

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3855770号
(P3855770)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.		F I		
G O 3 F	7/039	(2006.01)	G O 3 F	7/039 6 O 1
G O 3 F	7/004	(2006.01)	G O 3 F	7/004 5 O 1
H O 1 L	21/027	(2006.01)	G O 3 F	7/004 5 O 3 A
			H O 1 L	21/30 5 O 2 R

請求項の数 8 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2001-399235 (P2001-399235)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成13年12月28日(2001.12.28)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2003-195507 (P2003-195507A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成15年7月9日(2003.7.9)	(74) 代理人	100100985
審査請求日	平成15年8月20日(2003.8.20)		弁理士 福沢 俊明
		(72) 発明者	西村 幸生
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール
			株式会社内
		(72) 発明者	石井 寛之
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール
			株式会社内

最終頁に続く

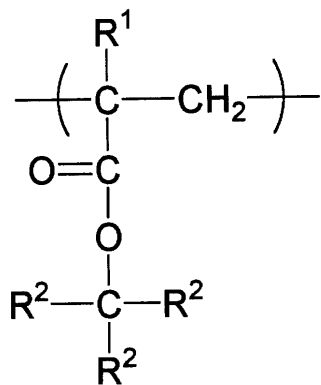
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

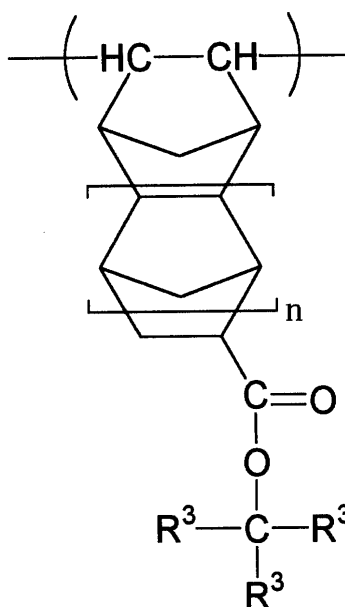
【請求項1】

(A) 下記一般式(1-1)で表される繰返し単位および下記一般式(1-2)で表される繰返し単位を有し、一般式(1-1)で表される繰返し単位の含有率が全繰返し単位に対して10~40モル%で、一般式(1-2)で表される繰返し単位の含有率が全繰返し単位に対して5~30モル%であり、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】



(1-1)



(1-2)

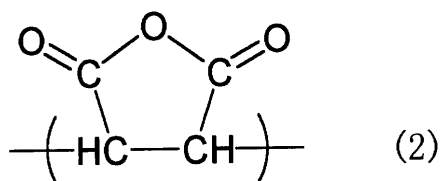
〔一般式(1-1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、各 R^2 は相互に独立に、何れか2つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成して、残りの R^2 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す基である。

一般式(1-2)において、各 R^3 は相互に独立に、何れか2つの R^3 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成して、残りの R^3 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す基であり、 n は0~2の整数である。]

【請求項2】

(A) 請求項1記載の一般式(1-1)で表される繰り返し単位および請求項1記載の一般式(1-2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位とを有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化2】



【請求項3】

(A) 成分の樹脂における一般式(1-1)で表される繰り返し単位の一般式(1-2)で表される繰り返し単位に対するモル比が0.5~2である請求項1または請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】

(A) 成分の樹脂において、一般式(1-2)中の基 $-\text{C}(\text{R}^3)_3$ が2-メチル-2-

10

20

30

40

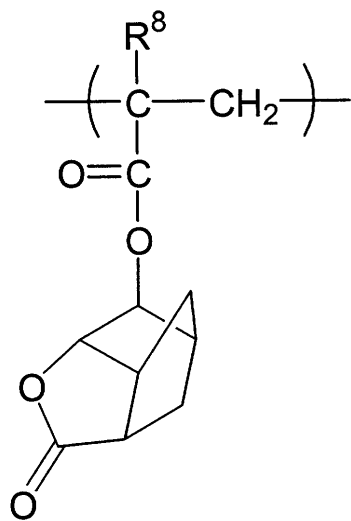
50

アダマンチル基あるいは 2 - エチル - 2 - アダマンチル基である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 5】

(A) 成分の樹脂がさらに下記一般式 (3 - 4) で表される繰り返し単位を有する請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 4】



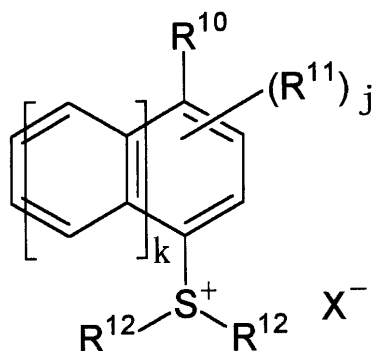
(3-4)

〔一般式 (3 - 4) において、R⁸ は水素原子またはメチル基を示す。〕

【請求項 6】

(B) 成分の感放射線性酸発生剤が下記一般式 (4) で表されるイオン性化合物と下記一般式 (5) で表される非イオン性化合物との混合物を含む請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 5】



(4)

〔一般式 (4) において、R¹⁰ は水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数 2 ~ 11 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、R¹¹ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、j は 0 ~ 3 の整数であり、各 R¹² は相互に独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基または置換基されていてもよいナフチル基を示すか、あるいは 2 つの R¹² が互いに結合して炭素数 2 ~ 10 の 2 価の基を形成しており、該 2 価の基は置換されていてもよく、k は 0 ~ 2 の整数であり、X⁻ は C_a F_{2a+1} S O₃⁻ の構造を有するアニオンを示し、a は 1 ~ 10 の整数である。〕

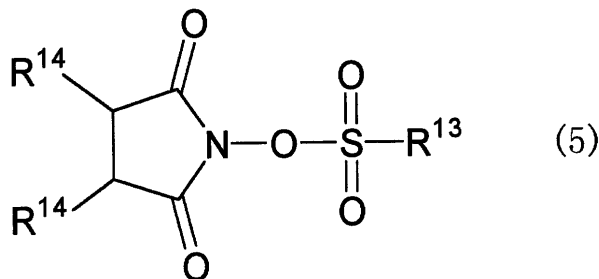
10

20

30

40

【化6】



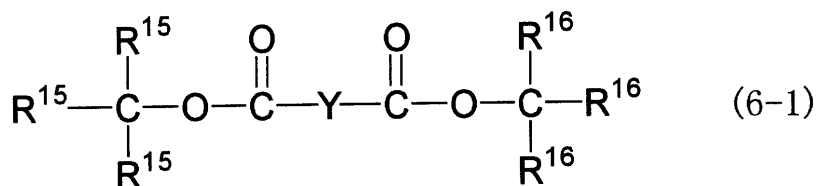
〔一般式(5)において、 R^{13} は $C_b F_{2b+1}$ -基を示し、 b は1~10の整数であり、各 R^{14} は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示すか、あるいは2つの R^{14} が互いに結合して炭素数2~20の2価の基を形成しており、該2価の基は置換されていてもよい。〕

10

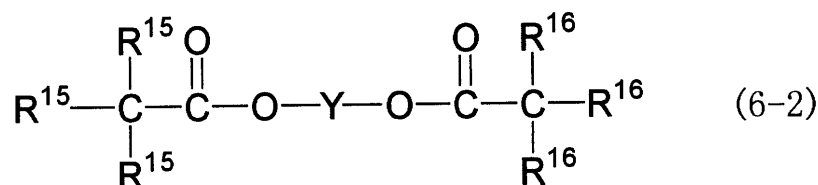
【請求項7】

さらに(C)下記一般式(6-1)または一般式(6-2)で表される分子量1,000以下の化合物を含有することを特徴とする請求項1~6の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【化7】



20



30

〔一般式(6-1)および一般式(6-2)において、各 Y は相互に独立に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または炭素数1~15の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基を示し、各 R^{15} は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、水素原子または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ R^{15} の少なくとも1つが炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または $-CH_2-R^{17}$ 基(但し、 R^{17} は炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。)であるか、あるいは何れか2つの R^{15} が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成して、残りの R^{15} が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは3つの R^{15} が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成しており、各 R^{16} は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、水素原子または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ R^{16} の少なくとも1つが炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または $-CH_2-R^{17}$ 基(但し、 R^{17} は炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。)であるか、あるいは何れか2つの R^{16} が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成して、残りの R^{16} が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化

40

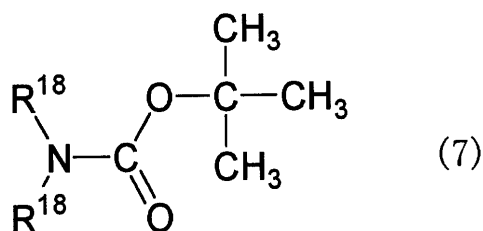
50

水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは3つの R^{16} が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成している。]

【請求項8】

さらに(D)下記一般式(7)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【化8】



10

〔一般式(7)において、各 R^{18} は相互に独立に炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数6～20の1価の脂環族基を示すか、あるいは2つの R^{18} が相互に結合して炭素数2～20の2価の基を形成しており、該2価の基は置換されていてもよい。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関わる。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 μ m以下のレベルでの微細加工が可能ナリソグラフィ技術が必要とされている。

30

従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターマイクロレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0.20 μ m以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、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、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)が注目されている。

このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する成分(以下、「酸発生剤」という。)とによる化学増幅効果を利用したレジスト(以下、「化学増幅型レジスト」という。)が数多く提案されている。

40

化学増幅型レジストとしては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有するレジストが提案されている。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】

50

ところで、従来の化学増幅型レジストの多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。

10

一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される(メタ)アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】

また、化学増幅型レジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、レジスト中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する(メタ)アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。

20

しかしながら、このレジストでは、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基(例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基)や酸により比較的解離し難い基(例えば、*t*-ブチルエステル基、*t*-ブチルカーボネート基等の*t*-ブチル系官能基)が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、このレジスト中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

30

また、化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成する際には、酸解離性官能基の解離を促進するため、通常露光後に加熱処理されるが、普通、その加熱温度が変化するとレジストパターンの線幅もある程度変動するのが避けられない。しかし、近年における集積回路素子の微細化を反映して、露光後の加熱温度の変化に対しても線幅の変動(即ち温度依存性)が小さいレジストの開発も強く求められるようになってきた。

【0005】

さらに、化学増幅型レジストにおいては、酸発生剤がレジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られており、今日では、露光による酸発生量の量子収率が高く、高感度であるなどの理由から、オニウム塩化合物が化学増幅レジストの酸発生剤として広く使用されている。

40

前記オニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が使用されているが、これらの従来のオニウム塩化合物は、一般に感度の点で満足できず、また感度が比較的高い場合でも、解像度、パターン形状等を総合したレジスト性能の点で未だ十分とは言えない。

このような状況の下、集積回路素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点か

50

ら、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能で、放射線に対する透明性が高く、かつ感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れた化学増幅型レジストが強く求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本性能に優れるとともに、微細パターン領域での高い現像性を有する化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

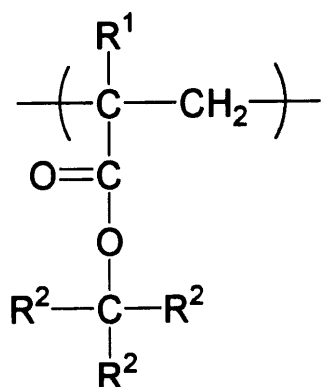
【課題を解決するための手段】

本発明によると、前記課題は、第一に、

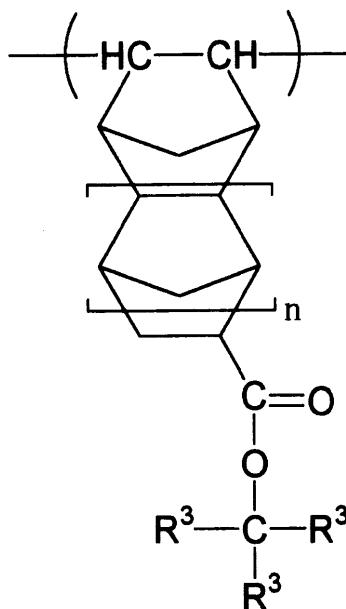
(A) 下記一般式(1-1)で表される繰り返し単位および下記一般式(1-2)で表される繰り返し単位を有し、一般式(1-1)で表される繰り返し単位の含有率が全繰り返し単位に対して10～40モル%で、一般式(1-2)で表される繰り返し単位の含有率が全繰り返し単位に対して5～30モル%であり、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0008】

【化9】



(1-1)



(1-2)

【0009】

〔一般式(1-1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、各 R^2 は相互に独立に、何れか2つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成して、残りの R^2 が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す基である。

