

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5081560号  
(P5081560)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

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

請求項の数 12 (全 117 頁)

(21) 出願番号	特願2007-256780 (P2007-256780)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成19年9月28日(2007.9.28)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2009-86354 (P2009-86354A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成21年4月23日(2009.4.23)	(74) 代理人	100177105 弁理士 木村 伸也
審査請求日	平成22年2月17日(2010.2.17)	(72) 発明者	平野 修史 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	杉山 真一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

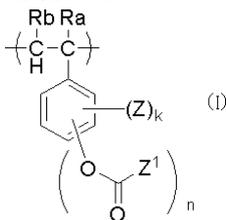
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物およびこれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一般式(I)で表される繰り返し単位および一般式(A2')で表される繰り返し単位を含有する、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樹脂、および(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を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



式(I)中、

R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

Z は、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシ

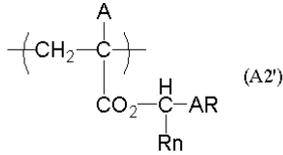
ル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

Z<sup>1</sup>は、任意の置換基を表す。

kは0～4の整数、nは1～5の整数であり、1 ≤ k + n ≤ 5である。

kが2～4の時、複数のZは、同じでも異なっても良く、nが2～5の時、複数のZ<sup>1</sup>はそれぞれ同じでも異なっても良い。

【化2】



10

一般式(A2')中、

ARは、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環を示す。

Rnは、アルキル基またはアリアル基を示す。

ARとRnは互いに結合して環を形成してもよい。

Aは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルキルオキシカルボニル基を示す。

【請求項2】

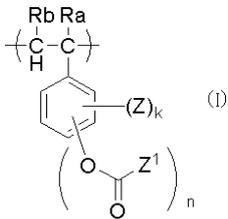
20

前記一般式(I)で表される繰り返し単位において、Z<sup>1</sup>がベンゼン環を1個以上有し、かつ248nmに少なくとも吸収を有する基を含有する基であ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】

(A)一般式(I)で表される繰り返し単位および一般式(A2)で表される繰り返し単位を含有する、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樹脂、および(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を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化3】



30

式(I)中、

Ra及びRbは、各々独立して、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリアル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

40

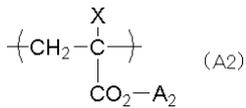
Zは、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

Z<sup>1</sup>は、共役性置換基を更に有するベンゼン環を1個以上有し、かつ248nmに少なくとも吸収を有する基を含有する基を表す。

kは0～4の整数、nは1～5の整数であり、1 ≤ k + n ≤ 5である。

kが2～4の時、複数のZは、同じでも異なっても良く、nが2～5の時、複数のZ<sup>1</sup>はそれぞれ同じでも異なっても良い。

## 【化 4】



式 (A 2) 中、

X は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

A<sub>2</sub> は、酸の作用により分解する基を含む基を表す。

10

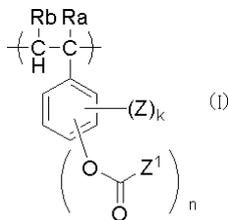
## 【請求項 4】

前記共役性置換基が、前記ベンゼン環と共役している - C ( = O ) - である、請求項 3 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 5】

( A ) 一般式 ( I ) で表される繰り返し単位および一般式 ( A 2 ) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、および ( 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を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化 5】



20

式 ( I ) 中、

R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

30

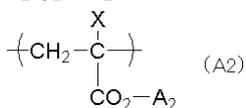
Z は、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

Z<sup>1</sup> は、ベンゼン環を 3 個以上有し、かつ 248 nm に少なくとも吸収を有する基を含有する基を表す。

k は 0 ~ 4 の整数、n は 1 ~ 5 の整数であり、1 ≤ k + n ≤ 5 である。

k が 2 ~ 4 の時、複数の Z は、同じでも異なっていても良く、n が 2 ~ 5 の時、複数の Z<sup>1</sup> はそれぞれ同じでも異なっていても良い。

## 【化 6】



40

式 ( A 2 ) 中、

X は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

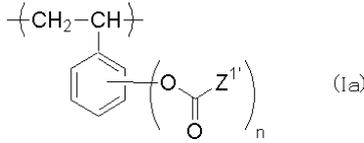
A<sub>2</sub> は、酸の作用により分解する基を含む基を表す。

## 【請求項 6】

50

一般式 ( I ) で表される繰り返し単位が、式 ( I a ) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 7】



式 ( I a ) 中、

$\text{Z}^{1'}$  は、前記  $\text{Z}^1$  と同義である。

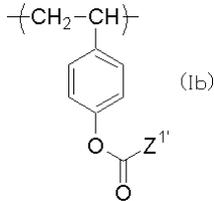
$n$  は 1 ~ 5 の整数である。

$n$  が 2 ~ 5 の時、複数の  $\text{Z}^{1'}$  は、同じでも異なっても良い。

## 【請求項 7】

一般式 ( I ) で表される繰り返し単位が、式 ( I b ) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 8】

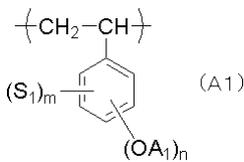


$\text{Z}^{1'}$  は、前記  $\text{Z}^1$  と同義である。

## 【請求項 8】

樹脂 ( A ) が、さらに、一般式 ( A 1 ) で表される繰り返し単位を少なくとも 1 種含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 9】



一般式 ( A 1 ) において、

$n$  は 0 ~ 5 の整数を示す。  $m$  は 0 ~ 5 の整数を示す。但し  $m + n = 5$  である。

$\text{A}_1$  は、水素原子、または、酸の作用により分解する基を含む基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

$\text{S}_1$  は、任意の置換基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

## 【請求項 9】

( 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がオキシムスルホネートまたはジアゾジスルホンであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 10】

プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物により形成されたレジスト膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インプランテーション用レジスト、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に好適に用いることができるポジ型レジスト組成物に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

光酸発生剤と酸分解性基で保護された樹脂からなる初期の化学増幅型ポジレジスト組成物は、例えば特許文献 1（米国特許第 4 4 9 1 6 2 8 号明細書）等が開示されている。この化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

## 【0003】

酸分解性基で保護された樹脂を含有するポジ型レジスト組成物はこれまでに各種知られており、例えば特許文献 2（特開平 5 - 2 4 9 6 8 2 号公報）には、アルコキシ（アセタール）基にて保護されたポリヒドロキシスチレン樹脂を用いたレジスト組成物が、特許文献 3（特開平 9 - 2 1 1 8 6 6 号公報）には、異なる 2 種の酸分解基で保護されたポリヒドロキシスチレン樹脂を用いたレジスト組成物が、特許文献 4（特開 2 0 0 0 - 3 5 2 8 2 2 号公報）には、連結基を介し末端にヘテロ環基を有するアセタール基により保護された樹脂を用いたレジスト組成物が、特許文献 5（特開 2 0 0 2 - 4 9 1 5 6 号公報）には、異なる 2 種のアセタール基で保護されたポリヒドロキシスチレン樹脂を用いたレジスト組成物が、特許文献 6（特開 2 0 0 4 - 2 4 6 3 2 6 号公報）には、2 4 8 nm に少なくとも吸収を有する基（ヘテロ環）を含有する酸分解基で保護されたポリヒドロキシスチレン樹脂を用いたレジスト組成物が、特許文献 7（特許第 3 5 4 6 6 8 7 号）には、透過率を低下させることができる構造単位とアセタール基で保護されたヒドロキシスチレンである構造単位を有する樹脂を用いたレジスト組成物が開示されている。

20

30

## 【0004】

しかしながら、一般的なポジ型レジスト組成物は、イオン注入などインプランテーション用としてパターンを形成する場合のように、反射防止膜を使用せず、高反射基板をそのまま用いた場合には、強い定在波が生じるため、その改良が望まれていた。また、感度、解像性においても改良が望まれていた。

【特許文献 1】米国特許第 4 4 9 1 6 2 8 号明細書

【特許文献 2】特開平 5 - 2 4 9 6 8 2 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 2 1 1 8 6 6 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 3 5 2 8 2 2 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 2 - 4 9 1 5 6 号公報

40

【特許文献 6】特開 2 0 0 4 - 2 4 6 3 2 6 号公報

【特許文献 7】特許第 3 5 4 6 6 8 7 号

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、反射防止膜を用いず、高反射基板をそのまま用いたとしても、定在波の発生が抑制され、矩形なプロファイルが得られ、かつ高感度、高解像性の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

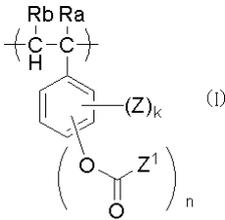
50

本発明者は、鋭意検討した結果、本発明の課題は、下記の構成によって達成された。

〔 1 〕

( A ) 一般式 ( I ) で表される繰り返し単位および一般式 ( A 2 ' ) で表される繰り返し単位を含有する、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樹脂、および ( 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を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



10

式 ( I ) 中、

R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

Z は、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

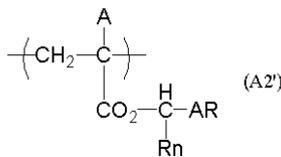
20

Z<sup>1</sup> は、任意の置換基を表す。

k は 0 ~ 4 の整数、n は 1 ~ 5 の整数であり、1 ≤ k + n ≤ 5 である。

k が 2 ~ 4 の時、複数の Z は、同じでも異なっても良く、n が 2 ~ 5 の時、複数の Z<sup>1</sup> はそれぞれ同じでも異なっても良い。

【化 2】



30

一般式 ( A 2 ' ) 中、

A R は、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環を示す。

R n は、アルキル基またはアリール基を示す。

A R と R n は互いに結合して環を形成してもよい。

A は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルキルオキシカルボニル基を示す。

〔 2 〕

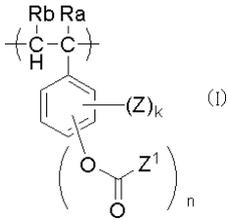
前記一般式 ( I ) で表される繰り返し単位において、Z<sup>1</sup> がベンゼン環を 1 個以上有し、かつ 2 4 8 nm に少なくとも吸収を有する基を含有する基であることを特徴とする〔 1 〕に記載のポジ型レジスト組成物。

40

〔 3 〕

( A ) 一般式 ( I ) で表される繰り返し単位および一般式 ( A 2 ) で表される繰り返し単位を含有する、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樹脂、および ( 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を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化 3】



式 ( I ) 中、

R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリアル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

10

Z は、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

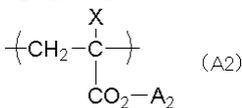
Z<sup>1</sup> は、共役性置換基を更に有するベンゼン環を 1 個以上有し、かつ 2 4 8 n m に少なくとも吸収を有する基を含有する基を表す。

k は 0 ~ 4 の整数、n は 1 ~ 5 の整数であり、1 k + n 5 である。

k が 2 ~ 4 の時、複数の Z は、同じでも異なっても良く、n が 2 ~ 5 の時、複数の Z<sup>1</sup> はそれぞれ同じでも異なっても良い。

20

## 【化 4】



式 ( A 2 ) 中、

X は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリアル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

30

A<sub>2</sub> は、酸の作用により分解する基を含む基を表す。

[ 4 ]

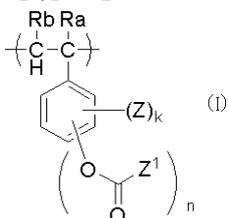
前記共役性置換基が、前記ベンゼン環と共役している - C ( = O ) - である、[ 3 ] に記載のポジ型レジスト組成物。

[ 5 ]

( A ) 一般式 ( I ) で表される繰り返し単位および一般式 ( A 2 ) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、および ( 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を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

40

## 【化 5】



式 ( I ) 中、

R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリアル

50

基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

Z は、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

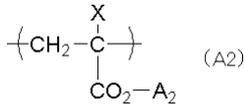
Z<sup>1</sup> は、ベンゼン環を 3 個以上有し、かつ 2 4 8 n m に少なくとも吸収を有する基を含むする基を表す。

k は 0 ~ 4 の整数、n は 1 ~ 5 の整数であり、1 k + n 5 である。

k が 2 ~ 4 の時、複数の Z は、同じでも異なっても良く、n が 2 ~ 5 の時、複数の Z<sup>1</sup> はそれぞれ同じでも異なっても良い。

10

【化 6】



式 (A 2) 中、

X は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリアル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

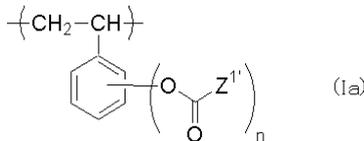
A<sub>2</sub> は、酸の作用により分解する基を含む基を表す。

20

〔 6 〕

一般式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (I a) で表される繰り返し単位であることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 7】



式 (I a) 中、

Z<sup>1'</sup> は、前記 Z<sup>1</sup> と同義である。

n は 1 ~ 5 の整数である。

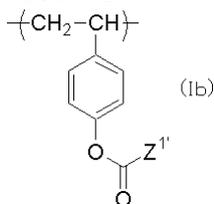
n が 2 ~ 5 の時、複数の Z<sup>1'</sup> は、同じでも異なっても良い。

30

〔 7 〕

一般式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (I b) で表される繰り返し単位であることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 6 〕のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 8】

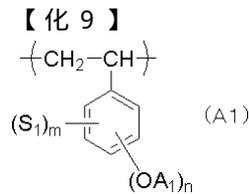


Z<sup>1'</sup> は、前記 Z<sup>1</sup> と同義である。

〔 8 〕

樹脂 (A) が、さらに、一般式 (A 1) で表される繰り返し単位を少なくとも 1 種含有することを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 7 〕のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

40



一般式 ( A 1 ) において、

$n$  は 0 ~ 5 の整数を示す。 $m$  は 0 ~ 5 の整数を示す。但し  $m + n \leq 5$  である。

$A_1$  は、水素原子、または、酸の作用により分解する基を含む基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

$S_1$  は、任意の置換基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

〔 9 〕

( 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がオキシムスルホネートまたはジアゾスルホンであることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

〔 1 0 〕

プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物を含有することを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 9 〕のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

〔 1 1 〕

〔 1 〕 ~ 〔 1 0 〕のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

〔 1 2 〕

〔 1 〕 ~ 〔 1 0 〕のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物により形成されたレジスト膜。

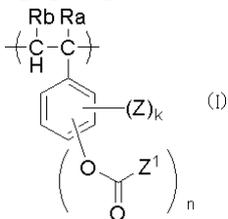
本発明は、上記〔 1 〕 ~ 〔 1 2 〕に係る発明であるが、以下、それ以外の事項（例えば、下記 < 1 > ~ < 2 3 >）についても記載している。

【 0 0 0 7 】

< 1 >

( A ) 一般式 ( I ) で表される繰り返し単位および一般式 ( A 2 ) で表される繰り返し単位を含有する、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樹脂、および ( 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を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



式 ( I ) 中、

$R a$  及び  $R b$  は、各々独立して、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

$Z$  は、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

$Z^1$  は、任意の置換基を表す。

10

20

30

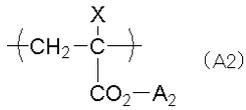
40

50

k は 0 ~ 4 の整数、n は 1 ~ 5 の整数であり、 $1 \leq k + n \leq 5$  である。

k が 2 ~ 4 の時、複数の Z は、同じでも異なっていても良く、n が 2 ~ 5 の時、複数の Z<sup>1</sup> はそれぞれ同じでも異なっていても良い。

【化 2】



式 (A 2) 中、

X は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。

A<sub>2</sub> は、酸の作用により分解する基を含む基を表す。

【0008】

< 2 >

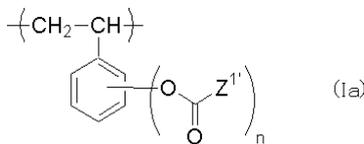
(A) 一般式 (I) で表される繰り返し単位が、波長 248 nm の光に対して吸収を有することを特徴とする上記 < 1 > に記載のポジ型レジスト組成物。

【0009】

< 3 >

一般式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (I a) で表される繰り返し単位であることを特徴とする上記 < 1 > または < 2 > に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 3】



式 (I a) 中、

Z<sup>1</sup> は、248 nm に少なくとも吸収を有する基を表す。

n は 1 ~ 5 の整数である。

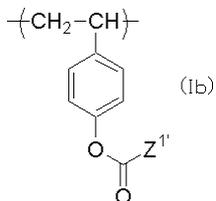
n が 2 ~ 5 の時、複数の Z<sup>1</sup> は、同じでも異なっていても良い。

【0010】

< 4 >

一般式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (I b) で表される繰り返し単位であることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化 4】



Z<sup>1</sup> は、248 nm に少なくとも吸収を有する基を表す。

【0011】

< 5 >

一般式 (I) で表される繰り返し単位において、Z<sup>1</sup> がベンゼン環を 1 個以上有し、かつ 248 nm に少なくとも吸収を有する基を含有する基であることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0012】

< 6 >

一般式 (I) で表される繰り返し単位において、Z<sup>1</sup> がベンゼン環を 2 個以上有し、かつ 248 nm に少なくとも吸収を有する基を含有する基であることを特徴とする上記 < 5

10

20

30

40

50

> に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 3 】

< 7 >

一般式 ( I ) で表される繰り返し単位において、 $Z^1$  がベンゼン環を 3 個以上有し、かつ 248 nm に少なくとも吸収を有する基を含有することを特徴とする上記 < 6 > に記載のポジ型レジスト組成物。

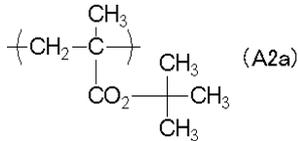
【 0 0 1 4 】

< 8 >

一般式 ( A 2 ) で表される繰り返し単位が、式 ( A 2 a ) で表される繰り返し単位であることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 7 > のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

10

【化 5】

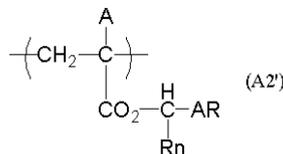


【 0 0 1 5 】

< 9 >

一般式 ( A 2 ) で表される繰り返し単位が、式 ( A 2 ' ) で表される繰り返し単位であることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化 6】



20

一般式 ( A 2 ' ) 中、

A R は、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環を示す。

R n は、アルキル基またはアリール基を示す。

A R と R n は互いに結合して環を形成してもよい。

A は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルキルオキシカルボニル基を示す。

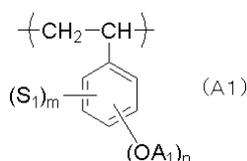
30

【 0 0 1 6 】

< 1 0 >

樹脂 ( A ) が、さらに、一般式 ( A 1 ) で表される繰り返し単位を少なくとも 1 種含有することを特徴とする上記 < 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化 7】



一般式 ( A 1 ) において、

n は 0 ~ 5 の整数を示す。m は 0 ~ 5 の整数を示す。但し  $m + n = 5$  である。

A<sub>1</sub> は、水素原子、または、酸の作用により分解する基を含む基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

S<sub>1</sub> は、任意の置換基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

40

【 0 0 1 7 】

< 1 1 >

( 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がオキシムスルホネートまたはジアゾスルホンであることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 1 0 > のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

50

## 【 0 0 1 8 】

&lt; 1 2 &gt;

プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物を含有することを特徴とする上記< 1 > ~ < 1 1 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 1 9 】

&lt; 1 3 &gt;

樹脂 ( A ) が、重量平均分子量 ( M w ) 1 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の範囲であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 1 2 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

10

## 【 0 0 2 0 】

&lt; 1 4 &gt;

樹脂 ( A ) が、重量平均分子量 ( M w ) 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の範囲であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 1 3 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 2 1 】

&lt; 1 5 &gt;

樹脂 ( A ) が、重量平均分子量 ( M w ) 1 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の範囲であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 1 4 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 2 2 】

&lt; 1 6 &gt;

樹脂 ( A ) が、重量平均分子量 ( M w ) 1 , 0 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 の範囲であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 1 5 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

20

## 【 0 0 2 3 】

&lt; 1 7 &gt;

更に、( C ) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする上記< 1 > ~ < 1 6 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 2 4 】

&lt; 1 8 &gt;

更に、( D ) 界面活性剤を含有することを特徴とする上記< 1 > ~ < 1 7 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

30

## 【 0 0 2 5 】

&lt; 1 9 &gt;

更に、溶剤を含有することを特徴とする上記< 1 > ~ < 1 8 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 2 6 】

&lt; 2 0 &gt;

当該溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することを特徴とする上記< 1 9 >に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 2 7 】

&lt; 2 1 &gt;

当該溶剤としてさらにプロピレングリコールモノメチルエーテルを含有することを特徴とする上記< 2 0 >に記載のポジ型レジスト組成物。

40

## 【 0 0 2 8 】

&lt; 2 2 &gt;

K r F、電子線、X線又はEUVの照射により露光されることを特徴とする上記< 1 > ~ < 2 1 >に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 2 9 】

&lt; 2 3 &gt;

< 1 > ~ < 2 2 >のいずれかに記載のレジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

50

## 【発明の効果】

## 【0030】

本発明のポジ型レジスト組成物は、特定の酸分解性樹脂を含有することにより、反射防止膜を用いず、高反射表面を有する基板上に塗設した場合でも、定在波の発生が実質上無く、プロファイルも良好で、高感度、高解像性である優れた効果を奏する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0031】

以下、本発明を詳細に説明する。

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。

## 【0032】

本発明のポジ型レジスト組成物は、一般式（I）で表される繰り返し単位および一般式（A2）で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂（A）、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）を含有する。

以下、本発明のポジ型レジスト組成物に配合される各成分につき説明する。

## 【0033】

[1] 一般式（I）で表される繰り返し単位を含有する樹脂

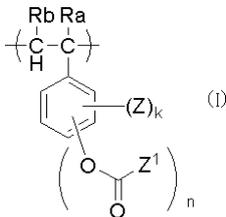
本発明のレジスト組成物は、一般式（I）で表される繰り返し単位および一般式（A2）で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂（A）を含有する。樹脂（A）はアルカリ現像液に対して不溶又は難溶性である。

式（I）で表される繰り返し単位は、248nmに少なくとも吸収を有しすることが好ましい。

式（I）で表される繰り返し単位について説明する。

## 【0034】

## 【化8】



## 【0035】

式（I）中、

Ra及びRbは、各々独立して、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、最も好ましくは水素原子である。

Zは、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、またはカルボキシル基である。

Z<sup>1</sup>は、任意の置換基を表す。

kは0～4の整数、nは1～5の整数であり、1 ≤ k + n ≤ 5である。kは好ましくは0または1であり、より好ましくはkは0である。

kが2～4の時、複数のZは、同じでも異なっても良く、nが2～5の時、複数の

10

20

30

40

50

Z<sup>1</sup>はそれぞれ同じでも異なっていても良い。

【0036】

R<sub>a</sub>及びR<sub>b</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、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは3～20であり、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、i-ノニル基、t-デカノイル基等が挙げられる。

10

R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>としてのアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数1～8の上記アルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>としてのアシル基は、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、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

20

【0037】

R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>としてのアシロキシ基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数2～8のアシロキシ基であり、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチルリオキシ基、バレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>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、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。例えば、シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、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5以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、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あるいは下記構造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。

30

【0038】

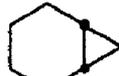
【化9】



(1)



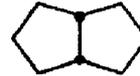
(2)



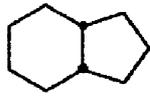
(3)



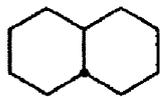
(4)



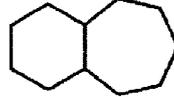
(5)



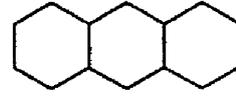
(6)



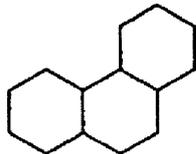
(7)



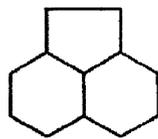
(8)



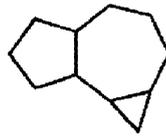
(9)



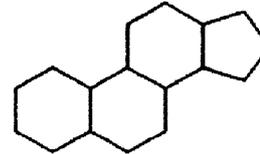
(10)



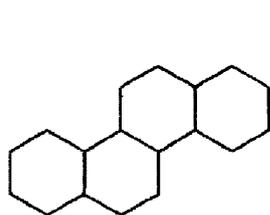
(11)



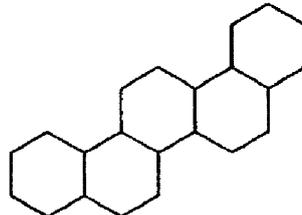
(12)



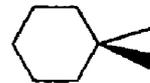
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



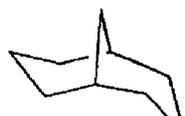
(22)



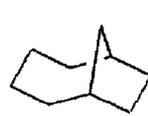
(23)



(24)



(25)



(26)



(27)

【0039】

10

20

30

## 【化10】



(28)



(29)



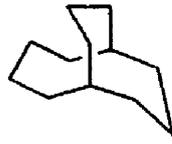
(30)



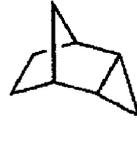
(31)



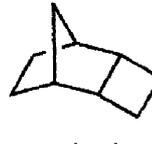
(32)



(33)



(34)



(35)



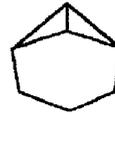
(36)



(37)



(38)



(39)



(40)



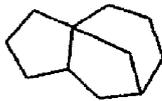
(41)



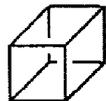
(42)



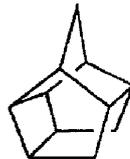
(43)



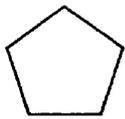
(44)



(45)



(46)



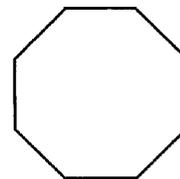
(47)



(48)



(49)



(50)

## 【0040】

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

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキ

10

20

30

40

50

シ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基を表す。上記アルコキシ基としては、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げる事ができる。アルキル基及びアルコキシ基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）等を挙げる事ができる。

## 【 0 0 4 1 】

また、上記基が有していてもよい更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、t - ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロベニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基等を挙げる事ができる。

## 【 0 0 4 2 】

R a 及び R b としてのシクロアルキル基が有する脂環構造が有していてもよい置換基は、好ましくは、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

## 【 0 0 4 3 】

R a 及び R b としてのアリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 14 であり、例えば、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

R a 及び R b としてのアルキルオキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えば、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を挙げる事ができる。

## 【 0 0 4 5 】

R a 及び R b としてのアルキルカルボニルオキシ基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基を挙げる事ができる。

## 【 0 0 4 6 】

R a 及び R b としてのアラルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 7 ~ 16 のアラルキル基である、例えば、ベンジル基を挙げる事ができる。

## 【 0 0 4 7 】

Z としてのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基は、R a 及び R b としての各基として挙げたものと同様である。

## 【 0 0 4 8 】

Z<sup>1</sup>の任意の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アラルキル基、 $-OC(=O)R^{01}$ 、 $-OC(=O)OR^{01}$ 、 $-C(=O)OR^{01}$ 、 $-C(=O)N(R^{02})R^{01}$ 、 $-N(R^{02})C(=O)R^{01}$ 、 $-N(R^{02})C(=O)OR^{01}$ 、 $-N(R^{02})SO_2R^{01}$ 、 $-SR^{01}$ 、 $-SO_2R^{01}$ 、 $-SO_3R^{01}$ 、又は $-SO_2N(R^{02})R^{01}$ を挙げる事ができる。R<sup>01</sup>及びR<sup>02</sup>は、一般式 ( I ) における

10

20

30

40

50

R a及びR bと同様に定義される基である。

【0049】

Z<sup>1</sup>としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1~30、さらに好ましくは1~20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数3~30、さらに好ましくは3~20であり、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、i-ペンチル基、i-ヘキシル基、i-ヘプチル基、i-オクチル基、i-ノニル基等が挙げられる。

【0050】

Z<sup>1</sup>としてのハロゲン原子、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基は、R a及びR bとしての各基として挙げたものと同様である。

【0051】

Z<sup>1</sup>は波長248nmの光に対して吸収を有する基であることが好ましい。

Z<sup>1</sup>としての波長248nmの光に対して吸収を有する基は、248nmに多少なりとも吸収を有する基であればいずれでもよいが、その吸収はより高いことが望ましい。

波長248nmの光に対して吸収を有する基は、少なくともベンゼン環を一個以上有することが好ましく、より好ましくは、さらに共役性置換基を有する。また、ベンゼン環を二つ以上有する基が好ましく、ベンゼン環を三つ以上有する基が更に好ましい。

ここでベンゼン環とは、6個の炭素原子からなる環構造で、環の中に最多数の非集積二重結合(最多数共役二重結合)を含むものである。

【0052】

共役性置換基として、-C=C-、-C=C-、-C(=O)-、-CN、-NO<sub>2</sub>等が挙げられる。より好ましくは、-C=C-、-C=C-、-C(=O)-を挙げることができる。さらに好ましくは、-C(=O)-を挙げることができる。

【0053】

Z<sup>1</sup>としての基は、248nmに吸収を有する基とともに、任意の基を有していてもよく、例えば、アルキレン基、カルボニル基、-O-、-S-、-C(=S)-、エステル基、チオエステル基、アルケニル基、アルキニル基、-NHC(=O)-、-C(=O)NH-、-NH-、より好ましくは、アルキレン基、カルボニル基、-O-、エステル基、アルケニル基である。

なお、Z<sup>1</sup>としての、ベンゼン環を少なくとも1個有し、248nmに吸収を有する基を含有する基は、ベンゼン環を少なくとも1個有し、248nmに吸収を有する基自体あってもよい。

248nmに吸収を有する基を含有する基を構成する原子数は、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましい。

【0054】

Z<sup>1</sup>としての基は、例えば、アリールカルボニル基、縮環アリール基、縮環アリールカルボニル基、ヘテロアリールカルボニル基、縮環ヘテロアリール基、縮環ヘテロアリールカルボニル基、アリールカルボニル基を有するアルキル基、縮環アリール基を有するアルキル基、縮環アリールカルボニル基を有するアルキル基、ヘテロアリールカルボニル基を有するアルキル基、縮環ヘテロアリール基を有するアルキル基、縮環ヘテロアリールカルボニル基を有するアルキル基等が挙げられる。

また、フェニル基などの芳香環に限定する必要もなく、ヘテロ環などでも248nmの吸収を有する基であれば用いる事ができる。なお、この場合も、さらに共役二重結合(カルボニル基を含む)を有していることがより好ましい。

【0055】

Z<sup>1</sup>はベンゼン環が直結している下記構造であることが好ましい。

【0056】

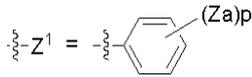
10

20

30

40

## 【化11】



## 【0057】

式中、Zaは任意の置換基であり、Z<sup>1</sup>として挙げている置換基と同様のものがあげられる。

Zaとして好ましい基は、アリール基または共役性基である。共役性基として、-C=C-、-C-C-、-C(=O)-、-CN、-NO<sub>2</sub>等が挙げられる。より好ましくは、-C=C-、-C-C-、-C(=O)-を挙げることができる。さらに好ましくは、-C(=O)-を挙げることができる。

10

Zaはベンゼン環上のどの位置にあってもよいが、好ましくはオルト位かパラ位である。

pは0~5の整数であり、好ましくは1~5、より好ましくは1~3、さらに好ましくは1又は2である。

pが2~5の時、複数のZaは、同じでも異なっても良い。

## 【0058】

一般式(I)で表される繰り返し単位に対応するモノマーの248nmにおけるモル吸光係数が200以上であることが好ましく、より好ましくは200~500000、より好ましくは300~300000、特に好ましくは500~200000、最も好ましくは1000~100000である。ここでのモル吸光係数はテトラヒドロフラン溶液(23)中の値を示す。

20

## 【0059】

本発明においては、樹脂が248nmに吸収を有する基を有することによって、基板に塗布した後の膜の248nmの光の透過率を所望の値に制御することができるため、塗布時の膜厚を変更することができる。したがって、膜厚に依存せずに透過率を制御することが可能である。

例えば、膜厚4000での248nmの透過率が90%以下である。好ましくは、30~85%、より好ましくは、35~80%、さらに好ましくは、38~78%、最も好ましくは、40~75%である。

