

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3860053号  
(P3860053)

(45) 発行日 平成18年12月20日(2006.12.20)

(24) 登録日 平成18年9月29日(2006.9.29)

(51) Int.CI.

F 1

**G03F 7/004 (2006.01)**

G03F 7/004 504

**G03F 7/039 (2006.01)**

G03F 7/039 601

**H01L 21/027 (2006.01)**

H01L 21/30 502R

請求項の数 2 (全 142 頁)

(21) 出願番号

特願2002-65444 (P2002-65444)

(22) 出願日

平成14年3月11日(2002.3.11)

(65) 公開番号

特開2003-262952 (P2003-262952A)

(43) 公開日

平成15年9月19日(2003.9.19)

審査請求日

平成16年5月14日(2004.5.14)

(73) 特許権者 000005201

富士フィルムホールディングス株式会社  
東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(72) 発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポジ型感光性組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

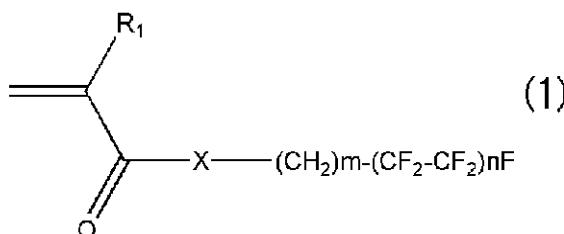
## 【請求項 1】

(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、

(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、及び

(C) 下記一般式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含有するフルオロ脂肪族基含有重合体を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

## 【化1】



10

一般式(1)においてR<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子または-N(R<sub>2</sub>)-を表し、mは1以上6以下の整数、nは2~4の整数を表す。R<sub>2</sub>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。

## 【請求項 2】

請求項1に記載のポジ型感光性組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像すること

20

を特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。さらに詳しくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の遠紫外線等を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

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

【0003】

また、化学増幅系レジスト組成物には、ストリエーションなどを無くし、塗布性を向上させるために、界面活性剤を配合することが一般的である。一般的な界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類などのノニオン系界面活性剤のほか、フッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーやアクリル酸系若しくはメタクリル酸系(共)重合ポリマーなどをあげることができる。更に、特公平7-21626にはアルカリ可溶性樹脂、少なくともモノオキシモノカルボン酸エステルを含有する有機溶剤、フッ素系界面活性剤及び放射線感応性物質よりなることを特徴とする半導体微細加工用レジスト組成物が開示されている。また、特開平7-246873号公報には特定構造の溶剤とフッ素系界面活性剤との組み合わせ及び特開2000-162768号公報には特定構造のフッ素系界面活性剤を用いた化学増幅系フォトレジスト組成物が開示されている。

【0004】

近年の微細化の流れ、及び高スループットへ向けて、露光によるエラーを減らすことが重要となってきているが、上述のような従来のレジストでは、現像時の欠陥発生の問題があり、そのため歩留まりの著しい低下を招いていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、現像欠陥の発生を著しく低減したポジ型感光性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

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

- (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、
- (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、及び
- (C) 下記一般式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含有するフルオロ脂肪族基含有重合体を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0007】

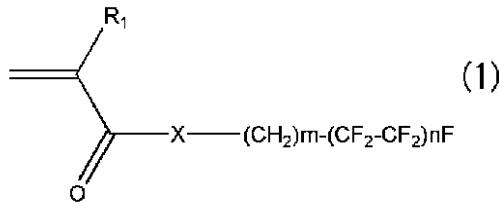
【化2】

10

20

30

40



## 【0008】

(一般式(1)においてR<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子または-N(R<sub>2</sub>)-を表し、mは1以上6以下の整数、nは2~4の整数を表す。R<sub>2</sub>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。) 10

## 【0009】

(2)重合体(C)が更にポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/またはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

(3)樹脂(B)が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解しアルカリ現像液中の溶解度が増大する樹脂である前記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性組成物。

(4)樹脂(B)が、ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂である前記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性組成物。 20

## 【0010】

更に好ましい態様として、以下の構成を挙げることができる。

(5)更に(D1)塩基性化合物を含有することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(6)更に(D2)アンモニウム塩化合物を含有することを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【0011】

(7)更に(E)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する前記(1)~(6)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(8)更に(F)酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解性を増大させる基を有し、分子量300以下で溶解阻止低分子化合物を含有する前記(1)~(7)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。 30

(9)更に(G)水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する前記(1)~(8)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(10)220nm以下の波長の遠紫外光による露光用組成物であることを特徴とする前記(1)~(9)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(1)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(A) 40  
本発明の組成物には、成分(A)として活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有する。

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

## 【0013】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスル

フォネ - ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0014】

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

さらに米国特許第3,779,778号、欧洲特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。 10

【0015】

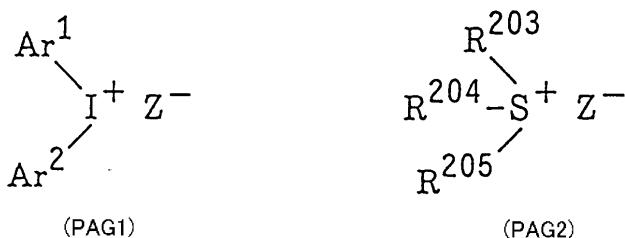
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0016】

(1) 下記の一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0017】

【化3】



【0018】

ここで式Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。 30

R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0019】

Z<sup>-</sup>は対アニオンを示し、例えばBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等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。 40

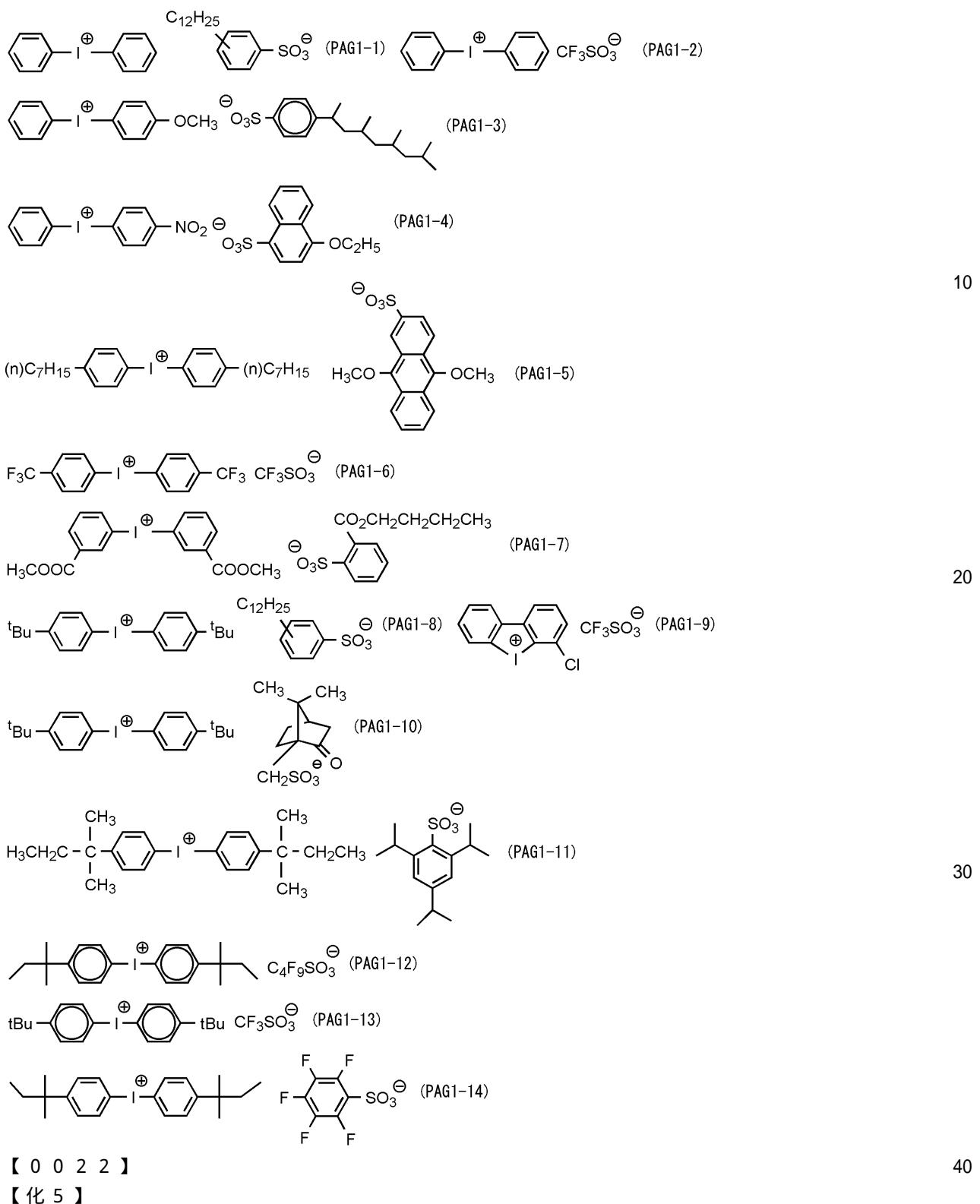
またR<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>のうちの2つ及びAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

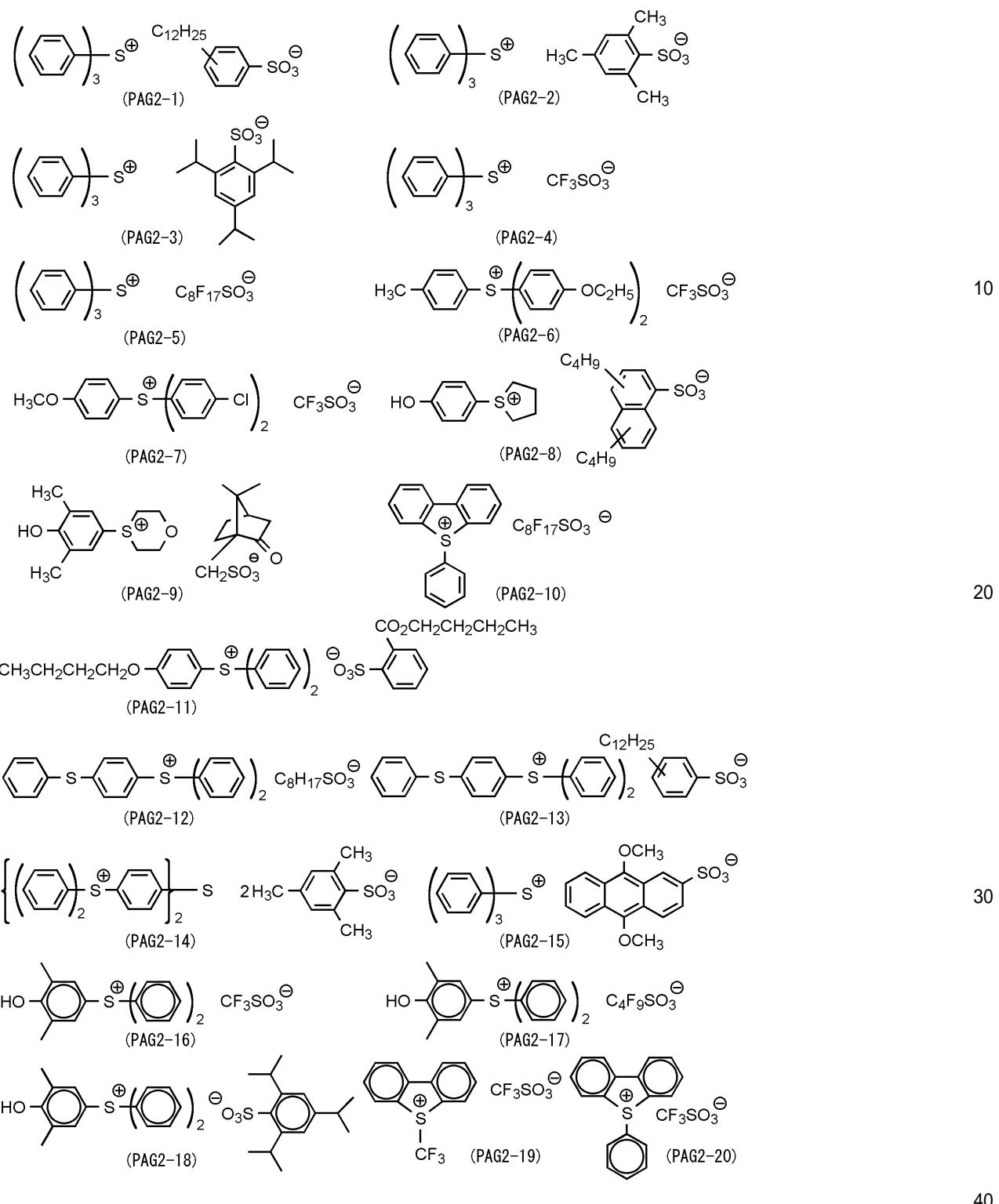
【0020】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】

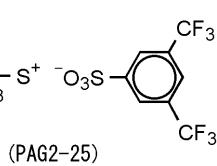
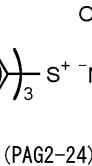
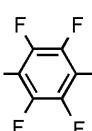
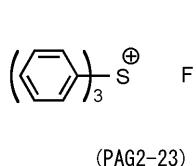
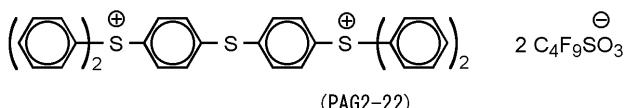
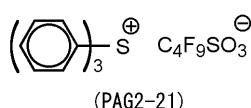
【化4】





【 0 0 2 3 】

【 化 6 】



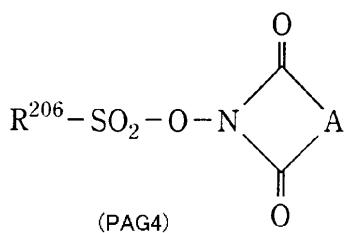
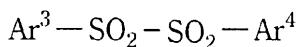
10

**【0024】**

一般式（PAG1）、（PAG2）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

**【0025】**

(2) 下記一般式（PAG3）で表されるジスルホン誘導体又は一般式（PAG4）で表されるイミノスルホネート誘導体。

**【0026】****【化7】**

20

**【0027】**

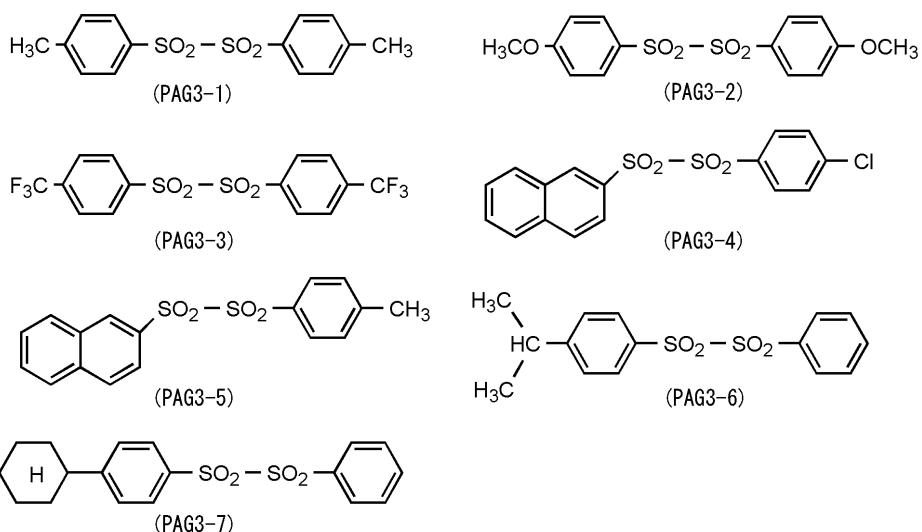
式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。

$\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

**【0028】****【化8】**

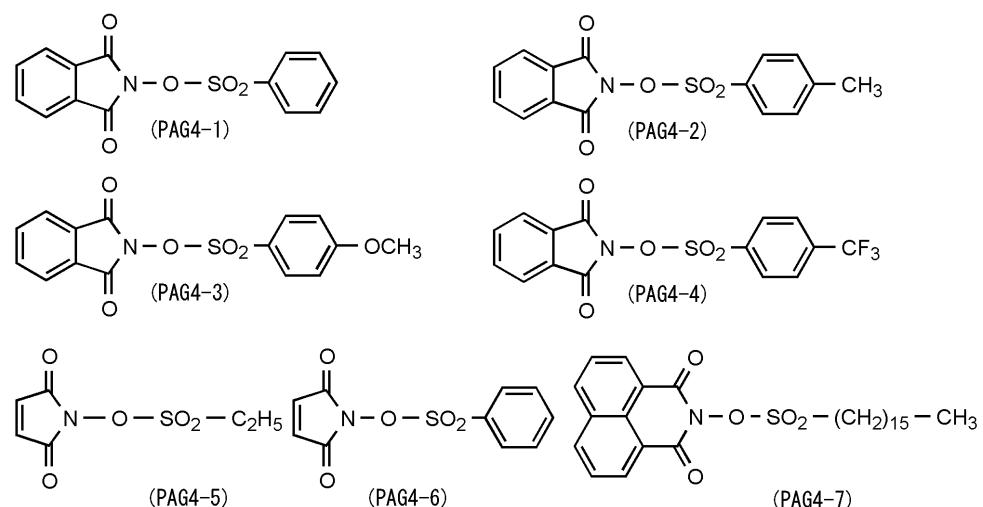
30



10

【0029】

【化9】



20

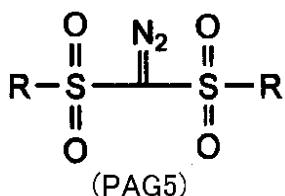
30

【0030】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0031】

【化10】



40

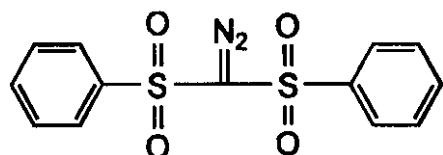
【0032】

ここで R は、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

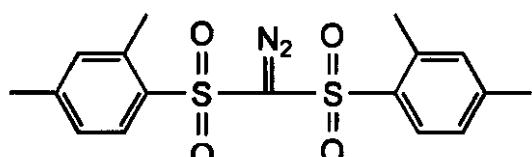
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

【化11】

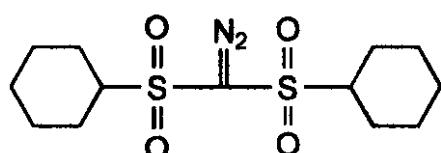


(PAG5-1)



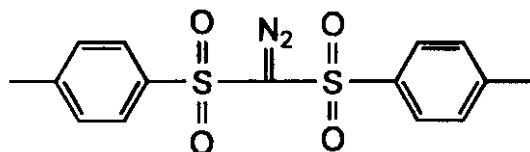
(PAG5-2)

10

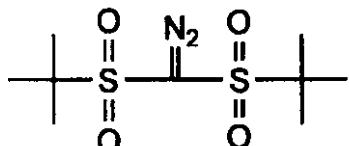


(PAG5-3)

20



(PAG5-4)



(PAG5-5)

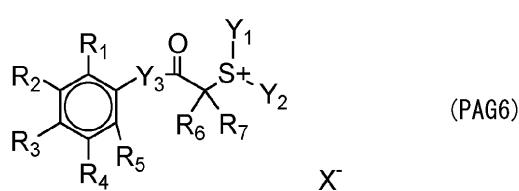
30

## 【0034】

また、上記化合物の他に、下記一般式（PAG6）で表される化合物も本発明の成分（A）の酸発生剤として有効に用いられる。

## 【0035】

## 【化12】



40

## 【0036】

式（PAG6）中、

R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> のうち少なくとも2つ以上が結合し

50

て環構造を形成してもよい。

$R_6$ 及び $R_7$ は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。

$Y_1$ 及び $Y_2$ は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して環を形成してもよい。

$Y_3$ は、単結合または2価の連結基を表す。

$X^-$ は、非求核性アニオンを表す。

但し、 $R_1$ から $R_5$ の少なくとも1つと $Y_1$ 又は $Y_2$ の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 $R_1$ から $R_5$ の少なくとも1つと $R_6$ 又は $R_7$ の少なくとも1つが結合して環を形成する。

尚、 $R_1$ から $R_7$ のいずれか、若しくは、 $Y_1$ 又は $Y_2$ のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(PAG6)の構造を2つ以上有していてもよい。 10

#### 【0037】

$R_1$ ～ $R_7$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

$R_1$ ～ $R_5$ のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基等を挙げることができる。

$R_1$ ～ $R_7$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。 20

$R_1$ ～ $R_5$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

#### 【0038】

$Y_1$ 及び $Y_2$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～30のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。 30

#### 【0039】

$Y_1$ 及び $Y_2$ のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

#### 【0040】

ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数6～14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。

$Y_1$ 及び $Y_2$ のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。 40

#### 【0041】

$Y_1$ と $Y_2$ とは結合して、式(PAG6)中の $S^+$ とともに、環を形成してもよい。この場合、 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4～10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げができる。

また、 $Y_1$ と $Y_2$ と結合して、式(PAG6)中の $S^+$ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。

#### 【0042】

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シア

ノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～5)等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基(好ましくは炭素数1～5)で置換されていてもよい。

また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

#### 【0043】

$Y_3$ は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、-O-、-S-、-CO-、-CONR-(Rは、水素、アルキル基、アシリル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

#### 【0044】

$X'$ の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。

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

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

#### 【0045】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

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

#### 【0046】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

#### 【0047】

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。

アルキル基としては、好ましくは炭素数1～15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

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、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アルキルチオ基としては、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペントデシル

10

20

30

40

50

チオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

#### 【0048】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

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

#### 【0049】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げができる。

#### 【0050】

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

#### 【0051】

尚、本発明の式(PAG6)において、R<sub>1</sub>からR<sub>5</sub>の少なくとも1つとY<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、R<sub>1</sub>からR<sub>5</sub>の少なくとも1つとR<sub>6</sub>又はR<sub>7</sub>の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式(PAG6)に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。

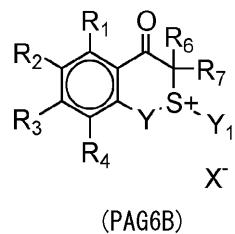
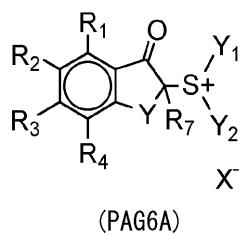
また、R<sub>1</sub>からR<sub>7</sub>のいずれか、若しくは、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(PAG6)の構造を2つ以上有していてもよい。

#### 【0052】

さらに式(PAG6)の化合物は、下記一般式(PAG6A)又は(PAG6B)であるのが好ましい。

#### 【0053】

#### 【化13】



#### 【0054】

式(PAG6A)中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びX<sup>-</sup>は、上記式(PAG6)中のものと同様であり、Yは、単結合又は2価の連結基を表す。

式(PAG6B)中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Y<sub>1</sub>及びX<sup>-</sup>は、上記式(PAG6)中のものと同様であり、Yは、単結合又は2価の連結基を表す。

#### 【0055】

Yは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、-O-、-S-、-CO-、-CONR-(Rは、水素、アルキル基、アシリル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

式(PAG6A)中、Yとしてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原

20

30

40

50

子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、  
- C H<sub>2</sub> - O - 、 - C H<sub>2</sub> - S - が好ましく、最も好ましくはエチレン基、 - C H<sub>2</sub> - O -  
、 - C H<sub>2</sub> - S - のように 6 員環を形成する連結基である。6 員環を形成することにより  
カルボニル平面と C - S + シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解  
効率が向上する。

【 0 0 5 6 】

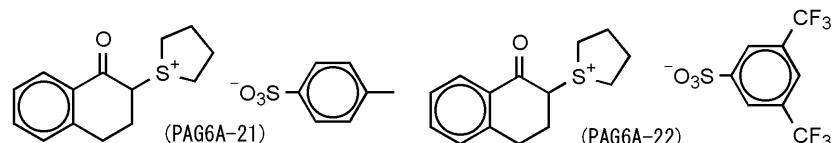
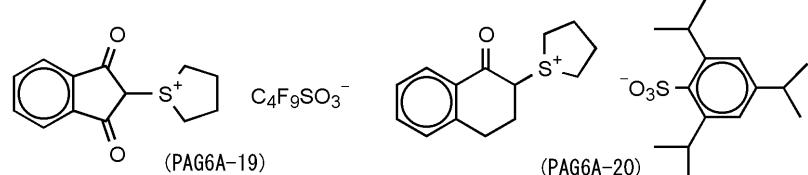
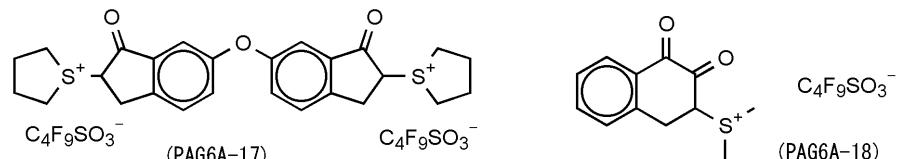
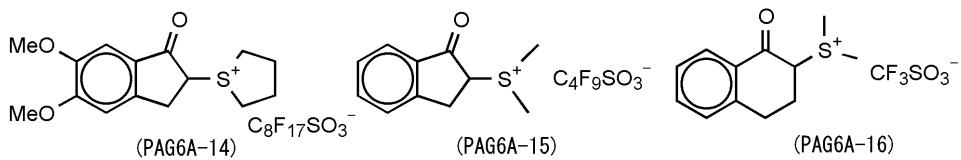
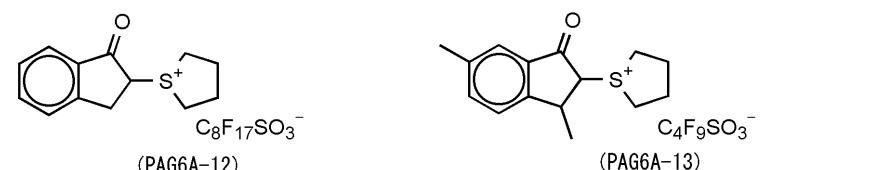
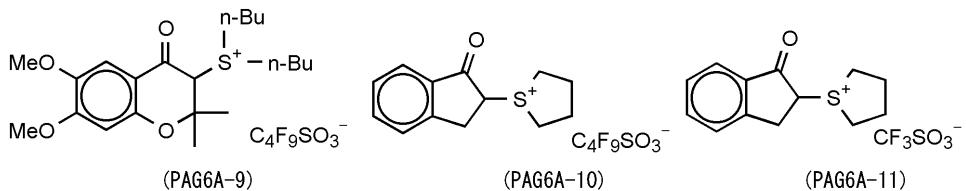
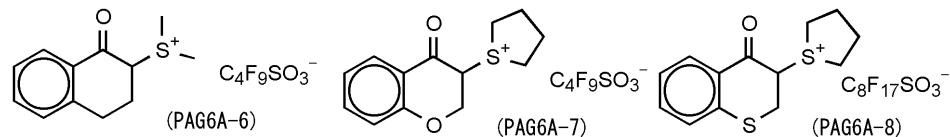
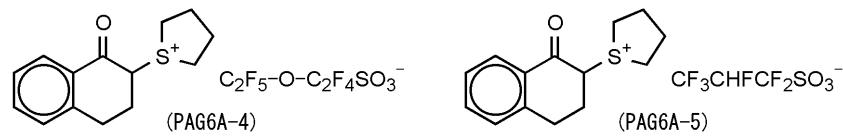
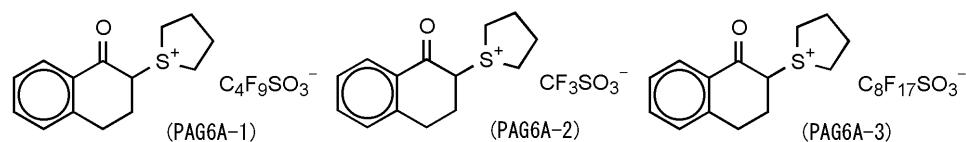
式 ( P A G 6 A ) に示す化合物は、対応する - ハロ環状ケトンとスルフィド化合物を反  
応させる方法、或いは対応する環状ケトンをシリルエノールエーテルに変換した後、スル  
ホキシドと反応させることにより得ることができる。式 ( I B ) に示す化合物は、アルー  
ルアルキルスルフィドに - 又は - ハロゲン化ハライドを反応させることにより得るこ  
とができる。  
10

【 0 0 5 7 】

以下に、上記式 ( P A G 6 ) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定  
されるものではない。

【 0 0 5 8 】

【 化 1 4 】



10

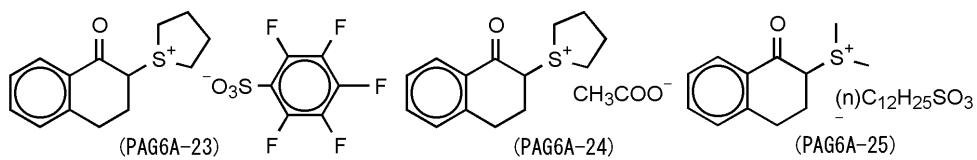
20

30

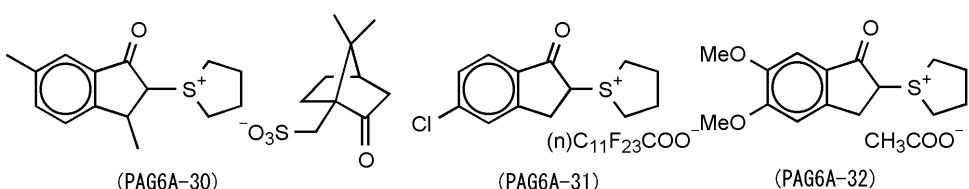
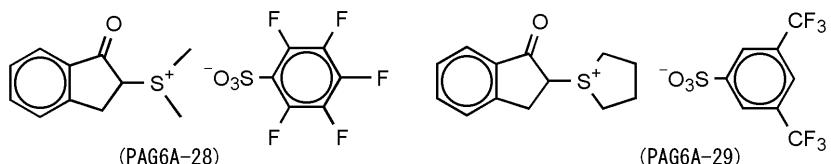
40

【0059】

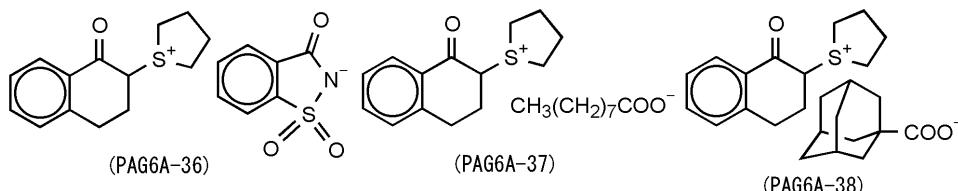
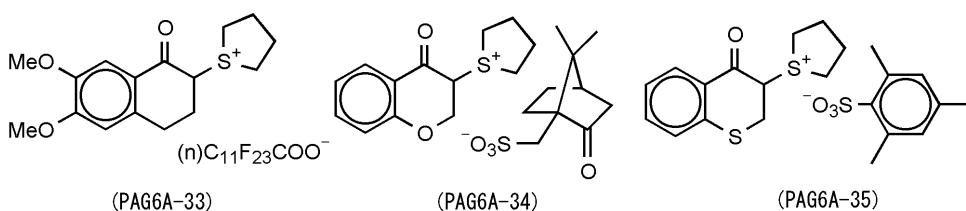
【化15】



10



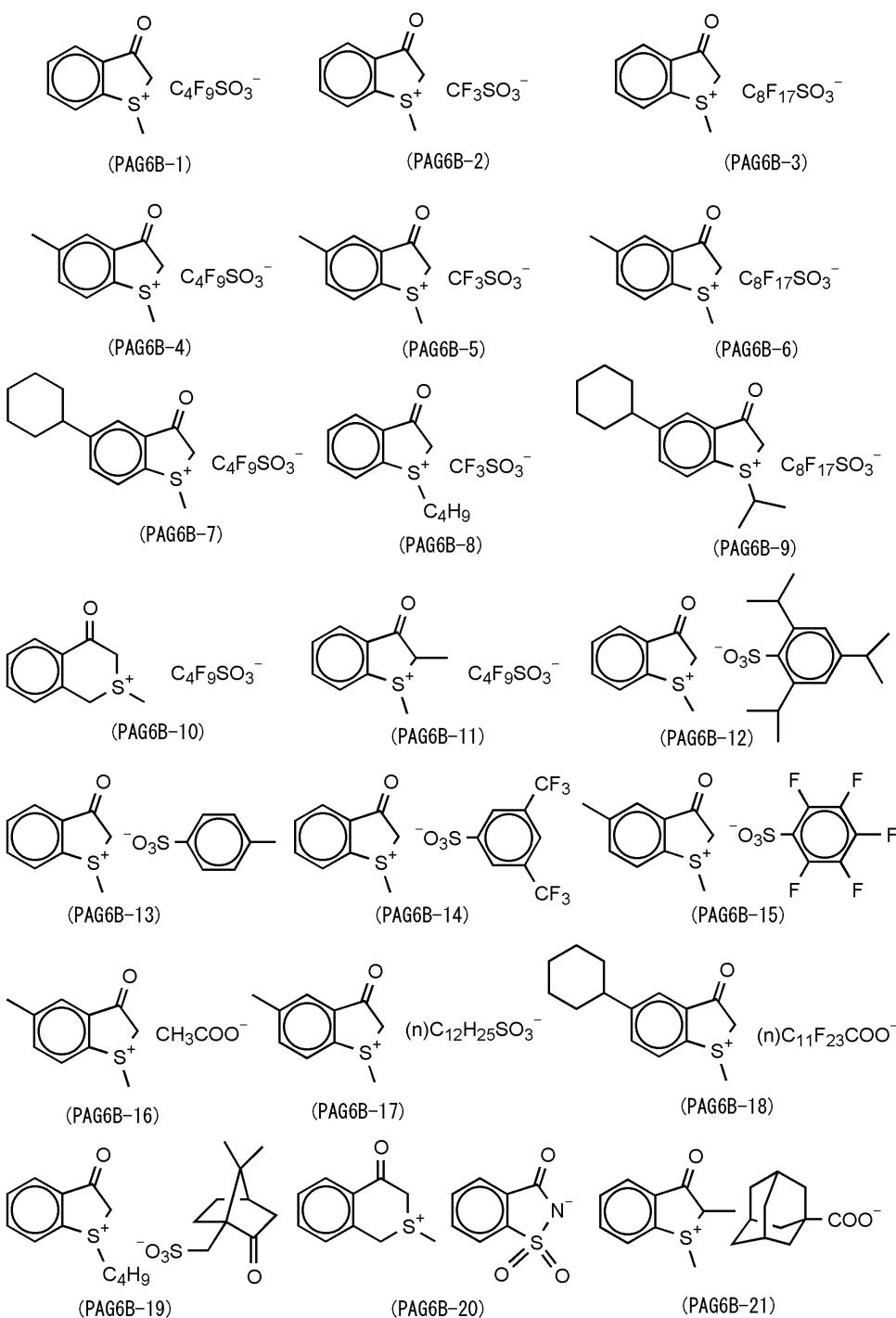
20



30

【 0 0 6 0 】

【化16】



## 【0061】

上記一般式 (PAG6) で表される酸発生剤の具体例において、(PAG6A-1)～(PAG6A-30) 及び (PAG6B-1)～(PAG6B-12) がより好ましい。

## 【0062】

上記式 (I) の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

## 【0063】

(A) 成分の化合物の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～15重量%である。

## 【0064】

10

20

30

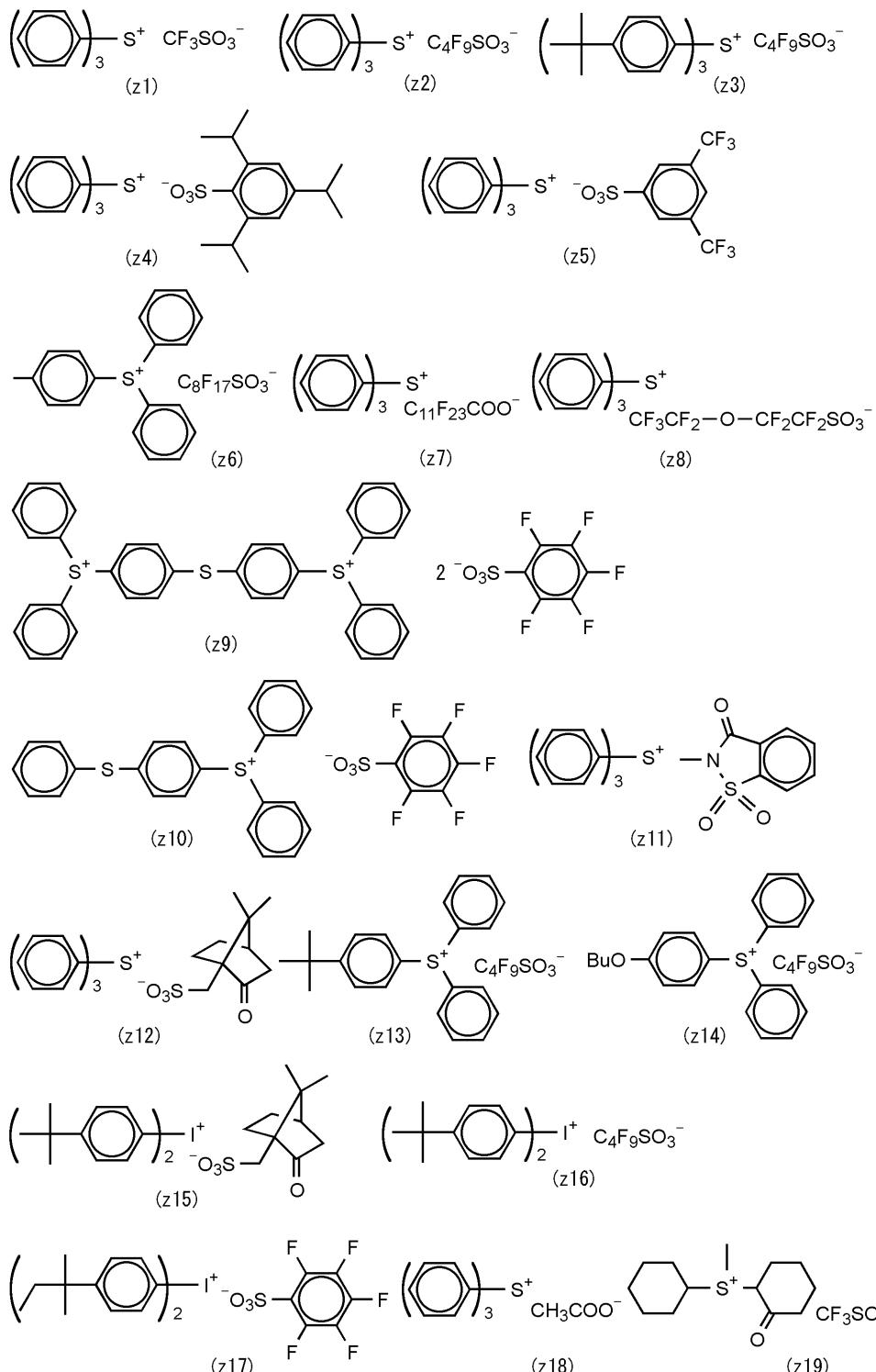
40

50

本発明に使用される(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の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

