

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-113003

(P2012-113003A)

(43) 公開日 平成24年6月14日(2012.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/32 (2006.01)</b>	G03F 7/32	2H096
<b>G03F 7/038 (2006.01)</b>	G03F 7/038 6O1	2H125
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/039 6O1	4J100
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 5O2R	
<b>C08F 220/28 (2006.01)</b>	C08F 220/28	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 88 頁)

(21) 出願番号 特願2010-259577 (P2010-259577)  
 (22) 出願日 平成22年11月19日 (2010.11.19)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (72) 発明者 岩戸 薫  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 片岡 祥平  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内  
 Fターム(参考) 2H096 AA25 BA06 EA05 GA03

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法、化学増幅型レジスト組成物及びレジスト膜

## (57) 【要約】

【課題】有機溶剤を含む現像液によるネガ型パターン形成において、パターンの線幅均一性及び感度の現像時間依存性のいずれにも優れるパターン形成方法、化学増幅型レジスト組成物及びレジスト膜を提供する。

【解決手段】(ア)(A)樹脂中の全繰り返し単位に対して、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有し、かつ酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有する化学増幅型レジスト組成物によって膜を形成する工程、

(イ)該膜を露光する工程、及び

(ウ)有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程

を含み、形成されるパターンがネガ型である、パターン形成方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(ア) (A) 樹脂中の全繰り返し単位に対して、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を 35 モル % 以上含有し、かつ酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有する化学増幅型レジスト組成物によって膜を形成する工程、

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程

を含み、形成されるパターンがネガ型である、パターン形成方法。

## 【請求項 2】

10

前記有機溶剤を含む現像液における有機溶剤の含有量が、前記現像液の全量に対して、90 質量 % 以上 100 質量 % 以下である、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 3】

前記樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、前記アルコール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量が 40 モル % 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 4】

前記樹脂 (A) が、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 5】

20

前記酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位の含有量が、前記樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して 50 モル % 以上である、請求項 4 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 6】

前記樹脂 (A) が、ラクトン構造を有する繰り返し単位を更に含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 7】

前記樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、前記アルコール性水酸基を有する繰り返し単位及び前記酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位のいずれにも相当しない繰り返し単位の含有量が 15 モル % 以下である、請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

30

## 【請求項 8】

前記アルコール性水酸基を有する繰り返し単位が、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有しない繰り返し単位である、請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

## 【請求項 10】

請求項 2 に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

## 【請求項 11】

請求項 3 に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

40

## 【請求項 12】

請求項 4 に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

## 【請求項 13】

請求項 5 に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

## 【請求項 14】

請求項 6 に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

## 【請求項 15】

請求項 7 に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

## 【請求項 16】

請求項 8 に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

50

## 【請求項 17】

請求項 9 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の化学増幅型レジスト組成物により形成されるレジスト膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程に適用可能なパターン形成方法、該パターン形成方法に用いられる化学増幅型レジスト組成物、及び、レジスト膜に関する。特に、波長が300nm以下の遠紫外線光を光源とするArF露光装置、ArF液浸式投影露光装置及びEUV露光装置での露光に好適な、パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられる化学増幅型レジスト組成物及びレジスト膜に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

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

20

上記方法において、アルカリ現像液としては、種々のものが提案されているが、2.38質量%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)の水系アルカリ現像液が汎用的に用いられている。

## 【0003】

また、半導体素子の微細化の為に露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数(高NA)化が進み、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。また、更に解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体(以下、「液浸液」ともいう)で満たす、所謂、液浸法、また、更に短波長(13.5nm)の紫外光で露光を行なうEUVリソグラフィなどが提唱されている。

30

## 【0004】

しかしながら、性能が総合的に良好なパターンを形成するために必要な、レジスト組成物、現像液、リンス液等の適切な組み合わせを見出すことが極めて困難であるのが実情であり、更なる改良が求められている。

## 【0005】

一方、現在主流のポジ型だけではなく、アルカリ現像によるパターン形成におけるネガ型化学増幅型レジスト組成物の開発も行われている(例えば、特許文献1参照)。これは、半導体素子等の製造にあたってはライン、トレンチ、ホール、など種々の形状を有するパターン形成の要請がある一方、現状のポジ型レジストでは形成することが難しいパターンが存在するためである。

40

しかしながら、従来のネガ型レジスト組成物を用いたアルカリ現像によるパターン形成においては、現像におけるパターンの膨潤が主要因と推測される、線幅バラツキ(LWR)の上昇やフォーカス余裕度(DOF)の低下などの不具合が発生しやすい。

## 【0006】

また、更に解像力を高める2重パターニング技術としての2重現像技術が特許文献2に記載されている。露光によってレジスト組成物中の樹脂の極性が、光強度の高い領域では高極性になり、光強度の低い領域では低極性に維持されることを利用して、特定のレジスト膜の高露光領域を高極性の現像液に溶解させ、低露光領域を有機溶剤を含む現像液に溶解させることにより、中間露光量の領域が現像で溶解除去されずに残り、露光用マスクの

50

半ピッチを有するラインアンドスペースパターンが形成されている。

特許文献 2 に記載されているような、低露光領域を有機溶剤を含む現像液に溶解させ、高露光領域は残存させるネガ型現像工程においては、上記したようなネガ型レジストを用いたアルカリ現像で発生するパターンの膨潤は起こりにくいため、パターンの膨潤が要因と考えられる不具合は抑制しやすいものと考えられる。また、上記ネガ型レジスト組成物に、基板密着性、現像液親和性等の向上の観点から、水酸基で置換されている脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有させることが知られている（例えば、特許文献 2 ～ 5 参照）。

しかしながら、上記ネガ型現像工程においても、パターンの線幅均一性（CDU）、感度の現像時間依存性及びその他諸性能の更なる改善が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2006 - 317803 号公報

【特許文献 2】特許第 4554665 号公報

【特許文献 3】特許第 4558064 号公報

【特許文献 4】特許第 4551970 号公報

【特許文献 5】特許第 4562784 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記課題を解決し、有機溶剤を含む現像液によるネガ型パターン形成において、CDU 及び感度の現像時間依存性のいずれにも優れるパターン形成方法、化学増幅型レジスト組成物及びレジスト膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0010】

（１）（ア）（Ａ）樹脂中の全繰返し単位に対して、アルコール性水酸基を有する繰返し単位を 35 モル % 以上含有し、かつ酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有する化学増幅型レジスト組成物によって膜を形成する工程、

（イ）該膜を露光する工程、及び

（ウ）有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程、

を含み、形成されるパターンがネガ型である、パターン形成方法。

（２）前記有機溶剤を含む現像液における有機溶剤の含有量が、前記現像液の全量に対して、90 質量 % 以上 100 質量 % 以下である、上記（１）に記載のパターン形成方法。

（３）前記樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対して、前記アルコール性水酸基を有する繰返し単位の含有量が 40 モル % 以上である、上記（１）又は（２）に記載のパターン形成方法。

（４）前記樹脂（Ａ）が、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰返し単位を有する、上記（１）～（３）のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

（５）前記酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰返し単位の含有量が、前記樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対して 50 モル % 以上である、上記（４）に記載のパターン形成方法。

（６）前記樹脂（Ａ）が、ラクトン構造を有する繰返し単位を更に含有する、上記（１）～（５）のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

（７）前記樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対して、前記アルコール性水酸基を有する繰返し単位及び前記酸分解性基を有する繰返し単位のいずれにも相当しない繰返し単位の含有量が 15 モル % 以下である、上記（４）～（６）のいずれか 1 項に記載のパタ

10

20

30

40

50

ーン形成方法。

( 8 ) 前記アルコール性水酸基を有する繰り返し単位が、酸の作用により分解し、極性を生じる基を有しない繰り返し単位である、上記 ( 3 ) ~ ( 7 ) のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

( 9 ) 上記 ( 1 ) に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

( 1 0 ) 上記 ( 2 ) に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

( 1 1 ) 上記 ( 3 ) に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

( 1 2 ) 上記 ( 4 ) に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物 10

( 1 3 ) 上記 ( 5 ) に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

( 1 4 ) 上記 ( 6 ) に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

( 1 5 ) 上記 ( 7 ) に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

( 1 6 ) 上記 ( 8 ) に記載のパターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

( 1 7 ) 上記 ( 9 ) ~ ( 1 6 ) のいずれか 1 項に記載の化学増幅型レジスト組成物により形成されるレジスト膜。 20

#### 【 0 0 1 1 】

本発明は、更に、下記の構成であることが好ましい。

( 1 8 ) 更に、露光工程の後かつ現像工程の前に、加熱工程を含む、上記 ( 1 ) ~ ( 8 ) のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

( 1 9 ) 更に、(エ)有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を含む、上記 ( 1 ) ~ ( 8 ) 及び ( 1 8 ) のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

( 2 0 ) 前記工程 (イ)における露光が A r F エキシマレーザーによる露光である、上記 ( 1 ) ~ ( 8 )、( 1 8 ) 及び ( 1 9 ) のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

( 2 1 ) 前記工程 (イ)における露光が液浸露光である、上記 ( 1 ) ~ ( 8 ) 及び ( 1 8 ) ~ ( 2 0 ) のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。 30

( 2 2 ) 前記化学増幅型レジスト組成物が、疎水性樹脂を更に含有する、上記 ( 1 ) ~ ( 8 ) 及び ( 1 8 ) ~ ( 2 1 ) のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

( 2 3 ) 前記現像液が実質的に水分を含有しない、上記 ( 1 ) ~ ( 8 ) 及び ( 1 8 ) ~ ( 2 2 ) のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

#### 【発明の効果】

#### 【 0 0 1 2 】

本発明によれば、有機溶剤を含む現像液によるネガ型パターン形成において、パターンの線幅均一性 ( C D U ) 及び感度の現像時間依存性のいずれにも優れるパターン形成方法、化学増幅型レジスト組成物及びレジスト膜を提供することができる。 40

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 1 3 】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

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

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線 ( E U V 光 )、X 線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。 50

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【0014】

本発明のパターン形成方法は、

(ア)(A)樹脂中の全繰り返し単位に対して、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有し、かつ酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有する化学増幅型レジスト組成物によって膜を形成する工程、

(イ)該膜を露光する工程、及び

(ウ)有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程  
を含み、形成されるパターンがネガ型である。

ここで、ネガ型とは、露光されると現像液に対して溶解性が低下し、現像後に露光部分が残るパターンが形成されることをいう。

【0015】

樹脂中の全繰り返し単位に対して、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有し、かつ酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂を使用する本発明のパターン形成方法が、有機溶剤を含む現像液によるネガ型パターン形成において、パターンの線幅均一性(CDU)及び感度の現像時間依存性のいずれにも優れる理由は定かではないが以下のように推定される。

有機溶剤を含む現像液によるネガ型パターン形成において、樹脂(A)がアルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有することにより、レジスト膜の露光部が有機溶剤を含む現像液に対して溶解することが抑制され、その結果として現像時間を変動させても感度の変動が生じ難くなり、感度の現像時間依存性が良化するものと推定される。

また、アルコール性水酸基は、 $pK_a$  12以上かつ20以下程度の塩基性であることから、露光により化合物(B)から発生した酸の拡散を抑えることができると考えられる。そのようなアルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有することによる結果として、理由は定かではないがCDUに優れた結果になるものと推定される。

【0016】

本発明のパターン形成方法は、前記現像液が、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

【0017】

本発明のパターン形成方法は、更に、(エ)有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

【0018】

リンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液であることが好ましい。

【0019】

本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程の後に、(オ)加熱工程を有することが好ましい。

【0020】

本発明のパターン形成方法は、前記樹脂(A)が、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、(カ)アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有していてもよい。

【0021】

本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程を、複数回有することができる。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明のパターン形成方法は、(オ)加熱工程を、複数回有することができる。

【0023】

本発明のレジスト膜は、上記化学増幅型レジスト組成物によって形成される膜であり、例えば、基材に、レジスト組成物を塗布することにより形成される膜である。

以下、本発明で使用し得るレジスト組成物について説明する。

また、本発明は以下に説明するレジスト組成物に関するものでもある。

【0024】

[1] (A) アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有し、かつ酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂

本発明のレジスト組成物に用いられる、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有し、かつ酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂(以下、「樹脂(A)」ともいう)としては、例えば、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、極性基を生じる基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する樹脂(以下、「酸分解性樹脂」ともいう)を挙げることができる。

なお、この樹脂は、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂でもある。

【0025】

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

極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であれば特に限定されないが、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性基(従来レジストの現像液として用いられている、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基)、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

【0026】

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

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

上記一般式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{36}$ と $R_{37}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアルキル基は、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3~8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6~20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアリール基は、炭素数6~10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアラルキル基は、炭素数7~12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることがで

10

20

30

40

50

きる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$  及び  $R_{02}$  のアルケニル基は、炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

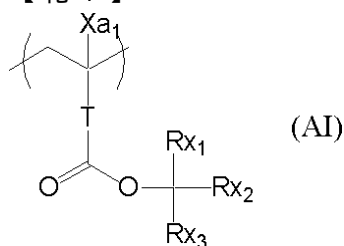
$R_{36}$  と  $R_{37}$  とが結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環若しくは多環）であることが好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数 5 ～ 6 の単環のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数 5 の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

#### 【0027】

樹脂 (A) が含有し得る、酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位が好ましい。

#### 【0028】

##### 【化 1】



#### 【0029】

一般式 (A I) に於いて、

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

T は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

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

$Rx_1 \sim Rx_3$  の 2 つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

#### 【0030】

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

T は、単結合又は  $-COO-Rt-$  基が好ましい。Rt は、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$  基、 $-(CH_2)_2-$  基、 $-(CH_2)_3-$  基がより好ましい。

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

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

$Rx_1 \sim Rx_3$  の 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数 5 ～ 6 の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。



$R \times_1$  がメチル基又はエチル基であり、 $R \times_2$  と  $R \times_3$  とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

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

#### 【0031】

酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有量は、本発明の効果をより確実に達成する観点から、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、40モル%以上が好ましく、50モル%以上であることがより好ましい。また、上限としては、良好なパターンを形成する観点から、60モル%以下であることが好ましい。

10

#### 【0032】

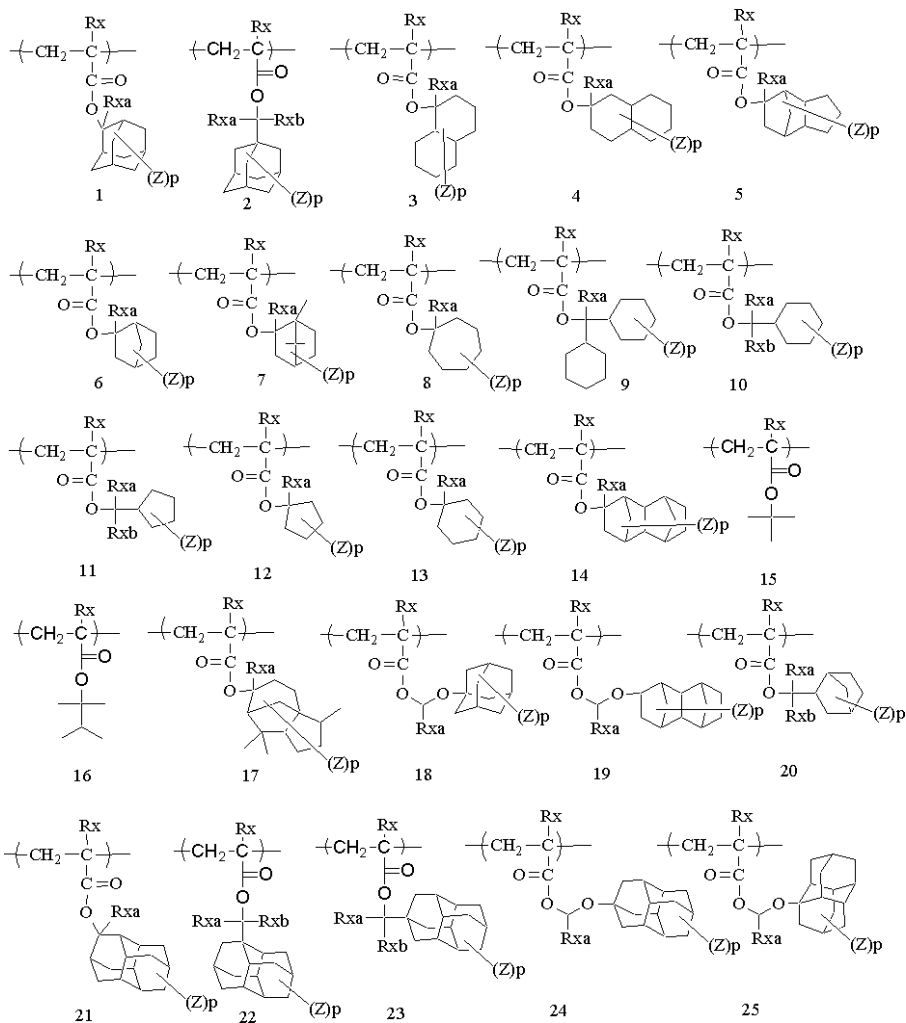
酸分解性基を有する繰り返し単位の好ましい具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 $R \times$ 、 $Xa_1$  は、水素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、又は  $CH_2OH$  を表す。 $R \times a$ 、 $R \times b$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $Z$  は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合、複数の  $Z$  は互いに同じであっても異なってもよい。 $p$  は 0 又は正の整数を表す。 $Z$  の具体例及び好ましい例は、後述する一般式（2-1）における  $R_{10}$  の具体例及び好ましい例と同様である。

#### 【0033】

#### 【化2】

20

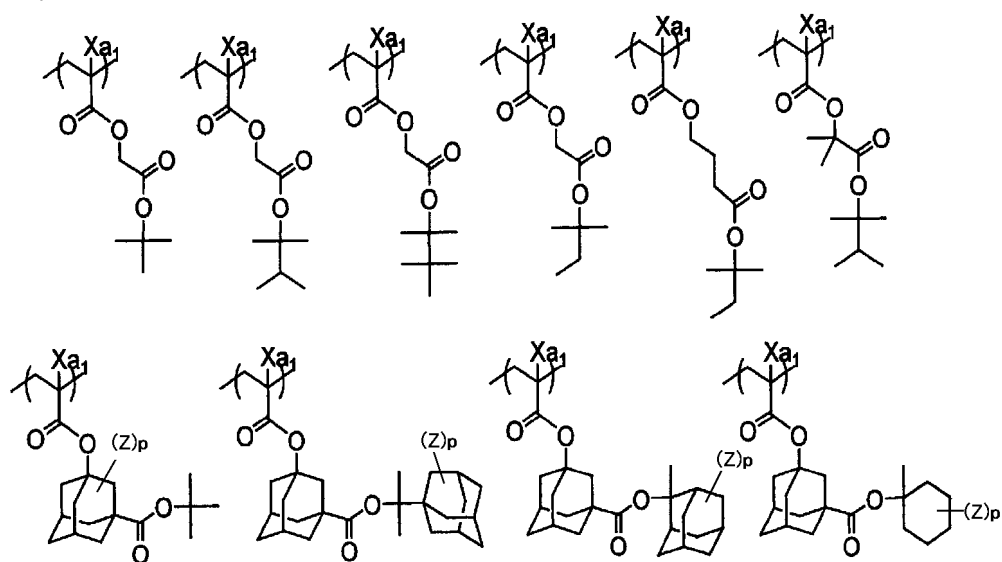


30

40

#### 【0034】

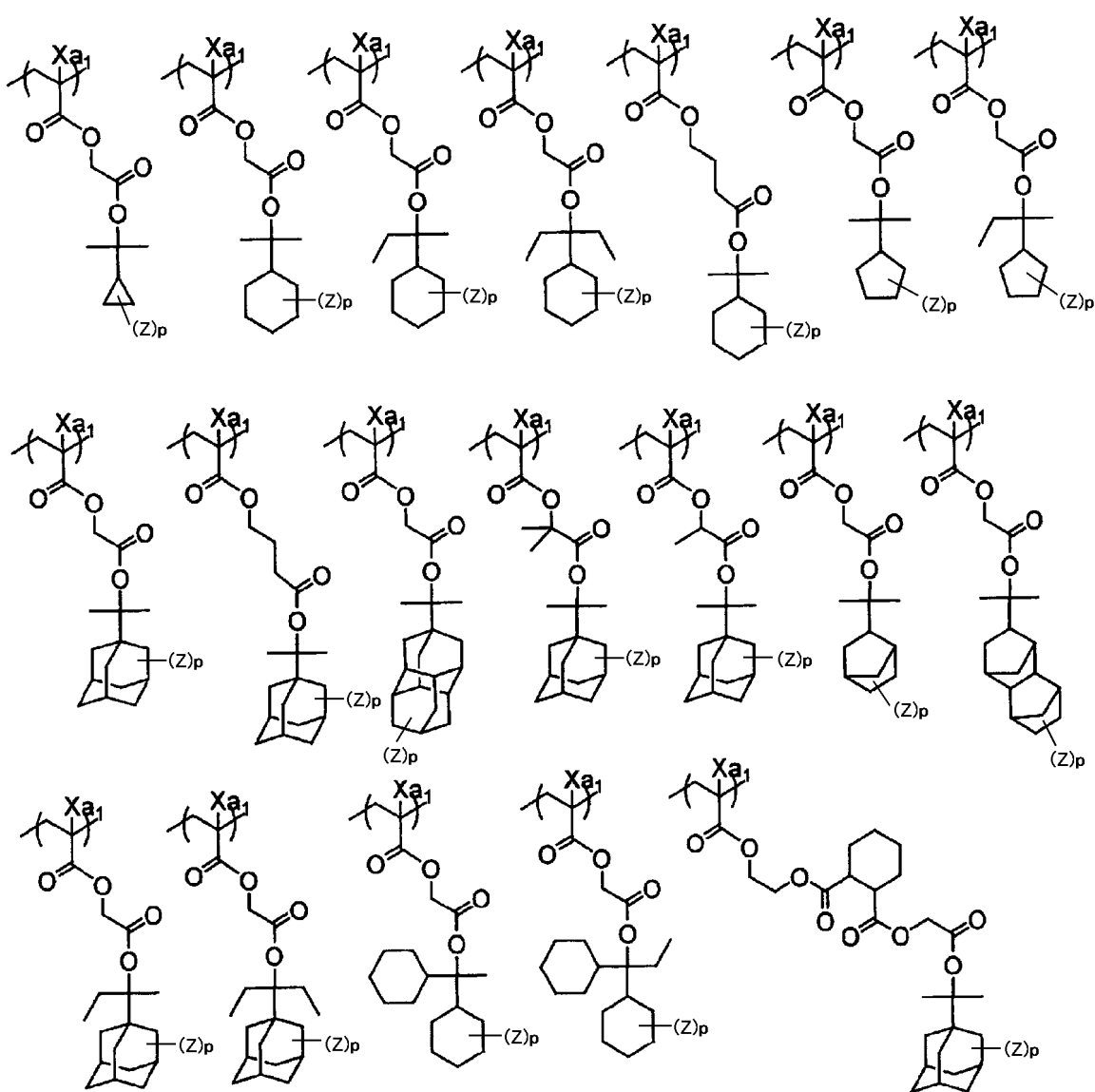
## 【化 3】



10

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 4】



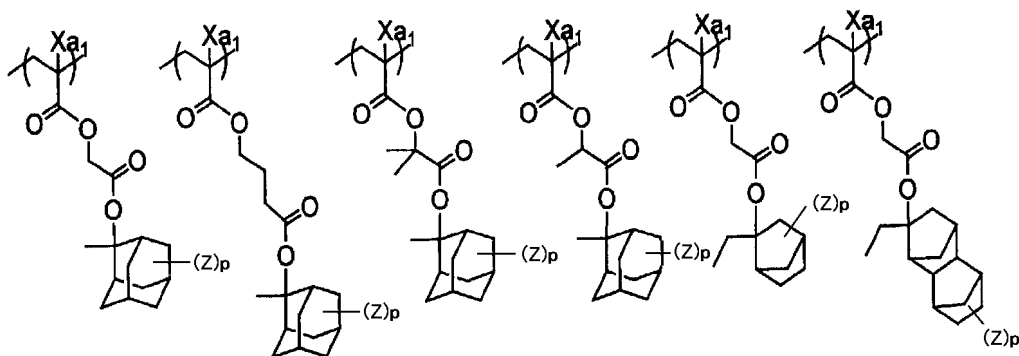
20

30

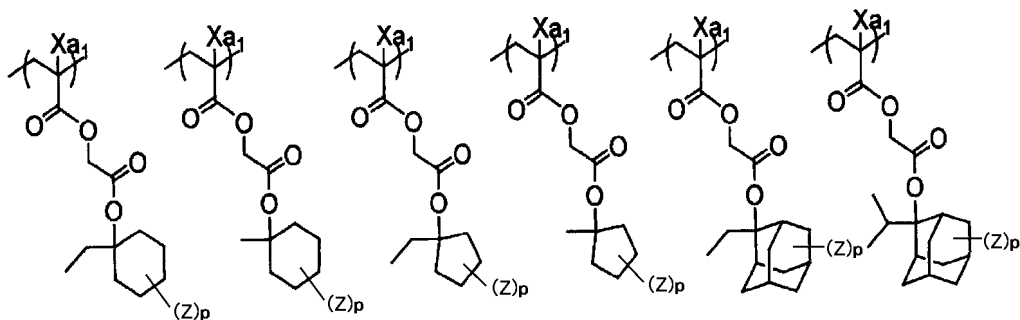
40

## 【 0 0 3 6 】

## 【化 5】



10



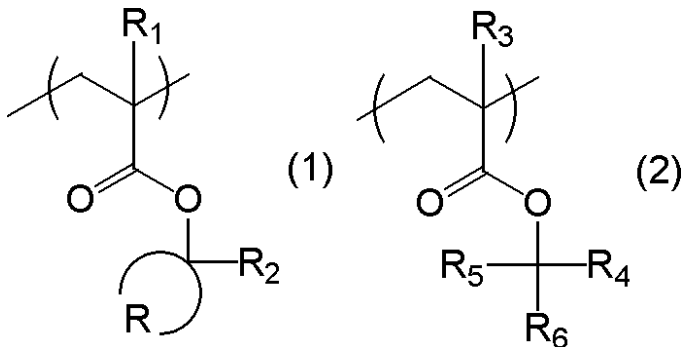
20

## 【0037】

樹脂（A）は、一般式（A I）で表される繰り返し単位として、一般式（1）で表される繰り返し単位及び一般式（2）で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