また、例えば膜厚1900の場合には248nmの透過率が90%以下である。好ましくは、30~88%、より好ましくは、40~85%、さらに好ましくは、50~83%、最も好ましくは、60~80%である。

30

透過率は、解像性、感度の点では大きいほうが好ましく、定在波抑制の点では小さいほうが好ましい。膜厚は上記例に限られるものではない。

## 【0060】

nは1~5の整数であり、好ましくは1~3の整数、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1である。

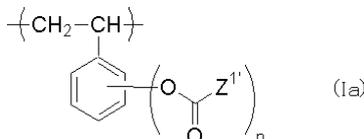
## 【0061】

一般式(I)で表される繰り返し単位は式(Ia)で表される繰り返し単位であることが好ましく、より好ましくは式(Ib)で表される繰り返し単位である。

40

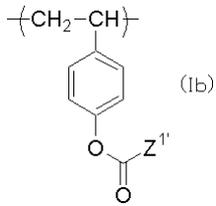
## 【0062】

## 【化12】



## 【0063】

## 【化13】



## 【0064】

式中、

Z<sup>1</sup> は、波長 248 nm の光に吸収を有する基を表す。

10

n は 1 ~ 5 の整数である。

n が 2 ~ 5 の時、複数の Z<sup>1</sup> は、同じでも異なっても良い。

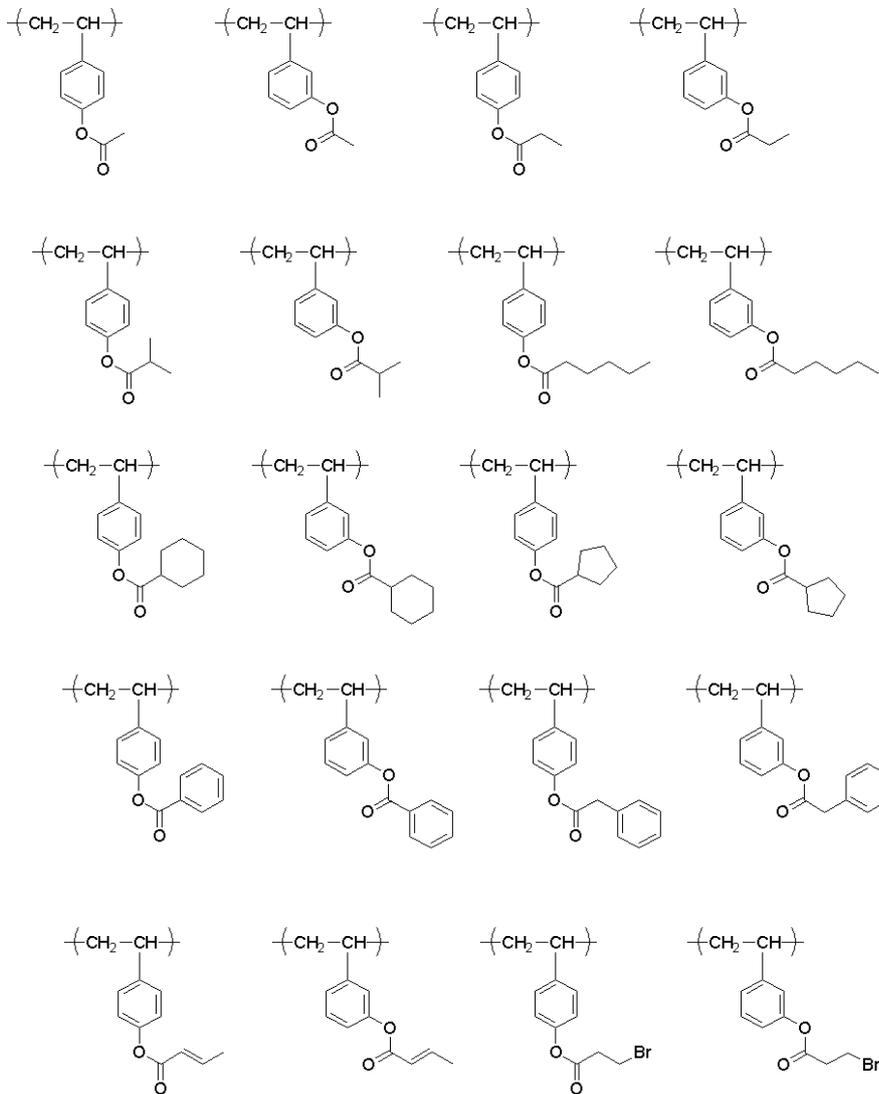
Z<sup>1</sup> は、上記 Z<sup>1</sup> における波長 248 nm の光に吸収を有する基と同様の基を表す。

## 【0065】

一般式 (I) で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

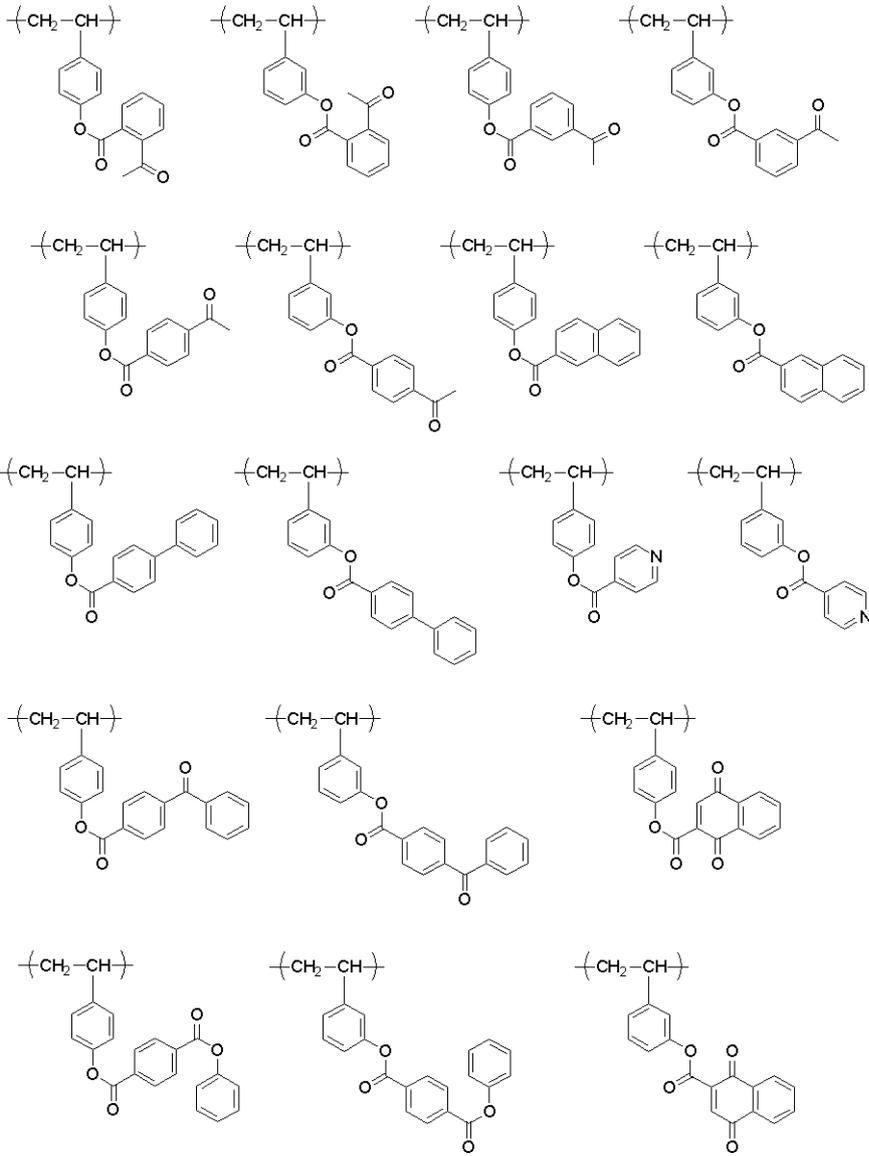
## 【0066】

## 【化14】



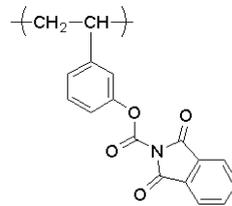
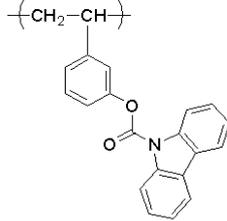
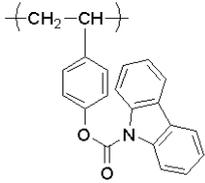
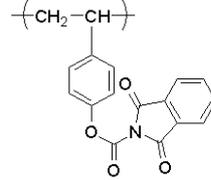
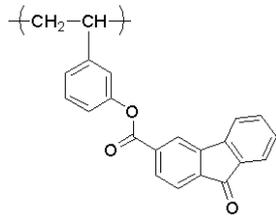
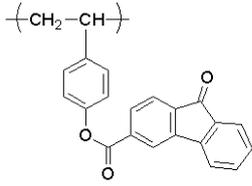
## 【0067】

【化 1 5】

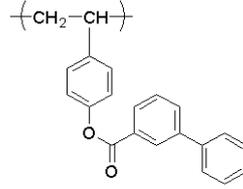
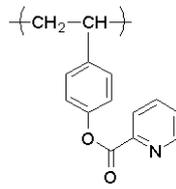
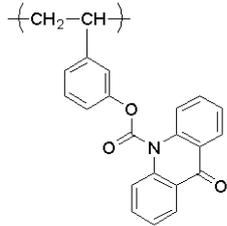
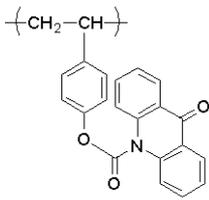


【 0 0 6 8 】

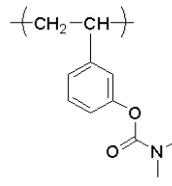
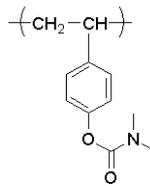
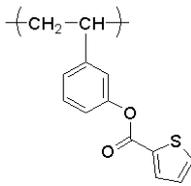
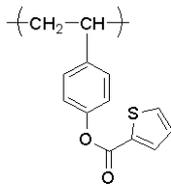
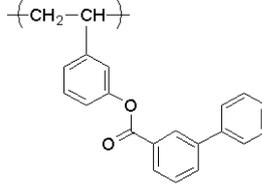
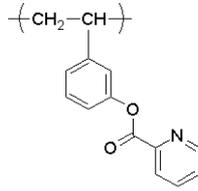
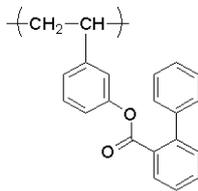
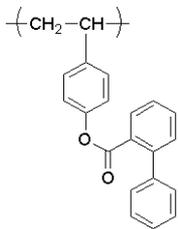
【化 16】



10



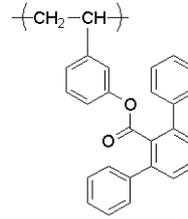
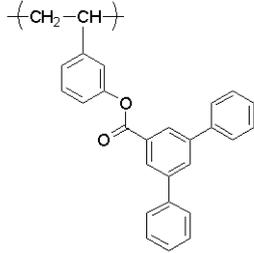
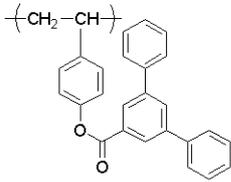
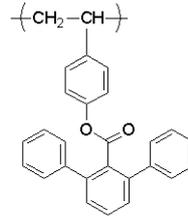
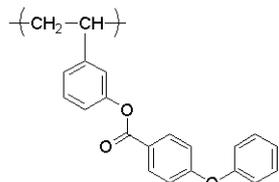
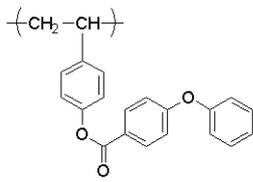
20



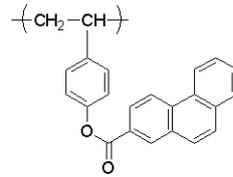
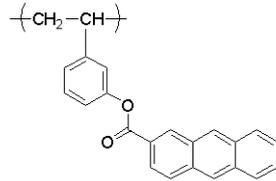
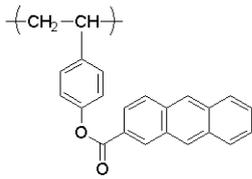
30

【 0 0 6 9 】

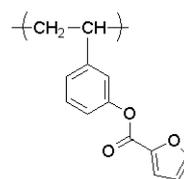
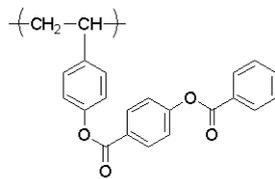
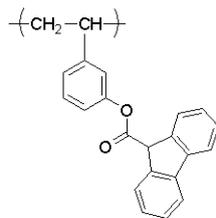
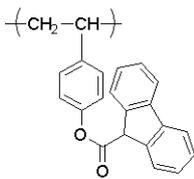
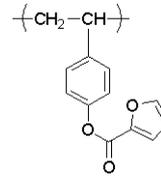
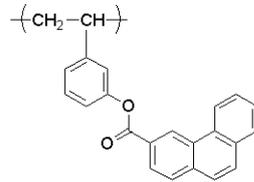
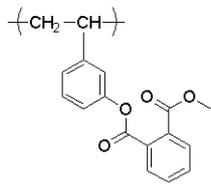
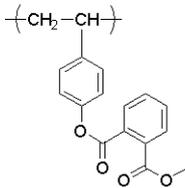
## 【化 17】



10



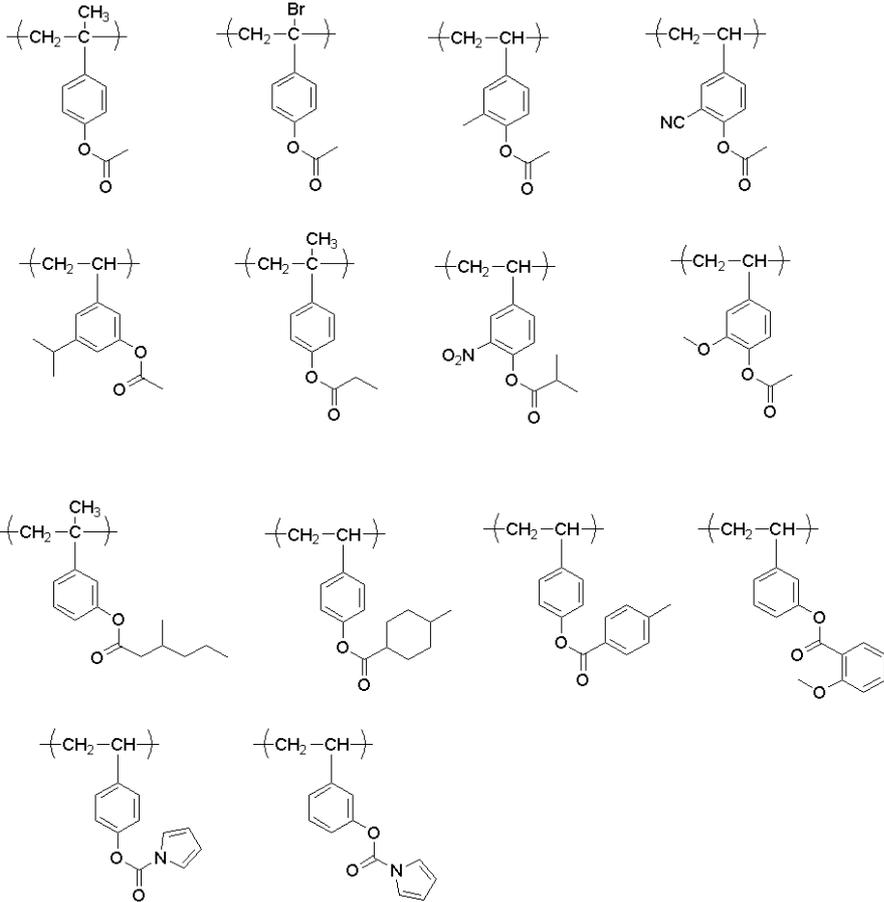
20



30

## 【 0 0 7 0 】

## 【化 1 8】

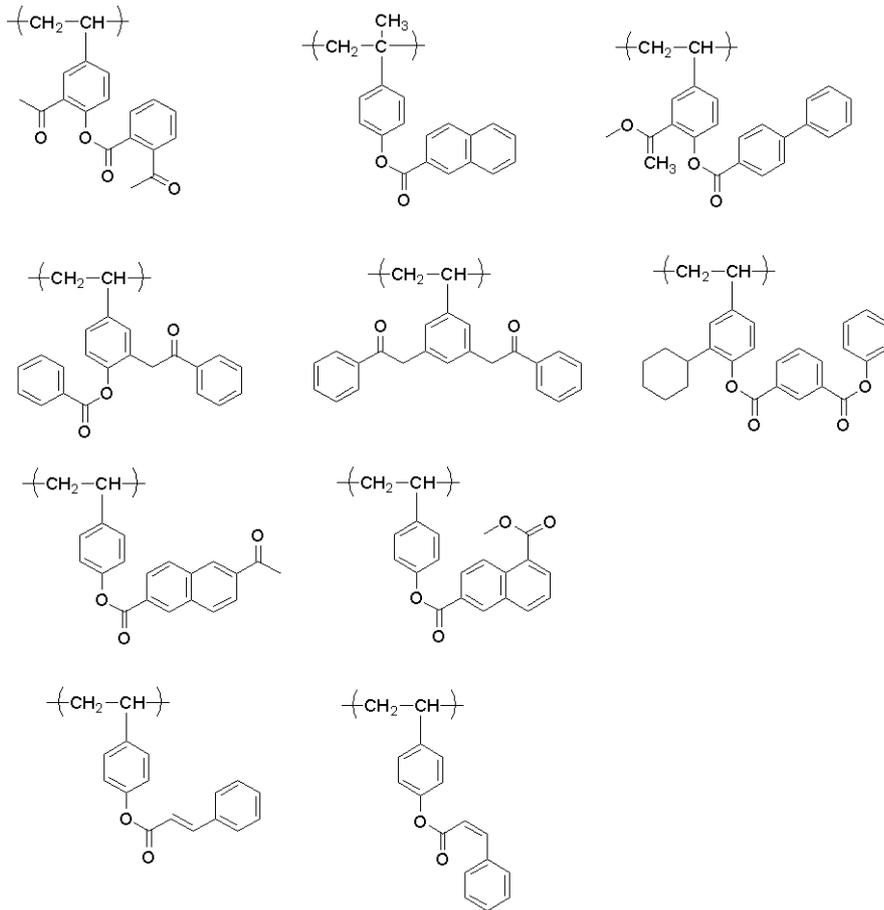


10

20

## 【 0 0 7 1 】

## 【化 19】



10

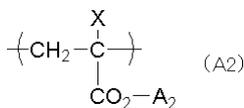
20

## 【0072】

樹脂(A)は、さらに、一般式(A2)で表される繰り返し単位を含む。

## 【0073】

## 【化20】



30

## 【0074】

式(A2)中、

Xは、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。好ましくは、水素原子、アルキル基。最も好ましくは、アルキル基(メチル基)を表す。

$A_2$ は、酸の作用により分解する基を含む基を表す。

## 【0075】

Xにおける各基は、式(I)におけるR a及びR bと同様のものがあげられる。

40

## 【0076】

$A_2$ が含む酸の作用により分解する基を含む基は、 $A_2$ が離脱し、結果として一般式(A2)で表される繰り返し単位にカルボキシル基を生じる基、即ち、酸分解性基自体であっても、酸分解性基を含有する基、即ち、酸の作用により分解し、繰り返し単位に結合している残基に、水酸基、カルボキシル基などのアルカリ可溶性基が生じる基であってもよい。

## 【0077】

$A_2$ は炭化水素基(好ましくは炭素数20以下、より好ましくは4~12)であることが好ましく、t-ブチル基、t-アミル基、脂環構造を有する炭化水素基(例えば、脂環

50

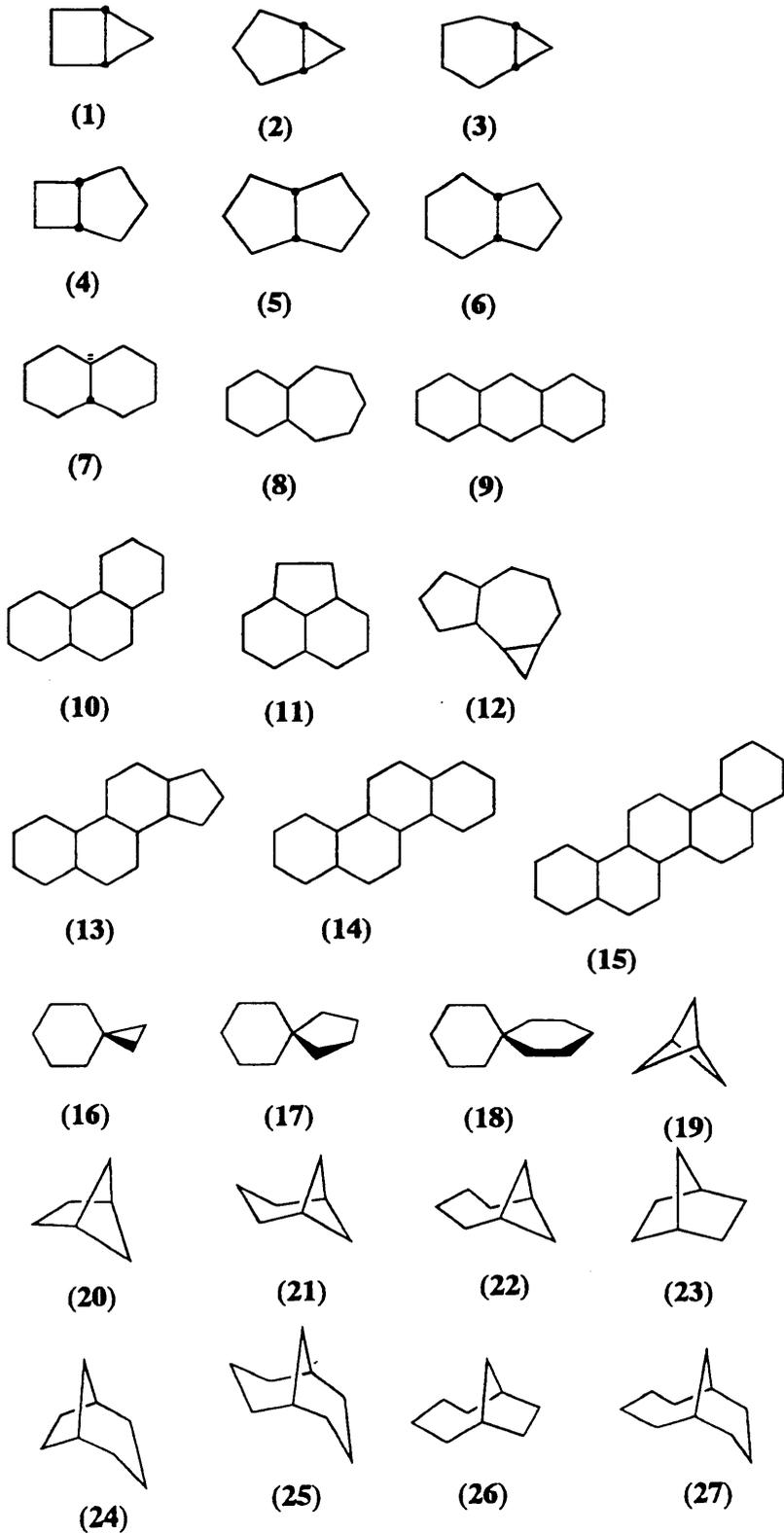
基自体、及び、アルキル基に脂環基が置換した基)がより好ましい。

脂環構造は、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、テトラシクロ構造等を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環構造を有する炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に脂環構造の例を示す。

【0078】

【化 2 1】



10

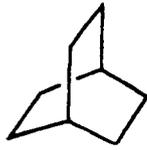
20

30

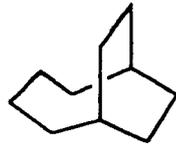
40

【 0 0 7 9 】

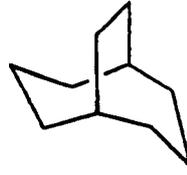
【化 2 2】



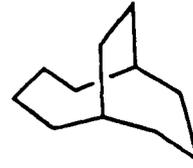
(28)



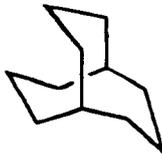
(29)



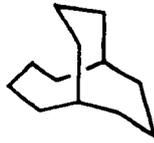
(30)



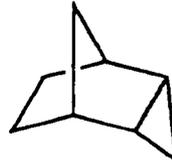
(31)



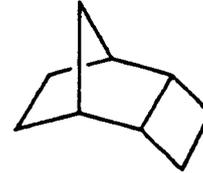
(32)



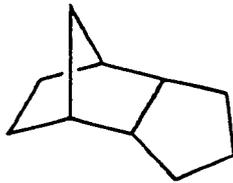
(33)



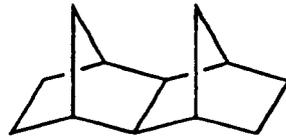
(34)



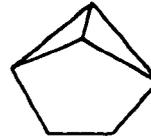
(35)



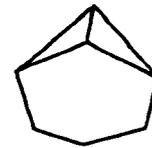
(36)



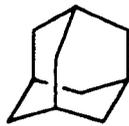
(37)



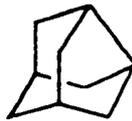
(38)



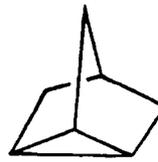
(39)



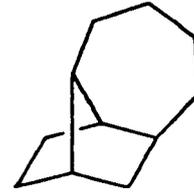
(40)



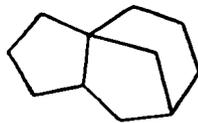
(41)



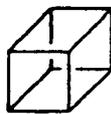
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)

10

20

30

40

【 0 0 8 0 】

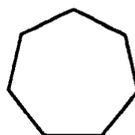
## 【化 2 3】



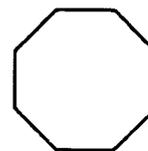
(47)



(48)



(49)



(50)

10

## 【 0 0 8 1】

本発明においては、上記脂環構造の好ましいものとしては、一価の脂環基の表記として、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

## 【 0 0 8 2】

これらにおける脂環が有してもよい置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。アルキル基、アルコキシ基は、更なる置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

20

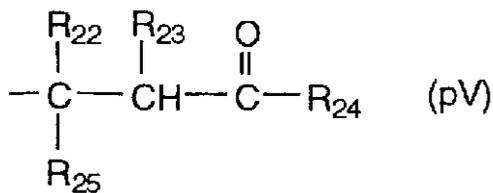
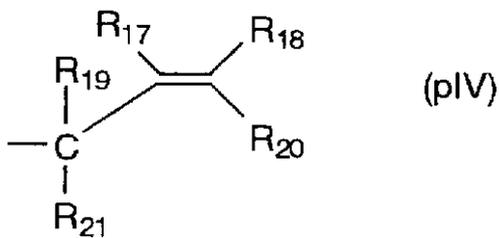
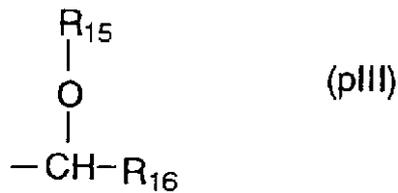
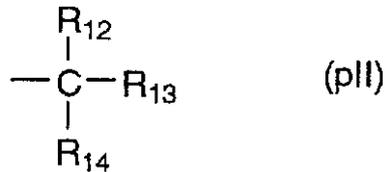
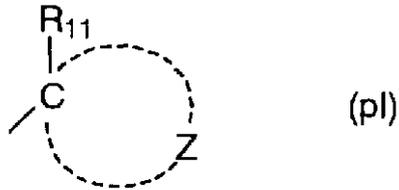
## 【 0 0 8 3】

脂環構造を有する酸分解性基としては、下記一般式 ( p I ) ~ 一般式 ( p V ) で示される基が好ましい。

30

## 【 0 0 8 4】

## 【化 2 4】



## 【0085】

上記一般式 (pI) ~ (pV) 中、

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

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

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

$R_{22} \sim R_{25}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化

10

20

30

40

50

水素基を表す。また、 $R_{23}$ と $R_{24}$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0086】

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

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

10

【0087】

$R_{11} \sim R_{25}$  における脂環式炭化水素基或いは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、先に脂環構造として述べたものが挙げられる。

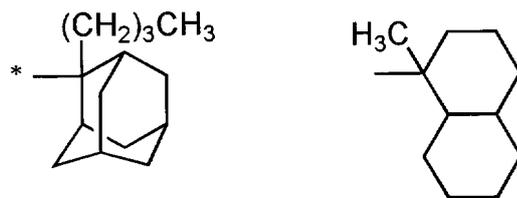
【0088】

$A_2$  としての脂環構造を含有する酸の作用により分解する基又は酸の作用により分解する基を含む基 (酸分解性基) の具体例を以下に挙げる。

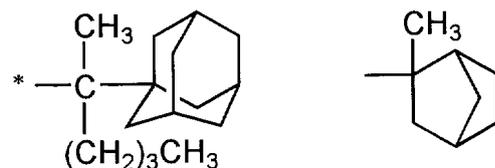
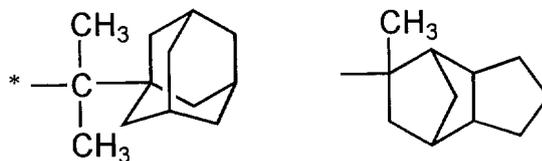
【0089】

【化25】

20



30



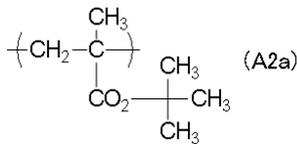
40

【0090】

一般式 (A 2) で表される繰り返し単位は一般式 (A 2 a) で表される繰り返し単位である場合が好ましい。

【0091】

## 【化 2 6】

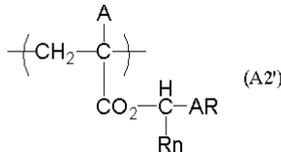


## 【0092】

また、一般式 (A 2) で表される繰り返し単位が、一般式 (A 2') で表される繰り返し単位である場合も好ましい。

## 【0093】

## 【化 2 7】



10

## 【0094】

一般式 (A 2') 中、

AR は、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環を示す。

R<sub>n</sub> は、アルキル基またはアリアル基を示す。

AR と R<sub>n</sub> は互いに結合して環を形成してもよい。

A は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルキルオキシカルボニル基を示す。

20

## 【0095】

AR のベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環は、それぞれ 1 以上の置換基を有していても良い。置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など、好ましくは炭素数 1 ~ 20 個の直鎖若しくは分岐状アルキル基、またはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリアル基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アラルキルチオ基、チオフエンカルボニルオキシ基、チオフエンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられるが、炭素数 1 ~ 5 の直鎖若しくは分岐状アルキル基、又はアルコキシ基が解像力の点から好ましい。より好ましくはベンゼン、パラメチルベンゼンもしくはパラメトキシベンゼンである。

30

## 【0096】

R<sub>n</sub> におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など、好ましくは炭素数 1 ~ 20 個の直鎖若しくは分岐状アルキル基が挙げられる。

R<sub>n</sub> におけるアリアル基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数 6 ~ 14 個のものが好ましい。

40

R<sub>n</sub> としての上記の基が有していてもよい、好ましい置換基としては、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アラルキルチオ基、チオフエンカルボニルオキシ基、チオフエンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、中でもアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基が好ましい。

## 【0097】

A におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル

50

基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など、好ましくは炭素数 1 ~ 20 個の直鎖若しくは分岐状アルキル基が挙げられる。これらの基は置換基を有していても良く、有し得る好ましい置換基としては、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、中でも  $\text{CF}_3$  基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等が好ましい。

A におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

10

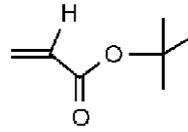
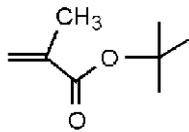
A におけるアルキルオキシカルボニル基に含まれるアルキルとしては、上記 A におけるアルキル基と同様のものがあげられる。

