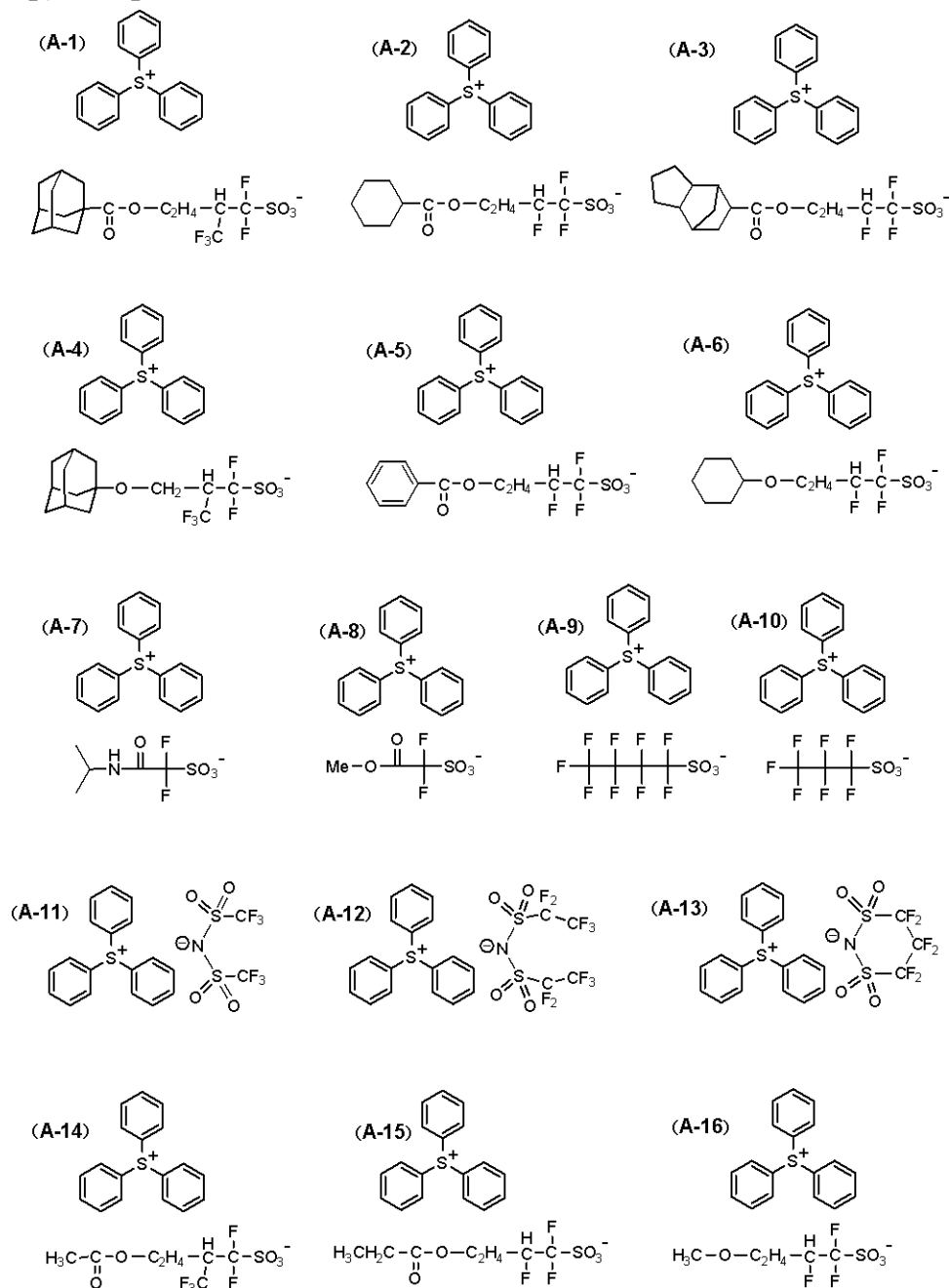
【 0 1 5 9 】

10

20

30

【化 3 5】



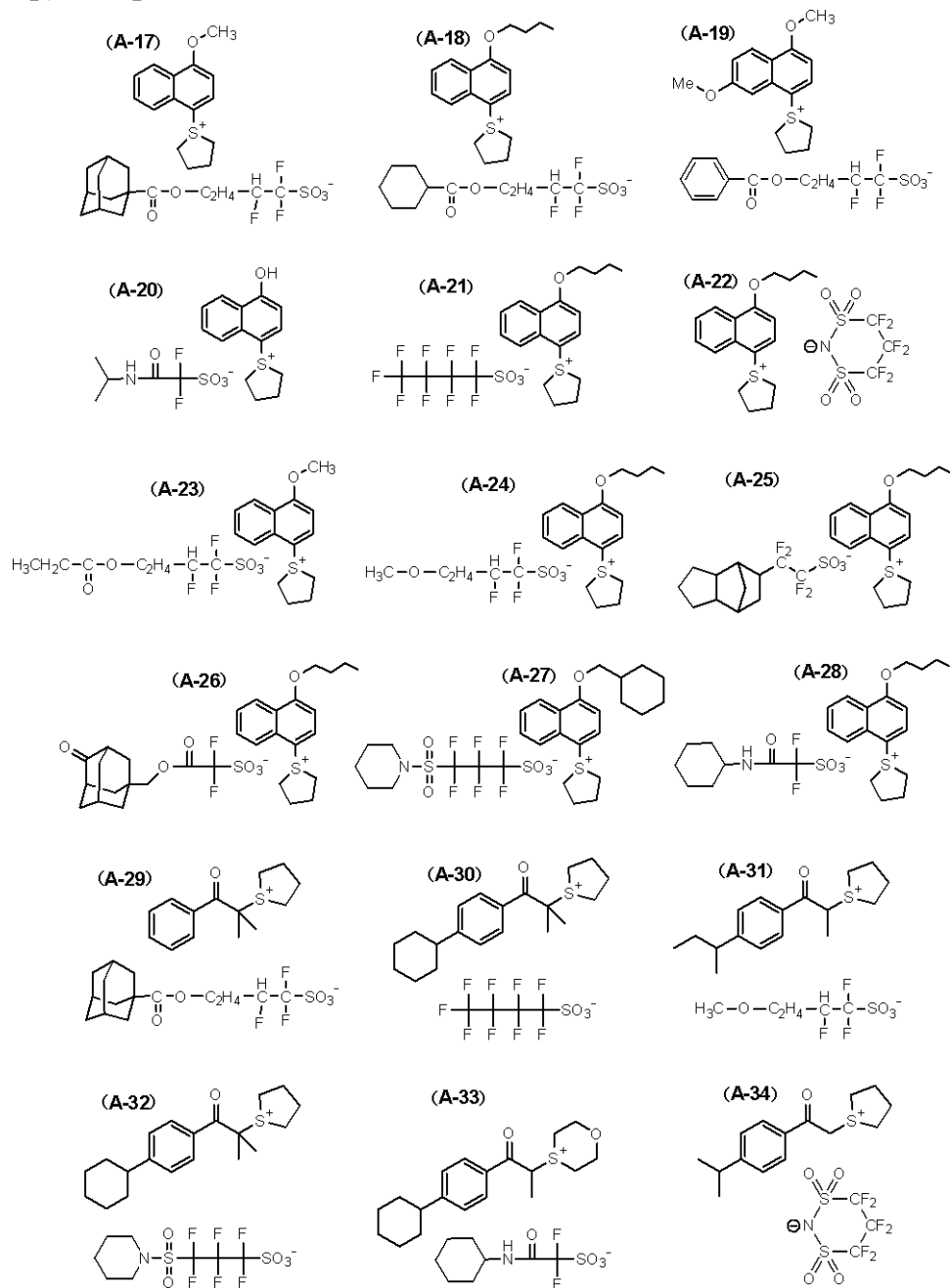
【 0 1 6 0 】

10

20

30

【化 3 6】



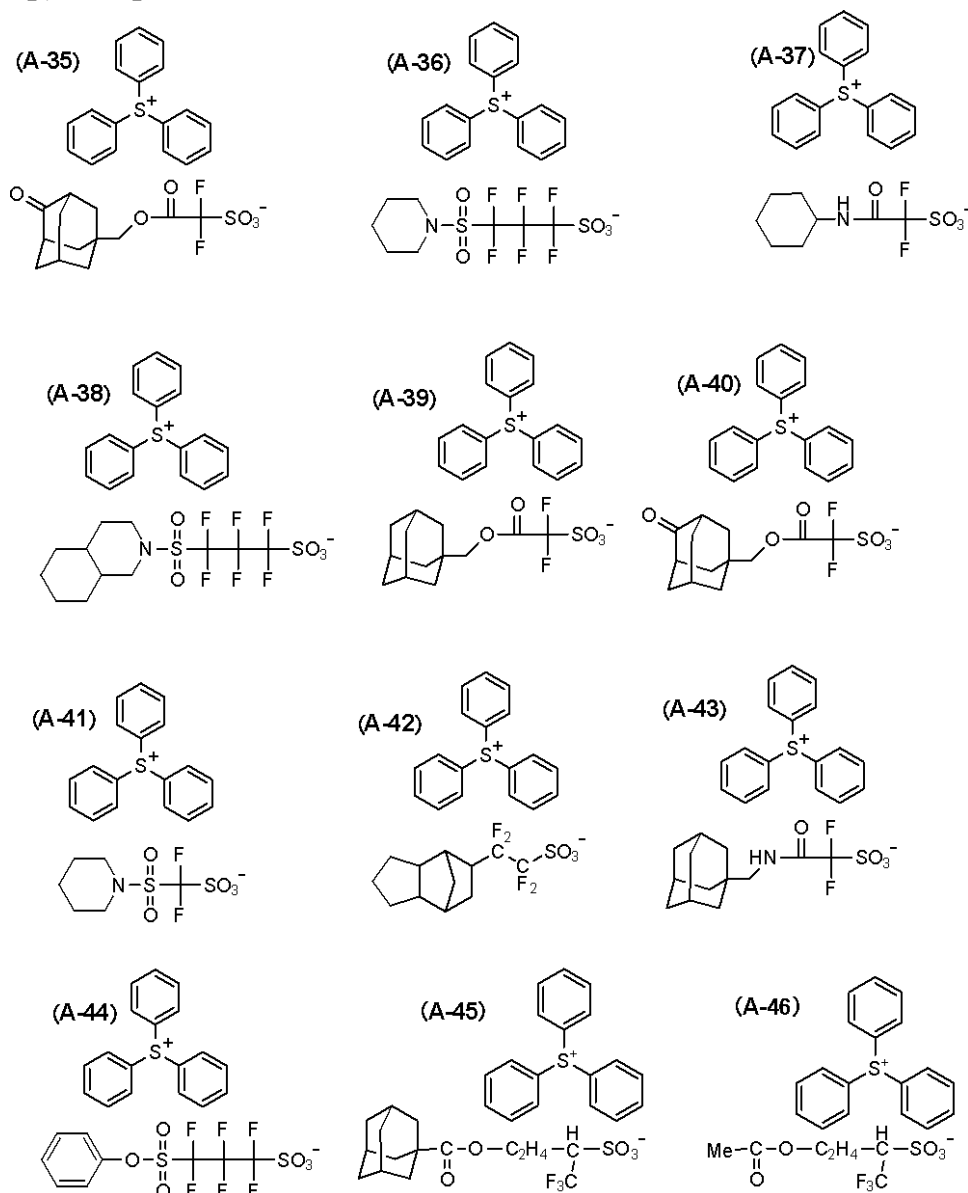
【 0 1 6 1】

10

20

30

【化 3 7】



10

20

30

【0162】

前記一般式 (I) ~ (V) で表されるスルホン酸又はジスルホニルイミド酸の塩（例えば、オニウム塩、金属塩）は、一般的なスルホン酸エステル化反応あるいはスルホンアミド化反応を用いることで合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的にアミン、アルコール、又はアミド化合物などと反応させて、スルホンアミド結合、スルホン酸エステル結合、あるいはスルホニイミド結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物をアミン、アルコール、又はアミド化合物により開環させる方法により得ることができる。

40

【0163】

一般式 (I) ~ (V) で表されるスルホン酸又はジスルホニルイミド酸の塩としてはスルホン酸又はジスルホニルイミド酸の金属塩、スルホン酸又はジスルホニルイミド酸のオニウム塩などが挙げられる。スルホン酸又はジスルホニルイミド酸の金属塩における金属としては Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ などが挙げられる。スルホン酸又はジスルホニルイミド酸のオニウム塩におけるオニウムカチオンとしては、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ジアゾニウムカチオンなどが挙げられる。

一般式 (I) ~ (V) で表されるスルホン酸又はジスルホニルイミド酸の塩は、それ自

50

体を酸発生剤として使用しても良いが、目的とする酸発生剤の前駆体であっても良い。

【0164】

すなわち、本発明で使用される酸発生剤は、上記一般式 (I) ~ (V) で表されるスルホン酸又はジスルホニルイミド酸の塩と所望のカチオン構造を有する光活性オニウム塩との塩交換により合成しても良い。

【0165】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記 (A-1) の化合物の組み合わせに加えて、その他の光酸発生剤を含有しても良い。同様に、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記 (A-2) の化合物の組み合わせに加えて、その他の光酸発生剤を含有しても良い。その他の光酸発生剤は、一般式 (I) ~ (V) のいずれかで表される化合物であっても良く、一般式 (I) ~ (V) のいずれかで表される化合物以外の既知の光酸発生剤であってもよい。

10

【0166】

化合物 (A) の本発明の組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1 ~ 30 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 25 質量%、更に好ましくは 5 ~ 20 質量% である。

【0167】

上記 (A-1) の化合物の組み合わせにおいて、上記一般式 (I) で表される化合物と、上記一般式 (II) 又は (III) で表される化合物との質量比は、99/1 ~ 20/80 であることが好ましく、99/1 ~ 40/60 であることがより好ましく、99/1 ~ 50/50 であることが更に好ましい。

20

上記 (A-2) の化合物の組み合わせにおいて、上記一般式 (IV) で表される化合物と、上記一般式 (V) で表される化合物との質量比は、99/1 ~ 20/80 であることが好ましく、99/1 ~ 40/60 であることがより好ましく、99/1 ~ 50/50 であることが更に好ましい。

【0168】

〔2〕 (B) 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樹脂

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、(B) 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樹脂 (以下、「酸分解性樹脂」、「樹脂 (B)」ということもある。) を含有する。

30

酸分解性樹脂は、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸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 (B) は、好ましくはアルカリ現像液に不溶又は難溶性である。

【0169】

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

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、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。

40

【0170】

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基)、スルホン酸基が挙げられる。

【0171】

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

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{39})$

50

₆) (R_{37}) (OR_{39})、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

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

【0172】

R_{01} 及び 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。

【0173】

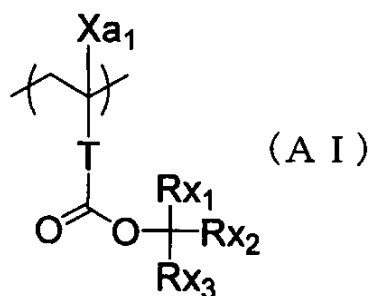
酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級アルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0174】

樹脂(B)が含有し得る、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。

【0175】

【化38】



【0176】

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 $-CH_2-R_{11}$ で表される基を表す。 R_{11} 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、炭素数5以下の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、更に好ましくはメチル基である。 Xa 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。

【0177】

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 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。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の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。

【0178】

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。

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、 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 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。

【0179】

$Rx_1 \sim Rx_3$ 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。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して形成される前記シクロアルキル基の環を構成するメチレン基の1つが酸素原子で置き換わっていてもよい。

R_{x1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x2} と R_{x3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

【0180】

10

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

【0181】

酸分解性基を有する繰返し単位の合計としての含有量は、樹脂中の全繰返し単位に対し、20～70mol%が好ましく、より好ましくは30～60mol%である。

【0182】

好ましい酸分解性基を有する繰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。

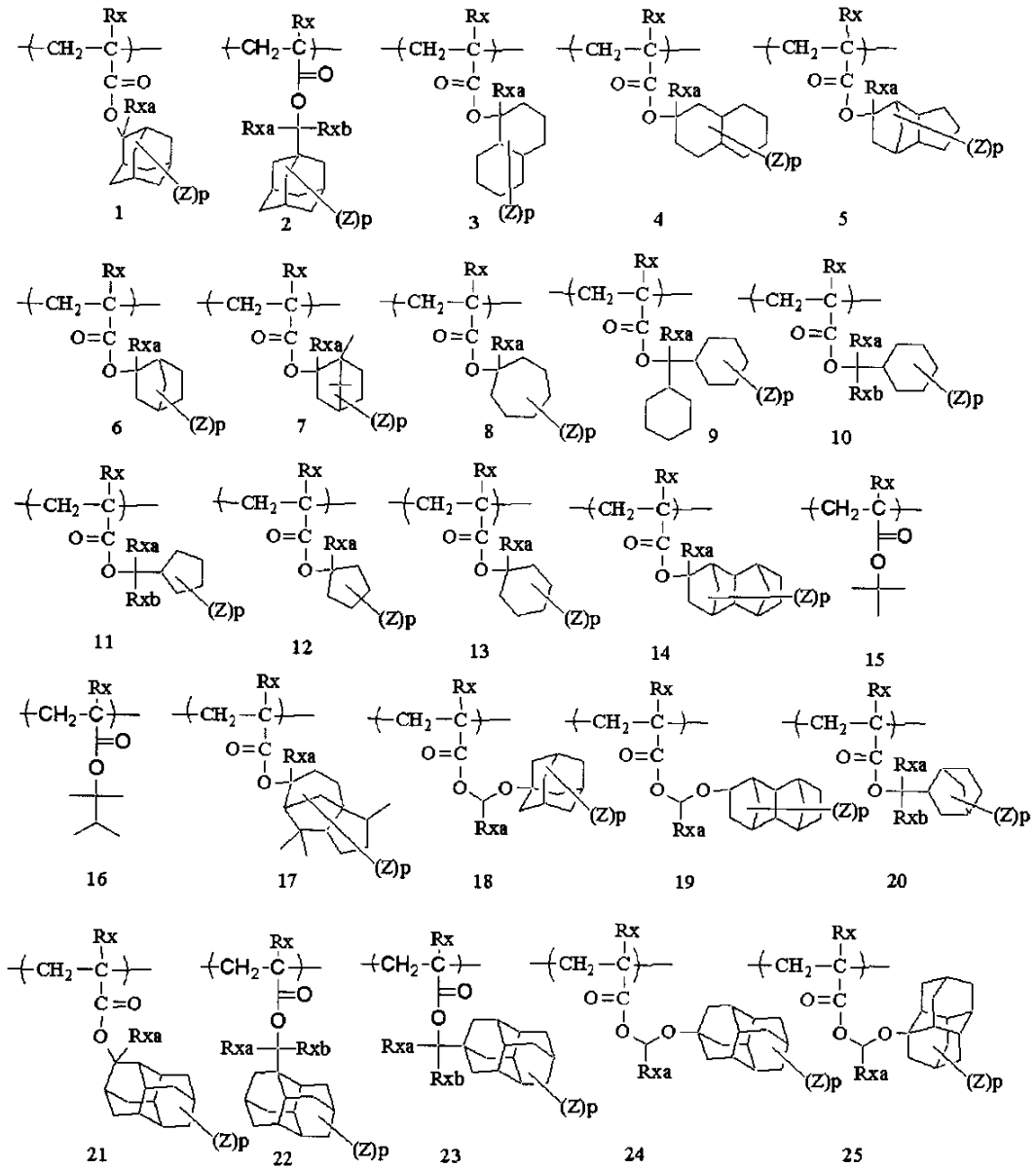
【0183】

20

具体例中、 R_x 、 X_{a1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} 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又は正の整数を表す。 Z の具体例及び好ましい例は、後述する一般式 (I I - 1) における R_{10} の具体例及び好ましい例と同様である。