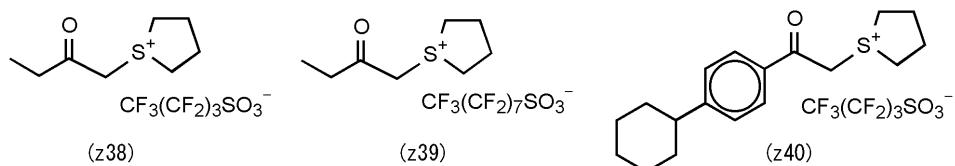
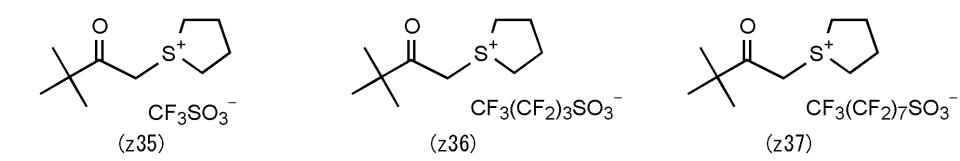
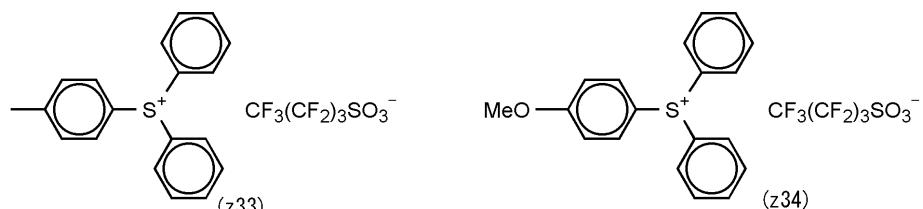
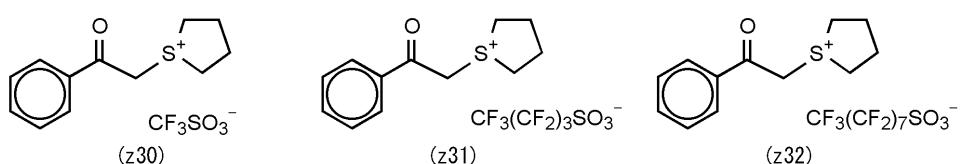
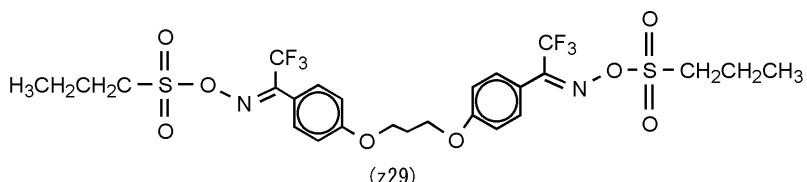
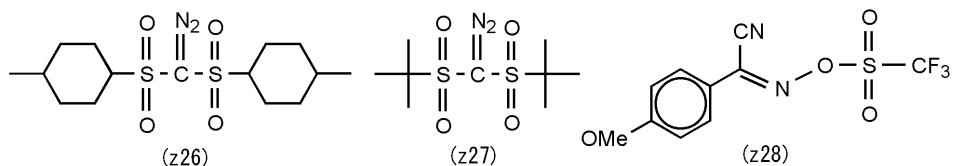
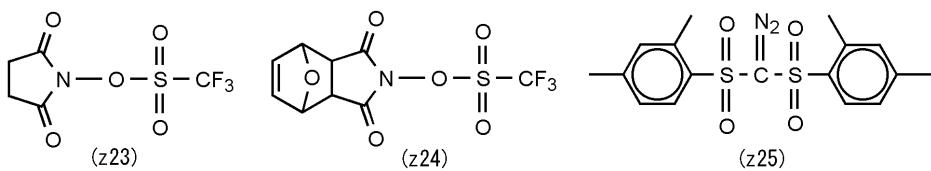
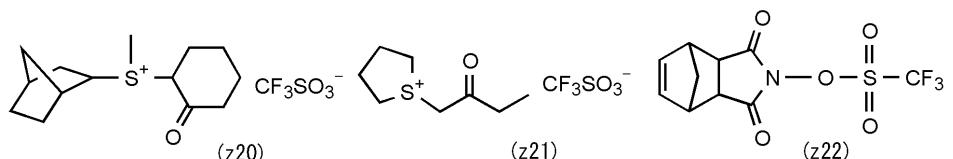
【0065】

【化17】



【0066】

【化18】



【 0 0 6 7 】

[ 2 ] 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂 (B)

本発明の (B) 成分としての酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂 (「酸分解性樹脂」ともいう) は、従来より使用されている樹脂のいずれでもよく、芳香環を有するヒドロキシスチレンやその誘導体、脂環基含有樹脂、フッ素基含有樹脂などが挙げられる。KrF 及び電子線による露光である場合、芳香環を有するヒドロキシスチレン樹脂およびその誘導体の樹脂が好ましく、ポリ-p-ヒドロキシスチレンに、アセタール基、t-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メチル基などの酸分解性基により部分保護したものが好ましい。また、ArF エキシマレーザーによる露光用である場合、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解しア

10

20

30

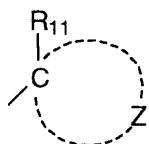
40

50

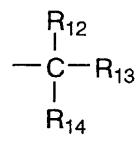
ルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂(脂環基含有樹脂)であることが好ましい。特に、下記一般式(pI)~一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式(II)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

## 【0068】

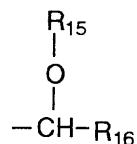
## 【化19】



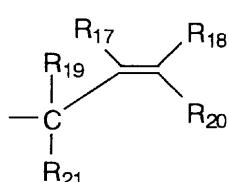
(pI)



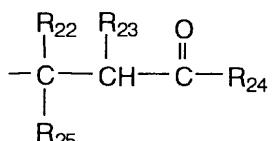
(pII)



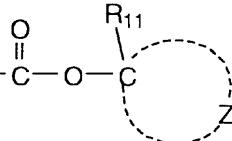
(pIII)



(pIV)



(pV)



(pVI)

10

20

## 【0069】

式中、R<sub>11</sub>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

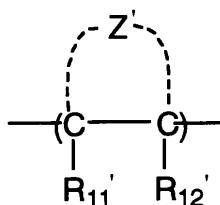
R<sub>12</sub>~R<sub>16</sub>は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>12</sub>~R<sub>14</sub>のうち少なくとも1つ、もしくはR<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>17</sub>~R<sub>21</sub>は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>17</sub>~R<sub>21</sub>のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R<sub>19</sub>、R<sub>21</sub>のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>22</sub>~R<sub>25</sub>は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>22</sub>~R<sub>25</sub>のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R<sub>23</sub>とR<sub>24</sub>は、互いに結合して環を形成していてもよい。

## 【0070】

## 【化20】



(II)

30

40

## 【0071】

式(II)中：

R<sub>11'</sub>、R<sub>12'</sub>は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構

50

造を形成するための原子団を表す。

【0072】

一般式(ｐI)～(ｐV I)において、R<sub>12</sub>～R<sub>25</sub>におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

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

10

【0073】

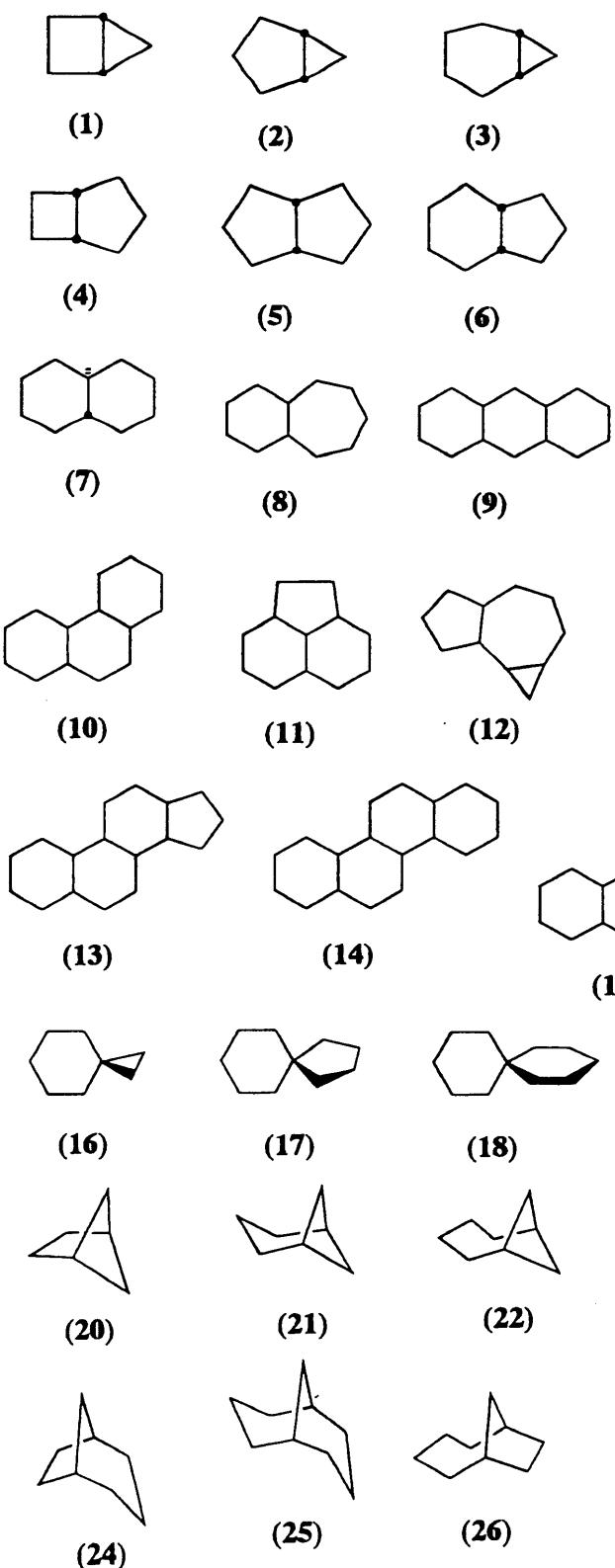
R<sub>11</sub>～R<sub>25</sub>における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

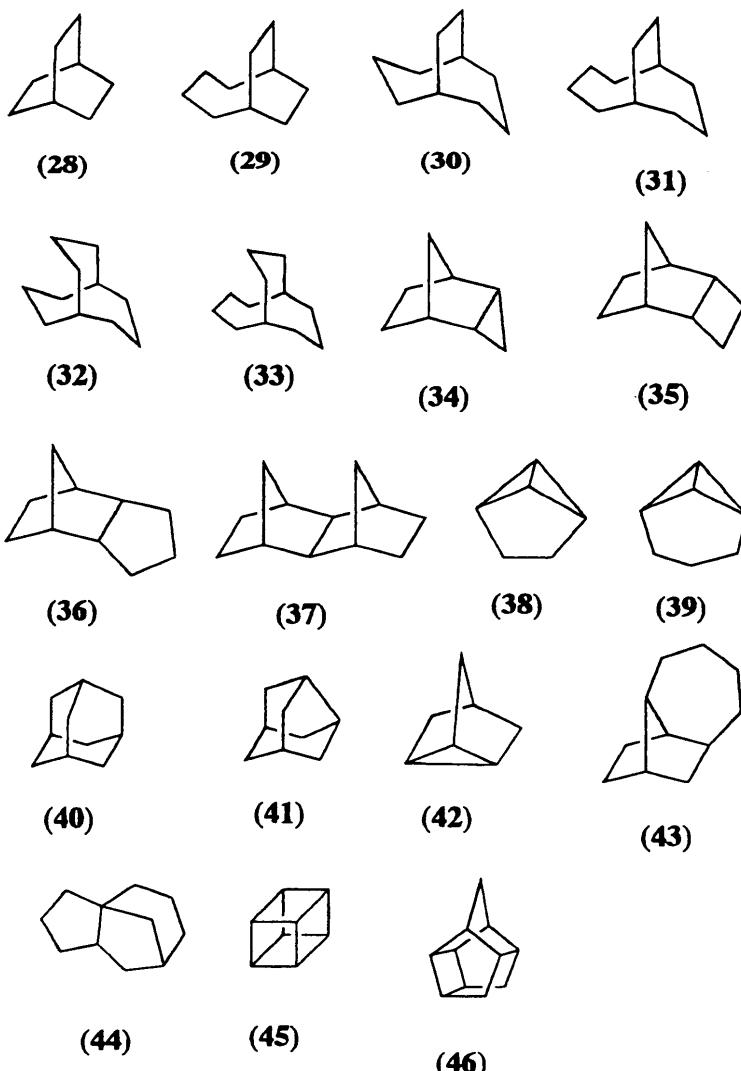
【0074】

【化21】

20

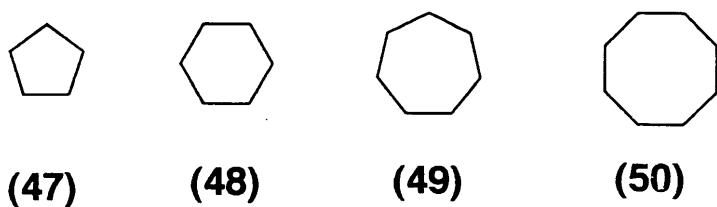


【0 0 7 5】  
【化 2 2】



【 0 0 7 6 】

【化 2 3】



【 0 0 7 7 】

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

〔 0 0 7 8 〕

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、ブロピル基、イソブロピル

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

## 【0079】

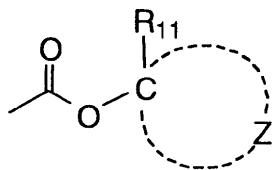
上記樹脂における一般式(pI)～(pV)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

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

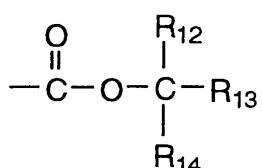
上記樹脂における一般式(pI)～(pV)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pVII)～(pX)で表される基が挙げられる。

## 【0080】

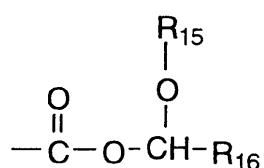
## 【化24】



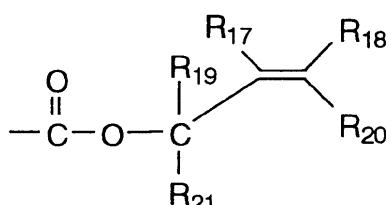
(pVII)



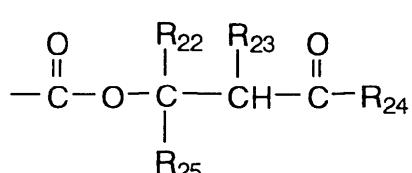
(pVIII)



(pIX)



(pX)



(pXI)

10

20

30

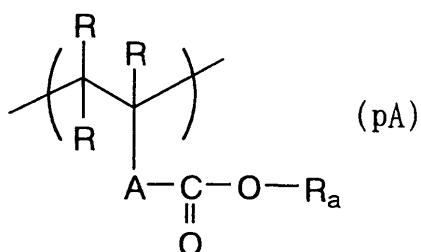
## 【0081】

ここで、R<sub>11</sub>～R<sub>25</sub>ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂において、一般式(pI)～(pV)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

## 【0082】

## 【化25】



(pA)

40

## 【0083】

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非

50

置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なっていてもよい。

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

R a は、上記式 ( p I ) ~ ( p VI ) のいずれかの基を表す。

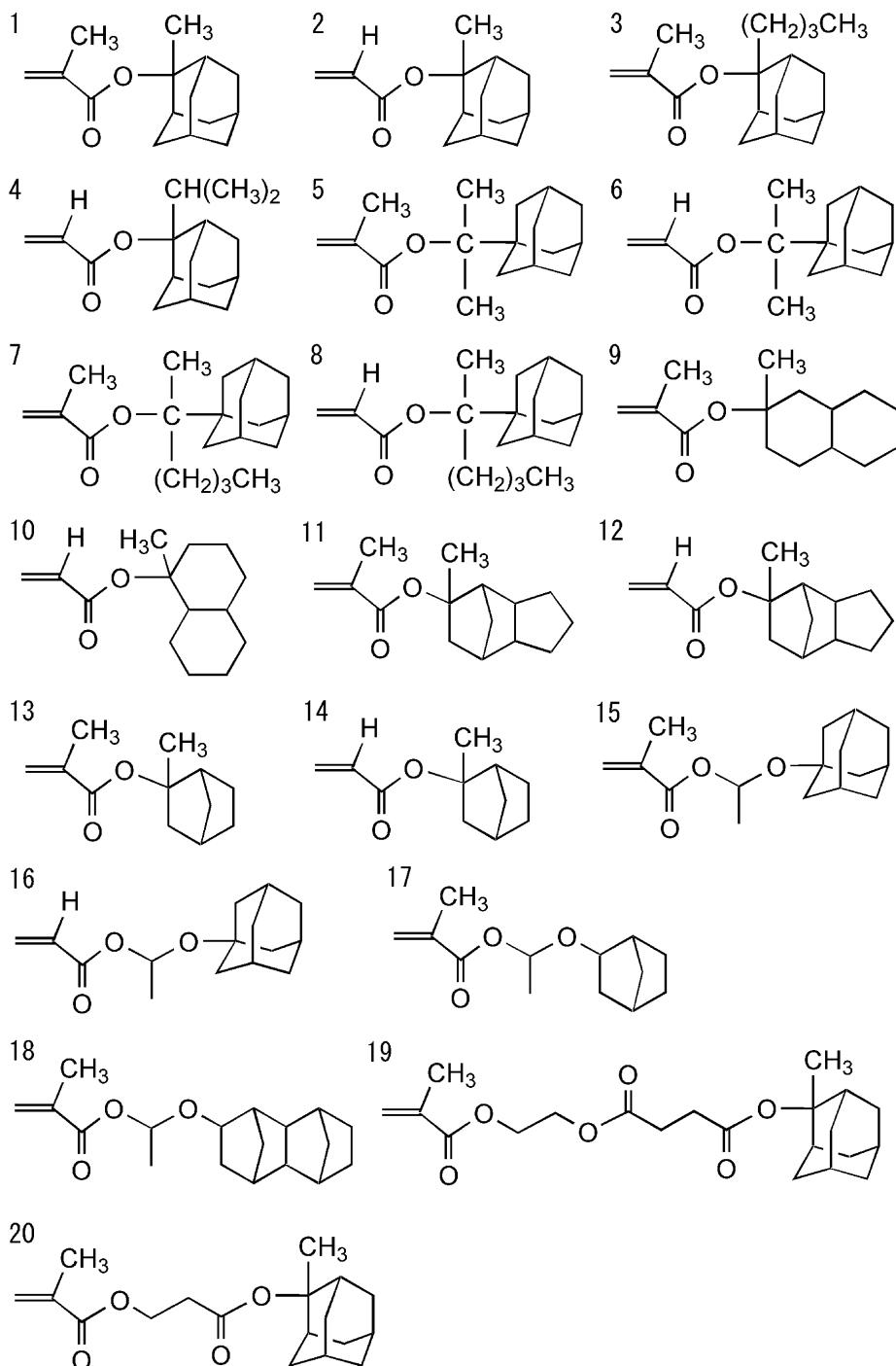
**【0084】**

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

**【0085】**

**【化26】**

10



20

30

40

**【0086】**

上記一般式 ( II ) において、R<sub>11</sub>'、R<sub>12</sub>'は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン

50

ン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

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

#### 【0087】

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

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

#### 【0088】

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

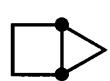
#### 【0089】

上記Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。 20

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

#### 【0090】

#### 【化27】



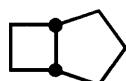
(1)



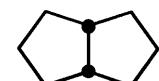
(2)



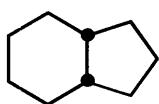
(3)



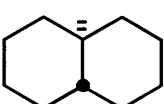
(4)



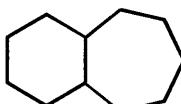
(5)



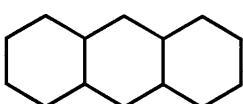
(6)



(7)

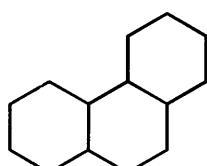


(8)

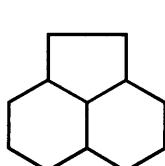


(9)

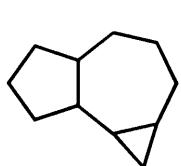
10



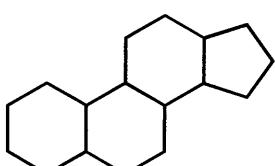
(10)



(11)

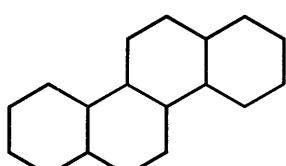


(12)

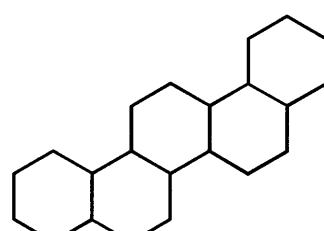


(13)

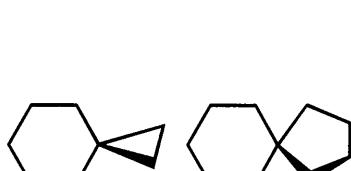
20



(14)



(15)



(16)

(17)

30



(18)



(19)



(20)



(21)

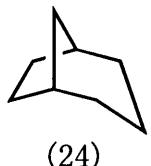


(22)

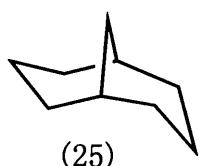
40



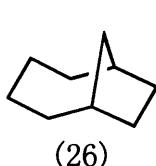
(23)



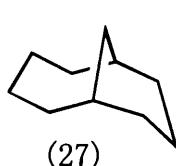
(24)



(25)



(26)

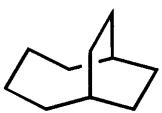


(27)

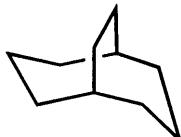
【 0 0 9 1 】  
【 化 2 8 】



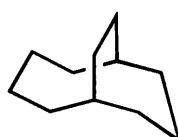
(28)



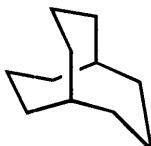
(29)



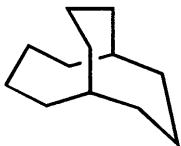
(30)



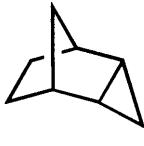
(31)



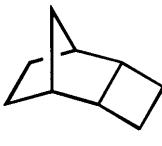
(32)



(33)

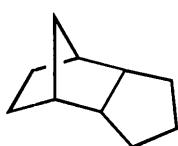


(34)



(35)

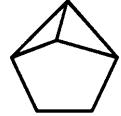
10



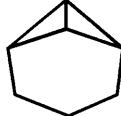
(36)



(37)

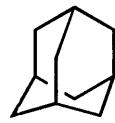


(38)



(39)

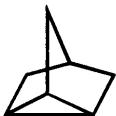
20



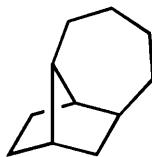
(40)



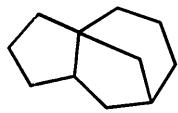
(41)



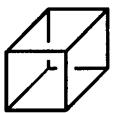
(42)



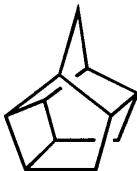
(43)



(44)



(45)



(46)



(47)

30

## 【0092】

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

40

## 【0093】

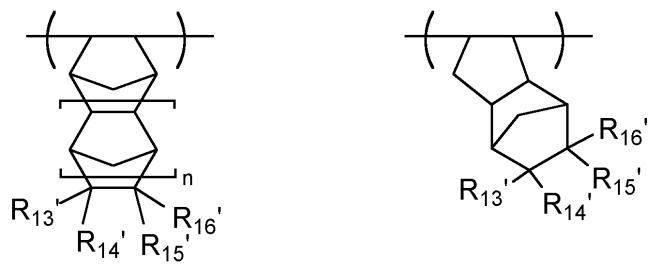
上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、下記一般式(II-A)あるいは(II-B)中のR<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>を挙げることができる。

## 【0094】

前記一般式(II)で表される繰り返し単位の中でも、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)で表される繰り返し単位が好ましい。

## 【0095】

## 【化29】



(II-A)

(I I-B)

10

【 0 0 9 6 】

式(II-A)、(II-B)中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R<sub>17'</sub>、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

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

$\times$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}_2$  又は  $-\text{NHSO}_2$  を表す。

$A'$  は単結合又は 2 値の連結基を表す。

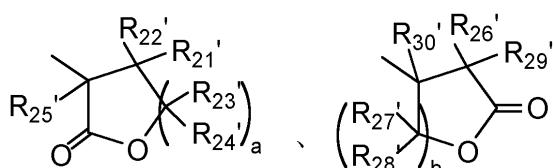
また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。n は 0 又は 1 を表す。

$R_{17}'$ は、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R<sub>6</sub>、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>又は下記の-Y基を表す。

R<sub>6</sub>は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。-Y基:

【 0 0 9 7 】

【化 3 0】



30

[ 0 0 9 8 ]

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

[ 0 0 9 9 ]

上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) において、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R<sub>17'</sub>、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

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

Xは、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NHSO<sub>3</sub>-又は-NHSO<sub>3</sub>NH-を表す。

$A'$  は、単結合または 2 値の連結基を表す。

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

$R_{17}'$ は、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R<sub>6</sub>、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>又は上記の-Y基を表す。

$R_6$  は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

50

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

#### 【0100】

脂環基含有樹脂において、酸分解性基は、上記 - C (= O) - X - A' -  $R_{17}'$ に含まれてもよいし、一般式(II)のZ'の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、- C (= O) - X<sub>1</sub> - R<sub>0</sub>で表される。

式中、R<sub>0</sub>としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシリエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。X<sub>1</sub>は、上記Xと同義である。

#### 【0101】

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

#### 【0102】

上記R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

#### 【0103】

上記R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

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

#### 【0104】

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

#### 【0105】

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

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

#### 【0106】

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

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

10

20

30

40

50

- [ C ( R<sub>a</sub> )( R<sub>b</sub> ) ]<sub>r</sub> -

式中、 R<sub>a</sub> 、 R<sub>b</sub> は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。 r は 1 ~ 10 の整数を表す。

【 0107 】

10

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

【 0108 】

上記一般式 ( II - A ) あるいは一般式 ( II - B ) における R<sub>13</sub>' ~ R<sub>16</sub>' の各種置換基は、上記一般式 ( II ) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなるものである。

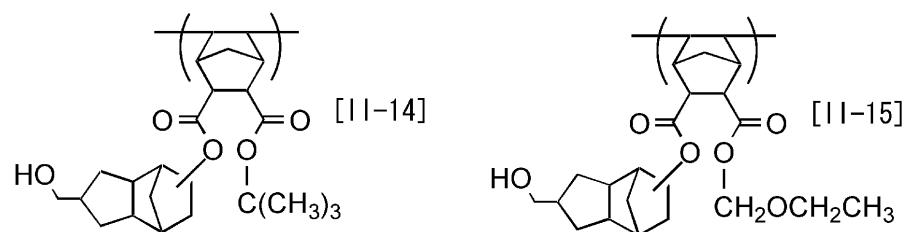
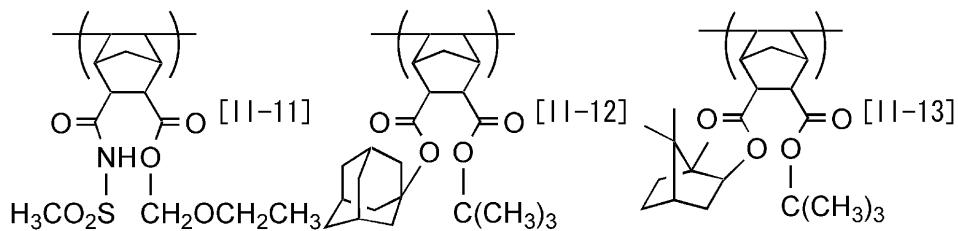
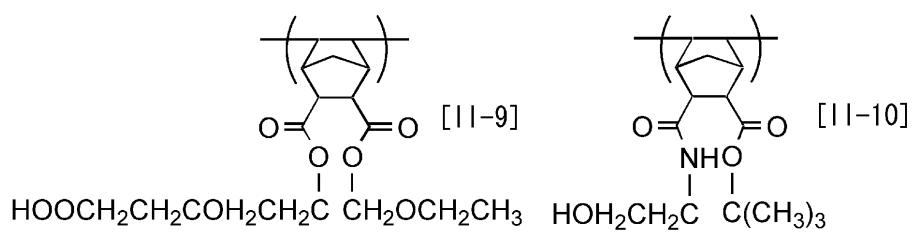
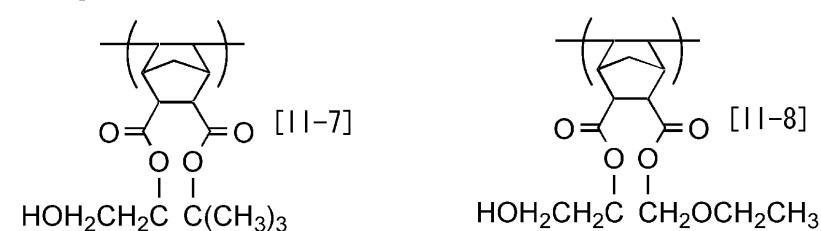
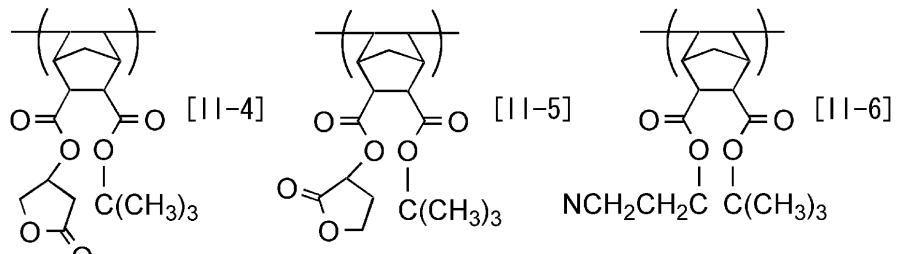
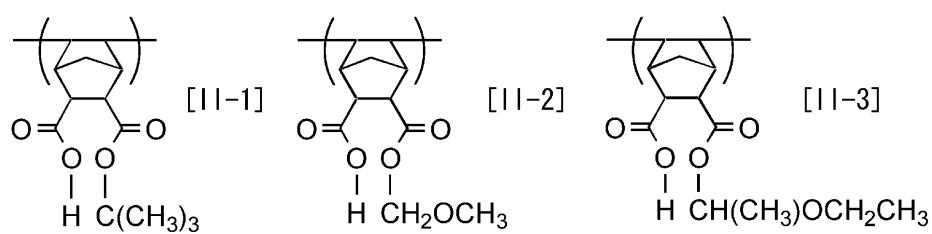
【 0109 】

20

上記一般式 ( II - A ) あるいは一般式 ( II - B ) で表される繰り返し単位の具体例として次の [ II - 1 ] ~ [ II - 9 2 ] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

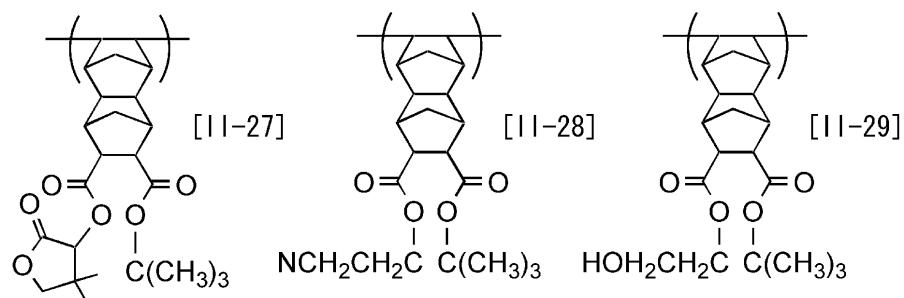
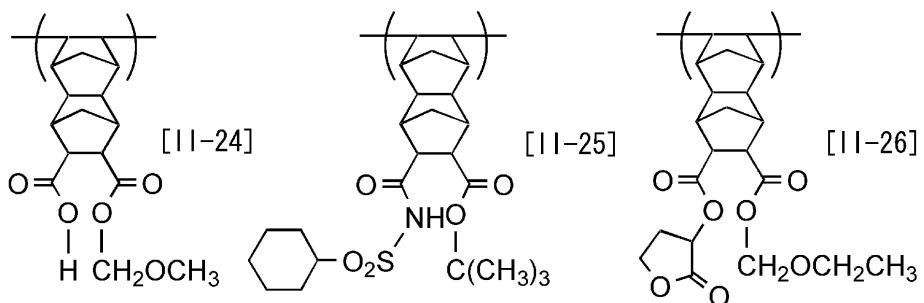
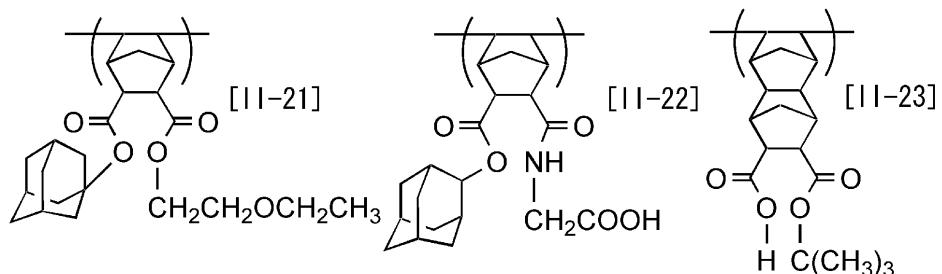
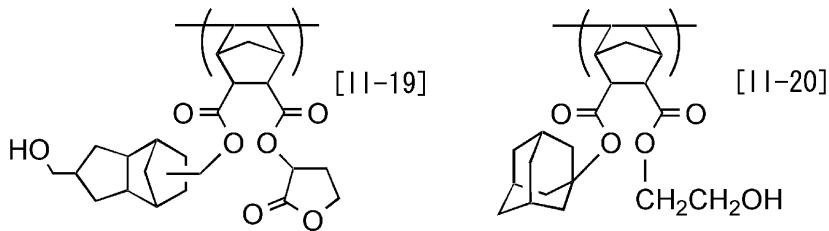
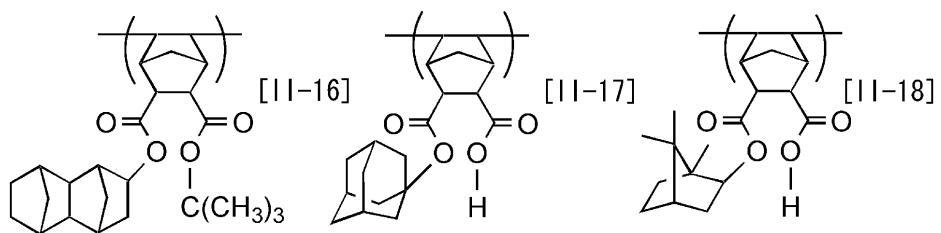
【 0110 】