## 【 0 0 9 8 】

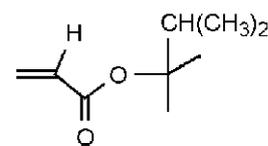
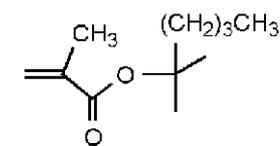
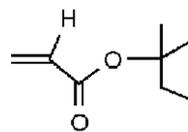
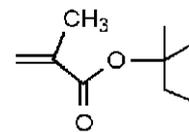
以下に、一般式 ( A 2 ) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 9 9 】

## 【 化 2 8 】



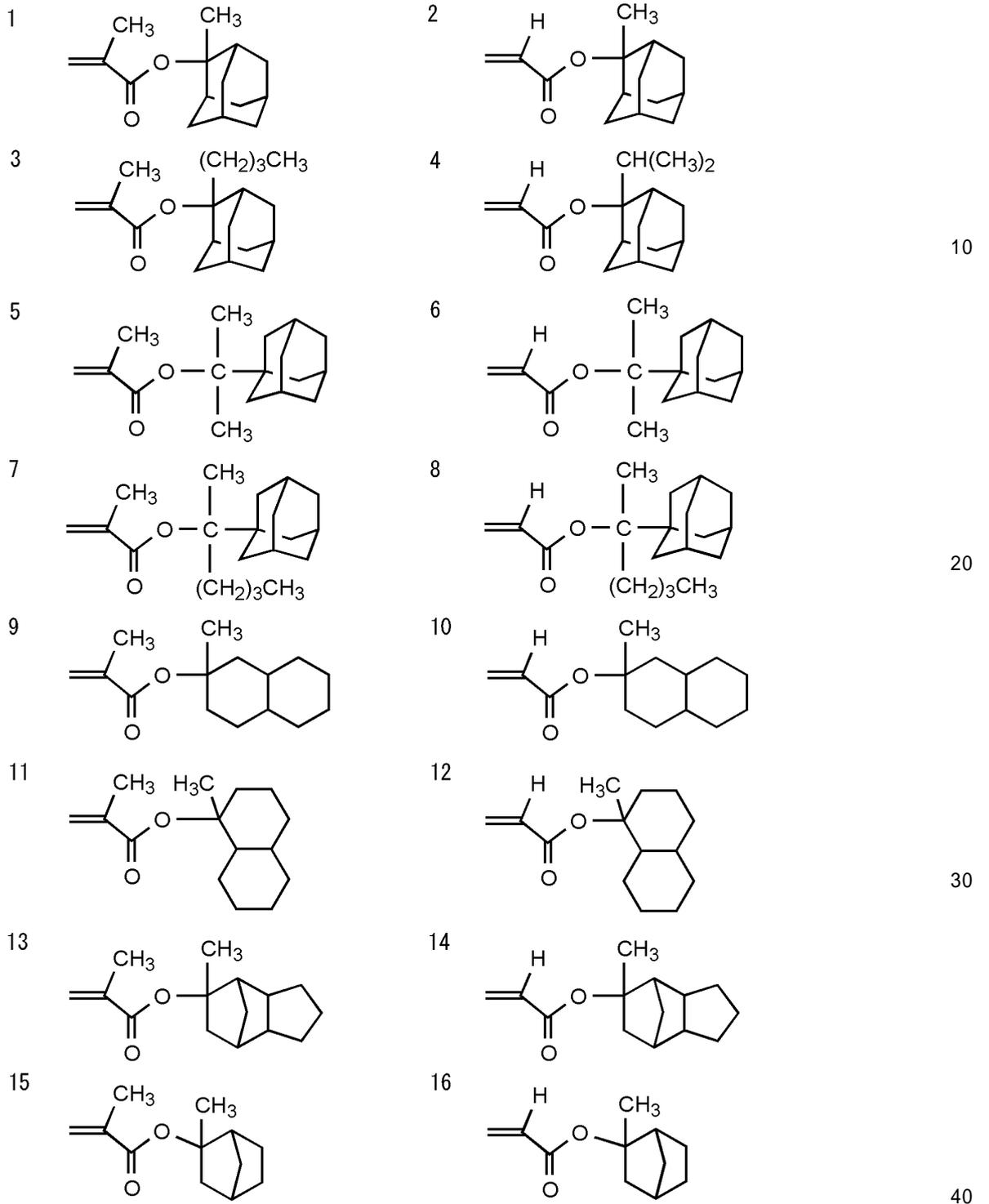
20



30

## 【 0 1 0 0 】

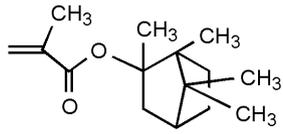
## 【化 2 9】



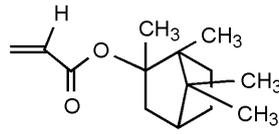
## 【 0 1 0 1 】

## 【化 3 0】

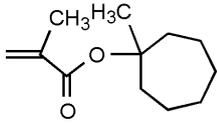
17



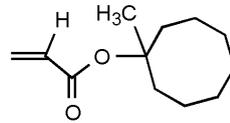
18



19

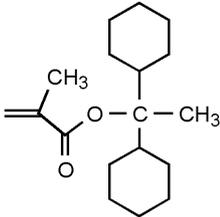


20

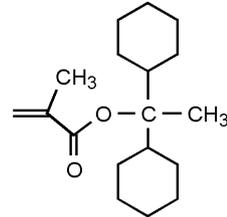


10

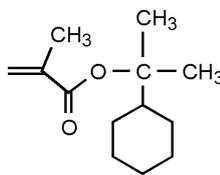
21



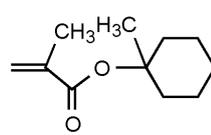
22



23

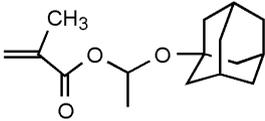


24

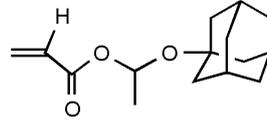


20

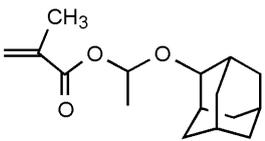
25



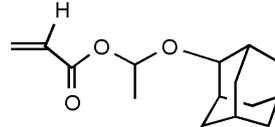
26



27

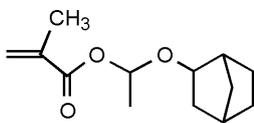


28

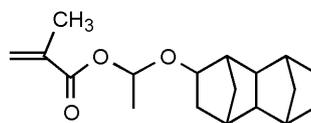


30

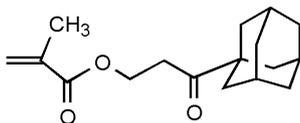
29



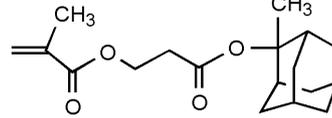
30



31



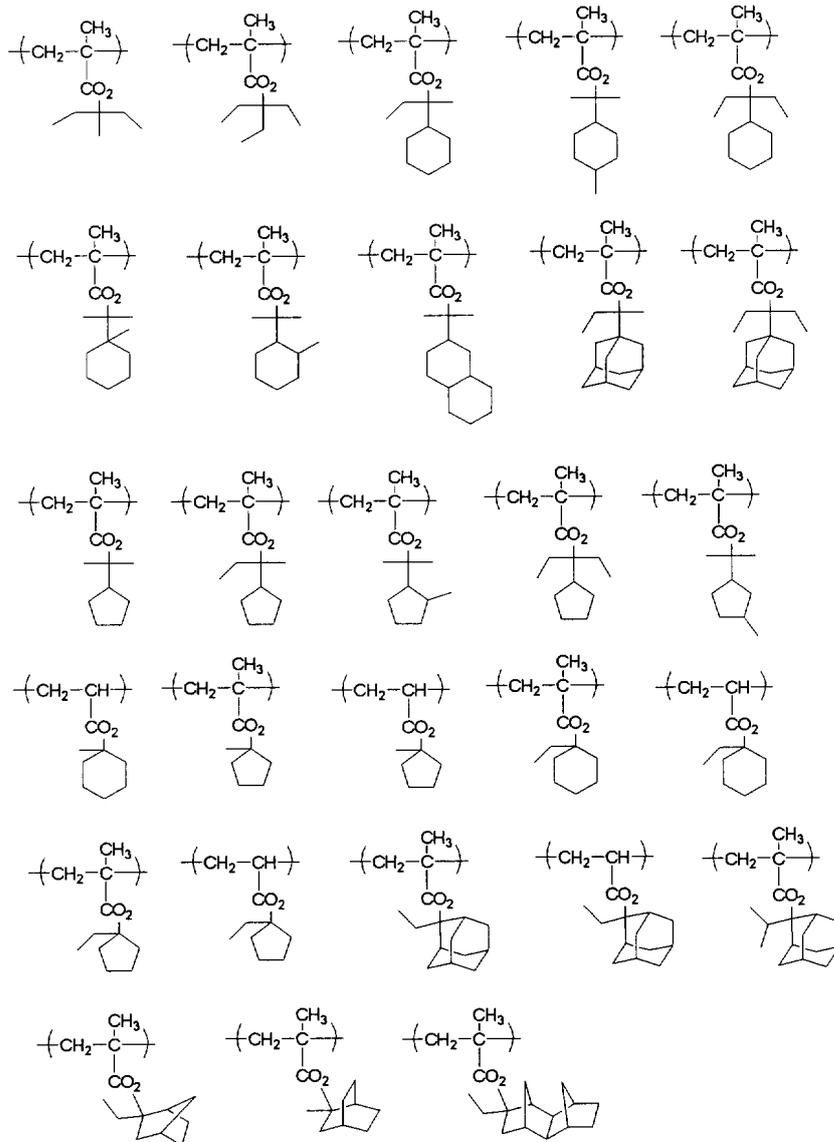
32



40

## 【 0 1 0 2】

## 【化 3 1】



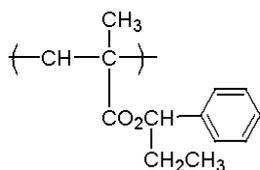
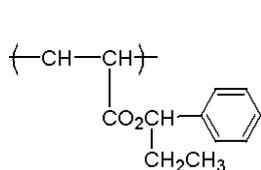
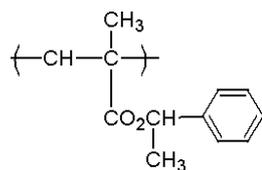
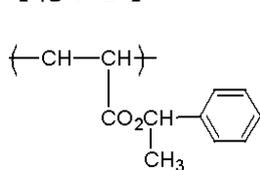
10

20

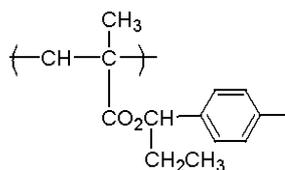
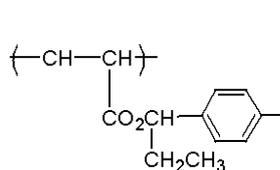
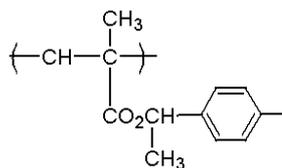
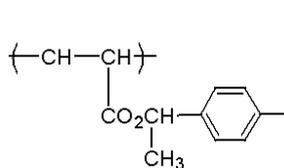
30

## 【 0 1 0 3 】

## 【化 3 2】



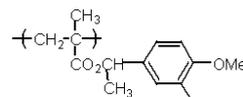
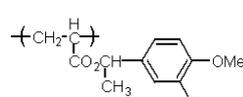
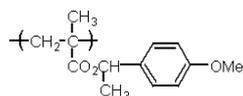
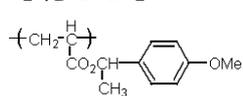
10



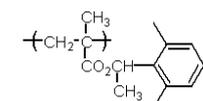
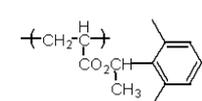
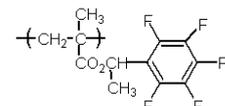
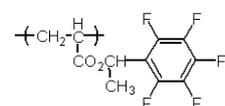
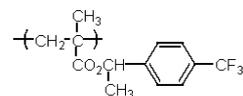
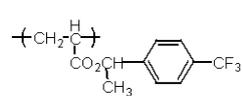
20

## 【 0 1 0 4】

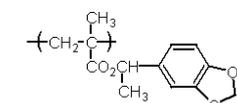
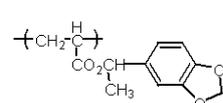
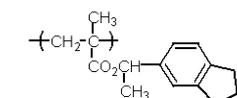
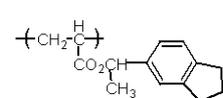
## 【化 3 3】



30

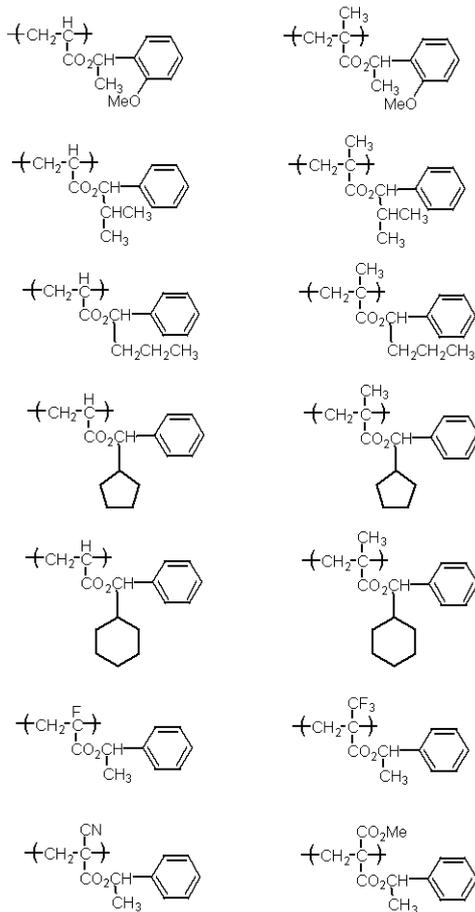


40



## 【 0 1 0 5】

## 【化 3 4】

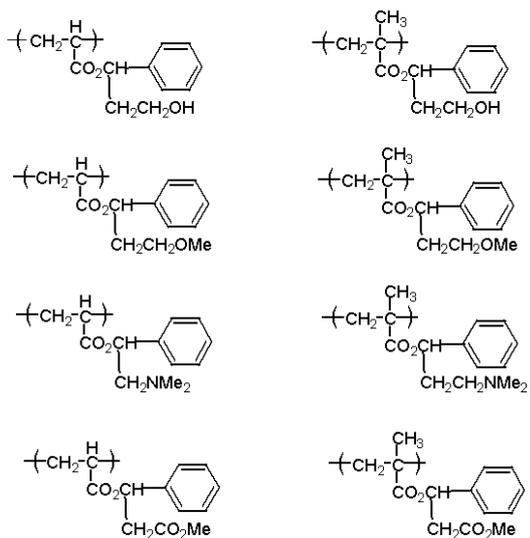


10

20

## 【 0 1 0 6】

## 【化 3 5】

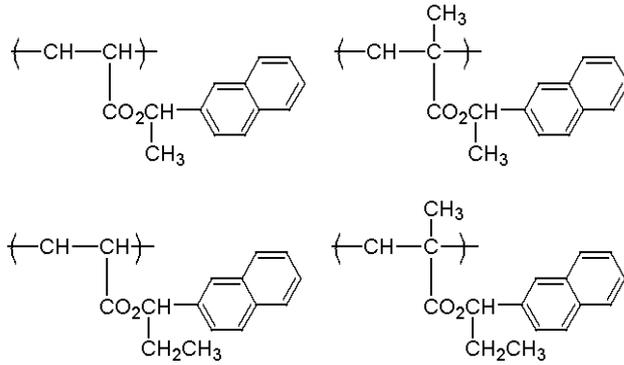


30

40

## 【 0 1 0 7】

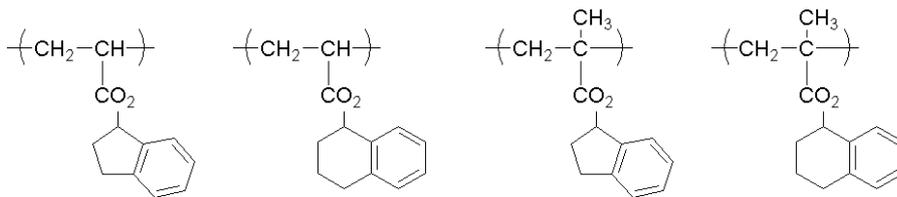
## 【化36】



10

## 【0108】

## 【化37】



## 【0109】

20

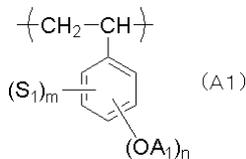
一般式(A2)で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、THF、アセトン、塩化メチレン等の溶媒中、(メタ)アクリル酸クロリドとアルコール化合物を、トリエチルアミン、ピリジン、DBU等の塩基性触媒存在下でエステル化させることにより合成することができる。なお、市販のものを用いてもよい。

## 【0110】

(A)一般式(I)で表される繰り返し単位を含有する樹脂は、さらに、一般式(A1)で表される繰り返し単位を含む事が好ましい。

## 【0111】

## 【化38】



30

## 【0112】

一般式(A1)において、

nは0~5の整数を示す。mは0~5の整数を示す。但しm+n ≤ 5である。

A<sub>1</sub>は、水素原子、または、酸の作用により分解する基を含む基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

S<sub>1</sub>は、任意の置換基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

## 【0113】

40

酸の作用により分解する基を含む基とは、A<sub>1</sub>が離脱し、結果として一般式(A1)で表される繰り返し単位に水酸基を生じる基、即ち、酸分解性基自体であっても、酸分解性基を含有する基、即ち、酸の作用により分解し、繰り返し単位に結合している残基に、水酸基、カルボキシル基などのアルカリ可溶性基が生じる基であってもよい。

## 【0114】

酸の作用により分解する基を含む基として、たとえば、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、-C(L<sub>1</sub>)(L<sub>2</sub>)-O-Z<sup>2</sup>で表される様なアセタール基が挙げられる。

L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基から選ばれる原子又は基を表す。

50

$Z^2$ は、アルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基を表す。

$Z^2$ と $L_1$ は、互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。

【0115】

$L_1$ 、 $L_2$ 及び $Z^2$ におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7～15個のものを挙げるができる。これらの基は置換基を有していてもよい。

【0116】

アラルキル基が有する好ましい置換基としては、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられる。置換基を有するアラルキル基としては、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等を挙げることができる。

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $Z^2$ におけるアラルキル基が有し得る置換基の炭素数の範囲は、好ましくは12以下である。

【0117】

$Z^2$ と $L_1$ が互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

【0118】

本発明において、 $Z^2$ は、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基であることが好ましい。これにより、本発明の効果が一層顕著になる。

【0119】

$S_1$ は複数ある場合は各々独立して任意の置換基を表し、例えばアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基が挙げられる。

たとえばアルキル基、シクロアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1～20個の直鎖若しくは分岐状アルキル基、シクロアルキル基が好ましい。これらの基は更に置換基を有していてもよい。

更に有し得る好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数12以下の置換基である。

【0120】

置換基を有するアルキル基として、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、シクロアルキルカルボニルオキシメチル基、シクロアルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、シクロアルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、シクロアルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、シクロアルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、シクロアルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。

【0121】

これらの基におけるアルキル基、シクロアルキル基は特に限定されず、更に前述のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

【0122】

上記アルキルカルボニルオキシエチル基、シクロアルキルカルボニルオキシエチル基の

10

20

30

40

50

例としては、シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、*n*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0123】

アリール基も特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の炭素数6～14のものが挙げられ、更に前述のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

上記アリールオキシエチル基の例としては、フェニルオキシエチル基、シクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。これらの基はさらに置換基を有していても良い。

10

【0124】

アラルキルも特に限定されないが、ベンジル基などを挙げることができる。

上記アラルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、ベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。これらの基はさらに置換基を有していても良い。

【0125】

一般式(A1)で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、THF、塩化メチレン等の溶媒中、ヒドロキシ置換スチレンモノマーとビニルエーテル化合物を、*p*-トルエンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジン塩等の酸性触媒存在下でアセタール化させること、または、二炭酸*t*-ブチルを用いてトリエチルアミン、ピリジン、DBU等の塩基性触媒存在下で*t*-Boc保護化する事により合成することができる。なお、市販のものを用いてもよい。

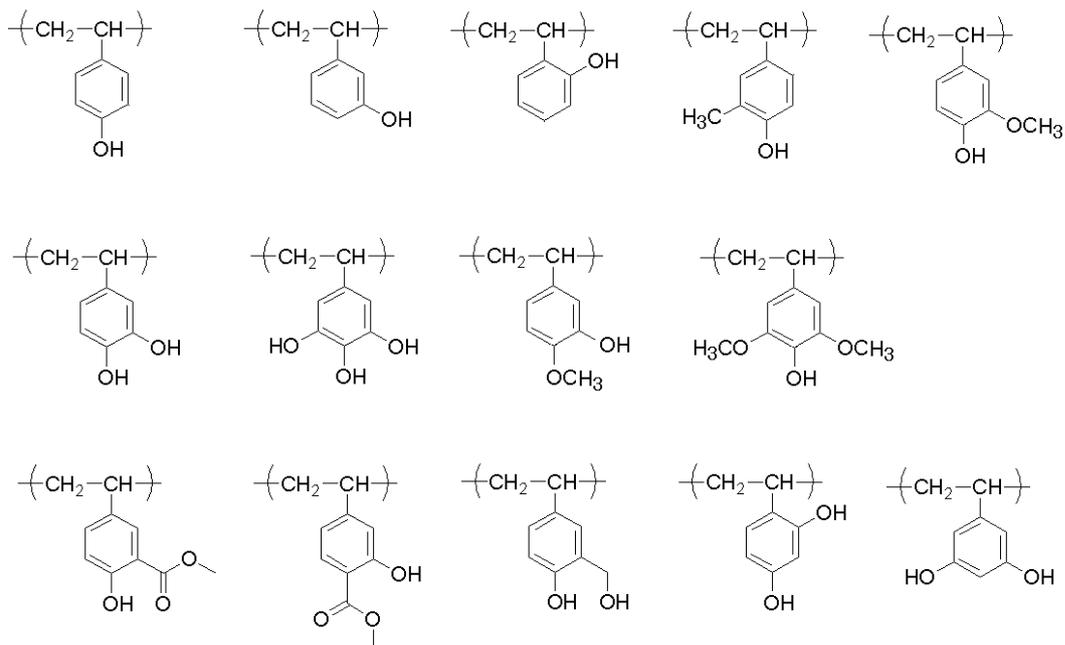
20

【0126】

以下に、一般式(A1)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。

【0127】

【化39】

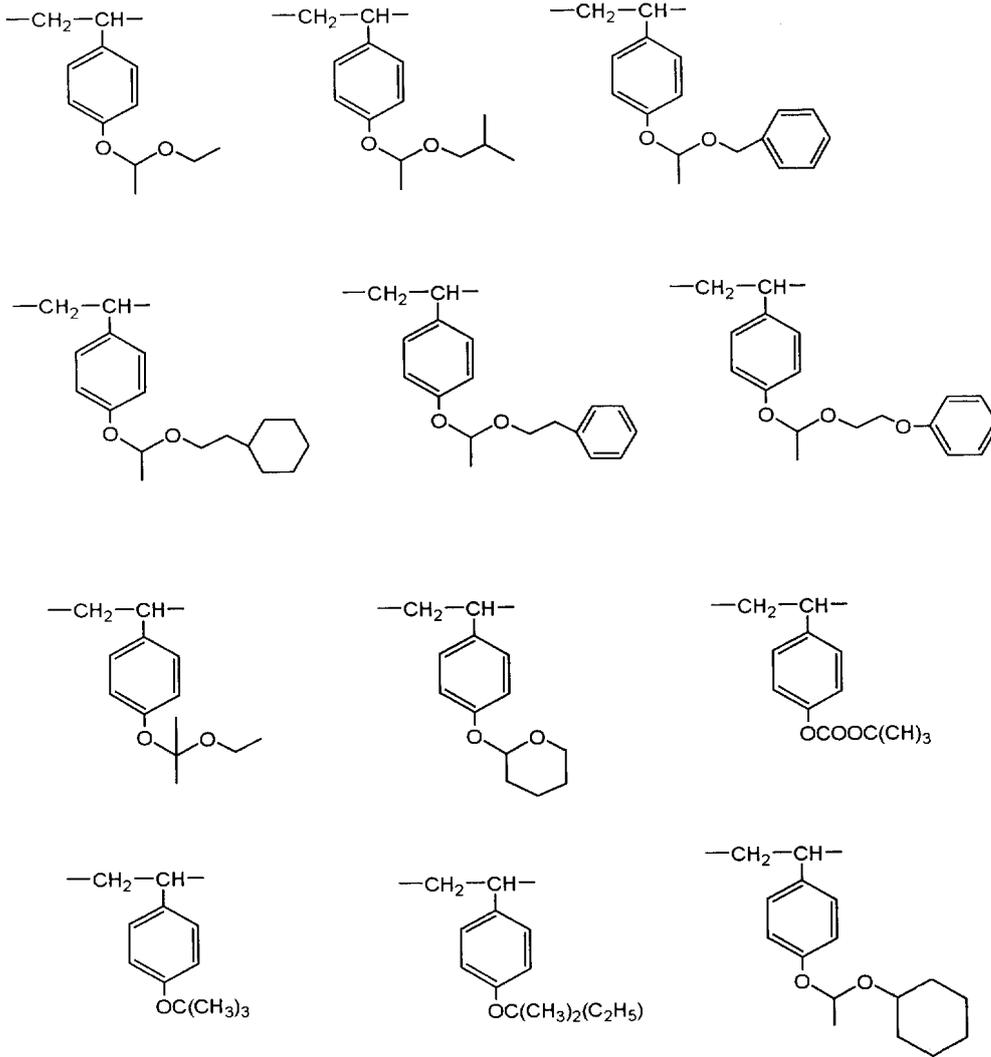


30

40

【0128】

【化40】



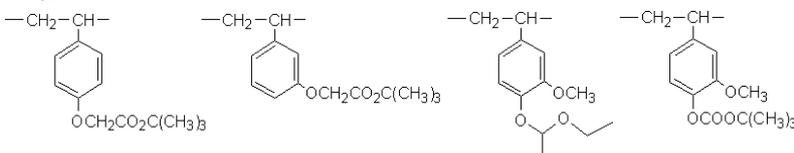
10

20

30

【0129】

【化41】

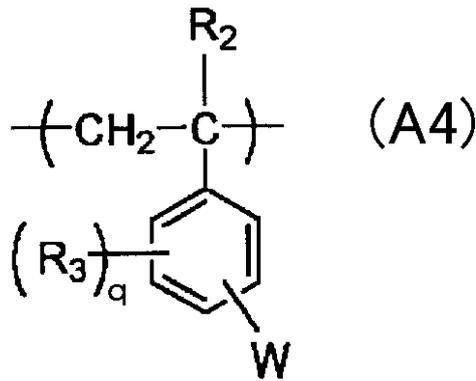


【0130】

樹脂(A)は、更に一般式(A4)で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

【0131】

【化 4 2】



10

【 0 1 3 2 】

一般式 ( A 4 ) 中、

R<sub>2</sub>は、水素原子、メチル基、シアノ基、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロ基を表す。

R<sub>3</sub>は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基又はアシル基を表す。

q は、0 ~ 4 の整数を表す。

W は、酸の作用により分解しない基を表す。

20

【 0 1 3 3 】

W は酸の作用により分解しない基 ( 酸安定基ともいう ) を表すが、具体的には水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。酸安定基としては、好ましくはアシル基、アルキルアミド基であり、より好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基である。

【 0 1 3 4 】

W の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基の様な炭素数 1 ~ 4 個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数 3 ~ 10 個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数 2 ~ 4 個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロベニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数 2 ~ 4 個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数 6 ~ 14 個のものが好ましい。W はベンゼン環上のどの位置にあってもよいが、好ましくはスチレン骨格のメタ位かパラ位であり、特に好ましくはパラ位である。

30

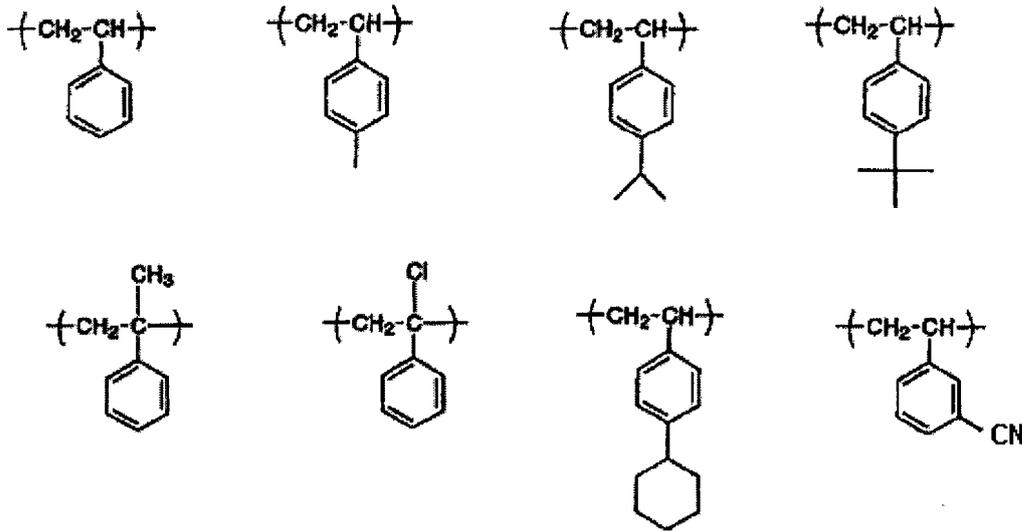
【 0 1 3 5 】

以下に、一般式 ( A 4 ) 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。

40

【 0 1 3 6 】

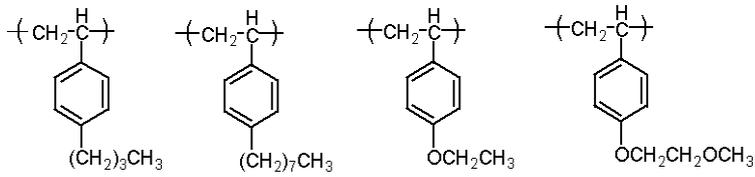
## 【化43】



10

## 【0137】

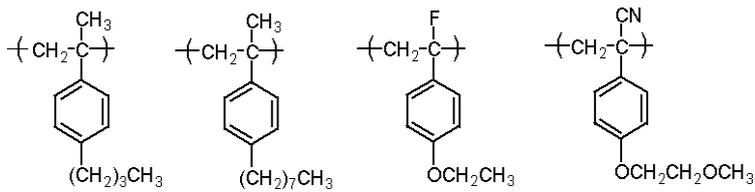
## 【化44】



20

## 【0138】

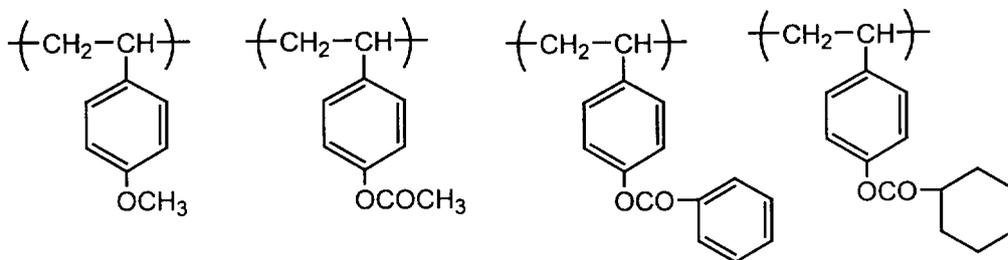
## 【化45】



30

## 【0139】

## 【化46】



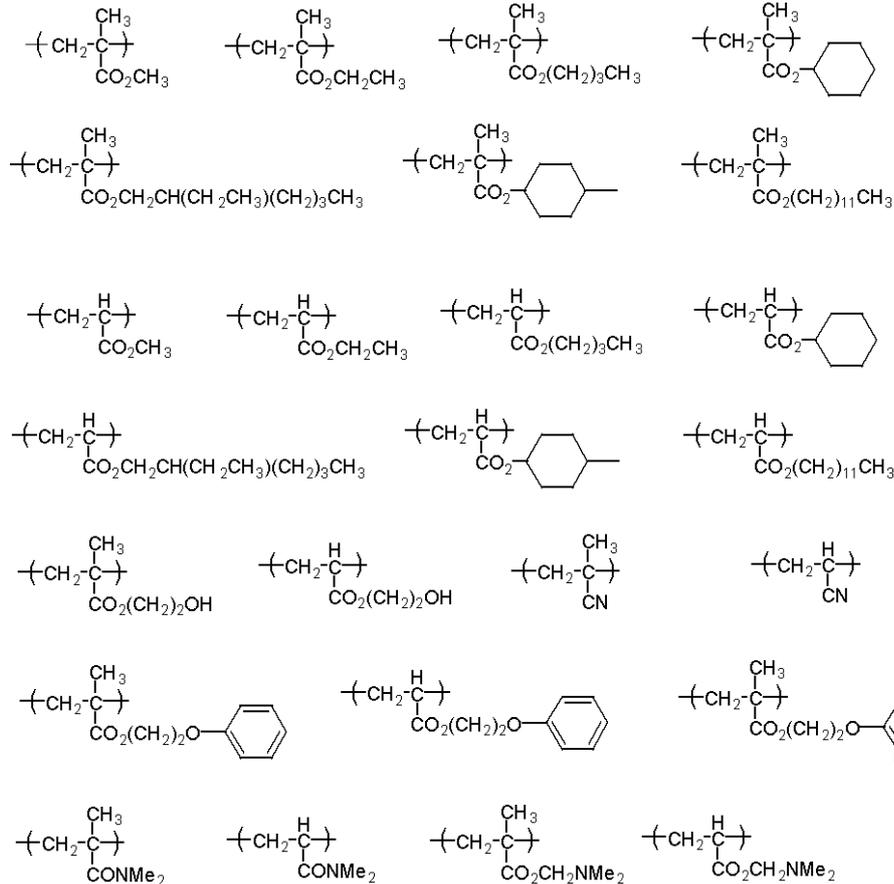
40

## 【0140】

樹脂(A)は、更に酸の作用により分解しない(メタ)アクリル酸誘導体からなる繰り返し単位を有することも好ましい。以下に具体例を挙げるがこれに限定するものではない。

## 【0141】

## 【化47】



10

20

## 【0142】

樹脂(A)は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が增大する樹脂(酸分解性樹脂)であり、任意の繰り返し単位中、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基(酸分解性基)を含有する。

