

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5914196号
(P5914196)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

(51) Int.Cl.	F I		
G03F 7/004 (2006.01)	G03F	7/004	501
G03F 7/038 (2006.01)	G03F	7/038	601
G03F 7/039 (2006.01)	G03F	7/039	601
G03F 7/32 (2006.01)	G03F	7/32	
	G03F	7/004	503A

請求項の数 21 (全 151 頁)

(21) 出願番号	特願2012-134190 (P2012-134190)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成24年6月13日 (2012.6.13)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2013-257468 (P2013-257468A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成25年12月26日 (2013.12.26)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成26年10月29日 (2014.10.29)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100151194
			弁理士 尾澤 俊之
		(72) 発明者	山口 修平
			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
		審査官	中村 博之

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(ア) 下記(A)~(C)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

(A) 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、

(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、及び

(C) pKaが-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩

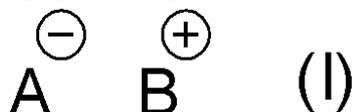
(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法であって、

前記塩(C)が下記一般式(I)で表される塩である、パターン形成方法。

【化101】



上記一般式(I)中、A⁻はpKaが-2以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオ

ンを表し、 B^+ は有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合している。

【請求項 2】

(ア) 下記 (A) ~ (C) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

(A) 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、

(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、及び

(C) pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩

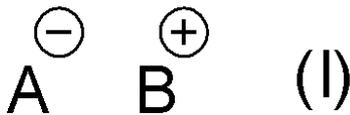
(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法であって、

前記塩 (C) が下記一般式 (I) で表される塩である、パターン形成方法。

【化 1 0 2】



上記一般式 (I) 中、 A^- は pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^+ はスルホニウムカチオン又はホスホニウムカチオンである有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合していてもよい。

【請求項 3】

(ア) 下記 (A) ~ (C) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (但し、下記レジスト組成物 1 及び 2 を除く) によって膜を形成する工程、

(A) 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、

(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、及び

(C) pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩

(イ) 該膜を露光する工程、及び

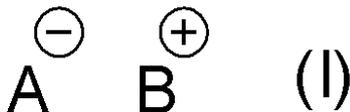
(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法であって、

前記塩 (C) が下記一般式 (I) で表される塩であり、

前記樹脂 (A) が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生すること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である、パターン形成方法。

【化 1 0 3】



上記一般式 (I) 中、 A^- は pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^+ は有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合していてもよい。

レジスト組成物 1 : 下記繰り返し単位を有する高分子化合物 (A) - 1、下記化合物 (B) - 3、下記化合物 (C) - 1 2、下記化合物 (E) - 1、下記繰り返し単位を有する高分子化合物 (F) - 1 及び下記化合物 (S) - 1 を含有するレジスト組成物

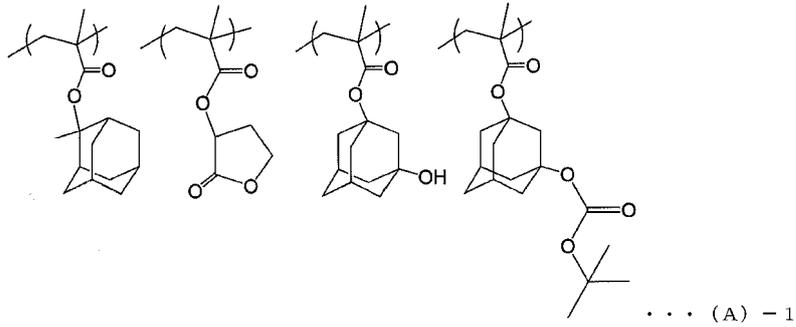
10

20

30

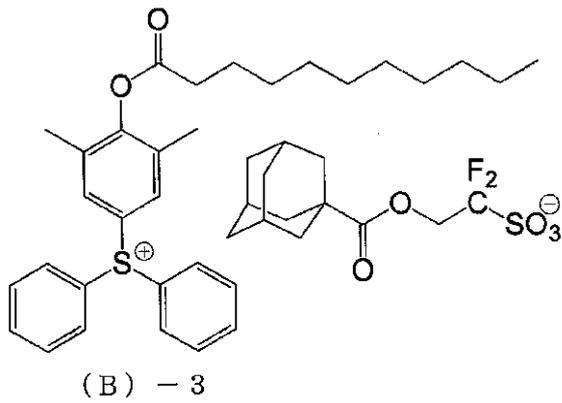
40

【化104】



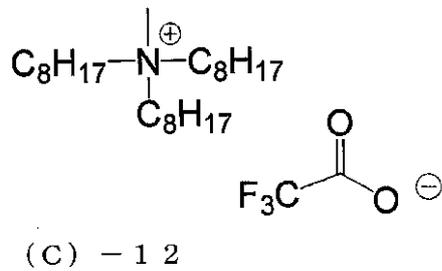
10

【化105】



20

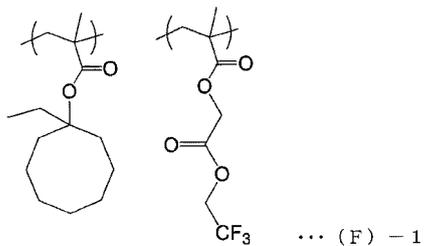
【化106】



30

(E) - 1 : サリチル酸

【化107】



40

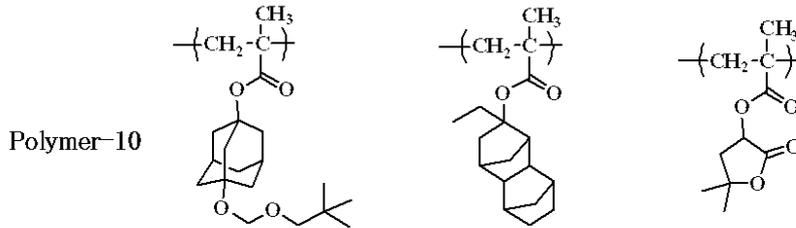
化合物 (S) - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/シクロヘキサノン = 90 / 10 (質量比) の混合溶剤

レジスト組成物 2 : 下記繰り返し単位を有するベース樹脂 Polymer - 10、下記繰り返し単位を有する高分子添加剤 PA - 5、下記光酸発生剤 PAG - 2、下記クエンチャ

50

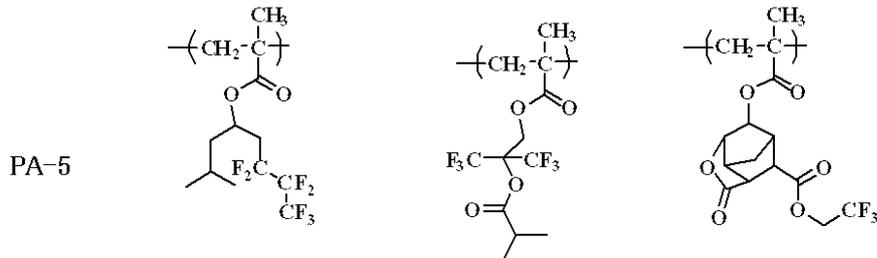
－Q－4、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びシクロヘキサノンを含有するレジスト組成物

【化108】



10

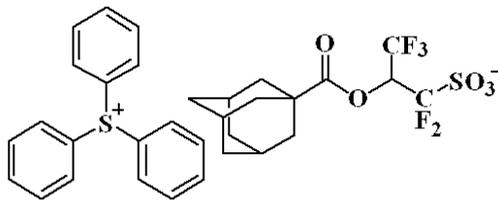
【化109】



20

【化110】

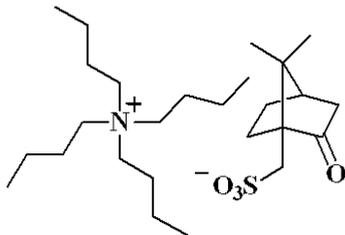
PAG-2



30

【化111】

Q-4



40

【請求項4】

前記有機カチオン B⁺ が芳香族構造を有さない有機カチオンである、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】

前記有機カチオン B⁺ がアンモニウムカチオン又はスルホニウムカチオンである、請求項 1 又は 3 に記載のパターン形成方法。

【請求項6】

前記樹脂 (A) が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生すること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である、請求項 1 又は 2 に記

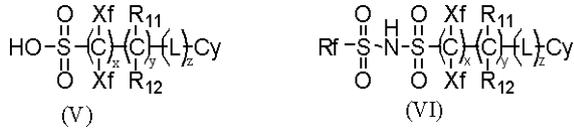
50

載のパターン形成方法。

【請求項 7】

前記化合物 (B) が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (V) 又は (VI) で表される有機酸を発生する化合物である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【化 1 1 2】



10

上記一般式中、

Xf は、各々独立に、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。

R₁₁ 及び R₁₂ 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。

L は、各々独立に、2 価の連結基を表す。

Cy は、環状の有機基を表す。

Rf は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1 ~ 20 の整数を表す。

y は、0 ~ 10 の整数を表す。

z は、0 ~ 10 の整数を表す。

20

【請求項 8】

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記樹脂 (A) とは異なる、疎水性樹脂 (D) を更に含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

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、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

前記工程 (イ) における露光が液浸露光である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

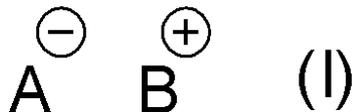
30

【請求項 11】

(A) 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、(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、及び (C) pKa が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記塩 (C) が下記一般式 (I) で表される塩である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 1 3】



40

上記一般式 (I) 中、A⁻ は pKa が - 2 以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、B⁺ は有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合している。

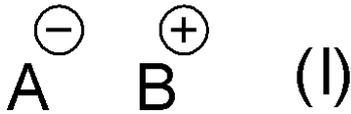
【請求項 12】

(A) 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、(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、及び (C) pKa が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

50

前記塩 (C) が下記一般式 (I) で表される塩である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 1 4】



上記一般式 (I) 中、 A^- は pKa が -2 以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^+ はホスホニウムカチオンである有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合していてもよい。

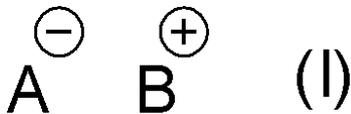
【請求項 1 3】

(A) 酸の作用により極性が增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、(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、及び (C) pKa が -2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記塩 (C) が下記一般式 (I) で表される塩であり、

前記樹脂 (A) が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生することにより極性が增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である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (但し、下記レジスト組成物 1 及び 2 を除く)。

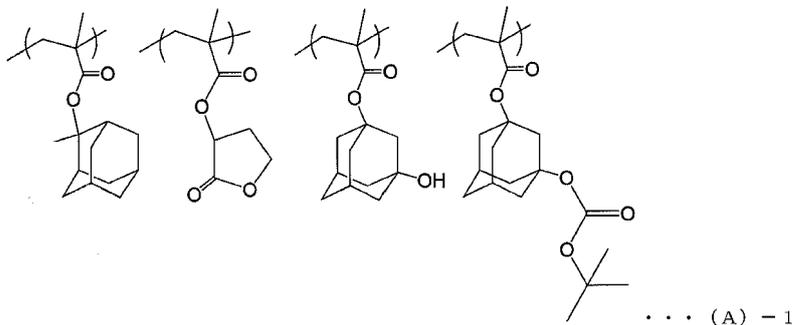
【化 1 1 5】



上記一般式 (I) 中、 A^- は pKa が -2 以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^+ は有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合していてもよい。

レジスト組成物 1：下記繰り返し単位を有する高分子化合物 (A) - 1、下記化合物 (B) - 3、下記化合物 (C) - 1 2、下記化合物 (E) - 1、下記繰り返し単位を有する高分子化合物 (F) - 1 及び下記化合物 (S) - 1 を含有するレジスト組成物

【化 1 1 6】



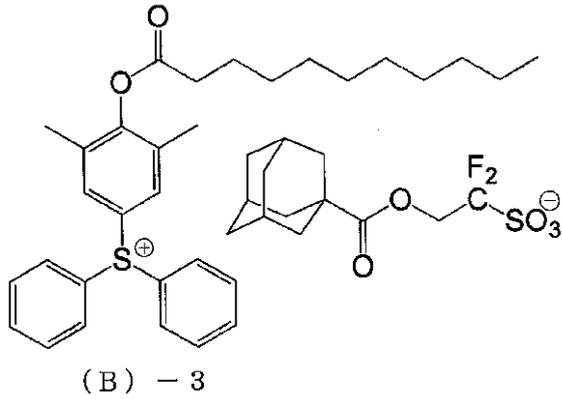
10

20

30

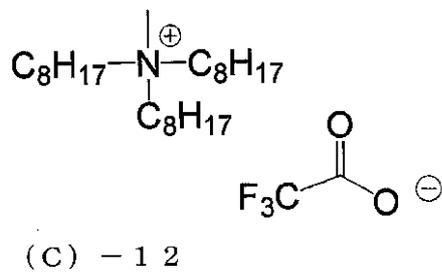
40

【化 1 1 7】



10

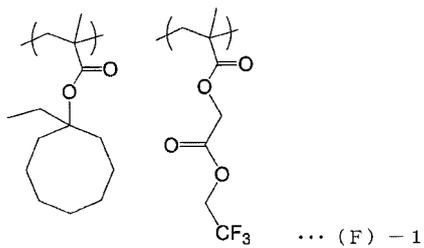
【化 1 1 8】



20

(E) - 1 : サリチル酸

【化 1 1 9】



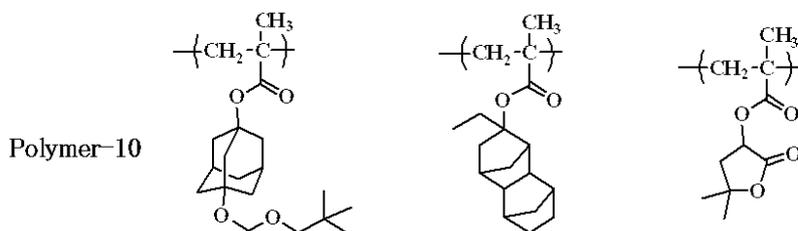
30

化合物 (S) - 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/シクロヘキサノン = 90 / 10 (質量比) の混合溶剤

レジスト組成物 2 : 下記繰り返し単位を有するベース樹脂 Polymer - 10、下記繰り返し単位を有する高分子添加剤 PA - 5、下記光酸発生剤 PAG - 2、下記クエンチャー Q - 4、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びシクロヘキサノンを含むレジスト組成物

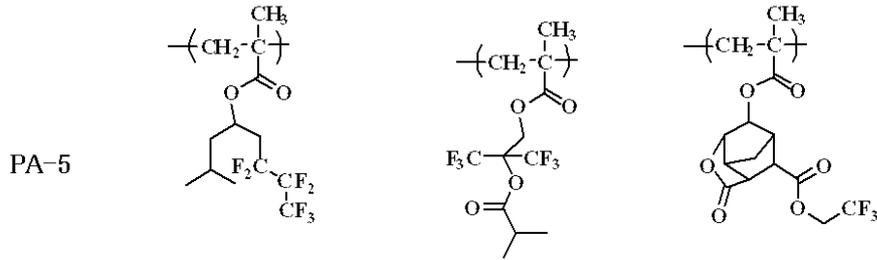
40

【化 1 2 0】



50

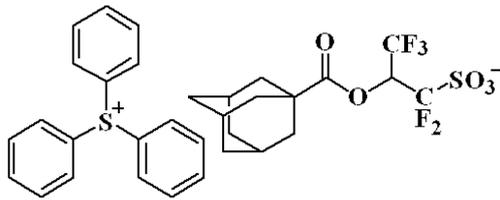
【化 1 2 1】



10

【化 1 2 2】

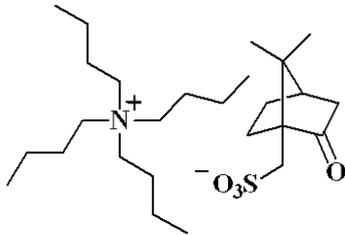
PAG-2



20

【化 1 2 3】

Q-4



30

【請求項 1 4】

前記有機カチオン B⁺ が芳香族構造を有さない有機カチオンである、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 1 5】

前記有機カチオン B⁺ がアンモニウムカチオン又はスルホニウムカチオンである、請求項 1 1 又は 1 3 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 1 6】

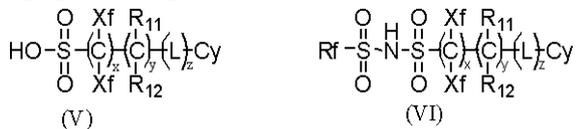
前記樹脂 (A) が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生することにより極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂である、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

40

【請求項 1 7】

前記化合物 (B) が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (V) 又は (VI) で表される有機酸を発生する化合物である、請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 2 4】



50

上記一般式中、

X_f は、各々独立に、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_{11} 及び R_{12} 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。

L は、各々独立に、2価の連結基を表す。

C_y は、環状の有機基を表す。

R_f は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1 ~ 20 の整数を表す。

y は、0 ~ 10 の整数を表す。

z は、0 ~ 10 の整数を表す。

10

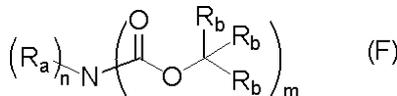
【請求項18】

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記樹脂(A)とは異なる、疎水性樹脂(D)を更に含有する、請求項11~17のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項19】

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、下記一般式(F)で表される化合物を含有する、請求項11~18のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化125】



20

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

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

30

少なくとも2つの 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。

【請求項20】

請求項11~19のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されるレジスト膜。

【請求項21】

請求項1~10のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターン形成方法、それに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びレジスト膜、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。より詳細には、本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶及び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感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びレジスト膜、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。特に、本発明は、波長が300nm以下の遠紫外線光を光源とするArF露

50

光装置及びA r F液浸式投影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感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及びレジスト膜、並びに電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

K r F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べく、化学増幅を利用したパターン形成方法が用いられている。例えば、ポジ型の化学増幅法では、まず、露光部に含まれる光酸発生剤が、光照射により分解して酸を発生する。そして、露光後のベーク（P E B : P o s t E x p o s u r e B a k e）過程等において、発生した酸の触媒作用により、感光性組成物に含まれるアルカリ不溶性の基をアルカリ可溶性の基に変化させる。その後、例えばアルカリ溶液を用いて、現像を行う。これにより、露光部を除去して、所望のパターンを得る。

10

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。例えば、このアルカリ現像液として、2.38質量% T M A H（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ために、露光光源の短波長化及び投影レンズの高開口数（高N A）化が進み、現在では、193nmの波長を有するA r F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。解像力を更に高める技術として、投影レンズと試料との間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）を満たす方法（即ち、液浸法）が提唱されている。また、更に短い波長（13.5nm）の紫外光で露光を行なうE U Vリソグラフィも提唱されている。

20

【0004】

例えば、上記ポジ型の化学増幅法において、微細パターン形成に使用されるレジスト組成物の性能を向上させる目的で、より具体的には、解像性の向上、パターン形状の改良の目的で、弱酸塩を使用する技術が提案されている（例えば特許文献1～4参照）。

【0005】

しかしながら、ポジ型の画像形成方法では、孤立のラインやドットパターンは良好に形成できるが、孤立のスペースや微細なホールパターンを形成した場合には、パターンの形状が劣化しやすい。

30

【0006】

また近年では、有機溶剤を含んだ現像液（有機系現像液）を用いたパターン形成方法も開発されつつある（例えば、特許文献5及び6参照）。例えば、特許文献5及び6には、基板上に、活性光線又は放射線の照射により、有機系現像液に対する溶解度が減少するレジスト組成物を塗布する工程、露光工程、及び有機系現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法が開示されている。これらの方法によると、高精度な微細パターンを安定的に形成することが可能になるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2005-17409号公報

【特許文献2】特開2009-276404号公報

【特許文献3】特開2010-160446号公報

【特許文献4】特開2006-160447号公報

【特許文献5】特開2011-123469号公報

【特許文献6】国際公開2011/122336号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、有機溶剤を含んだ現像液を用いた、上記従来のパターン形成方法によっ

40

50

て、良好なパターン形状は得られるようになってはきているものの、近年、例えば、ホールパターンの微細化のニーズが急激に高まっており、レジスト組成物に対しても、更なる性能向上が求められているのが、実状である。

【0009】

本発明の目的は、上記背景を鑑みてなされたものであり、孔径45nm以下のホールパターンなどの微細パターンの有機系現像液による形成において、局所的なパターン寸法の均一性（Local CDU、nm）及び露光ラチチュード（EL）に優れ、スカムの発生の低減に優れるパターン形成方法、それに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及びレジスト膜、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

< 1 >

(ア) 下記(A) ~ (C) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

(A) 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、

(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、及び

(C) pKaが-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩

20

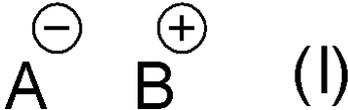
(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法であって、

前記塩(C)が下記一般式(I)で表される塩である、パターン形成方法。

【化126】



30

上記一般式(I)中、A⁻はpKaが-2以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、B⁺は有機カチオンを表す。A、Bは共有結合を介して結合している。

< 2 >

(ア) 下記(A) ~ (C) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

(A) 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、

(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、及び

(C) pKaが-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩

40

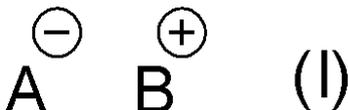
(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法であって、

前記塩(C)が下記一般式(I)で表される塩である、パターン形成方法。

【化127】



50

上記一般式 (I) 中、 A^- は pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^+ はスルホニウムカチオン又はホスホニウムカチオンである有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合していてもよい。

< 3 >

(ア) 下記 (A) ~ (C) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (但し、下記レジスト組成物 1 及び 2 を除く) によって膜を形成する工程、

(A) 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、

(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、及び

(C) pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩

(イ) 該膜を露光する工程、及び

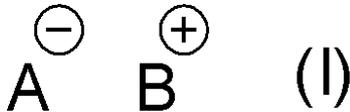
(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法であって、

前記塩 (C) が下記一般式 (I) で表される塩であり、

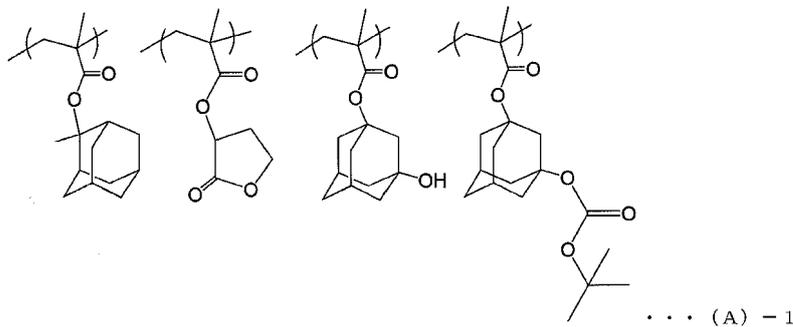
前記樹脂 (A) が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生することにより極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂である、パターン形成方法。

【化 1 2 8】



上記一般式 (I) 中、 A^- は pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^+ は有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合していてもよい。
レジスト組成物 1 : 下記繰り返し単位を有する高分子化合物 (A) - 1、下記化合物 (B) - 3、下記化合物 (C) - 1 2、下記化合物 (E) - 1、下記繰り返し単位を有する高分子化合物 (F) - 1 及び下記化合物 (S) - 1 を含有するレジスト組成物

【化 1 2 9】



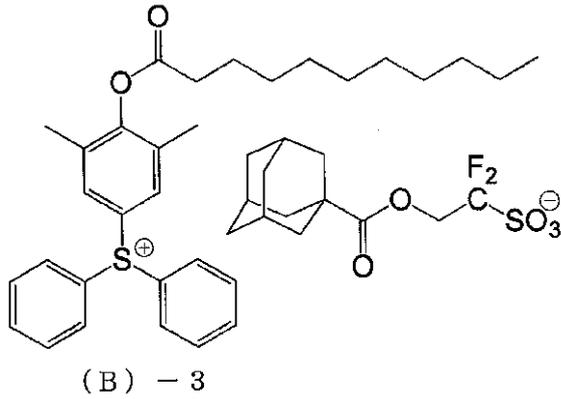
10

20

30

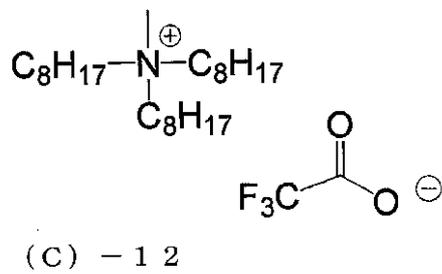
40

【化130】



10

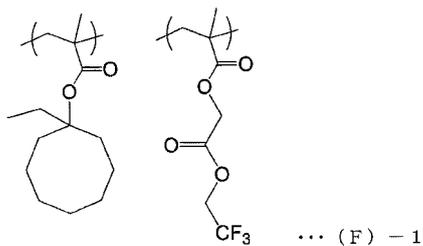
【化131】



20

(E) - 1 : サリチル酸

【化132】



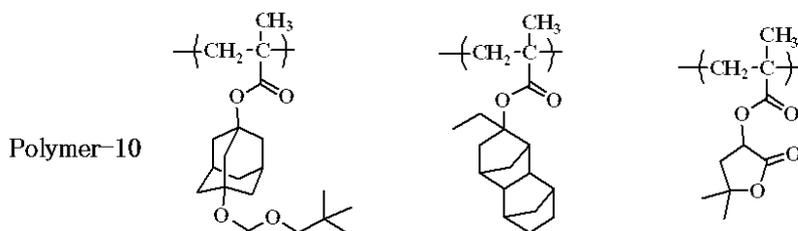
30

化合物 (S) - 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/シクロヘキサノン = 90 / 10 (質量比) の混合溶剤

レジスト組成物 2 : 下記繰り返し単位を有するベース樹脂 Polymer - 10、下記繰り返し単位を有する高分子添加剤 PA - 5、下記光酸発生剤 PAG - 2、下記クエンチャー Q - 4、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びシクロヘキサノンを含むレジスト組成物

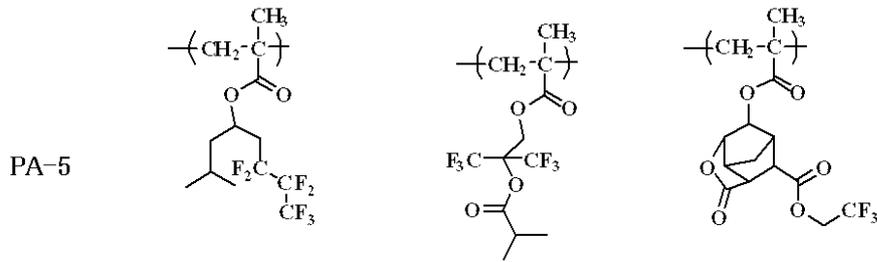
40

【化133】



50

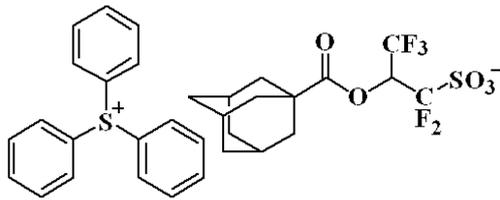
【化 1 3 4】



10

【化 1 3 5】

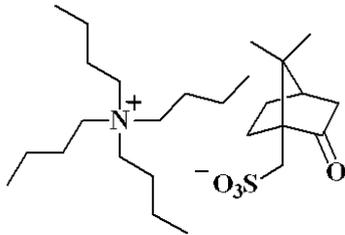
PAG-2



20

【化 1 3 6】

Q-4



30

< 4 >

前記有機カチオン B⁺ が芳香族構造を有さない有機カチオンである、< 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

< 5 >

前記有機カチオン B⁺ がアンモニウムカチオン又はスルホニウムカチオンである、< 1 > 又は < 3 > に記載のパターン形成方法。

< 6 >

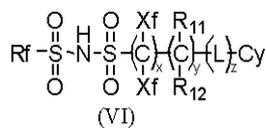
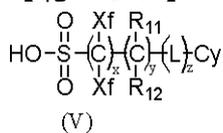
前記樹脂 (A) が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生することにより極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂である、< 1 > 又は < 2 > に記載のパターン形成方法。

40

< 7 >

前記化合物 (B) が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (V) 又は (VI) で表される有機酸を発生する化合物である、< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【化 1 3 7】



50

上記一般式中、

X_f は、各々独立に、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_{11} 及び R_{12} 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。

L は、各々独立に、2価の連結基を表す。

C_y は、環状の有機基を表す。

R_f は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1 ~ 20の整数を表す。

y は、0 ~ 10の整数を表す。

z は、0 ~ 10の整数を表す。

< 8 >

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記樹脂(A)とは異なる、疎水性樹脂(D)を更に含有する、< 1 > ~ < 7 >のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

< 9 >

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、< 1 > ~ < 8 >のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

< 10 >

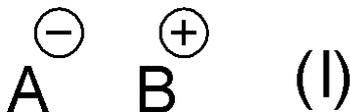
前記工程(イ)における露光が液浸露光である、< 1 > ~ < 9 >のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

< 11 >

(A)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、(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、及び(C) pK_a が - 2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記塩(C)が下記一般式(I)で表される塩である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化138】



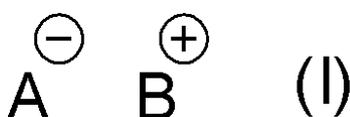
上記一般式(I)中、 A^{\ominus} は pK_a が - 2以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^{\oplus} は有機カチオンを表す。A、Bは共有結合を介して結合している。

< 12 >

(A)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、(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、及び(C) pK_a が - 2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記塩(C)が下記一般式(I)で表される塩である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化139】



上記一般式(I)中、 A^{\ominus} は pK_a が - 2以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^{\oplus} はホスホニウムカチオンである有機カチオンを表す。A、Bは共有結合を介して結合していてもよい。

10

20

30

40

50

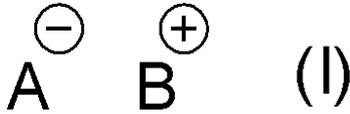
< 1 3 >

(A) 酸の作用により極性が增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、(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、及び(C) pKaが-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記塩(C)が下記一般式(I)で表される塩であり、

前記樹脂(A)が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生することにより極性が增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である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物(但し、下記レジスト組成物1及び2を除く)。

【化140】

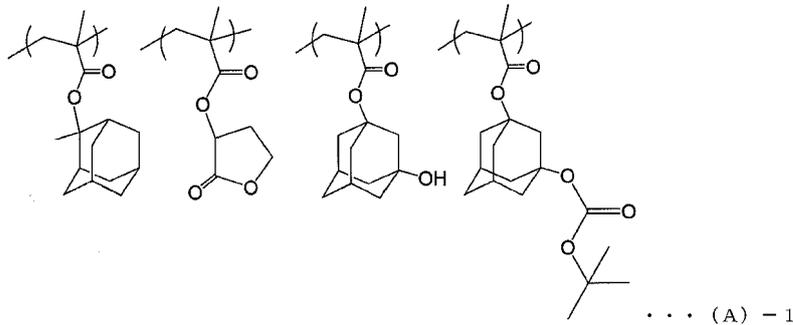


10

上記一般式(I)中、 A^{-} はpKaが-2以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^{+} は有機カチオンを表す。A、Bは共有結合を介して結合していてもよい。

レジスト組成物1：下記繰り返し単位を有する高分子化合物(A)-1、下記化合物(B)-3、下記化合物(C)-12、下記化合物(E)-1、下記繰り返し単位を有する高分子化合物(F)-1及び下記化合物(S)-1を含有するレジスト組成物

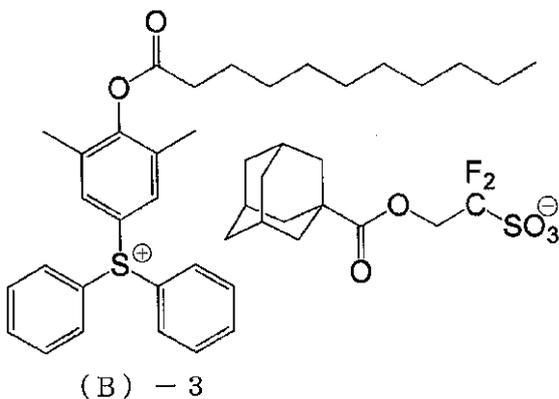
【化141】



20

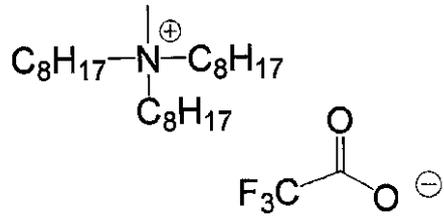
30

【化142】



40

【化143】

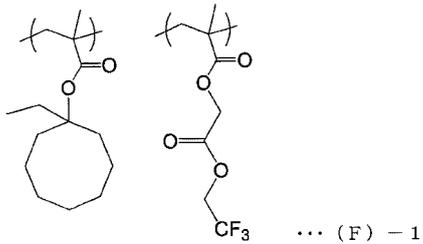


(C) - 1 2

10

(E) - 1 : サリチル酸

【化144】



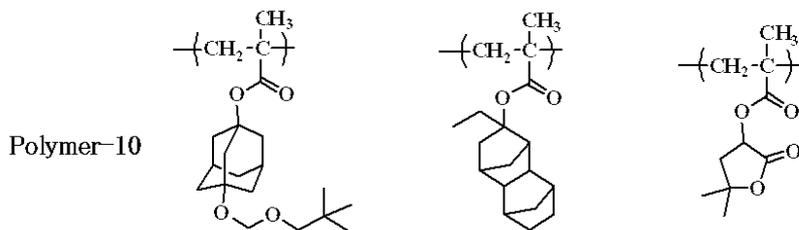
... (F) - 1

20

化合物 (S) - 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/シクロヘキサノン = 90 / 10 (質量比) の混合溶剤

レジスト組成物 2 : 下記繰り返し単位を有するベース樹脂 Polymer - 10、下記繰り返し単位を有する高分子添加剤 PA - 5、下記光酸発生剤 PAG - 2、下記クエンチャー Q - 4、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びシクロヘキサノンを含むレジスト組成物

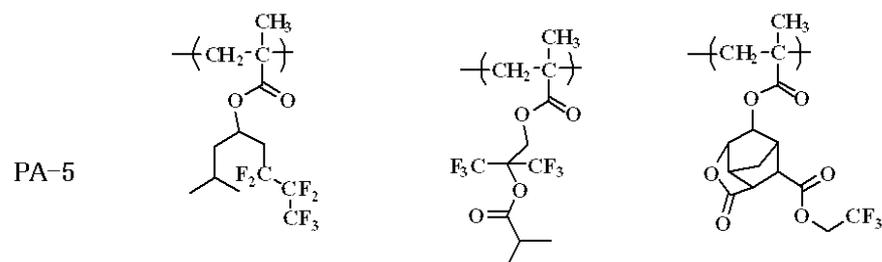
【化145】



Polymer-10

30

【化146】

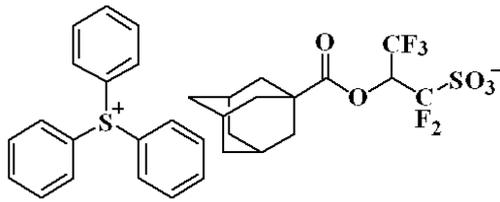


PA-5

40

【化 1 4 7】

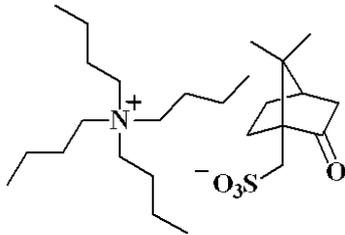
PAG-2



10

【化 1 4 8】

Q-4



20

< 1 4 >

前記有機カチオン B⁺ が芳香族構造を有さない有機カチオンである、< 1 1 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 1 5 >

前記有機カチオン B⁺ がアンモニウムカチオン又はスルホニウムカチオンである、< 1 1 > 又は < 1 3 > に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 1 6 >

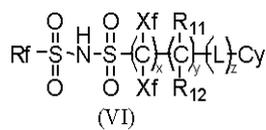
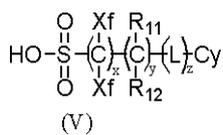
前記樹脂 (A) が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生することにより極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂である、< 1 1 > 又は < 1 2 > に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

30

< 1 7 >

前記化合物 (B) が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (V) 又は (VI) で表される有機酸を発生する化合物である、< 1 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 4 9】



40

上記一般式中、

Xf は、各々独立に、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。

R₁₁ 及び R₁₂ 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。

L は、各々独立に、2 価の連結基を表す。

Cy は、環状の有機基を表す。

Rf は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1 ~ 20 の整数を表す。

y は、0 ~ 10 の整数を表す。

50

z は、0 ~ 10 の整数を表す。

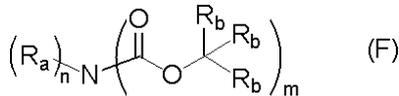
< 18 >

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記樹脂(A)とは異なる、疎水性樹脂(D)を更に含有する、< 11 > ~ < 17 >のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 19 >

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、下記一般式(F)で表される化合物を含有する、< 11 > ~ < 18 >のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化125】



10

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

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

20

少なくとも2つの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。

< 20 >

< 11 > ~ < 19 >のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されるレジスト膜。

< 21 >

< 1 > ~ < 10 >のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

30

本発明は上記の< 1 > ~ < 21 >に関するものであるが、以下、その他の事項についても記載した。

〔1〕

(ア) 下記(A) ~ (C)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

(A) 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、

(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、及び

(C) pK_aが-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩

40

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

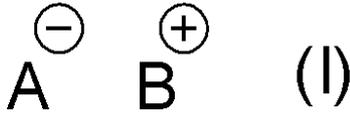
を有するパターン形成方法。

〔2〕

前記塩(C)が下記一般式(I)で表される塩である、〔1〕に記載のパターン形成方法。

【0011】

【化 1】



【0012】

上記一般式 (I) 中、 A^- は pK_a が -2 以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^+ は有機カチオンを表す。A、B は共有結合を介して結合していてもよい。

〔3〕

前記有機カチオン B^+ が芳香族構造を有さない有機カチオンである、〔2〕に記載のパターン形成方法。

〔4〕

前記有機カチオン B^+ がアンモニウムカチオン又はスルホニウムカチオンである、〔2〕又は〔3〕に記載のパターン形成方法。

〔5〕

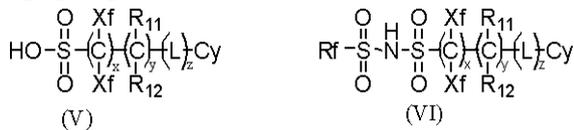
前記樹脂 (A) が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生することにより極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂である、〔1〕～〔4〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

〔6〕

前記化合物 (B) が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (V) 又は (VI) で表される有機酸を発生する化合物である、〔1〕～〔5〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【0013】

【化 2】



【0014】

上記一般式中、

Xf は、各々独立に、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_{11} 及び R_{12} 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。

L は、各々独立に、2 価の連結基を表す。

Cy は、環状の有機基を表す。

Rf は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1～20 の整数を表す。

y は、0～10 の整数を表す。

z は、0～10 の整数を表す。

〔7〕

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記樹脂 (A) とは異なる、疎水性樹脂 (D) を更に含有する、〔1〕～〔6〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

〔8〕

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、〔1〕～〔7〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

〔9〕

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

〔10〕

〔1〕～〔9〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を併せられる感活性光線性又

10

20

30

40

50

は感放射線性樹脂組成物。

〔 1 1 〕

〔 1 0 〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されるレジスト膜。

〔 1 2 〕

〔 1 〕～〔 9 〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔 1 3 〕

〔 1 2 〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

【 0 0 1 5 〕

本発明は、更に、下記の構成であることが好ましい。

〔 1 4 〕

前記樹脂 (D) が、フッ素原子及び / 又は珪素原子を含有する樹脂である、上記〔 7 〕に記載のパターン形成方法。

〔 1 5 〕

前記樹脂 (D) が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない樹脂である、上記〔 7 〕に記載のパターン形成方法。

〔 1 6 〕

前記工程 (イ) における露光が A r F 露光である、上記〔 1 〕～〔 9 〕、〔 1 4 〕及び〔 1 5 〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

〔 1 7 〕

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 〕～〔 9 〕及び〔 1 4 〕～〔 1 6 〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

〔 1 8 〕

有機溶剤現像用の化学増幅型のレジスト組成物である、上記〔 1 0 〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔 1 9 〕

液浸露光用である、上記〔 1 0 〕及び〔 1 8 〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 〕

本発明によれば、孔径 4 5 n m 以下のホールパターンなどの微細パターンの有機系現像液による形成において、局所的なパターン寸法の均一性及び露光ラチチュードに優れ、スカム発生の低減に優れるパターン形成方法、それに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及びレジスト膜、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 〕

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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 (E B) 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。

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、E U V 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。

【 0 0 1 8 〕

10

20

30

40

50

本発明のパターン形成方法は、
(ア) 下記(A)～(C)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

(A) 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、

(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、及び

(C) pK_a が-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程を有する。

【0019】

上記の本発明のパターン形成方法によって、孔径45nm以下のホールパターンなどの微細パターンの有機系現像液による形成において、局所的なパターン寸法の均一性及び露光ラチチュードに優れ、スカム発生の低減に優れる理由は定かではないが以下のように推定される。

【0020】

一般に、有機溶剤を含む現像液を用いるネガ型パターン形成方法は、露光部と未露光部との現像液に対する溶解コントラストが低く、パターン境界部が部分的に溶解してしまい、局所的なパターン寸法の均一性及び露光ラチチュードが悪化しやすい。

露光部で発生した酸が未露光部に拡散し、未露光部においても、樹脂と酸との反応が起こると、上記溶解コントラストを低下することから、このような未露光部における酸を捕捉するために、化学増幅型レジスト組成物は、通常、塩基性化合物を含有している。

しかしながら、塩基性化合物は一般に揮発性が高く、特に、製膜後、露光工程の前の前加熱工程(Prebake)等によりレジスト膜の最表層に存在する塩基性化合物が揮発により消失し易く、前記最表層の未露光部における酸の捕捉が不十分となり、局所的なパターン寸法の均一性及び露光ラチチュードが悪化し易い。また、最表層付近の有機系現像液に対するレジスト膜の溶解性が悪化しスカムが発生し易くなる。

【0021】

これに対し、本発明における塩(C)は揮発性が低く、前記最表層においても揮発による塩(C)の消失が起こり難く、局所的なパターン寸法の均一性及び露光ラチチュードを良好に保つことができ、かつスカムの発生も抑制することができるものと考えられる。

なお、塩(C)は pK_a が-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有する塩であることにより、化合物(B)から発生した酸を、緩衝作用により捕捉する機能を発揮することができる。

【0022】

ところで、上記したように、ポジ型の画像形成方法により、微細なホールパターンを形成した場合には、パターンの形状が劣化しやすく、超微細(例えば、スペース幅又は孔径が45nm以下)のパターンを形成することは、実質、不可能である。これは、ポジ型の画像形成方法でこのような微細パターンを形成する場合には、スペース部又はホール部を形成しようとする領域が露光部となるが、超微細な領域を露光して解像することは、光学上、ほぼ不可能であるためである。

【0023】

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。

【0024】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

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。

【 0 0 2 6 】

また、樹脂(A)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。よって、本発明のパターン形成方法は、(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。

【 0 0 2 7 】

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。

【 0 0 2 8 】

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。

【 0 0 2 9 】

本発明のレジスト膜は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成される膜であり、例えば、基材に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布することにより形成される膜である。

【 0 0 3 0 】

以下、本発明で使用し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物について説明する。

また、本発明は以下に説明する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関するものでもある。

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、特にレジスト膜に超微細のスペース幅又は孔径(例えば、45nm以下)を有するパターンを形成する場合においては、ネガ型の現像(露光されると現像液に対して溶解性が減少し、露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像)に用いられる。即ち、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を用いた現像に用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とすることができる。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ネガ型のレジスト組成物(即ち、有機溶剤現像用のレジスト組成物)であることが、特に高い効果を得ることができることから好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