【 化 31 】



【0 1 1 1】  
【化 3 2】

40



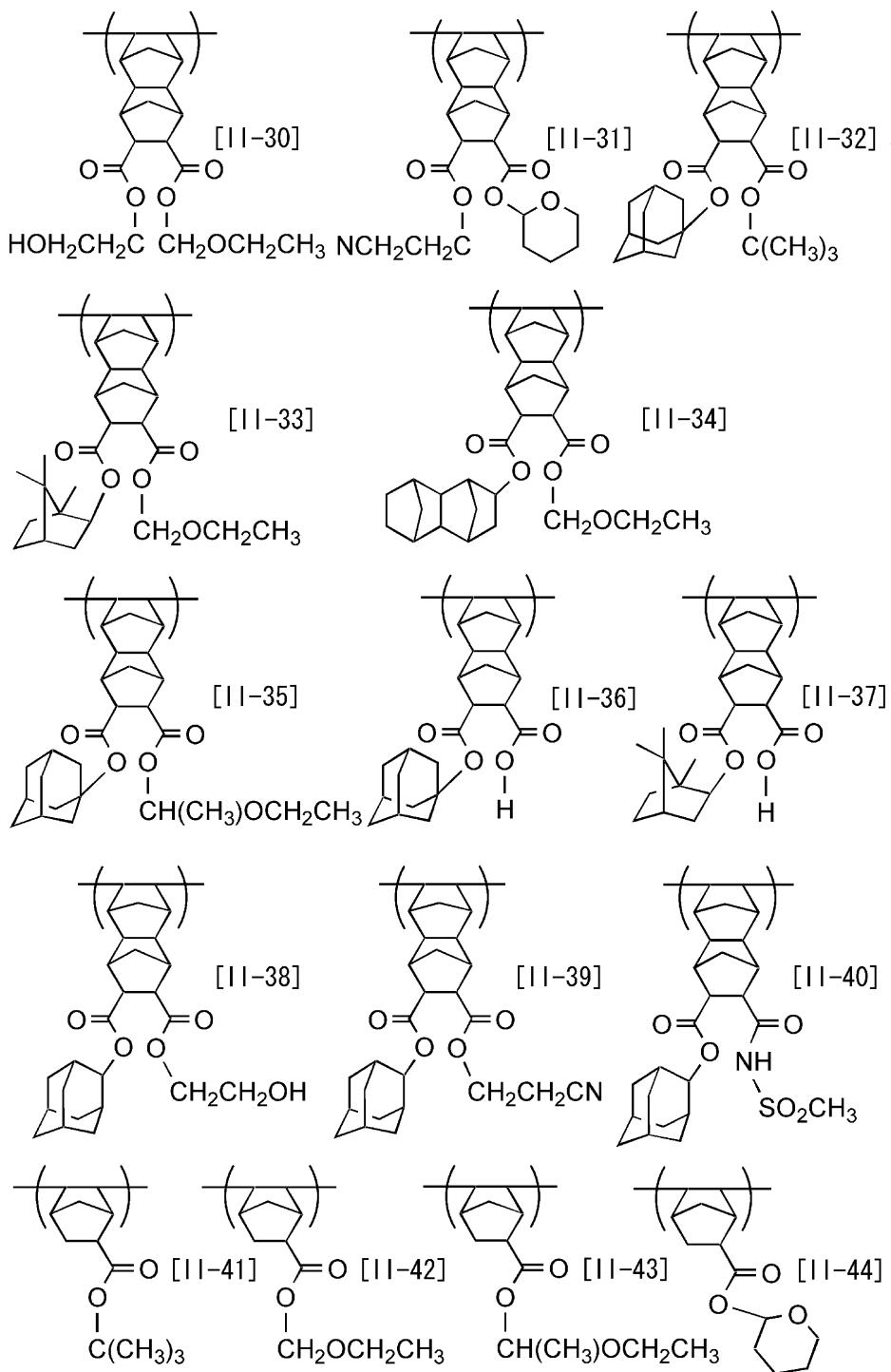
【 0 1 1 2 】  
【 化 3 3 】

10

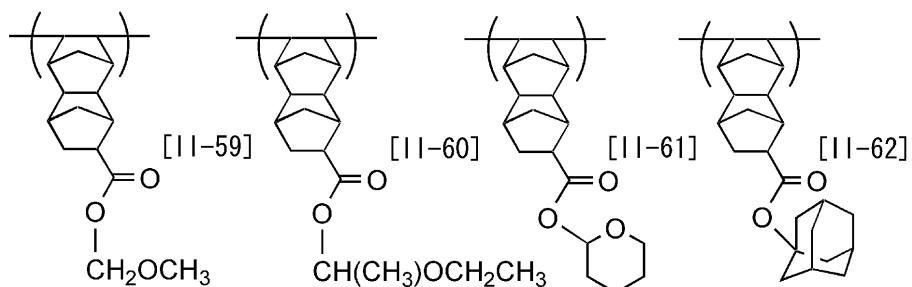
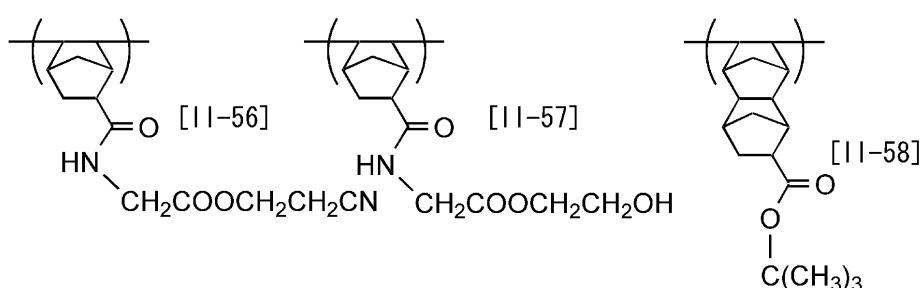
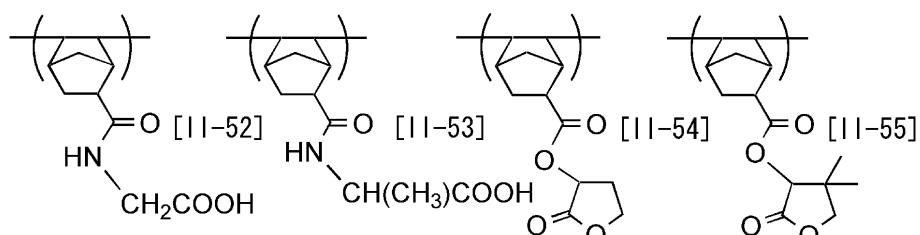
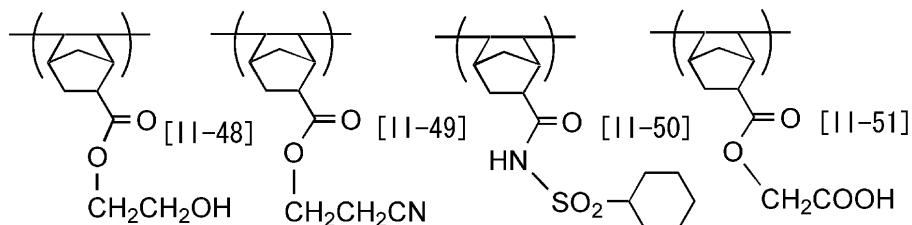
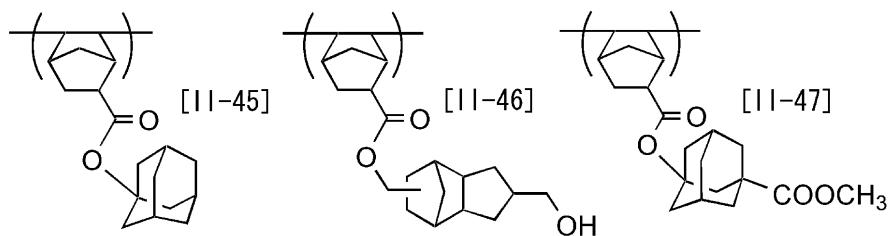
20

30

40



【 0 1 1 3 】  
【 化 3 4 】



【0 1 1 4】

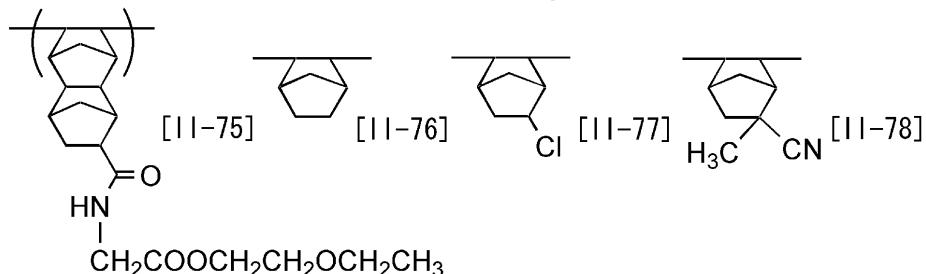
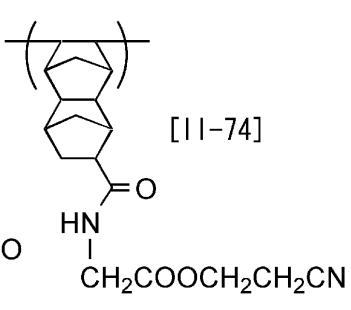
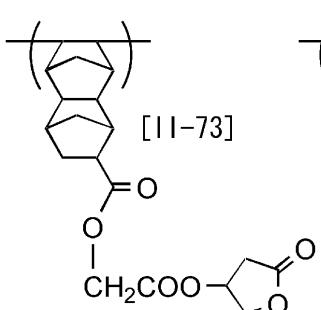
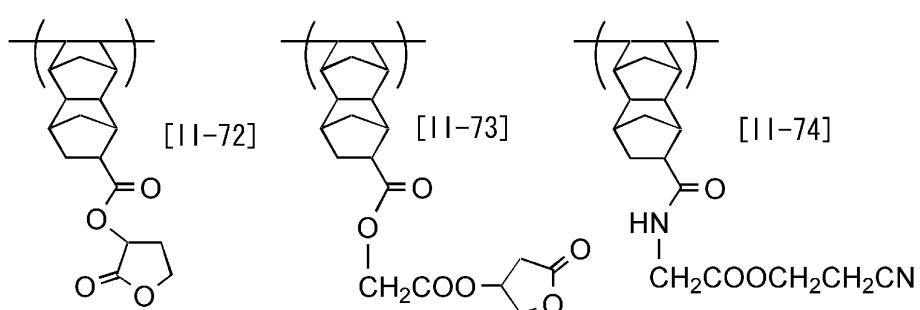
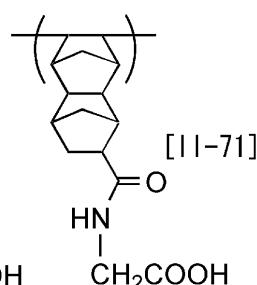
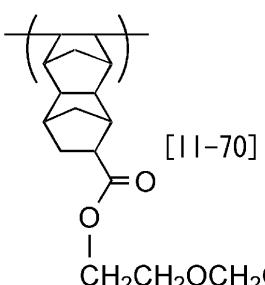
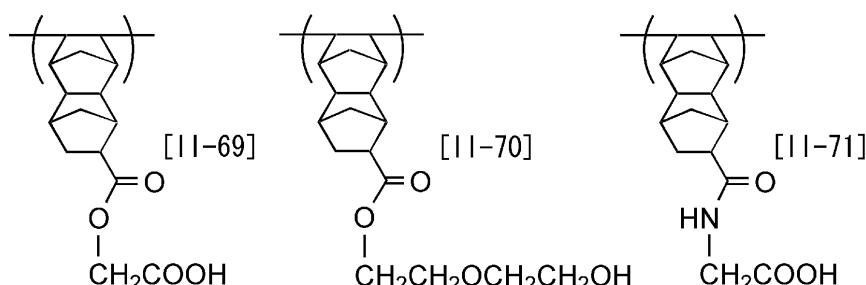
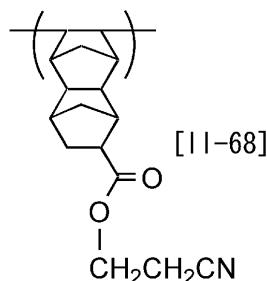
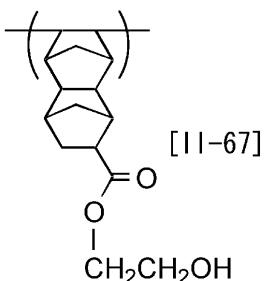
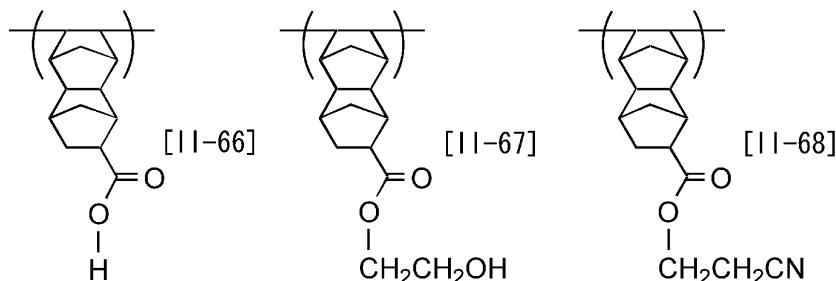
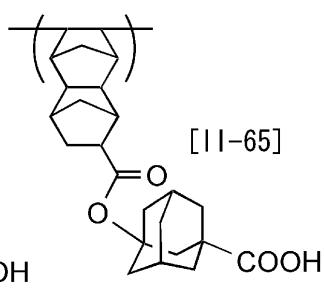
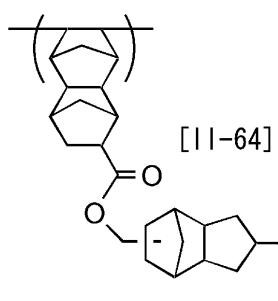
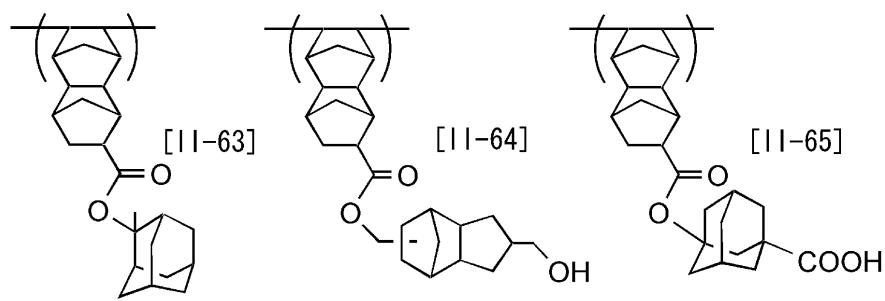
【化35】

10

20

30

40



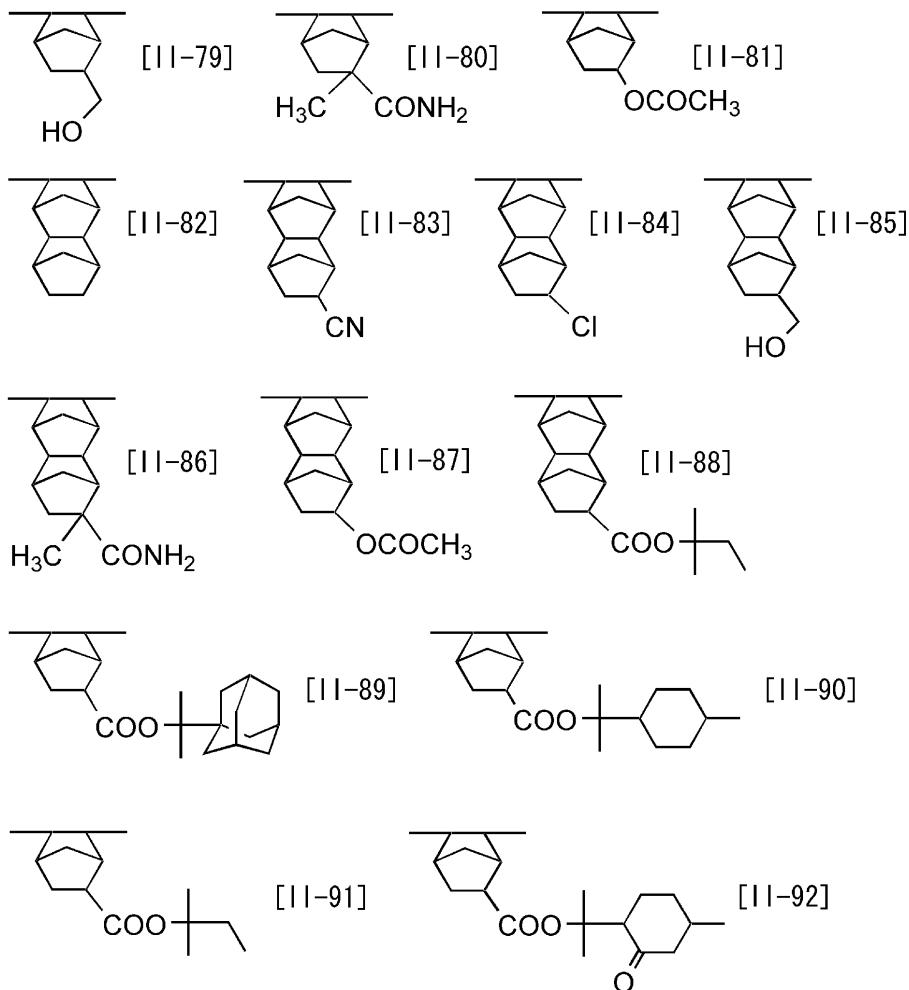
【0115】  
【化36】

10

20

30

40

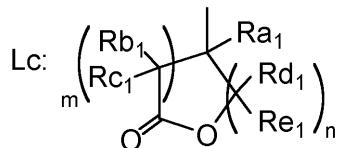
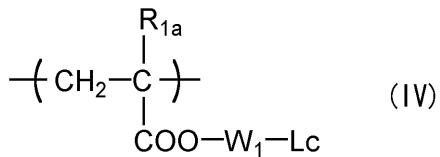


## 【0116】

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

## 【0117】

## 【化37】



## 【0118】

一般式(IV)中、 $\text{R}_{1a}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$\text{W}_1$ は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

$\text{R}_{\text{a}1}$ ,  $\text{R}_{\text{b}1}$ ,  $\text{R}_{\text{c}1}$ ,  $\text{R}_{\text{d}1}$ ,  $\text{R}_{\text{e}1}$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $m$ ,  $n$ は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

## 【0119】

$R_{a_1} \sim R_{e_1}$  の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - プチル基、イソブチル基、sec - プチル基、t - プチル基等を挙げることができる。

#### 【0120】

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

- [C(Rf)(Rg)] $r_1$  -

上記式中、 $R_f$ 、 $R_g$ は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。  
置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のものを挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。 $r_1$ は 1 ~ 10 の整数である。

10

#### 【0121】

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

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

20

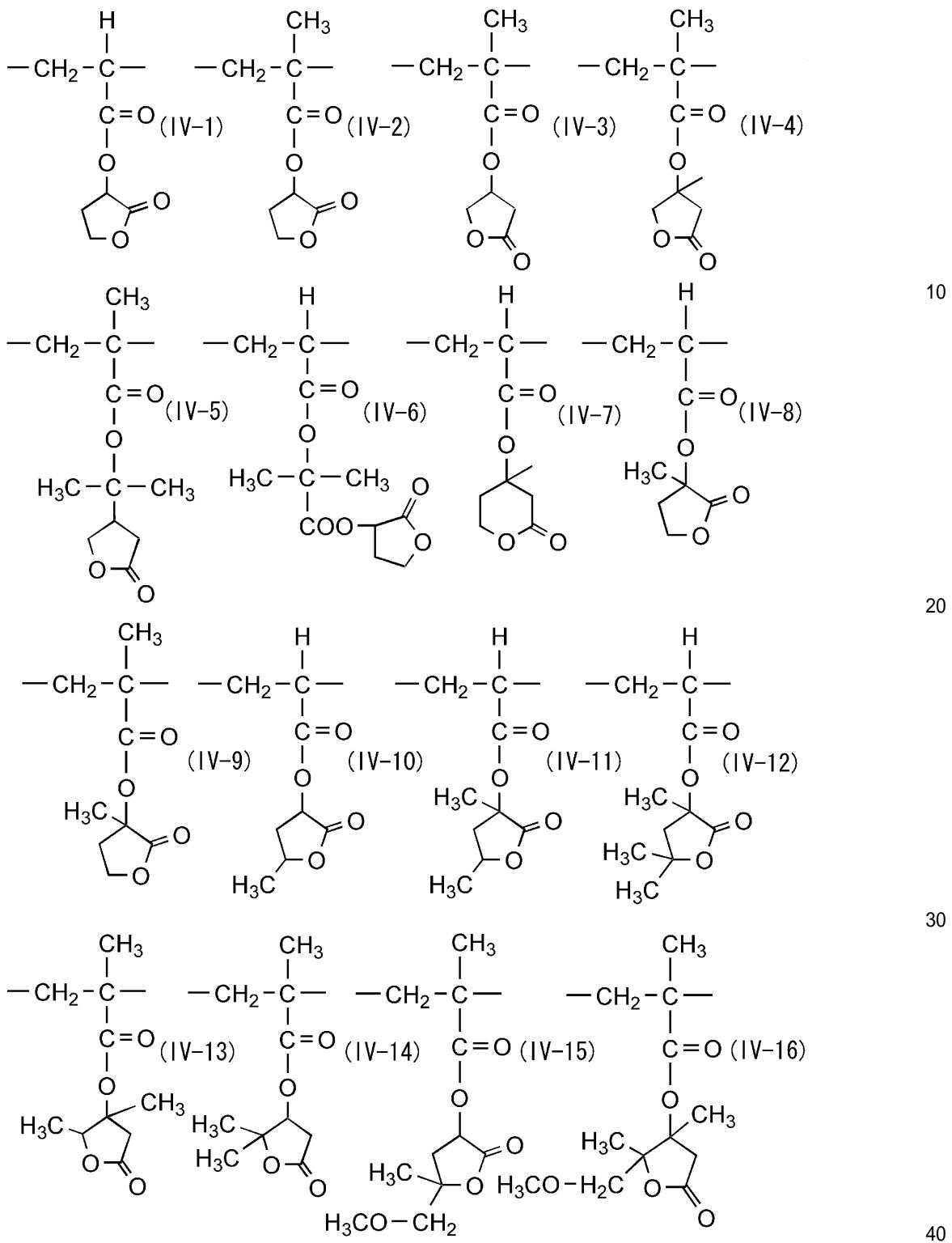
#### 【0122】

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

30

#### 【0123】

#### 【化38】



## 【0124】

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

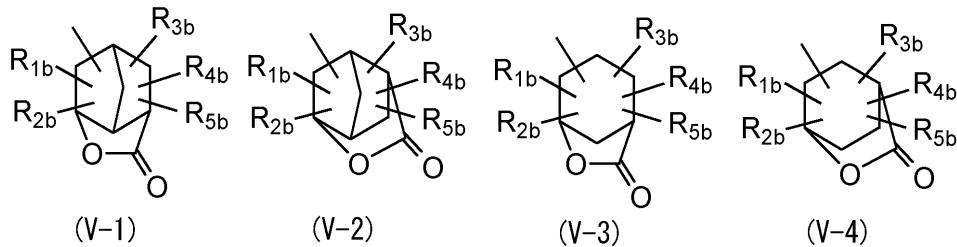
更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

## 【0125】

また、下記一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

【0126】

【化39】



【0127】

一般式(V-1)～(V-4)において、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0128】

一般式(V-1)～(V-4)において、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

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

R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。

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

なお、一般式(V-1)～(V-4)におけるR<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0129】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有していてもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数2～5のアシリル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0130】

一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中のR<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>のうち少なくとも1つが上記一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有するもの（例えば-COO R<sub>5</sub>のR<sub>5</sub>が一般式(V-1)～(V-4)で表される基を表す）、又は下記一般式(AI)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

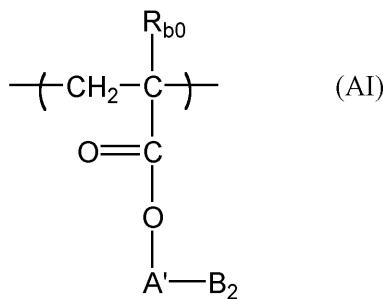
【0131】

【化40】

20

30

40



10

## 【0132】

一般式(AI)中、 $\text{R}_{b0}$ は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1~4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 $\text{R}_{b0}$ のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)~(V-4)における $\text{R}_{1b}$ としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

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

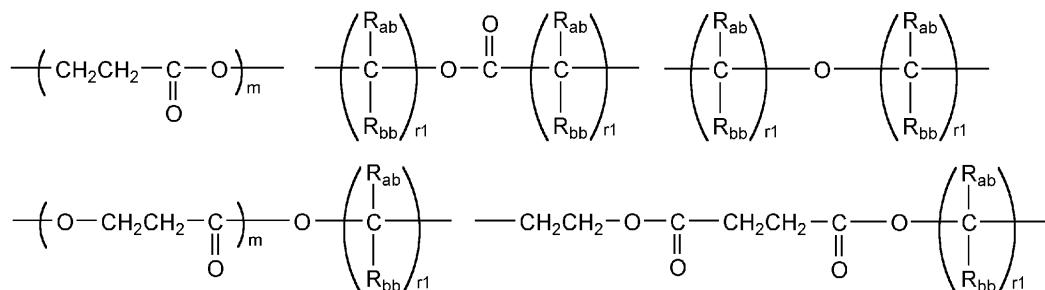
$\text{A}'$ は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

20

$\text{B}_2$ は、一般式(V-1)~(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。 $\text{A}'$ において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

## 【0133】

## 【化41】



30

## 【0134】

上記式において、 $\text{R}_{ab}$ 、 $\text{R}_{bb}$ は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルコキシ基を挙げることができる。

40

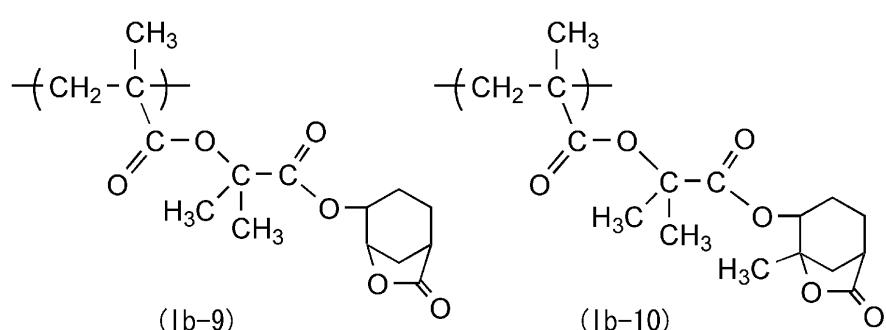
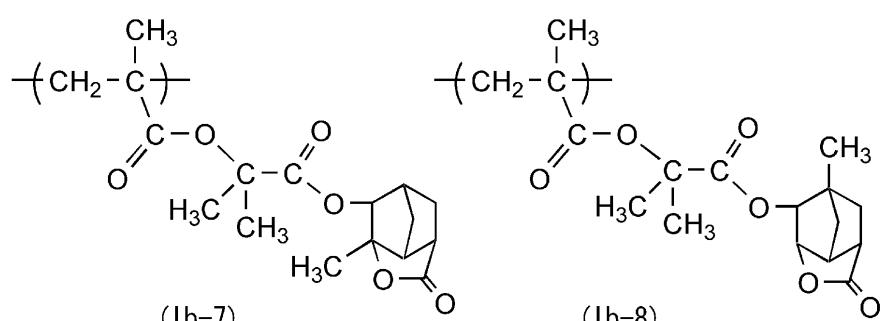
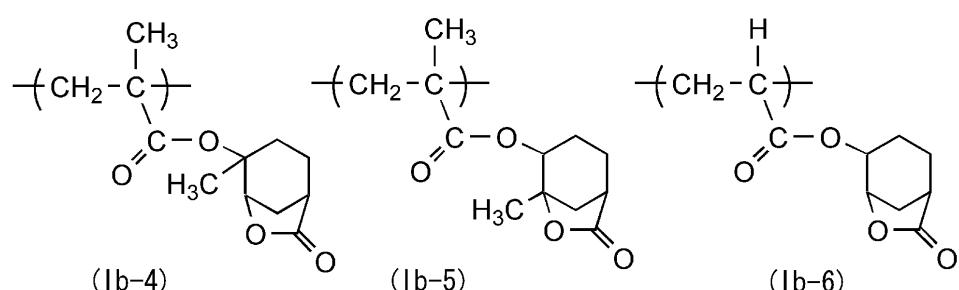
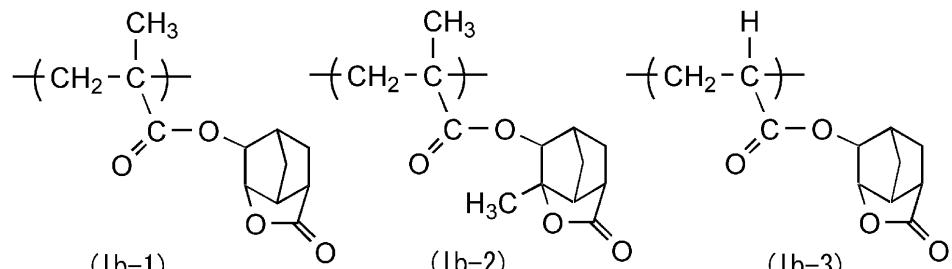
アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $r_1$ は1~10の整数、好ましくは1~4の整数を表す。 $m$ は1~3の整数、好ましくは1又は2を表す。

## 【0135】

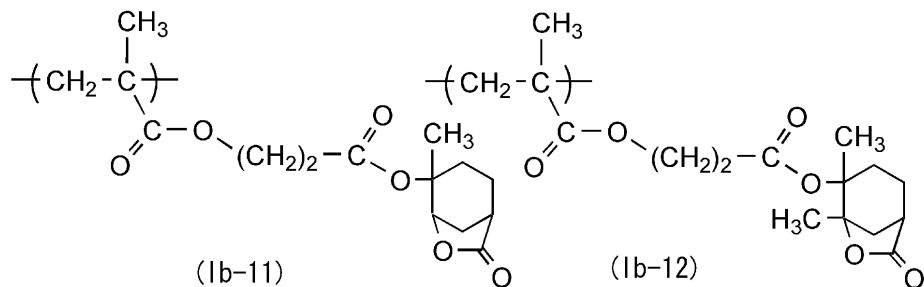
以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

## 【0136】

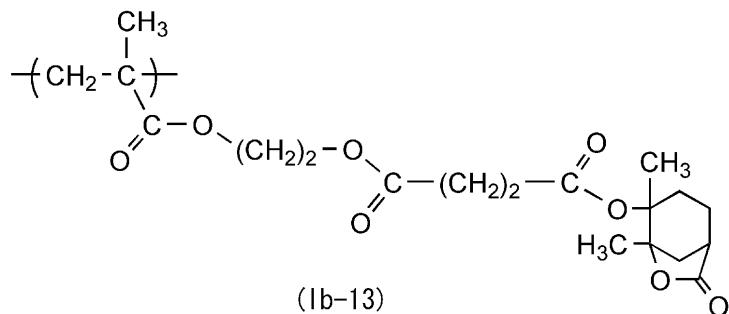
## 【化42】



【 0 1 3 7 】  
【 化 4 3 】



10

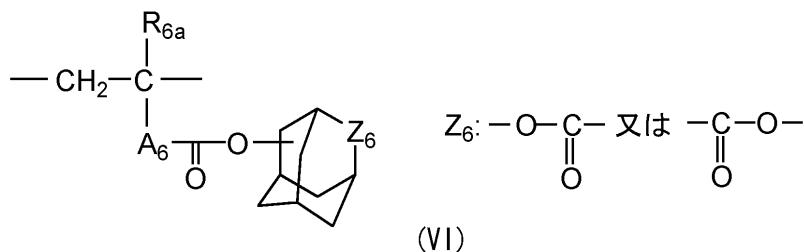


【 0 1 3 8 】

また、本発明の脂環基含有樹脂は、更に下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を含有することができる。 20

【 0 1 3 9 】

【化 4 4】



30

[ 0 1 4 0 ]

一般式(VI)において、 $A_6$ は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される单独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R<sub>6-a</sub> は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【 0 1 4 1 】

一般式(VI)において、 $A_6$ のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

- [ C ( R n f )( R n g ) ] r -

40

上記式中、 $R_n f$ 、 $R_n g$  は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $r$  は 1 ~ 10 の整数である。

一般式(VI)において、 $A_6$ のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げる。

ことができる。

【0142】

$Z_6$ を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)、アルコキカルボニル基(好ましくは炭素数1~5)、アシリル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1~4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基(-C $\text{O}$ NH $\text{SO}_2\text{CH}_3$ 等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)等で置換されていてもよい。

【0143】

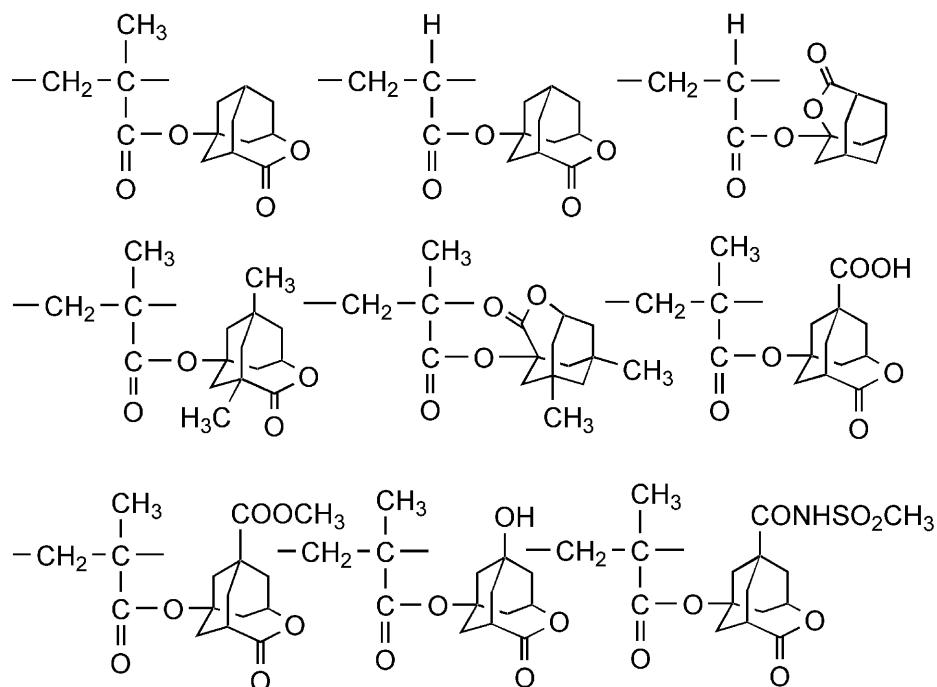
一般式(VI)において、 $A_6$ に結合しているエステル基の酸素原子は、 $Z_6$ を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0144】

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

【0145】

【化45】

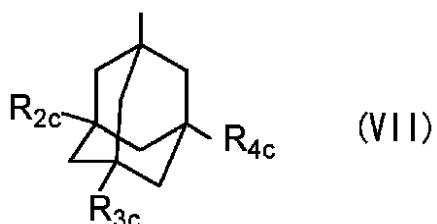


【0146】

更に、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0147】

【化46】



【0148】

一般式(VII)中、R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

10

20

30

40

50

## 【0149】

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

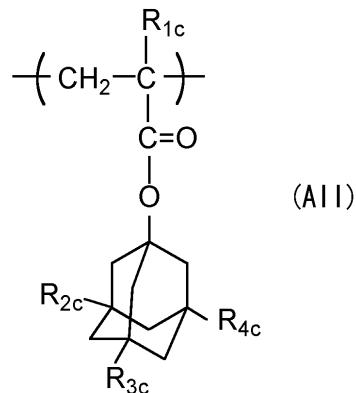
## 【0150】

一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中のR<sub>13'</sub>~R<sub>16'</sub>のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば-COOR<sub>5</sub>のR<sub>5</sub>が一般式(V-1)~(V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

## 【0151】

## 【化47】

10



20

## 【0152】

一般式(AII)中、R<sub>1c</sub>は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

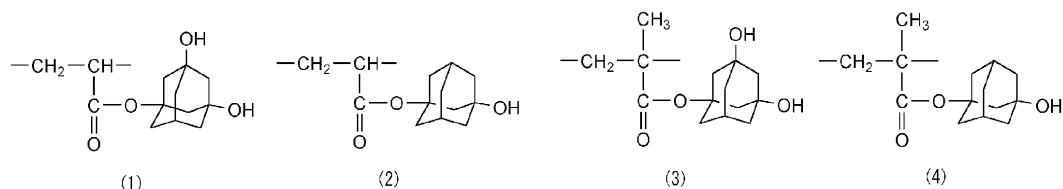
## 【0153】

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

## 【0154】

30

## 【化48】



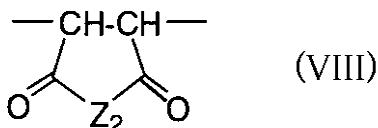
## 【0155】

更に、下記一般式(VIII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

40

## 【0156】

## 【化49】



## 【0157】

一般式(VIII)中：

Z<sub>2</sub>は、-O-又は-N(R<sub>41</sub>)-を表す。ここでR<sub>41</sub>は、水素原子、水酸基、アルキル

50

基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 $R_{42}$ は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

### 【0158】

上記 $R_{41}$ 及び $R_{42}$ におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

上記 $R_{41}$ 及び $R_{42}$ におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 $R_{42}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。 10

### 【0159】

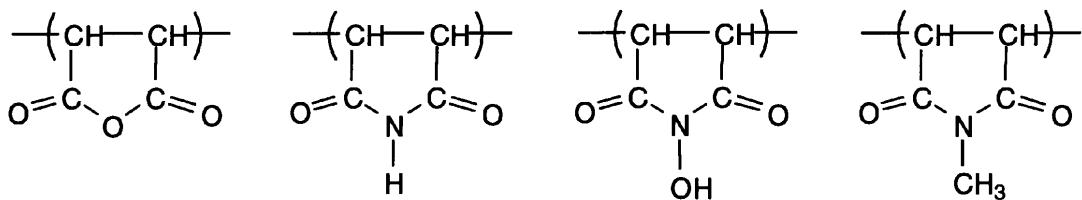
$R_{41}$ 及び $R_{42}$ としてのアルキル基及びハロアルキル基、 $R_{42}$ としてのシクロアルキル基又は樟脳残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アシル基（好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等）、アシリルオキシ基（好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基）等を挙げができる。 20

### 【0160】

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

### 【0161】

#### 【化50】



[I'-1]

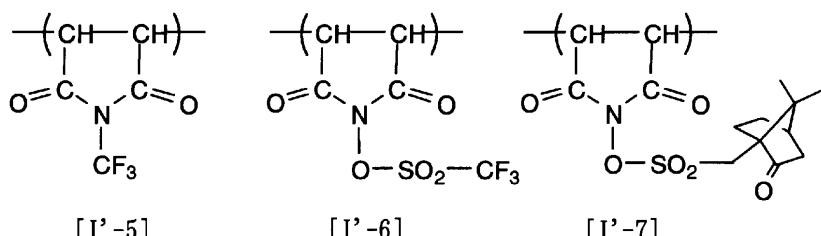
[I'-2]

[I'-3]

[I'-4]

### 【0162】

#### 【化51】



[I'-5]

[I'-6]

[I'-7]

### 【0163】

脂環基含有樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。 40

## 【0164】

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

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜ベリ（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) ドライエッティング耐性、

等の微調整が可能となる。

10

このような单量体として、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。

## 【0165】

具体的には、以下の单量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

20

## 【0166】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

30

## 【0167】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N,N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

40

## 【0168】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基

50

としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0169】

アリル化合物：

アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0170】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル(例えばヘキシリビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシリビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。)

【0171】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシリカルボキシレート等。

【0172】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

スマート酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルスマート等。

【0173】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0174】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する单量体と共に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。

【0175】

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

【0176】

本発明の脂環基含有樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

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

(2) 一般式(II)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型)

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

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

【0177】

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

10

20

50

40

50

樹脂中、一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

#### 【0178】

樹脂中、一般式(IV)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中1~60モル%が好ましく、より好ましくは5~50モル%、更に好ましくは10~40モル%である。

樹脂中、一般式(V-1)~(V-1)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中1~60モル%が好ましく、より好ましくは5~50モル%、更に好ましくは10~40モル%である。 10

#### 【0179】

樹脂中、一般式(VI)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中1~60モル%が好ましく、より好ましくは5~50モル%、更に好ましくは10~40モル%である。

樹脂中、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中5~40モル%が好ましく、より好ましくは10~35モル%である。

樹脂中、一般式(VIII)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中15~55モル%が好ましく、より好ましくは19~51モル%である。

#### 【0180】

また、上記更なる共重合成分の单量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式(II)で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。 20

#### 【0181】

脂環基含有樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは50~100である。 30

#### 【0182】

本発明に係る脂環基含有樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッティング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。 40

#### 【0183】

また、本発明の酸分解性樹脂(B)としては、F<sub>2</sub>エキシマレーザーによる露光用の場合、ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂(以下、フッ素基含有樹脂ともいう)が好ましく、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパン-ル基、及びヘキサフルオロ-50