【0010】

一般式(1-2)において、各 R^3 は相互に独立に、何れか2つの R^3 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もし

10

20

30

40

50

くはその誘導体を形成して、残りの R^3 が炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す基であり、 n は 0 ~ 2 の整数である。]

【0011】

本発明によると、前記課題は、第二に、

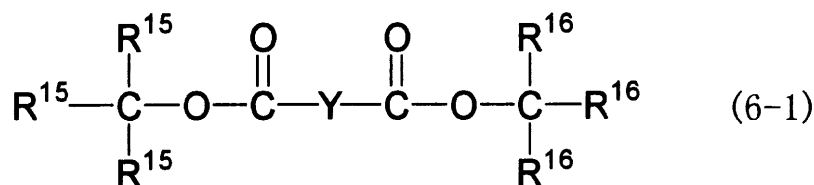
(A) 前記一般式 (1 - 1) で表される繰り返し単位および前記一般式 (1 - 2) で表される繰り返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに (C) 下記一般式 (6 - 1) または一般式 (6 - 2) で表される分子量 1,000 以下の化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

10

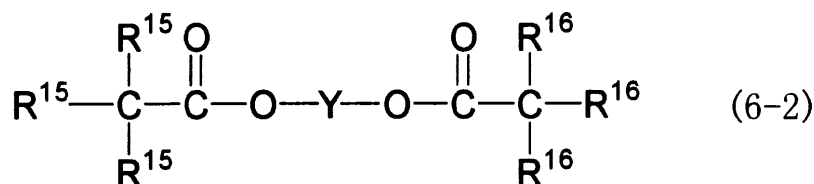
によって達成される。

【0012】

【化10】



20



【0013】

〔一般式 (6 - 1) および一般式 (6 - 2) において、各 Y は相互に独立に炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状の 2 価の炭化水素基を示し、各 R^{15} は相互に独立に炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、水素原子または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ R^{15} の少なくとも 1 つが炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または

30

- $CH_2 - R^{17}$ 基 (但し、 R^{17} は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。) であるか、あるいは何れか 2 つの R^{15} が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成して、残りの R^{15} が炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは 3 つの R^{15} が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成しており、

40

【0014】

各 R^{16} は相互に独立に炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、水素原子または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ R^{16} の少なくとも 1 つが炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または - $CH_2 - R^{17}$ 基 (但し、 R^{17} は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。) であるか、あるいは何れか 2 つの R^{16} が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成して、残りの R^{16} が炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは 3 つの R^{16} が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基も

50

しくはその誘導体を形成している。]

【0015】

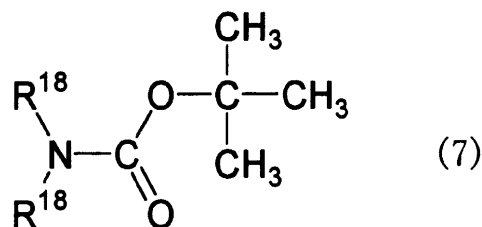
本発明によると、前記課題は、第三に、

(A) 前記一般式(1-1)で表される繰り返し単位および前記一般式(1-2)で表される繰り返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(D) 前記一般式(7)で表される化合物に含有する感放射線性樹脂組成物

によって達成される。

【0016】

【化11】



[一般式(7)において、各R¹⁸は相互に独立に炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数6~20の1価の脂環族基を示すか、あるいは2つのR¹⁸が相互に結合して炭素数2~20の2価の基を形成しており、該2価の基は置換されていてもよい。]

【0017】

本発明によると、前記課題は、第四に、

(A) 前記一般式(1-1)で表される繰り返し単位および前記一般式(1-2)で表される繰り返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、(B) 感放射線性酸発生剤、(C) 前記一般式(6-1)または一般式(6-2)で表される分子量1,000以下の化合物、並びに(D) 前記一般式(7)で表される化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

によって達成される。

【0018】

以下、本発明について詳細に説明する。

(A) 成分

本発明における(A)成分は、上記一般式(1-1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(1-1)」という。)および上記一般式(1-2)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(1-2)」という。)を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性を示すアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂(A)を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに樹脂(A)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0019】

一般式(1-1)および一般式(1-2)において、R² およびR³ の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基、何れか2つのR²が相互に結合して形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基、並びに何れか2つのR³が相互に結合して形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基; これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブ

チル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の 1 種以上あるいは 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。

これらの脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマンタンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【 0 0 2 0 】

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

10

これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、 R^2 および R^3 の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基等を挙げることができる。

20

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基が好ましい。

【 0 0 2 2 】

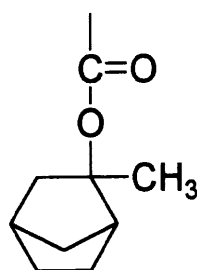
一般式 (1 - 1) における基 - $\text{COOC}(R^2)_3$ および一般式 (1 - 2) における基 - $\text{COOC}(R^3)_3$ は、酸の作用により解離してカルボキシル基を形成する酸解離性基をなしている。以下では、この基を酸解離性基 (i) という。

好ましい酸解離性基 (i) の具体例としては、下記式 (i - 16) ~ (i - 49) の基等を挙げることができる。

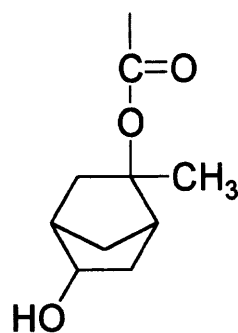
【 0 0 2 8 】

30

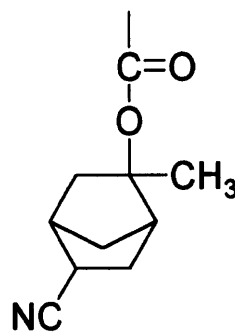
【 化 1 7 】



(i-16)



(i-17)

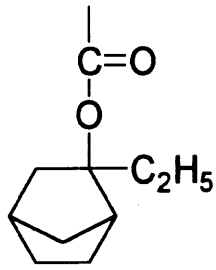


(i-18)

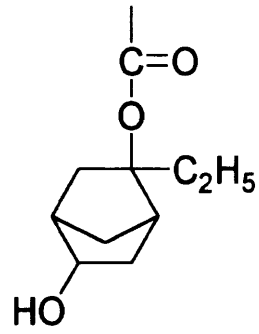
40

【 0 0 2 9 】

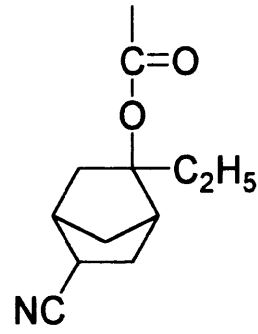
【 化 1 8 】



(i-19)



(i-20)

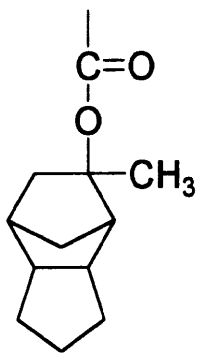


(i-21)

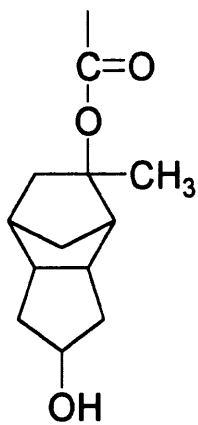
10

【 0 0 3 0 】

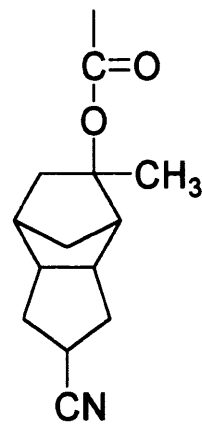
【 化 1 9 】



(i-22)



(i-23)

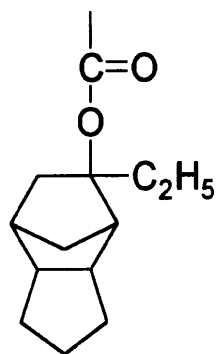


(i-24)

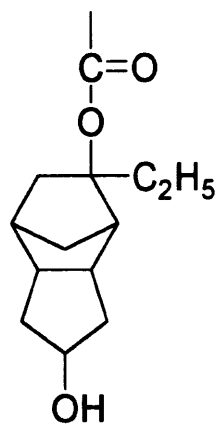
20

【 0 0 3 1 】

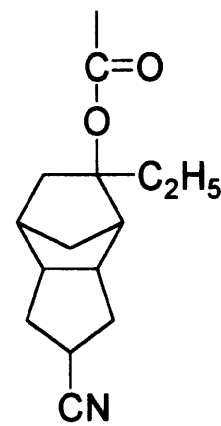
【 化 2 0 】



(i-25)



(i-26)



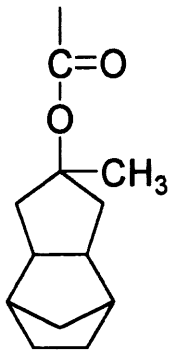
(i-27)

30

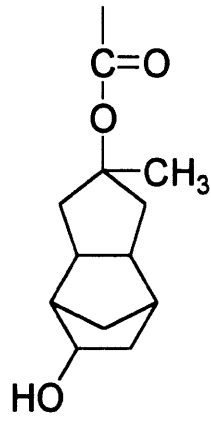
40

【 0 0 3 2 】

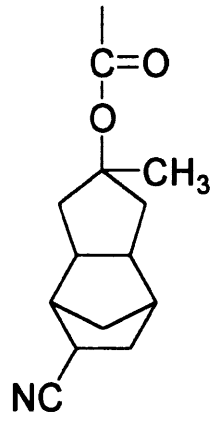
【 化 2 1 】



(i-28)



(i-29)

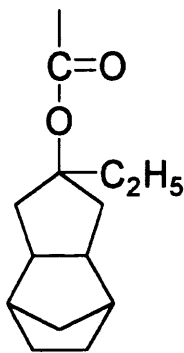


(i-30)

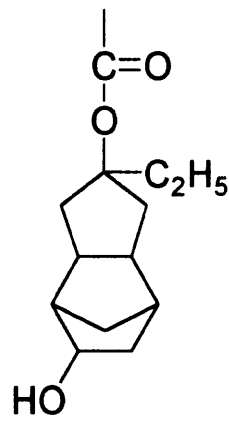
10

【 0 0 3 3 】

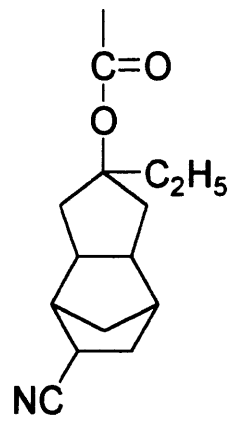
【 化 2 2 】



(i-31)



(i-32)

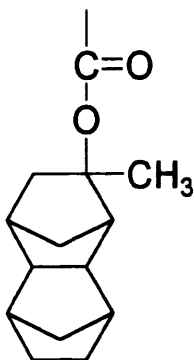


(i-33)

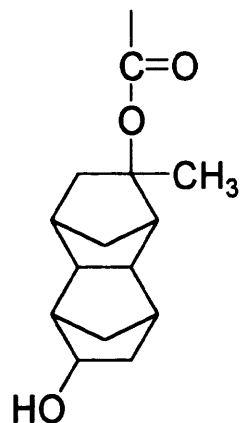
20

【 0 0 3 4 】

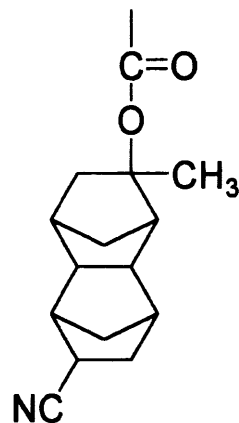
【 化 2 3 】



(i-34)



(i-35)



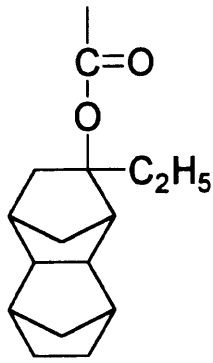
(i-36)

30

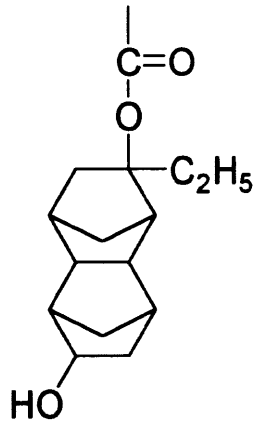
40

【 0 0 3 5 】

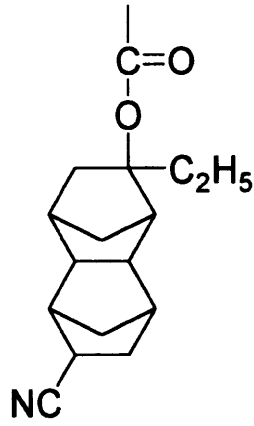
【 化 2 4 】



(i-37)