【 0 0 3 1 】

[1] 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(A)

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる、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(以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂(A)」ともいう)は、極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する樹脂である。

樹脂(A)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、酸分解性基を有する樹脂を挙げることができる。

なお、この樹脂(A)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。

【 0 0 3 2 】

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、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、スルホン酸基、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

10

20

30

40

50

ルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

【0033】

好ましい極性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、アルコール性水酸基などが挙げられる。

本発明において、アルコール性ヒドロキシル基(以下、アルコール性水酸基ということもある。)とは、炭化水素基に結合したヒドロキシル基(水酸基)であって、芳香環上に直接結合したヒドロキシル基(フェノール性水酸基)や 位炭素(ヒドロキシル基が結合する炭素原子)がフッ素原子で置換された脂肪族アルコールにおけるヒドロキシル基以外のヒドロキシル基をいい、典型的には pKa が 12 以上 20 以下のヒドロキシル基を表す。

10

本発明において、樹脂(A)が、酸の作用によりアルコール性水酸基が発生すること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であることが好ましい。

【0034】

極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造は、(i)酸の作用により分解してカルボキシル基を発生する、下記一般式(a)で表される構造、

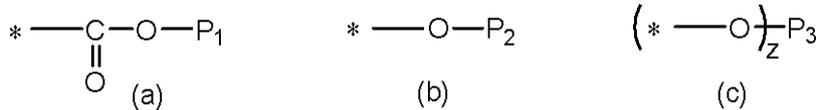
(ii)酸の作用により分解して1個のアルコール性水酸基を発生する、下記一般式(b)で表される構造、又は

(iii)酸の作用により分解して2個又は3個のアルコール性水酸基を発生する、下記一般式(c)で表される構造であることが好ましい。

20

【0035】

【化3】



【0036】

式中、P₁及びP₂は、それぞれ独立して、酸の作用により分解し脱離する1価の基を表す。

P₃は、酸の作用により分解し脱離するz価の基を表す。zは2又は3を表す。

30

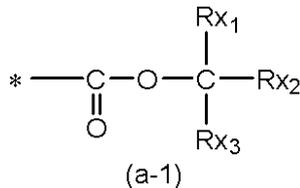
*は前記樹脂の主鎖又は側鎖に連結する結合手を表す。

【0037】

上記構造(i)は、下記一般式(a-1)で表される基であることが好ましい。

【0038】

【化4】



40

【0039】

式中、Rx₁~Rx₃は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。

Rx₁とRx₂とが結合して、環を形成してもよい。

*は前記樹脂の主鎖又は側鎖に連結する結合手を表す。

【0040】

Rx₁~Rx₃としての1価の有機基は、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)であることが好ましい。

Rx₁~Rx₃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。

50

$R \times_1 \sim R \times_3$ 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炭素数 3 ~ 20 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炭素数 4 ~ 20 の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R \times_1$ と $R \times_2$ 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。

10

$R \times_1$ 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。

【0041】

$R \times_1 \sim R \times_3$ は、置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数 1 ~ 4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数 1 ~ 4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数 2 ~ 6）、アリアル基（炭素数 6 ~ 10）などが挙げられ、炭素数 8 以下が好ましい。

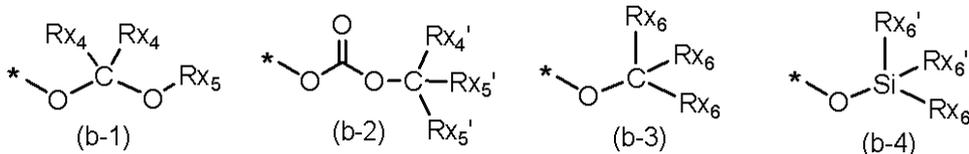
【0042】

上記構造 (ii) は、下記一般式 (b-1)、(b-2)、(b-3) 又は (b-4) で表される基であることが好ましく、下記一般式 (b-1) で表される基であることが更に好ましい。

20

【0043】

【化5】



【0044】

一般式 (b-1) 中、

$R \times_4$ は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 $R \times_4$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

30

$R \times_5$ は、1 価の有機基を表す。 $R \times_4$ の一方と $R \times_5$ とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

【0045】

一般式 (b-2) 中、

$R \times_4'$ は、水素原子又は 1 価の有機基を表す。

$R \times_5'$ は、各々独立に、1 価の有機基を表す。 $R \times_5'$ は、互いに結合して、環を形成していてもよい。また、 $R \times_5'$ の一方と $R \times_4'$ とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

【0046】

一般式 (b-3) 中、

$R \times_6$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。2 つの $R \times_6$ は、互いに結合して、環を形成していてもよい。但し、3 つの前記 $R \times_6$ のうち 1 つ又は 2 つが水素原子である場合は、残りの前記 $R \times_6$ のうち少なくとも 1 つは、アリアル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。

一般式 (b-4) 中、

$R \times_6'$ は、各々独立に、1 価の有機基を表す。2 つの $R \times_6'$ は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

40

一般式 (b-1) ~ (b-4) 中、* は前記樹脂の主鎖又は側鎖に連結する結合手を表

50

す。

【0047】

$R \times_4$ 、 $R \times_4'$ は、上述した通り、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 $R \times_4$ 、 $R \times_4'$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

$R \times_4$ 、 $R \times_4'$ のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。 $R \times_4$ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、及び*n*-ブチル基が挙げられる。

$R \times_4$ 、 $R \times_4'$ のシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。シクロアルキル基の炭素数は、3~10であることが好ましく、4~8であることがより好ましい。 $R \times_4$ のシクロアルキル基としては、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、ノルボルニル基、及びアダマンチル基が挙げられる。

また、一般式(b-1)において、 $R \times_4$ の少なくとも一方は、1価の有機基であることが好ましい。このような構成を採用すると、特に高い感度を達成することができる。

$R \times_4$ 、 $R \times_4'$ としてのアルキル基、及び、シクロアルキル基は、更に置換基を有していても良く、このような置換基としては、例えば、 $R \times_1 \sim R \times_3$ が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げることができる。

【0048】

$R \times_5$ 、 $R \times_5'$ は、上述した通り、各々独立に、1価の有機基を表す。 $R \times_5$ 、 $R \times_5'$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。これらアルキル基及びシクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、上記 $R \times_1 \sim R \times_3$ が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げることができる。

$R \times_5$ 、 $R \times_5'$ のアルキル基は、置換基を有していないか、又は、1つ以上のアリアル基及び/又は1つ以上のシリル基を置換基として有していることが好ましい。無置換アルキル基の炭素数は、1~20であることが好ましく、1~10であることがより好ましい。1つ以上のアリアル基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1~25であることが好ましい。

$R \times_5$ 、 $R \times_5'$ のアルキル基の具体例としては、例えば、 $R \times_4$ 、 $R \times_4'$ のアルキル基の具体例として説明したものを同様に挙げることができる。また、1つ以上のアリアル基により置換されたアルキル基におけるアリアル基としては、炭素数6~10のものが好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

1つ以上のシリル基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1~30であることが好ましい。また、 $R \times_5$ 、 $R \times_5'$ のシクロアルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、3~20であることが好ましく、3~15であることがより好ましい。

$R \times_5$ 、 $R \times_5'$ のシクロアルキル基の具体例としては、 $R \times_4$ 、 $R \times_4'$ のシクロアルキル基の具体例として説明したものを同様に挙げることができる。

【0049】

$R \times_6$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。但し、3つの $R \times_6$ のうち1つ又は2つが水素原子である場合は、残りの $R \times_6$ のうち少なくとも1つは、アリアル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 $R \times_6$ は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

$R \times_6$ としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アルケニル基、及びアルキニル基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、上記 $R \times_1 \sim R \times_3$ が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げることができる。

【0050】

$R \times_6$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、 $R \times_4$ 、 $R \times_4'$

10

20

30

40

50

のアルキル基及びシクロアルキル基で説明したものを同様に挙げるができる。特に、アルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、1～6であることが好ましく、1～3であることが好ましい。

【0051】

$R \times_6$ の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6～10のアリール基を挙げるができる。

$R \times_6$ のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基等の炭素数2～5のアルケニル基を挙げるができる。

$R \times_6$ としてのアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等の炭素数2～5のアルキニル基を挙げるができる。

$R \times_6$ ' 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であることが好ましく、アルキル基又はシクロアルキル基であることがより好ましく、アルキル基であることが更に好ましい。

$R \times_6$ ' についてのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の具体例及び好ましい例としては、 $R \times_4$ 、 $R \times_4$ ' について前述したアルキル基、シクロアルキル基及び $R \times_6$ について前述したアリール基と同様のものが挙げられる。

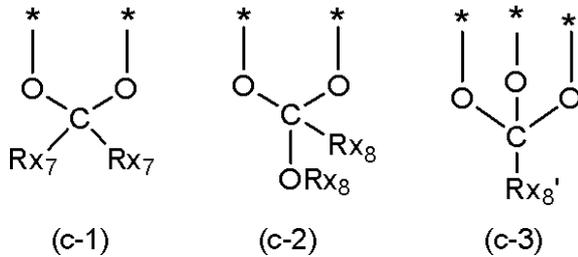
これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、上記 $R \times_1 \sim R \times_3$ が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げるができる。

【0052】

上記構造 (i i i) は、下記一般式 (c-1)、(c-2) 又は (c-3) で表される基であることが好ましい。

【0053】

【化6】



【0054】

一般式 (c-1) 中、 $R \times_7$ は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。

$R \times_7$ は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

【0055】

一般式 (c-2) 中、 $R \times_8$ は、各々独立に、1価の有機基を表す。

$R \times_8$ は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

【0056】

一般式 (c-3) 中、 $R \times_8$ ' は、1価の有機基を表す。

【0057】

一般式 (c-1) ~ (c-3) 中、* は前記樹脂の主鎖又は側鎖に連結する結合手を表す。

【0058】

$R \times_7$ は、上述した通り、水素原子又は1価の有機基を表す。 $R \times_7$ は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又は置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。

$R \times_7$ は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～10であり且つ置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。

10

20

30

40

50

$R \times_7$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、上記 $R \times_1 \sim R \times_3$ が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げるができる。

$R \times_7$ のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、例えば、 $R \times_4$ 、 $R \times_4'$ のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例として説明したものを同様に挙げるができる。

【0059】

$R \times_8$ 、 $R \times_8'$ は、上述した通り、水素原子又は1価の有機基を表す。 $R \times_8$ 、 $R \times_8'$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

$R \times_8$ 、 $R \times_8'$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、 $R \times_4$ 、 $R \times_4'$ のアルキル基及びシクロアルキル基で説明したものを同様に挙げるができる。

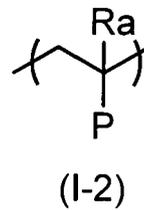
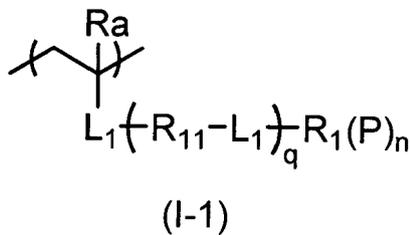
【0060】

樹脂(A)は、極性基が酸の作用により分解し脱離する上記の脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位(以下、酸分解性繰り返し単位(a)ともいう)を有することが好ましく、上記構造(i)~(iii)のいずれかを有する繰り返し単位を有することがより好ましい。

上記構造(i)~(iii)のいずれかを有する繰り返し単位としては、下記一般式(I-1)又は(I-2)で表される繰り返し単位を挙げるができる。

【0061】

【化7】



【0062】

式中、

$R a$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R a_2$ により表される基を表す。ここで、 $R a_2$ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

P は、上記構造(i)又は(ii)を表す。 P が複数存在する場合、複数の P は同じであっても異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。複数の P が互いに結合して環を形成する場合、結合された P は、上記構造(iii)を表してもよく、この場合、上記構造(iii)における上記一般式(c)の*は、 R_1 に連結する結合手を表す。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。

R_{11} は、2 価の有機基を表す。 R_{11} が複数存在する場合、複数の R_{11} は同じであっても異なってもよい。

n は、1 以上の整数を表す。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2 価の芳香環基を表す。 L_1 が複数存在する場合、複数の L_1 は同じであっても異なってもよい。

q は、 $-R_{11}-L_1-$ で表される基の繰り返し数を表し、0~3の整数を表す。

【0063】

$R a$ は、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R a_2$ により表される基を表す。

$R a$ のアルキル基の炭素数は6以下であることが好ましく、 $R a_2$ のアルキル基及びアシル基の炭素数は5以下であることが好ましい。 $R a$ のアルキル基、及び、 $R a_2$ のアルキル基及びアシル基は、置換基を有していてもよい。

R_aは、水素原子、炭素数が1～10のアルキル基、又は、炭素数が1～10のアルコキシアルキル基であることが好ましく、具体的には、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であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

【0064】

R₁は、(n+1)価の有機基を表す。R₁は、好ましくは、非芳香族性の炭化水素基である。この場合、R₁は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。R₁は、より好ましくは、脂環状炭化水素基である。

R₁としての鎖状炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。また、この鎖状炭化水素基の炭素数は、1～8であることが好ましい。例えば、鎖状炭化水素基がアルキレン基である場合、アルキレン基は、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基又はsec-ブチレン基であることが好ましい。

10

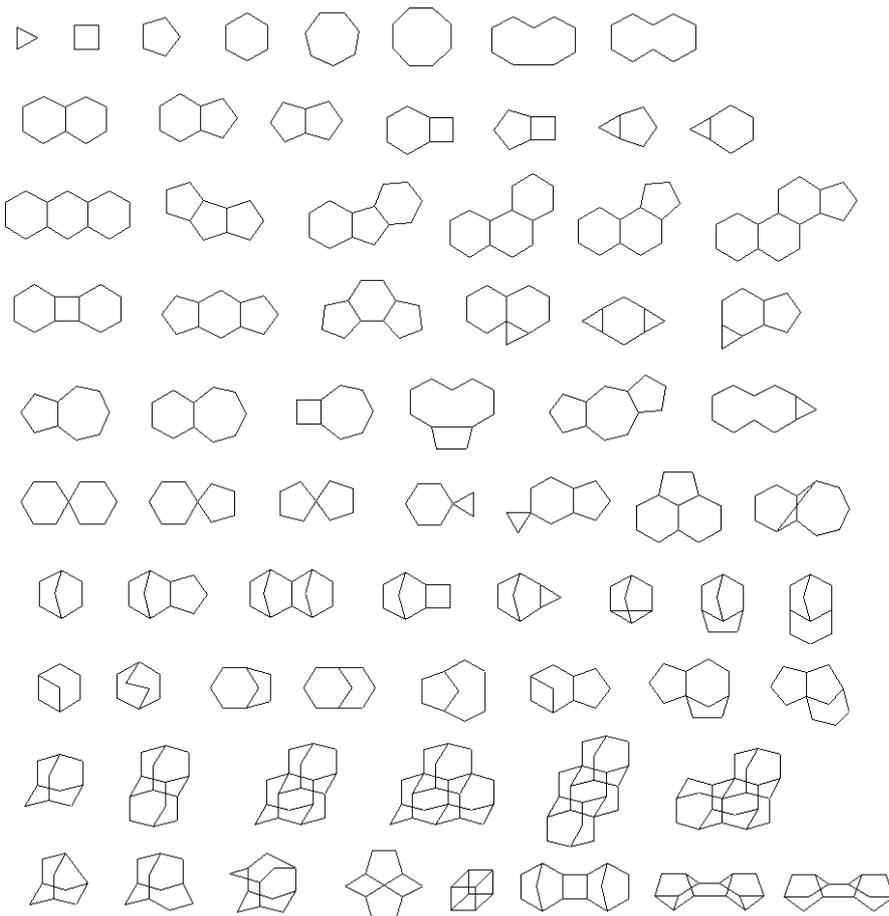
R₁としての脂環状炭化水素基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂環状炭化水素基は、例えば、モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ又はテトラシクロ構造を備えている。この脂環状炭化水素基の炭素数は、通常は5以上であり、6～30であることが好ましく、7～25であることがより好ましい。

この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えるものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基(-CH₂-)は、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、カルボニル基[-C(=O)-]、スルホニル基[-S(=O)₂-]、スルフィニル基[-S(=O)-]、又はイミノ基[-N(R)-] (Rは水素原子若しくはアルキル基)によって置換されていてもよい。

20

【0065】

【化8】



30

40

【0066】

50

例えば、 R_1 がシクロアルキレン基である場合、 R_1 は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロドデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロドデカニレン基であることが好ましく、アダマンチレン基、ノルボルニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、テトラシクロドデカニレン基又はトリシクロデカニレン基であることがより好ましい。

【0067】

R_1 の非芳香族性の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、及びアルコキシ基が挙げられる。

10

【0068】

R_{11} の 2 価の有機基の詳細は、 R_1 としての $(n + 1)$ 価の有機基において、 $n = 1$ の場合、すなわち、2 価の有機基の場合と同様であり、具体例も同様である。

【0069】

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す（これらの連結基において左側の“-”が、樹脂の主鎖に接続することを意味する）。ここで、 Ar は、2 価の芳香環基を表し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基等の炭素数 6 ~ 10 の 2 価の芳香環基であることが好ましい。 L_1 は、好ましくは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-Ar-$ により表される連結基であり、より好ましくは $-COO-$ 又は $-CONH-$ により表される連結基である。

20

【0070】

n は、1 以上の整数である。 n は、1 ~ 3 の整数であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。また、 n を 2 以上とすると、有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることが可能となる。これにより、解像力をより向上させるとともに、 LWR をより低減することができる。

q は、 $-R_1-L_1-$ で表される基の繰り返し数を表し、0 ~ 3 の整数を表す。 q は 0 ~ 2 の整数が好ましく、0 又は 1 がより好ましい。

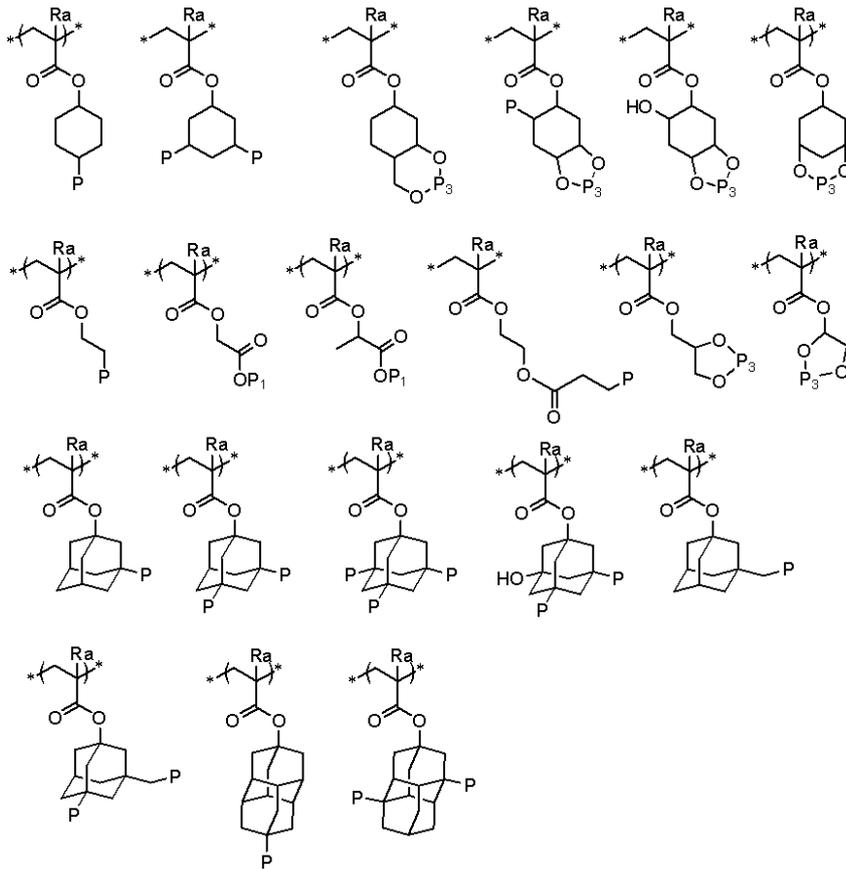
30

【0071】

以下に、酸分解性繰り返し単位 (a) の具体例を示す。なお、具体例中、 R_a 及び P は、一般式 $(I-1)$ 又は $(I-2)$ における R_a 及び P と同義である。 P_1 は、上記一般式 (a) における P_1 と同義である。 P_3 は、上記一般式 (c) において z が 2 の場合の P_3 と同義である。

【0072】

【化 9】



10

20

【0073】

酸分解性繰り返し単位 (a) における酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等もまた、好適に挙げることができる。

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

30

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。

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

【0074】

樹脂 (A) が含有し得る、酸分解性繰り返し単位 (a) としては、下記一般式 (a1) 又は (a2) で表される繰り返し単位が好ましい。

【0075】

40

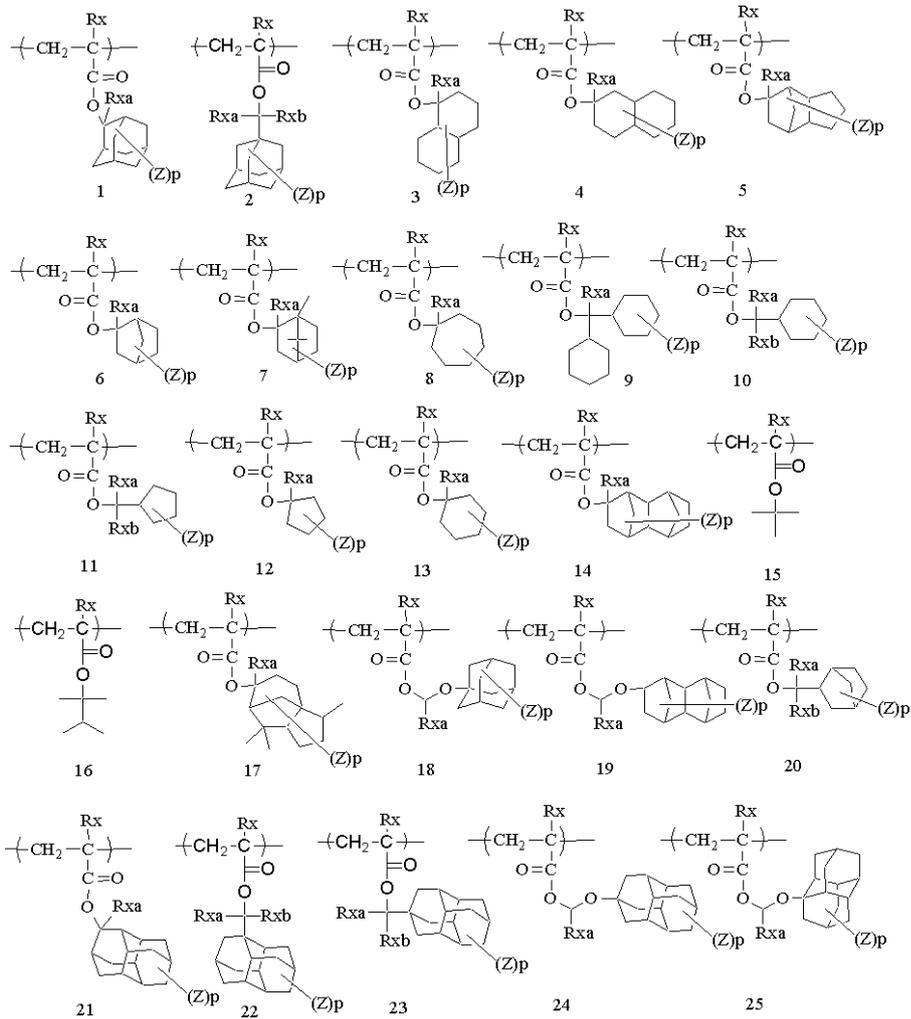
具体例中、 R^1 、 R^{10} 、 R_x 、 X_{a1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は C_2H_5OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。 p は0又は正の整数を表す。 Z の具体例及び好ましい例は、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基自体、又は、これらの少なくとも1つを有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。より好ましくは水酸基を有する分岐状アルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。 Z が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。