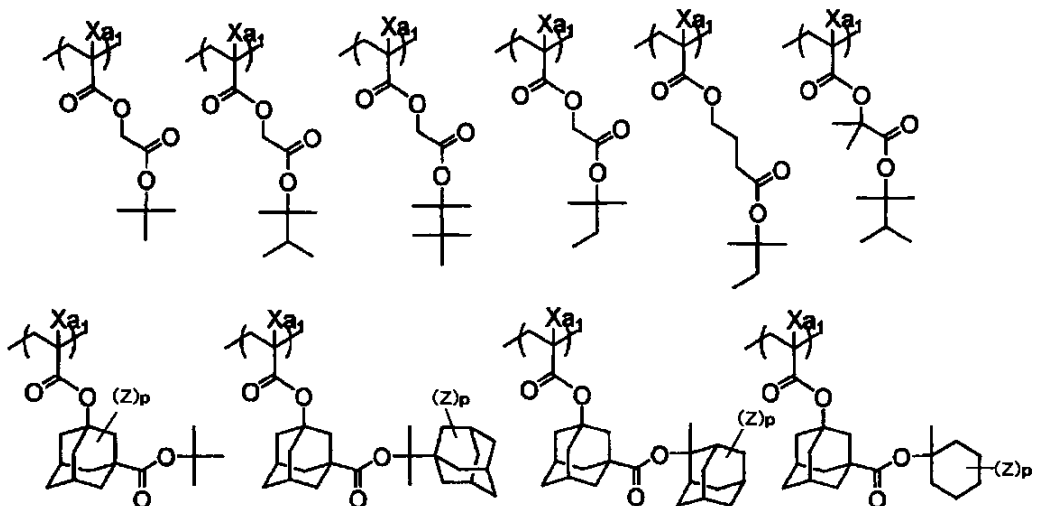
【0184】

【化 3 9】



【0185】

【化 4 0】



【0186】

10

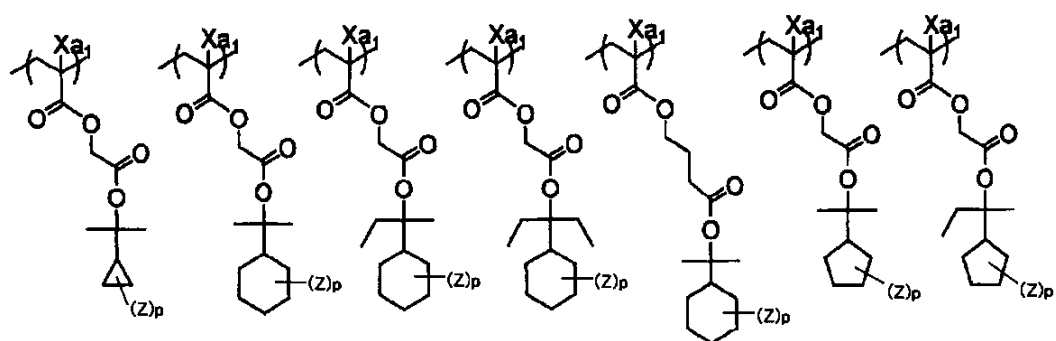
20

30

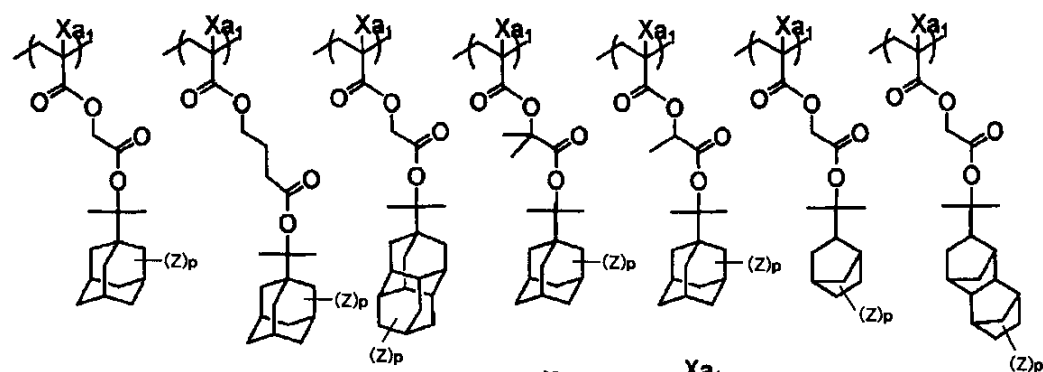
40

50

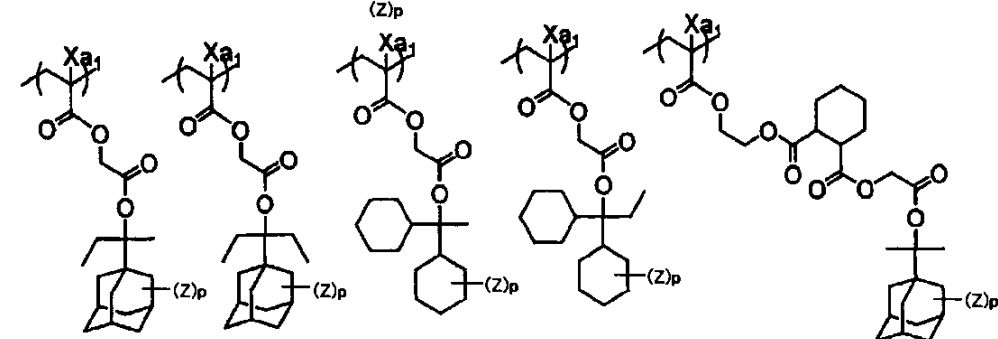
【化 4 1】



10



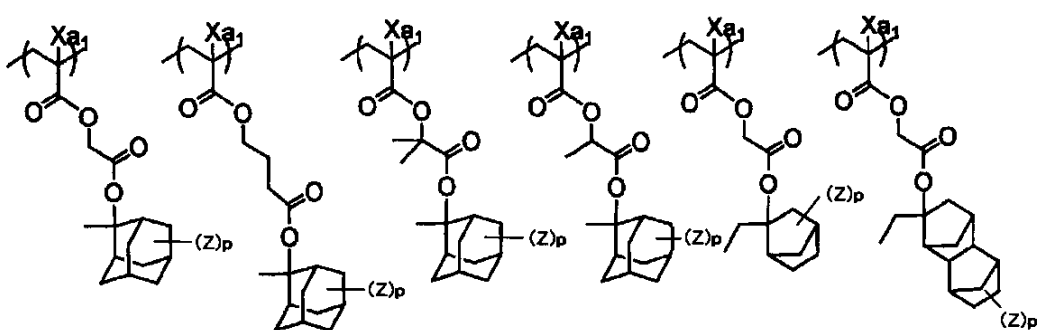
20



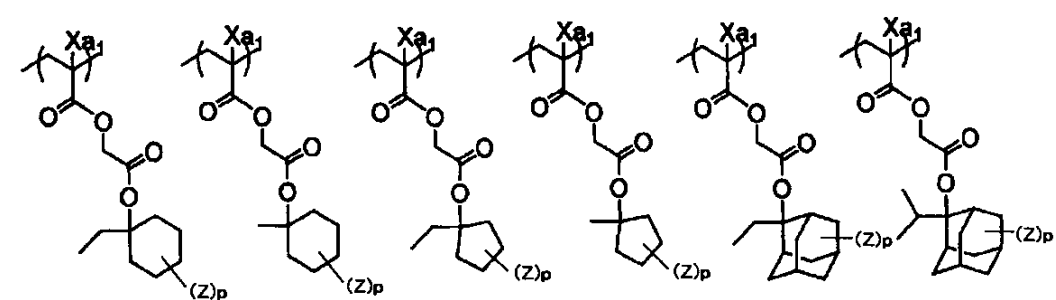
30

【 0 1 8 7】

【化 4 2】



40



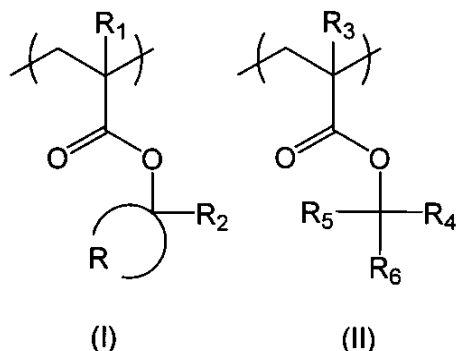
【 0 1 8 8】

50

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

【0189】

【化43】



10

【0190】

式 (I) 及び (I I) 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 $-CH_2-R_{11}$ で表される基を表す。 R_{11} は水酸基又は1価の有機基を表す。

20

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し、脂環構造の環員には、酸素原子が含まれていてもよい。

【0191】

R_1 及び R_3 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_{11} における1価の有機基の具体例及び好ましい例は、一般式 (A I) の R_{11} で記載したものと同様である。

【0192】

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。

30

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、エチル基などが挙げられる。

【0193】

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 が該炭素原子とともに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又は6である。

【0194】

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

40

【0195】

R_4 、 R_5 、 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。

【0196】

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。

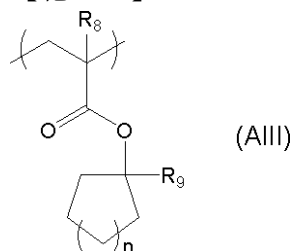
【0197】

50

一般式 (I) により表される繰り返し単位としては、下記一般式 (A I I I) により表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0198】

【化44】



10

【0199】

上記一般式中、

R_8 は、水素原子又はアルキル基を表す。 R_9 は、アルキル基を表す。 n は 1～6 の整数を表す。

R_8 のアルキル基としては、炭素数 1～10 のアルキル基であることが好ましく、置換基を有していてもよい。

n は 1～3 の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

上記各基が有し得る置換基としては、前記一般式 (A I) における各基が有し得る置換基として前述したものと同様の基が挙げられる。

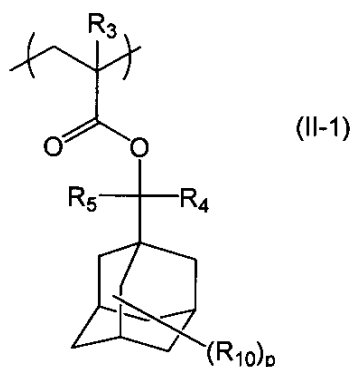
20

【0200】

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

【0201】

【化45】



30

【0202】

上記一般式 (I I - 1) 中、

$R_3 \sim R_5$ は、各々、一般式 (I I) におけるものと同義である。

【0203】

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自体、又はこれらの少なくとも1つを有する、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。より好ましくは水酸基を有する分岐状アルキル基である。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。

40

【0204】

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又は1である。

【0205】

酸分解性樹脂は、一般式 (A I) により表される繰り返し単位として、一般式 (I) により表される繰り返し単位の少なくとも2種を含んだ樹脂であるか、一般式 (A I) によ

50

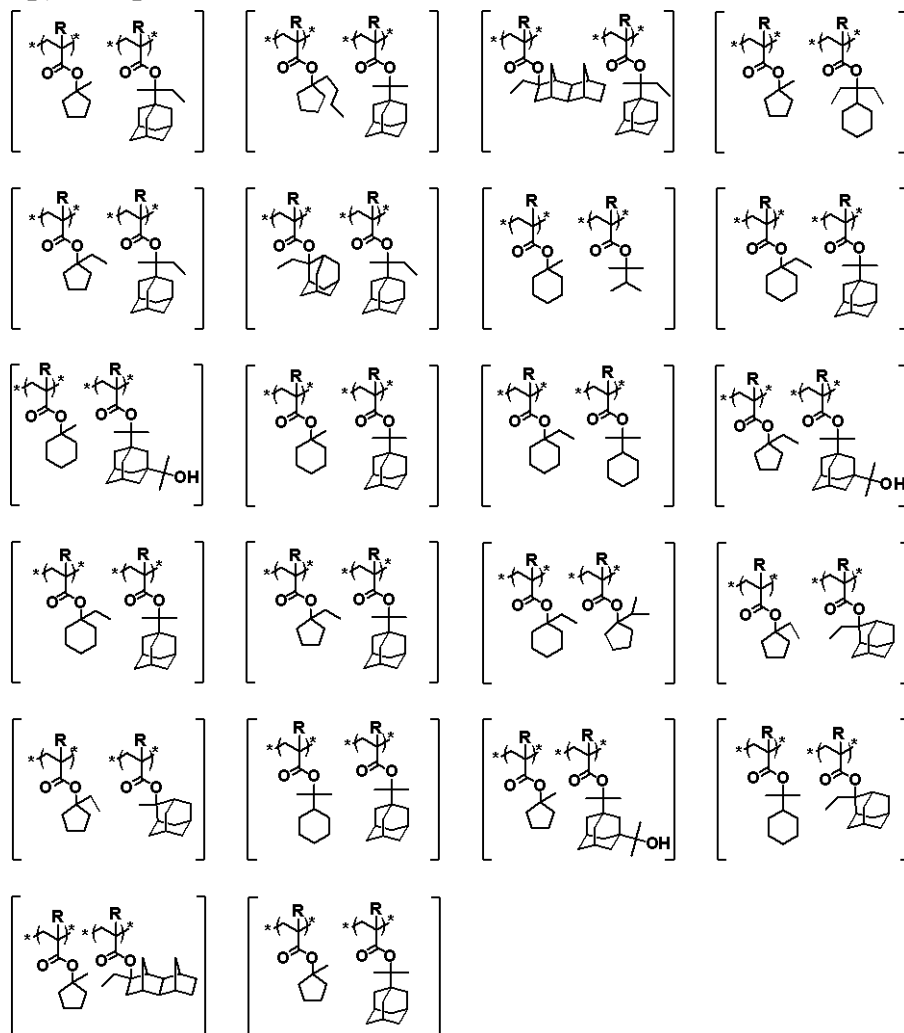
り表される繰り返し単位として、一般式（I）により表される繰り返し単位と一般式（I I）により表される繰り返し単位とを含んだ樹脂であることがより好ましい。

【0206】

樹脂（B）が酸分解性基を有する繰り返し単位は1種であってもよいし2種以上を併用していてもよい。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。

【0207】

【化46】



10

20

30

【0208】

樹脂（B）は、ラクトン構造又はスルトン（環状スルホン酸エステル）構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0209】

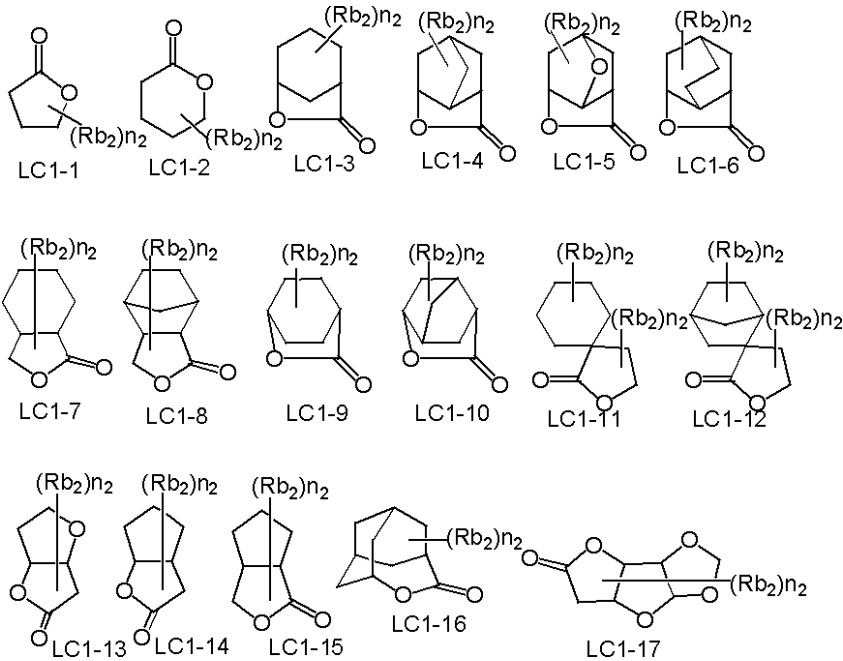
ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、5～7員環のラクトン構造又はスルトン構造にビスクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）、（SL1-1）～（SL1-3）のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-8）であり、（LC1-4）であることがより好ましい。特定のラクトン構造又はスルトン構造を用いることでLWR、現像欠陥が良好になる。

40

【0210】

50

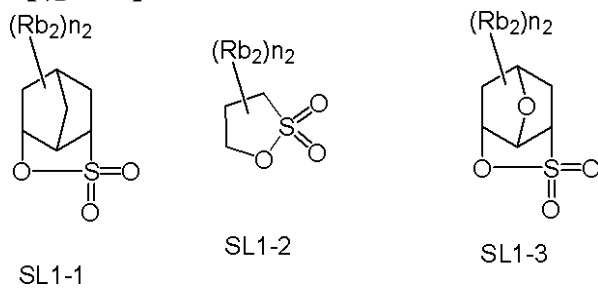
【化 4 7】



10

【 0 2 1 1 】

【化 4 8】



20

【 0 2 1 2 】

ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、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 2～8 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。

30

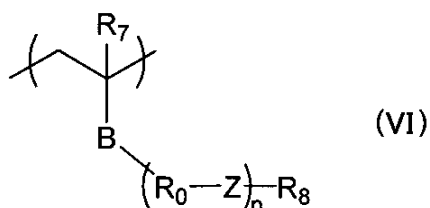
【 0 2 1 3 】

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

40

【 0 2 1 4 】

【化 4 9】



【 0 2 1 5 】

式 (VI) 中、

50

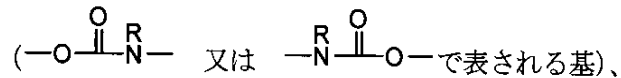
Bは、エステル結合（ $-\text{COO}-$ で表される基）又はアミド結合（ $-\text{CONH}-$ で表される基）を表す。

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

Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、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

【0216】

【化50】



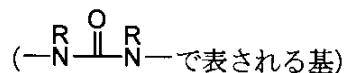
10

【0217】

又はウレア結合

【0218】

【化51】



【0219】

を表す。ここで、Rは、各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

20

【0220】

R_8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、 $-\text{R}_0-\text{Z}-$ で表される構造の繰り返し数であり、0～2の整数を表す。nが1又は2である場合は、1つの好ましい形態であり、これにより、焦点深度ラチチュードをより向上させることができる。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【0221】