(i-38)

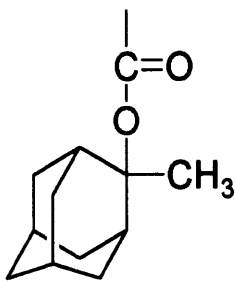


(i-39)

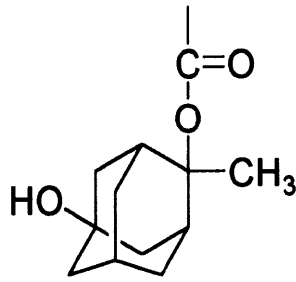
10

【 0 0 3 6 】

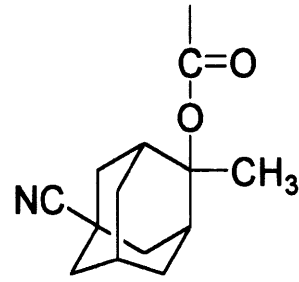
【 化 2 5 】



(i-40)



(i-41)

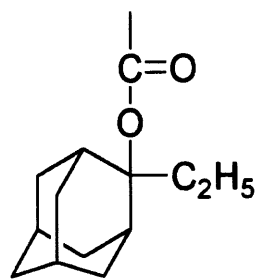


(i-42)

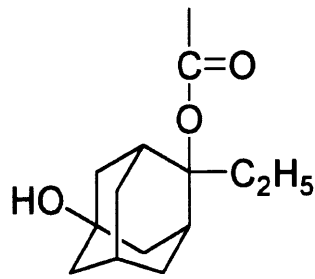
20

【 0 0 3 7 】

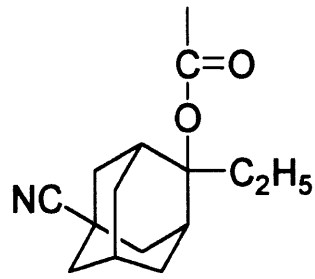
【 化 2 6 】



(i-43)



(i-44)



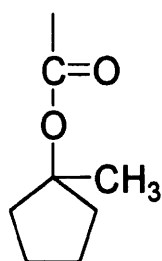
(i-45)

30

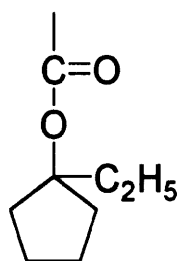
【 0 0 3 8 】

【 化 2 7 】

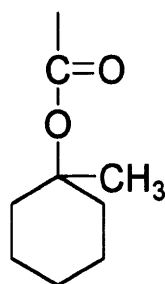
40



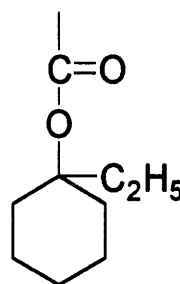
(i-46)



(i-47)



(i-48)



(i-49)

10

【 0 0 3 9 】

これらの酸解離性基 (i) のうち、式 (i -16)、式 (i -17)、式 (i -34)、式 (i -35)、式 (i -40)、式 (i -41)、式 (i -43)、式 (i -45)、式 (i -46)、式 (i -47)、式 (i -48) または式 (i -49) の基等が好ましく、特に繰り返し単位 (1 - 2) の場合、式 (i -40) または式 (i -43) の基が好ましい。

また、一般式 (1 - 2) における n としては、0 または 1 が好ましい。

樹脂 (A) において、繰り返し単位 (1 - 1) および繰り返し単位 (1 - 2) は、それぞれ単独でまたは 2 種以上が存在することができる。

繰り返し単位 (1 - 1) は、対応する (メタ) アクリル酸誘導体に由来する繰り返し単位であり、また繰り返し単位 (1 - 2) は、対応するノルボルネン (即ち、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) 誘導体に由来する繰り返し単位である。

20

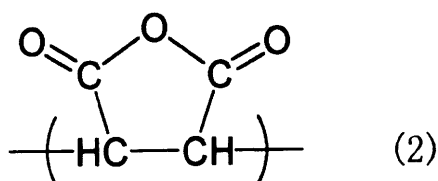
【 0 0 4 0 】

樹脂 (A) は、繰り返し単位 (1 - 1) および繰り返し単位 (1 - 2) 以外の繰り返し単位 (以下、「他の繰り返し単位」という。) を有する。

好ましい他の繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (2) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (2) 」という。) を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

【 化 2 8 】



(2)

30

繰り返し単位 (2) は、無水マレイン酸に由来する繰り返し単位である。

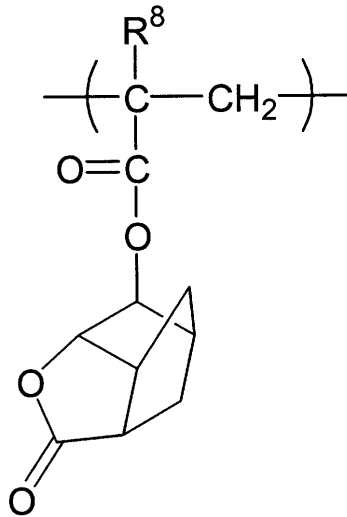
【 0 0 4 2 】

また、繰り返し単位 (2) 以外の好ましい他の繰り返し単位としては、例えば、一般式 (3 - 4) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

【 化 3 0 】

40



(3-4)

10

【 0 0 4 5 】

〔一般式(3-4)において、 R^8 は水素原子またはメチル基を示す。〕

以下では、一般式(3-4)で表される繰り返し単位を、繰り返し単位(3-4)という。 20

繰り返し単位(3-4)は、対応する(メタ)アクリル酸誘導体に由来する繰り返し単位である。

【 0 0 4 6 】

樹脂(A)は、繰り返し単位(2)および繰り返し単位(3-4)以外の他の繰り返し単位(以下、「他の繰り返し単位()」という。)を有することもできる。

他の繰り返し単位()を与える重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル等の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類； 30

(メタ)アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシル基含有エステル類；

【 0 0 4 7 】

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-n-プロピルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、 40
 5-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-n-ペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-n-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-ヒドロキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、
 8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、
 8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、
 8-n-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、
 8-n-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、 50

- 8 - n - ペンチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - n - ヘキシルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - ヒドロキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - ヒドロキシメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
【 0 0 4 8 】
 8 - フルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - フルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - ジフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 - ジフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
【 0 0 4 9 】
 8 , 8 , 9 - トリフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 - トリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 , 9 - テトラフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 , 9 - テトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 - ジフルオロ - 9 , 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジフルオロ - 8 , 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメトキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
【 0 0 5 0 】
 8 , 8 , 9 - トリフルオロ - 9 - ペンタフルオロプロボキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - フルオロ - 8 - ペンタフルオロエチル - 9 , 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジフルオロ - 8 - ヘプタフルオロイソプロピル - 9 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - クロロ - 8 , 9 , 9 - トリフルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジクロロ - 8 , 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - (2 ' , 2 ' , 2 ' - トリフルオロカルボエトキシ) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、

10

20

30

40

50

8 - メチル - 8 - (2', 2', 2' - トリフルオロカルボエトキシ) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

【 0 0 5 1 】

ジシクロペンタジエン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカ - 8 - エン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカ - 3 - エン、トリシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5}] ウンデカ - 3 - エン、トリシクロ [6 . 2 . 1 . 0^{1,8}] ウンデカ - 9 - エン、トリシクロ [6 . 2 . 1 . 0^{1,8}] ウンデカ - 4 - エン、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10} . 0^{1,6}] ドデカ - 3 - エン、8 - メチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10} . 0^{1,6}] ドデカ - 3 - エン、8 - エチリデンテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,12}] ドデカ - 3 - エン、8 - エチリデンテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10} . 0^{1,6}] ドデカ - 3 - エン、ペンタシクロ [6 . 5 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} . 0^{9,13}] ペンタデカ - 4 - エン、ペンタシクロ [7 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{9,12} . 0^{8,13}] ペンタデカ - 3 - エン等の有橋式炭化水素骨格を有する他の単官能性単量体；

【 0 0 5 2 】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n - プロピル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸 2 - メチルプロピル、(メタ)アクリル酸 1 - メチルプロピル、(メタ)アクリル酸 t - ブチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 4 - メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - (4 - メトキシシクロヘキシル) オキシカルボニルエチル等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類；

【 0 0 5 3 】

- ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 - ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 - ヒドロキシメチルアクリル酸 n - プロピル、 - ヒドロキシメチルアクリル酸 n - ブチル等の - ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 - クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

N - (メタ)アクリロイルモルホリン、N - ビニル - カプロラクタム、N - ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；

(メタ)アクリル酸 2 - カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4 - カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸 4 - カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類；

【 0 0 5 4 】

- (メタ)アクリロイルオキシ - - メトキシカルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - エトキシカルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - n - プロポキシカルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - i - プロポキシカルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - n - ブトキシカルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - (2 - メチルプロポキシ) カルボニル - - ブチロラ

10

20

30

40

50

クトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - (1 - メチルプロポキシ)カルボニル -
 - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - t - ブトキシカルボニル -
 - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - シクロヘキシルオキシカル
 ボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - (4 - t - プチル
 シクロヘキシルオキシ)カルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオ
 キシ - - フェノキシカルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキ
 シ - - (1 - エトキシエトキシ)カルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アク
 リロイルオキシ - - (1 - シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル - - ブチロラ
 クトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボ
 ニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - テトラヒドロフラニ
 ルオキシカルボニル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - テト
 ラヒドロピラニルオキシカルボニル - - ブチロラクトン、

10

【0055】

- メトキシカルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 -
 エトキシカルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - n -
 プロポキシカルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - i
 - プロポキシカルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 -
 n - ブトキシカルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 -
 (2 - メチルプロポキシ)カルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラ
 クトン、 - (1 - メチルプロポキシ)カルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ -
 - ブチロラクトン、 - t - ブトキシカルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ -
 - ブチロラクトン、 - シクロヘキシルオキシカルボニル - - (メタ)アクリロイル
 オキシ - - ブチロラクトン、 - (4 - t - プチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル
 - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - フェノキシカルボニル -
 - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - (1 - エトキシエトキシ)
 カルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - (1 - シクロ
 ヘキシルオキシエトキシ)カルボニル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラ
 クトン、 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニル - - (メタ)アクリロイルオ
 キシ - - ブチロラクトン、 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニル - - (メタ)
 アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニル
 - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン

20

30

等の酸解離性基を有する(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0056】

- (メタ)アクリロイルオキシ - - フルオロ - - ブチロラクトン、 - (メタ)ア
 クリロイルオキシ - - ヒドロキシ - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオ
 キシ - - メチル - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - エチル
 - - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - , - ジメチル - - ブチ
 ロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - - メトキシ - - ブチロラクトン、
 - フルオロ - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - ヒドロキシ
 - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - メチル - - (メタ)ア
 クリロイルオキシ - - ブチロラクトン、 - エチル - - (メタ)アクリロイルオキシ
 - - ブチロラクトン、 , - ジメチル - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチ
 ロラクトン、 - メトキシ - - (メタ)アクリロイルオキシ - - ブチロラクトン、
 - (メタ)アクリロイルオキシ - - メバロノラクトン

40

等の酸解離性基をもたない(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物

等の単官能性単量体や、

【0057】

1, 2 - アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、 1, 3 - アダマンタンジオール
 ジ(メタ)アクリレート、 1, 4 - アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、 トリ
 シクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有する多

50

官能性単量体；

【0058】

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格をもたない多官能性単量体

等の多官能性単量体を挙げることができる。

10

本発明において、他の繰り返し単位は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0059】

樹脂(A)において、繰り返し単位(1-1)の含有率は、全繰り返し単位に対して、10~40モル%、好ましくは10~30モル%、さらに好ましくは10~25モル%である。この場合、繰り返し単位(1-1)の含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方40モル%を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、繰り返し単位(1-2)含有率は、全繰り返し単位に対して、5~30モル%、好ましくは10~30モル%、さらに好ましくは15~30モル%である。この場合、繰り返し単位(1-2)の含有率が5モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方30モル%を超えると、レジストとしての現像性や組成物の貯蔵安定性が低下する傾向がある。

20

また、繰り返し単位(1-1)の繰り返し単位(1-2)に対するモル比〔繰り返し単位(1-1)/繰り返し単位(1-2)〕は、好ましくは0.5~2、さらに好ましくは0.8~2、特に好ましくは0.8~1.5である。この場合、前記モル比が0.5より小さいと、レジストとしての現像性が低下する傾向があり、一方2を超えると、レジストとしての解像度や組成物の貯蔵安定性が低下する傾向がある。