Meはメチル基を表す。

10

【0080】

【化11】



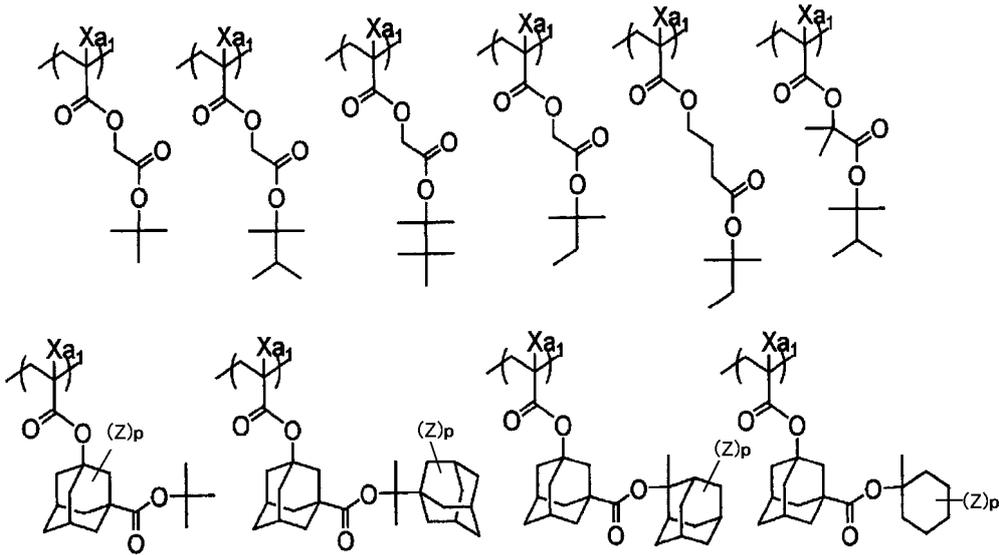
20

30

【0081】

40

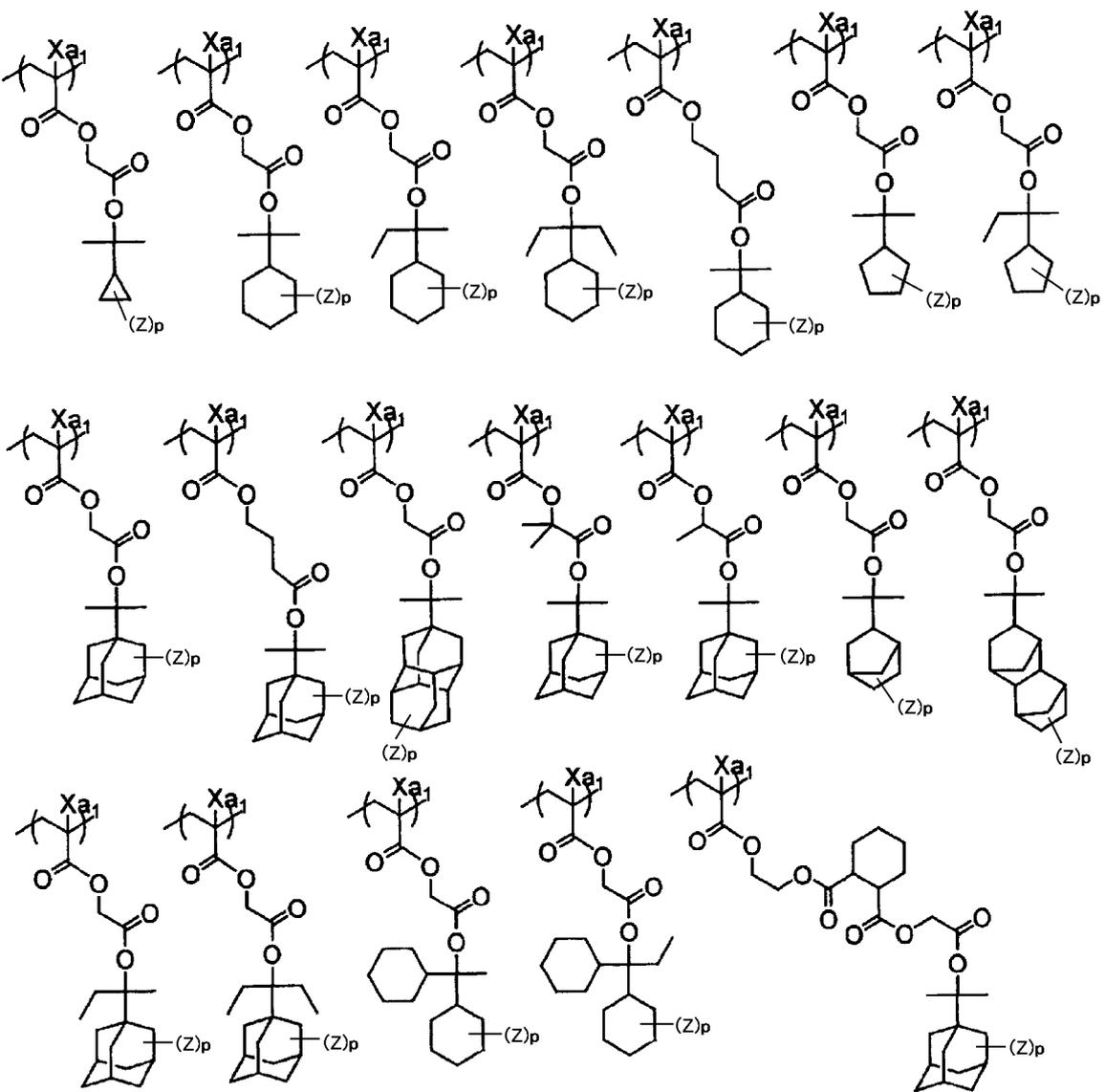
【化12】



10

【0082】

【化13】



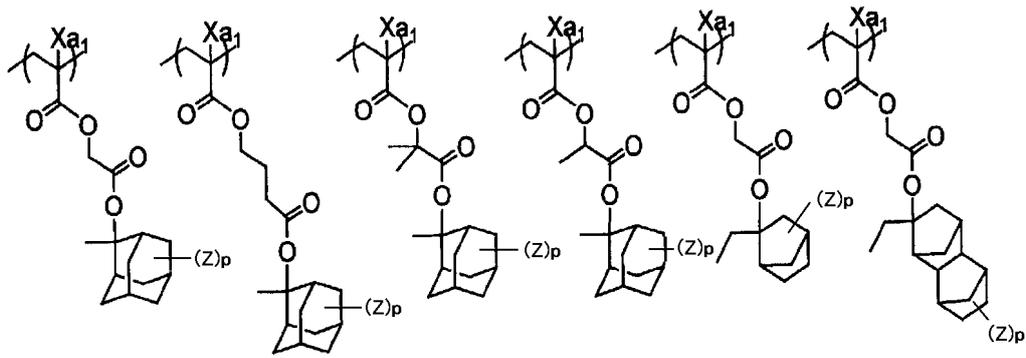
20

30

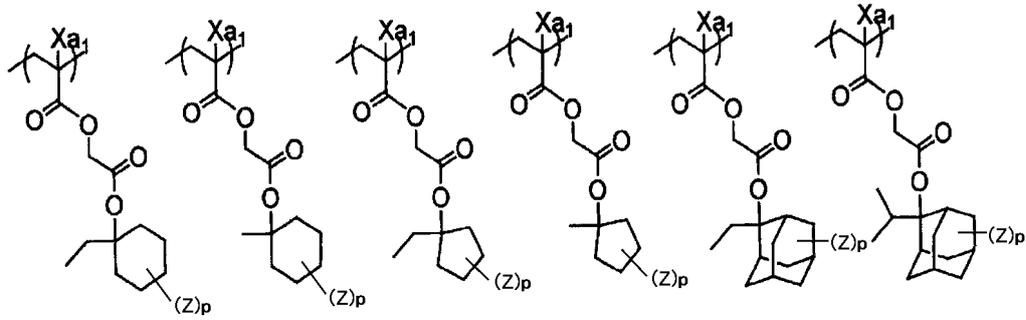
40

【0083】

【化14】



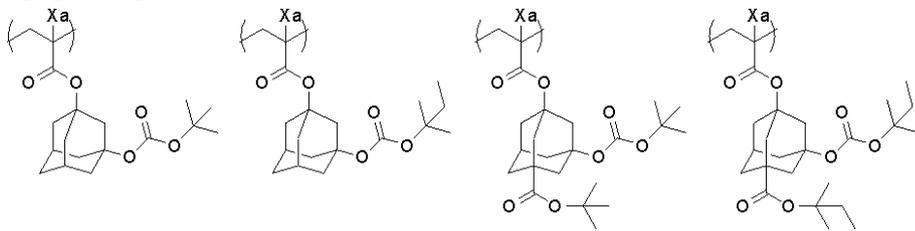
10



20

【0084】

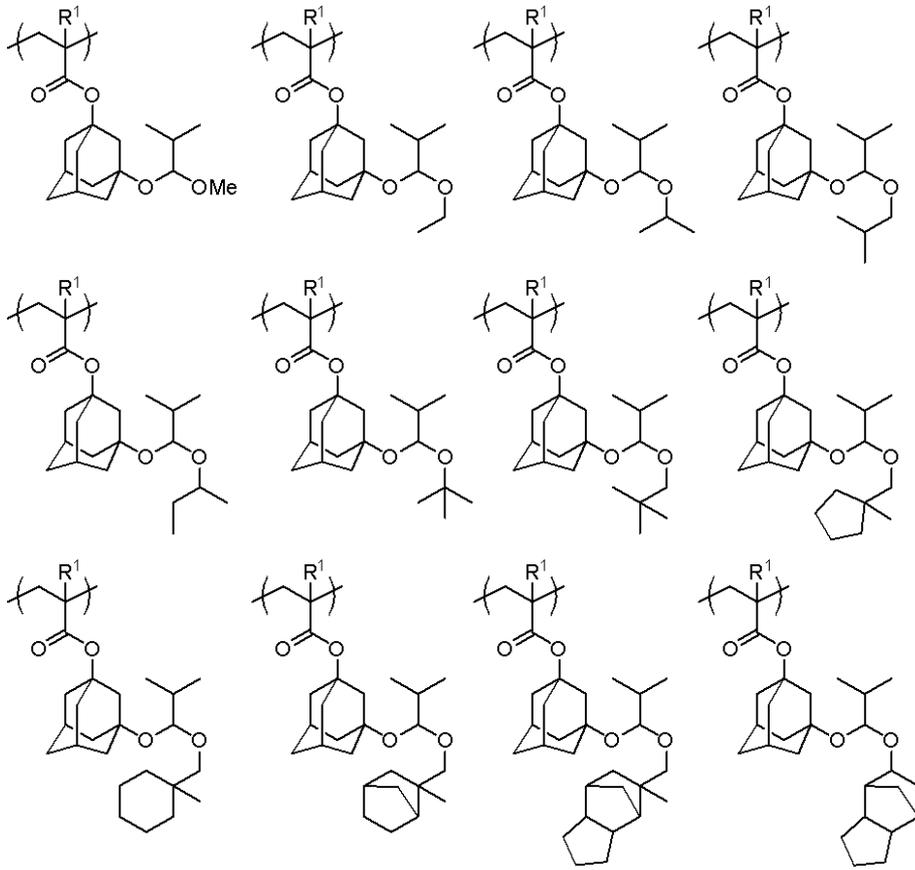
【化15】



【0085】

30

【化 1 6】

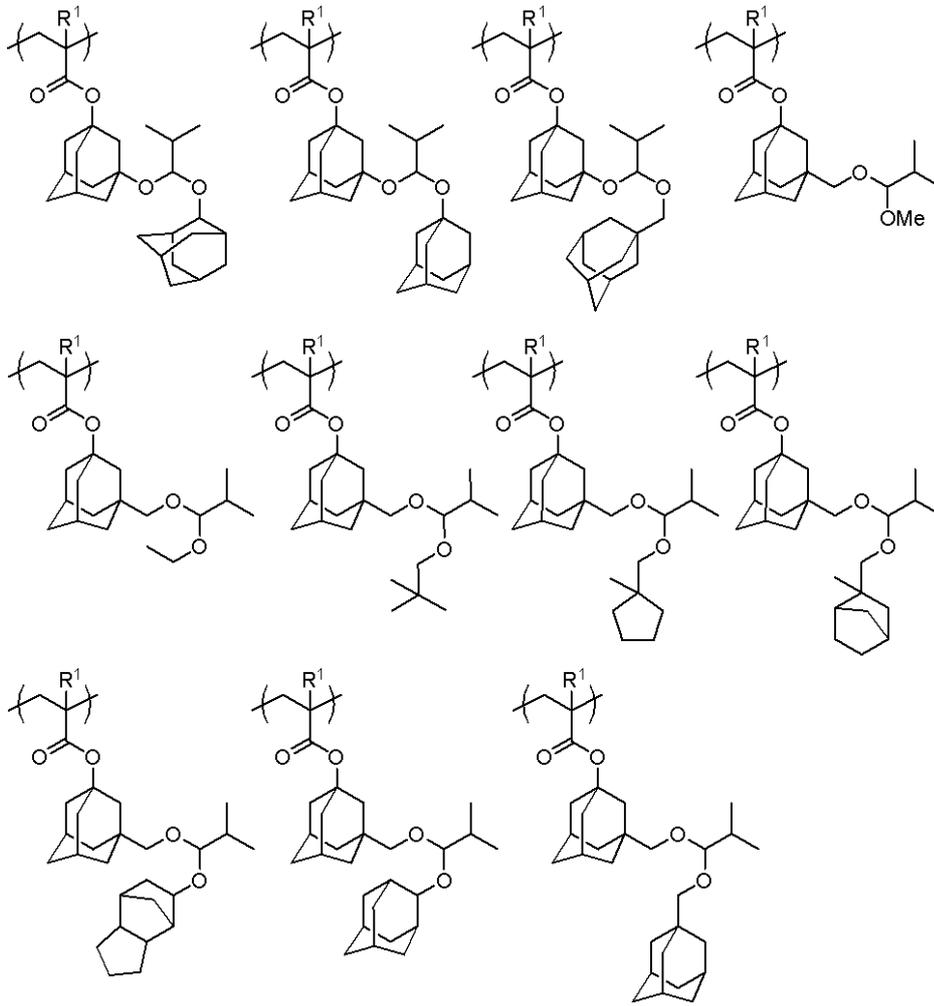


10

20

【 0 0 8 6 】

【化 17】

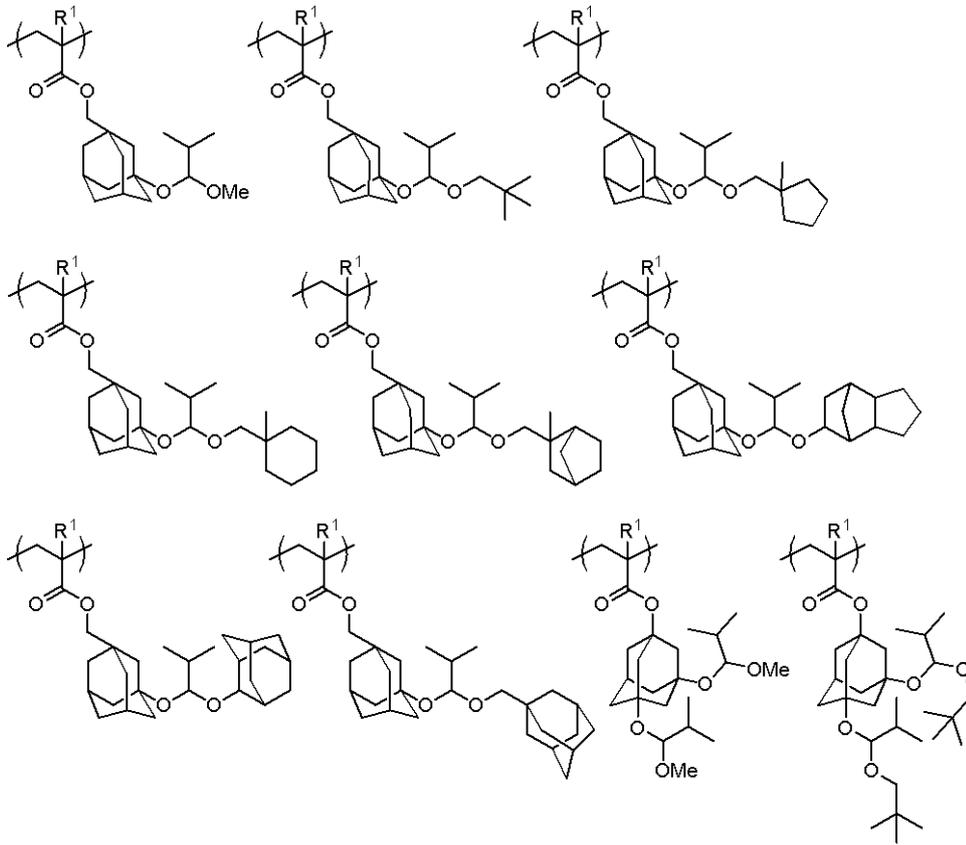


10

20

【 0 0 8 7 】

【化18】

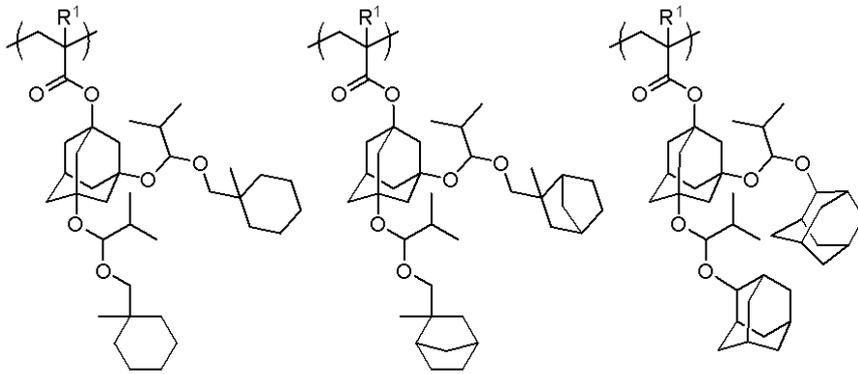


10

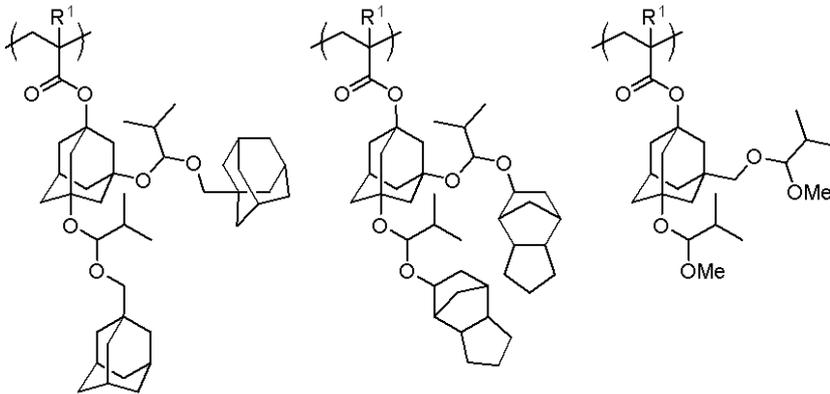
20

【0088】

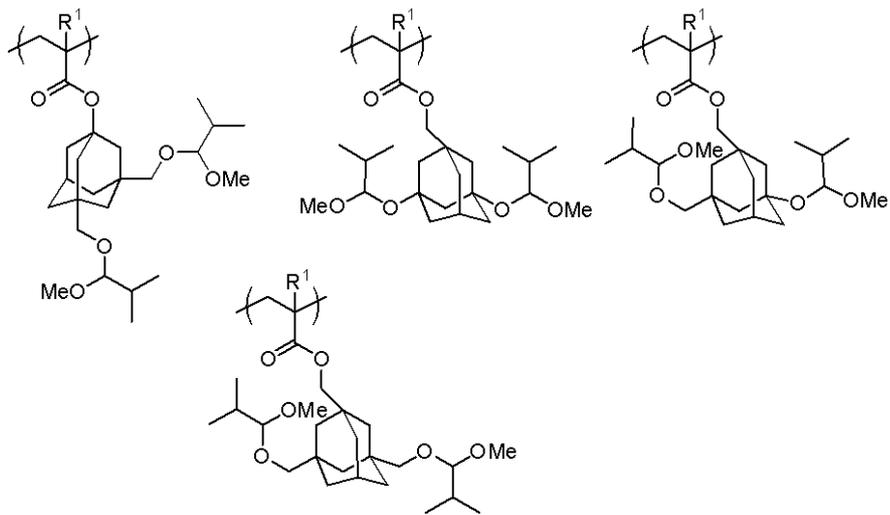
【化19】



10



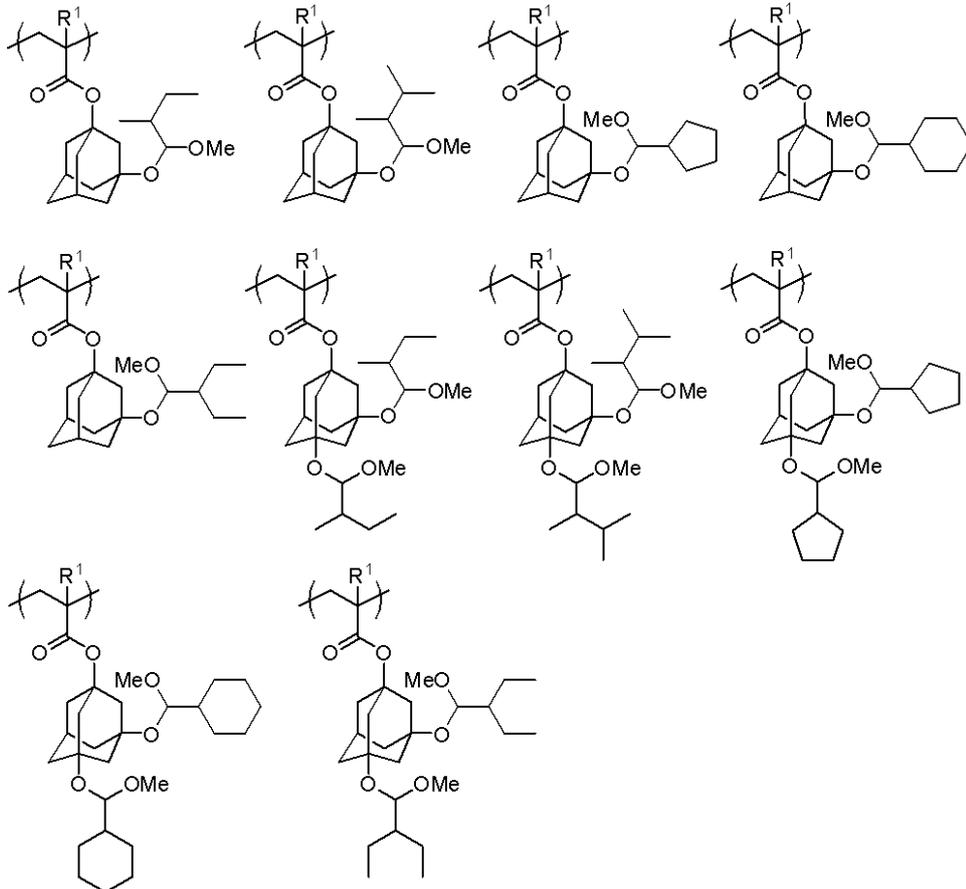
20



30

【0089】

【化20】

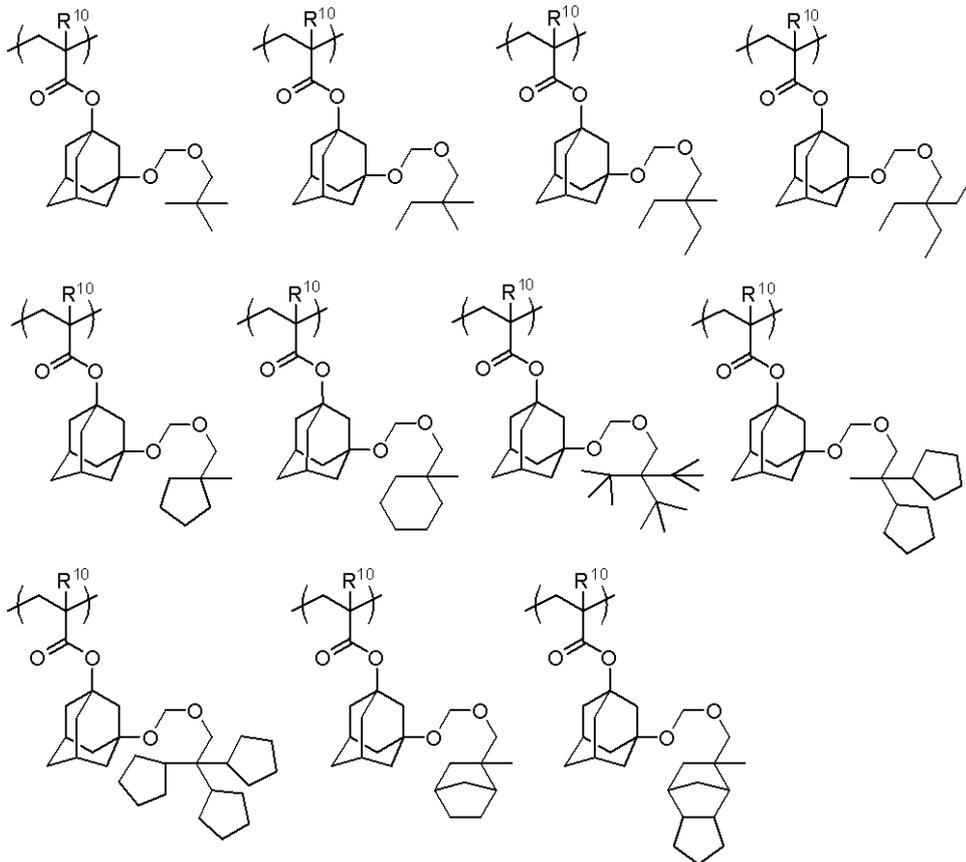


10

20

【0090】

【化21】



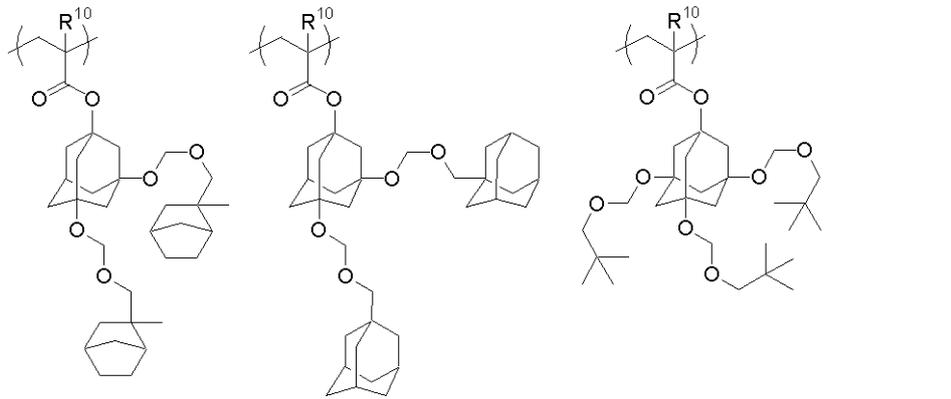
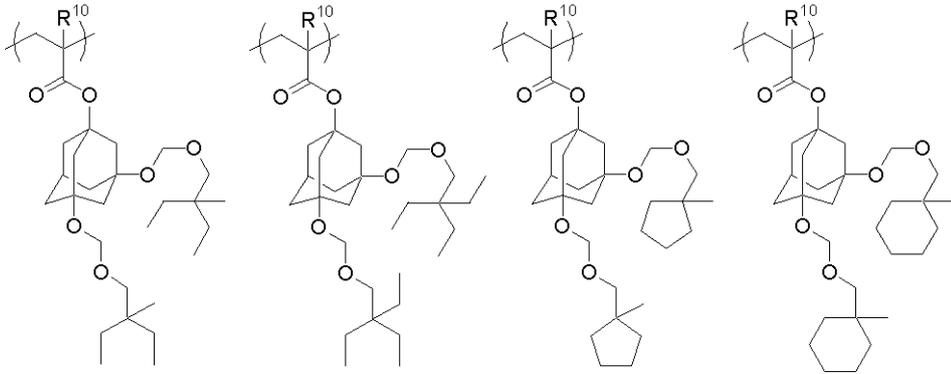
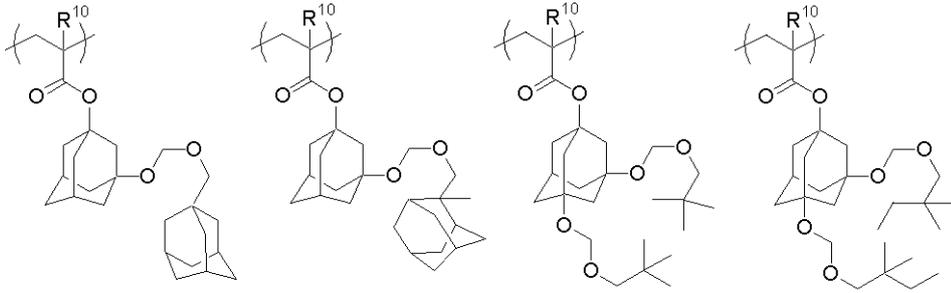
30

40

【0091】

50

【化 2 2】



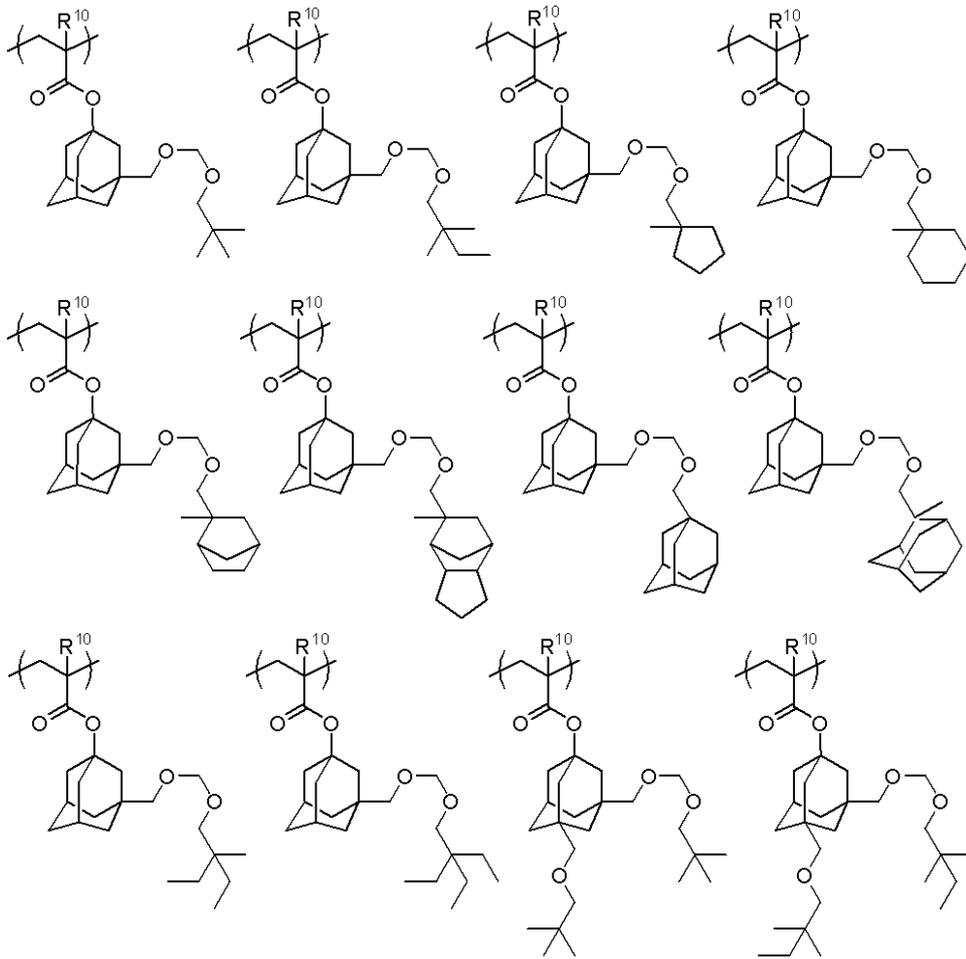
10

20

30

【 0 0 9 2 】

【化 2 3】

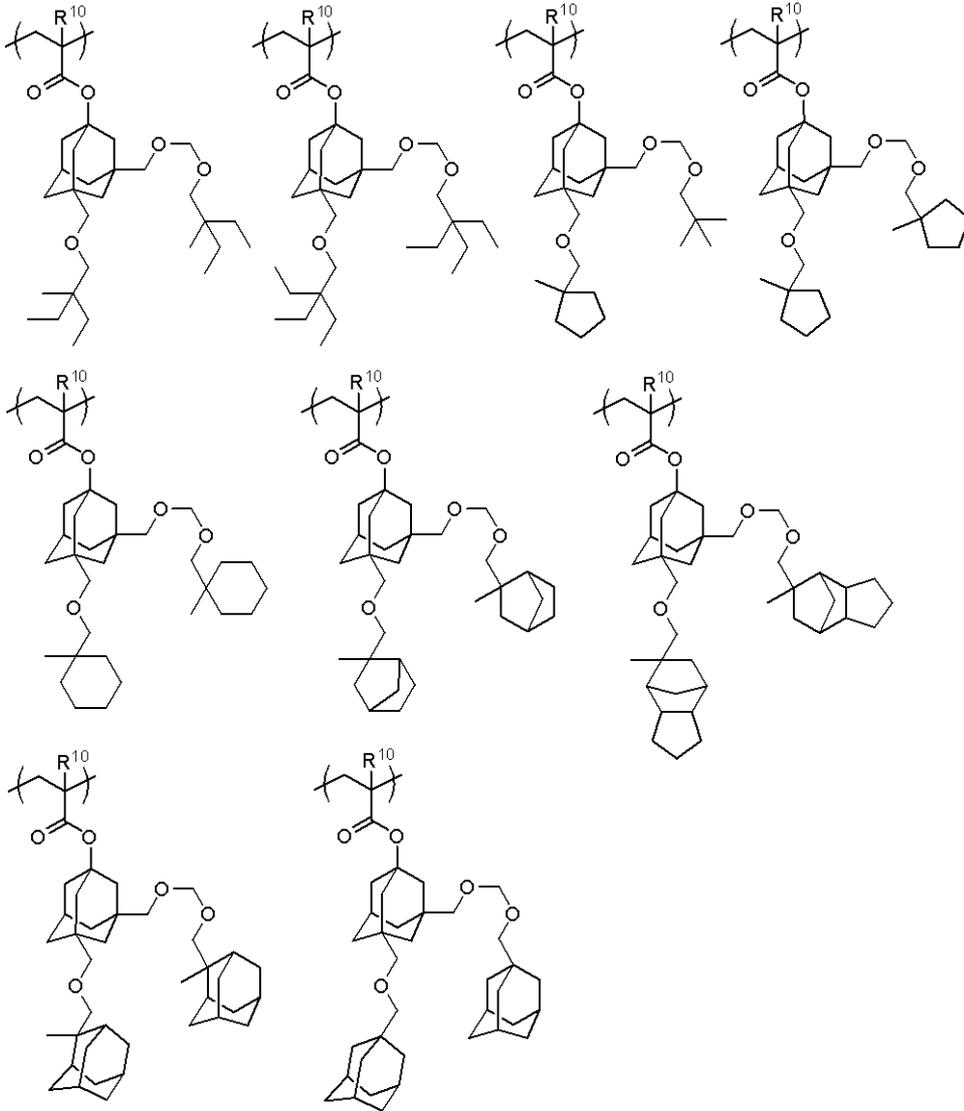


10

20

【 0 0 9 3 】

【化24】



10

20

30

【0094】

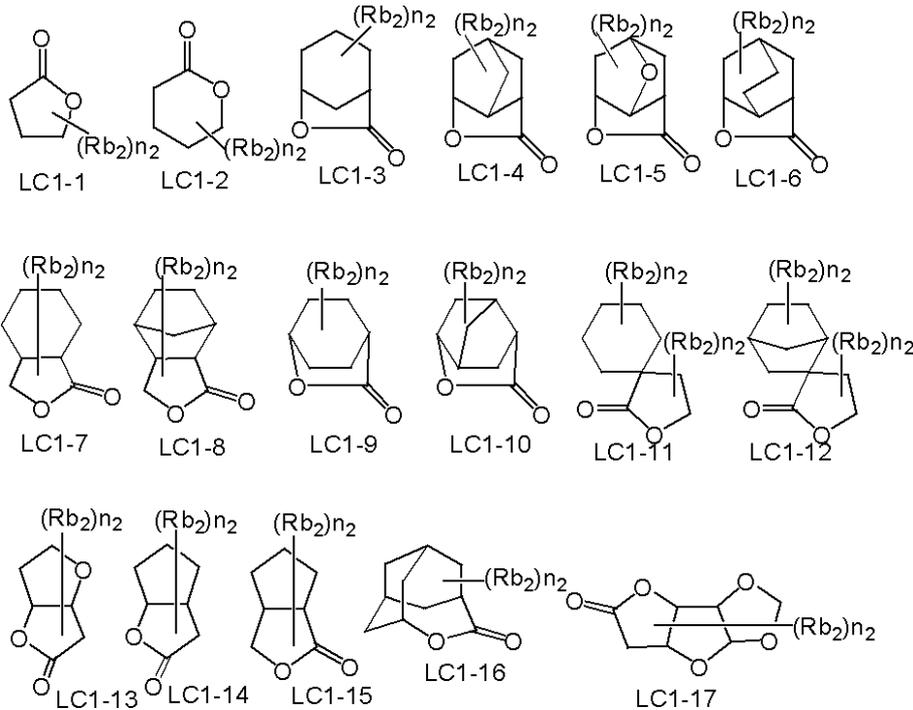
樹脂(A)は、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環、カルボキシル基、カルボン酸無水物、スルホン酸エステル、ジスルホン酸、炭酸エステルから選ばれる極性基構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましく、ラクトン環、カルボキシル基、環状スルホン酸エステル、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を有することが特に好ましい。

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スクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-17)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LWR、現像欠陥が良好になる。

40

【0095】

【化25】



10

20

【0096】

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。

【0097】

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。

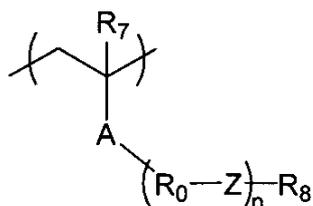
30

【0098】

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。

【0099】

【化26】



40

【0100】

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。

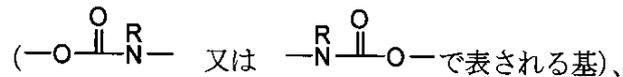
R_0 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

50

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

【0101】

【化27】



【0102】

又はウレア結合

【0103】

【化28】



10

【0104】

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。

【0105】

R₈は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、-R₀-Z-で表される構造の繰り返し数であり、0~5の整数を表し、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。nが0である場合、-R₀-Z-は存在せず、単結合となる。

20

R₇は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【0106】

R₀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。

【0107】

R₇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。

30

R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基、R₇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。

R₇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。

【0108】

R₀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。

40

【0109】

R₈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n₂は2以下のものがより好ましい。

50

また、R₈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。

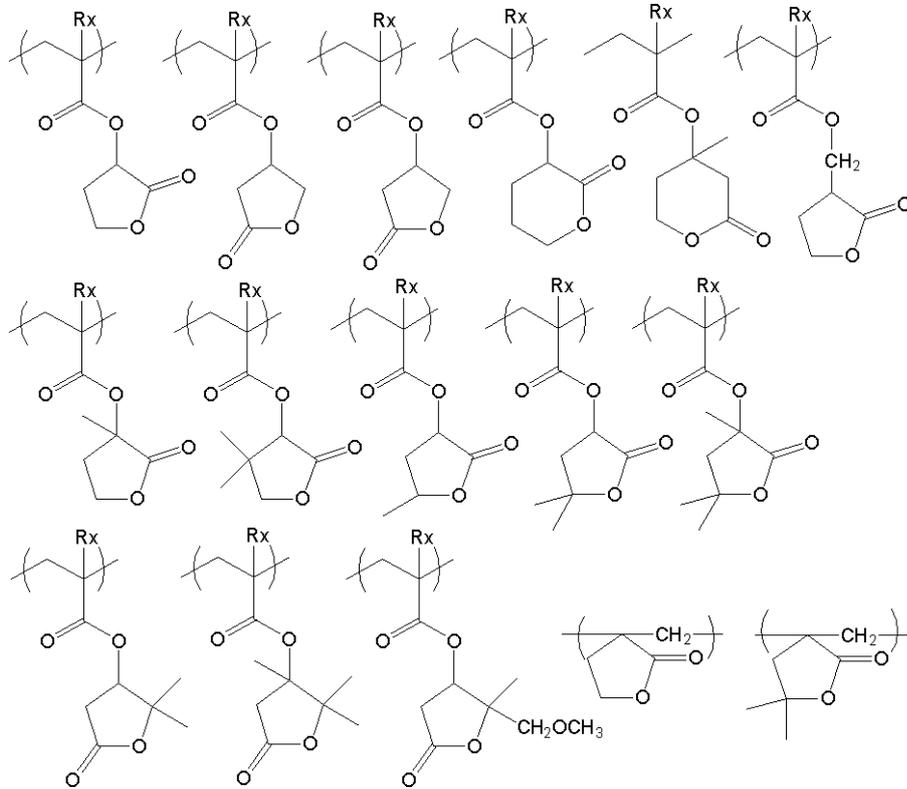
【0110】

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。

【0111】

【化29】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



10

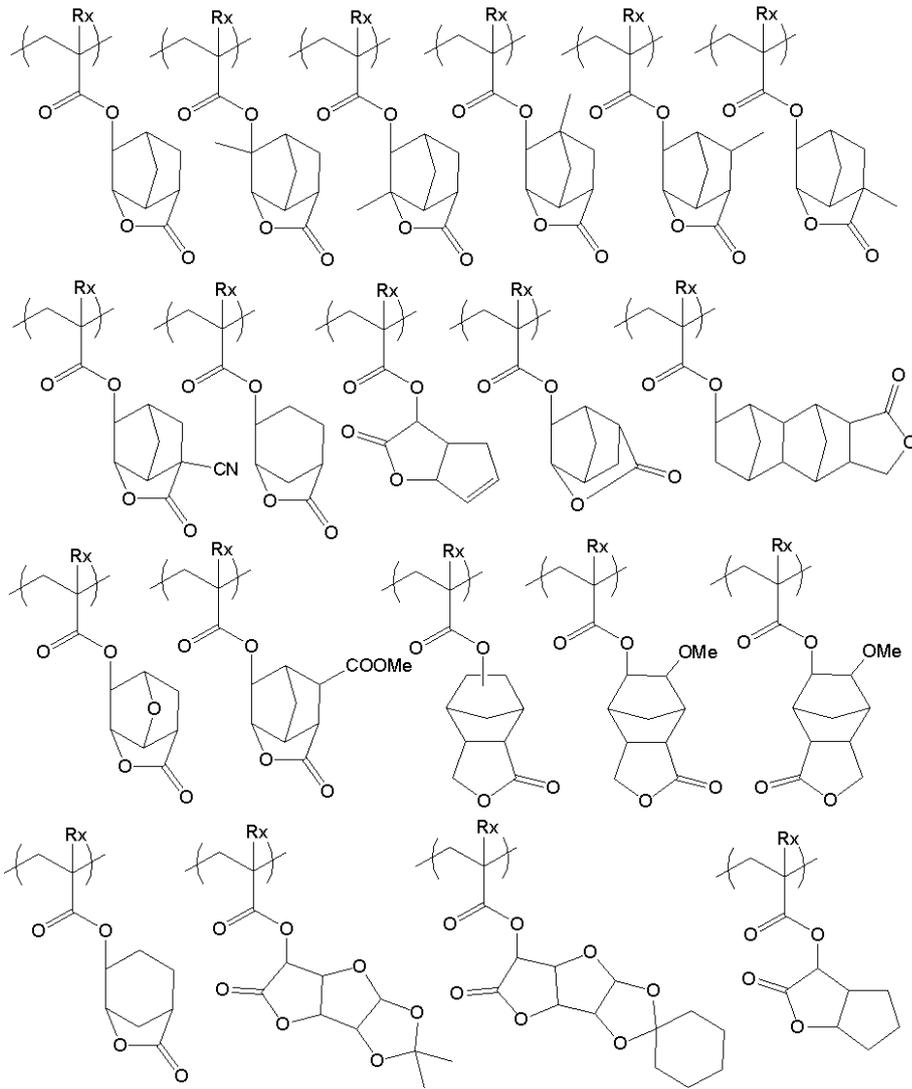
20

30

【0112】

【化30】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



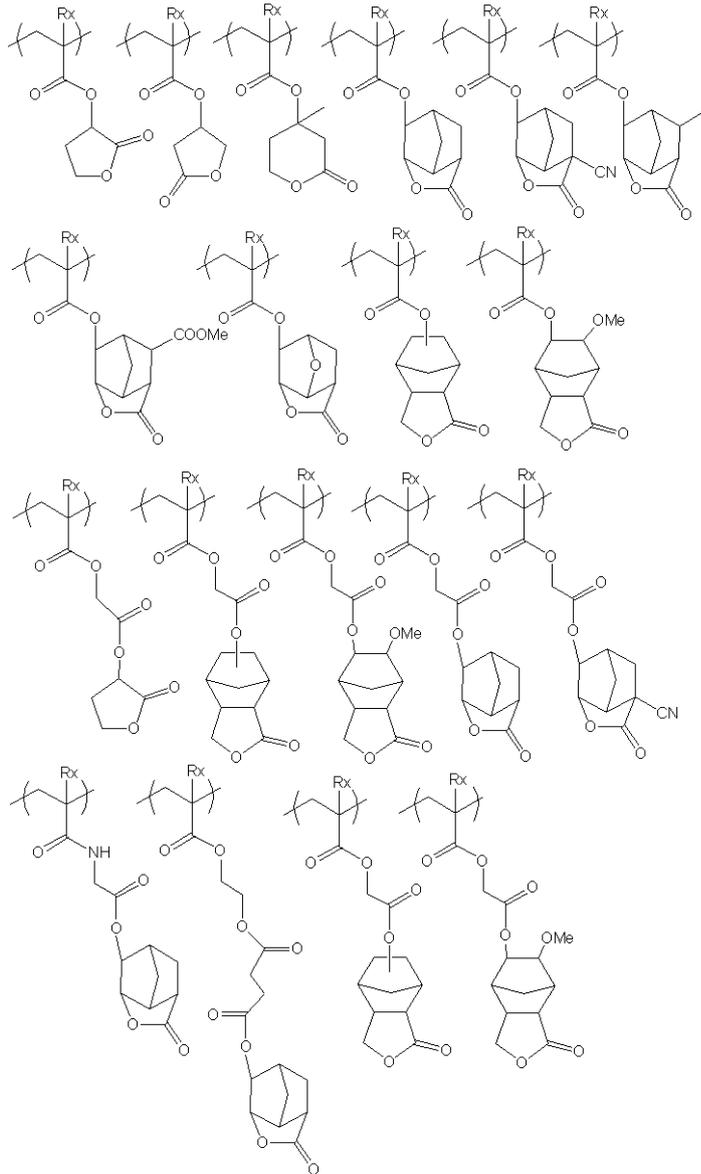
10

20

30

【0113】

【化 3 1】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)

10

20

30

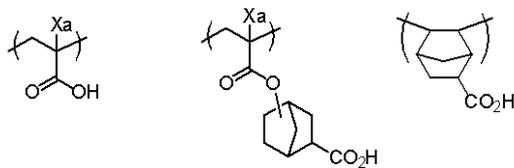
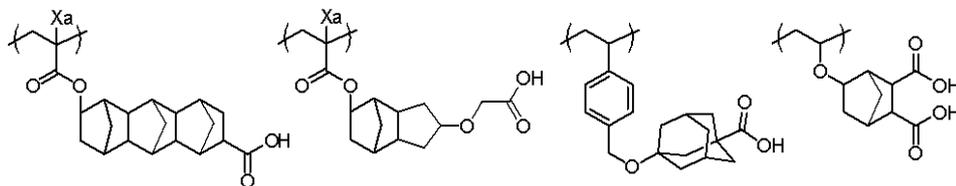
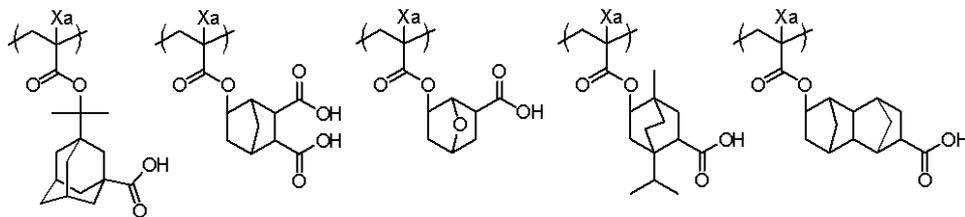
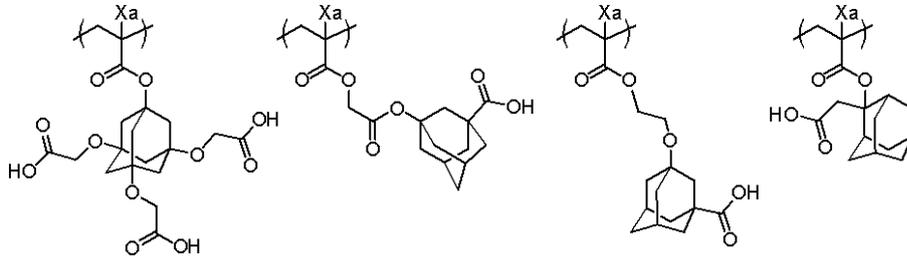
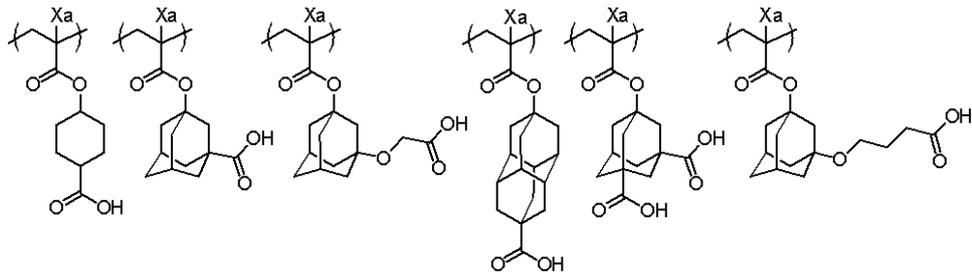
【 0 1 1 4 】

以下にカルボキシル基を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

下記具体例中、X a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。

【 0 1 1 5 】

【化 3 2】



10

20

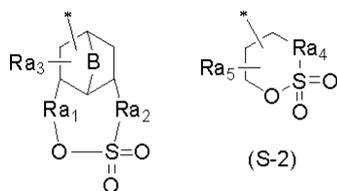
30

【 0 1 1 6 】

環状スルホン酸エステル構造としては下記一般式 (S - 1) 又は (S - 2) で表される構造が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

【化 3 3】



(S-1)

(S-2)

40

【 0 1 1 8 】

上記一般式中、

$R a_1$ 、 $R a_2$ 及び $R a_4$ は各々独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を表し、 $R a_3$ 及び $R a_5$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基を表し、 R'' は水素原子又はアルキル基を表す。

B は、酸素原子 ($-O-$) 若しくは硫黄原子 ($-S-$) を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

50

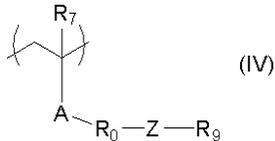
Bにおける炭素数1～5のアルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

該アルキレン基が酸素原子又は硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端又は炭素原子間に-O-又は-S-が介在する基が挙げられ、例えば、-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-S-CH₂-、-CH₂-S-CH₂-等が挙げられる。

環状スルホン酸エステル構造を有する繰り返し単位は、下記一般式(IV)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0119】

【化34】



【0120】

上記一般式(IV)中、

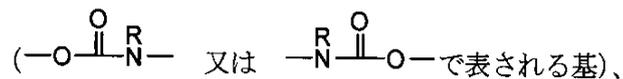
Aは、エステル結合(-COO-)で表される基)又はアミド結合(-CONH-)で表される基)を表す。

R₀は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

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

【0121】

【化35】



【0122】

又はウレア結合

【0123】

【化36】



【0124】

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。

【0125】

R₇は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

R₇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。

R₉は、環状スルホン酸エステル構造を有する1価の有機基を表す。

以下に環状スルホン酸エステル構造を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記具体例中、X_a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。

【0126】

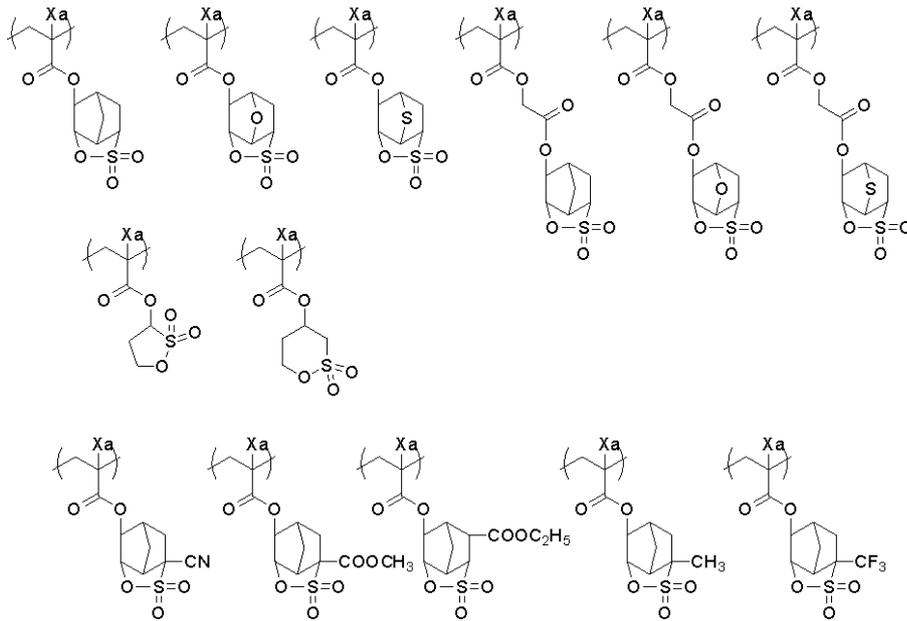
10

20

30

40

【化37】



10

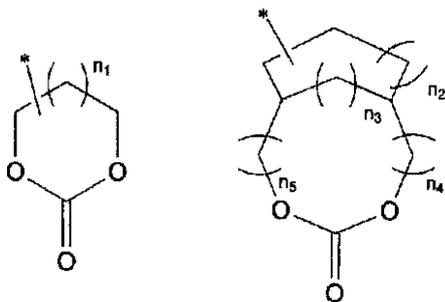
【0127】

環状炭酸エステル構造を有する基としては、下記一般式(1-7a)又は(1-7b)で表される基等を挙げることができる。

20

【0128】

【化38】



(1-7a)

(1-7b)

30

【0129】

上記一般式(1-7a)において、 n_1 は0~2の整数を表す。

上記一般式(1-7b)において、 $n_2 \sim n_5$ は、それぞれ独立に、0~2の整数を表す。式(1-7a)及び式(1-7b)において、「*」は結合手を示す。また、式(1-7a)及び式(1-7b)で表される基は置換基を有していてもよい。

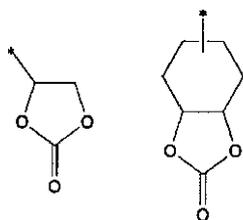
【0130】

上記一般式(1-7a)又は(1-7b)で表される好ましい基としては、下記式(1-7aa)又は(1-7bb)で表されるものを挙げることができる。

40

【0131】

【化39】



(1-7aa)

(1-7bb)

50

【 0 1 3 2 】

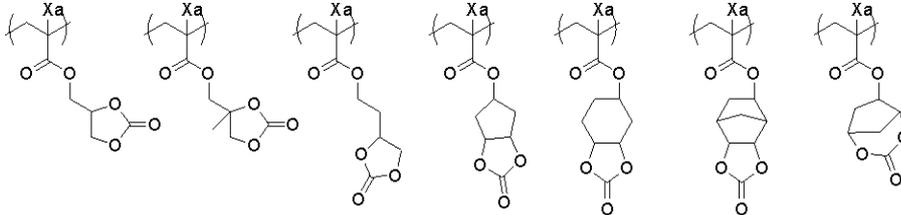
上記式 (1 - 7 a a) 及び式 (1 - 7 b b) において、「 * 」は、結合手を表す。

環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

下記具体例中、X a 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。

【 0 1 3 3 】

【化 4 0】



10

【 0 1 3 4 】

上記極性基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、10 ~ 65 モル% が好ましく、より好ましくは 15 ~ 60 モル%、更に好ましくは 200 ~ 55 モル% である。

【 0 1 3 5 】

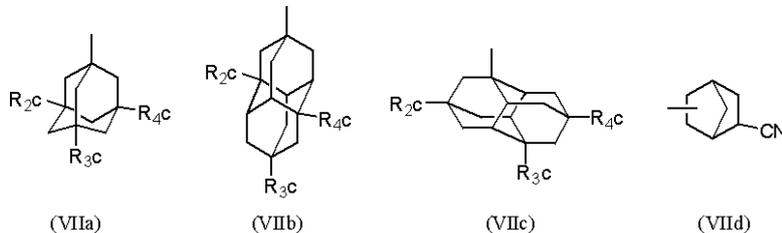
20

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

【 0 1 3 6 】

【化 4 1】

30



【 0 1 3 7 】

一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於いて、

R₂c ~ R₄c は、各々独立に、水素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基を表す。ただし、R₂c ~ R₄c の内の少なくとも 1 つは、ヒドロキシル基又はシアノ基を表す。好ましくは、R₂c ~ R₄c の内の 1 つ又は 2 つが、ヒドロキシル基で、残りが水素原子である。一般式 (V I I a) に於いて、更に好ましくは、R₂c ~ R₄c の内の 2 つが、ヒドロキシル基で、残りが水素原子である。

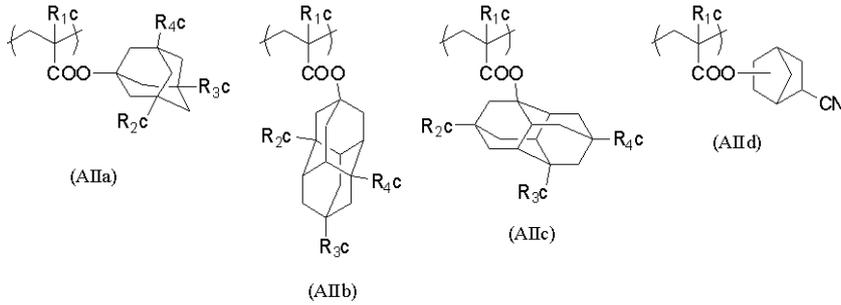
40

【 0 1 3 8 】

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

【 0 1 3 9 】

【化42】



【0140】

一般式(AIIa)~(AIId)に於いて、

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

【0141】

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

【0142】

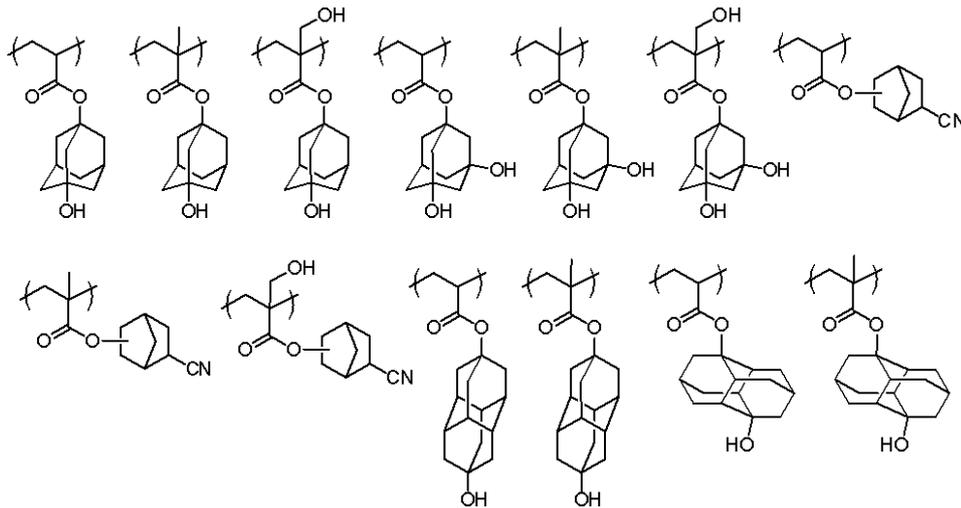
樹脂(A)がヒドロキシル基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有する場合、ヒドロキシル基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5~40モル%が好ましく、より好ましくは5~30モル%、更に好ましくは10~30モル%である。

【0143】

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

【0144】

【化43】



【0145】

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、 β 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えばヘキサフロロイソプロパノール基)が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。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。

10

20

30

40

50

【0146】

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、25モル%以下であることが好ましく、20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。

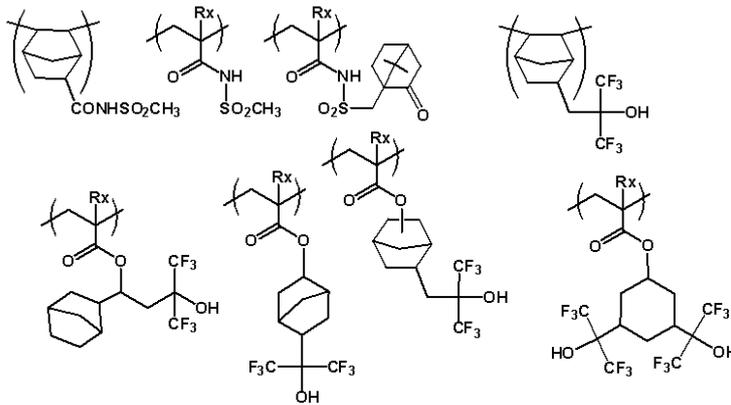
【0147】

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

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

【0148】

【化44】

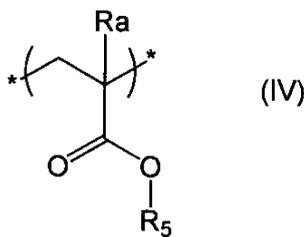


【0149】

本発明における樹脂(A)は、更に極性基(例えば、前記酸基、ヒドロキシル基、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。

【0150】

【化45】



【0151】

一般式(IV)中、 R_5 は少なくとも1つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

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

【0152】

R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3~12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

10

20

30

40

50

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 5 3 】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ[2 . 2 . 2]オクタン環、ビスシクロ[3 . 2 . 1]オクタン環等）などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカン、トリシクロ[4 . 3 . 1 . 1² . 5]ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰]ドデカン、パーヒドロ - 1 , 4 - メタノ - 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。