R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

30

【0222】

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_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基、 R_7 におけるアルキル基は、各々、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、トールブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等の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。

【0223】

40

R_0 における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。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。

【0224】

R_8 で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造又はスル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）、（SL1-1）～（SL1-3）で表されるラクト

50

ン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち（LC1-4）で表される構造が特に好ましい。また、（LC1-1）～（LC1-17）、（SL1-1）～（SL1-3）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又はスルトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造又はスルトン構造を有する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）又はスルトン構造（シアノスルトン）を有する1価の有機基がより好ましい。

【0225】

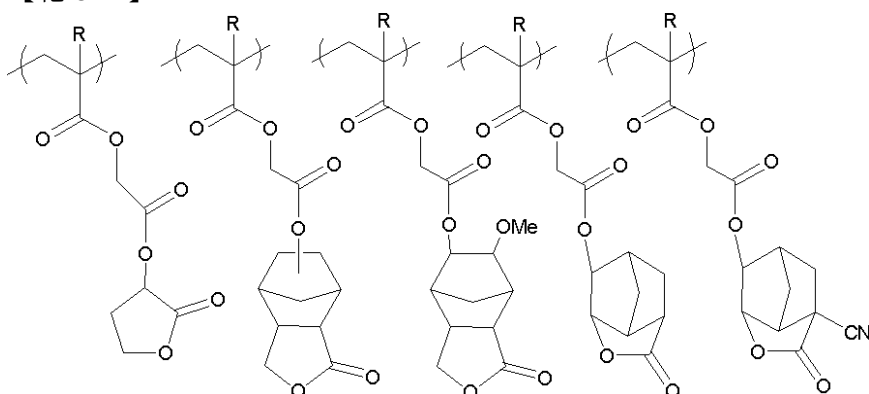
以下に一般式（VI）で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

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又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、アセチルオキシメチル基を表す。

下記式中、Meはメチル基を表す。

【0226】

【化52】

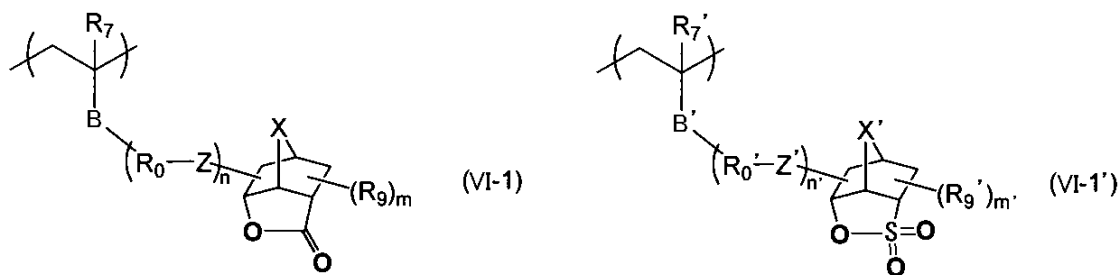


【0227】

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

【0228】

【化53】



【0229】

一般式（VI-1）及び（VI-1'）に於いて、

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

R_7' 、 B' 、 R_0' 、 Z' 及び n' は、上記一般式（VI）における R_7 、B、 R_0 、Z及び n とそれぞれ同義である。

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。

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

10

20

30

40

50

つの R_9 ' が結合し、環を形成していてもよい。

【0230】

X 及び X' は、それぞれ独立にアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

m 及び m' は、置換基数であって、それぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 m 及び m' はそれぞれ独立に 0 又は 1 であることが好ましい。

【0231】

R_9 及び 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 ーブトキシカルボニル基、 t ー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 及び 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更に好ましい。

10

【0232】

X 及び 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 及び X' は酸素原子又はメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。

20

【0233】

m 及び m' が 1 以上である場合、少なくとも 1 つの R_9 及び R_9' はラク톤のカルボニル基の α 位又は 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。

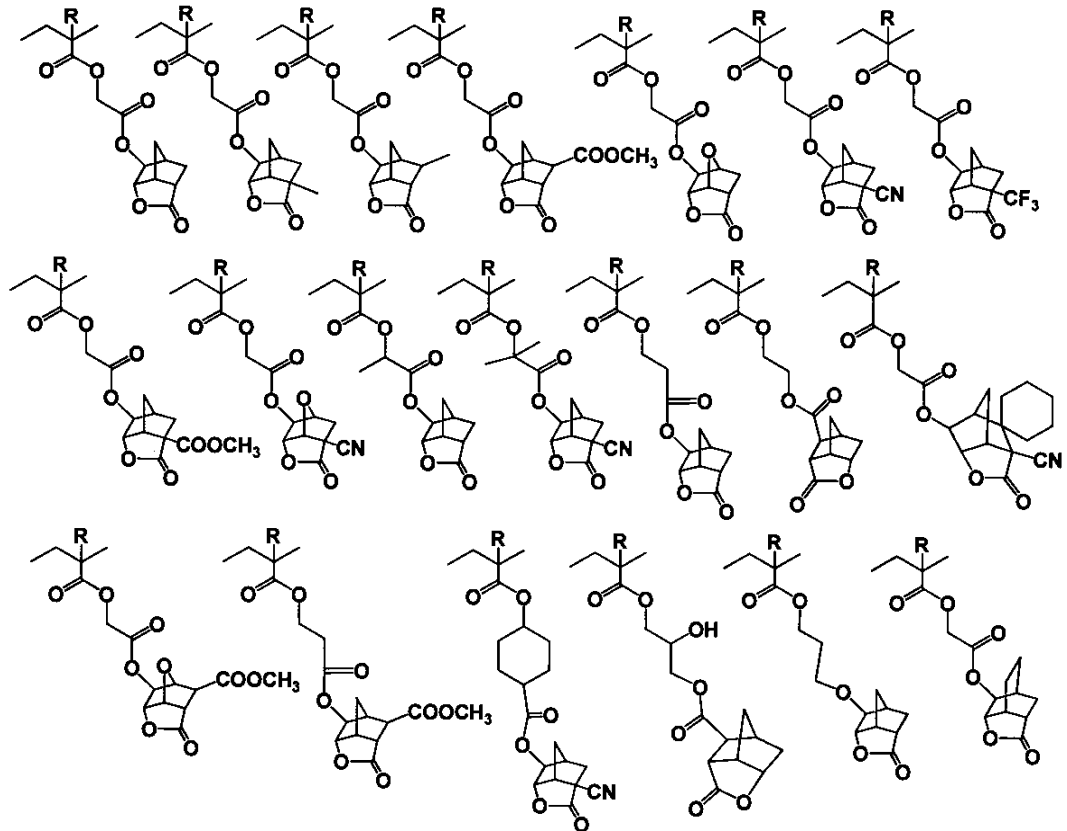
【0234】

一般式 (VI-1) 又は (VI-1') で表されるラクトン構造を有する基、又はスルホン構造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又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。

【0235】

30

【化 5 4】

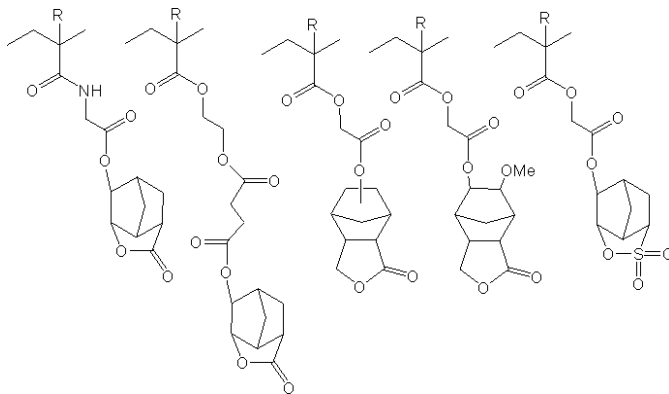


10

20

【 0 2 3 6】

【化 5 5】



30

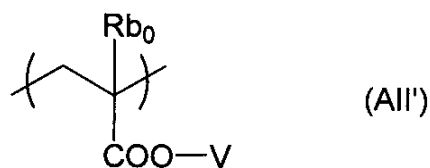
【 0 2 3 7】

一般式 (V I) で表される単位は、一態様において、下記一般式 (A I I ') で表される繰り返し単位であり得る。

【 0 2 3 8】

【化 5 6】

40



【 0 2 3 9】

一般式 (A I I ') 中、

R b 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。R b ₀ のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。R b 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

50

ることができる。R_{b0}としては、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0240】

Vは、一般式(LC1-1)～(LC1-17)、(SL1-1)～(SL1-3)の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

【0241】

樹脂(B)は、また、一般式(VI)で表される単位以外にも、上述したラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

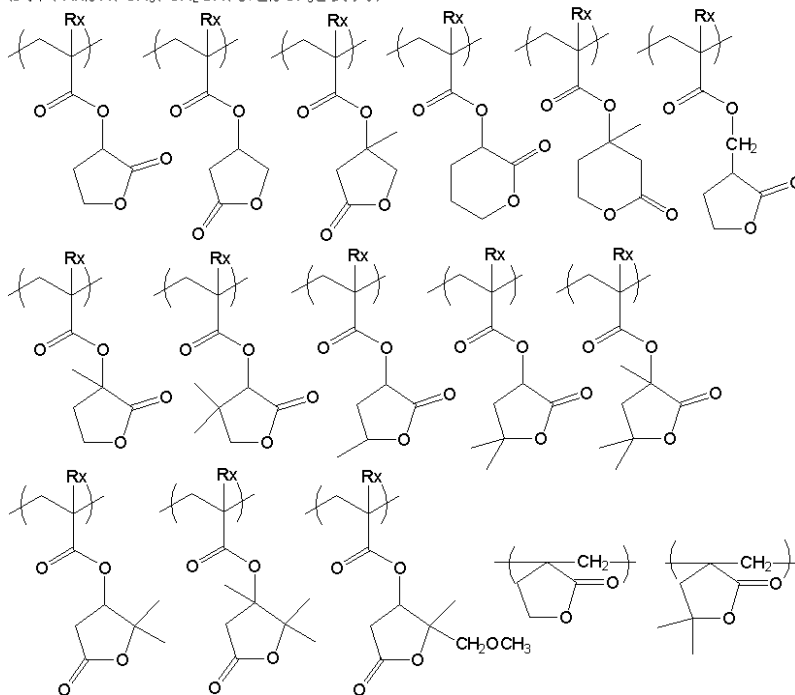
【0242】

ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位的具体例として、上記に挙げた具体例に加え、以下を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0243】

【化57】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



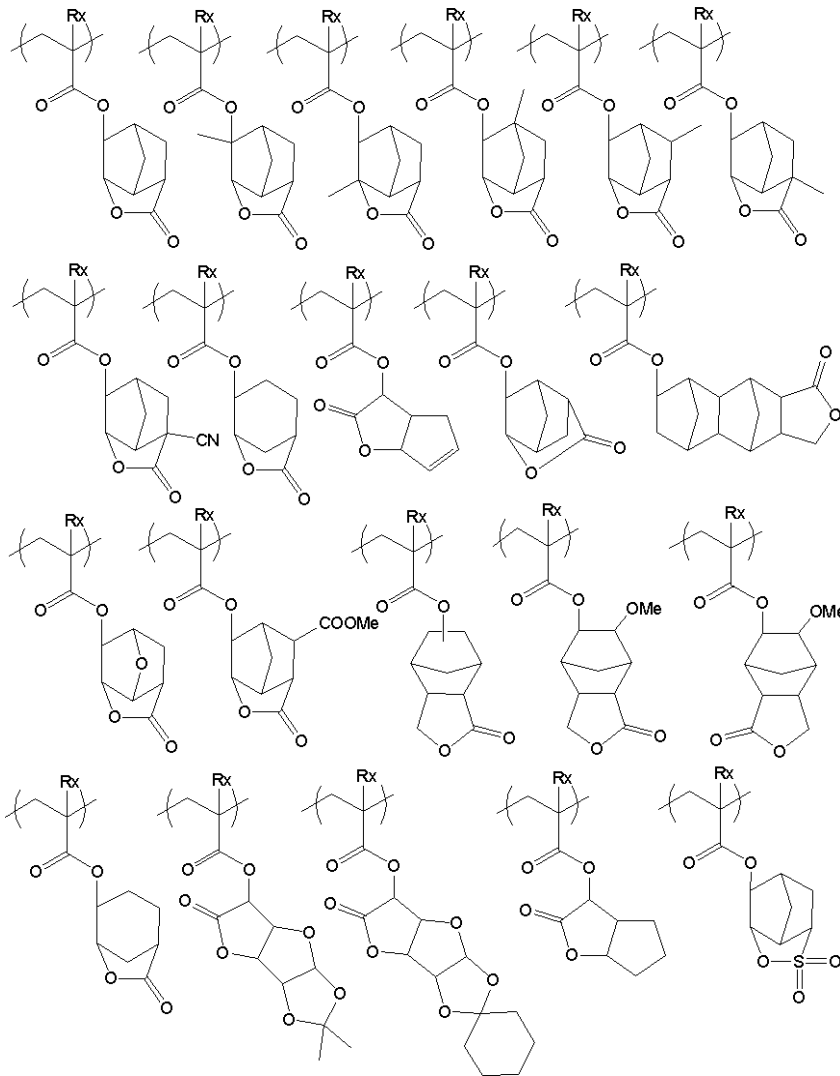
【0244】

10

20

30

【化 5 8】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)

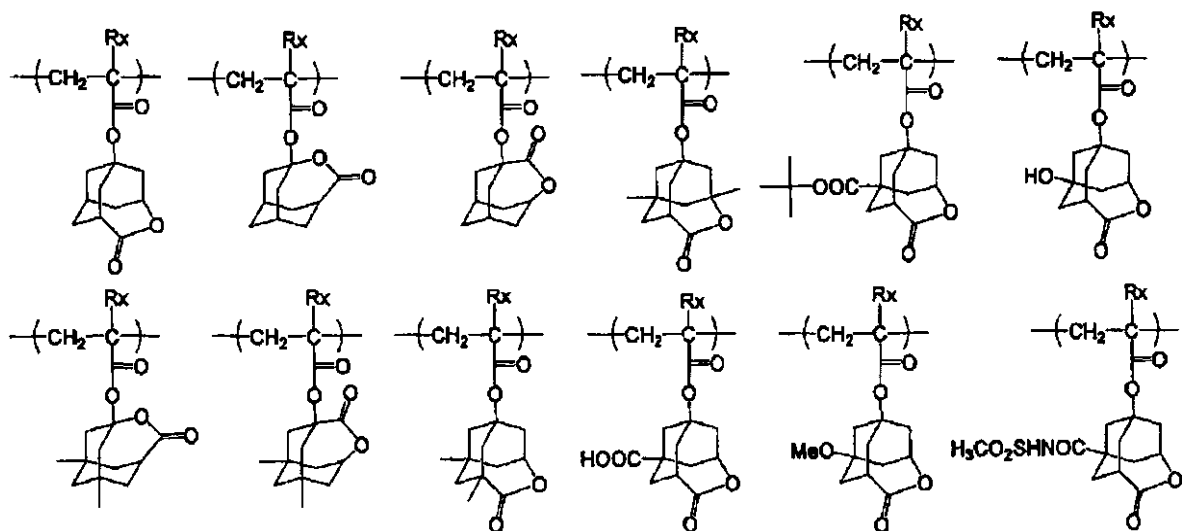
10

20

30

【 0 2 4 5】

【化 5 9】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

40

【 0 2 4 6】

上記具体例の中で特に好ましい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。最適なラクトン基又はスルトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎

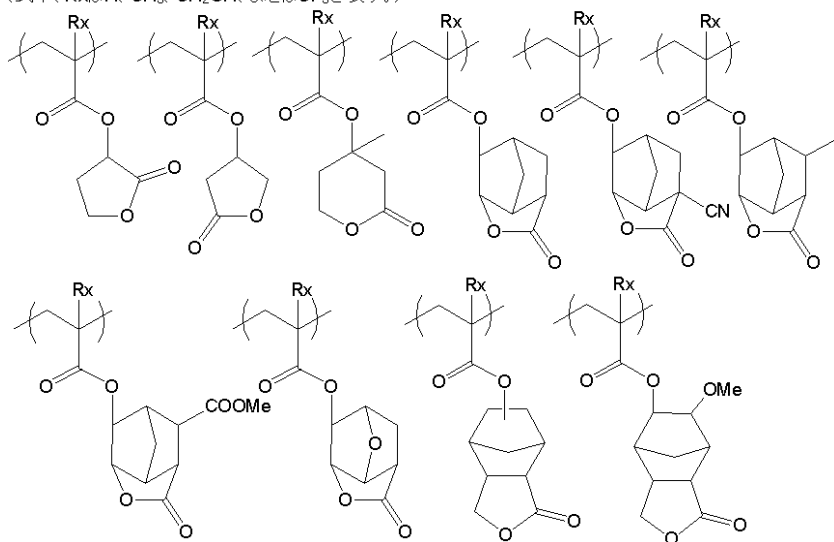
50

密依存性が良好となる。

【0247】

【化60】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



10

【0248】

ラクトン基又はスル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
学異性体を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（
e e）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。

20

【0249】

樹脂（B）は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の2種以上を有し
ていてもよい。特に、一般式（V I）の内、n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。

【0250】

ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、複数種類含有する場
合は合計して樹脂中の全繰り返し単位に対し、15～60mol%が好ましく、より好ま
しくは20～60mol%、更に好ましくは30～50mol%である。

30

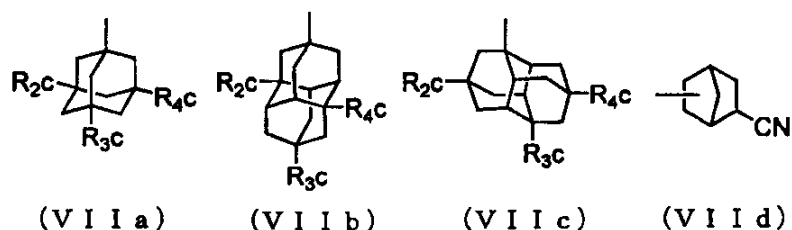
【0251】

樹脂（B）は、一般式（A I）及び（V I）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（V I I a）～（V I I d
）で表される部分構造が好ましい。

40

【0252】

【化61】



【0253】

50

一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於いて、

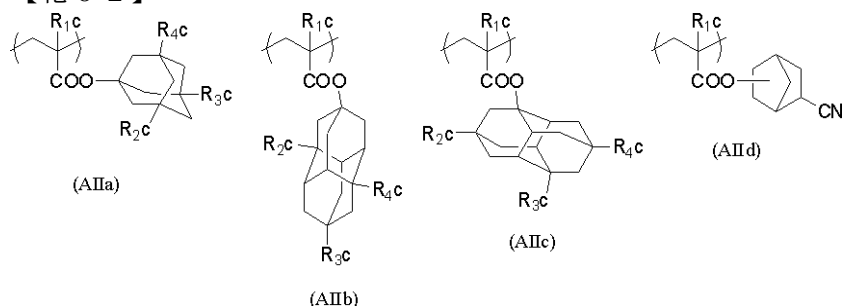
$R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式 (V I I a) に於いて、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