前述のように、一般式(I)、(A1)又は(A2)で表される繰り返し単位中に酸分解性基を有していてもよいし、他の繰り返し単位中に有していてもよい。

30

酸分解性基としては、前述したもの以外にも、例えば、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-\text{R}_0$ で表されるものを挙げることができる。

式中、 $\text{R}_0$ としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メパロニックラクトン残基等を挙げることができる。 $\text{X}_1$ は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 又は $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$ を表す。

40

樹脂(A)における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、5~95モル%が好ましく、より好ましくは10~60モル%であり、特に好ましくは15~50モル%である。

## 【0143】

樹脂(A)における一般式(I)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、0.5~70モル%が好ましく、より好ましくは1~50モル%であり、特に好ましくは1~30モル%である。

樹脂(A)における一般式(A1)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、10~90モル%が好ましく、より好ましくは20~80モル%であり、特に好ましくは30~70モル%である。

50

樹脂(A)における一般式(A2)で表される繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、5~85モル%が好ましく、より好ましくは10~75モル%であり、特に好ましくは15~65モル%である。

これらの繰返し単位は樹脂中それぞれ複数種含まれていてもよく、上記はそれぞれ合計の量である。

【0144】

樹脂(A)は、更に一般式(A4)で表される繰返し単位を有していてもよく、膜質向上、未露光部の膜減り抑制等の観点から好ましい。一般式(4)で表される繰返し単位の含有率は、それぞれの全繰返し単位中、0~50モル%であることが好ましく、より好ましくは0~40モル%であり、特に好ましくは0~30モル%である。

10

【0145】

また、樹脂(A)は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよいし、膜質向上のためにアルキルアクリレートやアルキルメタクリレートのような疎水性の他の重合性モノマーが共重合されてもよい。

【0146】

樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)は、それぞれ1000~200,000の範囲であることが好ましい。樹脂自体のアルカリに対する溶解速度、感度の点から200,000以下が好ましい。分散度(Mw/Mn)は、1.0~3.0であることが好ましく、より好ましくは1.0~2.5、特に好ましくは、1.0~2.0である。その中で、樹脂の重量平均分子量(Mw)は、1,000~200,000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは1,000~100,000の範囲であり、特に好ましくは1,000~50,000の範囲であり、最も好ましくは1,000~25,000の範囲である。

20

ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0147】

分散度1.5~2.0の樹脂(A)を合成することは、例えばアゾ系重合開始剤を用いてラジカル重合を行うことで可能である。さらに好ましい分散度1.0~1.5の樹脂(A)は例えばリビングラジカル重合によって合成可能である。

30

【0148】

また、樹脂(A)は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

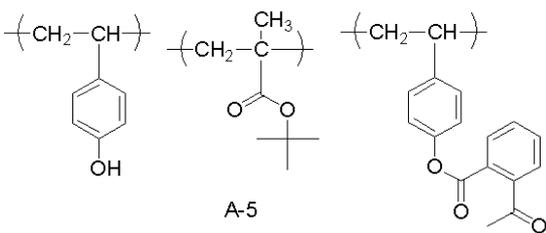
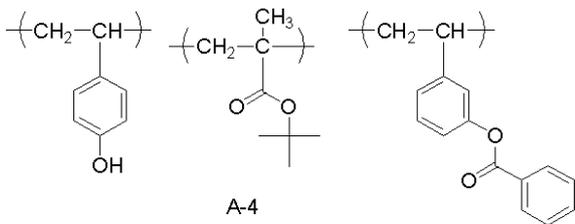
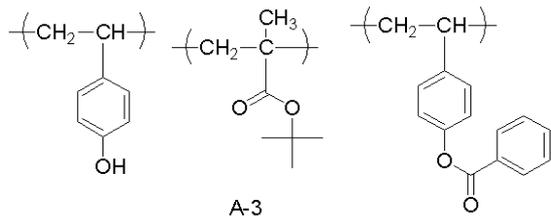
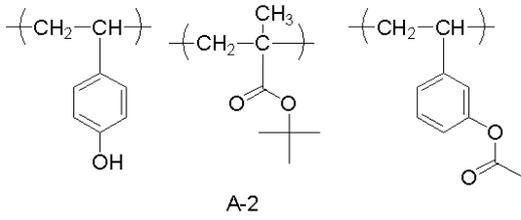
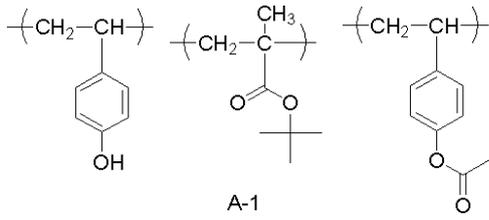
樹脂(A)の添加量は、総量として、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対し、通常10~99質量%であり、好ましくは20~99質量%であり、特に好ましくは30~99質量%である。

【0149】

以下に樹脂(A)の具体例を以下に示すがこれらに限定するものではない。

【0150】

## 【化 4 8】



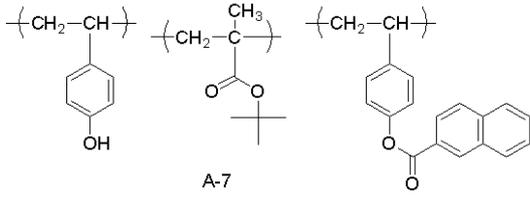
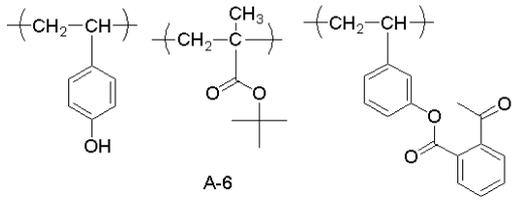
## 【 0 1 5 1 】

10

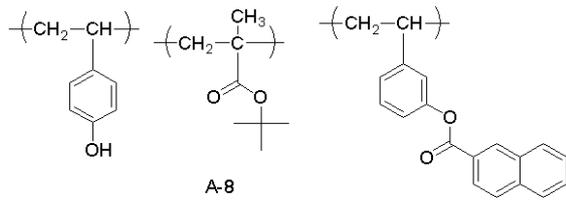
20

30

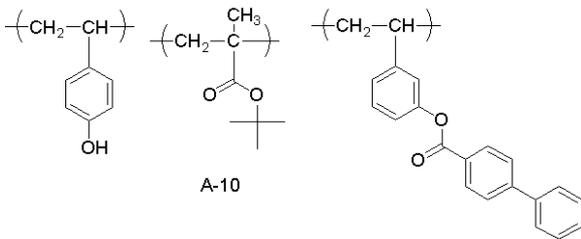
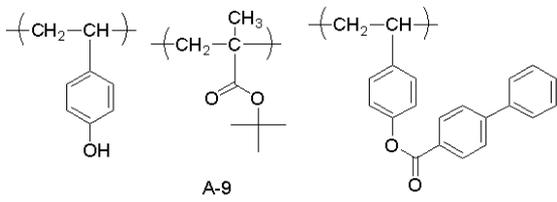
## 【化 4 9】



10



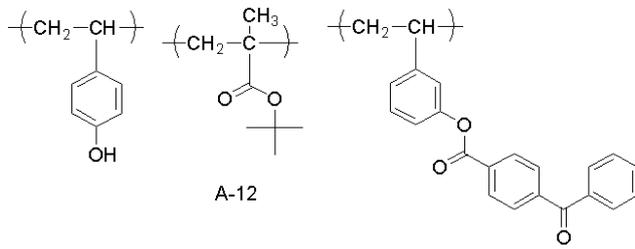
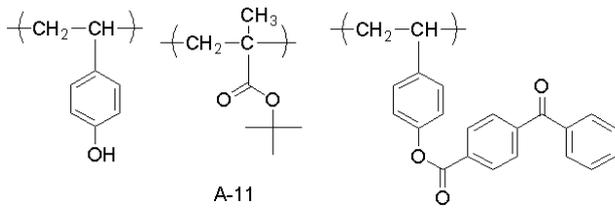
20



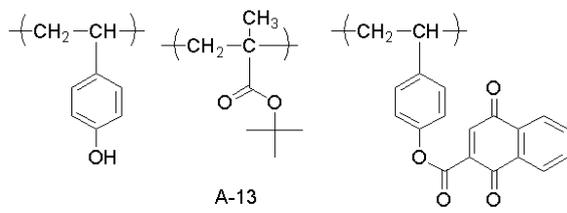
30

## 【 0 1 5 2 】

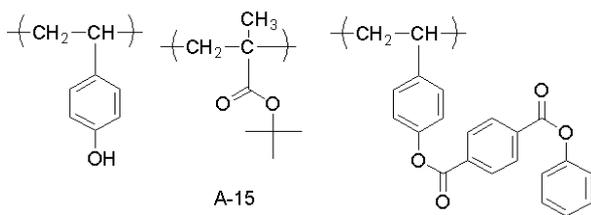
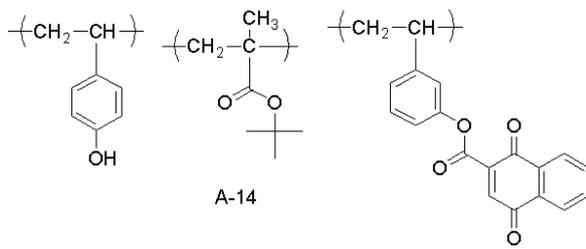
## 【化50】



10



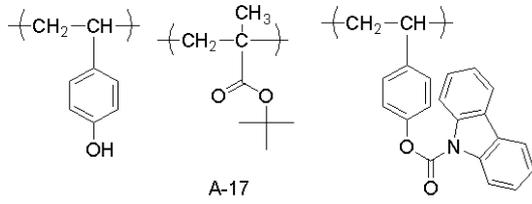
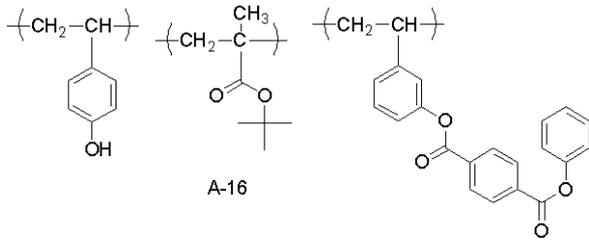
20



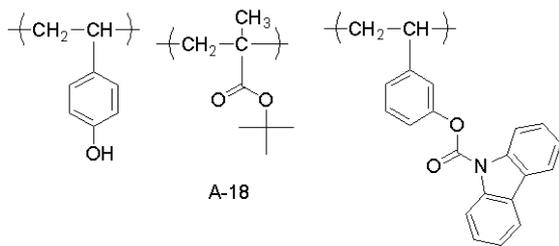
30

## 【0153】

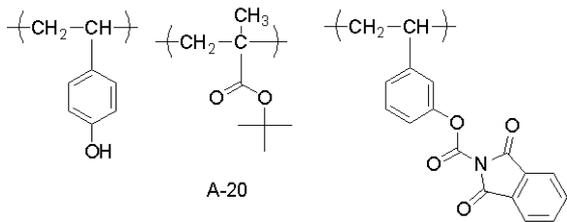
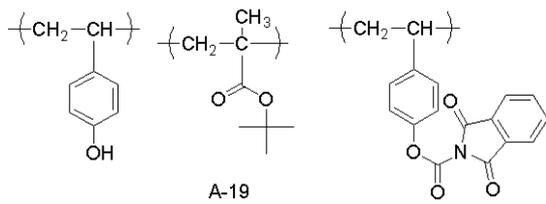
【化 5 1】



10



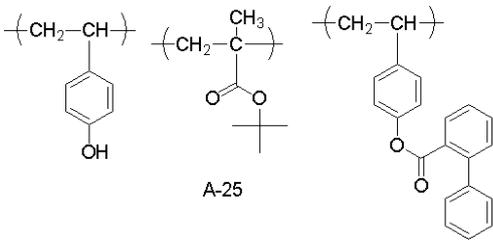
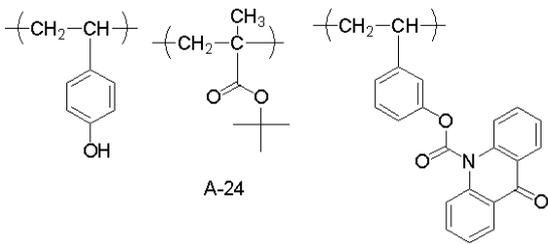
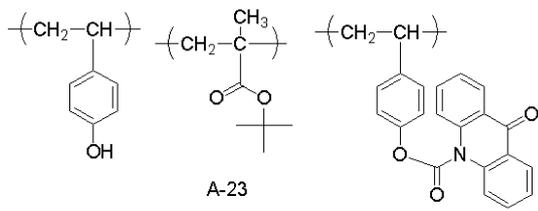
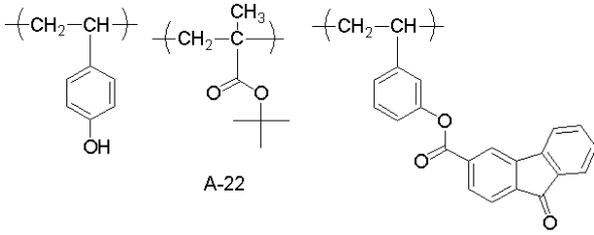
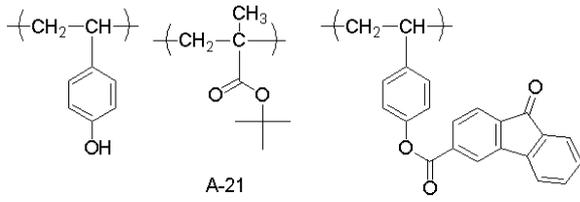
20



30

【 0 1 5 4 】

【化 5 2】



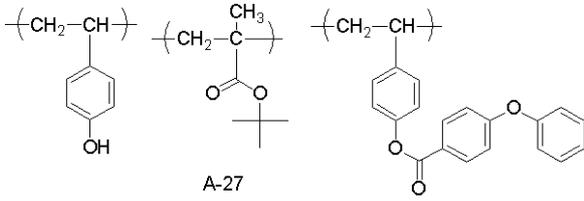
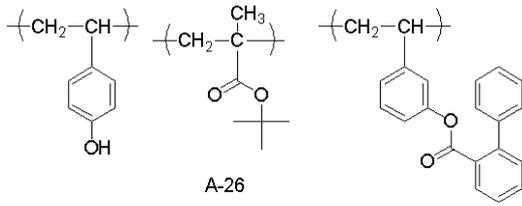
【 0 1 5 5 】

10

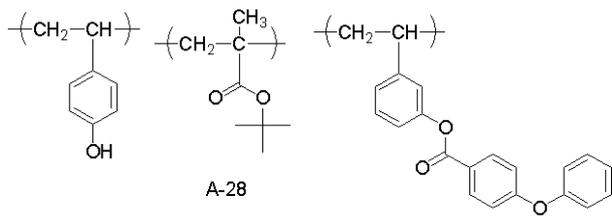
20

30

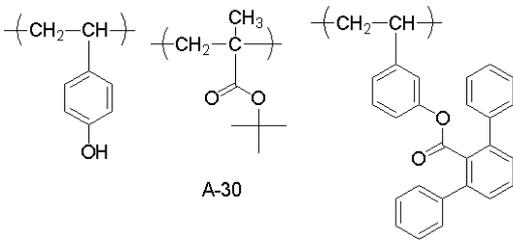
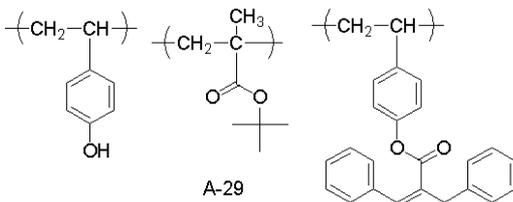
【化 5 3】



10



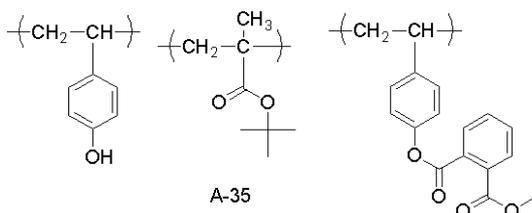
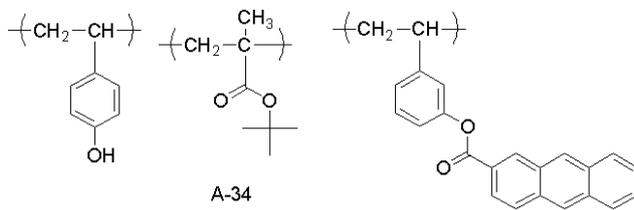
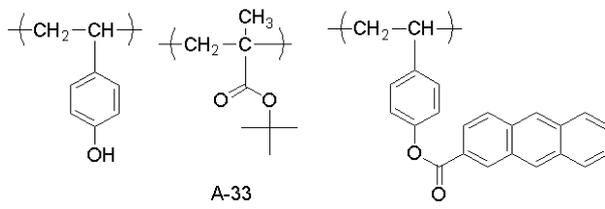
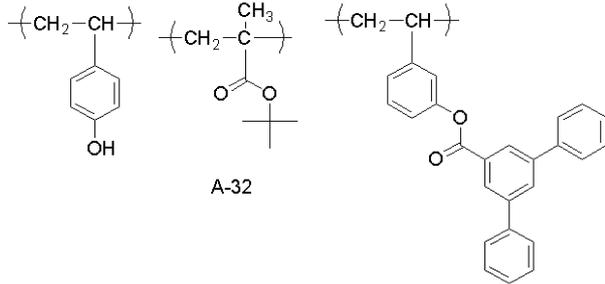
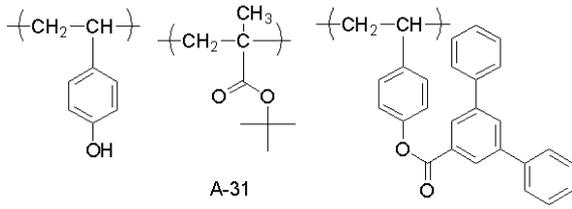
20



30

【 0 1 5 6 】

## 【化 5 4】



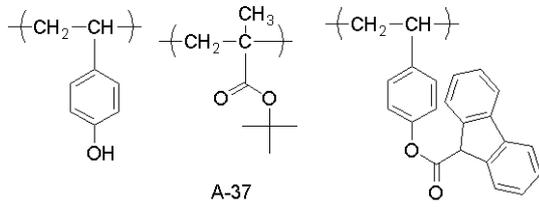
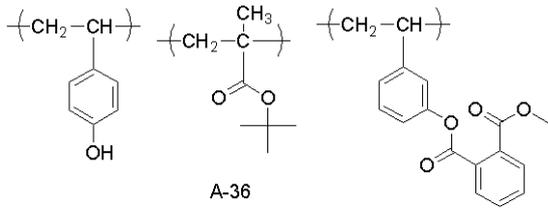
## 【 0 1 5 7 】

10

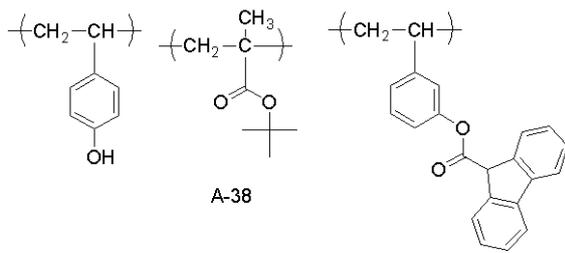
20

30

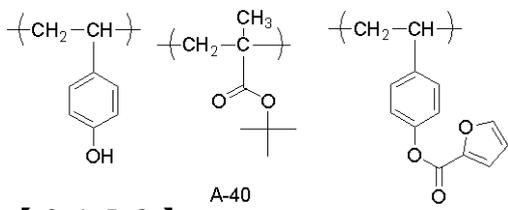
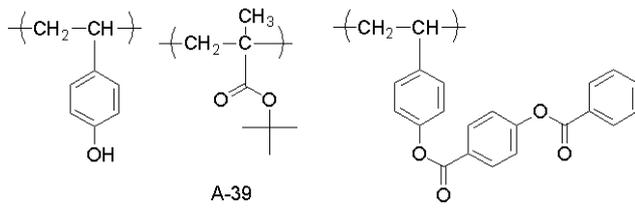
【化 5 5】



10



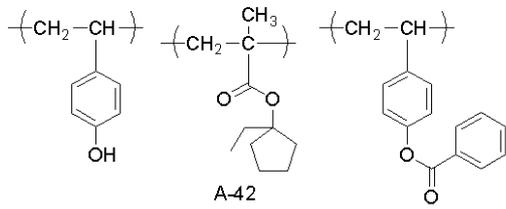
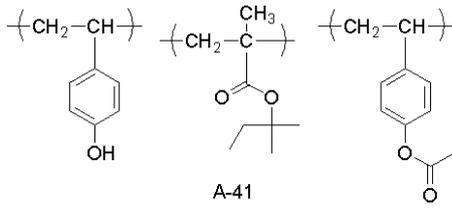
20



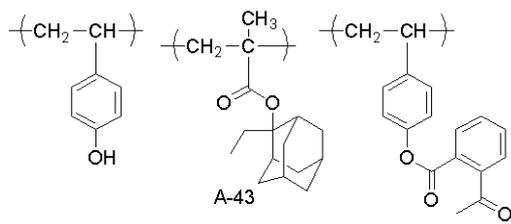
30

【 0 1 5 8 】

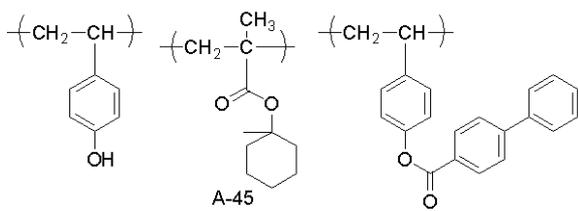
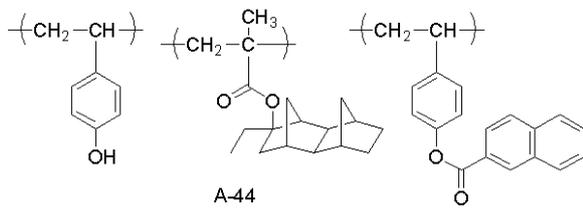
## 【化 5 6】



10



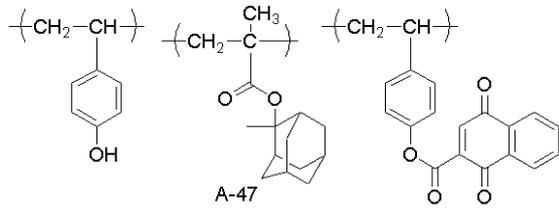
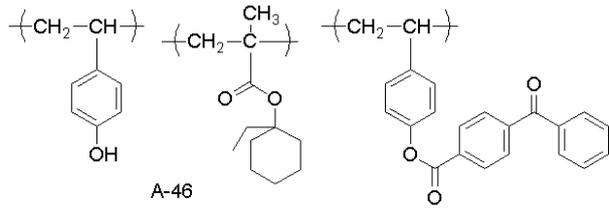
20



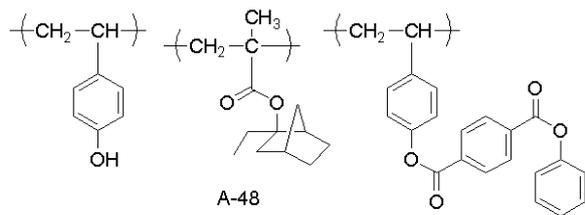
30

## 【 0 1 5 9 】

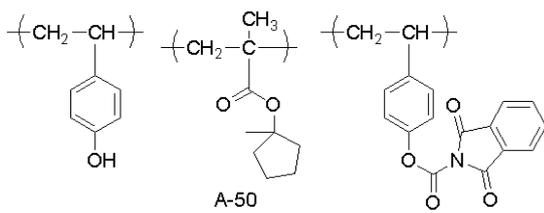
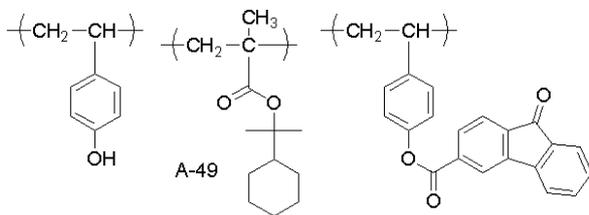
## 【化 5 7】



10



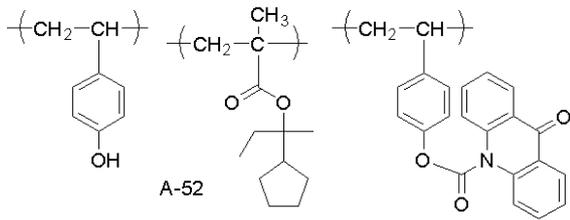
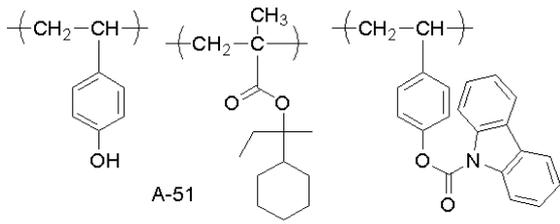
20



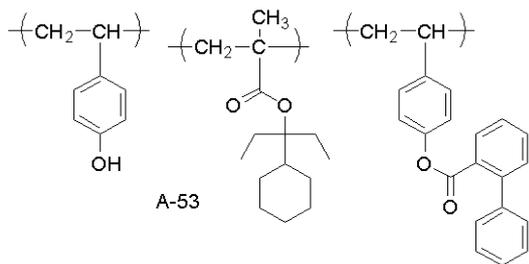
30

## 【 0 1 6 0 】

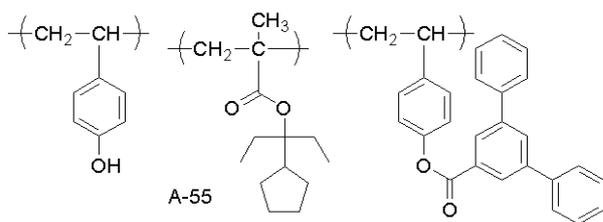
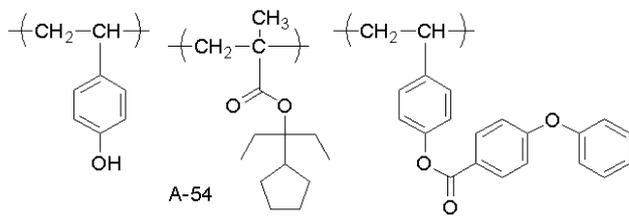
## 【化 5 8】



10



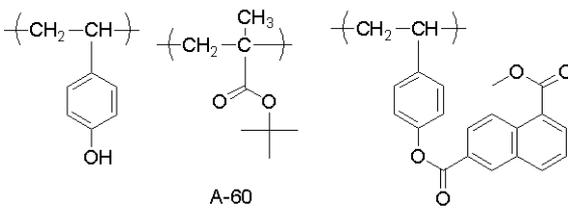
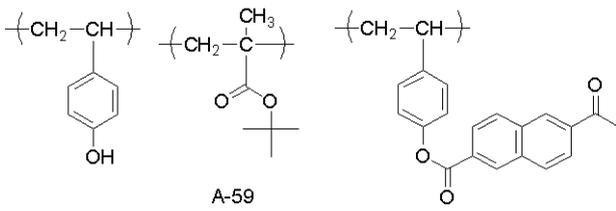
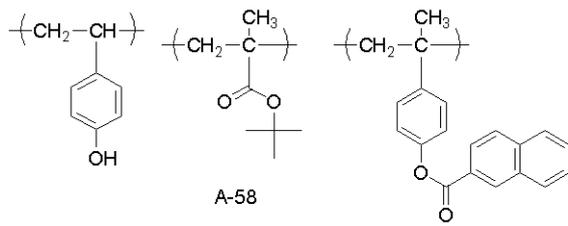
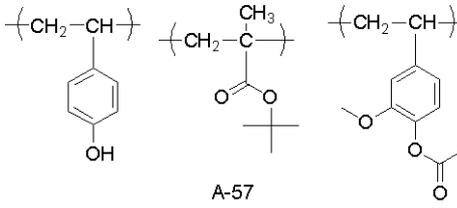
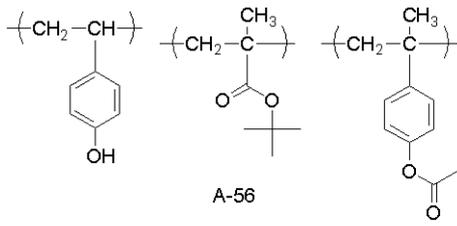
20



30

## 【 0 1 6 1 】

【化 5 9】



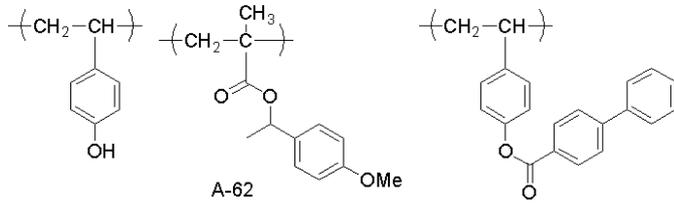
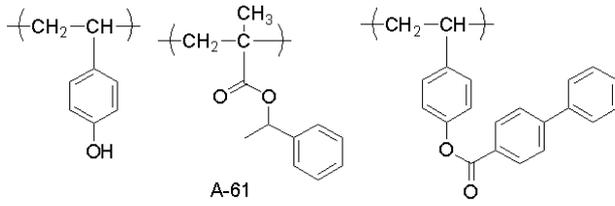
【 0 1 6 2 】