10

【 0 1 5 4 】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5 , 2 , 1 , 0² . 6]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

【 0 1 5 5 】

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基、エチル基、n - ブチル基、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。

20

【 0 1 5 6 】

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、パレリル、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。

30

【 0 1 5 7 】

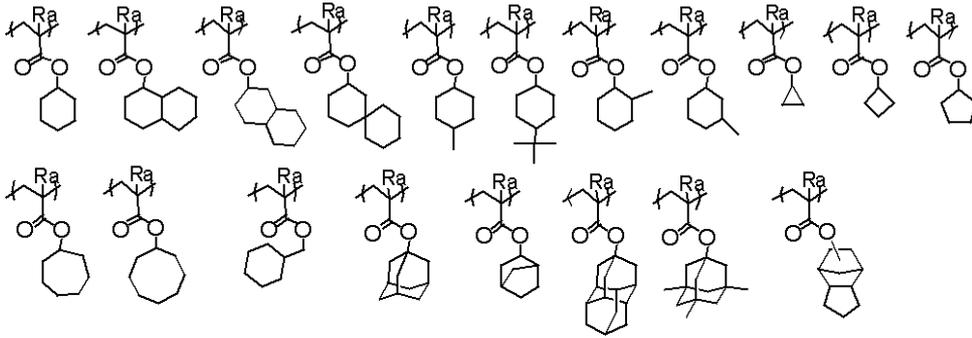
樹脂 (A) は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 50 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 モル % である。

40

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 a は、H、CH₃、CH₂OH、又は CF₃ を表す。

【 0 1 5 8 】

【化 4 6】



10

【0159】

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、更に感活性光線性又は感放射線性樹脂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。

【0160】

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。

【0161】

これにより、本発明に係る組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、

20

- (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。

【0162】

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

【0163】

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。

【0164】

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感活性光線性又は感放射線性樹脂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、更には感活性光線性又は感放射線性樹脂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。

【0165】

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。

40

【0166】

本発明における樹脂(A)の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。樹脂(A)は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

50

本発明の組成物が、A r F 露光用であるとき、A r F 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。

本発明の組成物が、後述する樹脂 (D) を含んでいる場合、樹脂 (A) は、樹脂 (D) との相溶性の観点から、フッ素原子及びケイ素原子を含有しないことが好ましい。

【 0 1 6 7 】

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 5 0 モル % 以下であることが好ましい。

10

【 0 1 6 8 】

本発明の組成物に K r F エキシマレーザー光、電子線、X 線、波長 5 0 n m 以下の高エネルギー光線 (E U V 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。

20

【 0 1 6 9 】

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。

【 0 1 7 0 】

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 ~ 1 0 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。

30

【 0 1 7 1 】

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 ~ 5 0 質量 % であり、好ましくは 1 0 ~ 3 0 質量 % である。反応温度は、通常 1 0 ~ 1 5 0 であり、好ましくは 3 0 ~ 1 2 0 、更に好ましくは 6 0 ~ 1 0 0 である。

40

【 0 1 7 2 】

50

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

【0173】

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

10

【0174】

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。

【0175】

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。

20

【0176】

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。

【0177】

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。

30

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

40

【0178】

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2,000～50,000、更に好ましくは3,000～40,000、特に好ましくは3,000～30,000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。

【0179】

分散度（分子量分布）は、通常1.0～3.0であり、好ましくは1.0～2.6、更に好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.4～2.0の範囲のものが使用される

50

。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。

【0180】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂(A)の組成物全体中の配合率は、全固形分中30~99質量%が好ましく、より好ましくは60~95質量%である。

また、本発明において、樹脂(A)は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0181】

[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)

10

本発明における組成物は、更に、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)(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有する。活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)としては、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。

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

【0182】

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。

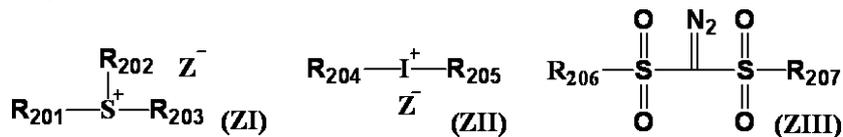
20

【0183】

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

【0184】

【化47】



30

【0185】

上記一般式(ZI)において、

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に、有機基を表す。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃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、R₂₀₁~R₂₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R₂₀₁~R₂₀₃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。

40

Z⁻は、非求核性アニオンを表す。

【0186】

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

【0187】

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。

【0188】

50

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。

【0189】

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

【0190】

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

【0191】

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。

【0192】

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。

20

30

【0193】

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。

40

【0194】

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。

【0195】

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。

50

【 0 1 9 6 】

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。

ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオンにおける 2 つのアルキル基が互いに連結してアルキレン基(好ましくは炭素数 2 ~ 4)を成し、イミド基及び 2 つのスルホニル基とともに環を形成していてもよい。これらのアルキル基及びビス(アルキルスルホニル)イミドアニオンにおける 2 つのアルキル基が互いに連結して成すアルキレン基が有し得る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、アリーロキシスルホニル基、シクロアルキルアリーロキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐(例えば、 PF_6^-)、フッ素化硼素(例えば、 BF_4^-)、フッ素化アンチモン等(例えば、 SbF_6^-)を挙げることができる。

【 0 1 9 7 】

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。

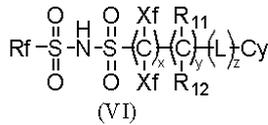
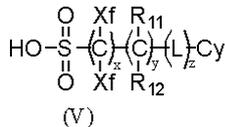
【 0 1 9 8 】

酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式(V)又は(VI)で表される酸を発生する化合物であることが好ましい。下記一般式(V)又は(VI)で表される酸を発生する化合物であることにより環状の有機基を有するので、解像性、及び、ラフネス性能をより優れたものにできる。

前記非求核性アニオンとしては、下記一般式(V)又は(VI)で表される有機酸を生じるアニオンとすることができる。

【 0 1 9 9 】

【 化 4 8 】



【 0 2 0 0 】

上記一般式中、

Xf は、各々独立に、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_{11} 及び R_{12} 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。

L は、各々独立に、2 価の連結基を表す。

Cy は、環状の有機基を表す。

Rf は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1 ~ 20 の整数を表す。

y は、0 ~ 10 の整数を表す。

z は、0 ~ 10 の整数を表す。

【0201】

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

Xfは、好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。より具体的には、Xfは、フッ素原子、 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 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、又は $CH_2CH_2C_4F_9$ であることが好ましく、フッ素原子又は CF_3 であることがより好ましい。特に、双方のXfがフッ素原子であることが好ましい。

10

【0202】

R_{11} 及び R_{12} は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基である。このアルキル基は、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_{11} 及び R_{12} の置換基を有するアルキル基の具体例としては、例えば、 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 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、及び $CH_2CH_2C_4F_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

20

【0203】

Lは、2価の連結基を表す。この2価の連結基としては、例えば、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基などが挙げられる。これらの中でも、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ アルキレン基、 $-OCO-$ アルキレン基、 $-CONH-$ アルキレン基又は $-NHCO-$ アルキレン基が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ アルキレン基又は $-OCO-$ アルキレン基がより好ましい。

30

【0204】

Cyは、環状の有機基を表す。環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

【0205】

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、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、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。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、及びアダマンチル基などの炭素数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の抑制及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）の向上の観点から好ましい。

40

【0206】

アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193nmにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

【0207】

複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有

50

していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、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、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環又はスルトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環又はスルトン環の例としては、前述の樹脂(A)において例示したラクトン構造又はスルトンが挙げられる。

【0208】

上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基(直鎖、分岐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あっても良く、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)、水酸基、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、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。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。

【0209】

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。yは0~4が好ましく、0がより好ましい。zは0~8が好ましく、中でも0~4が好ましい。

R_fで表されるフッ素原子を含んだ基としては、例えば、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、及び少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基が挙げられる。

これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子により置換されていてもよく、フッ素原子を含んだ他の置換基により置換されていてもよい。R_fが少なくとも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である場合、フッ素原子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

また、これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子を含んでいない置換基によって更に置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、先にC_yについて説明したもののうち、フッ素原子を含んでいないものを挙げることができる。

R_fにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、X_fにより表される少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。R_fにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。R_fにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

【0210】

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃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。

【0211】

なお、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物のR₂₀₁~R₂₀₃の少なくとも1つが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁~R₂₀₃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。

【0212】

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

【0213】

化合物(ZI-1)は、上記一般式(ZI)のR₂₀₁~R₂₀₃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

10

20

30

40

50

ンとする化合物である。

【0214】

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。

【0215】

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

10

【0216】

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。

【0217】

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。

20

【0218】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

30

【0219】

次に、化合物(ZI-2)について説明する。

化合物(ZI-2)は、式(ZI)における $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0220】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

40

【0221】

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

【0222】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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

50

シル基、ノルボニル基)を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

【0223】

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

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

【0224】

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。

【0225】

R₂₀₁~R₂₀₃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。

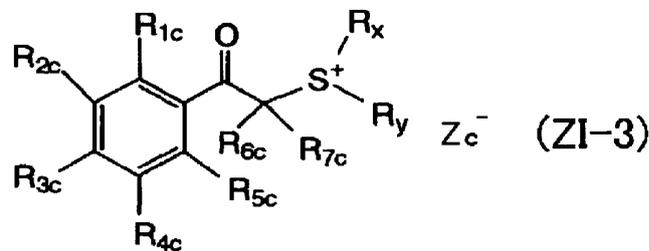
【0226】

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。

【0227】

【化49】



【0228】

一般式(ZI-3)に於いて、

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

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

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

【0229】

R_{1c}~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、窒素原子、ケトン基、又はエステル結合を含んでいてもよい。

前記環構造に含まれ得る窒素原子はアルキルスルホニル基又はアシル基を更に有していてもよい。

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、プチレン基、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。

【0230】

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (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。

【0231】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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。

10

【0232】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリアル基は、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。

【0233】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

20

【0234】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0235】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

30

【0236】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0237】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリアルオキシ基及びアリアルチオ基におけるアリアル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリア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。

40

【0238】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0239】

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。

【0240】

50

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。

【0241】

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

10

【0242】

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。

【0243】

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。

【0244】

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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ における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。

20

【0245】

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。

【0246】

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。

30

【0247】

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 (Z I - 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。

【0248】

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 (Z I - 3) 中の硫黄原子と共に形成する 5 員又は 6 員の環が挙げられ、5 員の環としてはテトラヒドロチオフェン環が好ましい。一般式 (Z I - 3) 中の硫黄原子と共に形成する 6 員の環としては、環構造に酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケトン基を含有する 6 員の環であることが好ましい。

40

【0249】

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。

【0250】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 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、カルボキシル基、シアノ基、

50

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。

【0251】

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

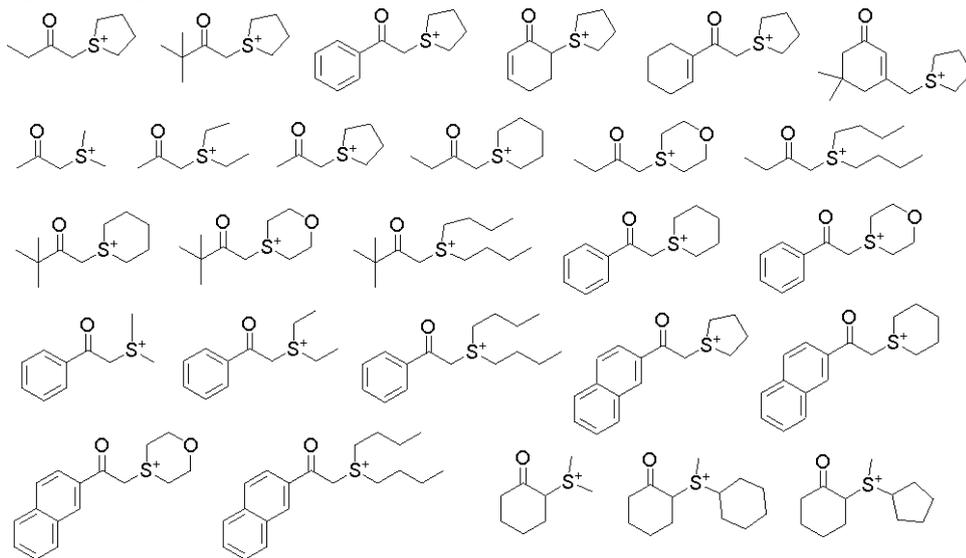
10

【0252】

本発明における一般式(ZI-2)又は(ZI-3)で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

【0253】

【化50】

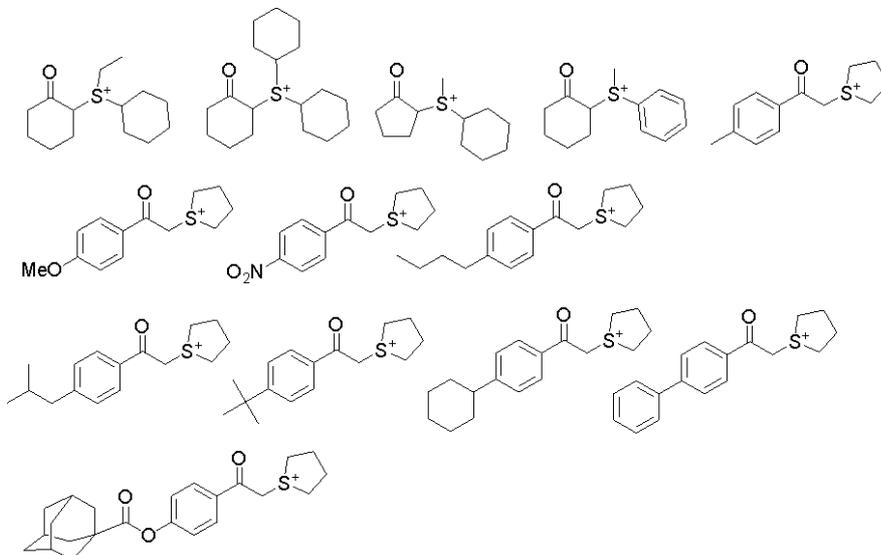


20

30

【0254】

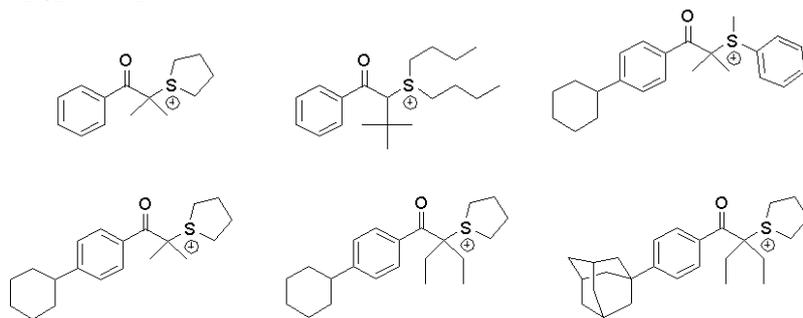
【化51】



40

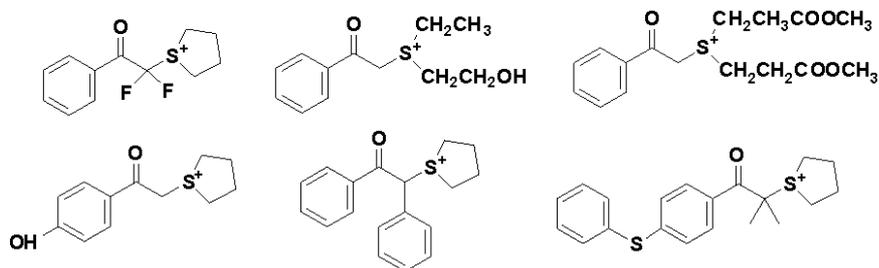
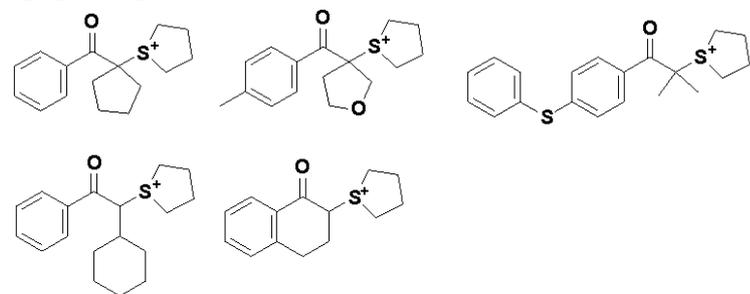
【0255】

【化52】



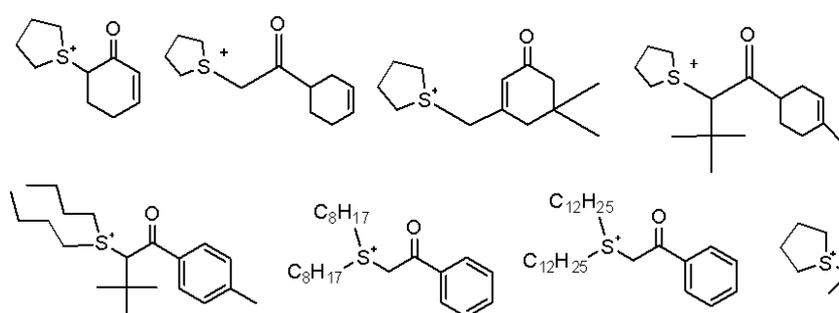
【0256】

【化53】



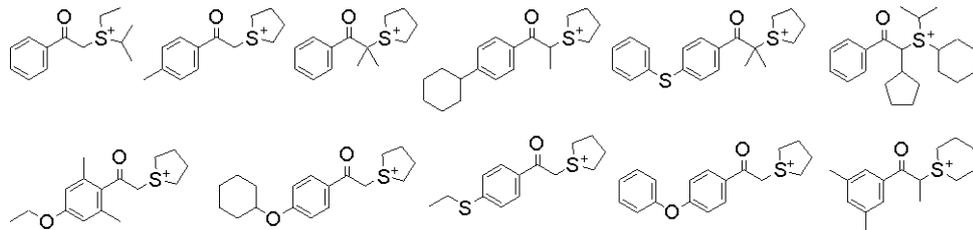
【0257】

【化54】



【0258】

【化55】



【0259】

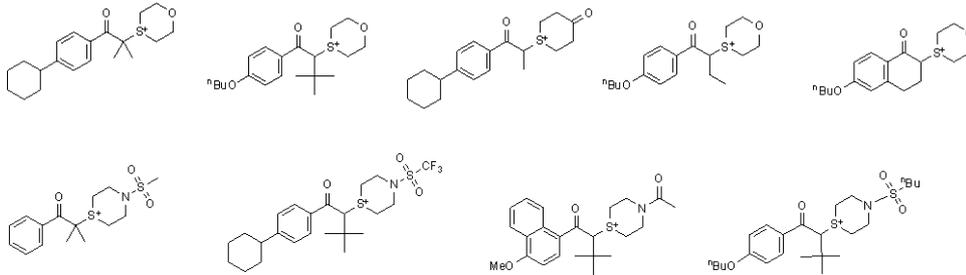
10

20

30

40

【化56】



【0260】

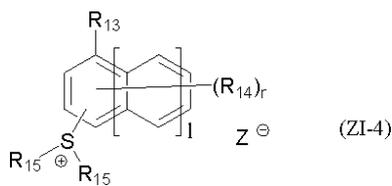
10

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。

【0261】

【化57】



【0262】

20

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。

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。

30

l は 0 ~ 2 の整数を表す。

r は 0 ~ 8 の整数を表す。

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。

【0263】

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 -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

【0264】

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} 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、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。

40

【0265】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、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。

【0266】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 2 ~ 11 のものが好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、

50

n - ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0267】

R₁₃ 及び R₁₄ 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。

【0268】

R₁₃ 及び R₁₄ 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。

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

【0269】

R₁₃ 及び R₁₄ の単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、総炭素数が 7 以上であることが好ましく、総炭素数が 7 以上 15 以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数 7 以上の、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、sec - ブトキシ、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。

【0270】

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。

【0271】

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

【0272】

R₁₄ のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n - プロパンスルホニル基、n - ブタンスルホニル基、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。

10

20

30

40

50

【0273】

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）、水酸基、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、アルコシカルボニル基、アルコシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0274】

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。

【0275】

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。

【0276】

前記アルコシカルボニル基としては、例えば、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、*n*-プロポシカルボニル基、*i*-プロポシカルボニル基、*n*-ブトシカルボニル基、2-メチルプロポシカルボニル基、1-メチルプロポシカルボニル基、*t*-ブトシカルボニル基、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シカルボニル基等を挙げることができる。

【0277】

前記アルコシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトシカルボニルオキシ基、エトシカルボニルオキシ基、*n*-プロポシカルボニルオキシ基、*i*-プロポシカルボニルオキシ基、*n*-ブトシカルボニルオキシ基、*t*-ブト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シカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0278】

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 R_{15} が一般式(ZI-4)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)が挙げられ、ア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個の R_{15} は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、水酸基、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、アルコシカルボニル基、アルコ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。

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

【0279】

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。

【0280】

1としては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

*r*としては、0~2が好ましい。

【0281】

本発明における一般式(ZI-4)で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例

10

20

30

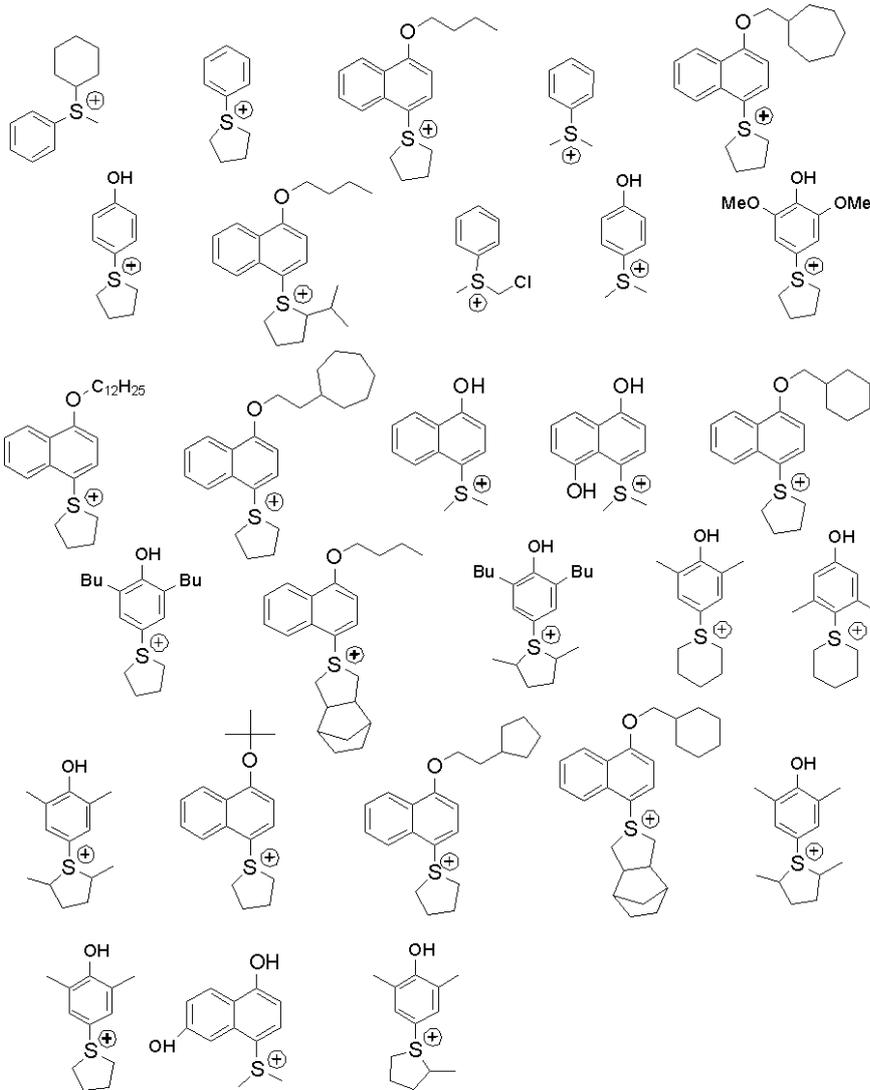
40

50

が挙げられる。

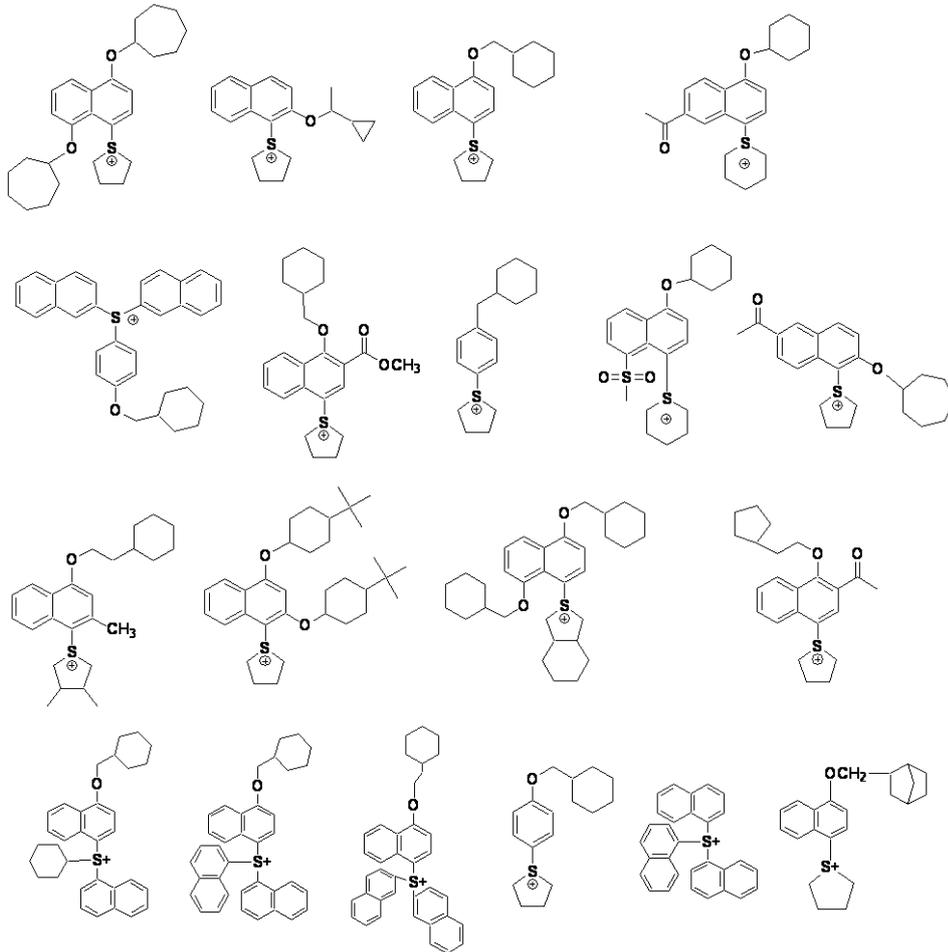
【 0 2 8 2 】

【 化 5 8 】



【 0 2 8 3 】

【化59】



10

20

【0284】

次に、一般式(ZII)、(ZIII)について説明する。

一般式(ZII)、(ZIII)中、

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

$R_{204} \sim R_{207}$ 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(ZI)に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0285】

30

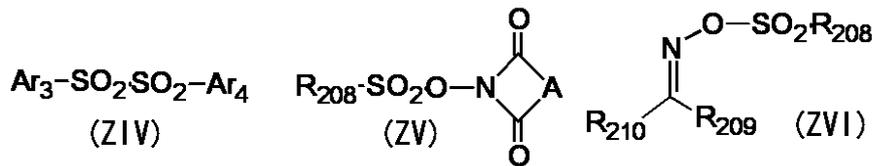
40

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。

【0286】

【化60】



10

【0287】

一般式 (ZIV) ~ (ZVI) 中、

Ar₃ 及び Ar₄ は、各々独立に、アリール基を表す。

R₂₀₈、R₂₀₉ 及び R₂₁₀ 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。

Ar₃、Ar₄、R₂₀₈、R₂₀₉ 及び R₂₁₀ 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 R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

R₂₀₈、R₂₀₉ 及び R₂₁₀ 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 R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ 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ことができる。

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、それぞれ挙げることができる。

【0288】

酸発生剤の内でもより好ましくは、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い。

本発明における酸発生剤が発生する酸の pKa としては、後述の「pKa が -2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩 (C)」により、より確実に捕捉され得る観点から、-2.5 ~ -20.0 であることが好ましく、-3.0 ~ -16.0 であることがより好ましい。

酸発生剤として、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 -2.5 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。

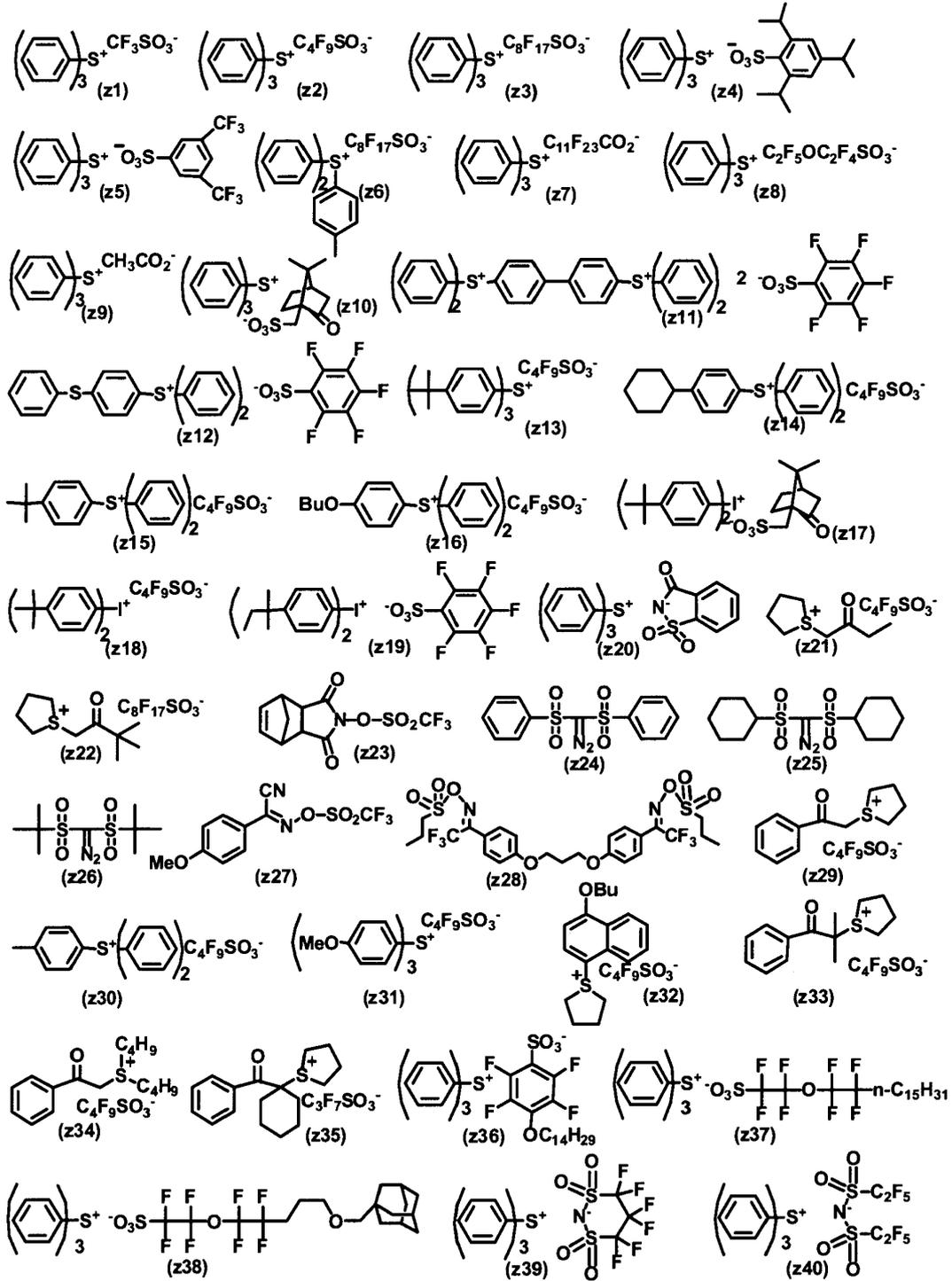
40

【0289】

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0290】

【化 6 1】



10

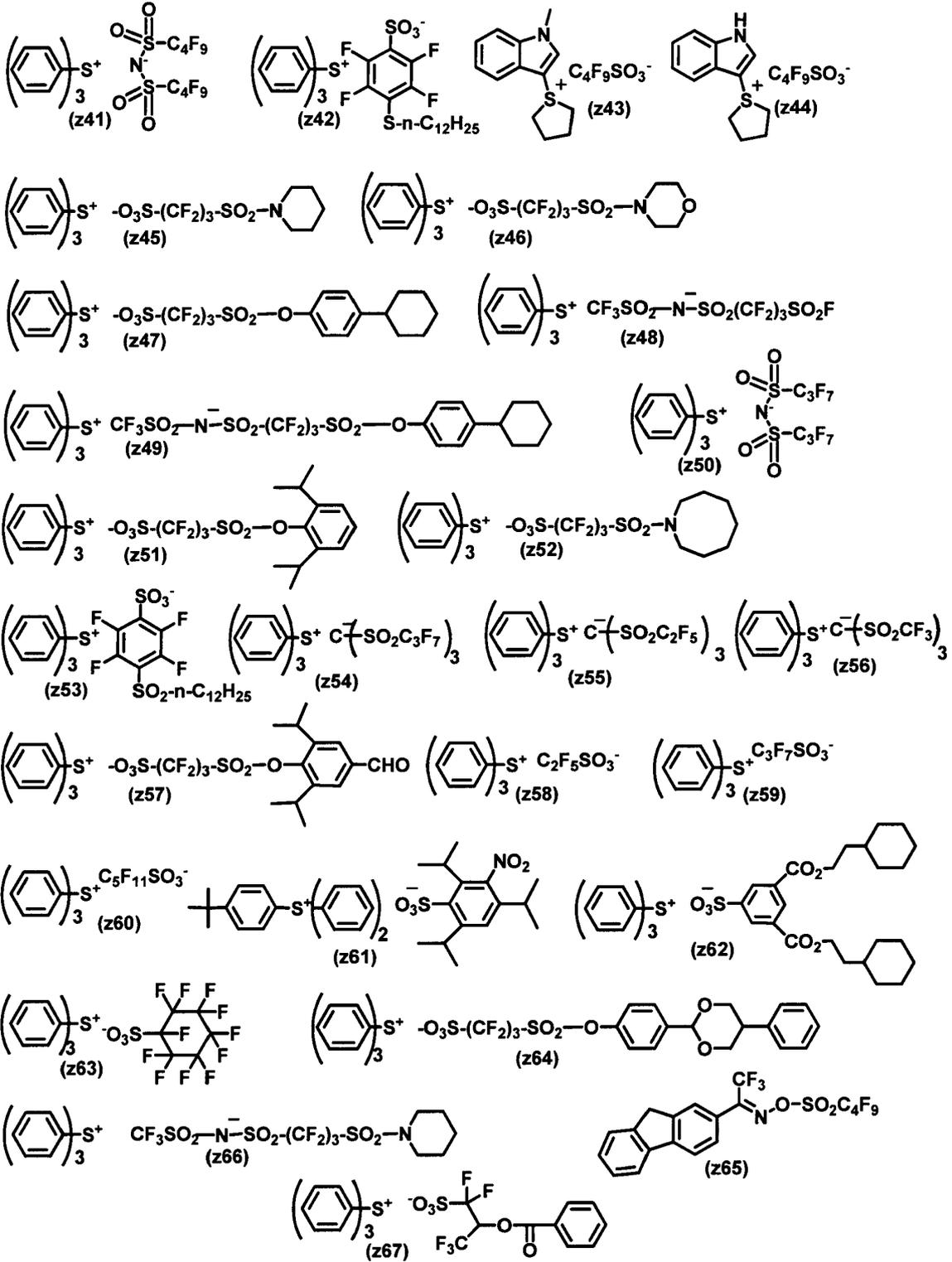
20

30

40

【 0 2 9 1】

【化 6 2】



10

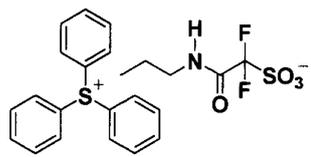
20

30

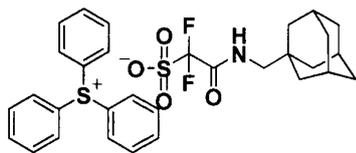
40

【 0 2 9 2 】

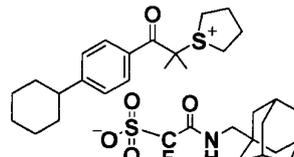
【化63】



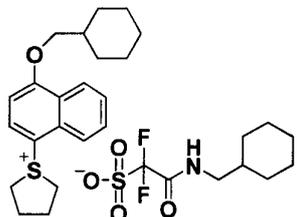
(z68)



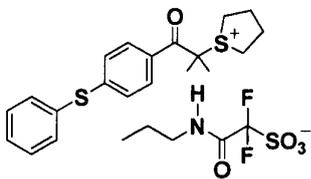
(z69)



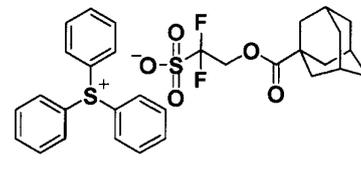
(z70)



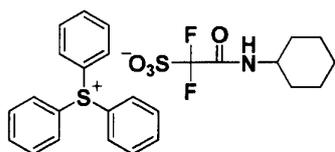
(z71)



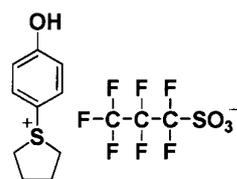
(z72)



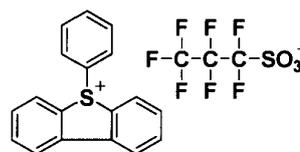
(z73)



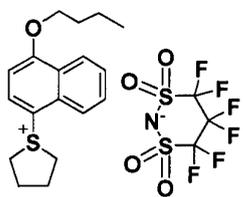
(z74)



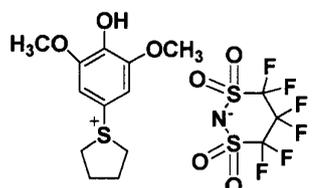
(z75)



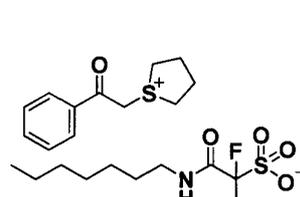
(z76)



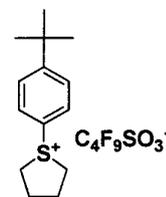
(z77)



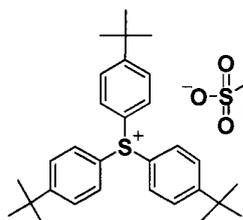
(z78)



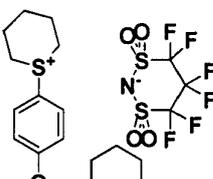
(z79)



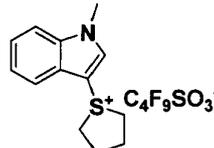
(z80)



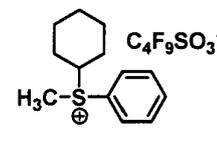
(z81)



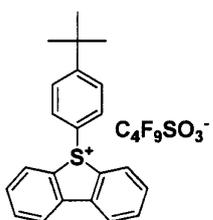
(z82)



(z83)



(z84)



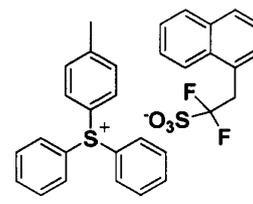
(z85)



(z86)



(z87)



(z88)

10

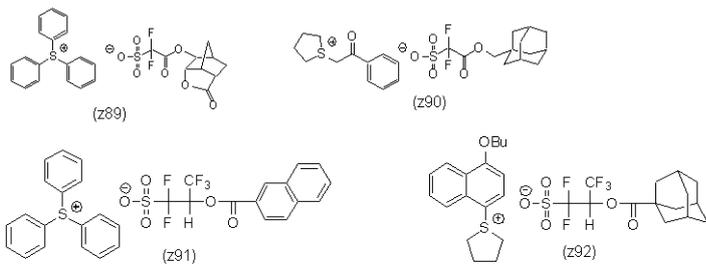
20

30

40

【0293】

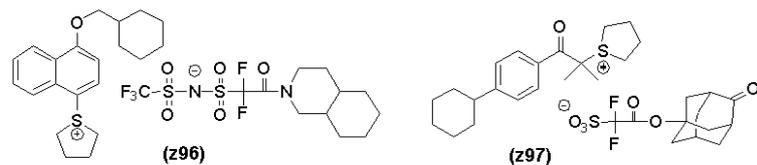
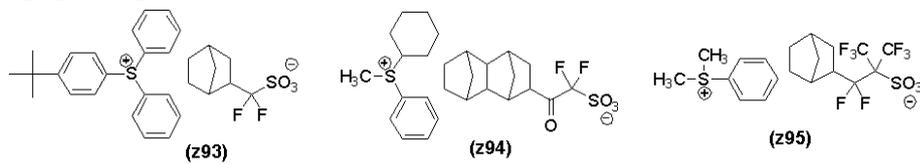
【化 6 4】



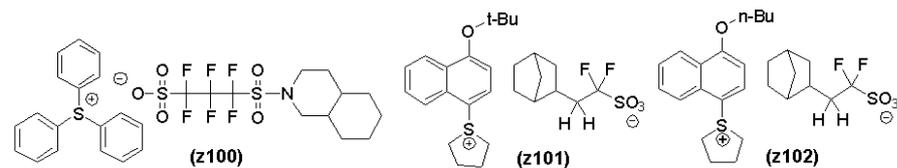
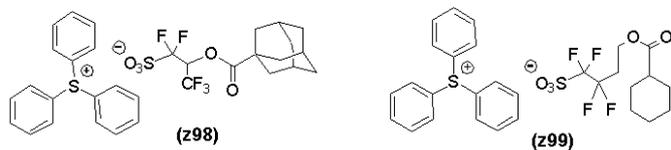
【 0 2 9 4】

10

【化 6 5】



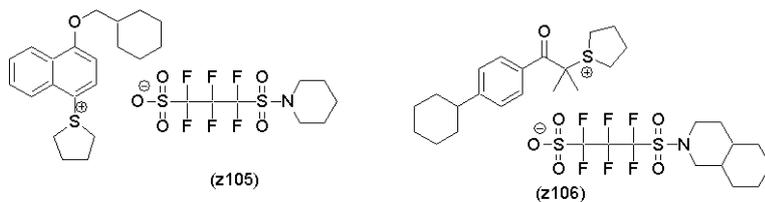
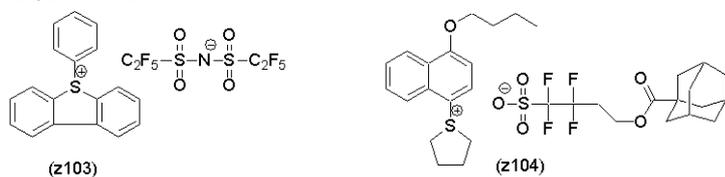
20



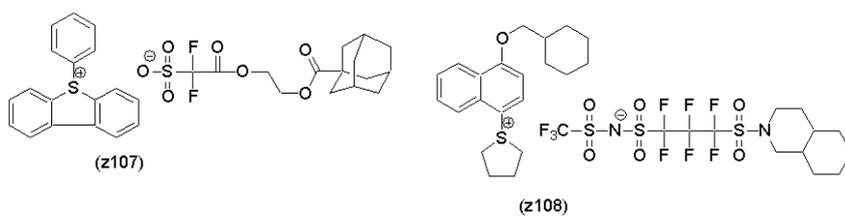
30

【 0 2 9 5】

【化 6 6】



40



50

【0296】

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2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