【0254】

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

【0255】

【化62】



【0256】

一般式 (A I I a) ~ (A I I d) 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。

【0257】

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

【0258】

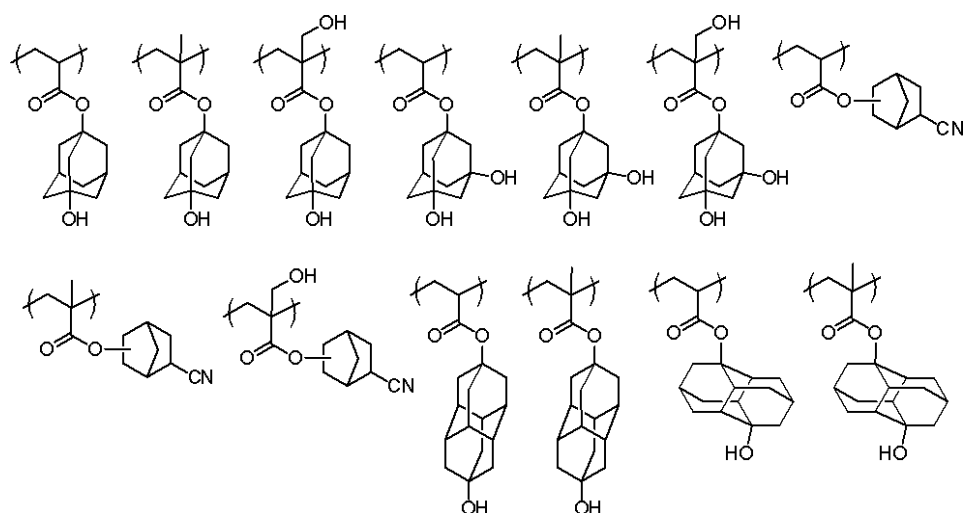
樹脂 (B) は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 40 mol % が好ましく、より好ましくは 5 ~ 30 mol %、更に好ましくは 10 ~ 25 mol % である。

【0259】

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

【0260】

【化63】



【0261】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、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、更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、連結基は単環又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。

【0262】

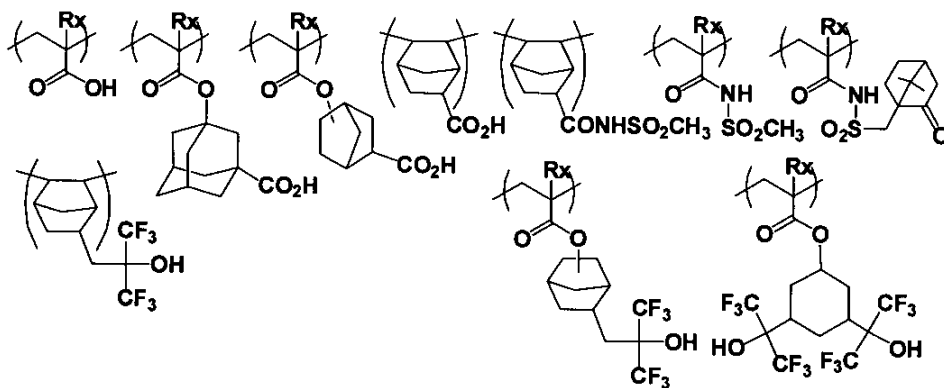
樹脂（B）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（B）中の全繰り返し単位に対し、1～20mol%が好ましく、より好ましくは3～15mol%、更に好ましくは5～10mol%である。

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

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

【0263】

【化64】

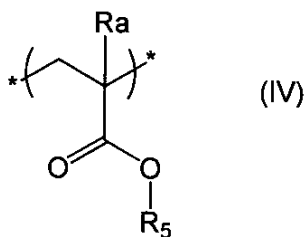


【0264】

本発明の樹脂（B）は、更に極性基（例えば、前記アルカリ可溶性基、水酸基、シアノ基等）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（IV）で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0265】

【化65】



【0266】

上記一般式（IV）中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R a_2$ 基を表す。式中、R a₂ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R a は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0267】

R₅ 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 3～12 のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数 3～12 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 3～7 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。

10

【0268】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ [2, 2, 2] オクタン環、ビスシクロ [3, 2, 1] オクタン環等）などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5, 2, 1, 0², 6] デカン、トリシクロ [4, 3, 1, 1², 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, 1², 5, 1⁷, 1⁰] ドデカン、パーヒドロ-1, 4-メタノー-5, 8-メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの 5～8 員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

20

【0269】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ [5, 2, 1, 0², 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。

【0270】

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、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換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更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、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基を挙げることができる。

30

【0271】

上記水素原子が置換された基としては、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。

40

【0272】

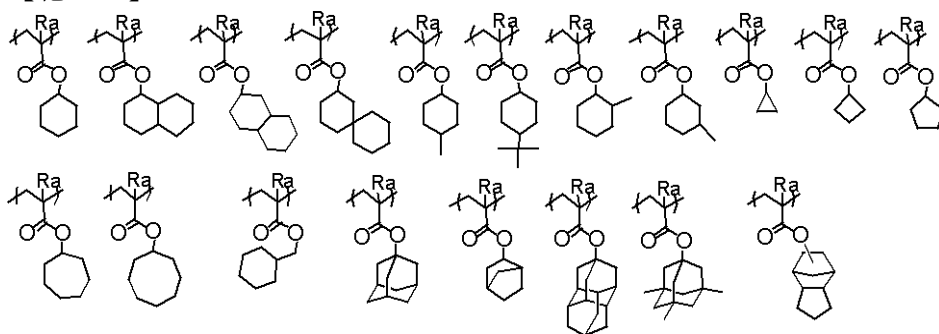
樹脂 (B) は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、1～40 モル % が好ましく、より好ましくは 2～20 モル % である。

50

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実例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

【0273】

【化66】



10

【0274】

本発明の組成物に用いられる樹脂（B）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、更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。

【0275】

20

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。

【0276】

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

【0277】

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。

30

【0278】

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。

【0279】

本発明の組成物に用いられる樹脂（B）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、更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。

【0280】

40

本発明の組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（B）は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂（B）の全繰り返し中、芳香族基を有する繰り返し単位が全体の5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂（B）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

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

【0281】

本発明の組成物に用いられる樹脂（B）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（

50

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。また、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も好ましい。

10

【0282】

本発明の組成物に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(B)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、酸分解性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。

【0283】

ヒドロキシスチレン系の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。

20

【0284】

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

30

【0285】

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℃、更に好ましくは60~100℃である。

40

【0286】

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下するこ

50

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ろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶或いは不溶の溶媒（貧溶媒）を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

【0287】

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

10

【0288】

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

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

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

20

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

【0289】

また、組成物の調製後に樹脂が凝集することなどを抑制する為に、例えば、特開2009-037108号公報に記載のように、合成された樹脂を溶剤に溶解して溶液とし、その溶液を30℃～90℃程度で30分～4時間程度加熱するような工程を加えてもよい。

30

【0290】

本発明の樹脂（B）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、更に好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは3,000～11,000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。

40

【0291】

分散度（分子量分布）は、通常1.0～3.0であり、好ましくは1.0～2.6、更に好ましくは1.0～2.0、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、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0292】

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

また、本発明の樹脂（B）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明における樹脂（B）以外の他の樹脂を

50

併用してもよい。本発明における樹脂（B）以外の他の樹脂としては、前述した樹脂（B）が含有しうる繰返し単位を含有してもよい酸分解性樹脂、またその他の公知の酸分解性樹脂を挙げることができる。

【0293】

〔3〕疎水性樹脂

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、特に液浸露光に適用する際、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疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（HR）」ともいう）を含有してもよい。これにより、膜表層に疎水性樹脂（HR）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角を向上させ、液浸液追従性を向上させることができる。

10

疎水性樹脂（HR）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。

【0294】

疎水性樹脂は、典型的には、フッ素原子及び／又は珪素原子を含んでいる。疎水性樹脂（HR）に於けるフッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

【0295】

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

20

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、更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又は多環のシクロアルキル基であり、更に他の置換基を有していてもよい。

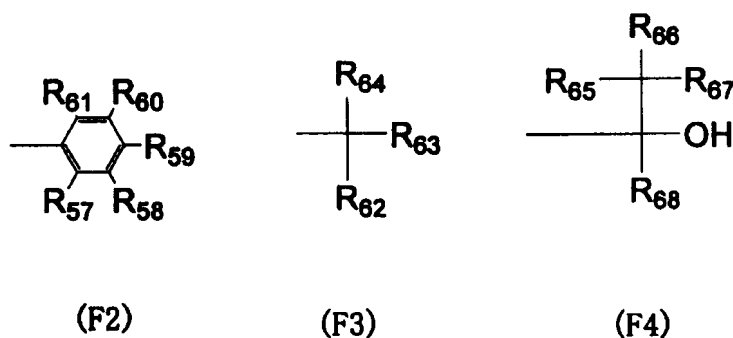
フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更に他の置換基を有していてもよい。

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

30

【0296】

【化67】



40

【0297】

一般式（F2）～（F4）中、

R₅₇～R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖若しくは

50

分岐)を表す。但し、 $R_{57} \sim R_{61}$ の少なくとも1つ、 $R_{62} \sim R_{64}$ の少なくとも1つ及び $R_{65} \sim R_{68}$ 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。

$R_{57} \sim R_{61}$ 及び $R_{65} \sim R_{67}$ 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更に好ましい。 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。

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。

10

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

20

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

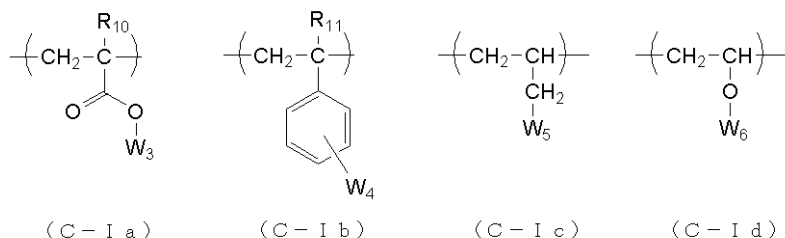
フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、あるいはこれらの2つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

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。

30

【0298】

【化68】



40

【0299】

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

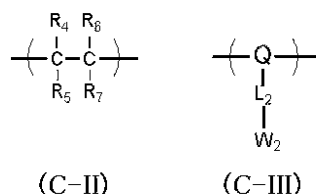
$W_3 \sim W_6$ は、各々独立に、少なくとも1つ以上のフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記(F2)~(F4)の原子団が挙げられる。

また、疎水性樹脂は、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。

50

【0300】

【化69】



【0301】

10

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

ただし、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_7$ の少なくとも1つはフッ素原子を表す。 R_4 と R_5 若しくは R_6 と R_7 は環を形成していてもよい。

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。

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、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R})-$ (式中、 R は水素原子又はアルキルを表す)、 $-\text{NHSO}_2-$ 又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基を示す。

20

Q は脂環式構造を表す。脂環式構造は置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、多環型の場合は有橋式であってもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数5以上のビスシクロ、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。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が、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。

30

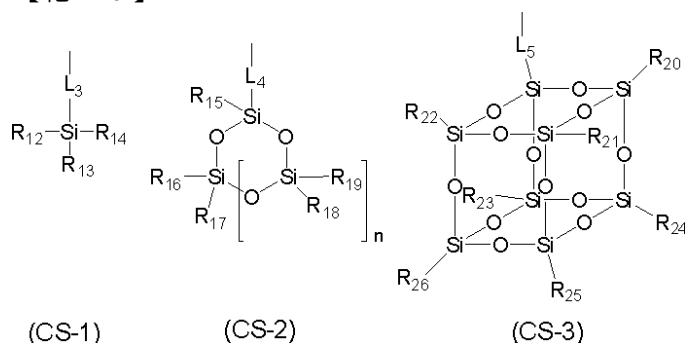
疎水性樹脂は、珪素原子を含有してもよい。

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

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

【0302】

【化70】



40

【0303】

一般式 (CS-1) ～ (CS-3) に於いて、

50

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

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

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。

【0304】

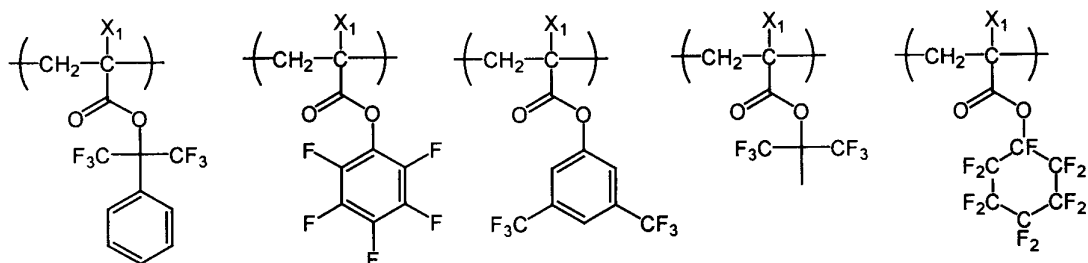
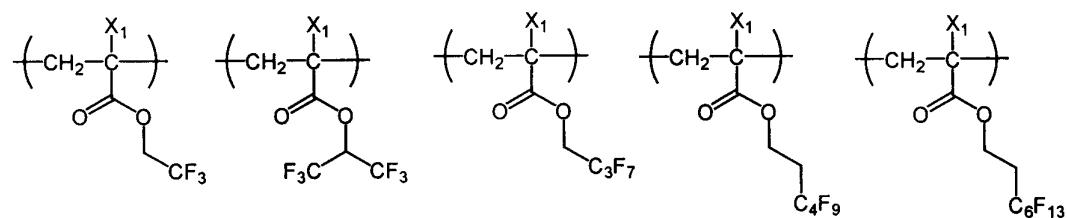
フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位は（メタ）アクリレート系繰り返し単位であることが好ましい。

10

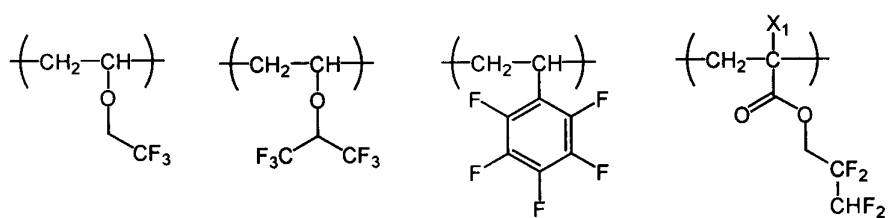
以下、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表し、 X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【0305】

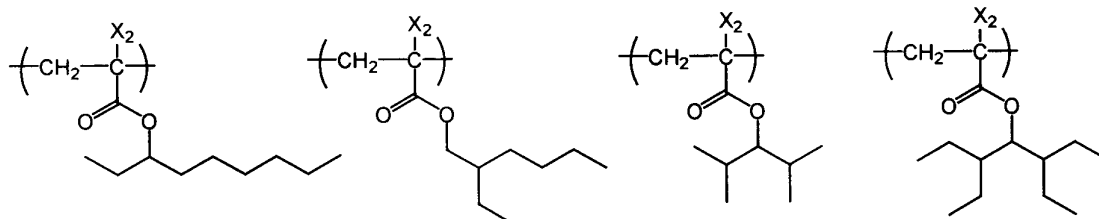
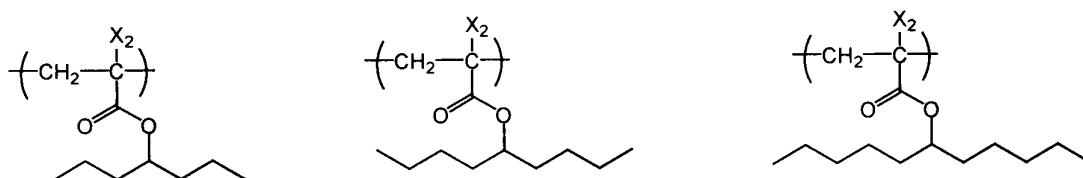
【化 7 1】



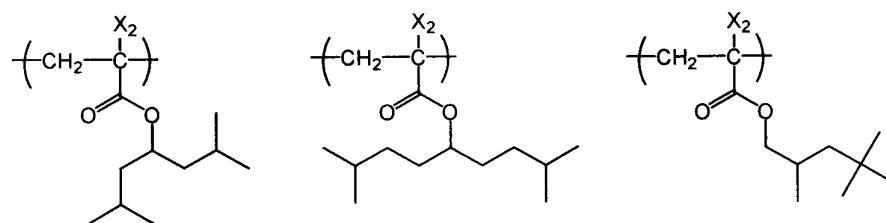
10



20



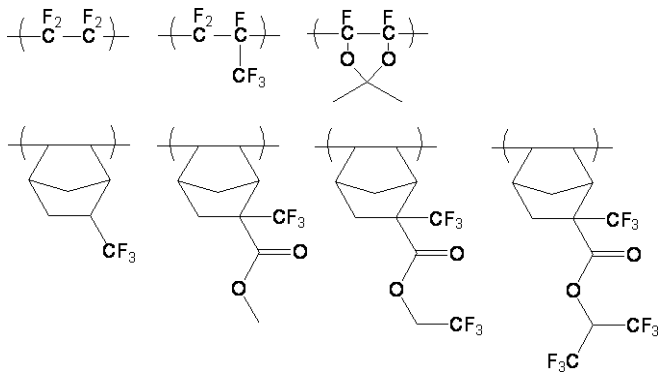
30



40

【 0 3 0 6】

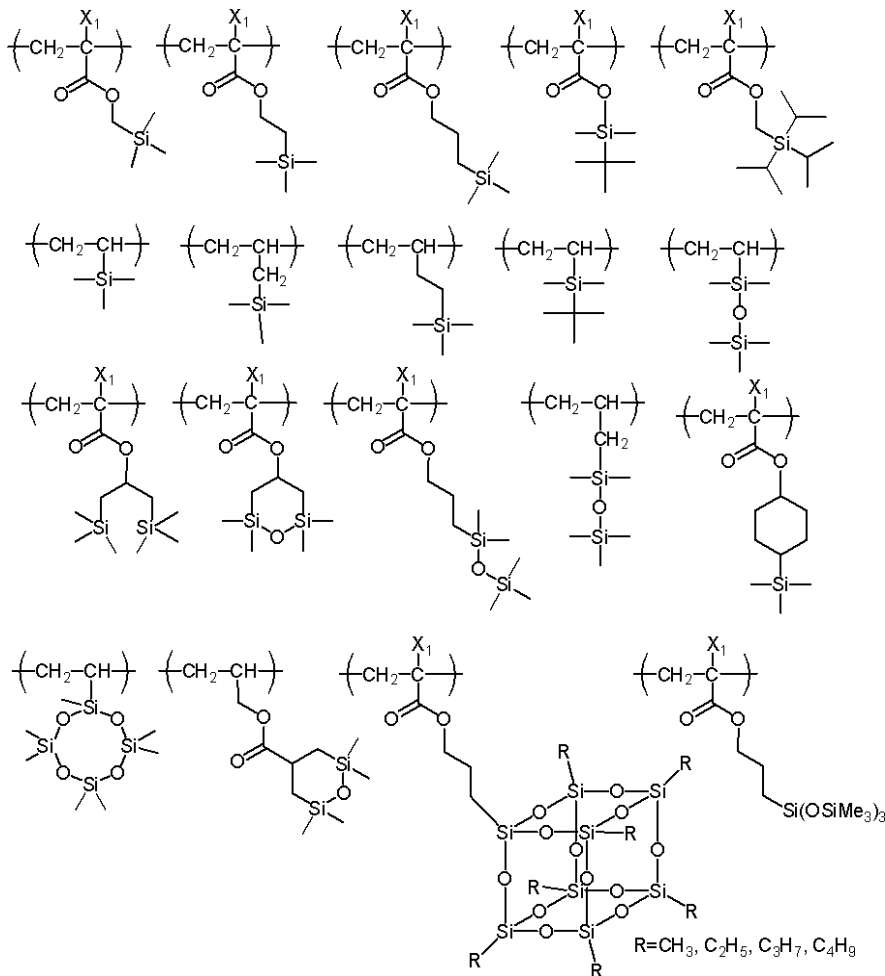
【化 7 2】



10

【 0 3 0 7】

【化 7 3】



20

30

【 0 3 0 8】

疎水性樹脂は、下記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を有する繰り返し単位 (b) を有することが好ましい。