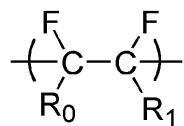
- 2 - プロパノ - ル基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂がより好ましい。

【0184】

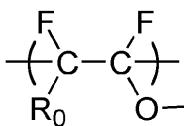
具体的には、下記一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂である。

【0185】

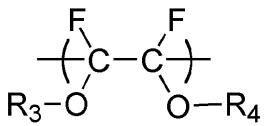
【化52】



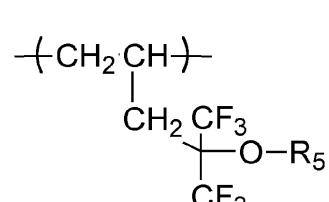
(I)



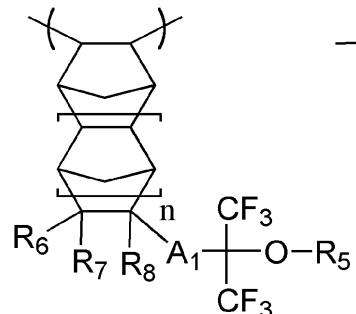
(II)



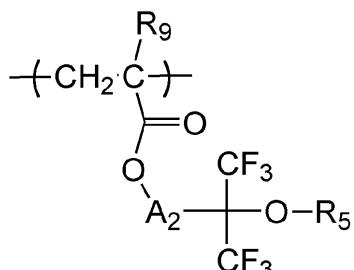
(III)



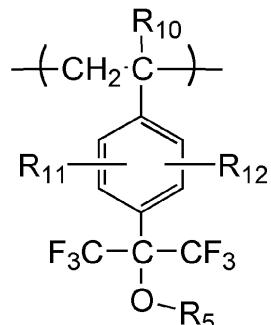
(IV)



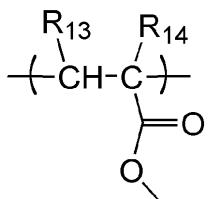
(V)



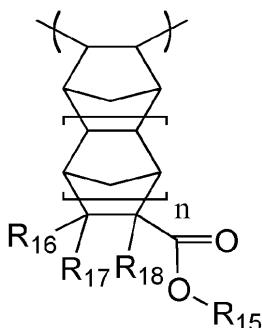
(VI)



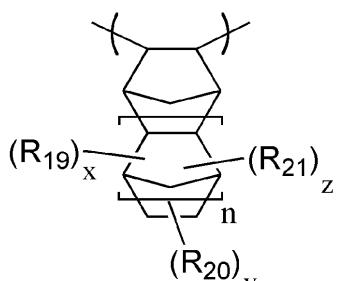
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

10

20

30

40

【0186】

一般式中、R<sub>0</sub>、R<sub>1</sub>は水素原子、フッ素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。

R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>は置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。またR<sub>0</sub>とR<sub>1</sub>、R<sub>0</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が結合し環を形成してもよい。

R<sub>5</sub>は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

50

## 【0187】

$R_9$ 、 $R_{10}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシリル基又は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

## 【0188】

$R_{15}$ はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 10

$R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、-CO-O-R<sub>15</sub>を表す。

$R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

## 【0189】

$A_1$ 、 $A_2$ は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は-CO-R<sub>22</sub>-、-CO-O-R<sub>23</sub>-、-CO-N(R<sub>24</sub>)-R<sub>25</sub>-を表す。 20

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$ は同じでも異なっていてもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

$R_{24}$ は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

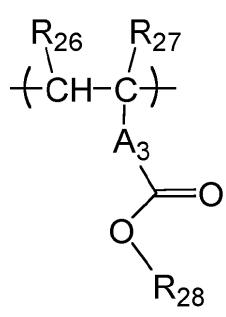
$n$ は0又は1を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0~4の整数を表す。

## 【0190】

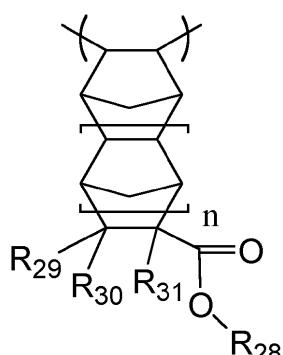
また、更に下記一般式(XI)~(XIII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する酸分解性基を有するフッ素基含有樹脂が好ましい。 30

## 【0191】

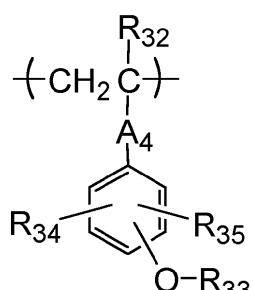
## 【化53】



(XI)



(XII)



(XIII)

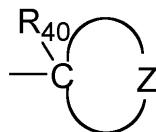
## 【0192】

式中、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{32}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

$R_{28}$ 、 $R_{33}$ は $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、もしくは下記一般式(XIV)の基を表す。

【0193】

【化54】



(XIV)

10

【0194】

式中、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{28}$ を表す。

【0195】

$R_{34}$ 、 $R_{35}$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシリル基、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

20

$R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$ は同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ の内の2つ、又は $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{39}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。また、形成された環には、オキソ基を含有していてもよい。

$R_{40}$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

【0196】

$A_3 \sim A_4$ は、単結合、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

30

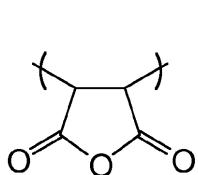
$R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。 $Z$ は炭素原子と共に単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。 $n$ は0又は1を表す。

【0197】

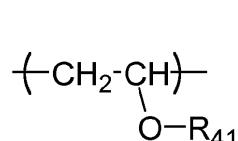
また本発明においては、フッ素基含有樹脂の親疎水性、ガラス転移点、露光光に対する透過率等の物性を制御する為、あるいはポリマー合成時の重合性を制御する為に、下記一般式(XV)～(XVII)で示される無水マレイン酸、ビニルエーテル又はシアノ基を含有するビニル化合物から由来される繰り返し単位を少なくとも一つ有してもよい。

【0198】

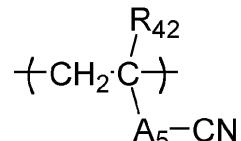
【化55】



(XV)



(XVI)



(XVII)

10

## 【0199】

式中、R<sub>41</sub>は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R<sub>42</sub>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A<sub>5</sub>は単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は-O-CO-R<sub>22</sub>-、-CO-O-R<sub>23</sub>-、-CO-N(R<sub>24</sub>)-R<sub>25</sub>-を表す。

R<sub>22</sub>～R<sub>25</sub>は上記と同義である。

20

## 【0200】

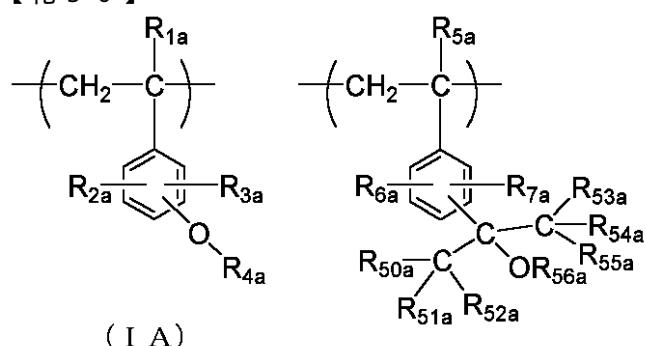
また、本発明における更に好ましいフッ素基含有樹脂として、下記一般式(I A)及び(II A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(III A)及び(V I A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂を挙げることができる。

これら、下記一般式(I A)及び(II A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(III A)及び(V I A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂は、更に前記一般式(I)～(V)で示される繰り返し単位を有していてもよい。

30

## 【0201】

## 【化56】



(I A)

(II A)

40

## 【0202】

一般式(I A)及び(II A)中、R<sub>1a</sub>及びR<sub>5a</sub>は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R<sub>2a</sub>、R<sub>3a</sub>、R<sub>6a</sub>及びR<sub>7a</sub>は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシリル基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラル

50

キル基を表す。

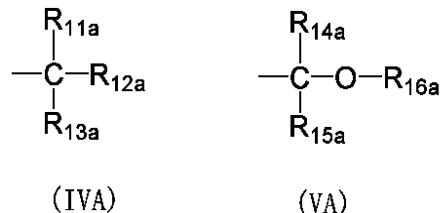
$R_{50a} \sim R_{55a}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{50a} \sim R_{55a}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

$R_{56a}$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表し、水素原子であることが好ましい。

$R_{4a}$ は、下記一般式(IVA)又は(VA)の基を表す。

【0203】

【化57】



(IVA)

(VA)

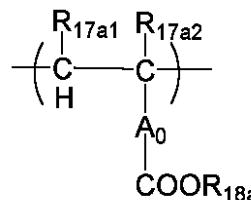
【0204】

一般式(IVA)中、 $R_{11a}$ 、 $R_{12a}$ 及び $R_{13a}$ は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

一般式(VA)中、 $R_{14a}$ 及び $R_{15a}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{16a}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{14a} \sim R_{16a}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

【0205】

【化58】



(VIA)

【0206】

一般式(VIA)中、 $R_{17a1}$ 及び $R_{17a2}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{18a}$ は、-C( $R_{18a1}$ )( $R_{18a2}$ )( $R_{18a3}$ )又は-C( $R_{18a1}$ )( $R_{18a2}$ )( $O R_{18a4}$ )を表す。 $R_{18a1} \sim R_{18a4}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{18a1}$ 、 $R_{18a2}$ 、 $R_{18a3}$ の内の2つ又は $R_{18a1}$ 、 $R_{18a2}$ 、 $R_{18a4}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。 $A_0$ は、単結合又は置換基を有していてもよい2価の連結基を表すが、単結合であることが好ましい。

【0207】

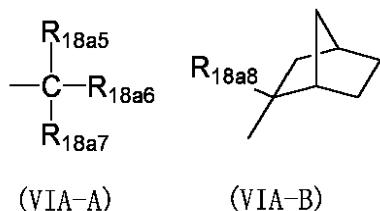
これらのフッ素基含有樹脂は、一般式(VIA)中の $R_{18a}$ が下記一般式(VIA-A)又は一般式(VIA-B)で表される基であるのが好ましい。また、これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(IA)中の $R_{1a}$ 、一般式(IIA)中の $R_{5a}$ 及び一般式(VIA)中の $R_{17a2}$ の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0208】

【化59】

30

40



【 0 2 0 9 】

一般式 (VIA-A) 中、 $R_{18a_5}$  及び  $R_{18a_6}$  は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{18a_7}$  は、置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

【 0 2 1 0 】

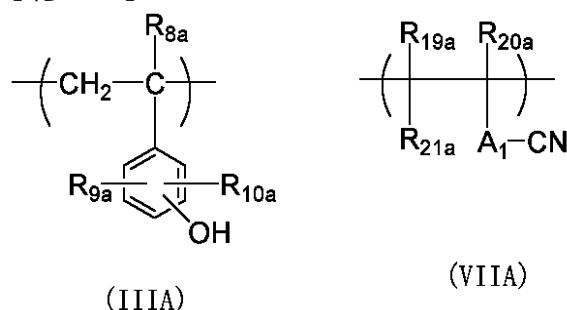
一般式（VIA-B）中、 $R_{18a_8}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【 0 2 1 1 】

また、上記一般式（ⅠA）及び（ⅡA）で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに上記一般式（ⅢA）及び（ⅤA）で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂は、更に下記一般式（ⅣA）又は（ⅥA）で表される繰り返し単位を少なくとも1つ有していてもよい。

【 0 2 1 2 】

【化 6 0】



【 0 2 1 3 】

一般式(IIIA)中、 $R_{8a}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{9a}$ 及び $R_{10a}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。

一般式 (VIIA) 中、 $R_{19a}$  及び  $R_{20a}$  は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{21a}$  は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は  $-A_1 - CN$  基を表す。

$A_1$  は、単結合又は 2 値の連結基を表す。

【 0 2 1 4 】

上記アルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては单環型でもよく、多環型でもよい。单環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロベンチル基、 $\alpha$ -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等を好ましく挙げができる。但し、上記の

単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

#### 【0215】

パーカルオロアルキル基としては、例えば炭素数4～12個のものであって、具体的にはパーカルオロブチル基、パーカルオロヘキシル基、パーカルオロオクチル基、パーカルオロオクチルエチル基、パーカルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。

ハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

#### 【0216】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

#### 【0217】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

アシリル基としては、例えば炭素数1～10個のアシリル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパンオイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

アシロキシ基としては、炭素数2～12個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

アルキニル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。

アルコキカルボニル基としては、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキカルボニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

#### 【0218】

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

#### 【0219】

2価の連結基とは、置換基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基又は-O-CO-R<sub>22a</sub>-、-CO-O-R<sub>23a</sub>-若しくは-CO-N(R<sub>24a</sub>)-R<sub>25a</sub>-を表す。R<sub>22a</sub>、R<sub>23a</sub>及びR<sub>25a</sub>は、同じでも異なっていてもよく、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロア

10

20

30

40

50

ルキレン基若しくはアリーレン基を表す。R<sub>24a</sub>は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

#### 【0220】

R<sub>0</sub>とR<sub>1</sub>、R<sub>0</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したペンタン環、ヘキサン環、フラン環、ジオキソノール環、1，3-ジオキソラン環等が挙げられる。

R<sub>36</sub>～R<sub>38</sub>の内の2つ、又はR<sub>36</sub>～R<sub>37</sub>とR<sub>39</sub>の内の2つが結合して形成した環としては、例えば3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を好ましく挙げることができる。

#### 【0221】

R<sub>14a</sub>～R<sub>16a</sub>の内の2つ、R<sub>18a1</sub>～R<sub>18a3</sub>の内の2つ又はR<sub>18a1</sub>、R<sub>18a2</sub>、R<sub>18a4</sub>の内の2つが結合して形成する環としては、3～8員環が好ましく、例えばシクロプロパン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、テトラメチレンオキシド環、ペタメチレンオキシド環、ヘキサメチレンオキシド環、フラン環、ピラン環、ジオキソノール環、1，3-ジオキソラン環等を挙げができる。

#### 【0222】

Zは単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、単環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペニル基、シクロヘキシリル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペニル基、a-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等を好ましく挙げができる。

#### 【0223】

またこれらの基に置換される置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシリル基、カルボキシリル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、チオエーテル基、アシル基(アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等)、アシロキシ基(アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

#### 【0224】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば-O-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(R<sub>38</sub>)、-O-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(OR<sub>39</sub>)、-O-COO-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(R<sub>38</sub>)、-O-C(R<sub>01</sub>)(R<sub>02</sub>)COO-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(R<sub>38</sub>)、-COO-C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(OR<sub>39</sub>)等が挙げられる。R<sub>36</sub>～R<sub>39</sub>は上記と同義であり、R<sub>01</sub>、R<sub>02</sub>は水素原子、上記で示した置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

#### 【0225】

好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシリル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシリル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、t-アルキルカーボネート基、t-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

#### 【0226】

10

20

30

40

50

一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

#### 【0227】

本発明のフッ素基含有樹脂としては、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが更に好ましい。

また、本発明のフッ素基含有樹脂としては、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

#### 【0228】

更に、本発明のフッ素基含有樹脂としては、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

これにより、樹脂における157nmの透過性を十分に高め、且つ耐ドライエッティング性の低下を抑えることができる。

#### 【0229】

本発明のフッ素基含有樹脂が、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

#### 【0230】

本発明のフッ素基含有樹脂が、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(VIII)～(X)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

#### 【0231】

本発明のフッ素基含有樹脂が、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

#### 【0232】

10

20

30

40

50

一般式(ⅠA)及び(ⅡA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(ⅠA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～75モル%、更に好ましくは20～70モル%である。一般式(ⅠA)及び(ⅡA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(ⅡA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。一般式(ⅡA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(ⅡA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。

10

## 【0233】

一般式(ⅡA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(VIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。

これらのフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(ⅢA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

これらのフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(VIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

20

## 【0234】

本発明のフッ素基含有樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のポジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

## 【0235】

使用することができる共重合モノマーとしては、例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、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、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

## 【0236】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ベンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレートなど)；

30

## 【0237】

メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジル

40

50

メタクリレート、ナフチルメタクリレートなど) ;

【0238】

アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N - アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t - ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシリル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N - アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N , N - ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシリル基、シクロヘキシリル基などがある。)、N , N - ジアリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、N - メチル - N - フェニルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチル - N - メチルアクリルアミド、N - 2 - アセトアミドエチル - N - アセチルアクリルアミドなど;

【0239】

メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N - アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、t - ブチル基、エチルヘキシリル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシリル基などがある。)、N - アリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N , N - ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N , N - ジアリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N - ヒドロキシエチル - N - メチルメタクリルアミド、N - メチル - N - フェニルメタクリルアミド、N - エチル - N - フェニルメタクリルアミドなど;アリル化合物、例えば、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

【0240】

ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシリルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシリルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1 - メチル - 2 , 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル - 2 , 4 - ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど)；

【0241】

ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - - フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシリカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0242】

スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシリスチレン、シクロヘキシリスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシ

10

20

30

40

50

スチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン;

【0243】

クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシリル、グリセリンモノクロトネートなど)；イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；マレイイン酸あるいはフマール酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレートなど)、無水マレイイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

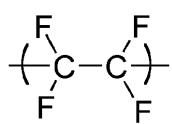
10

【0244】

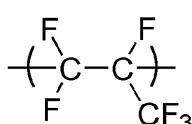
以下に一般式(I)～(X)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0245】

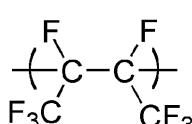
【化61】



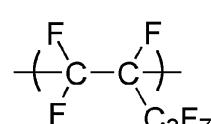
( F-1 )



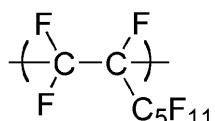
( F-2 )



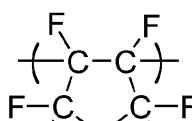
( F-3 )



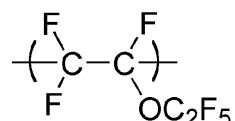
( F-4 )



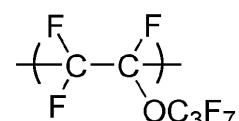
( F-5 )



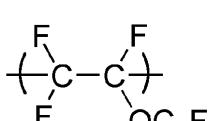
( F-6 )



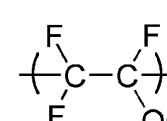
( F-7 )



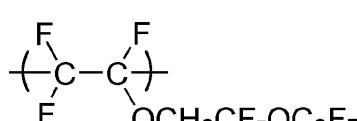
( F-8 )



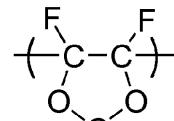
( F-9 )



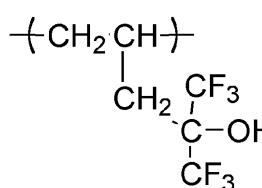
( F-10 )



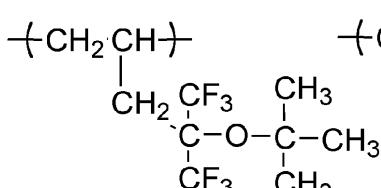
( F-11 )



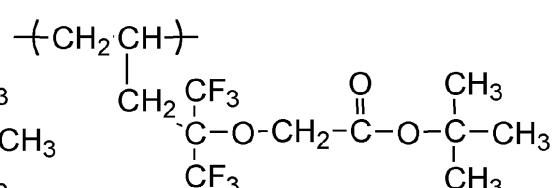
( F-12 )



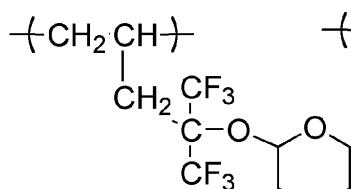
( F-13 )



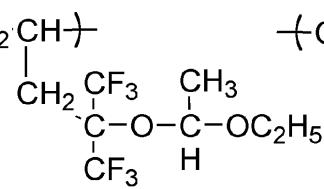
( F-14 )



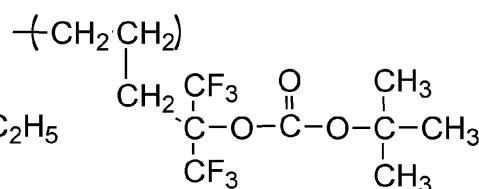
( F-15 )



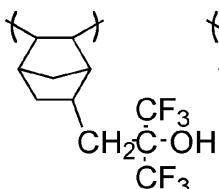
( F-16 )



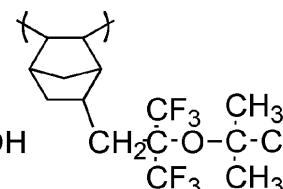
( F-17 )



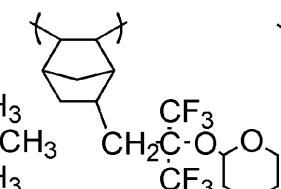
( F-18 )



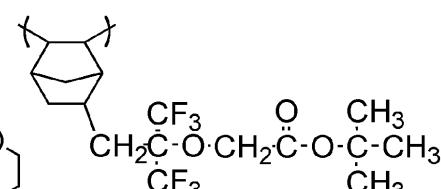
( F-19 )



( F-20 )



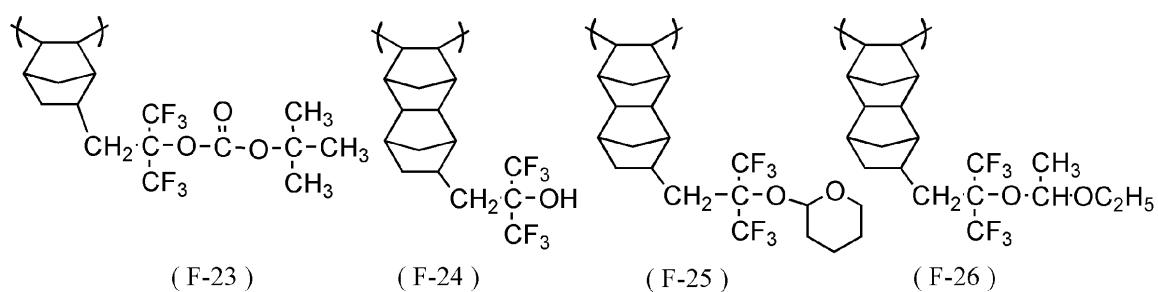
( F-21 )



( F-22 )

【 0 2 4 6 】

【 化 6 2 】

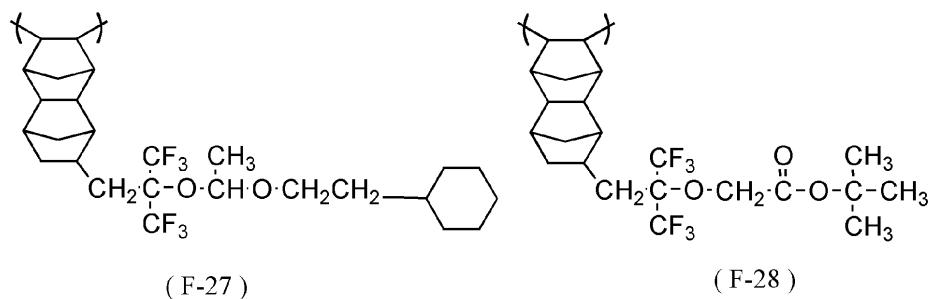


(F-23)

(F-24)

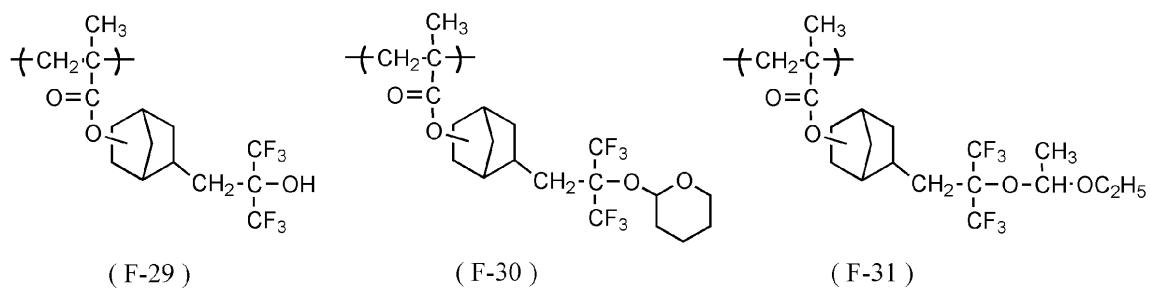
(F-25)

(F-26)



(F-27)

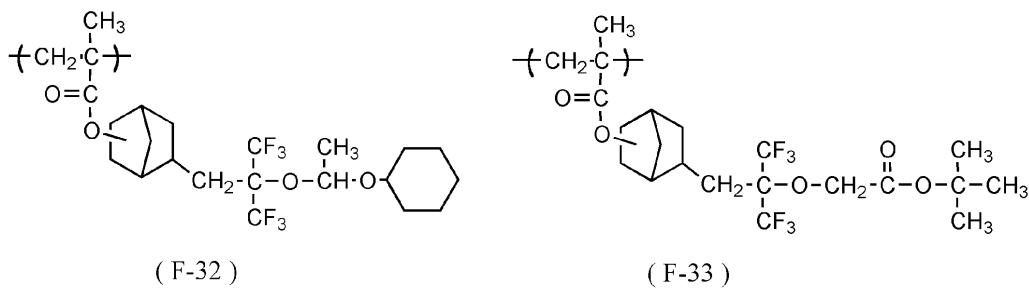
(F-28)



(F-29)

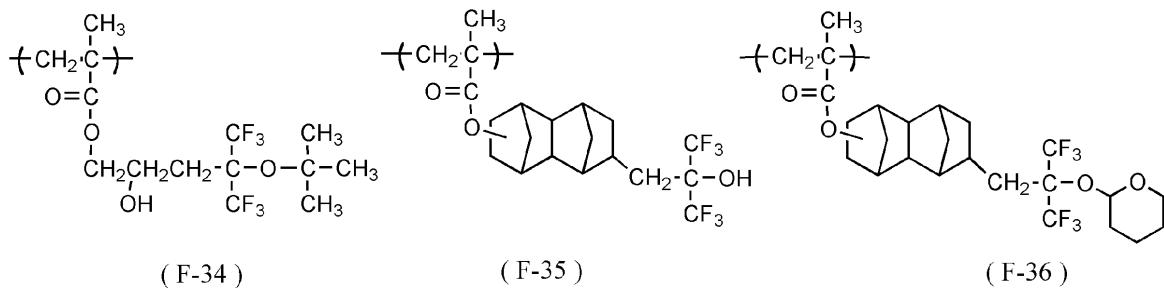
(F-30)

(F-31)



(F-32)

(F-33)



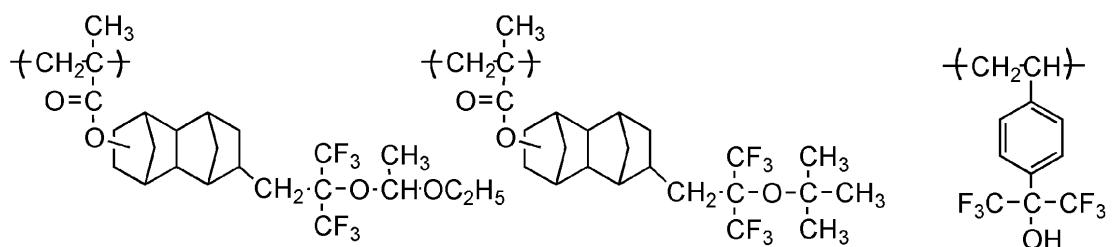
(F-34)

(F-35)

(F-36)

【0 2 4 7】

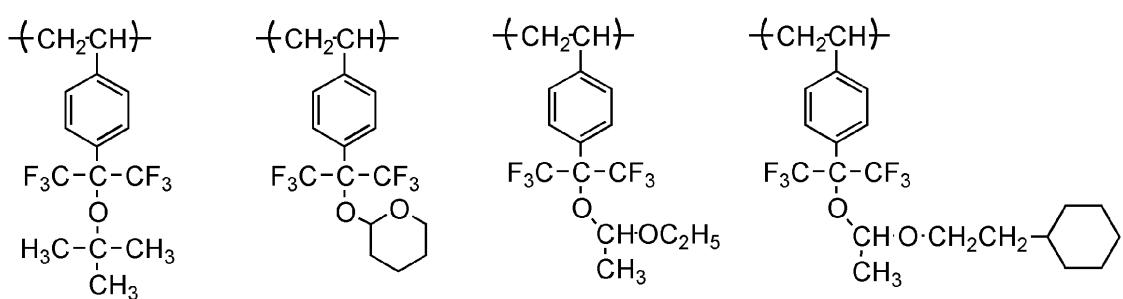
【化63】



(F-37)

(F-38)

(F-39)



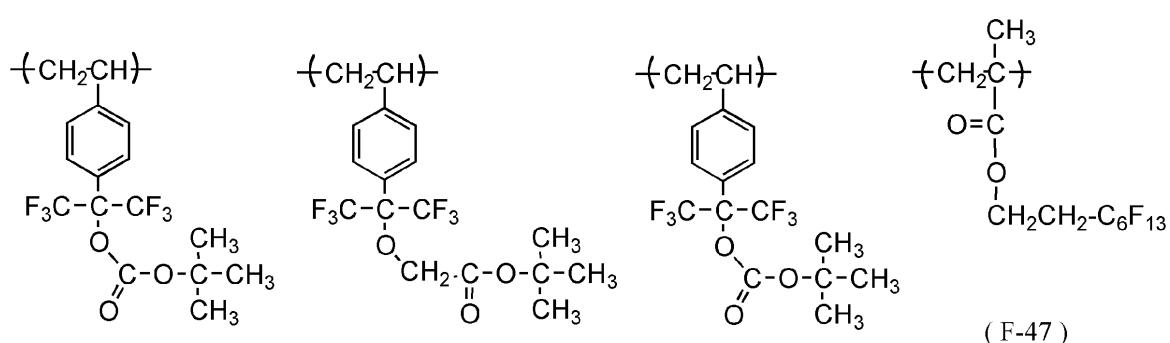
(F-40)

(F-41)

(F-42)

(F-43)

10



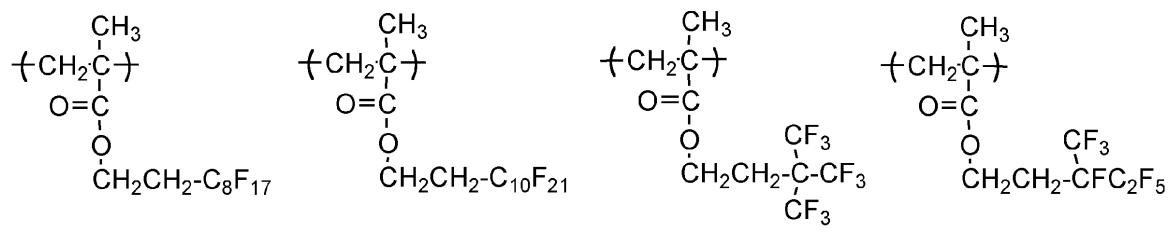
(F-44)

(F-45)

(F-46)

(F-47)

20



(F-48)

(F-49)

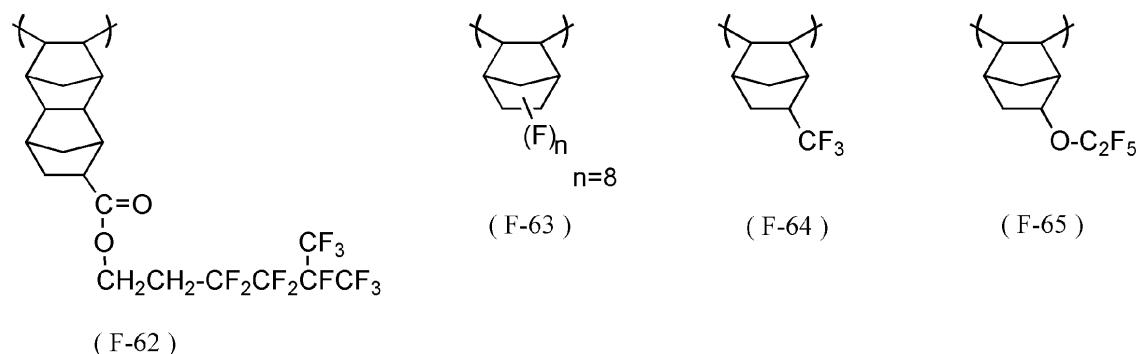
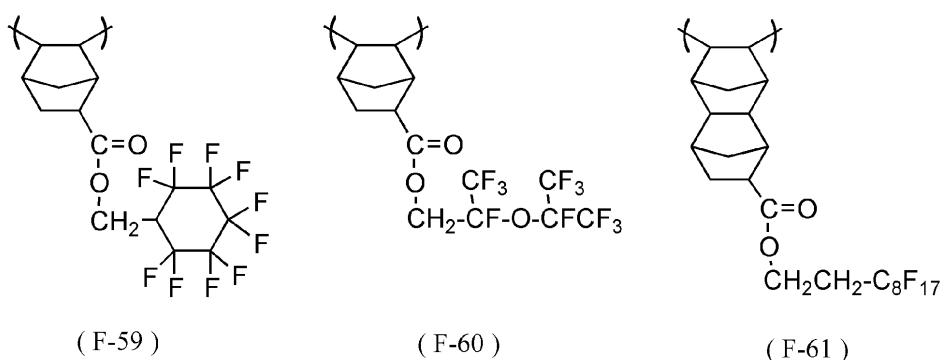
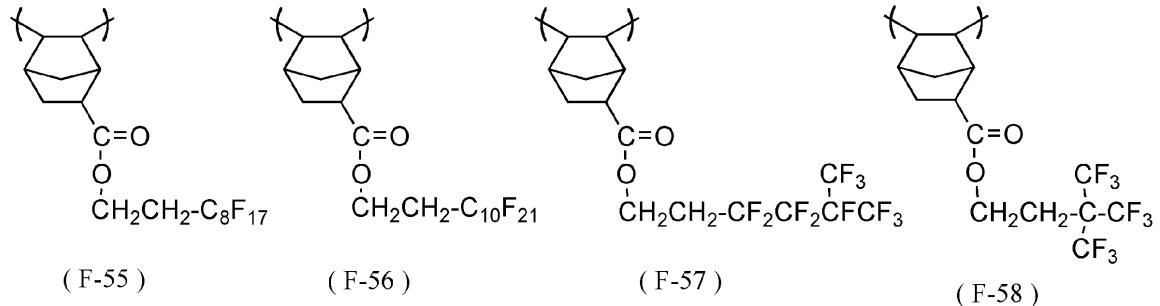
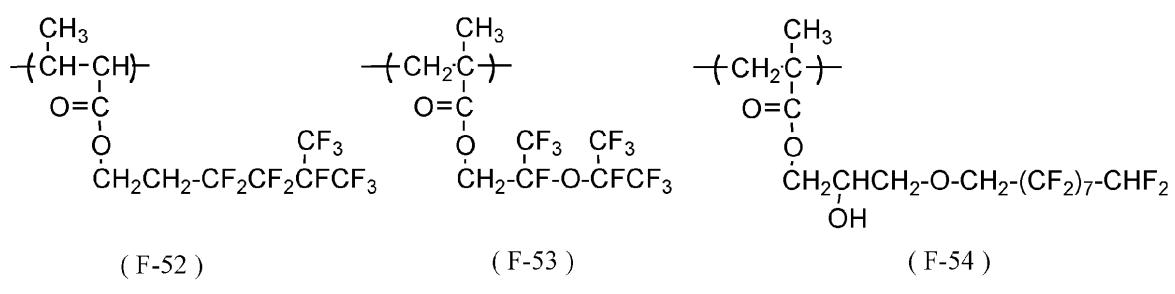
(F-50)

(F-51)

30

40

【0 2 4 8】  
【化 6 4】



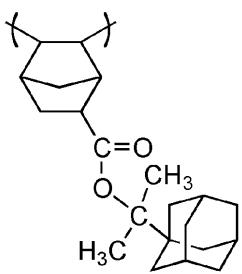
【 0 2 4 9 】

また一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し構造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。

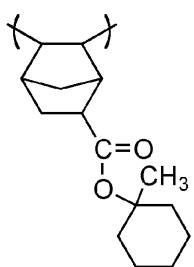
【 0 2 5 0 】

【化 6 5】

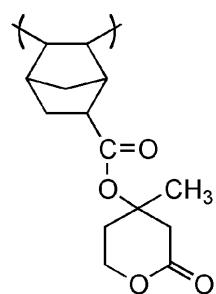




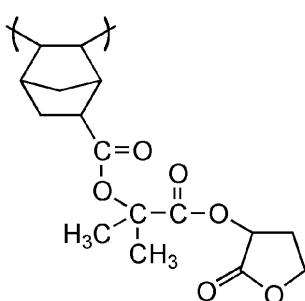
(B-21)



(B-22)

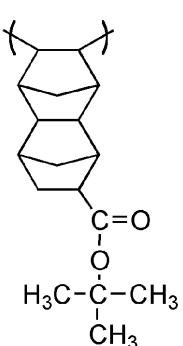


(B-23)

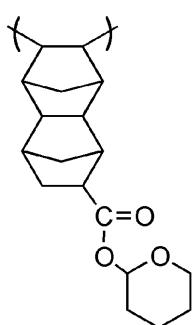


(B-24)

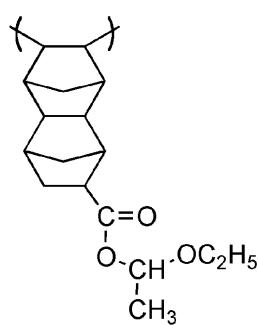
10



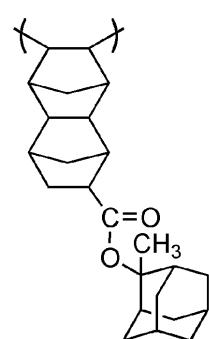
(B-25)



(B-26)

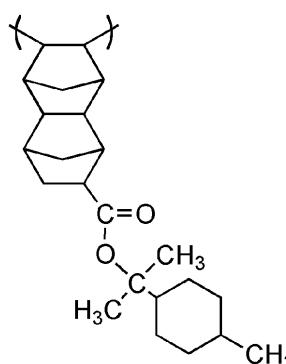


(B-27)

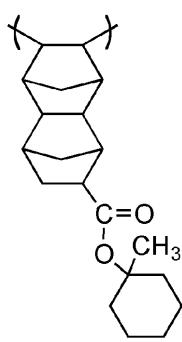


(B-28)