酸発生剤は、1種類単独又は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(上記一般式(ZI-3)又は(ZI-4)で表される場合は除く。)の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1~30質量%が好ましく、より好ましくは0.5~25質量%、更に好ましくは3~20質量%、特に好ましくは3~15質量%である。

また、酸発生剤が上記一般式(ZI-3)又は(ZI-4)により表される場合には、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、5~35質量%が好ましく、8~30質量%がより好ましく、9~30質量%が更に好ましく、9~25質量%が特に好ましい。

10

【0297】

[3] pKaが-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩(C)

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、前述の化合物(B)とは異なるpKaが-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩(C)(以下、単に「塩(C)」ともいう)を含有する。

また、後述するように、塩(C)は、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物(N)とも異なる。

20

塩(C)はpKaが-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有する塩であることにより、化合物(B)から発生した酸を、緩衝作用により捕捉する機能を発揮することができる。また、塩(C)は、実質的に活性光線又は放射線によって分解しないことにより、発生酸の捕捉機能が、パターン形成における露光工程において実質的に損なわれない塩となり得る。

酸のpKaは、-2以上である限り特に制限はないが、上記の緩衝作用により化合物(B)から発生した酸をより確実に捕捉する観点から、-2以上16以下が好ましく、-1.5以上13以下がより好ましく、-1以上10以下が特に好ましい。

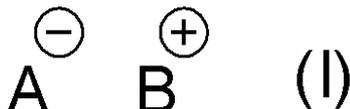
本発明において、pKaとは、酸強度を定量的に表すための指標のひとつであり、酸性度定数と同義である。酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数 K_a をその負の常用対数pKaによって表したものである。pKaが小さいほど強い酸であることを示す。例えば、ACD/Labs(Advanced Chemistry Development社製)等を用いて算出した値を用いることができる。

30

本発明において、塩(C)は、下記一般式(I)で表される化合物であることが好ましい。

【0298】

【化67】



40

【0299】

上記一般式(I)中、 A^- はpKaが-2以上の酸の共役塩基構造を有する有機アニオンを表し、 B^+ は有機カチオンを表す。A、Bは共有結合を介して結合していてもよい。

有機アニオン A^- におけるpKaが-2以上の酸の共役塩基構造は特に制限はなく、水酸基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、スルホンアミド基、スルホンイミド基、メチレン化合物(マロン酸誘導体、アセト酢酸誘導体、シアノ酢酸誘導体、マロノニトリル誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススルホニルメタン誘導体等)、含窒素芳香族化合物(イミダゾール誘導体、インドール誘導体、イソシアヌル酸誘導体等)等の共役塩基構造が挙げられる。

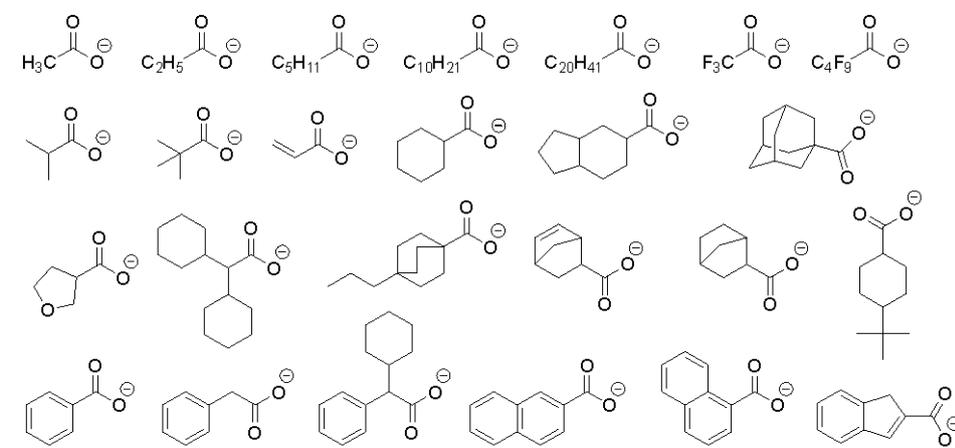
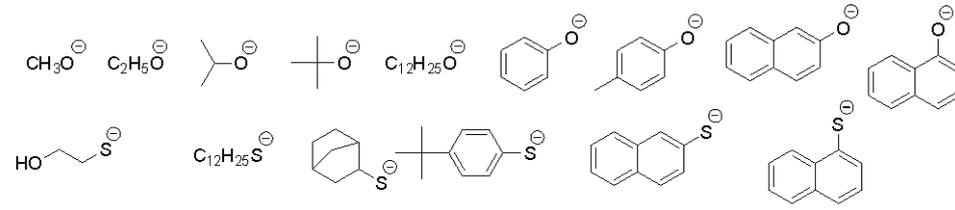
以下に有機アニオン A^- で表される共役塩基構造の具体例を示すが、本発明はこれらに

50

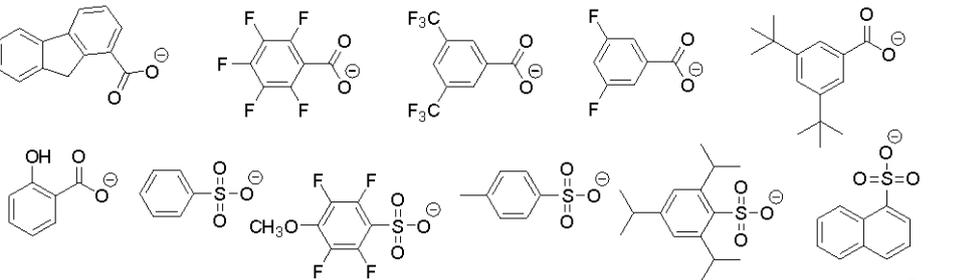
限定されるものではない。

【 0 3 0 0 】

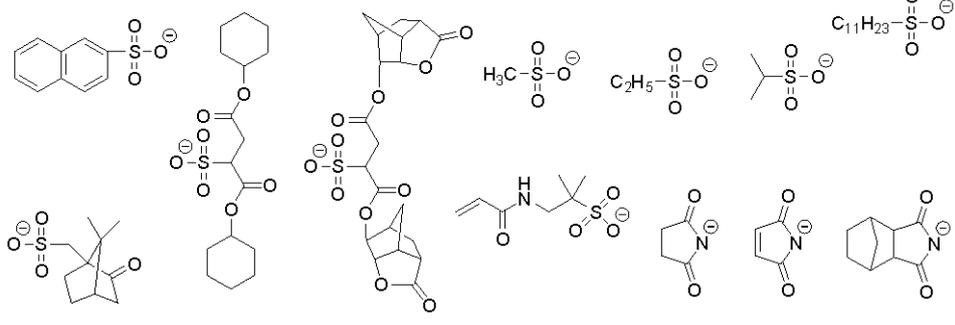
【 化 6 8 】



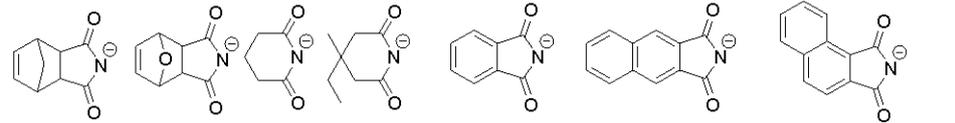
10



20



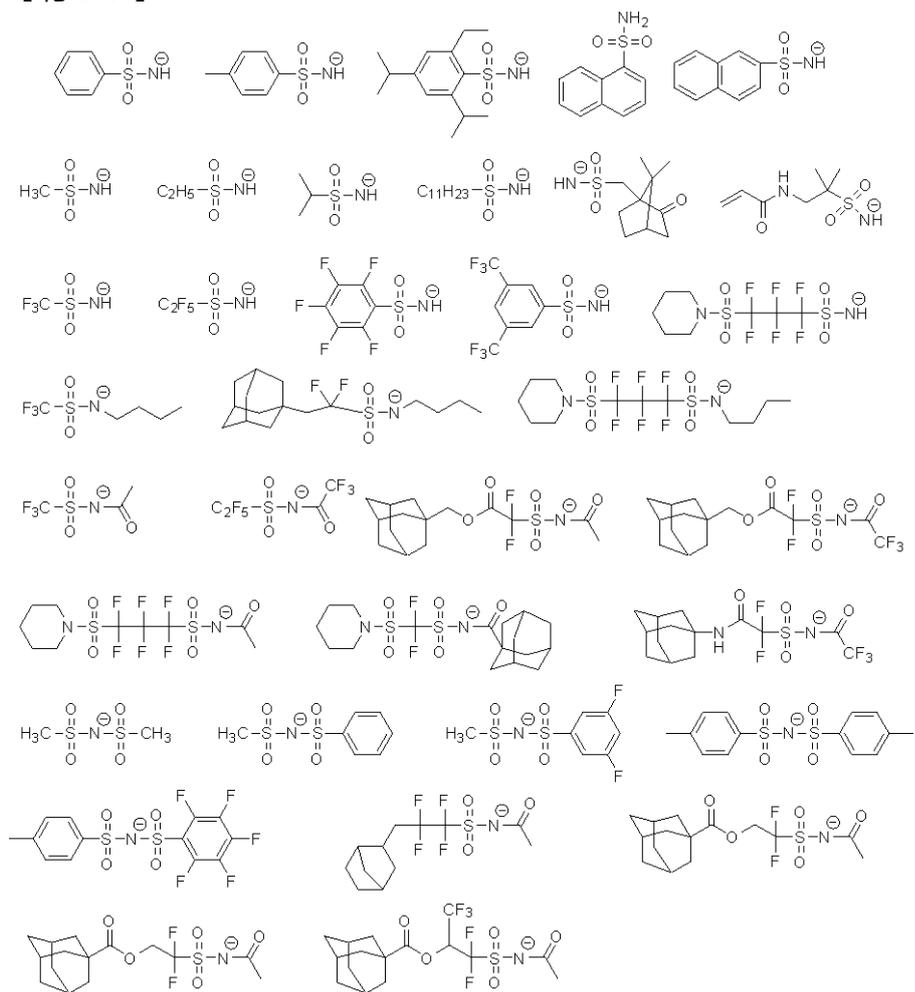
30



40

【 0 3 0 1 】

【化 6 9】

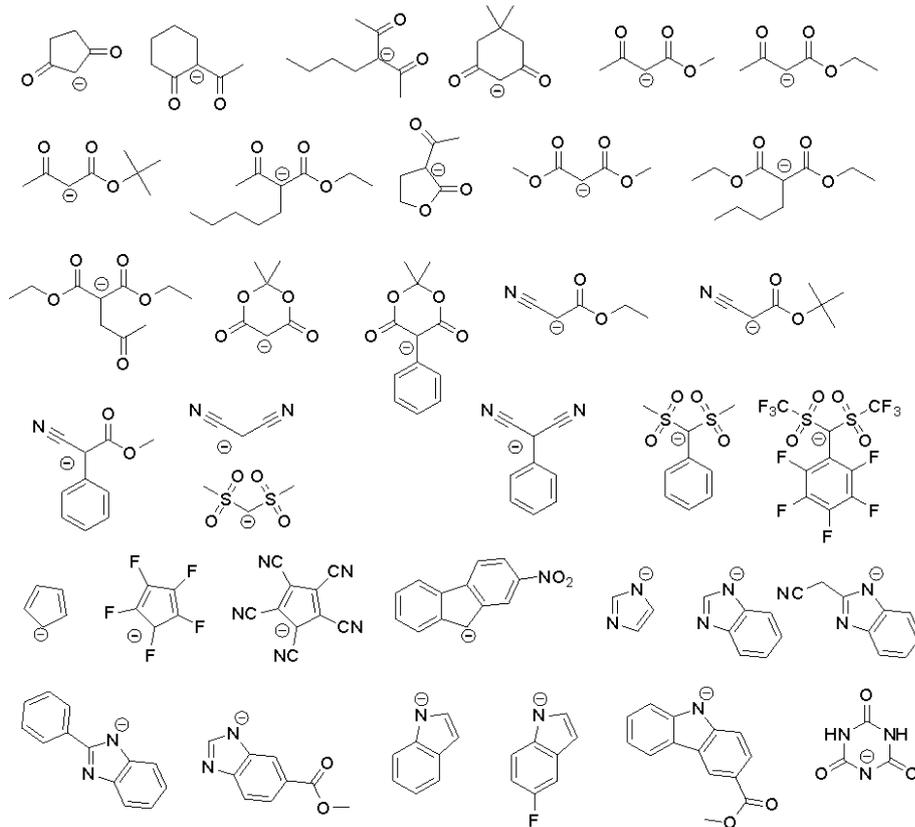


10

20

【 0 3 0 2 】

【化70】



10

20

【0303】

有機カチオン B^+ としては特に制限はないが、上記の緩衝作用により化合物 (B) から発生した酸をより確実に捕捉する観点から、活性光線又は放射線 (より具体的には、ArFエキシマレーザー光) によって分解しないことが好ましい。

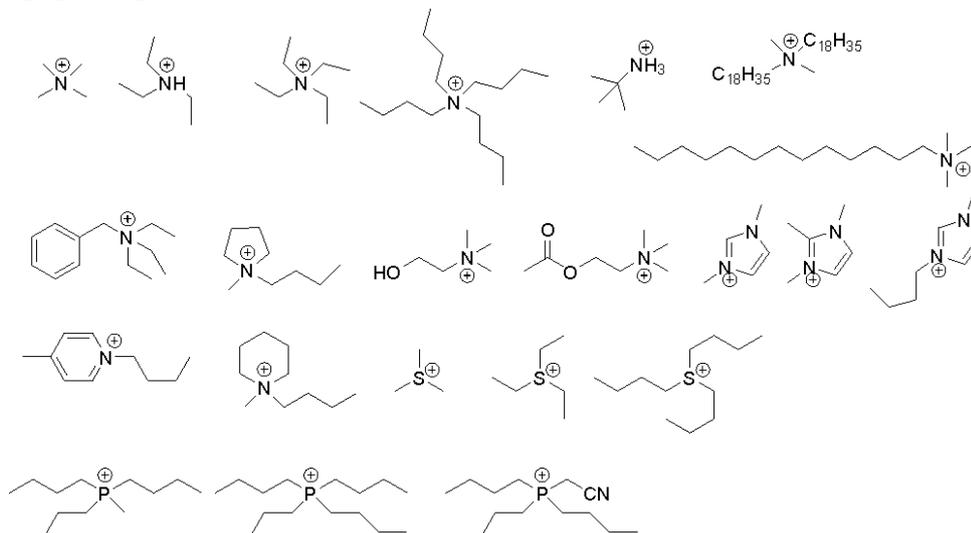
有機カチオン B^+ の構造としては特に制限はないが、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン等が挙げられ、この中でもアンモニウムカチオン又はスルホニウムカチオンであることが好ましく、アンモニウムカチオンであることが特に好ましい。また、有機カチオンは、芳香族構造ないし骨格を有さないことが好ましい。

30

以下に B^+ で表される有機カチオンの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0304】

【化71】



40

【0305】

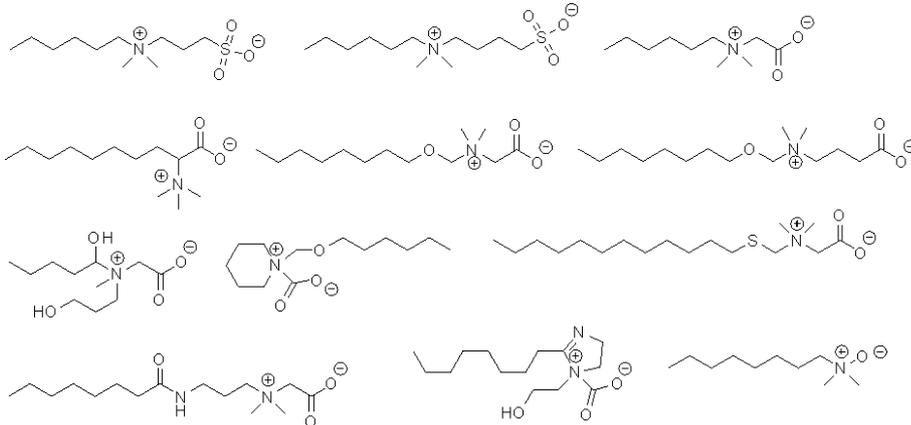
50

一般式 (I) において、 A^- 及び B^+ は共有結合を介して連結されていてもよい。

以下に A^- 及び B^+ が連結された塩構造の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0306】

【化72】



10

【0307】

pK_a が -2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩 (C) は、公知の方法で合成することができ、例えば、「堀口博、合成界面活性剤 増補版、三共出版、1969」、「界面活性剤評価・試験法編集委員会、界面活性剤評価・試験法、技報堂、2002」等に記載の方法に準じて合成することができる。

20

本発明において、 pK_a が -2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩 (C) の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、0.001 ~ 10 質量%であることが好ましく、0.01 ~ 5 質量%であることがより好ましい。

酸発生剤と塩 (C) との組成物中の使用割合は、酸発生剤 / 塩 (C) (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 以上であることが好ましく、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 以下であることが好ましい。酸発生剤 / 塩 (C) (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

【0308】

【4】樹脂 (A) とは異なる疎水性樹脂 (D)

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、特に液浸露光に適用する際、前記樹脂 (A) とは異なる疎水性樹脂 (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、液浸液追随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。

40

【0309】

疎水性樹脂 (D) は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有された CH_3 部分構造”のいずれか 1 種以上を有することが好ましく、2 種以上を有することが更に好ましい。

【0310】

疎水性樹脂 (D) が、フッ素原子及び / 又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂 (D) に於ける上記フッ素原子及び / 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。

50

【0311】

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ア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。

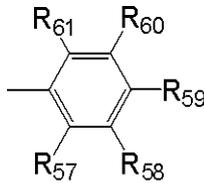
フッ素原子を有するアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリアル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

【0312】

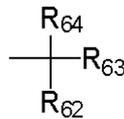
フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリアル基として、好ましくは、下記一般式(F2)~(F4)で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0313】

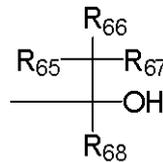
【化73】



(F2)



(F3)



(F4)

【0314】

一般式(F2)~(F4)中、

R₅₇~R₆₈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、R₅₇~R₆₁少なくとも1つ、R₆₂~R₆₄の少なくとも1つ、及びR₆₅~R₆₈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。

R₅₇~R₆₁及びR₆₅~R₆₇は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃及びR₆₈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。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

【0315】

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

10

20

30

40

50

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。

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

【0316】

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。

10

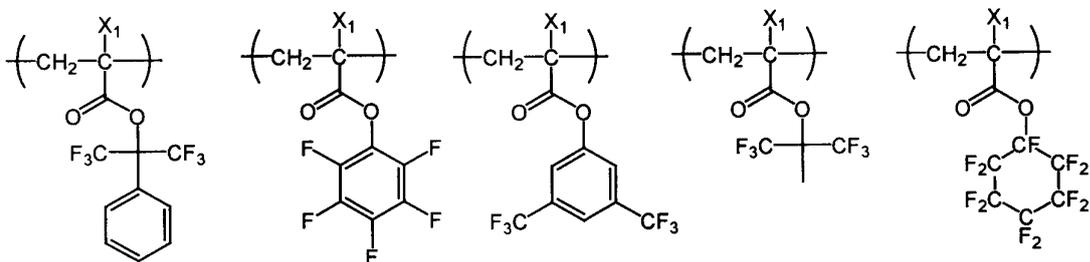
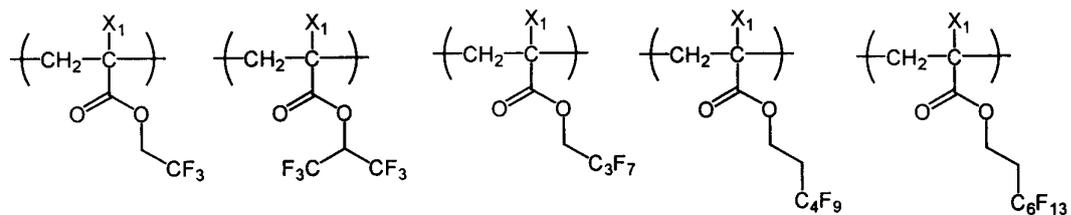
【0317】

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

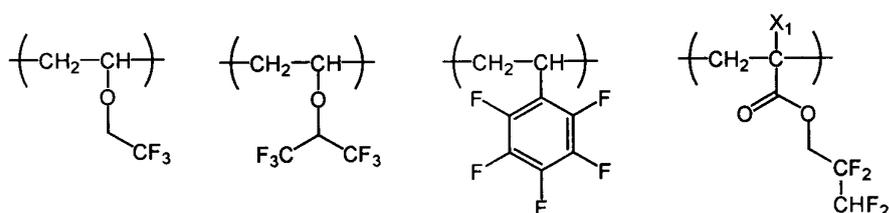
具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。 X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【0318】

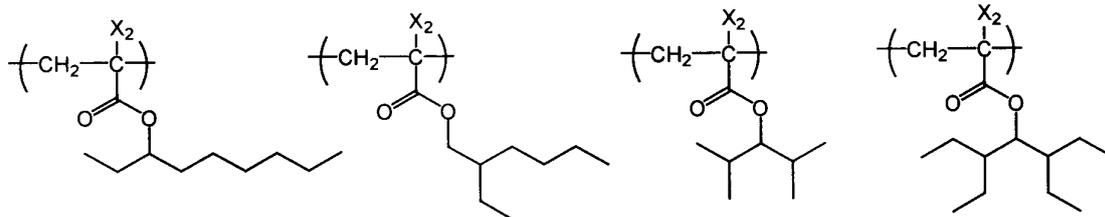
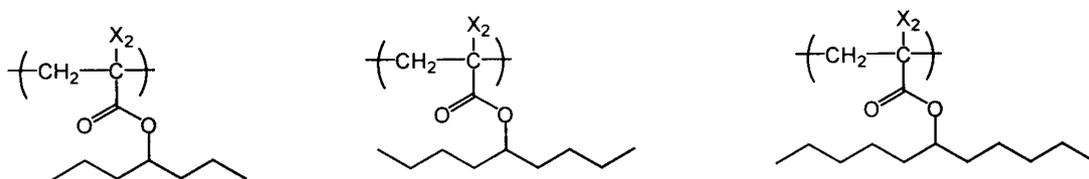
【化 7 4】



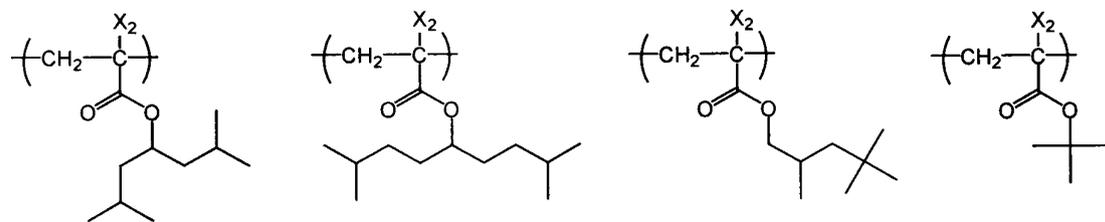
10



20



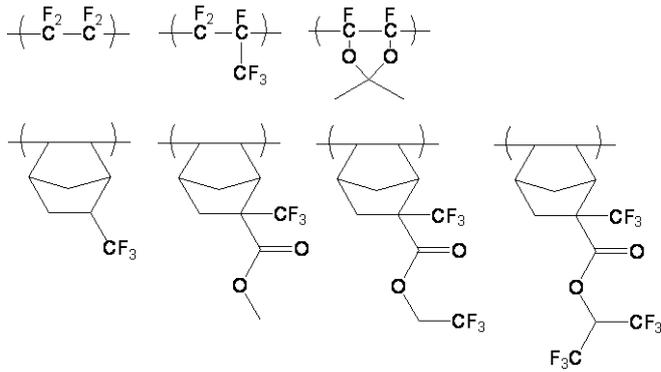
30



40

【 0 3 1 9 】

【化75】



10

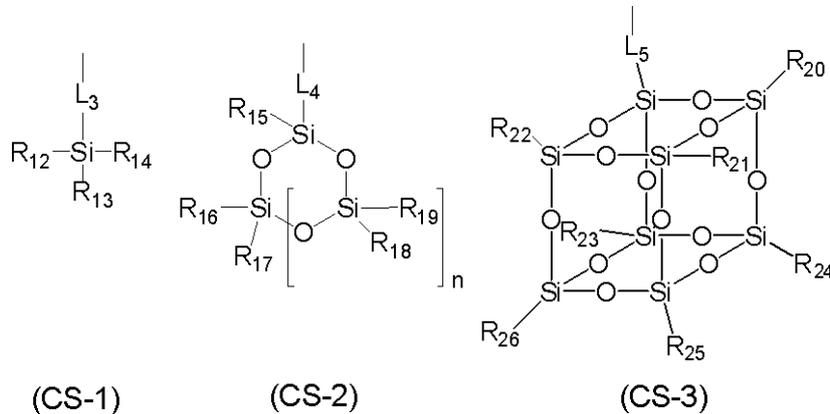
【0320】

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。

【0321】

【化76】



20

(CS-1)

(CS-2)

(CS-3)

30

【0322】

一般式(CS-1)~(CS-3)に於いて、

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

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、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。

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。

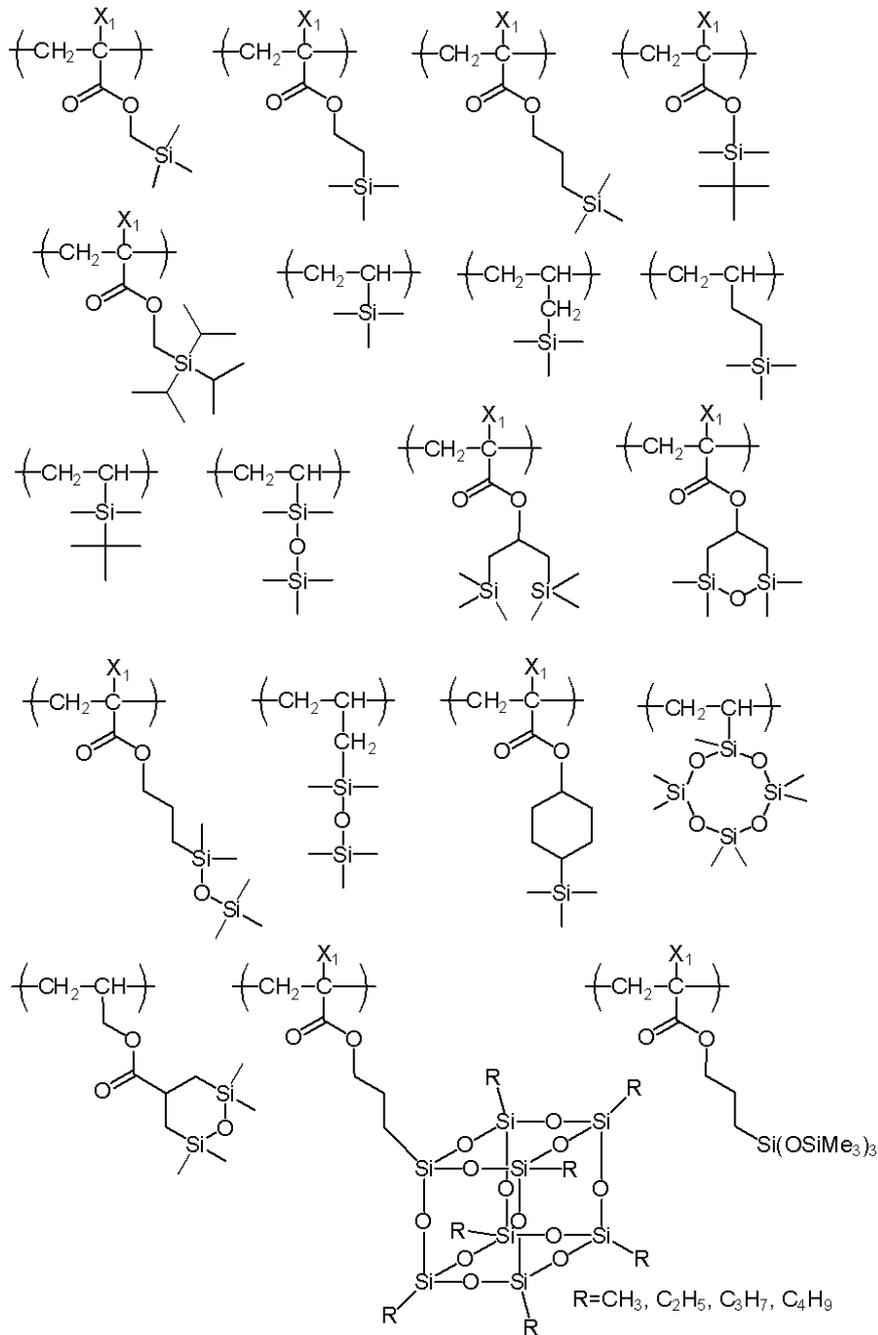
【0323】

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_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

40

【0324】

【化77】



【0325】

疎水性樹脂(D)はスルホン酸アミン塩構造を有する繰り返し単位を含有することができる。以下、スルホン酸アミン塩構造を有する繰り返し単位を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0326】

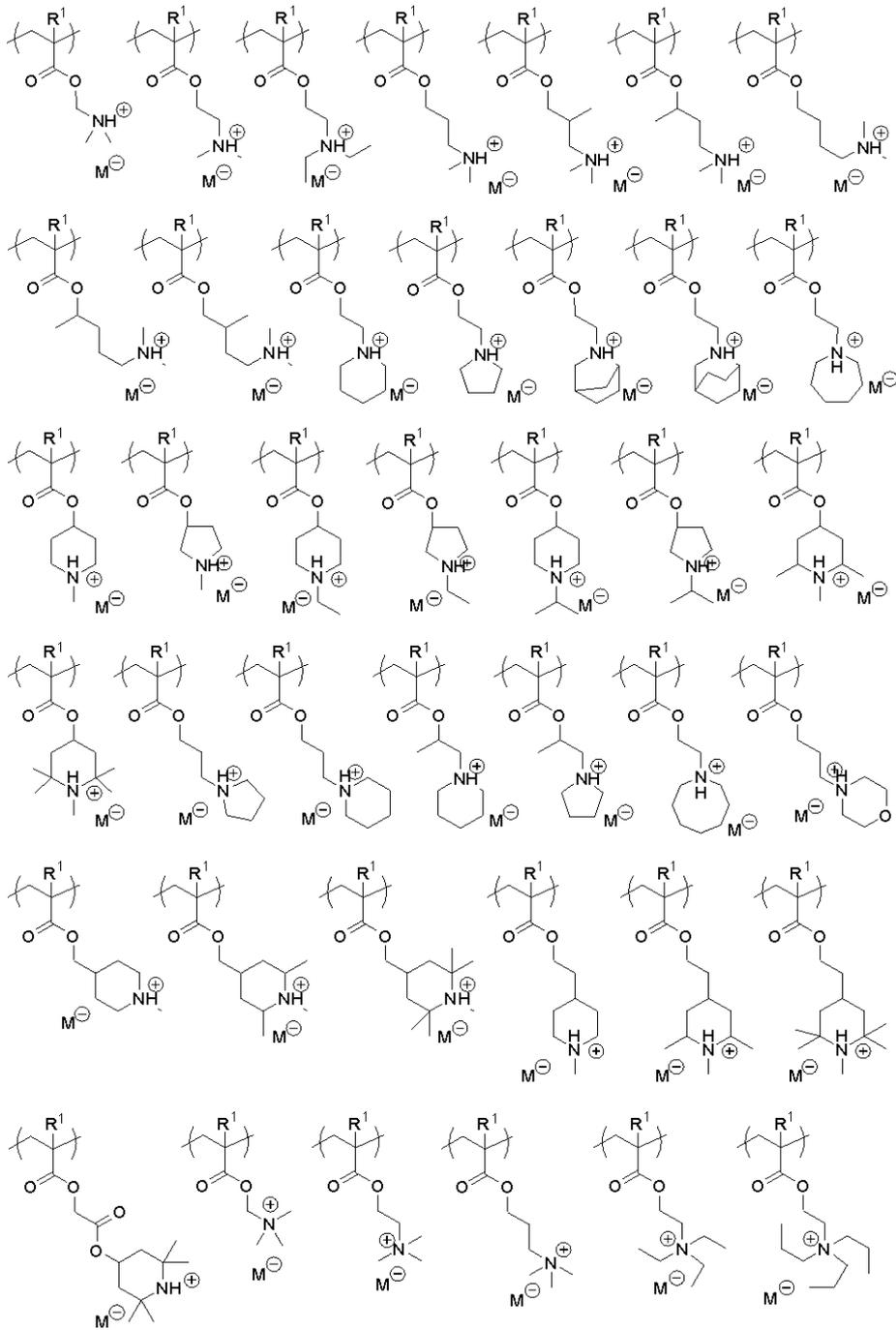
10

20

30

40

【化 7 8】



10

20

30

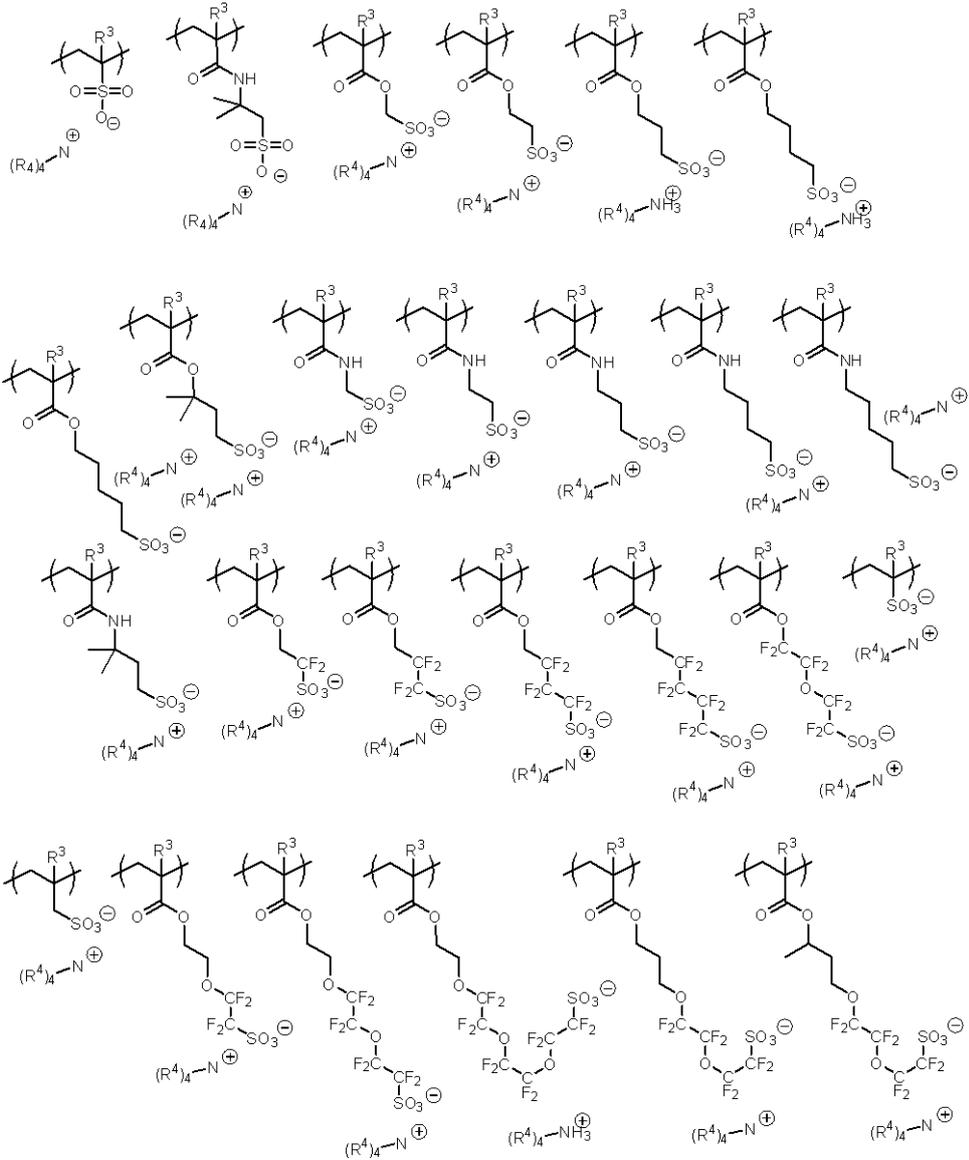
【 0 3 2 7 】

上記各式中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表す。 M^- はスルホン酸イオンを表し、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、メジチレンスルホネート、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、ナフチルスルホネート、ピレンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のスルホン酸イオンであることが好ましい。

40

【 0 3 2 8 】

【化79】



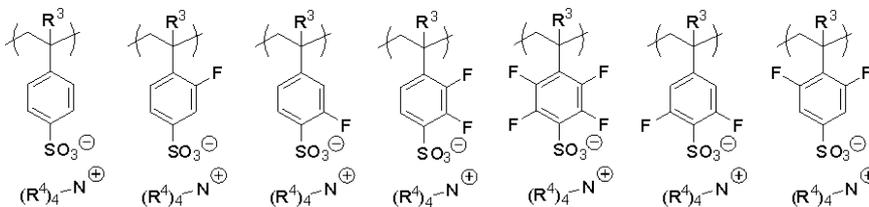
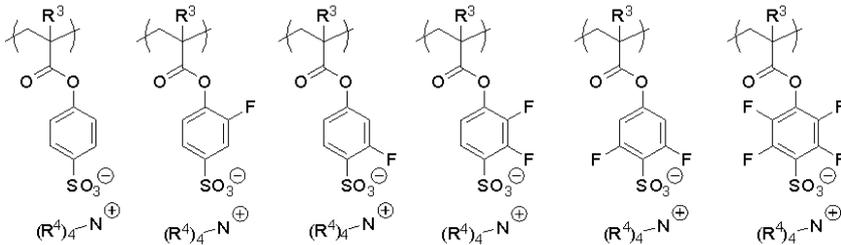
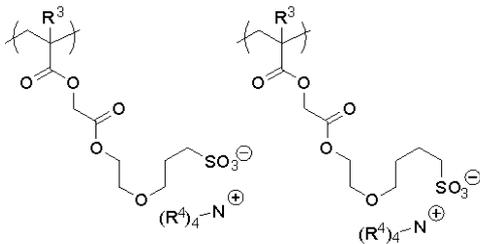
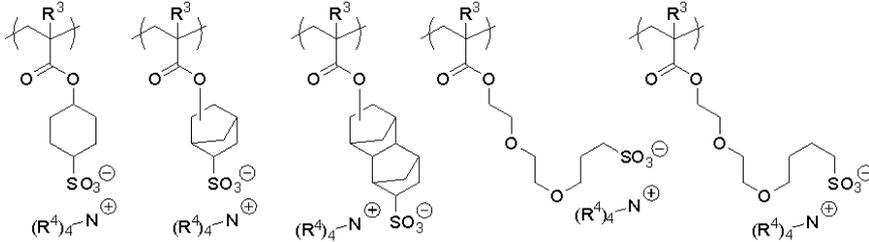
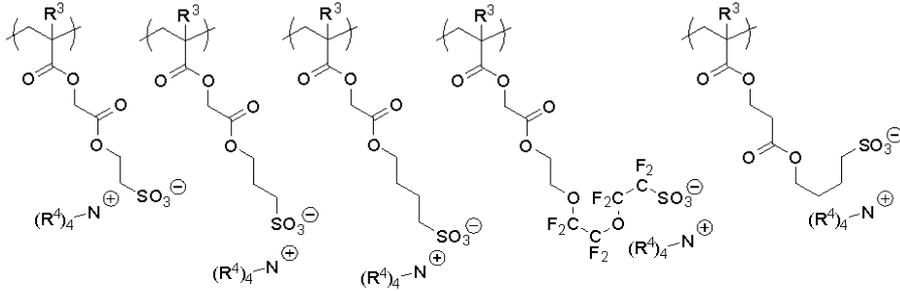
10

20

30

【0329】

【化 8 0】



【 0 3 3 0】

上記各式中、R³ は水素原子又はアルキル基を表す。

R⁴ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。R⁴ についての炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合、シアノ基、アミノ基、2 重結合、又はハロゲン原子を有していてもよい。2 ~ 4 個の R⁴ 同士が結合して炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。

【 0 3 3 1】

疎水性樹脂 (D) はカルボン酸アミン塩構造を有する繰り返し単位を含有することができる。以下、カルボン酸アミン塩構造を有する繰り返し単位を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 3 3 2】

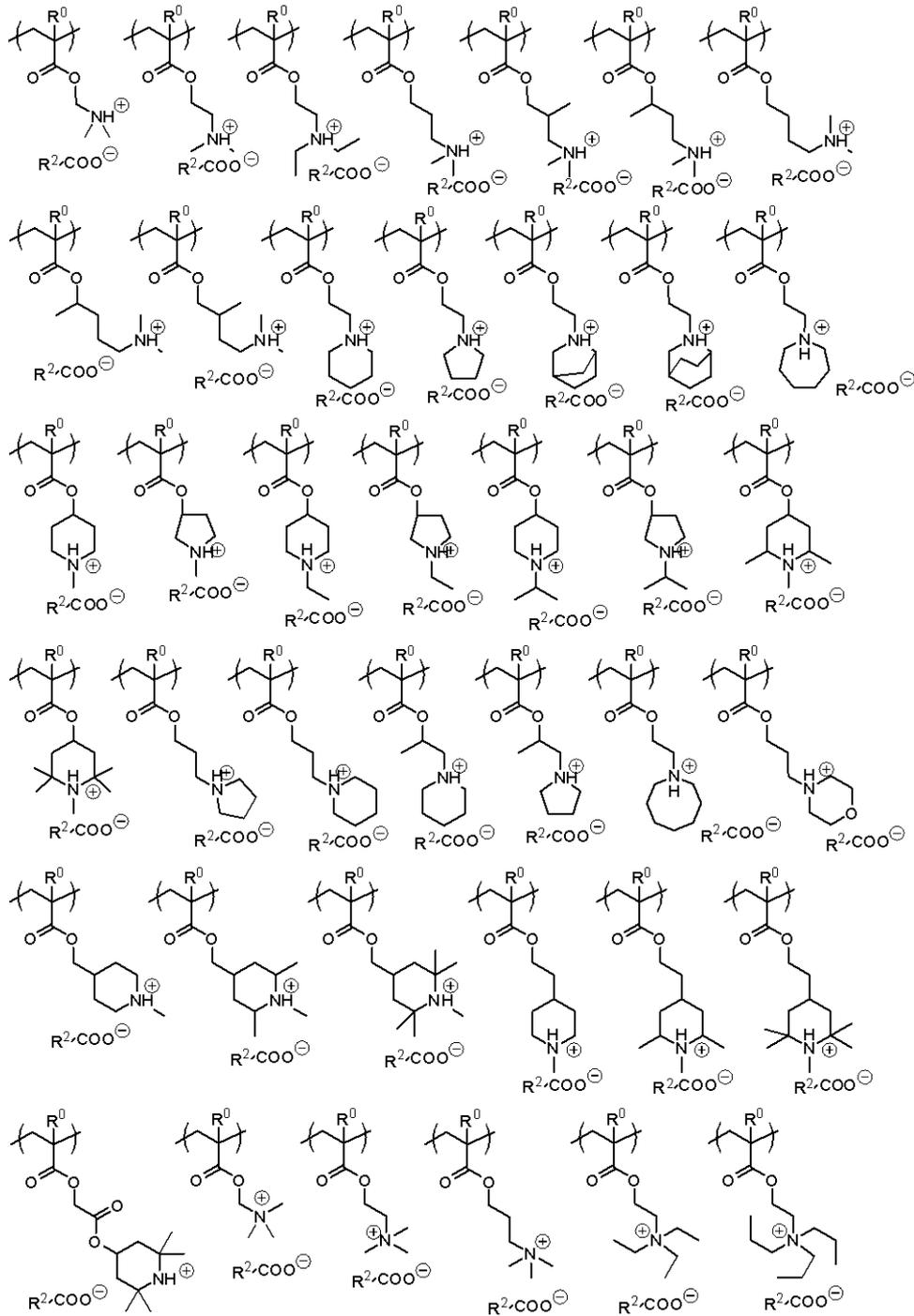
10

20

30

40

【化 8 1】



10

20

30

【 0 3 3 3】

上記各式中、R⁰ は水素原子又はアルキル基を表す。

R²COO⁻ で表されるカルボン酸アニオンとして具体的には、ギ酸アニオン、酢酸アニオン、プロピオン酸アニオン、酪酸アニオン、イソ酪酸アニオン、吉草酸アニオン、イソ吉草酸アニオン、ピバル酸アニオン、ヘキサノ酸アニオン、オクタン酸アニオン、シクロヘキサノカルボン酸アニオン、シクロヘキシル酢酸アニオン、ラウリン酸アニオン、ミリスチン酸アニオン、パルミチン酸アニオン、ステアリン酸アニオン、フェニル酢酸アニオン、ジフェニル酢酸アニオン、フェノキシ酢酸アニオン、マンデル酸アニオン、ベンゾイルギ酸アニオン、ケイヒ酸アニオン、ジヒドロケイヒ酸アニオン、安息香酸アニオン、メチル安息香酸アニオン、サリチル酸アニオン、ナフタレンカルボン酸アニオン、アントラセンカルボン酸アニオン、アントラキノンカルボン酸アニオン、ヒドロキシ酢酸アニオン、ピバリン酸アニオン、乳酸アニオン、メトキシ酢酸アニオン、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸アニオン、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)酢酸アニオン、

