

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4377174号  
(P4377174)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl. F 1  
G 0 3 F 7 / 0 3 9 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) G 0 3 F 7 / 0 3 9 6 0 1

請求項の数 7 (全 92 頁)

(21) 出願番号	特願2003-280237 (P2003-280237)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成15年7月25日(2003.7.25)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-43819 (P2005-43819A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年2月17日(2005.2.17)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成18年5月22日(2006.5.22)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	稲部 陽樹
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 知也
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内
		審査官	倉持 俊輔
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 酸の作用により分解しアルカリ可溶性基を生じる基を少なくとも1種含有する樹脂、及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、下記(B1)～(B4)の4種の化合物群の中から異なる2種以上の群のそれぞれに属する化合物を少なくとも一つずつ、を含有する組成物であって、

樹脂(A)が有する、酸の作用により分解し脱離する基の中に式(Y)で示される基を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

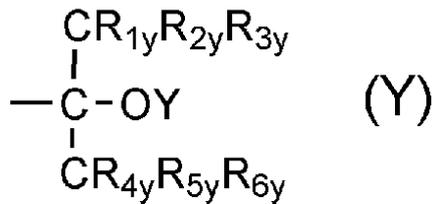
(B1) 少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、

(B2) フッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、

(B3) 少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生する化合物、および、

(B4) フッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生する化合物。

## 【化1】



式(Y)中、

$R_{1y} \sim R_{6y}$ は各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{1y} \sim R_{6y}$ のうちの少なくとも1つは、フッ素原子またはフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

Yは水素原子または有機基を表す。

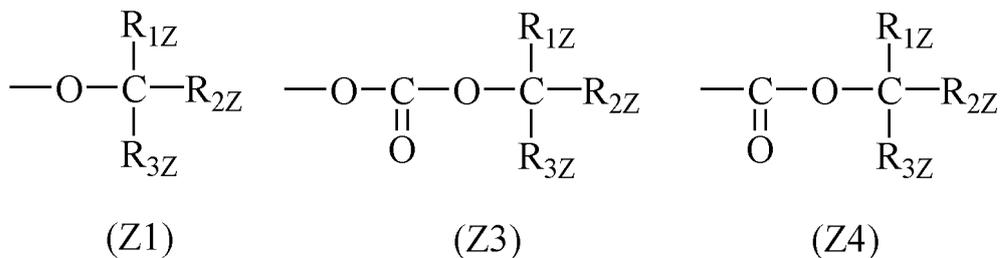
## 【請求項2】

(B)成分が、(B1)の化合物群に属する化合物を少なくとも1種と、(B2)～(B4)の3種の化合物群の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項3】

酸の作用により分解しアルカリ可溶性基を生じる基が、式(Z1)、式(Z3)、式(Z4)のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化2】



式(Z1)、式(Z3)、式(Z4)中、

$R_{1z} \sim R_{3z}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。

$R_{1z}$ 、 $R_{2z}$ 及び $R_{3z}$ のうちの2つが結合して、単環もしくは多環の環構造を形成してもよい。

但し、式(Z1)、(Z3)、(Z4)における $R_{1z}$ 、 $R_{2z}$ 及び $R_{3z}$ のうちの少なくとも一つが、置換基として当該式(Y)で示される基を少なくとも1つ有するアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基である。

## 【請求項4】

式(Z1)、式(Z3)、式(Z4)で示される基に直接結合している炭素原子に、フッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基が置換していることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項5】

式(Z1)、(Z3)もしくは(Z4)中の $R_{1z}$ 、 $R_{2z}$ 及び $R_{3z}$ のうちの少なくとも1つがシクロアルキル基であることを特徴とする請求項3又は4に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項6】

10

20

30

40

50

式 ( Z 1 )、( Z 3 ) もしくは ( Z 4 ) 中の  $R_{1z}$ 、 $R_{2z}$  及び  $R_{3z}$  のうちの 2 つが結合して環構造を形成することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を用いて膜を形成し、該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超 L S I、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、200 nm 以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I などの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】

例えば 64 Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯の i 線 (365 nm) が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3 μm 程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また 256 Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i 線に代わり KrF エキシマレーザー光 (248 nm) が露光光源として採用されてきた。

20

更に 1 Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源である ArF エキシマレーザー光 (193 nm) の使用、更には 0.1 μm 以下のパターンを形成する為に F<sub>2</sub> エキシマレーザー光 (157 nm) の使用が検討されている。

【0004】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。

30

KrF エキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248 nm 領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

【0005】

また、ArF エキシマレーザー光 (193 nm) 露光用のレジスト組成物として、193 nm に吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

【0006】

40

F<sub>2</sub> エキシマレーザー光 (157 nm) に対しては、上記脂環型樹脂においても 157 nm 領域の吸収が大きく、目的とする 0.1 μm 以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が 157 nm に十分な透明性を有することが非特許文献 1 (Proc.SPIE.Vol.3678.13頁(1999)) にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が非特許文献 2 (Proc.SPIE.Vol.3999.330頁(2000))、非特許文献 3 (Proc.SPIE.Vol.3999.357頁(2000))、非特許文献 4 (Proc. SPIE.Vol.3999.365頁(2000))、特許文献 1 (国際公開 02/33489号パンフレット) 及び特許文献 2 (国際公開 02/092651号パンフレット) 等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

【0007】

50

しかしながら、従来のフッ素原子含有樹脂を含有するF<sub>2</sub>エキシマレーザー用レジストは、透明性を高めるために樹脂中のフッ素含有量を高める必要があったが、フッ素含量の増加に伴い、レジスト膜が撥水的となり、現像欠陥が発生したり、スカム（現像残渣）が発生する傾向があった。

【0008】

また、従来のF<sub>2</sub>エキシマレーザー用レジストはデフォーカスラチチュードにおいても改善の余地があった。即ち、パターンの加工寸法が微細化し、リソグラフィの解像力が限界に達してくると、十分なデフォーカスラチチュードを確保することが困難になるため、デフォーカスラチチュードが広いレジストが一層望まれるようになってきた。ここで、デフォーカスラチチュードが広いレジストとは、焦点ずれに伴うライン線幅の変動が小さいものをいう。

10

【0009】

【非特許文献1】プロス・エス・ピー・アイ・イー（Proc. SPIE）、1999年、第3678巻、第13頁

【非特許文献2】プロス・エス・ピー・アイ・イー（Proc. SPIE）、2000年、第3999巻、第330頁

【非特許文献3】プロス・エス・ピー・アイ・イー（Proc. SPIE）、2000年、第3999巻、第357頁

【非特許文献4】プロス・エス・ピー・アイ・イー（Proc. SPIE）、2000年、第3999巻、第365頁

20

【特許文献1】国際公開02/33489号パンフレット

【特許文献2】国際公開02/092651号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、200nm以下、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光（157nm）の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には現像の際の現像欠陥発生およびスカムの発生の問題を解消したポジ型レジスト組成物を提供することである。本発明の更なる目的は、デフォーカスラチチュードに優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

【0012】

(1) (A) 酸の作用により分解しアルカリ可溶性基を生じる基を少なくとも1種含有する樹脂、及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、下記(B1)～(B4)の4種の化合物群の中から異なる2種以上の群のそれぞれに属する化合物を少なくとも一つずつ、を含有する組成物であって、

40

樹脂(A)が有する、酸の作用により分解し脱離する基の中に式(Y)で示される基を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

(B1) 少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、

(B2) フッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、

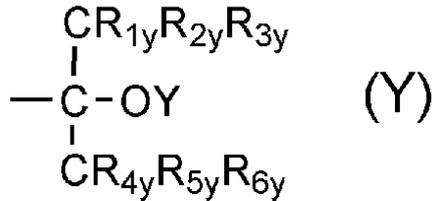
(B3) 少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生する化合物、および、

(B4) フッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生する化合

50

物。

【化3】



10

式(Y)中、

$\text{R}_{1y} \sim \text{R}_{6y}$ は各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{1y} \sim \text{R}_{6y}$ のうちの少なくとも1つは、フッ素原子またはフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

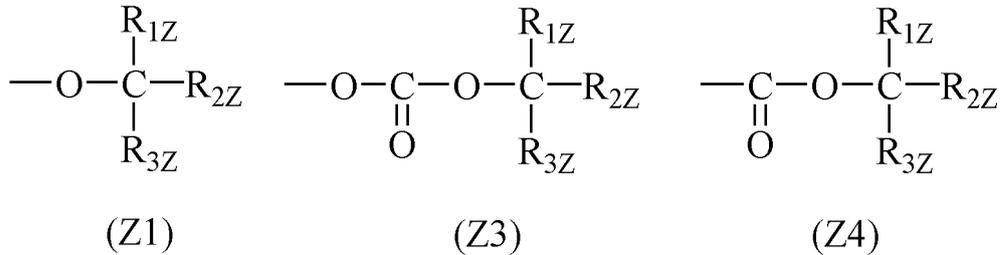
Yは水素原子または有機基を表す。

(2) (B)成分が、(B1)の化合物群に属する化合物を少なくとも1種と、(B2)～(B4)の3種の化合物群の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(3) 当該酸の作用により分解しアルカリ可溶性基を生じる基が、式(Z1)、式(Z3)、式(Z4)のいずれかで表される基であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

20

【化2】



30

式(Z1)、式(Z3)、式(Z4)中、

$\text{R}_{1z} \sim \text{R}_{3z}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。

尚、 $\text{R}_{1z}$ 、 $\text{R}_{2z}$ 及び $\text{R}_{3z}$ のうちの2つが結合して、単環もしくは多環の環構造を形成してもよい。

但し、式(Z1)、(Z3)、(Z4)における $\text{R}_{1z}$ 、 $\text{R}_{2z}$ 及び $\text{R}_{3z}$ のうちの少なくとも一つが、置換基として当該式(Y)で示される基を少なくとも1つ有するアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基である。

40

(4) 式(Z1)、式(Z3)、式(Z4)で示される基に直接結合している炭素原子に、フッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基が置換していることを特徴とする上記(3)に記載のポジ型レジスト組成物。

(5) 式(Z1)、(Z3)もしくは(Z4)中の $\text{R}_{1z}$ 、 $\text{R}_{2z}$ 及び $\text{R}_{3z}$ のうちの少なくとも1つがシクロアルキル基であることを特徴とする上記(3)又は(4)に記載のポジ型レジスト組成物。

(6) 式(Z1)、(Z3)もしくは(Z4)中の $\text{R}_{1z}$ 、 $\text{R}_{2z}$ 及び $\text{R}_{3z}$ のうちの2つが結合して環構造を形成することを特徴とする上記(3)又は(4)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

50

更に好ましい態様として以下の構成を挙げることができる。

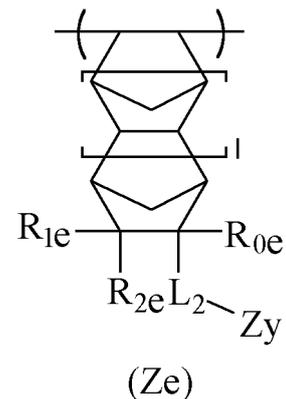
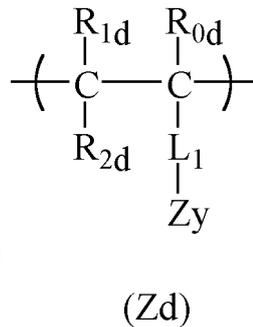
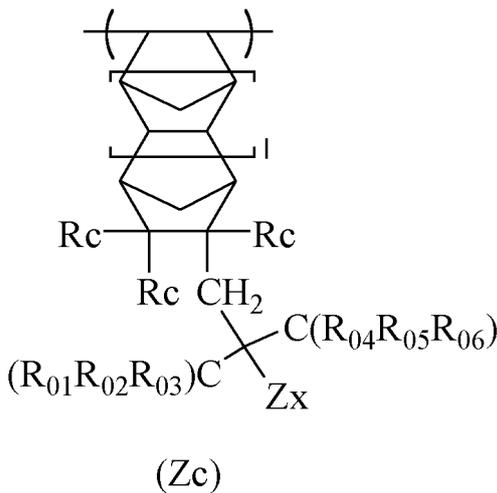
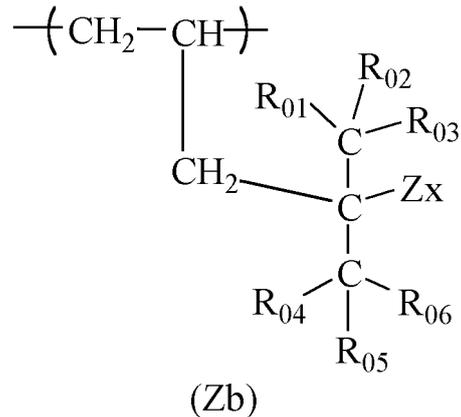
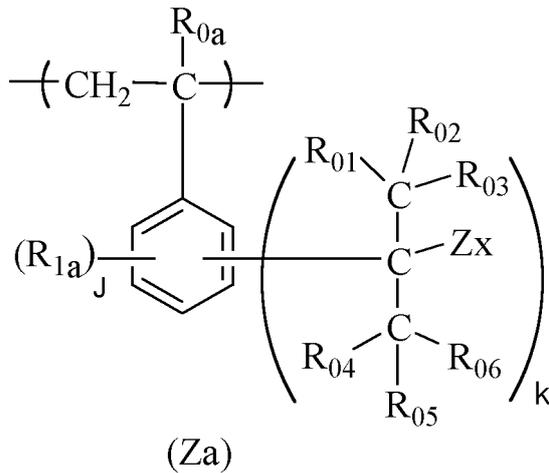
(7)  $R_{1z} \sim R_{6z}$ としてのシクロアルキル基または式(Z1)、(Z3)もしくは(Z4)中の $R_{1z}$ 、 $R_{2z}$ 及び $R_{3z}$ のうちの2つ、または式(Z2)もしくは(Z5)中の $R_{4z}$ 、 $R_{5z}$ 及び $R_{6z}$ のうちの2つが結合して形成される環構造が、シクロヘキサン構造、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン構造またはビスシクロ[2.2.2]オクタン構造であることを特徴とする上記(5)又は(6)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】

(8)式(Z1)～(Z5)で示される基を有する繰り返し単位が下記式(Za)、式(Zb)、式(Zc)、式(Zd)または式(Ze)で示される繰り返し単位であることを特徴とする上記(3)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

【化3】



【0016】

$Z_x$ は、式(Z1)～(Z3)のうちいずれかで示される基を表す。

$Z_y$ は、式(Z4)又は(Z5)のうちいずれかで示される基を表す。

式(Za)中、

$R_{0a}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{01} \sim R_{06}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。ただし、 $R_{01} \sim R_{06}$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基である。

$R_{1a}$ は、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキ

10

20

30

40

50

ル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

$j$  は 0 ~ 4 の整数を表す。 $k$  は 1 ~ 5 の整数を表す。但し、 $j + k$  は 1 ~ 5 である。

式 (Z b) 中、

$R_{01} \sim R_{06}$  は、式 (Z a) における  $R_{01} \sim R_{06}$  と同義である。

式 (Z c) 中、

$R_{01} \sim R_{06}$  は、式 (Z a) における  $R_{01} \sim R_{06}$  と同義である。

$l$  は 0 または 1 である。

$R_c$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

式 (Z d) 中、

$R_{0d} \sim R_{2d}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基を表す。

$L_1$  は、単結合または 2 価の連結基を表す。

式 (Z e) 中、

$R_e$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

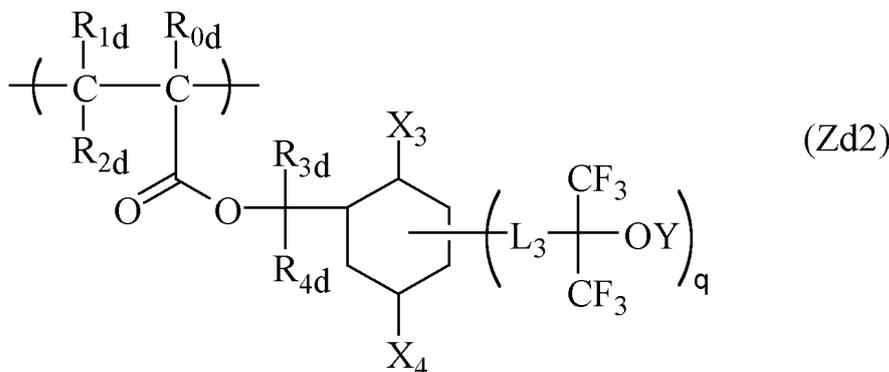
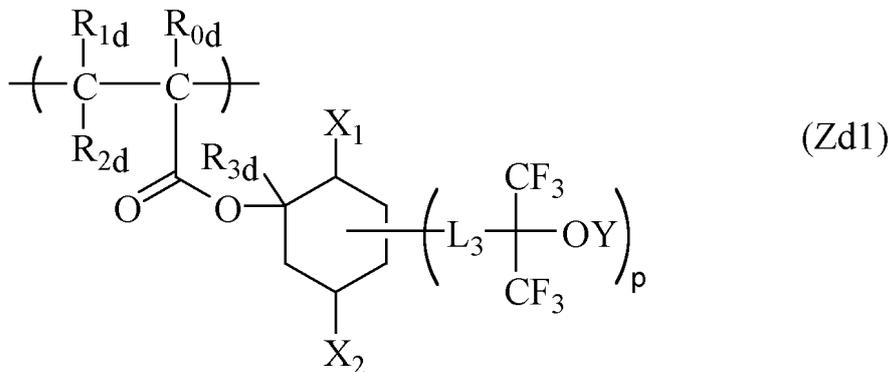
$L_2$  は、単結合または 2 価の連結基を表す。

【0017】

(9) 式 (Z 4) 又は (Z 5) で示される基を有する繰り返し単位が式 (Z d 1) または式 (Z d 2) で示される繰り返し単位であることを特徴とする上記 (3) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

【化 4】



【0019】

$R_{0d} \sim R_{2d}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基を表す。

$R_{3d}$  及び  $R_{4d}$  は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

$Y$  は水素原子又は有機基を表す。

10

20

30

40

50

$L_3$ は単結合又は2価の連結基を表す。

$X_1$ 及び $X_2$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$X_1$ と $X_2$ が結合して $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、又は $-O-$ を形成していても良い。

$X_3$ と $X_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$X_3$ と $X_4$ が結合して $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、又は $-O-$ を形成していても良い。

$p$ 及び $q$ は1～3の整数を表す。

【0020】

(10)式(Zd1)中の $X_1$ と $X_2$ または式(Zd2)中の $X_3$ と $X_4$ が結合して $-CH_2-$ を形成していることを特徴とする上記(9)に記載のポジ型レジスト組成物。

10

【0021】

(11)さらに、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の効果】

【0022】

本発明により200nm以下、特に $F_2$ エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することが可能となり、具体的には現像欠陥やスカムの発生が低減され、更にはデフォーカスラチチュードにも優れるポジ型レジスト組成物を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は特許請求の範囲に記載の構成を有するものであるが、以下、その他についても参考のため記載した。

尚、本明細書における基(原子団)の表記において、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。

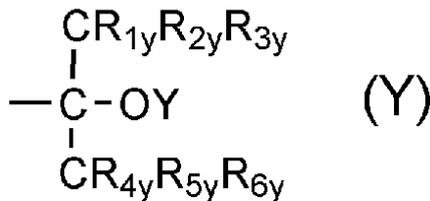
[1](A)フッ素原子含有樹脂

30

本発明において使用される樹脂(A)は、酸の作用により分解しアルカリ可溶性基を生じる基を少なくとも1種を含有する樹脂(酸分解性樹脂)であって、下記式(Y)で示される基を酸の作用により分解しアルカリ可溶性基を生じる際の脱離基の中に有することを特徴としている。

【0024】

【化5】



40

【0025】

$R_{1y} \sim R_{6y}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{1y} \sim R_{6y}$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基を表す。Yは水素原子または有機基を表す。

【0026】

アルカリ可溶性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基などを挙

50

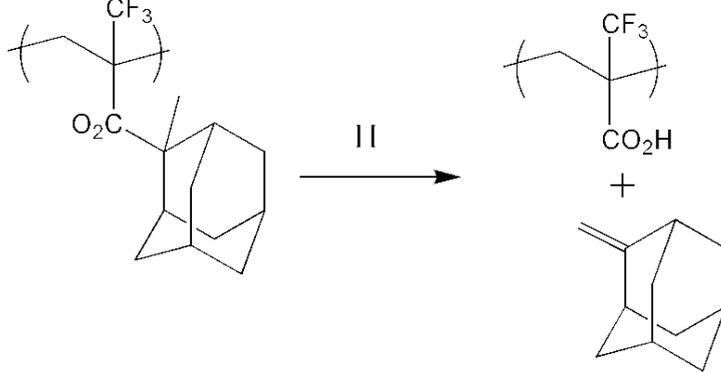
げることができる。

【 0 0 2 7 】

酸の作用により分解しアルカリ可溶性基を生じる基とは、後述する ( B ) 成分より生じた酸の作用を受けて分解し、樹脂より脱離する基と、末端にアルカリ可溶性基が生じる部位とを生じる部位である。下にその例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

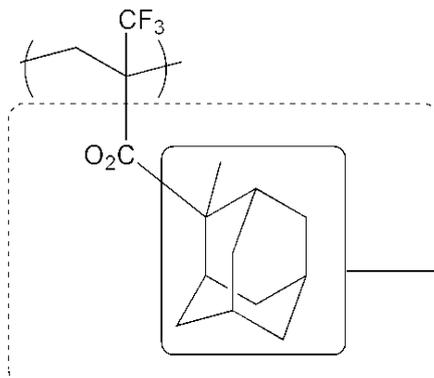
【 0 0 2 8 】

【 化 6 】



10

20



酸の作用により分解し、  
アルカリ可溶性基を生じる基

酸の作用により分解し、脱離する基

30

【 0 0 2 9 】

この例においては、点線に囲まれた 2 - メチルアダマンタンエステル構造が酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基であり、実践で囲まれた 2 - メチルアダマンタンが、酸の作用により分解し、脱離する基であり、 $-CO_2H$  が、アルカリ可溶性基である。

【 0 0 3 0 】

$R_{1y} \sim R_{6y}$  としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、直鎖又は分岐のアルキル基であり、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。ここで、アルキル基は置換基としてフッ素原子を有するアルキル基 ( フッ素原子で置換されたアルキル基またはフルオロアルキル基ともいう ) が好ましい。

40

$R_{1y} \sim R_{6y}$  としてのフルオロアルキル基は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基であり、直鎖または分岐のアルキル基の任意の位置にフッ素原子が置換しているアルキル基である。また、該フルオロアルキル基の途中に  $-O-$  を有していても良い。

フルオロアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、

50

例えばモノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル基、ノナフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、1H - 1H - パーフルオロヘブチル基等を挙げることができる。フルオロアルキル基のさらなる置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

#### 【0031】

$R_{1y} \sim R_{6y}$ としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でも良く、多環型でも良い。置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\beta$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていても良い。上記シクロアルキル基の置換基としては、フッ素原子が好ましく、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基（少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基）として、例えば、パーフルオロシクロプロピル基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロヘブチル基、パーフルオロシクロオクチル基等を挙げることができる。

#### 【0032】

Yとしての有機基は、酸分解性でも非酸分解性でもよく、好ましくは炭素数1～30である。

#### 【0033】

酸分解性の有機基としては、例えば、 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-COO-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 等が挙げられる。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{16a}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

$R_{14a}$ 及び $R_{15a}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

尚、 $R_{11a}$ 、 $R_{12a}$ 、 $R_{13a}$ の内の2つ、 $R_{14a}$ 、 $R_{15a}$ 、 $R_{16a}$ の内の2つは、各々、結合して環を形成してもよい。

#### 【0034】

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{14a}$ 、 $R_{15a}$ 、 $R_{16a}$ のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{16a}$ のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\beta$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

#### 【0035】

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{16a}$ のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェ

ニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{16a}$ の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。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{16a}$ のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{14a}$ 、 $R_{15a}$ 、 $R_{16a}$ が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0036】

酸分解性基の好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、*t*-アルキルカルボニル基、*t*-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。

【0037】

非酸分解性の有機基とは、酸の作用により分解することのない有機基であり、例えば、酸の作用により分解することのない、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミド基、シアノ基等を挙げることができる。アルキル基は、炭素数1～10個の直鎖状、分岐状、環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等を挙げることができる。アリール基は、炭素数6～14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等を挙げることができる。アラルキル基は、炭素数6～12個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、クミル基等を挙げることができる。アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基に於けるアルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基等を挙げることができる。

【0038】

当該式(Y)で示される基を有する酸の作用により分解しアルカリ可溶性基を生じる基として、式(Z1)～式(Z5)のいずれかで表される基が好ましい。

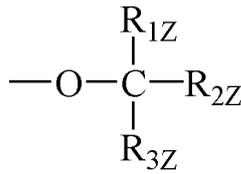
【0039】

10

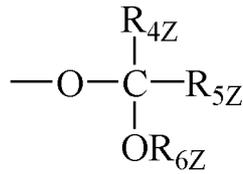
20

30

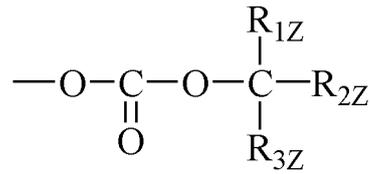
## 【化7】



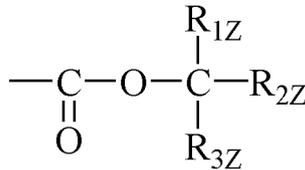
(Z1)



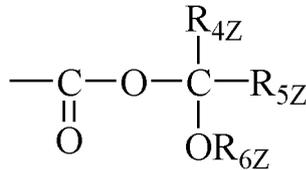
(Z2)



(Z3)



(Z4)



(Z5)

10

## 【0040】

R<sub>1z</sub> ~ R<sub>3z</sub>は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

20

R<sub>4a</sub>及びR<sub>5z</sub>は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R<sub>6z</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

尚、R<sub>1z</sub>、R<sub>2z</sub>及びR<sub>3z</sub>のうちの2つ、またはR<sub>4z</sub>、R<sub>5z</sub>及びR<sub>6z</sub>のうちの2つが結合して環構造を形成してもよい。

R<sub>1z</sub>、R<sub>2z</sub>及びR<sub>3z</sub>のうちの少なくとも一つ、又はR<sub>4z</sub>、R<sub>5z</sub>及びR<sub>6z</sub>のうちの少なくとも一つは、置換基として当該式(Y)で示される基を少なくとも1つ含有する基である。

即ち、式(Z1)、(Z3)又は(Z4)については、R<sub>1z</sub>、R<sub>2z</sub>及びR<sub>3z</sub>のうちの少なくとも一つが、置換基として当該式(Y)で示される基を少なくとも1つ有するアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり、式(Z2)又は(Z5)については、R<sub>4z</sub>及びR<sub>5z</sub>のうちの少なくとも一つが、置換基として当該式(Y)で示される基を少なくとも1つ有するアルキル基又はシクロアルキル基あるか、R<sub>6z</sub>が、置換基として当該式(Y)で示される基を少なくとも1つ有するアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基である。

30

## 【0041】

R<sub>1z</sub> ~ R<sub>6z</sub>としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、直鎖又は分岐のアルキル基であり、例えば炭素数1 ~ 8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。ここで、アルキル基は置換基としてフッ素原子を有するアルキル基(フッ素原子で置換されたアルキル基またはフルオロアルキル基ともいう)が好ましい。

40

R<sub>1z</sub> ~ R<sub>6z</sub>としてのフルオロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基であり、直鎖または分岐のアルキル基の任意の位置にフッ素原子が置換しているアルキル基である。また、該フルオロアルキル基の途中に-O-を有していても良い。

フルオロアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1 ~ 8であり、例えばモノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオ

50

ロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル基、ノナフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、1H - 1H - パーフルオロヘブチル基等を挙げることができる。フルオロアルキル基のさらなる置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

【0042】

$R_{1z} \sim R_{6z}$  としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でも良く、多環型でも良い。置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\beta$ -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていても良い。上記シクロアルキル基の置換基としては、フッ素原子が好ましく、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基基（少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基）として、例えば、パーフルオロシクロプロピル基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロヘブチル基、パーフルオロシクロオクチル基等を挙げることができる。