40

(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增大する基 (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增大する基

【 0 3 0 9】

繰り返し単位 (b) としては、以下の類型が挙げられる。

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

・ 上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を有し、かつ、フッ素

50

原子及び珪素原子を有さない繰返し単位 (b*)

・ 1つの側鎖上に上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有し、かつ、同一繰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返し単位 (b'')

【0310】

疎水性樹脂は、繰返し単位 (b) として繰返し単位 (b')

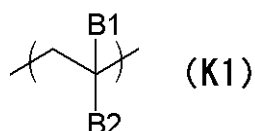
すなわち、上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する繰返し単位 (b) が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することがより好ましい。

なお、疎水性樹脂が、繰返し単位 (b*) を有する場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位 (前記繰返し単位 (b'), (b'')) とは異なる繰返し単位) とのコポリマーであることが好ましい。また、繰返し単位 (b'') における、上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する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は上記 (x) ~ (z) からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する部分構造、B2はフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する部分構造を表す。

【0311】

【化74】



【0312】

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

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

【0313】

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。

【0314】

アルカリ可溶性基 (x) を有する繰返し単位 (bx) としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰返し単位などが挙げられ、更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。

【0315】

繰返し単位 (bx) が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位である場合 (すなわち、前記繰返し単位 (b') 又は (b'')) に相当する場合)、繰返し単位 (bx) におけるフッ素原子を有する部分構造としては、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位において挙げたものと同様の

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

【0316】

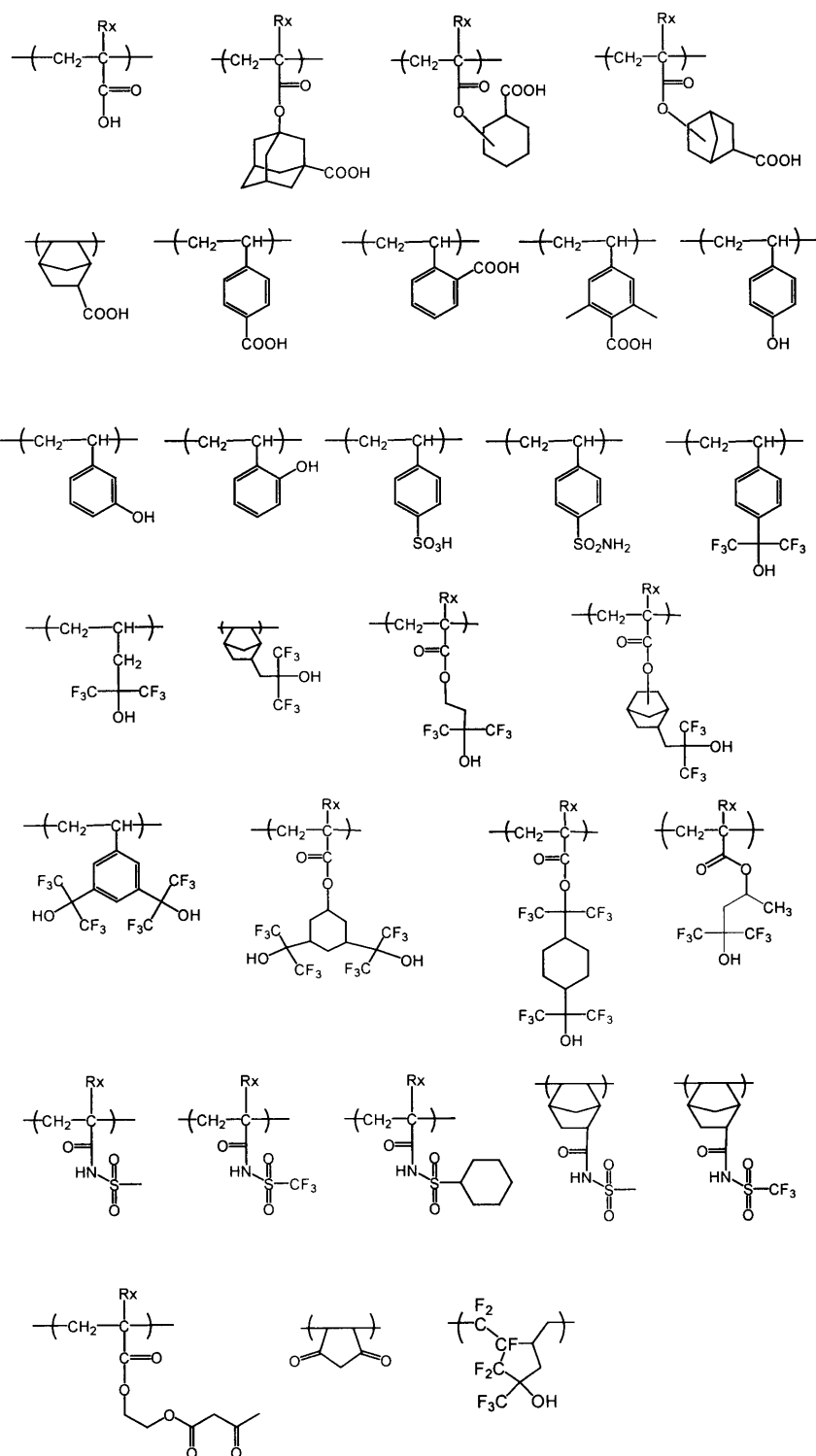
アルカリ可溶性基 (x) を有する繰り返し単位 (b x) の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 50 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 35 mol %、更に好ましくは 5 ~ 20 mol % である。

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

【0317】

【化 7 5】

式中 R_x はH、 CH_3 、 CF_3 、 CH_2OH を表す。



10

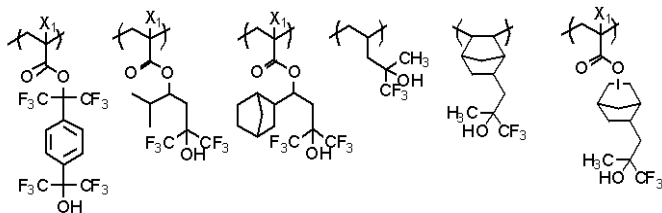
20

30

40

【0 3 1 8】

【化 7 6】



【0319】

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

10

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。

【0320】

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

20

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

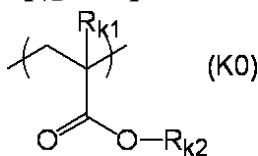
【0321】

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

【0322】

30

【化 7 7】



【0323】

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。

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。

40

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

【0324】

【化 7 8】



【0325】

一般式 (KA-1) 又は (KB-1) における X は、カルボン酸エステル基： $-\text{COO}$

50

一、酸無水物基： $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ 、酸イミド基： $-\text{NHCONH}-$ 、カルボン酸チオエステル基： $-\text{COS}-$ 、炭酸エステル基： $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、硫酸エステル基： $-\text{OSO}_2\text{O}-$ 、スルホン酸エステル基： $-\text{SO}_2\text{O}-$ 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。

なお、繰り返し単位 (by) は、一般式 (KA-1) 又は (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。

10

一般式 (KA-1) 又は (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疎水性樹脂の主鎖に連結している。

【0326】

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。

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)、及び酸無水物基、炭酸エステル基である。より好ましくはカルボン酸エステル基である。

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 $\text{Z}_{\text{k a 1}}$ を $n_{\text{k a}}$ 個有していてもよい。

20

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

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

$n_{\text{k a}}$ 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、更に好ましくは 1 ~ 4 の整数、最も好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

【0327】

$\text{Z}_{\text{k a 1}}$ 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。なお、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

30

【0328】

$\text{Z}_{\text{k a 1}}$ は好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシ基、又は電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又は電子求引性基である。なお、エーテル基としては、アルキル基又はシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基は前記と同義である。

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

$\text{Z}_{\text{k a 1}}$ としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、更に好ましくは 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、 s -e-c-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、更に好ましくは 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。

40

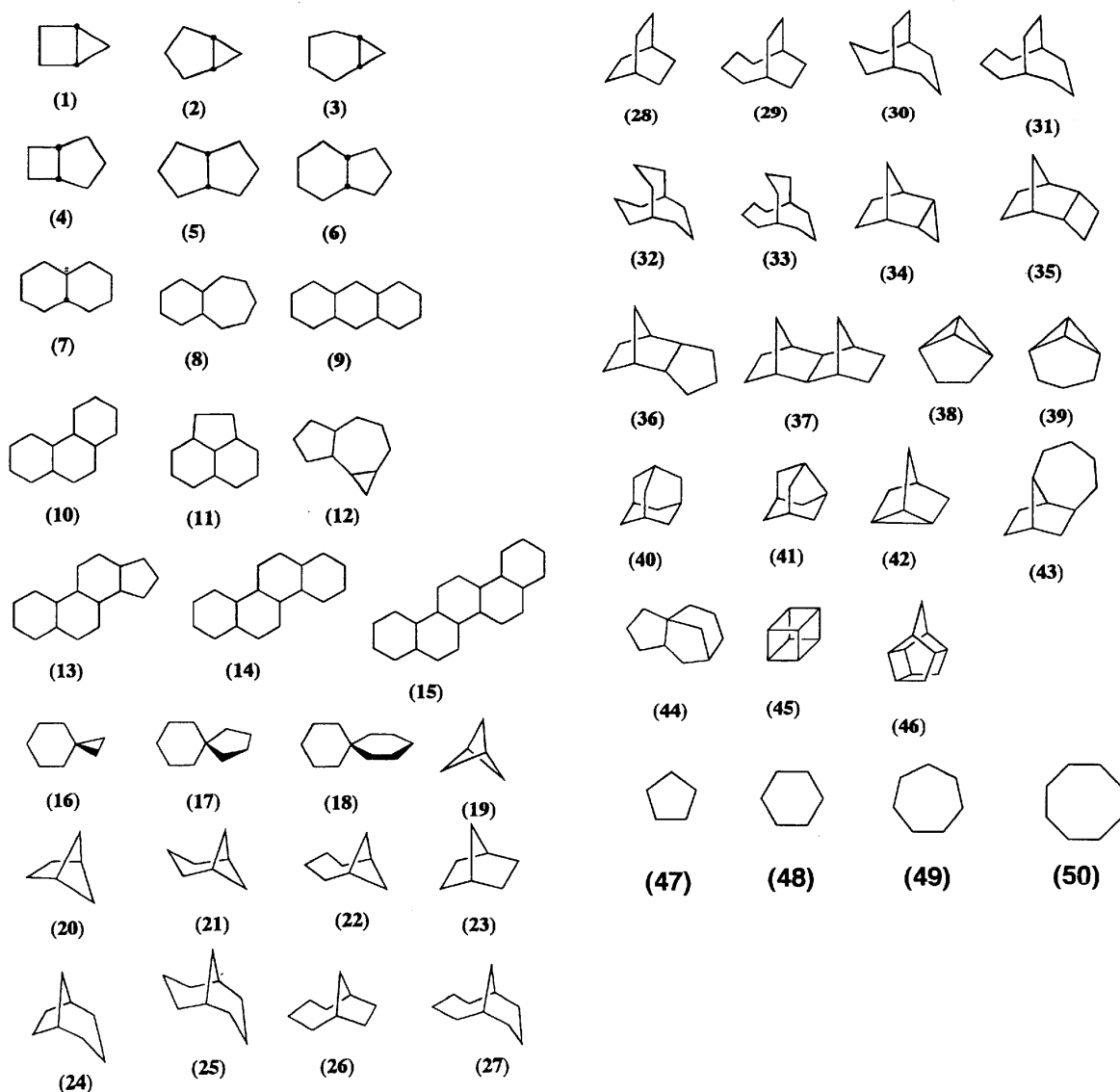
$\text{Z}_{\text{k a 1}}$ としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でもよく、

50

多環型でもよい。多環型の場合、シクロアルキル基は有橋式であってもよい。即ち、この場合、シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数5以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。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、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基が挙げられる。シクロアルキル基としては下記構造も好ましい。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が、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。

【0329】

【化79】



【0330】

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。

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキ

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

【0331】

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

【0332】

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。

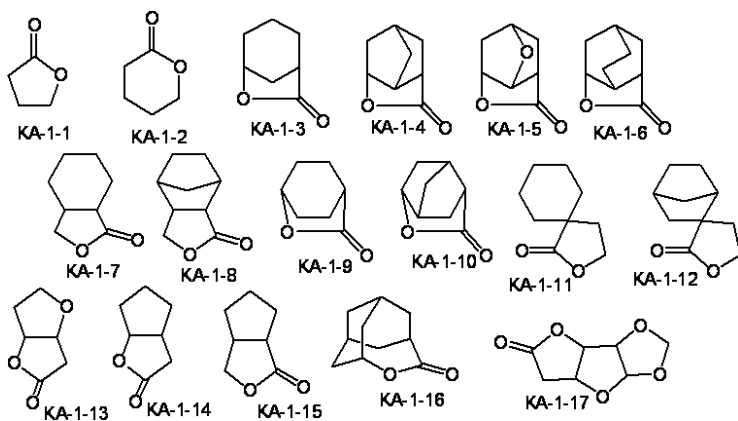
なお、下記（KA-1-1）～（KA-1-17）におけるように、一般式（KA-1）で表される部分構造としての5～7員環ラクトン環に、ビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環していることが好ましい。

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

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。

【0333】

【化80】



【0334】

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

k_{a1} と同様のものが挙げられる。

【0335】

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。

【0336】

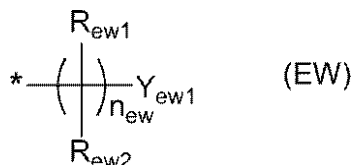
一般式 (KB-1) における Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、電子求引性基を表す。

【0337】

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、又は (KB-1) 中の X に直結している結合手を表す。

【0338】

【化81】



【0339】

式 (EW) 中、

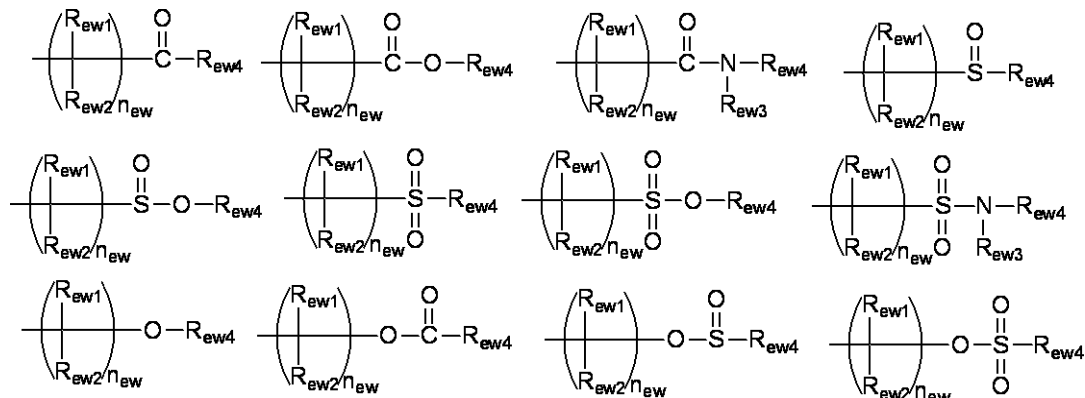
R_{ew1} 、 R_{ew2} は、各々独立して任意の置換基を表し、例えば水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

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

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

【0340】

【化82】



【0341】

Y_{ew1} が 2 個以上の基である場合、残る結合手は、任意の原子又は置換基との結合を形成するものである。 Y_{ew1} 、 R_{ew1} 、 R_{ew2} の少なくとも何れかの基が更なる置換基を介して疎水性樹脂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、又は、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ（シクロ）アルキル基又はハロアリール基である。

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

【0342】

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

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

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

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

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

【0343】

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

【0344】

なお、繰返し単位 (by) 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。

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

【0345】

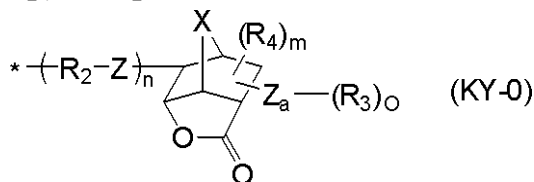
また、繰返し単位 (by) が、上記繰返し単位 ($b*$) 又は繰返し単位 (b'') に該当し、かつ、一般式 $(KA-1)$ で表される部分構造を有する場合、一般式 $(KA-1)$ で表される部分構造は、極性変換基が、一般式 $(KA-1)$ で示す構造における $-COO-$ で表される部分構造であることがより好ましい。

【0346】

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

【0347】

【化 8 3】



【0348】

一般式（KY-0）に於いて、

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

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

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

X は、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

* は、樹脂の主鎖又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。

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

【0349】

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

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

R₄ 及び R としてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、具体例は、上記した Z_{k a 1} としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

R₄ としてのアシル基としては、炭素数 1～6 のものが好ましく、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基などを挙げることができる。

R₄ としてのアルコキシ基及びアルコキシカルボニル基におけるアルキル部位としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル部位を挙げることができ、アルキル部位の好ましい炭素数、及び、具体例は、上記した Z_{k a 1} としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

X としてのアルキレン基としては、鎖状若しくは環状アルキレン基を挙げることができ、好ましい炭素数及びその具体例は、R₂ としての鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

【0350】

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

ルカリ現像後のレジスト膜の水との後退接触角を下げる事が出来る。アルカリ現像後における膜の水との後退接触角が下がることは、現像欠陥の抑制の観点から好ましい。

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

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

10

疎水性樹脂のアルカリ現像液に対する加水分解速度は 0.001 nm/秒 以上であることが好ましく、 0.01 nm/秒 以上であることがより好ましく、 0.1 nm/秒 以上であることが更に好ましく、 1 nm/秒 以上であることが最も好ましい。