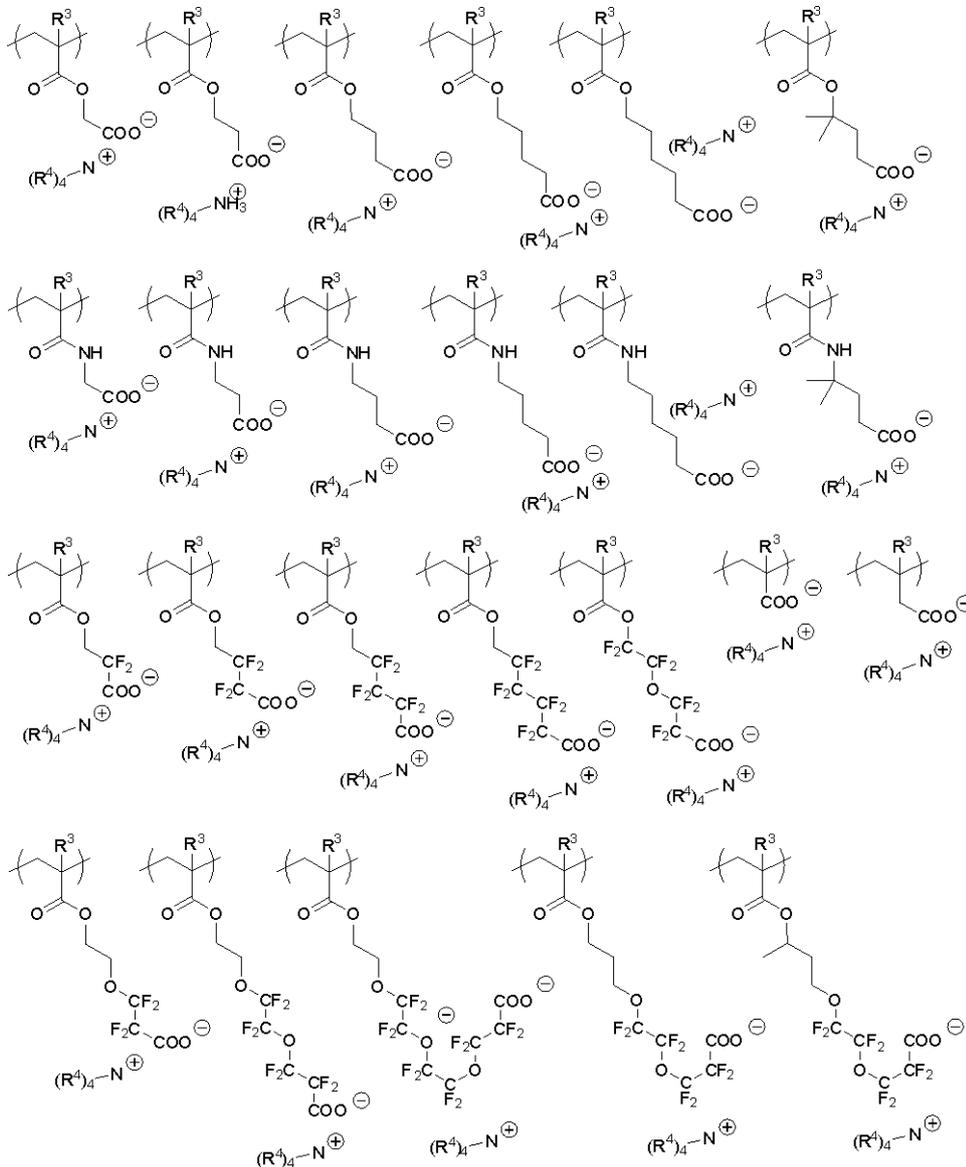
40

50

ジフェノール酸アニオン、モノクロロ酢酸アニオン、ジクロロ酢酸アニオン、トリクロロ酢酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、ペンタフルオロプロピオン酸アニオン、ヘプタフルオロ酪酸アニオンなどが例示され、またコハク酸、酒石酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸などのジカルボン酸のモノアニオンなどが挙げられる。

【 0 3 3 4 】

【 化 8 2 】



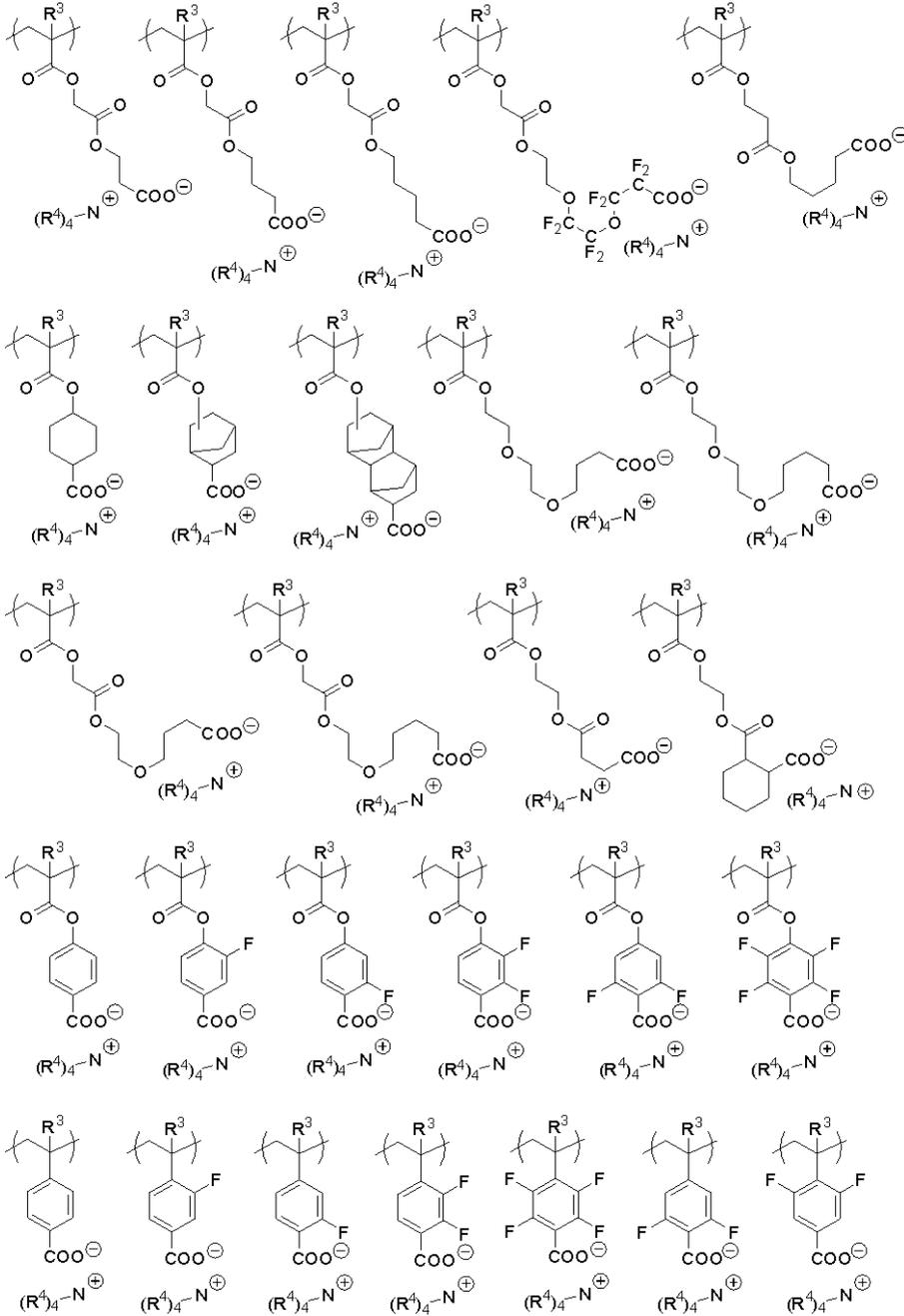
10

20

30

【 0 3 3 5 】

【化 8 3】



10

20

30

【 0 3 3 6】

上記各式中、R³ は水素原子又はアルキル基を表す。

R⁴ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。R⁴ についての炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合、シアノ基、アミノ基、2 重結合、又はハロゲン原子を有していてもよい。2 ~ 4 個の R⁴ 同士が結合して炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。

40

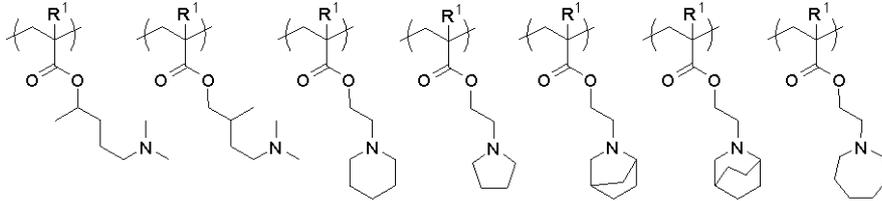
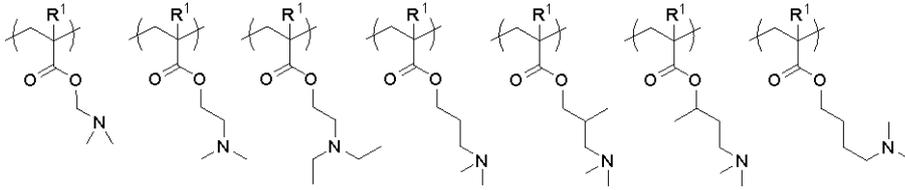
【 0 3 3 7】

疎水性樹脂 (D) はアミン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

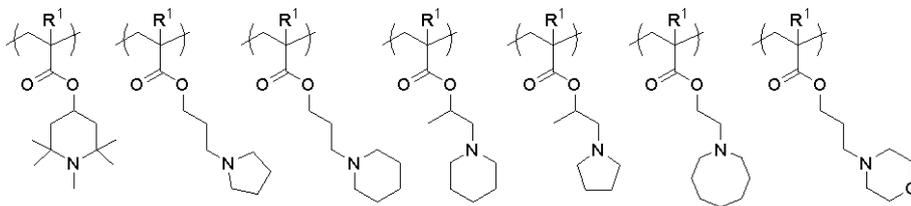
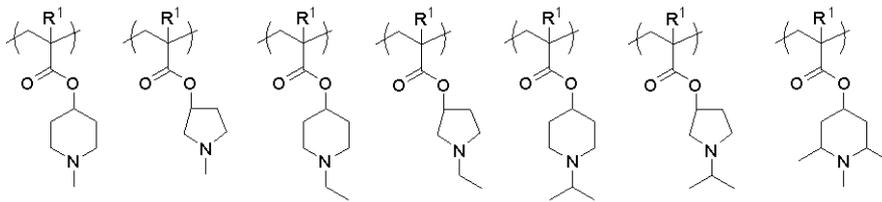
以下、アミン構造を有する繰り返し単位を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 3 3 8】

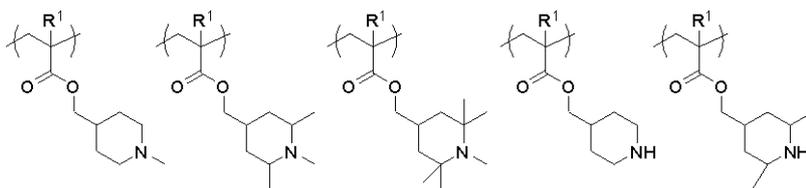
【化 8 4】



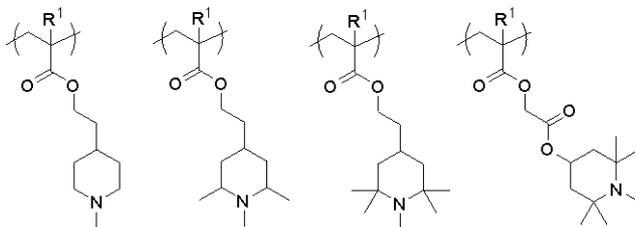
10



20



30



【 0 3 3 9 】

上記各式中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表す。

本発明において、疎水性樹脂 (D) がスルホン酸アミン塩構造を有する繰り返し単位、カルボン酸アミン塩構造を有する繰り返し単位又はアミン構造を有する繰り返し単位を含有するとき、スルホン酸アミン塩構造を有する繰り返し単位、カルボン酸アミン塩構造を有する繰り返し単位又はアミン構造を有する繰り返し単位の疎水性樹脂 (D) 中の含有量は、それぞれ、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対して、0 ~ 30 モル%であることが好ましく、0 ~ 20 モル%であることがより好ましく、0 ~ 10 モル%であることが特に好ましい。

40

【 0 3 4 0 】

また、上記したように、疎水性樹脂 (D) は、側鎖部分に CH_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、前記樹脂 (D) 中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造 (以下、単に「側鎖 CH_3 部分構造」ともいう) には、エチル基、プロピル基等有する CH_3 部分構造を包含す

50

るものである。

一方、樹脂(D)の主鎖に直接結合しているメチル基(例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の -メチル基)は、主鎖の影響により樹脂(D)の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明におけるCH₃部分構造に包含されないものとする。

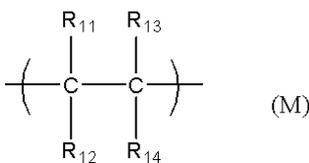
【0341】

より具体的には、樹脂(D)が、例えば、下記一般式(M)で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、R₁₁~R₁₄がCH₃「そのもの」である場合、そのCH₃は、本発明における側鎖部分が有するCH₃部分構造には包含されない。

一方、C-C主鎖から何らかの原子を介して存在するCH₃部分構造は、本発明におけるCH₃部分構造に該当するものとする。例えば、R₁₁がエチル基(CH₂CH₃)である場合、本発明におけるCH₃部分構造を「1つ」有するものとする。

【0342】

【化85】



【0343】

上記一般式(M)中、

R₁₁~R₁₄は、各々独立に、側鎖部分を表す。

側鎖部分のR₁₁~R₁₄としては、水素原子、1価の有機基などが挙げられる。

R₁₁~R₁₄についての1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられ、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

【0344】

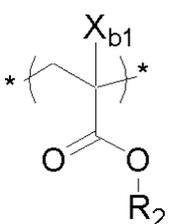
疎水性樹脂(D)は、側鎖部分にCH₃部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式(II)で表される繰り返し単位、及び、下記一般式(III)で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位(x)を有していることがより好ましい。

【0345】

以下、一般式(II)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

【0346】

【化86】



(II)

【0347】

上記一般式(II)中、X_{b1}は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、R₂は1つ以上のCH₃部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、前記樹脂(A)において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

【0348】

X_{b1} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{b1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【0349】

R_2 としては、1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、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、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していても良い。

R_2 は、1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

10

R_2 としての 1 つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 CH_3 部分構造を 2 個以上 10 個以下有することが好ましく、2 個以上 8 個以下有することがより好ましい。

【0350】

R_2 に於ける、1 つ以上の CH_3 部分構造を有するアルキル基としては、炭素数 3 ~ 20 の分岐のアルキル基が好ましい。好ましいアルキル基としては、具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、3 - ペンチル基、2 - メチル - 3 - ブチル基、3 - ヘキシル基、2 - メチル - 3 - ペンチル基、3 - メチル - 4 - ヘキシル基、3, 5 - ジメチル - 4 - ペンチル基、イソオクチル基、2, 4, 4 - トリメチルペンチル基、2 - エチルヘキシル基、2, 6 - ジメチルヘブチル基、1, 5 - ジメチル - 3 - ヘブチル基、2, 3, 5, 7 - テトラメチル - 4 - ヘブチル基等が挙げられる。より好ましくは、イソブチル基、*t* - ブチル基、2 - メチル - 3 - ブチル基、2 - メチル - 3 - ペンチル基、3 - メチル - 4 - ヘキシル基、3, 5 - ジメチル - 4 - ペンチル基、2, 4, 4 - トリメチルペンチル基、2 - エチルヘキシル基、2, 6 - ジメチルヘブチル基、1, 5 - ジメチル - 3 - ヘブチル基、2, 3, 5, 7 - テトラメチル - 4 - ヘブチル基である。

20

【0351】

R_2 に於ける、1 つ以上の CH_3 部分構造を有するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、テトラシクロドデカニル基、トリシクロデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、ノルボルニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基である。

30

R_2 に於ける、1 つ以上の CH_3 部分構造を有するアルケニル基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐のアルケニル基が好ましく、分岐のアルケニル基がより好ましい。

R_2 に於ける、1 つ以上の CH_3 部分構造を有するアリール基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができ、好ましくはフェニル基である。

40

R_2 に於ける、1 つ以上の CH_3 部分構造を有するアラルキル基としては、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きる。

【0352】

R_2 に於ける、2 つ以上の CH_3 部分構造を有する炭化水素基としては、具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*t* - ブチル基、3 - ペンチル基、2 - メチル - 3 - ブチル基、3 - ヘキシル基、2, 3 - ジメチル - 2 - ブチル基、2 - メチル - 3 - ペンチル基、3 - メチル - 4 - ヘキシル基、3, 5 - ジメチル - 4 - ペンチル基、イソオクチル基、

50

2, 4, 4 - トリメチルペンチル基、2 - エチルヘキシル基、2, 6 - ジメチルヘプチル基、1, 5 - ジメチル - 3 - ヘプチル基、2, 3, 5, 7 - テトラメチル - 4 - ヘプチル基、3, 5 - ジメチルシクロヘキシル基、4 - イソプロピルシクロヘキシル基、4 - tブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基などが挙げられる。より好ましくは、イソブチル基、t - ブチル基、2 - メチル - 3 - ブチル基、2, 3 - ジメチル - 2 - ブチル基、2 - メチル - 3 - ペンチル基、3 - メチル - 4 - ヘキシル基、3, 5 - ジメチル - 4 - ペンチル基、2, 4, 4 - トリメチルペンチル基、2 - エチルヘキシル基、2, 6 - ジメチルヘプチル基、1, 5 - ジメチル - 3 - ヘプチル基、2, 3, 5, 7 - テトラメチル - 4 - ヘプチル基、3, 5 - ジメチルシクロヘキシル基、3, 5 - ジtert - ブチルシクロヘキシル基、4 - イソプロピルシクロヘキシル基、4 - tブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基である。

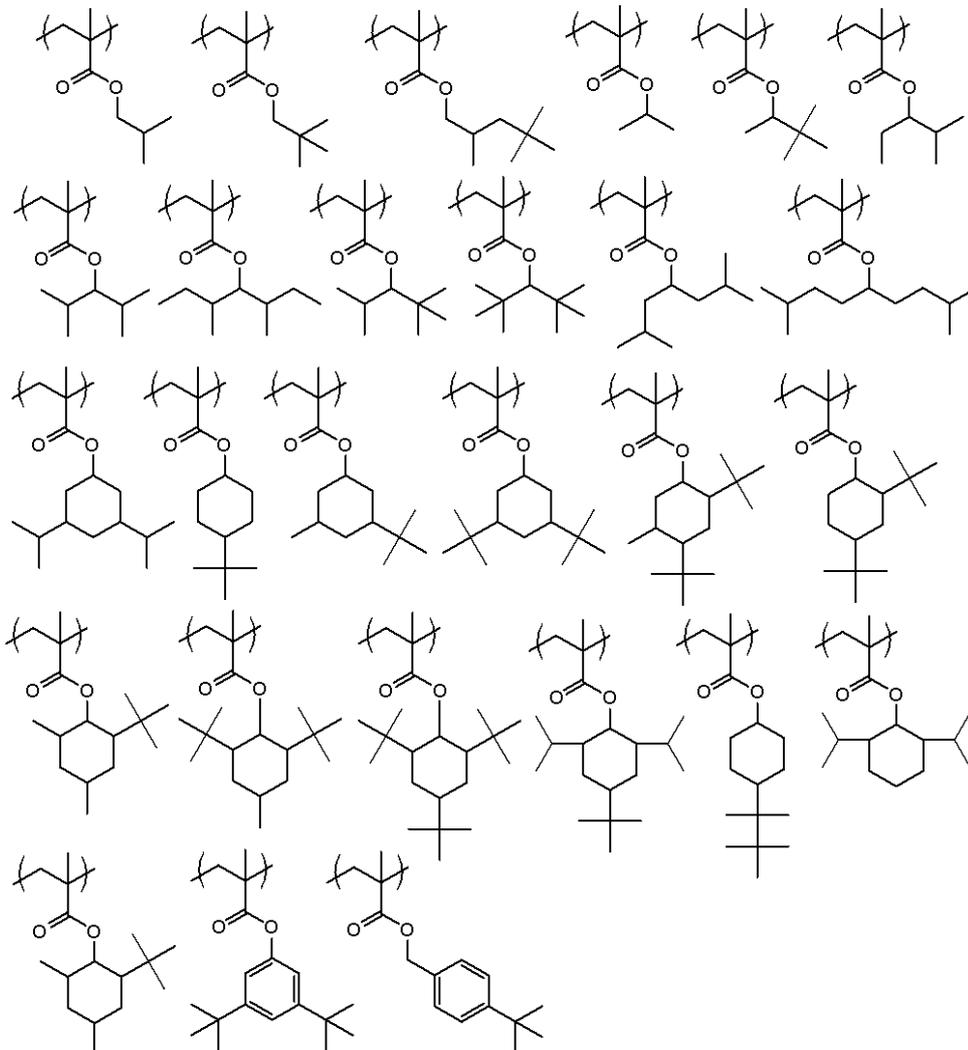
10

【0353】

一般式(II)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0354】

【化87】



20

30

40

【0355】

一般式(II)で表される繰り返し単位は、酸に安定な(非酸分解性の)繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

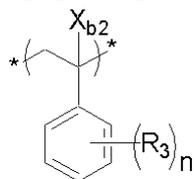
【0356】

以下、一般式(III)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

50

【 0 3 5 7 】

【 化 8 8 】



(III)

【 0 3 5 8 】

上記一般式 (I I I) 中、 X_{b2} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_3 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 n は1から5の整数を表す。

10

【 0 3 5 9 】

X_{b2} のアルキル基は、炭素数1~4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、水素原子である事が好ましい。

X_{b2} は、水素原子であることが好ましい。

【 0 3 6 0 】

R_3 は、酸に対して安定な有機基であるため、より具体的には、記樹脂 (A) において説明した “ 酸の作用により分解して極性基を生じる基 ” を有さない有機基であることが好ましい。

20

【 0 3 6 1 】

R_3 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

R_3 としての1つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 CH_3 部分構造を1個以上10個以下有することが好ましく、1個以上8個以下有することがより好ましく、1個以上4個以下有することが更に好ましい。

【 0 3 6 2 】

R_3 に於ける、1つ以上の CH_3 部分構造を有するアルキル基としては、炭素数3~20の分岐のアルキル基が好ましい。好ましいアルキル基としては、具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、3-ペンチル基、2-メチル-3-ブチル基、3-ヘキシル基、2-メチル-3-ペンチル基、3-メチル-4-ヘキシル基、3,5-ジメチル-4-ペンチル基、イソオクチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、2,6-ジメチルヘプチル基、1,5-ジメチル-3-ヘプチル基、2,3,5,7-テトラメチル-4-ヘプチル基等が挙げられる。より好ましくは、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-メチル-3-ブチル基、2-メチル-3-ペンチル基、3-メチル-4-ヘキシル基、3,5-ジメチル-4-ペンチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、2,6-ジメチルヘプチル基、1,5-ジメチル-3-ヘプチル基、2,3,5,7-テトラメチル-4-ヘプチル基である。

30

【 0 3 6 3 】

R_3 に於ける、2つ以上の CH_3 部分構造を有するアルキル基としては、具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、3-ペンチル基、2,3-ジメチルブチル基、2-メチル-3-ブチル基、3-ヘキシル基、2-メチル-3-ペンチル基、3-メチル-4-ヘキシル基、3,5-ジメチル-4-ペンチル基、イソオクチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、2,6-ジメチルヘプチル基、1,5-ジメチル-3-ヘプチル基、2,3,5,7-テトラメチル-4-ヘプチル基、などが挙げられる。より好ましくは、炭素数5~20であることがより好ましく、イソプロピル基、*t*-ブチル基、2-メチル-3-ブチル基、2-メチル-3-ペンチル基、3-メチル-4-ヘキシル基、3,5-ジメチル-4-ペンチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、2,6-ジメチルヘプチル基、1,5-ジメチル-3-ヘプチル基、2,3,5,7-テトラメチル-4-ヘプチル基、2,6-ジメチルヘ

40

50

プチル基である。

【0364】

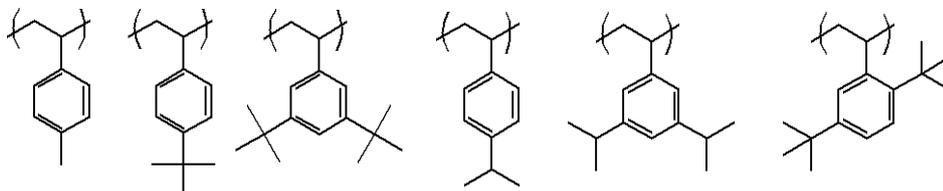
nは1から5の整数を表し、1～3の整数を表すことがより好ましく、1又は2を表すことが更に好ましい。

【0365】

一般式(III)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0366】

【化89】



10

【0367】

一般式(III)で表される繰り返し単位は、酸に安定な(非酸分解性の)繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

【0368】

樹脂(D)が、側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式(II)で表される繰り返し単位、及び、一般式(III)で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位(x)の含有量は、樹脂(C)の全繰り返し単位に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。前記含有量は、樹脂(C)の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

20

【0369】

樹脂(D)が、一般式(II)で表される繰り返し単位、及び、一般式(III)で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位(x)を、樹脂(D)の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、樹脂(C)の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、樹脂(D)がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的/動的接触角を確実に向上させて、液浸液追従性を向上させることができる。

30

【0370】

また、疎水性樹脂(D)は、(i)フッ素原子及び/又は珪素原子を含む場合においても、(ii)側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においても、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

【0371】

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。

40

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。

【0372】

50

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。

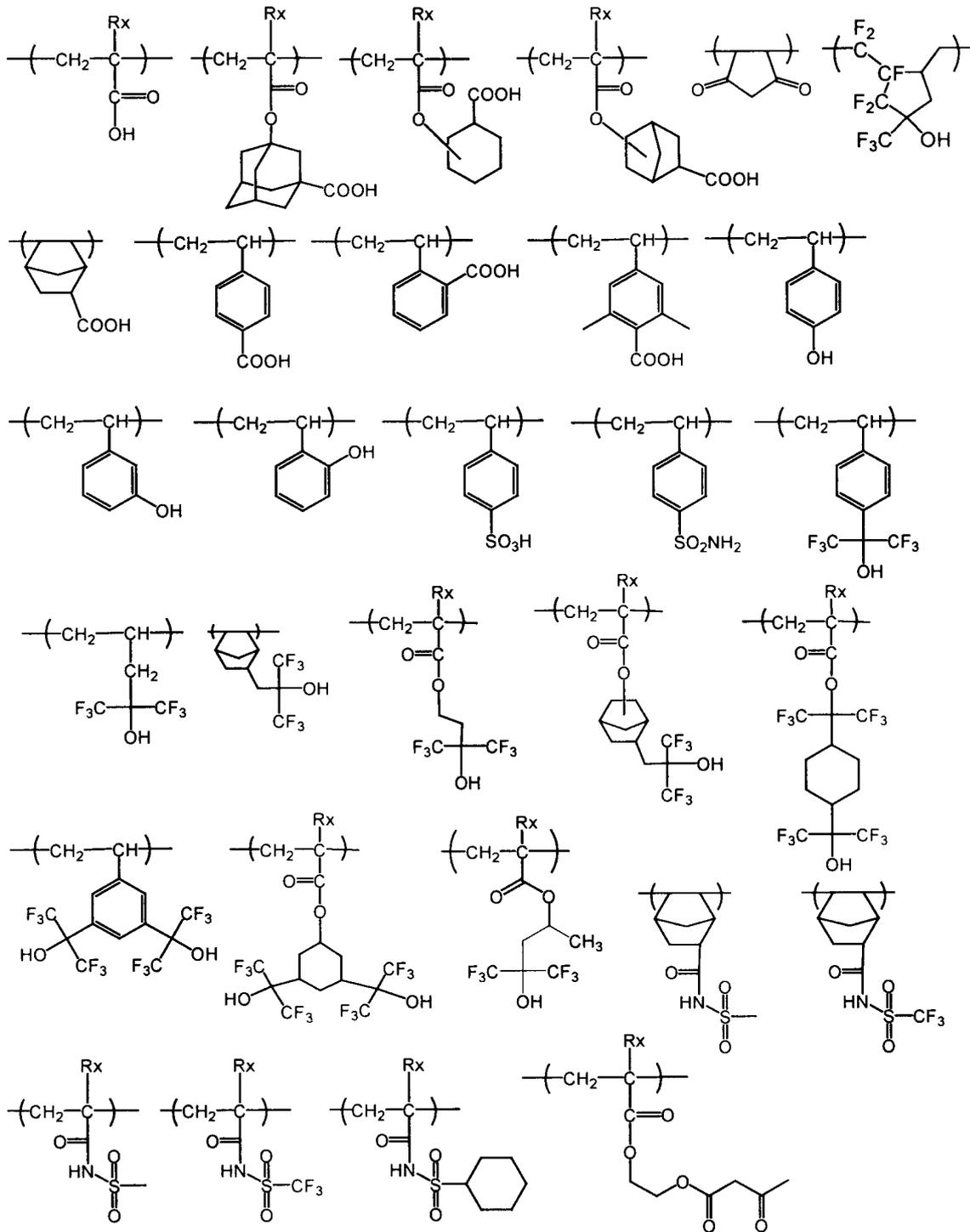
酸基(x)を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂(D)中の全繰り返し単位に対し、1~50モル%が好ましく、より好ましくは3~35モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

【0373】

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_xは水素原子、CH₃、CF₃、又は、CH₂OHを表す。

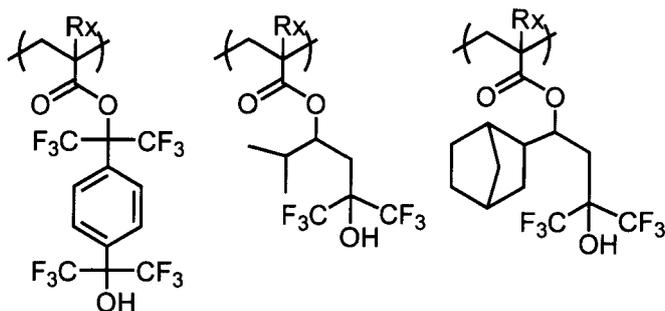
【0374】

【化90】



【0375】

【化 9 1】



10

【 0 3 7 6 】

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 3 7 7 】

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、先に酸分解性樹脂（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。

【 0 3 7 8 】

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（D）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 3 7 9 】

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

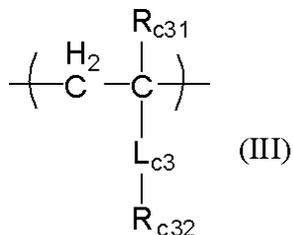
【 0 3 8 0 】

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。

40

【 0 3 8 1 】

【化 9 2】



【 0 3 8 2 】

一般式（III）に於いて、

50

R_{c31} は、水素原子、アルキル基（フッ素原子等で置換されていても良い）、シアノ基又は $-CH_2-O-R_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0383】

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

シクロアルキル基は、炭素数3~20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3~20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3~20のシクロアルケニル基が好ましい。

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。

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

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

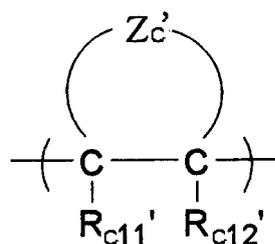
一般式 (III) により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1~100モル%であることが好ましく、10~90モル%であることがより好ましく、30~70モル%であることが更に好ましい。

【0384】

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。

【0385】

【化93】



(CII-AB)

【0386】

式 (CII-AB) 中、

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

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。

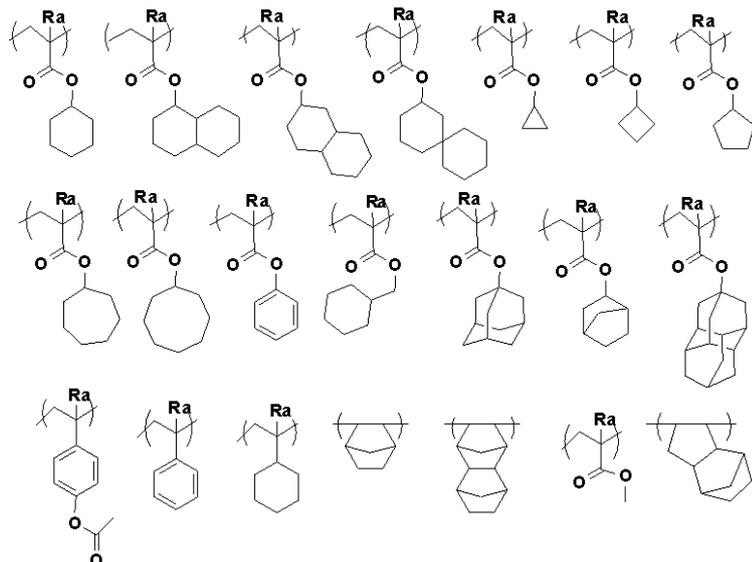
一般式 (CII-AB) により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1~100モル%であることが好ましく、10~90モル%であることがより好ましく、30~70モル%であることが更に好ましい。

【0387】

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、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又はCNを表す。

【 0 3 8 8 】

【 化 9 4 】



10

【 0 3 8 9 】

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。

【 0 3 9 0 】

一方、特に樹脂 (D) が側鎖部分に C H ₃ 部分構造を含む場合においては、樹脂 (D) が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の含有量が、樹脂 (D) 中の全繰り返し単位に対して5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、1モル%以下であることが更に好ましく、理想的には0モル%、すなわち、フッ素原子及び珪素原子を含有しない。また、樹脂 (D) は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。より具体的には、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位が、樹脂 (D) の全繰り返し単位中95モル%以上であることが好ましく、97モル%以上であることがより好ましく、99モル%以上であることが更に好ましく、理想的には100モル%である。

30

40

【 0 3 9 1 】

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。

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。

【 0 3 9 2 】

50

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感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が得られる。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。

【0393】

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。

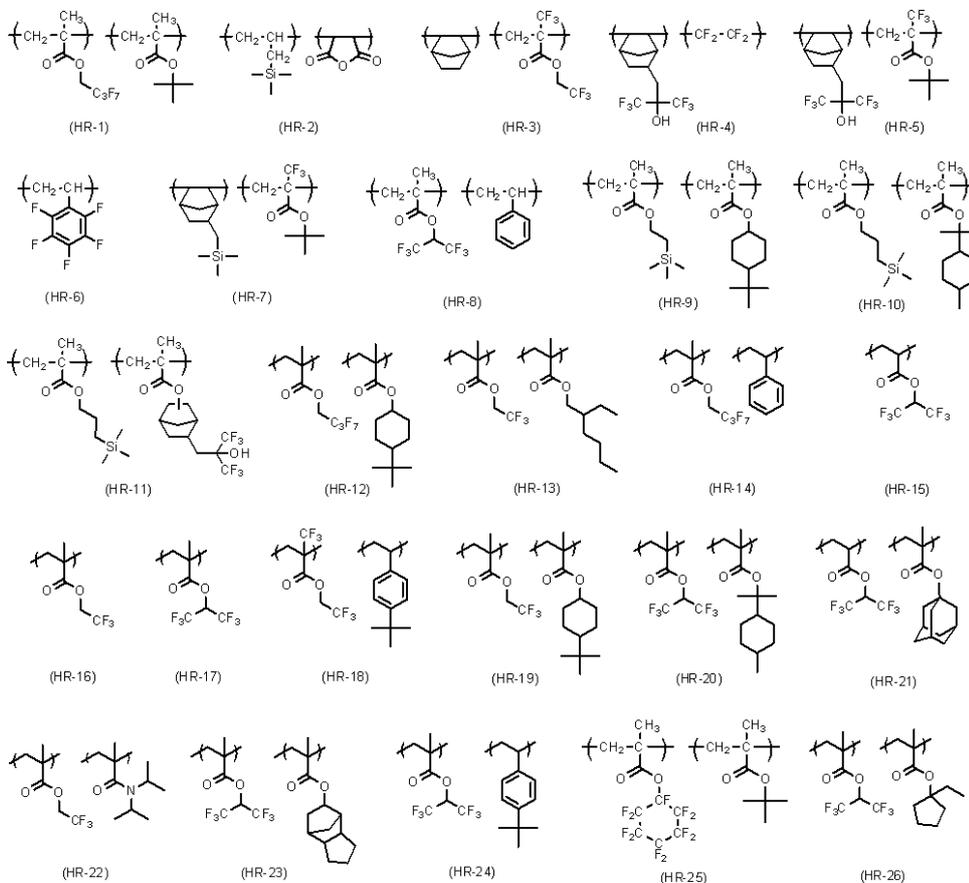
反応溶媒、重合開始剤、反応条件（温度、濃度等）、及び、反応後の精製方法は、樹脂（A）で説明した内容と同様であるが、疎水性樹脂（D）の合成においては、反応の濃度が30～50質量%であることが好ましい。

【0394】

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

【0395】

【化95】



【0396】

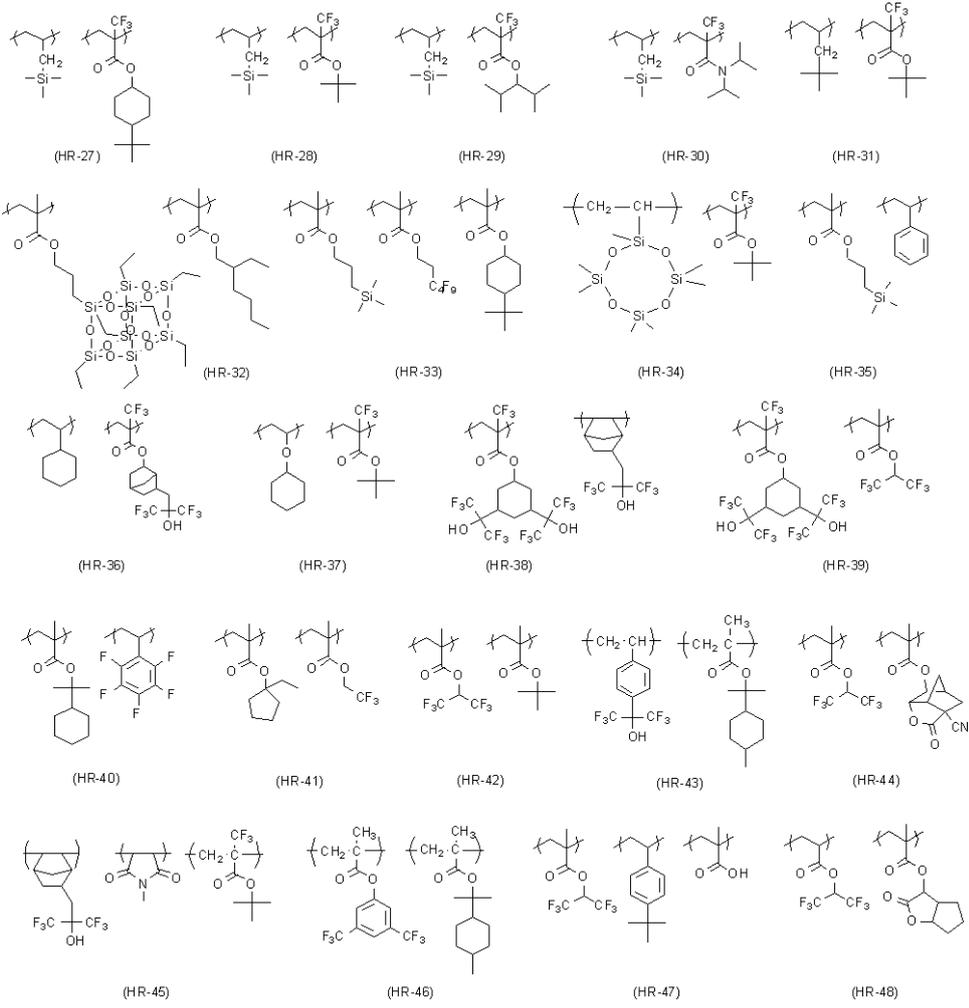
10

20

30

40

【化96】

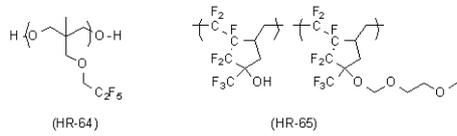
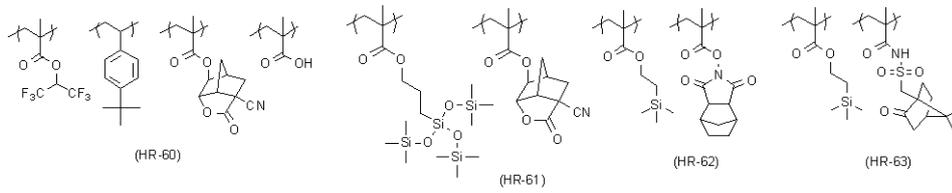
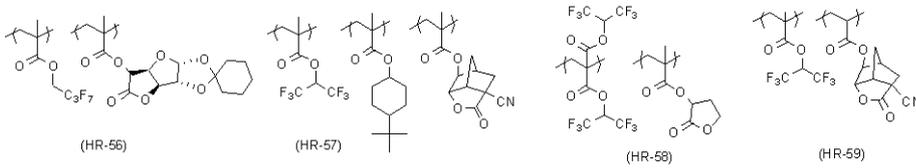
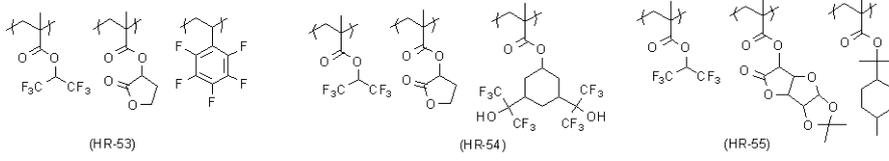
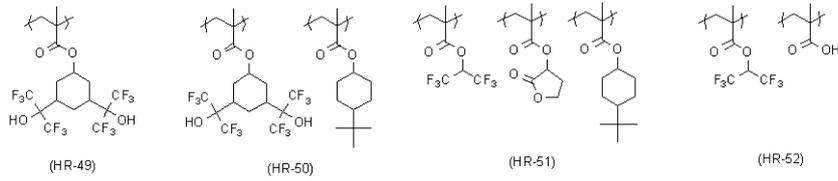