10

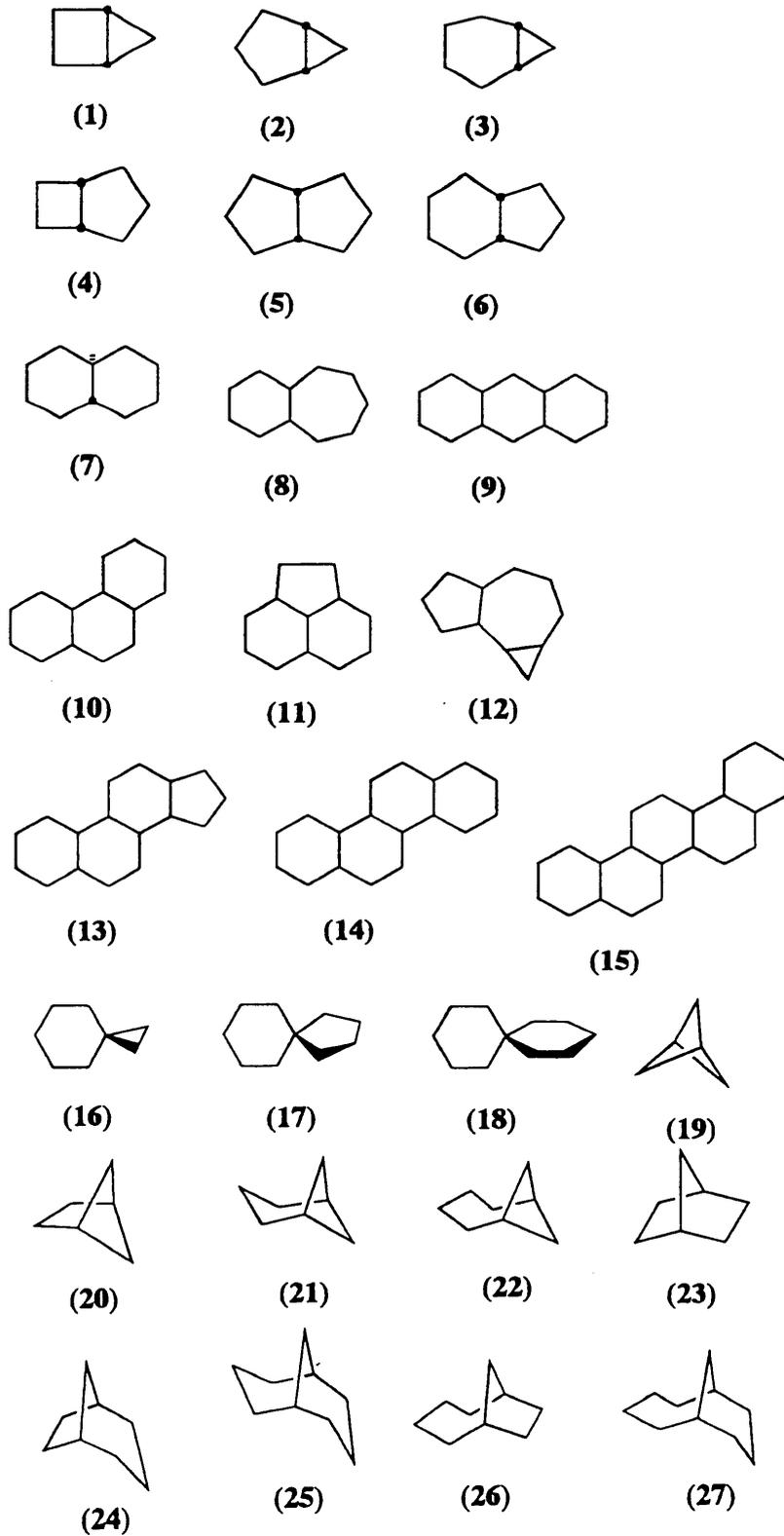
【0043】

$R_{1z} \sim R_{3z}$ 、 $R_{6z}$  としてのシクロアルキル基の環構造、 $R_{1z}$ 、 $R_{2z}$  及び  $R_{3z}$  のうちの2つ、または  $R_{4z}$ 、 $R_{5z}$  及び  $R_{6z}$  のうちの2つが結合して形成してもよい環構造としては、例えば、以下の構造が挙げられる。尚、環構造の炭素数は9以下が好ましい。

20

【0044】

【化 8】



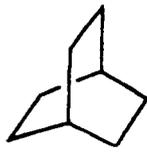
10

20

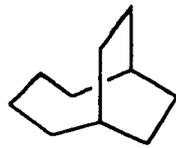
30

40

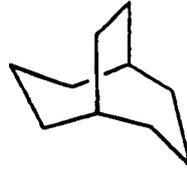
【化9】



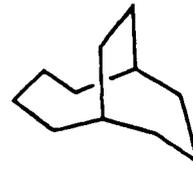
(28)



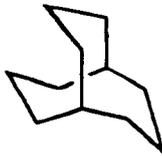
(29)



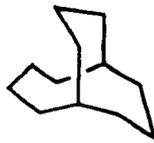
(30)



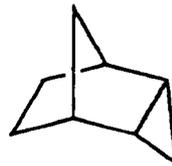
(31)



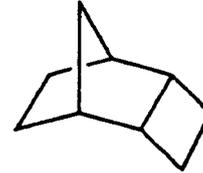
(32)



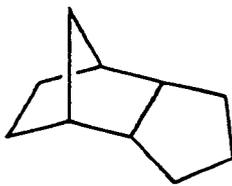
(33)



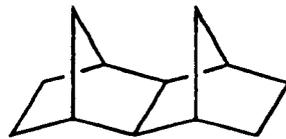
(34)



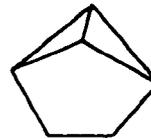
(35)



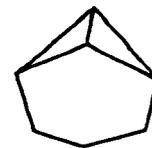
(36)



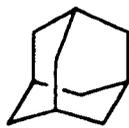
(37)



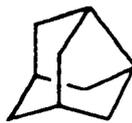
(38)



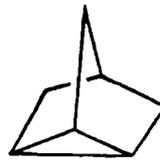
(39)



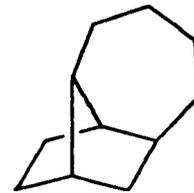
(40)



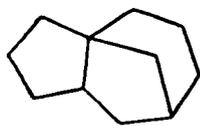
(41)



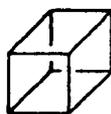
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)

10

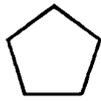
20

30

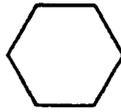
40

【0046】

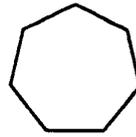
## 【化10】



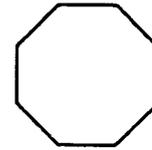
(47)



(48)



(49)



(50)

10

## 【0047】

$R_{1z} \sim R_{3z}$ 、 $R_{6z}$ としてのアルケニル基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

$R_{1z} \sim R_{3z}$ 、 $R_{6z}$ としてのアラルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

$R_{1z} \sim R_{3z}$ 、 $R_{6z}$ としてのアリアル基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数6～15個のアリアル基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

20

## 【0048】

該アルキル基、該シクロアルキル基、該アルケニル基、該アラルキル基、該環構造は、それぞれのアルキレン鎖中に -O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、又はこれらの組み合わせを有していても良い。

## 【0049】

上記各基が有してもよい置換基としては、例えば、シクロアルキル基、アリアル基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。尚、上記基が含有するシクロ環及び芳香環などの環構造への置換基としては更にアルキル基を挙げることができる。

30

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

## 【0050】

尚、式(Z1)～(Z5)で示される基に直接結合している炭素原子に、フッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子が置換されたシクロアルキル基が置換していることが好ましい。ここで、フッ素原子で置換されたアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1z} \sim R_{6z}$ としてのフッ素原子で置換されたアルキル基及びシクロアルキル基と同様である。

40

## 【0051】

式(Z1)～(Z5)中の $R_{1z} \sim R_{6z}$ のうち少なくとも1つがシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数9以下の環構造を有するシクロアルキル基がより好ましい。

また、式(Z1)～(Z5)中の $R_{1z}$ 、 $R_{2z}$ 及び $R_{3z}$ のうちの2つ、または $R_{4z}$ 、 $R_{5z}$ 及び $R_{6z}$ のうちの2つが結合して環構造を形成することも好ましく、炭素数9以下の環構造を形成することがより好ましい。

これらのシクロアルキル基または環構造として、シクロヘキサン構造、ビスクロ[2.

50

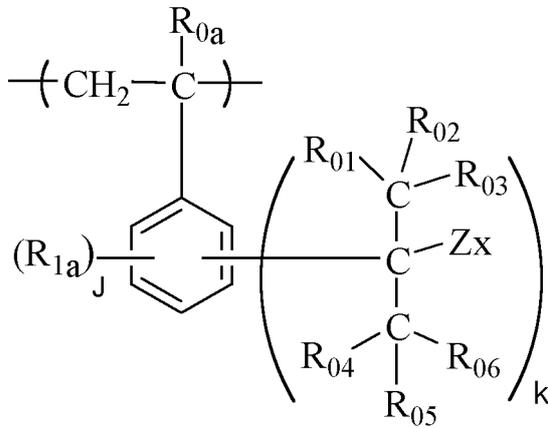
2.1]ヘプタン構造またはビシクロ[2.2.2]オクタン構造が特に好ましい。

【0052】

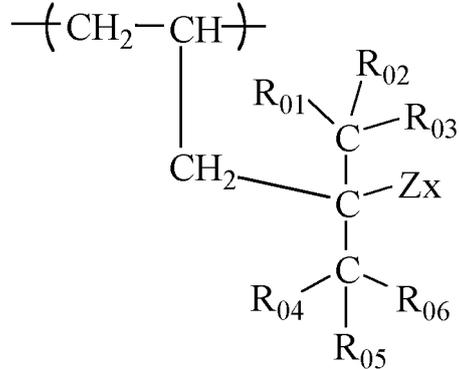
式(Z1)~(Z5)で示される基を有する繰り返し単位として、下記式(Za)、式(Zb)、式(Zc)、式(Zd)または式(Ze)で示される繰り返し単位を挙げることができる。

【0053】

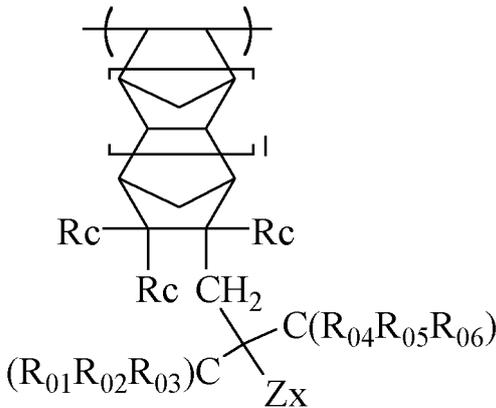
【化11】



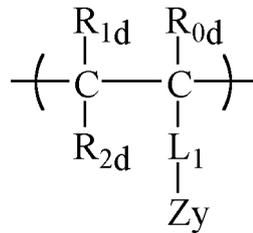
(Za)



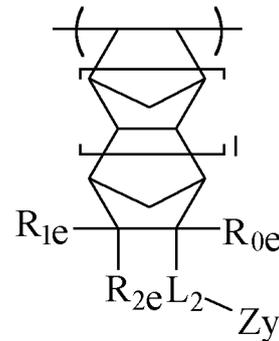
(Zb)



(Zc)



(Zd)



(Ze)

【0054】

$\text{Z}_x$ は、式(Z1)~(Z3)のうちいずれかで示される基を表す。

$\text{Z}_y$ は、式(Z4)又は(Z5)のいずれかで示される基を表す。

【0055】

式(Za)中、

$\text{R}_{0a}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$\text{R}_{01} \sim \text{R}_{06}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}_{01} \sim \text{R}_{06}$ のうち少なくとも1つはフッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基である。

$\text{R}_{1a}$ は、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

$j$ は0~4の整数を表す。 $k$ は1~5の整数を表す。但し、 $j+k$ は1~5である。

【0056】

式(Zb)中、

10

20

30

40

50

$R_{01} \sim R_{06}$ は、式 ( Z a ) における  $R_{01} \sim R_{06}$  と同義である。

【 0 0 5 7 】

式 ( Z c ) 中、

$R_{01} \sim R_{06}$ は、式 ( Z a ) における  $R_{01} \sim R_{06}$  と同義である。

1 は 0 または 1 である。

3 つの R c は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【 0 0 5 8 】

式 ( Z d ) 中、

$R_{0d} \sim R_{2d}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基を表す。 10

$L_1$  は、単結合または 2 価の連結基を表す。

$R_{0d} \sim R_{2d}$  の内の少なくとも 1 つがフッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることがより好ましい。 $R_{0d}$  がフッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが最も好ましい。

【 0 0 5 9 】

式 ( Z e ) 中、

$R_{0e} \sim R_{2e}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 20

$L_2$  は、単結合または 2 価の連結基を表す。

1 は 0 または 1 である。

$R_{0e} \sim R_{2e}$  の内の少なくとも 1 つがフッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることがより好ましい。 $R_{0e}$  がフッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが最も好ましい。

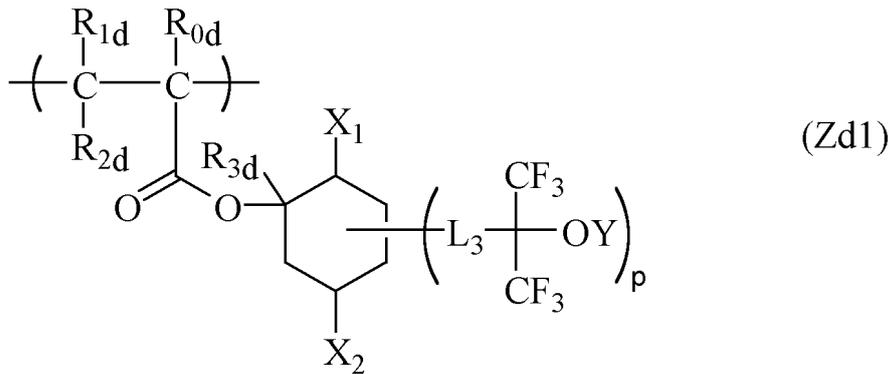
【 0 0 6 0 】

式 ( Z 4 ) 又は ( Z 5 ) で示される基を有する式 ( Z d ) で示される繰り返し単位としては、式 ( Z d 1 ) または式 ( Z d 2 ) で示される繰り返し単位が好ましい。

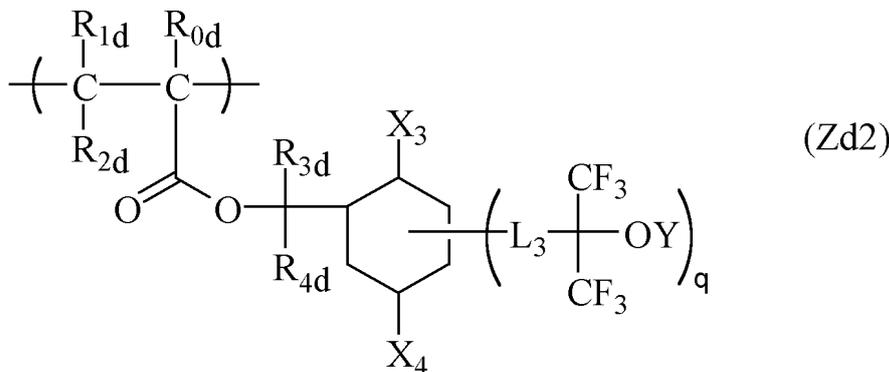
【 0 0 6 1 】

30

## 【化 1 2】



10



20

## 【0062】

$\text{R}_{0d} \sim \text{R}_{2d}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基を表す。

$\text{R}_{3d}$ 及び $\text{R}_{4d}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

Yは水素原子又は有機基を表す。

$\text{L}_3$ は単結合又は2価の連結基を表す。

$\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

30

$\text{X}_1$ と $\text{X}_2$ が結合して $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、又は $-\text{O}-$ を形成していても良い。

$\text{X}_3$ と $\text{X}_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$\text{X}_3$ と $\text{X}_4$ が結合して $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、又は $-\text{O}-$ を形成していても良い。

p及びqは1～3の整数を表す。

## 【0063】

$\text{R}_{0d} \sim \text{R}_{2d}$ の内の少なくとも1つがフッ素原子、フッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたシクロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることがより好ましい。 $\text{R}_{0d}$ がフッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが最も好ましい。

40

## 【0064】

上記式(Za)～式(Ze)、式(Zd1)または式(Zd2)で示される繰り返し単位における各基は以下のとおりである。

## 【0065】

アルキル基又はシクロアルキル基は、前述の $\text{R}_{1z} \sim \text{R}_{6z}$ としてのアルキル基又はシクロアルキル基と同様である。

## 【0066】

アルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ

50

基、プトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げる事ができる。

【0067】

アシル基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0068】

アルケニル基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げる事ができる。

10

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

アリール基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0069】

2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基及びこれらの組み合わせを挙げる事ができる。アルキレン基は、炭素数1～8個のアルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げる事ができる。シクロアルキレン基は、炭素数5～15個のシクロアルキレン基が好ましく、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルナン残基、アダマンタン残基、トリシクロデカン残基、テトラシクロドデカン残基等を挙げる事ができる。アリーレン基は、炭素数6～15個のアリーレン基が好ましく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等を挙げる事ができる。アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基は、フッ素原子等の置換基を有していても良い。

20

【0070】

上記各基が有してもよい置換基としては、例えば、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プトキシ基等)、チオエーテル基、アシル基(アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等)、アシロキシ基(アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。尚、上記基が含有するシクロ環及び芳香環などの環構造への置換基としては更にアルキル基を挙げる事ができる。

30

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

40

【0071】

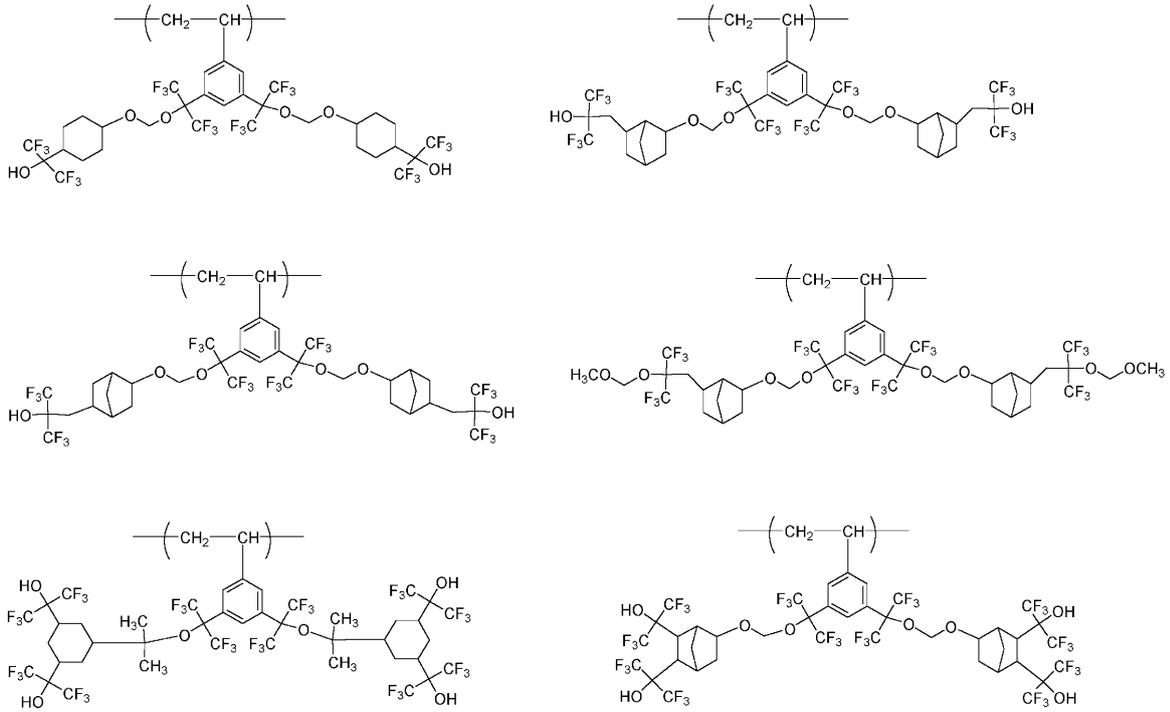
一般式(Z1)～(Z5)で示される基を有する繰り返し単位としては、式(Za)～(Ze)で示される繰り返し単位が好ましく、式(Zd)で示される繰り返し単位がより好ましい。式(Zd)で示される繰り返し単位の中でも、式(Zd1)又は(Zd2)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0072】

式(Za)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0073】

【化13】



10

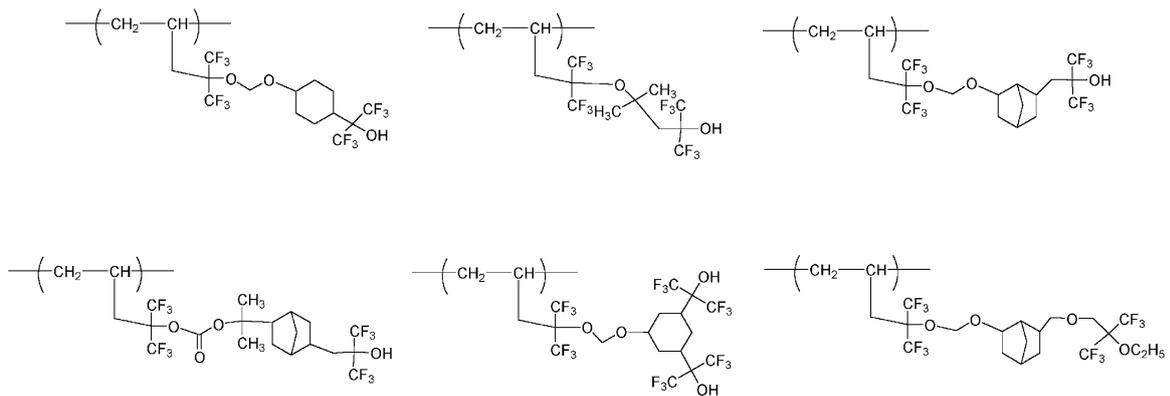
20

【0074】

式(Zb)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0075】

【化14】



30

【0076】

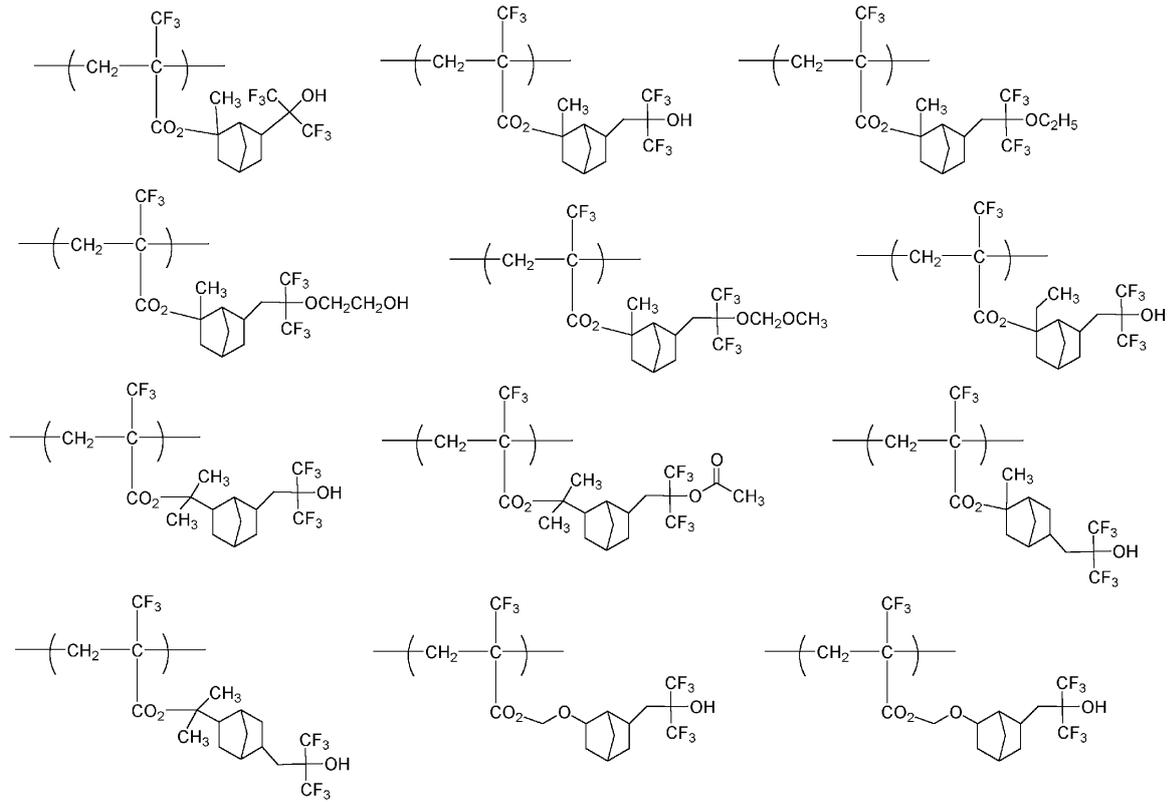
式(Zc)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0077】

40



## 【化17】

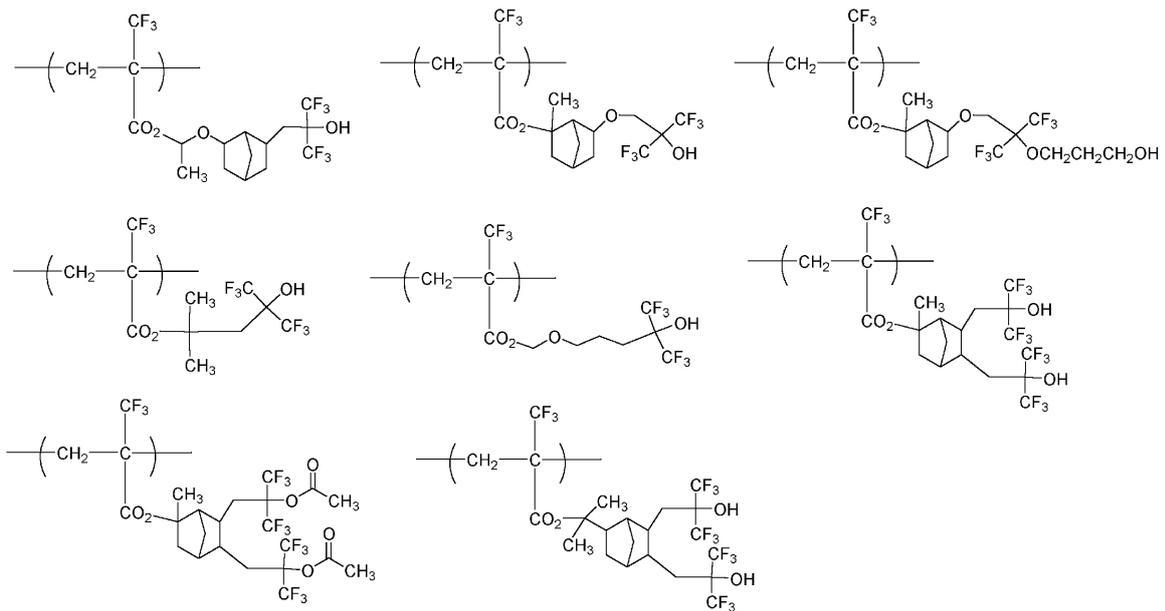


10

20

## 【0081】

## 【化18】



30

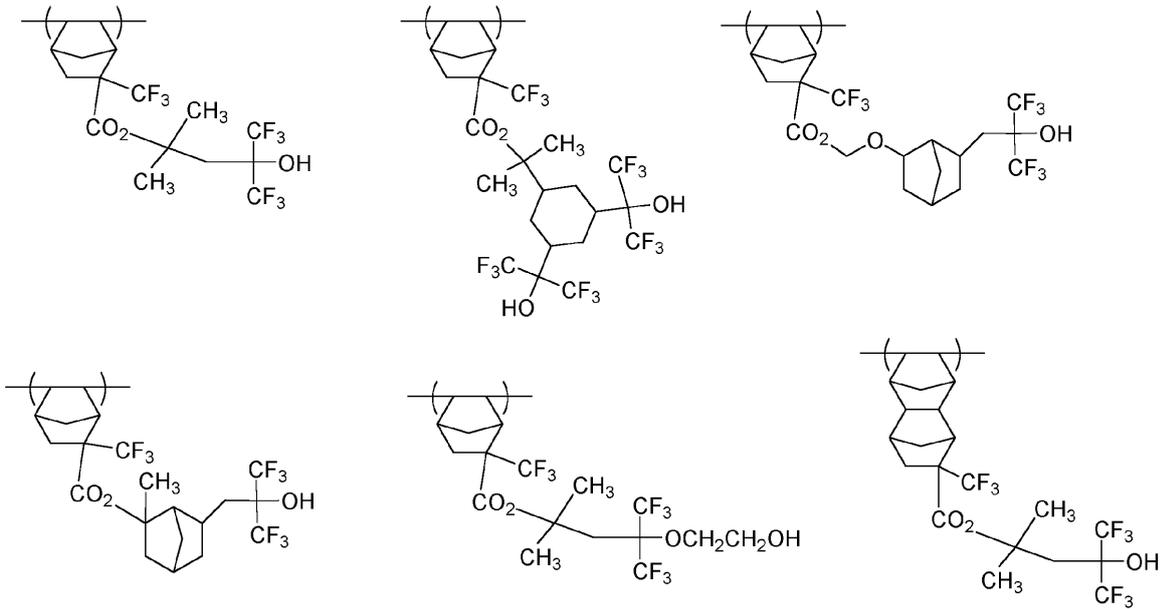
40

## 【0082】

式(Ze)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

## 【0083】

## 【化19】



10

## 【0084】

式(Za)~(Ze)で示されるモノマーの合成は、アルカリ可溶性基を有する既存のモノマーを式(Y)で示される基を少なくとも1つ含有する化合物を用いて、常法により合成することができる。