10

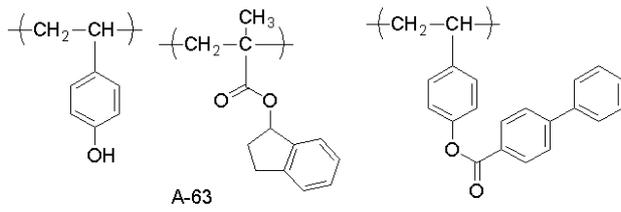
20

30

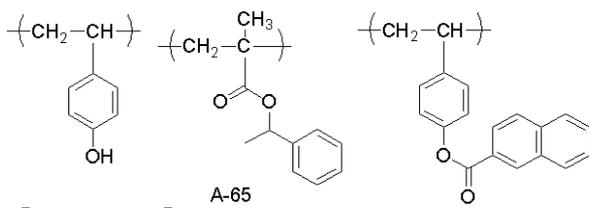
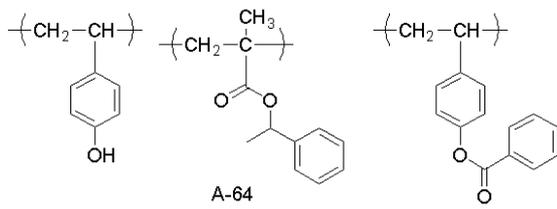
## 【化 6 0】



10



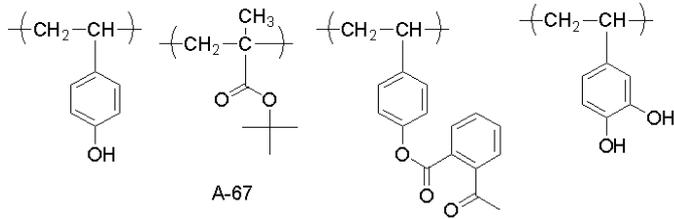
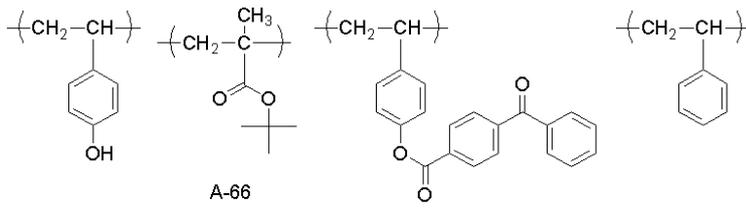
20



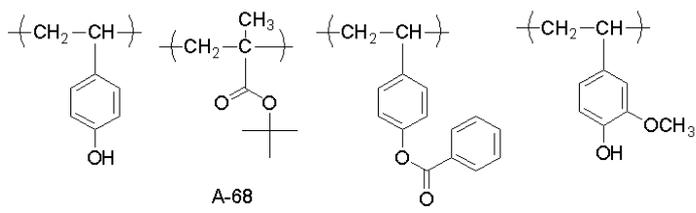
30

## 【 0 1 6 3 】

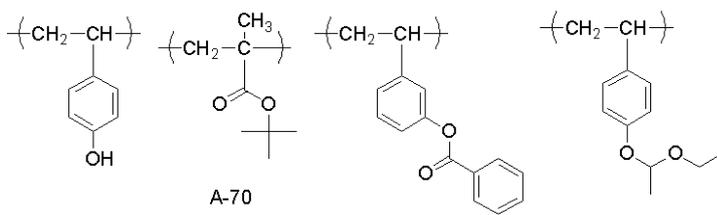
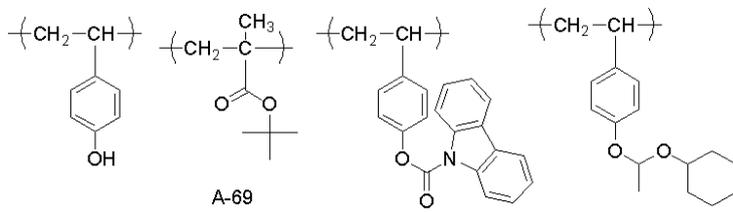
## 【化 6 1】



10



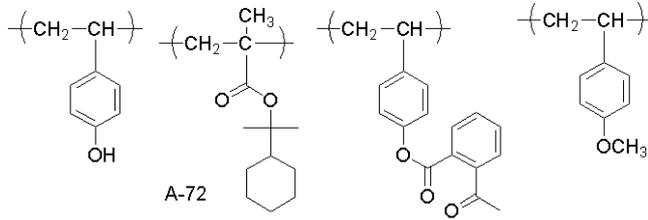
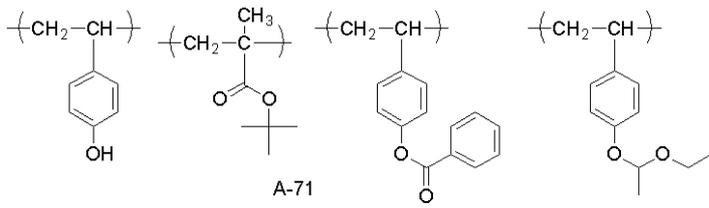
20



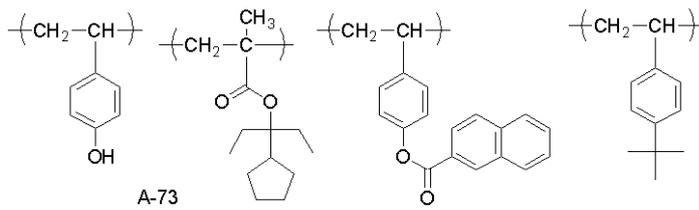
30

## 【 0 1 6 4 】

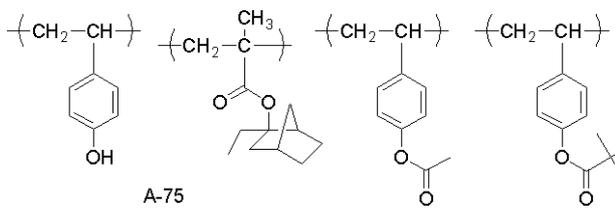
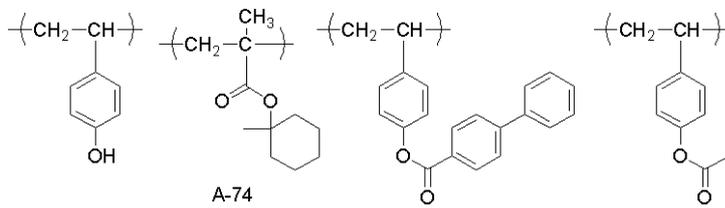
## 【化 6 2】



10



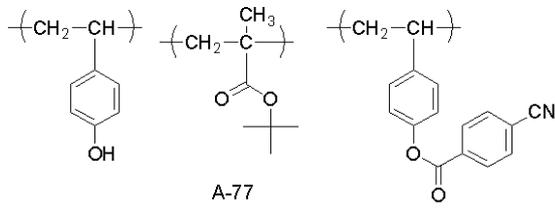
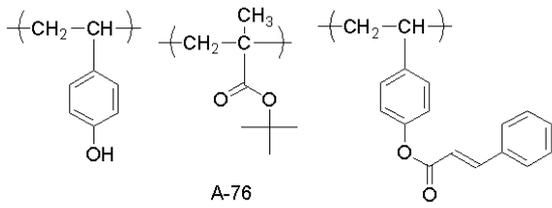
20



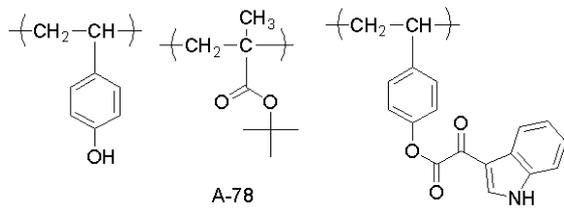
30

【 0 1 6 5 】

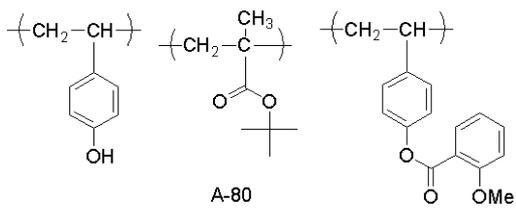
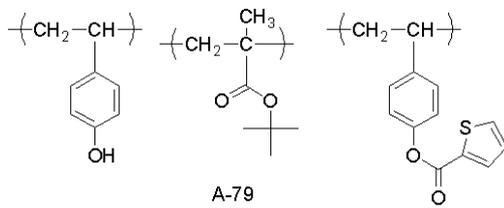
## 【化 6 3】



10



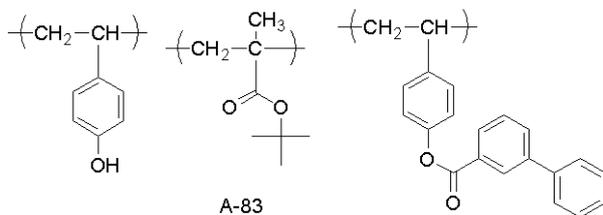
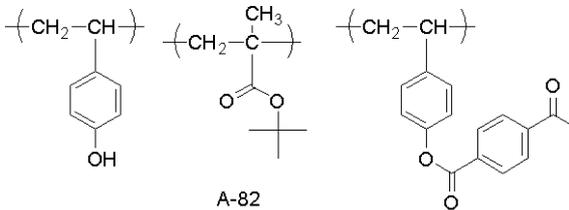
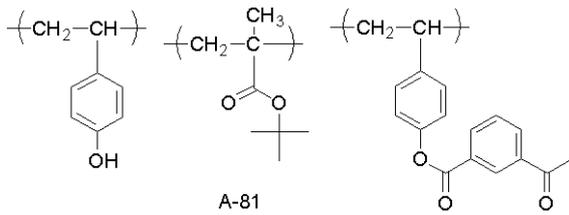
20



30

## 【 0 1 6 6 】

## 【化 6 4】



10

20

## 【 0 1 6 7 】

〔 2 〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（ B ）

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

酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、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、KrFエキシマレーザー光、電子線、EUVなどの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

このような酸発生剤としては、例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネート等を挙げることができ、オキシムスルホネートまたはジアゾジスルホンであることがより好ましい。

30

## 【 0 1 6 8 】

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

40

## 【 0 1 6 9 】

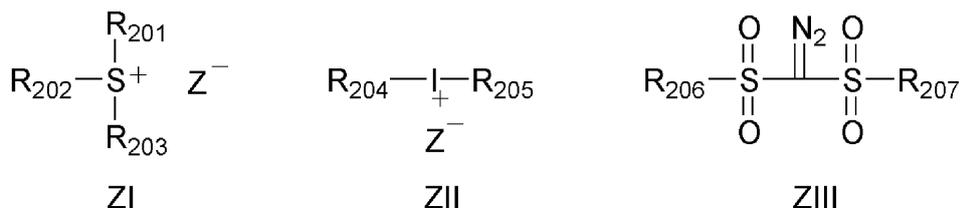
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

## 【 0 1 7 0 】

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

## 【 0 1 7 1 】

## 【化 6 5】



## 【 0 1 7 2】

上記一般式 ( Z I ) において、

$R_{201}$ 、 $R_{202}$  及び  $R_{203}$  は、各々独立に、有機基を表す。

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

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

$Z^-$  は、非求核性アニオンを表す。

## 【 0 1 7 3】

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

## 【 0 1 7 4】

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

## 【 0 1 7 5】

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

## 【 0 1 7 6】

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

## 【 0 1 7 7】

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

## 【 0 1 7 8】

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

## 【 0 1 7 9】

脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基 (好ましくは炭

10

20

30

40

50

素数 1 ~ 15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数 3 ~ 15)、アリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 14)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アシル基(好ましくは炭素数 2 ~ 12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 15)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 15)、アルキルイミノスルホニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 15)、アリーロキシスルホニル基(好ましくは炭素数 6 ~ 20)、アルキルアリーロキシスルホニル基(好ましくは炭素数 7 ~ 20)、シクロアルキルアリーロキシスルホニル基(好ましくは炭素数 10 ~ 20)、アルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数 5 ~ 20)、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数 8 ~ 20)等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 15)を挙げることができる。

10

## 【0180】

脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位としては、脂肪族スルホン酸アニオンおけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

## 【0181】

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンにおけると同様のアリール基を挙げることができる。

## 【0182】

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

20

## 【0183】

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

## 【0184】

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

30

## 【0185】

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

40

## 【0186】

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

## 【0187】

Z<sup>-</sup>の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数 4 ~ 8 のパーフロ口脂

50

肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

【0188】

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

【0189】

尚、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

10

【0190】

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

【0191】

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

【0192】

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

20

【0193】

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

【0194】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基(ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基(フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基(チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基(インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基(ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基(ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)等を挙げることができる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

30

40

【0195】

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

【0196】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基(例えば炭素数1~15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3~15)、アリール基(例えば炭素数6~14)、アルコキシ基(例えば炭素数1~15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニ

50

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

## 【0197】

次に、化合物 (Z I - 2) について説明する。

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

10

## 【0198】

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

## 【0199】

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

## 【0200】

20

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

## 【0201】

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

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

30

## 【0202】

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

## 【0203】

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

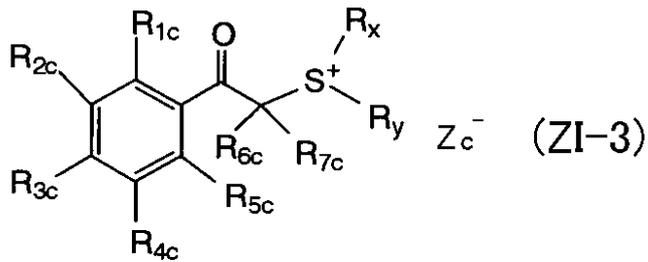
## 【0204】

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

40

## 【0205】

## 【化 6 6】



## 【0206】

10

一般式 ( Z I - 3 ) に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

$R_{6c}$  及び  $R_{7c}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_x$  及び  $R_y$  は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

## 【0207】

$R_{1c} \sim R_{5c}$  中のいずれか 2 つ以上、 $R_{6c}$  と  $R_{7c}$ 、及び  $R_x$  と  $R_y$  は、それぞれ互いに結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 $R_{1c} \sim R_{5c}$  中のいずれか 2 つ以上、 $R_{6c}$  と  $R_{7c}$ 、及び  $R_x$  と  $R_y$  が結合して形成する基としては、プチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

20

## 【0208】

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

## 【0209】

$R_{1c} \sim R_{7c}$  としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖及び分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基) を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数 3 ~ 8 個のシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基) を挙げることができる。

30

## 【0210】

$R_{1c} \sim R_{5c}$  としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数 3 ~ 8 の環状アルコキシ基 (例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基) を挙げることができる。

## 【0211】

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

40

## 【0212】

$R_x$  及び  $R_y$  としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$  おけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができ、2 - オキソアルキル基、2 - オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

## 【0213】

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

50

## 【 0 2 1 4 】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると同様のアルコキシ基を挙げることができる。

## 【 0 2 1 5 】

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

## 【 0 2 1 6 】

一般式 ( Z I I )、( Z I I I ) 中、

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

10

## 【 0 2 1 7 】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基(ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基(フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基(チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基(インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基(ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基(ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)等を挙げることができる。

20

## 【 0 2 1 8 】

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

## 【 0 2 1 9 】

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

30

## 【 0 2 2 0 】

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

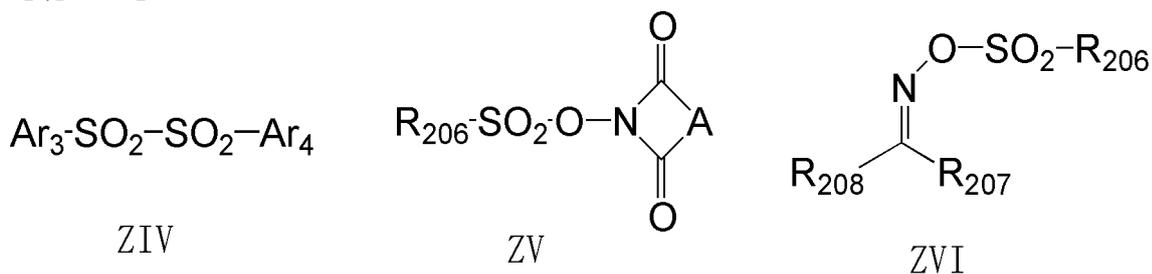
## 【 0 2 2 1 】

酸発生剤として、更に、下記一般式 ( Z I V )、( Z V )、( Z V I ) で表される化合物を挙げることができ、分子量3000以下のものが好ましい。

## 【 0 2 2 2 】

## 【 化 6 7 】

40



## 【 0 2 2 3 】

一般式 ( Z I V ) ~ ( Z V I ) 中、

50

$Ar_3$ 及び $Ar_4$ は、各々独立に、アリール基を表す。

$R_{206}$ 、 $R_{207}$ 及び $R_{208}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0224】

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

10

【0225】

<スルホン酸発生剤>

酸発生剤として好ましい、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物(スルホン酸発生剤ともいう)は、KrFエキシマレーザー光、電子線、EUVなどの活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物であり、たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートなどが挙げられる。

20

【0226】

解像力、パターン形状等の画像性能向上の観点から、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホンが好ましい。

低在波の残存の観点において、より好ましくは、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、さらに好ましくは、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホンを挙げることができる。

スルホン酸発生剤は、特開2002-27806号に記載の合成方法など公知の方法により合成することができる。

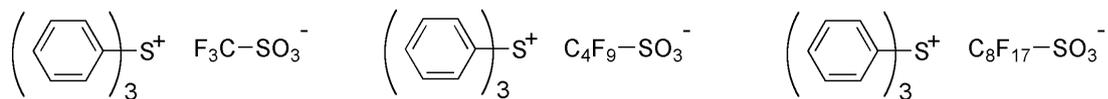
30

【0227】

スルホン酸発生剤として、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【0228】

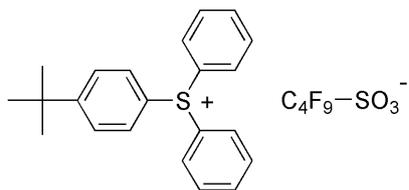
## 【化 6 8】



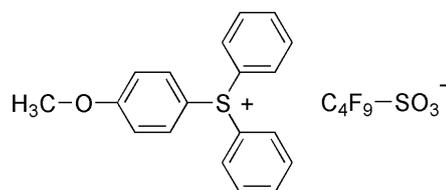
B-1

B-2

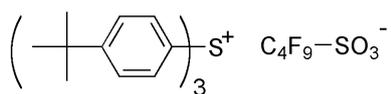
B-3



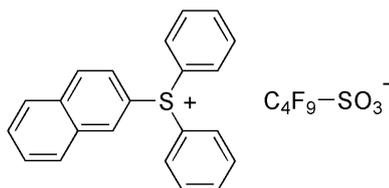
B-4



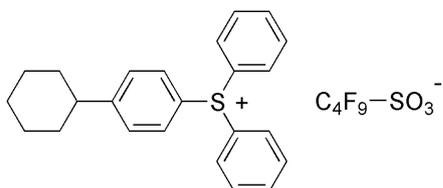
B-5



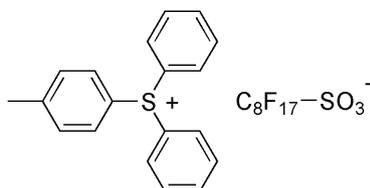
B-6



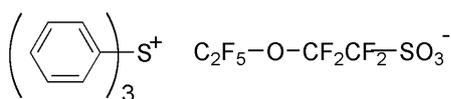
B-7



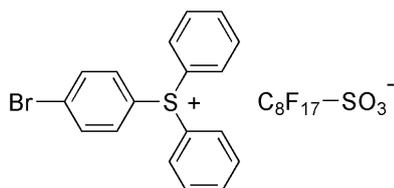
B-8



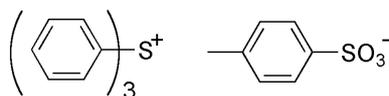
B-9



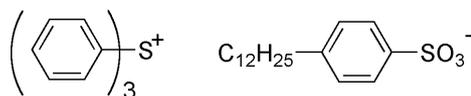
B-10



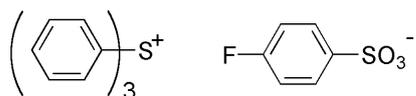
B-11



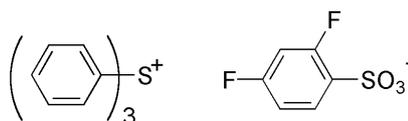
B-12



B-13



B-14



B-15

## 【 0 2 2 9 】

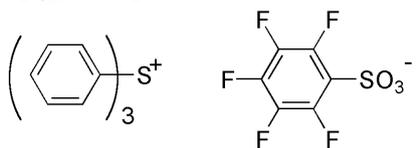
10

20

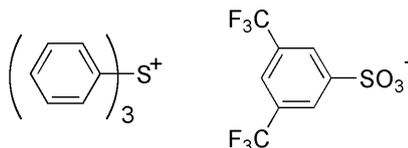
30

40

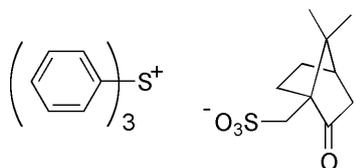
【化 6 9】



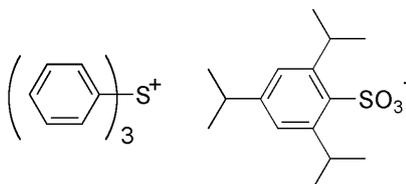
B-16



B-17

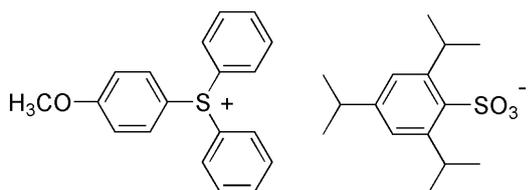


B-18

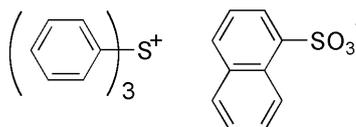


B-19

10

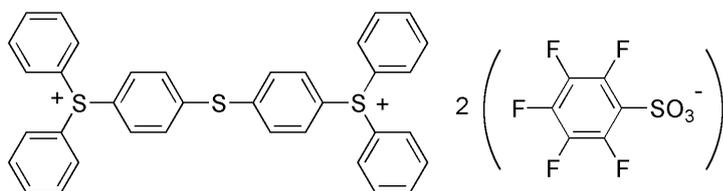


B-20

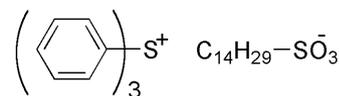


B-21

20

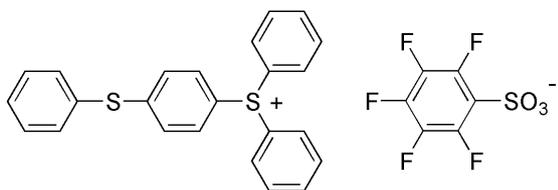


B-22

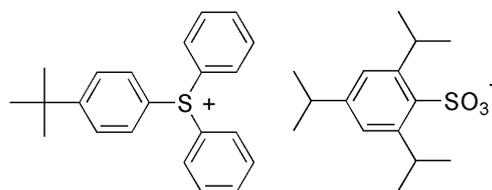


B-23

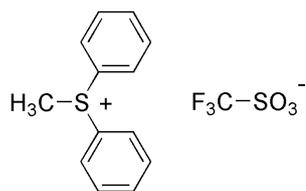
30



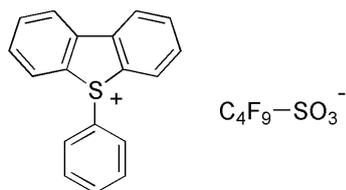
B-24



B-25



B-26

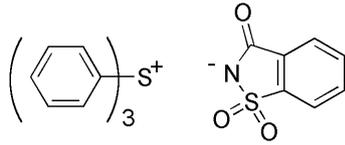


B-27

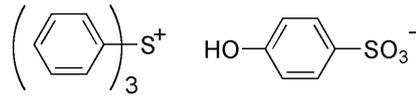
40

【 0 2 3 0 】

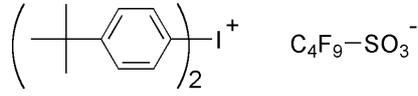
【化70】



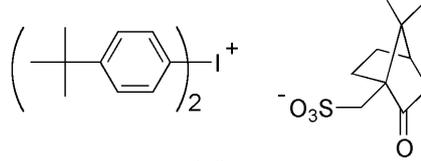
B-28



B-29

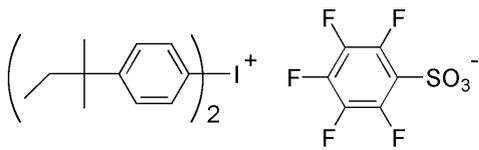


B-30

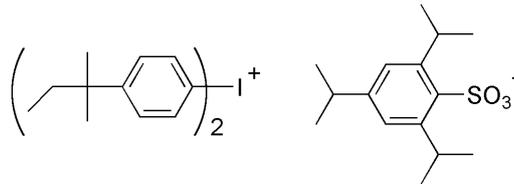


B-31

10



B-32

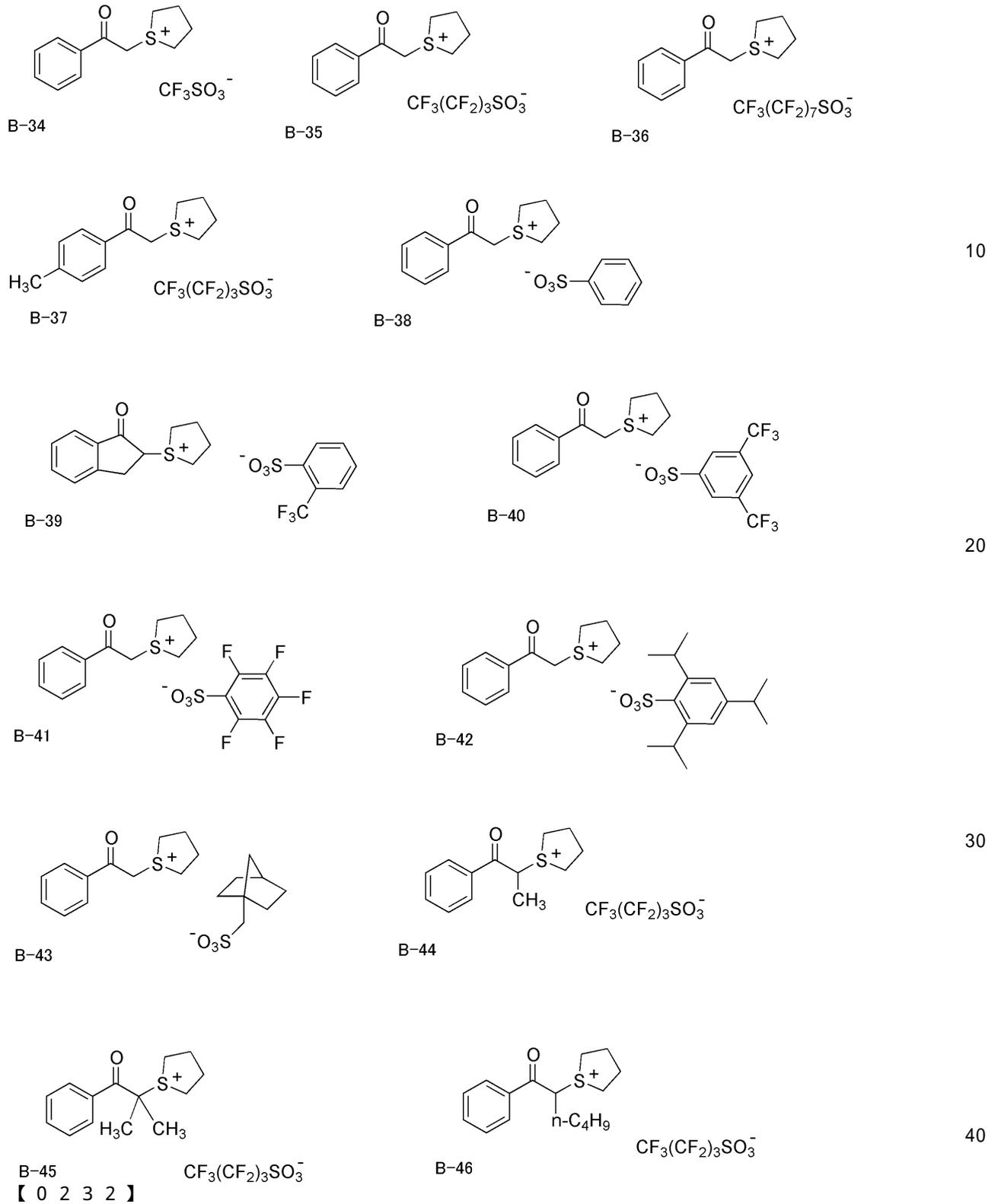


B-33

20

【0231】

## 【化 7 1】



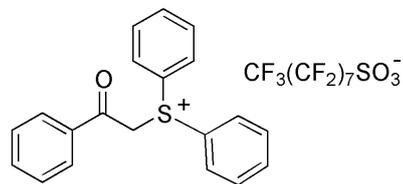
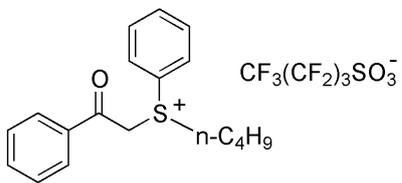
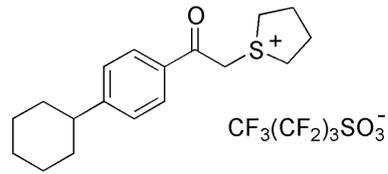
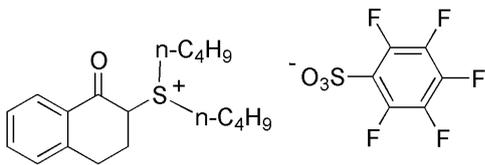
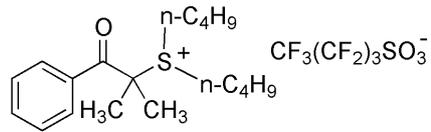
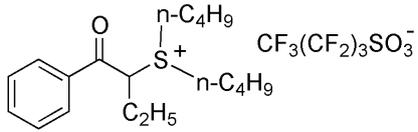
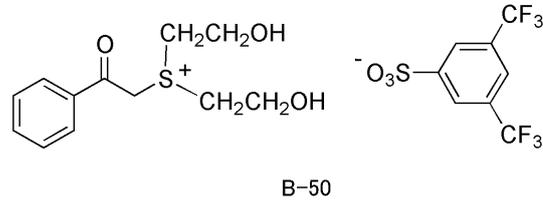
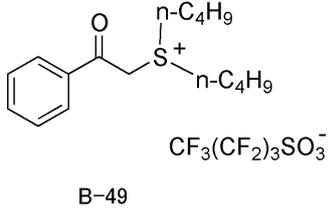
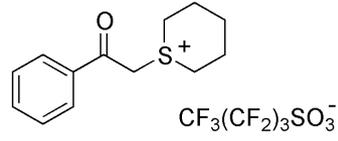
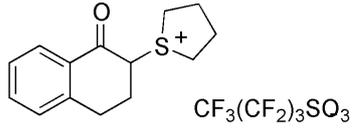
10