ここで疎水性樹脂のアルカリ現像液に対する加水分解速度は 23°C の TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）（ $2.38\text{ 質量}\%$ ）に対して、疎水性樹脂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。

【0351】

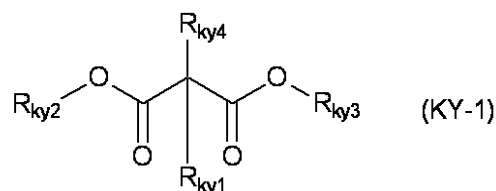
また、繰り返し単位（b y）は、少なくとも2つ以上の極性変換基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。

繰り返し単位（b y）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。

20

【0352】

【化84】



30

【0353】

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、又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。

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、又は、前記 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ（シクロ）アルキル基又はハロアリール基である。好ましくは R_{ky3} がハロゲン原子、又は、前記 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ（シクロ）アルキル基又はハロアリール基であり、 R_{ky2} は R_{ky1} と連結してラクトン環を形成するか、ハロゲン原子を有さない電子求引性基である。

40

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。

【0354】

50

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。

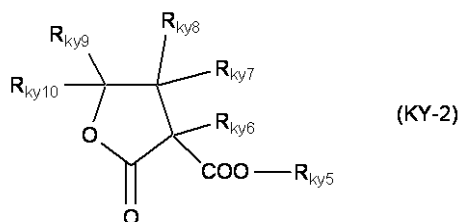
【0355】

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。

【0356】

10

【化85】



【0357】

20

式 (KY-2) 中、

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

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

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

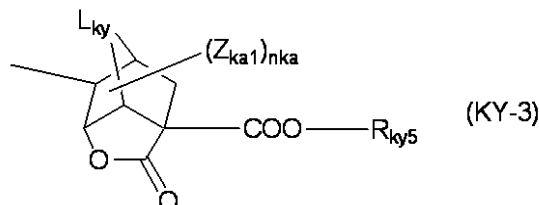
$R_{ky5} \sim R_{ky10}$ は具体的には式 (KA-1) における Z_{ka1} と同様の基が挙げられる。

30

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。

【0358】

【化86】



40

【0359】

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

【0360】

繰り返し単位 (b) は、付加重合、縮合重合、付加縮合、等、重合により得られる繰り返し

50

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返し単位、ノルボルネン系繰返し単位、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）の繰返し単位、等を挙げることが出来、アクリレート系繰返し単位、スチレン系繰返し単位、ビニルエーテル系繰返し単位、ノルボルネン系繰返し単位が好ましく、アクリレート系繰返し単位、ビニルエーテル系繰返し単位、ノルボルネン系繰返し単位が好ましく、アクリレート系繰返し単位が最も好ましい。

【0361】

10

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

【0362】

20

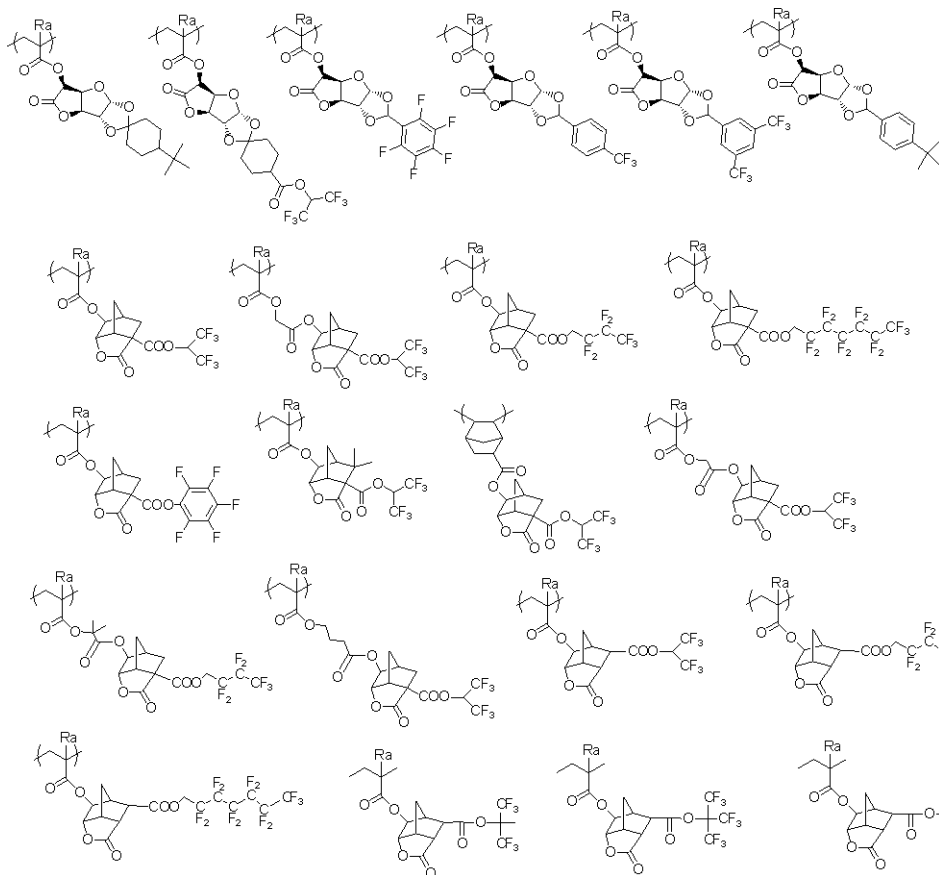
疎水性樹脂に於ける、繰返し単位（b y）の含有量は、疎水性樹脂中の全繰返し単位に対し、10～100mol%が好ましく、より好ましくは20～99mol%、更に好ましくは30～97mol%、最も好ましくは40～95mol%である。

アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有する繰返し単位（b y）の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

以下に示す具体例において、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。

【0363】

【化 8 7】

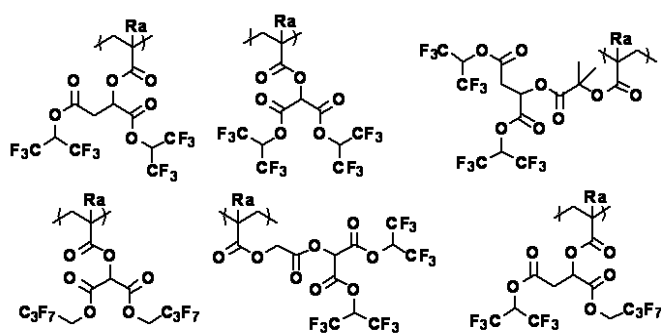


10

20

【 0 3 6 4】

【化 8 8】



30

【 0 3 6 5】

上述したような極性変換基 (y) を有する繰り返し単位 (b y) に対応するモノマーの合成方法としては、例えば、国際公開第 2010/067905 号、又は国際公開第 2010/067905 号等に記載の方法を参考にして合成することができる。

40

【 0 3 6 6】

疎水性樹脂に於ける、酸の作用により分解する基 (z) を有する繰り返し単位 (b z) は、樹脂 (B) 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。

【 0 3 6 7】

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

50

前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式 (C S - 1) ~ (C S - 3) で表される基を挙げることができる。

【0368】

疎水性樹脂に於ける、酸の作用により分解する基 (z) を有する繰り返し単位 (bz) の含有量は、疎水性樹脂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。

【0369】

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

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

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

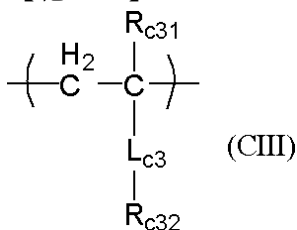
繰り返し単位 (b'') の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対し、1~100mol%が好ましく、より好ましくは3~99mol%、更に好ましくは5~97mol%、最も好ましくは10~95mol%である。

【0370】

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

【0371】

【化89】



【0372】

一般式 (C I I I) に於いて、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基 (フッ素原子等で置換されていても良い)、シアノ基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} 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、珪素原子を含む基等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。

【0373】

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

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。

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。

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

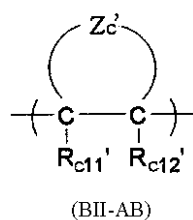
L_{c3} の 2 価の連結基は、アルキレン基（好ましくは炭素数 1 ～ 5）、オキシ基、フェニレン基、エステル結合（ $-COO-$ で表される基）が好ましい。

【0374】

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

【0375】

【化90】



【0376】

式（BII-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。

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。

【0377】

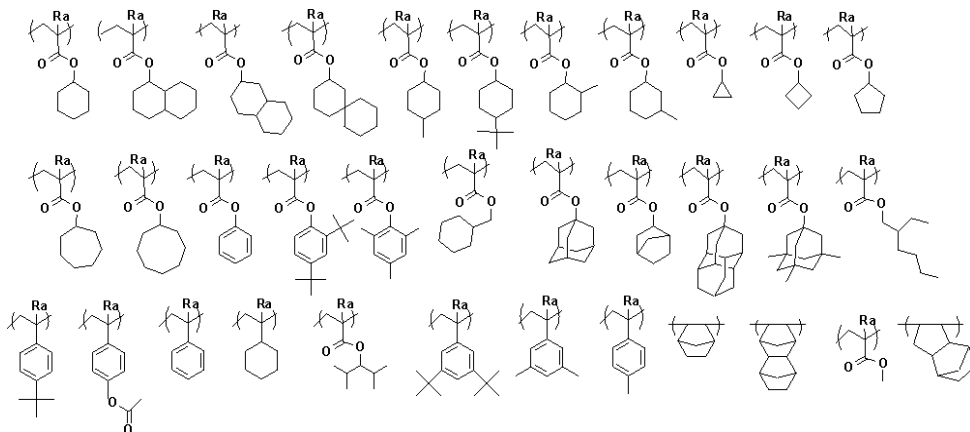
一般式（CIII）、（BII-AB）で表される繰り返し単位における各基が、フッ素原子又は珪素原子を含む基で置換されている場合、その繰り返し単位は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位にも相当する。

【0378】

以下に一般式（CIII）、（BII-AB）で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。なお、 R_a が CF_3 である場合の繰り返し単位は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位にも相当する。

【0379】

【化91】



【0380】

10

20

30

40

50

疎水性樹脂は、上述した樹脂（Ｂ）と同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が０～１０質量％であることが好ましく、より好ましくは０～５質量％、０～１質量％が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のないレジスト組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（ M_w/M_n 、分散度ともいう）は、１～３の範囲が好ましく、より好ましくは１～２、更に好ましくは１～１．８、最も好ましくは１～１．５の範囲である。

【０３８１】

疎水性樹脂は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

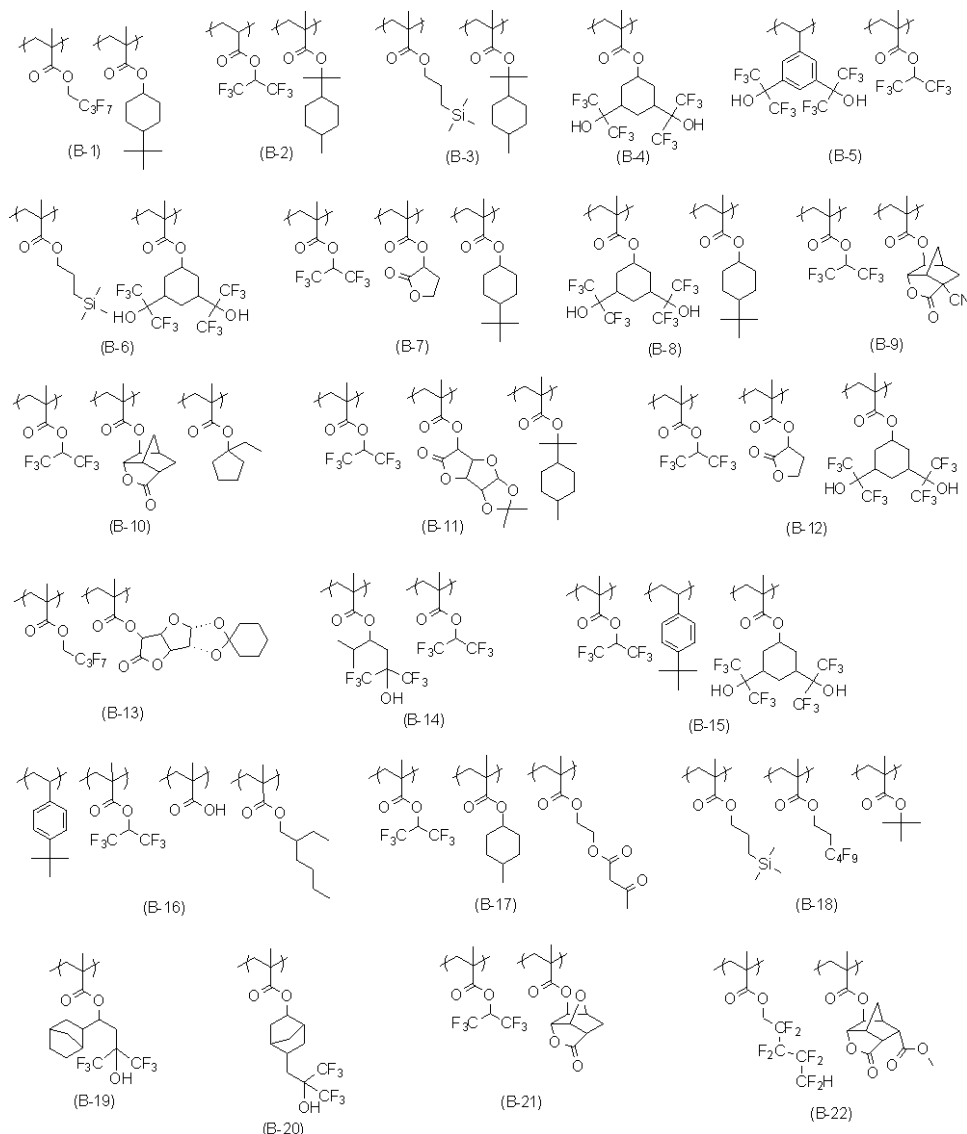
反応溶媒、重合開始剤、反応条件（温度、濃度等）、及び、反応後の精製方法は、上述した樹脂（Ｂ）で説明した内容と同様である。

【０３８２】

以下に疎水性樹脂（ＨＲ）の具体例を示す。また、下記の表１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、分散度を示す。

【０３８３】

【化９２】



10

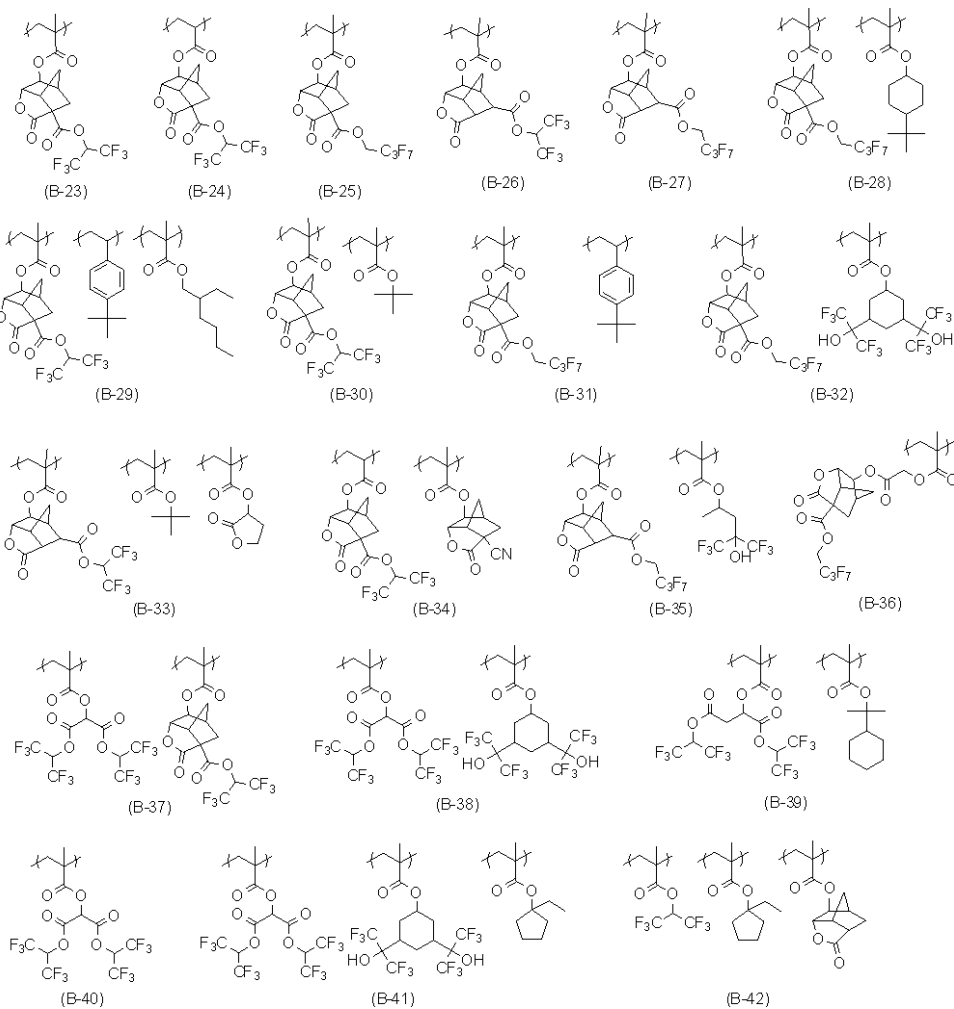
20

30

40

50

【化 9 3】

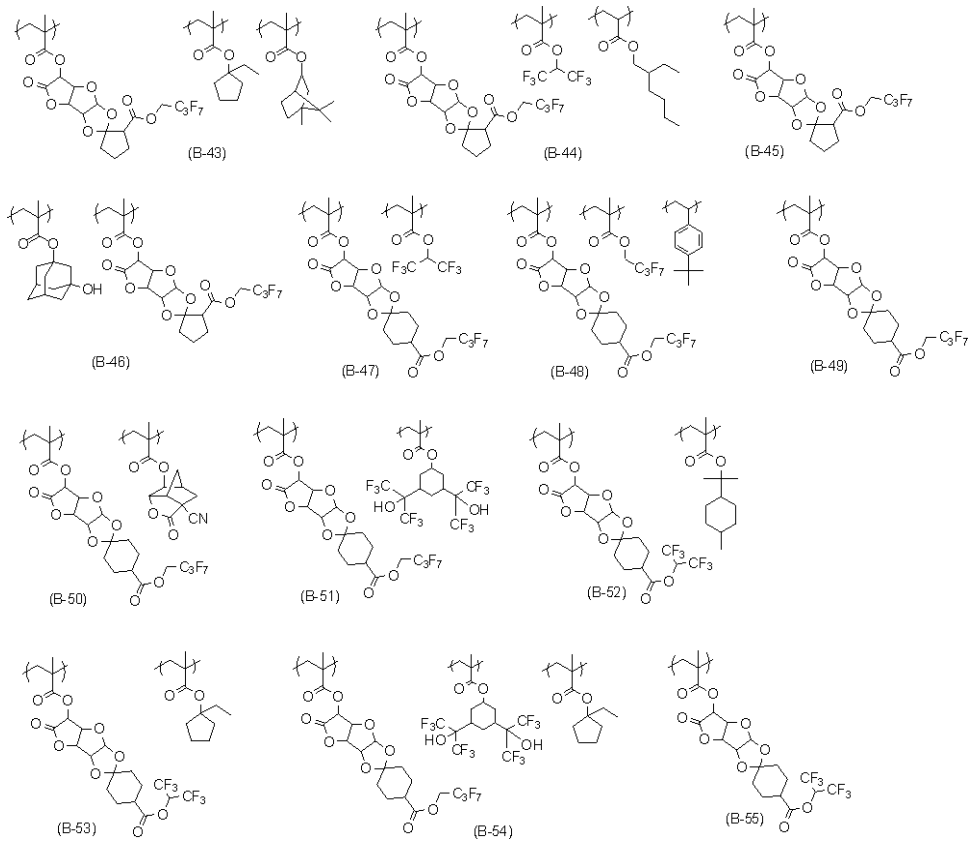


【 0 3 8 5 】

20

30

【化 9 4】



10

20

【 0 3 8 6 】

【表 1】

表1

ポリマー	組成比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
B-1	50/50	6000	1.5
B-2	30/70	6500	1.4
B-3	45/55	8000	1.4
B-4	100	15000	1.7
B-5	60/40	6000	1.4
B-6	40/60	8000	1.4
B-7	30/40/30	8000	1.4
B-8	60/40	8000	1.3
B-9	50/50	6000	1.4
B-10	40/40/20	7000	1.4
B-11	40/30/30	9000	1.6
B-12	30/30/40	6000	1.4
B-13	60/40	9500	1.4
B-14	60/40	8000	1.4
B-15	35/35/30	7000	1.4
B-16	50/40/5/5	6800	1.3
B-17	20/30/50	8000	1.4
B-18	25/25/50	6000	1.4
B-19	100	9500	1.5
B-20	100	7000	1.5
B-21	50/50	6000	1.6
B-22	40/60	9600	1.3
B-23	100	20000	1.7
B-24	100	25000	1.4
B-25	100	15000	1.7
B-26	100	12000	1.8
B-27	100	18000	1.3
B-28	70/30	15000	2.0