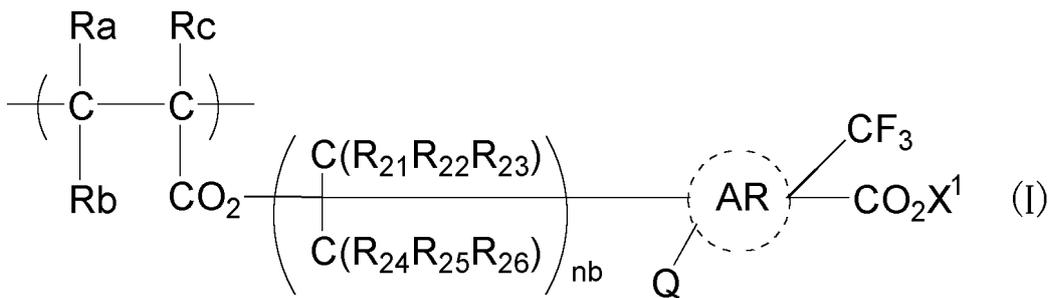
20

## 【0085】

樹脂(A)は、より好ましくは下記一般式(I)~(VII)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

## 【0086】

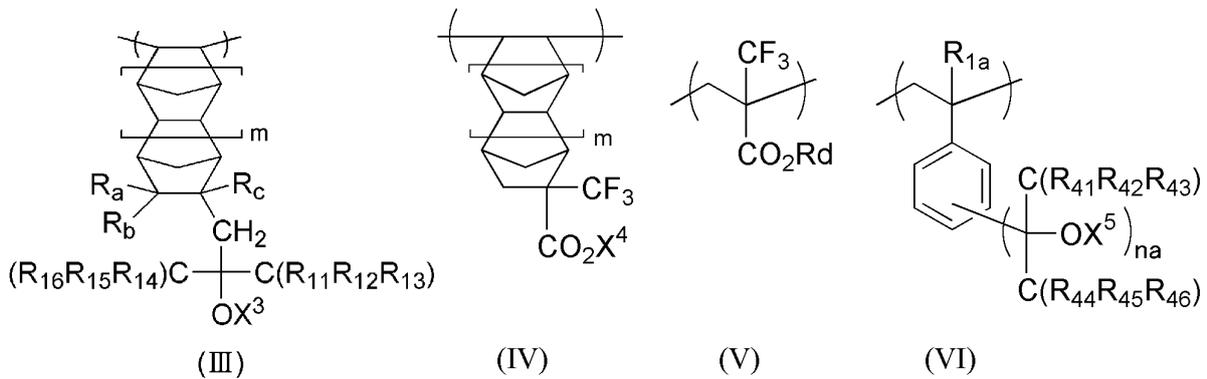
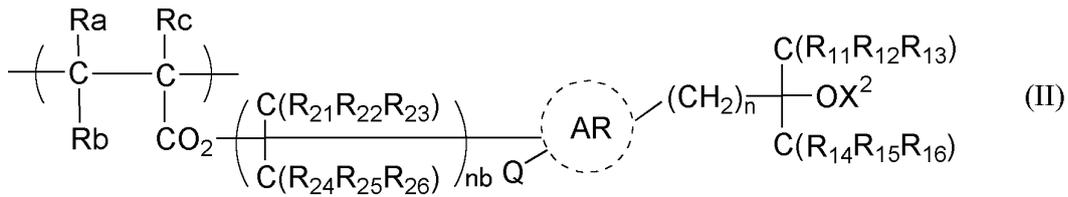
## 【化20】



30

## 【0087】

【化 2 1】

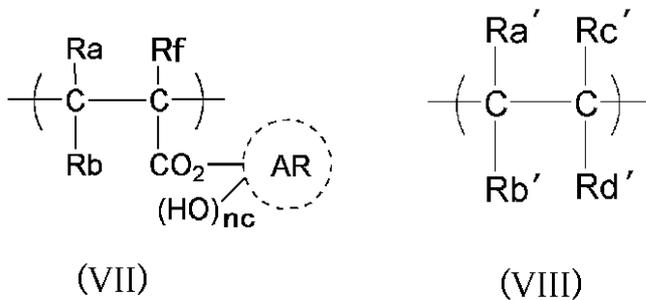


10

20

【 0 0 8 8 】

【化 2 2】



30

【 0 0 8 9 】

一般式 ( I ) 中、X<sup>1</sup>は、水素原子又は酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基を表す。Ra、Rb及びRcは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。ARは脂環式炭化水素構造を表す。Qは水素原子又は水酸基を表す。R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub>の少なくとも1つは水素原子ではない。nbは0又は1を表す。

【 0 0 9 0 】

X<sup>1</sup>の酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する基としては、例えば - C ( R<sub>36</sub> ) ( R<sub>37</sub> ) ( R<sub>38</sub> )、 - C ( R<sub>36</sub> ) ( R<sub>37</sub> ) ( O R<sub>39</sub> )、 - C O O - C ( R<sub>36</sub> ) ( R<sub>37</sub> ) ( R<sub>38</sub> )、 - C ( R<sub>01</sub> ) ( R<sub>02</sub> ) ( O R<sub>39</sub> )、 - C ( R<sub>01</sub> ) ( R<sub>02</sub> ) C O O - C ( R<sub>36</sub> ) ( R<sub>37</sub> ) ( R<sub>38</sub> ) 等が挙げられる。

40

R<sub>36</sub> ~ R<sub>39</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>36</sub>とR<sub>39</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R<sub>01</sub>、R<sub>02</sub>は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

【 0 0 9 1 】

50

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\beta$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、  
10  
酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアラルキル基としては、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。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げること  
20  
ができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

#### 【0092】

酸分解性基の好ましい具体例としては、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、*t*-アルキルオキシカルボニル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、*t*-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。  
30

#### 【0093】

$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_{21} \sim R_{26}$ のフルオロアルキル基とは、少なくとも1つの水素原子がフッ素化されたアルキル基をいい、炭素数1～6個のものが好ましく、炭素数1～3個のものが更に好ましい。フルオロアルキル基の具体例としては、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基等を挙げることができる。特に好ましいものはトリフルオロメチル基である。

$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_{21} \sim R_{26}$ のフルオロアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。  
40

#### 【0094】

$R_c$ は、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

#### 【0095】

ARの脂環式炭化水素構造は、単環でも、多環でもよい。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、テトラシクロ等の脂環式炭化水素構造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。

ARの脂環式炭化水素構造の好ましいものとしては、アダマンタン、ノルアダマンタン、デカリン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、ノルボルナン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン等を挙げることができる。より好ましくは、アダマンタン、ノルボルナン、シクロヘキサンを挙げることがで  
50

きる。

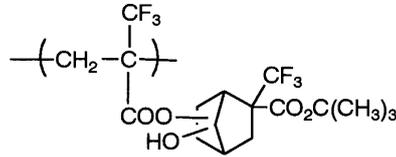
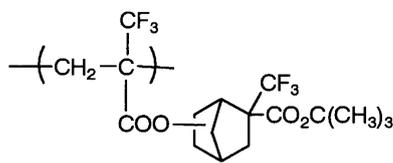
A Rの脂環式炭化水素構造は、更に、アルキル基、アルコキシ基等を置換基として有していてもよい。

【0096】

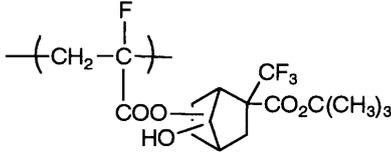
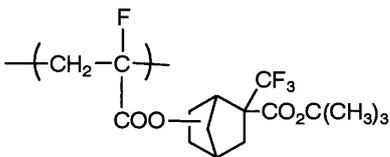
以下、一般式(I)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0097】

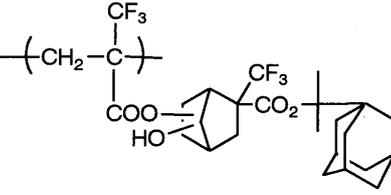
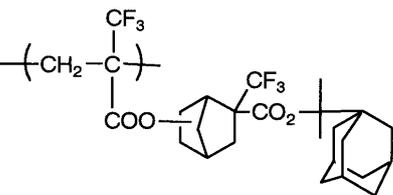
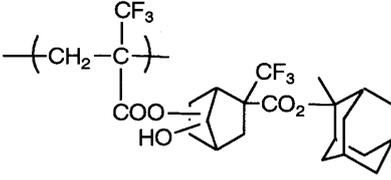
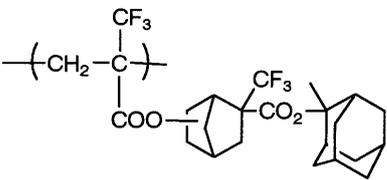
【化23】



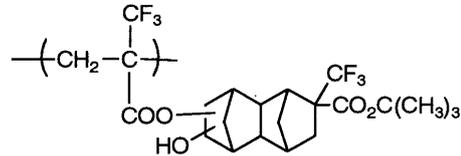
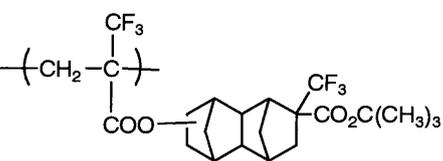
10



20

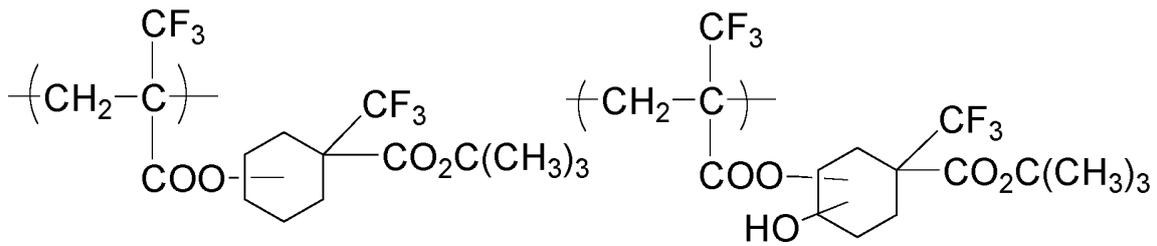


30

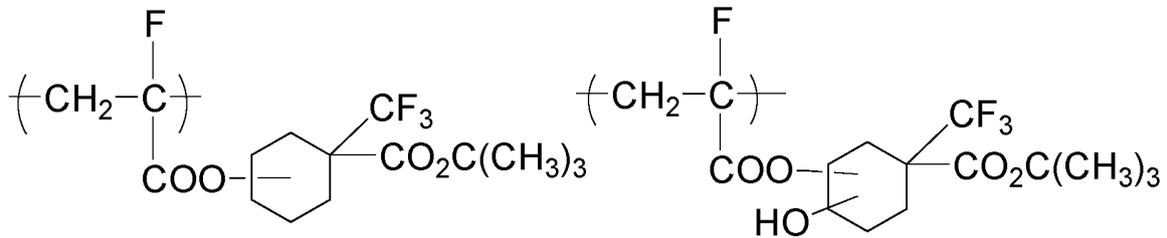


【0098】

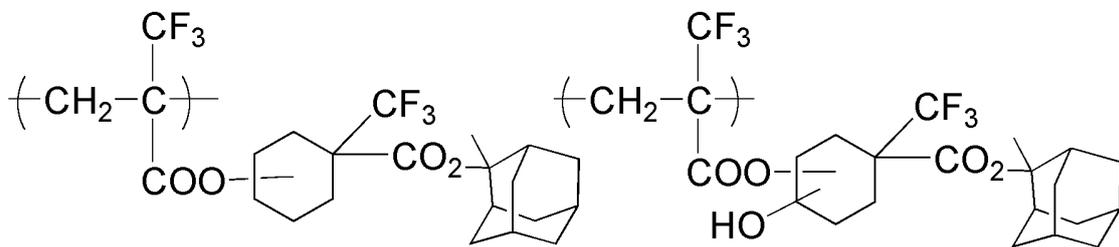
## 【化 2 4】



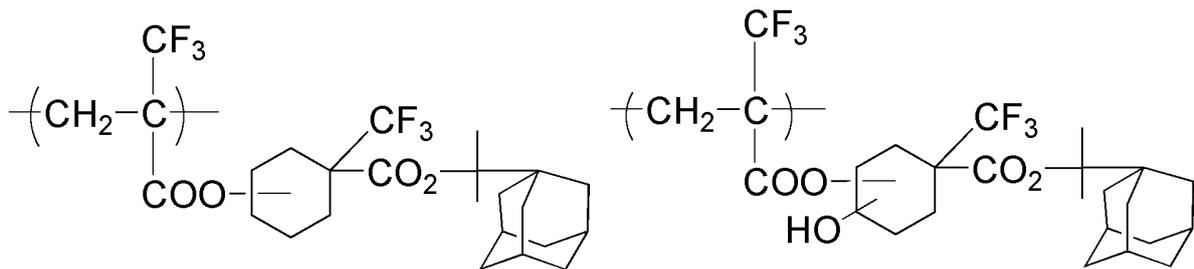
10



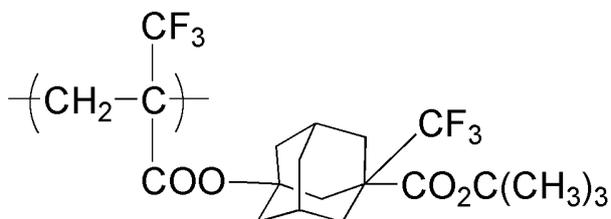
20



30



40



## 【 0 0 9 9】

一般式 ( I I ) 中、R a、R b 及び R c は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。R<sub>11</sub> ~ R<sub>16</sub> は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R<sub>11</sub> ~ R<sub>16</sub> の少なくともひとつは水素原子ではない。R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub> は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub> の少なくともひとつは水素原子ではない。X<sup>2</sup> は、水素原子又は酸的作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基を表す。Q は水素原子又は水酸基を表す。A R は脂環式炭化水素構造を表す。n は 0 又は 1 を表す。n b は 0 又は 1 を表す。

50

## 【 0 1 0 0 】

R a、R b及びR cは、一般式( I )におけるR a、R b及びR cと同義である。

A Rは、一般式( I )におけるA Rと同義である。

X<sup>2</sup>は、一般式( I )におけるX<sup>1</sup>と同義である。

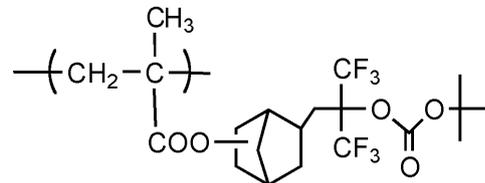
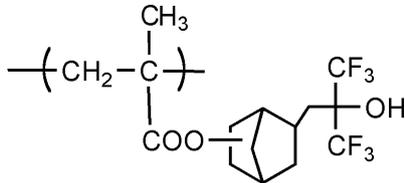
R<sub>11</sub> ~ R<sub>16</sub>及びR<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub>は、一般式( I )におけるR<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub>と同義である。

## 【 0 1 0 1 】

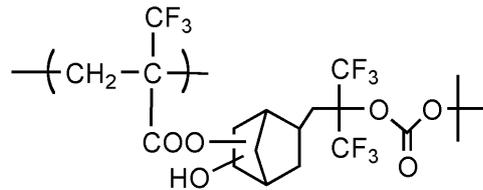
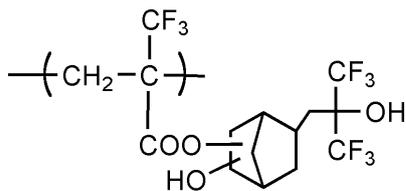
以下、一般式( I I )で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 1 0 2 】

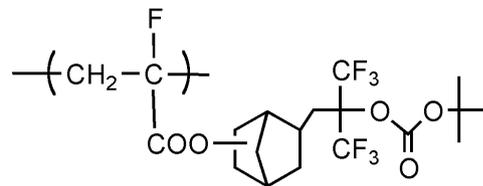
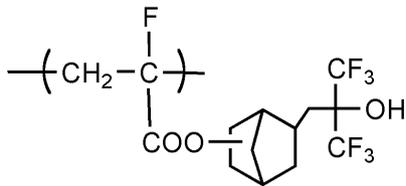
## 【 化 2 5 】



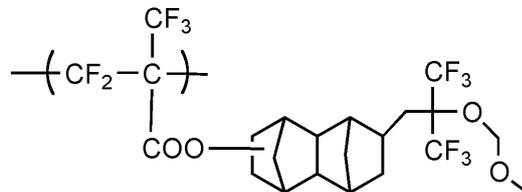
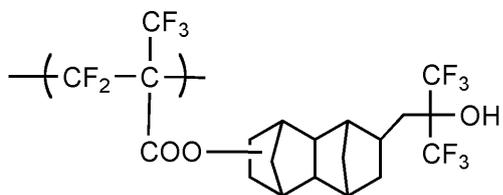
10



20

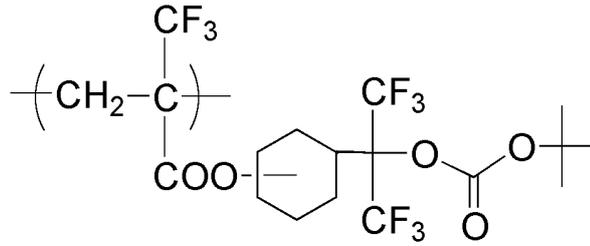
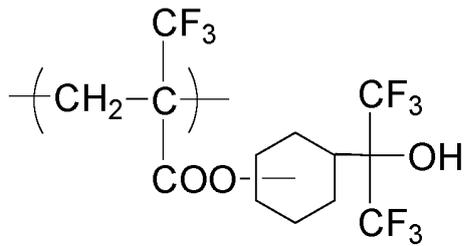


30

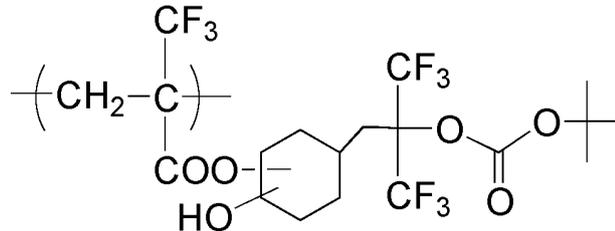
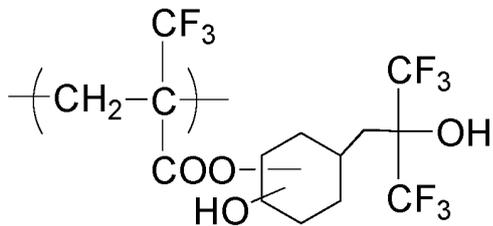


## 【 0 1 0 3 】

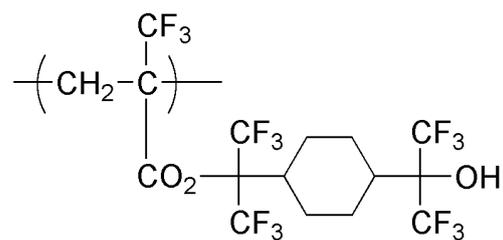
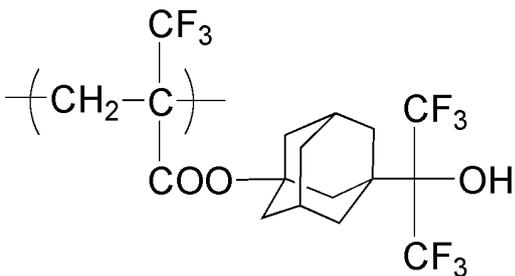
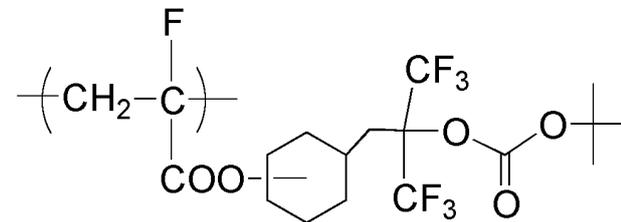
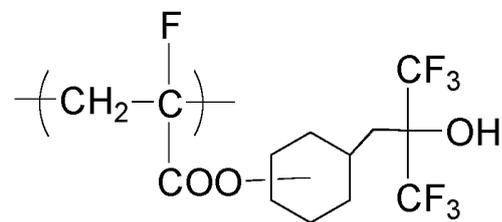
## 【化 2 6】



10



20



30

## 【 0 1 0 4 】

一般式 ( I I I ) 中、 $R_{11} \sim R_{16}$  および  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、 $R_{11} \sim R_{16}$  の内の少なくとも 1 つは水素原子ではない。 $X^3$  は、水素原子又は酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基を表す。 $m$  は 0 又は 1 を示す。

40

## 【 0 1 0 5 】

$R_{11} \sim R_{16}$  は、一般式 ( I ) に於ける  $R_{21} \sim R_{26}$  と同様のものである。

$R_a$ 、 $R_b$  及び  $R_c$  は、一般式 ( I ) における  $R_a$ 、 $R_b$  及び  $R_c$  と同様のものである。

$X^3$  の酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基は、一般式 ( I ) における  $X^1$  の酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基と同様である。

## 【 0 1 0 6 】

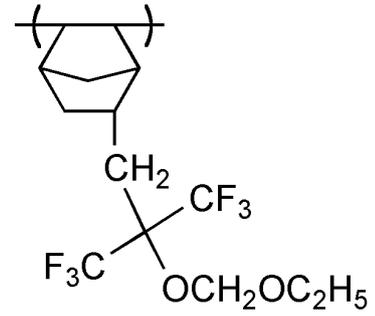
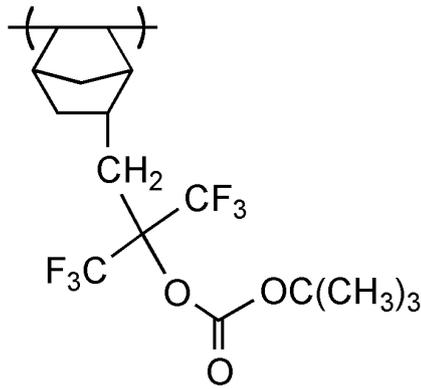
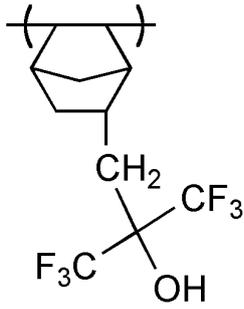
以下、一般式 ( I I I ) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定さ

50

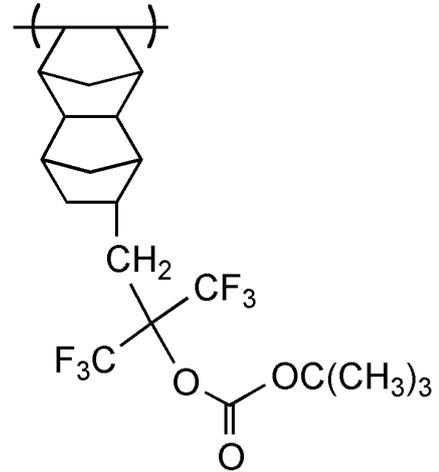
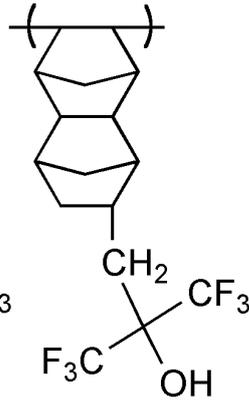
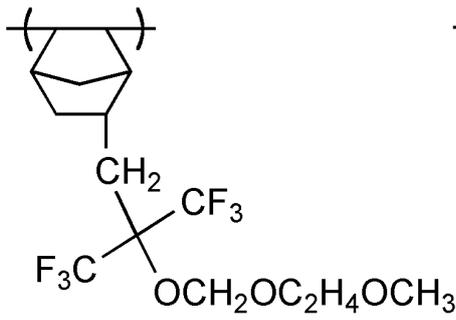
れるものではない。

【 0 1 0 7 】

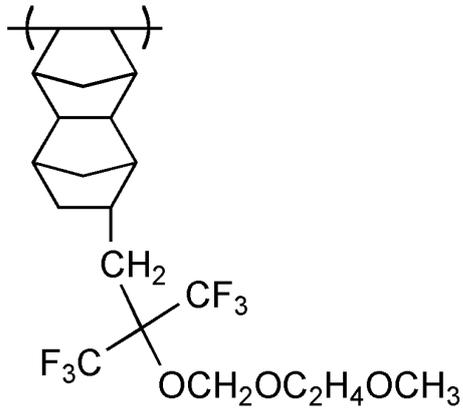
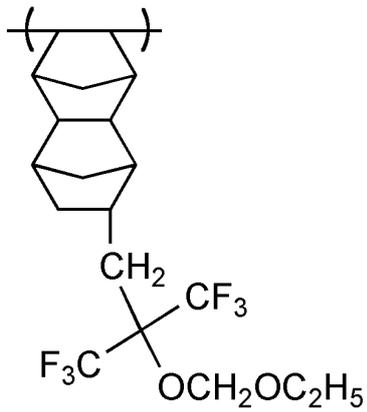
【 化 2 7 】



10



20

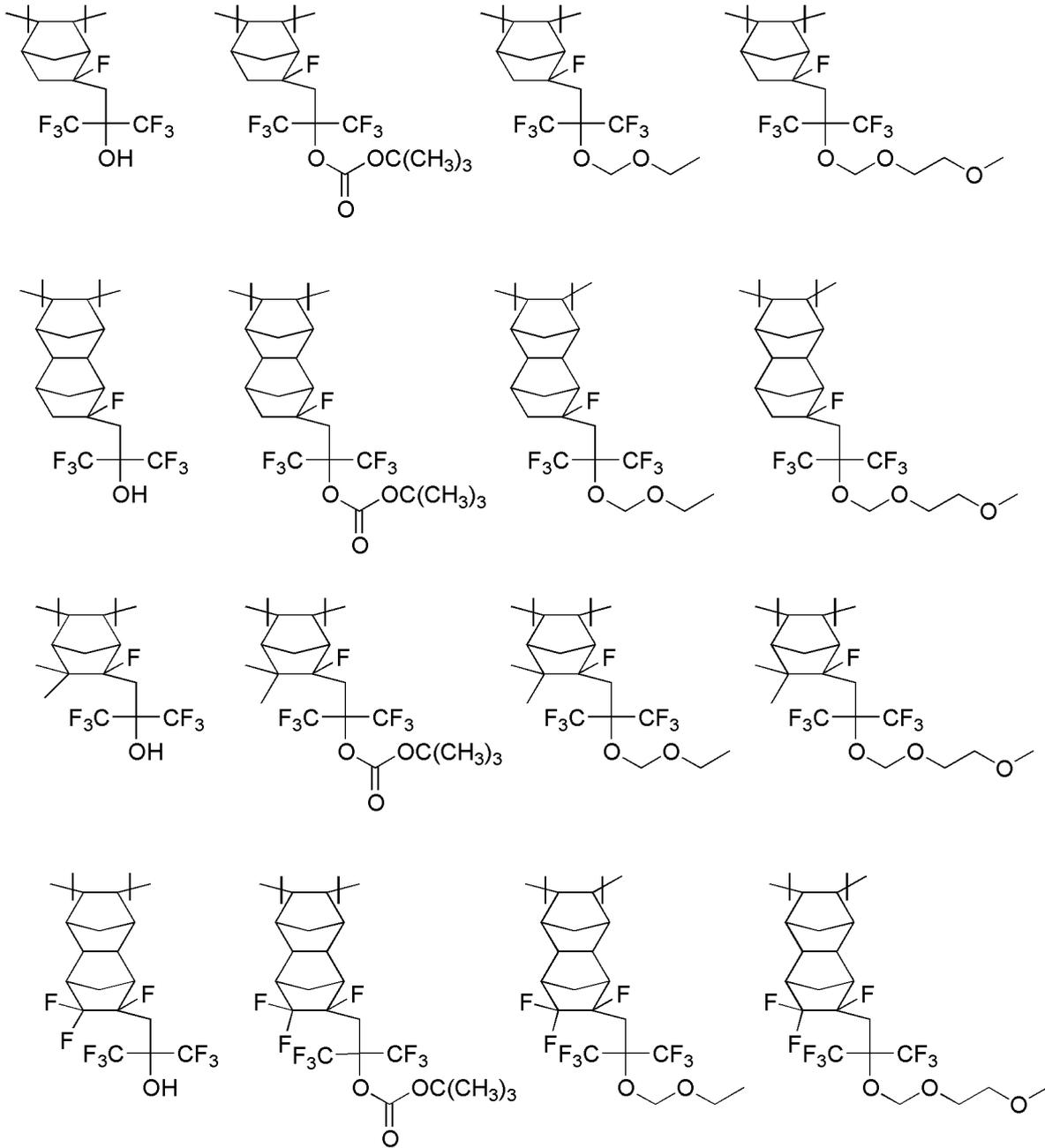


30

【 0 1 0 8 】

40

## 【化 28】



## 【0109】

一般式(IV)中、 $X^4$ は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。mは0又は1を示す。