## 【0038】

## 【化 6】



30

## 【0039】

一般式（1）及び（2）中、

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

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

40

$R$  は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

## 【0040】

$R_1$  及び  $R_3$  は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。 $R_9$  における 1 価の有機基の具体例及び好ましい例は、一般式（A I）の  $R_9$  で記載したものと同様である。

## 【0041】

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

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

。

$R_2$  は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 10、更に好ましくは

50

1 ~ 5 のものであり、例えばメチル基、エチル基が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

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

【 0 0 4 3 】

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。

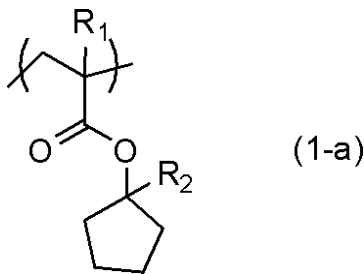
R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

【 0 0 4 4 】

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

【 0 0 4 5 】

【 化 7 】



【 0 0 4 6 】

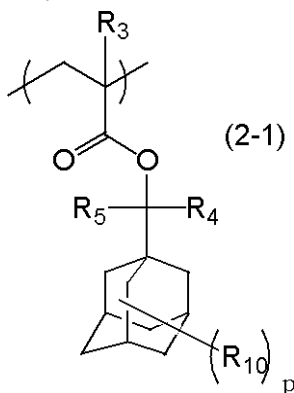
式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、一般式 ( 1 ) における各々と同義である。

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

【 化 8 】



【 0 0 4 9 】

式 ( 2 - 1 ) 中、

R<sub>3</sub> ~ R<sub>5</sub> は、それぞれ、一般式 ( 2 ) におけるものと同義である。

R<sub>10</sub> は極性基を含む置換基を表す。R<sub>10</sub> が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基自体、又は、これらの少なくとも 1 つを有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。より好ましくは水酸基を有する分岐状アルキル基である。分岐状アル

10

20

30

40

50

キル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

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

【0050】

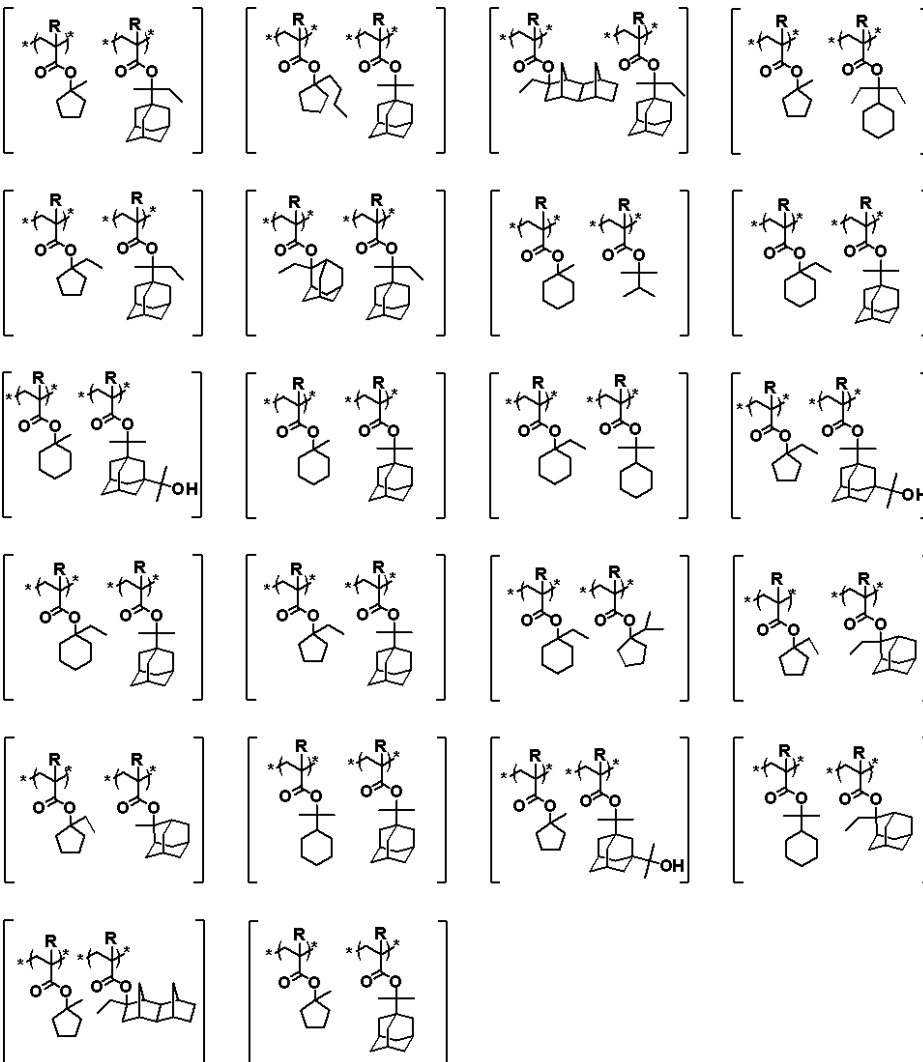
樹脂(A)は、一般式(AI)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(2)により表される繰り返し単位の少なくとも一方を含んだ樹脂であることがより好ましい。また、他の形態において、一般式(AI)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位の少なくとも2種を含んだ樹脂であることがより好ましい。

【0051】

樹脂(A)の酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。併用する場合の好ましい組合せとしては、以下に挙げるものが好ましい。下式において、Rは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【0052】

【化9】



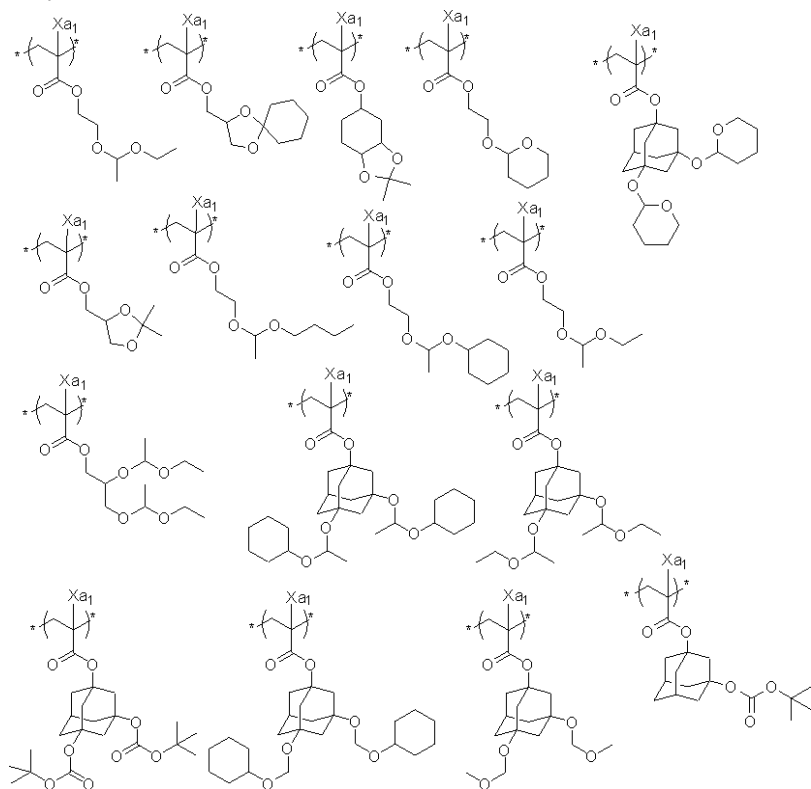
【0053】

また、上記で例示された繰り返し単位とは異なる態様として、以下で表されるような、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位の態様であることも好ましい。

下記具体例中、Xa<sub>1</sub>は、水素原子、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、又はCH<sub>2</sub>OHを表す。

【0054】

## 【化 10】



10

20

## 【0055】

本発明において、樹脂（A）は、樹脂中の全繰り返し単位に対して、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有する。

ここで、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、酸基として 位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノール基など））は除くものとする。アルコール性水酸基としては、 $pK_a$  が12以上かつ20以下の水酸基であることが好ましい。

30

アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を35モル%以上含有することにより、アルコール性水酸基が酸の拡散を抑えCDUを向上させる一方、アルコール性水酸基が有機溶剤現像液に対する溶解性を減少させて現像時間依存性を改善させることができる。

本発明における樹脂（A）に35モル%以上含有される、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位としては、前述の酸分解性基を有する繰り返し単位とアルコール性水酸基を有する繰り返し単位とが同一の繰り返し単位であってもよいが（例えば、前述の酸分解性基における酸で脱離する基がアルコール性水酸基を有する場合など）、本発明の効果をより確実に達成する観点から、前記アルコール性水酸基を有する繰り返し単位が、酸分解性基を有しない繰り返し単位であること、すなわち、樹脂（A）が、前述の酸分解性基を有する繰り返し単位には相当しないアルコール性水酸基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

40

アルコール性水酸基を有する繰り返し単位としては、例えば、アルコール性水酸基を有する、アルキル基又はシクロアルキル基を有する繰り返し単位などが挙げられる。

アルコール性水酸基を有するアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、少なくとも1つのアルコール性水酸基を有する、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。

アルコール性水酸基を有するシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、アルコール性水酸基を有する炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アルコール性水酸基を有する、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型と

50

しては、アルコール性水酸基を有する炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アルコール性水酸基を有する、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\beta$ -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。

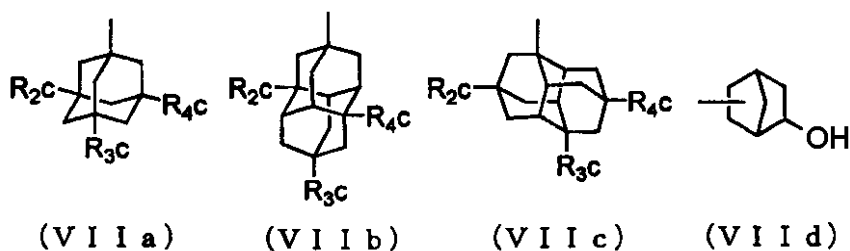
本発明において、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位は、ドライエッチング耐性を付与するなどの観点から、アルコール性水酸基を有するシクロアルキル基を有する繰り返し単位であることが好ましい。アルコール性水酸基を有するシクロアルキル基としては、ドライエッチング耐性を付与するなどの観点から、アダマンチル基、ジアダマンチル基又はノルボルニル基が好ましい。

アルコール性水酸基を有するシクロアルキル基としては、下記一般式 (VII a) ~ (VII d) のいずれかで表されることが好ましい。

10

【0056】

【化11】



20

【0057】

一般式 (VII a) ~ (VII c) に於いて、

R<sub>2c</sub> ~ R<sub>4c</sub> は、各々独立に、水素原子、アルコール性水酸基含有基を表す。ただし、R<sub>2c</sub> ~ R<sub>4c</sub> の内の少なくとも 1 つは、アルコール性水酸基含有基を表す。好ましくは、R<sub>2c</sub> ~ R<sub>4c</sub> の内の 1 つ又は 2 つが、アルコール性水酸基含有基で、残りが水素原子である。一般式 (VII a) に於いて、更に好ましくは、R<sub>2c</sub> ~ R<sub>4c</sub> の内の 2 つが、アルコール性水酸基含有基で、残りが水素原子である。

ここで、前記アルコール性水酸基含有基としては、アルコール性水酸基自体、又はアルコール性水酸基を有する、アルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。アルコール性水酸基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であることが好ましい。アルコール性水酸基を有するシクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基であることが好ましい。

30

前記アルコール性水酸基含有基としては、アルコール性水酸基又はアルコール性水酸基を有するアルキル基であることが好ましい。

アルコール性水酸基を有するシクロアルキル基を有する繰り返し単位としては、ドライエッチング耐性を付与するなどの観点から、ヒドロキシアダマンチル基又はジヒドロキシアダマンチル基を有する繰り返し単位であることが特に好ましい。

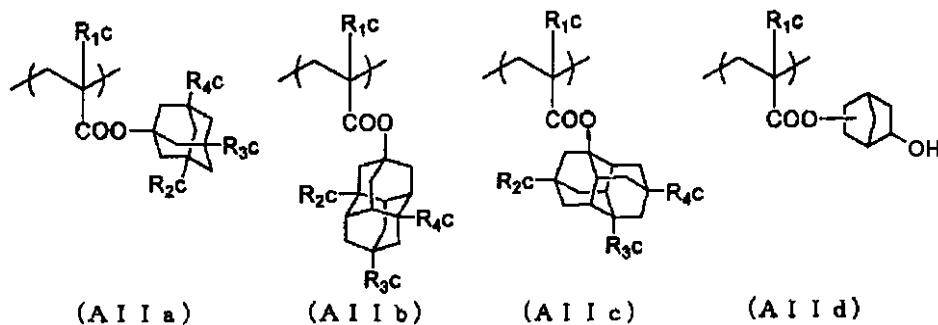
【0058】

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

40

【0059】

## 【化 1 2】



10

## 【0060】

一般式 (AIIa) ~ (AIIId) に於いて、

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

## 【0061】

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

本発明において、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位は、ドライエッチング耐性を付与するなどの観点からアダマンチル構造又はジアダマンチル構造を有することが好ましく、一般式 (AIIa) ~ (VIIc) で表される繰り返し単位であることがより好ましい。

20

## 【0062】

アルコール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、本発明の効果をより確実に発揮する観点から、40モル%以上が好ましい。また、前記繰り返し単位の含有量の上限值としては、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、樹脂 (A) としての機能を損なうことなく、本発明の効果をより確実に発揮する観点から、55モル%以下であることが好ましく、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、50モル%以下であることがより好ましい。

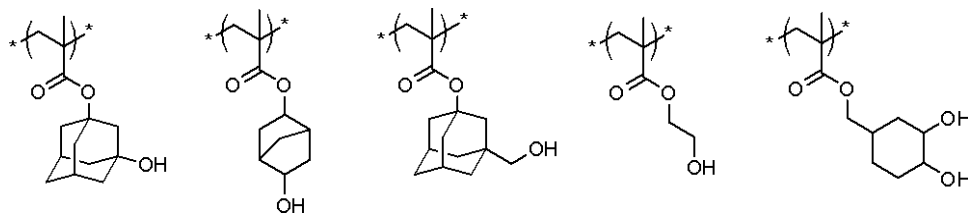
## 【0063】

アルコール性水酸基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

30

## 【0064】

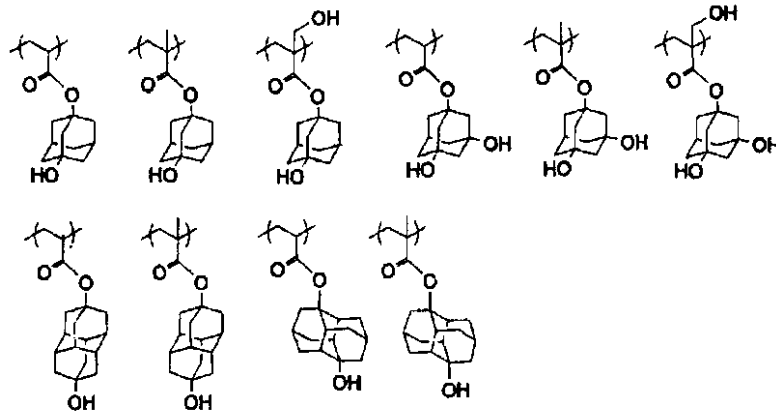
## 【化 1 3】



## 【0065】



## 【化 1 4】



10

## 【0066】

以下、前述したアルコール性水酸基を有する繰り返し単位及び前記酸の作用により分解し、極性基を生じる基（酸分解性基）を有する繰り返し単位のいずれにも該当しない繰り返し単位について説明する。

前記アルコール性水酸基を有する繰り返し単位及び前記酸分解性基を有する繰り返し単位のいずれにも該当しない繰り返し単位の含有量は、前記繰り返し単位が複数種含有される場合はその合計量として、本発明の効果をより確実に達成する観点から、前記樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、15モル％以下であることが好ましく、10モル％以下であることがより好ましく、1～10モル％であることが更に好ましく、1～5モル％であることが特に好ましい。

20

前記アルコール性水酸基を有する繰り返し単位及び前記酸分解性基を有する繰り返し単位のいずれにも該当しない繰り返し単位として、樹脂（A）は、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

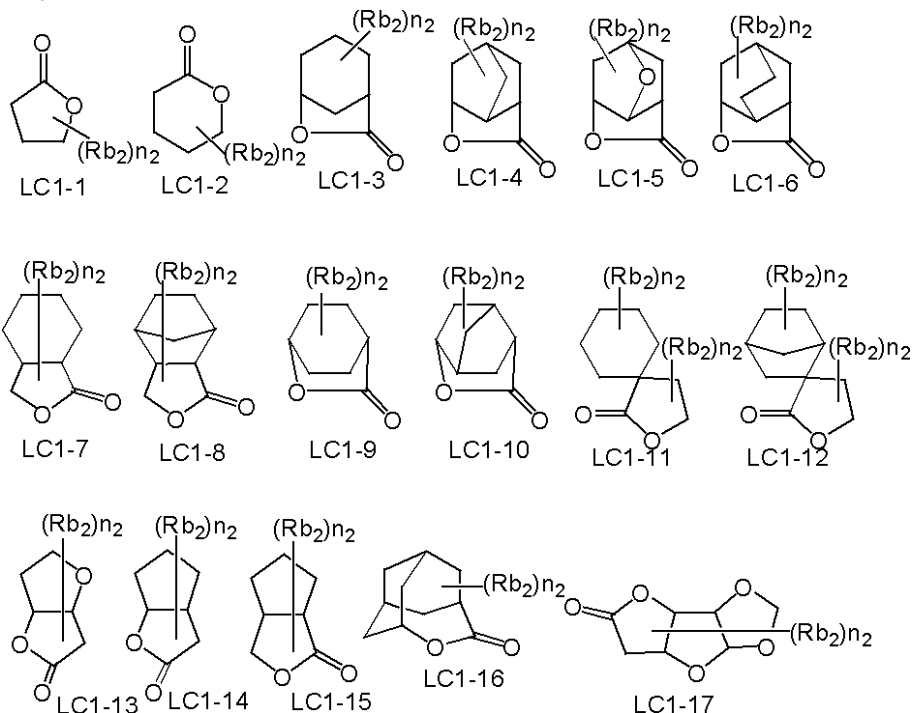
本発明において、ラクトン構造を有する繰り返し単位がアルコール性水酸基を有するときは、前述したアルコール性水酸基を有する繰り返し単位にも包含されるものとする。

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

30

## 【0067】

## 【化 1 5】



10

20

## 【0068】

ラクトン構造部分は、置換基 ( $Rb_2$ ) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 ( $Rb_2$ ) としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 4 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 $n_2$  は、0 ~ 4 の整数を表す。 $n_2$  が 2 以上の時、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) 同士が結合して環を形成してもよい。

## 【0069】

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

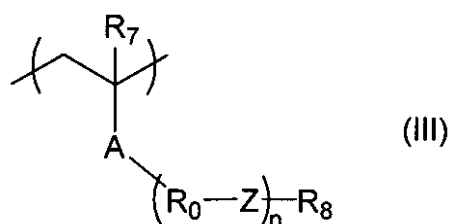
30

## 【0070】

ラクトン構造を有する繰り返し単位は、下記一般式 (III) で表される単位であることが好ましい。

## 【0071】

## 【化 1 6】



40

## 【0072】

式 (III) 中、

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

$R_0$  は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又は

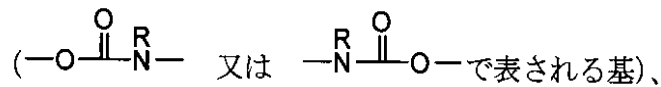
50

その組み合わせを表す。

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

【0073】

【化17】



【0074】

又はウレア結合

【0075】

【化18】



【0076】

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

【0077】

R<sub>8</sub> は、ラクトン構造を有する 1 価の有機基を表す。

n は、- R<sub>0</sub> - Z - で表される構造の繰り返し数であり、0 ~ 5 の整数を表し、0 又は 1 であることが好ましい。n が 0 である場合、- R<sub>0</sub> - Z - は存在せず、単結合となる。

R<sub>7</sub> は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【0078】

R<sub>0</sub> のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

【0079】

R<sub>7</sub> のアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R<sub>0</sub> のアルキレン基、シクロアルキレン基、R<sub>7</sub> におけるアルキル基は、各々置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基が挙げられる。

R<sub>7</sub> は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

【0080】

R<sub>0</sub> における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が 1 ~ 10 の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

【0081】

R<sub>8</sub> で表されるラクトン構造を有する 1 価の有機基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち (LC1-4) で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1) ~ (LC1-17) における n<sub>2</sub> は 2 以下のものがより好ましい。

10

20

30

40

50

また、 $R_8$ は無置換のラクトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造(シアノラクトン)を有する1価の有機基がより好ましい。