【0060】

また、他の繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、70モル%以下、好ましくは50モル%以下である。

30

また、繰り返し単位(2)の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、40モル%以下、好ましくは10~40モル%、さらに好ましくは10~35モル%である。この場合、繰り返し単位(2)の含有率が40モル%を超えると、組成物の貯蔵安定性が低下する傾向がある。なお、繰り返し単位(2)の含有率が10モル%未満であると、繰り返し単位(1-1)を与える不飽和単量体と繰り返し単位(1-2)を与える不飽和単量体との共重合性が低下して、所望の高分子量の樹脂が得られ難くなるおそれがある。

また、繰り返し単位(3-4)の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、40モル%以下、好ましくは5~40モル%、さらに好ましくは10~30モル%である。この場合、繰り返し単位(3-4)の含有率が40モル%を超えると、溶剤への溶解性が低下する傾向がある。なお、繰り返し単位(3-4)の含有率が5モル%未満であると、レジストとしての解像度や現像性が不十分となるおそれがある。

40

【0061】

樹脂(A)は、例えば、その各繰り返し単位に対応する重合性不飽和単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブ

50

ロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記重合における反応温度は、通常、40～120、好ましくは50～90であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0062】

樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000～30,000、好ましくは5,000～30,000、さらに好ましくは5,000～20,000である。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満では、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向があり、一方30,000を超えると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

なお、樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

【0063】

(B)成分

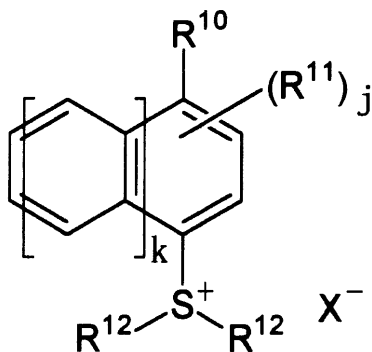
本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。

酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

本発明における酸発生剤(B)としては、下記一般式(4)で表されるイオン性化合物(以下、「化合物(4)」という。)と下記一般式(5)で表される非イオン性化合物(以下、「化合物(5)」という。)との混合物を含むものが好ましい。

【0064】

【化31】



【0065】

〔一般式(4)において、R¹⁰は水素原子、水酸基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数2～11の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、R¹¹は水素原子または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、jは0～3の整数であり、

10

20

30

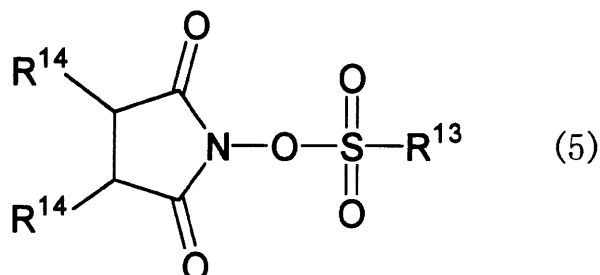
40

50

各 R^{12} は相互に独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基または置換基されていてもよいナフチル基を示すか、あるいは 2 つの R^{12} が互いに結合して炭素数 2 ~ 10 の 2 価の基を形成しており、該 2 価の基は置換されていてもよく、 k は 0 ~ 2 の整数であり、 X^- は $C_a F_{2a+1} S O_3^-$ の構造を有するアニオンを示し、 a は 1 ~ 10 の整数である。]

【0066】

【化32】



10

〔一般式(5)において、 R^{13} は $C_b F_{2b+1}$ - 基を示し、 b は 1 ~ 10 の整数であり、各 R^{14} は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示すか、あるいは 2 つの R^{14} が互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の基を形成しており、該 2 価の基は置換されていてもよい。〕

20

【0067】

一般式(4)において、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

【0068】

また、 R^{10} の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状の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、 n -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基等を挙げることができる。

30

これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等が好ましい。

【0069】

また、 R^{10} の炭素数 2 ~ 11 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基、 n -ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、 n -ヘキシルオキシカルボニル基、 n -ヘプチルオキシカルボニル基、 n -オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、 n -ノニルオキシカルボニル基、 n -デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

40

これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0070】

一般式(4)における R^{10} としては、水素原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、 n -

50

プトキシ基等が好ましい。

【0071】

一般式(4)における R^{11} としては、水素原子、メチル基、*t*-ブチル基等が好ましい。

【0072】

一般式(4)において、 R^{12} の置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基等のフェニル基または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたフェニル基；これらのフェニル基またはアルキル置換フェニル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の1個以上あるいは1種以上で置換した基等を挙げることができる。

10

【0073】

フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基のうち、前記アルコキシル基としては、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数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基等を挙げることができる。

また、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数2~21の直鎖状、分岐状も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。

20

【0074】

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

30

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

【0075】

一般式(4)における R^{12} の置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、4-メトキシフェニル基等が好ましい。

【0076】

また、 R^{12} の置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル-1-ナフチル基、3,8-ジメチル-1-ナフチル基、4,5-ジメチル-1-ナフチル基、5,8-ジメチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチル-2-

40

50

ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等のナフチル基または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたナフチル基；これらのナフチル基またはアルキル置換ナフチル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の1個以上あるいは1種以上で置換した基等を挙げることができる。

【0077】

ナフチル基およびアルキル置換ナフチル基に対する置換基であるアルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

10

一般式(4)における R^{12} の置換されていてもよいナフチル基としては、1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基等が好ましい。

【0078】

また、2個の R^{12} が互いに結合して形成した炭素数2~10の2価の基としては、式中の硫黄原子と共に5員または6員の環状構造、特に好ましくは5員の環状構造(即ち、テトラヒドロチオフェン環構造)を形成する基が望ましい。

また、前記2価の基に対する置換基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基と同様のものを挙げることができる。

20

【0079】

一般式(4)における R^{12} としては、メチル基、エチル基、t-ブチル基、フェニル基や、2個の R^{12} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

【0080】

一般式(4)において、 X^- の $C_a F_{2a+1} SO_3^-$ 中の $C_a F_{2a+1}$ -基は、炭素数aのパーフルオロアルキル基であるが、該基は直鎖状もしくは分岐状であることができる。

X^- におけるaとしては、4または8が好ましい。

【0081】

30

化合物(4)の具体例としては、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

40

1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

1-(4-ヒドロキシナフチル)ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【0082】

1-(4-メチルナフチル)ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1

50

- (4 - メチルナフチル) ジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - (4 - メチルナフチル) ジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - (4 - メチルナフチル) ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - (4 - メチルナフチル) ジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - (4 - メチルナフチル) ジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - (4 - シアノナフチル) ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - (4 - シアノナフチル) ジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - (4 - シアノナフチル) ジメチルスルホニウムパーフルオロ - 1 - オクタンスルホネート、

10

1 - (4 - シアノナフチル) ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - (4 - シアノナフチル) ジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - (4 - シアノナフチル) ジエチルスルホニウムパーフルオロ - 1 - オクタンスルホネート、

【0083】

1 - (4 - ニトロナフチル) ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - (4 - ニトロナフチル) ジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - (4 - ニトロナフチル) ジメチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

20

1 - (4 - ニトロナフチル) ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - (4 - ニトロナフチル) ジエチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - (4 - ニトロナフチル) ジエチルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

【0084】

1 - { 1 - (4 - メトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - { 1 - (4 - メトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - { 1 - (4 - メトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

30

1 - { 1 - (4 - エトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - { 1 - (4 - エトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - { 1 - (4 - エトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - { 1 - (4 - n - ブトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、
1 - { 1 - (4 - n - ブトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、
1 - { 1 - (4 - n - ブトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート

40

等を挙げることができる。

【0085】

これらの化合物(4)のうち、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - { 1 - (4 - n - ブトキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

50

ト、1 - [1 - (4 - n - ブトキシナフチル)] テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート等が好ましい。

【 0 0 8 6 】

一般式 (5) において、 R^{13} の $C_b F_{2b+1}$ - 基は、炭素数 b のパーフルオロアルキル基であるが、該基は直鎖状もしくは分岐状であることができる。

R^{13} における b としては、4 または 8 が好ましい。

【 0 0 8 7 】

一般式 (5) において、 R^{14} の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、前記一般式 (4) における R^{10} 、 R^{11} および R^{12} について例示した基と同様のものを挙げるができる。

また、2つの R^{14} が互いに結合して形成した炭素数 2 ~ 20 の2価の基は、主鎖が炭素鎖からなる基でも、主鎖に異項原子 (例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等) を有する基でもよく、また主鎖が炭素鎖からなる2価の基は、例えば、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基や、ノルボルナン環等の有橋式炭素環を有する基、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族環を有する基でもよい。また、前記2価の基に対する置換基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げるができる。

【 0 0 8 8 】

化合物 (5) としては、例えば、

N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【 0 0 8 9 】

N - (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルオキシ) フタルイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【 0 0 9 0 】

N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド等を挙げるができる。

【 0 0 9 1 】

これらの化合物 (5) のうち、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [

10

20

30

40

50

2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[(5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルホニルオキシ]スクシンイミド、N-[(5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルホニルオキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド等が好ましい。

【0092】

また、化合物(4)および化合物(5)以外の酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

前記オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0093】

前記ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

前記ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

ジアゾケトンの具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

前記スルホン化合物としては、例えば、-ケトスルホン、-スルホニルスルホンや、これらの化合物の-ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

【0094】

前記スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

スルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(ト

10

20

30

40

50

リフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル - 9 , 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、

トリフルオロメタンスルホニルピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、パーフルオロ - n - オクタンスルホニルピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、

N - (10 - カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ) フタルイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【 0095 】

N - (n - オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

N - (p - トルエンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (p - トルエンスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (p - トルエンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (p - トルエンスルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (p - トルエンスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (p - トルエンスルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (p - トルエンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【 0096 】

N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【 0097 】

N - (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (パーフルオロベ

10

20

30

40

50

ンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

N-(ナフタレンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-[(5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルホニルオキシ]スクシンイミド、N-[(5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルホニルオキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、

【0098】

N-(ベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド

等を挙げることができる。

【0099】

これらの他の酸発生剤のうち、

ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等が好ましい。

【0100】

本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明において、酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

また、酸発生剤(B)として、化合物(4)と化合物(5)との混合物を使用する場合における化合物(4)および化合物(5)の合計使用割合は、全酸発生剤(B)に対して、通常、60~100重量%、好ましくは70~100重量%、さらに好ましくは80~100重量%である。この場合、前記合計使用割合が60重量%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

10

20

30

40

50

【0101】

(C)成分

本発明における(C)成分は、前記一般式(6-1)または一般式(6-2)で表される分子量1,000以下の化合物からなる。以下では、一般式(6-1)で表される分子量1,000以下の化合物を「化合物(C1)」といい、一般式(6-2)で表される分子量1,000以下の化合物を「化合物(C2)」といい、化合物(C1)と化合物(C2)とを含めたとき「化合物(C)」という。

化合物(C)は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。

【0102】

一般式(6-1)および一般式(6-2)において、Yの炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

これらの2価の脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマンタンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【0103】

Yの炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基の誘導体における置換基としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基(即ち、=O基)；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等を挙げることができる。これらの置換基は1種以上あるいは1個以上存在することができる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0104】

また、Yの炭素数1~15の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2,5-ジメチル-2,5-ヘキシレン基等を挙げることができる。

これらの2価の炭化水素基のうち、テトラメチレン基、2,5-ジメチル-2,5-ヘキシレン基等が好ましい。

【0105】

また、R¹⁵およびR¹⁶の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基、何れか2つのR¹⁵あるいは何れか2つのR¹⁶が相互に結合して形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基、および3つのR¹⁵あるいは3つのR¹⁶が相互に結合して形成した炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基としてはそれぞれ、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブ

10

20

30

40

50

チル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の 1 種以上あるいは 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。

これらの脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマンタンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【 0 1 0 6 】

前記脂環式炭化水素基の誘導体における置換基としては、例えば、前記 Y の炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基の誘導体における置換基と同様のものを挙げることができる。

これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【 0 1 0 7 】

また、 R^{15} および R^{16} の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としてはそれぞれ、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*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

【 0 1 0 8 】

また、 R^{15} および R^{16} の $-CH_2-R^{17}$ 基における R^{17} の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