## 【0110】

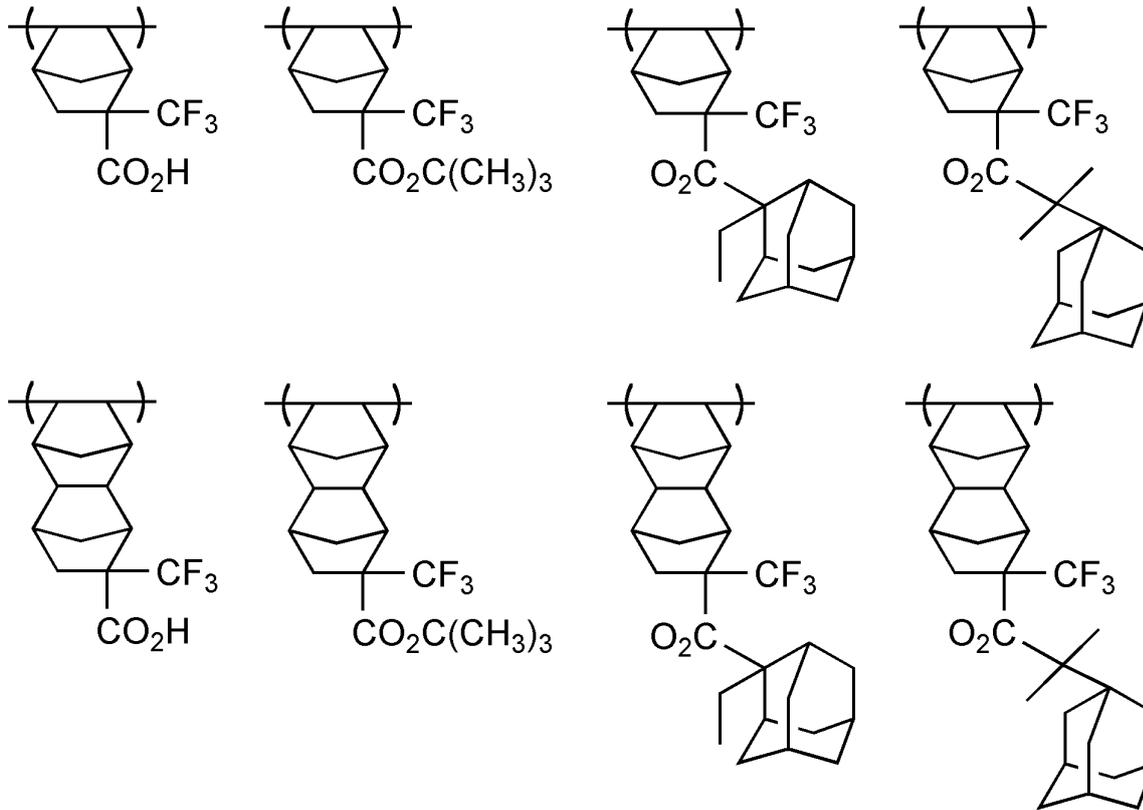
$X^4$ の酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基は、一般式(I)における $X^1$ の酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基と同様である。

## 【0111】

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

## 【0112】

## 【化 2 9】



10

20

## 【0113】

一般式(V)中、Rdは、水素原子又は酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基を表す。

## 【0114】

Rdの酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基は、一般式(I)におけるX<sup>1</sup>の酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基と同様のものを挙げることができる。

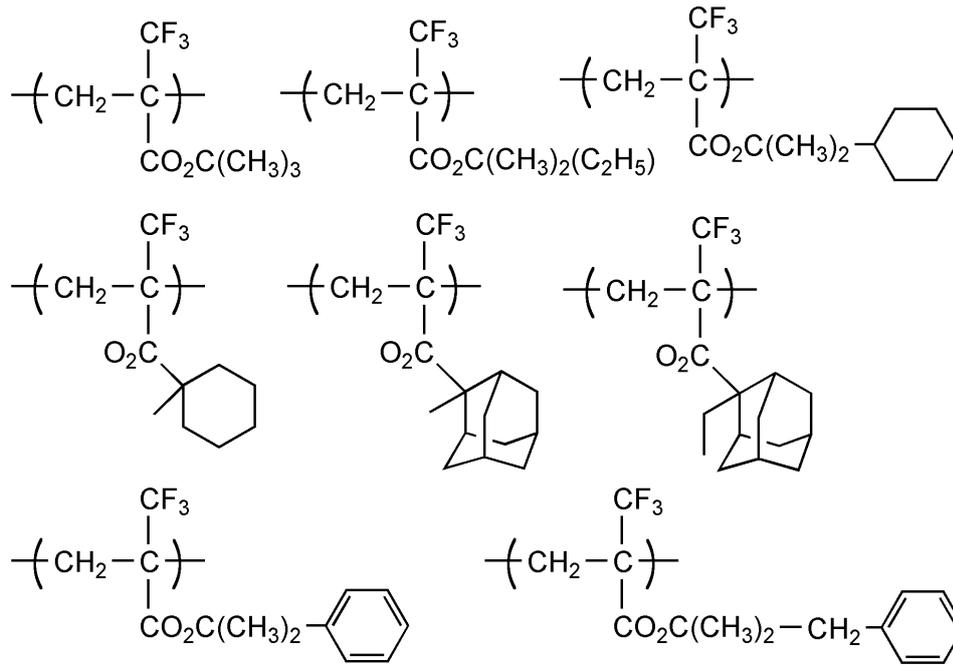
30

## 【0115】

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

## 【0116】

## 【化 3 0】



10

20

## 【0 1 1 7】

一般式(VI)中、 $R_{1a}$ は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、 $R_{41} \sim R_{46}$ の内の少なくとも1つは水素原子ではない。 $X^5$ は、水素原子又は酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基を表す。 $na$ は、1～5の整数を示す。 $na$ が2以上である場合に、2つ以上ある $R_{41} \sim R_{46}$ 及び $X^5$ は、同じでも異なってもよい。

## 【0 1 1 8】

$R_{41} \sim R_{46}$ は、一般式(I)に於ける $R_{21} \sim R_{26}$ と同様である。

$X^5$ の酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基は、一般式(I)に於ける $X^1$ の酸の作用により分解してアルカリ現像液に可溶化する基を有する基と同様のものを挙げることができる。

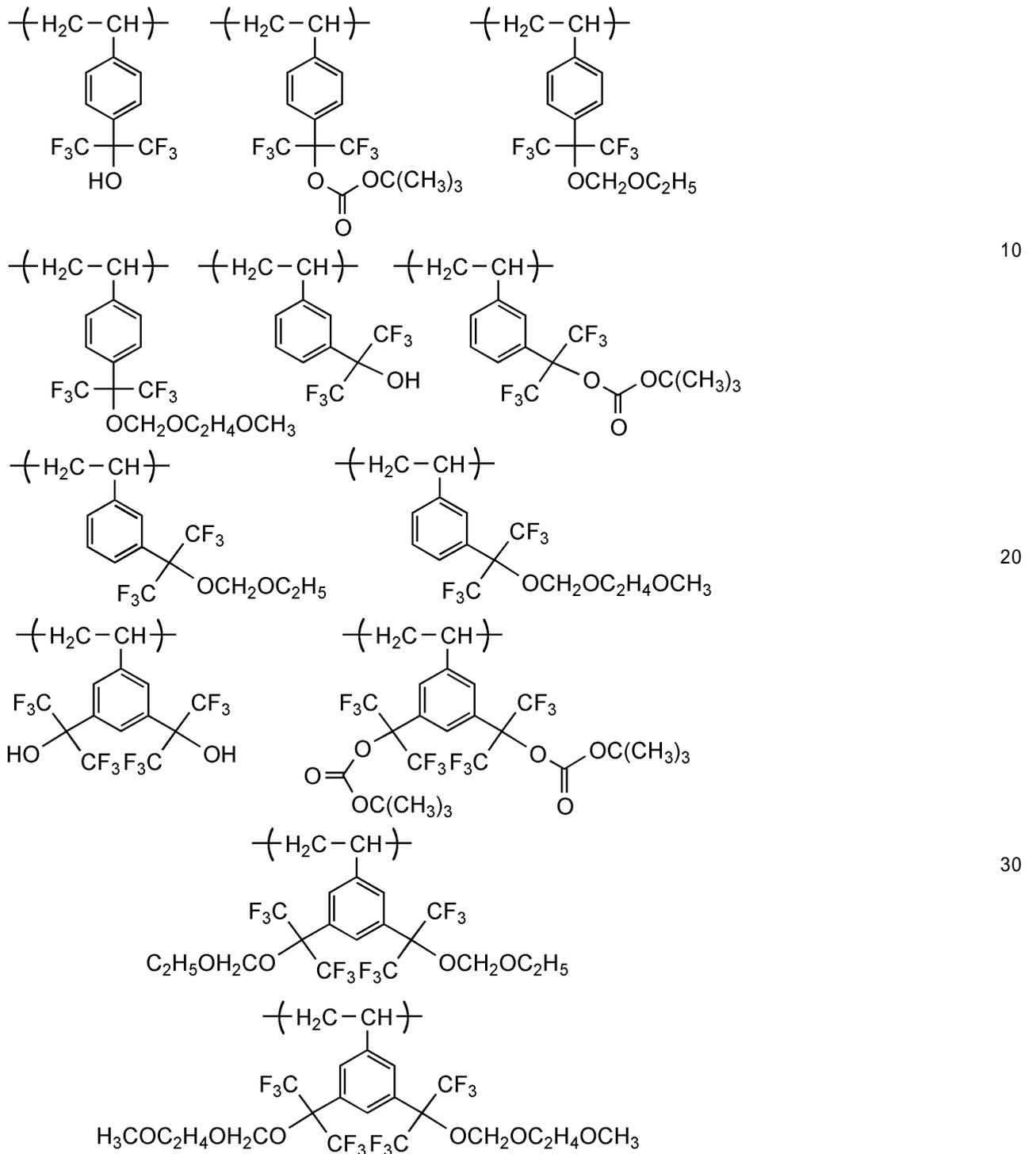
30

## 【0 1 1 9】

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

## 【0 1 2 0】

## 【化 3 1】



## 【0 1 2 1】

一般式 (V I I) 中、R a 及び R b は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。R f はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。A R は脂環式炭化水素構造を表す。n c は 1 ~ 5 の整数を表す。

## 【0 1 2 2】

R a 及び R b は、一般式 (I) における R a 及び R b と同義である。

A R は、一般式 (I) における A R と同義である。

## 【0 1 2 3】

以下、一般式 (V I I) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

10

20

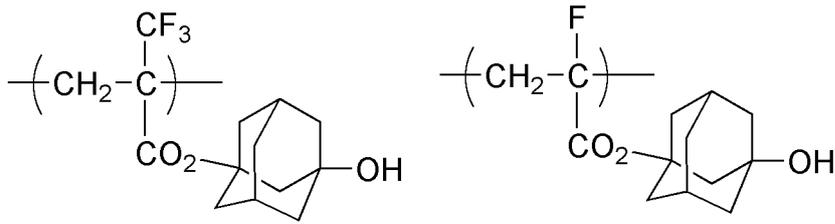
30

40

50

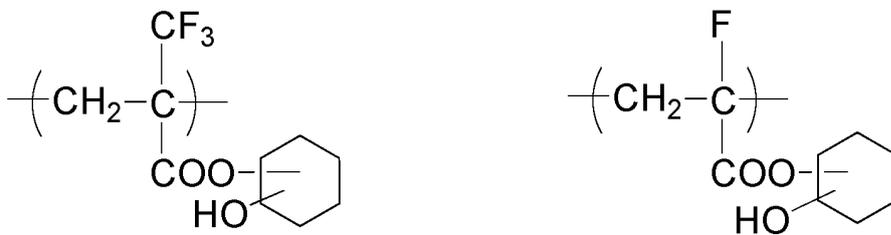
【 0 1 2 4 】

【 化 3 2 】



【 0 1 2 5 】

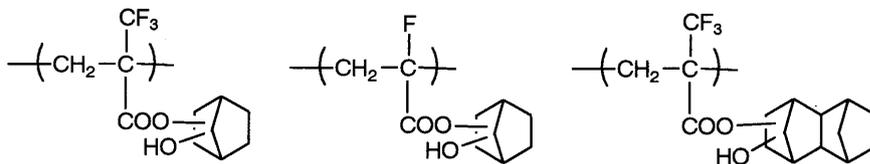
【 化 3 3 】



10

【 0 1 2 6 】

【 化 3 4 】



20

【 0 1 2 7 】

一般式 ( V I I I ) 中、 $R a'$ 、 $R b'$ 、 $R c'$  及び  $R d'$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、 $R a'$ 、 $R b'$ 、 $R c'$  及び  $R d'$  の内の少なくとも1つは水素原子ではない。

30

【 0 1 2 8 】

$R a'$ 、 $R b'$ 、 $R c'$  及び  $R d'$  のフルオロアルキル基は、一般式 ( I ) における  $R_{21}$  ~  $R_{26}$  としてのフルオロアルキル基と同様のものを挙げる事ができる。

【 0 1 2 9 】

$R a'$ 、 $R b'$ 、 $R c'$  及び  $R d'$  は、フッ素原子及びフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子及びトリフルオロメチル基がより好ましい。

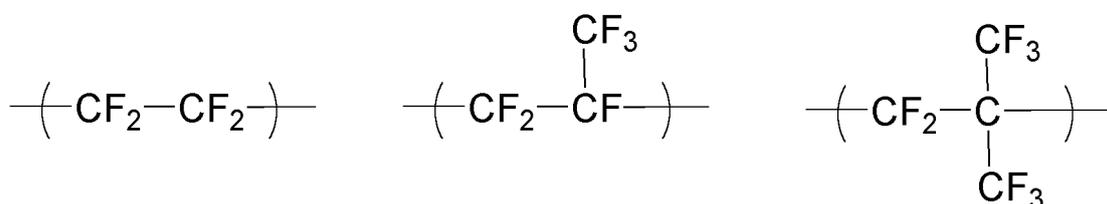
【 0 1 3 0 】

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

40

【 0 1 3 1 】

【 化 3 5 】



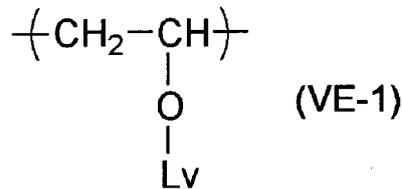
【 0 1 3 2 】

50

また本発明の樹脂(A)は、ビニルエーテル化合物によって形成される少なくとも1種の繰り返し単位を有していてもよい。ビニルエーテル化合物によって形成される繰り返し単位の好ましい具体例として、下記一般式(VE-I)で表される繰り返し単位を挙げる  
ことができる。

【0133】

【化36】



10

【0134】

一般式(VE-I)中、Lvは、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、環状若しくは脂環のアルキル基、これらの基を更に結合した基又はこれらの基をエーテル基、エステル基、カーボネート基等を連結基として更に結合した基を表す。置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられるが、好ましくは水酸基、フッ素原子、トリフルオロメチル基である。

【0135】

ビニルエーテル化合物は、特に限定されないが、置換基(水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基が好ましい例として挙げられる)を有していてもよい、アルキル基や環状炭素構造を有するものが好ましい。また、酸の作用により分解して水酸基又はカルボン酸を発生する基を含む構造を有するものが好ましい。

アルキル基としては、炭素数1~8個の直鎖状、分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げる  
ことができる。

環状炭素構造としては、好ましくは炭素数3~30個の脂環構造、芳香環構造等が挙げられる。具体的にはアダマンタン環、ノルアダマンタン環、デカリン残基、トリシクロデカン環、ノルボルナン環、セドロール環、シクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられるが、好ましくはアダマンタン環、ノルボルナン環、シクロヘキサン環等である。Lvをアルキル基又は環状炭素構造とすることにより、一般式(VE-I)で表される繰り返し単位にアルキル基、環状炭素構造をもたせる  
ことができる。

酸の作用により分解して水酸基又はカルボン酸を発生する基としては、例えば、一般式(II)に於ける-OX<sup>2</sup>基(但し、X<sup>2</sup>は、酸の作用により分解する基を表す)、一般式(III)に於ける-CO<sub>2</sub>X<sup>4</sup>基(但し、X<sup>4</sup>は、酸の作用により分解する基を表す)を  
挙げる  
ことができる。一般式(VE-I)に於いて、酸の作用により分解して水酸基又はカルボン酸を発生する基をLvの置換基とすることができる。

【0136】

以下、ビニルエーテル化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

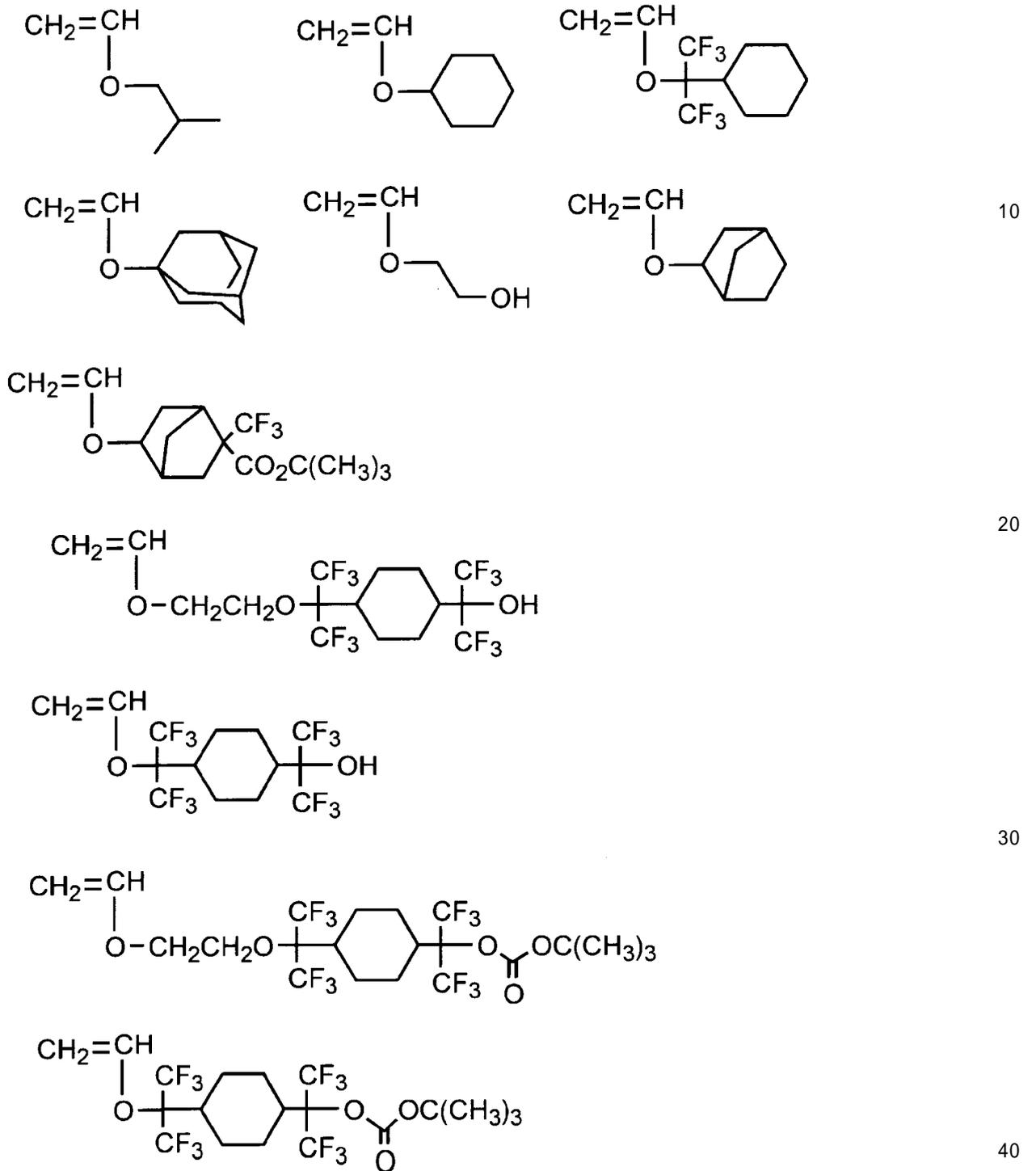
【0137】

20

30

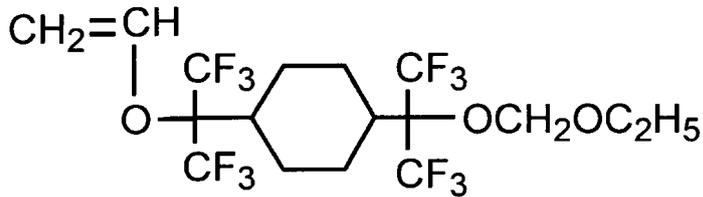
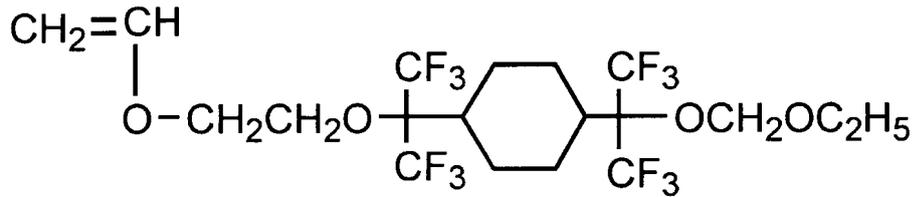
40

【化 3 7】

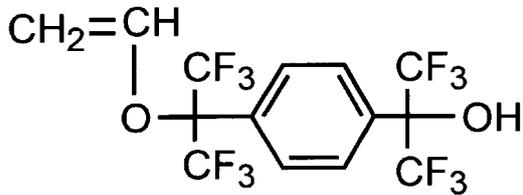
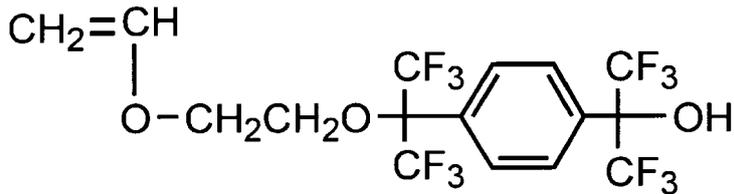


【 0 1 3 8 】

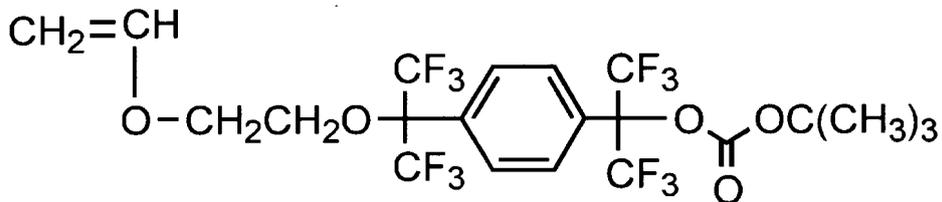
【化 3 8】



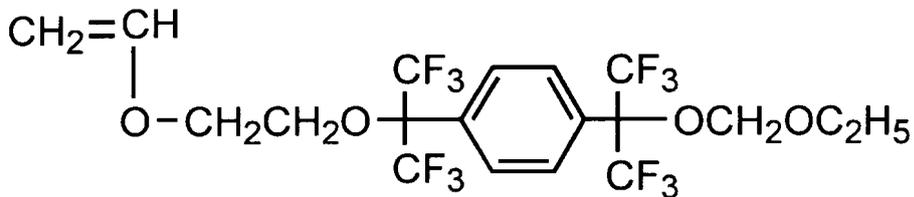
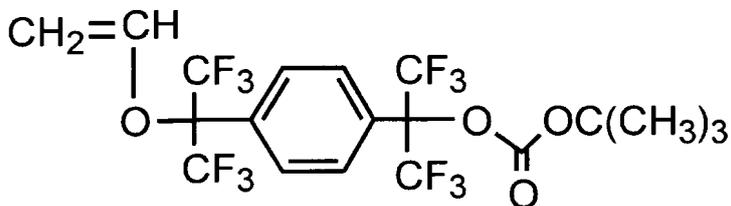
10



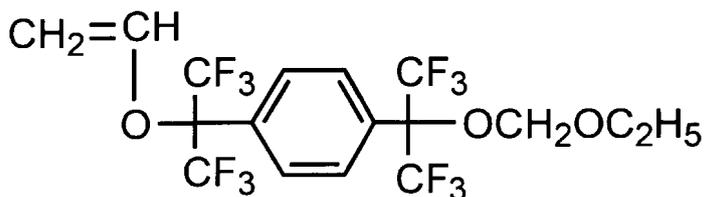
20



30



40



【0139】

さらに本発明の樹脂(A)には、一般式(I)~(VIII)および(VE-1)で示される繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

50

併用することができる共重合モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類、マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類、ノルボルネン類、無水マレイン酸、マレイミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、 $C(R_{101a})(R_{102a})=C(R_{103a})(R_{104a})$  (式中、 $R_{101a} \sim R_{104a}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1~10個)を表す)等を挙げることができ、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ノルボルネン類、無水マレイン酸、マレイミド、N-ヒドロキシマレイミド、N-(t-ブトキシカルボニルオキシ)-マレイミド、 $C(R_{101a})(R_{102a})=C(R_{103a})(R_{104a})$  が特に好ましい。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

10

## 【0140】

樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5質量%、好ましくは60~98質量%、更に好ましくは65~95質量%の範囲で使用される。

## 【0141】

樹脂(A)中、一般式(Z1)~(Z5)で表される酸分解性基を有する繰り返し単位、一般式(Za)~(Ze)、(Zd1)又は(Zd2)で表される酸分解性基を有する繰り返し単位などの一般式(Y)で示される基を有する繰り返し単位の含有量は、通常3~95モル%、好ましくは5~80モル%、より好ましくは7~70モル%である。

樹脂(A)中、一般式(I)~(VII)で表される繰り返し単位の含量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対し、0~90モル%とすることが好ましく、0~50モル%とすることがより好ましい。

20

樹脂(A)中、一般式(VE-1)で表されるビニルエーテルに由来する繰り返し単位の含量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対し、0~60モル%とすることが好ましく、0~40モル%とすることがより好ましい。

## 【0142】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは50~100である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座28、高分子合成」(丸善)、日本化学会編「実験化学講座19、高分子化学」(丸善)に記載されている。

30

40

## 【0143】

[2] 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物((B)成分)

本発明の感光性樹脂組成物は、活性光線または放射線、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光の照射により、酸を発生する化合物(B)を少なくとも2種含有することを特徴とする。

具体的には、本発明のレジスト組成物は、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物として、

(B1)少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、

(B2)フッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、

50

(B3) 少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生する化合物、及び

(B4) フッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生する化合物から選ばれる少なくとも2種の化合物を含有する。

【0144】

上記の組み合わせのうち、(B)成分として(B1)成分の化合物を少なくとも1種使用し、これに加えて(B2)~(B4)成分から選ばれる成分の化合物を少なくとも1種使用する組合せが、現像欠陥やスカムの低減の点でより好ましい。このとき、(B1)成分と(B2)~(B4)成分の添加量の質量比は好ましくは1/1~50/1、さらに好ましくは1/1~10/1、特に好ましくは2/1~5/1である。

尚、各成分について2種以上併用してもよい。

【0145】

(B1)~(B4)成分としては、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤)として一般に使用されているものから選択することができる。

即ち、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公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する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。

【0146】

(B1)~(B4)成分の活性光線または放射線の照射により発生する酸は、好ましくは有機酸であり、(B1)~(B4)成分としては、好ましくはオニウム塩である。

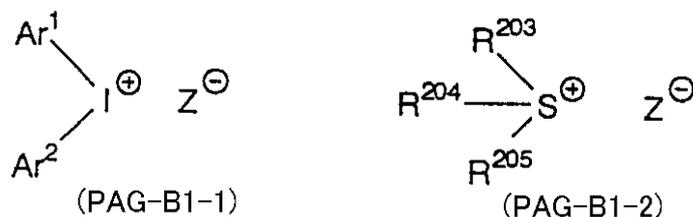
以下、(B1)~(B4)成分について、より詳細に説明する。

【0147】

(B1)活性光線または放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物として、例えば、下記的一般式(PAG-B1-1)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG-B1-2)および一般式(PAG-B1-3)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