【0082】

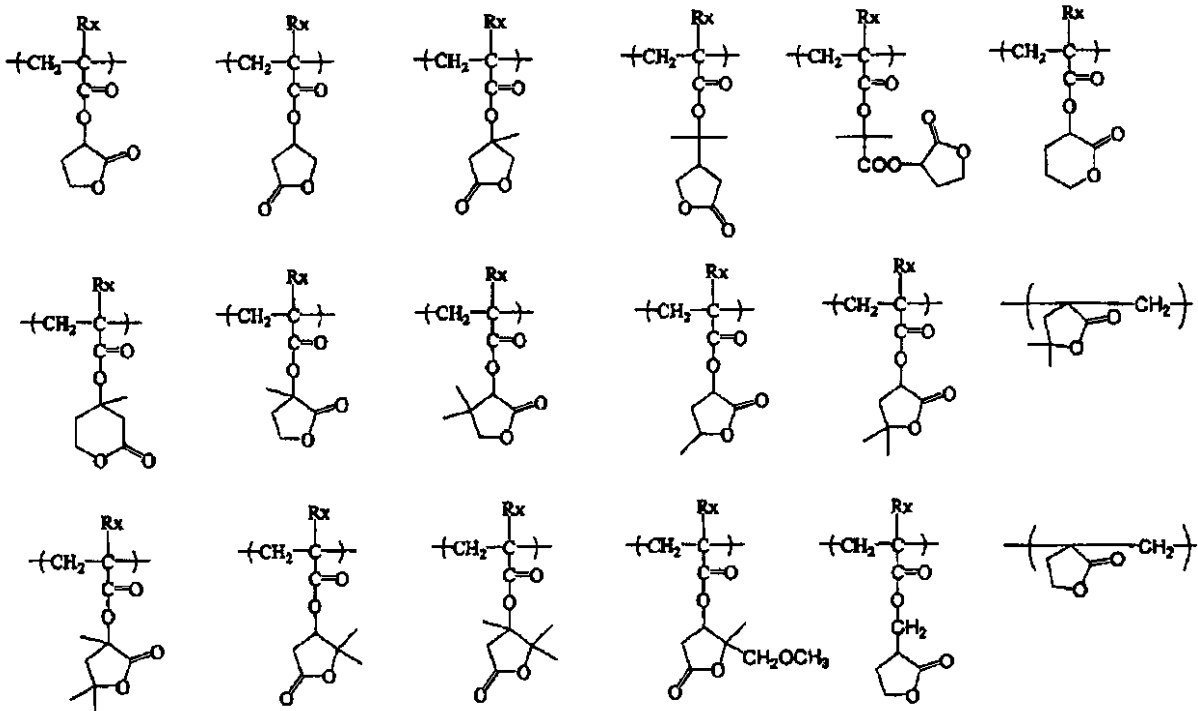
以下にラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記具体例中、 $R$ は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセチルオキシメチル基を表す。

【0083】

【化19】

(式中 $R_x$ はH、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 、または $CF_3$ )



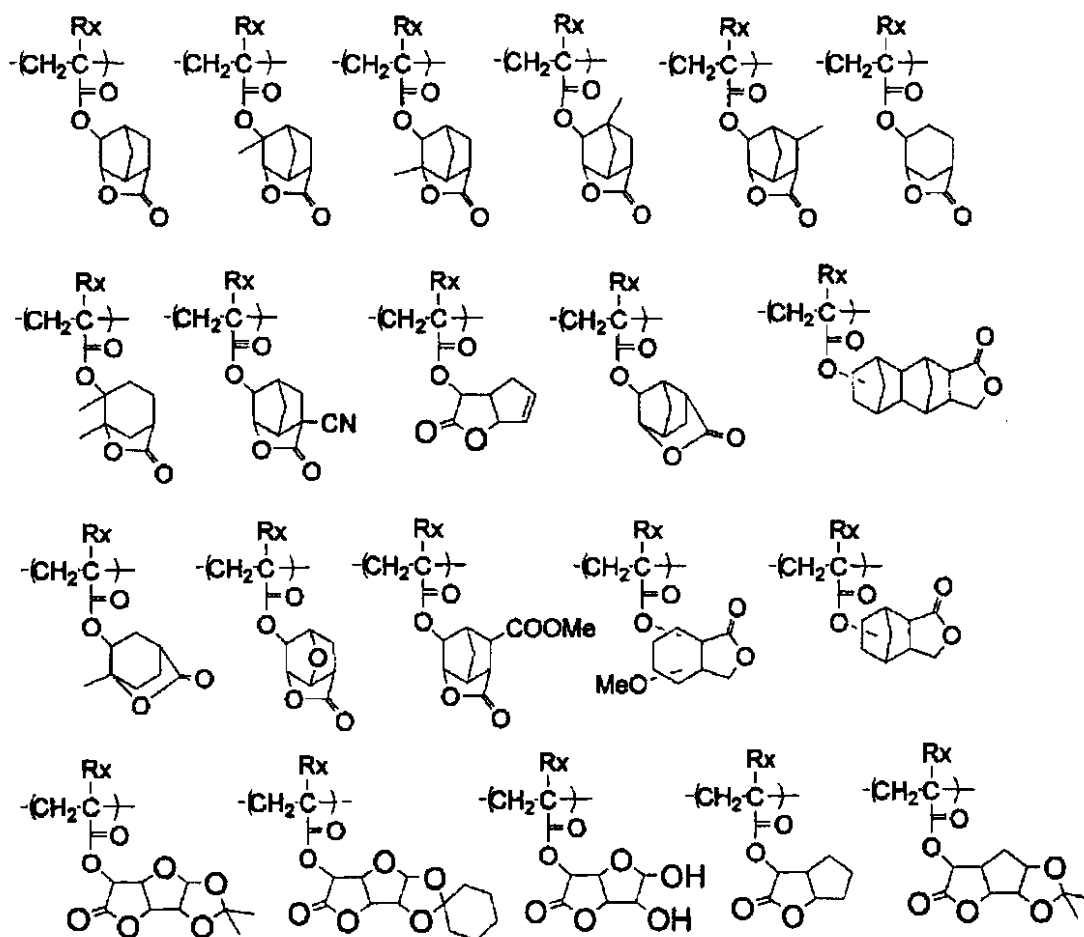
【0084】

10

20

30

## 【化 2 0】

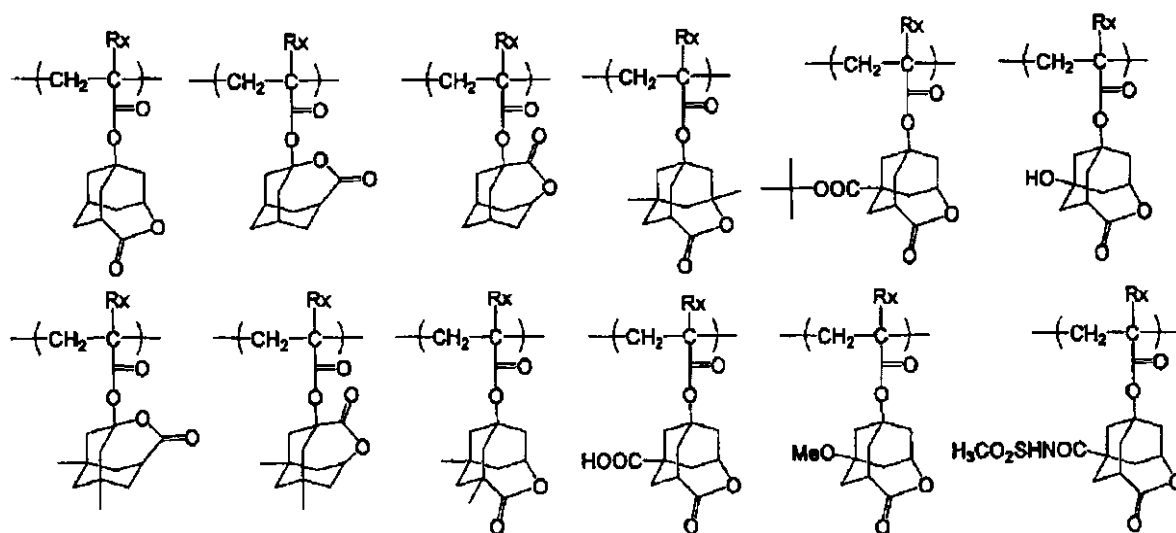
(式中、RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)

10

20

## 【 0 0 8 5】

## 【化 2 1】

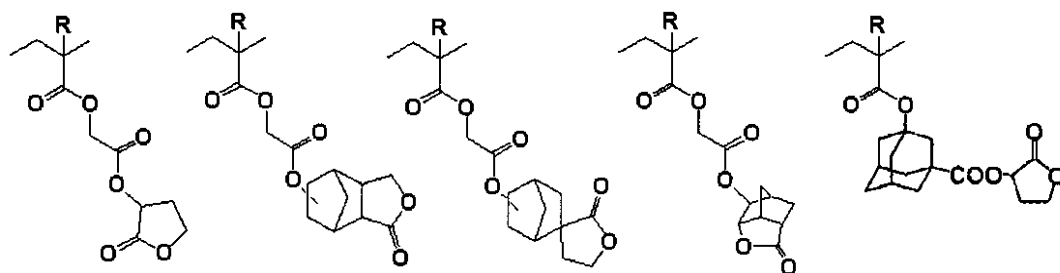
(式中 RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)

30

40

## 【 0 0 8 6】

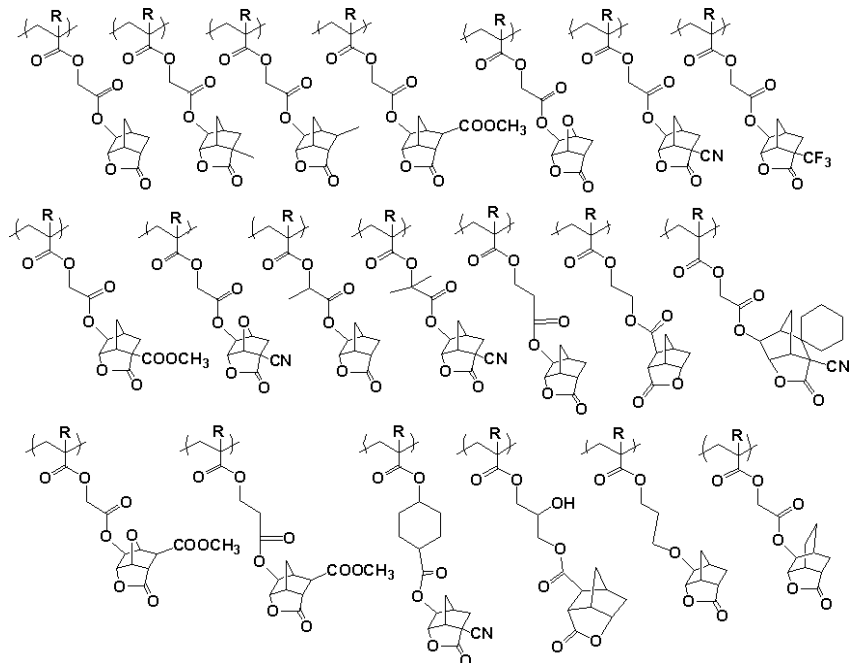
## 【化 2 2】



## 【0087】

10

## 【化 2 3】

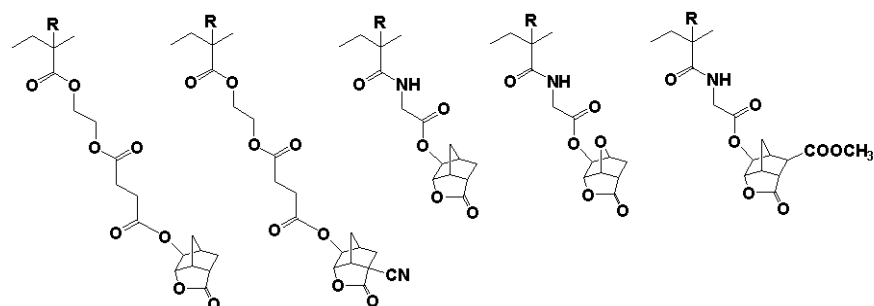


20

## 【0088】

## 【化 2 4】

30



## 【0089】

40

本発明の効果を高めるために、2種以上のラクトン構造を有する繰り返し単位を併用することも可能である。

## 【0090】

ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、20モル%以下であることが好ましく、15モル%以下であることがより好ましく、1~15モル%であることが更に好ましく、2~10モル%であることが特に好ましい。

## 【0091】

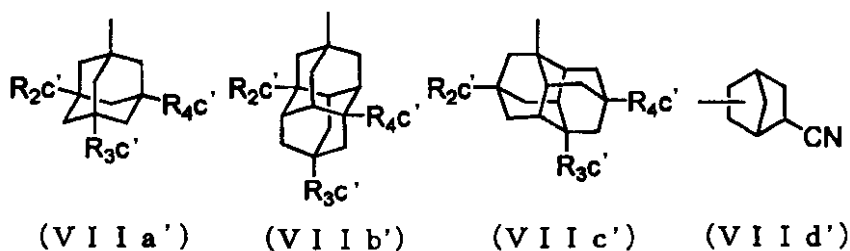
樹脂(A)は、一般式(III)以外のシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性が向上し、現像液親和性を調整し得る。シアノ基を有する繰り返し単位は、シアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。シアノ基で置換された脂環炭化

50

水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましいシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VII a') ~ (VII d')で表される部分構造が好ましい。

【0092】

【化25】



10

【0093】

一般式(VII a') ~ (VII c')に於いて、

$R_{2c'}$  ~  $R_{4c'}$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基を表す。ただし、 $R_{2c'}$  ~  $R_{4c'}$ の内の少なくとも1つは、シアノ基を表す。

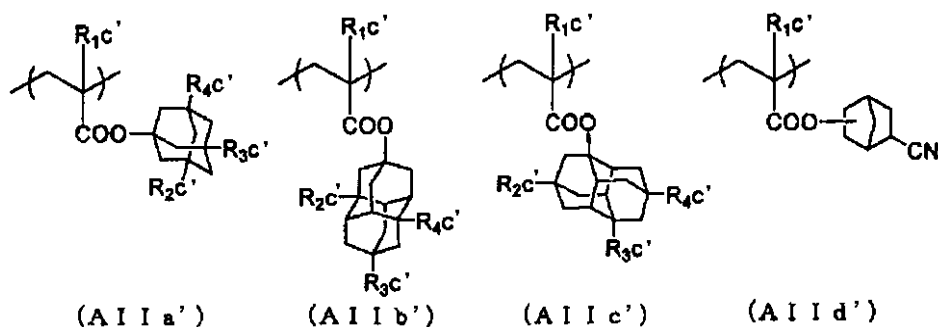
【0094】

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

20

【0095】

【化26】



30

【0096】

一般式(AII a') ~ (AII d')に於いて、

$R_{1c'}$ は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

【0097】

$R_{2c'}$  ~  $R_{4c'}$ は、一般式(VII a') ~ (VII c')に於ける、 $R_{2c'}$  ~  $R_{4c'}$ と同義である。

【0098】

シアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 20モル%が好ましく、より好ましくは1 ~ 10モル%、更に好ましくは1 ~ 5モル%である。

40

【0099】

樹脂(A)は、酸基を有する繰り返し単位を有してもよい。酸基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えばヘキサフルオロイソプロパノール基)が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。酸基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の

50

主鎖に直接酸基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

#### 【0100】

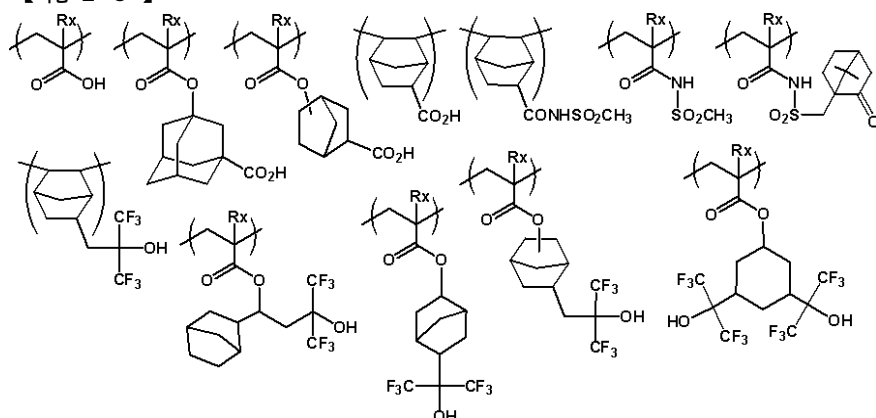
樹脂(A)は、酸基を有する繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、10モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましい。樹脂(A)が酸基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂(A)における酸基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。

酸基を有する繰り返し単位の詳細例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、RxはH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 又はCF<sub>3</sub>を表す。

#### 【0101】

##### 【化28】

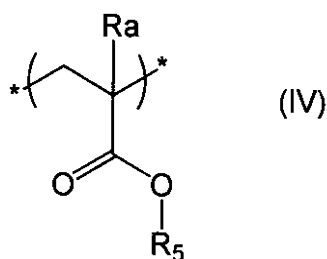


#### 【0102】

本発明における樹脂(A)は、更に極性基(例えば、前記酸基、水酸基、シアノ基)を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。これにより、液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できるとともに、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰り返し単位としては、一般式(IV)で表される繰り返し単位が挙げられる。

#### 【0103】

##### 【化29】



#### 【0104】

一般式(IV)中、R<sub>5</sub>は少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

Raは水素原子、アルキル基又は-CH<sub>2</sub>-O-Ra<sub>2</sub>基を表す。式中、Ra<sub>2</sub>は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。Raは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。



## 【 0 1 0 5 】

R<sub>5</sub> が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数 3 ~ 12 のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数 3 ~ 7 の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

## 【 0 1 0 6 】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ[2.2.2]オクタン環、ビスシクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、トリシクロ[4.3.1.1<sup>2,5</sup>]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、パーヒドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5 ~ 8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

## 【 0 1 0 7 】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

## 【 0 1 0 8 】

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

## 【 0 1 0 9 】

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

## 【 0 1 1 0 】

樹脂(A)は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 15 モル%が好ましく、より好ましくは2 ~ 10 モル%であり、更に好ましくは2 ~ 5 モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の詳細例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R<sub>a</sub>は、H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、又はCF<sub>3</sub>を表す。

10

20

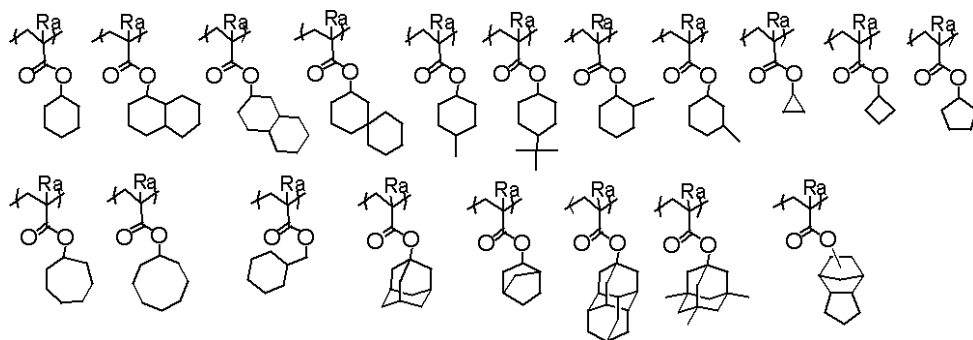
30

40

50

【 0 1 1 1 】

【 化 3 0 】



10

【 0 1 1 2 】

本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジスト組成物の一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

【 0 1 1 3 】

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

【 0 1 1 4 】

20

これにより、本発明の組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、

- （１）塗布溶剤に対する溶解性、
- （２）製膜性（ガラス転移点）、
- （３）アルカリ現像性、
- （４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- （５）未露光部の基板への密着性、
- （６）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

【 0 1 1 5 】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

30

【 0 1 1 6 】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【 0 1 1 7 】

本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジスト組成物のドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジスト組成物の一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【 0 1 1 8 】

40

本発明の組成物が、ＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）は実質的には芳香環を有さない（具体的には、樹脂中、芳香族基を有する繰り返し単位の比率が好ましくは５モル％以下、より好ましくは３モル％以下、理想的には０モル％、すなわち、芳香族基を有さない）ことが好ましく、樹脂（Ａ）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

【 0 1 1 9 】

本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位と

50

アクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50モル%以下であることが好ましい。

【0120】

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

【0121】

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

【0122】

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

【0123】

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

【0124】

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のものを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶或いは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10~5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

【0125】

ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒(沈殿又は再沈殿溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、

10

20

30

40

50

カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）又は水を含む溶媒が好ましい。

【0126】

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

【0127】

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

【0128】

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

【0129】

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

【0130】

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

【0131】

分散度（分子量分布）は、通常1.0～3.0であり、好ましくは1.0～2.6、更に好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.3～2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつ、レジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0132】

本発明のレジスト組成物において、樹脂（A）の組成物全体中の含有量は、全固形分中30～99質量%であることが好ましく、50～99質量%であることがより好ましく、55～95質量%であることが更に好ましく、65～95質量%であることが特に好ましい。

また、本発明において、樹脂（A）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。あるいは、樹脂（A）と、樹脂（A）には該当しないその他の樹脂を併用して用いてもよい。その場合、全樹脂中、樹脂（A）が50質量%以上存在することが好ましい。

【0133】

[2] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）

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

酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の

10

20

30

40

50

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。

【0134】

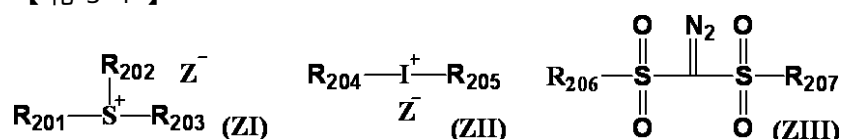
たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0135】

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

【0136】

【化31】



【0137】

上記一般式 (Z I) において、

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  は、各々独立に、有機基を表す。

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

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

$\text{Z}^-$  は、非求核性アニオンを表す。

【0138】

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

【0139】

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組成物の経時安定性が向上する。

【0140】

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

【0141】

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

【0142】

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

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 3 】

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

## 【 0 1 4 4 】

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

10

20

## 【 0 1 4 5 】

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 7 ~ 12 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

## 【 0 1 4 6 】

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

30

## 【 0 1 4 7 】

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

## 【 0 1 4 8 】

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

40

## 【 0 1 4 9 】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、 $\text{PF}_6^-$ ）、フッ素化硼素（例えば、 $\text{BF}_4^-$ ）、フッ素化アンチモン（例えば、 $\text{SbF}_6^-$ ）等を挙げることができる。

## 【 0 1 5 0 】

$\text{Z}^-$  の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも 1 位がフッ素原子で置換さ

50

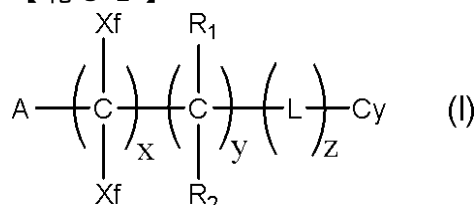
れた脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数 4 ～ 8 のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5 - ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニ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

【0151】

Z<sup>-</sup> としての非求核性アニオンとしては、下記式（I）で表される酸を生じるアニオンであることも好ましい。

【0152】

【化32】



【0153】

式中、

Xf は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表し、複数存在する場合の R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は、それぞれ同一でも異なってもよい。