20

30

40

## 【化72】



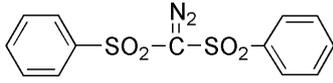
## 【0233】

10

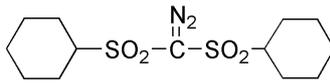
20

30

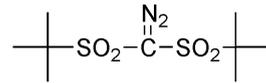
## 【化 7 3】



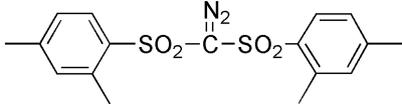
B-57



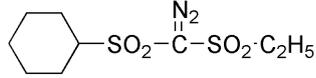
B-58



B-59

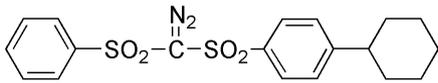


B-60

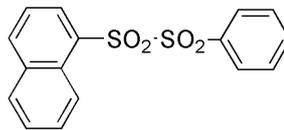


B-61

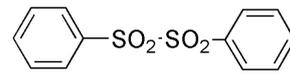
10



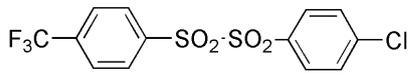
B-62



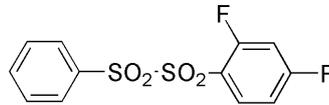
B-63



B-64



B-65

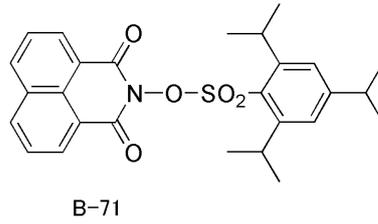
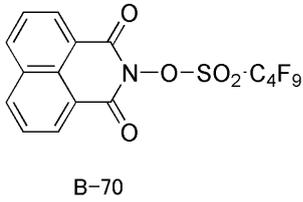
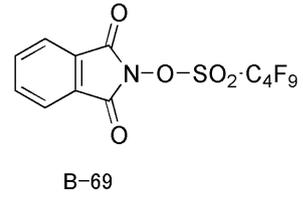
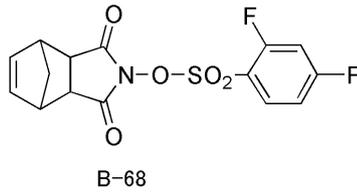
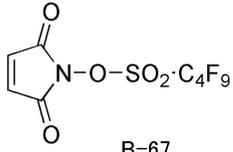


B-66

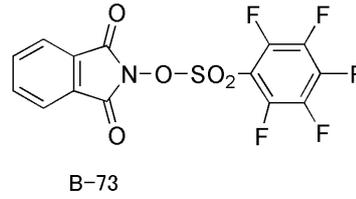
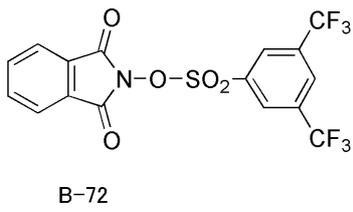
20

## 【 0 2 3 4 】

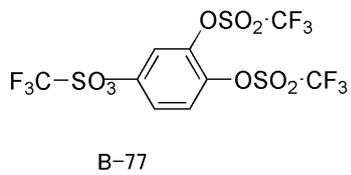
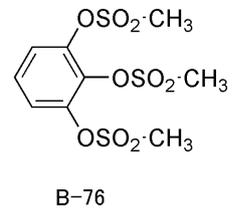
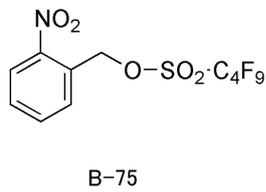
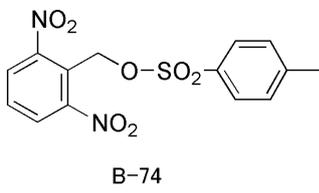
## 【化 7 4】



10



20

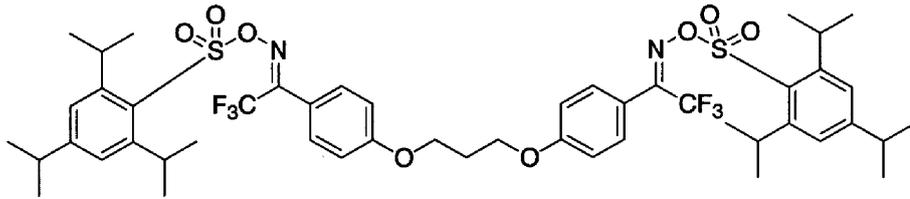


30

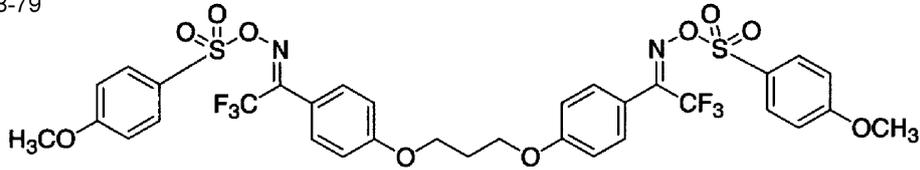
## 【 0 2 3 5 】

【化75】

B-78

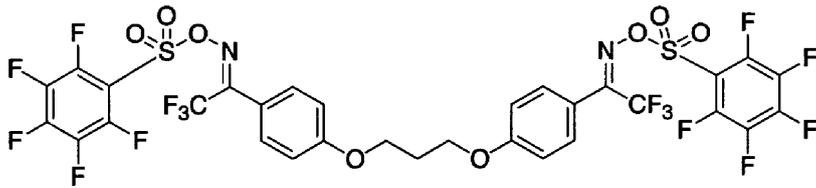


B-79



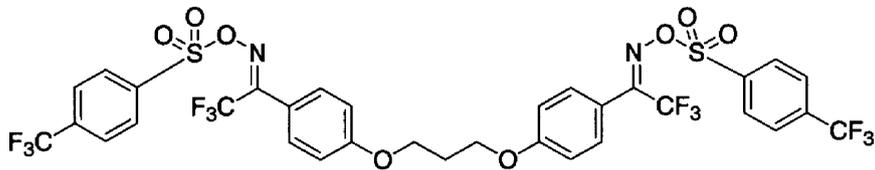
10

B-80



20

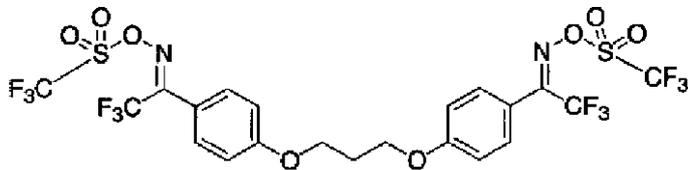
B-81



【0236】

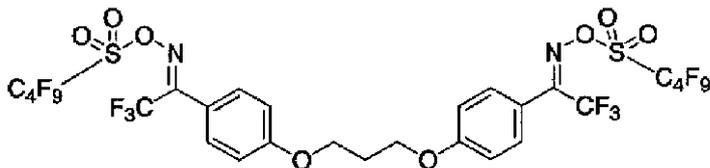
【化76】

B-82



30

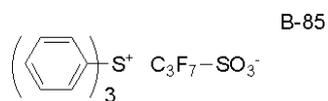
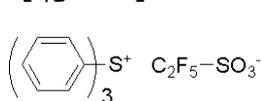
B-83



40

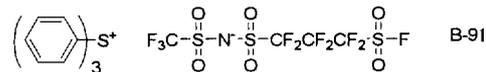
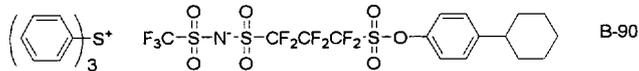
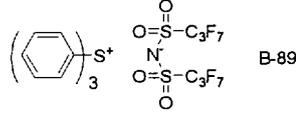
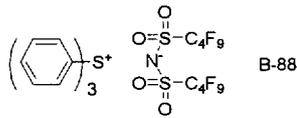
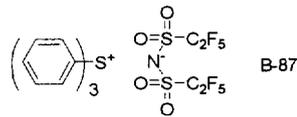
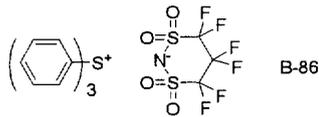
【0237】

【化77】



【0238】

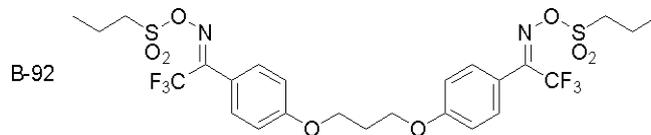
## 【化78】



10

## 【0239】

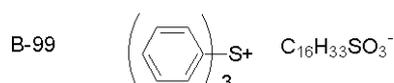
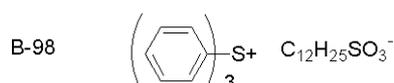
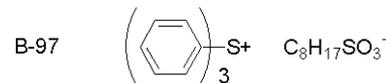
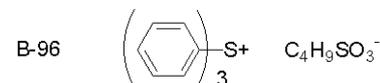
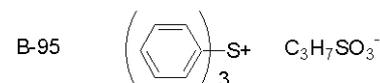
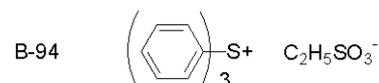
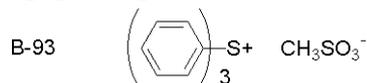
## 【化79】



20

## 【0240】

## 【化80】



30

40

## 【0241】

酸発生剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.5～20質量%で用いられるが、好ましくは1～15質量%、特に好ましくは1～10質量%である。すなわち、感度やラインエッジラフネスの点から1質量%以上が好ましく、解像力、パターン形状、膜質の点から10質量%以下が好ましい。

また、酸発生剤のは1種類を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。例えば、酸発生剤として、活性光線又は放射線の照射によりアリアルスルホン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線の照射によりアルキルスルホン酸を発生する化合物を併用してもよい。

50

## 【 0 2 4 2 】

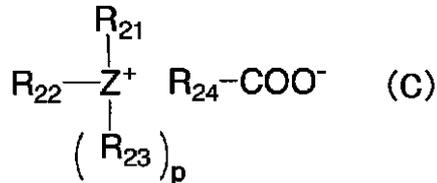
<カルボン酸発生剤>

酸発生剤として、活性光線又は放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物（カルボン酸発生剤ともいう）を使用してもよい。

カルボン酸発生剤としては下記一般式（C）で表される化合物が好ましい。

## 【 0 2 4 3 】

【化 8 1】



10

## 【 0 2 4 4 】

一般式（C）中、 $R_{21} \sim R_{23}$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、 $R_{24}$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、Zはイオウ原子又はヨウ素原子を表す。Zがイオウ原子である場合、pは1であり、ヨウ素原子である場合はpは0である。

## 【 0 2 4 5 】

一般式（C）において、 $R_{21} \sim R_{23}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

20

アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基が有してもよい置換基の例としては、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プトキシ基等）等を挙げる事ができる。

アリール基が有してもよい置換基の例としては、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、ニトロ基、シアノ基、アルキル基（メチル基、エチル基、t-ブチル基、t-アミル基、オクチル基等）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プトキシ基等）等を挙げる事ができる。

## 【 0 2 4 6 】

$R_{21} \sim R_{23}$ は、各々独立に、好ましくは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数6～24のアリール基を表し、より好ましくは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基であり、特に好ましくは炭素数6～15のアリール基である。これらの基は各々置換基を有していてもよい。

30

## 【 0 2 4 7 】

$R_{24}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。

アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい置換基の例としては、上記 $R_{21}$ がアルキル基である場合の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。アリール基の置換基の例としては、上記 $R_{21}$ がアリール基である場合の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。

40

## 【 0 2 4 8 】

$R_{24}$ は、好ましくは、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～30のシクロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数6～24のアリール基であり、より好ましくは、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18のシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基であり、特に好ましくは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基である。これらの基は、各々置換基を有していてもよい。

## 【 0 2 4 9 】

50

Zはイオウ原子又はヨウ素原子を表す。pはZがイオウ原子である場合は1であり、Zがヨウ素原子である場合は0である。

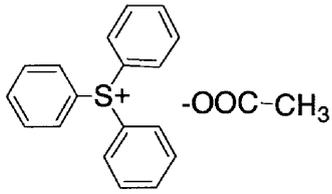
尚、式(C)のカチオン部の2つ以上が、単結合又は連結基(例えば、-S-、-O-など)により結合し、式(C)のカチオン部を複数有するカチオン構造を形成してもよい。

【0250】

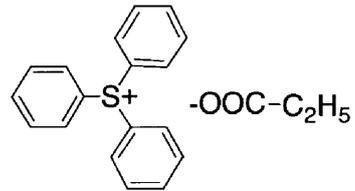
以下に、カルボン酸発生剤の好ましい具体例を挙げるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0251】

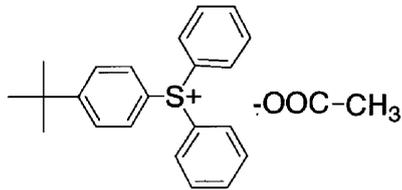
【化 8 2】



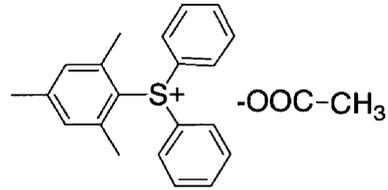
C-1



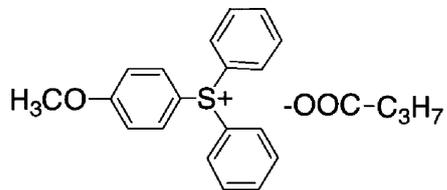
C-2



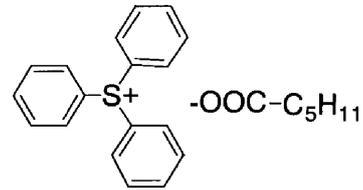
C-3



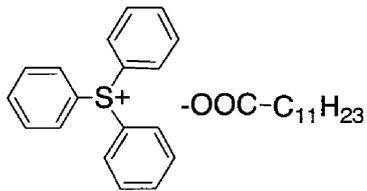
C-4



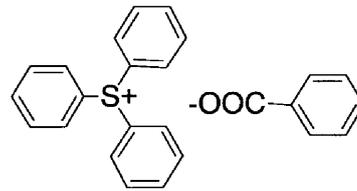
C-5



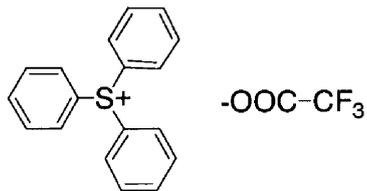
C-6



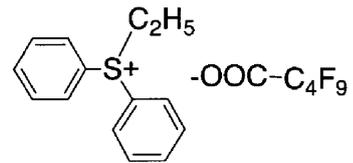
C-7



C-8



C-9



C-10

【 0 2 5 2】

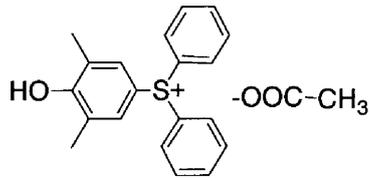
10

20

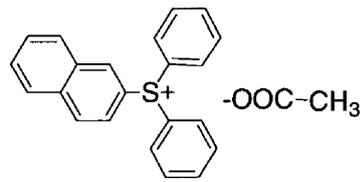
30

40

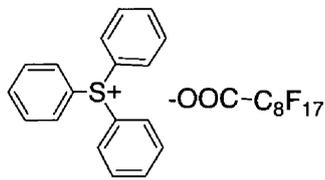
【化 8 3】



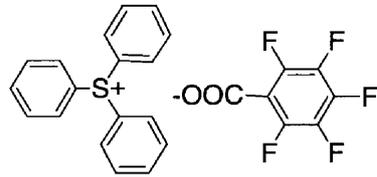
C-11



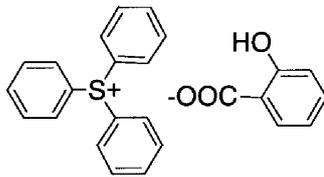
C-12



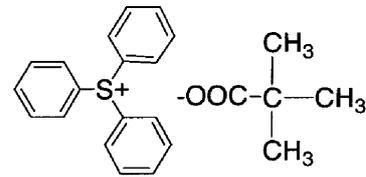
C-13



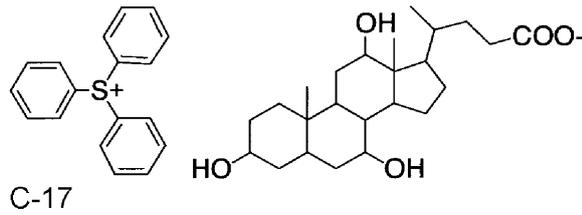
C-14



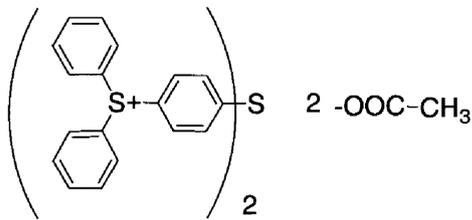
C-15



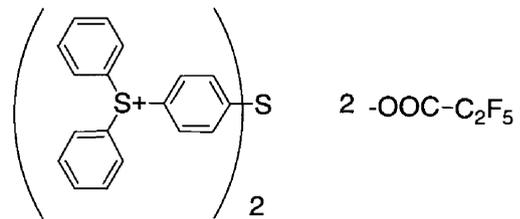
C-16



C-17



C-18



C-19

10

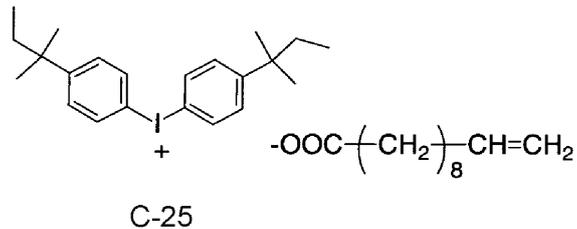
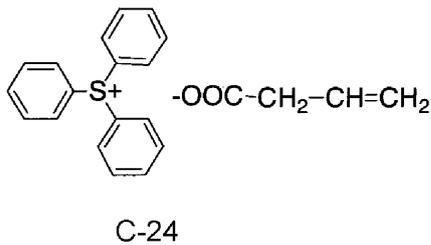
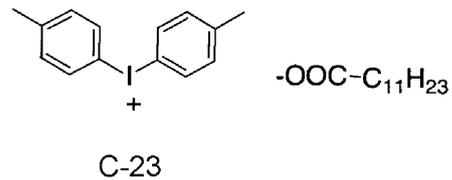
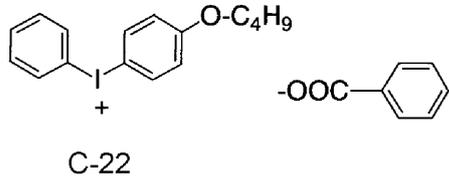
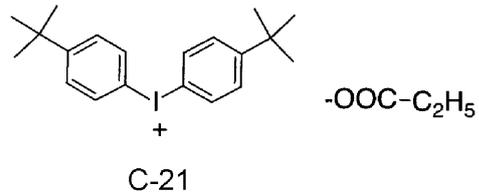
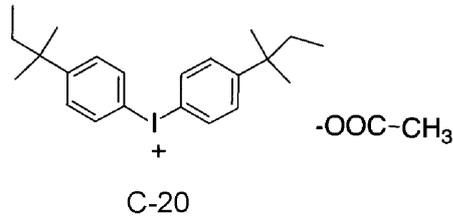
20

30

40

【 0 2 5 3】

## 【化 8 4】



10

20

## 【 0 2 5 4 】

カルボン酸発生剤を使用する場合の本発明のポジ型レジスト組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.03～5質量%、特に好ましくは0.05～3質量%である。カルボン酸発生剤は1種類を用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

カルボン酸発生剤は、特開2002-27806号に記載の合成方法など公知の方法により合成することができる。

30

スルホン酸発生剤(B)及びカルボン酸発生剤(C)を併用する場合は、C/B(質量比)は、通常99.9/0.1～50/50、好ましくは99/1～60/40、特に好ましくは98/2～70/30である。

## 【 0 2 5 5 】

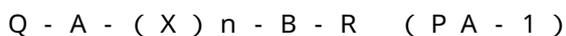
〔3〕プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、解像度、ラインエッジラフネスの点で、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物(以下、「化合物(PA)」ともいう)を含有することが好ましい。

40

## 【 0 2 5 6 】

化合物(PA)が、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物として、下記一般式(PA-I)で表される化合物を挙げることができる。



一般式(PA-I)中、

Qは、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)、又はカルボキシル基(-CO<sub>2</sub>H)を表す。

Aは、2価の連結基を表す。

Xは、-SO<sub>2</sub>-又は-CO-を表す。

50

n は、0 又は 1 を表す。

B は、単結合、酸素原子又は - N ( R x ) - を表す。R x は、水素原子又は 1 価の有機基を表す。

R は、プロトンアクセプター性官能基を有する 1 価の有機基又はアンモニウム基を有する 1 価の有機基を表す。

【 0 2 5 7 】

A における 2 価の連結基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 1 2 の 2 価の連結基であり、例えば、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。より好ましくは少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は 2 ~ 6、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、特に水素原子数の 3 0 ~ 1 0 0 % がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、Q 部位と結合した炭素原子がフッ素原子を有することがより好ましい。更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基がより好ましい。

10

【 0 2 5 8 】

R x における 1 価の有機基としては、好ましくは炭素数 4 ~ 3 0 であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。

R x におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、n - ドデシル基、n - テトラデシル基、n - オクタデシル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、t - ブチル基、ネオペンチル基、2 - エチルヘキシル基などの分岐アルキル基を挙げることができる。

20

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

R x におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 3 ~ 2 0 のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子を有していてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを挙げることができる。

30

R x におけるアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

R x におけるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基が挙げられる。

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

【 0 2 5 9 】

R に於ける、プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、共役に寄与しない孤立電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。共役に寄与しない孤立電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

40

【 0 2 6 0 】

## 【化 8 5】



## 【 0 2 6 1】

プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、三級アミン、二級アミン、一級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることが出来る。

10

アンモニウム基の好ましい部分構造として、例えば、三級アンモニウム、二級アンモニウム、一級アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリニウム、ピラジニウム構造などを挙げることが出来る。

このような構造を含む基として、好ましい炭素数は 4 ~ 30 であり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。

R におけるプロトンアクセプター性官能基又はアンモニウム基を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は、R x として挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基と同様のものである。

## 【 0 2 6 2】

20

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

## 【 0 2 6 3】

30

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

単環式構造としては、窒素原子を含む 4 員環、5 員環、6 員環、7 員環、8 員環等を挙げることができる。多環式構造としては、2 又は 3 以上の単環式構造の組み合わせから成る構造を挙げることができる。単環式構造、多環式構造は、置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 10）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 15）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 15）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 15）、アミノアシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20）などが好ましい。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基としてに 1 又は 2 のアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）を挙げることができる。

40

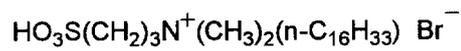
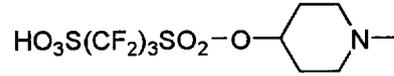
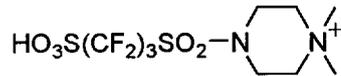
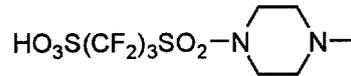
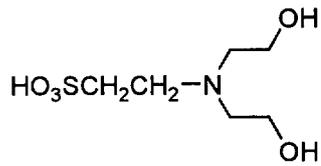
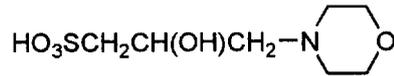
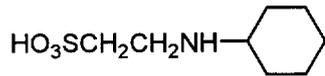
## 【 0 2 6 4】

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

50

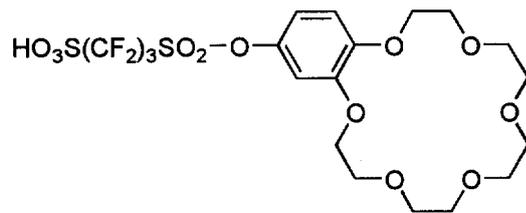
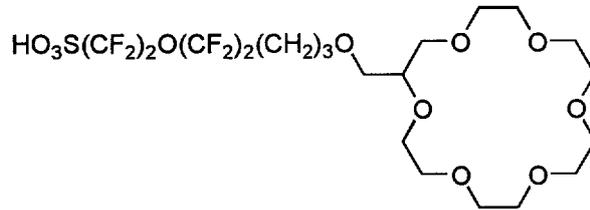


【化 8 7】



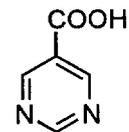
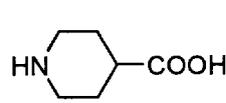
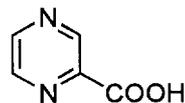
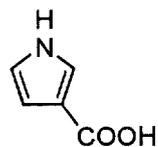
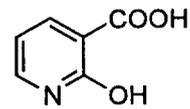
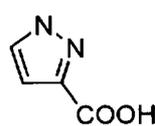
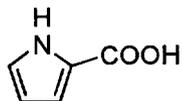
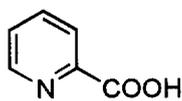
【 0 2 6 8】

【化 8 8】



【 0 2 6 9】

【化 8 9】



【 0 2 7 0】

化合物 ( P A ) が、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物として、更に、下記一般式 ( P A - I I ) で表される化合物を挙げる事ができる。

10

20

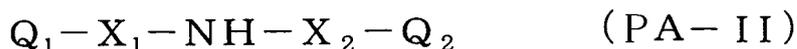
30

40

50

【 0 2 7 1 】

【 化 9 0 】



【 0 2 7 2 】

一般式 ( P A - I I ) 中、

Q<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、Q<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を有する。Q<sub>1</sub>とQ<sub>2</sub>は、互いに結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有してもよい。

X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、各々独立に、-CO-又は-SO<sub>2</sub>-を表す。

【 0 2 7 3 】

一般式 ( P A - I I ) に於ける、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>としての1価の有機基は、好ましくは炭素数1～40であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げるができる。

Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～30の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-オクタデシル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基を挙げるができる。

Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子、窒素原子を有していてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを挙げるができる。

Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>におけるアリアル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～14のアリアル基であり、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>におけるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数7～20のアラルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基が挙げられる。

Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>におけるアルケニル基としては、置換基を有していてもよく、上記アルキル基の任意の位置に2重結合を有する基が挙げられる。

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

【 0 2 7 4 】

Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>の1価の有機基は、いずれか一方がプロトンアクセプター性官能基を有する。

【 0 2 7 5 】

プロトンアクセプター性官能基は、酸によって切断される結合を有する有機基によって

10

20

30

40

50

置換されていてもよい。酸によって切断される結合を有する有機基としては、例えば、アミド基、エステル基（好ましくは、第3級アルキルオキシカルボニル基）、アセタール基（好ましくは、1-アルキルオキシ-アルキルオキシ基）、カルバモイル基、カーボネート基などが挙げられる。

## 【0276】

$Q_1$ と $Q_2$ とが、互いに結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有する構造としては、例えば、 $Q_1$ と $Q_2$ の有機基が更にアルキレン基、オキシ基、イミノ基等で結合された構造を挙げることができる。

## 【0277】

一般式(PA-I I)に於いて、 $X_1$ 及び $X_2$ の少なくとも片方が、 $-SO_2-$ であることが好ましい。

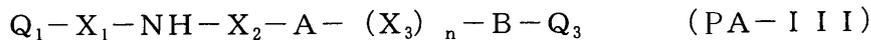
10

## 【0278】

一般式(PA-I I)で表される化合物は、下記一般式(PA-I I I)で表される化合物であることが好ましい。

## 【0279】

## 【化91】



20

## 【0280】

一般式(PA-I I I)中、

$Q_1$ 及び $Q_3$ は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、 $Q_1$ 及び $Q_3$ のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を有する。 $Q_1$ と $Q_3$ は、互いに結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有していてもよい。

$X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

Aは、2価の連結基を表す。

Bは、単結合、酸素原子又は $-N(Q_x)-$ を表す。

$Q_x$ は、水素原子又は1価の有機基を表す。

Bが、 $-N(Q_x)-$ の時、 $Q_3$ と $Q_x$ が互いに結合して環を形成してもよい。

30

nは、0又は1を表す。

## 【0281】

$Q_1$ は、一般式(PA-I I)に於ける $Q_1$ と同義である。

$Q_3$ の有機基としては、一般式(PA-I I)に於ける $Q_1$ 、 $Q_2$ の有機基と同様のものを挙げることができる。

## 【0282】

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

40

## 【0283】

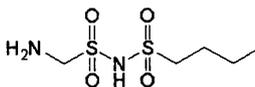
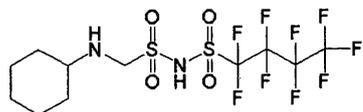
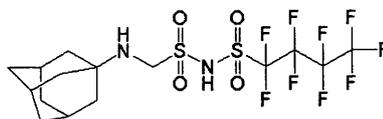
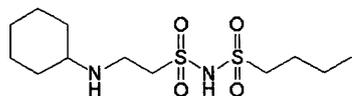
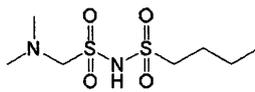
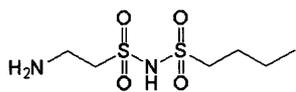
$Q_x$ における1価の有機基としては、好ましくは炭素数4~30の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は上記と同様のものを挙げることができる。

## 【0284】

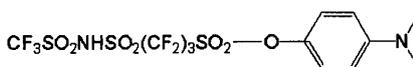
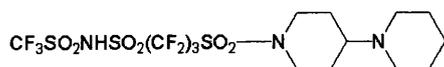
50



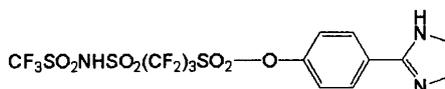
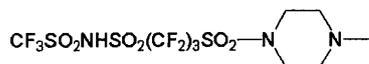
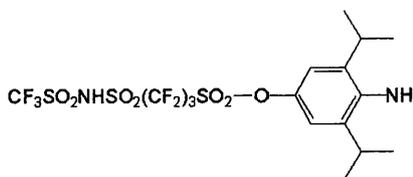
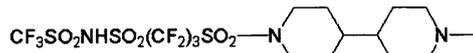
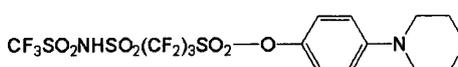
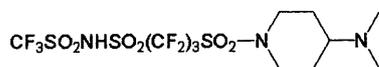
【化 9 3】



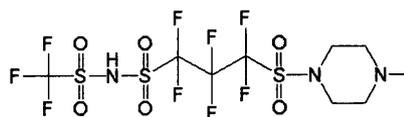
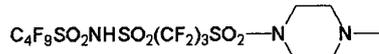
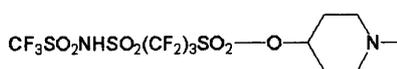
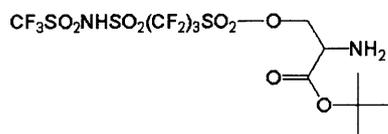
10



20



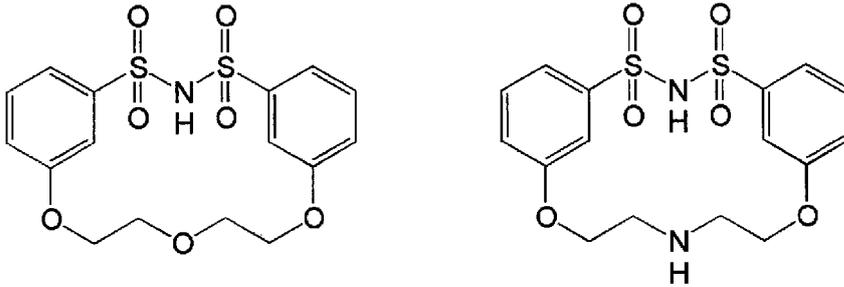
30



40

【 0 2 8 8 】

## 【化94】



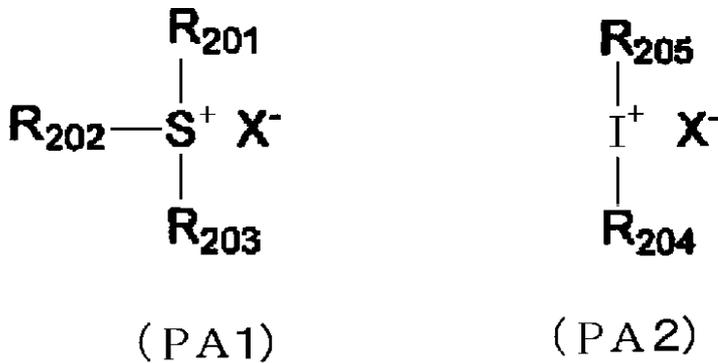
10

## 【0289】

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

## 【0290】

## 【化95】



20

30

## 【0291】

一般式(PA1)において、

$R_{201}$ 、 $R_{202}$ 及び $R_{203}$ は、各々独立に、有機基を表す。

$X^-$ は、一般式(PA-I)で示される化合物の $-SO_3H$ 部位若しくは $-COOH$ 部位の水素原子がとれたスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式(PA-II)若しくは(PA-III)で表される化合物のアニオンを表す。