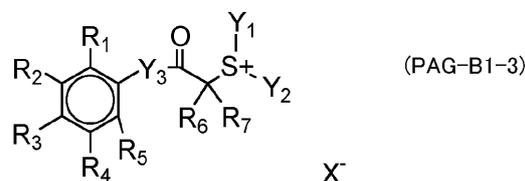
【0148】

【化39】



【0149】

【化40】



【0150】

一般式(PAG-B1-1)、(PAG-B1-2)中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、各々独立に

10

20

30

40

50

、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

Z<sup>-</sup>は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。

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

#### 【0151】

一般式(PAG-B1-3)中、

R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。

R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。

Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、Y<sub>1</sub>とY<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

Y<sub>3</sub>は、単結合または2価の連結基を表す。

X<sup>-</sup>は、一般式(PAG3)、(PAG4)におけるZ<sup>-</sup>と同義である。

R<sub>1</sub>からR<sub>5</sub>の少なくとも1つとY<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>の少なくとも一つが結合して環を形成してもよいし、R<sub>1</sub>からR<sub>5</sub>の少なくとも1つとR<sub>6</sub>又はR<sub>7</sub>の少なくとも1つが結合して環を形成してもよい。

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

#### 【0152】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6~14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~9のアルコキシカルボニル基、炭素数2~9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数5~14のアリール基、炭素数6~15のアリールカルボニル基、カルボキシル基及びハロゲン原子を挙げることができる。

#### 【0153】

X<sup>-</sup>およびZ<sup>-</sup>のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1~20の脂肪族炭化水素及び炭素数5~20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1~10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2~11のフッ素置換していてもよいアルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1~15のアルキル基を挙げることができる。

尚、脂肪族スルホン酸アニオンについては、特に、フッ素原子をスルホン酸の炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高い。また、パーフルオロ脂肪族スルホン酸は更に酸強度が高い。

#### 【0154】

R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

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

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

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

【0155】

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

10

【0156】

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

【0157】

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

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

20

【0158】

$Y_1$ と $Y_2$ とは結合して、式(PAG-B1-3)中の $S^+$ とともに、環を形成してもよい。

この場合、 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数 4 ~ 10 のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。

また、 $Y_1$ と $Y_2$ と結合して、式(PAG-B1-3)中の $S^+$ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0159】

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 5)等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 5)で置換されていてもよい。

30

また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0160】

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

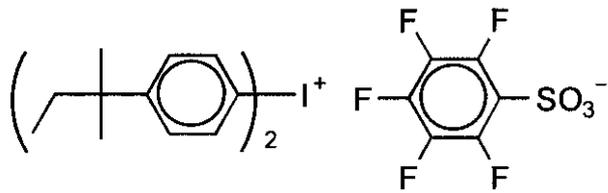
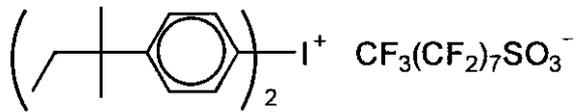
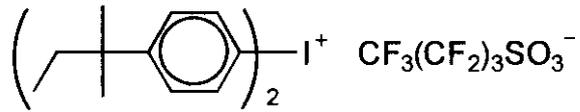
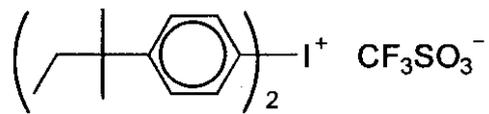
40

【0161】

以下に(B1)成分の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0162】

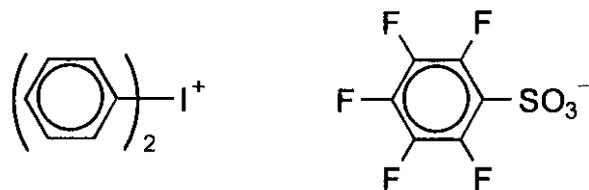
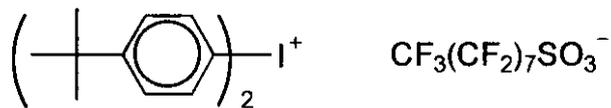
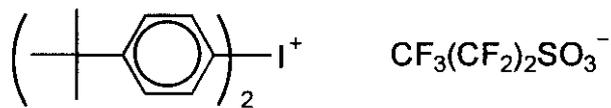
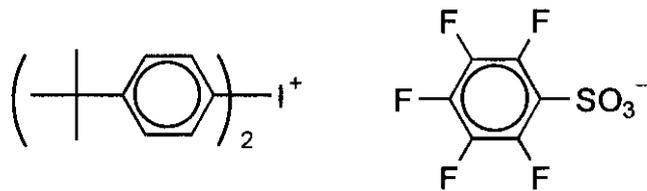
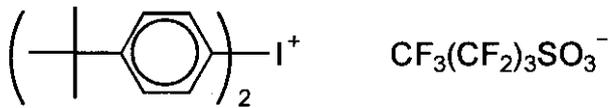
【化 4 1】



10

【 0 1 6 3 】

【化 4 2】



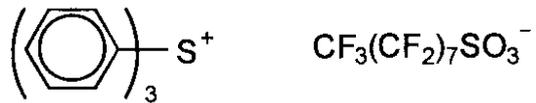
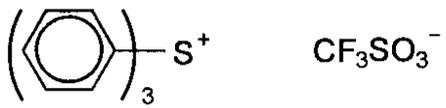
20

30

40

【 0 1 6 4 】

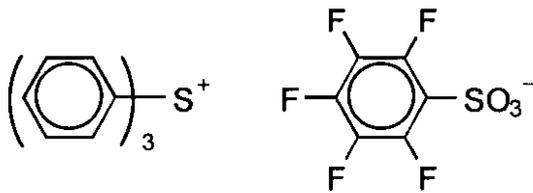
【化 4 3】



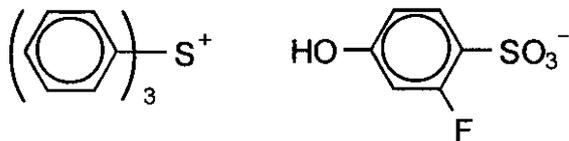
10

【 0 1 6 5 】

【化 4 4】

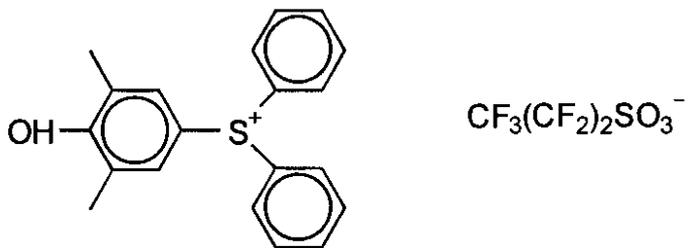


20

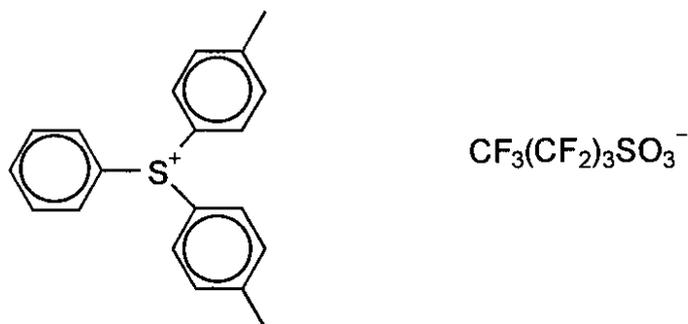


【 0 1 6 6 】

【化 4 5】



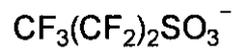
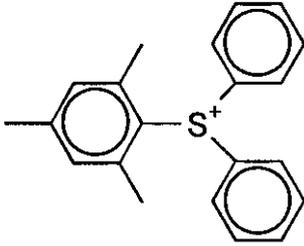
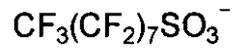
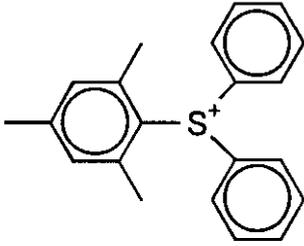
30



40

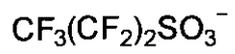
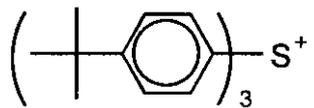
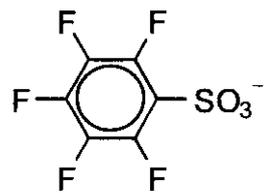
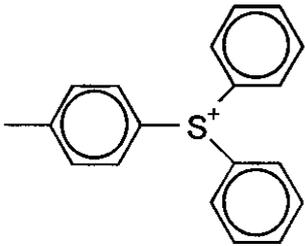
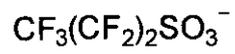
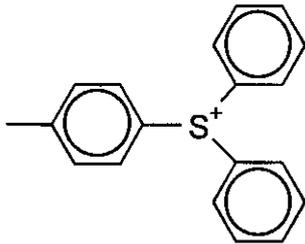
【 0 1 6 7 】

【化46】



【0168】

【化47】



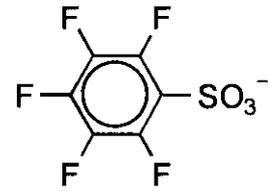
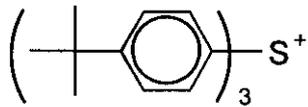
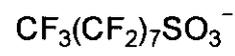
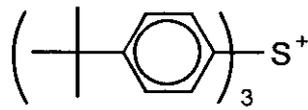
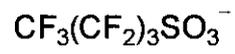
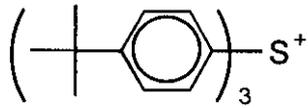
【0169】

10

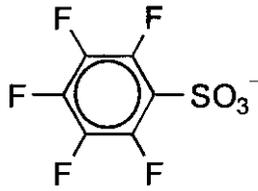
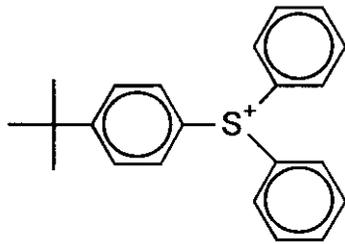
20

30

【化48】



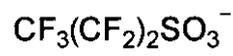
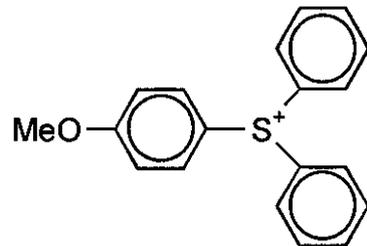
10



20

【0170】

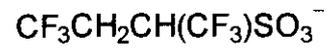
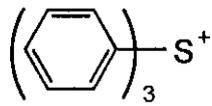
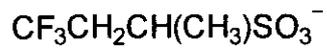
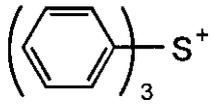
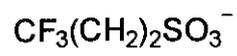
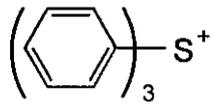
【化49】



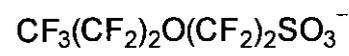
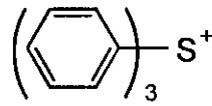
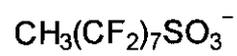
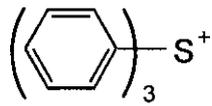
【0171】

30

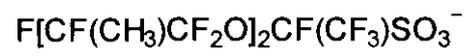
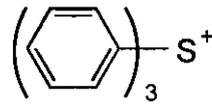
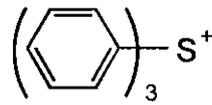
【化 5 0】



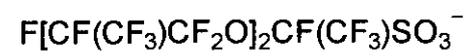
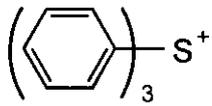
10



20

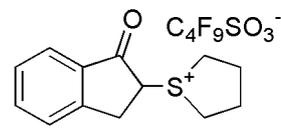
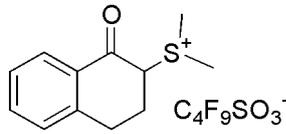
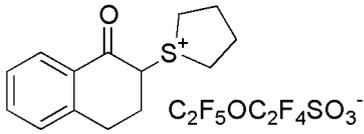
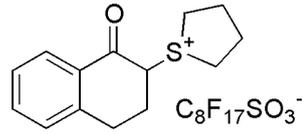
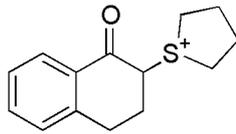
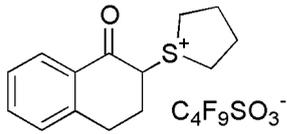


30

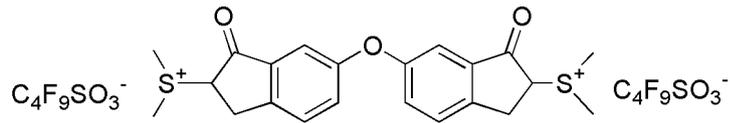
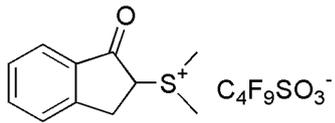


【 0 1 7 2】

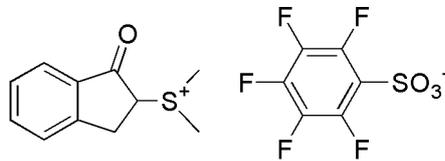
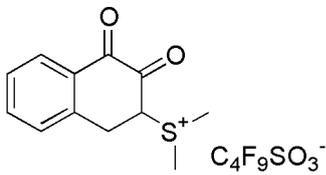
【化51】



10

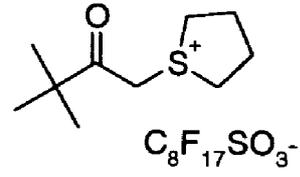
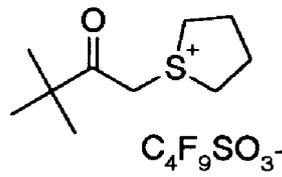
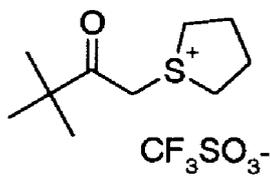


20



【0173】

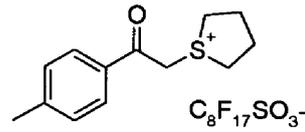
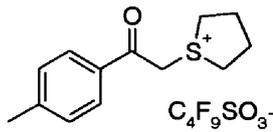
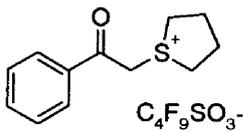
【化52】



30

【0174】

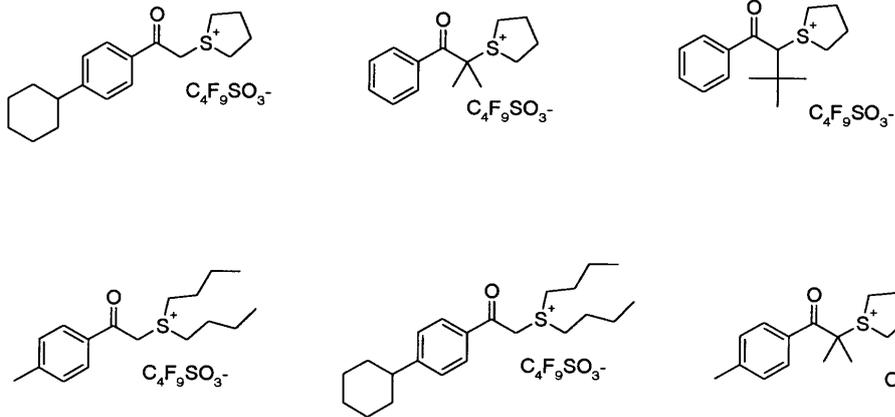
【化53】



40

【0175】

## 【化54】



10

## 【0176】

(B2) 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物として、例えば、先の一般式(PAG-B1-1)、(PAG-B1-2)、および(PAG-B1-3)において、X<sup>-</sup>およびZ<sup>-</sup>がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

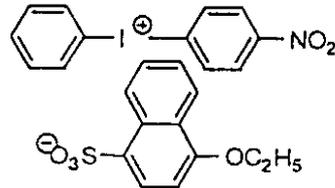
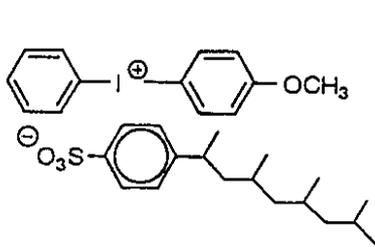
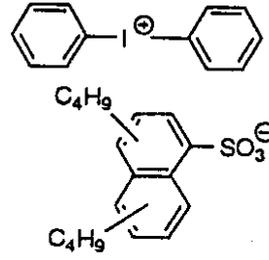
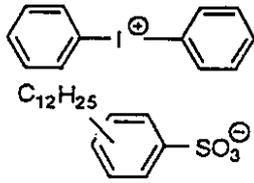
## 【0177】

(B2) 成分の具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

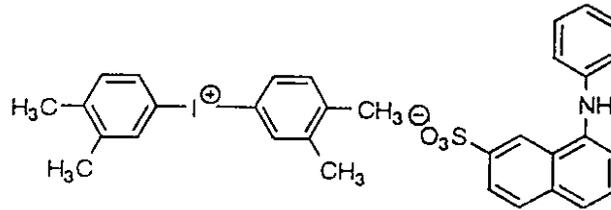
20

## 【0178】

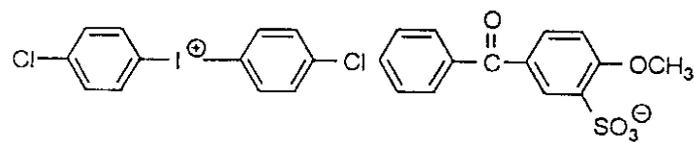
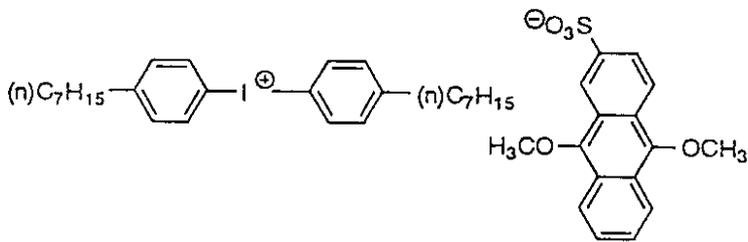
【化 5 5】



10



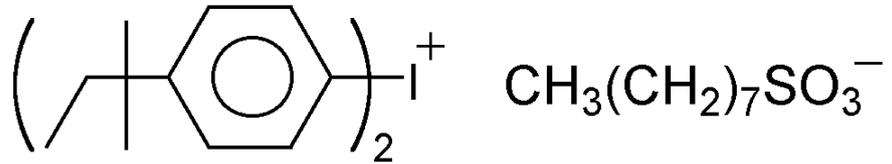
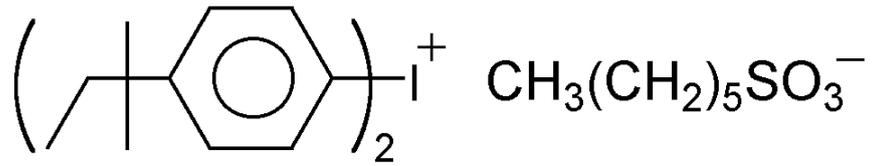
20



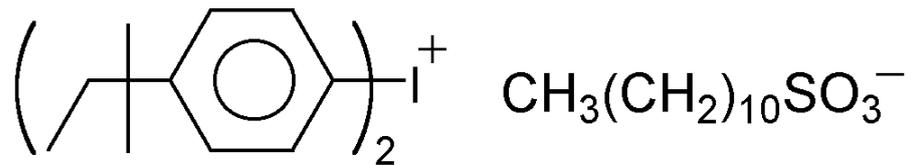
30

【 0 1 7 9 】

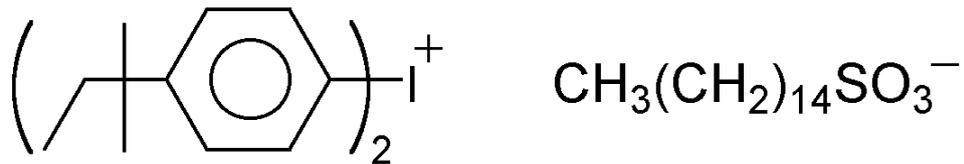
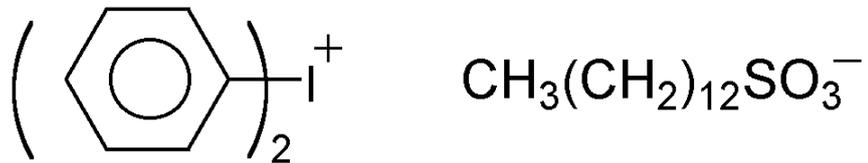
【化 5 6】



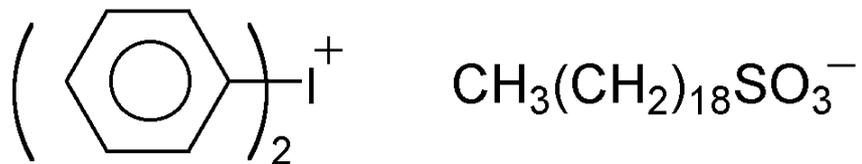
10



20



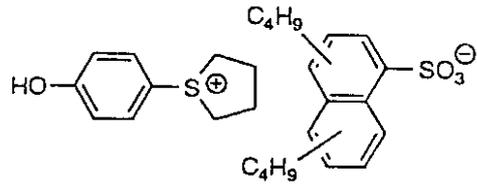
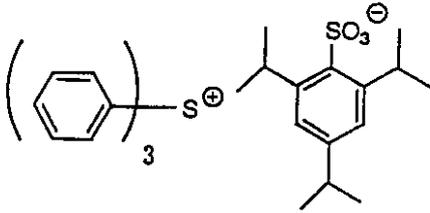
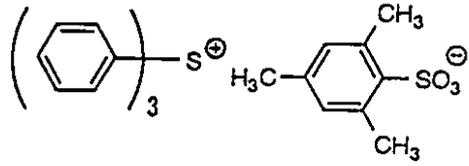
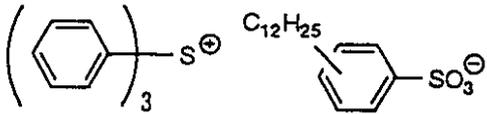
30



40

【 0 1 8 0 】

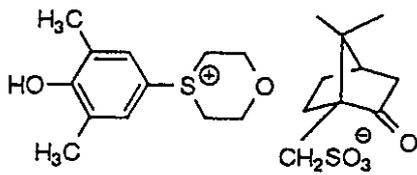
【化57】



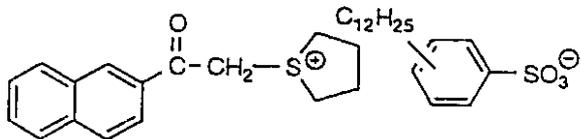
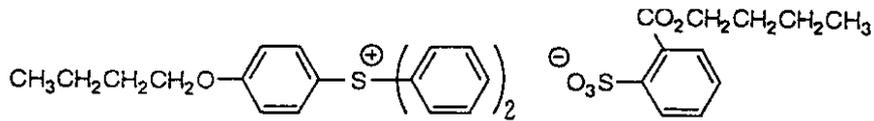
10

【0181】

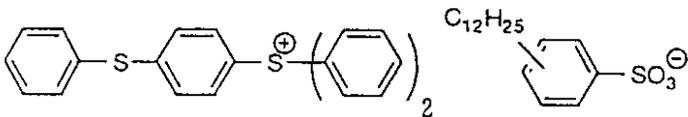
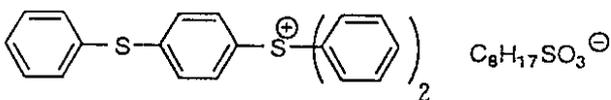
【化58】



20



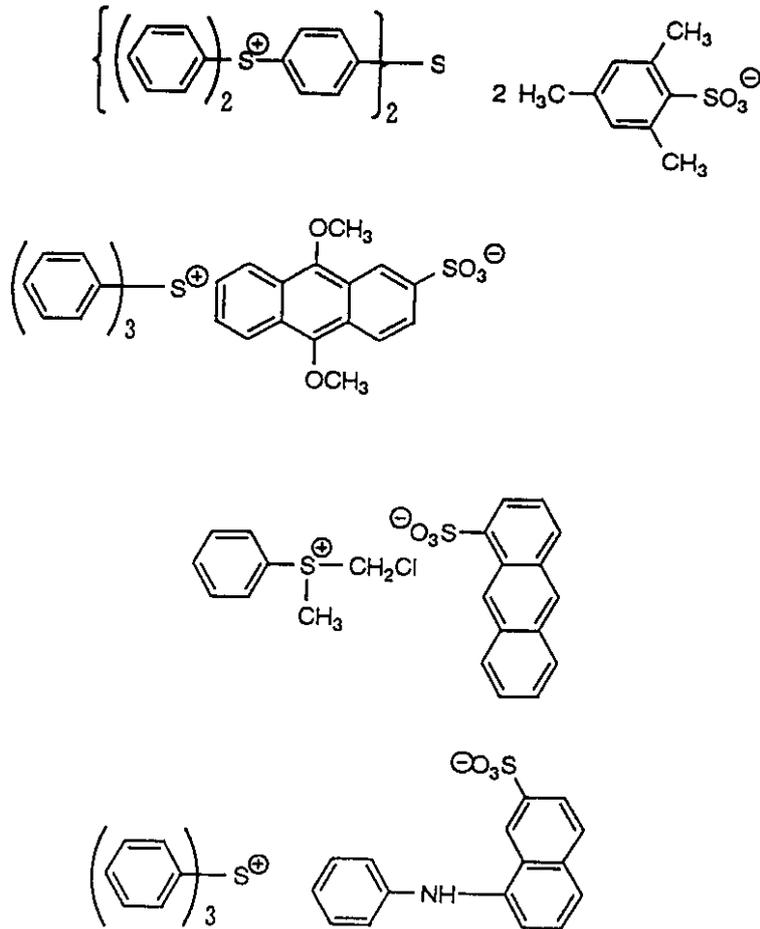
30



40

【0182】

【化59】



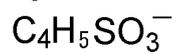
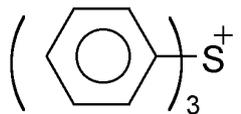
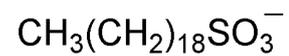
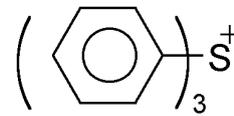
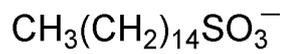
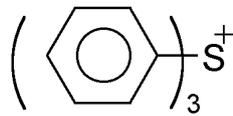
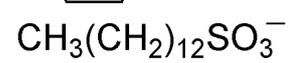
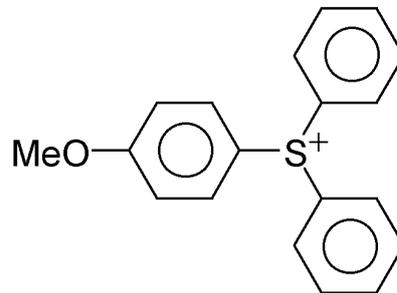
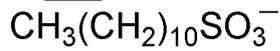
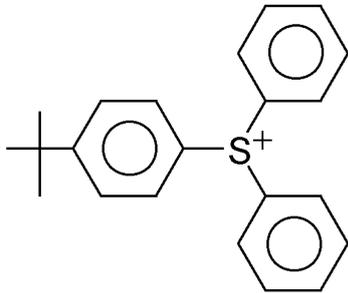
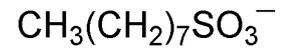
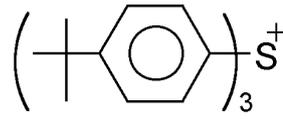
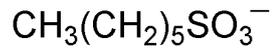
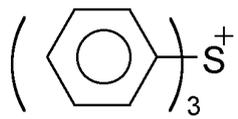
10

20

30

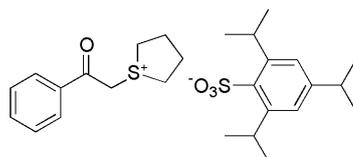
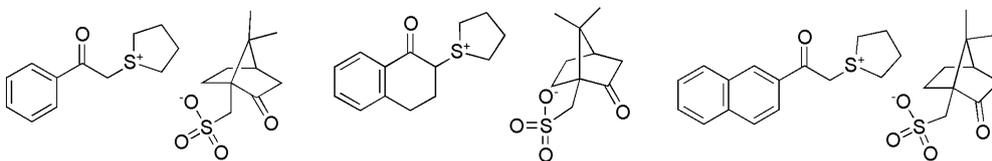
【0183】

【化60】



【0184】

【化61】



【0185】

上記(B1)及び(B2)成分の化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。

また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対

10

20

30

40

50

応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

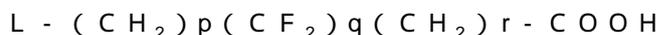
【0186】

(B3) 活性光線または放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物について説明する。

【0187】

フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。

好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。



一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0~15の整数、qは1~15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1~5)、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基(好ましくは炭素数1~5)、または、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2~20、より好ましくは4~20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4~18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