L は、二価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

Cy は、環状の有機基を表す。

A は、HO<sub>3</sub>S - 又は Rf - SO<sub>2</sub> - NH - SO<sub>2</sub> - を表す。Rf は、少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアルキル基、少なくとも 1 つのフッ素原子を有するシクロアルキル基、又は少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアリール基を表す。（シクロアルキルとアリールの置換は、フッ素原子でなく -CF<sub>3</sub> などフッ化アルキルによる置換でもよい。Rf としての少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアルキル基の具体例としては、Xf の後述の具体例と同様であり、Rf としての少なくとも 1 つのフッ素原子を有するシクロアルキル基の具体例としては、パーフルオロシクロペンチル、パーフルオロシクロヘキシル等が挙げられ、Rf としての少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアリール基の具体例としては、パーフルオロフェニル等が挙げられ、これらの各基は、それぞれ、フッ素原子を含有しない置換基で置換されていてもよい。）

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

【0154】

一般式（I）について、更に詳細に説明する。

Xf のフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 10 であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 4 である。また、Xf のフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

Xf として、好ましくは、フッ素原子又は炭素数 1 ～ 4 のパーフルオロアルキル基である。Xf の具体例としては、フッ素原子、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> が挙げられ、中でもフッ素原子、CF<sub>3</sub> が好ましい。特に、双方の Xf がフッ素原子であることが好ましい。

【0155】

10

20

30

40

50

$R_1$ 、 $R_2$ のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。 $R_1$ 、 $R_2$ の置換基を有するアルキル基の具体例としては、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、 $C_4F_9$ 、 $C_5F_{11}$ 、 $C_6F_{13}$ 、 $C_7F_{15}$ 、 $C_8F_{17}$ 、 $CH_2CF_3$ 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2C_4F_9$ が挙げられ、中でも $CF_3$ が好ましい。

$R_1$ 、 $R_2$ としては、好ましくはフッ素原子又は $CF_3$ である。

#### 【0156】

$y$ は0～4が好ましく、0がより好ましい。 $x$ は1～8が好ましく、中でも1～4が好ましく、1が特に好ましい。 $z$ は0～8が好ましく、中でも0～4が好ましい。

$L$ の2価の連結基としては特に限定されず、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONR-$ （ $R$ は水素原子又はアルキル基）、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。これらのなかでも $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONR-$ 、 $-SO_2-$ が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-SO_2-$ がより好ましい。

#### 【0157】

$Cy$ の環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香属性を有するものだけでなく、芳香属性を有さないものも含み、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環構造も含む。）等が挙げられる。

#### 【0158】

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF（マスクエラーエンハンスメントファクター）向上の観点から好ましい。

#### 【0159】

アリール基としては、単環でも多環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。中でも193nmにおける光吸光度の観点から低吸光度のナフタレンが好ましい。

#### 【0160】

複素環基としては、単環でも多環でもよく、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環、デカヒドロイソキノリン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環、デカヒドロイソキノリン環由来のものが好ましい。

#### 【0161】

上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれでも良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）は、カルボニル炭素であっても良い。

#### 【0162】

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

10

20

30

40

50



## 【0163】

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

## 【0164】

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

## 【0165】

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

10

## 【0166】

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

## 【0167】

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物

20

## 【0168】

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

## 【0169】

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

30

## 【0170】

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

40

## 【0171】

次に、化合物( Z I - 2 )について説明する。

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

## 【0172】

50

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

【0173】

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

【0174】

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

10

【0175】

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

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

20

【0176】

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

【0177】

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

【0178】

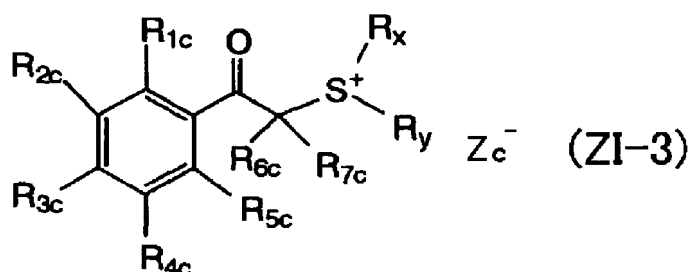
次に、化合物（ZI-3）について説明する。

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

30

【0179】

【化33】



40

【0180】

一般式（ZI-3）に於いて、

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

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

$R_x$  及び  $R_y$  は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2 - オキシアルキル基、2 - オキシシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基又はビニル

50

基を表す。

【0181】

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

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

$R_{1c} \sim R_{5c}$  中のいずれか2つ以上、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ 、及び $R_x$ と $R_y$ が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

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

【0182】

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

【0183】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数1～20個のアルキル基、好ましくは炭素数1～12個の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基)を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～10個のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を挙げることができる。

【0184】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基は、好ましくは炭素数5～15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

【0185】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3～10の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。

【0186】

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

【0187】

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

【0188】

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

【0189】

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

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

【0190】

10

20

30

40

50

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

【0191】

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

【0192】

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

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

【0193】

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

【0194】

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

【0195】

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

【0196】

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

【0197】

$R_x$  及び  $R_y$  としてのアリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基）で置換されたアリル基であることが好ましい。

【0198】

$R_x$  及び  $R_y$  としてのビニル基としては特に制限は無いが、無置換のビニル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基）で置換されたビニル基であることが好ましい。

【0199】

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

【0200】

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

10

20

30

40

50

## 【0201】

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

## 【0202】

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

10

## 【0203】

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数1～12個の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を挙げることができる。

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

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

## 【0204】

20

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

## 【0205】

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

## 【0206】

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

30

## 【0207】

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

## 【0208】

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

40

## 【0209】

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

## 【0210】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $n$ -プロポキシカルボニル基、 $i$ -プロポキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニ

50

ル基等を挙げることができる。

【 0 2 1 1 】

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

【 0 2 1 2 】

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

10

【 0 2 1 3 】

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

【 0 2 1 4 】

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

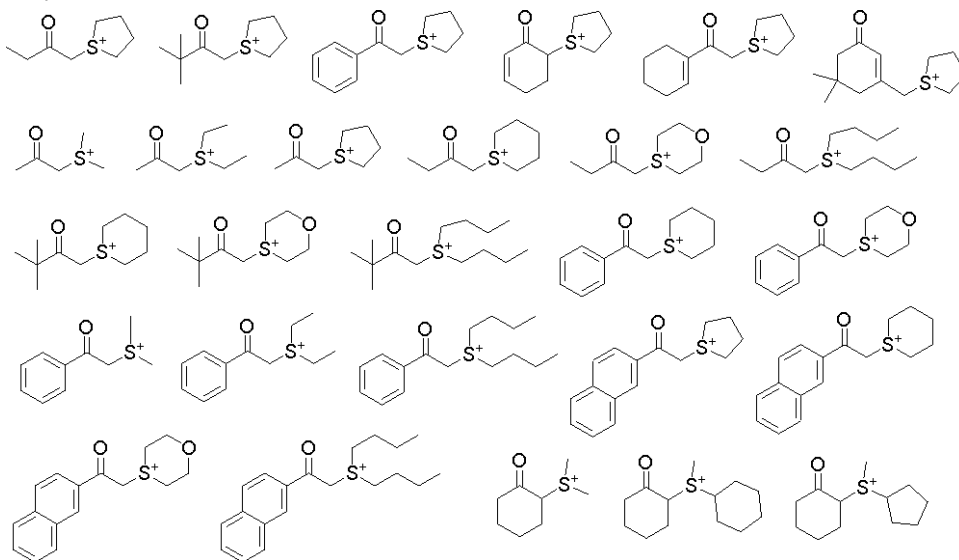
20

【 0 2 1 5 】

本発明の一般式 ( Z I - 2 ) 又は ( Z I - 3 ) で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

【 0 2 1 6 】

【 化 3 4 】

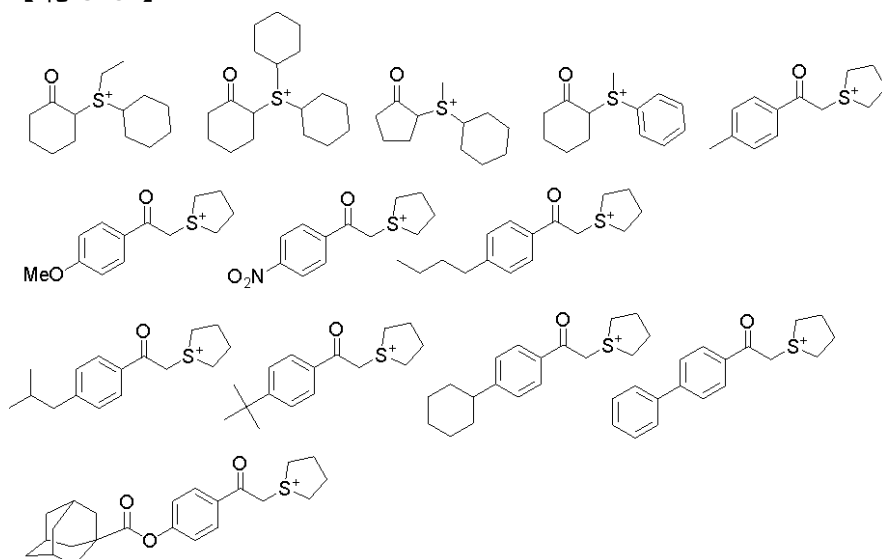


30

40

【 0 2 1 7 】

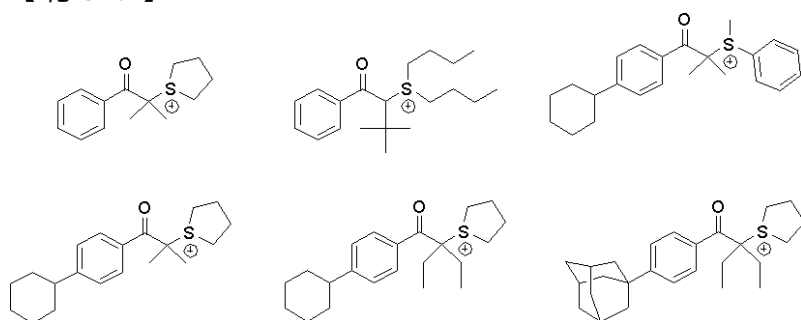
## 【化 3 5】



10

## 【 0 2 1 8 】

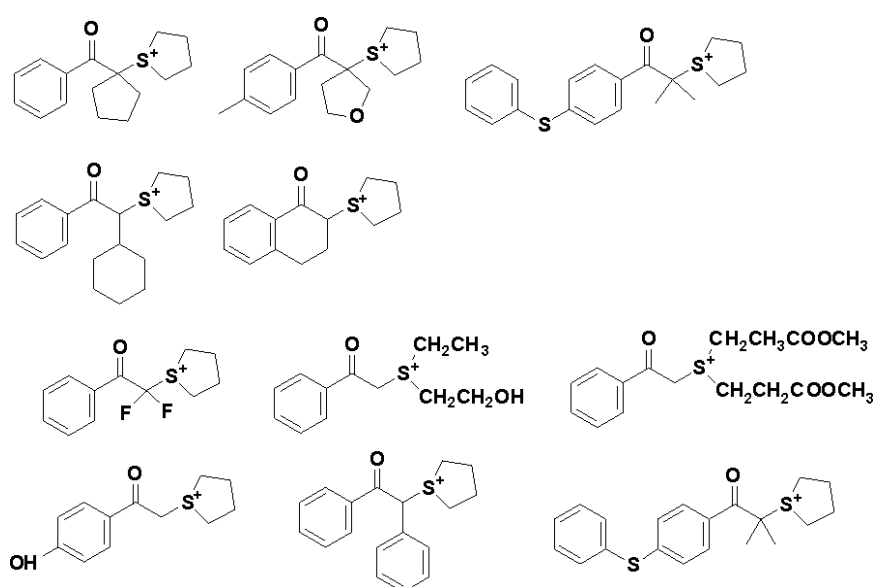
## 【化 3 6】



20

## 【 0 2 1 9 】

## 【化 3 7】

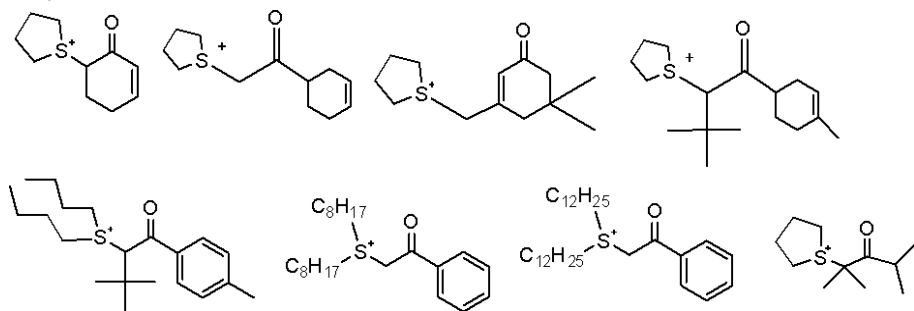


30

40

## 【 0 2 2 0 】

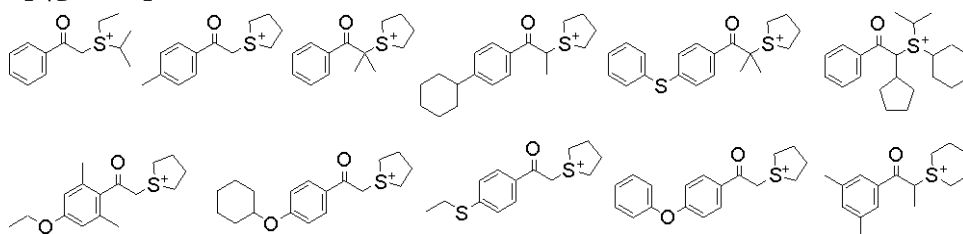
## 【化 3 8】



【 0 2 2 1】

10

## 【化 3 9】



【 0 2 2 2】

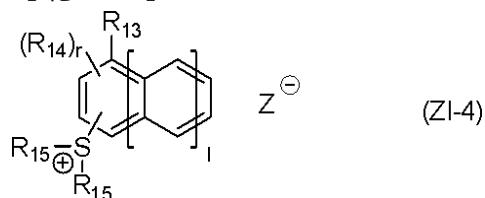
次に、化合物 (Z I - 4) について説明する。

化合物 (Z I - 4) は、下記一般式 (Z I - 4) で表される。

20

【 0 2 2 3】

## 【化 4 0】



【 0 2 2 4】

一般式 (Z I - 4) 中、

$R_{13}$  は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

30

$R_{14}$  は複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

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

$l$  は 0 ~ 2 の整数を表す。

$r$  は 0 ~ 8 の整数を表す。

40

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

【 0 2 2 5】

一般式 (Z I - 4) において、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及び  $R_{15}$  のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等が好ましい。

50



## 【 0 2 2 6 】

R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 及び R<sub>15</sub> のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基）が挙げられ、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル、ノルボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロデカニル、アダマンチル等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

## 【 0 2 2 7 】

R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、i - プロポキシ基、n - ブトキシ基、2 - メチルプロポキシ基、1 - メチルプロポキシ基、t - ブトキシ基、n - ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基、n - ヘプチルオキシ基、n - オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、n - ノニルオキシ基、n - デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、n - ブトキシ基等が好ましい。

10

## 【 0 2 2 8 】

R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 2 ~ 11 のものが好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - プロポキシカルボニル基、i - プロポキシカルボニル基、n - ブトキシカルボニル基、2 - メチルプロポキシカルボニル基、1 - メチルプロポキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニル基、n - ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、n - ヘキシルオキシカルボニル基、n - ヘプチルオキシカルボニル基、n - オクチルオキシカルボニル基、2 - エチルヘキシルオキシカルボニル基、n - ノニルオキシカルボニル基、n - デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - ブトキシカルボニル基等が好ましい。

20

## 【 0 2 2 9 】

R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

30

## 【 0 2 3 0 】

R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が 7 以上であることが好ましく、総炭素数が 7 以上 15 以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有することが好ましい。総炭素数 7 以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、2 - エチルヘキシル基、イソプロピル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、iso - アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシルオキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が 7 以上のものを表す。

40

また、総炭素数が 7 以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノルボルニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンチルオキシ

50

シ基等が挙げられる。

【0231】

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

10

【0232】

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

【0233】

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

20

【0234】

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

30

【0235】

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

【0236】

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

40

【0237】

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

【0238】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカ

50

ルボニル基、2 - メチルプロボキシカルボニル基、1 - メチルプロボキシカルボニル基、  
t - ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシ  
カルボニル等の炭素原子数 2 ~ 21 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボ  
ニル基等を挙げることができる。

【0239】

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

10

【0240】

2 個の  $R_{15}$  が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2 個の 2 価の  $R_{15}$  が  
一般式 (Z I - 4) 中の硫黄原子と共に形成する 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 5 員  
の環 (即ち、テトラヒドロチオフェン環) が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基  
と縮環していてもよい。この 2 価の  $R_{15}$  は置換基を有してもよく、置換基としては、例  
えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアル  
キル基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカル  
ボニルオキシ基等を挙げることができる。前記環構造に対する置換基は、複数個存在して  
も良く、また、それらが互いに結合して環 (芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香  
族若しくは非芳香族の複素環、又はこれらの環が 2 つ以上組み合わせられてなる多環縮合環  
など) を形成しても良い。

20

一般式 (Z I - 4) における  $R_{15}$  としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、2 個  
の  $R_{15}$  が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する 2 価  
の基等が好ましい。

【0241】

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

【0242】

l としては、0 又は 1 が好ましく、1 がより好ましい。

30

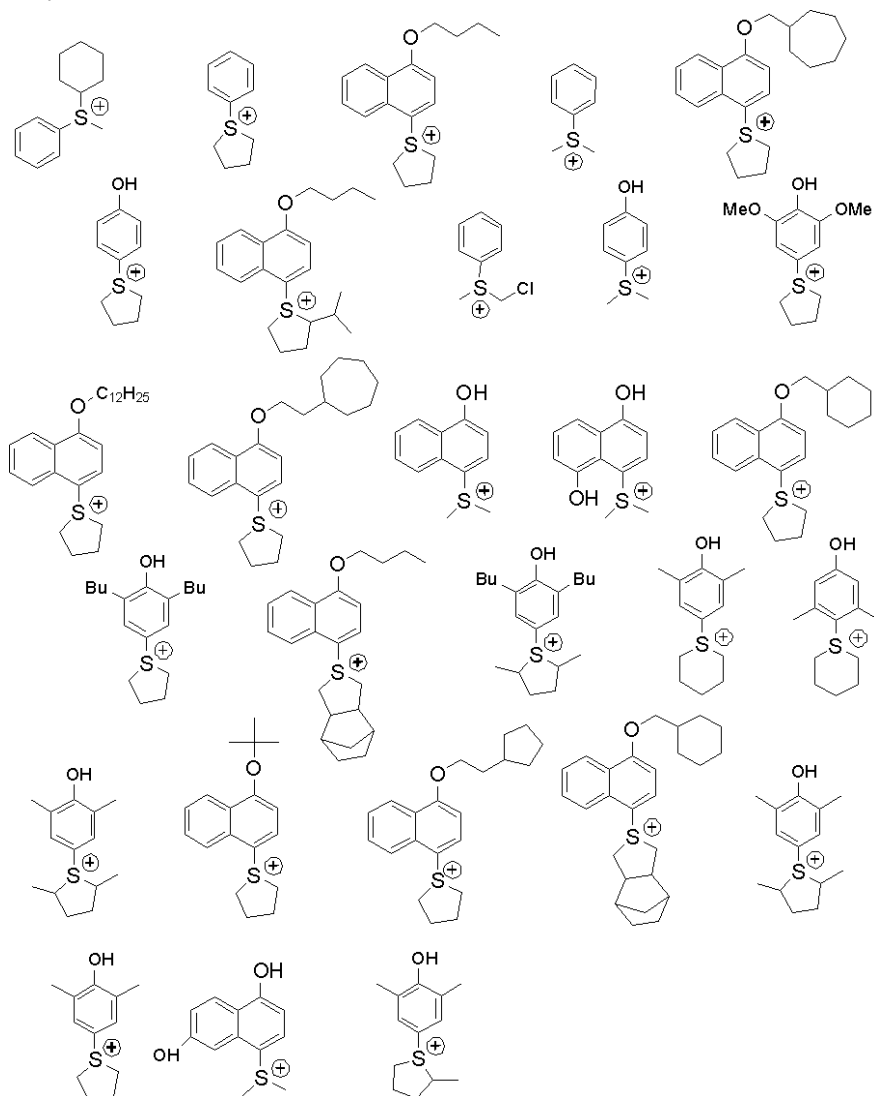
r としては、0 ~ 2 が好ましい。

【0243】

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

【0244】

## 【化 4 1】



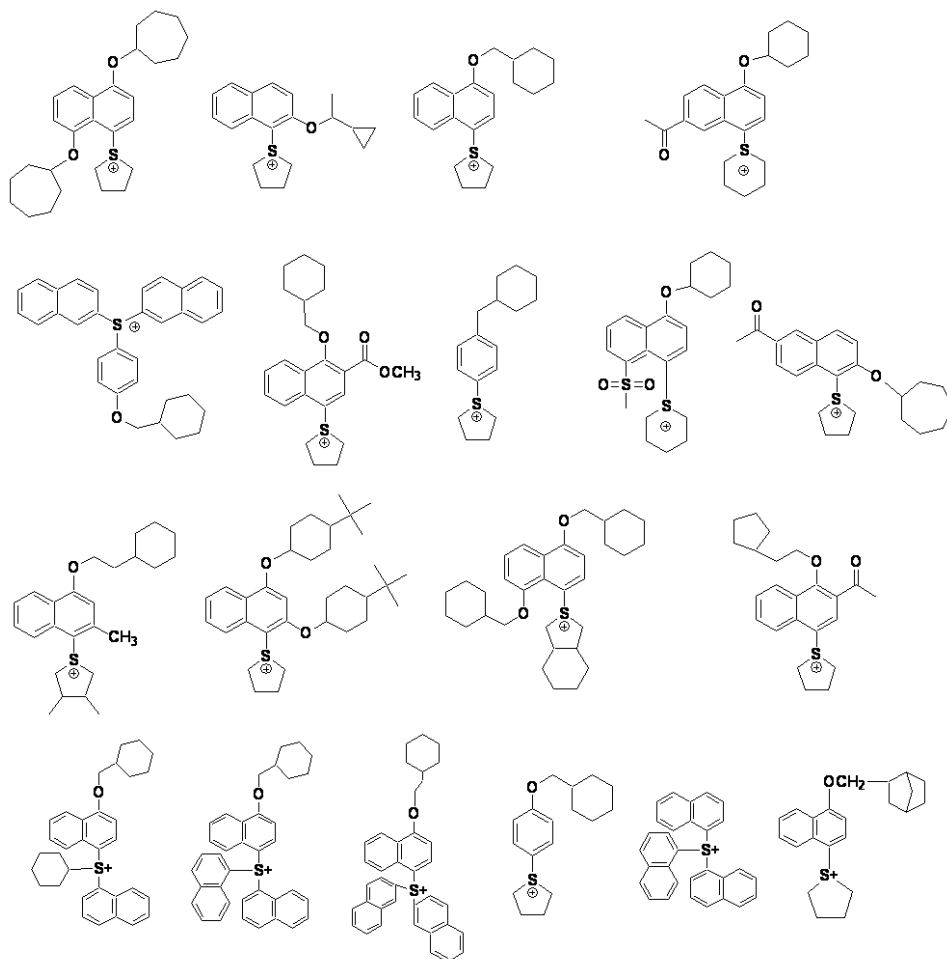
10

20

30

## 【 0 2 4 5 】

## 【化 4 2】



10

20

## 【 0 2 4 6】

次に、一般式 (Z I I)、(Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、

30

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

$R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

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

40

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

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

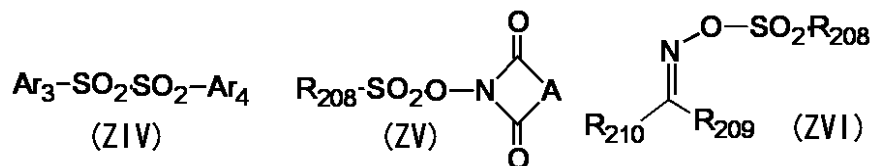
## 【 0 2 4 7】

50

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

【0248】

【化43】



10

【0249】

一般式 (ZIV) ~ (ZVI) 中、

Ar<sub>3</sub> 及び Ar<sub>4</sub> は、各々独立に、アリール基を表す。

R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub> 及び R<sub>210</sub> は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub> 及び R<sub>210</sub> のアリール基の具体例としては、上記一般式 (ZI-1) における R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub> 及び R<sub>203</sub> としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げるができる。