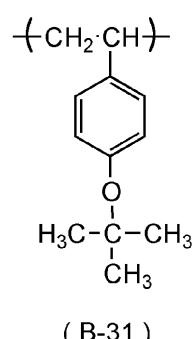
20



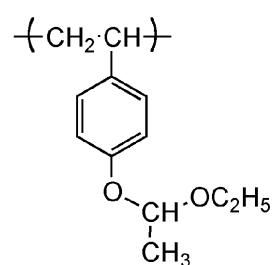
(B-29)



(B-30)

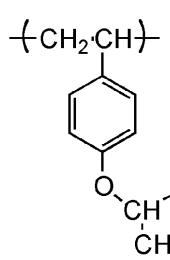


(B-31)

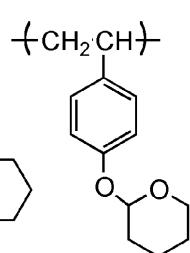


(B-32)

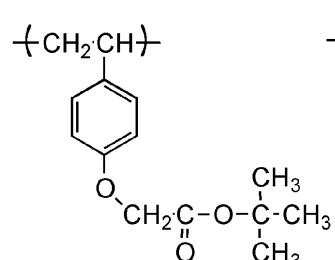
30



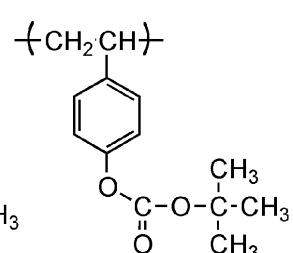
(B-33)



(B-34)



(B-35)



(B-36)

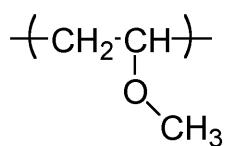
40

## 【0252】

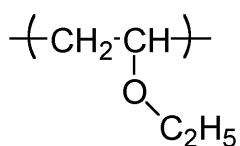
また一般式(XVI)～(XVII)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0253】

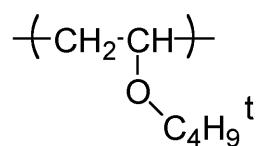
## 【化67】



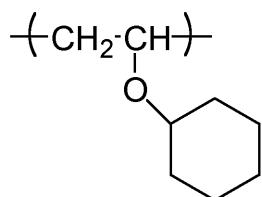
( C-1 )



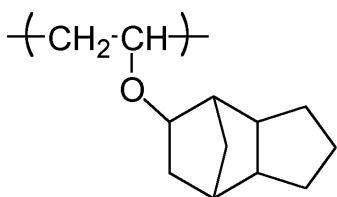
( C-2 )



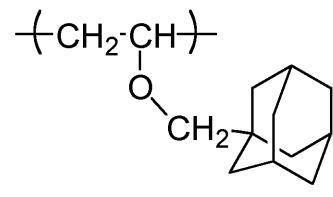
( C-3 )



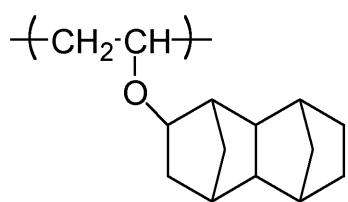
( C-4 )



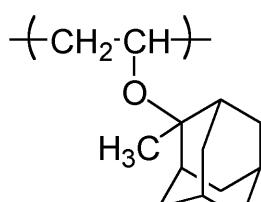
( C-5 )



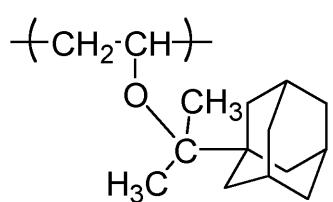
10



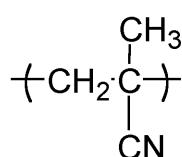
( C-7 )



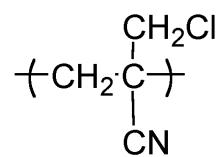
( C-8 )



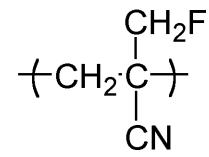
20



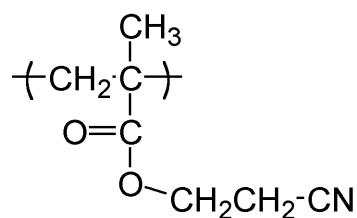
( C-10 )



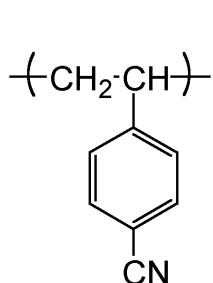
( C-11 )



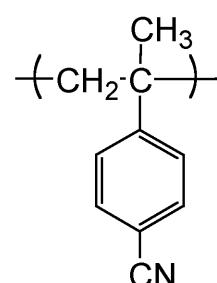
30



( C-13 )



( C-14 )



40

( C-15 )

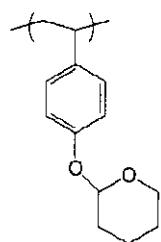
## 【 0 2 5 4 】

以下に、一般式 ( I A ) で表される繰り返し構造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。

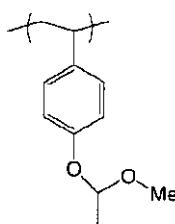
## 【 0 2 5 5 】

50

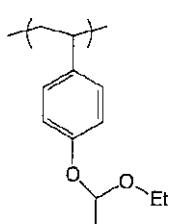
【化68】



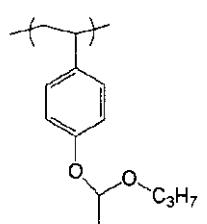
(A-1)



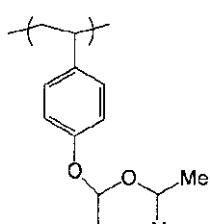
(A-2)



(A-3)

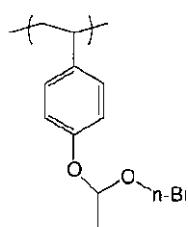


(A-4)

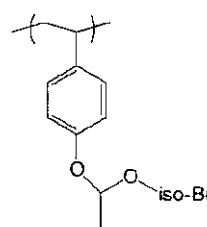


(A-5)

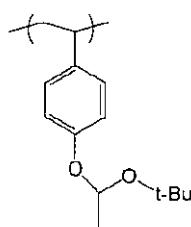
10



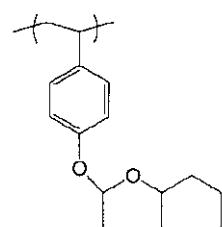
(A-6)



(A-7)



(A-8)

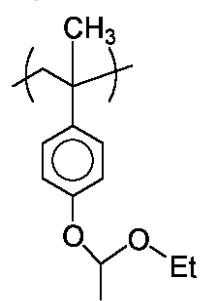


(A-9)

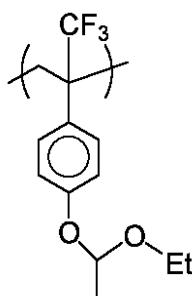
20

【0256】

【化69】



(A-3')

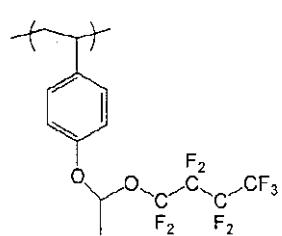
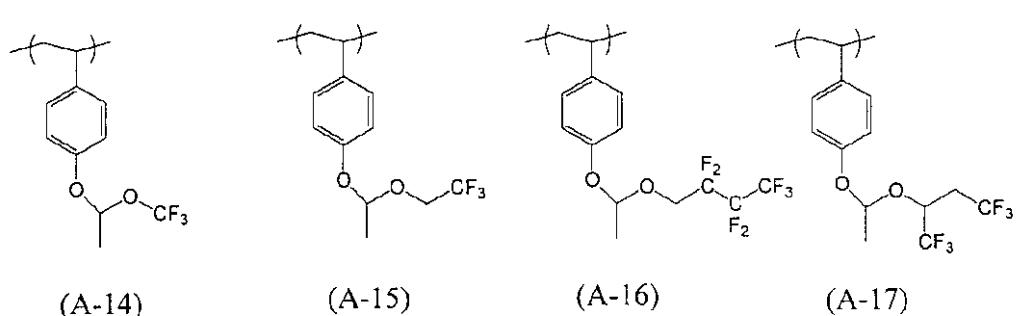
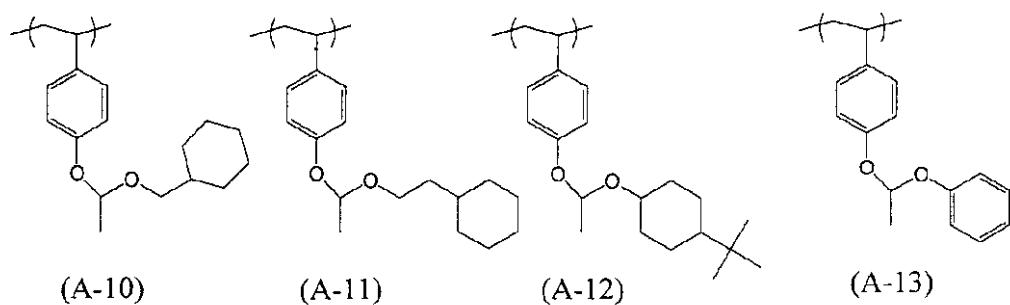


(A-3'')

30

【0257】

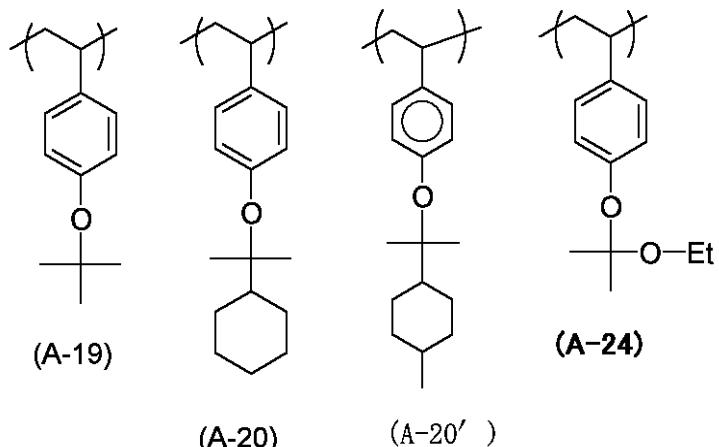
【化70】



(A-18)

【 0 2 5 8 】

【 化 7 1 】



【 0 2 5 9 】

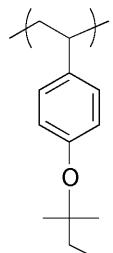
【 化 7 2 】

10

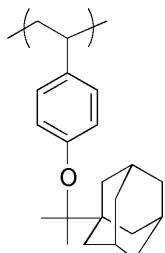
20

30

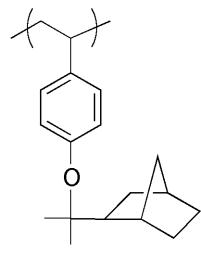
40



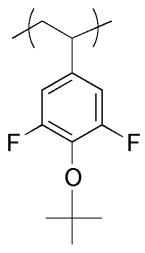
(A-25)



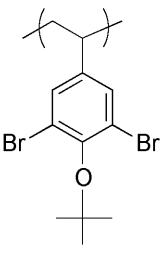
(A-26)



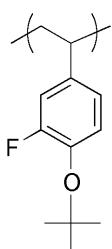
(A-27)



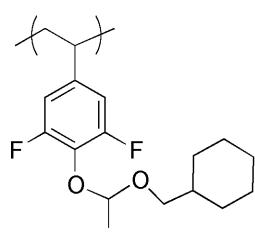
(A-28)



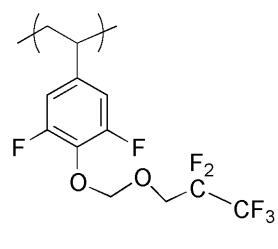
(A-29)



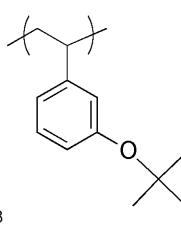
(A-30)



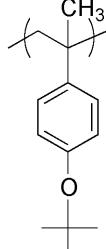
(A-31)



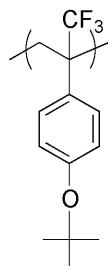
(A-32)



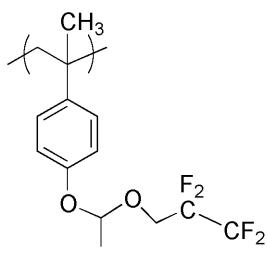
(A-33)



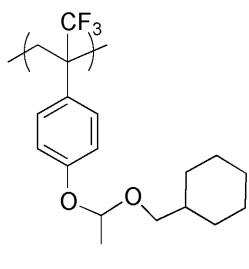
(A-34)



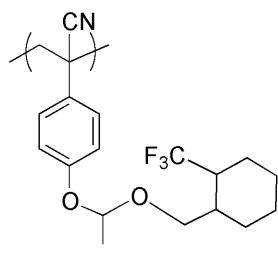
(A-35)



(A-36)



(A-37)



(A-38)

10

20

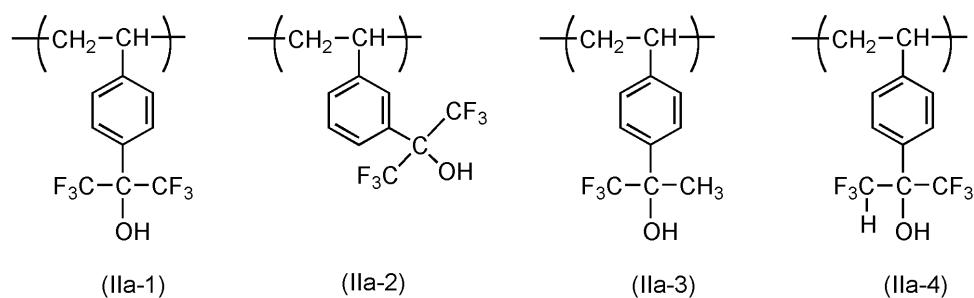
30

## 【0260】

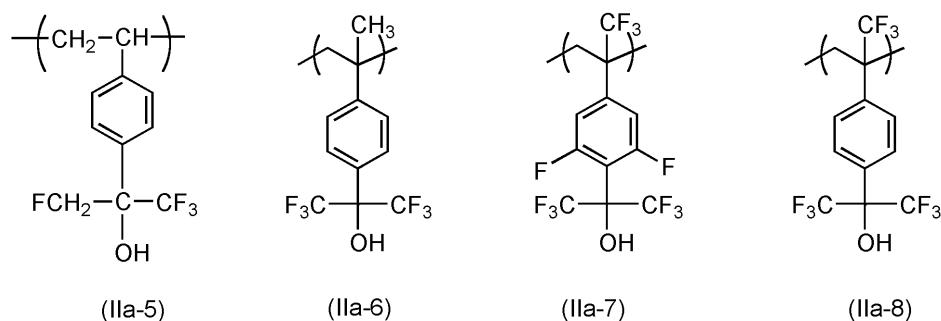
以下に、一般式 (IIA) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0261】

## 【化73】



10



20

【 0 2 6 2 】

更に、一般式（IIA）で表される繰り返し単位の具体例として、先に例示した（F-40）～（F-45）を挙げることができる。

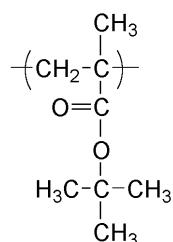
【 0 2 6 3 】

以下に、一般式（VIA）で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

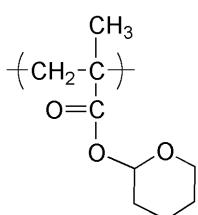
【 0 2 6 4 】

【化 7 4】

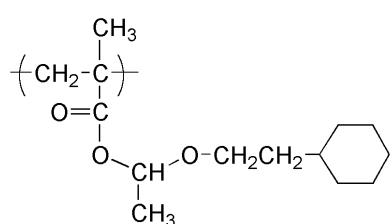
30



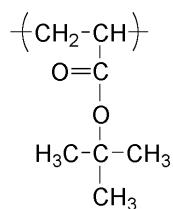
(B-1)



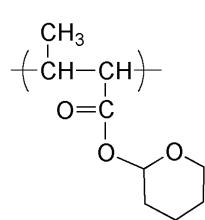
(B-2)



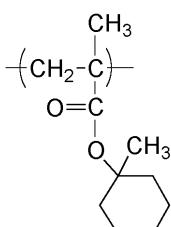
(B-3)



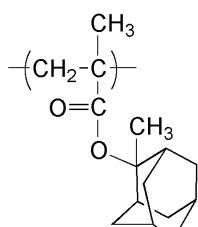
(B-4)



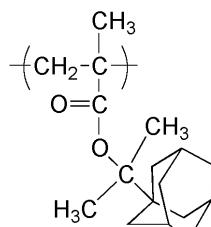
(B-5)



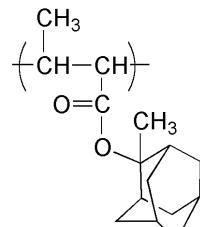
(B-6)



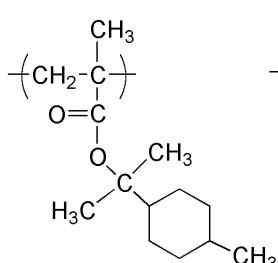
(B-7)



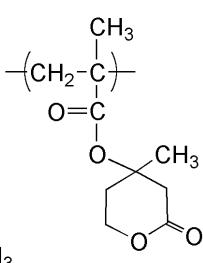
(B-8)



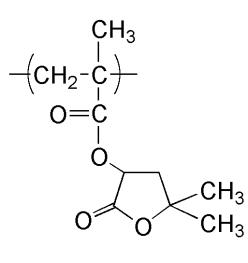
(B-9)



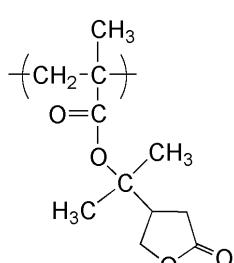
(B-10)



(B-11)

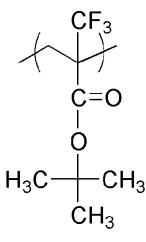


(B-12)

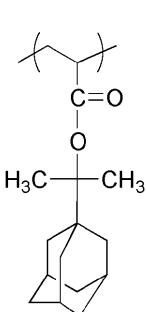


(B-13)

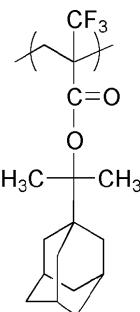
【 0 2 6 5 】  
【 化 7 5 】



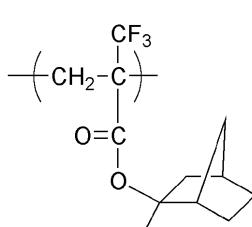
(B-1')



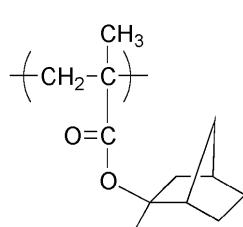
(B-8')



(B-8'')



(B-12')



(B-12'')

【 0 2 6 6 】

更に、一般式 (VIA) で表される繰り返し単位の具体例として先に例示した (F - 2 9 ) ~ (F - 3 8 ) 及び (F - 4 7 ) ~ (F - 5 4 ) を挙げることができる。

【 0 2 6 7 】

10

20

30

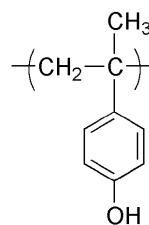
40

50

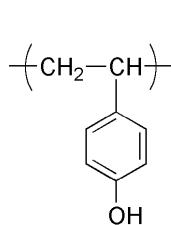
以下に、一般式(IIIA)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0268】

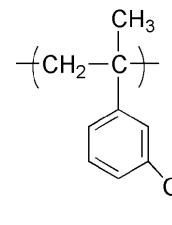
【化76】



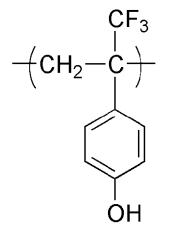
(III-1)



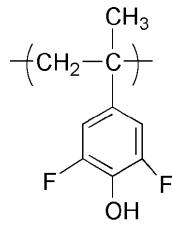
(III-2)



(III-3)



(III-4)



(III-5)

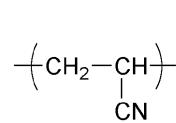
10

【0269】

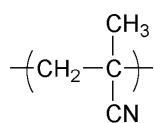
以下に、一般式(VIIIA)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0270】

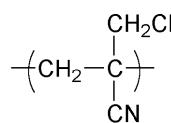
【化77】



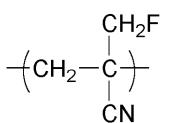
(VII-1)



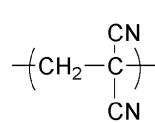
(VII-2)



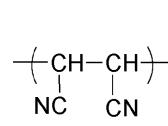
(VII-3)



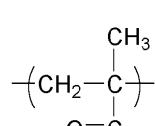
(VII-4)



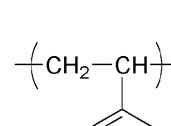
(VII-5)



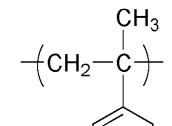
(VII-6)



(VII-7)



(VII-8)



(VII-9)

20

30

【0271】

本発明に用いるフッ素基含有樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。

反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10 ~ 150 であり、好ましくは30 ~ 120 、さらに好ましくは50 ~ 100 である。

40

50

## 【0272】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。

また、本発明において、酸分解性樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

## 【0273】

本発明に係るフッ素基含有樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッティング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。10

分子量分布は1～10であり、好ましくは1～5、更に好ましくは1～4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、及び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。

## 【0274】

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

## 【0275】

〔3〕フルオロ脂肪族基含有重合体(C)

本発明で使用されるフルオロ脂肪族基含有重合体(C)は、上記一般式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を有する重合体(以降、フッ素系ポリマーともいう)である。20

本発明で用いるフッ素系ポリマーは上記要件を満たすかぎり限定されないが、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、及びこれらに共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体が有用である。

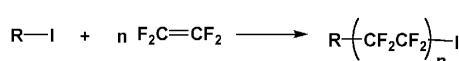
## 【0276】

本発明にかかるフッ素系ポリマーにおけるフルオロ脂肪族基の一つは、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものである。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修:石川延男、発行:株式会社シーエムシー、1987)の117～118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)の747-752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、ヨウ化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテローゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である(Scheme-1に例を示した)。30

## 【0277】

## 【化78】

Scheme1



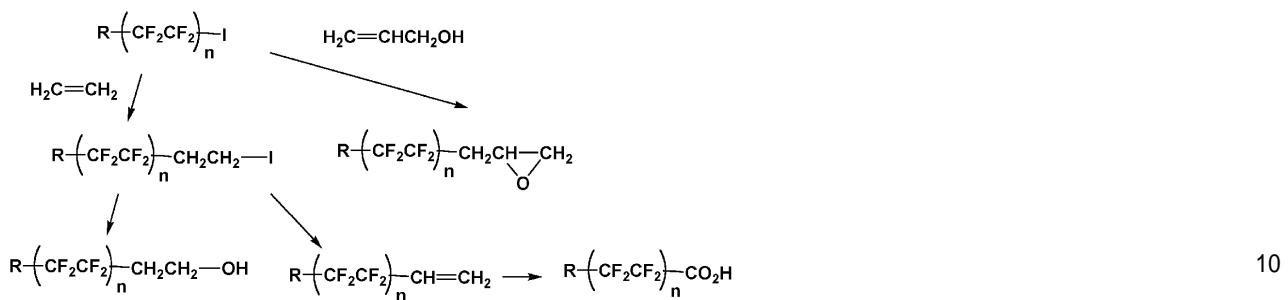
## 【0278】

得られた、末端ヨウ素化テロマーは通常、例えば[Scheme2]のごとき適切な末端化学修飾を施され、フルオロ脂肪族化合物へと導かれる。これらの化合物は必要に応じ、さらに所望のモノマー構造へと変換されフルオロ脂肪族基含有ポリマーの製造に使用される。

## 【0279】

## 【化79】

Scheme2



## 【0280】

本発明の一般式(1)においては、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子、または-N(R<sub>2</sub>)-を表す。ここでR<sub>2</sub>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。Xは酸素原子がより好ましい。

一般式(1)中のmは1以上6以下の整数が好ましく、2が特に好ましい。

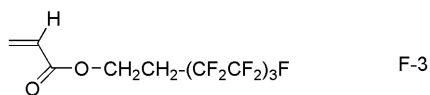
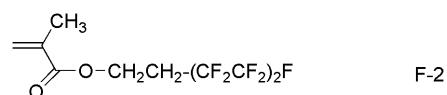
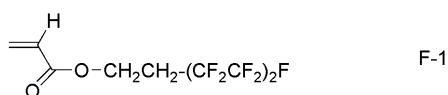
一般式(1)中のnは2~4であって、2~4の混合物を用いてもよい。

一般式(1)で表されるフルオロ脂肪族基含有モノマーのより具体的なモノマーの例を以下にあげるがこの限りではない。

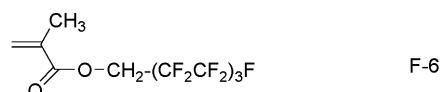
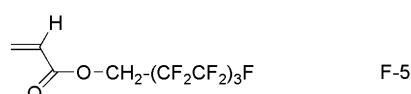
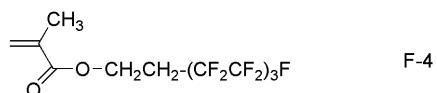
20

## 【0281】

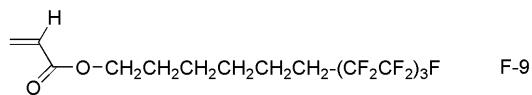
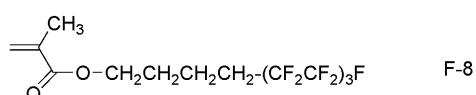
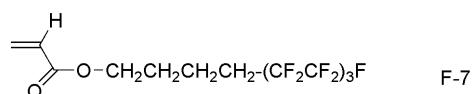
## 【化80】



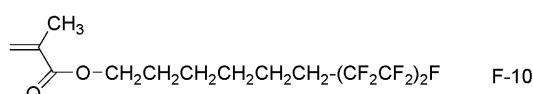
10



20

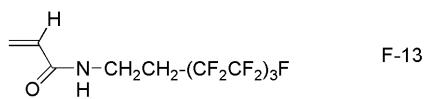
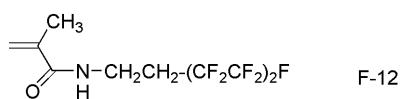
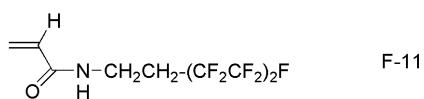


30

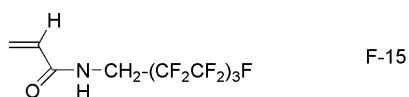
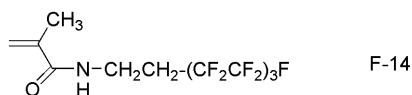


【 0 2 8 2 】

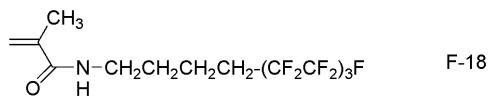
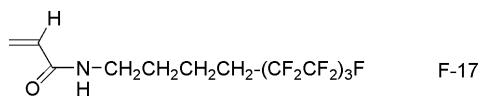
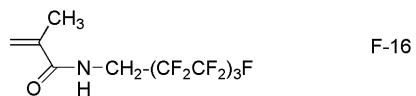
【 化 8 1 】



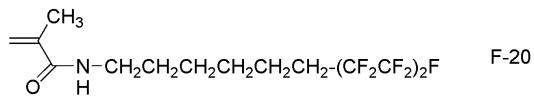
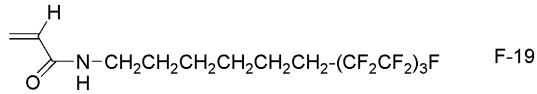
10



20

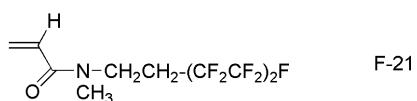


30

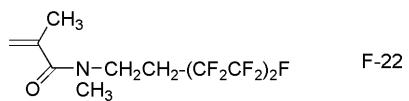


【 0 2 8 3 】

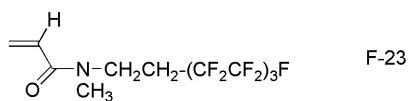
【 化 8 2 】



F-21

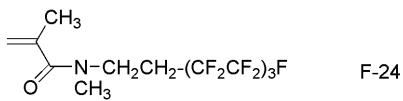


F-22

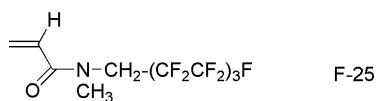


F-23

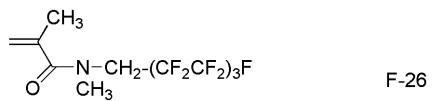
10



F-24

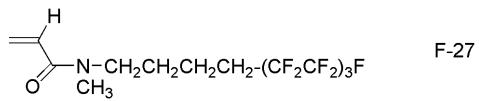


F-25

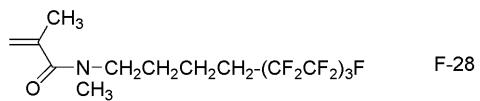


F-26

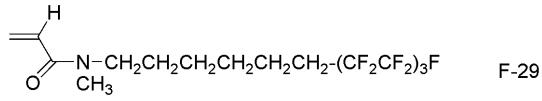
20



F-27

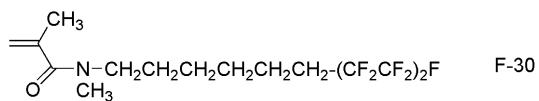


F-28



F-29

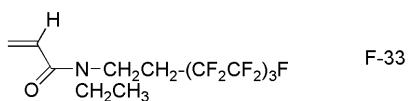
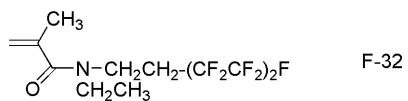
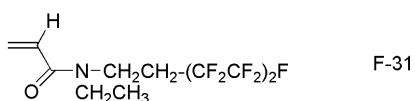
30



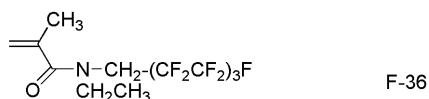
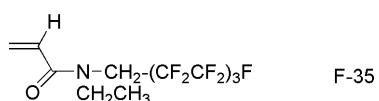
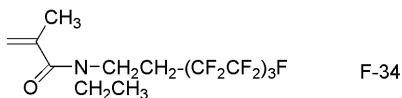
F-30

【 0 2 8 4 】

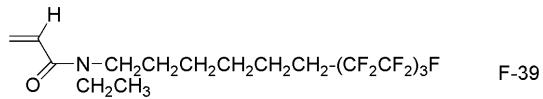
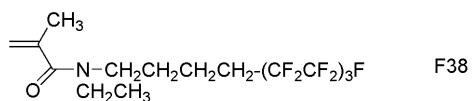
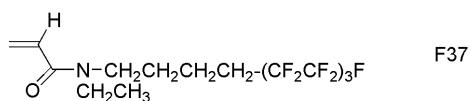
【化 8 3 】



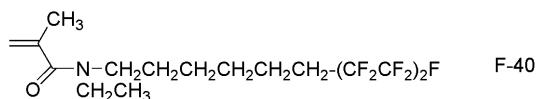
10



20

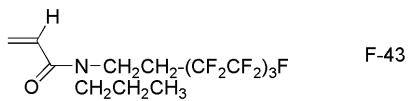
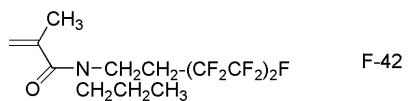
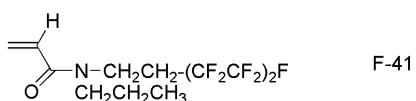


30

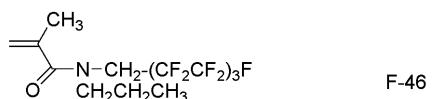
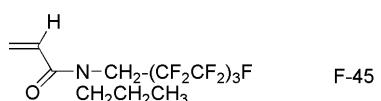
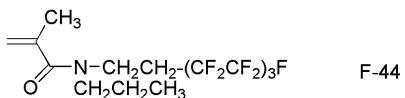


【 0 2 8 5 】

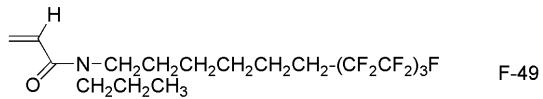
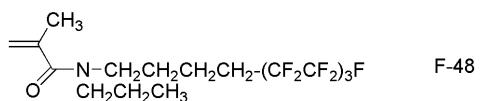
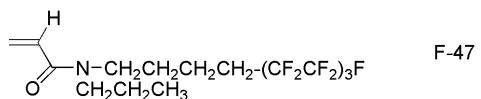
【 化 8 4 】



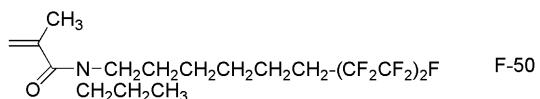
10



20

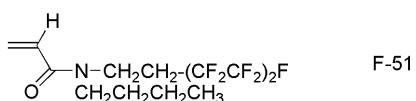


30

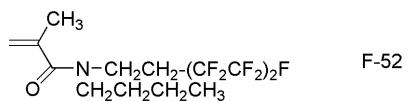


【 0 2 8 6 】

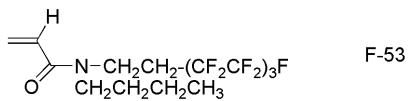
【 化 8 5 】



F-51

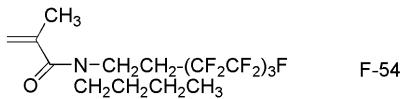


F-52

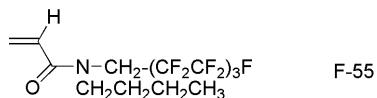


F-53

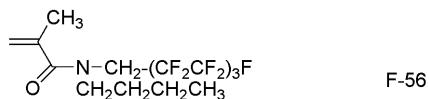
10



F-54

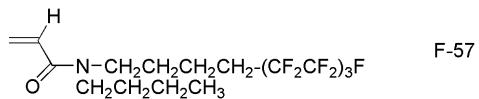


F-55

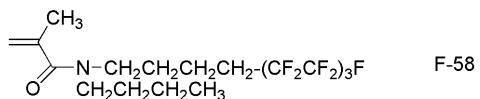


F-56

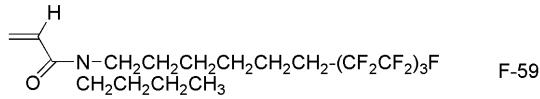
20



F-57

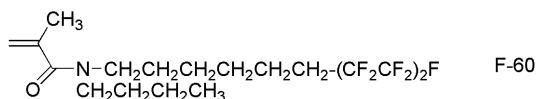


F-58



F-59

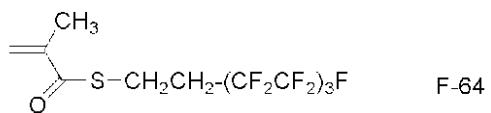
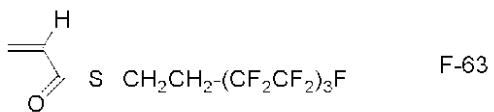
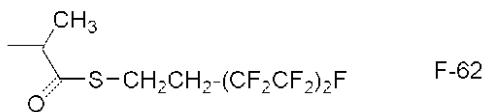
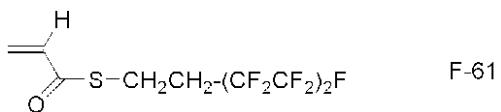
30