ポリマー	組成比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
B-29	80/15/5	18000	1.8
B-30	60/40	25000	1.8
B-31	90/10	19000	1.6
B-32	60/40	20000	1.8
B-33	50/30/20	11000	1.6
B-34	60/40	12000	1.8
B-35	60/40	15000	1.6
B-36	100	22000	1.8
B-37	20/80	35000	1.6
B-38	30/70	12000	1.7
B-39	30/70	9000	1.5
B-40	100	9000	1.5
B-41	40/15/45	12000	1.9
B-42	30/30/40	13000	2.0
B-43	40/40/20	23000	2.1
B-44	65/30/5	25000	1.6
B-45	100	15000	1.7
B-46	20/80	9000	1.7
B-47	70/30	18000	1.5
B-48	60/20/20	18000	1.8
B-49	100	12000	1.4
B-50	60/40	20000	1.6
B-51	70/30	33000	2.0
B-52	60/40	19000	1.8
B-53	50/50	15000	1.5
B-54	40/20/40	35000	1.9
B-55	100	16000	1.4

30

40

【 0 3 8 7 】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを含有する疎水性の疎水性樹脂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疎水性樹脂が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するベーク後且つ露光前における該膜表面の後退接触角を向上させ、液浸液追

50

随性を向上させることができる。

【0388】

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

【0389】

疎水性樹脂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。

10

【0390】

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従して、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従する性能がレジストには求められる。

【0391】

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

20

【0392】

疎水性樹脂がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂の分子量に対し、 $5 \sim 80$ 質量%であることが好ましく、 $10 \sim 80$ 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、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対し、 $10 \sim 100$ モル%であることが好ましく、 $30 \sim 100$ モル%であることがより好ましい。

疎水性樹脂が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、疎水性樹脂の分子量に対し、 $2 \sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $2 \sim 30$ 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、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対し、 $10 \sim 90$ モル%であることが好ましく、 $20 \sim 80$ モル%であることがより好ましい。

30

【0393】

疎水性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは $1,000 \sim 100,000$ 、より好ましくは $2,000 \sim 50,000$ 、更に好ましくは $3,000 \sim 35,000$ である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

【0394】

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の疎水性樹脂の含有量は、感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、 $0.01 \sim 20$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 15$ 質量%、更に好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量%であり、特に好ましくは $0.2 \sim 8$ 質量%である。

40

疎水性樹脂は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。

【0395】

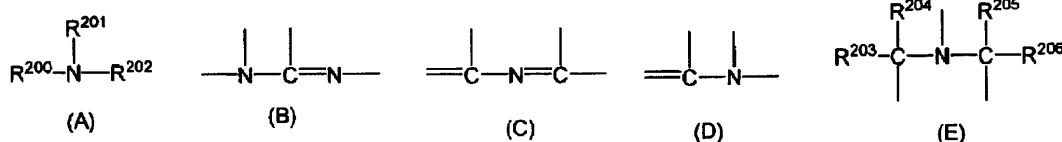
〔4〕塩基性化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、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。

【0396】

【化 9 5】



【0397】

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。

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、又は炭素数 1~20 のシアノアルキル基が好ましい。

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。

【0398】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラズリン、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。

【0399】

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(ト-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(ト-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフ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。

【0400】

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。

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、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でも $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の構造が好ましい。

10

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。

【0401】

これらの塩基性化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくても良いが、含有する場合、塩基性化合物の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂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。

20

【0402】

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。

【0403】

これらの塩基性化合物は下記項目〔5〕に示す低分子化合物(D)に対し、モル比において、低分子化合物(D)／塩基性化合物＝100/0～10/90で用いることが好ましく、100/0～30/70で用いることがより好ましく、100/0～50/50で用いることが特に好ましい。

30

なお、ここでの塩基性化合物は、塩基性化合物でもある場合の(D)窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物を含まない。

【0404】

〔5〕窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物

本発明の組成物は、窒素原子を有し、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。

40

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(F)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。

【0405】

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

【0406】

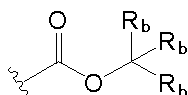
化合物(D)は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバ

50

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。

【0407】

【化96】



(d-1)

【0408】

一般式（d-1）において、

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、又はアルコキシアルキル基を表す。R_bは相互に結合して環を形成していても良い。

10

R_bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシル基、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。R_bが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

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

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

20

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、ノルア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、

30

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ている基等が挙げられる。

40

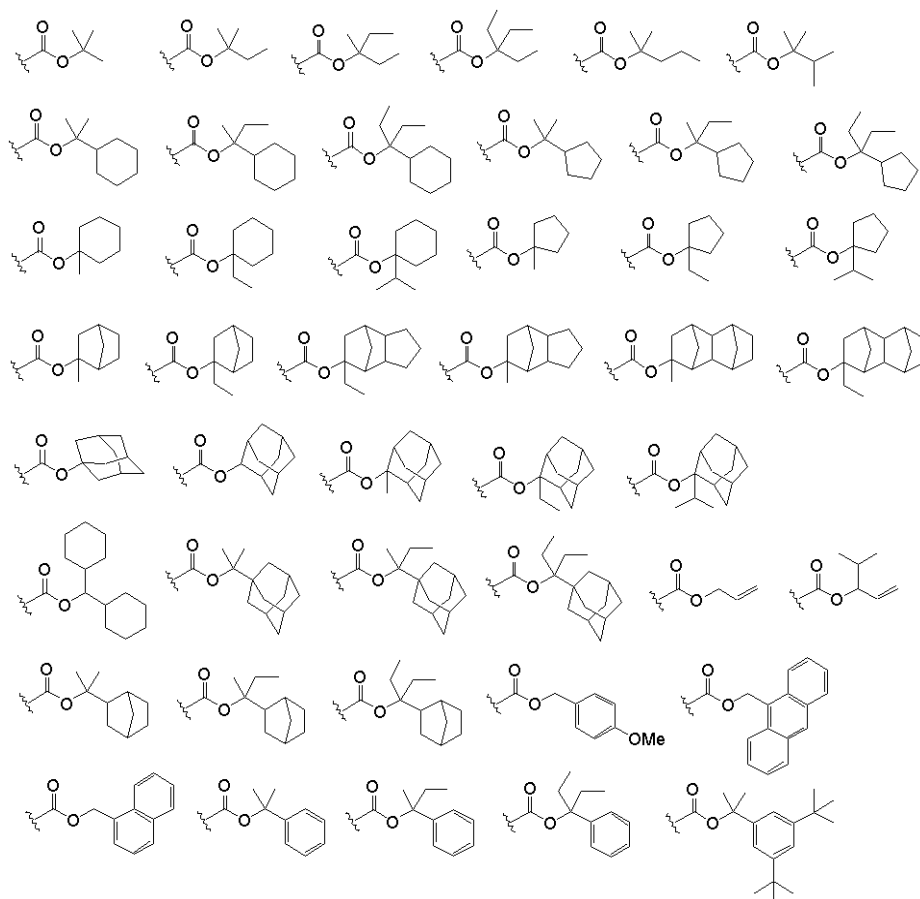
R_bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

2つのR_bが相互に結合して形成する環としては、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等が挙げられる。

一般式（d-1）で表される基の具体的な構造を以下に示す。

【0409】

【化 9 7】



10

20

【0 4 1 0】

化合物（D）は、前記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によって構成することも出来る。

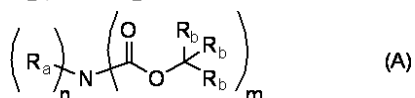
化合物（D）は、下記一般式（A）で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

30

なお、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限り、前記の塩基性化合物に相当するものであってもよい。

【0 4 1 1】

【化 9 8】



【0 4 1 2】

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

40

R_bは、前記一般式（d-1）におけるR_bと同義であり、好ましい例も同様である。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。

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。

【0 4 1 3】

一般式（A）において、R_a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、R_bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が置

50

換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。

前記 R a 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、上記基で置換されていてもよい）の具体例としては、R b について前述した具体例と同様な基が挙げられる。

【0414】

また、前記 R a 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。

10

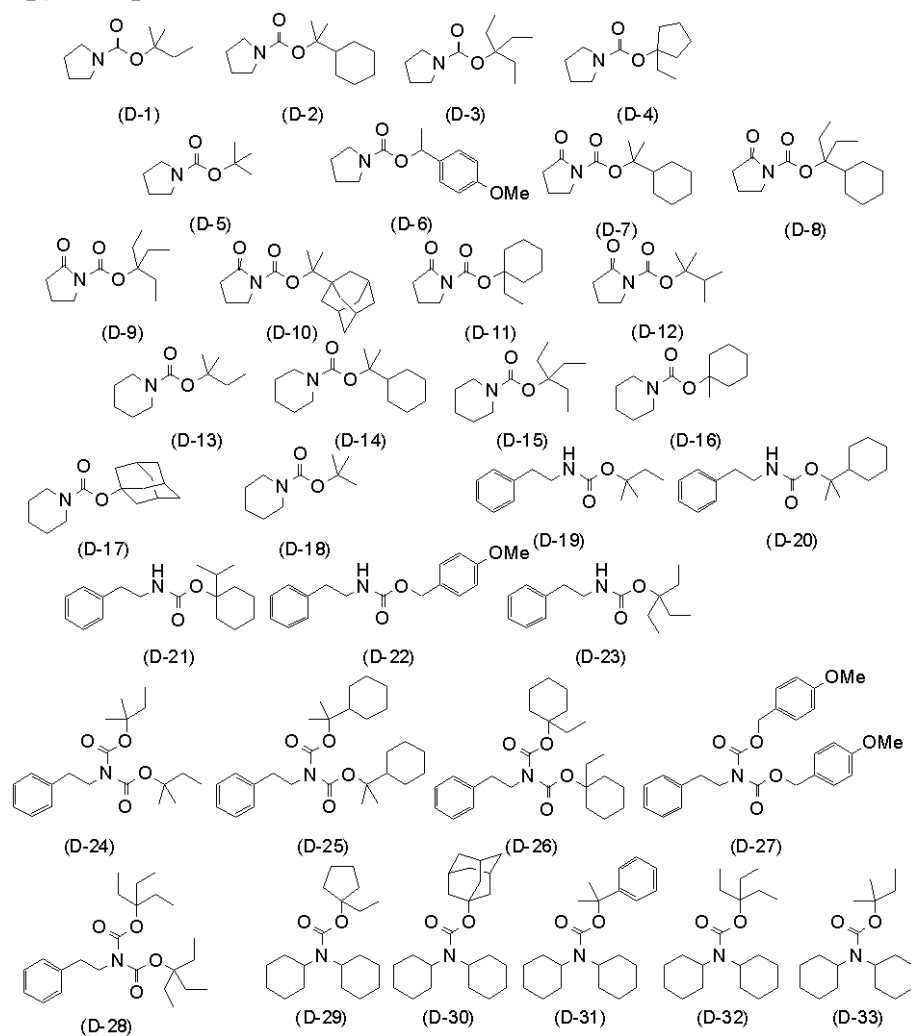
20

【0415】

本発明における特に好ましい化合物（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。

【0416】

【化 9 9】



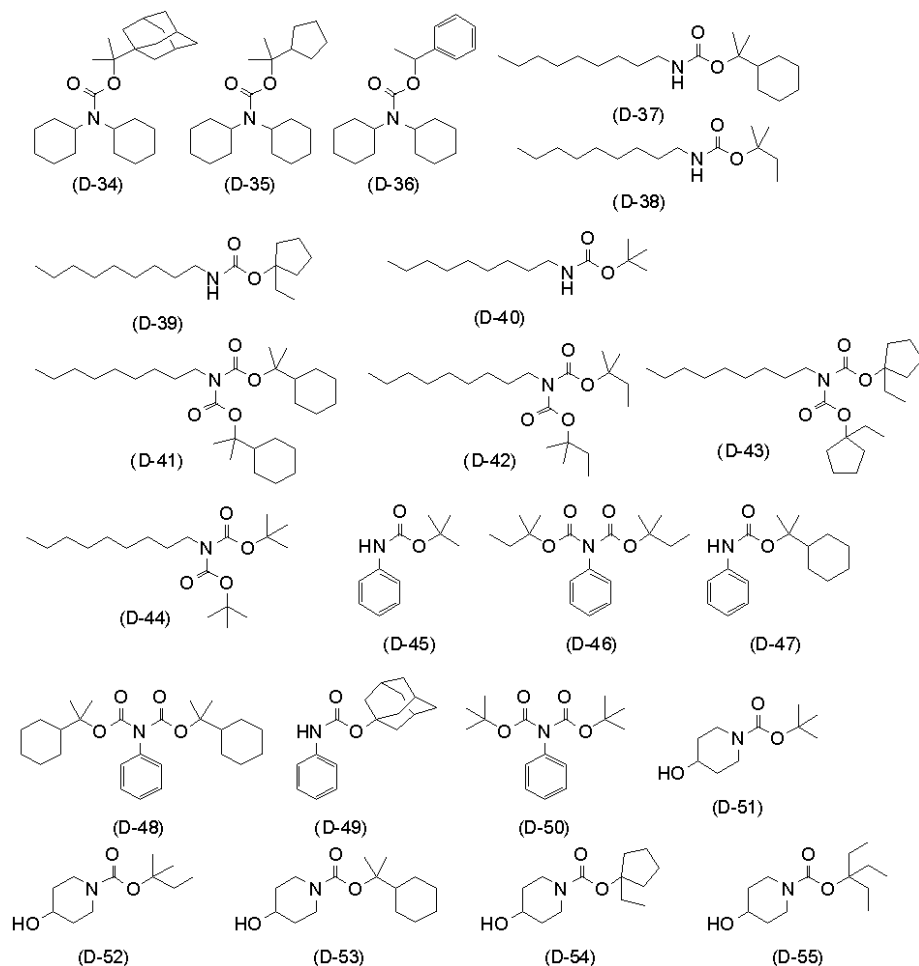
【 0 4 1 7 】

10

20

30

【化 1 0 0】



【 0 4 1 8】

一般式 (A) で表される化合物は、特開 2 0 0 7 - 2 9 8 5 6 9 号公報、特開 2 0 0 9 - 1 9 9 0 2 1 号公報などに基づき合成することができる。

【 0 4 1 9】

本発明において、(D) 窒素原子を有し、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。

【 0 4 2 0】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、(D) 窒素原子を有し、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してもしなくてもよいが、含有する場合、化合物 (D) の含有量は、上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。

【 0 4 2 1】

〔 6〕界面活性剤

本発明の組成物は、更に界面活性剤を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

これらに該当する界面活性剤としては、D I C (株) 製のメガファック F 1 7 6、メガファック R 0 8、OMNOVA 社製の P F 6 5 6、P F 6 3 2 0、トロイケミカル (株) 製のトロイゾル S - 3 6 6、住友スリーエム (株) 製のフロラード F C 4 3 0、信越化学工業 (株) 製のポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 などが挙げられる。

【 0 4 2 2】

また、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。より具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類などが挙げられる。

その他、公知の界面活性剤が適宜使用可能である。使用可能な界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425A1号明細書の[0273]以降に記載の界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は界面活性剤を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、界面活性剤の使用量は、組成物の全固形分に対し、好ましくは0～2質量%、更に好ましくは0.0001～2質量%、特に好ましくは0.0005～1質量%である。

一方、界面活性剤の添加量を10ppm以下、或いは含有しないことも好ましい。これにより疎水性樹脂の表面偏在性があり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることが出来る。

【0423】

〔7〕溶剤

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、通常、溶剤を更に含有する。

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

【0424】

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（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、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。

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（PGME、別名1-メトキシ-2-プロパノール）、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。

【0425】

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。

【0426】

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。

【0427】

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

ーヘプタノン、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。

【0428】

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。

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。

【0429】

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。

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。

【0430】

〔8〕その他成分

本発明の組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸オニウム塩、Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)等に記載の分子量3000以下の溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤などを適宜含有することができる。

【0431】

〔9〕パターン形成方法

本発明のパターン形成方法は、レジスト膜を、露光、現像する工程を含んでいる。

レジスト膜は、上記した本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるものであり、より具体的には、基板上に形成されることが好ましい。本発明のパターン形成方法に於いて、レジスト組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

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

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂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%、更に好ましくは1.0～6.0質量%である。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、支持体に塗布して用いる。フィルターとしては、ポアサイズ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。なお、フィルターは、複数種類を直列又は並列に接続して用いてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。さらに、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

組成物は、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）上にスピナー等の適当な塗布方法により塗布される。その後乾燥し、感光性のレジスト膜を形成することができる。

【0432】

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。なお、電子ビームの照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（PB；Prebake）を含むことも好ましい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（PEB；Post Exposure Bake）を含むことも好ましい。