【0188】

また、上記フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7~20、より好ましくは7~15であり、更に好ましくは7~11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸(ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる)等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【0189】

これらフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸は、カルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸(パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸)である。これにより、感度が一層優れるようになる。

【0190】

好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸

10

20

30

40

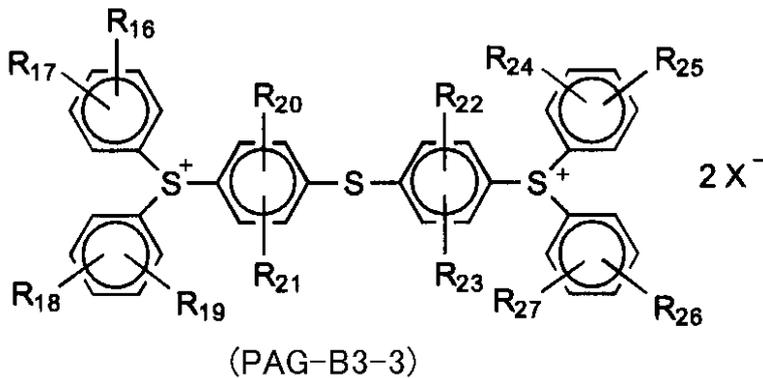
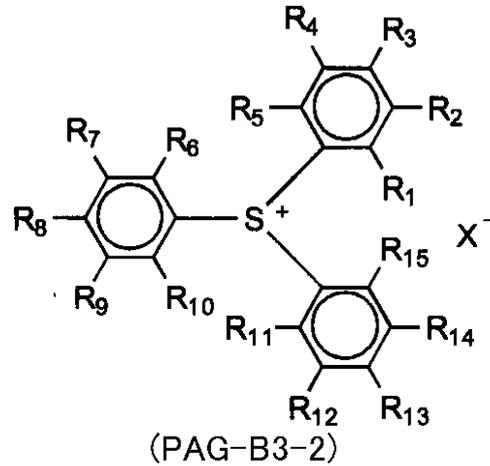
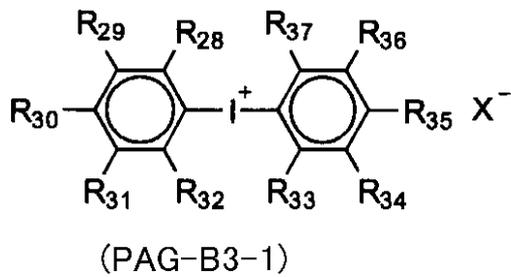
50

のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩、フェナシルスルホニウム塩など）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。

より好ましくは下記一般式（PAG-B3-1）～（PAG-B3-3）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性光線または放射線を照射することより、一般式（PAG-B3-1）～（PAG-B3-3）の $X^-$ に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

【0191】

【化62】



【0192】

（上記式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または $-S-R_{38}$ 基を表す。ここで $R_{38}$ は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 $X^-$ は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。）

$X^-$ は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0193】

一般式（PAG-B3-1）～（PAG-B3-3）における、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル

10

20

30

40

50

基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$  のアルコキシ基としては、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、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

$R_{38}$  のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。

これらの置換基として好ましくは、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0194】

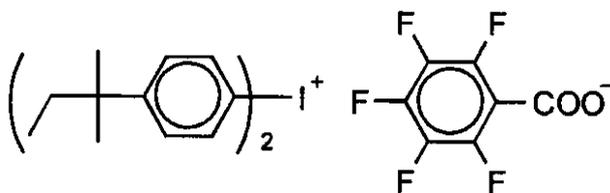
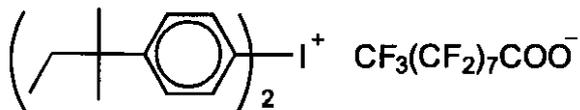
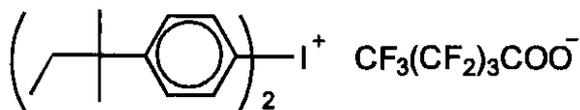
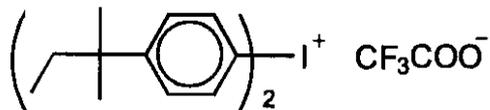
本発明で使用される一般式 (PAG-B3-1) ~ (PAG-B3-3) で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオン  $X^-$  として、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸 ( $-COOH$ ) の水素原子が離脱したアニオン ( $-COO^-$ ) である。

【0195】

以下に、(B3) 成分の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0196】

【化63】



【0197】

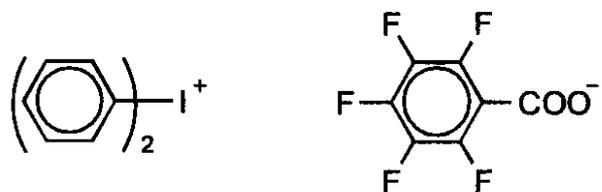
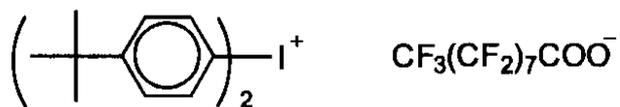
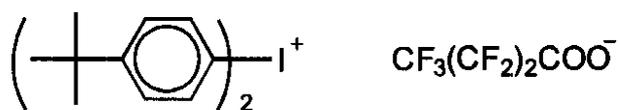
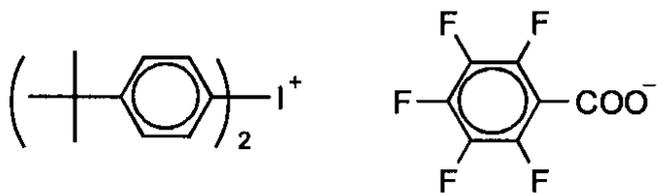
10

20

30

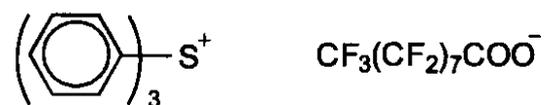
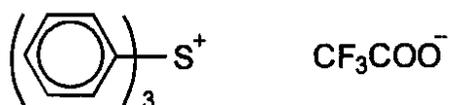
40

【化64】



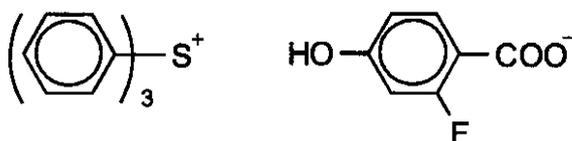
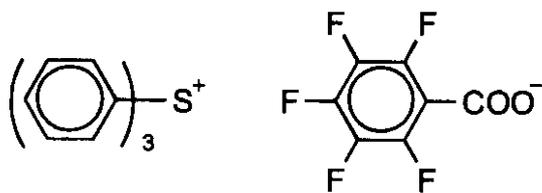
【0198】

【化65】



【0199】

【化66】



10

20

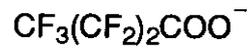
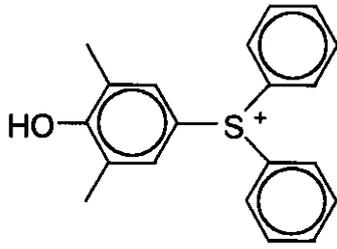
30

40

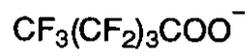
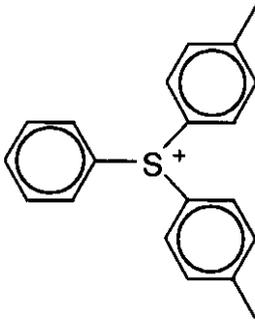
50

【 0 2 0 0 】

【 化 6 7 】

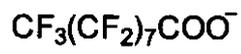
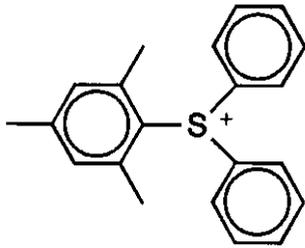


10

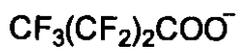
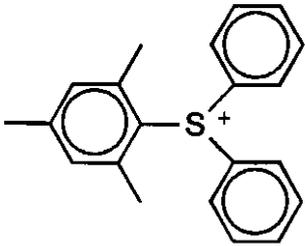


【 0 2 0 1 】

【 化 6 8 】



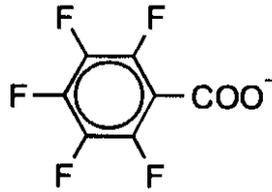
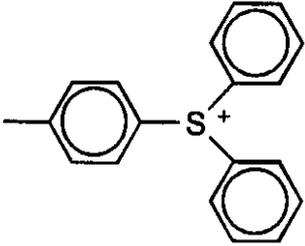
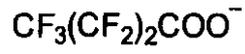
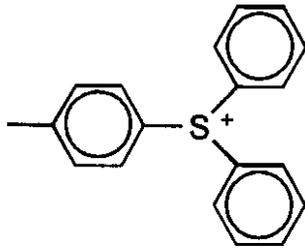
20



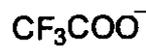
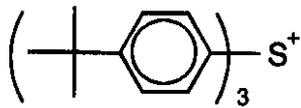
30

【 0 2 0 2 】

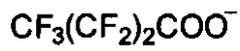
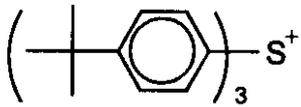
【化69】



10

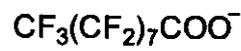
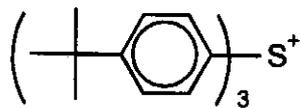
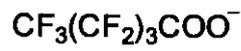
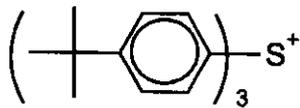


20

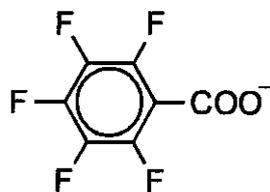
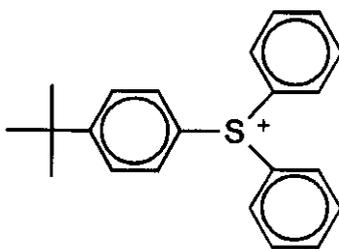
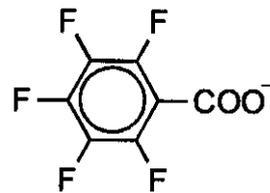
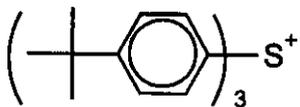


【0203】

【化70】



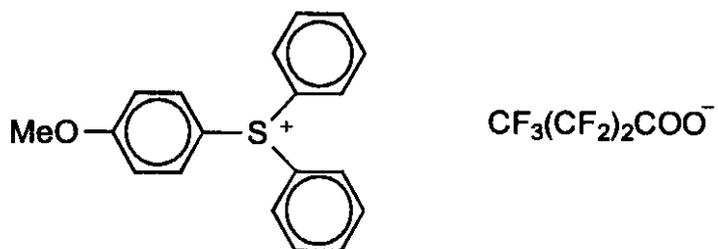
30



40

【0204】

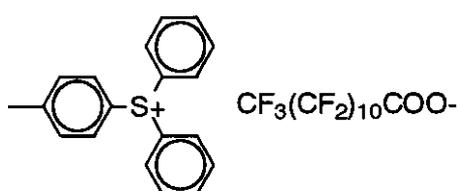
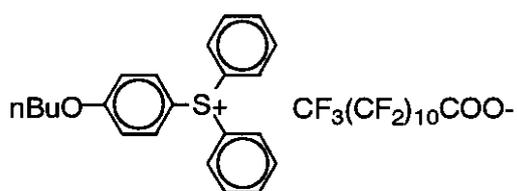
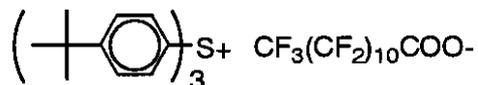
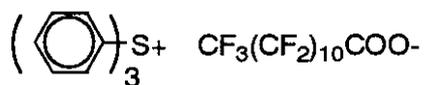
【化71】



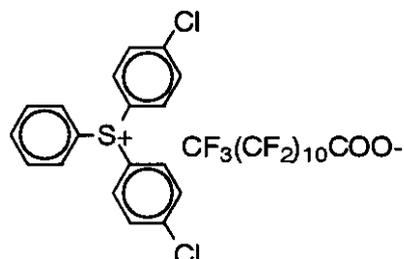
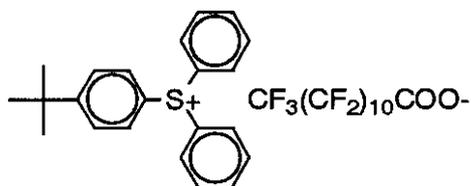
【0205】

10

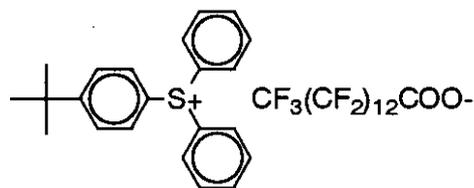
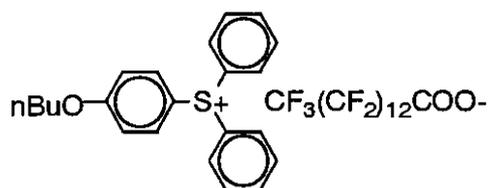
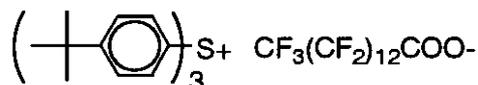
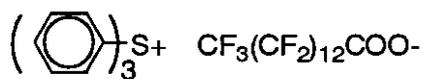
【化72】



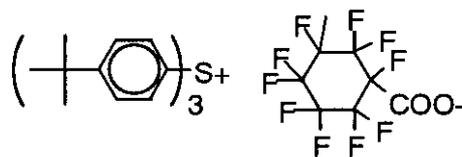
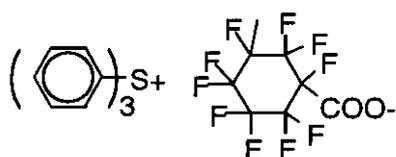
20



30

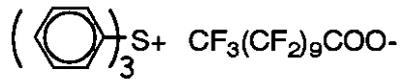
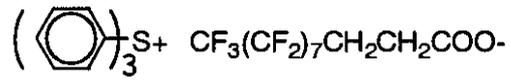


40

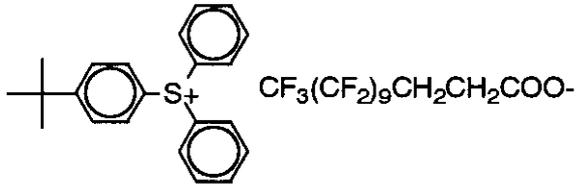
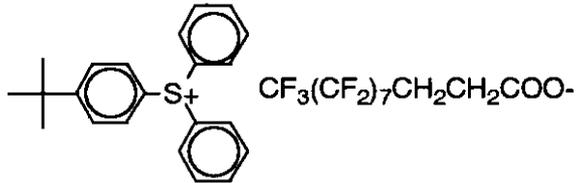


【0206】

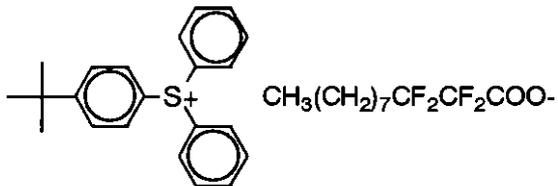
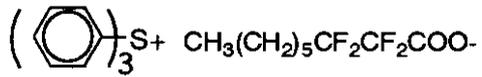
【化 7 3】



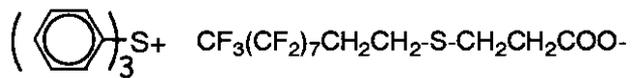
10



20

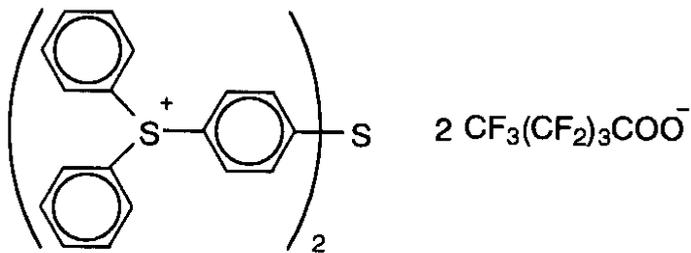
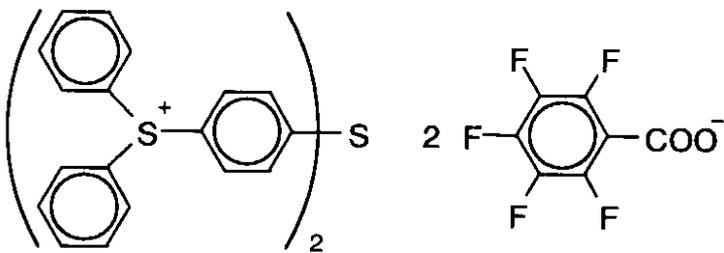
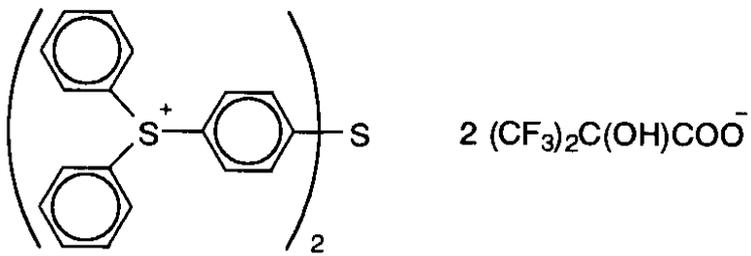
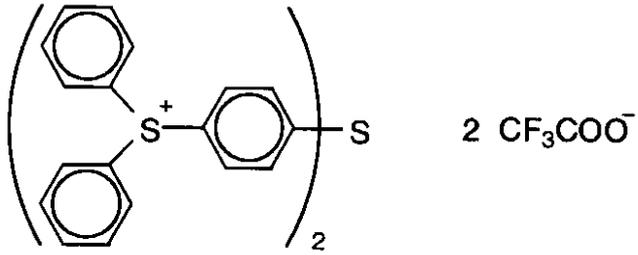


30



【 0 2 0 7 】

【化74】



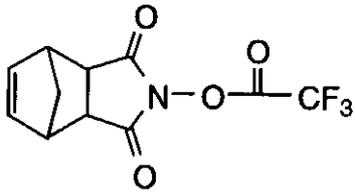
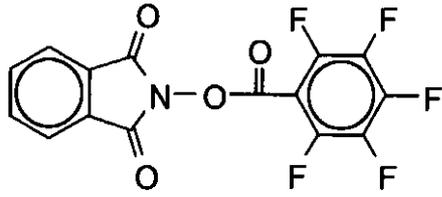
【0208】

10

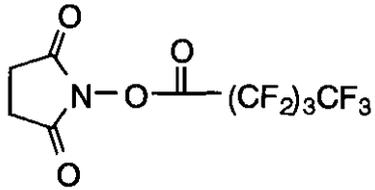
20

30

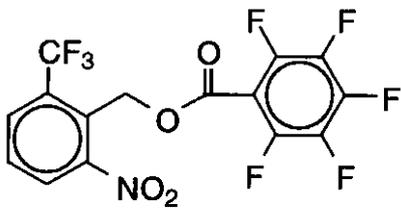
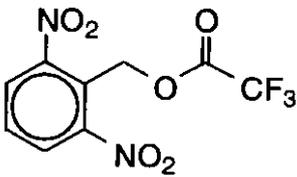
【化 7 5】



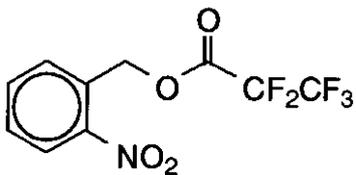
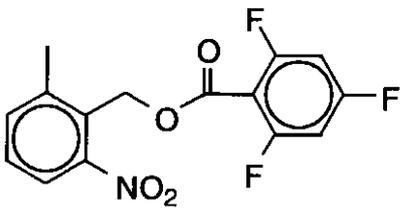
10



20



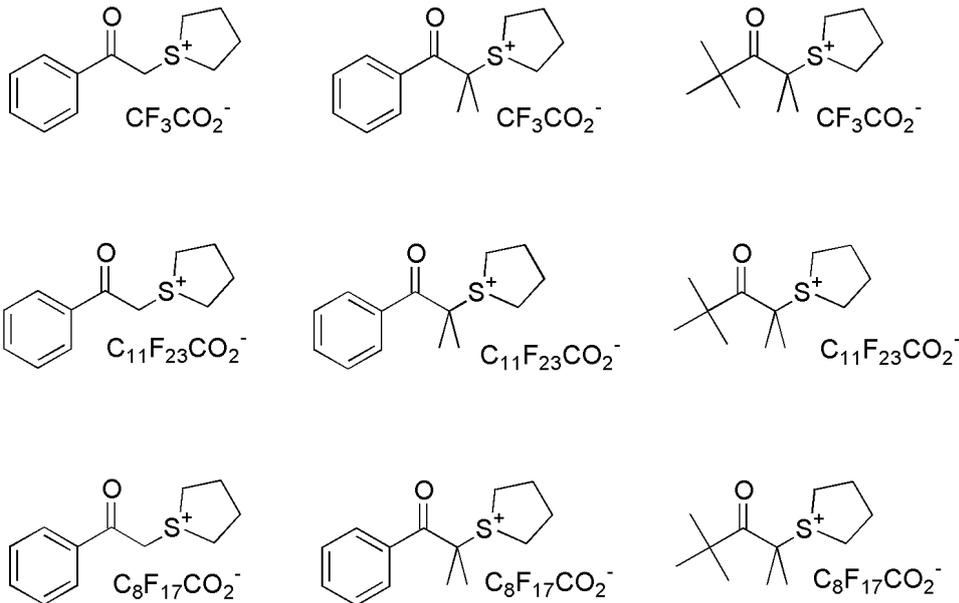
30



40

【 0 2 0 9 】

## 【化76】



10

## 【0210】

上記一般式 (PAG - B3 - 1) で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。

20

一般式 (PAG - B3 - 2)、一般式 (PAG - B3 - 3) で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸 / 五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

30

## 【0211】

アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法 (テロマー法ともいわれる) もしくはオリゴメリゼーション法 (オリゴマー法ともいわれる) により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」 (監修: 石川延男、発行: 株式会社シーエムシー、1987) の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」 (Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995) の747 - 752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である (Scheme-1に例を示した)。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

40

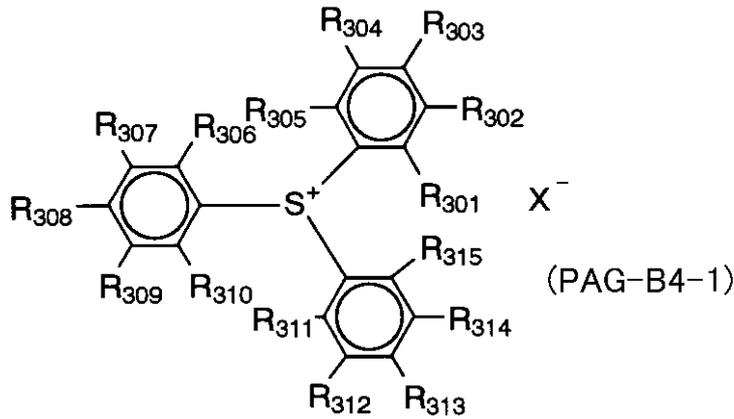
## 【0212】

(B4) 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物としては、例えば、下記一般式一般式 (PAG - B4 - 1) ~ (PAG - B4 - 5) で示される化合物を挙げることができる。

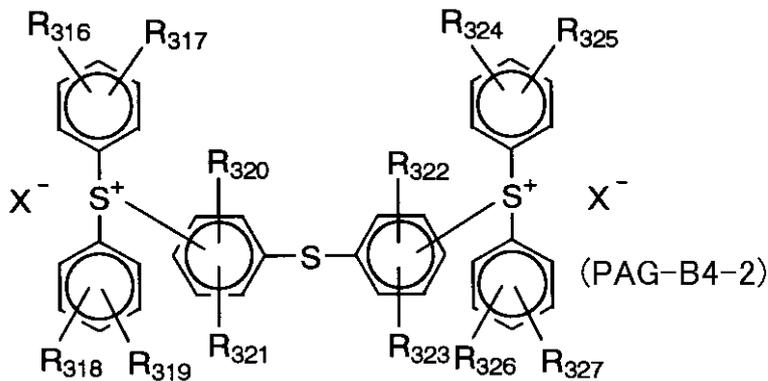
50

【 0 2 1 3 】

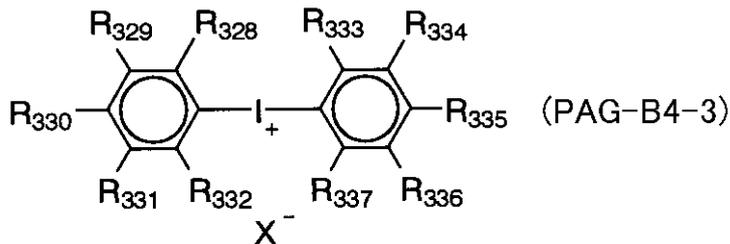
【 化 7 7 】



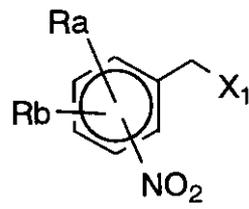
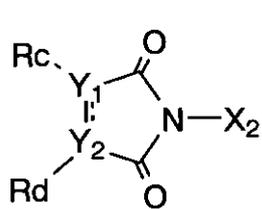
10



20



30



40

【 0 2 1 4 】

上記式において、 $R_{301} \sim R_{337}$ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または  $-S-R_0$  基を表す。 $R_0$ は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。

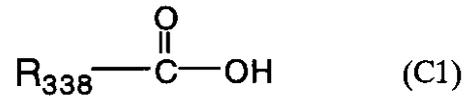
$R_a$ 、 $R_b$ は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。 $R_c$ 、 $R_d$ は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_c$ と $R_d$ とが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでもよい）を形成してもよい。 $Y_1$ 、 $Y_2$ は、炭素原子を表し、 $Y_1-Y_2$ 結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記 $X^-$ は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになっ

50

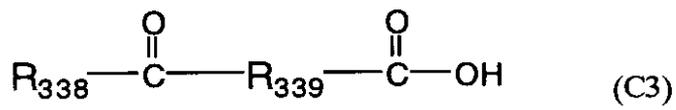
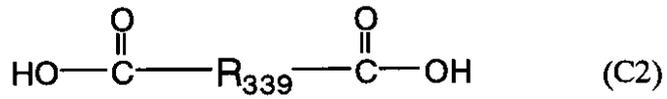
たものを表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

【0215】

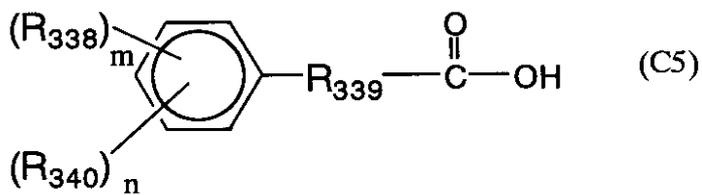
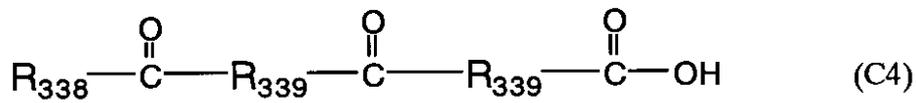
【化78】