F-60

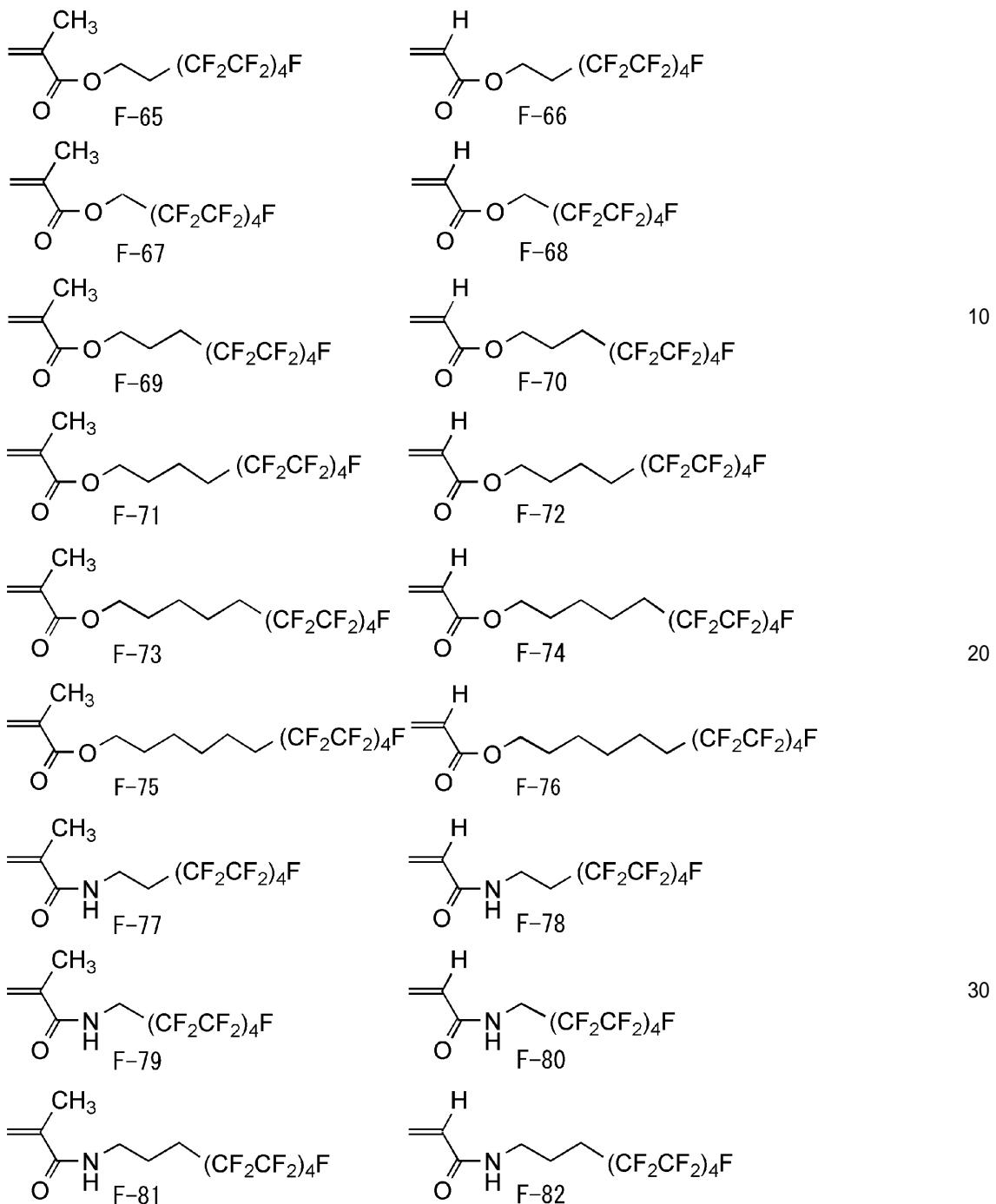
【 0 2 8 7 】

【 化 8 6 】



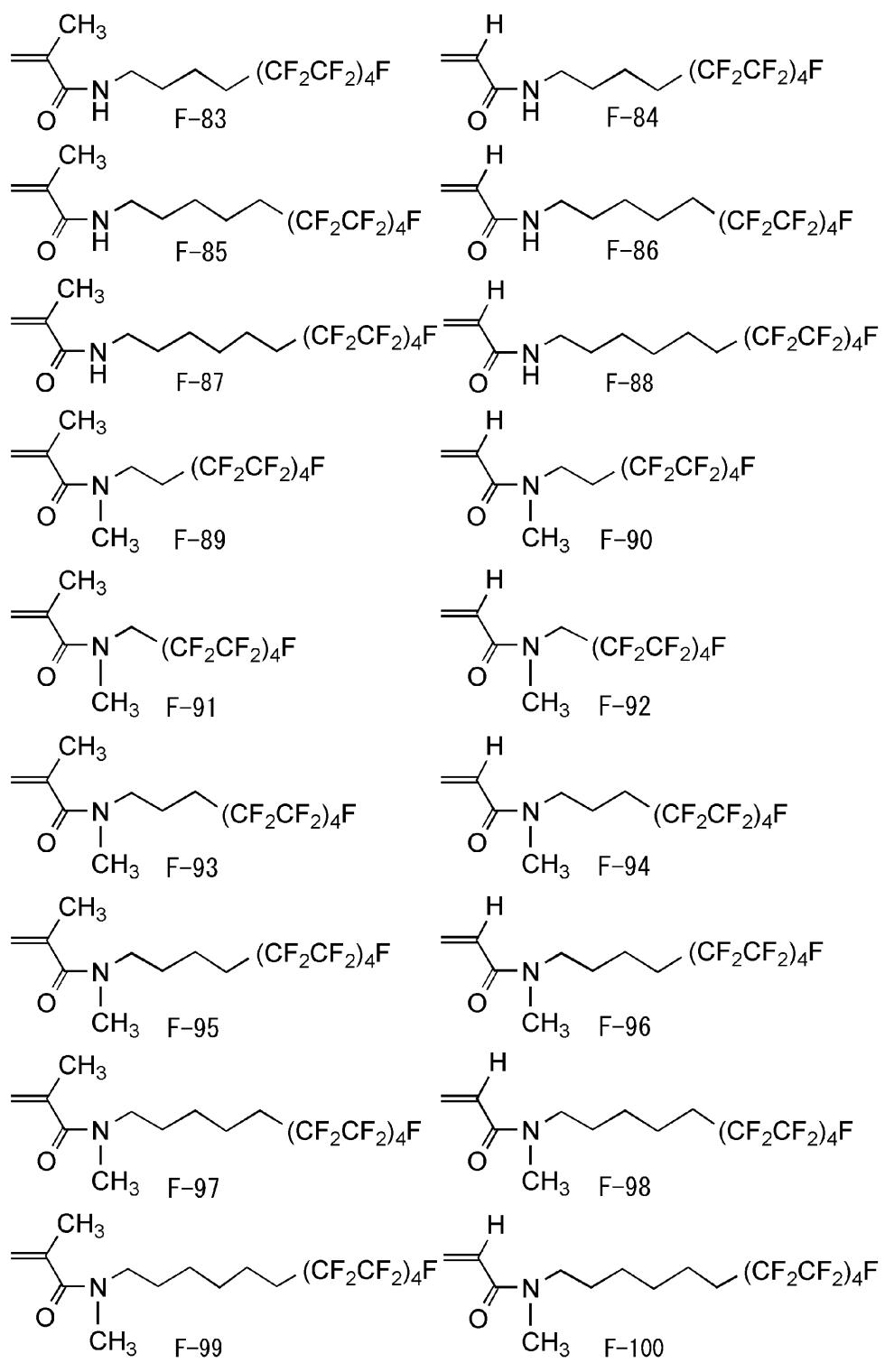
【 0 2 8 8 】

【 化 8 7 】



【0289】

【化88】



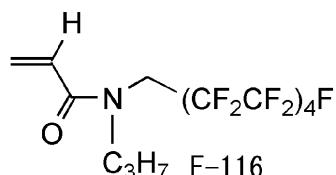
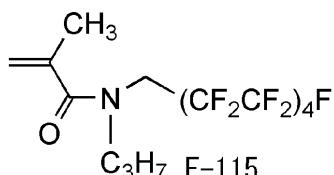
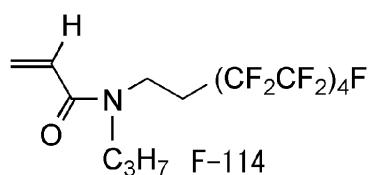
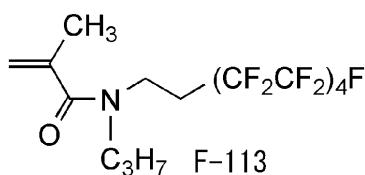
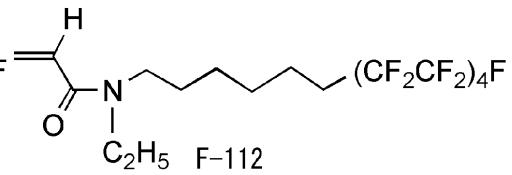
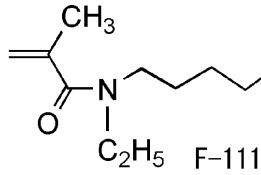
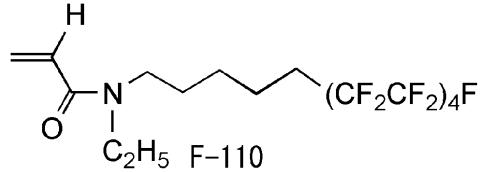
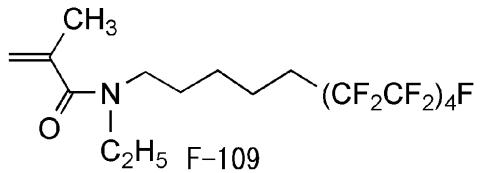
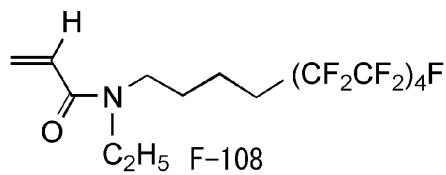
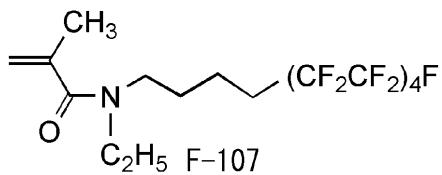
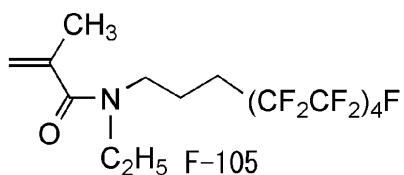
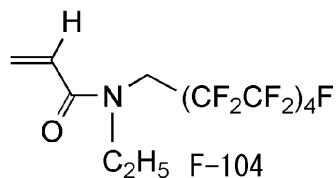
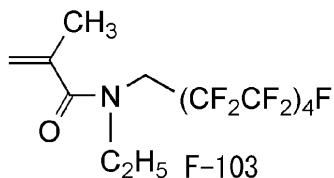
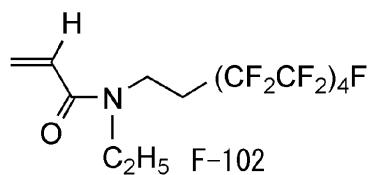
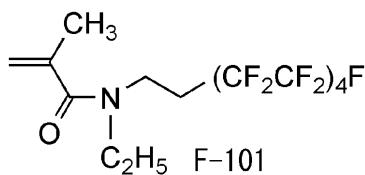
【 0 2 9 0 】  
【 化 8 9 】

10

20

30

40



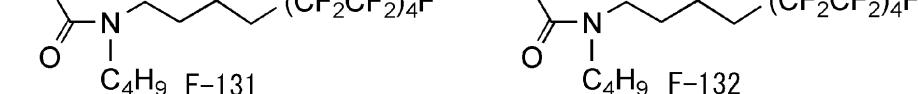
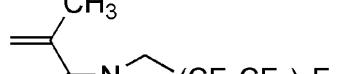
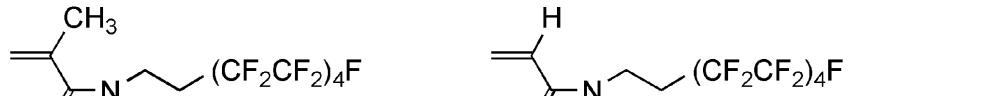
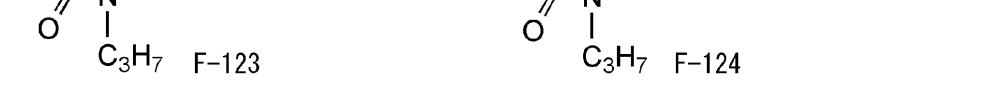
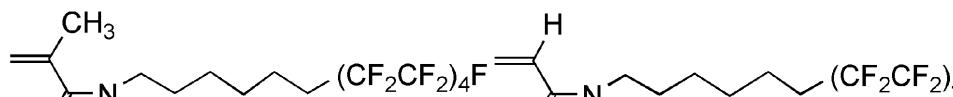
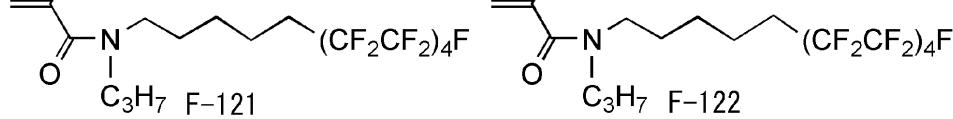
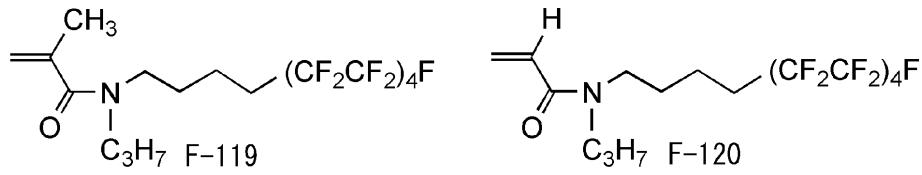
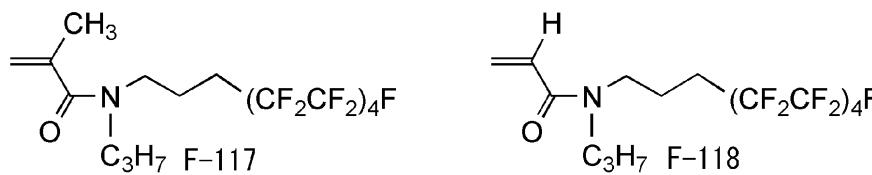
10

20

30

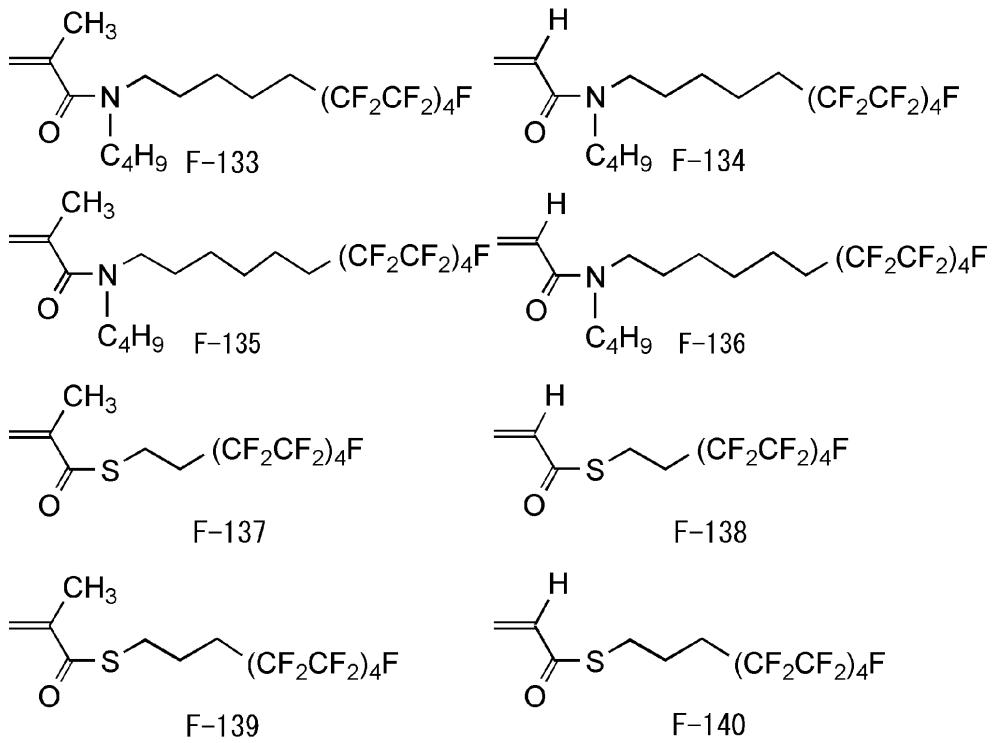
40

【 0 2 9 1 】  
【 化 9 0 】



【0 2 9 2】

【化 9 1】



10

20

## 【0293】

尚、上記フッ素系ポリマーは、式(1)で表されるモノマーとポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/またはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートとの共重合体が好ましい。

ポリオキシアルキレン基は( $\text{OR}$ ) $x$ で表すことができ、Rは2~4個の炭素原子を有するアルキレン基、例えば- $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であることが好ましい。

前記のポリ(オキシアルキレン)基中のオキシアルキレン単位はポリ(オキシプロピレン)におけるように同一であってもよく、また互いに異なる2種以上のオキシアルキレンが不規則に分布されたものであっても良く、直鎖または分岐状のオキシプロピレンまたはオキシエチレン単位であったり、または直鎖または分岐状のオキシプロピレン単位のブロック及びオキシエチレン単位のブロックのように存在するものであっても良い。

このポリ(オキシアルキレン)鎖は1つまたはそれ以上の連鎖結合(例えば- $\text{CONH}-\text{Ph}-\text{NHCO}-$ 、- $\text{S}-$ など: Phはフェニレン基を表す)で連結されたものも含むことができる。連鎖の結合が3つまたはそれ以上の原子価を有する場合には、これは分岐鎖のオキシアルキレン単位を得るための手段を供する。またこの共重合体を本発明に用いる場合には、ポリ(オキシアルキレン)基の分子量は250~3000が適当である。

ポリ(オキシアルキレン)アクリレート及びメタクリレートは、市販のヒドロキシポリ(オキシアルキレン)材料、例えば商品名“プルロニック”[Pluronic(旭電化工業(株)製)、アデカポリエーテル(旭電化工業(株)製)“カルボワックス”[Carbowax(グリコ・プロダクス)]、”トリトン”[Toriton(ローム・アンド・ハース(Rohm and Haas製)])およびP.E.G(第一工業製薬(株)製)として販売されているものを公知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド、メタクリルクロリドまたは無水アクリル酸等と反応させることによって製造できる。別に、公知の方法で製造したポリ(オキシアルキレン)ジアクリレート等を用いることもできる。

## 【0294】

好ましい共重合成分のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートとしては、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートが、現像液に対する溶解性が向上することから好ましい。特に好ましい態様としては、一般式(1)で表されるモノマーとポリオキシエチレン(メ

30

40

50

タ) アクリレートとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートとの3種以上のモノマーを共重合したポリマーである。ここでポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートは、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートとは異なるモノマーである。

より好ましくは、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートとポリオキシプロピレン(メタ)アクリレートと一般式(1)で表されるモノマーとの3元共重合体である。

ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートの好ましい共重合比率としては、全モノマー中の0.5モル%以上20モル%以下、より好ましくは1モル%以上10モル%以下である。

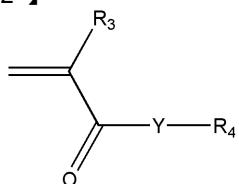
#### 【0295】

更に、フッ素系ポリマーは、下記一般式(2)で示されるモノマーを共重合成分として含有することが好ましい。

一般式(2)

#### 【0296】

#### 【化92】



10

#### 【0297】

(一般式(2)において、R<sub>3</sub>は水素原子またはメチル基を表し、Yは2価の連結基を表し、R<sub>4</sub>は置換基を有しても良い炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。)

#### 【0298】

一般式(2)において、R<sub>3</sub>は水素原子、メチル基を表し、Yは2価の連結基を表す。2価の連結基としては、酸素原子、イオウ原子、-N(R<sub>5</sub>)-、等が好ましい。ここでR<sub>5</sub>は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が好ましい。R<sub>5</sub>のより好ましい形態は水素原子及びメチル基である。

Yは、酸素原子、-N(H)-、-N(CH<sub>3</sub>)-がより好ましい。

30

R<sub>4</sub>は置換基を有しても良い炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。R<sub>4</sub>のアルキル基の置換基としては、水酸基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、アリールエーテル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、二トロ基、シアノ基、アミノ基等があげられるがこの限りではない。炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基としては、直鎖及び分岐してもよいブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基等、また、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の单環シクロアルキル基及びビシクロヘプチル基、ビシクロデシル基、トリシクロウンデシル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデシル基、等の多環シクロアルキル基が好適に用いられる。

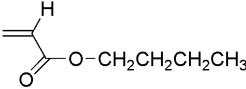
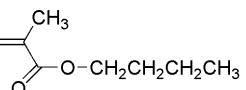
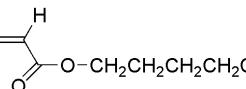
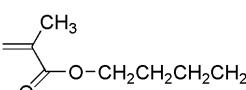
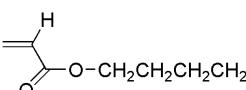
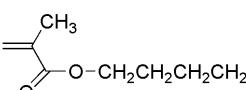
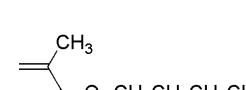
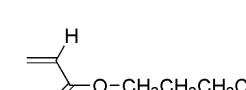
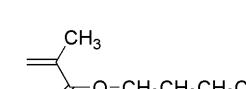
40

#### 【0299】

一般式(2)で示されるモノマーのより具体的には次に示すモノマーがあげられるがこの限りではない。

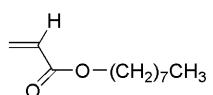
#### 【0300】

#### 【化93】

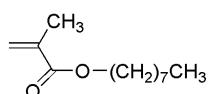
	A-1	
	A-2	
	A-3	
		10
	A-4	
	A-5	
		20
	A-6	
	A-7	
	A-8	
	A-9	30
	A-10	

【 0 3 0 1 】

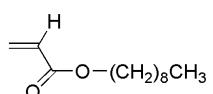
【 化 9 4 】



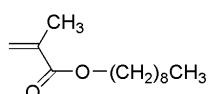
A-11



A-12

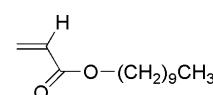


A-13

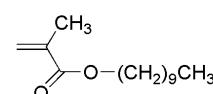


A-14

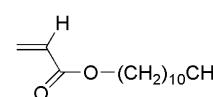
10



A-15

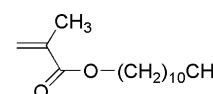


A-16

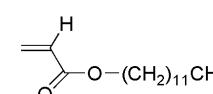


A-17

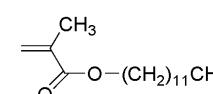
20



A-18



A-19

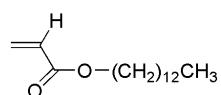


A-20

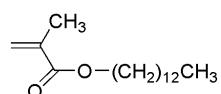
【 0 3 0 2 】

30

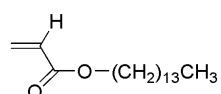
【 化 9 5 】



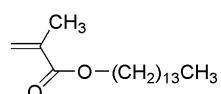
A-21



A-22

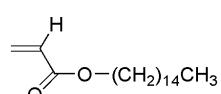


A-23

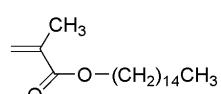


A-24

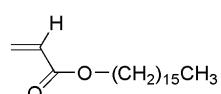
10



A-25

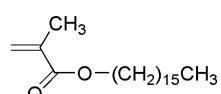


A-26

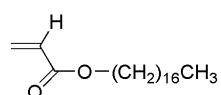


A-27

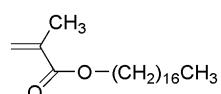
20



A-28



A-29

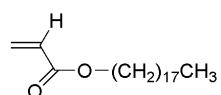


A-30

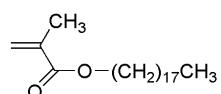
【 0 3 0 3 】

30

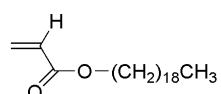
【 化 9 6 】



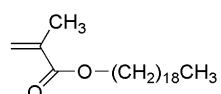
A-31



A-32

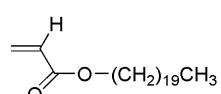


A-33

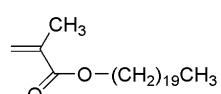


A-34

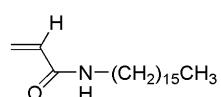
10



A-35

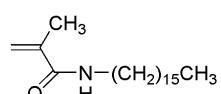


A-36

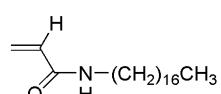


A-37

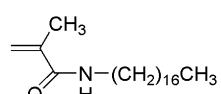
20



A-38



A-39

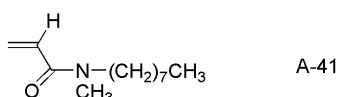


A-40

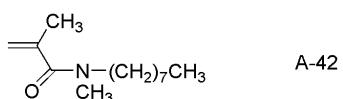
【 0 3 0 4 】

【 化 9 7 】

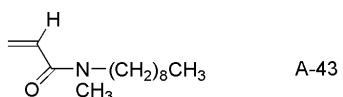
30



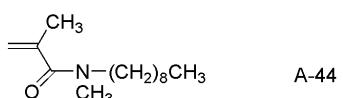
A-41



A-42

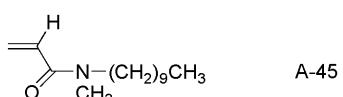


A-43

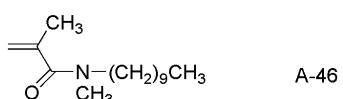


A-44

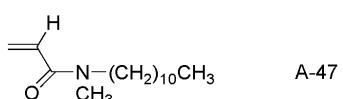
10



A-45

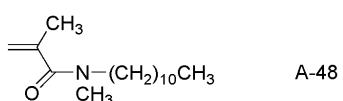


A-46

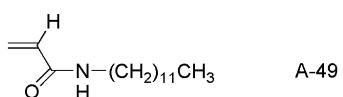


A-47

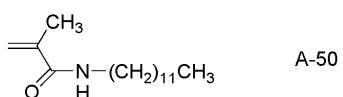
20



A-48



A-49

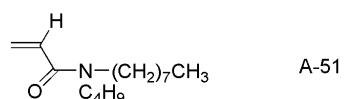


A-50

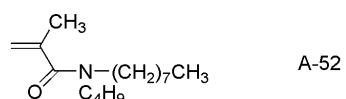
【 0 3 0 5 】

【 化 9 8 】

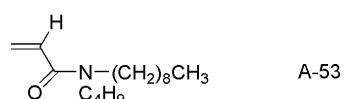
30



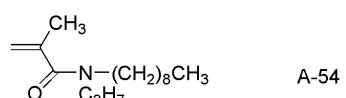
A-51



A-52

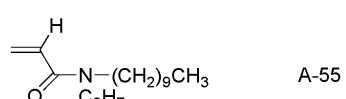


A-53

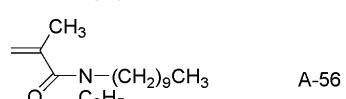


A-54

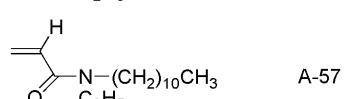
10



A-55

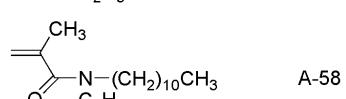


A-56

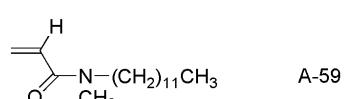


A-57

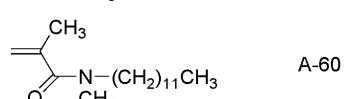
20



A-58



A-59

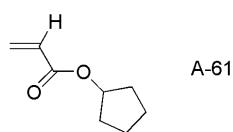


A-60

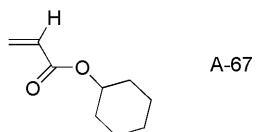
【 0 3 0 6 】

30

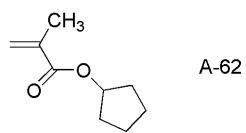
【 化 9 9 】



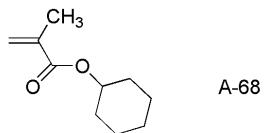
A-61



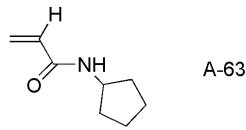
A-67



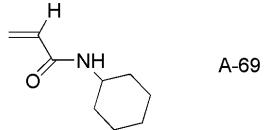
A-62



A-68

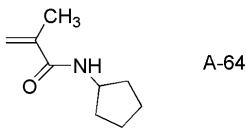


A-63

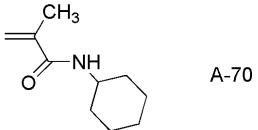


A-69

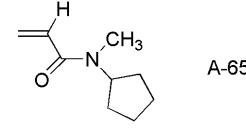
10



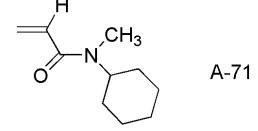
A-64



A-70

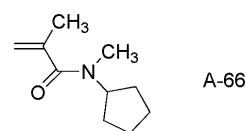


A-65

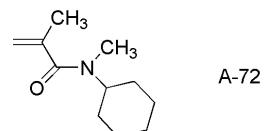


A-71

20



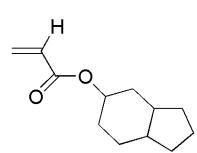
A-66



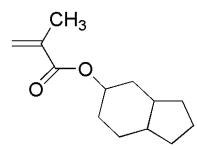
A-72

【 0 3 0 7 】

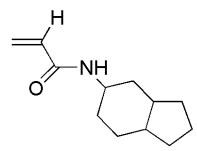
【 化 1 0 0 】



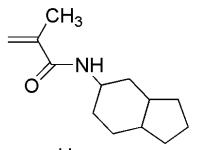
A-73



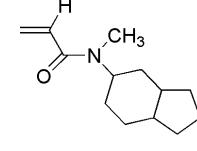
A-74



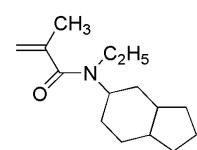
A-75



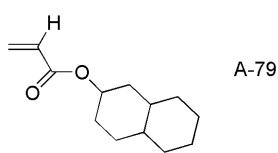
A-76



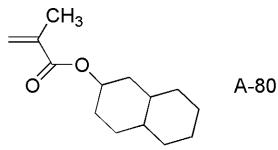
A-77



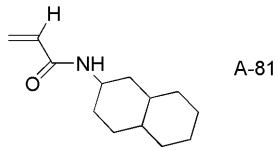
A-78



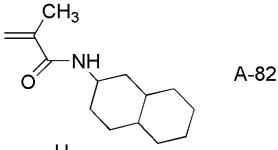
A-79



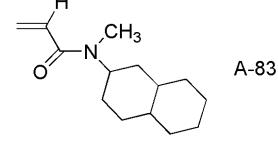
A-80



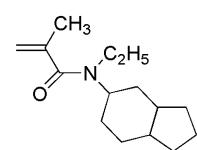
A-81



A-82



A-83



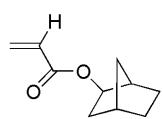
A-84

【 0 3 0 8 】

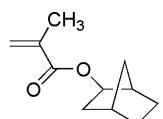
【 化 1 0 1 】

10

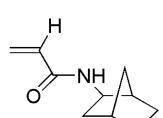
20



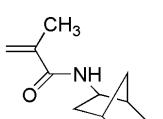
A-85



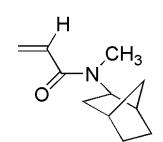
A-86



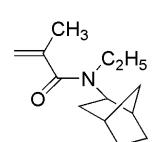
A-87



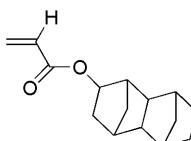
A-88



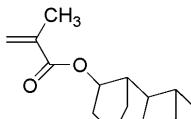
A-89



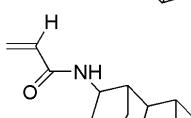
A-90



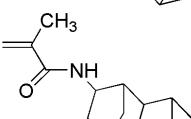
A-91



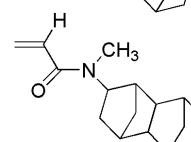
A-92



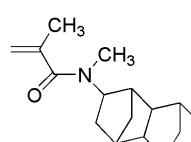
A-93



A-94



A-95

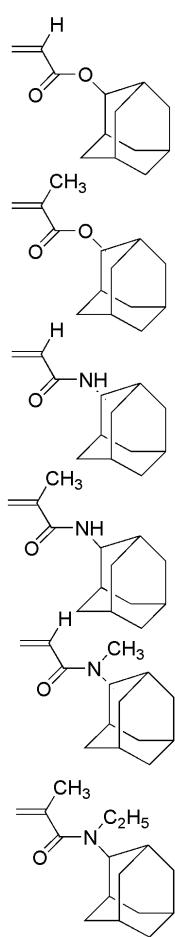


A-96

【 0 3 0 9 】  
【 化 1 0 2 】

10

20



A-97

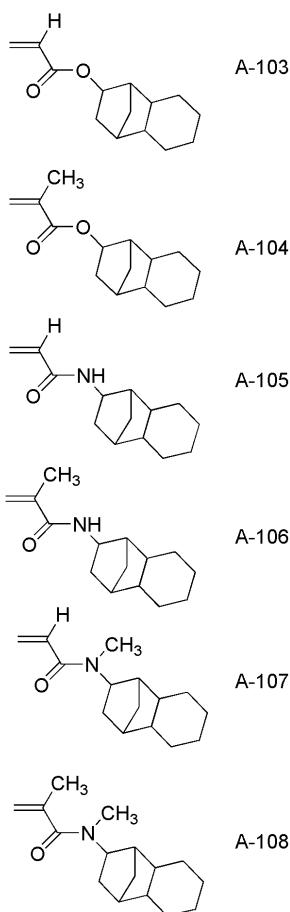
A-98

A-99

A-100

A-101

A-102



A-103

A-104

A-105

A-106

A-107

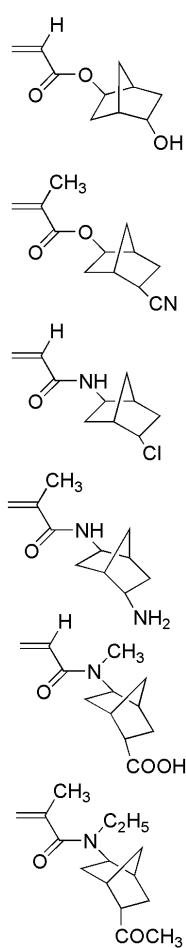
A-108

【 0 3 1 0 】

【 化 1 0 3 】

10

20



A-109

A-110

A-111

A-112

A-113

A-114

A-115

A-116

A-117

A-118

A-119

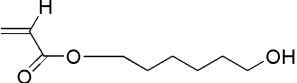
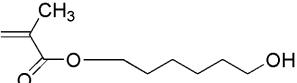
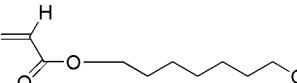
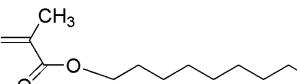
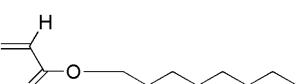
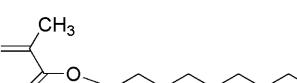
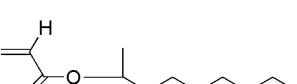
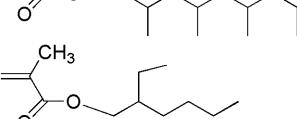
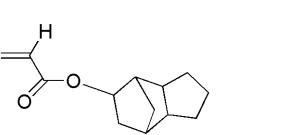
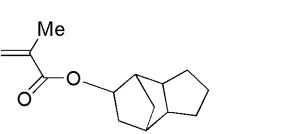
A-120

10

20

【0 3 1 1】

【化 1 0 4】

	A-121	
	A-122	
	A-123	
	A-124	10
	A-125	
	A-126	
	A-127	
	A-128	20
	A-129	
	A-130	30

## 【0312】

好ましい成分であるポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/またはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートおよび一般式(2)で表されるモノマーの他に、これらと共に重合可能なモノマーを反応させることができる。

この共重合可能なモノマーの好ましい共重合比率としては、全モノマー中の20モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。

このような単量体としては、Polymer Handbook 2nd ed., J. Brandrup, Wiley Interscience (1975) Chapter 2 Page 1~483記載のものを用いることが出来る。

例えばアクリル酸、メタクリル酸、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あげることができる。

## 【0313】

具体的には、以下の単量体をあげることができる。

アクリル酸エステル類：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等、

メタクリル酸エステル類：

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、クロルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等、

## 【0314】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～3のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基）、N,N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～3のもの）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど。

10

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～3のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～3のもの）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルメタクリルアミドなど。

アリル化合物：

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど

## 【0315】

20

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシリビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシリビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）

ビニルエステル類：

ビニルビチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルラクテート、ビニル-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシリカルボキシレートなど。

30

## 【0316】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど。

スマール酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類：

ジブチルスマーレートなど

その他、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、スチレンなど。

40

## 【0317】

尚、従来、好んで用いられてきた電解フッ素化法により製造されるフッ素系化学製品の一部は、生分解性が低く、生体蓄積性の高い物質であり、程度は軽微ではあるが、生殖毒性、発育毒性を有する事が懸念されている。本発明によるフッ素系化学製品はより環境安全性の高い物質であるということも産業上有利な点であるといえる。

## 【0318】

本発明で用いられるフッ素系ポリマー中に用いられるこれらの一般式（1）で示されるフルオロ脂肪族基含有モノマーの量は、該フッ素系ポリマーの全单量体に基づいて5モル%以上であり、好ましくは5～70モル%であり、より好ましくは7～60モル%の範囲で

50

ある。

本発明の必須成分であるポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/又はポリ(オキシアルキレン)メタクリレートの量は、該フッ素系ポリマーの全単量体に基づいて10モル%以上であり、好ましくは15~70モル%であり、より好ましくは20~60モル%である。

本発明で用いられる好ましい形態である一般式(2)で表されるモノマーの量は、該フッ素ポリマーの全単量体に基づいて、3モル%以上であり、好ましくは5~50モル%であり、より好ましくは10~40モル%である。

#### 【0319】

本発明で用いられるフッ素系ポリマーの好ましい重量平均分子量は、3000~10000，10000が好ましく、6000~8000がより好ましい。

更に、本発明で用いられるフッ素系ポリマーの好ましい添加量は、感光性組成物(溶媒を除いた塗布成分)に対して0.005~8重量%の範囲であり、好ましくは0.01~5重量%の範囲であり、更に好ましくは0.05~3重量%の範囲である。フッ素系ポリマーの添加量が0.005重量%未満では効果が不十分であり、また8重量%より多くなると、塗膜の乾燥が十分に行われなくなったり、感光材料としての性能(例えば感度)に悪影響を及ぼす。

#### 【0320】

本発明のフッ素系ポリマーは公知慣用の方法で製造することができる。例えば先にあげたフルオロ脂肪族基を有する(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート等の単量体を有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、重合させることにより製造できる。もしくは場合によりその他の付加重合性不飽和化合物とを、添加して上記と同じ方法にて製造することができる。各モノマーの重合性に応じ、反応容器にモノマーと開始剤を滴下しながら重合する滴下重合法なども、均一な組成のポリマーを得るために有効である。

#### 【0321】

以下、本発明によるフッ素系ポリマーの具体的な構造の例を示すがこの限りではない。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。M<sub>w</sub>は重量平均分子量を表す。

#### 【0322】

#### 【化105】

40	60	P-1 Mw 15,000	
50	50	P-2 Mw 15,000	
30	70	P-3 Mw 8,000	10
40	60	P-4 Mw 30,000	
60	40	P-5 Mw 20,000	20
30	70	P-6 Mw 6,000	
40	60	P-7 Mw 50,000	30
20	80	P-8 Mw 10,000	

【 0 3 2 3 】

【 化 1 0 6 】

30	70	P-9 Mw 15,000	
45	55	P-10 Mw 15,000	
40	60	P-11 Mw 7,000	10
35	65	P-12 Mw 20,000	
40	60	P-13 Mw 15,000	20
30	70	P-14 Mw 8,000	
45	55	P-15 Mw 40,000	30
20	80	P-16 Mw 10,000	

【 0 3 2 4 】

【 化 1 0 7 】

30	70	P-17 Mw 15,000	
40	60	P-18 Mw 15,000	
40	60	P-19 Mw 20,000	10
35	65	P-20 Mw 25,000	
40	60	P-21 Mw 15,000	20
30	70	P-22 Mw 8,000	
45	55	P-23 Mw 40,000	30
20	80	P-24 Mw 10,000	