10

20

【0397】

【化97】

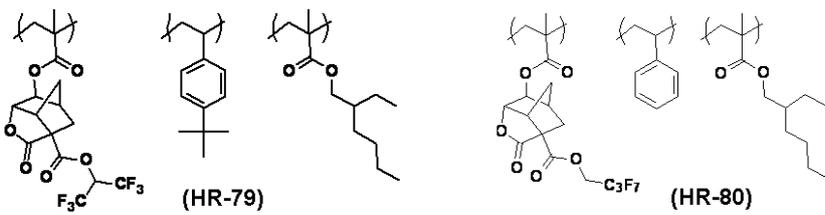
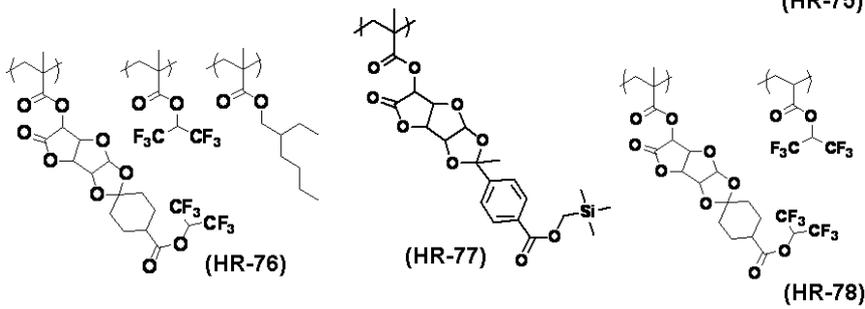
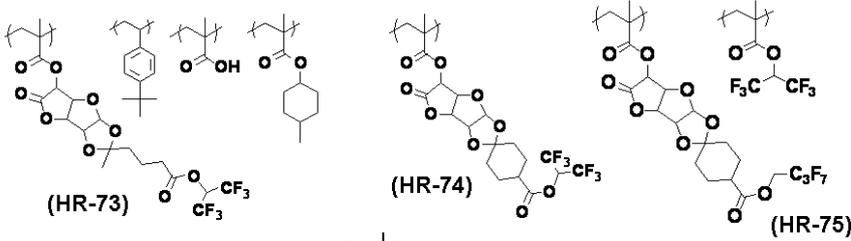
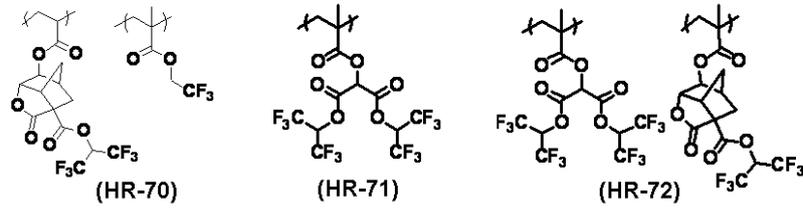
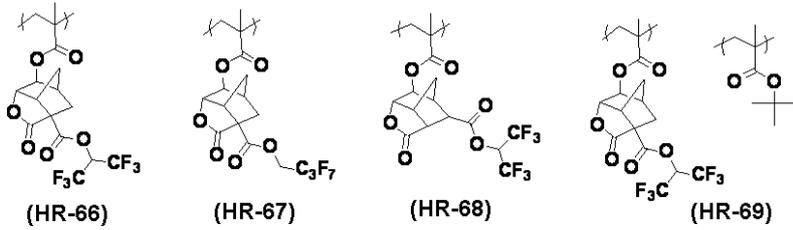


【0398】

10

20

【化 9 8】



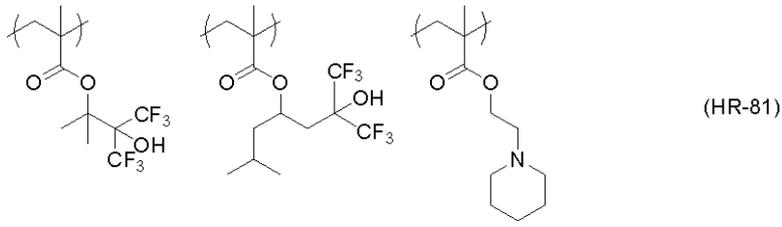
【 0 3 9 9 】

10

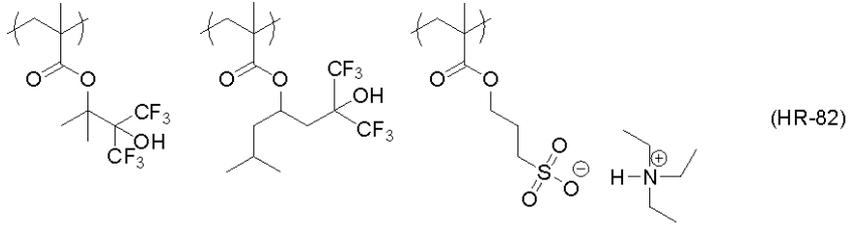
20

30

【化 9 9】

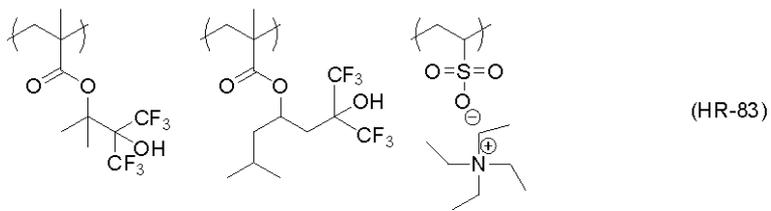


(HR-81)



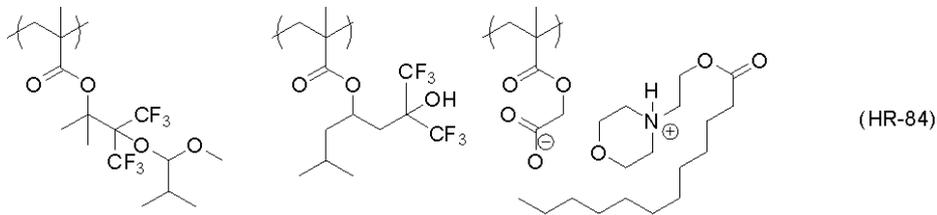
(HR-82)

10



(HR-83)

20



(HR-84)

【 0 4 0 0 】

【表 1】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4
HR-2	50/50	5100	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5
HR-4	50/50	5300	1.6
HR-5	50/50	4500	1.4
HR-6	100	5500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	4200	1.3
HR-9	50/50	5500	1.8
HR-10	40/60	7500	1.6
HR-11	70/30	6600	1.8
HR-12	40/60	3900	1.3
HR-13	50/50	9500	1.8
HR-14	50/50	5300	1.6
HR-15	100	6200	1.2
HR-16	100	5600	1.6
HR-17	100	4400	1.3
HR-18	50/50	4300	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6
HR-20	30/70	6500	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6
HR-22	50/50	3000	1.2
HR-23	50/50	5000	1.5
HR-24	50/50	4500	1.4
HR-25	30/70	5000	1.4
HR-26	50/50	5500	1.6
HR-27	50/50	3500	1.3
HR-28	50/50	6200	1.4
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
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

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-36	50/50	6000	1.5
HR-37	50/50	5000	1.6
HR-38	50/50	4000	1.4
HR-39	20/80	6000	1.4
HR-40	50/50	7000	1.4
HR-41	50/50	6500	1.6
HR-42	50/50	5200	1.6
HR-43	50/50	6000	1.4
HR-44	70/30	5500	1.6
HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-46	30/70	7500	1.6
HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-48	50/50	6800	1.6
HR-49	100	6500	1.5
HR-50	50/50	6600	1.6
HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-52	95/5	5900	1.6
HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-54	50/30/20	6500	1.8
HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-56	60/40	5500	1.7
HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-58	60/40	3800	1.4
HR-59	80/20	7400	1.6
HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-61	60/40	5600	1.5
HR-62	50/50	5900	2.1
HR-63	80/20	7000	1.7
HR-64	100	5500	1.8
HR-65	50/50	9500	1.9

【 0 4 0 1 】

【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

【 0 4 0 2 】

10

20

30

40

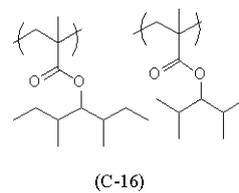
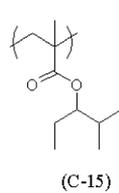
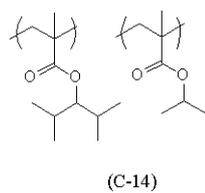
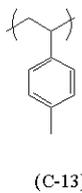
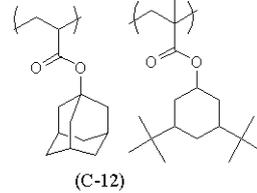
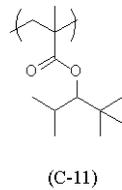
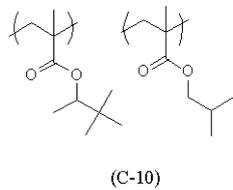
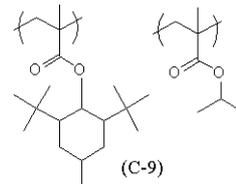
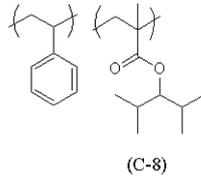
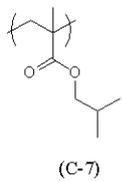
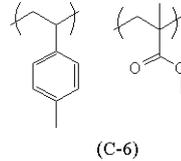
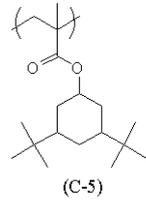
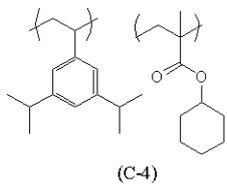
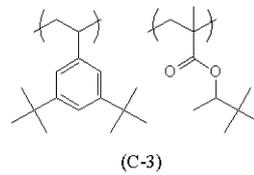
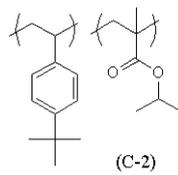
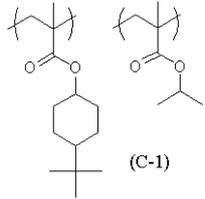
50

【表 3】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-81	35/60/5	8600	1.99
HR-82	35/60/5	8700	1.71
HR-83	35/60/5	8100	1.81
HR-84	35/60/5	8900	1.89

【 0 4 0 3 】

【化 1 0 0】



【 0 4 0 4 】

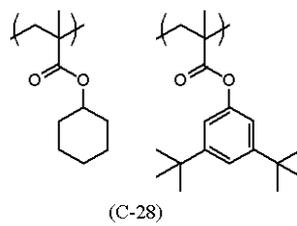
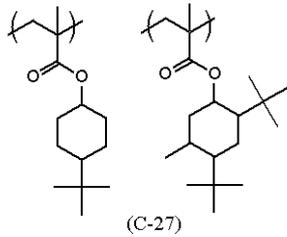
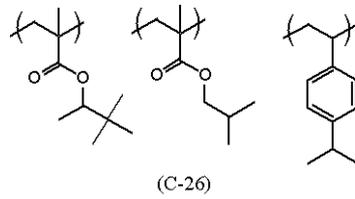
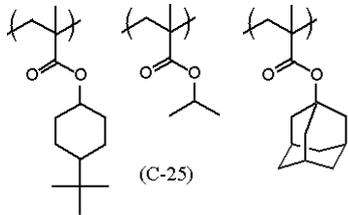
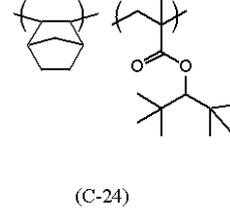
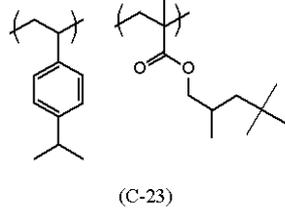
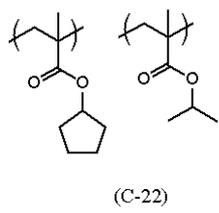
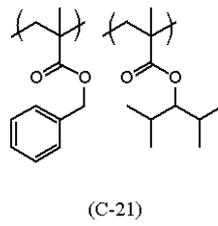
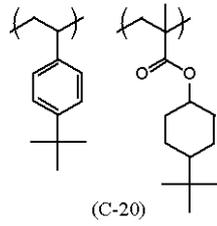
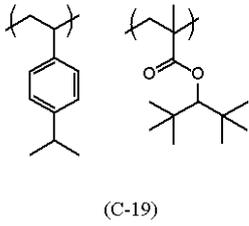
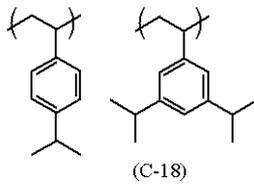
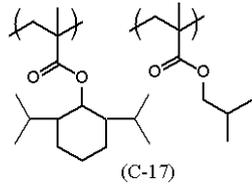
10

20

30

40

【化 1 0 1】



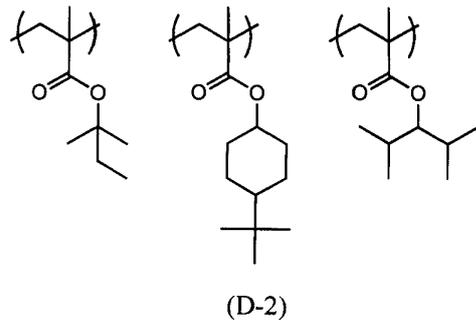
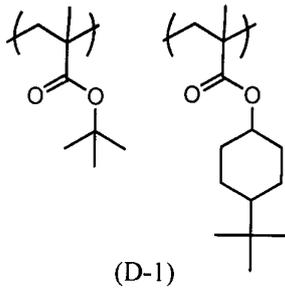
【 0 4 0 5 】

10

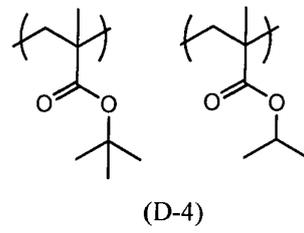
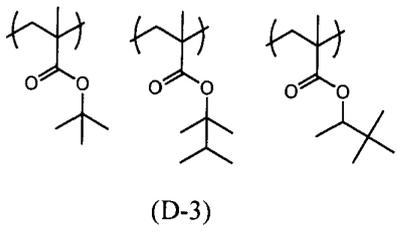
20

30

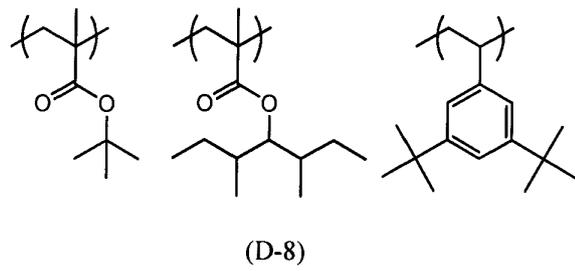
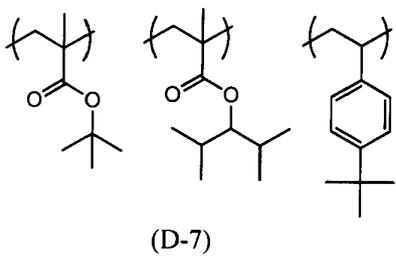
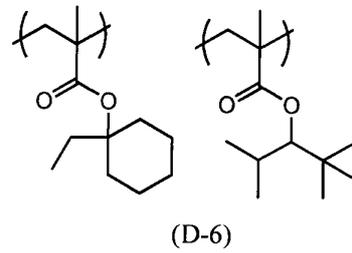
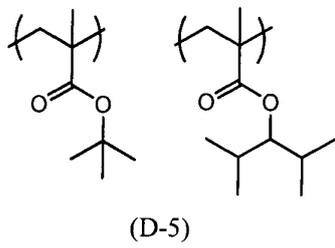
【化 1 0 2】



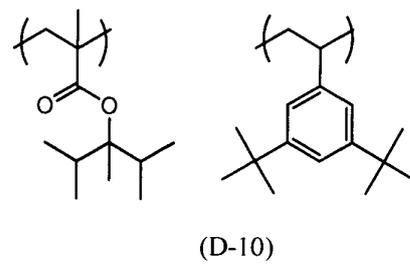
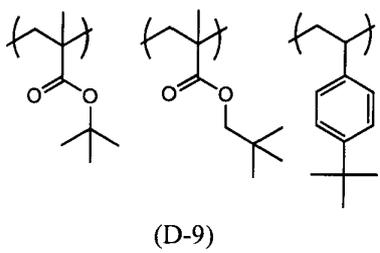
10



20



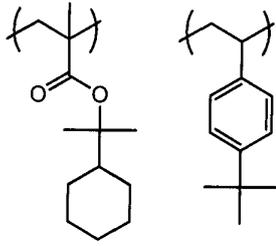
30



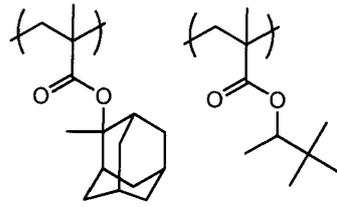
40

【 0 4 0 6】

【化 1 0 3】

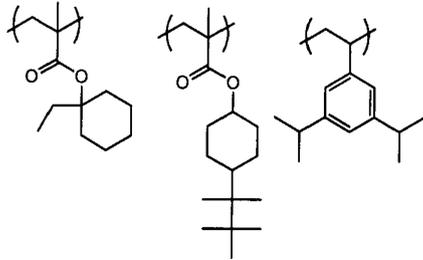


(D-11)

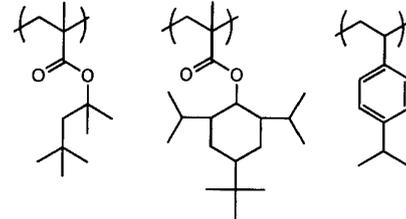


(D-12)

10

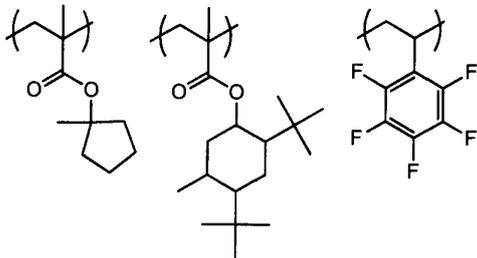


(D-13)

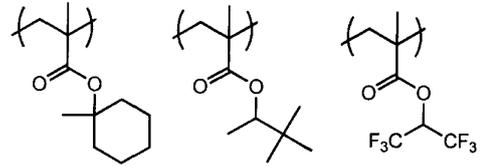


(D-14)

20



(D-15)



(D-16)

【 0 4 0 7 】

30

【表 4】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-1	50/50	9600	1.74
C-2	60/40	34500	1.43
C-3	30/70	19300	1.69
C-4	90/10	26400	1.41
C-5	100	27600	1.87
C-6	80/20	4400	1.96
C-7	100	16300	1.83
C-8	5/95	24500	1.79
C-9	20/80	15400	1.68
C-10	50/50	23800	1.46
C-11	100	22400	1.57
C-12	10/90	21600	1.52
C-13	100	28400	1.58
C-14	50/50	16700	1.82
C-15	100	23400	1.73
C-16	60/40	18600	1.44
C-17	80/20	12300	1.78
C-18	40/60	18400	1.58
C-19	70/30	12400	1.49
C-20	50/50	23500	1.94
C-21	10/90	7600	1.75
C-22	5/95	14100	1.39
C-23	50/50	17900	1.61
C-24	10/90	24600	1.72
C-25	50/40/10	23500	1.65
C-26	60/30/10	13100	1.51
C-27	50/50	21200	1.84
C-28	10/90	19500	1.66

10

20

30

【0408】

【表 5】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
D-1	50/50	16500	1.72
D-2	10/50/40	18000	1.77
D-3	5/50/45	27100	1.69
D-4	20/80	26500	1.79
D-5	10/90	24700	1.83
D-6	10/90	15700	1.99
D-7	5/90/5	21500	1.92
D-8	5/60/35	17700	2.10
D-9	35/35/30	25100	2.02
D-10	70/30	19700	1.85
D-11	75/25	23700	1.80
D-12	10/90	20100	2.02
D-13	5/35/60	30100	2.17
D-14	5/45/50	22900	2.02
D-15	15/75/10	28600	1.81
D-16	25/55/20	27400	1.87

10

20

【0409】

【5-1】活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物（N）

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物（以下、「化合物（N）」ともいう）を含有していてもよい。

化合物（N）は、 pK_a が-2以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩（C）とは異なる化合物であり、特に、塩（C）は実質的に活性光線又は放射線によって分解しないのに対し、化合物（N）は活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する点で異なる。

30

【0410】

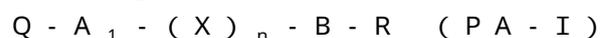
化合物（N）は、塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物（N-1）であることが好ましい。すなわち、化合物（N）は、塩基性官能基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する塩基性化合物、又は、アンモニウム基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有するアンモニウム塩化合物であることが好ましい。

化合物（N）又は（N-1）が、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する、塩基性が低下した化合物として、下記一般式（PA-I）、（PA-II）又は（PA-III）で表される化合物を挙げることができ、LWR、局所的なパターン寸法の均一性及びDOFに関して優れた効果を高次元で両立できるという観点から、特に、一般式（PA-II）又は（PA-III）で表される化合物が好ましい。

40

まず、一般式（PA-I）で表される化合物について説明する。

【0411】



【0412】

一般式（PA-I）中、

A_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、 $-SO_3H$ 、又は $-CO_2H$ を表す。Qは、活性光線又は放射線の照射により発

50

生される酸性官能基に相当する。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

Bは、単結合、酸素原子又は $-N(R_x)-$ を表す。

R_x は、水素原子又は1価の有機基を表す。

Rは、塩基性官能基を有する1価の有機基又はアンモニウム基を有する1価の有機基を表す。

【0413】

A_1 における2価の連結基としては、好ましくは炭素数2～12の2価の連結基であり、例えば、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。より好ましくは少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は2～6、より好ましくは炭素数2～4である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、特に水素原子の数の30～100%がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、Q部位と結合した炭素原子がフッ素原子を有することがより好ましい。更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基がより好ましい。

10

【0414】

R_x における1価の有機基としては、好ましくは炭素数4～30であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。

20

R_x におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～20の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

なお、置換基を有するアルキル基として、特に直鎖又は分岐アルキル基にシクロアルキル基が置換した基(例えば、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、シクロヘキシルエチル基、カンファー残基など)を挙げることができる。

R_x におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子を有していてもよい。

R_x におけるアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～14のアリール基である。

30

R_x におけるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数7～20のアラルキル基が挙げられる。

R_x におけるアルケニル基としては、置換基を有していてもよく、例えば、 R_x として挙げたアルキル基の任意の位置に2重結合を有する基が挙げられる。

【0415】

塩基性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、一～三級アミン、含窒素複素環(ピリジン、イミダゾール、ピラジンなど)の構造が挙げられる。

アンモニウム基の好ましい部分構造として、例えば、一～三級アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリニウム、ピラジニウム構造などを挙げることが出来る。

なお、塩基性官能基としては、窒素原子を有する官能基が好ましく、1～3級アミノ基を有する構造、又は含窒素複素環構造がより好ましい。これら構造においては、構造中に含まれる窒素原子に隣接する原子の全てが、炭素原子又は水素原子であることが、塩基性向上の観点から好ましい。また、塩基性向上の観点では、窒素原子に対して、電子求引性の官能基(カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子など)が直結していないことが好ましい。

40

このような構造を含む一価の有機基(基R)における一価の有機基としては、好ましい炭素数は4～30であり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができ、各基は置換基を有していても良い。

Rにおける塩基性官能基又はアンモニウム基を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリー

50

ル基、アラルキル基、アルケニル基は、それぞれ、 R_x として挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基と同様のものである。

【0416】

上記各基が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～20）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～10）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20）、アミノアシル基（好ましくは炭素数2～20）などが挙げられる。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数1～20）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基として更に1又は2のアルキル基（好ましくは炭素数1～20）を挙げることができる。

10

【0417】

Bが-N(R_x)-の時、Rと R_x が結合して環を形成していることが好ましい。環構造を形成することによって、安定性が向上し、これを用いた組成物の保存安定性が向上する。環を形成する炭素数は4～20が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。

単環式構造としては、窒素原子を含む4～8員環等を挙げることができる。多環式構造としては、2又は3以上の単環式構造の組み合わせから成る構造を挙げることができる。単環式構造、多環式構造は、置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～15）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～15）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～15）、アミノアシル基（好ましくは炭素数2～20）などが好ましい。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基として1又は2のアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

20

【0418】

一般式(PA-I)で表される化合物の内、Q部位がスルホン酸である化合物は、一般的なスルホンアミド化反応を用いることで合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的にアミン化合物と反応させて、スルホンアミド結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物をアミン化合物と反応させ開環させる方法により得ることができる。

30

【0419】

次に、一般式(PA-II)で表される化合物について説明する。

【0420】



【0421】

一般式(PA-II)中、

Q_1 及び Q_2 は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、 Q_1 及び Q_2 のいずれか一方は、塩基性官能基を有する。 Q_1 と Q_2 は、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有してもよい。

40

X_1 及び X_2 は、各々独立に、-CO-又は-SO₂-を表す。

なお、-NH-は、活性光線又は放射線の照射により発生された酸性官能基に相当する。

【0422】

一般式(PA-II)に於ける、 Q_1 、 Q_2 としての1価の有機基は、好ましくは炭素数1～40であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基

50

、アルケニル基などを挙げることができる。

Q₁、Q₂におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～30の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

Q₁、Q₂におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子、窒素原子を有していてもよい。

Q₁、Q₂におけるアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～14のアリール基である。

Q₁、Q₂におけるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数7～20のアラルキル基が挙げられる。

Q₁、Q₂におけるアルケニル基としては、置換基を有していてもよく、上記アルキル基の任意の位置に2重結合を有する基が挙げられる。

上記各基が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～20）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～10）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20）、アミノアシル基（好ましくは炭素数2～10）などが挙げられる。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を挙げることができる。置換基を有するアルキル基として、例えば、パーフロロメチル基、パーフロロエチル基、パーフロロプロピル基、パーフロロブチル基などのパーフルオロアルキル基を挙げることができる。

【0423】

Q₁、Q₂の少なくともいずれかが有する塩基性官能基の好ましい部分構造としては、一般式(PA-I)のRが有する塩基性官能基として説明したものと同様のものが挙げられる。

【0424】

Q₁とQ₂とが、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有する構造としては、例えば、Q₁とQ₂の有機基が更にアルキレン基、オキシ基、イミノ基等で結合された構造を挙げることができる。

【0425】

一般式(PA-II)に於いて、X₁及びX₂の少なくとも片方が、-SO₂-であることが好ましい。

【0426】

次に、一般式(PA-III)で表される化合物を説明する。

【0427】

Q₁-X₁-NH-X₂-A₂-(X₃)_m-B-Q₃ (PA-III)

【0428】

一般式(PA-III)中、

Q₁及びQ₃は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、Q₁及びQ₃のいずれか一方は、塩基性官能基を有する。Q₁とQ₃は、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有していてもよい。

X₁、X₂及びX₃は、各々独立に、-CO-又は-SO₂-を表す。

A₂は、2価の連結基を表す。

Bは、単結合、酸素原子又は-N(Qx)-を表す。

Qxは、水素原子又は1価の有機基を表す。

Bが、-N(Qx)-の時、Q₃とQxが結合して環を形成してもよい。

mは、0又は1を表す。

10

20

30

40

50

なお、-NH- は、活性光線又は放射線の照射により発生された酸性官能基に相当する。

【0429】

Q₁ は、一般式 (PA - II) に於ける Q₁ と同義である。

Q₃ の有機基としては、一般式 (PA - II) に於ける Q₁、Q₂ の有機基と同様のものを挙げることができる。

また、Q₁ と Q₃ とが、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有する構造としては、例えば、Q₁ と Q₃ の有機基が更にアルキレン基、オキシ基、イミノ基等で結合された構造を挙げることができる。

【0430】

A₂ における 2 価の連結基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のフッ素原子を有する 2 価の連結基であり、例えば炭素数 1 ~ 8 のフッ素原子を有するアルキレン基、フッ素原子を有するフェニレン基等が挙げられる。より好ましくはフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は 2 ~ 6、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、水素原子の数の 30 ~ 100 % がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、炭素数 2 ~ 4 のパーフルオロアルキレン基が特に好ましい。

【0431】

Q_x における 1 価の有機基としては、好ましくは炭素数 4 ~ 30 の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は上記式 (PA - I) における R_x と同様のものを挙げることができる。

【0432】

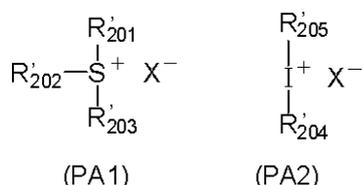
一般式 (PA - III) に於いて、X₁、X₂、X₃ は、-SO₂- であることが好ましい。

【0433】

化合物 (N) としては、一般式 (PA - I)、(PA - II) 又は (PA - III) で表される化合物のスルホニウム塩化合物、一般式 (PA - I)、(PA - II) 又は (PA - III) で表される化合物のヨードニウム塩化合物が好ましく、更に好ましくは下記一般式 (PA1) 又は (PA2) で表される化合物である。

【0434】

【化104】



【0435】

一般式 (PA1) において、

R'₂₀₁、R'₂₀₂ 及び R'₂₀₃ は、各々独立に、有機基を表し、具体的には、前記 (B) 成分における式 Z I の R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ と同様である。

X⁻ は、一般式 (PA - I) で示される化合物の -SO₃H 部位若しくは -COOH 部位の水素原子が脱離したスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式 (PA - II) 若しくは (PA - III) で表される化合物の -NH- 部位から水素原子が脱離したアニオンを表す。

【0436】

前記一般式 (PA2) 中、

R'₂₀₄ 及び R'₂₀₅ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、具体的には、前記 (B) 成分における式 Z II の R₂₀₄ 及び R₂₀₅ と同様である。

10

20

30

40

50

X⁻は、一般式(PA-I)で示される化合物の-SO₃H部位若しくは-COOH部位の水素原子が脱離したスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式(PA-II)若しくは(PA-III)で表される化合物の-NH-部位から水素原子が脱離したアニオンを表す。

【0437】

化合物(N)は、活性光線又は放射線の照射により分解し、例えば、一般式(PA-I)、(PA-II)又は(PA-III)で表される化合物を発生する。

一般式(PA-I)で表される化合物は、塩基性官能基又はアンモニウム基とともにスルホン酸基又はカルボン酸基を有することにより、化合物(N)に比べて塩基性が低下、消失、又は塩基性から酸性に変化した化合物である。

一般式(PA-II)又は(PA-III)で表される化合物は、塩基性官能基とともに有機スルホニルイミノ基若しくは有機カルボニルイミノ基を有することにより、化合物(N)に比べて塩基性が低下、消失、又は塩基性から酸性に変化した化合物である。

本発明に於いて、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下することは、活性光線又は放射線の照射により化合物(N)のプロトン(活性光線又は放射線の照射により発生された酸)に対するアクセプター性が低下することを意味する。アクセプター性が低下するとは、塩基性官能基を有する化合物とプロトンとからプロトン付加体である非共有結合錯体が生成する平衡反応が起こる時、あるいは、アンモニウム基を有する化合物の対カチオンがプロトンに交換される平衡反応が起こる時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

このように、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する化合物(N)がレジスト膜に含有されていることにより、未露光部においては、化合物(N)のアクセプター性が十分に発現されて、露光部等から拡散した酸と樹脂(A)との意図しない反応を抑制することができるとともに、露光部においては、化合物(N)のアクセプター性が低下するので、酸と樹脂(A)との意図する反応がより確実に起こり、このような作用機構の寄与もあって、線幅バラツキ(LWR)、局所的なパターン寸法の均一性、フォーカス余裕度(DOF)及びパターン形状に優れたパターンが得られるものと推測される。

なお、塩基性は、pH測定を行うことによって確認することができるし、市販のソフトウェアによって計算値を算出することも可能である。

【0438】

以下、活性光線又は放射線の照射により一般式(PA-I)で表される化合物を発生する化合物(N)の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

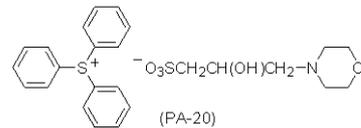
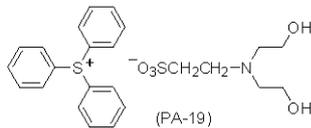
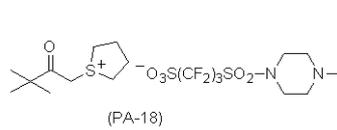
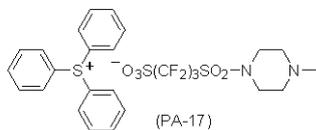
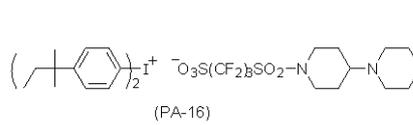
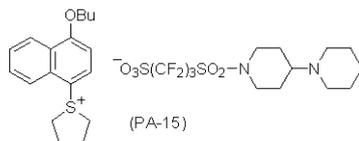
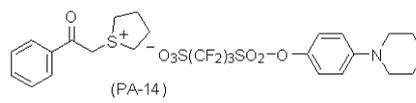
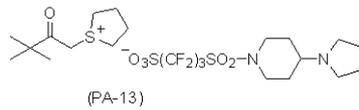
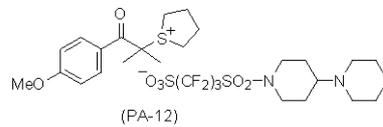
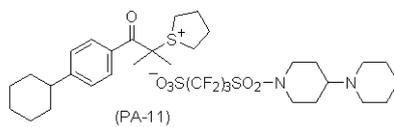
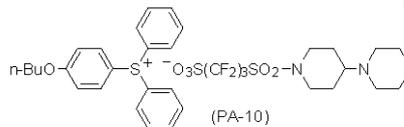
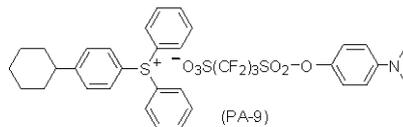
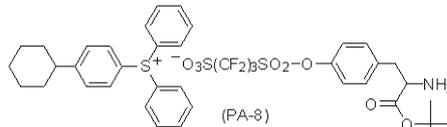
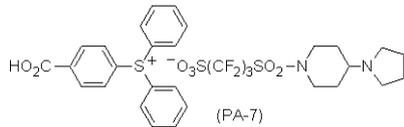
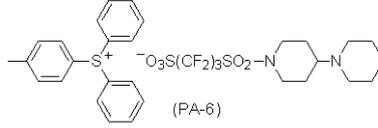
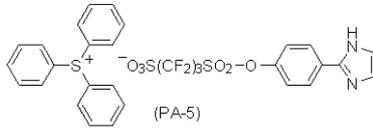
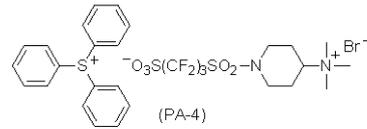
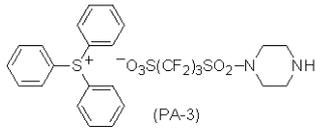
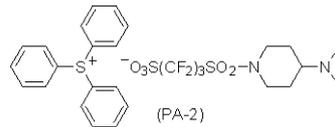
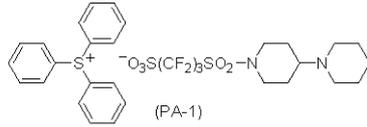
【0439】

10

20

30

【化 1 0 5】



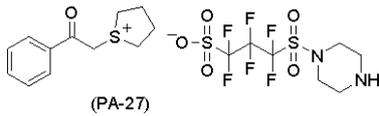
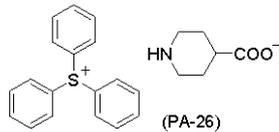
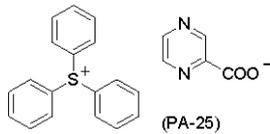
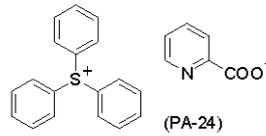
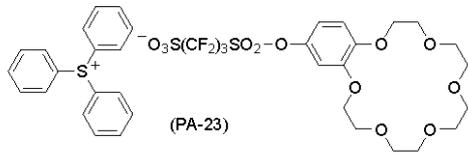
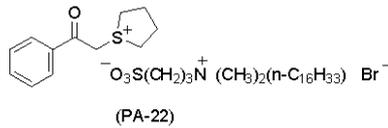
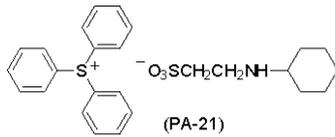
【 0 4 4 0】

10

20

30

【化 1 0 6】



【 0 4 4 1】

これらの化合物の合成は、一般式 (PA-I) で表される化合物又はそのリチウム、ナトリウム、カリウム塩と、ヨードニウム又はスルホニウムの水酸化物、臭化物、塩化物等から、特表平 11-501909 号公報又は特開 2003-246786 号公報に記載されている塩交換法を用いて容易に合成できる。また、特開平 7-333851 号公報に記載の合成方法に準ずることもできる。

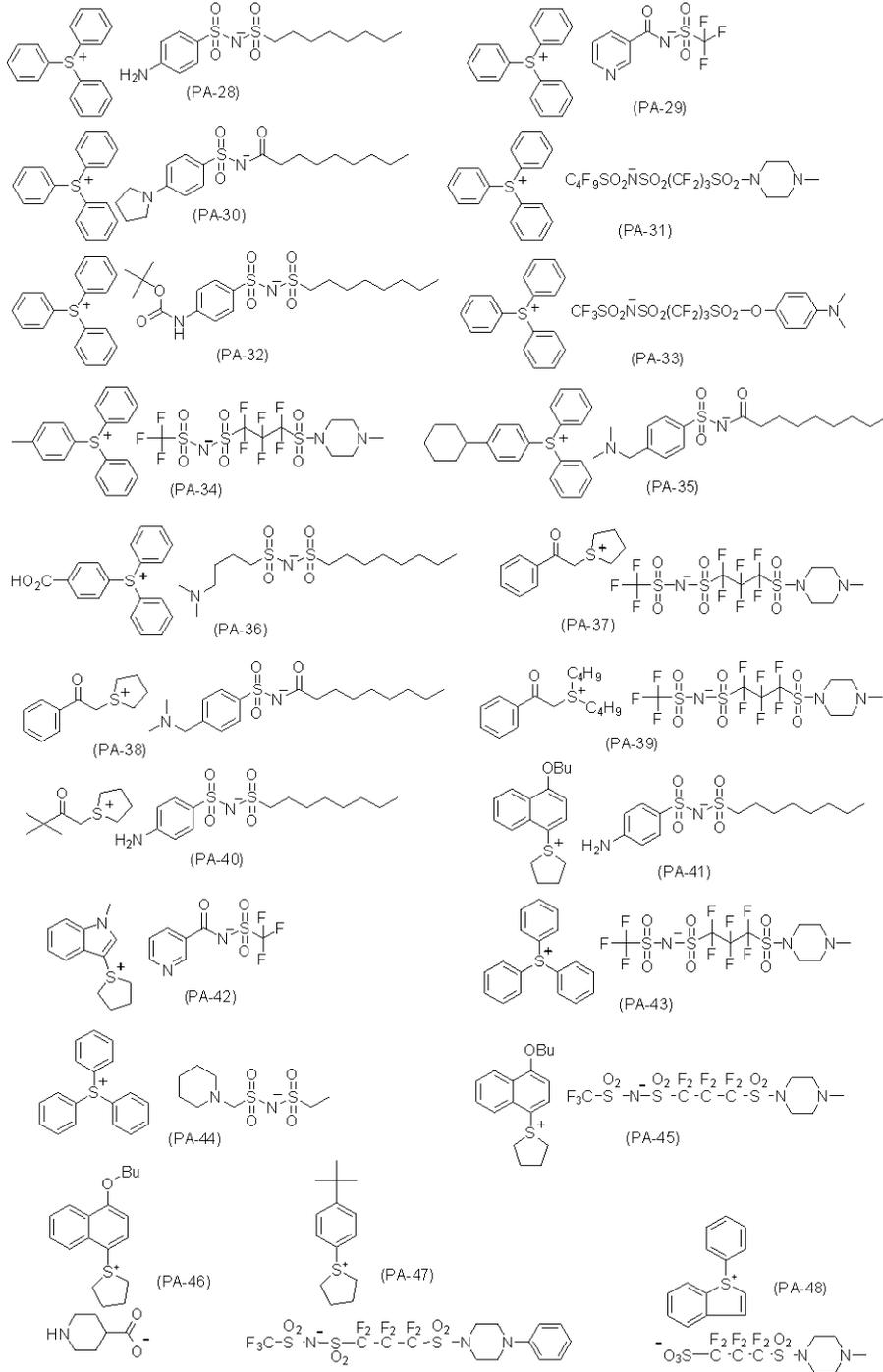
20

【 0 4 4 2】

以下、活性光線又は放射線の照射により一般式 (PA-II) 又は (PA-III) で表される化合物を発生する化合物 (N) の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 4 4 3】