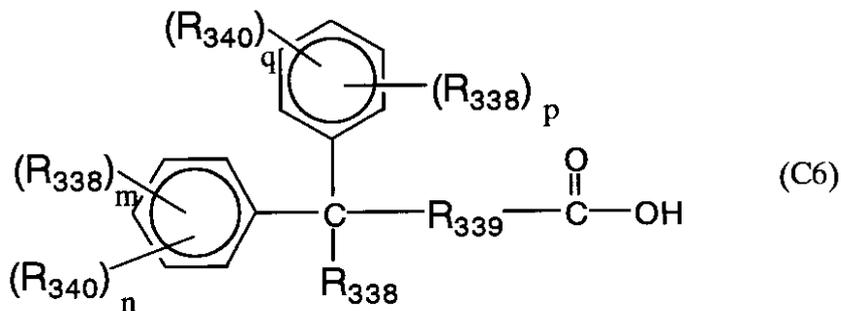
10



20



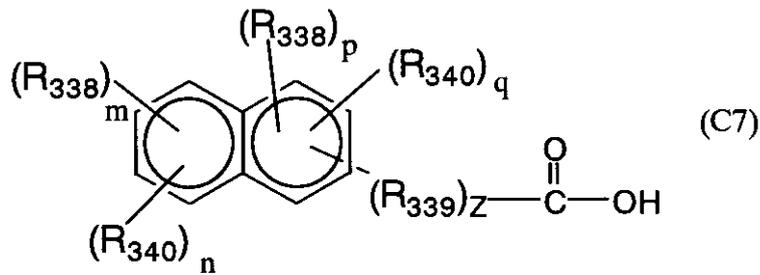
30



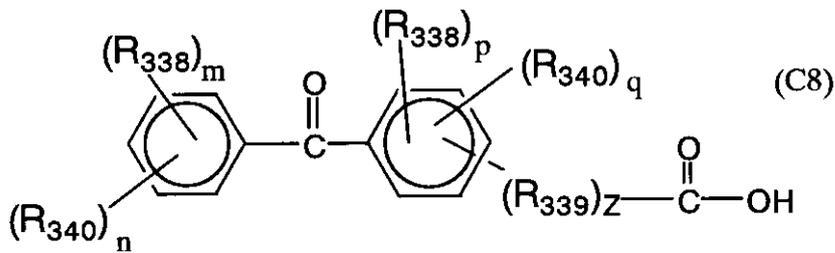
40

【0216】

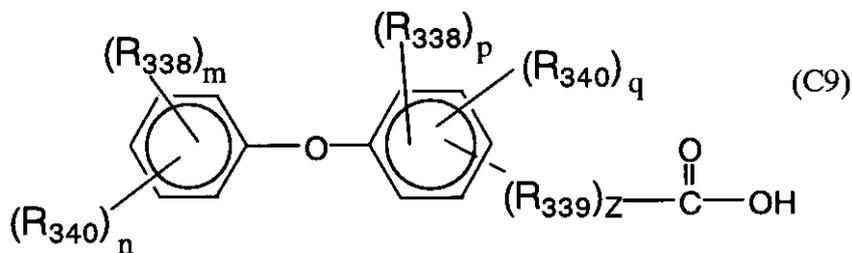
【化 7 9】



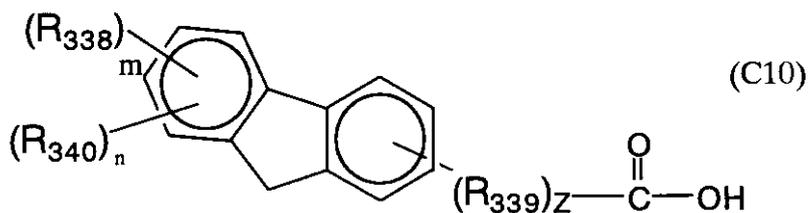
10



20



30



【 0 2 1 7 】

上記式中、 $R_{338}$ は、炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/またはヒドロキシル基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/またはヒドロキシル基で置換された基、あるいは炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

40

【 0 2 1 8 】

$R_{339}$ は、単結合あるいは、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレ

50

ン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/またはヒドロキシル基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数 2 ~ 20 のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する  $R_{338}$ 、 $R_{339}$  は相互に同一でも異なってもよい。

## 【0219】

$R_{340}$  はヒドロキシル基またはハロゲン原子を示し、複数存在する  $R_{340}$  は相互に同一でも異なってもよい。 $m$ 、 $n$ 、 $p$  および  $q$  は各々独立に、0 ~ 3 の整数で、 $m + n = 5$ 、 $p + q = 5$  である。 $z$  は 0 または 1 である。

10

## 【0220】

前記一般式 (PAG - B4 - 1) ~ (PAG - B4 - 5) における、 $R_{301}$  ~  $R_{337}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_0$  における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。

$R_{301}$  ~  $R_{337}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$  のアルコキシ基としては、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、 $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。

20

$R_{301}$  ~  $R_{337}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

$R_0$ 、 $R_c$ 、 $R_d$  のアリアル基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数 6 ~ 10 個のアリアル基、炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

## 【0221】

$R_c$  と  $R_d$  とが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキササン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

30

## 【0222】

本発明で使用される一般式 (PAG - B4 - 1) ~ (PAG - B4 - 3) で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン  $X^-$  として、上記式 (C1) ~ (C10) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシ基 (-COOH) がアニオン (-COO<sup>-</sup>) となったものを含む。

本発明で使用される一般式 (PAG - B4 - 4) ~ (PAG - B4 - 5) で表される化合物は、置換基  $X_1$ 、 $X_2$  として、上記式 (C1) ~ (C10) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシ基 (-COOH) がエステル基 (-COO-) となった置換基を含む。

40

## 【0223】

$R_{338}$  における、炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。

50

炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。

炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。

アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【 0 2 2 4 】

R<sub>3,9</sub>における、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシルン等が挙げられる。

10

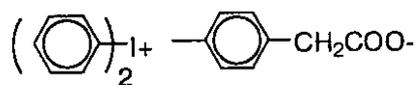
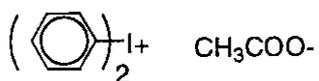
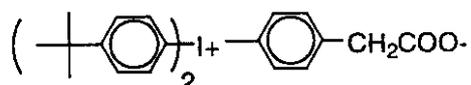
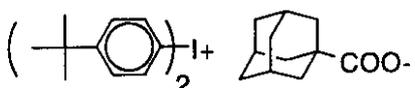
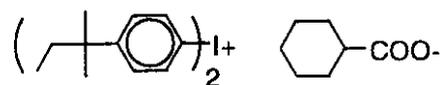
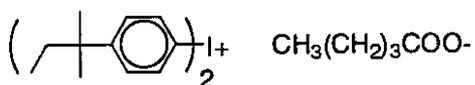
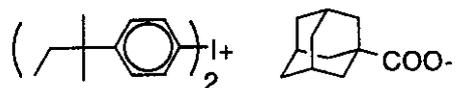
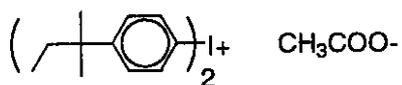
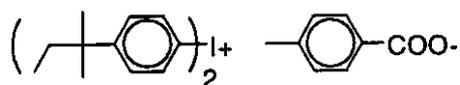
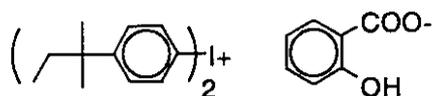
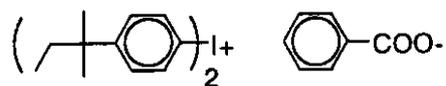
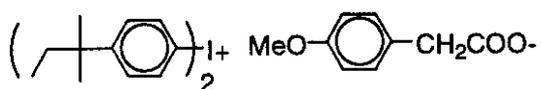
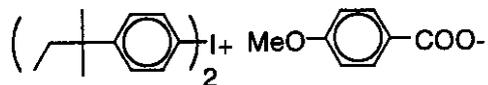
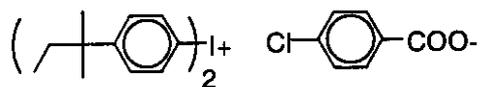
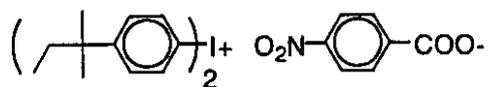
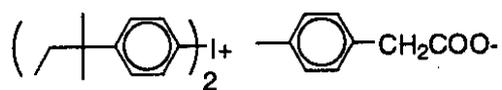
炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【 0 2 2 5 】

以下、( B 4 ) 成分の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 2 6 】

【化 8 0】



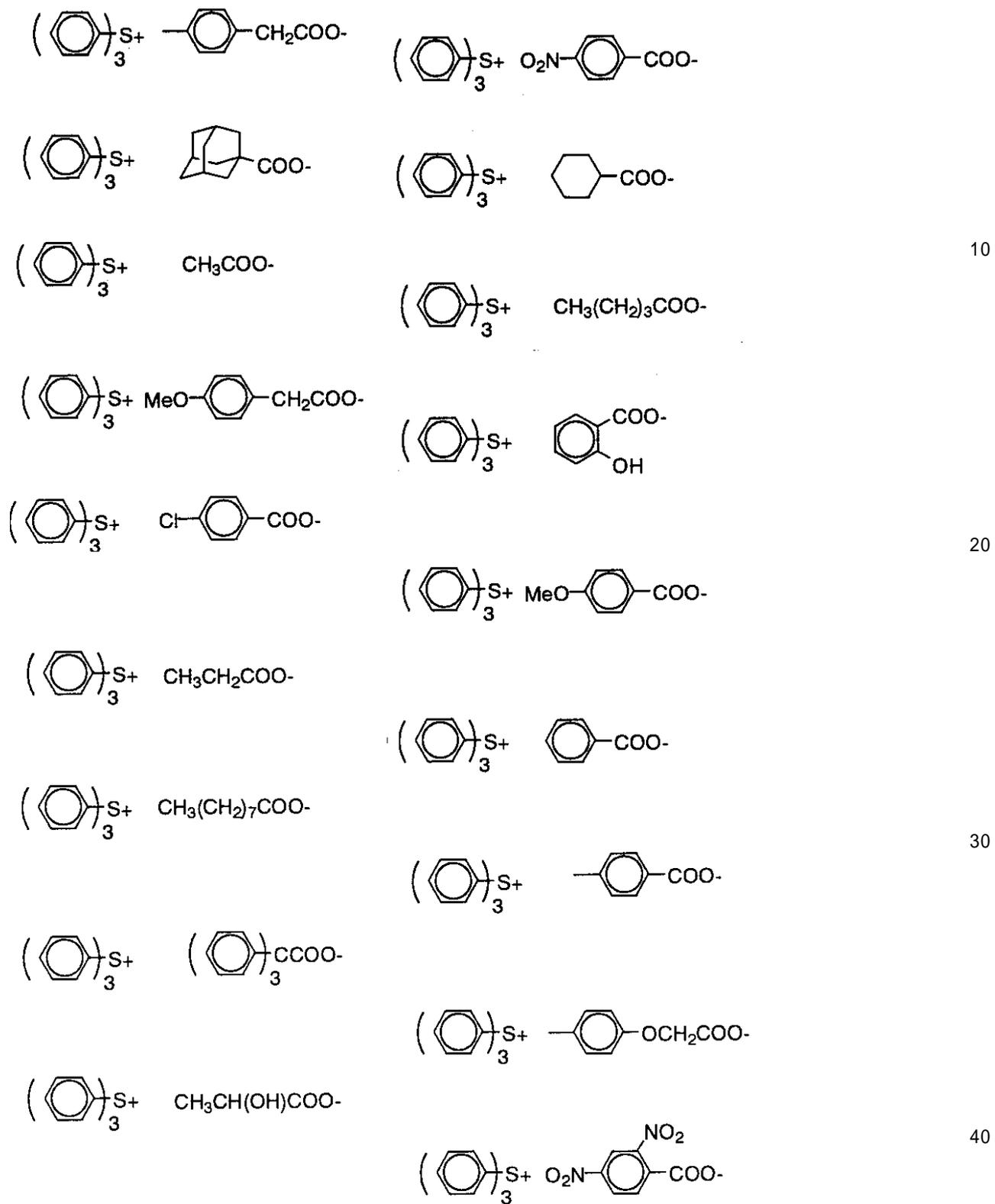
【 0 2 2 7】

10

20

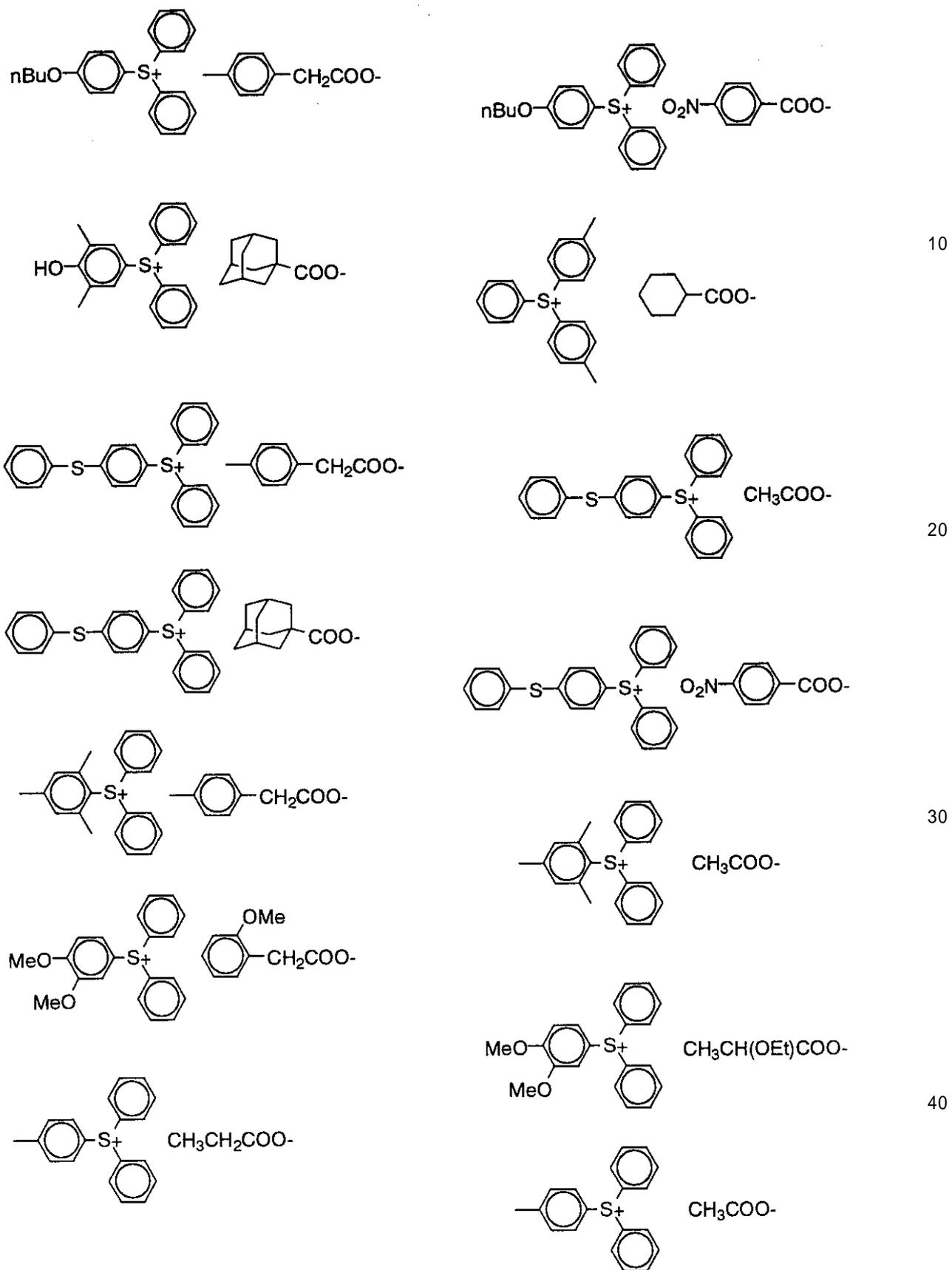
30

【化 8 1】



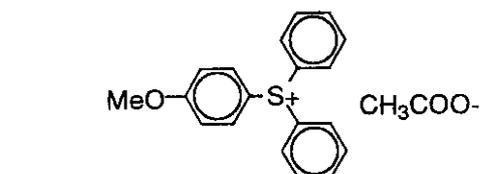
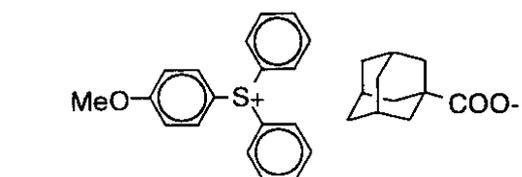
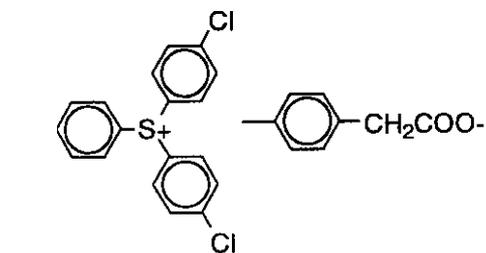
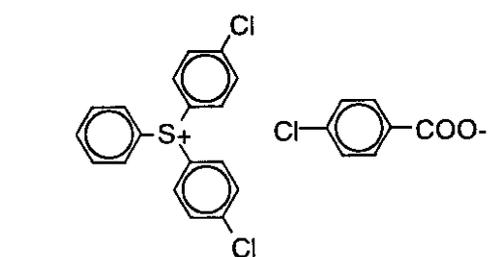
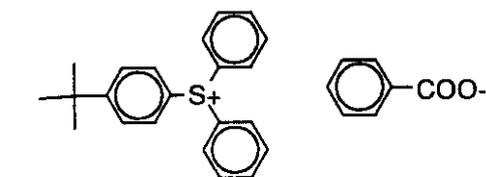
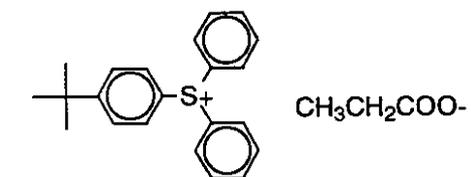
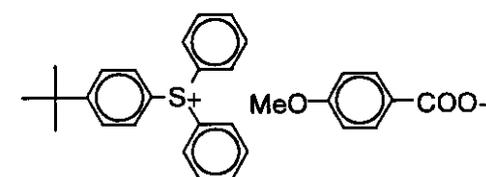
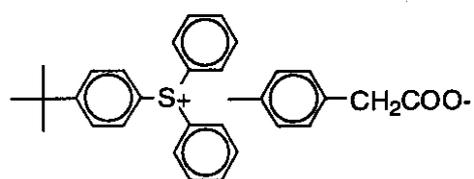
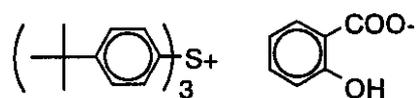
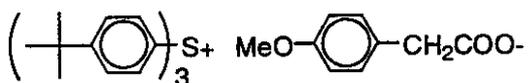
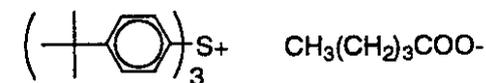
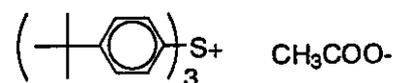
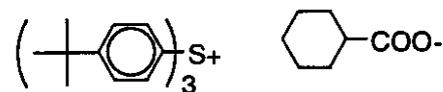
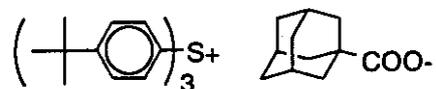
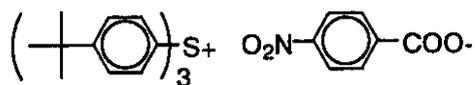
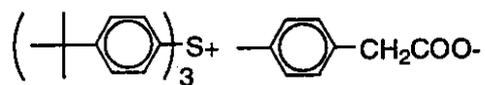
【 0 2 2 8 】

【化 8 2】



【 0 2 2 9 】

【化 8 3】



【 0 2 3 0 】

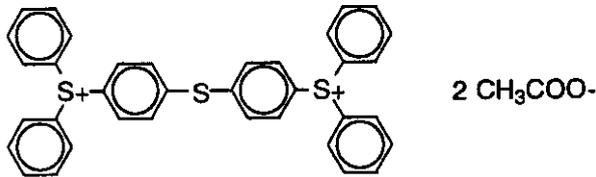
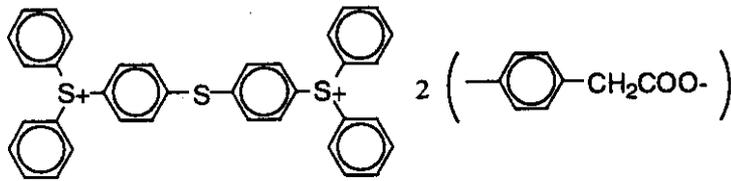
10

20

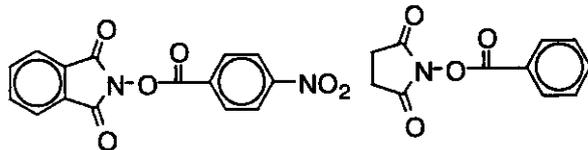
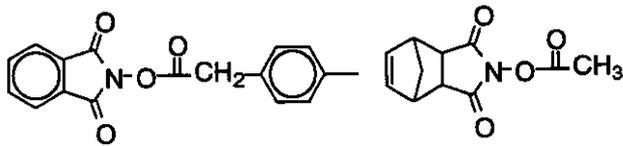
30

40

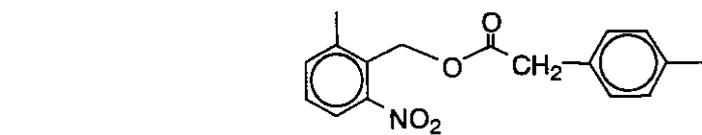
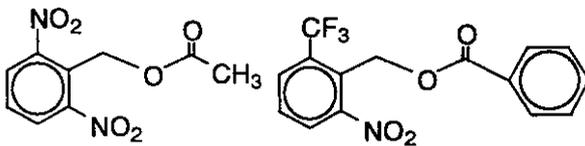
## 【化 8 4】



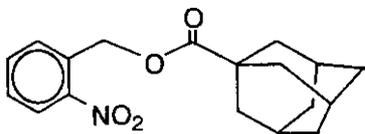
10



20



30



## 【 0 2 3 1】

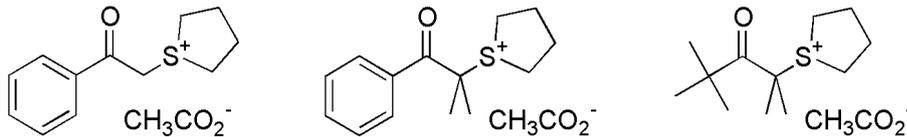
40

本発明（B4）の化合物として、上記一般式（PAG-B4-1）～（PAG-B4-5）で表される化合物のほかにも、対アニオンとしてフッ素原子を有さないカルボン酸アニオンを有しているフェナシルスルホニウム塩を用いることもできる。

以下に具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 2 3 2】

## 【化85】



## 【0233】

一般式(PAG-B4-1)~(PAG-B4-3)で表される化合物は、米国特許第3,734,928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol.10,1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J.Radiat.Curing, vol. 5(1),2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式(PAG-B4-4)~(PAG-B4-5)で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

10

## 【0234】

本発明のレジスト組成物における化合物(B)の合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5~20重量%、好ましくは0.75~15重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲である。

## 【0235】

〔3〕(C)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

20

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に(C)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記(C)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。

これらの(C)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、特開2002-277862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、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

30

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

40

## 【0236】

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)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタク

50

リレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(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)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(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)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

10

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 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、 $C_6F_{13}$ 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、 $C_8F_{17}$ 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、 $C_8F_{17}$ 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、などを挙げることができる。

20

## 【0237】

(C)界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(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0.001~1質量%である。

## 【0238】

## 〔4〕(D)酸拡散抑制剤

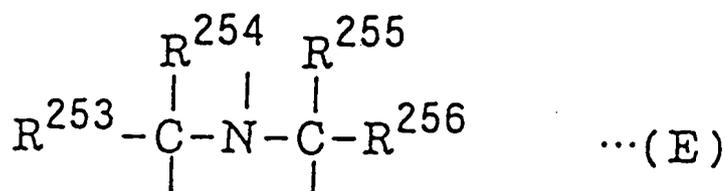
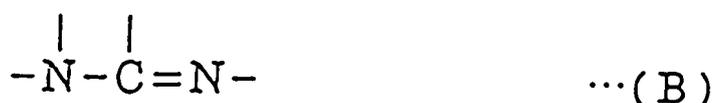
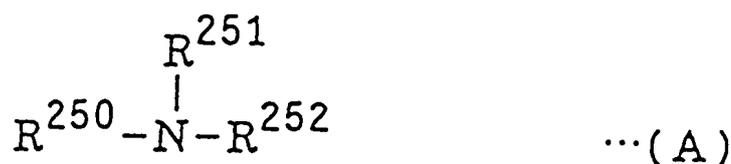
本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基性化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。

30

具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

## 【0239】

【化 8 6】



【0240】

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

上記アルキル基は無置換であっても置換基を有するものであってもよく、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基が好ましい。

$\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$  及び  $\text{R}^{256}$  は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0241】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミ

10

20

30

40

50

ノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリーロキシ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基である。

【0242】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,5-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

10

【0243】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが

20

挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0244】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比を2.5以上とすることにより、高感度となり、また、300以下とすることにより、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を小さくし、解像力を向上させることができる。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0245】

〔5〕その他の成分

〔溶剤〕

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、1-メトキシ-2-プロパノール(プロピレングリコールモノメチルエーテル)、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノールが特に好ましい。これらの溶剤は、単独あるいは混合して使用される。混合して使用する場合、1-メトキシ-2-プロパノールアセテートを含むもの、または1-メトキシ-2-プロパノールを含むものが好ましい。

30

40

【0246】

〔6〕非ポリマー型溶解抑制剤(X)

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに非ポリマー型溶解抑制剤を含有することが

50

好ましい。ここで、非ポリマー型溶解抑制剤とは、3000以下の分子量を有する化合物に少なくとも2つ以上の酸分解性基が存在し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する化合物のことである。特に、母核中にフッ素原子が置換しているのが透明性の観点から好ましい。

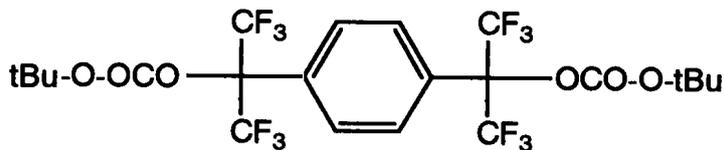
添加量は、組成物中のポリマーに対して3～50質量%が好ましく、より好ましくは5～40質量%、さらに好ましくは7～30質量%である。(X)成分を添加することにより感度、コントラストがさらに向上する。

【0247】

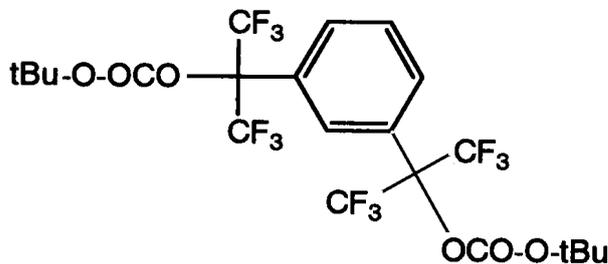
以下に、(X)成分の具体例を以下に示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0248】

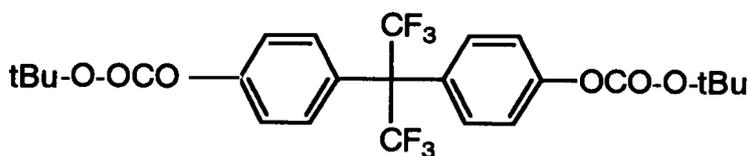
【化87】



(X-1)



(X-2)



(X-3)

【0249】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0250】

本発明のポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコ-ルアミ

10

20

30

40

50

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、コリン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、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

これらのアルカリ現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンの水溶液である。

アルカリ現像液中のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%、好ましくは0.2～15質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0、好ましくは10.5～14.5、さらに好ましくは11.0～14.0である。

【実施例】

【0251】

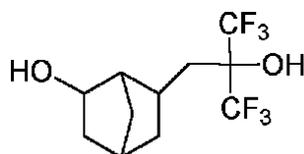
以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0252】

(1) 中間体(M-1)の合成

【0253】

【化88】



【0254】

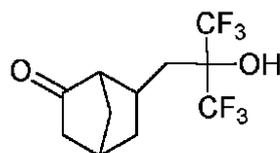
5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン154.65 g (0.564mol)をテトラヒドロフラン150 gに攪拌溶解し、冷却しながらボランテトラヒドロフラン錯体(1.0M溶液)750mlを1時間かけて滴下した。滴下後さらに2時間攪拌してから、水酸化ナトリウム水溶液(40wt%)282 gを加え、過酸化水素(30wt%水溶液)241.2 gを1時間かけて滴下した。滴下後さらに3時間攪拌した。その後HCl水溶液中で中和し、酢酸エチル600 gを加えて分液操作を行った。有機層を硫酸マグネシウム50 gを用いて脱水、溶媒を留去した後、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、中間体(M-1)を70.87 g得た(収率43%)。

【0255】

(2) 中間体(M-2)の合成

【0256】

【化89】



【0257】

ピリジニウムジクロメート(PDC)99.25 g(0.264mol)をN,N-ジメチルホルムアミド450mlに攪拌溶解し、冷却しながら中間体(M-1)70 gのN,N-ジメチルホルムアミド(300ml)溶液を1時間かけて滴下した。滴下後さらに2時間攪拌してから、酢酸エチル/水で分液操作を行い、有機層を硫酸マグネシウム70 gを用いて脱水、溶媒を留去した後、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、中間体(M-2)を46.57 g得た(収率67%)