R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub> 及び R<sub>210</sub> のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式 (ZI-2) における R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub> 及び R<sub>203</sub> としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げるができる。

20

A のアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など) を、A のアルケニレン基としては、炭素数 2 ~ 12 のアルケニレン基 (例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など) を、A のアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基 (例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など) を、それぞれ挙げるができる。

【0250】

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

30

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

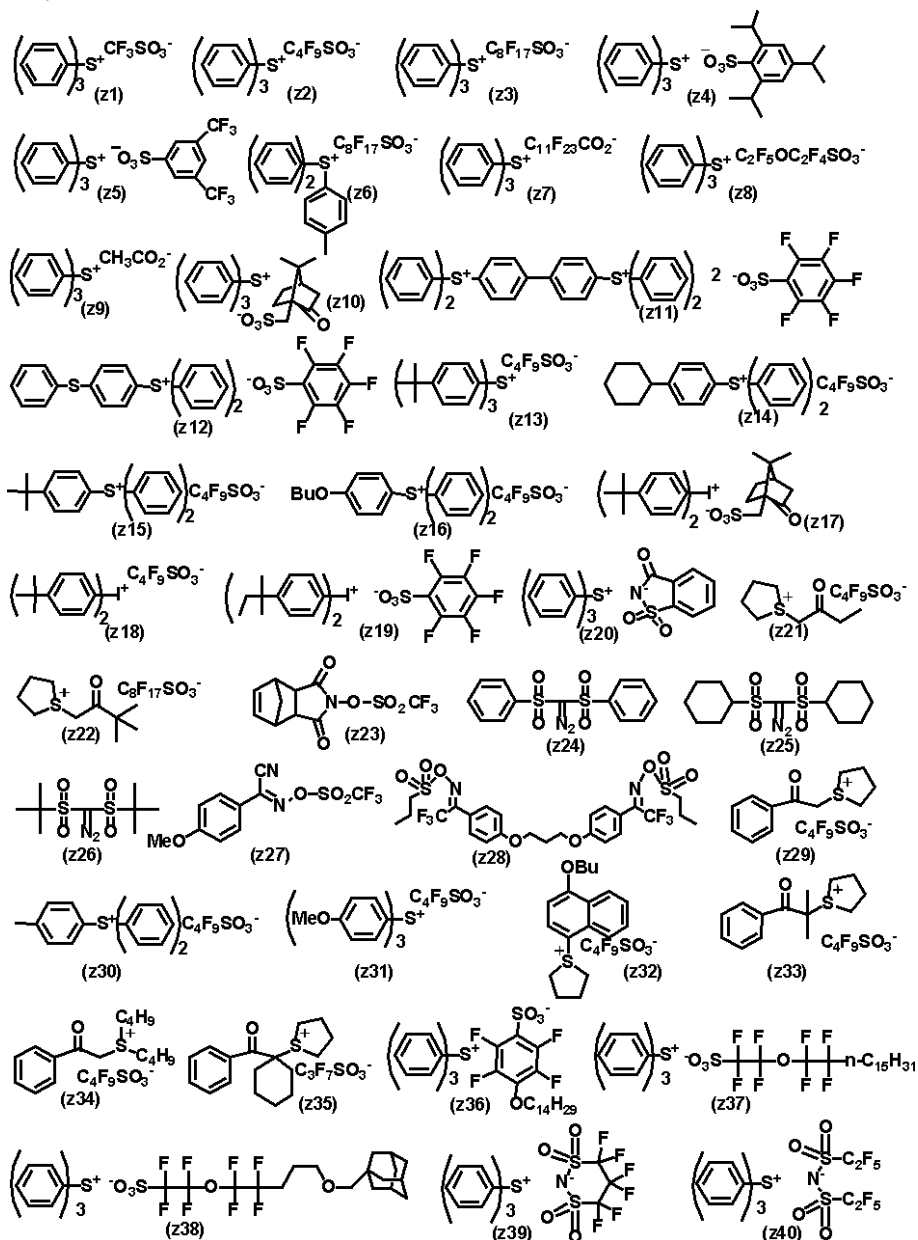
40

【0251】

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0252】

## 【化 4 4】



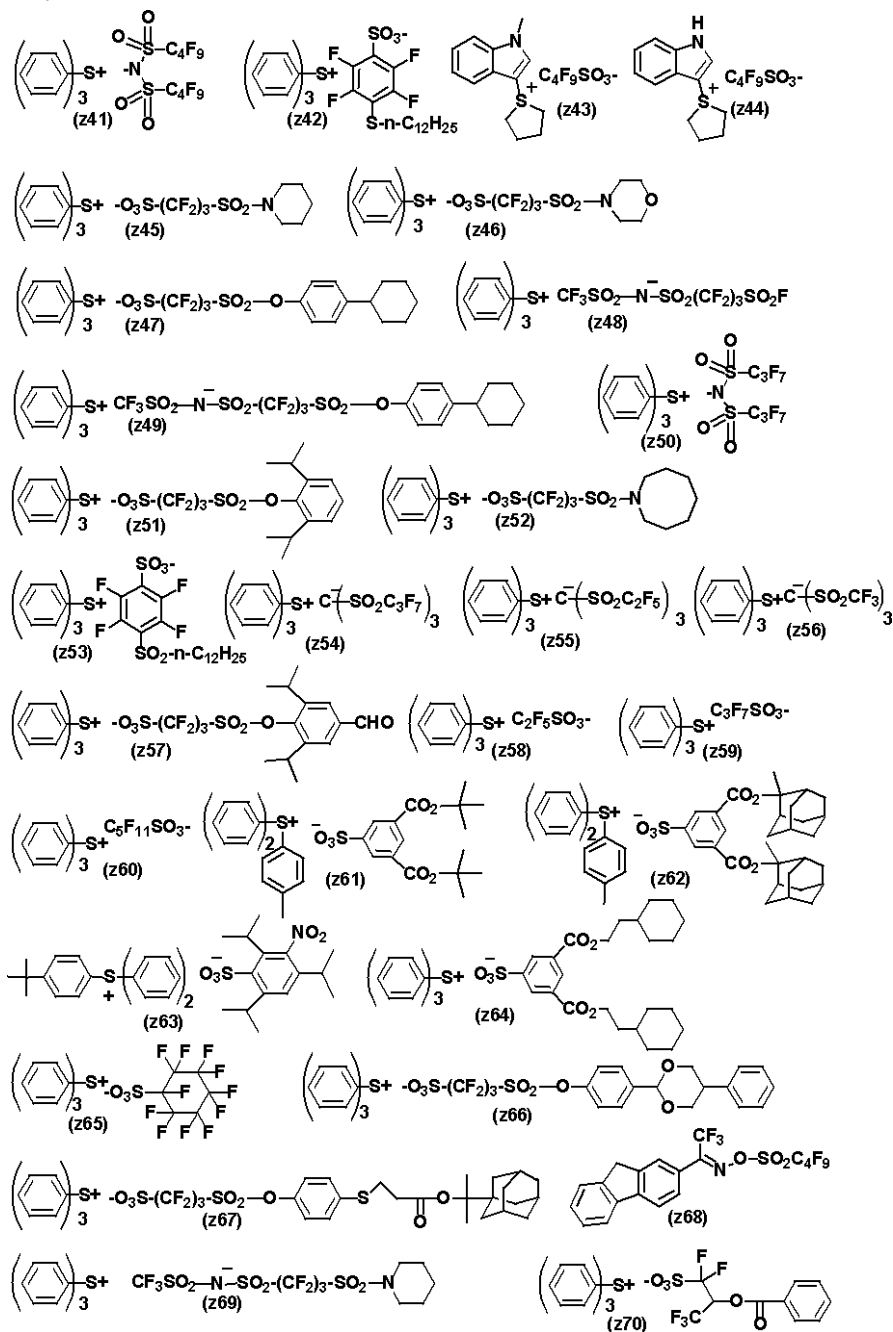
10

20

30

## 【 0 2 5 3 】

## 【化 4 5】



10

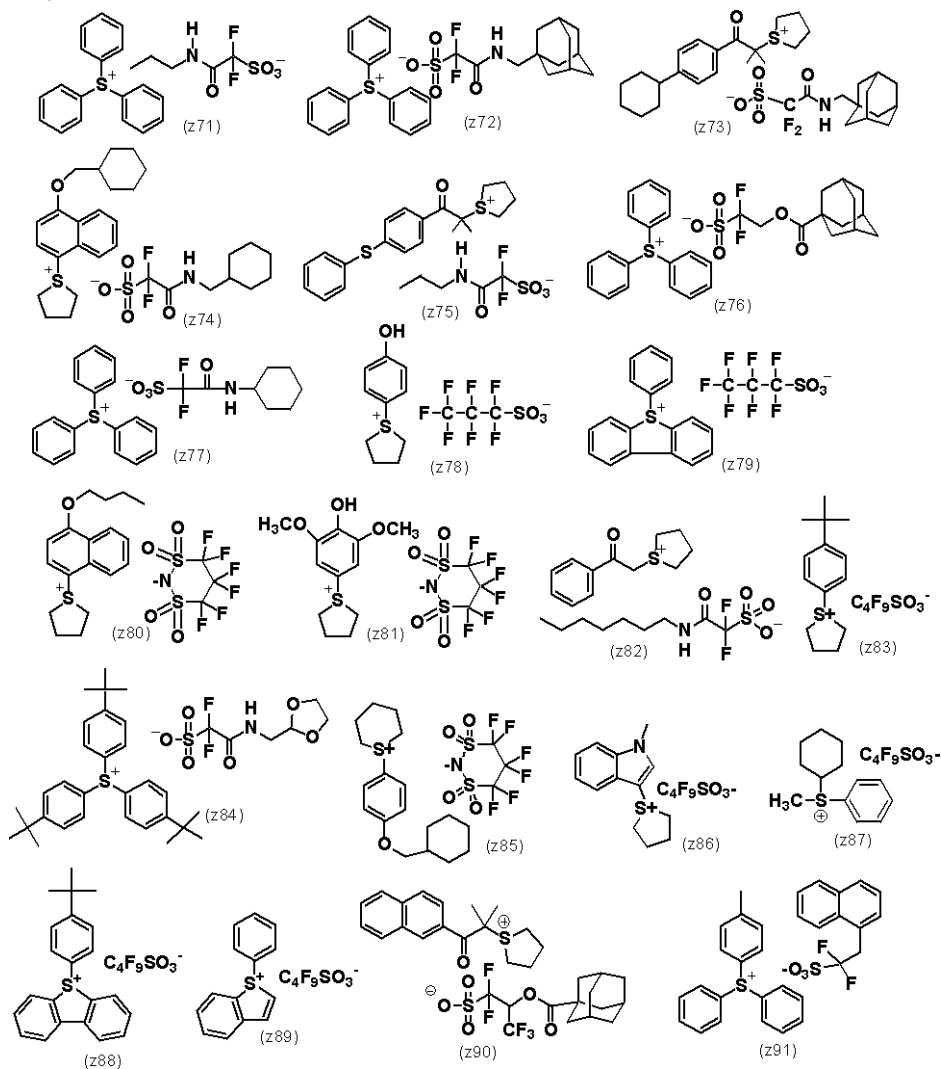
20

30

## 【 0 2 5 4 】



## 【化 4 6】



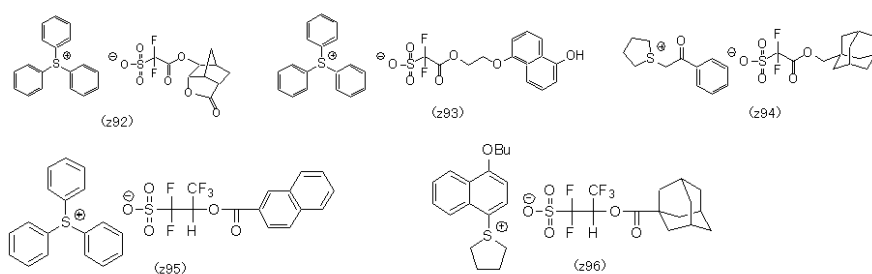
10

20

30

## 【 0 2 5 5】

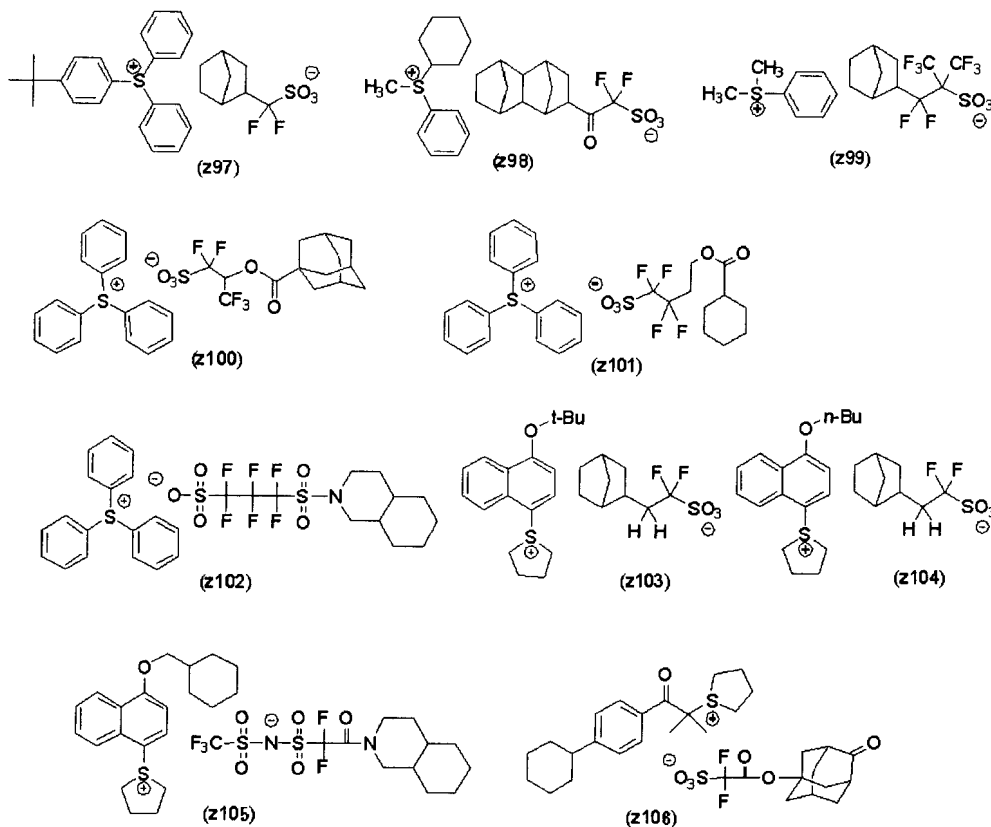
## 【化 4 7】



40

## 【 0 2 5 6】

## 【化 4 8】



10

20

## 【 0 2 5 7】

酸発生剤は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開 2 0 0 7 - 1 6 1 7 0 7 号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

酸発生剤は、1 種類又は 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。

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組成物中の含有量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0 . 1 ~ 4 0 質量 % が好ましく、より好ましくは 1 ~ 3 0 質量 %、更に好ましくは 5 ~ 2 5 質量 % である。

30

## 【 0 2 5 8】

## [ 3 ] ( C ) 溶剤

本発明におけるレジスト組成物を調製することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数 4 ~ 1 0）、環を有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数 4 ~ 1 0）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ビルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開 2 0 0 8 / 0 1 8 7 8 6 0 号明細書 [ 0 4 4 1 ] ~ [ 0 4 5 5 ] に記載のものを挙げることができる。

40

## 【 0 2 5 9】

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

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名 1 - メトキシ - 2 - プロパノール）、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、

50

酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

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

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

#### 【0260】

##### [4] (D) 疎水性樹脂

本発明のレジスト組成物は、特に液浸露光に適用する際、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（D）」又は単に「樹脂（D）」ともいう）を含有してもよい。これにより、膜表層に疎水性樹脂（D）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するレジスト膜表面の静的/動的な接触角を向上させ、液浸液追従性を向上させることができる。

疎水性樹脂（D）は前述のように界面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

#### 【0261】

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

#### 【0262】

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

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

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

#### 【0263】

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

#### 【0264】

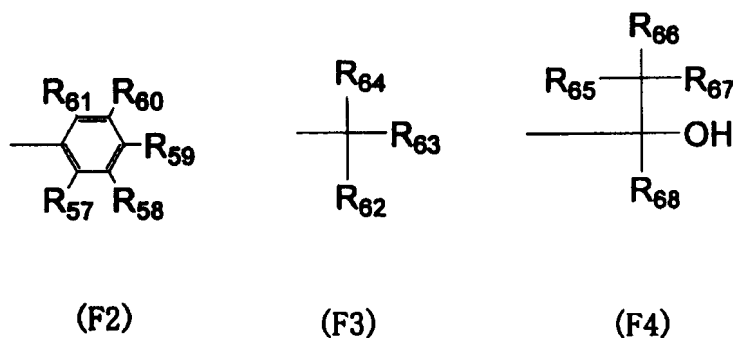
10

20

30

40

## 【化 4 9】



10

## 【0265】

一般式 (F2) ~ (F4) 中、

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

20

$R_{57} \sim R_{61}$  及び  $R_{65} \sim R_{67}$  は、全てがフッ素原子であることが好ましい。 $R_{62}$ 、 $R_{63}$  及び  $R_{68}$  は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1~4）が好ましく、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基であることが更に好ましい。 $R_{62}$  と  $R_{63}$  は、互いに連結して環を形成してもよい。

## 【0266】

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

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

30

一般式 (F4) で表される基の具体例としては、例えば、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$  等が挙げられ、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  が好ましい。

40

## 【0267】

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

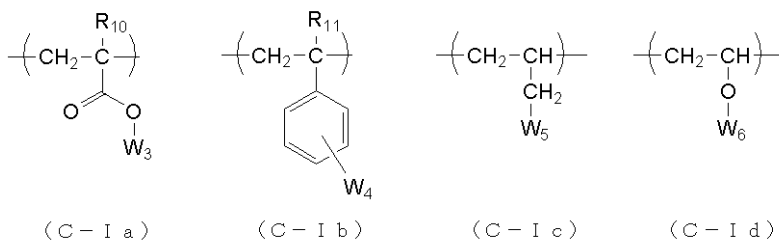
## 【0268】

フッ素原子を有する好適な繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられる。

50

【 0 2 6 9 】

【 化 5 0 】



10

【 0 2 7 0 】

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

【 0 2 7 1 】

$\text{W}_3 \sim \text{W}_6$  は、各々独立に、少なくとも 1 つ以上のフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記 (F 2) ~ (F 4) の原子団が挙げられる。

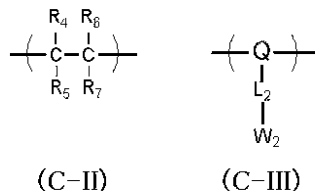
【 0 2 7 2 】

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

20

【 0 2 7 3 】

【 化 5 1 】



30

【 0 2 7 4 】

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

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

$\text{W}_2$  は、少なくとも 1 つのフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記 (F 2) ~ (F 4) の原子団が挙げられる。

40

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

$\text{Q}$  は脂環式構造を表す。脂環式構造は置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、多環型の場合は有橋式であってもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数 5 以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ジシクロ

50

ペンチル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。Qとして特に好ましくはノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。

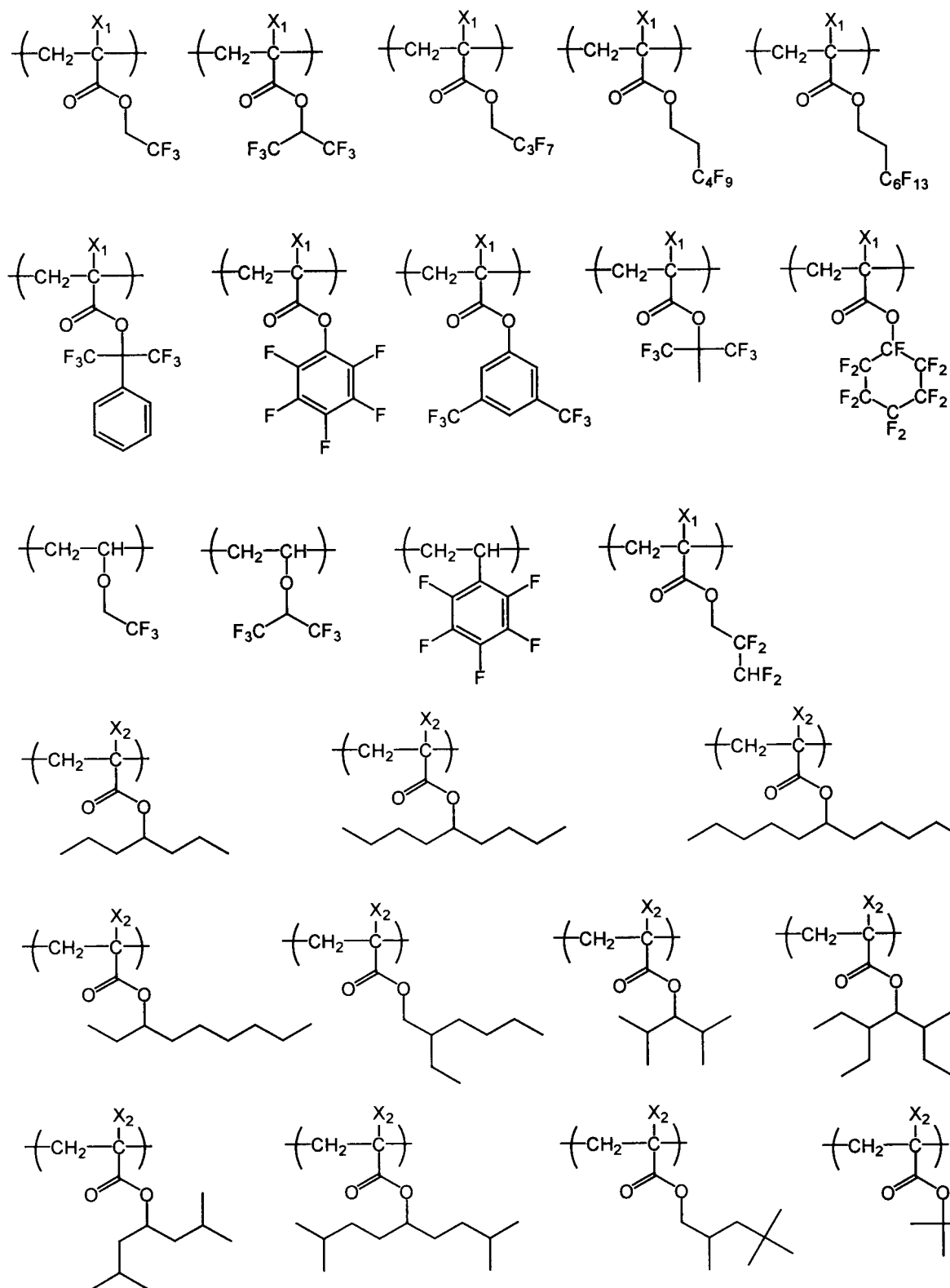
【 0 2 7 5 】

以下、フッ素原子を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 $X_1$  は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$  又は  $-CF_3$  を表す。 $X_2$  は、 $-F$  又は  $-CF_3$  を表す。