【化107】



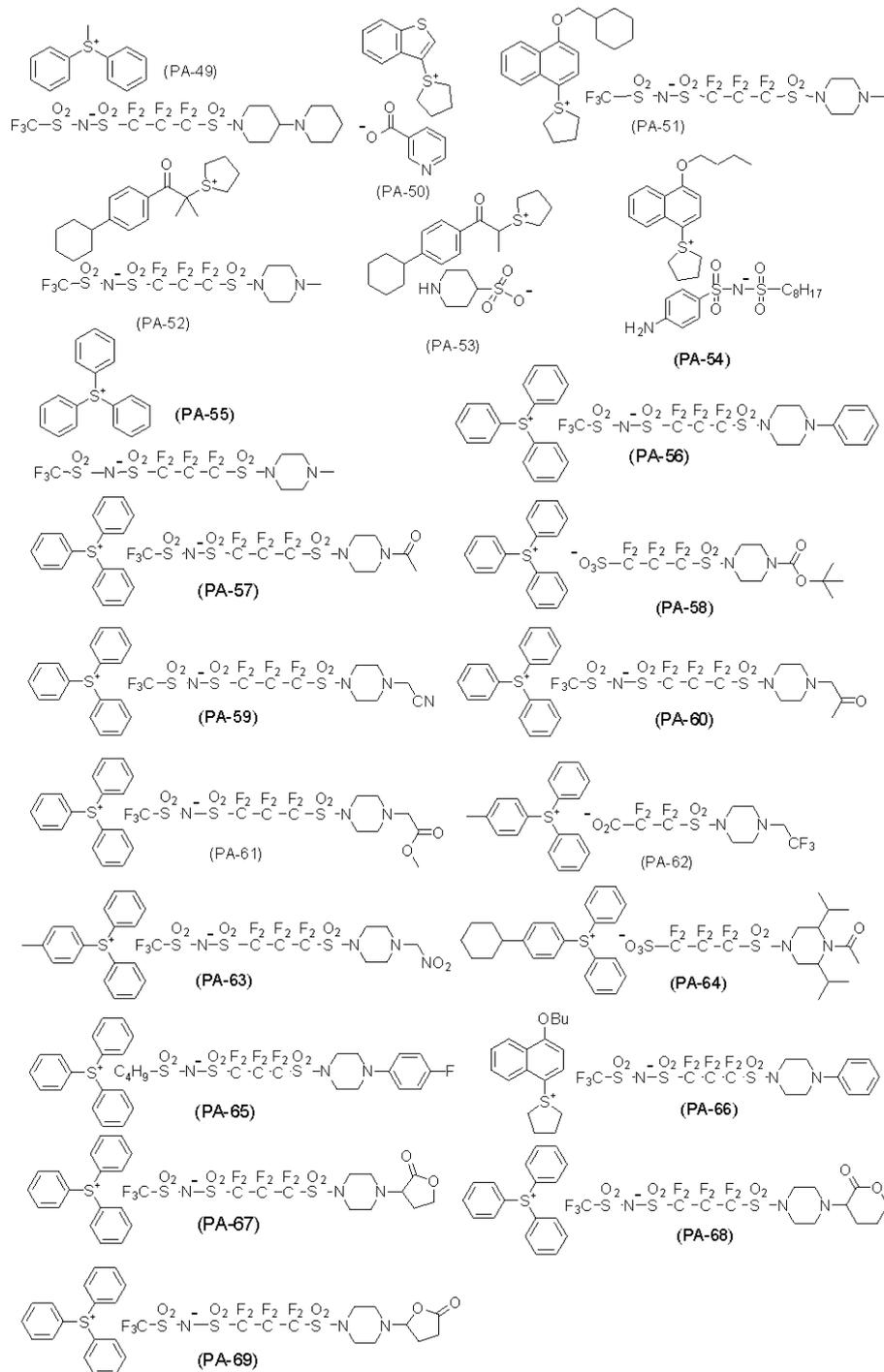
10

20

30

【0444】

【化108】



10

20

30

【0445】

これらの化合物は、一般的なスルホン酸エステル化反応あるいはスルホンアミド化反応を用いることで容易に合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的に一般式(PA-II)又は(PA-III)で表される部分構造を含むアミン、アルコールなどと反応させて、スルホンアミド結合、スルホン酸エステル結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物を一般式(PA-II)で表される部分構造を含むアミン、アルコールにより開環させる方法により得ることができる。一般式(PA-II)又は(PA-III)で表される部分構造を含むアミン、アルコールは、アミン、アルコールを塩基性下にて $(\text{R}'\text{O}_2\text{C})_2\text{O}$ や $(\text{R}'\text{SO}_2)_2\text{O}$ 等の無水物、 $\text{R}'\text{O}_2\text{CCl}$ や $\text{R}'\text{SO}_2\text{CCl}$ 等の酸クロリド化合物と反応させることにより合成できる(R'は、メチル基、n-オクチル基、トリフルオロメチル基等)。特に、特開2006-330098号公報

40

50

の合成例などに準ずることができる。

化合物(N)の分子量は、500~1000であることが好ましい。

【0446】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は化合物(N)を含有していてもいなくてもよいが、含有する場合、化合物(N)の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~10質量%である。

【0447】

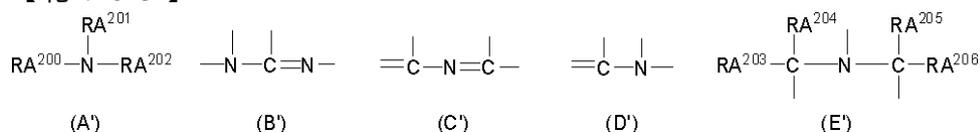
[5-2] 塩基性化合物(N')

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、前記樹脂(A)とは異なる、塩基性化合物(N')を含有していてもよい。

塩基性化合物(N')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。

【0448】

【化109】



【0449】

一般式(A')と(E')において、

RA²⁰⁰、RA²⁰¹及びRA²⁰²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、RA²⁰¹とRA²⁰²は、互いに結合して環を形成してもよい。RA²⁰³、RA²⁰⁴、RA²⁰⁵及びRA²⁰⁶は、同一でも異なってもよく、アルキル基(好ましくは炭素数1~20)を表す。

上記アルキル基は、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、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。

【0450】

塩基性化合物(N')の好ましい具体例としては、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、更に好ましい具体例としては、イミダゾール構造、ジアザピシクロ構造、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。

【0451】

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。ジアザピシクロ構造を有する化合物としては、1、4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン、1、5-ジアザピシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデカー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、トリアルキルスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2-オキソプロ

10

20

30

40

50

ピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としては、オニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ (n - ブチル) アミン、トリ (n - オクチル) アミン等を挙げることができる。アニリン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。

10

【0452】

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 - CH₂CH₂O -、- CH(CH₃)CH₂O - 若しくは - CH₂CH₂CH₂O - の構造が好ましい。

20

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。

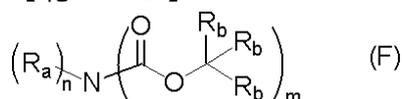
【0453】

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。

30

【0454】

【化110】



【0455】

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

40

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

少なくとも2つの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。

50

【 0 4 5 6 】

一般式 (F) において、 R_a 及び R_b が示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、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。

【 0 4 5 7 】

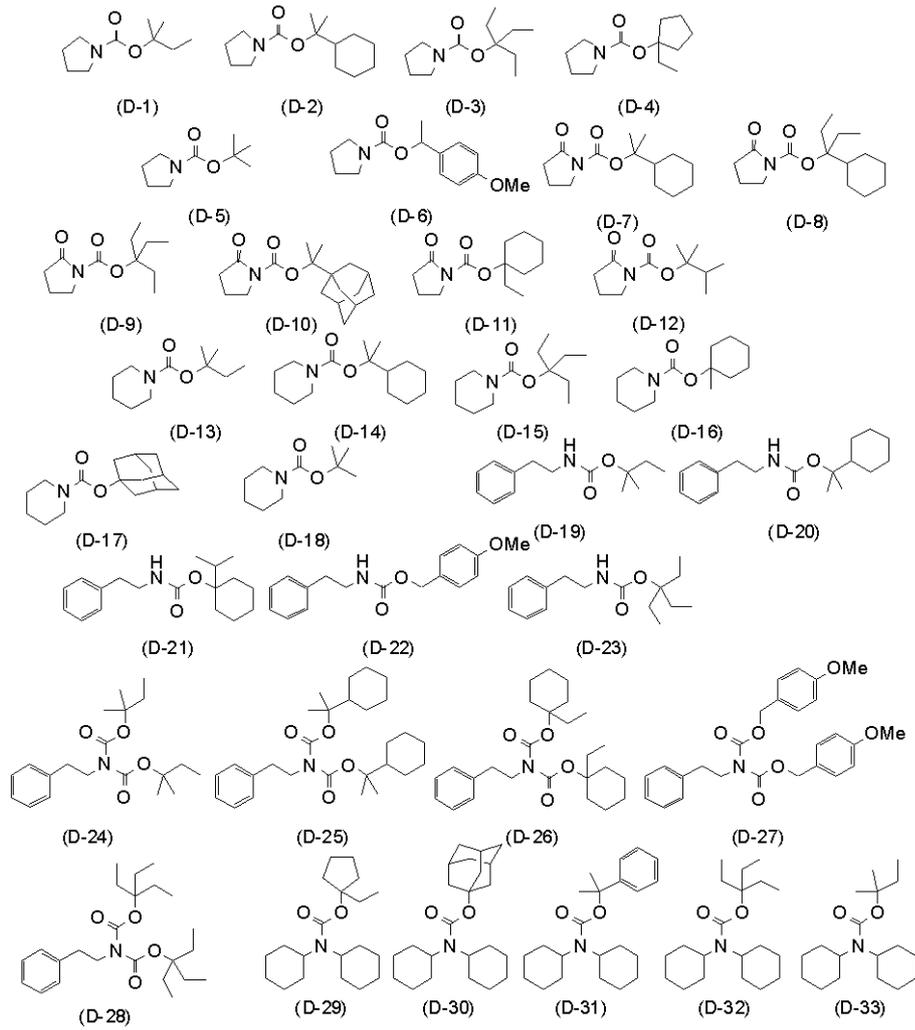
また、前記 R_a が相互に結合して、形成する 2 価の複素環式炭化水素基 (好ましくは炭素数 1 ~ 2 0) 若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン、ホモペラジン、4-アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5-アザベンゾトリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、テトラゾール、7-アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ [1, 2 - a] ピリジン、(1 S, 4 S) - (+) - 2, 5-ジアザピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン、1, 5, 7-トリアザピシクロ [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。

【 0 4 5 8 】

一般式 (F) で表される化合物の具体例を以下に示す。

【 0 4 5 9 】

【化 1 1 1】



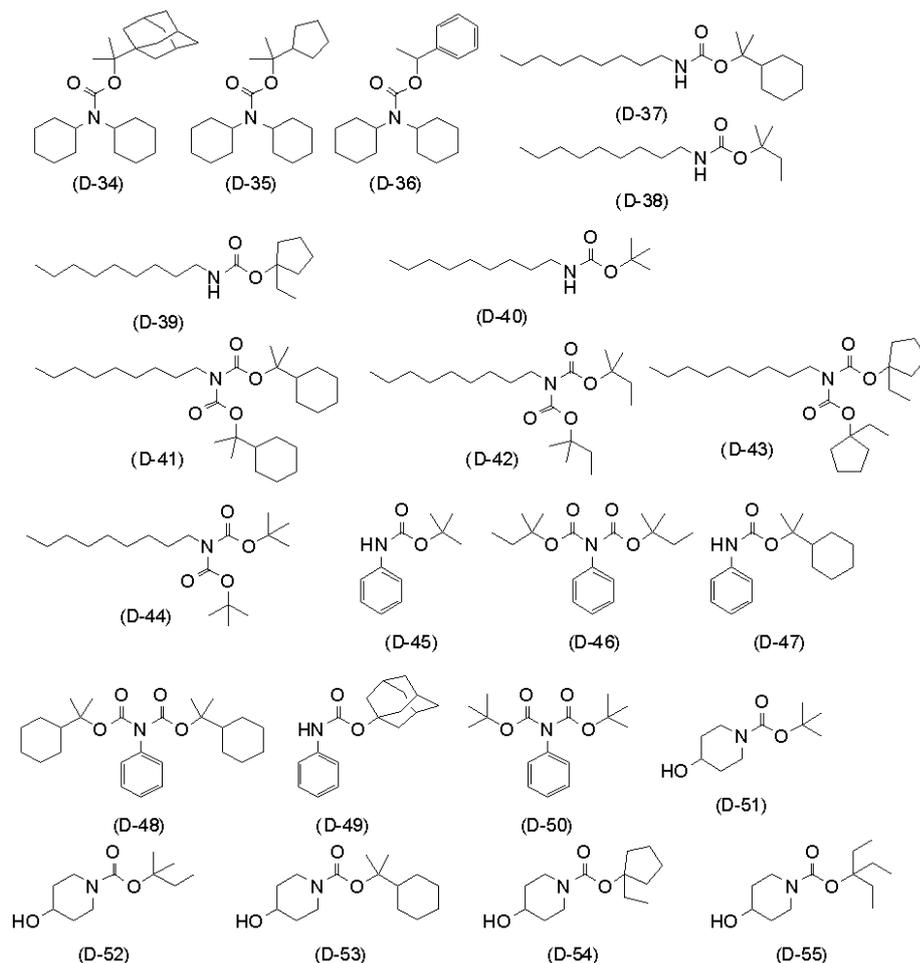
10

20

【 0 4 6 0 】

30

【化 1 1 2】



10

20

【 0 4 6 1】

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。

30

【 0 4 6 2】

また、塩基性化合物 (N') としては、アミンオキシド構造を有する化合物も用いることもできる。この化合物の具体例としては、トリエチルアミンピリジン N-オキシド、トリブチルアミン N-オキシド、トリエタノールアミン N-オキシド、トリス(メトキシエチル)アミン N-オキシド、トリス(2-(メトキシメトキシ)エチル)アミン N-オキシド、2,2',2''-ニトリロトリエチルプロピオネート N-オキシド、N-2-(2-メトキシエトキシ)メトキシエチルモルホリン N-オキシド、その他特開 2008-102383 に例示されたアミンオキシド化合物が使用可能である。

40

【 0 4 6 3】

塩基性化合物 (N') 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 のさらなる低減及び局所的なパターン寸法の均一性の観点からは、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。

【 0 4 6 4】

これらの塩基性化合物 (N') は、前記化合物 (N) と併用していてもよいし、単独であるいは 2 種以上一緒に用いられる。

【 0 4 6 5】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は塩基性化合物 (N') を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物 (N') の使用量は、感活性

50

光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

【0466】

[6] 溶剤 (E)

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書[0441]～[0455]に記載のものを挙げることができる。

【0467】

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、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、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

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

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含むことが好ましく、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。

【0468】

[7] 界面活性剤 (F)

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくても良く、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、フッ素原子とケイ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。

【0469】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂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（DIC（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106、KH-20（旭硝

10

20

30

40

50

子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等である。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。
【0470】

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できる。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することができる。

上記に該当する界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(DIC(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。

【0471】

また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載の、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

【0472】

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。

【0473】

感活性光線性又は感放射線性樹脂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、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.0005~1質量%である。

一方、界面活性剤の添加量を、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物全量(溶剤を除く)に対して、10ppm以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性があがり、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できる。

【0474】

[8]その他添加剤(G)

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、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2008/0187860号明細書[0605]~[0606]に記載のものを挙げることができる。

【0475】

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。

【0476】

感活性光線性又は感放射線性樹脂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0.1~20質量%、好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて更に染料、可塑剤

10

20

30

40

50

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

【0477】

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、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

【0478】

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

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂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、更にはラインウィズス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。

20

固形分濃度とは、感活性光線性又は感放射線性樹脂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。

【0479】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1µm以下、より好ましくは0.05µm以下、更に好ましくは0.03µm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

30

【0480】

[9] 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）上記した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により膜（レジスト膜）を形成する工程、

40

（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してネガ型のパターンを形成する工程、を少なくとも有する。

上記工程（イ）における露光が、液浸露光であってもよい。

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

本発明のパターン形成方法は、（オ）アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有してもよい。

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。

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。

【0481】

レジスト膜は、上記した本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるものであり、より具体的には、基板上に形成されることが好ましい。本発明のパターン形成方法に於いて、感活性光線性又は感放射線性樹脂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。

【0482】

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

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

加熱温度はPB、PEB共に70~130で行うことが好ましく、80~120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。

【0483】

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、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1~200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、EUV(13nm)、電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

【0484】

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 λ_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、 θ_0 を光線の収束半角とし $NA_0 = \sin \theta_0$ 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。

【0485】

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。

【0486】

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。

10

20

30

40

50

【0487】

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。

【0488】

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。

【0489】

液浸液として用いる水の電気抵抗は、18.3MQcm以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は20ppb以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いてもよい。

【0490】

本発明の組成物を用いて形成した膜を、液浸媒体を介して露光する場合には、必要に応じて更に前述の疎水性樹脂（D）を添加することができる。疎水性樹脂（D）が添加されることにより、表面の後退接触角が向上する。膜の後退接触角は60°～90°が好ましく、更に好ましくは70°以上である。

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウエハ上を動く必要があるため、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

【0491】

本発明の組成物を用いて形成した膜と液浸液との間には、膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適性、放射線、特に193nmの波長を有した放射線に対する透明性、及び液浸液難溶性が挙げられる。トップコートは、レジストと混合せず、更にレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートは、193nmにおける透明性という観点からは、芳香族を含有しないポリマーが好ましい。

具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、及びフッ素含有ポリマーなどが挙げられる。前述の疎水性樹脂（D）はトップコートとしても好適なものである。トップコートから液浸液へ不純物が溶出すると光学レンズが汚染されるため、トップコートに含まれるポリマーの残留モノマー成分は少ない方が好ましい。

【0492】

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

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がないか又は小さいことが好ましい。この場合、解像力を向上させることが可能となる。露光光源がArFエキシマレーザー（波長

10

20

30

40

50

: 193 nm) の場合には、液浸液として水を用いることが好ましいため、ArF液浸露光用トップコートは、水の屈折率(1.44)に近いことが好ましい。また、透明性及び屈折率の観点から、トップコートは薄膜であることが好ましい。

【0493】

トップコートは、膜と混合せず、更に液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、本発明の組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。更に、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

【0494】

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、SiO₂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。

【0495】

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、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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。

【0496】

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、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

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

【0497】

有機溶剤を含有する現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成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-ノナン、2-ノナン、アセトン、2-ヘプタノン(メチルアミルケトン)、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、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、イソ酪酸イソブチル、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、

10

20

30

40

50

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。

10

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、フェネトール、ジブチルエーテル等が挙げられる。

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ックトリアミド、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。

20

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。

30

【0498】

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、ウェ八面内の温度均一性が向上し、結果としてウェ八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、2-ヘプタノン(メチルアミルケトン)、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、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、イソ酪酸イソブチル、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

40

50

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、フェネトール、ジブチルエーテル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 k P a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、酢酸シクロヘキシル、イソ酪酸イソブチル、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、s e c - ブチルアルコール、t e r t - 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、フェネトール、ジブチルエーテル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、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。

【0499】

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。

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。

【0500】

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づける方法(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 mL / s e c / m m ² 以下、より好ましくは1.5 mL / s e c / m

10

20

30

40

50

m^2 以下、更に好ましくは $1 mL / sec / mm^2$ 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 $0.2 mL / sec / mm^2$ 以上が好ましい。

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 ($mL / sec / mm^2$) は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

【0501】

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。

【0502】

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。

【0503】

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

【0504】

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、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。

【0505】

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。

【0506】

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。

10

20

30

40

50

【0507】

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。

【0508】

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。

【0509】

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。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160、好ましくは70～95で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

【0510】

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

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

【実施例】

【0511】

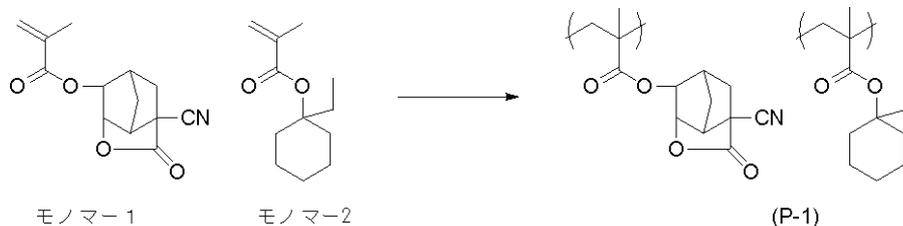
以下、実施例2、4～7、14、18及び20は参考例に読み替えるとする。

（樹脂（P-1）の合成）

窒素気流下、シクロヘキサノン27.9 gを3つ口フラスコに入れ、これを80に加熱した。次に、下記モノマー1（14.8 g）及びモノマー2（12.6 g）を、シクロヘキサノン（51.9 g）に溶解させ、モノマー溶液を調製し、更に、重合開始剤V-601（和光純薬工業製）を、0.55 g（モノマーの合計量に対し2.0 mol%）加え、溶解させた溶液を、上記フラスコの中に6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80で2時間反応させた。反応液を放冷後、ヘプタン670 g / 酢酸エチル74.5 gの混合溶媒に滴下し、析出した粉体をろ取及び乾燥して、21.8 gの樹脂（P-1）を得た。得られた樹脂（P-1）のGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））から求めた質量平均分子量は21500であり、分散度（ M_w/M_n ）は1.68であり、 ^{13}C -NMRにより測定した組成比（モル比）は50/50であった。

【0512】

【化113】



【0513】

以下、樹脂（P-1）と同様にして、樹脂（P-2）～（P-14）を合成した。

合成した樹脂の構造、繰り返し単位の組成比（モル比）、質量平均分子量、及び、分散度を以下に示す。

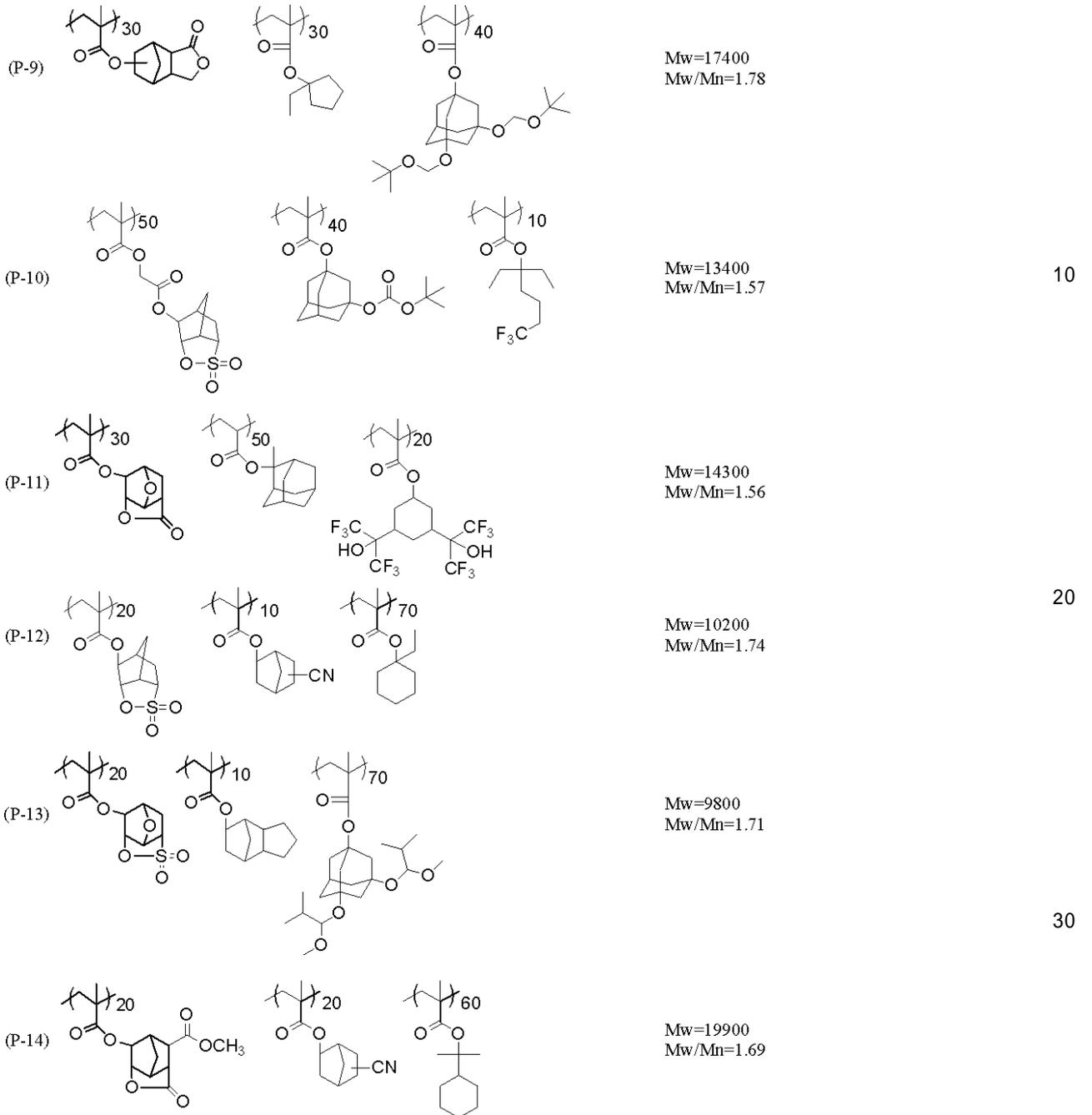
【 0 5 1 4 】

【 化 1 1 4 】

(P-1)		<p>Mw=21500 Mw/Mn=1.68</p>	
(P-2)		<p>Mw=25000 Mw/Mn=1.76</p>	10
(P-3)		<p>Mw=14200 Mw/Mn=1.71</p>	
(P-4)		<p>Mw=17600 Mw/Mn=1.69</p>	
(P-5)		<p>Mw=12200 Mw/Mn=1.68</p>	20
(P-6)		<p>Mw=17300 Mw/Mn=1.81</p>	
(P-7)		<p>Mw=14100 Mw/Mn=1.59</p>	30
(P-8)		<p>Mw=16100 Mw/Mn=1.79</p>	

【 0 5 1 5 】

【化 1 1 5】



【 0 5 1 6 】

< p K a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩 (C) >

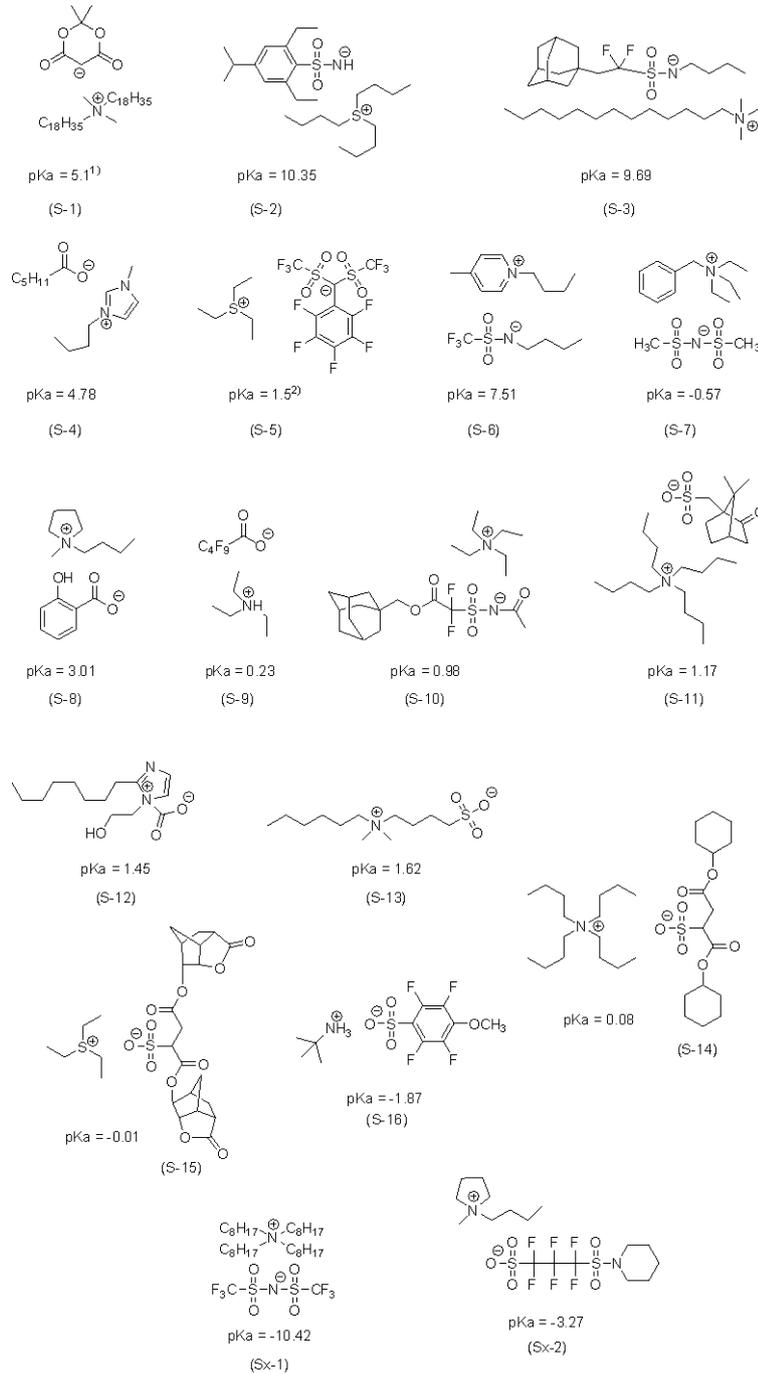
p K a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩 (C) としては、以下の塩を用いた。

(下記 p K a はアニオン部の共役酸の p K a を表す。)

【 0 5 1 7 】

40

【化 1 1 6】



1) The Merck Index, 14th. edition.

2) Angew. Chem. Int., 2001, 40, 4077

※ 他はACD/Labs(Advanced Chemistry Development社製を用いた計算値

【0518】

前記の pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩 (C) は「堀口博、合成界面活性剤 増補版、三共出版、1969」に記載の方法を用いて合成した。

< 酸発生剤 >

酸発生剤としては、以下の化合物を用いた。

【0519】

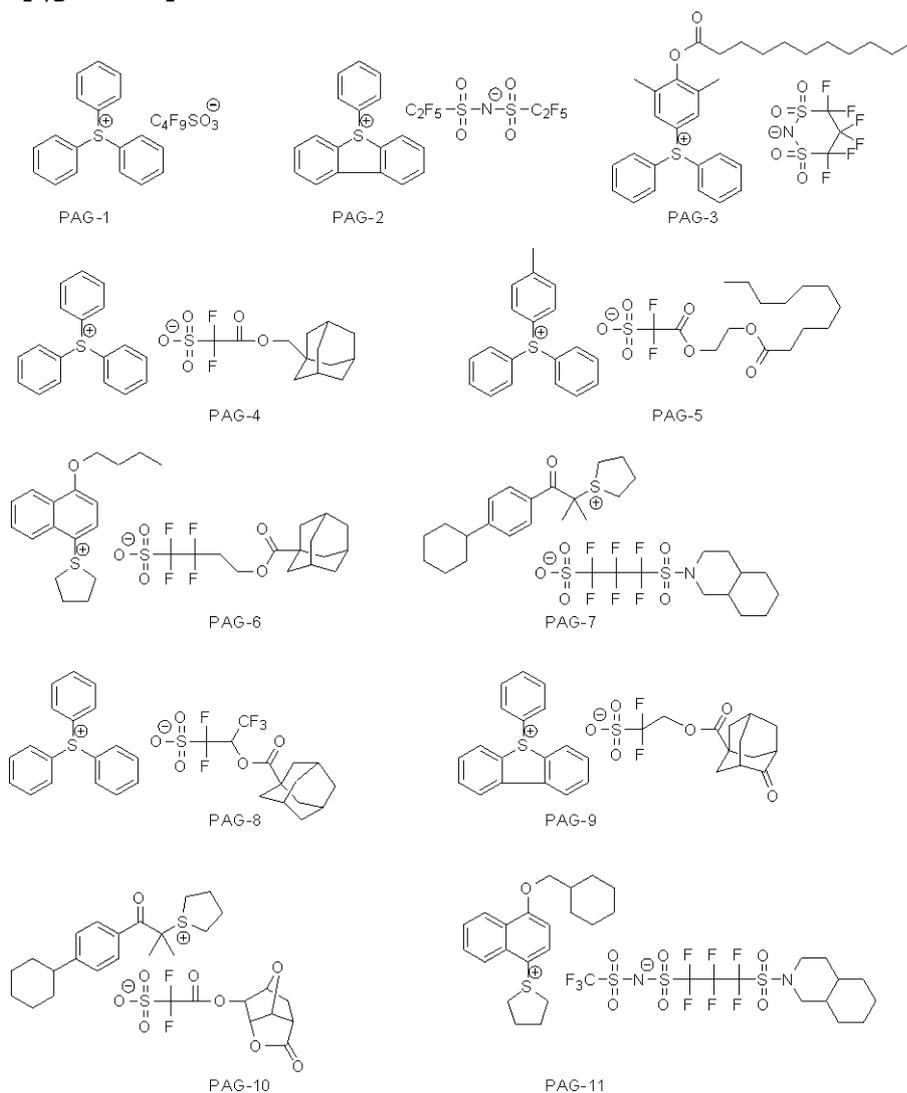
10

20

30

40

【化 1 1 7】



10

20

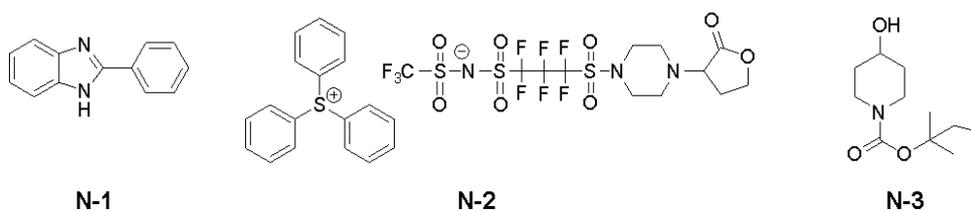
【 0 5 2 0】

< 活性光線又は放射線の照射により、塩基性が低下する塩基性化合物 (N)、及び塩基性化合物 (N') >

活性光線又は放射線の照射により、塩基性が低下する塩基性化合物、あるいは、塩基性化合物として、以下の化合物を用いた。

【 0 5 2 1】

【化 1 1 8】



40

【 0 5 2 2】

< 疎水性樹脂 >

疎水性樹脂としては、先に挙げた樹脂 (HR - 1) ~ (HR - 84)、(C - 1) ~ (C - 28)、(D - 1) ~ (D - 16) から、適宜選択して用いた。

【 0 5 2 3】

< 界面活性剤 >

界面活性剤としては、以下のものを用いた。

W - 1 : メガファック F 1 7 6 (D I C (株) 製 ; フッ素系)

50

W - 2 : PolyFox PF - 6320 (OMNOVA Solutions Inc. 製 ; フッ素系)

W - 3 : ポリシロキサンポリマー KP - 341 (信越化学工業(株) 製 ; シリコン系)

W - 4 : トロイゾル S - 366 (トロイケミカル(株) 製)

W - 5 : KH - 20 (旭硝子(株) 製)

【0524】

< 溶剤 >

溶剤としては、以下のものを用いた。

(a 群)

SL - 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 (PGMEA)

SL - 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

SL - 3 : 2 - ヘプタノン

(b 群)

SL - 4 : 乳酸エチル

SL - 5 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL - 6 : シクロヘキサノン

(c 群)

SL - 7 : - ブチロラクトン

SL - 8 : プロピレンカーボネート

【0525】

< 現像液 >

現像液としては、以下のものを用いた。

SG - 1 : 2 - ノナノン

SG - 2 : ジイソブチルケトン

SG - 3 : 酢酸シクロヘキシル

SG - 4 : イソ酪酸イソブチル

SG - 5 : 酢酸イソペンチル

SG - 6 : フェネトール

SG - 7 : ジブチルエーテル

SG - 8 : 酢酸ブチル

【0526】

< リンス液 >

リンス液として、以下のものを用いた。

SR - 1 : 4 - メチル - 2 - ペンタノール

SR - 2 : 1 - ヘキサノール

【0527】

[実施例 1 ~ 20、比較例 1 ~ 3]

< ArF 液浸露光 >

(レジスト調製)

下記表 6 に示す成分を同表に示す溶剤に全固形分で 3 . 8 質量% となるように溶解させ、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、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (レジスト組成物) を調製した。シリコンウエハ (12 インチ 300 mm) 上に有機反射防止膜 ARC 29SR (日産化学社製) を塗布し、205 で 60 秒間ベークを行い、膜厚 95 nm の反射防止膜を形成した。その上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布し、100 で 60 秒間に亘ってベーク (PB : Prebake) を行い、膜厚 100 nm のレジスト膜を形成した。

得られたウエハーを ArF エキシマレーザ液浸スキャナー (ASML 社製 ; XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ 0.900、インナーシグマ 0.812、XY 偏向) を用い、ホール部分が 60 nm であり且つホール間のピッチが 90 n

10

20

30

40

50

mである正方配列のハーフトーンマスク（ここではネガ画像形成のため、ホールに対応する部分が遮光されている）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、105℃で60秒間加熱（PEB：Post Exposure Bake）した。次いで、下記表6に記載の有機溶剤系現像液で30秒間パドルして現像し、1000rpmの回転数でウェハーを回転させながら、下記表6に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした。続いて、4000rpmの回転数で30秒間ウェハーを回転させることにより、孔径45nmのコンタクトホールパターンを得た。

【0528】

〔露光ラチチュード（EL、%）〕

測長走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所S-9380II）によりホールサイズを観察し、ホール部分が平均45nmのコンタクトホールパターンを解像する時の最適露光量を感度（ E_{opt} ）（ mJ/cm^2 ）とした。求めた最適露光量（ E_{opt} ）を基準とし、次いでホールサイズが目的の値である45nmの $\pm 10\%$ （即ち、40.5nm及び49.5nm）となるときの露光量を求めた。そして、次式で定義される露光ラチチュード（EL、%）を算出した。ELの値が大きいほど、露光量変化による性能変化が小さく、良好である。

$$[EL(\%)] = [(\text{ホール部分が} 40.5 \text{ nmとなる露光量}) - (\text{ホール部分が} 49.5 \text{ nmとなる露光量})] / E_{opt} \times 100$$

【0529】

〔局所的なパターン寸法の均一性（Local CDU、nm）〕

露光ラチチュード評価における最適露光量で露光された1ショット内において、互いの間隔が1 μ mの20箇所の領域において、各領域ごとに任意の25個（すなわち、計500個）のホールサイズを測定し、これらの標準偏差を求め、3 σ を算出した。値が小さいほど寸法のばらつきが小さく、良好な性能であることを示す。

【0530】

〔スカム〕

得られたウェハーに対し、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASML社製XT1700i、NA1.20）を用いて、線幅45nmの1：1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては、超純水を使用した。その後105℃で、60秒間加熱した後、次いで、下記表6に記載の有機溶剤系現像液で30秒間パドルして現像し、1000rpmの回転数でウェハーを回転させながら、下記表6に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした。

このようにして得られた線幅45nmの1：1ラインアンドスペースレジストパターンにおける現像残渣（スカム）を走査型電子顕微鏡（日立製S-4800）を用いて観察し、残渣が全く発生しなかったものをA、残渣が酷く発生したものをC、その中間をBとした。

【0531】

10

20

30

【表 6】

液浸露光

例	樹脂	化合物 (B)	(g)	化合物 (C)	(g)	化合物 (N ₁)(N')	(g)	疎水性樹脂 (D)	(g)	界面活性剤	(g)	現像液	質量比	リソ液	質量比	EL (%)	Local CDU (nm)	スカム
実施例1	P-1	PAG-4	1.32	S-13	0.54		0.06	D-12	0.06	SL-1/SL-7	60/40	SG-6	100	SR-1	100	18.3	5.0	A
実施例2	P-2	PAG-2	1.14	S-4	0.94		0.06	HR-16	0.06	SL-1/SL-3	80/20	SG-8	100	SR-1	100	18.0	4.9	A
実施例3	P-3	PAG-11	1.45	S-12	0.70		0.06	D-4	0.06	SL-1/SL-8	70/30	SG-2	100	SR-1	100	18.1	4.9	A
実施例4	P-4	PAG-7	1.33	S-3	0.64		0.06	HR-59	0.06	SL-1/SL-7	60/40	SG-8	100	SR-1	100	17.5	4.8	A
実施例5	P-5	PAG-5	1.04	S-7	0.64		0.06	C-10	0.06	SL-1/SL-5	60/40	SG-8	100	SR-2	100	18.5	5.0	A
実施例6	P-6	PAG-8	2.39	S-1	0.55		0.06	C-14	0.06	SL-1/SL-5	60/40	SG-5	100	SR-1	100	18.2	5.0	A
実施例7	P-7	PAG-6	1.28	S-8	0.48		0.06	HR-39	0.06	SL-1/SL-5	60/40	SG-8	100	SR-1	100	17.3	5.3	A
実施例8	P-8	PAG-9	1.18	S-2	0.69		0.06	HR-83	0.06	SL-1/SL-2	90/10	SG-8	100	SR-1	100	18.1	4.9	A
実施例9	P-9	PAG-7	1.19	S-11	0.41	N-2	0.22	HR-84	0.06	SL-1/SL-5	60/40	SG-7	100	SR-1	100	17.8	4.8	A
実施例10	P-10	PAG-3	2.22	S-10	0.76		0.06	HR-51	0.06	SL-1/SL-5	60/40	SG-3	100	SR-1	90/10	17.7	5.1	A
実施例11	P-11	PAG-4	1.50	S-2	0.58	N-3	0.14	D-1	0.06	SL-1/SL-2	90/10	SG-8	100	SR-1	100	17.9	5.0	A
実施例12	P-12	PAG-1/ PAG-9	0.66 /0.70	S-12	0.25	N-1	0.25	D-4/C-10	0.04/0.02	SL-1/SL-5	60/40	SG-1/SG-7	50/50	SR-1	100	18.2	4.4	A
実施例13	P-13	PAG-10	2.22	S-9	0.62		0.06	HR-81	0.06	SL-1/SL-4	60/40	SG-4	100	SR-1	100	17.5	4.6	A
実施例14	P-14	PAG-1	1.14	S-11	0.59		0.03/0.03	HR-24/C-14	0.03/0.03	SL-1/SL-5	60/40	SG-4	100	SR-2	100	17.5	4.8	A
実施例15	P-1/P-13	PAG-5	1.33	S-6	0.44		0.06	C-1	0.06	SL-5/SL-6	30/70	SG-6	100	SR-1	100	18.1	5.2	A
実施例16	P-3	PAG-9	1.45	S-13/S-8	0.38/0.28		0.06	HR-26	0.06	SL-5/SL-6	30/70	SG-1	100	SR-1	100	17.3	5.0	A
実施例17	P-5	PAG-10	1.56	S-5	0.64		0.06	HR-83	0.06	SL-1/SL-4	60/40	SG-6	100	SR-1	100	17.9	5.2	A
実施例18	P-1	PAG-8	1.44	S-14	0.45		0.06	HR-59	0.06	SL-1/SL-5	60/40	SG-8	100	なし	-	18.0	5.3	A
実施例19	P-2	PAG-6	1.23	S-15	0.62		0.06	C-10	0.06	SL-1/SL-2	90/10	SG-8	100	SR-1	100	17.5	5.2	A
実施例20	P-3	PAG-9	1.28	S-16	0.65		0.06	C-14	0.06	SL-1/SL-5	60/40	SG-5	100	SR-2	100	17.1	5.5	A
比較例1	P-1	PAG-4	1.32	Sx-1	0.54		0.06	D-12	0.06	SL-1/SL-7	60/40	SG-6	100	SR-1	100	8.6	7.3	B
比較例2	P-1	PAG-4	1.32	なし	なし	N-1	0.25	D-12	0.06	SL-1/SL-7	60/40	SG-6	100	SR-1	100	14.9	6.1	C
比較例3	P-2	PAG-2	1.14	Sx-2	0.54		0.06	HR-16	0.06	SL-1/SL-3	80/20	SG-8	100	SR-1	100	11.3	6.6	C

表 6 に示す結果から明らかなように、 pK_a が - 2 未満の酸（それぞれ、 pK_a : - 10.42、 pK_a : - 3.27）の共役塩基構造を分子内に有する塩を使用した比較例 1、3 は、露光ラチチュード及び局所的なパターン寸法の均一性のいずれにも劣り、スカム発生もやや多いことが分かる。

pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩（C）を使用せず、塩基性化合物を使用したにすぎない比較例 2 は、露光ラチチュード及び局所的なパターン寸法の均一性のいずれにもやや劣り、スカム発生が多いことが分かる。

一方、 pK_a が - 2 以上の酸の共役塩基構造を分子内に有し、実質的に活性光線又は放射線によって分解しない塩（C）を用いた実施例 1 ~ 20 は、露光ラチチュード、及び局所的なパターン寸法の均一性のいずれにも優れ、スカムの発生もないことが分かる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/063840(WO, A1)

特開2011-170316(JP, A)

特開2012-083727(JP, A)

特開2009-276404(JP, A)

特開2012-173419(JP, A)

特開2013-057836(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

G03F 7/32