## 【0292】

$R_{201}$ 、 $R_{202}$ 及び $R_{203}$ における有機基の炭素数としては、一般的に1~30、好ましくは1~20である。

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

40

$R_{201}$ 、 $R_{202}$ 及び $R_{203}$ における有機基の具体例としては、後述する化合物(A1a)、(A1b)、及び(A1c)における対応する基を挙げることができる。

尚、一般式(PA1)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(PA1)で表される化合物の $R_{201}$ ~ $R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式(PA1)で表されるもうひとつの化合物の $R_{201}$ ~ $R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

## 【0293】

50

更に好ましい ( P A 1 ) 成分として、以下に説明する化合物 ( A 1 a )、( A 1 b )、及び ( A 1 c ) を挙げることができる。

【 0 2 9 4 】

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

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

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

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が 2 つ以上のアリール基を有する場合に、2 つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数 1 ~ 1 5 の直鎖又は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、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 1 5 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$  のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 1 5)、シクロアルキル基 (例えば炭素数 3 ~ 1 5)、アリール基 (例えば炭素数 6 ~ 1 4)、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 1 5)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 1 2 の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数 3 ~ 1 2 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3 つの  $R_{201} \sim R_{203}$  の内のいずれか 1 つに置換していてもよいし、3 つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$  がアリール基の場合に、置換基はアリール基の *p*-位に置換していることが好ましい。

【 0 2 9 5 】

次に、化合物 ( A 1 b ) について説明する。

化合物 ( A 1 b ) は、一般式 ( P A 1 ) における  $R_{201} \sim R_{203}$  が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を有する芳香族環も包含するものである。

$R_{201} \sim R_{203}$  における芳香環を有さない有機基としては、一般的に炭素数 1 ~ 3 0、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 の有機基である。

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

$R_{201} \sim R_{203}$  におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基) を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$  としてのアルキル基は、直鎖又は分岐の 2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$  におけるシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 3 ~ 1 0 のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$  としてのシクロアルキル基は、2 - オキソシクロアルキル基がより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ における直鎖又は分岐の2 - オキソアルキル基としては、鎖中に二重結合を有していてもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ における2 - オキソシクロアルキル基としては、鎖中に二重結合を有していてもよく、好ましくは、上記のシクロアルキル基の2位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

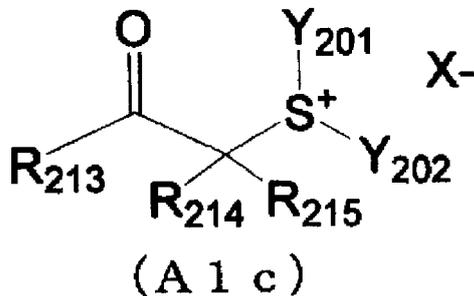
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、アルコキシカルボニル基(例えば炭素数炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0296】

化合物(A1c)とは、以下の一般式(A1c)で表される化合物であり、アリアルシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0297】

【化96】



【0298】

一般式(A1c)に於いて、

$R_{213}$ は、置換基を有していてもよいアリアル基を表し、好ましくはフェニル基、ナフチル基である。 $R_{213}$ における好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基が挙げられる。

$R_{214}$ 及び $R_{215}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$Y_{201}$ 及び $Y_{202}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、又はビニル基を表す。

$X^-$ は、一般式(PA-I)で示される化合物の $-SO_3H$ 部位若しくは $-COOH$ 部位の水素原子がとれたスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式(PA-II)若しくは(PA-III)で表される化合物のアニオンを表す。

$R_{213}$ と $R_{214}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成しても良く、 $R_{214}$ と $R_{215}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成しても良く、 $Y_{201}$ と $Y_{202}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成しても良い。これらの環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 $R_{213}$ 及び $R_{214}$ 、 $R_{214}$ 及び $R_{215}$ 、 $Y_{201}$ 及び $Y_{202}$ が互いに結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0299】

$R_{214}$ 、 $R_{215}$ 、 $Y_{201}$ 及び $Y_{202}$ におけるアルキル基としては、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。 $Y_{201}$ 及び $Y_{202}$ におけるアルキル基としては、アルキル基の2位に $>C=O$ を有する2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基(好ましくは炭素数2～20のアルコキシ基)、カルボキシアルキル基がより好ましい。

。

10

20

30

40

50

$R_{214}$ 、 $R_{215}$ 、 $Y_{201}$ 及び $Y_{202}$ におけるシクロアルキル基としては、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

【0300】

$Y_{201}$ 及び $Y_{202}$ は、好ましくは、炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは、4～6、更に好ましくは、4～12のアルキル基である。

また、 $R_{214}$ 又は $R_{215}$ の少なくとも1つは、アルキル基であることが好ましく、更に好ましくは、 $R_{214}$ 及び $R_{215}$ の両方がアルキル基である。

【0301】

前記一般式(PA2)中、

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す

10

。X<sup>-</sup>は、一般式(PA-I)で示される化合物の-SO<sub>3</sub>H部位若しくは-COOH部位の水素原子がとれたスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式(PA-II)若しくは(PA-III)で表される化合物のアニオンを表す。

【0302】

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

20

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ におけるシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ は、置換基を有していてもよい。 $R_{204}$ 及び $R_{205}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

【0303】

活性光線又は放射線の照射により一般式(PA-I)、(PA-II)又は(PA-III)で表される化合物を発生する化合物としては、好ましくは、一般式(PA1)で表される化合物であり、更に好ましくは化合物(A1a)～(A1c)である。

30

【0304】

化合物(PA)は、活性光線又は放射線の照射により分解し、例えば、一般式(PA-1)又は(PA-2)で表される化合物を発生する。

一般式(PA-1)で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともにスルホ基又はカルボキシル基を有することにより、化合物(PA)に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

一般式(PA-2)で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに有機スルホニルイミノ基若しくは有機カルボニルイミノ基を有することにより、化合物(PA)に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性

40

に変化した化合物である。本発明に於いて、アクセプター性が低下するとは、プロトンアクセプター官能基を有する化合物とプロトンからプロトン付加体である非共有結合錯体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

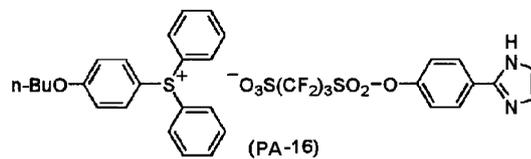
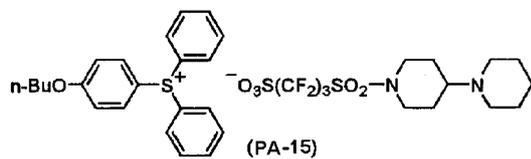
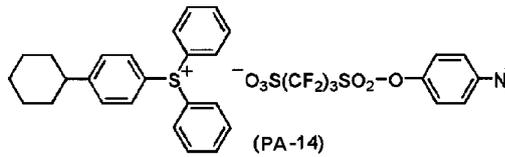
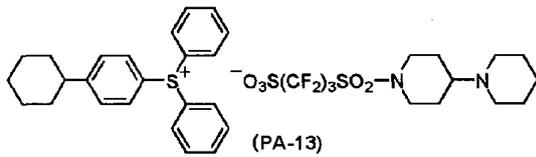
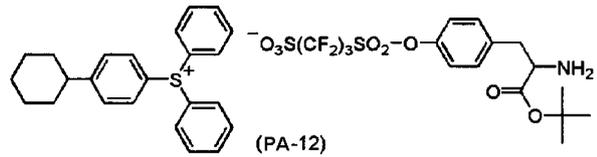
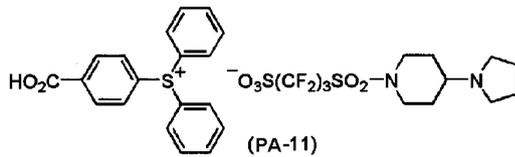
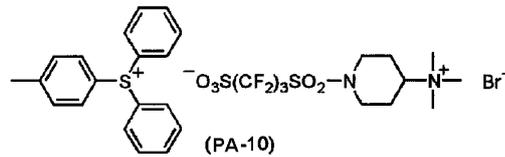
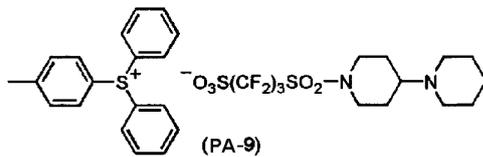
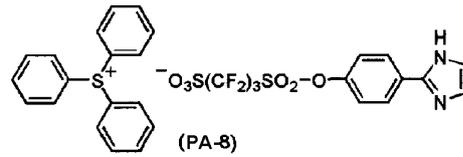
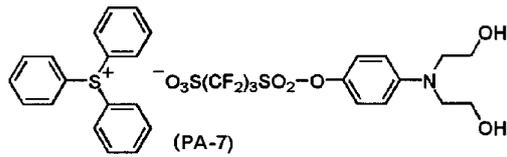
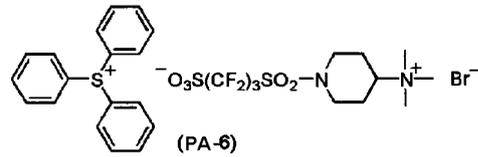
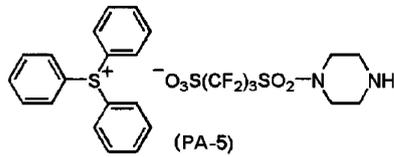
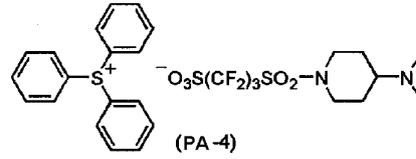
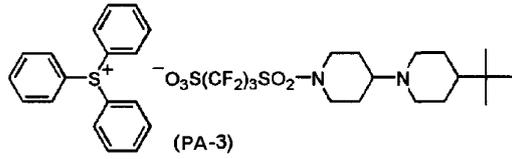
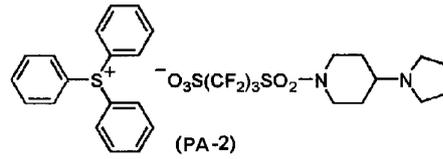
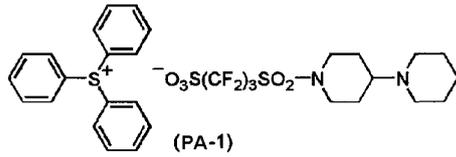
プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

【0305】

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

【0306】

## 【化97】



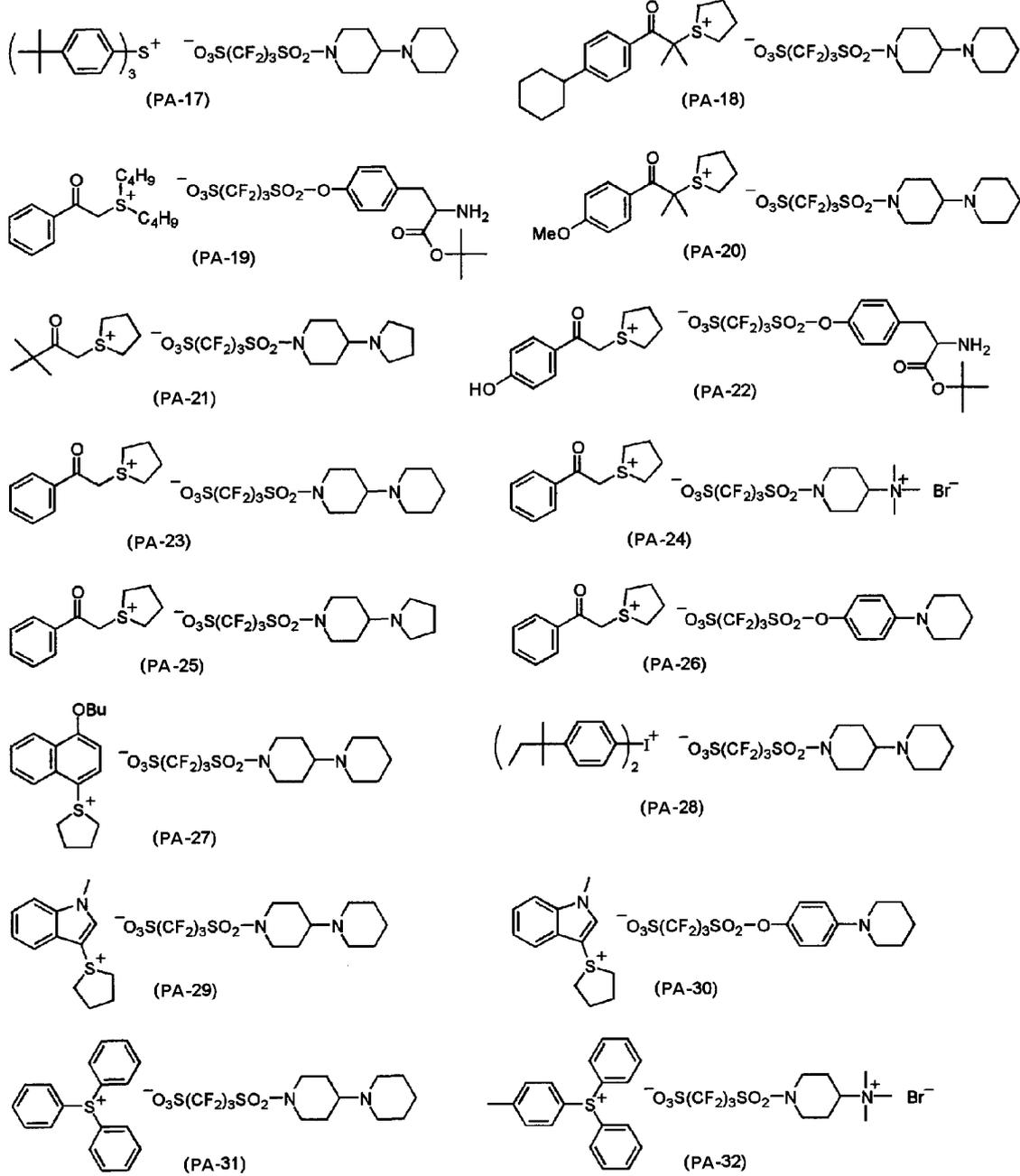
## 【0307】

10

20

30

【化 9 8】



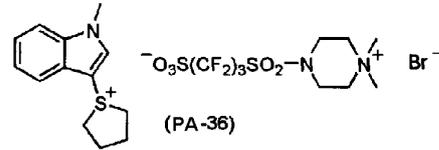
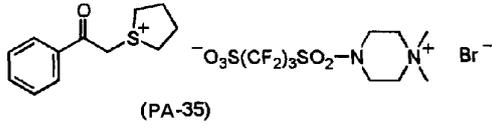
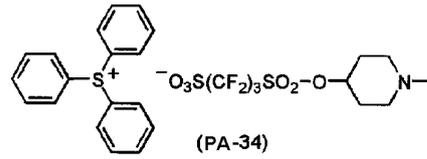
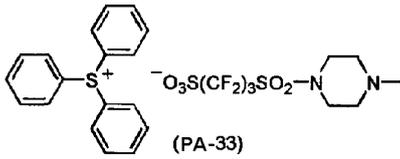
10

20

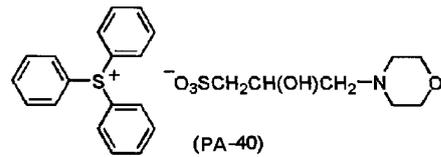
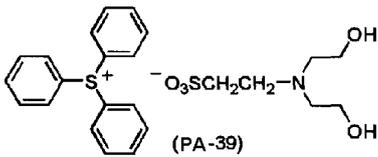
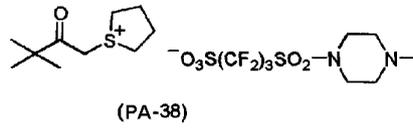
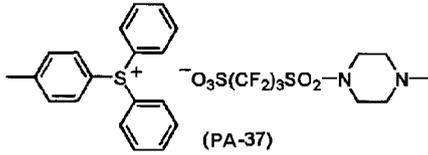
30

【 0 3 0 8 】

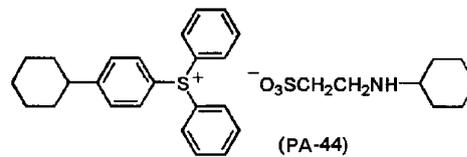
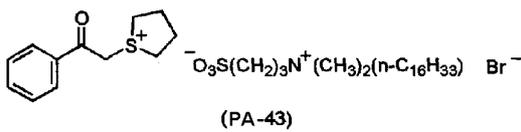
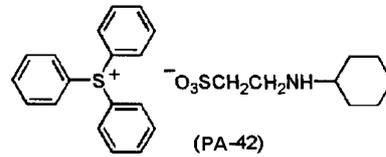
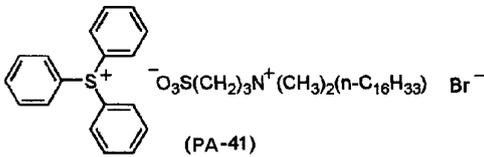
【化99】



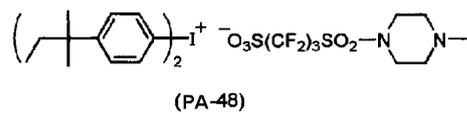
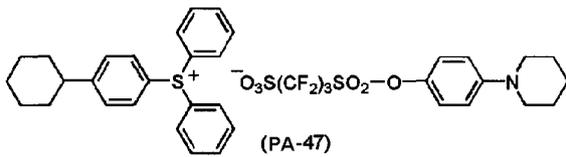
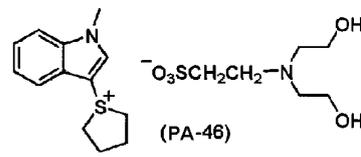
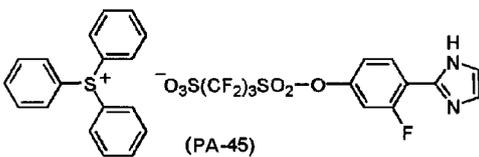
10



20



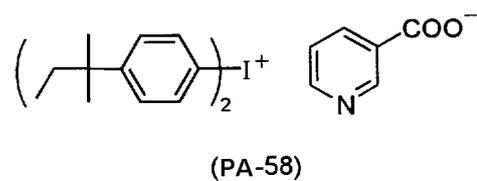
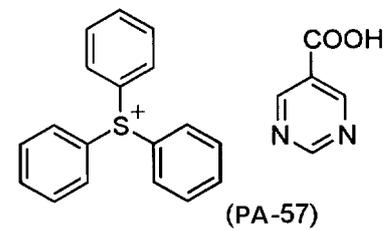
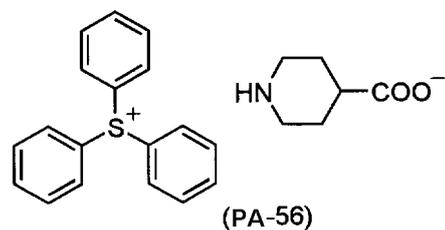
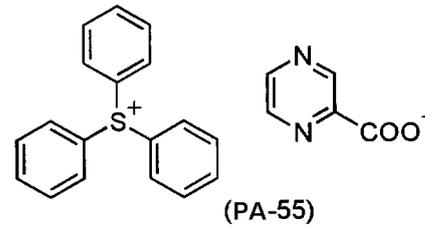
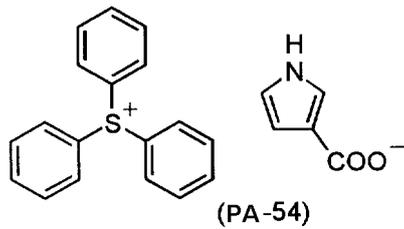
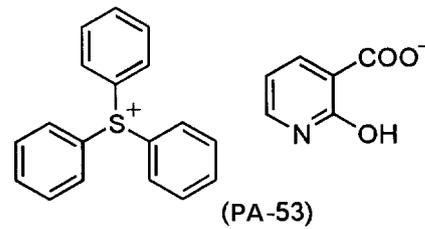
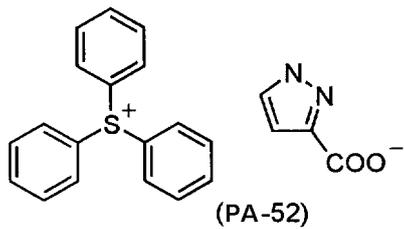
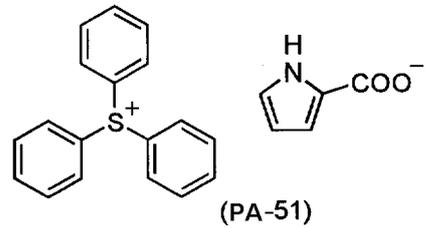
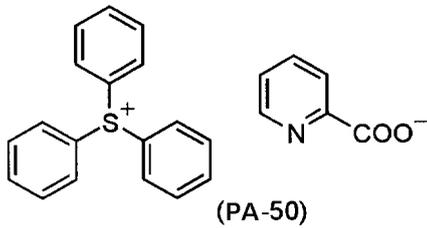
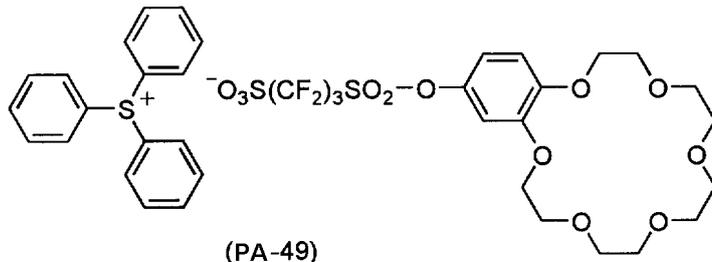
30



40

【0309】

## 【化100】



## 【0310】

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

## 【0311】

10

20

30

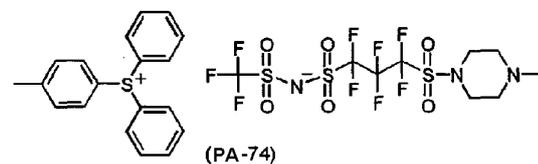
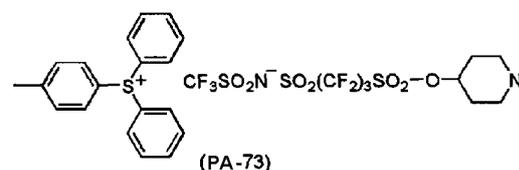
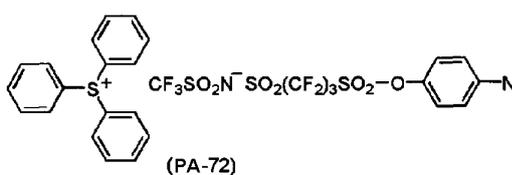
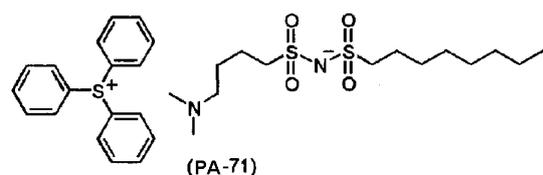
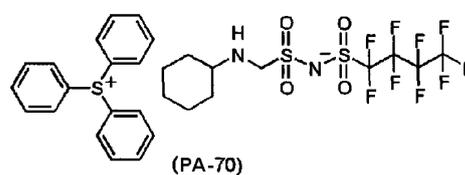
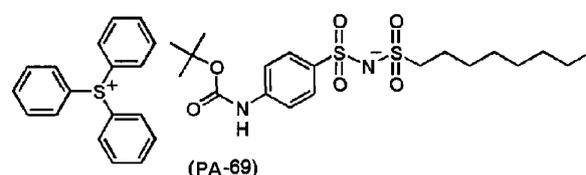
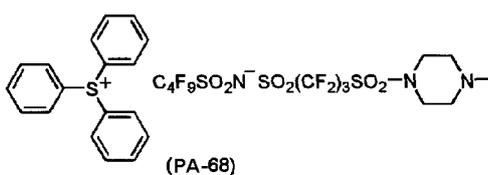
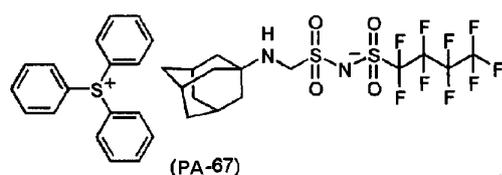
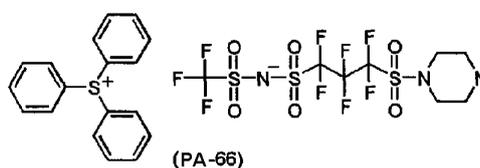
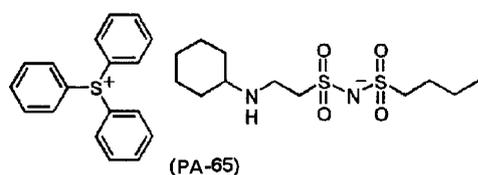
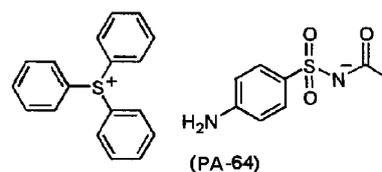
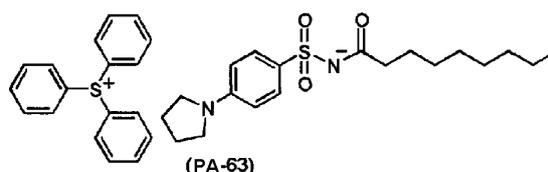
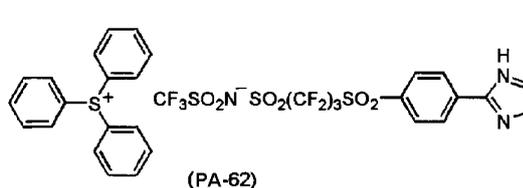
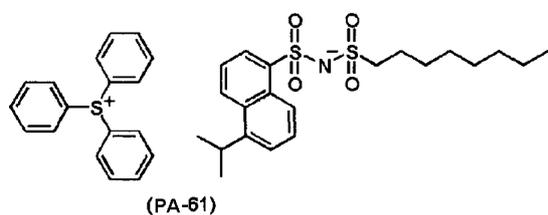
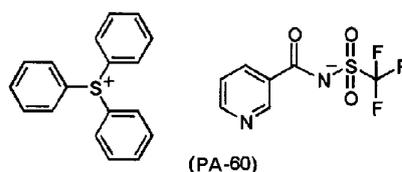
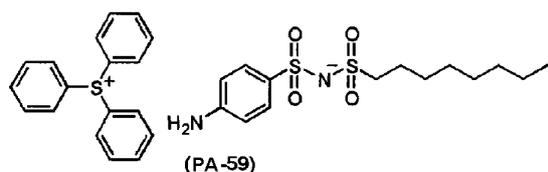
40

50

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

【0312】

【化101】



【0313】

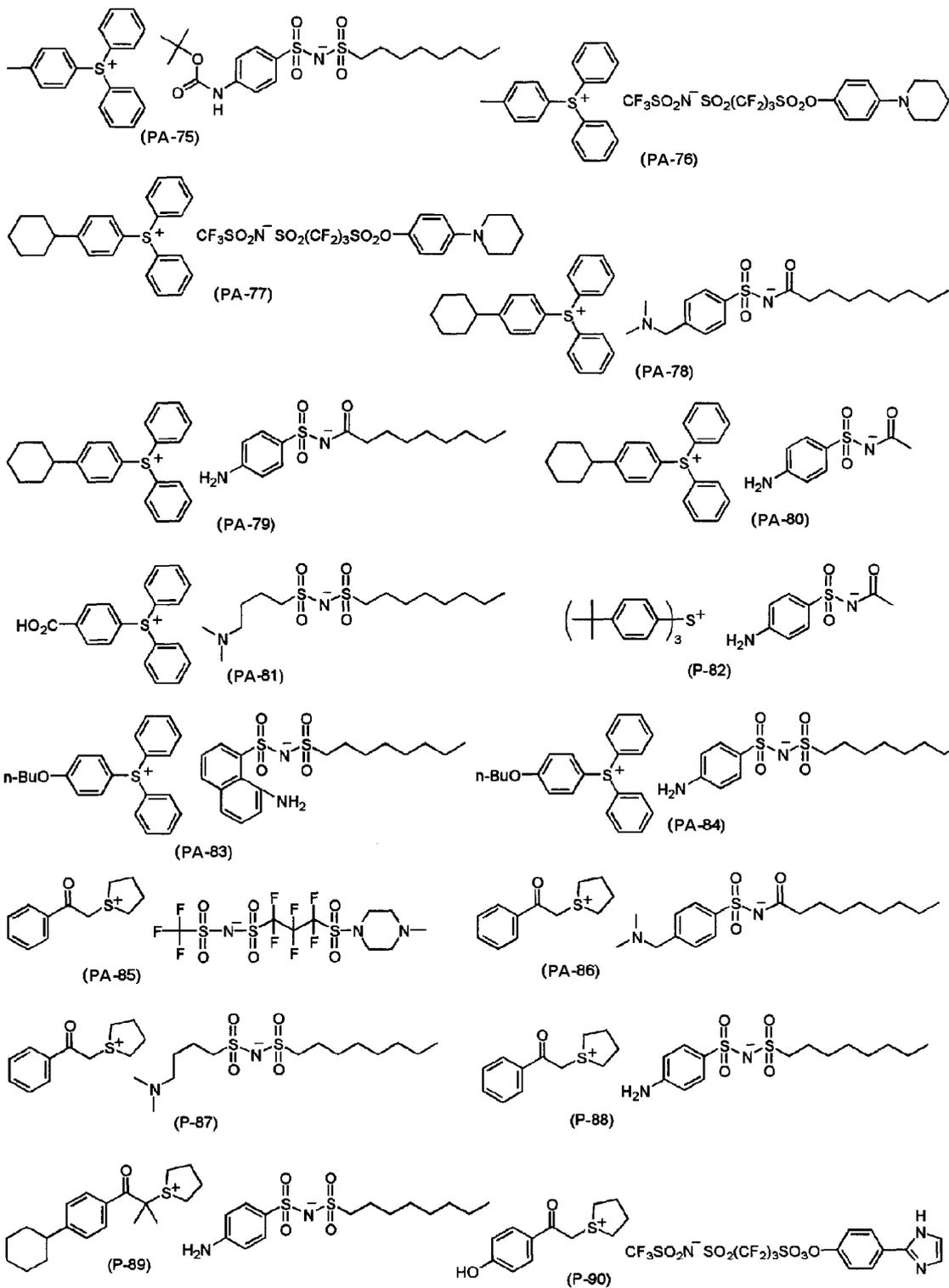
10

20

30

40

【化102】



10

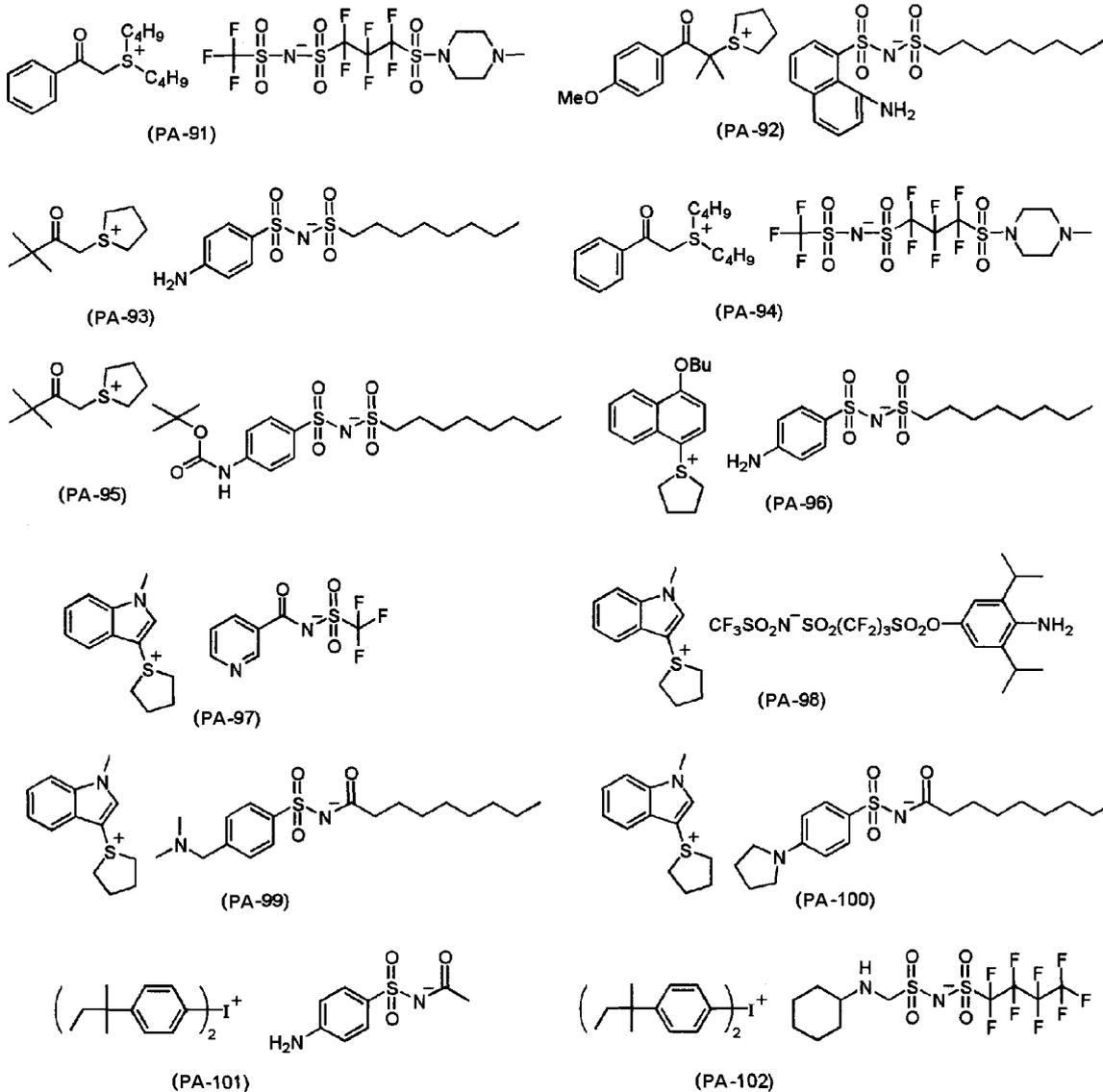
20

30

40

【0314】

## 【化103】



10

20

30

## 【0315】

これらの化合物は、一般的なスルホン酸エステル化反応あるいはスルホンアミド化反応を用いることで容易に合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的に一般式(PA-II)で表される部分構造を含むアミン、アルコールなどと反応させて、スルホンアミド結合、スルホン酸エステル結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物を一般式(PA-II)で表される部分構造を含むアミン、アルコールにより開環させる方法により得ることができる。一般式(PA-II)で表される部分構造を含むアミン、アルコールは、アミン、アルコールを塩基性下にて(R'O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>OやR'O<sub>2</sub>CCl等の無水物、酸クロリド化合物と反応させることにより合成できる。