【 0 2 7 6 】

【化 5 2】



10

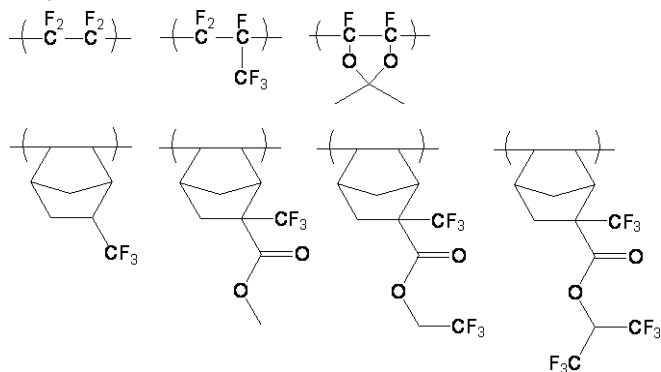
20

30

40

【 0 2 7 7 】

## 【化 5 3】



10

## 【 0 2 7 8】

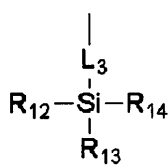
疎水性樹脂（D）は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

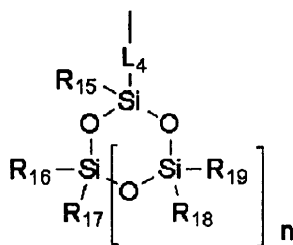
## 【 0 2 7 9】

## 【化 5 4】

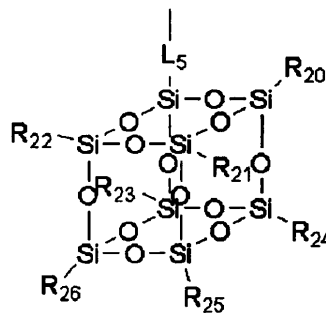
20



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

30

## 【 0 2 8 0】

一般式（CS-1）～（CS-3）に於いて、

R<sub>12</sub>～R<sub>26</sub>は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基（好ましくは炭素数1～20）又はシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）を表す。

L<sub>3</sub>～L<sub>5</sub>は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びウレア結合よりなる群から選択される単独或いは2つ以上の組み合わせ（好ましくは総炭素数12以下）が挙げられる。

40

nは、1～5の整数を表す。nは、好ましくは、2～4の整数である。

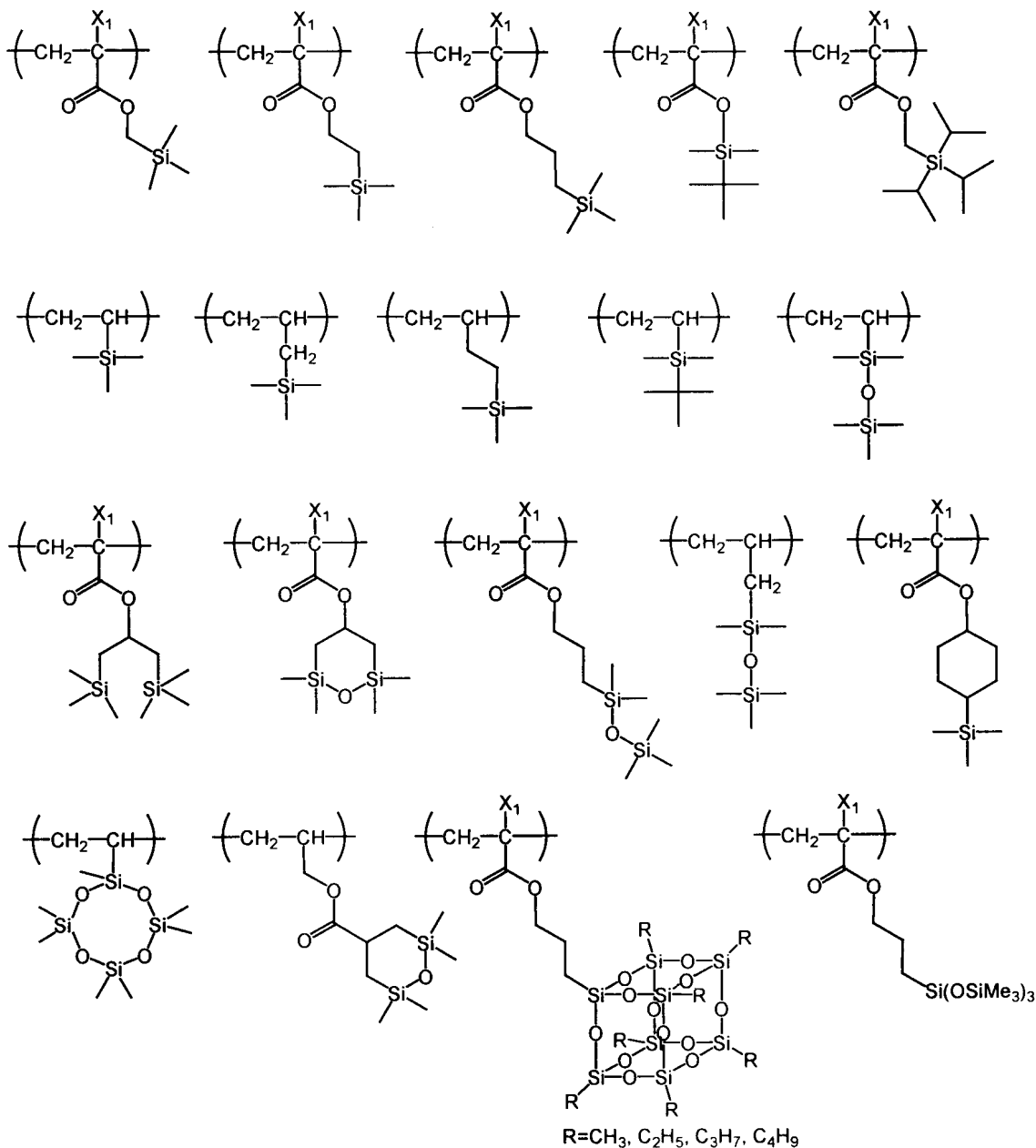
## 【 0 2 8 1】

以下、一般式（CS-1）～（CS-3）で表される基を有する繰り返し単位の実例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、X<sub>1</sub>は、水素原子、-CH<sub>3</sub>、-F又は-CF<sub>3</sub>を表す。

## 【 0 2 8 2】



## 【化 5 5】



10

20

30

## 【0283】

更に、疎水性樹脂（D）は、下記（x）～（z）の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

（x）酸基

（y）ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

（z）酸の作用により分解する基

40

## 【0284】

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

。

好ましい酸基としては、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパ

50

ノール)、スルホンイミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基が挙げられる。

【0285】

酸基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基(x)を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。

酸基(x)を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂(D)中の全繰り返し単位に対し、1~50モル%が好ましく、より好ましくは3~35モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

10

【0286】

酸基(x)を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、R<sub>x</sub>は水素原子、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、又は、CH<sub>2</sub>OHを表す。

【0287】

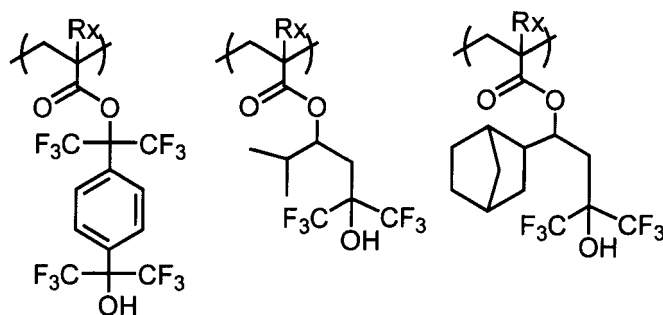
10



30

【 0 2 8 8 】

## 【化 5 7】



10

## 【 0 2 8 9 】

ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ $y$ ）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

これらの基を含んだ繰り返し単位は、例えば、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルによる繰り返し単位等の、樹脂の主鎖に直接この基が結合している繰り返し単位である。或いは、この繰り返し単位は、この基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合している繰り返し単位であってもよい。或いは、この繰り返し単位は、この基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を重合時に用いて、樹脂の末端に導入されていてもよい。

20

## 【 0 2 9 0 】

ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に樹脂（A）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル％であることが好ましく、3～98モル％であることがより好ましく、5～95モル％であることが更に好ましい。

## 【 0 2 9 1 】

疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ $z$ ）を有する繰り返し単位は、樹脂（A）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ $z$ ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ $z$ ）を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（D）中の全繰り返し単位に対し、1～80モル％が好ましく、より好ましくは10～80モル％、更に好ましくは20～60モル％である。

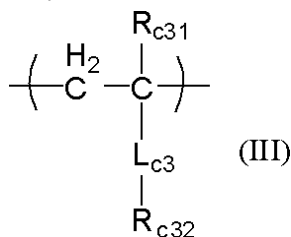
30

## 【 0 2 9 2 】

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

## 【 0 2 9 3 】

## 【化 5 8】



40

## 【 0 2 9 4 】

一般式（III）に於いて、

$R_{c31}$  は、水素原子、アルキル基（フッ素原子等で置換されていても良い）、シアノ

50

基又は  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Rac}_2$  基を表す。式中、 $\text{Rac}_2$  は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 $\text{Rc}_3_1$  は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

$\text{Rc}_3_2$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を有する基を表す。これら基はフッ素原子、珪素原子を含む基で置換されていても良い。

$\text{Lc}_3$  は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0295】

一般式 (III) に於ける、 $\text{Rc}_3_2$  のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

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

$\text{Rc}_3_2$  は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

$\text{Lc}_3$  の2価の連結基は、アルキレン基（好ましくは炭素数1～5）、エーテル結合、フェニレン基、エステル結合（ $-\text{COO}-$  で表される基）が好ましい。

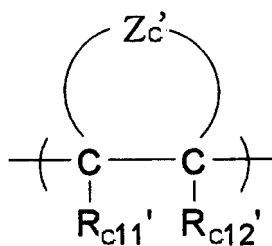
一般式 (III) により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

【0296】

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

【0297】

【化59】



(CII-AB)

【0298】

式 (CII-AB) 中、

$\text{Rc}_1_1'$  及び  $\text{Rc}_1_2'$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

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

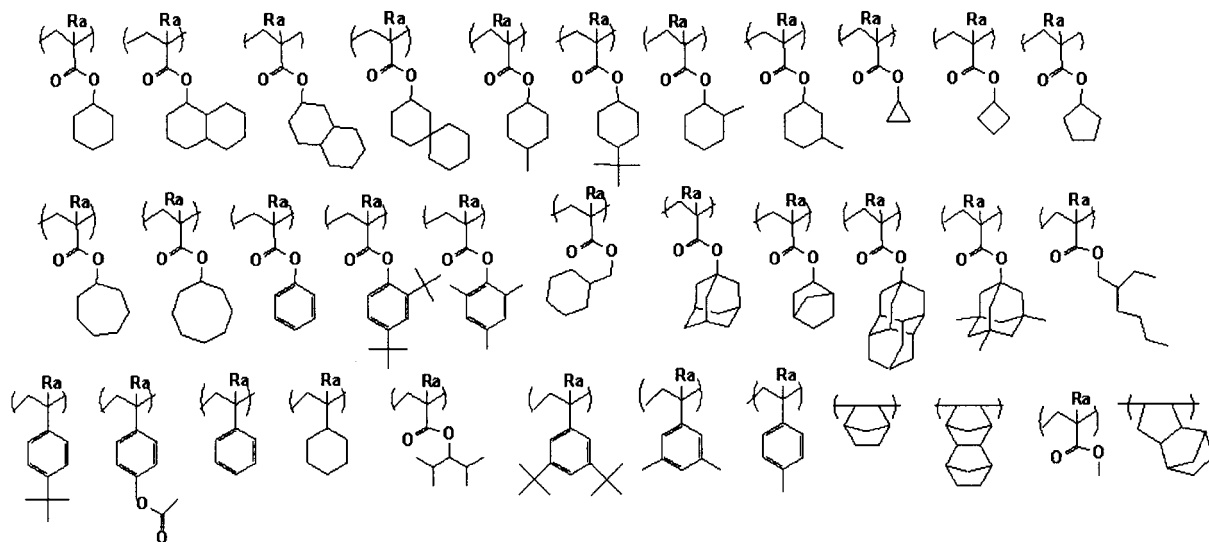
一般式 (CII-AB) により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

【0299】

以下に一般式 (III)、(CII-AB) で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 $\text{Ra}$  は、 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3$  又は  $\text{CN}$  を表す。

【0300】

## 【化 6 0】



10

## 【0301】

疎水性樹脂（D）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（D）の重量平均分子量に対し、5～80質量％であることが好ましく、10～80質量％であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中10～100モル％であることが好ましく、30～100モル％であることがより好ましい。

20

疎水性樹脂（D）が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、疎水性樹脂（D）の重量平均分子量に対し、2～50質量％であることが好ましく、2～30質量％であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中、10～100モル％であることが好ましく、20～100モル％であることがより好ましい。

## 【0302】

疎水性樹脂（D）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

30

また、疎水性樹脂（D）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

疎水性樹脂（D）の組成物中の含有量は、本発明の組成物中の全固形分に対し、0.01～10質量％が好ましく、0.05～8質量％がより好ましく、0.1～5質量％が更に好ましい。

## 【0303】

疎水性樹脂（D）は、樹脂（A）同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0.01～5質量％であることが好ましく、より好ましくは0.01～3質量％、0.05～1質量％が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のないレジスト組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（ $M_w/M_n$ 、分散度ともいう）は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲である。

40

## 【0304】

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

50

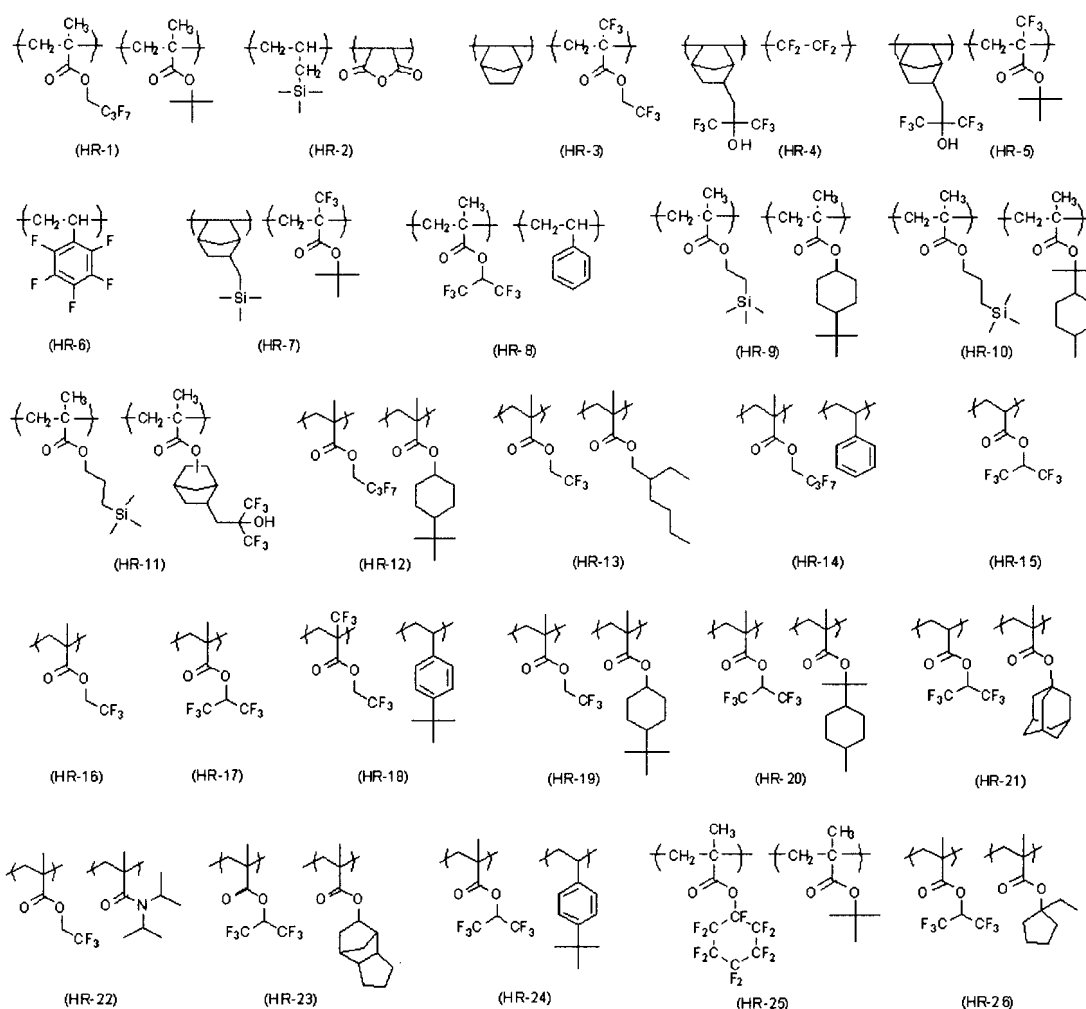
反応溶媒、重合開始剤、反応条件（温度、濃度等）、及び、反応後の精製方法は、樹脂（A）で説明した内容と同様であるが、疎水性樹脂（D）の合成においては、反応の濃度が30～50質量％であることが好ましい。

# 【0305】

以下に疎水性樹脂（D）の具体例を示す。また、下記表1及び表2に、各樹脂における繰り返し単位のマール比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

# 【0306】

# 【化61】



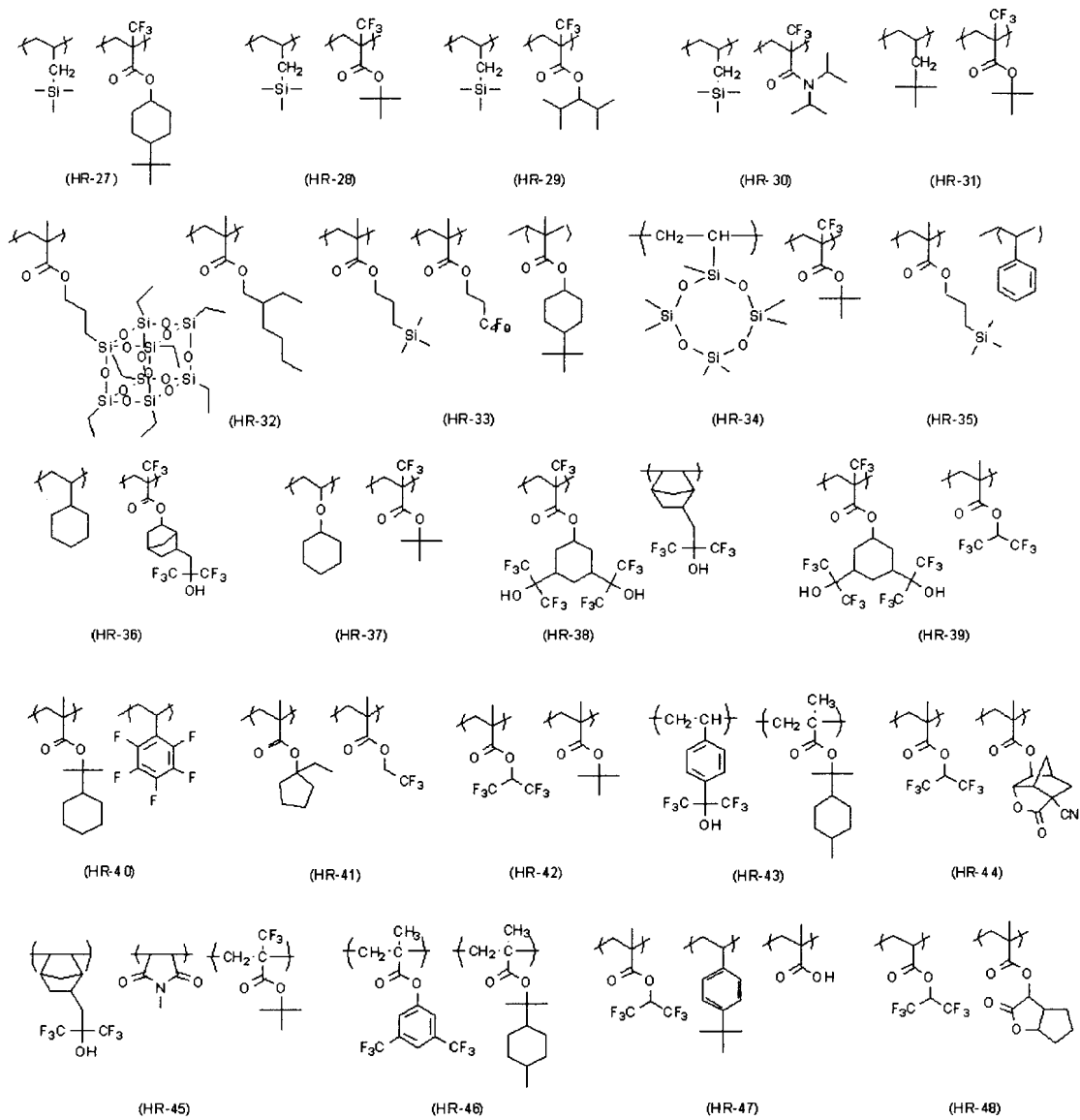
10

20

30

# 【0307】

## 【化 6 2】



10

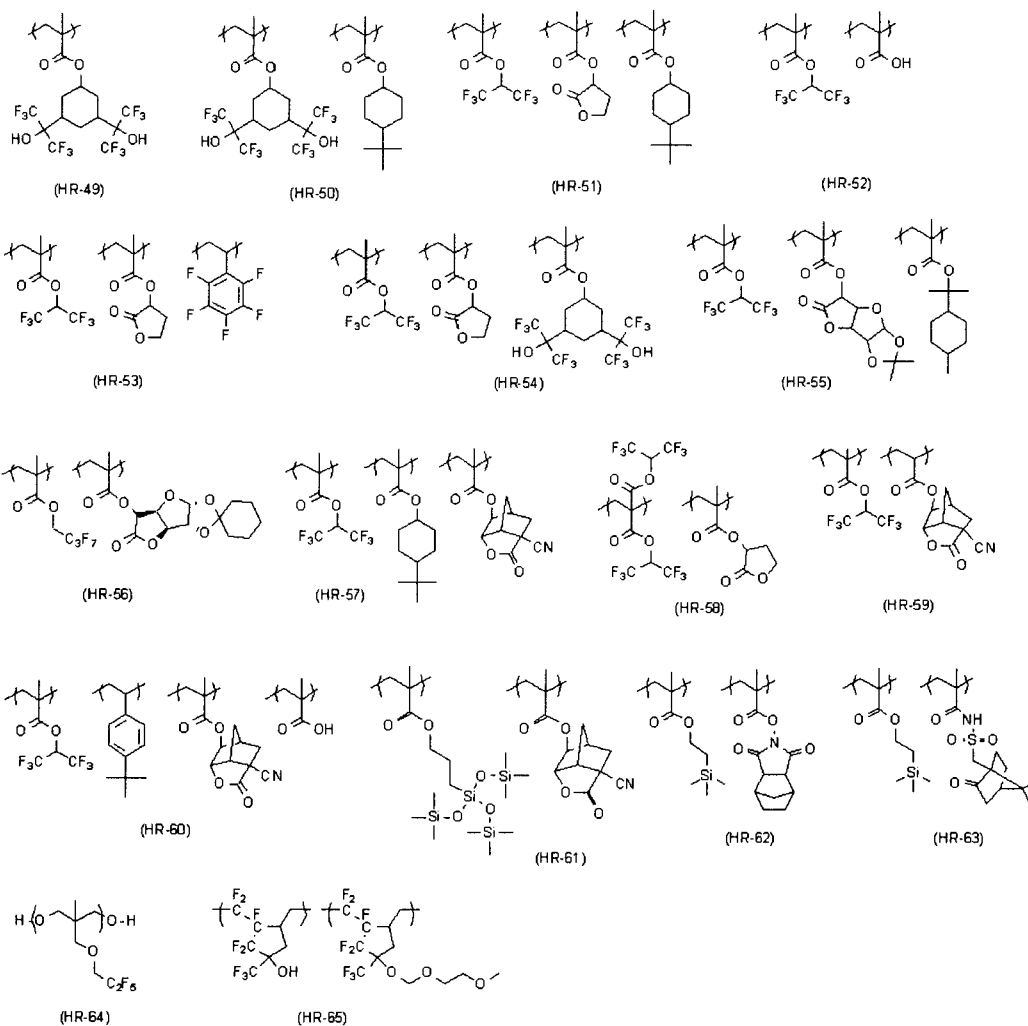
20

30

## 【 0 3 0 8 】



## 【化 6 3】



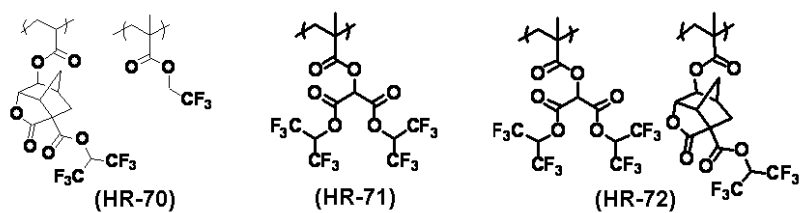
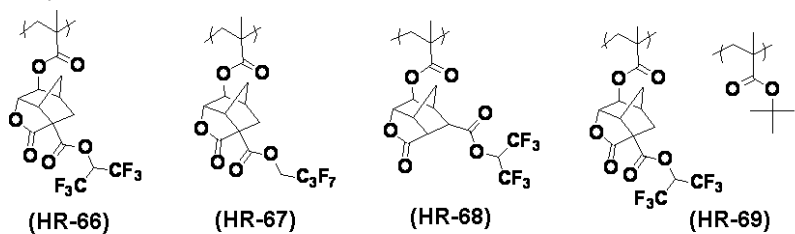
10