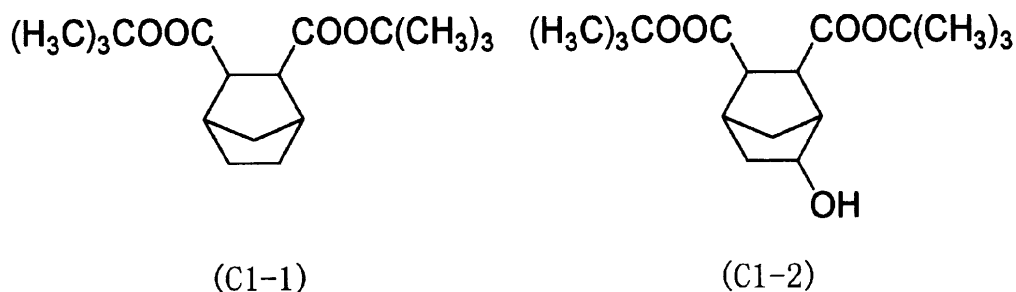
R^{15} および R^{16} の $-CH_2-R^{17}$ 基としては、1-エチル基、*i*-プロピル基等が好ましい。

【 0 1 0 9 】

化合物 (C1) の好ましい具体例としては、下記式 (C1-1) ~ 式 (C1-53) で表される化合物等を挙げることができる。

【 0 1 1 0 】

【 化 3 3 】



【 0 1 1 1 】

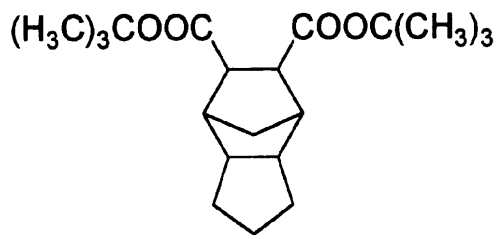
【 化 3 4 】

10

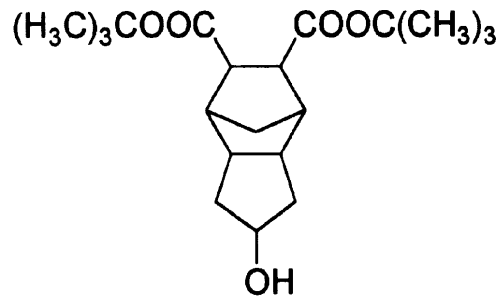
20

30

40



(C1-3)

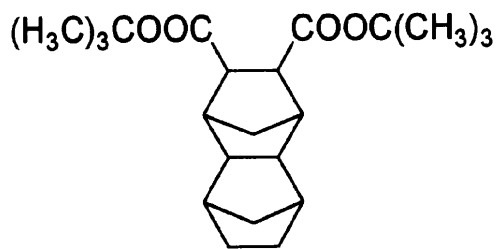


(C1-4)

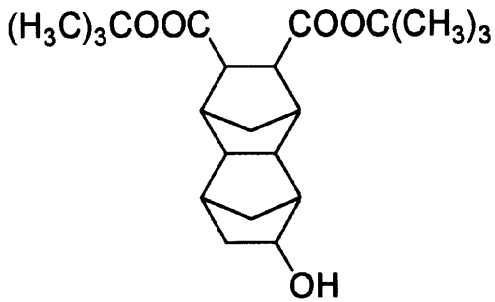
10

【 0 1 1 2 】

【 化 3 5 】



(C1-5)

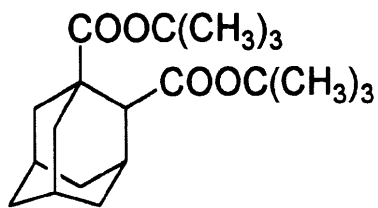


(C1-6)

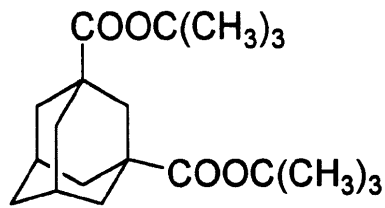
20

【 0 1 1 3 】

【 化 3 6 】



(C1-7)

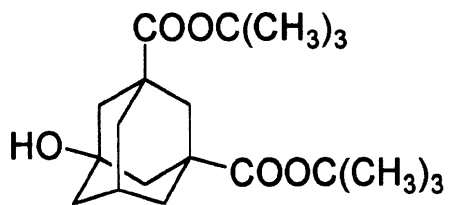


(C1-8)

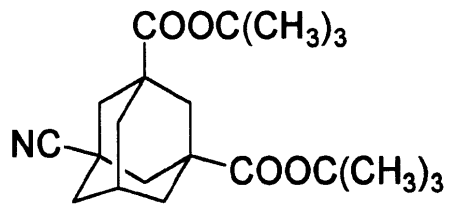
30

【 0 1 1 4 】

【 化 3 7 】



(C1-9)

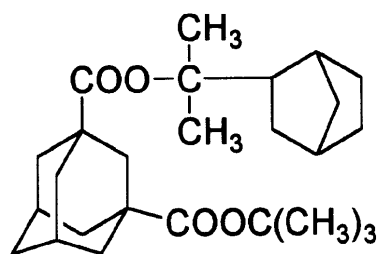


(C1-10)

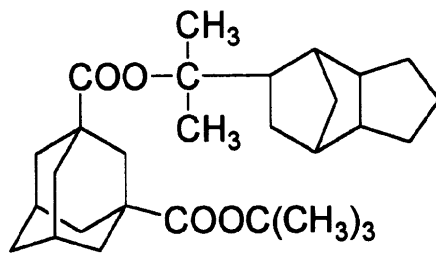
40

【 0 1 1 5 】

【 化 3 8 】



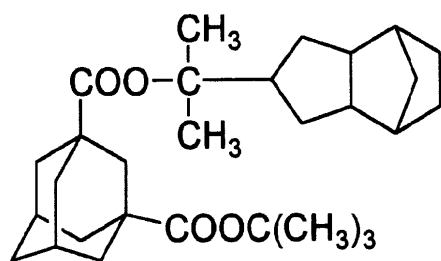
(C1-11)



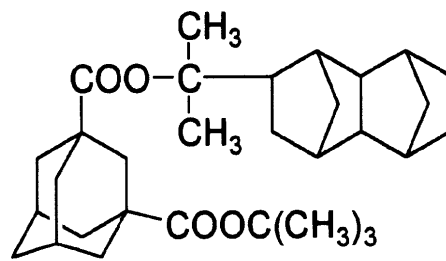
(C1-12)

【 0 1 1 6 】

【 化 3 9 】



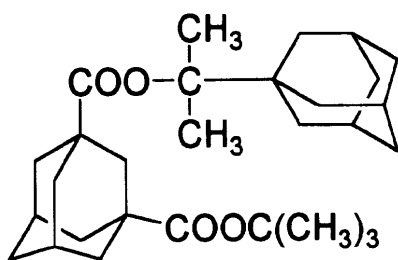
(C1-13)



(C1-14)

【 0 1 1 7 】

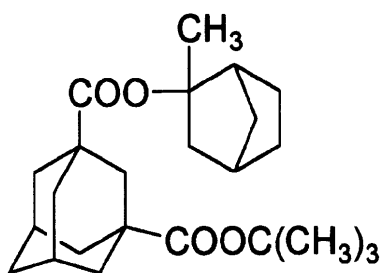
【 化 4 0 】



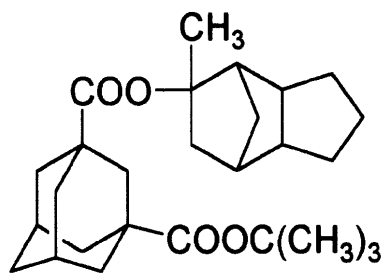
(C1-15)

【 0 1 1 8 】

【 化 4 1 】



(C1-16)



(C1-17)

【 0 1 1 9 】

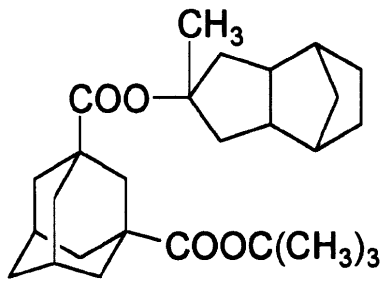
【 化 4 2 】

10

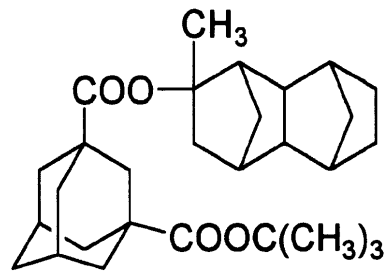
20

30

40



(C1-18)

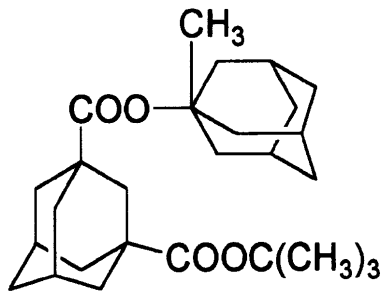


(C1-19)

10

【 0 1 2 0 】

【 化 4 3 】

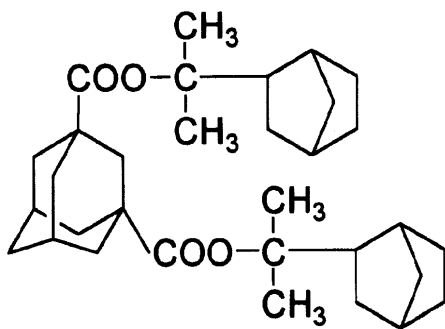


(C1-20)

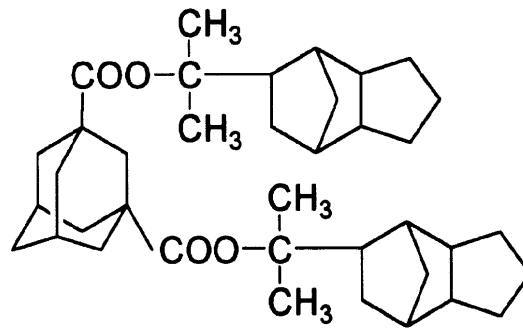
20

【 0 1 2 1 】

【 化 4 4 】



(C1-21)

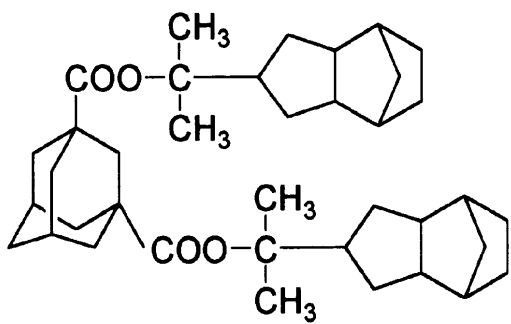


(C1-22)

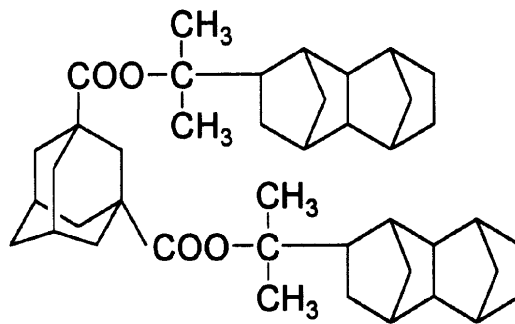
30

【 0 1 2 2 】

【 化 4 5 】



(C1-23)

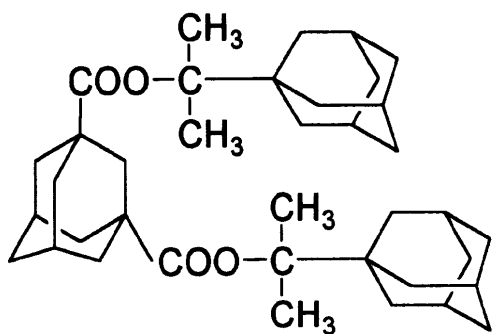


(C1-24)

10

【 0 1 2 3 】

【 化 4 6 】

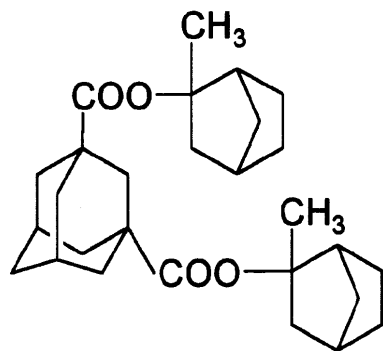


(C1-25)

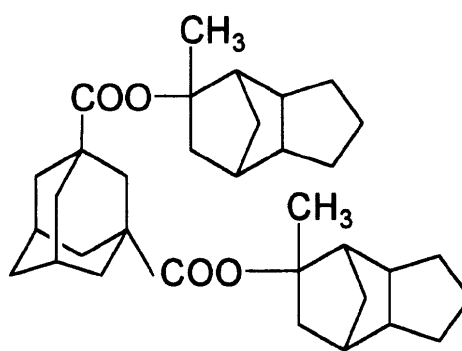
20

【 0 1 2 4 】

【 化 4 7 】



(C1-26)