加熱温度はPB、PEB共に70～120℃で行うことが好ましく、80～110℃で行うことがより好ましい。

加熱時間は30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましく、30～90秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行っても良い。

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

活性光線又は放射線としては特に限定されないが、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV光、電子線等であり、ArFエキシマレーザー、EUV光、電子線が好ましい。

【0433】

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、1～3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もよい。

【0434】

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。

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。

現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

【0435】

リンス工程においては、現像を行ったウェハをリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

【0436】

また、現像工程又は、リンス工程の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

【0437】

なお、感光性膜（レジスト膜）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。

【0438】

活性光線又は放射線の照射時に膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体として好ましくは水である。水は屈折率の温度係数の小ささ、入手の容易さや取り扱いのしやすさの点でも好適である。

また、屈折率が向上できるという点で屈折率1.5以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液でもよく有機溶剤でもよい。

【0439】

液浸液として水を用いる場合、屈折率の向上等を目的とする添加剤を僅かな割合で添加しても良い。添加剤の例としてはシーエムシー出版「液浸リソグラフィのプロセスと材料」の第12章に詳しい。一方、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物の存在は、膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等で精製した純水を用いてもよい。純水の電気抵抗は18.3MQcm以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は20ppb以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

レジスト膜と液浸液との間には、レジスト膜と液浸液との接触を避けるために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト膜上への塗布適性、放射線、特に193nmの波長を有した放射線に対する透明性、及び液浸液難溶性が挙げられる。トップコートとしては、レジスト膜と混合せず、レジスト膜上に均一に塗布できるものを用いることが好ましい。

トップコートは、193nmにおける透明性という観点からは、芳香族を含有しないポ

10

20

30

40

50

リマーが好ましい。このようなポリマーとしては、例えば、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー及びフッ素含有ポリマーが挙げられる。上述した疎水性樹脂は、トップコートとしても好適なものである。トップコートから液浸液へ不純物が溶出すると光学レンズを汚染されるため、トップコートに含まれるポリマーの残留モノマー成分は、少ない方が好ましい。

トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、レジスト膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程がレジストの現像処理工程と同時にできるという点では、アルカリ現像液により剥離できることが好ましい。アルカリ現像液で剥離するという観点からは、トップコートは酸性であることが好ましいが、レジストとの非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。

10

トップコートと液浸液との間には、屈折率の差がないか又は小さいことが好ましい。この場合、解像力を向上させることが可能となる。露光光源がA r Fエキシマレーザー（波長：193 nm）の場合には、液浸液として水を用いることが好ましいため、A r F液浸露光用トップコートは、水の屈折率（1.44）に近いことが好ましい。

また、透明性及び屈折率の観点から、トップコートは、薄膜であることが好ましい。トップコートは、レジスト膜と混合せず、更に液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。また、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

20

【0440】

また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

【実施例】

【0441】

<合成例1 酸発生剤の合成>

30

下記表2の酸発生剤（1）の欄に記載の化合物（一般式（I）又は（IV）で表される化合物）は、例えばWO2011/093139A1などに、下記表2の酸発生剤（2）の欄に記載の化合物（一般式（II）、（III）又は（V）で表される化合物）は、例えば特開2005-266766号公報などに準じて、合成した。

【0442】

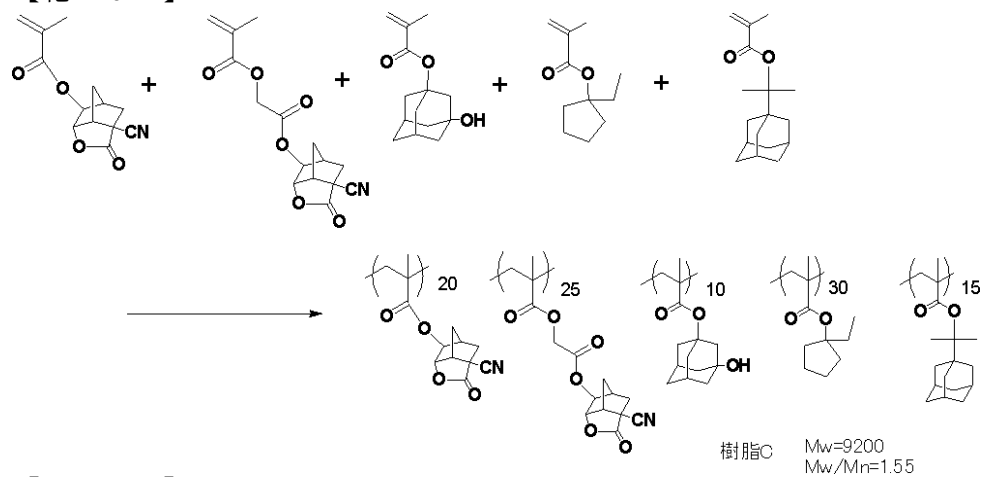
<合成例2 樹脂Cの合成>

窒素気流下シクロヘキサノン11.5 gを3つ口フラスコに入れ、これを85℃に加熱した。これに下記化合物（モノマー）を左から順に1.98 g、3.05 g、0.95 g、2.19 g、2.76 g、及び、重合開始剤V-601（和光純薬製、0.562 g）をシクロヘキサノン21.0 gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に85℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘキサン420 g／酢酸エチル180 g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 9.1 gが得られた。NMRから求めたポリマー組成比は20／25／10／30／15であった。得られた樹脂CのGPC法による重量平均分子量（Mw）は、標準ポリスチレン換算で9200、分散度（Mw／Mn）は、1.55であった。

40

【0443】

【化 1 0 1】



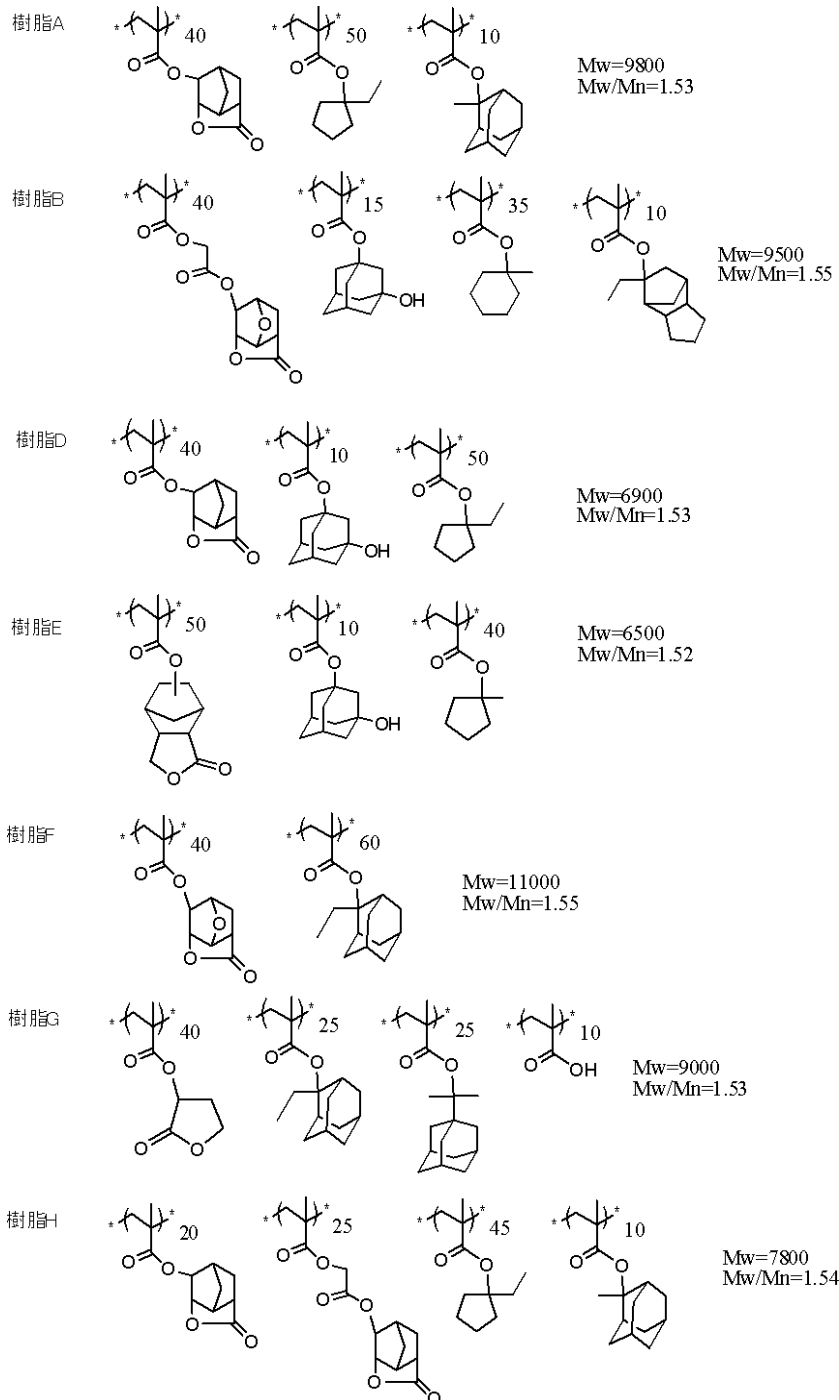
10

【0 4 4 4】

合成例 2 と同様の操作を行い、樹脂 A, B, D ~ G を合成した。以下、樹脂 A, B, D ~ G のポリマー構造、重量平均分子量 (Mw) 及び分散度 (Mw/Mn) を以下に記す。また、下記ポリマー構造の各繰返し単位の組成比をモル比で示した。

【0 4 4 5】

【化 1 0 2】



【0 4 4 6】

<レジスト組成物の調製>

下記表 2 に示す成分を下記表 2 に示す溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 4 質量%の溶液を調製し、これを 0.05 μm のポアサイズを有するポリエチレンフィルタで濾過して感活性光線性又は感放射性樹脂組成物（ポジ型レジスト溶液）を調製した。感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を表 2 に示した。

ただし、実施例 1、4、10、11 及び 13 は参考例である。

なお、表 2 に於いて、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物が疎水性樹脂（HR）を含有している場合、その使用形態を「添加」と標記した。感活性光線性又は感放射性樹脂組成物が疎水性樹脂（HR）を含有せず、膜を形成後、その上層に疎水性樹脂（HR）を含有するトップコート保護膜を形成させた場合、その使用形態を「TC」と標記した。

【0 4 4 7】

<レジスト評価>

10

20

30

40

50

(露光条件：A r F 液浸露光)

シリコンウエハー上に有機反射防止膜A R C 2 9 S R (日産化学社製)を塗布し、2 0 5℃で、6 0 秒間ベークを行い、膜厚9 8 n mの反射防止膜を形成した。その上に調製した感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を塗布し、1 3 0℃で、6 0 秒間ベークを行い、膜厚1 2 0 n mの膜を形成した。トップコートを用いる場合は、更にトップコート用樹脂(疎水性樹脂(H R))をデカン／オクタノール(質量比9／1)に溶解させた3質量%の溶液を前述で得られた膜上に塗布し、8 5℃で、6 0 秒間ベークを行い、膜厚5 0 n mのトップコート層を形成した。これにA r Fエキシマレーザー液浸スキャナー(A S M L社製 X T 1 7 0 0 i、N A 1. 2)を用い、線幅4 8 n m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1 3 0℃で、6 0 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(2. 3 8質量%)で3 0 秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してパターンを形成した。

10

【0 4 4 8】

(焦点深度ラチチュード(D O F)評価)

線幅4 8 n mの1：1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを再現する露光量及び焦点深度をそれぞれ最適露光量及び最適焦点深度とし、露光量を最適露光量としたまま、焦点深度を、最適焦点深度から変化(デフォーカス)させた際に、前記線幅の±1 0%(すなわち4 8 n m±1 0%)の線幅を許容する焦点深度幅を観測した。この値が大きいほうが、焦点ズレの許容度が大きく望ましい。

20

【0 4 4 9】

[パーティクル評価]

調製したポジ型レジスト溶液について、調製直後の溶液中のパーティクル数(パーティクル初期値)と、4℃で1週間放置した後の溶液中のパーティクル数(経時後のパーティクル数)をリオン社製パーティクルカウンターK S - 4 1にてカウントし、(経時後のパーティクル数) - (パーティクル初期値)で計算されるパーティクル増加数を算出した。なお、ここでは溶液1 m L中に含まれる粒径0. 2 5 μ m以上のパーティクルを数えた。

パーティクル評価は、増加数が、0. 2 個／m l以下の物を◎、0. 2 個／m lより多く1 個／m l以下の物を○、1 個／m lより多く5 個／m l以下の物を△、5 個／m lより多いものを×とした。

30

【0 4 5 0】

【表 2】

	酸発生剤 (1) (g)	酸発生剤 (2) (g)	樹脂 (B) (10g)	塩基性化合物 又は化合物 (D) (g)	疎水性樹脂 (HR) (35mg)	溶剤 (質量比)	界面 活性剤 (10mg)	評価結果	
								D0F (μ m)	ハートケル
実施例 1	A-1 (1.0)	A-13 (1.2)	A	DIA (0.3)	添加 B-10	A1 (100)	W-1	0.18	◎
実施例 2	A-2 (1.2)	A-9 (0.5)	C	D-52 (0.33)	添加 B-2	A1/B1 (60/40)	W-2	0.17	◎
実施例 3	A-3 (1.8)	A-22 (0.3)	B	DBA (0.35)	添加 B-12	A1/A2/A3 (90/7/3)	W-1	0.19	◎
実施例 4	A-4 (1.0)	A-8 (0.6)	A	D-13 (0.28)	添加 B-52	A1/A3 (95/5)	W-3	0.17	◎
実施例 5	A-14 (1.2)	A-38 (0.7)	E	PBI (0.38)	TC B-41	A1/B2 (90/10)	—	0.16	○
実施例 6	A-15 (1.6)	A-35 (0.2)	D	TEA (0.36)	TC B-41	A1 (100)	W-4	0.15	○
実施例 7	A-18 (0.9)	A-21 (1.5)	A/D (5g/5g)	D-13 (0.33)	添加 B-52	A1/A3 (97/3)	W-1	0.17	◎
実施例 8	A-24 (0.8)	A-25 (1.3)	A	PBI (0.38)	添加 B-30	A1 (100)	—	0.16	○
実施例 9	A-29 (1.1)	A-34 (0.5)	B	DIA/D-13 (0.1/0.2)	添加 B-16	A1/A2 (90/10)	W-1	0.18	◎
実施例 10	A-1 (2.1)	A-30 (2.1)	A/D (5g/5g)	D-13 (0.33)	TC B-8	A1/A3 (97/3)	W-1	0.17	◎

表 2

【表 3】

表 2 (続き)

	酸発生剤(1) (g)	酸発生剤(2) (g)	樹脂(B) (10g)	塩基性化合物 又は化合物(D) (g)	疎水性樹脂 (HR) (35mg)	溶剤 (質量比)	界面 活性剤 (10mg)	評価結果
実施例 11	A-1 (1.0)	A-13 (1.2)	F	DIA (0.3)	添加 B-2	A1 (100)	W-1	0.14 ◎
実施例 12	A-2 (1.2)	A-9 (0.5)	G	D-52 (0.33)	添加 B-10	A1/B1 (60/40)	W-2	0.14 ◎
実施例 13	A-45 (1.0)	A-13 (1.2)	F	DIA (0.3)	添加 B-2	A1 (100)	W-1	0.14 ◎
実施例 14	A-46 (1.2)	A-38 (0.7)	C	PBI (0.38)	TC B-41	A1/B2 (90/10)	—	0.16 ○
実施例 15	A-2 (1.2)	A-16 (0.5)	C	D-52 (0.33)	添加 B-2	A1/B1 (60/40)	W-2	0.18 ◎
実施例 16	A-2 (1.2)	A-9 (0.5)	H	D-52 (0.33)	添加 B-2	A1/B1 (60/40)	W-2	0.18 ◎
実施例 17	A-2 (1.0)	A-9 (0.3) A-11 (0.2)	H	D-52 (0.33)	添加 B-2	A1/B1 (60/40)	W-2	0.18 ◎
比較例 1	A-1 (1.0)	—	A	PEA (0.42)	添加 B-12	A1 (100)	W-1	0.11 ×
比較例 2	A-35 (1.2)	A-9 (0.5)	A	DIA (0.3)	添加 B-10	A1 (100)	W-1	0.07 △
比較例 3	A-1 (1.2)	A-35 (0.5)	A	DIA (0.3)	添加 B-10	A1 (100)	W-1	0.04 ○
比較例 4	A-14 (0.5)	A-8 (1.2)	A	DIA (0.3)	添加 B-10	A1 (100)	W-1	0.04 ○

【0452】

表中の略号は、前記具体例で示したもの、又は下記を表す。

【0453】

10

20

30

40

50

〔酸発生剤（化合物（A））〕

表中の略号は、前記具体例で示したものである。

【0454】

〔塩基性化合物〕

D I A：2，6－ジイソプロピルアニリン

T E A：トリエタノールアミン

D B A：N，N－ジブチルアニリン

P B I：2－フェニルベンズイミダゾール

P E A：N－フェニルジエタノールアミン

【0455】

〔疎水性樹脂（H R）〕

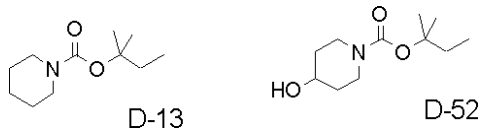
表中の略号は、前記具体例で示したものである。

【0456】

〔酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（D）（化合物（D））〕

【0457】

【化103】



【0458】

〔界面活性剤〕

W－1：メガファック F 1 7 6（D I C（株）製）（フッ素系）

W－2：メガファック R 0 8（D I C（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W－3：P F 6 3 2 0（O M N O V A S o l u t i o n s I n c. 製）（フッ素系）

W－4：トロイゾル S－3 6 6（トロイケミカル（株）製）

【0459】

〔溶剤〕

A 1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（P G M E A）

A 2：シクロヘキサノン

A 3：γ－ブチロラクトン

B 1：プロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）

B 2：乳酸エチル

【0460】

表2から分かるように、実施例の組成物は、焦点深度ラチチュード（D e p t h O f F o c u s）が大きく、経時でのパーティクル発生が少ないという液物性を有した。一方、酸発生剤において、上記（A－1）の化合物の組み合わせ、又は、上記（A－2）の化合物の組み合わせを満たさない比較例の組成物は、上記実施例の効果を得ることはできなかった。

また、上記一般式（A I I I）で表される繰り返し単位を有する樹脂を用いた実施例 1～10、14～17は、D O Fに関し、より優れた効果が得られた。

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 石附 直弥

- (56)参考文献 特開2012-078405 (JP, A)
特開2013-033161 (JP, A)
特開2012-203401 (JP, A)
特開2013-029623 (JP, A)
国際公開第2012/133352 (WO, A1)
特開2011-095700 (JP, A)
特開2008-106045 (JP, A)
特開2006-162735 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/004-7/18
CA/REGISTRY (STN)