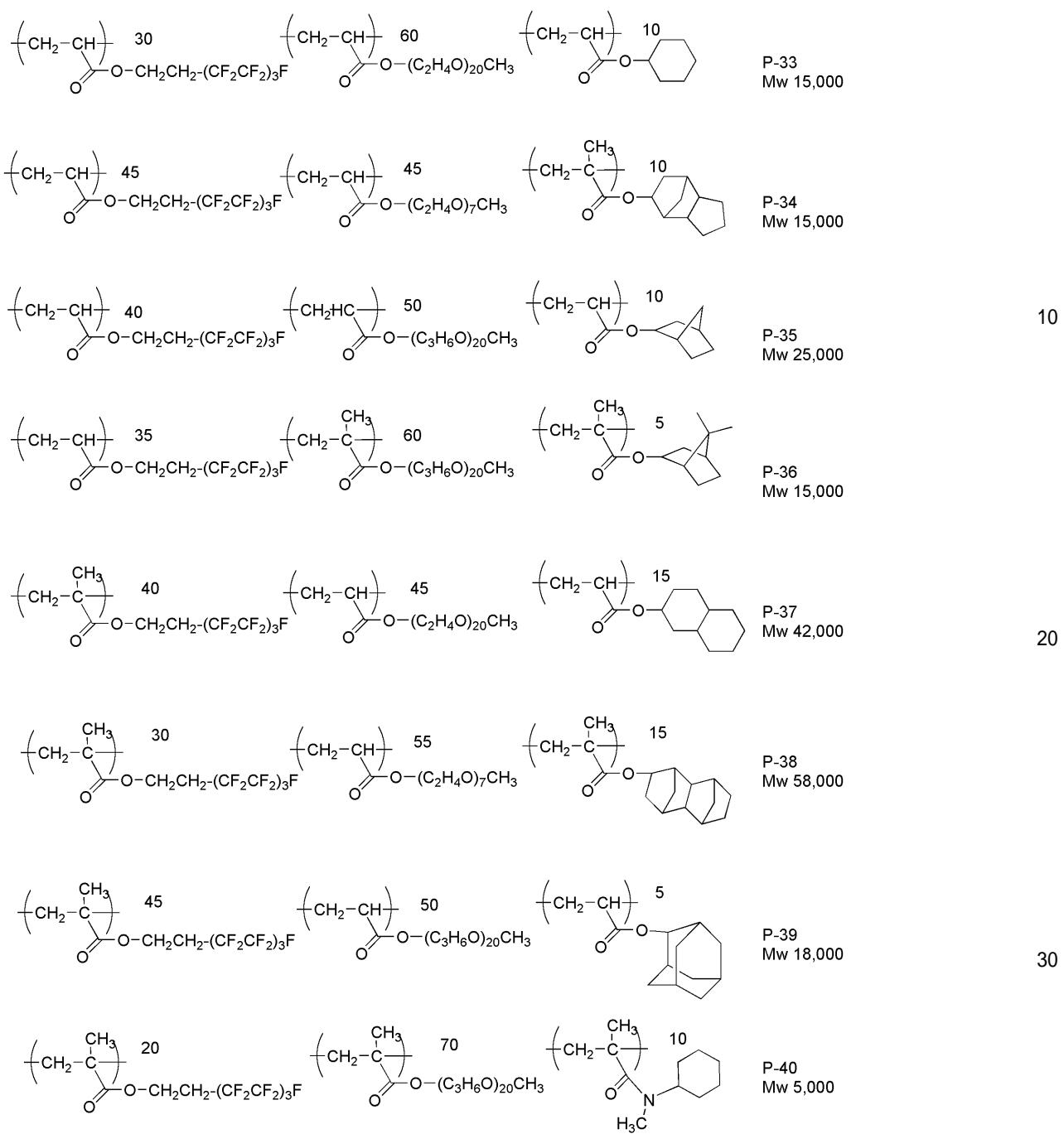
【 0 3 2 5 】

【 化 1 0 8 】

			P-25 Mw 15,000
			P-26 Mw 15,000
			P-27 Mw 9,000
			P-28 Mw 10,000
			P-29 Mw 15,000
			P-30 Mw 9,000
			P-31 Mw 30,000
			P-32 Mw 15,000

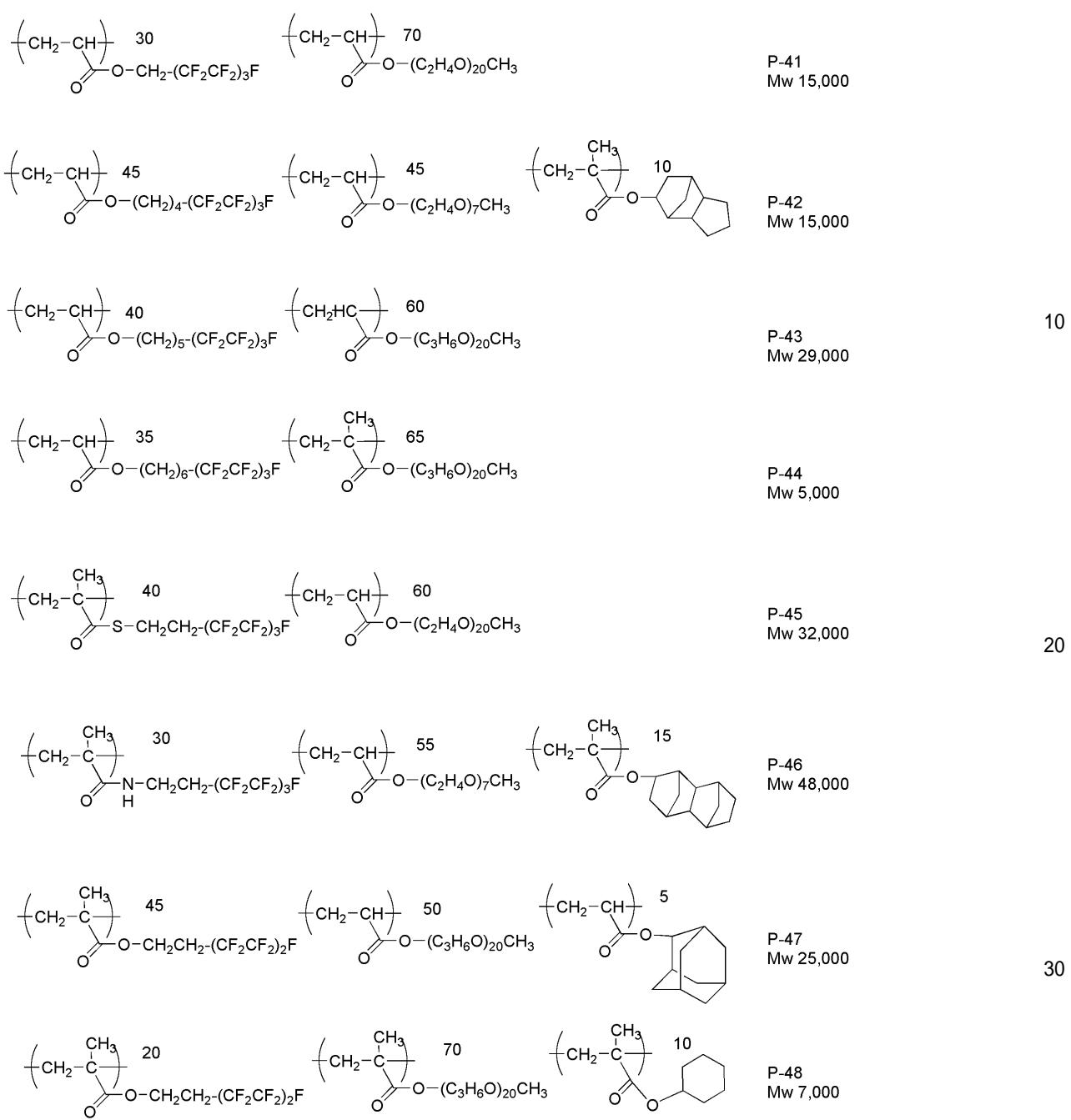
【 0 3 2 6 】

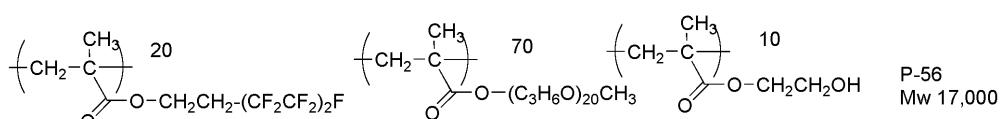
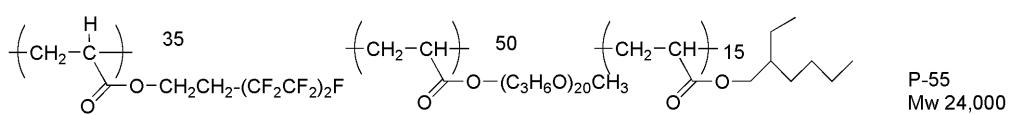
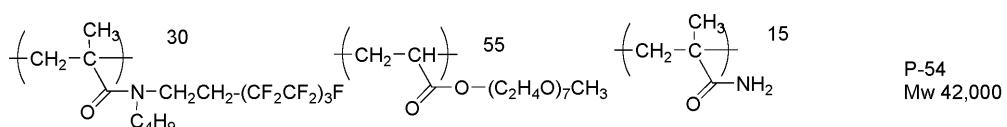
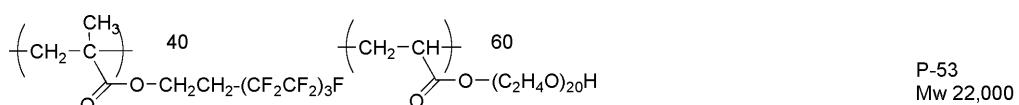
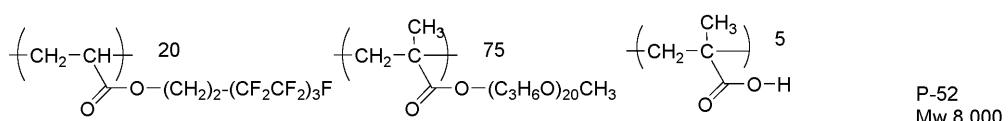
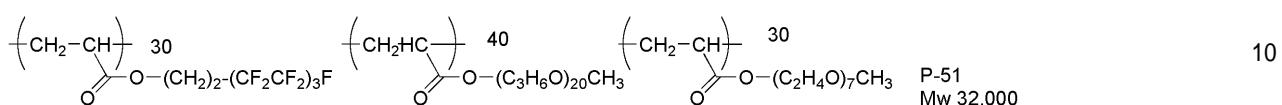
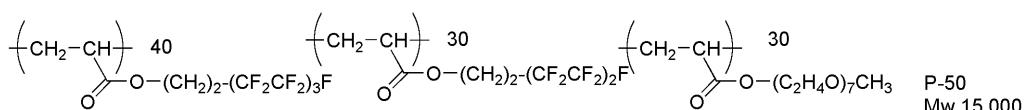
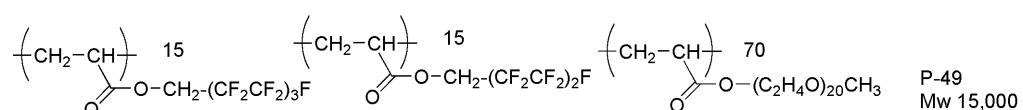
【 化 1 0 9 】



【 0 3 2 7 】

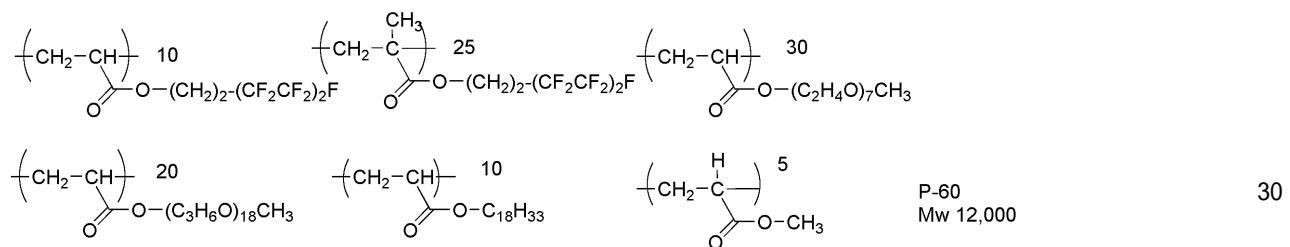
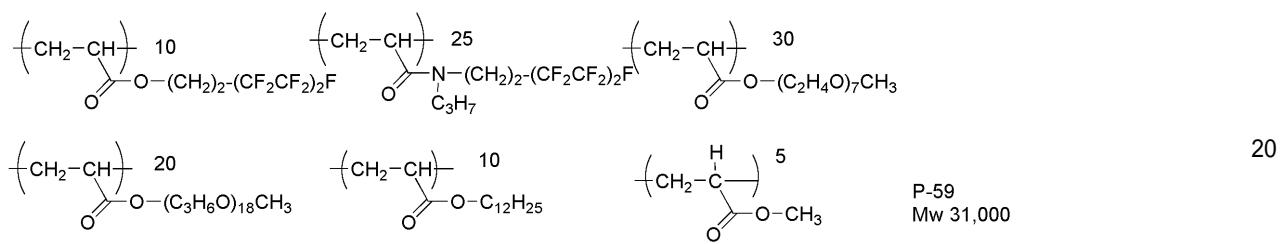
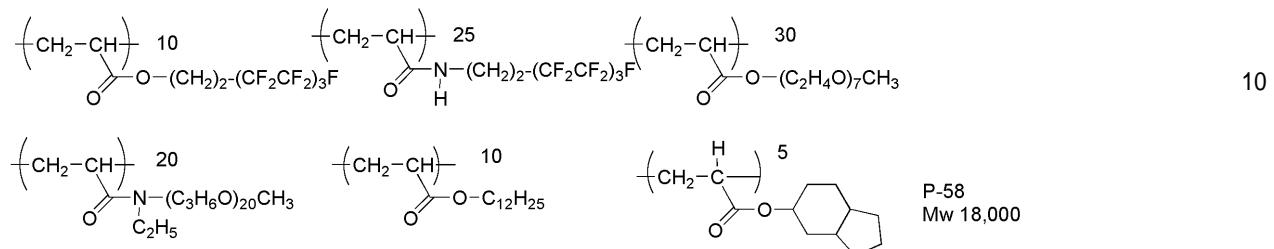
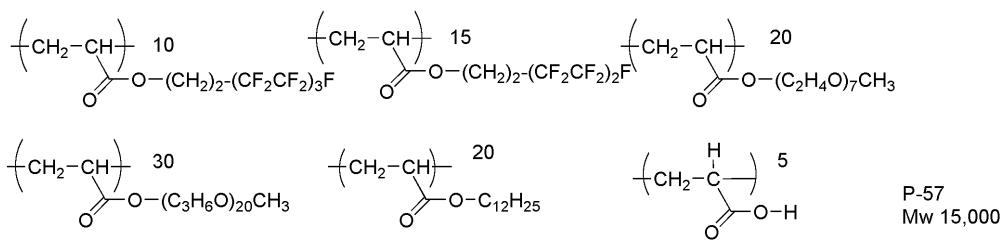
【 化 1 1 0 】





【 0 3 2 9 】

【 化 1 1 2 】



【 0 3 3 0 】  
 【 化 1 1 3 】

$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{45}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_5\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_{50}\text{--}$	P-61 Mw 45,000
$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{45}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_5\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_{50}\text{--}$	P-62 Mw 30,000
$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{45}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_2\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_{53}\text{--}$	P-63 Mw 35,000
$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_{40}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{10}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_{50}\text{--}$	P-64 Mw 15,000
$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_{47}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_7\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_{46}\text{--}$	P-65 Mw 20,000
20			

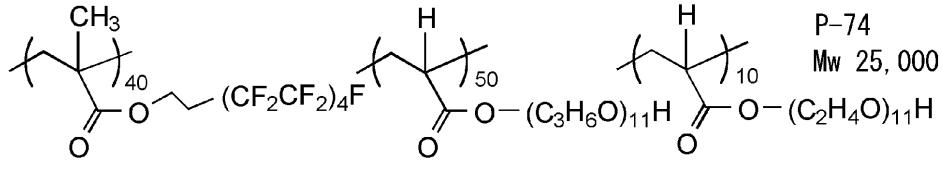
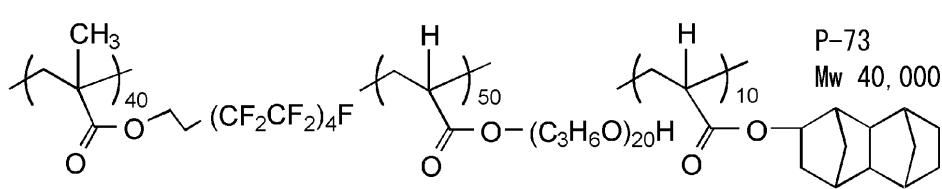
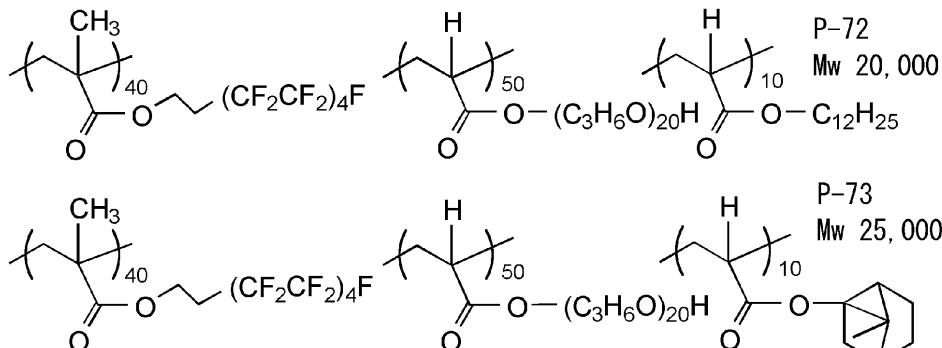
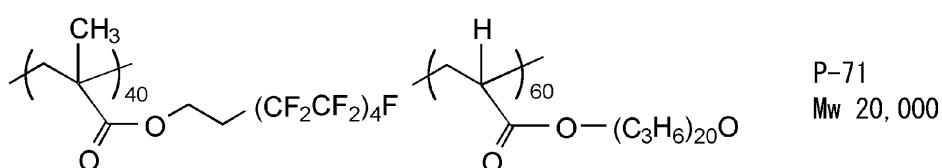
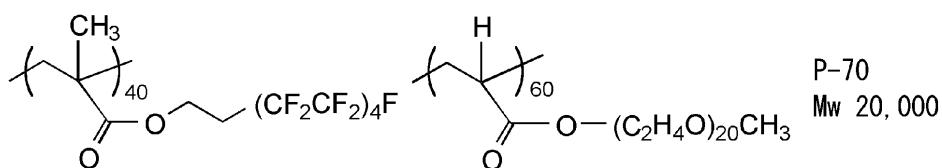
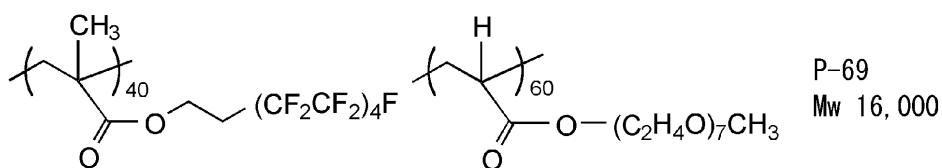
【 0 3 3 1 】

【 化 1 1 4 】

$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{50}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_3\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{47}\text{--}$	P-66 Mw 6,000
$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{50}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_3\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{47}\text{--}$	P-67 Mw 6,000
$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{50}\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH})_3\text{--}$	$\text{--}(\text{CH}_2-\text{CH})_{47}\text{--}$	P-68 Mw 6,000
30			

【 0 3 3 2 】

【 化 1 1 5 】



## 【0333】

40

## 〔4〕塩基性化合物(D1)

本発明のポジ型レジスト組成物は、好ましくは、更に(D1)塩基性化合物を含有する。塩基性化合物としては、例えば含窒素塩基性化合物が挙げられる。

## 【0334】

50

含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号

、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

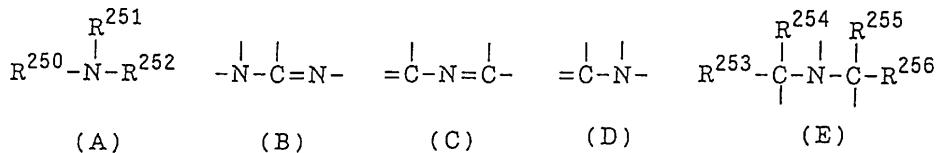
### 【0335】

塩基性化合物は、具体的には下記式(A)～(E)の構造を有する化合物を挙げることができる。

### 【0336】

### 【化116】

10



### 【0337】

ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ 及び $\text{R}^{252}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～20個のアルキル基、炭素数1～20個のアミノアルキル基、炭素数1～20個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 $\text{R}^{251}$ と $\text{R}^{252}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

20

$\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$ 及び $\text{R}^{256}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～10個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物か、又は脂肪族3級アミンである。

### 【0338】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン類、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、アニリン類、ヒドロキシアルキルアニリン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-i-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン等が挙げられる。

30

これらの中でも、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、4-ヒドロキシピペリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリドデシルアミン、N,N-ジ-ヒドロキシエチルアニリン、N-ヒドロキシエチル-N-エチルアニリン等の有機アミンが好ましい。

40

これらの塩基性化合物は、単独或いは2種以上で用いられる。

### 【0339】

また、アンモニウム塩化合物(D2)を含有することも好ましい。

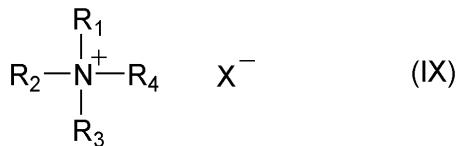
アンモニウム塩化合物としては、例えば下記一般式(IX)で表される4級アンモニウム塩

50

化合物が挙げられる。

【0340】

【化117】



10

【0341】

上記一般式(IX)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、酸素含有アルキル基を表す。

$\text{X}^-$ は、有機カウンターアニオンを表す。

【0342】

また、 $\text{X}^-$ の有機カウンターアニオンとしては、例えば、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{R}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}_6\text{COO}^-$ 等が挙げられる。

$\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、酸素含有アルキル基を表す。

【0343】

$\text{R}_1$ ～ $\text{R}_6$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～18のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0344】

$\text{R}_1$ ～ $\text{R}_6$ のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7～18のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

$\text{R}_1$ ～ $\text{R}_6$ のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6～18のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0345】

$\text{R}_1$ ～ $\text{R}_6$ の酸素含有アルキル基は、置換あるいは無置換の酸素含有アルキル基であり、好ましくは炭素数1～18の酸素含有アルキル基である。

無置換の酸素含有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、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチルオキシメチル基、ヘキシリオキシメチル基、ヘプチルオキシメチル基、オクチルオキシメチル基、ノニルオキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチルオキシエチル基、ヘキシリオキシエチル基、ヘプチルオキシエチル基、オクチルオキシエチル基、ノニルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、ペンチルオキシプロピル基、オクチルオキシプロピル基、ノニルオキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、ブトキシブチル基、ペンチルオキシブチル基、ヘキシリオキシブチル基、ヘプチルオキシブチル基、オクチルオキシブチル基、ノニルオキシブチル基、メトキシメトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、エトキシエトキシメチル基、エトキシエトキシエトキシ基、プロポキシメトキシメチル基、プロポキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0346】

上記の更なる置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシリル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～5)等で置換されていて

20

30

40

50

もよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）で置換されていてもよい。

また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【 0 3 4 7 】

(D2) アンモニウム塩の具体例としては、下記に示す化合物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。

具体的には、アンモニウムヒドロキシド、アンモニウムトリフレート、アンモニウムペンタフレート、アンモニウムヘプタフレート、アンモニウムノナフレート、アンモニウムウンデカフレート、アンモニウムトリデカフレート、アンモニウムペンタデカフレート、アンモニウムメチルカルボキシレート、アンモニウムエチルカルボキシレート、アンモニウムプロピルカルボキシレート、アンモニウムブチルカルボキシレート、アンモニウムヘブチルカルボキシレート、アンモニウムヘキシリカルボキシレート、アンモニウムオクチルカルボキシレート、アンモニウムノニルカルボキシレート、アンモニウムデシリカルボキシレート、アンモニウムウンデシリカルボキシレート、アンモニウムドデカリカルボキシレート、アンモニウムトリデシリカルボキシレート、アンモニウムテトラデシリカルボキシレート、アンモニウムペンタデシリカルボキシレート、アンモニウムヘキサデシリカルボキシレート、アンモニウムヘプタデシリカルボキシレート、アンモニウムオクタデシリカルボキシレート等が挙げられる。

【 0 3 4 8 】

上記で言う、アンモニウムとしては、具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシリアルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘプチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリオクチルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、ジデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラキステシルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリドデシルメチルアンモニウムヒドロキシド、ミリスチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジテトラデシルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジオクタデシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクタデシルアンモニウムヒドロキシド、ジアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-クロロエチル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ブロモエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(3-ブロモプロピル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(3-ブロモプロピル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、グリシジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド、(R)-(+)-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(S)-(-)-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-アミノエチル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサメトニウムヒドロキシド、デカメトニウムヒドロキシド、1-アゾニアプロペランヒドロキシド、ペトロニウムヒドロキシド、2-クロロ-1,3-ジメチル-2-イミダゾリニウムヒドロキシド、3-エチル-2-メチル-2-チアゾリニウムヒドロキシドを挙げることができる。

【 0 3 4 9 】

即ち、上記でアンモニウムヒドロキシドとしては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシリアンモニウムヒドロキシド、テトラヘプチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリオクチルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、ジデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラキスデシルアンモニウムヒドロキシド。

ニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリドデシルメチルアンモニウムヒドロキシド、ミリスチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジテトラデシルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジオクタデシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクタデシルアンモニウムヒドロキシド、ジアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-クロロエチル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ブロモエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(3-ブロモプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(3-ブロモプロピル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、グリシジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド、(R)-(+)-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(S)-(-)-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-アミノエチル)-トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサメトニウムヒドロキシド、デカメトニウムヒドロキシド、1-アゾニアプロペランヒドロキシド、ペトロニウムヒドロキシド、2-クロロ-1,3-ジメチル-2-イミダゾリニウムヒドロキシド、3-エチル-2-メチル-2-チアゾリニウムヒドロキシドを挙げることができる。  
【0350】

(D1)及び(D2)成分の使用量は、総量として、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記成分の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0351】  
(5)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(E)  
本発明のポジ型感光性組成物は、更に(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。  
本発明のポジ型感光性組成物が上記(E)界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの(E)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

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

【0352】  
界面活性剤の使用量は、ポジ型感光性組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2重量%、より好ましくは0.001~1重量%である。  
【0353】  
(6)酸分解性溶解阻止化合物(F)

本発明のポジ型感光性組成物は、更に( F )酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解性を増大させる基を有し、分子量 3 0 0 0 以下、好ましくは 1 0 0 以上 3 0 0 0 以下の溶解阻止低分子化合物(以下、「( F )酸分解性溶解阻止化合物」ともいう)を含有することが好ましい。

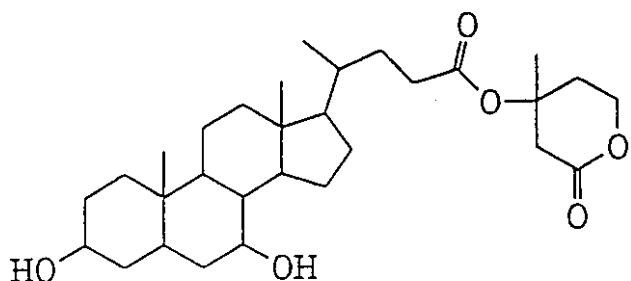
特に 2 2 0 nm 以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2 7 2 4 , 3 5 5 (1996) に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が( F )酸分解性溶解阻止化合物として好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

( F )酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型感光性組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは 3 ~ 5 0 重量 % であり、より好ましくは 5 ~ 4 0 重量 % である。以下に( F )酸分解性溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに

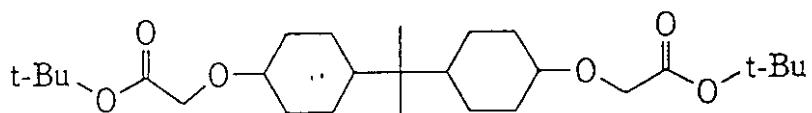
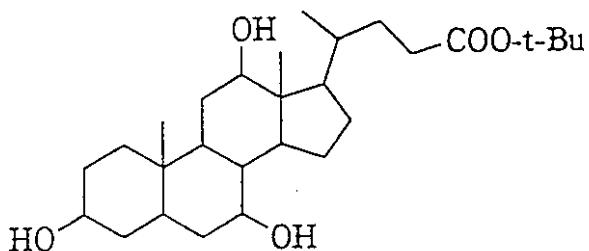
限定されない。

【 0 3 5 4 】

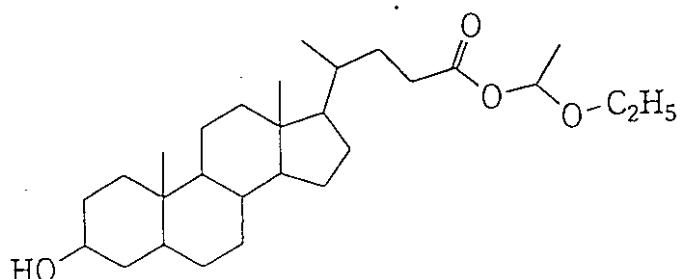
【 化 1 1 8 】



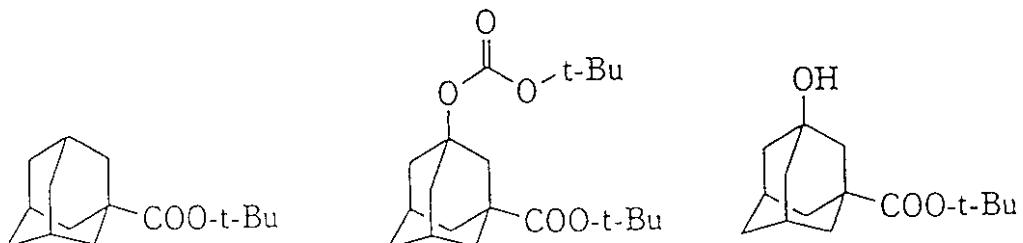
10



20



30



40

## 【0355】

## 〔7〕有機溶剤(G)

本発明のポジ型感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペタノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロ

50

ピオン酸エチル、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、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

#### 【0356】

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することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサン、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(重量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50重量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

#### 【0357】

##### 〔8〕アルカリ可溶性樹脂( H )

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

本発明においては、分子量1000~20000程度のノボラック樹脂類、分子量3000~50000程度のポリヒドロキシスチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは250nm以下の光に対して吸収が大きいため、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の30重量%以下の量で使用するのが好ましい。

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

#### 【0358】

##### 〔9〕その他の添加剤

本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、ハレーション防止剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

#### 【0359】

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

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂に対して2~50重量%であり、さらに好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパ

10

20

30

40

50

ターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

#### 【0360】

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

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

#### 【0361】

本発明においては、上記フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロッカポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

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

#### 【0362】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

#### 【0363】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノン、アントラキノン、1,2-ナフトキノン等を挙げることができが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

#### 【0364】

さらに本発明のレジスト組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

尚、本発明のレジスト組成物は、如何なる露光源のための組成物であってもよいが、特に220nm以下の波長の遠紫外光による露光用の組成物であるのが好ましい。

#### 【0365】

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

10

20

30

40

50

すなわち、上記ポジ型感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布する。

塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248 nm)、ArFエキシマレーザー(193 nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157 nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

#### 【0366】

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

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

#### 【0367】

#### 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によって制限されるものではない。

#### 【0368】

##### 合成例(1) 樹脂(1)の合成(側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100 mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2 mol 1%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10 mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1 mol 1%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3 Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。

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

#### 【0369】

上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(9)を合成した。

以下に上記樹脂(2)～(9)の組成比、分子量を示す。（繰り返し単位1、2、3、4は構造式の左からの順番である。）

#### 【0370】

#### 【表1】

10

20

30

40

表1

樹脂	繰り返し 単位 1(mol%)	繰り返し 単位 2 (mol%)	繰り返し 単位 3(mol%)	繰り返し 単位 4(mol%)	分子量
2	42	31	27		8300
3	42	30	28		10300
4	39	35	26		8900
5	30	40	10	2	12900
6	38	32	30		11300
7	50	20	20	10	11500
8		40	20		12300
9	40	40	20		11300

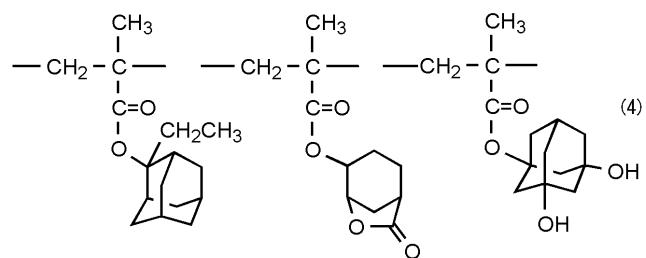
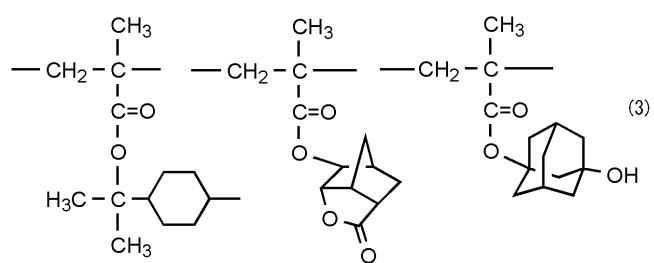
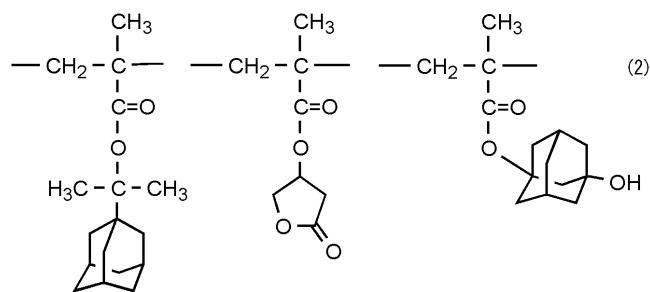
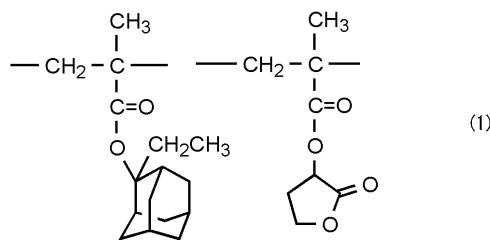
10

## 【0371】

また、以下に上記樹脂(1)～(9)の構造を示す。

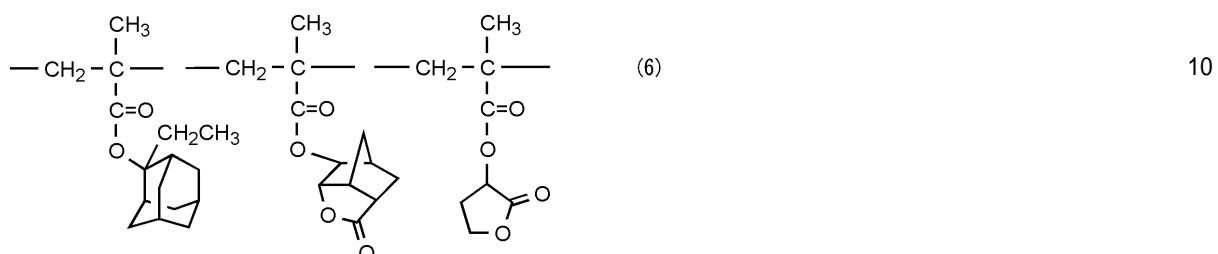
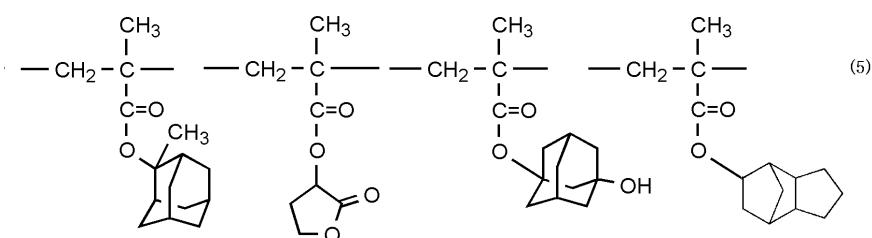
## 【0372】

## 【化119】



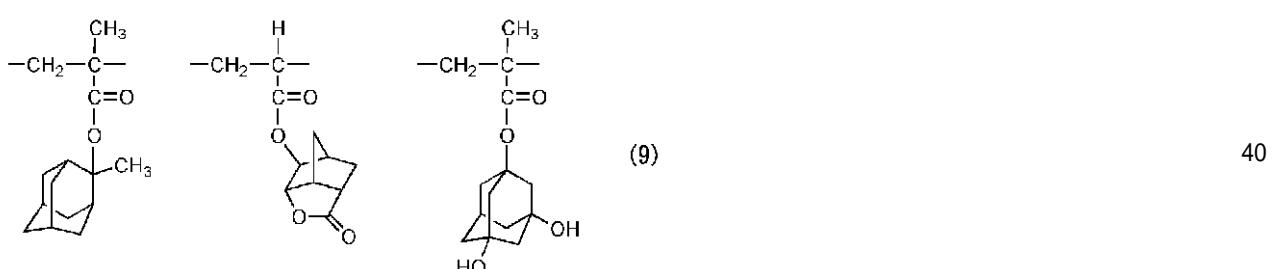
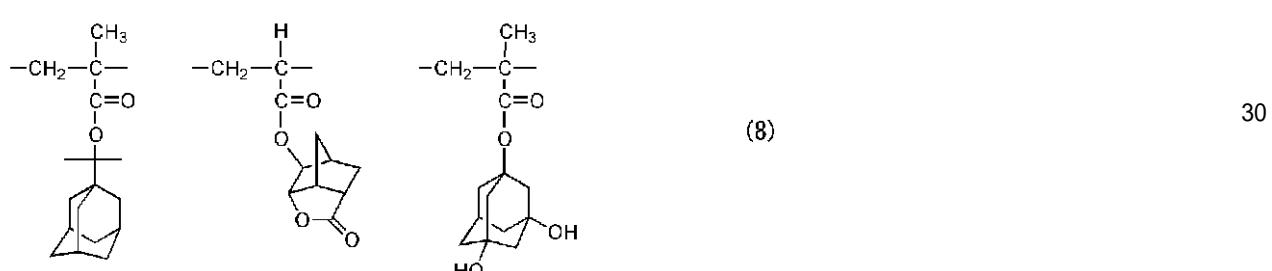
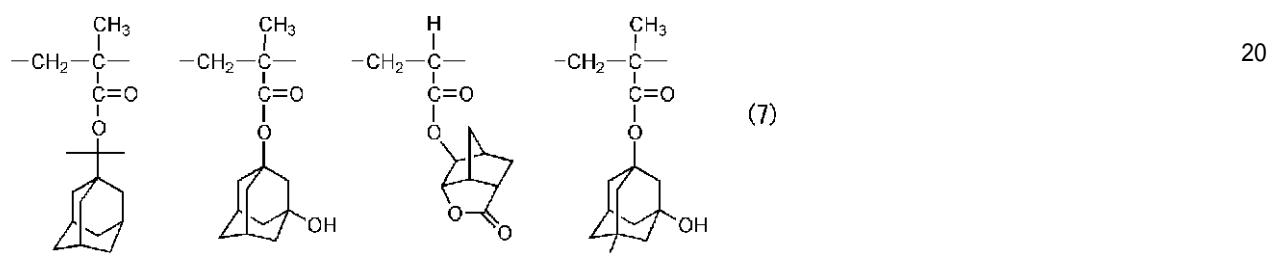
【0 3 7 3】