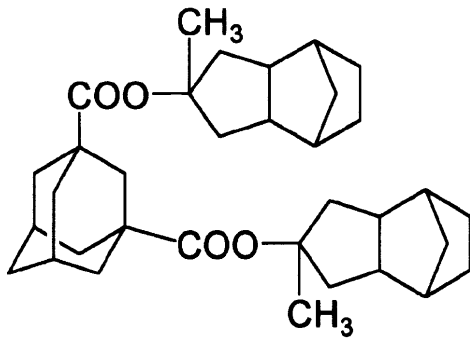
(C1-27)

30

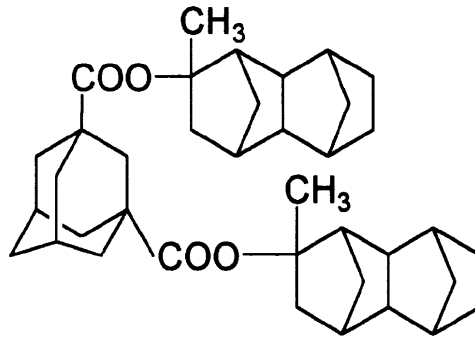
【 0 1 2 5 】

【 化 4 8 】

40



(C1-28)

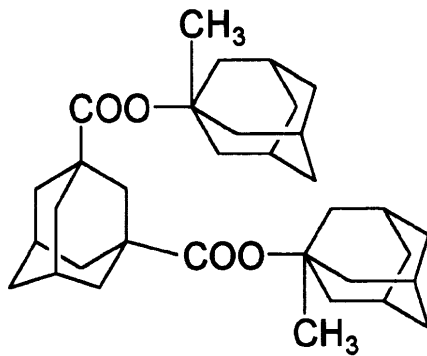


(C1-29)

10

【 0 1 2 6 】

【 化 4 9 】

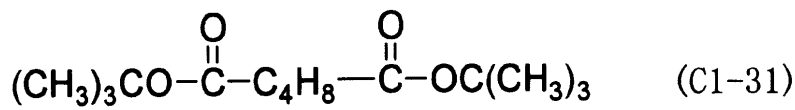


(C1-30)

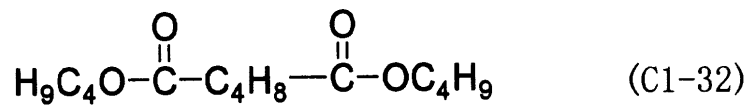
20

【 0 1 2 7 】

【 化 5 0 】

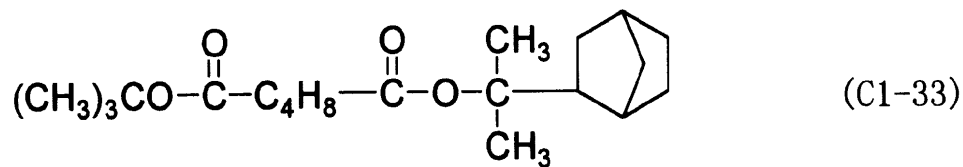


30



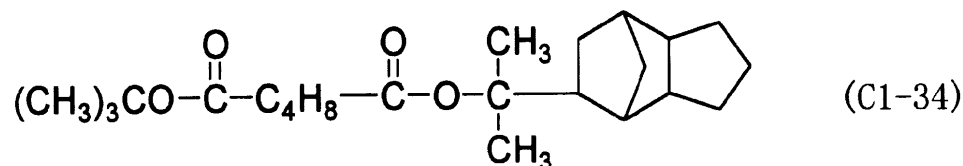
【 0 1 2 8 】

【 化 5 1 】



(C1-33)

40

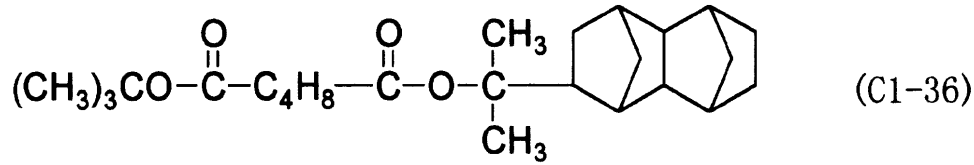
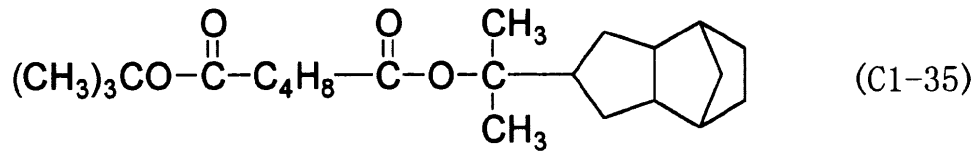


(C1-34)

【 0 1 2 9 】

50

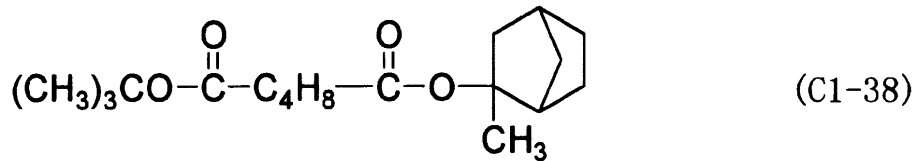
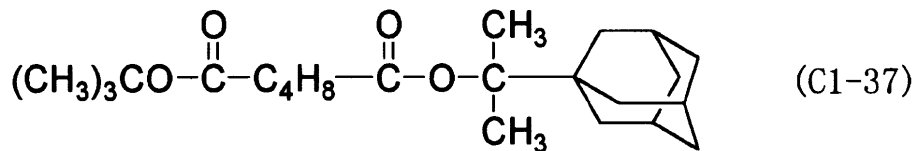
【化52】



10

【0130】

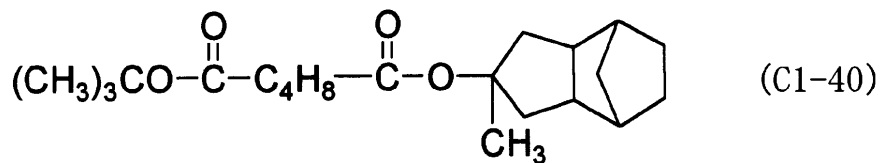
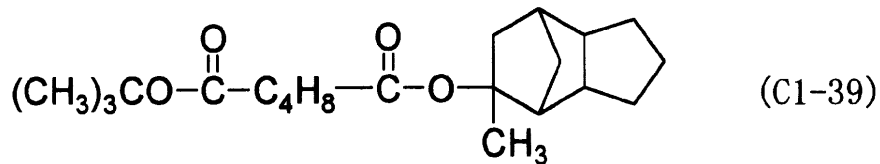
【化53】



20

【0131】

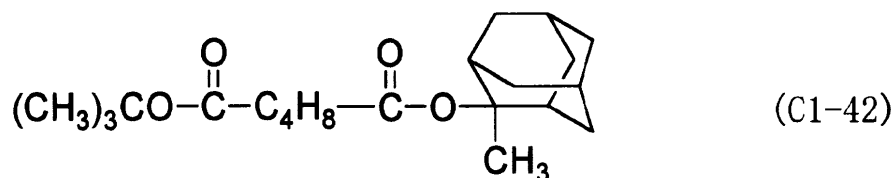
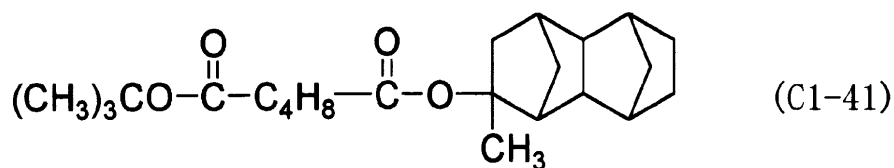
【化54】



30

【0132】

【化55】

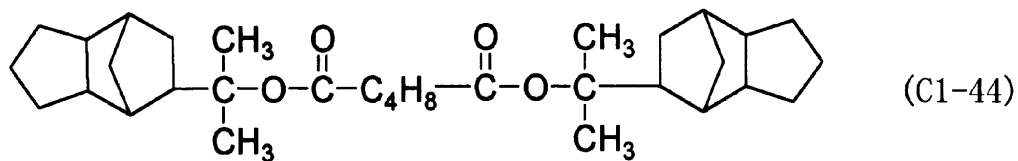
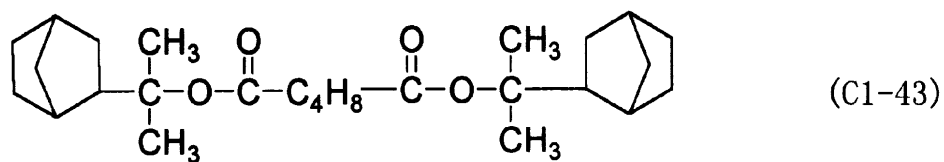


40

50

【 0 1 3 3 】

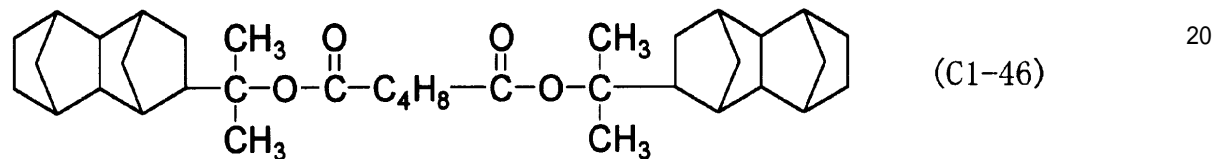
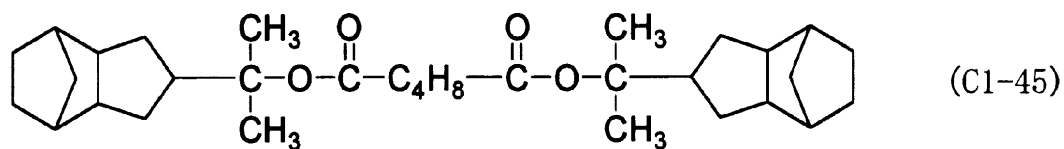
【 化 5 6 】



10

【 0 1 3 4 】

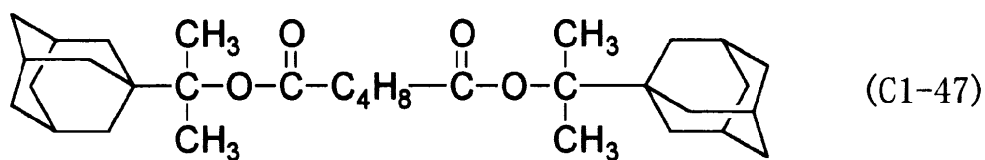
【 化 5 7 】



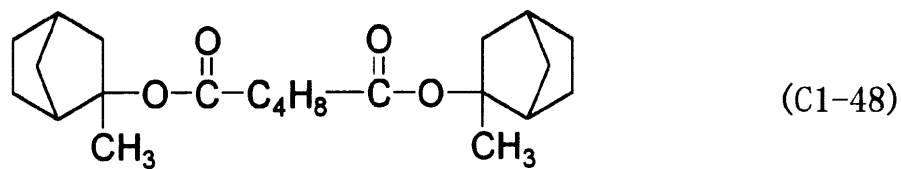
20

【 0 1 3 5 】

【 化 5 8 】

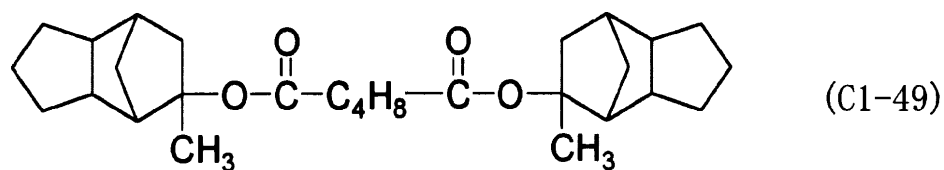


30

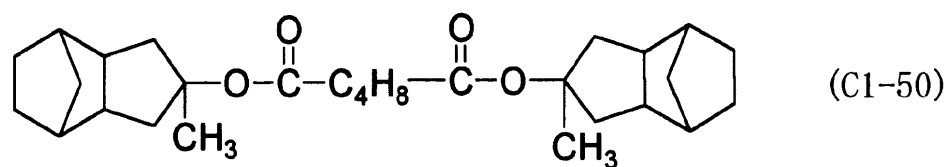


【 0 1 3 6 】

【 化 5 9 】



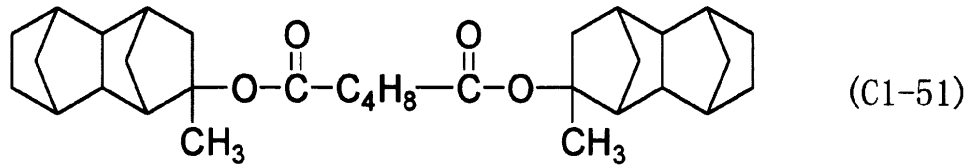
40



【 0 1 3 7 】

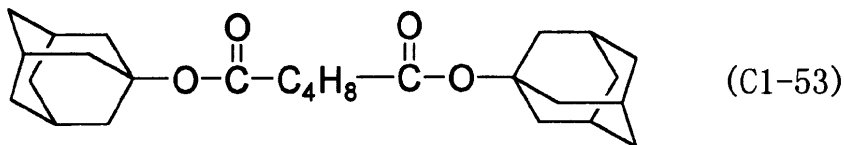
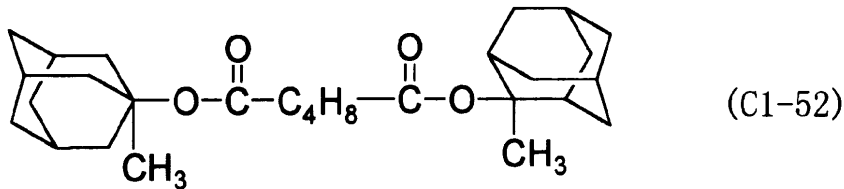
50