40

## 【0316】

本発明のポジ型レジスト組成物中の化合物(PA)の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1~2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.1~1.0質量%である。

## 【0317】

〔4〕有機塩基性化合物(C)

## 【0318】

本発明のレジスト組成物は有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物は、好ましくはフェノールよりも塩基性の強い化合物である。有機塩基性化合物の分

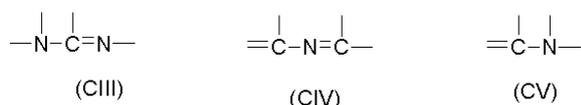
50

分子量は通常100～900、好ましくは150～800、より好ましくは200～700である。また、特に含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい含窒素塩基性化合物は、好ましい化学的環境として、下記式(CI)～(CV)の構造を有する化合物である。式(CII)～(CV)は、環構造の一部であってもよい。

【0319】

【化104】



【0320】

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、アルキル基(好ましくは炭素数1～20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～20)又はアリール基(好ましくは炭素数6～20)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。

【0321】

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。

【0322】

$\text{R}_{253}$ 、 $\text{R}_{254}$ 、 $\text{R}_{255}$ 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。

【0323】

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。

【0324】

更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物から選ばれる少なくとも1種類の含窒素化合物を挙げることができる。

【0325】

アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基(好ましくは炭素数1～20)が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～20)又はアリール基(好ましくは炭素数6～12)が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-)もしくはオキシエチレン基である。

【0326】

アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基(好ましくは炭素数1～20)が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基(好ま

10

20

30

40

50

しくは炭素数 3 ~ 20) 又はアリアル基 (好ましくは炭素数 6 ~ 12) が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ~ 9 個、さらに好ましくは 4 ~ 6 個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ( -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - ) もしくはオキシプロピレン基 ( -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O - もしくは -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - ) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、プロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数 1 ~ 20 の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数 1 ~ 20 のアルキルスルホネート、アリアルスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートの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フッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリアル基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリアルスルホネートのアリアル基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数 1 ~ 6 の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的にはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

#### 【 0 3 2 7 】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリアル基、アラルキル基、アシロキシ基、アリアルオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2 ~ 6 位のいずれであってもよい。置換基の数は、1 ~ 5 の範囲で何れであってもよい。

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも 1 つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ~ 9 個、さらに好ましくは 4 ~ 6 個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ( -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - ) もしくはオキシプロピレン基 ( -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O - もしくは -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - ) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

#### 【 0 3 2 8 】

尚、フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する 1 または 2 級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1 または 2 級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

#### 【 0 3 2 9 】

スルホン酸エステル基を有するアミン化合物、スルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物に於ける、スルホン酸エステル基としては、アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキル基スルホン酸エステル、アリアルスルホン酸エステルのいずれであってもよく、アルキルスルホン酸エステルの場合にアルキル基は炭素数 1 ~ 20、シクロアルキ

10

20

30

40

50

ルスルホン酸エステルの場合にシクロアルキル基は炭素数 3 ~ 20、アリアルスルホン酸エステルの場合にアリアル基は炭素数 6 ~ 12 が好ましい。アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキルスルホン酸エステル、アリアルスルホン酸エステルは置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基が好ましい。

#### 【0330】

スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも 1 つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ~ 9 個、さらに好ましくは 4 ~ 6 個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ( -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- ) もしくはオキシプロピレン基 ( -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O- もしくは -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- ) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

10

#### 【0331】

好ましい有機塩基性化合物としては、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ペペラジン、アミノモルフォリン、アミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。これらは置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アリアル基、アリアルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基などが挙げられる。

#### 【0332】

特に好ましい有機塩基性化合物として、グアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, - 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、3 - アミノピロリジン、ペペラジン、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挙げられるがこれに限定されるものではない。

20

30

#### 【0333】

また、テトラアルキルアンモニウム塩型の含窒素塩基性化合物も用いることができる。これらの中では、特に炭素数 1 ~ 8 のテトラアルキルアンモニウムヒドロキッド (テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、テトラエチルアンモニウムヒドロキッド、テトラ - (n - ブチル)アンモニウムヒドロキッド等) が好ましい。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。

40

#### 【0334】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、有機塩基性化合物 / 酸発生剤 (モル比) = 0.01 ~ 1.0 であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が 1.0 以下が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から 0.01 以上が好ましい。有機塩基性化合物 / 酸発生剤 (モル比) は、より好ましくは 0.05 ~ 5、更に好ましくは 0.1 ~ 3 である。

#### 【0335】

〔5〕界面活性剤類

50

本発明においては、界面活性剤類を用いることができ、製膜性、パターンへの密着性、現像欠陥低減等の観点から好ましい。

【0336】

界面活性剤の具体的としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（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、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロンNo.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量部当たり、通常、2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

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

【0337】

尚、界面活性剤としては、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。

これらの界面活性剤として、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。

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）、PF6320（OMNOVA社製）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。

【0338】

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

10

20

30

40

50

合体を用いた界面活性剤を用いることができる。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2 0 0 2 - 9 0 9 9 1 号公報に記載された方法によって合成することができる。

【 0 3 3 9 】

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

【 0 3 4 0 】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F 1 7 8、F - 4 7 0、F - 4 7 3、F - 4 7 5、F - 4 7 6、F - 4 7 2（大日本インキ化学工業（株）製）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

【 0 3 4 1 】

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 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%、より好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 質量%である。

30

【 0 3 4 2 】

〔 6 〕 その他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて、さらに、染料、光塩基発生剤などを含有させることができる。

【 0 3 4 3 】

1 . 染料

本発明においては、染料を用いることができる。

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー # 1 0 1、オイルイエロー # 1 0 3、オイルピンク # 3 1 2、オイルグリーン B G、オイルブルー B O S、オイルブルー # 6 0 3、オイルブラック B Y、オイルブラック B S、オイルブラック T - 5 0 5（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（C I 4 2 5 5 5）、メチルバイオレット（C I 4 2 5 3 5）、ローダミン B（C I 4 5 1 7 0 B）、マラカイトグリーン（C I 4 2 0 0 0）、メチレンブルー（C I 5 2 0 1 5）等を挙げることができる。

40

【 0 3 4 4 】

2 . 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平 4 - 1 5 1 1 5 6 号、同 4 - 1 6 2 0 4 0 号、同 5 - 1 9 7 1 4 8 号、同 5 - 5 9 9 5 号、同 6 - 1 9 4 8 3 4 号、同 8 - 1 4 6 6 0 8 号、同 1 0 - 8 3 0 7 9 号、欧州特許 6 2 2 6 8 2 号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2 - ニトロベンジルカルバメート、2 , 5 - ジニトロベンジル

50

シクロヘキシルカルバメート、N - シクロヘキシル - 4 - メチルフェニルスルホンアミド、1, 1 - ジメチル - 2 - フェニルエチル - N - イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

#### 【0345】

##### 3. 酸化防止剤

本発明のレジスト組成物は添加剤として酸化防止剤を使用してもよい。

酸化防止剤とは、有機材料が酸素の存在下で酸化されることを防ぐ為のものである。酸化防止剤としては、一般に使用されているプラスチック等の酸化防止に効果があるものであれば特に限定するものではなく、例えば、フェノール系酸化防止剤、有機酸誘導体からなる酸化防止剤、硫黄含有酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、アミン - アルデヒド縮合物からなる酸化防止剤、アミン - ケトン縮合物からなる酸化防止剤等が挙げられる。なお、これらの酸化防止剤のうち、レジストの機能を低下させずに本発明の効果を発現させるためには、酸化防止剤としてのフェノール系酸化防止剤、有機酸誘導体からなる酸化防止剤を用いることが好ましい。

#### 【0346】

フェノール系酸化防止剤としては、置換フェノール類、例えば、1 - オキシ - 3 - メチル - 4 - イソプロピルベンゼン、2, 6 - ジ - 第三 - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - 第三 - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - 第三 - ブチル - 4 - メチルフェノール、4 - ヒドロキシメチル - 2, 6 - ジ - 第三 - ブチルフェノール、ブチル・ヒドロキシアニソール、2 - (1 - メチルシクロヘキシル) - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - 第三 - ブチルフェノール、2 - メチル - 4, 6 - ジノニルフェノール、2, 6 - ジ - 第三 - ブチル - ジメチルアミノ - p - クレゾール、6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三 - ブチル・アニリノ) 2, 4 - ビス・オクチル - チオ - 1, 3, 5 - トリアジン、n - オクタデシル - 3 - (4' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - 第三 - ブチル・フェニル) プロピオネート、オクチル化フェノール、アラルキル置換フェノール類、アルキル化 - p - クレゾール、ヒンダード・フェノール等があげられ、ビス, トリス, ポリフェノール類、例えば、4, 4' - ジヒドロキシ・ジフェニル、メチレン・ビス(ジメチル - 4, 6 - フェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - 第三 - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - シクロヘキシル・フェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - エチル - 6 - 第三 - ブチルフェノール)、4, 4' - メチレン - ビス - (2, 6 - ジ - 第三 - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (6 - アルファメチル - ベンジル - p - クレゾール)、メチレン架橋した多価アルキルフェノール、4, 4' - ブチリデンビス - (3 - メチル - 6 - 第三 - ブチルフェノール)、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、2, 2' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジ - ( - メチルシクロヘキシル) - 5, 5' - ジメチル・ジフェニルメタン、アルキル化ビスフェノール、ヒンダード・ビスフェノール、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - 第三 - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 第三 - ブチルフェニル) ブタン、テトラキス - [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - 第三 - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン等があげられる。

#### 【0347】

本発明で用いる酸化防止剤の好ましい具体例としては、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、4 - ヒドロキシメチル - 2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ブチルヒドロキシアニソール、t - ブチルヒドロキノン、2, 4, 5 - トリヒドロキシブチロフェノン、ノルジヒドログアヤレチック酸、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ラウリル、クエン酸イソプロピルなどが挙げられる。これらのうち2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、4 - ヒドロキシメチル - 2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、t - ブチルヒドロキノンが好ましく、さらに2, 6 - ジ - t - ブチル -

10

20

30

40

50

4 - メチルフェノールまたは 4 - ヒドロキシメチル - 2 , 6 - ジ - t - ブチルフェノールがより好ましい。

【 0 3 4 8 】

酸化防止剤を使用する場合の本発明のポジ型レジスト組成物中の含有量は、1 ppm以上であることが好ましく、より好ましくは5 ppm以上、さらに好ましくは10 ppm以上、さらにより好ましくは50 ppm以上、特に好ましくは100 ppm以上、最も好ましくは100 ~ 1000 ppmである。酸化防止剤は、1種類を用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【 0 3 4 9 】

4 . 溶剤類

本発明のレジスト組成物は、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。全レジスト成分の固形分濃度として、通常2 ~ 30質量%とすることが好ましく、3 ~ 25質量%がより好ましい。

ここで使用する溶媒としては、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、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む溶剤を用いることが好ましく、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを含有する混合溶剤を用いることがより好ましい。

【 0 3 5 0 】

本発明のポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.05 ~ 4.0  $\mu$ mが好ましい。

【 0 3 5 1 】

本発明の組成物は、反射防止膜を塗設せず、高反射表面を有する基板に直接塗設した場合にも、定在波の発生が著しく抑制され、良好なパターンが得られるという優れた効果を有するが、反射防止膜を用いても良好なパターンを形成することができる。

【 0 3 5 2 】

レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7 - 69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6 - 118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6 - 118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8 - 87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8 - 179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【 0 3 5 3 】

また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV - 40シリーズ、シプレー社製のAR - 2、AR - 3、AR - 5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

また、必要に応じて、レジストの上層に反射防止膜を用いることができる。

10

20

30

40

50

反射防止膜としては、たとえば、A Zエレクトロニックマテリアルズ(株)製A Q U A T A R - I I、A Q U A T A R - I I I、A Q U A T A R - V I Iなどが挙げられる。

【0354】

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/二酸化シリコン被覆基板、ガラス基板、ITO基板、石英/酸化クロム被覆基板等)上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、レジスト膜を形成し、次にK r Fエキシマレーザー光、電子線、E U V光などの活性光線又は放射線を照射し、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。

【0355】

現像において使用する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(通常0.1~20質量%)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。

これらの現像液の中で好ましくは第四級アンモニウム塩、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、コリンである。

アルカリ現像液のpHは通常10~15である。

【実施例】

【0356】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0357】

(合成例1)ポリマー(A-3)の合成

4-アセトキシスチレン72.99g(0.45mol)、t-ブチルメタクリレート21.33g(0.15mol)、重合開始剤剤V-601(和光純薬工業(株)製)6.91g(0.03mol)をシクロヘキサノン301.81gに溶解した。反応容器中にシクロヘキサノン75.45gを入れ、窒素ガス雰囲気下、80℃の系中に6時間かけて滴下した。滴下後、2時間加熱攪拌した後反応溶液を室温まで放冷し、ヘキサン4.0L中に滴下しポリマーを沈殿させ、ろ過した。ヘキサン1Lでろ過した固体のかけ洗いを行ない、ろ過した固体を減圧乾燥して、4-アセトキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体を83.81g得た。

【0358】

反応容器中に上記で得られた重合体40.00gを、酢酸エチル92mL、メタノール92mLに溶解させた後、ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液39.28gを加え3時間攪拌した後、塩酸を加えて酸性とした。酢酸エチル500mLを加え、蒸留水200mLで5回洗浄を行なった。有機層を取り出して濃縮し、メタノール150mLに溶解させ、1.5Lの蒸留水/メタノール=7/3中に滴下しポリマーを沈殿させ、ろ過した。500mLの蒸留水/メタノール=7/3でろ過した固体のかけ洗いを行ない、ろ過した固体を減圧乾燥して、4-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体を29.66g得た。GPCによる重量平均分子量は8000、分子量分散度(Mw/Mn)は1.45であった。

【0359】

反応容器中に上記で得られた重合体30.00gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150gに溶解させた後、トリエチルアミン3.62g、ベンゾイルクロリド3.36gを加え2時間攪拌した後、蒸留水を加えた。酢酸エチル500mLを加

え、蒸留水 200 mL で 3 回洗浄を行なった。有機層を取り出して濃縮し、アセトン 150 mL に溶解させ、1.5 L のヘキサンに滴下しポリマーを沈殿させ、ろ過した。500 mL のヘキサンでろ過した固体のかけ洗いを行ない、ろ過した固体を減圧乾燥して、4-ヒドロキシスチレン / t-ブチルメタクリレート / 4-ベンゾイルオキシスチレン共重合体 (A-3) を 30.82 g 得た。GPC による重量平均分子量は 8700、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.45 であった。

【0360】

(合成例 2) ポリマー (A-71) の合成

反応容器中で、上記重合体 (A-1) 20.00 g を PGMEA 300 g に溶解し、この溶液を 60、20 mmHg まで減圧して約 150 g の溶剤を系中に残存している水と共に留去し、20 まで冷却し、エチルビニルエーテル 1.25 g、p-トルエンスルホン酸 5.6 mg を添加し、室温にて 2 時間攪拌した。その後、トリエチルアミン 0.06 g を添加して中和し、酢酸エチル 300 mL、蒸留水 100 mL を加えて洗浄操作を 3 回行った。その後、溶媒量を調整して 30 質量% のポリマー溶液を得た。GPC による重量平均分子量は 9100、分子量分散度は 1.45 であり、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C-NMR 解析から、フェノール性 OH のアセタール保護率が 10% であった。

10

【0361】

用いるモノマー、酸クロライドおよびビニルエーテルを変更する以外は上記合成例 1、2 と同様の方法で表 1 に示す、先に構造を例示した樹脂を合成した。組成比 (モル比) は、表 1 に示す記号で先に例示した樹脂の構造における左からに繰り返し単位の順である。

20

【0362】

用いるモノマーおよびビニルエーテルを変更する以外は上記合成例 1 と同様の方法で、ポリマー (A-69)、(A-70)、(A-71) のようにアセタール化を要する場合は、合成例 2 と同様の方法で、表 1 に示す、先に構造を例示した樹脂を合成した。組成比 (モル比) は、表 1 に示す記号で先に例示した樹脂の構造における左からに繰り返し単位の順である。

【0363】

【表 1】

	重量平均分子量	組成比				分散度	
A- 1	10000	60	/	25	/	15	1.45
A- 3	8700	65	/	25	/	10	1.45
A- 4	4000	58	/	32	/	10	1.48
A- 5	12000	62	/	33	/	5	1.44
A- 7	15000	63	/	33	/	4	1.55
A- 8	22000	64	/	32	/	4	1.40
A- 9	10000	60	/	32	/	8	1.38
A- 10	5000	57	/	35	/	8	1.44
A- 11	13000	62	/	33	/	5	1.44
A- 13	10000	60	/	34	/	6	1.46
A- 15	13000	59	/	33	/	8	1.48
A- 17	15000	61	/	33	/	6	1.47
A- 18	6000	59	/	35	/	6	1.52
A- 19	16000	63	/	32	/	5	1.53
A- 21	20000	60	/	32	/	8	1.52
A- 23	6000	63	/	35	/	2	1.40
A- 25	10000	60	/	32	/	8	1.41
A- 27	12000	56	/	34	/	10	1.45
A- 29	10000	65	/	33	/	2	1.43
A- 31	14000	65	/	33	/	2	1.47
A- 33	16000	65	/	33	/	2	1.47
A- 37	8000	50	/	38	/	12	1.48
A- 39	10000	58	/	34	/	8	1.49
A- 40	14000	60	/	33	/	7	1.44
A- 45	12000	64	/	28	/	8	1.40
A- 47	17000	67	/	27	/	6	1.52
A- 48	20000	65	/	27	/	8	1.51
A- 51	4000	65	/	29	/	6	1.50
A- 54	8000	61	/	29	/	10	1.43
A- 56	19000	63	/	32	/	5	1.43
A- 57	4000	60	/	35	/	5	1.41
A- 59	13000	63	/	33	/	4	1.40
A- 61	12000	62	/	30	/	8	1.41
A- 64	15000	60	/	30	/	10	1.55
A- 68	7000	45	/	35	/	10	1.40
A- 69	17000	59	/	30	/	6	1.38
A- 71	9100	55	/	25	/	10	1.45
A- 73	20000	59	/	32	/	4	1.48
A- 74	6000	59	/	35	/	3	1.48
A- 76	15000	62	/	33	/	5	1.45
A- 81	11000	62	/	31	/	7	1.41
A- 82	9000	60	/	25	/	15	1.44
A- 83	10000	60	/	32	/	8	1.43

10

20

30

## 【0364】

〔レジスト組成物の調製〕

表 2 に示す、樹脂、酸発生剤、プロトンアクセプター含有化合物、界面活性剤、塩基性化合物を、下記の添加量にて、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル（質量比 8 / 2）に溶解させ、固形分濃度 5 . 0 質量%の溶液を調製した後、得られた溶液を 0 . 1 μ m 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト組成物を得た。

40

## 【0365】

&lt; レジスト組成物の調液 &gt;

樹脂： 17.1653 g

酸発生剤： 0.1479 g

塩基性化合物またはプロトンアクセプター基含有化合物： 0.0393 g（プロトンアクセプター基含有化合物と塩基性化合物併用時は、プロトンアクセプター基含有化合物、塩基性化合物ともに各 0.0196 g）

界面活性剤： 0.4020 g

50

## 【0366】

〔パターン作製および評価 (KrF)〕

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピコートを利用して、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120 90秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.4 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、KrFエキシマレーザーステッパー（キャノン（株）製FPA3000EX-5、波長248 nm）を用いてパターン露光した。照射後に110 90秒ベークし、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

## 【0367】

下記のようにレジストの性能を評価した。結果を表2に示す。

## 【0368】

〔定在波の残存〕：0.30 μmのラインアンドスペースのマスクパターンで得られたレジストパターンの側壁を走査型電子顕微鏡により観察し、下記の5段階評価を行った。

- A：定在波が全くなく、パターン側壁が非常にきれいな場合
- B：定在波が若干見られるか、あるいはパターン側壁に凹凸が見られる場合
- C：定在波が明らかに確認できる場合（本実施例において該当なし）
- D：定在波がやや強く確認できる場合
- E：定在波が非常に強く確認できる場合

## 〔プロファイル〕

上記で得られたパターンのプロファイルを断面SEMによって観察、下記の3段階評価を行った。

- 1：矩形であった場合
- 2：テーパーが殆ど認められず、概ね矩形である場合
- 3：明らかにテーパー形状であった場合

## 【0369】

〔感度〕

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S-4300）を用いて観察した。180 nmライン（ライン：スペース = 1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

〔解像力〕

上記の感度を示す照射量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像力とした。

## 【0370】

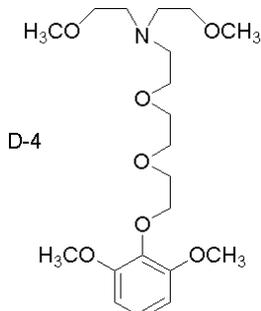
実施例で用いた（c）成分、その他成分、及び比較例で用いた樹脂を以下に示す。

〔有機塩基性化合物〕

- D-1：ジシクロヘキシルメチルアミン
- D-2：2,4,6-トリフェニルイミダゾール
- D-3：テトラ-（n-ブチル）アンモニウムヒドロキシド

## 【0371】

## 【化105】



## 【0372】

〔その他成分（界面活性剤）〕

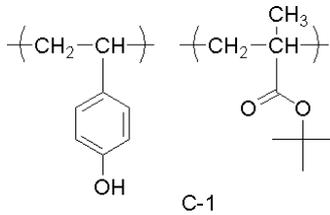
W - 1 : フッ素系界面活性剤、PF6320（OMNOVA社製）

W - 2 : フッ素/シリコン系界面活性剤、メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）

W - 3 : シリコン系界面活性剤、シロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）

【0373】

【化106】



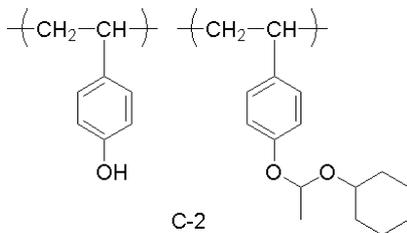
10

【0374】

モル組成比 65 / 35      重量平均分子量 12000      分散度 1.55

【0375】

【化107】



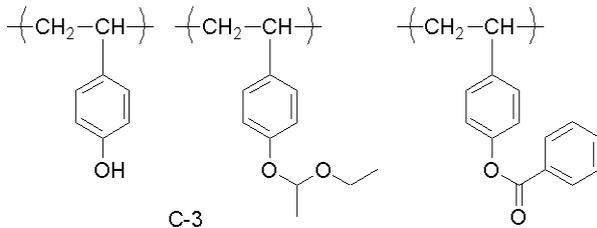
20

【0376】

モル組成比 60 / 30      重量平均分子量 8000      分散度 1.20

【0377】

【化108】



30

【0378】

モル組成比 65 / 25 / 10      重量平均分子量 10000      分散度 1.20

以下、実施例 1 ~ 3、5、6、7、8、12、13、17、18、22、23、24、  
25、28、29、30、31、35、36、37、38、39、41、42、43、4  
8、49、50、51、53 は、それぞれ、参考例 1 ~ 3、5、6、7、8、12、13  
、17、18、22、23、24、25、28、29、30、31、35、36、37、  
38、39、41、42、43、48、49、50、51、53 と読み替えるものとする

40

°

【0379】

【表 2】

	組成					評価				
	樹脂	酸発生剤	プロトンアクセプター含有化合物	塩基性化合物	界面活性剤	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (nm)	定在波の残存	パターンプロファイル	
実施例	1	A- 1	B- 92	PA- 74	D- 4	W- 3	19	120	A	1
	2	A- 3	B- 57	PA- 74	D- 4	W- 2	17	100	A	1
	3	A- 4	B- 91	なし	D- 2	W- 1	20	130	A	1
	4	A- 5	B- 41	なし	D- 3	W- 1	19	120	A	1
	5	A- 7	B- 84	なし	D- 4	W- 2	18	110	A	1
	6	A- 8	B- 1	なし	D- 1	W- 3	19	120	A	1
	7	A- 9	B- 42	PA- 74	D- 4	W- 2	17	110	A	1
	8	A- 10	B- 58	なし	D- 2	W- 1	17	110	A	1
	9	A- 11	B- 82	なし	D- 3	W- 1	17	100	A	1
	10	A- 13	B- 40	なし	D- 4	W- 1	19	120	A	1
	11	A- 15	B- 34	なし	D- 4	W- 2	18	110	A	1
	12	A- 17	B- 16	なし	D- 1	W- 3	18	110	A	1
	13	A- 18	B- 59	なし	D- 1	W- 1	17	110	A	1
	14	A- 19	B- 87	なし	D- 2	W- 1	19	120	A	1
	15	A- 21	B- 19	なし	D- 3	W- 1	19	120	A	1
	16	A- 23	B- 86	なし	D- 4	W- 1	19	120	A	1
	17	A- 25	B- 84	なし	D- 4	W- 2	19	120	A	1
	18	A- 27	B- 12	なし	D- 1	W- 3	19	120	A	1
	19	A- 29	B- 78	PA- 74	D- 4	W- 2	16	100	A	1
	20	A- 31	B- 85	なし	D- 2	W- 1	18	110	A	1
	21	A- 33	B- 88	なし	D- 3	W- 1	18	110	A	1
	22	A- 37	B- 79	なし	D- 4	W- 1	17	110	A	1
	23	A- 39	B- 80	なし	D- 4	W- 2	17	110	A	1
	24	A- 40	B- 90	なし	D- 1	W- 3	20	140	A	1
	25	A- 45	B- 2	なし	D- 1	W- 1	19	120	A	1
	26	A- 47	B- 89	PA- 73	D- 2	W- 1	16	110	A	1
	27	A- 48	B- 17	PA- 50	D- 3	W- 1	17	110	A	1
	28	A- 51	B- 81	PA- 56	D- 4	W- 1	16	100	A	1
	29	A- 54	B- 84	PA- 64	D- 4	W- 2	18	110	A	1
	30	A- 56	B- 73	PA- 5	D- 1	W- 3	18	120	A	1
	31	A- 57	B- 64	PA- 74	D- 1	W- 1	17	130	A	1
	32	A- 59	B- 9	PA- 13	D- 2	W- 1	18	100	A	1
	33	A- 61	B- 84	PA- 31	D- 3	W- 1	18	100	A	1
	34	A- 64	B- 3	PA- 33	D- 4	W- 1	17	110	A	1
	35	A- 68	B- 40	PA- 74	D- 4	W- 2	17	110	A	1
	36	A- 69	B- 56	PA- 66	D- 1	W- 3	18	100	A	1
	37	A- 71	B- 48	PA- 68	D- 1	W- 1	18	110	A	1
	38	A- 73	B- 14	PA- 72	D- 2	W- 1	18	110	A	1
	39	A- 74	B- 84	PA- 32	D- 3	W- 2	17	110	A	1
	40	A- 76	B- 18	PA- 8	D- 4	W- 3	17	120	A	1
41	A- 1	B- 84	なし	D- 1	W- 1	20	140	A	1	
42	A- 3	B- 84	なし	D- 1	W- 1	19	130	A	1	
43	A- 9	B- 84	なし	D- 1	W- 1	17	110	A	1	
44	A- 29	B- 84	なし	D- 1	W- 1	16	100	A	1	
45	A- 5	B- 84	なし	D- 1	W- 1	17	110	A	1	
46	A- 81	B- 84	なし	D- 1	W- 1	18	120	A	1	
47	A- 82	B- 84	なし	D- 1	W- 1	17	110	A	1	
48	A- 25	B- 84	なし	D- 1	W- 1	17	110	A	1	
49	A- 83	B- 84	なし	D- 1	W- 1	18	120	A	1	
50	A- 3	B- 92	なし	D- 1	W- 1	17	100	A	1	
51	A- 3	B- 57	なし	D- 1	W- 1	17	100	A	1	
52	A- 61	B- 84	なし	D- 1	W- 1	17	110	A	1	
53	A- 45	B- 84	なし	D- 1	W- 1	19	120	A	1	
比較例	1	C- 1	B- 84	PA- 74	D- 1	W- 1	40	230	E	3
	2	C- 1	B- 84	なし	D- 1	W- 1	42	250	E	3
	3	C- 1	B- 84	PA- 74	なし	W- 1	41	240	E	3
	4	C- 2	B- 84	PA- 74	D- 1	W- 1	39	230	E	3
	5	C- 2	B- 84	なし	D- 1	W- 1	39	250	E	3
	6	C- 2	B- 84	PA- 74	なし	W- 1	40	240	E	3
7	C- 3	B- 84	PA- 74	D- 1	W- 1	33	200	E	3	
8	C- 3	B- 84	なし	D- 1	W- 1	37	220	E	3	
9	C- 3	B- 84	PA- 74	なし	W- 1	35	210	E	3	

【 0 3 8 0 】

表 2 の結果から、本発明のレジスト組成物は、下層に反射防止膜を用いなくても、定在波、プロファイル、感度、解像力のそれぞれにおいて比較例の化合物を用いた場合に比べて、優れており、インプランテーション用に適していることがわかる。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2007-147878(JP,A)  
特開2001-174984(JP,A)  
特開2002-278070(JP,A)  
特開2006-330099(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F7/004-7/06;7/075-7/115;  
7/16-7/18  
CAPLUS/REGISTRY(STN)