【0258】

(3) 中間体(M-3)の合成

10

20

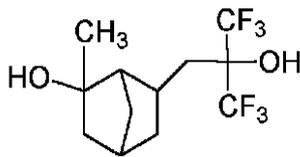
30

40

50

【 0 2 5 9 】

【 化 9 0 】



【 0 2 6 0 】

中間体 (M-2) 45 g (0.155mol) を脱水テトラヒドロフラン200mlに攪拌溶解し、冷却しながらメチルマグネシウムブロミド (1.0M テトラヒドロフラン溶液) 450mlを2時間かけて滴下した。滴下後さらに0 で4時間攪拌してから、HCl水溶液で中和し、酢酸エチル/水で分液操作を行い、有機層を硫酸マグネシウム50 gを用いて脱水、溶媒を留去した後、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、中間体 (M-3) を37.53 g得た (収率79%)。

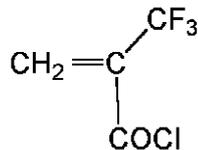
10

【 0 2 6 1 】

( 4 ) 中間体 (M-4) の合成

【 0 2 6 2 】

【 化 9 1 】



20

【 0 2 6 3 】

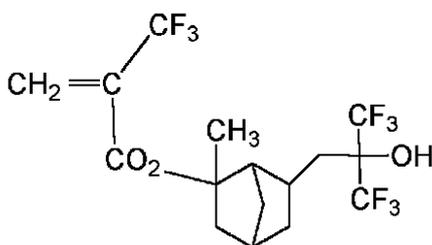
-トリフルオロメチルアクリル酸140.1 g (1.0mol) とフタル酸ジクロリド304.5 g (1.5mol) を90 に加熱して3時間攪拌した。その後140 ~ 120mmHgに減圧して蒸留を行い、50 ± 4 の留分を採取して中間体 (M-4) を107.8 g得た (収率68%)。

【 0 2 6 4 】

( 5 ) モノマー (A) の合成

【 0 2 6 5 】

【 化 9 2 】



30

【 0 2 6 6 】

中間体35 g (0.114mol)、ピリジン9.94 g (0.126mol) を脱水テトラヒドロフラン150mlに溶解させ、冷却しながら中間体 (M-4) 19.92 g (0.126mol) の脱水テトラヒドロフラン70mlを1時間かけて滴下した。滴下後さらに0 で3時間攪拌してから、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチル/水で分液操作を行い、有機層を硫酸マグネシウム15 gを用いて脱水、溶媒を留去した後、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、モノマー (A) を31.8 g得た (収率65%)。

40

【 0 2 6 7 】

( 6 ) 樹脂 (A-1) の合成

モノマー (A) 25.70 g (0.06mol) と5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン10.97 g (0.04mol) を反応容器に仕込み、反応系中を窒素置換した後、重合開始剤V-65 (和光純薬工業製) を0.248 g (0.001mol) を添加

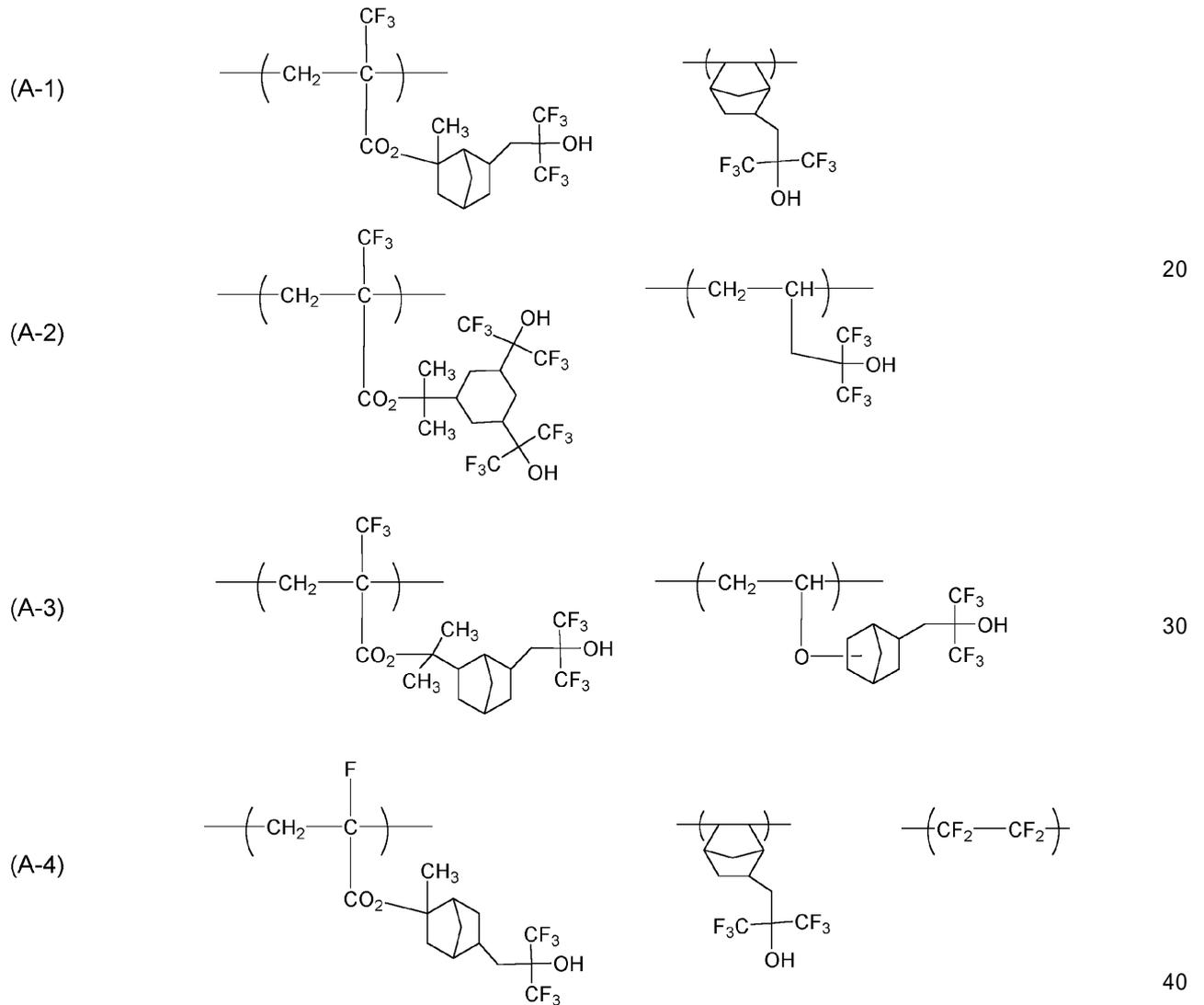
50

し、反応系中に窒素を流しながら65 で加熱攪拌した。その2時間後、4時間後、6時間後、8時間後にV-65をそれぞれ0.248 g ずつ添加し、合計20時間加熱攪拌を行った。その後室温まで冷却し、反応溶液をヘキサン 2 L中に滴下した。ろ過により粉体を取り出して50 で減圧乾燥し、15.77gの粉体を得た（収率43%）。得られた粉体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による重量平均分子量は13800、分散度は1.47であった。また、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>19</sup>F-NMR解析によるモノマー(A) / 5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの組成比は62 / 38であった。

加えるモノマーを変更する以外は同様の方法で、樹脂(A-2)～(A-14)及び比較樹脂(1)を得た。

【0268】

【化93】



【0269】

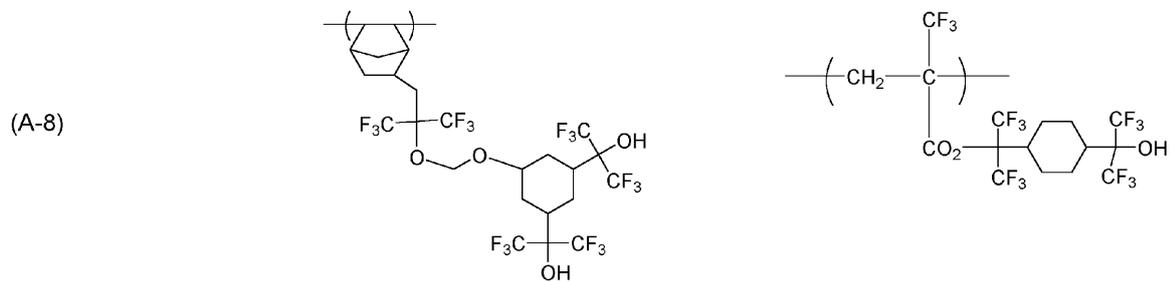
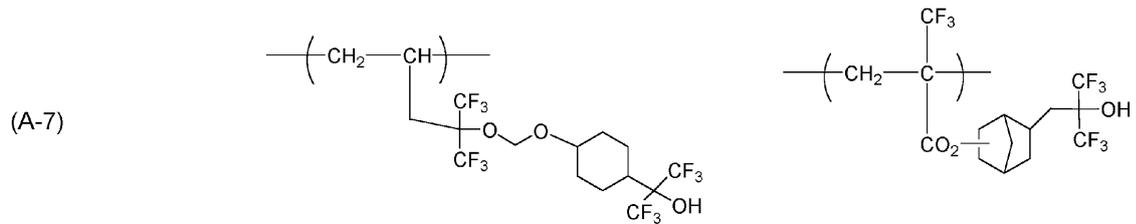
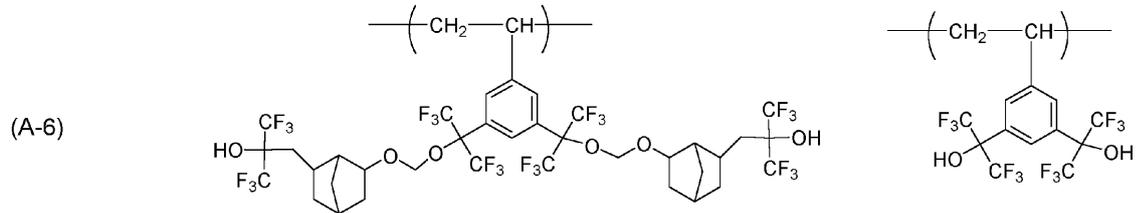
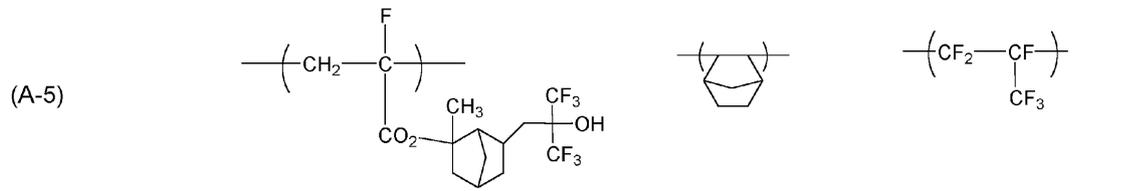
10

20

30

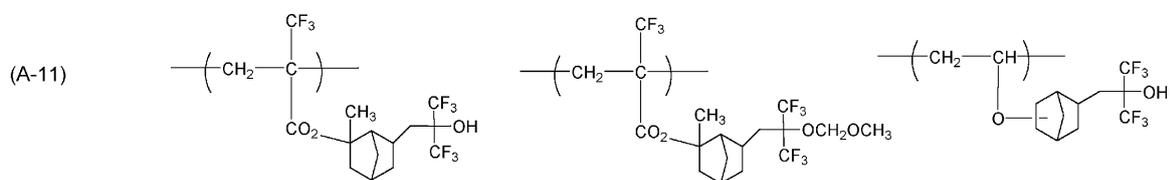
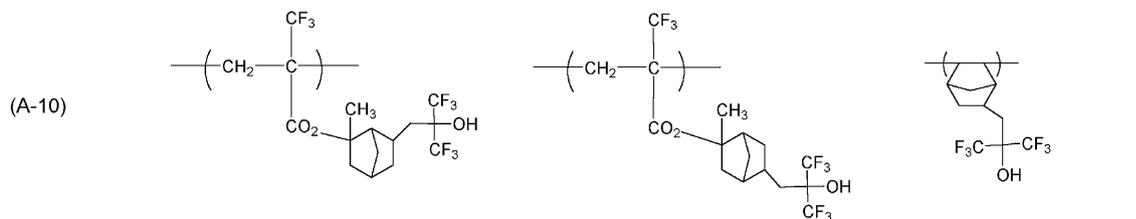
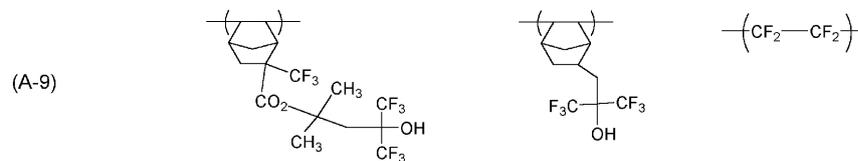
40

## 【化94】



## 【0270】

## 【化95】



## 【0271】

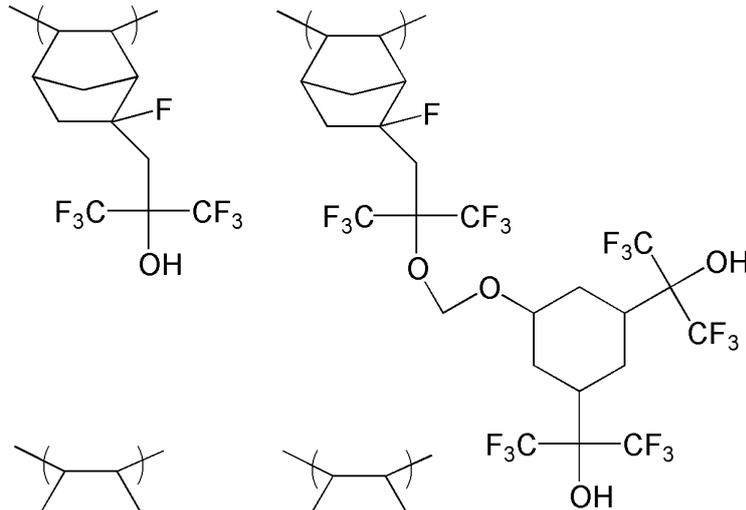
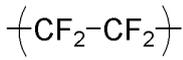
10

20

30

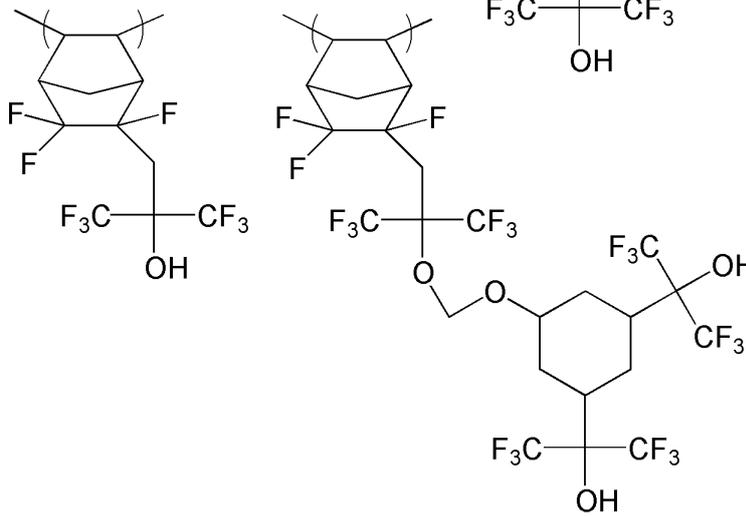
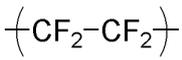
40

【化96】



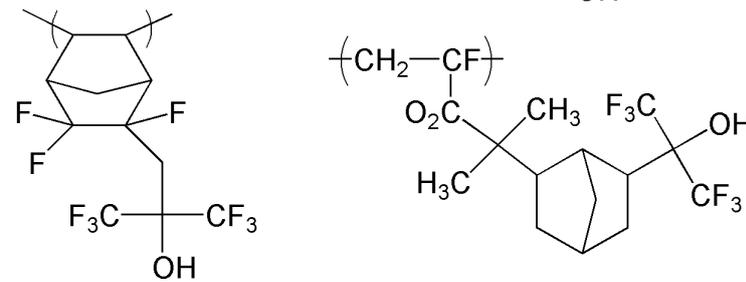
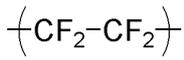
(A-12)

10



(A-13)

20



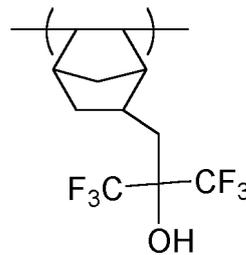
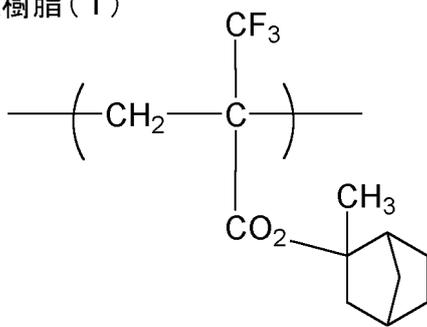
(A-14)

30

【0272】

【化97】

比較樹脂(1)



40

【0273】

【表 1】  
表 1

	モノマー組成比 (構造式左から)			分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
	1 番目	2 番目	3 番目		
樹脂(A-1)	62	38	-	13,800	1.47
樹脂(A-2)	59	41	-	10,500	1.54
樹脂(A-3)	55	45	-	12,500	1.68
樹脂(A-4)	38	45	17	8,900	1.45
樹脂(A-5)	31	43	26	10,200	1.59
樹脂(A-6)	43	57	-	21,000	1.40
樹脂(A-7)	41	59	-	15,100	1.43
樹脂(A-8)	42	58	-	11,000	1.52
樹脂(A-9)	33	37	30	8,500	1.44
樹脂(A-10)	49	12	40	12,000	1.50
樹脂(A-11)	33	32	45	16,300	1.55
樹脂(A-12)	48	22	30	8,600	1.40
樹脂(A-13)	51	20	29	9,500	1.38
樹脂(A-14)	30	40	30	10,500	1.41
比較樹脂(1)	58	42	-	9,200	1.41

10

20

## 【 0 2 7 4 】

## 〔レジスト液調製〕

下記表 2 に示す(A)樹脂：1 . 2 g、酸発生剤 - 1 : 0.12mmol、酸発生剤 - 2 : 8 μmol、(C)界面活性剤：樹脂溶液に対し 1 0 0 p p m、(D)塩基性化合物：酸発生剤(B-b)を添加していない場合は 10 μmol、酸発生剤(B-b)を添加している場合は樹脂溶液に対し 1 μmol、(X)非ポリマー型溶解抑止剤：0 . 2 4 g を溶剤 1 9 . 6 g に溶解したポリマー溶液を 0 . 1 μm のテフロンフィルターで濾過しポジ型レジスト液を調製した。

30

## 【 0 2 7 5 】

## 〔露光評価〕

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピンコータを利用して反射防止膜 (DUV42-6 BrewerScience. Inc. 製) を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、1 2 0 9 0 秒間加熱乾燥を行い、膜厚 0 . 1 μm のポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、F 2 レーザーマイクロステッパ - を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに 1 3 0 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。更に 2 . 3 8 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で 2 3 にて 6 0 秒間現像し、3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを下記の方法でレジスト性能を評価した。結果を表 2 に示す。

40

## 【 0 2 7 6 】

## 〔現像欠陥数〕

ケーエルエー・テンコール (株) 製 K L A - 2 1 1 2 機を用いて、上記のとおりパターン形成した 6 インチウエハー全面における現像欠陥の個数を測定し、得られた一次データ値を現像欠陥数とした。

## 〔現像残渣 (スカム) の評価〕

測長 S E M ( (株) 日立製作所製 S - 9 2 2 0 ) を用いて上記ウエハーにおけるマスク線幅 0 . 1 0 μm のライン : スペース = 1 : 1 パターン部分を観察し、現像残渣の残り具

50

合を評価し、残渣が観察されなかったものをとし、多少観察されたものをとし、かなりの量観察されたものを×とした。

〔DOF（デフォーカスラチチュード）評価〕

測長走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いて上記ウェハーにおける0.20μmのライン：スペース=1：1パターンを再現する露光量において、0.20μmのラインパターンを再現可能なフォーカスの幅（μm）をデフォーカスラチチュード（DOF）として観察した。

【0277】

【表2】

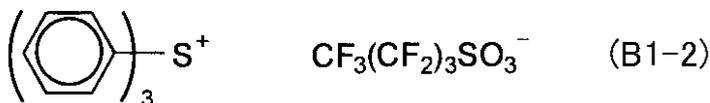
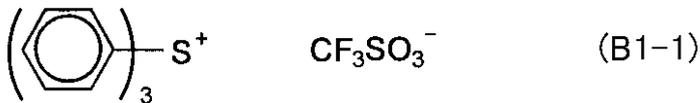
表2

	樹脂(A)	酸発生剤-1	酸発生剤-2	溶剤 (質量比)	(C) 界面 活性剤	(D) 塩基性 化合物	(X) 溶解 阻止剤	現像 欠陥数	スカム	DOF (μm)
実験例1	A-1	B1-2	B3-2	S2	D-1	—	—	40	○	0.8
実験例2	A-2	B1-4	B3-1	S-2/S-3 (80/20)	D-2	—	—	30	○	0.8
実験例3	A-3	B1-2	B4-1	S2	D-2	—	—	40	○	0.8
実験例4	A-4	B1-2	B4-4	S-2/S-1 (80/20)	D-1	N-2	—	50	○	0.8
実験例5	A-5	B1-1	B4-2	S2	D-2	N-3	X-1	40	○	0.8
実験例6	A-6	B2-2	B4-3	S2	D-2	—	X-2	40	○	0.9
実験例7	A-7	B2-1	B4-4	S2	D-2	—	—	20	○	0.8
実験例8	A-8	B2-3	B4-1	S2	D-1	—	—	40	○	0.8
実験例9	A-9	B1-3	B3-2	S-2/S-3 (80/20)	D-1	N-2	X-3	50	○	0.7
実験例10	A-10	B1-2	B3-3	S2	D-1	—	—	20	○	0.8
実験例11	A-11	B1-2	B4-1	S2	D-2	—	—	50	○	0.8
実験例12	A-12	B1-2	B4-4	S-2	D-1	—	—	37	○	0.8
実験例13	A-13	B2-3	B3-2	S-2/S-1 (80/20)	D-1	N-2	—	31	○	0.8
実験例14	A-14	B1-3	B3-1	S2	D-2	—	—	36	○	0.8
比較実験例1	比較樹脂 (1)	B1-2	—	S2	D-1	N-2	—	16000	×	0.2
比較実験例2	比較樹脂 (1)	B1-2	B4-1	S2	D-1	N-2	—	15500	×	0.2
比較実験例5	A-3	B1-2	—	S2	D-2	N-1	—	250	△	0.4
比較実験例6	A-4	B1-2	—	S-2/S-1 (80/20)	D-1	N-2	—	300	△	0.5
比較実験例9	A-7	B2-1	—	S2	D-2	N-2	—	450	△	0.4
比較実験例10	A-8	B2-3	—	S2	D-1	N-3	—	400	△	0.4

【0278】

表2中の酸発生剤の各略号は、下記のものを表す。

【化98】



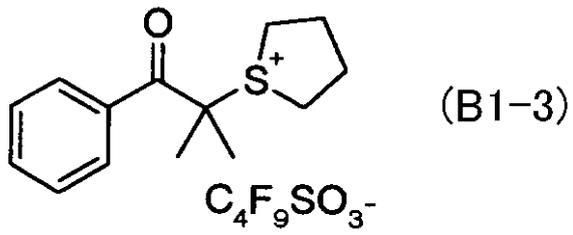
10

20

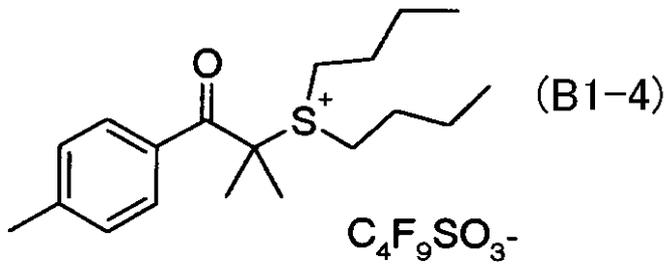
30

40

【化 9 9】



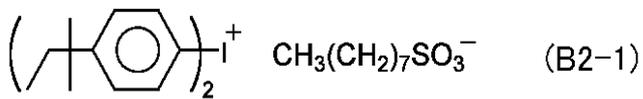
10



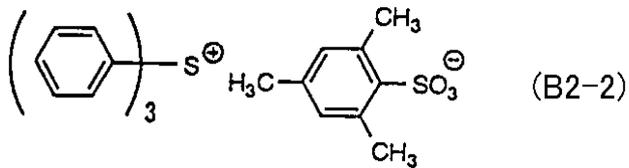
20

【 0 2 7 9】

【化 1 0 0】

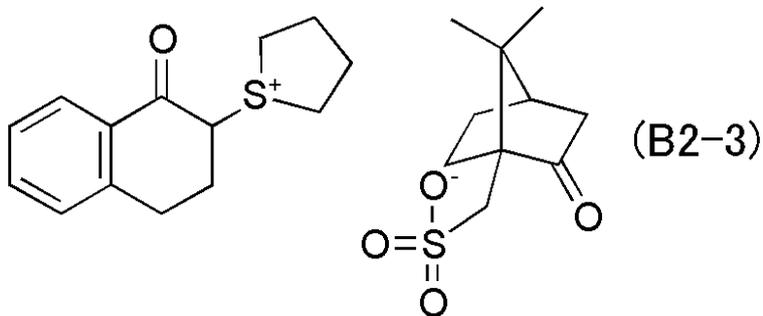


【化 1 0 1】



30

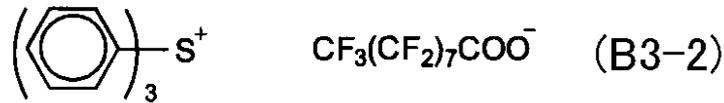
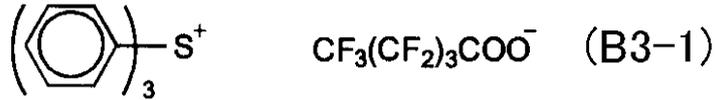
【化 1 0 2】



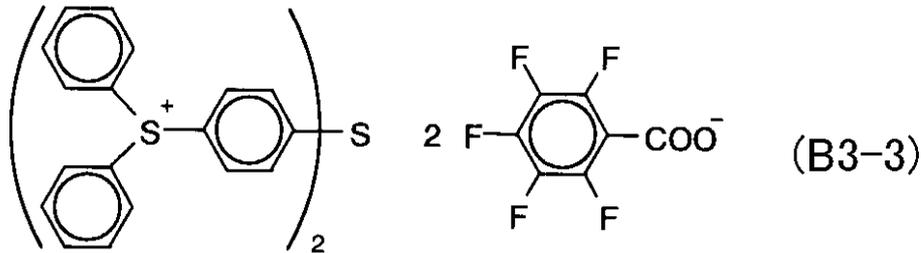
40

【 0 2 8 0】

【化103】



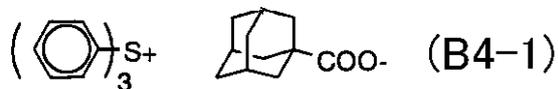
【化104】



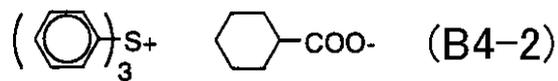
10

【0281】

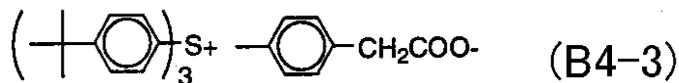
【化105】



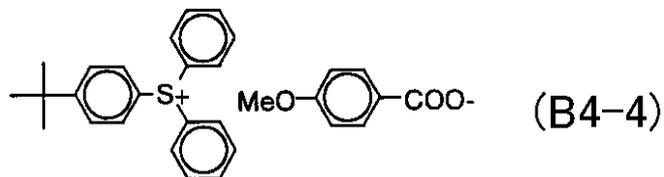
20



【化106】



30



【0282】

表2中のその他の各略号は、下記のものを表す。

D-1: メガファック F176 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素系)

40

D-2: メガファック R08 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素及びシリコン系)

S-1: 乳酸メチル

S-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-3: プロピレングリコールモノメチルエーテル

N-1: ヘキサメチレンテトラミン

N-2: 1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]-5-ノン

N-3: 1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

【0283】

表2より本発明の組成物は、現像欠陥、スカムが低減されており、広いデフォーカスラ

50

チチュードを有していることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0284】

本発明のポジ型レジスト組成物は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いることができる。特に、200nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成できる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 2 5 9 0 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 1 0 7 7 0 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 0 1 5 3 0 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 4 9 4 6 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 4 1 9 6 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8