【化120】



【0 3 7 4】

【化1 2 1】



【0 3 7 5】

合成例(2) 樹脂(10)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸 t ブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステルと無水マレイン酸(モル比 40 / 10 / 50)および THF(固体分 60 重量%)をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下 60 度で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 601 を 2 mol 1% 加え反応を開始させた。12 時間

加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、ヘキサン／イソプロピルアルコール=1/1の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂(13)を得た。

得られた樹脂(13)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で8300(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)のノルボルネンカルボン酸tブチルエステル／ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステル／無水マレイン酸繰り返し単位のモル比は42/8/50であることを確認した。

#### 【0376】

合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(11)～(17)を合成した。

以下に上記樹脂(11)～(17)の組成比、分子量を示す。(脂環オレフィン単位1、  
2、3は構造式の左からの順番である。) 10

#### 【0377】

#### 【表2】

表2

樹脂	脂環オレフィン 単位1(mol%)	脂環オレフィン 単位2(mol%)	無水マレイン酸 (mol)	分子量
11	31	19	50	7900
12	38	12	50	8900

20

#### 【0378】

#### 【表3】

表3

樹脂	繰り返し 単位1(mol%)	繰り返し 単位2(mol%)	繰り返し 単位3(mol%)	分子量
13	50	50		9800
14	50	50		9600
15	30	20	50	9200
16	30	70		12000
17	30	70		9400

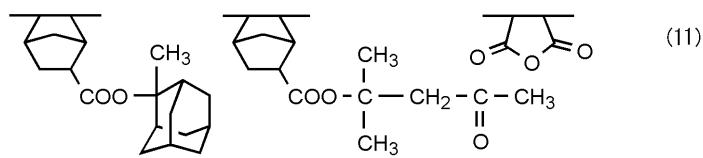
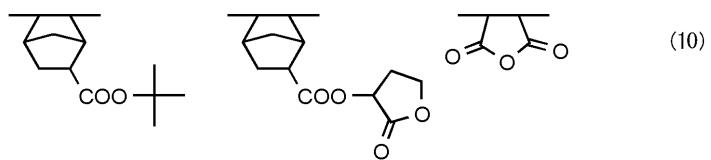
30

#### 【0379】

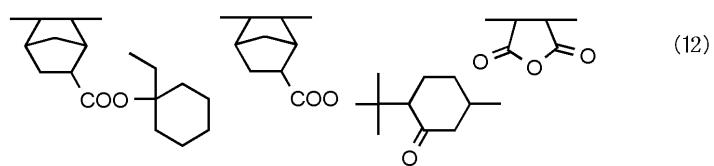
また、以下に上記樹脂(10)～(17)の構造を示す。

#### 【0380】

#### 【化122】

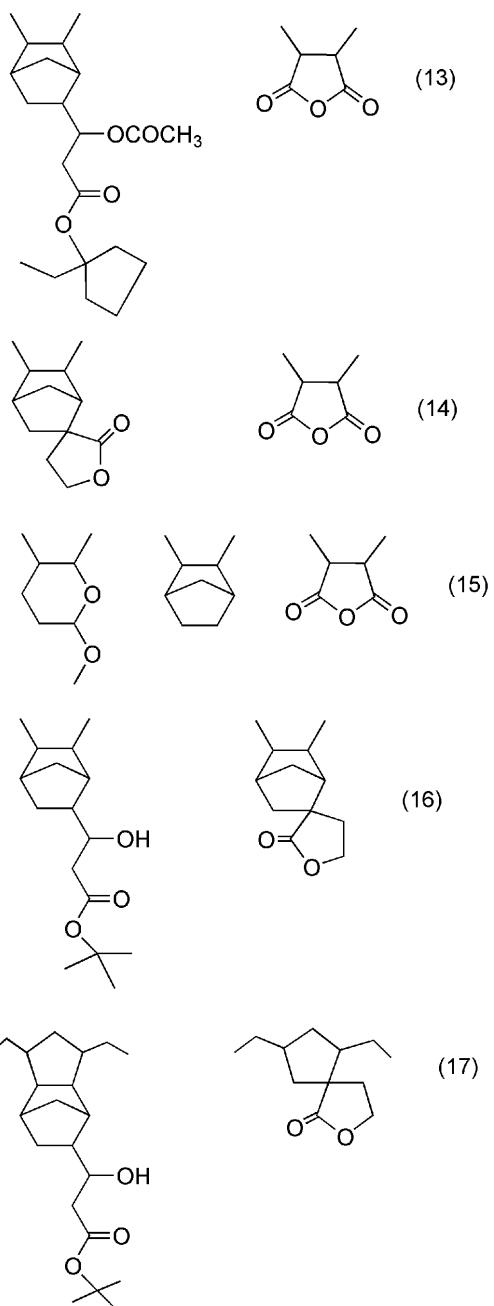


10



【0 3 8 1】

【化 1 2 3】



## 【0382】

合成例(3) 樹脂(18)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、*t*-ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシリ-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65度で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/*t*-ブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂(18)を得た。

得られた樹脂(18)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/*t*-ブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシリ-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

10

20

30

40

50

## 【0383】

合成例(3)と同様の方法で以下、樹脂(19)～(24)を合成した。

以下に上記樹脂(19)～(24)の組成比、分子量を示す。

## 【0384】

## 【表4】

表4

樹脂	ノルボルネン類 (mol%)	酸無水物(mol%)	(メタ)アクリレート (mol%)	分子量
19	16	21	36/27	13900
20	18	24	32/26	13000
21	20	22	58	14700
22	23	28	35/14	13300

10

## 【0385】

## 【表5】

表5

樹脂	繰り返し 単位1(mol%)	繰り返し 単位2(mol%)	繰り返し 単位3(mol%)	繰り返し 単位4(mol%)	分子量
23	10	20	30	40	12900
24	30	30	40		13300

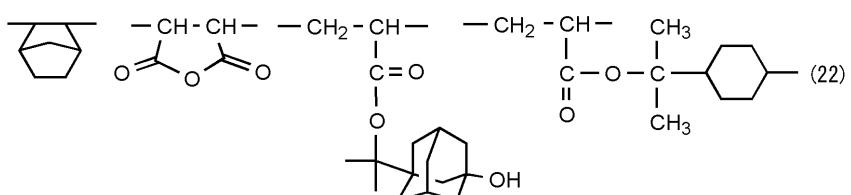
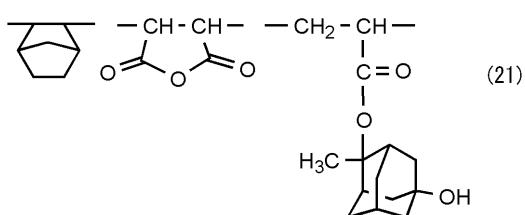
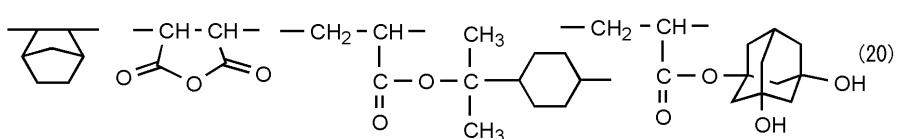
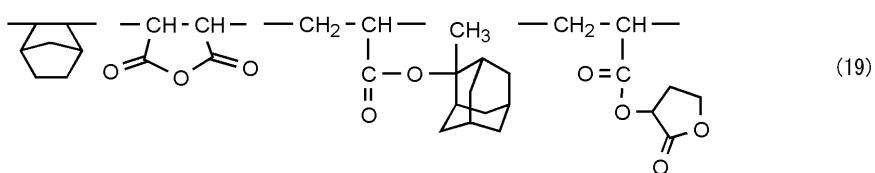
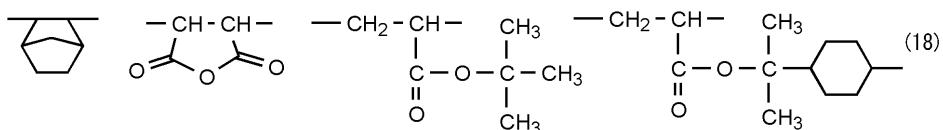
20

## 【0386】

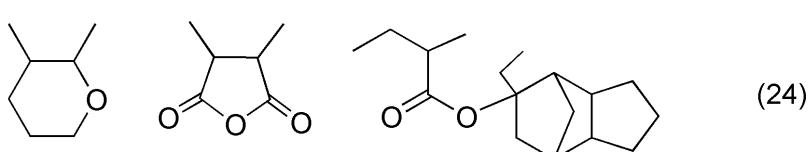
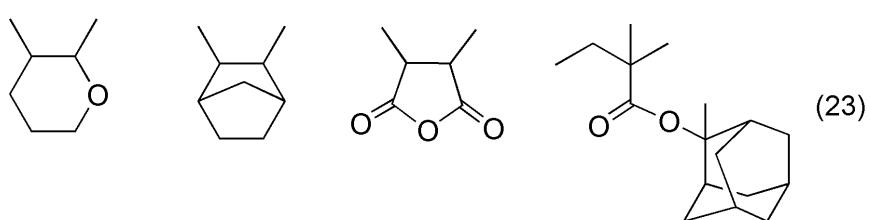
また、以下に上記樹脂(18)～(24)の構造を示す。

## 【0387】

## 【化124】



【0 3 8 8】  
【化125】



【0 3 8 9】  
合成例(4) 樹脂(25)の合成(ハイブリッド型)  
ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル、無水マレイン酸、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で20/20/35/2

10

20

30

40

50

5で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン／テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解し、固体分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65度で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を3mol1%加え反応を開始させた。12時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトン／テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解させ5倍量のヘキサン／メチルt-Bu-テルに投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、目的物である樹脂(25)を得た。

得られた樹脂(25)のGPCによる分子量分析(RI分析)を試みたところ、ポリスチレン換算で11600(重量平均)、残留モノマーの量は0.4%であった。また、NMRスペクトルより樹脂(25)の組成は本発明のノルボルネン／無水マレイン酸/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート／ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で18/23/34/25であった。  
10

#### 【0390】

合成例(4)と同様の方法で以下、樹脂(26)～(29)を合成した。

以下に上記樹脂(26)～(29)の組成比、分子量を示す。

#### 【0391】

#### 【表6】

樹脂	脂環オレフィン (mol%)	一般式(III)モノマー (mol%)	アクリルモノマー (mol%)	分子量
26	24	29	31/16	12300
27	30/6	42	22	7700
28	38	42	15/5	9300
29	29	32	34/5	10400

#### 【0392】

また、以下に上記樹脂(25)～(29)の構造を示す。

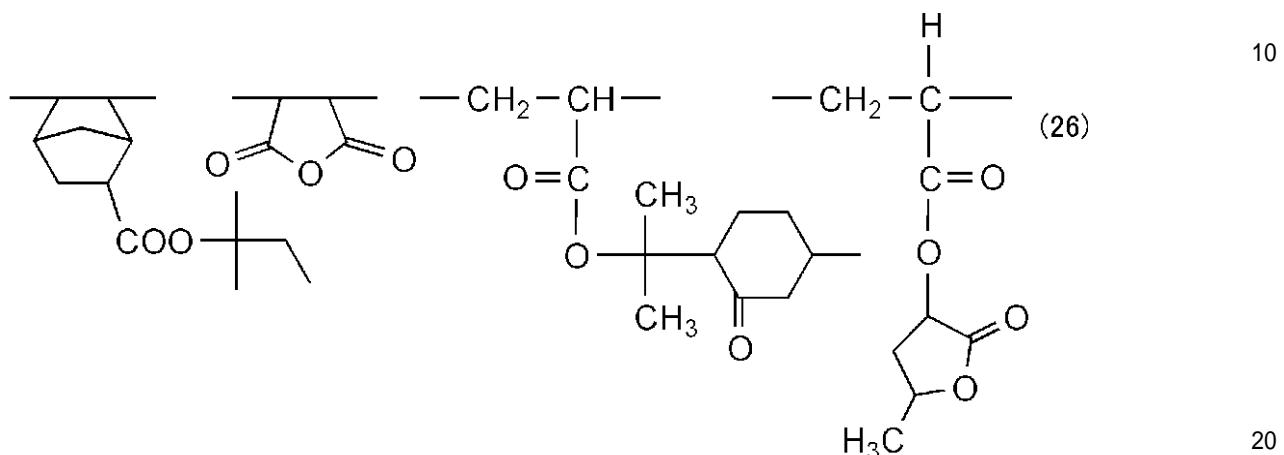
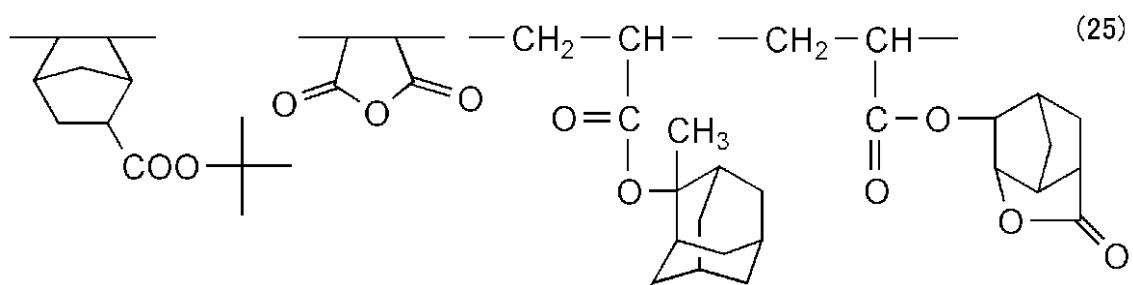
#### 【0393】

#### 【化126】

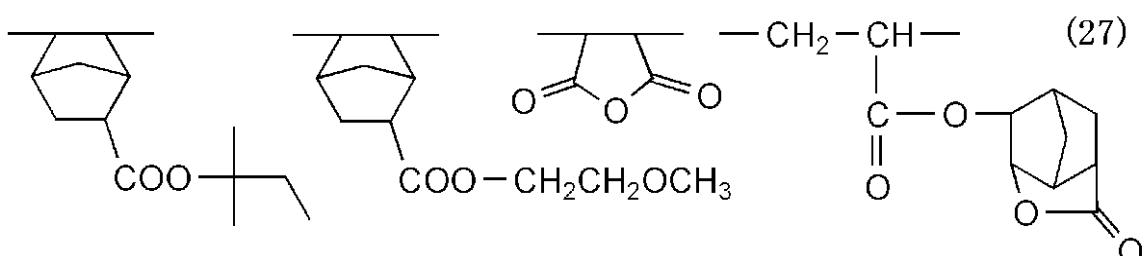
10

20

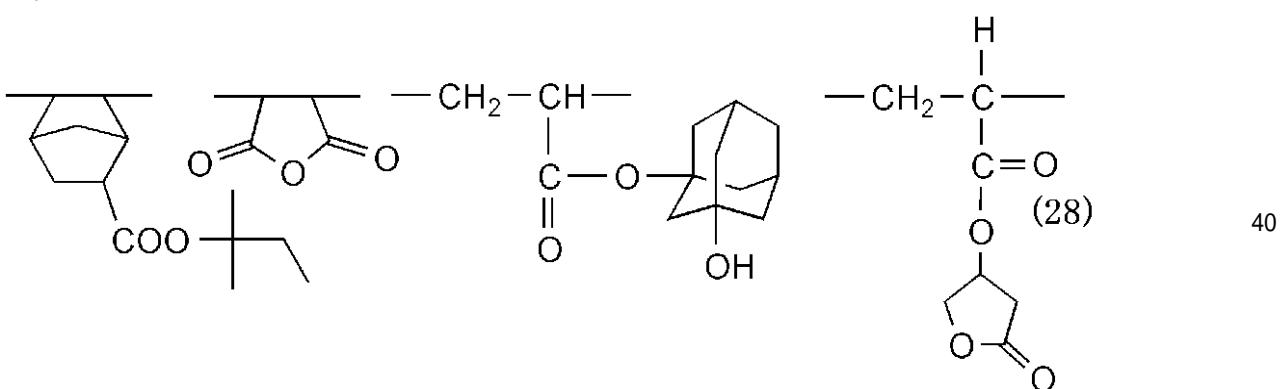
30



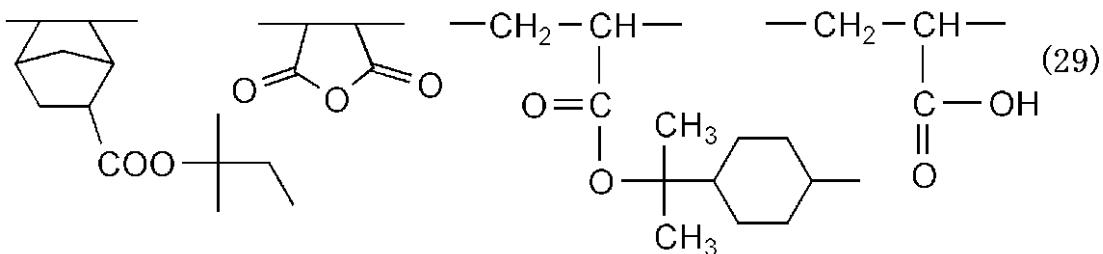
【0 3 9 4】  
【化127】



【0 3 9 5】  
【化128】



【0 3 9 6】  
【化129】



## 【0397】

10

## 合成例(5) 樹脂(F1)の合成

1 L オートクレーブ中にノルボルネン 9.4 g (0.10モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸t-ブチルエステル 19.4 g (0.10モル)の1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン 150 ml 溶液を入れ、窒素雰囲気下 200 psi に加圧した。更にテトラフロオロエチレン 20 g (0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 1.2 g の1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン 15 ml 溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール 2 L 中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(F1) 23.5 gを得た。

20

GPC測定により、樹脂(F1)の分子量は重量平均(Mw)で6,200であった。また<sup>13</sup>C-NMR測定により、樹脂(F1)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/ノルボルネン/(B-16)=45/30/25であった。

## 【0398】

20

## 合成例(6) 樹脂(F2)の合成

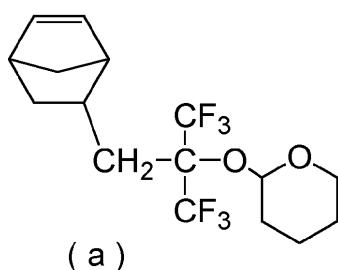
下記モノマー(a) 14.3 g (0.04モル)、無水マレイン酸 3.9 g (0.04モル)、t-ブチルアクリレート 2.6 g (0.02モル)をMEK 100 ml に溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として、V-601(和光純薬工業(株)製) 0.2 g を加え、3時間攪拌した。更にV-601を0.2 g 追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をt-ブチルメチルエーテル 1 L 中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(F2) 12.1 gを得た。

30

GPC測定により、樹脂(F2)の分子量は重量平均(Mw)で8,900であった。また<sup>13</sup>C-NMR測定により、樹脂(F2)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-21)/無水マレイン酸/(B-4)=39/38/23であった。

## 【0399】

## 【化130】



40

## 【0400】

## 合成例(7) 樹脂(F3)の合成

下記モノマー(b) 6.7 g (0.015モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート 1.4 g (0.006モル)、メバロニックラクトンメタクリレート 1.8 g (50

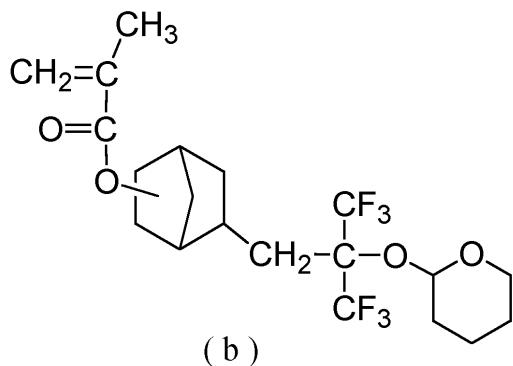
50

0.009モル)を1-メトキシ-2-プロパノール30mLに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)0.1gとモノマー(b)15.6g(0.035モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート3.3g(0.014モル)、メバロニックラクトンメタクリレート4.2g(0.021モル)の1-メトキシ-2-プロパノール70mL溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤0.1gを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水/メタノール(1/1)1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(F3)15.8gを得た。

GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw)で10,200であった。またC<sup>13</sup>-NMR測定により、樹脂(F3)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-30)/(B-7)/(B-11)=48/21/31であった。

【0401】

【化131】



【0402】

合成例(5)～(7)と同様の方法で、表7に示す樹脂(F4)～(F12)を合成した。

以下に上記樹脂(F4)～(F12)の組成比、分子量を示す。

【0403】

【表7】

表7. 本発明の樹脂(B)の合成

樹脂	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(F4)	(F-1)/(B-20)/(B-23)=45/25/30	5,800
(F5)	(F-1)/(F-21)/(B-16)=48/33/19	4,500
(F6)	(F-22)/無水マレイン酸/(B-8)=42/39/19	8,700
(F7)	(F-30)/(F-48)/(B-2)=42/17/41	12,600
(F8)	(F-50)/(B-7)/(B-11)=31/35/34	9,200
(F9)	(F-55)/無水マレイン酸/(B-4)=40/37/23	7,400
(F10)	(F-16)/無水マレイン酸/(B-8)=43/34/23	6,300
(F11)	(F-26)/無水マレイン酸/(B-12)=40/33/27	8,900
(F12)	(F-31)/(F-42)/(B-8)=44/18/38	11,600

【0404】

合成例(8) 樹脂(F13)の合成

1Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4g(0.10モル)、下記モノマー(a)3

10

20

30

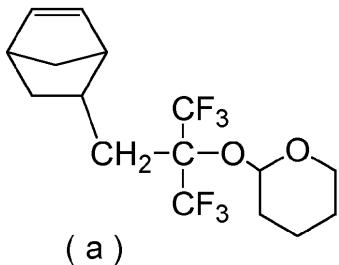
40

50

5.8 g (0.10モル)の1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン150m1溶液を入れ、窒素雰囲気下200psiに加圧した。更にテトラフロオロエチレン20g (0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート1.2gの1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン15m1溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(F13)37.4gを得た。GPC測定により、樹脂(F13)の分子量は重量平均(Mw)で8,800であった。またC<sup>13</sup>-NMR測定により、樹脂(F13)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-21)/ノルボルネン=48/30/22であった。

【0405】

【化132】



10

20

【0406】

合成例(9) 樹脂(F14)の合成

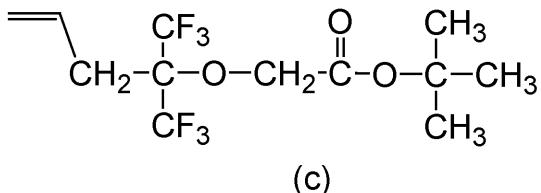
合成例(8)のモノマー(a)の代わりに、下記モノマー(c)32.2g (0.04モル)を用い、以下合成例13と同様にして、本発明の樹脂(F14)34.1gを合成した。

GPC測定により、樹脂(F14)の分子量は重量平均(Mw)で7,400であった。またC<sup>13</sup>-NMR測定により、樹脂(F14)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-15)/ノルボルネン=49/25/26であった。

【0407】

【化133】

30



40

【0408】

合成例(8)～(9)と同様の方法で、表8に示す樹脂(F15)～(F22)を合成した。

以下に上記樹脂(F15)～(F22)の組成比、分子量を示す。

【0409】

【表8】

表8. 本発明の樹脂(B)の合成

樹脂	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(F15)	(F-1)/(F-16)/ノルボルネン=45/26/29	8,700
(F16)	(F-1)/(F-20)/(B-4)=48/30/22	9,300
(F17)	(F-2)/(F-22)/(B-4)=42/39/19	7,900
(F18)	(F-7)/(F-20)/ノルボルネン=35/33/32	6,400
(F19)	(F-12)/(F-21)/ノルボルネン=23/38/39	5,800
(F20)	(F-1)/(F-25)/(B-4)=48/23/29	7,200
(F21)	(F-1)/(F-16)/(B-16)=34/26/40	9,500
(F22)	(F-1)/(F-15)/(B-16)/ノルボルネン=38/21/21/20	10,900

10

## 【0410】

## 合成例(10) 樹脂(F23)の合成

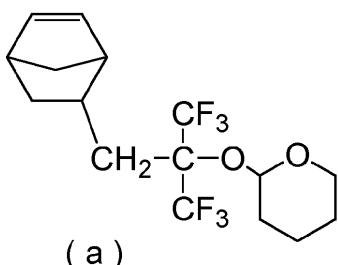
下記モノマー(a)14.3g(0.04モル)、無水マレイン酸3.9g(0.04モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸パーフルオロオクチルエチル11.7g(0.02モル)をM E K 100m lに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として、V-601(和光純薬工業(株)製)0.2gを加え、3時間攪拌した。更にV-601を0.2g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をt-ブチルメチルエーテル1L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空中乾燥後、本発明の樹脂(F23)16.2gを得た。

20

G P C 測定により、樹脂(F23)の分子量は重量平均(Mw)で8,700であった。またC<sup>13</sup>-N M R 測定により、樹脂(F23)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-21)/(F-55)/無水マレイン酸=42/18/40であった。

## 【0411】

## 【化134】



30

## 【0412】

## 合成例(11) 樹脂(F24)の合成

下記モノマー(b)6.7g(0.015モル)、パーフルオロオクチルエチルメタクリート2.7g(0.005モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート1.2g(0.005モル)、メバロニックラクトンメタクリレート1.0g(0.005モル)を1-メトキシ-2-プロパノール30m lに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)0.1gとモノマー(b)15.6g(0.035モル)、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート6.4g(0.012モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート2.8g(0.012モル)、メバロニックラクトンメタクリレート2.4g(0.012モル)の1-メトキシ-2-プロパノール70m l溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤0.1gを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水/メタノール(1/1)1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得

40

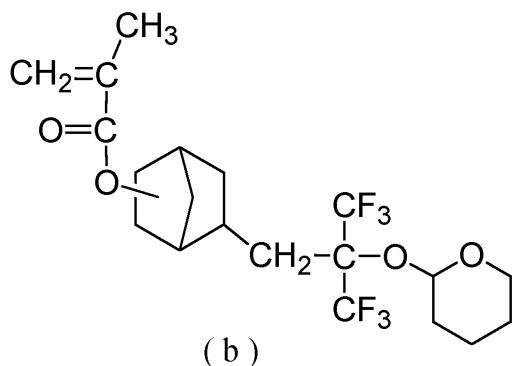
50

られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(F24)21.5gを得た。

GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw)で10,500であった。またC<sup>13</sup>-NMR測定により、樹脂(F24)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-30)/(F-48)/(B-7)/(B-11)=48/15/18/19であった。

【0413】

【化135】



10

【0414】

合成例(10)～(11)と同様の方法で、表9に示す樹脂(F25)～(F32)を合成した。

以下に上記樹脂(F25)～(F32)の組成比、分子量を示す。

【0415】

【表9】

表9. 本発明の樹脂(B)の合成

樹脂	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(F25)	(F-15)/(F-58)/無水マレイン酸=30/24/46	9,700
(F26)	(F-16)/(F-55)/(B-4)/無水マレイン酸=26/14/22/38	10,600
(F27)	(F-21)/(F-60)/(B-4)/無水マレイン酸=28/14/21/37	8,500
(F28)	(F-21)/(F-64)/無水マレイン酸=37/23/40	9,400
(F29)	(F-25)/(F-55)/(B-4)/無水マレイン酸=21/18/25/36	7,800
(F30)	(F-30)/(F-50)/(B-2)/(B-12)=45/16/15/24	10,400
(F31)	(F-30)/(F-53)/(B-8)/(B-11)=40/18/25/17	9,700
(F32)	(F-30)/(F-54)/(B-7)/(B-13)=38/15/31/16	9,900

30

【0416】

合成例(12) 樹脂(F33)の合成

4-[ビス(トリフルオロメチル)-ヒドロキシメチル]ステレン13.5g(0.05モル)、メタクリロニトリル3.4g(0.05モル)をN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)0.1gを加え、3時間攪拌した。更にV-65を0.1g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をメタノール/t-ブチルメチルエーテル1L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、THF100mlに溶解し、エチルビニルエーテル2.9g(0.04モル)を加え、p-トルエンスルホン酸を触媒量添加して、室温にて8時間攪拌した。反応液にトリエチルアミンをp-トルエンスルホン酸触媒の2倍量加えて反応を停止させ、超純水3L中に激しく攪拌しながら

40

50

投入した。析出した樹脂を濾別、乾燥して本発明の樹脂(F33)14.1gを得た。GPC測定により、樹脂(F33)の分子量は重量平均(Mw)で10,900であった。またC<sup>13</sup>-NMR、IR測定により、樹脂(F33)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-39)/(F-42)/(C-10)=16/36/48であった。

#### 【0417】

合成例(12)と同様の方法で、表10に示す樹脂(F34)～(F40)を合成した。以下に上記樹脂(F34)～(F40)の組成比、分子量を示す。

#### 【0418】

#### 【表10】

表10. 本発明の樹脂(B)の合成

樹脂	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(F34)	(F-39)/(F-41)/(C-10)=14/38/48	11,100
(F35)	(F-44)/(C-10)=53/47	9,800
(F36)	(F-42)/(C-12)=55/45	10,700
(F37)	(F-39)/(F-43)/(C-10)=13/39/48	12,600
(F38)	(F-1)/(F-21)/(C-5)=40/35/25	6,800
(F39)	(F-19)/無水マレイン酸/(C-8)=35/33/32	8,300
(F40)	(F-1)/(B-4)/(C-8)=43/34/23	7,400

10

20

#### 【0419】

合成例(13) 樹脂(F42)の合成

還流管及び窒素導入管を備えた100mlの3つ口フラスコ中に、4-(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)スチレン(セントラル硝子社製)、4-(1-メトキシエトキシ)スチレン(東ソー社製)を各々モル比50/50の割合で仕込んだ後、テトラヒドロフランを加え、モノマー濃度30重量%の反応液全30gを調整した。それを攪拌及び窒素気流下65まで加熱した。アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)を前記2つのモノマー合計のモル数に対して5.0モル%添加し、窒素気流下攪拌しながら8時間反応させた。得られた反応液にヘキサン200mlを添加し、生成したポリマーを溶液から沈殿させて未反応モノマーを分離精製した。C<sup>13</sup>-NMRから求めたポリマー組成は、49/51であった。

得られたポリマーをGPC(THF溶媒中、標準ポリスチレン換算)にて分析したところ、重量平均分子量10,200、分散度2.20、ポリマー中に含まれる分子量1000以下の割合は15重量%であった。

#### 【0420】

合成例(13)と同様の方法で、表11に示す樹脂(F41)～(F50)を合成した。以下に上記樹脂(F41)～(F50)の組成比、分子量を示す。

#### 【0421】

#### 【表11】

30

40

表11.

樹脂	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(F41)	(IIa-1)/(A-1)=48/52	8,900
(F42)	(IIa-1)/(A-2)=49/51	10,200
(F43)	(IIa-1)/(A-3)=53/47	5,800
(F44)	(IIa-1)/(A-10)=61/39	9,200
(F45)	(IIa-1)/(A-19)=64/36	8,500
(F46)	(IIa-1)/(A-34)=60/40	8,600
(F47)	(IIa-1)/(A-35)=51/49	8,800
(F48)	(IIa-1)/(A-36)=50/50	8,400
(F49)	(IIa-2)/(A-19)=64/36	10,100
(F50)	(IIa-3)/(A-20)=61/39	9,200

## 【0422】

実施例1～36及び比較例1～7

(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価)

上記合成例で合成した表12～14に示す樹脂をそれぞれ1.03g、

光酸発生剤 表中に記載、

本発明の化合物 0.05g、

塩基性化合物 1.65mg、及び

界面活性剤 全体の100ppm

を表11～13に示すように配合し、実施例1～29及び比較例1～4では、それぞれ固形分が11重量%になるように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(=6/4重量比)に、実施例30～36及び比較例5～7では、それぞれ固形分が6重量%になるように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(=8/2重量比)に溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例1～36と比較例1～7のポジ型レジスト組成物を調製した。

## 【0423】

## 【表12】

10

20

30

表12

実施例	樹脂	光酸発生剤 (添加量、mg)	含窒素 化合物	界面 活性剤
1	1	z34(16)	C-1	P-1
2	2	z34/z31(16/32)	C-2	P-2
3	3	z33(16)	C-3	P-5
4	4	z33(20)	C-4	P-9
5	5	z34(16)	C-5	P-11
6	6	z33/z40(16/32)	C-6	P-13
7	7	z14(20)	C-7	P-17
8	8	z33/z31(16/32)	C-8	P-22
9	9	z33/z31(16/32)	C-9	P-26
10	10	z33/z31(16/32)	C-2	P-31
11	11	z33/z31(16/32)	C-3	P-33
12	12	z33/z31(16/32)	C-4	P-44
13	13	z33/z31(16/32)	C-10	P-52
14	14	z33/z31(16/32)	C-6	P-58
15	15	z33/z31(16/32)	C-7	P-69
16	16	z33/z31(16/32)	C-8	P-71
17	17	z13(16)	C-1	P-74
18	18	z13(16)	C-2	P-73
19	19	z13(16)	C-3	P-64
20	20	z13(16)	C-4	P-5

【0424】

【表13】

表13

実施例	樹脂	光酸発生剤 (添加量、mg)	含窒素 化合物	界面 活性剤
21	21	z13/z19(20/40)	C-5	P-10
22	22	z13/z29(16/32)	C-6	P-20
23	23	z3(16)	C-7	P-31
24	24	z13(16)	C-9	P-44
25	25	z5(16)	C-1	P-18
26	26	z5(16)	C-2	P-3
27	27	z5/z22(16/32)	C-3	P-23
28	28	z33/z26(16/32)	C-4	P-18
29	29	z33/z27(16/32)	C-5	P-25

【0425】

【表14】

10

20

30

40

表14

実施例	樹脂	光酸発生剤 (添加量、mg)	含窒素 化合物	界面 活性剤
30	F1	z34/z31(16/32)	C-6	P-21
31	F27	z33(20)	C-4	P-28
32	F42	z33/z31(16/32)	C-7	P-11
33	F50	z13(16)	C-1	P-2
34	F25	z13/z19(20/40)	C-3	P-49
35	F33	PAG2-1/PAG2-30(24/12)	C-2	P-11
36	F18	PAG2-1(24)	C-9	P-18
比較例1	10	z33/z31(16/32)	C-2	W-1
比較例2	11	z33/z31(16/32)	C-3	W-2
比較例3	12	z33/z31(16/32)	C-4	W-3
比較例4	13	z33/z31(16/32)	C-5	W-1
比較例5	F1	z34/z31(16/32)	C-7	W-3
比較例6	F27	z33(20)	C-1	W-1
比較例7	F42	PAG2-1(24)	C-3	W-2

10

## 【0426】

塩基性化合物としては、

C-1 : 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

C-2 : 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

C-3 : 4-ジメチルアミノピリジン

C-4 : トリフェニルイミダゾール

C-5 : デイソプロピルアニリン

C-6 : トリブチルアミン

C-7 : トリオクチルアミン

C-8 : トリドデシルアミン

C-9 : N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン

C-10 : 2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシペリジン

20

を表す。

## 【0427】

界面活性剤としては、

W-1 : メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2 : ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-3 : トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

を表す。

## 【0428】

(評価試験)

初めに Brewer Science社製ARC-25をスピンドルをを利用してシリコンウエハー上に30nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンドルをを利用して塗布し、115°Cで90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それに実施例1~29及び比較例1~4についてはArFエキシマレーザー(193nm)で、また実施例30~36及び比較例5~7についてはF2エキシマレーザー(157nm)により露光した。

40

露光後の加熱処理を115°Cで90秒間行い、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリノスし、レジストパターンプロファイルを得た。

## 【0429】

上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール(株)

50

製 K L A - 2 1 1 2 機により現像欠陥数を測定し、得られた 1 次データ値を現像欠陥数とした。これらの評価結果を表 1 5 に示す。

【 0 4 3 0 】

【表 1 5 】

表 1 5

実施例	現像欠陥数	実施例	現像欠陥数
1	9	23	9
2	7	24	12
3	12	25	13
4	9	26	11
5	11	27	12
6	12	28	11
7	9	29	10
8	8	30	10
9	12	31	12
10	11	32	11
11	12	33	13
12	9	34	12
13	13	35	11
14	10	36	9
15	11	比較例 1	138
16	13	比較例 2	195
17	9	比較例 3	128
18	12	比較例 4	136
19	11	比較例 5	157
20	13	比較例 6	163
21	12	比較例 7	182
22	11		

10

20

30

【 0 4 3 1 】

表 1 5 の結果から明らかなように、本発明の組成物は現像欠陥が少ないことがわかる。

【 0 4 3 2 】

【本発明の効果】

本発明は、現像欠陥が少ないポジ型感光性組成物を提供することができる。

---

フロントページの続き

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開2002-040662(JP,A)

特公平07-021626(JP,B2)

特開昭61-226746(JP,A)

特開平09-054432(JP,A)

特開平08-062834(JP,A)

特開平10-186642(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027