20

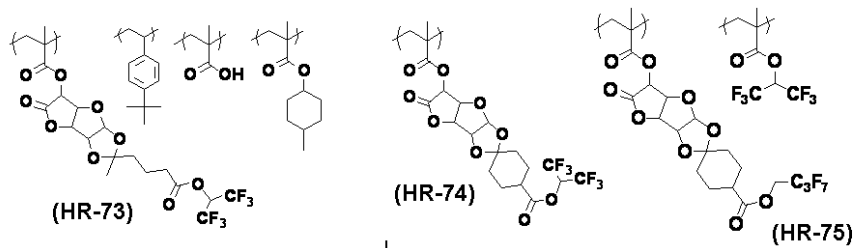
## 【 0 3 0 9 】

30

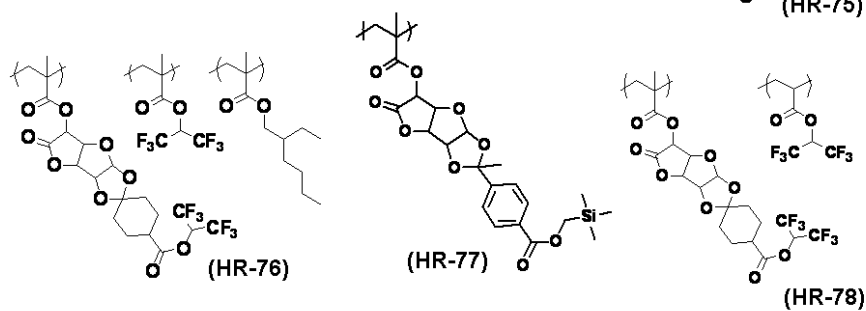
## 【化 6 4】



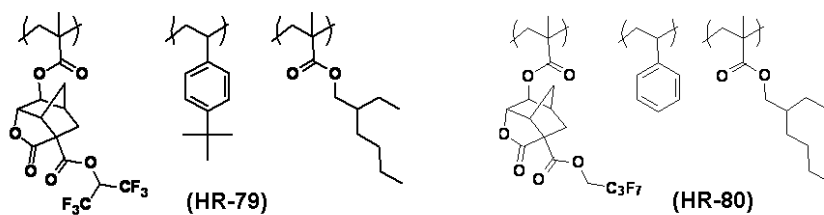
10



20

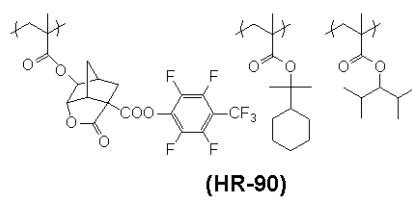
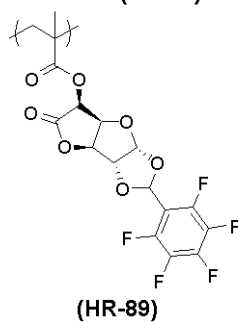
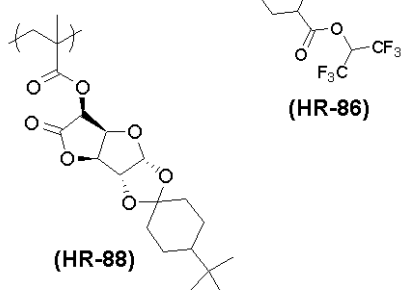
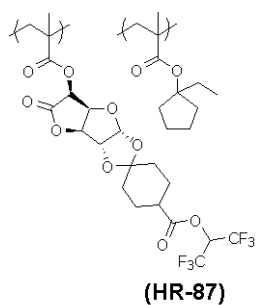
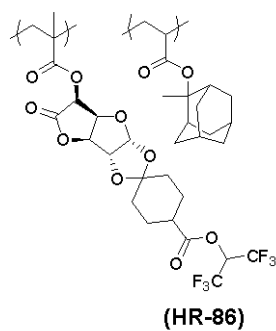
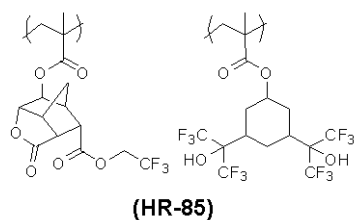
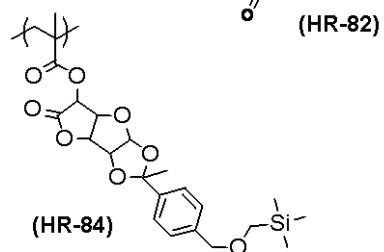
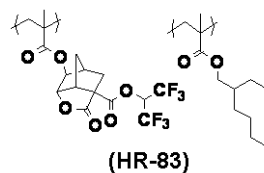
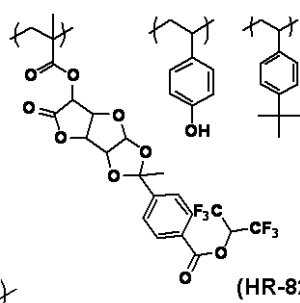
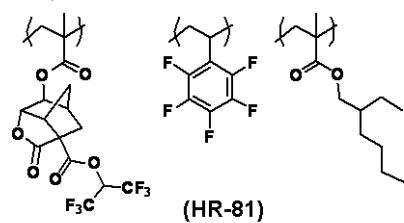


30



## 【 0 3 1 0 】

## 【化 6 5】



10

20

30

## 【 0 3 1 1 】

【表 1】

表 1

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4	HR-36	50/50	6000	1.5
HR-2	50/50	5100	1.6	HR-37	50/50	5000	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5	HR-38	50/50	4000	1.4
HR-4	50/50	5300	1.6	HR-39	20/80	6000	1.4
HR-5	50/50	4500	1.4	HR-40	50/50	7000	1.4
HR-6	100	5500	1.6	HR-41	50/50	6500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9	HR-42	50/50	5200	1.6
HR-8	50/50	4200	1.3	HR-43	50/50	6000	1.4
HR-9	50/50	5500	1.8	HR-44	70/30	5500	1.6
HR-10	40/60	7500	1.6	HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-11	70/30	6600	1.8	HR-46	30/70	7500	1.6
HR-12	40/60	3900	1.3	HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-13	50/50	9500	1.8	HR-48	50/50	6800	1.6
HR-14	50/50	5300	1.6	HR-49	100	6500	1.5
HR-15	100	6200	1.2	HR-50	50/50	6600	1.6
HR-16	100	5600	1.6	HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-17	100	4400	1.3	HR-52	95/5	5900	1.6
HR-18	50/50	4300	1.3	HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6	HR-54	50/30/20	6500	1.8
HR-20	30/70	6500	1.5	HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6	HR-56	60/40	5500	1.7
HR-22	50/50	3000	1.2	HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-23	50/50	5000	1.5	HR-58	60/40	3800	1.4
HR-24	50/50	4500	1.4	HR-59	80/20	7400	1.6
HR-25	30/70	5000	1.4	HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-26	50/50	5500	1.6	HR-61	60/40	5600	1.5
HR-27	50/50	3500	1.3	HR-62	50/50	5900	2.1
HR-28	50/50	6200	1.4	HR-63	80/20	7000	1.7
HR-29	50/50	6500	1.6	HR-64	100	5500	1.8
HR-30	50/50	6500	1.6	HR-65	50/50	9500	1.9
HR-31	50/50	4500	1.4				
HR-32	30/70	5000	1.6				
HR-33	30/30/40	6500	1.8				
HR-34	50/50	4000	1.3				
HR-35	50/50	6500	1.7				

10

20

30

【 0 3 1 2 】

【表 2】

表 2

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-66	100	6000	1.5
HR-67	100	6000	1.4
HR-68	100	9000	1.5
HR-69	60/40	8000	1.3
HR-70	80/20	5000	1.4
HR-71	100	9500	1.5
HR-72	40/60	8000	1.4
HR-73	55/30/5/10	8000	1.3
HR-74	100	13000	1.4
HR-75	70/30	8000	1.3
HR-76	50/40/10	9500	1.5
HR-77	100	9000	1.6
HR-78	80/20	3500	1.4
HR-79	90/8/2	13000	1.5
HR-80	85/10/5	5000	1.5

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-81	80/18/2	6000	1.5
HR-82	50/20/30	5000	1.3
HR-83	90/10	8000	1.4
HR-84	100	9000	1.6
HR-85	80/20	15000	1.6
HR-86	70/30	4000	1.42
HR-87	60/40	8000	1.32
HR-88	100	3800	1.29
HR-89	100	6300	1.35
HR-90	50/40/10	8500	1.51

40

50

## 【 0 3 1 3 】

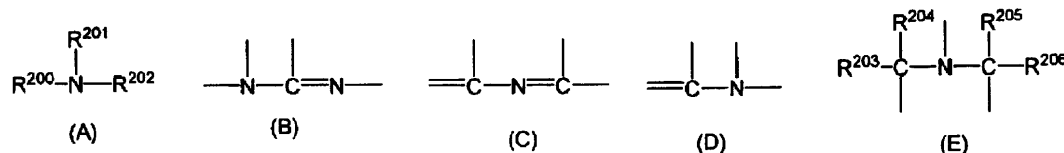
## [ 5 ] ( E ) 塩基性化合物

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

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

## 【 0 3 1 4 】

## 【 化 6 6 】



10

## 【 0 3 1 5 】

一般式 ( A ) と ( E ) において、

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

20

上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

これら一般式 ( A ) と ( E ) 中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

## 【 0 3 1 6 】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

30

## 【 0 3 1 7 】

イミダゾール構造を有する化合物としては、イミダゾール、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては、1、4 - ジアザビシクロ [ 2 , 2 , 2 ] オクタン、1、5 - ジアザビシクロ [ 4 , 3 , 0 ] ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ [ 5 , 4 , 0 ] ウンデカ - 7 - エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としては、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2 - オキシアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス ( t - ブチルフェニル ) スルホニウムヒドロキシド、ビス ( t - ブチルフェニル ) ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2 - オキシプロピルチオフエニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としては、オニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ ( n - ブチル ) アミン、トリ ( n - オクチル ) アミン等を挙げることができる。アニリン構造を有する化合物としては、2，6 - ジイソプロピルアニリン、N，N - ジメチルアニリン、N，N - ジブチルアニリン、N，N - ジヘキシルアニリン等

40

50

を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N，N - ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

#### 【0318】

好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でも  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  若しくは  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  の構造が好ましい。

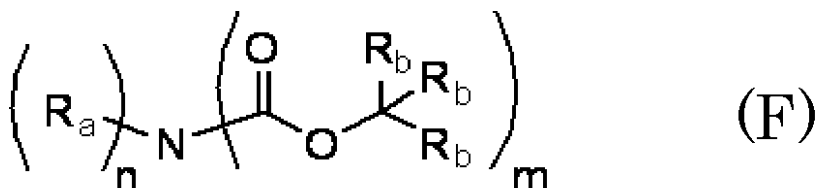
前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物の具体例としては、米国特許出願公開2007/0224539号明細書の[0066]に例示されている化合物(C1-1)～(C3-3)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0319】

また、塩基性化合物の1種として、酸の作用により脱離する基を有する含窒素有機化合物を用いることもできる。この化合物の例として、例えば、下記一般式(F)で表される化合物を挙げることができる。なお、下記一般式(F)で表される化合物は、酸の作用により脱離する基が脱離することによって、系中での実効的な塩基性を発現する。

#### 【0320】

#### 【化67】



#### 【0321】

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

$\text{R}_b$ は、独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示す。但し、 $-\text{C}(\text{R}_b)(\text{R}_b)(\text{R}_b)$ において、1つ以上の $\text{R}_b$ が水素原子のとき、残りの $\text{R}_b$ の少なくとも1つはシクロプロピル基又は1-アルコキシアルキル基である。

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

$n$ は0～2の整数を表し、 $m$ は1～3の整数をそれぞれ表し、 $n+m=3$ である。

#### 【0322】

一般式(F)において、 $\text{R}_a$ 及び $\text{R}_b$ が示すアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基及びアラルキル基は、水酸基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい

。

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

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

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

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

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

#### 【0323】

また、前記 R<sub>a</sub> が相互に結合して、形成する 2 価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4 - アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5 - アザベンゾトリアゾール、1H - 1, 2, 3 - トリアゾール、1, 4, 7 - トリアザシクロノナン、テトラゾール、7 - アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ [1, 2 - a] ピリジン、(1S, 4S) - (+) - 2, 5 - ジアザビシクロ [2.2.1] ヘプタン、1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4.4.0] デック - 5 - エン、インドール、インドリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、1, 5, 9 - トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の 1 種以上或いは 1 個以上で置換した基等が挙げられる。

#### 【0324】

本発明における特に好ましい例を具体的に示すと、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - オクチルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - ノニルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - デシルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、(S) - (-) - 1 - (t - ブトキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、(R) - (+) - 1 - (t - ブトキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン、N - t - ブトキシカルボニルピロリジン、N - t - ブトキシカルボニルモルホリン、N - t - ブトキシカルボニルピペ

ラジン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N' N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - メチルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール等が挙げられる。

10

#### 【0325】

上記一般式(F)で表される化合物は、市販のものを用いても、市販のアミンから、Protective Groups in Organic Synthesis 第四版等に記載の方法で合成してもよい。もっとも一般的な方法としては、例えば、特開2009-199021号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

#### 【0326】

塩基性化合物の分子量は、250～2000であることが好ましく、更に好ましくは400～1000である。LWRのさらなる低減の観点からは、塩基性化合物の分子量は、400以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、600以上であることが更に好ましい。

20

#### 【0327】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

#### 【0328】

塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

#### 【0329】

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤/塩基性化合物(モル比)=2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤/塩基性化合物(モル比)は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

30

#### 【0330】

[6](F)界面活性剤

本発明のレジスト組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくても良く、含有する場合、フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

40

#### 【0331】

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

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、G

50



F - 1 5 0 ( 東亜合成化学 ( 株 ) 製 ) 、サーフロン S - 3 9 3 ( セイミケミカル ( 株 ) 製 ) 、エフトップ EF 1 2 1 、 EF 1 2 2 A 、 EF 1 2 2 B 、 RF 1 2 2 C 、 EF 1 2 5 M 、 EF 1 3 5 M 、 EF 3 5 1 、 EF 3 5 2 、 EF 8 0 1 、 EF 8 0 2 、 EF 6 0 1 ( ( 株 ) ジェムコ製 ) 、 PF 6 3 6 、 PF 6 5 6 、 PF 6 3 2 0 、 PF 6 5 2 0 ( OMNOVA 社製 ) 、 FTX - 2 0 4 G 、 2 0 8 G 、 2 1 8 G 、 2 3 0 G 、 2 0 4 D 、 2 0 8 D 、 2 1 2 D 、 2 1 8 D 、 2 2 2 D ( ( 株 ) ネオス製 ) 等である。またポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 ( 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。

#### 【 0 3 3 2 】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法 ( テロマー法ともいわれる ) 若しくはオリゴメリゼーション法 ( オリゴマー法ともいわれる ) により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2 0 0 2 - 9 0 9 9 1 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

上記に該当する界面活性剤として、メガファック F 1 7 8 、 F - 4 7 0 、 F - 4 7 3 、 F - 4 7 5 、 F - 4 7 6 、 F - 4 7 2 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 ) 、  $C_6F_{13}$  基を有するアクリレート ( 又はメタクリレート ) と ( ポリ ( オキシアルキレン ) ) アクリレート ( 又はメタクリレート ) との共重合体、  $C_3F_7$  基を有するアクリレート ( 又はメタクリレート ) と ( ポリ ( オキシエチレン ) ) アクリレート ( 又はメタクリレート ) と ( ポリ ( オキシプロピレン ) ) アクリレート ( 又はメタクリレート ) との共重合体等を挙げることができる。

#### 【 0 3 3 3 】

また、本発明では、米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 4 8 4 2 5 号明細書の [ 0 2 8 0 ] に記載の、フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

#### 【 0 3 3 4 】

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

#### 【 0 3 3 5 】

レジスト組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量 ( 溶剤を除く ) に対して、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量 % 、より好ましくは 0 . 0 0 0 5 ~ 1 質量 % である。

一方、界面活性剤の添加量を、レジスト組成物全量 ( 溶剤を除く ) に対して、 1 0 p p m 以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性が上がり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることが出来る。

#### 【 0 3 3 6 】

[ 7 ] ( G ) その他の添加剤

本発明におけるレジスト組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもしなくても良い。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開 2 0 0 8 / 0 1 8 7 8 6 0 号明細書 [ 0 6 0 5 ] ~ [ 0 6 0 6 ] に記載のものを挙げることができる。

#### 【 0 3 3 7 】

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

#### 【 0 3 3 8 】

レジスト組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には 0 . 1 ~ 2 0 質量 % 、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量 % 、更に好ましくは 1 ~ 7 質量 % である。

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて更に染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物 ( 例えば

10

20

30

40

50

、分子量 1000 以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物)等を含むことができる。

【0339】

このような分子量 1000 以下のフェノール化合物は、例えば、特開平 4 - 122938 号、特開平 2 - 28531 号、米国特許第 4,916,210、欧州特許第 219294 等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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。

10

【0340】

本発明のレジスト組成物の固形分濃度は、通常 1.0 ~ 10 質量%であり、好ましくは、2.0 ~ 5.7 質量%、更に好ましくは 2.0 ~ 5.3 質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を 10 質量%以下、好ましくは 5.7 質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

固形分濃度とは、レジスト組成物の総重量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の重量の重量百分率である。

20

【0341】

[8] パターン形成方法

本発明のパターン形成方法(ネガ型パターン形成方法)は、

(ア)化学増幅型レジスト組成物により膜(レジスト膜)を形成する工程、

(イ)該膜を露光する工程、及び

(ウ)有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程、  
を少なくとも有する。

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

30

また、本発明は、上記パターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物にも関する。すなわち、本発明は、上記樹脂(A)と、上記化合物(B)とを含む有機溶剤現像用化学増幅型レジスト組成物にも関する。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも上記工程(ウ)に供される用途を意味する。

【0342】

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

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

40

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

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

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

【0343】

本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、KrFエキシマレーザー波長(248 nm)、ArFエキシマレーザー波長(193 nm)、F<sub>2</sub>エキシマレー

50

ザー波長（157nm）等を適用できる。

#### 【0344】

また、本発明の露光を行う工程においては液浸露光方法を適用することができる。

液浸露光方法とは、解像力を高める技術として、投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たし露光する技術である。

前述したように、この「液浸の効果」は  $\lambda_0$  を露光光の空気中での波長とし、 $n$  を空気に対する液浸液の屈折率、 $\theta$  を光線の収束半角とし  $NA_0 = \sin \theta$  とすると、液浸した場合、解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。ここで、 $k_1$  及び  $k_2$  はプロセスに関係する係数である。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

すなわち、液浸の効果は波長が  $1/n$  の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じ  $NA$  の投影光学系の場合、液浸により、焦点深度を  $n$  倍にすることができる。これは、あらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

#### 【0345】

液浸露光を行う場合には、（１）基板上に膜を形成した後、露光する工程の前に、及び／又は（２）液浸液を介して膜に露光する工程の後、膜を加熱する工程の前に、膜の表面を水系の薬液で洗浄する工程を実施してもよい。

#### 【0346】

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源が ArF エキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

#### 【0347】

水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤はウエハー上のレジスト層を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。

このような添加剤としては、例えば、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。

#### 【0348】

一方で、193nm 光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

#### 【0349】

本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO<sub>2</sub> や SiN 等の無機基板、SOG 等の塗布系無機基板等、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工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

#### 【0350】

本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有する場合、アルカリ現像液としては、例えば、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

10

20

30

40

50

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。

更に、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。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 0.1 ~ 20 質量%である。

アルカリ現像液の pH は、通常 10.0 ~ 15.0 である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 質量%の水溶液が望ましい。

#### 【0351】

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

#### 【0352】

有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程における当該現像液（以下、有機系現像液とも言う）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が 10 質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

すなわち、有機系現像液に対する有機溶剤の使用量は、現像液の全量に対して、90 質量%以上 100 質量%以下であることが好ましく、95 質量%以上 100 質量%以下であ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

#### 【0353】

有機系現像液の蒸気圧は、20 に於いて、5 kPa 以下が好ましく、3 kPa 以下が更に好ましく、2 kPa 以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5 kPa 以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

5 kPa 以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n - ヘキシルアルコール、n - ヘプチルアルコール、n - オクチルアルコール、n - デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

特に好ましい範囲である2 kPa 以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n - ヘキシルアルコール、n - ヘプチルアルコール、n - オクチルアルコール、n - デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