【化60】



【0138】

【化61】



10

20

【0139】

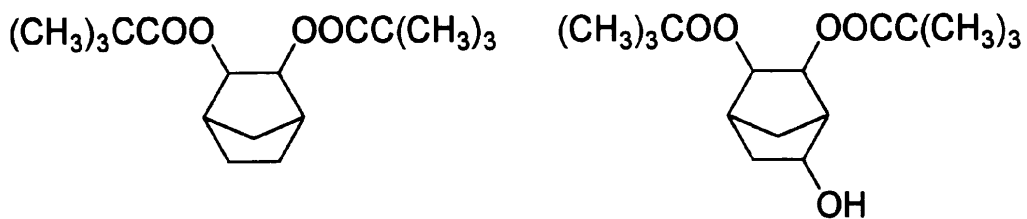
これらの化合物(C1)のうち、特に、(C1-8)、(C1-9)、(C1-21)、(C1-22)、(C1-25)、(C1-26)、(C1-30)、(C1-31)、(C1-43)、(C1-47)、(C1-48)または(C1-52)で表される化合物等が好ましい。

【0140】

また、化合物(C2)の好ましい具体例としては、下記式(C2-1)~式(C2-17)で表される化合物等を挙げることができる。

【0141】

【化62】



(C2-1)

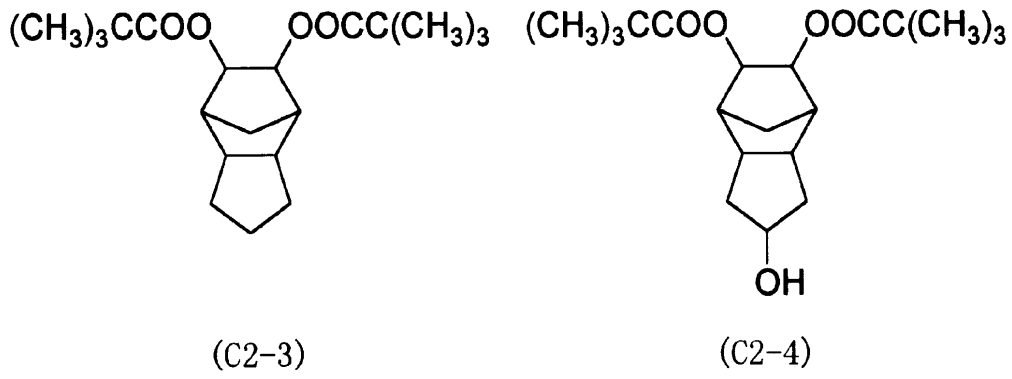
(C2-2)

30

【0142】

【化63】

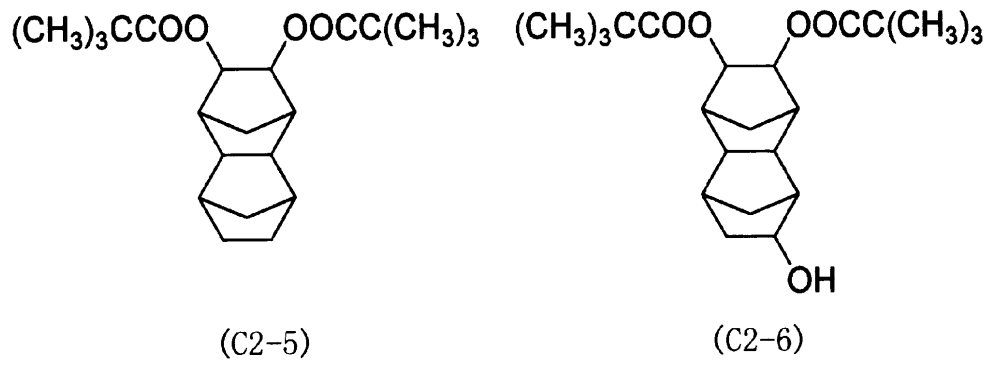
40



10

【 0 1 4 3 】

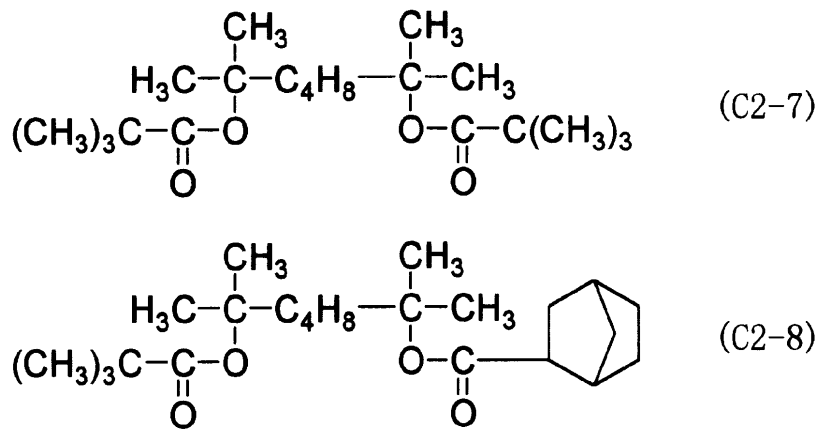
【 化 6 4 】



20

【 0 1 4 4 】

【 化 6 5 】

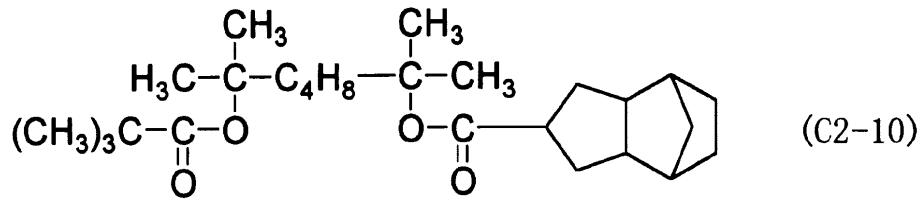
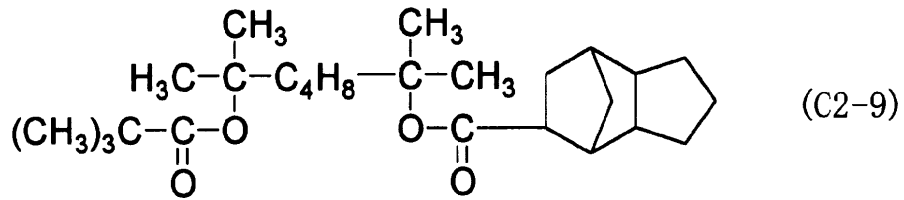


30

【 0 1 4 5 】

【 化 6 6 】

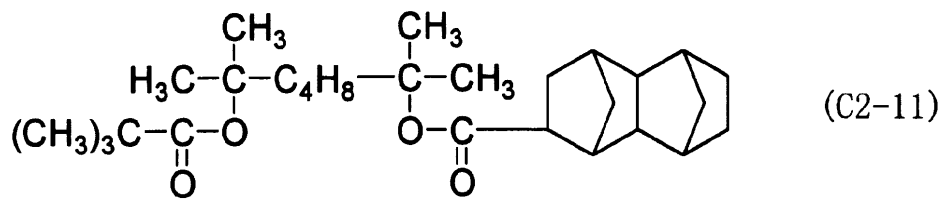
40



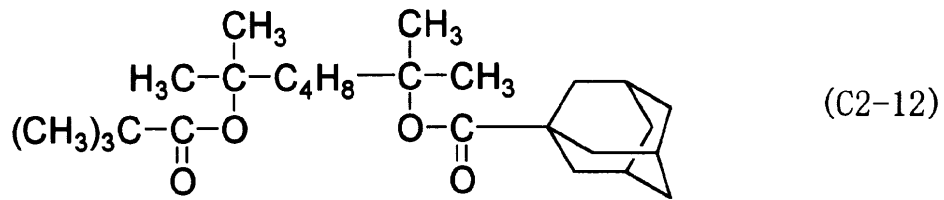
10

【 0 1 4 6 】

【 化 6 7 】

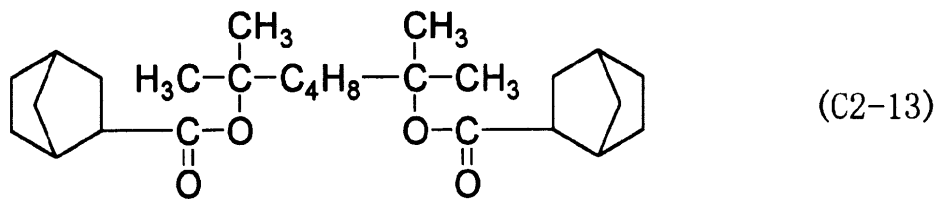


20

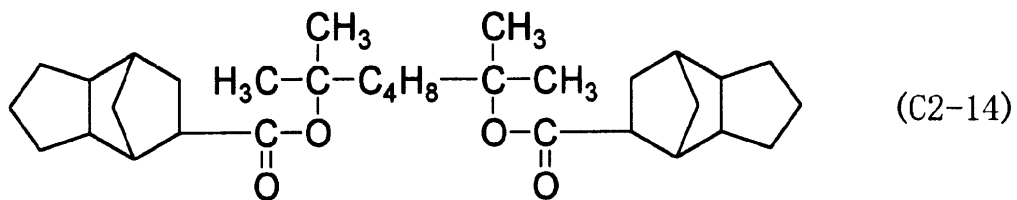


【 0 1 4 7 】

【 化 6 8 】



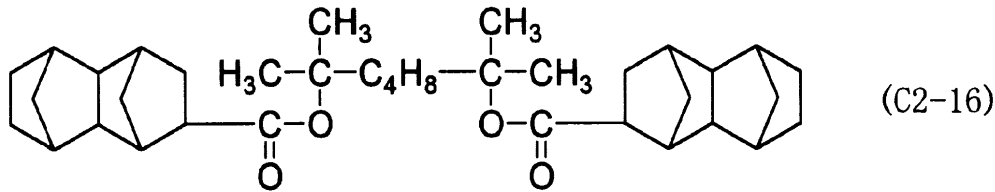
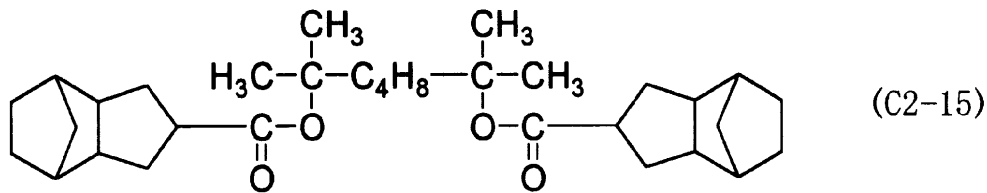
30



40

【 0 1 4 8 】

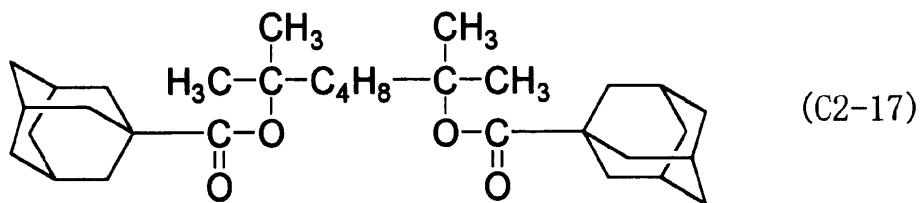
【 化 6 9 】



10

【0149】

【化70】



20

【0150】

これらの化合物(C2)のうち、特に、式(C2-7)、式(C2-13)または式(C2-17)で表される化合物等が好ましい。

本発明において、化合物(C)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

化合物(C)の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、30重量部以下、好ましくは1~20重量部、特に好ましくは1~15重量部である。この場合、化合物(C)の使用量が30重量部を超えると、レジストとしての解像度や現像性が低下する傾向がある。