#### 【0354】

有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及

び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭 62 - 36663 号公報、特開昭 61 - 226746 号公報、特開昭 61 - 226745 号公報、特開昭 62 - 170950 号公報、特開昭 63 - 34540 号公報、特開平 7 - 230165 号公報、特開平 8 - 62834 号公報、特開平 9 - 54432 号公報、特開平 9 - 5988 号公報、米国特許第 5405720 号明細書、同 5360692 号明細書、同 5529881 号明細書、同 5296330 号明細書、同 5436098 号明細書、同 5576143 号明細書、同 5294511 号明細書、同 5824451 号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

10

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常 0.001 ~ 5 質量%、好ましくは 0.005 ~ 2 質量%、更に好ましくは 0.01 ~ 0.5 質量%である。

#### 【0355】

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

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは  $2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$  以下、より好ましくは  $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$  以下、更に好ましくは  $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$  以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると  $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$  以上が好ましい。

20

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

なお、現像液の吐出圧（ $\text{mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ ）は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

30

#### 【0356】

現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

#### 【0357】

また、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

#### 【0358】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

40

#### 【0359】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものを挙げることができる。

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、

50

エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1 価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数 5 以上の 1 価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

ここで、リンス工程で用いられる 1 価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の 1 価アルコールが挙げられ、具体的には、1 - ブタノール、2 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、tert - ブチルアルコール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、1 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - ヘキサノール、シクロペンタノール、2 - ヘプタノール、2 - オクタノール、3 - ヘキサノール、3 - ヘプタノール、3 - オクタノール、4 - オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数 5 以上の 1 価アルコールとしては、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ブタノールなどを用いることができる。

#### 【0360】

前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

#### 【0361】

リンス液中の含水率は、10 質量% 以下が好ましく、より好ましくは 5 質量% 以下、特に好ましくは 3 質量% 以下である。含水率を 10 質量% 以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

#### 【0362】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20 に於いて 0.05 kPa 以上、5 kPa 以下が好ましく、0.1 kPa 以上、5 kPa 以下が更に好ましく、0.12 kPa 以上、3 kPa 以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を 0.05 kPa 以上、5 kPa 以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

#### 【0363】

リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

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

#### 【実施例】

#### 【0364】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

#### 合成例 1 樹脂（A）の合成

##### ・樹脂（A - 1）の合成

窒素気流下、シクロヘキサノン 40 g を 3 つ口フラスコに入れ、これを 80 に加熱した（溶剤 1）。下記繰り返し単位に対応するモノマーをそれぞれモル比 35 / 20 / 25 / 20 の割合でシクロヘキサノンに溶解し、22 質量% のモノマー溶液（400 g）を調

製した。更に、重合開始剤 V - 6 0 1 (和光純薬工業製) をモノマーに対し 7 . 2 m o l % を加え、溶解させた溶液を、上記溶剤 1 に対して 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 8 0 で 2 時間反応させた。反応液を放冷後ヘプタン 3 6 0 0 m l / 酢酸エチル 4 0 0 m l に注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂 ( A - 1 ) が 7 4 g 得られた。N M R から求めたポリマー組成比は 3 5 / 2 0 / 2 5 / 2 0 であった。また、得られた樹脂 ( A - 1 ) の重量平均分子量は、1 0 5 0 0、分散度 ( M w / M n ) は、1 . 6 6 であった。

#### 【 0 3 6 5 】

##### 合成例 2 疎水性樹脂 1 の合成

下記繰り返し単位に対応するモノマーを各々 1 5 / 8 5 の割合 (モル比) で仕込み、ブ  
ロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( P G M E A ) に溶解し、固形分濃度  
1 5 質量 % の溶液 4 5 0 g を調製した。この溶液に和光純薬製重合開始剤 V - 6 0 を 1 m  
o l % 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて、1 0 0 に加熱した P G M E A 5 0 g  
に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間撹拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却  
し、メタノール 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である疎水性樹脂 1 を回  
収した。

10

#### 【 0 3 6 6 】

N M R から求めたポリマー組成比は 1 5 / 8 5 であった。また、G P C 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 4 5 0 0、分散度 1 . 4 4 であった。

#### 【 0 3 6 7 】

20

各繰り返し単位に対応するモノマーを、所望の組成比 (モル比) となるように使用した  
以外は、上記合成例 1 及び 2 と同様にして、樹脂 ( A - 2 ) ~ ( A - 9 )、( A - 1 ' )  
、( C A - 1 )、( C A - 1 ' )、( C A - 2 )、( C A - 3 )、疎水性樹脂 2 ~ 8 を合  
成した。

#### 【 0 3 6 8 】

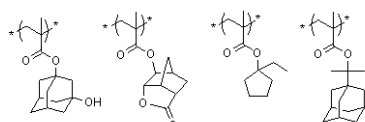
以下、上記した樹脂 ( A - 1 ) ~ ( A - 9 )、( A - 1 ' )、( C A - 1 )、( C A -  
1 ' )、( C A - 2 )、( C A - 3 )、疎水性樹脂 1 ~ 8 の構造を示す。また、樹脂 ( A  
- 1 ) ~ ( A - 9 )、( A - 1 ' )、( C A - 1 )、( C A - 1 ' )、( C A - 2 )、( C A - 3 )、疎水性樹脂 1 ~ 8 の組成比 (モル比)、重量平均分子量、分散度を、表 3 に  
示す。

30

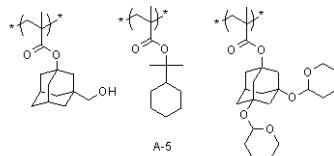
#### 【 0 3 6 9 】



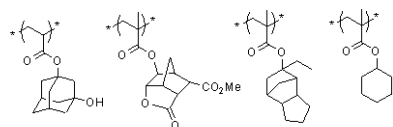
## 【化 6 8】



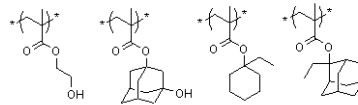
A-1(A-1)



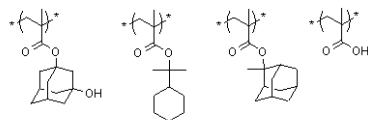
A-5



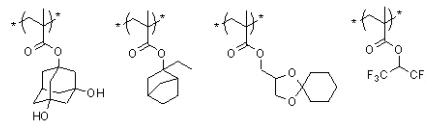
A-2



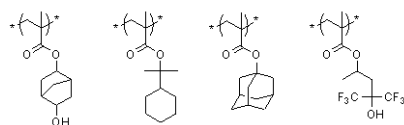
A-6



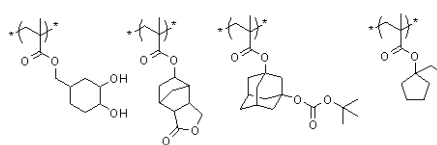
A-3



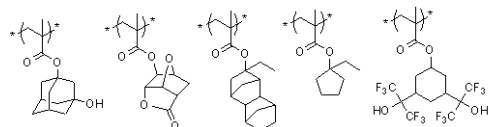
A-7



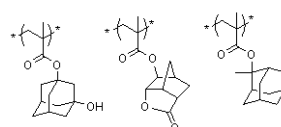
A-4



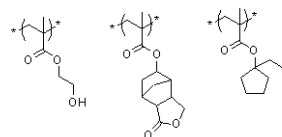
A-8



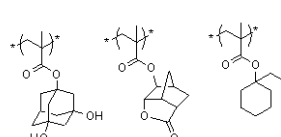
A-9



CA-1 (CA-1)



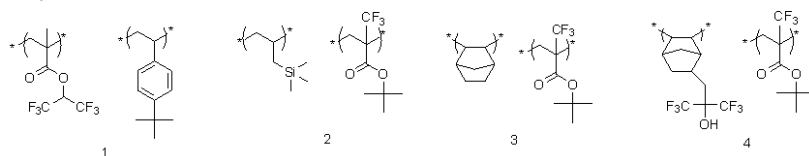
CA-2



CA-3

## 【 0 3 7 0 】

## 【化 6 9】

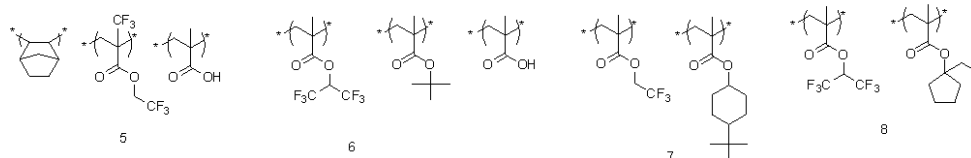


1

2

3

4



5

6

7

8

## 【 0 3 7 1 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

樹脂	組成 (モル比)	Mw	Mw/Mn
A-1	35/20/25/20	10500	1.66
A-1'	35/15/30/20	9500	1.88
A-2	40/15/40/5	8100	1.77
A-3	35/40/20/5	10100	1.89
A-4	45/40/10/5	6100	1.49
A-5	50/40/10	8500	1.71
A-6	25/20/35/20	14800	1.56
A-7	35/35/15/15	11000	1.77
A-8	40/15/25/20	6500	1.53
A-9	45/10/20/20/5	8600	1.72
CA-1	30/30/40	10500	1.79
CA-1'	20/40/40	10000	1.75
CA-2	30/30/40	8900	1.71
CA-3	20/40/40	6900	1.67
1	15/85	4500	1.44
2	45/55	4100	1.52
3	25/75	3600	1.44
4	40/60	5100	1.40
5	40/55/5	3200	1.35
6	37/60/3	8100	1.65
7	30/70	10100	1.75
8	45/55	6100	1.77

10

20

30

## 【0372】

合成例3 酸発生剤(PAG-10)の合成

WO2008/153110A1の[0382]～[0385]に準じて、酸発生剤(PAG-10)を合成した。

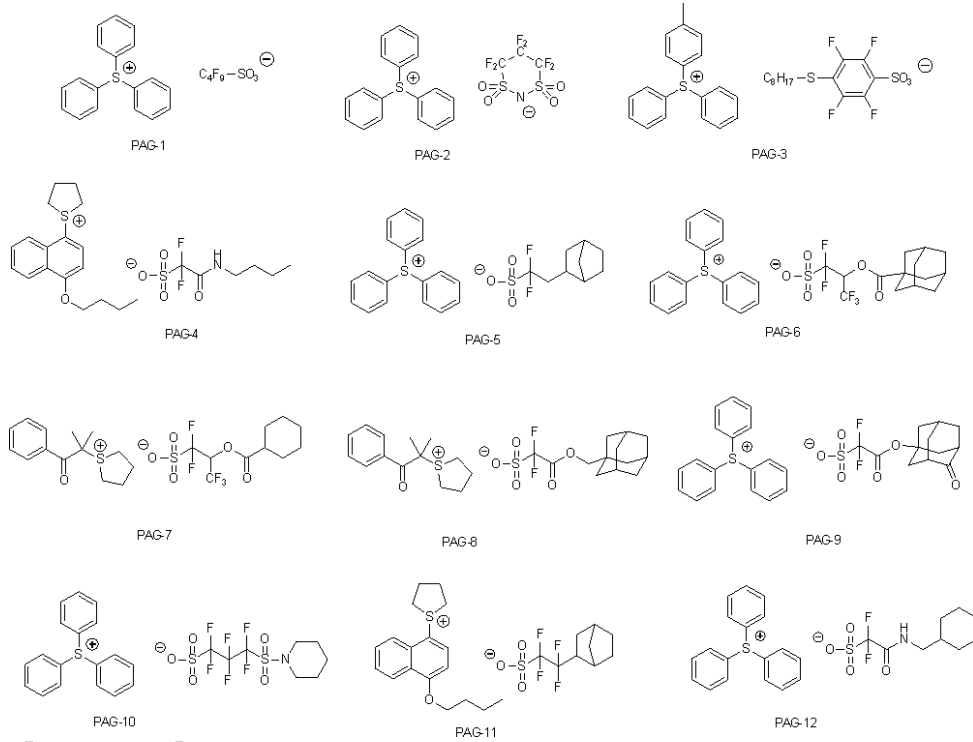
## 【0373】

同様にして、下式の光酸発生剤(PAG-1)～(PAG-9)、(PAG-11)及び(PAG-12)を合成した。

40

## 【0374】

## 【化 7 0】



10

20

## 【 0 3 7 5】

## &lt;レジスト組成物の調製&gt;

下記表 4 に示す成分を表 4 に示す溶剤に溶解させ、それぞれを 0.03 μm のポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 4 のレジスト組成物を調製した。

## 【 0 3 7 6】

【表 4】

	樹脂 (A)		併用樹脂		疎水性樹脂		酸発生剤 1		酸発生剤 2		塩基性化合物 1		塩基性化合物 2		添加剤		界面活性剤		溶媒					
	化合物 番号	質量部 番号	化合物 番号	質量部 番号	化合物 番号	質量部 番号	化合物 番号	質量部 番号	化合物 番号	質量部 番号	化合物 番号	質量部 番号	化合物 番号	質量部 番号	化合物 番号	質量部 番号	化合物 番号	質量部 番号	溶媒 1	質量部 番号	溶媒 2	質量部 番号	溶媒 3	質量部 番号
実施例 1	A-1	90.0			1	1.3	PAG-1	3.0	PAG-9	4.5	N-2	0.60	N-7	0.10			W-1	0.50	SL-1	1350	SL-6	1000	SL-7	50
実施例 2	A-2	84.7			2	1.1	PAG-7	7.0	PAG-6	6.0	N-3	1.10	N-1	0.10					SL-1	1730	SL-5	600	SL-7	70
実施例 3	A-3	56.1	A-1	30.0	3	1.9	PAG-8	5.0	PAG-4	5.0	N-1	0.90	N-3	0.10			W-2	1.00	SL-1	1800	SL-6	600		
実施例 4	A-4	85.8			4	1.8	PAG-5	4.0	PAG-12	6.0	N-5	0.90			AD-1	1.0	W-5	0.50	SL-1	1900	SL-4	400	SL-7	100
実施例 5	A-5	88.4			5	1.7	PAG-6	7.0	PAG-1	2.0	N-4	0.70	N-1	0.20					SL-1	1980	SL-3	400	SL-8	20
実施例 6	A-6	88.3			6	1.5	PAG-11	6.0	PAG-6	2.0	N-6	1.20					W-6	1.00	SL-6	1750	SL-1	650		
実施例 7	A-7	75.5	CA-1	10.0	7	1.5	PAG-9	8.0	PAG-10	4.0	N-2	0.90	N-6	0.10					SL-1	1900	SL-4	500		
実施例 8	A-8	87.4			8	1.8	PAG-7	4.0	PAG-2	3.5	N-7	1.20	N-1	0.10	AD-2	1.0	W-3	1.00	SL-2	1938	SL-6	442	SL-8	20
実施例 9	A-1'	86.1			3	2.8	PAG-2	4.0	PAG-8	6.0	N-6	0.90	N-8	0.20					SL-1	1700	SL-3	600	SL-7	100
実施例 10	A-9	86.2			8	1.6	PAG-11	6.0	PAG-3	4.0	N-8	1.20					W-4	1.00	SL-1	1550	SL-5	800	SL-8	50
比較例 1	CA-1	86.5			1	1.5	PAG-10	10.0			N-3	1.00					W-1	1.00	SL-1	1800	SL-6	600		
比較例 2	CA-1'	85.4			8	2.2	PAG-6	9.0	PAG-9	2.0	N-6	0.90					W-5	0.50	SL-1	2000	SL-5	400		
比較例 3	CA-2	87.1			2	1.8	PAG-9	10.0			N-1	0.50	N-4	0.60					SL-1	1350	SL-5	1000	SL-7	50
比較例 4	CA-3	88.2			1	1.6	PAG-2	5.0	PAG-3	4.0	N-8	1.20							SL-1	1550	SL-4	800	SL-7	50

【0377】

表 4 における略号は、次の通りである。

【0378】

N - 1 ~ N - 8 : 各々下記化合物を示す。

【0379】

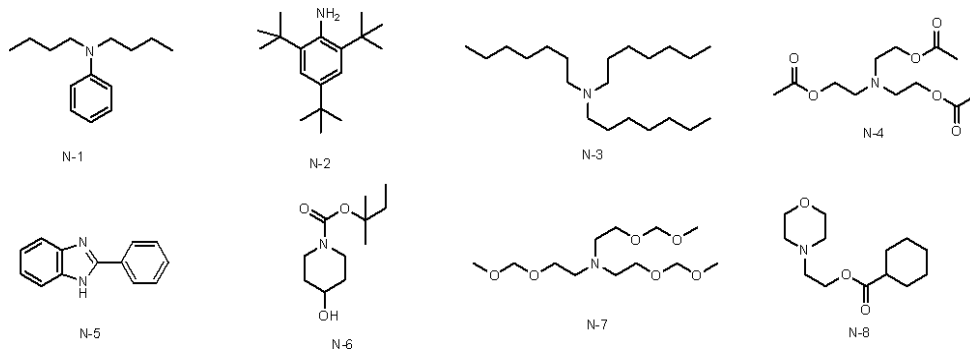
10

20

30

40

## 【化 7 1】



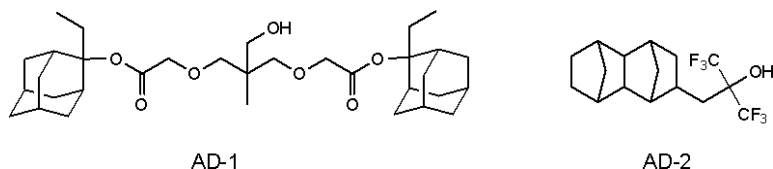
10

## 【 0 3 8 0】

A D - 1 及び A D - 2 : 各々下記化合物を示す。

## 【 0 3 8 1】

## 【化 7 2】



20

## 【 0 3 8 2】

W - 1 : メガファック F 1 7 6 ( D I C 株式会社製 ) ( フッ素系 )

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

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

W - 4 : トロイゾル S - 3 6 6 ( トロイケミカル ( 株 ) 製 )

W - 5 : K H - 2 0 ( 旭化成 ( 株 ) 製 )

W - 6 : P o l y F o x <sup>T M</sup> P F - 6 3 2 0 ( O M N O V A s o l u t i o n i n c . 製 ) ( フッ素系 )

## 【 0 3 8 3】

## a 群

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

S L - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

S L - 3 : 2 - ヘプタノン

## b 群

S L - 4 : 乳酸エチル

S L - 5 : プロピレングリコールモノメチルエーテル ( P G M E )

S L - 6 : シクロヘキサノン

## c 群

S L - 7 : - ブチロラクトン

S L - 8 : プロピレンカーボネート

40

## 【 0 3 8 4】

調製したレジスト組成物を用い、下記の方法でレジストパターンを形成した。

## 【 0 3 8 5】

## 実施例 1

シリコンウエハ上に有機反射防止膜 A R C 2 9 S R ( 日産化学社製 ) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、膜厚 8 6 n m の反射防止膜を形成した。その上に実施例 1 のレジスト組成物を塗布し 100 で、60 秒間ベーク ( P B ) を行い、膜厚 100 n m のレジスト膜を形成した。得られたウエハを A r F エキシマレーザー液浸スキャナー ( A S M L 社製 X T 1 7 0 0 i 、 N A 1 . 2 0 、 C - Q u a d 、アウターシグマ 0 . 9 8 1 、インナーシグマ 0 . 8 9 5 、 X Y 偏向 ) を用い、線幅 5 0 n m の 1 : 1 ラインアンドス

50

ペースパターンの6%ハーフトーンマスクを介して、パターン露光を行った。液浸液としては超純水を用いた。その後100で、60秒間加熱(PEB)した後、現像液(酢酸ブチル)を60秒間パドルして現像し、リンス液(4-メチル-2-ペンタノール)で30秒間パドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後に、90で60秒間ベークを行うことにより、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

【0386】

実施例2~10、比較例1~4

表4に記載のレジスト組成物を採用した以外は、実施例1の方法と同様にして、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

10

【0387】

<評価方法>

〔ウェハ上レジスト面内のパターン線幅均一性:CDU〕

上記実施例及び比較例の各々で作製したウェハ上レジストのパターンの線幅を、ウェハ上レジスト全面に渡ってランダムに50ポイント測定し、標準偏差( )を求め、その線幅のバラツキを、3として算出した(nm)。この値が小さいほどウェハ上レジスト面内のパターン線幅均一性が良好であることを示す。

【0388】

〔感度の現像時間依存性〕

得られたパターンを走査型電子顕微鏡(SEM(株)日立製作所S-9380II)により線幅を観察し、線幅50nmの1:1のラインアンドスペースのレジストパターンを解像する時の照射エネルギーを感度(Eopt)とした。

20

現像時間を120秒にした他は同様に感度(Eopt)を算出し、現像時間60秒におけるEoptと現像時間120秒におけるEoptとの差、すなわち、感度の変動(|Eopt|)から、感度の変動率(|Eopt/Eopt|)を算出し、比較例1を100とした時の相対値にて評価した。値が小さい方が感度の変動が小さく、感度の現像時間依存性が良好であり、現像プロセスラチチュードが大きいことを意味する。

【0389】

【表 5】

性能評価結果		
	CDU	感度の 現像時間 依存性
実施例 1	3.50	70
実施例 2	3.40	50
実施例 3	3.30	60
実施例 4	3.40	50
実施例 5	3.10	30
実施例 6	3.10	30
実施例 7	3.30	60
実施例 8	3.50	60
実施例 9	3.10	30
実施例 10	3.50	50
比較例 1	4.50	100
比較例 2	4.40	100
比較例 3	4.60	100
比較例 4	4.50	100

10

20

## 【0390】

表 5 から明らかなように、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位が 35 モル%に満たない樹脂を使用する比較例 1～4 は、CDU 及び感度の現像時間依存性のいずれにも劣ることが分かる。

一方、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を 35 モル%以上含有する樹脂を使用したレジスト組成物を、有機溶剤を含む現像液によって現像した実施例 1～10 は、CDU、感度の現像時間依存性のいずれにも優れていることが分かる。

30

また、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位を 40 モル%以上含有する実施例 2、4～6、8 及び 10 は、CDU を損なうことなく、特に感度の現像時間依存性に優れていることが分かる。

更に、酸分解性基を有する繰り返し単位を 50 モル%以上含有する実施例 3、5～7 及び 9 は、感度の現像時間依存性を劣化させることなく、特に CDU に優れていることが分かる。

更にまた、実施例 1 と 9 との比較から、アルコール性水酸基又は酸分解性基を有する繰り返し単位以外の繰り返し単位であるラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量を 15 モル%以下とし、酸分解性基を有する繰り返し単位を 50 モル%以上とすることにより、CDU、感度の現像時間依存性のいずれにも特に優れることが分かる。

40

なお、実施例 1～10 について、現像液を、酢酸ブチルから、メチルアミルケトン、2-エトキシプロピオン酸エチルにそれぞれ変更した場合についても同様に、CDU、感度の現像時間依存性のいずれにも優れる結果が得られた。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF19P AF20P AF21P AF36P AF38P AF39P AF45P AF70P  
AH07 AH12 AH13 AH14 AH15 AH16 AH17 AH19 AH24 AH25  
AH29 AJ14X AJ16Y AJ18X AJ63X AJ64X AJ65X AJ66X AJ67X AJ68X  
AJ69X AJ87Y AJ88Y AJ92Y AL02 AL03 AL11 AL22 AM12P AM23P  
AM27P AM30P AM32P AM43P AM66P AM86P AM99P AN08P AN11P AN30P  
AN37P AN38P AN39P AN42P AN45P AN50P AN51P AN54P AN56P AN57P  
AN63P AN65P AN86P AN88P BA01P BA02P BA26P BA32P BA33P CA12  
CB09 CC01 CC15 FA03 FA05  
4J100 AJ02R AL08P AL08Q AL08R BA02R BA03P BA11Q BC03R BC04P BC04R  
BC08P BC09P BC09R BC12R BC53Q BC53R CA05 CA06 DA01 DA04  
JA38