30

【0151】

(D)成分

本発明における(D)成分は、前記一般式(7)で表される化合物(以下、「化合物(D)」という。)からなる。

化合物(D)は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような化合物(D)を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

40

【0152】

一般式(7)において、R¹⁸の炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、前記一般式(6-1)および一般式(6-2)におけるR¹⁷について例示した炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基と同様のものを挙げるができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0153】

また、R¹⁸の炭素数6~20の1価の脂環族基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環

50

族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基；これらのアルキル基で置換されていてもよい脂環族環からなる基を、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4のアル

10

コキシシル基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の1個以上あるいは1種以上で置換した基等挙げることができる。

これらの脂環族基のうち、トリシクロデカン、アダマンタンやシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基等が好ましい。

【0154】

また、2つのR¹⁸が相互に結合して形成した炭素数2~20の2価の基は、主鎖が炭素鎖からなる基でも、主鎖に異項原子（例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）を有する基でもよく、また主鎖が炭素鎖からなる2価の基は、例えば、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基や、ノルボルナン環等の有橋式炭素環を有する基、ベンゼン環、ナフタ

20

レン環等の芳香族環を有する基でもよい。また、前記2価の基に対する置換基としては、例えば、前記一般式(4)におけるR¹²のフェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシシル基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等と同様のものを挙げることができる。

【0155】

化合物(D)としては、例えば、

N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-*n*-メチル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等を挙げることができる。

30

【0156】

これらの化合物(D)のうち、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等が好ましい。

本発明において、化合物(D)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

40

【0157】

化合物(D)の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、1重量部以下、好ましくは0.001~1重量部、特に好ましくは0.01~1重量部である。この場合、化合物(D)の使用量が1重量部を超えると、レジストとしての感度が却って低下する傾向がある。

【0158】

添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、化合物(D)以外の酸拡散制御剤（以下、「他の酸拡散制御剤」という。）、化合物(C)以外の酸解離性基を有する脂環族

50

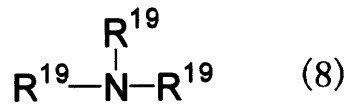
添加剤（以下、「他の脂環族添加剤」という。）、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。

他の酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式（8）

【0159】

【化71】



10

〔一般式（8）において、各 R¹⁹ は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0160】

で表される化合物（以下、「含窒素化合物（イ）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物（以下、「含窒素化合物（ロ）」という。）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、これらをまとめて「含窒素化合物（ハ）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0161】

含窒素化合物（イ）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

20

【0162】

含窒素化合物（ロ）としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル等を挙げることができる。

30

40

含窒素化合物（ハ）としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0163】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,

50

N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 , 8 - ジアミノオクタン、N , N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 , 9 - ジアミノノナン、N , N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 , 10 - ジアミノデカン、N , N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 , 12 - ジアミノドデカン、N - t - ブトキシカルボニル - 4 , 4' - ジアミノジフェニルメタン、N , N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4 , 4' - ジアミノジフェニルメタン、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。

【 0 1 6 4 】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1 , 1 - ジメチルウレア、1 , 3 - ジメチルウレア、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルウレア、1 , 3 - ジフェニルウレア、トリ - n - ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4 - ヒドロキシキノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3 - ピペリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、モルホリン、4 - メチルモルホリン、1 , 4 - ジメチルピペラジン、1 , 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン等を挙げることができる。

これらの他の酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【 0 1 6 5 】

前記他の脂環族添加剤としては、例えば、

1 - アダマンタンカルボン酸 t - ブチル、1 - アダマンタンカルボン酸 t - ブトキシカルボニルメチル、1 , 3 - アダマンタンジカルボン酸ジ - t - ブチル、1 - アダマンタン酢酸 t - ブチル、1 - アダマンタン酢酸 t - ブトキシカルボニルメチル、1 , 3 - アダマンタンジ酢酸ジ - t - ブチル等のアダマンタン誘導體類；

デオキシコール酸 t - ブチル、デオキシコール酸 t - ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 2 - エトキシエチル、デオキシコール酸 2 - シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3 - オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸 t - ブチル、リトコール酸 t - ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2 - エトキシエチル、リトコール酸 2 - シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3 - オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類

等を挙げることができる。

これらの他の脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【 0 1 6 6 】

また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n - オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n - ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、K P 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)、ポリフロー No . 7 5 , 同 No . 9 5 (共栄社化学 (株) 製)、エフトップ E F 3 0 1 , 同 E F 3 0 3 , 同 E F 3 5 2 (トーケムプロダクツ (株) 製)、メガファックス F 1 7 1 , 同 F 1 7 3 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、フロラード F C 4 3 0 , 同 F C 4 3 1 (住

10

20

30

40

50

友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0167】

また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（B）に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

このような増感剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を

10

挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

さらに、前記以外の添加剤としては、後述するアルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0168】

組成物溶液の調製

20

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

30

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

40

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0169】

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエ

50

チレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、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、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 ϵ - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0170】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3 - アルコキシプロピオン酸アルキル類、 ϵ - ブチロラクトン等が好ましい。

【0171】

レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。

前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、カルボキシ基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PEB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤(B)の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはF₂エキシマレーザー(波長157nm)に代表される遠紫外線が好ましく、特に波長200nm以下の放射線が好ましい。

本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。

【0172】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に記載されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に記載されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

10

20

30

40

50

次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用いて現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記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、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0173】

また、前記アルカリ性水溶液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；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、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、前記アルカリ性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0174】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：

組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚0.34 μ mのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0175】

感度：

基板として、表面に膜厚820のARC25（ブルワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC25）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って

10

20

30

40

50

形成した膜厚 $0.34 \mu\text{m}$ のレジスト被膜に、(株)ニコン製 ArF エキシマレーザー露光装置 (レンズ開口数 0.55 、露光波長 193nm) により、マスクパターンを介して露光した。その後、表 2 に示す条件で PEB を行ったのち、 2.38 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、 25°C で 60 秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅 $0.16 \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) を 1対1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度：

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0176】

ドライエッチング耐性：

組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ のレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置 (Pinnacle8000) を用い、エッチングガスを CF_4 とし、ガス流量 75sccm 、圧力 2.5mTorr 、出力 $2,500 \text{W}$ の条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、クレゾールノボラック樹脂からなる被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

パターン形状：

線幅 $0.16 \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) の方形状断面の下辺寸法 L_b と上辺寸法 L_a とを走査型電子顕微鏡により測定し、

$0.85 \leq L_a / L_b \leq 1$ を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”とした。

【0177】

合成例 1

5 - (2 - メチル - 2 - アダマンチル) オキシカルボニルピシクロ [2.2.1] ヘプト-2 - エン 36.03g 、無水マレイン酸 12.42g 、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルメタクリレート 11.97g 、下記式 (9) で表されるメタクリル酸エステル (以下、「メタクリル酸エステル (9)」という。) 22.53g 、1 - メチル - 1 - シクロペンチルメタクリレート 17.05g 、2 - ブタノン 200g 、アゾビスイソ吉草酸メチル 11.66g を、 $1,000$ ミリリットル三口フラスコに仕込み、 30 分間窒素パージしたのち、 80°C にて 6 時間重合した。重合終了後、反応溶液を 30°C 以下に冷却し、 n -ヘプタン 700g とイソプロパノール 300g との混合溶液中に投入して、析出した白色粉末を炉別した。その後、白色粉末をイソプロパノール 300g と混合してスラリーとし攪拌して洗浄したのち、ろ別し、 50°C にて 17 時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た (71g 、収率 71 重量%)。

この樹脂は Mw が $12,500$ であり、5 - (2 - メチル - 2 - アダマンチル) オキシカルボニルピシクロ [2.2.1] ヘプト-2 - エン、無水マレイン酸、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルメタクリレート、メタクリル酸エステル (9) および 1 - メチル - 1 - シクロペンチルメタクリレートの共重合モル比が $25 / 25 / 10 / 20 / 20$ であつた。この樹脂を樹脂 (A-1) とする。

【0178】

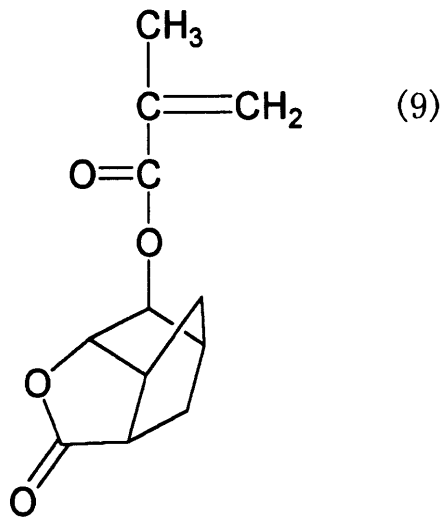
【化72】

10

20

30

40



10

【0179】

合成例 2

仕込み単量体として、5 - (1 - メチル - 1 - シクロペンチル) オキシカルボニルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 30.38 g、無水マレイン酸 13.52 g、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルメタクリレート 13.03 g、メタクリル酸エステル (9) 24.52 g、1 - メチル - 1 - シクロペンチルメタクリレート 18.56 g を用いた

20

以外は、合成例 1 と同様にして、白色粉末の樹脂を得た (69 g、収率 69 重量%)。この樹脂は Mw が 12,500 であり、5 - (1 - メチル - 1 - シクロペンチル) オキシカルボニルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、無水マレイン酸、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルメタクリレート、メタクリル酸エステル (9) および 1 - メチル - 1 - シクロペンチルメタクリレートの共重合モル比が 25 / 25 / 10 / 20 / 20 であった。この樹脂を樹脂 (A-2) とする。

【0180】

【実施例】

実施例 1 ~ 3 および比較例 1

表 1 に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

30

表 1 における重合体 (A-1) ~ (A-2) 以外の成分は以下の通りである。

他の樹脂

a-1: メタクリル酸 t - ブチル / メタクリル酸メチル / メタクリル酸共重合体 (共重合モル比 = 40 / 40 / 20、Mw = 20,000)

酸発生剤 (B)

B-1: 1 - [1 - (4 - n - ブトキシナフチル)] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

B-2: N - ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルオキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボイミド

40

B-3: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

【0181】

化合物 (C)

C-1: アジピン酸ジ - n - ブチル (式 (C1-32) 参照)

C-2: 1,3 - アダマンタンジカルボン酸ジ - t - ブチル (式 (C1-8) 参照)

【0182】

化合物 (D)

D-1: N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール

【0183】

50

溶剤

E-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

E-2: 2-ヘプタノン

【0184】

【表1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤 (B) (部)	化合物 (C) (部)	化合物 (D) (部)	溶剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	B-1 (3)	—	D-1 (0.25)	E-1 (600)
実施例 2	A-1 (95)	B-1 (2) B-2 (2)	C-1 (5)	D-1 (0.15)	E-2 (600)
実施例 3	A-2 (95)	B-1 (2) B-2 (3)	C-2 (5)	D-1 (0.12)	E-2 (450)
比較例 1	a-1 (100)	B-3 (3)	—	D-1 (0.60)	E-1 (600)

10

【0185】

【表2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚 (μm)	基板の種類	P B		PEB	
			温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)
実施例 1	0.34	ARC25	130	90	130	90
実施例 2	0.34	ARC25	130	90	130	90
実施例 3	0.34	ARC25	130	90	130	90
比較例 1	0.34	ARC25	130	90	130	90

20

30

【0186】

【表3】

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m ²)	解像度 (μ m)	ドライエッチング 耐性	パターン形状
実施例 1	69	162	0.14	0.9	良好
実施例 2	70	173	0.13	0.8	良好
実施例 3	72	159	0.14	0.9	良好
比較例 1	67	192	0.18	1.0	良好

10

【0187】

【発明の効果】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、ArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性が高く、高解像度であり、かつ優れたドライエッチング耐性を有するとともに、微細パターンにおける現像性が良好で、感度、パターン形状にも優れ、また基板に対する接着性およびパターンの裾形状も良好であり、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用できる。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 佐野 公康
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 小林 英一
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開2001-209180(JP,A)
特開2001-209181(JP,A)
特開2001-131143(JP,A)
特開2002-202605(JP,A)
特開2003-162059(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004 -7/18
H01L 21/027